

粉砕法によるゼオライトナノ粒子の調製

(横国大院環境情報^A・横国大院工^B・JFCC^C) ○市川竜麻^A・脇原徹^{*A}・
稲垣怜史^B・窪田好浩^B・多々見純一^A・米屋勝利^A・目黒竹司^A・吉田要^C・佐々木優吉^C

【緒言】

ゼオライトはミクロ孔を有する結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、イオン交換特性、触媒特性、吸着特性、分子ふるい特性などを有する。現在、各種特性向上を目的としたゼオライトナノ粒子合成が盛んに行われている。しかし、通常の水熱法でゼオライトナノ粒子を合成する場合、結晶化制御のために有機物を使用する、希薄アルミノシリケート溶液中で合成するため生産性が低い、といった問題がある。そこで本研究では、ミクロンサイズのゼオライトを粉砕により微細化し、ナノサイズ化させるアプローチを考えた。具体的にはゼオライトをビーズミルにより粉砕し、構造に与える影響について調査した。また、粉砕によって生じた非晶質を再結晶化させることで、結晶性の高いナノゼオライトを作製することを目的とした。

【実験】

原料粉末には A 型ゼオライト(LTA, Si/Al=1, Cation:Na⁺)を用いた。原料と分散剤をエタノール中に添加して得られたスラリーを、ZrO₂ ビーズを用いて 8 時間ビーズミル処理した。原料及び粉砕粉末に対して、SEM、TEM、XRD により微構造及び結晶性の評価を行った。また、粉砕により生成した非晶質を再結晶化して結晶性を高めるため、ビーズミル粉砕粉末を希薄アルミノシリケート溶液中で攪拌処理(水熱処理)したのもも調製し、同様に測定した。

【結果及び考察】

ビーズミル処理により、平均粒径 3500nm の原料粉末が 100nm 以下まで粉砕されることがわかった(Table 1, Fig. 1)。またビーズミル粉砕の進行に伴い、 $2\theta = 25\sim 30^\circ$ 付近のハローの増加及び回折強度の減少(Fig. 2)が確認されたことから、非晶質化が進行したと考えられる。一方水熱処理後、ハローの減少及び回折強度が増加(Fig. 2)したことから、非晶質の減少と結晶性の向上を確認した。なお、水熱処理前後での重量変化(収率 98~106wt%)と、原料と水熱処理後の XRD 回折ピーク面積の差がほぼないことから、水熱処理により非晶質の再結晶化が進行したと考えられる。また水熱処理後の SEM 及び TEM 像をそれぞれ Fig. 3 に示す。SEM 像より、50nm 以下の一次粒子から成る凝集体が確認された。また TEM 像より、これらの粒子は高い結晶性を持つ A 型ナノゼオライトであることがわかった。

【結言】

ビーズミル粉砕した A 型ゼオライトに水熱処理を施し、非晶質を再結晶化させることにより、結晶性の高い A 型ナノゼオライトを作製できることを明らかにした。本手

法は、テトラメチルアンモニウム塩といった有機構造規定剤を使用しない、大量生産に適したナノゼオライト作製プロセスとして有望であると考えている。

Table 1 平均粒径(水熱処理後はXRD、他はSEMから算出)

| NaA | 原料 | 粉砕後 | 水熱処理後 |
|----------|------|------|-------|
| 平均粒径(nm) | 3500 | <100 | 45 |

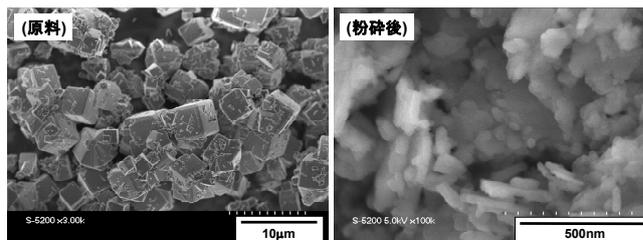


Fig.1 原料及び粉砕後の A 型ゼオライトの SEM 像

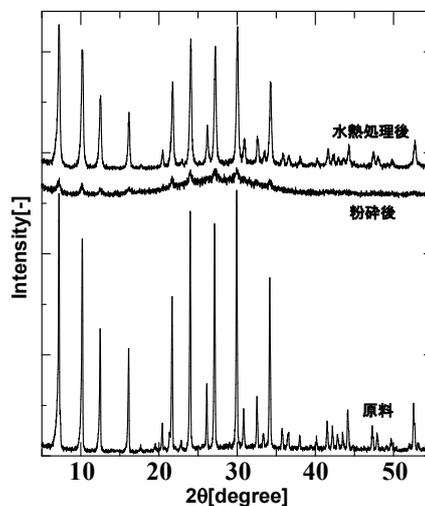


Fig.2 XRD プロファイル

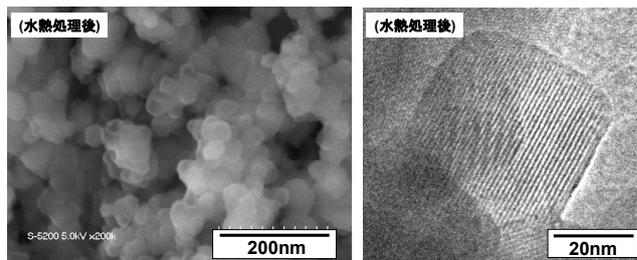


Fig.3 水熱処理後の A 型ゼオライトの SEM、TEM 像

*脇原徹 Email:wakihara@ynu.ac.jp TEL&FAX:045-339-3957
イチカワリュウマ・ワキハラトオル・イナガキサトシ・クボタヨシヒロ・タタミジュンイチ・コメヤカツトシ・メグロタケシ・ヨシダカナメ・ササキユウキチ

(横国大院環境情報^A・横国大院工^B) ○佐藤洸基^A・脇原徹^{*A}・
稲垣怜史^B・窪田好浩^B・多々見純一^A・米屋勝利^A・目黒竹司^A

【緒言】

ゼオライトは、マイクロ孔を有する結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、イオン交換特性、触媒特性、吸着特性、分子ふるい特性などを有する。現在、各種特性向上を目的としたゼオライトナノ粒子合成が盛んに行われている。しかし水熱法によるゼオライトナノ粒子合成では、用いる構造規定剤が高価であることや生産性が低いため、新規ゼオライトナノ粒子生産プロセスの開発が求められている。そこで本研究では、市販のゼオライトをビーズミルにより粉碎し、微細化及び高機能化することを目的とした。また、粉碎が構造及び触媒特性等に与える影響について調べた。

【実験】

原料粉末として MFI 型ゼオライト(ZSM-5, Si/Al=19, Cation: NH₄⁺)を用いた。原料と分散剤をエタノール中に混合して得られたスラリーを、ZrO₂ ビーズ(φ300μm)を用いてビーズミル処理(回転数 3000rpm、処理時間 60,120min)した。原料および各生成粉末に対して、FESEM、XRD により微構造観察、結晶性の確認を行った。また、各粉末に対してクメンのクラッキングから得られるベンゼンの収率によって触媒特性、窒素吸着測定によって比表面積、NH₃-TPD 測定によって酸量を評価した。さらに粉碎によって生じた非晶質層を溶解させるため、各粉末 3g をアルカリ溶液(NaOH, 0.5M)で 40°C, 30min 処理したものも調製し、同様に測定した。なお、アルカリ溶液処理を行った粉末については、硝酸アンモニウム溶液でカチオンを全て NH₄⁺にイオン交換した後、クメンクラッキング及び NH₃-TPD 測定を行っている。

【結果及び考察】

Table 1 より、粉碎に伴う微細化の進行が確認された。Fig.1 より粉碎に伴いゼオライトの一部が非晶質化するため結晶性は減少するものの、120min 処理後も結晶性が残存していることが確認された。さらにアルカリ処理を行うと結晶性が向上していることも確認された。これは非晶質層が溶解したため、相対的に結晶性が向上したためであると考えられる。Fig.2 より、粉碎時間 60min ではベンゼンの収率が向上することからビーズミルによる粉碎は触媒特性の向上に有効であることがわかった。しかし、120min と粉碎時間が長くなると触媒特性が低下することが確認された。これは粉碎時間が長くなり過ぎると触媒特性を低下させる原因となる非晶質層が多く発生してしまうためであると考えられる。しかし、粉碎したサンプルをアルカリ溶液処理した試料では触媒特性が大きく向

上することがわかった。以上より、粉碎とアルカリ処理を組み合わせることで非晶質層の少ない(結晶性の高い)ナノゼオライトが得られたため、触媒特性が向上したと考えられる。

【結論】

ビーズミル粉碎処理による MFI 型ゼオライト原料粉末の微細化及び触媒特性の向上を確認した。さらにアルカリ溶液処理により触媒特性が向上することも明らかになった。

【引用文献】

T. Wakihara, K. Sato, S. Inagaki, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro and Y. Kubota, ACS Applied Materials & Interfaces, in press.

Table 1 平均粒径(nm)

| 粉碎時間 (min) | raw | 10 | 30 | 60 | 120 |
|------------|------|-----|-----|-----|-----|
| 平均粒径 (nm) | 2300 | 920 | 540 | 430 | 300 |

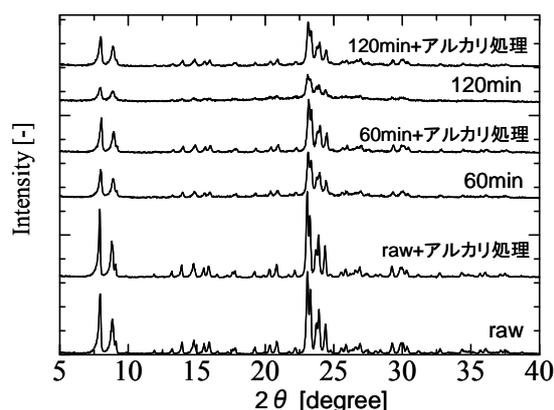


Fig.1 原料および生成粉末 XRD

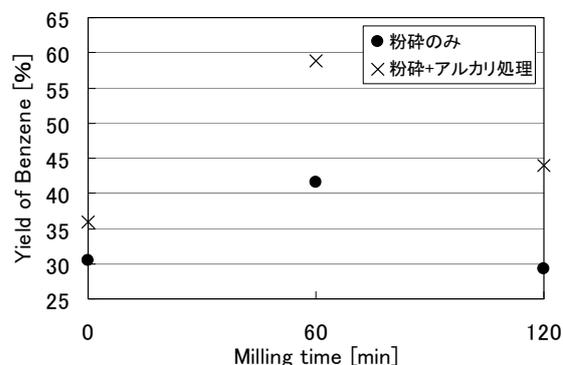


Fig.2 ベンゼンの収率の比較

*脇原徹 Email:wakihara@ynu.ac.jp TEL&FAX:045-339-3957
サトウコウキ・ワキハラトオル・イナガキサトシ・クボタ
ヨシヒロ・タタミジュンイチ・コメヤカツシ・メグロタ
ケシ

(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

近年、二酸化炭素排出量削減に向けて燃料電池を用いた発電システムが注目されている。発電に必要な水素は主に都市ガスを水蒸気改質することで得られるが、都市ガスには漏洩検知のため付臭剤としてターシャリーブタンチオール(TBT)等の有機硫黄化合物が含まれているため、予め脱硫する必要がある。簡易な脱硫法として室温で吸着除去する方法が望ましいが、一般に吸着容量が低く長期の使用は難しい。そこで当研究室では新規脱硫法として、ゼオライト触媒を用いて TBT を硫化水素に分解し、それを脱硫剤で高密度に吸収するプロセスを検討している。これまでの研究で H-Y、H-ベータ型ゼオライトが高い分解活性を示している¹⁾。本研究ではゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と Na を含む交換性カチオンの種類や量による TBT の分解活性への影響を検討した。

2. 実験方法

ズードケミー触媒製の H-ベータ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=24, 37, 185$)と触媒学会参照触媒の Na-Y($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.6$)を用いた。ゼオライトのイオン交換は陽イオン交換容量の 30% を目標に濃度調整した溶液中に Na-Y を分散させて室温で 24 時間攪拌して行った。その後、濾過、水洗し 110°C で一日乾燥した。これらを平均粒径 200 μm に造粒後、前処理として 400°C で 2 時間、空气中で焼成を行いサンプルとして用いた。

反応実験は常圧固定層流通式装置を用いた。各サンプル 50 mg を石英製反応管に充填し、電気炉で所定の温度まで加熱し、TBT 20 ppm (窒素バランス) を含む反応ガスを流量 500 mL/min で流通させた。GHSV は約 398,000 h⁻¹ であった。原料ガス及び生成ガスの分析は GC-FPD を用いて行った。

3. 結果と考察

H-ベータを用いて反応温度 60°C で実験を行ったところ、反応初期ではいずれも TBT をほぼ 100% 硫化水素に分解したが、時間が経過するにつれ出口ガス中の TBT の濃度が増加し硫化水素の生成量が低下した。実験後の触媒を用いて元素分析を行ったところ、触媒中には 6wt% 弱の炭素含有成分の蓄積が認められ、これが活性低下の原因の一つになっていると考えられる。触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と硫化水素生成量の低下速度の関係を調べたところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が高いほど低下速度が小さい傾向にあることがわかった。反応温度を 90°C に上げるといずれも反応性が上昇したが、255 分の時点では出口ガス中に 1 ppm 弱の TBT の検出が認

められた (Fig. 1)。

酸を含まない Na-Y 型ゼオライトを用いると、高温では TBT を分解し硫化水素を一定量生成し続けることを見出した。そこで Na-Y と各種イオン交換ゼオライトを用いて反応温度 90°C で実験を行った。Na-Y は反応初期から TBT を硫化水素に分解したが、転化率 17% 程度で一定になった。Li などのアルカリ金属イオンを含むゼオライトについても検討したが、TBT を全く分解しなかった。一方、H イオンまたは Ca イオンを含むゼオライトの場合は、どちらも TBT を硫化水素に分解した (Fig. 2)。

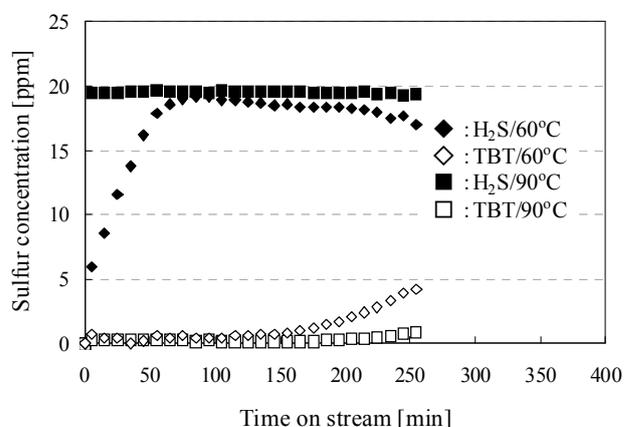


Fig. 1 Changes of sulfur concentration over H-beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=185$).

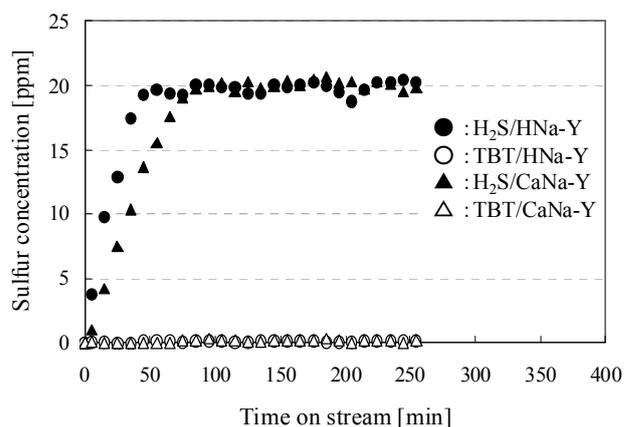


Fig. 2 Changes of sulfur concentration over HNa-Y and CaNa-Y at 90°C.

1)早野, 戸谷, 浦崎, 小島, 里川, 第 25 回ゼオライト研究発表会 B5(2009)

*里川 重夫 FAX:0422-37-3871

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

(岐阜大院工^A・岐阜大工^B・岐阜大生命セ^C)
 ○馬淵公太^A・宮本学^{B*}・近江靖則^C・上宮成之^B

1. 緒言

従来、石油化学の基幹原料であるベンゼン、トルエン、キシレン(BTX)は商業的に広く製造され、中でもパラキシレンの市場需要は非常に大きい。軽質炭化水素からのBTX合成では、MFI型ゼオライト骨格内にGa、Alを導入したGaAlMFIが高い触媒活性を示すと報告されている。¹⁾これまでに、我々はこのGaAlMFIの外表面をsilicalite-1でコーティング(silicalite-1/GaAlMFI)することで、プロパンの芳香族化によりパラキシレンを選択的に合成することを試みた。既報²⁾ではsilicalite-1コーティングがパラキシレン選択性(生成したキシレン中のパラキシレン比率)の向上に効果があることを報告しているが、実用化には不十分であり、その原因はGaAlMFI骨格中のGa、Alの脱離であると推測している。本研究では、パラキシレン選択性のより一層の向上を目的として、プロトン交換プロセスが選択性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

既報²⁾に従ってGaAlMFI及びsilicalite-1/GaAlMFIの合成を行った。得られた合成物はプロトン型とした後、触媒として用いた。プロトン交換は1NのNH₄Cl溶液中、80°Cで24時間静置し、この過程を4回繰り返すことにより実施した。また、比較のため、プロトン交換回数を1回としたサンプルについても検討した。キャラクタリゼーションには、XRD、SEM、NH₃-TPDを用い、触媒性能は反応温度550°C、原料をプロパンとして評価した。

3. 結果と考察

Table 1 にプロトン交換回数を変化させた触媒による反応試験の結果を示す。ほぼ同程度の転化率では、コーティングすることにより、パラキシレン選択性の向上がいずれの触媒も確認できた。しかしながら、プロトン交換4回の場合、コーティングによるパラキシレン選択性の向上はわずかである。一方、プロトン交換1回の場合、パラキシレン選択性は4回と比較しても飛躍的な向上が確認できる。このような選択性の差

異は、プロトン交換条件の違いによってGa、Alが脱離したものと考えられるが、核となるGaAlMFIの酸特性の違いによる可能性も考えられることから、NH₃-TPDによって、それぞれの酸特性について評価した。

Fig. 2 にNH₃-TPDの結果を示す。コーティングの有無による酸特性に大きな変化は見られず、プロトン交換回数の違いによる酸特性の差異もほとんど認められなかった。これらの結果から、コーティングによるパラキシレン選択性の向上とプロトン交換条件の違いによる選択性の向上は酸特性に起因するものではないと考えられ、プロトン交換処理中における触媒からのGa、Alの脱離がパラキシレン選択性低下に影響を及ぼす可能性が高くなった。

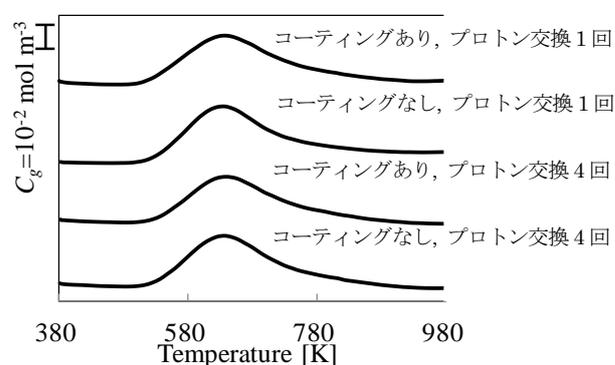


Fig. 2 各触媒のNH₃-TPDによる酸特性評価

4. 結言

コーティングによるパラキシレン選択性向上はプロトン交換条件に影響を受ける。しかしながら、各種触媒の酸特性に差異はほとんどなく、このことから、パラキシレン選択性低下の原因はGa、Alの脱離の可能性が強くなった。

5. 参考文献

- 1) V. R. Choudhary et al., *Appl. Catal. A*, 162, 239 (1997)
- 2) 馬淵ら, 化学工学会 第75回 春季大会 I203 (2010)

*Tel/Fax:(058)293-2588,E-mail:m_miya@gifu-u.ac.jp

Table 1 プロパンの芳香族化反応における各種触媒の転化率とパラキシレン選択性

| | the number of proton exchange | W/F [cat-g · min C3-mol ⁻¹] | Conversion [%] | fraction of xylene [%] | | |
|----------------------|----------------------------------|--|-------------------|------------------------|----------|----------|
| | | | | <i>p</i> | <i>m</i> | <i>o</i> |
| GaAlMFI | 4 | 598 | 47.9 | 37.3 | 46.7 | 16.0 |
| silicalite-1/GaAlMFI | 4 | 628 | 51.3 | 47.0 | 40.9 | 12.1 |
| GaAlMFI | 1 | 672 | 43.0 | 54.2 | 35.9 | 9.9 |
| silicalite-1/GaAlMFI | 1 | 705 | 45.3 | 86.0 | 12.3 | 1.7 |

(横国大院工) ○武智一義・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

MCM-68 (MSE)ゼオライトは、酸素 12 員環マイクロ孔と 2 種の 10 員環マイクロ孔が三次元に交わった細孔構造を有する。また 10 員環マイクロ孔を通ることによってのみアクセス可能なスーパーケージを有する (Fig. 1)。固体酸触媒の一例として、芳香環のアルキル化において高い活性・選択性を示すことが報告されている^{1,2)}。本研究ではクラッキング触媒としての可能性を調べるために、MCM-68 を固体酸触媒としたヘキサンのクラッキングをモデル反応として実施した。MCM-68 の酸触媒性能は主として ZSM-5 (MFI), Mordenite (MOR), Beta (*BEA) と比較し、プロピレン選択率に注目しつつ検討した³⁾。

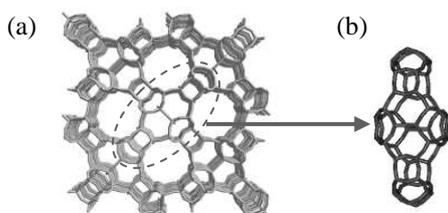


Fig. 1 Structure models of MCM-68 (MSE) and (b) supercage.

2. 実験

構造規定剤 (SDA) および Al-MCM-68 は既知の方法で合成した^{1,2)}。脱 Al 処理は 0.5 M 硝酸を用いて行った。La(NO₃)₃·6H₂O を用いて蒸発乾固することで MCM-68 に La 酸化物を担持した。この時、MCM-68 に対し La が 1~20 wt% になるように行った。キャラクタリゼーションとして XRD, ICP, N₂ 吸脱着, NH₃-TPD 等の測定を行った。

ヘキサンの接触分解は固定床流通式反応器で行っ

た。触媒の前処理条件は、空気気流下 650°C で 1 時間とした。キャリアガスとして 5.0 vol% CH₄/He または 1.0 vol% CH₄/Ar, 1.0 vol% N₂/Ar を用い、ヘキサンの分圧は 5.0 kPa または 7.8 kPa とした。触媒量は 10~250 mg, W/F は 2.0~49.1 g-cat h mol⁻¹, 反応温度は 450~650°C とした。生成物は GC(FID)で分析した。反応後の炭素析出量は熱分析により見積もった。

また, La 酸化物担持後の外表面での活性を調べるために 1,3,5-トリイソプロピルベンゼン (TIPB)のクラッキングを実施した。He をキャリアガスとし、前処理を 400°C で 1 時間行った後、パルス法を用いて 300°C で反応を行った。生成物は GC(TCD)で分析した。

3. 結果と考察

3.1 種々のゼオライトを用いたヘキサンの接触分解

XRD パターンから脱 Al 処理後も MSE 構造を維持していることがわかった。450, 500, 550, 600°C でのヘキサンのクラッキング開始 5 分後の結果を MCM-68 (13), MCM-68(51), ZSM-5(45), Mordenite(45), Beta(41) (カッコ内は Si/Al 比) についてまとめたグラフを Fig. 2 に示す。ここで、反応温度 500°C 以下では熱分解の寄与はほとんど無く、550°C では 2%, 600°C では 5%程度であった。ZSM-5(45)では各温度で高いヘキサン転化率を示し、活性低下もほとんど起こらなかった。Beta(41)および Mordenite(45)ではクラッキング活性を示すものの各温度で反応開始直後から活性低下が起こり、特に高温で顕著に失活した。反応中に生成したコークが活性点を覆ったことが主たる原因と考えられる。MCM-68(13)では初期活性は高いものの活性低下が顕著であった。この失活

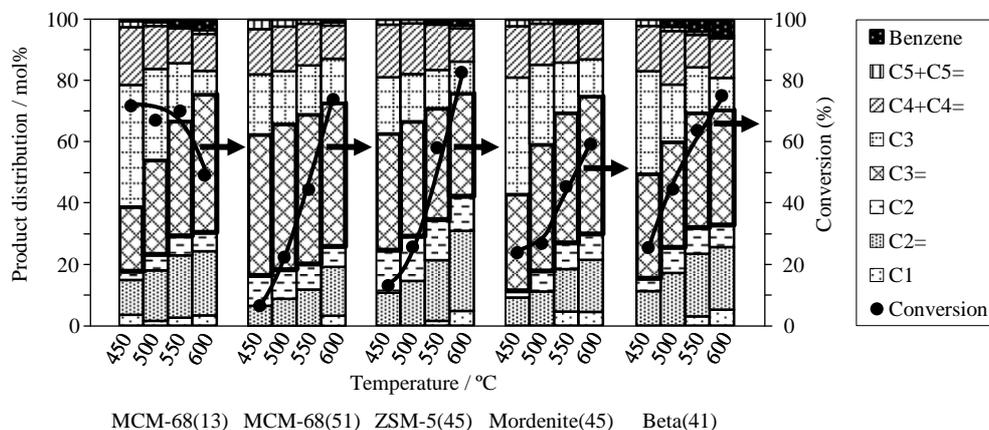


Fig. 2 Hexane conversion and product distributions in the catalytic cracking of hexane (time on stream, 5 min). Reaction conditions: catalyst, 100 mg; W/F, 12.1 g-cat h (mol-hexane)⁻¹; *p*(hexane), 7.8 kPa; CH₄/He flow rate, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹.

の主たる原因も炭素析出である。酸処理によって脱 Al 処理を施し、適度に Al 含有量を調節した MCM-68(51)ではどの反応温度においても ZSM-5(45)に匹敵するヘキサン転化率を示し、活性低下もほとんど起こらなかった。MCM-68 (51)では脱 Al 処理により炭素析出が抑制されたためであると考えられる。MCM-68(51)の炭素析出量は ZSM-5(45)とほぼ同等となり、MCM-68(13)の 10 分の 1 程度まで抑えることができた。続いてプロピレン選択率に関しては、ZSM-5(45)で 33~38%, Mordenite(45)で 40%前後、Beta(41)で 36%前後であった。一方、MCM-68(51)ではいずれの反応温度においてもプロピレン選択率が 40%以上と高かった。

MCM-68(13)と比較し、脱 Al 処理を施した MCM-68 が高いプロピレン選択性を示した理由として、反応場の変化が考えられる。活性点の分布について、MCM-68(13)では 12 員環マイクロ孔が主たる反応場となっていると考えられる。これは、12 員環マイクロ孔がヘキサンクラッキングにおいて反応場となると考えられる Mordenite(45), Beta(41)と似た生成物分布を示すことから推測できる。一方、MCM-68(51)では主として 10 員環マイクロ孔で反応が進行していると考えられる。これは、酸処理による MCM-68 の脱 Al は、12 員環マイクロ孔から優先的に起きており、内部スーパーケージへ通じる 10 員環マイクロ孔に面した Al が選択的に残っているためであると考えられる。

MCM-68(13), Mordenite (45), Beta(41)では 12 員環マイクロ孔内で二分子反応が起こりやすいため、プロピレン選択率が低くなったと考えられる。MCM-68(51)におけるプロピレン選択率が高い理由として、細孔次元が三次元であること、酸点のほとんど存在しない 12 員環マイクロ孔をヘキサンが拡散して 10 員環マイクロ孔内に到達できること、そして、10 員環マイクロ孔内で生成したプロピレンは 12 員環マイクロ孔を通じてゼオライト触媒の外へ拡散することなどがあげられる。

3.2 La 酸化物の担持による影響

MCM-68(50)はヘキサンの接触分解において、650°C では高いプロピレン選択性を示すものの、失活が顕著に起こった。そこで、La 酸化物を担持することによる活性および生成物選択性に対する影響を検討した。

XRD パターンから La 酸化物担持後も MSE 構造を維持していることがわかった。650°C でのヘキサンのクラッキングの結果を MCM-68(50)および 10 wt%La/MCM-68(50)についてまとめたグラフを Fig. 3 に示す。MCM-68(50)では、反応開始 5 分後から 275 分後にかけてヘキサン転化率が 87%から 63%まで低下した。

反応後、MCM-68(50)の炭素析出量は 68 mg/g-cat であり、炭素析出が主たる活性低下の原因と考えられる。一方、10 wt%La/MCM-68(50)では約 67%のヘキサン転化率を維持した。この触媒の炭素析出量は 28 mg/g-cat と大幅に減少した。La 酸化物を含浸担持することで、45%以上の高いプロピレン選択性を損なうことなく炭素析出による失活を抑制できた。

TIPB のクラッキングの初期活性を Table 1 に示す。La を 10 wt%担持した MCM-68(50)では、ほとんどの外表面酸点が覆われていることがわかった。この結果から、MCM-68(50)において外表面酸点を覆うことで、活性低下を抑制できることがわかった。また、生成物分布がほぼ同じことから、反応は MCM-68 のマイクロ孔内で進行していることが考えられる。

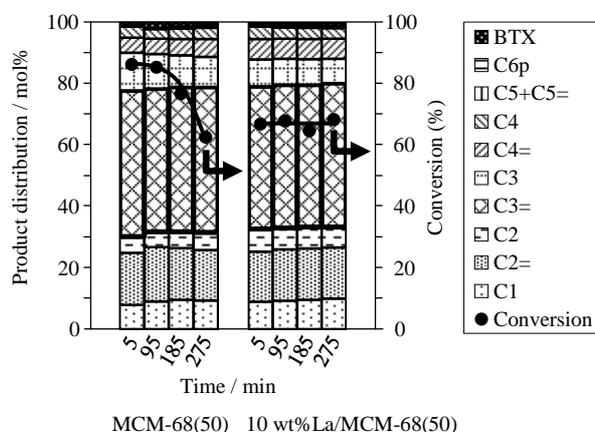


Fig. 3 Hexane conversion and product distributions in the catalytic cracking of hexane.

Reaction conditions: catalyst, 100 mg; temperature, 650°C; W/F, 19.6 g-cat h (mol-hexane)⁻¹; p(hexane), 5.0 kPa; CH₄/Ar flow rate, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹.

C6p: C6 products other than hexane and benzene.

Table 1 Cracking of TIPB at 300°C over La-modified MCM-68

| Zeolite(Si/Al) | Amount of loaded La / wt% | TIPB conversion (%) |
|----------------|---------------------------|---------------------|
| | 0 | 75 |
| MCM-68(50) | 1 | 62 |
| | 5 | 36 |
| | 10 | 10 |

Reaction conditions: catalyst weight, 20 mg; temperature, 300°C; TIPB, 2.5 μmol; He flow rate, 30 cm³ (N.T.P.) min⁻¹.

謝辞

本研究は、NEDO「触媒を用いる革新的ナフサ分解プロセス基盤技術開発」プロジェクトの支援を受けて行われた。

- 1) S. Shibata *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 216 (2008)
- 2) S. Shibata *et al.*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **297**, 80 (2009)
- 3) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 2662 (2010)

*窪田 好浩 E-mail: kubota@ynu.ac.jp

たけちかずよし, いながきさとし, くぼたよしひろ

1. 緒言

ガソリン製造プロセスの1つに流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking; FCC) が挙げられる。これは石油精製プロセス中で得られる減圧軽油 (Vacuum Gas Oil; VGO) をゼオライト等の固体酸触媒存在下で接触分解し、ガソリンを製造するプロセスである。余剰である VGO からガソリンへの高効率変換を実現するには触媒開発が重要課題である。

その中で本研究では、固体酸触媒として多次元大細孔からなる Al-beta に注目し、ポスト処理した Al-beta を用いてドデカン ($C_{12}H_{26}$) のクラッキングを実施し、活性および生成物分布について比較・検討した。本稿では分岐構造を持つ脂肪族炭化水素をイソ体とする。

2. 実験

触媒調製: 東ソー製ゼオライトベータ HSZ-940 HOA (Si/Al = 19) を x M HNO_3 水溶液中 ($x = 0.1, 6, 10$) にて $80^\circ C$, y 時間 ($y = 2, 24$) 攪拌して脱 Al 処理し、Si/Al = 55, 157, 1133 の Al-beta を得た。これらをそれぞれ beta(55), beta(157), beta(1133) と表記する。得られた beta(157) を $t^\circ C$ ($t = 800, 900, 1000$) で 18 時間水蒸気処理したものを, steamed- beta(157)- t と表記する。XRD, N_2 吸脱着, ICP, アンモニア昇温脱離 (NH_3 -TPD) などの手法を用いてキャラクタリゼーションを行った。

触媒反応: ドデカンのクラッキングは常圧固定床流通式反応装置にて実施した。500 ~ 600 μm に成形したゼオライト触媒 100 mg を石英製反応管に詰め、 $600^\circ C$ 空気流通下で 1 時間前処理し、その後、反応温度 $500^\circ C$ で 65 分間反応を行った。このとき、ドデカン分圧 24 kPa (希釈ガス: Ar) とし、反応生成物はデカリン (cis/trans 混合物) を溶媒としたトラップで所定時間回収し、回収しきれなかったガス成分はガスタイトシリンジで直接回収し、GC (FID) にてそれぞれ分析した。GC での生成物の同定は JIS 規格 K2536-2 に準じて行った。

3. 結果と考察

水蒸気処理により Al-beta の結晶性が低下することが XRD からわかった。 N_2 吸脱着測定では水蒸気処理によりメソ孔の形成が確認できた。処理温度が高くなるにつれ、BET 比表面積、ミクロ孔容積が小さくなることわかった。酸処理ではこれらの結晶構造の変化はほとんど起こらなかった。ICP 分析と NH_3 -TPD 測定より、酸処理では Al 量の変化と同等の酸量が減少し、水蒸気処理では Al 量は変化しないものの酸量が顕著に減少することがわかった。これは、水蒸気処理により骨格外 Al が増加したためと考えられる。また、ゼ

オライトの酸強度の指標となる NH_3 脱離温度は水蒸気処理により低温側にシフトした。

水蒸気処理した beta(157)でのクラッキングにおける反応開始 5 分後の、C1 ~ C12 の炭素ベースの収率を Fig. 1 に、C5 ~ C8 のパラフィン、オレフィン、ナフテン、芳香族の物質質量ベースの生成物分布を Fig. 2 にそれぞれ示す。dodecane 転化率の序列は steamed-beta(157)-1000 < steamed-beta(157)-900 < steamed-beta(157)-800 < beta(157) であり (Fig. 1)、これよりのクラッキング活性と NH_3 -TPD から得られる酸量に正の相関があることがわかった。生成物分布 (C1-C12 での分布、および C5-C8 での異性体分布) には大きな違いが見られなかった (Fig. 2)。

酸処理のみ施した beta と酸処理・水蒸気処理した beta で、dodecane 転化率が同等の C1-C12 の生成物分布を比べると、酸処理・水蒸気処理した beta の方が酸処理のみの beta に比べて、gas 成分として回収される C1-C4 までの軽質炭化水素が少なかった。水蒸気処理により形成されるメソ孔が、軽質炭化水素の生成の抑制に効いていると考えられる。

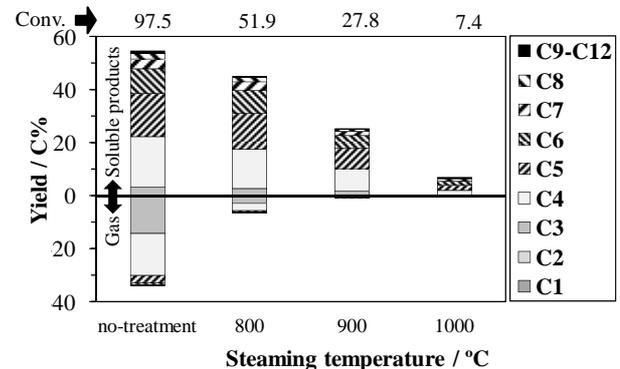


Fig. 1 Product yields (C1-C12) in dodecane cracking over beta(157) and steamed-beta(157)- t . Time on stream = 5 min.

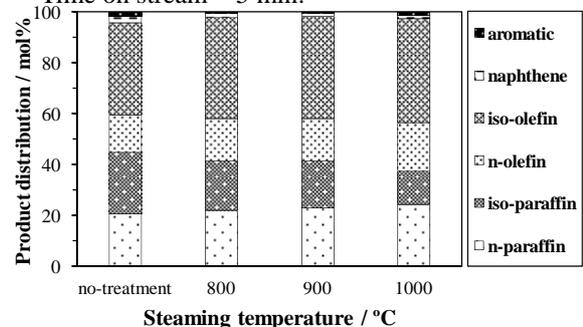


Fig. 2 Product distributions (C5-C8 isomers) in dodecane cracking over beta(157) and steamed-beta(157)- t . Time on stream = 5 min.

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

こまつ らいた, いながき さとし, くぼた よしひろ

(横国大院工) ○金子良大・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

一次元 10 員環細孔をもつ TON 型ゼオライトは炭化水素の骨格異性化触媒として有用であり、ガソリン留分のオクタン価の向上、軽油の低温流動性能改善などへの応用が期待されている¹⁾。TON 型ゼオライトは結晶が細孔と同じ軸方向へ成長選択的に伸びるためアスペクト比の大きい棒状の結晶になりやすい。そのため TON 粒子の細孔入り口付近での炭素析出が触媒の急激な失活につながるといった問題がある。そこで本研究では、結晶を微粒子化することによる失活の抑制を目指した。また微粒子 TON 型ゼオライトを酸処理することで外表面にあるアルミニウムを選択的に除去し、触媒活性に対する効果を検討した。

2. 実験

既報²⁾に基づいて TON 型ゼオライトの合成をした。無機原料として colloidal silica (Ludox AS-30), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, KOH, H_2O を用いた。構造規定剤 (SDA) には $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (Cn-diamine, $n=4, 6, 7, 8, 9$) を用いた。これらの原料を 1.0Si-0.3SDA-0.3KOH-0.022Al-40 H_2O のモル比で混合し、オートクレーブ中 160°C で 3 日間 20 rpm で回転しながら加熱した。ろ過・乾燥後 630°C で 10 時間焼成した。また酸処理は還流条件下またはオートクレーブ(160°C)条件下、1.0 M, 6.0 M の硝酸で酸処理し、脱 Al した。得られたゼオライトのキャラクタリゼーションは粉末 XRD, FE-SEM, N_2 吸脱着, ICP, NH_3 -TPD により行った。得られたゼオライトを触媒とし、パルス反応器を用いたクメンおよび 1,3,5-triisopropylbenzene (TIPB) のクラッキングをテスト反応として行った。石英管に触媒を充填し、前処理を He 流通下で 400°C, 1 時間行った。反応温度は 400°C および 300°C で各触媒につき 10 パルス行った。生成物は GC(TCD) で分析した。

3. 結果と考察

いずれの SDA を用いても TON 型ゼオライトが得られ、 $\text{Si}/\text{Al}=34$ であった。得られた TON 型ゼオライトの FE-SEM 像を Fig.1 に示す。SDA として $4 \leq n \leq 7$ の Cn-diamine を用いた場合はアスペクト比の大きい結晶が得られ、 $8 \leq n \leq 9$ の Cn-diamine を用いた場合はアスペクト比の小さい結晶が得られた。クメンのクラッキング(300°C)では C6-diamine, C8-diamine を用いて合成した TON を用いた。C8-diamine を用いて合成した TON (benzene 収率 52.3%)の方が C6-diamine を用いて合成した TON (benzene 収率 35.4%)よりもクメン分解活性が高かった。TON 型ゼオライト結晶の長軸方向の長さが短くなることで、結晶の外表面に露出している 10 員環細孔入口の数が相

対的に増えるため、より多くのクメンが細孔内へ拡散でき、活性が高くなったと考えられる。

C8-diamine を用いて合成した結晶を各条件で酸処理した。XRD, FE-SEM より、得られた各 TON 型ゼオライトの構造に変化はなかった。TIPB のクラッキング結果を TON ($\text{Si}/\text{Al}=34$), de-Al(6.0M-reflux)TON ($\text{Si}/\text{Al}=44$), de-Al(1.0M-autoclave)TON ($\text{Si}/\text{Al}=43$), de-Al(6.0M-autoclave)TON ($\text{Si}/\text{Al}=63$) という 4 種類の触媒についてまとめたグラフを Fig. 2 に示す。還流条件およびオートクレーブ条件で酸処理した試料ではそれぞれ同程度の Si/Al にも関わらず、TIPB の分解活性に大きな差があり、後者の方がずっと低活性であった。酸処理することで外表面にあるアルミニウムを選択的に除去できた。特にオートクレーブ条件ではより多くの外表面にある酸点を形成するアルミニウムが除去されたとと言える。

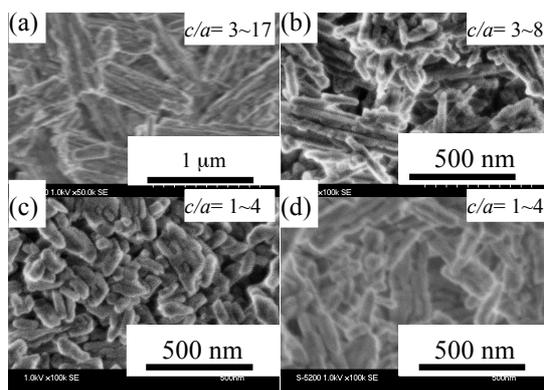


Fig. 1 FE-SEM images of TON-type zeolite; SDA= (a) C4-diamine, (b) C6-diamine, (c) C8-diamine, (d) C9-diamine.

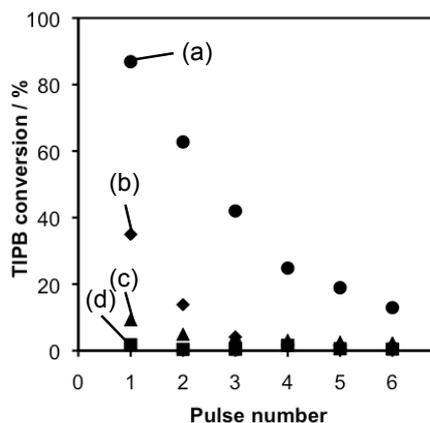


Fig. 2 Catalytic activities in the cracking of TIPB over (a) TON($\text{Si}/\text{Al}=34$), (b) de-Al(6.0M-reflux)TON($\text{Si}/\text{Al}=44$), (c) de-Al(1.0M-autoclave)TON($\text{Si}/\text{Al}=43$), and (d) de-Al(6.0M-autoclave)TON($\text{Si}/\text{Al}=63$).

- 1) T. Demuth, X. Rozanska, L. Benco, J. Hafner, R. A. van Santen, H. Toulhoat, *J. Catal.*, **214**, 68 (2003)
- 2) E. W. Valycosik, *US Patent*, 4902406 (1990)

*窪田 好浩 E-mail: kubota@ynu.ac.jp
かねこよしひろ・いながきさとし・くぼたよしひろ

(横国大院工) ○渡部 恵大・稲垣 怜史・窪田 好浩*

1. 緒言

ゼオライトを固体酸触媒とするジメチルエーテル (DME) からオレフィンへの転換反応 (DTO 反応) が非石油資源からの低級オレフィンの合成, 特にプロピレンや C4 オレフィンを得る手法として期待されている^{1,2)}. 本研究で着目した MCM-68 (MSE) はまっすぐに伸びる酸素 12 員環マイクロ孔と曲がりくねった 2 つの酸素 10 員環マイクロ孔からなる三次元細孔構造をもつゼオライトであり, 直接合成により得られる MCM-68 は Si/Al が 9-12 に限定される. 本研究では, 酸処理により適度に Al 含有量を減らした MCM-68 がヘキサンのクラッキングで高いプロピレン選択性を示すことを見出した³⁾. 本研究では MCM-68 を固体酸触媒に用い, DTO 反応に対する触媒特性の検討を行った. 今回は特に脱 Al 処理の影響を検討した.

2. 実験

構造規定剤 (SDA) および Al-MCM-68 は既報に従って合成した⁴⁾. SDA 除去のための焼成条件は, 空気雰囲気下 650°C, 10 時間とした. 焼成サンプルは硝酸アンモニウムによるイオン交換, または硝酸 (0.1~10M) による酸処理 (脱 Al 処理) を経てプロトン型とした. キャラクターリゼーションは XRD, ICP, N₂ 吸脱着, NH₃-TPD 等の測定により行った.

DTO 反応は常圧固定床流通式反応装置で行った. 触媒の前処理条件は, 空気流通下 500°C で 1 時間とした. CH₄ を内標とし, キャリアガスは CH₄ (1.0 vol%)/Ar ガスを用いた. DME の分圧は 4.5 kPa とした. 触媒量は 100 mg, W/F は 22.0 g-cat h (mol-DME)⁻¹, 反応温度は 400°C とした. 生成物は GC(FID) で分析し, 反応後の炭素析出量は TG-DTA により見積もった.

3. 結果と考察

XRD から酸処理後も MSE 骨格が保たれていることを

確認した. ICP-AES の結果から, 得られた MCM-68 の Si/Al 比はそれぞれ 12, 20, 52, 130, 177, 258, および 613 であることがわかった. NH₃-TPD により, Al 量の減少にしたがって酸量の減少が確認された. また, N₂ 吸脱着測定から, BET 比表面積およびマイクロ孔容積は脱 Al 処理でほとんど影響を受けないことがわかった. 本稿では調製した MCM-68 触媒をそれぞれ MCM-68(12), MCM-68(20), MCM-68(52), MCM-68(130), MCM-68(177), MCM-68(258) および MCM-68(613) と表記する.

400°C で DTO 反応を行ったところ, MCM-68(12) と MCM-68(20) は反応開始 5 - 65 分後から急激に失活した. 一方, 適度に脱 Al 処理を施した MCM-68(52), MCM-68(130), MCM-68(177) では 185 分の反応後も 100% 転化率が維持され, 触媒寿命が延びることがわかった. TG-DTA により, Al 量の少ない MCM-68 では反応後のコーク析出が少ないことが確認できた. プロピレン/エチレン (P/E) 生成比は酸量の減少に従って急激に増大し, MCM-68(613) では 71.1 と極めて高い値を示した. Si/Al 比 52~177 の範囲で, プロピレン収率および C4 異性体収率はそれぞれ約 35% および 25% と高かった. 特に MCM-68(130), MCM-68(177) は P/E 生成比が大きく, エチレン収率が極めて低い触媒であることがわかった. 以上から, MCM-68 は脱 Al 処理で適度に酸量を調整することで, エチレンの生成を抑制しプロピレンと C4 オレフィンを選択的に製造する有用な触媒となりうるということがわかった.

1) A. Sardesai and S. Lee, *Energy Sources*, **27**, 489 (2005)

2) A.V. Abramova *et al.*, *Petrol. Chem.*, **48**, 15 (2008)

3) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2010)

4) D.L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045 (2006)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

わたなべ やすひろ, いながき さとし, くぼた よしひろ

Table 1 DTO reaction over MCM-68 catalysts with various Si/Al ratios (time on stream, 125 min)

| Catalyst (Si/Al) | Conv. ^{a)} / % | Product selectivity ^{b)} / C% | | | | | | | M.B. ^{c)} / C% | P/E ^{d)} |
|------------------|----------------------------|--|-----|------|------|------|--------------|------|----------------------------|-------------------|
| | | C2+C3 | C2= | C3= | C4s | C5s | >C6(unknown) | MeOH | | |
| MCM-68(12) | 40 | 0.2 | 1.1 | 2.7 | 4.0 | 2.1 | 4.8 | 7.7 | 82.7 | 1.6 |
| MCM-68(20) | 88 | 1.3 | 2.3 | 9.5 | 11.0 | 4.6 | 8.3 | 6.5 | 55.5 | 2.8 |
| MCM-68(52) | 100 | 2.8 | 2.9 | 34.3 | 25.0 | 8.0 | 6.8 | 0.0 | 79.8 | 7.9 |
| MCM-68(130) | 100 | 1.6 | 0.9 | 34.4 | 24.6 | 10.7 | 6.0 | 1.0 | 79.1 | 25.5 |
| MCM-68(177) | 100 | 0.3 | 0.8 | 35.9 | 25.0 | 10.1 | 6.3 | 0.9 | 79.3 | 29.9 |
| MCM-68(258) | 85 | 0.1 | 0.2 | 16.0 | 15.7 | 6.9 | 6.8 | 10.5 | 71.5 | 67.5 |
| MCM-68(613) | 59 | 0.1 | 0.1 | 8.1 | 10.4 | 4.6 | 5.8 | 9.4 | 78.9 | 71.1 |

Reaction conditions: catalyst weight, 100 mg; W/F = 22.0 g-cat h mol⁻¹; pellet size, 500-600 μm; CH₄ (1.0 vol%)/Ar gas flow rate, 40.0 cm³(N.T.P.) min⁻¹; P(DME) = 4.5 kPa, temperature, 400°C. Pretreatment conditions, 500°C, 1 h, under air flow.

a) DME conversion = {1 - (C-atoms of DME_{output})/(C-atoms of DME_{input})} x 100

b) Product selectivity = (C-atoms of the product)/(C-atoms of DME_{input} - C-atoms of DME_{output}) x 100

c) Material balance = (Total C-atoms of products and DME_{output})/(C-atoms of DME_{input}) x 100

d) Propylene/ethylene molar ratio.

(東工大資源研) ○吉田雄太郎・望月大司・今井裕之・横井俊之
・難波正太郎・野村淳子・辰巳 敬*

1. 緒言

近年、ナフサの接触分解によりプロピレンを製造するための研究が盛んに行われており、その触媒としてゼオライトが注目されている。通常の水熱合成法で合成できる*BEA型ゼオライトのSi/Alは6.5~25であるが、これを酸処理することにより容易に高Si/Alを達成できる。一方、フッ化物法やドライゲルコンバージョン法ではSi/Al = 25以上のハイシリカ*BEAを合成することが可能である。本研究では各種の方法で合成した*BEA型ゼオライトによるヘキサンの接触分解を行い、触媒性能を比較した。

2. 実験

【水熱合成法】シリカ源にヒュームドシリカ、アルミニウム源にAl(NO₃)₃、SDAにTEAOHを用いた既報¹⁾の方法。合成した*BEA型ゼオライト(HTS)のSi/Alは13。これを酸処理して脱アルミニウムしたもの(de-[Al]-HTS)のSi/Alは69。

【フッ化物法】シリカ源にTEOS、アルミニウム源に金属Al、フッ素源にHF、SDAにTEAOHを用いた既報²⁾の方法。合成した*BEA型ゼオライト(HF)のSi/Alは51。

【ドライゲルコンバージョン法】シリカ源にコロイダルシリカ、アルミ源にAl₂(SO₄)₃、SDAにTEAOHを用いた既報³⁾の方法。合成した*BEA型ゼオライト(DGC)のSi/Alは61。

ヘキサンの接触分解はヘリウムをキャリアガスとし、常圧固定床流通反応装置を用いて行った。反応は650℃とし、反応生成物はオンラインのFID-GCにより分析した。また、比較対象としてH-ZSM-5(JRC-Z5-90H, Si/Al = 45)を用いた。

3. 結果と考察

Fig.1-aには、650℃でのヘキサンの接触分解におけるH-ZSM5および各種H-*BEAの選択性を示す。なお、選択率は反応初期のものであり、ヘキサン転化率はいずれの場合も約80%である。各種のH-*BEAはいずれもH-ZSM5に比べ高いプロピレン選択性を示した。各種H-*BEAのプロピレン選択性はde-[Al]-HTS > DGC > HF > HTSの順になり、パラフィンの選択率はその逆であった。Fig.1-bには転化率の経時変化を示す。H-ZSM5はほとんど失活しなかったが、HTSは速やかに失活した。一方、de-[Al]-HTSは失活するが、酸処理により失活が大幅に抑制されていることがわかった。

各種H-*BEAの失活はHF≒de[Al]-HTS<

DGC<HTSの順に速い。合成法によるこれらの触媒特性の違いについて、結晶性、酸特性、結晶子径の面から検討を加えた。

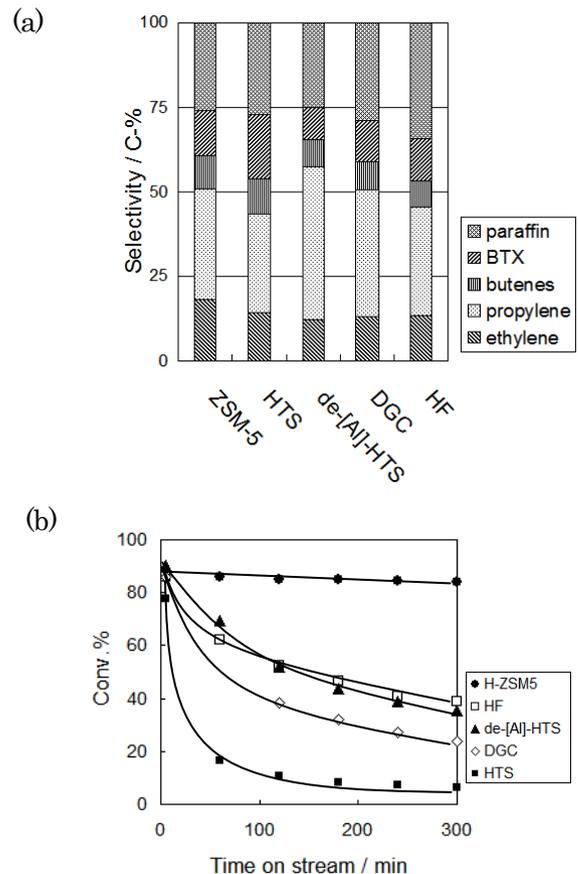


Fig.1 (a)H-ZSM5とH-*BEAとの選択率の比較,(b)H-ZSM5とH-*BEAの触媒寿命, 反応条件: 触媒量:50 mg, 反応温度: 650°C, W/F: 7.9 g/mol h⁻¹, P(n-hexane): 10 kPa. ※HTSは酸量が多いため、触媒量: 25 mg, W/F:3.9 g/mol h⁻¹で使用した。

謝辞: この成果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果から得られたものです。

4. 参考文献

- 1) P. Borgesa et al., J. Molecular. Catal. A. Chem., 229 (2005) 127
- 2) M.A. Camblor et al., ZEOLITES, 11 (1991) 204
- 3) M.A. Camblor et al., Microporous and Mesoporous Materials, 48 (2001) 11
- 4) P.R. Hari Prasad Rao et al., Appl. Catal. A: Gen., 166, (1998), 97

*辰巳 敬 Fax: 045-924-5282

e-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp

よしだ ゆうたろう、もちづき ひろし、いまい ひろゆき、よこい としゆき、なんば せいじろう、のむら じゅんこ、たつみ たかし

(東工大総合理工) ○岩瀬 安慶・宗像 元・小山 徹・

宮地 輝光・本倉 健・馬場 俊秀*

1. 緒言

ゼオライト触媒によるエチレンからのプロピレン生成反応では、プロピレン選択率はゼオライトの細孔径(分子ふるい効果)だけでなく、ゼオライト細孔内の空洞サイズにも依存する。すなわち、細孔内の空洞容積がオクチルカチオンの大きさと同程度であるゼオライトではプロピレン選択率が高い。この結果から、エチレンからの選択的プロピレン生成はオクチルカチオンの β 開裂を経ると推測している。

エチレン転化反応における、プロピレンを生成するカルボカチオンの大きさと、ゼオライト細孔内空洞の大きさが β 開裂により合致したときにプロピレンが選択的に生成する、という事実は、エチレン転化と同様の機構でプロピレンを生成する、オレフィンの転化反応に共通であると考えられる。例えばヘキセンやペンテンを出発物質としたときには、これらのカルベニウムイオンの大きさと同程度の空洞容積をもつゼオライトを触媒として用いることで、選択的にプロピレンが生成すると考えられる。

そこで、ゼオライトを触媒とした、ブテン、ヘキセン、ペンテンの転化反応を行い、プロピレン生成に及ぼすゼオライト細孔構造(細孔径、細孔内空洞容積)の影響を調べた。

2. 実験

反応に用いたゼオライトは水熱合成法により得た。合成したゼオライトの同定はXRD測定で行い、不純物が存在しないことはSEM観察により確認した。

オレフィン転化反応は固定床常圧流通式反応装置を用いて行った。生成物の同定にはGC-MSを用い、定量にはガスクロマトグラフを用いた。

3. 結果と考察

ブテン転化反応を、1-ブテンを原料として行った。反応温度は400°C、1-ブテン分圧は3kPaとした。選択率を比較するため、ブテン転化率をおよそ10%に揃えた。

プロピレン選択率は、8員環>10員環>12員環の順に、細孔径が小さいゼオライト群ほど高い傾向がみられた。しかし細孔径の大きさが同程度であるゼオライト、例えば8員環ゼオライトの間では、プロピレン選択率を細孔径だけで説明することはできなかった。

プロピレン選択率はゼオライト細孔空洞容積に依存した。すなわち、オクチルカチオンの大きさと同程度の

細孔内空洞容積を有するゼオライトのプロピレン選択率が高かった。これは8,10,12員環のゼオライトに共通する現象であった。このことからブテン転化反応でのプロピレン生成は主にオクチルカチオンの β 開裂を経ると考えられる。つまりオクチルカチオンの大きさと同程度の反応場の大きさを持つゼオライトでは、プロピレンの高選択的生成はブテンの二量化-クラッキングを経るといえる。

ヘキセン転化反応を1-ヘキセンを用いて行った。反応温度400°C、1-ヘキセン分圧3kPaとした。転化率10%程度で90%程度の高いプロピレン選択率を示したゼオライトは、ヘキシルカチオンの大きさ(116~152Å³)と同程度の細孔内空洞を有するMCM-35,ZSM-22,SAPO-31(それぞれ8員環,10員環,12員環細孔)等のゼオライトであった。プロピレン選択率の細孔内空洞容積への依存性は、細孔径が小さいほど弱かった。8員環ゼオライトでは生成物規制の形状選択性が顕著にみられた。

ペンチルカチオンの大きさ(96~141Å³)とほぼ同じ細孔内空洞を有するゼオライト、例えばZSM-22を触媒としたときには、プロピレンとエチレンが等量かつ選択的に生成すると考えられる。そこで2-ペンテンもしくは2-メチル-2-ブテンを出発物質としたペンテン転化反応を行った。反応温度500°C、ペンテン分圧3kPaとした。ZSM-22による2-ペンテンの反応では、ペンテン転化率88%でエチレンとプロピレンの選択率はいずれも47mol%であった。2-メチル-2-ブテンの転化でも同様の結果が得られた。等量のプロピレンとエチレンが生成したことは、ペンテンが単分子的に開裂したことを示す。細孔内空洞容積がより大きいゼオライトでは、エチレン選択率の低下とブテン選択率の増加が顕著であった。反応場が広いときには、ペンテン転化は二量化-クラッキングの経路を経る。

エチレン、ブテン、ペンテンおよびヘキセンの転化反応では、適した細孔内空洞の大きさ、すなわちそれぞれのオレフィンの転化反応において、プロピレンを生成するカルベニウムイオンの大きさと同程度の細孔内空洞容積、をもつゼオライトを触媒とすることにより、高選択的にプロピレンが生成することが分かった。

*馬場 俊秀,tbaba@chemenv.titech.ac.jp

(広大院工^A・産総研^B) 原田泰光^A・井出裕介^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、バイオエタノールを原料とした低級オレフィン合成が注目されており、盛んに研究が進められている。ZSM-5 および SAPO-34 が本反応に対して高い触媒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炭素質析出による活性劣化が問題となっている。筆者らも、ZSM-5 の高性能化を目指し検討を進めており、これまでに、SiO₂/Al₂O₃ 比の高い ZSM-5 では、脱アルミニウムを抑制できることを見出した³⁾。そこで本研究では、酸性質制御の観点から、SiO₂/Al₂O₃ 比の高い ZSM-5 をアルカリ土類金属で修飾することで、触媒性能の更なる向上を目指した。

2. 実験

所定のモル組成の水溶性ゲル混合物を調製し、ポリプロピレン製三角フラスコに仕込み、攪拌下、100 °C、8日間水熱処理することにより NaZSM-5 を合成した。その後、0.6 M HCl でプロトン交換することにより HZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=208) を得た。Sr 修飾 ZSM-5 型ゼオライトは、HZSM-5 1 g に SrCO₃ 0.1 g を物理混合し、その後スチーミング処理することにより調製した(固相イオン交換法)。キャラクタリゼーションは XRD、XRF、SEM、N₂ 吸着、FT-IR、NH₃-TPD、TG 及び ²⁷Al MAS NMR を用いて行った。エタノール転化反応は固定床常圧流通式反応装置を用いてゼオライト 0.6 g、EtOH/N₂=50/50%、W/F=0.0125-0.03 g/ml/min、反応温度 400-600 °C の条件で行った。

3. 結果と考察

まず固相イオン交換条件を明らかにするために、スチーミング処理温度(400 °C 500 °C)の影響について検討した。Fig. 1 に、得られた SrCO₃/HZSM-5 触媒の FT-IR および ²⁷Al MAS NMR スペクトルを示す。FT-IR スペクトルには、ブレンステッド酸点である架橋水酸基 Si(OH)Al に基づくピークが約 3615 cm⁻¹ 付近に観察され、そのピーク強度はスチーミング処理前に比べて減少した。また、処理温度が高い方が減少率は大きかった。一方、²⁷Al MAS NMR スペクトルには、骨格内四配位アルミニウムに基づくピークが 53 ppm 付近に観察された。500 °C スチーミング処理では、そのピーク強度は処理前と比較して著しく減少したが、400 °C ではほとんど変化しなかった。これらの結果より、400 °C でのスチーミング処理により脱アルミニウムを抑制しつつ、ゼオライト中のプロトンをストックウムで効率よくイオン交換できることが分かった。

そこで次に、スチーミング処理温度を 400 °C として、処理時間を様々に変化させた。Fig. 2 に、スチーミング処理時間と低級オレフィン(エチレン、プロピレン、ブテン)収率の関係を示す。エチレン収率はス

チーミング処理時間とともに増大した。一方、プロピレン収率はスチーミング処理時間 6 時間で ca. 28 C-% の最大値を示し、その後減少した。これらの結果は、スチーミング処理時間の増大とともに、ゼオライト中のプロトンがストロンチウムに交換されたためと考えられる。

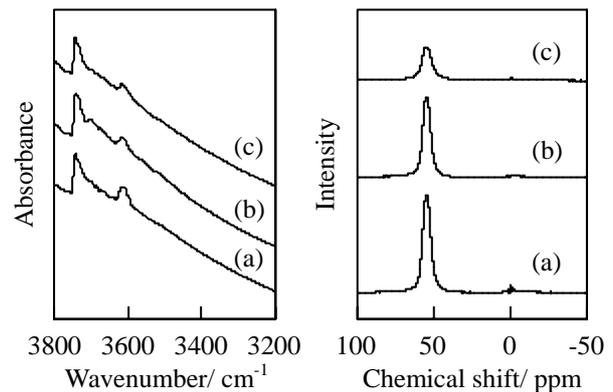


Fig. 1 FT-IR and ²⁷Al MAS NMR spectra of SrCO₃/HZSM-5 (a) before and after steaming at (b) 400 °C and (c) 500 °C for 24 h.

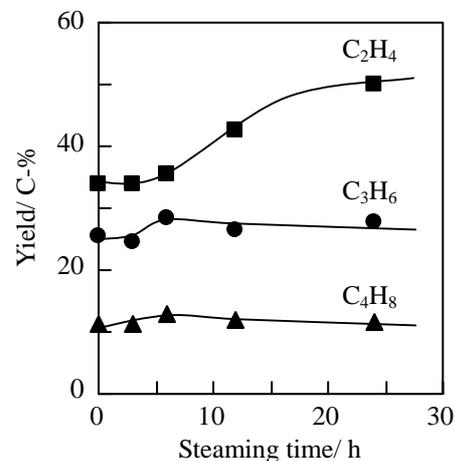


Fig. 2 Influence of steaming time on light olefin yield for SrCO₃/HZSM-5. Temp.= 550 °C, W/F= 0.03 g/ml/min.

- 1) H. Oikawa et al., *Appl. Catal. A*, **2006**, 312, 181.
- 2) K. Murata et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **2008**, 51, 234.
- 3) 原田ら, 第 104 回触媒討論会, **2009**, 3H15.

* 佐野庸治 Fax: 082-424-7606

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

はらだやすみつ・いでゆうすけ・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

1. 緒言

シリコアルミノリン酸塩の一種である SAPO-34 は MTO (Methanol to Olefin) 反応において、エチレンなどの低級オレフィン選択性が非常に高いことが報告されている。本反応系での主生成オレフィンはいソブテンであり、今後、需要増加が見込まれるプロピレンやブテンの比率を向上させることが重要である。本研究では、生成オレフィン組成の変更を目的とし、クメン法プロセスの副生成物であり、供給過剰状況にあるアセトンを原料とし、SAPO-34 粒子径が生成物収率に与える影響を検討した。

2. 実験手順

SAPO-34 ナノ粒子 (平均粒子径 75 nm) をドライゲルコンバージョン法により^[1]、また、0.7-1.5 μm の SAPO-34 粒子を水熱合成法により合成した。0.7-1.5 μm 粒子は、参考文献[2]の調製手順を基に、水熱合成時に種結晶 (粒子径 0.8 μm) を添加し、合成することで得た。なお、種結晶添加量は前駆溶液の 1 wt% である。

アセトン反応試験は大気圧触媒固定床流通式で行った。アセトンはバブリングにより触媒へ供給し、供給速度 (F_{Acetone}) を 2.5 mmol h^{-1} 、分圧を 9.45 kPa、また反応温度を 500°C に固定した。使用触媒量 (W_{cat}) を調整することで、 $W_{\text{cat}}/F_{\text{Acetone}}$ を 2.5 から 50 $\text{g}_{\text{cat}} \text{ h mol}_{\text{Acetone}}^{-1}$ の範囲で調整した。各 $W_{\text{cat}}/F_{\text{Acetone}}$ 条件において、アセトン供給開始から 15 分後の出口成分をガスクロマトグラフィーにより分析を行った。なお、生成物収率は炭素基準により計算を行なった。

3. 結果・考察

$W_{\text{cat}}/F_{\text{Acetone}}$ とアセトン転化率の関係を Fig. 1 にまとめた。同 $W_{\text{cat}}/F_{\text{Acetone}}$ 条件で比較すると、ナノ粒子の転化率は 0.7-1.5 μm 粒子の約 2 倍あり、活性低下が抑制されていることが分かる。Fig. 2 にナノ粒子を触媒とした場合のアセトン転化率と生成物 (ガス成分) 収率の関係をまとめた。C₂ から C₄ までの低級オレフィンの中でイソブテン (*i*-C₄) が主生成物であり、最大収率は約 30 Carbon-mol% であった。*i*-C₄ が主生成物となる結果は、過去の報告^[3]と一致する。次に、ナノ粒子および 0.7-1.5 μm 粒子の *i*-C₄ 収率とアセトン転化率の関係を Fig. 3 にまとめた。高収率領域でややズレが確認できるが、収率とアセトン転化率の関係が粒子径によらず 1 つの曲線で描けた。*i*-C₄ 生成が外表面ではなく細孔内である場合、粒子径の違いにより触媒内滞留時間に差が生じ、収率と転化率の関係が異なると考えられる。今回得られた結果から、*i*-C₄ 生成は主に粒子外表面で起こっていると予想できる。

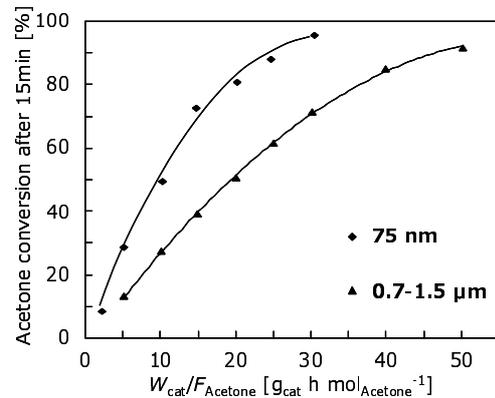


Fig. 1 $W_{\text{cat}}/F_{\text{Acetone}}$ vs conversion plot

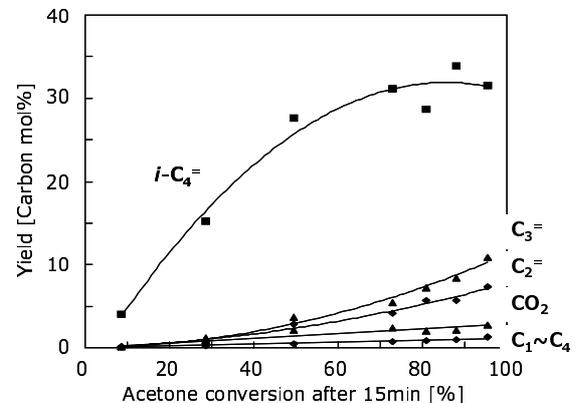


Fig. 2 Conversion vs yield plot

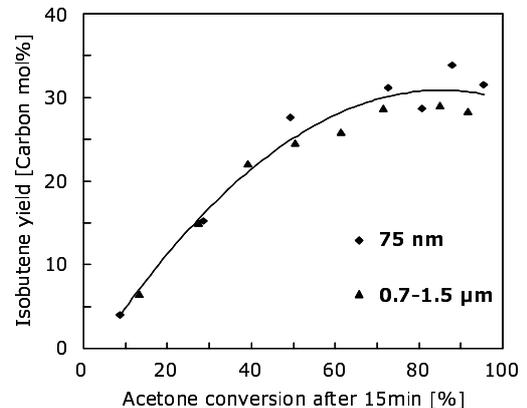


Fig. 3 Conversion vs *i*-C₄ yield plot

4. 参考文献

- [1] Y. Hirota et al., Mater. Chem. and Phys. 123 (2010) 507
- [2] N. Nishiyama et al., App. Catal. A :Gen. 362 (2009) 193
- [3] W. Song et al., J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4317

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6256

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

ひろたゆういちろう・えがしらやすゆき・にしやまのりかず

ナノサイズ ZSM-5ゼオライト積層触媒膜による アセトンからの低級オレフィンの選択的合成

(北大院工) ○佐藤良多・中坂佑太・多湖輝興*・増田隆夫

1. 緒言

ゼオライトナノクリスタルは、反応速度に対して反応原料・生成物の拡散抵抗を無視小にすることが可能である。従って、同ナノクリスタルを積層させた触媒膜では、原料と触媒の接触時間を膜厚さによって制御することで反応中間体の選択合成が可能となる。本研究では、ZSM-5 ナノクリスタル積層触媒膜によるアセトンからの低級オレフィン選択合成を目的としている。通常の充填層と触媒膜の特性をオレフィン収率と触媒活性の観点から比較し、触媒膜の有用性を実証した。

2. 実験

2.1 触媒の調製および触媒膜の作製 ZSM-5 ゼオライトナノクリスタル(Si/Al = 80)は水/界面活性剤/有機溶媒溶液を用いた水熱合成法¹⁾により合成した。さらに、ポスト処理としてフェニルシランを用いた CCS 法により、酸点が分布する場所の制御を行った^{2),3)}。上記ゼオライトナノクリスタルをアルミナフィルター上に積層させた後、その表面に 150°C、24 h の水熱条件でシリカライト保護層を形成させ、ナノクリスタル積層触媒膜を作製した。

2.2 反応実験 作製した触媒膜を反応管内に設置し、これを電気炉にて加熱し反応実験をおこなった。原料であるアセトン(流量 1 ml/h)とキャリアガス(窒素, 流量 20 cc/min)の全量を触媒に透過させ、膜透過後のガスを GC-FID にて分析した。尚、反応温度は 500 °C、W/F は 0.034 kg-cat/(kg-acetone・h¹)である。

3. 結果と考察

図 1 に合成したゼオライトナノ結晶および積層触媒膜の断面 SEM 画像を示す。ナノ結晶の粒子径は約 200 nm 程度であり、これをアルミナフィルター上に積層させた。積層厚は約 15・20 μm であり、ナノクリスタル層最上部には二次成長によるシリカライト保護層が形成されている。

ナノクリスタル積層触媒膜(CCS 未処理膜, CCS 処理膜)、および同触媒量を用いた充填層型反応器(CCS 未処理触媒)によるアセトンからのオレフィン合成を実施した。アセトン転化率の経時変化を図 2 に示す。充填層型反応器では、反応初期において活性が急激に低下した。充填層では一次粒子であるナノ結晶からなるペレット内の二次粒子の細孔内拡散のため、反応原料が均一に触媒と接触することができない。その結果、二次粒子内のメソ孔を構成するゼオライト結晶のマイクロ細孔がコーキングによって閉塞し、活性が急激に低下したと考えられる。一方、触媒膜型反応器では、反応開始 30 分において、同

触媒量を使用しているにもかかわらず充填層型反応器よりも 3 倍以上の活性を示している。ナノクリスタル積層触媒膜では、反応原料が均一に触媒と接触するため、急激な活性低下が抑制されたと考えられる。さらに、フェニルシランによって酸強度を制御した触媒膜(Membrane(CCS))では、反応時間 400 分においてもアセトン転化率 60%以上を示した。

図 3 にオレフィン収率の経時変化を示す。本反応系は、アセトン 2 量体であるジアセトンアルコールを経由して、低級オレフィン(イソブチレン, プロピレン, エチレン)が生成し、最終的に芳香族とコークが生成する逐次反応である。コーキングによる活性劣化の著しい充填層型反応器では、15%以下のオレフィン収率しか得られないが、CCS 処理による酸強度制御を施した触媒膜型反応器では、約 40%以上のオレフィン収率を維持することが明らかとなった。

以上より、膜型反応器では、充填層反応器と比べ、初期活性ならびにオレフィン収率を向上させることができた。さらに、触媒に CCS 処理を施すことにより、触媒膜の寿命とオレフィン収率の更なる向上を達成することができた。

1) T. Tago, et al, J.Nanosci. Nanotechnol, 9, 612(2009), 2) T. Masuda, et al, Micropor. Mesopor. Mater, 48, 239(2001), 3) T. Tago, et al, Catalysis Today, 105, 662(2005),

*多湖輝興 Fax: 011-706-6552, E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp
さとうりょうた・なかさかゆうた・たごてるおき・ますただかお

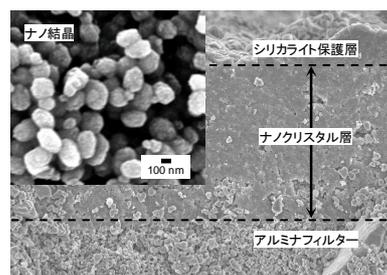


図 1 ナノ結晶および触媒膜断面の SEM 画像

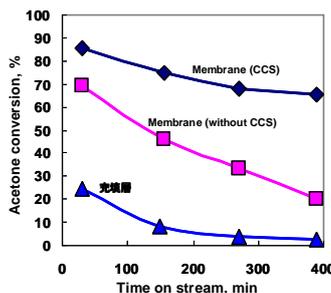


図 2 各反応器の転化率の経時変化

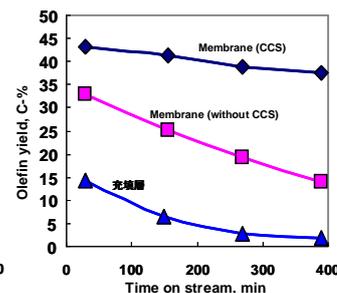


図 3 各反応器のオレフィン収率の経時変化

(北九州市大) ○藤野勝成・畑就士・木村俊之・浅岡佐知夫*

1. 緒言

本研究は反応例として、ベンゼンの塩素置換によるパラジクロロベンゼン(PDCB)合成を行った。回分式反応器において、本反応にはH型からNa型へイオン交換したBEAゼオライト、マトリックスとしてナノシリカが適切であることを報告している。¹⁾しかし、固定床流通式反応器で合成を行った結果、回分式での結果とは異なり、アルミナ複合触媒のほうが高活性になった。

本研究はこの原因解明のため、イオン交換手法を主としてゼオライト・ナノ酸化物複合触媒の複合効果を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

主な実験操作として、H型ゼオライトとナノ酸化物で複合体を成形し、複合体を交換液中で沸騰保持させることでイオン交換を行った。イオン交換後複合体を洗浄し、交換液および洗浄液を吸引濾過により回収した。回収液に遊離したHClをNaOHで中和滴定することで複合体中の交換されたH量を測定した。ゼオライト中の交換サイト量と交換されたH量から見かけのイオン交換率を算出した。塩素吸着量はXPSを用いて測定した。反応実験には、ナノ酸化物/複合触媒=33wt%の触媒を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 反応実験 (固定床流通式反応器)

イオン交換率が異なるシリカ複合触媒で反応実験を行った結果、交換率15~30%程度で最も活性が高くなった。それ以上の交換率では活性、選択性ともに低下し、触媒能が交換率に依存しないことが明らかになった。さらに、アルミナ複合触媒で反応実験を行った結果、シリカ複合触媒の3倍の活性が得られた。これはアルミナが塩素化されてフリーデルクラフト触媒に類似した触媒作用を發揮したためと考えられる。

3.2 イオン交換

①ナノ酸化物含有量

シリカ複合触媒、アルミナ複合触媒に関して、ナノ酸化物の含有量を変えてイオン交換を行った

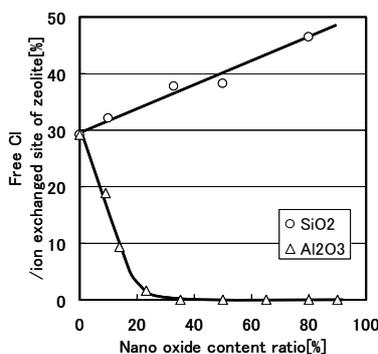


Fig.1 Effect of oxide content ratio on Free Cl in filtrate

(Fig.1)。その結果、交換率の挙動に大きな違いが表れた。シリカ複合触媒は複合効果によって、界面に交換サイトになれるような強い酸点が増えたと考えられる。アルミナ複合触媒はアルミナの塩素吸着能により、遊離するはずのHCl中のClを吸着していると考えられる。

①ゼオライト・ナノアルミナの共存効果と複合効果

ゼオライトとナノアルミナを物理混合させた混合触媒と複合触媒に関して、アルミナ含有量を変えてイオン交換を行った。アルミナは物理混合した状態でもClを吸着させるが、複合化させることでその吸着能がさらに高められることを確認した。

3.3 塩素吸着量

①ゼオライト・ナノアルミナの混合触媒と複合触媒

イオン交換後の混合触媒、複合触媒の塩素吸着量をXPSで測定した。複合触媒のほうが混合触媒よりも塩素吸着量は多く、塩素吸着能は複合効果によって高められることが明らかとなった。

②塩素吸着量と触媒活性の関係

アルミナ単体、複合触媒を用いて合成実験をおこなった(Fig.2)。また、実験に使用した触媒の塩素吸着量をXPSで分析した。アルミナ複合触媒はゼオライトとアルミナ単体を足した活性よりも高く、複合効果によって触媒活性の向上が見られた。アルミナ複合触媒は陽陰両性のイオンを吸着する能力を持ち、他の反応で有効な触媒として利用できる可能性がある。

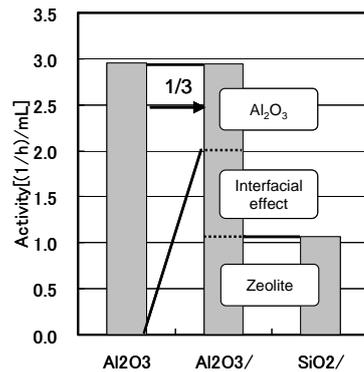


Fig.2 Activity of composite effect

4. 結論

アルミナ複合触媒の複合効果を明らかにし、複合化による塩素吸着能の向上を確認した。また、アルミナ複合触媒は陽陰両性のイオンを吸着することができ、他の反応や吸着剤としての利用が期待される触媒である。

1)石油学会 沖縄大会 2009年12月

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

○ふじのかつなり・はたなりひと・きむらとしゆき・あさおかさちお

(北九州市大) ○木村俊之・畑就士・藤野勝成・浅岡佐知夫*

1. 緒言

これまでにゼオライト・ナノ酸化物複合触媒に関して、複合化による新たな酸点の発現、ナノアルミナ($nsAl_2O_3$)によるゼオライト表面酸点の中和などの化学的特性を報告している。本研究では、それらの複合触媒に関して、物性（細孔分布・比表面積等）を測定することで物理的な複合効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

ゼオライト種として BEA、MFI、USY の三種類を、ナノ酸化物種として $nsAl_2O_3$ を選定して、単独および $nsAl_2O_3/zeolite$ など様々な調製条件において成型した触媒に関して、細孔分布・比表面積などを測定した。検討項目としてゼオライト種・ナノアルミナ粒子径・ $nsAl_2O_3/Zeolite$ 混合比・焼成温度を検討した。

3. 結果及び考察

3.1 ゼオライト種 BEA 単独では粒子の間隙によって形成されたと考えられる細孔が 4nm から 100nm 程度まで広範囲で存在していたが、USY、MFI には確認されなかった。また、 $nsAl_2O_3/H-BEA$ では 10nm 程度に新たな細孔が形成されていたが、他のゼオライト系には変化が見られなかった。このことから、BEA ゼオライトでは、ゼオライト表面構造が複合的に形成される触媒細孔に影響を与えていると考えられる。

3.2 ナノアルミナ細孔径 $nsAl_2O_3/H-BEA$ 複合触媒に関して、ナノアルミナ粒子径としての細孔径(5nm~41nm)の検討を行った結果を Table1 に示す。細孔径 18nm 以下のナノアルミナを用いた触媒では複合化後の細孔容積が増加していた。また、細孔分布からナノアルミナ細孔径よりも大きい細孔が新たに形成されていることが確認された。30nm 以上の触媒では細孔容積や細孔分布に大きな変化が見られなかったことから、ナノアルミナ細孔内にゼオライト粒子が入り込んでしまうため、細孔が閉塞したと考えられる。複合効果を発揮させるためには、ある程度の大きさの細孔径を有するナノアルミナを用いることが好ましいと考えられる。

Table1 Pore volume and surface area

| nsAl ₂ O ₃ Pore diameter [nm] | nsAl ₂ O ₃ | | nsAl ₂ O ₃ /H-BEA | |
|---|----------------------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|
| | Pore Volume [ml/g] | Surface Area[m ² /g] | Pore Volume [ml/g] | Surface Area[m ² /g] |
| 5 | 0.4425 | 310 | 0.5886 | 440 |
| 11 | 0.4479 | 190 | 0.5380 | 400 |
| 18 | 0.4032 | 140 | 0.5562 | 360 |
| 31 | 0.4715 | 100 | 0.4901 | 350 |
| 41 | 0.4543 | 80 | 0.4704 | 340 |

3.3 $nsAl_2O_3/zeolite$ 混合比 $nsAl_2O_3/H-BEA$ 複合触媒に関

して、触媒混合比 ($nsAl_2O_3/BEA=0/10$ 0~100/0) を検討した結果、 $nsAl_2O_3/H-BEA=30/70\sim 70/30$ 付近で、新たな細孔が形成されていると考えられた。

(Fig.1) $nsAl_2O_3$ 単独では細孔径 5nm 程度にピークを有しているが、複合触媒では、6~8nm 付近にピークがシフトしており、6~10nm 程度の新たな細孔が形成されていることが確認された。新たに形成された細孔内に、ゼオライトとナノアルミナ複合界面に形成された新たな酸点も存在すると考えられるため、より高分散に金属を担持できると考えられる。

3.4 焼成温度

$nsAl_2O_3/H-BEA=30/70$ の複合触媒に関して、触媒焼成温度(450℃~650℃)を検討した結果、焼成温度の上昇に伴って細孔容積・表面積が減少しており、650℃では最も低い値を示した。また、450℃では 4nm 程度にピークを持っていた細孔分布が、650℃では 6.5nm 程度にシフトしていたことから、高温で焼成を行うことで微細孔がシンタリングを起こし、細孔が閉塞されたと考えられる。

(Fig.2)細孔の減少を抑えるには、ある程度低温で焼成を行うことが好ましいと考えられる。

4. 結論

ゼオライト・ナノ酸化物複合効果を細孔構造から検討したところ、BEA ゼオライトとナノアルミナ複合触媒において、新たな細孔が形成されることが確認された。ナノアルミナ粒子径・組成比・焼成温度をコントロールすることで、担持金属の分散性をある程度制御することができると考えられる。

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

○きむらとしゆき・はたなりひと・ふじのかつなり・あさおかさちお

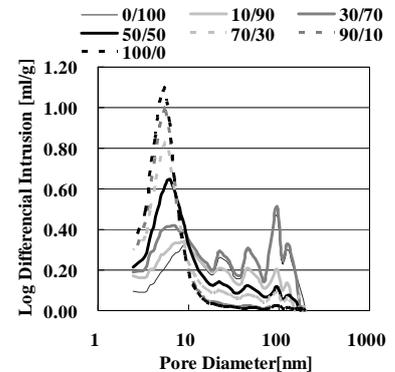


Fig.1 $nsAl_2O_3/zeolite$ ratio in catalyst

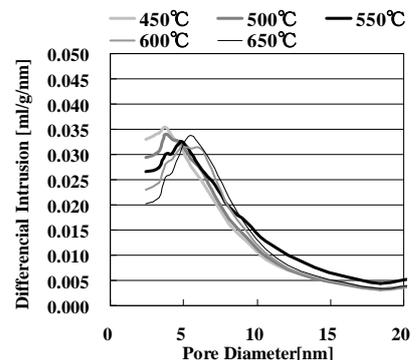


Fig.2 Calcination temperature

(北九州市大) ○畑就士・藤野勝成・木村俊之・浅岡佐知夫*

1. 緒言

LPG の芳香族化に用いられるゼオライト・ナノ酸化物複合触媒のゼオライト成分である MFI 型メタロシリケートを XPS により特性解析した。この触媒系は LPG から芳香族化合物を効率よく転換できる優れた触媒性能を持つことを報告している。本研究では MFI 型メタロシリケートの金属成分の役割についてさらに考察した。

2. 実験

MFI 型アルミノガロシリケートを水熱合成法にて合成した。合成したゼオライトを 1 晩風乾し、120°C3h 乾燥後、乾燥物を 500~650°C で 3h 焼成した。さらにこのゼオライトをナノアルミナと複合化し、120°C3h 乾燥後、500~650°C で 3h 焼成した。得られたサンプルを XRD、XRF、XPS を用いて分析を行った。XPS 分析は Ar ガスによるエッチング法にて合成したアルミノガロシリケートの表面および内部について測定できるようにした。

3. 結果及び考察

3.1 MFI 型アルミノガロシリケート単独

3.1.1 焼成

合成した Na-MFI 型アルミノガロシリケートの焼成前後におけるゼオライト表面および内部の元素組成について分析した結果、合成後 120°C3h 乾燥したものについては表面に対し、深さ方向にエッチングを行うと徐々に Al の強度は小さくなり、Ga の強度は大きくなっていった。つまり Ga はゼオライト合成の際に Al よりも選択的に骨格内に取り込まれていると考えられる。

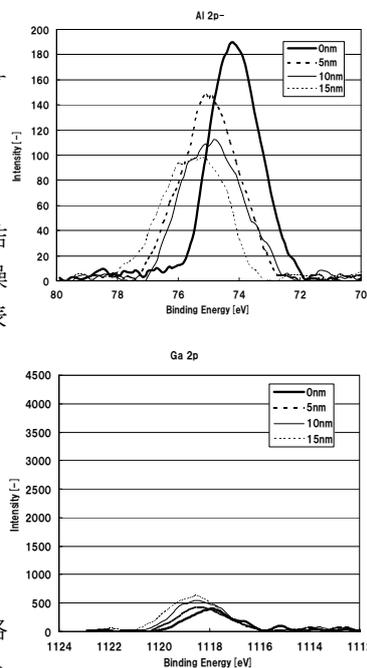


Fig.1 XPS spectrum before calcination

さらに乾燥したゼオライトを 550°C3h 焼成するとゼオライト表面の Al の強度は 1/5 になり、一方 Ga の強度は乾燥のみのゼオライトに対して 7、8 倍多くの Ga が表面に存在していた。さらにエッチングを行うと Ga の強度は 1500 程度まで減少し、その後深さ方向に進んでも Ga の強度は大きく変化しなかった。つまり MFI 型アルミノガ

ロシリケートは焼成によって骨格内の Ga が表面付近に引き出され、骨格外 Ga 種を形成していると考えられた。

3.1.2 焼成温度

ゼオライトの焼成温度を 500~650°C で変化させ、表面および内部の元素組成について解析した。

3.1.3 イオン交換

合成後、乾燥焼成した Na-MFI 型アルミノガロシリケートを H⁺タイプにイオン交換しても表面付近に引き出されている骨格外 Ga 種は崩れなかった。

3.1.4 格子定数測定

Na-MFI 型アルミノガロシリケートの格子定数を測定した。焼成後の格子定数が小さくなっており、ゼオライト骨格の Ga が表面に引き出されていると考えられた。

3.2 MFI 型アルミノガロシリケート-ナノアルミナ複合触媒

3.2.1 複合化、イオン交換の順序

ns-Al₂O₃/MFI 型アルミノガロシリケート複合触媒を剥離法を用いてゼオライトとナノ酸化物が複合した界面を測定した。Na-MFI 型アルミノガロシリケートを H⁺タイプにイオン交換後 ns-Al₂O₃ と複合化した触媒と Na-MFI 型アルミノガロシリケートと ns-Al₂O₃ を複合後、H⁺タイプにイオン交換した触媒では、骨格の Ga の引き出され方に違いがあり、複合後イオン交換した触媒の方が反応に有利であることが分かった。

4. 結論

MFI 型アルミノガロシリケートを用いたゼオライト・ナノ酸化物複合触媒は焼成によってゼオライト表面に骨格外 Ga 種が形成する。この形成した骨格外 Ga 種がもつ脱水素活性点が芳香族化に重要な影響を与えていることを明らかにした。

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

○はたなりひと・ふじのかつなり・きむらとしゆき・あさおかさちお

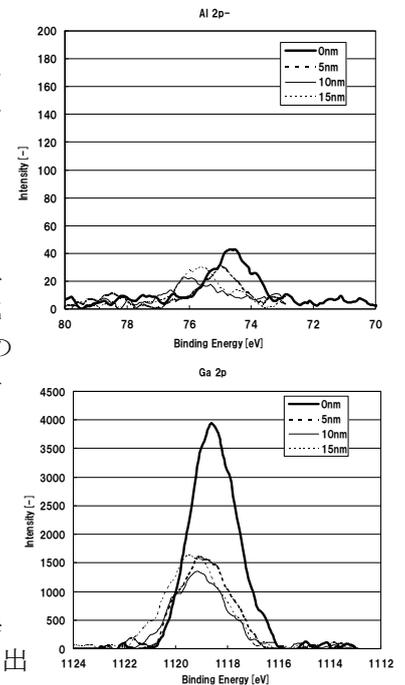


Fig.2 XPS spectrum after calcination

IRMS-TPD 測定と DFT 計算による ZSM-5 ゼオライト内の非常に強い酸点に関する研究 (鳥取大)○玉川博康・森下奈実・片田直伸・丹羽幹*

1. 緒言

H-ZSM-5 をアンモニア水あるいはアンモニア水蒸気処理することでパラフィン分解反応に活性な触媒が得られることを報告している¹⁾。しかし、これまでの研究は酸性質の解析が不十分であった。そこで本研究では IRMS-TPD 測定でアンモニア水蒸気処理した H-ZSM-5 の酸性質を明らかにし、またこれを DFT 計算によってさらに詳しく検討した。

2. 実験と計算

触媒学会参照触媒 JRC-Z5-90H(1)をガラス管にいれ、373K, 473K で NH₃ 水蒸気を 1-2 時間流通して処理した。これを 500°C で酸素によって焼成した。キャラクタリゼーションとして NH₃ IRMS-TPD 測定を行った。測定方法は論文²⁾に詳しく示した。DFT 計算として、合計 12 種類の T サイトでの MFI クラスターモデルを作成し、構造最適化を行った。このうち、アンモニア吸着エネルギーが実測値と非常に近い 4 つのモデルを採用した。クラスターモデル中の 2 つの Si 原子を Al 原子に置き換え、さらに骨格外アルミニウム(AIOH²⁺)を置いた。このときのアンモニア吸着エネルギー及び OH 伸縮振動の波数を DFT 計算により算出した。

3. 結果と考察

これまで ZSM-5 の IR バンド 3607 cm⁻¹ が Si(OH)Al に帰属され、Brønsted 酸点として定量を行ってきた。しかしこの試料では 3607 cm⁻¹ だけではなく 3570 cm⁻¹ に Brønsted 酸点を認めた。また少量の unknown 酸点を仮定した。今回はこの 3 種類の Brønsted 酸点を解析した。Table 1 に NH₃ IRMS-TPD 測定結果を示す。H-ZSM-5 にアンモニア水蒸気処理すると、3607 cm⁻¹ の酸量及び酸強度に大きな変化は見られなかった。一方、3570 cm⁻¹ の酸量は大きく変化しないが、その強度が明確になった。Table 2 に DFT 計算結果を示す。Si(OH)Al と比較して、クラスターモデルに AIOH を置いたすべてのモデルで、アンモニア吸着エネルギーの値が増加した。またこれらの値は Table 1 のアンモニア水蒸気処理 ZSM-5 の 3570 cm⁻¹ の ΔU とほぼ近い値だった。次に OH 伸縮振動の波数について注目すると、Si(OH)Al と比較して、クラスターモデルに AIOH を置いた全てのモデルで OH 伸縮振動の波数が低波数に移動した。特に③④のモデルが低波数に移動した値は Δν=34~35cm⁻¹ であり、実測値(3607-3570=37 cm⁻¹)と非常に近い値だった。つまり、

DFT 計算結果は骨格外アルミニウムによって Brønsted 酸点が強められ、OH 伸縮振動の波数が低波数に移動することを示した。以上をまとめると、アンモニア水蒸気処理することで 3570 cm⁻¹ に強い酸点が発現した。これは Brønsted 酸点が骨格外アルミニウムによって強められ、低波数に移動したためだと考える。この酸点が高い触媒活性の原因となっていると推測した。

Table 1 NH₃ IRMS-TPD 測定 酸量・酸強度

| sample | ν(OH)/ cm ⁻¹ | A ₀ / mol kg ⁻¹ | ΔH/ kJ mol ⁻¹ | ΔU/ kJ mol ⁻¹ |
|-------------------------------------|----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| H-ZSM-5 (Si/Al ₂ =90) | 3607 | 0.14 | 140 | 136 |
| | 3570 | 0.01 | - | - |
| | unknown | 0.03 | | |
| NH ₃ vap (373K 1h) | 3608 | 0.13 | 142 | 138 |
| | 3570 | 0.02 | 150 | 146 |
| | unknown | 0.02 | | |
| NH ₃ vap (373K 2h) | 3607 | 0.12 | 142 | 138 |
| | 3570 | 0.02 | 153 | 149 |
| | unknown | 0.02 | | |
| NH ₃ vap (473K 1h) | 3608 | 0.16 | 140 | 136 |
| | 3570 | 0.02 | 153 | 149 |
| | unknown | 0.02 | | |
| NH ₃ vap (473K 2h) | 3608 | 0.12 | 140 | 136 |
| | 3570 | 0.02 | 154 | 150 |
| | unknown | 0.02 | | |

Table 2 DFT 計算結果 E_{ads} と ν(OH)

| Acid site | Si(OH)Al | | Si(OH)Al and AIOH | | |
|--------------|--|----------------------------|--|----------------------------|-------------------------|
| | E _{ads} / kJ mol ⁻¹ | ν(OH)/ cm ⁻¹ | E _{ads} / kJ mol ⁻¹ | ν(OH)/ cm ⁻¹ | Δν/ cm ⁻¹ |
| ①Al5O13Si6 | -134 | 3651 | -144 | 3642 | 9 |
| ②Al9O15Si6 | -131 | 3571 | -144 | 3559 | 12 |
| ③Al10O3Si1 | -130 | 3604 | -148 | 3569 | 35 |
| ④Al12O25Si11 | -134 | 3621 | -151 | 3587 | 34 |

1) H. Matsuura, N. Katada, and M. Niwa
Micropor. Mater. 66, 283-296(2003).

2) M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada et al.,
J. Phys. Chem. B 2005, 109, 18749-18757

*丹羽 幹

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

Tel&Fax: 0857-31-5256

○たまがわひろやす・もりしたなみ・

かただなおのぶ・にわみき

金属イオン交換ゼオライトを基材とした形状選択的酸化反応場の構築

(北大院工 A・日本たばこ産業株式会社 B) ○佐藤陽平 A・
多湖輝興 A*・井上康信 B・佐々木隆 B・増田隆夫 A

1.緒言 バイオガス中に含まれる一酸化炭素やメタン等の低級炭化水素の選択除去を目的とした選択酸化触媒の開発は、触媒設計において重要である。一方、形状選択性を有するゼオライトでは、イオン交換法により種々の金属イオンを担持することができ、水素化・脱水素触媒や酸化触媒の調製が可能である。本研究では、ZSM-5 ゼオライトの形状選択性を利用した CO の選択的酸化除去触媒の開発を目的とする。ZSM-5 ゼオライト結晶の外表面酸点 (イオン交換サイト) をシリカによって選択的に不活性化し、結晶内イオン交換サイトにのみ Fe イオンを担持することで、形状選択性を有する選択酸化反応場の構築を検討した。

2.実験 ゼオライトには、ZSM-5 (Si/Al=50) を使用した。初めに、ジフェニルメチルシラン (DPMS) を原料に用いたシラン接触分解法により、ZSM-5 の結晶外表面酸点上にシリカを生成 (H-ZSM-5 (DPMS) と略記) させた。蒸留水中の溶存酸素を窒素ガスバブリングにより除去した後、同蒸留水に所定量の硫酸鉄 (II) と H-ZSM-5 (DPMS) を添加し、70°C でプロトンから Fe イオン (Fe²⁺) へのイオン交換を実施した (Fe-ZSM-5 (DPMS) と略記)。反応原料には一酸化炭素 (ヘリウム希釈 CO、2.5 vol. %)、1,3,5-トリメチルベンゼン (1,3,5-TMB) をそれぞれ用い、固定床流通型反応器を用いて酸素濃度 15 vol. % の条件で酸化実験を行った。ZSM-5 ゼオライトの結晶細孔径と各分子のサイズとの関係は、CO < 細孔径 < 1,3,5-TMB である。触媒の固体酸特性、細孔容積、結晶性は、ac-NH₃-TPD 法、窒素吸着法、X 線回折法により評価した。

3.結果と考察 各処理後のゼオライトの酸量を NH₃-TPD により測定した。シラン処理により、強酸点における NH₃ の脱離量が減少した。これは H-ZSM-5 の結晶外表面近傍の酸点がシリカによって不活性化されたためである。さらに同試料に Fe²⁺ によるイオン交換処理を施した試料 (Fe-ZSM-5 (DPMS)) では、さらに固体酸量が減少した。これらの試料の XRD パターンでは、ZSM-5 に起因するピークのみが観察され、酸化鉄に起因するピークは観察されなかった。これらの結果から、Fe²⁺ はゼオライトの酸点 (イオン交換サイト) 上に原子状態で固定化されていることが確認できた。

Fe-ZSM-5 (DPMS) 触媒の酸化活性と形状選択性を明らかにするために、CO (Fig. 1) と 1,3,5-TMB (Fig. 2) の酸化反応をそれぞれ実施した。比較のためにシラン処理を行わずに Fe²⁺ によるイオン交換処理を施した触媒

(Fe-ZSM-5) を用いた反応実験も行った。H-ZSM-5 では、CO に対する酸化反応が全く観察されなかったが、Fe²⁺ を担持した触媒では 300°C の低温から酸化反応が観察された。外表面酸点を不活性化した Fe-ZSM-5 (DPMS) は Fe-ZSM-5 とほぼ同程度の酸化活性を示していることが分かる。さらに、1,3,5-TMB の酸化反応実験の結果、TMB の異性化と不均化反応が進行 (Other TMBs の生成) したが、シラン処理を施した Fe-ZSM-5 (DPMS) 触媒では TMB の酸化にともなう CO₂ と CO の生成が抑制されていることが明らかとなった。以上の結果により、外表面酸点を不活性化した後に Fe イオンを担持することで、形状選択的酸化反応場を構築することができた。

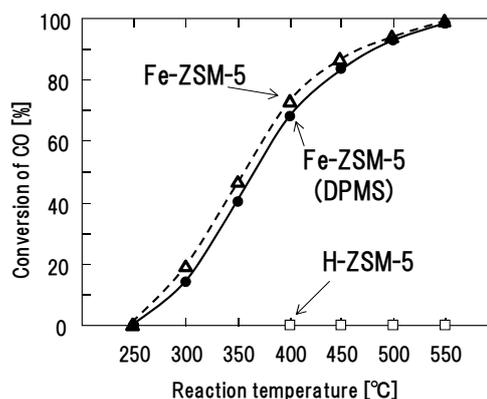


Fig.1 Temperature dependency of CO conversion

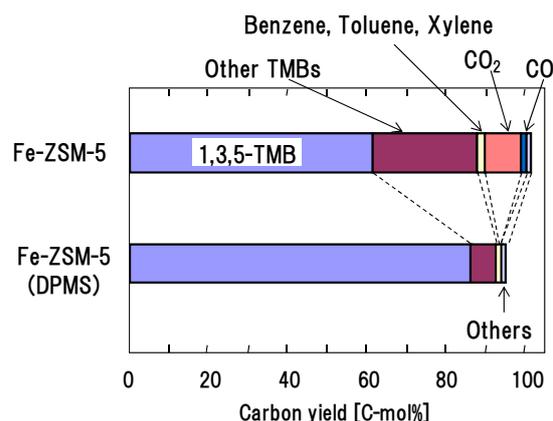


Fig.2 The carbon yield of products that was formed with Fe-ZSM-5 and Fe-ZSM-5 (DPMS) (450°C)

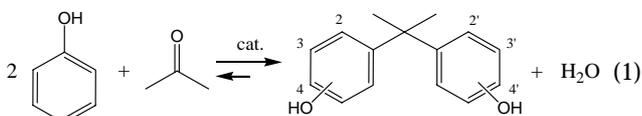
1) T. Masuda, *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**, 239(2001)

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

さとうようへい・たごてるおき・いのうえやすのぶ・ささきたかし・ますだたかお

1. 緒言

ビスフェノール A (BPA)合成プロセスにおいて用いられる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。既往の研究より SO_3H 修飾メソポーラスシリカやヘテロポリ酸の表面の H^+ サイトのごく近傍に SH を配置すると、フェノールとアセトンの縮合反応 (1) に対し、SH 基未修飾の酸触媒に比べて飛躍的に活性および 4,4'-ジヒドロキシ体 (すなわち BPA; 以下 4,4'-異性体とする) への選択性が向上することが知られている¹⁻³⁾。この理由は、酸性雰囲気下で SH とアセトンの反応で生じたチオヘミアセタールを経る反応が優先に進行するためと考えられている。一方、我々は SP-del-MWW と MP-del-MWW を物理混合しても活性および 4,4'-異性体への選択性が向上することを見出した⁴⁾。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り、これを層剥離処理すると、 $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ を超える比表面積を持つシリカ担体となる。本研究では、SP-del-MWW, Al-del-MWW, Al-beta などを用い、各固体酸触媒の H^+ の遊離性について検討した。



2. 実験

既報⁵⁾に従って調製した B-MWW(P) を、層剥離処理、焼成、酸処理して del-MWW とした。 $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ による有機基修飾は、トルエン溶媒中還流条件下で行い、MP-del-MWW を得た。また MP 基の SP 基への酸化は MP-del-MWW を 30wt% H_2O_2 水溶液中、室温で 24 時間攪拌して実施し、スルホ基由来の H^+ を持つ SP-del-MWW を得た。また比較のために、ゼオライト骨格中の架橋型水酸基由来の H^+ を持つ Al-del-MWW も既報⁶⁾に従って調製した。同様に比較対象として Al-beta (HSZ-941-HOA, 東ソー) を用いた。キャラクターゼーションを XRD, 窒素吸脱着, TG-DTA 等により行った。

触媒反応は触媒 100 mg, フェノール 25 mmol, アセトン 5 mmol を混合した後、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ~ 24 時間攪拌して実施した。生成物は GC にて分析した。

3. 結果と考察

XRD により、del-MWW が得られていることを確認した。窒素吸脱着測定によれば、del-MWW と Al-del-MWW, Al-beta の比表面積はそれぞれ、 $481, 865, 679 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。続く有機修飾により、MP-del-MWW で $0.7 \sim 0.8$

$\text{mmol-MP (g-cat)}^{-1}$, SP-del-MWW で $0.5 \sim 0.8 \text{ mmol-SP (g-cat)}^{-1}$ の固定化触媒が得られた。Al量は Al-del-MWW で 0.53 mmol g^{-1} , Al-beta で 0.67 mmol g^{-1} であった。

各触媒を用いて BPA 合成反応を行った結果を Fig. 1 に示す。SP-del-MWW と MP-del-MWW を物理混合した触媒は、SP-del-MWW 単独の触媒よりも高い活性を示し、4,4'-異性体への選択性も高くなった。一方、Al-del-MWW と MP-del-MWW, Al-beta と MP-del-MWW を物理混合すると、4,4'-異性体への選択性が高まったが、活性の向上は見られなかった。SP-del-MWW と MP-del-MWW を物理混合した場合は、スルホ基由来の H^+ が H_2O をキャリアとして、MP-del-MWW 表面の SH 近傍に十分接近することができ、MP 基によるアセトンの活性化が効果的に作用したため触媒性能が向上したと推測している。Al-del-MWW あるいは Al-beta と MP-del-MWW の物理混合で活性の向上が見られなかったのは、ゼオライト表面から遊離できる H^+ がごくわずかであったためと推測した。一方、4,4'-異性体への選択性は向上したことから、固体酸のシリカ表面から離れた、MP 基周辺での反応が支配的であると考えられる。

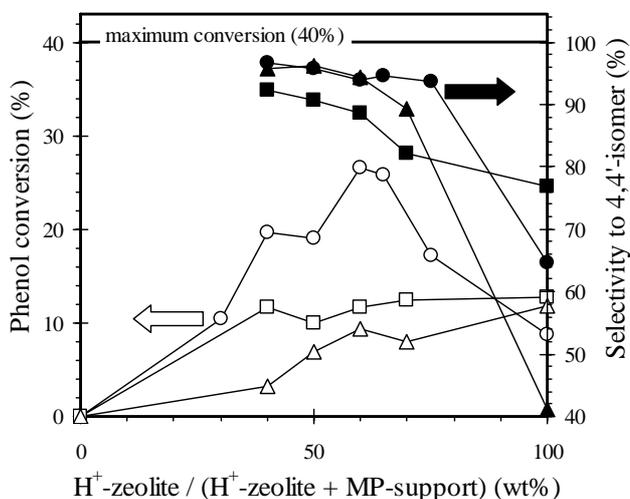


Fig. 1 Phenol conversion (●, ○, △) and selectivity to 4,4'-isomer (●, ○, △) in the synthesis of bisphenols over [MP-del-MWW + SP-del-MWW] (●, ○), [MP-del-MWW + del-Al-MWW] (○, △), [MP-del-MWW + Al-beta] (○, △).

- 1) Y. Kubota *et al.*, *Catal. Today*, **132**, 75 (2008)
- 2) K. Shimizu *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **380**, 33 (2010)
- 3) M.E. Davis *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13691 (2007)
- 4) 稲垣ら, 第 25 回ゼオライト研究発表会, B10 (2009)
- 5) R. Millini *et al.*, *Micropor. Mater.*, **4**, 221 (1995)
- 6) A. Corma *et al.*, *Nature*, **396**, 353 (1998)

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

(早大理工^A・早大理工総研^B)松方正彦*^{A, B}、○上田浩太郎^A・杉山淳^A、
関根 泰^{A, B}・菊地英一^{A, B}

1. 緒言

ゼオライトを用いた触媒反応ではマイクロ細孔内の拡散制約がしばしば問題となるため、アルカリ処理によりメソ多孔性を付与することによって拡散制約を緩和する研究が近年活発に行われている。¹⁾

我々は silicalite-1 に様々な条件で NaOH 水溶液処理を施したところ、階層構造を持つ silicalite-1 が得られ、アルカリ処理によってシクロヘキサノンオキシムの気相ベックマン転位に対する触媒活性が向上することを見出した。²⁾本研究では NaOH 水溶液処理による silicalite-1 からの脱ケイ素挙動を詳細に検討し、silicalite-1 の階層構造形成過程および気相ベックマン転位に対する触媒特性について検討したので報告する。

2. 実験方法

Silicalite-1 は、原料組成 TEOS: TPABr: H₂O: NaOH = 1.00: 1.00: 200: 0.500 のヒドロゲルを室温で 1 日間攪拌し、200 °C に設定した Microwave オープンで 10 分間結晶化を行い調製した。結晶化後、流通式焼成炉にて 520 °C で 10 h 焼成して SDA の除去を行った。pH=12.7 に調整した NaOH aq. 200 mL と焼成後の silicalite-1 2.00 g を、30, 50, 80 °C に保った湯浴内で 400 rpm で攪拌することによりアルカリ処理を行い、処理中の溶液の pH 変化を追跡した。アルカリ処理後のサンプルを 0.1 M HCl 水溶液を用いて Na カチオンを除去した後、FE-SEM, ICP, FT-IR, 窒素吸着測定などによるキャラクタリゼーションを行った。気相ベックマン転位の活性試験は固定床流通式反応器を用いて行い、反応温度は 380 °C, WHSV は 8 h⁻¹, メタノール/オキシム比は 3.0 に設定した。

3. 結果と考察

アルカリ処理温度を 30, 50, 80 °C として、それぞれ処理時間を変えてサンプルを調製し、silicalite-1 の脱ケイ素挙動を検討した。アルカリ処理中の溶液中 Si 濃度および pH を測定した結果、処理温度が高いほど脱ケイ素が速く進行したが、いずれの処理温度においても脱ケイ素量は 30 wt%程度で頭打ちとなった。溶解平衡に達したサンプルの窒素吸着測定を行い、BJH 法によって細孔径分布を求めた結果、処理温度が低いサンプルほど大きなメソ孔が生成することが分かった。

t-plot 法により外表面積を算出したところ、脱ケイ素量が増大すると外表面積も拡大した。以上の結果から、Fig. 1 に示すメソ孔形成スキームを考えた。

アルカリ処理を施した silicalite-1 を触媒とした活性試験を行った結果、処理時間が長く脱ケイ素量が多いほどオキシム転化率が向上した(Fig. 2)。外表面積と一次反応速度定数には相関性が見られたことから、NaOH 水溶液処理によりメソ孔ネットワークが発達し、外表面積が増大したことにより活性が向上したものと推察される。

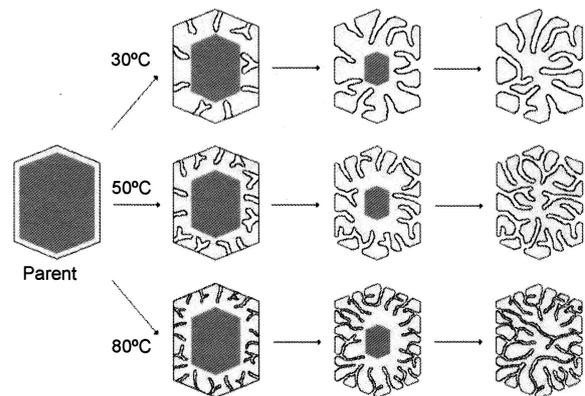


Fig. 1 Schematic drawing for development of hierarchical structure via alkali-treatment.

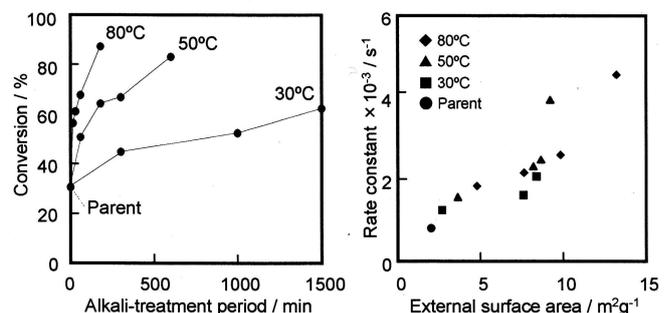


Fig. 2 Catalytic activities of alkali-treated silicalite-1.

References

- 1) C.H. Christensen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8098.
- 2) 上田ら, 日本化学会第 90 春季年会, 大阪 (2010)

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, うえだこうたろう, すぎやま
あつし, せきねやすし, きくちえいいち

B-MFI から合成した Ti-MFI の触媒特性に及ぼす NaOH 水溶液処理の効果

(早大理工^A・早大理工総研^B)松方正彦^{*A, B}・○薮崎佑介^A・石井真理子^A・
関根 泰^{A, B}・菊地英一^{A, B}

1. 緒言

シクロヘキサン酸化により得られるシクロヘキサノールやシクロヘキサノン、6,6-ナイロンや 6-ナイロン合成において重要な中間原料である。一般的にこれらはコバルト塩などの均一系触媒を用いた自動酸化により製造されるが、高温高压条件下で行われる、高選択性を維持するためにシクロヘキサンの転化率を4%程度に抑える必要がある、触媒と生成物の分離が高コストである、といった問題が存在する。そこで、より穏和な条件下で高選択的な不均一系触媒の開発が望まれている。我々は B-MFI を前駆体として CVD 処理により Ti を MFI に導入すると、既存の TS-1 よりもシクロヘキサン酸化に対し高活性となることを報告した¹⁾。

MFI の細孔径がシクロヘキサンの分子径に近いことから、本研究では NaOH 水溶液を用いたアルカリ処理により外表面積を増大させることでシクロヘキサン酸化に対する活性が更に向上することを期待し、B-MFI の後処理による Ti-MFI の合成法を検討した。

2. 実験方法

コロイダルシリカ、 H_3BO_3 、TPABr、NaOH を用いて、 $SiO_2 : H_3BO_3 : TPABr : NaOH : H_2O = 1.0 : 0.40 : 0.60 : 0.60 : 73$ の組成をもつ水性ゲルを得た。これをオートクレーブに仕込み、165℃で2日間結晶化を行い as-made B-MFI を合成した。as-made B-MFI を 510℃にて10h 焼成し B-MFI を得た。脱 B 処理は B-MFI 1g に対して 0.1 mol L⁻¹ 塩酸 100 mL を用い、75℃にて1h 攪拌処理を3回行った。NaOH 処理は B-MFI または脱 B-MFI 1g に対して 0.05 mol L⁻¹ NaOH aq. 100 mL を用い 60℃にて5h 攪拌処理を行い、さらに Na を除去するために脱 B 処理と同じ条件で塩酸処理を行った。TiCl₄ を 400℃に加熱したサンプルに1h 供給して、CVD 処理を行って Ti-MFI を得た。キャラクタリゼーションには、XRD、窒素吸着、FT-IR、UV-Vis、ICP、TG-DTA、FE-SEM、水蒸気吸着を用いた。

3. 結果・考察

B-MFI および脱 B-MFI をそれぞれ NaOH 処理し、生成したメソ孔やネストシラノール量を比較した。

B-MFI および脱 B-MFI をそれぞれ NaOH 処理した後のサンプルの細孔径分布を BJH 法により算出し、その結果を Fig. 1 に示す。また、B-MFI を脱 B したサンプルの測定結果も併せて示す。NaOH 処理後のサンプルには

同程度の細孔径を有するメソ孔が生成したことがわかった。これらのサンプルの TG 測定を行った際の重量減少曲線を Fig. 2 に示す。主にネストシラノールの脱水縮合によると考えられる 400℃より高温の重量減少を比較すると、B-MFI を NaOH 処理した場合は、400℃以降における重量減少は 2.45 wt% であり、脱 B-MFI とほぼ同程度であったが、脱 B-MFI を NaOH 処理すると 1.52 wt% と重量減少は小さくなった。すなわち、脱 B-MFI を NaOH 処理するとネストシラノール量が減少することが示唆された。このことは、B-MFI を NaOH 処理した場合には結晶の弱い部分から非選択的に溶解してメソ孔が生成するのに対し、脱 B-MFI を NaOH 処理した場合にはネストシラノールからも溶解が進行し、一部のネストシラノールが失われたためであると考えられる。

2 種類の NaOH 処理後のサンプルをそれぞれ CVD 処理した結果、UV-Vis スペクトルよりいずれも 230 nm 付近に吸収が現れ、Ti がネストシラノールに挿入されたことが確認された。各種サンプルについてシクロヘキサン酸化に対する活性評価を行い、併せて報告する。

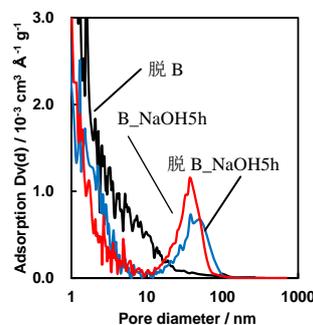


Fig. 1 細孔径分布.

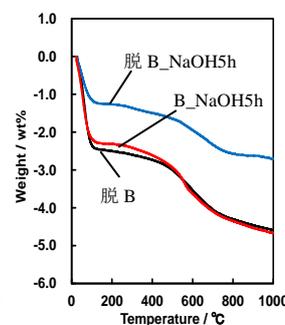


Fig. 2 重量減少曲線.

References

- 1) 松方正彦, 中嶋敬明, 関根泰, 菊地英一, 第102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, やぶさきゆうすけ, いいまりこ,

せきねやすし, きくちえいいち

鉄イオン交換ゼオライト触媒を用いたアンモニアによる NO選択還元反応

(成蹊大理工) 里川 重夫*・奥山 裕貴・浦崎 浩平・小島 紀徳

1. 緒言

トラックやバスなどの大型車には、燃焼効率の良さと強いトルクを発生できることからディーゼルエンジンが必要不可欠となっている。しかし、ディーゼル車からは大気汚染物質であるNO_xやPMといった物質が排出されてしまう。これまでに炭化水素やアンモニアを還元剤としたNO選択還元反応が検討され、最近では尿素水を還元剤として搭載し、触媒上でNO_xを還元除去するシステムの実用化が進められている。しかし、年々厳しくなっていくNO_x排出規制をクリアしていくためには、より低温でも効果を発揮するような新しい触媒技術が必要である。そこで本研究では、すでにNO_x還元除去に有効な触媒である、鉄を担持させたベータ型ゼオライトでの、調製条件による鉄の担持状態と活性との関係について検討した。

2. 実験

ベータ型ゼオライトはブードケミー触媒製のH-BEA-35を用いた。鉄イオン交換ゼオライト触媒の調製は、硝酸アンモニウム水溶液でNH₄型にイオン交換後、硝酸鉄9水和物でFe型にイオン交換し、その際イオン交換温度を20℃、50℃とすることで鉄の担持状態の異なるFe-ベータ型ゼオライトを調製した。鉄含有量はICP-AESで分析した。鉄の配位状態はUV-Visで分析した。

反応試験は常圧固定層流通式反応装置で行った。触媒0.02g、希釈剤0.2gを反応管に充填し、NO 130 ppm、NO₂ 55 ppm、NH₃ 185 ppm、O₂ 10%、H₂O 6%、N₂ バランス (NO₂/NO_x=0.30)とNO 197 ppm (NO/NO_x=1で他のガス成分は同じ)反応ガスを総流量400mL/minで流通した。触媒層温度は100~400℃とし、25℃ずつ降温し、各温度で定常状態となったガスをFT-IRで分析した。

3. 結果と考察

各サンプルの鉄含有量は1.3 wt% (20℃)、1.3 wt% (50℃)であった。XRDの結果から鉄によるベータ型ゼオライト以外のピークは見られなかった。Fig.1にUV-Vis測定結果を示す。20℃でイオン交換したものでは270nm付近に強い吸収ピークが見られ、50℃でイオン交換したものでは300~600nm付近にブロードな吸収ピークが見られ

た。イオン交換温度を変えることで鉄の担持状態を制御できることが分かった。

Fig.2に活性評価試験の結果を示す。NO/NO₂混合ガス条件では反応の立ち上がり付近にのみ差が見られ、20℃でイオン交換したものの方が活性が高かった。高温領域でもやや高活性を示した。NO/NO_x=1の条件では230℃から高温領域にかけて、20℃でイオン交換したものの方が高い活性を示した。

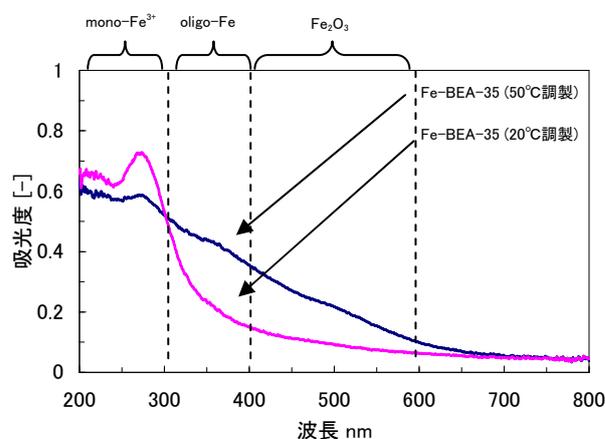


Fig.1 異なる条件で調製したFe-ベータ型ゼオライトのUV-Visスペクトル

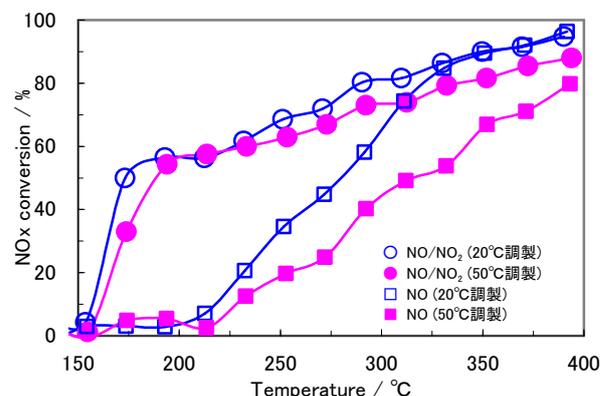


Fig.2 NO及びNO/NO₂混合ガスを用いた場合のFe-ベータ型ゼオライトのNO_x転化率

謝辞

活性評価試験では独立行政法人産業技術総合研究所新燃料自動車技術研究センターの難波哲哉博士にご指導いただきました。ここに深く感謝いたします。

* 里川重夫: satokawa@st.seikei.ac.jp 0422-37-3871 (Fax)

さとかわしげお・おくやまひろき・うらさきこうへい・こじましのり

(北大院工) ○中坂 佑太・天池 真輝・多湖 輝興・増田 隆夫*

1. 緒言

亜酸化窒素 (N_2O) は温室効果ガスの一種とされており、その地球温暖化係数は CO_2 の約 310 倍であると報告されている。さらに、 N_2O はオゾン層破壊の原因物質であると考えられている。 N_2O ガスの処理には主に高温熱分解が用いられているが、エネルギー消費量が大きいため、低温での分解プロセス開発が求められている。また、 N_2O ガスの多くは低濃度かつ水蒸気を含んだ状態で大気中に放出されていることが知られている。そこで、本研究ではイオン交換ゼオライトを用いた低濃度 N_2O 直接分解プロセス開発を目的とし、ゼオライト種、 N_2O 濃度および共存水蒸気の影響について検討した。

2. 実験

ゼオライトには BEA 型ゼオライト (Si/Al=13.5, 東ソー), MOR 型ゼオライト (Si/Al=8.85, 東ソー) を用いた。上記ゼオライトを金属硝酸塩水溶液中に加えイオン交換を行った。イオン交換後、乾燥、焼成を行い、 N_2O 直接分解反応実験に用いた。

N_2O 直接分解反応実験には固定層流通式反応器を用い、常圧、200~550°C の温度領域で反応を行った。また、反応ガスには 1.02% N_2O (アルゴンバランス) ガスに 0.7~7% の水蒸気を共存させたガスを用いた。反応器出口ガスの分析には四重極型質量分析計 (Q-MAS) を使用した。

反応温度領域における金属イオン交換ゼオライトの水の吸脱着特性を評価するため、 H_2O -TPD の測定を行った。 H_2O -TPD の測定には熱重量測定装置を用い、0.7~7% の水蒸気を含む N_2 ガス流通下、150~550°C の温度範囲において 5°C/min の昇温により測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 は水蒸気共存下における Co-BEA および Co-MOR の N_2O 直接分解活性を示す。水蒸気が共存しない場合、Co-BEA, Co-MOR とともに 250°C 付近から N_2O 分解活性が確認される。一方で、原料ガス中に水蒸気が共存すると N_2O 分解活性が低下し、水蒸気が共存しない場合と等しい転化率を得るためには約 100°C 高い温度が必要となることわかる。また、水蒸気の濃度に着目すると、 N_2O 分解活性は雰囲気ガス中の水蒸気濃度が上がるにつれて低下していることが確認される。これは、雰囲気ガス中の水蒸気分圧が上がることで、触媒への水の吸着量が増加し、活性サイトへの N_2O 吸着が阻害されているためであると考えられる。そこで、金属イオン交換ゼオライトへの水の脱着特性を評価するため、 H_2O -TPD を測定した。

Fig.2 は Co-BEA, Co-MOR それぞれの H_2O -TPD プロファイルを示す。昇温によって先ずゼオライト細孔内、外表面に物理吸着した H_2O が脱離し、次いで 300°C 以上の温度領域で活性点上に化学吸着した H_2O の脱離が進行するに伴い、 N_2O 分解活性が発現することがわかる。

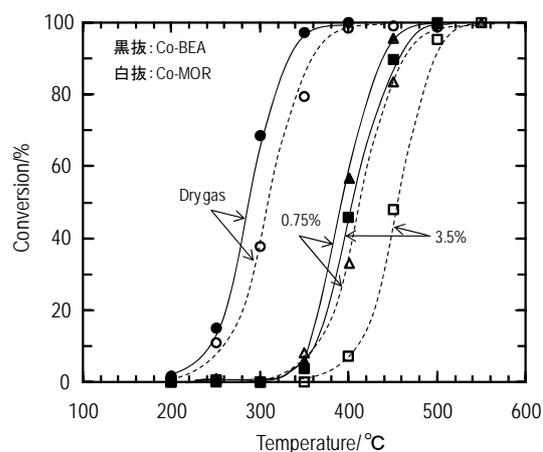


Fig.1 水蒸気共存下における Co-BEA, Co-MOR の N_2O 分解活性 (黒抜: Co-BEA, 白抜: Co-MOR)

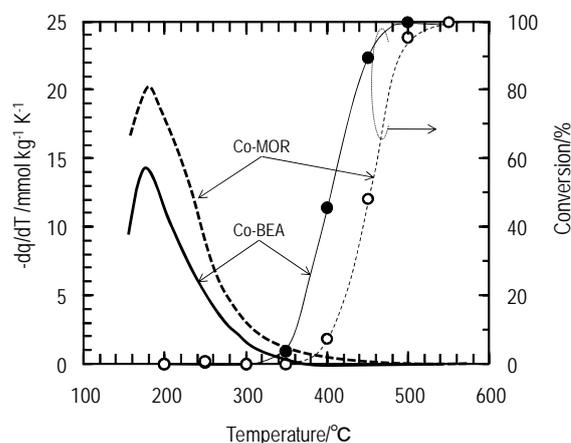


Fig.2 3.5%水蒸気共存下における Co-BEA, Co-MOR の H_2O -TPD とその時の N_2O 分解活性

*増田隆夫 Fax: 011-706-6552

E-mail: takao@eng.hokudai.ac.jp

なかさか ゆうた・あまいけ まさき・たご てるお
き・ますだ たかお

(東ソー) 高光泰之・吉田 智・小林 渉・小川 宏*

1. 緒言

揮発性有機化合物(VOC)はトルエン、ジクロロメタンなど易揮発性の有機化合物の総称である。光化学オキシダント、浮遊粒子状物質の原因になるため、大気汚染防止法により排出が規制されている。処理には吸着法や燃焼法など種々の技術が用いられるが、触媒燃焼法は助燃剤が不要のため CO₂ 排出量が少なく、また装置が小型化しやすいため注目されている。

当社ではゼオライトと白金アルミナを混合してジクロロエタンを低温で処理できる触媒を開発している[1,2]。本研究では、この触媒を用いて種々の VOC 燃焼を検討し、ゼオライト作用機構について考察した。

2. 実験

型ゼオライト(東ソー製 HSZ940HOA、SiO₂/Al₂O₃=40)の粉末と白金アルミナ粉末(Pt4wt%)を混合し、ハニカムにコートしたものを触媒とした。比較サンプルではゼオライトの代わりに アルミナを用いた。反応には常圧固定床流通式反応装置を使用し、ステップ降温法で評価した。反応ガス組成は VOC 500 ppm, O₂ 18.5%, H₂O 1.5%, N₂ balance, GHSV = 40,000 h⁻¹ とした。耐久試験は同じ組成のガスを流通させながら、触媒温度を 600 に保って行った。

3. 結果と考察

種々の VOC(芳香族、アルコール、エステル、ケトン等)で燃焼試験を実施したところ、アルコール、エステルの燃焼においてゼオライト複合触媒が高い性能を示し、転化率 50%の温度(T50)が、白金アルミナ触媒に比べて約 40 低温化した。一方、ベンゼン、トルエンの芳香族では燃焼温度は変化しなかった(図1、表1)。

低温化が観察された系で燃焼ガス成分を分析したところ、ゼオライト複合触媒では導入 VOC 以外の成分が検出された。例えば 2-プロパノール燃焼の場合はプロピレンが、酢酸エチル燃焼の場合はエタノールが、いずれも VOC が燃焼し始めるのと同じ温度域で検出される。ゼオライト複合触媒では、ゼオライト酸点が脱水・水和などの反応を触媒し VOC をより燃焼しやすい形態に変化させることで、燃焼を促進しているものと思われる。ベンゼン、トルエンではこのような酸触媒反応が進行せず、低温化効果が得られなかったものと考えられる。

これまでに報告しているジクロロエタン燃焼の低温化においても同様の機構が働いていることが確認された。ゼオライト複合触媒では脱塩酸で塩化ビニルが生成してお

り、これによって燃焼が低温化していると考えられる。

ゼオライト混合触媒の耐久性を図2に示す。600 × 200 時間の加速耐久試験後も燃焼温度は殆ど変化しなかった。

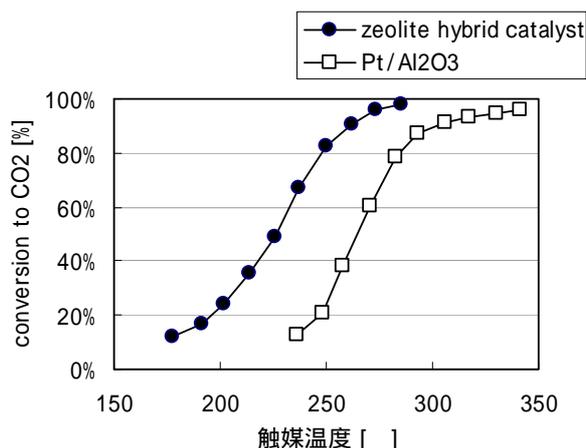


図1 酢酸エチルの燃焼曲線

表1 各種 VOC の T50 (°C)

| | ゼオライト 混合触媒 | 白金アルミナ |
|----------|---------------|--------|
| トルエン | 184 | 174 |
| 2-プロパノール | 147 | 188 |
| 酢酸エチル | 226 | 265 |
| ジクロロエタン | 322 | 400 |

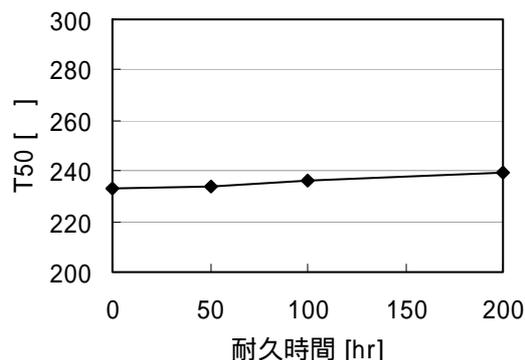


図2 酢酸エチル燃焼温度の経時変化

[1] 特許 3332024 号

[2] 東ソー研究技術報告 2005 年, p77

小川宏, hiroshi-ogawa-ak@tosoh.co.jp

たかみつやすゆき・よしださとし・こばやしわたる・おがわひろし

による不斉反応場の構築と不斉水素化触媒への応用

(千葉大院工) ○清水紘平・原 孝佳・一國伸之・島津省吾*

1. 緒言

結晶性無機層状化合物である粘土鉱物リチウムテニオライト(LiTN)は、負電荷を帯びた粘土層と Li⁺が交互に重なって層状結晶を形成し、スメクタイトより高い層電荷密度(約 3 倍)を持つ。層間の Li⁺は容易にゲストカチオンと交換可能であり、層間にインターカレーションされたゲスト分子の立体構造はホストとの静電相互作用により著しく制御される。当研究室で開発した長鎖アルキル基を有する Rh ピラー錯体は、LiTN にインターカレーションされるとアルキル側鎖をオオルトランス配座に固定することがわかっている[1]。

本研究では、新たに開発した不斉構造を有する開脚型 Rh(I)長鎖ピラー錯体をゲスト分子として粘土層間にインターカレーションすることで層間固定化触媒を合成した。長鎖アルキル基によって十分広い反応場を確保するとともに、溶液中と比較して強い立体制御を受けたアルキル基により安定な不斉場の構築が期待される。本触媒をケトン類の水素化反応に応用し、異なるサイズのアルキル鎖を持つピラー錯体の層間での立体構造が不斉認識能に及ぼす影響を調べた。

2. 実験

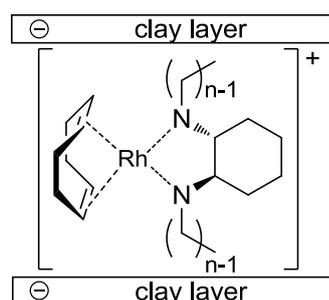


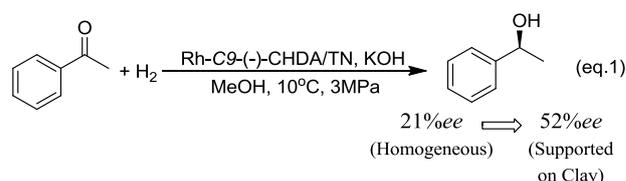
Figure 1. Rh-*C_n*(-)-CHDA/TN (*n* = 0, 4 - 16).

これを [RhCl(COD)]₂ と反応させることで不斉 Rh(I)ピラー錯体(Rh-*C_n*(-)-CHDA)を合成した。LiTN に Rh-*C_n*(-)-CHDA カチオンを導入し、層間固定化触媒(Rh-*C_n*(-)-CHDA/TN とした(Fig. 1)。

触媒反応は窒素置換した耐圧反応管に Rh 触媒、基質、KOH、methanol を加え、水素加圧下、所定の温度で行った。

3. 結果・考察

XRD によって Rh-*C_n*(-)-CHDA/TN 触媒の層間隔を測定した。導入した Rh(I)ピラー錯体のアルキル鎖長(*C*0, *C*4 - *C*16)に比例して層間隔が 0.98 - 2.78 nm の範囲で拡大し、*C*4 - *C*16 のアルキル基はほぼ等しい傾きで配向していた。



Rh-*C_n*(-)-CHDA/TN 触媒を芳香族ケトン類の水素化反応に用い、均一系の Rh(I)ピラー錯体の反応結果と比較した。10 °C における acetophenone 水素化反応結果は、*C*9 では均一系と層間固定化触媒でそれぞれ 21% ee、52% ee となり(eq. 1)、固定化触媒は著しく高いエナンチオ選択性を示した。他の炭素数を持つピラー錯体も同様の傾向を示した。反応温度を 30 °C に上昇させると、エナンチオ選択性は大幅に低下した。

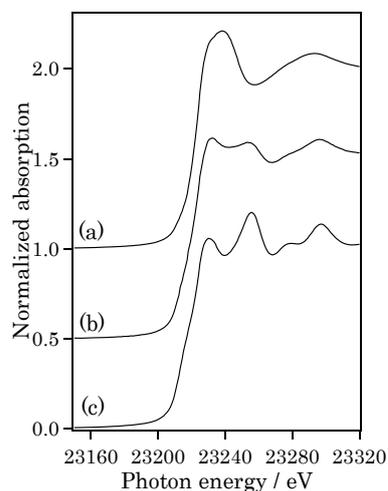


Figure 2. Rh K-edge XANES for (a) fresh Rh-*C*9, (b) recovered Rh-*C*9 and (c) Rh foil.

[1] S. Shimazu *et al.*, *Chem. Lett.*, **33**, 208 (2004).

島津省吾 E-mail : shimazu@faculty.chiba-u.jp

Tel/Fax : 043-290-3379

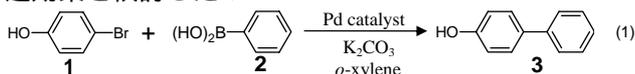
○しみず こうへい・はら たかよし・いちくに のぶゆき・しまづ しょうご

メソポーラスカーボンを触媒担体に用いた鈴木カップリング反応におけるマイクロ波の加熱効果

(横浜国大院工) 小野寺賢三・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

鈴木カップリング反応は、有機ハロゲン化合物と有機ホウ素化合物を触媒を用いてカップリングさせる反応であり、液晶材料などを製造するため工業的に極めて広く応用されている。本反応は均一系触媒の場合、Pdの残存が生成物品質に影響を与えるという問題点を有し、不均一系触媒反応への転換が望まれている。不均一系触媒反応では、マイクロ波(MW)により触媒または触媒担体を選択的に加熱できれば省エネルギーで高効率に反応を促進できると期待され、精力的な研究が近年行われている¹⁾。しかし、マイクロ波加熱における担体の選択加熱の効果については必ずしも明らかでない。本研究では、Pd担持メソポーラスカーボンを触媒としたマイクロ波照射下の鈴木カップリング反応に対する基質、溶媒、触媒担体の影響を調べ、マイクロ波での担体の選択加熱による触媒反応の促進効果を検討した。



2. 実験

Pd/CMK-3の合成

鑄型となる規則性メソポーラスシリカ SBA-15 に、スクロースを溶解した硫酸水溶液を滴下しながら浸み込ませていき、100 °C 次いで 160 °C で加熱乾燥を行った。以上の操作をもう一度行い得られた固体試料を減圧下 950 °C で炭化後、フッ酸でシリカを除去し、CMK-3 を得た。Pd の含浸担持には次のような蒸発乾固法を用いた。パラジウムアセチルアセトナート (Pd(acac)₂) のアセトン溶液 (1.3 mM) を所定量ガラスピンに採取し、担体となる CMK-3 を 500 mg 加え、室温で 4 h 攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残渣を 100°C のオープンで一晩乾燥して Pd/CMK-3 を得た。

反応操作

式(1)に示すカップリング反応の手順を示す。20 ml ナスフラスコに *p*-bromophenol (1, 2.5 mmol), phenylboronic acid (2, 3.75 mmol), K₂CO₃ (5.0 mmol), 溶媒として *o*-xylene (5.0 ml) を順次加え、室温で数分間攪拌した。続いて担持 Pd 触媒または Pd(acac)₂ の *o*-xylene 溶液を所定量加え、還流管を取り付けた後に系内を Ar 置換し、マイクロ波加熱装置 (Discover, 2.45 GHz, CEM 社) で攪拌しながら 50W 出力のマイクロ波加熱下、反応液を 140 °C まで昇温させた。

3. 結果と考察

マイクロ波の選択加熱効果の検証のために、均一系触媒である Pd(acac)₂ と不均一系触媒である Pd/CMK-3 による鈴木カップリング反応における触媒活性評価を行った。Fig. 1 に示すように、不均一系触媒である Pd/CMK-3 の方が高い収率で目的生成物 3 を与えた。マイクロ波によって触媒担体が溶媒よりも選択的に加熱され、担体表面の Pd が溶媒温度よりも高い温度にさらされたために、Pd 上での触媒反応が促進されたと考えられる。一方、均一系の触媒反応では Pd は溶媒と同じ温度にさらされているので触媒活性は低くなったと推測した。

次に加熱方法の違いによる生成物の収率比較を行った。Fig. 2 に示すように、oil bath 加熱よりもマイクロ波加熱で触媒反応を行った方が、どの反応時間でも高い収率が得られた。Oil bath 加熱ではナスフラスコの内壁から溶媒への熱移動により液温が上昇するのに対し、マイクロ波加熱ではマイクロ波吸収能が高い炭素体である CMK-3 が選択的に加熱されることで、CMK-3 表面にある Pd 上での触媒反応が促進されたものと考えられる。

本研究は 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の下で実施した。

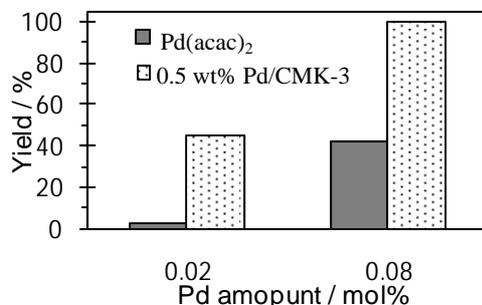


Fig. 1 MW 加熱による Pd/CMK-3 と Pd(acac)₂ の触媒性能評価

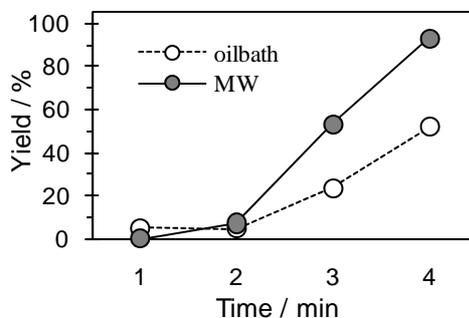


Fig. 2 加熱方法の違いによる収率の比較

- 1) C.O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6250 (2004)
 2) S. Jun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10712 (2000)

*窪田好浩, e-mail: kubota@ynu.ac.jp

おのでらけんぞう, いながきさとし, くぼたよしひろ

(東工大応セラ研^A・産総研^B・KAST^C) 菅沼学史^A・○中島清隆^A・
北野政明^A・林繁信^B・原亨和^{*,A,C}

1. 緒言

硫酸に代表される均一系酸は化学工業プロセスで広く利用されているが、反応基質と触媒の分離が困難であるため一般的には中和処理を必要とし、触媒は再利用できない酸廃棄物となる。一方、固体酸触媒は中和を必要とせず分離・回収でき繰り返し使用できるため、高活性な不均一系酸の開発は廃棄物の生成しない環境低負荷型プロセスの開発に有用である。

グルコースやセルロースを炭化・スルホン化して得られたカーボン固体酸は、エステル化や加水分解などの工業的に重要な酸触媒反応に高活性を示すことを見出した。カーボン固体酸の高活性は反応基質を骨格内に取り込んでスルホ基へ効率良くアクセスできるためであり、高密度固定したスルホ基、柔軟なカーボン骨格、および骨格内に存在する親水性官能基が寄与している¹。一方、カーボン固体酸は表面積が小さく (<2 m²·g⁻¹)、バルク内部に取り込めない疎水性基質の反応では外表面に存在するスルホ基しか利用できないため、その触媒活性は低い。疎水性基質の触媒反応でも有効なカーボン固体酸を開発するには、高表面積なポーラスカーボンにスルホ基を導入する方法が有効であると考えた。本研究では、レゾルシノール樹脂を炭化処理して得られるメソポーラスカーボン²をスルホン化処理してカーボン固体酸を合成し、疎水性基質に対する触媒活性を検討した。

2. 実験

【メソポーラスカーボン固体酸の合成】

レゾルシノール・ホルムアルデヒド・炭酸ナトリウム (1:2:0.005) を水に溶解させて熟成処理 (室温, 3 日間; 353 K, 8 時間) しゲル化を進行させた。得られたゲルを微粉碎し、*t*-ブタノールによる溶媒置換 (323 K, 3 時間) とその後の減圧乾燥を経てレゾルシノール (RF) 樹脂を得た。RF 樹脂を 523 K で 2 時間および 573 ~ 973 K で 2 時間の炭化処理によりカーボン前駆体を合成した²。カーボン前駆体を発煙硫酸中 353 K で 10 時間攪拌してスルホン化し、カーボン固体酸を調製した。合成した試料は炭化温度に基づいて RF-573, RF-673, RF-773, RF-973 と表記した。

【酸触媒反応】

カーボン固体酸の触媒性能は α -メチルスチレン (AMS) 二量化反応によって調べた。反応は AMS (3.3 mL), クメン (31.3 mL), 触媒 (0.20 g) を 308 K で 16 時間攪拌して行い、生成物をガスクロマトグラフィーによって定量した。

3. 結果および考察

Raman および XRD 測定の結果から、合成した試料は 1 nm 程度のグラフェンシートがランダムに積層したアモルファスカーボンであることがわかった。図 1 には、原料の RF 樹脂およびカーボン固体酸の ¹³C CP/MAS NMR スペクトルを示す。RF-573 と RF-673 のスペクトルは原料の RF 樹脂とほぼ同様のパターンを示しており、100-140 ppm のブロードなシグナル (2-4) は RF 樹脂を構成する芳香族炭化水素、152 ppm のシグナル (1) はフェノール性水酸基が結合した芳香環炭素、24-30 ppm のブロードなシグナル (5,6) はメチレン基、および 15 ppm のシグナルはメチル基に帰属される。よって、温和な炭化条件では炭化が進行せずに原料である樹脂の基本骨格が残っており、RF-573 と RF-673 は RF 樹脂と多環式芳香族炭化水素の混合物であると考えられる。一方、高温炭化した試料では樹脂骨格のシグナルは消失しグラフェンシートに帰属されるシグナル (125 ppm) が見られており、炭化の進行が確認された。RF-773 および RF-973 は主にグラフェンシートで構成されており、RF-773 にはフェノール性水酸基 (1) の存在が確認された。また、FT-IR の測定結果から、いずれの試料もスルホ基が導入されていることが分かった。

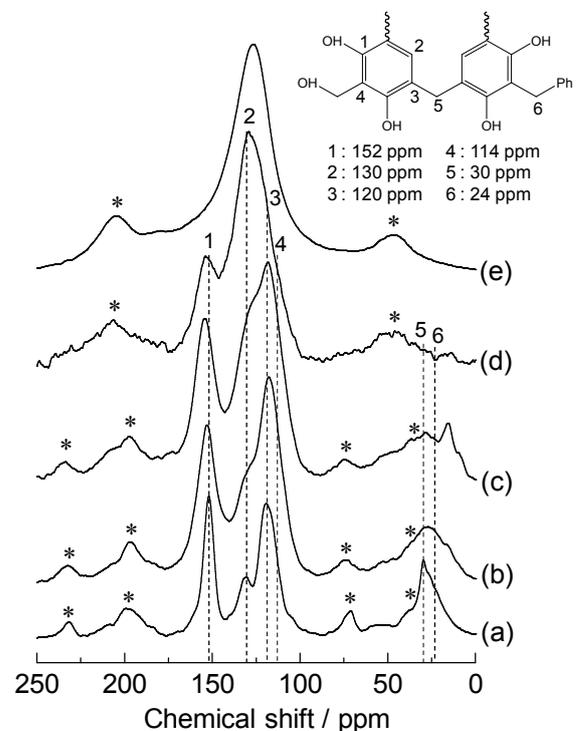


図 1 スルホン化したポーラスカーボンの ¹³C CP/MAS NMR スペクトル (a)RF 樹脂, (b)RF-573, (c)RF-673, (d)RF-773, (e)RF-973

図2には、カーボン固体酸の窒素吸着等温線(A)と細孔径分布曲線(B)を示す。RF-773とRF-973の等温線はH1型のヒステリシスをもつIV型であり、メソ細孔体であることを示している³。細孔径分布曲線より、RF-773は8.5 nm、RF-973は5.0 nmの均一サイズのメソ孔を有する。一方、低温炭化試料(RF-573, RF-673)は表面積が小さく、バルク体に近い構造体であることがわかった。カーボン前駆体はすべてが高表面積を有するメソ多孔体であるため、低温炭化試料ではスルホン化過程で細孔構造が崩壊したと考えられる。

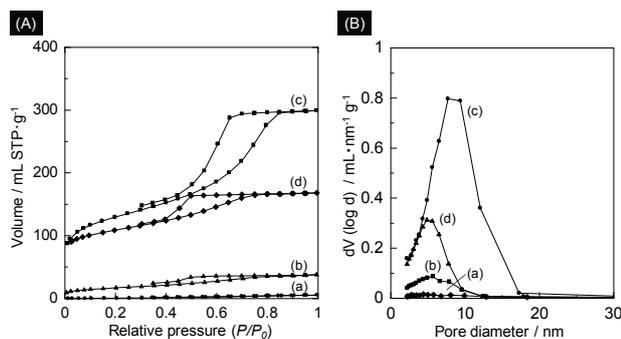


図1 スルホン化したポーラスカーボンの¹³C CP/MAS NMR スペクトル (a)RF樹脂, (b)RF-573, (c)RF-673, (d)RF-773, (e)RF-973

表1には固体酸触媒の表面積、スルホ基量、フェノール性水酸基量、およびAMS二量化反応の結果を示す。AMS二量化反応では、目的物の不飽和二量体と副生成物の飽和二量体が生成する。不飽和二量体はABS樹脂やSBRの製造で連鎖移動剤や重合調整剤に利用される工業的に重要な化合物である。本研究では、比較触媒にNafion SAC-13, Nafion NR-50, Amberlyst-15、およびセルロースから合成したカーボン固体酸(CAC)を用いた。CAC, RF-573, RF-673、およびNafion NR-50は表面積が小さく外表面の僅かなスルホ基しか反応に利用できないため、本反応に活性を示さない。Nafion SAC-13とAmberlyst-15は表面積が高く、AMS転化率が高い。しかし、不飽和二量体の選択率はそれぞれ59%と8%であり、生成した不飽和二量

体は逐次的に分子内アルキル化によって副生成物の飽和二量体へ変換されることが分かった。一方、高表面積であるRF-773は高い転化率を示し、不飽和選択率は99%以上であった。一般的に、アルキル化反応は極性溶媒中で抑制されることが分かっている⁴。RF-773の高選択性は、骨格内に存在するフェノール性水酸基が分子内アルキル化反応を抑制するため、生成した不飽和二量体が安定に存在できるためである。RF-973は高表面積および有効なスルホ基量を有するカーボン触媒であるが、本反応に対して触媒活性を示さなかった。TMPOをプローブ分子とした固体³¹P NMR測定により、RF-973のスルホ基は反応気質がアクセスできない骨格内部に存在するため、触媒活性を示さなかったと考えられる。

4. 結論

773 Kで炭化したRF樹脂をスルホン化して得られた高表面積を有するメソポーラスカーボン固体酸が合成できた。得られたカーボン固体酸は疎水性基質であるAMS二量化反応に対して高い触媒活性を示し、疎水性基質がアクセス可能なスルホ基が形成できたと考えられる。また、カーボン固体酸の高い不飽和二量体選択性は共存するフェノール性水酸基により分子内アルキル化が抑制されたためである。

参考文献

- 1) M. Kitano, D. Yamaguchi, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *Langmuir*, **25**, 5068 (2009)
- 2) S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Adv. Mater.*, **15**, 101 (2003)
- 3) M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **13**, 3169 (2001)
- 4) A. F. Cockerill, in *Chemical Kinetics* vol. 9 (Eds: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Elsevier Science, Amsterdam 1972, p.240.

原亨和, Fax; 045-924-5381, e-mail; mhara@mssl.titech.ac.jp
 すがぬま さとし・なかじま きよたか・きたの まさあき・はやし しげのぶ・はら みちかず

表1 固体酸触媒の表面積、スルホ基量、フェノール性水酸基量、およびAMS二量化反応における触媒性能

| | surface area / m ² ·g ⁻¹ | The amount of SO ₃ H groups ^a / mmol g ⁻¹ | The amount of Phenolic OH groups ^b / mmol g ⁻¹ | AMS dimerization ^c | |
|------------------|---|---|---|-------------------------------|-------------------------|
| | | | | conv. / % | selec. ^d / % |
| RF-573 | < 1 | 1.5 | 4.7 | 0 | 0 |
| RF-673 | 59 | 1.7 | 3.0 | 4.4 | > 99 |
| RF-773 | 433 | 0.9 | 2.0 | 86 | > 99 |
| RF-973 | 361 | 0.3 | 0.8 | 0 | 0 |
| CAC ^e | < 1 | 1.5 | 5.4 | 0 | 0 |
| Nafion NR-50 | < 1 | 0.9 | — | 4.7 | 93 |
| Nafion SAC-13 | 344 | 0.1 | — | > 99 | 59 |
| Amberlyst-15 | 50 | 4.9 | — | > 99 | 8 |

^a elemental analysis. ^b cation-exchange analysis. ^c condition of reaction: catalyst, 0.20 g; α -methylstyrene, 3.3 mL; cumene, 31.32 mL; 308 K; 16 h. ^d Selectivity for unsaturated dimers. ^e cellulose-derived solid acid (condition of synthesis: carbonization; 400 °C 1 h, sulfonation; 80 °C 10 h).

(阪大院工) ○亀川 孝・鈴木紀彦・山下弘巳*

1. 緒言

近年、球状の高分子や酸化物微粒子の利用が注目を集めている。これら粒子が熱・化学処理により除去可能であることに着目し、そのユニークな構造を活かした鋳型材料としての利用も検討されている。

一方で、遷移金属酸化物を孤立高分散な状態でゼオライトやメソ多孔性シリカの細孔骨格内に組み込むことで調製されるシングルサイト触媒・光触媒は、バルク酸化物とは異なる特異な反応性を示すことが知られている。

本研究では、シングルサイト触媒活性点として四配位構造のチタン酸化物種を含有したメソ多孔性シリカ(Ti-MS)、およびポリメタクリル酸メチル(PMMA)球状粒子を鋳型としてTi-MSにマクロ細孔構造を導入したマクロ・メソ二元多孔性シリカ(Ti-MMS)を調製した。それらのキャラクタリゼーションを行うと共に、マクロ細孔構造の有無による触媒反応性の差異について比較検討を行った。

2. 実験

鋳型に用いる PMMA 球状粒子は、開始剤に 2,2'-azobis(2-methylpropionamide)dihydrochloride を用い、メタクリル酸メチルを水中、353 K にて重合させることで合成した。Ti-MMS は $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ (Si 源)、 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (Ti 源)、トリメチルステアリアルアンモニウムクロリド (メソ細孔構造のテンプレート)、HCl、EtOH、および水を混合した前駆体溶液(Si/Ti=200)を PMMA 球状粒子の集合体に滴下・浸透させ、298 K で 12 h 乾燥させた後、823 K で焼成することで調製した。Ti-MS は同じ前駆体溶液を 298 K にて乾燥後、823 K で焼成することで調製した。キャラクタリゼーションは、SEM、TEM、XRD、XAFS、UV-vis、窒素吸脱着測定により行った。触媒反応活性は、分子鎖長の異なる α -オレフィンのエポキシ化反応により評価した。

3. 結果と考察

調製した PMMA 球状粒子の SEM 像を Fig.1(a)に示す。直径が約 400 nm であり、整形後に鋳型として用いた。PMMA 球状粒子の集合体を鋳型として調製した Ti-MMS では、粒子全体に規則的なマクロ細孔構造が観測でき、その大きさは、用いた PMMA 球状粒子のサイズに良い対応を示した(Fig. 1(b,c))。これに対し、Ti-MS は平滑な表面構造を有するかさ高い粒子であることがわかった(Fig. 1(d))。TEM 測定より、Ti-MMS は階層的なマクロ細孔構造を有し、マクロ細孔を隔てる壁

がメソ多孔性シリカにより構成されていることが確認できた。また、Ti-MS および Ti-MMS の表面積は順に 972、1053 m^2/g であった。

UV-vis 測定において、 O^{2-} から Ti^{4+} への電荷移動に基づく吸収ピークが 210 nm 付近に観測され、四配位構造を有する Ti 酸化物種がシリカ細孔骨格内に組み込まれていることが示唆された。

Fig. 2 に *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP)を酸化剤とする α -オレフィンのエポキシ化反応の結果を示す。いずれの系においても Ti-MMS の方が Ti-MS に比べ、高い触媒活性を示し、その差は、 α -オレフィンの分子鎖が長くなるにつれ大きくなった。これは、マクロ細孔構造の構築がメソ多孔性シリカの微細化を伴い、サイズの大きな分子のスムーズな拡散が実現されたことに起因すると考えている。これらの詳細について報告する。

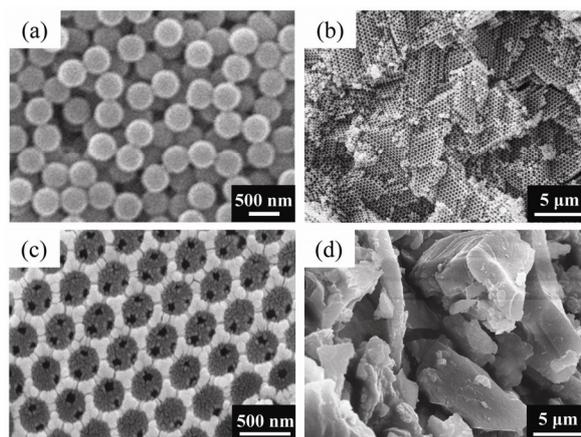


Fig. 1 SEM images of (a) PMMA microspheres, (b,c) Ti-MMS and (d) Ti-MS.

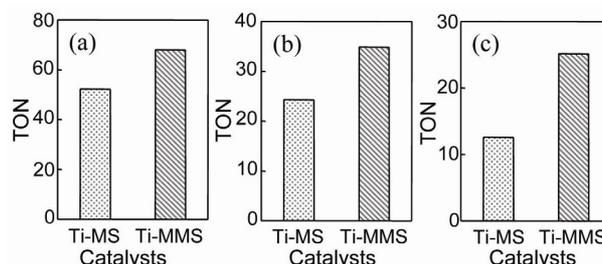


Fig. 2 The epoxidation of (a) 1-octene, (b) 1-dodecene and (c) 1-hexadecene by TBHP on Ti-MS and Ti-MMS (Reaction time: 24 h, Catalyst: 50 mg).

*山下弘巳 Fax&Tel: 06-6879-7457

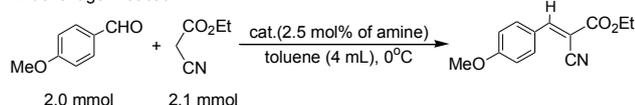
E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp
かめがわたかし、すずきのりひこ、やましたひろみ

(岐阜大工) ○小村 賢一*・三島 雄太・谷中 佑規・瀬瀬 守

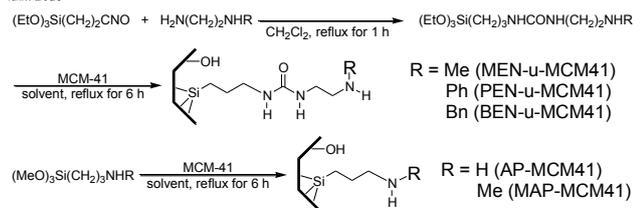
1. 緒言

有機合成反応において、炭素-炭素結合生成反応は酸化・還元反応に並び非常に重要な反応である。それらの多くは塩基触媒を利用していることから、近年、グリーンケミストリーを志向した固体塩基触媒反応への研究が盛んである。中でも、シリカ表面に市販のアミン含有シランカップリング剤を用いて固定化した触媒に関する研究が数多く検討されている。興味深いことに、メソポーラスシリカを担体として用いると、非常に高活性な触媒を得ることができると知られており、その理由は、酸性的性質のシラノールプロトンと有機アミンとの酸-塩基協奏的作用と考えられている。近年、Asefa らは有機アミン固定化条件を極性溶媒にすることで、効果的に酸-塩基協奏作用を引き出せることを報告している。¹ また、本倉らはアルミノシリケート由来の酸点とアミンを複合することで、高活性な固体触媒反応を達成している。² 本研究では、水素結合を介したカルボニル基の活性化による触媒性能の向上に期待して、新たにウレア基を導入した有機アミン固定化触媒を調製し、Knoevenagel 反応をモデル反応として、触媒性能についての検討を行った。

Knoevenagel Reaction



触媒調製



2. 実験

今回、メソポーラスシリカとして MCM-41 を用いた。³ 固定化は、市販の 3-(trimethoxysilyl)propylisocyanate と *N*-methylethylenediamine を塩化メチレン中加熱還流 1 時間した後、溶媒をトルエン（または IPA）に交換して MCM-41 を加え、加熱還流を 6 時間行った。濾過・乾燥してウレア基とメチルアミノエチルを有する MCM-41 (MEN-u-MCM41) 触媒を調製した。また、窒素置換基の異なる触媒についても、*N*-phenylethylenediamine, *N*-benzylethylenediamine を用いて、同様の手法で調製した (PEN-u-MCM41, BEN-u-MCM41)。一方、ウレア基を持たない触媒 (AP-MCM41, MAP-MCM41) については、

上記のように市販のシランカップリング剤を用いて調製した。Knoevenagel 反応は、*p*-anisaldehyde とシアノ酢酸エチルを用いてトルエン中で行い収率は GC により決定した。

3. 結果と考察

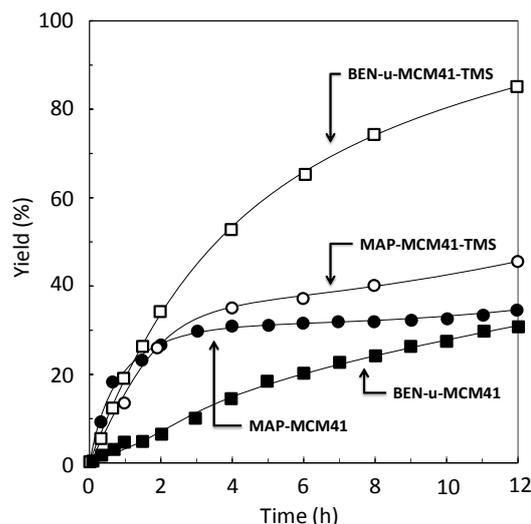


Fig. 1 有機アミン固定化 MCM41 触媒を用いた Knoevenagel 反応の経時変化の図

Fig. 1 に MAP-MCM41 および BEN-u-MCM41 を触媒とした Knoevenagel 反応の経時変化を示す。ウレア基を持たない MAP-MCM41 触媒は、反応初期の立ち上がりが早いですが、12 時間後では BEN-u-MCM41 とあまり生成物の収率に差がないことが分かる。この結果を見る限り、ウレア基導入による触媒性の向上は認められなかった。しかし、興味深いことに、トリメチルシリル基で表面シラノールをエンドキャップすると、ウレア基を有する BEN-u-MCM41-TMS の触媒性能が顕著に向上したのに対して、MAP-MCM41-TMS はそれほどの上は認められなかった。これは固体表面の疎水場の向上による有機基質と触媒との相互作用が有利に働いたと同時に、ウレア基による活性化が寄与したと考えられる。

<参考文献>

1. K. K. Sharma, T. Asefa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 2879-2882 (2007).
2. K. Motokura, M. Tada, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9230-9235 (2008).
3. H. -P. Lin, S. Cheng, C. -Y. Mou, *Micropor. Mater.*, **10**, 111-121 (1997).

*小村 賢一 E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

○こむらけんいち・みしまゆうた・たになかゆうき・こうけつまる

有機シラン二量体によるメソポーラスシリカの修飾及び アミノプロピル基の配向制御

(横浜国大院工) ○小泉輝明・吉武英昭*

1. 緒言

メソポーラスシリカ細孔表面へのグラフト法による有機官能基の導入には、2 つ以上の有機官能基を近接させる方法、一定距離を保つ方法が報告されている。本研究では新たなナノレベルでの構造制御法として有機官能基の配向に注目し、2 つのアミノプロピル基の配向をジアルデヒドの異性体由来するジイミノシランの構造により制御した。さらに配向の異なるアミノプロピル基の化学反応性の相異を検討した。

2. 実験方法

ベンゼンのアルデヒド二置換体(o, m, p 体)と APTES(3-アミノプロピルトリエトキシシラン)の反応生成物と SBA-15 をトルエン中で混合し、室温で 1 時間攪拌後、120°C で 20 時間反応させ、ジイミノ修飾メソポーラスシリカを合成した。この固体に酸性エタノール溶液を加えて、80°C で 1 時間攪拌、濾過後アンモニア水で洗浄し、配向制御アミノプロピル基修飾 SBA-15 を得た。

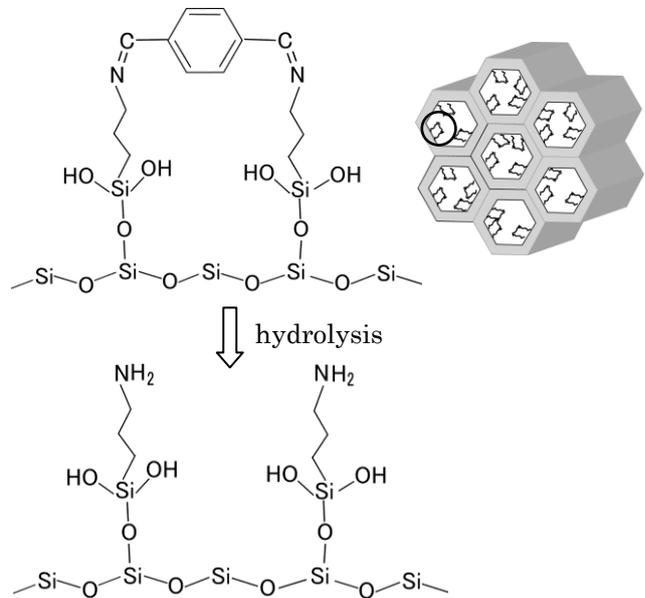
イソフタルアルデヒド(m 体)またはテレフタルアルデヒド(p 体)の吸着実験はトルエン溶液中、室温で 12 時間攪拌して行った。

3. 結果

ジアルデヒドの m 体を使用して合成した配向制御アミノプロピル基修飾メソポーラスシリカである (m)-N-SBA-15 と、p 体を使用して合成した (p)-N-SBA-15 を吸着剤として行った、イソフタルアルデヒド(m 体)とテレフタルアルデヒド(p 体)の吸着実験結果を Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。

(m)-N-SBA-15 と (p)-N-SBA-15 の最大吸着量はどちらも m 体の方が大きくなったが、2 mmol/L 以下の濃度では m 体よりも p 体の吸着量が大きかった。

(m)-N-SBA-15 と (p)-N-SBA-15 の Langmuir 吸着平衡定数の比 (m)-N-SBA-15/(p)-N-SBA-15 は、m 体、p 体共に 1.8 となり、2 種の吸着種、吸着剤の選択性に顕著な差は見られなかった。一方、飽和吸着量の比 (m)-N-SBA-15/(p)-N-SBA-15 は m 体が 1.4、p 体が 1.2 であった。



Scheme 1 preparation of functionalized SBA-15

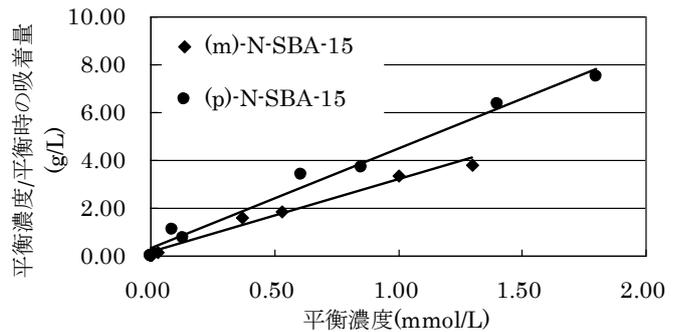


Fig. 1 Langmuir plot for m-C₆H₄(CHO)₂

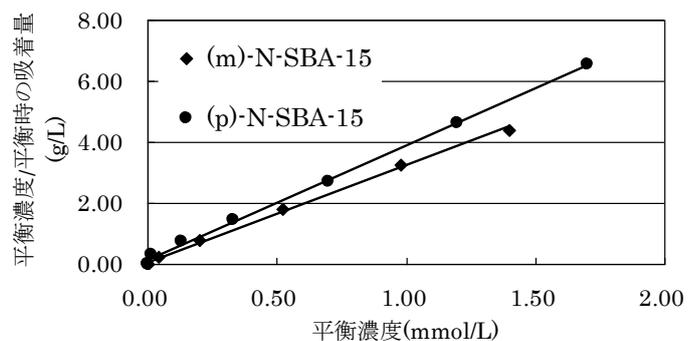


Fig. 2 Langmuir plot for p-C₆H₄(CHO)₂

吉武英昭 e-mail:yos@ynu.ac.jp

○こいずみてるあき・よしたけひであき

修飾メソポーラスシリカ上の遷移金属カチオンの配位有機
 基数の制御とオキシアニオン吸着特性の検討

(横浜国大院工) ○大塚 亮・吉武 英昭*

1. 緒言

メソポーラスシリカ上にグラフトしたアミノ基に配位した遷移金属イオンはオキシアニオン(XO_4^{m-} , $X=Cr, As, Se, Mo, etc.$)と強い親和性を示すことが報告されているが、金属イオンに配位するアミノ基の数は統計分布をなしていると考えられる。さらに吸着点の局所構造は吸着特性に大きな影響を及ぼすのでその最適化は、吸着剤の性能向上に不可欠である。

本研究では、予めアミノアルキルシランと Fe(III), Cu(II)などのカチオンを共存させ、配位結合を形成した後、メソポーラスシリカにグラフトすることにより、吸着点の配位数を制御し、セレン酸の吸着特性にどのような違いが見い出せるか検討した。

2. 実験方法

トルエン溶媒中に金属塩($CuCl_2 \cdot 2H_2O, FeCl_3 \cdot 6H_2O$)と MCM-41 を入れ攪拌し十分に分散させ、その後、金属とジアミノ基を持つ N-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン(AeAPTES), $[NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]$ を Fe : AeAPTES=1:1, 1:2, 1:3、また Cu : AeAPTES=1:1, 1:2 となるように混合し、120 °Cに昇温、シリカ表面に固定した。

構造解析は XRD、窒素吸着、ESR、CHN 元素分析、SEM-EDX を用いて行った。

吸着実験は 10 ml のセレン酸イオン水溶液に、吸着剤 0.050 g 入れ 10 h 行った。上澄み液はろ過、ICP-AES で濃度を決定することによって吸着量を求めた。

3. 結果

窒素吸着の結果を表にまとめた。金属の種類にかかわらず配位子の量が増えると、比表面積、細孔体積の減少が見られる。これは配位子が増えると錯体の体積が大きくなり、細孔閉塞が起こりやすくなるためだと考えられる。

Fe(III)を中心金属元素とした場合の吸着等温線は図 1 のようになった。Fe : AeAPTES=1 : 2 のものは Fe : AeAPTES=1:1, 1:3 の吸着剤と比べ 2 倍の吸着容量を示した。前者では Fe(III)イオン 1 個あたりセレン酸が 2 個結合したのに対して、後者では 1 個結合した。

また、Cu(II)イオンの場合の吸着等温線は図 2 のようになり、Cu : AeAPTES=1 : 2 の飽和吸着量は Cu : AeAPTES=1 : 1 の約 2 倍になった。前者は Se/Cu=1,

後者は Se/Cu=0.5 の量論にほぼ一致している。

表 1 窒素吸着の結果

| | 比表面積 (m ² /g) | 細孔容積 (cc/g) | 細孔径 (nm) |
|-----------------|--------------------------|-------------|----------|
| MCM-41 | 1233 | 1.23 | 2.6 |
| Fe:AeAPTES =1:1 | 948 | 0.76 | 2.6 |
| Fe:AeAPTES =1:2 | 711 | 0.46 | 2.4 |
| Fe:AeAPTES =1:3 | 117 | 0.087 | 1.2 |
| Cu:AeAPTES =1:1 | 930 | 0.53 | 2.5 |
| Cu:AeAPTES =1:2 | 339 | 0.21 | 2.3 |

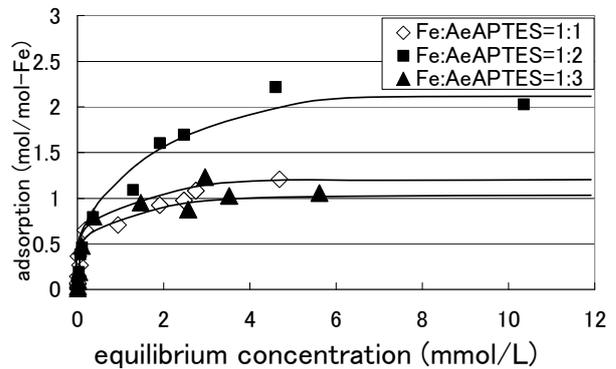


図 1 Fe(III)錯体吸着剤の吸着等温線

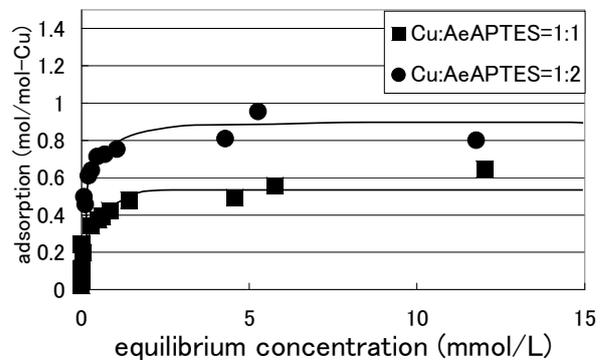


図 2 銅(II)錯体修飾吸着剤の吸着等温線

吉武 英昭 E-mail:yos@ynu.ac.jp

○おおつか りょう・よしただけひであき*