

報告番号	※	甲 第 1458 号
------	---	------------

主論文の要旨

題名 OXIDATIVE DEHYDROGENATION
 OF
 ETHYLBENZENE

(エチルベンゼンの酸化脱水素反応)

氏名 TOMOHIKO TAGAWA
 (田 川 智 彦)

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 田川 智 彦

近年、スチレンモノマーは高分子原料としての需要を急激に増しており、石油化学産業における最も重要な基幹製品の一つとなっている。現在、このスチレンモノマーは、エチルベンゼンの脱水素反応によって、工業的に生産されている。しかし、この反応は、平衡上の制約がある上、吸熱反応である。したがって、高い反応温度と大量の過熱水蒸気が必要とされる。このような反応は、エネルギー的観点からすれば、効果的なプロセスとは言い難い。そこでこのエチルベンゼンからスチレンへ至る反応を酸素を供給しつつ酸化的に進行させてやる（酸化脱水素反応）と、平衡上の制約はなくなり、発熱反応となる。したがって、低い反応温度でも十分進行し、スチームも節約可能となる。このように、エチルベンゼンの酸化脱水素反応は、エネルギー節約の立場から、その早急な開発が切望されているプロセスの一つであり、近年研究例も増加している。しかしながら、まだ十分な性能を有する触媒は開発されておらず、一方、現行の触媒開発は、偶然に支配される面が多い。しかし、既存の知識を整理し、作業仮説をたて、これを実験的に確認し、フィードバックをくり返す。工学的設計手法を用いることで、より効率的な触媒設計が可能になる。本研究は、上述の触媒設計のプログラムに基づき、エチルベンゼン酸化脱水素反应用触媒を設計すること目的としている。とくに、設計指針を設定するために、「酸化反応と触媒の酸塩基特性のかかわり」という新しい側面からの詳細な検討を行なった。本論文は11章から

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 田川 智彦

成り、オ1章は、緒論として、上述の内容についての記述である。以下、各章ごとに、その要旨をまとめる。

オ2章では、酸化物触媒に種々の酸・塩基を添加し、その酸化力を制御するという作業仮説に基づき、系統的な触媒の探索を行なった。従来の知見をもとに酸化スズ系の触媒を検討したところ、酸性成分の添加が活性・選択性を大いに向上させるという新しい知見を得た。中でも $\text{SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 触媒は優れた性能を示したので、これについては、最適反応条件の設定も行なった。

オ3章では、 $\text{SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 触媒の最適調製法について検討し、 $\text{Sn}:\text{P}$ が 10:1 の組成比の試料を硝酸洗浄したものが最も優れた結果を与えることを示した。さらに、スズとリンの役割を、結晶性リン酸スズの結果等とあわせて検討し、リンの添加による新しい活性点の生成を予測し、またこれが酸・塩基性質の変化にも寄与すると推定した。

オ4章では、オ2, 3章で得た新しい知見に基づき、作業仮説として、本反応の活性・選択性は触媒の酸・塩基性に支配される、即ち、酸・塩基点が活性点であると考え、本反応に対する触媒の酸塩基性の寄与を検討した。ナトリウム処理により、その酸・塩基特性を制御した $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用い、その酸・塩基強度分布と、流通反応及びパルス反応の相関を検討し (1) $\text{H}_0: 1.5 \sim -5.6$ の強度範囲の酸点上に、エチルベンゼンが吸着し、 $\text{pK}_a: 17.2 \sim 26.5$ の強度範囲の塩基点の作用に

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 田川 智彦

によって吸着中間体が酸化されスチレンを与えることを定量的に確定した。またより強い範囲の酸点と副反応のかかわりについても検討した。

オ5章では、これらの酸点・塩基点の分子論的役割を明らかにすべく、エチルベンゼン及び酸素の活性化について種々の手法で検討した。パルス反応及び同位体交換反応の結果は、エチルベンゼンが上述の有効酸点でα位の水素を解離した形の可逆吸着種となっていることを示した。これは、 Al_2O_3 の酸化または酸化脱水素の場合と全くことなり注目される。一方、 $\text{Na-SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、気相酸素を吸着活性化し、 O^* と思われる吸着酸素種を与えることを、パルス反応及びESR測定で明らかにした。また、これが本反応の活性酸素種であり、上述の塩基点上で生成することを示した。これを基に、これまでには分子論的反應機構を、定量的性をもって提示した。

オ6章では、前章で提示した反應機構の一般性を確立するため、 $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ に加え、 $\text{SiO}_2\cdot\text{MgO}$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、固体リン酸、 SnO_2 、 $\text{SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li-SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K-SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na-SiO}_2\cdot\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ について、その酸塩基特性と、エチルベンゼンの吸着量、1吸着点あたりの活性を示す Turnover Frequency 等を比較し、これを確認した。これに基づき (1)有効強度範囲内の酸・塩基量を増加させ、(2)この範囲をこえる活性点を抑制するという設計指針を設定し、これにしたがって $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 触媒の設計に成功した。

主論文の要旨

報告番号 ※甲第

号 氏名

田川 智彦

オ7章では、酸性成分の添加に換えて、酸性担体上へ酸化スズを担持するという立場から、触媒設計を行ない、塩基性担体 MgO 、両性担体 TiO_2 及び Al_2O_3 、酸性担体 SiO_2 及び $SiCl_2 \cdot Al_2O_3$ について、その担持効果を検討した。その結果、触媒特性は、担体の酸塩基性に支配されるという興味ある知見を得、また、担持 $SnCl_2/SiO_2$ 触媒の設計に成功した。

オ8章では、この $SnCl_2/SiO_2$ 触媒の最適調製法について検討し、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ をエタール溶液から含浸担持し、これをアノモニア水で洗浄したものが最も優れた性能を持つことを明らかにした。転化率を上昇させても、選択率はなお高い値のままであることを見出した。これは既存の触媒と比較しても、最も高い性能であり、所期の目標値を満足するものであることを示した。さらに、メスバウアー測定を利用し、スズと担体間の相互作用について、担体の種類、担持量、担持法の影響を検討し、シリカゲル担体が、 Sn の電子を吸引することが、高活性の原因であることをつきとめた。

オ9章では、全く新しい触媒調製法を開発した。これは、金属塩化物を表面反応を利用して気相から担体上へ固定化し、これを加水分解と焼成により、酸化物とする手法であり、気相担持 (VPS) 法と称される。ここでは、この VPS 法を用いて、新奇な気相担持 SnO_2/SiO_2 触媒の調製に成功し、VPS-処理回数が触媒の酸・塩基性に

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 田川 智彦

大きな影響を与えるという興味深い示唆を得た。第10章では、第9章で得た VPS- $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 触媒と第8章で得た含浸担持 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 触媒を、エチルベンゼンの酸化脱水素反応に供し、物性・反応性両面で比較検討した。TEMをはじめとする種々の表面分析結果を基に VPS-法を用いると、酸化スズは、含浸時にくるべ全くことなつた状態となつていゝることを明らかにするとともに、両者の担持モデルを提示した。また、このモデルおよび、第5章で得た反応機構をもとに、活性点の生成と活性点の質について、担持法の相違の及ぼす影響についても言及した。

第11章は、総括であり、各章で述べた内容と得られた成果について、要約して述べた。

以上、本研究では、「酸化反応における酸・塩基の関与」という新しい観点から、反応に有効な酸点および塩基点の強度と量および作用について、定量的かつ分子論的立場に立って明らかにし、反応機構を解明することができた。この機構は、酸化反応全般を統一的に理解しうる、幅広い適用性を持った重要な知見である。

一方、触媒設計のプログラムにしたがって、これらの機構を基に、効率よく種々の触媒が設計されたが、中でも $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 触媒は、これまでに例を見ない高い性能を示すものである。もし、転化率100%で高い選択率が得られれば、生成物の分離がきわめて容易になる。しかし、一般に酸化脱水素反応は、転化率を高めると、選択率

主論文の要旨

報告番号 ※甲第 号 氏名 田川 智彦

が急激に低下する傾向があり、できるだけ高い転化率で高い選択率を示す触媒の設計が要求されている。したがって、この $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 触媒はこうした要求にも答え得るものと言えよう。この様に、優れた性能を示す触媒が設計できたことは、触媒設計のプログラム自身の有効性を裏づけるものである。

これらの知見は エチルベンゼン酸化脱水素反応のみならず、選択的酸化反応全般あるいは、触媒開発全般に関して、学術的にも工業的にも多くの有効な情報を与えるものと考える。