貴金属および酸化物系触媒を用いた新規触媒反応の開発と触媒構造解析（III）

本研究では、貴金属触媒を用いた液相酸化脱水素反応および酸化物触媒を用いた気相酸化脱水素反応を共同研究することにより、触媒の分野における通説を再検討することにより新たな展開ができる可能性の探索や先進分析技術により、従来検出されていなかった触媒作用に対して重要な触媒の構造因子を明らかにしていくことを目標にしている。過去 2 年の報告書では、貴金属触媒について報告したので、本報告書では酸化物触媒について報告する。

イソブタンからイソブチレンの気相接触酸化脱水素を行うために、プロパンからプロピレンへの変換触媒として知られているマグネシウムモリブデート触媒を用いた。プロパンの酸化脱水素反応の結果、マグネシウムモリブデートを調製する時の前駆体水溶液の pH が触媒活性に大きく影響することが報告されていた。そこで、イソブタンの酸化脱水素反応においても、触媒前駆体水溶液の pH を変えて調製して合成したマグネシウムモリブデートを用い活性試験を行った。その結果、プロパンの酸化脱水素反応の場合と同様に溶液の pH を変化させても、全く活性に影響が出ないことが明らかになった。そこで、触媒活性に対する触媒調製のキィーとなる点を検討するため、様々な因子を検討したところ、前駆体水溶液を混合して得られるスラリーを乾燥後、焼成を行うが、この焼成時の温度に触媒活性が大きく影響されることが明らかになった。つまり、焼成温度を高くし、$Mg_2Mo_3O_{11}$ という化学種が XRD で検出された触媒ほど、活性が高いことが明らかになった。通常は、焼成温度を高くすると触媒の表面積がシンタリングにより小さくなるため、活性は減少する。しかし、本触媒系では、焼成温度が高いほど触媒の表面積は小さくなるが、触媒活性の高い異なる化学種が生成するため活性の向上につながった。

プロパンの接触酸化脱水素反応とイソブタンの接触酸化脱水素反応に対して同じ触媒を用いても全く結果が異なった。この理由として、前者の場合、反応物（プロパン）の安定性が比較的悪く、反応しやすい状況にあるため、触媒の相変化を伴わない小さな変化でも触媒活性に大きく反映される。一方、後者の場合は、反応物（イソブタン）の安定性が極めて高く、反応しにくい状況にあるため、触媒の相変化を伴わない小さな変化は触媒活性に反映されず、新たな相ができて初めて触媒活性に反映されることで説明することができる。