

(横浜国大院理工) ○杉本 遼太・稲垣 怜史・窪田 好浩\*

## 1. 緒言

ゼオライトの骨格構造は現在 255 種類存在するが、産業上有用なものは限られており、新たな可能性を持つ新規骨格は常に求められている。最近、我々は新規な骨格 (YFI) を持つゼオライト YNU-5 の合成に成功した<sup>1)</sup>。YFI の細孔構造は、2 次元の 12 員環マイクロ孔と 1 次元の 8 員環マイクロ孔が交差した 3 次元細孔と、独立した 1 次元 8 員環マイクロ孔から成る。YNU-5 は他の大細孔ゼオライトと比べて高い酸強度を有していることが最近明らかになった<sup>2)</sup>。

本研究では、エチレン、プロピレンを基質とする反応に対する YNU-5 の酸触媒性能について検討した。

## 2. 実験

既報<sup>3)</sup>に従い YNU-5 の焼成体 (parent 体) を得た。次いで硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換を行い、 $\text{NH}_4^+$ -YNU-5 を得た。また、parent 体を、異なる濃度 (0.5, 2.0 mol/L) の硝酸中で 24 h 還流し、脱 Al 体を得た。調製した試料は粉末 XRD, ICP-AES などの手法を用いて分析した。以降、 $\text{Si}/\text{Al}$  が  $x$  の  $\text{H}^+$  型 YNU-5 を YNU-5( $x$ ) と表記する。粉末試料を  $400 \text{ kg}/\text{cm}^2$  で加圧成形後、 $500\text{--}600 \mu\text{m}$  に整粒したものを触媒として用いた。触媒反応は固定床流通式反応装置で行った。石英管に触媒 100 mg を充填し、空気流通下  $550^\circ\text{C}$  で 1 時間前処理を行った (この前処理により、 $\text{NH}_4^+$ -YNU-5 は  $\text{H}^+$ -YNU-5 となる)。キャリアガスとして He または  $1\%\text{CH}_4/\text{Ar}$  を用い、触媒層の温度を  $400^\circ\text{C}$  に保ちながら、 $\text{W}/\text{F}$  が  $16.5 \text{ g-cat. h/mol}$  となるように基質 (エチレンまたはプロピレン) を供給した。生成物は GC (FID) で分析した。反応後の触媒の析出炭素量は TG-DTA により見積もった。

## 3. 結果と考察

粉末 XRD パターンより高純度の YFI が得られたことを確認した。イオン交換処理および酸処理を施しても結晶構造が保たれていた。

反応結果を Fig. 1 および Table 1 に示す。エチレンの反応の転化率と生成物分布 (Fig. 1) に注目すると、YNU-5(9.8) は初期に高い転化率を示したものの、急激に失活した。適度に脱 Al した YNU-5(31)では、初期の転化率こそ低いものの、失活が抑制され、time on stream (TOS) = 0.5 min の時点で高いオレフィン選択率が得られた。これは酸点となる Al の含有量の減少により逐次反応が抑制され、炭素析出が抑えられたためと考えられる。

Table 1 でエチレンの反応とプロピレンの反応を比較すると、YNU-5(9.8)は高い初期転化率を示したのに対し、YNU-5(31)と YNU-5(60)は初期転化率が大きく低下した。一方でプロピレンの反応においては、脱 Al した YNU-5(58)であっても高い初期転化率を

示した。エチレンの反応では、第一級カルベニウムイオンを安定化できる強い酸点が必要である。つまり、脱 Al によって YNU-5 の強い酸点が減少したため、触媒活性が低下したものと考えられる。また、いずれの触媒、反応においても TOS = 0.5 min で高いブタン・ブテン類 ( $\text{C}_4 \cdot \text{C}_4=$ ) 選択率を示した。YNU-5 の有する 12 員環細孔の様に広いナノ空間では、強い立体規制が働かないために、平衡的に有利なブタン・ブテン類が多く生成すると考えられる。

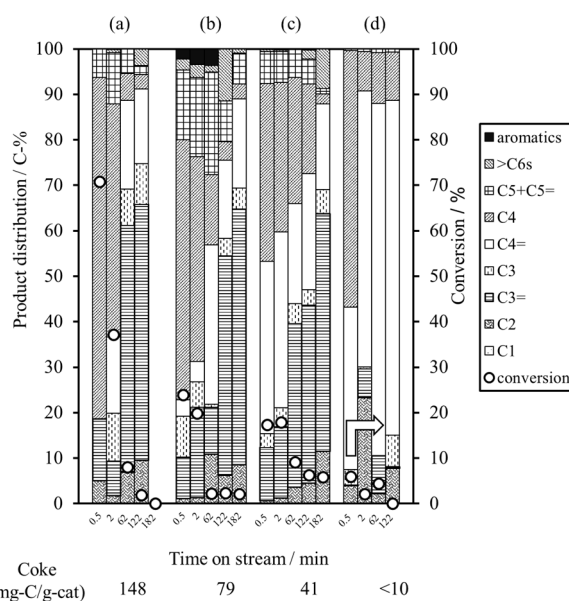


Fig. 1 Conversion and product distribution in the reaction of ethylene at  $400^\circ\text{C}$  over (a, b) YNU-5(9.8), (c) YNU-5(31), or (d) YNU-5(60).  $\text{W}/\text{F} = 16.5 \text{ g-cat. h mol}^{-1}$  for (a, c, d), or  $5.2 \text{ g-cat. h mol}^{-1}$  for (b).

Table 1 Conversion and selectivity to  $\text{C}_4$  and  $\text{C}_4=$  in the reaction of ethylene or propylene at  $400^\circ\text{C}$  (TOS = 0.5 min).

Substrate	Catalyst	Conv. (%)	Sel. to $\text{C}_4$ and $\text{C}_4=$ (%)
Ethylene	YNU-5(9.8)	71	75
Ethylene	YNU-5(31)	17	76
Ethylene	YNU-5(60)	6	86
Propylene	YNU-5(9.8)	98	44
Propylene	YNU-5(26)	97	61
Propylene	YNU-5(58)	81	74

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

2) 福井ら, 第 36 回ゼオライト研究発表会予稿集, B17 (2020)

3) N. Nakazawa *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **280**, 66 (2019)

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

すぎもと りょうた, いながき さとし, くぼた よしひろ

## 1. 緒言

AEI, AFX, CHA, LTA, RHO などに代表される 8 員環 window とその奥に cage 構造をもつゼオライトは,  $\text{Cu}^{2+}$  を担持すると  $\text{NH}_3$  による選択的  $\text{NO}_x$  還元を高活性を示す触媒となることが知られている<sup>1)</sup>. 8 員環ゼオライトの骨格内 Si/Al 比を変えることで  $\text{Cu}^{2+}$  含有量およびその配置を制御する試みがなされている.

CHA 型ゼオライトでは, 水熱合成によって得られる Si/Al 比の範囲が限定されており, Si/Al = 7–12 程度の CHA 型ゼオライトを得るのは容易ではない. そのため, CHA 型ゼオライトに対するスチーミング処理, 酸処理などのポスト処理による脱 Al の制御が必要である. しかし, Al 含有量の少ない CHA 型ゼオライトに対してのスチーミング処理では結晶性が低下することが知られている<sup>2)</sup>.

そこで本研究では, 骨格内 Si/Al = 5 の CHA 型ゼオライトのスチーミング処理による脱 Al 量の制御を試みた. 特にイオン交換サイトに位置する  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$  の割合を変えた際の脱 Al 度合について検討した.

## 2. 実験

骨格内 Si/Al = 5 の CHA 型ゼオライトの水熱合成では, まず原料混合物のモル組成が  $1.0 \text{ SiO}_2\text{--}0.094 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{--}0.17 \text{ TMAdaOH--}0.10 \text{ NaOH--}0.10 \text{ KOH--}20 \text{ H}_2\text{O}$  となるように FAU 型ゼオライト (Si/Al = 5.55),  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH(aq)}$ ,  $\text{KOH(aq)}$ ,  $\text{TMAdaOH(aq)}$  を混合した. 水熱合成は 125 mL オートクレープを用いて 170°C, 4 日間, 20 rpm で合成容器を回転させて行った. 固体生成物はろ過・水洗・乾燥を経て回収した. 調製したゼオライトは 550°C で 6 時間焼成を行った. なお焼成体の (Na+K)/Al 比は 0.63 であった.

続いて, 低濃度の  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{(aq)}$  を用いてイオン交換を実施し, (Na+K)/Al = 0.49 の試料を得た. また高濃度の  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{(aq)}$  を用いて,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  をすべて  $\text{NH}_4^+$  にイオン交換した試料も別に得た. この試料をさらに  $\text{NaNO}_3\text{(aq)}$  で処理することで, Na/Al = 0.22 および 0.35 の試料を調製した.

調製した試料のスチーミング処理は固定床流通式装置を用い,  $\text{Ar}$  ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) で希釈した  $\text{H}_2\text{O}$  (10 kPa) を流通させながら 800°C で 24 時間行った.

粉末 X 線回折, ICP-AES,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  固体核 NMR 測定などの手法を用いて試料のキャラクタリゼーションを行った.

## 3. 結果と考察

粉末 XRD パターンより, 水熱合成した試料が CHA 骨格をもつこと, また, 焼成およびイオン交換処理を施してもその結晶性が保たれていることを確認した.

Table 1 にイオン交換を実施した各試料の組成を示す. ここで骨格内 Si/Al 比は,  $^{29}\text{Si}$  DD MAS NMR スペ

クトル (Fig. 1) の  $\text{Q}^4(2\text{Al})$ ,  $\text{Q}^4(1\text{Al})$ ,  $\text{Q}^4(0\text{Al})$  シグナルのピーク面積から算出した.

まず, 焼成直後の (Na+K)/Al = 0.63 の CHA 試料を 800°C でスチーミング処理したところ, Si/Al = 4.89 から 6.00 へとわずかに脱 Al したことがわかった. これはイオン交換サイト,  $[\text{Si--O--Al}]^-$  上に  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  が位置している部分が多く存在しているため, 脱 Al が起こりにくかったと考えられる. 一方, ほぼ完全に  $\text{NH}_4^+$  型にイオン交換した CHA 試料では, スチーミング処理を経ると顕著に脱 Al が進行している様子が確認できた.  $\text{NH}_4^+/\text{CHA}$  は 800°C に加熱処理している間に,  $\text{NH}_3$  が脱離して  $\text{H}^+$  型となっていると考えられるので, イオン交換サイトに  $\text{H}^+$  が位置している場合には, Si-O-Al の O-Al 結合部分が加水分解を受け, 容易に Al の脱離と Si-OH の生成が起これと考えられる.

そこで (Na+K)/Al 比を徐々に減らした CHA 試料についてスチーミング処理を行ったところ, 脱 Al 度合を変えることができた. 特に (Na+K)/Al = 0.49 の CHA 試料では, スチーミング処理を経ることで骨格内 Si/Al 比が 5.95 から 6.74 となり, 脱 Al を 12% 程度に抑えることができた.

Table 1 Alkali ion contents and framework Si/Al ratios

Sample No.	Na/Al <sup>a)</sup>	K/Al <sup>a)</sup>	Si/Al <sup>b)</sup>	Si/Al <sup>b)</sup>
			Before steaming	After steaming
1	<0.02	<0.03	5.60	~70
2	0.22	<0.03	5.62	20.4
3	0.35	<0.03	5.50	16.1
4	0.10	0.39	5.95	6.74
5	0.25	0.38	4.89	6.00

a) Determined by ICP. b) Estimated by  $^{29}\text{Si}$  DD MAS NMR.

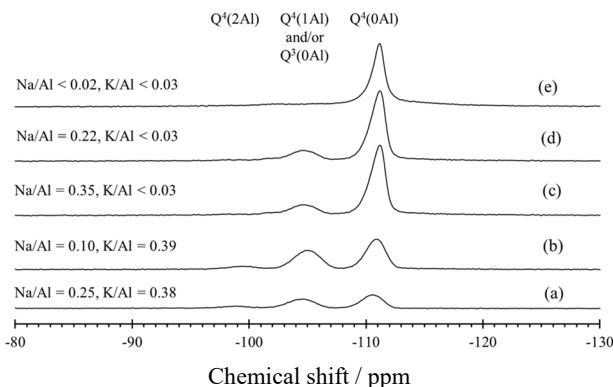


Fig. 1  $^{29}\text{Si}$  DD MAS NMR spectra of steam-treated (a) sample-5, (b) sample-4, (c) sample-3, (d) sample-2, and (e) sample-1.

1) 例えば, J. H. Kwak *et al.*, *J Catal.*, **275**, 187 (2010).

2) Y. Ji *et al.*, *ACS Catal.*, **5**, 4456 (2015).

\*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp  
おくだ たえ, すぎもと りょうた, はやし まさと,  
いながき さとし, くぼた よしひろ

(東大生研)○茂木堯彦\*・MaJing・日高海・小倉賢

## 1. 緒言

固体酸触媒としてゼオライトを用いた MTO 反応では、ZSM-5 や SAPO-34 が有用な触媒として長く研究されてきた。現在、カーボンプール<sup>1)</sup>と呼ばれる反応中間体を經由した経路が提唱されている。ゼオライト毎の生成物選択性はゼオライト骨格構造に対応する反応中間体の違いで説明されてきた<sup>1, 2)</sup>。また、同じゼオライト骨格構造においても Al 分布の違いによる生成物選択性の違いが報告され<sup>2)</sup>、反応空間に対応した反応中間体とそれ起因する生成物選択性の関連が強く示唆されている<sup>2)</sup>。しかしながら、MFI 型ゼオライトのように異なる形状の反応場を同時に有する場合、活性な反応中間体の *in-situ* 測定は難しく、反応空間-反応中間体-生成物選択性の直接的な関連性は実験的には未だ示されていない。

本研究では、MTO 反応に同位体を用いた過渡応答解析を適用し、異なる酸点分布を有する同骨格構造のゼオライト内での反応の違いを実験的に観測し、反応メカニズム・反応中間体との関連について検討を行った。

## 2. 実験

異なる構造規定剤を用いて ZSM-5 ゼオライトを調製した。テトラプロピルアンモニウムを用いた[TPA]-ZSM-5 (Si/Al = 60)、およびトリメチロールエタンを用いた[TME]-ZSM-5 (Si/Al = 45)を水熱合成により得た。アンモニウム型へとイオン交換を行い、823 K で 6 時間焼成することによりプロトン型とし触媒として用いた。

MTO 反応は固定床流通式反応器を用いて行った(メタノール濃度: 2.7 vol.% in He, 反応温度: 673 K, 触媒量: 5 mg, WHSV: 46.1 h<sup>-1</sup>)。生成物の定性・定量分析は GC-FID により行った。また、<sup>13</sup>C 同位体をもつメタノールへの切替による過渡応答は MS により測定した。

## 3. 結果と考察

得られた[TPA]-ZSM-5 および[TME]-ZSM-5 は、結晶化度、細孔特性、結晶の形状・サイズ等の物理化学的特性が概ね同じであることを確認した。

一方で、Al (酸点) 分布の違いとそれによる触媒特性の違いは、<sup>27</sup>Al MAS NMR 測定とモデルクラッキング反応の比(Constraint index: CI)により確認した。既報<sup>2)</sup>と同様に、[TPA]-ZSM-5 では細孔交点に、[TME]-ZSM-5 では細孔内に、より多くの Al が分布していることが示された(図 1)。

MTO 反応を行ったところ、これら2つの触媒は異なる生成物分布を示した。このような違いを Al 分布の差として説明する報告は多いが、反応メカニズムや反応中間体と直接関連付ける実験的証拠は未だない。

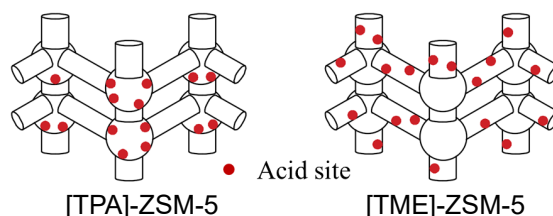
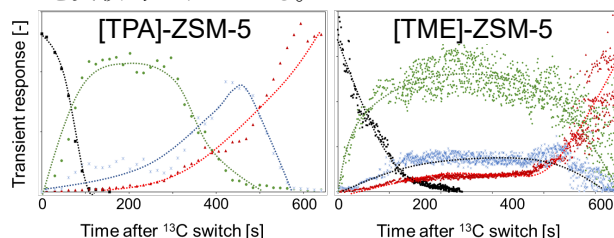


図1. CI 値から想定される酸点分布の違い

これらの ZSM-5 を用いた MTO 反応における、プロピレン中の炭素の同位体置換の過渡応答を図 2 に示す。C3 化合物であるプロピレンの炭素(12C-12C-12C)が、1 つ (12C-12C-<sup>13</sup>C)、2 つ (12C-<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C)、3 つ (<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C)と同位体に置き換わっている様子が確認され、触媒によってその挙動は大きく異なった(図 2)。実験結果からは、同位体への置換の挙動として少なくとも 2 種類が提案できる。1つは、[TPA]-ZSM-5 で顕著に見られるように、経時変化と共に同位体への置換が順に進行する挙動である。一方で、[TME]-ZSM-5 で顕著な挙動として、1 置換体と 2 置換体が長期間生成する挙動がある。

このように、Al 分布の違いによって同位体炭素の挿入挙動が異なることが実験的に確認されたことは、プロピレン生成経路についてはプロピレン生成に関わる反応中間体(カーボンプール種)が複数種あることを示唆している。観測された挙動と、これまで提案されてきた 2 種のカーボンプール種(直鎖炭化水素および環状化合物)との対応関係解明は今後の課題であるが、本結果は、実際の MTO 反応中に、局所反応空間(Al 分布)に対応した異なる反応中間体(反応経路)が主として働いていることを実験的に示している。

図 2. プロピレンに対する <sup>13</sup>C 置換の過渡応答曲線  
(黒:0 置換体、緑:1 置換体、青:2 置換体、赤:3 置換体)

## 参考文献

- 1) Olsbye, U. et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 5810 (2012).
- 2) Biligetu, T. et al., *J. Catal.*, 353, 1 (2017).

\*茂木堯彦

E-mail: moteki@iis.u-tokyo.ac.jp

もてきたかひこ・ま じん・ひだかかい・おぐらまさる

(日揮触媒化成)○高宮優介・田中千鈴・長谷川博紀・水野隆喜\*

## 1. 緒言

石油精製において流動接触分解(FCC: Fluid Catalytic Cracking)装置は、重質油からより軽質な高付加価値製品を生産するプロセスであり、ガソリンや軽質オレフィン等の各留分の選択性を市況に応じて制御できる触媒が求められている。FCC 触媒の主たる活性成分は Y 型ゼオライトであり、その酸性質によって異なる分解活性を示す。これまでに、我々は FCC 触媒に対して Al カチオン処理を行うことで、La カチオン処理とは異なる分解活性を示すことを報告してきた。<sup>1), 2)</sup>

しかし、Al カチオン処理量については、その影響が検討されていなかった。そこで本検討では、Al カチオン処理量について検討した。

## 2. 実験

Y 型ゼオライト(USY)と活性アルミナを含む調合スラリーを噴霧乾燥した後、硫酸アンモニウム水溶液とイオン交換水を用い洗浄処理した。その後、洗浄品を La カチオンまたは Al カチオンを含む水溶液で処理し、La 処理品 Cat (La)と Al 処理品 Cat (Al)の FCC 触媒を得た。触媒のイオン交換率は、La または Al カチオン処理前後の  $\text{NH}_3$  量の変化から算出した。

得られた FCC 触媒を 780°C にて 13h スチーム処理による擬平衡化処理した後、ラボ評価装置である ACE-MAT にて、減圧軽油 (VGO) の分解活性試験を行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に VGO の分解反応における各イオン交換率と転化率の関係を示す。いずれのカチオン種を交換しても、交換率の増加に伴い転化率が向上した。カチオン種を比較すると Cat (La)の方が Cat (Al)より転化率が高い傾向を示した。

図 2 に転化率に対するガソリン留分、LPG 留分の収率の関係を示す。Cat (La)はイオン交換率の増加に伴い、ガソリン収率及び LPG 収率が増加傾向を示した。一方で、Cat (Al)はイオン交換率の増加に対して LPG 収率が増加したものの、ガソリン収率は減少傾向を示した。この結果は、Cat (Al)の方が Cat (La)より LPG 選択性に優れており、Al イオン交換率が高いほど LPG 選択性は向上することを意味する。一般的に、FCC 触媒を用いた VGO の分解反応は重質油からガソリン留分を経てさらに軽質な LPG へと分解される。つまり、Cat (Al)ではガソリン留分から LPG への分解反応が促進されており、これはイオン交換した Al カチオン種が影響したと考えられる。

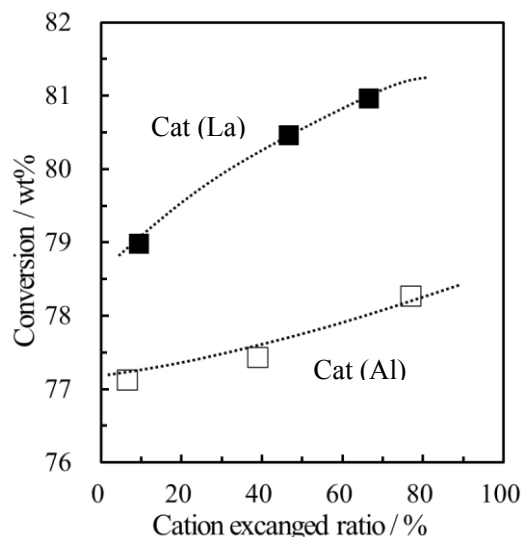


図 1 イオン交換率に対する VGO 転化率

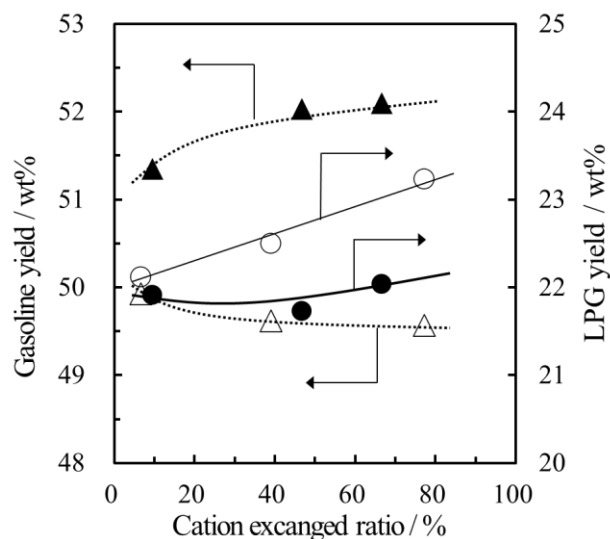


図 2 イオン交換率に対するガソリン、LPG 収率  
Gasoline yield: Cat (Al) ( $\Delta$ ), Cat (La) ( $\blacktriangle$ ), LPG yield: Cat (Al) ( $\circ$ ), Cat (La) ( $\bullet$ )

発表では、Cat (Al)のキャラクタリゼーション結果をもとに、Al カチオン処理及びその量がもたらす効果について報告する。

### 参考文献

1) 山崎、長谷川、三津井、水野 第 50 回石油・石油化学討論会、熊本 2C01

2) Yamazaki et al., Catal. Comm. **159** (2021) 106354

\*水野隆喜 E-mail: [mizuno.takaki@jgcc.com](mailto:mizuno.takaki@jgcc.com)

たかみやゆうすけ・たなかちすず・はせがわひろき・みずのたかき



(阪大院基礎工<sup>A</sup>・AC Biode<sup>B</sup>)○國領伸哉<sup>A</sup>・三宅浩史<sup>A</sup>・内田幸明<sup>A</sup>・水沢厚志<sup>B</sup>・久保直嗣<sup>B</sup>・西山憲和<sup>\*,A</sup>

## 1. 緒言

ポリエチレンは、世界で最も生産量の多いプラスチックで、廃棄量も膨大であり、従来のリサイクル処理には多くの問題がある。そこで近年では、ポリエチレンのリサイクル方法として、ゼオライトを触媒とする接触分解による炭化水素の回収が注目されている<sup>[1]</sup>。

触媒能を有するゼオライト中で、\*BEA 型ゼオライトは、高い外表面積と大きなマイクロ細孔を持つため、ポリエチレン接触分解において非常に高い触媒活性を示すことが知られている<sup>[2]</sup>。しかし、外表面積とマイクロ細孔径の制御は限界を迎えつつあるため、更なる触媒活性の向上には、新たなアプローチが必要である。

本研究では、ゼオライトの構造欠陥に着目した。我々は、\*BEA 型ゼオライトが他のゼオライトよりも構造欠陥を多く有していることから、これが触媒活性に寄与している可能性が高いと考えた。そこで、Si 源の一部に methyltriethoxysilane (MTES)を用いることで、意図的に多くの構造欠陥を導入したゼオライト (MTES-Beta)を合成した。そして、MTES-Beta を用いて低密度ポリエチレン(LDPE)接触分解反応における触媒性能評価を行った。

## 2. 実験

Si 源としてコロイダルシリカ(CS)と MTES、Al 源として  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 、構造規定剤として Tetraethylammonium Hydroxide (TEAOH)を用いて、 $x \text{ SiO}_2(\text{MTES}) : (1-x) \text{ SiO}_2(\text{CS}) : 0.3 \text{ NaOH} : 0.5 \text{ TEAOH} : 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 20.7 \text{ H}_2\text{O}$  ( $x = 0 - 0.100$ )のモル比で調製した前駆溶液を室温で3 h 攪拌した。その後250 °C で溶媒を除去し、90 °C で一晩乾燥させ、得られた前駆ゲルをドライゲルコンバージョン(DGC)法により、180 °C で72 h 結晶化を行った。洗浄、乾燥した後、空气中で550 °C で5 h 焼成し、 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ でイオン交換を行い MTES-Beta を得た。比較のために通常の Beta ( $x = 0$ )も上述の手順により合成した。

合成した触媒は、XRD、TEM 像観察、EDX 分析、窒素吸着測定、IR 測定、 $^1\text{H}$  MAS NMR、 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR によって評価した。得られた触媒の LDPE 接触分解性能は、熱重量測定(TG)によって評価した。触媒と LDPE を1:4の質量比で混合し、窒素雰囲気化で5 K  $\text{min}^{-1}$ の昇温速度で873 K まで加熱し測定を行った。

## 3. 結果・考察

XRD 測定より、 $x \leq 0.085$  の場合は BEA 型ゼオライトのピークを確認できたが、MTES の比率が高くな

ると、結晶化が起こらないことが確認できた。Beta と MTES-Beta について、ピリジンをプローブ分子とした IR 測定を行ったところ、Brønsted 酸量はあまり変化しないのに対して、Lewis 酸量は MTES 添加により増加することが確認できた。さらに、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルから、MTES 添加によって、Brønsted 酸点に対する Si-OH の量が増加することが確認できた。また、 $^{27}\text{Al}$  MSA NMR スペクトルから、MTES 添加によって骨格外の 6 配位 Al 原子の量が大きく増加することが確認できた。

Beta と MTES-Beta について、TG を用いた触媒反応試験の結果を Fig.1 に示す。この結果より、MTES の添加によって LDPE 分解温度が低下することが確認できた。これは構造欠陥由来のシラノール基と骨格外の 6 配位 Al 原子が増加したことによる Lewis 酸性の向上が原因であると考えられる。

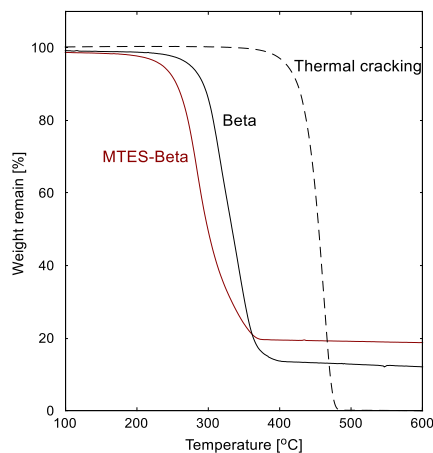


Fig.1 TG curves during LDPE cracking over Beta and MTES-Beta.

## 4. 結言

MTES を添加することにより、構造欠陥由来のシラノール基と骨格外の6配位 Al 原子が増加した。その増加に伴って、Lewis 酸性が向上し、LDPE 分解性能が向上することを確認した。

## 参考文献

- 1) Caldeira *et al.*, *J. Therm. Calorim.*, **130**, 1939-1951 (2017)
- 2) Zihua Kang *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **218**, 425 (2013)

\*西山憲和 E-mail: nisyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

こくりょうしんや・みやけこうじ・うちだよしあき・みずさわあつし・くぼただし・にしやまのりかず

## 12, 8-ringを持つMORとYFIゼオライトのイオン交換サイトの特徴

(鳥取大GSC) 福井萌麗・森脇優・松尾茉那実・菅沼学史・辻悦司・○片田直伸\*

### 1. 緒言

MOR型ゼオライト(モルデナイト)は12-ringと8-ringを持ち、強いBrønsted酸点が狭い8-ringに発現する<sup>1)</sup>。近年Kubotaらが合成したYFI型(YNU-5)も12-ringと8-ringを持つ<sup>2)</sup>。これらの酸性OH基の特徴を比較した。

### 2. 実験

触媒学会参照触媒JRC-Z-M15 (1) (Na型, Si/Al=7.5)をイオン交換してNH<sub>4</sub>-MORを得た。一方, 既報<sup>2)</sup>に従ってYNU-5ゼオライト[K-Na-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NOH型, Si/Al=11]を合成, 焼成, イオン交換してNH<sub>4</sub>-YFIを得た。これらゼオライトの約10 mgを直径1 cmの円盤に圧縮成型し, マイクロトラックベルIRMS-TPD装置内で酸素流中823 Kで前処理してH型に転換し, アンモニアIRMS-TPD測定<sup>3)</sup>を行った。

### 3. 結果と考察

MORはIRスペクトルに3600 cm<sup>-1</sup>に幅の狭い吸収と, その低波数側に幅広のテーリングを示した(図1)。アンモニアを343 Kで吸着させたところ3500~3670 cm<sup>-1</sup>の振動は消失したことから, この領域が酸性OH基の伸縮振動に帰属される。昇温したところ高波数側が低温で復活した後に低波数側のテーリングが復活した(図2)。結晶学的<sup>3)</sup>に, およびピリジン<sup>4)</sup>やシクロヘキサン・ベンゼン<sup>5)</sup>には高波数のOHのみが反応することから, 高波数は12-ring, 低波数は8-ring内の酸性OH基とされている。2種のOHの吸収を図3 (左)のように分割し, 吸収強度の温度変化と質量分析計によるアンモニアの脱離速度から2種の酸性OH基からのアンモニア脱離エンタルピー( $\Delta H$ )分布を求めると図3 (右)のようになった。伸縮振動の波数はOH結合の強さを,  $\Delta H$ は酸強度を示すと考えると, MORには8-ringに弱OH結合・強酸性, 12-ringに強OH結合・弱酸性の2種類の酸性OH基が存在すると言える。

他方YFIには3605 cm<sup>-1</sup>に単一の振動が見られ(図1)。アンモニアを吸着, 昇温したところ全体が消失, 復活し(図2),  $\Delta H$ はMORの2種の間位置した(図3)。3605 cm<sup>-1</sup>に観察された単一の振動はピリジンと反応させるとほとんど全て消失する<sup>6)</sup>。

以上から, MORの酸性OH基は8-ring・強酸性と12-ring・弱酸性の特徴を示す2つに分類できるが, YFIは両者の中間の挙動を示す酸性OH基のみを持つと言える。MORの8-ringの内部には12-ringと共有されないTサイトが多いのに対し, YFIの8-ringに接するTサイトのほとんどは12-ringと共有されているため, H<sup>+</sup>のホッピング<sup>7)</sup>などを通じてOH基が非局在化されていると考えられる。このようなOH基は8-ringの構造に起因する強い圧縮力のために強いBrønsted酸強度を持ち<sup>8)</sup>ながら, 広い12-ringからアクセス可能と推測され, 嵩

高い分子の活性化能が期待される。

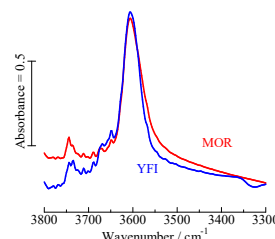


図1: 823 K酸素処理後のIRスペクトルの3300~3800 cm<sup>-1</sup>領域。

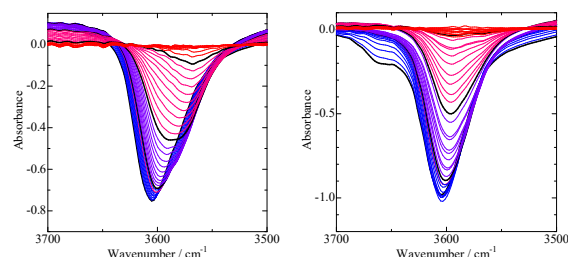


図2: (左) MOR, (右) YFIの[アンモニア吸着後昇温中]-[アンモニア吸着前昇温中]の差スペクトル。黒太線は下から373, 473, 573, 673 Kを示す。

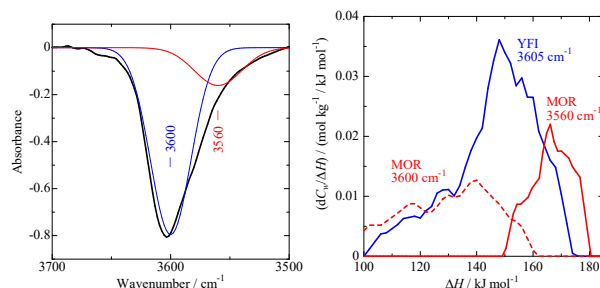


図3: (左) MORの[アンモニア吸着後]-[アンモニア吸着前]の差スペクトルの分割の例(373 K)および(右)アンモニア脱離エンタルピー分布。

謝辞 本研究の一部はJST-CREST (JPMJCR17P1), 科研費(21H01717)の支援で行われた。

- 1) M. Niwaら, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18749 (2005).
- 2) N. Nakazawaら, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017).
- 3) A. Alberti, *Zeolites*, **19**, 411 (1997).
- 4) J. Datkaら, *Zeolites*, **18**, 245 (1997).
- 5) V. L. Zholobenkoら, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5962 (1993).
- 6) 山本ら, 第126回触媒討論会, 1F16 (2020).
- 7) R. Osugaら, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 25411 (2017).
- 8) N. Katadaら, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 19208 (2009).

\*片田直伸, katada@tottori-u.ac.jp, ふくいもえり, もりわきゆう, まつおまなみ, すがぬまさとし, つじえつし, かただなおのぶ

(早大先進理工<sup>A</sup>、早大ナノライフ<sup>B</sup>・早大理工総研<sup>C</sup>)○野村裕太<sup>A</sup>・酒井求<sup>B</sup>・松方正彦<sup>\*A,B,C</sup>

## 1. 緒言

正浸透 (Forward osmosis ; FO) では膜を隔てた2液間の浸透圧差を駆動力として、自発的に水が移動するため、大幅な省エネルギー化が期待され注目されている。当研究室では、これまでに ZSM-5膜の FO 膜性能を評価したところ、優れた塩阻止能と耐熱性・耐酸性を発揮した。一方で、水流束が小さいことが課題であった。この原因のひとつとして濃度分極が考えられる。FO 膜は機械的強度を担保する支持体と塩の透過を阻止する膜から構成される。膜および支持体と、供給される液体との界面で発生する外部濃度分極や、膜材料の中で起きる内部濃度分極が水流束低下の原因となり得ることが有機膜を用いた研究では分かっている。しかし、ゼオライトのような無機膜では十分に検討されていない。そこで、濃度分極がゼオライト膜の FO 特性に与える影響について検討を行った。

## 2. 実験方法

種結晶を用いた二次成長法により、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 管状支持体の外側に Na-ZSM-5 膜を合成した。FS には蒸留水、DS には 5 wt% NaCl 水溶液を用い、それぞれポンプによって膜モジュールに供給し、温度は 333 K とした。水流束  $J_w$  は DS の体積変化から、塩流束  $J_s$  は FS のイオン濃度を測定することで算出した。

## 3. 結果および考察

膜側に DS、支持体側に FS を供給する AL-DS (Active layer facing draw solution) モードと膜側に FS、支持体側に DS を供給する AL-FS (Active layer facing feed solution) モードで行った。AL-DS モードおよび AL-FS モードでの水流束はそれぞれ、1.63, 0.747 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>であり、AL-FS モードでの水流束の方が小さかった。DS が接する支持体側で大きな濃度分極が発生し、膜間の浸透圧差が減少したことが示唆された。

次に、供給する DS の Re 数を変化させて、外部濃度分極が水流束に与える影響について検討した。AL-DS モードにて、FS の Re 数を8500に固定し、膜側に供給する DS の Re 数を1400-53000の範囲で変化した。その結果、水流束は1.91±0.08 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>であり、大きな変化はみられなかった。次に、AL-FS モードにて、FS の Re 数を8500に固定し、支持体側に供給する DS の Re 数を610-43000の範囲で変化したところ、水流束は0.90±0.03 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>とほぼ一定の値を示した。以上の結果から、水流束に対する外部濃度分極の影響はほとんどみられなかった。以上の結果から、濃度分極は主に支持体内部で起きていることが示唆された。

支持体での内部濃度分極を詳しく検討するために、

5種類の支持体の構造パラメーター  $S$  [m]を、 $S = \tau L \varepsilon^{-1}$  により算出した。 $\tau$ ,  $L$ ,  $\varepsilon$  はそれぞれ支持体の屈曲度[-]、厚み[m]、気孔率[-]であり、Table 1に5種の支持体の各値を示す。

Table 1 Properties of support

Support	Thickness, $L$ / mm	Porosity, $\varepsilon$ / -	Tortuosity, $\tau$ / -	Structural parameter, $S$ / mm
①	1.5	0.27	2.22	12.3
②	1.5	0.37	2.77	11.2
③	1.5	0.35	2.47	10.6
④	1.5	0.39 (Surface) 0.48 (Substrate)	2.89	9.08
⑤	1.5	0.48	2.89	9.03

Fig. 1に水流束の構造パラメーター依存性を示す。 $S$  が、9.03, 9.08, 10.6, 11.2, 12.3 mm のとき、水流束はそれぞれ、1.62, 1.52, 0.64, 0.60, 0.12 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>であった。水流束は  $S$  に対して1次の負の依存性を示した。また、塩流束は  $S$  の小さい方から、15.3, 23.9, 22.5, 7.3, 3.5 mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>であり、いずれも非常に小さい値を示し、緻密な ZSM-5膜であることが示唆された。以上の結果から ZSM-5膜の水流束は支持体中での濃度分極に大きく依存することが分かった。また、 $S$  の小さい支持体上に緻密な ZSM-5膜を合成することで、水流束が大きく、塩流束が小さい正浸透膜を開発できる可能性が示唆された。

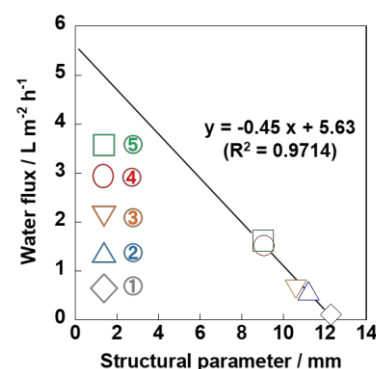


Fig. 1 Structural parameter dependencies of water flux

## 4. 結論

ZSM-5膜を用いた正浸透では、水流束低下の原因となる濃度分極は主に支持体の内部で発生していることが分かった。さらに、支持体の構造パラメーターの減少で、水流束は大きく増加することが分かった。

## 5. 参考文献

1) M. Sakai et al., *J. Water Process Eng.*, **32** (2019), 100864.

\*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

のむらゆうた, さかいもとむ, まつかたまさひこ



(芝浦工大工)○野村幹弘, 谷詰周成, 前原爽太, 西山凌太, 石井克典

## 1. 緒言

プロピレンなどオレフィンを得る逐次反応である MTO(Methanol To Olefins)反応が注目されている。ここでは、逐次反応を制御するために、ゼオライト薄膜中に反応分子が拡散(移動)中に反応が進行する接触型膜反応器を検討した。この様な接触型膜反応器の有用性は報告<sup>1,2)</sup>されていたが、反応性に関しては検討例がない。ゼオライト薄膜は機械的強度を保つために多孔質セラミック基材上に製膜されている。このセラミック基材はアルミナを含有することが多く、ゼオライト製膜時に基材のアルミナが溶出し、ゼオライト薄膜の性質に影響を与えることが想定される。そこで、本研究の目的は、基材溶解性を調査し、接触型膜反応器における MTO 反応に及ぼす影響を検討することとする。

## 2. 実験方法

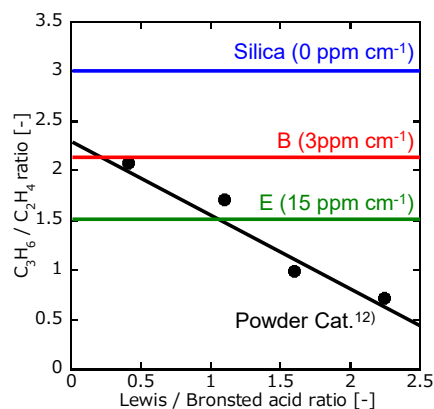
7 種のチューブ状多孔質セラミック基材 (L30mm : シリカ基材、アルミナ基材 A~F) を用いた。3.5mol% の NaOH 水溶液に 180°C、0.5~16h 浸漬後、Si もしくは Al 濃度溶液をプラズマ発光分光 (ICP: Agilent Tech.) にて測定した。MFI ゼオライト膜は、各種基材を用い、MFI 結晶(東ソー製)を塗布後、TMOS: TPABr: NaOH: H<sub>2</sub>O: NaAlO<sub>2</sub> = 1: 0.2: 0.07: 200: 0.01 (mol/mol) の合成ゲル中にて、180°C、42h 水熱合成した。500°Cにて焼成後、1M の NH<sub>4</sub>Cl 水溶液にて H<sup>+</sup>型とした。MTO 反応は、400°Cにて、メタノール (MeOH) 蒸気を膜の外側に 0.27 mol L<sup>-1</sup> に供給し、膜の内側を 30 mL min<sup>-1</sup> にて N<sub>2</sub> スweepして行った。反応物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。

## 3. 結果と考察

まず、各基材の Al 溶解量を測定した。アルミナ基材 A、B、C は 5 時間処理後の溶出量は、細孔径に反比例している。Al の溶解量は、基材表面積に比例している。一方、アルミナ基材 D、E、F は、Al 溶解量が大きかった。これら Al 溶解量が大きい基材の溶解液を分析した所、Si の溶出量が検出された。基材作製時に Si 系のバインダーを用いており、アルカリに溶解しやすい Si の溶出により、基材の表面積が増大していると思われる。

次に、Al 溶出量の異なるシリカ基材 (0ppm cm<sup>-1</sup>)、基材 B (3 ppm cm<sup>-1</sup>)、の基材 E (15 ppm cm<sup>-1</sup>) を用いて MFI 膜を製膜した。いずれの基材上でも、膜厚は 35 ~ 38μm、水素透過率は 1.8~3.3×10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>透過率比は 30 以上と、同質の MFI 層が得られた。すべての基材上で、初期オレフィン収率が 85%以上であった。特にシリカ基材では、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 比が 236 と粉末触媒<sup>3)</sup>と比較して非常に高かった。シリカ基材とアルミナ基材 B では、4h 後の収率の減少率は 3% 以内であったが、アルミナ基材 E では収率が 37%まで低下した。

Fig.1 に、初期 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 比を示す。図に示すように、粉末 MFI 触媒では L 酸の増加に伴い C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が増加している<sup>4)</sup>。膜反応器の C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 比は、直線で示した。シリカ基材で、最も高い C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 比が得られた。基材の Al 溶出量の増加に従って C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 比が低下した。基材から溶出した Al は MFI 層の形成が進行した後に溶解しており、結晶外の Al となり L 酸となっていると考えられる。

Fig.1 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ration through MFI contactors

## 参考文献

- 1) Tanizume, S. et al., *Membranes*, **10** (2020) 26
- 2) Tanizume, S. et al., *Sep. Purif. Tech.*, **254** (2021) 117647
- 3) Rostamizadeh M. et al. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **132** (2018) 1
- 4) Zhao SF. et al., *Chin. Chem. Let.*, **28** (2017) 1318

\*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp

のむらみきひろ、たにづめしゅうせい、まえはらそうた、にしやまりょうた、いしいかつのり

# B9総 Pore-filling agent を添加したアルカリ処理によるゼオライト膜の欠陥修復

(早大ナノライフ<sup>A</sup>・早大先進理工<sup>B</sup>・早大理工総研<sup>C</sup>)

○酒井 求<sup>\*A</sup> 堀隼太<sup>B</sup> 松方正彦<sup>A,B,C</sup>

## 1. 諸言

基幹化学品製造プロセスのエネルギー使用量の抜本的低減には、省エネルギー性に優れた新規なプロセス技術の導入が必要となる。省エネルギーな分離プロセスとして膜分離が注目されており、ゼオライトはその特異な細孔構造から膜素材として利用されている。

ゼオライト膜においては、製膜時に生じる結晶間空隙の存在が分離性能の大幅な低下を引き起こすため、これまで結晶間空隙を減少させる様々なポスト処理方法が検討されてきた。我々はこれまでに、silicalite-1 膜に対して NaOH と Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) を用いたアルカリ処理を行うと、膜の結晶間空隙が閉塞することにより、分離性能が向上することを見出した。本発表では、アルカリ処理による膜欠陥修復における有機物の役割について検討するとともに、種々のゼオライト膜への応用性についても報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1. 膜調製方法

Silicalite-1 膜、ZSM-5 膜、MOR 膜、\*BEA 膜に対してアルカリ処理による欠陥修復を行った。各種ゼオライト膜は種結晶法を用いた 2 次成長法によって  $\alpha$ -アルミナ管状支持体(細孔径 150 nm、外径 10 mm、長さ 30 mm)上に合成した。種結晶を担持した支持体を所定の組成の合成溶液に浸漬させ、所定の温度および時間水熱処理を行った。その後、熱水を用いた洗浄を行い、383 K で乾燥させたものを各種ゼオライト膜とした。Silicalite-1 のみ、乾燥後に有機構造規定剤を除去するため、773 K で 8 h 焼成を行った。各種ゼオライト膜の調製手法の詳細は既報を参照されたい(silicalite-1<sup>1</sup>, ZSM-5<sup>2</sup>, MOR<sup>3</sup>, \*BEA<sup>4</sup>)。

### 2.2. アルカリ処理

ゼオライト膜を 358 K の NaOH 0.1 M、有機物 0.05 M 水溶液に所定の時間浸漬させた。有機物には Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)、Tetramethylammonium Bromide (TMABr)、Tetrabutylammonium Bromide (TBABr) のいずれかを用いた。その後、熱水で洗浄し乾燥させた膜に対して、673 K で焼成することで残存した有機物の除去を行った。

### 2.3. 膜性能評価

ゼオライト膜の分離性能は、*n*-hexane(*n*-Hex)/2,3-dimethylbutane(2,3-DMB)あるいは

H<sub>2</sub>O/Isopropyl alcohol(IPA)透過分離試験によって評価を行った。ゼオライト膜の欠陥量および細孔容積の評価には、ナノパームポロメトリ(Porometer nano-6, Microtrac-bel)と定容法による窒素吸着(BELSORP MAX, Microtrac-bel)を用いた。

## 3. 結果・考察

### 3.1. アルカリ処理における CTAB の役割

初めに、silicalite-1 膜に対して CTAB 添加アルカリ処理を行った。1 つの膜に対して、アルカリ処理と膜性能評価を繰り返すことで、処理時間と欠陥量の関係について検討した。

Figure 1 に 573 K における各成分の透過度と分離係数について示す。アルカリ処理を計 5、15 分行うと 2,3-DMB の透過度が低下し、分離係数が増加した。また、ナノパームポロメトリ試験から、アルカリ処理によって欠陥(非ゼオライト細孔)量が減少したため、分離係数が向上したことが明らかとなった。一方、アルカリ処理を計 30 分以上行くと 2,3-DMB の透過度が増加し、分離係数が低下した。これは過度なアルカリ処理によって大きな貫通孔が形成されたためであると考えられる。

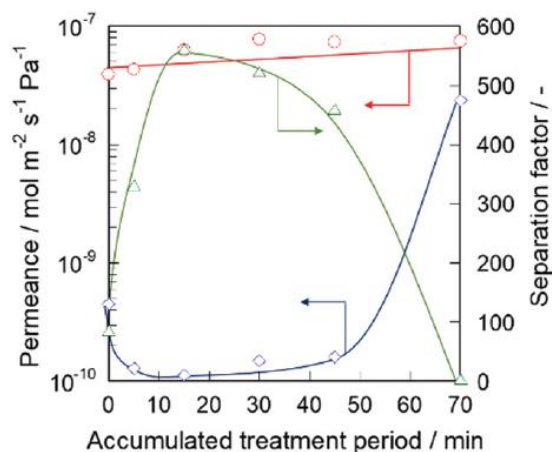


Figure 1 Separation property at 573 K as a function of treatment period.

次に CTAB の役割について検討するため、CTAB を加えない NaOH のみによるアルカリ処理および CTAB 水溶液への浸漬による分離性能の変化を調べた。その結果、NaOH のみあるいは CTAB のみによる処理では、silicalite-1 膜の分離性能の向上は見られなかった。このことから、分離性能の向上には NaOH と CTAB が共存することが必要であると示された。

アルカリ処理中の CTAB の位置について検討を行った。ア



ルカリ処理および洗浄・乾燥後の膜に対して、焼成による残存有機物の除去を行い、焼成前後での膜重量とマイクロ孔容積の変化を観察した。Table 1 に焼成前後の重量とマイクロ孔容積を示す。焼成前の重量はペARENTと比べ増加し、焼成後はペARENTに比べわずかに減少した。この重量変化は、ユニットセルあたり 2.8 個の CTAB が存在することに相当する。また、焼成前のマイクロ孔容積はペARENTと比べ減少し、焼成後はペARENTとほぼ同じ値を示した。これらの結果は、CTAB がアルカリ処理中に細孔を塞いで保護する役割をもつことを示唆している。すなわち、CTAB によって細孔が塞がれた状態で、膜の欠陥部分が優先的にアルカリ処理されることが重要であると推察した。

Table 1 Change of weight and micropore volume

	Membrane weight / g	Micropore volume / $10^2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Parent	0.0525	9.11
Alkaline-treated	0.0589	4.29
Calcined	0.0501	9.37

### 3.2. TMABr あるいは TBABr を添加したアルカリ処理

CTAB の代わりに似た構造で小さな分子である TMABr を用いてアルカリ処理を行った。Table 2 に各処理の処理時間と 573 K における各成分の透過度と分離係数について示す。TMABr を用いたアルカリ処理を計 15 分行くと、CTAB を用いた際と同様に、2,3-DMB の透過度が低下し、分離係数が向上した。また、CTAB 添加と同様に、処理前、処理後の焼成前後での重量変化および  $\text{N}_2$  吸着試験による検討を行った。その結果、TMABr 添加アルカリ処理では、ユニットセルあたり 1.5 個に相当する量が膜内に存在していることがわかった。

Table 2 Separation properties for *n*-hexane/2,3-dimethylbutane (50/50 kPa) at 573 K of silicalite-1 membranes before and after each treatment

Treatment period / min	Chemicals	<i>n</i> -Hex permeance / $10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	Separation factor / -
0	NaOH+CTAB	3.91	86.5
15	NaOH+CTAB	6.32	559
0	NaOH+TMABr	4.14	38.0
15	NaOH+TMABr	5.00	209
0	NaOH+TBABr	5.42	36.4
15	NaOH+TBABr	3.89	8.61

silicalite-1 膜の細孔に入らないサイズである TBABr を用いてアルカリ処理を行った。Table 1 から、CTAB や TMABr を用いた際と異なり、2,3-DMB の透過度が増加し、分離係数が低下した。以上の結果から silicalite-1 膜の細孔に進入できるサイズの pore-filling agent をアルカリ処理の際に加えることで、細孔を保護しつつ結晶間空隙を閉塞することが可能であることがわかった。一方、TBABr のような細孔に進入することができない有機物の添加では分離性能の向上がみられず、

アルカリ処理による分離性能の向上には、細孔の保護が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

### 3.3. 種々のゼオライト膜に対する有効性の検討

Silicalite-1 膜以外のゼオライト膜(ZSM-5、MOR、\*BEA)に対して、CTAB を加えたアルカリ処理後、各種透過試験を行った。また、これまでに報告されている各種欠陥修復ポスト処理(シリカ修飾<sup>57</sup>、炭素修飾<sup>8</sup>、蛍光分子修飾<sup>9</sup>)による結果と本手法による結果を比較した。処理後の透過度・分離係数を処理前の透過度・分離係数で除した値を relative permeance (separation factor)として評価した。Figure 2 に各種ゼオライト膜におけるアルカリ処理前後の相対透過度と相対分離係数を示す。Silicalite-1 膜以外の各種ゼオライト膜に対して、短時間のアルカリ処理を行うと、silicalite-1 膜に行った際と同様に分離性能が向上した。

従来手法では分離係数の向上と引き換えに透過度が減少するのに対し、本手法では透過度の減少を抑えつつ分離性能を向上させることが可能であることが示された。

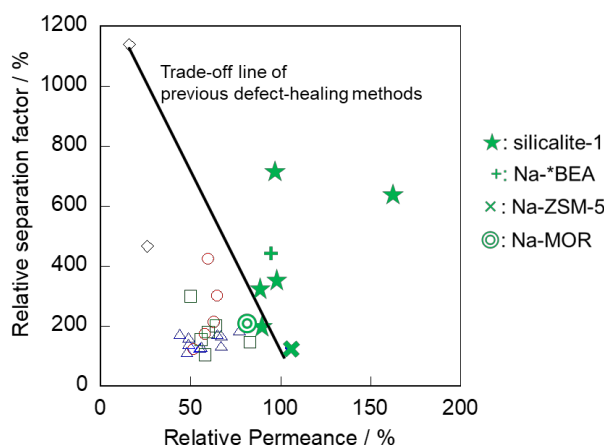


Figure 2 Relative permeances and separation factors in various treated membranes :○, TEOS<sup>56</sup>; △, TEFS<sup>7</sup>; ◇, TIPB<sup>8</sup>; □, Dye<sup>9</sup>.

### 4. 結論

CTAB や TMABr を添加したアルカリ処理によって、様々なゼオライト膜の欠陥修復が可能であった。添加した有機物はアルカリ処理中にゼオライト細孔に進入し、細孔を保護する役割を有することを明らかにした。

### 【参考文献】

- 1) M. Sakai *et al.*, *Crystals* **10** (2020) 949.
- 2) K. Sawamura *et al.*, *Chem. Asian J.* **4** (2009) 1070.
- 3) M. Matsukata *et al.*, *J. Membr. Sci.* **316** (2008) 18.
- 4) M. Sakai *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **284** (2019) 360.
- 5) S. Karimi *et al.*, *J. Membr. Sci.* **489** (2015) 480.
- 6) M. Nomura *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 4217.
- 7) N. Kosinov *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **194** (2014) 24.
- 8) Y. Yan *et al.*, *J. Membr. Sci.* **123** (1997) 95.
- 9) S. Hong *et al.*, *Chem. Mater.* **30** (2018) 3346.

\*酒井 求, saka.moto@aoni.waseda.jp  
さかいもとむ・ほりはやた・まつかたまさひこ

(岐大院工<sup>A</sup>・朝日大歯<sup>B</sup>・産総研<sup>C</sup>・住友電工<sup>D</sup>・岐阜大工<sup>E</sup>・岐阜大高等研<sup>F</sup>)  
 ○落合寛樹<sup>A</sup>・上野恭平<sup>B</sup>・根岸秀之<sup>C</sup>・奥野拓也<sup>D</sup>・俵山博匡<sup>D</sup>・石川真二<sup>D</sup>・  
 宮本学<sup>E</sup>・上宮成之<sup>E</sup>・近江靖則<sup>\*F</sup>

## 1. 緒言

疎水性を有する pure-silica ゼオライト膜は、ブタノール/水混合溶液から疎水性分子であるブタノールの選択的な分離が可能である。しかし、pure-silica ゼオライト膜の代表例である pure-silica MFI 型ゼオライト膜は、細孔径がブタノールの分子径と近いと、ブタノール/水分離において、低透過性であることが指摘されている<sup>1)</sup>。当研究室では MFI 型ゼオライトより大きな細孔を有する \*BEA 型ゼオライト(\*BEA)に着目し、水熱合成法で合成した pure-silica \*BEA 膜がブタノール/水分離において、高い透過性を有すること報告した<sup>2)</sup>。また、水熱合成法と比べ、大幅な原料の削減可能な Steam-assisted crystallization (SAC)法を用いた pure-silica \*BEA 膜の調製にも成功し、ブタノール/水分離において高分離性能を示すことを報告した<sup>3)</sup>。しかし、SAC 法による膜合成は、合成ゲルの Si の濃度を一定に保つことが出来ないため、繰り返し合成ゲルを利用出来ず、合成ゲルを廃棄処理する必要がある。

本研究では、SiO<sub>2</sub> 支持体をゼオライト膜が成長するための Si 供給源として捉え、再利用可能なシリカ源が入っていない構造規定剤とフッ化源のみを含む合成溶液を用いた Gel-free SAC 法<sup>4)</sup>により、pure-silica \*BEA 膜の合成を試みた。

## 2. 実験

初めに、管状シリカ支持体 (外径: 8.6 mm, 内径: 6.0 mm, 細孔径: 0.5  $\mu\text{m}$ , 空隙率: 64%, 住友電工製) 外表面上への \*BEA 種結晶 (Si/Al=750, 東ソー製) 塗布を泳動電着法により行った。次に、種結晶塗布支持体を、Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH)、Tetraethylammonium fluoride (TEAF)、NH<sub>4</sub>F、H<sub>2</sub>O を用いて調製した合成溶液中に浸漬させ、乾燥後、少量の水とともにテフロン内筒オートクレーブに非接触条件下で配置し、170°C で所定時間、水蒸気処理することで製膜した。得られた膜は温水で洗浄し、乾燥した後、480°C で 12 h 焼成を行った。膜のキャラクタリゼーションは、XRD、SEM を用いて行い、分離性能は 1 wt.% n-butanol 水溶液を用いた浸透気化(PV)試験により評価した。

## 3. 結果と考察

合成時間を 24 h に固定し、gel-free SAC 法による合成溶液のモル組成比(TEAOH/H<sub>2</sub>O)の影響を検討した。モル組成比を 4.5~12.5  $\times 10^3$  と変化させた結果、得られた膜には、\*BEA に基づく XRD パターンが観察された。また、

得られた膜の SEM 像観察より、支持体上に緻密な膜層の形成が観察された(Fig. 1)。この結果、Gel-free SAC 法により、pure-silica \*BEA 膜が合成できることがわかった。

次に、TEA<sup>+</sup>モル比(TEA<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O)を 8.5  $\times 10^3$ 、F<sup>-</sup>モル比(F/H<sub>2</sub>O)を 13.5  $\times 10^3$  と固定し、OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O 比を 4.5~8.5  $\times 10^3$  と変化させ、その影響を検討した。なお、TEAOH の代わりに、TEAF を添加することにより、TEA<sup>+</sup>モル比および F<sup>-</sup>モル比を一定にした。その結果、OH<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O 比 4.5  $\times 10^3$  で得られた膜の分離性能を PV 試験により評価したところ、分離係数  $\alpha=178.8$ 、透過流束 2.82 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> の高い分離性能を有する pure-silica \*BEA 膜の合成に成功した。またこの結果は、従来法から得られた pure-silica \*BEA 膜と比較して、高い分離性能であった<sup>1)2)</sup>。

以上の結果より、gel-free SAC 法により高い分離性能を有する pure-silica \*BEA 膜の合成が可能であることが明らかとなった。また、gel-free SAC 法は従来法と比較して、廃棄処理の少ないより簡便な合成手順で他の pure-silica ゼオライト膜合成へ適用可能であると予想される。

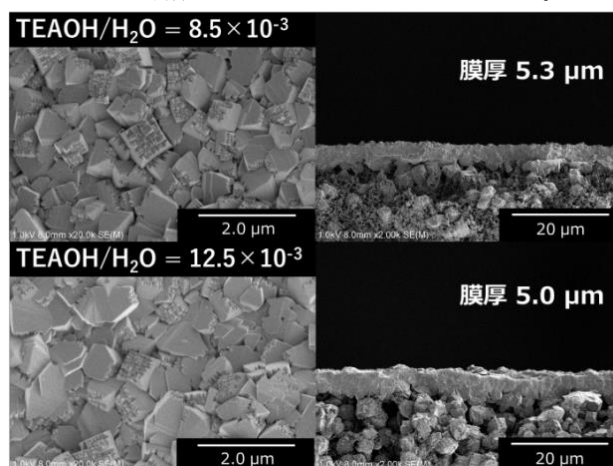


Fig.1 各モル組成比の合成溶液を用いて Gel-free SAC 法で合成した pure-silica \*BEA 膜の SEM 像

## 参考文献

- 1) H. Negishi et al., *Chem. Lett.*, **39** (2010) 1312.
- 2) K. Ueno et al., *Membranes*, **9** (2019) 86.
- 3) K. Ueno et al., *Sep. Purif. Technol.*, **247** (2020) 116934.
- 4) K. Ueno et al., *J. Membr. Sci.*, **542** (2017) 150.

\*近江靖則 Fax : 058-293-3335, E-mail : oumi@gifu-u.ac.jp  
 おちあいひろき・うえのきょうへい・ねぎしひでゆき・  
 おくのたくや・たわらやまひろまさ・いしかわしんじ・  
 みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり

# 界面活性剤添加効果による AEI 型ゼオライトの粒子形態 および触媒特性制御

(東京工業大<sup>A</sup>, 東北大<sup>B</sup>) ○竹内 隆志<sup>A</sup>, 上舘 和史<sup>A</sup>, 澤田 真人<sup>A</sup>,  
松本 剛<sup>A</sup>, 大須賀 遼太<sup>B</sup>, 保田 修平<sup>A</sup>, 野村 淳子<sup>A</sup>, 横井 俊之<sup>A,\*</sup>

## 1. 緒言

近年、石油系炭化水素の有効活用の観点から、基礎化学品である低級オレフィン類の自在変換に対し注目が集まっている。特に **CHA** 型や **AEI** 型のようなケージ構造を有する小細孔ゼオライトは、エチレン-*to*-プロピレン (ETP) 反応等において低級オレフィンを高選択的に与える触媒材料として有望視されている<sup>1,2)</sup>。その一方で、これらの触媒は、炭化水素の多量化により、ケージ内に重質コーク成分が生成することで急速な触媒失活が進行するといった課題が存在する。したがって、逐次反応抑制のために、酸性質の制御<sup>3)</sup>や分子拡散性<sup>4)</sup>の向上が求められている。

そこで本研究では、**AEI** 型ゼオライト触媒の粒子形態制御とそれに付随する分子拡散性の向上を目的に、結晶成長阻害剤(CGI)<sup>4)</sup>として界面活性剤 (cetyltrimethyl-ammonium bromide, CTAB) を用いたゼオライト合成法を検討し、特徴的なシート状構造を有する **AEI** 型ゼオライトを直接合成可能であることを見出した。さらに、シート状構造形成に伴う分子拡散性向上の結果、プロピレン-*to*-ブテン (PTB) 反応においてブテン収率が向上すると共に触媒寿命が長寿命化することを明らかにした<sup>5)</sup>。

## 2. 実験

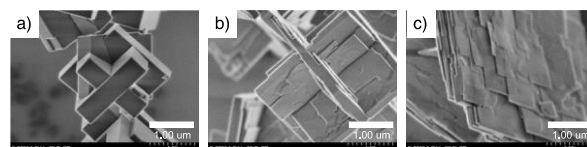
**AEI** 型ゼオライトの合成では、1,1,3,5-テトラメチルピペリジニウム水酸化物を有機構造規定剤 (OSDA) として用いた。**FAU** 型ゼオライト (Si/Al = 15) を Si および Al 源とし、NaOH、OSDA および CTAB を含む合成ゲルを調製した。合成ゲルのモル比は、1.0 SiO<sub>2</sub> : 0.033 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.17 OSDA : 0.46 NaOH: X (0-0.015) CTAB : 20 H<sub>2</sub>O とした。得られた合成ゲルを 170 °C で 3 日間水熱処理し、**AEI** 型ゼオライトを合成した。得られた固体をアンモニウムイオン交換した後に 600 °C で焼成することでプロトン体の試料を調製した。試料の基礎物性評価は、XRD、ICP-AES、SEM、窒素吸着、FT-IR および NH<sub>3</sub>-TPD 測定により行なった。

PTB 反応は、固定床流通式反応装置を用い、反応温度 350 °C の条件で実施した。反応ガスは GC-FID により定量した。

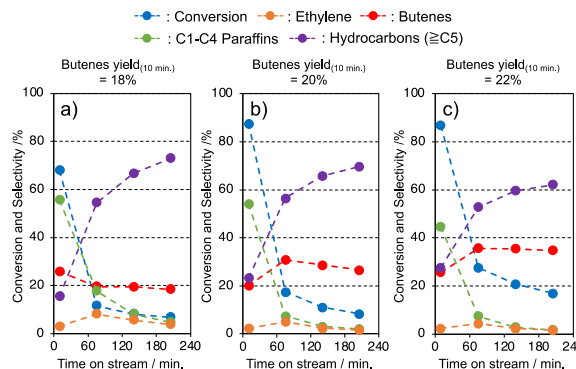
## 3. 実験結果および考察

合成ゲル中の CTAB の有無に関わらず、全ての試料は **AEI** 型構造に起因する XRD パターンを示

した。興味深いことに、それらの SEM 像において、**AEI** 型ゼオライトに特徴的なブロック状の粒子が、合成ゲルへの CTAB 添加量の増加に伴いシート状へと変化する様子が確認された (Fig. 1)。これらの結果を踏まえ、各試料の PTB 触媒活性評価を行った結果、シート状構造の形成に伴うブテン収率の向上と触媒失活の抑制が確認された (Fig. 2)。これは、シート状構造の形成に伴い分子拡散性が向上した結果、細孔閉塞が抑制されたことを反映すると考えられる。これらの結果は、ゼオライト合成時における界面活性剤添加効果を駆使することで、その粒子形態と分子拡散性を制御し、PTB 反応における触媒特性を向上させることが可能であることを示す結果である。



**Fig. 1.** SEM images of **AEI**-type zeolites prepared from synthetic gels containing CTAB; a) CTAB/Si = 0, b) 0.005, and c) 0.01.



**Fig. 2.** PTB reaction over **AEI**-type zeolites prepared from synthetic gels containing CTAB; a) CTAB/Si = 0, b) 0.005, and c) 0.01. Reaction conditions;  $P_{C3}$  = 20.0 kPa;  $W/F$  = 24.89 g h mol<sup>-1</sup>; reaction temp., 350 °C.

- 1) T. Baba *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9268.
- 2) S. B. Hong *et al.*, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10640.
- 3) T. Yokoi, *et al.*, *Appl. Catal., A* **2018**, *568*, 123.
- 4) Y. Zhu *et al.*, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 9861.
- 5) T. Yokoi, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 5839.

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

○たけうちかし・かみだてまさふみ・さわだまと・  
まつもとたけし・おおすがりょうた・やすだしゅうへい・  
のむらじゅんこ・よこいとしゆき

# パラジウムの薄膜化をめざした多孔質 SUS 支持体へのゼオライト系微粒子の導入

(徳島大) 寺崎勝薫・香西朋哉・○加藤雅裕\*

## 1. 緒言

近年の急激な二酸化炭素排出量削減の流れの中、種々の方策が検討されている。その一つに、二酸化炭素を排出しないエネルギーとして水素が注目されている。水素は燃やしても水しか排出しないクリーンなエネルギーであるが、燃料電池車等に供給する場合、高純度化が求められる。この高純度水素を得る方法として、パラジウム(Pd)膜を用いる方法が古くから検討されている。しかし、昨今のPd価格の高騰や水素透過性向上には薄膜化が不可欠である。この薄膜化は、多孔質支持体上への成膜で実現される。我々は、ハンドリングで優れた多孔質 SUS 支持体を採用しているが、その表面は粗く、そのままめっきすると多くのPdを必要とする。そこで、中間層として種々の微粒子を導入する試みが行われている。我々も過去に市販のシリカビーズ[1]を導入したが、さらなる透過性向上や薄膜化のため、本研究では、①凝集性のあるNaAゼオライトで支持体細孔にフタをするアイデアや、②支持体細孔とマッチしたゼオライト系微粒子を選定するアイデアを着想し検討した。

## 2. 実験

### 2-1. 支持体へのゼオライト系微粒子の導入

支持体として米国 Mott 社製、平均細孔径 4.7  $\mu\text{m}$ (水銀圧入法)の多孔質 SUS 管を用いた。蒸留水にNaAゼオライト(UOP 製)もしくは ZSM-5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=193$ 、東ソー製)を分散させた懸濁液を、アスピレーターにより吸引することで支持体の多孔質部に微粒子層を導入した。

### 2-2. アルミナディップコートによる複層化

ゼオライトの脱落を防止するため、ゼオライトを導入した支持体を 1wt% ベーマイトゾル中に浸漬させた。浸漬後、乾燥・焼成することで、 $\gamma$ -アルミナ層を被覆させた。

### 2-3. Pdめっき

複層化した中間層を導入した支持体上に、活性化によりPd核を植え付け、無電解めっきによりPdを成膜した。

### 2-4. Pd膜の透過性の評価

膜の緻密性を確認するため、室温下でHeフラックスを測定し、十分な低下を確認後、水素透過試験を行った。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 支持体の細孔径と導入したゼオライトの粒子径

図1に水銀圧入法で得られた支持体の細孔径分布と、NaA および ZSM-5 の粒度分布を示す。支持体は 2.5~5.0  $\mu\text{m}$  の範囲にブロードな細孔径分布をもつが、凝集体であるNaAは16  $\mu\text{m}$  程度の、ZSM-5は支持体細孔に

近い4.6  $\mu\text{m}$  程度の粒子であった。

### 3-2. 中間層を導入した支持体へのPdめっき

Pdめっきによる膜の緻密化の状況を確認するため、Pd膜厚に対するHeフラックスの推移を図2に示す。比較のため、中間層を導入していない多孔質 SUS 管に直接Pdめっきした結果も併せて示す。中間層を導入しないと、10  $\mu\text{m}$  程度までHeフラックスの減少は観測されないが、中間層を導入することで、比較的薄い膜厚でもHeフラックスの減少が起こり、特に支持体細孔にマッチしたZSM-5では、急激なHeフラックスの低下を示した。

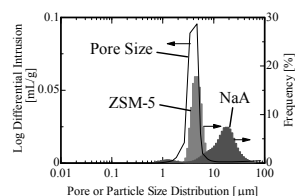


Fig. 1 Pore size distribution of SUS support, particle size distribution of NaA and ZSM-5 zeolites.

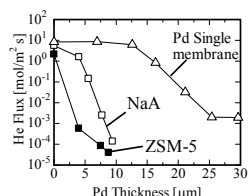


Fig. 2 Change of He flux to the Pd thickness of Pd single membrane and Pd membrane on porous SUS tube with NaA or ZSM-5 at RT and  $\Delta P=0.1$  MPa.

### 3-3. 中間層を導入したPd膜の水素選択性

NaAを導入したPd膜(膜厚9.4  $\mu\text{m}$ )、ZSM-5を導入したPd膜(膜厚8.8  $\mu\text{m}$ )について、水素とHeのフラックスと水素選択性を図3にまとめた。両者は同程度の膜厚であったが、支持体細孔にフタをするイメージでNaAを導入したPd膜の方が水素フラックスは比較的大きな値を示した。しかし、ZSM-5を導入したPd膜の方が水素選択性が高く、緻密膜の成膜には支持体細孔と中間層微粒子とのマッチングが重要と判断した。

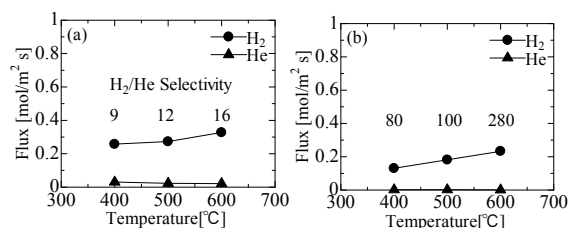


Fig. 3  $\text{H}_2$  or He flux and  $\text{H}_2/\text{He}$  selectivity of Pd membrane on porous SUS tube with (a) NaA or (b) ZSM-5 at  $\Delta P=0.1$  MPa.

## 4. 参考文献

[1] M. Katoh, et al., *Scientific Reports*, **10**, 5148(2020).

## 5. 謝辞

本研究は、JCPS 科研費 16K06828、19K05124 の助成を受けたものである。ここに記して謝意を示す。

\*加藤雅裕 E-mail: katoh@tokushima-u.ac.jp

てらさきかつみ・こうざいともや・かとうまさひろ



(東工大物質理工)○遠藤海咲・叶家楠・藤墳大裕・多湖輝興\*

## 1. 緒言

金属微粒子担持ゼオライト触媒は、金属触媒能に加えてゼオライト由来の固体酸触媒能と分子篩能を有するため、多くの触媒反応に高い活性と物理的安定性を示している。一方、通常のイオン交換法または含浸法で金属微粒子を担持したとき、金属微粒子はゼオライト細孔表面と結晶外表面近傍に固定化されるため分子篩能が十分に機能しない問題がある。この欠点を解決するため、金属微粒子をゼオライト粒子に内包させた金属微粒子内包型ゼオライト触媒に注目した。当研究室では、油中水滴型マイクロエマルジョン法により、Pt や Rh 微粒子を MFI 型ゼオライトに内包させた触媒<sup>1)</sup>の開発に成功している。同法では有機溶媒と界面活性剤を使用し、エマルジョン溶液中で微粒子を合成した後、同微粒子を核としてゼオライトを成長させる必要がある。そこで本研究では、より簡便で汎用性の高い金属微粒子内包型ゼオライト合成法の開発を目的とし、固相転換法を用いて金属微粒子内包 BEA ゼオライト触媒の合成を行った。

## 2. 実験

### 【合成方法】

白金 (Pt) 微粒子を内包した BEA (Pt@BEA) は固相転換法により調製した<sup>2)</sup>。まず、市販 BEA (HSZ-840NHA) に Pt 溶液を含浸担持した Pt/BEA を作製した。Pt/BEA をアミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) 水溶液 (APTMA/Al = 1mol/mol) に添加し、2.5h 攪拌した。その後ケイ酸溶液 (Si 源) とアルミン酸ナトリウム溶液 (Al 源) を滴下・混合し、Pt/BEA の表面にアモルファス  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  層を形成させた (Pt/BEA@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )。滴下した溶液中の Si/Al 比は、ゼオライトの Si/Al 比と同じである。得られた Pt/BEA@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  を回収・乾燥させた後、粉末状の Pt/BEA@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  に構造規定剤 TEAOH 溶液と NaOH からなる混合溶液 (Na/Al = 0.72 mol/mol, Si/TEAOH = 2 mol/mol) を含浸担持し、343K で加熱することでドライゲルを得た。その後、水熱合成容器の底に水を加え、調製したドライゲルを水と接触しないように設置し水熱合成器にてドライゲルのゼオライト転換 (423 K, 12 h) を行い、洗浄、焼成 (823K, 12 h) により Pt@BEA を得た。得られた試料の結晶性は粉末 X 線回折法 (XRD) と窒素吸着法、固体酸点量はアンモニア昇温脱離法 ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) により評価し、BEA ゼオライトの形態観察と Pt 粒子径測定は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) により実施した。Pt 微粒子の固定化場所の評価は、分子サイズの異なる芳香族 (1,3,5-トリイソプロピルベンゼン TPB、1,3,5-トリメチルベンゼン TMB) の水素化反応により実施した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に Pt 含浸担持後の Pt/BEA と固相転換によりゼオライト層を形成させた Pt@BEA の TEM 像を示す。Pt/BEA と Pt@BEA では、平均粒子径が約 6 nm で同程度の大きさの Pt 微粒子が観察された。したがって、アモルファス  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  層の形成時とアモルファス層のゼオライト転換時に Pt 微粒子の凝集は進行しないことが示唆された。

Fig. 2 に、Pt 担持 (Pt/BEA)、アモルファス層形成 (Pt/BEA@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) およびゼオライト転換 (Pt@BEA) の各段階における窒素吸脱着等温線と BET 比表面積を示す。窒素吸着量は Pt/BEA@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  < Pt@BEA < Pt/BEA の順に減少した。Pt 担持、アモルファス  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  層の形成により窒素吸着量と表面積は減少するが、ドライゲル転換によるアモルファス層の BEA ゼオライト化により、窒素吸着量と表面積は向上した。

Pt 微粒子の固定化場所を検証するため、分子サイズの異なる芳香族の水素化反応を実施した。水素化反応の結果を Table 1 に示す。分子サイズが BEA 細孔径より小さい TMB の水素化反応では、Pt/BEA と Pt@BEA は同程度の水素化活性を示した。一方、分子サイズが細孔径より大きい TPB の水素化反応では、Pt/BEA と比較し、Pt@BEA の水素化活性は著しく低い。これは、Pt 微粒子がゼオライト粒子内に固定化されている Pt@BEA では、ゼオライトの分子篩能により TPB の水素化反応が阻害されたためである。したがって、Pt@BEA は Pt 微粒子がゼオライト粒子内に固定化された内包構造を有していることが示唆された。

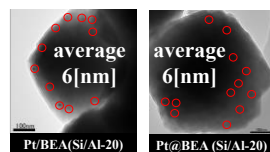


Fig. 1 TEM 像

Table 1 水素化反応結果

Sample	原料	水素化生成物 収率[mol%]
Pt@BEA	TPB	0.25
Pt/BEA		4.02
Pt@BEA	TMB	2.01
Pt/BEA		2.01

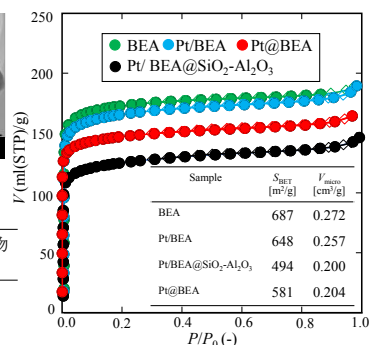


Fig. 2 窒素吸脱着等温線

## 参考文献

- 1) Kobayashi, T., *et al.*, Chem. Eng. J., **377** (2019) 120203
- 2) Matsukata, M., *et al.*, Micropor. Mesopor. Mater., **56** (2002) 1

多湖輝興, \* [tago@cap.mac.titech.ac.jp](mailto:tago@cap.mac.titech.ac.jp)

えんどうみさき・ようかなん・ふじつかひろやす・たごてるおき



(東工大物質理工)○中谷理佳子・山地真愛・中谷のどか・藤墳大裕・多湖輝興\*

## 1. 緒言

プロピレンをはじめとする低級オレフィンが石油化学の有用基礎原料である。工業的にはナフサの熱分解により生産されるが、800 °C以上の高温を要する。また、固体酸触媒を用いた接触分解も適用可能であるが、反応温度は650 °Cであり、生成物の重合によるコーク析出や触媒劣化が問題となる。これに対し、より低温で低級オレフィンを生成するため、貴金属上での脱水素と、酸点上でのクラッキングを組み合わせた二段階での新規触媒反応プロセスを着想した。これらの複合反応を効率的に行うために、当研究室で開発した貴金属微粒子をゼオライト粒子で内包した金属微粒子内包型ゼオライト触媒<sup>1,2)</sup>に注目した。本研究では、ナフサ接触分解反応の低温化を実現する二段階反応プロセスの開発を目的とし、触媒構造や反応温度、金属担持量がナフサモデル物質(*n*-ヘキサン)の低温接触分解活性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験

【合成方法】ロジウム(Rh)微粒子を内包した ZSM-5(Rh@ZSM-5)は油中水滴型マイクロエマルション法により調製した<sup>1,2)</sup>。まず、エマルション場に Rh 源を滴下し、Rh 錯体超微粒子を形成した。続いて Si 源を加え Rh 錯体超微粒子の周囲にシリカ層を形成した。この溶液に構造規定剤と Al 源を投入し、水熱合成処理(110 °C, 120 h)、洗浄、焼成(550 °C, 12 h)により Rh@ZSM-5を得た。また比較用にマイクロエマルション法で合成した ZSM-5に Rh を含浸担持した Rh/ZSM-5\_IMP を調製した。得られた試料の結晶性状は窒素吸着法、Rh 粒子径は透過型電子顕微鏡(TEM)、固体酸点量はアンモニア昇温脱離法(NH<sub>3</sub>-TPD)を用いそれぞれ評価した。また、Rh の存在個所は芳香環水素化反応により評価した。水素還元前処理した触媒0.4 g と反応物(ベンゼンまたはメシチレン)0.25 mol を高压回分式反応器に投入し、水素1 MPa 下、100 °C、18 h 反応後の生成物を GC で分析した。

【反応実験】*n*-ヘキサン分解には固定床流通式反応器を用いた。調製した触媒を0.2 g 充填し、酸化処理後、10 % H<sub>2</sub>流通下450 °C で1 h 前処理した。W/F:1.0 g-cat·h/g-hexane の条件で反応を行い、生成物を GC で分析した。

## 3. 結果と考察

1) 触媒構造の検討 含浸法(Rh/ZSM-5\_IMP)とマイクロエマルション法(Rh@ZSM-5)で合成した触媒を用いてベンゼンとメシチレンの水素化反応を行った。MFI 型ゼオライトの細孔径よりも分子サイズが小さいベンゼンではどちらの触媒でも水素化が進行した。一方、細孔径より大きいメシチレンでは Rh/ZSM-5\_IMP では水素化が進行したが、Rh@ZSM-5では水素化が進行しな

かった。したがって Rh@ZSM-5では Rh 粒子がゼオライト粒子に内包された構造であることを確認した。つぎに、同程度の酸強度、酸点量、および細孔性状を有する Rh/ZSM-5\_IMP と Rh@ZSM-5を用いて *n*-ヘキサンの接触分解を行った。Rh@ZSM-5は、*n*-ヘキサン転化率、低級オレフィン選択率ともに、Rh/ZSM-5\_IMP より大きくなった。以上より、金属微粒子内包構造が *n*-ヘキサン低温接触分解に有効であることを確認した。

2) 反応温度の検討 Rh@ZSM-5を用いて反応温度を変化させ反応実験を行った(Fig. 1)。反応温度の上昇にしたがい、初期活性が向上した。さらに、転化率の経時変化では、400 °Cでは大きな活性低下が観察されたが、450 °Cと500 °Cでは安定した活性が得られた。低温での活性低下は、反応生成物である低級オレフィン等のゼオライト細孔表面や活性点への吸着に起因すると考えられる。見かけの活性化エネルギーは80 kJ/mol であり、金属上での脱水素反応が律速段階であることが示唆された。

3) 活性点量の検討 反応温度を450°Cとし、Rh 担持量の異なる Rh@ZSM-5を触媒に用いて *n*-ヘキサン接触分解を実施した。Rh 担持量の増加に伴い、低級オレフィン選択率を維持しながら転化率の向上がみられた(Fig. 2)。このことから金属上での脱水素反応が律速段階であることが示唆された。

以上より、Rh@ZSM-5触媒が *n*-ヘキサン接触分解で有効であり、Rh 担持量が0.5 wt%、Si/Al 比が100の触媒条件でもっとも高い転化率17.5 C-mol%を達成した。【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発事業の一環として行われた。

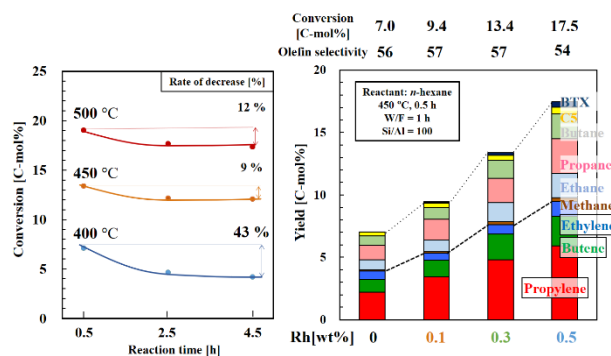


Fig. 1 反応温度が転化率に及ぼす影響 Fig. 2 金属担持量の影響

## 参考文献

- 1) Kobayashi T., *et al.*, Chem. Eng. J., **377** (2019) 120203.
- 2) Fujitsuka H., *et al.*, Catal. Today, **375** (2021) 360.

多湖輝興\*, [tango@cap.mac.titech.ac.jp](mailto:tango@cap.mac.titech.ac.jp)なかたにりかこ・やまじまい・なかたにのどか・ふじつかひろ  
やす・たごてるおき

(大阪大院工<sup>A</sup>・京大触媒電池<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>)○日野剣太<sup>A</sup>・近藤吉史<sup>A</sup>・桑原泰隆<sup>A,B,C</sup>・森浩亮<sup>A,B</sup>・山下弘巳<sup>A,B,\*</sup>

## 1. 緒言

金属有機構造体(Metal-Organic Framework; MOF)は金属酸化物クラスターと有機リンカーが規則的に配位することによって構成される多孔質材料であり、クラスターの金属種や有機リンカーを変更することで化学的機能を付与できるといった特徴を有している。例えば、MOF 構造内にアミノ基修飾リンカーを含有させることで、MOF の光吸収を可視光域にまで拡張できることが知られている。これまでにチタン酸化物クラスターと 2-アミノテレフタル酸から構成される MIL-125-NH<sub>2</sub> が、可視光照射下において O<sub>2</sub> 還元によって過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が生成することを報告している。<sup>1,2</sup> しかし、同一の MOF 構造内におけるクラスターを構成する金属の種類が光触媒的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成反応に与える影響については検討されていない。本研究では、金属種が異なる 3 核の金属酸化物クラスターと 2-アミノテレフタル酸から構成される MIL-101-NH<sub>2</sub>(Cr, Al, Fe)を調製し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量を比較することで、MOF 光触媒のクラスターを構成する金属の種類の効果について調査した。さらに、最も生成量の多かった Al ベースの MOF において、MOF の結晶構造が光触媒活性に与える影響を検討するために、MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al)と同じ Al 酸化物クラスターと 2-アミノテレフタル酸から構成され、トポロジーが異なる MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al)と CAU-1(Al)を調製し、比較を行った。

## 2. 実験

MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al, Fe)は、塩化アルミニウム 6 水和物もしくは塩化鉄 6 水和物と 2-アミノテレフタル酸を DMF に加え、110℃で攪拌することで調製した。MIL-101-NH<sub>2</sub>(Cr)は、まず硝酸クロム 9 水和物と 2-ニトロテレフタル酸から水熱合成法によって MIL-101-NO<sub>2</sub>(Cr)を調製し、リンカーのニトロ基をアミノ化する 2 段階の調製法を用いて調製した。比較試料として、MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al)および CAU-1(Al)は MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al)と同じ前駆体を用いて既報に従って調製した。調製した触媒は、XRD 測定を用いて結晶構造の同定を行い、UV-Vis 測定を用いて光吸収特性について評価した。また、窒素吸脱着測定により、触媒の比表面積を算出した。反応試験は、ベンジルアルコールを添加した酸素飽和アセトニトリル溶液中に触媒を分散させ、短波長カットフィルター( $\lambda > 420$  nm)を備えた Xe ランプを光源として用いて行った。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の定量は、オキソ[5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)ポルフィリナト]チタン(IV)を用いる方法により行った。

## 3. 結果と考察

UV-Vis 測定の結果より、調製した触媒は有機リンカー由来の吸収ピークを有し、Fe, Cr, Al の順で可視光吸収強度が高くなった。また、窒素吸脱着測定の結果より、調製した触媒は I 型の吸脱着等温線を示し、Cr, Al, Fe の順で比表面積が大きいことが確認できた。

MIL-101-NH<sub>2</sub>(Cr, Al, Fe)を用いて、可視光照射下での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成反応を行った。その結果、MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al)が最も高い活性を示した(Figure 1a)。酸化生成物であるベンズアルデヒドの生成量が MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al)において最も多かったことから、触媒系の反応速度が向上していることが示唆された。また、MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al)では、生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解が最も抑制されることが確認できた。これら二つが MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al)の高い活性の要因として考えられる。

最も活性の高かった Al をクラスターとして有し、構造の異なる MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al)と CAU-1(Al)を用いて、可視光照射下での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成反応を行ったところ、Al クラスターと同じ有機リンカーから構成されているにも関わらず、MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al)が MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al)と CAU-1(Al)よりも非常に高い活性を示した(Figure 1b)。以上の結果より、3 核の Al クラスターから構築されている MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al)において、高い H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成活性が得られることを見出した。

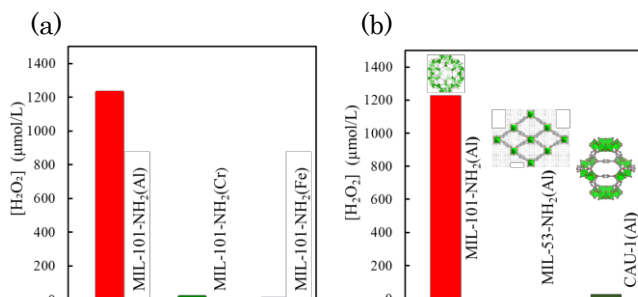


Figure 1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration after 4 hours of visible light irradiation (a) with MIL-101-NH<sub>2</sub>(Cr, Al, Fe) (b) with MIL-101-NH<sub>2</sub>(Al), MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al), CAU-1(Al).

## 参考文献

- 1) Y. Isaka, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5402–5406.
- 2) X. Chen, Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori, C. Louis, H. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 14404–14414.

\*山下弘巳 Tel&amp;Fax: 06-6879-7457

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

ひのけんた・こんどうよしふみ・くわはらやすたか・もりこうすけ・やましたひろみ

(東大生研 A・京大触媒電池 B) ○大畠悠輔<sup>A,B</sup>・小倉 賢<sup>\*A,B</sup>

## 1. 緒言

ディーゼルエンジン車向け NH<sub>3</sub>-SCR 触媒は、排ガス浄化システム全体の小型化を目指し、その上流に配置される粒子状物質 (PM) 捕集フィルター (DPF) との一体化が近年進められている。SCR と DPF が一体化されたシステム (SCRf) 上では、一つの触媒で NO<sub>x</sub> 除去とカーボン燃焼を進行させられることが望ましい。本研究では、ディーゼルエンジン車向け NH<sub>3</sub>-SCR 触媒として普及しており、NO<sub>x</sub>-PM 同時除去反応に対する活性が報告<sup>1)</sup>されている銅イオン交換ゼオライトに着目した。特に、酸化剤である O<sub>2</sub> の活性化に寄与する<sup>2)</sup>ことが報告されているアルカリ金属イオンの共存系に着目した。銅イオン交換ゼオライトの中でも、アルカリ金属型から銅イオン交換することにより調製した Al-rich Beta ゼオライトが 5 % O<sub>2</sub> 流通下で 300~500 °C の温度域におけるカーボン燃焼活性を示すことが明らかとなった。

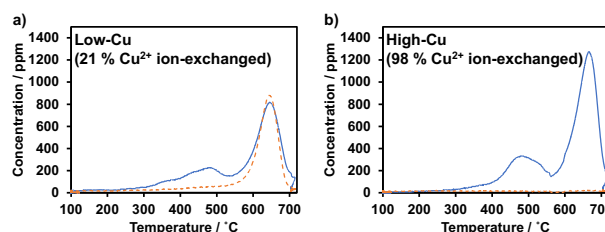
## 2. 実験

Cu イオン交換 Na-Beta (UniZeo, Si/Al = 5.6) ゼオライト試料は既報<sup>3)</sup>のものを用いた。カーボン燃焼反応用試料はゼオライトと合成炭素粉末 (Printex V) を重量比 10:1 とし、乳棒で 10 分以上混合することで調製した。活性試験は SiC (100 mesh) 280 mg で希釈した混合試料 22 mg に対し 5 % O<sub>2</sub> を含む総流量 200 sccm のガス (場合により 500 ppm NO または 500 ppm の NO + 500 ppm NH<sub>3</sub> も含む) を流通させ、100 °C 1 h の前処理後 10 K/min で昇温し出口ガス成分をガス分析計 (VA-3000, 堀場製作所) で定量することにより行った。

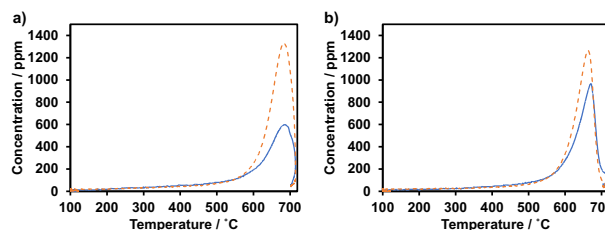
## 3. 結果と考察

Fig. 1 に Cu イオン交換率 21 % (Na イオン残存率 74 %), および Cu イオン交換率 98 % (Na イオン残存率 15 %) の Cu-Na-Beta ゼオライト触媒でのカーボン燃焼結果を示す。Cu イオン交換率に関わらず 300~500 °C の低い温度域において CO<sub>2</sub> の発生が確認された。CO<sub>2</sub>/CO 比は Cu イオン交換率が高くなるにつれて増加した。カーボン量と放出 CO + CO<sub>2</sub> 量の間で計算したカーボンバランスはそれぞれ 1.09, 0.90 であったこと、カーボンと混合せず乳棒で 10 分以上粉碎した Cu-Na-Beta ゼオライトで同様の昇温反応を行うと CO<sub>2</sub> の発生は確認されなかったことから、観測さ

れた CO<sub>2</sub> はゼオライトの吸着物由来ではなく、カーボン燃焼由来であることが示された。また母体 Na-Beta ゼオライト触媒、および Cu-NH<sub>4</sub>-Beta (Cu イオン交換率 23 %) ゼオライト触媒で対照実験を行った結果 (Fig. 2), 同様の CO<sub>2</sub> 発生は確認されなかったことから、カーボン燃焼には Cu と Na の両方が寄与していることが示された。発表では、他のゼオライトを用いた場合の結果や、NH<sub>3</sub>-SCR の影響、想定される表面種もあわせて議論する。



**Fig. 1.** CO<sub>2</sub> (solid line) and CO (dashed line) formation profiles during temperature-programmed carbon combustion over a) 21 % Cu<sup>2+</sup> and 74 % Na<sup>+</sup>, and b) 98 % Cu<sup>2+</sup> and 15 % Na<sup>+</sup> ion-exchanged Beta catalysts.



**Fig. 2.** CO<sub>2</sub> (solid line) and CO (dashed line) formation profiles during temperature-programmed carbon combustion over a) 23 % Cu<sup>2+</sup> and 77 % NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion-exchanged Cu-Beta, and b) Na-Beta catalysts.

## 参考文献

- [1] Y. Teraoka, K. Kanada, H. Furukawa, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Chem. Lett.* **2001**, 30, 604.
- [2] M. Ogura, R. Kimura, H. Ushiyama, F. Nikaido, K. Yamashita, T. Okubo, *ChemCatChem* **2014**, 6, 479.
- [3] Y. Ohata, T. Nishitoba, T. Yokoi, T. Moteki, M. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, 92, 1935.

小倉 賢 (oguram@iis.u-tokyo.ac.jp)

(おおはた ゆうすけ・おぐら まさる)

# Cu ゼオライト細孔内で $\text{NH}_3$ -SCR 反応中に生じる 活性点-基質ダイナミクスの分光学的イメージング解析

(名大院工<sup>A</sup>・京大触媒電池<sup>B</sup>)

○小川敬太郎<sup>A</sup>・織田晃<sup>AB\*</sup>・沢邊恭一<sup>AB</sup>・薩摩篤<sup>AB</sup>

## 1. 緒言

アンモニアを用いて窒素酸化物を分解する選択接触還元 ( $\text{NH}_3$ -SCR) は自動車排ガス浄化に有効なシステムの一つである。この触媒として銅イオンを内包した小細孔ゼオライトが用いられている。200℃～高温域で 100%に近い転換率を示し、且つ耐水熱性を併せもつ優れた触媒である。この触媒活性起源解明を目指した研究が近年盛んに行われており、従来になかった活性点-基質ダイナミクスが明るみになりつつある。<sup>1</sup> しかし、それらメカニズムは量子化学計算の結果と巨視的速度論解析の結果を基礎としているため、活性点-基質ダイナミクスの全容は明らかになっていない。本研究では、特に論争中の  $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$  酸化ハーフサイクル (Oxidation Half Cycle: OHC)<sup>1</sup> 機構に焦点を絞り、種々の時分割分光測定を行った。得られたデータを時間軸に整理することで、活性点-基質ダイナミクスの可視化に成功した。

## 2. 実験

三菱ケミカル社製の Cu/AEI (Cu loading=3.12 wt%, Si/Al= 5.5) をモデル触媒として用いた。10% $\text{O}_2$ -Ar ガス流通下、500℃で触媒を活性化した後、200℃に降温し、1000 ppm  $\text{NH}_3$ -1000 ppm NO-Ar ガスを用いて還元処理を施した。この処理により、活性点としての  $\text{Cu(I)}$  アンミン錯体が形成する。還元処理後の触媒に 10% $\text{O}_2$ -1000ppm NO-Ar ガスを流通させ、OHC 条件とした。このときの  $\text{Cu(I)}$  アンミン錯体の状態変化を XAFS, UV-Vis-NIR, FT-IR 分光により追跡した。

## 3. 結果と考察

OHC における UV-Vis-NIR スペクトルの変化を Fig. 1A に示す。得られたスペクトル情報を時間軸で整理するためにスペクトル強度変化を時間とエネルギーの二軸で表し、Fig.1B に示す等高線図を作成した。ここでは、スペースの都合上  $\text{Cu(II)}$  の局所構造が反映される吸収帯の領域(500-1400 nm)のみを示す。このイメージング処理により、特定の時間でどのように活性点に変化するかを明瞭に示すことができた。まず、ガス流通直後、710 nm 近傍に極大吸収をもつバンドが観測された。これは  $\text{Cu(I)}$  アンミンと  $\text{O}_2$  との作用によって生じた  $\text{Cu(II)}$  アンミンの d-d 遷移に由来する。次に、 $\text{Cu(II)}$  アンミンに由来するバンド強度が減少し、820 nm 近傍に極大吸収をもつバンドが観測さ

れた。820 nm のバンドはゼオライト骨格に固定された  $\text{Cu(II)}$  の d-d 遷移に由来する。バンド強度の減少は、d-d 遷移を与えない  $\text{Cu(I)}$  形成を経由したためであると解釈できる。つまり、OHC では遊離  $\text{Cu(I)}$  アンミンがまず  $\text{O}_2$  との作用を介して  $\text{Cu(II)}$  アンミンへ変化し、 $\text{Cu(I)}$  を経てゼオライト骨格に固定されていくことが明らかとなった。これらメカニズムはイメージング処理により初めて認識できる。同様の解析を XAFS と FT-IR 分光に適用し、結果として Fig. 2 に示す活性点-基質ダイナミクスの可視化に成功した。

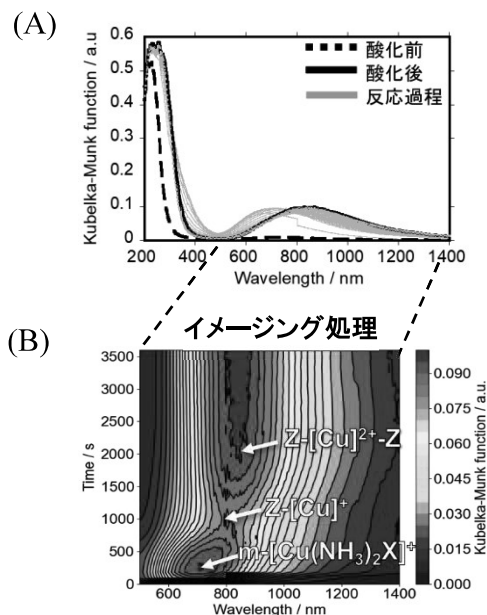


Fig. 1 (A) UV-Vis-NIR スペクトルの経時変化。  
(B) スペクトル強度の経時変化を表した等高線図。

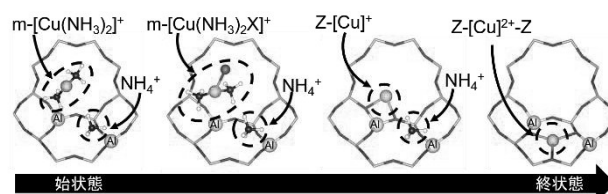


Fig. 2 分光学的イメージング解析により導かれた OHC における活性点-基質ダイナミクスのスキーム。

## 4. 参考文献

[1] C. Paolucci et al., *Science*, **357**, 6354 (2017).

織田晃 E-mail: akira@chembio.nagoya-u.ac.jp  
おがわけいたろう、おだあきら、さわべきょういち、さつまあつし



(早大先進理工<sup>A</sup>、早大ナノライフ<sup>B</sup>・早大理工総研<sup>C</sup>)○関口由衣<sup>A</sup>・松方正彦<sup>\*A,B,C</sup>

## 1. 緒言

NH<sub>3</sub>-SCR において、金属を担持したゼオライト触媒は高い活性および水熱安定性を示す。特に Cu 担持ゼオライト触媒は広い温度域にて高い活性を示すことから、広く研究が行われてきた。

我々は Cu-SUZ-4 を NH<sub>3</sub>-SCR に用いると、高温で高い活性および水熱安定性を示すことを発見した。本研究では Cu-SUZ-4 の NH<sub>3</sub>-SCR 活性特性を解明するため、SUZ-4 のカウンターカチオンである K に着目し、様々な K のイオン交換による NH<sub>3</sub>-SCR 活性への影響を検討した。

## 2. 実験方法

SUZ-4 は水熱法により合成した。合成後は液相イオン交換により、NH<sub>4</sub> イオン交換から H-SUZ-4、K 交換から K-SUZ-4、NH<sub>4</sub> 交換および K 交換から K,H-SUZ-4、HNO<sub>3</sub> 処理から HNO<sub>3</sub>-SUZ-4 を調製した。その後、0.016M の酢酸銅水溶液を用い、80℃、24 時間の条件で Cu イオン交換を行った。NH<sub>3</sub>-SCR 活性試験は固定床常圧流通式反応装置で、触媒 50 mg と石英ガラス 450 mg を混合した 500 mg の粉末を用いて行った。ガスは Ar バランスのもと、NH<sub>3</sub> 240 ppm、NO 200 ppm、O<sub>2</sub> 7%、H<sub>2</sub>O 5% の組成で流量 135 mL min<sup>-1</sup> で供給した。650℃まで昇温しつつ 21%O<sub>2</sub>/Ar で前処理を行った後、150 – 650℃で反応を行った。また、調製したそれぞれの触媒について、各種キャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果および考察

K の影響を考慮し、SUZ-4 に対し様々なイオン交換を行った。Table 1 に ICP より算出した各触媒の化学組成の結果を示す。

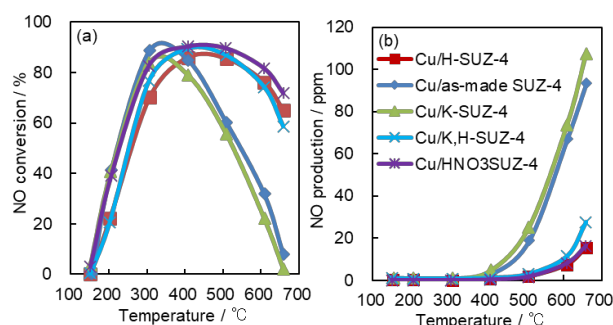
Table 1 Chemical compositions of various Cu-SUZ-4

Catalyst	Si/Al	K/Al	Cu/Al	K / wt%	Cu / wt%
Cu/H-SUZ-4	5.38	0.234	0.107	2.28	1.68
Cu/as-made SUZ-4	4.96	0.476	0.105	4.66	1.67
Cu/K-SUZ-4	4.83	0.458	0.109	4.53	1.75
Cu/K,H-SUZ-4	5.26	0.260	0.103	2.35	1.51
Cu/HNO <sub>3</sub> -SUZ-4	5.94	0.231	0.146	1.59	1.63

Cu/as-made SUZ-4 および Cu/K-SUZ-4 には多くの K が含まれており、NH<sub>4</sub> 交換を行った Cu/H-SUZ-4 および Cu/K,H-SUZ-4 では K 量が減少した。また、HNO<sub>3</sub> 処理を行った触媒についてはさらに K 量が減少したが、全ての触媒において担持された Cu 量は同程度であった。

次に、各触媒について NH<sub>3</sub>-SCR 活性試験と NH<sub>3</sub> 酸

化試験を行った。Fig. 1(a) に NH<sub>3</sub>-SCR 試験、Fig. 1(b) に NH<sub>3</sub> 酸化試験の結果を示す。Fig. 1(a) より、K が多く含まれていた Cu/as-made SUZ-4 および Cu/K-SUZ-4 について、高温活性が著しく低いことがわかる。H<sub>2</sub>-TPR の結果から、これらの触媒には bulk CuO が存在することがわかった<sup>1)</sup>。Fig. 1(b) の結果と合わせ、これらの触媒は CuO による NH<sub>3</sub> の酸化により NO が生成したため<sup>2)</sup>、高温活性が低下したと考えられた。一方、Cu/HNO<sub>3</sub>-SUZ-4 では、H<sub>2</sub>-TPR スペクトルには bulk CuO からの還元ピークが検出されたにも関わらず、高温でも高い活性を示した。H<sub>2</sub>-TPR の結果から CuO より Cu<sup>2+</sup> の方が多く含まれていたこと、また K 量が最小であったことから、K 量が少なく Cu<sup>2+</sup> のイオン交換が進みやすく、高温で高い活性を示すことが示唆された。今後は K が Cu の担持状態に変化を及ぼす原因を検討していく必要がある。

Fig. 1 (a)NH<sub>3</sub>-SCR performance and (b)NH<sub>3</sub> oxidation test results

## 4. 結論

K をカウンターカチオンに持つ SUZ-4 に対し K イオン交換を様々な行い、NH<sub>3</sub>-SCR 活性の挙動の変化を検討した。K を多く含む触媒では CuO が形成し、NH<sub>3</sub> 酸化が引き起こされ、高温活性が低下した。HNO<sub>3</sub> 処理を行った Cu/HNO<sub>3</sub>-SUZ-4 では、CuO が生成したにも関わらず高温でも高い活性を示した。

## 5. 参考文献

- 1) Yulong Shan. *et al.*, *Appl. Catal. B: Env.*, **266** (2020) 118655.
- 2) Benat Pereda-Ayo. *et al.*, *Appl. Catal. B: Env.*, **147** (2014) 420-428.

\*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

せきぐちゆい, まつかたまさひこ



## 1. 緒言

ディーゼル車の Cold start (473 K 以下)における低温 NO<sub>x</sub> 吸蔵材の候補として Pd-zeolite がよく研究されている<sup>1, 2)</sup>。高温での水蒸気処理は Pd-zeolite の性能を変化させることが知られているが、その挙動には不明な点が多い<sup>3, 4)</sup>。本研究では ZSM-5ゼオライトに対して Pd をイオン交換した吸着材について、各種処理による NO の吸脱着挙動の変化を調べた。また、Pd の還元特性について H<sub>2</sub>-TPR により検討した。

## 2. 実験方法

担体には ZSM-5 ゼオライトを用いた(東ソー, HSZ-820NHA, Si/Al=11.5)。イオン交換はゼオライトの 1 wt%に当たる PdCl<sub>2</sub>を希塩酸に溶解させ、NH<sub>3</sub>水で pH を 7 に調整し、353 K, 18 h の条件で行った。NO 吸脱着試験は固定床常圧流通式反応器を用いて行った。Ar + O<sub>2</sub>(10.5 vol%) 773 K, 60 min 前処理を行った試料を Fresh として、1023 K において水蒸気 (5.0 vol%)共存下、または水蒸気なしで 180 min 処理した試料との NO 吸着特性と Pd の状態を比較した。NO 吸着は 393 K, 150 ml min<sup>-1</sup>(NO 200 ppm, O<sub>2</sub> 10.5 vol%, H<sub>2</sub>O 5 vol% balanced with Ar)で NO の濃度に変動しなくなるまで行った。NO 吸着後、60 ml min<sup>-1</sup>(O<sub>2</sub> 10.5vol%, H<sub>2</sub>O 5 vol% balanced with Ar)で昇温脱離を行った。各種処理後の Pd の還元特性については H<sub>2</sub>-TPR を用いて調べた。

## 3. 結果および考察

NO 吸脱着試験による Pd-ZSM-5 からの NO<sub>x</sub>脱離量を Table 1 に示す。Fig. 1 に Pd-ZSM-5 からの脱離曲線を示す。水蒸気の有無に関わらず 1023 K で処理をした試料では脱離温度の低下が見られた。

Table 1 Amounts of NO<sub>x</sub> desorbed

	NO <sub>x</sub> μmol/g	NO μmol/g	NO <sub>2</sub> μmol/g	NO <sub>x</sub> /Pd
Calcination at 773 K	40.8	37.6	3.21	0.492
Calcination at 1023 K	48.2	45.4	2.76	0.562
Steam treatment at 1023 K	40.2	39.3	0.857	0.484

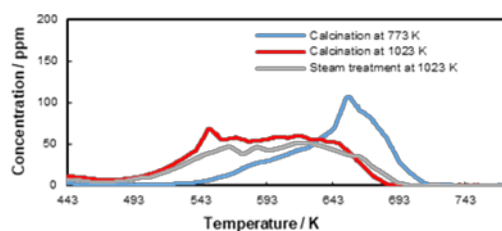


Fig. 1 NO<sub>x</sub> desorption curves

Fig. 2 (a)に 773 K で焼成した Pd-ZSM-5, (b)に比較用に含浸法で調製した Pd-ZSM-5, (c)に 1023 K で焼成した Pd-ZSM-5 の H<sub>2</sub>-TPR 曲線を示す。(a)では(b)で見られた Bulk PdO 由来のピークは見られずイオン交換により Pd を単分散した状態で担持できていることを確認できた。一方で 1023 K で焼成した(c)では 345 K 付近と単分散した Pd よりも低温側にピークが見られ、Pd の還元特性が変化していると分かった。

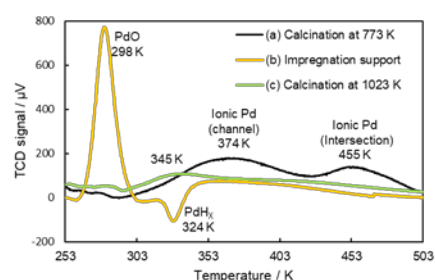


Fig. 2 H<sub>2</sub>-TPR spectra (a) Calcination at 773 K  
(b) impregnation support  
(c) Calcination at 1023 K

## 4. 結論

ZSM-5 ゼオライトに対して Pd をイオン交換させ、各種処理を行い、低温時での NO の吸脱着性能及び Pd の状態の変化について検討した。高温かつ酸素流通下で処理を行った際に脱離温度が低下し、また処理前後で還元特性が変化した。高温における酸素と Pd の反応により Pd の状態が変化し、脱離温度が低下することが示唆された。

## 5. 参考文献

- 1) Hai-Ying Chen, *et al.*, *Catal. Lett.*, **146** (2016) 1706-1711.
- 2) Yang Zheng, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 15793-15803.
- 3) Konstantin Khivantsev, *et al.*, *Control. Sci. Technol.*, **6** 126-138 (2020)
- 4) Young Seok Ryou, *et al.*, *Appl. Catal. B*, **212** 140-149 (2017)

\*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

くめこうへい, まつかたまさひこ

(東工大科技創研<sup>A</sup>・東北大多元研<sup>B</sup>) ○豊田大翔<sup>A</sup>・大須賀遼太<sup>B</sup>・王勇<sup>A</sup>・野村淳子<sup>A</sup>・横井俊之<sup>\*A</sup>

## 1. 緒言

MCM-68<sup>1)</sup>に代表される MSE 型ゼオライトは、大細孔と中細孔からなる 3 次元細孔構造を有しており、炭化水素の接触分解反応などにおいて特異的な形状選択性を示すことが知られている<sup>2)</sup>。近年、同じく MSE 型構造を有するゼオライトとして UZM-35<sup>3)</sup>の合成が報告された。UZM-35 は、MCM-68 に比べ、比較的安価な有機構造規定剤 (OSDA) で合成することが可能であり、かつ結晶化に要する時間も短いといった特徴を持つ。しかしながら、その合成例は少なく、合成条件および触媒特性について未解明な点が多く存在する。

そこで本研究では、UZM-35 の合成法の最適化と、得られた UZM-35 の固体酸性質に関して詳細なキャラクターゼーションを行った。さらに、UZM-35 と MCM-68 の触媒特性を比較することにより、構造規定剤の違いが、2 種類の MSE 型ゼオライトの骨格内 Al 分布に及ぼす影響についても併せて検討を行った。

## 2. 実験

MCM-68 は、既報を参考に合成した<sup>4)</sup>。UZM-35 は既報<sup>5)</sup>を基に、合成ゲルのモル比、水熱処理温度、時間、および Seed 添加の有無等の各項目について精査した。まず、KOH および NaOH の混合水溶液に Al 源として Al(OH)<sub>3</sub> を加え、80 °C で 1 日攪拌した。その溶液に対し、OSDA として Dimethyl-di-*n*-propylammonium hydroxide (DMDPAOH) 水溶液を加え、Si 源として Ludox HS-40 を滴下した。調製した合成ゲルに MCM-68 を Seed として 2 wt% 加え、ゲルのモル比を 40 SiO<sub>2</sub>: 1.33 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 18 DMDPAOH: 6 KOH: 2 NaOH: 600 H<sub>2</sub>O とした。調製した合成ゲルを 175 °C で 4 日間水熱合成を行った。得られた白色粉末を焼成後、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>交換および焼成を経ることで H<sup>+</sup>型の UZM-35 を得た。骨格内の Al 分布および酸量の評価は、pyridine (Py) または 2,6-di-*tert*-butylpyridine (DTBPy) をプローブ分子として用いた *in-situ* FT-IR 測定により検討した。

## 3. 結果と考察

得られた生成物の X 線回析 (XRD) 測定により、両サンプルとも MSE 型構造を有することを確認した (Fig. 1)。*in-situ* FT-IR 測定により観測された Brønsted 酸点に吸着した Py または DTBPy に由来するピークの積分強度から、

MCM-68 と UZM-35 の 12 および 10 員環細孔内の酸量を定量した (Fig. 2)。その結果、UZM-35 では、全体の約 70% の酸点が 10 員環細孔内にあるのに対し、MCM-68 では、約 40% 程度であることが明らかとなった。この結果は MCM-68 と UZM-35 の <sup>27</sup>Al MQMAS NMR スペクトル測定結果からも支持されており、合成に用いる構造規制剤と合成条件の違いにより、MSE 型骨格内における Al 分布、酸点位置、および酸性質を制御・変調可能であることを示す結果である。当日は、MCM-68 と UZM-35 の異なる触媒特性に関しても併せて議論する。

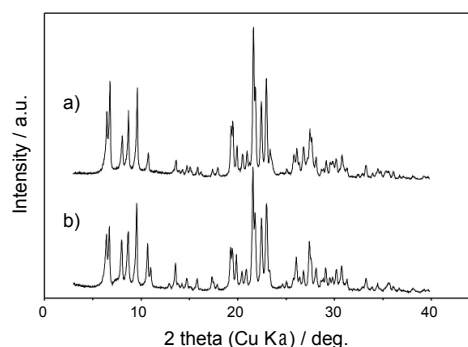


Fig. 1. XRD patterns of a) UZM-35 and b) MCM-68.

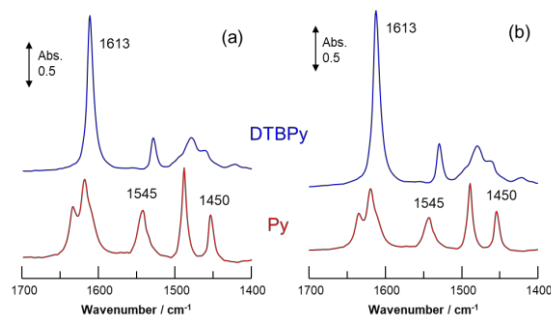


Fig. 2. Difference IR spectra of adsorbed Py (red) and DTBPy (blue) species on a) UZM-35 and b) MCM-68 at 150 °C.

- 1) D. C. Calabro, *et al.*, U.S. Patent 6049018, 2000
- 2) S. Inagaki, *et al.*, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2662-2664.
- 3) J. H. Lee, *et al.*, *Appl. Catal. B* **2017**, 200, 428-138.
- 4) R. Otomo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 1180-1191.
- 5) J. Yin, *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2020**, 305, 110321.

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

とよだひろと・おおすがりょうた・わんよん・  
のむらじゅんこ・よこいとしゆき

(横浜国大院理工) ○宮谷 拓斗・窪田 好浩・稲垣 怜史\*

## 1. 緒言

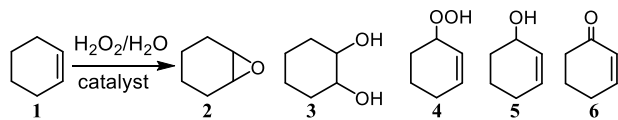
Ti と Si の酸化物で Ti/Si > 1 の組成をもつ結晶性多孔体をシリコチタネートと本稿では定義する. その代表例として sitinakite 構造をもつ CST がある. CST は Na<sub>2</sub>(Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(SiO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O の unit cell 組成からなり, cubane 様の Ti<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ユニット同士が SiO<sub>4</sub> 四面体で連結された規則構造をもつ<sup>1)</sup>. またマイクロ孔に位置する Na<sup>+</sup>は H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>などとイオン交換可能である. そのため, 放射性同位元素イオンの吸着材としての研究が行われている<sup>2)</sup>. 最近では, Li<sup>+</sup>イオン電池<sup>3)</sup>, Na<sup>+</sup>イオン電池<sup>4,5)</sup>のアノードへの応用も検討されている.

非晶質 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> では, 四配位 SiO<sub>4</sub> と六配位 TiO<sub>6</sub> が結合している格子酸素上に負電荷が生じるので, その電荷補償のために H<sup>+</sup>が格子酸素近傍に位置すると Brønsted 酸性を示しうる. CST も同一の部位をもつため, 固体酸触媒としての応用に興味を持たれる. 本研究では, H<sup>+</sup>型 CST の調製とその固体酸触媒特性について検討した.

## 2. 実験

既報<sup>4,6)</sup>に基づいて Na<sup>+</sup>型 CST を水熱合成した. H<sup>+</sup>型 CST を得るため, 0.1 または 1.0 mol/L の塩酸を用いて, 室温で所定時間処理することで H<sup>+</sup>イオン交換を行った. また硝酸アンモニウム水溶液を用いて, 80°C で所定時間処理することでイオン交換を行い, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型 CST を得た. これらで調製した CST についてキャラクタリゼーションを行った.

テフロンキャップ付きの耐圧ガラス管 (35 mL) に触媒 (25 mg), シクロヘキセン (5.0 mmol), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.0 mmol)/H<sub>2</sub>O (22.0 mmol), MeCN (95 mmol) を加え, 60°C のオイルバスに浸して 120 min, シクロヘキセンの酸化を実施した. 反応終了後, MeCN で希釈して 3-メチルシクロヘキサノン (内部標準物質) を加えた後, GC (FID) で分析した.

Scheme 1 The oxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

シクロヘキセンオキシドの加水分解は, 触媒, 基質, H<sub>2</sub>O をテフロンキャップ付きの耐圧ガラス管 (35 mL) 中 50°C で 120 min 攪拌することで行った. 反応終了後, MeCN で希釈して 3-メチルシクロヘキサノン (内部標準物質) を加えた後, GC (FID) で分析した.

1-Butene の異性化は, 石英製の反応管に所定量 (100–200 mg) の触媒を詰め, He 気流下, 150°C で 60 min 前処理した後に, 反応温度 120, 140, 160, 180°C とし, He で希釈した 1-butene (2.4 kPa) を触媒層に流通させて反応を行った. 生成物は GC (FID) で分析した.

## 3. 結果と考察

粉末 XRD より, CST が単相で得られていることを確認した. Na<sup>+</sup>型 CST を 1.0 mol/L の塩酸で処理したところ, CST が一部, 溶解すること, また結晶性がやや低下することがわかった. そこで 0.1 mol/L の塩酸での処理を行ったところ, 高い回収率で結晶性を損なうことなく, H<sup>+</sup>型 CST が得られた. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン交換では 80°C での処理であっても高い結晶性を保ったまま, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型 CST を得ることができた.

H<sup>+</sup>型 CST でのシクロヘキセンの酸化では主生成物は OOH 体 (4) であった. ここで epoxide (2) とその開環生成物である diol (3) の生成比率に注目すると, TS-1 では epoxide に偏っているのに対して, H<sup>+</sup>型 CST では diol が高選択的に生成した. これは H<sup>+</sup>型 CST の Brønsted 酸点上で H<sub>2</sub>O による epoxide の開環が進行したためと考えられる.

Table 1 The oxidation of cyclohexene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Catalyst	Ti content (mmol/g)	TON <sup>b</sup>	Yield (%)						
			Total	2	3	4 <sup>c</sup>	5	6	Others
H <sup>+</sup> -CST (50 nm)	5.66	5	20.7	<0.1	3.3	13.6	0.5	1.1	2.3
H <sup>+</sup> -CST (20 μm)	6.11	1	4.6	0.1	<0.1	4.3	0.1	0.1	<0.1
TS-1	0.376	29	3.9	1.8	0.2	2.4	<0.1	<0.1	<0.1
No catalyst	—	—	0.9	0.5	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1

a. Reaction conditions: catalyst, 25 mg; cyclohexene, 5.0 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5.0 mmol; H<sub>2</sub>O, 22.0 mmol; acetonitrile, 95.0 mmol; temperature, 60°C; time, 120 min.

b. Turnover number = moles of products per mole of Ti site.

c. Calculated based on the PPh<sub>3</sub> method according to ref. 7.

シクロヘキセンオキシドの加水分解では, TS-1 ではほとんど活性を示さないのに対し, H<sup>+</sup>型 CST では高い転化率 (88.6%) で反応が進行した. このことから H<sup>+</sup>型 CST が加水分解反応を進めうる酸触媒能をもつことがわかった.

H<sup>+</sup>型 CST での 1-butene の異性化 (120–180°C) では, 2-butene 類が多く生じ, isobutene の生成はごくわずかであった. そこで 1-butene から 2-butenes への異性化の活性化エネルギーを求めたところ, H<sup>+</sup>型 CST では約 39 kJ/mol となった. 一方, TiO<sub>2</sub> (anatase) では約 46 kJ/mol の活性化エネルギーと見積もられた. このことから, H<sup>+</sup>型 CST は TiO<sub>2</sub> 表面に比べて高いプロトン放出能をもつことが明らかとなった.

1) D.M. Poojary *et al.*, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2364.

2) D. Yan *et al.*, *Nanoscale*, **5** (2013) 2232.

3) N.A. Milne *et al.*, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 3192.

4) Y. Liu *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 5151.

5) Y. Liu *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7** (2019) 4399.

6) D.G. Medvedev *et al.*, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3659.

7) G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A*, **189** (2002) 39.

\*稲垣 怜史 e-mail: Inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp

みやたに たくと, くぼた よしひろ, いながき さとし

(横浜国大院理工)○張 聖翔・小田川翔大・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. Introduction

Microporous titanosilicates, such as TS-1 and [Ti]-MCM-68, are high performance catalysts for the phenol oxidation using hydrogen peroxide<sup>1,2)</sup>. In the latter case, two-step post-synthetic treatments, i.e., dealumination and introduction of Ti into site defects, are necessary. In the case of FAU-type zeolites, the liquid-phase grafting of TiCl<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> solutions have been reported<sup>3,4)</sup>. However, only few examples of the direct isomorphous substitution of Ti for Al<sup>5)</sup> have been reported. We report herein the one-step TiCl<sub>4</sub> treatments for introducing Ti into FAU-type zeolites, effect of temperatures during Ti-introduction, and the catalytic performance of the resulting titanosilicates.

## 2. Experimental

USY zeolite (FAU topology, H<sup>+</sup>-form, Si/Al = 6.8, HSZ-360HUA, Tosoh) was used as the parent zeolite. In a typical procedure for Ti-substitution, the parent zeolite was loaded into a quartz reactor by holding with quartz wool and heated to T°C (T = 600, 650, 700) in a flow of Ar for 4 h. The zeolite was exposed to TiCl<sub>4</sub> diluted with an Ar flow (30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) for 60 min. The obtained samples are denoted [Ti]-USY\_vapor\_T. [Ti]-USY\_Ti<sup>4+</sup>/H<sub>2</sub>O was also obtained by acid-dealumination and liquid phase Ti-insertion according to the known procedures for comparison<sup>6)</sup>.

The oxidation of phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was performed as follows. Titanosilicate catalyst, phenol, and 31wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(aq) were loaded into a glass pressure tube. The reaction was carried out at 100°C for 60 min. After the reaction, the reaction mixture was diluted with sulfolane (solvent for derivatization) and anisole (internal standard) was added, and the catalyst was removed by centrifugation. The supernatant was treated with an excess amount of acetic anhydride and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 35°C for 10 min to achieve exhaustive acetylation of the phenolic OH groups. After removing the residual inorganic solids by filtration through a membrane filter and adjusting the concentration with chloroform, the product was analyzed by GC (FID). The unreacted H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was quantified using the iodometry method.

## 3. Results and discussion

It was confirmed by X-ray diffraction (XRD) that the framework structure of all Ti-modified USY samples were retained. The replacement of Al with Ti in the framework of USY during vapor phase TiCl<sub>4</sub> treatment was successful at different temperatures, which was confirmed by the presence of the peak at ca. 210 nm on UV-vis. spectra, corresponding to tetra-coordinated Ti species in the silicate framework (Fig. 1A(b)–(d)), as is the case with TS-1 (Fig. 1A(a)). In contrast, a shoulder peak was observed at around 250–290 nm only in the case of [Ti]-USY\_Ti<sup>4+</sup>/H<sub>2</sub>O,

corresponding to penta- and/or hexa-coordinated Ti species. The Ti-substitution treatment at a high temperature also contributed to increase the hydrophobicity of the catalyst, as proven by the H<sub>2</sub>O adsorption isotherms at 25°C (Fig. 1B). The current one-step procedure is advantageous for both the formation of tetra-coordinated Ti species and improvement of hydrophobicity.

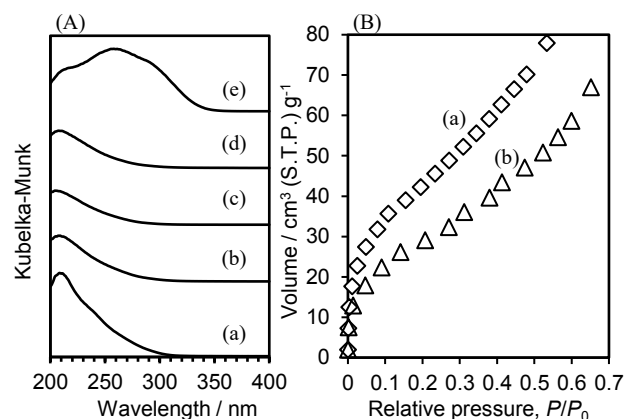


Fig. 1 (A) UV-vis spectra of (a) TS-1, (b) [Ti]-USY\_vapor\_600, (c) [Ti]-USY\_vapor\_650, (d) [Ti]-USY\_vapor\_700, and (e) [Ti]-USY\_Ti<sup>4+</sup>/H<sub>2</sub>O; (B) H<sub>2</sub>O adsorption isotherms (25°C) of (a) USY-HSZ-360HUA, and (b) [Ti]-USY\_vapor\_700.

Table 1 shows the results of phenol oxidation. The FAU-type titanosilicates showed relatively high catalytic performance, and the sample treated at 700°C gave the highest product yield and *para*-selectivity.

Table 1 Oxidation of phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over titanosilicate catalysts<sup>a</sup>

Catalyst	Ti content / mmol g <sup>-1</sup>	TON <sup>b</sup>	Yield <sup>c</sup> / %	<i>p</i> -Sel. <sup>d</sup> / %
[Ti]-USY_vapor_600	0.051	548	12.7	26.7
[Ti]-USY_vapor_650	0.043	625	12.9	51.6
[Ti]-USY_vapor_700	0.087	479	21.0	51.7

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4.25 mmol; temperature, 100°C; time, 60 min.

b. Turnover number, moles of [hydroquinone (HQ) + catechol (CL) + *p*-benzoquinone (*p*-BQ)] per mole of Ti.

c. Based on an initial amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

d. *p*-Selectivity, moles of (HQ + *p*-BQ) per moles of (HQ + CL + *p*-BQ).

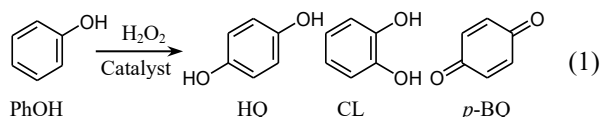
- 1) M. Taramasso *et al.*, US Patent 4,410,501 (1983)
- 2) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, **44**, 6224–6226 (2008)
- 3) Y. Oumi *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **388**, 256–261 (2010)
- 4) D. Bregante *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 635–647 (2020)
- 5) G. Grubert *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **102**, 1665–1671 (1998)
- 6) S. Inagaki *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 3681 (2021)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp  
 ちょう せいしょう, おだがわ しょうた, いながき さとし, く  
 ぼた よしひろ

(横浜国大院理工)○小田川翔大・石塚 遼・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. 緒言

12-10-10 員環の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である TS-1 に比べて優れた触媒性能を示す<sup>1-3)</sup>。従来の調製法は、水熱合成した Al-MCM-68 の骨格から Al を酸加水分解により脱離させ、生じた欠損サイトに  $\text{TiCl}_4$  の蒸気を接触させて高温で Ti 導入を行うものであった<sup>1-2)</sup>。新たな方法は、四塩化チタン加水分解物( $\text{TiCl}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の反応生成物)を用いて液相で Ti 導入するものであり、この簡便な手法では従来よりも高活性な触媒を調製することができる<sup>3)</sup>。本研究では、液相で Ti 導入した [Ti]-MCM-68 触媒が、気相で Ti 導入した [Ti]-MCM-68 よりもフェノールの酸化反応に対して高活性となる要因を主として紫外・可視分光法により検討した。



## 2. 実験

Al-MCM-68 の水熱合成は既知の方法<sup>1-2, 4)</sup>で行った。650°C で 10 h 焼成し、有機物を除去した試料を 13.4 mol/L の濃硝酸中で還流条件下 24 h 加熱することで、脱 Al 体である deAl-MCM-68 を得た。四塩化チタン加水分解物に加え、室温、空気雰囲気下で 60 min 攪拌し [Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  を得た。その後、 $T^\circ\text{C}$  ( $T = 200, 400, 650$ ) で 6 h 熱処理を施すことで、[Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O\_cal } T$  を得た。また比較のために、 $\text{TiCl}_4$  蒸気を用いた気相 Ti 導入により [Ti]-MCM-68\_v, [Ti]-MCM-68\_v\_cal\_650 を得た<sup>1-2)</sup>。

フェノールの酸化は、チタノシリケート触媒、フェノール、30wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) を耐圧容器中 100°C で 10 min 攪拌することにより行った。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、生成物を 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。また、各々の触媒に 0.2–0.3 g の  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) をそれぞれ添加して *in situ* で DR UV-vis スペクトル測定を行い、触媒の Ti 種の配位状態を調べた。

## 3. 結果と考察

粉末 XRD より、調製したすべてのチタノシリケートは MSE 骨格を保持していることがわかった。

DR UV-vis スペクトルについては次のとおりである。真空排気した [Ti]-MCM-68\_v\_cal では、四配位 Ti 種の closed site,  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  に帰属される 210 nm 付近のピークのみが観測された。一方、真空排気した [Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  では、closed site,  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  に帰属される 210 nm 付近のピークのほかに、open site の四配位 Ti 種、

(HO)Ti(OSi)<sub>3</sub> による 230–250 nm 付近のピークも見られた<sup>5)</sup>。[Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  に対して 200°C から 650°C へと熱処理温度を上げていくと、250–350 nm 付近のピークが減少した。触媒粒子全体の疎水化により五、六配位の Ti 種が四配位の Ti 種である (HO)Ti(OSi)<sub>3</sub> や  $\text{Ti}(\text{OSi})_4$  に変化したためであると考えられる。

各々の触媒に  $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq) を添加し、Ti 種の様子を観測した結果、230–250 nm 付近のピーク (open site の四配位 Ti 種) と、300 nm 付近をピークトップとするブロードピーク ( $\text{H}_2\text{O}$  が配位した五、六配位の Ti 種) の他に、350–400 nm の範囲にブロードなピークが観測された。350–400 nm のピークは、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が配位している Ti 種に由来すると考えられる<sup>5)</sup>。熱処理を施した [Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  では、350–400 nm の範囲のピーク強度が増加した。これは  $\text{H}_2\text{O}_2$  が配位した Ti 種が顕著に増加するためと考えられる。

Table 1 にフェノール酸化の反応結果を示す、[Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  の Ti 含有量は、気相処理で得た [Ti]-MCM-68\_v\_cal と同等程度であった (Table 1, Runs 1, 5)。[Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  の熱処理温度を上げていくと、触媒活性が向上し (Table 1, Runs 1–4)、[Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O\_cal } 650$  は [Ti]-MCM-68\_v\_cal\_650 の活性を上回った (Table 1, Runs 4, 5)。[Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$  に熱処理を施すことで触媒粒子全体が疎水化され、疎水的なフェノールが触媒細孔内部に進入しやすくなったことと、フェノール酸化に対して高活性を示す、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が配位した Ti 種の存在割合が増加したことが、[Ti]-MCM-68  $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O\_650}$  の活性向上の一因であると考えられる。

Table 1 Oxidation of phenol with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over [Ti]-MCM-68 catalysts

Run	Catalyst	Ti content (mmol/g)	TON <sup>a</sup>	Yield (%)	p-Sel. (%) <sup>b</sup>
1	[Ti]-MCM-68 $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}$	0.206	39	3.9	62.4
2	[Ti]-MCM-68 $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O\_cal } 200$	0.215	50	4.7	68.4
3	[Ti]-MCM-68 $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O\_cal } 400$	0.225	78	7.9	59.5
4	[Ti]-MCM-68 $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O\_cal } 650$	0.230	357	36.4	82.3
5	[Ti]-MCM-68_v_cal_650	0.250	272	32.3	74.0

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; temperature, 100°C; time, 10 min.

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

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

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

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

3) S. Inagaki *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 3681 (2021)

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

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

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

おだがわ しょうた, いしづか りょう, いながき さとし, くぼた よしひろ



(東工大) ○宮下昂大・保田修平・横井俊之・野村淳子\*

## 1. 緒言

工業用酸触媒であるヘテロポリ酸は Keggin 構造を基本単位とし、結晶水を含む安定な  $\text{HSiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HSiW} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) の状態で使用される。このとき

$\text{HSiW}$  バルク内の結晶水 ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) が Brønsted 酸 (B 酸) として機能することが知られている<sup>1)</sup>。通常の固体酸触媒反応では酸量が増えると活性も高くなる<sup>2)</sup>。しかし、 $\text{HSiW}$  バルク内で進行する酸触媒反応では必ずしも B 酸量が増えると活性が高くなるとは限らない<sup>3)</sup>。これは反応に関与する  $\text{HSiW}$  バルク内の B 酸量が反応物や温度で変化しうること起因すると推察した。そこで本研究では、分子によって有効 B 酸点量が異なることを明らかにすること、および今まで前例のない、様々な分子に対する  $\text{HSiW}$  バルク内の有効 B 酸量の定量方法の確立を目的とした。

## 2. 実験

$\text{HSiW}/\text{Q-10}$  ( $450 \text{ g L}^{-1}$ ) を 70 mg 秤量し、成形器 ( $400 \text{ kgf cm}^{-2}$ ) で 20 mm  $\phi$  のディスクとした。このディスクを温度可変な In-situ FT-IR のセルにセットした。前処理はセル内にて真空下 150 °C, 1 h 加熱し、 $\text{HSiW} \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Q-10}$  にした。その後ピリジン (Py)、 $\text{D}_2\text{O}$ 、アルコールおよびニトリル吸着を行った。

## 3. 結果と考察

真空下 150 °C での Py 吸着の結果を図 1a に示した。Py 導入量を増やすと、 $1540 \text{ cm}^{-1}$  の B 酸に吸着した Py の  $\text{V}_{19\text{b}}$  モードのピーク (PyB) が増加し  $2200 \text{ cm}^{-1}$  のピークは減少した。これら 2 つのピーク面積から図 1b の比例関係を得た。一方で  $2200 \text{ cm}^{-1}$  のピークは、 $\text{D}_2\text{O}$  および  $\text{H}_2\text{O}$  吸着、粉末 X 線解析、示唆熱分析・熱重量測定から、 $\text{HSiW} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の B 酸点である  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  のピークであることが分かった。そこでアルコールを吸着させ、 $2200 \text{ cm}^{-1}$  のピークを用いて有効 B 酸点の定量を行った (表 1)。アルコールは室温で 88 ~ 100% の B 酸点を利用できることが分かった。一方で室温排気によって吸着したアルコールの 13 ~ 51%

が脱離することが分かった。さらに 150 °C 加熱後は 1 ~ 23% の B 酸点にのみ吸着していることが分かった。

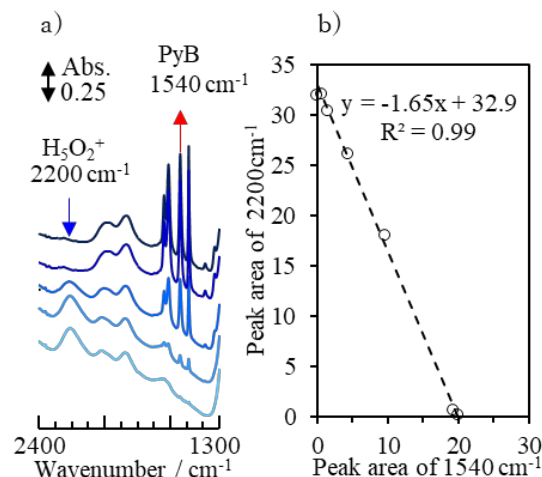


Fig1. a) As-observed IR spectra of adsorbed Py on  $\text{HSiW}/\text{Q-10}$  at 150 °C. From the bottom, before ad., 20 Pa, 100 Pa, 200 Pa, 500 Pa. b) Relationship between peak area of  $1540 \text{ cm}^{-1}$  and  $2200 \text{ cm}^{-1}$ .

Table1. Ratio of valid B acid in  $\text{HSiW}/\text{Q-10}$  for alcohols.

molecule	Ratio of valid B acid / %		
	Without evac. (r.t.)	Evac. (r.t.)	Evac. (150 °C)
$\text{CH}_3\text{-OH}$	97	46 (51*)	22
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	100	67 (33*)	1
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$	97	59 (38*)	13
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-OH}$	99	57 (42*)	-
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-OH}$	89	57 (32*)	11
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-OH}$	88	75 (13*)	23

\* Indicate ratio of reversible adsorbed species.

- 1) M. Misono, *Chem. Commun.*, **2001**, 1146
- 2) K. Nakajima et al. *ACS catal.* **2012**, 2, 1298
- 3) R.M. Ladera et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 486

研究代表者：野村淳子

Mail : jnomura@res.titech.ac.jp

Tel : 045-924-5239

(みやしたこうだい、やすだしゅうへい、  
よこいとしゆき、のむらじゅんこ)

# 種々の多孔性シリカに担持した金属触媒を用いる メチルシクロペンタンの水素化分解

(横浜国大院理工) ○大類 有基・前川 裕城・稲垣 怜史・窪田 好浩\*

## 1. 緒 言

水素エネルギーキャリアとして、メチルシクロヘキサン (MCH) - トルエン相互変換系が有望視されている。触媒反応によって MCH から水素とトルエンを取り出す際に、MCH の異性化等の副反応も起こり、ジメチルシクロペンタン (DMCP) などの副生物が微量に生成する。これらが、トルエンの繰り返し使用に際して系内に少しずつ蓄積するため、副生物を選択的に除去する手法が望まれている。蒸留により除去することを考えた際には、これらの沸点が近いこと分離が難しいという問題がある。Ir などの水素化触媒は MCH やメチルシクロペンタン (MCP) などの開環反応に用いられており<sup>1,2)</sup>、これらの水素化触媒を利用し、DMCP を水素化分解 (hydrogenolysis) により選択的に開環することで沸点の大きく異なる成分へ変換することが望まれる。

本研究では、種々の多孔性シリカを担体として Ir 担持触媒を調製した。これらの触媒について、基質に DMCP と同じ 5 員環炭化水素である MCP をモデル化合物として用いて反応を行い、5 員環炭化水素の開環反応に対する活性を評価した。

## 2. 実 験

Silicalite-1 の調製では、fumed silica (Cab-O-Sil M5, Cabot) と  $\text{Pr}_4\text{NOH}$  水溶液を用い、 $1.0 \text{ SiO}_2\text{--}0.24 \text{ Pr}_4\text{NOH--}10 \text{ H}_2\text{O}$  の組成をもつゲルを調製した。これを 23-mL オートクレーブに移し、 $135^\circ\text{C}$  で 3 h、20 rpm で回転させて水熱合成を行った。得られたサンプルを遠心分離、乾燥後、 $550^\circ\text{C}$  で 6 h 焼成し silicalite-1 を得た。

規則性メソポーラスシリカ KIT-6 の水熱合成は既報<sup>3,4)</sup>に基づいて行った。

KIT-6, silicalite-1 を担体として用い、それぞれに対して、Ir として 1.0 wt% となるように Ir 源を蒸発乾固法で含浸担持した。Ir 源としては  $\text{IrCl}_3$  の水溶液を用いた。乾燥後、空気雰囲気下  $500^\circ\text{C}$  で 3 h 焼成を行い、 $\text{H}_2$  流通下  $400^\circ\text{C}$  で 5 h 還元処理し、Ir/KIT-6\_cal\_H<sub>2</sub>, Ir/silicalite-1\_cal\_H<sub>2</sub> を得た。また、含浸担持後に焼成を行わないまま還元処理を行う処理も行い、Ir/KIT-6\_H<sub>2</sub>, Ir/silicalite-1\_H<sub>2</sub> を得た。調製したサンプルは粉末 XRD, CO パルス法などの手法を用いて分析した。

触媒反応に用いるサンプルは  $400 \text{ kg/cm}^2$  で加圧成形したものを  $500\text{--}600 \mu\text{m}$  に整粒した。MCP の水素化分解は固定床流通反応装置を用いて実施した。石英管に触媒を 100 mg 充填し、 $\text{H}_2$  流通下  $400^\circ\text{C}$  で 1 h 前処理を行った。キャリアガスに  $\text{H}_2$  を用い、MCP の分圧を 3.5 kPa, W/F を  $28.5 \text{ g-cat. h/mol}$  とした。反応は  $200^\circ\text{C}$  で 125 min 行い、生成物を 60 min おきにサンプリングし、GC (FID) で分析した。

## 3. 結果と考察

XRD により、Ir 担持後も silicalite-1, KIT-6 の規則的な細孔構造が保たれていることを確認した。

Table 1 に CO パルス法により算出した Ir の分散度と平均粒子径を示す。どちらの担体を用いた場合でも、焼成を行わなかったサンプルでは、焼成を行ったサンプルよりも Ir 粒子が高分散に担持された。Ir/silicalite-1\_H<sub>2</sub> は Ir/KIT-6\_H<sub>2</sub> と比較すると低分散に担持され、また MFI の 10 員環チャンネル ( $0.53 \times 0.56 \text{ nm}$  ストレートチャンネル) よりも大きな Ir 粒子径 (4.9 nm) であったことから、主に粒子外表面に担持されたものと考えられる。

MCP の水素化分解の反応結果を Table 2 に示す。いずれのサンプルについても、生成物は水素化開環生成物である 2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、*n*-ヘキサンと、さらにこれらが水素化分解されて得られる C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> 炭化水素類であった。Ir/silicalite-1\_cal\_H<sub>2</sub> で水素化分解がほとんど進まなかったのは、Ir の粒子径が 13.2 nm と大きいためと考えられる。一方、焼成を行わなかったサンプルでは Ir 粒子径が小さく高分散に担持されたため、高い活性を示すと考えられる。

Table 1 Dispersity and mean particle diameter of Ir supported on KIT-6 and silicalite-1

Catalyst	Ir content (mmol/g)	Dispersity (%)	Diameter (nm)
Ir/KIT-6_H <sub>2</sub>	0.0515	55.1	2.0
Ir/KIT-6_cal_H <sub>2</sub>	0.0515	5.9	18.9
Ir/silicalite-1_H <sub>2</sub>	0.0515	22.6	4.9
Ir/silicalite-1_cal_H <sub>2</sub>	0.0515	8.4	13.2

Table 2 Hydrogenolysis of MCP over various catalysts at  $200^\circ\text{C}$

Run	Catalyst	Time on stream (min)	Total yield (C-%)	Selectivity (C-%)	
				C <sub>1</sub> –C <sub>5</sub>	Hexane isomers <sup>a</sup>
1	Ir/KIT-6_H <sub>2</sub>	5	35.0	3.7	96.3
		65	21.7	3.0	97.0
		125	18.0	2.8	97.2
2	Ir/silicalite-1_H <sub>2</sub>	5	4.8	0	100
		65	3.3	0	100
		125	1.9	0	100
3	Ir/silicalite-1_cal_H <sub>2</sub>	5	0.5	0	100
		65	0.5	0	100
		125	0.5	0	100

a. Hexane isomers = 2-methylpentane, 3-methylpentane and *n*-hexane.

1) R. Ohnishi *et al.*, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **52**, 341 (2009)

2) D. P. Upare *et al.*, *Catal. Lett.*, **142**, 744 (2012)

3) F. Kleitz *et al.*, *Chem. Comm.*, **17**, 2136 (2003)

4) B. Zhou *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **450**, 31 (2018)

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

おおい ゆうき, まえかわ ゆうき, いながき さとし, くぼた よしひろ

(茨大院理工<sup>A</sup>・東大院工<sup>B</sup>) 木下泰嘉<sup>A</sup>、落合和<sup>A</sup>、Chokkalingam, Anand<sup>B</sup>、Hu, Peidong<sup>B</sup>、山内紀子<sup>A</sup>、小林芳男<sup>A</sup>、多田昌平<sup>A</sup>、○伊與木健太<sup>B\*</sup>

## 緒言

近年、産業発展による化石資源の枯渇問題と温室効果ガスが引き起こす地球温暖化問題が顕在化してきている。温室効果ガスの約7割がCO<sub>2</sub>であり、CO<sub>2</sub>を原料とした有用物質合成プロセスの確立や化石資源を使わないエネルギー開発は急務である。本研究では、メタノール合成触媒と、メタノール変成（例えばMethanol-To-Olefins (MTO)）触媒として知られるゼオライトを物理的に混合し、タンデム化することにより、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>から炭化水素種への合成をワンパスで行える高効率な触媒の開発を目指した（図1）。報告されているメタノール合成触媒には、Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>1</sup>などの金属触媒やIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub><sup>2</sup>、ZnZrOx<sup>3</sup>などの金属酸化物触媒があるが、MTO反応との反応温度域が近いことからZnZrOxを選択した。一方でMTO触媒としては、ZSM-5やSAPO-34などがよく知られているが、本反応条件において有効な構造、組成を探索する必要があることから種々のゼオライトについて検討を行った。

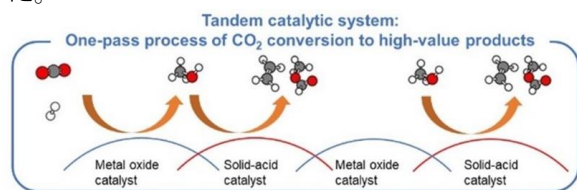


図1 本研究の目指すタンデム型触媒でのCO<sub>2</sub>水素化反応模式図

## 実験

ゼオライトは東ソー製もしくは合成したもの（MOR, FER, MFI, \*BEA, CHA, ERI）をプロトン型にして用いた。CHAについてはアルミノシリケート（SSZ-13）とシリコアルミノフォスフェート（SAPO-34）、その他の構造については、アルミノシリケートを用いた。ゼオライト 350 mg と金属酸化物触媒（ZnZrOx, 500 mg）を乳鉢を用いて物理混合し触媒とした。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD, SEM, 窒素吸脱着測定、NH<sub>3</sub>-TPD, ピリジン吸着IR測定により行った。

触媒活性試験にはガスクロマトグラフ付き固定床流通式反応器を使用した。反応ガスの組成はH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=3/1/1で、ガス流量は30 mL(STP)/min、圧力1 MPaの条件下で反応を行い、温度域は325～400℃を25℃区切りで測定した。

## 結果と考察

図2にタンデム触媒およびZnZrOx触媒単独（No zeolite）におけるメタノール・炭化水素収率を示す。今回は、メタノール、CH<sub>4</sub>、低級アルカン（C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>）、低級オレフィン（C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>/I）、炭素数5以上の炭化水素

（C<sub>5</sub>+）の生成に着目した。ゼオライトを使用してタンデム化した場合に、炭化水素の生成が確認された。ZnZrOx触媒を単独で用いた場合および、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を比較用の固体酸触媒として使用したタンデム触媒では、メタノールの生成は確認されたものの（収率1%）、C<sub>2</sub>以上の炭化水素種は生成されなかった。このことから、ゼオライトとのタンデム化の有効性が示された。特に、MOR, MFI, CHA(SAPO-34)、ERIを使用した場合に、炭化水素収率が4%以上となった。図1に示したように、ZnZrOx触媒上で生成されたメタノールが、系中に存在しているゼオライト（固体酸触媒）にトラップされ、炭化水素種に変成したことが示唆される。

本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）先導研究プログラム／未踏チャレンジ2050の助成を受けて実施された。

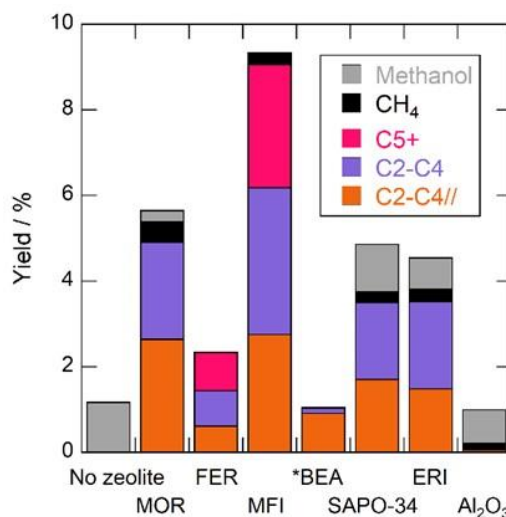


図2 ZnZrOx触媒およびタンデム型触媒を使用した際のメタノール・炭化水素収率

## 引用文献

- [1] Behrens, M. *et al.*, The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial Catalysts, *Science*, **336**, 893 (2012).
- [2] Martin, O. *et al.*, Indium Oxide as a Superior Catalyst for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 6261 (2016).
- [3] Tada, S. *et al.*, Influence of Reaction Temperature on CO<sub>2</sub>-to-methanol Hydrogenation over MZrO<sub>x</sub> (M = Al, Mn, Cu, Zn, Ga, and In), *Chem. Lett.*, **50**, 724 (2021).

\*伊與木健太 Email: k\_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

きのしたひろか、おちあいなごむ、ちよっかりんがむあなんど、ほうぺいどん、やまうちのりこ、こばやしよしお、ただしょうへい、いよきけんた

(鹿児島大院理工<sup>A</sup>・元産総研<sup>B</sup>)○鮫島宗一郎<sup>A\*</sup>・下之蘭太郎<sup>A</sup>・  
安宅亮<sup>A</sup>・里山颯崇<sup>A</sup>・芝崎靖雄<sup>B</sup>

## 1. 緒言

地球温暖化を抑制するため、温室効果ガス特に、二酸化炭素の排出量の削減が必要で、化石燃料への依存度を低減することが求められている。また、エネルギー自給率の向上が課題である。これらの解決策として、脱化石燃料、カーボンニュートラルを目指した脱炭素社会の実現がある。そのため、再生可能エネルギーの活用が急務となっている。そこで、バイオガスを始めとする未利用バイオマスの活用、水素エネルギーの利用が期待されている。再生可能エネルギーとして注目されるバイオガスは、メタンと二酸化炭素から成り、ドライリフォーミング反応( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ )により、水素と一酸化炭素を得ることが出来る。多孔質セラミックスは耐熱性、高比表面積を有し、フィルターや触媒担体として利用されている。本研究では、ナノメートルサイズの細孔を持ち、アルミナ、シリカ、マグネシア、カルシア成分から成る Mg-Ceramics (MC)と Ca-Ceramics (CC) [1] に Ni 触媒を担持し、ドライリフォーミング反応(バイオガス改質)を検討した。

## 2. 実験方法

触媒担体として用いた MC と CC の物性及び細孔分布曲線を Table 1 と Fig.1 に示す。粒度 20~9 mesh (0.84~2 mm) のものを 0.1mol/L  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中に 5 min 真空含浸し、Ni を担持した。その後、空气中 600 °C で 1h 焼成し、NiO/MC、NiO/CC とした。磁製管内に NiO/MC、NiO/CC を石英ウールで固定し、800 °C で 3 h、50 mL/min の  $\text{H}_2$  (3 vol%  $\text{H}_2\text{O}$  を含む) を流し、NiO を Ni に還元した(Ni/MC、Ni/CC)。還元処理後、500~900 °C でバイオガス( $\text{CH}_4$  55.6%,  $\text{CO}_2$  37.7%, 西薩クリーンサンセット事業協同組合)と  $\text{CO}_2$ 、Ar を  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}=1/1/2$  (体積比)として Ni/MC、Ni/CC にそれぞれ 1 h 供給した。反応後のガス量と組成を石けん膜流量計とガスクロマトグラフィー(GC7100T, J-Science Lab)で測定した。

Table 1 多孔質セラミックス担体の物性

	Mg-Ceramics (MC)	Ca-Ceramics (CC)
比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	57.8	57.5
全細孔容積 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0.131	0.142
平均細孔直径 [nm]	9.06	9.87
組成 [%]		
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{CaO}$	62.4, 27.4, 9.9, 0.3	63.0, 24.5, 4.4, 8.1

## 3. 結果と考察

NiO/MC、NiO/CC 中の Ni 含有量はそれぞれ Ni 換算で 1.6, 1.7 mass% であった。改質反応後のガス組成と熱力学データより計算したドライリフォーミング反応の平衡ガス組成を Fig.2 に示す。Ni/MC、Ni/CC の両触媒とも、いずれの温度でも反応後のガスはほぼ平衡ガス組成に近く、ドライリフォーミング反応が進行していることを確認した。700 °C 以上で

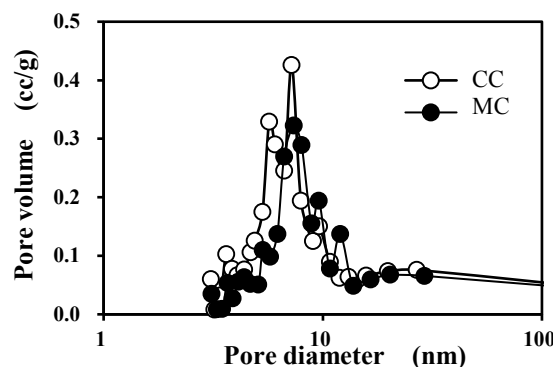


Fig.1 Pore size distribution of porous ceramics.

は  $\text{H}_2/\text{CO}$  は量論比の 1 よりも大きく、メタンの熱分解反応( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) が進行した可能性がある。500-900 °C の改質反応後 Ni/MC の比表面積は  $47.5 \text{ m}^2/\text{g}$  で高比表面積を保持していた。また、改質反応後の触媒の空气中で熱重量分析測定の結果から見積もられる炭素析出量は、MC で 1 mass% 以下、CC で 0.1 mass% 以下であった。これは Ca 成分の方が Mg 成分よりも二酸化炭素との相互作用が強いと考えられる。

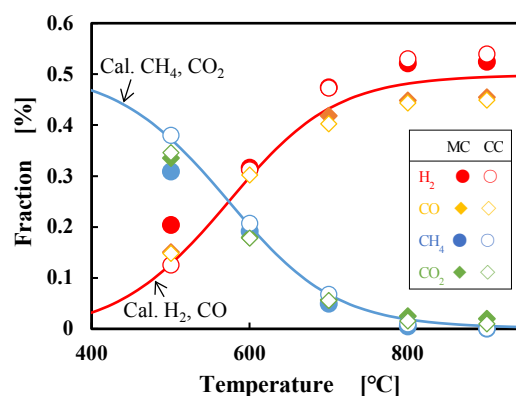


Fig.2 Fraction of outlet gas during the dry reforming and equilibrium gas composition.

## 参考文献

[1] 芝崎, ニューセラミックスレター, 53 (2014) 3-12.

\*鮫島宗一郎

E-mail: samesima@cen.kagoshima-u.ac.jp

さめしまそういちろう・しものそのたろう・あたかりょう・さとやまはやか・しばさきやすお



(京都工繊大院工) ○大石圭悟・湯村尚史\*

## 1. 緒言

メタンは工業的に化成品の出発原料として利用されるが、その変換には高いエネルギーを要する。そのため、高効率にメタンを変換する触媒の開発が必要である。その1つの候補として銀含有 ZSM-5 ゼオライト (Ag-ZSM-5) が挙げられる。実際、NMR 測定によって Ag-ZSM-5 内部でのメタンのエチレン変換は調査されており、エタンを経由した反応機構が提案されている<sup>1)</sup>。しかし、その反応の詳細は明らかになっていない。そこで、本研究では QM/MM ONIOM 計算を用いて Ag-ZSM-5 内部でのメタン-エチレン変換の反応経路を調査した。さらに、銅および金を含有した ZSM-5 (Cu-ZSM-5 および Au-ZSM-5) についても同様に調査し、3種類の触媒活性を比較した。

## 2. 計算条件

QM/MM ONIOM 計算を用いて、2分子のメタンを単核の貨幣金属含有 ZSM-5 に順次導入し、その反応を追跡した。局所安定構造および遷移状態 (TS) のエネルギーを計算し、ポテンシャルエネルギー曲面を作成した。QM 計算には汎関数を M06L とした密度汎関数法を適用した。その際に貨幣金属に SDD 基底関数、その他の原子に 6-31G(d,p) 基底関数を用いた。また、MM 計算の力場には UFF を適用した。

## 3. 結果と考察

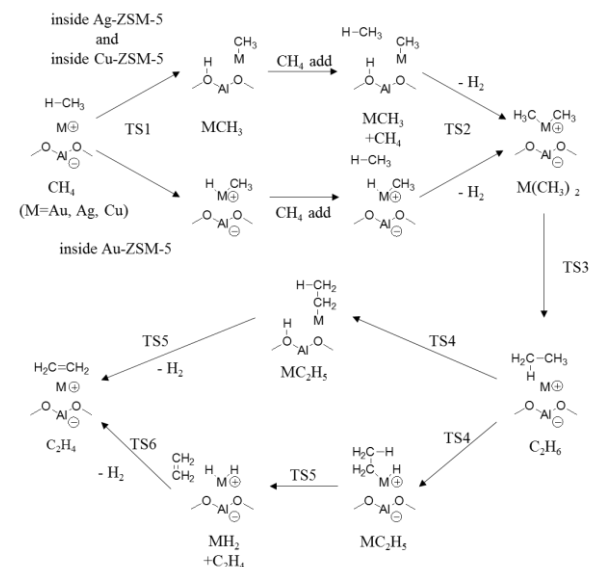
まず、メタンの C-H 結合の活性化について調査を行った。ONIOM 計算により、各ゼオライト内部でその反応経路は複数確認できた。中でも、Ag-ZSM-5 および Cu-ZSM-5 内部では、ブレンステッド酸点を形成する経路が、Au-ZSM-5 内部では水素原子とメチル基がともに金属に配位する経路が有利であることが明らかになった。

次に、ONIOM 計算で得られたメタン-エチレン変換の反応経路を Scheme 1 に示す。いずれの触媒でも大まかには次の3段階で進行する。まず、2分子のメタンのそれぞれ1本の C-H 結合が TS1 および TS2 を経て開裂し、ジメチル金属錯体 ( $[M(CH_3)_2]^+$ ) が生成する。この生成した2つのメチル基がカップリングすることでエタンが生成する (TS3)。その後、エタンの2本の C-H 結合が TS4 および TS5 において逐次的に開裂することでエチレンが生成する。

この変換における初期状態を基準とした各遷移状

態の相対エネルギーを Table 1 に示す。Table 1 より、Ag-ZSM-5 および Au-ZSM-5 の変換反応では2分子目のメタンの C-H 結合の開裂 (TS2) が律速段階であるが、Cu-ZSM-5 ではエタンの2本目の C-H 結合の開裂が律速段階であった。これら律速段階での遷移状態の相対エネルギーの比較より、Cu-ZSM-5 がメタン-エチレン変換反応に最適な触媒であると考えられる。一方、エタンからエチレン生成までの遷移状態に注目すると、エタン-エチレン変換の触媒として Au-ZSM-5 が有効であるといえる。

ところで、金や銀はゼオライト内部でクラスター化しやすいことが知られている。このクラスター化とメタン活性の関係については現在調査中である。



**Scheme 1.** Reaction pathways of the methane to ethylene conversions inside coinage-metal containing ZSM-5s.

**Table 1.** Relative Energies of TSs from the Initial State (Unit in kcal/mol)

	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6
Ag-ZSM-5	27.9	60.0	32.9	18.9	51.8	
Cu-ZSM-5	13.8	43.1	16.9	12.7	45.6	
Au-ZSM-5	-5.8	50.3	35.5	7.5	12.8	18.9

1) A. A. Gabrienko *et al.* *J. Phys. Chem. C*, **117**, 7690 (2013)

代表者: 湯村尚史 (yumura@kit.ac.jp)

発表者: おおいしけいご・ゆむらたかし

(鳥取大 GSC 研究センター)○稲田凌介\*・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

## 1. 緒言

多環芳香族炭化水素は用途に乏しく、高圧水素中で水素化処理されているが、水素供与体が存在すれば、マイルドな条件での水素移行による部分水素化が期待される。本研究では USY ゼオライトおよび FCC で用いられる希土類(La)修飾 USY、水素化能が期待される Mo, Ga や第 4 周期遷移元素を添加した USY を触媒とし、水素供与体であるデカヒドロナフタレン(デカリン)と 3 環芳香族であるフェナントレンの混合分解を行い、水素移行(図 1)の速度や、付加価値の高い 1 環芳香族などの収率に対する添加元素(金属)の影響を調査した。

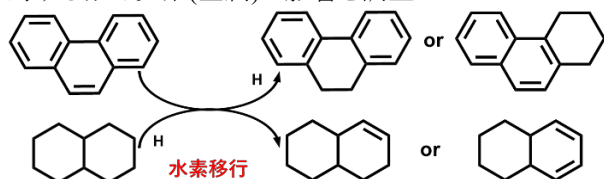


図 1 フェナントレンとデカリンの水素移行

## 2. 実験

NH<sub>4</sub> 型 USY ゼオライト(Si/Al<sub>2</sub>=11, Zeolyst)上に各金属量が 5 wt%となるように前駆体[La, Fe, Co, Ni, Ga: 硝酸塩, Mo: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]を水溶液中で含浸した。蒸発乾燥後に 110 °C で一晚乾燥し、550 °C で 4 h 空気焼成して USY ゼオライト担持金属触媒を調製し、触媒名を金属で表記する。未担持の場合 USY と表記する。常圧固定床流通式で反応管に触媒 0.05 g を詰め、500 °C で N<sub>2</sub> 20 mL min<sup>-1</sup> およびフェナントレン-デカリン混合溶液(mol 比 1:19) 1.0 g h<sup>-1</sup> を供給した。液体生成物を捕集し、2 次元ガスクロマトグラフで分析した。気体生成物は別途ガスクロマトグラフで分析した。

## 3. 結果と考察

図 2 に反応管出口組成(3-5 h 平均)を示す。生成物は、芳香環を有しないナフテン化合物(デカリンは別に示す)をナフテン、芳香環とナフテン環を有する化合物(インダン等)を芳香族-ナフテン、2 環芳香族炭化水素(ナフタレンは別に示す)を 2 環芳香族、3 環芳香族炭化水素を有する化合物(フェナントレンは別に示す)を 3 環芳香族と表示した。デカリンの反応進行度はデカリン転化率で評価できるが、フェナントレンからはアルキルフェナントレンなどの 3 環芳香族も得られたことから、水素移行によるフェナントレン環の分解の進行度の指標として 3 環芳香族転化率を以下のように算出した。3 環芳香族転化率=1-[フェナントレンとその他 3 環芳香族炭化水素の合計回収量(C-mol h<sup>-1</sup>)/フェナントレン供給量(C-mol h<sup>-1</sup>)]。図 3 に出口組成から算出した 3 環芳香族、デカリン転化率を、出口物質中の 1 環芳香族組成とともに示す。

USY 上でデカリン、フェナントレンともに消費されさまざまな炭化水素が得られた。La ではデカリン転化率は USY のみと同程度で、3 環芳香族転化率は低下し、出口物質中のパラフィン+オレフィンが減少した。Mo, Ga では USY のみに比べ 3 環芳香族とデカリン転化率が低下し、出口

物質中の 1-2 環芳香族、パラフィン+オレフィン、ナフテンが減少した。Ga では Mo に比べデカリン転化率の低下幅が小さく 3 環芳香族転化率の低下がより顕著であった。Fe では USY のみに比べて、デカリン転化率は同程度で 3 環芳香族転化率が著しく増大し、出口物質中の 1 環芳香族、ナフテン、芳香族-ナフテン、ナフタレンも増加し、パラフィン+オレフィンは減少した。Co, Ni では USY のみに比べ 3 環芳香族とデカリン転化率が低下し、出口物質中のパラフィン+オレフィンが減少した。Ni では 1 環芳香族も減少した。

以上のように、金属添加によって 3 環芳香族転化率を高める例は少なかったが、Fe 添加によって 3 環芳香族転化率が増大し、1 環芳香族などが増加したことから、3 環芳香族の水素化による目的生成物の 1 環芳香族や芳香族-ナフテンなどへの転換が促進されることがわかった。また、パラフィン+オレフィンが減少したことから、ナフテン単独の分解も抑制され、デカリンやデカリンから生じたナフテンなどからの水素移行、ナフテンの環収縮反応が Fe によって促進されたと推測される。水素移行は Mo, Co, Ni, Ga では促進されず、Fe で促進されたことから、水素化とは異なる特徴を有することもわかった。

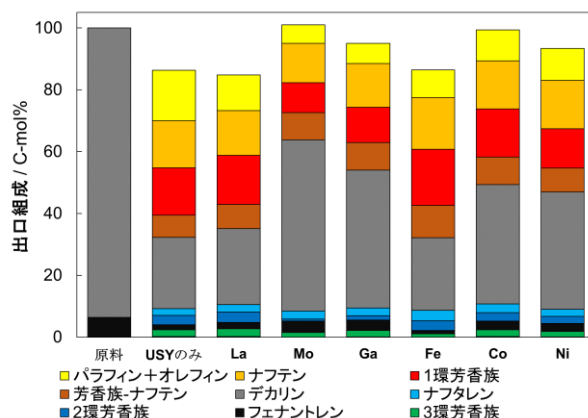


図 2 USY 担持金属触媒による反応後の出口組成(3-5 h 平均)

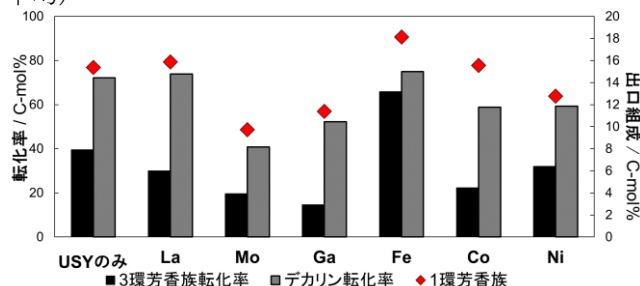


図 3 USY 担持金属触媒による原料の転化率、出口物質中の 1 環芳香族組成(3-5 h 平均)

1) I. Shimada et al., *Fuel*, **161**, 207 (2015).

\*稲田凌介 ponzinada91229@gmail.com

いなだりょうすけ、すがぬまさとし、つじえつし、かただなおのぶ

# ハイシリカな **CHA** 型ゼオライトのフッ素フリー合成と MTO 反応活性評価

(東北大<sup>A</sup>、東工大<sup>B</sup>、JST-CREST<sup>C</sup>) ○大須賀遼太<sup>A\*</sup>・

藪下瑞帆<sup>A</sup>・松本剛<sup>B</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

ケージ構造を有する小細孔ゼオライトは、methanol to olefins (MTO) 反応において、高いエチレンおよびプロピレン選択性を示すことが知られている<sup>1)</sup>。その一方で、ケージ内での逐次反応に起因するコーク生成により、急速な触媒失活が進行すると言った問題点が存在する<sup>2)</sup>。ハイシリカな（酸量の少ない）ゼオライトの合成は、逐次反応を抑制することができ、長寿命な触媒を開発する上で有効な手段である。小細孔ゼオライトの中でも、**CHA** 型ゼオライトは、幅広い Si/Al モル比領域での合成が可能であるため、近年、多くの注目を集めているゼオライト構造の 1 つである。しかしながら、Si/Al = 100 を超える組成では、結晶化にフッ素アニオンが必要となり<sup>3)</sup>、環境負荷の観点から好ましくない。そこで本研究では、種結晶を添加した合成ゲルに適切なエージング処理を施すことで、フッ素フリーな条件でのハイシリカな **CHA** 型ゼオライトの合成を試みた。また、ハイシリカ化が MTO 反応の触媒寿命に及ぼす影響についての検討を行った。

## 2. 実験方法

既報<sup>2)</sup>を基に種結晶となる SSZ-13 (Si/Al = 10) の合成を行った。フッ素フリー条件下でのハイシリカ **CHA** 型ゼオライトの合成は、有機構造規定剤として、*N,N,N*-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide (TMAdaOH) を用いた。TMAdaOH と NaOH の混合水溶液中に  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を溶解させ、 $\text{SiO}_2$  (Cab-o-sil M5) を加えて攪拌した。その後、種結晶として 2 wt% の SSZ-13 を添加し、室温で 24 時間のエージング処理を施した。合成ゲルのモル比は、 $1.0\text{SiO}_2 : 0.0025\text{--}0.02 \text{ Al}(\text{OH})_3 : 0.2 \text{ TMAdaOH} : 0.2 \text{ NaOH} : 30 \text{ H}_2\text{O}$  とした。調製したゲルを 170 °C で 2 日間水熱処理をし、得られた固体をろ過、乾燥、焼成後、 $\text{NH}_4^+$  体へとイオン交換した後、再度焼成することで、 $\text{H}^+$  体の試料を得た（各試料を **CHA**(Si/Al 比)と表記する）。合成した試料のキャラクタリゼーションは XRD、ICP、 $\text{NH}_3$ -TPD、SEM などを用いて行った。

MTO 反応は、固定床流通式反応装置を用い、反応温度 350 °C の条件で実施した。反応ガスは GC-FID により定量した。

## 3. 結果と考察

合成した **CHA** 型ゼオライトの XRD パターンを Fig. 1 に示す。全ての試料において、**CHA** 型構造に由来する回折パターンが観測された。したが

って、合成系にフッ素を用いずとも、Si/Al = 100 を超える **CHA** 型ゼオライトの合成が可能であることが明らかとなった。一方で、Si/Al 比が 200 以上の領域になると、わずかに不純相の生成が観測された。種結晶に用いた SSZ-13 (Si/Al = 10) と **CHA**(156) の MTO 反応における転換率の経時変化を比較すると、**CHA**(156) の方が、長寿命であることが確認された。この結果は、ハイシリカ化により酸量を減らしたことで、逐次反応が抑制されたことに起因すると考えられる。発表では、各サンプルの詳細なキャラクタリゼーションおよび MTO 触媒活性評価の結果について報告する。

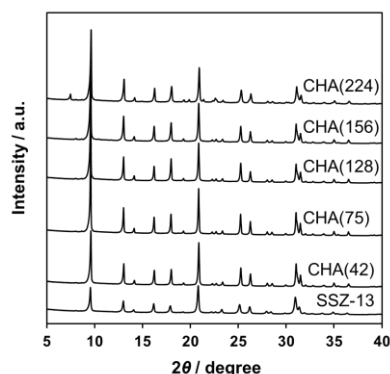


Fig. 1 XRD patterns of synthesized **CHA**-type zeolites.

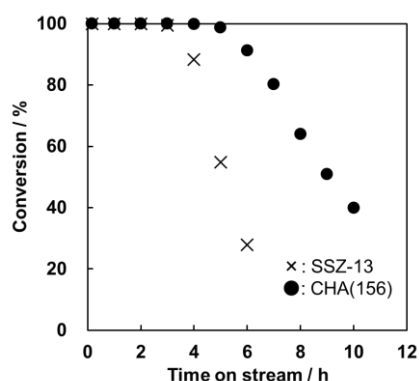


Fig. 2 Conversion of methanol during MTO reaction over SSZ-13 and **CHA**(156). Reaction conditions:  $P_{(\text{MeOH})}$ , 5 kPa;  $W/F = 34 \text{ g h mol}^{-1}$ ; reaction temp., 350 °C.

- 1) M. Dusselier *et al.*, *Chem. Rev.*, 118, 5265 (2018).
- 2) R. Osuga *et al.*, *J. Catal.*, 371, 291 (2019).

\*大須賀遼太 E-mail : [ryota.osuga.d4@tohoku.ac.jp](mailto:ryota.osuga.d4@tohoku.ac.jp)

○おおすがりょうた・やぶしたみずほ・まつもとたけし・かにえきよし・よこいとしゆき・むらまつあつし

## 1. 緒言

近年, CO<sub>2</sub>を還元して得たCOとH<sub>2</sub>ガスを用いたFischer-Tropsch (FT) 合成により, 燃料となる炭化水素を合成する試みがある. FT合成では, Anderson-Schulz-Flory則に従い炭素数20以上のワックス成分が副生するので, これを分解して液体炭化水素 (C<sub>5</sub>–C<sub>19</sub>) の収率を向上させる必要がある. この目的に加えて生成物分布を制御するためには, ゼオライト系触媒が有効である. ここで酸強度の高いアルミノシリケート系のゼオライト触媒を用いると, 低級炭化水素 (C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>) へのクラッキングが進行してしまうため, 液体炭化水素の選択率を向上させるには固体酸触媒の酸強度を低下させる必要がある. ゼオライト骨格のAlをBに同型置換した酸触媒は一般に酸強度が低いことが知られているため, 本研究では, ZSM-5 (MFI) と同一のトポロジーを持つボロシリケート ([B]-MFI) に注目した. これを水素化・脱水素触媒であるPt/SiO<sub>2</sub>と組み合わせて二元機能触媒系とし, H<sub>2</sub>共存下でヘキサンおよびドデカンのクラッキングに適用した. ZSM-5の系と比較することにより, 酸強度の違いが転化率および生成物分布に与える影響を検討した.

## 2. 実験

既報<sup>1)</sup>を参考に, SiO<sub>2</sub>微粒子 (Aerosil 380) に対して5.13 × 10<sup>-2</sup> mmol-Pt/g-SiO<sub>2</sub> (Ptとして1.0 wt%相当) のPt源を蒸発乾固法で含浸担持した. Pt源にはPt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>水溶液を用いた. 乾燥後, H<sub>2</sub>流通下, 600°Cで5 h還元処理し, Pt/SiO<sub>2</sub>を得た. 得られた試料はXRD, COパルス測定により分析した.

[B]-MFIの調製には, まずコロイダルシリカ (スノーテックスS), NaOH水溶液, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, TPABr, H<sub>2</sub>O (Milli-Q) を用い, 1.0 SiO<sub>2</sub>-0.4 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-0.6 TPABr-0.6 NaOH-73 H<sub>2</sub>Oの組成を持つゲルを調製した. これを150 mLオートクレーブに移し, 170°Cで46 h, 20 rpmで水熱合成した. 得られたサンプルをろ過, 洗浄, 乾燥後, 550°Cで6 h焼成した. 続いて0.5 mol/L NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>水溶液を用いてイオン交換を行い, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>[B]-MFIを得た.

触媒反応にはH<sup>+</sup>/ZSM-5 (JRC-Z5-90H, Si/Al=45) およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>[B]-MFI (Si/B = 123) にPt/SiO<sub>2</sub>を2:1の重量比で物理混合したものを使用した. 40 MPaで加圧成形したものを500–600 μmに整粒した. ヘキサンおよびドデカンのクラッキングは固定床流通反応装置を用いて実施した.

ヘキサンのクラッキングでは, 石英管に触媒を30 mgまたは150 mg充填し, He流通下600°Cで1 h前処理を行った. キャリアガスにH<sub>2</sub>を用い, ヘキサンの分圧を5.0 kPaとした. 反応は400°Cで行い生成物はGC (FID) で分析した.

ドデカンのクラッキングでは, 石英管に触媒を30 mgまた

は150 mg充填し, He流通下450°Cで1 h前処理を行った. キャリアガスにH<sub>2</sub>を用い, ドデカンの分圧を24 kPaとした. 反応は300°C, 400°CでそれぞれTOS 70 minまで行った. 反応開始後, 生成物はTOS 5–35 minと40–70 minの各30 min, -15°C以下に冷却したデカリンへ溶解させトラップし, GC (FID) で分析した. またトラップできなかった気体成分もシリンジで採取し, GC (FID) で分析した.

## 3. 結果と考察

COパルス法により, SiO<sub>2</sub>に担持されたPtの平均粒子径は約2.0 nmと見積った. NH<sub>3</sub>-TPDよりH<sup>+</sup>/ZSM-5の酸量は0.260 mmol/g, H<sup>+</sup>[B]-MFIの酸量は0.033 mmol/gと見積もられ, いずれもAl, B含有量に近い値を示した.

400°Cにおけるヘキサンのクラッキングにおいて, 触媒がZSM-5 + Pt/SiO<sub>2</sub> の時に30%程度であった転化率が, 触媒を[B]-MFI + Pt/SiO<sub>2</sub> とした時は5%程度であり, ZSM-5の系に比べて[B]-MFIの系の活性が低いことが示された.

ドデカンのクラッキングの結果をFig. 1に示す. ヘキサンのクラッキングと同様にZSM-5の系の触媒の方が, [B]-MFI系より概して高い転化率を示した. また生成物分布に着目すると, ZSM-5の系に比べて[B]-MFIの系では液体炭化水素 (C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>) の選択率が高く, ガス成分 (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) の選択率が低かった. このことから, [B]-MFIはZSM-5に比べて, ワックス成分を液体炭化水素へ高選択的に変換するのに適した触媒材料であると言える.

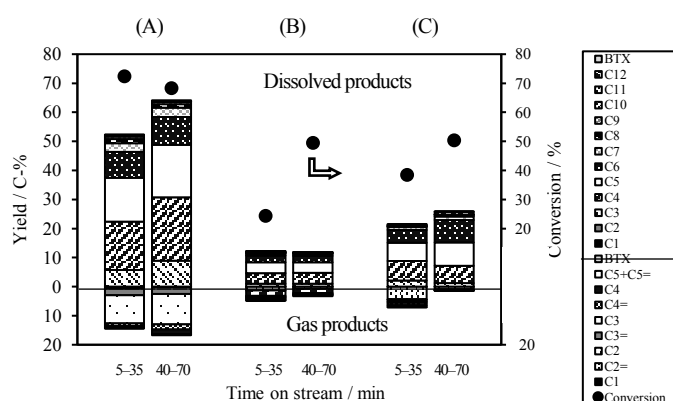


Fig. 1. Conversions and product yields in hydrocracking of dodecane at 300°C over (A) ZSM-5 + Pt/SiO<sub>2</sub> (W/F = 3.3), (B) ZSM-5 + Pt/SiO<sub>2</sub> (W/F = 0.66), and (C) [B]-MFI + Pt/SiO<sub>2</sub> (W/F = 3.3).

## 4. 参考文献

- [1] T. Arakawa, H. Seki, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 627 (2009)

\*窪田好浩 E-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp  
しむらやすみつ・いながきさとし・くぼたよしひろ



## 1. 緒言

高い外表面積を持つ結晶サイズの小さなゼオライトは、細孔以上の大きさを持つかさ高い分子の反応に対して高い触媒活性を示すことから、様々な合成法の開拓が行われてきた。しかし、ゼオライトの結晶サイズを過度に減少させる既存の手法は、合成システムが多段階であることや特異な有機物が必要である[1]等の特徴から容易に適用可能とは言えず、基礎/応用研究や産業利用の妨げとなっている。

我々は、2 次元的な結晶成長を示すゼオライト FER[2]に着目し、その異方的な結晶成長を過度に促進することで、約 3 nm の厚みと極めて高い外表面積を持つ FER ゼオライトナノシート(NS-FER)の合成に成功した[3]。本研究では、この NS-FER の合成条件を最適化し、決定した最適合成条件下における生成メカニズムの調査を行ったので報告する

## 2. 実験

NS-FER は、有機構造規定剤、ヒュームドシリカ (Cab-o-sil M5)、水酸化アルミニウム、水酸化ナトリウムおよび蒸留水から出発水性ゲルを調製し、テフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中でタンブラー式の攪拌条件下で水熱合成することによって合成した。ゼオライトの生成メカニズム調査は、合成時間が異なる固相生成物を XRD, SEM, N<sub>2</sub> 吸着および TEM 解析することで行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1a に合成ゲルの OSDA/Si 比を変更した際の生成物の XRD パターンを示す。OSDA/Si = 0.25、0.30 の条件では Magadiite および CDO zeolite、OSDA/Si = 0.10、0.15 の条件では非晶質相と水酸化アルミニウムが副生し、NS-FER は OSDA/Si 比 0.20 という比較的限られた組成条件で合成可能であることが判明した。

Fig. 1b に最適化された合成条件において、異なる合成時間で得られたサンプルの XRD パターンを示す。NS-FER の 2 次元構造ユニット(fer layer)の積層方向由来の 002 回折ピーク強度は合成時間の経過とともに増加したが、面内方向に対応する 010, 100 回折は、52 時間の合成時間では明確に 2 本観察できるが、42 時間ではそれらの回折ピークの中にブロードな 1 つの回折ピークが観察された。このことは、シートの面内方向の規則性が低い中間体の存在を示している。

XRD 測定から得た NS-FER の相対結晶化度の時間推移(Fig. 1c)からは、48~52 時間の間に NS-FER の結晶化度の急激な増加が観察されることから、結晶成長前にその誘導期が存在していることが示唆される。

その誘導期である合成時間が 48 時間の生成物の TEM 画像(Fig. 1d 左)からは、厚さ数 nm の湾曲したシートが観察できた。このような湾曲した構造は完全に

結晶化したサンプルには観察されず、NS-FER が面内方向の規則性に乏しい湾曲構造したシートから構成される中間体を経由して生成していることが明らかとなった。発表当日は、合成過程で得られたサンプルの詳細な構造解析データも紹介する。

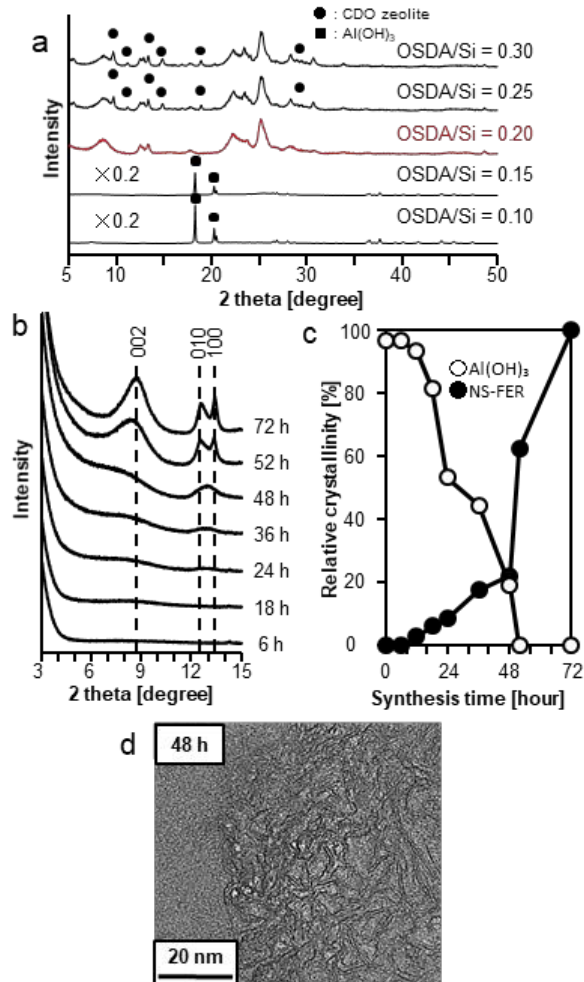


Fig. 1 (a) XRD patterns of products synthesized with different OSDA/Si ratio. (b) XRD patterns of products synthesized with different synthesis time. (c) Relative crystallinity of the products plotted against the synthesis time. (d) TEM image of product synthesized with 48 h.

[1] J. Cejka, et al., *Chem. Rev.*, **114**, 4807 (2014)

[2] L. Schreyeck, et al., *Microporous Mater.*, **6**, 259 (1996).

[3] 津野地ら, 第 34 回ゼオライト研究発表会, A16 (2018)

\*津野地直 Fax:082-424-7606,

E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

もりそうへい・つのじなお・さだかねまさひろ・みなとたくお

(山梨大医工農<sup>A</sup>・山梨大院総合<sup>B</sup>) ○久保田 恒喜<sup>A</sup>・宮嶋 尚哉<sup>B</sup>・阪根 英人<sup>B\*</sup>

【緒言】ゼオライトの蛍光現象について多くの研究事例が報告されており、中でも Ag 形ゼオライトの研究報告は非常に多い[1]。Ag 形ゼオライトの蛍光メカニズムについては、Ag<sup>+</sup>によるクラスター生成[1]や Ag<sup>+</sup>導入によりゼオライト骨格内に酸素欠損を引き起こすことで蛍光を示す[2]など様々な議論がなされている。これ以外に、NH<sub>4</sub> 形 Y 型ゼオライトを焼成することで、ドーパントを添加せずに蛍光を示すことが報告されている[3]。これまでにこの報告に基づいて、様々な雰囲気と温度で焼成を行い蛍光特性への依存性を明らかにした[4]。さらにゼオライトの蛍光発生には、SiO<sub>4</sub> 四面体が酸素欠損した結果生じる E' 中心 (・O-SiO<sub>3</sub>) や NBOHC (・O-SiO<sub>3</sub>) などの Si-O ラジカル種が関与している可能性が高いと考察している。本研究では、ケイ酸塩や様々な種類のゼオライトを焼成することで蛍光が発生するかどうかを確認し、これまでに提案した SiO<sub>4</sub> 四面体の酸素欠損による蛍光メカニズムを裏付け SiO<sub>4</sub> 四面体を持つ化合物への適応を確認する。

【実験】ゼオライトは、市販の Na 形 Y 型、X 型、A 型のゼオライトを Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup> の 2 mol/L 溶液で 24 h イオン交換し、Li 形、K 形、Rb 形、Cs 形のゼオライトをそれぞれ調製した。Na 形および調製した各イオン形のゼオライトを、N<sub>2</sub> 雰囲気下 500 °C で 2 時間焼成を行った。ケイ酸塩は、ケイ酸ナトリウムおよびケイ酸ナトリウムに塩酸を加えて調製したケイ酸を N<sub>2</sub> 雰囲気下 500 °C で 2 時間焼成を行った。市販の A 形シリカゲルを同様に焼成した。さらに、テニオライト、ヘクトライト、市販の石英形の二酸化ケイ素、天然水晶および珪藻土も同様に焼成を行った。これらの試料の蛍光スペクトルと赤外吸収スペクトルを測定し、蛍光特性と SiO<sub>4</sub> 四面体の Si-O-Si および O-Si-O の吸収帯の変化を調査した。また、一部の試料の ESR スペクトルを測定した。

【結果と考察】N<sub>2</sub> 雰囲気下 500 °C で 2 時間焼成を行ったところ、蛍光強度には差があるもののすべてのケイ酸塩およびゼオライトが蛍光を示した。これらは、シラノール基が熱分解し欠損を生じていると考えている。Fig. 1 に焼成後のシリカゲルの蛍光スペクトルおよび紫外線照射時の発光の様子を示した。焼成後のシリカゲルは、目視では黄みを帯びた白色蛍光を示すことが確認できた。蛍光スペクトルは 475 nm 付近を中心とする幅広いスペクトルである。一方で Na 形ゼオライトや Na 形テニオライトは目視では赤みを帯びた白色蛍光を示しており、K 形の場合には黄みを帯びた白色の蛍光を呈していた。さらに、イオン形を変えたゼオライトでは、蛍光色は変化した

が、A 型、X 型、Y 型で異なる発色を示すこともあり、蛍光波長とイオン種の間に関連は見られなかった。このことから、SiO<sub>4</sub> に欠損を生じることにより蛍光を示すが、その蛍光波長は欠損を有する蛍光種とその近傍の陽イオンがエネルギー遷移等の相互作用を起こすことにより変化すると考えられる。ケイ酸塩よりアルミノケイ酸塩であるゼオライトの方が蛍光強度が高く、より長波長の励起光で蛍光を示した。このことは、蛍光は SiO<sub>4</sub> 四面体側の酸素欠損により引き起こされるが、AlO<sub>4</sub> 四面体により励起の準位や確率が変わる可能性があることを示している。また、含水塩の多くは遅延蛍光を示しており、これは NH<sub>4</sub> 形ゼオライトを水の存在下で複数回焼成した時と同様の現象であった。この遅延蛍光は、欠損を有する E' 中心等に H<sub>2</sub>O が高温で反応し、多数の励起準位を生成するためであると考えている。蛍光を示すすべての試料の IR スペクトルで、1065 cm<sup>-1</sup> 付近の Si-O-Si および 495 cm<sup>-1</sup> 付近の O-Si-O の吸収帯が、焼成後にブロードになっていた。さらに ESR では、E' 中心および NBOHC が確認された。これらのことから、ゼオライトに対して提案した SiO<sub>4</sub> 四面体を化学的に酸素欠損が生じることで蛍光を示すメカニズムがより一般的であり、SiO<sub>4</sub> 四面体を持つ化合物であれば欠損を与えることで蛍光を示すことが確認された。この結果はケイ酸塩類からの希土類フリー蛍光体作製の設計の指針となりうる。

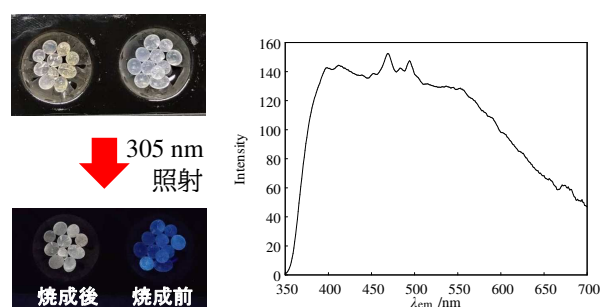


Fig. 1 焼成シリカゲルの N<sub>2</sub> 雰囲気下 500 °C 焼成前後の励起光 305 nm 照射による蛍光の様子 (左) と、励起波長 305 nm で測定した後の蛍光スペクトル (右)。

#### 【参考文献】

- [1] E. Johan, et al., *J. Lumin.*, **213**, 482-488 (2019)
- [2] S. Gui, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 022102 (2014).
- [3] Z. Bai, et al., *J. Lumin.*, **145**, 288-291 (2013).
- [4] K. Kubota, et al., *Mater. Lett.*, **303**, 130485 (2021).

\*阪根 英人 (e-mail: [ejjin@yamanashi.ac.jp](mailto:ejjin@yamanashi.ac.jp))

くばた こうき、みやじま なおや、さかね ひでと