

## [Regular Paper]

## Oxidation of Ethane over Silicomolybdic Acid Catalysts: Catalytic Activity for Homogeneous and Heterogeneous Pathways

Tran Mai HUONG, Ayano SUZUKI, Takanori MIZUSHIMA, Hironobu OHKITA, and Noriyoshi KAKUTA \*

Dept. of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580, JAPAN

(Received August 18, 2005)

Ethane oxidation was examined over silica supported silicomolybdic acid (SMA) catalysts under conditions described as excellent for partial oxidation to investigate the catalytic activities in the presence of non-catalytic ethane oxidation. When water vapor was absent or limited, SMA was transformed to the  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> phase, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion was enhanced, and the major products were C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and CO, whereas little HCHO was formed. However, the selectivity for HCHO was improved by the addition of excess water vapor. The acidity of SMA, which was stabilized by water vapor as  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, might catalyze the scission of the C-C bond, so partial oxidation to HCHO could be promoted in preference to oxidation to CH<sub>3</sub>CHO. In addition, the formation of the MoO<sub>2</sub> phase, which was observed in the co-presence of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and water vapor, suggested that the lattice oxygen participated in the activation and oxidation of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

## Keywords

Ethane oxidation, Silicomolybdic acid, Molybdenum oxide catalyst, Ethylene, Aldehyde

## 1. 緒 言

エタンは天然ガス中の主成分であるメタン以外で最も多く含まれる成分であるとともに、石油精製過程で生成する軽アルカン類の一つである。このエタンについては燃料としての燃焼<sup>1)</sup>あるいは有効利用の観点から含酸素化合物やオレフィン化の研究が行われ、酸素またはN<sub>2</sub>Oを用いた固体触媒による低温でのエタンの酸化的脱水素反応、部分酸化に関する報告が多数なされている<sup>2)~12)</sup>。部分酸化に関する報告では、低温での酸素の活性化とアルデヒド収率の向上が鍵となっている。

エタンの酸化的脱水素反応について、最近、Lemonidou, A. A. らが昇温プログラム反応法を利用した研究を行っている<sup>13)</sup>。彼らは、エタンの反応を酸素の存在下および非存在下の条件で、不均一反応(触媒反応)と均一反応(無触媒反応)を試みた。その結果、均一反応下のエタン酸化反応(973 K)ではエチレンへの選択性が高く、気相酸化反応が脱水素反応を主としている反応であることを示した。そして、均一反応で無酸素の場合、脱水素反応が酸素存在下より低温で進行し、酸素が低温でのエチルラジカルの生成を抑制することを示した。しかし、973 Kでの転化率は酸素存在下の方がはるかに高く、高温での酸素は逆に反応を促進する効果があるとしている。一方、不均一反応の場合、モリブデン触媒が存在すると低温でエタンの活性化が起こったことから、触媒上で酸化的脱水素によるエチレンが主生成物として得られたとしている。高温での反応は均一反応と

不均一反応の両方が起こると考えられるが、この場合でも触媒表面酸素が反応に関与し、無酸素下ではCO、酸素下ではCO<sub>2</sub>の生成というように触媒なしの結果と大きく異なる結果を与え、格子酸素がエタン酸化反応に寄与していることを示していた。彼らは、含酸素化合物の生成については述べていないが、アルデヒドの生成に関しては、Zhao, Z. ら<sup>3)6)</sup>によるCs-V/SiO<sub>2</sub>触媒を用いたエタン酸化反応の報告がある。Csの作用は共存するバナジウム種の量に依存し、低濃度ではアセトアルデヒドやアクロレインの生成を促進する。しかし、Csを含まない触媒ではホルムアルデヒド選択性が高く、この現象をCsの塩基性による酸点の中和と関連付け、Csがない触媒では酸点によってC-C結合が切断され、ホルムアルデヒド生成へ進むものと考えている。この効果は、低担持量で有効であり、高担持バナジウムとCsの組合せでは、逆に酸化的脱水素活性が低下し燃焼活性を高める効果があり、触媒上の酸塩基特性も触媒性能を開発する上で重要であることを指摘している。

Busca, G. ら<sup>14)</sup>、Solymosi, F. ら<sup>15)</sup>は、バナジウム触媒上でのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の酸化反応について以下のように報告している。彼らによれば、酸化剤としての酸素またはN<sub>2</sub>Oが触媒上で分解し、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sup>-</sup>を形成する。それらとC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が反応してエチルラジカルを生じることで反応が進行し、生じたエチルラジカルと格子酸素が反応して触媒表面にエトキシド[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]sを形成すると考えている。このエトキシドについてLunsford, J.H. ら<sup>16)</sup>は、エトキシドが不安定なため $\beta$ -水素引き抜きを経由する脱水により[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]sと[OH]sへと変化し、さらに触媒の酸特性によってC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が気相中に脱離すると述べている。さらに、この経路だけでなく同時に水の存在によって[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]sとの反

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: kakuta@tutms.tut.ac.jp

応で  $C_2H_5OH$  が生成し、アセトアルデヒドへの転換が進む経路もあり、 $[C_2H_5O]_s$  からの両経路が競争的に起こっている、と Solymosi, F. ら<sup>15)</sup> は指摘している。また、Busca, G. ら<sup>14)</sup> は、エトキシドはエチレンが触媒表面のプロトンによる求電子の攻撃でも形成し、脱水素によって  $CH_3CHO$  ができる。しかし、過度な脱水素も進行し、生じた  $CH_2=CHO-$  は不安定なため2重結合が切れて C1 化合物が生成すると述べている。

炭化水素の選択酸化の研究には酸化モリブデン系触媒を用いたものが多い。多くの場合、担体上に酸化モリブデンを高分散させ、活性種の働きの効率化を図るだけでなく、他成分を添加した複合化による機能化などが行われている。上野らは、シリカに担持した酸化モリブデン触媒を用いて高温、水蒸気存在下でメタンの酸化反応を行うと、部分酸化によるホルムアルデヒド生成に高い活性を示すことを報告した<sup>17)</sup>。彼らは、反応中に生成するヘテロポリ酸であるケイモリブデン酸 (Silicomolybdic Acid: SMA) が部分酸化に寄与することを、SMA をシリカに担持した触媒を用いた反応で確認した。

SMA は、 $MoO_6$  八面体の酸素原子を 12 か所共有して  $SiO_4$  四面体を取り囲んだ Keggin 構造をしており、共有されない  $Mo=O$  がオキソ酸素としての働きをもつ。この Keggin 構造は水和水の作用によって結晶構造が保たれている。SMA の熱安定温度は 573 K 以下であり、熱によって結晶中の水分子が失われると分解して  $MoO_3$  を形成する。シリカに担持した SMA の熱安定性については異なる議論がなされており、高温条件下では分解して  $MoO_3$  としての触媒作用を示すという報告があるが<sup>18)</sup>、熱安定性が向上するという報告もある。Rocchiccioli-Deltcheff, C. らは、IR を用いたシリカ担持 SMA 触媒の構造変化について研究している<sup>19),20)</sup>。彼らによれば、無担持の SMA は、573~593 K の間で急速に Keggin 構造が分解したが、9~17.6 wt% SMA/ $SiO_2$  触媒では分解の開始温度は無担持の場合より 20~30 K 低くなるものの、完全に分解するまでの温度領域が長くなるという結果を示している。しかし、過剰水蒸気雰囲気においては SMA/ $SiO_2$  の熱安定性が向上することが報告されている。上野らは、27 wt% SMA/ $SiO_2$  触媒を水蒸気存在下で昇温処理し、873 K においても反応後に SMA の構造が確認されたことを報告している<sup>17)</sup>。彼らは、過剰水蒸気による SMA の熱安定性を  $\beta$ - $MoO_3$  との可逆反応と関連付けている。

SMA の分解について、一定の反応条件下では SMA は  $\alpha$ - $MoO_3$  ではなく  $\beta$ - $MoO_3$  に変化する事が報告されている<sup>18),21)</sup>。シリカ上に形成した  $\beta$ - $MoO_3$  は水蒸気存在下では SMA を再構築し、選択酸化の真の活性種と考えられている<sup>21)</sup>。 $\beta$ - $MoO_3$  は準安定相で、その構造を調べるため様々な手法で単相の合成が行われてきたが、多くは  $\alpha$ - $MoO_3$  が不純物相として含まれている<sup>22)~24)</sup>。しかし、最近我々は、簡便な手法による  $\beta$ - $MoO_3$  単相の合成に成功した<sup>25)</sup>。

本研究では、メタン部分酸化に高活性を示した SMA を  $SiO_2$  に担持して、高活性を示す 873 K、水蒸気雰囲気下でエタン酸化反応を行った。そして均一、不均一反応共存下での SMA の触媒作用、反応中で生成する Mo 活性種の特長および触媒作用についての考察を試みた。

## 2. 実 験

### 2.1. 触媒調製

テトラエトキシシラン  $[Si(OC_2H_5)_4]$  100  $cm^3$  とプロピレングリコール 50  $cm^3$  の混合溶液に、蒸留水 175  $cm^3$  と濃硝酸 0.1  $cm^3$  を加えて加水分解・重合を行った。これを 343 K のオイルバスにてゲル化するまで 3~6 時間攪拌し、その後 2 時間放置した。生成したゲルをロータリーエバポレーターで減圧乾燥し、粉体化した。その後、573 K で 1 時間、続いて 923 K で 4 時間の焼成を行った。作製した  $SiO_2$  の比表面積は 633  $m^2/g$  であった。

ケイモリブデン酸  $\{H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$  ( $n \approx 30$ ): 日本新金属(株)} を溶解した水溶液 (約 2%) に調製したシリカを加え、温浴上で攪拌しながら蒸発乾固を行った。得られた粉末を 383 K で 24 時間乾燥し、20 wt% SMA/ $SiO_2$  触媒とした。

### 2.2. キャラクターゼーション

触媒のキャラクターゼーションには、結晶構造を粉末 X 線回折装置 (XRD: Rigaku, RINTO 2000)、SMA やその他モリブデン種の同定についてフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR: JASCO FTIR-410) を使用した。FT-IR の測定は、対象とする触媒試料と KBr 粉末を所定の割合で混合し、大気中に行なった。そして、モリブデン化合物がラマン散乱に活性であり、その構造の違いを感度良く検出することができることから、アルゴンレーザー (NEC, Model GLG2130) を装備したレーザーラマン分光器 (JASCO, NR-1800) を使用して、構造の変化についての測定も行った。測定は、加熱による測定中の構造変化を避けるためレーザーパワーを最適条件に設定し、488 nm の波長を用いて 5  $cm^{-1}$  の分解能で行った。

### 2.3. エタン酸化反応

反応には、常圧固定床流通型装置 (石英反応管) を使用した。触媒 0.6 g を反応管の中央に充填し、エタン (純度 99.7%)、酸素 (純度 99.5%)、水 (蒸留水) をそれぞれの比で混合した反応ガスを所定の温度で接触させて反応を行った。反応ガスの流量は 50  $cm^3/min$  に固定して行った。

蒸留水の量は脱気装置を併用した精密流量ポンプ ((株) ラボコーテック, LP6300) を用いて制御し、反応管の上部を 473 K に加温した状態で供給した。蒸留水の導入は、触媒層の温度が 573 K に達した時点で開始した。反応・生成ガス ( $C_2H_6$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) は、Carbosieve カラム (Shimadzu, GC-8APT)、水溶性生成物 (HCHO,  $CH_3CHO$ ) は、APS-201 カラム (Shimadzu, GC-8A) をそれぞれ装填したガスクロマトグラフにより定量した。エタンの転化率は、未反応のエタン量から算出した。

## 3. 結果と考察

エタンは高温下で酸素の有無にかかわらず脱水素反応によりエチレンが生成することが知られている。この均一反応 (無触媒) は、反応管の死容積をグラスウールや石英ビーズ等の粒子で充填することで進行を抑制できる。そのため、これらの充填材がない状況では、均一反応と触媒による不均一反応が競争的に起こることが予想される。本研究では、両反応が共存している条件下での触媒の働きを検討した。

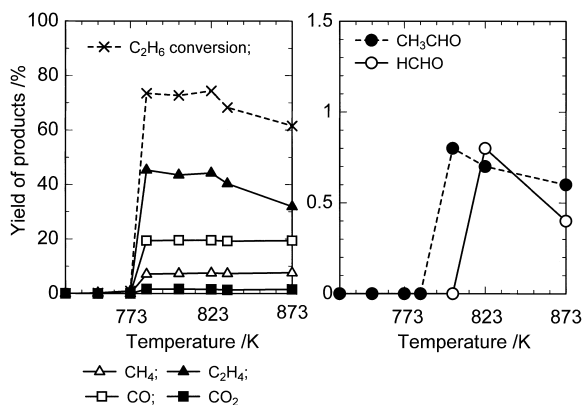


Fig. 1 Homogeneous Ethane Oxidation at Various Temperatures ( $O_2/C_2H_6 = 2/3$ , without water)

### 3.1. 均一反応 (無触媒)

本反応装置における均一反応の様子を調べるため、 $O_2$ と $C_2H_6$ のモル比を $O_2/C_2H_6 = 2/3$ に固定し、ガス流量 $50\text{ cm}^3/\text{min}$ で反応温度を変化させ、エタン酸化反応を行った。結果をFig. 1に示す。733 K以下では反応が起こらず、753 Kでわずかに $C_2H_4$ が生成した。773 Kでは少量の $C_2H_4$ とCOが生成するが、783 Kになると $C_2H_6$ の転化率が急激に上昇し約73%となった。この高転化率は823 Kまで維持し、その時の生成物の選択率は $C_2H_4$  60%、CO 26%、 $CH_4$  10%、 $CO_2$  2%であった。これらの選択率はLemonidou, A. A. ら<sup>12)</sup>の973 Kで定常状態に達した $C_2H_6$ の均一反応についての報告とほぼ一致している。また、アルデヒドについては、803 Kでは $CH_3CHO$ のみ生成したが、823 KではHCHOも生成し、反応温度が高温になると両アルデヒドの収率はやや低下した。均一反応は923~973 Kで高転化率になると言われているが、本条件では比較的低温で高転化率となり、温度上昇とともに減少する傾向にあった。

### 3.2. エタン酸化反応 (873 K) における $O_2/C_2H_6$ 比の影響

メタン部分酸化反応で高活性を示す873 Kでは、3.1.に示したように $C_2H_6$ 転化率60%の均一反応が起こっていることが分かった。そこで、この反応温度におけるSMA触媒の作用を検討するため、20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub>触媒を用いて $O_2/C_2H_6$ 比の及ぼす影響について検討した。反応は、水蒸気を導入しない条件で混合ガス ( $50\text{ cm}^3/\text{min}$ ) 中の $O_2/C_2H_6$ 比を変え ( $O_2/C_2H_6$ :  $1/3 = 0.3$ ,  $1/2 = 0.5$  (均一のみ),  $2/3 = 0.6$ ,  $4/5 = 0.8$ ), 反応温度873 Kで行った。

#### 3.2.1. 均一反応

エタン酸化反応に対する反応ガス中の $O_2$ 濃度の影響を調べるため、873 Kで空の石英反応管を用いて行った。2時間行った結果をFig. 2に示す。 $O_2$ 濃度の増加に伴い $C_2H_6$ 転化率は増加した。反応ガス中の $O_2/C_2H_6$ 比が0.5までは直線的に増加し転化率60%となったが、それ以降は緩やかな増加を示した。CO、 $CH_4$ と $CO_2$ の収率は $O_2$ 濃度の増加とともに増加するのに対し、 $C_2H_4$ の収率は $O_2/C_2H_6$ 比が0.5で最大となると減少した。アルデヒドについては、どの $O_2$ 濃度においても $CH_3CHO$ とHCHOはほぼ一定収率であった。これらを選択性から調べると、

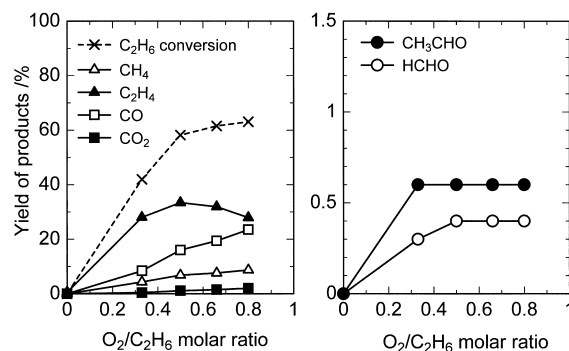


Fig. 2 Effect of  $O_2/C_2H_6$  Molar Ratios on Homogeneous Ethane Oxidation at 873 K without Water

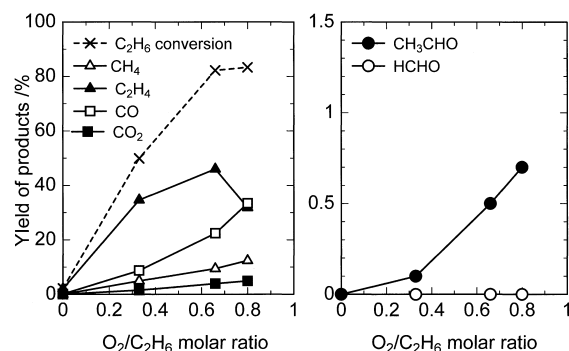


Fig. 3 Product Yields over 20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub> Catalyst at Various  $O_2/C_2H_6$  Molar Ratios under Homogeneous Ethane Oxidation at 873 K without Water

CO、 $CH_4$ と $CO_2$ は $O_2$ 濃度の増加とともに直線的に増加するのに対し $C_2H_4$ は直線的に減少した。アルデヒドには大きな変化はみられなかった。

#### 3.2.2. 20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub>触媒

同様な条件で0.6 gの触媒を反応管の中央に充填して、エタン酸化反応における $O_2$ 濃度の影響を検討した。結果をFig. 3に示す。

無酸素下では、主に $C_2H_4$ とわずかなCOが生成し、刺激臭を持つ生成物と反応管下部への黄褐色の固形物の付着が認められた。この現象は均一反応では観測されず、 $C_2H_6$ が触媒上で活性化され、脱水素反応により生成した物質が重合したものと推察される。 $O_2$ が共存すると、 $O_2/C_2H_6$ 比が0.6 (2/3) になるまで $C_2H_6$ 転化率は直線的に増加して約80%を超え、反応に触媒が関与していることがわかる。生成物では、 $C_2H_4$ が $O_2$ 濃度の上昇とともに均一反応を上回る収率を示したが、CO、 $CH_4$ と $CO_2$ は酸素濃度の変化に対し均一反応と同様な挙動を示した。一方、 $CH_3CHO$ は $O_2$ 濃度の増加に伴って収率は増加するが均一反応に比べて低下し、HCHOの生成はほとんど検出されなかった。このことから、均一反応からのエタン転化率の増加部分がエチレン生成に進み、触媒存在下では脱水素反応が主に進行していることを示していた。また、同時に触媒の存在でアルデヒド、特にホルムアルデヒドの生成が抑制され、この条件では部分酸化反応が進行しにくいことを示している。

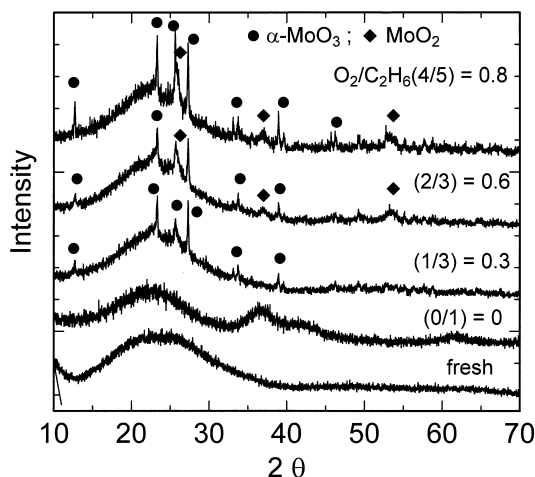


Fig. 4 X-Ray Diffraction Patterns of the 20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub> Catalyst after Reaction at Different O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Molar Ratios

### 3.2.3. キャラクターゼーションと触媒作用

反応後の触媒のXRDによる構造変化を観察した結果をFig. 4に示す。無酸素条件下ではシリカゲルのブロードなピークのほかに35°付近に回折ピークが見られたが、モリブデン種を同定することができなかった。これは、SMAの分解により生成したMo酸化物の格子酸素が反応に使用され、種々の還元型MoO<sub>x</sub>が生成しているためではないかと考えられる。また、反応後の触媒は黒く変色しており、反応中に多量の炭素が析出しており、3.2.2.で観測された重合の存在を支持している。そして、O<sub>2</sub>が存在するとα-MoO<sub>3</sub>の回折ピークが出現し、SMAが分解していることを示していた。また、O<sub>2</sub>濃度が増加するに伴いα-MoO<sub>3</sub>のピークとともにMoO<sub>2</sub>に帰属する回折ピークも出現した。

反応後の触媒のFT-IRスペクトルを測定したところ、全ての反応条件下でSMAに帰属するピークが消失し、XRDの結果と同様にSMAが分解していることを示していた。

以上の反応後の触媒物性と均一・不均一反応結果から、無酸素条件下では、触媒表面でC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の水素の引き抜きによる脱水素反応が優位であること、COが生成したことから、SMAが分解して生成したMo酸化物の格子酸素が反応に関与して酸化脱水素およびその後の酸化反応が起こり、MoO<sub>x</sub>を生成する。一方、気相O<sub>2</sub>が存在すると、MoO<sub>x</sub>は消失し、α-MoO<sub>3</sub>とMoO<sub>2</sub>相が生成する。そして、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の生成も増加する。均一・不均一共存反応下でのC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の平均生成速度が約30 mmol/hであるのに対し、H<sub>2</sub>の生成速度はその約1/100程度であったことから、α-MoO<sub>3</sub>上でC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の酸化的脱水素が進行し、MoO<sub>2</sub>が生成すると同時にH<sub>2</sub>Oの生成も起こっていることを示している。さらに、O<sub>2</sub>濃度が高くなるとC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の転化率が向上し、各生成物の収率も向上する。特に、O<sub>2</sub>濃度が高い条件下でのCO収率の向上が大きい。アルデヒドについては、α-MoO<sub>3</sub>やMoO<sub>2</sub>が生成するとホルムアルデヒドは生成しないことがわかった。同様に、アセトアルデヒド生成も触媒が存在するとその収率が低下する。このことは、均一反応で生成したアルデヒド類がα-MoO<sub>3</sub>により酸化されている可能性がある。CO収率の向上

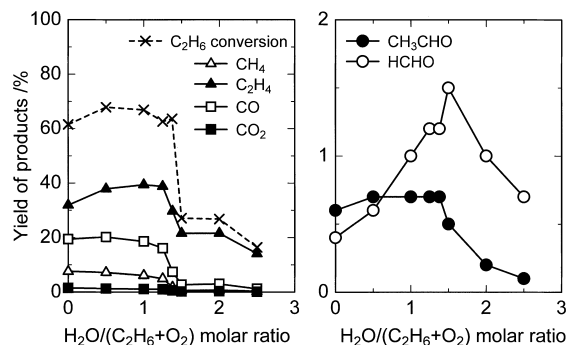


Fig. 5 Effect of H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>) Molar Ratios on Homogeneous Ethane Oxidation at 873 K (O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 2/3)

は均一反応で生成したアルデヒド類の酸化を示しているのではないかと考えられる。しかし、O<sub>2</sub>濃度が高くなるとアセトアルデヒドの収率が増加するのは、気相酸素の増加により触媒上で活性化される酸素量が増しエタンの選択酸化反応が向上したと推定している。ホルムアルデヒドはアセトアルデヒドの酸化からも生成することから<sup>9)</sup>、反応に寄与するアセトアルデヒドあるいはホルムアルデヒドがα-MoO<sub>3</sub>により主にCOまで酸化されたと考えられる。

### 3.3. エタン酸化反応 (873 K) における水蒸気の影響

エタンの酸化反応では、水蒸気下で行った報告例は少ない。しかし、水蒸気の添加効果としてエタンの転化率は低下するがアルデヒドへの選択性が向上することが報告されている<sup>26),27)</sup>。また、ヘテロポリ酸は水蒸気の下でその構造を維持することも報告<sup>17),27)</sup>されていることから、本触媒での水蒸気の影響は重要であると考えられる。

#### 3.3.1. 均一反応

3.2.の結果から一番活性が高い結果となったO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>比を2/3とし、反応ガス(50 cm<sup>3</sup>/min)に対する水蒸気モル比{H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>)}を変化させて、873 Kでエタン酸化反応を行った。結果をFig. 5に示す。

H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>)の比が1.25まではC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>転化率および生成物の収率には、水蒸気の影響が見られなかった。水蒸気量を増加して1.38にすると気体生成物の収率が減少し、1.5以上になると転化率は27%以下まで減少し、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>は1%以下、COは3%程度の収率となった。このときC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>は20%と最も多く生成した。CH<sub>3</sub>CHOはH<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>)の比が1.5以上で減少し、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の転化率と同じ挙動を示した。これに対し、HCHOでは、H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>)の比が0から1.38の間、水蒸気の増加に伴い収率が増加したが、1.5以上になるとCH<sub>3</sub>CHOと同様に減少した。

#### 3.3.2. 20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub> 触媒

20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub>存在下でO<sub>2</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のモル比を2/3に固定し、水蒸気の添加量を変化させC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>酸化反応に対する水蒸気の影響について調べた結果をFig. 6に示す。

触媒を使用した反応では、H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>)の比が1までは転化率80%程度を維持し、均一反応の場合より高いというFig. 2で示す結果と同じであった。しかし、均一反応では高転化率であった1.25からC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>転化率が減少し、1.5になると転化

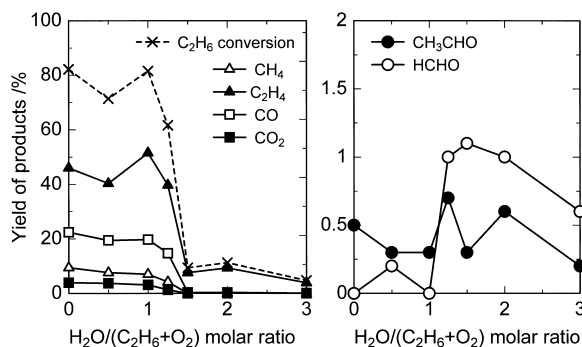


Fig. 6 Product Yields over 20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub> Catalyst at Various H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>) Molar Ratios under Homogeneous Ethane Oxidation at 873 K

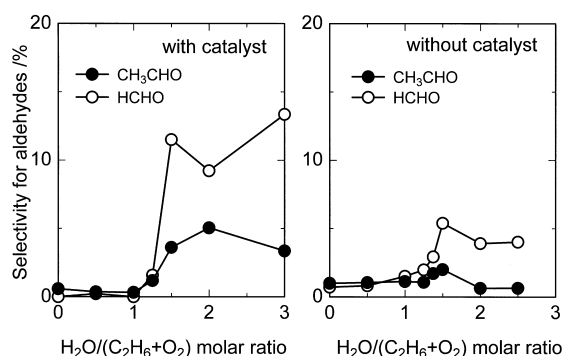


Fig. 7 Selectivities for CH<sub>3</sub>CHO and HCHO in Ethane Oxidation at 873 K with and without the 20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub> Catalyst

率は均一反応より低い10%程度となった。このとき、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>はほとんど生成せず、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の収率も10%以下となった。一方、アルデヒドの収率については、均一反応と大きな違いが見られなかった。

そこで、均一・不均一反応における選択性について検討した。水蒸気添加による選択率への影響は、アルデヒド選択率で大きな違いが見られた以外両反応に顕著な差はなかった。アルデヒドの選択率の結果をFig. 7に示す。不均一反応において、H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>)の比が1.5以上になるとCH<sub>3</sub>CHOは5%近くまで上昇し、HCHOについては10%以上の選択率を示した。均一反応でも同様な傾向が見られたがその選択率は不均一反応の半分程度であった。このことから、モル比1.5 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 3/2/7.5)では、エタン酸化反応における酸化的脱水素反応が抑制され、触媒による部分酸化反応が促進されることがわかった。

### 3.3.3. キャラクタリゼーションと触媒作用

水蒸気の変比を変化させた反応後の触媒のXRD結果をFig. 8に示す。水蒸気と反応ガスの比が1.0以下の反応後の触媒には、SMAが分解しα-MoO<sub>3</sub>が生成していることがわかる。しかし、水蒸気/ガス比が1.5以上になるとα-MoO<sub>3</sub>の回折ピークが消失し、β-MoO<sub>3</sub>の回折ピークと、MoO<sub>2</sub>に帰属する小さなピークも出現した。水蒸気を導入しない結果と比較すると、α-MoO<sub>3</sub>が存在するときはエチレン等の生成が進み、α相がなくなりβ相が生成するとアルデヒド生成が有効になることを

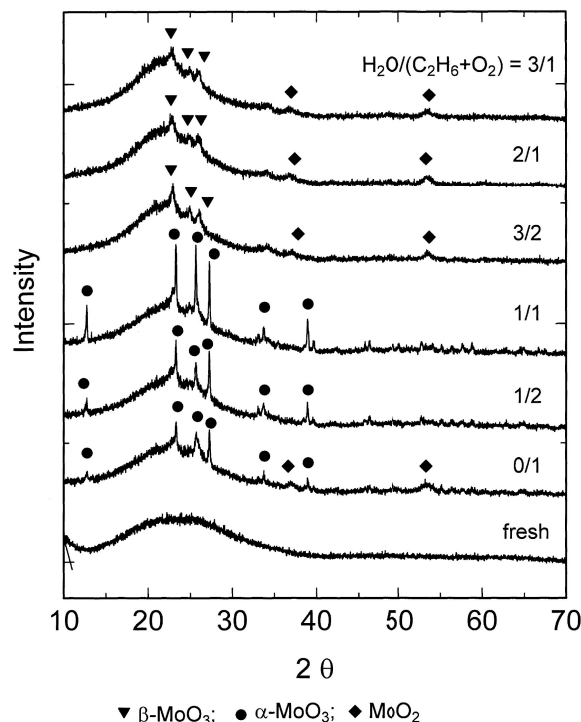
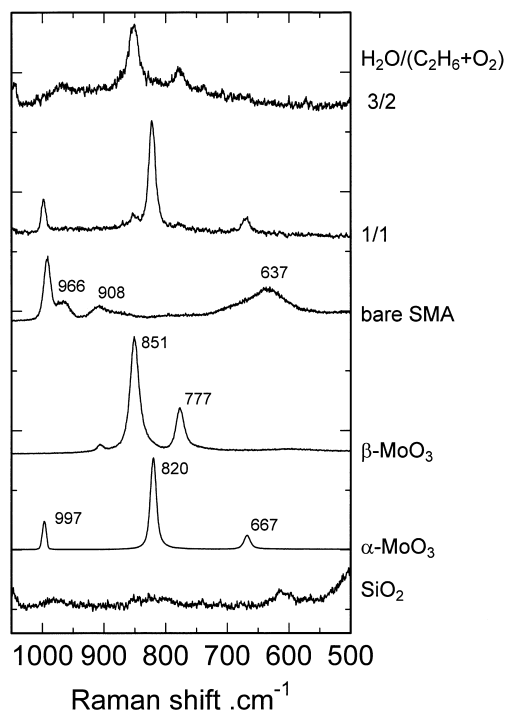


Fig. 8 X-Ray Diffraction Patterns of the 20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub> Catalyst after Reaction at Different H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>) Molar Ratios

示唆している。一方、反応後のFT-IR測定では、SMAに由来する吸収が消失し分解していることを示していたが、Mo種に由来する吸収の確認は困難であった。ただし、水蒸気/ガス比が1.5以上で969 cm<sup>-1</sup>付近に小さな吸収が出現し、SMAの末端Mo=Oによる吸収に近いことからSMAに近い構造が維持されていると推定された。そこで、ラマンスペクトルを測定してMo種の確認を行った。結果をFig. 9に示す。水蒸気/ガス比が1.0ではほぼα-MoO<sub>3</sub>のピークと一致したが、1.5ではβ-MoO<sub>3</sub>に帰属するピーク<sup>22),25)</sup>と965 cm<sup>-1</sup>付近にFT-IRで観測されたSMAに由来すると思われるピークが見られ、水蒸気量が多くなるとβ-MoO<sub>3</sub>とSMAが共存していることが示唆された。これは、シリカ上で担体側がSMAで、それ以外がβ-MoO<sub>3</sub>構造を有しているMo種が生成しているのではないかと考えている。これらの挙動は、報告された水蒸気存在下でのヘテロポリ酸の挙動<sup>17),27)</sup>と一致しており、水蒸気の添加がヘテロポリ構造の安定化に寄与していることがわかる。

これらの結晶相の形成における水蒸気役割を検討した。酸素のみで触媒を823から873 Kまで温度を変化させて加熱したところ、823 Kからα-MoO<sub>3</sub>が生成し、873 Kではα-MoO<sub>3</sub>と少量のβ-MoO<sub>3</sub>相の存在がXRDおよびラマン測定より判明した。そこで、酸素に対し、過剰な水蒸気を添加して873 Kで加熱処理をすると、大部分がβ-MoO<sub>3</sub>相を形成し、少量のα-MoO<sub>3</sub>相ができていたことがわかった。続いて、過剰な水蒸気とエタンのみで873 Kで反応を行ったところ、ほとんどがMoO<sub>2</sub>相のみであった。このことから、α-MoO<sub>3</sub>相とβ-MoO<sub>3</sub>相は酸素あるいは水蒸気との共存下で形成するが、MoO<sub>2</sub>相はエタンと水蒸気共存時に生成することから、エタンの酸化的脱水素で



$\alpha$ -MoO<sub>3</sub> and silicomolybdic acid (SMA) were commercial products;  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> was synthesized<sup>24</sup>.

Fig. 9 Raman Spectra of the 20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub> Catalyst after Reaction at Different H<sub>2</sub>O/(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>) Molar Ratios

生成した MoO<sub>2</sub>相を水蒸気が安定化させているのではないかと考えた。つまり、水蒸気を添加せずに酸素量が増加すると MoO<sub>2</sub>相が生成した (Fig. 4) のは、反応中に生成した水蒸気 (参照 3.2.3.) が MoO<sub>2</sub>相の迅速な酸化を抑制したためではないかと推定している。

反応の結果と併せて検討すると、触媒存在下では、水蒸気と反応ガス比が1.0までは水蒸気量が増加しても均一反応よりも高い C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 活性化が維持され、その場合、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>の生成が促進される。生成する水素の量も、水蒸気を添加しない時 (3.2.3. 参照) と同様な結果を示し、水蒸気の影響が少ないことを示している。つまり、SMA は  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> へと分解し、この  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> が均一反応共存下で C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の酸化脱水素反応を促進して、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の転化率と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の収率を向上させている。そして、HCHO の生成が見られず、CH<sub>3</sub>CHO の収率も低い。このことから、触媒表面に生成した  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 上では均一反応で生成した HCHO や CH<sub>3</sub>CHO の酸化反応が進行しているのではないかと推定される。

過剰な水蒸気が存在すると、触媒上には  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> と SMA の Mo=O の一部が残存していた。このとき、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> はほとんど生成せず、CH<sub>3</sub>CHO の生成量との相関なしに HCHO の選択性が急増した。Zhao, Z. ら<sup>6</sup>) は、触媒上の固体酸が C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の C-C 結合の切断に有効であり、固体酸性を弱めることで CH<sub>3</sub>CHO の選択性が増加することを報告している。このことから、過剰な水蒸気が存在していることによって保持されている SMA が C-C 結合の切断に寄与して CH<sub>3</sub>· を生成し、その後

の部分酸化によって HCHO が生成するため選択率が向上したものと説明できる。 $\beta$ -MoO<sub>3</sub> と SMA が水蒸気の存在下で可逆的に構造変化をすることも C-C 結合の切断の促進に寄与していると思われる。現在のところ MoO<sub>2</sub> 相の反応中での役割は不明であるが、MoO<sub>2</sub> 相はエタンの脱水素過程で生成し、同時に生成した水蒸気が気相酸素による迅速な酸化を抑制したため酸化雰囲気にもかかわらず検出されたものと推定している。このことから、O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 下での反応ではエタンの活性化が  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> の格子酸素が関与して進み、その結果として MoO<sub>2</sub> 相が生成すると説明することができる。しかし、過剰な水蒸気存在における MoO<sub>2</sub> 相の由来や MoO<sub>2</sub> 相形成に伴う反応生成物 (エタン、エトキシド等) とアルデヒド生成との関連も不明であるため、検出されたモリブデン種 (SMA,  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) の反応活性を詳しく調べる必要がある。ちなみに、Banares, A. M.<sup>26</sup>) は、水蒸気存在が MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒での CH<sub>3</sub>CHO 選択性を向上させると報告している。本結果では、HCHO の選択性の向上が顕著である。この違いは、水蒸気存在下で生成した Mo 種と SMA の固体酸性の違いが選択性に表れたものであり、エタン酸化反応では Mo 種の固体酸性がホルムアルデヒドの生成に重要であると考えている。また、Fig. 6 から過剰な水蒸気の添加ではメタン生成が見られない。均一反応ではメタン生成が起こっていることから、上野らの報告<sup>17</sup>) した  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> あるいは SMA によるメタンの部分酸化反応も進行し、ホルムアルデヒド選択性向上に寄与しているかもしれない。

水蒸気存在下での反応では、担持した SMA の一部が分解して反応管下部に針状の  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> として析出して活性の低下が起こる。しかし、20 wt% SMA/SiO<sub>2</sub> 触媒は過剰水蒸気下で10時間反応を行っても活性が安定し、アルデヒドの中ではホルムアルデヒドが高い収率 (約1.5%) を維持していたことから、本触媒では活性種がシリカ担体上に比較的安定に固定化されているといえる。

#### 4. 結 論

シリカに担持した SMA 触媒を用いて、メタン部分酸化反応に高活性な条件下でエタン酸化反応を行った。特に、無触媒反応が起こる均一反応と共存する条件で触媒反応を行い、水蒸気存在による触媒の作用について以下の知見を得た。

- (1) SMA は、反応中に水蒸気が存在しない場合や水蒸気量が少ない場合 (水と反応ガスのモル比1.5以下) では、酸素により  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> へと分解した。触媒表面に  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> が存在すると、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 転化率は向上するが C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> と CO が主生成物となり、HCHO はほとんど生成しない。
- (2) 過剰な水蒸気存在下で、SMA は  $\beta$ -MoO<sub>3</sub> と SMA 構造を保持する。水蒸気は SiO<sub>2</sub> 上の SMA の分解速度を低下させ、高温での酸素雰囲気においても  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> への分解を抑制する。
- (3) 過剰水蒸気存在下では CH<sub>3</sub>CHO に比べ HCHO 選択性が向上した。これは、生成した SMA の固体酸による C-C 結合の切断が HCHO への反応を促進させたものと考えられる。
- (4) MoO<sub>2</sub> は C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の活性化の過程で生成し、水蒸気はその酸化を抑制していると推定される。

## 謝 辞

本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金（16201019）の一部を使用して行いました。ここに感謝の意を表します。ラマン測定に協力いただいた静岡大学イノベーション共同研究センター友田和一氏に感謝いたします。

## References

- 1) Hidaka, Y., Sato, K., Hoshikawa, H., Nishimori, T., Takahashi, R., Tanaka, H., Inami, K., Ito, N., *Combust. Flame*, **120**, 245 (2000).
- 2) Zhao, Z., Yamada, Y., Ueda, A., Sakurai, H., Kobayashi, T., *Appl. Catal. A: General*, **196**, 37 (2000).
- 3) Zhao, Z., Yamada, Y., Teng, Y., Ueda, A., Nakagawa, K., Kobayashi, T., *J. Catal.*, **190**, 215 (2000).
- 4) Oyama, Ted, S., Somorjai, A. G., *J. Phys. Chem.*, **94**, 5022 (1990).
- 5) Oyama, Ted, S., *J. Catal.*, **128**, 210 (1991).
- 6) Zhao, Z., Kobayashi, T., *Appl. Catal. A: General*, **207**, 139 (2001).
- 7) Burch, R., Crabb, M. E., *Appl. Catal. A: General*, **97**, 49 (1993).
- 8) Chao, Z.-S., Ruckenstein, E., *J. Catal.*, **222**, 17 (2004).
- 9) Warson, B. R., Ozkan, S. U., *J. Catal.*, **208**, 124 (2002).
- 10) Dinsi, F., Pirone, R., Russo, G., *J. Catal.*, **209**, 51 (2002).
- 11) Beretta, A., Ranzi, E., Forzatti, P., *Catal. Today*, **64**, 103 (2001).
- 12) Chen, F. N., Oshihara, K., Ueda, W., *Catal. Today*, **64**, 121 (2001).
- 13) Heracleous, E., Lamonidou, A. A., *Appl. Catal. A: General*, **269**, 123 (2004).
- 14) Escribano, V. S., Busca, G., Lorenzelli, V., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8945 (1990).
- 15) Erdohelyi, A., Solymosi, F., *J. Catal.*, **123**, 31 (1990).
- 16) Aika, K., Lundsord, J. H., *J. Phys. Chem.*, **81**, 1393 (1977).
- 17) Sugino, T., Kido, A., Azuma, N., Ueno, A., Udagawa, Y., *J. Catal.*, **190**, 118 (2000).
- 18) Banares, M. A., Hu, H., Wachs, I. E., *J. Catal.*, **155**, 249 (1995).
- 19) Rocchcioli-Deltcheff, C., Amirouche, M., Herve, G., Fournier, M., Che, M., Tatibouet, J.-M., *J. Catal.*, **126**, 591 (1990).
- 20) Rocchcioli-Deltcheff, C., Amirouche, M., Fournier, M., *J. Catal.*, **138**, 445 (1992).
- 21) Mestl, G., Ilkenhans, T., Spielbauer, D., Dieterle, M., Timpe, O., Krohnert, J., Jentoft, F., Knozinger, H., Schlogl, R., *Appl. Catal. A: General*, **210**, 13 (2001).
- 22) McCarron III, M. E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **336** (1986).
- 23) Parise, B. J., McCarron III, M. E., Von Dreele, R., Goldstone, A. J., *J. Solid State, Chem.*, **93**, 193 (1991).
- 24) Ramirez, J. I., Cruz, Ia, M., *Mater. Lett.*, **57**, 1034 (2003).
- 25) Mizushima, T., Fukushima, K., Huong, M. T., Ohkita, H., Kakuta, N., *Chem. Lett.*, 986 (2005).
- 26) Banares, A. M., *Catal. Today*, **51**, 319 (1999).
- 27) Sopa, M., Waclaw-Held, A., Grossy, M., Pijanka, J., Npwiniska, K., *Appl. Catal. A: General*, **285**, 119 (2005).

## 要 旨

## ケイモリブデン酸触媒を用いたエタン酸化反応: 均一・不均一反応下での触媒活性

Tran Mai HUONG, 鈴木 綾乃, 水嶋 生智, 大北 博宣, 角田 範義

豊橋技術科学大学物質工学系, 441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

シリカ担持ケイモリブデン酸 (SMA) 触媒を用い、メタン部分酸化反応に高活性な条件下でエタン酸化反応を試みた。反応は、無触媒反応 (熱反応) が共存する条件で行い、触媒の作用を調べた。

反応中に水蒸気が存在しない場合や水蒸気量が少ない場合では、SMA は酸素により  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  へと変化した。この時、 $\text{C}_2\text{H}_6$  転化率は向上したが生成物は  $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{CO}$  であり、 $\text{HCHO}$  はほ

とんど生成しなかった。水蒸気が過剰になると、 $\beta$ - $\text{MoO}_3$  と SMA の存在により、 $\text{HCHO}$  が生成し選択性も向上した。これは、SMA の固体酸性による C-C 結合の切断が部分酸化反応を促進させたものと考えられる。さらに、 $\text{C}_2\text{H}_6$  と水蒸気が共存するとき  $\text{MoO}_2$  も生成したことから、格子酸素がエタンの活性化や酸化へ関与していると推定される。