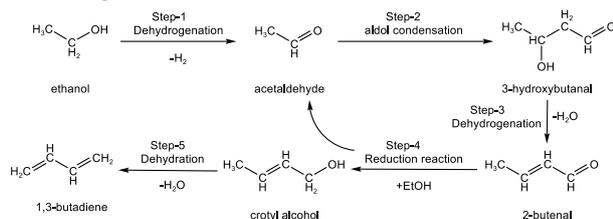


# ZnO 担持 MgO-SiO<sub>2</sub>触媒を用いたエタノールの 1,3-ブタジエンへの転換反応の反応機構に関する検討

日大生産工(院) ○大塚 瑞己  
日大生産工 岡田 昌樹

## 1 緒言

1,3-ブタジエンは、合成ゴムや、合成樹脂などの原料に用いられる重要な化学物質の1つである。持続可能な社会構造を構築するという視点から、化学品の製造原料を石油由来からバイオマス由来へと代替する脱石油の動きが進んでいる。このような背景を受け、バイオエタノールを原料とした1,3-ブタジエン合成の研究が精力的に行われている。V. L. Sushkevichら<sup>1)</sup>は、エタノールから1,3-ブタジエンを合成する反応経路としてScheme 1に示す5つのステップからなる反応経路を提案している。そして、この反応経路に基づき、触媒として酸点と塩基点をあわせもつ二元機能触媒であるMgO-SiO<sub>2</sub>が有効であるとしている。



Scheme 1 Catalytic cycle of Ethylene to Butadiene reaction

しかし、MgO-SiO<sub>2</sub>触媒は、Scheme 1のStep-1に示した、エタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応とは別に、副反応としてエチレンへの脱水素反応を促進することも報告されている。そこで、アルコールやアルカンの脱水素反応に広く用いられているZnO<sup>2)</sup>をMgO-SiO<sub>2</sub>触媒に担持することで、脱水素反応を優位に進行させ、結果として1,3-ブタジエンの収率の向上に寄与すると考えた。そこで本報告ではMgO-SiO<sub>2</sub>へのZnOの担持が1,3-ブタジエンの収率に与える影響を検討した結果ならびに反応温度や反応時間が反応の進行や選択性に与える影響を評価した結果について報告する。

## 2 実験装置および実験手法

### 2-1 実験手法

この実験に用いたSUS316製回分式反応器(内径: 4.25 mm, 内容積: 16 cm<sup>3</sup>)をFig. 1に示す。

この反応器には、反応器内をArで置換するためのバルブ、気体回収のためのバルブ、気体成分の温度を測定するためのK熱電対、反応器内の圧力を測定するための圧力計(測定範囲 0~10 MPa)を設けた。

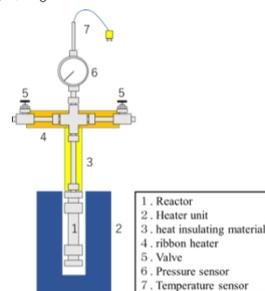


Fig. 1 Batch type reactor

### 2-2 触媒の調製

MgO-SiO<sub>2</sub>触媒の調製: Mg源としてMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O(和光純薬株式会社製, 純度98.0%), Si源としてSiO<sub>2</sub>(関東化学株式会社製, 非晶質(沈降))を用い、沈殿法と湿式混練法を組み合わせた手法<sup>3)</sup>で触媒前駆体を得た。得られた触媒前駆体を乾燥後、N<sub>2</sub>流通下500°Cで4時間焼成することでMgO-SiO<sub>2</sub>触媒を調製した。触媒の調製にあたりS. Kvisleら<sup>3)</sup>の論文を参考に、MgOとSiO<sub>2</sub>の物質質量比をMgO:SiO<sub>2</sub> = 1:1に設定した。

ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub>触媒の調製: Zn源としてZn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O(和光純薬株式会社 純度: 99.0%)を用い、触媒に対して1wt%となるよう10 mLのエタノールに溶解し、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・エタノール溶液を調製した。そのエタノール溶液に調製したMgO-SiO<sub>2</sub>触媒を所定量含浸し、蒸発乾固法により触媒前駆体を得た。得られた触媒前駆体をN<sub>2</sub>流通下450°Cで1時間焼成することでZnO/MgO-SiO<sub>2</sub>触媒を調製した。調製した各触媒の結晶構造を評価には粉末X線回折(BRUKER社製D2 PHASER; XRD)を用いた。

### 2-3 触媒活性評価方法

反応器に原料であるエタノール 3.0 g(65 mmol)と触媒 0.30 gを投入し、反応器内の気相

Investigation of reaction mechanism of the ethanol conversion to 1,3-butadiene over ZnO-supported MgO-SiO<sub>2</sub> catalyst.

Mizuki OTSUKA, Masaki OKADA

ガスを Ar 置換した後、反応器内の初期圧力 0.2 MPa となるよう Ar を充填した。反応器を予め所定の温度 (300°C~450°C) に加熱した電気管状炉に投入することで反応を開始させた。電気管状炉に反応器を投入してから所定時間経過後、反応器を電気管状炉から取り出し、水浴で急冷することで反応を停止させた。反応に伴い生成した気体成分は、テドラーバックを用いて回収し、内部標準物質としてイソブタン 0.5 mL を添加した。液体成分は、回収溶媒としてシクロヘキサン 10 mL を用いて反応器から回収し、内部標準物質としてメタノールを 1.0 mL 添加した。回収した気体成分、液体成分の分析にはガスクロマトグラフィー (GC-TCD (島津製作所製 GC-2014, カラム: 信和化工所製 Shincarbon-ST) および, GC-FID (島津製作所社製 GC-2010, カラム: VARIAN 社製 CP-PoraPLOT-Q)) を用い、保持時間から測定試料中に含まれる成分の定性を、内部標準法を用いてピーク面積比から定量を行った。

### 3 触媒活性試験

反応温度を300~450°Cの範囲で変化させ触媒活性試験を行った。その結果、MgO-SiO<sub>2</sub>触媒とZnO/MgO-SiO<sub>2</sub>触媒ともに反応温度300°C~400°Cの範囲では反応温度の上昇と共に目的成分である1,3-ブタジエンの収率が増加する傾向を示した。このとき副生成物であるエチレン、プロピレンなどの収率も同様に増加した。反応温度450°Cでは、副生成物であるエチレン、プロピレンなどの収率が増加し、メタンと一酸化炭素が多く検出された。1,3-ブタジエンの収率は反応温度400°Cでの実験よりも低下することが明らかとなった。これは反応中間体であるアセトアルデヒドの熱分解反応が400°C付近で促進されるため、結果としてScheme 1に示したstep-2以降の反応を阻害したからだと考えた。そこで、アセトアルデヒドの熱分解挙動に関する知見を得るため、アセトアルデヒドを原料に同様の触媒試験を行った。その結果、温度を高くするとメタンと一酸化炭素への熱分解が促進され、特に反応温度400°Cを境に熱分解が著しく促進されることが確認された。

MgO-SiO<sub>2</sub>触媒にZnO担持の有無による結果を比較すると、ZnOを触媒に担持することで目的成分の1,3-ブタジエンの収率の増加、アセトアルデヒドの分解生成物である、メタンと一酸化炭素の収率、水素の生成量が増加する傾向が見られた。このことからZnOを担持することで、エタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応が優位に進行していると考えられる。

次に、反応時間を90~180 minの範囲に設定し触媒活性試験を行った。その結果、MgO-SiO<sub>2</sub>触媒とZnO/MgO-SiO<sub>2</sub>触媒ともに反応時間を延ばして

も、目的成分の1,3-ブタジエンの収率に大きな変化がなかった。しかし、副生成物であるエチレン、プロピレンなどの収率が増加する傾向が見られた。特に反応時間の増加と共にメタンと一酸化炭素の生成量が著しく増加し120~180 minの間で顕著になる傾向を示すことが明らかとなった。このときのエタノールの転化率は、反応時間が増加と向上する傾向が見られた。MgO-SiO<sub>2</sub>触媒にZnO担持の有無による結果を比較すると、ZnOを触媒に担持することで気体成分の回収量の増加および、エタノールの転化率向上が見られた。この触媒活性試験に用いたMgO-SiO<sub>2</sub>触媒をX線回折法で分析した結果を以下のFig. 2に示す。Fig. 2の結果から反応時間を延ばすことでMgOの結晶構造が変化することが確認された。ZnO/MgO-SiO<sub>2</sub>触媒でも同様の変化を示した。このことから反応時間が延びるとMgOの結晶構造が変化することで触媒サイクルが回りずらくなり、目的成分である1,3-ブタジエンの生成が阻害されたと考えられる。

今回の触媒活性試験の結果からエタノールから1,3-ブタジエンへの転換反応には、反応温度条件の最適化と脱水素能を有するZnOを担持することで水素の生成量が増加され、1,3-ブタジエンの収率増加にも影響すると考えられる。しかし、反応時間を延ばすことで触媒の構造に変化が見られた。今後の課題は、アセトアルデヒドの熱分解抑制および、結晶構造の変化を抑制することが重要であると考えられる。

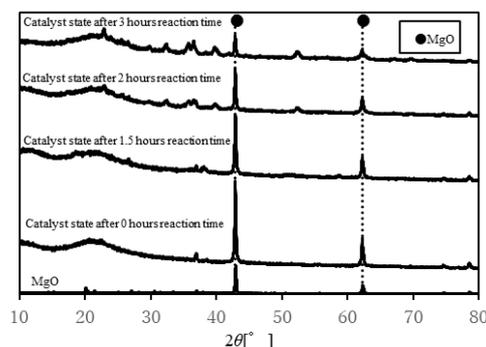


Fig. 2 XRD patterns of MgO-SiO<sub>2</sub>

### 参考文献

- 1) V. L. Sushkevich, et al, "Design of a Metal-Promoted Oxide Catalyst for the Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol", *ChemSusChem*, **7**, (2014) 2527-2536
- 2) P. I. Kyriienko, et al, "Ethanol conversion into 1, 3-butadiene by the Lebedev method over MTaSiBEA zeolites (M= Ag, Cu, Zn)", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, (2017) 2075-2083
- 3) S. Kvisle, et al, "Transformation of ethanol into 1, 3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts", *Applied catalysis*, **43**, (1988) 117-131