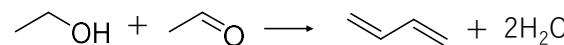


# HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>触媒を用いたエタノールとアセトアルデヒドからのブタジエン生成における触媒作用の解析

(日本ゼオン株式会社\*, 産業技術総合研究所\*\*) ○秋山草多\*・岩船光鉄\*・黒江元紀\*・橋本貞治\*・中村功\*\*・藤谷忠博\*\*

## 1. 緒言

合成ゴムの主原料である 1,3-ブタジエンは、エタノールとアセトアルデヒドから生成する。下記に化学量論式を示す。



この反応に高活性を示す触媒として、HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>が報告されている[1]。また、この反応過程はアルドール縮合、水素転移反応、脱水反応である。ただし、各反応過程の役割と、その触媒特性は明らかになっていない。

本発表では、生成速度と選択性の増大する要因を明らかにするために、各反応過程がブタジエン生成に果たす役割とその特性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

HfO<sub>2</sub>含有量が異なる HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>を共沈法にて調製した。常圧固定床流通式反応装置を用い、生成物はガスクロマトグラフを用いて定量した。転化率、選択性の算出は、エタノールは基質としてアセトアルデヒドは生成物として計算した。各反応過程の速度算出は、原料をアセトアルデヒド、クロチルアルコールと 1-プロパノールをそれぞれ使用した。触媒特性は、ピリジン吸着 IR および CO<sub>2</sub>-TPD で明らかにした。

## 3. 結果と考察

調製した HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>によるエタノールとアセトアルデヒド転化反応の結果を Fig.1 に示す。選択性を比較するために、転化率 70%付近となる接触時間で実施した。ブタジエン生成速度は、HfO<sub>2</sub>含有量が 14wt%で、最大を示した。一方で、ブタジエン

選択性は、HfO<sub>2</sub>含有量の増加に伴い減少した。

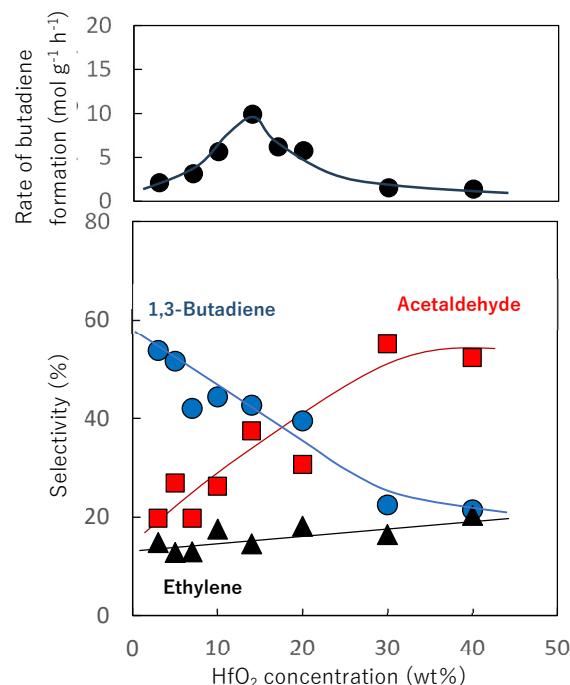


Fig.1 HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>における HfO<sub>2</sub>含有量とブタジエン生成速度

### 選択性の関係

反応温度: 400°C, エタノール分圧: 30.4 kPa, アセトアルデヒド分圧: 20.3 kPa  
転化率: 70% (接触時間 W/F=5 · 40 g h mol<sup>-1</sup>)

HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>の HfO<sub>2</sub>含有量により生成速度、選択性が変化した要因を明らかにするために、反応基質を変えてアルドール縮合と水素転移の反応速度をそれぞれ明らかにした。アルドール縮合反応速度は 14wt%で最大を示し、1,3-ブタジエン生成速度と同じ傾向であった。一方、水素転移反応速度は、HfO<sub>2</sub>量が増加するに従い、減少した。これは 1,3-ブタジエン選択性と同じ傾向であった。これらの結果は、生成速度はアルドール縮合、選択性は水素転移に強く関与することを示している。

また、触媒のキャラクタリゼーションの結果、アルドール縮合はルイス酸点、水素転移反応は塩基点で関与することが明らかになった。

[1] Y. Shinke, T. Miyazawa, M. Hiza, I. Nakamura, T. Fujitani,

*React. Chem. Eng.*, 2021, **6**, 1381