T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

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,宍戸 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)	
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 1.4 エタノールから 1,3-ブタジエンを製造する理由 1.4.1 生活に必要不可欠な 1,3-ブタジエン 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 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 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 	2 2 2 3 6
 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-SiC 粘土鉱物,金属担持ゼオライト 1.5.1 複合酸化物 MgO -SiO₂ 1.5.2 粘土鉱物) ₂ 11 13 18
 1.5.3 金属担持ゼオライト 1.6 エタノールから 1,3-ブタジェンへの転化反応の触媒設計指針となる MgO 1.7 MgO と SiO₂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 1.8 エタノールから 1,3-ブタジェンへの転化反応の触媒として用いるゲルマニウ 	…19 …19 …20 ッム
タルク 1.9 本研究の意義と目的 参考文献	22 23 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 2.2.2 粉末 X 線回折測定による結晶構造の同定 2.2.3 窒素吸脱着測定による比表面積の定量 	28 29 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キーの定量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	29 30
2.2.6 エタノールの転化反応2.2.7 アセトアルデヒドの転化反応	31 32
2.3 結果と考察	33
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	33
2.3.2 タルクのエタノールから 1,3-フタシエンへの転化反応における第二金属 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	E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	ī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 Ols 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	Ø	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	
Į	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	まと
	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	<u>-</u> め124
参考文献	۲ 125
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。

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$

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 × 10¹² 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 × 10¹² 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。

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

Table 1.1 1,3-ブタジエンの用途とその割合^[8]

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%, ブテン類 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。



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 効果ガス排気量が少なくなる。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。

 $6 \operatorname{CO}_2 + 6\operatorname{H}_2\operatorname{O} \rightarrow \operatorname{C}_6\operatorname{H}_{12}\operatorname{O}_6 + 6\operatorname{O}_2$

 $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2CO_2$

 $2 C_2 H_5 OH \rightarrow C_4 H_6 + 2 H_2 O + H_2$

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。

 $4 \times 44 / 54 = 3.26 \text{ kg-CO}_2 \cdot \text{kg}_{-1,3-\vec{7}\neq\vec{5}\neq\vec{5}\neq\vec{5}}^{-1}$ (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 g-CO₂ 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1Lの発熱量は 21.3 MJ L_{-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1L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。

32.7 g-CO₂ • MJ⁻¹ × 21.3 MJ • L $_{-x \not \not = J - \nu}^{-1}$

= 696.51 g-CO₂ • L $_{-xg/-\nu}^{-1}$

 $= 696.51 \text{ g} \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{m}_{-x \neq j - \mu}^{-3}$

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 × 10³ g-_{エタノール} $\mathbf{m}_{xg/-n}$ ⁻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1L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。

 $696.51 \text{ g} \times 10^{3} \text{ g}_{\text{-}\text{CO}_{2}} \cdot \text{m}_{\text{-}_{\mathcal{I}} \neq \mathcal{I} - \mathcal{N}}^{-3} \times \frac{1}{789 \times 10^{3} \text{ g}_{\text{-}_{\mathcal{I}} \neq \mathcal{I} - \mathcal{N}}} \cdot \text{m}_{\text{-}_{\mathcal{I}} \neq \mathcal{I} - \mathcal{N}}^{-3}$ $= 8.85 \times 10^{-1} \text{ g}_{\text{-}\text{CO}_{2}} \cdot \text{g}_{\text{-}_{\mathcal{I}} \neq \mathcal{I} - \mathcal{N}}^{-1}$

エタノールの式量は,46.07g 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1mol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。

8.85 × 10⁻¹ g-CO₂ • g $_{-x \neq j - \nu}$ -¹ ×46.07 g $_{-x \neq j - \nu}$ • mol $_{-x \neq j - \nu}$

 $= 4.08 \times 10^{1} \text{ g-CO}_{2} \cdot \text{mol}_{-x \neq j - \mu}^{-1}$

本論文で合成した Ge-タルク(原子比 Mg / (Mg +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。

$$4.08 \times 10^{1} \text{ g-CO}_{2} \cdot \text{mol}_{-x \neq j - \nu}^{-1} \times \frac{1}{0.362 \text{ mol-}_{1,3- \neq \neq \neq z \times} \cdot \text{mol}_{-x \neq j - \nu}^{-1}}$$

$$= 112 \text{ g-CO}_2 \cdot \text{mol}_{-1,3-\forall \neq \forall \neq \vee}^{-1}$$

1,3-ブタジエンの式量は 54.09 g-1,3-ブタジェン ・mol-1,3-ブタジェン⁻¹である。

= 2.09 kg_{-CO2} · kg- $_{1,3- \forall \beta \forall x \vee}^{-1}$ (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。

(i) - ((ii) + (iii))

 $= 1.04 \text{ kg}_{\text{CO2}} \cdot \text{kg}_{-1,3-\forall \beta \forall x \nu}^{-1} - (-3.26 \text{ kg}_{\text{CO2}} \cdot \text{kg}_{-1,3-\forall \beta \forall x \nu}^{-1} + 2.09 \text{ kg}_{\text{CO2}} \cdot \text{kg}_{-1,3-\forall \beta \forall x \nu}^{-1})$ = 2.21 kg co2 · kg-1,3-\delta \delta \de

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} *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ル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にようになる。

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。

 $= 2.54 \text{ kg}_{-6 dd} \cdot 4 \text{ kg}_{-2 dd} \cdot 4 \text{ kg}_{-2 dd}$

この合成ゴムがブタジェンゴムの場合を考える。ブタジェンの重合にるブタジェンゴムの製造に おいて、ブタジェンからブタジェ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-ブタジェンの重量は次のようになる。

 $2.54 \text{ kg}_{-\partial k \neq J} \cdot \underline{A}_{-\Pi, H \neq I + V}^{-1} \times 1 / 1 \text{ kg}_{-1, 3 - \mathcal{I} \neq \mathcal{I} \times \mathcal{I}} \cdot \text{ kg}_{-\partial k \neq J}^{-1}$ $= 2.54 \text{ kg}_{-1, 3 - \mathcal{I} \neq \mathcal{I} \times \mathcal{I}} \cdot \underline{A}_{-\Pi, H \neq I \times \mathcal{I}}^{-1}$

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-ブタジェン} ⁻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。

3.26 kg-CO₂・ kg_{-1,3-ブタジェン} ⁻¹ ×2.54 kg_{-1,3-ブタジェン}・本_{-汎用タイヤ} ⁻¹

 $= 8.30 \text{ kg-CO}_2 \cdot 本_{-汎用タイヤ}^{-1}$

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) グルコール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]

 $2 C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2 H_2O+H_2$

 $\triangle H^{\circ}_{473-673 \text{ K}} = 102 - 109 \text{ kJ mol-butadiene}^{-1}$ (Temperature :473 - 673 K)

Total $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2CO_2+2H_2O+H_2$

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 kJ mol.gucose⁻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 kJ mol_{1,3-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832-873K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で行うと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 (%)	Referenc e
$MgO-SiO_2$ (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]
$Na / Zn_1Zr_{10}O_Z$ -H	623	記載なし	記載なし	記載な	L	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× 10⁻⁵ mol m⁻² 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、SiO₂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 SiO₂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-SiO₂の触媒性能に、 Zn の含有量は影響する。

(2) Cr 含有 MgO-SiO₂ によるエタノール転化反応

Silva らは、反応温度 673 K で、MgO と SiO₂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%Cr₂O₃含有 MgO-SiO₂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-SiO₂の触媒性能に、原子比 Mg/(Mg+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-SiO₂ の触媒性能に, 金属の種類, 金属含有量, 原子比 Mg/ (Mg + Si) は影響する。

また MgO-SiO₂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 CH₃CH₂OH \rightarrow 2 CH₃CHO + 2 H₂

(2) $2CH_3CHO \rightarrow CH_3CH$ (OH) $CH_2CHO \rightarrow CH_3-CH=CH-CHO + H_2O$

- (3) $CH_3 CH = CH CHO + C_2H_5OH \rightarrow CH_3 CH = CH CH_2 OH + CH_3CHO$
- (4) $CH_3 CH = CH CH_2 OH \rightarrow CH_2 = CH CH = CH_2 + H_2O$

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-SiO₂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 SiO₂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-SiO₂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する必要がある。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 Schemel-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。

- (1) $CH_3 CH_2 OH \rightarrow CH_3 CHO + H_2$
- (2) $CH_3 CH_2 OH + CH_3 CHO \rightarrow CH_3 CH (OH) CH_2 CH_2 OH + H_2$
- (3) CH_3CH (OH) $CH_2CH_2OH \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+2H_2O$

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 Mg²⁺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 Na₂O と Li⁺ を含有している。一方, MgO と SiO₂ 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に第三金 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。



フルオロヘクトライト



セピオライト

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 × 10² mol g⁻¹ 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 × 10⁻² mol g⁻¹ 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の数が増大すると, 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 の調製方法が主タノールからの 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。

19

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 $\mathcal{O}^{[42]}$,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(Oocr), 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 枚のそ 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。フォレスタライトの場合,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、高温高圧条件で原料を溶解 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。

結晶構造名		化学式	結晶系
フォルステライト	forsterite	Mg2SiO4	斜方
エンスタタイト	enstatite	Mg2Si2O6	斜方
タルク	talc	Mg3Si4O10(OH)2	単斜・三斜
サーペンタイン	serpentine	Mg3Si2O5(OH)4	斜方

Table 1.3 複合酸化物 MgO-SiO₂ における主な結晶構造







サーペンタイン Mg₃Si₂O₅(OH)₄



フォルステライト Mg₂SiO₄

エンスタタイト Mg₂Si₂O₆

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 SiO₂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 Mg₃Ge₄O₁₀(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、バイオマスを原料として化学製品を製造する必要がある。 近年、バイオマスを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-SiO2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づらい。一方、MgO-SiO2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

23

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-SiO₂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 Mg / (Mg + 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 GeO₂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 Mg/(Mg+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。

24

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
- 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 -主要原料と中間体-",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. Sneeden, Appl. Catal., 43, 117 (1988)
- [29] B. Kovarık, 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 9.0 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 いづらい。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 SiO₂からなる複合酸化物(以下 MgO-SiO₂と示す)があるこ とを示した。タルクの場合,既報の MgO-SiO₂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-SiO₂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増大する。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増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

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 水の撹拌 速度は 600 rpm である。その後、1 h、600 rpm、298 K の条件で SiO₂ と MgO の懸濁液を撹拌した。 この撹拌後、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、撹拌速度 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 SiO₂と MgO からなる複合酸化物をオーブンで、383K、12h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SiO2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, SiO2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-SiO₂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, CuK α 1 線(測定波長 1.54056Å), X 線源の電圧 40 kV,電流 40 mA,スキャン速度: 2.00 ° min⁻¹, サンプ リング幅: 0.02° (2 θ),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0.01gのタルクを 測り取った。電気沪を用いて、N₂ 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 N₂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、CO₂、H₂O 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 (1.0×10⁶ 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_{3d5/2}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 0.2g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、N₂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 × 10⁻⁴ mol g⁻¹ 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 × 10⁴ mol g⁻¹ 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_{cale}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_{cal}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, MgOcalc 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 ± 0.2 eV と 532.0 ± 0.2 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 m² g⁻¹ と 275 m² 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、MgOht に対する MgOcalc の Peak 2 に由来する表面酸素原子の割合は、0.28 / 1.0 ((26 × 114 m² g⁻¹) / (38 × 275 m² 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 × 10⁴ mol g⁻¹ h⁻¹ と 3.5 × 10⁴ mol g⁻¹ 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。

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-a	tom%)			
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 + Crotylalcohol	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
$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_6$	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

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

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}







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 673 K、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 × 10⁻³ mol g⁻¹ 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増大する。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増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
W/F (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 + Crotylalcohol	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
$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_6$	0.9	2.2	0.5	0.4	0.8
$\rm CO + \rm CO_2$	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 × 10⁴ 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 × 10⁻² mol g⁻¹ 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。

エチレンとジェ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、エチレンとジェ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ェ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ェチルエーテルの選択率は、 1,3-ブタジェ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-ブタジェ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 × 10⁻⁴ 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増大する^[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 × 10⁻⁶ mol g⁻¹ から 1.03 × 10⁻³ 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 度が増大した。タルクにおける Zn 含有量が 7.72 × 10⁻⁵ mol g⁻¹ から 2.97 × 10⁻⁴ 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 × 10-4 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 増大するに従い, 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 × 10^4 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 × $10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 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 の含有量が増大するに従い、増大した。Zn の含有量が 7.72 × 10⁻⁵ 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 × 10⁻⁴ 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 × 10⁻⁴ 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 の含有量が増大するに従い、共に選択率が増大した。CO と CO は、Zn の含有量に 体存せず、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 × 10⁻⁵ mol g⁻¹ から 2.97 × 10⁻⁴ 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× $10^4 \mod g^{-1}$ 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 × 10-4 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 × 10^{-3} mol g⁻¹ h⁻¹ から 3.94 × 10^{-3} mol g⁻¹ h⁻¹ に減少した。 この結果は、 Zn/タルクの Zn 含有量が 2.07 × 10⁻⁴ mol g-1 から 7.97 × 10-4 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 × 10⁻⁶ molg⁻¹ から2.97 × 10⁻⁴ molg⁻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

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	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	0	0	0.1	0.2	0.2	0.1	0	0
+ Crotylalcohol								
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
$\mathrm{CH}_4 + \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6 + \mathrm{C}_3\mathrm{H}_6$	0.9	1.1	1.6	1.6	1.6	1.8	2.0	2.2
$\rm CO + \rm CO_2$	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}

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

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

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
$\rm CO + \rm CO_2$	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
$C_2H_4 + C_2H_6 + C_3H_6$	3.5	2.5	2.2	4.3
C_4H_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 crotonaladehyde	4.97	5.17	4.48	3.94
formation $(mol g^{-1} h^{-1})$	× 10 ⁻³	× 10 ⁻³	$\times 10^{-3}$	× 10 ⁻³

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

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 × 10² mol g⁻¹ 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 × 10⁻³ mol g⁻¹ 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 Mg / (Mg + Si) が異なるの Zn/タルクの XRD パターン



Fig. 2.10 Zn/タルクの原子比 Mg/(Mg+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

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-ato	om%)		
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 + Crotylalcohol	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
$\mathrm{CH}_4 + \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6 + \mathrm{C}_3\mathrm{H}_8$	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}

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

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 ×10⁻⁴ 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 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 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673Kから723Kまでの範囲で、ほぼ一定を示した。反応処理温度が673Kの場合反応前処理温度を723Kから823K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 673K から 693K 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 823K 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 673K 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 673K から 823K 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1.76×10⁻⁴ 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2hから10hまでの範囲で検討した。 触媒は,Zn含有量が1.76×10⁻⁴ molg⁻¹を示すZn/タルクを使用した。反応条件は,反応温度673K, 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 g h mol⁻¹で行った。流通時 間1h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2hから3.5h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8h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2hか ら5.5h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 ×10⁻⁴ 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 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。





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 ×10⁻⁴ 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 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1hの場合、41.8%であった。このエタノール転化率は、流通時間7h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15hの場合、エタノール転化率は24.2%であった。流通時間1h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7hまで一定であり、その後、減少した。流通時間21h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 500 K から 800 K 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 N₂/O₂=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3h から8h 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22h, W/F 5.49gh 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 1223K 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
	r.t.	293 K	673 K	1223 K	(wt%)
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: $7.77\times 10^{\text{-4}} \text{ mol g}^{\text{-1}}$

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 Zn²⁺ と Mg²⁺のイオン半径は、それ ぞれ 0.74 Åと 0.66 Åである。 Zn²⁺のイオン半径 は Mg²⁺のイオン半径に比べて大きい。その ため、Zn²⁺ が Mg²⁺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 2 θ と結晶構造の面間隔の関係式は 2dsin θ =n λ 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 2 θ 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 θ = 90° 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 θ = 60° 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) に由来するの XRD のピーク位置 (2 θ = 60°付近) は, Zn の濃度の増 加が 0 から 9.57 × 10⁴ 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 × 10^4 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 ± 0.2 eV と 103 ± 0.2 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 の含有量がおよそ3 × 10⁻⁵ mol g⁻¹ まで、O_{1s}の電子の結合エネルギーは一定の 532.0 ± 0.2 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 の含有量がおよそ2 × 10⁴ 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 ± 0.2 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 × 10^4 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 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

2.3.12 節で合成した Zn./タルクの Zn 含有量が 2 × 10^{-4} mol g⁻¹に増大するに従い, XPS 測定の O_{1s}軌道の電子の結合エネルギーが 532.0 ± 0.2 eV から 532.4 ± 0.2 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 × 10^{-4} 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±0.2 eV から 532.0±0.2 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。O1s 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 × 10^4 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 × $10^{-2} \text{ mol g}^{-1} h^{-1}$ 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 ± 0.2 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. Guczalski, J. Wo'jcik, Acta Chir. Acad. Sci. Hung., 50, 163 (1966)
- [2] S. Coluccia, F. Boccuzi, 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. Bruijnincx, 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 GeO2が結合した結晶性酸化物である。そのため, GeO2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、4.25MgO・4GeO₂・6H₂O と Mg(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。

GeO₂ (三菱マテリアル 触媒用) 3.43×10^{-2} mol と加熱した MgO 8.00 × 10^{-2} 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 GeO₂の混合物を少 しずつ加えた。この場合, RO水の撹拌速度は 600 rpm である。その後, 600 rpm, 5 min, 298K の条 件で MgOと GeO2の懸濁液を撹拌した。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%NH₃aq. (和光純薬)を1秒ごとに約1mLの速度で合成した懸濁液に添加した。この場合, 懸濁液の撹拌速度は 200 rpm である。この 28 wt%NH3aq. を添加後, この懸濁液を 600 rpm, 15 min, 298K の条件で撹拌した。この撹拌後, プラスチック製スポイトで MgO・GeO2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、オーブンで昇温速度 1 K min⁻¹, 加熱温度 343 K, 加熱時間 24 h, 撹拌速度 36 rpm の条件で加 熱した。加熱後, すぐにオーブ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ブンで 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-GeO2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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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、 4.25MgO・4GeO₂・6H₂O と Mg(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-GeO₂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 m² g⁻¹,水熱合成前 の懸濁液の pH を 10.0 で,加熱 673K, 4 h, N₂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-GeO₂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 Mg₆Ge₄O₁₀(OH)₄), 原料 である MgO と GeO₂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 m² 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 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 Mg/(Mg+Ge) を Table 3-3 に示した。

ICP 測定で決定した原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 × 10⁻³ mol g⁻¹ 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

おける旅衆伯圧に及はり影音

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				
W/F (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				
$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8$	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24h,原料であるMgOの比表面 積を4.9 m² 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,4h,N₂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16hから 48h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4.9m²g⁻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,4h,N₂ 雰囲気下の条件で行った。これらの水熱合成時間が16hから48h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, GeO₂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 に由来するピークな観測し,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、GeO₂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 GeO₂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, GeO₂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 GeO₂から Ge-タルクが形成する速度は、原料である GeO₂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 m² 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 GeO₂から Ge-タルクが形成する速度は,原料である GeO₂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-GeO₂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 m² g⁻¹から 357 m² g⁻¹までの範囲を示しす MgO を合成した。

これらの比表面積が 1.2 m² g⁻¹ から 357 m² 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, N₂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 m² 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、GeO₂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 m² 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 m² 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 m² 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 m² g⁻¹である。

N	MaO			
Starting material	Heating pressure	Heating temperature	Heating time	Surface area
	(kPa)	(K)	(h)	$(m^2 g^{-1})$
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
$Mg(OH)_2 * 1$	~0.1	1173	5	73
$Mg(OH)_2 * 1$	~0.1	1173	5	134
$Mg(OH)_2 * 2$	~0.1	773	5	357

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

Mg (OH)₂ *1 Mg(NO₃)₂・6H₂O 水溶液を NH₃ aq. で沈殿, 乾燥することで合成 Mg (OH)₂ *2 Mg(OC₂H₅)₂・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 m² g⁻¹, (b) 4.5 m² g⁻¹, (c) 4.9 m² g⁻¹, (d) 9.8 m² g⁻¹, (e) 357 m² 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 m²g⁻¹, 水熱合成前の懸濁液の pH を 10.0 で, 加熱 673K, 4 h, N₂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-GeO₂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 NH₃aq. 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 NH₃aq. の量を0から48.09gの範囲で変えて合成した。この添加する NH₃aq.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24h,原料として比表面積4.9 m²g⁻¹を示す MgO,水熱合成後の加熱条件 (673K,4h,N₂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、NH₃ 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24h,原料であるMgOの比表面積を5.5 m² g⁻¹,水熱合 成前の懸濁液のpHを10.0 で,加熱673K,4h,N₂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,MgO・GeO₂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24h,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 m² g⁻¹,水熱

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、4.25MgO・4GeO₂・6H₂O に由来する 2 θ が 19°の位置のピークは,Mg(OH)₂ に由来するピークとほぼ同じ位置である。そのため、4.25MgO・4GeO₂・6H₂O の同定は、2 θ 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, 4.25MgO・4GeO₂・6H₂O のピークと Mg(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, 4.25MgO・4GeO₂・6H₂O のピークと Mg(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, 4.25MgO・4GeO₂・ 6H₂O に由来するピークは消失し, Mg(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 Mg / (Mg + 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 k 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



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 Mg / (Mg + 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-GeO₂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2-8h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2-8hの場合, 1,3-ブタジエンの生成速度は, およそ3.0×10⁻³ molg⁻¹h⁻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4h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4h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4h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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 SiO₂をから構成され るタルクは,原料である原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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-GeO₂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 GeO₂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 Mg / (Mg + Ge) が 0.38 から 0.71 の範囲, ICP 測定の場合、バルクの原子 比 Mg / (Mg + 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 Mg/(Mg+Ge) が 0.74 より多い 0.76 を示す複合酸化物 MgO-GeO₂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 Mg/(Mg+Ge) が 0.76 を示す複合 酸化物 MgO-GeO₂の場合, 2 θ = 78°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、Mg/(Mg+Ge) が 0.76 を示す複合酸化物 MgO-GeO₂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 Mg/(Mg+Ge) は、XPS 測定による、表面原子比 Mg/(Mg+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 Mg / (Mg + Ge) と XPS 測定で明らかにした原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) と XPS 測定による表面 の原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) は, ICP 測定によるバルクの原子 比 Mg / (Mg + Ge) に比べてわずか小さい。例えば, ICP 測定の Mg / (Mg + Ge)が 0.73 の場合, XPS 測定の Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) は、ICP 測定によるバルクの原子比 Mg / (Mg + Ge) に比べてわずか小さいと考えらえる。

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 Mg / (Mg + Ge) に依存せず, 六角形の板状であった。

Catalyst.	Molar ratio Mg / (Mg + Ge)		_ Surface area	Lattice parameter			
	ICP	XPS	$(m^2 g^{-1})$	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	_	_	_	_

Table 3.3 合成した Ge-タルクと MgO, GeO2の原子比, 比表面積, 格子定数



Fig. 3.8 原子比 Mg / (Mg +Ge) が 0.38 から 0.72 を示す Ge-タルクと MgO, GeO2の

(a) GeO_2 , (b) – (e) $\text{Ge-}\mathcal{B}\mathcal{IVP}$ Mg / (Ge + 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 Mg / (Mg + Ge) と XPS 測定による表面原子比 Mg / (Mg + Ge) の関係



(a) Mg / (Mg + Ge) = 0.43

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



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) 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. 3.13 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 Peak 1 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、Peak 1 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設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,人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_{et}) と,四面体の端に存在する Ge 原子に結合した酸素 (O_{tet}) 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_{et}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 Ooct における O_{1s}軌道の電子の結合エネルギーにおける 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える。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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg +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 Mg /(Mg +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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) が 0.38 の場合, 0.529 ± 0.014 であった。表面原子比 Mg / (Mg +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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg +Ge) が増大するに従い, O_H または,Ooct の割合が増大し,Otert の割合が減少したと考えらえる。

またこの XPS 測定で明らかにした表面原子比 Mg/(Mg + Ge) が 0.38 を示す合成した Ge-タル クの場合, O_H と Ooct 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 O_{TERT}/(O_H + O_{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 O_{TERT}/(O_H + O_{OCT}) の割合が, 単位 ユニット当たりの原子数から算出した O_{TERT}/(O_H + O_{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 Ooct に比べて外表面に存在する。さらに層状構造は、e 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 GeO₄ 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 O_{TERT}/(O_H + O_{OCT}) (=5.592 ± 0.948) が, 単位格子あたりの O_{TERT}/(O_H + O_{OCT}) (=1) に比べて多いと考えられる。





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



Fig. 3.12 表面原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) (a) 0.38, (b) 0.46, (c) 0.57, (d) 0.67




Fig. 3.14 Ge-タルクにおける表面原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) が O_{1s} 軌道の電子の結 合エネルギーに及ぼす影響



O/(MgGe+O)に及ぼす影響

3.3.9 Ge-タルクにおける原子比 Mg / (Ge + 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 Mg/(Mg+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 Mg/(Mg + 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 Å, 9.368 Å, 9.700 Å, 100.588° であった。合成した Ge-タルクのバルク原子比 Mg/(Mg + 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 Mg/(Mg + Ge) が 0.74 のとき、格子定数 a と b は それぞれ、5.321 Å, 9.320 Å であった。一方、格子定数 c は表面原子比 Mg/(Mg + Ge) に依存しな かった。これらの結果は、バルク原子 Mg/(Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) と ICP 測定で明らかにしたバルク原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Ge / (Mg + 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 Mg₃Si₄O₁₀(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 厚子である表面原子比 Mg / (Mg + Ge) が増大するに従い、Ge-タルクにおける Ge と酸素からな 3四面体がシートの格子欠陥ができていることが示唆された。

化学式で示される Ge-タルクの場合, 1 つの四面体 GeO₄は, O_{tert} 原子を介して他の 3 つの GeO₄ 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 GeO₄に おける O_{tert} 原子が他の四面体 GeO₄ と共有していない場合, Ge 原子に対する Otert 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 GeO₄の数が減少するに従い, Ge に対する Otertの割合は増大する。表面原子比 Mg/(Mg+Ge) が 0.38 から 072 を示す合成した Ge-タルクにおいて, 表面原子比 Mg/(Mg+Ge) が増大するに従い, 四面体 GeO₄の欠陥の数が増大しているならば,表面原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) と Ge 原子に対する Otert 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + Ge) が 0.60 まで増大した場合, Ge 原子に対する Otert 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 Otert 原子の割合は、さらに表面原子比 Mg / (Mg + Ge) が 0.60 から増大すると、Ge 原子に対 する Otert 原子の割合は、さらに表面原子比 Mg / (Mg + Ge) が 0.72 の場合,Ge 原子に対 する Otert 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 Mg / (Mg + Ge) が増大するに従い、四面体 GeO₄の欠陥の数が増大していると考えられる。この四面 体シートの GeO₄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 MgO₆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 Mg / (Mg + Ge) が増大 するに従い、全構成原子に対する Mg と結合した Ooct,O_Hが増大したことと考えられる。



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 Mg/(Mg+Ge) が格子定数に及ぼす影響



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 Mg /(Mg + 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およそ 50%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よそ 50%付近から増大した場合,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。





3.3.11 Ge-タルクの原子比 Mg / (Mg +Ge) がエタノールか転化反応に及ぼす影響

MgOとSiO2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 MgO / (MgO + SiO₂) 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 Mg/(Mg+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 Mg / (Mg + Ge) 増大の役割を明らかにするために、表面原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 × 10⁻⁴ mol g⁻¹ h⁻¹ であった。表面原子比 Mg/ (Mg+ 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 Mg / (Mg + 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 × 10⁻³ mol g⁻¹ h⁻¹ であった。表 面原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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よそ8%であった。表面 原子比 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 Mg/(Mg+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 Mg / (Mg + 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

Catalyst	GeO ₂	Ge-talc	Μg						
								+MgO	
Molar ratio Mg / (Mg + Ge)	x	0.43	0.52	0.61	0.71	0.74	0.71	0.81	1
determined by ICP									
Molar ratio Mg / (Mg + Ge)	∞	0.38	0.46	0.57	0.71	0.67	0.71		1
determined by XPS									
W/F (g h mol ⁻¹)	43.2	180	60.1	60.1	43.2	43.2	43.2	43.2	24
Conversion (%)	34.0	39.2	35.1	30.8	43.5	39.6	32.6	51.0	30
Product distribution (C-atom	%)								
1,3-Butadiene	0	11.0	45.2	68.2	69.1	72.4	67.4	58.4	47
Acetaldehyde	92.0	12.0	8.5	5.4	8.8	7.0	8.0	4.3	4
1-Butanol	0	0	0.3	5.0	0.9	1.6	1.9	2.4	4
Butyraldehyde	0	0	0	0	0.2	0	0.1	0.1	(
Crotonaldehyde	0	0	0	0	0	0	0	0	(
Crotylalcohol	0	0	0	0	0	0	0	0	(
Butenes	0	2.6	2.1	2.2	2.2	2.4	2.8	3.3	-
Ethylene	2.6	49.0	16.4	7.4	5.3	6.2	6.5	5.1	17
Diethyl ether	0.2	20.6	19.6	2.1	2.4	1.9	2.6	0.8	(
Propylene	0	0.8	3.5	2.6	0	2.2	2.3	2.4	
C8	0	0	0.5	1.1	1.7	0.7	1.7	6.9	í.
C5-C7	0	0.1	1.2	3.3	5.5	3.0	4.0	11.9	1
$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8$	1.1	2.4	5.0	0.4	0.3	0.4	0.6	0.4	-
Other oxygenates	4.1	1.5	1.2	2.3	3.6	2.2	2.1	4.0	2
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

反応温度: 673K, エタノール分圧: 101.3 kPa

Catalyst	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc	Ge-talc
Molar ratio Mg / (Mg + Ge)	0.71	0.71	0.71	0.71
determined by ICP				
Molar ratio Mg / (Mg + Ge)	0.64	0.64	0.64	0.64
determined by XPS				
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
Crotylalcohol	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
$\mathrm{CH}_4 + \mathrm{C}_2\mathrm{H}_6 + \mathrm{C}_3\mathrm{H}_8$	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}

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

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

3.3.11節で合成した Ge-タルクにおいて,表面原子比 Mg/(Mg+Ge) が増大するに従い,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 Mg/(Mg+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 Mg/(Mg + Ge) の影響を明らかにするために,表面原子比 Mg/(Mg+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 Mg/(Mg+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 Mg/(Mg+Ge) が 0.57 の場合,最 大を示した。

Molar ratio Mg / (Ge + Mg)	0.43	0.52	0.57	0.70
determined by ICP		0.44		0.64
Molar ratio Mg / (Ge + Mg)	0.38	0.46	0.57	0.64
determined by XPS				
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
Crotylalcohol	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
СО	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
	2.13	2.90	1.07	9.28
Rate of crotonaldehyde formation (mol $g^{-1} h^{-1}$)	× 10 ⁻⁵	× 10 ⁻⁴	× 10 ⁻³	$\times 10^{-4}$

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

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 Mg/(Mg+Ge) = が 0.70 である Ge-タルクの場合, 表面原子 比 Mg/(Mg+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。

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

 $(O_a = O_{tert} 又は O_{oct} + O_H)$

原子比 O_a/(O+Mg+Ge)と比表面積は、それぞれ XPS 測定と N₂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 Otert 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 Mg/(Mg+Ge) ×
 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 Mg / (Mg + 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 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, およそ 3.0 × 10⁻³ mol g⁻¹ 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3h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5h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、1.6×10⁻³ 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、39.6% であった。 このエタノール転化率は、流通時間が3h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5h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1h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5h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 m² 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、

118

Ge-タルクの比表面積はそれぞれ 91, 61, 75 m² 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。



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。

M	-	Zn	Ga	Та	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
Crotylalcohol	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
$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8$	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

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

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。

	Reaction	Ethanol	Rate of 1,3-butadiene	1,3-Butadiene	Reference	
Catalyst	(K)	conversion (%)	formation (mol $g^{-1} h^{-1}$)	selectivity (%)		
Zn / talc (Zn 2.97 \times 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]	

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
--------------------------------	---------------------

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 Mg/(Mg+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 GeO₂の量 : 3.43 × 10⁻² mol
原料である MgO の量 : 8.00 × 10⁻² 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 m² g⁻¹:
水熱合成条件 : 353 K, 24 h, 1 K min⁻¹
水熱合成後の加熱条件 : 773 K, 4 h, N₂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 × 原子比 O peak1 / (Mg + Ge + 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 × $10^3 \mod g^{-1} h^{-1}$ 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 × $10^4 \mod g^{-1}$ 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 × $10^2 \mod g^{-1} h^{-1} \ge 51.8\%$ 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 ± 0.2 eVから532.2 ± 0.2 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 GeO₂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 GeO₂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 Mg / (Mg + 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 Mg / (Mg + 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 × 10⁴ mol g⁻¹ h⁻¹ から 3.3 × 10⁻³ mol g⁻¹ 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,4h,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 × 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 × $10^4 \mod g^{-1}$ 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 × $10^{-2} \mod g^{-1} h^{-1}$ 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 GeO₂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。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, <u>S. Akiyama</u>, 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)

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てしました.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畠英里教授,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,研究を取り組む姿勢,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いただき,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.

関ロ泰正さんには、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した.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.大貫が苦労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-SiO2のデータ,MgO-GeO2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