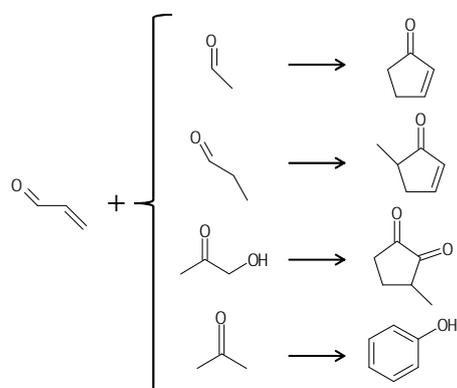


ニオブ-ジルコニア混合酸化物触媒によるグリセリンの脱水反応

Lauriol-Garbey らは、ニオブ-ジルコニア混合酸化物触媒($ZrNbO$)を用いたグリセリンからのアクロレイン合成反応について報告している。 $ZrNbO$ 触媒では、アクロレインの選択性は最大で約 72% (転化率: 98%) であった。一方、含浸法で調製した Nb_x/ZrO_2 触媒ではアクロレイン選択性は 35% (転化率: 99%) であった。

アンモニア吸着測定より、反応後の触媒は、アンモニア吸着熱が 120kJ/mol 以上の強酸点がなくなり、 120kJ/mol 以下の弱酸点量が増加した。また、この反応後触媒はグリセリン転化率 90% 以上の活性を有し、アクロレイン選択性は反応初期と同等であることから、主たる反応場は $ZrNbO$ 触媒の弱酸点であるとしている。

活性劣化の主な原因は触媒表面上へのコーク付着によるものであり、グリセリン、ヒドロキシアセトン、アクロレインの分解生成物とアクロレインの反応から生成する



グリセリン脱水反応における芳香族生成経路

環状分子 (図) が前駆体となっているとしている。

(*Appl. Catal. B*, 106 (2011) 94)

DDR(ZSM-58)触媒を用いた MTO 反応

デルフト工科大学の Kumita らは、ZSM-58 を用いたメタノールからのオレフィン合成反応について報告している。ZSM-58 はゼオライトの一種で DDR のトポロジーを持ち、 $4.4 \times 3.6 \text{Å}$ の酸素 8 員環細孔構造を有する。本触媒を用いることで、主生成物はプロピレン、エチレン、直鎖のブテンであり、C5 以上のオレフィンは生成しないそうである。また、プロピレン/エチレン比は温度など反応条件により変化させることができるとしている (プロピレン > エチレン @ 623K , エチレン > プロピレン @ 723K)。なお、コーク生成に伴う活性劣化により、DME の生成が確認されており、これは触媒外表面上のコークで不活性化されていないルイス酸点によると考察している。

原料中に水を加えることで、低級オレフィン ($C_2 \sim C_4$) の選択性が約 70% から約 100% へ向上した。これは、強酸点への競争吸着により低級オレフィンの逐次反応が抑制されたためであるとしている。

コーク生成により活性低下した触媒は、コーク燃焼により活性の回復が確認されている。

(*Appl. Catal. A*, 391 (2011) 234)

文責：増田隆夫 (北大)