

MgO-SiO₂ を用いたエタノールの 1,3-ブタジエンへの 転換反応の検討

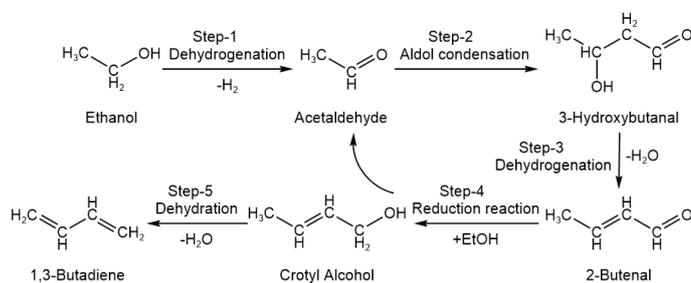
— 反応過程における触媒の結晶構造変化が生成物の選択性に与える影響 —

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。現在、世界の1,3-ブタジエン生産のほとんどがナフサを原料として用いたエチレン生産時の連産品に依存している。近年では、シェール岩層に閉じ込められた非在来型天然ガス資源であるシェールガスの採掘が可能となったことで、シェールガスの随伴ガスであるエタンを原料として用いたエチレン生産が注目されるようになった¹⁾。その影響により、低級オレフィン類の需給バランスが崩れる可能性があり、1,3-ブタジエンの新たな生産技術に対する要求が強まっている。

一方、近年、持続可能な社会の構築にむけて、再生可能なバイオマス資源を原料とした化学製品の製造が注目されている。そのため、これらの背景を受けて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行われている。既往の研究により、エタノールを原料とした1,3-ブタジエン合成の反応経路として scheme 1 に示す多段階の反応が提案されている²⁾。



Scheme 1 Ethanol to 1,3-Butadiene conversion
reaction

本研究では、触媒としてMgO-SiO₂を用いたエタノールから1,3-ブタジエンへの転換反応を検討しており、これまでの研究の結果より、MgO-SiO₂触媒 (MgO:SiO₂=1:1) を用いて反応を行ったところ、反応過程で触媒の構造変化が起き、ブタジエンに対する選択性が低下することが示唆されている。そこで、本報告では反応過程での結晶相の変化を追跡し、得られる生成物分布との関係について検討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 実験装置

研究で使用する回分式反応装置は、反応器内を Ar 置換するためのニードルバルブ、反応後の気体成分を回収するためのニードルバルブ、気体成分の温度を測定するための熱電対、反応器内の圧力を測定するための圧力計を備えた SUS316 製回分式反応器(内容積: 17.5 mL)を用いた。使用した反応器を Fig. 1 に示す。

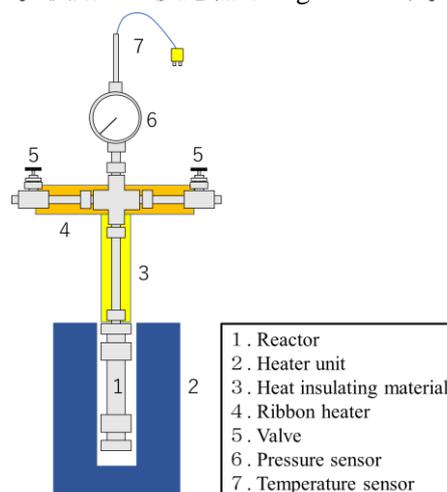


Fig. 1 Batch type reactor

Investigation of reaction of the ethanol conversion to 1,3-butadiene over MgO-SiO₂ catalyst - Effects of the change in the crystal structure of catalysts during the reaction process on the selectivity of the products -
Mizuki OTSUKA, Masaki OKADA

2-2 MgO-SiO₂の調製³⁾

純水に Mg 源である Mg(NO₃)₂・6H₂O を溶解し、NH₄OH 水溶液を加えることで沈殿として Mg(OH)₂ を得た。得られた沈殿物をろ過し、この沈殿物を乾燥せずに Si 源である SiO₂ を加え、4 時間湿式混練することで触媒前駆体を得た。得られた触媒前駆体を乾燥後、N₂ 流通下 773 K で 4 時間焼成することで MgO-SiO₂ を得た。触媒の調製にあたり MgO と SiO₂ のモル比が異なる数種の触媒を調製した。調製した触媒の結晶構造の評価には粉末 X 線回折 (BRUKER 社製 D2 PHASER ; XRD) を用いた。触媒は、実験を行う前に、N₂ 流通下 773 K で 1 時間焼成することで再活性化処理を行った。

2-3 触媒活性評価方法

反応器に原料としてエタノール 3.0 g と触媒 0.30 g を投入した。この反応器内の気相ガスを Ar で置換した後、反応器に Ar を初期圧 0.2 MPa で充填した。所定温度に加熱した電気炉内に反応器を投入することで反応を開始した。電気炉に反応器を投入してから所定時間経過後、反応器を取り出し、水浴に浸すことで急冷し、反応を停止させた。冷却後、反応器内の気体成分をテドラーバックに回収し、外部標準物質としてイソブタンを 0.5 mL を添加した。液体成分はバイアル瓶にシクロヘキサンを用いて回収し、外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、液体成分は、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) を用いて定性・定量を行った。

一連の触媒活性試験で基本となる反応条件は、反応温度 733 K, 反応時間 60 min ~ 180 min とした。また、使用した MgO-SiO₂ 触媒の MgO:SiO₂ 比は 1:1, 1:3 および 1:9 の 3 種類とした。

3 触媒活性試験

調製した各触媒を用いて反応を行い、結晶構造ならびに触媒活性の経時変化を追跡した。その結果、MgO 存在量が多い触媒では反応時間の

増加と共に顕著に MgO に帰属される回折線強度が著しく低下し、未使用の触媒では観測されない回折線が観測された。この新たに観測されるようになった結晶相については現段階では未同定であるが、元々の触媒に含まれていた Mg を含む結晶相が形成されていると推測している。一方、生成物分布に着目すると、反応時間の増加と共に各生成物の選択性が変化することが分かった。具体的には、実験データの再現性も含めて結果の確認が必要であるが、反応時間の増加と共に 1,3-ブタジエンに対する選択率が低下し、メタンやエチレン、一酸化炭素に対する選択性が向上することが示唆されている。詳細については今後の検討課題であるが、経時的な結晶構造の変化が逐次的な反応を阻害し、結果的に中間体であるアセトアルデヒドの熱分解反応を促進したのではないかと推測している。今後、新たに形成される結晶相の機能に関する知見を得ることで、より詳細な反応の評価が実現すると考えている。

これらの結果から、エタノールから 1,3-ブタジエンへの転換反応に MgO-SiO₂ を用いると反応時間の増加と共に MgO の結晶構造に変化が生じ、未同定の結晶に帰属される回折線が確認され、変化の度合は MgO の量と関係があり、この未同定の結晶相が生成物分布に影響を及ぼすことが示唆された。

参考文献

- 1) C. Angelici, *et al.*, “Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals”, *ChemSusChem*, **6**, (2013) 1595-1614
- 2) V. L. Sushkevich, *et al.*, “Design of a Metal-Promoted Oxide Catalyst for the Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol”, *ChemSusChem*, **7**, (2014) 2527-25362
- 3) S. Kvisle, *et al.*, “Transformation of ethanol into 1, 3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts”, *Applied catalysis*, **43**, (1988) 117-131