

B-BEA を前駆体とした Mo 含有 BEA の調製

(早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{*A, B}, 海老原亮人^A・宮下直哉^A・
関根 泰^{A, B}・菊地英一^{A, B}

1. 緒言

Mo(CO)₆ を金属源とした担持 Mo 触媒は、担体にアルミナやシリカ、Y 型ゼオライトを用いたものが多く報告されているが、ゼオライトのネストシラノールへ導入したという報告はない。本研究では B-BEA を前駆体に、Mo(CO)₆ を Mo 源として CVD 法により BEA のネストシラノールに Mo を挿入した触媒調製と触媒特性の検討を目的とした。

2. 実験方法

B-BEA は、コロイダルシリカ、Na₂B₄O₇、NH₄F、TEAOH を原料とし、SiO₂: TEA₂O: NH₄F: Na₂B₄O₇: H₂O = 1.0: 0.38: 0.40: 0.017: 18 となるように DGC 法により合成した。Air 流通下で焼成を行い、テンプレートを除去した。次に 0.1M HCl で処理することで脱ホウ素させた。この試料に He 流通下 100 °C で CVD 処理を行うことで Mo(CO)₆ を吸着させ、Air 流通下で O₂ を供給した後 400 °C で処理した。キャラクタリゼーションには XRD、ICP、UV-vis、窒素吸着および FT-IR を用いた。

調製した Mo 含有 BEA を触媒としてシクロヘキサノールの Baeyer-Villiger 酸化を行った。触媒 0.1 g、アセトニトリル 4 ml およびシクロヘキサノール 2.5 mmol を混合し 75 °C で 20 min 攪拌した後、30% H₂O₂ 2.5 mmol を添加した。反応時間は 30 min あるいは 8 min とした。反応溶液を氷冷後、内標準物質として 1 - オクタノール 0.1 mmol を加え GC-FID にて分析した。H₂O₂ 転化率はヨウ素滴定により測定し、GC-MS により副生成物を同定した。

3. 結果と考察

XRD により B-BEA ゼオライトが生成したことを確認した。また、塩酸処理後および Mo 導入後も BEA 構造は維持された。ゲル組成 Si / B = 15 で調製した B-BEA に対し、Mo 含有量は Si / Mo = 41 であった。FT-IR により、Mo 含有 BEA に Mo-O-Si 由来と考えられる吸収¹⁾が現れ、シラノール由来の吸収が減少していた(Fig. 1)ことから、Mo がシラノールと結合を形成したことが示唆された。

これを触媒として反応時間 30 min の反応を行うとシク

ロヘキサノン転化率 28%、カプロラクトン収率 12%、H₂O₂ 転化率 37%を示した。再利用試験では Si / Mo = 130 と少量の Mo でも活性が見られたが、2 回の反応で 96% の Mo が溶出し活性も失われた。溶出した Mo 種には活性はなく、活性の発現には Mo が BEA と結合していることが必要であった。条件を変えて調製しても fresh な触媒では同様の活性が得られたが、Mo 溶出の抑制は困難であった。ゲル組成 Si / B = 30 の B-BEA に対し Mo は Si / Mo = 40 まで導入でき、調製手順を 2 サイクル繰り返すことで Mo 量は Si / Mo = 17 まで増加した。さらに多くの Mo を導入し、触媒活性を検討している。

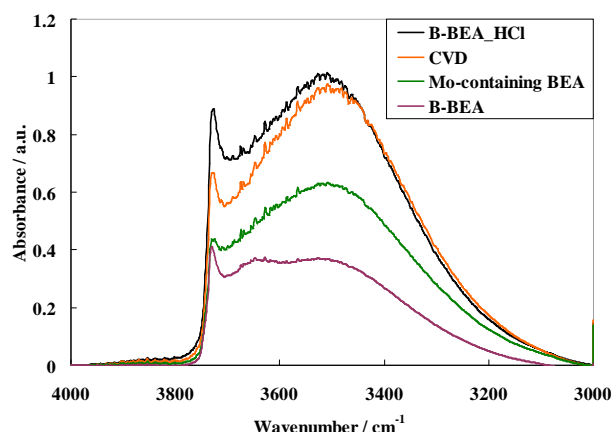


Fig. 1 FT-IR spectra for Mo-BEA

謝辞

本研究の一部は、文部科学省グローバル COE プログラム「実践的・化学知教育研究拠点」の支援によって行われた。

引用文献

- 1) T. M. Salama *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 95 (2006) 312-320.

松方正彦, 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

TEL: 03-5286-3850 FAX: 03-5286-3850

E-mail: mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ、えびはらあきと、みやしたなおや、せきねやすし、きくちえいいち

緩衝溶液系で調製した TS-1 の構造特性と酸化触媒特性

(東工大資源研)○清川豪・横井俊之・今井裕之・野村淳子・辰巳敬*

1. 緒言

TS-1 は過酸化水素を酸化剤とした種々の有機化合物の液相酸化反応の優れた触媒である¹⁾。TS-1/過酸化水素の液相酸化反応の触媒活性に及ぼす因子として、4 配位 Ti 種の導入量、粒子の形態、疎水性、反応溶媒の種類などがあげられる²⁾。我々は TS-1 の母ゲルに $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を添加し、合成系を緩衝溶液系にすることでより多くの Ti を骨格内に導入できることを見出している(YNU 法)³⁾。

今回、緩衝作用を有する塩基性アミノ酸を母ゲルに添加することでも効率よく Ti を骨格に導入できること、さらに TS-1 の粒子形態を制御出来ることを見出した(TIT 法)ので報告する。

2. 実験

$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ (TBOT), 過酸化水素, 水を混合した溶液に $(\text{Pr})_4\text{NOH}$, (TPAOH), $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS)を加え TS-1 の母ゲルを調製した。この母ゲルに塩基性アミノ酸として L-Arginine (Arg)を加えた後、母液をオートクレーブに移し 170℃で 6 日間水熱合成した。ろ過・洗浄・乾燥を行った。その後、1M の塩酸で酸処理を行った後、焼成を行った。原料のモル組成比は、TEOS : TBOT : TPAOH : H_2O_2 : H_2O : Arg = 1 : 0.025 : 0.5 : 0.6 : 0.15 とした。

また、比較として既報の Enichem 法 (H_2O_2 = 0 及び Arg = 0), 過酸化水素添加法 (Arg = 0), YNU 法 (L-Arginine の代わりに $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を使用) により TS-1 を調製し、種々の手法で得られた TS-1 の構造特性、触媒特性を比較・検討した¹⁻³⁾。

3. 結果と考察

XRD 測定によりどの合成法においても、MFI 型のゼオライトが得られたことを確認した。次に SEM 観察を行ったところ、Enichem 法、過酸化水素添加法ではそれぞれ、約 200nm, 250nm の粒子が得られた。TIT 法および YNU 法では、ともに約 50~80nm 程度のナノクリスタルが凝集した約 300nm の粒子が得られた(Fig.1)。

Ti の導入量とその導入状態を ICP 測定と UV-Vis. スペクトルにより評価した。酸処理前のサンプルの Si/Ti 比は、Enichem 法、過酸化水素添加法、TIT 法、YNU 法でそれぞれ 52, 54, 46, 45 であった。TIT

法および YNU 法では他の合成法と比較してより多くの Ti を導入できた。酸処理前のサンプルの UV-vis. 測定より、TIT 法および YNU 法では、他の合成に比べてより多くの Ti 種が 4 配位で MFI 骨格内に存在していることが認できた。

TIT 法において Arg の添加量を検討した。Arg の添加量が増大するにつれて 4 配位 Ti 種の導入量は増えた。Arg の添加量が 0.45 の場合、Si/Ti = 41 となり仕込み値 (Si/Ti=40) とほぼ一致した。一方、添加量が 0.20 より多くなると、粒子サイズが大きくなることが分かり、モル比 0.15~0.20 の範囲で TS-1 のナノクリスタルを調製できることが分かった。

当日はそれぞれの合成メカニズムの比較・検討並びにその酸化触媒特性についても報告する。

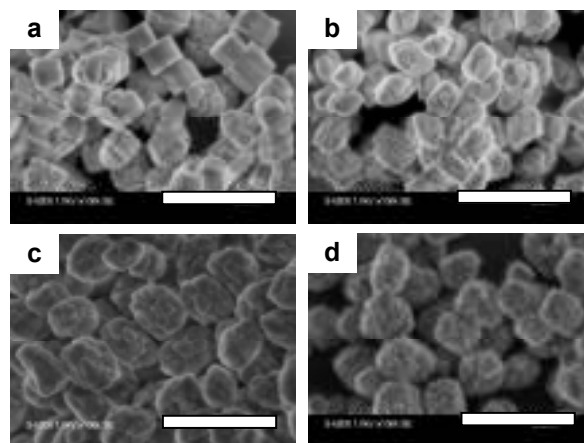


Fig.1 異なる合成法で調製した TS-1 の SEM 像 (a) Enichem 法, (b) 過酸化水素添加法, (c) TIT 法, YNU 法, (d) YNU 法 (Scale bar: 500 nm).

参考文献

1. M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, U.S. Patent, 4,410,50, to Enichem. (1983); T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 476 (1990).
2. W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.*, 256, 62 (2008)
3. W. Fan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 10150 (2008)

*辰巳敬

Fax:045-924-5282, E-mail:ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

きよかわごう、よこいとしゆき、いまいひろゆき、のむらじゅんこ、たつみたかし

Ti-MCM-68 の調製と疎水化による酸化触媒としての高機能化

(横浜国大院工) ○山田拓・小山啓人・佐藤裕哉・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

MCM-68(MSE)は12員環(0.67 nm)ストレートチャンネルと曲がりくねった2つの10員環(0.50-0.55 nm)チャンネルが交わる三次元細孔構造を持っている。通常アルミノシリケートとして水熱合成により得られ、そのSi/Al比は9~12程度に限定される¹⁾。我々は、Al-MCM-68にAlが多く含まれていることを利用し、骨格内のAlをTiで置換することにより、Tiを骨格に含むTi-MCM-68を調製した²⁾。得られたTi-MCM-68触媒はH₂O₂を酸化剤とした液相酸化反応に高い活性を示した²⁾。さらに脱Al、Ti挿入後の熱処理が触媒性能の向上に有効であることを見出した³⁻⁵⁾。本研究では、過酸化水素を酸化剤としたTi-MCM-68の酸化触媒性能を、TS-1(MFI)、Ti-MWW(MWW)、Ti-beta(*BEA)と比較することで、Ti-MCM-68の触媒特性を包括的に検討した。

2. 実験

コロイダルシリカ、 $R^{2+}(I)_2$ 、 Et_3N^+ 、 $2I^-$ 、 $Al(OH)_3$ 、KOH、H₂Oをモル比 $SiO_2 \cdot 0.1R^{2+}(I)_2 \cdot 0.375KOH \cdot 0.1Al(OH)_3 \cdot 30H_2O$ で混合し、生じたゲルを室温で4時間攪拌後、オートクレーブ中160℃で16日間静置した。その後、大気中、650℃で10時間焼成し、次いで6.0 Mもしくは13.4 M硝酸で脱Al処理を行った。この脱AlサンプルにTiCl₄を含んだArガスを600℃で20分間もしくは60分間流通させ、Ti-MCM-68を得た。さらにTi-MCM-68を400-900℃の空気流通下で熱処理したTi-MCM-68-calを得た。また、触媒の水熱安定性を調べるために、Ti-MCM-68-calを水中、100℃で24時間静置した。次いでこのサンプルを大気中650℃で焼成した。粉末XRD、TG-DTA、UV-vis、N₂吸脱着測定、水蒸気吸着測定、ICP分析によりキャラクター化を行った。

反応は、フェノールまたは各種オレフィン(1-hexene, cyclohexene, その他低級オレフィン)、酸化剤としてH₂O₂(31 wt%)、触媒として各種チタノシリケート、必要に応じて溶媒を加え、100℃(オレフィンは60℃)で行った。フェノールの酸化では生成物をアセチル化し、その後GCで分析した。未反応の過酸化水素はヨウ素滴定またはセリウム塩滴定により定量した。

3. 結果と考察

3.1 フェノールの酸化

XRDパターンより、酸処理、Ti挿入後もMSE構造が保たれていることがわかった。UV-visスペクトル測定により、Ti挿入温度が600℃より低い場合、

得られたTi-MCM-68にはtetrahedral Ti種と合わせてoctahedral Ti種が存在することが確認できた。600℃以上ではいずれもtetrahedral Ti種として挿入されるTiの割合が高いが、温度を上げていくにつれてTi挿入量は減少した。高温になるほどゼオライト骨格内のシラノール量が減少したため、Ti挿入量が減少したと考えられる。以上の検討より、tetrahedral Ti種の割合が高く、Ti挿入量が最も多い600℃を最適なTi挿入温度とした。得られたTi-MCM-68および比較対象としたチタノシリケートのUV-visスペクトルをFig. 1に示す。

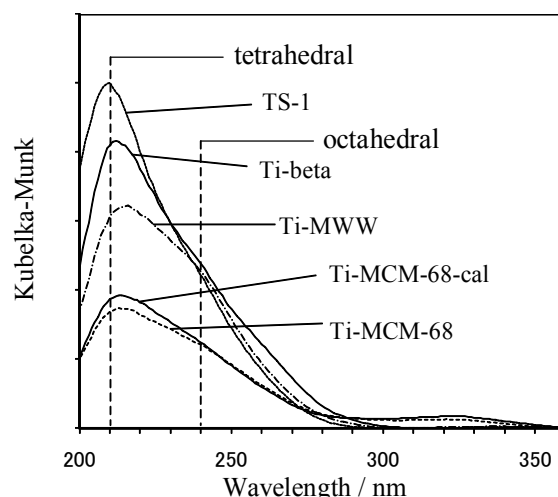


Fig. 1 UV-vis spectra of various titanasilicates.

以上のようにして得られたTi-MCM-68触媒は、フェノール酸化に有効であった(Table 1)。興味深いことに、Ti挿入後に焼成したTi-MCM-68-calはUV-visスペクトルに変化は見られなかった(Fig. 1)、焼成前より活性、パラ選択性とも大きく向上し、さらに各種チタノシリケートより高い触媒性能を示した。

Ti-MCM-68は焼成前後でTi種の配位状態、比表面積、ミクロ孔容積には大きな変化が見られなかった。しかし、TGAにおける吸着水の脱離量測定や水蒸気吸着測定より、焼成温度が高くなるにつれてTi-MCM-68の疎水性が高くなることがわかった(Fig. 2)。したがって、Ti挿入後の焼成処理によるTi-MCM-68の疎水性向上が細孔内のTiサイトへの基質の拡散を促進し、これが一因となりTi-MCM-68の触媒性能が向上したと考えられる。

Ti-MCM-68-calの水熱安定性試験を行い、反応条件よりも厳しい条件にさらすと、固体試料が親水化したことを水蒸気吸着測定より確かめた。また、XRDより骨格構造が維持されていた。この処理によ

って、親水化前より触媒性能が大きく低下した。これは触媒が親水化したことで、触媒への基質の接近が妨げられるためと考えられる。親水化した Ti-MCM-68 を焼成すると再び疎水性が高まり、Ti-MCM-68-cal に近い触媒性能を示した。よって Ti-MCM-68 の親疎水性は可逆的に変化すると言える。

反応後の Ti-MCM-68-cal を焼成し、再び触媒として用いた結果、再利用操作を三回繰り返しても H₂O₂ の有効利用率は高い水準を維持した。

Table 1 The oxidation of phenol with H₂O₂ over various titanasilicates^a

Catalyst	Si/Ti	TON	Yield (%) ^b	p/o ^c	H ₂ O ₂ eff. (%) ^d
Ti-MCM-68	62	111	13.9	1.6	33.8
Ti-MCM-68-cal	72	478	52.5	3.1	72.9
TS-1(ARC-TS1CL)	44	140	14.3	1.3	47.8
Ti-beta	32	4	2.9	22.7	4.0
Ti-MWW-PS ^e	76	24	5.0	0.9	11.9

a. reaction conditions: phenol, 21.25 mmol; H₂O₂, 4.25 mmol; catalyst, 20 mg; temperature, 100 °C; reaction time, 10 min.

b. yields of hydroquinone and catechol based on H₂O₂.

c. para/ortho molar ratio.

d. 100 × [moles of products]/[mole of converted H₂O₂]

e. catalyst, 40 mg

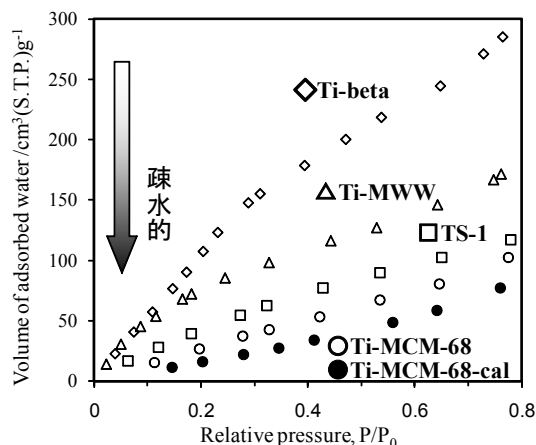


Fig. 2 Water adsorption isotherms of various titanasilicates.

3.2 オレフィンのエポキシ化

各種チタノシリケートを触媒とし、1-ヘキセンのエポキシ化を行った(Table 2). Ti-MCM-68 及び Ti-MCM-68-cal は MeCN 溶媒のときに最も高い触媒性能を示し、Ti-MCM-68 はエポキシ化においても熱処理によって触媒性能が向上した。TS-1 は MeOH 溶媒において高活性であり、既往の報告⁷⁾と一致した。

また、シクロヘキセンのエポキシ化では Ti-MCM-68 および Ti-MCM-68-cal は高い触媒性能を示した。特に epoxide 選択率が 99%以上で、開環反応はほとんど進まなかった。TS-1 は 10 員環マイクロ孔をもつ

が、12 員環マイクロ孔はもたない。よって、シクロヘキセンは 10 員環マイクロ孔に進入できないために反応が進行しなかったと考えられる。一方、Ti-MCM-68 は 12 員環マイクロ孔を有するため、効率良く反応が進行したと考えられる。Ti-beta は高活性であったが、開環による epoxide 選択率の低下が顕著であり、H₂O₂ の有効利用率も低かった。これは Fig. 2 に示したように Ti-beta が親水的であるためと考えられる。Ti-MWW は 10 員環マイクロ孔しかもたないが、外表面の 12 員環サイドポケット内の Ti サイトで反応が進行したと推測されている⁷⁾。

塩化アリルのエポキシ化を行ったところ、Ti-MCM-68 および Ti-MCM-68-cal では他のチタノシリケートよりも活性が低くなった(Table 2). これは塩化アリルの親疎水性が 1-ヘキセンとは大きく異なるためと考えている。

Table 2 The oxidation of 1-hexene, cyclohexene, and allyl chloride with H₂O₂ over various titanasilicates^a

Substrate	Catalyst	Si/Ti	TON	Yield (%) ^b	Sel. ^c	H ₂ O ₂ eff. (%) ^d
1-hexene	Ti-MCM-68	65	177	21.8	>99	62.0
	Ti-MCM-68-cal	62	286	38.0	>99	86.2
	TS-1	44	49	9.3	>99	40.3
	Ti-beta	46	26	4.7	>99	18.3
	Ti-MWW-PS ^e	44	372	68.3	>99	97.3
	TS-1 ^f	44	153	26.9	>99	92.6
cyclohexene	Ti-MCM-68	63	60	7.8	>99	62.0
	Ti-MCM-68-cal	64	110	14.5	>99	86.2
	TS-1	44	5	0.8	>99	40.3
	Ti-beta	50	159	28.5	59.0	39.3
	Ti-MWW-PS ^e	44	40	15.0	70.0	80.8
	Ti-YNU-1 ^g	240	382	19.2	90.8	78.5
allyl chloride ^h	Ti-MCM-68	57	37	10.7	>99	26.2
	Ti-MCM-68-cal	57	50	14.7	>99	31.0
	TS-1	44	113	42.1	>99	77.3
	Ti-beta	46	0	0	-	0
	Ti-MWW-PS ⁱ	55	448	83.4	>99	94.8
	TS-1 ^f	44	263	91.6	>99	>99

a. reaction conditions: substrate, 5.0 mmol; H₂O₂, 5.0 mmol;

catalyst, 25 mg; MeCN, 5 ml; temperature, 60 °C; reaction time, 2 h.

b. yields of epoxide and diol.

c. epoxide selectivity.

d. 100 × [moles of products]/[mole of converted H₂O₂]

e. reference 7.

f. solvent, MeOH.

g. reference 8.

h. catalyst, 50 mg.

i. reference 9.

1) D. C. Calabro, *et al.*, *U.S. Patent 6,049,018* (2000)

2) 山田ら, 第 101 回触媒討論会討論会 A 予稿集, p.167 (2008)

3) 山田ら, 第 102 回触媒討論会討論会 A 予稿集, p.184 (2008)

4) 山田ら, 第 24 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.42 (2008)

5) 山田ら, 第 104 回触媒討論会討論会 A 予稿集, p.305 (2009)

6) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224-6226 (2008)

7) W. Fan *et al.*, *J. Catal.*, **256**, 62-73 (2008)

8) W. Fan *et al.*, *J. Catal.*, **243**, 183-191 (2006)

9) L. Wang *et al.*, *J. Catal.*, **246**, 205-214 (2007)

*窪田 好浩 Fax: 045-339-3941, E-mail: kubota@ynu.ac.jp

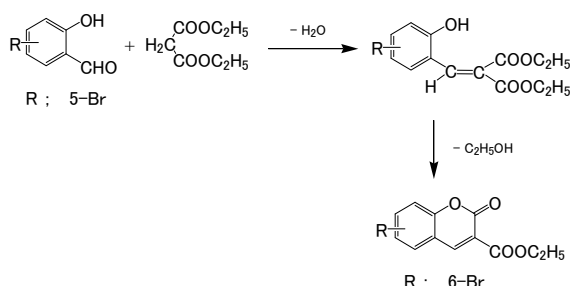
やまだたく, こやまよしひと, さとうゆうや, いながきさと, くぼたよしひろ

クリノプチロライトを用いたクマリン類の合成

(秋田大工資^A・成蹊大^B) ○中野 知佑^A・山城 崇^A・佐藤 寛次^A・野村 正幸^A・
中田 真一^{A*}・里川 重夫^B

1. 緒言

クマリンは香料としてよく知られているが、その誘導体は有機 LED の発光層や医薬品として広く利用されている。クマリン誘導体は、Knoevenagel, Pechman, Perkin 等の種々の反応による合成例がある¹⁾。本研究は低環境負荷型の固体触媒によるクマリン誘導体の合成を意図し、クリノプチロライトを含有する秋田県二ツ井産天然ゼオライト (CZ) を用いて、アルカリ金属イオン交換 MCZ (M: Na, K, Cs) および水素イオン交換 HCZ を用いて、無溶媒条件下におけるクマリン誘導体のワンポット合成を行った (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of coumarin from salicylaldehyde and diethylmalonate over CZs

2. 実験

2.1 触媒調製

CZ 10 g に KCl 水溶液 (0.4 mol dm⁻³) 500 mL を加え、60°C, 25 h イオン交換を行い、吸引ろ過、純水洗浄後、100°C, 1 h 乾燥、400°C, 3 h か焼してカリウムイオン交換触媒 (KCZ) を調製した。同様にして NaCZ, CsCZ を調製した。また、CZ 20 g に NH₄Cl 水溶液 (1.0 mol dm⁻³) 500 mL を加えて同様に処理し、乾燥後 400°C, 3 h か焼処理、脱 NH₃ を行い、水素イオン交換触媒 (HCZ) を調製した²⁾。

各調製触媒のアルカリ金属イオン導入割合は XRF 測定により算出した。また、最高酸強度 H_0 はハメット指示薬法により測定した。

2.2 クマリン誘導体の合成

100 mL ナス型フラスコに 5-ブromoサリチルアルデヒド 20 mmol, マロン酸ジエチル 0.1 mol, 触媒 2.0 g をそれぞれ加え、199°C, 4 h 加熱還流した。反応中は 1h 毎に TLC により経過観察を行った。

反応終了後は生成物を吸引ろ過し、エタノールで洗浄した。生成物を乾燥後、収率、融点 (Yanaco MP-500D, TG-DTA) 測定を行った。生成物の同定は IR および ¹H, ¹³C-NMR スペクトル測定により行った。

3. 結果と考察

3.1 クマリン誘導体

得られた生成物は淡黄色針状結晶, mp. 166–168°C (TG-DTA mp. 167°C), 塩化鉄反応は陰性であった。IR および NMR スペクトル分析より 6-ブromoクマリン-3-カルボン酸エチルと同定された。

3.2 触媒の酸・塩基強度とクマリン誘導体の収率

Fig. 1 に酸および塩基強度の異なる各 CZ 触媒と生成物収率の関係を示した。各 CZ におけるクマリン誘導体の収率は、NaCZ > KCZ > HCZ > CsCZ の順位となった。アルカリ金属イオン交換ゼオライトの塩基強度は CsCZ > KCZ > NaCZ であることが知られている。また、ハメット法で求められた最高酸強度 (H_0) は HCZ = KCZ > CsCZ である。および酸量は HCZ (1.6 mmol/g) > KCZ (0.03 mmol/g) の関係にある²⁾。

本反応は、Scheme 1 に示すように、第1段階は 5-ブromoサリチルアルデヒドとマロン酸ジエチルの縮合、次いで閉環する 2 段階反応である。本反応系の第1段階はマロン酸ジエチルの活性メチレン水素の引き抜きで開始される Knoevenagel 縮合であるから、塩基強度が大きい CsCZ が最も有利に働くと予測された。しかし実際には CsCZ より塩基強度の低い NaCZ, KCZ が高い収率を示した。これはすなわち、閉環反応には酸触媒が有利であり、ある程度強い酸点が残る弱い塩基触媒が有利に作用したものと考えられる。このことは同程度の最高酸強度 (H_0) を有する HCZ と KCZ を比較して、酸量の少ない KCZ 触媒を用いた場合に生成物収率が高いことから支持される。

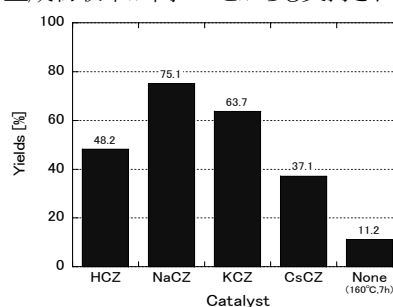


Fig. 1 Yields of coumarin derivative over CZs

参考文献

- 1) A. Ramani, et al, *Green chemistry*, June, **1999**, 163–165.
- 2) 野村正幸, 秋田大学大学院博士論文, 392002

*中田真一, E-mail: snakata@ipc.akita-u.ac.jp ;

なかのちゆう・やましろたかし・さとうかんじ・
のむらまさゆき・おがさわらまさたか・かとうすみお・
なかたしんいち・さとかわしげお

ターシャリーブタンチオール分解反応におけるゼオライト種類の影響

(成蹊大理工)早野慎太郎・戸谷光男・浦崎浩平・小島紀徳・○里川重夫*

1. 緒言

二酸化炭素の排出抑制策として燃料利用効率の高い燃料電池発電システムが注目されている。燃料である水素を都市ガスから製造する場合、付臭剤として含まれる硫黄成分は水蒸気改質触媒の劣化を引き起こしてしまうため予め除去する必要がある。都市ガスには主にDMS(ジメチルスルフィド)とTBT(ターシャリーブタンチオール)の2成分の硫黄化合物が含まれているが、ガス燃料の付臭剤成分の低硫黄化の傾向から、将来的には硫黄成分はTBTのみになると予想される。DMSとTBTを混合したガスの場合はAgイオン交換Y型ゼオライト(Ag-Y)が常温吸着脱硫剤として高い性能を示すが、硫黄成分がTBTのみの場合では吸着容量は必ずしも高くない¹⁾。その原因としてTBTはAg-Y上で容易に硫化水素に分解され、硫化銀(Ag_2S)クラスタを形成するためと推定された²⁾。そこでゼオライト上でのTBTの分解性を積極的に利用すれば、比較的低温で水素を添加せずにTBTを硫化水素に分解できると考えた。本研究ではTBTの分解触媒としてH型ゼオライトに着目し、ゼオライトの種類が反応性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

H-Y型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.3$)は触媒学会が提供する参照触媒を、H-BEA型($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=24$)とH-MFI型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$)はブードケミー触媒製を、H-モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$)は東ソー製を用いた。各粉末サンプルは平均粒径200 μm に造粒後、400℃、2時間空気雰囲気中で加熱処理を行い触媒として用いた。固定層流通式反応装置を用い、触媒0.1gを充填した反応管に、所定の温度に設定したのちTBT 20 ppm(N_2 バランス)の反応ガスを500 mL/minで流通させ、反応管出口ガス中の硫黄成分の濃度をGC-FPDで分析した。

3. 結果及び考察

H-Y型ゼオライトを用いて25℃で反応を行ったところ、TBTはゼオライトに吸着されるが反応開始直後から出口ガス中に硫化水素が検出された。反応時間の経過とともに硫化水素の濃度は増加した。250 min経過した時点で硫化水素濃度は15 ppmに達し、同時にTBTの破過が認められた。硫化水素の生成は、ゼオライトの酸点上に吸着したTBTが分解して起こったものと推定された。そこで反応温度を40～150℃まで変化させて実験を行ったところ、TBTの

分解反応は促進され、60℃でも効率よく硫化水素が発生することがわかった。図1(上)に60℃でH-Y型及びH-BEA型ゼオライトを用いて反応を行った時の硫化水素濃度及びTBT濃度の変化を示す。TBTの分解反応は安定的に継続し、250 min経過後もTBTの破過は認められなかった。同じ条件でH-モルデナイト、H-MFI型ゼオライトを用いて反応を行った結果を図1(下)に示す。いずれも硫化水素の生成は認められるものの、約100 min経過後にはTBTも検出された。従って、本反応はゼオライト構造の違いによる影響を強く受けることが認められた。

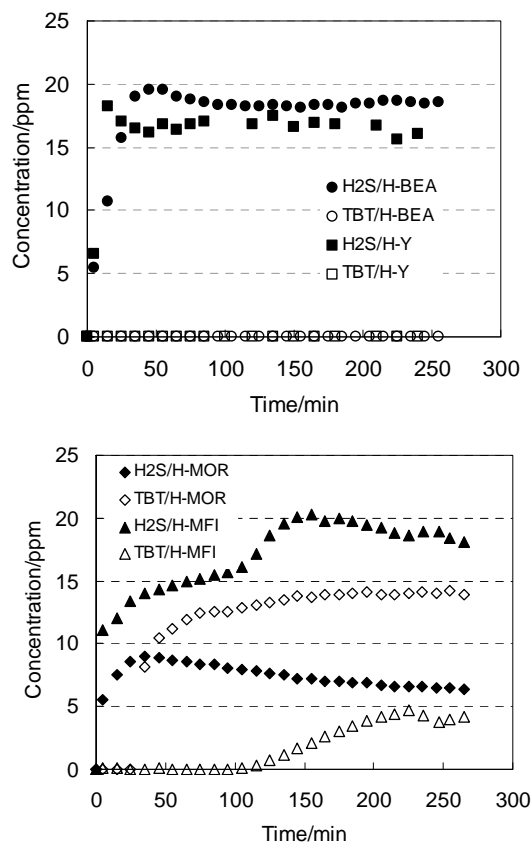


図1 各種H型ゼオライト上で反応したガス中の硫化水素及びTBT濃度の経時変化(60℃)

引用文献

- 1) S. Satokawa et al., Appl. Catal. B, **56**, 51 (2005)
- 2) K. Shimizu et al., J. Phys. Chem. B, **110** (2006)

*里川重夫 FAX:0422-37-3749,

satokawa@st.seikei.ac.jp

はやの しんたろう, とや みつお, うらさき こうへい, こじま としのり, さとかわ しげお

各種ゼオライト、固体超強酸を用いた n-heptane 骨格異性化の検討

(早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{*, A, B}・ 田中勇希^A
・ 関根 泰^{A, B}・ 菊地英一^{A, B}

1. 緒言

ライトナフサ(C4～C6)の骨格異性化については、白金担持硫酸化ジルコニアや Pt/H-MOR などを用いたプロセスがすでに工業化されているが、ヘビナフサ(C7以上)の骨格異性化は実用化されていない。これは、炭素数が7を超えるとクラッキングが容易に起こり、高オクタン価の多分岐体が得られにくいためである。

これまで、高温域での研究例が主であり、異性化反応に有利な反応温度 200 以下の研究例は少ない¹⁾。

そこで、本研究では反応温度を低温化し、多分岐体を多く生成させる触媒の開発を目的として、各種白金担持固体酸の n-heptane 異性化反応について検討した。

2. 実験方法

Zr、Sn、Fe、Ti、Al の水酸化物を調製し、タングステン酸あるいは硫酸を担持・焼成した。また、ドライゲルコンバージョン法(DGC法)と水熱合成法(HTS法)で*BEAゼオライトを調製し、H型へのイオン交換、焼成を行った。また、H-Y(日化精工、Si/Al=2.8)、H-MOR(触媒学会参照触媒、Si/Al=15.4)を用いた。それらに H₂PtCl₆ 水溶液を用いて Pt を担持した。DGC法で調製した*BEAのSi/Alは36.4、15.5、7.7とし、HTS法で調製した*BEAのSi/Alは7.9であった。調製した触媒は加圧成型後、粒径を250～500 μmに揃えた。

反応は固定床常圧流通式反応器にて活性試験を行った。Air中400℃、1h、H₂中で400℃、1h前処理を行った後、反応温度にて原料 n-heptane 供給し、H₂/C7=10とした。W/Fは800 g-cat h mol⁻¹とした。

3. 結果と考察

Figure 1に160℃におけるn-heptaneの異性化の活性試験結果を示し、H-YとH-MORについては200℃での活性試験結果も併せて示した。

160℃では、H-*BEA(DGC、Si/Al=7.7、15.5)、H-*BEA(HTS、Si/Al=7.9)、SO₄²⁻/ZrO₂、SO₄²⁻/SnO₂が比較的高い活性を示した。特に H-*BEA(DGC method Si/Al=15.5)は2分岐体が多く、さらに高い異性化選択性を示した。SO₄²⁻/ZrO₂、WO₃/ZrO₂については n-heptane の骨格異性化を検討した例が多く報告されている¹⁾が、H-*BEAはさらに高い異性化選択性を示した。

H-YとH-MORは、160℃においては、低活性であり、また200℃ではクラッキング選択性が高かった。

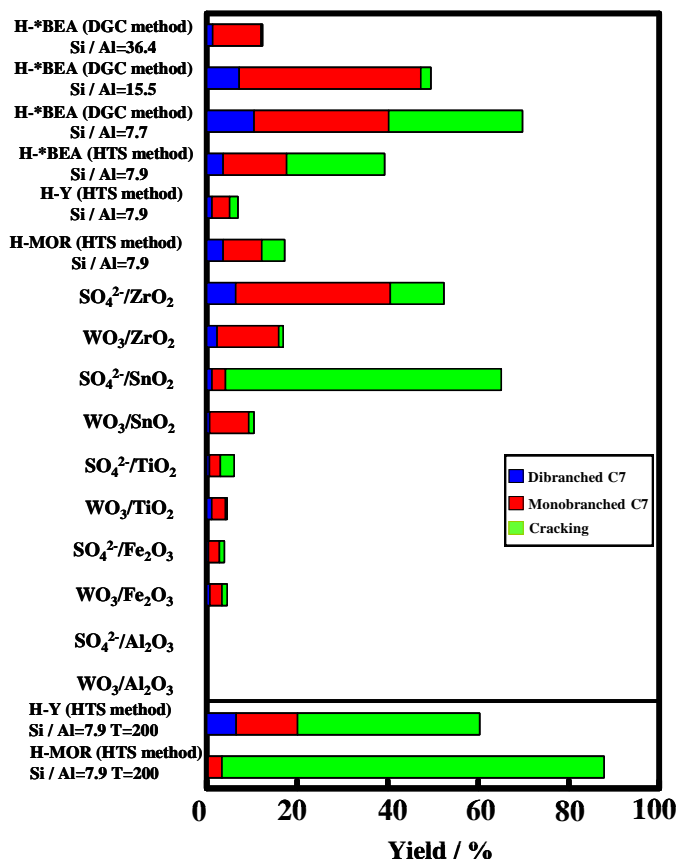


Figure 1 Activities and yields on various catalysts.

4. 結論

H-betaは、n-C7の骨格異性化に160℃において高い活性と多分岐体の高い選択性を示すことを見出した。

謝辞

本研究は文部科学省私立大学研究高度化推進事業「ナノ化学の実践と新規物質変換プロセスの創出プロジェクト」の支援により行なわれた。記して、謝意を表す。

引用文献

1) T. Okuhara, J. Jpn Petrol. Inst., 47 (1), 1-10 (2004)

松方正彦、〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

TEL:03-5286-3850 FAX:03-5286-3850

Email:mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ、たなかゆうき、せきねやすし、

きくちえいいち

CVD 法を用いて調製した Sn-zeolite の

Baeyer-Villiger 酸化に対する触媒特性の検討

(早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{*,A,B}・ 鈴木紘二^A・ 薮崎佑介^A
関根 泰^{A,B}・ 菊地英一^{A,B}

1. 緒言

SnCl₄ は均一系ルイス酸触媒であり Friedel-Crafts 反応・Baeyer-Villiger 酸化・不斉 Aldol 反応等に用いられるが¹⁾、その問題点に少量の水で加水分解することや、触媒と生成物の分離が困難なことが挙げられる。そのため、分離・再生が容易である不均一系触媒が望ましく、zeolite の T サイトに Sn⁴⁺ を固定化したメタロシリケートが提案されている。既往の研究では Sn-BEA・MEL・MTW・MFI 等が報告されている。

我々は脱ホウ素後の BEA 型 zeolite に SnCl₄ を用いて CVD 処理を行い Sn-BEA を調製し、Sn を T サイトへ固定化する方法を報告した²⁾。本研究ではその方法を用いて Sn-MFI を調製し、各種ケトンの Baeyer-Villiger 酸化に対する触媒特性を検討した。

2. 実験方法

コロイダルシリカに TEAOH、NH₄F、Na₂B₄O₇ を記載の順に加え 2 h 混合後、乾燥させてドライゲルを得た。SAC 法にて 175 自己圧下で 1 日間結晶化させ、as-made B-BEA を得た。原料の組成は SiO₂: TEA₂O: NH₄F: Na₂B₄O₇: H₂O = 1.0: 0.38: 0.40: 0.017: 18 とした。Air 流通下で焼成を行いテンプレートを除去し、次に 0.1N 塩酸で処理することで脱ホウ素処理を行った。B-MFI は組成 SiO₂: H₃BO₃: NaOH: TPABr: H₂O = 1.0: 0.4: 0.60: 0.60: 73 の合成ゲルを 165 自己圧下の攪拌条件下で 2 日間結晶化し、B-BEA と同様の処理を行った。SnCl₄ を用いて 400 で CVD 処理を行い、Sn-zeolite を得た。Sn を T サイトに固定化するために CVD 後に水処理を行ったサンプルを He 流通下 500 にて加熱処理を行った。

反応は、アセトニトリル 4 ml、各種ケトン 2.5 mmol、過酸化水素 2.5 mmol に Sn-zeolite 0.1 g を加え攪拌条件下 75 にて 1 h 行った。

3. 結果と考察

XRD により B-MFI が生成したことを確認した。塩酸処理後および Sn 導入後も MFI 構造は維持されていた。Sn-BEA を調製するのと同様に、CVD 処理後は Cl を水処理により除去し、残存したシラノールを加熱処理によって脱水縮合させることを試みた。UV-vis スペクトルにおいて 4 配位の Sn の吸収が見られたことと、FT-IR スペクトルからネストシラノールの吸収が小さくなったことから、Sn が T サイトに固定化されたことが示唆された。1 h の CVD 処理を行うこと

で Si / Sn = 32 まで Sn が導入可能であった。

調製した Sn-MFI および Sn-BEA を用いて各種ケトンの Baeyer-Villiger 酸化を行った結果を Table 1 に示す。シクロオクタノンより大きい基質では、おそらく形状選択性により BEA・MFI 共にほとんど活性を示さなかったが、細孔径より小さいシクロブタノンに対しては高活性であった。シクロペンタノンは細孔径より小さいと考えられるが、ラクトン収率は低く、MFI 細孔とほぼ同等な大きさであるシクロヘキサノンは Sn-BEA でのみ活性を示した。基質の触媒への吸着などを検討し、Sn-BEA、Sn-MFI の触媒特性をさらに検討している。

Table 1 活性試験結果

反応物質	転化率 / %	ラクトン収率 / %	選択率 / %	H ₂ O ₂ 転化率 / %
シクロブタノン	96	90	94	97
シクロペンタノン	16	2.8	18	20
Sn-BEA (Si/Sn=16)	25	18	74	30
シクロヘキサノン	7.4	0.6	8.5	12
シクロオクタノン	1.1	0.5	42	8
シクロドデカノン	14	11	76	20
アダマンタノン	94	92	98	87
シクロブタノン	3.7	1.5	40	5.9
シクロペンタノン	1.5	0.9	59	3.6
Sn-MFI (Si/Sn=32)	3.1	0.4	14	6.6
シクロオクタノン	4.2	0.5	11	9.8
シクロドデカノン	5.9	2.9	50	9.1
アダマンタノン				

謝辞

本研究の一部は、文部科学省グローバル COE プログラム「実践的的化学知教育研究拠点」の支援によって行われた。

引用文献

- 1) T. Sugimura, Y. Fujiwara, A. Tai, Tetrahedron Lett., 34(1997)6019-6022.
- 2) 松方正彦, 鈴木紘二, 関根 泰, 菊地英一, 第 104 回触媒討論会予稿集, 2009.

松方正彦, 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 TEL: 03-5286-3850 FAX: 03-5286-3850.

E-mail: mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ、すずきこうじ、やぶさきゆうすけ、せきねやすし、きくちえいいち。

ゼオライト固体酸触媒による MTO 反応

(東工大資源研) ○大塚彩乃・吉岡真人・Zhu Qingjun・Chao Man-Chien・今井裕之
横井俊之・野村淳子・辰巳敬*

1. 緒言

近年、軽質オレフィン、中でもプロピレンは、様々な化成品原料としての需要が高まっている。ゼオライトを酸触媒として用いたメタノールからオレフィンへの転換反応 (MTO 反応) は、ナフサを原料とする従来法に代わる軽質オレフィンの合成方法として期待が持たれている。MTO 反応の固体酸触媒として、様々なゼオライトの利用が検討されており、特に ZSM-5 (MFI 型) や SAPO-34 (CHA 型) を用いた研究が数多く行われている。工業化に向けては触媒寿命の改善が求められており、コーキングによる失活が課題として挙げられている。MTO 反応における触媒特性に影響を及ぼす因子としては、ゼオライトの細孔径・次元数、ケージの大きさ、粒子径、比表面積、酸性質 (強度、量、密度) などが考えられている。また、同じ触媒であっても、反応条件 (温度、基質分圧・流速) によって活性は異なる。一方で、構造、酸性質などのゼオライトの性質が反応特性に与える影響については十分に明らかにされておらず、高機能な触媒の設計にはこれらの解明が必要とされる。本研究では、種々のゼオライトを触媒に用いて MTO 反応を行い、ゼオライトの構造や酸性質と反応結果との関連性について検討を行った。

2. 実験

触媒調製とキャラクタリゼーション:

既報を参照し、アルミノシリケートである SSZ-13 (CHA 型)²⁾、RUB-13 (RTH 型)、UZM-5 (UFI 型)³⁾、ITQ-29 (LTA 型)⁴⁾ を合成した。また、シリコアルミノフوسفフェートの SAPO-34 (CHA 型)⁵⁾、SAPO-17 (ERI 型)⁵⁾、SAPO-56 (AFX 型) を合成した。得られた試料を焼成した後、キャラクタリゼーション (XRD, SEM, ICP, EDX, NH₃-TPD, N₂吸脱着) を行った。Table 1 に各ゼオライトの物性値を示す。**触媒反応:** 触媒反応は、常圧固定床流通反応装置を用いて行った。石英管に触媒 100 mg を充填し、空気気流下で前処理を行った後に、ヘリウムをキャリアガスとしてメタノールを触媒に流通した。反応は 350-450°C の温度範囲で行い、反応生成物はオンラインの FID-GC によって分析した。

3. 結果と考察

3.1 CHA 型ゼオライトにおけるアルミニウム含有量および酸性質の影響

Table 2 に異なるアルミニウム含有量の SSZ-13 および SAPO-34 を用いた反応結果 (TOS = 60 min) を示す。SSZ-13 (19) 上では 100% のメタノール転化率と、合計で約 80% のエチレン・プロピレン選択率が得られ、その値が 180 分間を通して維持されたのに対し、

SSZ-13 (180) 上ではメタノール転化率が 82%、主生成物は DME であり、180 分後にはメタノール転化率が約 70% まで低下した。アルミニウム量が多い SSZ-13 の方が触媒活性・寿命ともに優れているという結果が得られたが、SDA を用いずに HY ゼオライトの転換によって合成した Si/Al = 2.3 の CHA 型ゼオライトは、骨格外 Al 種が細孔を塞ぐことにより、MTO 反応において活性が低いことも既に報告している⁶⁾。また、SAPO-34 は SSZ-13 (19) と同様に 100% のメタノール転化率を示したが、プロピレン/エチレン比を比較すると、SAPO-34 は 0.98 となり、SSZ-13 (19) の 0.81 よりも高い値を示した。すなわち、SAPO-34 は SSZ-13 (19) よりも酸強度が低いという酸性質の違いが、生成物選択性の差異をもたらしたことが示唆される。

3.2 アルミノシリケートにおける細孔構造の影響

Fig. 1 に構造の異なるアルミノシリケートを触媒に用いた 400°C での MTO 反応のメタノール転化率および軽質オレフィン選択率の経時変化をそれぞれ示す。ZSM-5 (Si/Al = 25)、SSZ-13 上では反応開始後 180 分間を通して 100% のメタノール転化率が保持されていたが、RUB-13 では 150 分後、UZM-5 と ITQ-29 では 120 分後にメタノール転化率が低下し始めた。

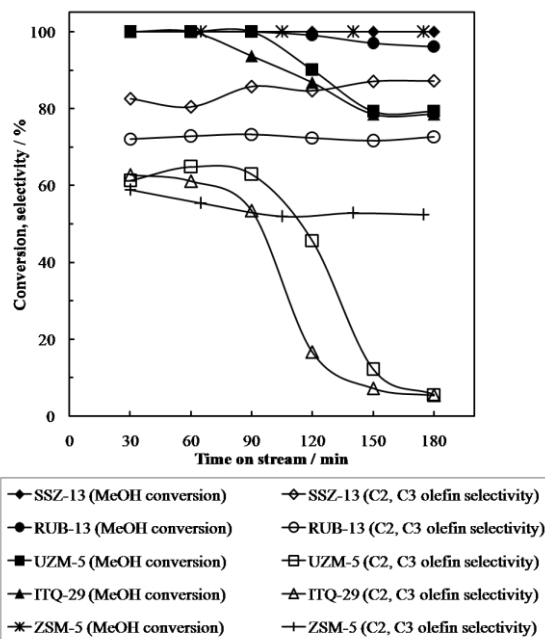


Fig.1 Methanol conversion and C₂, C₃ selectivity.
Reaction conditions: catalyst, 100 mg; temperature, 400 °C; WHSV, 1.0 h⁻¹; P (MeOH), 5.0 kPa.

エチレンとプロピレンの合計選択率についてみると、ZSM-5では55%前後、SSZ-13では約85%、RUB-13では約70%と反応時間を通して一定であった。なお、ZSM-5上ではC₄-C₆生成物が40%程度の選択率で生成した。これは、ZSM-5が10員環細孔を有することによると考えられる。一方、UZM-5とITQ-29上では反応初期にエチレンとプロピレンが合計で約60%の選択率で得られたが、メタノール転化率の低下に伴ってジメチルエーテル（DME）が主生成物となった。ZSM-5、SSZ-13は3次元細孔と高比表面積・ミクロ孔容積を有することで失活しにくいと考えられるが、RUB-13とUZM-5は2次元細孔であるためにコーキングによる細孔閉塞の影響を受けやすく、また、ITQ-29は3次元細孔をもつが、比表面積・ミクロ孔容積が低いため、早期に失活したと考えられる。

3.3 チャバザイトケージ状構造を有するゼオライトの反応特性の検討

チャバザイトケージ状構造をもつゼオライト（SSZ-13, SAPO-17, SAPO-34, SAPO-56）におけるケージの大きさの影響を検討した。Fig.2にこれらのMTO反応の結果を示す。SSZ-13, SAPO-17, SAPO-34では反応開始後180分間を通してほぼ100%のメタノール転化率を示したが、SAPO-56では120分後に転化率が低下し始めた。エチレンとプロピレンの合計選択率は、SSZ-13とSAPO-34上では180分間を通して80-90%、SAPO-17では約75%の一定値であった。これに対して、SAPO-56は反応初期においては約70%の合計選択率を示したが、反応開始120分以降顕著な低下が見られ、DMEが主生成物となった。SAPO-56上の反応開始180分後のコーク量は0.064 g/g-catであった（SAPO-34: 0.061 g/g-cat, SAPO-17: 0.065 g/g-cat）。これは、SAPO-17, SAPO-56のケージの高さがCHA型よりも大きく、加えてSAPO-56は酸密度も高いため、コークの生成が促進されたためと考えられる。

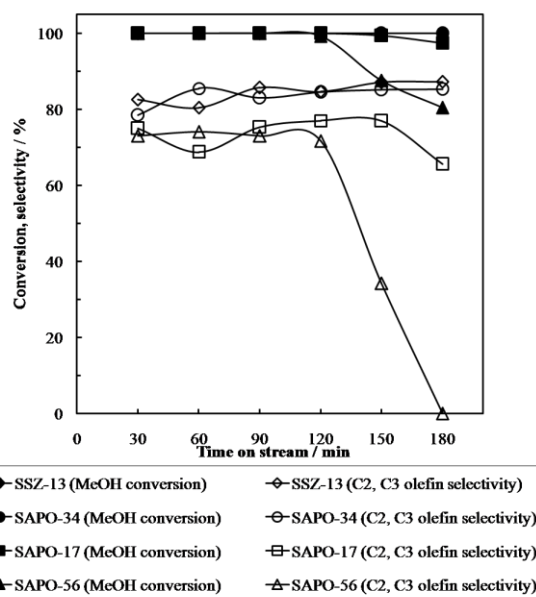


Fig.2 Methanol conversion and C₂, C₃ selectivity. Reaction conditions: catalyst, 100 mg; temperature, 400 °C; WHSV, 1.0 h⁻¹; P (MeOH), 5.0 kPa.

参考文献

- 1) M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 3 (1999)
- 2) S. I. Zones, *U. S. Patent*, **4,544,538** (1985)
- 3) C. S. Blackwell, S. T. Wilson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1737 (2003)
- 4) A. Corma *et al.*, *Nature*, **431**, (2004) 287
- 5) B. M. Lok, *U. S. Patent*, **4,440,871** (1984)
- 6) Q. Zhu *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **112**, 153 (2008)

Table 1 Physicochemical properties of zeolites

Zeolite	Si/Al product (gel)	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Micropore Volume (cm ³ g ⁻¹)	Temperature of NH ₃ -TPD peak (°C)	Acid amount (mmol g ⁻¹)	Acid density (μmol m ⁻²)
SSZ-13 (19)	19 (20)	849	0.31	421	0.65	0.77
RUB-13	90 (100)	377	0.091	403	0.07	0.19
UZM-5	6.9 (7.2)	567	0.15	378	0.74	1.3
ITQ-29	16 (23)	300	0.079	358	0.36	1.2
SAPO-34	—	585	0.18	379	1.2	2.0
SAPO-17	—	399	0.13	383	0.92	2.3
SAPO-56	—	610	0.17	368	1.8	2.9

Table 2 MeOH conversion and products selectivity of MTO reaction over CHA zeolites (60 min)

Zeolite	Si/Al	MeOH conversion	Selectivity					
			C ₃ ⁼	C ₂ ⁼	CH ₄	C ₂ , C ₃	C ₄ -C ₆	DME
SSZ-13 (19)	19	100	36.0	44.5	1.3	4.6	13.7	0
SSZ-13 (180)	180	82.2	10.8	18.4	1.4	0	4.2	65.1
SAPO-34	—	100	42.3	43.2	0	0	14.5	0

Reaction conditions: catalyst, 100 mg; temperature, 400 °C; WHSV, 1.0 h⁻¹; P (MeOH), 5.0 kPa.

*辰巳敬, Fax: 045-924-5282, E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

おつかあやの・よしおかまさと・ずうちんじゅん・ちゃおまんちえん・いまいひろゆき・よこいとしゆき・のむらじゅんこ・たつみたかし

Sr 含有 ZSM-5 型ゼオライト触媒によるエタノールからのプロピレン合成

(広大院工^A・産総研^B) ○後藤大助^A・原田泰光^A・近江靖則^A・

高橋 厚^B・藤谷忠博^B・定金正洋^A・佐野庸治^{A*}

1. 緒言

近年、バイオエタノールからの石油化学基幹原料である低級オレフィン、中でもプロピレンの合成が注目されている。ZSM-5 や SAPO-34 が本反応に対して高い触媒性能を示すことはよく知られているが^{1), 2)}、脱アルミニウムおよびゼオライト強酸点上に析出する炭素質による活性劣化が問題となっている。そこで、本研究では、ZSM-5 の酸性質制御の観点から、各種アルカリ土類金属で修飾した ZSM-5 を調製し、そのエタノール転化反応性能について検討した。

2. 実験

アルカリ土類金属含有 HZSM-5 (M-HZSM-5) は、所定のモル組成に調製した水性ゲル混合物をオートクレーブに仕込み、160 °C、16 時間、攪拌下で水熱処理することにより合成した³⁾。ゼオライトのキャラクタリゼーションは XRD、SEM、N₂ 吸着、XRF、FT-IR、TG 及び ²⁷Al MAS NMR を用いて行った。エタノール転化反応試験には、固定床常圧流通式反応装置を用いた。石英ガラス製反応管に触媒 0.6 g を充填し、N₂ 流通下、500 °C で 1 時間前処理を行った後、EtOH/N₂ 混合ガス (50/50 %) を用いて、400 °C ~ 600 °C で反応を行った。生成物の分析にはオンライン GC (FID および TCD) を用いた。

3. 結果と考察

まず、反応温度 550 °C でのプロピレン収率の経時変化に及ぼす HZSM-5 の SiO₂/Al₂O₃ 比について検討した。SiO₂/Al₂O₃ 比 54 の HZSM-5 では、反応開始から 8 時間の間に急激なプロピレン収率の減少が観察されたが、SiO₂/Al₂O₃ 比 184 の HZSM-5 ではごくわずかな減少しか観察されなかった。この違いを明らかにするため、反応前後のゼオライトの ²⁷Al MAS NMR スペクトルを測定した。SiO₂/Al₂O₃ 比 184 の HZSM-5 では、骨格内四配位アルミニウムに帰属される 53 ppm のピーク強度が反応後わずかに減少していたのに対し、

SiO₂/Al₂O₃ 比 54 の HZSM-5 ではピーク強度の著しい減少が観察された。これは、アルミニウム量の大きいゼオライトほど脱アルミニウムが進行しやすいことを示しており、脱アルミニウムによる触媒失活の抑制には、高シリカ HZSM-5 を用いることが有効であることを示唆している。

次に、各種アルカリ土類金属含有 HZSM-5 のエタノール転化反応性能について検討した。なお、これらのゼオライトは SiO₂/Al₂O₃ 比 200 の出発水性ゲル混合物から調製した。Fig. 1 にアルカリ土類金属 (M)/Al 比とプロピレン収率の関係を示す。図から明らかなように、プロピレン収率は M/Al 比に大きく依存し、いずれのゼオライトにおいても M/Al 比 0.1 付近で最大値を示した。中でも、Sr-HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 203, Sr/Al = 0.10) は最も高いプロピレン収率 (Ca. 32 C-%) を示した。Fig. 2 に Sr-HZSM-5 および HZSM-5 の触媒耐久試験の結果を示す。Sr-HZSM-5 の初期活性は HZSM-5 よりも高く、反応時間 8 時間においても、安定したプロピレン収率を示した。反応前後の ²⁷Al MAS NMR スペクトル測定から、Sr-HZSM-5 の脱アルミニウムは HZSM-5 に比べほとんど進行していないことがわかった。これは、Sr 修飾により HZSM-5 の脱アルミニウムが抑制され、触媒性能が改善されたことを示している。

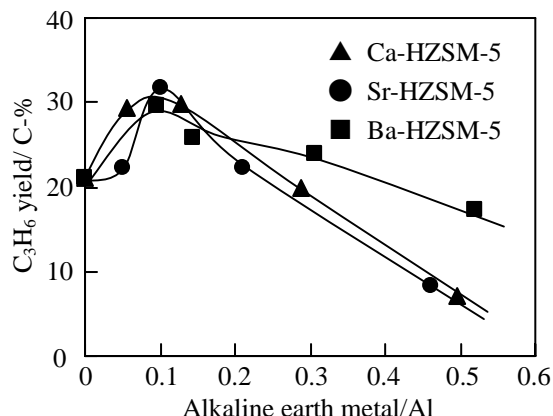


Fig. 1 Influence of alkaline earth metal/Al ratio on C₃H₆ yield. Temp. = 500 °C, W/F = 0.03 g/ ml/ min

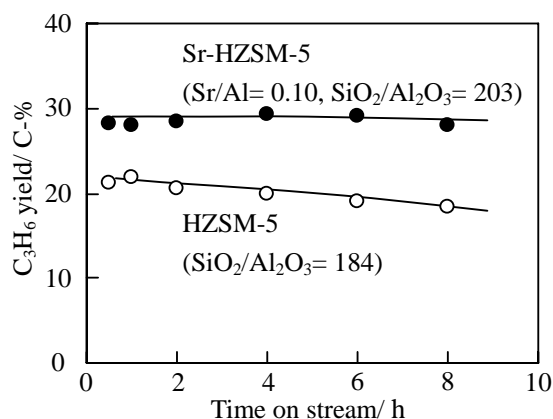


Fig. 2 Conversion of ethanol to propylene on ZSM-5 type zeolites. W/F = 0.03 g/ ml/ min, Temp. = 500 °C

- 1) H. Oikawa et al., *Appl. Catal. A*, **2006**, 312, 181.
- 2) K. Murata et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2008**, 51, 234.
- 3) T. Sano et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **1992**, 35, 429.

* 佐野庸治 Fax: 082-424-7606

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

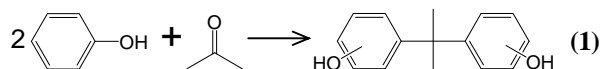
ごとうだいすけ・はらだやすみつ・おうみやすのり・
たかはしあつし・ふじたにただひろ・
さだかねまさひろ・さのつねじ

スルホ基およびメルカプト基を固定化した層剥離MWWを触媒とするビスフェノールA合成

(横国大工^A・横国大学際^B) ○稲垣怜史^{A, B}・北村知大^A・窪田好浩^{A*}

1. 緒言

ビスフェノール A 合成プロセスでの硫酸触媒の代替として固体酸触媒の利用を目指した研究が行われている¹⁻³⁾。我々はこれまでに, cubic *Ia-3d* 構造をもつメソポーラスシリカ・MCA をシリカ担体として, スルホ(SO₃H)基およびメルカプト(SH)基を固定化した触媒が Amberlyst-15 などの樹脂系固体酸触媒よりも高い活性および 4,4'-体への高い選択性を示すことを明らかにした²⁾。MWW 型ゼオライトは, 水熱合成直後に得られる MWW 層状前駆体 [MWW(P)] を焼成して得られるゼオライトである。この MWW(P) を界面活性剤によって層剥離処理すると, 800 m² g⁻¹ を超える比表面積をもつシリカ担体となる。本研究では層剥離 MWW (del-MWW) の高比表面積に注目して, その表面にメルカプトプロピル(MP)基またはスルホプロピル(SP)基を修飾した固体触媒を調製し, ビスフェノール A の合成反応(1)を行った。



2. 実験

B-MWW(P)の水熱合成は既報⁴⁾に従い, ヘキサメチレンイミンを構造規定剤として行った。層剥離処理は C₁₆H₃₃(Me₃)₃NBr と Pr₄NOH 水溶液の混合物に B-MWW(P)を加えたのち, 80 °C で 16 時間還流し, 放冷後に超音波処理を 1 時間行い, さらに 2 N HNO₃ を加えて pH を 2 以下にしてから遠心分離にて固体を回収した。その固体を 550 °C で 10 時間焼成して, del-B-MWW を得た。さらに del-B-MWW を 6 N HNO₃ 中で 20 時間還流して脱ホウ素を行い, del-MWW とした。(CH₃O)₃Si(CH₂)₃SH (MPTS) による有機修飾はトルエン溶媒中で 2.5 時間の還流処理を行い, MP-del-MWW を得た。修飾処理は必要に応じて 1~3 回繰り返し行った。また MP 基の SP 基への酸化は MP-del-MWW を 30wt% H₂O₂ 水溶液中, 室温で 24 時間攪拌して実施し, SP-del-MWW を得た。また比較のため, MP-MCA および SP-MCA も既報²⁾に従って調製した。固体試料のキャラクタリゼーションとして, XRD, 窒素吸脱着測定, TG-DTA を行った。

触媒反応は触媒 100 mg (MCA の場合には 40 mg), フェノール 25 mmol, アセトン 5 mmol を混合した後, 100 °C, 24 時間攪拌して実施した。触媒を物理混合する場合には, 触媒重量の合計が 100 mg となるように混合して使用した。生成物はガスクロマトグラフにて分析した。

3. 結果および考察

XRD により, B-MWW(P)が得られていること, 層剥離処理, 酸処理, 有機修飾処理後にも del-MWW の構造を

保持していることを確認した。また窒素吸脱着測定から, 有機修飾前の del-MWW が 600~700 m² g⁻¹ の高い比表面積を有することがわかった。続く有機修飾処理により, MP-del-MWW で 0.77 mmol-MP (g-cat)⁻¹, SP-del-MWW で 0.86 mmol-SP (g-cat)⁻¹ の固定化触媒が得られた。

各触媒を用いてビスフェノール A 合成反応を行った結果を Fig. 1 に示す。SP-del-MWW のみを 100 mg 用いた場合には 8.8% のフェノール転化率が得られたのに対し, MP-del-MWW のみを 100 mg 用いた際には反応が全く進行しなかった。しかし SP-del-MWW と MP-del-MWW を物理混合して触媒とすると, SP-del-MWW 単独で触媒とした場合よりも高い活性が得られることがわかった。いっぽう, MP-MCA と SP-MCA を混合した場合には, SP-MCA 単独の場合よりも高い活性を示すことはなかった。これは, del-MWW では担体の外表面に SP 基・MP 基が露出しているため, SP 基と MP 基が十分近づきやすく MP 基によるアセトンの活性化が効果的に作用したためと推測している。また SP-del-MWW 単独でも 4,4'-体(ビスフェノール A) への選択率が 89% であったが, MP 担持触媒量を増やすにつれて 4,4'-体への選択率が高くなった。この選択率の向上は, 担体に固定化された MP 基とアセトンの反応で生じたチオヘミアセタールは立体的に込み入っているためフェノールの 4 位からの攻撃が優先的に進行したことによると考えられる。

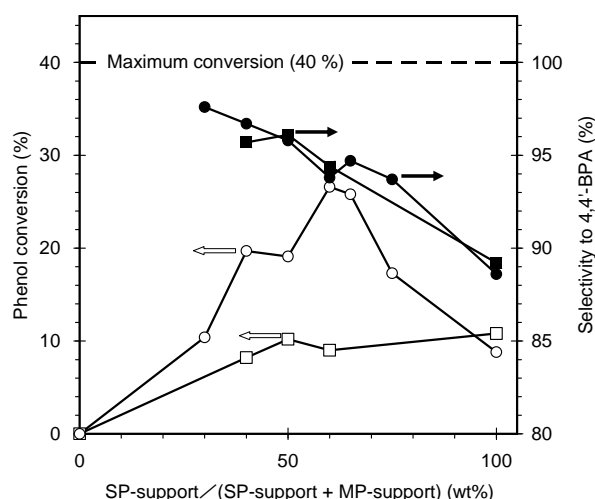


Fig. 1 Phenol conversion (○, □) and selectivity to 4,4'-BPA (●, ■) in bisphenol-A synthesis over [MP-del-MWW + SP-del-MWW] (○, ●) or [MP-MCA + SP-MCA] (□, ■).

- 1) G.D. Yadav et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **154**, 29 (1997)
- 2) Y. Kubota et al., *Catal. Today*, **132**, 75-80 (2008)
- 3) 清水ら, 第 103 回触媒討論会討論会 A 予稿集, p.134 (2008)
- 4) R. Millini et al., *Microporous Mater.*, **4**, 221 (1995)

*窪田好浩, kubota@ynu.ac.jp, いながきさとし・きたむらともひろ・くぼたよしひろ

シリカ蒸着 HZSM-5 触媒を用いたパラキシレンの選択的合成： 蒸着過程での水蒸気処理による影響

(鳥取大院工)

高橋 慶・富永 健之介・片田 直伸・丹羽 幹*

1. 緒言

パラキシレンはポリエステル繊維の原料として需要の高い化合物であるが異性体の分離が困難である。MFI ゼオライトのミクロ細孔直径は約 5.5 Å で、芳香族分子をふるい分ける機能をもつゼオライトとして知られているが、*o*-、*m*-と *p*-キシレンの拡散を完全に制御できない。一方われわれは以前の研究で、ZSM-5 触媒にシリカの化学蒸着(CVD)をおこない細孔入口径を精密制御することで、パラキシレンを選択的に合成できることを報告している¹⁾。しかし選択性を効果的に向上させるための触媒調製条件が明確となっていない。そこで本研究では、in-situ・ex-situ 条件で調製した HZSM-5 を用い、シリカ蒸着過程での水蒸気処理が選択性に及ぼす影響を詳しく検討した。

2. 実験

触媒学会参照触媒の Na 型 ZSM-5 (JRC-Z5-90H(1)) をイオン交換し NH₄ 型 ZSM-5 を調製した。これを、in-situ 条件(シリカ蒸着装置内で H 型にし、大気にさらさず CVD を行う方法)と、ex-situ 条件(マッフル炉で焼成し H 型にしたものを一度大気中に取り出し CVD を行う方法)で Si(OCH₃)₄ によるシリカ蒸着 ZSM-5 触媒を調製した。水蒸気処理はシリカ蒸着の途中 1 時間毎に試料を脱気し、ここに水 5 Torr を 15 min 導入して行った。このシリカ蒸着と水蒸気処理を、目的の蒸着量が得られるまで繰り返しおこなった。

キャラクタリゼーションとして、IR 測定・パルス反応による CVD・NH₃-TPD 測定・1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)分解反応(外表面酸点の評価)・オルトキシレンの吸着実験(細孔入口径制御の評価)をおこなった。パラキシレン選択性の評価としてトルエンのメタノールによるアルキル化反応をおこなった。トルエン：メタノール=2：1、サンプル 10 mg あるいは 100 mg を用いて反応温度 400 °C で行い、生成物を FID ガスクロマトグラフにて分析した。

3. 結果と考察

キャラクタリゼーション結果より、シリカ蒸着過程で水蒸気処理をおこなうと、触媒外表面のアルコキシドが加水分解し、蒸着の活性点となるシラノールが再生されることで、再蒸着しやすくなることがわかった。また、水蒸気処理をしない場合と比べ外表面酸点の不活性化と細孔入口径制御が効果的に進むことがわかった。

Fig.1 と Fig.2 にトルエン転化率 15%での、シリカ蒸着密度に対するパラキシレン選択性の関係を示した。in-situ 調製では水蒸気処理有り・無しに関わ

らずシリカ蒸着密度に対してパラ選択性が一様に向上した。一方、ex-situ 調製では選択性の向上が不十分であったものが、水蒸気処理をおこなうことでパラ選択性が効果的に向上した。この原因として、ex-situ 調製では調製時に大気中にさらしたことで脱アルミが起これ、結晶外表面の構造が乱れ²⁾、これがシリカ層の成長に影響を及ぼしたと考えられる。しかし、水蒸気処理をおこなうとアルコキシドの加水分解によりシロキサン結合を形成しやすくなり、in-situ・ex-situ の調製条件に関係なく、外表面酸点の不活性化と細孔入口径制御の効果が高い均一なシリカ層を形成しやすいと考えられる。以上のことから蒸着過程での水蒸気処理はパラ選択性向上により効果的であり、調製条件の違いにより生じた差をなくす効果があることがわかった。

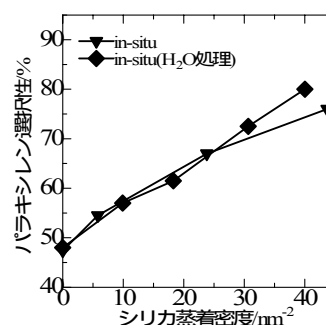


Fig.1 シリカ蒸着密度とパラ選択性の関係(in-situ)

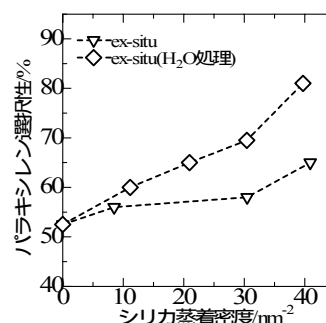


Fig.2 シリカ蒸着密度とパラ選択性の関係(ex-situ)

1) M.Niwa, S.Kato, T.Hattori, Y.Murakami, J. Phys. Chem. 90 (1986) 6233-6237

2) N.Katada, Y.Kageyama, M.Niwa, J. Phys. Chem. 104 (2000) 7561-7564

*丹羽 幹 E-mail: mikiniwa@chem.tottori-u.ac.jp

Tel&Fax: 0857-31-5256

たかはしけい・とみながけんのすけ・かただなおのぶ・にわみき

赤外分光法によるゼオライト上のメトキシ種の反応性に関する検討

(東工大資源研) ○山崎弘史・今井裕之・横井俊之・辰巳 敬・野村淳子*

1. 緒言

近年、ナフサのクラッキングに代わる軽質オレフィン（主にプロピレン）の製造方法として、ゼオライトを用いたメタノールの転換反応（MTO 反応）が注目を集めている。その反応機構は Haw ら⁽¹⁾によって、in situ 固体 NMR により観察された“Hydrocarbon poor mechanism”によるものである考えられている。しかし、反応の初期段階における炭素-炭素結合については不明な点が多い。そこで本研究では反応初期に生成するメトキシ種に注目し、その反応性について検討した。

2. 実験

約40 mg の H-ZSM-5 (JRC-Z5-90H: Si/Al = 45) のディスクを成型し、閉鎖系に接続された IR セルに設置し、真空排気下、500°C で1時間前処理を行った。前処理後、300°C メタノールを導入し、直ちに排気し、H-ZSM-5 の酸点上にメトキシ種を形成させた。このメトキシ種に対して、200°C、250°C、300°C でエチレンを導入し、60 分間の触媒表面の変化を FT-IR を用いて観察した。反応後、気相ガスを採取し、GC (FID) で気相成分を分析した。

3. 結果と考察

前処理後、室温の H-ZSM-5 に対して、メタノールを導入させると、ゼオライトのブレンステッド酸点 (BAS) 上にメタノールが分子状のまま吸着した。250°C 程度まで昇温させると、BAS とメタノールの間で脱水反応が起こり、BAS 上にメトキシ種が形成した。このメトキシ種は400°C、60 分間排気下で放置しても導入直後のメトキシ種とほぼ同量のメトキシ種が観測されたため、形成したメトキシ種は孤立して、安定に存在することが分かった。また、この孤立したメトキシ種の BAS に対する最大の被覆率は約 40 % であった。

Fig. 1 に 250°C におけるメトキシ種にエチレンの導入したときの IR スペクトルの変化を示した。(a) はメトキシ種を形成させた後と前処理後の差スペクトルである。3600 cm⁻¹ 付近の BAS の OH 伸縮振動が減少して、メトキシ種の CH 伸縮振動に起因する 3000-2850 cm⁻¹ 付近ピークが増加していることから、H-ZSM-5 上にメトキシ種が形成されていることが確認された。(c) は (b)-(a) の差スペクトルで、60 分間反応させることで BAS の回復し、メトキシ種が減少していることが確認できる。

また、Table 1 はこのときの気相成分の経時変化である。

メトキシ種がない H-ZSM-5 にエチレンを導入した場合、60 分間で反応は何も進行しなかった。これに対して、メトキシ種にエチレン導入したところ、5 分後にはプロピレンが生成し、反応時間の経過とともに転化率が増加し、ブテンなども生成した。したがって、エチレンの転化反応にメトキシ種が関与していることが示唆された。

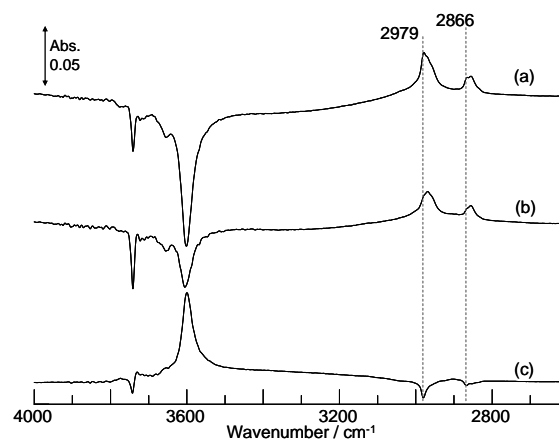


Fig. 1 250°C でメトキシ種にエチレンの導入した IR スペクトルの経時変化

(a) メトキシ種を形成させた後と前処理後の差スペクトル

(b) エチレンと 60 分間反応後と前処理後の差スペクトル

(c) (b) から(a) を引いた差スペクトル

Table 1 250°C におけるメトキシ種にエチレンの導入した後の気相成分の経時変化

Reac. time / min	Conv. / %	Selectivity			
		C ₃ H ₆	C ₄	C ₅	C ₆
5	1	100	0	0	0
10	2	81	19	0	0
30	12	67	26	4	3
60	16	51	41	6	2
60* ¹	0	-	-	-	-

*¹メトキシ種非存在下における反応結果

4. 参考文献

(1) J. F. Haw *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **120**, 2650 (1998).

*野村淳子 FAX: 045-924-5282

E-mail: jnomura@res.titech.ac.jp

やまざきひろし・いまいひろゆき・よこいとしゆき・たつみたかし・のむらじゅんこ

シリカライトナノ結晶積層親水性膜による 含水極性有機物からの水の選択分離

(北大院工) ○橋本龍馬・佐藤由貴・中坂佑太・多湖輝興*・増田隆夫

1.緒言 現在、化学プラントにおける液相系混合物の分離・精製の中心は蒸留である。しかし、蒸留塔で高度精製を行う場合、設備費が高く、エネルギー多消費型のプロセスとなる。そのため高度精製を行う分離法として、パーバレーション(PV)と蒸留を複合させた新規分離システムの開発が期待されている。これまで我々は、ナノサイズのシリカライト結晶を積層させ、親水化することで脱水膜を作製し、高濃度アセトン水溶液からの水の選択分離に成功した¹⁾。そこで本研究では、当該膜を他の有機物質(エタノール、2-プロパノール、酢酸)水溶液のPVに適用し、有機物質の特性と脱水特性との関係について検討した。またプロセスシミュレーターを用い、本膜を利用した高度精製プロセスの有用性を検討した。

2.実験 まず、我々が開発した合成方法²⁾により、シリカライトナノ結晶(粒子径約 60 nm)を調製した。次に、ナノ結晶を水中に分散させた後、円筒形アルミナフィルター(外径 11 mm、長さ 55 mm)を浸し、その内部を吸引することでフィルター外表面上にナノ結晶を積層させた。さらに、水熱合成によりナノ結晶層上部に保護層(シリカライト層)を合成し、ナノ結晶層を固着させることで、脱水膜を作製した。PV 実験には各種含水極性有機溶液(エタノール、2-プロパノール、アセトン、酢酸)を供給液として用い、温度 60~100 °C、窒素ガスをキャリアとして実施した。分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。

3.結果と考察 SEM による形態観察より、フィルター上にナノ結晶が均一に積層し、その上部にシリカライト保護層が形成されていた。保護層はナノ結晶層上部が成長することで形成され、この界面領域近傍が分離性能に大きく寄与していると考えられる。

主要な化学プロセスの分離行程では、各含水極性有機物からの水の選択分離が重要である。本研究で開発した膜では、シリカライト結晶粒間のシラノール基と水分子の親和性によって水の選択分離が達成される¹⁾。一方、極性有機物質は水分子と同様にシラノール基への親和性を有することが考えられる。そこで、本膜を用いて上記の各含水極性有機物からの水の分離実験を行い、有機物質の極性が分離特性に与える影響を検討した。有機物質の極性の指標として、各物質の比誘電率を用いた。各有機物質の比誘電率と水、有機物質それぞれの透過速度係数の関係を Fig.1 に示す。有機物質については、比誘電率が小さくなる、即ち極性が低下するに従って透過速度係数が低下した。これは、シラノール基と有機物質の親和性が低下したためと考えられる。一方、水の透過速度係

数は、共存する有機物質に依らずほぼ一定の値を示した。従って、本膜を用いた含水極性有機物からの水の選択分離では、膜の分離特性は主に水分子と有機物質それぞれのシラノール基との親和性の差異に依存することが明らかとなった。

開発した膜は、高濃度の各含水極性有機物からの選択脱水が可能である。そこで、プロセスシミュレーター(Pro/II)を用い、本膜を利用した高度分離システム(Fig.2)の経済性評価を実施し、従来の蒸留塔のみによるプロセス(3成分共沸蒸留)と比較した有用性について検討した。その結果、エタノール/水系、2-プロパノール/水系において用益費の 40%以上の削減が期待され、本膜を利用した新規高度精製プロセスの有用性が見出された。

本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)平成 18 年度産業技術研究助成事業(06B44702a)からの助成によって行われた。

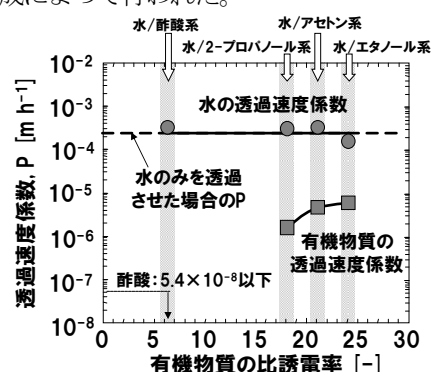


Fig.1 比誘電率と脱水特性の関係
(供給液：88~90 wt%含水極性有機物質，80°C)

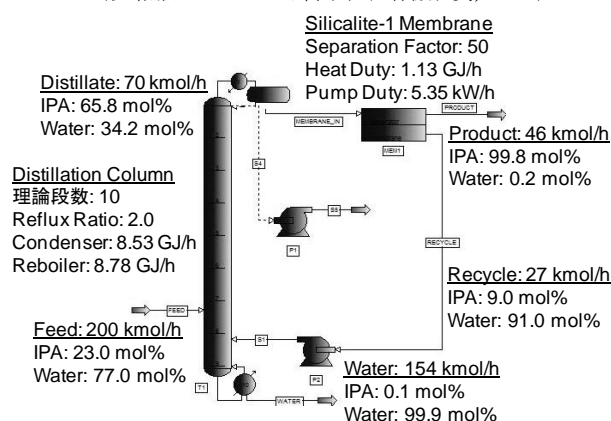


Fig.2 蒸留塔と膜分離を複合させた新規高度精製プロセスの一例（2-プロパノール/水共沸系）

1) T.Tago et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115, 176-183(2008)

2) T.Tago et al., *Chem. Let.*, 33, 1040-1041(2004)

*多湖輝興 Fax: 011-706-6552, E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

はしもとりょうま・さとうゆき・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

バイオエタノールのVP脱水プロセスで使用された A型ゼオライト膜の結晶構造解析

産総研^A・三菱化学^B○池田卓史^A・京谷智裕^B・花岡隆昌^A・水上富士夫^A・齋藤準二^B・中根 堯^B

1. 緒言

近年、ゼオライト膜の開発・利用研究が盛んに行われている。とくにアルコールの脱水プロセスにおいては、低シリカゼオライトであるA型多結晶膜を用いることで、既に日本が世界に先駆けて実用化に成功している。この脱水プロセスでは、A型ゼオライトの高い親水性機能を用いてアルコール中の水を除去し、濃縮が行われている。しかし、合成条件に近い高い温度でA型ゼオライト膜が長時間水に曝されるため、骨格Al元素やアルカリカチオンの脱離が起こることが容易に推測される。このような構造劣化も、分離膜としての性能低下の原因の一つであると考えられている。このため、A型膜の高性能化・高寿命化に向け、脱水プロセス使用前後の構造変化を調べるのが重要との認識が高まりつつある。

一方、一般的な管状ゼオライト膜を壊すことなく、X線回折データから構造解析を行うには、通常の集中光学系では、試料が円筒形状であるため光学収差が大きく、定量的に信頼できるデータの収集は容易ではない。実際に、格子定数の精密化以外は報告例も殆ど無い。

最近我々は、脱水プロセス使用前後のA型膜の粉末XRDパターンで、低次の回折線で特徴的な回折強度の変化が再現良く起こることを見いだした。そこで本研究では、バイオエタノール濃縮プラントで用いる商品グレードのA型ゼオライト膜について、平行ビームX線回折実験を行い、結晶構造解析から脱水プロセス使用前後の構造変化を明らかにしたので報告する[1]。

2. 実験と構造解析

A型ゼオライト膜(外径16mm、長さ1000mm、平均膜厚4 μ m)はアルミナ管にNa-Aゼオライトの種結晶をディップコートした後、シリカ-アルミナ溶液中にて水熱合成して得たものを用いた(商品名:Diamembrane)[2]。合成直後のフレッシュな膜と、バイオエタノールのVP脱水プロセスに1,275時間使用した膜を解析対象とした。粉末X線回折測定では、多層膜ミラーと角度分解能0.114°の長尺平行スリットによる平行ビーム光学系を備えたRigaku RINT-Ultima IIIを用い $\theta-2\theta$ 測定によるデータ収集を行った。得られた強度データについて、リートベルト法(RIETAN-FP)およびそれとMEM解析(PRIMA)を組み合わせたMPF法を用い結晶構造を精密化し、電子密度レベルで構造を可視化した。この他、FIB-TEMによる断面観察とEDXによる組成分析も行った。

3. 結果および考察

断面TEM写真からは膜厚の変化は殆ど見られなかった。XRD測定では、図1(b)に示すように200と220反射の強度比が脱水プロセス使用前後で反転する、不可逆的な現象が見られた。一方、結晶性の劣化に起因するアモルファス成分は殆ど観測されなかった。構造解析から、このピーク強度比の変化は β ケージ内の吸着水の量が大幅に減少することに起因していることが明らかとなった。また脱水後は、6員環のNaカチオンが一部プロトン置換していることが示唆された。さらに α ケージ内の吸着水の量に大きな変化は見られず、EDX分析から、Si/Al比はほぼ1.0で、顕著な脱Alは確認されなかった。

以上から、商品グレードのNa-Aゼオライト膜の構造は、実際の脱水プロセスに対して比較的安定であり、その過程で6員環のNaカチオンが脱離し、 β ケージ内の吸着水も同時に脱水されることが明らかとなった。

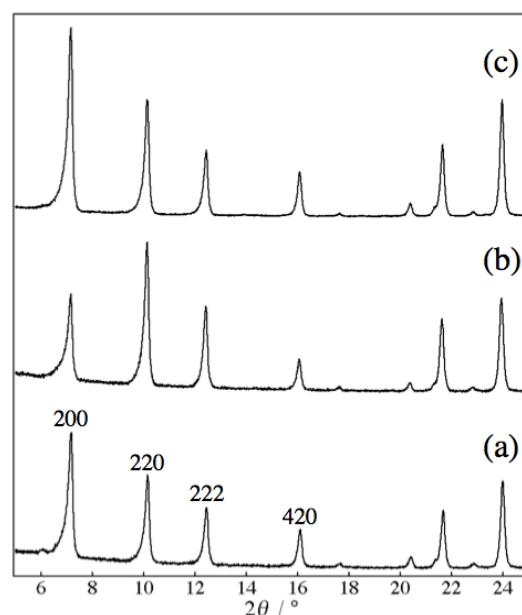


図1. 合成直後のNa-Aゼオライト膜(a)、1,275時間の脱水プロセス使用後のNa-Aゼオライト膜(b)、およびNa-A粉末のXRDパターン。

参考文献

- [1] T. Kyotani, T. Ikeda *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, in press.
- [2] T. Mizuno, S. Inoue *et al.*, *ZMPC2006*, OA109.

*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・きょうたに ともしひろ・はなおか たかあき・
みずかみ ふじお・さいとう じゅんじ・なかね たかし

チャバザイト(CHA)膜の合成における二次成長液の影響

(産総研^A・住友電工^B) 〇志村瑞己^A・清住嘉道^A・長谷川泰久^{A*}

長瀬多加子^A・湯塩泰久^B・金澤進一^B・柏原秀樹^B・中井龍資^B

1 緒言

脱水は、化学工業において重要なプロセスである。ゼオライト膜は、他のポリマー薄膜と比べて素晴らしい脱水性能を有している。特にLTA型ゼオライトに属するA型ゼオライトの薄膜は、透過性や分離性が著しく、アルコールを濃縮する技術として実用化されている。¹⁾しかし、A型ゼオライトは、その骨格中のSi/Al比が1であるため、酸性や熱水条件下での使用は、困難である。T型などのゼオライト膜²⁾による分離や濃縮が考えられているが、A型ほどの透過性や分離性を有していない。

本研究では、ミクロ孔の形状がA型ゼオライトと類似しているCHA型ゼオライトを用い、ストロンチウム(Sr)を含む二次成長液で処理したCHA型ゼオライト膜の製膜を試みた。

2 実験

二次成長法により、 α -アルミナチューブの外表面にCHA型ゼオライト層を形成した。CHA結晶粉末は、Y型ゼオライトの構造転換法³⁾を用いて調製した。水酸化カリウム水溶液に、Y型ゼオライト粉末(東ソー製、HSZ-330HUA)を加え、オートクレーブで、95℃で100時間加熱した。濾過による固形物の回収および蒸留水による洗浄を繰り返しCHA型ゼオライトの結晶粉末を得た。蒸留水に水酸化カリウムおよび硝酸アルミニウム水溶液を溶解させた(溶液1)。別に硝酸ストロンチウム水溶液とコロイダルシリカを秤量し、攪拌してスラリー溶液とした(溶液2)。溶液2に溶液1を加え、室温で4時間以上攪拌し成長溶液とした。モル組成は、 $6.0\text{SiO}_2:1\text{Al}(\text{NO}_3)_3:6.0\text{KOH}:0.50\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:390\text{H}_2\text{O}$ とした。多孔質 α -アルミナチューブ(外径2mm、内径1.6mm、長さ220mm、気孔率40%、平均細孔径 $0.15\mu\text{m}$)を支持体として用いた。CHA型ゼオライトの結晶を α -アルミナチューブの外表面に、擦り込んだ。オートクレーブに支持体および、二次成長液を加え、140℃で21時間加熱した。加熱終了後、水浴中でオートクレーブを冷却し、支持体を回収した。回収した支持体は蒸留水で洗浄し、室温で一晩乾燥させた。

結晶構造は、X線回折装置(Bruker AXS D8 ADVANCE with Vario-1)により同定し、性状は、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

CHA膜の浸透気化(PV)性能は、エタノール水溶液により評価した。液体窒素を用いて、透過蒸気を液体窒素で回収し、回収重量から透過流束 $Q(\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h})$ を求めた。また、回収液の組成をGC-TCDで分析し、分離係数 α

$(\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ を求めた。

3 結果と考察

図1に、Srが膜の性状に及ぼす影響を示す。Srを含む溶液中で処理した支持体表面(a)は、大きさ $2\sim4\mu\text{m}$ のブロック状の結晶で覆われていた。断面を観察したところ、支持体上に厚み $2\sim3\mu\text{m}$ の層が、支持体内部に厚み約 $4\mu\text{m}$ の層がそれぞれ形成されていた。また、この層のXRDパターンは、CHA型ゼオライトのXRDパターンと一致していた。一方、Srを含まない溶液中では、支持体表面(b)には、多結晶層が形成されなかった。

75℃の90wt%エタノール水溶液に対する浸透気化試験の結果、透過流束は $4.14(\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h})$ 、分離係数 α は39500だった。これは、すでに実用化されているNaA型ゼオライト膜と、同等の性能だった。

これら、ストロンチウムを二次成長液中に存在させることで、脱水性能を持つCHA型ゼオライト膜を製膜することに成功した。

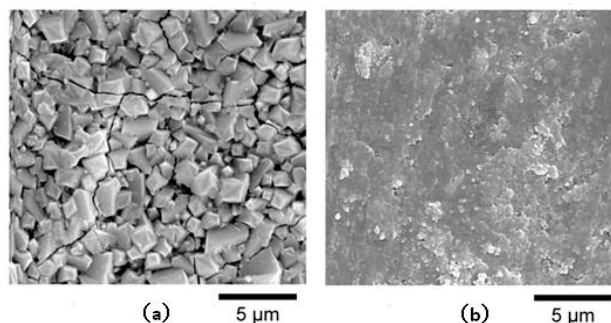


図1 Srを含むまたは含まない二次成長溶液で水熱処理後の支持体SEM画像

(a)Srを含む溶液で処理 (b)Srを含まない溶液で処理

参考文献

- 1) 特許 第3431973号
- 2) 特願平 10-210736
- 3) H. Robson 編、Verified Synthesis of Zeolitic Materials, 2nd Edition, Elsevier, p. 123-124)

* 長谷川泰久 022-237-3019 yasuhisa-hasegawa@aist.go.jp
しむらみずき、きよすみよしみち、はせがわやすひさ、ながせたかこ、ゆしおやすひさ、かなざわしんいち、かしわらひでき、なかいいりゆうすけ

チャバサイト (CHA) 膜の合成と浸透気化特性

(産総研^A・住友電工^B) ○*清住嘉道^A・志村瑞己^A・長谷川泰久^A
長瀬多加子^A・湯塩泰久^B・金澤進一^B、
柏原秀樹^B・中井龍資^B

1 緒言

ゼオライト膜を用いた浸透気化分離において、分子ふるい的な高い分離係数を有することは勿論であるが、透過流束をどのようにして向上させるかは、ゼオライト膜分離技術の大きな課題の一つである。我々は、8員環 Low-Silica 族で、耐酸性のある純 CHA の膜化に成功しており、二次成長液組成中の第三成分が重要であることを報告した¹⁾。本研究では、CHA 膜の合成において、支持体の影響について検討することを目的として、気孔率(ϵ)・細孔径(d)・肉厚(l)を変化させた α -アルミナ管外表面に CHA 膜を製膜して、浸透気化特性との関係を調べ、さらに耐酸性評価として塩酸酸性供給液(水(10)/エタノール(88)/塩酸(2))からの浸透気化試験を行ったので報告する。

2 実験

支持体: α -アルミナ支持体は、自家製の紡糸装置で作製した。焼成温度を変化させることで、気孔率(ϵ)を、原料の α -アルミナの粒子径を 0.1~1 μm に変化させて細孔径(d)を、紡糸ノズル径を 0.5 および 1mm に変えることで肉厚(l)をそれぞれ変化させて紡糸した。
CHA 膜の合成: CHA 種晶は、Y 型ゼオライトの構造転換法²⁾を用いて合成した。この種晶を各種 α -アルミナチューブの外表面に Rubbing 法により付着させた。二次成長条件の化学組成は、7.0 SiO₂: 1 Al(NO₃)₃: 4.4 KOH: 360H₂O とし、140℃で 21 時間加熱して、二次成長させた。また、膜厚の試算のために二次成長前後の重量変化も測定した。

浸透気化 (PV) 分離試験:

CHA 膜の PV 分離性能は、75℃の 90wt%エタノール水溶液に対する浸透気化分離試験により評価した。測定には、バッチ式および質量分析計付属の浸透気化試験装置を使用し、分離係数 α (水/エタノール)および透過流束 $Q(\text{kg/m}^2\cdot\text{h})$ を求めた。また、耐酸性試験として、供給液中に塩酸を滴下しながら PV 性能を質量分析計付属の PV 装置にて評価した。

3 結果と考察

表 1 に、CHA 膜合成用に用いた各種 α -アルミナ支持体の気孔率(ϵ)、平均細孔径(d)、肉厚(l)の諸物性を示す。圧力損出係数 $l/\epsilon d$ は、0.0046~0.6 まで変化していることがわかる。図 1 には、CHA 膜の PV 性能に与える支持体の影響を支持体の圧力損出係数 $l/\epsilon d$ と Q の関係を示す。 Q は $l/\epsilon d$ が小さいほど大きく、 $l/\epsilon d$ が大きいほど小さくなる、反比例の関係であることがわかった。 $l/\epsilon d$ が 0.005 を切るような支持体を用いると、 α は 1800 とやや低いものの、 Q は 11.6 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ と大きく向上し、 $l/\epsilon d$ が 0.6 と大きい支持体の場合は、 Q が 2.2 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$ ほどであった。また、実測値と計算値がよい対応を示す

ことがわかった。

なお、 $l/\epsilon d$ が 0 の場合は、吸着拡散で近似して Langmuir 吸着定数から求め、 $Q=18.6 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ になることがわかった。

表 1 各種支持体の諸物性と PV 性能

支持体	気孔率 ϵ (%)	細孔径 d (mm)	肉厚 l (mm)	$l/\epsilon d$	分離係数 α (W/E)	透過流束 Q ($\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$)
A社試作品 10mmΦ	47	0.07	2	0.6	8800	2.2
B社市販品 10mmΦ			2		6400	3.9
TM-10 2mmΦ	40.2	0.15	0.25	0.04	1300~23000	4.1~4.5
TM-10 4mmΦ	40.2	0.15	0.19	0.031	14300	3.4
TM-5D 2mmΦ	40.2	0.2	0.25	0.031	73000	6.1
TM-DAR 2mmΦ	34.8	0.1	0.25	0.071	10000~14000	3.1~3.4
和光純薬 2mmΦ	57.8	1	0.27	0.0046	1800	11.6

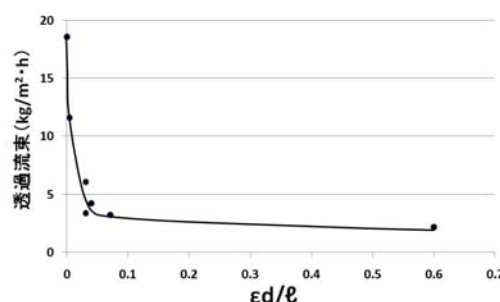


図 1 CHA 膜の透過流束 Q と支持体係数 $l/\epsilon d$ の関係

また、CHA 膜はエタノール濃度の低い領域(水(80)/エタノール(20): $\alpha=18000$, $Q=3.5 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$)においても、良好な PV 性能を示すことがわかった。

耐酸性の評価として PV 試験中に供給液(水(10)/エタノール(90))に塩酸を添加し、質量分析計付属の PV 装置を用いて経時変化を観測した結果、塩酸添加後に、約 50%の Q の低下が 2 時間以内に起こった後、10 時間までは、ほぼ一定の Q を保ち、エタノールの透過はほとんどなかった。このことから CHA 膜は、塩酸による吸着阻害は観察されるものの、少なくとも、10 時間程度は塩酸酸性中でも膜の破壊は観察されなかった。

4 結論

CHA 膜合成における支持体の影響として、圧力損出係数 $l/\epsilon d$ と透過流束 Q の関係が明らかとなった。塩酸酸性中での PV 試験において、少なくとも 10 時間は CHA 膜の破壊は観測されなかった。

参考文献

- 1) 長谷川泰久ら、特願 2009-137763
- 2) H. Robson 編、Verified Synthesis of Zeolitic Materials, 2nd Edition, Elsevier, p. 123-124).

* 清住嘉道 022-237-3019 kiyozumi-y@aist.go.jp
きよすみ よしみち、しむら みずき、はせがわ やすひさ、
ながせ たかこ、ゆしお やすひさ、かなざわ しんいち、
かしわら ひでき、なかいい りゅうすけ

NaY 型ゼオライト膜による水/2-プロパノール蒸気透過分離

(早大理工¹, 早大理工総研²) 澤村健一¹, ○古畑泰介¹, 関根 泰^{1,2},
菊地英一^{1,2}, 松方正彦^{1,2}

1. 緒言

2-プロパノール (IPA) は水との比揮発度が小さく, また共沸混合物 (87.6 % (wt)) となるため, 蒸留による水との分離には多量のエネルギーが必要となる。現在 A 型ゼオライト膜を用いた IPA の脱水プロセスが工業化されているが[1], 膜の耐水性が乏しいため, 水濃度が大きな条件下での適用は困難である。そこで, 本研究では親水性であり A 型ゼオライト膜よりも耐水性の高い Y 型ゼオライト膜を調製し, その水/IPA 蒸気透過分離特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

USY 種結晶 (Si/Al=7.25) を用いた 2 次成長法により多孔質 α -アルミナ管支持体上に NaY 型膜を合成した。まず, USY 種結晶を dip coating 法により塗布した α -アルミナ支持体を合成ゲル (22Na₂O:Al₂O₃:25SiO₂:990H₂O) 中で 373 K にて 4 h, 攪拌下で水熱合成することで結晶化を行った。その後合成溶液 (80Na₂O:Al₂O₃:9SiO₂:5000H₂O) 中で 343 K にて 24 h, 攪拌下で水熱合成することで, さらなる結晶化を行い NaY 型膜を得た。

膜の透過分離性能を評価するため, 製膜した膜をモジュールに取り付け, ケミカルポンプにて水と IPA の混合蒸気を常圧下でモジュール内の膜に導入し蒸気透過分離 (VP) 試験を行った。Sweep gas には He を用いた。透過した成分はオンラインにてガスクロマトグラフィー (TCD) によって測定, 分析した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に VP 試験における水および IPA の透過度と分離係数の膜温度依存性を示す。水の透過度は膜温度によらずほぼ一定 (ca. $5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) であったが, IPA の透過度は膜温度 373 K で $3.4 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であるのに対し, 423 K では $6.2 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と, 膜温度が上がるにつれて急激に上昇した。結果として分離係数 $\alpha_{\text{Water/IPA}}$ は低温ほど高い値を示し, 398 K 以下で 100 以上を示した。

また Fig. 2 に水および IPA の透過度と分離係数の水濃度依存性を示す。水の透過度は膜温度と同様に水濃度によらずほぼ一定の値 (ca. $5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) だったが, IPA の透過度は水 10 % (wt) のとき $2.4 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であるのに対し, 水 50 % (wt) のとき $5.8 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と, 水濃度が上昇するにつれ減少した。その結果, $\alpha_{\text{Water/IPA}}$ は水 10 % (wt) のとき 210 であったのに対し, 水 50 % (wt) のときは 830 という非常に高い値を示した。

以上のように, 本研究で調製した NaY 膜は特に低温, 高水濃度領域にて優れた水透過選択性を示した。

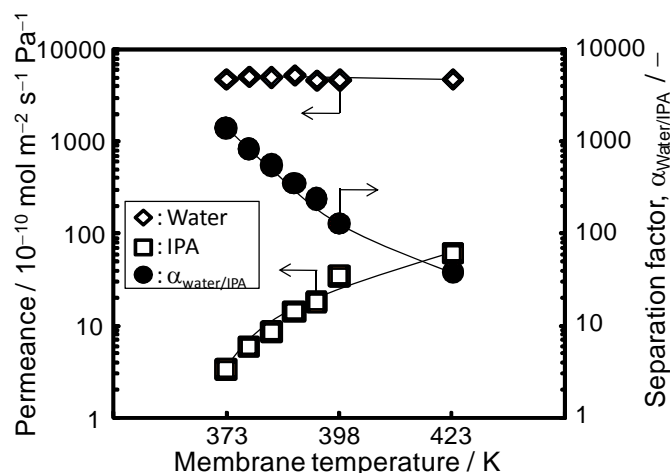


Fig. 1 Effect of membrane temperature on separation property for a water(20 % (wt))/IPA(80 % (wt)) mixture.

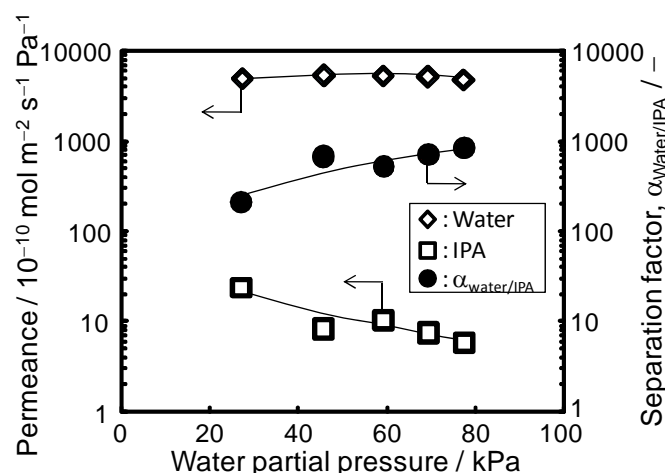


Fig. 2 Effect of weight fraction of water in feed on separation property at 373 K.

謝辞

本研究の一部は, 文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (B) (No. 19360368) および文部科学省グローバル COE プログラム「実践的化学知教育研究拠点」の支援によって行われた。

引用文献

[1] M. Kondo et al., *Sep. Purif. Technol.*, **32** (2003) 191-198.

松方正彦, FAX: 03-5286-3850,

mmatsu@waseda.jp

さわむらけんいち・ふるはたたいすけ・せきねやすし・
きくちえいいち・まつかたまさひこ

固体塩基触媒を用いたプレコセン I 合成条件の検討

(秋田大学工学資源) ○佐々木一樹・小笠原正剛*・
堀内宏佑・加藤純雄・中田真一

1. 緒 言

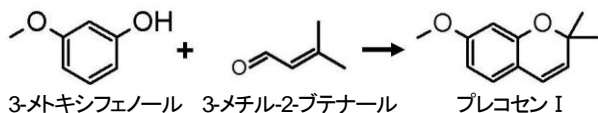
プレコセン I は、昆虫に対して抗幼若ホルモンとして作用することが知られており¹⁾、ピリジンを塩基触媒として用いる合成法が報告されている²⁾。しかし、環境への負荷が少ない不均一系触媒を用いた合成プロセスの構築がグリーンケミストリーの観点から求められている。これまでに、メソ多孔体の前駆体であるメソ構造体(HDTMA⁺)[Si]-MCM-41 が、塩基触媒となることが報告されている³⁾。また、我々は層状ペロブスカイト型化合物 K₂NbO₃F を用いて Nb-Mx 系メソ構造体を合成し、塩基触媒として機能することを明らかにしている⁴⁾。そこで本研究では、固体塩基触媒である Nb-M-x 系メソ構造体を用いて、プレコセン I の合成条件の検討を行った。

2. 実 験

2. 1 Nb-M-x 系メソ構造体の合成 出発原料をモル比で K₂NbO₃F : C₁₆TMACl : MCl (M = K, Cs) = 1 : 1 : x (x = 0~15) となるように秤量し、蒸留水 92.6 cm³ 中で 50 °C, 3 h 攪拌した。得られた沈殿物をろ過により回収し、60 °C で 12 h 乾燥した。得られた試料を Nb-M-x とする。

2. 2 Knoevenagel 反応による塩基特性評価 スクリュー管にシアノ酢酸エチルおよびベンズアルデヒドをそれぞれ 1 mmol と、溶媒としてのジメチルスルホキシド 3 cm³、触媒 0.01 g を加え密閉し 30 °C で攪拌した。反応により得られた生成物は、高速液体クロマトグラフィーにより分析した。

2. 3 プレコセン I の合成 プレコセン I 合成反応を Scheme 1 に示す。スクリュー管に 3-メトキシフェノール 2.5 mmol、3-メチル-2-ブテナール 1.25 mmol、*p*-キシレン (内部標準) 0.125 mmol を入れ、触媒 0.05 g を加え密閉し、100 または 140 °C で攪拌した。得られた生成物については、ガスクロマトグラフィーにより分析した。



Scheme 1 プレコセン I の合成

3. 結果と考察

Fig.1 に、100 または 140 °C でプレコセン I 合成試験を行った結果を示す。触媒を用いずに反応を行うと、140 °C, 3 h における収率は 3.0% であったのに対し、Nb-M-0 を用いることで、プレコセン I の収率が向上することが認められた。特に、140 °C では 3 h の反応で 65% となった。一

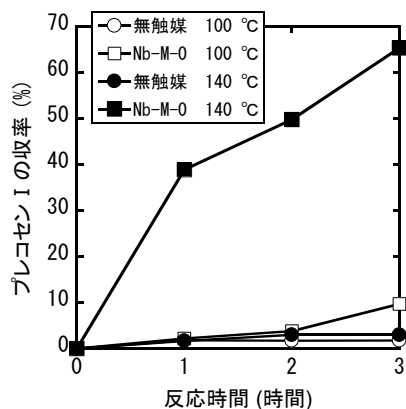


Fig. 1 プレコセン I 合成試験結果

方 100 °C での反応では、Nb-M-0 を用いてもプレコセン I の収率は 7.0% となり、また出発原料に KCl, CsCl を加えて得られたメソ構造体 Nb-K-15, Nb-Cs-10 を触媒としたときも、3 h におけるプレコセン I の収率は 10% 以下だった。このことから、反応温度が高いほど触媒の効果が明確に見られた。

次に、各 Nb-M-x を用いたときの Knoevenagel 反応の結果と、140 °C におけるプレコセン I 合成試験結果の比較を行った。Knoevenagel 反応により明らかとなった各メソ構造体の塩基触媒活性の序列は、Nb-M-0 > Nb-K-15 > Nb-Cs-10 であった。一方、140 °C, 3 h における各 Nb-M-x 系メソ構造体を触媒としたときのプレコセン I の収率は、Nb-M-0 : 65%, Nb-K-15 : 52%, Nb-Cs-10 : 47% となり、Knoevenagel 反応において高活性を示す順序と一致した。この結果から Nb-M-x 系メソ構造体を触媒として用いたとき、プレコセン I 合成反応が塩基触媒作用により進行していることが支持された。

発表では、Si-Nb-M 系メソ多孔体をプレコセン I の合成触媒として用いた結果についても報告する。

謝 辞

本研究は、文部科学省学術研究費補助金若手研究(B)(19760539)の助成を受けたものである。

文 献

- 1) W.S. Bowers, et al., *Science*, **193**, (1976) 542.
- 2) M. Tiabi, et al., *Tetrahedron Lett.*, **32**, (1991) 7251.
- 3) Y. Kubota, et al., *Chem. Lett.*, **29**, (2000) 998.
- 4) 小笠原ら, 第 24 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B11(2008).

*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

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

ささきかずき, おがさわらまさたか,
ほりうちひろゆう, かとうすみお, なかたしんいち

(秋田大工学資源) ○小笠原正剛*・小原晃一・
天本優作・加藤純雄・中田真一

1. 緒言

酸化反応プロセスは、炭化水素原料をエポキシドなど含酸素化合物に変換する、石油化学工業において重要な反応プロセスの一つである¹⁾。これまでに、筆者らにより層状化合物 K_2NbO_3F とテトラエトキシシラン (TEOS) から得られる Si-Nb 系メソ多孔体が、過酸化水素 (H_2O_2) を酸化剤とした酸化触媒となることが確認されている²⁾。そこで本研究では、更なる活性向上のために、第一に K_2NbO_3F の Nb サイトへの一部を Mo に置換した $K_2Nb_{1-x}Mo_xO_{3+x}F_{1-x}$ ($x = 0.05 \sim 0.2$, 以下 KNMOF とする) の合成を行った。次に、得られた KNMOF および TEOS を出発原料として、Si-Nb-Mo 系メソ多孔体を合成し、シクロヘキセンの液相酸化反応活性について評価した。

2. 実験

2.1 Si-Nb-Mo 系メソ多孔体の合成 層状ペロブスカイト型化合物 KNMOF は、KF, K_2CO_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 を出発原料として固相反応法により合成した。単一相が得られた KNMOF とヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド ($C_{16}TMACl$), TEOS, 蒸留水を $KNMOF : TEOS : C_{16}TMACl : H_2O = 1 : 7.2 : 1 : 1700$ となるように秤量し、50 °C で 3 h 攪拌した。得られた沈殿物をろ別し、60 °C で 12 h 乾燥後、500 °C で 3 h 焼成した。得られた試料は XRD, 窒素吸着測定によりキャラクタリゼーションを行った。以下、合成した多孔体を、出発原料とした KNMOF の Mo 含有量 x に合わせて Mox ($x = 0 \sim 0.2$) と記す。

2.2 シクロヘキセンの液相酸化反応試験 スクリュー管に溶媒としてのアセトニトリル 47.5 mmol, シクロヘキセン 2.5 mmol, H_2O_2 2.5 mmol および、メソ多孔体を 0.01 g 加え密閉し 50 °C で攪拌した。反応生成物は、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

3. 結果と考察

$K_2Nb_{1-x}Mo_xO_{3+x}F_{1-x}$ ($x = 0 \sim 0.3$) となるように出発原料を混合し、焼成することで得られた試料の XRD パターンから算出した単位格子体積と、Nb サイトに対する Mo 置換量 x の関係を Fig. 1 に示す。 $x = 0 \sim 0.2$ では、Mo 量 x の増加に伴い格子体積は直線的に減少した。これは、6 配位のイオン半径が 0.64 Å である Nb^{5+} よりも、イオン半径の小さい Mo^{6+} (0.59 Å) が格子に導入されたためと考えられる。このことから、 $x = 0 \sim 0.2$ では目的とする組成の KNMOF の生成が確認された。一方、 $x = 0.3$ では $x = 0.2$ よりも格子体積が大きくなった。これは、仕込み組成の化合物が得られずに Mo 含有量が少

ない化合物が生成したためと考えられる。

次に、KNMOF ($x = 0.05 \sim 0.2$) を用いて多孔体 Mox の合成を行った。Table 1 に、得られた試料の比表面積、代表細孔径および、シクロヘキセンの酸化触媒活性試験結果を示す。いずれも、二元細孔と $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の比表面積を有するメソ多孔体であることを確認した。また、シクロヘキセン転化率は x の増加に伴い増加することが明らかとなった。

4. 結言

本研究では、 $K_2Nb_{1-x}Mo_xO_{3+x}F_{1-x}$ ($x = 0 \sim 0.2$) 系層状ペロブスカイト型化合物を合成し、続いてメソ多孔体の合成及び液相酸化反応活性の評価を行った。その結果、Mo 置換により酸化触媒活性の高いメソ多孔体が見出された。

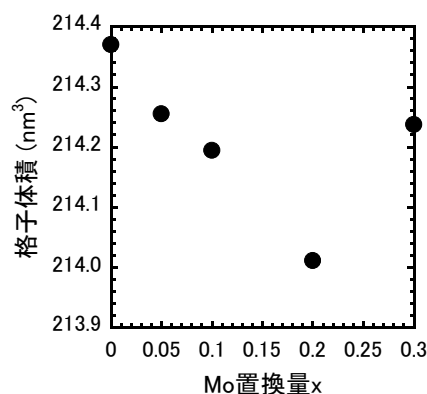


Fig. 1 Mo 置換量と格子体積の関係 ($K_2Nb_{1-x}Mo_xO_{3+x}F_{1-x}$)

Table 1 Mox の比表面積、代表細孔径および触媒としたときの酸化反応結果

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	PD (nm)	Cyclohexene Conversion (%)
Mo0.05	610	2.9 / 24	20
Mo0.1	614	2.7 / 33	30
Mo0.2	603	2.7 / 21	43

謝辞

本研究は、文部科学省学術研究費補助金若手研究 (B)(19760539) の助成を受けたものである。

文献

- 1) 今喜裕, 佐藤一彦, ファインケミカル, **35** (2006) 28
- 2) 天本優作, 齊藤健太郎, 堀内宏佑, 小笠原正剛, 加藤純雄, 中田真一, 第 24 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B7 (2008)

*小笠原正剛 Fax: 018-837-0404

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

おがさわらまさたか, おばらこういち,
あまもとゆうさく, かとうすみお, なかたしんいち

含水ニオブ酸メソ多孔体の合成と酸触媒特性

(東京工大応セラ研¹・東京工大資源研²・神奈川技術アカデミー³)
 なかじま きよたか・ふくい つよし・きたの まさあき・かとう ひでき^{1*}・のむら じゅんこ^{2*}・はら みちかず^{1,3,*}
 ○中島 清隆^{1*}・福井 剛史^{1*}・北野 政明^{1*}・加藤 英樹^{1*}・野村 淳子^{2*}・原 亨和^{1,3,*}

1. 緒言

近年、両親媒性ブロック共重合体を鋳型に用いてメソポーラス遷移金属酸化物の調製が可能となっており、この鋳型合成に基づきスーパーミクロ孔を有する含水ニオブ酸多孔体が報告されている。この多孔体は気相でのエステル化や脱水反応において高い活性を示すが、細孔径が小さいために液相でのエステル化にはほとんど活性を示さない[1,2]。本研究では、液相反応に応用できる含水ニオブ酸多孔体を開発するため、大きな細孔サイズを持つメソポーラス含水ニオブ酸の調製を検討した。具体的にはエチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)で構成された両親媒性ブロック共重合体(EO_n-PO_m-EO_n)の重合度を変化させ、含水ニオブ酸多孔体の細孔径を制御した。得られた多孔体は、液相酸反応(アルキル化、加水分解)によってその触媒特性を評価した。

2. 実験

1 g のブロック共重合体 P123 (m=70, n=20), L64 (m=30, n=13), P103 (m=56, n=17), および P85 (m=39, n=26) を 10 g の脱水プロパノールに溶解し、この溶液に 7 mmol の NbCl₅ と塩化ナトリウム水溶液(0.05 M, 1 ml)を加え 1 時間攪拌した。その後、ゾル溶液を恒温槽で熟成(313 K, 5 日間, 373 K, 2 日間)し、界面活性剤を含むゲル前駆体を得た。この前駆体をエタノール-塩酸溶液および塩酸水溶液に導入し、界面活性剤を除去した後、オープン(353 K)で乾燥させてメソポーラス含水ニオブ酸を得た。触媒活性はトルエンと塩化ベンジルによるアルキル化反応(触媒 0.2 g, トルエン 100 mmol, 塩化ベンジル 20 mmol, 373 K, 2 時間)およびセロビオースの加水分解(触媒 0.2 g, セロビオース 0.2 g, 蒸留水 10 mL, 373 K, 6 時間)によって評価した。

3. 結果と考察

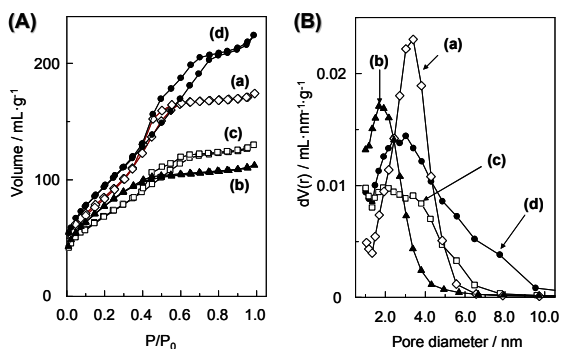


Fig.1 (A) N₂ adsorption-desorption isotherms and (B) BJH pore size distribution curves for porous Nb₂O₅·nH₂O. (a) L64, (b) P85, (c) P103, and (d) P123 were used as structure-directing agents.

Table 1. Catalytic activity in hydrolysis of cellobiose and Friedel-Crafts benzoylation of toluene and structural parameter for bulky and mesoporous Nb₂O₅·nH₂O

	Surfactant	S _{BET} / m ² ·g ⁻¹	Pore size / nm	Friedel-Crafts Alkylation		Hydrolysis of cellobiose	
				Lewis acid* ¹ / mmol·L ⁻¹ ·g ⁻¹	TOF* ² / sec ⁻¹	Brønsted Acid* ³ / mmol·g ⁻¹	TOF* ⁴ / sec ⁻¹
Porous Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	L64	312	3.4	0.19	0.35	0.1	0.032
	P85	278	1.6	0.13	0.10	0.4	0.005
	P103	246	1.8~8.0	0.14	0.22	0.1	0.057
	P123	343	2.0~10.0	0.18	0.40	0.7	0.010
Bulky Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O	-	171	-	0.15	0.31	0.3	0.007

*¹ estimated by pyridine adsorption analysis, *² reaction time : 15 min.

*³ estimated by acid-base titration, *⁴ reaction time : 6 h

Fig. 1 には、合成した含水ニオブ酸多孔体の窒素吸着等温線 (A) および細孔径分布曲線 (B) を示す。P85 で合成した試料は既報の通り I 型の等温線を示し、その細孔径は 1.6 nm となった。一方、その他の界面活性剤で合成した含水ニオブ酸の等温線はメソ多孔体に特徴的な IV 型を示し、3 nm 以上のメソ孔を有することが確認された。界面活性剤の疎水鎖長と細孔径サイズとの相関性は見られなかったが、これは界面活性剤除去に伴い細孔構造が変化することに起因している。また、XRD および SEM 分析から、得られた試料の細孔は虫食い穴構造であった。

Table 1 にはバルク体とメソポーラス含水ニオブ酸の物性値と反応活性を示した。セロビオースの加水分解における各触媒の TOF 値を比較すると、スーパーミクロ孔を持つ含水ニオブ酸はバルク触媒と同程度の活性となったが、メソ孔を有する多孔体はバルク触媒よりも高活性となった。メソ多孔体触媒の高活性は、セロビオースのような分子サイズが大きくても効率的にメソ孔内に取り込めるためと考えられる。一方、トルエンのベンジル化反応の TOF 値を比較すると、含水ニオブ酸多孔体はバルク触媒の反応活性と同程度またはそれ以下の活性となった。含水ニオブ酸表面には中性水酸基が多く存在しており、多孔体触媒の低活性はトルエンや塩化ベンジルのような疎水性の反応基質を親水性の高い細孔内に取り込むことが困難であることに由来すると考えられる。

謝辞 この研究は、新エネルギー・産業技術総合開発 (NEDO, 04A32502D) の支援、および文部科学省受託研究費：革新的環境・エネルギー触媒の開発プロジェクトの一環によって行われた。

[1]. B. Lee, D. Lu, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Lett.*, 1058 (2002). [2]. M. Hiyoshi, B. Lee, D. Lu, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Cat. Lett.*, **98**, 181 (2004)

原亨和, Fax: 045-924-5381, e-mail: mhara@msl.titech.ac.jp

なかじま きよたか・ふくい つよし・きたの まさあき・かとう ひでき・のむら じゅんこ・はら みちかず

メソポーラス Sm-Ta 酸化物上での H₂ の低温解離吸着

(東工大資源研)○井口愛・魯大凌・今井裕之・横井俊之・辰巳敬・野村淳子*

1. 緒言

希土類元素は、4f 電子に起因する特異的な磁性・光学的性質を持ち、さまざまな分野で応用されており、Sm 酸化物は水素解離能を持つことで知られている¹⁾。さらなる特性の改善・新機能探索のためには、新しいナノ構造・形態を有する希土類化合物の合成が有望であるが、希土類酸化物は低温で結晶成長が起こり、構造崩壊、表面積の低下が問題となっている。当研究室では合成条件を最適化することで、簡易なソフトテンプレート法によるメソポーラス遷移金属酸化物の合成に成功している。そこで本研究では、すでに合成可能であるメソポーラス Ta 酸化物骨格中に、Sm を複合化させ、赤外分光法により H₂ の吸着現象を観察した。H₂ の活性化についてはいくつかの酸化物で報告されているが、非多孔体の場合、分子の吸着量は少なく観察することが難しい。そこで吸着量の多いメソポーラス体を用いた。また複合材料の場合、異元素が母体中で孤立化し、単独酸化物とは異なった性質が生まれることが期待される。

2. 実験

エタノール(10 g)に中性のブロック共重合体である P-123(1 g)を溶解し、SmCl₃(0.18 - 1 mmol)と TaCl₅(5 - 6 mmol)を加え、よく攪拌し、40℃で一週間加温した。その後、500℃で10時間焼成することで Sm をドーブしたメソポーラス Ta 酸化物を得た。X 線解析、窒素吸着、SEM を用いて構造解析を行い、FT-IR により水素の吸着現象について観察した。

3. 結果と考察

メソポーラス Ta 酸化物とメソポーラス Sm-Ta 酸化物の XRD パターン(A)と窒素吸着等温線(B)を Fig.1 に示す。メソポーラス Ta 酸化物、3 - 20 mol% 含有したメソポーラス Sm-Ta 酸化物において、XRD 低角度領域にナノサイズでの繰返し周期を示すピークが観測された。また同試料は窒素吸着等温線より、相対圧 0.3 - 0.6 付近に吸着量の増加が見られたため、均一なメソ細孔の存在が示唆された。以上により、これらは規則的な構造を有するメソポーラス体であることが分かった。しかしながら、20 mol% と多く Sm を複合化することで、XRD パターンのピークがブロードになり、窒素吸着等温線の立ち上がりも緩やかになったことから、メソ孔の崩壊が示唆される。

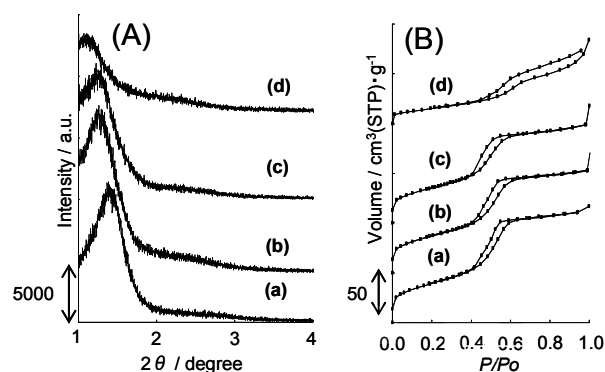


Fig.1 XRDパターン(A)及び窒素吸着等温線(B)メソポーラス酸化タンタル(a)に、Smを3 mol%(b), 10 mol%(c), 20 mol%(d)をそれぞれ含有した材料

10 mol%メソポーラス Sm-Ta 酸化物において、500℃酸素下で前処理をした後、650℃ 真空加熱排気を行った際に得られる IR スペクトルを Fig.2 に示す。高温排気により、3743 cm⁻¹に見られる水酸基のピークが消失していることが分かった。脱水酸基の起こったサイトが強いカチオンサイトとなり、水素の吸着が起こると考えられる。吸着水素の挙動について、発表を行う。

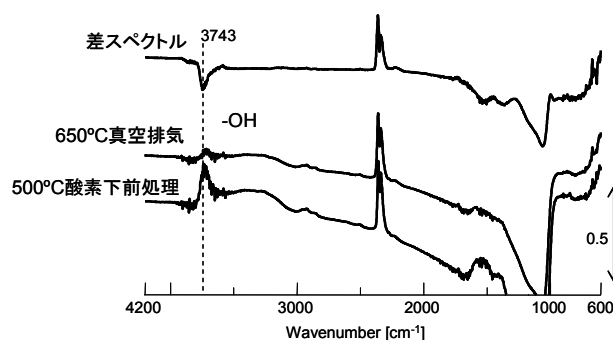


Fig.2 メソポーラス Sm-Ta 酸化物の前処理による水酸基の変化

REFERENCES

- [1] Y. Sakata, H. Imamura, and S. Tsuchiya, Proc. 12 th ICC, vol. 130, pp. 3071.

野村淳子 E-mail : jnomura@res.titech.ac.jp
Fax : 045-924-5282

おいぐちあい・るーだーりん・いまいひろゆき・よこいとしゆき・たつみたかし・のむらじゅんこ*

ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (1)N₂O 分解

(北九州市大) ○木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫*

1. 緒言

ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒技術の一環として、温室効果ガスの一種である亜酸化窒素(N₂O)の分解に効果的な触媒を探索するとともに、ゼオライト・ナノ酸化物複合効果の解明を試みた。

2. 実験

活性汚泥焼却場処理装置における排ガス処理プロセスフローを基に、模擬排ガスを調整した。反応は固定床流通式反応器を用い、GHSV=8000[h⁻¹]、全圧 1.2atm、反応温度 250℃~450℃にて行った。また、N₂O 触媒分解反応系を、便宜的に以下の2系統に分類している。①直接触媒で分解を行う反応系(N₂O 単純分解)、②還元剤共存雰囲気下での触媒分解(N₂O 還元分解)である。

これらの反応系において、ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒のスクリーニングを行った。

3. 結果及び考察

3.1 ゼオライトとナノ酸化物の複合効果

これまでの研究成果から、複合触媒の担体としての性能は、ゼオライトやナノ酸化物単体と比較して非常に高いことが確認されている。複合化させる事で、複合界面に発現した新たな酸点が金属を非常に高分散させる能力を有していると考えられる。本反応においては、ナノ酸化物は nano-sized Al₂O₃ が適しており、焼成温度 550℃、Zeolite/Al₂O₃=50/50 の組成比が最適であると考えられている。Al₂O₃ と複合化させることで、複合界面に規則正しく酸点が形成され、また、その酸点はゼオライトの酸点に近い構造をしているため、金属担持には非常に適切な酸点になっていると推測される。

3.2 N₂O 単純分解

ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒に関して、担持金属を Rh としてゼオライト種の検討を行った。Fig.1 に示されるように、Rh/(H-BEA-nsAl₂O₃) 触媒は Rh/(Fe-Silicate-nsAl₂O₃) 触媒よりも高活性であることがわかる。また、Rh と Ru, Ir, Cu のそれぞれの金属複合化効果を検討したところ、全ての触媒で活性が低下した。吸着酸素の移動は Rh を媒体

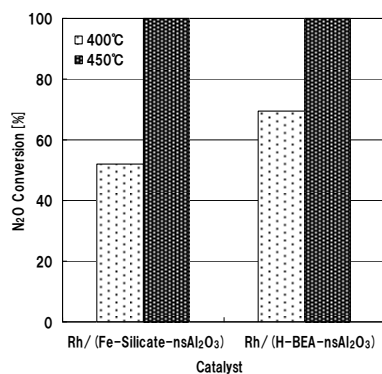


Fig.1 単純分解用高活性触媒

として起こっていると考えられており、その効果は Rh 原子同士がグループをなすことで、さらに発揮されると思われる。Rh 以外の金属が挿入されると、吸着酸素の移動がブロックされるため、活性が低下したと考えられる。

3.3 N₂O 還元分解

3.3.1 還元剤添加効果

還元剤として、安価でハンドリングも容易な C₃H₈ を選定し還元分解反応を行った結果、340℃で分解率ほぼ 100% と非常に高活性であった。還元剤が吸着酸素の脱離に効いており、活性が向上したと考えられる。また、単純分解と同様、β Zeolite-nsAl₂O₃ 系触媒が最も高活性であり、さらなる触媒最適化を行った。

3.3.2 担持金属塩の選定

硝酸 Rh 及び酢酸 Rh で調製した触媒で実験を行った結果、硝酸 Rh で調製した触媒が高活性であった。焼成後、硝酸 Rh は Rh₂O₃ が多く、酢酸 Rh では RhO が多くと考えられ、硝酸 Rh の方が高活性であった事から、ある程度の金属の凝集が本触媒系には必要であると考えられた。

3.3.3 金属担持後焼成条件

焼成条件を、焼成温度及び焼成雰囲気から検討した結果、焼成温度は 500℃~650℃であれば活性はほぼ同じであることが明らかとなった。また、分散度を一連の関数とみなし、横軸に分散度(焼成雰囲気)をとった焼成雰囲気検討結果を Fig.2 に示す。

Fig.2 に示されるように、ある程度金属が凝集している空気雰囲気下焼成触媒が最も高活性であった。酸素の受け

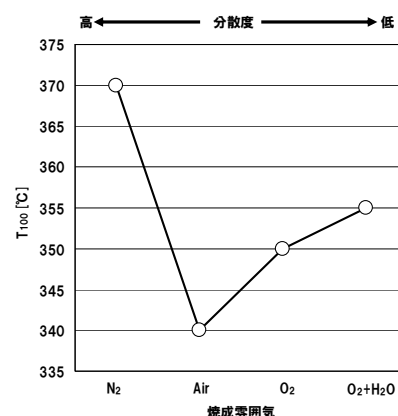


Fig.2 焼成雰囲気の検討

渡しをスムーズにし、分解を促進させるためには、適度な金属の凝集が必要であると考えられる。

4. 結論

N₂O 分解用ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒を探索した結果、0.5%Rh/(H-BEA-nsAl₂O₃)触媒が最も高活性であった。適度に凝集した Rh が複合界面に規則正しく分散することで、高活性触媒が調製できたと考えられる。

*浅岡 佐知夫, E-mail:asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

○きむらとしゆき・さかしたこうじ・あさおかさちお

ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (2) バイオ油脂からの液体燃料合成

(北九州市大) ○佐田博紀・佐々木達也・木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫*

1. 緒言

本研究では、当研究室で見出されている水素化分解・異性化反応用三元複合化触媒(金属/ナノ酸化物/ゼオライト)によるバイオ油脂からの液体燃料合成を試みた。バイオ油脂としては食料と競合しない培養型の藻類が体内で生産するC30 前後のイソプレノイドとC16~18 を炭素鎖とするトリグリセリドに着目した。

2. 実験

水素化されたイソプレノイドとしてスクアラン(C30)、トリグリセリドの炭化水素鎖のモデルとしてn-ヘキサデカン(C16)を検討した。触媒としては(Ni-Mo)/[γ -Al₂O₃]-nsAl₂O₃-BEAを用いた。反応は固定床流通式反応器を用い、反応条件としてはGHSV=5000h⁻¹、H₂気流下(C₃₀H₆₂/H₂=C₁₆H₃₄/H₂=1/15)、全圧0.1MPa、反応温度250~350°Cで実験を行った。

3. 結果および考察

3.1 スquaラン原料の水素化分解・異性化反応

代表的な結果として反応温度300°Cにおける転化率、生成物分布をFig. 1に示す。反応活性及び選択性の温度依存性の結果をFig. 2に示す。活性としては転化率、選択性としては生成物の平均炭素数を表す。275

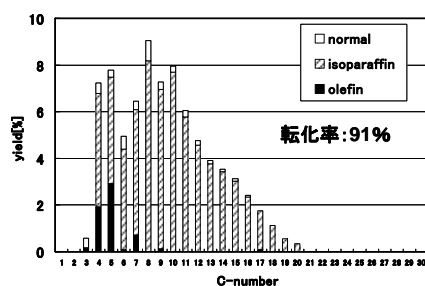


Fig.1 : 生成物分布(反応温度 300°C)

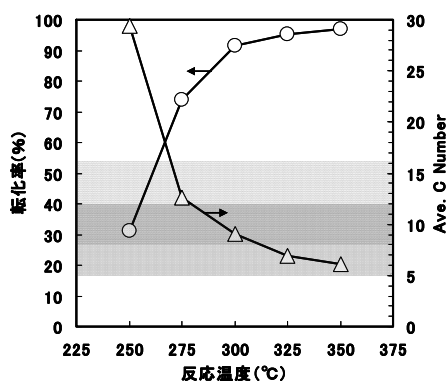


Fig.2 : 転化率、Ave.C Number の温度依存性(スクアラン)

が進行し、その生成物は 275、300°C においては C9

~16 のジェット燃料留分を、325°C 以上においては C5~12 のガソリン留分を選択的に与えた。またその生成物中の 70%以上がイソパラフィンであることが確認できた。

3.2 ヘキサデカン原料の水素化分解・異性化反応

同様に代表的な結果として反応温度 300°C における転化率、生成物分布を Fig. 3 に示す。反応活性及び選択性の温度依存性の結果を Fig. 4 に示す。300°C 以上では 80% 以上の水素化分解が進行した。また反応温度に関わらず、ガソリン留分である平均炭素数

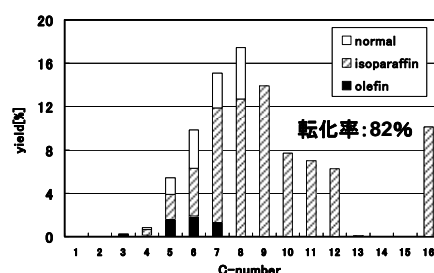


Fig.3 : 生成物分布(反応温度 300°C)

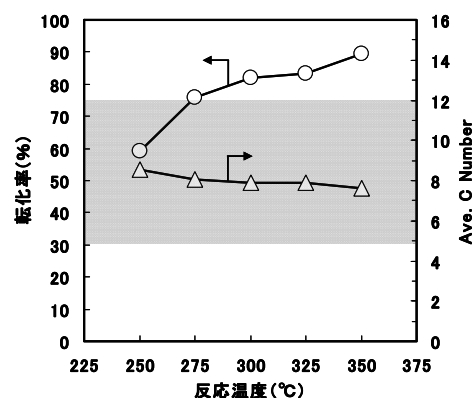


Fig.4 : 転化率、Ave.C Number の温度依存性(ヘキサデカン)

8 の生成物を与え、その約 80%がイソパラフィンであり、オレフィンの生成が 10%以下であることが確認できた。

4. 結論

水素化分解・異性化反応用の三元複合化触媒を用いることでイソプレノイド系のバイオ油脂からジェット燃料に近い生成物が得られ、トリグリセリド系のバイオ油脂からはイソパラフィンを主とするガソリン留分が得られる傾向が明らかになった。

*浅岡佐知夫 E-mail:asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

さだひろき・ささきたつや・きむらとしゆき・さかしたこうじ・あさおかさちお

ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (3)プロパンの芳香族化

(北九州市大)○早川由起・木村俊之・坂下幸司・浅岡佐知夫*

1. 緒言

現在、芳香族は重質ナフサを原料としているが、需要が増加しているため豊富なプロパンを原料とするプロセスが望まれている。既に H-GaAlMFI ゼオライトには骨格の組成を変化させることで酸の調節が可能であり、ナノアルミナと複合化することで活性が向上することが分かっている。更に、ゼオライト骨格の Ga とナノアルミナの役割について研究を進めた。

2. 実験

基本的に H-GaAlMFI ゼオライトとナノアルミナを複合化した成型触媒で (1)Ga の役割、(2)ナノ酸化物の役割、(3)反応の支配因子、(4)ナノアルミナのサイズについて検討を行った。固定床流通式反応器を用いて GHSV=1500h⁻¹、プロパン分圧 1/3atm、538℃の条件で実験を行った。

3. 結果及び考察

(1)Gaの役割の検討：

ゼオライト骨格から外れた Ga がプロパン脱水素能力を有することから、Ga 担持系の触媒(ZSM-5 に Ga を担持した後、ナノアルミナと複合化した触媒およびナノアルミナと複合化後、Ga を担持した触媒)の検討を行った。(Table.1)

Table 1 転化率および芳香族収率[%]

	Conversion	Aroma Yield
H-GaAlMFI+nsAl ₂ O ₃	46	31
Ga/(H-AlMFI)+nsAl ₂ O ₃	23	13
Ga/(H-AlMFI+nsAl ₂ O ₃)	24	14

骨格に Ga が入った H-GaAlMFI ゼオライトとナノアルミナを複合化した触媒が高い活性、芳香族収率を示した。表面付近の骨格の Ga はナノアルミナと焼結することによって、部分的に表面にナノ酸化物として脱水素活性点を形成するとともに、骨格に残った Ga は芳香族化の活性点としてのゼオライトの酸性質を制御する役割を果たすことも明らかとなった。

また、水素還元によって Ga のナノ酸化物が形成されるとの報告もあるので、このナノアルミナ複合触媒に対して GHSV=5000h⁻¹、10h、600℃の条件で水素還元前処理を行ったが、転化率および芳香族収率に更なる向上が見られなかった。これは、既にナノアルミナとの焼結によって Ga ナノ酸化物が形成されているためと考えられた。

(2)ナノ酸化物の役割：

分散性のあるナノアルミナ単独では、転化率が 4% 程度であり、脱水素促進効果は非常に低い。ナノアルミナと複合化した触媒で転化率が向上したのは、ナノアルミナがナノ Ga 酸化物の形成を促進させたため、脱水素促進効果がより発揮されたためと考えられる。

(3)反応の支配因子の検討：

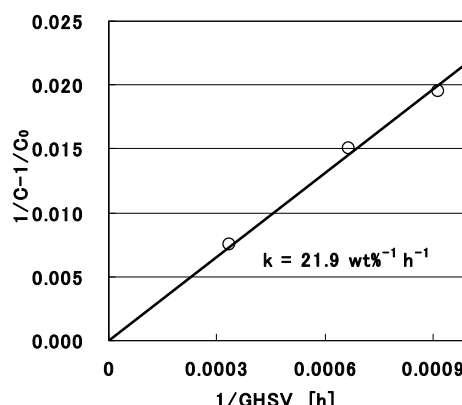


Fig. 1 2次反応式

プロパン芳香族化反応は、2次反応式で整理ができ、プロピレンの2量化反応に支配されている。これは、反応が始まるとプロパン脱水素の平衡がずれるために、プロピレン2量化反応が律速となると考えられる。また、ナノアルミナ複合触媒では、ナノシリカ複合化触媒と比較して、プロピレン重合を更に促進させる機能を有する。

(4)ナノアルミナのサイズ：

ナノアルミナにおいて、プロピレン2量化促進効果を有したため、サイズを 4~40nm に変化させたが、殆ど差が見られなかった。ナノアルミナの形状によって分散性に差が出なかったことや、ナノアルミナがゼオライト骨格中の Ga を引き出す効果が同程度であったためである。

4. 結論

ナノアルミナには H-GaAlMFI 骨格中の Ga を引き出し、プロピレン2量化反応も促進していることが分かった。

* 浅岡佐知夫 E-mail: asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

はやかわゆき・きむらとしゆき・さかしたこうじ・あさおかさちお

メタノール触媒とゼオライトのハイブリッド触媒による 合成ガスから LPG への直接合成

(北九州市立大)○友延徹平・黎 曉紅*

1. 緒言

合成ガス($\text{CO}+\text{H}_2$) はバイオマスや天然ガスなどから得ることができ、非常にクリーンである。また、合成ガスからのLPG合成は将来のLPG需要増加に対応でき、石油代替効果もあるため注目を集めている。

Cu-ZnO/Pd- β ゼオライト触媒は合成ガスから LPG を直接的に合成することにおいて、優れた触媒であることが報告されている。また、Pd はオレフィンの水素化に優れた機能を示すことが報告されている。本研究では、合成ガスからの LPG 合成における、Pd- β のイオン交換温度の影響について検討した。

2. 実験

2. 1. 触媒調製

Pd- β はイオン交換法で β ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=294$)にPd(NH_3)₂(NO₃)₂を前駆体として調製した。Pdの担持量は0.5wt.%とした。触媒はPd- β とCu-ZnOメタノール合成触媒を1:1の割合で物理混合し、20~40meshに整粒した。

2. 2. 反応装置および触媒評価方法

反応装置には固定床流通式反応装置を用いた。触媒は反応の前処理として1gの触媒を5% H_2 で300℃で4時間還元した。生成物はオンラインのガスクロマトグラフ(GC)で分析した。COおよびCO₂はTCD-GCで分析し、炭化水素の分析にはFID-GCを用いた。

Pd- β 中に含まれる Pd 担持量は XRF 分析で測定した。また、触媒表面の金属分散度は化学吸着による CO 吸着量によって測定した。

3. 結果と考察

異なるイオン交換温度で調製した触媒を用いて、反応温度 280℃、反応圧力 2.1MPa、W/F=4.44g・mol/h、ガス組成 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{Ar}=64.5/28.4/4.1/3.1$ の条件で実験を行った。結果はTable1、2 に示した。

Table1 より、温度が上昇するにつれてCO転化率と炭化水素選択率は上昇し、60℃のとき最大となり、さらに温度が上がると低下した。DME選択率は逆に温度の上昇とともに低下し、60℃で最小となり、さらに温度が上がると上昇した。CO₂選択率はほとんど変化が見られなかった。

Table1 CO転化率、生成物選択率へのイオン交換温度の影響

Ion exchange temperature (°C)	Conversion (mol%)		Selectivity (mol%)		
	CO	CO ₂	DME	Hydrocarbons	
30	73.6	42.0	17.9	40.1	
60	75.7	42.4	15.6	42.0	
80	75.1	42.3	16.5	41.2	

また、Table2 より、C₁~C₆₊選択率はイオン交換温度が30~60℃のとき変化は見られず、60~80℃のときは低下した。C₃~C₄選択率はイオン交換温度が高くなると低下した。

Table2 炭化水素分布へのイオン効果温度の影響

Ion exchange temperature (°C)	Hydrocarbon distribution (wt%)							C ₁ -C ₆ /HC wt%
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆₊	Ar'	
30	13.5	10.5	14.1	19.1	12.4	18.6	11.8	57.2
60	13.3	10.5	14.3	18.4	11.6	18.6	13.3	56.5
80	10.0	8.0	10.1	14.2	9.1	16.3	32.3	42.3

Ar':芳香族

これらの結果について調べるため、Pd- β 触媒のキャラクタリゼーションを調べた。その結果をTable3 に示した。

Table3 より、同量の Pd でイオン交換したとき、イオン交換温度が高くなると Pd の担持量が増えたが、CO 吸着量は減少した。この結果は、イオン交換温度が高いとき、Pd 粒子サイズが大きくなることを示している。また、Pd 粒子サイズが大きくなれば、生成したオレフィン成分が芳香族炭化水素となる二次反応も起こり得る。これは、イオン交換温度が60~80℃のときに、芳香族炭化水素が増加していることから分かる。

Table3 Pd- β ゼオライトの表面積、CO吸着量、XRF分析結果

Catalysts	BET area m ² /g	Pd/Pd- β wt% ^a	Pd/Pd- β wt% ^b	Monolayer CO uptake μmol/g
Pd-Beta(30)	374.0	0.5	0.06	0.86
Pd-Beta(60)	381.5	0.5	0.11	0.66
Pd-Beta(80)	323.9	0.5	0.22	0.31

a: Pd- β 重量に対するイオン交換溶液中のPdの重量%

b: Pd- β 重量に対するPd- β 中のPdの重量%

4. 結論

Pd イオン交換温度が上昇するにつれて CO 転化率は徐々に上昇し、60℃で最大になり、また、芳香族炭化水素収率は増加していく傾向にあった。これは、イオン交換温度が β ゼオライトに担持されている Pd 粒子サイズと分散度、CO 吸着量に影響を与えているためであることが示唆された。

*黎 曉紅, lixiaohong@env.kitakyu-u.ac.jp

とものぶてつべい, り しゃおほん

Selective Synthesis of Higher Octane Number Gasoline from Syngas over Hybrid Catalyst

(The University of Kitakyushu) Chun Chen, Xiaohong Li*

1. Introduction

Synthesis of liquid fuels from syngas by FT synthesis is a well-established process to meet the continuously shrinking of crude oil resources. Bifunctional catalysts composed of a FT active metal and an acid zeolite have been widely used to overcome the typical non-selective ASF product distribution arising from conventional FT catalysts, and to generate high octane number gasoline. The interest in use of iron-based catalysts stems from its relative low cost, high temperature corresponds to high activity and excellent water gas shift (WGS) reaction activity, which helps to make up the deficit of H₂ in syngas. In present study, a hybrid catalyst of Fe and Pd/beta was developed to conduct FT synthesis from syngas in a fixed bed reactor, in which high octane number gasoline was selectively produced. The effect of catalyst additive, its content in hybrid catalyst and syngas composition, have been investigated.

2. Experiment

2.1. Catalyst preparation

Pd/beta catalysts with Pd loading of 0.5wt.% were prepared by ion-exchanging beta zeolite (SiO₂/Al₂O₃=150) in the desired amount of Pd(NH₃)₄Cl₂ solution. The prepared Pd/beta and precipitated Fe were pressed, crushed and particles of 0.355-0.710 mm and then mixed physically to form hybrid catalyst to load in a fixed bed reactor.

2.2 Reactor and analysis

The effluent hydrocarbons were analyzed by an on-line GC (GC-353, GL Science) equipped with an NB-1 capillary column and an FID detector. CO, CH₄ and CO₂ in effluent after cooling in an ice-water trap were on-line analyzed by an on-line GC. The selectivity of hydrocarbons was calculated on the basis of carbon numbers. The amount of carbon deposition on catalyst surface was detected by TG-DTA equipment (TGD 9000) after FT synthesis reaction finished.

3. Result and discussion

First, FT synthesis was conducted over single Fe catalyst and Fe+Pd/beta hybrid catalyst, respectively, and results were shown in Table 1. One can find that the FT synthesis performance was obviously improved since Pd/beta mixed with Fe catalyst. CO conversion increased significantly, from 22% to 84%; the selectivity of light gasoline also increased obviously.

The octane number of the produced gasoline had been improved since of high selectivity of isoparaffin and olefin.

Table 1 Catalytic performance of the two kinds of catalyst after 10h reaction

Item	0.5g Fe	0.5g Fe+ 0.1g Pd/beta
CO conv, %	22.99	84.92
CH ₄ Sel, %	4.89	4.14
CO ₂ Sel, %	38.22	37.73
Carbon recovery, %	67.89	74.56
Carbon deposition, wt%	0.88	0.26
Hydrocarbon distribution, wt%		
CH ₄	16.48	11.25
C ₂ -C ₄	36.07	37.93
Normal paraffin C ₅ -C ₉	19.45	7.66
Iso paraffin C ₅ -C ₉	0	15.43
Olefin C ₅ -C ₉	17.43	22.69
C ₁₀ +	10.47	5.03

Then, experiment was conducted over different composition syngases and results were shown in Table 2. The hybrid catalyst had a good selectivity to high octane number gasoline for the all the three kinds of hydrogen lean syngas. With the hydrogen content increasing in syngas, CO conversion and light hydrogen selectivity were enhanced.

Table 2 Reaction performance over Fe-based hybrid catalyst for different H₂/CO ration syngas

Item	H ₂ /CO=1:1	H ₂ /CO=1.5:1	H ₂ /CO=2:1
TOS, h	6	6	6
CO conv, %	60.30	82.36	94.42
CH ₄ Sel, %	3.14	3.23	4.77
CO ₂ Sel, %	45.12	36.84	35.70
Carbon recovery, %	88.30	68.23	78.06
Hydrocarbon distribution, wt%			
CH ₄	7.18	10.29	11.26
C ₂ -C ₄	29.37	36.69	37.91
Gasoline (C ₅ -C ₉)	51.55	45.30	45.73
C ₁₀ +	11.90	7.72	5.02

4. Conclusion

The FT synthesis was improved with Pd/beta loading in the reactor. CO conversion increased since the wax cracking and leaving from Fe catalyst surface via Pd/beta adding. The selectivity of high octane number gasoline had also been enhanced since of high selectivity of isoparaffin and olefins. A wider range H₂/CO ratio syngas could be conducted directly FT synthesis over the hybrid catalyst.

*Xiaohong Li, lixiaohong@env.kitakyu-u.ac.jp

SBA-15 担持硫酸化ジルコニアの調製条件の検討

(早大先進理工^A・早大理工研^B) 松方正彦^{*,A,B}・○茅沼雄介^A・
関根 泰^{A,B}・菊地英一^{A,B}

1. 緒言

Friedel-Crafts 反応は石油化学、ファインケミカルズ合成において非常に重要な反応であり、一般には AlCl_3 や BF_3 等のハロゲン化物が触媒に用いられている。グリーンケミストリーの観点から、この反応に対してハロゲンを含まない固体酸触媒を開発することは意義がある。シリカメソ多孔体は、高比表面積を有し、均一で精緻な化学修飾が可能のため、触媒担体として注目されている。

本研究では、硫酸化ジルコニアを SBA-15 上に担持することで、高比表面積化を期待した。反応には、トルエンとベンジルアルコール(BzOH)を原料に用いた Friedel-Crafts ベンジル化を用いた。

2. 実験方法

まず、焼成によりテンプレート除去した SBA-15 C¹⁾ を調製し、Zr 源に $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を用いて、含浸法にて ZrO_2 を担持した (x Zr-SBA-15 C)。その後、0.09 Zr-SBA-15 C を硫酸処理²⁾をして硫酸化ジルコニア SBA-15 (S/ 0.09 Zr-SBA-15 C (Y)) を調製した。ただし、 $x = n_{\text{Zr}} / (n_{\text{Si}} + n_{\text{Zr}}) = 0.03, 0.06, 0.09$ とした。 $n_{\text{Zr}}, n_{\text{Si}}$ はそれぞれのモル数である。硫酸化に用いた硫酸濃度 Y (mol/L) は $Y = 1.0, 0.1, 0.05, 0.01, 0.001$ とした。また、EtOH 還流でテンプレート除去する方法³⁾により SBA-15 R を調製し、同様に含浸担持、硫酸処理を施した (S/ 0.09 Zr-SBA-15 R (Y))。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、窒素吸着測定、ICP 測定、²⁹Si-MAS-NMR、Benzaldehyde-ammonia Titration (BAT) 法⁴⁾により行った。

トルエンのベンジル化は、110 °C で 4 h 行った。触媒は反応前に 300 °C にて 3 h 焼成し、グローブボックス内で秤量した。生成物の分析は HPLC (東ソー製; ODS カラム) により行った。

3. 結果と考察

Table 1 に含浸担持後の反応、窒素吸着、BAT 法、²⁹Si-MAS-NMR の結果を示す。調製した触媒はシリカメソ多孔体のもつ規則的なメソ構造を保持し、比表面積も 600-900 m^2/g 程度と高比表面積を保持していた。特に、還流法で SBA-15 を調製した触媒は焼成法で調製した触媒よりも比表面積が大きい上に、Benzoate 吸着量も多かった。このことから、Zr-SBA-15 R の方が ZrO_2 をより高分散に担持することができたと考えた。これは、SBA-15 R の方が表面シラノール基の密度が大きいためであると推察した。

さらに、0.09 Zr-SBA-15 上に硫酸根を担持して、活性を検討した。Fig. 1 に硫酸処理後の触媒活性の結果を示す。硫酸根の密度がトルエンのベンジル化活性に著しく影響を与えたため、焼成法、還流法と

もに $n_{\text{S}}/n_{\text{Zr}}$ 比が減少すると BT の生成速度定数が増加した。焼成法では $n_{\text{S}}/n_{\text{Zr}} = 0.20$ 、還流法では $n_{\text{S}}/n_{\text{Zr}} = 0.087$ のとき最も高く、還流法の方が高活性になった。

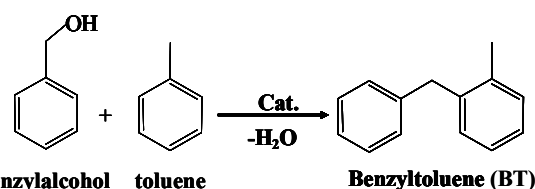


Table 1 Characterization of Zr-SBA-15.

Catalysts	x	BET surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Amount of Benzoate / $10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	Amount of Benzoate Amount of Zr loaded /-	Si-OH density of SBA-15 / nm^{-2}
x Zr-SBA-15 C	0.09	605	38	0.28	2.1
	0.06	610	30	0.32	
	0.03	780	31	0.65	
x Zr-SBA-15 R	0.09	690	50	0.36	5.4
	0.06	711	39	0.42	
	0.03	894	35	0.73	

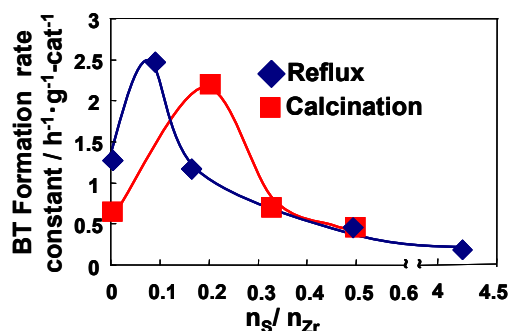


Fig. 1 Catalytic results after Sulfation.

※ All reactions were performed using BzOH (9.2 mmol) and toluene (192 mmol) in the presence of catalysts (10 mg).

謝辞

本研究の一部は、文部科学省グローバル COE プログラム「実践的的化学知教育研究拠点」の支援によって行われた。

引用文献

- 1) D. Zhao, J. Feng, *Science*, 23 (1998) 279.
- 2) L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 101 (2007) 251.
- 3) D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 2448.
- 4) M. Niwa, S. Inagaki, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 3872.

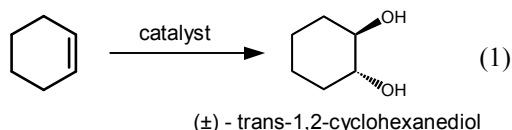
*松方正彦, FAX: 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
まつかた まさひこ・かやぬま ゆうすけ・せきね やすし・きくち えいいち

スルホ基固定化メソポーラスシリカを触媒とするシクロヘキセンのジヒドロキシ化

(横浜国大院工) ○受川智子・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

H_2O_2 は理論的な副生成物が H_2O である点からグリーンケミストリーの観点から好ましい酸化剤である。近年 H_2O_2 を酸化剤としたオレフィンのジヒドロキシ化に対し、有機ポリマー担体にスルホ基を固定化した固体酸触媒が高い活性を示すことが報告された¹。また、Ti 含有メソポーラスシリカを酸化触媒として用いる場合、トリメチルシリル(TMS)化により疎水性を高めることで触媒性能が向上することも知られている²。我々は今までにメソポーラスシリカにスルホ基を修飾した触媒を用いた酸化反応について報告しており³、本研究では、シクロヘキセンのジヒドロキシ化(式1)における触媒疎水化処理の効果について検討を行った。



2. 実験

触媒調製

Cubic Ia-3d 構造のメソポーラスシリカは、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ および $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ (=MPTS)をシリカ源とし、界面活性剤 P123 を用いて $1.0\text{Si}(\text{OEt})_4$ - 0.089MPTS - 0.018P123 - 2.0HCl - $148\text{H}_2\text{O}$ という組成のゲルから合成した。これを MCA (mesoporous silica with a cubic Ia-3d mesostructure synthesized under acidic conditions)と呼ぶ⁴。ついで、合成時に導入したメルカプトプロピル(MP)基を骨格内に保持したまま界面活性剤を抽出除去した(MCA)。その後、 H_2O_2 水溶液で酸化することによりスルホプロピル(SP)基固定化サンプル(ox-MCA)を調製した。さらに、トルエン中で ox-MCA に MP 基を追加導入し、MP-ox-MCA とした。これらを H_2O_2 で酸化することにより、SP 基を増やしたサンプル(ox-MP-ox-MCA)とし、最後にトリメチルクロロシラン(TMSCl)を用いて TMS 化を行い、TMS-ox-MP-ox-MCA を得た。

触媒反応

ガラス製耐圧反応容器に触媒 50 mg、シクロヘキセン(5 mmol)、31% H_2O_2 を0.56 g (5 mmol)加えて70℃で所定時間攪拌した。反応後はよく氷冷し、 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶媒を用いて希釈し、内部標準物質(シクロヘプタノン)を加えた。その後、反応液と触媒を遠心分離し、上澄み液を少量とり、小型メンブレンフィルターで濾過後にろ液をGCで分析した。

3. 結果及び考察

XRD パターンから抽出、酸化、ポスト処理、TMS 化後も cubic Ia-3d 構造が保たれていることがわかった(Fig. 1)。いずれの試料の N_2 吸着でも、IV型等温線が得られ、MCA、ox-MP-ox-MCA、TMS-ox-MP-ox-

MCA の BET 表面積はそれぞれ 578, 420, 444 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であった。また、TMS 化前後でメソ孔径に変化はなく 4.2 nm であった。

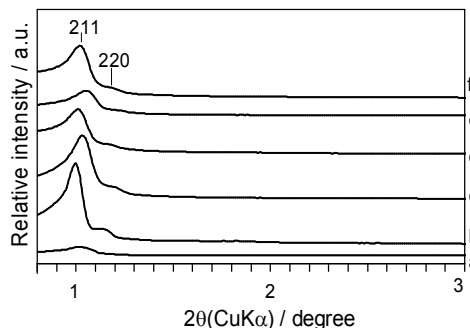


Fig. 1 Powder XRD patterns of (a) MCAs, (b) MCA, (c) ox-MCA, (d) MP-ox-MCA, (e) ox-MP-ox-MCA, and (f) TMS-ox-MP-ox-MCA.

活性は TMS 化により飛躍的に向上した(Fig. 2)。また、TMS 化前の ox-MP-ox-MCA において顕著だった誘導期が、TMS 化によって解消される傾向が見られた。したがって、本反応系において触媒性能向上に対する触媒疎水化処理の役割が非常に大きいことがわかった。なお、生成物は全てトランス体でありシス体は全く検出されなかった。

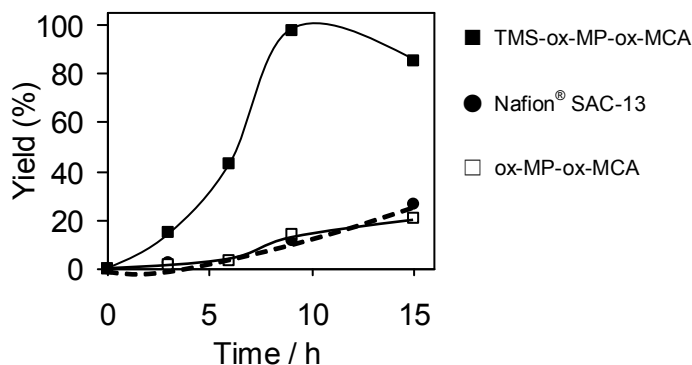


Fig. 2 Time-course of cyclohexene oxidation catalyzed by various solid acid catalysts.

Reaction conditions: cyclohexene, 2.5 mmol; 31% H_2O_2 , 5 mmol; catalyst, 50 mg; temperature, 70 °C.

謝辞：本研究の一部は、NEDO「革新的マイクロ反応場利用部材技術開発」プロジェクトの支援を受けて行われた。

参考文献

- Y. Usui, K. Sato, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 5623 (2003).
- N. Igarashi, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **104**, 269, (2007).
- 受川ら, 第 24 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B6 P. 43, (2008).
- Y. Kubota, C. Jin, T. Tatsumi, *Catal. Today*, **132**, 75 (2008).

* 窪田好浩 Fax 045-339-3941, e-mail : kubota@ynu.ac.jp

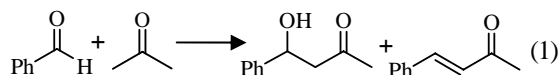
うけかわ ともこ, いながき さとし, くぼた よしひろ

赤外分光法によるアミン固定化 SBA-15 触媒上でのアルドール反応の観測

(横浜国大院工) 山口仁司・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

アセトンとベンズアルデヒドからアルドール付加体と縮合体を得るアルドール反応(1)は酸や塩基で触媒される。これまでに我々はアルドール反応に対してアミンとメソポーラスシリカの物理混合およびアミン固定化メソポーラスシリカがアミン単独より高い触媒活性が得られることを明らかにした¹⁾。またアミンの種類によって活性が異なり、一級アミンよりも二級アミンの方が高活性であることも見出した¹⁾。このような酸塩基協同作用による反応はこれまでに多く報告されており、その反応機構にも興味を持たれる^{2,3)}。そこで本研究では、FT-IRを用いて触媒に吸着した反応物質を観測することで機構解明を試みた。



2. 実験

3-アミノプロピル(AP)基、*N*-メチルアミノプロピル(MAP)基の固定化による AP-SBA-15, MAP-SBA-15 の調製は、SBA-15 (1.0 g) に対応するアルコキシシラン類(1.4 mmol)をトルエン中 2.5 時間還流することにより行った。

FT-IR による観測は、まずメソポーラスシリカをディスクに成型し、閉鎖循環系に接続された IR セルに設置し、真空下、473 K (アミン固定化 SBA-15 の際は 423 K) で 3 時間前処理を行った。その後、温度を 303 K 保った状態でアセトンまたはベンズアルデヒドを蒸気として導入し、その間の IR スペクトルの変化を測定した。IR スペクトルは検出器に MCT を用い、分解能 4 cm⁻¹、積算 64 回とした。

3. 結果と考察

Fig.1 に IR スペクトルを示す。SBA-15 にアセトンを吸着させると、3740~3450 cm⁻¹ 付近のシラノールの O-H 伸縮振動に

由来するピークが減少し、3000~3600 cm⁻¹ 付近にブロードなピークが現れた。また 1690~1710 cm⁻¹ 付近に C=O 伸縮振動に由来するピークが二つ現れた。これらのピークが液体のアセトンのピーク(1714 cm⁻¹)よりも低波数領域にあることから、アセトンのカルボニル基と SBA-15 のシラノール基との水素結合が生じているといえる。この水素結合によってアセトンの C=O 結合の分極が進み、アルドール反応が促進されると考えられる。またアセトンの触媒表面への濃縮による活性の向上も考えられる。AP-SBA-15, MAP-SBA-15 の際にも同様にシラノールとアセトンの水素結合が生じた。その他に AP-SBA-15 の場合には 3380, 3315 cm⁻¹ に、MAP-SBA-15 の場合には 3310 cm⁻¹ に N-H 伸縮振動に由来するピークの減少が見られた。これはアセトンとアミンの相互作用によると推測できる。さらに AP-SBA-15 の際には 1668 cm⁻¹ に C=N 伸縮振動に由来するピークが現れた。これは一級アミンとアセトンから容易に生成するイミンに帰属される。一方、互変異性体であるエナミンは観測されなかった。また MAP-SBA-15 の際にもエナミンは観測されなかった。イミンが安定種として存在し、反応性が高すぎて観測できないエナミンがアルドール反応に作用するので、イミンを形成し得ない二級アミンの方が高い活性を示すものと考えている。またベンズアルデヒドを吸着させた際にも同様の吸着挙動が観測できた。

謝辞: 本研究の一部は、NEDO「革新的マイクロ反応場利用部材技術開発」プロジェクトの支援を受けて行われた。

1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Lett.*, **32**, 3 (2003).

2) R. K. Zeidan *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1826 (2005).

3) K. Motokura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9540 (2006).

* 窪田好浩 Fax 045-339-3941, e-mail: kubota@ynu.ac.jp
やまぐち ひとし, いながき さとし, くぼた よしひろ

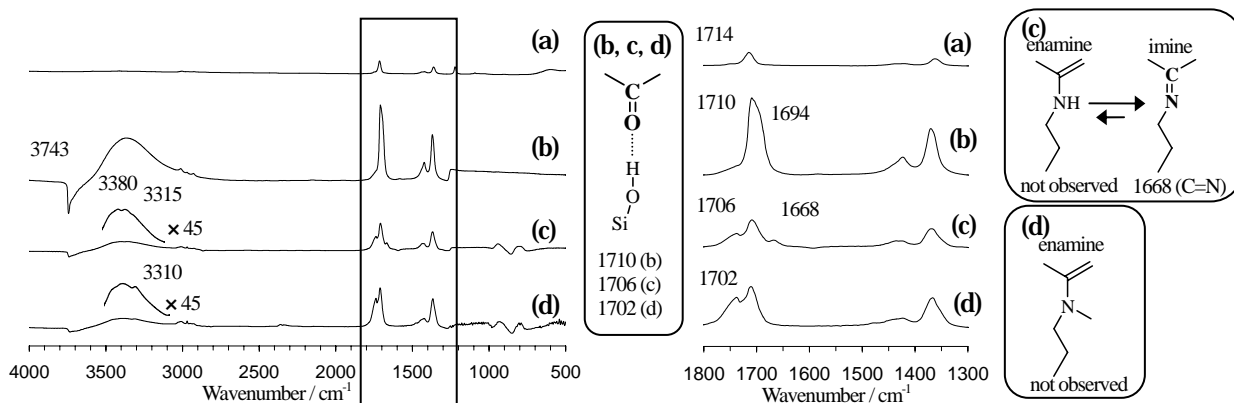


Fig. 1 FT-IR spectrum of (a) acetone (liq.), and difference spectra of acetone adsorbed on (b) SBA-15, (c) AP-SBA-15 and (d) MAP-SBA-15 (303 K).

マイクロトレンチ内部の SBA-15 膜の配向制御

(産総研) ○遠藤明*・片岡祥・巽直也・大宮司啓文

1. 緒言

メソポーラスシリカ薄膜のメソ細孔をマクロスケールで 1 次元に配向させる研究が盛んに行われており、最近では、直径数 100 nm のアルミナ細孔内¹⁾やサブマイクロスケールのトレンチ内²⁾などの制限空間にこの SBA-15 を閉じ込めることによってマクロスケールにまで配向した細孔を合成する方法が報告されている。本研究では、マイクロトレンチ内に dip-coating 法により SBA-15 膜を合成することによって、1 次元配向膜を作成した。さらに、マイクロトレンチの表面特性を変えることによって、配向性の異なる SBA-15 膜の合成を行った結果について報告する。

2. 実験

マイクロトレンチ基板 (幅 1 μm 深さ 1 μm) は、フォトリソグラフィとイオンエッチングによって作製した。さらに CVD 法により、LTO (Low Temperature Oxide) 膜をコーティングし、幅 500 nm 深さ 1 μm の LTO トレンチを得た。テンプレートである Pluronic P123 (0.41 g) と ethanol (10.07 g) を密閉容器に入れて室温で 1 時間攪拌し、その一方で TEOS (1.52 g)、ethanol (10.07 g)、 H_2O (0.79 g)、0.1 M HCl (0.15 g) を密閉容器内に入れて室温で 1 時間攪拌した。この 2 つの溶液を混合して密閉溶液内に入れ、室温でさらに 1 時間攪拌した。上述の 2 種類のトレンチ基板をこの溶液に浸した後、0.1 mm/s の引き上げ速度で dip-coating を行い、基板表面に薄く溶液をコーティングした。得られた薄膜は、24 時間室温で熟成、70 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥した後、500 $^{\circ}\text{C}$ で 5 h 焼成し SBA-15 膜を得た。得られた SBA-15 薄膜の構造と配向性を、FE-SEM (日立 S-4800) により観察した。

3. 結果と考察

シリコンマイクロトレンチ (幅 1 μm , 深さ 1 μm) と LTO マイクロトレンチ (幅 500 nm 深さ 1 μm) 内に合成された SBA-15 膜の FE-SEM 画像を図に示す。SBA-15 膜と気相の界面付近では、いずれのトレンチにおいてもメニスカスを形成しており、メソ細孔はトレンチに対して垂直に (x 方向) 配向した。一方、SBA-15 膜内部では、シリコン基板においてはトレンチに沿って (y 方向) 長く連続性を保ったまま細孔が配向し、LTO 基板においては気相との界面付近と同様に x 方向に細孔が配向した。Dip-coating によって溶媒が急激に蒸発させてメソポーラスシリカ薄膜を合成する方法では、気液界面と固液界面からのミセルの成長が起こることが報告されている³⁾。今回の細孔の配向性の違いは、この気液界面と固液界面からのミセルの成長のバラン

スの違いによるものであると考えられる。

シリコン基板、LTO 基板それぞれの水の接触角測定を行ったところ、シリコン基板は 8 $^{\circ}$ で超親水性であり、LTO 基板は 42 $^{\circ}$ でやや弱い親水性であった。この基板表面の親水性の違いは、ミセルロッドのトレンチ表面への付着の仕方に大きな影響を与え配向性の違いを生むと考えられる。超親水性のシリコン基板表面には親水性であるミセルロッドの側面が強く付着する。特にトレンチの隅部では、超親水性の底面と側壁からの影響によってミセルロッドは y 方向に配列したと考えられる³⁾。一方、親水性の弱い LTO 基板では、固液界面からのミセルの成長が抑えられ、気液界面において界面の接線方向に働くキャピラリーフォースにより x 方向にミセルのロッドが配向し、さらに膜内部においても気液界面からのミセルの成長の影響を受け、 x 方向へと細孔が配向したと考えられる。

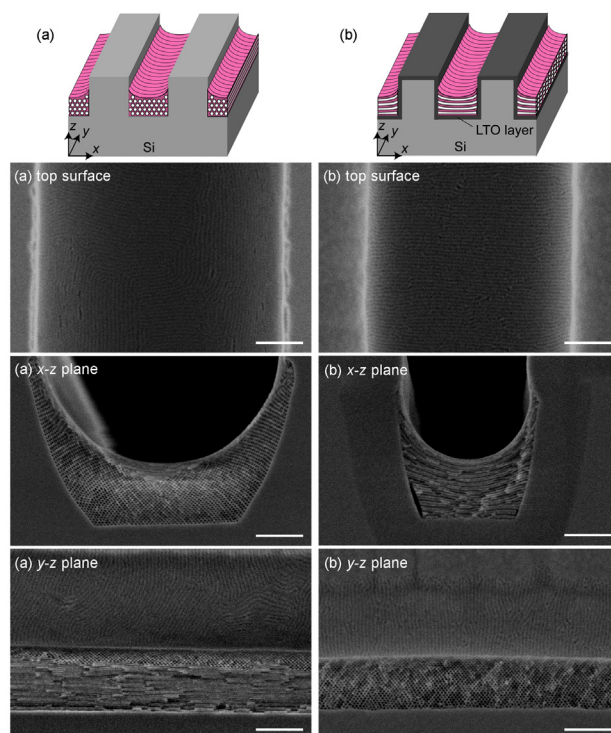


図 マイクロトレンチ内部の SBA-15 薄膜の FE-SEM 像

4. 参考文献

- 1) A. Yamaguchi et al., *Adv. Mater.* 20, (2008), 1034.
- 2) C-W. Wu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, (2007), 5364.
- 3) D.A. Doshi et al., *J. Am. Chem. Soc.* 125, (2003), 11646.

*遠藤明 Fax 029-861-4660, E-mail endo-akira@aist.go.jp
えんどうあきら、かたおかしょう、たつみなおや、だいぐうじひろふみ