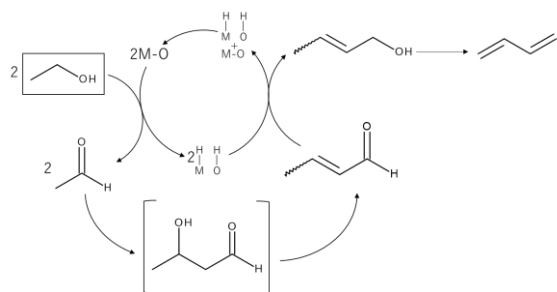


エタノールを1,3ブタジエンへと転換するための MgO-SiO₂触媒へのZnOの添加効果の検討

日大生産工(院) ○東 康平
日大生産工 岡田 昌樹

1 緒言

現在, 私たちの身の回りには合成繊維や合成樹脂が広く用いられ, 生活する上でこれらはなくてはならないものである。しかし, これらの製品の大部分は石油由来であり, 持続可能な社会を目指すにあたり, 枯渇性の化石資源に依存しない社会構造の構築が必要である。そのため, 再生可能資源であるバイオマス資源を原料とした低級オレフィンの新しい製造プロセスに対する社会的要求が高まっている¹⁾。そこで今回, バイオエタノールを原料に, 低級オレフィンの中でも合成樹脂, 特に合成ゴムの原料として需要が高いブタジエンのワンパス合成を目指すことを考えた。エタノールからブタジエンへの転換反応(Scheme 1)はエタノールからの脱水素を皮切りに, 数段階の素反応からなる反応であり, 触媒として酸点と塩基点が必要である。そのため, これらの機能をあわせもつ二元機能触媒が用いられている¹⁾。



Scheme 1

この一連の反応において既往の研究ではエタノールの脱水素によりアセトアルデヒドを生じる反応が律速であると報告されている¹⁾。そこで従来使用されている二元機能触媒の一つであるMgO-SiO₂にアルコールやアルカンの脱水素反応に広く用いられるZnO²⁾を複合化することで律速段階であるエタノールからアセトアルデヒドへの反応を促進し, ブタジエンの収率を向上させることを考えた。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

本研究で用いた回分式反応器をFig.1に示す。SUS316製1/2 inchチューブ (内径 4.25 mm, 内容積 約16 cm³) を用い, 加熱には電気管状炉を使用した。

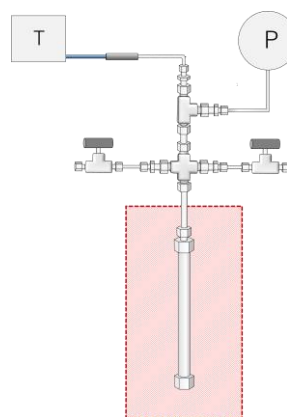


Fig. 1 Batch type reactor

2.2 触媒調製

①MgO-SiO₂の調製: Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 12.8 g を溶解した水溶液に14%-アンモニア水溶液 20 mLを添加して水酸化物を沈殿させた後, 非晶質SiO₂ 3.0 gを加えて湿式混練を行った。一晩乾燥後, N₂流通下773 Kで4時間焼成した。

②ZnO/MgO-SiO₂の調製: エタノール 10 mLに所定量のZn(NO₃)₂ · 6H₂Oを溶解した前駆体溶液に①で調製したMgO-SiO₂を含浸させ, 蒸発乾固後, N₂流通下723 Kで1時間焼成した。

得られた試料はフレイム式原子吸光分光光度計(島津製作所製, AA-7000)を用いて金属含有量を確認した。また, XRD (BRUKER AXS社製, D2 PHASER, X線源: Cuka (1.5418Å))を用いて結晶構造の評価を行った。

Study on the effect of ZnO addition to MgO-SiO₂ catalyst on conversion of ethanol into 1,3-butadiene.

Kohei HIGASHI, Masaki OKADA

2.3 転換反応

反応はエタノール 3.0 gと触媒 0.30 gを入れ、脱気処理後、0.2 MPaのアルゴンガスを充填し、所定温度に加熱することで開始した。所定の反応時間経過後、反応器を水浴に浸し、急冷することで反応を停止させた。反応にともない発生した気体成分はサンプリングバックを用いて、液体生成物はシクロヘキサン 10 mLを用いて回収した。回収した気体成分は、GC-TCDおよびGC-FIDにより定性・定量を行い、液体成分は内部標準物質としてメタノール 0.1 gを添加し、GC-FIDにて定性・定量を行った。実験に使用した触媒は、80 °Cの乾燥機内で乾燥し、XRDにより、結晶構造の変化を評価した。

3. 結果および考察

3.1 使用した触媒の特性評価

Fig. 2にZnOの担持量を変化させた際のXRDパターンの変化を示す。NIMSの無機材料データベース⁴⁾を用いて触媒成分を同定した。その結果、MgO、ならびに非晶質SiO₂由来のハローパターンは全ての試料において確認された。また、0.5mol%、1mol%に調製した試料では担持したZnOに帰属される回折線は確認されなかったが、原子吸光分析を用いて所定量のZnOを担持されていることを確認した。この結果から目的とする金属酸化物および非晶質シリカを含有した触媒を調製できていることを確認した。特に0.5mol%、1mol%担持した試料では担持したZnOが極めて高分散に担持されていることが示唆された。

3.2 エタノールの転換反応

ZnO担持量の異なる6種の触媒を用いてエタノール転換反応を行った。得られた分析結果をFig. 3に示す。ZnO担持量が1mol%まではブタジエンが優位に生成したが、5mol%を超えるとアセトアルデヒドが優位に生成し、ブタジエンの生成が減少した。ZnOの担持量が1mol%までであれば、担持したZnOが高分散化されており、各活性点が反応に寄与したと考えられる。また、5mol%以上のZnOを担持した触媒ではアセトアルデヒドの収率は上がったものの目的生成物であるブタジエン収率は大きく変化しなかった。これはアセトアルデヒドから先の素反応であるアルドール縮合で強い塩基点が作用する必要があるが、過剰にZnOを担持したことで塩基点の作用が阻害され、結果としてアルドール縮合が律速となったことでブタジエン収率が向上しなかったと考えられる。

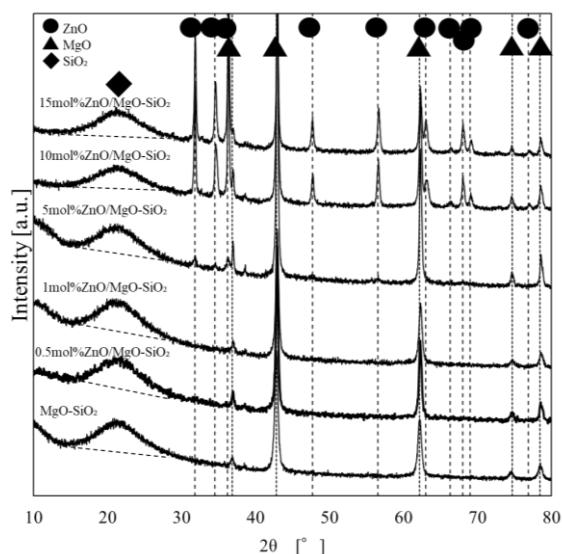


Fig. 2 XRD patterns of MgO-SiO₂ and ZnO/MgO-SiO₂

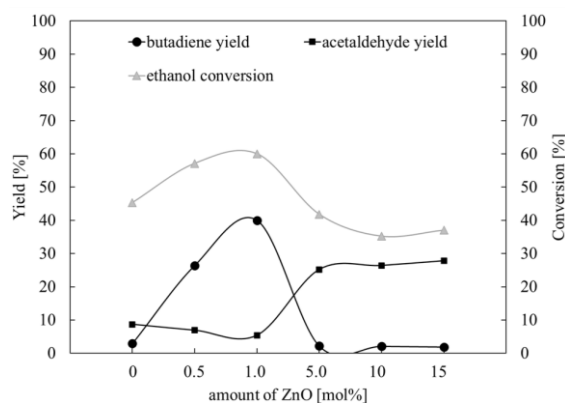


Fig. 3 Effect of the amounts of ZnO loading on performance of catalytic reaction

引用文献

- 1) J. M. R. Gallo, J. M. C. Bueno, U. Schuchardt, *J. Braz. Chem. Soc.*, **25**, 2229-2243 (2014).
- 2) M. Ohira, H. Lio, D. He, Y. Hirata, M. Sano, T. Suzuki, T. Miyake, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **61**, 205-212 (2018)
- 3) C. Angelici, M. E. Z. Velthoen, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninckx, *ChemSusChem*, **7**, 2505-2515 (2014)
- 4) Y. Xu, M. Yamazaki, P. Villars, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 11RH02, (2011)