

論文内容要旨

報告番号	乙 先 第 33 号	氏 名	加藤 裕樹
学位論文題目	2元金属修飾メソポーラスシリカによるイソブタンの酸化脱水素反応によるイソブテン合成に関する研究		
<p>内容要旨</p> <p>第1章では、石油化学製品および原料となる石油の現況について触れ、C4留分中に含まれるイソブテンの原料としての意義や現状の課題を整理した。その上で、イソブテンの供給方法として、イソブタンの酸化脱水素によるイソブテン合成に着目、これまでのイソブタン酸化脱水素における触媒研究状況に触れながら、本研究の目的を明確にした上で、メソポーラスシリカとクロム元素に着目した本研究の取り組み手法について説明した。</p> <p>第2章では、3次元細孔構造を有するメソポーラスシリカであるMCM-48を取り上げ、テンプレートイオン交換法を用いて調製したCr-MCM-48を触媒としイソブタンの酸化脱水素反応を検討した。その結果、MCM-48単独では、触媒性能がほとんど発現しなかったものの、クロムを修飾することで大幅に触媒性能を向上することができた。しかしながら、クロム修飾量を増加させ、Si/Cr = 1,000以上になるとMCM-48特有の3次元細孔を形成できず、2次元に細孔が配列したヘキサゴナル構造になってしまった。その結果、Cr-MCM-48 (Si/Cr = 1,000)で最高性能を示し、通塔時間6時間後の反応結果は、イソブタン転化率22.8%、イソブテン選択率30.0%、イソブテン収率6.8%であった。</p> <p>第3章では、2次元細孔構造を有するメソポーラスシリカの中でも細孔径が大きいことを特徴とするSBA-15を用いて、直接合成法によりクロムを修飾したCr-SBA-15を触媒としてイソブタンの酸化脱水素反応を検討した。クロム修飾量の増加と共にイソブタン転化率が増加、イソブテン選択率も高く維持することができ、結果として非常に高いイソブテン収率を達成した。Cr-SBA-15 (Si/Cr = 50)で最大性能を示し、イソブタン転化率28.3%、イソブテン選択率54.3%、イソブテン収率15.4%を達成した。また、大きな特徴としてクロム修飾量の増加と共に、比表面積が増加しCr-SBA-15 (Si/Cr = 50)においては、1,620 m²/gと非常に高い比表面積であった。このことが触媒活性を向上させる大きな要因となっていることがわかった。</p> <p>第4章では、非常に高い触媒性能を示したCr-SBA-15を基にして新たな添加元素を導入し、さらなる触媒性能の向上および有害性の高いクロム使用量の低減も狙い検討を行った。追加の添加元素としてモリブデンを採用しCr, Mo-SBA-15触媒を調製した。結果、Cr, Mo-SBA-15 (Cr:Mo = 1:1)においてイソブタン転化率はCr-SBA-15より低いものの、高いイソブテン選択率によりイソブテン収率はCr-SBA-15を上回る触媒性能を達成した。本章で調製したCr-SBA-15と比較し半分のクロム修飾量で触媒性能が上回った点も特筆すべき結果である。このような高い触媒性能を発現した理由は、クロムとモリブデンが複合酸化物のようにCr-O-Mo結合を形成することで、イソブテンの逐次酸化反応を促進するクロム上の2重結合酸素量の調整を行い、高いイソブテン選択率を達成した。また、イソブチルカルベニウムカチオンの水素引き抜きをモリブデンが行い、クロムの還元の一部をモリブデンが担うことができる。その結果、クロム種の過剰な還元を抑制し、通塔時間6時間の反応において安定した触媒活性を維持することを可能にした。</p>			