

平成 28 年度 修士論文

グリセロール脱水によるアクロレイン生成に
有効なニオブ系固体酸触媒の開発
Dehydration of Glycerol to Acrolein over
Niobium-Based Solid Acid Catalysts

首都大学東京大学院
都市環境科学研究科 都市環境科学専攻
分子応用化学域

学修番号：15888413 氏名：中澤 駿也
指導教員：宍戸 哲也 教授

目次

1. 緒言

2. 実験

2-1. 試薬

2-2. 触媒の調製

2-3. 反応装置、反応条件

2-4. 分析装置、分析条件

3. 結果と考察

3-1. グリセロール脱水反応

3-1-1. 各触媒におけるグリセロールの脱水反応

3-2. 酸化ニオブ触媒の結晶状態の検討

3-2-1. XRD 測定による酸化ニオブ触媒結晶状態の検討

3-2-2. TEM による酸化ニオブ触媒の結晶状態の検討

3-2-3. ラマン分光法による担持した酸化ニオブ触媒の結晶状態検討

3-3. 酸化ニオブ触媒の比表面積の検討

3-3-1. 窒素吸着測定による酸化ニオブ触媒の比表面積の検討

3-4. 酸化ニオブ触媒の酸量の検討

3-4-1. ピリジン吸着 IR 測定による酸化ニオブ触媒の酸量検討

3-4-2. ピリジン吸着 IR 測定による酸化ニオブ触媒の水酸基領域の検討

4. グリセロール脱水の反応機構

4-1. ブレンステッド酸点によるアクロレイン生成の反応機構

4-2. ルイス酸点によるヒドロキシアセトン生成の反応機構

5. 結論

6. 参考文献

7. 謝辞

1. 緒言

近年、地球温暖化が問題視されており、石油などの化石燃料に代わる代替資源の利用は非常に注目を集めている。中でもバイオディーゼル燃料は、軽油の代替燃料として特に注目されるエネルギーの一つである。バイオディーゼル燃料はその製造に伴って、原料の 10%程度の重量のグリセロールが年間 100 万トン以上副生される^[1] (Fig. 1)。そのためバイオマス由来であるグリセロールを高付加価値な化学物質に変換することはカーボンニュートラルの観点からも非常に重要である^[2-11]。例えば、酸化反応によるグリセルアルデヒドやグリセリン酸の生成^[12-15]、水素化分解による 1,3-プロパンジオールの生成^[16-19]、脱水によるアクロレインの生成^[20-24]、更にはカルボキシル化^[25-27]など、グリセロールからの有用な化学物質への変換は多くの研究がされてきた (Fig.2)。

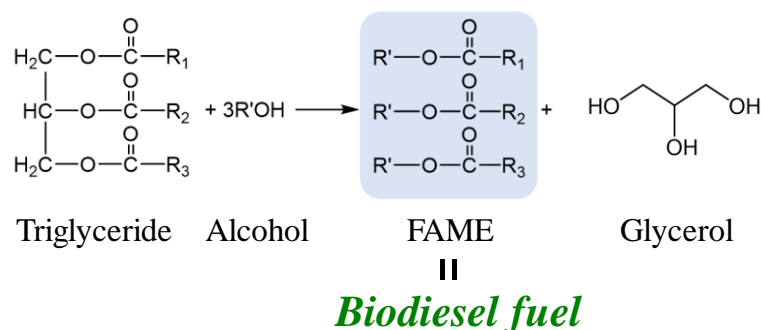


Fig. 1. Biodiesel fuel production scheme

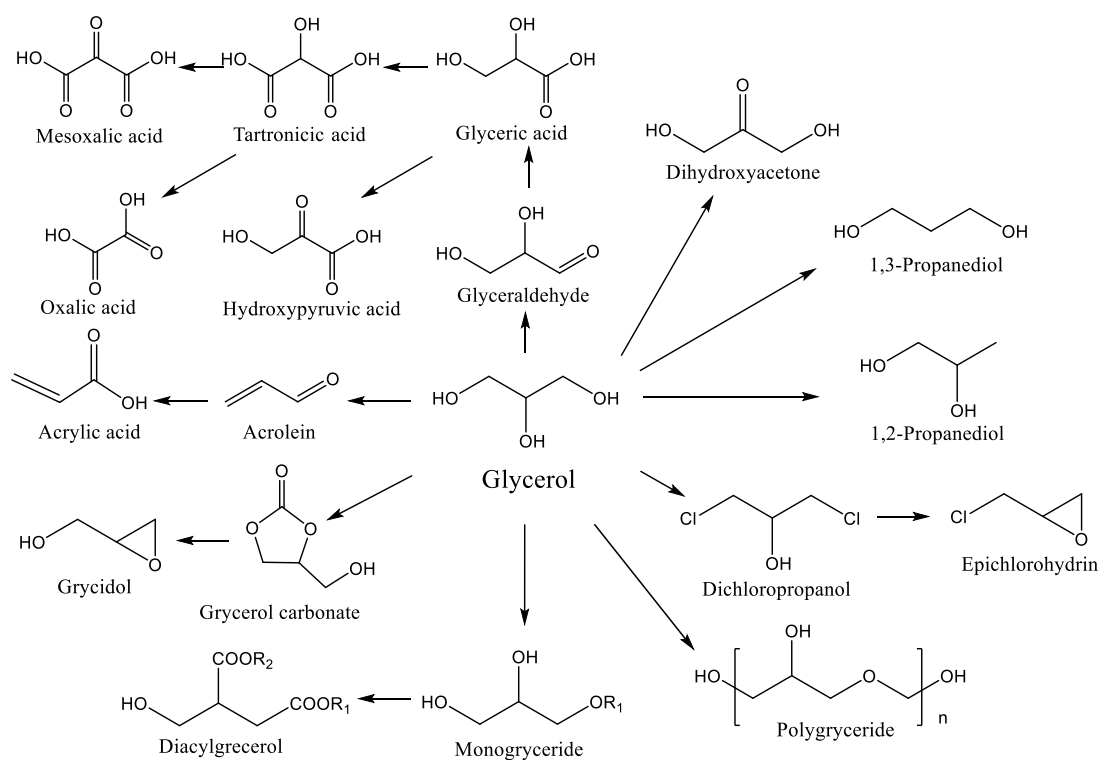


Fig. 2. Commodity Chemicals from Glycerol

特にグリセロールの脱水生成物であるアクロレインは、様々な化成品を工業的に合成する上で非常に重要な原料である^[28-32]。有用な化成品の例として、必須アミノ酸であるメチオニンや有機合成でしばしば溶媒として用いられるピリジンが挙げられる。またポリアクリル酸は高吸水性ゲルとして優れた機能を示すことから紙おむつなどに用いられている。

しかしながらアクロレインは、原油から得られたナフサや LPG をスチームクラッキングと呼ばれる製法を用い熱分解反応させプロピレンを得た後に、酸素雰囲気下で Bi-Mo 複合酸化物触媒を用いて酸化反応させることで現在工業的に得られている^[33-35](Fig. 3)。

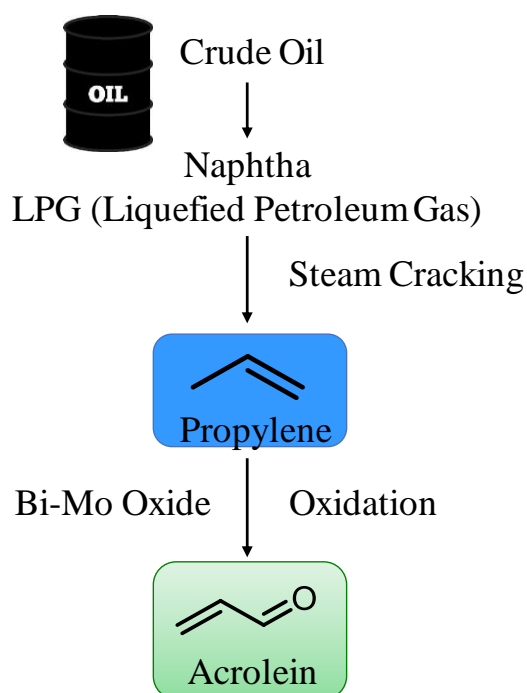


Fig. 3. Industrial production scheme of acrolein (derived from petroleum)

こうした背景からバイオマス由来であるグリセロールの脱水によるアクロレインの生成 (Fig.4) の意義は大きく、液体酸触媒を始め多くの研究がされてきた (Table 1) [36-38]。しかしながら液体酸触媒は生成物との分離が難しく、排出する産業廃棄物も多いため、環境負荷が大きいことが知られている。そのため近年では液体酸触媒と比べ環境負荷が少なく、また固定床流通式反応装置での利用が可能なことから工業プロセスへの応用が容易であるなどの利点がある固体酸触媒を用いた検討が注目を集めている (Table 2) [20, 23, 24, 39-42]。しかし、一般的な固体酸触媒は、脱水や加水分解など水が寄与する反応に対して十分な活性を示さない場合が多い。一方で、酸化ニオブ (Nb_2O_5) は、水が寄与する反応に対して比較的高い活性を示すことが知られている [43-45]。

そこで本研究では、結晶構造、比表面積が異なる Nb_2O_5 を調製し、グリセロールの脱水反応によるアクロレイン合成に対する活性評価を行った。

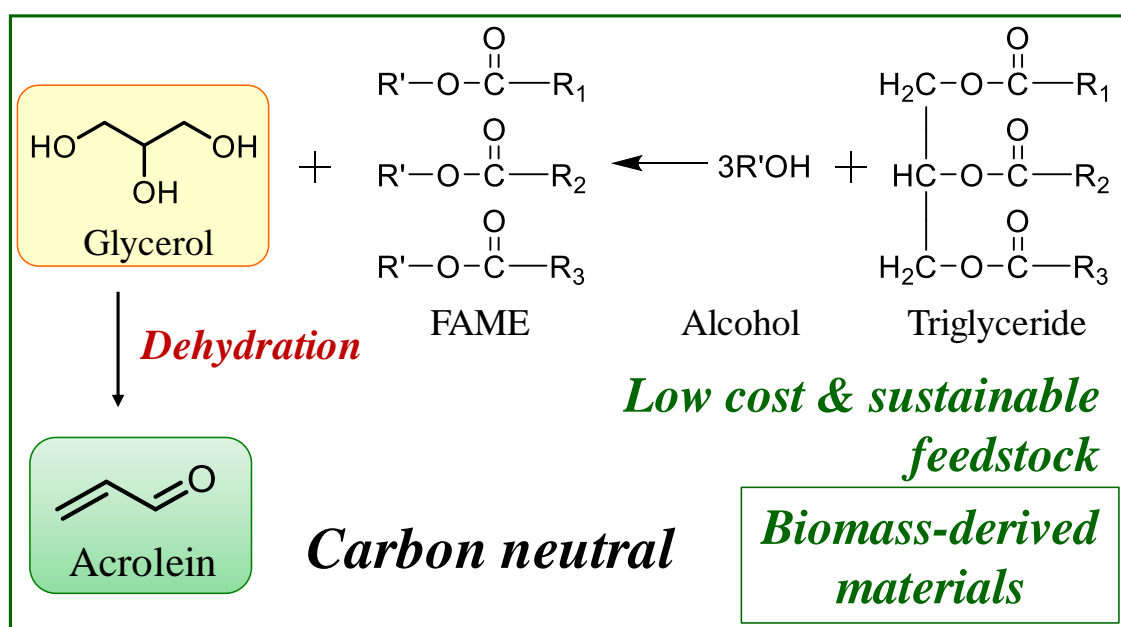


Fig. 4. Production of acrolein by dehydration of biomass-derived glycerol

Table 1. Previous works on glycerol dehydration reaction using liquid acid catalyst

Reference	Catalyst	Temp. / K	Pressure / MPa	Time / s	Glycerol concentration	Conversion(%)	Selectivity(%)
S. Ramayya et al., <i>Fuel</i> 1987 , 66,1364	0.05 M H ₂ SO ₄	623	34.5	25	0.5 M	40	84
M. Watanabe et al., <i>Bioresor. Technol.</i> , 2007 , 98, 1285	0.05 M H ₂ SO ₄	673	34.5	14	0.05 M	94	81
L. Ott et al., <i>Green. Chem.</i> , 2006 , 8, 214	0.05 M ZnSO ₄	633	25	60	5 wt%	50	75

Table 2. Previous works on glycerol dehydration reaction using solid acid catalyst

Reference	Catalyst	Temp. / K	Time	Catalyst amount / g	GHSV / h ⁻¹	Glycerol concentration	Conversion (%)	Selectivity (%)
S.-H. Chai et al., <i>J. Catal.</i> 2007 , 250,342	Nb ₂ O ₅ 673 K calcination	588	9-10 h	0.57	no report	36.2 wt%	88	51
S.-H. Chai et al., <i>Catal. Today</i> , 2014 , 234, 215	30 wt% WO ₃ /Al ₂ O ₃ 1073 K calcination	588	9-10 h	0.38	400	36.2 wt%	90	69
A. Corma et al., <i>J. Catal.</i> , 2008 , 257, 163	ZSM-5 (Si/Al=50)	623	0.9 s (residence time)	no report	335	20 wt%	100	62
E. Tsukuda et al., <i>Catal. Commun.</i> , 2007 , 8, 1349	Heteropoly acid (H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂)	548	0.5 h	0.3	no report	10 wt%	98	86
J. P. Lourenço et al., <i>RSC Adv.</i> , 2015 , 5, 10667	SAPO-40 (Si _{0.12} Al _{0.47} P _{0.41})O ₂	623	2.5 h (120 h)	0.3	0.85	10 wt%	100 (54)	76 (73)
A. Alhanash et al., <i>Appl. Catal., A</i> 2010 , 378, 11	0.5 wt% Pd / CS _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	548	5 h	0.3	no report	10 wt%	79	96
W. Suprun et al., <i>Chem. Eng. Technol.</i> 2011 , 34, 134	WO _x -Al ₂ O ₃ -PO ₄	538	1.5 h	no report	75	5 wt%	98	66

2. 実験

2-1. 試薬

試薬名	試薬会社	等級
グリセロール	ナカライテスク	一級
1,4-ブタンジオール	和光純薬工業	特級
含水ニオブ酸	CBMM	—
シュウ酸ニオブ酸アンモニウム水和物	CBMM	—
イオン交換水	—	—

2-2. 触媒の調製

(a) 酸化ニオブ(Nb_2O_5)の調製

含水ニオブ酸を乾燥空気中にて所定の温度(673, 773, 873, 973 K)で 5 h 焼成したものを使用した。

(b) 層状酸化ニオブ($L\text{-Nb}_2\text{O}_5$)の調製

村山らの報告例に従い水熱合成法で調製した^[46]。シュウ酸ニオブ酸アンモニウム水和物(12 mmol)を純水 80 mL に溶解させ攪拌した。その後、溶液をテフロン製内筒に移し、300 mL オートクレーブ中で 448 K で 3 日間水熱合成反応を行った。イオン交換水を用いて得られた白色の固体を洗浄し、沈殿を遠心分離によって回収した。この洗浄操作を 3 回繰り返した。得られた沈殿を一晩乾燥させた後、乾燥空気中にて所定の温度(573, 673, 773, 873 K)で 4 h 焼成した。

以後、各触媒に焼成温度を併記する。

2-3. 反応装置、反応条件

反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。パイレックス製の反応管に 25-50 mesh に整粒した触媒 200 mg を充填し、反応前に 588 K、 30 mL min^{-1} の N_2 流通下で 1.5 h の前処理を行った。触媒反応は 588 K、 N_2 10 mL min^{-1} で行った。

基質はグリセロールと水をモル比 1:9 で混合した水溶液を調製し、シリンジポンプを用いて反応管に 0.01 mL min^{-1} で供給した。

得られた生成物は氷水でトラップし、FID-GC を用いて分析した。また生成物をトラップする際、内標準物質としてモル比 1/100 の 1,4 ブタンジオール水溶液を用いた。本研究で用いた装置の概略図を Fig. 5 に示す。

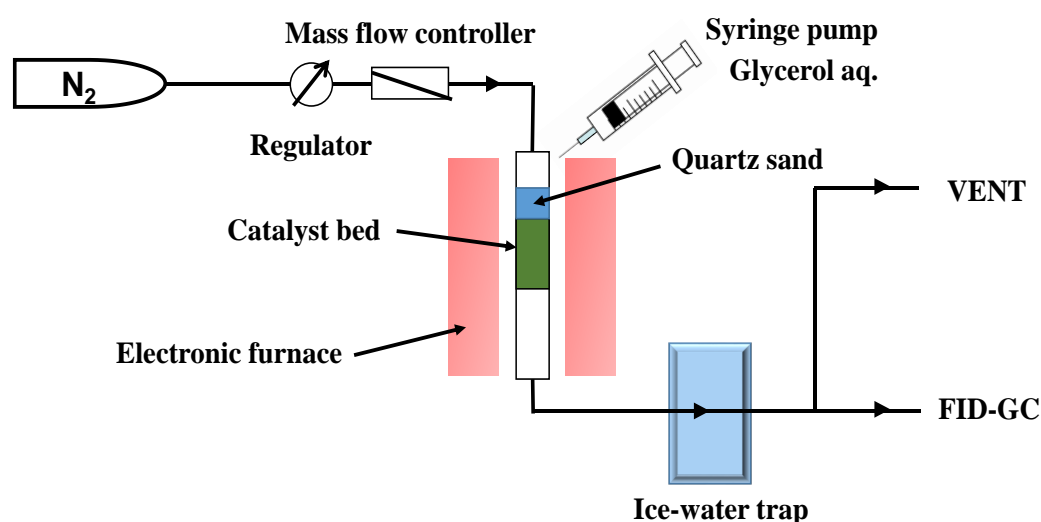


Fig. 5. Experimental system overview

2-4. 分析装置、測定条件

(a) ガスクロマトグラフ

FID ガスクロマトグラフ : SHIMADZU GC-2014

カラム : stabilwax

キャリアガス : He

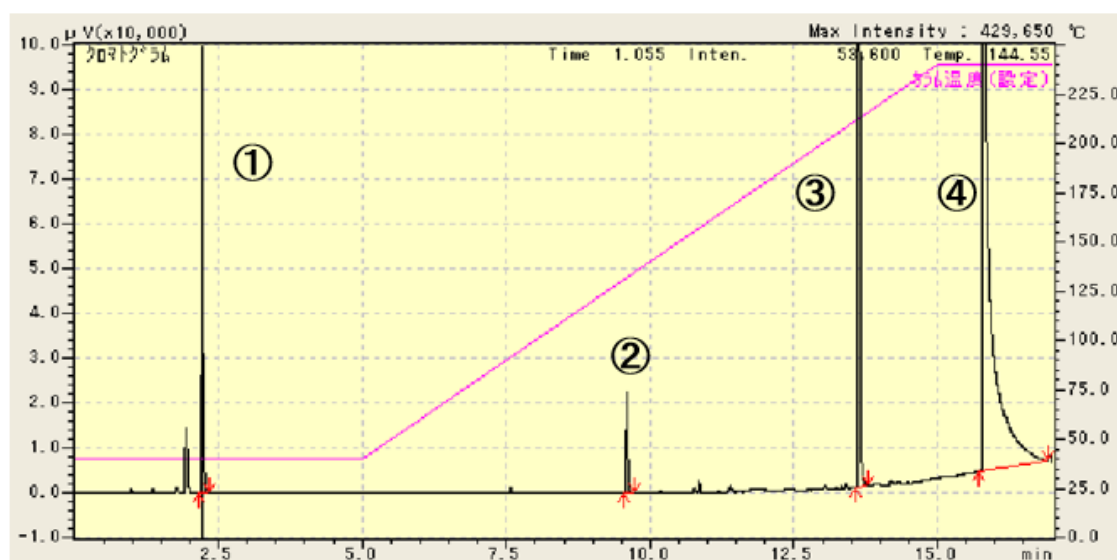
試料導入部温度 : 543 K

検出器温度 : 543 K

線速度 : 51.6 cm s^{-1}

スプリット比 : 4.8

メソッド : 313 K で 5 分間保持後、 20 K min^{-1} で 513 K まで昇温し、2 分間保持した。



- ① アクロレイン
- ② ヒドロキシアセトン
- ③ 1,4 ブタンジオール
- ④ グリセロール

Fig. 6. FID-GC Chromatogram

(b) X 線回折測定 X-Ray Diffraction(XRD)

Rigaku 社の Miniflex を用いて以下の条件で測定した。

測定条件

操作軸： $\theta / 2\theta$

X 線：CuK α 線 (1.54 Å)

入射高さスリット：10.0 mm

発散スリット：1.250 °

散乱スリット：13.0 mm

受光スリット：13.0 mm

角度開始：10.00 °

角度終了：70.00 °

サンプリング幅：0.01 °

スキャンスピード：20 ° min⁻¹

(c) 窒素吸脱着測定

BET 比表面積は日本ベル株式会社の BELSORP-mini を用いて測定した。試料を専用セルに導入し、前処理として、573 K で 3 h 真空処理を行った。測定は液体窒素温度にて測定し、比表面積は BET 法、細孔径は BJH 法にて算出した。

(d) 透過型電子顕微鏡観察 Transmission Electron Microscope (TEM)

TEM 及び HAADF-STEM 観察は日本電子株式会社の電界放出系電子顕微鏡 JEM-3200FS を用いて測定した。加速電圧は 300 kV にした。また、TEM 用グリッドとして日本電子株式会社の支持膜付グリッド Cu200 メッシュを用いた。

(e) Raman 分光測定

Raman 分光測定は日本分光社の NRS-3100 を用い以下の条件で測定した。

測定条件

分解能：2 cm⁻¹

励起波長：632 nm

露光時間：30 sec.

積算回数：2

(f) ピリジン吸着 IR 測定

ピリジン吸着 IR は日本分光株式会社 JAACO 製 FT/IR-4200typeA ならびに TGS 検出器を用いて測定した。測定条件は以下に示す。試料は 20 Φ のペレットに成型し用いた。自製の真空ラインに試料および CaF₂ 板をセットし、一晚真空排気した後、酸素を 40 kPa 導入した。10 K min⁻¹ の速度で 773 K まで昇温し酸素雰囲気下にて 1.5 h の前処理を行なった。ただし触媒の焼成温度が 773 K 未満の物については結晶構造の変化を防ぐため、焼成温度と同温度で 1.5 h の前処理を行なった。前処理後、30 分間の真空排気を行った後、IR スペクトルを得た。ピリジン吸着は室温にてピリジンを 0.5 kPa 導入し 30 分間保持した。次に 4 K min⁻¹ の速度で 423 K まで昇温し 20 分間保持した。室温まで降温した後、ピリジン吸着後の IR 測定測定を行なった。得られたスペクトルから前処理後のスペクトルを差し引いた差スペクトルに対し、CO₂ 減算、水蒸気減算処理を行った。

またブレンステッド酸量及びルイス酸量は以下の計算式で算出した^[47]。

測定条件

分解能 : 4 cm⁻¹

積算回数 : 128

波数範囲 : 1000cm⁻¹ - 4000cm⁻¹

ブレンステッド酸量及びルイス酸量の算出式

$$C(X) = \frac{\pi}{IMEC(X)} \times IA(X) \times R^2 / W$$

X : Brønsted or Lewis acid

C : Concentration / μmol g⁻¹

IMEC : Integrated molar extinction coefficients

Brønsted acid : 1.67 cm μmol⁻¹

Lewis acid : 2.22 cm μmol⁻¹

IA : Integrated absorption / cm⁻¹

R : Radius of catalyst disc = 1 cm

W : Catalyst Weight / g

3. 結果

3-1. グリセロール脱水反応

3-1-1. 各触媒におけるグリセロールの脱水反応

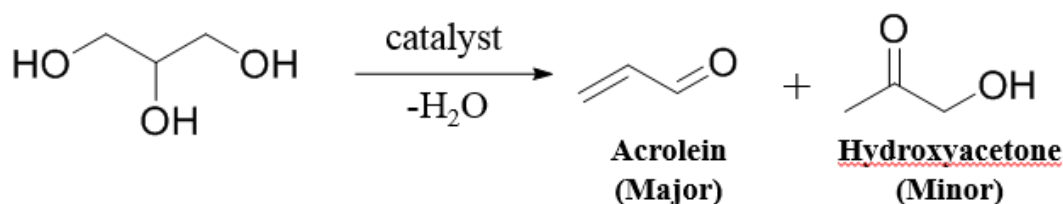


Fig. 7. Reaction scheme

酸化ニオブ触媒を用いたグリセロール脱水反応において主生成物としてアクロレイン (AC)、副生成物としてヒドロキシアセトン (HA) の生成が確認された。(Fig.7)

触媒の焼成温度による活性に対する影響を検討するため、酸化ニオブは 673, 773, 873 および 973 K、層状酸化ニオブは 573, 673, 773 および 873 K で焼成した触媒を用いてグリセロール脱水反応を行った。

Fig. 8 に各焼成温度の酸化ニオブ触媒と層状酸化ニオブ触媒における反応開始後 2 時間のアクロレイン収率とヒドロキシアセトン収率を示す。同温度で焼成した酸化ニオブ触媒と層状酸化ニオブ触媒でのアクロレイン収率を比較すると、酸化ニオブよりも層状酸化ニオブの方が高い値を示した。このことから、層状酸化ニオブは酸化ニオブよりもグリセロール脱水反応におけるアクロレイン生成に対して高活性な触媒であることが明らかとなった。また各触媒共に焼成温度の上昇に伴い触媒活性が低下する傾向にあることが明らかとなった。

続いて Fig. 9 に各焼成温度の酸化ニオブ触媒と層状酸化ニオブ触媒における反応開始後 2 時間のアクロレインとヒドロキシアセトンの選択性を示す。両触媒共に焼成温度の上昇に伴いアクロレインの選択性が低下し、ヒドロキシアセトンの選択性が上昇する傾向にあることが明らかとなった。またアクロレイン生成に寄与する酸点は焼成により減少していることが示唆された。

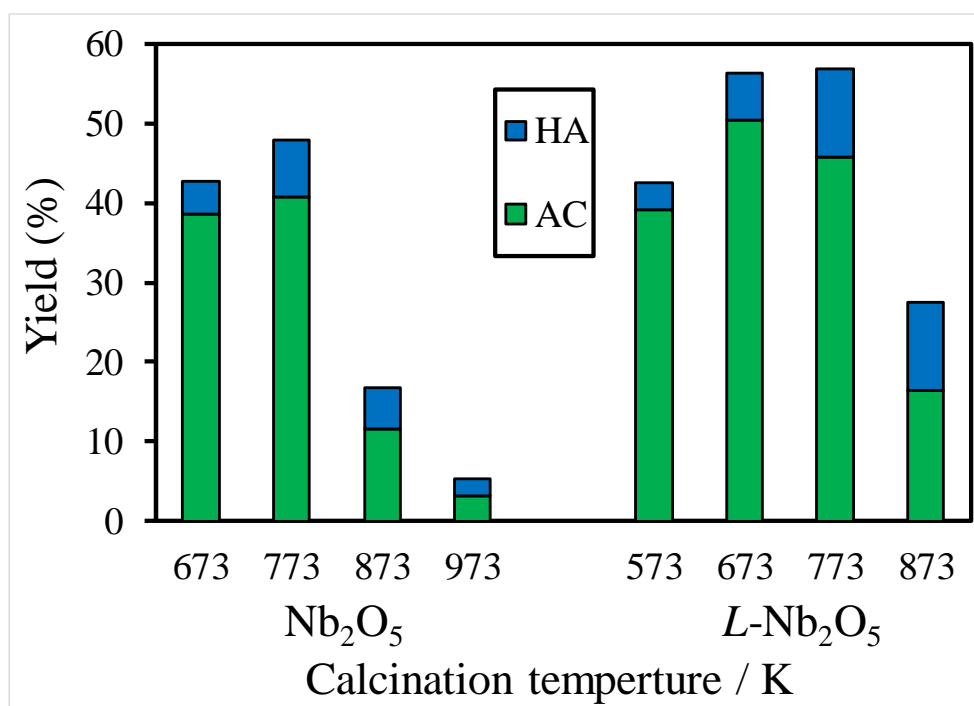


Fig. 8. The effect of calcination temperature of Nb_2O_5 and $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ catalyst on formation of acrolein and hydroxyacetone

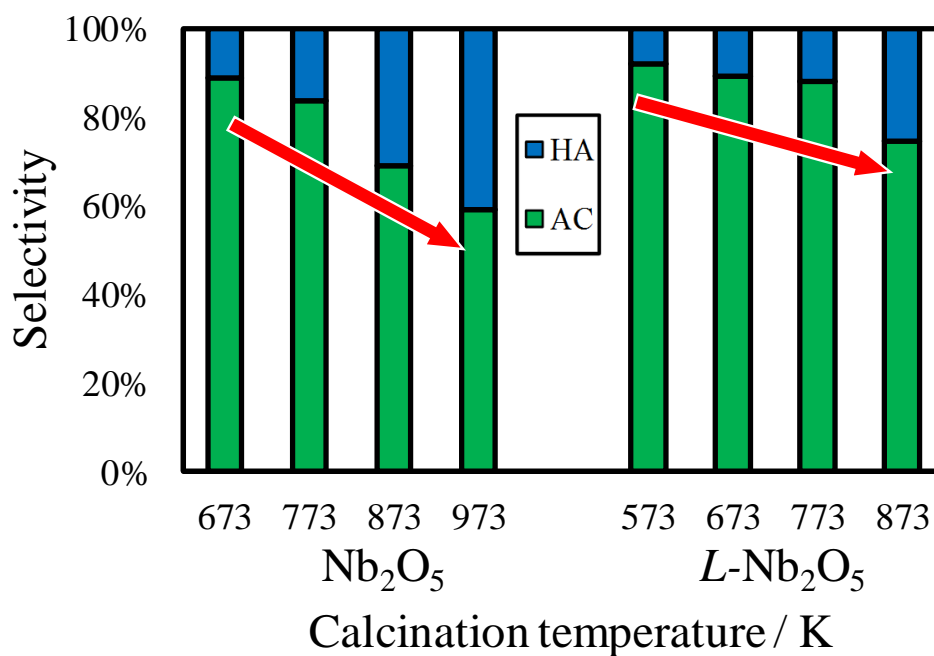


Fig. 9. The effect of calcination temperature of Nb_2O_5 and $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ catalyst on acrolein and hydroxyacetone selectivity

3-2. 酸化ニオブ触媒の結晶状態の検討

3-2-1. XRD 測定による酸化ニオブ触媒結晶状態の検討

それぞれの触媒のバルクの結晶状態を検討するために、すべての触媒に対し XRD を測定した。結果を Fig. 10 および 11 に示す。

酸化ニオブ触媒 (Fig. 10)

673 K で焼成した Nb_2O_5 -673 はアモルファスであったのに対し、773, 873, 973 K で焼成した Nb_2O_5 -773, Nb_2O_5 -873, Nb_2O_5 -973 は TT 相という擬六方晶の結晶構造を有することを、文献を参考に確認した^[48]。

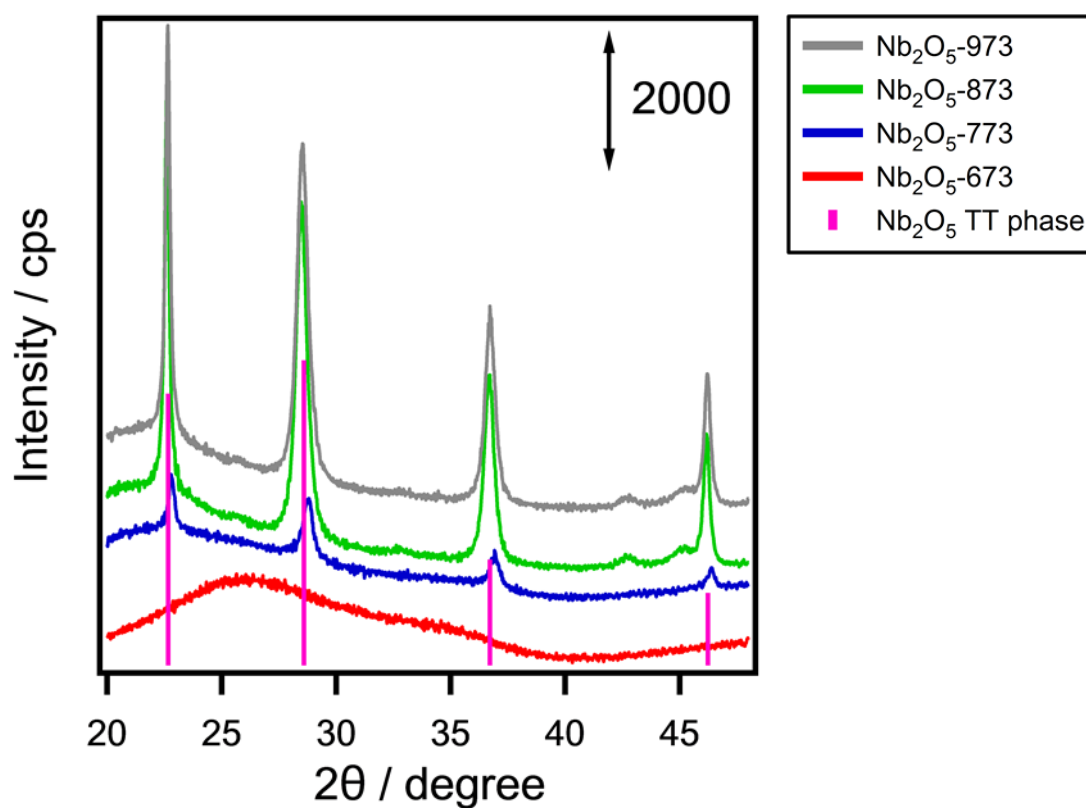


Fig. 10. XRD patterns of Nb_2O_5

層状酸化ニオブ触媒 (Fig. 11)

873 K 焼成の $L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-873}$ の XRD パターンにおける 28° , 36° 付近に TT 相とは異なるピークが確認された。これは T 相と呼ばれる斜方晶の結晶構造であり、この触媒には 2 つの結晶構造が存在していることが示唆された^[48]。

また 573 K, 673 K, 773 K で焼成した $L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-573}$, $L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-673}$, $L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-773}$ の XRD パターンからは Nb_2O_5 TT 相の(001)面と(002)面のピークのみしか確認されなかった。このことから、これら 3 つの触媒に関しては c 軸方向に積層した層状の酸化ニオブであることが示唆された。

またブラッグの式から算出された面間隔は 0.39 nm であった。

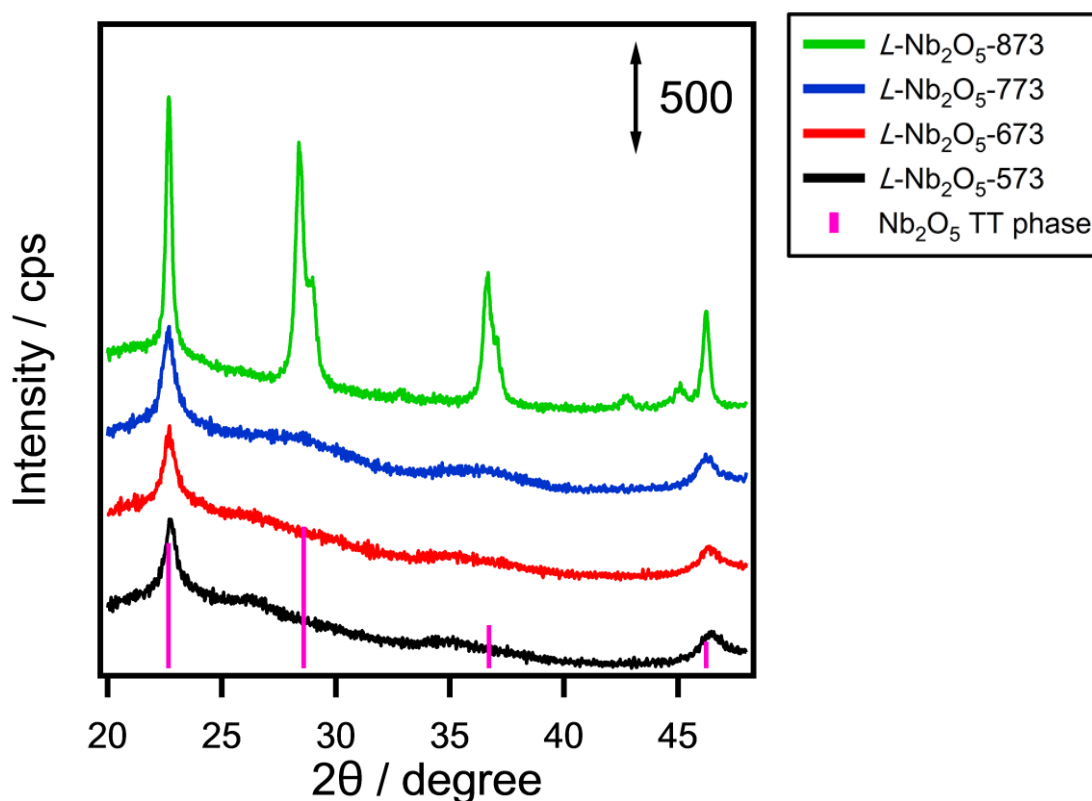


Fig. 11. XRD patterns of $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$

3-2-2. TEM による酸化ニオブ触媒の結晶状態の検討

形態に関する視覚的な情報を得るため、層状酸化ニオブについて TEM 観察を行った。結果を Fig. 12 に示す。(a), (b), (c)の順に拡大した様子を示している。

(a), (b)から棒状の構造であることが確認された。

更に拡大した(c)から c 軸方向に積層した層状の構造であることが確認できた。

TEM 画像から算出された面間隔は 0.42 nm であり、これは XRD 測定から得られた 0.39 nm の値と非常に近い値を示しており、XRD 測定結果と TEM 画像の 2 つの結果から $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ は層状の構造を有していることが示唆された。

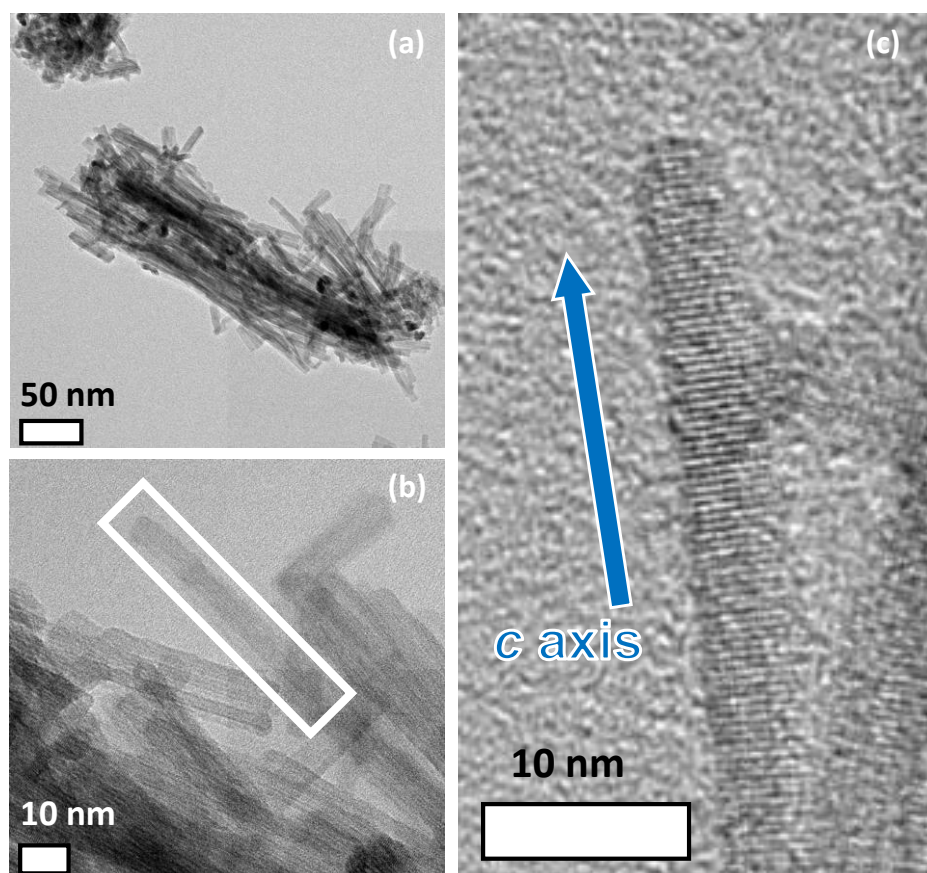


Fig. 12. TEM images of $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$

3-2-3. ラマン分光法による担持した酸化ニオブ触媒の結晶状態検討

それぞれの触媒の表面の結晶状態を検討するために、すべての触媒に対しラマン分光を測定した。結果を Fig. 13 および 14 に示す。

酸化ニオブ、層状酸化ニオブ共に 700 cm^{-1} 付近に TT 相のピークが確認された^[46]。加えて、 Nb_2O_5 -973、 $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -873 については 500 cm^{-1} , 800 cm^{-1} 付近に T 相のピークが確認された。このことからこれらの 2 つの触媒については T 相と TT 相の 2 つの構造が存在していることが示唆された。

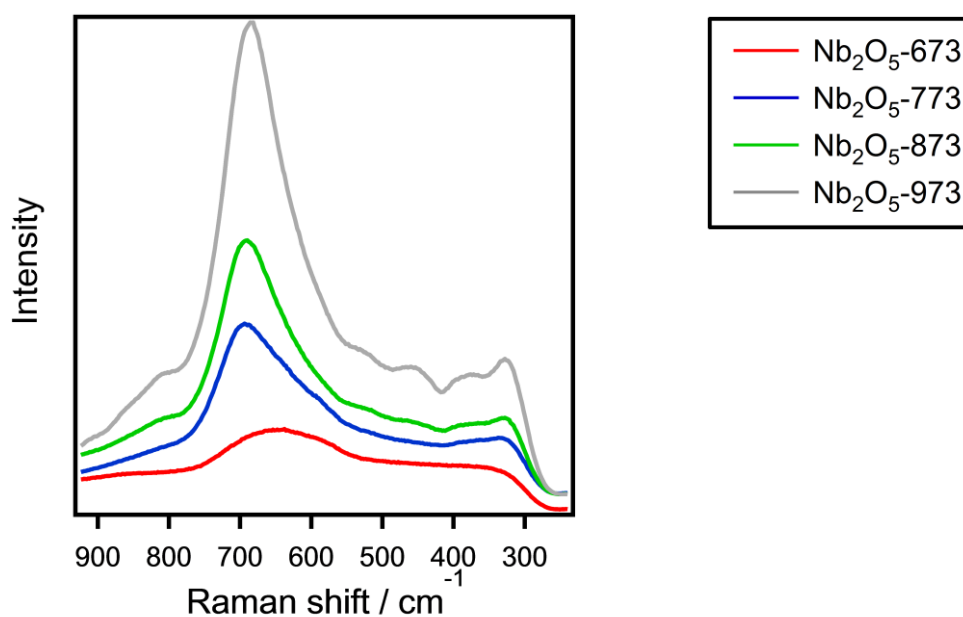


Fig. 13. Raman spectra of Nb_2O_5

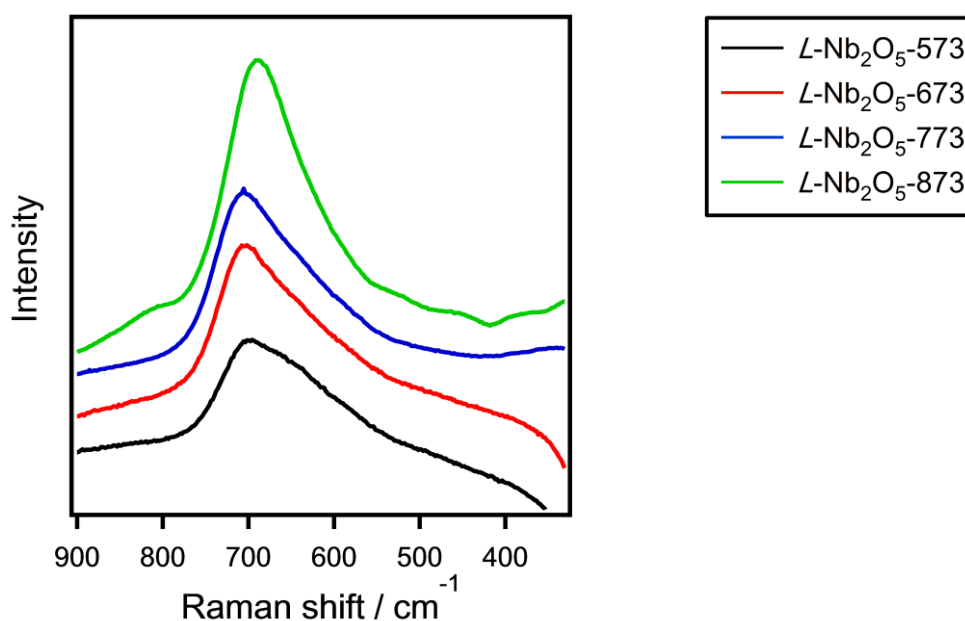


Fig. 14. Raman spectra of $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$

3-3. 酸化ニオブ触媒の比表面積の検討

3-3-1. 窒素吸着測定による酸化ニオブ触媒の比表面積の検討

触媒活性と触媒の比表面積の関係性について検討するため、各触媒に対し窒素脱着測定を行った。BET 法により算出した各触媒の比表面積を Table. 3 に示す。

酸化ニオブ、層状酸化ニオブ共に焼成温度の上昇につれて比表面積は低下した。また同温度で焼成した酸化ニオブと比較して、層状酸化ニオブの方が高い比表面積を有することが明らかとなった。

Fig. 15 に BET 法により算出した比表面積と反応開始 2 時間におけるアクロレイン生成量の関係をプロットした。グラフ内の数字は焼成温度 (K) を示す。 $L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-573}$ を除いてアクロレイン生成量と比表面積との間には正の相関があることが明らかとなった。

したがって Fig. 8 に示した層状酸化ニオブの方が酸化ニオブに比べ高活性である理由は、層状酸化ニオブの方が高い比表面積を有するためであると考えられる。加えて焼成温度の上昇と共にアクロレイン収率が低下していた原因も、焼成により比表面積が低下したためであると考えられる。

Table 3. BET surface area of Nb_2O_5 and $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Catalyst	BET surface area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-673}$	113
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-773}$	93
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-873}$	30
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-973}$	9
$L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-573}$	218
$L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-673}$	193
$L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-773}$	140
$L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-873}$	40

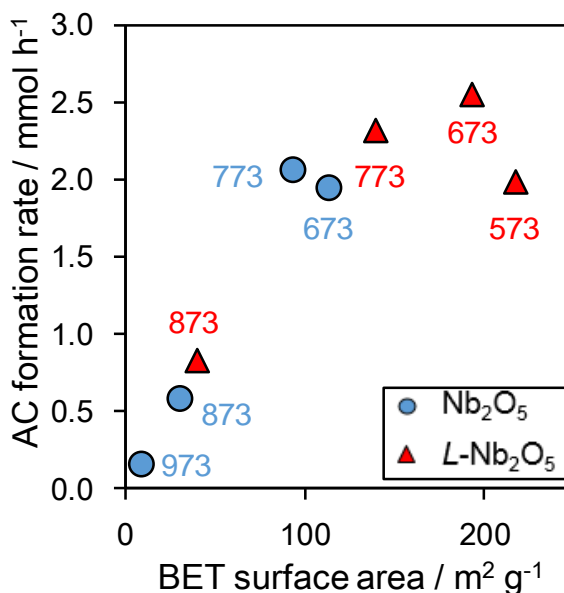


Fig. 15. Relationship of BET surface area and acrolein formation rate

3-4. 酸化ニオブ触媒の酸量の検討

3-4-1. ピリジン吸着 IR 測定による酸化ニオブ触媒の酸量検討

Fig. 9 に示した各触媒の焼成温度の影響による生成物の選択性の変化について検討するため、ピリジン吸着 IR の測定を行なった。ピリジン吸着後とピリジン吸着前との差スペクトルを Fig. 16 および Fig. 17 に示す。

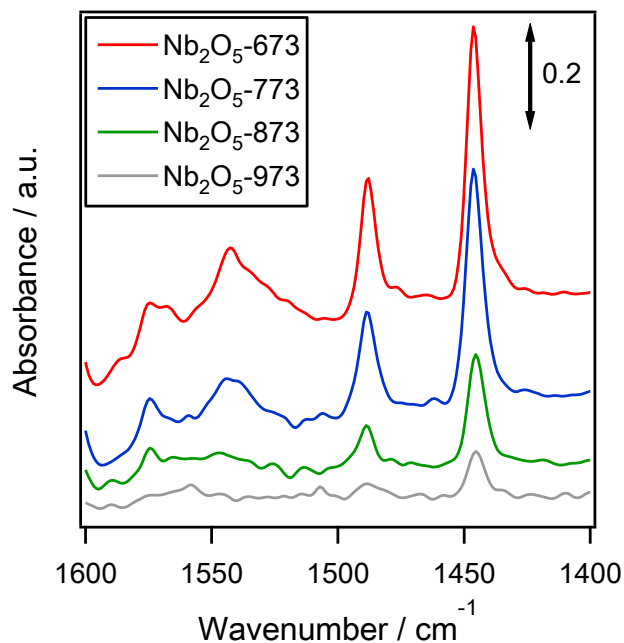


Fig. 16. Pyridine adsorption IR spectrum of Nb₂O₅

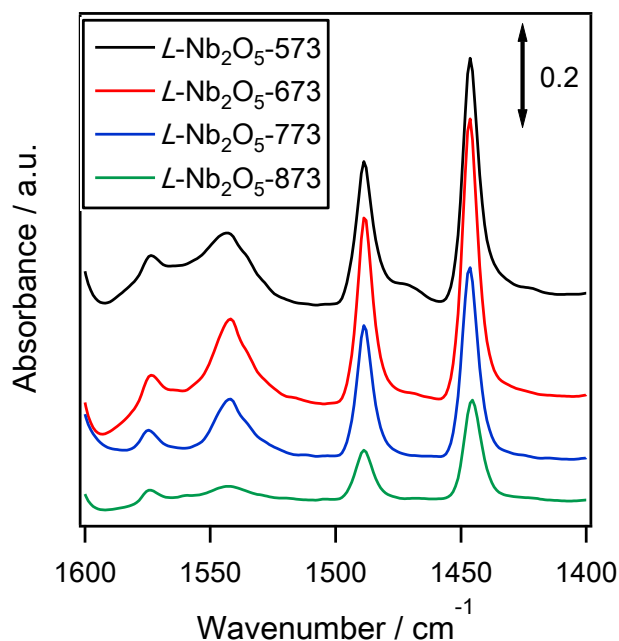


Fig. 17. Pyridine adsorption IR spectrum of L-Nb₂O₅

両触媒共に焼成温度の上昇につれてそれぞれ 1450 及び 1550 cm^{-1} 付近のルイス酸量およびブレンステッド酸量に対応する差スペクトルは小さくなったことが確認された。また先述した算出法により定量した触媒上の酸化ニオブ及び層状酸化ニオブのブレンステッド酸量とルイス酸量を Table 4. に示す。

Table 4. Amount of Brønsted and Lewis acid sites for Nb_2O_5 and $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Catalyst	Lewis acidity / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Brønsted acidity / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Catalyst	Lewis acidity / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Brønsted acidity / $\mu\text{mol g}^{-1}$
Nb_2O_5 -673	119	112	$L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -573	128	199
Nb_2O_5 -773	105	40	$L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -673	134	104
Nb_2O_5 -873	61	0	$L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -773	97	65
Nb_2O_5 -973	22	0	$L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -873	52	11

両触媒共に焼成温度の上昇につれてブレンステッド酸量、ルイス酸量共に減少する傾向にあることが明らかとなった。加えてブレンステッド酸量は 873 K 以上の温度で焼成すると激減することが確認された。

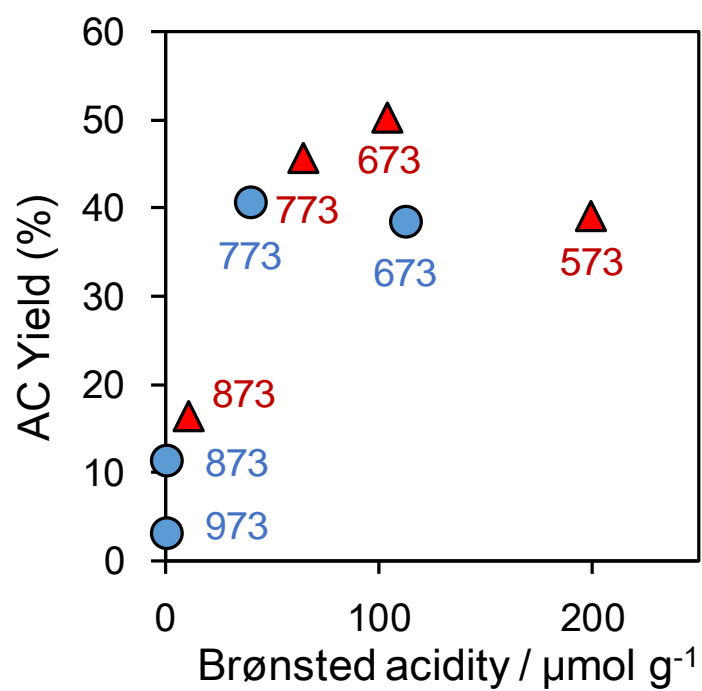


Fig. 18. Relationship between Brønsted acidity & activity

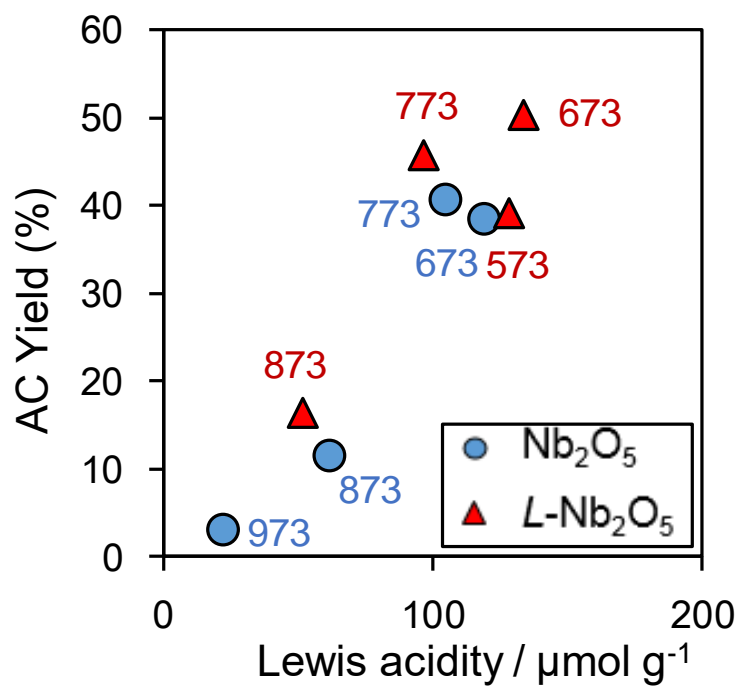


Fig. 19. Relationship between Lewis acidity & activity

Fig. 18 にピリジン吸着 IR により算出したブレンステッド酸量と反応開始 2 時間におけるアクロレイン収率の関係をプロットした。グラフ内の数字は焼成温度 (K) を示す。また同様にルイス酸量とアクロレイン収率についての関係性についても Fig. 19 にプロットした。アクロレイン生成量はブレンステッド酸量、ルイス酸量それぞれと正の相関を示したことから、ブレンステッド酸とルイス酸どちらの酸もアクロレイン生成に寄与していることが示唆された。しかし 873 K 以上の温度で焼成した触媒ではアクロレイン収率が激減しているため、反応開始 2 時間におけるアクロレインとヒドロキシアセトンの比率である AC/HA 比と、ブレンステッド酸量とルイス酸量の比率である B/L 比との関係性について Fig. 20 にプロットした。

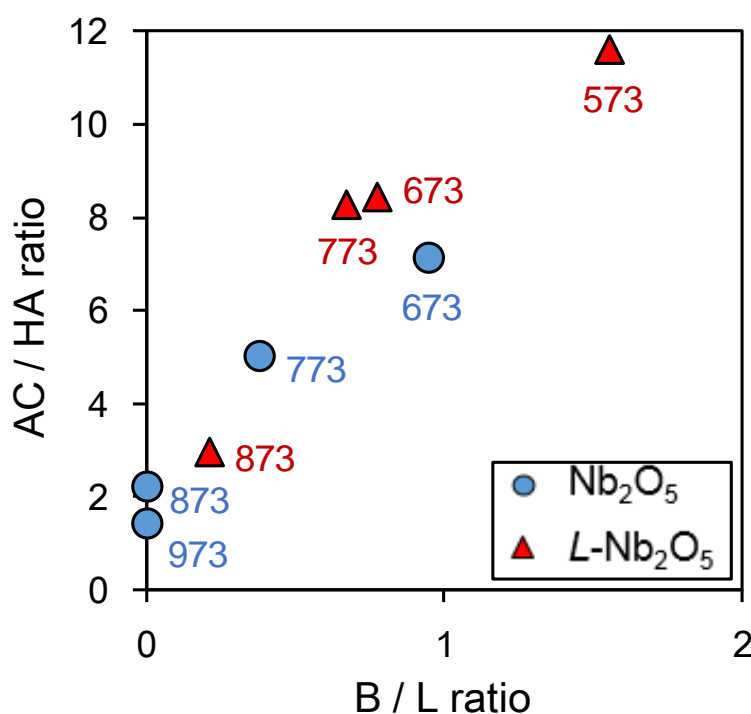


Fig. 20. Relationship between B/L ratio & AC/HA ratio

AC/HA 比と B/L 比は正の相関を示した。このことからブレンステッド酸点が主にアクロレインの生成に、ルイス酸点がヒドロキシアセトンの生成に寄与していることが示唆された。

3-4-2. ピリジン吸着 IR 測定による酸化ニオブ触媒の水酸基の検討

Fig. 21-24 に各触媒の前処理後とピリジン吸着後の IR スペクトルを示す。

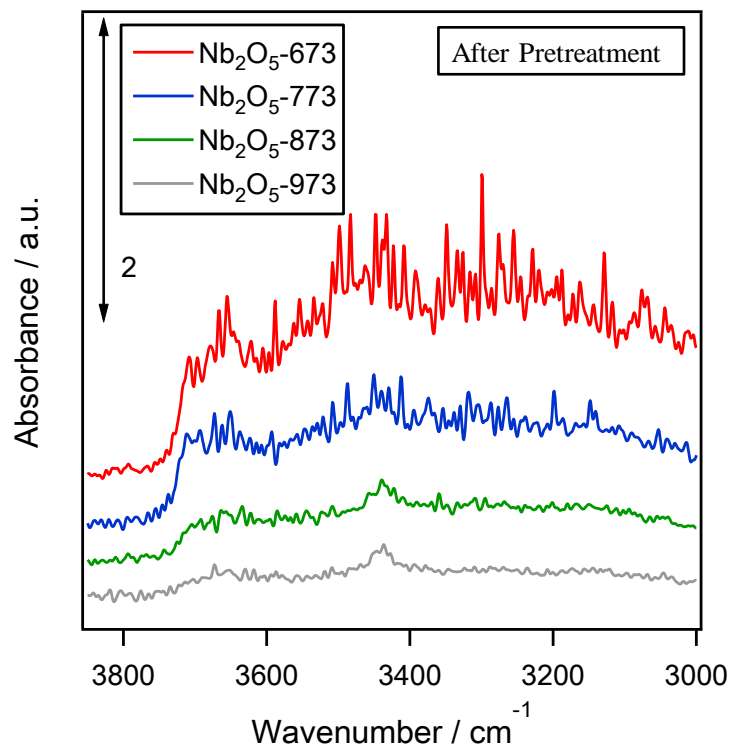


Fig. 21. IR spectra of Nb₂O₅ after-pretreatment

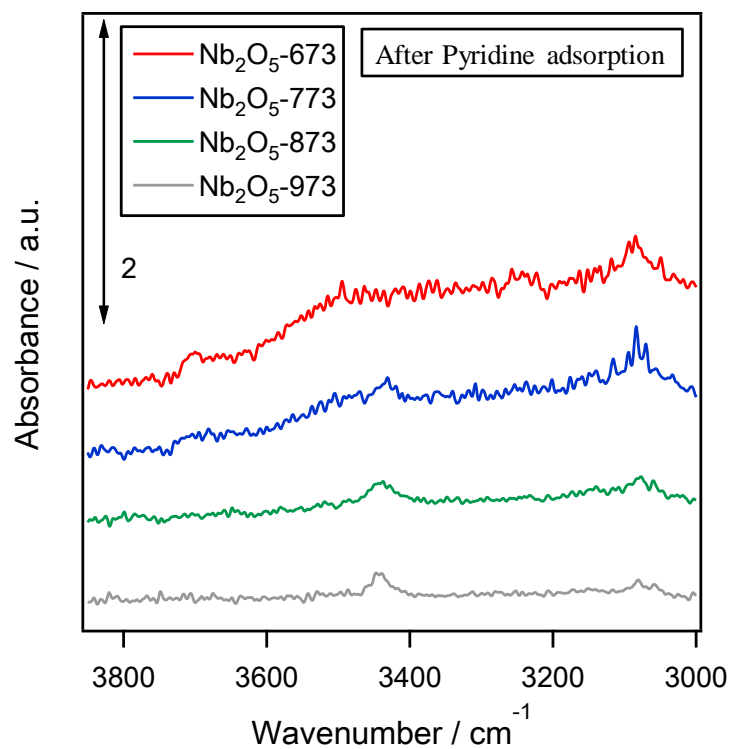


Fig. 22. IR spectra of Nb₂O₅ Pyridine adsorption

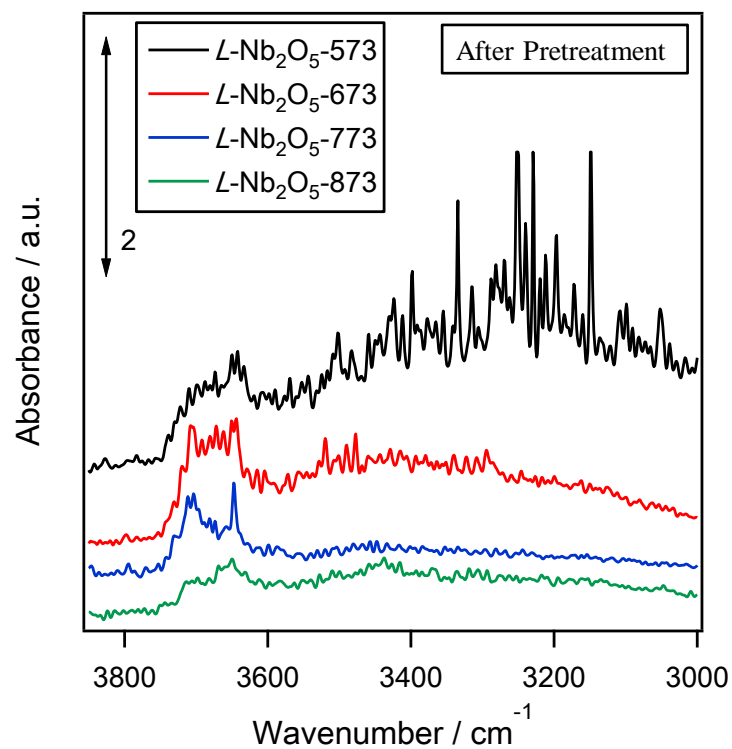


Fig. 23. IR spectra of $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ after-pretreatment

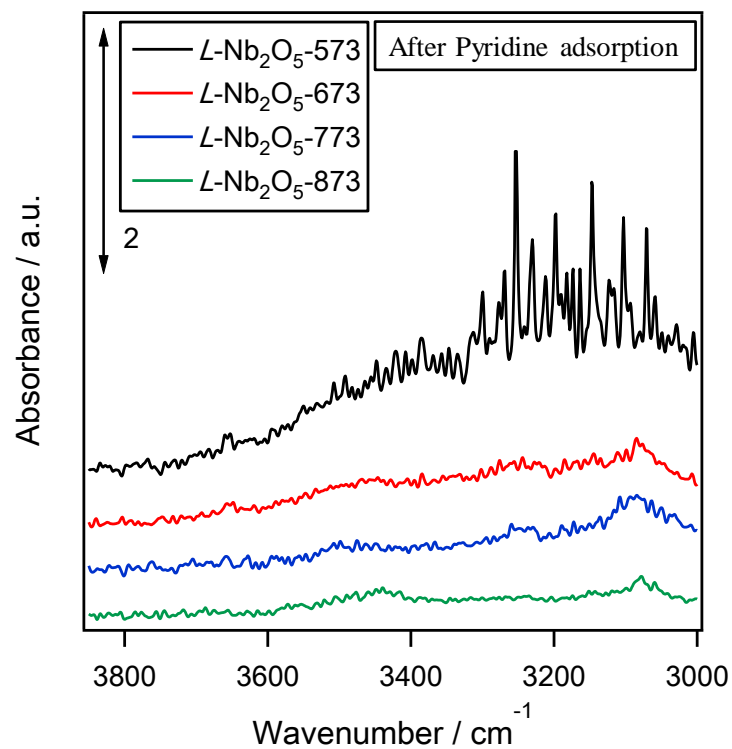


Fig. 24. IR spectra of $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ Pyridine adsorption

Fig. 21 より Nb_2O_5 -873 および Nb_2O_5 -973 触媒からは 3702 cm^{-1} 付近に観測される酸化ニオブ上の孤立水酸基に由来するピーク^[49]は観測されなかった。一方で、 Nb_2O_5 -673 および Nb_2O_5 -773 触媒では孤立水酸基に由来するピークが観測された。

また、Fig. 22 に示したピリジン吸着後のスペクトルでは Nb_2O_5 -673 および Nb_2O_5 -773 の孤立水酸基によるピークは消失した。これは酸化ニオブ上の孤立水酸基がブレンステッド酸点としてピリジンと吸着しているためであると考えられる。孤立水酸基のピークが確認されなかった Nb_2O_5 -873 および Nb_2O_5 -973 触媒上にブレンステッド酸点が存在しない事(Table 4)とも一致した。

酸化ニオブ触媒と同様に層状酸化ニオブ触媒について Fig. 23 に示した前処理後の IR スペクトルでは $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -573, $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -673 および $L\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -773 触媒では孤立水酸基に由来するピークが観測された。これらのピークは Fig. 24 に示したピリジン吸着後のスペクトルでは消失したことから、層状酸化ニオブ上の孤立水酸基についてもブレンステッド酸点としてピリジンと吸着したと考えられる。

4. グリセロール脱水の反応機構

4-1. ブレンステッド酸点によるアクロレイン生成の反応機構

ピリジン吸着 IR から示唆された酸化ニオブ上のブレンステッド酸点がグリセロール脱水を引き起こし、アクロレインの生成に寄与していると仮定した際の反応機構を Fig. 25 に示す。

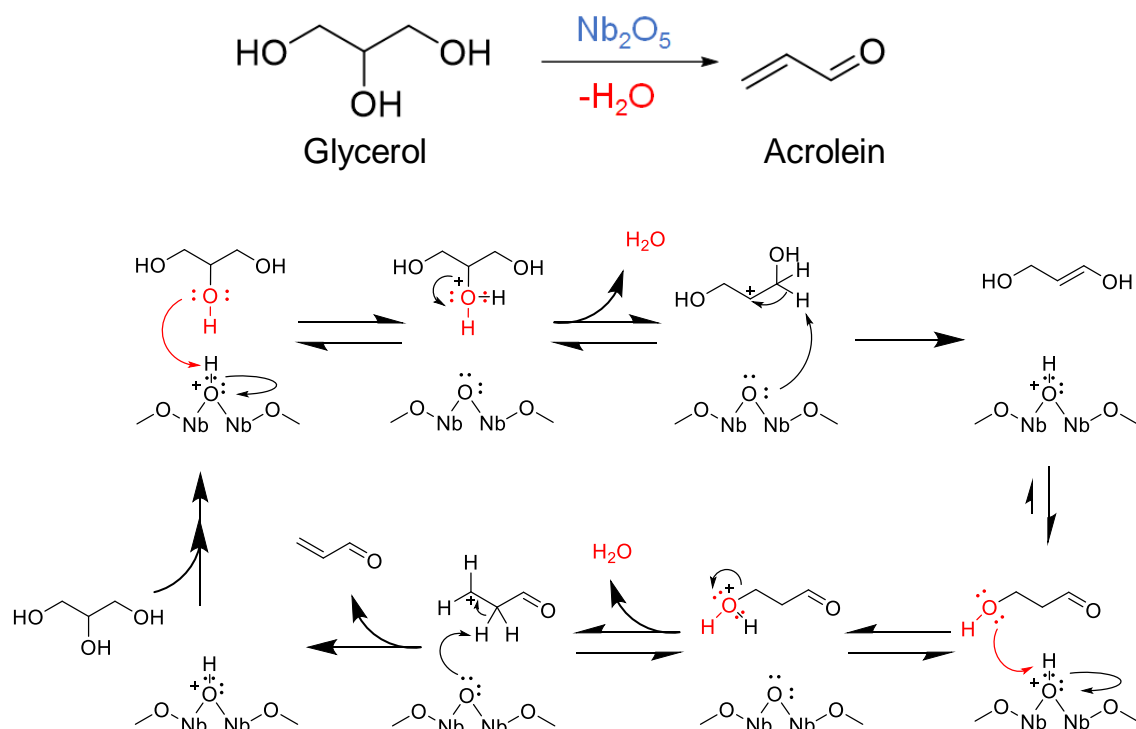


Fig. 25. Glycerol dehydration to Acrolein on Brønsted acid site over the Nb_2O_5

初めにグリセロール二級水酸基の酸素の孤立電子対がブレンステッド酸の水酸基のプロトンを引き抜いて水として脱離する。次に酸化ニオブの酸素原子がグリセロール一級のプロトンを引き抜き触媒は始めの状態に戻る。一方で中間体はケトエノール互変異性を起こしアルデヒドである 3-ヒドロキシプロパナルを生じる。再び、もう一方の一級水酸基が酸化ニオブのブレンステッド酸に吸着しプロトンを引き抜いて再度脱水を起こした後に、酸化ニオブが中間体の二級の水素を引き抜き触媒は元の状態に戻りアクロレインが得られる。

このような反応機構でグリセロールはブレンステッド酸点上で脱水され、アクロレインを生じていると考えられる。

4-2. ルイス酸点によるヒドロキシアセトン生成の反応機構

酸化ニオブ上のルイス酸点がグリセロール脱水を引き起こし、ヒドロキシアセトンの生成に寄与していると仮定した際の反応機構を Fig. 26 に示す。

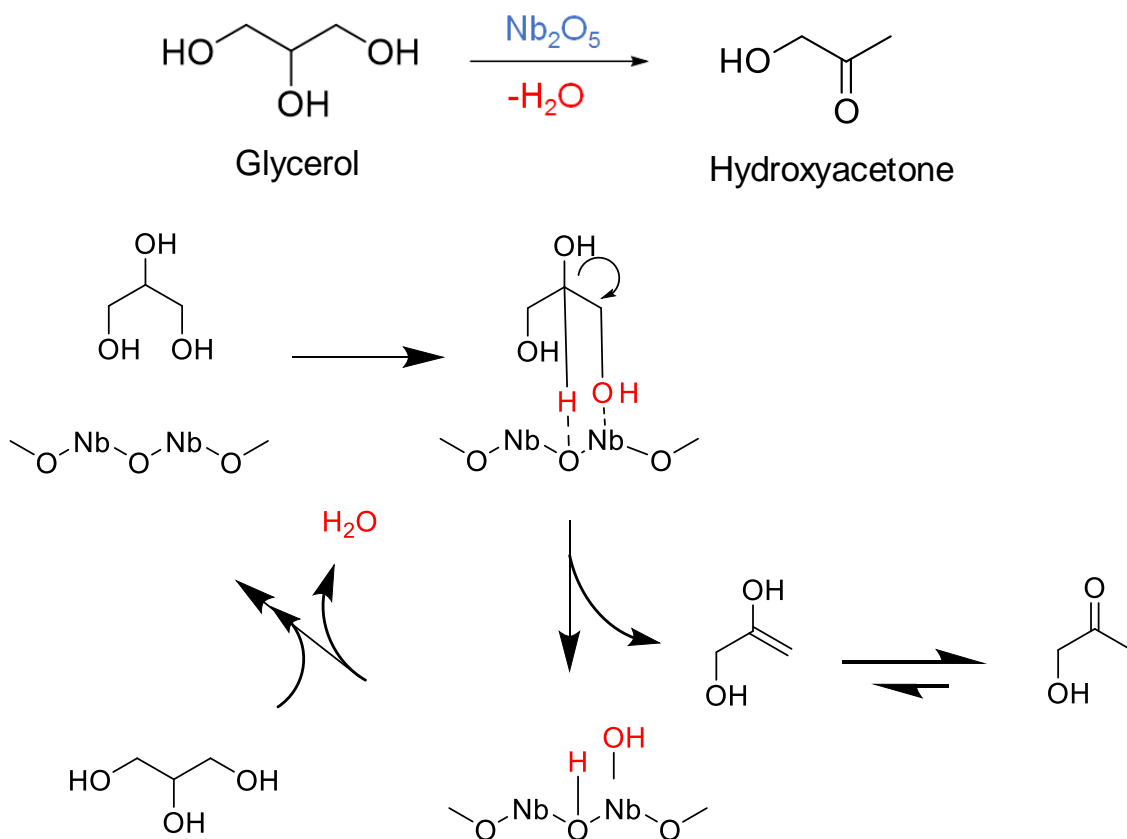


Fig. 26. Glycerol dehydration to Hydroxyacetone on Lewis acid site over the Nb_2O_5

初めにグリセロールの一級水酸基がルイス酸点であるニオブに吸着し二級の水酸基が酸素と水素結合を起こす。脱離した中間体はケトエノール互変異性を起こしヒドロキシアセトンを生じる。一方で酸化ニオブ上では水が脱離する。

このような反応機構でグリセロールはルイス酸点上で脱水され、ヒドロキシアセトンを生じていると考えられる。

5. 結論

酸化ニオブ触媒は固体酸触媒を用いてグリセロールを脱水させアクロレインを生成する反応において活性を示した。特に水熱合成法を用いて調製した層状酸化ニオブ($L\text{-Nb}_2\text{O}_5$)触媒は、含水ニオブ酸を焼成して得た酸化ニオブ(Nb_2O_5)触媒よりも高い活性を示し、673 K で焼成した層状酸化ニオブ($L\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-673}$)が最も高活性を示し、アクロレインが収率 53% で得られた。

窒素吸着測定により得られた各触媒の比表面積とピリジン吸着 IR により得られた各触媒のブレンステッド及びルイス酸量はそれぞれ活性と正の相関があることが明らかとなった。これは、層状酸化ニオブが棒状の構造であり、酸化ニオブよりも比表面積が高く、かつ酸量を多く有しているためであると考えられる。

またグリセロール脱水反応における酸化ニオブ触媒のブレンステッド酸点はアクロレインの生成に、ルイス酸点は脱水副生成物であるヒドロキシアセトンの生成に関与していることが示唆された。

6. 参考文献

- [1] D. Cespi, F. Passarini, G. Mastragostino, I. Vassura, S. Larocca, A. Iaconi, A. Chieregato, J.-L. Dubois, F. Cavani, *Green Chem.* **2015**, *17*, 343–355
- [2] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, H. Hezaveh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *40*, 28–59
- [3] 佐藤智司, 触媒年鑑 2010 (触媒技術の動向と展望, グリセリンを中心としたバイオマスの高効率変換技術) **2010**, 56–66
- [4] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502
- [5] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164–7183
- [6] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, *10*, 13–30
- [7] C. Zhou, J. N. Beltramini, Y. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527–549
- [8] M. Pagliaro, M. Rossi, *RSC Publishing, Cambridge* **2008**, The Future of Glycerol: New usages for a versatile raw material
- [9] C. H. Zhou, H. Zhao, D. S. Tong, L. M. Wu, W. H. Yu, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **2013**, *55*, 369–453
- [10] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098
- [11] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2655–2668
- [12] G. L. Brett, Q. He, C. Hammond, P. J. Miedziak, N. Dimitratos, M. Sankar, A. A. Herzing, M. Conte, J. A. Lopez-Sanchez, C. J. Kiely, D. W. Knight, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10136–10139
- [13] 海老谷幸喜, 西村俊, 高垣敦, 触媒学会 **2013**, *55*, No. 5, 283–286
- [14] S. Hirasawa, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1150–1152
- [15] Y. Zhang, N. Zhang, Z. Tang, Y. Xu, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1820–1824
- [16] C. Montassier, J. C. Menezes, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *J. Mol. Catal.* **1991**, *70*, 99–110
- [17] M. A. Dasari, P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Appl. Catal., A* **2005**, *281*, 225–231
- [18] T. Mizugaki, T. Yamakawa, R. Arundhati, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Soc. Japan* **2012**, *41*, 1720–1722
- [19] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6688–6702
- [20] S. Chai, H. Wang, Y. Liang, B. Xu, *J. Catal.* **2007**, *250*, 342–349
- [21] I. Martinuzzi, Y. Azizi, J. Devaux, S. Tretjak, O. Zahraa, J. Leclerc, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *116*, 118–127
- [22] S. Sato, D. Sakai, F. Sato, Y. Yamada, *Chem. Soc. Japan* **2012**, *41*, 965–966
- [23] E. Tsukuda, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1349–1353
- [24] S. Chai, B. Yan, L. Tao, Y. Liang, B. Xu, *Catal. Today* **2014**, *234*, 215–222
- [25] M. G. Alvarez, A. M. Frey, J. H. Bitter, A. M. Segarra, K. P. de Jong, F. Medina, *Appl. Catal. B.* **2013**, 134–135, 231–237
- [26] P. Liu, M. Derchi, E. J. M. Hensen, *Appl. Catal. B.* **2014**, *144*, 135–143

- [27] A. Takagaki, K. Iwatani, S. Nishimura, K. Ebitani, *Green Chem.* **2010**, *12*, 578–581
- [28] B. Katryniok, S. Paul, M. Kawai, M. Capron, F. Dumeignil, *Chem. Sus. Chem.* **2009**, *2*, 719–739
- [29] J. F. Stevens, C. S. Maier, *Mol. Nutr. Food, Res.* **2008**, *52*, 7–25
- [30] Y. S. Yun, K. R. Lee, H. Park, T. Y. Kim, D. Yun, J. W. Han, J. Yi, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 82–94
- [31] C. Qiu, C. Chen, S. Ishikawa, T. Murayama, W. Ueda, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1163–1170
- [32] Y. Cui, Y. Xia, J. Zhao, L. Li, T. Fu, N. Xue, L. Peng, X. Guo, W. Ding, *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *482*, 179–188
- [33] G. W. Keulks, *J. Catal.* **1970**, *19*, 232–235
- [34] 上田渉, 触媒学会 **2003**, *45*, No.1, 23–25
- [35] 丁野昌純, 触媒学会シニア懇談会 **2013**, No. 60
- [36] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal, *Fuel* **1987**, *66*, 1364–1371
- [37] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata, *Bioresor. Technol.*, **2007**, *98*, 1285–1290
- [38] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green. Chem.*, **2006**, *8*, 214–220
- [39] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.*, **2008**, *257*, 163–171
- [40] J. P. Lourenço, A. Fernandes, R. A. Bertolo, M. F. Ribeiro, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 10667–10674
- [41] A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal., A* **2010**, *378*, 11–18
- [42] W. Suprun, M. Lutecki, H. Papp, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 134–139
- [43] I. Nowak, M. Ziolk, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603–3624
- [44] M. Ziolk, *Catal. Today* **2003**, *78*, 47–64
- [45] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4224–4227
- [46] T. Murayama, J. Chen, J. Hirata, K. Matsumoto, W. Ueda, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 4250–4257
- [47] C. A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, *141*, 347–354
- [48] B. Orel, M. Macek, J. Grdadolnik, A. Meden, *J. Solid ElectroChem.* **1998**, *2*, 221–236
- [49] L. J. Burcham, J. Datka, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6015–6024

7. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた宍戸哲也教授、三浦大樹助教に感謝申し上げます。

TEM 観察において御協力を頂いた渡辺栄一様、ラマン分光測定において御協力を頂いた益田研究室の益田先生、高井秀彰様に厚くお礼を申し上げます。

最後に研究室の先輩及び同期にも感謝申し上げます。

平成 29 年 2 月 中澤 駿也