

(成蹊大院理工 A・東京大院工 B・成蹊大理工 C)

○今野光 A・原田梢平 B・柳田晃秀 A・田代啓悟 C・小倉賢 B・里川重夫 C\*

## 1. 緒言

地球温暖化の抑制に向け、排出された二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) を液体燃料の主成分である液体炭化水素に変換する技術が注目されている。 $\text{CO}_2$  からの液体炭化水素合成は、 $\text{CO}_2$  を一酸化炭素 ( $\text{CO}$ ) に変換する逆水性ガスシフト反応 (RWGS) と  $\text{CO}$  と  $\text{H}_2$  から炭化水素を得る Fischer-Tropsch 合成 (FTS) 反応の2つの触媒反応により行うことができる<sup>1)</sup>。ここで、前段の RWGS は吸熱反応であるため高温での反応が有利であるが、エネルギー効率を考えると低温での反応が好ましい。しかし、反応温度が低くなると平衡的に  $\text{CO}_2$  転化率は低くなる。そのため、後段の FTS 触媒にはわずかな  $\text{CO}$  からでも効率よく反応が進行するような高い活性が求められる。コバルトは FTS 触媒の中でも長鎖炭化水素の選択率が高い事が知られている。また、約 6 nm 程度の粒子径を持つコバルト触媒が特に高い FTS 活性を示す事も報告されている<sup>2)</sup>。そこで本研究では、高い比表面積かつ約 8 nm の均一な細孔径を有するメソポーラスシリカ KIT-6 を担体として用い、その細孔内の限られた空間でコバルトを成長させる事で、粒子径が制御された高い FTS 活性を示す触媒の合成を目標とした。

## 2. 実験

KIT-6 は界面活性剤を用いたテンプレート法により合成した。イオン交換水に 35~37%塩酸、Pluronic P123 を加え、35 °C で P123 が完全に溶解するまで攪拌した。溶解後、1-ブタノールを添加し、35 °C で 1 h 攪拌した後、テトラエトキシシランを加え、さらに 35 °C で 24 h 攪拌した。その後、100 °C で 24 h 水熱合成を行い、水熱合成後に得られた沈澱物を洗浄濾過した。得られた固体を 100 °C で一晩乾燥させた後、550 °C で 6 h 焼成することで KIT-6 を得た。

KIT-6 へのコバルトの担持方法を以下に示す。初めに、KIT-6 を空气中で 200 °C、1 h 加熱し、細孔内部の吸着水を除去した。その後、適量の硝酸コバルト (II) 六水和物を含む水溶液を KIT-6 に含浸させ、得られたサンプルを 24 h 乾燥させた。乾燥後の固体生成物を 400 °C、2 h 焼成することで Co/KIT-6 を得た。また、コバルトの担持操作を 3 回に分けた触媒も調製した。

触媒活性は高圧固定層流通式反応器を用いて評価した。石英砂 1 g が敷き詰められた反応管内に触媒 200 mg と石英砂 4 g の混合物を充填した。充填された触媒に 500 °C、2 h の条件下で  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/4$  混合ガスを  $50 \text{ mL min}^{-1}$  の流量で流通させることでコバルト種を還元させた。その後、1.0 MPa、300 °C で、反応ガス ( $\text{CO}/\text{H}_2/\text{N}_2 = 3/6/1$ ) を  $120 \text{ mL min}^{-1}$  の流量で 5 h 流通させることで触媒の安定化処理を行い、同様の条件下で触媒活性を評価した。出口ガス組成はガスクロマトグラフを用いて分析した。

## 3. 結果と考察

X 線回折の測定から、KIT-6 に担持されたコバルト種は四酸化三コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) である事が示された。異なるコバルト担持回数で調製した 30wt% Co/KIT-6 触媒の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を Fig. 1 に示す。1 回担持の 30wt% Co/KIT-6 触媒では、Fig. 1a の画像右上部分のように、KIT-6 の細孔内に入らずに凝集した  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が見られた。一方で 3 回担持の 30wt% Co/KIT-6 触媒の TEM 画像 (Fig. 1b) を見ると、1 回担持の触媒とは対照的に  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が均一に分散した状態で担持されている事が確認された。また、300 °C の反応温度でこれらの触媒の FTS 活性を評価したところ、コバルトの担持回数を 3 回に分けて行うことで  $\text{CO}$  転化率は約 2.4 倍増加した。一方でコバルトの担持回数による生成物の組成に差異は見られなかった。以上の結果から、コバルトの担持回数を増やすことではメソ細孔内におけるコバルトの分散性が高まり、FTS に対する活性が向上することが明らかとなった。

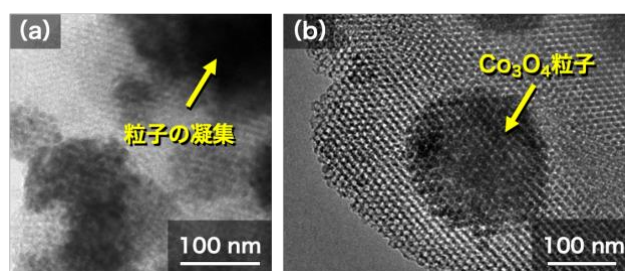


Fig. 1 TEM images of 30 wt% Co/KIT-6 catalysts prepared with (a) one time and (b) three times impregnation methods.

## 謝辞

透過型電子顕微鏡画像は、北海道大学触媒化学研究所の清水研一教授、ならびに下田周平研究員のご協力のもと撮影した。ここに謝意を表する。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) の委託事業として行った研究成果である。ここに謝意を表する。

## 参考文献

- 1) W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, C. Song, *RSC Advances*, 2018, **8**, 7651
- 2) G. Leendert Bezemer, J.H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holeywijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. Jos van Dillen, K.P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **128**, 3956

\*satokawa@st.seikei.ac.jp

こんの ひかる・はらだ しょうへい・やなぎた あきひで・たしろ けいご・おぐら まさる・さとかわ しげお

# ギ酸分解反応を駆動する PdAgCr 担持メソポーラスカーボン触媒の開発

(大阪大院工<sup>A</sup>)○藤田達也<sup>A</sup>・森浩亮<sup>A\*</sup>・山下弘巳<sup>A</sup>

## 1. 緒言

ギ酸(HCOOH)は、安価で爆発性がなく、常温で液体であるため、貯蔵・輸送が容易であることから水素エネルギーキャリアとして注目されている。ギ酸を水素キャリアとして用いるためには、ギ酸を高効率に分解し、水素を生成する触媒の開発が必要とされている。我々は、PdAg ナノ粒子担持アミン修飾メソポーラスカーボン(MSC)触媒がギ酸分解反応において優れた活性を示すことを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、PdAg 合金ナノ粒子への第3元素添加により、さらなる活性向上を目指した。

## 2. 実験

アミノ基修飾した MSC ( $S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) 担体上に Pd の前駆体( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ )、Ag の前駆体( $\text{AgNO}_3$ )、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  等の第3元素前駆体を含浸担持し、 $\text{NaBH}_4$  による化学還元を行うことで PdAgM/amine-MSC ( $\text{M}=\text{Cr, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Ga, Cu}$ ) を調製した (Fig. 1)。触媒のキャラクタリゼーションとしては HAADF-STEM 観察、XAFS 測定などを行った。

ギ酸分解反応は、シュレンク管に触媒50mg、10M のギ酸を投入し、75°C で行った。水素生成量の定量には、ガスビュレットを用いた発生ガス定量装置を用い、反応開始時からのガスシリンダー内の水面減少量から気体発生量を測定し、反応活性を評価した。

## 3. 結果と考察

ギ酸分解反応において、PdAg/amine-MSC 触媒に第3元素として Cr, Mn, Ni, Co を添加したとき活性の向上が見られた。特に Cr を添加したとき最も効果的であり、PdAg と比較して活性が約 1.6 倍向上し (Fig. 2)、初期ターンオーバー頻度(TOF) =  $6898 \text{ h}^{-1}$  という優れた活性を示した。HAADF-STEM 観察からナノ粒子が担体上に高分散に担持できており、EDX マッピングから Pd, Ag, Cr が同じ位置に存在していること、カーボン担体を均一にアミノ基修飾できていることが確認できた (Fig. 3)。また、XAFS 測定より、Pd と Ag は合金化しており、Cr は3価の酸化物として PdAg 合金ナノ粒子表面に存在していることがわかった。

グラフェンオキシド(GO;  $S_{\text{BET}} = 260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )、活性炭(AC;  $S_{\text{BET}} = 800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )を担体とした触媒を調製し、担体が触媒活性に与える影響を調べた結果、MSC を担体としたときが最も活性が高く、活性差は担体と担持金属の相互作用、担体の細孔構造等に起因すると考えられる。 $\text{N}_2$  吸脱着測定の結果より、アミノ基修飾、PdAgCr 合金ナノ粒子担持後もメソ細孔構造が維持できていることがわかった。さらに、アミノ基、PdAgCr 合金ナノ粒子が細孔内部まで修飾、担持できていることが示唆された。

重水素同位体効果から、PdAg 合金ナノ粒子への Cr 酸化物修飾により C-H 結合の開裂の過程が促進されていること、 $\text{H}_2\text{-D}_2$  交換反応により、 $\text{H}_2$  脱離の過程が促進されていることがわかった。また、DFT 計算からも Cr 酸化物修飾により、PdAg のときよりも電子リッチな Pd 種が形成され、それにより C-H 結合の開裂、および  $\text{H}_2$  脱離の過程が促進されていることが示唆された。

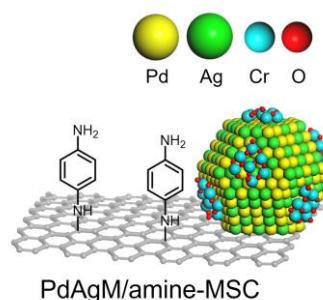


Figure 1. Illustration of PdAgCr-supported amine-MSC catalyst

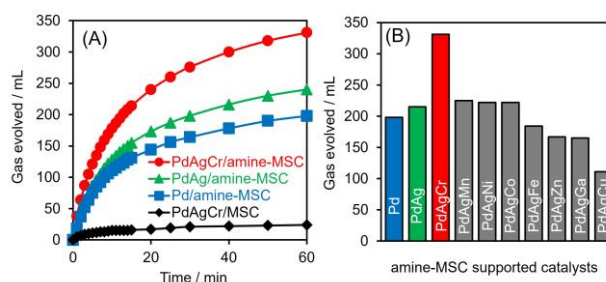


Figure 2. (A) Time course in the dehydrogenation of FA using various amine-MSC supported catalysts. (B) Effect of the addition of third metals to the Pd-based catalysts.

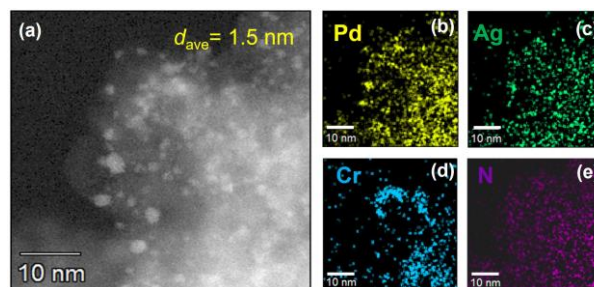


Figure 3. HAADF-STEM image and EDX mapping

## 参考文献

- 1) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, *ACS Catal.* **8**, 2277–2285 (2018)

\*森浩亮 Tel&Fax: 06-6879-7460

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

ふじたたつや・もりこうすけ・やましたひろみ

(大阪大院工<sup>A</sup>・JST さきがけ<sup>B</sup>)○本田虎太郎<sup>A</sup>・近藤吉史<sup>A</sup>・桑原泰隆<sup>A,B</sup>・森浩亮<sup>A</sup>・山下弘巳<sup>A,\*</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配位子が規則的に配列した多孔質材料である<sup>1</sup>。MOF 構造内の有機リンカーの一部を意図的に除去したリンカー欠陥を導入することでMOF の多孔性や物理化学特性が大きく変化することが報告されている。我々はこれまでに、Zr-UiO-66-NH<sub>2</sub>に対してリンカー欠陥を導入すると、光触媒的過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)生成反応が大幅に促進されることを見出している<sup>2</sup>。一方、MOF 光触媒へのリンカー欠陥の導入事例の多くは Zr-UiO-66-NH<sub>2</sub>に対して行われており、その応用検討は限定的である。本研究では、ハフニウム酸化物クラスターと2-アミノテレフタレートから構成される Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub>に着目した。Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub>は Zr-UiO-66-NH<sub>2</sub>と同じく高い構造安定性を持つが、光触媒としての利用は未開拓である。そこで、Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub>にリンカー欠陥を導入し、光触媒的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成反応を行うことで、欠陥導入量が光触媒活性に及ぼす影響について調査した。さらに欠陥量を最適化した Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub>に対して Ni 助触媒を担持し、水を電子源とした H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成について検討を行った。

## 2. 実験

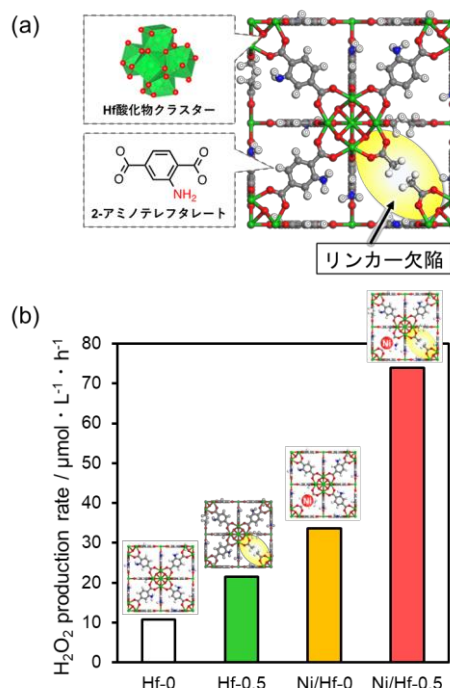
Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub>は塩化ハフニウムと2-アミノテレフタル酸を少量の水を添加した *N,N*-ジメチルホルムアミドに加え、ソルボサーマル合成を行うことで調製した。欠陥を導入した Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub> (Hf-X)(X: 酢酸添加量(mol))はソルボサーマル合成時に酢酸を既定量添加することによって調製した。さらに欠陥量を最適化したMOF に Ni 助触媒を担持した。反応試験は短波長カットフィルター( $\lambda > 420$  nm)を備えたキセノンランプを光源として、ベンジルアルコールを含むアセトニトリル溶液、または硝酸スカンジウム水溶液に MOF を分散させ、酸素雰囲気下で行った。

## 3. 結果と考察

調製した全ての試料において UiO-66に由来するXRD パターンが得られ、その結晶性に大きな差は見られなかった。窒素吸脱着測定を行ったところ、I 型の吸脱着等温線が得られた。酢酸添加量が増加するにつれて、BET 比表面積が増大した。熱重量分析と<sup>1</sup>H-NMR 測定の結果より、今回導入された構造欠陥は主に有機リンカーの代わりにアセテートがキャッピングされたリンカー欠陥サイトであることが示唆された(Figure 1a)。合成時に添加した酢酸量が増加するにつれて、触媒内のリンカー欠陥量が増加する傾向を示した。リンカー欠陥量が異なる試料を用いて、ベンジルアルコールを電子源とした H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成反応を行った。Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub>にリンカー欠陥を導入することにより、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量が増加した。これはリンカー欠陥の導入に

より、反応速度の促進と生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解抑制の2つの効果が得られるためであると推察される。

リンカー欠陥量を最適化した Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub> (Hf-0.5)に Ni 助触媒を担持した触媒(Ni/Hf-0.5)を用いて、スカンジウム水溶液中での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成反応を可視光照射下で行ったところ、リンカー欠陥の導入と Ni 助触媒担持の組み合わせにより、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成量が相乗的に増加することを見出した(Figure 1b)。



**Figure 1.** (a) Illustration of Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub> with missing-linker defects, (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production rates in an O<sub>2</sub>-saturated scandium nitrate aqueous solution in 3 h of visible-light ( $\lambda > 420$  nm) irradiation.

## 参考文献

- 1) Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, Design of Metal-organic Framework Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production, Chem, *in press*.
- 2) Y. Kondo, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, Dual Role of Missing-Linker Defects Terminated by Acetate Ligands in a Zirconium-Based MOF in Promoting Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production, J. Phys. Chem. C, **125**, 27909 (2021).

\*山下弘巳 Tel&amp;Fax: 06-6879-7460

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

ほんだこたろう・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



## 1. 緒言

食品容器や包装材料として使用されるポリエチレンは、製品寿命が短く、発生する大量の廃棄物の再利用が課題となっている。その中で廃プラスチックをガス化や燃焼によって処理するだけでなく、接触分解により輸送用燃料や石油化学品原料を製造することができれば環境負荷を低減できる可能性がある<sup>1,3)</sup>。我々は、これまでゲル骨格補強法 (GSR) により大きなメソ細孔をもつシリカを調製し、接触分解触媒のマトリックスとして利用してきた<sup>1,3)</sup>。

本研究では、ゼオライトを小さなメソ孔を有するシリカで被覆し、さらに大きなメソ孔を有する GSR シリカで取り囲んだ多層階層構造触媒を調製し、低密度ポリエチレン (LDPE) の接触分解を試みたので報告する。

## 2. 実験

オルトケイ酸エチル (TEOS) をシリカ源として、リンゴ酸を酸触媒およびテンプレートとして用いた。Y-ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5$ 、東ソー) あるいは  $\beta$ -ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37$ 、東ソー) の存在下で TEOS を加水分解し、2層階層構造触媒を調製した。Co-gel 型 3 層階層構造触媒では、この 2層構造触媒存在下で新たに TEOS を加水分解し、GSR 法の補強溶液としてヘキサメチルジシロキサン (HMDS) -無水酢酸 (AA) 混合溶液を添加 50°C で保持し、70°C で密閉乾燥した後、乾燥空気流中、600°C で 3 時間焼成した。Mix 型 3 層階層構造触媒では、2層構造触媒とあらかじめ作製した GSR シリカゲルを混合し、焼成後反応に用いた。2層構造触媒は 2L- $\beta$ (37)(Z50) と 2L-Y(5.5)(Z50)、3層構造触媒は、Co-gel 型が 3L-co-gel- $\beta$ (37)(Z25) と 3L-co-gel-Y(5.5)(Z25)、Mix 型が 3L-mix- $\beta$ (37)(Z25) と 3L-mix-Y(5.5)(Z25) として示した。

触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD、窒素吸脱着、 $\text{NH}_3$ -TPD、TEM および TG-DTA 測定を行った。

接触分解には、キューリー・ポイント・パイロライザー (CPP, JCI-22) を用い、触媒 1.0mg、500°C、LDPE 0.2mg、He 雰囲気 0.6MPa の条件下で反応を行った。液体および気体生成物は直接 GC-FID で分析した。

## 3. 結果と考察

XRD 測定において、すべての階層型触媒で  $\beta$ -ゼオライト および Y-ゼオライトのシグナルが確認され、ゼオライトの結晶構造が維持されていることが分かった。2L および 3L 触媒とすることでゼオライト結晶の減少が認められた。 $\text{N}_2$  吸脱着測定から  $\beta$ -ゼオライト単独および Y-ゼオライト単独と比較して、2L および 3L 触媒の表面積および細孔容積が大きく増加し、触媒構造に 2層構造触媒の小さなメソ孔だけでなく、大きなメソ孔が導入されていることが分かった。さらに、3L

触媒の細孔容積は 2L 触媒のそれよりもはるかに大きく、GSR シリカの存在が寄与していることが分かった。

LDPE の接触分解において、 $\beta$ -ゼオライト含有触媒を用いた場合には、転化率がおよそ 70% に達した。これに対して Y-ゼオライト含有触媒では  $\beta$ -ゼオライトより活性は低く、最も活性の高かった 3L-Y 触媒でも転化率は 54% であった。この傾向は、これまで報告した炭化水素の接触分解の結果と一致した<sup>4)</sup>。Y-ゼオライトは高い水素移行能を示すため、 $\beta$ -ゼオライト系触媒よりも高いパラフィン比率を示した。また、階層構造触媒はゼオライト含有量が少ないため、オレフィン選択性が高くなる傾向を示した。Y-ゼオライトでは Al 含有量が高いが、ゼオライト骨格外に存在する Al も多く、低い活性を示した可能性がある。

ガス状生成物への選択率は、 $\beta$ -ゼオライト含有触媒の方が高く、過分解の進行が示唆された。Y-ゼオライト含有触媒は、ガソリン留分選択性が高く、ゼオライトのマイクロ孔の大きさが生成物選択性に大きく関係していると考えられる。 $\beta$ -および Y-ゼオライト含有触媒いずれの場合も、階層構造とすることでガソリン選択性が向上した。RON 値は、 $\beta$ -ゼオライト含有触媒の方が Y-ゼオライト含有触媒よりも高く、これは前者の方が、オレフィン選択性が高いためと考えられる。

## 4. まとめ

ゲル骨格補強法を用いて調製した 3 層の  $\beta$ -および Y-ゼオライト含有階層構造触媒は、LDPE の接触分解において高い転化率を示し、ガソリン選択性およびガソリン留分中のオレフィン選択性と RON 値を向上させた。

## 参考文献

- 1) K. Mizuno, et al., Selective Formation of p-Xylene in Catalytic Cracking of Low-density Polyethylene Using Simultaneously Generated ZSM-5 and Mesoporous Silica with Gel Skeletal Reinforcement, *Chem. Lett.*, **51**, 1033 (2022).
- 2) S. Matsuura, et al., Catalytic cracking of low-density polyethylene over zeolite-containing hierarchical two-layered catalyst with different mesopore size using Curie point pyrolyzer, *Fuel Process. Technol.*, **227**, 107106 (2022).
- 3) A. Ishihara, et al., Estimation of Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil by a Y Zeolite Containing Two-Layered Catalyst and a Novel Three-Layered Hierarchical Catalyst Using a Curie Point Pyrolyzer Method, *Energy Fuel*, **34**, 7448 (2020).
- 4) A. Ishihara, Preparation and reactivity of hierarchical catalysts in catalytic cracking, *Fuel Process. Technol.*, **194**, 106116 (2019).

\*ishihara@chem.mie-u.ac.jp

みずのこうだい・たなかしゅうま・はしもとただのり・いしはらあつし



(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>)○三浦えり<sup>A</sup>・加茂 徹<sup>B</sup>・酒井 求<sup>B</sup>・松方正彦<sup>A,B,C\*</sup>

## 1. 緒言

日本で年間約 820 万トンの廃プラスチックが排出され、廃プラスチックから化学原料を高い効率で転換できるケミカルリサイクル(CR)に着目が集まっている。我々は、有機溶媒とゼオライト触媒を利用した触媒分解プロセス、および既存の石油精製プロセス(FCC)を併用したCRを考案した。廃プラスチックを C9 以下に直接分解し、分解しきれなかった低分解生成物はFCCにより石化原料まで分解することで、大量のプラスチックを化学品原料へと転換可能である。有機溶媒には石油に含まれる長鎖アルカンの代表として *n*-C16 溶媒、芳香族炭化水素の代表として 1-メチルナフタレン(1-M.N.)溶媒を選定し、汎用性樹脂のポリエチレン(PE)の分解挙動を検討した。

## 2. 実験方法

100 cc 回分式反応器を用いて、PE (Mw~35,000) を5.0 g、溶媒 (*n*-C16、1-M.N.) を20 g、Beta(931-HOA)を1.0 g 反応器に加え、分解を行った。一部の実験では PE を加えず、溶媒と Beta のみで実験を行った。測定条件は、昇温速度10 °C min<sup>-1</sup>で目標温度400 °C まで加熱し、1 h 保持した後、約1 h かけて室温まで冷却した。冷却後ガス生成物を回収し、低級炭化水素の揮発を防止するため反応器を氷水でさらに冷却し、液体生成物の一部を回収した。その後吸引濾過によって固体残渣と触媒を回収した。PE の転化率は反応物中に残存する未反応 PE の重量と原料 PE の重量から求めた。炭化水素の分析方法としては、GC-FID と蒸留 GC、GC×GC を用いて分析を行った。また分解反応後に回収した触媒の炭素析出量を、TG を用いて測定した。

## 3. 実験結果および考察

Fig.1に *n*-C16と1-M.N.溶媒を用いた際の比較、およびそれぞれPE 有りの場合とPE 無しの場合についての生成物収率を示す。ここで、収率の分母を溶媒(20 g)+触媒(1 g)として算出しているため、PE 有り(5 g)の場合には収率の合計値が124%となっている。

*n*-C16を溶媒として用いた場合には PE の転化率が94.1%となり、PE 分解が十分に進行した。また *n*-C16の分解についてもPEの有無に関係なく進行し、PE 無しの場合には97.7%、PE 有りの場合には97.9%となった。ここで PE 有りの収率から無しの収率を差し引いた結果をFig.2の棒グラフ(左軸)に示す。PE 有りの場合にはC5~C9の脂肪族が10 wt%と多く含まれており、PE から化学品原料が得られることが示唆された。さらに、Fig.2の折れ線グラフ(右軸)にPE 有りの場合におけるPEの生成物分布(PE重量に対する収率)を示す。C5~C9の脂肪族と単環芳香族の合計が50.7 wt%となり、PEのおよそ

半分が低級炭化水素に分解されることがわかった。

1-M.N.を溶媒に用いた場合、PE の転化率が71.5%、1-M.N.の転化率が73.4%となり、*n*-C16を用いた場合に比較してPE 転化率が減少した。Fig.2に示す通り、PE 有りの場合には二環芳香族およびC10~C16の脂肪族の割合が多くなった。二環芳香族の大部分は1-M.N.が2-M.N.に異性化したものである。また PE の生成物分布は、C5~C9の脂肪族が15.0 wt%、C10~C28の脂肪族が44.3 wt%となり、*n*-C16と比較して低分解生成物の割合が多くなった。

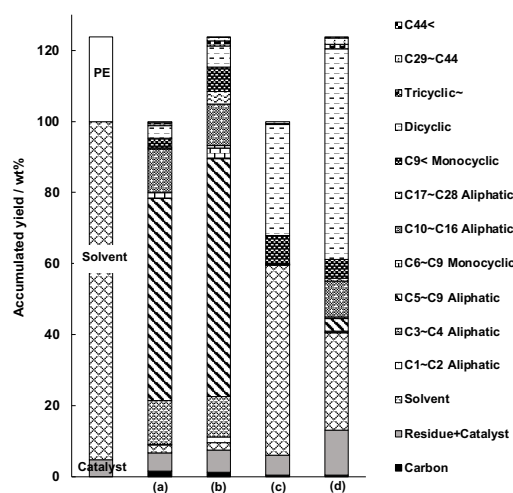


Fig.1 PE decomposition results in *n*-C16 and 1-M.N. over beta.

(a) *n*-C16 + Beta, (b) *n*-C16 + PE + Beta  
(c) 1-M.N. + Beta, (d) 1-M.N. + PE + Beta

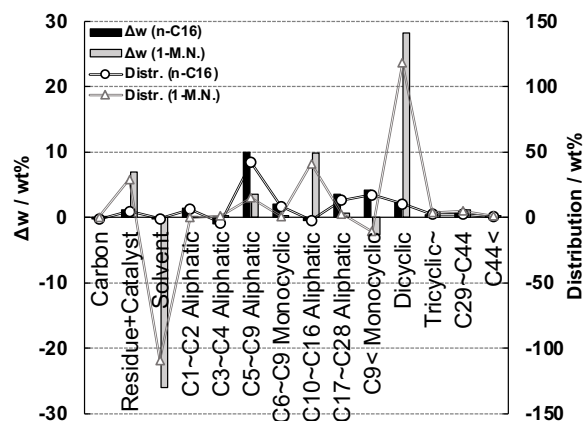


Fig.2 Distribution of decomposition products from PE.

\*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

みうらえり, かもとおる, さかいもとむ, まつかたまさひこ

(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>)○松下真大<sup>A</sup>・加茂 徹<sup>B</sup>・酒井 求<sup>B</sup>・松方正彦<sup>A,B,C\*</sup>

## 1. 緒言

廃プラスチックの処理法として、マテリアルリサイクル(MR)、ケミカルリサイクル(CR)、エネルギーリカバリー(ER)が挙げられ、日本では ER が60%以上を占めている。有機資源を循環利用できる仕組み作りが求められており、我々はCRに着目した。

廃プラスチック中に含まれる忌避物質の除去、流動性の向上を見込み、有機溶媒中に廃プラスチックを溶解し、その後、熱分解・触媒分解によって化学品原料への転換を目指す。本研究では触媒として Beta ゼオライトを使用し、プラスチックとしてはポリプロピレン(PP)を選択した。有機溶媒としては石油に含まれる直鎖アルカンの代表、芳香族炭化水素の代表としてノルマルセタン(*n*-C16)、1-メチルナフタレン(1-M.N.)を使用し、溶媒の種類による PP 転化率、生成物の違いについて検討をした。

## 2. 実験方法

*n*-C16 もしくは 1-M.N.、PP(Mw~370,000)、Beta (TOSOH HSZ-900 931HOA Si/Al=15.1)をそれぞれ 20 g、5 g、1 g を用いて実験を行った。100 cc の回分反応器を用いて、窒素置換後、約 10 °C/min で昇温した。反応器内部が 400 °C に到達した瞬間を反応時間 0 分として、60 分間反応させた。反応後は室温まで冷却し、気体生成物の体積を測定した。反応後の反応器の重量を測定し、内標準物質としてテトラリンを 1.0 g 加えた後、ミニザルトを用いて濾過を行い、液体生成物の回収をした。その後、吸引濾過を行い固体残渣、触媒を回収し、*n*-C5 を用いて溶媒置換を行った。一晩乾燥後、重量を測定し、PP 転化率を算出した。GC-FID にて気体生成物を定量し、蒸留 GC, GC-MS を用いて液体生成物の炭素数分布、脂肪酸族・芳香族の割合を算出した。

## 3. 結果および考察

溶媒、PP 転化率について、(a)*n*-C16+Beta の場合では、*n*-C16転化率は97.7%となり、PP を加えた(b)*n*-C16+PP+Beta の場合では、*n*-C16転化率は96.9%、PP 転化率は97.9%となった。(c)1-M.N.+Beta では、1-M.N. 転化率は48.2%となり、PP を加えた(d)1-M.N.+PP+Beta では、1-M.N.転化率は72.6%、PP 転化率は68.2%となった。これより PP 転化率は *n*-C16を用いた際の方が、1-M.N.を用いた際よりも高いことが分かった。

Fig. 1に示した収率は溶媒+触媒の重量(21 g)を分母とし、それぞれ算出した。(a), (c)(溶媒+触媒)では上限が100%となり、(b), (d)(溶媒+PP+触媒)では約124%が上限となる。Fig.1 (b), (d)を比較した場合、*n*-C16を用いた際は C5~C9の脂肪酸族が主生成物であるが、1-M.N.を

用いた際は二環芳香族が主生成物となり、1-M.N.から2-M.N.への異性化や、PP 分解物による1-M.N.のアルキル化が進行したためと考えられる。

Fig.2に PP 有りの収率から PP 無しの収率を差し引いた結果を示す。右軸に示す生成物分布は、PP 分(収率の差)を分母として、算出した。化学品原料となる C5~C9の脂肪酸族の割合を比較すると、*n*-C16を用いた際は1-M.N.を用いた際よりも割合が高く、PP の約60%が C5~C9の脂肪酸族へ転換された可能性が示された。

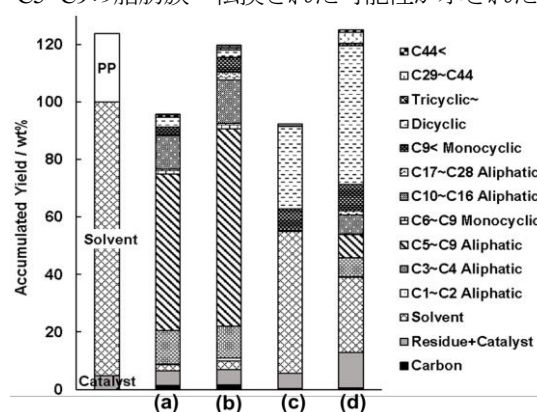


Fig. 1 Product yields for the cases of (a)*n*-C16+Beta (b)*n*-C16+PP+Beta (c) 1-M.N.+Beta (d) 1-M.N.+PP+Beta

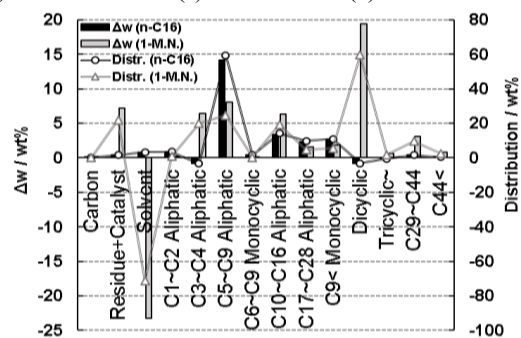


Fig. 2 Product distribution in comparison of the cases with and without PP for each solvent

## 4. 結論

PP 転化率、PP 由来と考えられる生成物割合は溶媒によって大きく変化した。PP 転化率は、溶媒に *n*-C16 を用いた方が、1-M.N.を用いた場合に比べて高いことが分かった。1-M.N.を用いた際は、アルキル化により PP からの C5~C9の脂肪酸族への転換率が減少するが、*n*-C16を溶媒として用いた際は PP の大部分が C5~C9の脂肪酸族へ転換される可能性が示された。

\*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

まつしたまひろ, かもとおる, さかいもとむ, まつかたまさひこ

## 1. 緒言

メチルシクロヘキサン/トルエン系キャリアを用いる水素の貯蔵・輸送技術の課題の一つに、メチルシクロヘキサン/トルエンの繰返し利用により蓄積するシクロペンタン類(CPs)の分離除去があるが、これらの沸点はメチルシクロヘキサンやトルエンの沸点と近いいため、蒸留での分離に伴うエネルギー消費量の削減が求められている。当社では、蒸留に代わる分離除去技術の確立を目指し、ゼオライト触媒による水素化分解により、CPs を軽質ガス等に変換し、水素キャリアから分離除去する新技術を開発中である。

本研究では、独自に開発した MFI 型ゼオライトをベースとする水素化分解触媒の優れた触媒工学的特性について発表する。

## 2. 実験方法

Al-MFI ゼオライト(Si/Al = 19.9 [mol/mol])と Ga-MFI ゼオライト(Si/T = 17.8, Ga/T = 0.94, Al/T = 0.06, T = Ga + Al [mol/mol])を水熱法により合成し<sup>2,3)</sup>、各種のキャラクター化(XRD, XRF, MAS-NMR, NH<sub>3</sub>-TPD)を行った。更に、機械的強度の向上と圧力損失を低減する目的から、Al-MFI および Ga-MFI と SiO<sub>2</sub>バインダー(AEROSIL380)を混合して押出し成形法により円筒状に複合化し(1.0 mmφ, ゼオライト65 wt%, バインダー35 wt%)、反応試験用の触媒試料として調製した。

上記の Al-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒および Ga-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒を用いて、固定床流通式装置によりメチルシクロヘキサン脱水素反応後の生成物に含まれるシクロペンタン類(CPs)の水素化分解反応を実施した。トルエン溶液(Toluene: 96.3 wt%, MCH: 2.2 wt%, CPs: 0.54 wt%, Others: 0.96 wt%)と水素からなる混合物(H<sub>2</sub>/TOL 比≒3 [mol/mol])を反応原料とし、所定の条件下(325-375°C, 0.30 MPa, LHSV 6.0 h<sup>-1</sup>)で水素化分解反応を行った。生成物の GC 分析により原料中のシクロペンタン類の削減率と水素キャリア(MCH + TOL)の損失率を触媒性能の指標とした。また、Ga-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒については、所定の条件下(350°C, 0.30 MPa, LHSV 4.5 h<sup>-1</sup>)での長期間反応試験により、安定性の評価も併せて実施した。

## 3. 実験結果および考察

図1は Al-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒及び Ga-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒により、MCH 脱水素反応の生成物に含まれる微量の CPs(0.54 wt%)を水素化分解した際の初期性能の比較である(分解生成物は主に軽質ガス(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)。反応原料中にはトルエンと未反応 MCH が共存し、これらの成分も副反応を起こすため、水素キャリア(MCH + TOL)の損失が発生する。従って、本研究では水素キャリアの反応による損失分を極力抑えつつ、CPs を選択的に水素化分解・削減できる触媒が望まれる。Al-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒は水素化分解活性が高いために、CPs の削減率は21-47%

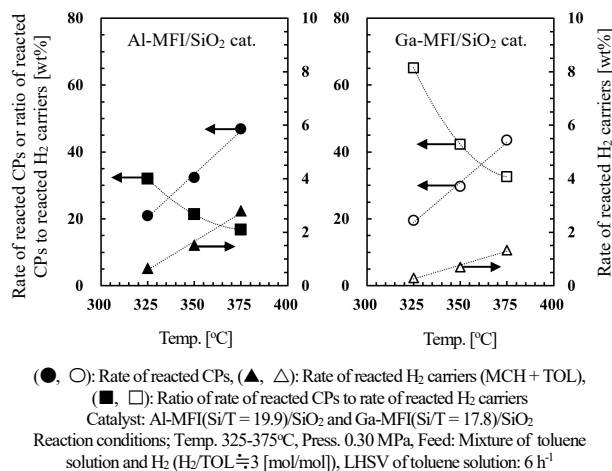


Fig. 1 Comparison of catalytic hydrocracking performance of Al-MFI/SiO<sub>2</sub> & Ga-MFI/SiO<sub>2</sub> catalysts

に達するものの、キャリアの損失も大きくなった(0.7-2.8%)。一方、Ga-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒はキャリア損失分を0.3-1.3%と低く抑えつつも、高い CPs 削減率(20-44%)を与えた。CPs の水素化分解に対する選択性(CPs 反応率/水素キャリア反応率として定義、図中の■□)は、Al-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒の約2倍となり、高選択的に CPs を水素化分解する触媒であることがわかった。Ga-MFI は Al-MFI よりも適度に酸強度が弱められ、共存する MCH の分解や TOL の重合等の副反応を抑えることで、CPs が選択的に水素化分解されたものと考えられる。また、Ga-MFI/SiO<sub>2</sub>触媒の性能は少なくとも1,200時間持続し、優れた安定性を持つことも確認された(図2)。

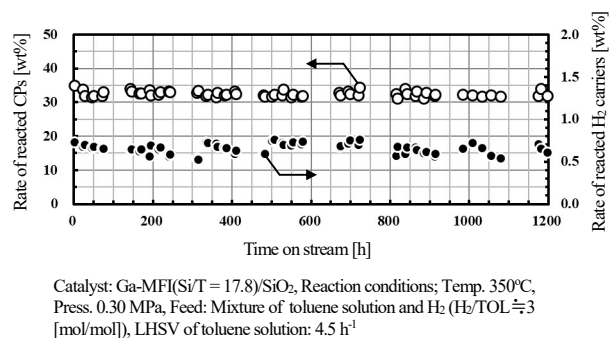


Fig. 2 Time courses of catalytic hydrocracking performance of Ga-MFI/SiO<sub>2</sub> catalyst

## 参考文献

- 1) 岡田佳己, 水素エネルギーシステム, **46**(2), 116 (2021).
- 2) 程島 真哉, ゼオライト学会誌, **36**(1), 1 (2019).
- 3) S. Hodoshima, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **64**(2), 37 (2021).

\*程島 真哉, E-mail: hodoshima.shinya@chiyodacorp.com  
ほどうし ましんや, かない りゅういち, もとみや あづさ, いまがわ けんいち



(横浜国大院理工<sup>A</sup>・横浜国大理工<sup>B</sup>・横浜国大院工<sup>C</sup>)○志村泰充<sup>A</sup>・  
西村京輔<sup>A</sup>・北川拓也<sup>B</sup>・稲垣怜史<sup>C</sup>・窪田好浩<sup>C</sup>

## 1. 緒言

近年、CO<sub>2</sub>の有効利用とカーボンニュートラルを目指す取り組みとして、CO<sub>2</sub>の還元で得た CO とグリーン水素を原料とする Fischer-Tropsch (FT) 反応により、液体燃料を合成する試みがある。FT 反応における生成物は Anderson-Schulz-Flory 則に従い、wax 成分の割合が多くなる<sup>1)</sup>ために流動性が低下することが課題となっている。そのため、生成した長鎖のパラフィンから航空機や船舶等で今後も高い需要が見込まれる液体の炭化水素 (C<sub>5</sub>–C<sub>19</sub>) に変換することが求められている。また、生成物分布を制御するためにはゼオライト系触媒の併用が有効である。また、当研究室では YFI という新規骨格構造を有するゼオライト YNU-5 の合成に成功した<sup>2)</sup>。YNU-5 は ZSM-5 に比べて高い酸強度を有することがわかっている<sup>3)</sup>。

そこで本研究では、ゼオライトと水素化・脱水素触媒である Pt/SiO<sub>2</sub> を組み合わせて二元機能触媒とし、H<sub>2</sub> 共存下でのヘキサンとドデカンの接触分解に適用した。酸強度の異なるゼオライトを反応に用い、FT 反応の作動温度範囲を含む 180–400°C における固体酸触媒性能を比較した。

## 2. 実験

YNU-5 は既報<sup>2,4)</sup>に基づき、125 mL オートクレープを用いて 160°C、4 日間、静置条件で水熱合成した。ろ過、洗浄、乾燥後に 550°C で 6 時間焼成した。次いで、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>-YNU-5 を得た。

触媒反応にはゼオライトと市販の Pt/SiO<sub>2</sub> を 2:1 の重量比で物理混合し、500–600 μm に整粒したものを用いた。

各触媒反応は常圧固定床流通反応装置を用いて実施した。ヘキサンの接触分解では、反応管に触媒を 150 mg 充填し、He 流通下 550°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 180–400°C で TOS はそれぞれ 2 min まで行い生成物はオンラインの GC (FID) で分析した。

ドデカンの接触分解では、反応管に触媒を 120 mg 充填し、He 流通下 450°C で 30 min 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 22.6 kPa とした。反応は 180, 200, 250, 300°C でそれぞれ TOS = 3 min まで行った。反応開始後、生成物は–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<sup>5)</sup>。

## 3. 結果と考察

ヘキサンの接触分解で YNU-5 を触媒とすると、300°C に昇温するだけでクラッキングが顕著になった。一方、

ZSM-5 を触媒とすると 300°C 以下では異性化のみが進行し、クラッキングが進行するには 350°C への昇温が必要であることがわかった。YNU-5 のより高い酸強度を反映する結果であると考えられる。

ドデカンの接触分解の結果を Fig. 1 に示す。YNU-5 の系では 200°C でクラッキングが進行し C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub> 成分に加えて C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> の低級炭化水素が生成し、全収率は 21% となった。炭素析出量は非常にわずかであった。これは、YNU-5 に特有の強い酸点により、カルベニウムイオン、シクロプロピルカチオンの生成や β 切断などが促進された一方で反応温度が低く環化・脱水素は進行しなかったためと考えられる。反応温度を上げると環化反応も進行し、炭素析出による失活が見られた。一方、ZSM-5 の系では 200°C のときは異性化のみが進行し、クラッキングはほとんど起こらなかったが、300°C まで昇温するとクラッキングが進行し、全収率は 30% となった。また、300°C では炭素析出はみられなかった。

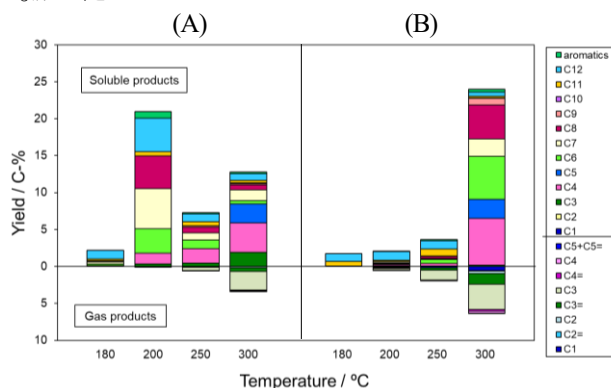


Fig. 1 Product yields in the catalytic cracking of dodecane at 180–300°C over (A) YNU-5 (Si/Al = 9.4) + Pt/SiO<sub>2</sub>, and (B) ZSM-5 (Si/Al = 15) + Pt/SiO<sub>2</sub>.

本発表内容は、NEDO の委託事業として行った研究成果である。ここに謝意を表する。

## 参考文献

- 1) H. Schulz, *Appl. Catal. A: General*, **186**, 3–12 (1999)
- 2) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989–7997 (2017)
- 3) N. Katada *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **330**, 111592 (2021)
- 4) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66–74 (2019)
- 5) I. Shimada *et al.*, *Catalysts*, **5**, 703–717 (2015)

\*窪田好浩 E-mail: [kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp](mailto:kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp)  
しむらやすみつ・にしむらけいすけ・きたがわたくや・  
いながきさとし・くぼたよしひろ

# Pt 担持ゼオライト触媒による長鎖ノルマルパラフィンの水素化異性化・分解反応の制御 —各種ゼオライトへのアルカリ金属担持効果—

(東工大<sup>A</sup>・京大<sup>B</sup>)○木村健太郎<sup>A</sup>・雑賀隆志<sup>A</sup>・土屋匠<sup>A</sup>・藤埴大裕<sup>B</sup>・  
多湖輝興<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

現在、バイオマスである油脂由来の直鎖炭化水素(炭素数: 16~18)を航空燃料等に使用できるイソパラフィン(炭素数: 10~15)に変換する手法が注目されている。本反応系では、脱水素・水素化能を持つ Pt 等の貴金属と異性化・クラッキング能を持つゼオライト等の固体酸を複合した二元触媒が用いられるが、直鎖炭化水素を異性化しつつ、炭素数を3~5個のみ減少させる触媒性能が必要とされる。そのため、水素化異性化反応とクラッキング反応の精密な制御が求められる。

われわれは、Pt/MFI ゼオライト触媒に対して MgO を担持することで、炭素数12の *n*-パラフィンから3~5個減少させたイソパラフィン(*iso*-C<sub>7-9</sub>)へ直接変換できることを明らかにした<sup>1)</sup>。しかし、*n*-C<sub>12</sub>の異性化およびクラッキング反応に対するゼオライト骨格の影響、および各ゼオライトへの MgO 添加効果が不明確であった。本研究では、三次元細孔を持つ MFI, BEA, FAU 型のゼオライトを採用し、それらのゼオライトに Pt, MgO を担持することで *n*-C<sub>12</sub>から *iso*-C<sub>7-9</sub>への生成経路に与える効果について検討した。

## 2. 実験

MFI 型ゼオライト(Si/Al 比=200)は、所定濃度の TEOS, アルミニウムイソプロキシド, TPAOH, NaCl を混合し、その母液を150℃, 3日間水熱処理を行い、遠心分離・乾燥・焼成することで調製した。この MFI ゼオライトに Pt 0.5 wt%を担持後(Pt/MFI), さらに MgO を任意の量、含浸担持し(Pt-Mg/MFI), 反応に用いた。また、BEA, FAU ゼオライト(Si/Al 比=50, 15)は東ソー製のゼオライトを用い、MFI 同様の方法にて Pt-Mg/BEA, Pt-Mg/FAU を調製した。また、酸点の性状としてはアンモニア TPD により分析を行った。

長鎖 *n*-パラフィンの水素化異性化・分解反応は、常圧固定床流通式反応器を用いて行った。反応原料の *n*-C<sub>12</sub>(ドデカン)は H<sub>2</sub>および N<sub>2</sub>ガス同伴のもと、所定量の触媒を充填した反応器に供給した。この供給ガス中の H<sub>2</sub>/*n*-C<sub>12</sub>モル比は13, 接触時間は W/F= 0.05~1.6 [(g-cat)・h/(g-*n*-C<sub>12</sub>)], 反応温度は250℃, 反応時間は1時間とした。目的生成物は *iso*-C<sub>7-9</sub>とし、*iso*-C<sub>12</sub>(分岐鎖が1つ: *MonoB*-C<sub>12</sub>, 2つ以上: *MultiB*-C<sub>12</sub>)と *n*-C<sub>7-9</sub>を中間生成物, C<sub>3-6</sub>を過分解生成物とした。

## 3. 結果および考察

MFI, BEA, FAU および MgO を含浸させた各ゼオライトの NH<sub>3</sub>-TPD プロファイル図1に示す。なお、アンモニア脱離速度のピーク温度の高さは酸強度の強さを示

す。MgO を担持すると、MFI は0.12から0.06 mmol/g, BEA は0.23から0.21 mmol/g, FAU は0.53から0.44 mmol/g に酸点量が減少した。また、MFI と BEA においては MgO を担持しても酸点の強度への影響が少ないことが示唆される。

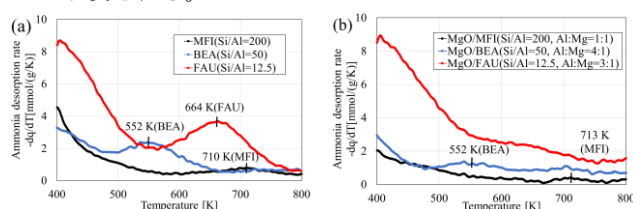


図1. NH<sub>3</sub>-TPD プロファイル (a)MFI, BEA, FAU, (b) MgO/MFI, MgO/BEA, MgO/FAU

図2には、反応速度解析により反応経路別に算出し、*iso*-C<sub>7-9</sub>の収率を記載した。なお、反応経路およびそれらの反応速度定数は参考文献と同様に設定することで各反応速度定数を決定した<sup>2)</sup>。また、MgO を担持することで *iso*-C<sub>7-9</sub>から C<sub>3-6</sub>へのクラッキングが抑制された。*n*-C<sub>12</sub>から *iso*-C<sub>7-9</sub>を生成する過程においては異性化炭化水素が拡散しやすい12員環(BEA, FAU)の方が10員環(MFI)に比べ優位であると考えられる。また、BEA と FAU の結果を踏まえるとゼオライト骨格構造および酸強度が異性化とクラッキングの回数に影響を与えることが示唆される。

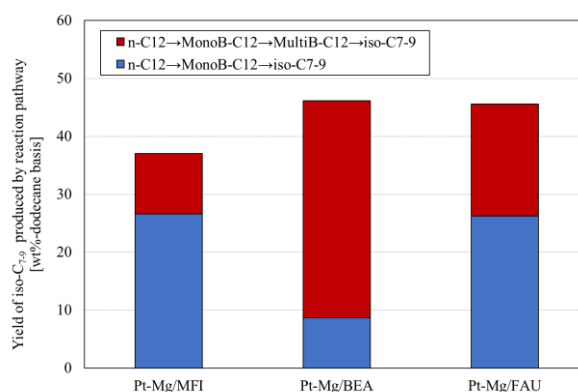


図2. *n*-C<sub>12</sub>から得られた *iso*-C<sub>7-9</sub>の収率(転化率: 99%)

## 参考文献

- 1) Fujitsuka *et al.*, Journal of the Japan Petroleum Institute, **63**, 297-307 (2020).
- 2) 木村健太郎, 第53回秋季大会化学工学会, DJ220 (2022)

\*tago.t.aa@m.titech.ac.jp

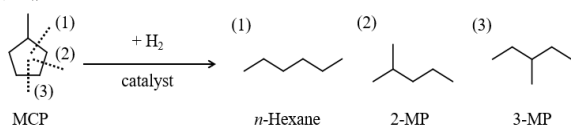
きむらけんたろう・さいかたかし・つちやたくみ・ふじつかひろやす・たごてるおき

(横浜国大院理工<sup>A</sup>・横浜国大理工<sup>B</sup>・横浜国大院工<sup>C</sup>)○前川 裕城<sup>A</sup>・若月 陸人<sup>B</sup>・稲垣 怜史<sup>C</sup>・窪田 好浩<sup>C\*</sup>

## 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挙げられる。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) 類が微量に副生し系内に少しずつ蓄積することが課題となっている。課題解決の過程で我々は、過剰量の MCH が存在する系でメチルシクロペンタン (MCP) を Ir/SiO<sub>2</sub> 触媒が高選択的に加水素分解できることを見出している<sup>1)</sup>。

最近、Si-ITQ-1 (MWW) の水熱合成の際に IrCl<sub>3</sub> とエチレンジアミン (en) を加えることで、Ir 錯体を ITQ-1 のマイクロ孔内に高分散に配置できることが Corma らのグループから報告されている<sup>2)</sup>。本研究ではこの手法に倣って Ir 含有 ITQ-1 の水熱合成を行い、有機 SDA 除去の処理条件について検討した。また調製した Ir/ITQ-1 を触媒として、MCH 過剰存在下での MCP の選択的な加水素分解を実施してその触媒性能を評価した。



## 2. 実験

ITQ-1(P)の水熱合成には、シリカ源として Cab-O-Sil M7D、有機 SDA としてヘキサメチレンジアミンと 1-trimethylammonioadamantane hydroxide (TMAdaOH) 水溶液を用いた。また IrCl<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O と en を加えた系の合成も行った。この原料混合物のモル組成は SiO<sub>2</sub> : TMAda<sup>+</sup> : HMI : H<sub>2</sub>O : IrCl<sub>3</sub> : en = 1.0 : 0.25 : 0.31 : 44 : 0.0034 : 0.11 とした。水熱合成は 125 mL オートクレープを用いて 170°C、6 日間、20 rpm で実施した。水熱合成後にはろ過、洗浄を経てから 80°C で乾燥して固体生成物を回収した。これを Ir/ITQ-1(P)と呼ぶこととする。

Ir/ITQ-1(P)を既報<sup>2)</sup>に従って 560°C で焼成してから、H<sub>2</sub> 流通下 400°C で 5 h の還元処理を経て Ir/ITQ-1\_cal\_H<sub>2</sub>を得た。これとは別に Ir の加水素分解能を利用して、Ir/ITQ-1(P)を H<sub>2</sub> 流通下 400°C で 5 h 処理することにより、Ir 種の還元と SDA の除去を一挙に行い、Ir/ITQ-1\_H<sub>2</sub>を得た。

MCP および MCH の加水素分解は固定床流通反応装置を用いて実施した。400 kg/cm<sup>2</sup> で加圧成型し、500–600 μm に整粒した触媒 100 mg を石英管に充填し、H<sub>2</sub> 流通下 400°C で 1 h、前処理を行った。反応では H<sub>2</sub> : MCP : MCH = 28 : 0.1 : 0.9 の混合ガスを触媒層に供給し、200°C で TOS = 185 min まで行った。生成物を 60 min おきにサンプリングし、GC (FID) で分析した。

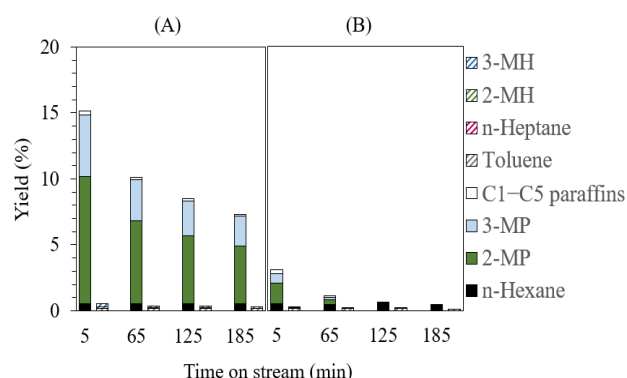
## 3. 結果と考察

粉末 X 線回折より、Ir/ITQ-1 の焼成・還元処理後も MWW の結晶構造が保たれていることを確認した。また Ir/ITQ-1\_H<sub>2</sub> の TG 分析より、400°C の H<sub>2</sub> 流通処理で Ir/ITQ-1(P)に含まれる SDA が除去さ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 の平均粒子径を示す。Ir/ITQ-1\_cal\_H<sub>2</sub> では 15 nm という粗大な Ir 粒子が生じていた。それに対して Ir/ITQ-1\_H<sub>2</sub> では、0.9 nm と非常に小さい Ir ナノ粒子として担持されていた。水熱合成直後の Ir/ITQ-1(P)では、焼成することで Ir 前駆体が凝集する一方で、焼成せずに H<sub>2</sub> 還元処理をすると、Ir の前駆体がゼオライトのマイクロ孔内に高分散に存在し、H<sub>2</sub> 処理ではシントラリングが起こりにくいためと考えられる。

Fig. 1 に MCH 共存下での MCP の加水素分解の反応結果を示す。MCH が過剰に存在する系においても、MCP の加水素分解に対して高い活性と選択性を示すことがわかった。また、Ir/ITQ-1\_H<sub>2</sub> は Ir/ITQ-1\_cal\_H<sub>2</sub> と比較して高い活性を示した。これは Ir/ITQ-1\_H<sub>2</sub> では、Ir がゼオライトのマイクロ孔内に高分散に担持されているためと考えられる。

Table 1 Mean particle diameter of Ir supported on ITQ-1

Catalyst	Metal content (μmol/g)	Diameter <sup>a</sup> (nm)
Ir/ITQ-1_H <sub>2</sub>	52	0.9
Ir/ITQ-1_cal_H <sub>2</sub>	52	15.0

<sup>a</sup>. Determined by CO chemisorption method.Fig. 1 Hydrogenolysis of MCP in the presence of excess MCH at 200°C over (A) Ir/ITQ-1\_H<sub>2</sub> and (B) Ir/ITQ-1\_cal\_H<sub>2</sub>.

1) 稲垣ら, 第 52 回石油・石化討論会 講演要旨集, 1C17 (2022)

2) L. Liu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 15695 (2020)

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

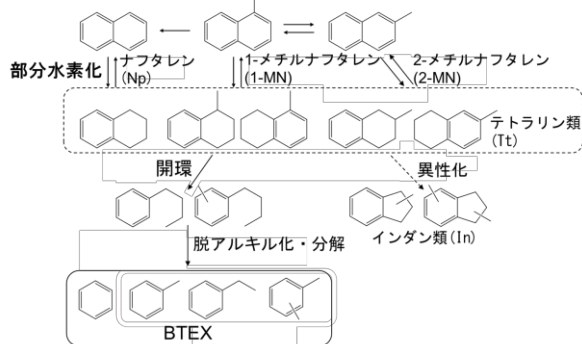
まえかわ ゆうき, わかつき りくと, いながき さとし, くぼた よしひろ



(鳥取大工)○関野紗矢香・菅沼学史・辻悦司・片田直伸\*

## 1. 緒言

減圧軽油の流動接触分解で副生する分解軽油(LCO)を BTEX (ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, キシレン)へ変換できれば, 化成品原料やガソリンに利用されるので石油の有効利用率が向上する. LCO に多く含まれるナフタレン環は担持 Mo 触媒による部分水素化でテトラリンに変換できる<sup>1)</sup>. さらにテトラリンの開環によりブチルベンゼンが生成した後, 脱アルキル化または分解により BTEX が得られる. アルミノシリケート触媒によるテトラリン転換反応において Beta ゼオライト (以後, Beta と表記) が比較的高い BTEX 収率を示したが, 副生成物収率の方が高かった<sup>2)</sup>. Beta に Mo を担持すると BTEX 収率が増加した. これはテトラリンから生じた中間体のカルベニウムカチオンに Mo から水素が供給され, 副反応が抑制されたためである. このような機能をもつ Mo はナフタレン環の部分水素化も進行し, テトラリン類を経て BTEX が生成すると考えた. 本研究では Mo/Beta を触媒として1-メチルナフタレン (1-MN) やナフタレン (Np) の部分水素化・開環による BTEX の生成反応を固定床流通反応装置で行った (スキーム1).



スキーム1 ナフタレン類の部分水素化・開環

## 2. 実験

Beta (Si/Al<sub>2</sub> = 28, HSZ-930NHA, 東ソー) 上に Mo 担持量が10 wt%となるように(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>・4H<sub>2</sub>O 水溶液を含浸した. 蒸発乾固後に110 °C で一晩乾燥し, 500 °C で4 h 空気焼成し触媒を調製した. 以後10-Mo と表記する. ミクロ細孔容積は-196 °C での N<sub>2</sub> の毛細管凝縮量から算出し, 酸性質は NH<sub>3</sub> IRMS-TPD 法<sup>3)</sup>で測定した. 固定床流通式反応器に触媒0.2 g を詰めて後述の流速の H<sub>2</sub> 流中で550 °C で1 h 前処理後, 450 °C まで降温し, テトラリン転換反応では H<sub>2</sub> 流速134 mmol h<sup>-1</sup>, 全圧4 MPa,  $W_{cat}/F_{tetralin} = 12$  g h mol<sup>-1</sup>で, 1-MN および1-MN+Np 転換反応では H<sub>2</sub> 268 mmol h<sup>-1</sup>, 1-MN 反応では全圧4 MPa,  $W_{cat}/F_{1-MN} = 13$  g h mol<sup>-1</sup>で, 1-MN+Np 反応では全圧5 MPa,  $W_{cat}/F_{1-MN+Np} = 13$  g h mol<sup>-1</sup> (1-MN/Np モル比 = 3)で原料/H<sub>2</sub>混合気体を供給した. 生成物は氷温で回収し, FID-GC で分析した.

## 3. 結果と考察

ゼオライト重量当たりのミクロ細孔容積は Mo を担持すると0.22 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>から0.16 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>へ, Brønsted 酸量は0.83 mol kg<sup>-1</sup>から0.63 mol kg<sup>-1</sup>へ減少したことから, Mo はゼオライトのミクロ細孔を一部閉塞するようにクラスターを形成したと推測される.

表1に各反応における流通時間3-5 h の平均転化率と収率を示す. テトラリン転換反応における転化率は10-Mo で96%に達した. Beta では副生成物の Np とインダン類 (In) が多かったが, 10-Mo では BTEX 収率は62%と高く, 副反応が抑制された. 1-MN 転換反応における転化率は Beta では75%を示したが水素化はあまり進行せず, 1-MN から2-MN への異性化が主に進行した. 10-Mo では転化率が97%と高く, BTEX 収率も高く, 部分水素化が進行し, 生成したテトラリン類 (Tt) の脱アルキル化や分解が速やかに進行し BTEX が生成した (スキーム1). Others (非捕集分と GC 非検出分) も多かったが, 主に<C6 成分を示し, BTEX 生成過程でのアルキル鎖の分解で生じたと考えられる. 10-Mo による1-MN+Np 転換反応では, 全圧4 MPaにおいて1-MN+Np 転化率が時間と共に低下したが, 5 MPa では転化率は低下せず98%を示し, BTEX 収率は53%だった. Ni<sub>2</sub>P/Beta による Np の部分水素化は1-MN より非常に遅いと報告されているが<sup>4)</sup>, 10-Mo では Np の部分水素化も速いことが示された. このように, Mo/Beta はナフタレン類の部分水素化に対して高い触媒活性を持ち, その後テトラリン類が開環され高い BTEX 収率を示すことがわかった.

表1 各反応における流通時間3-5 h の平均転化率と収率

反応基質	触媒	転化率 (%)	収率 (%)						
			BTEX	Np	2-MN	AN <sup>1)</sup>	In	Tt	Others
テトラリン	Beta	82.1	22.5	14.9	<1	<1	19.5	-	25.4
	10-Mo	96.3	62.2	6.6	<1	<1	4.8	-	22.7
1-MN	Beta	74.6	1.7	4.6	54.3	5.2	<1	<1	9.0
	10-Mo	96.7	46.3	3.7	6.8	10.8	<1	<1	28.7
1-MN + Np	10-Mo	98.1 <sup>2)</sup>	52.8	-	1.6	2.8	<1	<1	41.0

\*1 アルキルナフタレン収率を示し, その割合の大部分はジメチルナフタレンである.

\*2 転化率 = 1-(1-MNとNpの回収量[mol]) / (1-MNとNpの供給量[mol])

1) M. Pang, *et al.*, Appl. Catal. A: Gen., **490**, 146 (2015).2) K. Nakajima, *et al.*, React. Chem. Eng., **5**, 1272 (2020).3) N. Katada, Mol. Catal., **458**, 116 (2018).4) Y. Kim, *et al.*, J. Catal., **351**, 67 (2017).

\*片田直伸, katada@tottori-u.ac.jp

せきのさやか・すがぬまさとし・つじえつし・かただなおのぶ

(東工大物質理工)○後藤秀和・浅海礼智・阿比留諒輔・木村健太郎・多湖輝興\*

## 1. 緒言

金属触媒や金属酸化物触媒は、金属粒子外表面の欠陥、ステップなどが活性点であると考えられている。そのため金属粒子は、一般的に小粒径であるほど触媒活性が高い。一方で、粒子が小さいほど容易に凝集・シンタリングしてしまい、耐久性が課題となる。当研究室ではゼオライトによって被覆された金属ナノ粒子は、反応基質との接触を維持しつつ凝集を抑制することを見出した。そこで、低価格かつナノ粒子の高い触媒活性を期待されながらも凝集が課題であった銀(Ag)をゼオライトで被覆した Ag@MFI の合成条件を検討し、実用的な Ag 触媒を開発した<sup>1,2)</sup>。

## 2. 実験

コロイダルシリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを混合した懸濁液に、硝酸銀水溶液を添加した。同混合液にアスコルビン酸、およびテトラプロピルアンモニウムイオンをテンプレートとして、140～160℃で48～144時間水熱合成した。内包した Ag 担持量は0.5～1.5 wt%の担持量を検討した。得られた結晶は焼成によりテンプレートを除去したのち、希硫酸を用いて H<sup>+</sup>型とした。また触媒評価には、焼成前に熱濃硫酸処理し結晶外表面の Ag を除去した試料、およびイオン交換した Ag<sup>+</sup>-MFI も評価した。

触媒反応は常圧・固定床流通反応装置にて実施し、生成物はオンラインの GC により分析した。窒素ガスで希釈したエタンを750℃で反応させ、エタンの転化率と脱水素生成物、および逐次反応生成物収率から、触媒活性を評価した。

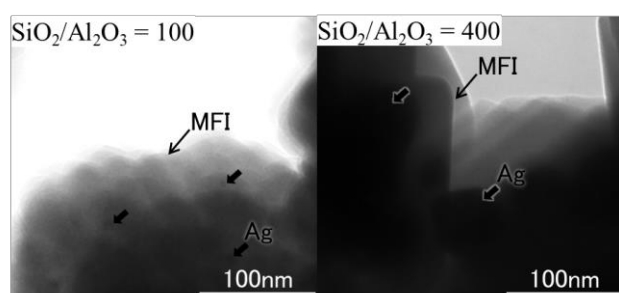


図1. Ag@MFI の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による比較

## 3. 結果

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100と400での合成の TEM 観察結果を図1に示した。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100では約2nmの Ag ナノ粒子が結晶径50nm 程度の MFI に内包されている様子が確認された。一方で SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 400では100nm程度の Ag 粒子が数100nm の MFI 結晶外表面に存在することが確認され、かつ MFI 結晶の c 軸方向の発達を確認された。XRD の結果からは、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 400では Ag の回折が観測された。一方で SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100では Ag の回折が確認されず、さらに合成時間を144時間に延ばした場

合でも Ag の回折は確認されなかった。また、固形分20%の合成条件では Ag の回折は観測されなかったが、10%まで水を増やした条件では Ag の38.2° 付近の回折強度は増していた。

固定床流通反応装置を用いて750℃で270 min 反応した後の触媒の TEM 観察結果(図3)から、触媒反応後も2 nm 程度の Ag 粒子が存在していた。一方で Ag イオン交換 MFI では結晶外表面への Ag の凝集が確認された。

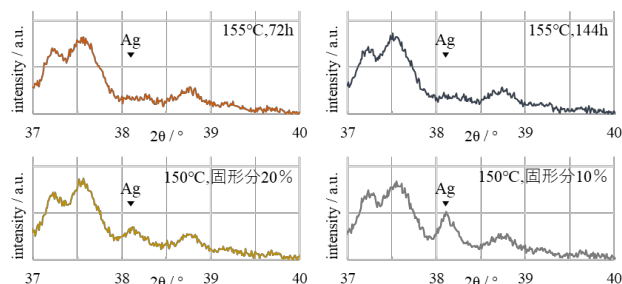


図2. 水熱合成条件による Ag 状態評価 (XRD)

## 4. 考察

TEM 観察による Ag の粒子径と XRD の回折強度に相関が確認された。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比較から、MFI の結晶性が Ag の内包には重要であると考えられた。一方で144時間の合成で Ag 粒子が成長していないが、これは固形分20%と濃厚な合成母液を使用しているために、MFI の溶解・再析出が抑制されたと考えられる。また、固形分10%では Ag が析出していることから、MFI の溶解再析出を抑制することが重要だと考えられる。

反応後に Ag@MFI では Ag が粒子径を維持していたことから、ゼオライト内に固定化された Ag 粒子は熱安定性が向上することが明らかになった。

## 5. 結論

Ag を微粒子としてゼオライトで被覆することで、700℃の反応後にも Ag 微粒子を維持することができた。Ag 微粒子の内包は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比、合成時の水量の影響を大きいことが明らかになった。

当日は触媒評価の比較を含め、詳細に報告する。

## 参考文献

- Guangfu Liao, Jiasheng Fang, Qing Li, Sihang Li, Zushun Xu, and Baizeng Fang, *Nanoscale*, **11**, 7062 (2019).
- S. Raj *et al.*, *Materials Letters*, **117**, 116–119 (2014).

\*tago.taa@m.titech.ac.jp

ごとうひでかず・あさみらいち・あびるりょうすけ・きむらけんたろう・たごてるおき

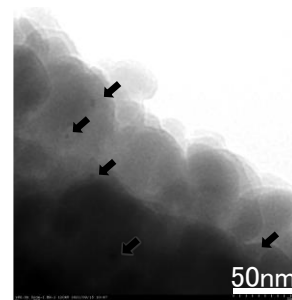


図3. 反応後の触媒

## 1. 緒言

ベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) は石油化学産業における重要な物質である。従来はナフサの水蒸気分解により製造されてきたが<sup>1)</sup>、資源枯渇などの社会的背景に伴い、天然ガスに豊富に含まれるエタンから直接 BTX を生成するエタンの脱水素芳香族化 (EDA) 反応が注目されている。それに伴い、EDA 反応に向けたゼオライト触媒開発が現在盛んに行われている。EDA 反応の触媒として、MFI 型ゼオライト (ZSM-5) が広く用いられる。MFI 型ゼオライトはその細孔径がベンゼン環とほぼ同等であることから、高い BTX 選択性を示す。特に  $\text{Zn}^{2+}$  でイオン交換した ZnZSM-5 は最も活性が大きく<sup>2)</sup>、エタンから BTX への反応を促進するとの報告がある。しかし ZnZSM-5 では、Al 由来の強酸点によりコークが生成し、急速に失活が起こる。この問題の解決策の一つとして、ゼオライト粒子内の拡散性の制御がなされてきた。ゼオライトのミクロ孔は、細孔径が小さく拡散抵抗が大きい。そこでメソ孔の導入や微粒子化によって拡散性を向上させ、EDA 反応において触媒寿命を向上させている<sup>3)</sup>。またゼオライトの酸性質の制御も行われている。過剰な Al 由来の強酸点の弱酸化を行い<sup>4)</sup>、EDA 反応において触媒寿命を向上させている。そこで本研究では、EDA 反応の触媒として、Mg と Zn を導入した ZSM-5 を合成した。この触媒では細孔内の Zn により、エタンから選択的に BTX への変換を進行させ、そして Mg による酸点の除去およびメソ孔による拡散性の向上により、コーキングが抑制されると期待した。

## 2. 実験方法

まず Mg の 5 wt% に相当する量の硝酸マグネシウム 6 水和物 0.2625 g を、0.8 mL の水に溶解させた。その後、市販の HZSM-5 (TOSOH,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.9$ ) 0.5 g を溶液に加えた。得られた混合物を、90 °C 乾燥器内で乾燥させ、5 °C/min, 550 °C, 5 h 空気中で焼成し、Mg/HZSM-5 を得た。得られた Mg/HZSM-5 と硝酸亜鉛 6 水和物と水を 3:6:200 の重量比で調整した前駆溶液を 80 °C で一晩攪拌した。その後得られたサンプルを回収し、遠心分離機を用いて脱イオン水で、11000 rpm の条件で 3 回洗浄し、90 °C で乾燥させた。乾燥させたサンプルを 5 °C/min, 550 °C, 5 h 空気中で焼成し、Mg/ZnZSM-5 を得た。比較として、HZSM-5 対して Zn イオン交換したもの (ZnZSM-5) も調製した。

得られたサンプルのキャラクタリゼーションとして XRD, SEM, EDX,  $\text{N}_2$  吸着, TEM, STEM,  $\text{NH}_3$ -TPD,  $\text{CD}_3\text{CN}$  吸着 FT-IR および  $\text{CO}_2$ -TPD 測定を行った。また触媒性能評価のため EDA 反応試験を実施し、試験後に TG 測定を行った。反応試験は大気圧固定床流通型反応器を用い、 $W/F=7.5 \text{ g h/mol}$ , 反応温度 873 K, キャリアガス (He) 流量 1.86 ml/min, エタン流量 2.60 ml/min の条件で行った。

## 3. 結果と考察

XRD 測定の結果から、全てのサンプルにおいて、MFI 型構造のピークが得られた。また、 $\text{NH}_3$ -TPD,  $\text{CD}_3\text{CN}$  吸着 FT-IR および  $\text{CO}_2$ -TPD 測定により、Mg を導入したサンプルでは、強酸点の減少及び固体塩基の発現を確認した。更に  $\text{N}_2$  吸着測定により、Mg/ZnZSM-5 においてメソ孔の導入が確認された。EDA 反応に対する触媒の性能を調べた結果を図 1 に示す。HZSM-5 および Mg/HZSM-5 は BTX を生成しなかったが、ZnZSM-5 および Mg/ZnZSM-5 は高い BTX 収率を示し、Zn 種が EDA 反応の活性点であることを確認した。BTX 収率の経時変化に着目すると、Mg/ZnZSM-5 では 3 時間後でも ZnZSM-5 よりはるかに高い BTX 収率を示した。また使用済み触媒のコーク量を測定した結果、ZnZSM-5 (8.3 wt%) は Mg/ZnZSM-5 (6.6 wt%) より高いコーク量を示した。Mg/ZnZSM-5 の適度な酸性質とメソポラス性により、コーク生成は抑制され、その結果、BTX の収率及び触媒寿命が向上したと考えられる。

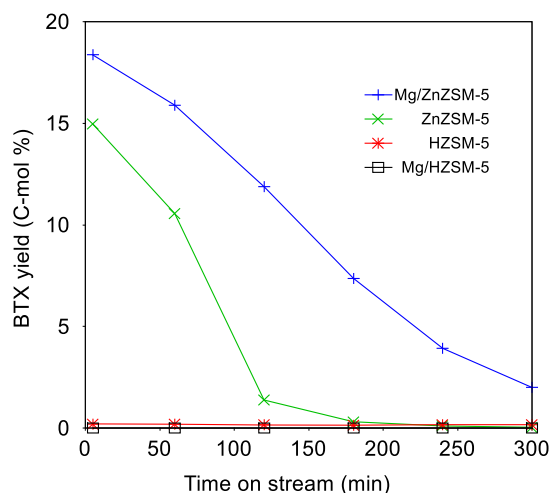


図 1. BTX 収率の経時変化

## 4. 結言

Mg と Zn をドーブした ZSM-5 ゼオライトを合成し、EDA 反応に適用した。Mg と Zn を添加した ZSM-5 は適度な酸性質とメソ多孔性を有しており、この特性により、EDA 反応において高い BTX 収率と長い触媒寿命を示すことができた。

## 参考文献

- 1) A. Hagen et al., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **42**, 403-437, (2000).
- 2) H. Saito et al., *App. Catal. A.*, **549**, 76-81, (2018).
- 3) Y. Wang et al., *Energy Fuels*, **34**, 3100-3109, (2020).
- 4) H. Saito et al., *Applied Catalysis A: General*, **549**, 76-81, (2018).

\*t.sumi@cheng.osaka-u.ac.jp

すみともか、みやけこうじ、うちだよしあき、にしやまのりかず



(東北大学未来科学技術<sup>A</sup>・東北大学金研<sup>B</sup>・鳥取大学<sup>C</sup>)尾澤伸樹<sup>A, B</sup>・松原仁志<sup>C</sup>・坂本大河<sup>C</sup>・大塚明歩<sup>C</sup>・辻悦司<sup>C</sup>・菅沼学史<sup>C</sup>・久保百司<sup>A, B</sup>・○片田直伸<sup>C\*</sup>

## 1. 緒言

メタンによるベンゼンメチル化(1)ではメタンが比較的マイルドな条件で芳香族に取り込まれると期待される。選択的トルエン不均化と組み合わせ、原料の一部をメタンとするパラキシレン製造法を目指し、(1)の触媒探索を行ったところ、**MFI** (ZSM-5)ゼオライト担持 **Co** の活性を見出した<sup>1)</sup>。そこで第一原理計算と実験で反応機構と活性点の役割を解析した。



## 2. 計算と実験

$\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$  からなる **MFI** 単位格子中の **Si** 原子 2 個を **Al** で置換、**Co** を 1 原子導入した構造を構築、ベンゼン・メタンを 1 組導入し反応過程での中間体と遷移状態の構造、エネルギーを密度汎関数理論 (DFT) で周期境界条件、PW91 交換-相関汎関数を用いて解析した。

$\text{NH}_4\text{-MFI}$  ゼオライトに硝酸コバルト水溶液のイオン交換または含浸で **Co/MFI** を調製した。内径 8~10 mm の固定床流通反応器に 0.3~0.6 g の触媒を詰め前処理後に 773~873 K,  $p_{\text{CH}_4} = 98 \sim 800$  kPa,  $p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2 \sim 220$  kPa,  $p_{\text{CH}_4} / p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 3 \sim 83$ ,  $W/F = 5 \sim 160$  g<sub>cat</sub> h mol<sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></sub><sup>-1</sup> の範囲でメタンとベンゼンの混合気体を流通させた。

## 3. 結果と考察

第一原理計算によって、**Al** 間距離 0.74 nm の骨格内 **Al** (以下 **Al<sub>F</sub>**) ペアを導入した **MFI** ゼオライト上で、細孔に突出した  $\alpha$  部位の **Co** カチオンにはベンゼンが大きなエネルギーを放出して吸着することがわかった (図 1, A)。その後にはメタンの吸着と C-H 解離(B)を経て、C-C 生成(C)を律速として反応(1)が進行することが見積もられた。実験によると、反応次数はメタンに対し 1.0 次、ベンゼンに対し 0.3 次で、赤外分光 (IR) でも反応条件下でベンゼン吸着種およびそのメタンとの接触による消失が観察され、機構が確かめられた。図 1 の(i)をスタートとすると(C)を越えるためには大きなエネルギーを要することとなり、これは多くのメタン化学変換に共通の高い障壁だが、ベンゼンの大きな吸着エネルギーがこれを相殺し、見かけの活性化エネルギーを著しく抑制して反応を実現していることが明らかとなった。

計算では、前述の  $\alpha$  部位とは異なり、ゼオライトの壁に埋もれた  $\beta$  部位では **Co** カチオンへのベンゼンの吸着に立体障害を持つことがわかった。実験では **Co** 担持量および共存元素の **Co** の位置と活性に対する影響から、 $\alpha$  部位の **Co** カチオンが活性種であることが確かめられ<sup>2)</sup>、**MFI** より  $\alpha$  部位の多い **MEL** が高い活性をもたらすこと

も見出されている<sup>3)</sup>。

計算では、前述の **Al** 間距離 0.74 nm とは異なり、0.48 nm では **Co** の 4 つの結合手が全て **Al** に隣接する塩基性の **O** に強く結合するため、ゼオライトが **Co<sup>2+</sup>** を安定に保持することが見積もられ、イオン交換実験からも裏付けられた。**Al** 間距離 0.48 nm では **Co** カチオンの高い安定性のためにベンゼンの吸着エネルギーが小さく、C-H 解離にも高いエネルギーを要し、他方、**Al** 間距離が 0.80 nm のように **Al** 同士が離れすぎていると **AlO** が **H** を受け取る段階が困難となり、いずれも見かけの活性化エネルギーが高くなることが見積もられた。実験では触媒活性は  $[\text{Al}_F] = 0.3$  mol kg<sup>-1</sup> を頂点とする  $[\text{Al}_F]$  に対する山形相関性を描き、**Al** 間距離の影響が裏付けられた<sup>4)</sup>。

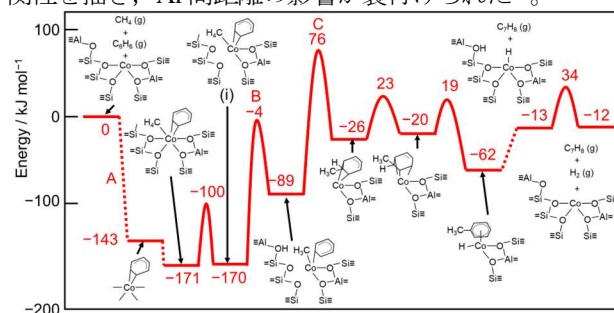


図 1: **Al** 間距離 0.74 nm の **Al<sub>F</sub>** ペアおよび **Co** を導入した **MFI** ゼオライト上での、メタンによるベンゼンメチル化のエネルギーダイアグラム。

## 謝辞

本研究の一部は JST CREST (課題番号 JPMJCR17P1) の補助を受けた。

## 文献

- 1) K. Nakamura, *et al.*, Direct Methylation of Benzene with Methane Catalyzed by Co/MFI Zeolite, *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).
- 2) H. Matsubara, *et al.*, Position and Lewis acidic property of active cobalt species on MFI zeolite for catalytic methylation of benzene with methane, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **310**, 110649 (2021).
- 3) P. D. Hu, *et al.*, Comparative study of direct methylation of benzene with methane on cobalt-exchanged ZSM-5 and ZSM-11 zeolites, *Appl. Catal. A: Gen.*, **601**, 117661 (2020).
- 4) 辻ら, メタンによるベンゼンメチル化反応に対する **Co/MFI** ゼオライトの **Al** 間距離の影響, 第52回石油・石油化学討論会, 2C20 (2022).

\*katada@tottori-u.ac.jp

おざわのぶき・まつばらひとし・さかもとたいが・おおつかあきほ・つじえつし・すがぬまさとし・くぼももじ・かただなおのぶ

(東京工業大<sup>A</sup>・京大<sup>B</sup>)○高橋瞭太<sup>A</sup>・張喩昇<sup>A</sup>・木村健太郎<sup>A</sup>・  
藤埴大裕<sup>B</sup>・多湖輝興<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

メタン( $\text{CH}_4$ )と二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )を原料とするメタン改質(Dry Reforming of Methane, DRM)反応は、 $\text{CO}_2$ を含む低品質の天然ガスやバイオガスを直接使用できるため、注目を集めている。本反応系では、 $\text{CH}_4$ 分解反応と $\text{CO}_2$ による固体炭素ガス化反応により水素( $\text{H}_2$ )と一酸化炭素( $\text{CO}$ )が生成され、上記反応と逆水性ガスシフト反応の平衡状態に至る。DRM 反応では、C-H 開裂能に優れ、安価である Ni 系触媒による報告が多い<sup>1)</sup>。一方、DRM 反応は著しい吸熱反応であるため、高温( $>800^\circ\text{C}$ )下での反応が求められる。また、中低温度域( $<700^\circ\text{C}$ )では、固体炭素析出が顕著となる。炭素析出抑制には、粒子径が4-5 nm 以下の Ni 微粒子が有効であるが、Ni 微粒子のシンタリングが容易に進行する<sup>2)</sup>。これに対し、当研究室では MFI 型ゼオライト(Silicalite-1)の一次粒子間に Ni 微粒子(約4.5 nm)を固定化させたゼオライト内包 Ni 微粒子(Ni@S-1)触媒の開発に成功しており、同触媒は DRM 反応において耐熱安定性と炭素析出抑制能を示すことを明らかにした<sup>3,4)</sup>。本研究では、Ni 担持量を 1.0~3.0wt%まで変化させ、Ni 担持量が内包構造の形成と DRM 反応活性に与える影響を検討した。

## 2. 実験方法

Ni@S-1 の調製では、Ni フィロシリケート(Ni-PS)を Ni 源とし、Si 源 (TEOS) と構造規定剤を含むゼオライト母液に Ni-PS を投入し、 $100^\circ\text{C}$ 、72 h の水熱合成を実施した。比較として、含浸法触媒を調製した(Ni/S-1)。触媒の形状観察は SEM、および TEM にて実施した。ゼオライトの結晶性は X 線回折法と  $\text{N}_2$  吸脱着測定から評価した。Ni 担持量と固定化状態の評価は、XRF 測定、 $\text{H}_2$ -TPR 測定および XAFS 測定により実施した。DRM 反応試験は、常圧固定床流通式反応器にて実施した。 $850^\circ\text{C}$ にて水素還元処理を行った後、原料ガス( $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}:\text{He}=2:2:4:1$ )を反応器に供給し、 $600^\circ\text{C}$ と  $850^\circ\text{C}$ にて反応試験を実施した。生成物の定量分析は on-line GC-TCD により行った。反応後の析出炭素の定量のため、TG-DTA 測定を実施した。

## 3. 結果と考察

XRF 測定にて、目的担持量1.0, 2.0, 3.0 wt%で調製した Ni@S-1はそれぞれ1.0, 1.7, 2.7wt%で担持されていることを確認した。また、同触媒にて X 線回折法及び  $\text{N}_2$ 吸脱着測定を行った結果、MFI 型ゼオライトの特徴を有しており、SEM 観察では約200 nm のゼオライト二次粒子が観察された。 $\text{H}_2$ -TPR 測定の結果より、

$700^\circ\text{C}$ 以上にて還元ピークが観察された。一般にフィロシリケートの還元温度は $700^\circ\text{C}$ 以上である。また、XAFS 測定より得られた還元前の Ni@S-1の XANES スペクトルでは、Ni@S-1合成時に前駆体で使用した Ni-PS と同様のスペクトルを得られた。触媒調製時に投入した Ni 種は水熱合成時に Ni-PS としてゼオライトに内包され、還元処理によって Ni 微粒子に変換されたと考えられる。

$600^\circ\text{C}$ で実施した DRM 反応試験結果を Fig. 1に示す。Ni@S-1は平衡値に近い挙動を示したが、Ni 担持量が増加するにつれ、 $\text{CO}_2$ 転化率が減少する傾向を示した。これは  $\text{CO}_2$ ガス化が十分に進行せず、生じた活性炭素種がコークとして析出したことが要因と考えられる。試験後触媒の TEM 観察(Fig. 2)では、2.7 wt%の Ni@S-1は繊維状炭素の析出が観察された。一方、1.0, 1.7wt%の Ni@S-1ではいずれも炭素析出が抑制され、繊維状炭素は観察されていない。これはゼオライトの内包構造の形成により Ni の微粒子状態が維持されたため、炭素析出が抑制されたと考えられる。以上より、Ni-PS を前駆体とした本触媒調製法では、Ni@S-1触媒は1.7wt%の担持量まで Ni 微粒子の内包構造が維持され、炭素析出抑制能を示すことが明らかとなった。

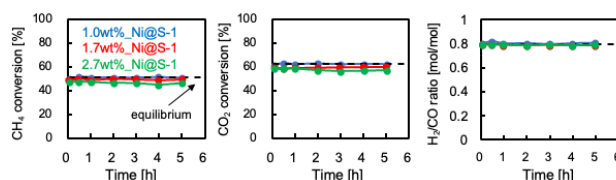


Fig. 1 DRM results of Ni@S-1 (1.0, 1.7, 2.7wt%) at  $600^\circ\text{C}$ .

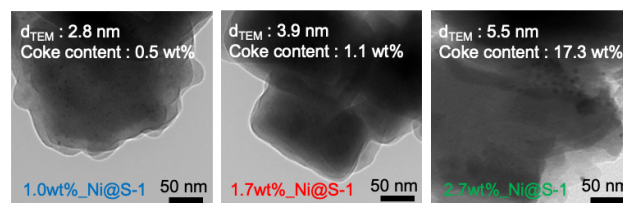


Fig. 2 TEM images of Ni@S-1 (1.0, 1.7, 2.7wt%) after DRM experiments at  $600^\circ\text{C}$ .

本研究の一部は科学研究費補助金(21H01700)、および JST SICORP Program (JPMJSC2101)の支援をいただきました。

## 参考文献

- 1) I. V. Yentekakis, et al., *Appl. Catal. B*, **296**, 120210(2021).
- 2) J. H. Kim, et al., *Appl. Catal. A*, **197**, 191(2000).
- 3) H. Fujitsuka, et al., *J. CO2 Util.*, **53**, 101707(2021).
- 4) Y. Zhang, et al, *Catal. Surv. Asia*, in press

\*tago.taa@m.titech.ac.jp

たかはしりょうた・ちゃんゆーしえん・きむらけんた  
ろう・ふじつかひろやす・たごてるおき

(東工大)○中村研吾・保田修平・X. Peipei・松本剛・野村淳子・横井俊之\*

## 1. 緒言

メタンからメタノールへの直接転換反応 (MTM 反応) は, 安価な炭素資源の効率的な利用につながるため研究が盛んにおこなわれている。本研究ではこれまでにメタンからメタノールを経由した低級炭化水素の生成が可能な反応プロセスを報告している<sup>1)</sup>。この場合 Cu イオン交換 CHA 型アルミノシリケート (Si/Al = 3.6, Cu/Al = 0.04) を触媒として用いている。低いイオン交換率と豊富な酸点のため生成したメタノールが低級炭化水素に変換される。

本研究ではこの反応プロセスを用いて, より高い炭化水素収率の実現を目的とした触媒調製および反応実験を行った。Fe イオン交換ゼオライト触媒は比較的低温であっても高いメタン転換率となることが報告されているため<sup>2)</sup>, Fe イオン交換 CHA を触媒として用いた反応検討を行った。また, 我々は CHA 型ゼオライトの合成原料を変化させることで骨格内 Al 分布を制御できることを見出している<sup>3)</sup>。そこで本研究では骨格内 Al 分布が, 導入された Fe の状態および触媒活性に及ぼす影響についても併せて検討した。

## 2. 実験

CHA 型ゼオライトは以下の手順により合成した。NaOH および KOH の混合水溶液に Si および Al 源として CAB-O-SIL M-5, NaAlO<sub>2</sub>を加え合成ゲルを調製した。これに種結晶として CHA を20 wt% (Si ベース) 加えて, 150 °C で2日間水熱合成を行った。その後, アンモニウムイオン交換および Fe イオン交換を行い, Fe イオン交換体 CHA (Fe/CHA-Am) を得た。また, シリカ, アルミナ源として FAU 型ゼオライト (CBV-720, Si/Al = 15) を加えて, 同様の処理を施した試料を Fe/CHA-FAU とした。得られた試料に対して XRD, ICP-AES, <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al MAS NMR, UV-vis スペクトル解析, FT-IR にて物性評価を行った。

メタン転換反応実験は固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒(100 mg)を反応管に充填し, アルゴン流通下 500 °C で1時間前処理を行った後, 反応温度である 350 °C にて CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, および H<sub>2</sub>O の混合ガス (P<sub>CH4</sub> = 0.08, P<sub>N2O</sub> = 0.08, P<sub>H2O</sub> = 0.08 atm, P<sub>Ar</sub> = balance) を 25 ml min<sup>-1</sup> の流量で供給し, 反応を行った。生成ガスを GC-FID 及び GC-TCD にて分析した。

## 3. 結果と考察

得られた触媒の X 線回折パターンより, いずれも Fe イオン交換処理の有無にかかわらず単相で CHA 型構造を有することを確認した。元素分析の結果から合成された CHA の Si/Al 比は Fe/CHA-Am で5.5, Fe/CHA-FAU で4.6であった。導入された Fe の量は

Fe/CHA-Am と Fe/CHA-FAU でそれぞれ1.48 wt% (Fe/Al = 0.10), 1.65 wt% (Fe/Al = 0.10)であった。また, <sup>29</sup>Si MAS NMR 測定を行った結果, CHA-FAU の Q<sup>4</sup>(1Al)構造 (Q<sup>4</sup>(nAl) = Si(OSi)<sub>4-n</sub>(OAl)<sub>n</sub>) に由来するピークの割合が CHA-Am と比較して有意に高く, ゼオライト原料によって構造内の Al 分布が異なることが示された。

図1には得られた Fe/CHA をそれぞれ触媒として用いたメタン転換反応結果を示す。いずれの結果も10%を超えるメタン転換率を示しており, Fe イオンの導入によって Cu イオンを用いた場合 (約2%) よりもメタン活性が大幅に向上した。また, 二種類の Fe/CHA 触媒を比較しても大きな活性の差がみられる。Fe/CHA-Am を触媒とした場合, 本反応プロセスで目的生成物となる炭化水素 (C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>, メタノール, DME, エタノール) の合計収率は約2%にとどまるのに対して, Fe/CHA-FAU を触媒とした場合は約5%と二倍以上の結果となっている。触媒の物理化学的な特性や Fe 量に大きな差がみられないため, この反応性の違いは骨格内 Al 分布に由来していると考えられる。

本発表では UV-vis スペクトルや FT-IR 分析などをもとに, 触媒に導入された Fe イオンの状態が反応活性に及ぼす効果について議論をする。

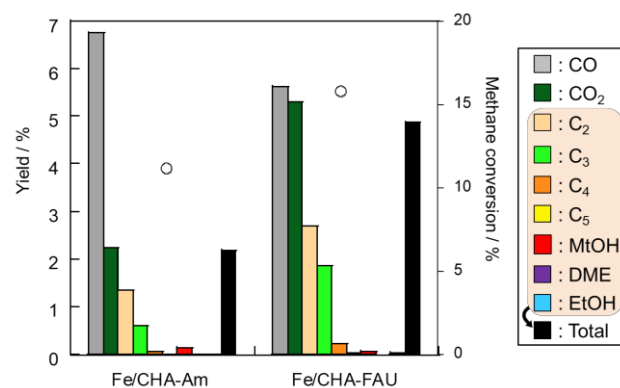


図1. 得られた二種類の Fe イオン交換 CHA を触媒として用いたメタン転換反応結果 (流通時間10分)

## 参考文献

- 1) 中村ら, *et.al.*, 第51回石油・石油化学討論会, 1B15 (2021).
- 2) Y. K. Chow *et.al.*, *Catalysis Science & Technology*, 8, 1, 154-163 (2018)
- 3) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 3914-3922 (2018)

\*yokoi@cat.res.titech.ac.jp

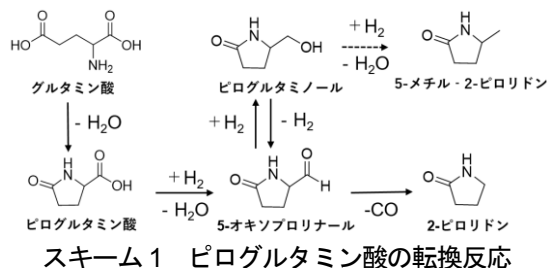
(なかむらけんご・やすだしゅうへい・しゃおぺい  
い・まつもとたけし・のむらじゅんこ・よこいとしゅ  
き)



(鳥取大工)○生田遥美・菅沼学史・辻悦司・片田直伸\*

## 1. 緒言

グルタミン酸は糖類から安価で大量に製造されるアミノ酸で含窒素化合物製造の出発原料として有望である。グルタミン酸の脱水縮合は無触媒でも進行しピログルタミン酸を生成する。当研究室では水素加圧条件で担持 Ru 触媒を用いた場合、ピログルタミン酸から2-ピロリドンやピログルタミノールを生成することを見出している(スキーム1)<sup>1,2)</sup>。ピログルタミノールはアミド基とヒドロキシ基をもち光学活性も有するため、2-ピロリドンよりも付加価値の高い化合物として利用可能である。強い Brønsted 酸を有する MFI, YFI 型<sup>3,4)</sup>ゼオライト(以下、YFI と表記)に Ru を担持した触媒は高いピログルタミノールと2-ピロリドンの合計収率を示した。特に、YFI ではピログルタミノール収率が高かった。本研究ではピログルタミン酸の水素化に対して YFI 上の Ru 種の担持状態や微細構造が与える影響について調査した。



## 2. 実験

YFI は既報の通り合成した<sup>3,4)</sup>。Ru(acac)<sub>3</sub>を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解させ、Ru 担持量が0.3–3 wt%となるように YFI を加え蒸発乾固した。383 K で一晩乾燥した後、6 mL min<sup>-1</sup>水素流中で573 K, 3 時間還元処理を行った。以下、得られた触媒を担持量で示す。TEM で Ru 粒子径を観察した。吸着 CO の IR 測定では Ru/YFI を5% H<sub>2</sub>/Ar 中573 K で1 h 前処理し、室温まで降温した後、CO を導入し、CO 吸着前後の差スペクトルを観察した。反応は触媒スクリーニング容器(7.0 mL, EYELA)に26 mmol L<sup>-1</sup>のピログルタミン酸水溶液5 mL を入れ、Ru 量が0.3 mg になるように Ru/YFI を加えた後、2.0 MPa の水素中433 K で2 時間攪拌して反応を行った。生成物は FID-GC で分析した。

## 3. 結果と考察

図1に Ru/YFI の吸着 CO の IR スペクトルを示す。Ru 上に吸着した CO 種は図中に示した6種類が観察された<sup>5)</sup>。0.3 wt%では Ru<sup>0</sup>粒子のテラスやエッジ/ステップ、孤立した Ru<sup>0</sup>上に吸着した CO 種が観察された。担持量と共に Ru<sup>0</sup>粒子のテラスやエッジ/ステップへの吸着種が増加した。3 wt%では Ru<sup>0</sup>粒子のテラスや Ru<sup>δ+</sup>に吸着する CO 種が著しく増加した。TEM により

求めた Ru 平均粒子径は0.3, 0.8, 1.5, 3 wt%でそれぞれ1.6, 1.9, 2.1, 3.0 nm となった。担持量3 wt%では粒子径が大きくなったので、Ru<sup>0</sup>粒子のテラスが増加したと考えられる。ピログルタミン酸の水素化(図2)では、転化率は担持量1.5 wt%以上で100%を示した。ピログルタミノールと2-ピロリドンの収率は担持量と共に増加したが、3 wt%ではピログルタミノール収率が減少し、2-ピロリドン収率が大きく増加した。以上から、テラス、エッジ、ステップに関わらず Ru<sup>0</sup>が多いとピログルタミノールを生成するが、Ru<sup>δ+</sup>が多いと中間体の5-オキソプロリナール中のアルデヒド基の脱カルボニルが促進され<sup>2)</sup>、2-ピロリドンが多く生成すると考えられる。

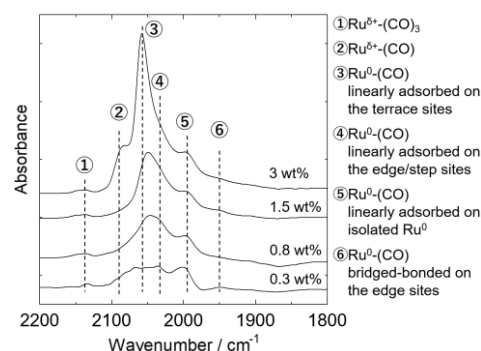


図 1 Ru/YFI の吸着 CO の IR スペクトル

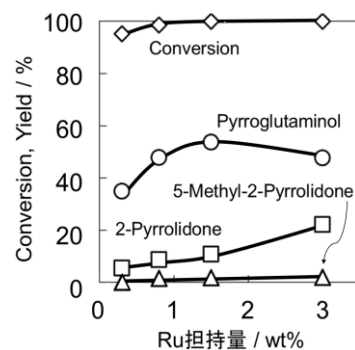


図 2 Ru/YFI によるピログルタミン酸の水素化

## 文献

- 1) S. Suganuma, *et al.*, ChemSusChem., **12**, 1381 (2019).
- 2) A. Otani, *et al.*, React. Chem. Eng., **6**, 1920 (2021).
- 3) N. Nakazawa, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **139** 7989 (2017).
- 4) N. Katada, *et al.*, Micropor. Mesopor. Mater., **330**, 111592 (2022).
- 5) R. Insyani, *et al.*, Appl. Catal. B, **291**, 120120 (2021).

\*katada@tottori-u.ac.jp

いくたはるみ・すがぬまとし・つじえつし・かただなおのぶ

(鳥取大工)○松尾茉那実・森脇優・菅沼学史・辻悦司・片田直伸\*

## 1. 緒言

多環芳香族の化学製品への転換が望まれる。YFI (YNU-5)型ゼオライト<sup>1)</sup>はナフタレン環が入る12-ring 細孔からアクセス可能な強 Brønsted 酸点を持つ<sup>2)</sup>。そこでナフタレン環のメチル化・トランスメチル化に対する触媒活性を調べた。

## 2. 実験

Al 濃度1.5 mol kg<sup>-1</sup>の NaK-YFI 型ゼオライトを合成<sup>1)</sup>、1~16 mol dm<sup>-3</sup>の硝酸の常圧における還流条件下で12~48 h 脱 Al し、NH<sub>4</sub>交換した。ガラス製固定床流通式反応管で触媒を H<sub>2</sub> 流中773 K で1 h 前処理後、H<sub>2</sub>を流したまま所定の反応温度で原料溶液を流した。

## 3. 結果と考察

脱 Al では既報の通り<sup>1)</sup>硝酸濃度が高いほど Al 濃度は下がり、処理時間の影響は小さかった。Brønsted 酸量は常に[Al]-[Na]-[K]とほぼ等しかった。ここで[x]はゼオライト中の x の濃度を示す。

中程度の[Al]で2-MN のみ流通では主に2-MN 異性化が進み1-MN が生成した。2-MN+メタノール流通では図1 (左)に示すように高[Al]では低活性、脱 Al によって[Al]がやや下がると2-MN メチル化が進み DMN が増え、低[Al]では DMN 収率は低がり2-MN 異性化が進み1-MN が増えた。ナフタレン+メタノール流通では主にナフタレンメチル化が進み1-MN、2-MN が得られた<sup>3)</sup>。このようにナフタレン環のメチル化・トランスメチル化(異性化)が進んだことは、12-ring 細孔からアクセス可能な強 Brønsted 酸点の存在<sup>2)</sup>を支持する。

図1 (右)に触媒活性の経時変化を示す。中程度の[Al]で2-MN のみ流通では2-MN 異性化速度は安定で、失活が緩やかなことがわかった。しかし2-MN+メタノール流通では[Al]に関わらず、2-MN のメチル化・異性化とも流通時間とともに速度が低がり、急速な触媒の劣化が示された。図示は省略するがナフタレン+メタノール流通でも劣化は速かった。

これらの特徴を表1にまとめる。高[Al]では劣化が速かった。2-MN+メタノールの流通で低[Al]では、メタノールの関与しない2-MN の異性化反応が速く進行し、[Al]が少し上がるとメタノールが反応に加わってメチル化が進む傾向があったと言える。[Al]の増加によって細孔内の電場勾配が上がり極性のメタノール濃度が上がったことが示唆される。他方、中程度以下の[Al]では[Al]や起きる反応の種類によらず、メタノールを流すと急速に触媒が失活した。ナフタレン環は12-ring 細孔にしか入らずメタノールは8-ring 細孔にも入ることから、8-ring 細孔内でメタノールが重質なカルベニウムイオンとなり酸点を失活させたと考えられる。このことは高[Al] YFI がメタノール流通下で不活性だったことから支持される。

また8-ring 細孔内での反応を抑制すれば12-ring 細孔内での反応を安定に進行させられることが示唆される。

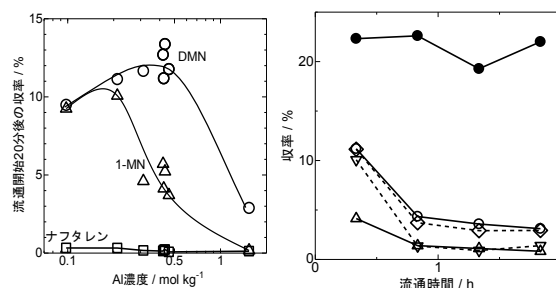


図1 (左) 2-MN+メタノール流通初期における触媒活性の Al 濃度依存性, (右) (●, ○, △) Al 濃度0.42~0.48, (◇, ▽) 0.21 mol kg<sup>-1</sup>での(●) 2-MN のみ流通時の1-MN, 2-MN+メタノール流通時の(○, ◇) 1-MN および(△, ▽) DMN 収率の経時変化. 773 K, 触媒量0.1 g, 常圧, H<sub>2</sub> 37 mmol h<sup>-1</sup>, 2-MN のみでは2-MN と溶媒のシクロオクタンモル比3 : 1の混合溶液を2-MN 流速3.6 mmol h<sup>-1</sup>で、2-MN+メタノール流通では2-MN とメタノールモル比1 : 13の混合溶液を2-MN 流速1.6 mmol h<sup>-1</sup>で流した。

表1 進行する反応の種類と失活挙動まとめ

[Al] / mol kg <sup>-1</sup>	2-MN のみ流通	2-MN+メタノール流通	ナフタレン+メタノール流通
低 (<0.3)	未測定	メチル化+異性化 急速に失活	未測定
中 (0.3~0.5)	異性化 失活が緩やか	メチル化 急速に失活	メチル化 急速に失活
高(>0.5)	未測定	不活性	不活性

## 4. 結言

脱 Al YFI はナフタレン誘導体のメチル化・異性化に対する触媒活性を示した。低[Al]ではナフタレン誘導体の異性化が進み、中程度の[Al]ではメタノール存在下でメチル化が起きる傾向を示した。[Al]や起きる反応の種類によらずメタノール存在下では失活した。

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

## 参考文献

- 1) Nakazawa, N. et al., J. Am. Chem. Soc., **139**, 7989 (2017).
- 2) Katada, N. et al., Micropor. Mesopor. Mater., **330**, 111592 (2022).
- 3) Moriwaki, Y. et al., IZC2022, O04.29 (2022).

\* katada@tottori-u.ac.jp

まつおまなみ・もりわきゆう・すがぬまさとし・つじえつし・かただなおのぶ

## 1. 緒言

ベンゼンの直接水酸化反応によるフェノール合成は高難度酸化反応の1つである。我々は、Y 型ゼオライト(YZ)やYZの酸塩基処理により得られたメソポーラスゼオライト(MYZ)に $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ 錯体(terpy: 2,2',6',2''-terpyridine)を内包した触媒(FeL-YZ, FeL-MYZ)を用いて、 $\text{H}_2\text{O}_2$ を酸化剤としたベンゼンの酸化反応を行ったところ、選択的にフェノールが生成し、FeL-MYZ 触媒が FeL-YZ 触媒よりも高いベンゼン活性を示すことを報告した<sup>1,2)</sup>。また、フッ素系有機鎖を持つイオン交換樹脂のナフィオンに鉄錯体を担持した触媒は鉄錯体内包ゼオライト触媒よりも高いベンゼン酸化活性を示し、ナフィオンに鉄錯体を担持した触媒は他の陽イオン交換樹脂に担持した触媒よりも  $\text{H}_2\text{O}_2$  に対して高い耐久性を示すことを報告した<sup>3)</sup>。これは反応活性点付近のフッ素系有機鎖による疎水的環境が触媒活性の向上に寄与したと考えられている。ゼオライトは表面水酸基を保有しているため親水性を示すが、長鎖アルキル基を修飾することでゼオライトに疎水的環境を付与することができる考えた。そこで本研究では、フッ素系有機鎖を導入したゼオライトに鉄錯体を内包した触媒を調製し、ベンゼンの酸化反応を行った。

## 2. 実験

東ソー製 YZ ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5$ )の酸塩基処理により、MYZ を調製し、硫酸鉄七水和物を用いて部分 Fe イオン交換した後、配位子 L (L: terpy)を添加することで、触媒 FeL-MYZ を得た。シランカップリング反応により、フッ素系有機鎖 Fx (x:フッ素系有機鎖に含まれるフッ素原子数)を FeL-MYZ に導入した FeL-MYZ-Fx (FeL-MYZ-F3, FeL-MYZ-F17)触媒を調製した。調製した触媒を用いてベンゼン酸化反応(触媒(Fe 量= 7.9  $\mu\text{mol}$ ), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ (7.9 mmol), ベンゼン(5 ml),  $\text{H}_2\text{O}$ (5 ml), 50 °C, Ar 雰囲気)を行った。生成物は GC-FID により定量し、鉄当たりの触媒回転数(TON)で評価した。

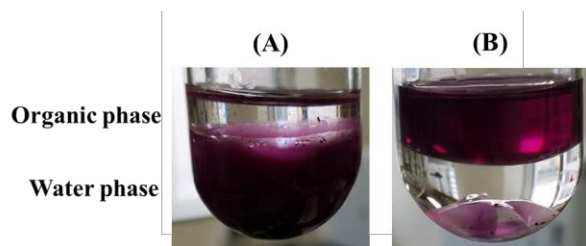


Fig. 1 Photo images of the reaction solution containing FeL-MYZ (A) and FeL-MYZ-Fx (B) catalysts

## 3. 結果と考察

FeL-MYZ, FeL-MYZ-Fx 触媒は紫色に呈色しており、拡散反射 UV-vis. スペクトルを測定したところ、560 nm 付近に鉄(II)から配位子への MLCT 遷移に由来する吸収帯が観測された。BET, TG-DTA, XRD, UV-vis., ICP-OES の測定結果から、目的の触媒が調製できたと判断した。

ベンゼン酸化反応の際、反応溶液は水層(下層)と有機(ベンゼン)層(上層)の2層に分層したが、FeL-MYZ 触媒と FeL-MYZ-Fx 触媒では紫色に呈色する層が異なり(Fig. 1), FeL-MYZ 触媒は水層へ、FeL-MYZ-Fx 触媒は有機層へ分散していることがわかった。調製した触媒を用いてベンゼン酸化反応および過酸化水素残量の経時変化を Fig. 2に示す。ベンゼン酸化反応の結果、どの触媒を用いてもフェノールが選択的に生成した。FeL-MYZ 触媒では、短時間で過酸化水素を消費し、TON が約20付近でベンゼン酸化反応の進行が頭打ちになった。FeL-MYZ-Fx 触媒では、FeL-MYZ 触媒よりも過酸化水素の消費速度が遅く、時間の経過とともに TON が徐々に増加し、FeL-MYZ-F3触媒では約40で頭打ちとなったが、FeL-MYZ-F17触媒では約50まで増加しつづけた。水層に存在する FeL-MYZ 触媒は活性部位で  $\text{H}_2\text{O}_2$  を速く消費し、一方、有機層に存在する FeL-MYZ-Fx 触媒はフッ素系有機鎖が長いほど  $\text{H}_2\text{O}_2$  が徐々に活性部位に供給されるため、上記のような結果になったと推察した。

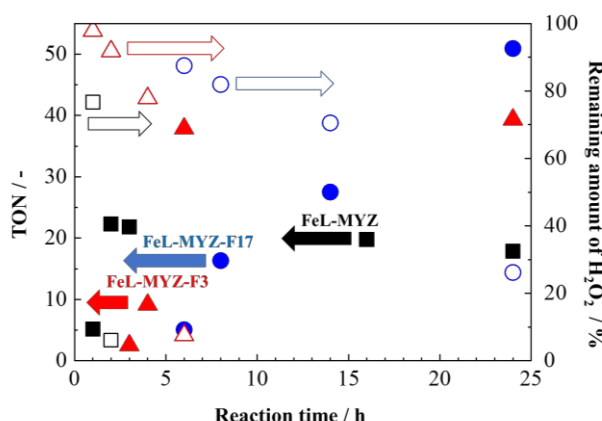


Fig. 2 Oxidation of benzene with  $\text{H}_2\text{O}_2$  using heterogeneous catalysts

## 参考文献

- 1) S. Yamaguchi et al., *Catal. Today*, **303**, 249 (2018)
- 2) S. Yamaguchi et al., *Molecules*, **27**, 6852 (2022)
- 3) S. Yamaguchi et al., *Catal Commun.*, **116**, 48 (2018)

\*syuhei@chime-u.ac.jp

いしだゆい・やまぐちしゅうへい・やひろひでのり



(徳島大院理工)○奥坂憲伸・安藝優宏・霜田直宏\*・杉山茂

## 1. 緒言

近年、CO<sub>2</sub>をはじめとする温室効果ガスによる地球温暖化問題は深刻化しつつある。これを受け、CO<sub>2</sub>を排出しない再生可能エネルギーの利用や、CO<sub>2</sub>回収・貯留・利用(Carbon dioxide capture, utilization and storage, CCUS)が進められている。CO<sub>2</sub>は様々な用途に利用可能であるが、現在の日本のCO<sub>2</sub>総排出量は年間約10億4400万トン<sup>1)</sup>となっており、大量のCO<sub>2</sub>を再利用する必要がある。カーボンニュートラルの実現に向けたそのような取り組みとして、CO<sub>2</sub>を効率的に回収し、資源として活用するための化学プロセスの開発が行われている。その一例として、工場から排出されるCO<sub>2</sub>を回収し、水素との反応を利用してメタノール(MeOH)を合成するプロセス<sup>2)</sup>や、さらにその合成したMeOHを脱水してジメチルエーテル(Dimethyl ether, DME)を合成する間接法プロセス<sup>3)</sup>が報告されている。そこで本研究では、間接法を用いてCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>からDMEを合成するプロセスを、シミュレーションソフトを用いて設計し、DME合成反応器に導入する固体酸触媒を変更した場合のプロセス効率について比較検討を行った。

## 2. シミュレーション

先行研究<sup>2,3)</sup>を参考に、再生可能エネルギーを使用した水の電気分解から得たH<sub>2</sub> (4261 kmol/h)と工場の排ガスを、モノエタノールアミンを利用したCO<sub>2</sub>分離回収プラントで回収したCO<sub>2</sub> (1399 kmol/h)を原料としてMeOHを合成し、そのMeOHを脱水してDMEを合成するプロセスを、プロセスシミュレータ(COCO/Chemsep)を使用して設計した。MeOH合成反応器には管型反応器を用い、触媒としてCu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を導入した。さらに、DME合成を行うMTD(Methanol to DME)反応器にはギブスリアクターを用い、酸触媒として $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na40-ZSM-5、FER型ゼオライトの導入を想定した。ここで、ギブスリアクターとは関係成分と温度・圧力条件を設定することで平衡組成を計算し、プロセスに適用する反応器ツールの一種である。また、本研究で触媒として使用した $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、活性は低い炭素析出が少なく劣化しにくい酸触媒、Na40-ZSM-5は副生成物を抑制するためにNaイオンを含浸させて酸性度を抑制した酸触媒、FER型ゼオライトは触媒性能および劣化耐性の向上のためにアルカリ処理を施した酸触媒<sup>4)</sup>である。各触媒使用時の反応温度は $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(275°C)、Na40-ZSM-5(205°C)、FER型ゼオライト(170°C)と想定した。

また、各プロセスにおける反応器条件および蒸留塔設定の最適化を行った。反応器条件について、MeOH合成ではCO<sub>2</sub>転化率が最大となる反応器温度を検討し、DME合成では各触媒使用時に設定した温度・圧力でMeOH転化率が平衡転化率に達することを想定した。蒸留塔設定の最適化検討では、還流比の変化による

MeOH・DME純度の変動およびCO<sub>2</sub>排出量の変動に着目し、CO<sub>2</sub>排出量が最小となるようにした。最後に、各触媒を使用したDME合成プロセスに必要な熱量を最小化するためにヒートインテグレーションを行った。

## 3. 結果と考察

各触媒を使用した場合のMTDプロセスのシミュレーション結果をTable 1に示す。それぞれの結果を比較すると、使用触媒を $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からFER型ゼオライトに変更することで、加熱源の使用によるデューティ、動力源としての電力の消費量、CO<sub>2</sub>排出量に差がみられた。デューティおよび消費電力の差は、反応器温度を275°Cから170°Cに低温化できたことおよび転化率の上昇により系内を循環する流体の量が減少したことが要因であると考えられる。また、CO<sub>2</sub>排出量の差は、ユーティリティ使用量の減少およびヒーターに使用する加熱源をメタン燃焼による加熱ガスからMP steamに変更できたことが要因であると考えられる。まとめると触媒の変更によって、デューティを4993 MJ/h (11.3%)、消費電力を1.4 kW (5.3%)、CO<sub>2</sub>排出量を14.4 kmol/h (34.5%)削減することができた。続いて、MeOH合成プロセスとMTDプロセスを合わせた、プロセス全体でのシミュレーション結果について比較検討を行った。その結果、DME合成反応器にFER型ゼオライトを導入することで、本来排出されるはずのCO<sub>2</sub>を42.1%削減できることが確認された。以上のことから、アルカリ処理を施したFER型ゼオライトを用いることでMTD反応を低温で作動させることが可能となり、CO<sub>2</sub>排出量の削減に有効であると考えられる。

Table 1 Summary of key results for the MTD (MeOH to DME) process using Gibbs reactor.

Parameters	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na40-ZSM-5	FER-type zeolite
DME purity [%]	99.5	99.5	99.5
DME recovery rate [%]	99.9	99.9	99.9
DME production [kmol/h]	682.4	682.4	682.4
MeOH conversion [%]	87.6	90.8	92.4
MeOH converted [kmol/h]	1358.2	1358.0	1358.6
Total duty [MJ/h]	44101	40639	39108
Total electricity [kW]	26.5	25.6	25.1
CO <sub>2</sub> emission [kmol/h]	48.7	46.3	31.9

## 参考文献

- 1) 温室効果ガス排出・吸収量算定結果-環境省 (閲覧日2022年10月20日)
- 2) M. Nicolas, *et al*, *Renew. Energy*, **146** (2020) 1192-1203.
- 3) M. Stavros, *et al*, *Energy Conv. Manage.*, **184** (2019) 262-276
- 4) 安藝優宏ら, 第128回触媒討論会, 1G19 (2021)

\*shimoda@tokushima-u.ac.jp

おくさかけんしん・あきまさひろ・しもだなおひろ・すぎやましげる

(東京工大<sup>A</sup>・京都大<sup>B</sup>・東京大<sup>C</sup>)○鹿又緑斗<sup>A</sup>・栗野興紀<sup>A</sup>・  
木村健太郎<sup>A</sup>・藤墳大祐<sup>A, B</sup>・R. Simancas<sup>C</sup>・保田修平<sup>A</sup>・松本剛<sup>A</sup>・  
協原徹<sup>C</sup>・横井俊之<sup>A</sup>・多湖輝興<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

CO<sub>2</sub>水素化反応によるメタノール合成は、温室効果ガスである CO<sub>2</sub>を原料に、有用化学物質メタノールを直接合成できる反応であり、非常に有望視される技術である。一方、平衡制約と CO<sub>2</sub>の低反応性のため、高活性な触媒の開発が求められている。

本反応には Cu-ZnO 系触媒が有効である。特に5-20 nm の範囲内では、微粒子状態の Cu ほどメタノール生成に対してより高い活性を示すこと<sup>1)</sup>、および Cu-ZnO の界面がメタノール生成を促進すること<sup>2)</sup>が報告されており、Cu が微粒子状態で存在し Cu-ZnO 界面を多く持つ触媒が高い活性を示すことが期待される。それに対し、ゼオライト内包 Cu-ZnO 触媒が有効であると着想した。先行研究<sup>3,4)</sup>において、Silicalite-1内包 Ni 触媒では Ni の熱凝集を抑制し、微粒子化が可能であることが示されている。本研究では、本手法を Cu-ZnO 系触媒に適応した。Silicalite-1、もしくはゼオライト骨格に Zn を導入した Silicalite-1 (Zn-Silicalite-1) 粒子内に Cu 微粒子を内包させることで、Cu の微粒子化と Cu-ZnO 界面の効果的な形成を試みた。

## 2. 実験方法

Cu@S-1 (Silicalite-1内包 Cu 触媒) は Cu 源に CuPS (Cu フィロシリケート) を用いた方法で調製した。まず、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> aq., Si 源 TEOS を混合し、水熱処理を行うことで、非晶質シリカ内に CuPS が生成した CuPS 前駆体を得た。次に、構造規定剤 (TPAOH), CuPS 前駆体, TEOS を混合し、水熱処理を行った。これを 500 °C で焼成することで CuPS を内包した Silicalite-1を合成した。仕込み Cu 担持量は2 wt%とした。Cu-ZnO@S-1 (Silicalite-1内包 Cu-ZnO 触媒) は、TPAOH, CuPS 前駆体, TEOS に加えて Zn(Ac)<sub>2</sub>を混合し、水熱処理と焼成を行い合成した。仕込み Cu 担持量2 wt%, Cu/Zn = 7/3 mol/mol とした。また比較として、含浸法により Cu/S-1を調製した。

CO<sub>2</sub>水素化反応試験は高圧固定床流通式反応器で実施した。反応前に50 vol% H<sub>2</sub>/Ar 雰囲気下400 °Cで1 h 水素還元を行った。250 °Cまで冷却し、2 MPa に加圧した後、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=22/74/4 vol% の混合ガスを GHSV = 3600 mL-STP h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>で供給して試験を行った。生成物はオンライン GC-TCD, GC-FID にて分析した。

## 3. 結果と考察

XRF より Cu@S-1の Cu 担持量は2.0 wt%, Cu-ZnO@S-1の Cu 担持量は2.3 wt%, Zn 担持量は1.0wt%とおおよそ仕込み通りであることを確認した。Cu@S-1, Cu-ZnO@S-1の XRD パターンから、MFI に起因するピークが見られ、N<sub>2</sub>吸着等温線から I 型の吸着等温

線が見られたことから、十分にミクロ孔が発達した Silicalite-1の形成が確認された。また還元後の XRD 回折パターンでは Cu, Zn 種に帰属されるピークが見られず、金属は高分散に存在していることが示唆された。実際、TEM 像から算出した平均 Cu 粒子径は Cu/S-1が 6.6 nm であるのに対し Cu@S-1では2.4 nm であったことから、内包構造が Cu の微粒子化に有効であることが明らかとなった。

CO<sub>2</sub>水素化反応では、Cu/S-1, Cu@S-1, Cu-ZnO@S-1いずれも CH<sub>3</sub>OH と CO, 少量の CH<sub>4</sub>が生成した。Cu/S-1と Cu@S-1を比較すると、CO<sub>2</sub>転化率が 6.0から11 C-mol%, CH<sub>3</sub>OH 収率は0.3から2.0 C-mol%へ増加し、Cu の微粒子化によって活性が向上した。さらに Cu-ZnO@S-1では、CH<sub>3</sub>OH 収率は2.7C-mol%まで増加し、ZnO の導入によってメタノール生成が促進された。Cu 重量あたりのメタノール生成速度 (STY<sub>Cu</sub>) を図1に示す。Cu@S-1, Cu-ZnO@S-1共に、工業触媒である Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた場合<sup>4)</sup>に比べて高く、CO<sub>2</sub>からのメタノール合成に高い活性を示すことが確認された。

本研究の一部は科学研究費補助金、および JST SICORP Program (JPMJSC2101)の支援をいただいた。

## 参考文献

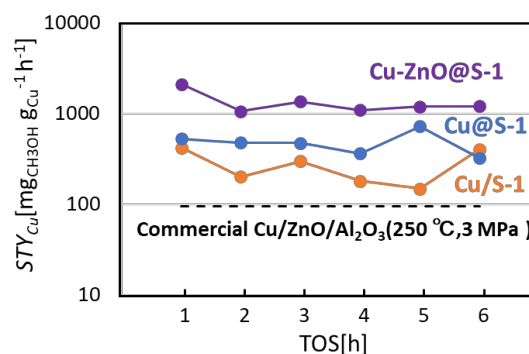


図1. メタノール生成速度 (STY<sub>Cu</sub> [mg<sub>CH3OH</sub>/g<sub>Cu</sub> · h])  
250 °C, 2 MPa, GHSV = 3600 mL-STP h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>

- 1) L.Barberis, *et al.*, *Nanoscale*, **14**, 13551 (2022).
- 2) X.-K.Wu *et al.*, *J. Energy Chem*, **61**, 582 (2021)
- 3) H.Fujitsuka, *et al.*, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **53**, 101707 (2021)
- 4) Y.Zhang, *et al*, *Catal. Surv. Asia*, in press
- 5) X. Fang, *et al.*, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **29**, 57 (2019)

\* tago.ta@mtitech.ac.jp

かのまた りよくと、あわの こうき、きむら けん  
たろう、ふじつか ひろやす、らける しまんかす、  
やすだ しゅうへい、まつもと たけし、わきはら  
とおる、よこい としゆき、たご てるおき

(東大院工<sup>A</sup>・茨大院理工<sup>B</sup>・北大院工<sup>C</sup>・JST さきがけ<sup>D</sup>)○大石琉聖<sup>A</sup>・岡崎未奈<sup>B</sup>・木下泰嘉<sup>B</sup>・Duanxing Li<sup>A</sup>・小林芳男<sup>B</sup>・  
山内紀子<sup>B</sup>・大久保達也<sup>A</sup>・脇原徹<sup>A</sup>・多田昌平<sup>C</sup>・伊與木健太<sup>AD\*</sup>

## 1. 緒言

二酸化炭素の利用技術の開発は重要な課題である。本研究では  $\text{ZrO}_2\text{-ZnO}$  固溶体 ( $\text{ZnZrO}_x$ ) と MOR 型ゼオライト (MOR) を物理混合により複合化した触媒を用いた二酸化炭素水素化反応に着目した。既報の複合化触媒を用いた二酸化炭素の水素化では  $\text{ZnZrO}_x$  のみと比較して  $\text{CO}$  の副生成は抑えられるが、低級オレフィンの選択率が低いことが課題として報告されている<sup>[1]</sup>。本研究では、ゼオライトの形態や組成の最適化へ向けた検討を行った。

## 2. 実験手法

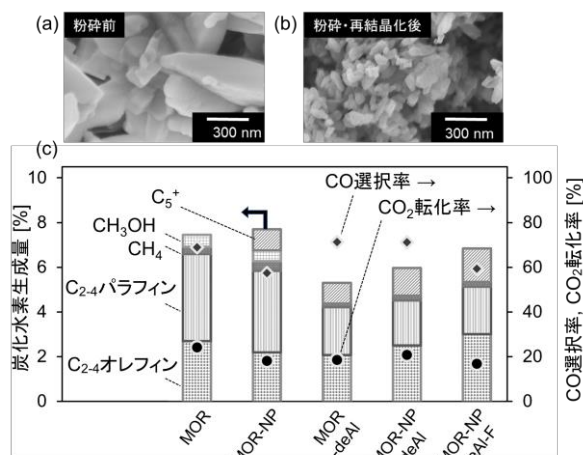
MOR (東ソー製 HSZ-640HOA) に対する粉碎・再結晶化処理<sup>[2,3]</sup>を行うことで MOR-NP (ナノ粒子化 MOR) を調製した。続いて、MOR および MOR-NP に対し固液比 1:9 となるように硫酸を加え、20 rpm、170 °C で MOR-deAl (脱 Al MOR) および MOR-NP-deAl を調製した。また MOR-NP-deAl に欠陥修復処理<sup>[4]</sup>を行い、MOR-NP-deAl-F を調製した。 $\text{ZnZrO}_x$  500 mg と 350 mg のゼオライトを物理混合し、調製した複合化触媒に  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/3/1$  ( $30\text{ml min}^{-1}$  at STP)、全圧 10 bar、350 °C の条件で反応ガスを導入しガスクロマトグラフを用いて出口ガス組成を測定した。

## 3. 結果と考察

XRD パターンにより、粉碎前に対する 6 時間再結晶化処理をしたサンプルの相対結晶化度は 90 % であることが確認された。また、SEM 像 (図(a),(b)) により粉碎・再結晶化後は粒径が 50–100 nm となっており、粉碎前 (粒径: 500 nm–3  $\mu\text{m}$ ) に比べ粒径が小さいことが確認された。

ICP-AES により、2 M 硫酸を用いて 1 時間脱 Al 処理を行ったサンプルの Si/Al 比を確認したところ、粒径の小さい MOR-NP の方が MOR に比べて Si/Al 比が高くなっていた。また、高濃度 (5 M 以上) あるいは長時間 (5 時間以上) の条件下で脱 Al 処理を行ったところ、Al の除去はわずかに進行するものの相対結晶化度が低下することが確認された。また 2 M 硫酸で 1 時間脱 Al 処理をした MOR-NP に対して欠陥修復処理を行ったところ、相対結晶化度およびマイクロ孔容積が改善することが確認された。

続いて、反応試験結果を図(c)に示す。MOR-NP では分子ふるい効果の低下に起因する低級オレフィンの選択率の低下および炭素を 5 個以上持つ炭化水素の生



図(a) 未処理 MOR の SEM 像 (b) 粉碎・再結晶化後の SEM 像 (c) 反応試験結果

成が確認された。また脱 Al 処理をしたサンプルではオレフィン/パラフィン選択率が改善された。これは強すぎる酸点が除去され、低級オレフィン生成に適した酸点の割合が増加したためだと考えられる。一方で炭化水素の総生成量は減少しており、これは反応活性点の絶対量が減少したことを示唆している。

MOR-NP-deAl-F では未処理 MOR と比較して、低級オレフィン選択率を 36 % から 44 % まで上昇させ、パラフィンの副生成を 52 % から 31 %、 $\text{CO}$  の副生成を 69 % から 59 % まで抑えることに成功した。この結果から、ゼオライトの格子欠陥を修復したことでコーキングによる酸点の失活化が起きにくくなったこと、疎水化によって反応に悪影響を与える水の影響を受けにくくなったことが推測される<sup>[10]</sup>。

## 4. 結言

本研究では、ナノ粒子化、脱 Al 処理、欠陥修復処理を適切に組み合わせることによって、MOR 型ゼオライトの触媒活性を向上させることに成功した。本手法は C1 化学におけるゼオライト触媒の調製方法としてのさらなる応用が期待できる。

[1] S. Tada et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, 46, 36721–36730. [2] T. Kumiawan et al., *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 3313–3320. [3] T. Wakihara, J. Tatami, *J. Japan Pet. Inst.* **2013**, 56, 206–213. [4] K. Iyoki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 3931–3938

\*k\_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

おいしりゅうせい おかざきみな きのしたひろか  
だんしんり こばやしよしお やまうちりこ おお  
くぼたつや わきはらとおる ただしょうへい いよ  
きけんた



## 1. Introduction

CO<sub>2</sub> is a promising starting material to synthesize value-added products, which contribute to solve both crude oil shortage and greenhouse gas emission. Tandem catalysis for one-pass CO<sub>2</sub> conversion has attracted attention due to enhanced performance and reduced cost.<sup>(1)</sup> Metal oxides and zeolite, which serve as CO<sub>2</sub> to methanol and methanol to olefin (MTO) catalysts, respectively, are usually physically mixed to produce composite catalysts. The acid properties and pore structure of zeolite significantly affect the MTO step and further the whole CO<sub>2</sub> hydrogenation performance. In this study, MFI-type zeolite was post-synthetically treated with NaOH solution to simultaneously tailor its pore structure and acid properties. The effect of NaOH treatment on CO<sub>2</sub> hydrogenation performance was investigated.

## 2. Experimental methods

ZnZrO<sub>x</sub> with Zn:Zr 1:3.3 (molar ratio) was synthesized by impregnation followed by calcination in air.<sup>(2)</sup> NaOH treatment of commercial MFI-type zeolite (HSZ840NHA, Tosoh) was conducted with 0.4 mol L<sup>-1</sup> NaOH solution and solution:zeolite weight ratio of 30. Composite catalysts were prepared by mixing ZnZrO<sub>x</sub> and zeolite with a mortar and pestle. Catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor with CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 1:3:1, total pressure of 1 MPa and 375 °C. Space velocity was 2118 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

## 3. Results and Discussion

From Fig. 1, the N<sub>2</sub> adsorption-desorption results suggested that NaOH treatment did not affect micropore volume significantly. While the mesopore volume apparently increased as treatment time elongated. The NH<sub>3</sub>-TPD showed two desorption peaks around 200 and 450 °C, respectively. The peak

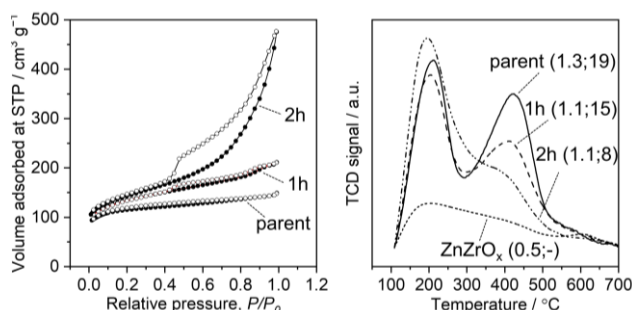


Fig. 1. N<sub>2</sub> adsorption-desorption (left) and NH<sub>3</sub>-TPD (right) of untreated, 1 and 2 hours NaOH treated zeolites. In the right figure, desorbed NH<sub>3</sub> amount (mmol/g) and Si/Al ratio are presented in brackets.

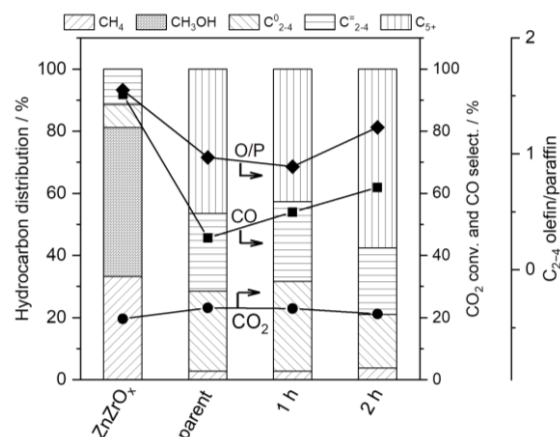


Fig. 2. CO<sub>2</sub> hydrogenation performance of ZnZrO<sub>x</sub> and various composite catalysts.

at lower temperature is attributed to the physically adsorbed NH<sub>3</sub>. Desorption peak at higher temperature indicates the adsorption of NH<sub>3</sub> on acid site. Though the Si/Al ratio decreased with elongated treatment time due to desilication, the NH<sub>3</sub> adsorption amount decreased. This is caused by formation of extra-framework AlO<sub>x</sub> species which does not provide acid site. Two hours treated sample possessed weaker acid site with peak shifted to lower temperature.

As shown in Fig. 2, with pure ZnZrO<sub>x</sub> catalyst, CO is the main product of CO<sub>2</sub> hydrogenation. CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH and tiny amount of lower hydrocarbons are detected. In composite catalysts, with contribution of zeolite driving the equilibrium to hydrocarbon products, CO formation is largely suppressed. Compared to the composite catalyst with parent MFI, 2h sample showed enhanced C<sub>5+</sub> selectivity, contributed from increased mesopore volume. From the perspective of olefin/paraffin ratio (o/p) in short chain range (C<sub>2-4</sub>), 2h sample demonstrated raised o/p ratio, resulting from relatively weaker acid strength.

## 4. Conclusions

Post-synthetic treatment with NaOH on MFI-type zeolite was applied to tune both the pore structure and acid property simultaneously. Composite catalyst with 2h treated MFI showed improved C<sub>5+</sub> selectivity and raised o/p ratio among C<sub>2-4</sub> range.

## References

- 1) Z. Cheng, et al., *ACS Catal.*, **10**, 302 (2020).
- 2) Z. Li, et al., *ACS Catal.*, **7**, 8544 (2017).

\* [k\\_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:k_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp)

# イオン交換 Pd 種の NO<sub>x</sub> 吸着脱離特性を 決定づけるゼオライト構造制御因子の解明

(名大院工<sup>A</sup>・広島大<sup>B</sup>)○鷲山祥平<sup>A</sup>・津野地直<sup>B</sup>・織田晃<sup>A</sup>・薩摩篤<sup>A</sup>

## 1. 緒言.

ディーゼル車排ガス中の NO<sub>x</sub> 処理においては, NH<sub>3</sub>-SCR 触媒の活性が低い低温域での排出抑制が課題である. 対策として, NO<sub>x</sub> を低温時に吸着し NH<sub>3</sub>-SCR 作動温度域 (200 ~ 350 °C) で放出する NO<sub>x</sub> 吸脱着材料 (Passive NO<sub>x</sub> adsorber: PNA) の開発が望まれており, Pd イオンで修飾した小細孔ゼオライトが注目されている<sup>[1]</sup>. 狙った温度で NO<sub>x</sub> を放出する PNA の設計において Pd イオンの状態制御が鍵となる. Pd イオンの状態はゼオライト骨格構造に依存することが知られている<sup>[1]</sup>. 他にもイオン交換サイトの幾何学配置, Pd 濃度も Pd イオン状態を制御する因子である. しかしながら, そのような因子がどのような合成手段によって達成されるかは現状不明瞭であり, 目的に沿った PNA 材料を設計することは極めて難しい. そのため, ゼオライト合成条件-Pd イオン交換状態-PNA 性能の相関を理解することが極めて重要である. そこで本研究では小細孔ゼオライトを中心に, 合成方法と骨格構造, Si/Al 比が NO<sub>x</sub> 吸脱着機構に与える影響を包括的に検証した.

## 2. 実験

ゼオライト水熱転換法<sup>[2]</sup>や異なるシリカ/アルミナ原料を用いた水熱合成法により CHA, AFX, AEI, LEV ゼオライトを得た. Fig. 1 (左) に本研究で合成したゼオライトをまとめた. 上記ゼオライトに対し, イオン交換法により 0.4~0.6 wt% の Pd イオンを導入し, 10% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 雰囲気下で 600 °C で焼成し, Pd イオン交換体を得た.

PNA 性能の評価は固定床流通反応装置を用いて行った. 600 °C で前処理した試料を 150 °C で 1020 ppm NO-8% O<sub>2</sub>-Ar ガスに曝し, 8% O<sub>2</sub>-Ar 流通下, 5 °C/min で 475 °C まで加熱した. 一連の過程で出口ガスの NO<sub>x</sub> 濃度を分析し, 150 °C における NO<sub>x</sub>-吸脱着プロファイル及び NO<sub>x</sub>-Temperature Programmed Desorption (TPD) プロファイルを得た.

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に各試料の NO<sub>x</sub>-TPD プロファイルを示す. 低温側 (< 300 °C) と高温側 (> 300 °C) に主に脱離ピークを与える材料群が見つかった. 前者を Type-A, 後者を Type-B と称する. Type-A と-B に属する材料群の主な違いは Si/Al 比であり, 前者は低い, 後者は高い Si/Al 比を有することを特徴とする. 即ち, Si/Al 比が NO<sub>x</sub> 脱離温度を決定する因子の一つである. Type-A, -B それぞれの材料群の中でも脱離温度に違いが見つ

かった. Type-A に属する AFX-53 と AFX-40, CHA-107 は脱離ピークを 261, 249, 244 °C に与えており, 17 °C 程度の脱離温度差が観測された. これら材料の違いは骨格構造と Si/Al 比にある. 一方, Type-B に注目すると, 同一の CHA 骨格であっても脱離ピーク温度が全く違う. 特に CHA-121 は極めて高い温度域に脱離ピークを与えており, ゼオライト合成に用いる原料の重要性が示された.

Type-A, -B の 150 °C における NO<sub>x</sub> 吸着機構が全く異なることも見出した. Type-A では破過の過程で濃度上昇が一度止まり再度吸着するが, Type-B ではそれが見られず, 異なる吸着機構の存在を示唆している. 講演では, 上述の吸脱着機構の起源となるゼオライト構造因子及び活性点の状態についても議論する.

本成果の一部は, NEDO 先導研究プログラムの助成を受けて実施した自動車用内燃機関技術研究組合 (AICE) の委託事業の成果である.

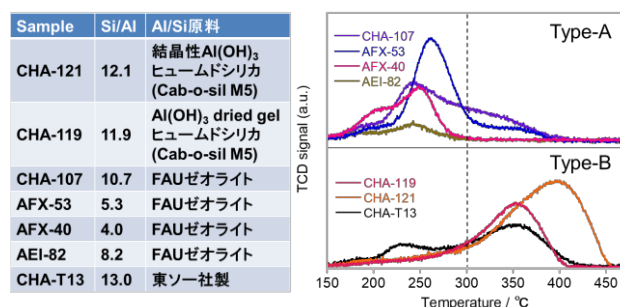


Fig. 1 (左) 本研究で用いた材料のリスト. (右) NO<sub>x</sub>-TPD プロファイル. Type-A と-B に分類して示した.

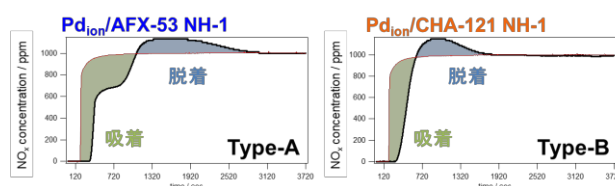


Fig. 2 Type-A と-B に分類される AFX-53 と CHA-121 の 150 °C における NO<sub>x</sub> 吸脱着プロファイルの比較.

## 4. 参考文献.

- [1] Y. Gu et al., *Appl. Catal. A, General*, **2019**, 570, 1-14.
- [2] T. Takata et. al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2016**, 25, 524-533.

薩摩篤 E-mail: satsuma@chembio.nagoya-u.ac.jp  
わしやましようへい, つのじなお, おだあきら, さつまあつし

## 1. 緒言

NH<sub>3</sub> を用いて NO<sub>x</sub> を分解する選択接触還元 (NH<sub>3</sub>-SCR) は自動車排ガス浄化に有効なシステムである。Cu 担持ゼオライトは社会実装された NH<sub>3</sub>-SCR 触媒の一つである。低温域でさえも高い浄化率と N<sub>2</sub> 選択率を示す。低温活性は反応条件下で生成する遊離 Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>アンミン錯体の複雑なレドックスとダイナミクスに起因することが提案されている。<sup>1</sup> NH<sub>3</sub>-SCR サイクルは Reduction Half Cycle (RHC)と Oxidation Half Cycle (OHC) で構成され、各素過程で NO が N<sub>2</sub> に分解される。RHC では還元ガス (NO と NH<sub>3</sub>) との反応を介して Cu<sup>II</sup> が Cu<sup>I</sup> に還元され、OHC では酸化ガス (NO と O<sub>2</sub>) との反応で Cu<sup>I</sup> が Cu<sup>II</sup> に酸化される。これらレドックス素過程において、遊離 Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>アンミン錯体はゼオライト骨格への固定、二量化/単量化など、複雑なダイナミクスを示し、自身の状態を変調しながらゼオライト細孔内を拡散する。しかし、これまでに提案されている反応機構の知見は巨視的速度論解析と量子化学計算に負うところが多く、in situ 分光を用いて活性点と基質それぞれの状態変化を追跡した例は少ない。本研究では、活性点と基質それぞれの状態に関する情報を選択的に抽出できる種々の分光学的手法を特に論争中の OHC 機構に対して時分割で適用した。得られる分光学的情報を時間軸に整理することで、活性点-基質ダイナミクスのスペクトルイメージング解析を試みた。

## 2. 実験

Cu/AEI (Cu 担持量 3.12 wt%, Si/Al= 5.5) をモデル触媒として用いた。500°Cで焼成後、200°Cで NH<sub>3</sub>/NO 混合ガスを用いて還元処理し、Cu<sup>I</sup> アンミン錯体内包ゼオライトを調製した。これを O<sub>2</sub>/NO あるいは O<sub>2</sub> ガスに曝し、OHC 条件を模擬した。以後、これら工程における Cu の状態変化を in situ UV-Vis, FTIR, Cu K-edge XAFS 分光により追跡した。

## 3. 結果と考察

活性点の状態変化を追跡するため、OHC<sub>2</sub>/NO および OHC<sub>2</sub> の UV-Vis スペクトルの経時変化を等高線図として Fig. 1 にまとめた。スペクトルの変化が顕著に観察された時間域の UV-Vis スペクトルもあわせて示した。OHC<sub>2</sub>/NO ではガス流通直後、710 nm 近傍と 350 nm 近傍に極大吸収をもつバンドが観測された。次に、それぞれのバンド強度が減少し、830 nm 近傍に極大吸収を持つバンドが観測された。一方、OHC<sub>2</sub> ではガス流通直後、710 nm に極大吸収を与えるバンドのみが観測された。この結果は、OHC は複数の素過

程から構成され、OHC<sub>2</sub> が OHC の初期の素過程を模擬できていることを示している。予稿ではスペースの都合上、OHC<sub>2</sub>/NO における 0-800 s の時間帯の活性点の変化について説明する。

OHC<sub>2</sub>/NO および OHC<sub>2</sub> のガス流通前、Cu<sup>II</sup> の d-d 遷移由来のバンドは観測されなかった。これは d-d 遷移不活性な[Cu<sup>I</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の存在割合が支配的なためである。OHC<sub>2</sub> で 710 nm のバンドのみが観測されたことを考慮すると、OHC<sub>2</sub>/NO で観測された 710 nm のバンドと 350 nm のバンドは異なる化学種に由来する。さらに、710 nm のバンドは OHC<sub>2</sub> でも観測されたことから、[Cu<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]と O<sub>2</sub> との反応によって生じる[Cu<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X)] (X は酸素系配位子)に帰属できる。一方、350 nm のバンドは OHC<sub>2</sub>/NO のみで観測されたことから、O<sub>2</sub> と NO 共存下で形成可能な[Cu<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>x</sub>)]に帰属できる。このように、イメージング解析から、UV-Vis で観測された全ての活性点の状態の経時変化を明らかにした。講演では、同様の解析を FTIR, XAFS に適用し、OHC 機構における活性点-基質ダイナミクスを多角的に議論する。

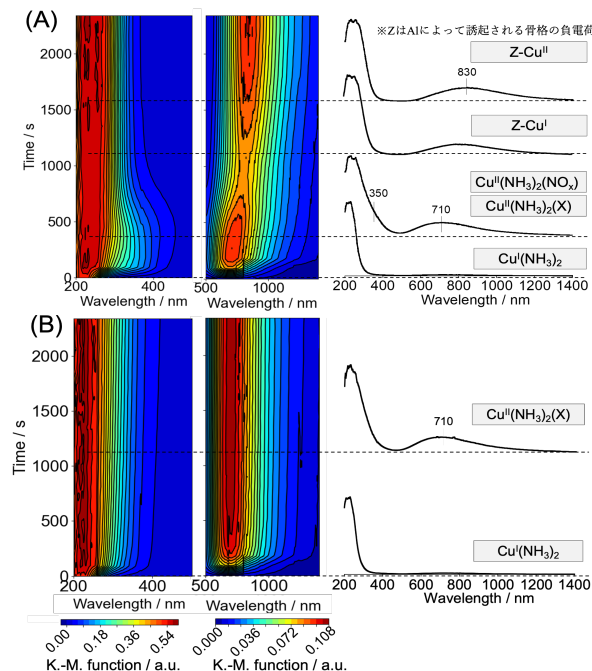


Fig. 1. (A) OHC<sub>2</sub>/NO および (B) OHC<sub>2</sub> における UV-Vis スペクトルの経時変化。

## 参考文献

- 1) C. Paolucci et al., *Acc. Chem. Res.* **53**, 1881 (2020).

織田晃\* 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



## 1. 緒言

自動車排ガスによる大気汚染を抑制するためには、炭化水素 (HC) トラップ触媒と三元触媒 (TWC) から構成される排ガス浄化触媒システムの高度化が必須である。特に、TWC 活性化前のコールドスタート時 (~300°C) に排出される HC 量は、排ガス中の全 HC 排出量の 80% を占める<sup>1)</sup>。したがって、HC 排出量低減のためには、コールドスタート時に未燃焼の HC を吸着するとともに、TWC の活性化温度 (300°C) まで吸着 HC の保持を可能とする触媒の開発が求められている。排ガスに含まれる HC の吸着に適した細孔径を持つ BEA (12 員環) や MFI (10 員環) ゼオライトを基材とし、金属 (特にニッケル、Ni) 微粒子を担持した触媒が HC トラップ触媒として有望である<sup>2)</sup>。一方、高速運転時には、自動車排ガスは水蒸気を含み 1000°C に及ぶ高温のガスであるため、担持金属種のシンタリング抑制が必須である。これに対し、当研究室では MFI ゼオライト内包 Ni 微粒子触媒を開発しており、メタンのドライ改質において優れた耐熱安定性を示すことを実証している<sup>3,4)</sup>。本研究では、排ガス中の HC 吸着に適したゼオライト (BEA ゼオライト) 粒子間に Ni 微粒子を内包固定化させ、新規 HC トラップ触媒の開発を実施し、コールドスタート時に排出される HC の吸着・保持能と Ni 微粒子の耐シンタリング能の向上を図った。

## 2. 実験

Ni 源 (硝酸ニッケル)、アルカリ源 (アンモニア) と Si 源 (TEOS) を原料とし、ゼオライト内包固定化のための金属源となる Ni フィロシリケート (NiPS) を合成した。次いで、粉末状の同 NiPS を BEA ゼオライト合成母液に投入し、水熱処理を施すことで BEA ゼオライト結晶間に Ni 種が固定された触媒 (NiPS@BEA) を調製した。これを 800 °C、1 h で水素還元することで Ni@BEA を得た。ゼオライトの結晶構造は X 線回折法と N<sub>2</sub>吸脱着測定から評価した。Ni 担持量は XRF 測定から算出し、その金属担持状態は XAFS 測定と H<sub>2</sub>-TPR 測定により評価した。金属微粒子の粒径と担持状態を TEM 像と反射電子像を用いた SEM 像から確認した。HC 保持能の評価として、コールドスタート時の主成分である Toluene をモデル物質に用い、Toluene-TPD (Tol-TPD) 測定を実施した。Ni@BEA を 600°C 空気流通下で酸化処理 (Ni → NiO) した後、Toluene (500 ppm, N<sub>2</sub> バランス, 50°C) を吸着させた。N<sub>2</sub> パージにより物理吸着した Toluene を除去した後、昇温速度を 10 °C/min、50 °C ~ 600 °C の温度範囲で Toluene と Toluene の酸化により生成する CO<sub>2</sub> を含む

脱離ガスを Q-MASS にて定量した。また、比較触媒として BEA ゼオライトに対して、含浸法で Ni を担持した触媒 (Ni/BEA)、およびイオン交換により Ni を担持した触媒 (Ni-BEA) の Toluene 保持能と酸化能について評価した。

## 3. 結果と考察

XRD パターンより、BEA に起因する結晶ピークが確認され、N<sub>2</sub>吸脱着測定では、ミクロ孔の発達を示す I 型の吸着等温線が得られた。このことから NiPS を前駆体に用いた本調製法において、BEA ゼオライトの形成が確認された。XAFS 測定により、NiPS@BEA は NiPS と同様のスペクトルが確認され、H<sub>2</sub>-TPR では、NiPS@BEA は、700°C 以上において NiPS に由来する還元ピークが確認された。このことから、BEA ゼオライトに固定化された NiPS は還元処理により Ni 微粒子を形成したと考えられる。Ni@BEA と Ni/BEA の TEM 像 (図1(a, b)) から Ni@BEA の Ni 粒子径は 6.4 nm の微粒子状態で内包されていることが確認されたのに対し、Ni/BEA では、Ni 粒子径が 18.8 nm であった。

Tol-TPD の結果を図2に示す。なお、XRF から Ni@BEA, Ni/BEA, Ni-BEA の Ni 担持量はそれぞれ、1.1 wt%, 1.1 wt%, 1.3 wt% と算出された。Ni@BEA は Ni/BEA 及び Ni-BEA と比較して、250°C 以上での Toluene の脱離を示すピーク面積割合が 17% であり、高温での Toluene 保持能に最も優れる性能を示した。さらには、Tol-TPD 後の TEM 像 (図1(c, d)) から Ni@BEA は Ni/BEA と比較して高いシンタリング耐性を示すことが明らかとなった。

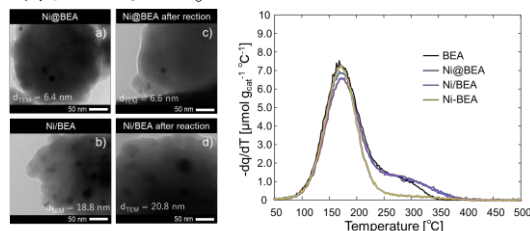


図1. Ni@BEA, Ni/BEA の TEM 像(a, b), Tol-TPD 後 Ni@BEA, Ni/BEA の TEM 像(c, d)

図2. Toluene 脱離曲線

## 参考文献

- 1) Y. Kobatake *et al.*, ChemCatChem, 8, 2516-2524 (2016).
- 2) J Park *et al.*, Microporous and Mesoporous, 117, 178-184 (2009).
- 3) H. Fujitsuka *et al.*, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 53, 101707 (2021).
- 4) Y. Zhang *et al.*, Catal. Surv. Asia, in press.

\*tago.taa@m.titech.ac.jp

あびるりょうすけ・ごとうひでかず・そんがく・たんえっくふい・きむらけんたろう・ふじつかひろやす・たごてるおき

# Stabilization of Iron-loaded Zeolite Beta by Liquid-Mediated Treatment for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia

(UTokyo) ○J. Yu, K. Iyoki, S. P. Elangovan, H. Fujinuma, T. Okubo, T. Wakihara\*

## 1. Introduction

Nitrogen oxides are formed from emissions of stationary and mobile sources, causing various problems such as acid rain, respiratory system irritation and ozone layer destruction. Much efforts to improve zeolite catalysts for  $\text{NH}_3$ -SCR have been made since they can exhibit high activity, less poisonous by-products and wide operation temperature.<sup>1, 2</sup> For example, Fe-loaded zeolite beta has been identified as a promising candidate for practical  $\text{deNO}_x$  application due to good catalytic performance, less  $\text{N}_2\text{O}$  yield and better  $\text{SO}_x$  resistance.<sup>3, 4</sup> However, the structure defects of zeolite beta limit the stability, which lead to poor performance under steaming condition.<sup>5</sup> Iyoki et al. reported that stabilization treatment by using TEAOH and  $\text{NH}_4\text{F}$  can help self-heal the defects of high silica zeolite.<sup>6</sup> In addition, Yoshioka et al.<sup>7</sup> investigated the effect of dealumination and stabilization treatment on Cu-AFX zeolite catalyst for  $\text{NH}_3$ -SCR, of which both the fresh and aged stabilized samples exhibit a better catalytic performance than as-synthesized zeolite in all temperature ranges. Therefore, stabilization treatment may be the solution to enhance the performance of zeolite beta catalyst. The objective of this research is to find out the effect of stabilization treatment on Al-rich zeolite beta for  $\text{NH}_3$ -SCR catalyst, aiming to fabricate highly active and stable catalyst.

## 2. Experimental

Zeolite beta with different Si/Al was prepared by steam-assisted dealumination under 0.2 N and 0.5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 60 °C for 2 h. Stabilization treatment was done by a solution of TEAOH/ $\text{NH}_4\text{F}$ / $\text{H}_2\text{O}$ =1:1.14:15 (mass ratio of liquid / zeolite = 2) in a stainless autoclave at 170 °C for 24 h with 22 rpm rotation, filtered by distilled water until pH 7, dried overnight at 80 °C and calcined at 550 °C. Incipient wetness impregnation was carried out by 0.5–4.5 wt%  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  solution (mass ratio of liquid/zeolite=15) with stirring at room temperature for 20 h. The products were dried overnight at 80 °C and calcined at 550 °C. To test the stability, the steaming treatment was performed at 750, 800 °C for 5 h in 10 vol%  $\text{H}_2\text{O}$  vapor/dry air.

## 3. Results and discussion

The suitable Fe load is decided after trying 0.5–4.5 wt% Fe and it turned out 1.5 wt% Fe sample exhibit the best catalytic performance. Highly Fe-loaded samples contain more oligomeric iron species and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  species, which is less active at low temperature area (below 300 °C). According to the XRD results, there is a clear increase of relative crystallinity in stabilized samples, which can also retain the structure after 800 °C steaming treatment.

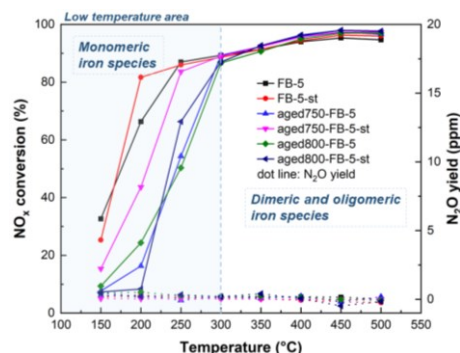


Fig. 1.  $\text{NO}_x$  conversion-temperature of fresh and aged Fe-beta (Si/Al=5) before and after stabilization treatment (FB: Fe-beta; -st: stabilized sample; aged750/800: aged at 750/800 °C for 5 h)

As for the  $\text{NH}_3$ -SCR results, all stabilized samples show better activity at low temperature range in fresh samples as well as aged samples. It implies that stabilization treatment may promote the stabilization of Fe active species by the reorganization of Al framework. Among them, the best sample, Fe-beta-5-st, can keep high  $\text{NO}_x$  conversion around 80% at 250 °C after 750 °C steaming treatment (Fig. 1). A 65h long-term experiment has been also carried out for a reproduced Fe-beta-5-st sample, and it also exhibits excellent catalytic performance. Besides,  $\text{N}_2\text{O}$  yield of all samples is quite low (<0.5 ppm). It might be because Fe-beta can increase the catalyst activity in the four-electron  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition reaction.<sup>8</sup>

## 4. Conclusion

It is revealed that the stabilization treatment is effective on Al-rich Fe-beta catalysts for  $\text{NH}_3$ -SCR since it can improve its stability against high temperature steaming and low temperature catalytic performance by reorganizing the framework. The best sample can retain a high conversion around 80% at 250 °C after 750 °C aging treatment.

## References

- Balle, P. *et al. Appl. Catal. B Environ.* **91**, 587–595 (2009).
- Zhang, L. *et al. React. Chem. Eng.* **4**, 975–985 (2019).
- Wei, L. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 3949–3958 (2019).
- Zhang, D. & Yang, R. T. *Energy and Fuels* **32**, 2170–2182 (2018).
- He, C. *et al. Appl. Catal. A Gen.* **368**, 121–126 (2009).
- Iyoki, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **142**, 3931–3938 (2020).
- Yoshioka, T. *et al. Sci. Adv.* **8**, eabo3093 (2022).
- Jiang T., Lobo R.F., a chapter in *Structure and Reactivity of Metals in Zeolite Materials. Structure and Bonding*, Pérez Pariente J., Sánchez-Sánchez M. (eds) 155–178 Springer, (2018).

\* [wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp)

ゆけいいん、いよきけんた、えらんごばんしゃんむが  
む、ふじぬまはるこ、おおくぼたつや、わきはらと  
る