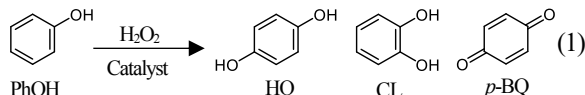


## 1. 緒言

ゼオライトやメソポーラスシリカ中の T 原子の一部が Ti であるチタノシリケートは、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤とする液相酸化反応に対して優れた触媒である<sup>1,2)</sup>。当グループは大細孔ゼオライトに注目し、気相  $\text{TiCl}_4$  処理によってチタノシリケートの調製を行っている。特に、MSE 型チタノシリケートの[Ti]-MCM-68 は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤とするフェノールの酸化反応 (式 1) において優れた活性とパラ選択性を示す<sup>3)</sup>。また、MeOH, EtOH などを共溶媒として反応系に添加することで活性およびパラ選択性が向上する<sup>4)</sup>。\*BEA 型チタノシリケートの[Ti]-beta\_OSDAF でも EtOH, *i*-PrOH などを共溶媒として用いることでパラ選択性が向上する<sup>5)</sup>。

近年、当グループは新規骨格構造を有する大細孔アルミノシリケートゼオライト YNU-5 (YFI) を合成した<sup>6,7)</sup>。その骨格内 Al を Ti に同型置換することにより、Ti-YNU-5 の調製に成功している。これを触媒としてフェノールの酸化反応を行うと、\*BEA 型チタノシリケートと同様にオルト体のカテコール (CL) が優位に得られることがわかっている<sup>8)</sup>。

本研究では、Ti-YNU-5 を触媒として、共溶媒存在下でのフェノールの酸化反応を行い、その溶媒添加効果について検討した。



## 2. 実験

Al-YNU-5 の合成は既報<sup>6,7)</sup>に基づいて実施した。その後、550°C で焼成して有機の構造規定剤を除去した。この試料に還流条件下で硝酸処理を施して脱 Al 体を得た。次に、600°C で気相  $\text{TiCl}_4$  処理を施し、[Ti]-YNU-5 を得た。これをさらに 550°C で加熱処理して[Ti]-YNU-5\_cal を得た。

フェノールの酸化反応は、30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 、触媒、フェノールを耐圧容器中 100°C で 10 min 攪拌することにより行った。ただし、共溶媒を加える場合は 70°C、60 min の条件で行った。反応終了後、反応液に対して十分なアセチル化処理を施し、GC(FID) で分析した。未反応の  $\text{H}_2\text{O}_2$  はヨウ素滴定により定量した。

## 3. 結果と考察

YNU-5 は一連のポスト処理を経ても YFI 骨格構造を保持していた。[Ti]-YNU-5 および[Ti]-YNU-5\_cal の DR UV-vis スペクトルでは、四配位で closed site の Ti 種 ( $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ ) に帰属される 210 nm 付近のピークが観測された。ICP-AES 分析より、[Ti]-YNU-5\_cal には Ti が 0.262 mmol/g-cat. 含まれていることがわかった。

フェノールの酸化反応の結果を Table 1 に示す。[Ti]-

YNU-5\_cal (YFI) は既存のチタノシリケート触媒 TS-1 (MFI) と同等程度の活性を示した。また、生成物はカテコールが優位に得られた。\*BEA 型チタノシリケートでは共溶媒を添加することでパラ選択率が向上することを踏まえて、[Ti]-YNU-5\_cal を用いて、種々の共溶媒を添加した反応を行った。EtOH を添加した場合、活性が大きく低下し、パラ選択率は向上しなかった。一方、*i*-PrOH を添加した場合には、やや活性は低下したが、パラ選択率が向上した。この原因として、粒子外表面のシラノールと *i*-PrOH が相互作用し、外表面で優位なオルト体の生成を抑制すること、またミクロ孔内のシラノールと *i*-PrOH が相互作用してミクロ孔内の立体規制が強まることなどが考えられる。

[Ti]-YNU-5\_cal での反応系に EtOH を添加した際、パラ選択率が向上しなかった理由として、\*BEA と YFI の細孔構造の違いが考えられる。YFI の 12 員環は楕円状という特徴をもつ。また、二次元の 12 員環細孔と双子状に並んだ一次元の 8 員環細孔とのインターセクションは、\*BEA の三次元の 12 員環細孔からなるインターセクションよりも大きな空間を有する可能性が考えられる。すなわち、YFI の細孔構造に対して本反応の立体規制を強めるためには EtOH よりもかさ高い *i*-PrOH が適していると考えられる。

Table 1 Effect of cosolvent on the oxidation of phenol with titanosilicates

FTC	catalyst	Ti-content (mmol/g-cat.)	cosolvent	TON <sup>a</sup>	<i>p</i> -selectivity (%) <sup>b</sup>
YFI	[Ti]-YNU-5_cal	0.262	None	55	41.3
			EtOH	14	33.9
			<i>i</i> -PrOH	36	77.2
*BEA	[Ti]-beta_OSDAF <sup>c</sup>	0.334	None	90	40.6
			EtOH	27	60.6
			<i>i</i> -PrOH	27	61.5
MFI	TS-1	0.367	None	51	59.3

Reaction conditions: catalyst, 20 mg; PhOH, 21.3 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.25 mmol;  $\text{H}_2\text{O}$ , 17.9 mmol; cosolvent, 2.0 g; temperature, 70°C; time, 60 min.

a. Turnover number, (HQ+CL+*p*-BQ)-mol/Ti-mol.

b. *p*-Selectivity = (HQ+*p*-BQ)-mol/(HQ+CL+*p*-BQ)-mol.

c. Synthesized without using organic structure-directing agent.

1) B. Notari, *Adv. Catal.*, **41**, 253 (1996)

2) P. Wu *et al.*, *Catal. Surv. Asia*, **8**, 137 (2004)

3) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2008)

4) S. Inagaki *et al.*, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016)

5) 武山ら, 第 34 回ゼオライト研究発表会予稿集, B17 (2018)

6) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)

7) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019)

8) 浅沼ら, 第 124 回触媒討論会 A, 3119 (2019)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp

あさぬま かい, いしづか りょう, いながき さとし,  
くばた よしひろ

(東北大多元研<sup>A</sup>・東工大<sup>B</sup>・CREST<sup>C</sup>) ○藪下瑞帆<sup>A\*</sup>・芳田元洋<sup>A</sup>・  
堀江真未<sup>A</sup>・武藤郁弥<sup>A</sup>・國武祐輔<sup>B</sup>・西鳥羽俊貴<sup>B</sup>・真木祥千子<sup>A</sup>・  
蟹江澄志<sup>A</sup>・横井俊之<sup>B</sup>・村松淳司<sup>A,C</sup>

## 1. 緒言

シェール革命を契機として、シェールガスの主成分であるメタンを効率良く化学工業における基幹化合物に直接転換するための固体触媒の開発が求められている。宮本らは、ZSM-5 にイオン交換により導入した  $\text{Ga}^{3+}$  上で、メタンの解離吸着が起り得ることを、計算化学により明らかにしている<sup>1)</sup>。しかし、多価イオンをイオン交換法によりゼオライト上に構築することは一般的には困難である。我々は、MFI 型ゼオライト骨格内に  $\text{Ga}^{3+}$  を導入することで、メタン活性化を可能にする触媒の調製に繋がるのではないかと着想した。そこで、独自のメカノケミカル法<sup>2)</sup>を用いて Ga 骨格置換 MFI 型ゼオライト ([Ga]-MFI) の合成を試みるとともに、そのメタン転換活性を評価することを本研究の目的とした。

## 2. 実験

2.4 g の Aerosil 200V と 0.198 g の  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  を  $\text{Si}_3\text{N}_4$  製ポットに入れ、公転速度 600 rpm で 24 時間、遊星ボールミルを行った。本粉碎試料、Carplex BS-304F、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 水溶液、KCl 水溶液、水を高压反応器に加えて、室温で 48 時間攪拌した後、160 °C、120 時間、回転速度 10 rpm の条件で水熱処理した。なお、仕込みのモル比が  $\text{Si}/\text{Ga}/\text{TPAOH}/\text{KCl}/\text{H}_2\text{O} = 1.0/0.010\text{--}0.050/0.40/0.10/30$  となるように、原料の量を調製した。固相を分離・回収後、洗浄、乾燥、550 °C での焼成を経て、K<sup>+</sup>型の [Ga]-MFI を得た。次いで、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  を用いたイオン交換と、550 °C で焼成を行うことにより、H<sup>+</sup>型の [Ga]-MFI を調製した。

メタン転換反応は、固定床流通式反応装置に触媒 100 mg を充填し、 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 8.0/2.0/2.5 \text{ mL min}^{-1}$  の混合ガスを流通させ、300–700 °C まで昇温しながら行った。生成物は GC-TCD と GC-FID で分析した。

## 3. 結果・考察

粉碎試料について、XRD から非晶質であること、UV-vis および FT-IR 測定より Si–O–Ga 結合が形成されていることが分かった。また、 $^{71}\text{Ga}$  MAS NMR より、試料中の Ga は 4 配位構造を取っていることが明らかとなった。これらから、遊星ボールミルによる機械的なエネルギーによって  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の間の

メカノケミカル反応が誘起されたと結論した。

次に、水熱合成によって得た試料について XRD 測定を行い、MFI 型の骨格構造が構築されたことを確認した。各種分光法による解析の結果、Si–O–Ga 結合を有する 4 配位 Ga 種が試料中に存在しており、したがって、MFI 型ゼオライトの骨格内にこのような Ga 種が組み込まれたものと考えられる。

メタン転換反応における触媒活性を評価したところ、[Ga]-MFI は選択的に CO を生成した。Ga を全く含まない silicalite-1 がほぼ不活性であったことから、骨格内 Ga が触媒活性点として機能している。一方、バルクの  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  では完全酸化が進行し、 $\text{CO}_2$  が主生成物であった。したがって、ゼオライト骨格中の Ga 種は、メタンから CO を合成できる特異的な触媒活性を示すことが分かった。

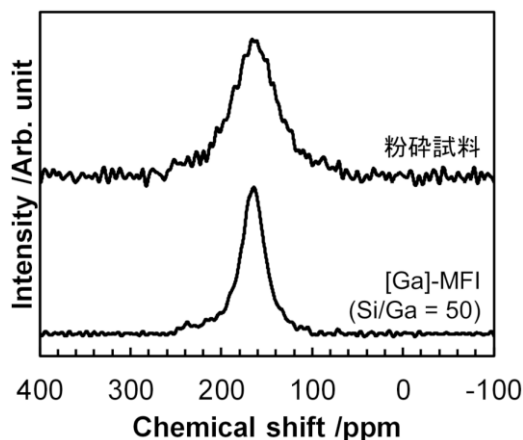


図 1. 調製した試料の  $^{71}\text{Ga}$  MAS NMR スペクトル

- 1) Himei, H.; Yamadaya, M.; Kubo, M.; Vetrivel, R.; Broclawik, E.; Miyamoto, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12461.
- 2) Yamamoto, K.; Garcia, S. E. B.; Saito, F.; Muramatsu, A. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 570.
- 3) Yabushita, M.; Yoshida, M.; Muto, F.; Horie, M.; Kunitake, Y.; Nishitoba, T.; Maki, S.; Kanie, K.; Yokoi, T.; Muramatsu, A. *Mol. Catal.* **2019**, *478*, 110579.

\*藪下瑞帆, m.yabushita@tohoku.ac.jp

やぶしたみずほ・よしだもとひろ・ほりえまみ・むとうふみや・くにたけゆうすけ・にしとばとしき・まきさちこ・かにえきよし・よこいとしゆき・むらまつあつし

## 1. Introduction

Fe-containing zeolites such as Fe-Beta, Fe-MFI and Fe-FER have attracted considerable attention because of the high catalytic activities in many important reactions, such as selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O decomposition, benzene to phenol hydroxylation with N<sub>2</sub>O and so on.<sup>1</sup> Particularly, Fe-Beta zeolite with its unique three-dimensional structure and large pores (12MR) has been widely studied. Here, we report the direct synthesis of Fe-Beta zeolite with high Fe content and fine Fe dispersion.

## 2. Experimental

The ferrosilicate zeolite with \*BEA topology was synthesized in the presence of tetraethylammonium cation (TEA<sup>+</sup>) as structure-directing agent (SDA) and Beta zeolite as seed according to our previously work.<sup>2</sup> The mixture with the composition of 1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.067 Fe: 0.45 TEOH: 0.3 NaOH: 20 H<sub>2</sub>O: 10 wt% seed was hydrothermally treated at 140 °C for 3 days under tumbling conditions. Solid product (as-Fe-Beta) was recovered by centrifugation, dried and calcined at 550 °C for 10 h. The calcined Beta zeolite was soaked into 2.5 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution and stirred at 80 °C for 3 h to obtain NH<sub>4</sub>-form sample. Finally the H-Fe-Beta was obtained by calcination the NH<sub>4</sub>-type ones at 550 °C for 5 h

## 3. Results and discussion

As shown in Fig. 1(a), the as-Fe-Beta zeolite has the typical \*BEA structure. The output Si/Fe ration was low to 13, indicating the very high Fe content. Fig. 1(b) shows the UV-vis spectra of the Fe-Beta zeolite. The bands at 211 and 245 nm are related to Fe<sup>3+</sup> at isolated tetrahedral framework sites, indicating that Fe<sup>3+</sup> is predominantly built into the zeolite framework by isomorphous substitution of Si<sup>4+</sup>. After calcination and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> exchange, the band of H-Fe-Beta was shift to the higher wavelength, indicating the formation of highly dispersed octahedral Fe species (275

nm), oligomeric clusters (300 nm), aggregated iron oxide (400 nm), and bulk Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500 nm). Fig. 1(c) shows the N<sub>2</sub> adsorption isotherm of the H-Fe-Beta zeolite. The steep increase in the curve at a relative pressure of 0.1 < p/p<sub>0</sub> < 0.8 indicated the presence of mesopores. Consideration the stacked pores between particles are not the main reason of mesopores, there is a certain amount of mesopores in the particles, which is verified by the SEM image (Fig. 1(c)).

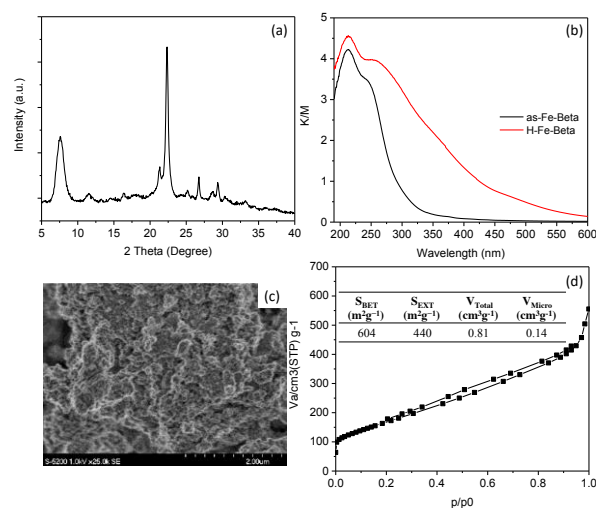


Fig. 1. (a) XRD, (b) UV-vis, (c) SEM and (d) N<sub>2</sub> adsorption and desorption profiles of the Fe-Beta zeolite.

The catalytic performance for the hydroxylation of benzene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was studied. Fe-Beta zeolite achieved 9.4% phenol yield with 89% selectivity to phenol, which was much higher than the directly synthesized Fe-MFI zeolite (5.7% yield). The larger pore size and higher surface area could be the main reasons. Besides, the Fe speciation between the two zeolites is also worth further being discussed.

- 1) H. Zhang, *et al.*, *J Mater Chem A*, 1, 3254 (2014).
- 2) R. Otomo, T. Yokoi, *Micro Meso Mater*, 224, 155 (2016).

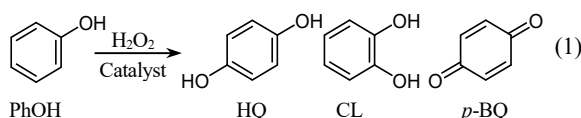
\*横井俊之 E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp

しょうぺいぺい・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

(横国大理工) ○石塚 遼・稲垣 怜史・窪田 好浩\*

## 1. 緒言

12-10-10 員環マイクロ孔からなる三次元細孔構造を有する MSE 型チタノシリケート[Ti]-MCM-68 は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤とするフェノールの酸化反応(式1)において、既存のチタノシリケート触媒 TS-1 に比べて優れた触媒性能を示す<sup>1,2)</sup>。アルミノシリケートである Al-MCM-68 の骨格内から酸処理で Al を脱離させ、 $\text{TiCl}_4$  の蒸気を用いて気相で Ti 導入を行う従来の調製法に代わり、我々は  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  などのチタンアルコキシドを用いた液相 Ti 導入も検討しているが、十分な触媒性能を示すチタノシリケートの調製には至っていない。そこで本研究では、四塩化チタンの水溶液を用いて液相での Ti 導入を検討した。また、得られたチタノシリケートのフェノール酸化に対する触媒性能を評価した。



## 2. 実験

Al-MCM-68 の水熱合成は既報<sup>1-3)</sup>を参考にして実施した。その後、 $650^\circ\text{C}$  で 10 h 焼成し有機の構造規定剤を除去した。この試料を 13.4 mol/L の濃硝酸中で 24 h 加熱還流することで、脱 Al 体である deAl-MCM-68 を得た。次に、deAl-MCM-68 に対して四塩化チタン溶液(富士フィルム和光純薬製、Ti として 16.3%を含む水溶液;以下  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  とする)を加え、Ar 雰囲気下において室温で 1 h 攪拌することで[Ti]-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  を得た。これを  $650^\circ\text{C}$  で 4 h 熱処理し、[Ti]-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ \_cal を得た。また、比較用に従来の気相  $\text{TiCl}_4$  処理を経て[Ti]-MCM-68, [Ti]-MCM-68\_cal を得た<sup>1,2)</sup>。

フェノールの酸化反応は、30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 、触媒、フェノールを耐圧容器中  $100^\circ\text{C}$  で 10 min 攪拌し行った。反応終了後、反応液に対して十分なアセチル化処理を施して誘導化し、GC(FID) で分析した。未反応の過酸化水素は、ヨウ素滴定により定量した。

## 3. 結果と考察

XRD パターンより、調製したサンプルは MSE 型骨格構造を保持していることが確認できた。DR UV-vis スペクトルより、[Ti]-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  は 210 nm 付近のピークに加え 250 nm 付近のピークが観測された。これは加熱処理後にも変化はなく、四配位 Ti 種の open site,  $(\text{HO})\text{Ti}(\text{OSi})_3$  の存在が示唆された<sup>4,5)</sup>。また ICP-AES 分析から、従来法と同程度の Ti が導入されていることがわかった。

Table 1 にフェノールの酸化反応の結果を示す。調製した[Ti]-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  (Run 1) は、TS-1 (Run 5) と同等程度の触媒性能を示した。これにより、細孔内へも Ti が導入されていることがわかった。 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  が MSE の 12 員環細孔よりも十分に大きく、細孔内への進入が困難であったのに対し、今回の処理では  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  内の Ti 種が配位子交換を経て細孔内へ進入していると考えられる。

従来の気相処理で調製した[Ti]-MCM-68 (Run 2) と比べると収率およびパラ選択率が低かった。これは、触媒の親疎水性の差が要因と考えられる。 $600^\circ\text{C}$  で行う気相処理は、処理中に脱水縮合が進行しうるので触媒が疎水的になり、基質のアクセスが容易になるために収率、パラ選択率が高かったと考えている。一方、液相  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  処理では、系中に多量の水分子を含む室温の処理のため、シラノールが脱水縮合せず多く残存し、バルク全体が親水的となる。そのため基質が触媒にアクセスしにくくなり、反応の進行に不利であったと推測される。

[Ti]-MCM-68\_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  を熱処理すると触媒が疎水的となり、収率が 44.4% に、パラ選択率が 81.5% まで向上した (Run 3)。これは、[Ti]-MCM-68\_cal の場合 (Run 4) と同等程度の値である。熱処理によって、残存していたシラノールの脱水縮合が進行して触媒が疎水的になり、基質のアクセスが容易になるために触媒性能が向上したと考えられる。

Table 1 Oxidation of phenol with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over various titanasilicates<sup>a</sup>

Run	Catalyst	Ti content (mmol/g) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	Yield (%) <sup>d</sup>	p-Sel. (%) <sup>e</sup>
1	[Ti]-MCM-68_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$	0.209	91	8.7	51.7
2	[Ti]-MCM-68	0.250	309	35.9	71.8
3	[Ti]-MCM-68_ $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$ _cal	0.217	478	44.4	81.5
4	[Ti]-MCM-68_cal	0.257	441	53.3	87.1
5	TS-1	0.373	90	15.2	56.8

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.25 mmol.

b. Determined by ICP-AES.

c. Turnover number =  $(\text{HQ} + \text{CL} + \text{p-BQ})\text{-mol}/\text{Ti-mol}$ .

d. Yield =  $(\text{HQ} + \text{CL} + \text{p-BQ})\text{-mol}/\text{H}_2\text{O}_2\text{-mol}$ .

e. p-Selectivity =  $(\text{HQ} + \text{p-BQ})\text{-mol}/(\text{HQ} + \text{CL} + \text{p-BQ})\text{-mol}$ .

1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, **44**, 6224 (2008)

2) S. Inagaki *et al.*, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016)

3) D.C. Calabro *et al.*, US Patent 6,049,018 (2000)

4) M. Sasaki *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 2653 (2014)

5) 石塚ら, 第 124 回触媒討論会 A, 3122 (2019)

\*窪田 好浩 e-mail: Kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp

いしづか りょう, いながき さとし, くぼた よしひろ



(北大院環境科学<sup>A</sup>・北大院地球環境<sup>B</sup>)○中村太一<sup>A</sup>・大友亮一<sup>B\*</sup>・神谷裕一<sup>B</sup>

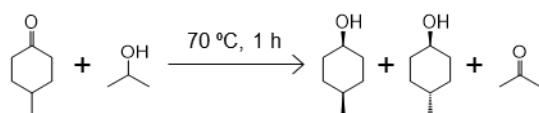
## 1. 緒言

Hf 含有ベータゼオライト (Hf-Beta) は優れたルイス酸触媒特性を有し, MPV 還元反応などに対して他のメタロケイ酸塩ゼオライトと比較して高い触媒活性を示す<sup>1)</sup>。しかし, これまで Hf-Beta の合成はフッ素を用いた水熱合成に限られており, 結晶化に数週間を要する問題があった。ドライゲルコンバージョン (DGC) 法は, ごく短い結晶化時間で結晶性の高いゼオライトを得られる有用な合成法である<sup>2)</sup>。

本研究では, DGC 法による Hf-Beta の合成を目的とし, 合成条件を検討した。また, 合成条件が Hf-Beta の構造, 触媒活性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験

Si 源として AEROSIL 300, SDA として TEOAH を用いて合成を行った。モル組成比が 1 SiO<sub>2</sub> : 0.54 TEOAH : 0.005 HfCl<sub>4</sub> : 0.54 NH<sub>4</sub>F : 8.2 H<sub>2</sub>O のゲルを 60 °C で乾燥させ, 含水量が H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.2 - 8.2 のドライゲルを準備した。このドライゲルを, 水 1.5 mL の入った PTFE 内筒オートクレーブ内に, 両者が直接接触しないように配置し, 180 °C, 6 h 静置して結晶化を行った。得られた生成物を水/エタノールにより洗浄し, 乾燥後に 650 °C, 6 h 空気焼成した。比較として, HF を用いた水熱合成法により Hf-Beta (D) を合成した。ルイス酸触媒特性は 4-methylcyclohexanone と 2-propanol の MPV 還元反応によって評価した (Scheme 1)。



Scheme 1 MPV reduction of 4-methylcyclohexanone with 2-propanol.

## 3. 結果と考察

始めに, ドライゲル中の含水量 (H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> 比) の影響を検討した (Figure 1a)。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ≥ 3.9 のドライゲルでは結晶化が進行しなかったが, H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> ≤ 2.8 では, \*BEA 型の X 線回折パターンがみられ, 含水量の低下に伴って回折線強度が上昇した。H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.2 のゲルからは, 結晶性の良い Hf-Beta が得られた。次に, 含水量を H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 1.2 として仕込み Hf 量 (Input Si/Hf = 50 - 200) の影響を検討した (Figure 1b)。Input Si/Hf = 50, 100 では, \*BEA 型に帰属される回折線強度が低く, 仕込み Hf 量の増加によって結晶化速度が著しく低下していた。

続いて, 結晶化時間が Hf-Beta の構造および触媒活性に及ぼす影響を検討した (Figure 1c)。4 h から結晶化が確認され, 6 h 以降では結晶性の良い Hf-Beta が得られた。結晶化時間 4 h のサンプルは MPV 還元反応に対してほとんど活性を示さなかったが, 結晶化時間を延長することで, 結晶化の進行に伴って触媒活性が上昇した (Figure 1d)。しかし, いずれも水熱合成した Hf-Beta の触媒活性には及んでいない。低活性の原因を究明するため, 現在解析を進めている。

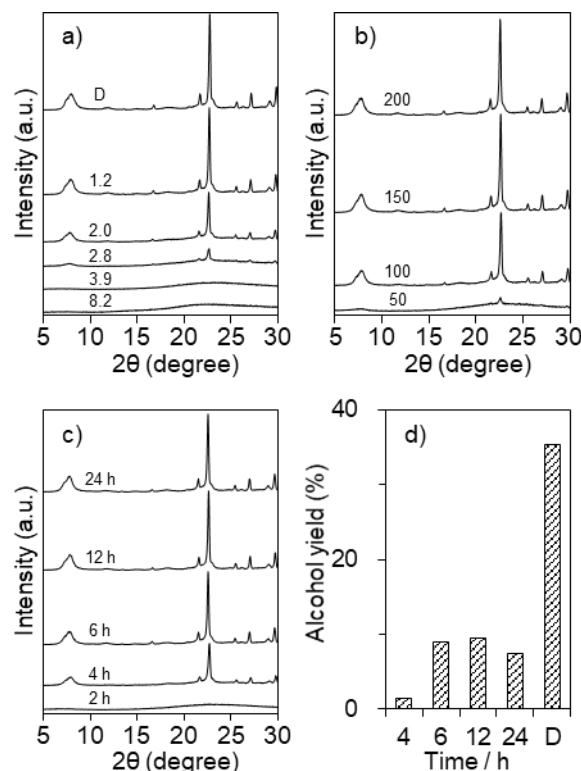


Figure 1 Influence of a) H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, b) input Si/Hf, and c) time on crystallization of Hf-Beta and d) time on catalytic activity for MPV reduction.

## 参考文献

- 1) M. Koehler, R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 3018.
- 2) M. Matsukata, T. Osaki, M. Ogura, E. Kikuchi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2002, **56**, 1.

大友亮一\* (e-mail: otomo@ees.hokudai.ac.jp)

なかむらたいち・おおともりょういち・かみやゆういち

## ゼオライトを触媒としたアリルアルコール類の水酸基置換反応

(工学院大) ○森田祥子・藤井健志・青木駿介・大拙彰道・奥村和\*

## 1. 緒言

アリルアミン類やアリルアミド類の骨格は、様々な化合物の合成中間体やビルディングブロックなどに用いることができる付加価値の高い構造である。安価かつ容易に合成できるアリルアルコール類から、これらの誘導する手法の開発は学術的、産業的に付加価値が高く非常に有用である。今回我々は、ゼオライトを固体酸触媒に用いたアリルアルコール類の水酸基のアニリン類やアミド類などの求核剤との置換反応を開発したことを報告する。本触媒反応は、基質適応性が広く、既知の触媒系と比較しても温和な反応系であった。

## 2. 実験

アリルアルコール類(0.48 mmol)と求核剤(0.96 mmol)の1,4-ジオキサン溶液(0.5 mL)に東ソー製の酸型ゼオライト(21 mg)を触媒として加えた。アリルアルコール類に対して0.05 mol%のナトリウムトリフラート(NaOTf)を加えたものも調製した。以上のように調製した反応溶液を窒素雰囲気中、加熱攪拌した。反応終了後、ショートカラムを用いて反応後の溶液から触媒を除去し、溶媒類を減圧留去した。得られた生成物のCDCl<sub>3</sub>溶液に内部標準物質として3,4,5-トリクロロピリジンを加え、<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定し、各ピークの積分比から収率を求めた。

## 3. 結果と考察

いずれのゼオライトも触媒作用がみられたが、NaOTfをアリルアルコール類に対し添加物として0.05 mol%加えると、いずれも収率が大きく上昇した(Table 1)。

Table 2に\*BEAの異なるSi/Al<sub>2</sub>比を有するゼオライトによるアミド化反応の収率を示す。目的の反応の収率は、ゼオライトの構造やSi/Al<sub>2</sub>比に大きく影響されることがわかった。このNaOTfの各ゼオライトへの効果は、ゼオライトの構造やSi/Al<sub>2</sub>比により大きく異なっており、MFI(Si/Al<sub>2</sub>=40)で最もNaOTfの効果が観られた。

本反応条件の求核剤やアリルアルコール類への基質適応性は良く、様々な構造のアリルアミド類やアリルアミノ類への誘導が可能であった(Table 3)。非対称構造のアリルアルコールを基質に用いて反応機構の解析を行ったところ、一般的な酸触媒と同様にアリルカチオン中間体を経由する機構で進行していることが示唆された。NaOTfによる活性向上の要因についても検討したので、当日報告する。

Table 1.ゼオライトを触媒としたアミド化反応でのNaOTfの添加効果

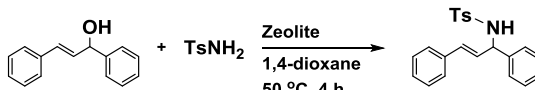
			
Entry	Catalyst (Si/Al <sub>2</sub> )	Additive	NMR Yield (%)
1	*BEA(40)	NaOTf	96
2	*BEA(40)	none	25
3	MFI(40)	NaOTf	77
4	MFI(40)	none	7
5	MOR(18)	NaOTf	84
6	MOR(18)	none	49
7	FAU(7)	NaOTf	47
8	FAU(7)	none	13

Table 2. 異なる Si/Al<sub>2</sub>比を有する\*BEAによるアミド化反応の収率

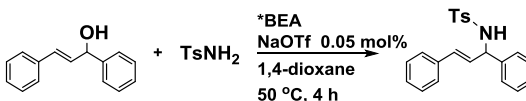
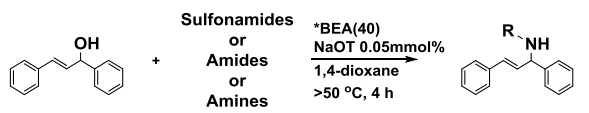
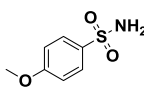
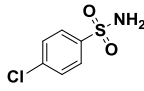
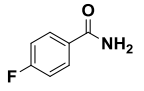
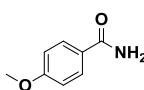
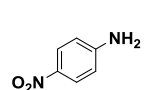
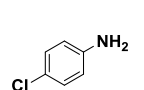
		
Entry	Catalyst (Si/Al <sub>2</sub> )	NMR Yield (%)
1	*BEA(18)	39
2	*BEA(28)	89
3	*BEA(40)	96
4	*BEA(100)	62
5	*BEA(500)	49

Table 3. \*BEA(Si/Al<sub>2</sub> = 40)を触媒としたアリルアルコール類のアミド化・アミノ化反応の例

		
 96%	 97%	 98%
 77%	 90%	 93%

\*奥村 和 E-mail: okmr@cc.kogakuin.ac.jp

もりたさちこ・ふじいたけし・あおきしゅんすけ・おおつきあきみち・おくむらかず

## 1. 緒言

天然ガスは二酸化炭素発生量の少ない化石資源として今後も利用拡大が見込まれる。パイプラインで輸送される天然ガスは数十 ppm の硫黄化合物を含んでおり触媒を用いた反応プロセスに適用する場合は脱硫する必要がある。LNG で輸送される場合は液化時に硫黄化合物は除去されるが、都市ガスとして利用する場合には漏洩検知のために数 ppm の硫黄系付臭剤が添加される。付臭剤の 1 つであるジメチルスルフィド(DMS、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ )は水素製造する際の改質触媒の触媒毒となるため、改質する前に脱硫する必要がある。我々は簡易的な脱硫方法として水素を添加せずに触媒のみで DMS を硫化水素やメタンチオールに転換して脱硫剤で除去する直接分解脱硫法の検討を行っている。難分解性である DMS に対して、これまでにアルミナにニッケルを担持して硫化した触媒が高い DMS 分解活性を示すことを報告した[1]。本研究では、硫化処理の不要な触媒として、プロトン交換 BEA 型ゼオライト(H-BEA)を用いた DMS 分解試験を行い、その反応性について検討した。

## 2. 実験方法

ゼオライトは H-BEA 型ゼオライト( $\text{Si}/\text{Al} = 18.5$ 、現在のクラリアント触媒社製)を用いた。比較として触媒学会参照触媒のシリカ( $\text{SiO}_2$ 、JRC-SIO-6)、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、JRC-ALO-7)、シリカアルミナ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、JRC-SAH-1)を用いた。DMS 分解試験は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。触媒 100 mg を反応管(6 mm i.d.)に充填し、反応温度は 400 °C 及び 500 °C で行った。原料となる DMS 濃度は 100 ppm、流量は 100 mL min<sup>-1</sup> ( $\text{N}_2$  balance)で供給し、出口ガスは GC-FPD および GC-FID を用いて分析した。

## 3. 結果及び考察

H-BEA 型ゼオライトを用いて 500 °C で DMS 分解を行った結果を図 1 に示す。約 20% は未反応 DMS であるが、約 50% は硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )に、約 30% はメタンチオール( $\text{CH}_3\text{SH}$ )に分解された。炭化水素成分としてはメタン( $\text{CH}_4$ )とエチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )が検出されたが半分程度は出口ガス中には検出できず触媒上に吸着もしくは炭素として析出しているものと思われる。図 2 は 500 °C 及び 400 °C でこの反応を 4 時間行った時点での硫黄成分の分布を①未反応 DMS、②触媒上の吸着物、③ $\text{CH}_3\text{SH}$ 、④ $\text{H}_2\text{S}$  の存在割合として示している。H-BEA は硫黄成分の吸着物はほとんどなく、生

成物のほとんどは出口ガス中に存在した。一方、アルミナ触媒を用いた場合は、 $\text{H}_2\text{S}$  への転化率は高いものの残りの硫黄成分は吸着していた。シリカアルミナは活性は低いものの生成物は H-BEA に類似していた。この反応を 400 °C で行ったところ、アルミナでは全く反応しなかったのに対し、H-BEA では約 20% は  $\text{CH}_3\text{SH}$  に転化しており、シリカアルミナでも生成量は少ないものの  $\text{CH}_3\text{SH}$  が得られた。したがって、DMS は 400 °C ではブレンステッド酸点がないと  $\text{CH}_3\text{SH}$  に分解しないが、500 °C になるとルイス酸点でも反応が進行し、 $\text{H}_2\text{S}$  まで分解が進むといえる。

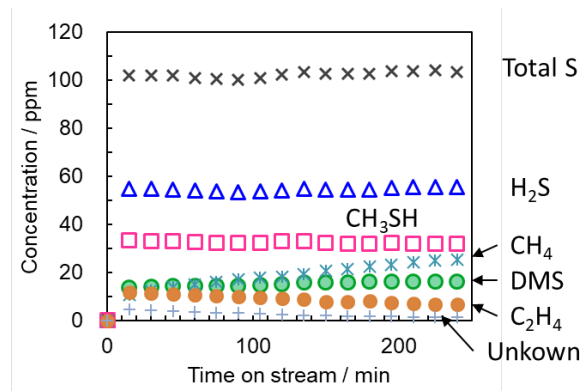


図 1 500 °C で H-BEA を用いた DMS 分解生成物

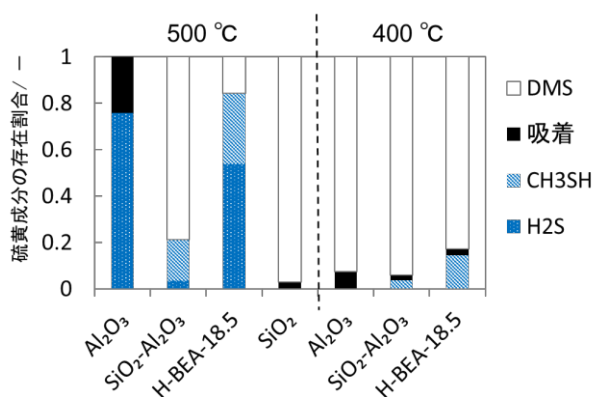


図 2 反応開始 4 時間後の硫黄成分の存在割合

## 参考文献

[1] N. Shimoda, N. Koide, M. Kasahara, T. Mukoyama, S. Satokawa, *Fuel*, **232**, 485 (2018).

\*里川重夫 e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

おおしま かずまさ・かどなが りな・しば むねひろ・そうみや みのる・さとかわ しげお

(鳥取大 GSC 研究セ<sup>A</sup>・工学院大先進工<sup>B</sup>)○中村浩史郎<sup>A</sup>・松原仁志<sup>A</sup>・  
山本花菜<sup>A</sup>・金原慶吾<sup>A</sup>・奥村和<sup>B</sup>・辻悦司<sup>A</sup>・菅沼学史<sup>A</sup>・片田直伸<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

シェールガス革命以降、石油代替炭素源として天然ガスの供給が増加している。しかし、天然ガスの主成分はメタンであり、その化学的安定性から利用法は燃料、もしくは水素源に留まっている。そこでメタンを化学原料として利用するプロセスの研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。メタンを付加価値の高い物質に転換する方法の一つは、メタンによる芳香族のメチル化であろう。MFI 型ゼオライトに各種金属を担持し、メタンによるベンゼンのメチル化反応(1)を検討し、高い活性を示した Co/MFI の活性種を調査した。



## 2. 実験

硝酸コバルト(II)水溶液を  $\text{NH}_4\text{-MFI}$  ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 22.1$ ) に含浸し、乾燥した[IMP-Co-X と表記 ( $X = \text{Co}/\text{Al}$  モル比)]。同じ条件で他の metal/MFI と Co/zeolite を調製した。また、Co/MFI はイオン交換法でも調製した (IE-Co-X と表記)。Co/MFI の組成を誘導結合プラズマ (ICP) で、酸性質をアンモニア赤外/質量分析昇温脱離 (IRMS-TPD)<sup>2)</sup> で、Co 種の酸化状態と微細構造を X 線吸収分光 (XAS, SPring-8, BL01B1) で、Co が存在する結晶学的位置を紫外可視 (UV-vis) 分光で調べた。

メタンによるベンゼンのメチル化反応は固定床流通式で行った。触媒 0.300 g を  $\text{N}_2$  ( $1.44 \text{ mmol min}^{-1}$ ) 流中 823 K で 1 h 前処理し、触媒床の温度を 773 K に下げ、メタン ( $1.44 \text{ mmol min}^{-1}$ ) を 30 min 流通後にベンゼン ( $53.1 \text{ } \mu\text{mol min}^{-1}$ ) を加えて流通した。生成物は 273 K のヘキサンで捕集し、水素炎イオン化検出器-ガスクロマトグラフで分析した。一部の実験では出口に接続した質量分析計 (MS) で分析した。

## 3. 結果と考察

Metal/zeolite の(1)に対する活性を調査した(図 1)。

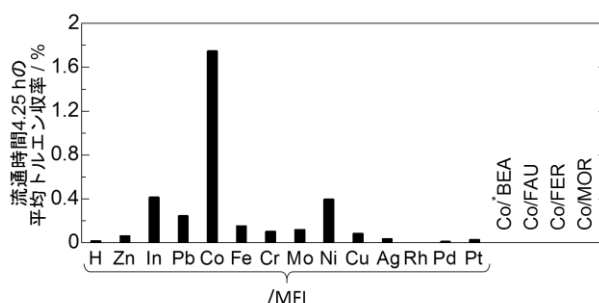


図 1 H-MFI と Metal/zeolite のメタンによるベンゼンのメチル化反応に対する活性(773 K,  $P_{\text{CH}_4} = 98.6 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2.7 \text{ kPa}$  and  $W_{\text{cat}}/F_{\text{benzene}} = 147 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{benzene}}^{-1}$ )

Co/MFI が特異的に高い活性を示し、担体のみ、および他の metal/MFI や Co/zeolite はほとんど不活性、もしくは活性が低かった。

[Al]の異なる MFI に Co/Al 比を固定し Co を担持して本反応を行ったところ、(1)に対する活性が[Al]におおむね比例することがわかった。

次に[Al] =  $1.35 \text{ mol kg}^{-1}$  の MFI を担体として Co の担持量を変えたところ、Co/Al < 0.3 ではあまり活性が見られず、Co/Al = 0.3-0.6 の範囲で急激に活性が増加した。そして Co/Al = 0.6 で最大となり、> 0.9 では減少した。

出口に備えた MS によって本反応系での生成物を定量すると、水素がトルエンよりも過剰に生成していたことから、反応式 (1) に加え、メタンの脱水素



のような副反応が進行していることがわかった。また、水素生成速度はイオン交換法で調製した Co/MFI で低く、過剰に Co を担持した Co/MFI で顕著に高かったことから、イオン交換サイト上の Co 種が(1)を、イオン交換サイト以外に存在する Co 種が(2)をそれぞれ促進することがわかった。

Co/MFI の酸性質をアンモニア IRMS-TPD 法で調べた。Co/Al = 1.0 付近までは、Co 担持量の増加に伴って Brønsted (B) 酸量が減少し、Lewis (L) 酸量が増

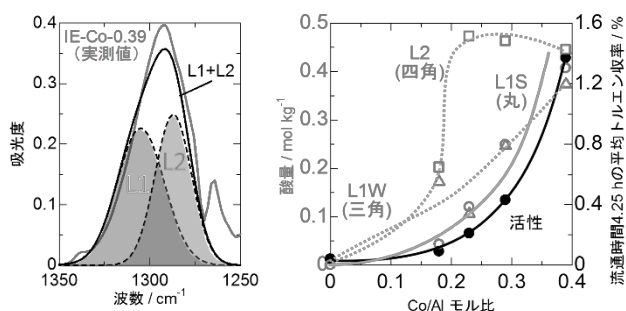


図2(左) 吸着アンモニア IR の分離例と(右) 各 L 酸量、および(1)に対する活性と Co/Al モル比の関係

加したことから、Co が MFI のイオン交換サイトに担持されたこと、イオン交換サイト上の Co 種は L 酸性であることがわかった。一方、Co/Al > 1.0 の範囲では L 酸量が減少したことから、一部の Co 種が凝集していることが示唆された。さらに IE-Co-X では、L 酸を示す吸着アンモニア IR のピーク位置が Co 担持量によって変化していたことから、図 2(左)のようにピークを 2 つに分離して定量した。すると、図 2(右)のようになり、L1 ピークのうち、高温側でアンモニアが脱離する L1S 酸性の Co 量と活性に相関が見られたため、L1S 酸性を示す Co 種が活性種であることが示唆された。

X 線吸収分光 (XAS) の結果を図 3 に示す。X 線吸収端近傍構造 (XANES) 領域のスペクトルを比較すると、測定した Co/MFI では全て X 線吸収端の位置が CoO と同じであったことから、担持されている Co 種の酸化状態が +II であることが示された。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 領域の解析から得られた動径分布関数を比較すると、IE-Co-0.39 と IMP-Co-0.6 では 0.15 nm 付近に一つだけピークが見られた。このピークは CoO の Co-O ピークよりわずかに短く、Co とゼオライト骨格酸素間の Co-O に由来すると考えられる。また、第二配位圏以上の範囲にピークが見

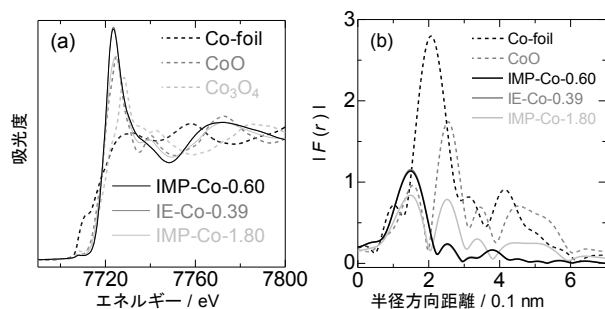


図 3 参照試料と 773 K で 1 h 窒素前処理を行った Co/MFI の(a) XANES, (b) EXAFS 領域から算出した動径分布関数

られないことから、担持されている Co が単原子レベルで分散していることが示唆される。一方 IMP-Co-1.8 では、0.15 nm に加えて、CoO と同じ 0.25 nm にも Co-O-Co 由来のピークが観測されており、Co の一部が CoO として凝集していることがわかった。これらは透過型電子顕微鏡による観察からも支持された。

次に IE-Co-X の乾燥状態での UV-vis 測定を行った。スペクトルは既報<sup>3)</sup>に従い、二価イオン交換サイト  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  サイト上の Co<sup>2+</sup> 種 [図 4(左)] を仮定して分割できた。 $\beta$ ,  $\gamma$  サイト上の Co 量は Co/Al < 0.3 の範囲で増大し、その後頭打ちになったのに対し、 $\alpha$  サイト上の Co 量は Co/Al > 0.3 で増大し、活性の挙動とかなり似ていたことから、 $\alpha$  サイト上の Co 種が活性種であることが示唆された。

以上から、MFI の  $\alpha$  イオン交換サイト上に存在する単原子状に分散した L1S 酸性の Co カチオン(+II) が (1) の活性種であり、凝集した Co 種が (2) を促進すると考えられる。

この他にも、metal/MFI 上でメタン・ベンゼン昇温反応を行い、広い温度域での反応性を調べることで、Co/MFI が特異的に活性を示す理由を明らかにした。

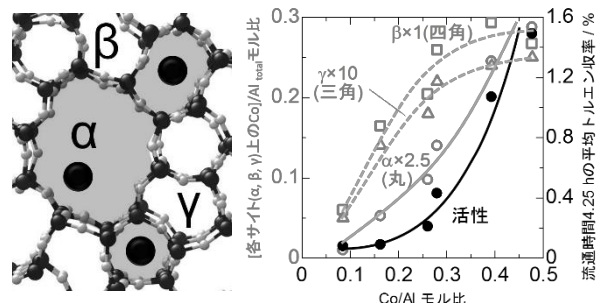


図 4(左) MFI 型ゼオライトの骨格構造と(右) 各サイト上の Co 量、および(1)に対する活性と Co/Al モル比の関係

【引用】 1) T. Baba, H. Sawada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3919 (2002).

2) N. Katada, *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018).

3) J. Dědeček, D. Kaucký, B. Wichterlová, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35**, 483 (2000).

【謝辞】 本研究の一部は JST CREST (JPMJCR17P1), JSPS 科研費 (JP19J15344) の補助を受けた。

\*片田直伸, katada@tottori-u.ac.jp

なかむらこうしろう、まつばらひとし、やまもとなか、かねはらけいご、おくむらかず、つじえつし、すがぬまさとし、かただなおのぶ



(Univ Tokyo<sup>A</sup> • Tottori Univ<sup>B</sup>) ○ Peidong Hu<sup>A</sup> • Koshiro Nakamura<sup>B</sup> • Kenta Iyoki<sup>A</sup> • Naonobu Katada<sup>B</sup> • Toru Wakihara<sup>A\*</sup>

## 1. Introduction

Methylation of benzene with methane can be an option of effective use of methane. Because of the strong C–H bond energy ( $439 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>, commonly, before reacting with benzene, methane should be transferred to methanol first, which suffers low selectivity, high energy loss and formation of byproducts. Recently, it was found that cobalt-exchanged ZSM-5 type zeolites can serve as effective catalysts for direct methylation of benzene with methane ( $\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2$ )<sup>[2]</sup>. In this study, an excellent catalytic performance in the direct methylation of benzene with methane by cobalt-exchanged ZSM-11 zeolite, which has a similar topological structure to that of ZSM-5 zeolite, is reported, and the different behaviors in the catalytic reactions between ZSM-5 and ZSM-11 zeolites are discussed.

## 2. Experimental section

ZSM-11 (Z11) and ZSM-5 (Z5) zeolites were synthesized through the conventional hydrothermal method with the same reactant composition:  $x\text{SiO}_2$ :  $1.23\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $12\text{Na}_2\text{O}$ :  $2\text{TBA}_2\text{O}$  (ZSM-11)/ $\text{TPA}_2\text{O}$  (ZSM-5):  $3600\text{H}_2\text{O}$ , where  $x = 95$  and  $50$  for the products with high (HS) and low (LS) Si/Al molar ratios, respectively. The hydrothermal treatment was carried out at  $160^\circ\text{C}$  with a rotation rate of  $40 \text{ rpm}$ . The as-made products were calcined at  $550^\circ\text{C}$  for  $5 \text{ h}$  to remove the OSDAs. Then the calcined products were ion exchanged with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution ( $1 \text{ M}$ ) once, and  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  solution ( $0.05 \text{ M}$ ) twice to obtain cobalt-exchanged zeolites.

The catalyst ( $0.3 \text{ g}$ ) was pretreated in  $\text{N}_2$  flow at  $550^\circ\text{C}$  first. Then, the reaction was conducted in a fixed-bed flow reactor at  $500^\circ\text{C}$  with  $\text{W/F} = 16 \text{ g h mol}_{\text{total gas}}^{-1}$ ,  $101 \text{ kPa}$ .

## 3. Results and discussion

ZSM-5 and ZSM-11 zeolites were successfully synthesized through the reactants with the same composition (Fig. 1(a)). The products possessed similar Si/Al ratios (high silica and low silica, respectively),

specific surface areas, and micropore volumes. However, the zeolites with higher Al content had smaller particle sizes as illustrated by SEM images, and the particle size of Z5-HS is obviously larger than that of Z11-HS (Fig. 2). In addition, the cobalt contents in the ZSM-11 were higher than that in the ZSM-5 zeolites regardless of the Si/Al ratio.

According to the results of temperature-programmed reaction (TPR), target reaction did not occur under  $400^\circ\text{C}$  on either ZSM-5 or ZSM-11 zeolites, and the toluene formation rates increased with the increasing temperature. The toluene formation rate followed the sequence:  $\text{Z11-LS} > \text{Z5-LS} > \text{Z11-HS} > \text{Z5-HS}$ . However, if the cobalt contents were also considered, the turnover frequencies (TOF) of ZSM-11 zeolites were always higher than those of ZSM-5 zeolites (Fig. 1(b)). The ZSM-11 zeolites seemed to display a higher activity and a longer life time.

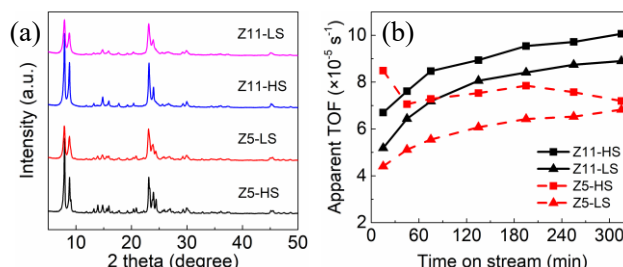


Fig. 1. (a) XRD patterns of the synthesized zeolites, and (b) the apparent turnover frequencies of the different catalysts in the direct methylation of benzene with methane.

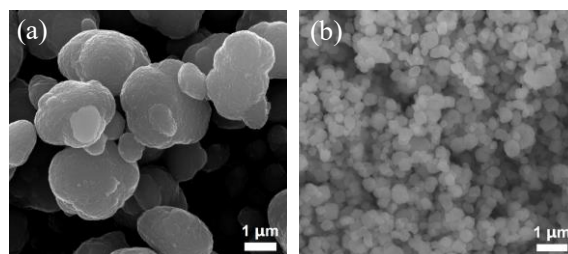


Fig. 2. SEM images of (a) Z5-HS and (b) Z11-HS.

## References

- [1] P. Tang *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2580.
- [2] K. Nakamura *et al.*, *ChemCatChem* **2018**, 10, 3806.

\* Toru Wakihara, wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

ほうぺいどん・なかむらこうしろう・いよきけんた・かただなおのぶ・わきはらとおる

(早稲田大<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) ○粕谷 壮史<sup>A</sup>・\*松方正彦<sup>A,B</sup>

## 1. 緒言

気候変動の抑制のため二酸化炭素を回収・原料化し、有用な化学基礎品へ転換する CCU (Carbon Capture and Utilization) に着目した。回収した二酸化炭素由来の合成ガスから、FT 合成により軽質オレフィンに直接合成できる触媒の開発を目的とした。FT 合成では SF 分布則によって幅広い炭素数の生成物が得られるが、これを破るためにゼオライトの酸触媒能と形状選択性の利用が提案されている。特に活性金属をゼオライト内部に内包した触媒には十分な形状選択性を期待される<sup>1)</sup>。しかし、活性金属を内包する際、水熱処理により活性金属種が難還元性種に変化する<sup>2)</sup>ことから還元条件が高温・長時間化することが課題となっている。そこで我々は活性金属の Co が難還元性に変化する原因を解明し、それをもとに最適な Co の内包手法を検討することを目的とした。

## 2. 実験

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 水溶液を用いて、incipient wetness impregnation 法により Silicalite-1 に Co を担持した。Co の担持後、イオン交換水、TPAOH、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O を加え 170℃、24 h の水熱処理を施した。この後処理によって Co をゼオライト内部に内包した。

Co の状態の評価には H<sub>2</sub>-TPR、XPS を用いた。Co が内包されたかを評価するために TEM による観察および XPS による表面組成分析を用いた。

## 3. 結果と考察

水熱内包処理前の Co/Silicalite-1、および水熱内包処理後の Co 内包触媒 (Co@Hollow Sil-1) の H<sub>2</sub>-TPR の測定結果をそれぞれ Fig. 1 (a)(b)に示す。水熱処理後 Co の還元温度が著しく高温化し難還元性の Co-aluminate<sup>3)</sup> が生成したことが示唆された。

この難還元性 Co 種の生成する原因となる過程を①TPAOH の添加②Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O を添加、の 2 つの可能性に切り分けて検討した。TPAOH を加えずに水熱処理を施した場合の H<sub>2</sub>-TPR の結果を Fig. 1(c)に示す。これより、塩基条件下の水熱処理によって難還元性の Co 種が生成することが明らかになった。次に、Al 源を加えないで水熱処理を施した場合の H<sub>2</sub>-TPR の結果を Fig. 1(d)に示す。この場合には難還元性の Co 種の生成が大きく抑制された。また、TPAOH の一部 TPABr で置換して TPA+の濃度を固定し、OH-の濃度を変化させて水熱処理を行い、その際の溶液中の Co 量を定量した結果を Fig. 2 に

示す。TPAOH のみの条件下では液相に Co は存在しないが、OH-の濃度が小さくなるに従って液相中の Co 濃度が増加した。これは担持された Co の多くが水熱処理中に担体から離脱し、この離脱した Co が塩基条件下で速やかに沈殿したことを示唆する。

以上から、水熱処理中に起こる現象として次のことが考えられる。i) 塩基条件による水熱処理でゼオライト中の Si が溶解。ii) 溶液中の Al と Si が塩基条件下で溶解度の小さい aluminosilicate として沈殿を生成。iii) 沈殿が生じる際に溶液に溶け出した Co は Co, Si, Al を含んだ難還元性種を生じる。この難還元性の Co 種の生成原因から、ZSM-5 を担体とすれば Al が骨格に固定され、さらに Co をイオン交換サイトに安定に固定できるという発想を得た。そこで担体に ZSM-5 を用いた Co 内包触媒 (Co@Hollow ZSM-5) を調製した。Fig. 1(e)に示すように、Co の還元ピークの高温化が抑制された。

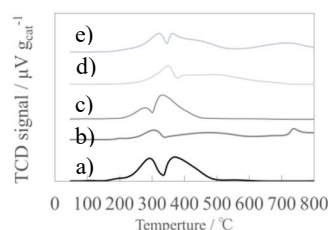


Fig. 1 H<sub>2</sub>-TPR profiles of Co/Silicalite-1(a), Co@Hollow Sil-1(b), without TPAOH HT treated Co/silicalite-1 (c), without Al HT treated Co/silicalite-1(d) and Co@Hollow ZSM-5(e).

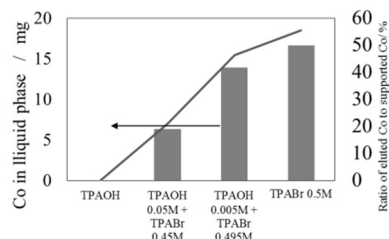


Fig. 2 Co content in liquid phase with different TPAOH concentration.

1) J. H. Lee *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58** (2019) 5140-5145.

2) D. Farrusseng *et al.*, *J. Catal.*, **332** (2015) 25-30

3) A. Y. Khodakov *et al.*, *Chem. Rev.* **107** (2007) 1692-1744

松方 正彦 mmatsu@waseda.jp

かすや そうし・まつかた まさひこ

(北大院総化<sup>A</sup>・北大院工<sup>B</sup>) ○菊原一将<sup>A</sup>・荻野勲<sup>\*B</sup>・向井紳<sup>B</sup>

## 1. 緒言

ゼオライト型材料に含まれる欠陥サイトは特異な触媒作用を示すことが知られている<sup>1)</sup>。また、欠陥サイトは  $\text{CO}_2$  吸着能を示す有機化合物の導入サイトとして機能することが知られており<sup>2)</sup>、欠陥サイトを積極的に材料合成や触媒反応に活用することが期待されている。一方、MWW 型ゼオライト層状前駆体の純シリカ類似体(Si-MWW-P)には、シート表面に存在する SiOH 以外にも多量の欠陥サイトが存在することが報告されている<sup>3)</sup>。その欠陥サイトはカチオン性の構造規定剤(SDA)と相互作用しており、特定の位置に存在していると考えられる。

そこで本研究では、Si-MWW-P に含まれる欠陥サイトを利用して高分散金属担持触媒を合成することを目指した。

## 2. 実験方法

Si-MWW-P は、ヘキサメチレンイミン(HMI)、*N,N,N'*-トリメチル-1-アダマンタアンモニウムヒドロキシド(TMAdaOH)を含み、 $\text{Na}^+$ を含まないゲルを使って合成した。得られた Si-MWW-P に *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)とアミノ基を有するもしくは有さない種々のアルコールを加えて  $150^\circ\text{C}$  で加熱攪拌することで SDA 抽出を行い、濾過分別後、蒸留水による洗浄を行った。また、SDA 抽出の際に白金錯体も加えることで白金導入試料を合成した。その後白金導入試料については空気雰囲気下で焼成後、水素雰囲気下で還元を行った。

得られた試料は粉末 X 線回折(PXRD)測定、熱重量分析(TGA)、元素分析、固体 NMR( $^{13}\text{C}$  および  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR)分析を用いて評価し、白金担持試料は  $\text{H}_2\text{-D}_2$  交換反応および  $\text{C}_2\text{H}_4$  水素化反応で触媒性能を評価した。

## 3. 結果と考察

合成した前駆体と抽出処理後試料の PXRD パターンより、抽出処理後の試料については、いずれも層状構造に起因する(002)ピークが(100)ピークと同程度まで高角側へシフトしていることが確認された。また、TGA の結果からは、処理による含有有機物量の減少が確認された。これらの結果は層間に存在する SDA が抽出され、層間が収縮したことを示す。一方、エチレングリコールを用いて SDA 抽出を行った試料をよく洗浄した後、重炭酸コリン(CBC)水溶液に浸漬したところ、Fig. 1 に示す PXRD パターンが得られ、CBC が層間に導入されたことによる層間拡張が示された。このことから本抽出処理による層表面の SiOH 同士の脱水縮合は限定的であるものと考えられる。

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルを Fig. 2 に示す。Si-MWW-P では欠陥サイトに由来する大きな共鳴ピー

クが  $-94$  ppm 付近に観察された。一方アルコールで処理したものでは相対強度が低下した。また、 $^{13}\text{C}$  MAS NMR の結果から抽出処理後の試料でアルコール由来のピークが確認された。以上の結果から欠陥サイトへのアルコールのエステル化が示唆された。発表では白金担持試料の評価結果についても報告する。

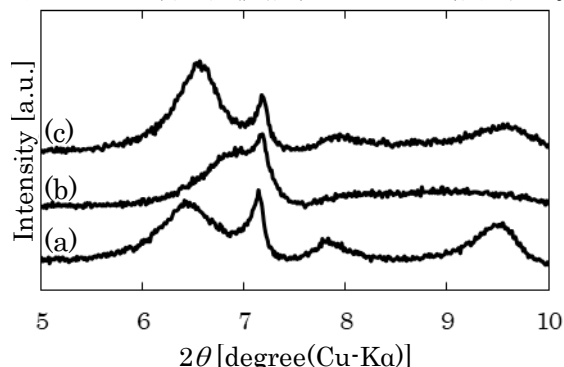


Fig. 1 試料の PXRD パターン  
(a) Si-MWW-P (b) エチレングリコール+DMF 処理後 (c) CBC 浸漬後

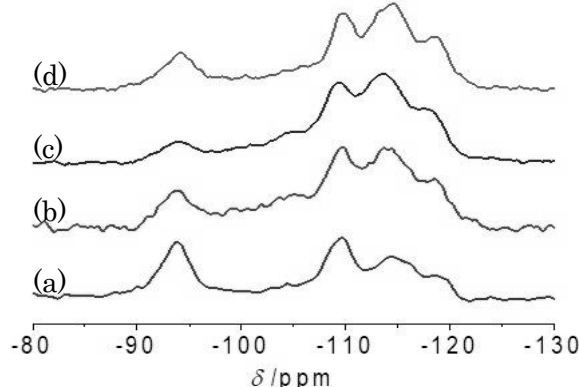


Fig. 2 試料の  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトル  
(a) Si-MWW-P (b) エチレングリコール+DMF 処理後 (c) 2-アミノ-1-ブタノール+DMF 処理後 (d) 1,3-ジアミノ-2-プロパノール+DMF 処理後

## 4. 謝辞

本研究は JSPS 科研費 17H03449 の助成を受けたものです。また、使用した TMAdaOH は SACHEM Inc.より提供を受けたものです。

## 5. 参考文献

- 1) Ichihashi, H. et al. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *221*, 359–366
- 2) Mohamad, H.K. et al. *J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, 19640–19646
- 3) Camblor, M.A. et al. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2415–2417

\*荻野勲, iogino@eng.hokudai.ac.jp

きくはらかずまさ・おぎのいさお・むかいしん

(鳥取大 GSC 研究セ) ○中島一樹\*・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

## 1. 緒言

重質油中の多環芳香族炭化水素を部分水素化してテトラリン誘導体へ転換し、開環してベンゼン誘導体を製造できれば、化成品原料やガソリンとしての利用に繋がる。固体酸によるテトラリン転換反応では大細孔に強 Brønsted 酸点が多い\*BEA ゼオライトが他の触媒より高い活性を示したが、開環に加え環収縮、水素化・脱水素などが併発するため目的物選択性が低かった(図 1)<sup>1)</sup>。ゼオライトに貴金属を担持させると副反応の水素化・脱水素活性が高くなることがわかっている<sup>2)</sup>ので、本研究では卑金属(Ni, Co, Fe, Mo)を\*BEA ゼオライトに担持させ、影響を調べた。

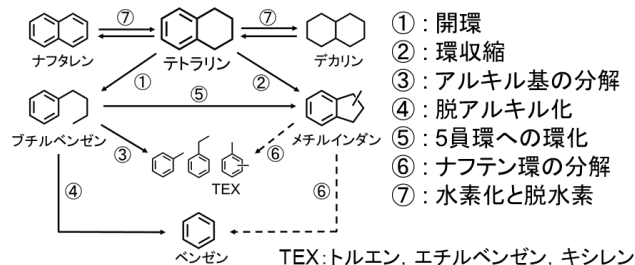


図 1 テトラリン転換の主な反応経路。

## 2. 実験

\*BEA ゼオライト (Si/Al<sub>2</sub>=28, 東ソー) 上に各金属量が 5 または 20 wt% となるように前駆体 [Ni, Co, Fe: 硝酸塩, Mo: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·H<sub>2</sub>O] を水溶液中で含浸した。蒸発乾燥後に 110 °C で一晚乾燥し、500 °C で 3 h 空気焼成して触媒 X-M (X: 担持量 (wt%), M: 金属, 担持金属が無い場合には“None”と表記) を調製した。結晶性を粉末 X 線回折(装置: Rigaku Ultima IV, 特性 X 線: CuKα) で評価した。反応では固定床流通反応装置内に触媒 0.2 g を詰め、大気圧の水素流中 550 °C で前処理した後、全圧 4 MPa, 350 °C で水素/テトラリンモル比=8 の混合物を  $W_{cat}/F_{tetralin} = 12 \text{ g h mol}^{-1}$  で供給した。液体生成物を氷温で回収し、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで分析した。

## 3. 結果と考察

図 2 に XRD パターンを示す。担持量 5 wt% ではないずれも\*BEA ゼオライトのみが見られたが、20 wt% では添加した金属の酸化物も観察され、酸化物粒子の凝集が示された。20-Ni と 20-Mo では特に酸化物のピークが顕著で、他方 20-Co や 20-Fe では\*BEA の回折線の強度が低下した。ゼオライト結晶構造の部分的な変化、あるいは非晶質シリケートの形成が推測される。図 3 に担持金属触媒上でのテトラリン転換反応の結果を示す。5-Co より 20-Co の活性が高く、また 5-Ni, 20-Ni, 20-Co では C6 シクロアルカン(シクロヘキサン, メチルシクロペンタン) 選択率が高かった。凝集した Ni, Co 種は高い水素化活性を持ち、C6 シクロアルカンを生成したと考えられる。20-Ni は 5-Ni より低

活性で、凝集した Ni 種によって炭化水素の拡散速度が低下し、活性が低下したと推測される。5-Fe と 5-Mo は None とほぼ同じ転化率を示し、ベンゼン誘導体選択率が高かった。しかし 20-Fe では活性が低下し、ナフタレン選択率が増えた。20-Mo では活性とベンゼン誘導体選択率が少し減少した。分散した Fe と Mo 種はベンゼン誘導体の生成に寄与すると考えられる。一方凝集した Fe 種はテトラリンの脱水素を進行させナフタレンを生成し、凝集した Mo 種はマイクロ細孔を閉塞して活性と選択率が減少したと考えられる。Fe と Mo は副生成物(メチルインダンおよび、捕集・検出されない気体・重質成分)を減らし、ベンゼン誘導体選択率を向上させたことがわかった。

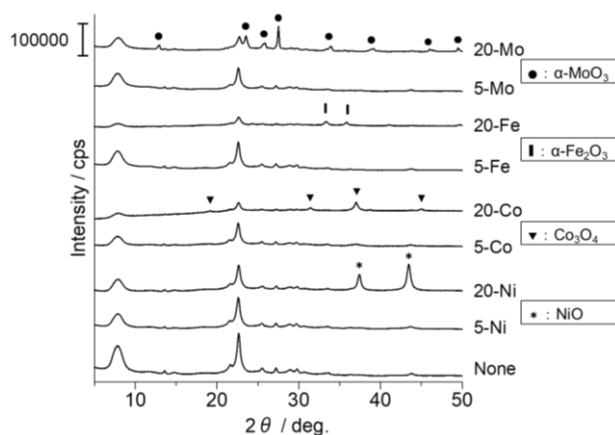


図 2 XRD.

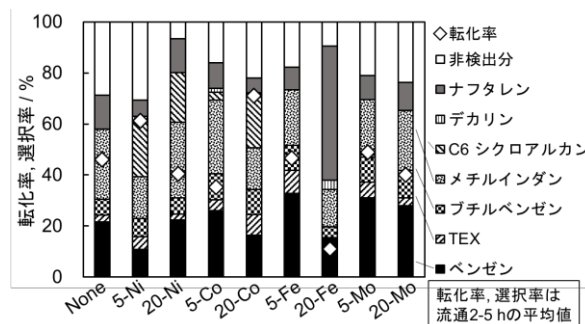


図 3 テトラリン転換反応に対する活性・選択性。選択率は凡例に示した順に積み上げて表示している。

1) 中島ら, 第 124 回触媒討論会 A, 3120 (2019).

2) D. E. Resasco et al., *J. Catal.*, **228**, 100 (2004).

**謝辞** 本研究の一部は経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。また別の一部は JSPS 科研費 16H04568 の助成を受けた。

\*中島一樹, kazuki.catal.t.univ@gmail.com

なかじまかずき, すがぬまさとし, つじえつし, かなだなおぶ



(鳥取大 GSC 研究セ) ○大谷明央\*・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

## 1. 緒言

我々はグルタミン酸をピログルタミン酸へ環化した後、高圧水素中 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上でピログルタミノールを経由して 2-ピロリドン合成する方法を見出した(図 1)<sup>1)</sup>。本反応における担持 Ru 触媒の活性には担体の影響が大きく、MFI ゼオライトに担持させた場合に 2-ピロリドン収率が向上することがわかった<sup>2)</sup>。そこで本研究では種々のゼオライトに担持した Ru 触媒のピログルタミン酸から 2-ピロリドンの合成に対する性能を調べた。

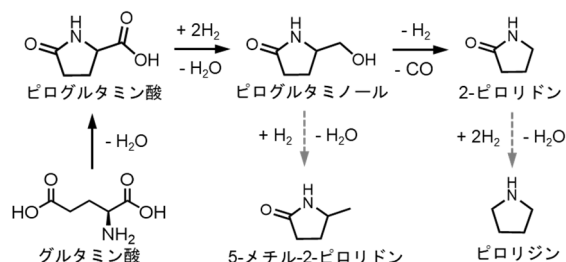


図 1 グルタミン酸から 2-ピロリドンへの経路

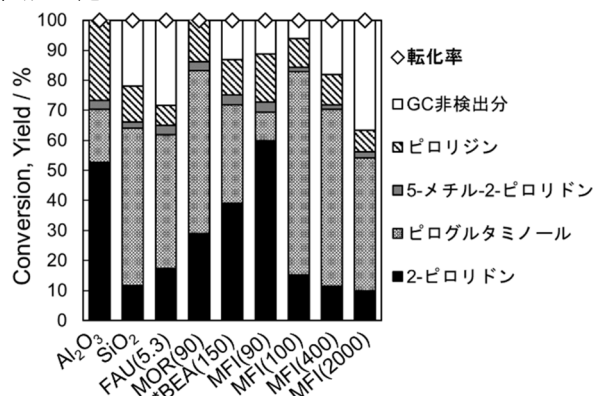
## 2. 実験

10 mmol L<sup>-1</sup> の RuCl<sub>3</sub> 水溶液をアンモニア水で pH 3 にし、担体 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: JRC-ALO-6, SiO<sub>2</sub>: JRC-SIO-13, FAU: JRC-Y-5.3NA, \*BEA: JRC-Z-HB150(1), MOR: JRC-Z-HM90(1), MFI(90): JRC-Z5-90NA(1) (以上、触媒学会配布), MFI(100): MT-100, MFI(400): MT-400, MFI(2000): MT-2000 (以上、水澤化学工業のシルトン)) を加えて Ru が 5 wt% となるように含浸させ、蒸発乾燥後 110 °C で一晚乾燥させ、6 mL min<sup>-1</sup> の水素流中 300 °C で 3 h 処理して触媒を調製した。担体の N<sub>2</sub> 吸着測定を BELSORP-max (マイクロトラック・ベル) で行った。反応は 26 mmol L<sup>-1</sup> のピログルタミン酸水溶液 50 mL と触媒 0.2 g をオートクレーブ(内容積 120 mL) に入れ、2 MPa の水素中 160 °C で 2 h 攪拌して行った。水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで生成物を分析した。

## 3. 結果と考察

図 2 にさまざまな担体上の Ru 触媒によるピログルタミン酸の転化率と生成物の収率を示す。いずれの触媒でも転化率は 100% だった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体上では 2-ピロリドンが主に生成し、中間体のピログルタミノール、逐次水素化されたピロリジンも生成した(図 1)。SiO<sub>2</sub> 上では 2-ピロリドン収率が低かった。MFI のうち比較的 Al の多い MFI(90) と他のゼオライトを比較すると、2-ピロリドン収率は FAU < MOR < \*BEA < MFI の順であった。しかし MFI の Al を減らすと (Si/Al<sub>2</sub> 比を高くすると) 2-ピロリドン収率が低下した。全体を通じて、2-ピロリドン収率が低いときにはピログルタミ

ノール収率が高く、2-ピロリドン収率はピログルタミノールの脱水素・脱カルボニル活性を示していることがわかった。

図 2. さまざまな担体上の Ru 触媒によるピログルタミン転化率と生成物収率。( )内は Si/Al<sub>2</sub> を示す。

本反応系の反応物・中間体はゼオライトの 8-ring 以下の細孔には入らないと考えられるので、8-ring 以下の情報を無視すると、酸型ゼオライトの酸強度は FAU < MOR(in 12-ring) < \*BEA < MFI の順で<sup>3)</sup>、前述の 2-ピロリドン収率の序列と一致した。酸型における酸強度は金属交換ゼオライトにおいてはイオン強度を示し、イオン強度が強いほど Ru が本反応に適した電子状態になると推測される<sup>2)</sup>。他方、Si/Al<sub>2</sub> が高いほど MFI ゼオライトの外表面積が低下した(表 1)、このとき 2-ピロリドン収率が低下したことから、MFI の 10-ring 内では反応に関係する物質の拡散が遅く、外表面や外表面近くの Ru しか反応に寄与しなかったためと考えられる。

表 1. MFI ゼオライト担体のマイクロ細孔容積 (P/P<sub>0</sub> = 0.01 での N<sub>2</sub> の凝縮量から) と外表面積 (t-plot 法)。

Si/Al <sub>2</sub> 比	マイクロ細孔容積 / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	外表面積 / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
90	0.185	111
100	0.190	20
400	0.172	5
2000	0.173	3

本研究の一部は、JSPS 科研費(課題番号 18K14261)の支援を受けた。

- 1) S. Suganuma, et al., *ChemSusChem*, **12**, 1381 (2019).
- 2) 大谷明央ら, 第 49 回石油・石油化学討論会, 1D09.
- 3) 中島一樹ら, 第 124 回触媒討論会 A, 3120.

\*大谷明央, akak.otani@gmail.com

おたにあきひろ, すがぬまさとし, つじえつし, かただなおのぶ



(秋田大院理工) ○小笠原正剛\*・井上晃汰・森田史斗・齊藤寛治・加藤純雄

## 1. 緒言

ガソリンエンジン自動車には、排ガスに含まれる有害成分を浄化するために三元触媒が用いられている。当研究室では、三元触媒の担体材料として 2~3 nm の細孔と粒子間隙による数十 nm の細孔を有するメソポーラスシリカ (Bimodal mesoporous silica : BMS) に注目し評価してきた。これまでに、BMS 担持 Pt 触媒 (Pt/BMS) は粒子間隙由来の細孔は構造規定剤由来の細孔より高温まで維持でき、触媒活性の向上に有効であることを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、さらなる活性向上を目的として K を添加した Pt/BMS を調製し、 $C_3H_6$ - $O_2$  反応に対する触媒活性評価を行った。

## 2. 実験

TEOS とセチルトリメチルアンモニウムクロリドの混合溶液に  $NH_3$  水溶液を添加し、得られた沈澱を乾燥した。その後、空气中 550 °C で 3 h 焼成し BMS を得た<sup>2)</sup>。BMS に Pt 担持量が 1 mass% となるよう  $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$  水溶液を含浸し、乾燥した。その後、K 担持量が 0.5 または 1 mass% となるよう  $KNO_3$  水溶液を含浸し、乾燥した。得られた粉末を空气中 600 °C で 3 h 焼成し担持 Pt 触媒を調製した。また、比較触媒として市販の  $\gamma$ - $Al_2O_3$  を担体に Pt を 1 mass% 担持した  $Pt/Al_2O_3$  を調製した。

$C_3H_6$ - $O_2$  反応に対する触媒活性評価は固定床流通反応装置を用いて行った。粒径 355~600  $\mu m$  に整粒した触媒 0.1 g を石英ガラス製反応管に充填し、前処理として 1.5%  $O_2/He$  気流中において 600 °C まで昇温し 10 min 保持した。反応ガス組成は  $C_3H_6$  (1500 ppm)- $O_2$  (9000 ppm)-He (Balance) とし、総流量 500  $cm^3/min$  で流通させ、100~600 °C の範囲で測定を行った。反応後のガス成分は、ガスクロマトグラフにより分析した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に  $Pt/Al_2O_3$ 、 $Pt/BMS$  および  $Pt-K/BMS$  の窒素吸着等温線から DH 法により求めた細孔径分布を示す。いずれの試料も 10~50 nm 程度の細孔を有しており、BMS については 3 nm 以下の細孔が認められたが、このピーク面積は K 量の増加に伴い減少した。このとき、粒子間隙による 10~50 nm の細孔の変化は小さいことがわかった。 $Pt/BMS$ 、 $Pt-0.5\%K/BMS$  および  $Pt-1\%K/BMS$  の BET 比表面積は、994  $m^2/g$ 、755  $m^2/g$  および 527  $m^2/g$  であり、K 添加により構造規定剤由来の細孔および比表面積が減少した。

Fig. 2 に  $Pt/Al_2O_3$ 、 $Pt/BMS$  および  $Pt-K/BMS$  を用いた  $C_3H_6$ - $O_2$  反応における  $C_3H_6$  転化率の温度依存性を示す。

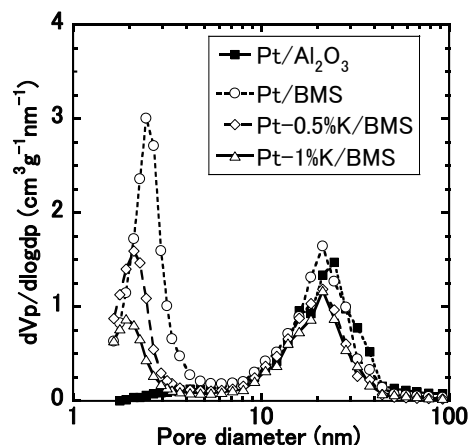


Fig. 1  $Pt/Al_2O_3$ 、 $Pt/BMS$  および  $Pt-K/BMS$  の細孔径分布

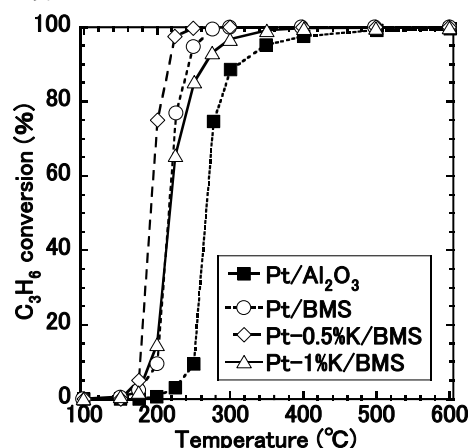


Fig. 2  $Pt/Al_2O_3$ 、 $Pt/BMS$  および  $Pt-K/BMS$  を用いた  $C_3H_6$ - $O_2$  反応における  $C_3H_6$  転化率の温度依存性

$C_3H_6$  転化率が 50% に達する温度  $T_{50}$  を比較すると、 $Pt-0.5\%K/BMS$  は 190 °C、 $Pt-1\%K/BMS$  は 217 °C であり、 $Pt/Al_2O_3$  ( $T_{50}=266$  °C) よりも低温から活性を発現した。また、 $Pt-0.5\%K/BMS$  は K 未添加の  $Pt/BMS$  ( $T_{50}=216$  °C) よりも低温で高活性を示した。以上の結果から、 $Pt/BMS$  に K 添加を行うと触媒の比表面積は低下するが、少量であれば低温活性の向上に有効であることがわかった。

## 文献

- 1) 井上晃汰ら、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会講演要旨集、1P40 (2017)
- 2) N. Qiao *et al.*, *Chin. J. Catal.*, **36**, 1686-1693 (2015)

\*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか、いのうえこうた、もりたふみと、さいとうかんじ、かとうすみお

## 1. 緒言

近年、重質留分の需要が減少している一方、ガソリンなどの軽質留分は需要が高いため、接触分解による軽質留分への転換において高活性で高選択的な触媒の開発が求められている<sup>1-6)</sup>。接触分解で用いられる一般的な触媒は強い酸強度とミクロ孔を持つゼオライトと、弱い酸強度とメソ孔を持つマトリックスを混合した混合触媒が用いられている。

本研究では、触媒粒子の内側にミクロ孔を、外側にメソ孔を有するゼオライト含有階層構造触媒を、ゼオライト調製時に同時にゲル骨格補強法(Gel Skeletal Reinforcement, GSR)を用いることにより 1 ステップで調製した。さらに *n*-ドデカンの接触分解反応におけるそれらの反応性について検討した。

## 2. 実験

ゼオライト含有階層構造触媒は、コロイダルシリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、 $H_2O$ 、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)を用いて水熱合成法で作製した。ゼオライト調製時に、同時に GSR 法の補強溶液としてヘキサメチルジシロキサン(HMDS)と無水酢酸(AA)溶液を加えた。ステンレス製の密封乾燥容器を用い、 $150^\circ C$  で 48 時間保持して結晶化を行い、その後焼成を  $550^\circ C$  で 6 時間行った。作製した触媒は硝酸アンモニウムを用いてカチオン交換を行った。ゼオライト含有階層構造触媒の表記は、GSR-10HS-H-ZSM-5 を例にすると、骨格補強を表す GSR、 $SiO_2$  に対する補強溶液中の HMDS のモル比 0.1 に 100 をかけた値として 10、HMDS の略称 HS、カチオンの型  $H^+$  を表す H(C の場合、カチオンは  $Na^+$ )を ZSM-5 の前に表記する。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD、XRF、TEM、窒素吸脱着および  $NH_3$ -TPD 測定と TGA によるコーク定量を行った。

反応は、固定床流通式反応装置を用い、触媒 1.0 g、 $500^\circ C$ 、*n*-ドデカン ( $n-C_{12}H_{26}$ ) 1.3 ml/min、80 秒間の条件で行った。その後窒素 (30 mL/min)を用い、気体および液体生成物を回収し、GC-FID で分析した。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に補強液の増加による生成する階層構造触媒の構造変化の様子を示した。XRD 測定により、作製したゼオライト含有階層構造触媒は 100HMDS/ $SiO_2$  モル比が 13 以下の場合に ZSM-5 に特徴的なピークを示し、補強溶液量を増加させると ZSM-5 のピークの減少が見られた。窒素吸脱着測定では 12HS、13HS 階層構造触媒で 22 nm の大きな細孔径が得られ、特に 13HS 触媒では大きなメソ細孔容積を示し

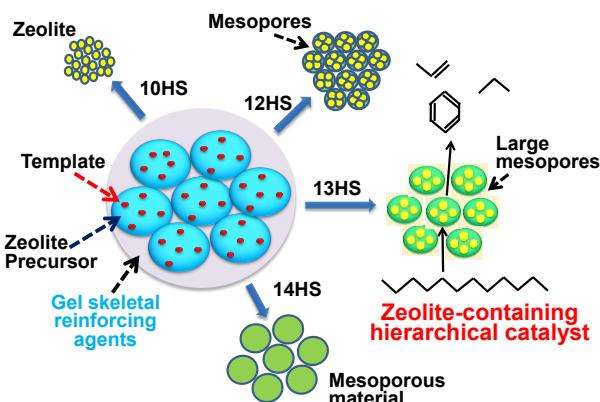


Fig. 1 Hypothetical images of zeolite-containing hierarchical catalysts prepared using different amounts of the gel skeletal reinforcing agents.

た。一方、10HS 触媒ではほとんどメソ細孔が得られず、14HS 触媒ではほとんどがメソ細孔から構成されていた。以上より、12HS、13HS 触媒はミクロ細孔とメソ細孔からなる階層構造であることがわかった。

接触分解反応における生成物分析の結果、HZSM-5 と比較して骨格補強を行った 12HS と 13HS ではパラフィン量が減少し、オレフィン量が増加、芳香族量がわずかに減少した。このことから、これらの触媒では H-ZSM-5 と比較して水素移行が抑えられたことによって、オレフィン量が増加したと考えられる。また、12HS 階層構造触媒においてガソリン留分である C5-C11 の割合が 35 wt% で最も高い選択率を示した。さらに、階層構造触媒では多分枝/単分枝比が増加し、iso-/*n*-比が減少した。このことは、メソ細孔を有する階層構造のため、物質の拡散が促進され分解が促進されたことが関係していると考えられる。

## 4. まとめ

ZSM-5 調製時にゲル骨格補強法を適用することにより、ゼオライトと 10nm 以上の大きなメソ孔を同時に含む階層構造触媒を調製することができた。また、これらの触媒は H-ZSM-5 単独触媒よりも高い *n*-ドデカンの分解活性を示した。

引用文献 1) A. Ishihara, A review paper, Fuel Process. Technol., 194 (2019) 106116. 2) A. Ishihara, et al., Catal. Sci. Technol., 2019, 9, 3614. 3) Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 14394. 4) Micropor. Mesopor. Mater., 233 (2016) 163. 5) Fuel Process. Technol., 161 (2017) 8. 6) Catal. Today, 303 (2018) 123.

\*石原 篤, [ishihara@chem.mie-u.ac.jp](mailto:ishihara@chem.mie-u.ac.jp)

いしはらあつし・もりかずや・もりこうき・はしもとただのり・なすひろゆき

(Sch. Eng., University of Toyama) Xiaobo Feng, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, ○Noritatsu Tsubaki\*

## 1. Introduction

Inserting carbonyl groups into organic chemicals to produce carbonyl-containing chemical compounds is a crucial process in chemistry. Zeolite is one promising catalyst family for carbonylation reactions because of their advantages of green synthesis, easy separation from the products and the ability of regeneration. However, the number of zeolite candidates for this reaction is fairly low. Until now, only MOR and ZSM-35 zeolites have been discovered to exhibit their catalytic performance for dimethyl ether (DME) carbonylation reaction. However, both zeolites suffer from rapid deactivation because their channels are easily blocked by the deposition of coke species.

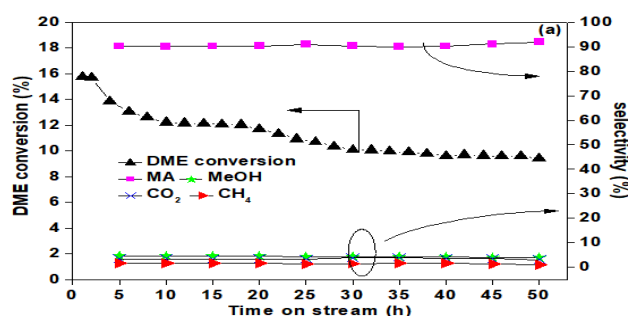
In this study, we report a new zeolite EU-12 that has excellent carbonylation performance for DME conversion to produce methyl acetate (MA). Compared to MOR and ZSM-35, EU-12 exhibits better stability and higher MA selectivity. The discovered EU-12 zeolite for DME carbonylation reaction is very promising and can also be extended to other carbonylation reactions to broaden the application of heterogeneous solid catalysts for the green synthesis of organic chemicals. This finding will also inspire the development of other new zeolite candidates for more efficient carbonylation reaction.

EU-12, an Edinburgh University-twelve (ETL)-type zeolite, was first reported by Araya et al. in 1986 as a new ETL-type zeolite. EU-12 zeolite has a unique framework topology that contains two-dimensional types of straight 8-MR ( $4.6 \times 2.8$  and  $5.0 \times 2.7$  Å) channels along the c-axis. The special feature of EU-12 zeolite has attracted our attention because of its special 8-MR channels, which suggests its potential ability for preferential CO adsorption with methoxyl species to generate acetyl groups.

## 2. Experiment and results

EU-12 zeolite was synthesized at 150 °C for 7 days with a composition of 2.0ChCl: 0.3Rb<sub>2</sub>O: 0.7Na<sub>2</sub>O: 0.25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5SiO<sub>2</sub>: 100H<sub>2</sub>O. We test the catalytic performance of the EU-12 zeolite for DME carbonylation

from 220 °C to 240 °C at 1.5 MPa. It is found that the EU-12 zeolite shows better catalytic performance for DME carbonylation at 220 °C. The DME conversion becomes stable after reaction for 30 h and MA selectivity is always higher than 90% with only few methanol and hydrocarbon as by-products at 220 °C (Fig. 1).



**Fig. 1** The catalytic performance of DME carbonylation on EU-12 zeolite at 220 °C and 1.5 MPa; reaction condition: feed gas: 3.03% Ar/4.13% DME/92.84% CO; flow rate= 20 mL/min, weight<sub>(zeolite)</sub>=0.5 g.

The reaction mechanism of DME carbonylation over EU-12 zeolite was also studied using in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFTS) spectroscopy. It seems that the DME carbonylation over EU-12 zeolite obeys the mechanism of methoxyl groups on Brønsted acidic sites interacting with the activated CO group by Lewis acidic sites to generate the intermediate of acetyl groups. Based on the analysis results of TG and BET, we found that the deposited coke was formed mainly on the external surface of zeolite during the carbonylation reaction. The internal zeolite pores and channels were not affected at all. The coke deposition mechanism on this EU-12 zeolite is completely different from that known for other zeolite catalysts. The coke formation on zeolites such as MOR and ZSM-35 in the carbonylation reaction usually occurs inside the zeolite pores and channels, resulting in their quick deactivation. Therefore, the specific coke formation mechanism of EU-12 is favorable for its excellent stability.

Noritatsu Tsubaki (椿範立), [tsubaki@eng.u-toyama.ac.jp](mailto:tsubaki@eng.u-toyama.ac.jp)

(東工大) ○陸遥・Simancas Raquel・朴成植・野村淳子・横井俊之\*

## 1. 緒言

TNU-9 ゼオライト (TUN) は 2006 年に構造コードが認定された比較的新しいゼオライトである。ZSM-5 (MFI) と同様に 3 次元酸素 10 員環構造を有しており、様々な応用が期待されているが、合成検討が十分でなくその触媒応用も限られている。今回、TNU-9 ゼオライトの結晶化過程における有機構造規定剤 (OSDAs) による影響の検討、ならびに *n*-hexane のクラッキング反応への応用を行った。

## 2. 実験

1,4-bis(*N*-methylpyrrolidinium)butane (1,4-MPB) の他、1,4-MPB の先駆体である 1,4-dibromobutane (1,4-DBB) と 1-methylpyrrolidinium (1-MP) も OSDAs として TNU-9 の合成に用いた。母ゲルのモル組成は 1 Si: 0.05 Al: 0.6 Na: 25 H<sub>2</sub>O: *x* OSDAs とし、(OSDAs として①0.15 1,4-MPB、②0.15 1,4-MPB: 0.15 1-MP、③0.15 1,4-DBB: 0.45 1-MP の 3 通りを検討した。母ゲルを室温で 24h 攪拌してから 160 °C で 3~14 日間水熱合成を行った<sup>[1]</sup>。焼成及びイオン交換により H<sup>+</sup>型ゼオライトに変換した。比較用の ZSM-5 は 1 Si: 0.066 Al: 0.37 Na: 25 H<sub>2</sub>O の母ゲルから合成し、Beta は市販品 (CP814E, Zeolyst) を用いた。構造解析は XRD、SEM、CHN 元素分析、N<sub>2</sub> 吸脱着、ICP-AES、NH<sub>3</sub>-TPD などにより行った。

*n*-hexane クラッキング反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。成形した触媒 20 mg を石英管に入れ、Ar 流通下 600 °C で 1 時間の前処理を行った後、Ar をキャリアガス (10 ml min<sup>-1</sup>) とし、反応温度 500~600 °C で *n*-hexane (接触時間、3.25 g-cat. h mol<sup>-1</sup>) のクラッキング反応を行った。生成物は GC-FID で分析した。

## 3. 結果及び考察

3 つの OSDAs の組み合わせで 3~9 日間水熱合成で得られた生成物の XRD パターンを Fig. 1 に示す。TNU-9 は MWW 構造のある中間体を経由し生成され、9 日で 3 つとも同程度の結晶化度を示した。そして 9 日目のサンプルとも同程度の Si/Al 値 (Si/Al=14) 及び有機物含有率 (CNH wt.% = 13%) を示した。合成条件①の場合に結晶化時間 7 日目と 9 日目の SEM 像を Fig. 2 に示す。7 日はシート状のものがと 9 日目では約 0.8 µm の棒状粒子が観察された。

興味深いところに母ゲルに含まれた OSDA によって結晶化速度が異なっていた。合成条件①では、7.5 日目には TUN 型のピークが観測され始めたのに対し、合成条件②、③では 8.5 日目であった。ICP による Si/Al 値及び CNH による有機物質含有率の時間と共での変化は XRD パターンの変化と一致しました。1-MP を添加することで若干結晶化が遅くなったり、XRD パターンから微量な不純物 (2θ = 20.8°) の生成も確認された。

*n*-hexane クラッキング反応結果、TNU-9 ゼオライト触媒は、同程度の酸量をもつ ZSM-5 と Beta より高いヘキサン転化率を示した。600 °C の反応温度で TNU-9 は高いプロピル選択率を示した。発表ではゼオライト触媒の構造による生成物の選択性について議論する。

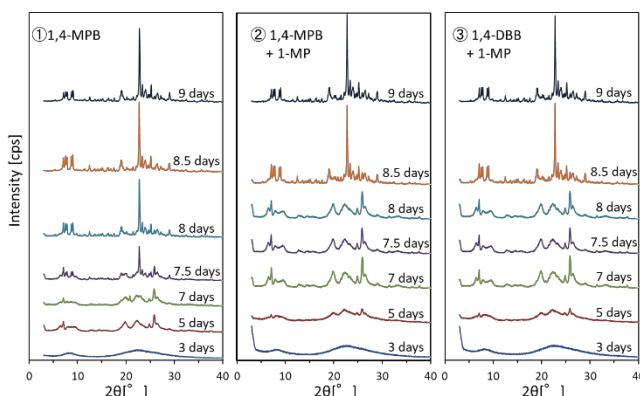


Fig. 1 XRD patterns of TNU-9 crystallization process during 3 to 9 days synthesis, using ①1,4-MPB; ②1,4-MPB + 1-MP; ③1,4-DBB + 1-MP as OSDAs.

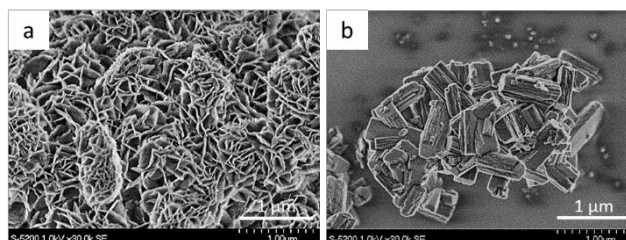


Fig. 2 SEM image of a. MWW family precursor (7 days), b. TNU-9 (9 days), using 1,4-MPB as OSDA.

[1] S. B. Hong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 110870 (2007).

\*横井俊之 E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp  
りくよう・さいまんかすらける・ぱくそんしく・のむらじゅんこ・よこいとしゆき



## 1. 緒言

MSE 型ゼオライトは、12 員環マイクロ孔と 2 つの 10 員環マイクロ孔が交差した 3 次元細孔構造を有する。有機の構造規定剤 (organic structure-directing agent; OSDA) を用いず合成した MSE 型ゼオライト (MSE<sub>OSDAF</sub>, Si/Al = 5-6) は、そのまま高濃度の酸で処理を行うと Al の脱離とともに結晶性が低下してしまう<sup>1)</sup>。現在、Si-migration によって骨格構造が安定化されることが知られている。例えば、Y 型ゼオライトに水蒸気処理を施すことで、Al の脱離とともに Si-migration が起こり、骨格構造が安定化される<sup>2)</sup>。同様に、MSE<sub>OSDAF</sub> に対して水蒸気処理を施すことで、骨格構造が安定化され、その後に酸処理を行っても結晶性を維持することを報告している<sup>1)</sup>。また、YFI 型ゼオライトである YNU-5 に対して、還流条件下で酸処理を施すことによって、水熱安定性が向上することも見出している<sup>3)</sup>。本研究では、MSE<sub>OSDAF</sub> において、酸処理によって脱 Al 速度と Si-migration 速度を制御し、結晶構造を維持しながら脱 Al する条件を検討した。

## 2. 実験

既知の方法<sup>4)</sup>で水熱合成した MSE<sub>OSDAF</sub> に対して、0.1 mol L<sup>-1</sup> の硝酸を用いて 80°C、2 h の条件での酸処理を施し、MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_80 を得た。別途 0.1 mol L<sup>-1</sup> の硝酸を用いて還流条件下で 24 h 酸処理を行い、MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_reflux を得た。酸処理を施した 2 種類の試料に対し、1 mol L<sup>-1</sup> の硝酸を用いて還流条件下で 24 h 酸処理を施し、MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_80\_AT(1M)\_reflux および MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_reflux\_AT(1M)\_reflux を調製した。試料のキャラクタリゼーションは、粉末 XRD、ICP-AES、固体 NMR などの手法を用いて行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に各試料の XRD パターンを示す。MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_reflux は MSE 骨格構造を維持しており (Fig. 1b)、これに続く 1 mol L<sup>-1</sup> の硝酸処理でも MSE 骨格構造を維持していた (Fig. 1c)。この場合、一段階目では Si/Al が 5.4 から 8.9 に増え、二段階目ではさらに Si/Al = 57.6 まで増加し、適度な脱 Al を達成できた。一方、MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_80 は MSE 骨格構造を維持していたものの (Fig. 1e)、二段階目の酸処理後には結晶性が低下した (Fig. 1f)。これは、一段階目の酸処理における温度が低いために Si-migration 速度が小さく、骨格構造の安定化が不十分であったため、二段階目の酸処理後に結晶性が低下したと考えられる。これらの結果から、還流条件下での硝酸処理で、MSE<sub>OSDAF</sub> の骨格内の Al がわずかに脱離するとともに、Si-migration も起こり、骨格構造が安定化していると推測される。MSE<sub>OSDAF</sub>, MSE<sub>OSDAF</sub>\_

AT(0.1M)\_reflux および MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_80 の <sup>29</sup>Si DDMA NMR の測定結果を Fig. 2a-c に示す。MSE<sub>OSDAF</sub> および MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_reflux のスペクトルでは、-90~-100 ppm に Q<sup>4</sup>(2Al) に由来するピーク (A) が観測され、-100~-108 ppm に Q<sup>4</sup>(1Al) および Q<sup>3</sup>(0Al) に由来するピーク (B) が重なりあって現れ、-108~-117 ppm に Q<sup>4</sup>(0Al) に由来するピーク (C) が観測された。各ピークの比率は、0.1 mol L<sup>-1</sup> の還流条件下での硝酸処理を経て A: B: C = 5: 70: 25 から 6: 50: 44 へと変化した。これらの結果は、Al の脱離後、Si-migration によって欠損サイトが粒子外表面に移動したことを示唆している。

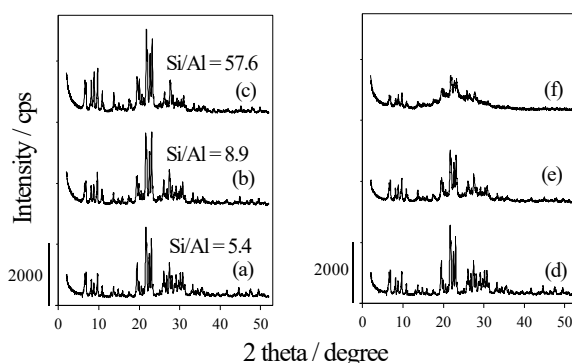


Fig. 1 XRD patterns of (a, d) MSE<sub>OSDAF</sub>, (b) MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_reflux, (c) MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_reflux\_AT(1M)\_reflux, (e) MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_80 and (f) MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_80\_AT(1M)\_reflux.

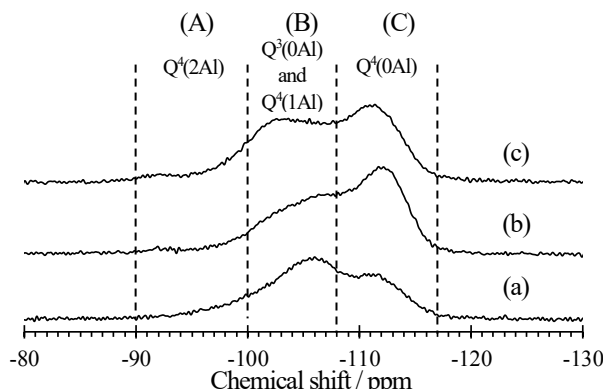


Fig. 2 <sup>29</sup>Si DDMA NMR spectra of (a) MSE<sub>OSDAF</sub>, (b) MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_reflux and (c) MSE<sub>OSDAF</sub>\_AT(0.1M)\_80.

- 1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 1250 (2014)
- 2) J. Klinowski *et al.*, *Nature*, **296**, 533 (1982)
- 3) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp  
なんば あきふみ, かん きょう, いながき さとし,  
くぼた よしひろ



## 1. 緒言

ディーゼル車は低 CO<sub>2</sub> 排出, 低燃費, 高トルク, 熱効率等の長所から, 主に新興国等において依然として大きな需要がある. しかし, 低速運転時にディーゼル酸化触媒に吸着した未燃 HC の一部が, 加速時に酸化されることなく脱離し, 大気中へ放出されるという現象が報告されている<sup>1)</sup>. これまでゼオライトを用いた軽質 HC のトラップに関する報告はあるが, ディーゼル排ガスに含まれるような重質 HC の吸着・脱離挙動に関する知見は不足している. 本研究では, \*BEA ゼオライトに対し濃度の異なる硝酸を用いて脱 Al 処理を施すことでシラノール量を変化させ, 炭素数 16 の *n*-ヘキサデカンとデシルベンゼンを用いた単成分および 2 成分吸着・脱離試験から, シラノールがゼオライト表面上での重質 HC の脱離挙動に与える影響について検討した.

## 2. 実験

吸着試験には固定床常圧流通式装置を用いた. 吸着剤には東ソー製の\*BEA (Si/Al=20), およびこの\*BEA に対し硝酸処理を行って得られた\*BEA (Si/Al=166, 225, 414, 785)を用いた. 単成分吸着では, *n*-ヘキサデカンとデシルベンゼンをそれぞれ 190 ppm で供給した. また, 2 成分吸着試験ではそれぞれ 190 ppm の混合ガスを供給し, 競争吸着させた. 低温排ガスを想定して吸着温度は 393 K とし, 吸着時間は 60 min とした. 吸着試験後に吸着剤を取り出し, TG-DTA を用いて N<sub>2</sub> 気流中における脱離挙動を調べた. 昇温速度は 3 K min<sup>-1</sup> とした. TG 曲線を温度に対して微分することで脱離挙動を比較検討した.

## 3. 結果と考察

まず *n*-ヘキサデカン単成分吸着後の脱離挙動について検討した結果を図 1 に示す. 393 K 付近のピークはサンプルを問わず共通して見られることから, ゼオライト外表面への分子間力による吸着と考えられる. また, Si/Al=166, 225 の脱 Al\*BEA には 2 つ, Si/Al=414, 785 の脱 Al\*BEA には 1 つの高温側脱離ピークが現れ, 脱 Al の進行と共に高温側へとシフトした. Si-OH と *n*-ヘキサデカンの間に分子間力とは異なる強い相互作用が存在することが示唆された. 次にデシルベンゼンの脱離挙動について検討した結果を図 2 に示す. 393 K 付近に共通して脱離ピークが現れる挙動はゼオライト外表面への分子間力による吸着であると考えられる.

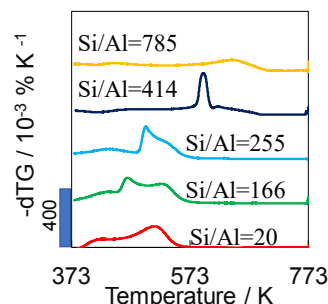


図 1 parent の\*BEA および脱 Al\*BEA からの *n*-ヘキサデカン脱離プロファイル.

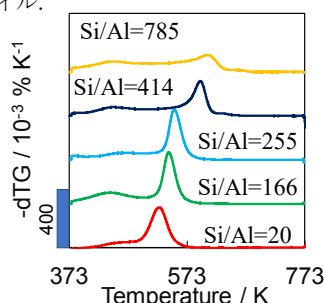


図 2 parent の\*BEA および脱 Al\*BEA からのデシルベンゼン脱離プロファイル.

*n*-ヘキサデカンの場合とは異なり, 高温側のピークは一つであったが, 脱 Al の進行と共に脱離温度が高温化する傾向は同様であった. Si-OH とデシルベンゼンの間にも分子間力とは異なる強い相互作用が存在していると考えられる.

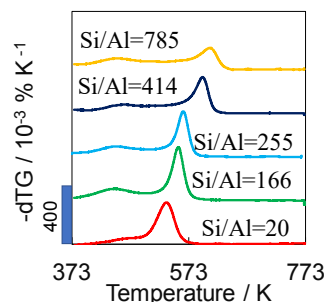


図 3 *n*-ヘキサデカン・デシルベンゼン混合系吸着試験後の parent の\*BEA および脱 Al\*BEA からの脱離プロファイル.

2 成分を競争吸着させた際の脱離挙動について検討した結果を図 3 に示す. 各プロファイルはデシルベンゼン単成分供給時に類似していた. デシルベンゼンが *n*-ヘキサデカンの脱離を阻害した, あるいはデシルベンゼンが選択的に吸着したことが考えられる.

1) 一般財団法人日本自動車研究所, 平成 25 年度ディーゼルコンソーシアム事業報告書

松方 正彦 mmatsu@waseda.jp  
すずき ごうた・まつかた まさひこ

(東工大) ○中村研吾・西鳥羽俊貴・大須賀遼太・國武祐輔・保田修平  
・野村淳子・横井俊之\*

## 1. 緒言

近年、メタンを直接メタノール、低級オレフィンに変換する触媒プロセスが注目されている。ゼオライトを用いた触媒ではCuイオン交換CHA型アルミノシリケートゼオライトがCH<sub>4</sub>の部分酸化によるメタノールの合成に有効であることが報告されている。<sup>1),2)</sup> 本研究ではCHA型ゼオライト骨格内のAl位置制御<sup>3)</sup>、金属種の位置・状態制御に取り組み、メタン転換用ゼオライト触媒の高性能化を目指した。

## 2. 実験

CHA型アルミノシリケートゼオライトの合成は、水、NaOHおよびKOHの混合液にシリカ源としてCAB-O-SIL M-5、NaAlO<sub>2</sub>を加えた合成ゲルに種結晶としてCHAを20 wt% (Siベース) 加えて、150℃で2日間水熱合成を行った。その後、アンモニウムイオン交換および銅イオン交換を行い、Cuイオン交換体CHA(Cu/Am\_CHA)を得た。また、シリカ、アルミナ源としてFAU型ゼオライト(CBV-720、Si/Al=15)を加えて、同様の処理を施した試料をCu/FAU\_CHAとした。得られた試料に対してXRD、ICP-AES、N<sub>2</sub>吸脱着、<sup>29</sup>Si、<sup>27</sup>Al MAS NMR、SEM、FT-IRにて物性評価を行った。

MTM反応活性評価は固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒を反応管に100 mg詰め、アルゴン流通下500℃で1時間前処理を行った後、反応温度300℃にてメタン、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O混合ガス(CH<sub>4</sub> 0.64 atm, O<sub>2</sub> 0.18 atm, H<sub>2</sub>O 0.18 atm)を25 ml流し、反応を行った。生成物をGC-FID及びGC-TCDにて解析した。

## 3. 結果と考察

X線回折より、得られた試料は調製方法に関わらず単相でCHA型構造を有していた。元素分析の結果より、Cu/Am\_CHAはSi/Al=3.4、Cu/Al=0.31、Cu/FAU\_CHAはSi/Al=3.7、Cu/Al=0.28であった。図1に各原料を用いて調製したCHAの<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルを示す。どちらの試料においてもQ<sup>3</sup>(0Al)およびQ<sup>4</sup>(nAl) (n=0~3)に帰属されるピークが観測された。波形分離結果より、Am\_CHAはFAU\_CHAよりもQ<sup>4</sup>(2Al)に帰属されるピーク強度が高く、Q<sup>4</sup>(1Al)のピーク強度はFAU\_CHAの方が高い(表1)。このAl原子分布の違いはFAU (Si/Al=15)を原料とすることで、Si原子の多い部分構造を供給したため生じたと考察している。

各試料に対してMTM反応を行ったところ、メタン転化率は0.002~0.01程度の値を示し、メタノールのみ観測された。図2にはMTM反応より算出された、メタノール生成速度と流通時間(TOS)の関係を示している。各試料を比較すると、流通時間に関係なくCu/FAU\_CHAはメタン転化率が高く、メタノール生成速度も速い。この結果は<sup>29</sup>Si MAS NMRによって示された構造内のAl分布の違いによって引き起こされていると考えられる。

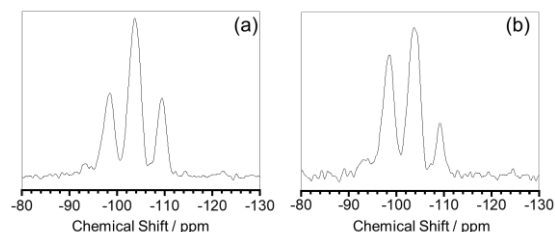


図1 <sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトル (a): FAU\_CHA、(b): Am\_CHA

Sample	Proportion of Q <sup>4</sup> (nAl) and Q <sup>3</sup> (nAl) / %				
	Q <sup>4</sup> (3Al)	Q <sup>4</sup> (2Al)	Q <sup>3</sup> (0Al)	Q <sup>4</sup> (1Al)	Q <sup>4</sup> (0Al)
FAU_CHA	2.8	25.6	≤0.1	52	19.0
Am_CHA	2.3	30.9	≤0.1	48.4	18.6

表1 各試料の<sup>29</sup>Si MAS NMRの波形分離結果

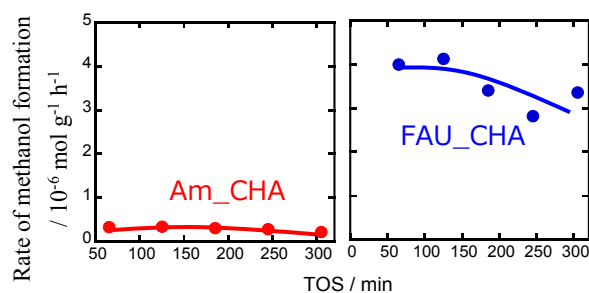


図2 出発原料の異なる二つのサンプルの流通時間に対するメタノール生成速度の推移

## 4. 参考文献

- 1) R. F. Lob et al., *Chem. Commun.* **52**, 13401 (2016).
- 2) E. Borfecchia et al., *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 15270 (2018).
- 3) T. Yokoi et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 3914 (2018).

\*横井俊之 ([yokoi@cat.res.titech.ac.jp](mailto:yokoi@cat.res.titech.ac.jp))

(なかむらけんご・にしとばとしき・おおすがりょうた・くにたけゆうすけ・やすだしゅうへい・のむらじゅんこ・よこいとしゆき)

(Osaka Univ.<sup>A</sup> • ESICB, Kyoto Univ.<sup>B</sup> • JST PRESTO<sup>C</sup>)○Xiaolang Chen<sup>A</sup> • Yasutaka Kuwahara<sup>A,B,C</sup> • Kohsuke Mori<sup>A,B</sup> • Hiromi Yamashita<sup>A,B\*</sup>

## 1. Introduction

Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) can act as both multifunctional oxidant and reductant, and is widely used in various chemical industries and environmental treatment.<sup>1-3</sup> Photocatalytic synthesis of  $\text{H}_2\text{O}_2$  from  $\text{O}_2$  coupled with the synthesis of valuable products from benzyl alcohol (BA) by hydrophobic metal organic framework (MOF) is attractive.<sup>2-3</sup> Herein, a hydrophobic titanium doped zirconium-based MOF (OPA/ $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF) was synthesized and used for photocatalytic  $\text{H}_2\text{O}_2$  production in two-phase system (water/BA). The enhanced activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  production is attributed to the effective Ti-doping and the unique hydrophobic nature of the catalyst. This study has greatly extended the new application of hydrophobic MOFs in the field of photocatalytic energy production.

## 2. Experimental

The Ti doped  $\text{NH}_2$ -UiO-66(Zr) ( $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF) were prepared *via* a solvothermal method with addition of varying amounts of  $\text{Ti}^{4+}$  (titanium isopropoxide was used as the  $\text{Ti}^{4+}$  precursor). The selected molar ratios of  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$  were 0%, 5%, 7.5% and 10%. The samples are denoted as  $\text{Zr}_{100}$ -MOF,  $\text{Zr}_{95}\text{Ti}_5$ -MOF,  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF and  $\text{Zr}_{90}\text{Ti}_{10}$ -MOF, respectively. Then, octadecylphosphonic acid (OPA) was used to modify these samples and the obtained samples are denoted as OPA/ $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF ( $x = 0, 5, 7.5, 10$ ). The photocatalytic activity test was examined in the two-phase system composed of water (2.0 mL) and BA (5.0 mL) under visible light irradiation ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ).

## 3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the water contact angles of  $\text{Zr}_{100}$ -MOF,  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF, OPA/ $\text{Zr}_{100}$ -MOF and OPA/ $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF. The water contact angles of  $\text{Zr}_{100}$ -MOF and  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF are  $30^\circ$  and  $0^\circ$  (Fig. 1a and c), respectively, indicating their hydrophilic property. In contrast, the water contact angles for OPA/ $\text{Zr}_{100}$ -MOF and OPA/ $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF are  $127^\circ$  and  $139^\circ$  (Fig. 1b and d). The higher water contact angles exceeding  $90^\circ$  indicate that OPA has transformed MOFs into hydrophobic materials.

The results in  $\text{H}_2\text{O}_2$  production in two-phase system are shown in Fig. 2a and b. OPA/ $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF showed

higher activity of  $\text{H}_2\text{O}_2$  production (Fig. 2b) than  $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF (Fig. 2a), reflecting the better catalytic performance of hydrophobic MOFs. Spatial separation of MOFs and produced  $\text{H}_2\text{O}_2$  can suppresses overreduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>2</sup> Additionally, OPA/ $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF have better activity than other OPA modified MOFs. Similar trend was shown in Fig. 2a for  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF. It illustrates that doping Ti with a molar rate of 7.5% is optimal. Hence, Ti species plays a crucial role in the improvement of activity for  $\text{H}_2\text{O}_2$  production.

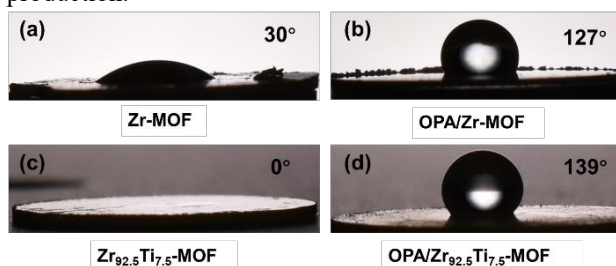


Fig. 1 The water contact angles of  $\text{Zr}_{100}$ -MOF, OPA/ $\text{Zr}_{100}$ -MOF,  $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF and OPA/ $\text{Zr}_{92.5}\text{Ti}_{7.5}$ -MOF.

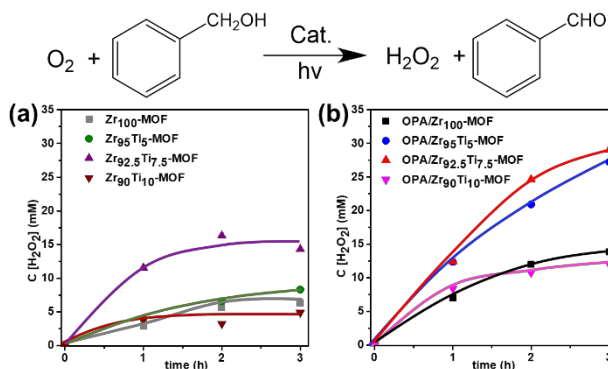


Fig. 2 Time courses of  $\text{H}_2\text{O}_2$  production of (a)  $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF and (b) OPA/ $\text{Zr}_{100-x}\text{Ti}_x$ -MOF under photoirradiation ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) in two-phase system catalyzed by 5.0 mg of photocatalysts.

## References

- 1) Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.* 54, 9270-9273 (2018).
- 2) Y. Isaka, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 5402 (2019).
- 3) Y. Kawase, Y. Isaka, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.* 55, 6743 (2019).

\*Hiromi Yamashita Tel & Fax: 06-6879-7460

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

ちゃんしゃおらん・くわはらやすたか・もりこうすけ  
・やましたひろみ

(大阪大工<sup>A</sup>・京大触媒電池<sup>B</sup>)○桑原泰隆<sup>A,B</sup>・藤江勇宜<sup>A</sup>・山下弘巳<sup>A,B\*</sup>

## 1. 緒言

ギ酸は水素含有量が高く(4.4 wt.%)、常温で液体で取り扱いやすく、CO<sub>2</sub>の水素化により比較的容易に合成できるため、近年クリーンな水素貯蔵材料の一つとして注目されている。CO<sub>2</sub>からのギ酸生成反応には Ir や Ru 錯体が高い触媒活性を示すことが報告されているが、実用化に向けては高い耐久性および回収性を有する固体触媒の開発が必要不可欠である<sup>1)</sup>。既存研究より、CO<sub>2</sub>からのギ酸生成反応には PdAg 合金ナノ粒子<sup>2)</sup>が有効であり、CO<sub>2</sub>に対する吸着能も触媒活性に大きな影響を及ぼすことがわかっている<sup>1)</sup>。本研究では、PdAg ナノ粒子と優れた CO<sub>2</sub>吸着能を持つアミノポリマー(PEI: poly(ethyleneimine))を内包した中空シリカを合成し、各機能の協奏作用により CO<sub>2</sub>を効率的にギ酸へと変換可能な機能集積型ナノ構造触媒の開発を行った。

## 2. 実験

中空構造触媒は PEI を有機テンプレートとする既報の合成法を改良して合成した<sup>3)</sup>。所定量の PEI(branched,  $M_w = 1,800$ )を含むアンモニア水溶液に Pd, Ag 前駆体及びエタノールを加え、NaBH<sub>4</sub>還元することで PdAg ナノ粒子-PEI 凝集体を形成させた。その後、細孔形成剤として cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)、シリカ源として tetraethyl orthosilicate (TEOS)、1,4-bis(triethoxysilyl)benzene (BTEB)を逐次加え、35 °C で熟成後、得られた沈殿物を洗浄、乾燥させることで触媒(PdAg+PEI@HSS)を得た。触媒のキャラクタリゼーションは FE-SEM, TEM, TG, FTIR, 固体 NMR, XAFS, N<sub>2</sub>吸脱着測定などにより行った。ギ酸生成反応は、ステンレス製圧力容器に所定量の触媒と NaOH 水溶液を入れ、CO<sub>2</sub>と H<sub>2</sub>加圧下、100 °C で攪拌して行った。

## 3. 結果と考察

TEM 観察の結果から PdAg+PEI@HSS は中空構造を有する球状シリカ粒子であり、平均粒子径は約 400 nm、シェル厚さは約 50 nm と見積もられた(Fig. 1(a))。元素マッピング、TG、FTIR 測定により中空構造内部に PdAg ナノ粒子と PEI が内包されていることが確認された。N<sub>2</sub>吸脱着等温線には中空構造に特有のヒステリシスが見られ、細孔径分布からシリカシェルは約 1.6 nm のメソ細孔を有することが分かった(Fig. 1(b))。また、<sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR からシリカ骨格中にはベンゼン環が結合していることも確認された。

得られた中空構造触媒は CO<sub>2</sub>からのギ酸生成反応に優れた活性を示し、Pd を Ag と合金化(Pd:Ag = 1:1)した場合、合金化しない場合に比べ約 6 倍の触媒活性が得られた(Table 1, Entry 1, 2)。これは Ag との合

金化により電子リッチな Pd 種が形成されたためであると考えられる<sup>2)</sup>。PdAg/PEI や fumed silica に固定化した PdAg 触媒では低活性であったことから、中空構造により PdAg ナノ粒子の反応中の凝集が抑制され、高活性につながったものと考えられる(Entry 5, 6)。また、PEI を除去あるいは物理混合した触媒では活性は大幅に低下した(Entry 3, 4)。このことは PdAg ナノ粒子近傍に存在する PEI が HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>を吸着あるいは生成した HCOO<sup>-</sup>を安定化することでギ酸生成反応が効率的に進行したことを示唆している。更に本触媒は、シリカシェルの保護効果により活性の低下や構造の変化なく繰り返し利用可能であった。

PdAg ナノ粒子の CO<sub>2</sub>水素化能、PEI のアニオン吸着能、シリカシェルの保護効果の協奏的な作用により、本触媒が CO<sub>2</sub>からのギ酸生成反応に有効な固体触媒として機能することを見出した。

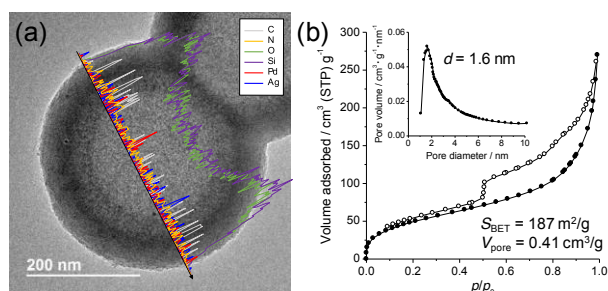


Fig. 1 (a) TEM image and (b) N<sub>2</sub> physisorption isotherm and the pore size distribution of PdAg+PEI@HSS.

Table 1 Production of formic acid from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub><sup>a</sup>.

Entry	Catalyst	TON
1	Pd+PEI@HSS	455
2	PdAg+PEI@HSS	2754
3	PdAg@HSS (without PEI)	279
4	PdAg@HSS + PEI (physical mix)	550
5	PdAg/fumed silica	63
6	PdAg/PEI	430

<sup>a</sup> catalyst (10 mg), solvent (0.1 M NaOH aq., 15 mL), H<sub>2</sub> (1.0 MPa), CO<sub>2</sub> (1.0 MPa), 100 °C, 22 h.

## 参考文献

- 1) Y. Kuwahara, Y. Fujie, H. Yamashita, *ChemCatChem*, 9, 1906 (2017).
- 2) K. Mori, T. Sano, H. Kobayashi, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 8902 (2018).
- 3) Y. Kuwahara, H. Kango, H. Yamashita, *ACS Catal.*, 9, 1993 (2019).

\*山下弘巳 Tel&Fax: 06-6879-7460

E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp

くわはらやすたか・ふじえゆうき・やましたひろみ



(北九大) ○今井裕之\*・高田舞香・池祐樹

## 1. 緒言

各種化学品原料として、化学産業において重要なオレフィン類や芳香族炭化水素は、世界的に今後ますます需要が高くなると予想されている。また、天然ガスやバイオマスなど、燃料資源の多様化に伴い、燃料油よりも化学品原料の付加価値が高くなり、石油を基にした製造対象が化学品原料にシフトしている。このため、燃料油に利用していたアルカンを芳香族炭化水素に変換することで、石油資源の付加価値の向上が期待される。

アルカンから芳香族炭化水素の製造では、脱水素と環化のように、複数の反応の進行が不可欠であり、複数機能を併せ持つ固体触媒が求められる。我々はこれまでに、金属含有ゼオライトを用いて、*n*-ブタンの脱水素反応により、ブタジエンを直接生成できることを報告している<sup>1)</sup>。また、ゼオライトの細孔径は芳香族化合物の生成に適しており、脱水素に有効なゼオライト触媒に環化機能を付与することで、アルカンからの芳香族炭化水素の製造を効率的に進められることが期待される。

本研究では、複数の金属種を含有するゼオライト触媒を合成し、アルカンの芳香族炭化水素への変換反応における触媒機能を検討した。

## 2. 実験

金属含有 MFI 型ゼオライトは、金属源として金属塩を用い、有機構造規定剤にテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを用いて、175 °C での水熱合成、550 °C での焼成を通じて合成した。また、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 水溶液を用いたイオン交換法により、合成ゼオライトを Na<sup>+</sup>型から NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型に変換してから触媒反応に用いた。

触媒活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて行った。空気流通中にて 600 °C、1 時間前処理を行い、その後、所定の反応温度に調整し、アルカン/N<sub>2</sub> の混合ガスを触媒層に導入して反応を行った。反応生成物はオンラインの FID-GC により分析した。

## 3. 結果と考察

はじめに、各種金属含有 MFI 型ゼオライトの合成を検討した。脱水素作用を示すことが分かっている Zn を用いた場合では、仕込み Si/Zn 比が 10 のハイメタルでも MFI 型構造が形成した。芳香族化合物の生成に有効とされる Ga を用いた場合では、仕込み Si/Ga 比が 10 では非晶質のみであり、Si/Ga 比を 20 まで Ga 量を減らすことで MFI 型構造が得られた。

さらに、Zn と Ga を同時に用いて MFI 型ゼオライトの合成検討を行った。仕込みの Si/(Zn+Ga) 比が 10 の場合では、Zn/Ga 比を変化させたところ、いずれでも MFI 型構造が得られたが、非晶質が混在していた。仕込み比を 20 に金属量を減らすことで、MFI 型構造が単相で得られた。また、水熱合成時に NaOH を共存させることで、Si/(Zn+Ga) 比が 10 の場合でも非晶質が見られなくなり、さらに、NaOH 量を増やすことで MFI 型ゼオライトの結晶性が高くなった。これらのことから、Ga よりも Zn は MFI 型構造の結晶化に有効に作用し、また、NaOH は結晶化を促す効果があることが分かる。

合成したゼオライトを固体触媒とし、*n*-ヘキサンの芳香族化合物への変換を検討した (図 1)。合成時の Zn/Ga 比を変化させた触媒で検討を行ったところ、いずれの比率でも同様な生成物分布を示し、主生成物はベンゼンであった。一方、オレフィンの合計収率は高く、ヘキサンのクラッキングが進行していることが分かる。また、トルエン、キシレンの生成も観測され、生成オレフィンの芳香族化が進行していることも分かる。

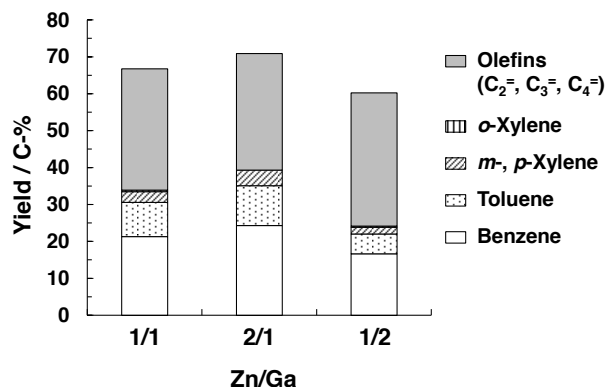


図1 [Zn, Ga]-MFIによる*n*-ヘキサンの芳香族化反応 (WHSV, 2.8 h<sup>-1</sup>; 550 °C)

謝辞 本研究は、経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として、また、本研究の一部は、JSPS 科研費 JP19K05154 の助成を受けて行われた。

## 参考文献

1) H. Imai et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, 311 (2018).

\*今井裕之, e-mail: h-imai@kitakyu-u.ac.jp

いまいひろゆき・たかだまいか・いけゆうき



(早稲田大<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) 牛木涼友<sup>A</sup>・〇星野浩慶<sup>A</sup>・\*松方正彦<sup>A,B</sup>

## 1. 緒言

プロピレンはポリプロピレンをはじめとする化学品の原料となる重要な石油化学製品である。プロパンからプロピレンを得ることのできるプロパン脱水素(PDH)は、一段で反応が進行し、選択率が高く、オンパースなプロピレンソースとして注目されている。当研究室ではイオン交換法によりゼオライト上に Pt と Fe を共担持させた触媒を調製し、高い PDH 活性を発現することを見出してきた。本研究では Pt 担持ゼオライトと PtFe 担持ゼオライトの両者について反応速度論的検討を行い、PDH に対する見かけの活性化エネルギーおよび TOF から、Fe との共担持による活性点の質的变化を検討した。また、質的变化の具体的な要因を FT-IR を用いて検討した。

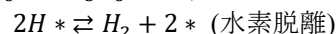
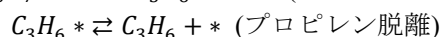
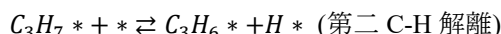
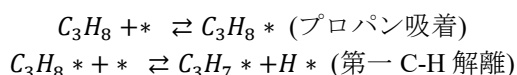
## 2. 実験

担体には Na 型の FAU 構造のゼオライト(Si/Al 比 = 2.75)を用いた。担体への Pt と Fe の担持は、各金属の前駆体には  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  をそれぞれ用いて、イオン交換法により行った。Pt 担持量 0.4 wt%, Fe 担持量 2.0 wt% となるように、(Pt/FAU では Pt のみ) 各前駆体を添加し、実際の担持量は ICP-AES を利用した化学分析法より求めた。触媒活性試験は固定床常圧流通式反応器を用いて行った。分圧依存性試験ではプロパン・水素それぞれの分圧をそれぞれ 2.3~6.9 kPa の範囲で変化させ、活性化エネルギーを決定する場合には温度を 428~503°C の範囲で変化させた。また FT-IR を用いて Pt/FAU, PtFe/FAU それぞれの Pt-CO 吸収バンドを測定、比較し、Fe 共担持が活性向上に寄与した効果を検討した。

## 3. 結果と考察

Pt/FAU, PtFe/FAU いずれの触媒についても、プロパンの分圧に対して反応次数が約 1 次の関係性がみられた。同様に水素分圧に対して、いずれの触媒に対しても反応次数は約-0.6 次であった。

Langmuir-Hinshelwood モデルに基づいて速度論モデルを組み立て、活性試験の結果から反応機構を検討したところ、以下の式に示す第二 C-H 解離が律速であって、吸着サイトに水素が支配的に吸着している場合の速度論モデルに基づいて求めた反応次数(プロパンに対し 1 次、水素に対し-0.5 次)に近い値であった。



プロパン分圧に 1 次であるとして、アレニウスプロットからみかけの活性化エネルギーを求めると、Pt/FAU のみかけの活性化エネルギーは  $45.2 \text{ kJmol}^{-1}$ 、PtFe/FAU では  $37.6 \text{ kJmol}^{-1}$  となり、Fe 共担持により活性化エネルギーが小さくなることがわかった。また、CO パルス法により触媒の活性点数を算出し Pt/FAU・PtFe/FAU に対する TOF を算出すると、Pt/FAU では  $23.1 \text{ s}^{-1}$ 、PtFe/FAU では  $27.7 \text{ s}^{-1}$  となり、Fe 共担持により触媒の TOF が増加したことが分かった。これらの結果から、Fe 共担持による活性点の質的向上が示唆された。

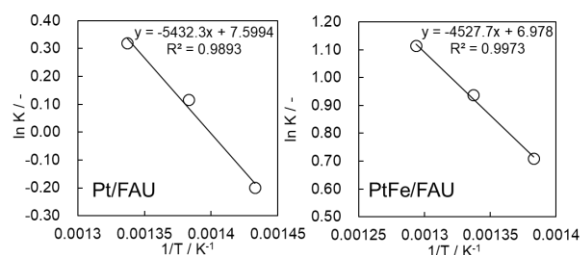


Fig. 1 Arrhenius plots for Pt/FAU and PtFe/FAU.

具体的な質的变化の要因として、FT-IR を用いて Pt の電子状態の検討を行うと、Fe 共担持により Pt の電子密度が増加していることが分かった。このような PtFe の状態の変化が活性向上の要因となっていることが示唆された。

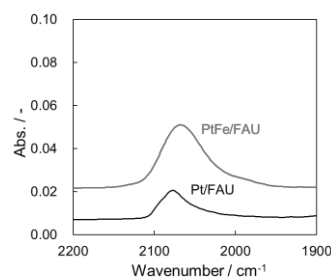


Fig. 2 Pt-CO band measured by FT-IR.

松方 正彦 mmatsu@waseda.jp

うしき りょうすけ・ほしの ひろよし・まつかた まさひこ

(大阪大基礎工<sup>A</sup>・静岡大工<sup>B</sup>・岐阜大<sup>C</sup>) ○井上玲奈<sup>A</sup>・  
三宅浩史<sup>B</sup>・堀田悠真<sup>A</sup>・廣田雄一朗<sup>A</sup>・内田明幸<sup>A</sup>・宮本学<sup>C</sup>・近江靖則<sup>C</sup>・西山憲和<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

BTX (Benzene, Toluene, Xylene) は基礎化学製品の原料として、非常に需要の高い物質である。現行法はナフサの熱分解であるが、石油資源を用いない原料として天然ガスの利用が注目されている<sup>1)</sup>。特に、エタンはメタンと比較して、熱力学的制約が小さいことから、エタンから BTX を直接得る触媒の合成の開発が盛んにおこなわれている。その触媒の一つとして、ゼオライトが挙げられる。

近年、エタンを BTX へ転換する触媒の開発として、Zn<sup>2+</sup>でイオン交換した Zn-[Al]-MFI が有用であることが報告されている<sup>2)</sup>。しかし、上記の触媒は酸強度が強く、コークの生成速度が大きい、細孔閉塞によって急速な失活を引き起こすことが問題点として挙げられる。ここで、我々は、Ga に注目した。骨格内 Ga 由来の H<sup>+</sup>は骨格内 Al 由来の H<sup>+</sup>よりも酸強度が低く<sup>3)</sup>、また、脱水素芳香族化反応を促進させることが報告されている<sup>4)</sup>。今回、Zn イオン交換[Ga, Al]-MFI を調製し、エタンの脱水素芳香族化反応に適応させることにより、高寿命化、および BTX の高収率化を目指した。

## 2. 実験

[Ga, Al]-MFI の調製は 1.5SiO<sub>2</sub>: 0.015Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.015Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.0TPABr: 0.5Na<sub>2</sub>O: 250H<sub>2</sub>O の組成で前駆溶液を調製、攪拌を行った後、オートクレーブに溶液を移し、オイルバスで 180℃、48 h の水熱合成を行った。その後、洗浄乾燥焼成を行い、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O aq. を用いて、Zn<sup>2+</sup>でイオン交換を行い、Zn-[Ga, Al]-MFI を得た。比較のため、[Ga]-MFI を合成し、[Al]-MFI (TOSOH, Si/Al<sub>2</sub>=23.8) と共に上記と同様 Zn<sup>2+</sup>でイオン交換を行い、Zn-[Ga]-MFI、Zn-[Al]-MFI を得た。EDA 反応の条件は 600℃で W/F=4.3 g h/mol、P<sub>ethane</sub>=76 kPa とした。

## 3. 結果・考察

[Ga, Al]-MFI, [Al]-MFI, [Ga]-MFI の三つのサンプルすべてにおいて、XRD 測定より MFI 型構造ゼオライトに基づくピークが確認され、SEM 像観察においても 0.8-1.5 μm 程度の粒子が得られた。NH<sub>3</sub>-TPD 測定から Ga 導入量を増やすと、高温側のピークが左にシフトしていることから、Ga が骨格内に導入され、弱酸化していることがわかった。Zn イオン交換後においても、同様に NH<sub>3</sub>-TPD 測定を行ったところ、Zn-[Al]-MFI では高温側のピークが減少したが、Zn-[Ga]-MFI ではピークの減少が見られな

った。EDX による元素分析の結果からも Zn-[Ga]-MFI は、Zn/Ga=0.04 と低い値を示したことから、Ga のサイトには Zn<sup>2+</sup>が入りにくいことが明らかとなった。以上より、Zn-[Ga, Al]-MFI において、Al サイトには Zn<sup>2+</sup>が、Ga サイトには H<sup>+</sup>がより選択的にイオン交換されていると考えられる。

Zn-[Ga, Al]-MFI、Zn-[Al]-MFI の触媒を用いて、エタンの脱水素芳香族化反応試験を行い、触媒寿命を比較した。その結果を Figure 1 に示す。Zn-[Ga, Al]-MFI は、Zn-[Al]-MFI と比較して、Zn<sup>2+</sup>でイオン交換されなかった余剰のブレンステッド酸点が、Ga によって一部弱酸化し、触媒寿命が向上したことが示唆された。

また、Zn-[Ga, Al]-MFI への n-hexane 吸着、2,3-dimethylbutane 吸着を用いて、Zn のイオン交換サイトの特定を行った。その結果、Zn<sup>2+</sup>はインターセクションに選択的に存在していることが示唆された。

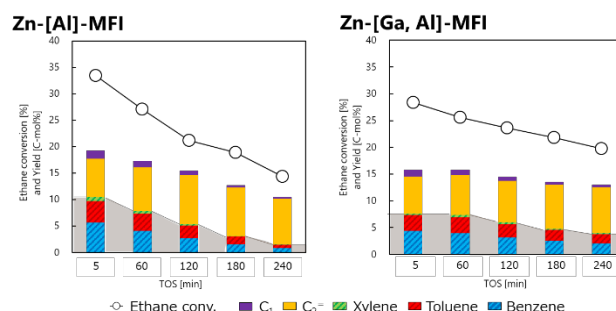


Figure 1: Ethane dehydroaromatization on Zn-[Al]-MFI and Zn-[Ga, Al]-MFI for respective catalysts (Left; Zn-[Al]-MFI, Right; Zn-[Ga, Al]-MFI)

## 4. 謝辞

本研究は JST-CREST の支援を受けたものです。

## 5. 参考文献

- 1) Hagen *et al.*, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2000**, 42, 403-437.
- 2) H. Saito *et al.*, *App. Catal. A.*, **2018**, 549, 76-81.
- 3) R. Fricke *et al.*, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2303-2405.
- 4) M. Ishaq *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **2000**, 47, 1137-1143.

\*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

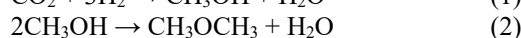
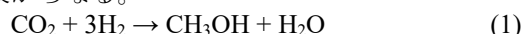
E-mail : nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

いのうえ れいな・みやけ こうじ・ひろた ゆういちろう・うちだ よしあき・みやもと まなぶ・おうみ やすのり・にしやま のりかず

(成蹊大<sup>A</sup>・東京大<sup>B</sup>) ○大島 一真<sup>A</sup>・中嶋 栞理<sup>A</sup>・  
多田 昌平<sup>B</sup>・菊地 隆司<sup>B</sup>・宗宮 穰<sup>A</sup>・里川 重夫<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

ジメチルエーテル(DME: Dimethyl ether)は、LPG に類似する特性を有しており、また近年は水素キャリアとしても注目されている。我々は排出される CO<sub>2</sub> と再生可能エネルギー由来の H<sub>2</sub> を用いて、クリーンな DME の一段合成プロセスを検討している。本プロセスはメタノール合成(式 1)と、メタノール脱水(式 2)の二段からなる。



我々は CO<sub>2</sub> 水素化によるメタノール合成(式 1)において、非晶質ジルコニア(a-ZrO<sub>2</sub>)を担体とする銅触媒(Cu/a-ZrO<sub>2</sub>)が高い選択率を示すことを報告してきた[1]。本触媒上では、生成物であるメタノールの吸着特性が弱まるため、逐次的な副反応であるメタノール分解を抑制できる。その選択率は、工業的なメタノール合成触媒である Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒よりも高いことから、DME 一段合成にも適していると考えられる。一方でメタノール脱水による DME 合成は固体酸上で進行するため、ゼオライトは有効な触媒であることが知られている[2]。CO<sub>2</sub> 水素化による DME 一段合成に適したゼオライト触媒を見出すことができれば、高効率な DME 合成プロセスを提示することができる。そこで本研究では、CO<sub>2</sub> 水素化から直接一段で DME を合成する触媒の開発を目的とし、Cu/a-ZrO<sub>2</sub> に混合するゼオライトの物性について検討した。

## 2. 実験方法

ゼオライトは市販品および合成品のプロトン型の CHA・FER・MFI・BEA・MOR・FAU 構造を有するゼオライトを用いた。Cu/a-ZrO<sub>2</sub> は IW 法(Incipient Wetness)を用いて、水酸化ジルコニウムおよび硝酸銅から調製した。焼成は 350 °C にて 5 h 行い、銅担持量は 9 wt% とした。複合触媒は 500 mg の 9wt%Cu/ZrO<sub>2</sub> に対して各ゼオライトを 100 mg 添加して 10 分間メノウ乳鉢で物理混合することで調製した。触媒性能評価試験は高圧固定層流通式反応器を用い、H<sub>2</sub> 還元処理(300 °C, 2 h, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/5)後の定常活性を評価した。反応圧力は 1.0 MPa、温度は 180 から 230 °C とし、原料は CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/3/1 の割合で、総流量は 14 から 72 mL min<sup>-1</sup> とした。生成物は GC-FID(CH<sub>3</sub>OH, DME) および GC-TCD(N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>)にて定性・定量し、転化率および選択率は生成物の炭素数換算して算出した。

## 3. 結果及び考察

各ゼオライトの混合効果について検討した結果、FER 型および MFI 型ゼオライトと Cu/a-ZrO<sub>2</sub> の複合触媒が高い DME 生成速度を示した。200 °C における

DME 生成速度は 1.3 mmol h<sup>-1</sup> g<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> であり、工業触媒である Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 0.6 mmol h<sup>-1</sup> g<sub>Cu</sub><sup>-1</sup> の 2 倍以上の性能を示した。選択率も 50 % 以上に達しており、本触媒が CO<sub>2</sub> 水素化による DME 一段合成に有効であることが示された。高活性を示す要因を検討するため、各ゼオライトの酸量を NH<sub>3</sub>-TPD により評価した。各ゼオライトの酸量と DME 選択率の相関を Figure 1 に示す。なおいずれの複合触媒も CO<sub>2</sub> 転化率は同程度である。高い DME 選択率を示した FER 型および MFI 型ゼオライトは、多くの酸点を有しており、酸量と DME 選択率におおよそその相関を得ることができた。また高い DME 選択率を示した FER 型および MFI 型ゼオライトは、メインチャンネルに酸素 10 員環を有していることから、10 員環細孔を有するゼオライトが CO<sub>2</sub> 水素化による DME 一段合成に有効であることが示された。

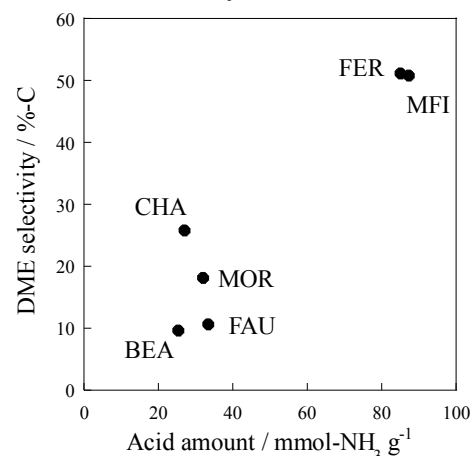


Figure 1 Relationship of DME selectivity on acid amount of each zeolite.

## 謝辞

本研究は財団法人 JKA の平成 30 年度研究補助事業の支援により実施された。

## 参考文献

- [1] Tada S., Kayamori S., Honma T., Kamei H., Nariyuki A., Kon K., Toyao T., Shimizu K., Satokawa S., *ACS Catal.*, **8** 7809-7819 (2018).  
[2] Catizzzone E., Aloise A., Migliori M., Giordano G., *J. Energy Chem.*, **26** 406-415 (2017).

\*里川重夫 e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

おおしま かずまさ・なかじま しおり・ただ しょうへい・きくち りゅうじ・そうみや みのる・さとかわ しげお

## 1. 緒言

銅イオン交換ゼオライトは、種々の反応に対し高い触媒活性を示す。それらの反応の中でも特に、社会実装に至っているアンモニア SCR (NH<sub>3</sub>-SCR)<sup>[1]</sup> や、還元剤添加を必要としない理想的な反応である NO 直接分解<sup>[2]</sup> 等の脱硝反応への応用を志向した研究が進められてきた。また、実験・理論の両面から反応に活性なゼオライト上の銅イオン種が提案されてきた。反応により高活性を示すゼオライトが異なっていることが知られている。一方、それぞれの反応に対する、ゼオライト上の Cu 活性種の生成に寄与する、母体ゼオライトの構造因子は十分に明らかになっていない。本研究では種々のゼオライトに関して、銅イオン交換に伴う NO 除去触媒活性発現挙動を比較することにより、各反応に対する銅活性点形成の差異を明らかにすることを目指した。

## 2. 実験

Na-\*BEA (ユニゼオ, Si/Al = 5.6), Na-MFI (東ソー, Si/Al = 12), Na-MOR (和光純薬, Si/Al = 9) の銅イオン交換は既報<sup>[3]</sup> に従い酢酸銅水溶液中で行った。NO 直接分解活性の評価には 2 vol% NO, He バランス混合ガスによるパルス式反応, 反応温度 773 K により N<sub>2</sub> への転化率を初期活性評価の指標に用いた。NH<sub>3</sub>-SCR 活性の評価には 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 5 % O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> バランス混合ガスによる流通式反応装置を用い, 反応温度 473 K における初期活性を活性評価の指標に用いた。

## 3. 結果と考察

NO 直接分解活性のイオン交換率依存性は、MFI 型ゼオライトにおいて既報<sup>[4]</sup> で報告されているのと同様、すべてのゼオライトにおいて S 字型の曲線に従って上昇する挙動を示した (Figure 1)。一方、活性の急激な上昇が観測される銅イオン交換率の値はゼオライトにより異なり、\*BEA では MOR や MFI よりも大きいという結果となった (Figure 1)。小さいイオン交換率で大きな N<sub>2</sub> への転化率を示すようになるということは、そのゼオライト上には効率よく NO 直接分解に対する活性点が形成されるということを意味する。すなわち、Cu イオン交換に伴う活性点形成効率の序列は、MOR ≈ MFI > \*BEA の順が成立していることが示された。

NH<sub>3</sub>-SCR では全ての銅イオン交換ゼオライトについて、NO 直接分解の場合よりも小さいイオン交換率からイオン交換率の上昇に伴う触媒活性の上昇がみられた (Figure 2)。また、イオン交換率の上昇に伴う触媒活性の

上昇は\*BEA が最も急激であり、MFI, MOR の順で続いた。すなわち、Cu イオン交換に伴う活性点形成効率の序列は、NO 直接分解の場合とは逆に、\*BEA > MFI > MOR となっていることが示された。これらの結果から、両反応に有利な活性点として機能する種は相異なっており、用いるゼオライトによってそれぞれの種の生成挙動が影響されていることが示唆された。

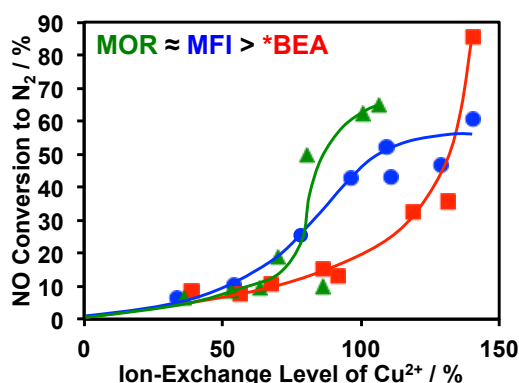


Figure 1. Correlation between Cu ion-exchange level and conversion of NO into N<sub>2</sub> in the direct decomposition of NO at 773 K over the MFI (●), MOR (▲), and \*BEA (■) zeolites.

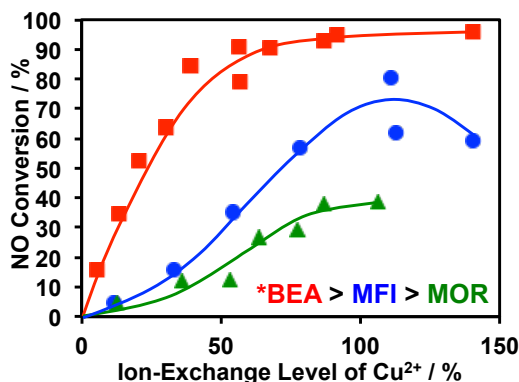


Figure 2. Correlation between Cu ion-exchange level and NO conversion in the NH<sub>3</sub>-SCR at 473 K over the MFI (●), MOR (▲), and \*BEA (■) zeolites.

## 参考文献

- [1] T. Seiyama, *et al.*, *J. Catal.* **1977**, 48, 1. [2] M. Iwamoto, *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1981**, 77, 1629. [3] 岩本正和 監修, 触媒調製ハンドブック, エヌ・ディー・エス, **2011**. [4] M. Iwamoto, *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3727.

\*小倉 賢, oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

○おおはた ゆうすけ・おおにし たけし・もてき たかひこ・おぐら まさる

(東工大) 〇王 勇・野村淳子・横井俊之\*

## 1. Introduction

Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-SCR) has been proven to be an effective and promising technology for the reduction of NO<sub>x</sub>.<sup>1</sup> Recently, Cu-containing CHA-type zeolites such as SSZ-13 with *cha* cages connected by small 8 membered ring (MR) pore openings have attracted strong interest, due to their outstanding catalytic performance and hydrothermal stability.<sup>2</sup> However, organic templates (structure-directing agent, SDA) are used in the conventional synthesis of SSZ-13. To reduce the catalyst cost and pollutants formation, it has strongly been desired to synthesize the catalyst without using any organic templates. Herein, we report a novel Cu-containing CHA-type zeolite prepared by the aqueous ion-exchange of an aluminosilicate CHA synthesized in the absence of any organic templates, which shows excellent NH<sub>3</sub>-SCR performance.

## 2. Experimental

Template-free CHA zeolite was synthesized according to our previous work.<sup>3</sup> Copper ions were introduced by aqueous solution ion-exchanged method. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (>99%, Wako) was used as Cu source. Thus obtained product was denoted as “Cu-TF-CHA(T)”. For comparison, Cu-containing CHA prepared from the parent CHA synthesized with and without using organic template were provided by BASF SE, Germany. The catalysts were denoted as “Cu-CHA(B)” and “Cu-TF-CHA(B)”, respectively. For the hydrothermal treatment, the Cu-containing CHA catalysts were aged in 10% H<sub>2</sub>O/Air at 750 °C for 6 h. The NH<sub>3</sub>-SCR activity measurements were carried out in a fixed-bed quartz reactor (i.e. 6 mm) with the reactant gas mixture containing 500 ppm NO, 500 ppm NH<sub>3</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, 10% CO<sub>2</sub>, and balance He. The total flow rate was 500 ml/min, corresponding to a gas hourly space velocity (GHSV) of 80,000 h<sup>-1</sup>.

## 3. Results and discussion

Cu-CHA(B) has a high Si/Al ratio (Si/Al=12.8) and low Cu loading (2.4 wt.%). In contrast, Cu-TF-CHA(B) and Cu-TF-CHA(T) have low Si/Al ratios (4.5 and 3.7, respectively) and high Cu loadings (5.7 and 4.8 wt.%, respectively). After hydrothermal aging, the characteristics diffraction peaks of the CHA structure are observed with a slight decrease in the peak intensity.

Figure 1 depicts the NH<sub>3</sub>-SCR activities for the fresh and aged Cu-containing CHA catalysts. Among of them, our Cu-TF-CHA(T) catalyst shows excellent NH<sub>3</sub>-SCR performance (i.e., high low- and high-temperature reactivity, wide temperature-window, and high hydrothermal stability). Based on the UV-vis and NO adsorbed FTIR spectra results, we can conclude the excellent catalytic performance is attributed to the higher amount of isolated Cu<sup>2+</sup> in the 6MR, which is related to the higher content of paired Al (from <sup>29</sup>Si MAS NMR results).

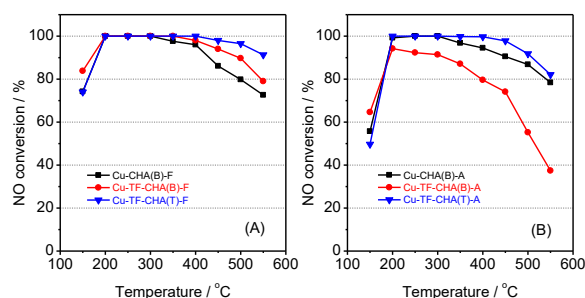


Figure 1. Change of NO conversion with reaction temperature over the fresh (A) and aged (B) Cu-containing CHA catalysts.

- 1) H. Bosch *et al.*, *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
- 2) J. H. Kwak *et al.*, *J. Catal.*, **275**, 187 (2010).
- 3) H. Imai *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **196**, 341 (2014).

\*横井俊之 E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp  
 おうゆう・のむらじゅんこ・よこいとしゆき



(東大院工<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>)○朱傑<sup>A</sup>・劉振東<sup>A</sup>・徐樂<sup>A</sup>・大西武士<sup>B</sup>・築場豊<sup>B</sup>・小倉賢<sup>B</sup>  
脇原徹<sup>A</sup>・大久保達也<sup>A\*</sup>

## Introduction

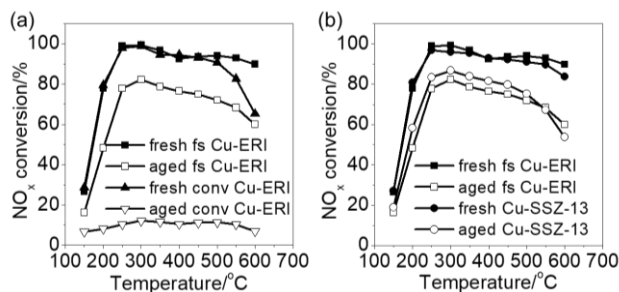
The abatement of nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) remains as one of the major challenges in environmental remediation. Considerable efforts have been devoted to developing an effective technology for the mitigation of NO<sub>x</sub>.<sup>[1]</sup> During the early stage, metal-exchanged zeolites such as Fe-beta and Cu-ZSM-5 have been extensively studied for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia (NH<sub>3</sub>-SCR) due to their wide operating temperatures and high N<sub>2</sub> selectivity.<sup>[2]</sup> However, large-pore and medium-pore zeolites suffer from poor hydrothermal stability, which limits their application in NH<sub>3</sub>-SCR reaction. Recently, Cu-SSZ-13, one of the small-pore zeolites, has attracted tremendous interests and been commercialized as the NH<sub>3</sub>-SCR catalyst due to its higher hydrothermal stability compared to those with larger pores.<sup>[3]</sup> We herein report that an ultrafast-synthesized ERI zeolite, which was synthesized in as short as 2 h at 210 °C through an ultrafast route,<sup>[4]</sup> demonstrated to outperform the ERI zeolite synthesized by the conventional approach and even rival SSZ-13, the benchmark zeolitic catalyst, in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction.

## Experimental section

The ultrafast-synthesized ERI zeolite was prepared following our previous work. The initial reactant mixture had a composition of 1.63 RBr<sub>2</sub>: 7.8 KOH: 0.8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 16 SiO<sub>2</sub>: 258 H<sub>2</sub>O.<sup>[4]</sup> The as-synthesized ERI zeolites were calcined at 550 °C for 8 h to remove the OSDA. The calcined ERI zeolites were then ion-exchanged twice in 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution at 90 °C for 5 h to obtain the NH<sub>4</sub> form. To prepare the Cu-ERI catalysts, the NH<sub>4</sub>-ERI zeolites were ion-exchanged in Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> aqueous solution at 90 °C under stirring. Cu-ERI catalysts with different Cu loading were prepared by varying the concentration of Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> in the aqueous solutions. Hydrothermal aging of the copper zeolites was done at 700, 750, 800 and 850 °C for 5 h in a flow of air containing 10 vol.% steam.

## Results and discussion

Figure 1(a) compares the light-off curves for the ultrafast-synthesized Cu-ERI and the conventional Cu-ERI. Both fresh Cu-ERI zeolites show comparable NO<sub>x</sub> conversion in low and medium temperatures. However, in the high temperature range and after hydrothermal aging, the activity of the conventional Cu-ERI decreased drastically, whereas high NO<sub>x</sub> conversion on the ultrafast-synthesized Cu-ERI was maintained, indicating its higher hydrothermal stability. The comparison between the ultrafast-synthesized Cu-ERI and a Cu-SSZ-13 (Figure 1(b)) evidences that the ultrafast-synthesized Cu-ERI exhibited



**Figure 1.** (a) NH<sub>3</sub>-SCR activity of fresh and hydrothermally aged ultrafast-synthesized Cu-ERI, conventional Cu-ERI; (b) NH<sub>3</sub>-SCR activity of fresh and hydrothermally aged ultrafast-synthesized Cu-ERI, Cu-SSZ-13. (“fs” and “conv” denote fast-synthesized and conventional)

comparable NH<sub>3</sub>-SCR performance as did Cu-SSZ-13 in terms of both fresh and aged catalysts. The effect of copper loading on the hydrothermal stability and the catalytic performance of Cu-ERI samples was further investigated. Cu-ERI with a proper ion exchange level (Cu/Al=0.2) showed better catalytic performance, and its high NH<sub>3</sub>-SCR activity was maintained even after the hydrothermal aging at 850 °C. Higher Cu loading could generate detrimental effect to NH<sub>3</sub>-SCR, likely because excessive copper species may particularly favor NH<sub>3</sub> oxidation. The activation energy (~50 kJ/mol) of the Cu-ERI (Cu/Al=0.2) was calculated to be similar to that of the Cu-SSZ-13. Cu loading seems not to alter the nature of active sites in the catalyst, while the activation energy decreased after the hydrothermal aging, likely due to the diffusion limitation which impeded the reaction.

## Conclusions

Ultrafast-synthesized Cu-ERI with proper Cu loading showed unprecedented high NH<sub>3</sub>-SCR activity even after hydrothermal aging, which was comparable to that of Cu-SSZ-13, the commercial catalyst for the NH<sub>3</sub>-SCR reaction. This work provides new insights to search for copper-ion-exchanged small-pore zeolites other than Cu-SSZ-13 which can exhibit equivalent or higher hydrothermal stability for NH<sub>3</sub>-SCR.

## References

- [1] F. Klingstedt, K. Arve, K. Eränen, D. Y. Murzin, *Acc. Chem. Res.*, **39**, **2006**, 273.
- [2] T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima, *J. Catal.*, **148**, **1994**, 427.
- [3] J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, *J. Catal.*, **275**, **2010**, 187.
- [4] J. Zhu, Z. Liu, K. Iyoki, C. Anand, K. Yoshida, Y. Sasaki, S. Sukenaga, M. Ando, H. Shibata, T. Okubo, T. Wakiyama, *Chem. Commun.*, **53**, **2017**, 6796.

\*okubo@chemsys.tu-tokyo.ac.jp (T. Okubo)

しゅ けつ、りゅう しんとう、じょ らく、おおにし たけし、やなば  
ゆたか、おぐら まさる、わきはら とおる、おおくぼ たつや

