

学位論文題名

グリーン化学プロセスのための複合酸化物系水中触媒設計

学位論文内容の要旨

現在の化学工業では H_2SO_4 や HF 等の液体酸によるプロセスが多く実施されているが、これらのプロセスでは莫大な廃触媒や廃水を産出する等の環境問題として大きな課題を抱えている。そのため環境保全の観点から液体酸に替わる固体酸によるプロセスが望まれている。固体酸プロセスでは、生成物と触媒との分離が容易にでき、触媒がリサイクルできる。しかし、一般に固体酸は水中で水の毒作用によって酸性を失い、機能しない。現在のところ、 H-ZSM-5 が水中触媒の唯一の例としてシクロヘキセンの水和に工業化されている。そこで、本研究では「新規な水中固体酸触媒」の開発を目的に、複合酸化物に着目して検討を行った。

様々な複合酸化物を調製してその触媒活性を過剰な水の存在下での酢酸エチル加水分解反応と水が生成物となる酢酸とエタノールによるエステル化反応でテストした。殆どの複合酸化物は極めて低い活性又は不活性であったが、高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は特異的高活性を示すことを新たに発見した。本研究ではこの $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ を取り上げ、その水中固体酸触媒特性について研究、解明を行った。

$\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は水が関与する反応で $873\sim 1073\text{ K}$ 高温で焼成することにより活性が著しく高くなり、表面積当たりの活性は焼成温度が高くなるにつれて向上するという特異的な変化を示した。また、高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ を様々なタイプの反応でテストした結果、水が関与する反応で高活性を示し、特にエステル化では H-ZSM-5 に匹敵する高活性であった。高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ の水が関与する反応での高活性の理由について触媒の表面積、構造変化、表面酸性 ($\text{NH}_3\cdot\text{TPD}$ 、アンモニアによる被毒実験) および表面疎水性 (水吸着等温線測定) より解明を行い、次のことを明らかにした。

$\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ の表面積は単独 ZrO_2 と同様焼成温度が高くなるにつれて減少した。XRD による構造変化の追跡では、 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は 873 K 以上の高温焼成で結晶化され、 $873\text{ K}\sim 1073\text{ K}$ では ZrO_2 の準安定相—正方晶相が観察された。このような相の単独 ZrO_2 は水が関与する反応でほぼ不活性であった。 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は高温焼成により MoO_3 クラスターが ZrO_2 の準安定相によって安定され、活性種が生成したと推定された。

$\text{NH}_3\cdot\text{TPD}$ 結果より高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は典型的固体酸 H-ZSM-5 、 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ および $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ より弱い酸性で、酸強度は焼成処理によって変化しないが、酸量は高温焼成によって減少した。酢酸とエタノールによるエステル化における NH_3 による被毒実験では吸着した NH_3 の脱離温度の上昇に伴って $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は活性が徐々に高くなり、 NH_3 が完全に脱離するとほぼ元の活性に回復し、弱い酸点しかないことが明確になった。

水が関与する反応では触媒が水の反応阻害を受けないこと即ち疎水性であることも大事である。表面疎水性は水吸着等温線から求めた水吸着密度の逆数を指標として評価した。 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ の表面疎水性は高温焼成により大きく向上し、焼成温度による活性変化傾向と疎水性の変化傾向は相似した。水が関与する反応での高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ の高活性は表

面疎水性が関与していることを示している。

水が関与する反応での高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ の高活性は酸性と疎水性以外に、さらなる本質的な理由があるものと考えてさらに詳しく検討した。

高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は 2-ブタノールの脱水反応で反応系内に水を添加することにより活性が顕著に向上するという非常にユニークな現象が見出された。また、反応系内に水の供給を停止すると活性は低下し、水による反応促進効果は可逆的であった。このような水の反応促進効果は酢酸とエタノールによるエステル化（気相）反応でも見られた。他の複合酸化物および単独 ZrO_2 では水の反応促進効果が見られなかった。典型的固体酸 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は水を共存させると活性が著しく低下した。

次に、水が関与していない 1-ブテンの異性化では反応系内に水を共存させると高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は元の活性を維持するに対して、低温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ (673 K) および $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ はほぼ完全に失活した。水が関与する反応での高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ の水の反応促進効果理由について、ピリジン吸着および水吸着による IR 測定より検討した。ピリジン吸着による IR スペクトルから $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は Brönsted 酸と Lewis 酸の両酸点が存在した。水吸着による IR スペクトルでは高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は水処理することにより 3550 cm^{-1} ($\nu\cdot\text{OH}$) と 1628 cm^{-1} ($\delta\cdot\text{OH}$) で水の吸収バンドが観察された。特に、 1628 cm^{-1} のシャープな吸収ピークは水処理後の排気時間変化に伴って変化し、排気時間が長くなるにつれて弱くなり、排気時間 5 時間では無くなったが、再び水処理することにより再生できた。この結果は 2-ブタノール脱水反応で活性の可逆性とよく対応した。低温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ (673 K) および単独 ZrO_2 ではこのような変化が観察されなかった。これらのことから高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ は水により新たな酸点が生成し、反応を促進したと推定された。

以上水が関与する反応での高温焼成 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ の高活性は、 $\text{MoO}_3\cdot\text{ZrO}_2$ が水に被毒されず、むしろ水が酸点の供給源として働き、新たな酸点が生成したためであると結論できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫

副 査 教 授 松 田 冬 彦

副 査 教 授 服 部 英 (エネルギー先端工学研究センター)

副 査 助 教 授 小 西 克 明

学 位 論 文 題 名

グリーン化学プロセスのための複合酸化物系水中触媒設計

化学工業で多く実施されている硫酸やフッ酸等の液体酸によるプロセスは莫大な廃触媒や廃水を産出する等の大きな環境問題を抱えている。環境保全の観点から液体酸に替わる固体酸プロセスが望まれている。一般に固体酸は水の中では、水の毒作用により酸性を失い水中で機能する触媒は殆ど知られていない。本研究は新規な水中固体酸触媒の開拓を目的として、特に複合酸化物に着目して研究を行ったものである。

水が関与する酢酸とエタノールによるエステル化と過剰な水存在下での酢酸エチルの加水分解反応を用いて様々な複合酸化物を探索し、高温焼成 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ がこれらの反応に特異的な活性を示すことを新規に見出した。 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ を 873~1073 K の高温で焼成することによって活性が発現し、特にエステル化ではこれまで報告されている最も高活性な固体酸と同等の活性を与えた。表面酸性と表面疎水性の系統的な測定により、 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ の高活性な理由を説明した。つまり、高温焼成 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ でも酸性を保持し、さらに表面疎水性が高いことから水中でも機能すると理解できた。

さらに、水が関与する反応での高温焼成 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ の特異的な触媒機能は酸性と疎水性以外に、水が直接活性点に変換することを明らかにした。高温焼成 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ では反応系内に水を共存させると活性が顕著に向上した。表面科学的検討により水の反応促進効果は水による新たな酸点の生成によると結論。この結果は従来の固体酸の概念を大きく変えるものであると同時に、水の関与する多くの化学反応に有効な触媒の開発に寄与するものである。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。