

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19560768

研究課題名（和文）表面被覆型固体酸・塩基触媒の合成

研究課題名（英文）Synthesis of Surface Covered Solid Acid and Base

研究代表者

松橋 博美 (MATSUHASHI HIROMI)

北海道教育大学・教育学部・教授

研究者番号：70192341

研究代表者の専門分野：触媒化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：触媒・化学プロセス，固体酸・塩基，有機工業化学，格子欠陥，表面・界面物性

1. 研究計画の概要

固体酸・塩基触媒は、表面に吸着した水分などを除去することで活性点が露出して活性を示すようになる。このため環境中の水分などで活性を失う例が多く、特に固体塩基触媒は水分の他、環境中の酸性物質である CO_2 に弱い。これは、塩基点となる強く分極した O^{2-} の反応性が高く、 CO_2 や水分と反応して炭酸塩や水酸化物に変化してしまうためである。そこで、典型的な固体塩基である MgO などのアルカリ土類金属酸化物の表面を Al_2O_3 などで被覆し、直接吸着物質に触れないようにすることによって、耐 CO_2 性、耐水性に優れた固体塩基触媒の合成を目指すこととした。さらに、得られた成果を固体超強酸に応用することを計画している。

2. 研究の進捗状況

固体塩基触媒としての MgO について、表面の耐水性と耐 CO_2 性を向上させる目的で、酸・塩基性質をあまり示さず、水に対して親和性のない酸化物での MgO 表面を被覆することを試みた。

被覆物質を Al_2O_3 とし、(1) Al アルコキシドをアルコール溶液とし、加水分解物を $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に含浸する方法と、(2) Al アルコキシドを酢酸エチル溶液とし、表面での分解により被覆した。後者については、 Si 、 Zr 、 Ti のアルコキシドについても実験を行った。

表面被覆を行った触媒について、2-プロパノールの分解をパルス反応装置で行い、転化率とアセトンとプロピレンの選択性から酸・塩基性を判断した。耐水性については、アセトンのアルドール反応で確認した。

SiO_2 で被覆した触媒では、活性は MgO と変

わらず、アセトン選択性も変化しなかった。 Al_2O_3 では活性が大きく向上したが、酸性も発現した。 ZrO_2 、 TiO_2 では塩基性がほとんど消失していた。触媒活性や合成のしやすさ等、全体として、(2) の合成法が優れていた。

Al_2O_3 での被覆で不溶性が増加した。水を5%含むアセトンで反応を行った後に再使用したところ活性が回復し、耐水性の向上が確認された。繰り返しの使用について、活性低下が少なく優れた触媒であった。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ の、 Al の状態を X 線吸収スペクトル (XANES) で明らかにした。 MgO に結合した Al は、 MgO の岩塩型構造を反影した八面体構造であり、 Al の蓄積量が増加するに従って、 Al_2O_3 本来の四面体構造となることが分かった。

塩基性をさらに向上する目的で、 MgO を塩基性の強い CaO に置き換えた。その結果、 Al_2O_3 被覆 CaO は耐水性、耐 CO_2 性に優れ、かつ Al_2O_3 被覆 MgO より高活性であることが明らかとなった。また、バイオディーゼル生成にも高活性を示した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

耐水性と耐 CO_2 性に優れた固体塩基の合成法として、不活性な酸化物による被覆法を開発し、その触媒性質を明らかにした。これまでの成果は、当初の三年目までの計画を順調に達成していると言える。

4. 今後の研究の推進方策

固体塩基に関し被覆の効果は大きく、耐水

性と耐 CO₂ 性の向上は顕著であるが、完全とは言えない状態にある。このため、当初の計画を変更し、固体塩基に集中して研究を進めることとしたい。

5. 代表的な研究成果

(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 2 件)

- ① Hiromi Matsuhashi, Koji Nagashima, Nobuaki Naijo, and Hirofumi. Aritani, Surface Base Sites of MgO Covered With Al₂O₃: XANES Analysis of Al and Mg K-edges, Topics in Catalysis, 53, in press (2010), 査読有
- ② Hiromi Matsuhashi, Synthesis of Novel Solid Base of MgO Covered with Metal Oxides, Topics in Catalysis, 52, 828-833 (2009), 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① Surface Base Sites of MgO Covered With Al₂O₃: XANES Analysis of Al and Mg K-edges, Hiromi Matsuhashi, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Oct 16, 2009, Akita.
- ② Al₂O₃ で被覆した MgO の塩基点の構造, 松橋博美, 第 104 回触媒討論会, 平成 21 年 9 月 30 日, 宮崎大学.
- ③ Synthesis of Novel Solid Base of MgO Covered with Metal Oxides, Hiromi Matsuhashi, ICC14 Pre-symposium, July 8-12, 2008, Kyoto.