

# 電子線アシスト型触媒反応の可能性

(島根県産業技術センター) ○<sup>たじま</sup>田島 <sup>まさひろ</sup>政弘

## 1. はじめに

現行のクメン法によるフェノールの合成は、多段階反応であり、アセトンの副生など多くの問題を抱えているため、高選択的にフェノールを生成するシンプルなプロセスの開発が期待されている。本研究では、電子線照射下、過酸化水素を酸化剤とし、触媒存在下、ベンゼンからフェノールが生成できることを見出したので報告する。

## 2. 実験

固体触媒は、酸化チタン(石原産業製 ST-01)または USY ゼオライト(東ソー製 HSZ-350HUA)に貴金属を担持した触媒、および  $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$  触媒を使用した。また、均一触媒として、酢酸コバルトを使用した。

ベンゼンの酸化反応の基本反応液は、純水 80ml、ベンゼン 5ml および 30%過酸化水素水 5ml を酢酸で 200ml にメスアップして調製した。電子線アシスト型触媒反応のバッチ反応は、基本反応液 20ml および触媒 20mg をねじ口瓶に封入した後、常温・常圧で電子線処理(原子燃料工業: 10MeV, 90kGy)をおこなった。また、電子線アシスト型マイクロリアクター反応は、流路に触媒を固定化後、基本反応液を流通させながら、常温・常圧で電子線(110keV, 150  $\mu\text{A}$ )を照射した。反応後の液の分析は、GC-MS およびガスクロマトグラフにより定性・定量分析を行った。

## 3. 結果と考察

表 1 にバッチ処理での各触媒によるベンゼンのフェノール等への転化率を示す。触媒が存在しない場合、フェノールは生成しないことから、触媒がフェノール生成に必要であることがわかる。また、USY ゼオライトと酸化チタンを担体とした場合、Au および Pt では、活性名担体が異なったが、Au-Ru および Pt-Ru 合金については、両担体で活性が高かった。

次に、 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$  および酢酸コバルト触媒では、フェノールへの転化率はさらに高くなり、Co がベンゼンの部分酸化の効率を高めることが確認された。また、 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$  では、ビフェニルおよびベンゾキノンがほとんど生成しないのに対して、酢酸コバルトでは、ビフェニルおよびベンゾキノンが多く生成し、フェノールがさらに酸化されることが確認された。

次に、図 2 に電子線アシスト型マイクロリアクターによるベンゼン酸化反応の結果を示す。この装置は、マイクロリアクターの流路部に電子線が照射できる構造になっており、光や熱の代わりに、電子線により触媒および分子の活性化を行うことができる。このマイクロリアクターでは、無触媒の場合でもフェノールが生成したが、流路に使用しているステンレスが触媒となった可能性がある。また、バッチ処理で性能がよかった均一触媒の酢酸コバルトは、マイクロリアクターでは、フェノールよりビフェニル

の生成が多い効果となった。しかし、 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$  は、フェノールへの選択率が高く、有望であった。また、マイクロリアクターでは、USY ゼオライトに較べて酸化チタン担体の方が活性が高かったが、この原因については、今後の検討が必要である。

図 2 の結果は、滞在時間が 2 秒と少ないためにフェノールへの転化率が低かったと思われる、滞在時間を 4 秒にすることで、 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$  触媒でフェノールへの転化率が 2%を超えることを確認している。

以上、電子線アシスト型マイクロリアクターにより、触媒および過酸化水素によるベンゼンの部分酸化反応が、常温・常圧で進行することが確認できた。

表 1 バッチ処理による各触媒のベンゼンのフェノールへの転化率の関係(電子線照射線量 90kGy)

触媒	ベンゼン転化率(%)		
	フェノール	ビフェニル	ベンゾキン
無触媒	0.04	0.73	0.00
1wt%Au/USY	0.21	0.82	0.00
1wt%Pt/USY	1.73	0.68	0.06
Au-Ru/USY	1.82	0.22	0.03
Pt-Ru/USY	1.64	0.30	0.05
0.5wt%Au/TiO2	1.44	0.70	0.00
1wt%Pt/TiO2	0.72	0.69	0.00
1wt%Ag/TiO2	1.56	0.68	0.00
Au-Ru/TiO2	1.92	0.42	0.16
Pt-Ru/TiO2	1.93	0.47	0.15
Au/Co3O4	2.73	0.03	0.00
Co(CH3COOH)2	3.47	0.40	1.71

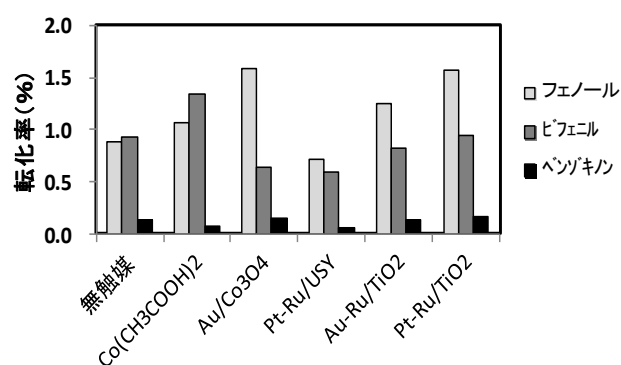


図 2 電子線アシスト型マイクロリアクターによる各触媒のベンゼンのフェノールへの転化率の関係(流量: 0.05ml/min、滞在時間 2 秒)

\* 田島 政弘 FAX: 0852-60-5135  
E-Mail: tajima-masahiro@pref.shimane.lg.jp  
たじままさひろ

# Ni-SBA-15触媒を用いたCO<sub>2</sub>のCO変換特性

(国立環境研) 〇魯保旺・川本克也

## 1. 緒言

有用化合物への変換をめざし、温室効果ガス二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を炭素源とした各種化合物の合成研究が活発に行われている。逆水性ガスシフト(RWGS)反応により有機化学工業の原料として重要な一酸化炭素を、水素でCO<sub>2</sub>を還元して合成することができる。銅、鉄、ニッケル(Ni)は逆シフト触媒としてRWGS反応に有効であるが、担体の影響はまだ不明である。そこで、筆者らは高密度かつ規則性を持つNi-SBA-15触媒を直接合成した。この触媒を用い、温度、触媒量およびH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>比などの条件を変化させてCO<sub>2</sub>のCO変換特性を明らかにし、CO<sub>2</sub>が高転換率かつ選択率でCOに変換されることを見出した。

## 2. 実験

NiO/SBA-15 合成はシリカ源として TMOS、界面活性剤として P123、Ni 源として Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および蒸留水より調製した所定のモル組成の出発水性混合物を攪拌下 60 °C で沈殿させた後、直ちに 100 °C のオイルバスにおいて一晩静置し、150 °C で 5 時間乾燥を行った。その後 500 °C で 10 時間焼成してから 800 °C で 2 焼成を行った。得られた生成物のキャラクタリゼーションは XRD、N<sub>2</sub> 吸着により行った。

窒素と H<sub>2</sub> (10 ml/min+40 ml/min) の混合ガスを用い 900 °C で触媒を 2 時間還元した後、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> の混合ガスの RWGS 反応を各種温度で行った。GC-TCD を用いて生成したガスを分析することにより、CO<sub>2</sub> ガスの転換率と CO 選択率を求めた。

## 3. 結果と考察

得られた生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。小角度 XRD パターンにより、SBA-15 の(100)、(110)と(200)面に帰属する三つのピークが観測された。一方、高角度の XRD パターンにより、NiO に帰属するピークが観測された。以上のことから、NiO/SBA-15 が生成したことがわかった。

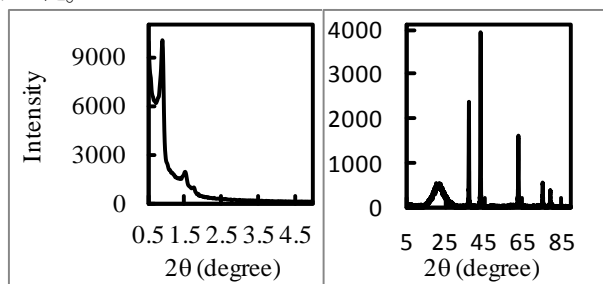


Fig. 1 XRD patterns of NiO/SBA-15 (Sample no. 1).

Table 1 Characteristics of mesoporous NiO-SBA-15<sup>1)</sup>

Sample no.	NiO-SBA-15			
	NiO wt %	Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore size (nm)
1	10	319.71	1.05	9.12
2	20	298.99	0.96	9.12
3	30	288.26	0.82	9.11
4	40	203.17	0.54	9.15

<sup>1)</sup> Synthesis conditions: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/TEOS = 4.7; P123/TEOS = 1.65×10<sup>-2</sup>; H<sub>2</sub>O/TEOS = 140.

Table 1 に NiO/SBA-15 の合成条件とその物性を示す。NiO 量の増加につれて、NiO/SBA-15 の比表面積と細孔容積が減少した。

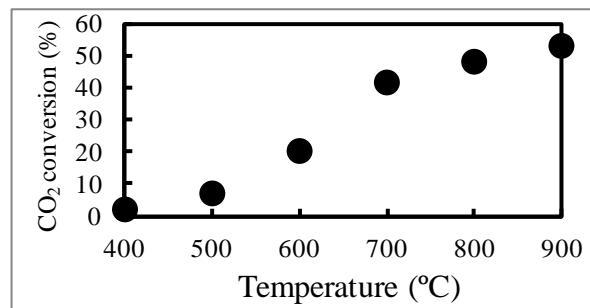


Fig. 2 CO<sub>2</sub> conversions at different temperature using Sample no. 1 as catalyst. CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 60:60 ml/min.

Fig.2に、10 wt % NiO-SBA-15を用い、各種温度でRWGS反応を行った結果を示す。温度の増加につれて CO<sub>2</sub> 転換率が増加した。温度に関係なく CO 選択率が 100 % となった。

20 wt % 以上の NiO/SBA-15 を用い、各種温度で RWGS 反応を行った。NiO 量が増加しても、CO<sub>2</sub> 転換率に変化があまりなかった。CO 選択性を Fig.3 に示す。反応温度が 600 °C 以上の場合には、CO 選択率が 100 % であったが、反応温度が 500 °C 以下の場合には、CO 選択率が 100 % ではならず、メタンが生成した。

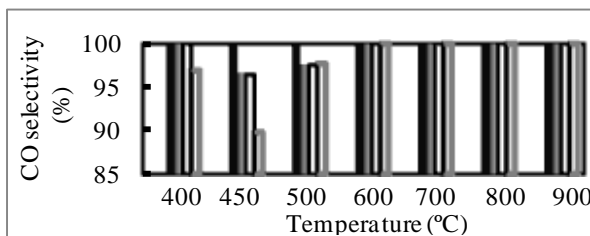


Fig. 3 CO selectivity at different temperature using NiO/SBA-15 with different NiO amount. CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 60:60 ml/min. Sample no.s: 1 (■), 2 (□), 3 (■), 4 (□).

H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>比が CO<sub>2</sub> 転換率に及ぼす影響を Fig. 4 に示す。H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>比の増加につれて CO<sub>2</sub> 転換率が増加した。

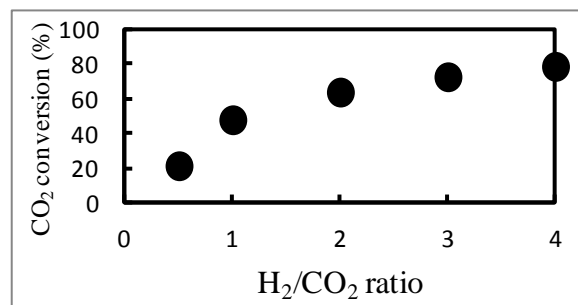


Fig. 4 CO<sub>2</sub> conversions at 800 °C using Sample no. 1 as catalyst with different H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ratio. CO<sub>2</sub> = 60 ml/min.

\*魯 保旺 Fax: 029-850-2091, E-mail: lu.baowang@nies.go.jp

〇ろ ほおう・かわもと かつや

# メソポーラスシリカを触媒とする直接的アミド化反応

(岐阜大工) ○小村賢一・村瀬大介・中野勇・瀬瀬守

## 1. 緒言

カルボン酸とアミンからアミド化合物を与えるアミド化反応は、有機合成上重要な反応の一つである。特に、カルボン酸を縮合剤や酸クロライドにより活性化することなく直接的に、しかも等量のアミンと定量的にアミド化合物を合成する触媒反応は、グリーンケミストリーの観点からも非常に魅力的であり、究極の合成手法を提案できる可能性を有している。我々の研究室では以前より長鎖脂肪酸類のエステル化やアミド化反応を検討しており、塩化鉄6水和物の様な多価金属塩が触媒として有用であることを報告している。さらに最近、長鎖脂肪酸類のアミド化反応に対してMCM-41と言ったメソポーラスシリカが非常に優れた固体触媒であることを見出した。<sup>1)</sup> 本発表では、メソポーラスシリカ(SBA-15)を触媒とする長鎖脂肪酸類への直接的アミド化反応についての検討結果を中心に発表する。

## 2. 実験

触媒として使用したメソポーラスシリカは、既報の方法で合成し、焼成は空気気流下 550℃にて行い、キャラクタリゼーションを行った。反応は、パルミチン酸(3.0 mmol)とヘキシルアミン(3.0 mmol)を 15 ml のトルエンに溶解させ、触媒(0.10 g)を加えた後、加熱還流下 Dean-Stark 装置により発生する水を除去しながら行った。収率は、触媒をろ過した後に GC により決定した。

## 3. 結果と考察

モデル反応であるパルミチン酸とヘキシルアミンとのアミド化反応について、種々の触媒を用いた時の結果を Table 1 に示す。無触媒下でも本反応は少し進行し、収率 20%程度でアミドを与えるが、体表的なブレンステッド酸触媒である硫酸や *p*-トルエンスルホン酸では、ヘキシルアミンと塩を形成するためか無触媒よりも収率が低くなった。(Entries 1 ~ 3) また、我々が以前より注目している塩化鉄 6 水和物を触媒として用いても充分な触媒活性が得られなかった。(Entry 4) 一方、固体触媒として、プロトン型のイオン交換樹脂を用いたが低収率であった。(Entry 5) 興味深い事に、カラムクロマト用のシリカゲル単体を添加すると、70%近い収率でアミド化合物を得ることができ、さらにシリカゲルを 700℃で熱処理すると 87%もの高収率でアミド化合物を与えた。<sup>2)</sup>(Entries 6 and 7) 一方、ブレンステッド酸点を持つゼオライト H-Y を触媒に用いた場合、触媒活性は得られなかった。(Entry 8) 同様にブレンステッ

**Table 1** Direct amidation of palmitic acid with *n*-hexylamine<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	Yield <sup>b</sup> /%
1	none	20
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	14
3	<i>p</i> -TsOH <sup>d</sup>	19
4	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	24
5	Nafion <sup>®</sup>	26
6	silica gel <sup>f</sup>	68
7	silica gel <sup>g</sup>	87
8	H-Y zeolite <sup>h</sup>	26
9	[Al]MCM-41	76
10	MCM-41	94

<sup>a</sup> Reaction was performed by using palmitic acid (3 mmol) and *n*-hexylamine (3 mmol) in toluene (15 ml) in the presence of catalyst (20 wt%) at reflux temperature for 6 h. <sup>b</sup> Yield was determined by GC. <sup>c</sup> 8.4 mol% of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was used. <sup>d</sup> 5.0 mol% of catalyst was used. <sup>e</sup> 0.2 g of resin was used. <sup>f</sup> Silica gel 60 (Merck) was used. <sup>g</sup> Activated at 700 °C of silica gel 60 (Merck). <sup>h</sup> SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.6 <sup>g</sup> SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 103.

ド酸点を有するアルミノシリケート型MCM-41 では、収率 76%と適度の活性であったが、純シリカ組成のメソポーラスシリカMCM-41 は定量的にアミド化合物を与えることが分かった。(Entries 9 and 10) つまり本反応は非常に弱い酸点によってのみ効果的に触媒作用を受けることを示している。触媒の再利用実験により、反応に使用したメソポーラスシリカ触媒は簡単に分離することができ、空気雰囲気下焼成することで触媒の活性を低下させることなく再利用が可能であることが分かった。MCM-41 のほかに種々のメソポーラスシリカを合成し、それらの触媒活性を検討した結果、全てが高い触媒活性を示した。すなわち、本触媒反応では、メソポーラスシリカの 3 次元的な構造が触媒反応に影響しないことが分かった。

本発表では、これまでの検討により明らかにされた本触媒反応の特徴について、SBA-15 を触媒として用いた結果を中心に発表する。

### <参考文献>

- 1) K. Komura, Yu Nakano, and M. Koketsu, *Green Chem.*, **13**, 828-831 (2011).
- 2) J. W. Comerford, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, S. W. Breeden, *Chem. Commun.*, 2009, 2562.

\*小村 賢一、E-mail: kkomura@gifu-u.ac.jp

○こむらけんいち・むらせだいすけ・なかのゆう・こうけつまる

# メソポーラスシリカ固定化 Pt 錯体における 発光および光触媒活性の相関

(阪大院工) ○渡邊 健太郎・森 浩亮・山下 弘巳\*

## 1. 緒言

環境調和型触媒反応系の高選択・高効率化には、クリーンな光エネルギーを利用した選択的有機合成反応を可能とする固体光触媒の開発が重要な課題と言える。我々は、ゼオライトやメソポーラスシリカなどの多孔質シリカと光応答性金属錯体をモチーフとした新規光触媒の開発を行っている。

本研究では、効率的な物質変換反応を可能とする光触媒系の構築を目的として、光応答性 Pt 錯体、[Pt(tpy)Cl]Cl、のメソポーラスシリカへの固定化を試みた。低担持量領域では<sup>3</sup>LC および<sup>3</sup>MLCT 由来の発光が見られ、分子状酸素によるスチレン類の酸化反応に高活性であるのに対して<sup>1</sup>、高担持量領域では Pt 錯体同士の相互作用に起因する<sup>3</sup>MMLCT 由来の発光が優先的になり、水からの水素発生反応に有効な光触媒となることを見出した。

## 2. 実験

細孔構造の異なる各種メソポーラスシリカ(MCM-48, MCM-41, SBA-15)を合成してアミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)で修飾した後、クロロホルム中で[Pt(tpy)Cl]Clを固定化し、ろ過、洗浄、真空乾燥により試料を得た。また、MCM-48に関しては担持量の変化させた試料も作製した(Pt: 0.2-4 wt%)。作製した触媒のキャラクタリゼーションには元素分析, XRD, BET, Pt L<sub>III</sub>-edge XAFS, UV-vis スペクトル, PL 測定を用いた。光触媒反応は石英ガラス製反応器を用い Xe ランプによる光照射下にて行った。生成物の定量には GC を用いた。

## 3. 結果と考察

元素分析, BET, XRD 測定の結果より、[Pt(tpy)Cl]<sup>+</sup>がメソポーラスシリカ細孔内に固定化されことを確認した。Pt L<sub>III</sub>-edge XAFS スペクトルでは、[Pt(tpy)Cl]<sup>+</sup>に見られる Pt-Cl 由来のピークが固定化により消失し、APTMS と新たに Pt-N 結合を形成していることが示された。

[Pt(tpy)Cl]Cl は室温にて発光を示さないが、メソポーラスシリカ細孔内に固定化することで、530 nm 付近に<sup>3</sup>LC および<sup>3</sup>MLCT 由来の発光が観測された。その強度は担持量に大きく依存し、0.4wt%で最も強度が高く更なる担持量の増加により減少し、逆に高担持量領域では Pt 錯体同士の相互作用に起因する<sup>3</sup>MMLCT 由来の発光が優先的となった。

さらに光照射下、酸素を酸化剤としたスチレンの

酸化反応では選択的にベンズアルデヒド、スチレンオキシドを得た。本反応の Pt 基準の TON は<sup>3</sup>LC/<sup>3</sup>MLCT 由来の発光強度が最も強い 0.4wt%の試料で最も高いことが分かった(Fig. 1)。一方、本触媒は水からの水素発生触媒としても機能する。この場合、<sup>3</sup>MMLCT 由来の発光が支配的な高担持領域で高い活性が得られ、発光と光触媒反応に相関関係があることが示された(Fig. 2)。また、本研究ではメソポーラス細孔構造の違いが Pt 錯体の局所構造、および発光特性や光触媒活性に与える影響についても検討しており、二次元細孔構造の MCM-41 や SBA-15 に比べ、三次元細孔構造の MCM-48 が有効であることが分かった。

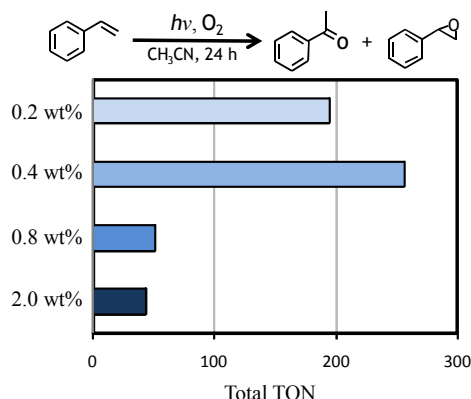


Fig. 1 TON for the photocatalytic oxidation of styrene using Pt(tpy) complex-anchored on MCM-48.

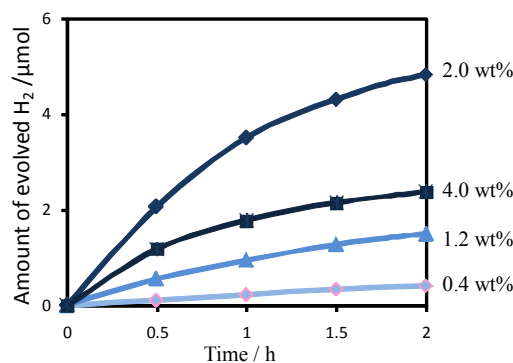


Fig. 2 Time courses of H<sub>2</sub> evolution using Pt(tpy) complex-anchored on MCM-48 at various Pt loadings.

## 参考文献

1) K. Mori, K. Watanabe, M. Kawashima, M. Che, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 1044-1050.

代表者：山下 弘巳 ([yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp))

渡邊 健太郎(わたなべ けんたろう), 森 浩亮(もり こうすけ), 山下 弘巳(やました ひろみ)

# Pd/SiO<sub>2</sub>@Ti 含有メソポーラスシリカ コアシェル触媒による One-pot 酸化反応の高効率化

(阪大院工) ○岡田 周祐・王生 翔平・亀川 孝・森 浩亮・山下 弘巳\*

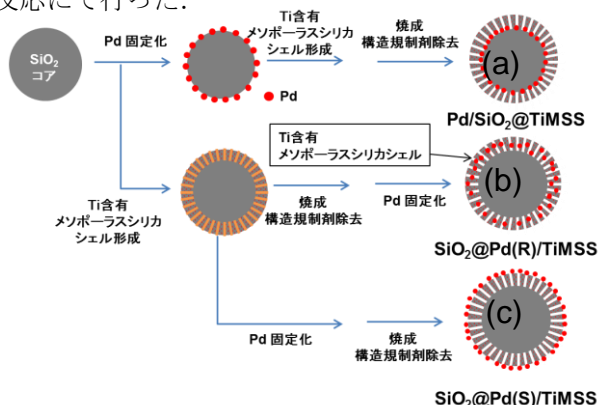
## 1. 緒言

二つ以上の反応ステップを一つの反応容器内で行う One-pot 反応は、中間生成物の単離・精製工程を省略できることから省エネルギーな反応方法として注目されている。通常このような One-pot 反応を行うにはそれぞれの反応に対する触媒種が必要となる。これまでの研究では二種の触媒を単純に混合したものや、それ自体が触媒として働くものを担体とし、これに第二成分の触媒を担持したものが用いられてきた。このような場合、それぞれ反応は系中でランダムに起こっているものと考えられる。本研究ではコアシェル構造を利用することで、二種の触媒の物理的な位置を制御し、それぞれの反応が起こる場所を整理することで One-pot 反応活性の向上を検討した。発表では Pd 触媒による水素と酸素から過酸化水素合成と、生成した過酸化水素を用いた Ti 含有メソポーラスシリカ触媒によるスルフィドの酸化反応からなる One-pot 反応において、Pd 粒子の位置、つまりは過酸化水素の生成サイトを制御することによる One-pot 触媒活性への影響について報告する。

## 2. 実験

Pd 粒子担持のタイミングを変えることで Fig. 1 のように Pd ナノ粒子の担持位置が異なる 3 種類のシリカ粒子@Ti 含有メソポーラスシリカ、コアシェル触媒を調製した。a) : Pd 粒子がシリカコアとシェルの間に担持した触媒 (Pd/SiO<sub>2</sub>@TiMSS), b) : 従来触媒のように Ti 含有メソポーラスシリカ中にランダムに Pd 粒子を担持した触媒 (SiO<sub>2</sub>@Pd(R)/TiMSS) c) : シェル外表面に Pd ナノ粒子を担持した触媒 (SiO<sub>2</sub>@Pd(S)/TiMSS)。

触媒活性の評価は過酸化水素の直接合成反応およびチオアニソールの酸化反応からなる One-pot 酸化反応にて行った。



## 3. 結果と考察

TEM 観察より Pd/SiO<sub>2</sub>@TiMSS では Pd 粒子がシリカコアと Ti 含有メソポーラスシェルの間に担持されていること、SiO<sub>2</sub>@Pd(S)/TiMSS では Pd 粒子がシェル外表面に担持されていることが確認された。SiO<sub>2</sub>@Pd(R)/TiMSS では SiO<sub>2</sub>@Pd(S)/TiMSS に対し外表面に存在する Pd 粒子が少ないことから、多くの Pd 粒子はシェル中にランダムに存在しているものと思われる。

これら Pd 担持位置の異なる触媒を用いて、過酸化水素の生成能の比較を行い、それぞれ同等の生性能であることを確認した。さらに One-pot 触媒反応について評価した結果を Fig 2 に示す。Pd 担持位置により触媒活性に大きな差が見られ、Pd 粒子を Ti 含有メソポーラスシリカシェルで覆った Pd/SiO<sub>2</sub>@TiMSS は従来触媒の構造である SiO<sub>2</sub>@Pd(R)/TiMSS に対し大きく活性が向上することがわかった<sup>1)</sup>。本研究によりコアシェル触媒が One-pot 反応に有用であることを明らかにした。

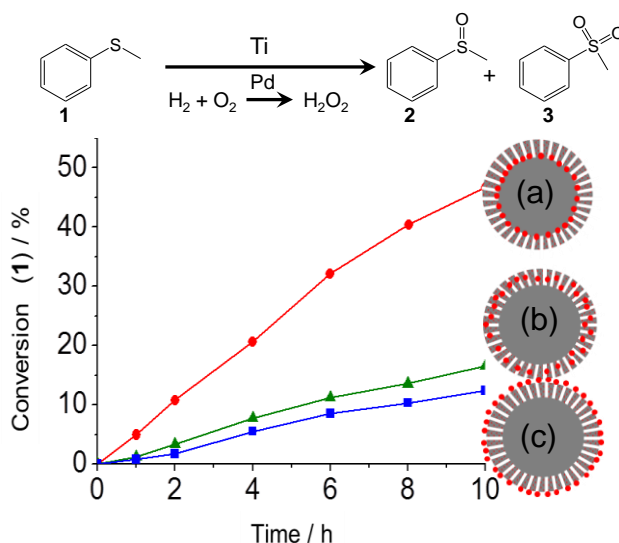


Fig 2. Pd/SiO<sub>2</sub>@TiMSS(a), SiO<sub>2</sub>@Pd(R)/TiMSS(b) 及び SiO<sub>2</sub>@Pd(S)/TiMSS(c) による One-pot 酸化反応触媒活性

## 参考文献

1) S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 9047.

代表者：山下 弘巳 ([yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp))

岡田 周祐 (おかだ しゅうすけ, 王生 翔平(いくるみ しゅうへい), 亀川 孝 (かめがわ たかし), 森 浩亮 (もり こうすけ), 山下 弘巳 (やました ひろみ)

Fig 1. 各種コアシェル触媒の試料作製スキーム

# 酸化チタン粒子 - シリカ多孔体複合光触媒による気相有機物の分解特性評価

(広大院工) ○阪井博行・窪田雄之・山口康介・福岡宏・犬丸啓\*

## 1. 緒言

本研究室では光触媒である酸化チタン粒子にメソポーラスシリカを複合させることで、分子吸着能を持つ複合光触媒の合成を行ってきた。これらの光触媒は水中有機分子の分解に分子選択的かつ高活性な光触媒作用を示す<sup>1, 2)</sup>。一方、気相有機分子の除去においても、酸化チタン粒子にはない分子吸着能が付加されたこの複合光触媒は、暗所においても気相分子を吸着できることから有害な揮発性有機物の除去に有効であると考えられる。

最近では中空シリカシェル内に酸化チタンを包含させた複合光触媒において気相有機物の光分解反応が促進された例が報告された<sup>3)</sup>。我々の複合光触媒も気相反応において高い活性を示すと期待できる。これは、多孔体の吸着能により酸化チタン表面付近の有機物濃度が高められることで、複合化されていない粒子に比べて有利な条件で分解反応が進むと考えられるためである。

本研究では、MCM-41 と P25 を複合化した複合光触媒について出発有機物の種類や濃度を変化させ光触媒反応を行った。さらに、電子顕微鏡 (TEM) 観察などの結果とあわせてその光触媒特性の評価を行った。

## 2. 実験

多孔体と P25 をち密に複合化するために、次の 2 つの方法で複合光触媒を合成した。

### 1. 有機修飾をした P25 を用いて合成した複合体(MCT-S)

トルエン溶媒中で P25 とオクタデシルエトキシシランを加え、アルゴン雰囲気下において加熱還流し有機鎖を修飾した P25 を合成した。これを、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドを溶かした塩基性水溶液中に分散させて TEOS を加えることにより前駆体を合成し、空气中 450℃で焼成して界面活性剤を取り除き MCM-41 と P25 の複合光触媒を得た<sup>2)</sup>。

### 2. 炭素被覆した P25 を用いて合成した複合体(MCT-C)

ポリアニリンで表面を覆った P25 を窒素気流下で加熱し、炭素被覆した P25 を合成した。MCM-41 との複合化は、MCT-C と同様の手順で行った。

各触媒は粉末 X 線回折測定、窒素吸着測定、電子顕微鏡観察により複合化の評価を行った。光触媒反応は 20L の密閉容器に触媒 (P25 20 mg を含有) と 2-プロパノールまたはアセトンを導入し、Xe ランプ (500W) により紫外光を照射して行った。容器内の 2-プロパノール、アセトン、CO<sub>2</sub> 濃度の経時変化をガスクロマトグラフィにより追跡した。比較実験として P25 のみの光触媒反応も行った。

## 3. 結果と考察

水中アルキルフェノールの分解で最も分子選択性と

活性の高かった MCT-S は、気相アセトンの分解反応では P25 に比べてアセトンの吸着量は多かったが、光分解でできる CO<sub>2</sub> の生成速度はかなり遅かった。(Fig.1) TEM により複合状態を確認したところ、Fig. 2-a に示すように P25 粒子はシリカ分にはほぼ完全に包含されていることが分かった。シランカップリング剤の Si による TiO<sub>2</sub> 表面の被毒の効果が、気相反応では顕著に表れると考えられる。

一方炭素被覆した P25 を前駆体で用いた MCT-C では、一部の P25 粒子が複合化されずに残ってしまったが、Fig. 2-b に見られるように規則配列をした MCM-41 との複合化がうまく形成されている部分が多く観測された。光分解反応では MCT-C の CO<sub>2</sub> 生成速度が MCT-S に比べて大きく改善されており、吸着力に優れ、TiO<sub>2</sub> が有効にはたらく複合触媒になったと考えられる。P25 と比較するとまだ活性は若干劣っているが、今後 P25 表面を被毒することなく MCM-41 との複合化率を向上させることで、光触媒活性の向上が期待できると思われる。

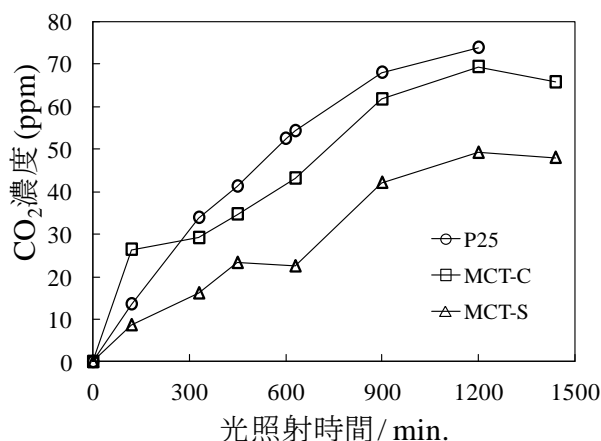


Fig. 1 光触媒反応による CO<sub>2</sub> 濃度の時間変化

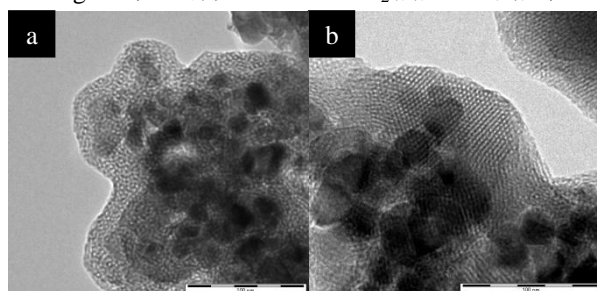


Fig. 2 TEM 画像(a: MCT-S, b: MCT-C)

- 1) K. Inumaru et al. *Chem. Commun.* 2131-2133 (2005).
- 2) K. Inumaru et al. *J. Mater. Chem.* **21**, 12117-12125 (2011).
- 3) S. Ikeda et al. *Appl. Catal. A: General*. **369**, 113-118 (2009).

犬丸啓 E-mail アドレス inumaru@hiroshima-u.ac.jp

発表者氏名のよみがな

さかいひろゆき・くぼたゆうじ・やまぐちこうすけ・  
ふくおかひろし・いぬまるけい



# Ti 含有メソポーラスシリカナノ粒子の調製条件の検討と酸化触媒性能評価

(東工大資源研) ○横井俊之・劉テイテイ・野村淳子・辰巳敬\*

## 1. 緒言

我々は塩基性アミノ酸とカチオン性界面活性剤  $C_{16}TMACl$  ( $C_{16}H_{33}NMe_3^+Cl^-$ ) の存在下、TEOS ( $Si(OEt)_4$ ) の加水分解・縮重合反応を行うことで 20~30 nm 程度の球状メソポーラスシリカナノ粒子 (MSNSs) の合成に成功している<sup>1)</sup>。さらに、酸化活性点となる Ti を導入した、Ti 含有 MSNSs (Ti-MSNSs) の合成にも成功している。今回、疎水性の向上ならびに酸化触媒性能の向上を目的に、Ti-MSNSs のシリル化を行い、酸化触媒活性を評価した。

## 2. 実験

### 2.1 Ti-MSNSsの合成ならびにシリル化処理：

Ti-MSNSs は  $Ti(O^tBu)_4$  (TBOT) を Ti 源に、 $C_{16}H_{33}NMe_3Cl$  ( $C_{16}TMACl$ ) を界面活性剤として用い、原料モル比 1 TEOS : 0.02 TBOT : 0.13  $C_{16}TMACl$  : 0.12 Arginine : 5  $H_2O_2$  : 500  $H_2O$  により調製した。シリル化は、150 °Cにて真空加熱処理したTi-MSNSs、シリル化剤として 1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (HMDZ)、トルエンを加え、窒素雰囲気下、100 °C、24 h 攪拌することで行った (Ti-MSNSs-HMDZ)。

### 2.2 酸化触媒性能評価：

バッチ式反応器を用い、触媒 25 mg、酸化剤として tert-ブチルヒドロペルオキシド (TBHP, 70 wt% in water) 水溶液を用い、シクロヘキセン、シクロオクテン、 $\beta$ -カリオフィレン、cis-スチルベン及び1-エイコセンの酸化反応を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Ti-MSNSs-HMDZの合成：

XRD パターンより Ti-MSNSs、Ti-MSNSs-HMDZ の両者とも、メソ構造規則性を有していることが示唆された。N<sub>2</sub> 吸脱着測定より、Ti-MSNSs、Ti-MSNSs-HMDZ の比表面積はそれぞれ 942、710 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>、細孔径は 2.9、2.5 nm と算出できた。SEM 像から Ti-MSNSs、Ti-MSNSs-HMDZ の両者とも、30 nm の球状粒子が観察でき、また球状粒子内部に 3 nm 程度の細孔の存在が確認できた。<sup>13</sup>C CP/MAS NMR 及び <sup>29</sup>Si MAS NMR 測定より、Si-OH 基がシリル化され、Me<sub>3</sub>Si-基が細孔表面に固定されたことを確認した。ICP 測定より Ti 量はシリル化前後で変化なく (Si/Ti = 57)、UV-vis.測定よりシリル化前後において共に Ti は4配位状態で存在していることを確

認した。

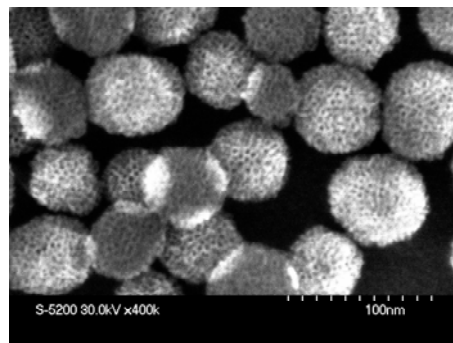


Fig. 1 FE-SEM image of Ti-MSNSs-HMDZ

### 3.2 酸化反応の結果：

Fig. 1 に酸化反応結果を示す。検討した全ての反応基質において Ti-MSNSs-HMDZ は Ti-MSNSs よりも高い転化率とエポキシド選択率を与えた。中でも、シクロヘキセン、シクロオクテン及び $\beta$ -カリオフィレンにおいて顕著な向上が見られた。シリル化により疎水性の向上が触媒活性の向上に寄与したと考

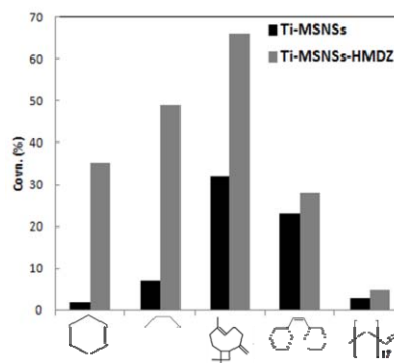


Fig 1 Catalytic oxidations of various substrates over Ti-MSNSs and Ti-MSNSs-HMDZ with TBHP: Reaction conditions : Catalyst : 25 mg, Substance: 10 mmol, TBHP: (70 wt% in water) 10 mmol, Reaction time : 2 h, Temperature : 60 °C.

### 参考文献：

1) T. Yokoi, T. Karouji, S. Ohta, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 3900 - 3908.

辰巳 敬 Fax:045-924-5282, E-mail:ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp  
よこい としゆき、りゅう ていてい、のむら じゅんこ、  
たつみ たかし

# Ti-MCM-68 触媒を用いたフェノール酸化における溶媒添加の影響

(横国大院工) ○坪井靖之・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. 緒言

これまでに当研究室ではMSE型のチタノシリケートTi-MCM-68が、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を酸化剤としたフェノールの酸化反応においてTS-1、Ti-betaよりも高い活性及びパラ選択性を示すことを見出している<sup>1)</sup>。またTiをミクロ孔内に選択的に導入したTi-MCM-68を触媒としたフェノール酸化でパラ体の選択率が向上したことから、パラ選択性はミクロ孔内で発現していると考えている<sup>2)</sup>。

一方、TS-1を触媒としたフェノール酸化ではMeOHを添加することによってパラ体の選択率が56%から68%まで向上することが報告されている<sup>3)</sup>。本研究ではTi-MCM-68、TS-1を触媒としたフェノール酸化において溶媒を添加し、酸化活性及びパラ選択性に及ぼす影響について検討した。

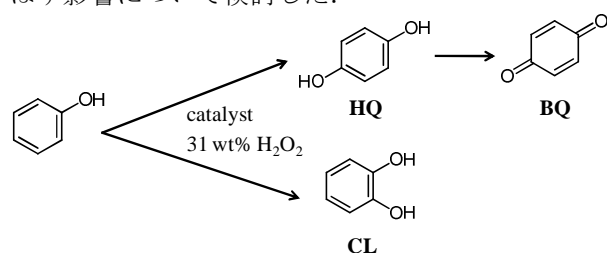


Fig. 1 The oxidation of phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 2. 実験

**Ti-MCM-68 調製:** 既報<sup>4)</sup>に従い合成したAl-MCM-68を13.4 M 硝酸を用いて還流条件下で加熱することで脱アルミニウムされたMCM-68を調製し、これにTiCl<sub>4</sub>をArガスで希釈しながら流通させることにより骨格内にTiを導入し、Ti-MCM-68を得た。さらに、Ti-MCM-68を650 °Cで10時間熱処理することで疎水化サンプルTi-MCM-68calを得た。

**触媒反応:** 触媒 20 mg, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (31 wt%水溶液) 4.25 mmol, フェノール 21.25 mmol を 70 °C で 60 min 加熱攪拌し

た。溶媒としてエタノールまたはスルホランをそれぞれ4.0 g 添加した反応も別途行った。反応後に無水酢酸-炭酸カリウムを用いて生成物を徹底的にアセチル化し、GC(FID)により分析した。未反応のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>はヨウ素滴定により定量した。

## 3. 結果と考察

反応条件と結果をTable 1に示す。フェノールとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液のみでその他の媒体を加えずに反応を行った場合、生成物収率はTi-MCM-68、Ti-MCM-68cal及びTS-1でそれぞれ10%、35%、15%程度であった。Ti-MCM-68calが優れているのは、その高い疎水性によるものと考えられる。溶媒としてエタノールを添加した反応ではTi-MCM-68及びTi-MCM-68calで生成物収率がそれぞれ15%及び49%に向上したが、TS-1では4.8%に減少した。また、スルホランを溶媒としたときにはいずれのチタノシリケートにおいても活性が顕著に低下した。パラ体の選択率はTi-MCM-68及びTi-MCM-68cal使用時にエタノールまたはスルホランを添加すると向上した。しかしTS-1においてはエタノール添加時にパラ選択性が向上したものの、スルホランを添加すると逆に減少した。

これらの結果より、溶媒としてエタノールを添加することでTi-MCM-68の優れた触媒性能を引き出せることがわかった。これは、Ti-MCM-68の比較的疎水的なミクロ孔内に進入したエタノールがミクロ孔内をさらに疎水化したためであると推測している。

- 1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2008)
- 2) 坪井, 稲垣, 窪田, 第108回触媒討論会A, 3H04 (2011)
- 3) U. Wilkenhoner *et al.*, *J. Catal.*, **203**, 201 (2001)
- 4) D.L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045 (2006)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

つばい やすゆき, いながき さとし, くぼた よしひろ

Table 1 The oxidation of phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in various solvents<sup>a</sup>

Catalyst	Solvent	Ti content (mmol-Ti/g)	TON <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>c</sup>				<i>p</i> -selectivity (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
				Total	HQ	CL	BQ		Conv.(%)	Eff.(%) <sup>d</sup>
Ti-MCM-68	None	0.235	90	10.0	6.5	3.5	0.0	65.0	37.7	26.5
Ti-MCM-68	EtOH	0.235	134	15.2	14.0	1.2	0.0	92.0	30.4	49.9
Ti-MCM-68	sulfolane	0.235	14	1.5	1.2	0.3	0.0	79.1	6.9	21.9
Ti-MCM-68cal	None	0.241	314	35.0	26.3	7.6	1.2	78.3	58.1	60.3
Ti-MCM-68cal	EtOH	0.241	446	49.2	45.8	3.4	0.0	93.1	84.1	58.5
Ti-MCM-68cal	sulfolane	0.241	84	9.0	8.0	1.0	0.0	88.8	13.3	67.7
TS-1(ARC-TS1CL)	None	0.373	90	15.2	8.6	6.6	0.0	56.8	36.2	42.1
TS-1(ARC-TS1CL)	EtOH	0.373	27	4.8	3.5	1.4	0.0	71.9	27.9	17.2
TS-1(ARC-TS1CL)	sulfolane	0.373	4	0.7	0.3	0.4	0.0	48.2	7.4	9.8

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4.25 mmol; water, 17.9 mmol; solvent, 4.0 g; temperature, 70 °C; time, 60 min.

b. (HQ + CL + BQ)-mol / Ti-mol.

c. Acetylated products were analyzed by GC, and product yields were determined on the basis of initial amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

d. Efficiency = (HQ + CL + BQ)-mol / (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> converted)-mol.



# [Ti]-YNU-2 ゼオライト触媒の調製過程におけるスチーミングの影響

(横国大院工) ○佐藤裕哉・佐々木麻希子・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. 緒言

MSE 型ゼオライトは 12 員環 (直径 0.67 nm) のストレートチャンネルと 2 つのうねった 10 員環チャンネル (直径 0.50-0.55 nm) からなる三次元細孔構造を有する<sup>1)</sup>。当研究室では dry-gel conversion (DGC) 法により MCM-68 類似の新規なポーラス結晶前駆体 [Si]-YNU-2P が合成できることを見出した<sup>2)</sup>。しかし、焼成による SDA の除去で結晶構造が崩壊するという問題点があり、これは骨格に多くの欠損部位が存在するためであることが精密構造解析により判明している<sup>2)</sup>。YNU-2P に対してスチーム処理 (250°C, 24 h) を行うことにより、焼成による SDA 除去後も MSE の結晶構造を保持させ、YNU-2 と呼ぶ新型ゼオライトへ導くことにその後成功した<sup>3)</sup>。こうして得られた YNU-2 の骨格に Ti を導入した [Ti]-YNU-2 は、過酸化水素を酸化剤とするフェノール酸化反応において高い触媒活性を示し、パラ選択性も高かった<sup>4)</sup>。今回はより高温でのスチーム処理を検討し、次いで骨格に Ti を導入した [Ti]-YNU-2 触媒のフェノール酸化への適用を試みた。

## 2. 実験

シリカ源、 $R^{2+}(\text{OH})_2$ , NaOH,  $\text{H}_2\text{O}$  を混合し、室温で 3 時間攪拌後、90°C で乾燥し、乾燥ゲルを得た。ゲル組成比は  $\text{SiO}_2\text{-}0.1 R^{2+}(\text{OH})_2\text{-}0.15 \text{NaOH}$  とした。この乾燥ゲルと水を、両者が接触しないように 23 mL オートクレーブに仕込み、160°C で 5 日間結晶化を行い、前駆体 [Si]-YNU-2P を得た。この固体試料に対して、約 5 kPa の水蒸気を含んだ Ar ガスを流通させ、250 ~ 450°C で 24 時間スチーム処理を行い、水洗後、空气中 450°C で焼成した。Ti 導入は、 $\text{TiCl}_4$  を含んだ Ar ガスを 500°C で 1 時間流通させることにより行った。粉末 XRD, UV-vis, FE-SEM, TG-DTA,  $\text{N}_2$  吸脱着, ICP-AES,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 等によりキャラクタリゼーションを行った。

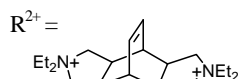


Fig. 1 Cation part of SDA.

られる。また、スチーム処理温度が高くなるほど  $\text{N}_2$  吸脱着等温線におけるヒステリシスループが明確に現れた。スチーム処理温度  $t$  (°C) を経て得た [Ti]-YNU-2 (ST =  $t$ ) を用いたフェノール酸化反応の結果を Table 1 に示す。300°C 以下のスチーム処理過程を経て調製した [Ti]-YNU-2 (ST ≤ 300) では TS-1 を超える高い活性およびパラ体選択性を示した。一方、350°C 以上のスチーム過程を経て調製した [Ti]-YNU-2 (ST ≥ 350) では活性が低かった。UV-vis 測定から、スチーム処理温度が高くなるにつれて 4 配位/6 配位 Ti 種のピーク比が大きくなることがわかった (Fig. 2)。各チタノシリケートの Ti 配位環境の違いが異なる触媒性能の主な要因と推測した。

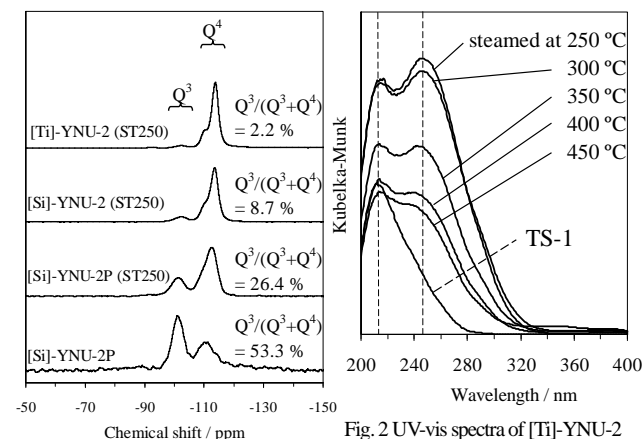


Fig. 1  $^{29}\text{Si}$  DD MAS NMR

Fig. 2 UV-vis spectra of [Ti]-YNU-2

Table 1 The oxidation of phenol with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over various titanasilicates

Catalyst	Si/Ti	TON	Yield (%) <sup>b</sup>	sel. <sup>c</sup>	$\text{H}_2\text{O}_2$ eff. (%) <sup>d</sup>
[Ti]-YNU-2 (ST=250)	105	675	48.8	90	74.9
[Ti]-YNU-2 (ST=300)	85	559	50.0	86	73.0
[Ti]-YNU-2 (ST=350)	132	110	6.7	61	29.4
[Ti]-YNU-2 (ST=400)	169	130	6.1	70	30.6
[Ti]-YNU-2 (ST=450)	221	104	3.7	62	23.5
TS-1 (ARC-TS1CL)	48	100	18.5	57	58.6

a. Reaction conditions: phenol, 21.25 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.25 mmol; catalyst, 20 mg; temperature, 100°C; reaction time, 10 min.

b. Yields of hydroquinone and catechol based on  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

c. Para selectivity (%).

d.  $100 \times [\text{moles of products}] / [\text{mole of converted } \text{H}_2\text{O}_2]$

## 3. 結果と考察

DGC 法にて調製した [Si]-YNU-2P に対してスチーム処理を行うと、焼成して SDA を除去した後も MSE の結晶構造を保つことがわかった。スチーム処理過程で  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR における  $\text{Q}^3$  の割合の減少がみられることから、Si の migration の可能性が示唆された (Fig. 1)。スチーム温度が高いほど、 $\text{Q}^3$  の割合は減少し、350°C 以上では大きな結晶性の低下がみられたことから、スチーム温度が高いほど活発に Si の migration が起きていると考え

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

2) Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008)

3) T. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19641 (2010)

4) 佐藤 裕哉, 窪田 好浩, 第 26 回ゼオライト研究発表会予稿 A33 (2010)

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

さとう ゆうや, ささき まきこ, いぬがき さとし, くぼた よしひろ

# チタン含有オクトシリケートの合成と性質

(早大工研 A・早大教育 B)○森田将司 A・小川 誠\*<sup>A, B</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトやメソポーラスシリカなどを母体とし、シリカ骨格中にTiを同型置換した材料は触媒への応用を念頭に広く研究されている。Tiが孤立四配位構造で存在したシリカ系材料は、酸化触媒として<sup>1)</sup>、また二酸化炭素の還元光触媒としての可能性が報告されている<sup>2)</sup>。本研究では、層状アルカリケイ酸塩を母体として、Tiの導入を試みた。層状ケイ酸塩は交換容量の大きな陽イオン交換体として有用な材料であり、またイオン交換を利用した機能付与<sup>3)</sup>、シリル化による表面修飾<sup>4)</sup>などが行われている材料である。層状アルカリケイ酸塩に対して、TiやAlを導入して機能を付与する試み<sup>5)</sup>は少ないが、多様な形態や構造のものが存在することから、興味深い課題である。層状ケイ酸塩の一種オクトシリケートの母体にTiのシリケート骨格への取り込みを、四塩化チタンをチタン源として試みたところ、その取り込みが示唆されたので報告する。

## 2. 実験

オクトシリケートの合成法<sup>6)</sup>に従い、シリカゲル、水酸化ナトリウム、水をモル比2:1:14で混合し、四塩化チタンを加えた後(Si/Ti=200, 100, 50)、テフロン内筒型密閉容器にて100℃10日間の水熱反応を行い、チタン含有オクトシリケートを合成した。遠心分離により固液分離した後、 $10^{-4}$  mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で洗浄して、40℃で2日間乾燥し、試料とした。

## 3. 結果と考察

XRDパターンにはいずれの試料(Si/Ti=200, 100, 50)でも、オクトシリケートに由来する回折線のみが見られ、基本面間隔も既報の値<sup>6)</sup>(1.1 nm)とほぼ一致していた。IRスペクトルで、OH伸縮振動による吸収が $3680\text{ cm}^{-1}$ 付近に、変角振動による吸収が $660\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られることや熱分析、SEM像(Figure 1)から、Tiを含むオクトシリケートの形成が確認された。

UV-Vis 拡散反射スペクトル(Figure 2)には、230 nm 付近に吸収が見られ、Ti仕込み量に応じて吸光度が大きくなり、吸収極大が長波長側にシフトしている。これらの吸収はシリケート骨格中で孤立四配位構造の $\text{Ti}^{4+}$ と $\text{O}^{2-}$ との電子遷移に起因するものと考えられる<sup>2)</sup>。Si/Ti=50で合成した試料では、400nm 付近を吸収端とするブロードな吸収も見られた。これはAnataseの吸収端と一致していることから、オクトシリケート粒子とは別に形成したAnatase粒子由来の吸収であると考えられる。以上の結果から、Ti仕込み量が少ないとき(Si/Ti=200, 100)は、Ti

はシリケート骨格中に取り込まれて、孤立四配位構造を取り、Ti仕込み量が多いとき(Si/Ti=50)は、シリケート骨格中に取り込まれなかったTiが試料中で酸化チタン微粒子として存在すると考えられる。Tiを含まないオクトシリケートとの吸着特性の違いなどを評価した。

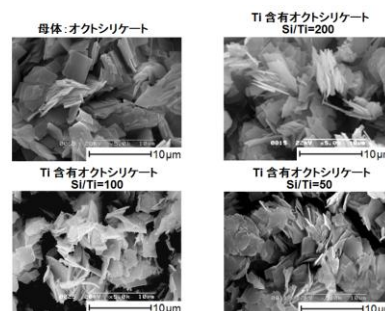


Figure 1 Ti 含有オクトシリケートの SEM 像

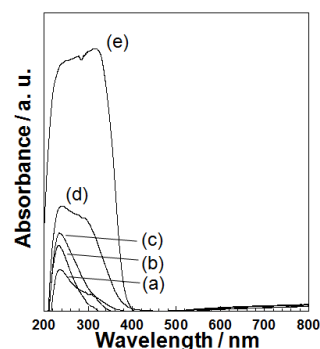


Figure 2 (a)オクトシリケート, Ti 含有オクトシリケート (b)Si/Ti=200, (c)Si/Ti=100, (d)Si/Ti=50, (e)Anatase の UV-Vis 拡散反射スペクトル

## 4. 参考文献

- 1) Huybrechts, D., Bruycker, L., and Jacobs, P. (1990) *Nature*, **345**, 240-242.
- 2) Ogawa, M., Ikeue, K., and Anpo, M. (2001) *Chem. Mater.*, **13**, 2900-2904.
- 3) Ogawa, M., Ide, Y., and Mizushima, M. (2010) *Chem. Commun.*, **46**, 2241-2243.
- 4) Ide, Y., Iwasaki, S., and Ogawa, M. (2011) *Langmuir*, **27**, 2522-2527.
- 5) Kimura, T., Suzuki, M., Ikeda, T., Kato, K., Maeda, M., and Tomura, S. (2006) *Micro. Meso. Mater.*, **95**, 146-153.
- 6) Endo, K., Sugawara, Y., and Kuroda, K. (1994) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 3352-3355.

\*小川 誠, e-mail: [waseda.ogawa@gmail.com](mailto:waseda.ogawa@gmail.com)  
もりた まさし, おがわ まこと

# プロピル硫酸基で表面修飾した層状ケイ酸塩による ビスフェノールAの選択的合成

(広大院工) ○井出裕介\*・香川典子・板倉正也・定金正洋・佐野庸治

## 1. 緒言

酵素のように選択的有機合成が可能な触媒の開発に向けて、機能ユニットの空間分布が精密に制御された材料の設計が注目されている。層状無機結晶は、二次元的に配列した酸化シート層間に様々なゲストを挿入できることから有機官能基やイオンを空間配置できる可能性があるため、選択的有機合成用触媒として魅力的な物質である<sup>[1]</sup>。

ビスフェノールAはポリカーボネートやエポキシ樹脂の原料であり、現行では硫酸型イオン交換樹脂等の酸触媒を用いてアセトンとフェノールとの縮合によって合成されている。この反応ではチオール化合物を添加すると、反応速度が増大し、工業的に有用な *p,p'*-ビスフェノールAが *o,p* 異性体に対してより選択的に生成する。そこで、硫酸およびチオールを固定した固体触媒の設計が盛んに行われている。我々は最近、層状ケイ酸塩、マガディアイト ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{20}$ ) にプロピル硫酸基だけを固定した材料を触媒として同反応を行ったところ、官能基の分布密度によっては *p,p* 異性体が極めて高い選択率で生成することを発見した<sup>[2]</sup>。この高選択率は、シリル基のプロピル基とシラノール基、フェノールのフェニル基と水酸基との協奏的相互作用に起因していると考えた。ごく最近、プロピル硫酸基をアリル硫酸基に代えた触媒を用いたところ更に高い触媒活性が得られたので、これまでの結果とともに報告する。

## 2. 実験

マガディアイトのシリル化は、層間の  $\text{Na}^+$  をドデシルトリメチルアンモニウムで交換したもの ( $\text{C}_{12}\text{TMA-mag}$ ) を中間体として行った。プロピル硫酸化マガディアイトは、 $\text{C}_{12}\text{TMA-mag}$  と 3-(メルカプトプロピル)トリメトキシシランのトルエン溶液とを 60 °C で加熱し、溶媒除去で得られた生成物を塩酸水溶液とエタノールとの混合溶媒で洗浄後、硝酸水溶液で酸化し、最後に塩酸、続けて水で洗浄することで調製した (生成物を  $\text{PS}_x\text{-mag}$  と略す。x は  $\text{Si}_{14}\text{O}_{20}$  単位格子あたりに固定されたシリル基の個数)。アリル硫酸化マガディアイトの合成は、 $\text{C}_{12}\text{TMA-mag}$  と 2-(4-クロロサルフォニルフェニル)エチルトリメトキシシランのジクロロメタン溶液 (体積比 1:1) とを室温で攪拌し、生成物を塩酸水溶液とエタノールの混合溶媒、その後エタノールで洗浄することで行った ( $\text{AS}_x\text{-mag}$ )。シランカップリング剤の添加量を変えることでシリル基の固定量を調整した。

ビスフェノールAの合成は、予め 60 °C で真空脱気した触媒にアセトン ( $\text{H}^+$  量の 300 倍)、フェノール ( $\text{H}^+$  量の 1200 倍) を加え、この混合物を  $\text{Ar}$  雰囲気下、90 もしくは 150 °C で 48 時間攪拌することで行った。濾過により固液分離して得られた上澄液中の生成物を HPLC により定量した。

## 3. 結果と考察

$\text{PS}_x\text{-mag}$  ( $x = 1.0, 0.7, 0.6$ ) および  $\text{AS}_{1.0}\text{-mag}$  の生成は、生成物の XRD パターン、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR、 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR スペクトル、組成分析により確認した。 $\text{PS}_x\text{-mag}$  の元素マッピングの結果からシリル基は粒子内部に万遍なく分布しており、また  $\text{PS}_x\text{-mag}$  の硫酸  $\text{H}^+$  と  $\text{Eu}^{3+}$  とを定量的にイオン交換した試料において、 $\text{Eu}^{3+}$  の発光強度と吸着量の間には直線関係がみられた<sup>[2]</sup>。以上の結果より、シリル基の分布は均一で、分布密度が制御できたことがわかった。

$\text{PS}_x\text{-mag}$  存在下、フェノールとアセトンを反応させたところ *p,p'*-ビスフェノールAが選択的に生成し、収率と選択性はシリル基の固定量が多いほど、つまり隣接プロピル硫酸基間距離が小さいほど高かった (表 1)。この結果は、シリル基のプロピル基とシラノール基、フェノールのフェニル基と水酸基との協奏的相互作用によってフェノールが図 1 のように空間配置し縮合されたためと考えた。プロピル硫酸基をアリル硫酸基に変えるとより高い収率、選択性が得られ、これはアリル硫酸の酸強度がより大きいこと、ベンゼン環同士の相互作用がより強いことなどが原因であると考えた。現在、ケイ酸塩の種類やシリル基の種類を変え、機構の解明と触媒活性の最適化に取り組んでいる。

表 1. ビスフェノールAの合成<sup>a</sup>

触媒	隣接シリル基間距離 / nm	収率 / <i>p,p'</i> mmol g <sup>-1</sup>	選択性 <i>p,p'</i> / <i>o,p'</i>
$\text{PS}_{1.0}\text{-mag}$	0.73	3.4	368
$\text{PS}_{1.0}\text{-mag}^b$	0.73	5.8	349
$\text{PS}_{0.7}\text{-mag}$	0.88	2.8	203
$\text{PS}_{0.6}\text{-mag}$	0.91	1.8	128
$\text{AS}_{1.0}\text{-mag}$	0.73	10.1	458

[a] 反応温度, 90 °C。[b] 反応温度, 150 °C。

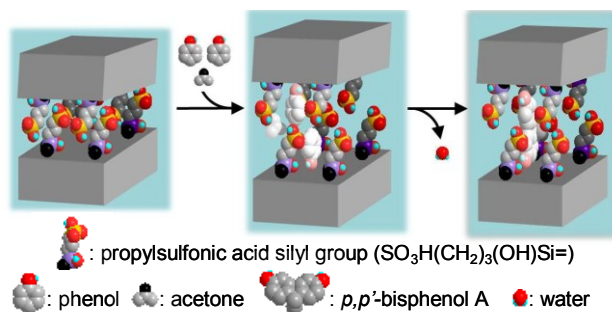


図 1. ビスフェノールAの生成イメージ

[1] 井出裕介, 表面 2010, 48, 298.

[2] Y. Ide et al., submitted.

\*井出 裕介, E-mail: yusuke-ide@hiroshima-u.ac.jp

○いで ゆうすけ・かがわ のりこ・いたくら まさや・さだかね まさひろ・さの つねじ

# 金属トリフラートをシリカ骨格内に導入した

## メソポーラスシリカの調製と各種ルイス酸触媒反応への応用

(阪府大院工) ○池田光・齋藤雅和・堀内悠・松岡雅也\*

### 1. 緒言

ルイス酸触媒は、医薬・農薬などのファインケミカル合成用触媒として、幅広い分野で応用されている。これらルイス酸触媒の中でも、トリフルオロメタンスルホン酸金属塩（金属トリフラート）は、ルイス塩基である水に対して失活しにくく、かつ高活性・高選択性を示す均一系ルイス酸触媒として報告されている。一方で、メソポーラスシリカは規則正しい細孔構造を有し、炭化水素化合物を効果的に吸着することができる触媒担体として知られている。

本研究では、これらを組み合わせ、金属トリフラートの一つであるスズトリフラートを含有したメソポーラスシリカ（SnTf-MCM-41）の調製を試みるとともに、各種不均系ルイス酸触媒反応への応用について検討した。

### 2. 実験

SnTf-MCM-41は、Sn-MCM-41の調製とトリフラート基の導入の二段階のプロセスを経て合成した。Sn-MCM-41はFumed Silica,  $\text{SnCl}_4$ , CTMACl ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ) の混合水溶液を前駆体ゲルとして水熱処理することで調製した。その後、Sn-MCM-41をトリフルオロメタンスルホン酸のメタノール溶液中で還流することによりトリフラート基を導入した。調製した触媒について、XRD, UV-Vis, FT-IRなどの各種分光法を用いてキャラクタリゼーションを行った。また、吸着ピリジン種をプローブとしたFT-IR測定を用いて触媒の酸性質を、向山アルドール反応などの各種不均系ルイス酸触媒反応を用いて触媒活性を評価した。

### 3. 結果と考察

Sn-MCM-41およびSnTf-MCM-41は、XRDパターンの低角度領域の回折ピークから、規則正しいメソ細孔構造を有していること、また拡散反射UV-Visスペクトルの $\text{O}^{2-}$ から $\text{Sn}^{4+}$ への電荷遷移に由来する吸収ピークから、高分散な四面体配位スズ（IV）種がシリカ骨格内に導入されていることが確認された。SnTf-MCM-41のFT-IRスペクトルには、トリフラート基導入処理後の純シリカMCM-41には見られなかった $\text{S}(\text{=O})_2$ 伸縮振動に由来する吸収ピークが観察されたことから、シリカ壁上ではなくスズ（IV）種上にトリフラート基が導入されていることが示唆された。Fig. 1に吸着ピリジン種をプローブとしたFT-IR測定の結果を示す。ルイス酸点に吸着した配位ピリジンの六員環面内伸縮振動に由来する吸収ピークから、

スズ（IV）種を導入することによりルイス酸性を発現すること、また、トリフラート基の導入後もルイス酸性を維持していることが確認された。Fig. 2にベンズアルデヒドと1-トリメチルシロキシシクロヘキセンを反応基質とする向山アルドール反応の結果を示す。Sn-MCM-41およびSnTf-MCM-41では反応が触媒的に進行し、生成物が高い立体選択性で得られた。また、トリフラート基を導入することによる活性の著しい向上が認められた。これは、導入したトリフラート基が持つ高い求電子性により、スズのルイス酸性が向上したためと考えられる。これらの詳細について報告する。

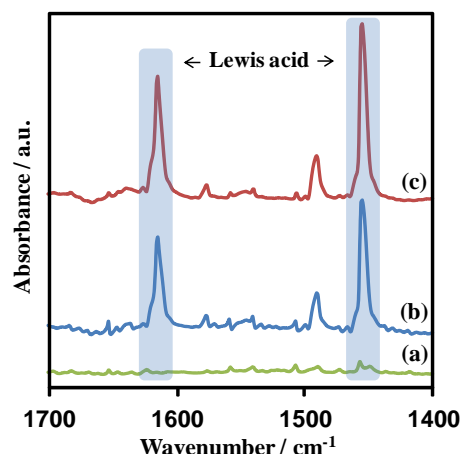


Fig. 1 In situ FT-IR spectra of pyridine adsorbed on (a) MCM-41, (b) Sn-MCM-41 and (c) SnTf-MCM-41 after desorption at 373 K.

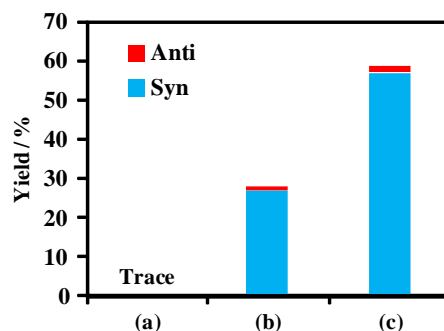


Fig. 2 Mukaiyama aldol reaction of benzaldehyde with 1-trimethylsiloxy cyclohexene over (a) MCM-41, (b) Sn-MCM-41 and (c) SnTf-MCM-41 under Ar atmosphere. Catalysts were activated at 373 K in vacuum.

\*松岡雅也 (E-mail:matsumac@chem.osakafu-u.ac.jp)

いけだひかる・さいとうまさかず・ほりうちゆう・まつおかまさや



# 多孔質材料をホストとしてヘテロポリ酸塩を固定化した 光触媒材料の開発

(阪府大院工) ○中尾圭佑・中室友良・竹内雅人\*・松岡雅也・安保正一

## 1. 緒言

酸化反応は工業的に重要なプロセスの一つである。ところが、現行の工業プロセスでは重金属塩や硫酸の使用が不可欠で、その後処理のコストも問題となっている。また、高温・高圧の反応条件が必要とされる。その中で、温和な条件で反応が進行する不均一系の酸化触媒の開発が望まれている。

ヘテロポリ酸は古くから酸触媒、酸化触媒として広く研究されており、均一系の光触媒としての報告もなされている。我々は、これまでに、12-タングストリン酸( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ )の $\text{H}^+$ を $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 以外のアルカリ金属イオンで交換したヘテロポリ酸塩が水溶液中のベンジルアルコール光酸化反応に高活性を示すことを見いだした。

本研究では、 $\text{Cs}^+$ イオン交換ゼオライトをホスト材料としてヘテロポリアニオン( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ )をセシウム塩として固定化したシングルサイト系光触媒の構築を試みた。

## 2. 実験

触媒の調製は、HYゼオライト( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1$ )を所定濃度の $\text{CsNO}_3$ 水溶液中でイオン交換することで、 $\text{Cs}^+$ イオン交換HYゼオライト( $\text{Cs}(\text{x})\text{-HY}$ )を調製した( $\text{Cs}^+$ 担持量;  $\text{x} = 1, 3, 5, 10 \text{ wt\%}$ )。次に、 $\text{Cs}(\text{x})\text{-HY}$ を12-タングストリン酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW)水溶液に加え室温で攪拌することで、CsPW固定化Cs-HY( $\text{CsPW/Cs}(\text{x})\text{-HY}$ )を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして、拡散反射UV-vis, XRD,  $\text{N}_2$ 吸着等温線, FT-IR測定を行った。光触媒反応としては、水溶液中のベンジルアルコール光酸化反応を行った。光源には100 W 高圧水銀ランプ(全光照射)を用いた。生成物であるベンズアルデヒドはガスクロで定量した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1に調製した $\text{CsPW/Cs}(\text{x})\text{-HY}$ の拡散反射UV-vis吸収測定の結果を示す。CsPWを固定化した触媒では270 nm付近に吸収が観測でき、これは、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 中の電荷移動型励起種( $[\text{W}^{6+}-\text{O}^{2-}] \rightarrow [\text{W}^{5+}-\text{O}^{\cdot-}]$ )の生成に帰属できる。一方、 $\text{Cs}^+$ イオンを含まないHYにHPWの固定化を試みた触媒(b)では、 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ に基づく吸収がほとんど観測されなかった。これらの結果から、ヘテロポリアニオンの固定化には、ゼオライト上の $\text{Cs}^+$ イオン交換サイトの存在が必要であることが示唆された。これらの触媒を用いて、紫外光の照射下で、水溶液中におけるベンジルアルコールの光酸化反応を行ったところ、過剰酸化による安息香酸は

ほとんど生成せず、ベンズアルデヒドのみが高選択的に得られた。反応機構については検討中であるが、酸素挿入による酸化過程が光照射で誘起されないためだと考えられる。また、Fig. 2に示すように、触媒中に含まれるヘテロポリアニオン当たりの活性(TON)を算出し、CsPWのみとCsPW固定化ゼオライト試料とを比較したところ、まゼオライトに固定化したCsPWの方が高い活性を示すことがわかった。これは、高分散状態で固定化したCsPWでは、活性点としてCsPWを効率よく利用できた結果だと考えられる。

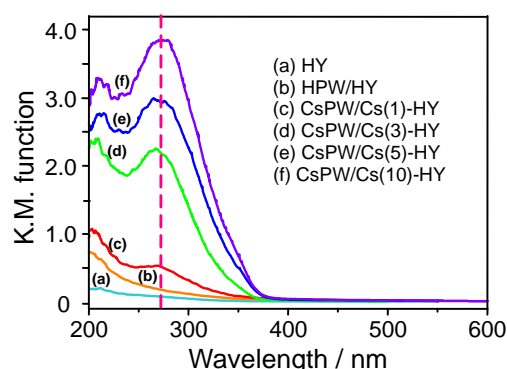


Fig. 1 Diffuse reflectance UV-vis absorption spectra of (a) HY, (b) HPW/HY, (c) CsPW/Cs(1)-HY, (d) CsPW/Cs(3)-HY, (e) CsPW/Cs(5)-HY, (f) CsPW/Cs(10)-HY.

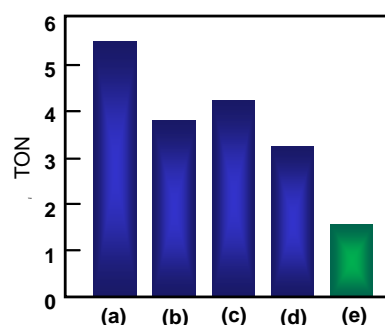


Fig. 2 Photocatalytic oxidation reaction of benzyl alcohol over the (a) CsPW/Cs(1)-HY (b) CsPW/Cs(3)-HY (c) CsPW/Cs(5)-HY (d) CsPW/Cs(10)-HY (e) CsPW under UV light irradiation. Catalyst : 100 mg, benzyl alcohol aq. : 19mM, reaction time 24 h

[1] N. Mizuno, M. Misono, *Chem.Rev.*, **98** 199 (1998).

\*竹内雅人 (E-mail: [masato-t@chem.osakafu-u.ac.jp](mailto:masato-t@chem.osakafu-u.ac.jp))

なかおけいすけ・なかむろともよし・たけうちまさと・まつおかまさや・あんぼまさかず

# 種々の有機リンカーを用いたMetal-organic framework (MOF)

## 光触媒の創製とその上での水素生成反応

(阪府大院工<sup>1</sup>、住友化学(株)先端材料探索研究所<sup>2</sup>)

○鳥屋尾隆<sup>1</sup>、齋藤雅和<sup>1</sup>、堀内悠<sup>1</sup>、岩田真叔<sup>2</sup>、東村秀之<sup>2</sup>、松岡雅也<sup>1\*</sup>

### 1. 緒言

Metal-organic framework (MOF) は有機リンカーと金属酸化物クラスターからなる多孔性材料であり、それらを適切に組み合わせることでその細孔サイズ、細孔構造、表面機能を精密にデザインできる高い設計性を持つ。

本研究では、金属酸化物クラスターに光触媒活性点として利用可能なTi酸化物を用いたMOF (Ti-MOF; MIL-125)<sup>1)</sup>に着目し、有機リンカーを従来のテレフタル酸から可視光域に吸収を有する2-アミノテレフタル酸に置換したMOF (Ti-MOF-NH<sub>2</sub>)を合成するとともに、可視光応答型の光触媒としての応用を試みた。光触媒反応としては、犠牲剤を含む水溶液からの光水素生成反応を検討した。

### 2. 実験

Ti-MOF-NH<sub>2</sub>は、Ti酸化物クラスター源にTPOT (tetrapropyl orthotitanate)、有機リンカー源に2-アミノテレフタル酸を用いてソルボサーマル法により調製した。Ti-MOF-NH<sub>2</sub>へのPt助触媒の担持 (Pt/Ti-MOF-NH<sub>2</sub>)は、塩化白金酸のメタノールおよびDMF (dimethyl formamide)混合溶液からの光析出法により行った(仕込み量: 0.75 wt.%)。また、リファレンス試料として、有機リンカーにテレフタル酸を用いたTi-MOFおよびPt/Ti-MOFについても同様に調製した。

光水素生成反応は、パイレックス製の反応セルに触媒 (10 mg)、0.01 M TEOA (triethanolamine)水溶液(2 mL)を導入し、凍結脱気した後、500 Wキセノンランプを用いて光照射( $\lambda > 420$  nm)することにより行った。水素の生成量はGCを用いて分析した。また、種々のカットフィルターを用いて波長依存性について検討した。

### 3. 結果と考察

XRD、BET比表面積測定から、合成されたTi-MOF-NH<sub>2</sub>はTi-MOFと同様の構造を形成し、高比表面積を有することが確認された。さらに、Pt担持後のXRDパターンに変化が見られず、高いBET比表面積を維持していたことから、Pt担持後も構造が保たれていることが分かった。拡散反射UV-Vis測定の結果、Ti-MOFは、その有機リンカーであるテレフタル酸同様350 nm以下の紫外光域にのみ吸収を示したのに対し、Ti-MOF-NH<sub>2</sub>は、350–500 nmの領域

に390 nmを中心とする明確な吸収ピークを示すことがわかった。このように、有機リンカーに2-アミノテレフタル酸を用いることで、可視光吸収特性が発現することが明らかとなった。

Fig. 1に可視光照射下( $\lambda > 420$  nm)における犠牲剤 (TEOA)水溶液からの光水素生成反応の結果を示す。Pt/Ti-MOF-NH<sub>2</sub>は可視光照射下で継続的に水素を生成し、その生成量は9 hで33  $\mu$ molに達した。この結果より、Pt/Ti-MOF-NH<sub>2</sub>が可視光照射下で光触媒として機能することが明らかとなった。一方で、Pt/Ti-MOF、およびPt/Ti-MOFと2-アミノテレフタル酸との物理混合による触媒を用いた場合には、同様の条件下において水素の生成は認められなかった。続いて、Pt/Ti-MOF-NH<sub>2</sub>の光水素生成反応における水素生成速度の照射光波長依存性について検討した。水素生成速度は照射光の波長に依存して変化し、その変化はTi-MOF-NH<sub>2</sub>の拡散反射UV-Visスペクトルと良い一致を示した。以上から、有機リンカーの2-アミノテレフタル酸由来の光吸収を通して、可視光照射下での光触媒反応が進行していると結論した。

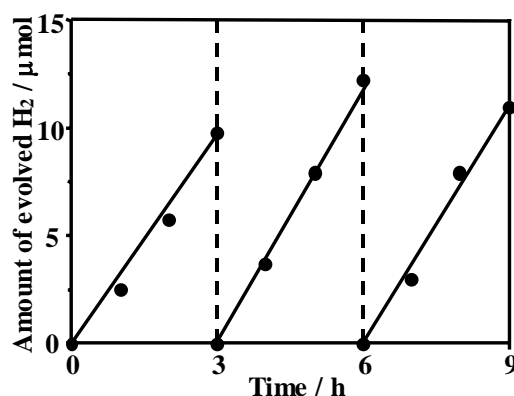


Fig.1 Time course of H<sub>2</sub> production from water containing 0.01 M TEOA as an electron donor under visible-light irradiation ( $\lambda > 420$  nm) by Pt/Ti-MOF-NH<sub>2</sub> photocatalyst. Reaction solution was refreshed every 3h (dashed line).

[1] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Sanchez, and G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10857 (2009).

\*松岡雅也 (E-mail: [matsumac@chem.osakafu-u.ac.jp](mailto:matsumac@chem.osakafu-u.ac.jp))

とやおたかし・さいとうまさかず・ほりうちゆう・いわたまさとし・ひがしむらひでゆき・まつおかまさや

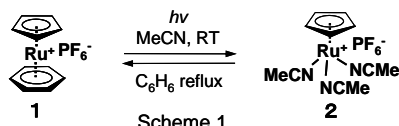


# 各種担体に固定化したCpRu<sup>+</sup>錯体触媒の調製と1-ヘキシンの ヒドロシリル化反応への応用

(阪府大工<sup>1</sup>・阪大工<sup>2</sup>) ○細川拓也<sup>1</sup>・齋藤雅和<sup>1</sup>・亀川孝<sup>2</sup>・堀内悠<sup>1</sup>・松岡雅也<sup>\*1</sup>

## 1. 緒言

有機Ru錯体の一つであるC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Ru<sup>+</sup>Cp錯体**1**(Cp:シクロペンタジエニル)は、アセトニトリル(MeCN)溶媒中での紫外線照射とC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>中での還流により、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>とMeCN配位子が可逆的に交換する特異な光化学的挙動を示す(Scheme 1)。この(MeCN)<sub>3</sub>Ru<sup>+</sup>Cp錯体**2**は、液相均一系でのアルキンのヒドロシリル化反応において高い触媒活性を示し、通常β体が主生成物になる反応において、α体を高い選択性で与えることをTrostらが報告している。<sup>[1]</sup>しかし、現在までに、化学的に安定である錯体**1**を触媒反応に用いた例は報告されていない。一方で、近年、シリカ骨格内にフェニレン部位を有する無機-有機メソ多孔質材料(HMM-ph)<sup>[2]</sup>や、カーボンナノチューブ(CNT)を触媒担体として利用する試みがなされている。本研究では、これらHMM-phとCNTを触媒担体として、Ru<sup>+</sup>CpPF<sub>6</sub><sup>-</sup>を固定化し、この上での1-ヘキシンのヒドロシリル化反応について検討した。



## 2. 実験

担体となるHMM-phは1,4-bis(triethoxysilyl)benzene(Si源)、octadecyltrimethylammonium chloride(テンプレート)を用いて、塩基性条件下、水熱合成法により調製した。また、CNTは市販(東京化成工業(株)製)のものをを用いた。(HMM-ph)およびCNT上にRu<sup>+</sup>Cpを固定化したHMM-phRu<sup>+</sup>CpとCNT-Ru<sup>+</sup>Cpは、Ar雰囲気下、錯体**2**とHMM-phまたはCNTをクロロホルム溶液中で反応させることで調製した(Scheme 2)。これら触媒を用いて、固気相系での1-ヘキシンのヒドロシリル化反応を行った。

## 3. 結果と考察

Figure 1にRu K-edge XAFSスペクトルを示す。HMM-phRu<sup>+</sup>CpのXAFSスペクトルは錯体**1**のスペクトルと良い一致を示した。このことから、(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Ru<sup>+</sup>Cp錯体**2**の配位子交換がHMM-phのフェニレン部位で起こり、Ru<sup>+</sup>Cp錯体が高分散に担持されたことが示唆された。また、このような配位子交換は担体がCNTの場合にも進行することが分かった。

触媒反応として、1-ヘキシンのヒドロシリル化反応を行った。常温、固液相系におけるHMM-phRu<sup>+</sup>Cp上での反

応を検討したところ、反応は進行しなかった。一方で、573 K、固気相系で反応を行ったところα-ビニルシランとβ-ビニルシランが生成した。(α-ビニルシラン選択率: 89 %, Turn Over Number = 106, 反応時間: 15 h)。また、CNTRu<sup>+</sup>Cp上でも同様に反応が進行した。一方で、微粉末の錯体**1**では反応が進行しなかったことから、錯体**1**をHMM-ph、CNTの各種担体に高分散に固定化することで、化学的に安定なC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Ru<sup>+</sup>Cp錯体を固気相系における不均一系触媒として応用できることを見出した。

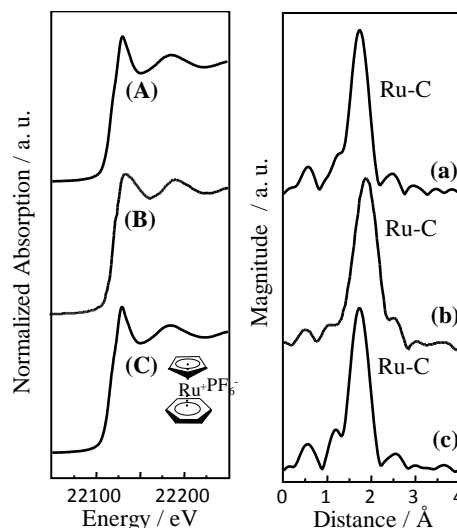
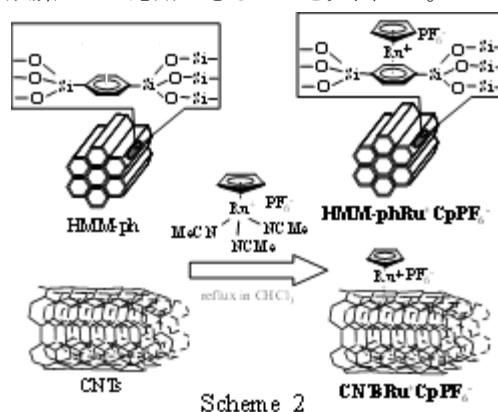


Fig. 1. Ru K-edge (A-C) XANES and (a-c) Fourier transform of EXAFS spectra of (A, a) HMM-phRu<sup>+</sup>Cp, (B, b) CNTsRu<sup>+</sup>Cp and (C, c) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Ru<sup>+</sup>Cp]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

[1] B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17644 (2005).

[2] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).

\*松岡雅也 (E-mail: matsumac@chem.osakafu-u.ac.jp)

ほそかわたくや・さいとうまさかず・かめがわたかし・ほりうちゆう・まつおかまさや

# BEA 型ゼオライト触媒を用いたバイオマス由来アセトンからのイソブテン選択合成

(北大院工<sup>1</sup>・三菱レイヨン<sup>2</sup>)○山崎聖治<sup>1</sup>・今野大輝<sup>1</sup>・中坂佑太<sup>1</sup>・二宮航<sup>2</sup>・安川隼也<sup>2</sup>・多湖輝興<sup>\*1</sup>・増田隆夫<sup>1</sup>

**1.緒言** イソブテンは、MTBE や MMA 樹脂の原料となる石油化学基礎物質であり、流動層接触分解やエチレン分解プロセスなどから製造されている。今後、イソブテンの需要は増大すると考えられており、新たな合成法の開発が重要となる。

講演者らは、カリウムでイオン交換した BEA 型ゼオライト触媒を用い、アセトンからのイソブテン高選択合成に成功している<sup>1)</sup>。原料となるアセトンは、クメン法由来アセトンに加え、バイオマス由来含水タールを酸化鉄系触媒により転換することで高選択的に得られる<sup>2)</sup>。しかし、バイオマスの転換により得られるアセトンは多量の水を含んでおり、蒸留により高度精製しようとした場合、蒸留塔の段数が多くなり、エネルギー多消費型のプロセスとなる。そこで本研究では、ある程度蒸留により水分量を減らしたアセトンからイソブテンを合成する新規プロセスの開発を目的とし、カリウムでイオン交換した BEA 型ゼオライトを用いたアセトンからのイソブテン選択合成反応における共存水蒸気が、触媒活性、イソブテン選択性とコーク付着量に与える影響について検討した。

**2.実験** 硝酸カリウム水溶液中で BEA 型ゼオライト (Si/Al=13.5, 東ソー) をイオン交換することにより、K-BEA 触媒を得た。触媒の酸量測定は、NH<sub>3</sub>-TPD 法により実施した。アセトンからのイソブテン合成は、固定層型流通式触媒反応器を用い、常圧下、反応温度 500℃、 $W/F=0.5\text{kg-cat}/(\text{kg-acetone} \cdot \text{h}^{-1})$  の条件で行った。また、キャリアガスには窒素ガスを用いた。反応原料には 96~98wt% のアセトン水溶液 (以後、wet 系) および 100% アセトン溶液 (以後、dry 系) を用いた。反応生成物は、オンラインの GC-FID により分析した。

**3.結果と考察** 共存水蒸気量が反応初期の触媒活性および生成物選択率に与える影響について検討した結果を Fig.1 に示す。原料中の水蒸気濃度が高くなるにつれて反応転化率は低下するものの、目的生成物である C4 オレフィンの選択性が向上した。また、コーク生成の原因となる芳香族が抑制された。Fig.2 は、アセトン転化率の経時変化、および反応時間 6.5h 後における付着コーク量を表す。Dry 系では、反応開始 1.5h 後から急激な活性低下が見られた。一方、wet 系では、反応中の水蒸気濃度が高くなるにつれて、初期活性は低下するものの、dry 系と比べて活性が安定する結果となった。また、反応後に付着したコーク量を比較すると、水蒸気の共存により、コーク付着量の減少が確認された。

ゼオライト触媒を用いたアセトンからのイソブテン合

成反応は、まず酸点上でのアセトンのアルドール縮合反応によって生成した 2 量体(メシチルオキシド)が分解することでイソブテンが生成する。さらに反応が進行するとプロピレン、エチレン、芳香族が生成する<sup>3)</sup>。アセトンからのイソブテン合成反応において、水蒸気を共存させることで、イソブテンからの逐次反応が抑制され、コーク付着量が減少することにより、反応活性が安定したと考えられる。

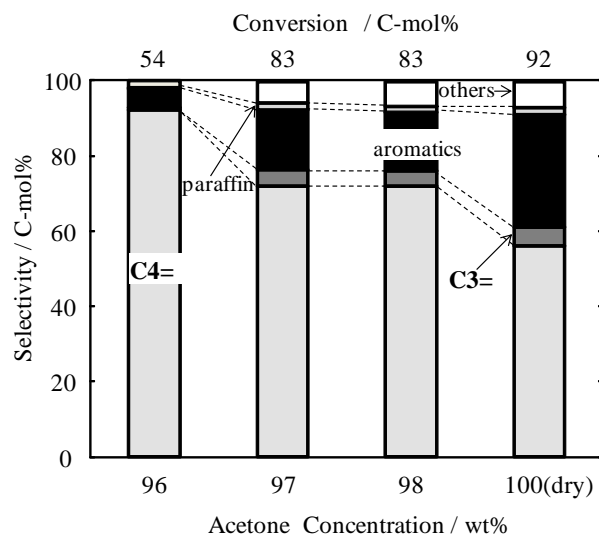


Fig.1 原料中のアセトン濃度が触媒活性および生成物選択率に与える影響(反応時間 0.5h)

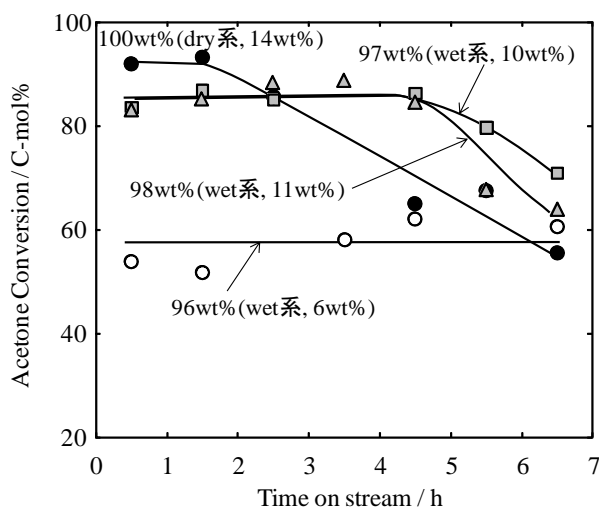


Fig.2 アセトン転化率の経時変化とコーク付着量

1) T. Tago, et al., *Catal. Today*, **164** (2011)158

2) D.Mansur, et al., *Fuel*, in press

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

やまざきせいじ・こんのひろき・なかさかゆうた・にのみやわたる・やすかわとしや・たごてるおき・ますだたかお

# DDR 型ゼオライトの合成と MTO 反応特性

(東工大資源) ○吉岡真人・横井俊之・今井裕之・辰巳敬\*

## 1. 緒言

酸素 8 員環を有したゼオライトはその小さい細孔に基づく規制によりメタノールを基質として低級オレフィンを得る反応(MTO 反応)に対し高いプロピレン選択性が期待される。本研究では調製法の異なる **DDR** 型のゼオライトを MTO 反応に供し、その反応性の違いを確認した。

## 2. 実験

*N*-methyltropinium iodide を構造規定剤(SDA)として [Al]-ZSM-58 を、1-adamantanamine を SDA として [Al]-Sigma-1 をそれぞれ合成した。また、*N*-methyltropinium iodide を SDA として [B]-ZSM-58 を合成し、これを酸処理して脱ホウ素したのちアルカリ条件下でポスト処理することにより、Al を導入した [Al]-ZSM-58-PT を調製した。得られた触媒は各種キャラクタリゼーションのほか MTO 反応を行い、触媒特性の評価を行った。

## 3. 結果と考察

XRD 分析の結果から [Al]-ZSM-58 は Si/Al = 20 前後、[Al]-Sigma-1 は Si/Al = 36 以上で合成できた。また、ポスト処理によって Al を導入した [Al]-ZSM-58-PT は Si/Al = 61 となった。FE-SEM 観察から [Al]-ZSM-58 および [Al]-ZSM-58-PT は 50-100nm の粒子の凝集体、[Al]-Sigma-1 に関しては 1-5 $\mu$ m 程度の粒子であることが分かった。

MTO 反応を行いそれぞれの試料の触媒特性を評価した。Fig. 1 に [Al]-ZSM-58 を触媒としたときの反応結果を示す。反応温度は 375°C、W/F = 33 とした。メタノール転化率は反応開始から 6 時間 100%を維持しており、主生成物はプロピレン、その選択率は 40%となった。これに対して [Al]-Sigma-1 を触媒とした場合は反応開始 1 時間までは主生成物としてプロピレンを与えるが、それ以降はメタノール転化率の低下と dimethyl ether (DME)の選択率の上昇が観察され、[Al]-ZSM-58 と比べて早い段階での失活が見出された。また、[Al]-ZSM-58-PT を触媒とした場合は反応開始 5 分の段階でメタノール転化率は 60%程度と低く、さらに主生成物は DME であった。

Fig. 2 に  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR 測定結果を示す。すべてのサンプルにおいて tetrahedral のピークが主であり、導入された Al の大部分がゼオライト骨格内に存在していることを確認した。[Al]-ZSM-58 と [Al]-Sigma-1 に関しては tetrahedral の 2 本のピークが確認されており、スペクトルが類似しているのに対し、[Al]-ZSM-58-PT は 1 本のブロードなピークのみが確認され、[Al]-ZSM-58 および [Al]-Sigma-1 とは異なるスペクト

ルが確認された。このことから [Al]-ZSM-58 と [Al]-Sigma-1 の活性の違いは粒子径の違いによるところが大きいと考えられる。一方 Fig. 2 より、[Al]-ZSM-58 と [Al]-ZSM-58-PT では **DDR** 骨格内における Al の存在場所、すなわち Al が存在する T サイトが異なっていることが示唆され、このために酸性の違いを生じた結果、触媒性能に差が生じたものと考えている。

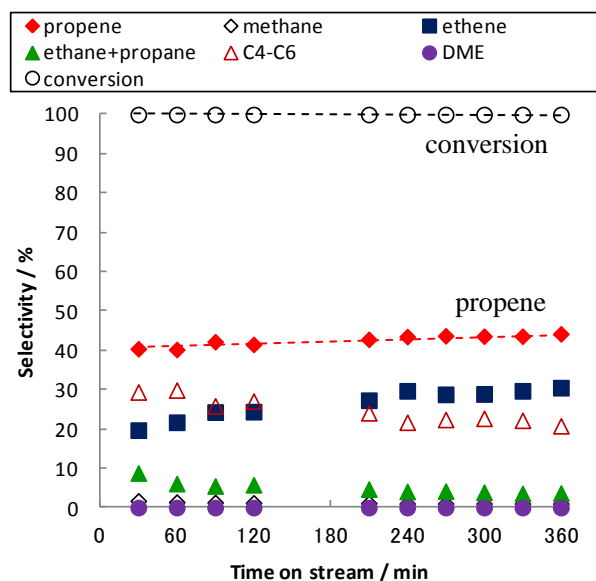


Fig. 1 MTO reaction over [Al]-ZSM-58 (Si/Al = 18)

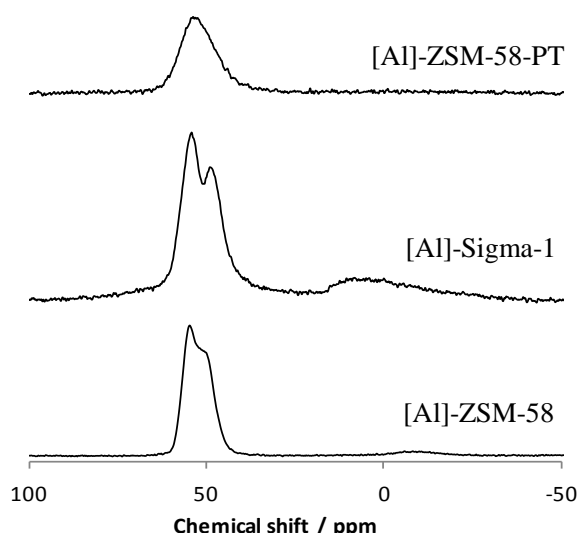


Fig. 2  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR spectra of **DDR**-type zeolites

\*辰巳敬 E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp  
よしおかまさと・よこいとしゆき・いまいひろゆき・  
たつみたかし

# 粉碎再結晶化法により得られたゼオライトナノ粒子の触媒特性評価

(横国大院環境情報<sup>A</sup>・横国大院工<sup>B</sup>) ○脇原徹<sup>\*A</sup>・稲垣怜史<sup>B</sup>・佐藤洸基<sup>A</sup>・井原章夫<sup>A</sup>・多々見純一<sup>A</sup>・米屋勝利<sup>A</sup>・目黒竹司<sup>A</sup>・窪田好浩<sup>B</sup>・

## 【緒言】

我々のグループでは、ナノゼオライトの新規調製法として、安価な市販のゼオライトをビーズミル粉碎により微細化し、高機能化させる手法を提案している。これまでに、LTA 型ゼオライト( $\text{Si}/\text{Al}=1$ )の粉碎により生じた表面非晶質層を溶解・再結晶化させることにより、イオン交換特性が大きく向上することも報告した。[1]しかし、これまでのところ高  $\text{Si}/\text{Al}$  比 ( $\text{Si}/\text{Al}>5$ ) ゼオライトを粉碎し、再結晶化させた研究はない。高シリカゼオライトを粉碎・再結晶化させることができれば、低コストで構造規定剤を用いないナノゼオライト触媒の製造プロセスとして期待される。そこで本研究では、高  $\text{Si}/\text{Al}$  比ゼオライト(MFI 型ゼオライト)を粉碎し、さらに表面のアルミノシリケート非晶質を再結晶化させることにより、高い触媒特性を有した高  $\text{Si}/\text{Al}$  比ナノゼオライトを作製することを目的とした。

## 【実験】

原料粉末として MFI 型ゼオライト (ZSM-5,  $\text{Si}/\text{Al}=19$ , Cation:  $\text{NH}_4^+$ ) を用いた。原料をエタノール中に混合して得られたスラリーを、480 分間ビーズミル処理した。さらに粉碎によって生じた非晶質層を再結晶化させるため、480min 粉碎ゼオライトとシリケート溶液( $\text{SiO}_2:0.650\text{mol/L}$ ,  $\text{NaOH}:0.584\text{mol/L}$ )をオートクレーブに仕込み、 $180^\circ\text{C}$ のオーブンで2h水熱処理を行った。原料および各生成粉末に対して、FESEMによる微構造観察、XRDによる結晶性の確認を行った。また、クメンクラッキングによる触媒特性評価を行った[2]。

## 【結果及び考察】

Fig.1 にビーズミル粉碎前後、及び粉碎後水熱処理した試料の FESEM 像を示す。ビーズミル粉碎により、直径約  $3\mu\text{m}$  程度の原料ゼオライトが 480min 粉碎後は約  $50\sim 200\text{nm}$  程度に粉碎されていることが確認された。また 480min 粉碎後水熱処理した生成粉末の粒径はほぼ  $50\text{nm}$

程度であることが確認された。Fig.2 に各試料の XRD プロファイルを示す。粉碎により大きく非晶質化が進行するが、粉碎後の水熱処理により、結晶性が回復していることが分かる。このことから水熱処理により非晶質層の再結晶化が起きたと考えられる。

Fig.3 に各試料の触媒特性評価の結果を示す。粉碎後の試料のクメン転化率は原料に比べ減少していた。これは、微細化されると触媒反応は促進されるものの、結晶性が低下するため、結果として触媒特性が低下したと考えられる。しかし粉碎後の試料に水熱処理を行った試料のクメン転化率は原料に比べ大きく上昇した。ビーズミル粉碎と水熱処理を組み合わせることにより、結晶性の高いナノゼオライトが得られたため、触媒特性が大きく向上したと考えられる。

## 【結言】

ビーズミル粉碎後の再結晶化処理により、結晶性の高いナノ ZSM-5 の作製に成功した。また、再結晶化処理後のゼオライトは原料ゼオライトに比べ高い触媒特性を有することが明らかとなった。

**参考文献** [1] T. Wakahara et al., *Cryst. Growth Des.*, 2011, 11, 955. [2] T. Wakahara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2, 2715.

<sup>\*</sup>脇原徹Email:wakahara@ynu.ac.jp TEL&FAX:045-339-3957

ワキハラトオル・イナガキサトシ・サトウコウキ・イハラアキオ・タタミジュンイチ・コメヤカツシ・メグロタケシ・クボタヨシヒロ

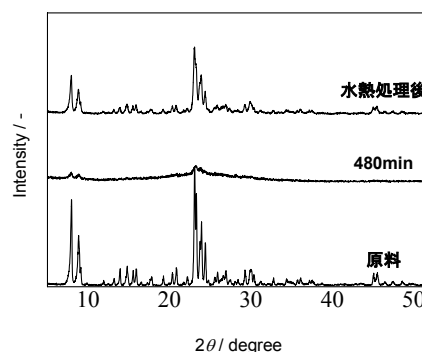


Fig.2 原料及び生成粉末の XRD パターン

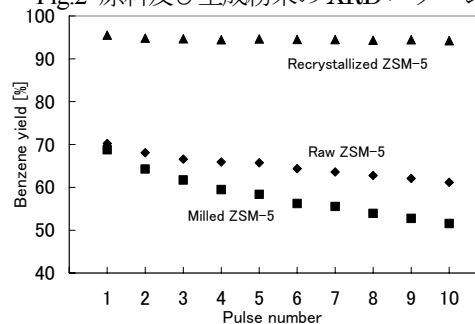


Fig.3 ベンゼンの収率の比較

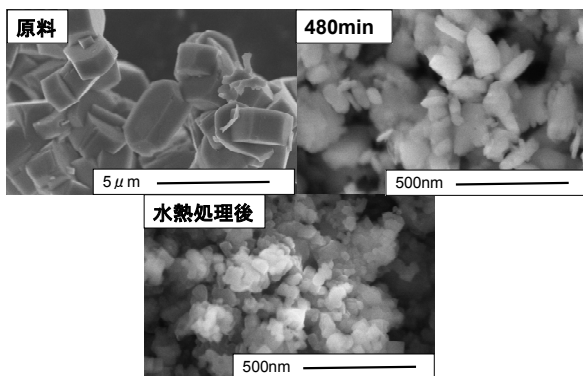


Fig.1 原料および生成粉末 FE-SEM 写真

# Silicalite 被覆触媒のパラキシレン選択性に反応物が及ぼす影響

(岐阜大院工<sup>A</sup>・岐阜大工<sup>B</sup>・阪大院基工<sup>C</sup>・岐阜大生命セ<sup>D</sup>)  
○馬淵公太<sup>A</sup>・宮本学<sup>B\*</sup>・廣田雄一郎<sup>C</sup>・近江靖則<sup>D</sup>・西山憲和<sup>C</sup>・上宮成之<sup>B</sup>

## 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。これまでに、我々は GaAlMFI の外表面を silicalite-1 で被覆(silicalite/GaAlMFI)することで、プロパン芳香族化におけるパラキシレン選択性(生成キシレン中のパラキシレン割合)が向上することを報告している。<sup>1)</sup>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、プロパン及び *n*-ブタン芳香族化反応を実施し、反応物が silicalite/GaAlMFI 触媒のパラキシレン選択性に及ぼす影響を評価した。

## 2. 実験方法

既報<sup>2)</sup>に従って silicalite/GaAlMFI の合成を行った。キャラクタリゼーションには、XRD、SEM、N<sub>2</sub> 吸着、NH<sub>3</sub>-TPD を用い、触媒性能は、反応物をプロパン及び *n*-ブタンとして 550℃での芳香族化反応により評価した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 にプロパン及び *n*-ブタン芳香族化反応の試験結果を示す。*n*-ブタンの場合、高転化率領域において、プロパンに比べてキシレン収率が向上した。また、パラキシレン選択性も *n*-ブタンの方が高い値を示しており、反応物がパラキシレン選択性に大きな影響を及ぼすことがわかった。

この原因を明らかにするために、生成物分布の違いに注目した。プロパン及び *n*-ブタン芳香族化反応の各転化率における生成芳香族分布を Table 1 に示す。反応物が違うことで、芳香族選択性は異なっているが、プロパン、*n*-ブタンとも異なる芳香族選択性においても

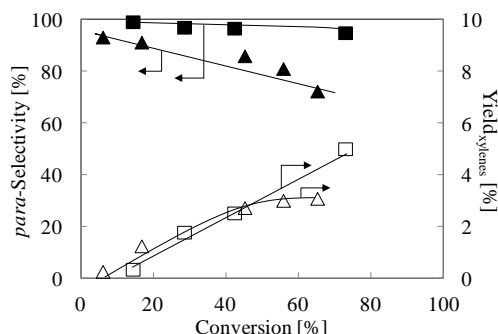


Fig. 1 Aromatization of light hydrocarbons over silicalite/GaAlMFI catalyst; square: *n*-butane, triangle: propane

主要芳香族炭化水素であるベンゼン、トルエンの組成はほとんど変化がなかった。一方、キシレン組成は *n*-ブタンの方が向上し、ナフタレンがほとんど生成していないことも確認できた。ナフタレンの最小分子径は MFI 細孔とほぼ同程度であるが、キシレンに比べて分子量が大きいため、細孔内拡散速度はパラキシレンよりも遅いと考えられる。パラキシレン選択性は外表面反応とともに細孔内における拡散速度の影響を強く受けるため、副生成物であるナフタレンが細孔内でパラキシレンの拡散を阻害し、パラキシレン選択性の低下を引き起こす可能性がある。

## 4. 結言

Silicalite/GaAlMFI を用いた *n*-ブタン芳香族化反応において高いパラキシレン選択性を示すことがわかった。高いパラキシレン選択性は外表面反応とともに、副生成物による細孔内の生成物相互拡散の影響も考慮する必要がある。

## 5. 参考文献

- 1) K. Mabuchi, *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **54**, 275, (2011)
- 2) 馬淵ら, ゼオライト学会 第 26 回 ゼオライト研究発表会 B4 (2010)

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

Table 1 Product distribution in aromatization of light hydrocarbons over silicalite/GaAlMFI catalyst

Conversion [%]	Aromatics selectivity [%]	Composition of aromatics [C-mol%]						
		benzene	toluene	xylenes	ethylbenzene	C9	naphthalene	other aromatics
<i>Reactant: propane</i>								
6.1	36.8	32.9	41.2	12.0	0.5	0	13.5	0
16.8	60.3	30.3	41.6	12.4	1.5	0	11.6	1.6
45.3	71.9	29.5	41.3	8.4	2.0	0.8	14.5	2.6
55.9	74.5	30.3	40.4	7.2	1.3	0.7	16.3	2.8
65.3	75.2	32.8	42.0	6.3	1.7	0.8	13.0	2.5
<i>Reactant: n-butane</i>								
14.4	12.3	26.9	46.7	20.0	1.6	0	4.8	0
28.6	29.5	21.5	47.8	21.2	2.1	1.0	4.2	2.2
42.4	35.9	27.5	48.0	16.4	1.9	0.9	3.4	1.7
73.0	48.1	29.7	50.9	14.3	1.9	1.6	1.2	0.5

# HZSM-5 および修飾 HZSM-5 触媒のヘプタン分解活性に及ぼすスチーム処理の影響

(工学院大) ○久保光平・飯田肇・難波征太郎・五十嵐哲\*

## 1. 緒言

省エネルギーとプロピレン増産のためのプロセスとしてナフサの接触分解が注目されている。ナフサの接触分解に使用するゼオライト触媒は、反応中に生成するコークによって活性低下する。再生のためにコークを燃焼除去するが、その際にスチームが発生する。一般に、ゼオライトが高温でスチームにさらされると、脱 Al が進行するために酸量が減少し、永久失活する。一方、スチーム処理により生成した少量の脱 Al 種とブレンステッド酸点の相互作用により強い酸点が生成するという報告もある<sup>1)</sup>。

我々は HZSM-5 触媒を用いてナフサのモデル化合物であるヘプタンの接触分解を行なってきた<sup>2)</sup>。本研究では、ヘプタン分解活性に及ぼす HZSM-5、および Ag または Cu 修飾 HZSM-5 触媒へのスチーム処理の影響について検討した。

## 2. 実験

HZSM-5 (34, 51, 106, 200) (以降括弧内は Si/Al 比を示す。)は水熱合成、イオン交換により調製した<sup>2)</sup>。HZSM-5 (51) を 0.1 M 硝酸銀水溶液、0.1 M 酢酸銅水溶液を用いて室温でイオン交換し、AgZSM-5、CuZSM-5 を調製した。ヘプタンの接触分解は、常圧固定床流通式反応装置を用い、N<sub>2</sub> をキャリアガスとし、反応温度: 650°C、ヘプタン初圧: 11 kPa、ヘプタン流量: 15 ~ 33 mmol/h、触媒重量: 50 ~ 150 mg、W/F<sub>total</sub>: 0.16 ~ 0.99 g<sub>cat</sub>/h/mol の条件で行なった。スチーム処理は、スチーム (H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> = 1/1.83) 流通下、600°C あるいは 650°C で行なった。AgZSM-5、CuZSM-5 の場合は、スチーム処理前に酸化処理、反応前に還元処理を施した。生成物の分析には FID 型ガスクロマトグラフを用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 触媒活性に及ぼすスチーム処理時間の影響

Fig. 1 に、HZSM-5 の触媒活性に及ぼす 600°C でのスチーム処理時間の影響を示した。k<sub>c</sub> は熱分解の寄与分を差し引いた接触分解の 1 次反応速度定数である。0.5 h 以下のスチーム処理によって、HZSM-5 (51, 106, 200) の触媒活性は増加した。これは、スチーム処理によって酸量は減少するが、生成した少量の脱 Al 種とブレンステッド酸点の相互作用によ

り強い酸点が生成したためと考えられる<sup>1)</sup>。HZSM-5 (34) の場合、活性増加が見られずに、他の触媒に比べて活性低下が大きかった。これは、Al 濃度が高いことから脱 Al 速度が大きく、酸強度の増加よりも酸量の減少の影響が大きかったためであろう。スチーム処理しなかった HZSM-5 (51) とスチーム処理 (0.5 h) した HZSM-5 (51) のヘプタン接触分解における選択性はほぼ同じであった。したがって、酸強度が選択性に及ぼす影響はほとんどない。一方、長時間のスチーム処理によって、いずれの触媒も活性が低下した。これは、スチーム処理により酸量が減少したためである。HZSM-5 (51) の触媒活性は、スチーム処理 0.5 ~ 2.0 h で急激に減少し、2.0 h 以上では緩やかに減少した。このことから、Al には骨格内の位置の違いによって抜けやすいものと抜けにくいものがあり、一部の Al が高い耐スチーム性を有することが予想される。スチーム処理時間 10 h において HZSM-5 (200) の触媒活性は HZSM-5 (51) のそれよりも高かった。このように、Al 濃度が低い HZSM-5 ほど脱 Al されにくい傾向がある。これは Al 濃度が低いほど高い耐スチーム性を有する Al が多く存在することを示唆している。

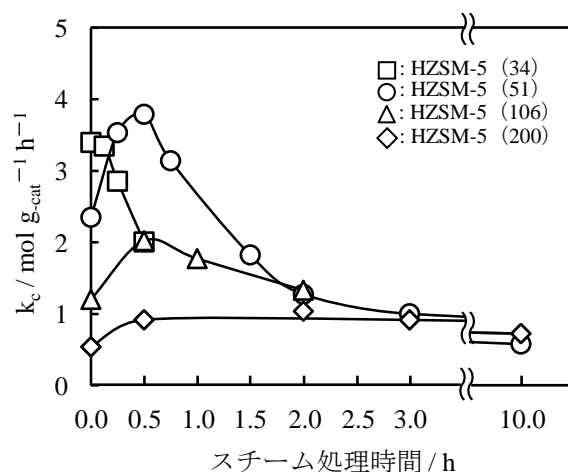


Fig. 1 HZSM-5 の触媒活性に及ぼす 600°C でのスチーム処理時間の影響

### 3.2. AgZSM-5、CuZSM-5 の耐スチーム性

まず、AgZSM-5 の触媒活性と耐スチーム性について検討した。ICP 発光分光分析の結果、AgZSM-5 (51) の銀イオン交換率は 57 % であった。Fig. 2 に、



AgZSM-5 (51) を触媒として用いたときのヘプタン転化率の経時変化を示す。AgZSM-5 の初期活性は、HZSM-5 のそれと同程度であった。これは、還元雰囲気（生成物に水素が含まれる）下での反応であるために、 $\text{Ag}^+$ が速やかに還元されて  $\text{H}^+$ が発現したためと考えられる<sup>3)</sup>。しかし、AgZSM-5 は、HZSM-5 に比べて活性劣化が大きかった。AgZSM-5 の BTX への選択性が HZSM-5 よりも高いことから、AgZSM-5 では還元されなかった一部の  $\text{Ag}^+$ がルイス酸として働いたために BTX 由来のコークが多く生成し、活性劣化につながったと考えられる。そこで、 $\text{Ag}^+$ を完全に還元させるために、反応前に AgZSM-5 に還元処理を施した。その結果、AgZSM-5 の活性劣化は小さくなった。しかし、還元処理を施した場合でも、BTX への選択性は HZSM-5 よりもやや高く、わずかに活性劣化が認められた。また、還元処理を施した AgZSM-5 は HZSM-5 よりも高い活性を示した。なお、このような  $\text{Ag}^+$ 交換ゼオライトにおける水素の反応促進効果は馬場らも報告している<sup>3)</sup>。Fig. 2 に示すように、HZSM-5 をスチーム処理すると活性が大幅に低下したのに対し、AgZSM-5 を酸化処理、スチーム処理、還元処理した触媒は、スチーム処理した HZSM-5 に比べてはるかに高い活性を示した。これは、酸化状態にある AgZSM-5 の酸性が HZSM-5 に比べてはるかに低いために、HZSM-5 に比べて脱 Al が起こりにくかったためであると考えられる。

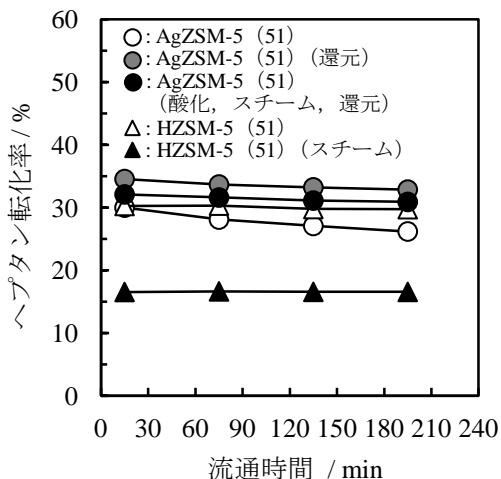


Fig. 2 ヘプタン転化率の経時変化  
 酸化処理条件：650°C, 0.5 h,  $\text{O}_2$  気流中  
 スチーム処理条件：650°C, 3.0 h,  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/1.83$   
 還元処理条件：650°C, 0.5 h,  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/4$

HZSM-5 と酸化状態の AgZSM-5 の酸性質を調べるために、水素非共存下でクメンの接触分解を行なった。Table 1 に反応温度 300°C におけるクメン転化率を示す。AgZSM-5 は HZSM-5 よりも活性が低い

ことがわかる。これは、HZSM-5 の  $\text{H}^+$ の 57%を  $\text{Ag}^+$ でイオン交換したことによって酸性が低下したためである。

Table 1 各触媒上でのクメン転化率

触媒	クメン転化率 / % <sup>*</sup>
HZSM-5 (51)	49.0
AgZSM-5 (51)	35.3

※流通時間 15 分

次に、CuZSM-5 の触媒活性と耐スチーム性について検討した。ICP 発光分光分析の結果、CuZSM-5 (51) のイオン交換率 ( $\text{Cu}^{2+}$ として) は 194 %であった。Fig. 3 に CuZSM-5 (51) を触媒として用いたときのヘプタン転化率の経時変化を示す。還元処理を施した CuZSM-5 は、AgZSM-5 と同様に、HZSM-5 よりも高い活性を示した。CuZSM-5 を酸化処理、スチーム処理、還元処理した触媒は、スチーム処理を施した HZSM-5 に比べてはるかに高い活性を示した。また、この活性は還元処理のみを施した CuZSM-5 の活性と同程度であることから、耐スチーム性がきわめて高いことが明らかである。AgZSM-5 の場合と比べて CuZSM-5 の方が高い耐スチーム性を示したのは、銅イオン交換率が 194 %と高く、酸化状態では酸性がきわめて低いためと考えられる。

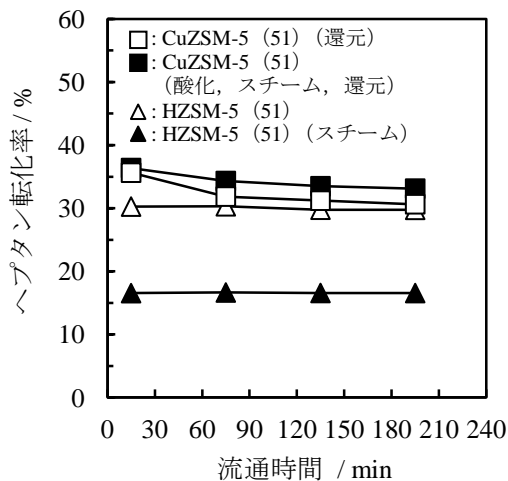


Fig. 3 ヘプタン転化率の経時変化  
 酸化処理条件：650°C, 0.5 h,  $\text{O}_2$  気流中  
 スチーム処理条件：650°C, 3.0 h,  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1/1.83$   
 還元処理条件：650°C, 1.0 h,  $\text{H}_2$  気流中

- 1) Y. Sendoda, Y. Ono, *Zeolites*, **8**, 101-105(1988)
- 2) K. Kubo, H. Iida, S. Namba, A. Igarashi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **149**, 126-133(2012)
- 3) T. Baba, Y. Ono, *Zeolites*, **7**, 292-294(1987)

\*五十嵐 哲 E-mail: igarashi@cc.kogakuin.ac.jp

くぼこうへい, いいだはじめ, なんばせいろう, いがらしあきら

# ゼオライト触媒を用いたアニールの二段階転位の 反応メカニズムの検討

(横国大院工<sup>A</sup>・東ソー<sup>B</sup>) ○西村俊之<sup>A</sup>・稲垣怜史<sup>A</sup>・小林渉<sup>B</sup>・窪田好浩<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

メチレンジアニリン(MDA; **II**)は、ポリウレタンの合成中間体であり、工業的にはホルムアルデヒドとアニリンを原料とした塩酸触媒プロセスで製造されている。このプロセスでは需要の高い 4,4'-MDA (4,4'-**II**)が高選択的に得られるが、MDA 異性体の全収率は 70 %程度と低い。また、塩酸と量論量の NaOH が中和のために必要となるなどの問題点を抱えている。一方、ホルムアルデヒドとアニリンからジアニリノメタン(アニール体 **I**)を経由する MDA 合成において、ゼオライト触媒である beta や USY が高い活性と 4,4'-**II** への高い選択性を示すことが Corma ら<sup>1)</sup>、釘田ら<sup>2)</sup>によって報告されている。これらの報告は、塩酸プロセスに代わるグリーンケミカルな固体酸触媒プロセスの構築が可能であることを示唆している。しかし、転位反応のメカニズムについては依然として明らかでない部分が残されている。そこで本研究では、MDA 合成に対する種々のゼオライトの触媒性能を調べ、経時変化を追うことで転位反応機構の解明を目指した。

## 2. 実験

ゼオライト触媒として、beta (HSZ-930NHA, 東ソー), USY (HSZ-370HUA, 東ソー)を用いた。

### 触媒活性と選択性の評価

アニリン(18 mmol), ヘキサヒドロ-1,3,5-トリフェニル-1,3,5-リアジン(Ph<sub>3</sub>-triazine, 2 mmol)を混合し、100°C で 30 分加熱後、空冷によりアニリン(12 mmol)と **I** (6 mmol)の混合液を得た。次いで触媒 20 mg を加え、140°C で 2~20 時間撹拌した。

### 反応メカニズムの検討

上記のアニリン(18 mmol)のうち 12 mmol を *N,N*-ジメチルアニリン(**III**) (12 mmol)に置き換え、アニリン(6 mmol), Ph<sub>3</sub>-triazine (2 mmol)と混合した。100°C で 30 分加熱後、空冷により **III** (12 mmol)と **I** (6 mmol)の混合液を得た。次いで触媒 20 mg を加え、140°C で 20 時間撹拌した。

各生成物は GC/MS と GC (FID) にて分析した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に beta を触媒として用いた場合の経時変化を示す。反応初期(2 h)において生成物の収率の総和が 50%を越え、一段階目の転位が起きた。4,4'-intermediate (**V**)が主に生成し、2,4'-intermediate (**IV**)はほとんど生成しなかった。その後、**V** は減少していき、4,4'-**II** が増加した。USY は beta と同様の傾向を示した。

**III** を溶媒とした触媒反応では、(Me<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**VI**)が主生成物として得られた。これは **I** と **III** との分子間反応が支配的であることを示している。

1) A. Corma *et al.*, *Chem. Commun.*, 2008 (2004)

2) T. Kugita *et al.*, *Catal. Today*, **111**, 275 (2006)

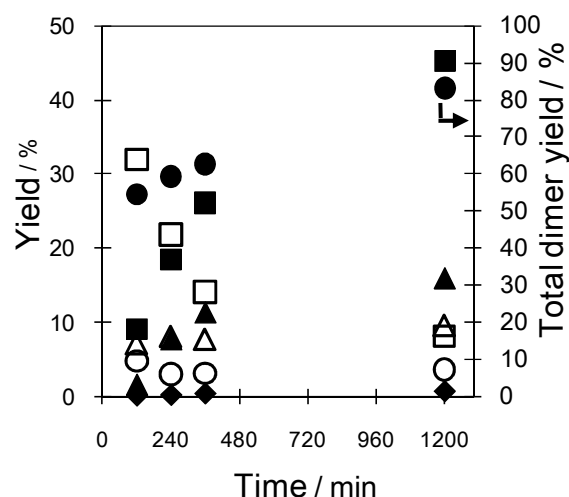
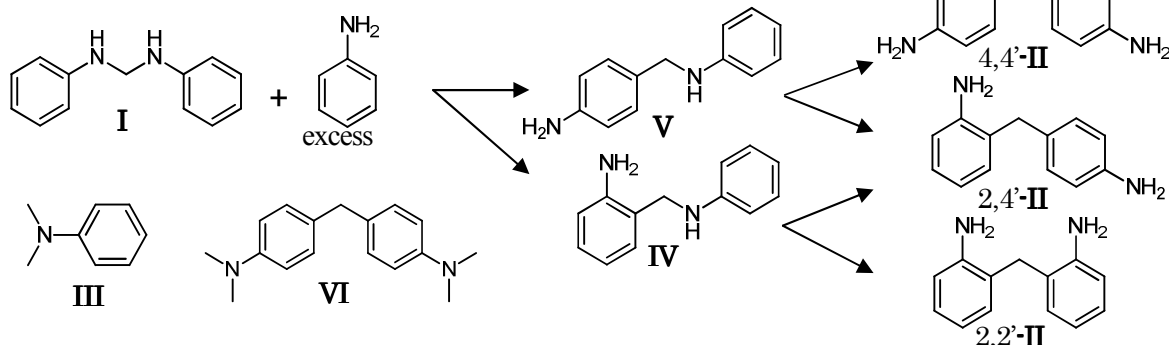


Fig. 1 Product yields in the MDA synthesis catalyzed by zeolite beta.

●, total dimer yield; ◆, 2,2'-MDA; ▲, 2,4'-MDA; ■, 4,4'-MDA (**II**); △, 2,4'-intermediate (**IV**); □, 4,4'-intermediate (**V**) and ○, other dimers. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; aniline, 18 mmol; Ph<sub>3</sub>-triazine, 2 mmol; temperature, 140 °C.

\* 窪田好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

にしむら としゆき, いながき さとし, こばやし わたる, くぼた よしひろ



# 結晶サイズを微小化させた MFI 型ゼオライトによる n-ヘキサンの接触分解

(北大院工) ○岡村拓哉・今野大輝・中坂佑太・多湖輝興\*・増田隆夫

**1.緒言** 低級オレフィン<sup>1)</sup>は石油化学産業の基幹原料として重要であり、特にプロピレンの需要が急増している。現在これらの低級オレフィン<sup>1)</sup>はナフサの熱分解によって製造されているが、ナフサの熱分解はエネルギー多消費型プロセスであるため、省エネルギー化が課題となっている。そこで本研究では、ナフサ接触分解のモデル反応としてゼオライト触媒による n-ヘキサンの接触分解を行い、ゼオライト結晶径と酸点密度が、低級オレフィン収率に及ぼす影響について検討した。

**2.実験** 水熱合成法により合成した MFI 型ゼオライトマクロクリスタルとナノクリスタル( $D=2.6\text{-}3.0\mu\text{m}$ ,  $90\text{-}150\text{nm}$ )を触媒として使用した。特にナノクリスタルの合成はエマルション法<sup>1)</sup>により調製した。n-ヘキサンの接触分解反応は、固定層型流通式反応器を使用し、反応温度  $550\text{-}650^\circ\text{C}$ 、 $W/F=0.125\text{-}0.5\text{ [kg-cat/(kg-hexane}\cdot\text{h}^{-1})]$ 、窒素気流中の常圧条件下で行った。また、n-ヘキサン転化率、生成物選択率はオンラインの GC によって分析した。

**3.結果と考察** まず、酸点密度が生成物収率に及ぼす影響について検討した。その結果を Fig.1 に示す。Si/Al=50,80 のような高密度反応場の場合、BTX 等が多く生成し、低級オレフィン収率が低い結果となった。これは接触分解によって生成した低級オレフィンが、ゼオライト結晶内で更に反応し、BTX 等へ転換した為と考えられる。低密度反応場(Si/Al=150,240)では低級オレフィンが多く生成し、特に Si/Al=150 の場合、収率が 57.1%に達した。

さらに Si/Al=150 の MFI 型ゼオライトについて、結晶径が活性に及ぼす影響を検討した。結晶径の異なる MFI 型ゼオライトを用いたときの n-ヘキサン転化率の経時変化を Fig.2 に示す。ナノクリスタルと比較し、マクロクリスタルでは、反応時間の経過と共に転化率が著しく低下することが確認された。この活性劣化の詳細を検討するため、低転化率の微分条件で n-ヘキサン接触分解の反応速度解析を行った。反応速度定数と有効拡散係数から算出した Thiele 数と触媒有効係数を Fig.3 に示す。n-ヘキサン接触分解反応において、約 200nm 以下のゼオライト結晶径では反応律速下で反応が進行することが明らかとなった。マクロクリスタルでは遷移領域～拡散律速下で反応が進行するため、コーク析出による細孔閉塞(有効外表面積  $S$  と拡散係数  $D_{\text{eff}}$  の低下)の影響が大きい。その結果、著しい活性低下(Fig.2)が観察されたと考えられる。一方、ナノクリスタルは高外表面積と低拡散抵抗の特性を有するため、反応律速下で反応が進行し、コーク析出による影響が低減される。その結果、高活性を維持することが可能となり、反応初期では低級オレフィン収率 59.7%、

50h 後においても 53.3%と安定的に低級オレフィンが得られた。以上の検討より、Si/Al の高い MFI 型ゼオライトナノクリスタルがナフサ接触分解に有効であることが示された。

本成果は、NEDO の委託業務「触媒を用いる革新的ナフサ接触分解プロセス基盤技術開発プロジェクト」(H21~H23年)により得られたものである。

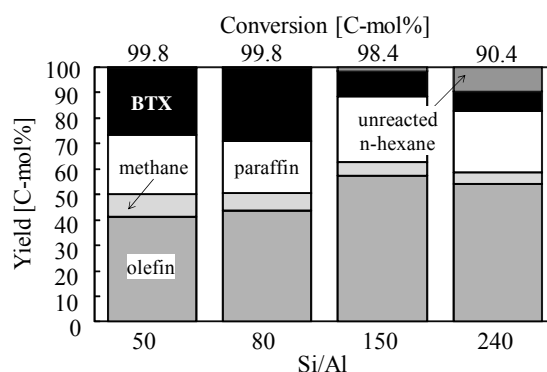


Fig.1 MFI 型ゼオライトの Si/Al の影響( $D=150\text{nm}$ )  
(条件:反応温度  $650^\circ\text{C}$ ,  $W/F=0.5\text{h}$ , 反応開始 2.5h 後)

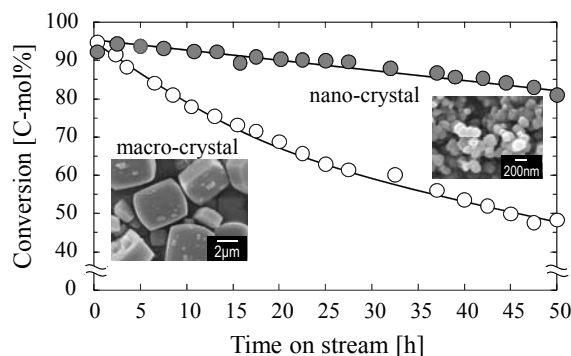


Fig.2 MFI 型ゼオライト粒子径の活性劣化への影響  
(条件:反応温度  $650^\circ\text{C}$ ,  $W/F=0.125\text{h}$ , 反応時間 50h)

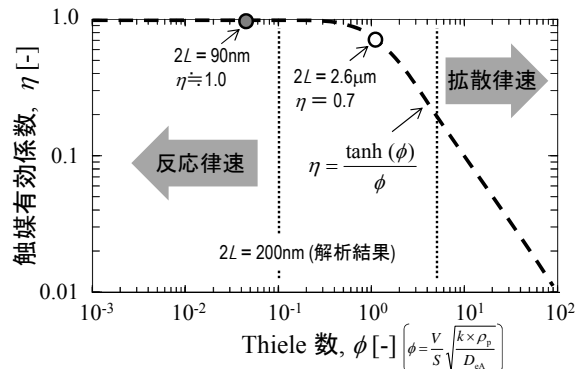


Fig.3 Thiele 数と触媒有効係数の関係

1) T.Tago, et.al., *J.Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 612 (2009)

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

おかむらたぐや・こんのひろき・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

# NaOH 水溶液処理を施した 塊状 Ti-MFI 粒子の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化に対する触媒特性

(早大先進理工<sup>A</sup>・早大理工研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>\*A, B</sup>・○薮崎佑介<sup>A</sup>  
・長島健太郎<sup>A</sup>・関根 泰<sup>A, B</sup>・菊地英一<sup>A, B</sup>

## 1. 緒言

TS-1 は、液相酸化反応において高選択性を示すチタノシリケートである。しかし、TS-1 を用いた液相酸化反応でも基質の反応性が乏しい場合や拡散制約を受ける場合<sup>1)</sup>などでは、高い活性が得られないことがある。

拡散制約を緩和させるため、様々な大きさの細孔を有するヒエラルキカルゼオライトの研究が盛んである。当研究室で開発したアルカリ処理法は、ゼオライトをアルカリ溶液中で攪拌させることで Si を選択的に溶出させ、メソ孔を形成させる手法である<sup>3)</sup>。これにより、外表面積が増大し、拡散制約が緩和されることが期待される。

本研究では、結晶粒子内へのアクセス性を向上させることにより Ti-MFI の活性を向上させることを目的として、NaOH 水溶液を用いたアルカリ処理により階層構造を有する Ti-MFI の調製を試みた。

## 2. 実験方法

コロイダルシリカ、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、TPABr、NaOH を用いて SiO<sub>2</sub>:H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:TPABr:NaOH=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て 165℃で 2 日間結晶化させ、as-made B-MFI を得た。as-made B-MFI を 510℃にて 10 h 焼成し、B-MFI とした。脱 B 処理は、B-MFI 1 g に対し 0.1 M 塩酸 100 mL を用い、75℃にて 1 h 攪拌を 3 回繰り返した。NaOH 処理は、脱 B-MFI に 0.05 M NaOH aq. を用いて 40、60、80℃にて 60 min 攪拌した。その後、Na を除去するために脱 B 処理と同条件で塩酸処理を行った。80℃で加熱した TiCl<sub>4</sub> を 400℃で加熱したサンプルに 1 h 供給して CVD 処理を行い、Ti-MFI を得た。

活性試験は、シクロヘキサンの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化を行った。オートクレーブに 2-ブタノン 30 mL、シクロヘキサン 37 mmol、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 40 mmol、Ti-MFI 0.2 g を加えて、反応温度 100℃で 4、8、12 h 行った。

## 3. 実験結果および考察

NaOH 濃度および処理時間を一定とし、処理温度を 40、60、80℃として NaOH 処理を行い、外表面積・メソ孔容積、および触媒活性を比較した。

NaOH 処理後のサンプルの窒素吸着測定を行い、t-plot 法により算出した外表面積およびメソ孔容積を Table 1 に示す。NaOH 処理温度が高いほど外表面積およびメソ孔容積は増大した。なお、処理温度が 40℃の場合ではマイクロ孔容積が大きく減少した。

各サンプルに CVD 処理して得られた Ti-MFI を用いてシクロヘキサンの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化を行った。Fig. 1 にシクロヘキサン転化率を示す。NaOH 処理温度が 40℃の場合では処理無しの場合に比べて活性が低下したのに対し、60℃および 80℃の場合では向上した。また、生成物であるシクロヘキサノールおよびシクロヘキサノンの選択率は処理温度を変えても大きな違いはみられなかった。

各サンプルの UV-Vis 測定を行った結果、いずれの処理温度でも NaOH 処理無しの場合に比べて、4 配位 Ti 量が少ないことがわかった。にもかかわらず、処理温度が 60℃および 80℃の場合に活性が向上したのは、マイクロ細孔構造は維持しつつ、外表面積およびメソ孔容積が増大したためと推察した。

Table 1 NaOH処理温度の異なるサンプルの表面積や細孔容積の比較

	BET比表面積 / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	外表面積 <sup>1)</sup> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	マイクロ孔容積 <sup>2)</sup> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	メソ孔容積 <sup>3)</sup> / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
脱B-MFI	476	5.84	0.147	0.314
40℃	263	11.4	0.0874	0.294
60℃	399	28.7	0.129	0.369
80℃	369	28.9	0.114	0.480

1) t=4.5 で算出, 2) t=0.3 で算出, 3) t=4.5 で算出

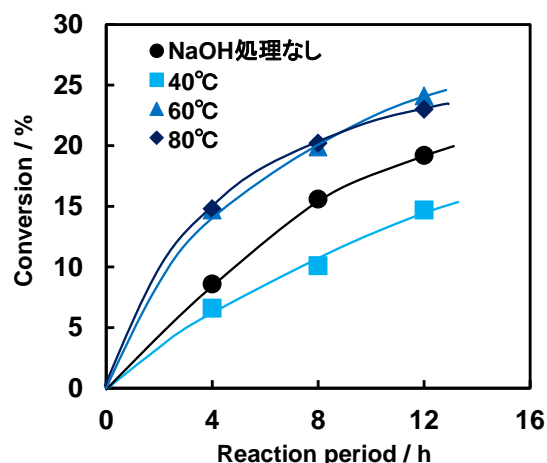


Fig. 1 NaOH 処理温度の異なるサンプルの触媒活性の比較

## References

- 1) C.B. Khouw et al., *J. Catal.*, **149** (1994) 195-205.
- 2) M. Ogura et al., *Appl., Chem. A*, **219** (2001) 33-43.

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, ながしまけんたろう,  
せきねやすし, きくちえいいち

# アルミノフォスフェート型吸着材AQSOAのNO<sub>x</sub>選択還元反応への応用

(三菱化学科学技術研究センター) ○陳海軍、松尾武士、西岡大輔、大島一典、清野健一、武脇隆彦\*

## 1. 緒言

近年、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、特にディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物に関する排ガス規制がますます厳しくなる。触媒とアンモニアとを用いた選択的触媒還元SCR (SCR: Selective Catalytic Reduction) 技術が将来のより厳しい排ガス規制をクリアする技術として最も注目されている。

しかし、BEAゼオライト担持金属触媒の低温触媒性能が不十分、さらに高温水熱劣化試験後、触媒活性が大幅に低下することが報告された。<sup>1)</sup> そこで我々は開発したCHA型アルミノフォスフェート吸着材(AQSOA)にCuを担持すると、高いSCR触媒活性および水熱耐久性を有することを見出した。また、実際触媒を自動車等に搭載され使用されると、エンジンの起動と停止する時には水の吸脱着が繰り返し行われている。このアルミノフォスフェート吸着材に担持したCu触媒は水蒸気の吸脱着に対しても非常に高い耐久性を示した。<sup>2)</sup>

## 2. 実験

特開2003-183020号により、シリコアルミノフォスフェートゼオライトを合成した。そして、合成したゼオライトを酢酸銅溶液に分散させ、スプレードライ法でゼオライト担持Cu触媒を調製した。得られた触媒を熱処理した後、SCR触媒活性評価を行った。水熱耐久劣化試験においては、触媒を800℃、10体積%の水蒸気に、空間速度SV=3000/hの雰囲気下、5時間通じ、水熱処理を行った。水蒸気繰り返し吸脱着試験としては、試料を90℃に保たれた容器内で水蒸気吸脱着を2000回繰り返し、その後、活性評価を行い、触媒の水蒸気吸脱着耐久性試験を行った。

## 3. 結果と考察

図1を示すように、AQSOAゼオライト担持Cu触媒が低温領域にBEAゼオライト担持Cu触媒より高い触媒性能を有することがわかった。一方、BEAゼオライト担持Cu触媒を800℃水熱耐久試験後、触媒性能が大幅に劣化するが、AQSOAゼオライト担持Cu触媒には高い触媒活性を維持していることが示唆された。

各種CHA型アルミノフォスフェートゼオライト担持Cu触媒の水蒸気吸脱着耐久試験を行った。結果を表1に示す。TEAOHおよびMorpholineをそれぞれテンプレートとして合成したSAPO-34(a)および

SAPO-34(b)など通常合成法で調製したSAPO-34に担持したCu触媒は水蒸気吸脱着耐久試験後触媒活性が大幅に低下した。それを比べ、水蒸気の吸脱着に対して高い耐久性を有するAQSOAゼオライトに担持したCu触媒は水蒸気吸脱着耐久試験後も高い触媒活性を示した。

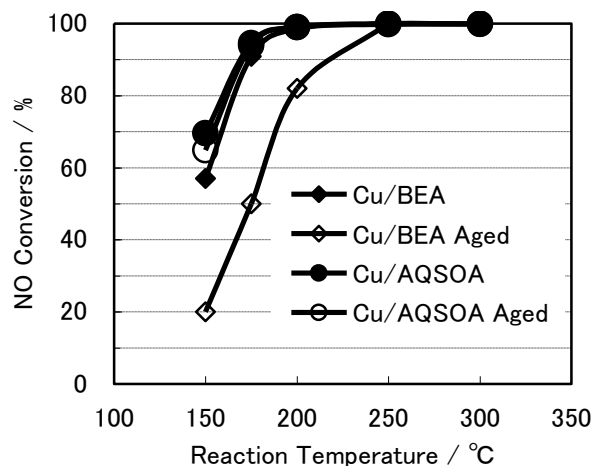


図1. BEAおよびAQSOAアルミノフォスフェートゼオライト担持Cu触媒の水熱耐久試験前後の触媒活性

表1. アルミノフォスフェートゼオライト担持Cu触媒の水蒸気吸脱着耐久試験前後の触媒活性

		NOx 浄化率/%		
		反応温度/°C		
		150	175	200
Cu/AQSOA	吸脱着耐久試験前	71	94	98
	吸脱着耐久試験後	40	84	89
Cu/SAPO-34(a)	吸脱着耐久試験前	32	65	82
	吸脱着耐久試験後	6	18	37
Cu/SAPO-34(b)	吸脱着耐久試験前	49	82	94
	吸脱着耐久試験後	7	30	59

## 参考文献

- 1) Appl. Catal. B 85(2009)109.
- 2) WO2010084930(A1)

\*武脇隆彦 2005890@cc.m-kagaku.co.jp

FAX: 045-963-3247

ちんはいじゅん・まつおたけし・にしおかだいすけ・  
おおしまかずのり・きよのけんいち・たけわきたかひこ

# 異なる手法により非晶質化させたA型ゼオライトの構造解析

(横国大院環境情報<sup>A</sup>・財)高輝度光科学センター<sup>B</sup>) ○佐藤可久<sup>A</sup>  
脇原徹<sup>A</sup>・多々見純一<sup>A</sup>・米屋勝利<sup>A</sup>・目黒竹司<sup>A</sup>・小原真司<sup>B</sup>

## 【緒言】

ゼオライトは遊星ボールミルで粉碎するなど機械的応力を加えることで、非晶質化することが知られている。我々は高エネルギーX線回折(HEXRD)により動径分布解析を行うことで、A型ゼオライトを非晶質化する際、その処理方法によって非晶質の構造が変化することを明らかにした。また、構造の異なる非晶質をゼオライト合成の原料とすると、同じ水熱合成条件下でも異なる結晶化挙動を示すことを明らかにした。そのため、様々な構造の同一組成の非晶質を作製することで、非晶質の構造をパラメータとしたゼオライト合成に利用できる可能性がある。本研究ではA型ゼオライトに水を吸収させ、粉碎法による非晶質の構造変化における含水量による影響を調査した。

## 【実験】

原料粉末にはカチオンがNaのA型ゼオライトを用いた。これを空气中に6日間置き、水を吸着させた(吸水サンプル)。また、200℃で24時間、真空引きした状態で乾燥させたもの(真空乾燥サンプル)も作製した。これらサンプルに対し、水分を除いたゼオライト分が30gになるよう量り取り、φ5mm窒化ケイ素ボールとポットを用い、遊星ボールミルで500rpmの条件で非晶質になるまで粉碎した。水分量の評価にはTGを用い、非晶質の評価にはXRD及びHEXRDを用いた。

## 【結果及び考察】

Table1にサンプルそれぞれの含水量を示す。これらのサンプルに対し、遊星ボールミル処理を行った結果、回折ピークの消滅とハローピークの出現によって非晶質化が確認された(Fig.1)。また、含水量の異なる場合、ハローピークの形状が変化していることから非晶質構造が変化していることが推測される(Fig.1)。これをHEXRDの結果と比較すると特に4員環を示すピークに大きな変化があり、含水量が減少すると共に4員環の残存割合が減少することが分かった(Fig.2,3)。これらの結果からゼオライト内部に水を吸着させることで、その吸着量により様々な構造の非晶質を作製できることが分かった。このとき、ゼオライト内部に吸着された水分子は非晶質化に際してゼオライト骨格構造、特に4員環を保護する役割を果たしていると考えられる。

## 【結言】

ゼオライトが吸着した水の量によって機械的非晶質化による非晶質の構造が変化することが分かった。

Table1 サンプルの含水量

	真空乾燥 サンプル	原料	吸水 サンプル
含水量 (wt.%)	1.3	8.8	21.2

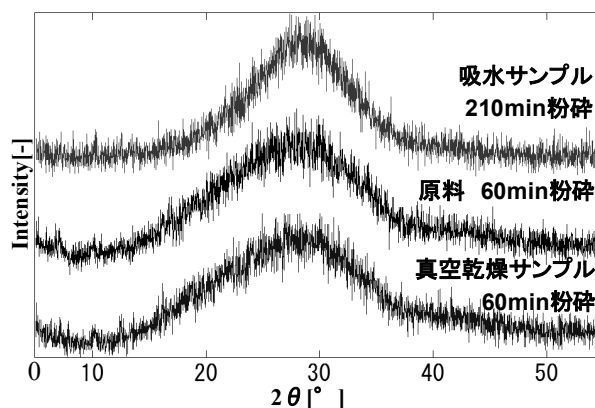


Fig.1 非晶質化後のXRDプロファイル

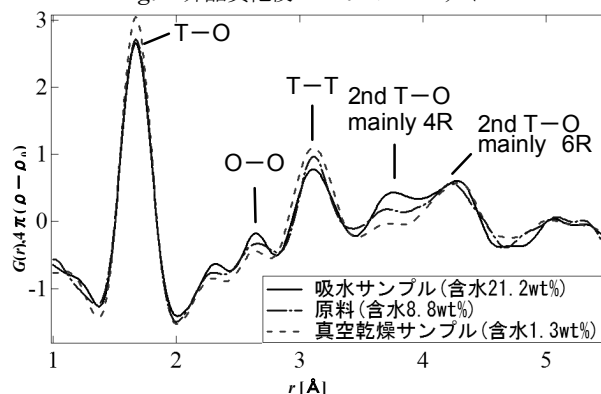


Fig.2 含水量による粉碎非晶質構造の変化

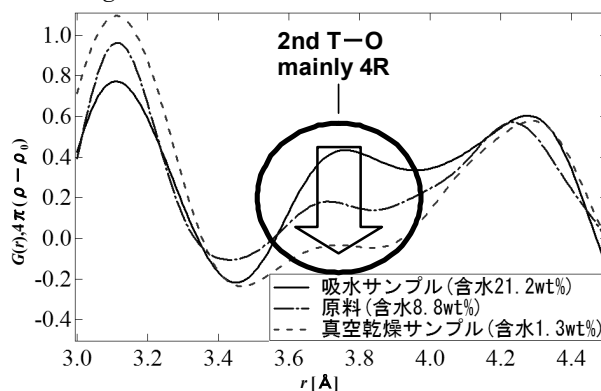


Fig.3 含水量による4員環の存在割合の変化

\*脇原徹Email:wakihara@ynu.ac.jp TEL&FAX:045-339-3957  
サトウカク・ワキハラトオル・コハラシンジ・タタミジュンイチ・コメヤカツトシ・メグロタケシ



# ZSM-5 の Si/Al 比が酸性質およびヘキサン接触分解特性に及ぼす影響

(東工大資源研) ○望月大司・横井俊之・今井裕之・難波征太郎・野村淳子・辰巳敬\*

## 1. 緒言

ゼオライトを触媒としたナフサの接触分解反応は、現行の熱分解に比べ比較的低温で反応が進行し、プロピレン/エチレンを高くできることから、新たな低級オレフィン製造法として注目されている。ゼオライトのパラフィンの接触分解活性は酸強度に依存すると報告されている<sup>1)</sup>。これまで当研究室では、高分解能 <sup>27</sup>Al MAS NMR を用いて Si/Al 比の異なる H-ZSM-5 の Al の状態を調べたところ、Al 含有量により Al の配位状態が異なることを報告している<sup>2)</sup>。本研究では、H-ZSM-5 を用いたヘキサンの接触分解を行い、H-ZSM-5 の Al 含有量が接触分解活性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験

Al 含有量の異なる H-ZSM-5 (Si/Al = 20 - 660) は水熱合成、イオン交換により調製した<sup>3)</sup>。ヘキサンの接触分解は常圧固定床流通式反応装置を用い、Ar をキャリアガスとし、ヘキサン初圧 5kPa、反応温度 550 - 650 °C の条件で行った。炭化水素、および水素の分析はそれぞれ FID および TCD 付きガスクロマトグラフを用いて行った。

## 3. 結果と考察

Al 含有量の異なる H-ZSM-5 を用いてヘキサンの接触分解を行ったところ、Al 含有量の増加に伴い活性化エネルギーが低下することがわかった (Si/Al = 20, 125, 660 でそれぞれ 90, 125, 140 kJ mol<sup>-1</sup>)。パラフィンの接触分解の機構には一分子反応機構と二分子反応機構があり<sup>3)</sup>、二分子反応は一分子反応に比べ活性化エネルギーが小さいため、二分子反応の割合によりヘキサン接触分解の活性化エネルギーは変わる。そこで反応機構の割合、および一分子反応の活性化エネルギーを調べるため、一分子反応機構でしか生成しないと考えられるメタン、エタン、水素の選択性と生成の活性化エネルギーを求めた。Fig. 1 に各反応温度におけるメタン、エタン、水素のモル基準の選択率の和、Fig. 2 に生成の活性化エネルギーを示す。いずれの温度でも選択率は Al 含有量によらず一定であった。650°Cにおいて選択率の和は 85% となったことから、一分子反応機構が支配的であることがわかる。また、いずれの活性化エネルギーも H-ZSM-5 の Al 含有量の増加に伴い低下した。このこ

とから Al 含有量が多いものほどヘキサンの一分子接触分解反応の活性化エネルギーも小さいことがわかる。以上より、Al 含有量が多いものほど H-ZSM-5 の強い酸点の割合が高いことが推定される。

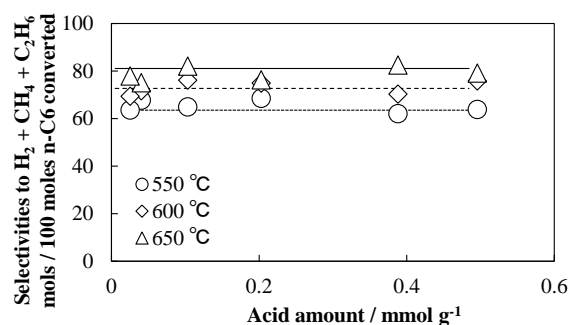


Fig.1 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> のモル基準の選択率の和

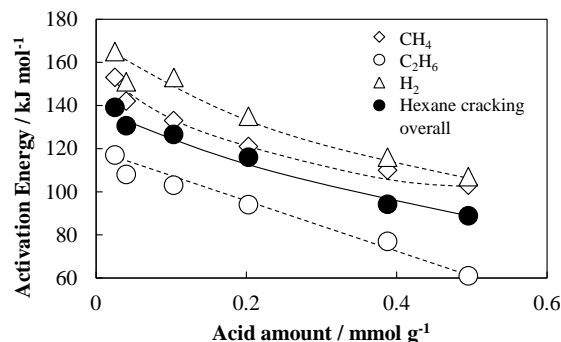


Fig.2 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub> 生成の活性化エネルギー

- 1) 例えば N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, W. Miyatani, F. Taniguchi, M. Niwa, Appl. Catal. A. 373 (2010) 208
- 2) 横井, 望月, 今井, 難波, 辰巳, 石油学会第 60 回研究発表会 A 13 (2011)
- 3) W.O. Haag, R. M. Dessau, R. M. Lago, Stud. Surf. Sci. Catal. 60 (1991) 255.

## 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 (N E D O) の委託業務の結果得られた。

\*辰巳敬 Fax:045-924-5282

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

もちづきひろし・よこいとしゆき・いまいひろゆき・なんばせいろう・のむらじゅんこ・たつみたかし

# 高分解能MQMAS NMR法によるゼオライトの構造解析

(東工大資源研) ○横井 俊之・今井 裕之・野村 淳子・辰巳 敬\*

## 1. 緒言

Al 含有 MWW 型ゼオライトの層状前駆体 (Al-MWW(P)) の層間にジエトキシジメチルシラン (DEDMS) のような有機シランを挿入することで層間が従来よりも広がった新規なゼオライト、interlayer-expanded zeolite (IEZ)が合成できる<sup>1)</sup>。通常、層間拡張処理は、層間に存在する構造規定剤 (SDA) の除去及び層間シラノールと有機シランの脱水縮合反応を含み、硝酸水溶液等の酸性条件下で行われる。しかしながら、酸性条件下であるが故に処理過程で一部のゼオライト骨格中の Al が溶出する。

近年、高磁場、高速回転下での MQMAS NMR 法<sup>2)</sup>によるゼオライトの構造解析が盛んに行われており、MWW 型ゼオライトについてもいくつか報告されている<sup>3)</sup>。今回、MQMAS 法により、Al-MWW(P)、通常の Al 含有 MWW 型ゼオライト (Al-MWW)、及び Al 含有層間拡張型 MWW 型ゼオライト (IEZ-Al-MWW) の構造解析を行った。

## 2. 実験

既報<sup>2)</sup>により Al-MWW(P) (Si/Al = 27) を調製し、直接 550°C で焼成することで Al-MWW (Si/Al = 27) を得た。また、1M 硝酸水溶液中 Al-MWW(P) と DEDMS を 100 °C、24 h 撹拌することでシリル化を行った後、550°C で焼成し IEZ-Al-MWW (Si/Al = 35) を得た。

<sup>27</sup>Al MAS NMR 測定には JEOL ECA-600 分光計 (<sup>27</sup>Al 共鳴周波数: 156.4 MHz) を用い、外部磁場は 14.1 T とした。4 mm 径の試料管にサンプルを詰め、試料回転周波数は 17 kHz とした。また、3 量子遷移を用いて <sup>27</sup>Al MQMAS NMR 測定を行った。化学シフト基準はミョウバンを -0.54 ppm に設定した。

## 3. 結果と考察

<sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルより、Al-MWW(P) では 50~60 ppm 付近に 4 配位 Al 種に由来するピークのみが観察された。一方、Al-MWW 及び

IEZ-Al-MWW では 50~60 ppm 付近のピークに加え、0 ppm 付近に 6 配位種に由来するピークが観察され、焼成処理により、4 配位 Al 種の一部分が 6 配位に変化することが分かった。

次に、4 配位 Al 領域に注目して MQMAS 法により解析を行った。Fig. 1 に 3 つのサンプルの <sup>27</sup>Al MQMAS NMR スペクトルを示す。F1 軸は等方性軸、F2 軸は MAS 軸である。Al-MWW(P) では少なくとも 5 種類の 4 配位 Al 種が存在している。Al-MWW(P) を焼成して得られた Al-MWW では 6 種類の 4 配位 Al 種が観測できた。層間シラノール基の脱水縮合を含む焼成過程で骨格内 Al の分布が変化すること、また一部は骨格外に締め出され 6 配位 Al 種として存在することが示唆された。IEZ-Al-MWW では 5 種類の 4 配位 Al 種が観測できたが、特に最も低磁場の C 種や E 種の割合が減少している。電子密度が低いほど低磁場にピークが観測されることから、T-O-T 角度が小さいサイトの Al 種、すなわち層状前駆体の外表面 (焼成後は層間細孔) の Al 種<sup>4)</sup>が脱離したと考えられる。

## 参考文献

- [1] P. Wu, J. Ruan, L. Wang, L. Wu, Y. Wang, Y. Liu, W. Fan, M. He, O. Terasaki, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8178-8187.
- [2] L. Frydman, J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12779.
- [3] (a) D. Ma, F. Deng, R. Fu, Xi. Han, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1770., (b) D. Ma, X. Han, S. Xie, X. Bao, H. Hu, S. C. F. Au-Yeung, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 162, (c) A. Zheng, L. Chen, J. Yang, M. Zhang, Y. Su, Y. Yue, C. Ye, F. Deng, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 24273.
- [4] M. A. Camblor, A. Corma, M.-J. Díaz-Cabañas, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 44.

\*辰巳敬、E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp  
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

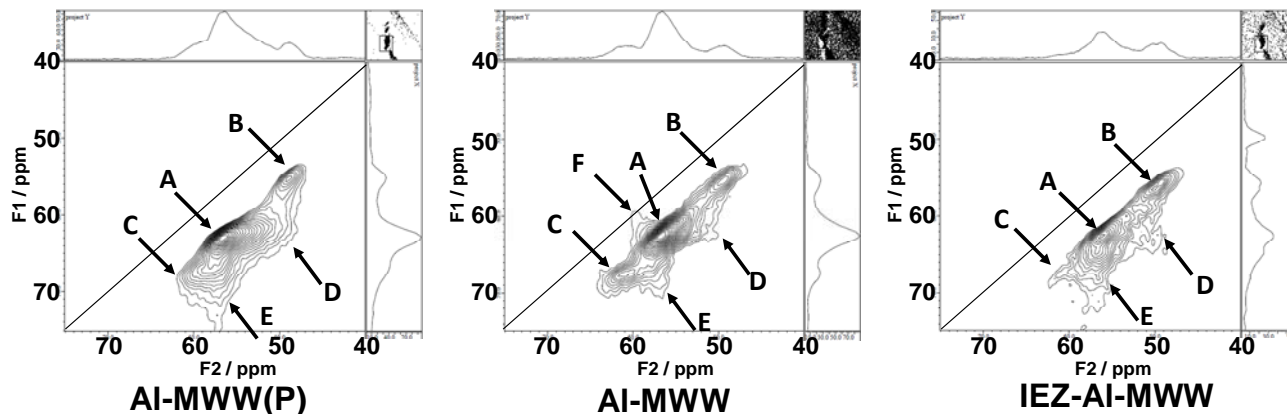


Fig. 1 <sup>27</sup>Al MQMAS spectra of Al-MWW(P), Al-MWW and IEZ-Al-MWW.

# メカノケミカル法で合成したアルカリ土類金属含有シリケートの結晶構造

産総研<sup>A</sup>・北九州市大<sup>B</sup>

○池田卓史<sup>A</sup>・出田知愛<sup>B</sup>・安田麻理恵<sup>B</sup>・山本勝俊<sup>C</sup>

## 1. 緒言

我々は、メカノケミカル反応を用いて、アルカリ土類金属イオンを含有したナノ多孔体の合成を試みてきた。二価のアルカリ土類金属イオンは、水への溶解度が非常に小さく、容易に水酸化物を作り沈殿するため、均一な前駆体ハイドロゲルを作りにくい。そのため、それら二価イオンを含むゼオライト合成において、通常の水熱合成は不向きとされてきた。そこで、メカノケミカル反応を使ってシリカ-アルミナ源とアルカリ土類金属イオンを混ぜ合わせ作業ステップを加え、得られた粉末状の前駆体を水熱反応させることで、多孔体が合成できるかどうかを検討している。これまでの実験から、メカノケミカル反応は、所望する均一な前駆体を得るのに有効であることが確かめられている。現在までに、Ca, Sr, Ba を用いて結晶性の生成物(AESシリーズ)が得られており、Ca系での合成について既に報告している。<sup>1)</sup>

K<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>を含む AES-1 は、Luis らが発表したマイクロ多孔体である CAS-1<sup>2)</sup>や、天然の rhodesite<sup>3)</sup>とよく似ていることが分かった。また合成条件を変えることにより、AES-1 とトポロジーは同じだが別の結晶相も見つかった。一方、Sr<sup>2+</sup>を含む系では、結晶性の高い新規化合物 AES-18 が得られた。発表では、この AES-1 および AES-18 についての詳細な構造解析の結果を報告する。

## 2. 合成と構造解析

AES-1 の合成は、まず遊星ボールミルを用いて Si および Ca 源をメカノケミカル反応させ、前駆体粉末を調製した。その前駆体ゲルに KOH と水を加え、150°C で 7 日間水熱合成することで得られた。仕込み組成が SiO<sub>2</sub> : 0.2 Ca(OH)<sub>2</sub> : 0.35 KOH : 20H<sub>2</sub>O のとき最も結晶性が良かった。また AES-18 は同様の手順で、仕込み組成を SiO<sub>2</sub> : 0.18Sr(OH)<sub>2</sub> : 0.35KOH : 18H<sub>2</sub>O とすることで得られた。結晶構造解析では、粉末 X 線回折データを用いて Charge Flipping 法または直接法により初期モデルを決定し、リートベルト法と MEM を使って構造精密化を行った。

## 3. 結果および考察

AES-1 の結晶構造は、CAS-1 とほぼ同型であるが、<sup>29</sup>Si-NMR スペクトルでは CAS-1 より多くの共鳴ピークが観測され、すなわち AES-1 の方が結晶の対称性が低いことが判明した。構造モデルに空間群 *Cm* を適用することで、独立な Si サイト数が <sup>29</sup>Si-NMR の結果と一致した。図 1 に示すように、AES-1 は 2次元の 8員環細孔を持ったナノ多孔体である。シリケートレイヤーと CaO<sub>6</sub> レイヤーが交互に並んだ層状構造をしている。この Ca サイトには、シリ

ケートレイヤーの酸素原子だけでなく、構造水が配位して 6 配位を形成していることが分かった。

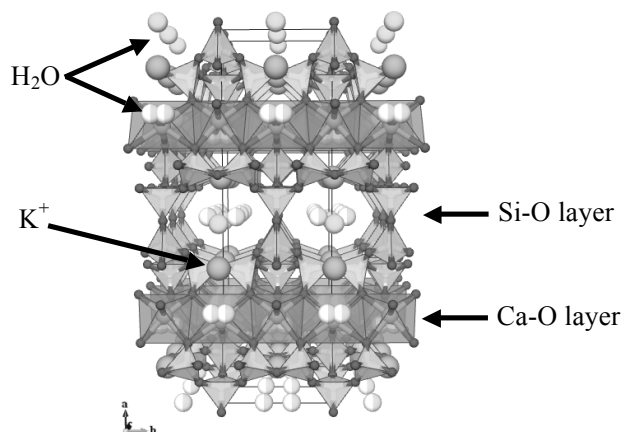


図1. AES-1 の結晶構造モデル.

一方 AES-18 は、厚みの薄いシリケートレイヤーからなる層状構造を有しており、レイヤー間に Sr<sup>2+</sup>イオンが分布している(図2)。この Sr<sup>2+</sup>イオンは、隣接する酸素原子と 7 配位の多面体構造を成し、多面体 4 つで 1 つのクラスター構造を作っている。K<sup>+</sup>イオンはクラスター同士の隙間に分布している。なお Si サイトは全て Q<sup>3</sup> 構造となっている。

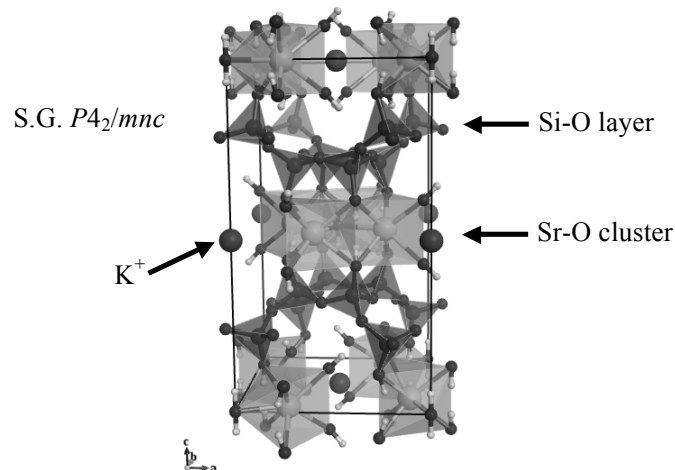


図2. AES-2 の結晶構造モデル.

## 参考文献

- [1] 山本勝俊ら、ゼオライト研究発表会予稿 A29, (2009).
- [2] J.L. Jorda *et al.*, *C. R. Chimie.*, **8**, 331 (2005).
- [3] K.F. Hesse, *Z. Kristallogr.*, **149**, 155 (1979).

\*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp  
いけだ たくじ・いでた ちあき・やすだ まりえ・やまもと か  
つとし

# シリカライト-1 の straight channel と sinusoidal channel の歪みについて

(防衛大応化) ○横森慶信\*・岩間渉・工藤智和・神谷奈津美・西宏二

## 1. 緒言

シリカライト-1 や ZSM-5 等の MFI 型ゼオライトは、芳香族化合物などの吸着に応じて、その細孔を扁平に歪めることがわかっている。このゼオライトには、straight channel と sinusoidal channel の 2 種類の細孔が存在するが、これまでこの 2 種類の細孔の歪み方は、ほぼ同じような傾向を示すと考えられていた。しかし、我々は最近ベンゼン-シリカライト-1<sup>1)</sup>やモノハロゲン化ベンゼン-シリカライト-1 の構造を明らかにする過程で、この考え方が正しくないことを発見した。

ここでは、細孔の歪みを整理して示し、それが、芳香族化合物のシリカライト-1 への吸着過程に多くの情報を与えることを示した。

## 2. 実験と結果

改良 Lerner 法<sup>2)</sup>で、テトラプロピルアンモニウム(TPA)-シリカライト-1 を合成した。原料比は、Si:H<sub>2</sub>O:KOH:TPABr = 12:2000:34:39 とし、種なし、合成温度 180℃、合成時間 10 日間で水熱合成を行った。骨格の崩壊を防ぐために過塩素酸塩処理をした後、490℃にて 1 時間焼成して、TPA を除去した。ベンゼン吸着の前には、c 軸方向から 2g の応力をかけ、200℃で 30 分加熱→常温の過程を 3 度繰り返す、脱双晶法を行った<sup>1)</sup>。これらにモノハロゲン化ベンゼンやベンゼンを吸着させて、X 線単結晶構造解析を行った。そのときの straight channel と sinusoidal channel の歪みの程度を表にまとめた。

表 各細孔の歪み

シリカライト-1 への吸着物質	straight channel (l/s)*	sinusoidal channel (l/s)
ベンゼン 7.2**	1.23	1.05
トルエン 6.4 <sup>3)</sup>	1.09	1.14
フッ化ベンゼン 6.4	1.13	1.08
塩化ベンゼン 8.0	1.13	1.07
p-ジクロロベンゼン 8.0	1.10	1.22

\*l は、各 channel 中の酸素 10 員環の向かい合う酸素間の距離の最大値、s は最小値。\*\*数値は単位格子当りの吸着分子数。

## 3. 考察

表に示された構造はすべて X 線単結晶構造解析の結果から得られたものであり、ベンゼンの場合には、intersection と straight channel に吸着している。

ベンゼン以外では、すべて吸着分子は intersection と sinusoidal channel に吸着している。

モノ置換ベンゼン吸着時の歪みが明らかにされる前は、どちらの細孔も芳香族化合物が吸着すると l/s は 1.22 程度まで歪むと思われていた。しかし、モノハロゲン化ベンゼン吸着時の歪み (l/s = 1.10 以下) が明らかになるに従って、sinusoidal channel は、straight channel ほど歪みやすくないことがわかって来た。表から見ると、モノハロゲン化ベンゼンを吸着していても、sinusoidal channel はほとんど歪まないことがわかる。この違いは、各細孔中の 1 対の酸素 10 員環の相対的な関係がかなり異なっていることに起因していると考えられる。なお、表中でベンゼン以外は straight channel に吸着していないのに、l/s が 1.10 を越えている場合があるが、側鎖の一部が straight channel に入り込んでいるため少し歪んでいる。

このようなことを総合的に考慮してみると次のようになる。芳香族化合物がシリカライト-1 に吸着する過程を考えてみると、はじめに吸着物質は straight channel か sinusoidal channel の入り口に到着する。straight channel は歪みやすく、芳香族化合物が入りやすいように扁平に歪む。従って、芳香族化合物は比較的容易に intersection まで到着できる。一方、sinusoidal channel はもともと歪みにくいため芳香族化合物が入り口に来ても扁平にならない。このため、芳香族化合物はなかなか吸着してその先に進行できない。intersection にある芳香族化合物は straight channel から来る圧力のために、一部が反発をさせて sinusoidal channel まで到達する。

なお、以上の吸着過程を証明する実験結果も間に合えば報告したい。

- 1) N. Kamiya, W. Iwama, T. Kudo, T. Nasuno, S. Fujiyama, K. Nishi, Y. Yokomori, *Acta Cryst.* **B67** (2011) in press.
- 2) N. Kamiya, Y. Torii, M. Sasaki, K. Nishi, Y. Yokomori, *Z. Kristallogr.* **222**, 551-554 (2007).
- 3) K. Nishi, A. Hidaka, Y. Yokomori, *Acta Cryst.* **B61**, 160-163 (2005).

\* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp  
よこもり よしのぶ・いわま わたる・くどう と  
もかず・かみや なつみ・にし こうじ



# ジピリジルエタン系ピラー配位子を持つ多孔性配位高分子 CPL の吸着特性と吸着誘起構造変化

豊橋技科大院工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>

○松本明彦<sup>A</sup>・中森翔理<sup>A</sup>・池田卓史<sup>B</sup>

## 1. 緒言

ピラードレイヤー型錯体 (CPL, coordination polymer with pillared layer structure) は、ピラジンジカルボン酸イオン (pzdc) と  $\text{Cu}^{2+}$  によって形成される二次元層 (pzdc- $\text{Cu}^{2+}$  層, *bc* 面) が、ジピリジル系配位子をピラーとして *a* 軸に沿って三次元的に連結した多孔性錯体であり、*c* 軸方向の結晶の間隙が細孔として機能する (図 1)。CPL はピラーが柔軟なために、吸着質によっては、圧力の増加に伴い、結晶構造が変化して吸着が起きる。本研究では、ピラー部位の親・疎水性が吸着に及ぼす影響を調べることを目的として、側鎖が非極性の 1,2-di(4-pyridyl)ethane (dpe) あるいは極性の水酸基を側鎖に持つ 1,2-di(4-pyridyl) glycol (dpeOH) をピラーに持つ CPL をそれぞれ調製した (それぞれ CPL-dpe, CPL-dpeOH と略記)。各 CPL の水、メタノール、ヘキサンの吸着挙動を調べ、配位子の違いが極性・非極性分子の吸着特性に及ぼす影響について調べた。

## 2. 実験

CPL-dpeOH は文献<sup>1)</sup>により調製した。CPL-dpe は CPL-dpeOH と類似の方法で合成した。即ち、アルコール水溶液に pzdc と dpe あるいは dpeOH を溶解し、過塩素酸銅六水和物溶液を加えて静置した後、生じた沈殿をろ過・乾燥して CPL-dpe あるいは CPL-dpeOH を得た。試料は粉末 X 線回折、窒素吸着測定 (77 K) により特性化した。分子吸着は、メタノール、水、ヘキサンを吸着分子に用いて容量法吸着ラインに直結した双子型微量熱量計を用いて 297K で吸着等温線と微分吸着熱を同時に測定した。

## 3. 結果および考察

CPL-dpe, CPL-dpeOH の窒素吸着等温線 (図 1) は、何れも非多孔体に特徴的な IUPAC II 型となり、顕著な多孔性を示さなかった (細孔容量は何れも 0.01 mL/g 以下)。しかし、CPL-dpe と CPL-dpeOH の水吸着等温線 (図 3) は、窒素吸着の場合と全く異なっていた。すなわち、何れの CPL もある相対圧  $P/P^0$  以下ではほとんど水を吸着しないが、これらの  $P/P^0$  以上で急激に吸着量が増加した。吸着量の増加は CPL-dpeOH で顕著であった。X 線回折の結果から、水吸着によりピラーの立っている *a* 軸方向の面間隔が増加していることと併せて考えると、吸着量の急激な増加は、水と  $\text{Cu}^{2+}$  あるいは配位子が相互作用して pzdc- $\text{Cu}^{2+}$  層を押し広げ

て吸着が起きたことを示唆する。水の吸着量は CPL-dpe が 3.5 mmol/g であるのに対して、CPL-dpeOH は 12 mmol/g と約 4 倍であった。これは、CPL-dpeOH のピラー側鎖の水酸基と水の水素結合によると考えられる。メタノール、ヘキサン吸着の結果と併せて、吸着質、配位子が吸着に及ぼす影響について論じる。

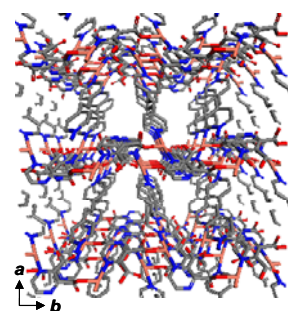


図 1 CPL-dpe の構造モデル

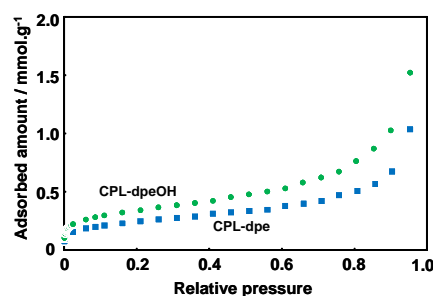


図 2 CPL-dpe と CPL-dpeOH の窒素吸着等温線

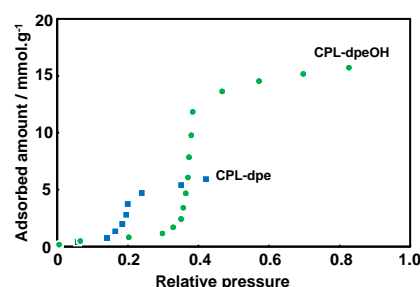


図 3 CPL-dpe と CPL-dpeOH の水吸着等温線

## 参考文献

[1] R. Kitaura, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 133.

\*松本明彦 aki@ens.tut.ac.jp

まつもとあきひこ・なかもりしょうり・いけだたくじ

# ジピリジルエタン(dpe)をピラー配位子とする新規多孔性金属錯体 CPL-dpe の粉末 X 線構造解析

産総研<sup>A</sup>・豊橋技科大院工<sup>B</sup>

○池田卓史<sup>A</sup>・中森翔理<sup>B</sup>・松本明彦<sup>B</sup>

## 1. 緒言

近年、多孔性金属錯体(通称 MOF)は、新たな多孔性物質として大きな注目を集め、盛んに研究が行われている。分子工学的な構造設計が可能なことに加え、ゼオライトに比べ大きな細孔径や比表面積を有するものや、吸着ガスについて高い選択能を有する化合物が次々と報告されている。北川らが開発した CPL シリーズは、ピラジンジカルボン酸(pzdc)と銅イオンからなるレイヤー構造を持ち、様々なピラー配位子を組み合わせることで異なる細孔径や吸着特性を有するマイクロ多孔体として知られている。<sup>1,2)</sup> また磁性を示すホスト-ゲスト化合物になることも報告されている。<sup>3)</sup>

中森らは、CPL と同じレイヤー構造を持ち、ピラー配位子に 1,2-di(4-pyridyl)ethane (dpe)を用いた新規化合物である CPL-dpe を合成して、その吸着現象と結晶構造の関わりを調べており、100℃付近で水分子の吸脱着により結晶構造が変化することを見出している。本発表では、吸着水分子とCPL 骨格の金属イオン・配位子との相互作用の解明のために、粉末 X 線回折法による未知構造解析による構造決定を行ったので報告する。

## 2. 結晶構造解析

CPL-dpe の合成の詳細については本研究発表会の A9 を参照されたい。得られた粉末試料について、高分解能粉末 XRD および固体 <sup>13</sup>C-NMR、TG-DTA、ガス吸着測定を行った。結晶構造解析は、得られた粉末回折データを指数付けした後、プログラム FOX を用いて実空間法の一つである Parallel Tempering 法により構成分子の単位法内でのコンフォメーションを決定し、初期モデルを導出した。最終的にリートベルト法で構造精密化を行い、最大エントロピー法(MEM)による電子密度分布解析から化学結合を視覚化した。

## 3. 結果および考察

指数付けから CPL-dpe の格子定数は、 $a = 10.982 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.542 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.350 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.298^\circ$ 、空間群  $P2_1/c$  と定まった。既知の CPL と同じく pzdc と Cu からなるレイヤー構造を有し、dpe 分子が  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに配位してレイヤー同士を架橋し、1 次元チャネルの多孔体構造を形成していることが分かった(図1)。細孔内には 6wt%程の吸着水があり、その一部は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに配位している。このとき  $\text{Cu}^{2+}$  イオンは隣接する原子・分子と歪んだ 6 配位構造を形成している。一方、100–120℃あたりで脱水を伴って構造変化し、XRD パターンが図 2 のように大きく変化した。

この変化は不可逆で、構造解析からは dpe 分子の a 軸に対する傾きが大きくなり、結果細孔径が小さくなっていることが分かった。また  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに配位していた水分子が無くなり、CPL-1 と同じく 5 配位に変化していた。

CPL-dpe は  $\text{N}_2$  や Ar ガスによる物理吸着能は殆ど示さないが、水蒸気及びメタノール吸着能を示す。

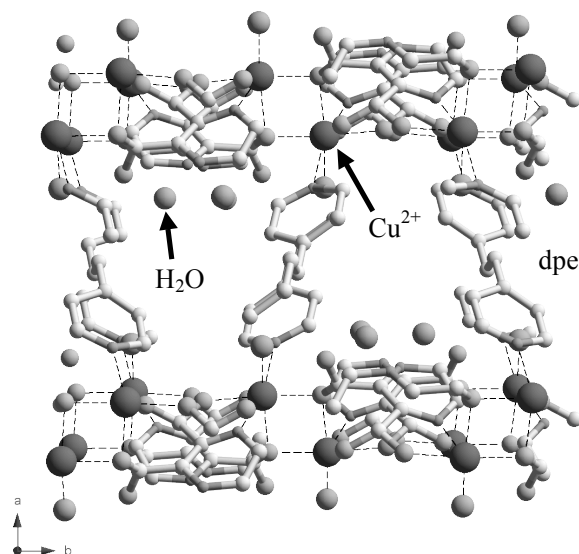


図1. CPL-dpe の構造モデル(水素原子は省略)。

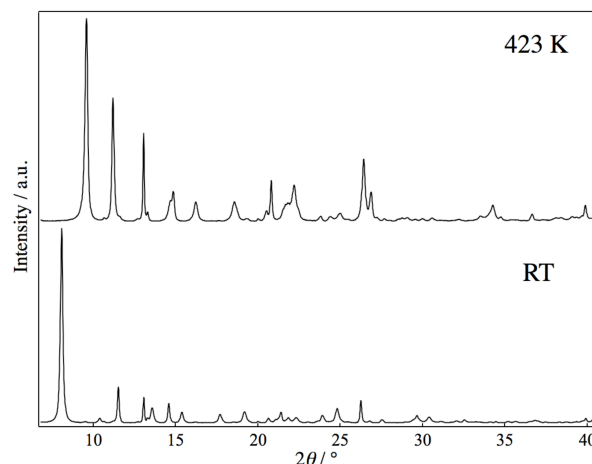


図2. CPL-dpe の室温と423K で加熱後の PXRD パターン。

## 参考文献

- [1] S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 140 (1999).
- [2] R. Kitaura *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 133 (2002).
- [3] R. Kitaura *et al.*, *Science* **298**, 2358 (2002).

\*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp  
いけだ たくじ・なかもり しょうり・まつもと あきひこ



# 単結晶 X 線回折法による CO<sub>2</sub> のシリカライト-1 への吸着過程の検討

(防衛大応化) ○藤山 伸次郎・神谷 奈津美・西 宏二・横森 慶信\*

## 1. 緒 言

現在、CO<sub>2</sub> の分離・回収技術の開発が急務となっており、ゼオライトについても吸脱着による分離・回収機能の検討等が行われているところである。なかでも工業用触媒として広く利用されている MFI 型ゼオライトは CO<sub>2</sub> 吸着材の有力な候補の一つで、その MFI 型ゼオライトへの CO<sub>2</sub> 吸着に関する研究が広く行われているところである。

MFI 型ゼオライトであるシリカライト-1 への CO<sub>2</sub> の吸着構造については前回報告したとおりであり、平衡状態では straight channel への吸着が他の細孔への吸着に比べ支配的となることが明らかとなっている。<sup>[1]</sup> 本研究では吸着が平衡状態に達する前の構造を明らかにすることで、その吸着過程について知見を得ることを目的とした。

## 2. 実 験

前回報告<sup>[1][2]</sup> のとおり合成したシリカライト-1 単結晶について、単結晶 X 線回折法による CO<sub>2</sub> の吸着構造の解析及び重量法による CO<sub>2</sub> 吸着量測定を行った。

シリカライト-1 は常温において  $\alpha$  角が鋭角あるいは鈍角をとる双晶となっている。単結晶 X 線回折法では、構造を解析するにあたり双晶構造を除く必要があるため、結晶を 200°C に加熱しながら c 軸方向に機械的応力を加え、斜方晶系へ相転移させた。<sup>[3]</sup> その後、CO<sub>2</sub> 分圧 0.080 MPa、吸着温度 298 K、吸着時間 0.5、1.0、2.0、3.0 h とし吸着実験を行い、それぞれの試料について構造を解析した。

重量法による CO<sub>2</sub> 吸着量測定も CO<sub>2</sub> 分圧 0.080 MPa、吸着温度 298 K とし行った。合成したシリカライト-1 を差動型示差熱天秤に設置し、CO<sub>2</sub> の吸着によるシリカライト-1 の重量増加を連続的に測定した。

## 3. 結果と考察

図 1 に吸着時間 0.5 h 及び 3.0 h での CO<sub>2</sub>-シリカライト-1 の構造を示す。CO<sub>2</sub> の吸着は、straight channel から進行し、その後 sinusoidal channel 及び intersection へと進行していくことが明らかとなった。吸着構造は 3.0 h で平衡に達するが、その構造では straight channel への吸着が支配的となっている。CO<sub>2</sub> の場合は straight channel が最も安定な吸着サイトであり、その安定な吸着サイトから吸着が進行していくものと考えられる。

図 2 に、吸着時間による吸着分子数の変化を単結晶 X 線回折法による結果と重量法による測定結果とを合わせて示す。両者はよく一致しており、吸着構造の解析結果が裏付けられた。なお、重量法による平衡に達した状態での吸着量は、単位格子あたり 5.6 分子となった。

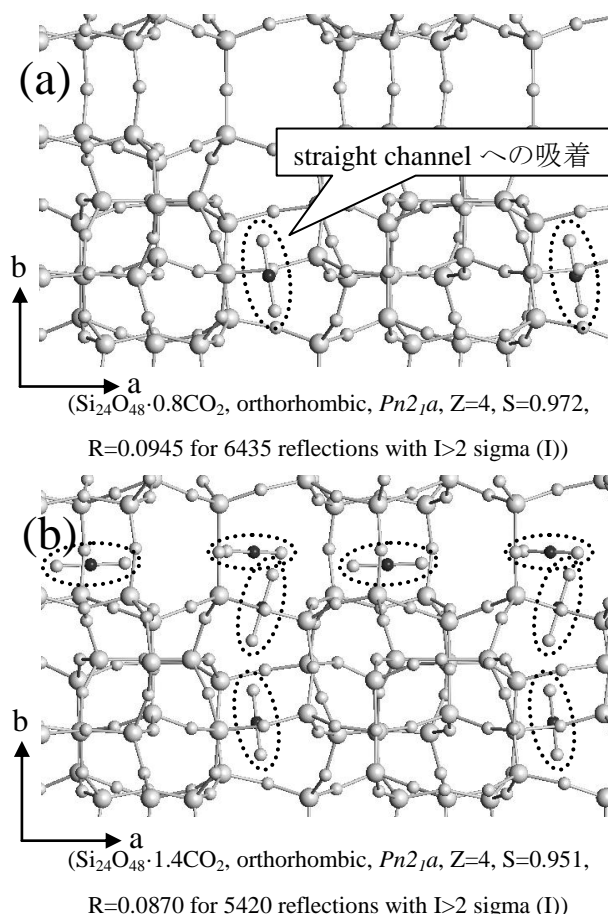


図 1 CO<sub>2</sub>-シリカライト-1 の構造  
(a) 吸着時間 0.5 h, (b) 吸着時間 3.0 h

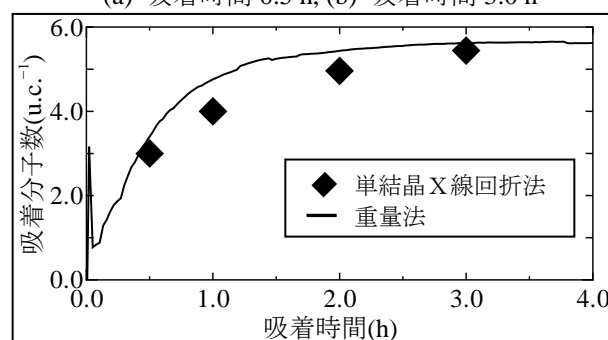


図 2 吸着分子数の変化

- [1] 藤山ら、第 26 回ゼオライト研究発表会 C3(2010)  
[2] N. Kamiya, Y. Torii, M. Sasaki, K. Nishi and Y. Yokomori, *Z. Kristallogr.*, **222**, 551-554 (2007)  
[3] N. Kamiya, W. Iwama, T. Kudo, T. Nasuno, S. Fujiyama, K. Nishi and Y. Yokomori, *Acta Cryst.* **B67**, (2011), in press

\* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp  
ふじやま しんじろう・かみや なつみ・にし こう  
じ・よこもり よしのぶ

# MFI ゼオライトの細孔評価(ミクロ～マクロ孔)

(日本ベル(株)<sup>A</sup>・早稲田大理工<sup>B</sup>・早大理工総研<sup>C</sup>)○仲井和之<sup>\*A</sup>・吉田将之<sup>A</sup>・直野博光<sup>A</sup>・上田浩太郎<sup>B</sup>・関根泰<sup>BC</sup>・菊池英一<sup>BC</sup>・松方正彦<sup>BC</sup>

## 1. はじめに

MFI 型ゼオライトは 3 次元構造のマイクロ孔を持ち、実用触媒や吸着・分離剤として工業的に重要な材料として用いられている。しかしその径は 5-6 Å であり 1 分子程度の入口の径でしかない。この事は拡散律速となってしまう工業的に優位ではない。この為近年ではナノゼオライトやメソ孔を持つゼオライト、またゼオライト膜など、いかに反応場であるマイクロ孔をメソ・マクロ孔や外部表面積に接続するかに注目が集まってきている。我々はこれまで MFI ゼオライトの Ar、N<sub>2</sub> の吸着による結晶相転移と細孔内吸着位置の変化についてガス吸着並びに SPring8 における構造解析により明らかにしてきた。本研究ではメソ・マクロ孔の形成並びにガス吸着による比表面積・細孔評価について発表する。

## 2. 実験

主発物質としてシリカライトをマイクロ波加熱(200℃)により合成した (Parent-MFI)。その出発物質をアルカリ処理(60℃)しその後イオン交換を行いメソ孔を発達させた物質を合成した (NaOH-MFI)。これら材料に対し FE-SEM, TEM 観察並びに高分解窒素ガス吸着等温線 (77K) を測定・解析した。

## 3. 結果と考察

GCMC 法による細孔分布解析結果を図 1 に示す。両

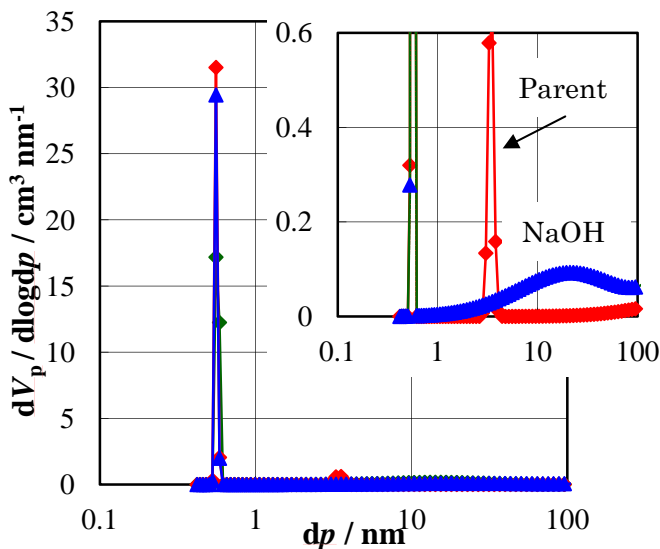


図 1. GCMC 法による細孔分布

サンプルとも、MFI 型ゼオライト由来のマイクロ孔である 0.5-0.6nm にシャープな細孔分布を示した。また出発物質のシリカライトには 3-4nm にメソ孔の分布が見られるがこれは我々がこれまでに発表してきた固体および吸着相の相転移による疑似ピークである。また NaOH 処理ゼオライトは図2の右上の拡大図から判るようにメソ孔にブロードな分布があることが判明した。この事よりアルカリ処理により出発物質にメソ孔を生成することに成功した。

図 2 からは NaOH エッチングにより粒子表面が荒れているが粒子形状が保たれていることが解る。電子線回折においてはスポットパターンを示し両者とも MFI 結晶構造は保っていることが判明した。

外部表面積・細孔容積を評価する方法としては t-plot があるが MFI ゼオライトは相転移や今回の場合はブロードなメソ孔分布があることにより、吸着側等温線の解析では直線部分が得られにくい。そこで脱着等温線からの t-plot の評価を行った。この結果を表 1 に示す。外部表面積(一次粒子表面積)はアルカリ処理により多少上昇しているがこれは粒子表面が荒れていることによるものと考えられる。メソ・マクロ孔表面積比はベックマン転移反応とよく一致した。これはベックマン転移反応がマイクロ孔以外の表面で起こっている事と一致する。またマイクロ孔の容積をそれほど低下させることなく・メソ孔の容積を NaOH 処理により大幅に増加させることが判明した。

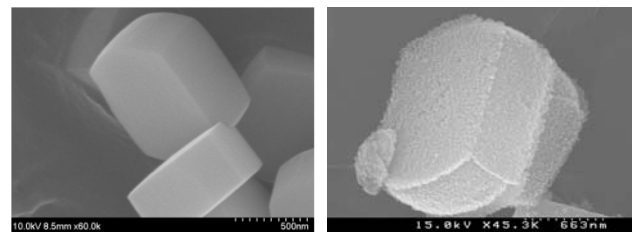


図2. SEM 観察 (Parent-MFI 左、NaOH-MFI 右)

表 1. BET, t-plot(脱着側)による比表面積・細孔評価

	Parent-MFI	NaOH-MFI
BET 比表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	435.6	397.3
メソ・マクロ孔比表面積	2.8	50.1
外部比表面積/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	2.2	9.5
マイクロ孔容積/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0.200	0.153
メソ孔容積/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	0.007	0.151

\*仲井和之 06-6841-2767, [kazu@nippon-bel.co.jp](mailto:kazu@nippon-bel.co.jp)

なかいかずゆき、よしだまさゆき、なおのひろみつ、うえだこうたろう、せきねやすし、きくちえいいち、まつかたまさひこ

# ブタノール吸着分離におけるゼオライトの構造の影響

(岐阜大生命セ<sup>A</sup>・岐阜大工<sup>B</sup>・産総研<sup>C</sup>)○近江靖則<sup>A\*</sup>・中村竜也<sup>B</sup>・  
根岸秀之<sup>C</sup>・池上徹<sup>C</sup>・榊啓二<sup>C</sup>・宮本 学<sup>B</sup>・上宮成之<sup>B</sup>

## 1. 緒言

バイオマス由来の燃料であるバイオアルコールを石油代替燃料として利用する技術開発は、石油依存度を低減するだけでなく、カーボンニュートラルであることから、地球温暖化対策への貢献も期待されている。特にブタノールは発熱量が 34 MJ/kg と、エタノールの発熱量 27 MJ/kg に比べて大きく、液体燃料としての有用性が高く、石油代替エネルギーおよび工業原料として注目されている。ところで、バイオブタノールは、種々のバイオマスを原料として主に Clostridium 属細菌により嫌気発酵生産(アセトン・ブタノール(ABE)発酵)されている。しかし、発酵により生成するブタノールは発酵液中で 1%程度と低く、またブタノールは水よりも高沸点であるため、蒸留法によるブタノールの濃縮は多大なエネルギーを必要となる。そのため、ブタノールを省エネルギー、高効率吸着分離できる方法が求められている。そこで本研究では、水/ブタノール/アセトン系におけるゼオライト吸着剤を用いたブタノールの選択吸着分離の可能性を検討した。

## 2. 実験

ブタノール吸着における細孔径およびSi/Al<sub>2</sub>比の影響を検討するため、様々な細孔径を有する各種ゼオライト(CDO, FER, MFI, \*BEA)および、Si/Al<sub>2</sub>比の異なるMFI型ゼオライト(Si/Al<sub>2</sub>=∞、200、100、70)を合成した。得られたサンプルは、XRD、<sup>29</sup>Si MAS NMR、窒素吸着およびSEMを用いて評価した。ブタノール、水、アセトンの単成分吸着は 25℃にて、容量法蒸気吸着装置(Belsorp18、日本ベル製)を用いて測定した。

## 3. 結果と考察

ブタノール、水、アセトンの単成分吸着における細孔径の影響について検討した。各種単成分吸着において、ゼ

オライトの種類および吸着質によらず、吸着等温線は I 型を示した。Table 1 にブタノールおよびアセトンの飽和吸着量を、P/P<sub>s</sub>=0.5 時の水の吸着量を表す。Table 1 から明らかなように、ブタノール、水およびアセトンの吸着量は、\*BEA、MFI、FER、CDO型ゼオライトの順、つまり細孔径が大きいゼオライトほど多いことがわかった。また、CDO、FER型ゼオライトでの結果を比較したところ、同じ細孔容量を持つにも関わらず、吸着量はFER型ゼオライトの方が大きいことから、このことは細孔径による分子ふるい作用によるものと思われる(細孔径:ブタノール(分子径:4.5 Å)、水(分子径:1.8 Å)、アセトン(分子径:5.0 Å))。一方、\*BEA、MFI型ゼオライトの場合、どの吸着質の分子径よりも大きいため、吸着量は細孔径だけでなく、細孔容量にも影響を受けることが示唆された。

次に骨格構造中のアルミニウム量を変化させ、単成分吸着に及ぼす親疎水性の影響について検討した。その結果、ブタノールおよびアセトンの吸着では、骨格構造中のアルミニウムの量に寄らず吸着量はほぼ一定であったのに対し、水の吸着では骨格構造中のアルミニウムの量が多いほど吸着量が大きくなった。このことは、ブタノール・アセトンの吸着では骨格構造中のアルミニウム量、つまり親疎水性の影響が小さく、水の吸着では親疎水性の影響が大きいことを示している。

以上の結果より、ブタノールの吸着分離において、ゼオライトの細孔径および親疎水性が大きく影響することが明らかとなった。

\*近江靖則 Fax:058-293-2036,

E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp

おうみやすのり・なかむらりゅうじ・ねぎしひでゆき・いけがみとおる・さかきけいじ・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき

Table 1 Characteristics of various zeolites on butanol, water and acetone adsorption

Sample name	Pore diameter /Å	Pore volume /cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	BuOH adsorbed /ml g <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O adsorbed /ml g <sup>-1</sup>	Acetone adsorbed /ml g <sup>-1</sup>
CDO	3.1×4.7	0.11	3.8	16.3	3.4
FER	4.2×5.4	0.11	18.8	19.0	12.8
MFI(Si/Al <sub>2</sub> =∞)	5.1×5.5, 5.3×5.6	0.20	37.8	33.2	48.8
*BEA	7.6×6.4, 5.5×5.5	0.27	60.0	126.3	77.8
MFI(Si/Al <sub>2</sub> =200)	5.1×5.5, 5.3×5.6	0.18	39.2	51.2	49.2
MFI(Si/Al <sub>2</sub> =100)	5.1×5.5, 5.3×5.6	0.18	40.9	62.8	49.0
MFI(Si/Al <sub>2</sub> =70)	5.1×5.5, 5.3×5.6	0.15	39.0	72.9	48.1