

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550071

研究課題名(和文) オゾン酸化触媒の選択酸化特性に基づくポリエステルの新規再利用プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of recycle system for polyesters using selective catalytic ozonation process

研究代表者

永長 久寛 (Einaga, Hisahiro)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90356593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエステルへのオゾン選択酸化のための基礎的知見を得るため、各種遷移金属酸化物を触媒とした芳香族炭化水素および脂肪族炭化水素のオゾン酸化分解反応を行った。マンガンは高いベンゼン、シクロヘキサン完全酸化活性を示すのに対し、他種の遷移金属(Fe, Co, Ni, Cu)では反応性が低いことがわかった。FTIRおよび昇温酸化プロファイルより、Fe, Ni, Cuでは少量の中間生成物の蓄積により活性が著しく低下することなどが明らかとなった。Co酸化物は、ベンゼンに比較的に高い活性を示すものの、シクロヘキサンの酸化反応は進行しにくいことから、適切な金属酸化物の選択により反応性を制御できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Catalytic oxidation of benzene using ozone over SiO₂-supported metal oxides (the oxides of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu) was performed at 343 K. The quantities of the exposed metal oxides on the SiO₂ were evaluated using temperature-programmed desorption of formic acid species adsorbed on the catalysts. SiO₂-supported Mn oxide catalyst exhibited the highest activity for catalytic oxidation of benzene with ozone, and the highest efficiency for ozone utilization. FTIR studies revealed that benzene ring cleavage continuously proceeded on the Mn/SiO₂ catalyst, and oxygen-containing species accumulated on the catalyst surface, which were readily oxidized to CO₂ and CO in the presence of ozone. The Fe-, Co-, Ni-, and Cu-oxides suffered from catalyst deactivation due to the build-up of byproduct compounds. These results suggest that the most important steps in benzene oxidation with ozone on metal oxides are the formation and oxidation of byproduct compounds.

研究分野：触媒化学

キーワード：触媒酸化 オゾン 揮発性有機化合物

1. 研究開始当初の背景

オゾンは、金属酸化物上で分解し、反応性の高い原子状酸素を生成する。我々は、触媒活性成分として第四周期の遷移金属や Ag を用い、これらの活性酸素種により室温下において芳香族炭化水素、アルカンを含む様々な有機化合物を酸化分解できることを示してきた。さらに、遷移金属の種類により原子状酸素の反応性が変化し、Mn 酸化物では芳香族炭化水素、アルカンの完全酸化が速やかに進行すること、反応温度や水蒸気濃度を変えることにより完全酸化が抑制され、カルボン酸などの部分酸化生成物が増えることを見出している。これらの結果は、遷移金属や反応条件を変えることでオゾンから生成する活性酸素種の反応性を制御できることを示唆している。

2. 研究の目的

本研究では、これらオゾン/触媒反応系で生成する活性酸素種の反応性を利用し、高分子の選択的酸化分解による再資源化の手法を開発する。このため、特に、第四周期遷移金属の酸化物を触媒としたオゾン酸化反応によるフェニル基やC-C結合の反応性について検討し、体系的に精査した。

3. 研究の方法

SiO₂ 担持複合金属酸化物 MO_x/SiO₂ (M = Mn, Cu, Co, Fe, Ni) を含浸法により調製し、400-600 の条件で焼成した。触媒の比表面積測定は BET 法によった。ベンゼンの酸化反応は、触媒量 0.1 g、ベンゼン濃度 150 ppm、オゾン濃度 2250 ppm、O₂ 10%、反応全ガス流量 500 ml min⁻¹、反応温度 70 の条件で行った。反応ガス分析は光路長 2.4 m のガスセルを装填した FT-IR によった。

各触媒の金属分散度(全金属量に対する表面金属量の割合)はギ酸を吸着質として、金属イオン1つ当たり1分子吸着すると仮定し、化学吸着量から求めた。触媒に吸着平衡になるまでギ酸を流通させ、不活性ガスで十分にパーズした後、昇温脱離させた際の HCOOH、CO₂、CO の生成量の和から吸着量を求めた。

4. 研究成果

4.1. MnO_x および Mn 系複合金属酸化物によるベンゼンのオゾン酸化反応

MnO_x および Mn 系複合金属酸化物を用いてベンゼンのオゾン酸化反応を行ったところ、いずれの触媒を用いても比表面積の増大に伴いベンゼン酸化活性が向上した。MnO_x では焼成温度を変えてもオゾン有効利用率の指標であるオゾン/ベンゼン分解比および CO 選択率がいずれもほとんど変化しなかったが、Mn 系複合金属酸化物を用いるとオゾン/ベンゼン分解比および CO 選択率が変化し、CO 酸化に有効な Cu-Mn または Co-Mn 複合金属酸化物を用いることで CO 選択率を

低下させることができた。

4.2. MO_x/SiO₂ (M = Mn, Cu, Co, Fe, Ni) によるベンゼンのオゾン酸化反応

触媒比表面積の増大を目的として、金属種を高比表面積の SiO₂ に担持した MO_x/SiO₂ (M = Mn, Cu, Co, Fe, Ni) を調製し、ベンゼンのオゾン酸化反応を行った。その結果、活性の序列は Mn >> Co > Cu, Ni > Fe となった。Mn を用いた場合、反応初期からベンゼン転化率の低下が見られたものの、定常状態を示し、ベンゼンが定量的に CO₂ および CO に分解した。

オゾンを酸化剤としたベンゼンの触媒分解反応では、化学量論式は式 (1) で表される。

$$C_6H_6 + (15-X)O_3 \rightarrow XCO + (6-X)CO_2 + (15-X)O_2 + 3H_2O \quad (0 \leq X \leq 6) \quad (1)$$

MnO_x/SiO₂ を触媒とすると CO₂/CO = 2 となり、オゾン/ベンゼン分解比が (1) 式から求められる化学量論比 13 よりも小さくなった。これはオゾンがベンゼンの酸化分解に有効に消費されることを示している。また、ベンゼンの分解過程で生じた中間ラジカル種が、分子状酸素によりさらに酸化されることが示唆された。一方、他の金属種を用いた場合、反応初期に活性の大きな低下が見られ、Cu, Fe, Ni を触媒とするとオゾン/ベンゼン比 >> 15 となり量論比よりも大きくなった。したがってこれら触媒上ではオゾンの自己分解が起こりやすいことがわかった。

ベンゼンの酸化分解反応では、触媒表面上に中間生成物が蓄積し、活性点を潰すことが触媒活性低下の原因である。そこで、ベンゼンのオゾン酸化反応を行った後の試料について昇温酸化 (Temperature Programmed Oxidation : TPO) 測定を行い、触媒表面上に蓄積した中間生成物について検討した。MnO_x/SiO₂ を触媒とした際の TPO プロファイルを図 1 に示す。いずれの金属種を用いても図 1 と同様の TPO プロファイルが得られており、ベンゼンの分解過程は大きく変化しないと考えられる。TPO プロファイルから得た生成物の定量結果を表 1 に示す。炭素成分蓄積量の序列は Co > Mn > Cu > Ni, Fe となり、ベンゼン酸化活性の序列と異なった。Cu, Fe, Ni は少量の中間生成物の蓄積でも失活しやすいということがわかった。

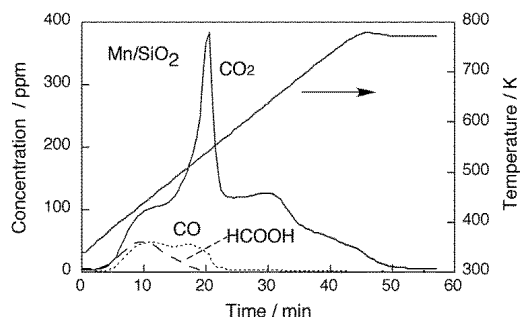


図 1 MnO_x/SiO₂ の TPO プロファイル

表 1 炭素成分蓄積量の定量結果

MO _x /SiO ₂	生成量 /μmol				C-density / C atm nm ⁻²
	CO ₂	CO	ギ酸	全量	
Mn	93.2	14.0	9.5	116.6	1.8
Cu	47.7	6.5	6.2	60.4	1.0
Co	120.7	16.4	18.0	155.1	2.4
Fe	34.4	4.8	4.3	43.5	0.7
Ni	43.1	6.9	7.7	57.7	0.8

ベンゼンのオゾン酸化反応後にオゾンのみをフィードし、中間生成物のオゾンによる酸化分解挙動について検討した。Mn は、オゾン接触により中間生成物が速やかに酸化分解するのに対し、Co を用いた場合には、Mn に比べ中間生成物の酸化分解速度が小さくなった。以上より、Mn が他種遷移金属に比べ高活性を示すのは、蓄積した中間生成物を速やかに分解できるためであること、Co は中間生成物の分解速度が遅いためその蓄積量が多くなり Mn に比べ活性が低くなることわかった。

MnO_x/SiO₂ に Cu または Fe を複合化することでベンゼンの酸化活性が大きく向上し、ギ酸の生成が抑制された。さらに、Cu と Mn の組成および焼成温度を 400~600°C に変化させて SiO₂ へ担持させたところ、焼成温度が高くなるほどかつ金属組成比 Cu : Mn = 1 : 1 のときが最もベンゼン酸化活性が高かった。

4.3. MO_x/SiO₂ (M = Mn, Cu, Co, Fe, Ni) によるシクロヘキサンのオゾン酸化反応

70 °C における各触媒上での、オゾンによるシクロヘキサンの分解を図 3 に示す。いずれの触媒も反応初期にはシクロヘキサン酸化活性を示すが、時間の経過とともに低下し、Mn 酸化物が最も高い活性を示すこと、Co 酸化物は定常活性を示すものの Mn 酸化物に比べて転化率が著しく低いこと、他の 3 種の金属種ではほとんど定常活性を示さないことが分かった。なお、いずれの触媒を用いても気相生成物として CO₂、CO が観測された。シクロヘキサンのオゾン酸化触媒反応ではカルボン酸類などの中間生成物が生成する¹⁾。図 3 での酸化活性の低下は、これら中間生成物が触媒表面上の活性点を被覆し、反応を阻害するためであると考えられる。表 1 に定常状態における TOF (Turnover frequency、表面遷移金属イオン 1 個当たりのシクロヘキサン酸化速度) および昇温酸化プロファイルから求めた炭素に換算した中間生成物蓄積量を示す。Mn 酸化物では、中間生成物の蓄積量が他の金属種に比べて多いにもかかわらず他の金属種よりも TOF がはるかに高い。一方、Fe、Co、Ni、Cu では比較的少量の炭素析出により反応が著しく抑制されること

がわかった。

50、90°C においてもシクロヘキサンのオゾン酸化分解の結果、Mn 酸化物が Co 酸化物よりも高活性を示し、この温度範囲ではより高温であるほど活性が高くなることわかった。

4.4. FTIR による中間生成物の追跡

シクロヘキサンのオゾン酸化触媒反応における中間生成物を FTIR により追跡した。図 4 に室温下での反応中における Mn 酸化物の FTIR スペクトルを示す。触媒表面上に吸着したカルボン酸類の C=O および C-O に帰属されるピークが 1723、1416 cm⁻¹ にそれぞれ観測され、時間の経過とともにピーク強度が増大した。従って、室温条件においても Mn 酸化物上でシクロヘキサンの開裂と酸素付加が速やかに進行することがわかった。反応温度を 70°C に上げると C=O、C-O のピーク強度が著しく低下したことから、同温度ではオゾンの共存によりこれらの中間生成物が容易に酸化分解することが明らかとなった。

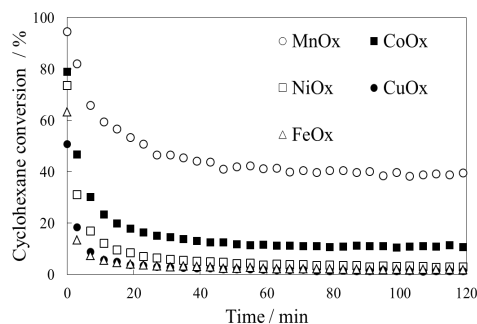


図 3 シリカ担持遷移金属酸化物触媒上でのシクロヘキサン転化率の経時変化
反応温度：70

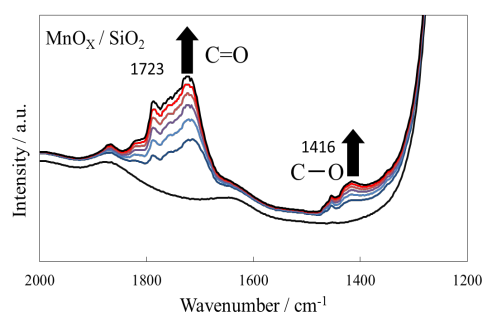


図 4 Mn 酸化物触媒表面上に生成する中間生成物の FTIR スペクトル

4.5. 中間生成物のオゾンによる酸化

オゾン共存下での触媒表面上の中間生成物の酸化分解挙動を検討するため、シクロヘキサンのオゾン酸化分解反応後に、シクロヘキサン非共存下でオゾンを導入した。Mn 酸化物では中間生成物が速やかに酸化分解しており、このためにシクロヘキサン酸化反応に比較的高い定常活性を示すものと考えられる。一方、Co 酸化物では CO₂、CO 生成に誘

導期が見られ、その生成速度も低いこと、中間生成物によりオゾン分解が著しく阻害されることがわかった。

4.6. シクロヘキサン-ベンゼン混合系のオゾン酸化分解反応

各種金属酸化物触媒を用いてシクロヘキサン-ベンゼン混合系のオゾン酸化分解反応を行った。シクロヘキサン単独基質の場合と同様に Mn 酸化物が最も高い活性を示しており、炭化水素の酸化分解反応に有効であることがわかった。Mn 酸化物はベンゼンよりもシクロヘキサンに高い酸化活性を示し、Co 酸化物はベンゼン酸化活性に比較的高い活性を示しており、金属種によって基質に対する反応性が異なることがわかった。

引用文献

H. Einaga et al., *J. Catal.*, 227, 304-312 (2004), *Catal. Commun.*, 8, 557-560 (2007) .

H. Einaga, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 2612-2617 (2010), *J. Catal.*, 243, 446-450 (2006) .

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

H. Einaga, A. Kiya, S. Yoshioka, and Y. Teraoka, “Catalytic Properties of Copper Manganese Mixed Oxides Prepared by Coprecipitation Using Tetraammonium Hydroxide”, *Catal. Sci. Technol.*, 4, pp. 3713-3722 (2014).

DOI: 10.1039/C4CY00660G

H. Einaga, S. Yamamoto, N. Maeda, and Y. Teraoka, “Structural Analysis of Manganese Oxides Supported on SiO₂ for Benzene Oxidation with Ozone”, *Catal.Today*, 242, Part B, pp.287-293 (2015).

DOI: 10.1016/j.cattod.2014.05.018

H. Einaga, N. Maeda, S. Yamamoto, and Y. Teraoka, “Catalytic Properties of Copper-manganese Mixed Oxides Supported on SiO₂ for Benzene Oxidation with Ozone”, *Catal. Today*, 245, pp. 22-27 (2015).

DOI:10.1016/j.cattod.2014.09.018

H. Einaga, N. Maeda, and Y. Nagai, “Catalytic Properties of Supported Metal Oxides for Oxidation Using Ozone”, *Catal. Sci. Technol.*, 5, pp. 3147-3158 (2015).

DOI: 10.1039/C5CY00315F

〔学会発表〕(計 5 件)

Hisahiro Einaga, Nanako Maeda, Yasutake, Teraoka, Catalytic Oxidation of Benzene over Manganese-Containing Mixed Oxides Supported on SiO₂, The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis, 2013 年 10 月 14 日, Taipei.

永長久寛、オゾン酸化触媒反応—空気清浄化技術への応用—、石油学会九州・沖縄支部 第 27 回講演会(招待講演) 2013 年 10 月 25 日、福岡。

Yusuke nagai, Nanako Maeda, Hisahiro Einaga, Yasutake Teraoka, Catalytic oxidation of hydrocarbons by ozone over SiO₂-supported metal oxides, The 6th Japan-China Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials, 2013 年 12 月 4 日, 松山。

永長久寛、環境浄化・保全のための触媒材料の開発、サステナブル材料プロセス第 13 回講演会(招待講演) 2014 年 9 月 19 日、福岡。

永長久寛、低温触媒酸化プロセスを基盤とした空気質向上技術の開発、太陽光活用を基盤とするグリーン/ライフイノベーション創出技術研究拠点の形成(招待講演) 2015 年 3 月 14 日、福岡。

〔その他〕

http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_04/

6 . 研究組織

(1)研究代表者

永長 久寛 (EINAGA, Hisahiro)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：90356593

(2)研究分担者

伊藤 正人 (ITO, Masato)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：20293037