

I114

ニッケル修飾各種メソポーラスシリカによるエタノールの接触変換反応

(徳島大院先端教育部)○(学)小川史郎・(学)和田隆宏・(徳島大工)中村翔太
(徳島大院 STS 研)(正)中川敬三・(正)外輪健一郎・(正)杉山 茂*

1. 緒言

近年、世界的にプロピレンの需要が高まっている。特に、石油代替資源としてバイオアルコールからプロピレンへ直接変換する反応が注目されている。この反応に対しては、触媒としてニッケルイオンで修飾した MCM-41 が報告されている¹⁾。

我々の研究室では MCM-41、FSM-16、市販のメソポーラスシリカである TMPS とこれらにニッケル修飾を行ったニッケル導入触媒を用いてエタノールの接触反応を行った。ニッケルを導入しない場合、MCM-41 を除きエチレン収率が 100% 近い結果を示した。一方、ニッケルを導入した場合、FSM-16 でもプロピレンの収率が高かった。本研究では、細孔径を 1.5 nm、2.7 nm、4.0 nm に制御された市販のメソポーラスシリカ TMPS およびこれらにニッケルを導入した触媒を用い、エタノールの接触反応を行った。そして、メソポーラスシリカの細孔径がプロピレン合成に与える影響について検討した。

2. 実験

メソポーラスシリカ TMPS-1.5、TMPS-2.7、TMPS-4.0 (TAIYO KAGAKU)、およびこれらにテンプレートイオン交換法²⁾を用いて、仕込み量にてニッケル 5wt% をそれぞれ導入した触媒を調製した。触媒は、XRD、N₂ 吸脱着測定等で分析した。

触媒活性試験には常圧固定床流通式反応装置を用いた。特に断らない限り、触媒量 0.30g、反応温度 400°C において、エタノール分圧が 0.97 kPa の原料ガス (希釈ガス: He) を流量 30 ml/min で供給した。

3. 結果と考察

3.1. エチレン生成に対する触媒活性

上記の Ni 導入していない 3 種類の触媒を用いて 400°C において活性試験を行った。いずれの触媒ともエチレン収率 97% となった。このことから TMPS がエタノールからエチレンへの変換触媒として優れた触媒能を示すことが分かった。しかし、いずれの触媒も 100% 近いエタノール変換率を示し、細孔径の影響は確認することが出来なかった。そこで、反応温度を 400°C から 300°C に下げて活性試験を行なった (Fig. 1)。細孔径によるエチレン選択率に大きな違いは確認できなかった。しかし、エタノール変化率においては、最も細孔が小さい TMPS-1.5 で高い値を示し、TMPS-2.7、TMPS-4.0

では低い値を示した。細孔径は、TMPS-1.5 < TMPS-2.7 < TMPS-4.0 であり、最も小さな細孔径をもつ TMPS-1.5 でも 1.5 nm 程度の細孔径をもつので、細孔径による分子篩効果は見られなかった。

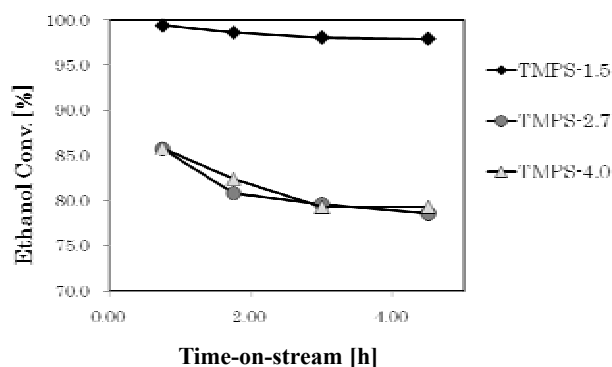


Fig. 1 Conversion over various TMPS at 300°C.

3.2. プロピレン生成に対する触媒活性

Ni-TMPS-1.5、Ni-TMPS-2.7、Ni-TMPS-4.0 を用いて活性を比較した。この場合も、細孔径の影響が確認出来なかったために反応温度 300°C で試験を行なった (Fig. 2)。反応温度を下げることで、プロピレン選択率は減少したが、細孔径による影響は確認できなかった。しかし、Ni を添加しない 3 種類の TMPS を用いたエタノールからエチレンの反応と同様に、エタノール変化率は細孔径の小さいものほど高い値を示した。

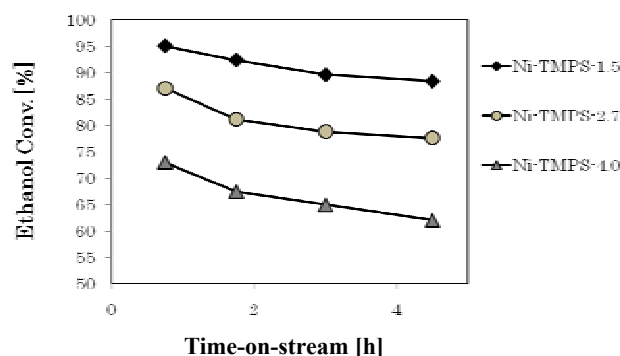


Fig. 2 Conversion over various TMPS modified with Ni at 300°C.

4. 参考文献

- 1) 岩本正和、ペトロテック 29 (2006) 661.
- 2) M. Yonemitsu, Y. Tanaka, M. Iwamoto, Chem. Mater., 9 (1997) 2679.

*E-mail: sugiyama@chem.tokushima-u.ac.jp