

## 酸化マンガンナノクラスター触媒を用いたアルコール酸化的脱水素反応における担体の効果

(千葉大院工<sup>1</sup>) ○橋本 拓哉<sup>1</sup>・原 孝佳<sup>1</sup>・一國 伸之<sup>1</sup>

Effect of support on manganese oxide nanocluster catalysis of alcohol oxidative dehydrogenation reaction (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Hashimoto Takuya,<sup>1</sup> Takayoshi Hara,<sup>1</sup> Nobuyuki Ichikuni<sup>1</sup>

Catalyst supports play an important role in solid catalysis because it not only highly disperses the active species, but also can have an interaction with the active species to promote the catalysis. Manganese oxide nanocluster catalysts are known to be active in the oxidative dehydrogenation of 1-phenylethanol<sup>1)</sup>, and the catalyst can be further functionalized by the successful use of a support. In this study, MnO<sub>x</sub> nanocluster catalysts were prepared using various supports. The catalytic activity varied depending on the type of support, and was found to be particularly high when Mg(OH)<sub>2</sub> support was applied. The Mn K-edge XANES analysis revealed that tetravalent Mn species formed on Mg(OH)<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support, and hence the high activity was obtained. The catalytic activity decreased by the addition of CO<sub>2</sub>, so it might be said that the basic site of the support promoted the reaction.

**Keywords :** Manganese oxide nanocluster catalysts; Catalyst support; Alcohol oxidative dehydrogenation; XAFS

固体触媒における担体は活性種を高分散に固定できるだけでなく、その化学的な性質により活性種との相互作用を生み出し反応促進のキーフアクターとなりえる。酸化マンガンナノクラスター触媒は 1-フェニルエタノールの酸化的脱水素反応に活性が示すことが知られている<sup>1)</sup>ため、担体を吟味することで、さらなる高機能化が期待できる。

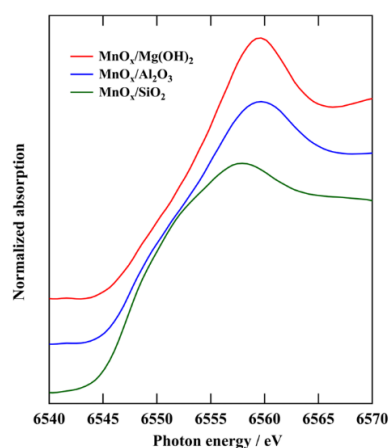
本研究では、種々の担体を用いて MnO<sub>x</sub> ナノクラスター触媒を調製したところ、担体の種類により触媒活性は異なり、特に Mg(OH)<sub>2</sub> 担体を用いた場合に高い活性を示すことを見出した (Table 1)。Figure 1 に示す Mn K-edge XANES から Mn 種の酸化状態を解析したところ、Mg(OH)<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体を用いた場合には 4 価の Mn 種が形成されていることがわかり、このため高い活性を示したと考えられる。また、MnO<sub>x</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> では CO<sub>2</sub> 被毒後にアセトフェノン収率が 19 %まで低下したことから、担体の塩基点が反応をアシストし、反応速度が向上したものと考えられる。

1) K. Nakamura, N. Ichikuni, T. Hara, T. Kojima, S. Shimazu, *Catal. Today*, 352, 250-254 (2020).

**Table 1** Oxidation of 1-phenylethanol<sup>a</sup>

Catalyst	Yield (%) <sup>b</sup>
MnO <sub>x</sub> /Mg(OH) <sub>2</sub>	65
MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
MnO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	10

<sup>a</sup>Reaction condition : 1-phenylethanol (1 mmol), catalyst (0.1 g), p-xylene, O<sub>2</sub> atmosphere, temperature (373 K), 6 h. <sup>b</sup>Acetophenone yield.



**Figure 1** Mn K-edge XANES spectra of catalysts.