

Reaction of Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst

(ハイドロキシアパタイト触媒によるエタノールの反応)

学位論文内容の要旨

近年ブラジル, ロシア, インド, 中国を筆頭とする振興発展国 (BRICs) の著しい経済成長などにより世界の原油消費量は年々増加し, ガソリンや石油化学製品の価格上昇が問題となっている. また, 人間社会から排出される二酸化炭素による地球温暖化が問題となっている. 一方, バイオエタノールは現在最も注目されている石油代替資源の 1 つである. 米国のトウモロコシからのバイオエタノールの場合, LCA 分析の基準によっては投入する化石エネルギー (Input) より生産されるエネルギー (Output) のほうが少なくなる ($\text{Output} / \text{Input} < 1$) こともあるという報告があるが, バイオエタノール先進国のブラジルのさとうきびからのバイオエタノールの場合, $\text{Output} / \text{Input}$ が 9~10 との報告もあり, 農作物によってその値は大きく異なる傾向が見られる. しかし, ブラジルのバイオエタノール製造コストはすでに国際原油価格を大きく下回っていることも事実である.

本研究はこの安価なバイオエタノールを原料とし, ハイドロキシアパタイト (HAP) 触媒を用いて 1-ブタノールを合成する反応に注目した. 一般に低級アルコールから高級アルコールを合成する反応は Guerbet 反応として知られている. HAP は他の塩基触媒より高い選択率でエタノールから 1-ブタノールを合成する能力を有することがわかった. そこで, 本研究では HAP 触媒の Ca/P 比と触媒表面の酸塩基性の関係, および触媒の Ca/P 比と Guerbet アルコール収率の関係から, Guerbet アルコール生成のメカニズムを推定し, HAP 触媒の特徴を明らかにすることを目的とした.

第 1 章では, 研究の背景および HAP の一般的特徴と既往の研究を紹介し, 最後に本研究の目的と本論文の構成を説明した.

第 2 章では, 沈殿法による HAP 触媒調製時の因子が HAP の物性に与える影響について検討した. 触媒調製における主要な工程の因子として, 原料の仕込み比, 溶液の pH, 溶液の温度, および攪拌時間を取り上げた. その結果, HAP の Ca/P 比は, 調製過程の溶液の pH が原料の仕込み比よりも大きな影響力をもっており, 次いで溶液の温度, 攪拌時間の順であった. また, 調製時の因子および水準が異なっても得られた HAP の Ca/P 比が同じであればほぼ同じ塩基量を持つ, すなわち HAP の塩基量は, 沈殿法により調製した場合, バルクの Ca/P 比のみに依存することを明らかにした.

第 3 章では, HAP 触媒とエタノールの反応で最も特徴的な反応であった 1-ブタノールの高選択的合成に着目した. 色々な塩基性触媒のスクリーニング試験結果と比較しても, Ca/P 比の高い HAP にて最も 1-ブタノールの収率が高かった. また, 生成物を精査した結果, 1-ブタノールのほかに偶数の高級アルコールが生成していることがわかった. 反応温度および接触時間の検討の結果, 1-ブタノールを含む高級アルコール生成は, エタノールの逐次反応によると推察され, シミュレーションを行ったところ実験結果と一致した.

第4章では,HAP 触媒を用いることでエタノールからガソリン代替燃料を1段反応で選択的に合成する手段と生成スキームを検討した. このガソリン代替燃料の特徴は,ゼオライト触媒で得られるメタノールからのガソリン合成 (Methanol to Gasoline: MTG) の成分とは異なり, C_6 から C_{10} の炭化水素を中心とした成分であるが MTG プロセスでは存在しない含酸素炭化水素を有することである. さらに,HAP 触媒によるエタノールからのガソリン成分生成のスキームを確認するため,原料がエタノールのみの反応のとき得られる Guerbet アルコールのうち生成量の多い5種を選定し,これらアルコールとエタノールとの等モル混合アルコールを原料に用いた転化反応試験を行なった. その結果,HAP 触媒によるエタノールの転化反応では,増炭反応は直鎖アルコール同士の Guerbet 反応で,ジエン類は Lebedev 反応で,アルデヒド,オレフィンは主に分岐アルコールの脱水素反応および脱水反応で得られることを明らかにした.

第5章では,Ca/P 比が異なる HAP のエタノール転化特性と表面酸塩基性の関係について検討した. その結果,HAP の Ca/P 比により触媒表面の酸塩基の分布が連続的に変化し,反応生成物であるエチレン,1-ブタノールおよび 1,3-ブタジエンの生成量が触媒の酸塩基比と強い相関があることを見出した. さらに,HAP 触媒に特徴的な生成物である 1-ブタノールなどの高級アルコールの収率は,原料エタノールの活性化確率 (α) の関数で示せることを見出した.

第6章では,第1章から第5章を総括し,最後に得られた結論を要約した. すなわち,HAP は沈殿法のプロセス因子を適宜選択することで Ca/P 比を任意に変えることができ,その結果 HAP 表面の酸塩基バランスを制御できること,Guerbet 反応が Ca/P 比の高い HAP 触媒で高選択的におきることを明らかにした. その理由としては,HAP 構造中のリン酸の水素保持作用にあると考えた. また,エタノールからの Guerbet アルコールの生成確率は,原料エタノールの活性化確率 (α) という指標であらわせることを明らかにし,今後の展望とした.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 上 田 渉

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 教 授 林 潤一郎

副 査 准教授 竹 口 竜 弥

副 査 教 授 福 岡 淳 (触媒化学研究センター)

学 位 論 文 題 名

Reaction of Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst

(ハイドロキシアパタイト触媒によるエタノールの反応)

近年ブラジル, ロシア, インド, 中国などの国の著しい経済成長などにより, 世界の原油消費量は年々増加し, ガソリンや石油化学製品の価格上昇が問題となっている. また, 人間社会から排出される二酸化炭素による地球温暖化も問題となっている. このような中, バイオエタノールが石油代替資源の1つとして注目され, 燃料や化学物質合成の原料としての利用が広く検討されている. 本論文はバイオエタノールを原料とし, 石油化学工業の重要製品のひとつである 1-ブタノールを合成する反応に注目し, そのための触媒化学検討を進めた結果をまとめている. エタノール利用の合成化学は様々に検討される中, エタノールから直接高級アルコールを合成する反応について検討し, ハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{:HAP}$) 触媒が従来の塩基性酸化物触媒より極めて高い選択率でエタノール 2 分子から脱水して 1-ブタノールを合成する能力を有することを見出し, HAP 触媒の Ca/P 比と触媒表面の酸塩基性の関係, 触媒の Ca/P 比とアルコール収率の関係を詳細に調べ, エタノールが炭素成長して高級アルコールが生成する反応機構を考察し, HAP 触媒の特徴を明らかにしている.

第 1 章「General introduction(緒言)」では, 研究の背景および HAP 触媒の一般的特徴と既往の研究をまとめ, 最後に本研究の目的と本論文の構成を説明している.

第 2 章「Influence of preparation process on the Ca/P ratio and surface basicity of HAP(HAP 触媒の Ca/P 比と表面塩基に与える調製因子の影響)」では, 沈殿法による HAP 触媒調製時の因子が HAP の物性に与える影響について検討している. 触媒調製における主要な因子として, 原料の仕込み比, 溶液の pH, 溶液の温度, および攪拌時間を取り上げ, その影響を調べた結果, HAP の Ca/P 比には, 調製過程の溶液の pH がもっとも大きな影響を及ぼし, 原料の仕込み比はそれに次ぐ影響があることを見出している. また, 調製時の各条件が大きく異なっても得られる HAP の Ca/P 比が同じであればほぼ同じ表面酸・塩基量を持つことを見出し, HAP の表面酸・塩基性質は Ca/P 比に強く依存する物性であると結論している.

第 3 章「Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric HAP(非化学量論 HAP 触

媒を用いたエタノールからの n-ブタノールの直接合成)」では、HAP 触媒上でのエタノール反応による 1-ブタノールの高選択的合成について検討している。様々な塩基性酸化触媒の試験結果と比較し、Ca/P 比が 1.67 の HAP 触媒が最も高い 1-ブタノール収率を与えることを見出している。また、1-ブタノールのほかに偶数の炭素鎖からなる直鎖 1 級アルコールおよび側鎖 1 級アルコールが生成することを見出している。反応に対する反応温度および接触時間の影響を検討し、1-ブタノールを含む高級アルコール生成はエタノールの逐次反応によると推論し、これをもとに生成物質の生成挙動をシミュレーションして実験結果を再現させ、逐次反応挙動を確認している。

第 4 章「Synthesis of biogasoline from ethanol over HAP catalyst(HAP 触媒を用いたエタノールからのバイオガソリンの合成)」では、HAP 触媒においてエタノールの反応は逐次的に進行する特徴を利用し、より炭素—炭素結合形成が進む条件でのガソリン代替燃料 (混合有機化合物) 合成の可能性を検討している。高い接触時間と高い反応温度条件のもと、エタノール転化率 100% で混合有機化合物収量 (C_{5+})65% を達成している。このガソリン代替燃料の特徴は、ゼオライト触媒で得られるメタノールからのガソリン合成 (Methanol to Gasoline: MTG) の成分とは異なり、 C_6 から C_{10} の炭化水素を中心とした成分であるが MTG プロセスでは存在しない含酸素炭化水素を有することであるとしている。

第 5 章「Reaction of ethanol over HAP affected by Ca/P ration of catalyst(触媒の Ca/P 比が異なる HAP 触媒上でのエタノールの反応)」では、Ca/P 比が異なる HAP 触媒のエタノール転化特性と表面酸塩基性の関係について検討している。HAP 触媒の Ca/P 比により触媒表面の酸塩基の分布が連続的に変化し、反応生成物であるエチレン、1-ブタノールおよび 1,3-ブタジエンの生成量が触媒の酸塩基比と強い相関があることを見出している。また、1-ブタノールなどの高級アルコールの生成は、原料エタノールの活性化確率 (α) で整理できることを見出し、この値により各種塩基性酸化触媒を比較している。これらの結果をもとに HAP 触媒の持つ優れた触媒性能の要因を反応機構論から考察している。

第 6 章「General conclusion(総括)」では、第 1 章から第 5 章を総括している。

これを要するに、著者は、HAP の触媒性能の設計および制御因子に係る基礎的知見を与えており、エタノールを利用した化学の構築に対し学術上、実用上貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。