Fri. Nov 12, 2021

Room-F

Oxidation

[2F01-03] Oxidation(1)

Chair:Yuichi Ichihashi(Kobe Univ.)
9:00 AM - 9:45 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[2F01] Clarification of the crystal structure composed of pyridine and Keggin type polyoxometalate and its oxidation property

○Satoshi Ishikawa[1], Takuji Ikeda[2], Maki Koutani[1], Wataru Ueda[1] （1. Kanagawa University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

9:00 AM - 9:15 AM

[2F02] Introduction of various into crystalline Mo_3VO_x and their catalytic property for oxidation of light alkane

○Yoshii Emi[1], Yoshihiro Tanaka[1], Kousuke Shimoda[1], Satoshi Ishikawa[1], Wataru Ueda[1] （1. kanagawa University）

9:15 AM - 9:30 AM

[2F03] Selective oxidation of ethane to acetic acid over crystalline Mo3VOx oxide containing various metal promoters

○Yoshihiro Tanaka[1], Satoshi Ishikawa[2], Wataru Ueda[2] （1. Department of Engineering, Graduate School of Engineering, Kanagawa University, 2. Kanagawa University）

9:30 AM - 9:45 AM

Oxidation

[2F04-06] Oxidation(2)

Chair:Satoshi Ishikawa(Kanagawa Univ.)
9:45 AM - 10:30 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[2F04] Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnO_x on the catalytic oxidation of toluene

○Heng Zhao[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

9:45 AM - 10:00 AM

[2F05] Liquid Phase Oxidation of Benzene over Vanadium Complex Catalyst using Slug Flow Reactor

○Ishimura Koichiro[1], Takafumi Horie[2], Naoto Ohmura[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] （1. Kobe University Department of Chemical Science and Engineering, 2. Osaka Prefecture University）

10:00 AM - 10:15 AM

[2F06] Effects of UV-LED excitation on catalytic epoxidation of propylene

○Shigeru Sugiyama[1], Ikumi Okitsu[1], Kazuki Hashimoto[1], Naohiro Shimoda[1], Yuki Kato[2], Wataru Ninomiya[2] （1. Tokushima University, 2. Mitsubishi Chemical Co.）

10:15 AM - 10:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

Oxidation

[2F01-03] Oxidation(1)

Chair:Yuichi Ichihashi(Kobe Univ.)

Fri. Nov 12, 2021 9:00 AM - 9:45 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[2F01] Clarification of the crystal structure composed of pyridine and Keggin type polyoxometalate and its oxidation property

○Satoshi Ishikawa[1], Takuji Ikeda[2], Maki Koutani[1], Wataru Ueda[1] （1. Kanagawa University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

9:00 AM - 9:15 AM

[2F02] Introduction of various into crystalline Mo_3VO_x and their catalytic property for oxidation of light alkane

○Yoshii Emi[1], Yoshihiro Tanaka[1], Kousuke Shimoda[1], Satoshi Ishikawa[1], Wataru Ueda[1] （1. kanagawa University）

9:15 AM - 9:30 AM

[2F03] Selective oxidation of ethane to acetic acid over crystalline Mo3VOx oxide containing various metal promoters

○Yoshihiro Tanaka[1], Satoshi Ishikawa[2], Wataru Ueda[2] （1. Department of Engineering, Graduate School of Engineering, Kanagawa University, 2. Kanagawa University）

9:30 AM - 9:45 AM

©The Japan Petroleum Institute

ピリジンと Keggin 型ポリ酸で構成される結晶性 $(Py)_xPMo_{12}O_y$ 触媒の結晶構造解析と選択酸化能

（神奈川大*・産総研**）○石川 理史*・池田 拓史**・幸谷 真芸*・上田 渉*

1. 緒 言

Keggin 型 $PMo_{12}O_{40}$ ヘテロポリ酸（PMo）をピリジン（Py）で処理し、適切温度で熱処理を行うと、高い酸化触媒機能を示す結晶性触媒が形成する（PyPMo-HT）[1]。この触媒の酸化触媒機能を解明できれば、高活性な酸化触媒の設計に貢献できると考えられる。しかし得られる触媒の結晶構造が解明できなかったため、この触媒の酸化機能について詳しく検討を行うことができなかった。本研究では PyPMo-HT の結晶構造解析に成功した。結晶構造を基に、この触媒の特異な酸化触媒機能を検討した。

2. 実 験

PMo 10 g を 50 mL の超純水に加え、室温で完全に溶解するまで撹拌した。この溶液に PMo 中の Keggin 型ユニットに対し 7 当量のピリジンを、撹拌しながら 2 mL min^{-1} の滴下速度で加えた。その後 30 min 撹拌し、エバポレーションすることで黄色い固体を得た。この固体を PyPMo とする。PyPMo は 50 mL min^{-1} の窒素気流下、*x* °C で 2 h 熱処理した。熱処理後の試料は PyPMo-*x* と表記する。プロピレン選択酸化反応は反応温度 340 °C、触媒量 0.02~1.00 g、プロピレン/O_2/H_2O/N_2=10/10/20/60 mL min^{-1} の条件で行った。

3. 結果と考察

PyPMo は単斜晶系の結晶構造を有した $(PyH)_3Py_2PMo_{12}O_{40}$ であることが分かった。これを熱処理すると PyPMo は Py を脱離しながら結晶構造が変化し、420 °C の熱処理（PyPMo-*420*）によって単一相の $(PyH)_{0.8}H_{2.2}PMo_{12}O_{40}$ を形成した。各種分光測定測定により、PyPMo-*420* は Keggin 型ユニットにより構成されているものの、ユニットの対称性の低下が示唆された。結晶構造解析および構造最適化計算を行ったところ、PyPMo-*420* は斜方晶系であり、Py と PMo が *a* 軸に沿って配列した結晶構造を有することが分かった（図 1）。各種分光測定で示唆された通り、PyPMo-*420* を構成する Keggin 型ユニットは対称性が低下していた。その結果、Keggin ユニット同士が互いに接近し、末端 Mo=O 結合と隣接 Keggin ユニット中の Mo-O-Mo 架橋結合との間に酸素-酸素結合（1.465 Å）が形成した（図 1）。ペルオキサイドを形成する結合距離内ではあるが、室温における分光測定ではペルオキサイド由来の吸収は見られなかった。この結合を形成する末端 Mo=O の結合長（1.942 Å）は他の同結合（1.696 Å ~1.703 Å）より長く、Mo^{6+} に由来した distortion の解消が示唆された。Bader 電荷を計算すると、この末端 Mo=O 結合を形成する酸素の電荷は-0.36 であり、他の末端 Mo=O 中の酸素電荷（-0.60~-0.65）よりも電荷密度が低かった。金属-酸素結合の変化が示唆される。滴定実験により PyPMo-*420* 中の Mo^{5+}量を調べたところ、Mo^{5+}数は Keggin ユニット当たりほぼ 1 個であった。上述の結果を考慮し、隣接 Keggin ユニットとの連結に関与する Mo が Mo^{5+}として固体中安定に存在すると結論した。立方晶系の PyPMo-*530* の場合、380 °C の空気焼成によって結晶構造はほぼ崩壊し、Keggin ユニット当たりの Mo^{5+}数は 0.1 個程度となった。一方、PyPMo-*420* は Py を含んだ安定な 2 次構造の形成により高い酸化耐性を示し、380 °C における空気焼成によっても構造変化は見られず、Keggin ユニット当たり 0.7 個の Mo^{5+}を有していた。PMo、PyPMo-*420* を用いてプロピレン選択酸化反応を行った。プロピレン転化率 3.3%~4.3%における生成物選択性を評価したところ、PMo は主に酢酸、アセトン、CO_x を与え、その選択率は 10.9%、12.2%および 64.7%であった。一方、PyPMo-*420* は 16.5%、28.2%、12.4%および 26.1%の選択率でプロパナール、アクロレイン、プロピオン酸、CO_x を与えた。PyPMo-*420* の場合、一次反応生成物としてアリルアルコールが生成し、これの異性化によりプロパナールが、酸化的脱水素によりアクロレインが生成した可能性がある。新電子性活性酸素種が関与した酸素挿入反応の結果と思われる。PyPMo-*420* は Mars van Krevelen 機構で反応を進行する多元系 Mo-Bi 複合酸化物と異なり、反応次数はプロピレンに対してほぼ 0 次であり、酸素に対して 0.3 次であった。結晶構造中安定に存在する Mo^{5+}上で起こる分子酸素活性化により親電子性酸素種が形成し、これが活性酸素として反応に関与していると思われる。

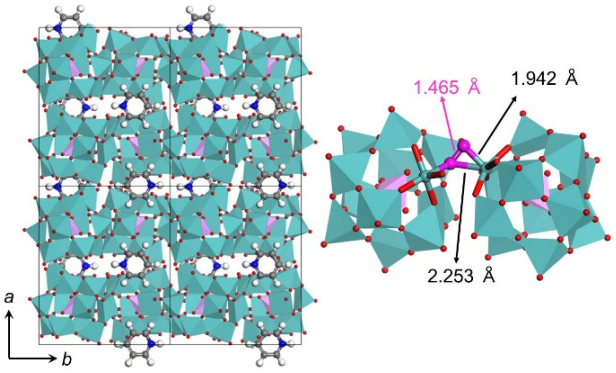


図 1. PyPMo-*420* の結晶構造と Keggin ユニット周りの局所構造

1) W. Li, K. Oshihara, W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.*, **182**, 357 (1999)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物への異種金属導入およびアルカン酸化触媒活性

(神奈川大*) ○吉井 絵海*・田中 良裕*・下田 光祐*・石川 理史*・上田 渉*

1. 緒言

MoVO は低級アルカンの選択酸化反応に高い触媒活性を示す. 結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物 (MoVO) は $\{Mo_6O_{21}\}^{6-}$ 5 員環ユニットと $\{MO_6\}$ (M = Mo, V) 金属酸素八面体の配列により 6 員環や 7 員環等の複雑な組織を形成している．MoVO の結晶構造中には種々金属元素の導入が可能であり，これにより触媒性質の制御が可能である. 最近, 当研究室では MoVO への Ga, Zn の導入に成功した. 本研究では Ga, Zn に加え，第 4 元素として Sb を導入した MoVO の合成に成功した.

2. 実験

$(CH_3NH_3)_6Mo_7O_{24}$ と $VOSO_4 \cdot nH_2O$ の混合溶液に Zn，Ga の硫酸塩を加え，さらに Sb 酸化物または硫酸塩を加えた後，175 °C で 20 時間水熱合成を行った．Orth-MoVO は既報に従い合成した [1]．プロパンアンモ酸化反応は常圧固定床流通式反応器を用い，反応ガス C_3H_8/ O_2/ NH_3/ He = 3/ 9/ 4/ 34 mL min^{-1}, 反応温度 440 °C で行った.

3. 結果および考察

XRD 測定より，いずれの試料も斜方晶構造の *a-b* 面に由来する (020), (120), (210) のピークと *c* 軸の積層に由来する (001), (002) のピークを示した．MoVO に Zn あるいは Ga を導入すると，120 に対する 210 のピーク強度が増加した．我々は過去に，Cu が 7 員環に面するペンタマーユニット内の架橋酸素付近に位置する際に同様の XRD 変化を観測している [1]．従って，Zn および Ga は 7 員環内に位置していると予想される．MoVZnO に Sb を導入すると，Sb 仕込み量増加に伴い固体中の Sb 含有量が増加した．ICP 測定より決定された MoVZnO への Sb 最大導入量は Sb/Mo=0.13 であり，$Mo_{30}V_{10}O_{112}$ ユニットセル当たり 4.2 個と計算された．また，Sb 仕込み量増加に伴い(120) に対する (210) のピーク強度は減少した. XRD シミュレーションによると, Sb が 6 員環に位置することで同様の変化が見られる．HAADF-STEM 測定により MoVZnSbO の局所構造を確認したところ，6 員環内部に金属に由来するコントラストが見られた (Figure 1 (a)). これは, MoVZnO には見られないことから，Sb と予想される．以上を考慮して結晶構造モデルを構築し，Rietveld 解析を行ったところ，シミュレーションにより得られた XRD パターンは実測 XRD パターンとよく一致した.

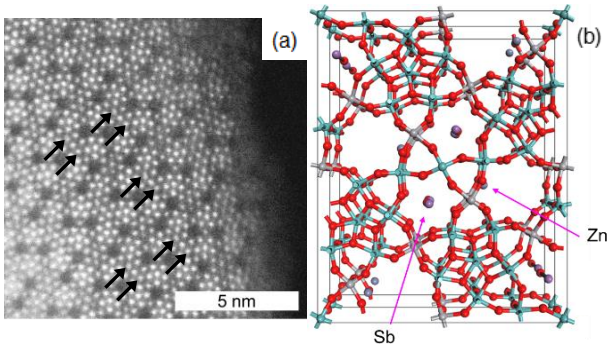


Figure 1. MoVZnSbO の HAADF-STEM 像 (結晶断面 (a)) および結晶構造モデル (b)

このことから，7 員環には Zn, Ga が存在し，6 員環には Sb が存在すると結論した (Figure 1 (b)) .

これらの触媒を用いてプロパンアンモ酸化反応を行った．MoVO に Zn あるいは Ga を導入すると，MoVO よりも C_3H_8 転化率が向上し，同転化率におけるアクリロニトリル (AN) 選択率が増加した．Sb を導入すると AN 選択率はさらに向上し，COx の生成が抑制された．反応後の触媒を用いて NH_3 吸着 TPD 測定を行ったところ，MoVO に Zn, Ga を添加することで酸点が減少し，酸強度が低下した．ここに Sb を加えると酸強度はさらに低下した. 酸点・酸強度の減少により，AN の逐次酸化反応が抑制されたと考えられる.

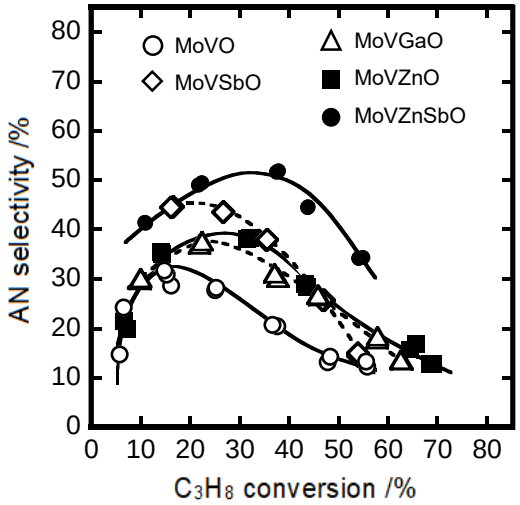


Figure 2. 各触媒を用いた C_3H_8 転化率に対する AN 選択率変化

1) S. Ishikawa, Y. Yamada, C. Qui, Y. Kawahara, N. Hiyoshi, A. Yoshida, W. Ueda, *Chem. Mater*, **31**, 1408 (2019)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物触媒を用いたエタンから酢酸への気相選択酸化反応

（神奈川大）○田中（たなか） 良裕（よしひろ）・石川（いしかわ） 理史（さとし）・上田（うえだ） 渉（わたる）

当研究室で開発した斜方晶 Mo_3VO_x（MoVO）はエタンから酢酸への選択酸化反応に対し高い触媒活性を示す．本研究では酢酸収率の向上を目的とし，MoVO への異金属元素の導入および表面修飾処理を行った． La, Ce, Pr, Nd を含浸担持した MoVO は酢酸選択率が向上した．

斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物・エタン選択酸化・金属元素添加

uedaw@kanagawa-u.ac.jp（上田渉）

1. 緒 言

酢酸は医薬品，合成樹脂等の原料となる重要な化学品である．現在はメタノールを原料とした製造法が用いられているが，本プロセスでは毒性の高い一酸化炭素を用いなければならない，メタノール原料価格よって酢酸価格が大きく影響される等のデメリットがある．そこで近年，シェールガス革命によって供給が容易となったエタンを原料とした酢酸の製造に注目が集まっている．最近我々は，当研究室で開発した斜方晶 Mo_3VO_x がエタンから酢酸への選択的酸化に高い触媒活性を示すことを見出した．この触媒は構造中に 5, 6 および 7 員環組織を有しており（Fig. 1），これらの組織中には様々な金属元素を導入できる．本研究では酢酸収率向上を目的とし，異金属元素を構造内へ導入および表面修飾処理を行った．

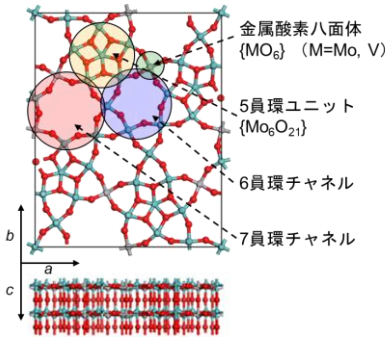


Fig. 1 斜方晶 Mo_3VO_x の結晶構造

2. 実 験

既報に従い [1]合成した MoVO に対し各種金属源を 1.6wt%になるよう含浸担持し，M/ MoVO（M＝La，Ce，Pr，Nd）を得た．各種金属元素を結晶構造中に導入した MoVO は，適量の$(CH_3NH_3)_6Mo_7O_{24}$，$VOSO_4・nH_2O$，各種金属源を超純水に溶解し，これを水熱合成することで得た．エタン選択酸化反応は常圧固定床流通式反応器を用い，反応ガス $C_2H_6/(N_2+He)/O_2/H_2O$ = 2.0/14.0/2.0/6.0 mL min^{-1}, 触媒量 2.0 g，反応温度 270 °C で行った．

3. 結果と考察

XRD 測定から各触媒は斜方晶構造を維持していることが分かった．各ガス吸着，元素組成分析，XRD シミュレーションから Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Ga は 7 員環に存在すると結論した．

Fig. 2 に各触媒のエタン転化率変化に対する酢酸選択率変化を示す．実験項記載の反応条件では MoVO はエタン転化率 58%，エチレン選択率 46%，酢酸選択率 38%を示した．MoVCuO，MoVZnO，MoVGaO はエタン転化率が 25%程度であった．これらの金属が酸化活性場である 7 員環へのエタンの進入を阻害したことが考えられる．MoVNiO でエタン転化率は 18%であり，MoVFeO，MoVCoO ではエタン転化率は 8～10%であった．これらの場合は金属元素が 7 員環内に位置していることに加え，骨格構造中の V と置換したことにより酸化活性が低下したことが考えられる．

MoVO に表面修飾処理を行った La/ MoVO，Ce/ MoVO，Pr/ MoVO，Nd/ MoVO では MoVO と同様のエタン転化率を維持したまま酢酸選択率が向上した．Pr/ MoVO ではエタン転化率 61%，エチレン選択率 33%，酢酸選択率 52%となり，最も高い酢酸収率が得られた．MoVO の反応結果と比較すると，エチレン選択率が 11%減少し，酢酸選択率が 10%向上していることから，La，Ce，Pr，Nd はエチレンの逐次酸化を促進したと考えられる．

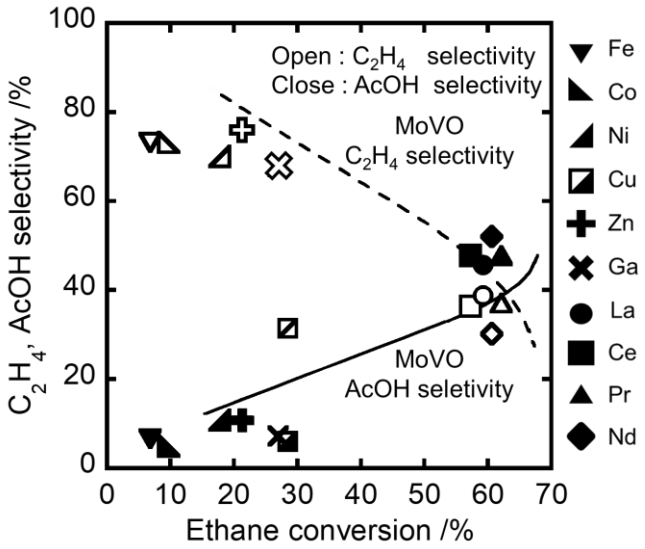


Fig. 2 エタン選択酸化反応

1) S. Ishikawa, W. Ueda, *et al.*, *ACS Catal*, 119 , 10536 (2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Oxidation

[2F04-06] Oxidation(2)

Chair:Satoshi Ishikawa(Kanagawa Univ.)

Fri. Nov 12, 2021 9:45 AM - 10:30 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[2F04] Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnO_x on the catalytic oxidation of toluene

○Heng Zhao[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

9:45 AM - 10:00 AM

[2F05] Liquid Phase Oxidation of Benzene over Vanadium Complex Catalyst using Slug Flow Reactor

○Ishimura Koichiro[1], Takafumi Horie[2], Naoto Ohmura[1], Keita Taniya[1], Yuichi Ichihashi[1], Satoru Nishiyama[1] （1. Kobe University Department of Chemical Science and Engineering, 2. Osaka Prefecture University）

10:00 AM - 10:15 AM

[2F06] Effects of UV-LED excitation on catalytic epoxidation of propylene

○Shigeru Sugiyama[1], Ikumi Okitsu[1], Kazuki Hashimoto[1], Naohiro Shimoda[1], Yuki Kato[2], Wataru Ninomiya[2] （1. Tokushima University, 2. Mitsubishi Chemical Co.）

10:15 AM - 10:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

Insight into the effect of oxygen species and Mn chemical valence over MnO_x on the catalytic oxidation of toluene

(University of Toyama*)○Heng Zhao*, Guohui Yang*, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

Catalytic oxidation is considered as a promising approach for the control of volatile organic compounds (VOCs) due to high efficiency and low cost [1]. Because of the low-temperature catalytic activity and the excellent redox property, manganese oxides catalysts attracted much attention for the VOCs catalytic combustion [2]. But there is no agreement on the constitutive relationship of the catalytic performance, Mn chemical valence and oxygen species [3]. Herein, MnO_x catalysts were prepared by different precipitants via co-precipitation method to clarify the role of chemical valence and oxygen species (Fig. 1).

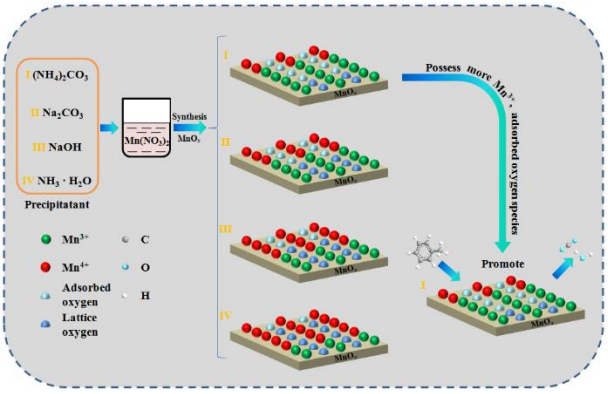


Fig. 1. The effects of different precipitants.

2. Experimental

In a typical synthesis, a certain amount of $Mn(NO_3)_2$ (23 mmol) was dissolved in deionized water (100 mL). Next, four different precipitants were slowly added into four different beakers containing the same mixture till the pH value reached 9.0. After 5 h stirring at 80 °C, the products were washed by distilled water and then be dried overnight at 105 °C. Finally, the samples were calcined at 550 °C for 5 h. According to the different precipitants, the samples were denoted as Mn-SH (NaOH 5 mol/L), Mn-SC (Na_2CO_3 saturated solution), Mn-AC ($(NH_4)_2CO_3$ saturated solution) and Mn-AH ($NH_3 \cdot H_2O$), respectively.

3. Results and Discussion

Various amounts of Mn^{3+} and adsorbed oxygen species were found on the catalysts (Table 1). More oxygen vacancies were formed on the Mn-AC, due to lower crystallinity and higher ratios of Mn^{3+}/Mn^{4+} and O_{ads}/O_{latt}. Besides, by improving Mn^{3+}, the binding capacity of the Mn-AC to oxygen was weakened, thus increasing its oxygen mobility. Furthermore, abundant adsorbed oxygen species of Mn-AC enhanced the oxidation ability of lattice oxygen by the rapid supplement of consumed lattice oxygen species, and then the reaction following the MVK mechanism was promoted. Hence, E_a of the catalysts were ranked as follows: Mn-AC < Mn-SC < Mn-SH < Mn-AH.

[1] W. Si, Y. Wang, Y. Peng, X. Li, K. Li, J. Li, *Chem. Commun.*, 51, 14977 (2015).
[2] X. Zhang, H. Zhao, Z. Song, J. Zhao, Z. Ma, M. Zhao, Y. Xing, P. Zhang, N. Tsubaki, *Transit. Met. Chem.*, 44, 663 (2019).
[3] X. Zhang, H. Zhao, Z. Song, W. Liu, J. Zhao, Z. Ma, M. Zhao, Y. Xing, *Appl. Surf. Sci.*, 493, 9 (2019).

Table 1 Crystalline sizes, surface atomic ratios and apparent activation energy (E_a) of the catalysts.

Catalysts	Crystalline sizes (nm)	Mn^{3+}/Mn^{4+}	O_{ads}/O_{latt} [a]	E_a (kJ/mol)
Mn-AC	25.9	2.83	0.90	90.8
Mn-SC	26.1	2.22	0.74	96.9
Mn-SH	34.1	1.46	0.68	122.8
Mn-AH	61.9	1.26	0.57	130.8

a. O_{ads} means adsorbed oxygen species; O_{latt} means lattice oxygen species.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

スラグ流反応器を用いたバナジウム錯体による ベンゼンの液相酸化反応

(神戸大院工*阪府大工**)○石村晃一朗(いしむらこういちろう)*・堀江孝史(ほりえたかふみ)**・大村直人(おおむらなおと)*・谷屋啓太(たにやけいた)*・市橋祐一(いちはしゆういち)*・西山　覚(にしやまさとる)*

1. 緒言

当研究室では、種々のバナジウム錯体触媒を用い、酸化剤に O_2、還元剤にL-アスコルビン酸等を使用することでベンゼンの液相酸化反応によるフェノール合成を検討し、その反応機構についても明らかとしてきた。この反応の律速段階は反応中間体である過酸化水素の生成段階であり、そのため過酸化水素生成速度を増加させることで、フェノール生成量の増加が期待された。そこで、スラグ流を用いた管型反応器に着目した。スラグ流は液相スラグと気相スラグの交互流であり代表的な二相流である。[1)] 気液界面の増加や循環流による液相スラグの撹拌が溶存酸素量を増加させ、これより過酸化水素生成速度の増加が期待される。本実験では、スラグ流反応器を利用し触媒としてバナジウムオキシアセチルアセトナート $VO(acac)_2$ を用いて、ベンゼンの酸素による液相酸化反応を試み、種々の反応条件が活性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。三口丸底フラスコに原料としてベンゼン 5 ml と酢酸水溶液(20～80 vol%) 50 ml を入れ、内径 1mm の PTFE チューブ内へ流速 1.5 ml/min、O_2 を 3.3 ml/min で供給し溶液との合流部でスラグ流を形成させる。PTFE チューブ 3.5 m をオイルバスに浸し、温度を 20～80 ℃に設定する。背圧弁により圧力を 0～0.16 MPa かけて、スラグ流が形成されていることを確認したのち、$VO(acac)_2$ を 0.1～5mmol と L-アスコルビン酸を 10 mmol フラスコ内に投入する。この投入時点を起点（反応時間 0 分）として 20 時間反応させた。

3. 結果と考察

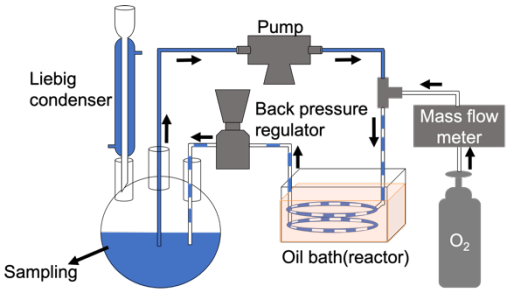


Fig. 1 Experimental equipment

Fig. 2 に循環型のスラグ流反応器（Fig. 1）を用い、VO(acac)2 溶液を触媒とするベンゼンの液相酸化反応を試み、比較として従来の密閉型回分反応器との反応活性の比較を行った。部分酸化生成物としてフェノールおよびヒドロキノンの形成が観測された。Fig. 2 にスラグ流反応器を用いた場合と、従来の密閉型回分反応器を用いた場合の加圧下での生成物の収率の比較を示す。フェノール 、ヒドロキノン生成収率が増加した。これは圧力増加で溶存酸素量が増加したことで、酸素の溶解量が増加し、酸素と触媒の反応が促進され過酸化水素の生成量が増加したためであると推測される。また、特筆する点として、スラグ流反応器では密閉型回分反応器と比べ、極端に低い圧力条件下で高い収率でフェノールが生成することがわかる。これは気液界面の増加や循環流によって溶存酸素量が増加したためと考えられ、過酸化水素量を測定すると、従来型のものに比べ約 10 倍 生成量が増加していた(図無し)。このことからスラグ流反応器は本反応においてより温和な条件でフェノールを得られることが明らかとなった。

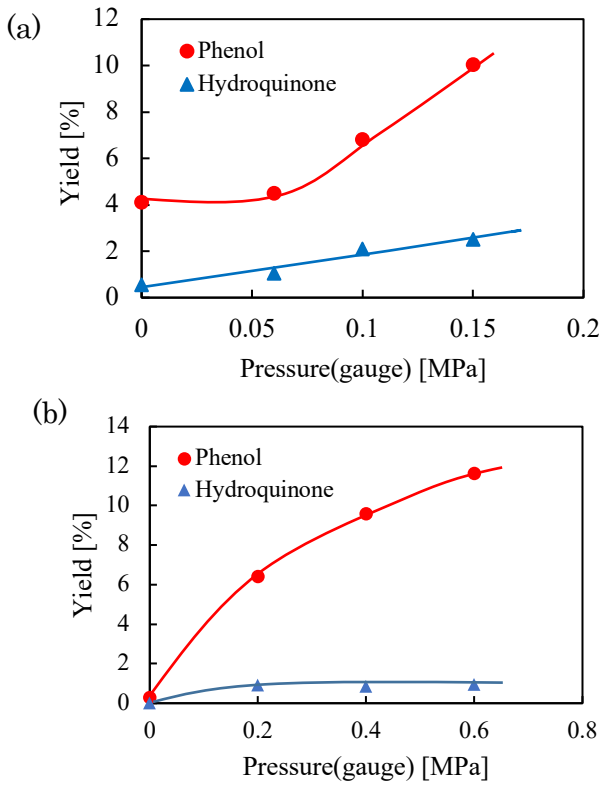


Fig. 2 Yield of products for liquid phase benzene oxidation under different oxygen pressure using (a) slug flow reactor and (b) batch reactor

1) Yamamoto, K., and Ogata, S., *Int. J. Multiph. Flow*, **49**, (2013) 24-30.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

プロピレンの接触エポキシ化に対する UV-LED 励起効果

（徳島大*・三菱ケミカル**）○杉山 茂（すぎやま しげる）*・沖津育実（おきついくみ）*・橋本一輝（はしもとかずき）*・霜田直弘（しもだなおひろ）*・加藤裕樹（かとうゆうき）**・二宮 航（にのみや わたる）**

１．緒言

石油化学工業においてプロピレンオキサイド(PO)は、化成品の合成中間体として幅広く用いられる重要な物質の 1 つである。現在、PO はクロロヒドリン法、ハルコン法によって工業的に生産されている。これらの製法では、アルカリ排水による環境負荷や副生成物併産による生産調整の難しさといった問題点が挙げられている。そこで、本研究では、比較的高活性である炭酸ストロンチウム担持銀触媒を用い、プロピレンと気相酸素を触媒に通気させ、直接 PO を生成する接触エポキシ化反応に着目した。

２．実験

触媒活性試験には光学窓付き電気炉に設置した常圧固定床流通式反応装置を用いた。反応管には紫外線を透過する石英製を使用した。まず、触媒(0.300 g)の温度をヘリウム気流下において反応温度である 673 K まで昇温させ、温度安定後に酸素を 15 mL/min で 1 h 通気させ触媒前処理を行った。その後、ヘリウム希釈したプロピレンと酸素の混合ガスを全流量 15 mL/min ($P(C_3H_6)/P(O_2)$ = 1.0 (= 16.9 kPa/16.9 kPa))で通塔させプロピレンの酸化反応を、UV-LED(365 nm)照射下と非照射下において検討した。反応の追跡は TCD-GC と FID-GC を用いて行った。本研究では通塔開始と同時に、触媒に UV-LED 照射を行うことで UV-LED 照射の有無による触媒活性の比較検討を行った。本研究で用いた炭酸ストロンチウム担持銀触媒[Ag(X)-NaCl(1)/$SrCO_3$ (X = 25, 56, 75)]は既報の手法で調製した[1]。なお、触媒の括弧内の数値は重量含有率を示す。

３．実験結果および考察

３．１　UV-LED による活性の改善効果

Fig. 1 に UV-LED 非照射(Fig. 1 左側)および照射条件(Fig. 1 右側)下における Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$ の活性試験結果を示した。Fig. 1 に示すように、UV-LED 照射を行うことで PO 収率が増加し、活性が改善されていることが確認できた。この効果が、UV-LED の照射によることを確認するために、Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$ を用い、通塔 3 時間までは UV-LED 照射を行い、その後、UV-LED の照射を行わずに活性試験を行った。その結果、UV-LED の照射を止めると、直ちに PO 選択率が通塔時間に伴って減少することが確認できた。したがって、本触媒系には、通常の光触媒活性を示す成分が含まれていないにもかかわらず、PO の生成に関して、UV-LED による照射が影響を与えていることが確認できた。

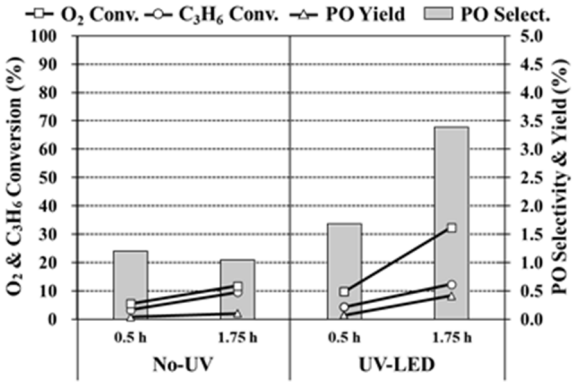


Fig. 1　Effect of UV-LED irradiation for epoxidation of C_3H_6 on Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$ (0.300 g, C_3H_6/O_2 = 1.0, 673 K)

３．２　吸収スペクトル測定

典型的な光触媒が含まれていないにもかかわらず PO 生成の活性が改善した効果を検証するために、$SrCO_3$ と Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$ に対する吸収スペクトル測定を行った。得られた結果を Fig. 2 に示した。結果からは、320 ~ 520 nm 付近に Ag のプラズモン励起によるピークが観測された。このことから、本研究で用いている UV-LED (365 nm)照射によって Ag がプラズモン励起され、寿命の短い電子が発生し、その電子が $SrCO_3$ 担体に流れ、長寿命化し、その励起電子と気相酸素により活性酸素が発現することによって、活性改善に寄与していることが示唆された。

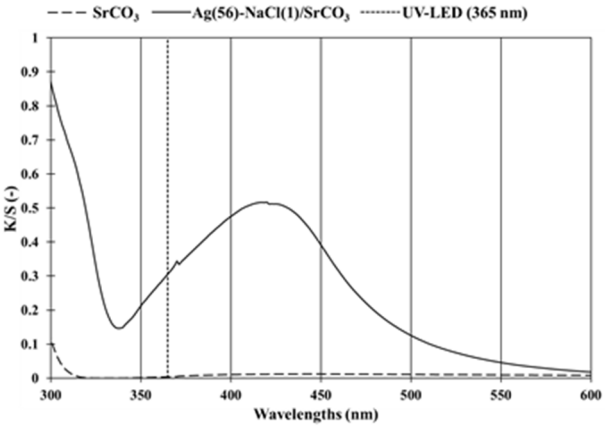


Fig. 2　Absorption spectrum corrected by Kubelka-Munk functions (Fresh $SrCO_3$ and Ag(56)-NaCl(1)/$SrCO_3$)

1) S. Sugiyama, Y. Sakuwa, T. Ogino, N. Sakamoto, N. Shimoda, M. Katoh, and N. Kimura, Catalysts, 9 (2019) 638

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.