



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Design and Characterization of New Catalysts for Oxidation of Hydrocarbons Contributing Green Sustainable Chemistry                             |
| Author(s)    | 三村, 直樹                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 2007, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/48491">https://hdl.handle.net/11094/48491</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 <sup>み</sup>三 <sup>むら</sup>村 <sup>なお</sup>直 <sup>き</sup>樹

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 2 1 1 9 0 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 19 年 3 月 23 日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第4条第1項該当

工学研究科マテリアル生産科学専攻

学 位 論 文 名 **Design and Characterization of New Catalysts for Oxidation of Hydrocarbons Contributing Green Sustainable Chemistry**  
(グリーンサステナブルケミストリーに貢献する炭化水素の酸化反応に用いる新規触媒の設計とキャラクターゼーション)

論 文 審 査 委 員 (主査)  
教 授 山下 弘巳

(副査)  
教 授 田中 敏宏 教 授 藤本 慎司

## 論 文 内 容 の 要 旨

化学プロセスの目指す方向性であるグリーンサステナブルケミストリーに結びつく重要技術課題とされている炭化水素の選択酸化とそれに用いる触媒の開発について下記の観点から研究を行った。

(1)CO<sub>2</sub> をクリーンな酸化剤として用いる炭化水素の酸化的脱水素触媒の開発

(2)酸素を酸化剤とし、副生成物、副原料を低減させる新しい酸化反応の開発

本論文はこれらの成果をまとめたもので、以下のように要約される。

第1章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べた。

第2章では、エタンを原料とするエチレンの製造を、クリーンな酸化剤である CO<sub>2</sub> を用いる酸化的脱水素により行った。触媒は、担体に規則性多孔体である種々のゼオライトを用い、活性金属としてクロムを担持した。ゼオライト担体の中では、MFI 構造を持つ H-ZSM-5 が高活性で、シリカ/アルミナ比が 190 を超えるゼオライトが特に高活性であり、その活性は安定に持続した。CO<sub>2</sub> に代えて不活性ガスを混合した場合は、初期活性が CO<sub>2</sub> に比較して低く、活性低下も見られた。種々のキャラクターゼーション手法を用いて分析を行った結果、Cr 種の酸化還元サイクルによりエタンの脱水素が進行していることが明らかになった。

第3章では、エタンと同様に CO<sub>2</sub> を用いた脱水素反応を、エチルベンゼンの脱水素によるスチレン製造にも適用した。CO<sub>2</sub> を用いると大幅な省エネルギーにつながることで、および、平衡転化率も有利であることが計算により確認された。水蒸気中で用いられる従来触媒は CO<sub>2</sub> 中では活性が大きく劣化するので、CO<sub>2</sub> を用いた反応に適した新しい Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒を開発した。この触媒は従来触媒とは異なり、CO<sub>2</sub> による活性劣化防止効果が得られ、反応温度も従来の標準的な反応温度よりも低い温度であった。

第4章では、次世代以降の酸化技術とされている分子酸素 (O<sub>2</sub>) のみを酸化剤に用いたプロピレンのエポキシ化によるプロピレンオキサイド (PO) 合成を検討した。Ti 触媒について検討を行った結果、(1)前駆体に酸素を介したチタン原子の架橋構造を持つ錯体を用いると従来のチタントetraisoプロポキドよりも高活性な触媒となること、(2)触媒層の後方に空間を作ることにより、プロピレンの転化率、PO の選択率の双方が大きく向上することが興味深い実験事実として明らかになった。さらに、触媒活性点の構造のキャラクターゼーション、反応機構の推定を行った。

第5章では、他の元素のスクリーニングを行った結果、新たに **Mo** が、**Ti** よりも効果的な活性金属として見出された。活性測定の結果より担持量により、**Mo** の構造が変化するのではないかと推測し、ラマン測定を行った結果、低担持量の触媒には **Polymolybdate** 種に帰属されるピークしか観測されないのに対して、活性が高い高担持量 (0.255 mmol) の触媒は結晶性 **MoO<sub>3</sub>** に帰属されるピークが観測され、この結晶性 **MoO<sub>3</sub>** 種が活性の要因になっていると推測した。また、**TEM** 観察を行ったところ、直径 3・4 nm 程度の超微粒子が観察され、このナノ粒子が活性種であると推測した。

第6章は結論であり、本研究の内容を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

炭化水素の酸化反応は、化学プロセスの目指す方向性であるグリーンサステナブルケミストリーに結びつく重要技術課題とされている。本論文は、クリーンな酸化剤である二酸化炭素および酸素を用いた炭化水素の選択酸化反応に用いる触媒について検討を行っている。

得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1)エタンを原料とするエチレンの製造を、クリーンな酸化剤である **CO<sub>2</sub>** を用いる酸化的脱水素により行うための触媒の検討を行い、ゼオライト担体に活性金属として **Cr** を担持した触媒が高活性であることを見出している。特に、シリカ/アルミナ比が 190 を越える **H-ZSM-5** 担体が高活性であり、活性は安定に持続することを明らかにしている。また、エタンの脱水素反応は **Cr** 種の酸化還元サイクルによることを明らかにしている。

(2)**CO<sub>2</sub>** を用いた脱水素反応を、エチルベンゼンの脱水素によるスチレン製造にも適用することを検討している。**CO<sub>2</sub>** を用いると大幅な省エネルギーにつながることを計算により確認している。また、**CO<sub>2</sub>** を用いた反応に適した新しい **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** 系触媒を見出している。

(3)次世代以降の酸化技術とされている分子状酸素 (**O<sub>2</sub>**) のみを酸化剤に用いたプロピレンのエポキシ化によるプロピレンオキサイド (**PO**) 合成を検討している。**Ti** 触媒の前駆体として **O<sub>2</sub>** を介した **Ti** 原子の架橋構造を持つ錯体を用いると従来よりも高活性な触媒となること、および、触媒層の後方に空間を作ることにより、プロピレンの転化率、**PO** の選択率の双方が大きく向上することを明らかにしている。

(4)分子状酸素によるプロピレンのエポキシ化に対して **Mo** 触媒が高活性であることを見出している。ラマン測定を行った結果、活性が高い高担持量の触媒は結晶性 **MoO<sub>3</sub>** に帰属されるピークが観測され、この結晶性 **MoO<sub>3</sub>** 種が活性の要因になっていると推測している。また、**TEM** 観察を行ったところ、直径 3・4 nm 程度の超微粒子が観察され、このナノ粒子が活性種であると結論付けている。

以上のように、本論文は、クリーンな酸化剤を用いた炭化水素の酸化反応に用いる新しい触媒を開発し、分光学的手法により反応機構や活性金属の状態を明らかにしているものであり、材料工学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。