

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	タルク及びゲルマニウムタルクを触媒としたエタノールから1,3-ブタジエンへの転化反応
Title(English)	
著者(和文)	秋山草多
Author(English)	Sota Akiyama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10855号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:馬場 俊秀,日野出 洋文,原 亨和,小畠 英理,穴戸 厚
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10855号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

タルク及びゲルマニウムタルクを触媒とした
エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応

平成 29 年度

東京工業大学総合理工学研究科化学環境学専攻

秋山 草多

目次

第1章 序論.....	1
1.1 化学製品の代替資源となるバイオマス	1
1.2 安定供給される化学物質であるエタノール	1
1.3 エタノールから基礎化学品を製造する理由	2
1.4 エタノールから 1,3-ブタジエンを製造する理由.....	2
1.4.1 生活に必要不可欠な 1,3-ブタジエン.....	2
1.4.2 1,3-ブタジエンの主な製造方法はナフサを原料とした熱分解.....	3
1.4.3 温室効果ガス排出量を削減できるバイオマスからの 1,3-ブタジエン製造.....	6
1.4.4 エタノールを経由するグルコースからの 1,3-ブタジエン合成のエンタルピー.....	10
1.5 エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示す複合酸化物 MgO-SiO_2 、 粘土鉱物、金属担持ゼオライト.....	11
1.5.1 複合酸化物 MgO-SiO_2	13
1.5.2 粘土鉱物	18
1.5.3 金属担持ゼオライト.....	19
1.6 エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応の触媒設計指針となる MgO	19
1.7 MgO と SiO_2 から構成される結晶性酸化物であるタルクを触媒として使用.....	20
1.8 エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応の触媒として用いるゲルマニウム タルク	22
1.9 本研究の意義と目的.....	23
参考文献.....	25
第2章 タルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応	27
2.1 緒言.....	27
2.2 実験方法.....	28
2.2.1 タルクの合成方法	28
2.2.2 粉末 X 線回折測定による結晶構造の同定.....	29
2.2.3 窒素吸脱着測定による比表面積の定量	29
2.2.4 X 線光電子分光法による表面の電子の結合エネルギーの定量.....	29
2.2.5 誘導結合プラズマ発光分光分析による構成原子の含有量の決定.....	30
2.2.6 エタノールの転化反応.....	31
2.2.7 アセトアルデヒドの転化反応	32
2.3 結果と考察.....	33
2.3.1 MgO と SiO_2 のエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応.....	33
2.3.2 タルクのエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における第三金属の 含有効果.....	38

2.3.3	Zn/タルクを触媒としたエタノール転化率が 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響	41
2.3.4	タルクにおける Zn の含有量がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に対する触媒性能に及ぼす影響	44
2.3.5	Zn/タルクの選択性に及ぼす原子比 $Mg / (Mg + Si)$ の影響	50
2.3.6	Zn/タルクの選択性に及ぼす反応前処理温度の影響	53
2.3.7	Zn/タルクの選択性に及ぼす反応前処理時間の影響	55
2.3.8	Zn/タルクの選択性に及ぼす反応温度の影響	57
2.3.9	Zn/タルクの選択性に及ぼすエタノール分圧の影響	59
2.3.10	Zn/タルクの選択性に及ぼす流通時間の影響	61
2.3.11	Zn/タルクの Zn の位置	66
2.3.12	Zn/タルクの Zn 含有量が XPS 測定による表面電子状態に及ぼす影響	69
2.3.13	Zn 含有量の異なる Zn/タルクにおける O1s 軌道の電子の結合エネルギーがエタノール転化反応の触媒性能に及ぼす影響	71
2.4	まとめ	72
	参考文献	72

第 3 章	ゲルマニウムタルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応	73
3.1	緒言	73
3.2	実験方法	74
3.2.1	Ge-タルクの合成方法	75
3.2.2	粉末 X 線回折測定による結晶構造の同定	75
3.2.3	窒素吸脱着測定による比表面積の定量	75
3.2.4	X 線光電子分光法による表面の電子の結合エネルギーの定量と原子比 $Mg/(Mg + Ge)$ の決定	75
3.2.5	誘導結合プラズマ発光分光分析による構成原子の含有量の決定	75
3.2.6	エタノールの転化反応	75
3.2.7	アセトアルデヒドの転化反応	75
3.3	結果と考察	76
3.3.1	Ge-タルク形成に及ぼす水熱合成温度の影響	76
3.3.2	Ge-タルク形成に及ぼす水熱合成時間の影響	80
3.3.3	Ge-タルク形成に及ぼす原料である MgO の比表面積の影響	82
3.3.4	Ge-タルク形成に及ぼす懸濁液の pH の影響	85
3.3.5	Ge-タルク形成に及ぼす加熱温度の影響	87
3.3.6	Ge-タルク形成に及ぼす加熱時間の影響	90
3.3.7	形成できる Ge-タルクの原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ の範囲	92
3.3.8	Ge-タルクの原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が XPS 測定による表面電子状態に及ぼす影響	96
3.3.9	Ge-タルクにおける原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ と局所構造の関係	104
3.3.10	Ge-タルクを触媒としたエタノール転化率が 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響	108

3.3.11	Ge-タルクの原子比 $Mg/(Mg + Ge)$ がエタノール転化反応に及ぼす影響	111
3.3.12	Ge-タルクの原子比 $Mg/(Mg + Ge)$ がアセトアルデヒドから クロトンアルデヒドへの生成速度に及ぼす影響	114
3.3.13	Ge-タルクにおける表面酸素原子数がエタノールからの 1,3-ブタジエンへの 生成速度に及ぼす影響	116
3.3.14	Ge-タルクの流通時間がエタノール転化反応に及ぼす影響.....	118
3.3.15	Ge-タルクのエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における第三金属 含有効果	120
3.3.16	合成した Ge-タルクと Zn/タルクと過去の論文の比較.....	122
3.4	まとめ.....	124
	参考文献.....	125
	第 4 章 総括.....	126

謝辞

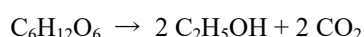
第1章 序論

1.1 化学製品の原料となるバイオマス

我々の生活は化学製品によって豊かになってきた。化学製品の例は、医薬、農薬、高分子、肥料である。この化学製品は主に石油から製造されている。ところが、1973年の第一次オイルショックにより、化学製品をより安定的に供給するため、複数の原料から化学製品を製造する必要性が出てきた^[1]。そのため、化学製品を石油以外の原料から製造する技術開発が行われてきた。その後、環境問題として地球温暖化が問題となった。その問題を解決するため、温室効果ガスの排出量削減となる化学製造の技術開発が行われている^[1]。この新たな化学製品の原料は、バイオマスである^{[2][3]}。このバイオマスは、再生可能な生物由来の有機性資源（ただし、化石資源を除く）である。この有機性資源の例は、サトウキビや木材である。以上より、化学製品を安定供給かつ地球温暖化を解決するために、化学製品を複数の原料から製造と温室効果ガスの排出量の削減を行うため、バイオマスから化学製品を製造する技術が必要となる。

1.2 安定供給される化学物質であるエタノール

バイオマスの中で、エタノールは安定的に供給される化学物質である。エタノールの主な製造方法はグルコースの発酵法とエチレンの水和反応である^[4]。このグルコースの発酵法によるエタノール製造量の割合は、全製造量に対して90%である。この化学量論式を以下に示す。



グルコースは、リグノセルロース系主成分であるリグニン、ヘミセルロース、セルロースのグリコシド結合を加水分解することで得られる。リグニン、ヘミセルロース、セルロースは、バイオマス資源であるサトウキビや木材から合成される。従って、エタノールはバイオマスから製造される化学物質である。

2013年のエタノール製造量は、およそ 1.05×10^{12} Lであった^[5]。近年、エタノールの製造量は増大している。今後さらにエタノール製造量が増大する見込みである。2023年に、エタノール製造量が 1.58×10^{12} Lに達すると予測されている^[5]。エタノールは主に自動車の内燃機関における代替燃料として用いられている。この燃料としての需要量の増大によって、エタノール製造量が増大している。そのため、エタノールは安定的に供給される化学原料である。従って、エタノールからの化学製品は安定的に製造できると考えられる。

1.3 エタノールから基礎化学品を製造する理由

エタノールから基礎化学品を製造する理由は、化学製品の安定供給と温室効果ガスの排出量の削減に大きく貢献できるためである。技術開発が行われている化学製品のうち、基礎化学品は製造量の多い製品である。エタノールから製造される基礎化学品の例は、エチレン、1,3-ブタジエンである。化学品の中で基礎化学品は製造量が多いため、化学製品の安定供給と温室効果ガスの排出量の削減に大きく貢献できるためである。そのため、エタノールから製造される基礎化学品である 1,3-ブタジエンを製造することは重要である。

1.4 エタノールから 1,3-ブタジエンを製造する理由

1,3-ブタジエンをエタノールから生成する理由は 2 つある。1 つ目の理由は、1,3-ブタジエンを複数の原料から製造するためである。2 つ目の理由は、温室効果ガスの排出量を削減した 1,3-ブタジエンの製造を行うためである。最初に、1.4.1 項で 1,3-ブタジエンの製造用途、1.4.2 項で主な既存の 1,3-ブタジエンの製造方法を示す。次に、1.4.3 項でエタノールを原料として 1,3-ブタジエンを合成することで、ナフサを原料とした 1,3-ブタジエンの製造方法に比べて、温室効果ガスの排出量が少ないことを示す。

1.4.1 生活に不可欠な化学物質である 1,3-ブタジエン

1,3-ブタジエンは、生活に必要不可欠な化学物質であるゴムの原料である。1,3-ブタジエンは共役ジエンである。共役ジエンを原料とした場合、重合反応と弾性増大をモノオレフィンに比べて行いやすい。これらの性質を活かして、1,3-ブタジエンは主にゴムの原料として使用されている。これらのゴムの原料の例は、スチレン-ブタジエンゴムとブタジエンゴムである。このスチレン-ブタジエンゴムは、1,3-ブタジエンを原料とした化学品の中で、最大の 1,3-ブタジエンの供給量である^{[6][7][8]}。この 1,3-ブタジエンの用途とその割合を Table 1.1 に示す。このスチレン-ブタジエンへの 1,3-ブタジエンの供給量は、世界全体の 1,3-ブタジエンの供給量に対して、28%である。1,3-ブタジエンの 2 番目の用途は、ポリブタジエンである。このポリブタジエンへの 1,3-ブタジエンの供給量は、世界全体の 1,3-ブタジエンの供給量に対して 26%である。これらのスチレン-ブタジエンゴムとポリブタジエンは、自動車用タイヤやホースの原料として用いられている。

また、近年、1,3-ブタジエンの製造量は増大している^[5]。この 1,3-ブタジエンの年間製造量は 2012 年でおおよそ 1000 万トンである。この年間製造量は、毎年 1 - 2 %増大している。この年間製

造量の増大の要因は、インドや中国における自動車の製造量によるタイヤの製造量の増大である。この自動車の製造量は、モータリゼーションを背景に、今後も増大すると見込まれている。そのため、1,3-ブタジエンの供給量は増大すると予測されている。従って、1,3-ブタジエンは今後も、必要不可欠な化学原料である。

Table 1.1 1,3-ブタジエンの用途とその割合^[8]

1,3-ブタジエンを原料とした化学物質	1,3-ブタジエンの供給量の割合 (%)
スチレン-ブタジエンゴム	28
ポリブタジエンゴム	26
スチレン-ブタジエンラテックス	12
ABS 樹脂	12
アジポニトリル	6
ニトリルゴム	4
クロロプレン	2
その他	10

1.4.2 1,3-ブタジエンの主な既存の製造方法はナフサを原料とした熱分解

1,3-ブタジエン工業的製造方法は、(1) ナフサを原料とした熱分解、(2) *n*-ブテンや*n*-ブタンの酸化的脱水素反応、(3) エタノールを原料とした脱水素、脱水反応である^[9]。これらの製造方法の中で、(1) の熱分解における 1,3-ブタジエンの製造量の割合は、世界全体の製造量に対して、95%である。(2) の *n*-ブテンの酸化的脱水素反応における 1,3-ブタジエンの製造量の割合は、世界全体の製造量に対して、5%である。(3) の製造量は、(1) と (2) の製造量に比べて、極めて少ない。そのため、1,3-ブタジエンは主に (1) の熱分解で製造される。従って、1,3-ブタジエンは化石資源を原料とした化学原料である。

この 1,3-ブタジエンの製造量は今後不足する見込みである。この不足する見込みの要因は、熱分解の原料となるエタンからのエチレン製造量の増大である。熱分解はエチレン製造のために行われる。これらの熱分解における主な原料であるエタンとナフサにおける生成物分布を Fig. 1.1 に示す^[10]。エタンを原料とした場合、エチレン 81%、水素とメタン 13%、プロピレン 1%、ブタジエン 1%、ブテン類 2%、炭素数 5 以上の炭化水素 2%である。一方、ナフサを原料にした場合、

エチレン 30%, 水素, メタン 26%, プロピレン 14%, ブタジエン 4%, プテン類 8%, 炭素数 5 以上の炭化水素 18%である。ナフサを原料にし生成物分布の場合, エタンを原料にした生成物分布と比較して, 炭素数のより多い生成物の割合が増大する。ナフサまたはエタンを原料にした熱分解の場合, 1,3-ブタジエンの製造量は, 全生成物の製造量に対して, 1 - 4%と少量である。この熱分解における製造量の最も多い生成物は, エチレンである。また原料別のエチレンの製造量に対する 1,3-ブタジエンの製造量を Table 1.2 に示す^[5]。ナフサとエタンを原料とした熱分解の場合, 全生成物量に対する 1,3-ブタジエンの製造量の割合は, それぞれ 4%と 1%である。従って, 1,3-ブタジエンの製造量は, エチレン製造量とこのエチレン製造の原料の種類に影響を受ける。

熱分解において エタンを原料とした製造量が増大している。1,3-ブタジエンの製造法である熱分解における主な原料はナフサである。この原料の種類は, 地域によって大きく異なる^{[10][11]}。例えば, 日本の場合, ナフサ 95%, LPG 3%, 重質 NGL 1%, ガスオイル 1%である。ヨーロッパの場合, ナフサ 69%, LPG 14%, 重質 NGL 2%, エタン 8%, ガスオイル 1%である。アメリカの場合, ナフサ 9%, LPG 20%, 重質 NGL 5%, エタン 62%, ガスオイル 4%である。ヨーロッパや日本の場合, エチレン製造における主な原料はエタンである。一方, アメリカの場合, エチレン製造における主な原料はエタンである。特にアメリカで, エタンを原料としたエチレン製造量の割合が増大している。2005 年のアメリカの場合, エチレン原料の割合は, エタンが 46 wt%, ナフサが 32 wt%であった。2011 年のアメリカの場合, エチレン原料の割合は, エタンが 65 wt%, ナフサが 15 wt%となった。このエタンを原料とした製造量増大の要因は, エタンを含んだシェールガスの生産増大によって, 安価なエタンが入手可能になったためである。安価なシェールガスを原料とするエチレンは, ナフサを原料としたエチレンに比べて安価である。エチレン 1 トンあたりの価格は, エタンを原料とした場合, 316 ドルであるのに対し, ナフサを原料とした場合, 1717 ドルである^[12]。安価であるエタンを原料としたエチレンの製造量は, 近年, 急速に進む。例えば, アメリカで, シェールガスの成分であるエタンを原料としたエチレン製造プラントが, 2016 年と 2017 年に 6 つ増設される^[11]。これらのシェールガスの製造量が増大することから, エタンを原料としたエチレン製造量が急増する。

このより安価なエチレンの製造量の増大によって, ナフサを原料としたエチレンの製造量は減少する見込みである。この安価なエチレンを原料とした場合, エチレン誘導体の価格もより安価となる。例えば, エチレンから製造されるエチレングリコールの場合, アメリカで, 350 ドル/トンであるのに対し, アジアの場合, 140 ドル/トンである^[10]。これらの安価なエチレンとエチレン誘導体は, 高い価格競争を持つ。そのため, ナフサを原料としたエチレンの製造は, 稼働率低

下や稼働停止されている。例えば、日本の場合、15 基稼働していたナフサを原料としたエチレンプラントのうち、3 基の稼働を停止した。このため、主にナフサを原料としてエチレンを製造している日本やヨーロッパのエチレン製造は、減少している。そのため、1,3-ブタジエンの供給量は、需要量に対して、不足する見込みである。世界の 1,3-ブタジエンの需要量に対する供給量の割合の予測は、2020 年に 82%, 2025 年に 74%となる^[10]。そのため、ナフサを原料とした熱分解だけでなく、*n*-ブタンの酸化的脱水素反応や、エタノールからの脱水素、脱水反応からの 1,3-ブタジエンの製造量を増大させる必要がある。

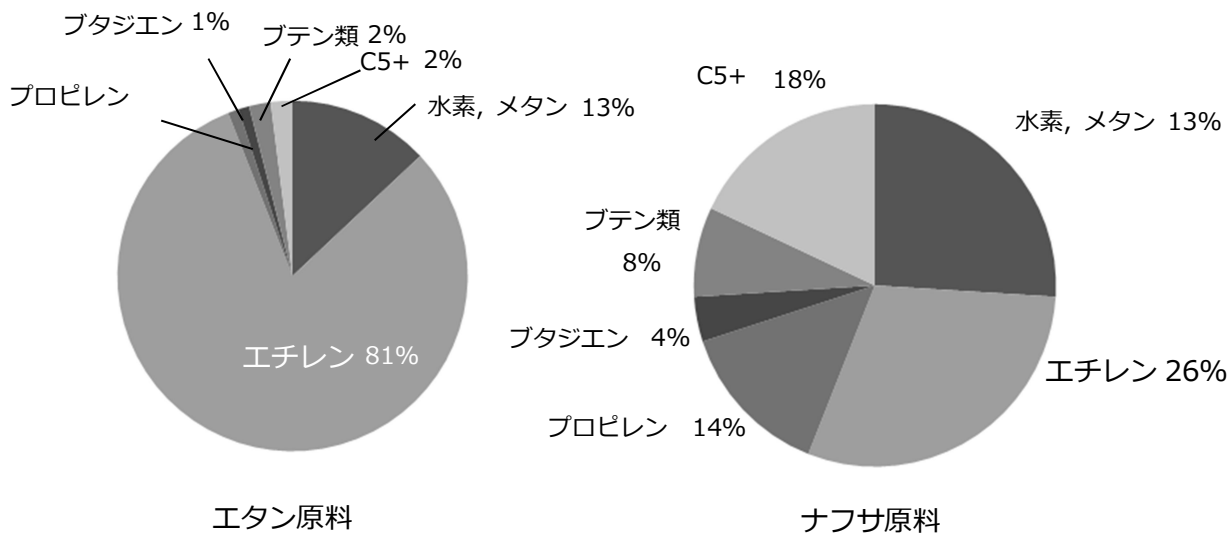


Fig. 1.1 熱分解における原料別の生成物分布 ^[10]

Table 1.2 熱分解における原料別のエチレンに対するブタジエンの製造割合^[5]

Feedstock	Butadiene / Ethylene
Ethane	0.02
Propane	0.07
Butane	0.07 - 0.11
Naphtha	0.13

1.4.3 温室効果ガス排出量を抑制できるバイオマスから 1,3-ブタジエン製造

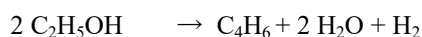
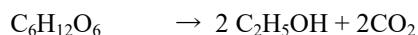
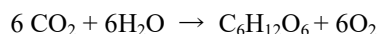
エタノールから 1,3-ブタジエンを製造することで、ナフサを原料とした熱分解に比べて、温室効果ガス排出量が少なくなる。バイオマスから 1,3-ブタジエン製造することで、ブラジルや EU の場合、温室効果ガスの排出量の削減となる。Cespi らは、ナフサやバイオマスを原料とした 1,3-ブタジエンを製造する際の原料製造から 1,3-ブタジエン製造、廃棄までで排出される CO₂eq を算出した^[12]。ここで CO₂eq とは、温室効果ガスの排出量を二酸化炭素に換算した数値である^[13]。この算出結果によると、ナフサから製造する場合、1,3-ブタジエンを 1 トン製造する際の CO₂eq は 2.13 である。一方、バイオマスを原料とした場合、1,3-ブタジエンを 1 トン製造する際の CO₂eq は EU、ブラジル、アメリカでそれぞれ 2.04, 1.04, 2.30 である。これらの国における 1,3-ブタジエンの製造に伴う CO₂eq 量の違いの要因は、エタノール製造の原料が異なるためである。EU やブラジルで、バイオマスを原料とした 1,3-ブタジエンの製造をした場合、ナフサを原料とした場合に比べて、CO₂eq が少ない。従って、バイオマスからの 1,3-ブタジエン生成は、ブラジルや EU において、温室効果ガスの排出量を抑制できる合成法である。

このバイオマスからの 1,3-ブタジエン製造において、エタノールからの 1,3-ブタジエン製造に伴う温室効果ガス量を削減する必要がある。エタノールからの 1,3-ブタジエン製造に伴う温室効果ガスの排出量を、以下の①－③に伴う温室効果ガス量を用いて、算出した。

- ① バイオマス原料であるサトウキビからの 1,3-ブタジエン製造
- ② 二酸化炭素からバイオマス原料の栽培とグルコースのアルコール発酵
- ③ バイオマス原料の 1 つであるサトウキビからのエタノール製造

① における温室効果ガスの排出量は 1.04 kg-CO₂eq である^[12] (i)。

② における温室効果ガス排出量の算出方法を以下に示す。CO₂ から 1,3-ブタジエンを製造する反応である。この反応式を以下に示す。



上式で 1,3-ブタジエン (C₄H₆) と二酸化炭素 (CO₂) に着目すると、6 分子の CO₂ から 2 分子の CO₂ と 1 分子の 1,3-ブタジエンが生成する反応である。つまり、1 分子の 1,3-ブタジエンを製造する際に 4 分子の CO₂ を消費する反応である。CO₂ の式量は、44 g mol⁻¹、C₄H₆ の式量は、54 g mol⁻¹ である。従って、1 kg の C₄H₆ から消費される CO₂ 量は次のように示される。

$$4 \times 44 / 54 = 3.26 \text{ kg-CO}_2 \cdot \text{kg}_{\text{-1,3-ブタジエン}}^{-1} \text{ (ii)}$$

③ おける温室効果ガス排出量の算出方法を以下に示す。ブラジル産サトウキビを原料としたエタノールにおける原料栽培から 1 MJ 当たりのエタノール製造、輸送に伴う温室効果ガス排出量は $32.7 \text{ g-CO}_2 \text{ MJ}^{-1}$ である^[14]。また、経済産業研究所によって、ブラジル産サトウキビを原料としたエタノール 1 L の発熱量は $21.3 \text{ MJ L}_{\text{-エタノール}}^{-1}$ であると報告されている^[15]。従って、ブラジル産サトウキビを原料としたエタノール 1 L 当たりのエタノール製造、輸送に伴う温室効果ガス排出量はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} & 32.7 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{MJ}^{-1} \times 21.3 \text{ MJ} \cdot \text{L}_{\text{-エタノール}}^{-1} \\ &= 696.51 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{L}_{\text{-エタノール}}^{-1} \\ &= 696.51 \text{ g} \times 10^3 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{m}_{\text{-エタノール}}^{-3} \end{aligned}$$

ブラジル産サトウキビを原料とした糖から製造したエタノールの純度は 99.5% である^[16]。そのため、ほぼエタノールであると考えられる。エタノールの密度は 789 kg m^{-3} ($= 789 \times 10^3 \text{ g}_{\text{-エタノール}} \text{ m}_{\text{-エタノール}}^{-3}$) である。そのため、ブラジル産サトウキビを原料としたエタノール 1 L 当たりのエタノール製造、輸送に伴う温室効果ガス排出量は次のようになる。

$$\begin{aligned} & 696.51 \text{ g} \times 10^3 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{m}_{\text{-エタノール}}^{-3} \times \frac{1}{789 \times 10^3 \text{ g}_{\text{-エタノール}} \cdot \text{m}_{\text{-エタノール}}^{-3}} \\ &= 8.85 \times 10^{-1} \text{ g-CO}_2 \cdot \text{g}_{\text{-エタノール}}^{-1} \end{aligned}$$

エタノールの式量は、 46.07 g mol^{-1} である。従って、ブラジル産サトウキビを原料としたエタノール 1 mol 当たりのエタノール製造と輸送に伴う温室効果ガス排出量は次のようになる。

$$\begin{aligned} & 8.85 \times 10^{-1} \text{ g-CO}_2 \cdot \text{g}_{\text{-エタノール}}^{-1} \times 46.07 \text{ g}_{\text{-エタノール}} \cdot \text{mol}_{\text{-エタノール}}^{-1} \\ &= 4.08 \times 10^1 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{mol}_{\text{-エタノール}}^{-1} \end{aligned}$$

本論文で合成した Ge-タルク(原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge}) = 0.67$) を触媒とした場合、1 mol のエタノールから 1,3-ブタジエンが 0.362 mol が製造される。そのため、エタノール製造、輸送に伴う温室効果ガスの排出量は次のようになる。

$$\begin{aligned} & 4.08 \times 10^1 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{mol}_{\text{-エタノール}}^{-1} \times \frac{1}{0.362 \text{ mol}_{\text{-1,3-ブタジエン}} \cdot \text{mol}_{\text{-エタノール}}^{-1}} \\ &= 112 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{mol}_{\text{-1,3-ブタジエン}}^{-1} \end{aligned}$$

1,3-ブタジエンの式量は $54.09 \text{ g}_{\text{-1,3-ブタジエン}} \cdot \text{mol}_{\text{-1,3-ブタジエン}}^{-1}$ である。

$$112 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{mol}_{-1,3\text{-ブタジエン}}^{-1} \times 54.09 \text{ g}_{-1,3\text{-ブタジエン}} \cdot \text{mol}_{-1,3\text{-ブタジエン}}^{-1} \\ = 2.09 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{kg}_{-1,3\text{-ブタジエン}}^{-1} \quad (\text{iii})$$

以上の結果より、エタノールから 1 kg の 1,3-ブタジエンを製造する際に排出される CO₂ の量は、次のようになる。

$$(\text{i}) - ((\text{ii}) + (\text{iii})) \\ = 1.04 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{kg}_{-1,3\text{-ブタジエン}}^{-1} - (-3.26 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{kg}_{-1,3\text{-ブタジエン}}^{-1} + 2.09 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{kg}_{-1,3\text{-ブタジエン}}^{-1}) \\ = 2.21 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{kg}_{-1,3\text{-ブタジエン}}^{-1}$$

従って、バイオマスからの 1,3-ブタジエン製造に伴う温室効果ガスの排出量削減のために、エタノールからの 1,3-ブタジエン製造に伴う温室効果ガスの排出量を削減する必要がある。

また、このエタノールからの 1,3-ブタジエン製造に伴う温室効果ガス排出量の削減は、タイヤの原料調達から製造、使用、廃棄・リサイクルに伴う温室効果ガス排出量の削減のためにもなる。1.3.2 節で 1,3-ブタジエンを原料とした主な製品はタイヤであることを示した。一般社団法人 日本自動車タイヤ協会による 1 本のタイヤにおける原材料の採掘段階から廃棄に伴う温室効果ガスの排出量を以下に示す^[17]。ここで温室効果ガスは IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) で決められたガスである二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、ハイドロフルオロカーボン類、パーフルフルオロカーボン類、六フッ化硫黄、三フッ化窒素とした^[13]。

以下に乗用車用汎用タイヤ 1 本あたりの原材料調達から廃棄・リサイクルに伴う温室効果ガスの排出量を示す。



乗用車用汎用タイヤ 1 本あたりの原材料調達から廃棄・リサイクルに伴う全体の温室効果ガスは 300.7 kg CO₂eq/ 本_{タイヤ}である。本研究で取り上げた 1,3-ブタジエンの製造は原材料調達に含まれる。この原材料調達の全製造過程に対する温室効果ガス排出量の割合は、8.3%である。さらに、この原材料調達における合成ゴムの生産に伴う温室効果ガスの排出量は 6.1 kg CO₂eq/ 本_{タイヤ}である。合成ゴム生産の全製造過程に対する温室効果ガス排出量の割合は、2.0%である。

従って、本研究で取り上げた 1,3-ブタジエンの製造に伴う温室効果ガスの排出量は、乗用車用汎用タイヤ 1 本あたりの原材料調達から廃棄・リサイクルに伴う全体の温室効果ガス排出量に対して極めて少量である。ただし、地球温暖化防止のために、わずかでも温室効果ガスの排出量を減少する必要がある。そのため、わずかでもバイオマスから 1,3-ブタジエンを製造することで、ナフサから 1,3-ブタジエンを製造する際に排出される温室効果ガス排出量の削減を行うことは重要である。

従って、1.3.1 節と 1.3.2 節で示したように、1,3-ブタジエンの製造に伴う温室効果ガスの排出量の抑制と必要不可欠な 1,3-ブタジエン製造をより安定的に供給するために、エタノールからの 1,3-ブタジエン生成に着目した。

上記に示したようにグルコースやエタノールを経由して 1,3-ブタジエンを製造した場合、CO₂ を消費する(ii)。この CO₂ 消費は、1,3-ブタジエンの既存の製造方法であるナフサの熱分解の場合、ない反応である。そのため、1,3-ブタジエンの製造方法を、ナフサの熱分解からグルコースを経由に変えた場合、温室効果ガスは削減する。この温室効果ガスの削減量は次のようになる。

汎用タイヤ 1 本の重量は 8.6 kg である^[17]。このタイヤの中に含まれる合成ゴムの重量比は 29.6%である。そのため、汎用タイヤ 1 本に含まれる合成ゴムの重量は次のようになる。

$$\begin{aligned} & 8.6 \text{ kg}_{\text{本-汎用タイヤ}}^{-1} \times 0.296 \text{ kg}_{\text{合成ゴム}} \cdot \text{kg}_{\text{本-汎用タイヤ}}^{-1} \\ &= 2.54 \text{ kg}_{\text{合成ゴム}} \cdot \text{本}_{\text{-汎用タイヤ}}^{-1} \end{aligned}$$

この合成ゴムがブタジエンゴムの場合を考える。ブタジエンの重合によるブタジエンゴムの製造において、ブタジエンからブタジエンゴムは重量の変化がない反応である。汎用タイヤ 1 本を製造する際に含まれる 1,3-ブタジエンの重量は次のようになる。

$$\begin{aligned} & 2.54 \text{ kg}_{\text{合成ゴム}} \cdot \text{本}_{\text{-汎用タイヤ}}^{-1} \times 1 / 1 \text{ kg}_{\text{1,3-ブタジエン}} \cdot \text{kg}_{\text{合成ゴム}}^{-1} \\ &= 2.54 \text{ kg}_{\text{1,3-ブタジエン}} \cdot \text{本}_{\text{-汎用タイヤ}}^{-1} \end{aligned}$$

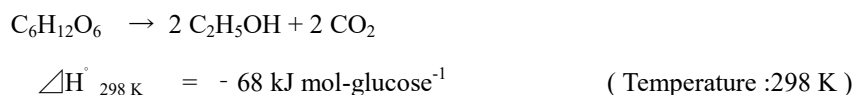
1,3-ブタジエンを 1kg 製造する際に消費される CO₂ 量は、3.26 kg-CO₂ · kg_{1,3-ブタジエン}⁻¹ (ii) である。そのため、1 本の汎用タイヤを製造する際に消費される CO₂ 量は次のようになる。

$$\begin{aligned} & 3.26 \text{ kg-CO}_2 \cdot \text{kg}_{\text{1,3-ブタジエン}}^{-1} \times 2.54 \text{ kg}_{\text{1,3-ブタジエン}} \cdot \text{本}_{\text{-汎用タイヤ}}^{-1} \\ &= 8.30 \text{ kg-CO}_2 \cdot \text{本}_{\text{-汎用タイヤ}}^{-1} \end{aligned}$$

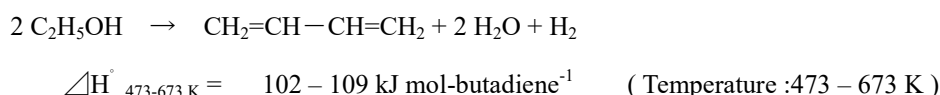
1.4.4 エタノールを経由するグルコースから 1,3-ブタジエン合成のエンタルピー

エタノールを経由するグルコースから 1,3-ブタジエン合成法は、熱効率の悪い方法である。以下にこのグルコースから 1,3-ブタジエンへの転化反応の各反応におけるエンタルピー変化を示す。

(1) グルコースからのエタノールの生成 (発酵法)



(2) エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成 (触媒法)^[17]



発酵法 (1) によるグルコースからのエタノール生成における反応温度は、303 - 311 K である^[16]。298 K の場合、1 分子のグルコースからの 2 分子のエタノール生成におけるエンタルピー変化は、 $-68 \text{ kJ mol}_{\text{glucose}}^{-1}$ である。この反応温度は 298K と同程度である。従って、グルコースからエタノールへの転化反応は発熱反応である。

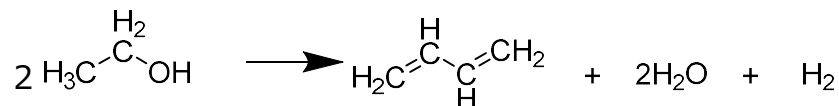
エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における反応温度は主に 593 K から 673 K までである (Table 1.3)。473 K から 673 K における 2 分子のエタノールから 1 分子の 1,3-ブタジエンの生成におけるエンタルピー変化は $102 - 109 \text{ kJ mol}_{1,3\text{-butadiene}}^{-1}$ である^[5]。エタノール転化反応の反応温度は、473K から 673K までの範囲に含まれる。従って、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応は吸熱反応である。そのため、エタノールを経由してグルコースから 1,3-ブタジエンを生成の場合、吸熱反応と発熱反応があるため、反応に伴う熱の投入と除去が必要となる。従って、グルコースから 1,3-ブタジエンを生成する場合、熱効率が悪い。

グルコースからの 1,3-ブタジエンの転化反応における外部からの熱の投入を減少する考えを示す。工業プロセスにおける吸熱反応の場合、燃料を燃焼することで、原料と反応器を加熱している。発熱反応に伴う排熱を熱交換で、原料であるエタノールや燃料の予熱に使用する。これらの予熱を行うことで、熱の投入量を低減することができると考えられる。

1.5 エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示す MgO と SiO₂ から構成される

複合酸化物, 粘土鉱物, 金属担持ゼオライト

エタノールから 1,3-ブタジエンを生成する反応の化学量論式を以下に示す。



エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応は, 1903 年に初めて Ipatiev らによって行われた^[18]。粉末の Al を触媒として, 反応温度 832 – 873 K でエタノールを基質とすると, 1,3-ブタジエンが収率 1.5% で得られた。その後, Lebedev らによって, ZnO と Al₂O₃ の混合物を触媒として, 反応温度 673K で行くと 1,3-ブタジエンの選択率が 18% で得られた。その後, 反応温度 623K, 大気圧の条件下で 70% 以上の選択率で 1,3-ブタジエンを得た^[19]。

近年, このエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における報告されている触媒は, MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物 (以下 MgO-SiO₂ と示す), 粘土鉱物, 金属担持ゼオライトである。これらの触媒のうち, 1,3-ブタジエンの生成速度又は, 選択率が高い触媒を Table 1.3 に示した。以下の 1.5.1 – 1.5.3 項に, これらの触媒の合成方法とこの触媒の活性を示す。

Catalyst	Reaction temperature (K)	Catalyst weight (g)	Ethanol feed rate (mol g ⁻¹)	Time stream	on	Ethanol conversion (%)	Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	1,3-Butadiene selectivity (%)	Reference
MgO-SiO ₂ (Mg / (Mg + Si) = 0.95)	673	0.3	5.5×10^{-2}	3 h		11.8	0.28×10^{-2}	25.8	[20]
Ag/ MgO-SiO ₂	673	0.2	2.8×10^{-3}	7 - 8 h		91.8	0.37×10^{-2}	45.1	[21]
Cu/ MgO-SiO ₂	673	0.2	2.8×10^{-3}	7 - 8 h		98.7	0.37×10^{-2}	40.5	[21]
MgO-SiO ₂ -Na ₂ O (Mg/Si=1, Na ₂ O 0.1 wt%)	623	0.2	6.5×10^{-4}	10 min		100	0.14×10^{-2}	87	[22]
2%Zn -8% Y / Beta	673	0.3	1.95×10^{-2}	1 h		82	4.31×10^{-2}	63	[23]
2%Zn - 8% Y / Beta	623	0.3	5.21×10^{-2}	1 h		90	0.20×10^{-2}	81	[23]
Ag-Zr / BEA	593	2.0	記載なし	3 h		14.9	1.08×10^{-2}	58.2	[24]
Na / Zn ₁ Zr ₁₀ O _Z -H	623	記載なし	記載なし	記載なし		54.4	0.91×10^{-2}	26	[25]
Zr (1.5 wt%) -Zn (0.5 wt%) / SiO ₂	648	1.0	1.0×10^{-1}	1 h		48.0	1.2×10^{-2}	47.9	[26]
Al ₂ O ₃ -ZnO	698	0.2	3.2×10^{-2}	1 h		100	0.89×10^{-2}	55.8	[27]

1.5.1 MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物

MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物 (以下 MgO-SiO₂ と示す) の場合, 合成方法, 原子比 $Mg / (Mg + Si)$ が触媒性能に影響する。最初に合成方法を示す。合成方法は, 主に物理混合, 混錬法, 水熱合成法で行われている。例えば Kvisle らは, 物理混合と湿式混合で合成した MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物を触媒としてエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応を行った^[28]。UV 測定で, 湿式混合で合成した MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物の場合, Mg-O-Si に由来するピーク強度と MgO の四配位の酸素に由来するピーク強度が, 物理混合で合成した MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物に比べて, 増大する。また, 水熱合成温度を 373 K から 473 K まで増大した場合, MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物のエタノールから 1,3-ブタジエンへの選択性が増大した^[29]。従って, エタノールから 1,3-ブタジエンを効率よく生成するために, 合成方法の検討を行うことは重要である。

また, 混錬法で合成した MgO-SiO₂ の場合, MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物を触媒とした場合, 原子比 $Mg / (Mg + Si)$ はエタノールからの 1,3-ブタジエン生成速度に影響する。例えば, Niiyama らは, 湿式混合で合成した複合酸化物 MgO-SiO₂ を触媒とした場合, エタノールの転化反応における原子比 $Mg / (Mg + Si)$ が 1,3-ブタジエンの生成速度に及ぼす影響を明らかにした^[30]。原子比 $Mg / (Mg + Si)$ が 0 から 0.85 に増大することで, 1,3-ブタジエンの生成速度はおよそ 0 から $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ g}^{-1}$ に増大した。原子比 $Mg / (Mg + Si)$ を 0.85 からさらに増大した場合, 1,3-ブタジエンの生成速度は減少した。従って, エタノールから 1,3-ブタジエンを効率良く生成するために, MgO-SiO₂ の原料比 $Mg / (Mg + Si)$ の検討は重要である。

この MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物に第三金属を含有することで, エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と 1,3-ブタジエンの選択率は増大する。第三金属の金属種の例として, Zn, Cr, Ni, Ag, Ta, Cu, Na がある。以下の (1) – (2) に主な金属種を含有した MgO-SiO₂ におけるエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における触媒である金属種, 調製方法, 選択性を示す。

(1) Zn 含有 MgO-SiO₂ によるエタノール転化反応

Beak らは, MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物における Zn 含有量が選択性に及ぼす影響を明らかにした^[31]。MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物における Zn 含有量が増大するに従い, 1,3-ブタジエンの選択率は増大した。原子比 Zn / Mg が 0.02 の場合, 1,3-ブタジエンの選択率

は 69%まで増大した。さらに原子比 Zn / Mg が増大させると、1,3-ブタジエンの選択率は減少した。

Makshina らは、 SiO_2 に、 ZnO と MgO を共含浸法で担持することで、活性を示すことを明らかにした^[32]。この場合、1,3-ブタジエンの収率と選択率はそれぞれ 17%と 31%であった。さらに、XRD で ZnO と MgO を共含浸した SiO_2 において、 Zn-Mg ケイ酸塩があることを明らかにした。従って、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における Zn を含有した MgO-SiO_2 の触媒性能に、 Zn の含有量は影響する。

(2) Cr 含有 MgO-SiO_2 によるエタノール転化反応

Silva らは、反応温度 673 K で、 MgO と SiO_2 から構成される複合酸化物を触媒としたエタノール転化反応において、Cr の含有量が 1,3-ブタジエンの収率に及ぼす影響を明らかにした^[33]。これらの触媒において、Cr の含有量を 2%まで増大するに従い、1,3-ブタジエンと中間生成物であるアセトアルデヒドの選択率が増大した。この Cr の含有量を 2%より増大させた場合、1,3-ブタジエンの選択率は減少した。これらの結果から Cr の役割は、エタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応の促進であることを明らかにした。また、2 wt% Cr_2O_3 含有 MgO-SiO_2 において、Mg 含有量が増大するに従い、エタノール転化反応における 1,3 -ブタジエンの収率と選択率が増大した^[34]。従って、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における第三金属を含有した MgO-SiO_2 の触媒性能に、原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Si})$ は影響する。

以上の(1) と (2) よりエタノールから 1,3-ブタジエン生成における MgO-SiO_2 の触媒性能に、金属の種類、金属含有量、原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Si})$ は影響する。

また MgO-SiO_2 を触媒とした場合、提案されている反応経路は 2 つある。これらの 2 つの反応経路は経路 1 と経路 2 である。

(経路 1) クロトンアルデヒドとエタノールの水素転移反応を経由した 1,3-ブタジエン生成

(経路 2) 1,3-ブタンジオールの脱水反応を経由した 1,3-ブタジエン生成

以下にエタノールから 1,3-ブタジエンへの反応における経路 1 と経路 2 の詳細な経路と、その経路の提案した実験事実を示す。

経路 1 クロトンアルデヒドとエタノールの水素転移反応を経由した経路

経路 1 はクロトンアルデヒドとエタノールの水素転移反応 (経路 1 (3)) を経由する反応である。以下に詳細な反応経路を示す。

- (1) $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CHO} + 2 \text{H}_2$
- (2) $2 \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$
- (4) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

経路 1 の場合、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応は、(1) のエタノールの脱水素反応、(2) のアセトアルデヒドのアルドール縮合反応、(3) のクロトンアルデヒドとエタノールの水素転移反応、(4) のクロチルアルコールの脱水反応で進行する。

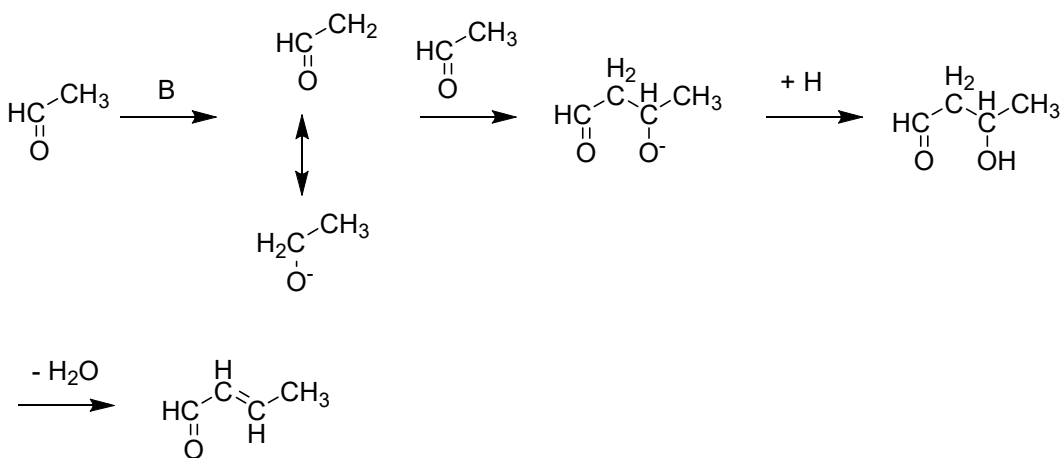
Vinogradova らは、C14 でラベリングされたアセトアルデヒドを使用することで、上記の(3) のクロトンアルデヒドとエタノールから、水素転移反応することで、クロチルアルコールとアセトアルデヒドが生成することを明らかにした^[35]。その後、Niiyama らは、以下に示すの実験事実に基づいて、混錬法で合成した MgO-SiO_2 場合も経路 1 でエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応が進行することを提案した^[36]。この提案は、以下の実験事実から提案された。

- ・接触時間が 0 付近の場合、アセトアルデヒドが生成したこと。
- ・1,3-ブタジエンの収率の場合、誘導期が観測されたこと。
- ・アセトアルデヒドを基質とした場合、クロトンアルデヒドが生成したこと。
- ・クロトンアルデヒドを基質とした場合、1,3-ブタジエンが観測されないこと。
- ・クロトンアルデヒドと、2-プロパノールを供給した場合、1,3-ブタジエンとアセトンが生成したこと。

また、Niiyama らは、 MgO と SiO_2 から構成される複合酸化物を触媒とした場合、経路 2 の反応中間生成物である 1,3-ブタンジオールから 1,3-ブタジエンが生成しないことを明らかにした^[30]。従って、混錬法で合成した MgO-SiO_2 から構成される複合酸化物を触媒とした場合、主に経路 1 で、エタノールから 1,3-ブタジエンが生成していることを示した。エタノールから 1,3-ブタジエンを効率よく生成するには、それぞれの反応を進行させる必要がある。エタノールから 1,3-ブタジエンの転化反応を構成するそれぞれの反応を進行させるには、各反応の反応機構が重要である。以下に経路 1 のクロトンアルデヒドを中間生成物として経由した経路におけるそれぞれの反応の反応機構を示す。

経路 1 の (2) アセトアルデヒドからクロトンアルデヒドへのアルドール縮合反応の反応機構

上記の反応(2) のアルドール縮合反応に活性は、酸または塩基触媒で進行する。塩基触媒において提案されているこの反応の反応機構を Scheme1-1 に示す。アセトアルデヒドの α 水素が脱離することで、エノラートアニオンが生成する。このエノラートアニオンの α 炭素がアセトアルデヒドに求核付加することで、アルコキシドが生成する。このアルコキシドの酸素が脱離した水素を受け取ることで、アセトアルドールが生成する。このアセトアルドールが脱水することで、クロトンアルデヒドが生成する。



Scheme 1-1 塩基触媒によるアセトアルデヒドのアルドール縮合反応

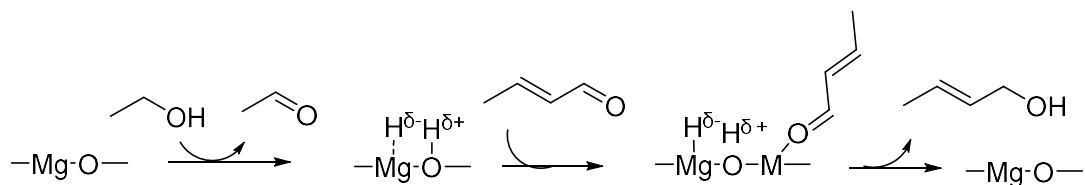
経路 1 の (3) クロトンアルデヒドとエタノールからクロチルアルコールから

アセトアルデヒドへの水素転移反応

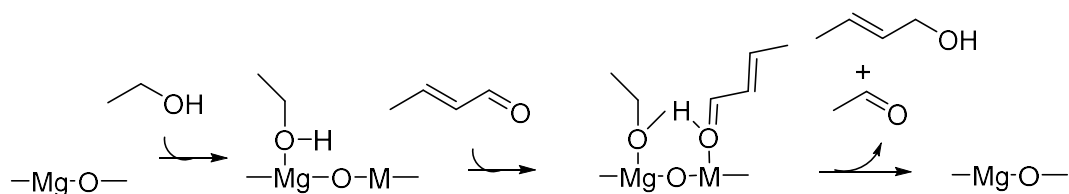
上記の反応(3) の水素転移反応は Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 反応と呼ばれる。この MPV 反応は、ルイス酸触媒と塩基触媒の場合、進行する。これらの触媒の例は、Sn-beta, Zr-beta, MgO である。この反応の反応機構は 2 つ提案されている。

1 つ目は、エタノールが脱水素することで、触媒上に H^+ と H^- が吸着する。この H^+ と H^- がクロトンアルデヒドのカルボキシ基と反応することでクロチルアルコールが生成する^[36]。MgO によるこの反応機構を Scheme 1-2 に示す。2 つ目は、エタノールの O-H 結合が解離することで触媒上に H^+ とアルコキシドが吸着する。

この H^+ がクロトンアルデヒドの酸素の上の非共有電子対に吸着する。この反応機構における遷移状態を、6 員環遷移状態といわれる。MgO によるこの反応機構を Scheme 1-3 に示す。



Scheme 1-2 MgO による水素転移反応 (1)

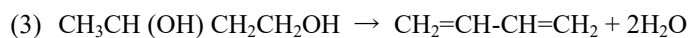
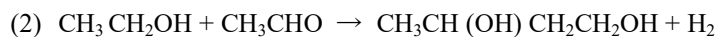
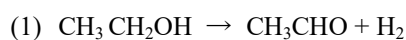


Scheme 1-3 MgO による水素転移反応 (2)

経路 2 1,3-ブタンジオールの脱水反応を経由した経路

Ostromislensky は、1,3-ブタンジオールを経由した経路を提案した^[37]。

経路 2 は 1,3-ブタンジオールの脱水反応 (経路 2 (3)) を経由する反応である。以下に詳細な反応経路を示す。



エタノールとアセトアルデヒドから 1-エトキシエタノールが形成する。この 1-エトキシエタノールから 1,3-ブタンジオールが形成する。この 1,3-ブタンジオールから 2 分子の水が脱離することで、1,3-ブタジエンが生成する経路である。

この提案は、以下の実験事実に基づいて、行われた。

- ・アセトアルデヒドと 2-プロパノールを用いた場合、アセトアルデヒドと β 位で炭素 - 炭素結合が形成されたことから提案された。

1.5.2 粘土鉱物

粘土鉱物であるセピオライト、フルオロヘクトライト、スメクタイト、ベントナイトはエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示す。セピオライトは反応温度 473 – 573K の場合、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示す^[38]。ただし、生成物分布と生成速度は明らかになっていない。このセピオライトは、土壌から産出した天然鉱物である。このセピオライトは、主に Mg, Si, 酸素から構成される層状構造である。また、フルオロヘクトライトは、Li を含有することで、反応温度 678K の場合、1,3-ブタジエンの選択率が 48%を示す^[39]。

これらの粘土鉱物の模式図を Fig. 1.2 に示す。この模式図において、八面体は Mg と酸素から構成される。一方、四面体は Si と酸素から構成される。このセピオライトは、2 枚の Si と酸素からなる四面体シートと 1 枚の Mg と酸素からなる八面体シートから構成される結晶構造である。この 2 枚四面体シートが 1 枚の八面体シートを挟んだ構造 (以下、2:1 構造と示す) である。この 2:1 構造の端の四面体が酸素を介して結合している。また、フルオロヘクトライトも 2:1 構造を形成している。この 2:1 構造の Mg^{2+} の一部が Li^+ と置換している。この電荷を補償するために、2:1 構造の層間に、 Li^+ が存在している。

これらの粘土鉱物は天然鉱物を使用または合成時に Na_2O と Li^+ を含有している。一方、 MgO と SiO_2 から構成される複合酸化物の場合、第三金属を含有することでエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率に大きく増大する (1.5.1 節)。これらの粘土鉱物における第三金属の含有が 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率に及ぼす影響を明らかにするために、不純物がより少ない原料から結晶構造を合成する必要がある。

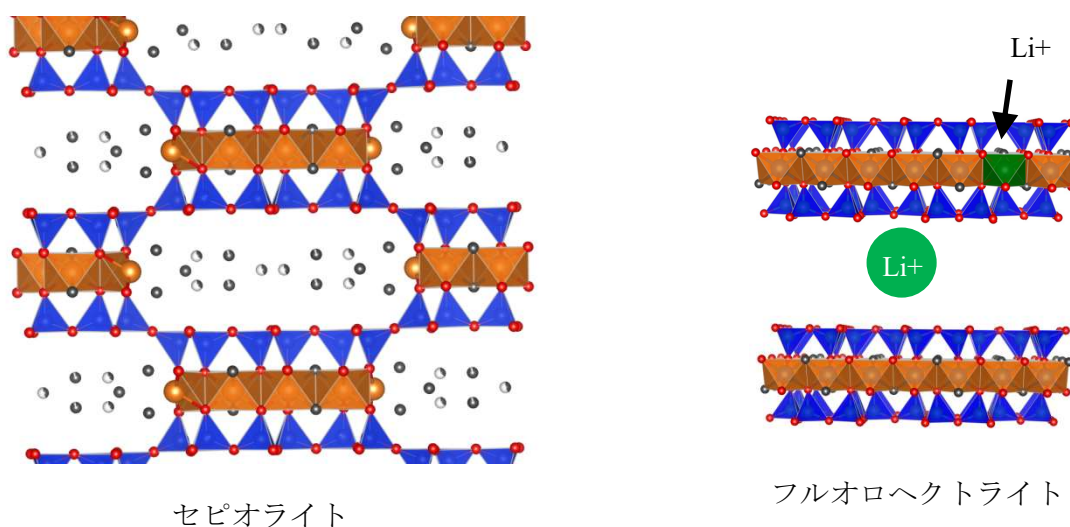


Fig. 1.2 本反応に活性を示す粘土鉱物の模式図

1.5.3 金属担持ゼオライト

金属担持ゼオライトは、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示す。例えば、Weili Dai らは、2%Y - 8%Zn / beta ゼオライトを触媒とした場合、1,3-ブタジエンの生成速度と選択率はそれぞれ $4.31 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と 63%を示した^[23]。また中間生成物であるアセトアルデヒドの選択率が7%生成した。5%Zn / beta の場合、アセトアルデヒドと 1,3-ブタジエンの選択率がそれぞれ5%生成する。これらの結果から、これらのゼオライトの場合、Zn がエタノールからアセトアルデヒドへの促進、Y がアセトアルデヒドから 1,3-ブタジエンへの促進と考察した。また、1 wt%Ag- 3.5 wt%Zr 担持 / beta は、1,3-ブタジエンの生成速度が $1.08 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、1,3-ブタジエンの選択率が 58.7%を示した^[40]。これらの金属担持ゼオライトの場合、2 原子以上の金属をゼオライトに担持する。そのため、活性点の特定や活性点の制御が行いづらいと考えられる。

1.6 エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応の触媒設計指針となる MgO

1.5 節で、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示す触媒は二元系酸化物や三元系酸化物である。これは、1.4.1 節で示したようにエタノールからの 1,3-ブタジエン生成は脱水素反応、アルドール縮合反応、水素転移反応、脱水反応と多くの反応を含むためであると考えられる。二元系酸化物や三元系酸化物の場合、触媒の活性点が複雑になっている。また、触媒に含まれる酸化物の種類が増大すると、触媒の活性点の特定が困難になる。そのため、活性点の特定や、活性点の制御を行いづらい。

エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における多くの触媒の主成分は MgO である。また、MgO は 2-プロパノールの脱水素反応^[40]、ブチルアルデヒドのアルドール縮合反応^[41]、アセトンとエタノールの水素転移反応^[36]、2-プロパノールの脱水反応^[41] に活性を示す。これらの脱水素反応、アルドール縮合反応、水素転移反応、脱水反応でエタノールから 1,3-ブタジエンが生成する。そのため、MgO のみで反応が進行する可能性が高い。またアルドール縮合反応や水素転移反応の場合、MgO の調製方法が触媒性能に影響を及ぼす。そのため、MgO の調製方法がエタノールからの 1,3-ブタジエンへの転化反応の触媒性能に及ぼす影響を明らかにすることで MgO を主成分とした触媒設計の方針を示すことができる。

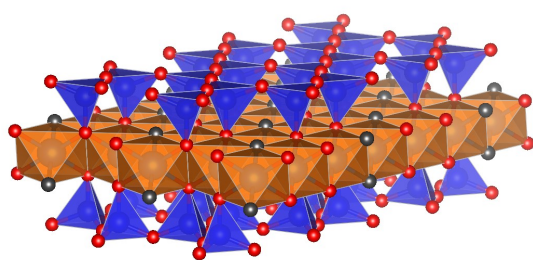
1.7 MgO と SiO₂ から構成させる結晶性酸化物であるタルクを触媒として使用

MgO と SiO₂ から構成させる結晶性酸化物の 1 つにタルクがある。このタルクの特徴として、(1) 報告されている触媒に比べて、比表面積が大きいことと (2) 水熱合成法で合成されることがある。MgO と SiO₂ から構成される酸化物は多く報告されている。この結晶性酸化物の例は、タルク^[42]、サーペンタイン^[43]、エンスタタイト^[44]、フォルステライト^[45]である。以下にこれらの結晶性酸化物の化学式と結晶系を Table 1.3, 模式図を Fig. 1.4 にそれぞれ示す。これらの結晶性酸化物は四面体と八面体から、形成される。この四面体と八面体を構成する原子は、それぞれ Si と O, Mg と O である。これらの四面体と八面体は O 原子を共有することで、それぞれ一層のシートを形成している。タルクは 2 枚のこの四面体から構成されるシートが 1 枚のこの八面体から構成されるシートを挟んだ構造 (2:1 構造) である。この四面体シートと八面体シートは、酸素原子を共有している。また、このタルクの場合、Mg と Si に結合した酸素(O_{OCT})、Mg と H に結合した酸素 (O_H)、2 つの Si に結合した酸素 (O_{TERT}) がある (Fig. 1.5)。サーペンタインの場合、1 枚のこの四面体から構成されるシートが 1 枚のこの八面体から構成されるシートが酸素原子を共有している (1:1 構造) 。エンスタタイトの場合、2 つの四面体が酸素を共有している。この 2 つの四面体が八面体と交互に酸素を共有している。フォルステライトの場合、四面体同士が隣接しておらず、四面体が八面体のシート内に点在している。

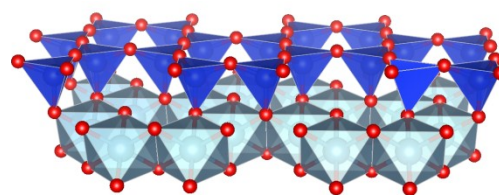
このタルクは、主に水熱合成法で合成される。この水熱合成法は、高温高压条件で原料を溶解して結晶性化合物を生成する方法である。タルクの場合、原料の種類、水熱合成時間、MgO と SiO₂ の仕込み量で生成する結晶構造の種類に影響を及ぼすことが明らかになっている。例えば、高橋らは、この水熱合成によるタルクにおいて、原料である SiO₂ の種類と形成されるタルクの比表面積を明らかにした^[45]。SiO₂ の原料は、沈殿性シリカ、コロイダルシリカ、活性シリカ、焼成シリカをそれぞれ用いた。これらの SiO₂ 原料で合成した複合酸化物 MgO-SiO₂ の結晶構造はすべてタルクであった。コロイダルシリカと焼成シリカを原料に用いたタルクは、沈殿性シリカと活性シリカを原料に用いたタルクに比べて、結晶化度が高かった。これらの結果から、コロイダルシリカと焼成シリカの場合、沈殿性シリカと活性シリカに比べて、この条件下で反応性が高いと考えられる。またこれらのタルクの場合、比表面積が 281 - 642 m² g⁻¹ であった。この比表面積は結晶構造を持たない無定形に比べて大きい。また、結晶性酸化物は無定形に比べて、活性点の特定を行いやすい。従って、タルクを用いることで、有効に構成要素を利用し、かつ特定することができると考えられる。

Table 1.3 複合酸化物 MgO-SiO₂ における主な結晶構造

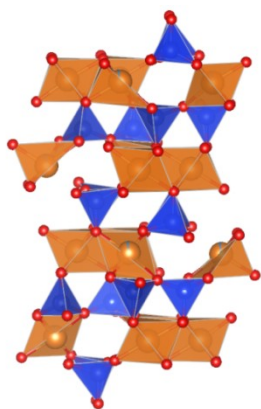
結晶構造名		化学式	結晶系
フォルステライト	forsterite	Mg ₂ SiO ₄	斜方
エンスタタイト	enstatite	Mg ₂ Si ₂ O ₆	斜方
タルク	talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	単斜・三斜
サーペンタイン	serpentine	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	斜方



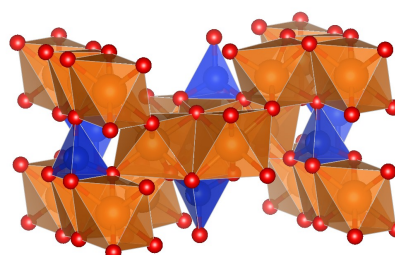
タルク Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂



サーペンタイン Mg₃Si₂O₅(OH)₄



エンスタタイト Mg₂Si₂O₆



フォルステライト Mg₂SiO₄

Fig. 1.4 MgO と SiO₂ から構成させる結晶構造の模式図

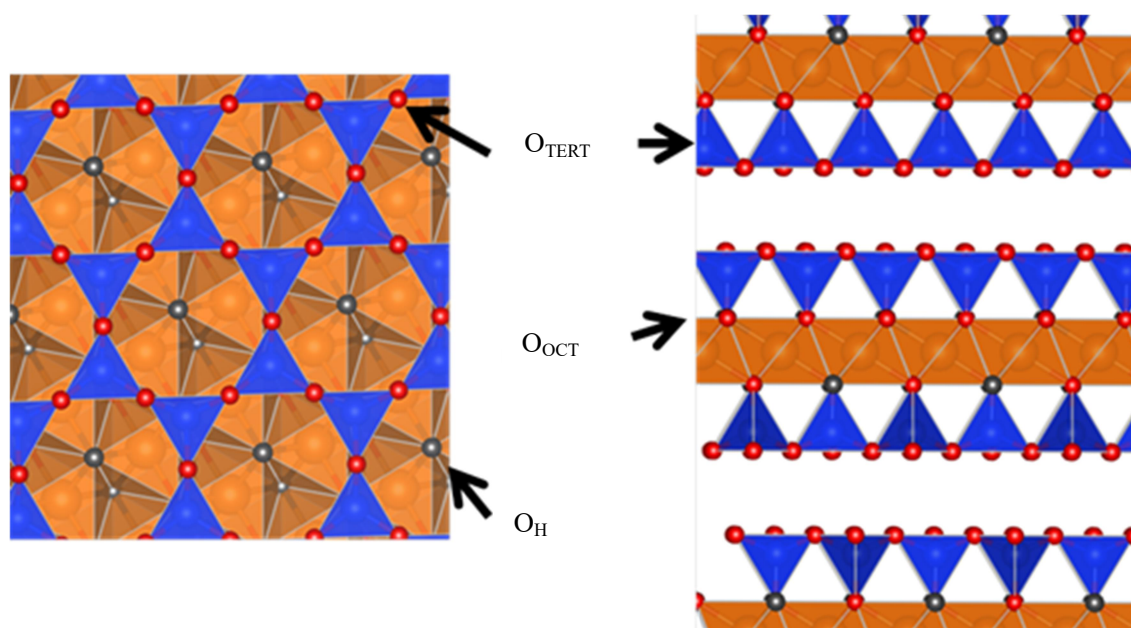


Fig. 1.5 タルクの模式図

1.8 エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応の触媒として用いるゲルマニウムタルク

1.6 節で構成する酸化物の数が少ないほど、それぞれの構成要素の役割を明らかにしやすいことを示した。また, 1.7 節で本研究では MgO と SiO_2 を構成成分とするタルクに着目することを示した。このタルクの場合, 様々な元素を同型置換できる。例えば, 八面体の中心元素である Mg は Zn , Co , Ni , Al に置換可能である^[46]。また, 四面体中心元素である Si は Ge , Al に置換可能である^[46]。また, タルクの Si 原子に Ge 原子が入ったゲルマニウムタルク (以下, Ge -タルクと示す) がある。この化学式は $\text{Mg}_3\text{Ge}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ である。この Ge -タルクを構成する酸化物の数は 2 つである。そのため, 報告された活性の高い触媒に比べて 構成する酸化物の種類が少ない。そのため, 活性点の特定を行いやすいと考えられる。

1.9 本研究の意義と目的

我々の生活は化学製品で豊かになってきた。この化学製品の原料は主に石油である。ところがこの石油の製造量は不安定である。また、温室効果ガスによる地球温暖化が問題となっている。これらの問題を解決するため、バイオマス为原料として化学製品を製造する必要がある。近年、バイオマス为原料としたエタノール製造量は増大している。さらに今後も、このエタノール製造量は増大する見込みである。そのため、エタノールは安定して供給される化学物質であるため、エタノールから化学品を安定して製造することができる。従って、本研究ではバイオマスを原料とした化学品の中でエタノールに着目した。エタノールは多くの化学品の原料となる。これらの化学品の中で、1,3-ブタジエンはエタノールから製造することで、安定供給と温室効果ガス排出量削減になる。1,3-ブタジエンの製造方法は主に、ナフサの熱分解である。このナフサの熱分解からの1,3-ブタジエンの供給量は、需要量に対して不足する見込みである。また、1,3-ブタジエン製造法であるナフサの熱分解に比べて、ブラジルや EU で生産したバイオマスからの1,3-ブタジエン製造は温室効果ガス量の削減できる。1,3-ブタジエンの安定供給と1,3-ブタジエンの製造に伴う温室効果ガス量の更なる削減を行うため、エタノールから1,3-ブタジエンを効率良く生成する触媒を開発が必要である。このエタノールから1,3-ブタジエンへの転化反応において高い生成速度と選択率を示す触媒は、 MgO-SiO_2 と金属を担持したゼオライトである。これらの触媒性能の増大は、第三金属の含有による。これらの触媒において金属が多種となる要因は、エタノールからの1,3-ブタジエン生成に、脱水素反応、アルドール縮合反応、水素転移反応、脱水反応と複数の反応を含むためであると思われる。金属が多種となるため、この触媒の活性点が複雑で、活性点の特定や制御を行いつらい。一方、 MgO-SiO_2 触媒の場合、主成分は MgO である。この MgO は脱水素反応、アルドール縮合反応、水素転移反応、脱水反応に活性を示す。従って、 MgO のみでエタノールから1,3-ブタジエンが生成すると考えられる。本研究では、エタノールから1,3-ブタジエンへの転化反応における MgO を主成分とした触媒の設計指針を示すこととその指針の有用性をタルクとゲルマニウムタルクの合成条件や反応条件を検討することで示すことを目的とした。

第2章では、最初に MgO を主成分とした触媒の設計指針を示すために、 MgO のエタノールから1,3-ブタジエンへの活性と、 MgO の調製方法が触媒性能に影響を及ぼす影響を明らかにする。これは MgO を触媒としたアルドール縮合反応と水素転移反応の場合、 MgO の調製方法が触媒性能に大きく影響するためである。

次に MgO を主成分とした触媒の設計指針の有用性を明らかにするために、水熱合成した MgO

を効率良く使用できるタルクに着目した。このタルクへの第三金属の含有がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に果たす効果と、反応条件がタルクの触媒性能に及ぼす影響を明らかにすることを明らかにした。これは、混錬法や含浸法で合成した複合酸化物 MgO-SiO_2 の場合、エタノールから 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率に、第三金属の含有や原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Si})$, 反応条件が影響するためである。そのため、第三金属として Zn, Hf, Na, Ga をそれぞれ含有したタルクを合成する。これらの合成したタルクを触媒としてエタノール転化反応を行うことで、1,3-ブタジエン生成に最適な金属種を明らかにする。次に最適な金属種であった Zn のタルクへの含有量がエタノールからの 1,3-ブタジエンへの生成速度、選択率に及ぼす影響を明らかにする。この Zn の含有量が増大するに従い、エタノールから 1,3-ブタジエンへの反応経路における促進された反応を明らかにするために、エタノール転化反応の中間生成物であるアセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度に、タルクの Zn 含有量が及ぼす影響を明らかにする。次にこの Zn がタルクに果たす役割を明らかにするために、XRD 測定でタルク構造内の Zn の位置や XPS 測定でタルクを構成する原子の電子密度を明らかにする。

第 3 章では水熱合成による MgO を主成分とする指針と MgO 近傍の原子によって MgO の触媒性能が変わる指針の有用性を示すために、ゲルマニウムタルクにおける合成条件と反応条件がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における触媒性能に及ぼす影響、合成したゲルマニウムタルクの構成原子の電子の結合エネルギーを明らかにする。合成条件である水熱合成温度、水熱合成時間、原料である MgO の比表面積、原料である MgO と GeO_2 の量、水熱合成前の懸濁液の pH が Ge-タルク形成に及ぼす影響を明らかにする。次に、Ge-タルクの合成条件とエタノール転化反応条件である反応水熱合成後の加熱温度と加熱時間の条件をそれぞれ検討する。これらの条件を検討することで、原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が異なる Ge-タルクを合成する。Ge-タルクの場合も第 2 章で明らかにした MgO がエタノールからの 1,3-ブタジエン生成に関与することを確かめる。

第 4 章では、本論文の総括と展望について述べる。

参考文献

- [1] 柳下立夫 監修, “バイオエネルギーの技術と応用”, シーエムシー出版, 2003
- [2] J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.*, **539**, 12, 2010
- [3] J. R. Hansen, H. Falsig, B. Jorgensen, C. H. Christensen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, 329, 2007
- [4] 「触媒活用大辞典 編集委員会」, “触媒活用大辞典” 2004
- [5] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreve, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7917 (2014)
- [6] 向山光昭 監訳, “工業有機化学 ー主要原料と中間体ー”, 東京化学同人, 1978
- [7] N. L. Morrow, *Environ. Health Perspect.*, **86**, 7 (1990)
- [8] W. C. White, *Chem. Biol. Interact.* **166**, 10 (2007)
- [9] G. O. Ezinkwo, V. P. Tretyakov, A. Aliyu, A. M. Ilo, *ChemBioEng. Rev.* **1**(5), 194 (2014)
- [10] 室井高城 著, “シェールガス革命 第二の衝撃“, 日刊工業新聞社, 2014
- [11] 経済産業省 編, “世界の石油化学製品の今後の需給動向” 2017
- [12] D. Cespi, F. Passarini, I. Vassuraa, F. Cavani, *Green Chem.*, **18**, 1625 (2016)
- [13] IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2013. The Physical Science Basis, *Fifth Assessment Report*, Cambridge University Press, UK, 2013
- [14] バイオ燃料導入に係る持続可能性基準等に関する検討会
- [15] 経済産業研究所 「エネルギー源別標準発熱量・炭素排出係数の改定案について」 (2014)
- [16] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, **106**, 4044 (2006)
- [17] 一般社団法人 日本自動車タイヤ協会 タイヤの LCCO₂ 算定ガイドライン Ver. 2.0 (2012)
- [18] V. N. Ipatieff, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **35**, 449 (1903)
- [19] S. V. Lebedev, *Zh. Obshch. Khim.*, **3**, 698 (1933)
- [20] Y. Sekiguchi, S. Akiyama, W. Urakawa, T. Koyama, A. Miyaji, K. Motokura, T. Baba, *Catal. Comm.*, **68**, 20, (2015)
- [21] E. V. Makshina, W. Jarssens, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Catal. Today*, **198**, 338 (2012)
- [22] R. Ohnishi, T. Akimoto, K. Tanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1613 (1985)
- [23] W. Dai, S. Zhang, Z. Yu, T. Yan, G. Wu, *ACS. Catal.*, **7**, 3706 (2017)
- [24] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, *ChemSusChem*, **9**, 2216 (2016)
- [25] R. A. L. Baylon, J. Sun, Y. Wong, *Catal. Today*, **259**, 446 (2016)

- [26] M. D. Jones, C. G. Keir, C. D. Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams, D. C. Apperley, *Catal. Sci. Technol.*, **267** (2011)
- [27] S. K. Bhattacharyya, B. N. Avasthi, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **2**, 45 (1963)
- [28] S. Kvisle, A. Aguero, R. P. A. Sneed, *Appl. Catal.*, **43**, 117 (1988)
- [29] B. Kovarčík, Collect. Czech., *Chem. Commun.*, **24**, 1260 (1959)
- [30] H. Niiyama, S. Morii. E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 655 (1972)
- [31] J. M. Berak, R. Guczalski, J. Wo'jcik, *Acta Chir. Acad. Sci. Hung.*, **50**, 163 (1966)
- [32] E. V. Makshina, W. Janssens, B. F. Sels. P. A. Jacobs, *Catal. Today*, **198**, 338 (2012),
- [33] R. I. Silva, R. Frety, Y. L. Lam, *Actas do 9.o simpo'sio iberoamericano de cata'lise*, Lisbon, Portugal, 604 (1984)
- [34] I. R. Laszlo, B. Falkay, L. Hegyessy, *Magy. Kem. Foly.*, **60**, 54 (1954)
- [35] O. M. Vinogradova, N. P. Keier, S. Z. Roginskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **112**, 1075. (1957)
- [36] H. Niiyama, E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 939 (1972)
- [37] I. I. Ostromyslensky, *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.*, **47**, 1472 (1915)
- [38] A. J. Dandy, M. S. Nadiye-Tabbiruka, *Clays Clay Miner.*, **30**, 347 (1982)
- [39] E. Suzuki, S. Idemura, Y. Ono, *Appl. Clay Sci.*, **3**, 123, (1988)
- [40] V. K. Diez, C. R. Apesteguia, J. I. Di Cosimo, *J. Catal.*, **215**, 220 (2003)
- [41] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2070 (1989)
- [42] J. W. Gruner, *Z. Kristallogr. Sup.*, **88**, 412 (1934)
- [43] E. J. W. Whittaker, J. Zussman, *Mineral. Mag.*, **233**, 107 (1956)
- [44] F. Tavangarian, R. Emadi, *Mater. Res. Bull.*, **45**, 388 (2010)
- [45] N. Takahashi, M. Tanaka, T. Satoh, T. Endo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2463 (1994)
- [46] A. Dumas, F. Martin, C. L. Roux, P. Micoud, S. Petit, E. Ferrage, J. Brendle, O. Grauby, M. Greenhill-Hooper, *Phys. Chem. Minerals*, **40**, 361 (2013)

第2章 タルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応

2.1 緒言

エタノールから 1,3-ブタジエンを選択的に生成する触媒は、二元系複合酸化物や三元系複合酸化物である。これらの触媒において金属が多種となる要因は、エタノールからの 1,3-ブタジエン生成に、脱水素反応、アルドール縮合反応、水素転移反応、脱水反応と複数の反応を含むためであると思われる。金属が多種となるため、この触媒の活性点が複雑で、活性点の特定や制御を行いつらい。これらの触媒の主成分は MgO である。この MgO は 2-プロパノールの脱水素反応、ブチルアルデヒドのアルドール縮合反応、アセトンとエタノールの水素転移反応、2-プロパノールの脱水反応に活性を示す。そのため、 MgO のみでエタノールから 1,3-ブタジエンが生成する可能性が高い。またアルドール縮合反応や水素転移反応の場合、 MgO の調製方法が触媒活性に影響を及ぼす。エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応におけるタルクの構成成分である MgO の調製条件が触媒活性に及ぼす影響を明らかにすることで、触媒設計の方針を示すことができる。

また、1.7 節でエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応において活性を示す触媒の 1 つに、混錬法や共沈法で合成した MgO と SiO_2 からなる複合酸化物 (以下 MgO-SiO_2 と示す) があることを示した。タルクの場合、既報の MgO-SiO_2 に比べて比表面積が大きい。さらにタルクは水熱合成法で合成される。そのため、水熱合成した MgO を触媒として有用に使用できると考えられる。

また、混錬法や共沈法で合成した MgO-SiO_2 の場合、第三金属の含有や反応条件でエタノールからの 1,3-ブタジエン生成速度と選択率が增大する。そのため、タルクでも第三金属の含有や反応条件で生成速度と選択率が增大すると考えられる。

本章の目的は、以下の(1)-(3)とした。

- (1) エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における MgO を主成分とした触媒の設計指針を示すこと

この (1) で示した設計指針の有用性を明らかにするために、

- (2) エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に果たすタルクへの第三金属の添加効果を明らかにすること
- (3) タルクの反応条件がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に対する触媒性能に及

ばす影響を明らかにすること

目的 (1) を達成するために, MgO のみを触媒としてエタノール転化反応を行う。更に, 合成法の異なる MgO を触媒としてエタノールから 1,3-ブタジエンへの選択性を明らかにする。これらの反応結果から, エタノールからの 1,3-ブタジエンへの転化反応における MgO を主成分とした触媒の設計指針を示す。

目的 (2) を達成するために, 第三金属として Zn, Hf, Na, Ga を含有したタルクを触媒としてエタノールの転化反応を行う。この第三金属の中で最適な金属種であった Zn の含有量がエタノールからの 1,3-ブタジエンへの生成速度と選択率に及ぼす影響を明らかにする。また, エタノール転化反応の中間生成物であるアセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度に, タルクの Zn 含有量が及ぼす影響を明らかにする。これらの 1,3-ブタジエンの生成速度とクロトンアルデヒドの生成速度と選択率から, タルクに Zn を含有するによって促進する反応を明らかにする。さらに, XRD 測定と XPS 測定で, タルク構造内の Zn の位置, 構成原子の表面電子の性質をそれぞれ明らかにする。

2.2 実験方法

2.2.1 タルクの合成方法

タルクの合成は, 水熱合成法で行った。マッフル炉を用いて, 873 K, 12 h, 2 K min⁻¹ の条件で MgO (神島化学, スターマグ U) を加熱した。298 K の水浴でテフロンビーカー 200 mL の中に 298 K の逆浸透膜でろ過した水 (RO 水) 43.20 g を加えた。この RO 水の中に, SiO₂ (富士シリカ化学, CARiACT G-6) 4.00×10^{-2} mol と加熱した MgO 3.20×10^{-2} mol の混合物をスパチュラーで少しずつ加えた。この混合物を RO 水に加えた時間は, およそ 5 分である。この場合, RO 水の攪拌速度は 600 rpm である。その後, 1 h, 600 rpm, 298 K の条件で SiO₂ と MgO の懸濁液を攪拌した。この攪拌後, プラスチック製スポイトで この SiO₂ と MgO の懸濁液をテフロンビーカーからテフロン内筒に移した。このテフロン内筒をオートクレーブで密栓した。このオートクレーブをオーブンで昇温速度 1 K min⁻¹, 加熱温度 423 K, 加熱時間 16 h, 攪拌速度 36 rpm の条件で加熱した。この加熱後, すぐにオーブンからオートクレーブを取り出した。このオートクレーブを扇風機で冷却した。室温まで下がったオートクレーブ内の懸濁液の pH を pH メーターで測定した。この懸濁液を RO 水で洗浄し, 遠心分離機で固液分離した。この懸濁液の上澄み液の pH が 8 以下に

なるまで、この洗浄と固液分離を繰り返した。最後に、この固液分離後の固体である SiO_2 と MgO からなる複合酸化物をオーブンで、383K, 12 h の条件で乾燥した。

タルクに第三金属を含有する場合、 MgO と SiO_2 の混合物の中に第三金属を酸化物で加えた。例えば、 Zn をタルクに含有した場合、 ZnO (和光純薬) と MgO , SiO_2 の混合物を RO 水の中に加えた。

2.2.2 粉末 X 線回折測定による結晶構造の同定

水熱合成で得た複合酸化物 MgO-SiO_2 の結晶構造を明らかにするために、粉末 X 線回折 (XRD) 装置により測定した。装置はリガク電子 MultiFlex を使用した。測定条件は、測定波長, $\text{CuK}\alpha 1$ 線(測定波長 1.54056 Å), X 線源の電圧 40 kV, 電流 40 mA, スキャン速度: $2.00^\circ \text{ min}^{-1}$, サンプルリング幅: 0.02° (2θ), 測定温度: 室温で行った。

2.2.3 窒素吸脱着測定による比表面積の定量

合成したタルクの比表面積を明らかにするために、窒素吸脱着測定を行った。装置は BELSORP-mini (日本ベル製) を用いた。窒素吸脱着測定用の試験管に、およそ 0.01 g のタルクを測り取った。電気炉を用いて、 N_2 100 mL min^{-1} で所定の条件で加熱することで測定の前処理を行った。加熱後、77 K で N_2 吸着等温線を測定した。合成したタルクの比表面積は BET 法により算出した。

2.2.4 X 線光電分光法による表面の電子の結合エネルギーの決定

合成したタルクの表面原子の電子の結合エネルギーを明らかにするために、X 線光電分光測定 (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) を行った。装置は, ESCA (1700R) (ULVAC 製) を用いた。用いた装置の XPS 測定室と前処理室は直結しているため、 CO_2 、 H_2O が存在する大気に前処理後のタルクを出すことなく、XPS 測定ができる。低い圧力の条件下で粉体の飛散を防止することとタルクの表面を平らにするために、成型 (50 kg cm^{-1} , 1 min) することによって、タルクを直径 10 mm のペレット状にした。タルクの帯電補正のためには、タルクと伝導体とが密着する必要がある。そこで、測定に際しては、Fig.2.1 示すように伝導体である 2 枚の試料カバーでタルクを挟み、加熱用試料台に取り付けた。タルクの脱気を行うため、加熱用試料台を XPS の試料導入室に入れて、0.01 Pa 以下、3 時間静置した。その後、タルクを加熱するため、タルクを試料導入室から前処理室に移し、真空加熱処理 (1.0×10^{-6} Pa 以下, 673 K, 8 h, 昇温速度 1 K min^{-1}) を行っ

た。タルクが室温になったことを確認して、XPS 測定室にタルクを移した。結合エネルギーの補正はフェルミ準位 (0.0eV) および Pd $3d_{5/2}$ バンド (335.5eV) で行った。金をサンプルに用いた場合, Au $4f_{7/2}$ の半値全幅 (FWHM) で表される装置分解能は 2.1 eV であった。分析領域は 0.8 mm×2.0 mm であり、5 つの異なる領域を各サンプルについて分析した。X 線源: AlK α (1486.6 eV) , 350 W, 14.0 kV, Pass Energy 11.75 eV, Energy Step 0.025 eV, 光電子の取り出し角度 45° , 測定室の圧力 1.0×10^{-7} Pa 以下, 中和銃 (Emission 18 μ A, Bias 1.00 V, Extractor 30.0 V, X-Steering -10.0 % , Y-Steering 0.0%) 測定室の温度は室温で行った。各軌道の電子の結合エネルギーは、アモルファスカーボンの C $1s$ 軌道の電子のエネルギーを 285.0 eV に補正した値を用いた。

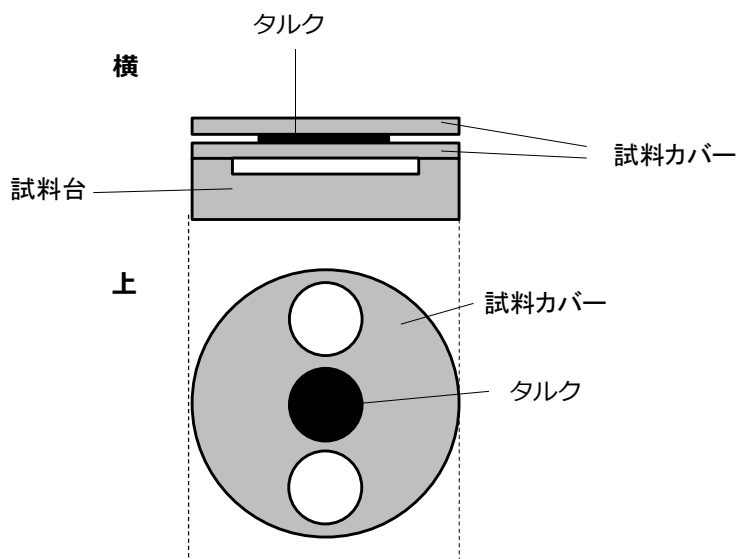


Fig. 2.1 試料台にタルクを取り付けた模式図

2.2.5 誘導結合プラズマ発光分光分析による原子の含有量の決定

合成した Zn を含有したタルク (以下 Zn/タルクと示す) における Mg, Si, Zn 原子の含有量を明らかにするために、誘導結合プラズマ発光分光 (Inductively coupled plasma spectrometer, ICP) 測定を行った。装置は、ICP-9000 (島津製作所製) を用いた。Zn/タルク 0.2 g を蓋付のテフロン製試験管に量り取った。Zn/タルクを溶解するために、Table 2.1 に示した量の 60 wt% 硝酸水溶液、35 wt% 塩酸、46 wt% フッ化水素酸 をそれぞれ Zn/タルクの入った蓋付テフロン製試験管に加えた。その後、室温で 4 時間以上 静置した。Zn/タルクが溶解していることを目視で確認した後、Zn/タルクの溶液を 2 wt%硝酸水溶液を用いて、100 mL に希釈した。

Mg 原子と Si 原子の検量線を作成するために、Si と Mg の濃度の異なる水溶液をそれぞれ調製

した。Si と Mg の水溶液を SiO₂ (CARiACT G-6)、1183K、12 h の条件で加熱した MgO (神島化学 スターマグ PSF-150) を溶解させることで、調製した。蓋付テフロン製試験管に Table 2.2 で示した 60 wt% 硝酸水溶液、35 wt% 塩酸、46 wt% フッ化水素酸 をそれぞれ Table 2.1 に示した量を MgO と SiO₂ を蓋付テフロン製試験管に加えた。その後、室温で静置した。完全に SiO₂ と MgO が溶解していることを目視で確認した後、SiO₂ と MgO 溶液をそれぞれ 2 wt%硝酸水溶液を用いて、500 mL に希釈した。

Table 2.1 溶解するために添加したそれぞれの溶液の量

	Talc	SiO ₂ , MgO
60 wt% 硝酸水溶液 (mL)	0.5	2.5
35 wt% 塩酸 (mL)	1.5	7.5
46 wt% フッ化水素酸 (mL)	1.0	4.7

これらの溶液を用いて、高周波パワー1.20 kW、プラズマガス 14.0 L min⁻¹、キャリアガス 0.70 L min⁻¹、露光時間 30 sec の測定条件で ICP 測定を行って単位触媒量あたりに含まれる Mg、Si の mol 量を算出した。

2.2.6 エタノールの転化反応

エタノール転化反応は固定床流通式反応装置で行った。合成したタルクを成型器とふるいを用いて、16 メッシュから 32 メッシュ以下に整粒した。この整粒したタルクを窒素雰囲気下、所定の条件で加熱後、反応管を室温にせず、所定の反応温度にした。その後、反応管内に供給していた窒素を止めた。反応管にマイクロフィーダーでエタノールを供給した。エタノール転化反応開始後、1 h ごとに反応管の出口ガスを、シリンジを用いて採取した。出口ガスの生成物の定性は、DB-1 のカラムに接続したガスクロマトグラフ質量分析計を用いて行った。この出口ガスのエタノールと生成物を定量は、ガスクロマトグラフを用いて行った。生成物である CO と CO₂ の定量には、SHINCARBON カラム、検出器に熱伝導型検出器 (Thermal Conductivity Detector, TCD) を用いた。炭素数 3 以下の炭化水素、メタノール、アセトアルデヒドの測定には、Plot Q カラム、検出器に水素炎イオン化型検出器 (Flame Ionization Detector, FID) を用いた。炭素数 4 以上の炭化水素と含酸素化合物の定量には、DB-1 カラム、検出器に FID を用いた。生成物分布は炭素基準で示した。

2.2.7 アセトアルデヒドの転化反応

アセトアルデヒドの転化反応はエタノール転化反応と同じ方法で行った。基質であるアセトアルデヒドは、 N_2 を流通させたアセトアルデヒドの入ったバブラーを用いて反応管に供給した。このバブラーの温度を 273 K にするため、氷水でバブラーを冷却した。

2.3 結果と考察

2.3.1 MgO と SiO₂ のエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応

混錬法で合成した MgO と SiO₂ から構成される複合酸化物はエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示す^[1]。この合成したタルクの構成要素である MgO の合成条件が、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に及ぼす影響を明らかにするために、合成条件の異なる MgO をそれぞれ触媒としてエタノールの転化反応を行った。この反応条件は、反応温度 673 K、反応前処理温度 673 K、反応前処理時間 8 h、エタノール分圧 101.3 kPa である。この反応の結果を Table 2.2 に示す。

加熱して水熱合成した MgO (以下 MgO_{ht} と示す) を触媒とした場合、エタノールから 1,3-ブタジエンは生成した。この場合、1,3-ブタジエンの生成速度は $3.55 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。1,3-ブタジエンの選択率は、47.1%であった。中間生成物であるアセトアルデヒドの選択率は 5.0% であった。エチレンとジエチルエーテルの選択率は、それぞれ 17.5% と 0.8% であった。

また、加熱した MgO (以下 MgO_{calc} と示す) を触媒とした場合、1,3-ブタジエンの生成速度は、 $1.11 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。1,3-ブタジエンの選択率は、14.1% と、MgO_{calc} の場合に比べて低かった。これらの結果は、MgO の合成条件がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応の選択性に影響すると考えられる。加熱して水熱合成した SiO₂ を触媒としてエタノール転化反応を行った場合、エタノールの転化率は 1.8% と極めて低かった。この場合、エタノールから 1,3-ブタジエンは生成しなかった。中間生成物であるアセトアルデヒドは生成し、その選択率は 16.6% であった。混錬法で合成した MgO-SiO₂ の場合、エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成経路は、(1) エタノールの脱水素反応、(2) アセトアルデヒドのアルドール縮合反応、(3) クロトンアルデヒドとエタノールの水素転移反応、(4) クロチルアルコールの脱水反応の経路である。従って、SiO₂ を触媒にした場合のエタノール転化反応の結果は、アセトアルデヒドからクロトンアルデヒドへの転化反応は進行しないことを示している。主な生成物は、エチレンとジエチルエーテルであった。これらのエチレンとジエチルエーテルの選択率は、それぞれ 55.0% と 26.1% であった。この水熱合成した MgO と SiO₂ をそれぞれ触媒とした場合のエタノールの転化反応の結果は、主に MgO でエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応が進行すると考えられる。

MgO と同じ塩基である CaO を触媒とした場合、1,3-ブタジエンの選択率は 0.4% とほとんど生成しなかった (Table 2.2)。この Table 2.2 の結果は、MgO の特異な触媒性質がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応を進行していると考えられる。

1,3-ブタジエンの選択率が異なった MgO_{ht} と MgO_{calc} の XRD パターンを Fig. 2.2 に示す。これらの XRD パターンのピーク位置は MgO のピーク位置と一致した。ピーク強度は、 MgO_{calc} が MgO_{ht} に比べて大きかった。ピーク強度比はほぼ同じであった。

この合成方法が異なる MgO_{ht} と MgO_{calc} の形状を明らかにするために、SEM 測定をおこなった。SEM 画像を Fig.2.3 に示す。 MgO_{ht} の場合、板状の形状であった。一方、 MgO_{calc} は、球状であった。この形状がエタノールから 1,3-ブタジエンへの選択性に関与したと考えた。

これら MgO の表面の原子の電子状態を明らかにするために、XPS 測定を行った。 O_{1s} の電子の結合エネルギーのスペクトルを Fig.2.4 に示す。XPS 測定で、これらの MgO の O_{1s} の電子の結合エネルギーを明らかにした。これらの MgO の O_{1s} の結合エネルギーのスペクトルにおいて、ショルダーピークがあったため、2 つのピークに分割した。これらのピークの結合エネルギーは $530.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ と $532.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ であった (以下、これらのピークをそれぞれ Peak 1 と Peak 2 と示す)。 MgO_{calc} の場合、Peak 1 と Peak 2 のエリア比は 74 : 26 であった。 MgO_{ht} の場合、Peak 1 と Peak 2 のエリア比は、62 : 38 であった。一方、加熱した MgO_{calc} と MgO_{ht} の比表面積は、それぞれ $144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と $275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。これらのエリアの比と比表面積の結果より、 MgO_{ht} に対する MgO_{calc} の Peak 2 に由来する表面酸素原子の割合は、 $0.28 / 1.0 ((26 \times 114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}) / (38 \times 275 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}))$ であった。 MgO_{calc} と MgO_{ht} の 1,3-ブタジエンの生成速度は、それぞれ $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であり、これらの速度の比は $0.31 / 1.0$ であった。この速度の比は、先ほど示した Peak 2 に由来する表面酸素原子の割合である $0.28 / 1.0$ とほぼ同じであった。これらの結果は MgO の特定の表面酸素原子が、エタノールから 1,3-ブタジエンへの反応に関与していると考えられる。以上の結果より、 MgO の主成分とした触媒を設計指針とする。

Table 2.2 MgO, SiO₂, CaO を触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応

Catalyst	MgO _{ht}	MgO _{calc}	SiO ₂	CaO
W/F (g h mol ⁻¹)	243	243	46.0	60.0
Conversion (%)	36.6	38.4	1.8	41.6
Product distribution (C-atom%)				
1,3-Butadiene	47.1	14.1	0	0.4
Acetaldehyde	5.0	4.1	16.0	3.8
1-Butanol	6.0	15.9	0	0.2
Butyraldehyde	0.2	0	0	0
Crotonaldehyde + Crotyl alcohol	0.5	1.0	0	0.1
Butenes	2.1	2.6	0	0.6
Ethylene	17.5	13.6	55.1	42.7
Diethyl ether	0.8	1.1	26.0	26.3
C8	2.7	11.9	0	0
C5 – C7	7.6	13.2	0	3.4
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₆	4.3	4.1	1.4	7.5
CO + CO ₂	0	0	1.5	0.7
Other oxygenates	6.2	18.4	0	14.3
Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	3.55×10^{-4}	1.11×10^{-4}	0	1.39×10^{-5}

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

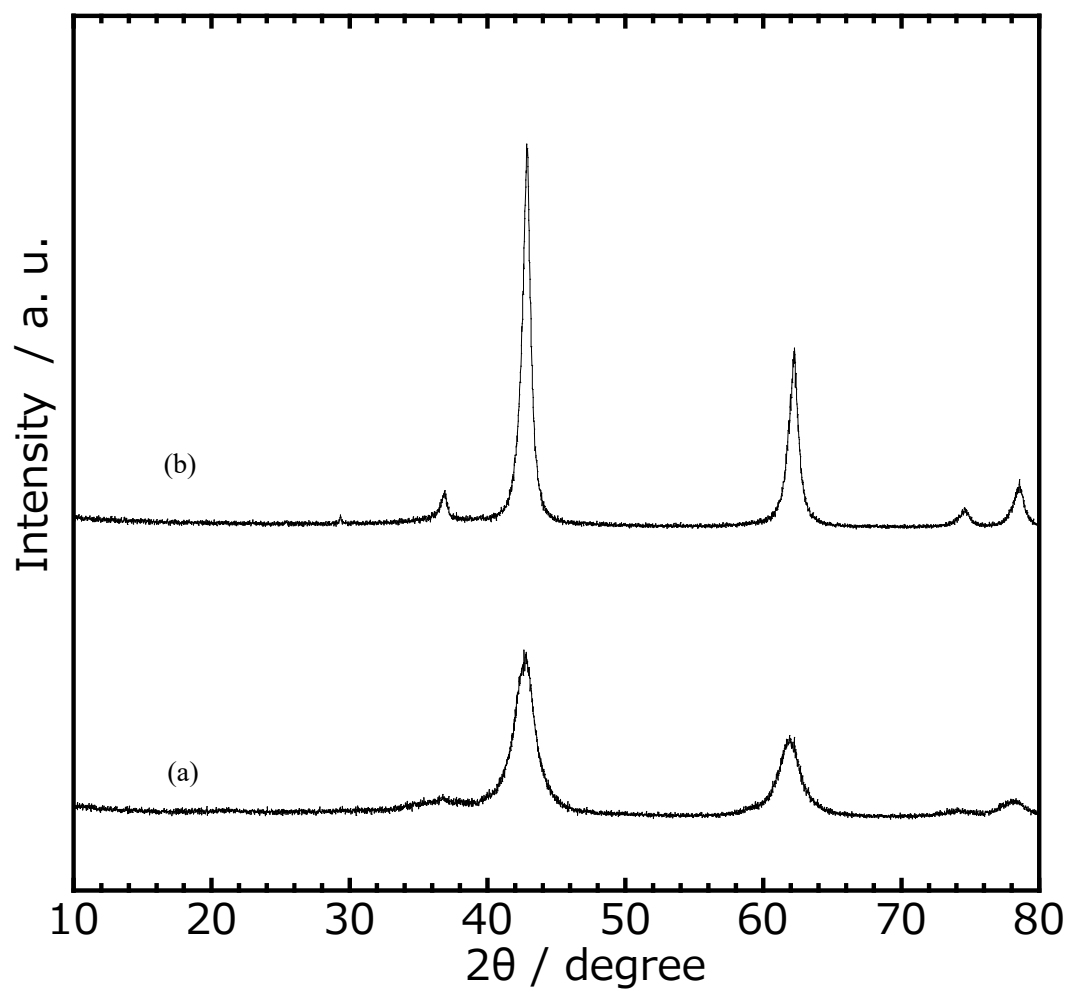
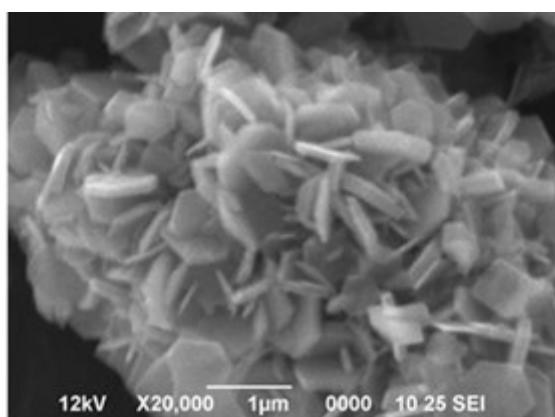
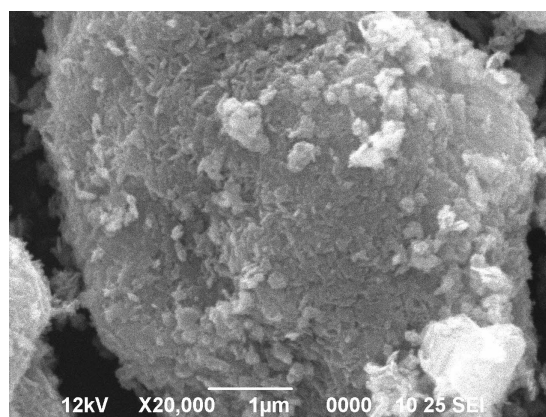


Fig. 2.2 加熱して水熱合成した MgO_{ht} と加熱した MgO_{calc} の XRD パターン

(a) MgO_{ht} (b) MgO_{calc}



(a) MgO_{ht}



(b) MgO_{calc}

Fig. 2.3 加熱して水熱合成した MgO_{ht} と加熱した MgO_{calc} の SEM 画像

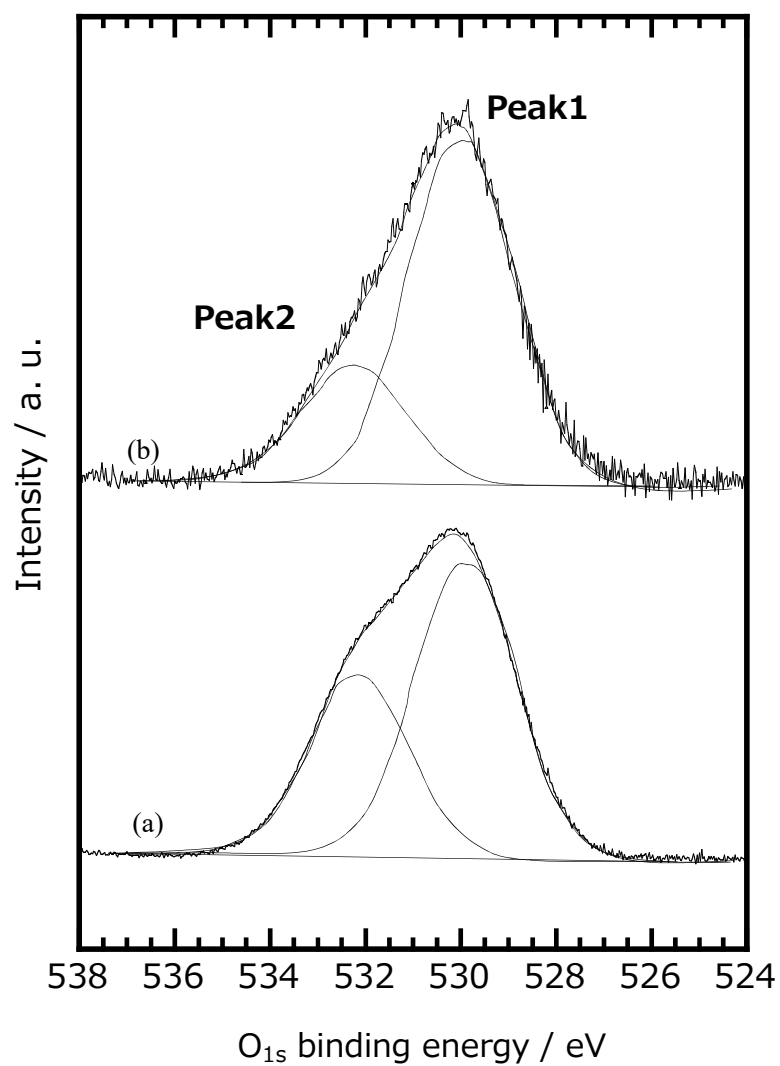


Fig. 2.4 加熱して水熱合成した MgO_{ht} と加熱した MgO_{calc} における O_{1s} 軌道の XPS スペクトル

(a) MgO_{ht} (b) MgO_{calc}

2.3.2 タルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における第三金属の

含有効果

2.3.1 節で水熱合成した MgO を主成分とした触媒を設計指針とした。この設計指針の有用性を明らかにするために、タルクを触媒とした。このタルクは水熱合成法で合成される MgO と SiO₂ から構成される酸化物である。またこのタルクは、エタノール転化反応の触媒として報告されている MgO-SiO₂ に比べて比表面積が大きい。そのため、タルクは水熱合成した MgO を有用に使える酸化物であると考えられる。タルクを触媒としてエタノール転化反応を行った (Table 2.3)。反応条件は、反応前処理温度 673 K, 反応前処理時間 8 h, 反応温度 673K, エタノール分圧 101.3 kPa, 接触時間を 5.49 g h mol⁻¹ でエタノール転化反応を行った。流通時間 1 h の反応結果を示した。タルクはエタノールから、1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示した。エタノールの転化率が 38.8% の場合、1,3-ブタジエンの生成速度は、 $1.41 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。この場合、1,3-ブタジエンの選択率は 4.0% であった。主な生成物は、エチレンとジエチルエーテルであり、この場合の選択率は、それぞれ 66.7% と 10.8% であった。

エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応において、MgO-SiO₂ に第三金属を含有することで、生成速度と選択率が增大する。そのため、第三金属をタルクに含有することで、エタノールからの 1, 3-ブタジエン生成速度と選択率が增大すると考えられる。第三金属を含有したタルクを合成するため、水熱合成法で種々の金属を含有し、合成した。この第三金属を含有した酸化物の XRD パターンを Fig. 2.5 に示す。合成した酸化物の XRD パターンはタルクの XRD パターンと一致した。これらの合成した第三金属を含有したタルクを触媒として、エタノールから、1,3-ブタジエンへの転化反応を行った。その結果を Table 2.3 に示す。検討した金属種の中で、Zn が最も 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率が共に最大となることを見出した。

Table 2.3 種類が異なる金属種を含有したタルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応

Catalyst	Talc	Zn / Talc	Ga / Talc	Hf / Talc	Na / Talc
<i>W/F</i> (g h mol ⁻¹)	5.49	5.49	5.49	5.49	10.8
Conversion (%)	38.8	41.6	68.9	49.2	28.0
Product distribution (C-atom%)					
1,3-Butadiene	4.0	51.8	4.5	3.0	6.0
Acetaldehyde	15.1	22.7	1.9	2.8	5.0
1-Butanol	0.5	0.9	0	0	0
Crotonaldehyde + Crotyl alcohol	0	0.2	0	0	0
Butenes	0.7	3.1	1.1	0.3	0.3
Ethylene	66.7	0.8	80.1	42.4	45.0
Diethyl ether	10.8	7.0	11.5	51.0	42.5
C8	0	1.3	0.1	0	0
C5 - C7	0.5	5.3	0	0	0.4
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	0.9	2.2	0.5	0.4	0.8
CO + CO ₂	0.1	0.1	0	0	0
Other oxygenates	0.4	3.9	0.3	0.1	0
Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	1.41×10^{-3}	1.96×10^{-2}	2.78×10^{-3}	1.33×10^{-3}	7.80×10^{-4}

反応温度: 673 K, エタノール分圧: 101.3 kPa

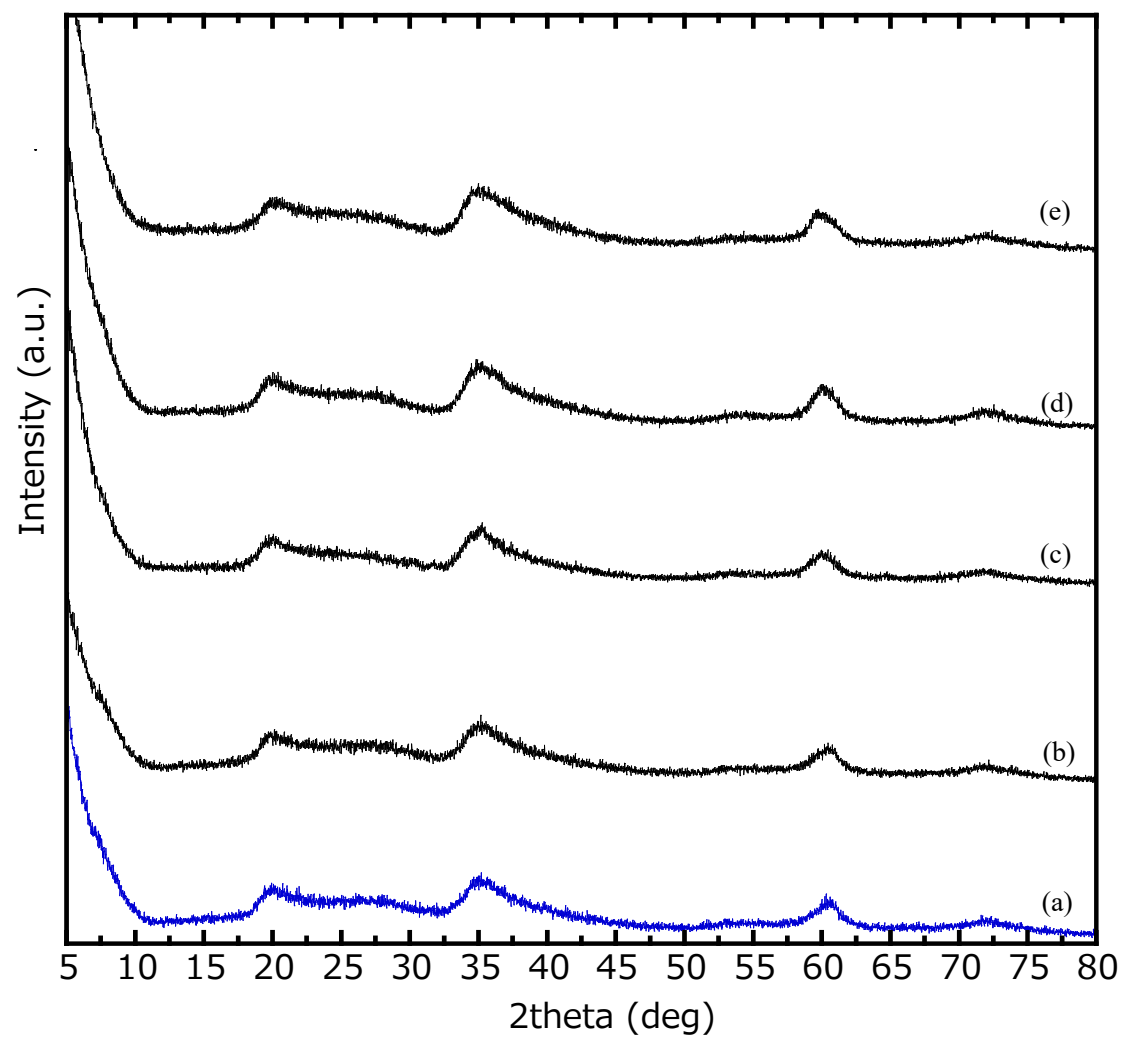


Fig. 2.5 合成したタルクと第三金属を含有したタルクの XRD パターン

(a) タルク, 第三金属を含有したタルク (b) Zn, (c) Ga, (d) Hf, (e) Na

2.3.3 Zn/タルクを触媒としたエタノール転化率が 1,3-ブタジエン生成速度と生成物分布に及ぼす影響

1.4.1 節で、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応は複数の反応から進行する逐次反応であることを示した。そのため、1,3-ブタジエンの生成速度と 1,3-ブタジエンの選択率に、エタノールの転化率が影響を及ぼす。触媒として、Zn の含有量が $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ である Zn/タルクを用いた。エタノール転化反応の流通時間 1 h の結果を示した。接触時間を 0.1 g h mol^{-1} から 180 g h mol^{-1} までの範囲で変えることで、エタノールの転化率を変えて反応を行った。その結果を Fig. 2.6 に示す。

1,3-ブタジエンの生成速度は、エタノール転化率が 40% 付近で最大を示した。この場合、1,3-ブタジエンの生成速度はおよそ $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。1,3-ブタジエンの選択率は、エタノールの転化率が 0% 付近からおよそ 30% まで増大するに従い、5% から 50% まで急激に増大した。エタノールの転化率がおよそ 30 から 60% までの場合、1,3-ブタジエンの選択率はほぼ一定となった。この場合、1,3-ブタジエンの選択率はおよそ 50% であった。エタノールの転化率が 60% よりさらに増大した場合、1,3-ブタジエンの選択率は減少した。アセトアルデヒドの選択率は、エタノールの転化率が 0% 付近の場合、最大を示した。エタノールの転化率が増大するに従い、アセトアルデヒドの選択率が減少した。特に、エタノールの転化率が 0 から 20% の範囲において、アセトアルデヒドの選択率は急激に減少した。このアセトアルデヒドの選択率の減少したエタノールの転化率の範囲が、1,3-ブタジエンの選択率の範囲とほぼ一致した。この結果は、アセトアルデヒドは、エタノールから 1,3-ブタジエンへの中間生成物であることを示している。従って、Zn/タルクを触媒とした場合、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応の反応経路は、1.4.1 節で示した経路 1 で進行すると考えられる。

エチレンとジエチルエーテルの選択率は、エタノールの転化率が 0% 付近で、およそ 5% であった。これらの結果は、エチレンとジエチルエーテルが生成はエタノールから生成していることを示している。さらにこのエチレンとジエチルエーテルの選択率は、エタノールの転化率が 0% 付近から 60% 付近において、依存しなかった。さらにこのエチレンとジエチルエーテルの選択率は、1,3-ブタジエンの選択率の変化に依存しなかった。この結果は、エタノールから生成したエチレンが 1,3-ブタジエンに変化しない副生成物であることを示している。ブテンと炭素数 3 から 8 まで炭化水素、メタン、エタンの選択率は、エタノールの転化率が 60% からさらに増大する場合、増大した。含酸素化合物の選択率は、エタノールが 60% 付近まで増大しても、ほぼ一定を示した。

エタノールの転化率が 60%よりさらに増大した場合、含酸素化合物の選択率は減少した。CO と CO₂ の選択率は、流通時間に対して、変化しなかった。この選択率はおよそ 0.1%であった。以上の結果より、Zn の含有量が $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ を示す Zn/タルクを触媒とした場合、エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率は、エタノールの転化率がおよそ 40 - 50%付近の場合、最大を示した。以降の項で、1,3-ブタジエンの生成速度と生成物の選択率を比較するために、エタノールの転化率がおよそ 40%を示す接触時間で反応を行った。

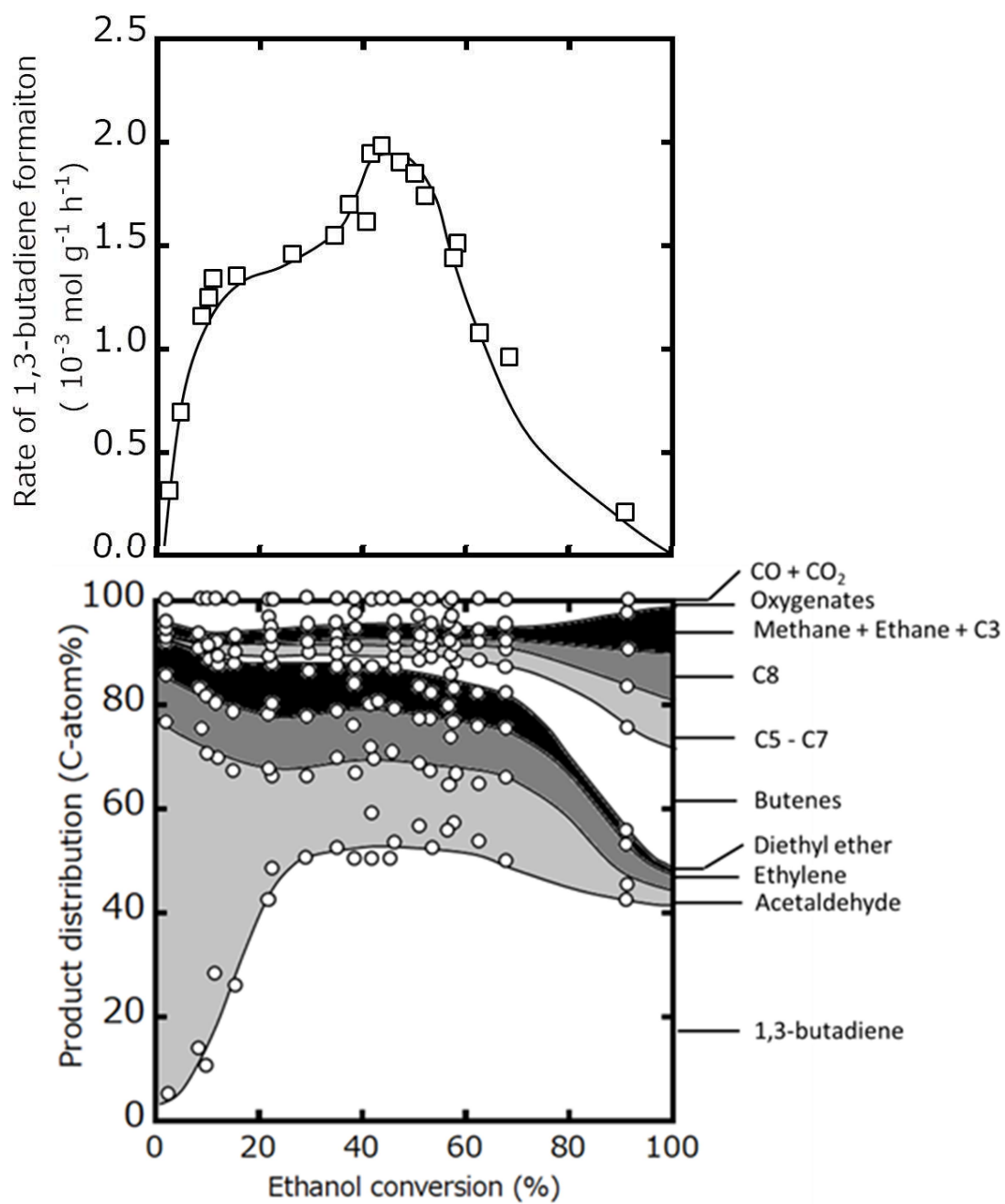


Fig. 2.6 Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応におけるエタノール転化率が
1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響
反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

2.3.4 タルクにおける Zn の含有量がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に対する

触媒性能に及ぼす影響

MgO-SiO₂ の場合, Zn の含有量を増大するに従い, 1,3-ブタジエンの収率が增大する^[1]。そのため, タルクの場合も Zn の含有量を増大するに従い, 1,3-ブタジエンの生成速度が増大すると考えた。Zn の含有量が $1.98 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ から $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ までの Zn を含んだタルク (以下 Zn/タルクと示す) を合成した。これらの合成した Zn/タルクを触媒としてエタノールの転化反応を行った。エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布を比較するために, エタノールの転化率がおよそ 40%を示す接触時間で反応を行った。流通時間は 1 h の結果を示した。Zn/タルクの Zn 含有量と 1,3-ブタジエンの生成速度, 生成物分布の関係を Fig. 2.7, Table 2.4 に示す。

Zn/タルクにおける Zn の含有量が增大するに従い, エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度が増大した。タルクにおける Zn 含有量が $7.72 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ から $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ までの範囲で 1,3-ブタジエンの生成速度が最大を示した。さらに, Zn の含有量を $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ から増大する, 1,3-ブタジエンの生成速度が減少した。1,3-ブタジエンの選択率は, Zn の含有量が增大するに従い, 増大した。1,3-ブタジエンの選択率は, Zn の含有量が 7.72×10^{-5} から $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ までの範囲で, 最大を示した。この Zn の含有量の場合, 1,3-ブタジエンの選択率は, およそ 50%であった。Zn の含有量を $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ より増大させると, 1,3-ブタジエンの選択率は減少した。

エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における中間生成物であるアセトアルデヒドの選択率は, Zn の含有量が增大するに従い, 増大した。Zn の含有量が $7.72 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ の場合, アセトアルデヒドの選択率は 26.8%であった。さらに Zn の含有量が増大した場合, アセトアルデヒドの選択率はわずかに増大した。Zn の含有量が $7.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ の場合, アセトアルデヒドの選択率は, 31.7%であった。一方, エチレンとジエチルエーテルの選択率は, Zn の含有量が増大するに従い, 減少した。特に, Zn の含有量が 1.98×10^{-6} から $7.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ までの場合, 大きく減少した。ブテン, 1-ブタノール, ブチルアルデヒドの選択率は, Zn の含有量に対して共に変化しなかった。炭素数が 1 から 3 の炭化水素と, ブタン, 炭素数が 5 から 8 の炭化水素, 含酸素化合物は, Zn の含有量が增大するに従い, 共に選択率が増大した。CO と CO₂ は, Zn の含有量に依存せず, ほぼ生成しなかった。またエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における反応中間生成物であるクロトンアルデヒドとクロチルアルコールの生成は, 観測されなかった。

Zn/タルクにおいて Zn の含有量が $7.72 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ から $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ までの場合, Zn 含有量が増大するに従い, 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率が共に増大した。エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における律速段階は, (1) エタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応, 又は (2) アセトアルデヒドからクロトンアルデヒドへのアルドール縮合である。合成した Zn/タルクを触媒として接触時間を変えた場合, 反応中間生成物であるアセトアルデヒドは観測され, クロトンアルデヒドとクロチルアルコールは観測されなかった。従って, 合成した Zn/タルクの場合も, 律速段階は, (1) エタノールの脱水素反応又は, (2) アセトアルデヒドのアルドール縮合であると考えられる。アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度に, Zn 含有量が及ぼす影響を明らかにするために, Zn/タルクの Zn の含有量が 7.89×10^{-6} , 1.72×10^{-4} , $7.79 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ である Zn/タルクをそれぞれ触媒として, アセトアルデヒド転化反応を行った。これらの反応は, 接触時間 4.8 g h mol^{-1} で行った。流通時間が 0.5 h のデータを示した。この結果を Fig.2.8 と Table 2.5 にそれぞれ示す。アセトアルデヒドの転化率は, タルクの Zn の含有量に依存しなかった。この場合, アセトアルデヒドの転化率はおよそ 40%であった。さらに, アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度は, Zn 含有量に依存した。Zn/タルクの Zn 含有量が 0 から $7.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ に増大するに従い, アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度は $4.97 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ から $3.94 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ に減少した。この結果は, Zn/タルクの Zn 含有量が $2.07 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ から $7.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ に増大するに従い, 1,3-ブタジエンの生成速度が減少は, アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度の減少であると考えられる。これらの結果は, Zn の含有量が $1.98 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ から $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ までの範囲において, Zn をタルクに含有することはエタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応の促進であることを示している。

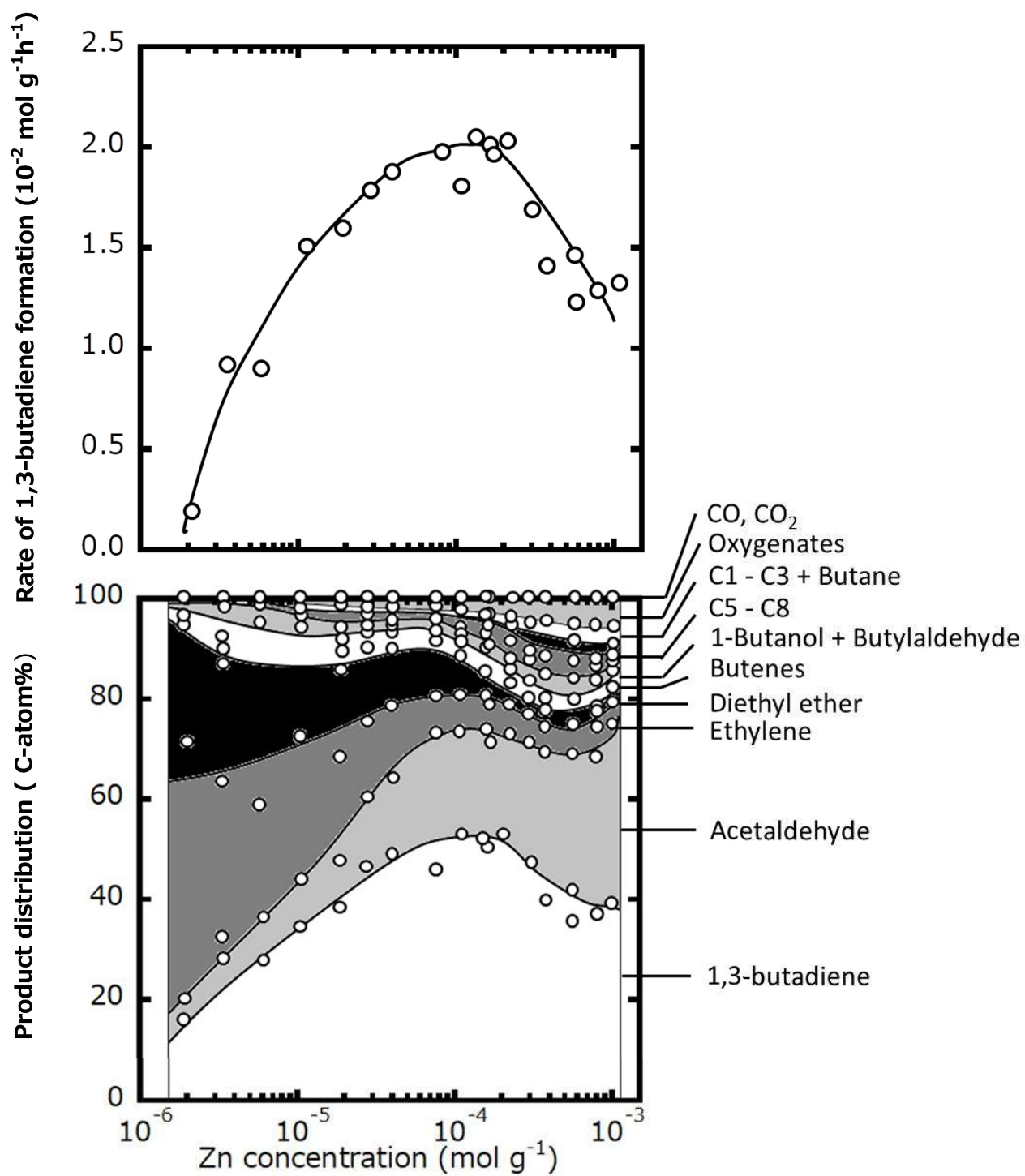


Fig. 2.7 Zn/タルクの Zn 含有量がエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

Table 2.4 Zn/タルクにおける Zn 含有量がエタノールの転化反応に及ぼす影響

Zn concentration (mol g ⁻¹)	0	7.89×10^{-6}	3.32×10^{-5}	7.72×10^{-5}	1.76×10^{-4}	2.97×10^{-4}	3.10×10^{-4}	7.97×10^{-4}
W/F (g h mol ⁻¹)	5.49	5.49	5.49	5.49	5.49	5.49	5.49	5.49
Conversion (%)	38.8	40.0	38.7	43.8	41.6	43.8	39.1	43.2
Product distribution (C-atom%)								
1,3-Butadiene	4.0	17.5	43.4	49.3	51.8	51.8	46.6	37.1
Acetaldehyde	15.1	9.8	16.7	26.8	22.1	22.5	25.0	31.7
1-Butanol	0.5	0.1	0.7	0.8	1.1	3.7	2.5	3.6
Butyraldehyde	0.3	0	0.2	0.4	0.3	1.0	0.8	1.2
Crotonaldehyde + Crotyl alcohol	0	0	0.1	0.2	0.2	0.1	0	0
Butenes	0.7	1.3	2.8	3.2	3.1	3.0	4.1	4.2
Ethylene	66.7	30.8	16.6	6.9	7.8	5.9	5.5	4.5
Diethyl ether	10.8	38.4	15.4	7.2	7.0	2.9	2.5	1.9
C8	0	0	0.1	0.1	0.5	0.6	1.4	2.5
C5 – C7	0.5	0.4	1.8	2.0	2.2	3.9	6.5	7.3
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₆	0.9	1.1	1.6	1.6	1.6	1.8	2.0	2.2
CO + CO ₂	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	2.2
Other oxygenates	0.4	0.2	0.5	1.4	2.2	2.7	2.8	3.7
Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	1.41×10^{-3}	6.38×10^{-3}	1.53×10^{-2}	1.97×10^{-2}	1.96×10^{-2}	2.07×10^{-2}	1.66×10^{-2}	1.24×10^{-2}

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

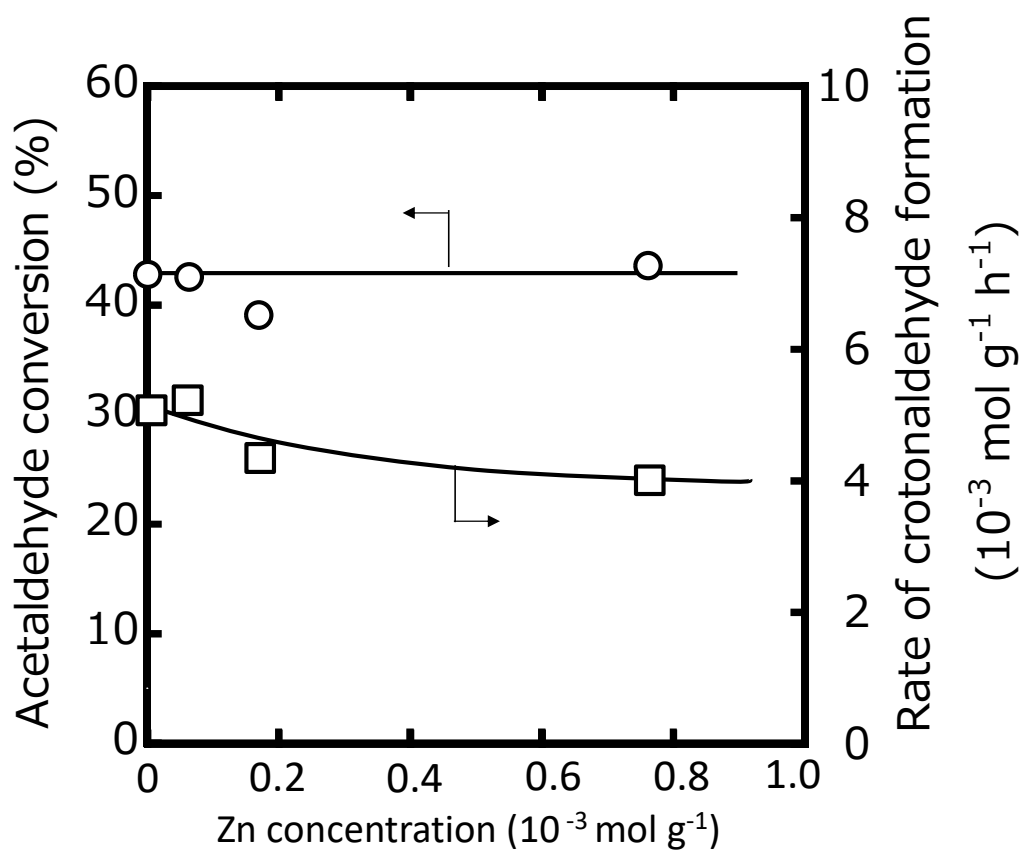


Fig. 2.8 Zn/タルクの Zn 含有量がアセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度と転化率に及ぼす影響

反応温度: 673K, アセトアルデヒド分圧: 22.3 kPa

Table 2.5 Zn/タルクにおける Zn 含有量がアセトアルデヒドの転化反応に及ぼす影響

Zn concentration (mol g ⁻¹)	0	7.89×10^{-6}	1.72×10^{-4}	7.79×10^{-4}
W/F (g h mol ⁻¹)	4.80	4.80	4.80	4.80
Conversion (%)	43.2	42.3	40.1	43.7
Product distribution (C-atom%)				
Crotonaldehyde	50.2	53.3	48.7	39.3
Butyraldehyde	2.6	2.3	2.2	1.8
1-Butanol	0	0	0	0
(C6 + C7) aldehydes	4.2	3.7	3.4	3.6
Ethanol	3.1	2.6	2.7	3.3
Acetone	0.8	0.7	0.2	0.2
Ethyl acetate	0.1	0.1	0	0.1
CO + CO ₂	3.4	5.2	4.1	5.0
Other oxygenates	1.3	3.6	3.5	1.9
1,3-Butadiene	1.6	1.0	0.7	1.2
CH ₄	10.5	10.4	17.3	14.4
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₆	3.5	2.5	2.2	4.3
C ₄ H ₈	0.4	0.3	0.3	0.9
C5 + C6	5.1	5.4	4.8	7.7
C7 + C8	2.3	1.6	2.5	2.8
Aliphatic hydrocarbons				
Benzene	0.5	0.4	0.2	5.2
Toluene	5.3	3.7	3.3	6.1
Ethylbenzene	5.1	3.4	3.9	2.2
Rate of crotonaldehyde formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	4.97 $\times 10^{-3}$	5.17 $\times 10^{-3}$	4.48 $\times 10^{-3}$	3.94 $\times 10^{-3}$

反応温度: 673K, アセトアルデヒド分圧: 22.3 kPa

2.3.5 Zn/タルクの選択性に及ぼす原子比 Mg / (Mg + Si) の影響

2.3.2 節でタルクに Zn を含有することで、エタノールから 1,3-ブタジエンへの生成速度と 1,3-ブタジエンの選択率が増大することが明らかになった。一方、混錬法で合成した MgO-SiO₂ の場合、原子比 Mg / (Mg + Si) の割合は、エタノールから 1,3-ブタジエンの生成速度に影響を及ぼす。また、タルクは原料として原子比 Mg / (Mg + Si) が 0.43 から 0.60 で合成できる。そのため、タルクの構成できる原子比 Mg / (Mg + Si) の範囲があると考えた。

Zn/タルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応において、原子比 Mg / (Mg + Si) がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における活性と選択性を明らかにするために、原子比 Mg / (Mg + Si) の異なる Zn/タルクの合成を行った。合成した Zn/タルクの XRD パターンを Fig 2.9 に示す。水熱合成法による生成物の XRD はタルクのパターンと一致した。

さらにこれらの Zn/タルクにおいて原子比 Mg / (Mg + Si) の割合がエタノールから 1,3-ブタジエンへの生成速度と選択率に及ぼす影響を明らかにした。これらの合成した Zn/タルクを触媒として、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応を行った。この結果を Fig.2.10 と Table 2.6 に示す。1,3-ブタジエンの生成速度と選択率を比較するために、エタノールの転化率がおよそ 40%を示す接触時間でエタノールの転化反応を行った。表面付近の Mg と Si 原子に対する Mg 原子の割合が 0.44 である Zn/タルクを触媒とした場合、1,3-ブタジエンの生成速度は、 $1.96 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。合成した表面付近の Mg と Si 原子に対する Mg 原子の割合が増大するに従い、1,3-ブタジエンの生成速度は減少した。表面付近の Mg と Si 原子に対する Mg 原子の割合が 0.60 である場合、1,3-ブタジエンの生成速度は $2.20 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。XPS 測定で明らかにした原子比 Mg / (Mg + Si) にエタノール転化反応における生成物分布が依存しなかった(Fig. 2.9)。この結果は、合成した Zn/タルクにおいて、Mg と Si 原子に対する Mg 原子の割合の増大がエタノール転化反応における活性点の質が変化しなかったと考えられる。これらの Fig. 2.10 の結果から、1,3-ブタジエンの生成速度が最大を示した原子比 Mg / (Mg + Si) が 0.43 を示す Zn/タルクを触媒として以下の項で用いた。

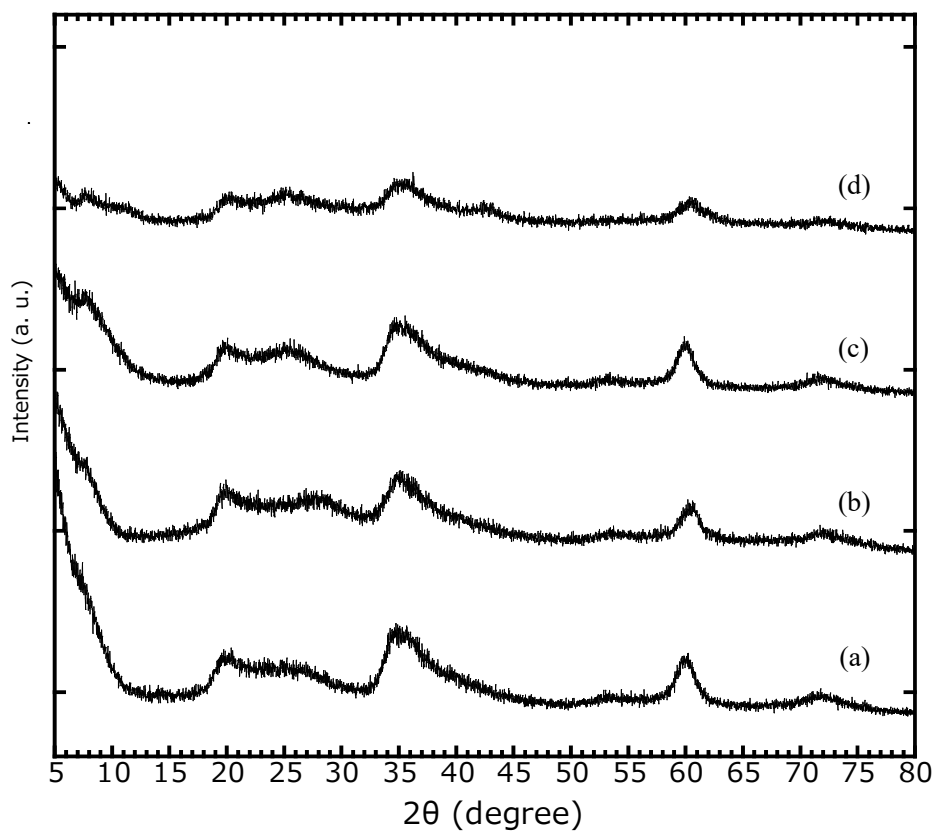


Fig. 2.9 原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Si})$ が異なる Zn/タルクの XRD パターン

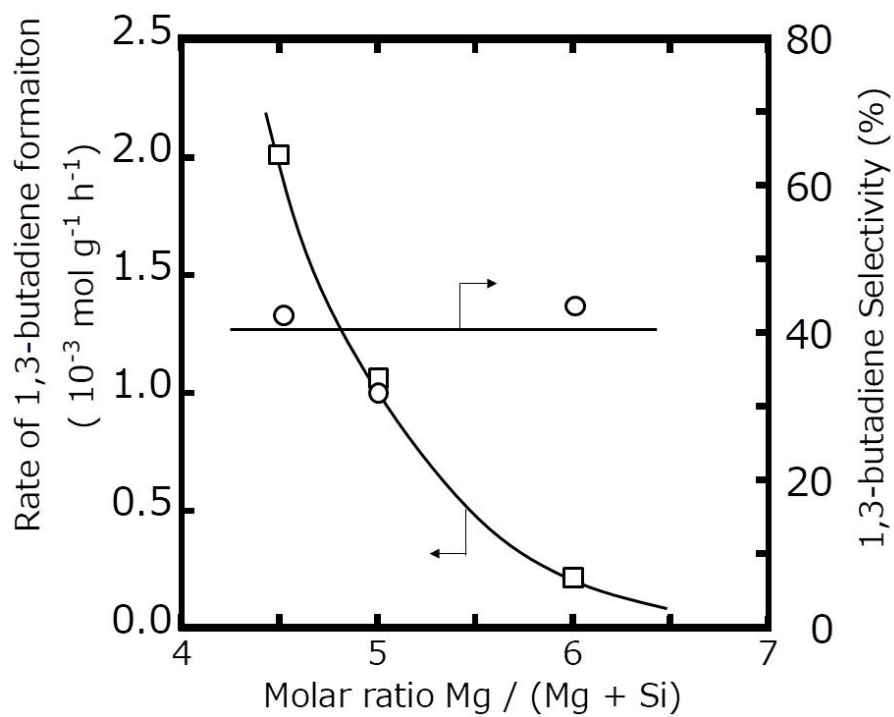


Fig. 2.10 Zn/タルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Si})$ が 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率に及ぼす影響

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

Table 2.6 Zn/タルクにおける原子比 Mg / (Mg + Si)がエタノールの転化反応に及ぼす影響

Molar ratio Mg / Si	4.5 / 5.6	5.0 / 5.0	6.0 / 4.0
W/F (g h mol ⁻¹)	5.5	5.5	30.0
Conversion (%)	42.4	31.7	43.5
Product distribution (C-atom%)			
1,3-Butadiene	51.7	43.0	49.5
Acetaldehyde	22.5	27.2	21.5
1-Butanol	1.3	4.2	4.5
Butyraldehyde	0	0	1.8
Crotonaldehyde + Crotyl alcohol	0	3.2	0
Butenes	5.0	3.3	2.0
Ethylene	7.1	1.3	4.3
Diethyl ether	4.1	2.7	0
Propylene	1.8	0.4	2.4
C8	0.9	0.5	0.7
C5-C7	4.1	0.9	5.7
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	0.3	4.9	0.5
Other oxygenates	1.2	8.4	7.1
Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	2.00×10^{-2}	1.05×10^{-2}	2.20×10^{-3}

Reaction temperature : 673K, Ethanol pressure: 101.3 kPa

2.3.6 Zn/タルクの選択性に及ぼす反応前処理温度の影響

Zn 含有量が $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ を示す Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応において、反応条件の検討を行った。反応条件である反応前処理温度がエタノールから 1,3-ブタジエンの生成速度の生成物の選択率に及ぼす影響を明らかにするために、反応前処理温度を 673 K から 873 K までの範囲で検討した。反応条件は、反応温度 673K, 反応前処理時間 8 h, エタノール分圧 101.3 kPa, 接触時間を $5.49 \text{ g h mol}^{-1}$ で行った。流通時間 1 時間の結果を示した。この結果を Fig. 2.11 に示す。

エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度とエタノール転化率は、反応前処理温度が 673 K から 723 K までの範囲で、ほぼ一定を示した。反応前処理温度が 673 K の場合反応前処理温度を 723 K から 823 K に増大した場合、エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度とエタノール転化率は減少した。

1,3-ブタジエンの選択率は、反応前処理温度が 673 K から 693 K にまでの範囲で、ほぼ一定を示した。さらに反応前処理温度が増大した場合、1,3-ブタジエンの選択率は減少した。アセトアルデヒドの選択率は、反応前処理温度が 673 K から 823 K までの範囲で、ほぼ一定を示した。エチレンとジエチルエーテルは、反応前処理温度が 673 K から 693 K までの範囲でほぼ一定であり、さらに反応前処理温度を増大させると、これらのエチレンとジエチルエーテルの選択率は共に増大した。炭素数が 1 から 3 の炭化水素と CO と CO₂ の選択率は反応前処理温度が 673 K から 823 K までの範囲で、ほぼ一定を示した。炭素数が 5 から 8 の炭化水素、含酸素化合物の選択率は、反応前処理温度が増大するに従い、減少した。Zn 含有量が $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ を示す Zn/タルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応において、反応前処理温度が 673 K から 823 K までの範囲の場合、エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度は最大を示した。この結果から、Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応において、反応前処理温度を 673 K と決定した。

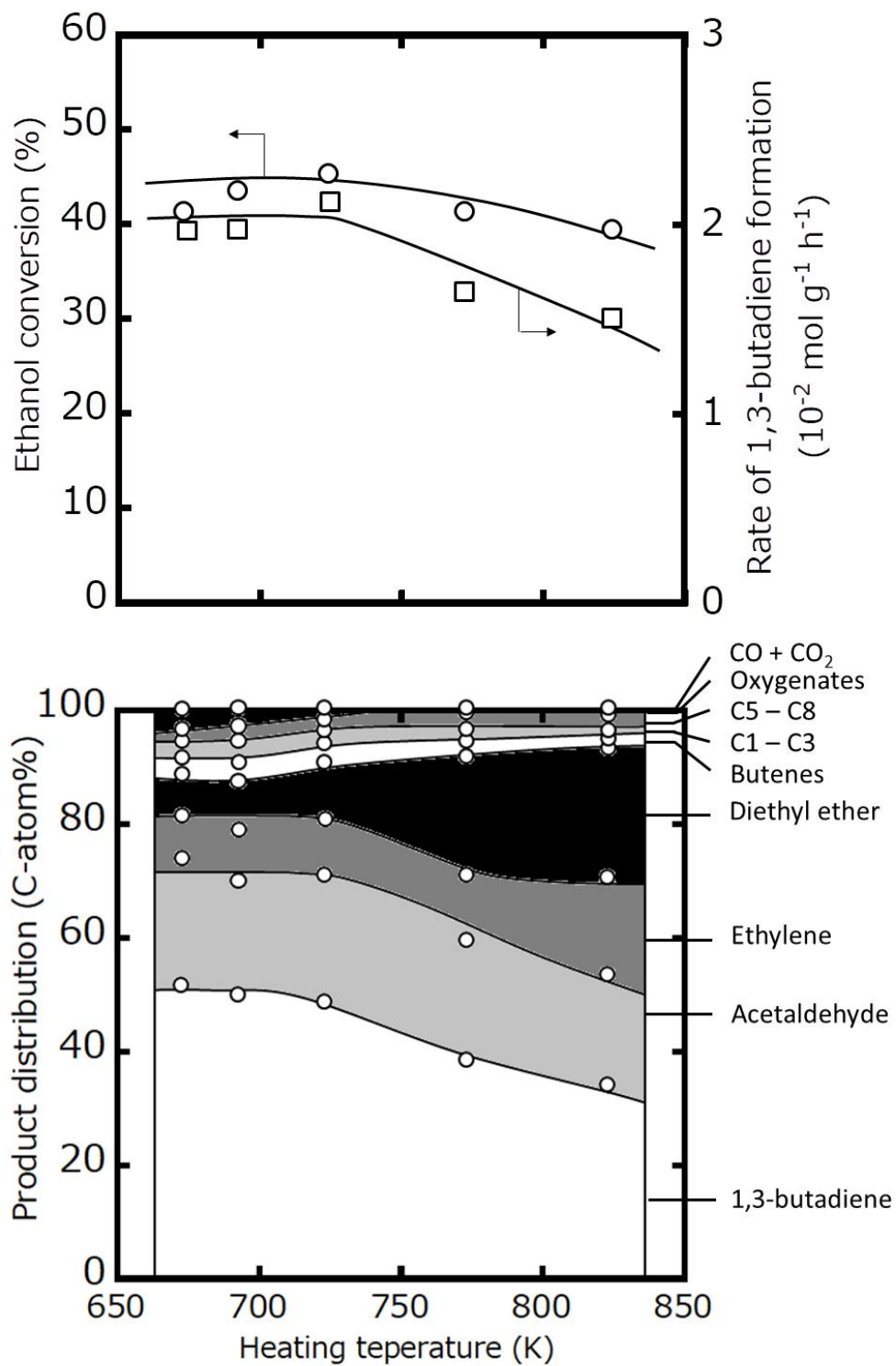


Fig. 2.11 Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応における反応温度が
1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響
反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

2.3.7 Zn/タルクの選択性に及ぼす反応前処理時間の影響

反応条件である反応前処理時間がエタノールから 1,3-ブタジエンの生成速度の生成物の選択率に及ぼす影響を明らかにするために、反応前処理時間を 2 h から 10 h までの範囲で検討した。触媒は、Zn 含有量が $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ を示す Zn/タルクを使用した。反応条件は、反応温度 673 K、反応前処理温度 673 K、エタノール分圧 101.3 kPa、接触時間を $5.49 \text{ g h mol}^{-1}$ で行った。流通時間 1 h の結果を示した。この結果を Fig. 2.12 に示す。

1,3-ブタジエンの生成速度とエタノール転化率は、反応前処理時間が 2 h から 3.5 h に増大するに従い、増大し、その後一定となった。1,3-ブタジエンの選択率は、反応前処理時間が 8 h のとき、最大を示した。このとき、1,3-ブタジエンの選択率は、51.8%であった。アセトアルデヒド、エチレンの選択率は流通時間に対して一定であった。ジエチルエーテルの選択率は、流通時間が 2 h から 5.5 h までの場合、ほぼ一定であった。流通時間 8 時間の場合、ジエチルエーテルの選択率は減少し、その後、増大した。ブテン、炭素数が 1 から 3 である炭化水素、5 から 8 である炭化水素、含酸素化合物、CO と CO₂ の選択率は、加熱時間に対して、ほぼ一定であった。

これらの Fig. 2.12 の反応前処理時間が 8 h のとき 1,3-ブタジエンの生成速度が最大を示した結果から、Zn/タルクの前処理時間を 8 h と決定した。

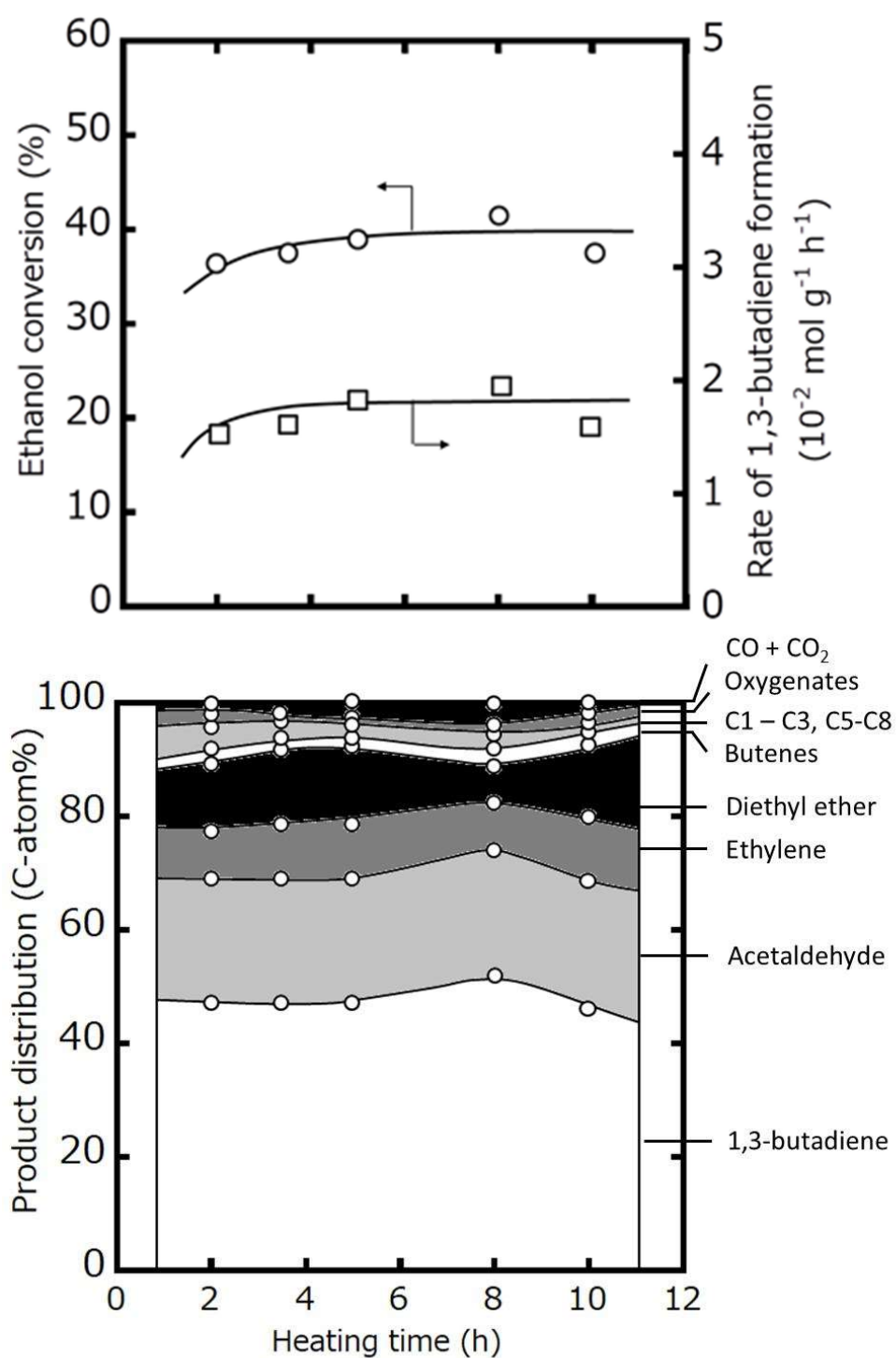


Fig. 2.12 Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応における

加熱時間が 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

2.3.8 Zn/タルクの選択性に及ぼす反応温度の影響

反応条件である反応温度がエタノールから 1,3-ブタジエンの生成速度の生成物の選択率に及ぼす影響を明らかにするために、反応温度を 573 K から 773K までの範囲で検討した。触媒は、Zn 含有量が $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ を示す Zn/タルクを使用した。反応条件は、反応前処理温度 673 K, 反応前処理時間 8 h, エタノール分圧 101.3 kPa, 接触時間を $5.49 \text{ g h mol}^{-1}$ で行った。流通時間 1 時間の結果を示した。この結果を Fig. 2.13 に示す。

エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度は、反応温度が 573K から 773K まで増大するに従い、増大した。エタノールの転化率は、反応温度に対して、ほぼ一定であった。1,3-ブタジエンの選択率は、反応温度が 573K から 643K まで増大するに従い、増大した。反応温度が 643K の場合、1,3-ブタジエンの選択率は、57.3%であった。さらに反応温度が増大すると、1,3-ブタジエンの選択率は減少した。アセトアルデヒドの選択率は、反応温度が 573K から 643K まで増大するに従い、減少した。さらに、反応温度を増大した場合、アセトアルデヒドの選択率は増大した。エチレンとジエチルエーテルの選択率は、反応温度が増大するに従い、共に減少した。ブテンと炭素数が 1 から 3 である炭化水素, 5 から 8 である炭化水素, 含酸素化合物の選択率は、反応温度が増大するに従い、わずかに増大した。CO と CO₂ の選択率は、反応温度に対して、ほぼ一定であった。反応温度を 673 K より高くした場合、さらに 1,3-ブタジエンの選択率が減少すると考えられる。そのため、これらの Fig. 2.13 の反応温度が 673K のとき 1,3-ブタジエンの生成速度が最大を示した結果から、Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応における反応温度を 673 K と決定した。

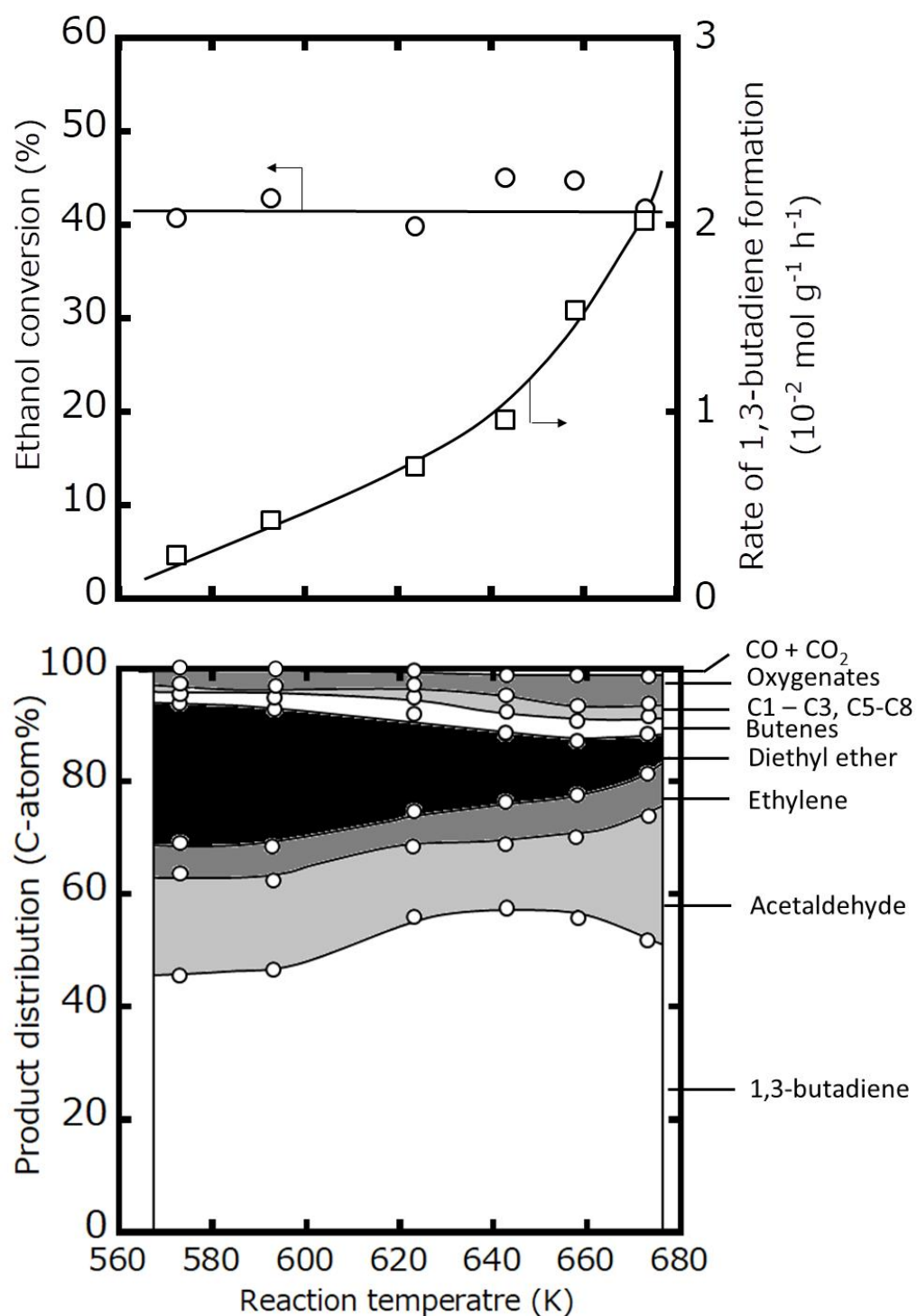


Fig. 2.13 Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応における反応温度が
1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響
エタノール分圧: 101.3 kPa

2.3.9 Zn/タルクの選択性に及ぼすエタノール分圧の影響

反応条件であるエタノール分圧がエタノールから 1,3-ブタジエンの生成速度の生成物の選択率に及ぼす影響を明らかにするために、20.2 kPa から 101.3 kPa までの範囲で検討した。触媒は、Zn 含有量が $1.76 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ を示す Zn/タルクを使用した。反応条件は、反応前処理温度 673 K、反応前処理時間 8 h、エタノール反応温度を 673 K、接触時間を $5.49 \text{ g h mol}^{-1}$ で行った。流通時間 1 時間の結果を示した。この結果を Fig. 2.14 に示す。

1,3-ブタジエンの生成速度は、エタノールの分圧が増大するに従い、単調に増大した。エタノールの転化率は、エタノールの分圧に依存せず、およそ 40% であった。1,3-ブタジエンの選択率は、エタノールの分圧が 20.2 kPa から 75.9 kPa に増大するに従い、56.5% から 46.2% に減少した。さらにエタノールの分圧を増大した場合、1,3-ブタジエンの選択率は増大した。アセトアルデヒドの選択率は、エタノールの分圧が 20.2 kPa から 75.9 kPa に増大するに従い、増大した。さらにエタノールの分圧を増大した場合、アセトアルデヒドの選択率は減少した。エチレン、ブテン、CO と CO₂ の選択率は、エタノールの分圧が増大するに従い、減少した。ジエチルエーテルの選択率は、エタノールの分圧が 86.0 kPa の場合、最大を示した。炭素数が 5 から 8 である炭化水素 (C5 –C8) の選択率は、エタノールの分圧に対して、ほぼ一定であった。含酸素化合物、炭素数が 1 から 3 である炭化水素の選択率は、エタノールの分圧が増大するに従い、増大した。

これらの Fig. 2.14 のエタノール分圧が 101.3 kPa のとき 1,3-ブタジエンの生成速度が最大を示した結果から、Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応における最適なエタノール分圧を 101.3 kPa と決定した。

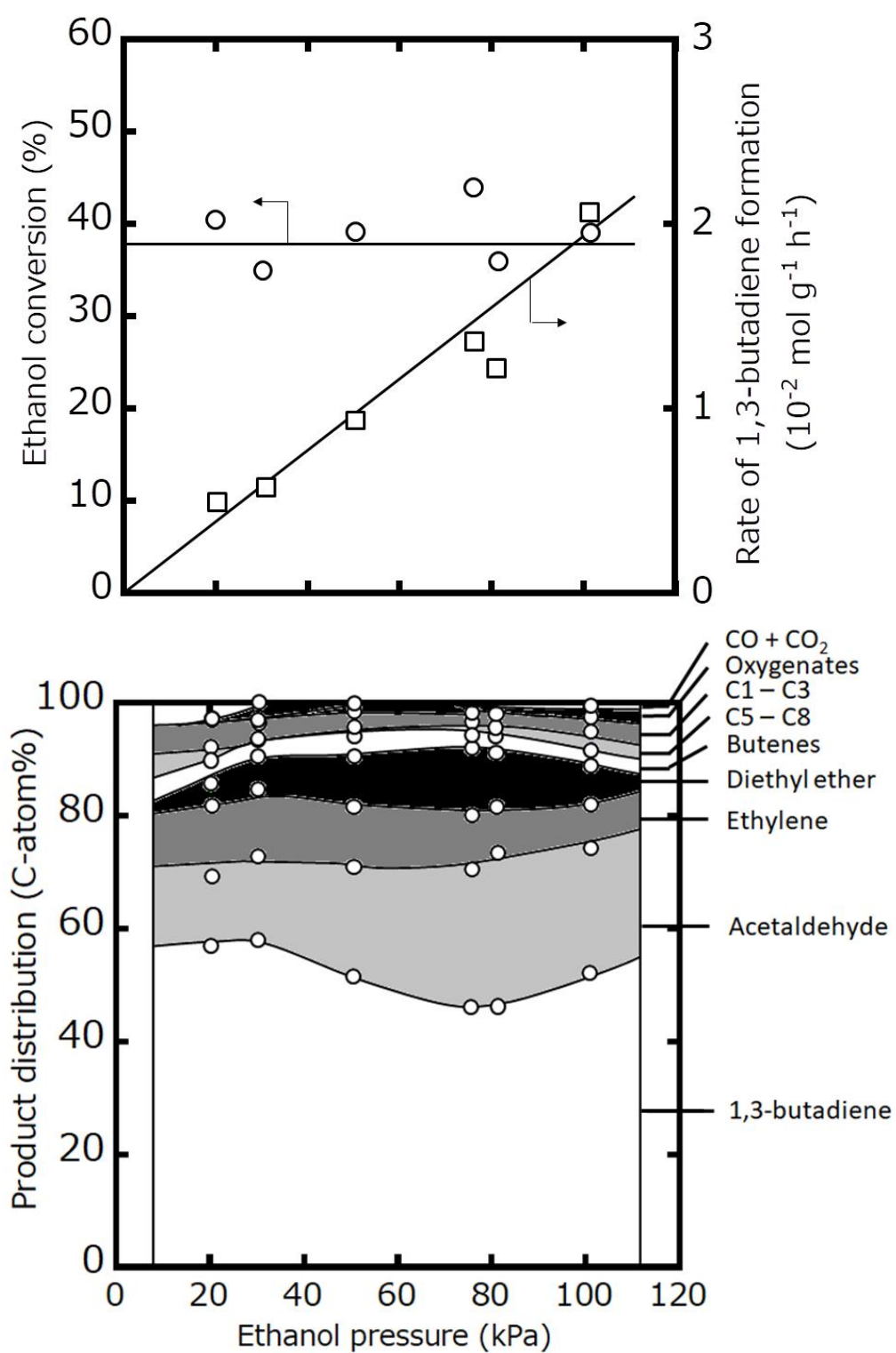


Fig. 2.14 Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応におけるエタノール分圧が
1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響
反応温度: 673K

2.3.10 Zn/タルクの活性・選択性に及ぼす流通時間の影響

Zn を含有したタルクによるエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における流通時間が 1,3-ブタジエンの生成速度と、エタノール転化率、生成物分布に及ぼす影響を Fig. 2.15 に示した。この反応条件は、反応温度 673K, 反応前処理温度 673K, 反応前処理時間 8 h, エタノール分圧 101.3 kPa, 接触時間 5.49 g h mol⁻¹ で行った。この流通時間と生成物分布の関係のグラフは面グラフで示した。1,3-ブタジエンの生成速度は、流通時間 1 h の場合、 1.96×10^{-2} mol g⁻¹ h⁻¹ であった。この生成速度は、流通時間 7 h までほぼ一定であった。さらに流通時間を長くすると、生成速度は大きく減少した。流通時間が 15 h の場合、1,3-ブタジエンの生成速度は 8.20×10^{-3} mol g⁻¹ h⁻¹ であった。

エタノールの転化率は、流通時間 1 h の場合、41.8% であった。このエタノール転化率は、流通時間 7 h までほぼ一定であった。さらに流通時間を長くすると、このエタノール転化率は減少した。流通時間 15 h の場合、エタノール転化率は 24.2% であった。流通時間 1 h の場合、1,3-ブタジエンの選択率は、50.1% であった。この 1,3-ブタジエンの選択率は、エタノールの転化率と同様、流通時間 7 h まで一定であり、その後、減少した。流通時間 21 h の場合、1,3-ブタジエンの選択率は、37.3% であった。アセトアルデヒドの選択率は、流通時間が長くなるに従い、わずかに増大した。エチレン、ジエチルエーテル、メタン、エタン、炭素数 3 の炭化水素、炭素数 5 から 8 の炭化水素、CO と CO₂ の選択率は、流通時間に対して、共にほぼ一定であった。アルデヒドとケトンを含む含酸素化合物の選択率は、流通時間が増大するに従い、1.0% から 2.9% に増大した。

Ta を担持した SiO₂^[3], Cu を担持した複合酸化物 SiO₂-MgO^[4], Zr を担持したメソポーラスシリカ^[5] を触媒としたエタノールの転化反応における流通時間に対する 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率の減少の要因は炭素析出である。また、タルクと Zn/タルクにおけるエタノール転化反応前は、共に白色である。一方、エタノール転化反応後、タルクと Zn/タルクは、共に黒色になった。この結果は、タルクと Zn/タルクを触媒とした場合、エタノール転化反応によって、炭素析出すると考えられる。

この炭素析出がエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率に及ぼす影響を明らかにするために、最初にこの炭素が脱離する温度を熱天秤 (以下 TG と示す) で明らかにした。TG の測定条件は、空気雰囲気下で室温から 393 K までの昇温を 10 K min⁻¹ の速度で行い、その後、393 K で 1 h 維持をした。393 K から 1223 K までの昇温を 1 K min⁻¹ の速度で行った。その TG の結果を Fig. 2.15 に示す。Fig. 2.16 の縦軸は室温のタルクの重量に対する重量百分率を示した。

熱天秤によるタルクの重量減少は、三段階に分けられる (Fig. 2.16)。一段階目は、室温からおよ

そ 400 K の範囲、二段階目は 500 K から 800 K までの範囲、三段階目は 800 K から 1150 K までの範囲である。TG で室温から 400 K までの範囲は物理吸着水の脱離である。従って、Fig. 2.16 の一段階目の重量減少は物理吸着水の脱離に由来すると考えられる。エタノール転化反応後の Zr を担持したメソポーラスシリカの TG 測定の重量減少は、およそ 500 K から観測された。この重量減少は、炭素析出の脱離だと考えられる^[5]。従って、Fig. 2.16 の 500K から 800K までの重量減少は、炭素析出の脱離であると考えた。Fig.2.16 の 800 K 以上の重量減少は、タルクの脱水に由来する。また、TG 測定後のタルクは、白色になっていた。以上の結果は、Zn を含有したタルクの場合、析出した炭素の脱離は空気雰囲気下で 500 K 以上の温度で起きることを示している。

流通時間に対するエタノール転化反応における 1,3-ブタジエンの生成速度の劣化の要因が炭素析出であることを明らかにするために、エタノール転化反応を流通時間 16 h 後、酸素と窒素雰囲気下で加熱を行い、再度、エタノールの転化反応を行った。その結果を Fig.2.14 に示す。Fig. 2.14 の Calcination は、エタノールを加熱後に窒素と酸素雰囲気下で加熱したことを示す。加熱条件は、窒素と酸素の流量比 (モル比 $N_2 / O_2 = 90 / 10$) の条件で、室温から 623 K まで 1.0 K min^{-1} の速度で昇温し、その後、昇温速度を 0.5 K min^{-1} に変更し、693 K まで昇温した。693 K の温度で 5 h 維持をした。その後、窒素と酸素雰囲気下から窒素雰囲気下に切り替えて、693 K から 673 K まで加熱温度を下げた。その後、窒素を止めてマイクロフィダーでエタノールを反応管に供給した。

この結果は、合成した Zn/タルクはエタノール転化反応の流通時間に対する 1,3-ブタジエンの選択率と生成速度の減少の要因は炭素析出であることを示している。また、合成した Zn / タルクの触媒性能は、窒素と酸素雰囲気下、693 K 5 h の条件で加熱によって、再生可能であることを示している。

タルクに Zn を含有することで、触媒寿命が 3 h から 8 h に長くなる。エタノール転化反応の触媒寿命の増大は炭素析出量の減少による可能性が高い。そのため、炭素析出量が多い反応条件である流通時間 22 h, $W/F = 5.49 \text{ g h mol}^{-1}$ でエタノール転化反応後のタルクと Zn/タルクのそれぞれの炭素析出量を熱天秤 (TG) で明らかにした。

エタノール転化反応後のタルクの場合、析出した炭素、ヒドロキシ基が存在する。最初に析出した炭素、ヒドロキシ基量を明らかにするためにエタノール転化反応の流通時間 22 h 後のタルクを、空気流通下 100 mL min^{-1} で加熱した。加熱条件は、室温から 393 K まで 1 K min^{-1} の速度で昇温、物理吸着水を脱離させるために 393 K で 1 h 維持、393 K から 673 K まで 1 K min^{-1} の速度で昇温、その後、673 K で 8 h 維持、その後 673 K から 1223 K まで 1 K min^{-1} の昇温速度で行った。393 K から 1223 K までの重量減少を炭素析出量とヒドロキシ基量とした。エタノール転化反応

後のタルクのヒドロキシ基量を明らかにするためにエタノール転化反応前のタルクを、窒素流通下で加熱した。加熱条件は、エタノール転化反応後のタルクと同じで行った。エタノール転化反応の前処理としての加熱条件は、673 K で 8 h である。そのため、TG の 673 K で 8 h 維持後の重量がエタノール転化反応後のヒドロキシ基とタルクの重量であると考えられる。また 1100 K から 1223 K までの範囲での場合、重量はほぼ一定になった。従って、TG 測定の 673 K から 1223 K までの重量減少をエタノール転化反応後のヒドロキシ基量とした。この TG で測定した結果と、エタノール転化反応後のタルクと Zn / タルクにおける炭素析出量の Table 2.7 に示す。タルクの場合、炭素析出量は 9% であった。一方、Zn/タルクの場合、炭素析出量は 33% であった。ところが Zn / タルクは、タルクに比べて長い触媒寿命を示す。そのため、Zn をタルクに含有することで、エタノール転化反応の触媒寿命が増大する要因は、炭素析出量の減少ではない。タルクに Zn を含有することで、タルクの不活性な箇所に炭素が析出しやすくなったと考えられる。

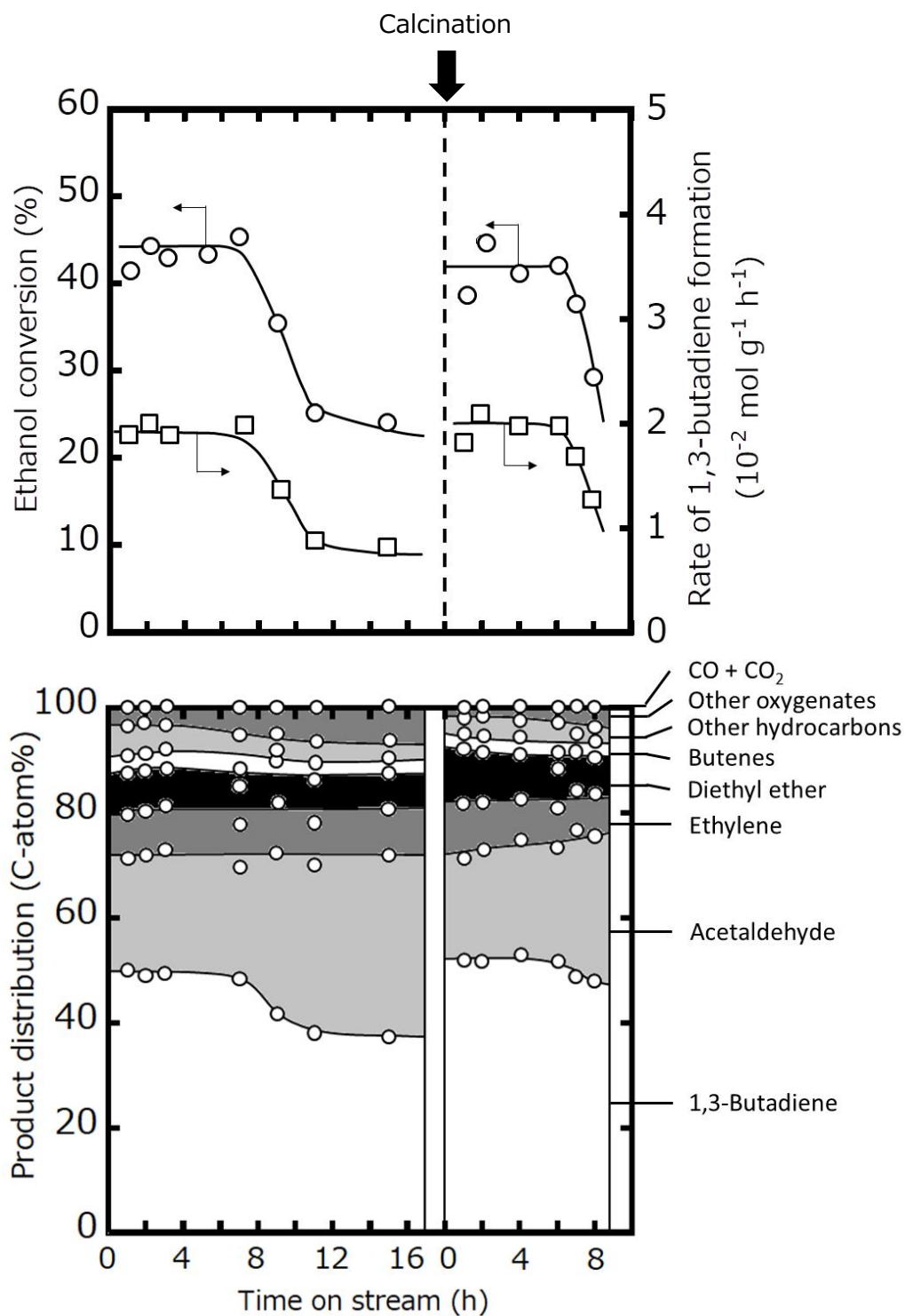


Fig. 2.15 Zn/タルクを触媒としたエタノール転化反応における流通時間が1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響
 反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa
 Calcination: N₂ / O₂ = 90 / 10 (mol / mol), 室温から 693 K まで昇温, 693 K , 5 h で加熱

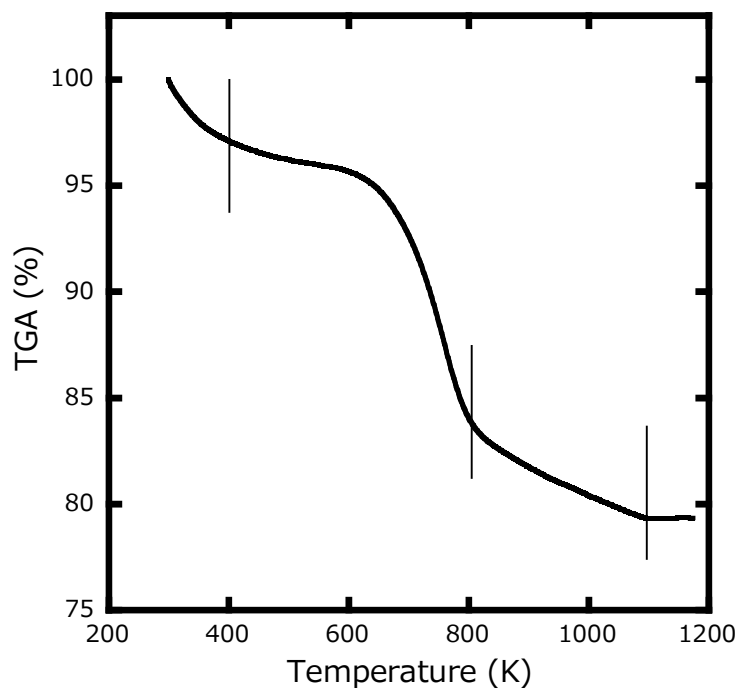


Fig. 2.16 エタノール転化反応後の Zn/タルクの TGA 曲線

Table 2.7 エタノール転化反応後のタルクと Zn / タルクにおける熱天秤による重量変化と炭素析出量

Catalyst	Relative weight (wt%) ^d				Coke deposition (wt%)
	r.t.	293 K	673 K	1223 K	
talc (Before reaction) ^a	145	117	108	100	—
talc (After reaction) ^b	139	113	107	100	9
Zn / talc ^c (Before reaction) ^a	140	117	108	100	—
Zn / talc ^c (After reaction) ^b	175	141	110	100	33

a Measured before ethanol reaction

b Measured after ethanol reaction (Time on stream: 22 h, Reaction temperature : 673 K, W/F : 5.49 g h mol⁻¹)

c Zn concentration: 7.77×10^{-4} mol g⁻¹

d Relative weight relative to the weight at 1223 K

2.3.11 Zn/タルクにおける Zn の位置

Zn/タルクの構造内の Zn の位置を明らかにするために、XRD 測定によって、Zn の濃度がタルクのピーク位置に及ぼす影響を明らかにした。6 配位である Zn^{2+} と Mg^{2+} のイオン半径は、それぞれ 0.74 Å と 0.66 Å である。 Zn^{2+} のイオン半径 は Mg^{2+} のイオン半径に比べて大きい。そのため、 Zn^{2+} が Mg^{2+} と同型置換するならば、タルクの面間隔 d は増大するはずである。一方、XRD スペクトルのピーク位置 2θ と結晶構造の面間隔の関係式は $2d\sin\theta = n\lambda$ である。ここで、 n は自然数、 d は格子面間隔、 λ は特性 X 線の波長である。従って、Zn がタルクの Mg と置換するならば、XRD のピーク位置 2θ が低角度側にシフトするはずである。また XRD のピーク位置の誤差は XRD のピーク位置が $2\theta = 90^\circ$ に近づくほど、誤差は小さくなる。そのため、タルクの結晶面 (060) に由来する $2\theta = 60^\circ$ 付近のピークを用いて面間隔 d を明らかにした。XRD 測定の結果を Fig. 2.17 に示した。

タルクの Zn の含有量に依存せず、XRD 測定のピーク位置は既報のタルクのピーク位置と一致した。また、結晶面 (060) に由来する XRD のピーク位置 ($2\theta = 60^\circ$ 付近) は、Zn の濃度の増加が 0 から $9.57 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ に増大するに従い、低角度側にシフトした (Fig. 2.18)。この結果は、含有した Zn 原子がタルクの Mg 原子と置換することで、Zn 原子がタルクの八面体の中心に位置していることを示している。

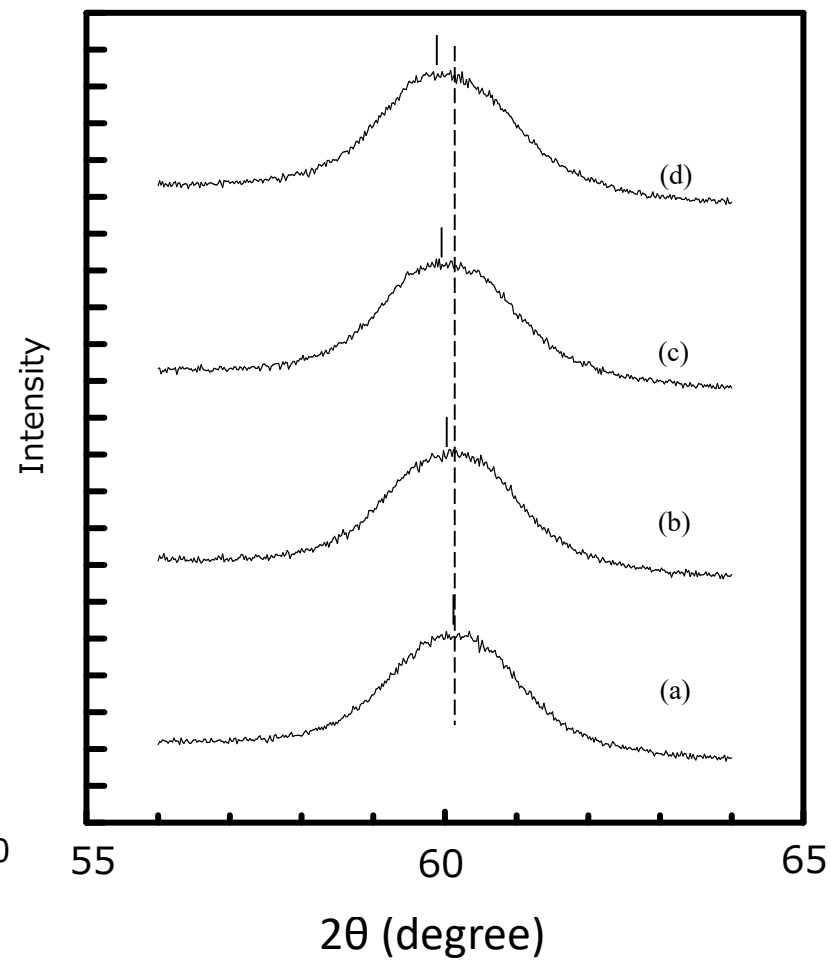
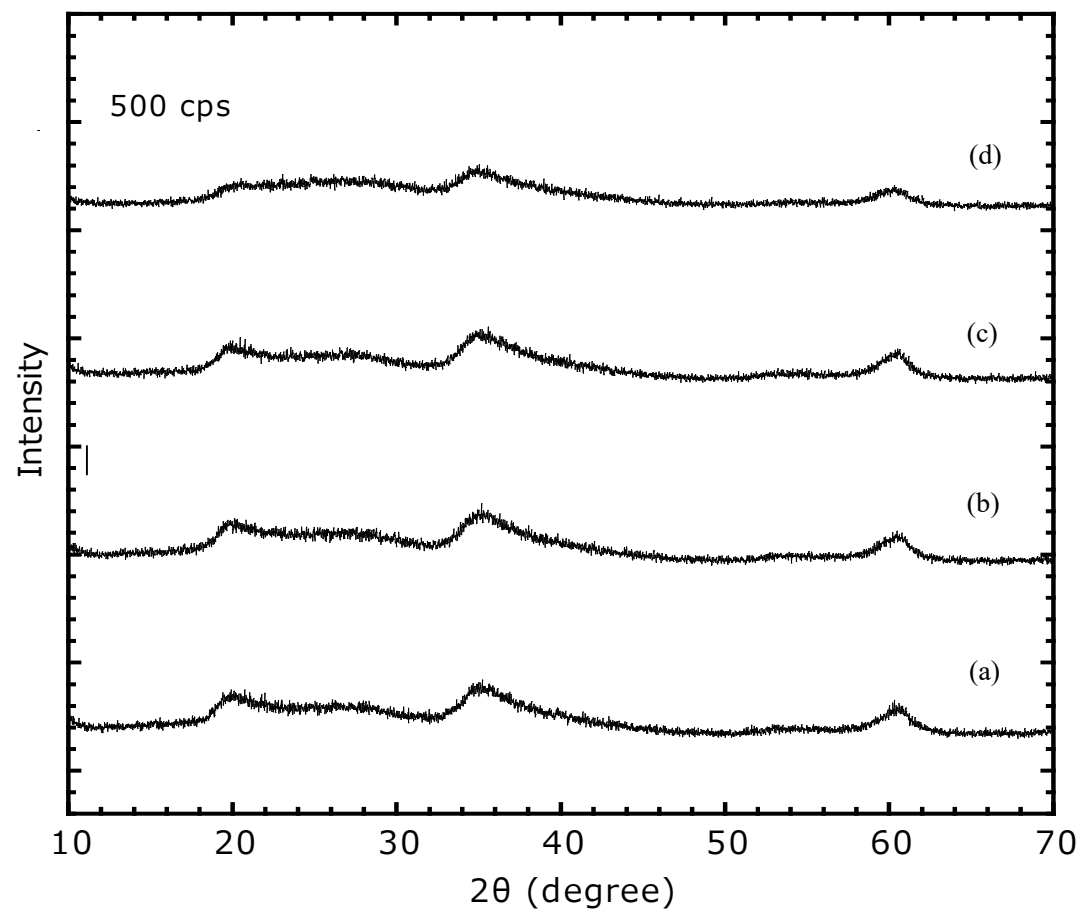


Fig. 2.17 Zn 含有量が異なる Zn/タルクの XRD パターン
 Zn 含有量 (a) 0, (b) 2.52×10^{-4} , (c) 5.68×10^{-4} , (d) $9.57 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$

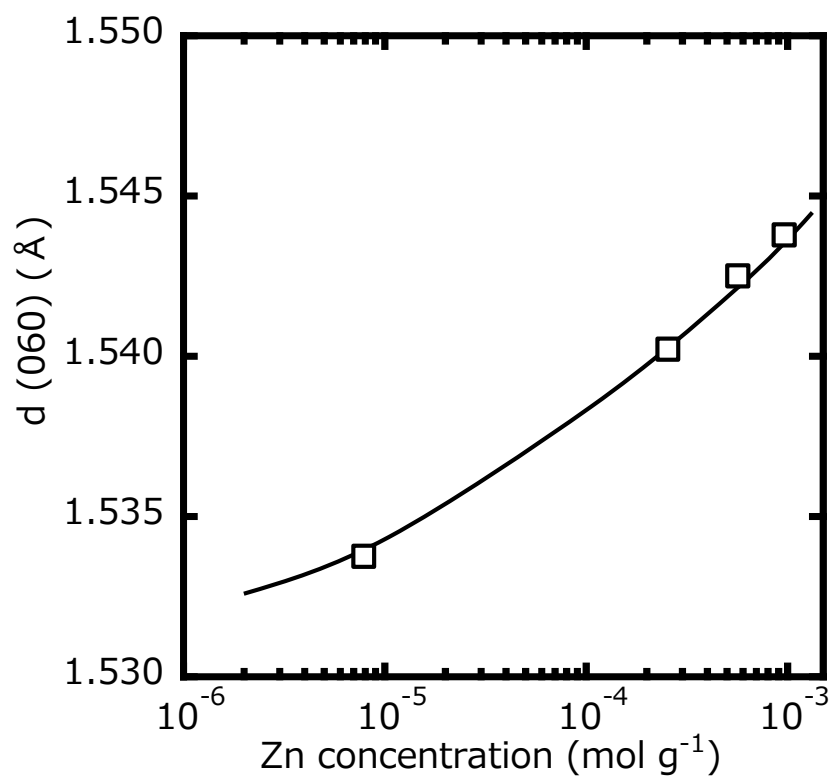


Fig. 2.18 合成したタルクにおける Zn 含有量と (060) 面の面間隔の関係

2.3.12 Zn/タルクにおける Zn の含有量が, XPS 測定による表面電子状態に及ぼす影響

2.3.4 項で Zn/タルクの Zn の役割はエタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応を促進であることが明らかにした。また, 2.3.11 項で, 含有した Zn は, タルクの八面体を構成する Mg と置換していることを明らかにした。Mg 原子と置換した Zn 原子が表面電子状態に及ぼす影響を明らかにするために, XPS 測定によって Zn の含有量の異なるタルクに Mg_{2p} と Si_{2p} 、 O_{1s} の軌道の電子の結合エネルギーを明らかにした。

Mg_{2p} と Si_{2p} の電子の XPS スペクトルの形状と結合エネルギーは, Zn の含有量に依存しなかった。それぞれの結合エネルギーは, $50.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ と $103 \pm 0.2 \text{ eV}$ であった。Zn の含有量が異なる Zn/タルクの O_{1s} 軌道の XPS スペクトルを Fig. 2.19 に示す。 O_{1s} 軌道の XPS スペクトルの形状は, Zn 含有量に依存しなかった。

次に, Zn 含有量が O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーに及ぼす影響を Fig. 2.20 に示す。この Fig. 2.20 のプロットの幅は, 4 回以上測定した結果を示している。Zn の含有量がおおよそ $3 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ まで, O_{1s} の電子の結合エネルギーは一定の $532.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ であった。Zn の含有量が増大するに従い, O_{1s} の電子の結合エネルギーは増大した。Zn の含有量がおおよそ $2 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ まで増大すると, O_{1s} の電子の結合エネルギーは $532.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ であった。タルクに含有した Zn が Mg 原子と同型置換することで, タルクを構成する酸素原子が分極しやすい状態になるためであると考えられる。タルクに含有した Zn 原子は, 八面体の中心原子である Mg 原子と同型置換する。言い換えると, タルクに含有した Zn 原子はタルクを構成する酸素と結合を形成する。Zn 原子と Mg 原子のポーリングの電気陰性度はそれぞれ 1.65 と 1.31 である。Zn 原子は Mg 原子に比べて, 電子を引きつける。そのため, Zn と結合した酸素原子に存在する電子雲は, Mg と結合した酸素原子に比べて, 広がると考えられる。電子雲が広がることで, 原子核の正電荷を電子が遮蔽できなくなる。そのため, 内殻電子が原子核に近づいて原子核の静電力を遮蔽しようとする。その結果, 内殻電子である O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーは大きくなると考えられる。従って, Zn によって, O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが増大すると考えられる。

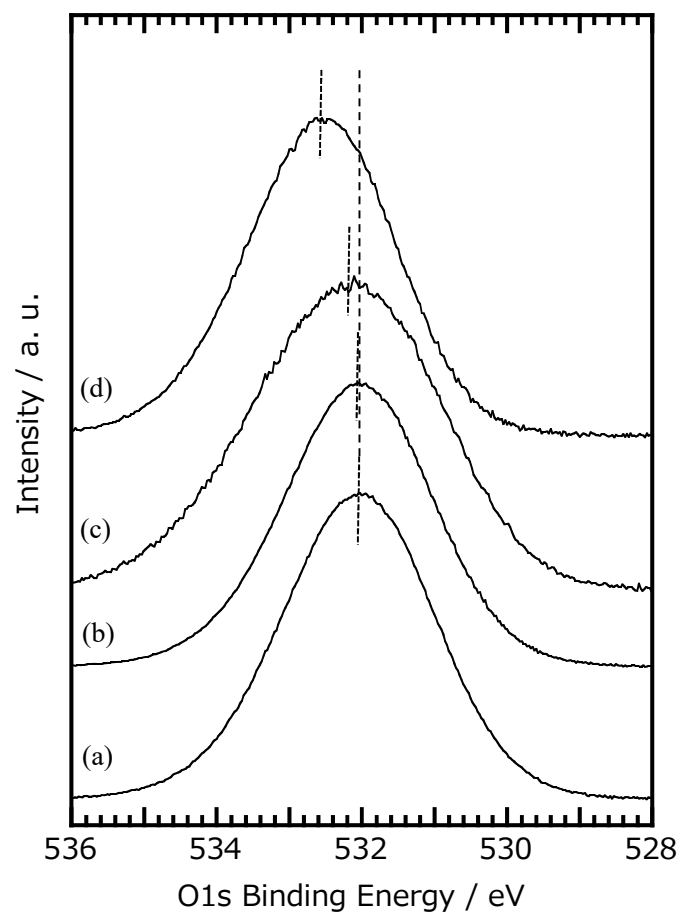


Fig. 2.19 Zn 含有量が異なる Zn/タルクの XPS スペクトル
Zn 含有量 (a) 0, (b) 2.52×10^{-4} , (c) 5.68×10^{-4} , (d) $9.57 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$

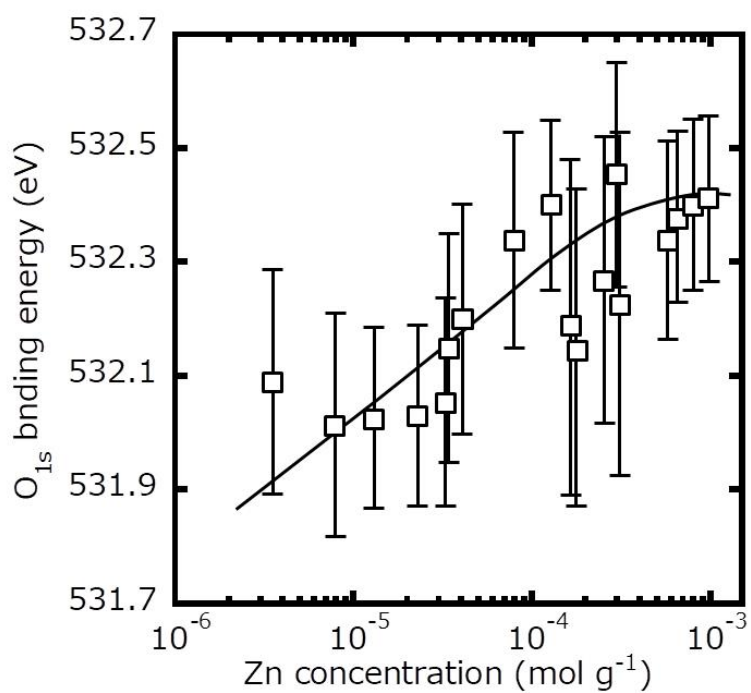


Fig. 2.20 Zn/タルクの Zn 含有量が O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーに及ぼす影響

2.3.13 Zn 含有量の異なる Zn/タルクにおける O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが

エタノール転化反応の触媒性能に及ぼす影響

2.3.12 節で合成した Zn/タルクの Zn 含有量が $2 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ に増大するに従い, XPS 測定 of O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが $532.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ から $532.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ に増大した。一方, 2.3.4 節で合成した Zn/タルクの Zn 含有量が $7.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ から 0 に減少するに従い, アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの選択率は 39.3%から 50.2%に増大した。

アルドール縮合反応において, 塩基強度が増大するに従い, 生成速度が増大する。この生成速度の増大は, ケトンの α 水素を塩基が脱離しやすくなったためである。

合成した Zn / タルクを触媒としたアセトアルデヒドからクロトンアルデヒドの選択率が増大した要因を明らかにするために, Zn/ タルクの O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーとアセトアルデヒドからクロトンアルデヒドの選択率の関係を明らかにした。その結果を Fig. 2.21 に示す。XPS 測定における O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが $532.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ から $532.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ に減少するに従い, アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの選択率は 39.3%から 50.2%に増大した。O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーの減少は, 酸素の電子密度の増大であると考えられる。そのため, 酸素の電子密度の増大により, 塩基強度が増大して, アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの選択率が増大したと考えられる。

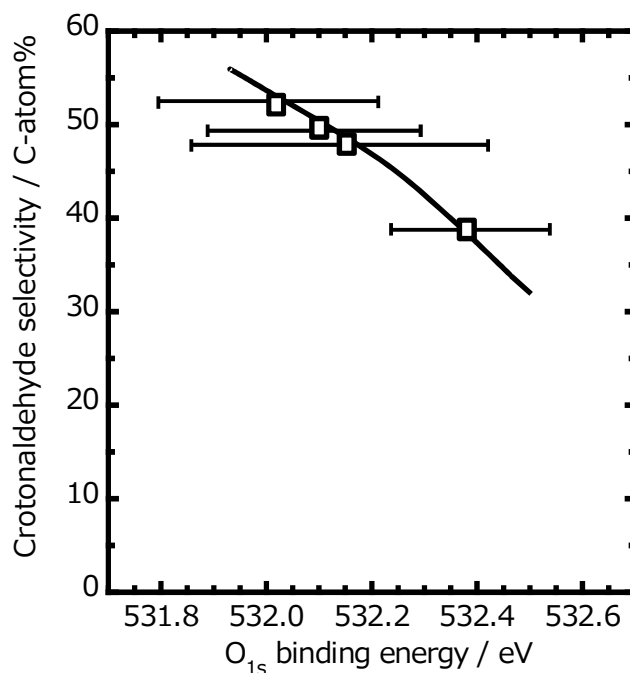


Fig. 2.21 Zn 含有量の異なる Zn/タルクにおける O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの選択率に及ぼす影響

2.4 まとめ

水熱合成した MgO はエタノールから 1,3-ブタジエンに高い選択性を示した。一方、水熱合成した SiO₂ はエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に対して活性を示さなかった。これらの結果から、水熱合成した MgO を主成分とした触媒を設計方針とした。

タルクに Zn 含有量を $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ (原子比 Mg / Zn = 28) まで増大した場合、エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度が最大を示した。この Zn 含有量の場合、1,3-ブタジエンの生成速度は $2.07 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。また、反応中間生成物であるアセトアルデヒドを基質にした場合、アセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度は、タルクにおける Zn 含有量に依存しなかった。これらの結果から、エタノール転化反応における Zn の役割は、エタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応を促進することであると考えた。

またタルクに Zn の含有量を増大するに従い、タルクの結晶面 (060) の面に由来する XRD ピークの位置が低角度側に移動した。この XRD の結果は、タルクに含有した Zn 原子がタルクの Mg 原子と同型置換していることを示している。更に、またタルクに同型置換した Zn の量が増大するに従い、XPS の O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが 532.0 ± 0.2 から $532.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ に増大した。この結果は、Zn を同型置換することはタルクを構成する酸素原子の電子密度に影響を及ぼすことを示している。

参考文献

- [1] J. M. Berak, R. Guzalski, J. Wo'jcik, *Acta Chir. Acad. Sci. Hung.*, **50**, 163 (1966)
- [2] S. Coluccia, F. Boccuzzi, G. Chiotti, C. Mirra, *Z. Phys. Chem.*, 121, 141, (1980)
- [3] T. W. Kim, J. W. Kim, S. Y. Kim, H. J. Chae, J. R. Kim, S. Y. Jeong, C. U. Kim, *Chem. Eng. J.*, **278**, 217 (2014)
- [4] C. Angelici, F. Meirer, A. M. J. van der Eerden, H. L. Schaink, A. Goryachev, J. P. Hofmann, E. J. M. Hensen, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, *ACS Catal.*, **5**, 6005 (2015)
- [5] J. L. Cheong, Y. Shao, S. J. R. Tan, X. Li, Y. Zhang, S. S. Lee, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 4887 (2016)

第 3 章 ゲルマニウムタルクを触媒としたエタノールから

1,3-ブタジエンへの転化反応

3.1 緒論

第 2 章の 2.3.1 項で水熱合成した MgO によりエタノールから 1,3-ブタジエンが選択的に生成することを明らかにした。そのため、水熱合成した MgO を主成分とした触媒の設計指針を示した。

第 2 章の 2.3.9 項では、タルクに Zn をわずかに含有することで、エタノールから 1,3-ブタジエンへの生成速度が増大した。XRD 測定でこの含有した Zn 原子はタルクの Mg 原子と置換することで、Mg 原子近傍の酸素原子に結合していることを明らかにした。そのため、タルクの MgO に Zn が結合することで、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に対する MgO の活性と選択性が影響を及ぼしたと考えられる。

ゲルマニウムタルク (以下、Ge-タルクと示す) の場合、MgO に GeO_2 が結合した結晶性酸化物である。そのため、 GeO_2 が MgO と結合することで、水熱合成した MgO の触媒性能に影響を及ぼすと考えた。

従って、本章では、第二章で示した水熱合成した MgO を主成分とした触媒の設計指針の有用性を示すために、以下の(1) (2) を目的とした。

- (1) エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における Ge-タルク形成に及ぼす合成条件の影響を明らかにすること
- (2) 合成した Ge-タルクの表面の原子の結合エネルギーを明らかにすること

この目的のために、合成条件を検討することで、Ge-タルクを合成した。次に合成した Ge-タルクのエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における触媒活性を明らかにした。この合成した Ge-タルクにおいて、水熱合成した MgO で反応が進行していることを明らかにするために、表面の原子比と比表面積をそれぞれ明らかにすることで、表面の構成原子の数を算出した。この算出した Ge-タルクを触媒としてエタノール転化反応を行うことで、合成した算出した表面の構成原子の数がエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響を明らかにした。

3.2 実験方法

3.2.1 Ge-タルクの合成方法

水熱合成により Ge-タルク前駆体 (本論文では, $4.25\text{MgO} \cdot 4\text{GeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を Ge-タルク前駆体と定義する) を合成し, その後, 加熱することで, Ge-タルクを合成した。

MgO (スターマグ U 神島化学) の加熱はマッフル炉を用いて行った。この加熱の場合, ガスを供給せずに行った。加熱条件は, 室温から 393 K まで昇温速度 2 K min^{-1} , その後 1 h 保持, 393 K から 1183K まで, 速度 2 K min^{-1} で昇温した。その後, 12 時間温度を維持して加熱した。

GeO_2 (三菱マテリアル 触媒用) $3.43 \times 10^{-2}\text{ mol}$ と加熱した MgO $8.00 \times 10^{-2}\text{ mol}$ をナス型フラスコに加え, このナス型フラスコを振ることで物理混合した。298 K の水浴でテフロンビーカー 200 mL に 298 K の温度の RO 水 160.00 g を加えた。この RO 水に MgO と GeO_2 の混合物を少しずつ加えた。この場合, RO 水の攪拌速度は 600 rpm である。その後, 600 rpm, 5 min, 298K の条件で MgO と GeO_2 の懸濁液を攪拌した。その後, pH メーターでこの懸濁液の pH を測定しながら, 28 wt% $\text{NH}_3\text{aq.}$ (和光純薬) を 1 秒ごとに約 1 mL の速度で合成した懸濁液に添加した。この場合, 懸濁液の攪拌速度は 200 rpm である。この 28 wt% $\text{NH}_3\text{aq.}$ を添加後, この懸濁液を 600 rpm, 15 min, 298K の条件で攪拌した。この攪拌後, プラスチック製スポイトで $\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$ 懸濁液をテフロンビーカーからテフロン内筒に移した。このテフロン内筒を 300 mL オートクレーブで密栓し, オープンで昇温速度 1 K min^{-1} , 加熱温度 343 K, 加熱時間 24 h, 攪拌速度 36 rpm の条件で加熱した。加熱後, すぐにオープンからオートクレーブを取り出し, 室温になるまで扇風機で冷却した。室温まで下がったオートクレーブ内の懸濁液の pH を pH メーターで測定した。この懸濁液の pH が 8 以下になるまで, 懸濁液を RO 水で洗浄, 遠心機での固液分離を繰り返した。最後に, 吸引ろ過で固液分離を行った。得られた固体をオープンで 283K, 12 h の条件で乾燥した。室温まで冷ました後, メノウ乳鉢でこの固体を粉砕した。回収したこの固体を本論文では Ge-タルク前駆体と呼ぶ。

その後, Ge-タルク前駆体を加圧することで, 成型した。この成型した Ge-タルク前駆体をカッターとふるいで, 16 から 32 mesh に成粒した。成粒した Ge-タルク前駆体を石英反応管に入れた。この反応管を管状炉内に固定した。この反応管を窒素雰囲気下で, 1 K min^{-1} の昇温速度で 673 K, 4 h の条件で加熱した。その後, 室温になるまで, 窒素を流して冷却した。

3.2.2 粉末 X 線回折測定による結晶構造の同定

合成した複合酸化物 MgO-GeO_2 の結晶構造を明らかにするために、粉末 X 線回折 (XRD) 装置により測定した。測定方法は、2.2.2 節に示した方法と同じである。

3.2.3 窒素吸脱着測定による比表面積の定量

合成した Ge-タルクの比表面積を明らかにするために、窒素吸脱着測定を行った。測定方法は、2.2.3 節に示した方法と同じである。

3.2.4 X 線光電分光法による表面の電子の結合エネルギーと原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の決定

合成した Ge-タルクにおける表面の電子の結合エネルギーを明らかにするために、X 線光電分光測定 (X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS) を行った。実験方法は、2.2.4 項に示した方法と同じである。

合成した Ge-タルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ を算出は、同定した結合エネルギーのエリアの比を用いて、行った。合成した Ge-タルクの 4 カ所以上を測定することで、原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ を明らかにした。

3.2.5 誘導結合プラズマ発光分光分析による原子の含有量の決定

合成した Ge-タルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ を明らかにするために、誘導結合プラズマ発光分光 (Inductively coupled plasma spectrometer, ICP) 測定を行った。実験方法は、2.2.5 項に示した方法と同じである。

3.2.6 エタノールの転化反応

エタノール転化反応は固定床流通式反応装置で行った。実験方法は、2.2.6 項に示した方法と同じである。ただし、3.2.1 節で示した Ge-タルク前駆体から Ge-タルク形成を行う加熱 (673 K, 4 h) 後、すぐに反応温度にしてエタノール転化反応を行った。

3.2.7 アセトアルデヒドの転化反応

アセトアルデヒドの転化反応は固定床流通式反応装置で行った。実験方法は、2.2.7 項に示した方法と同じである。

3.3 結果と考察

3.3.1 Ge-タルク形成に及ぼす水熱合成温度の影響

実験方法である 3.2.1 項で示したように、水熱合成により Ge-タルク前駆体 (本論文では、 $4.25\text{MgO} \cdot 4\text{GeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を Ge-タルク前駆体とする) を合成し、その後、加熱することで、Ge-タルクを合成した。

エタノールから 1,3-ブタジエンを選択的に生成する Ge-タルクを合成するために、合成条件が Ge-タルク形成に及ぼす影響を明らかにした。水熱合成温度が Ge-タルク形成に及ぼす影響を明らかにした。水熱合成温度を 333 K から 473K までの範囲において、複合酸化物 MgO-GeO_2 を合成した。合成条件は、水熱合成時間を 24 h, 原料である MgO の比表面積を $5.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0 で、加熱 673K, 4 h, N_2 雰囲気下の条件で加熱した。これらの水熱合成温度が 333K から 473K までの条件で合成した複合酸化物 MgO-GeO_2 の XRD パターンを Fig.3.2 に示す。

水熱合成温度 353K と 358K で行った場合、Ge-タルクのピークを観測した (Fig. 3.1 (c) (d))。またこの 353K と 358K の水熱合成温度の場合、Ge-サーペンタイン (化学式 $\text{Mg}_6\text{Ge}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$), 原料である MgO と GeO_2 に由来するピークは観測しなかった (Fig. 3.2 (c), (d))。これらの Fig. 3.1 (c), (d) の結果は、水熱合成温度 353K と 358K で行った場合 Ge-タルク前駆体が合成できていることを示している。水熱合成温度を 333 K で行った場合、MgO に由来するピークを観測した (Fig. 3.1 (a))。さらに水熱合成温度を 333 K より上げた 348 K の場合、Ge-サーペンタインに由来するピークである 16° , 22° 付近のピークを観測した (Fig. 3.1 (b))。また、これらの 353 K と 358 K の水熱合成温度で合成した生成物の場合、水熱合成温度が 358 K から 473 K の範囲において、Ge-サーペンタインに由来するピークを観測した (Fig. 3.1 (e) (f))。以上の Fig. 3.1 の結果から、水熱合成時間 24 h, 原料である MgO の比表面積 $5.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 水熱合成前の懸濁液の pH10.0 で合成した場合、Ge-タルク前駆体が合成できる水熱合成温度は、353K と 358K であることを示している。

水熱合成温度を 348, 353, 358 K で水熱合成した Ge-タルク前駆体における Ge-タルクの触媒活性を明らかにするために、反応温度 673 K でエタノール転化反応を行った。接触時間は $43.2 \text{ g h mol}^{-1}$ ですべて行った。この Ge-タルクのエタノール転化率、生成物分布、原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ を Table 3-3 に示した。

ICP 測定で決定した原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は、水熱合成温度が 348K から 358K に増大するに従い、0.73 から 0.79 に増大した (Table 3.1) 。XPS 測定で決定した原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ も、水

熱合成温度が 348K から 358K に増大するに従い, 0.63 から 0.71 に増大した(Table 3.1)。水熱合成温度が 348K と 353K で合成した Ge-タルク前駆体を加熱した Ge-タルクの場合, エタノールの転化率はおおよそ 40%であった (Table 3.1)。ところが, 水熱合成温度が 358K で合成した Ge-タルク前駆体を加熱した Ge-タルクの場合, エタノールの転化率は 32.6%であった (Table 3.1)。

これらの水熱合成温度が 348 K から 358 K で合成した Ge-タルク前駆体を加熱した Ge-タルクにおいて, 353 K で合成した Ge-タルク前駆体を加熱した Ge-タルクが最も高い選択性を示した。この場合, 1,3-ブタジエンの選択率と生成速度はそれぞれ 71.1%と $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった (Table 3.1)。エチレンとジエチルエーテルの選択率が主に, Ge-タルク前駆体の水熱合成温度に影響した。一方, 他の生成物の選択率は, あまり影響しなかった。これらの Table 3.1 の 353 K で合成した Ge-タルク前駆体を加熱した Ge-タルクが最も高い選択性を示した結果から, Ge-タルク前駆体の水熱合成温度を 353 K と決定した。

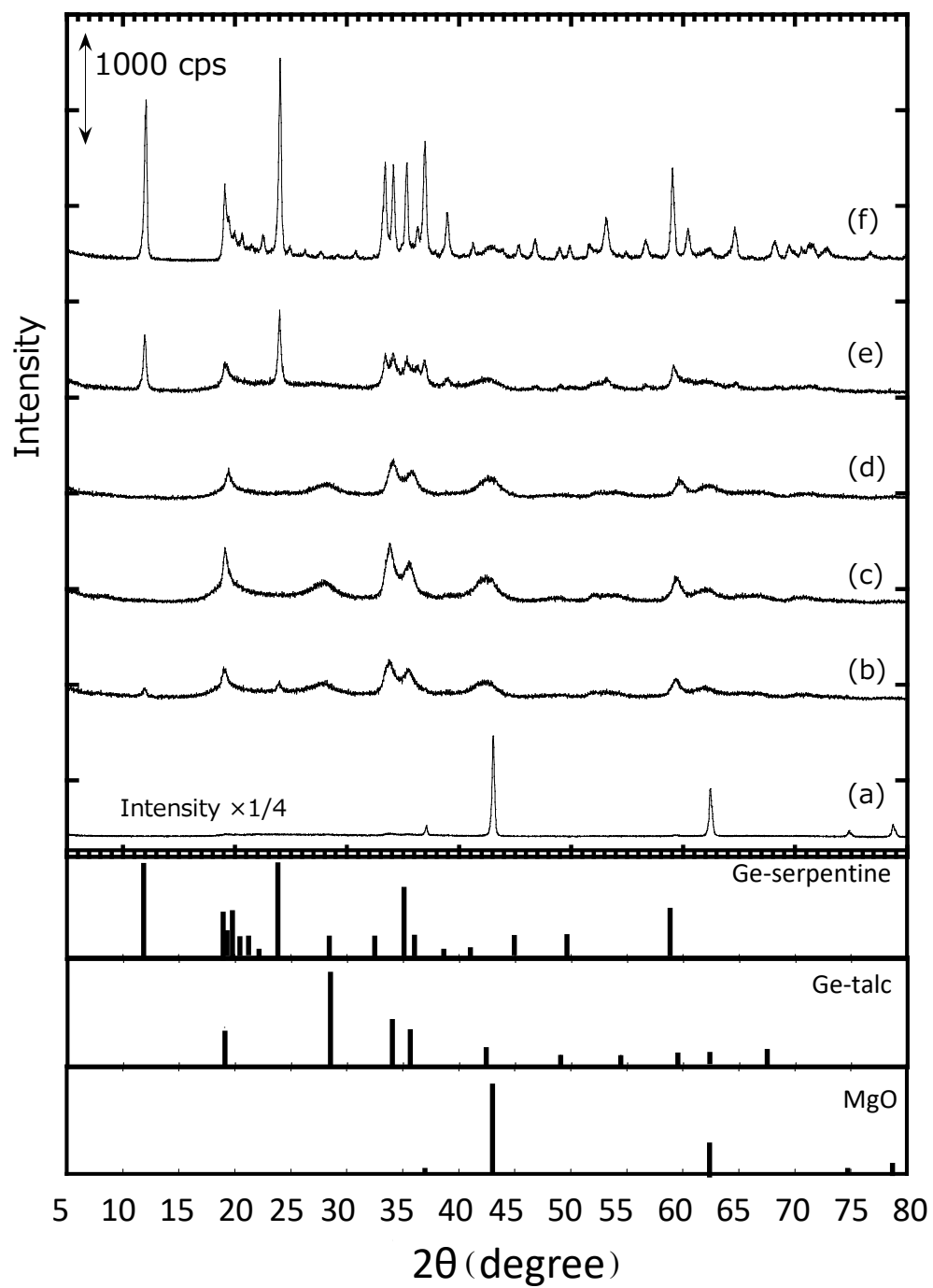


Fig. 3.1 水熱合成温度が Ge-タルク形成に及ぼす影響
 水熱合成温度 (a) 333K, (b) 348K, (c) 353K, (d) 358K, (e) 363K, (f) 473K

Table 3.1 合成した Ge-タルクの水熱合成温度がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における触媒活性に及ぼす影響

Hydrothermal temperature (K)	348	353	358
Molar ratio Mg / (Mg + Ge) determined by ICP	0.73	0.74	0.79
Molar ratio Mg / (Mg + Ge) determined by XPS	0.63	0.64	0.71
Surface area (m ² g ⁻¹)	81	114	106
<i>W/F</i> (g h mol ⁻¹)	43.2	43.2	43.2
Conversion (%)	38.2	39.6	32.6
Product distribution (C-atom%)			
1,3-Butadiene	68.7	72.4	67.4
Acetaldehyde	8.9	7.0	8.0
Ethylene	6.3	6.2	6.5
Diethyl ether	3.3	1.9	2.6
Butenes	2.5	2.4	2.8
C5-C8	4.2	3.7	5.2
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	0.4	0.4	0.7
Propylene	2.1	2.2	2.3
Other oxygenates	2.8	2.6	3.5
CO + CO ₂	0.8	1.2	1.0
Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	3.0 × 10 ⁻³	3.3 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻³

3.3.2 Ge-タルク形成に及ぼす水熱合成時間の影響

3.3.1 節で、水熱合成温度、353K または 358K、水熱合成時間を 24 h、原料である MgO の比表面積を $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0 の水熱合成条件で水熱合成をし、その後加熱 673K、4 h、 N_2 雰囲気下の条件で、Ge-タルク形成できることを明らかにした。

Ge-タルク形成に及ぼす水熱合成時間の影響を明らかにするために、水熱合成時間が 16 h から 48 h までの範囲で水熱合成を行った。合成条件は、水熱合成温度を 353K、原料である MgO の比表面積を $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0 の条件、水熱合成後の加熱を 673K、4 h、 N_2 雰囲気下の条件で行った。これらの水熱合成時間が 16 h から 48 h までの範囲で合成した結果を Fig.3.2 に示す。

水熱合成時間が 24 h の場合、Ge-タルクのピークを観測した (Fig. 3.2 (b))。またこの水熱合成時間が 24 h の場合、Ge-サーペンタイン、原料である MgO、 GeO_2 に由来するピークは観測しなかった (Fig. 3.2 (b))。これらの Fig. 3.2 の結果から、合成した Ge-タルク前駆体の形成する水熱合成時間は 24 h であることを明らかになった。

水熱合成時間が 16 h の場合、MgO に由来するピークを観測した (Fig. 3.2 (a))。水熱合成時間が 32 h から 48 h の範囲において、Ge-サーペンタインのピークを観測した (Fig. 3.2 (c) – (e))。水熱合成時間が 16 h で合成した場合、MgO に由来するピークを観測し、さらに水熱合成時間を 24 h から 48 h に長くした場合、MgO に由来するピークは消失した。これらの Fig. 3.2 の MgO に由来するピークの有無は、原料の MgO は、水熱合成時間 24 h 以上の場合、全て溶解していることを示している。一方、水熱合成時間が 16 h から 48 h までの範囲で、 GeO_2 に由来するピークは観測されなかった (Fig. 3.2 (a) – (e))。これらの Fig. 3.2 (a) – (e) の結果から、水熱合成開始後、16 h で原料である GeO_2 が溶解していると考えられる。そのため、原料である MgO の溶解速度が、 GeO_2 に比べて遅いと考えられる。水熱合成反応の多くは、溶解 - 析出機構と呼ばれる原料である固体が溶解し析出する経路で結晶構造が形成する。一方、原料の溶解速度が形成する結晶構造の種類に、影響を及ぼす可能性がある。溶解速度が変化すれば、溶液の濃度、溶液内の錯体の種類が変わるためである。従って、MgO と GeO_2 から Ge-タルクが形成する速度は、原料である GeO_2 に比べて、MgO の溶解速度により強く影響を及ぼすと考えられる。

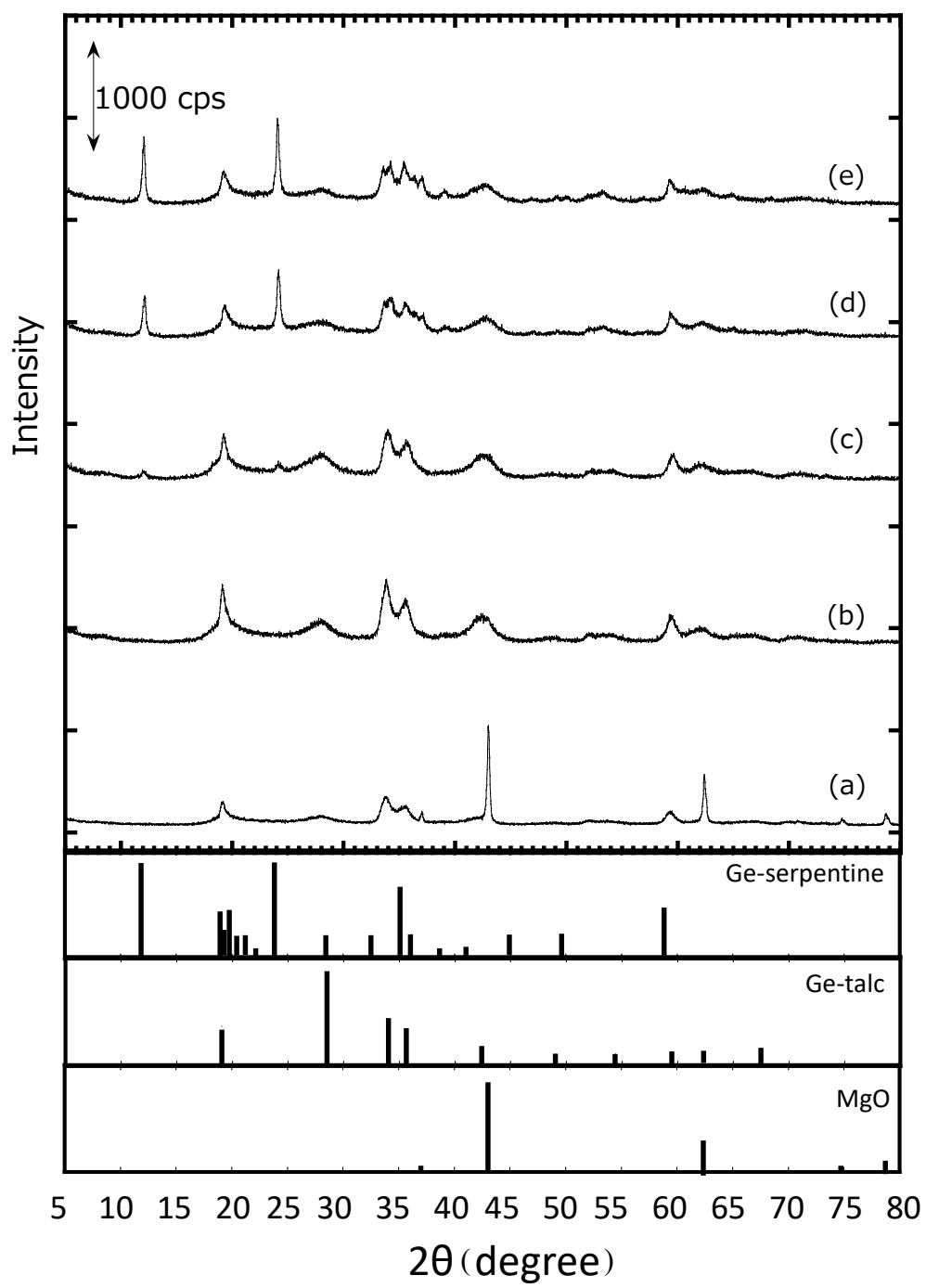


Fig. 3.2 水熱合成時間が Ge-タルク形成に及ぼす影響

水熱合成時間 (a) 16 h, (b) 24 h, (c) 32 h, (d) 40 h, (e) 48 h

3.3.3 Ge-タルク形成に及ぼす原料である MgO の比表面積の影響

水熱合成温度と水熱合成時間が Ge-タルク形成に及ぼす影響を明らかにすることで、水熱合成温度が 358K, 水熱合成時間を 24 h, 原料である MgO の比表面積を $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0 の条件で、Ge-タルク前駆体を形成できることを明らかにした。また 3.3.2 節より、MgO と GeO_2 から Ge-タルクが形成する速度は、原料である GeO_2 に比べて、MgO の溶解速度により強く影響を及ぼすと考えられる。原料である MgO の溶解速度を増大させる手段の 1 つは、MgO の比表面積を増大させることである。原料である MgO の比表面積が形成する複合酸化物 MgO-GeO_2 の結晶構造に及ぼす影響を明らかにするために、比表面積の異なる MgO を原料として用いた。最初にこの MgO の比表面積を変えるために、MgO の加熱方法と加熱条件の検討、 Mg(OH)_2 の原料の種類の検討をそれぞれ行った。これらの合成した MgO の条件と比表面積を Table 3.2 に示した。これらの合成した酸化物の結晶構造は MgO であることを XRD 測定で明らかにしている。これらの条件を検討することで、 $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ から $357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ までの範囲を示す MgO を合成した。

これらの比表面積が $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ から $357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ までの範囲を示す MgO を原料として、水熱合成を行った。この合成条件は、水熱合成温度 353 K, 水熱合成時間 24 h, 水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0, 水熱合成後の加熱条件 (673 K, 4 h, N_2 雰囲気下) で行った。これらの条件で合成した生成物の XRD パターンを Fig. 3.3 に示す。

比表面積を $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を示す MgO を原料として合成した生成物の場合、Ge-タルクに由来する XRD のピークを観測した (Fig. 3.3 (c))。この生成物の場合、MgO、 GeO_2 に由来するピークは観測できなかった (Fig. 3.3 (c))。比表面積が $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を示す MgO を原料として合成した生成物の場合、MgO に由来する XRD ピークを観測した (Fig. 3.3 (a))。この結果は、MgO の比表面積が小さくなることで、MgO が反応しづらくなると考えられる。比表面積が $4.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を示す MgO を原料として合成した生成物の場合、MgO と Ge-タルクに由来する XRD ピークを観測した (Fig. 3.3 (b))。 $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ より大きな比表面積である MgO を原料として合成した生成物の場合、Ge-サーペンタインに由来するピークを観測した (Fig. 3.3 (d) (e))。これらの Fig. 3.3 の結果から、Ge-タルク前駆体を形成する原料の MgO の比表面積は、 $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ である。

Table 3.2 Ge-タルクを形成する原料となる MgO の合成方法とその比表面積

Starting material	MgO synthesis of method			MgO Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
	Heating pressure (kPa)	Heating temperature (K)	Heating time (h)	
MgO	101.3	1263	12	1.2
MgO	101.3	1223	12	2.7
MgO	101.3	1173	12	4.5
MgO	101.3	1173	12	4.9
MgO	~0.1	1173	5	9.8
MgO	101.3	1123	12	10
MgO	101.3	1073	12	24
$\text{Mg}(\text{OH})_2 * 1$	~0.1	1173	5	73
$\text{Mg}(\text{OH})_2 * 1$	~0.1	1173	5	134
$\text{Mg}(\text{OH})_2 * 2$	~0.1	773	5	357

$\text{Mg}(\text{OH})_2 * 1$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を $\text{NH}_3 \text{ aq.}$ で沈殿, 乾燥することで合成

$\text{Mg}(\text{OH})_2 * 2$ $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{エタノール}$ 溶液を加水分解, 真空乾燥することで合成

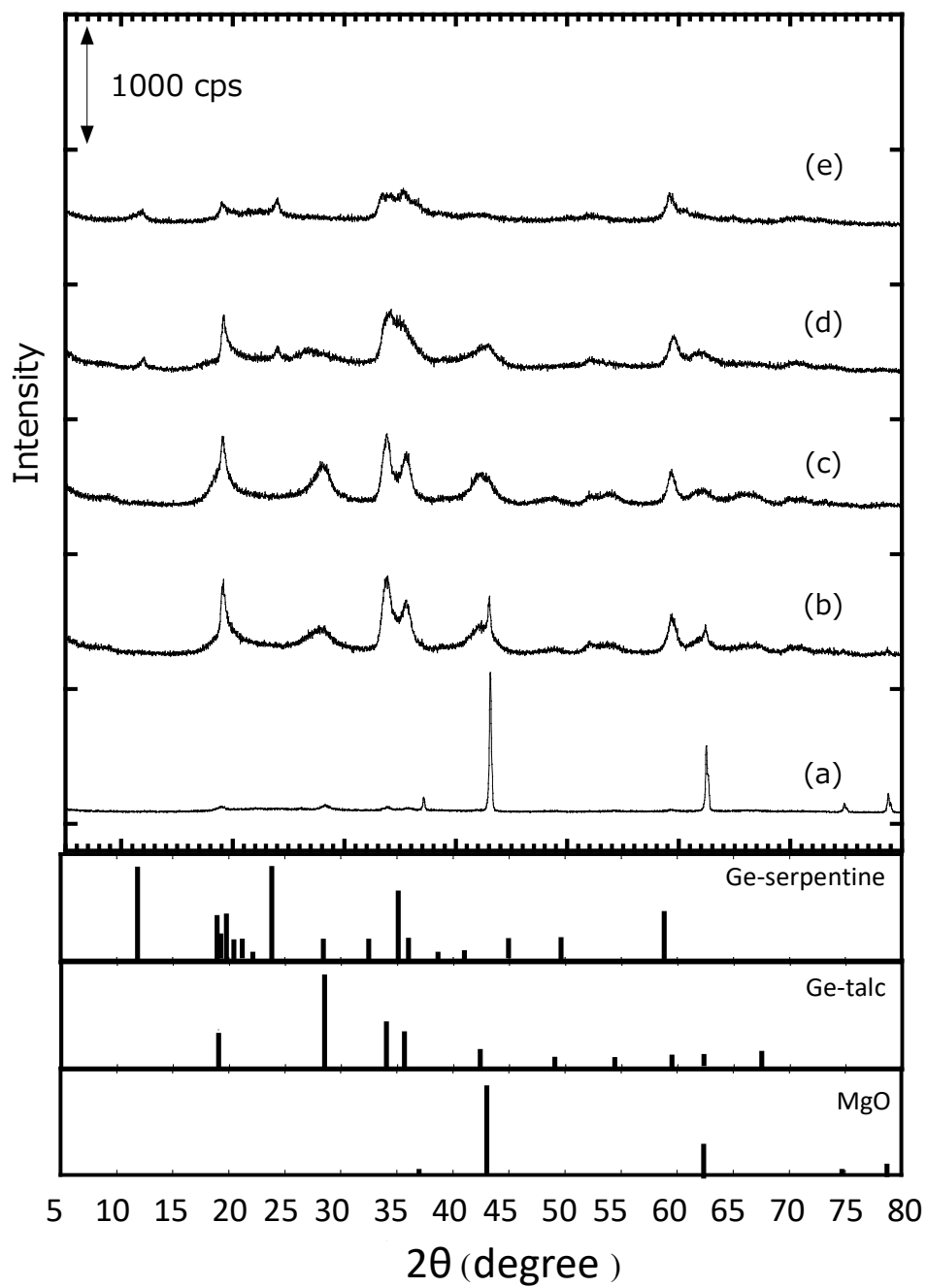


Fig. 3.3 原料である MgO の比表面積が Ge-タルク形成に及ぼす影響

原料である MgO の比表面積 (a) $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, (b) $4.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, (c) $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, (d) $9.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, (e) $357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

3.3.4 Ge-タルク形成に及ぼす懸濁液の pH の影響

水熱合成温度が 353K または 358K, 水熱合成時間を 24 h, 原料である MgO の比表面積を $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0 で, 加熱 673K, 4 h, N_2 雰囲気下の条件で, Ge-タルク形成できることを明らかにした。原料である MgO の比表面積は, 形成する複合酸化物 MgO-GeO_2 の結晶構造に影響を及ぼした。この結果は, 原料である MgO の溶解速度が形成した結晶構造の種類に影響を及ぼしたと考えられる。

MgO の溶解速度を変える手段の 1 つに水熱合成前の懸濁液の pH がある。MgO は塩基性酸化物である。そのため pH を減少させることで, 原料である MgO の溶解速度が増大すると考えられる。そのため, 水熱合成前の懸濁液の pH が Ge-タルク形成に及ぼす影響を明らかにした。pH 調整剤として, 液体で扱いやすく, 水洗浄や加熱で脱離しやすい $\text{NH}_3\text{aq.}$ を用いた。水熱合成前の懸濁液の pH を変えるために, 水熱合成前の懸濁液に添加する $\text{NH}_3\text{aq.}$ の量を 0 から 48.09 g の範囲で変えて合成した。この添加する $\text{NH}_3\text{aq.}$ の量を変えた場合, 水熱合成前の懸濁液の pH を 7.0 から 11.3 であった。この合成を行った条件は, 水熱合成温度 353K, 水熱合成時間 24 h, 原料として比表面積 $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を示す MgO, 水熱合成後の加熱条件 (673K, 4 h, N_2 雰囲気下) で行った。これらの条件で合成した生成物の XRD パターンを Fig. 3.4 に示す。

これらの条件において, 水熱合成前の懸濁液の pH が 7.0 の場合, MgO と Ge-タルクに由来するピークを観測した。一方, pH が 7.3 から 10.0 までの場合, Ge-タルクに由来するピークを観測した。さらに, pH が 11.3 の場合, MgO と Ge-タルクに由来するピークを観測した。これらの Fig. 3.4 の結果から, $\text{NH}_3\text{aq.}$ を pH 調整剤とした場合, Ge-タルクを形成する pH は, 7.3 から 10.0 までの範囲であることを明らかにした。

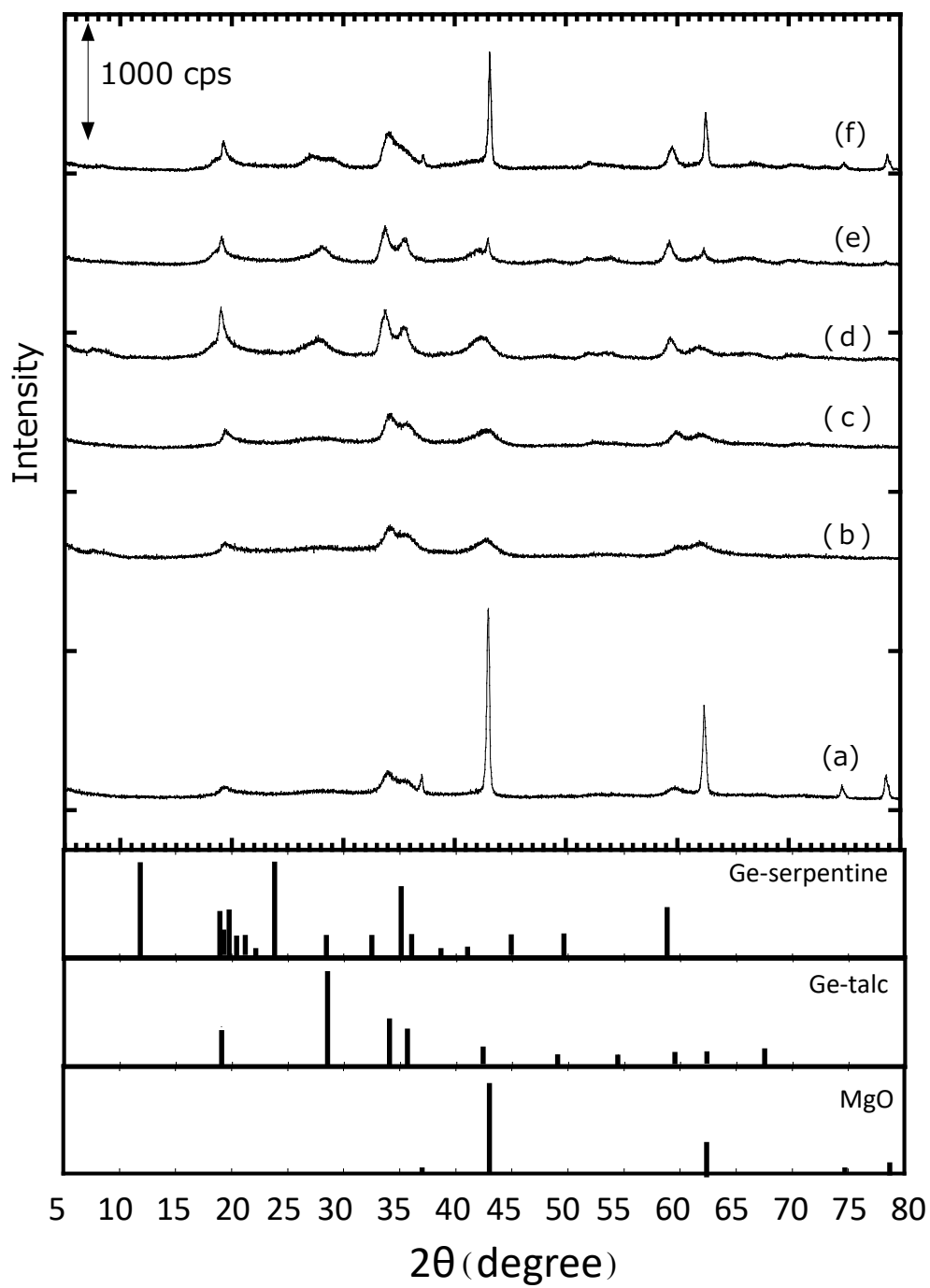


Fig. 3.4 水熱合成前の懸濁液の pH が Ge-タルク形成に及ぼす影響
 水熱合成前の懸濁液の pH (a) 7.0, (b) 7.3, (c) 9.5, (d) 10.0, (e) 10.5, (f) 11.3

3.3.5 Ge-タルク形成に及ぼす加熱温度の影響

水熱合成温度が 353K, 水熱合成時間を 24 h, 原料である MgO の比表面積を $5.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0 で, 加熱 673K, 4 h, N_2 雰囲気下の条件で, Ge-タルクが形成できることを明らかにした。Ge-タルクは 3.2.1 項で示した MgO の加熱, $\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$ 懸濁液の合成, 水熱合成, 洗浄, 乾燥 (Ge-タルク前駆体形成), 加熱の工程で合成される。この加熱における加熱温度が Ge-タルク形成に及ぼす影響を明らかにした。これらの合成条件は, 水熱合成温度を 353 K, 水熱合成時間 24 h, 水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0, 原料である MgO の比表面積は $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 水熱合成後の加熱条件 (4 h, N_2 雰囲気下) で行った。

Ge-タルク前駆体の XRD パターンを Fig. 3.5 (a) に示した。水熱合成後の加熱温度は, 473K から 873K までの条件で行った。Ge-タルク前駆体を加熱した XRD パターンを Fig. 3.5 (b) – (g) にそれぞれ示した。ただし, 複数の結晶構造の XRD パターンのピーク位置が重なっている場合, 他の位置にあるピークを用いて結晶構造を同定した。例えば, $4.25\text{MgO} \cdot 4\text{GeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に由来する 2θ が 19° の位置のピークは, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に由来するピークとほぼ同じ位置である。そのため, $4.25\text{MgO} \cdot 4\text{GeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の同定は, 2θ が 17° , 26° , 52° , 70° の位置のピークを用いて行った。

水熱合成後の生成物である Ge-タルク前駆体の場合, $4.25\text{MgO} \cdot 4\text{GeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のピークと $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のピークに一致した (Fig. 3.5 (a))。Ge-タルク前駆体を 593 K から 873 K までの範囲で加熱した場合, Ge-タルクのピークを観測した (Fig. 3.5 (d) – (g))。Ge-タルク前駆体を, 473K の条件で加熱した場合, $4.25\text{MgO} \cdot 4\text{GeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のピークと $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のピークに一致した (Fig. 3.5 (b))。この加熱温度を 473K から増大した 583K で Ge-タルク前駆体を加熱した場合, $4.25\text{MgO} \cdot 4\text{GeO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に由来するピークは消失し, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と Ge-タルクのピークに一致した (Fig. 3.5 (c))。この Fig. 3.6 の結果は, 593K から 873K の範囲で加熱した場合, Ge-タルク前駆体から Ge-タルクが形成されることを示している。

これらの 593 K から 873 K までの範囲で加熱した表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.67 を示す Ge-タルクを触媒としたエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応において, 反応条件の検討を行った。Ge-タルク形成における加熱温度が 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響を明らかにするために, 反応前処理温度を 593K から 873K までの範囲で検討した。反応条件は, 反応温度 673K, 加熱時間 4 h, エタノール分圧 101.3 kPa で行った。流通時間 1 h の結果を Fig. 3.6 に示す。1,3-ブタジエンの生成速度は, 加熱温度が 673 K から 683 K のとき, 最大となった。加熱温度が 593K から 873K に増大するに従い, エタノールの転化率は, 38% から 45% に増大した。1,3-ブタジエンの選択率は, 加熱温度が 673K のとき, 最大となった。この加熱温度 673K

の場合, 1,3-ブタジエンの選択率は 72.4%であった。これらの Fig. 3.6 の加熱温度 673K で Ge-タルク前駆体を加熱した Ge-タルクが最も高い選択性を示した結果から, Ge-タルクの加熱温度を 673 K と決定した。

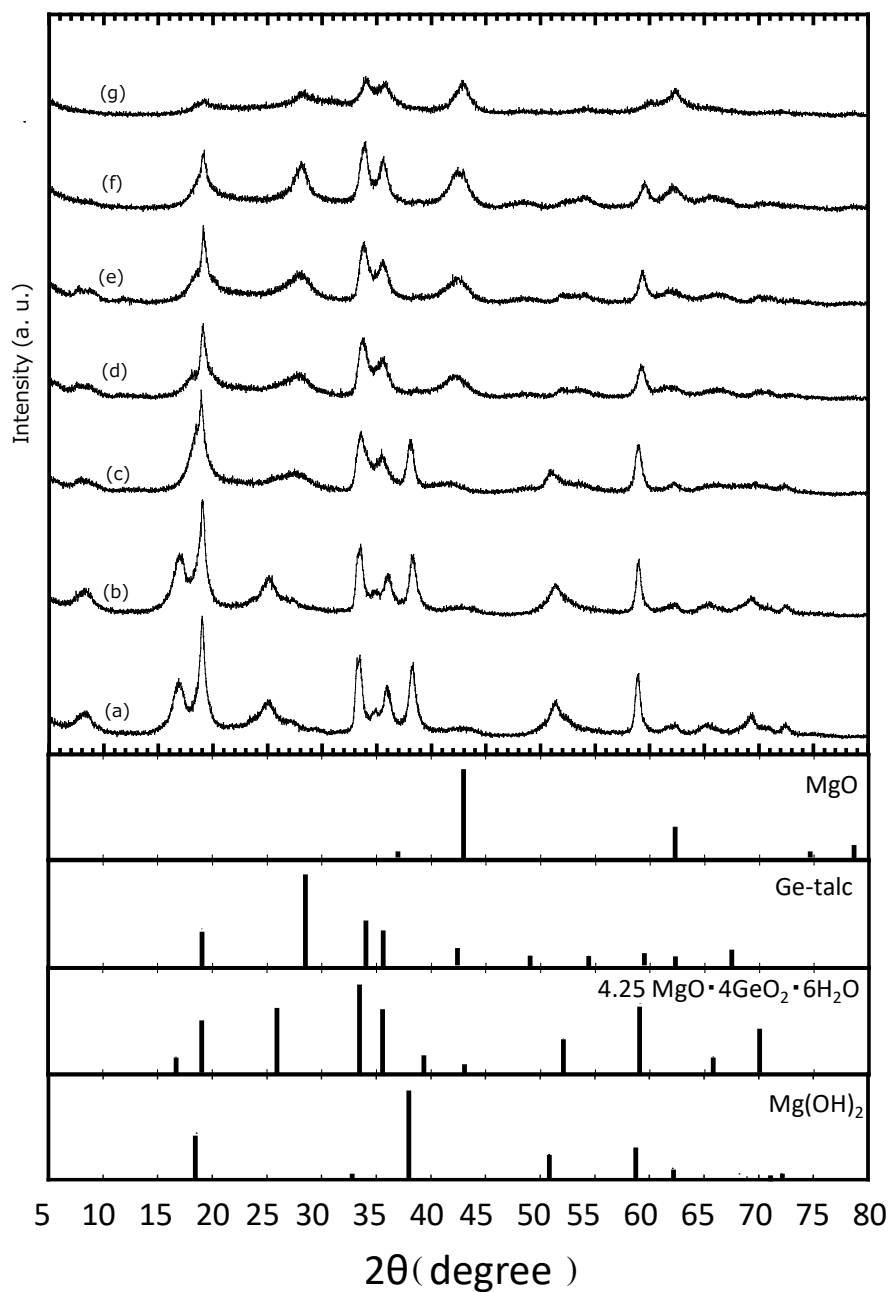


Fig. 3.5 合成条件である加熱温度が Ge-タルク形成に及ぼす影響

(a) 水熱合成後,
加熱温度 (b) 473K, (c) 583K, (d) 593K, (e) 673K, (f) 773K, (g) 873K

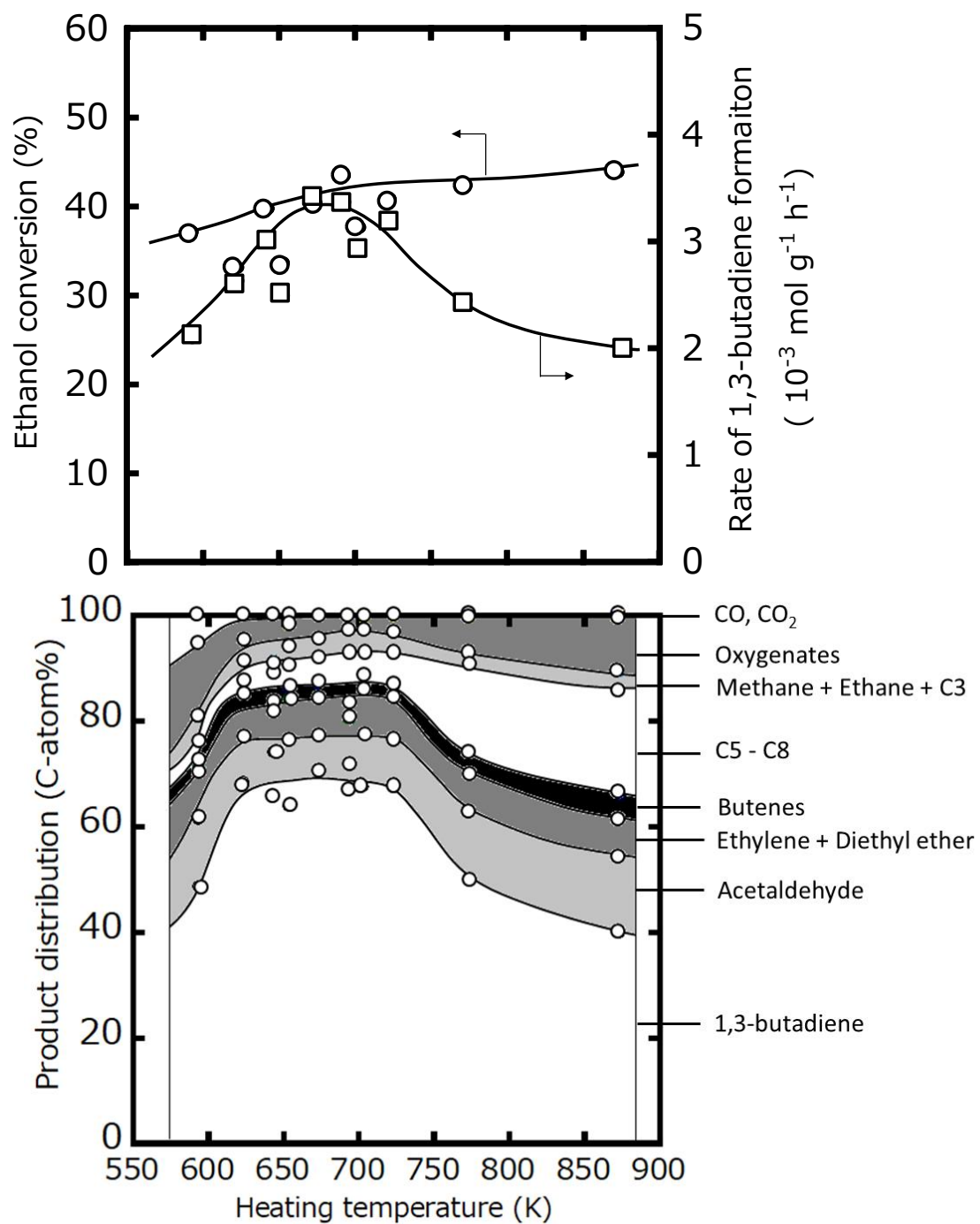


Fig. 3.6 加熱温度が 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

3.3.6 Ge-タルク形成における加熱時間がエタノール転化反応に及ぼす影響

加熱温度が 593K から 873K の範囲の場合、Ge-タルク前駆体から Ge-タルクが形成された。また、この加熱温度が 593K から 873K の範囲の場合、加熱温度が 673K で 1,3-ブタジエンの選択率が最大を示した。

加熱時間が、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.67 を示す Ge-タルクを触媒としたエタノール転化反応における、1,3-ブタジエンの生成速度の生成物の選択率に及ぼす影響を明らかにするために、加熱時間を 2 h から 14 h までの範囲で検討した。これらの時間で加熱した MgO-GeO_2 の結晶構造は Ge-タルクであった。反応条件は、反応温度 673 K, 加熱温度 673 K, エタノール分圧 101.3 kPa で行った。この条件における流通時間 1 h の結果を Fig. 3.7 に示す。

加熱時間が 2 -8 h の場合、エタノールの転化率はほぼ一定であった。この場合、エタノール転化率は、およそ 40% であった。加熱時間をさらに長くした場合、エタノールの転化率は減少した。加熱時間が 2 -8 h の場合、1,3-ブタジエンの生成速度は、およそ $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。加熱時間をさらに長くした場合、1,3-ブタジエンの生成速度は減少した。この 1,3-ブタジエンの生成速度の減少の要因は、加熱時間の増大による Ge-タルクの活性点の減少であると考えられる。1,3-ブタジエンの選択率は、加熱時間 4 h で、最大を示した。この場合、1,3-ブタジエンの選択率は、72.4% であった。アセトアルデヒドの選択率は、加熱時間が増大するに従い、減少した。炭素数 5-8 である炭化水素 (Fig. 3.20 で C5 – C8 と表記) の選択率は、加熱時間が増大するに従い、増大した。他の生成物の選択率は、加熱時間に対して、ほとんど影響しなかった。これらの Fig. 23.7 の加熱時間 4 h で Ge-タルク前駆体を加熱した Ge-タルクが最も高い選択性を示した結果から、Ge-タルクの加熱時間を 4 h と決定した。

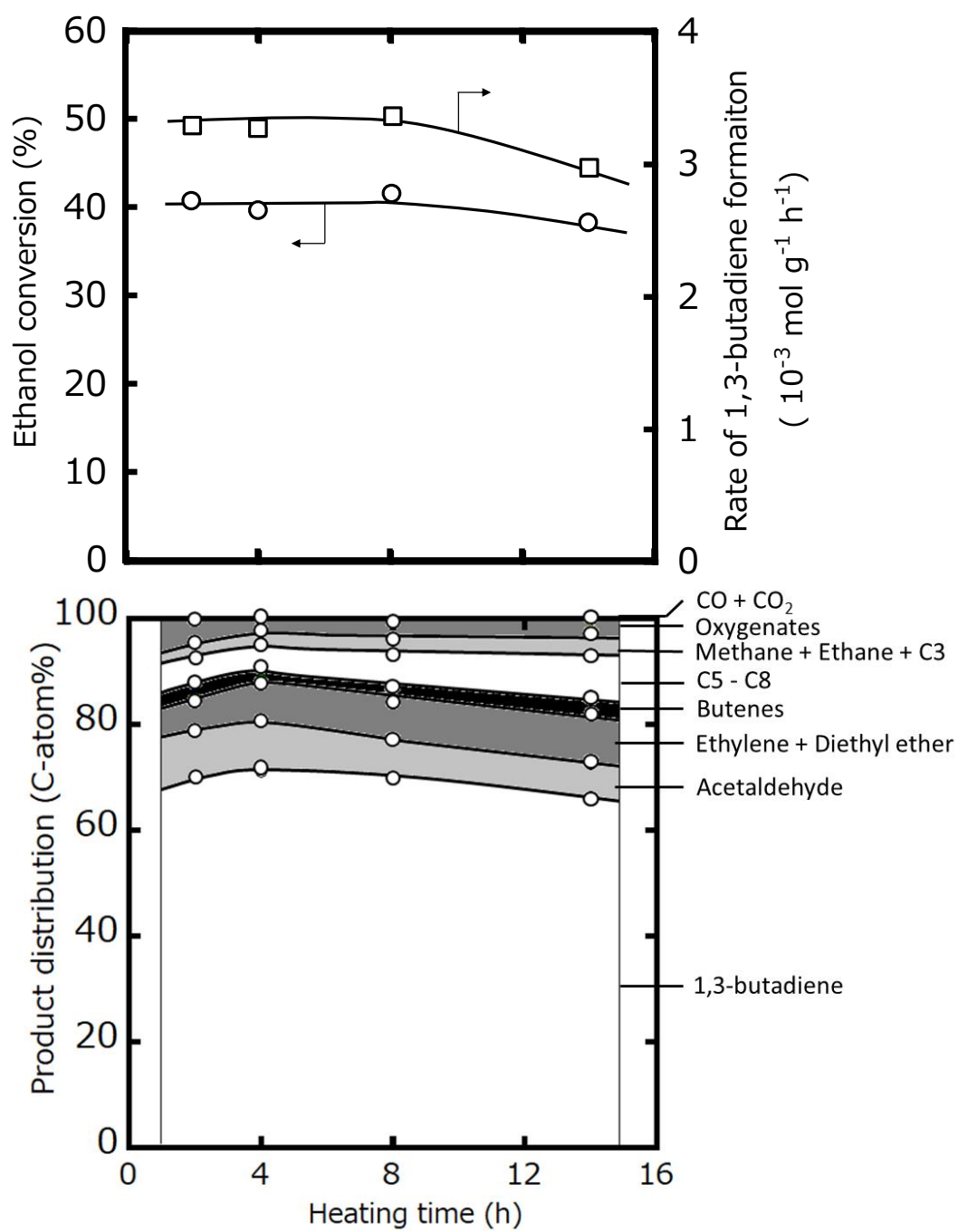


Fig. 3.7 加熱時間が1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

3.3.7 形成できる Ge-タルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の範囲

3.3.1 節から 3.3.6 節までの合成条件を検討することで、ICP 測定で原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.72 を示す Ge-タルクが合成できることを明らかにした。2.3.5 節で MgO と SiO_2 をから構成されるタルクは、原料である原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Si})$ が 0.43 - 0.60 で合成した場合、合成できる。そのため、表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が異なる Ge-タルクが合成できると考えた。合成できる Ge-タルクの表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の範囲を、合成条件を検討することで、明らかにした。これらの合成条件を検討することで、表面付近の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.71 の範囲を示す Ge-タルクを合成した。合成できた Ge-タルクの XRD パターンを Fig. 3.8 に示す。合成できた Ge-タルクにおける XPS による表面の原子比、ICP によるバルクの原子比、窒素吸脱着測定で明らかにした比表面積、XRD パターンのピーク位置より明らかにした Ge-タルクの単位格子をそれぞれ Table 3.3 に示す。Table 3.3 で合成した複合酸化物 MgO-GeO_2 における XRD パターンのピーク位置は、Ge-タルクのピーク位置と一致した。またこれらの XRD パターンにおいて、原料である MgO と GeO_2 に由来するピークは観測されなかった。これらの Ge-タルクにおいて、XPS 測定の場合、表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.71 の範囲、ICP 測定の場合、バルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.43 から 0.74 の範囲であることを明らかにした。

表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.74 より多い 0.76 を示す複合酸化物 MgO-GeO_2 の場合、Ge-タルクに由来するピークを観測した。しかし、この表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.76 を示す複合酸化物 MgO-GeO_2 の場合、 $2\theta = 78^\circ$ 付近の MgO に由来するピークを観測した (Fig. 3.8)。この Fig.3.8 の結果は、 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.76 を示す複合酸化物 MgO-GeO_2 の結晶構造は、Ge-タルクと MgO であることを示している。以上の Fig. 3.8 (a) - (g) の結果より、Ge-タルクを合成できる原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は、XPS 測定による、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.71 の範囲であることを明らかにした。

これらの合成した Ge-タルクにおける ICP 測定で明らかにした原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ と XPS 測定で明らかにした原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の関係を Fig. 3.9 に示す。Fig.3.9 における点線は、ICP 測定と XPS 測定によるそれぞれの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が一致した場合を示している。合成した Ge-タルクにおいて、ICP 測定によるバルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ と XPS 測定による表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の関係はほぼ比例関係であった。この ICP 測定と XPS 測定の結果は合成したゲルマニウムタルクにおいて、構成原子である Mg と Ge 原子が均一に分散していると考えられる。また、XPS 測定による表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は、ICP 測定によるバルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ に比べてわずかに小さい。例えば、ICP 測定の $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.73 の場合、XPS

測定 of $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は 0.60 である。Ge-タルクは, Ge と酸素から成る 2 つの四面体シートが Mg と酸素から構成される八面体シートを挟んだ層状構造である。そのため, この ab 面における Ge 原子の位置が Mg 原子に比べて,より表面ある, XPS 測定による表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は, ICP 測定によるバルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ に比べてわずかに小さいと考えられる。

合成した Ge-タルクの SEM 画像を Fig. 3.10 に示す。合成した Ge-タルクの形状は, 原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ に依存せず, 六角形の板状であった。

Table 3.3 合成した Ge-タルクと MgO , GeO_2 の原子比, 比表面積, 格子定数

Catalyst.	Molar ratio		Surface area (m ² g ⁻¹)	Lattice parameter			
	Mg / (Mg + Ge)						
	ICP	XPS		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Ge-talc	0.74	0.67	125	5.321	9.320	9.690	100.624
Ge-talc	0.73	0.60	123	5.451	9.348	9.610	100.604
Ge-talc	0.61	0.57	68	5.381	9.343	9.643	100.034
Ge-talc	0.52	0.46	26	5.392	9.351	9.656	100.617
Ge-talc	0.43	0.38	21	5.446	9.368	9.700	100.588
GeO ₂	—	—	5.8	—	—	—	—
MgO	—	—	315	—	—	—	—

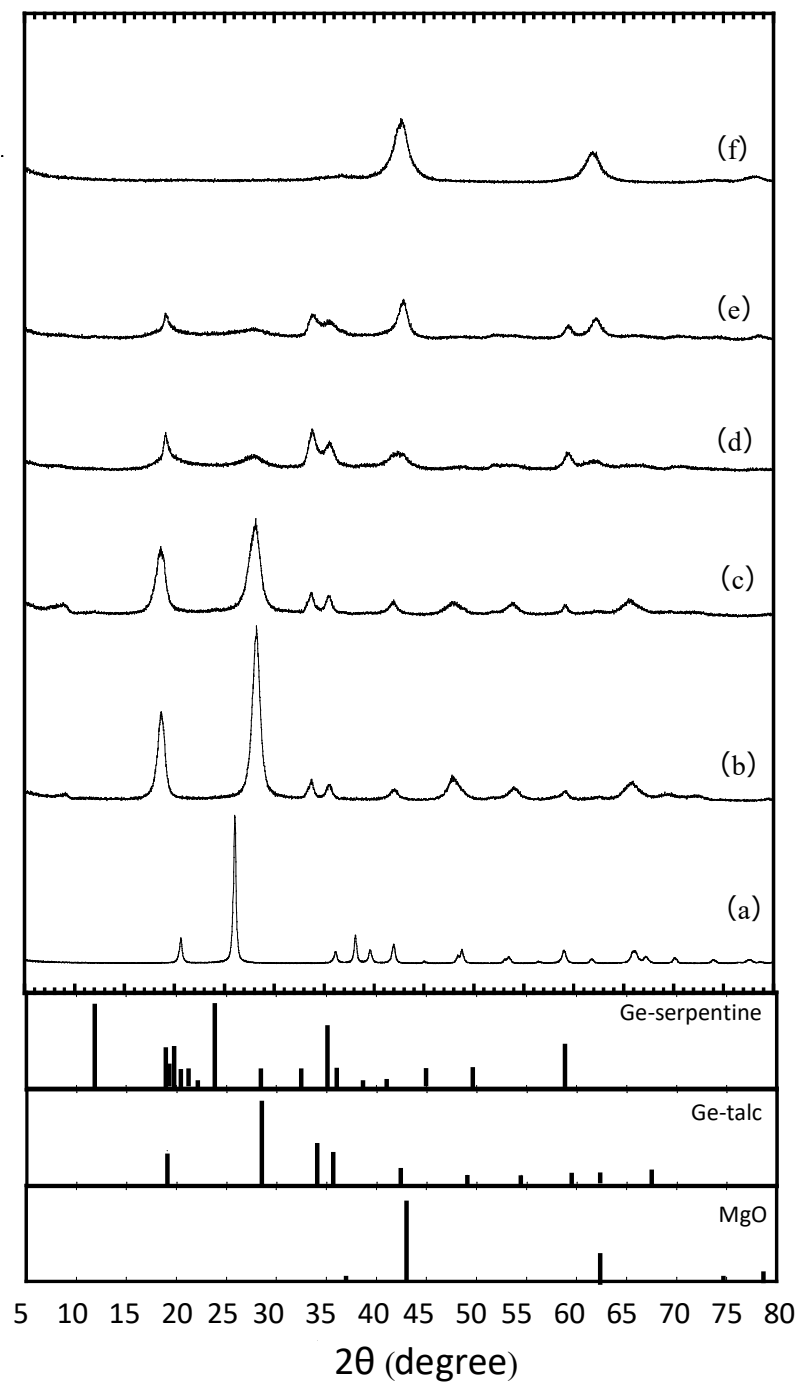


Fig. 3.8 原子比 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.72 を示す Ge-タルクと MgO , GeO_2 の

XRD パターン

(a) GeO_2 ,

(b) – (e) Ge-タルク $\text{Mg}/(\text{Ge} + \text{Mg})$ (b) 0.38, (c) 0.52, (d) 0.70, (e) 0.81

(f) MgO

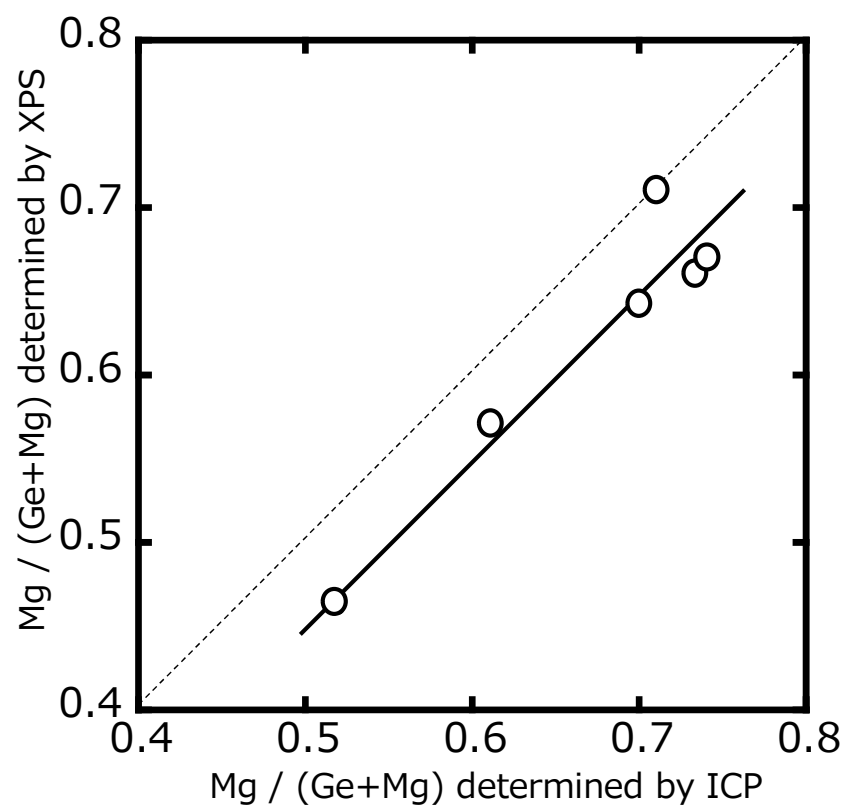
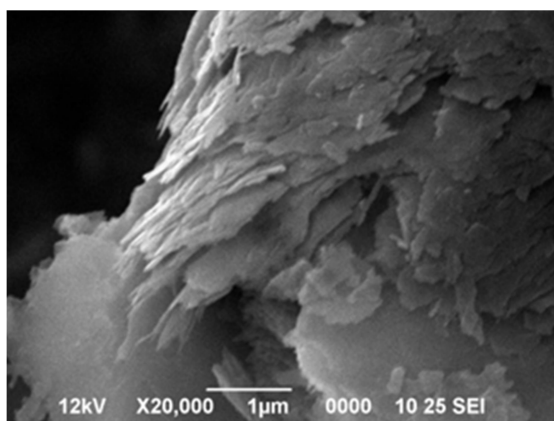
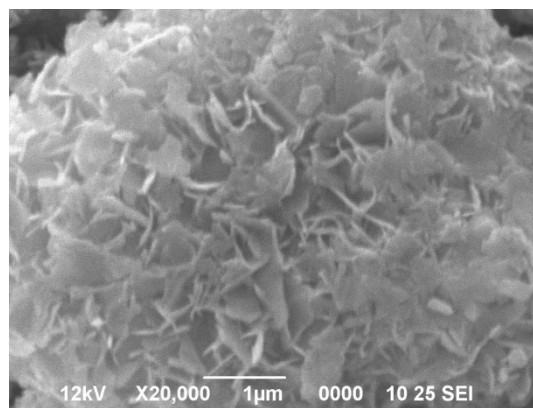


Fig.3.9 合成した Ge-タルクにおける ICP 測定によるバルク原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ と XPS 測定による表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の関係



(a) $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge}) = 0.43$



(b) $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})_{\text{ICP}} = 0.71$

Fig.3.10 合成した Ge-タルクの SEM 画像

3.3.8 Ge-タルクの原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が XPS 測定による表面電子状態に

及ぼす影響

3.3.7 節で XPS 測定により表面原子比 0.38 から 0.72 までの範囲で、Ge-タルクが合成できることを明らかにした。その測定した Ge-タルクの Mg_{2p} , Ge_{3d} と O_{1s} の XPS スペクトルをそれぞれ Fig.3.11, 3.12 にそれぞれ示す。Fig. 3.12 における太線は測定値、細線はベースライン、点線は後述する波形分離をした値をそれぞれ示している。 Mg_{2p} と Ge_{3d} 軌道の場合、これらの XPS スペクトル形状は表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ に依存しなかった (Fig.3.11)。一方、 O_{1s} 軌道の電子の XPS スペクトルの場合、表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が増大するに従い、ショルダーピークが観測された (Fig.3.12)。また、表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ に対する XPS の半値幅をそれぞれ Fig. 3.13 に示す。この Fig. 3.13 のプロットの幅は 4 回以上測定した結果を示している。 Mg_{2p} と Ge_{3d} 軌道の XPS スペクトルの半値幅は、表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ に依存しなかった。一方、 O_{1s} 軌道の XPS スペクトルにおける半値幅は、表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が増大するに従い、増大した。これらの Fig. 3.12 と Fig. 3.13 の結果は、合成した Ge-タルクにおいて、表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ の増大するに従い、表面の O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーの異なる酸素原子の存在割合が増大していると考えられる。

表面の O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーのピーク分割を考えやすくするため、最初に 2 つに分割した (Fig. 3.12)。これらの波形分離後の結合エネルギーを示すピークをそれぞれ低エネルギー側から Peak 1 と Peak 2 と表記した。この Peak 1 と Peak 2 の O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーと表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ の関係を Fig. 3.14 に示す。この Fig.3.14 におけるプロットの幅は 4 回以上測定した結果を示している。表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が 0.38 の場合、Peak 1 と Peak 2 の結合エネルギーは、それぞれ 530.5 ± 0.5 eV と 532.2 ± 0.5 eV であった。表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が 0.43 から 0.68 までは Peak1 と Peak 2 の結合エネルギーは共にほぼ一定であった。さらに表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が 0.68 より増大すると、Peak1 と Peak 2 の結合エネルギーは共に減少した。表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が 0.71 の場合、Peak 1 と Peak 2 の結合エネルギーは、それぞれ 530.1 ± 0.1 eV と 531.7 ± 0.1 eV であった。

XPS 測定による O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーは、酸素の近傍における原子の電気陰性度に依存する。例えば、イオン交換 X 型ゼオライトと Y 型ゼオライトの場合、XPS 測定による O_{1s} 軌道の電子のエネルギーは、イオン交換した金属におけるポーリングの電気陰性度 ($H^+ < Li^+ < K^+ < Cs^+$) が増大するに従い、減少する^[1]。これは、酸素原子に隣接した電気陰性度のより大き

い原子に、酸素原子における原子核に取り巻く外殻軌道の電子が流れ込む。この電子の動きにより、酸素原子の原子核に取り巻く電子の数が減少する。言い換えると 酸素原子の電子密度が減少する。この酸素原子において全体の電荷の中性を保つため、この酸素原子に取り巻く残りの電子は、イオン交換する前の酸素原子に取り巻く電子に比べて、より強く酸素原子の原子核の正電荷に引き付けられる。この電子がより強く正電荷に引き付けられることで、各軌道のエネルギー準位は小さくなる。各軌道のエネルギー準位が減少することで、XPS 測定における O_{1s} の電子の結合エネルギーが増大する。従って、酸素原子の近傍の原子の電気陰性度が増大するに従い、 O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが増大する。

Ge-タルクの場合、異なる原子と結合した酸素原子は 3 種類である。これらの酸素原子は、八面体の端に存在するそれぞれ Mg 原子と H 原子に結合した酸素 (O_H)、Mg 原子と Ge 原子に結合した酸素 (O_{oct}) と、四面体の端に存在する Ge 原子に結合した酸素 (O_{tert}) である。この Ge-タルクの構成元素である Mg, Ge, H におけるポーリングの電気陰性度は、それぞれ 1.31, 2.01, 2.20 である。Ge 原子の場合、H 原子に比べてわずかに電気陰性度が大きい。そのため、Mg 原子と Ge 原子に結合した O_{oct} における O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーは、Mg 原子と H 原子に結合した O_H における O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーに比べて、小さい。一方、Ge 原子の場合、Mg 原子に比べて、電気陰性度が小さい。そのため、Mg 原子と Ge 原子に結合した O_{oct} における O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーは、Ge 原子に結合した O_{tert} における O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーに比べて、大きいと考えられる。

ここで、H 原子と Ge 原子のポーリングの電気陰性度の差は、Ge 原子と Mg 原子のポーリングの電気陰性度の差に比べて、きわめて小さい。この電気陰性度の差が小さいため、合成した Ge-タルクにおける O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーは 2 種類であると考えられる。従って、合成した Ge-タルクの O_{1s} 軌道のスペクトルを 2 つに波形分離したことは妥当であると考えられる。

次に、表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が Mg_{2p} 軌道と Ge_{3d} 軌道の電子の結合エネルギーとの関係を Fig.3.13 に示す。表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が増大するに従い、 Mg_{2p} 軌道と Ge_{3d} 軌道の電子の結合エネルギーは共に減少した。以上の結果から、合成した Ge-タルクにおいて、表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が増大するに従い、構成原子の各軌道である Mg_{2p} , Ge_{3d} , O_{1s} 軌道の電子のエネルギーは共に、減少することが明らかになった。この結果は、合成した Ge-タルクの $Mg / (Mg + Ge)$ が増大するに従い、構成される Mg, Ge, O 原子の電子密度が増大したと考えられる。

化学結合した原子において、片方の電子密度が増大すれば、他方の電子密度は減少する。ところが、合成した Ge-タルクにおいて、表面原子比 $Mg / (Mg + Ge)$ が増大するに従い、構成原子の

各軌道である Mg_{2p} , Ge_{3d} , O_{1s} 軌道の電子のエネルギーは、共に減少した。これらの結果は、合成した Ge-タルクにおける表面付近の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、結晶構造内部の原子における電子の結合エネルギーが増大したと考えられる。

これらの表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の異なる Ge-タルクにおける、構成酸素原子の割合を明らかにするために、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ と波形分離後の Peak 1 と Peak 2 で示されるそれぞれの表面酸素原子の割合の関係を Fig. 3.15 に示す。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 の場合、全表面原子に対する Peak 1 の表面酸素原子の割合は、 0.097 ± 0.02 であった。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増加するにつれて、Peak 1 の表面酸素原子の割合は増大した。さらに表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.67 より増加した場合、Peak 1 の表面酸素原子の割合は、一定となった。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.71 の場合、全表面原子に対する Peak 1 の表面酸素原子の割合は、 0.250 ± 0.014 であった。一方、Peak 2 の酸素原子の割合は、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 の場合、 0.529 ± 0.014 であった。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増加するにつれて、Peak 2 の表面酸素原子の割合は減少した。から 0.348 ± 0.301 まで減少した。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.71 の場合、全表面原子に対する Peak 2 の表面酸素原子の割合は、 0.350 ± 0.010 であった。この結果は、合成した Ge-タルクにおける表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、 O_H または、 O_{oct} の割合が増大し、 O_{tert} の割合が減少したと考えられる。

またこの XPS 測定で明らかにした表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 を示す合成した Ge-タルクの場合、 O_H と O_{oct} に由来する Peak1 と O_{TERT} に対する O_H と O_{oct} の表面酸素原子数の存在比は、 5.592 ± 0.948 である。一方、Ge-タルクの単位ユニットあたりの O_{TERT} , O_H , O_{oct} の原子数は、それぞれ 48, 16, 32 である。そのため、Ge-タルクの単位格子における $\text{O}_{\text{TERT}} / (\text{O}_\text{H} + \text{O}_{\text{oct}})$ の割合は 1 ($= 48 / (16 + 32)$) である。従って、この XPS 測定で算出した $\text{O}_{\text{TERT}} / (\text{O}_\text{H} + \text{O}_{\text{oct}})$ の割合が、単位ユニットあたりの原子数から算出した $\text{O}_{\text{TERT}} / (\text{O}_\text{H} + \text{O}_{\text{oct}})$ の割合に比べて多い。一方、Ge-タルクは、Ge と酸素からなる 2 つの四面体シートが O と Mg から構成される八面体シートを挟んだ層状構造である。そのため、Ge-タルクの ab 面の場合、四面体を構成する O_{TERT} は、八面体を構成する O_H と O_{oct} に比べて外表面に存在する。さらに層状構造は、c 軸方向の結晶面に比べて、ab 面の結晶面が成長しやすい^[2]。この ab 面の場合、表面は四面体 GeO_4 で構成される。従って、Ge-タルクの Mg 近傍の酸素原子に対する Ge 近傍の酸素原子の存在する数は、結晶表面の場合、結晶構造内に比べて、多いと考えられる。そのため、合成した Ge-タルクにおいて、XPS 測定で算出した表面付近の $\text{O}_{\text{TERT}} / (\text{O}_\text{H} + \text{O}_{\text{oct}})$ ($= 5.592 \pm 0.948$) が、単位格子あたりの $\text{O}_{\text{TERT}} / (\text{O}_\text{H} + \text{O}_{\text{oct}})$ ($= 1$) に比べて多いと考えられる。

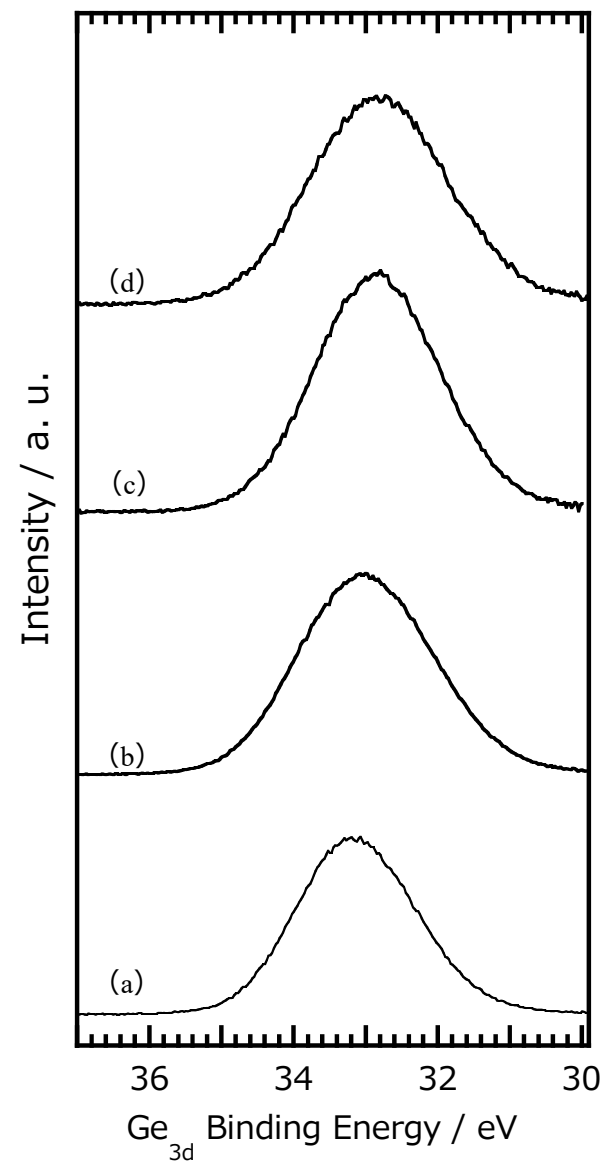
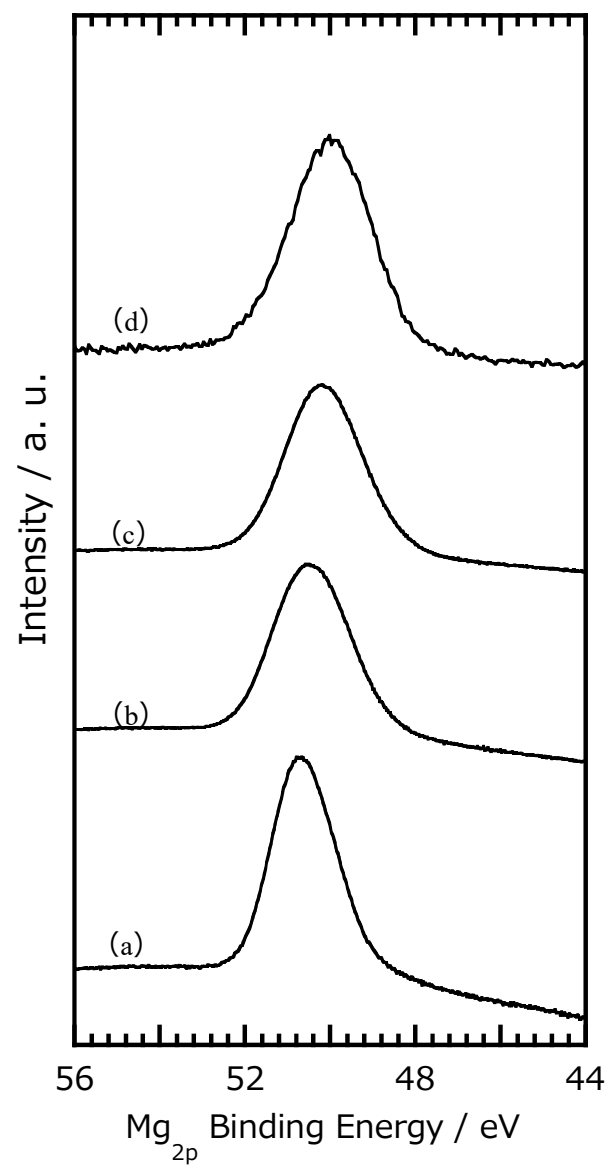


Fig. 3.11 表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.67 の範囲を示す Ge-タルクにおけ Mg_{2p} と Ge_{3ds} 軌道の XPS スペクトル

XPS 測定で決定した表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ (a) 0.38, (b) 0.46, (c) 0.57, (d) 0.67

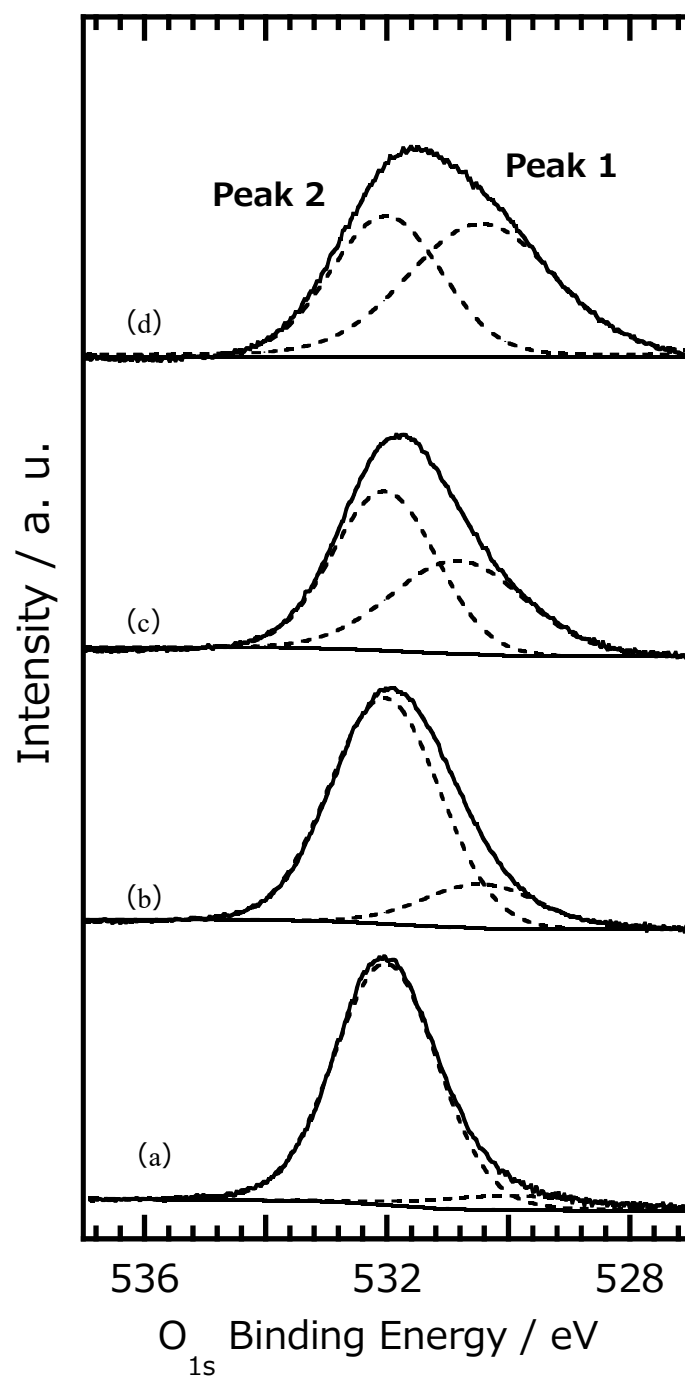


Fig. 3.12 表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.67 の範囲を示す Ge-タルクにおける O_{1s} 軌道の XPS スペクトル

表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ (a) 0.38, (b) 0.46, (c) 0.57, (d) 0.67

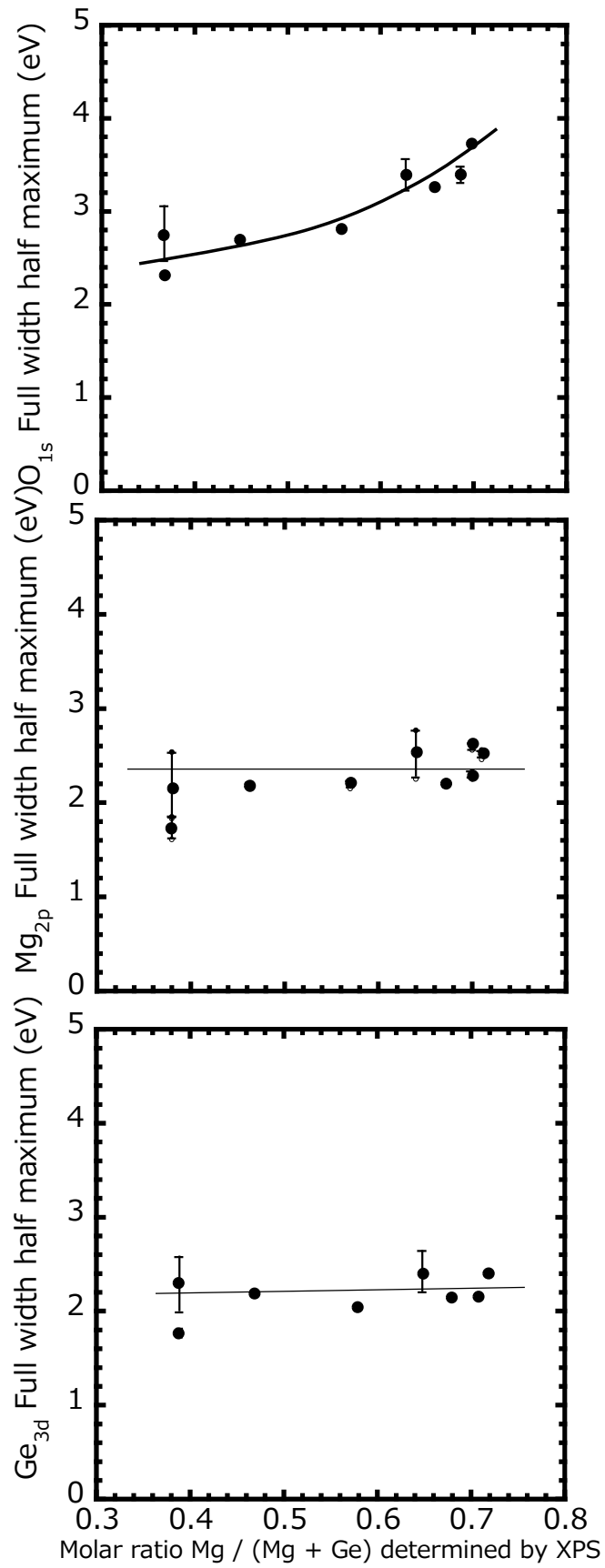


Fig. 3.13 合成した Ge-タルクにおける表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が Mg_{2p} と Ge_{3d} , O_{1s} 軌道の半値幅に及ぼす影響

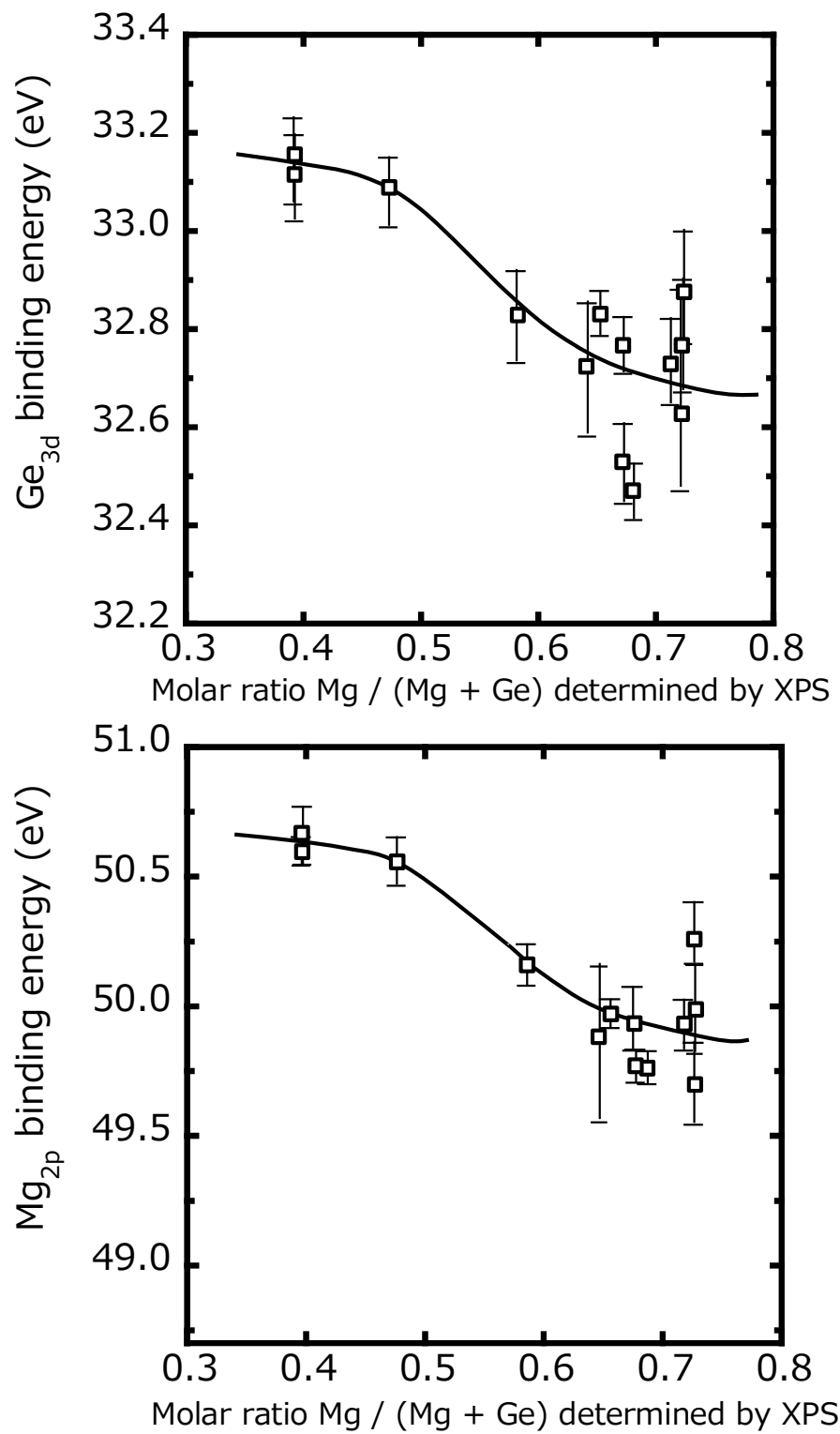


Fig. 3.14 Ge-タルクにおける表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が Mg_{2p} と Ge_{3d} 軌道の電子の結合エネルギーに及ぼす影響

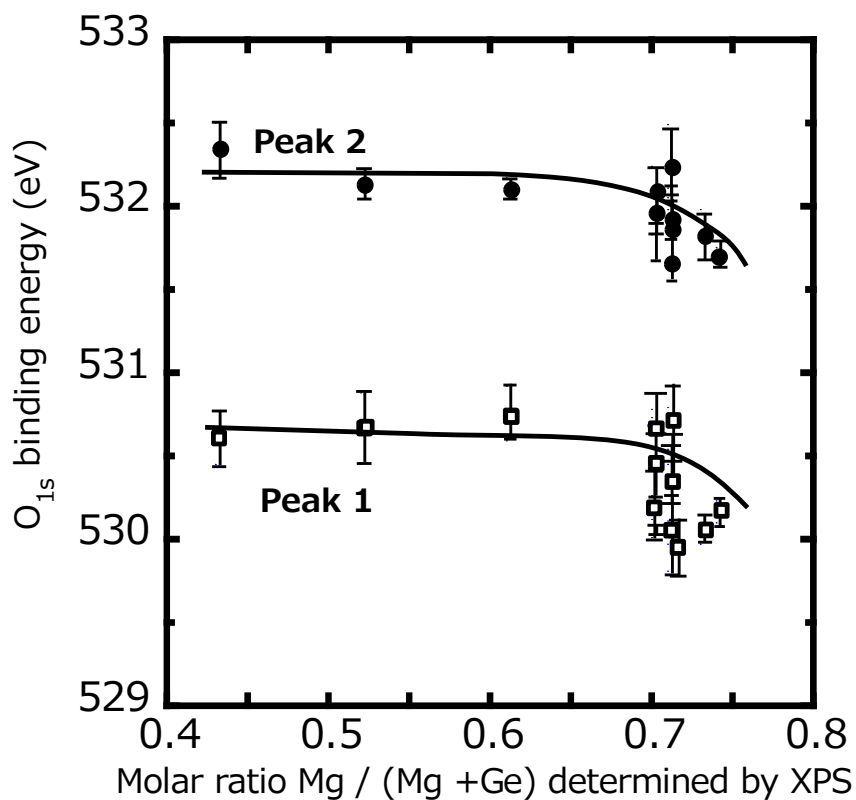


Fig. 3.15 Ge-タルクにおける表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーに及ぼす影響

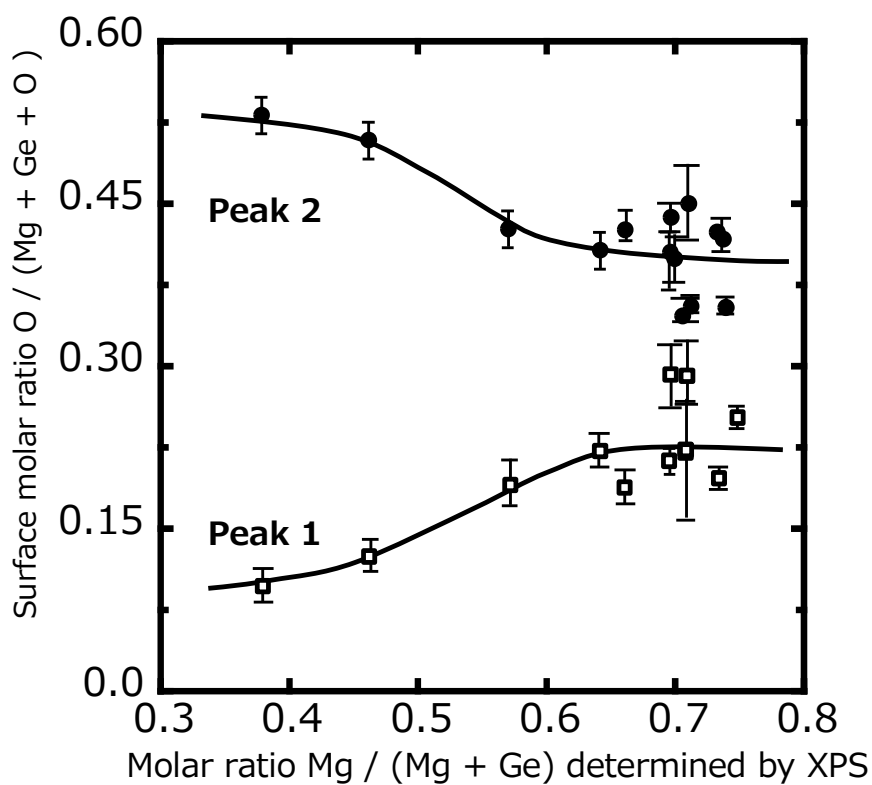


Fig. 3.16 Ge-タルクにおける表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が $\text{O} / (\text{Mg} + \text{Ge} + \text{O})$ に及ぼす影響

3.3.9 Ge-タルクにおける原子比 $\text{Mg} / (\text{Ge} + \text{Mg})$ と局所構造の関係

3.3.6 項で合成条件を検討することで、XPS 測定による表面の原子比が 0.38 から 0.72 までの範囲を示す Ge-タルクを合成できた。合成した Ge-タルクにおける、ICP 測定で明らかにしたバルク原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が格子定数に及ぼす影響を Fig. 3.17 に示した。合成した Ge-タルクの格子定数の算出は、XRD 測定で明らかにした複数のピーク位置を用いて行った。合成した Ge-タルクの結晶系は、過去に報告されている三方晶を使用した。Ge-タルクのバルク原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.43 を示す Ge-タルクの場合、格子定数 a, b, c, β は、それぞれ $5.446 \text{ \AA}, 9.368 \text{ \AA}, 9.700 \text{ \AA}, 100.588^\circ$ であった。合成した Ge-タルクのバルク原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、格子定数 a と b は共に減少した。バルク原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.74 のとき、格子定数 a と b はそれぞれ、 $5.321 \text{ \AA}, 9.320 \text{ \AA}$ であった。一方、格子定数 c は表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ に依存しなかった。これらの結果は、バルク原子 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の増大は、Ge-タルクの結晶面 ab に影響を及ぼしていると考えられる。

合成した Ge-タルクにおける XPS 測定において、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、 Mg 近傍の酸素原子の割合が増大することを明らかにした(Fig. 3.9)。XPS 測定で明らかにした表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ と ICP 測定で明らかにしたバルク原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は、ほぼ比例関係であった。この結果は、合成した Ge-タルクにおける Mg 原子と Ge 原子は、構造内で均一に分散していると考えられる。また XRD 測定で合成した Ge-タルクにおいて、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、 ab 面に影響を及ぼすことを明らかにした(Fig. 3.17)。言い換えると、表面原子比 $\text{Ge} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が減少するに従い、 ab 面に影響を及ぼした。Ge-タルクにおける ab 面は、 Ge と酸素からなる四面体がシートになった結晶面である。この Ge-タルクは化学式 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ で示される層状構造である。この化学式の場合、Ge-タルクの構成原子である Mg と Ge に対する Mg 原子の割合は、 $0.428 (=3 / (3 + 4))$ である。これらの結果は、Ge-タルクの構成原子である表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、Ge-タルクにおける Ge と酸素からなる四面体がシートの格子欠陥ができていたことが示唆された。

化学式で示される Ge-タルクの場合、1 つの四面体 GeO_4 は、 O_{tert} 原子を介して他の 3 つの GeO_4 と結合している。この場合、 Ge 原子に対する O_{tert} 原子の割合は、2.5 である。この四面体 GeO_4 における O_{tert} 原子が他の四面体 GeO_4 と共有していない場合、 Ge 原子に対する O_{tert} 原子の割合は 3.0 である。つまり、Ge-タルクの四面体シートにおいて、酸素原子を介して結合している四面体 GeO_4 の数が減少するに従い、 Ge に対する O_{tert} の割合は増大する。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.72 を示す合成した Ge-タルクにおいて、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、

四面体 GeO_4 の欠陥の数が増大しているならば、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、Ge 原子に対する O_{tert} 原子の割合が増大するはずである。そのため、XPS 測定による合成した Ge-タルクにおける表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ と Ge 原子に対する O_{tert} 原子の割合の関係を明らかにした。この結果を Fig.3.18 に示す。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 の場合、Ge 原子に対する O_{tert} 原子の割合は、およそ 2.4 であった。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.60 まで増大した場合、Ge 原子に対する O_{tert} 原子数の割合は、わずかに増大した。この表面原子比の場合、Ge 原子に対する O_{tert} 原子の割合は、さらに表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.60 から増大すると、Ge 原子に対する O_{tert} 原子の割合は急激に増大した。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.72 の場合、Ge 原子に対する O_{tert} 原子の割合は、これらの結果は、合成した Ge-タルクにおいて、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、四面体 GeO_4 の欠陥の数が増大していると考えられる。この四面体シート中の GeO_4 の欠陥が生じることにより、表面付近に、八面体の MgO_6 が露出する。従って、この四面体シート中の GeO_4 の欠陥の数が増大するに従い、全構成原子に対する八面体 MgO_6 の数の割合が増大する。そのため、合成した Ge-タルクにおいて、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、全構成原子に対する Mg と結合した O_{oct} , O_{H} が増大したと考えられる。

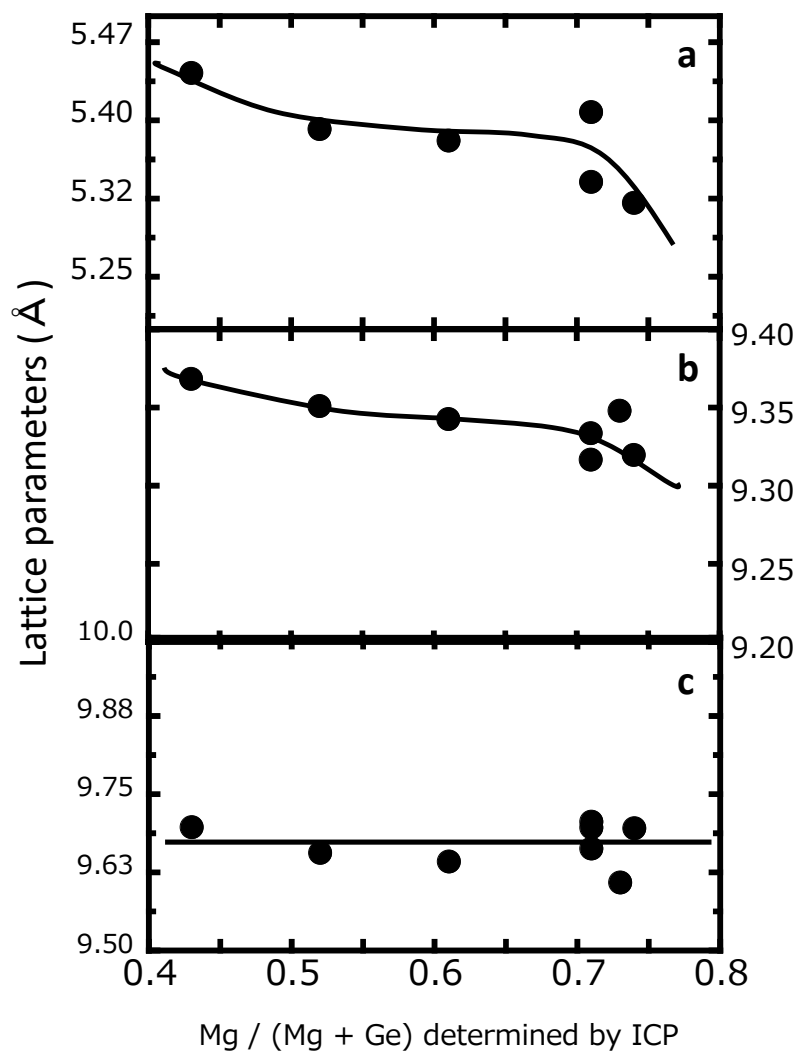


Fig.3.17 合成した Ge-タルクにおける ICP 測定による
バルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が格子定数に及ぼす影響

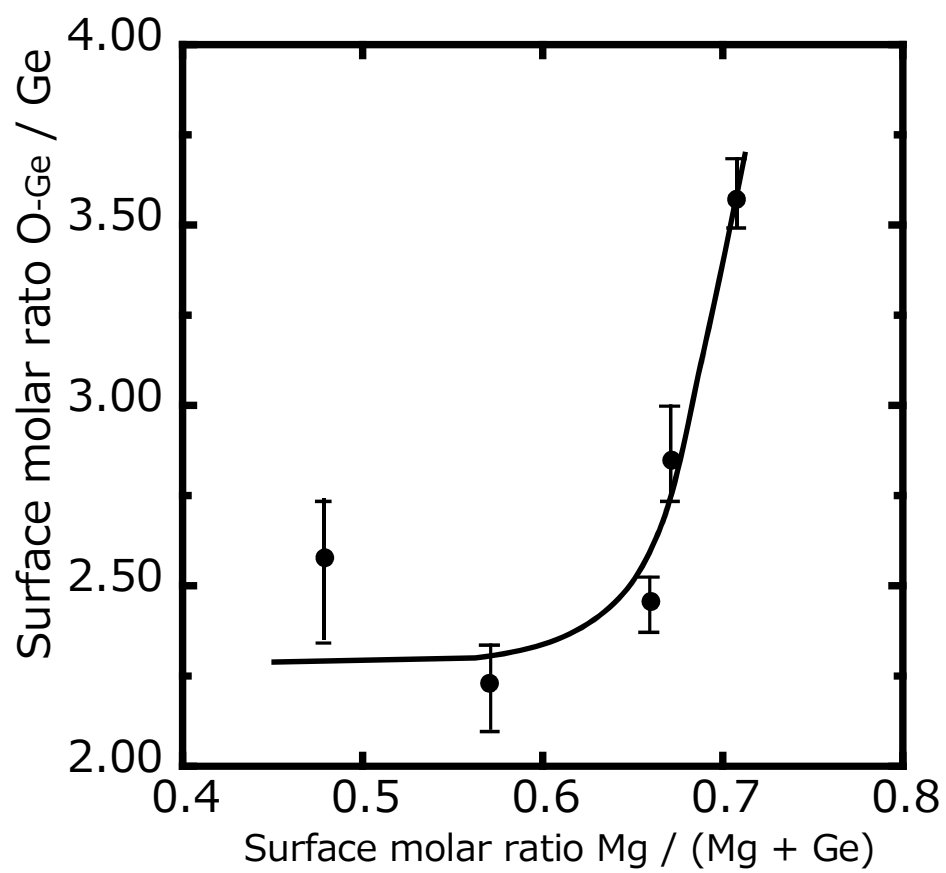


Fig. 3.18 Ge-タルクにおける表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が $\text{O}_{\text{peak1}} / \text{Ge}$ に及ぼす影響

3.3.10 Ge-タルクを触媒としたエタノール転化率が 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布

に及ぼす影響

エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応は、複数の反応からなる逐次反応である。そのため、生成物分布と 1,3-ブタジエンの生成速度は、エタノールの転化率に依存する。エタノールの転化率が生成物分布と 1,3-ブタジエンの生成速度に及ぼす影響を明らかにするために、接触時間を変えることによってエタノールの転化反応をおこなった。反応条件は、反応温度 673K、反応前処理温度 673K、反応前処理時間 4 h、エタノール分圧 101.3 kPa で行った。触媒として、表面原子比 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.67 を示す Ge-タルクを用いた。エタノールの転化反応が 1,3-ブタジエンの生成速度、生成物分布に及ぼす影響を Fig.3.20 に示す。エタノールの転化率が増大するに従い、1,3-ブタジエンの選択率が増大した。エタノールの転化率が 40-60 %付近で 1,3-ブタジエンの選択率が最大を示した。エタノールの転化率が 39.6%の場合、1,3-ブタジエンの選択率は、72.4%であった。さらに転化率が増大すると、1,3-ブタジエンの選択率は減少した。エタノールの転化率が 20%未満の場合、アセトアルデヒドが主な生成物であった。この場合、アセトアルデヒドの選択率は、エタノールの転化率が増加するにつれて、減少した。

特にエタノールの転化率が 10%付近でアセトアルデヒドの選択率が急激に減少した。この減少したエタノールの転化率は、1,3-ブタジエンの選択率が増大した転化率と一致した。この結果は、アセトアルデヒドがエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応の中間生成物であることを示している。エチレンとジエチルエーテルの選択率はエタノールの転化率が 0%付近で 5%であった。これらの結果は、エチレンとジエチルエーテルが生成はエタノールから生成していることを示している。さらにこのエチレンとジエチルエーテルの選択率は、エタノールの転化率に依存しなかった。この結果は、エタノールから生成したエチレンが 1,3-ブタジエンに変化しない副生成物であることを示している。ブテンの選択率は、エタノールの転化率が 40%付近で、増大した。この結果から目的物質である 1,3-ブタジエンが水素化されることで、ブテンが形成していると考えられる。メタンとエタン、炭素数が 3 の炭化水素、炭素数が 5 から 8 の炭化水素、含酸素間化合物の選択率は、エタノールの転化率が 40%付近から増大した場合、共に増大した。CO と CO₂ の選択率は、エタノールの転化率がおおよそ 50%付近から増大すると、増大した。以上の結果より、表面原子比 $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.71 を示す Ge-タルクを触媒とした場合、1,3-ブタジエンの生成速度と選択率は、エタノールの転化率がおおよそ 40 - 50%付近の場合、最大を示した。以降の項では、1,3-ブタジエンの生成速度と生成物の選択率を比較するために、エタノールの転化率がお

よそ 40%を示す接触時間で反応を行う。

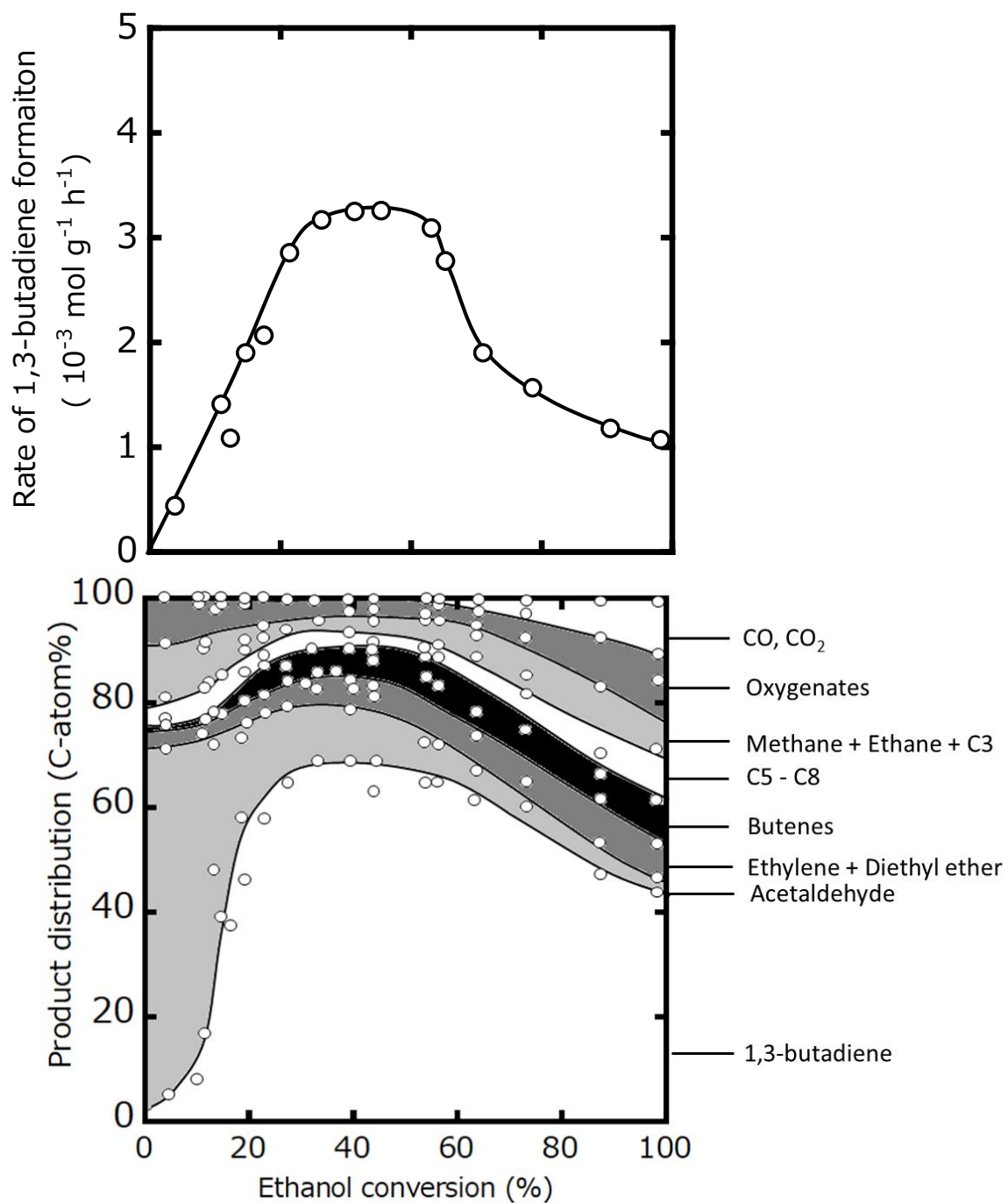


Fig. 3.20 合成した Ge-タルクにおけるエタノール転化率が 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

3.3.11 Ge-タルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ がエタノールが転化反応に及ぼす影響

MgO と SiO_2 から構成される複合酸化物を触媒としたエタノール転化反応において、1,3-ブタジエンの生成速度と選択率は、原子比 $\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{SiO}_2)$ に大きく影響する^[3]。従って、合成した Ge-タルクを触媒としたエタノール転化反応においても、原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 1,3-ブタジエンの生成速度と選択率に影響すると考えた。エタノール転化反応における合成した Ge-タルクにおける原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ 増大の役割を明らかにするために、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.71 を示す Ge-タルクをそれぞれ触媒としてエタノール転化反応を行った。また、これらの表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は XPS 測定によって明らかにした。1,3-ブタジエンの生成速度と選択率を比較するために、これらの生成速度と選択率が最大を示したエタノールの転化率がおおよそ 40% 付近となる接触時間で行った。また活性劣化の影響が最も小さい流通時間が 1 時間のデータで比較した。その結果を Table 3.4 と Fig. 3.21 に示す。Fig. 3.21 のプロットの幅は、4 回反応を行った結果である (Table 3.5)。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 を示す Ge-タルクを触媒とした場合、1,3-ブタジエンの生成速度は、 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、この 1,3-ブタジエンの生成速度は増大した。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.67 の場合、1,3-ブタジエンの生成速度は最大を示した。 $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、1,3-ブタジエンの選択率は増大した。表面の原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.67 の場合、1,3-ブタジエンの選択率が最大となった。このとき、1,3-ブタジエンの選択率は、72.4% であった。反応中間生成物であるアセトアルデヒドの選択率は、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ に依存しなかった。このアセトアルデヒドの選択率はおおよそ 8% であった。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.58 に増大するに従い、エチレンとジエチルエーテルの選択率は、それぞれ 49.0% から 7.4%、20.6% から 2.1% に減少した。さらに表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.58 より増大した場合、エチレンとジエチルエーテルの選択率は緩やかに減少した。合成した Ge-タルクにおいて、XPS 測定で算出した表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と 1,3-ブタジエンの選択率が増大した。

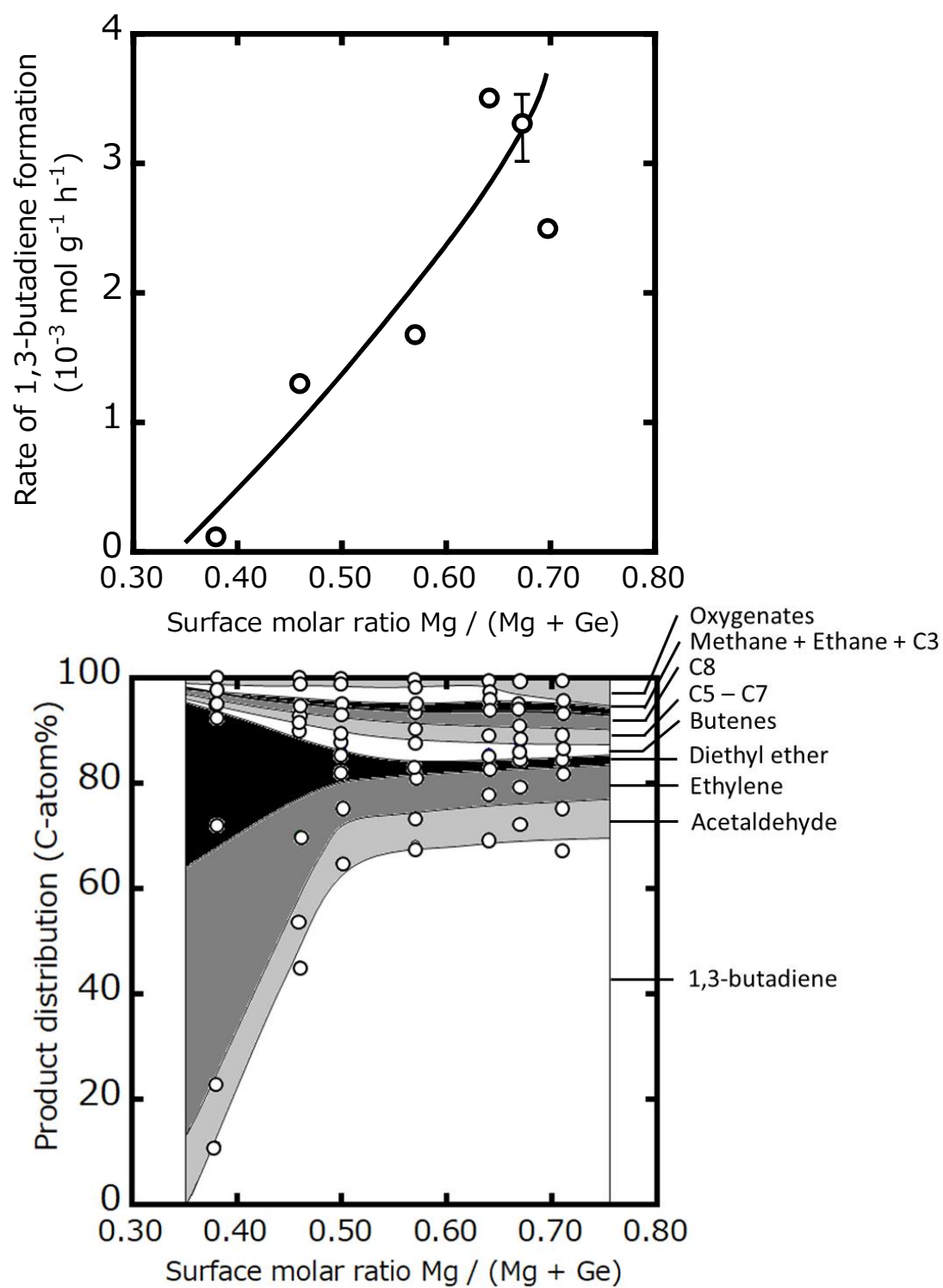


Fig. 3.21 合成した Ge-タルクにおける表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ がエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度と生成物分布に及ぼす影響
 反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

Table 3.4 原子比 Mg / (Mg + Ge) がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に及ぼす影響

Catalyst	GeO ₂	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc + MgO	MgO
Molar ratio Mg / (Mg + Ge) determined by ICP	∞	0.43	0.52	0.61	0.71	0.74	0.71	0.81	1.0
Molar ratio Mg / (Mg + Ge) determined by XPS	∞	0.38	0.46	0.57	0.71	0.67	0.71		1.0
<i>W/F</i> (g h mol ⁻¹)	43.2	180	60.1	60.1	43.2	43.2	43.2	43.2	243
Conversion (%)	34.0	39.2	35.1	30.8	43.5	39.6	32.6	51.0	36.6
Product distribution (C-atom%)									
1,3-Butadiene	0	11.0	45.2	68.2	69.1	72.4	67.4	58.4	47.0
Acetaldehyde	92.0	12.0	8.5	5.4	8.8	7.0	8.0	4.3	5.0
1-Butanol	0	0	0.3	5.0	0.9	1.6	1.9	2.4	5.6
Butyraldehyde	0	0	0	0	0.2	0	0.1	0.1	0.2
Crotonaldehyde	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Crotyl alcohol	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
Butenes	0	2.6	2.1	2.2	2.2	2.4	2.8	3.3	2.1
Ethylene	2.6	49.0	16.4	7.4	5.3	6.2	6.5	5.1	17.5
Diethyl ether	0.2	20.6	19.6	2.1	2.4	1.9	2.6	0.8	0.2
Propylene	0	0.8	3.5	2.6	0	2.2	2.3	2.4	3.5
C8	0	0	0.5	1.1	1.7	0.7	1.7	6.9	3.0
C5-C7	0	0.1	1.2	3.3	5.5	3.0	4.0	11.9	10.4
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	1.1	2.4	5.0	0.4	0.3	0.4	0.6	0.4	1.0
Other oxygenates	4.1	1.5	1.2	2.3	3.6	2.2	2.1	4.0	4.3
Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	0	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-3}	1.7×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.3×10^{-3}	2.5×10^{-3}	3.4×10^{-3}	3.5×10^{-4}

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

Table 3.5 Ge-タルク (原子比 Mg / (Mg + Ge) = 0.67) を触媒としたエタノール転化反応

Catalyst	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc
Molar ratio Mg / (Mg + Ge) determined by ICP	0.71	0.71	0.71	0.71
Molar ratio Mg / (Mg + Ge) determined by XPS	0.64	0.64	0.64	0.64
W/F (g h mol ⁻¹)	43.2	43.2	43.2	43.2
Conversion (%)	43.5	38.5	38.0	41.7
Product distribution (C-atom%)				
1,3-butadiene	69.1	68.4	69.7	66.7
Acetaldehyde	8.8	6.9	8.2	7.5
1-Butanol	0.9	2.2	1.0	2.1
Butyraldehyde	0.2	0	0.1	0.2
Crotonaldehyde	0	0	0	0
Crotyl alcohol	0	0.2	0	0
Butenes	2.2	2.9	2.1	2.2
Ethylene	5.3	0.6	5.3	6.7
Diethyl ether	2.4	1.9	2.5	0.2
Propylene	0	2.1	2.0	2.9
C8	1.7	1.4	1.6	1.6
C5 - C7	5.5	4.3	4.8	5.4
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	0.3	0.2	0.3	0.3
Other oxygenates	3.6	8.9	2.4	4.2
Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	3.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.2×10^{-3}

3.3.12 Ge-タルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ がアセトアルデヒドから

クロトンアルデヒドへの生成速度に及ぼす影響

3.3.11 節で合成した Ge-タルクにおいて、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大するに従い、エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度は増大することを明らかにした。一方、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応は、複数の反応で進行する。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が増大により促進している反応を明らかにするために、を基質として反応をおこなった。反応中間生成物であるアセトアルデヒドからのクロトンアルデヒドの生成速度に及ぼす表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ の影響を明らかにするために、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.71 を示す Ge-タルクをそれぞれ触媒として、反応中間生成物であるアセトアルデヒドの転化反応を行った。この結果を Table 3.6 に示す。表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 を示す Ge-タルクの場合、主な生成物は、メタンであった。クロトンアルデヒドの選択率は、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.57 の場合、最大を示した。

Table 3.6 原子比 Mg/ (Mg + Ge) がアセトアルデヒドの転化反応に及ぼす影響

Molar ratio Mg / (Ge + Mg) determined by ICP	0.43	0.52	0.57	0.70
Molar ratio Mg / (Ge + Mg) determined by XPS	0.38	0.46	0.57	0.64
W/F (g h mol ⁻¹)	38.4	19.2	9.6	9.6
Acetaldehyde conversion (%)	36.0	20.6	30.8	46.0
Product distribution (C-atom%)				
1,3-butadiene	0	0.4	2.8	3.3
Crotonaldehyde	2.1	24.6	30.3	16.3
Crotyl alcohol	0	0	0	0.1
Ethylene	0.3	0.1	0.2	0.2
Diethyl ether	0	0	0	0
Butyraldehyde	0	0.3	3.1	1.8
1-butanol	0	0	0	1.4
Methane	75.2	56.0	26.0	31.1
Propylene	1.6	1.5	1.6	1.7
Butenes	0	0	0	0.2
CO	3.5	2.7	5.8	11.3
CO ₂	0	0.2	1.2	1.9
Other hydrocarbons	5.7	5.2	20.3	18.6
Other oxygenates	11.6	9.0	8.7	12.1
Rate of crotonaldehyde formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	2.13 × 10 ⁻⁵	2.90 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻³	9.28 × 10 ⁻⁴

反応温度: 673K, アセトアルデヒド分圧: 22.3 kPa

3.3.13 Ge-タルクにおける表面酸素原子数がエタノールから 1,3-ブタジエンへの生成速度に及ぼす影響

MgO でエタノールからの 1,3-ブタジエンは選択的に生成する。合成した Ge-タルクでも、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応は、主に、Mg 原子とその Mg 原子に隣接した酸素原子で進行するならば、Mg と隣接した酸素原子の数が増大するに従い、エタノールからの 1,3-ブタジエン生成速度が増大するはずである。XPS 測定で、合成した Ge-タルクにおける表面原子比を 4 カ所以上測定した。例えば、仕込み比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge}) =$ が 0.70 である Ge-タルクの場合、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は 0.69, 0.67, 0.67, 0.68 であった。この結果は、合成した Ge-タルクの表面において Mg 原子と Ge 原子が均一に分散していることを示している。そのため、表面酸素原子数を以下の式 1 で定義した。

$$\text{表面酸素原子数} = \text{原子比 } \{O_a / (O + \text{Mg} + \text{Ge})\} \times \text{比表面積} \quad (\text{式 1})$$

$$(O_a = O_{\text{tert}} \text{ 又は } O_{\text{oct}} + O_{\text{H}})$$

原子比 $O_a / (O + \text{Mg} + \text{Ge})$ と比表面積は、それぞれ XPS 測定と N_2 吸脱着測定で明らかにした。表面酸素原子数、1,3-ブタジエンの生成速度の合成した Ge-タルクにおける式 1 で算出した表面 O_{tert} 原子数がエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度に及ぼす影響の結果を Fig. 3.22 に示す。Mg 原子近傍の酸素原子の数とエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度がほぼ比例関係となった。この結果は、合成した Ge-タルクにおける Mg 近傍の酸素原子がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に関与することを示している。

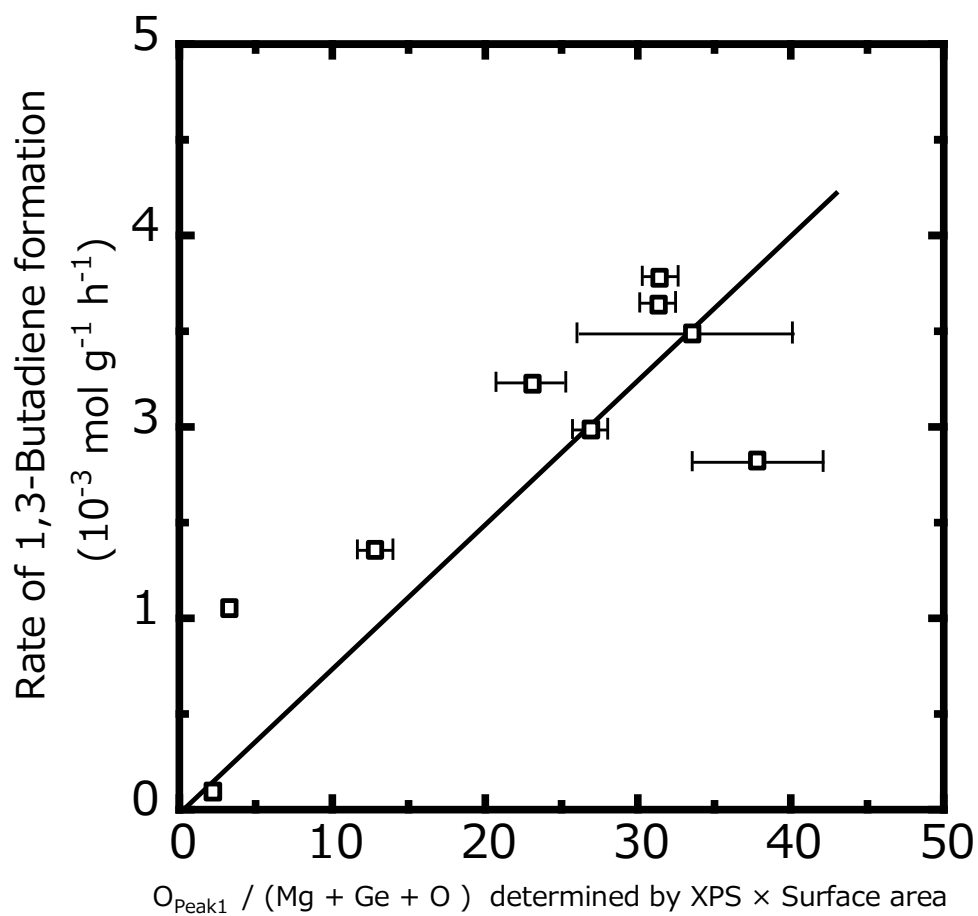


Fig. 3.22 Ge-タルクにおける M 原子近傍の酸素原子数に相当する $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge}) \times$
比表面積がエタノールから 1,3-ブタジエンの生成速度に及ぼす影響
反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

3.3.14 Ge-タルクを触媒とした流通時間がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に

及ぼす影響

エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応の場合、流通時間に対して生成速度と選択率が減少する。この合成した Ge-タルクのエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における流通時間がエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度、エタノール転化率、生成物分布に及ぼす影響を明らかにするために、表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.67 を示す Ge-タルクを触媒として、エタノール転化反応を行った。反応条件は、反応温度 673K、反応前処理温度 673K、反応前処理時間 4 h、エタノール分圧 101.3 kPa、接触時間 $43.2 \text{ g h mol}^{-1}$ で行った。この反応の流通時間と 1,3-ブタジエンの生成速度と、エタノール転化率、生成物分布の関係を Fig. 3.23 に示した。この流通時間この流通時間と生成物分布の關係のグラフは面グラフで示した。1,3-ブタジエンの生成速度は、流通時間 1 h の場合、およそ $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。合成した Ge-タルクは、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に活性を示した。この生成速度は、流通時間 3 h までほぼ一定であった。さらに流通時間を長くすると、生成速度は大きく減少した。流通時間 5 h 以降から緩やかに生成速度は減少しその後、一定となった。流通時間が 21 h の場合、1,3-ブタジエンの生成速度は、 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。エタノールの転化率は、流通時間 1 h の場合、39.6% であった。このエタノール転化率は、流通時間が 3 h までほぼ一定であった。さらに流通時間を長くすると、このエタノール転化率は急激に減少した。流通時間 5 h 以降から緩やかに転化率は減少した。流通時間が 21 h の場合、エタノール転化率は 26.6% であった。主な生成物は、1,3-ブタジエンであった。流通時間 1 h の場合、1,3-ブタジエンの選択率は、72.4% であった。この 1,3-ブタジエンの選択率は、流通時間が長くなるに従い、減少した。流通時間 21 h の場合、1,3-ブタジエンの選択率は、51.5% であった。アセトアルデヒドとブテンの選択率は、流通時間が長くなるに従い、わずかに増大した。エチレン、ジエチルエーテル、メタン、エタン、炭素数 3 の炭化水素の選択率は、流通時間に対して、ほぼ一定であった。炭素数 5 から 8 の炭化水素、含酸素化合物の選択率は、流通時間 5 h 以降、増大した。これらの選択率の増大は、1,3-ブタジエンの選択率の減少する流通時間であった。CO と CO₂ の選択率は、およそ 1% であった。これらの選択率は、流通時間に対して、依存しなかった。

この流通時間に対するエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度の減少の要因を明らかにするために、それぞれの流通時間における Ge-タルクの比表面積を明らかにした。反応前処理後の場合、Ge-タルクの比表面積は、 $114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。流通時間が 1 h、5 h、21 h と長くなるに従い、

Ge-タルクの比表面積はそれぞれ 91, 61, 75 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ となった。この結果は、流通時間に対する 1,3-ブタジエンの生成速度の減少の要因は、Ge-タルクの比表面積の減少による活性点の数の減少であることを示している。

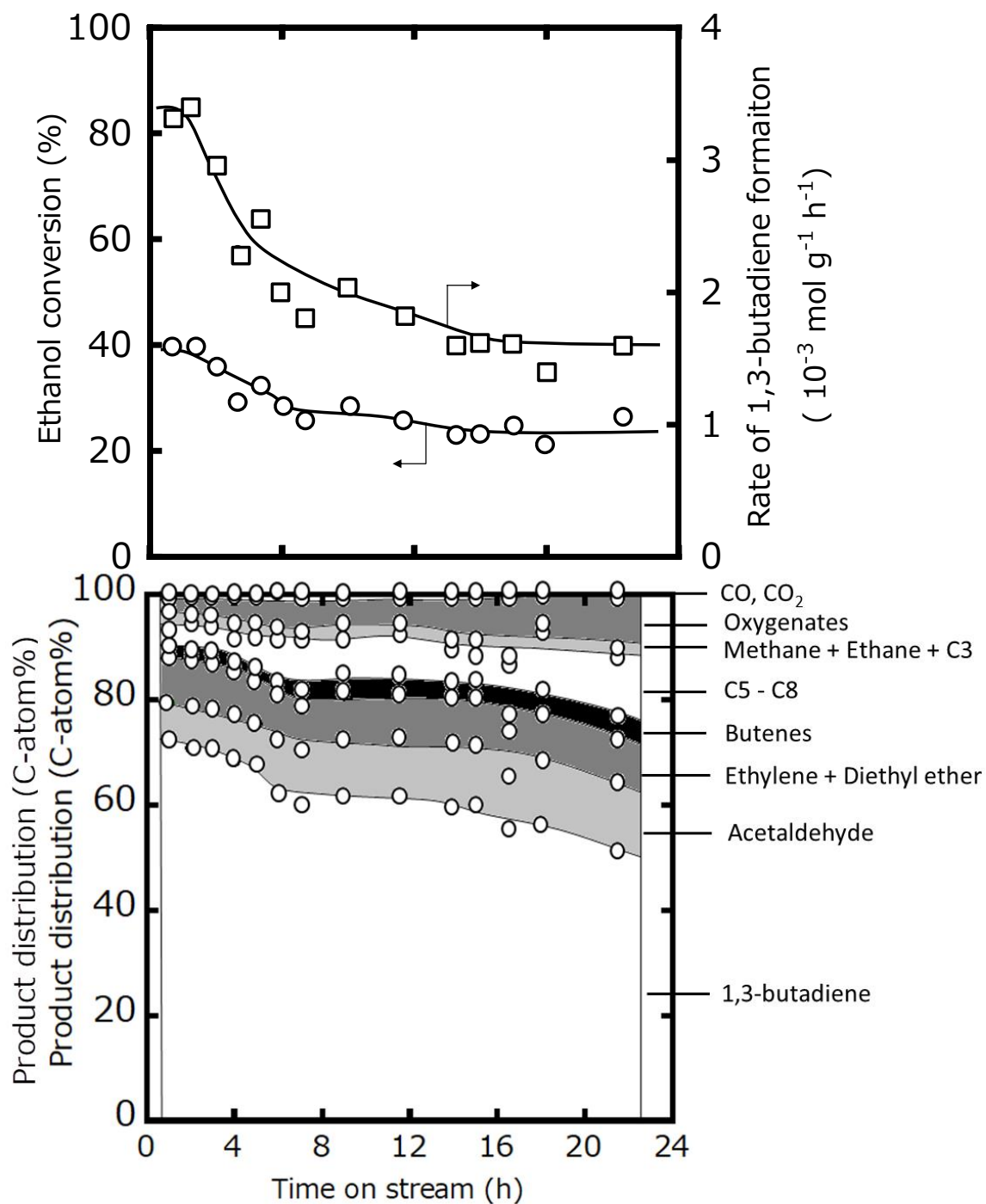


Fig.3.23 流通時間に対するエタノール転化反応

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

3.3.15 Ge-タルクのエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応における

第三金属含有効果

2.3.8 項でタルクの場合、第三金属として Zn を含有することで 1,3-ブタジエンの生成速度が増大することを示した。そのため、Ge-タルクの場合も、第三金属酸化物を含有が、エタノールから 1,3-ブタジエンへの生成速度と生成物分布に影響を及ぼすと考えた。第三金属として Zn, Ga, Ta, Hf, Ag, Cr, Zr をそれぞれ含有した Ge-タルクを合成した。XRD 測定でこれらの結晶構造が Ge-タルクであることを確認した。この第三金属含有 Ge-タルクを触媒として、エタノール転化反応を行った。その結果を Table 3.7 に示す。これらの第三金属を含有することで、1,3-ブタジエンの生成速度と選択率ともに増大しなかった。ただし、Cr を Ge-タルクに含有した場合、1,3-ブタジエンと中間生成物であるアセトアルデヒドの選択率の合計は増大した。

Table 3.7 Ge-タルクに含有した金属種がエタノールの転化反応に及ぼす影響

M	-	Zn	Ga	Ta	Hf	Ag	Cr	Zr
Mg / Ge / M	7 / 3 / 0	7 / 3 / 0.07	7 / 3 / 0.1	7 / 3 / 0.07	7 / 3 / 0.035	7 / 3 / 0.07	7 / 3 / 0.07	7 / 3 / 0.035
W/F (g h mol ⁻¹)	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	120
Conversion (%)	43.5	35.7	36.8	42.7	36.0	29.2	22.9	44.2
Product distribution (C-atom%)								
1,3-Butadiene	68.4	41.4	62.2	14.5	67.3	18.4	65.1	24.9
Acetaldehyde	6.9	16.0	8.5	29.5	9.4	23.8	17.0	20.9
(1,3-Butadiene + Acetaldehyde)	75.3	57.4	70.7	44.0	76.7	42.2	82.1	45.8
1-Butanol	2.2	6.6	1.2	0	3.0	24.6	0	4.5
Butyraldehyde	0	0.8	0.1	0	0	3.0	0	0
Crotonaldehyde	0	0.9	0	1.0	0	0	0	7.8
Crotyl alcohol	0.2	0	0	0	0	0	0	0
Butenes	2.9	1.8	2.2	1.4	4.1	4.1	6.5	7.8
Ethylene	6.6	7.9	8.4	14.2	6.3	3.0	6.5	11.6
Diethyl ether	1.9	2.1	6.1	1.1	1.1	1.0	0	0
Methanol	0.3	0.6	0.9	11.0	0	0	0	5.1
Furan	0	0	0	9.5	0	0	0	3.5
Propylene	2.1	1.0	2.7	5.4	2.6	0.9	4.1	3.8
C8	1.4	3.9	1.0	0.2	1.1	3.1	0	1.3
C5-C7	4.3	12.2	4.5	0.9	3.4	11.4	0	1.1
CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	0.6	1.3	0.2	4.1	0.3	0.9	0.7	2.5
Other oxygenates	2.4	3.5	2.0	7.2	1.4	5.8	0.1	5.2
Rate of 1,3-Butadiene Formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	3.48×10^{-3}	1.71×10^{-3}	2.65×10^{-3}	7.16×10^{-4}	2.80×10^{-3}	6.22×10^{-4}	1.73×10^{-3}	5.87×10^{-4}

3.3.16 合成した Ge-タルクと Zn/タルクと過去の論文との比較

本論文で合成した触媒と報告されている触媒における反応条件と生成速度、選択率を Table 3.8 に示す。合成した Zn を含有したタルクを触媒とした場合, MgO と SiO₂ を主な構成成分とする MgO-SiO₂ (Mg / (Mg + Si) =0.95) , Ag/ MgO-SiO₂, Cu/ MgO-SiO₂, MgO-SiO₂-Na₂O に比べて、高い生成速度を示した。しかし、調べた論文の中で最も高い生成速度を示す触媒は 2%Zn - 8%Y / Beta である。ただし、この触媒の場合、流通時間 1 h の結果のみが報告されている。そのため触媒寿命は不明である。

合成した Ge-タルクの場合, MgO を主成分となる触媒である MgO-SiO₂ (Mg / (Mg + Si) =0.95) , Ag/ MgO-SiO₂, Cu/ MgO-SiO₂, MgO-SiO₂-Na₂O に比べて 1,3-ブタジエンの生成速度は低いもしくは同程度である。ところが、1,3-ブタジエンの選択率は、MgO を主成分とする触媒において、MgO-SiO₂-Na₂O の次に高い。

Table 3.8 合成した Zn/タルクと Ge-タルクと以前報告された触媒における触媒活性

Catalyst	Reaction temperature (K)	Ethanol conversion (%)	Rate of 1,3-butadiene formation (mol g ⁻¹ h ⁻¹)	1,3-Butadiene selectivity (%)	Reference
Zn / talc (Zn 2.97×10^{-4} mol g ⁻¹)	673	43.8	2.07×10^{-2}	51.8	This study
Ge-talc (Mg / (Mg + Ge) = 0.67)	673	39.6	0.32×10^{-2}	72.4	This study
MgO _{hydrothermal}	673	36.6	0.036×10^{-2}	47.1	This study
MgO-SiO ₂ (Mg / (Mg + Si) = 0.95)	673	11.8	0.28×10^{-2}	25.8	[4]
Ag/ MgO-SiO ₂	673	91.8	0.37×10^{-2}	45.1	[5]
Cu/ MgO-SiO ₂	673	98.7	0.37×10^{-2}	40.5	[5]
MgO-SiO ₂ -Na ₂ O	623	100	0.14×10^{-2}	87	[6]
2%Zn - 8%Y / Beta	673	82	4.31×10^{-2}	63	[7]
2%Zn - 8%Y / Beta	623	90	0.20×10^{-2}	81	[7]
Ag - Zr / BEA	593	14.9	1.08×10^{-2}	58.2	[8]
Na / ZnO.ZrO ₂	623	54.4	0.91×10^{-2}	26	[9]
Zr (1.5 wt%) -Zn (0.5 wt%) / SiO ₂	648	48.0	1.2×10^{-2}	47.9	[10]
Al ₂ O ₃ -ZnO	698	100	0.89×10^{-2}	55.8	[10]

3.4 まとめ

水熱合成した MgO を主成分とした触媒の設計方針の有用性を明らかにするために、水熱合成した Ge-タルクを触媒とした。この Ge-タルク形成に及ぼす合成条件を検討することで、1,3-ブタジエンの選択率が 72.4%を示す Ge-タルクの合成条件を明らかにした。この選択率 72.4%は、合成した Ge-タルクにおいて、最も高かった。この Ge-タルクの原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ は 0.67 であった。この高い選択率を示した Ge-タルクの合成条件を以下に示す。

原料である GeO_2 の量	: $3.43 \times 10^{-2} \text{ mol}$
原料である MgO の量	: $8.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$,
原料である MgO の加熱条件	: 1183 K, 12 h, 2 K min^{-1}
原料である MgO の比表面積	: $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$:
水熱合成条件	: 353 K, 24 h, 1 K min^{-1}
水熱合成前の懸濁液の pH	: 10.0
水熱合成後の加熱条件	: 773 K, 4 h, N_2 雰囲気下

合成した Ge-タルクにおける, Mg 原子近傍の酸素原子の数に相当する「比表面積 $\times$ 原子比 $\text{O peak1} / (\text{Mg} + \text{Ge} + \text{O})$ 」とエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度の関係がほぼ比例関係であった。この結果は、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に Ge-タルクの Mg 原子近傍の酸素原子が関与していると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.*, **112**, 427 (1988))
- [2] T. López-Ausens, M. Boronat, P. Concepción, S. Chouzier, S. Mastroianni, A. Corma, *J. Catal.* **344**, 334 (2016)
- [3] H. Niiyama, S. Morii. E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 655 (1972)
- [4] Y. Sekiguchi, S. Akiyama, W. Urakawa, T. Koyama, A. Miyaji, K. Motokura, T. Baba, *Catal. Comm.*, **68**, 20, (2015)
- [5] E. V. Makshina, W. Jarssens, B. F. Sels, P.A. Jacobs, *Catal. Today*, **198**, 338 (2012)
- [6] R. Ohnishi, T. Akimoto, K. Tanabe, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 1613 (1985)
- [7] W. Dai, S. Zhang, Z. Yu, T. Yan, G. Wu, *ACS. Catal.*, **7**, 3706 (2017)
- [8] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, *ChemSusChem*, **9**, 2216 (2016)
- [9] R. A. L. Baylon, J. Sun, Y. Wong, *Catal. Today*, **259**, 446 (2016)
- [10] M. D. Jones, C. G. Keir, C. D. Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams, D. C. Apperley, *Catal. Sci. Technol.*, 267 (2011)

第4章 総括

エタノールから 1,3-ブタジエンを効率良く生成することで、(1) 1,3-ブタジエンを安定して供給と (2) 温室効果ガス量の削減となる。この反応を効率良く進行する触媒は、二元系複合酸化物や三元系複合酸化物である。これらの触媒で金属が多種となる要因は、エタノールからの 1,3-ブタジエン生成に多段階の反応を経由するためであると思われる。この反応に活性を示す触媒の主成分は MgO である。この MgO は、アルコールの脱水素反応、アルドール縮合反応、水素転移反応、アルコールの脱水反応に活性を示す。そのため、本研究では、MgO を主成分とした触媒の設計指針を示すことと、その指針の有用性をタルクとゲルマニウムタルクの合成条件や反応条件を検討することで示すことを目的とした。

最初に、水熱合成した MgO の場合、1,3-ブタジエンの選択率は 47.0% であった。この 1,3-ブタジエンの選択率は、二元系酸化物の場合とほぼ同程度である。これらの結果から、水熱合成した MgO を主成分とした触媒を設計方針とした。

次にこの設計方針の有用性を明らかにするために、水熱合成した MgO を効率よく用いる結晶性酸化物であるタルクに着目した。このタルクを触媒とした場合、1,3-ブタジエンの生成速度と選択率はそれぞれ $1.41 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と 4.0% であった。さらに、1,3-ブタジエンの生成速度を増大させるために、最適な第三金属の種類や Zn 含有量が触媒性能に及ぼす影響を明らかにした。Zn の含有量が $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ の場合、1,3-ブタジエンの生成速度は最大となった。この場合、1,3-ブタジエンの生成速度と選択率はそれぞれ $2.07 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と 51.8% であった。この生成速度は流通時間 8 h と長時間維持されることが明らかになった。そのため、MgO を主成分とした触媒の設計指針は有用であると考えられる。

さらに、タルクの Zn 含有量が増大するに従い、タルクの結晶面 (060) に由来する XRD のピーク位置が低角度側に移動することを明らかにした。この XRD の結果は、Zn 原子がタルクの Mg 原子と同型置換していることを示している。さらに、またタルクに同型置換した Zn の含有量が増大するに従い、XPS の O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが $532.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ から $532.2 \pm 0.2 \text{ eV}$ に増大した。この結果は、Zn が結合した酸素原子の電子雲を広げることで、酸素原子の電子密度が減少して、 O_{1s} 軌道の電子の結合エネルギーが増大したと考えられる。そのため、タルクにおいて水熱合成した MgO に Zn が結合したことで、MgO の触媒性能に影響を及ぼしたと考えられる。

第3章では、水熱合成した MgO を主成分とした触媒を設計方針のさらなる有用性を明らかにするために、ゲルマニウムタルクに着目した。このゲルマニウムタルク形成に合成条件が及ぼす影響を明らかにするために、水熱合成温度、水熱合成時間、原料である MgO の比表面積、原料で

ある MgO と GeO_2 の量, 水熱合成前の懸濁液の pH, 水熱合成後の加熱温度, 加熱時間の条件を検討した。これらの合成条件の中で, 水熱合成温度の条件と原料である MgO の比表面積の条件が大きく複合酸化物 MgO と GeO_2 から構成される複合酸化物の結晶構造に影響を及ぼした。また, XPS 測定で明らかにした表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.71 までの範囲でゲルマニウムタルクの合成条件を見出した。さらに, 合成したゲルマニウムタルクにおいて, 表面原子比 $\text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ge})$ が 0.38 から 0.67 に増大するに従い, エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ から $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 1,3-ブタジエンの選択率は 11.0% から 72.4% にそれぞれ増大することを明らかにした。このゲルマニウムタルクの合成条件を示す。

原料である GeO_2 の量	: $3.43 \times 10^{-2} \text{ mol}$
原料である MgO の量	: $8.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$,
原料である MgO の加熱条件	: 1183 K, 12 h, 2 K min^{-1}
原料である MgO の比表面積	: $4.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$:
水熱合成条件	: 353 K, 24 h, 1 K min^{-1}
水熱合成前の懸濁液の pH	: 10.0
水熱合成後の加熱条件	: 773 K, 4 h, N_2 雰囲気下

ゲルマニウムタルクを構成する原子の数に相当する「原子比 $\times$ 比表面積」を明らかにするために, XPS 測定と窒素吸脱着測定で合成したゲルマニウムタルクにおける原子比と比表面積をそれぞれ明らかにした。 Mg 原子近傍の酸素原子の数とエタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度との関係がほぼ比例関係となった。この結果は, 合成したゲルマニウムタルクの場合, 水熱合成した MgO で反応が進行していること示している。この合成したゲルマニウムタルクの場合, 既報の論文と比較して, 1,3-ブタジエンの選択率が二番目に高かった。そのため, MgO を主成分とした触媒の設計指針は有用であると考えられる。

第2章で得られた「 Zn /タルクの Zn 含有量が $2.97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ の場合, エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度が $2.07 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と最大を示し, 触媒寿命が 8 h である」は長寿命でかつ生成速度が高い。そのため, 実際の工業触媒として期待される。

上記の第3章で得られた知見である「合成したゲルマニウムタルクの Mg 原子近傍の酸素原子がエタノールから 1,3-ブタジエンへの転化反応に関与すること」は, MgO と GeO_2 から構成される触媒における Mg 原子近傍の酸素原子数を増大した新規触媒を設計できる可能性を示している。

る。例えば、ゲルマニウムタルクに比べて Mg 原子近傍の酸素原子の数を増大する結晶性酸化物は、エタノールからの 1,3-ブタジエンの生成速度をさらに増大する可能性がある。また、第 3 章で得られたゲルマニウムタルク形成に及ぼす合成条件の知見は、新規結晶性酸化物の設計基盤と成り得ると考えられる。例えば、四面体を形成可能な Ga, Sn, Al 原子をタルクの四面体の中心原子として新規結晶性酸化物を形成するために、ゲルマニウムタルク形成に及ぼす合成条件の知見を活かせると考えられる。

投稿論文

- [1] Y. Hayashi, S. Akiyama, A. Miyaji, Y. Sekiguchi, A. Shiga, T. Koyama, Y. Sakamoto, K. Motokura, T. Baba. .

“Experimental and computational studies of the roles of MgO and Zn in talc for the selective formation of 1, 3- butadiene in the conversion of ethanol”

Phys.Chem. Chem. Phys., 2016, **18**, 2519 (第二章)

謝辞

馬場 俊秀 先生には6年間ご指導をいただく中で、多くのことを学ばせていただきました。特に研究に対する情熱、人間性、生き方を厳しくご指導いただき感謝しています。多くのことが私自身で吸収できずに時間や労力を無駄にしました。馬場先生に頂いた言葉を思い出し、今後も精進していきたいと思います。本当にお世話になりました。

本論文の副査をしてくださった小島英里教授、日野出洋文教授、原亨和教授、宍戸厚教授にはご指摘とご助言をいただき深く感謝いたします。

宮地輝光 助教には、私の人として至らない常識や礼儀、人間性、生き方も教えていただきました。私に素直さのなさ、理解力の低さで迷惑ばかりかけてしまいました。宮地さんの仕事の速度、文章のわかりやすさ、物事のとらえ方などを思い出して、今後の自分に生かしていけたらと考えています。

林 慶浩博士には、研究に取り組む姿勢、研究への思いを身近でたくさん学びました。また就職活動の話や化学者の話、お酒の場での雑談にまで付き合ってください、ありがとうございます。自分自身の考えの甘さ、計画性の低さ、自分の自制心の低さなどを痛感するばかりでした。少しでも林さんに近づけるよう努力していきたいと思います。

小山徹さんには、多くの触媒を調製していただきました。実験を進める速度にいつも圧倒されていました。また、実験方法も直接教えて下さりありがとうございます。

関口泰正さんには、多くの実験を行っていただきました。ありがとうございます。

馬場研究室の同期、後輩の皆様にもお世話になりました。修士課程の短い2年間であるにも関わらず、多くの話をして楽しく生活を送ることができました。ありがとうございます。特に高橋は、セミナーの前日に準備ができていなくて、一緒に夜中、資料作成に付き合ってくれました。ありがとう。大貫が苦勞して実験したガスクロの検量線作成、混錬法で合成した MgO-SiO_2 のデータ、 MgO-GeO_2 のデータがあったため、多くの実験を行うことができました。ありがとう。浦川航君には、実験方法を教えることで、自分の至らなさを痛感できました。浦川が修士課程を修了した後も、何度も連絡をしてくれて、ありがとう。挫けたときに何度も励ましてくれまして、ありがとう。

最後に、私を支えてくれた父と母、兄に深く感謝したいと思います。

2018年2月
秋山 草多