

## メカノケミカル処理および硝酸処理した ZSM-5 ゼオライトの固体酸触媒特性

(横国大院工) ○林俊祐・稲垣怜史・窪田好浩\*

### 1. 緒言

ZSM-5 ゼオライト触媒の外表面酸点で逐次反応が進行することで、炭素析出により触媒活性が低下することが問題となっている<sup>1)</sup>。また、ヘキサンのクラッキングにおいて、粒径の小さな ZSM-5 を用いると、プロピレン選択率が向上することが報告されている<sup>2)</sup>。我々のグループでは、有機構造規定剤を用いずに合成した ZSM-5 を水熱条件下で硝酸処理すると、外表面酸点を選択的に除去でき、ヘキサンのクラッキングにおいて炭素析出が抑制されて触媒寿命が延びることを最近見出している<sup>3)</sup>。

本研究では、H<sup>+</sup>型 ZSM-5 に対して粒子複合化装置を用いたメカノケミカル処理（以降、表面改質処理と表記）および硝酸処理を施すことで、粒子形態制御・外表面酸点の選択的不活性化を試みた。また、炭化水素のクラッキング反応により触媒特性を評価した。

### 2. 実験

東ソーの H<sup>+</sup>型 ZSM-5 (HSZ-820HOA, ZSM-5<sub>A</sub>) および日揮触媒化成の H<sup>+</sup>型 OSDA-free ZSM-5 (ZSM-5<sub>B</sub>) を parent として触媒調製を行った。表面改質処理は粒子複合化装置 NOB-MINI (ホソカワミクロン) を用いて行った (SM をつけて表記)。試料投入量は 5 g、目標回転数は 9000 rpm とした。硝酸処理では parent と ZSM-5<sub>A</sub>SM をそれぞれオートクレーブを用いて 13.4 mol/L の硝酸中で 170°C、24 h 処理し、ろ過、洗浄、乾燥を行った (AT, SM\_AT をつけて表記)。調製した触媒について粉末 XRD 測定、FE-SEM、N<sub>2</sub> 吸脱着測定、ICP-AES 測定などのキャラクタリゼーションを行った。

触媒反応に用いる試料は 40 kg/cm<sup>2</sup> で加圧成形したものを粉砕後、500~600 μm に整粒して用いた。ヘキサンのクラッキングは固定床流通式反応器で行った。石英管に触媒 100 mg を充填し、空気流通下 650°C で 1 h 前処理を行った。キャリアガスとして He を用い、ヘキサン分圧は 5.0 kPa、W/F は 19.8 g-cat h/mol とした。反応は 650°C で 255 min 行い、生成物は GC (FID) で分析した。反応後の炭素析出量は TG-DTA 測定により見積もった。

### 3. 結果と考察

ZSM-5<sub>A</sub> では表面改質処理中 (9000 rpm, 5 min) に 350 W 程度のモーター出力を維持していた。ZSM-5<sub>A</sub> の parent と ZSM-5<sub>A</sub>SM の FE-SEM 観察像を Fig. 1 に示す。Parent は 100 nm の微粒子からなる 2 次粒子であった。ZSM-5<sub>A</sub>SM では粒子径にほとんど変化がないものの、粒子全体が丸みを帯びていた。ZSM-5<sub>A</sub> の parent, ZSM-5<sub>A</sub>AT, ZSM-5<sub>A</sub>SM, ZSM-5<sub>A</sub>SM\_AT

を触媒とするヘキサンのクラッキングの結果を Fig. 2 に示す。ZSM-5<sub>A</sub>SM は触媒活性の低下が早まるが、ZSM-5<sub>A</sub>SM\_AT は高いプロピレン収率を示し、かつ炭素析出量も大きく低減できることがわかった。一方 ZSM-5<sub>B</sub> では、9000 rpm で表面改質を行うと、急激にモーター出力が低下し、すぐに 120 W 程度となった。9000 rpm で空回転させた時の出力が 120 W 程度であるため、同条件では ZSM-5<sub>B</sub> にほとんど負荷がかからないことがわかった。そこで投入量を増やし、持続的に負荷がかかる条件で処理を行った。ヘキサンのクラッキングにおいて、ZSM-5<sub>B</sub>SM は ZSM-5<sub>A</sub>SM と同傾向を示したが、ZSM-5<sub>B</sub>SM\_AT は ZSM-5<sub>A</sub>SM\_AT とは異なり、触媒活性の低下が早かった。

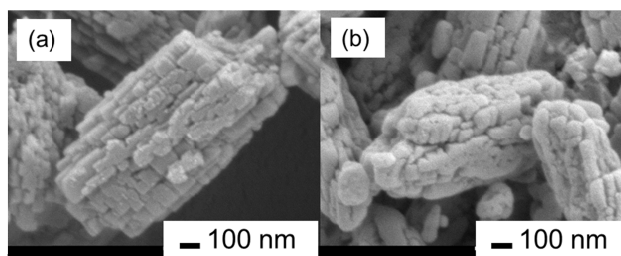


Fig. 1 SEM images of (a) parent ZSM-5<sub>A</sub> and (b) surface-modified ZSM-5<sub>A</sub>.

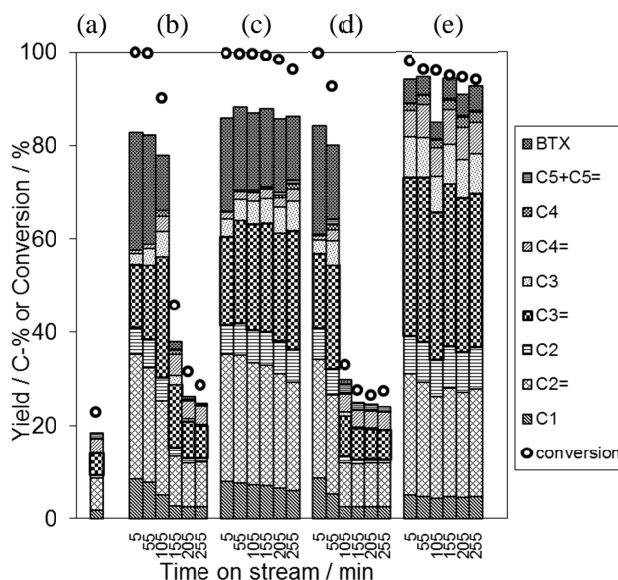


Fig. 2 *n*-Hexane conversion and product yields for *n*-hexane cracking at 650°C over (a) quartz wool (no catalyst), (b) parent ZSM-5<sub>A</sub>, (c) ZSM-5<sub>A</sub>AT, (d) ZSM-5<sub>A</sub>SM, and (e) ZSM-5<sub>A</sub>SM\_AT.

- 1) K. Urata *et al.*, *Appl Catal A: Gen.*, **475**, 335 (2014)
- 2) H. Konno *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **55** (4), 267 (2012)
- 3) S. Inagaki *et al.*, *ACS Catal.*, **3**, 74 (2013)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

はやし しゅんすけ, いながき さとし, くぼた よしひろ

# (Al,Fe)-MFI 型ゼオライトナノ結晶の合成と MTO 反応への応用

(北大院工) ○米田敬太郎・谷口太一・中坂佑太・多湖輝興\*・増田隆夫

**1.緒言** 近年、化学品の基礎原料等として低級オレフィンの需要が増大している。低級オレフィンには主に石油精製により得られるナフサを供給源としているが、原油価格の高騰等に伴い、代替資源からの製造プロセスが求められている。そこで、合成ガスから生成されるメタノールを低級オレフィンへ転換する MTO 反応が注目されている。MTO 反応の触媒の一つとして MFI 型ゼオライトが挙げられるが、コーキングによる活性劣化や、逐次反応によるパラフィン・芳香族類の副生が課題となっている。過度の逐次反応の抑制には、酸性質の制御と生成オレフィンのゼオライト結晶外への速やかな拡散が不可欠である。これに対し、当研究室では結晶サイズが 100nm 以下の単分散なゼオライト結晶の合成法であるエマルション法の開発に成功している<sup>1)</sup>。本研究の目的は、MTO 反応において高い低級オレフィン選択性と高活性の維持を実現する触媒の開発である。ゼオライトの酸性質制御として、骨格内に Al, Fe 原子が共存する (Al,Fe)-MFI 型ゼオライトナノ結晶の合成を実施するとともに、ゼオライトの酸性質が触媒活性に及ぼす影響について検討した。

**2.実験** オルトケイ酸テトラエチル(Si 源), アルミニウムイソプロポキシド(Al 源), 硝酸鉄・九水和物(Fe 源), 塩化ナトリウム(カチオン源), テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド 10 %水溶液(構造規定剤およびアルカリ源)を含むゼオライト合成母液を調製した(A 液)。続いてポリオキシエチレンオレイルエーテル(O-15)をシクロヘキサンに溶解させ、界面活性剤/有機溶媒溶液を調製した(B 液)。A 液を B 液に滴下し攪拌後、150 °C で 72 h 水熱処理しゼオライトを合成した。得られた試料中の Fe 種の状態は UV-vis スペクトルと  $acNH_3$ -TPD プロファイルにより評価した。MTO 反応は、反応温度 400~450°C,  $W/F = 0.05 \sim 0.2h$ , 常圧条件下、固定層流通式反応器を使用して実施した。

**3.結果と考察** Si/(Al+Fe)比が 100 の条件下においてエマルション法により得られた試料は、MFI 型ゼオライトに起因する X 線回折パターンを示した。また、FE-SEM による形態観察の結果、約 100nm の結晶が観察され、得られた試料は全て MFI 型ゼオライトのナノ結晶であることが確認された。Fe 原子を含む試料について UV-vis による分析を行った結果、骨格内に固定された四配位の  $Fe^{3+}$ 種に由来するピークのみが観察された。さらに、Fig. 1 に示す  $acNH_3$ -TPD プロファイルより、得られた試料は固体酸性を示し、Fe 原子導入量の増加に伴い強酸点由来のピークが低温側にシフトしていることが確認された。以上より、Fe 種は酸化鉄の凝集体等は形成せずに骨格内

に四配位として導入されていることが確認された。

続いて MFI 型ゼオライトによる MTO 反応を実施した (Fig. 2)。反応温度 400°C の条件下、反応初期のメタノール転化率が 95%程度となるよう  $W/F$  値を調整した。Al-MFI では他の触媒と比較して BTX・パラフィン収率が高く、反応時間の経過とともに、これらの収率が増加した。一方 Fe-MFI, 及び (Al,Fe)-MFI では安定した収率で低級オレフィンが得られた。さらに、反応温度 450°C で MTO 反応を実施した結果、(Al,Fe)-MFI では反応初期の低級オレフィン収率が 70.0%に達し、4.5h 後も 67.4% の低級オレフィン収率を示した。Al, Fe 原子をゼオライト骨格内に共存させることにより、 $C_5^+$ 成分の低級オレフィンへの転換と、BTX・パラフィン生成の抑制が達成された。

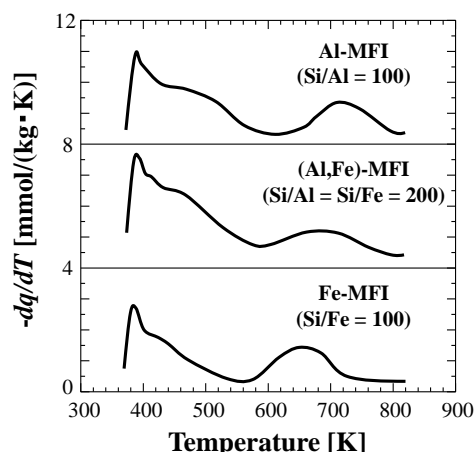


Fig. 1  $acNH_3$ -TPD プロファイル

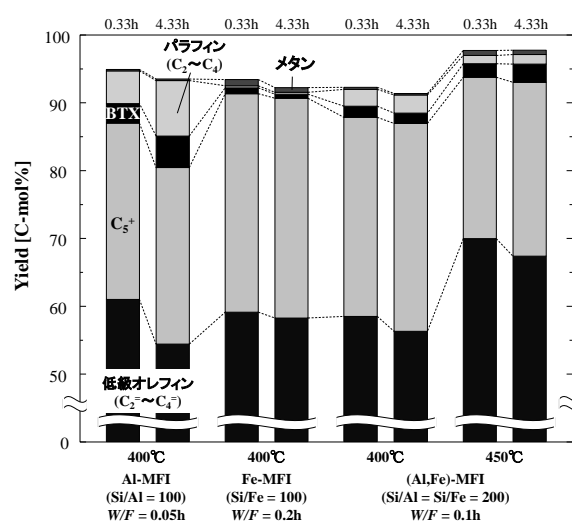


Fig. 2 MTO 反応における生成物収率

1) T. Tago *et al.*, *Catal. Surv. Asia*, 16, 148-163 (2012)

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

よねたけいたろう・たにくちたいち・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

## Zn<sup>2+</sup>の水素・メタン活性化能を引き出す MFI 場

(岡山大院自) ○織田晃、大久保貴広、黒田泰重\*

### 1. 緒言

ゼオライト細孔内でイオン交換された金属イオンは特異な化学的性質を示す。例えば、バルクの酸化亜鉛表面の Zn<sup>2+</sup>上では低級オレフィンの水素化反応が高効率で起るが、ゼオライト中にイオン交換された Zn<sup>2+</sup>上では低級アルカン等の脱水素化反応や芳香族化反応がよく進行する<sup>1, 2)</sup>。この対照的な反応性は「Zn<sup>2+</sup>の特異な電子状態がゼオライト場によって創出されている」ことを意味する。このように反応性が乏しいと認識されている閉殻の電子配置 ([Ar]3d<sup>10</sup>) を有する Zn<sup>2+</sup>の反応性がゼオライトサブナノ空間によって大きく変化するという事実は大変興味深い。他にも Cu<sup>+</sup>や Ni<sup>+</sup>といった遷移金属イオンの特異な触媒活性、吸着能も数多く報告されており、ゼオライトサブナノ空間内で遷移金属イオンの特異な電子状態が創出されることが示されている<sup>3-5)</sup>。しかし、不思議なことに、ゼオライト場が金属イオンの特異な電子状態を創出するという現象の“起源”について言及された例はまったく無い。即ち、ゼオライト場が金属イオンの電子状態に与える影響に関する知見は全く得られていない。ゼオライトを用いて新規な触媒や吸着材をつくりだしていくうえで、金属イオンの特異な電子状態を創出するゼオライト場の性質を理解することは重要である。

そのような中、我々は、特定の MFI 場上にイオン交換された Zn<sup>2+</sup>上で水素やメタン分子といった安定な小分子が室温近傍で不均一結合開裂されること (図 1a→b, c)、Al-Al 距離が比較的長い Al 配列を有する MFI 場 (図 2) が Zn<sup>2+</sup>の電子受容性を高めて水素・メタン活性化能を引き出すこと、および Zn<sup>2+</sup>の水素・メタン活性化能が MFI 場によって引き出され

るメカニズムを明らかにした。即ち、Zn<sup>2+</sup>の特異な電子状態を創出する MFI 場のモデル化およびその詳細な性質を理解することに成功した<sup>6-9)</sup>。

### 2. 結果と考察

東ソー社製の Na<sup>+</sup>交換 MFI (Si/Al=11.9) を 0.3 M の硝酸亜鉛水溶液中で攪拌後、洗浄、乾燥することで Zn<sup>2+</sup>交換率が約 100% の ZnMFI を調製した。これを真空条件下、873 K で熱処理し、水素またはメタン雰囲気下で 298~473 K で熱処理すると、解離吸着水素またはメタン種由来の IR バンドが明白に観測され、図 1 (a→b, c) に示す不均一結合開裂反応が室温近傍でさえ生じることが示された。このような反応に活性な Zn<sup>2+</sup>種の量は全亜鉛量の約 15%であることが吸着等温線測定の結果からわかった。これらのデータは「特定の MFI 場上にイオン交換された Zn<sup>2+</sup>が水素・メタン解離吸着能を有する」ことを意味する。

その特定の MFI 場を計算で再現し、現象を詳細に理解することを目指した。MFI は主に五員環または六員環で構成されているので、M5 および M7 サイトをイオン交換場として Zn<sup>2+</sup>-MFI モデルを構築した。このとき電荷補償を成立させるために各サイト中の二つの Si<sup>4+</sup>を Al<sup>3+</sup>に置換した。Al 配列が Zn<sup>2+</sup>の活性に与える影響を調べるために、様々な Al 配列パターンを有する M5 および M7 サイトを構築した。そして、構築したモデルを用いて各サイト上にイオン交換された Zn<sup>2+</sup>の水素・メタン活性化能を調べた。その結果、比較的短い Al-Al 距離を有するサイト上では水素は分子状で吸着するが、比較的長い Al-Al 距離をもつ Al 配置をとる M7 サイト (図 2) 上では

水素分子が自発的に解離吸着されることがわかった。また、メタン分子についても小さな活性化エネルギー（約 15 kJ mol<sup>-1</sup>）で解離されることが示された。

水素・メタン解離過程における Zn<sup>2+</sup> のフロンティア軌道（3d および 4s 軌道）の電子密度変化を調べた結果、活性化過程で Zn<sup>2+</sup> は電子受容体として機能することが明らかとなった。即ち、水素・メタン分子の被占 σ<sub>X-H</sub> 軌道（X=H または C）の電子を Zn<sup>2+</sup> が奪い、活性化するというメカニズムである。これは CO を分子プローブとして利用した IR 実験でも支持された。

構築した各 Zn<sup>2+</sup>-MFI モデルの最低空軌道（水素・メタン分子を活性化する上で重要な役割を担う軌道）を解析した結果、すべて、Zn<sup>2+</sup> の 4s 軌道 に局在化した Zn-O 反結合性軌道であることがわかった。そして、そのエネルギー準位は Al-Al 距離が長くなるにつれて下がる傾向を示すこともわかった。これは、Al-Al 距離が長くなると、必然的に、Al 周りの酸素の 2p 軌道と Zn<sup>2+</sup> の 4s 軌道との間の重なりが減少し、Zn-O 結合が不安定化するためである。一連の結果から、「Al-Al 距離が長いサイト（図 2）は幾何学的に Zn-O 結合を不安定化させることで Zn<sup>2+</sup> の特異な電子受容性、水素・メタン活性化能、を引き出す性質をもつ」と結論づけた。

これまで熱安定な低酸化状態の亜鉛種、Zn<sub>2</sub><sup>2+</sup>、の形成例はほぼ皆無であったが、我々はごく最近、上述した Al-Al 距離が長い MFI サイト（図 2）にイオン交換された Zn<sup>2+</sup> を Zn<sup>0</sup> ガスにさらすことによって、Zn<sup>0</sup>-(4s)<sup>2</sup> → Zn<sup>2+</sup>-(4s)<sup>0</sup> 電荷移動が容易に起こり、Zn-Zn σ 結合 (ca. 2.38 Å) を有する Zn<sub>2</sub><sup>2+</sup> が熱力学的に安定に形成することを明らかにした。この興味深い事実は、「Zn<sub>2</sub><sup>2+</sup> 形成反応を可能とするほど、Al-Al 距離が比較的長い Al 配置をとる MFI サイト（図 2）が Zn<sup>2+</sup> の電子受容性を高める」ことを意味する。

上述したように、特定の Al 配列を有する

MFI 場を利用することでバルクでは考えにくい物性を金属イオンに与えることができる。講演では、実験と計算データを基に、亜鉛イオンの新奇な反応性（図 1 a→b、c、d）が MFI 場によって引き出されるメカニズムを詳細に述べ、MFI 場の性質について議論する。

### 3. 文献

- [1] J. F. Woodman et al., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1393 (1940); [2] Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **34**, 179 (1992); [3] Y. Kuroda et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 18, (1993); [4] H. Torigoe et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2642–2650, (2010); [5] P. Pietrzyk et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19931, (2011); [6] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7719 (2012); [7] A. Oda et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19525 (2013); [8] A. Oda et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 18481 (2013); [9] A. Oda et al., *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15234 (2014).

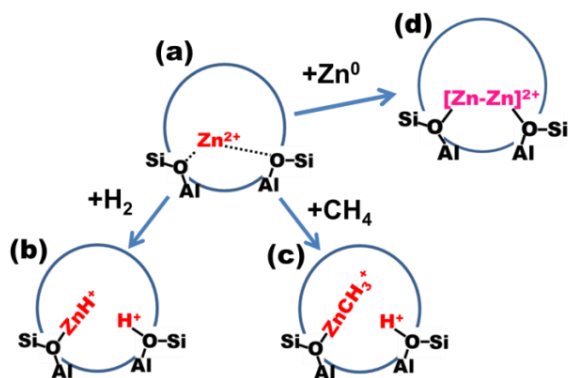


図 1. ZnMFI 上で起る特異な反応。

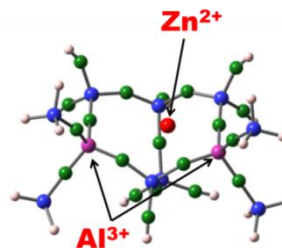


図 2. 図 1 の a のモデル [M7 サイト]。

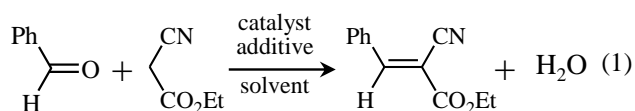
黒田泰重 E-mail : [kuroda@cc.okayama-u.ac.jp](mailto:kuroda@cc.okayama-u.ac.jp)  
 おだあきら、おおくぼたかひろ、くろだやすしげ



(横国大院工) ○岡村 冨・稲垣 怜史・窪田 好浩\*

## 1. 緒言

近年, FAU 型ゼオライトのナノ粒子が室温合成によって得られることが報告された<sup>1)</sup>. 我々は, アルカリ金属イオンを含むゼオライトナノ粒子の外表面の寄与を有意義に活かすべく, 塩基触媒としての適用を検討している<sup>2-4)</sup>. モデル反応として, 典型的な塩基触媒 C-C 結合生成反応である Knoevenagel 縮合 (式 1) に注目した. 検討の過程で, ゼオライトナノ粒子が結晶化する直前の前駆体においてもっとも高い活性が得られることを見出した<sup>2)</sup>. 我々は, この前駆体が高活性を示す要因を探るために, 溶媒および添加剤の効果を検討した.



## 2. 実験

FAU 型ゼオライトナノ粒子の調製手順<sup>2)</sup>を以下に示す.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  を原料組成  $1.0 \text{ SiO}_2 - 4.4 \text{ Na}_2\text{O} - 0.2 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 212 \text{ H}_2\text{O}$  となるように混合し, 生じた白濁液を 90 分間攪拌後,  $35^\circ\text{C}$  で  $x$  日間静置加温した ( $x=4, 5, 6, 7, 8$ ). その後ろ過, 乾燥を行い FAU-nano を得た. 触媒に含まれる Si, Al, Na 量は ICP より定量した. 反応は, エタノール溶媒 (2.5 mL), またはトルエン溶媒 (2.5 mL) にベンズアルデヒド (1.25 mmol) とシアノ酢酸エチル (1.375 mmol) を溶解させ, 触媒として FAU-nano (30 mg) を懸濁させて行った. トルエン溶媒の反応系には適宜, 添加剤として 15-crown-5 (0.77 mmol) を加えた. 反応後, クロロホルムで希釈し, 内部標準物質としてビフェニル (0.625 mmol) を加え, GC (FID) で目的生成物を定量した.

## 3. 結果と考察

FAU-nano の XRD パターンを Fig. 1 に示す. 静置時間が 5 日目まではアモルファス, 6 日目で FAU 型ゼオライト由来のピークが確認できた.

Knoevenagel 縮合の反応結果を Table 1 に示す. FAU 型由来のピークが現れる直前の 5 日間で合成した前駆体においてもっとも高い収率が得られた. 本反応で用いる基質は嵩高く, 細孔の相対的に小さなゼオライトにおいて, 反応場は主に外表面であると考えられる. 前駆体粒子には粒子内空隙が多く存在しているため<sup>2)</sup>, 基質が活性点までアクセスしやすくなり, 高活性を示したと考えられる.

溶媒と添加剤が与える影響について Table 2 に示す. 本反応をトルエン溶媒中で行うと, 前駆体であっても反応が非常に遅くなることが分かった. また, トルエ

ン溶媒中に 15-crown-5 を添加すると反応加速が見られ, その効果は前駆体の方が顕著に現れた.

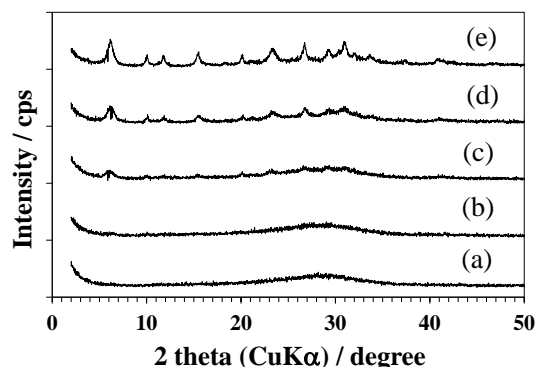


Fig. 1 XRD patterns of products after hydrothermal treatment of the gel at  $35^\circ\text{C}$  for (a) 4, (b) 5, (c) 6, (d) 7 and (e) 8 days.

Table 1 Catalytic performance of FAU-nano and their precursors

crystallization time (d)	solid phase	Na (mmol g <sup>-1</sup> )	yield (%)	TON
4	amorphous	4.1298	49	5.0
5	amorphous	4.2840	67	6.4
6	amorphous + FAU	4.2940	51	5.0
7	FAU	4.2948	54	5.3
8	FAU	4.3160	42	4.1

Reaction conditions: temperature,  $50^\circ\text{C}$ ; time, 120 min; catalyst, 30 mg; benzaldehyde, 1.375 mmol; ethyl cyanoacetate, 1.25 mmol; EtOH, 2.5 mL.

Table 2 Effects of solvents and additives on the Knoevenagel condensation catalyzed by FAU-nano and their precursors

crystallization time (d)	solid phase	solvent	yield (%)	TON
5	amorphous	EtOH	67.0	6.40
		toluene	0.4	0.03
		toluene+15-c-5	16.2	1.60
7	FAU	EtOH	54.0	5.30
		toluene	0.3	0.03
		toluene+15-c-5	7.5	0.70

Reaction conditions: temperature,  $50^\circ\text{C}$ ; time, 120 min; catalyst, 30 mg; benzaldehyde, 1.375 mmol; ethyl cyanoacetate, 1.25 mmol; solvent, 2.5 mL; 15-crown-5 (15-c-5), 0 or 0.77 mmol.

1) V. P. Valtchev *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15587 (2004)

2) S. Inagaki *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 2333-2341 (2014)

3) 稲垣ら, 第 29 回ゼオライト研究発表会予稿, B3 (2013)

4) 岡村, 稲垣, 窪田, 第 29 回ゼオライト研究発表会予稿, B4 (2013)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

おかむら さえ, いながき さとし, くばた よしひろ

(関西大環都工<sup>A</sup>・東ソー<sup>B</sup>) ○翁凱偉<sup>A</sup>・荒木貞夫<sup>A</sup>・平野茂<sup>B</sup>・山本秀樹<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

PFC(Perfluorocarbon)は、半導体製造工程でエッチング剤および洗剤として利用されている。しかし、PFC ガスは高い地球温暖化係数を有しており、化学的に非常に安定なため、排出する際には分解処理が必要である。既存のプラズマ処理法および触媒処理法は加水分解反応を利用しているため、分解時に腐食性ガスのフッ化水素が生成する。従って、フッ化水素の除去プロセスが必要となる。

我々はPFCの分解においてゼオライト/カルシウム化合物を用いることで反応場から生成するフッ素化合物をカルシウム化合物によって除去し、カルシウム化合物のすべてがフッ化カルシウムに変化するまで反応を持続できることを見出した。一方、反応剤の製造過程の工業化において水およびバインダーを必要がある。本研究では混合反応剤を調製する際に、水の添加およびバインダーの添加による分解性能への影響について検討した。

## 2. 実験方法

ゼオライトはH-MOR(東ソー(株)製)、カルシウム化合物はCa(OH)<sub>2</sub>およびCaCO<sub>3</sub>、バインダーはアタパルジャイト(Clay A)、カオリン(Clay K)を用いて混合反応剤を調製した。乾式条件の調製方法はH-MOR、カルシウム化合物およびバインダーを一定比となるように測りとり、これらの試料を均一になるように混合した。その後、一軸成形器でペレット化し、ふるいで粒径を1.00-1.40mmに調整した。湿式条件は、乾式条件と同じ重量比で試料を混合した後、蒸留水を粘土状になるまで入れて混合した。均一に混ぜた後に、乾燥機にて一晚120℃で水分を除去し、焼成炉にて600℃により3h焼成し、乾式条件と同様に成粒した。

分解実験は常圧固定床流通式フロン分解装置を用いて行った。反応剤5gを反応器に充填し、923KまでN<sub>2</sub>流通下で昇温した。昇温後、反応器に供給ガスを流量75.0ml/min(CF<sub>4</sub> 2mol%, balanced N<sub>2</sub>)で導入した。一定時間ごとに出口ガスを採取し、ガスクロマトグラフよりCF<sub>4</sub>分解率を算出した。反応前後の反応剤をX線回折法(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。

## 3. 実験結果および考察

H-MOR/カルシウム化合物が50wt%/50wt%となるように反応剤を調製した。乾式条件および湿式条件下で反応剤を調製したH-MOR/Ca(OH)<sub>2</sub>およびH-MOR/CaCO<sub>3</sub>反応剤を用いた反応時間に対するCF<sub>4</sub>分解率の関係をFig.1

に示す。湿式条件下で調製したH-MOR/Ca(OH)<sub>2</sub>を用いた場合、乾式条件と比較すると分解性能が大幅に低下したことを確認できる。調製時の水の添加によって、分解性能が低下したと考えられる。一方、H-MOR/CaCO<sub>3</sub>では調製時に水を添加しても性能の低下は観察されなかった。

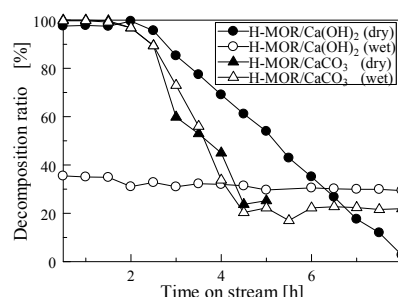


Fig. 1 CF<sub>4</sub> decomposition using zeolite/calcium oxide. (923 K, CF<sub>4</sub>: 2 mol% balanced N<sub>2</sub>, total flow rate: 75.0 ml/min).

H-MOR/CaCO<sub>3</sub>/バインダーが100wt%/135wt%/30wt%となるように反応剤を調製した。湿式条件下で調製したH-MOR/CaCO<sub>3</sub>/Clay K、H-MOR/CaCO<sub>3</sub>/Clay Aを用いた反応時間に対するCF<sub>4</sub>分解率の関係をFig.2に示す。4hまでの分解率において、Clay AはClay Kより高い分解性能を示した。SEMにより、Clay AおよびClay Kはそれぞれ針状および板状であることを確認できた。ガスの拡散性において、針状のClay Aが板状のClay Kより優れているため、初期段階における高い分解性能を維持できたと考えられる。

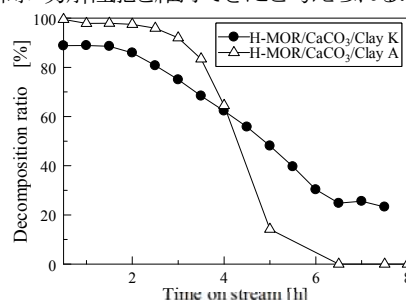


Fig. 2 CF<sub>4</sub> decomposition using zeolite/calcium oxide/Binder (923 K, CF<sub>4</sub>: 2 mol% balanced N<sub>2</sub>, total flow rate: 75.0 ml/min).

## 4. 結言

混合反応剤におけるカルシウム源としてCaCO<sub>3</sub>を用いた場合、水による分解性能の低下は見られなかった。バインダーは針状のClay Aが板状のClay Kよりガスの拡散性が優れ、初期段階において高い分解性能が得られた。

\*山本秀樹, yhideki@kansai-u.ac.jp ○おうかい, あらきさだお, ひらのしげる, やまもとひでき

# 遷移金属錯体内包ゼオライト触媒を用いた有機基質に対する選択的酸化反応

(愛媛大学理工) ○山口修平・八尋秀典\*

## 1. 緒言

近年、非ヘム鉄錯体を用いた酸素活性化や均一系条件下における触媒的酸化反応に関する研究が盛んに行われている。しかし、これら均一系触媒は、使用後の分離・回収、再利用が困難であり、また、触媒同士が反応して失活するなどの問題がある。そこで、無機化合物であるゼオライトに遷移金属錯体を固定化して、上記問題を解決する方法に着目した。Y型ゼオライトは、スーパーケージを有し、入口径よりも大きな遷移金属錯体を細孔内に導入すると、合成した遷移金属錯体はスーパーケージから出ることができない。それゆえ、鉄ビピリジン錯体内包ゼオライト( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ )は、不均一系触媒として報告されてきた[1]。しかしながら、水溶媒を用いた酸化反応に対する $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ の触媒能についての報告はほとんどない。本研究では $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ を調製し、過酸化水素を酸化剤として用いたシクロヘキセンやベンゼンの酸化反応について検討した。また、銅錯体内包ゼオライト( $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ )を調製し、過酸化水素を酸化剤として用いたチオアニソールの酸化反応を様々な条件で行い、速度論的な手法を用いて、反応活性種の追跡を行った。さらに、過酸化水素を添加した後の触媒( $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ )を回収し、この触媒の酸化反応活性について検討を行った。

## 2. 実験

ゼオライトは東ソー製のNa-Y( $\text{Si}/\text{Al} = 2.7$ )を用いた。 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ は、 $\text{FeSO}_4$ 水溶液を用いて部分Feイオン交換したNa-Y( $\text{Fe}-\text{Y}$ )に2,2'-ビピリジン(bpy)を添加して還流操作を行い、ソックスレー抽出を行うことで得た。シクロヘキセンの酸化反応は、触媒(触媒中のFe量 = 7.9  $\mu\text{mol}$ )、シクロヘキセン(7.9 mmol)、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.8 mmol)、アセトニトリル(10 mL)、50 °C、Ar雰囲気下で行った。ベンゼンの酸化反応は、触媒(触媒中のFe量 = 7.9  $\mu\text{mol}$ )、ベンゼン(7.9 mmol)、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (7.9 mmol)、アセトニトリル(10 mL)、50 °C、Ar雰囲気下で行った。水を添加した実験では、水+アセトニトリル=10 mLになるよう調節した。

$[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ は、硝酸銅水溶液を用いて部分Cuイオン交換したNa-Y( $\text{Cu}-\text{Y}$ )にターピリジン(terpy)を添加して還流、ソックスレー抽出、真空乾燥を行うことで得られた。チオアニソールの酸化反応は、触媒・基質・酸化剤のモル量を変えて行い、速度論的手法を用いて解析した。過酸化水素添加後の触媒の回収は以下の方法で行った。30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (17.0 mmol)、アセトニトリル(10 mL)を添加した触媒

(触媒中のCu量= 17.0  $\mu\text{mol}$ )を3時間攪拌した後、遠心分離、デカンテーションにより触媒を回収し、アセトニトリルで4回洗浄した( $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$ \*,  $[\text{Cu}-\text{Y}]^*$ )。酸化反応は、触媒(触媒中のCu量= 17.0  $\mu\text{mol}$ )、チオアニソール(8.5 mmol)、アセトニトリル(10 mL)、50 °Cで行った。

## 3. 結果と考察

### 鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いた酸化反応

調製した $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ について、以下の測定及び帰属を行った。(1) 元素分析の結果から、Fe : bpy = 1 : 3であることがわかった。(2) XRD, IR測定から、Y型ゼオライトの骨格を維持し、細孔内に錯体が存在していると推定された。(3) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ のUV-visスペクトルには、290 nmにビピリジンの $\pi-\pi^*$ 遷移由来の吸収帯と531 nmにMLCT遷移由来の吸収帯が観察された。以上の結果より、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ はNa-Yのスーパーケージ内に固定化されていると結論した[2, 3]。

アセトニトリル及び水溶媒中において、過酸化水素を酸化剤として各鉄触媒( $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ ,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ )を用いてシクロヘキセンの酸化反応を行った結果をTable 1に示す。反応溶媒によらず、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ では、2-シクロヘキセン 1-オールの選択率は90%以上であり、1-オンも生成する均一系触媒 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ の選択率と大きく異なった。特に、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ は他の鉄触媒と異なり、水溶媒中においてもその触媒活性を維持し、ほぼ選択的に水酸化反応が進行することから、本触媒はシクロヘキセンの水酸化反応に有効な触媒であると結論した。また、 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$ とNa-Yの混合触媒では、均一系触媒とほぼ同じ収量・選択性を示すことより、ゼオライト空孔に鉄錯体を内包することで選択的水酸化反応が進行することが明らかとなった[2, 3]。

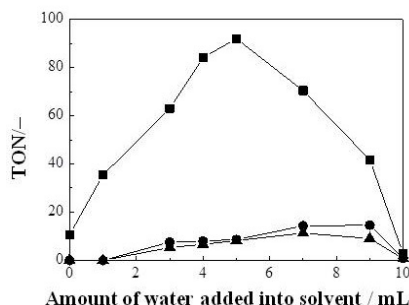
Table 1. Oxidation of cyclohexene over Fe-containing catalysts.<sup>a</sup>

Catalyst	Solvent	Product/ 10 <sup>-5</sup> mol (Selectivity/ % <sup>b</sup> )		
		1-ol	1-one	others <sup>c</sup>
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	27.4 (91)	2.1 (7)	0.6 (2)
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	22.0 (58)	11.8 (31)	4.1 (11)
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$	$\text{H}_2\text{O}$	19.5 (>99)	0	0
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3](\text{ClO}_4)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	2.9 (25)	6.1 (52)	2.6 (22)

<sup>a</sup> Reaction condition; Fe (7.9  $\mu\text{mol}$ ), cyclohexene (7.9 mmol),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.79 mmol), solvent (10 mL), 50 °C, 24 h under Ar. <sup>b</sup> Selectivity (%) = (product [mol]) / (all products [mol])  $\times$  100. <sup>c</sup> Others: cyclohexene oxide, 1,2-cyclohexan diols (cis and trans) assigned with standard reagents.

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ を触媒として用いたベンゼンの酸化反応の溶媒に対する水の添加効果をFigure 1に示す。水添加の有無に関わらず、フェノールが主生成

物として得られることがわかった。また、水とアセトニトリルの体積比が 1:1 のときに、最大の触媒活性を示した。水溶媒では、ベンゼンの分散、アセトニトリル溶媒では、過酸化水素の分散が問題であることから、混合溶媒となったことでそれぞれの溶媒の問題が相殺されたためであると考えられる[4]。



**Figure 1** Effect of water addition into solvent on catalytic activity of  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$  (■; phenol, ●; catechol, and ▲; hydroquinone). Reaction condition: Fe in catalysts (7.9  $\mu\text{mol}$ ), benzene (7.9 mmol), 30% aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  (7.9 mmol), solvent (total 10 mL;  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10-x mL) + water (x mL)), 50  $^\circ\text{C}$ , and Ar atmosphere.

#### 銅錯体内包ゼオライト触媒を用いた酸化反応

$[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  について、以下の測定、帰属を行った。(1) 元素分析の結果から、 $\text{Cu} : \text{Terpy} = 1 : 1$  であることがわかった。(2) XRD, IR 測定から、Y 型ゼオライトの骨格を維持し、細孔内に錯体が存在していると推定された。(3) ESR パラメーター ( $g_{\parallel} = 2.24$ ,  $g_{\perp} = 2.05$ ,  $|A_{\parallel}| = 180 \text{ G}$ ) より、内包触媒中の銅イオン周りの配位構造が平面四角形構造であることが示唆された。(4) 内包触媒の UV-vis. スペクトルには、336 nm にターピリジンの  $\pi-\pi^*$  遷移由来の吸収帯と 680 nm に  $\text{Cu}^{2+}$  の d-d 遷移由来の吸収帯が観察された。以上の結果より、ゼオライトのスーパーケージ内に  $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}$  錯体を固定化できていると結論した[5]。

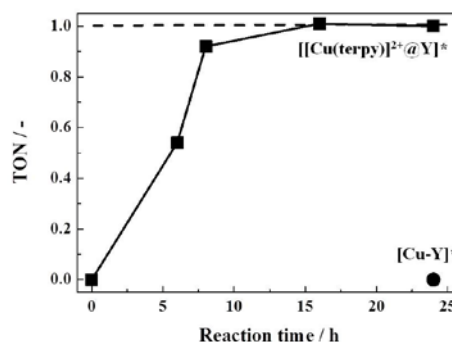
$[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  を用いて過酸化水素を酸化剤としたチオアニソールの酸化反応を行ったところ、スルホキサイドを選択的に生成し、その触媒活性は均一系触媒である  $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$  と同等であった。また、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  は少なくとも 5 回は触媒活性・スルホキサイド選択性を維持したまま再利用が可能であることがわかった。

本触媒における、その反応過程を明らかにするために、触媒・基質・酸化剤のモル量と反応速度を対数プロットしたところ、それぞれ直線関係が得られ、触媒と酸化剤では、傾きがほぼ 1 であり、一方、基質では傾きがほぼ 0 であったことから、反応速度は  $v = k_{\text{total}} [\text{Cu}]^1 [\text{H}_2\text{O}_2]^1 [\text{Substrate}]^0$  のようにまとめられる。この結果から、触媒( $\text{Cu}$ )と酸化剤( $\text{H}_2\text{O}_2$ )との反応、つまり、 $\text{Cu}-\text{OOH}$  種の生成反応が律速段階であることが明らかとなった。

前述の触媒反応の際、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  に過酸化水素を添加すると、触媒の色が青色から黄緑色へ変化した。そこで、触媒の入った溶液に過酸化水素を添

加し、黄緑色に変化した触媒について、種々の測定を行った。吸収スペクトルでは、380 nm 付近の  $\text{OOH}^-$  から  $\text{Cu}^{2+}$  への LMCT 遷移に帰属される吸収帯の増加が観測された。また、ESR パラメーター ( $g_{\parallel} = 2.24$ ,  $g_{\perp} = 2.06$ ,  $|A_{\parallel}| = 180 \text{ G}$ ) から、内包触媒中の銅イオン周りの配位構造が過酸化水素添加後も平面四角形構造を維持していることを確認した。以上の結果から、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  中に平面四角形型構造を有する単核銅(II)-ヒドロパーオキシ種が形成していることが考えられ、この活性種が室温でも安定に存在できることが明らかとなった。

$[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  と  $\text{Cu}-\text{Y}$  を用いて、活性種の安定性および反応活性について検討した。それぞれの銅含有触媒に過酸化水素を添加すると、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}$  は黄緑色へ変化した。また、 $\text{Cu}-\text{Y}$  は全く変化せず淡青色のままであった。過酸化水素を添加した後、遠心分離にて回収した触媒( $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}^*$ ,  $[\text{Cu}-\text{Y}]^*$ )を用いて、チオアニソールの酸化反応を行った(Fig. 2)。 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}^*$  では反応が徐々に進行し、スルホキサイドが選択的に生成した。触媒回転数 (TON) は 1 で飽和し、銅に対して等量の活性種のみが生成していることがわかった。また、 $[\text{Cu}-\text{Y}]^*$  では 24 時間後も全く反応が進行しなかったことより、活性種は既に失活していたと考えられる。以上の結果から、 $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}^*$  中では、活性な  $\text{Cu}-\text{OOH}$  種は安定に存在できることがわかった[5]。



**Figure 2** Catalytic activities of  $[\text{Cu}(\text{terpy})]^{2+}@\text{Y}^*$  and  $[\text{Cu}-\text{Y}]^*$  for oxidation of thioanisole; Thioanisole (8.5 mmol), Cu (17.0  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL), 323 K.

#### 謝辞

本研究は、JSPS 科研費 25820394 の助成を受けた。記してここに感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] K. Mori et al., *J. Phys. Chem.*, **112**, 2593 (2008)
- [2] S. Yamaguchi et al., *Chem. Lett.*, **41**, 713 (2012)
- [3] S. Yamaguchi et al., *Catal. Today*, in press (2014)
- [4] 山口, 大西, 瀧口, 八尋, 第 112 回触媒討論会 A, 1F04 (2013)
- [5] 山口, 鈴木, 八尋, 第 113 回触媒討論会 B, 2B04 (2014)

\*八尋秀典, E-mail: hyahiro@ehime-u.ac.jp  
○やまぐちしゅうへい・やひろひでのり\*



# 新規自動車排ガス浄化触媒システムの提案とゼオライトの役割に関する一考察

(東大生研<sup>A</sup>・京大触媒電池<sup>B</sup>・東大院工<sup>C</sup>) ○小倉 賢<sup>A,B\*</sup>・板橋慶治<sup>C</sup>・大久保達也<sup>C</sup>

## 1. 緒言

二酸化炭素排出削減に関わり、ディーゼル車が近年再び注目されるようになった。クリーンディーゼル車の排気ガス浄化には、ガソリン車の現行の三元触媒システムは適用できず、新しい触媒システムが開発され続けてきた。時代を追って、酸化触媒、PMフィルター、尿素による窒素酸化物(NOx)還元触媒、酸化触媒と多段化された。こと NOx の除去に関しては、主にバス、トラックなどの重量車両に対して、尿素的加水分解により生成したアンモニアにより、NOx を選択還元している。この触媒には Cu-SSZ-13 をはじめ、多くのゼオライト担持銅あるいは鉄触媒が利用検討され、一部実用化に至っている。

そういった背景の下、我々はいまだに夢の触媒反応と言われている直接分解について検討を続けている[1,2]。内燃機関の小型化、熱効率上昇とともに、排気ガスは低温化し、反応を触媒するのに必要な活性化エネルギーの確保はより難しくなる一方、熱力学的には低温での反応物吸着・濃縮は有利となることが期待される。そこで我々は、非定常触媒反応プロセスを提案してきた。そこではまず低温で反応物を選択的に吸着・濃縮し、つぎに反応に必要なエネルギーを加えて効率的に反応を進行させる二段階の触媒除去方式である。本発表では、窒素酸化物の中でも反応性が極めて乏しい一酸化窒素 NO およびコールドスタート時に排出される炭化水素 HC について注目した。共著者らのグループで創製された Al を多く含む OSDA フリー合成ベータゼオライトに、多価カチオンである Fe(II)を安定的担持した触媒でのプロセス設計が有効性を示したので、ここでもまとめて報告し、特にゼオライトが担う役割について議論したい。

## 2. 実験

ゼオライトには OSDA フリーベータゼオライト、および市販のゼオライトを使用した。Fe(II)イオン交換は窒素気流中、硫酸鉄水溶液に鉄酸化防止のためのアスコルビン酸を適量加えゼオライトを懸濁させ、室温で24時間おこなった。Fe(II)量同定には XRF および H<sub>2</sub>-TPR を利用した。NO 吸着能測定にはパルス式吸着、NO 吸着 IR による定性、定量的解析をおこなった。HC 吸着能評価にはトルエン TPD (He あるいは 10%O<sub>2</sub>/He 流通)を用い、排気成分分析にはガスクロマトグラフおよび四重極質量分析計を用いた。

## 3. 結果と考察

### Fe(II)ベータによる二段階式 NO 直接分解

図1に様々な Si/Al 比 (括弧内の数値) をもつ様々なゼオライトへ Fe(II)をイオン交換担持し、NO 吸着量をまとめたものを示す。横軸には同じ

評価方法による Fe(II)量でプロットしているのにも関わらず、ゼオライトの型および Si/Al 比で Fe(II)量に対する NO 吸着量、すなわち NO 吸着効率 (NO/Fe(II)モル比で表す) が大いに異なることが明らかである。この Fe(II)量範囲では、LTA, MFI, FAU に担持された Fe(II)は NO に対する吸着能をほとんど示さず、ベータゼオライトのみが有効な NO 吸着点となる Fe(II)を与えている。さらには、同じベータゼオライトでも Si/Al 比の減少、すなわち Al 量増大とともに NO 吸着効率は増加し、OSDA フリーで合成されたベータ(5)では NO 吸着効率が NO/Fe(II)モル比で2に達した。Si/Al 比13の市販ベータでは効率1に近く、Si/Al 比20の市販ベータではこの範囲内ではほとんど吸着することがなかった。IR で吸着種を観察すると、Fe(II)ベータ(5)にはジニトロシル種の存在を示唆するスペクトルが得られており、Fe(II)ベータ(13)ではモノニトロシル種の鋭い吸収スペクトルが観測された[1]。このことから、Al 量に従って Fe(II)の配位不飽和度が異なることが考えられる。Fe(II)の正電荷を補償できるのに十分な Al が近くに存在することで、Fe(II)は NO を二分子吸着することが可能となる。一方 Al が少ない場合には、多価カチオンは OH イオン等により一部電荷補償されることが知られている。そういった Fe(II)サイトには NO は一分子のみ吸着可能であるため、図1に示すような効率の違いが現れたものと理解される。

NO 二量体はその分子間距離を縮めることにより分解反応への活性化エネルギーが低下する。DFT 計算により、NO 二分子は気相で二量体の状態を形成しているよりも Fe(II)上でその窒素-窒素間距離を小さくしていることが明らかとなった[2]。このことは、高 Al ゼオライトに担持された Fe(II)上のジニトロシル種は、比較的低い活性化エネルギーの障壁を

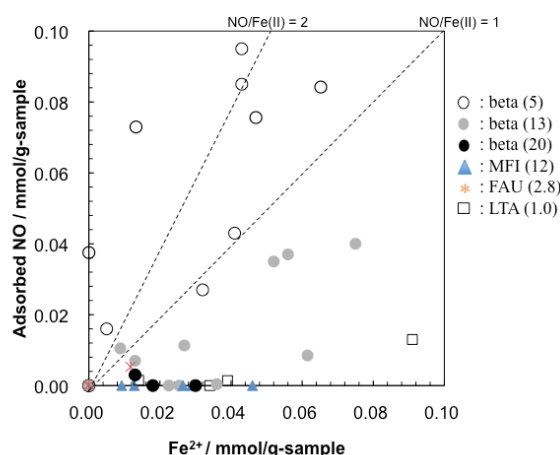


図1 Fe(II)イオン交換ゼオライトによる NO 吸着。

超えて窒素、酸素へと直接分解可能であることを意味する。現在マイクロ波急速加熱によって、NO 吸着＋分解の二段階直接分解の可能性について検証を続けている。

#### Fe(II)ベータによる HC 改質型トラップ触媒による HC 酸化

HC に親和性を示すゼオライトを利用し、コールドスタート時の HC を吸着保持し、後段の三元触媒の活性化を待つ HC トラップはガソリン車触媒システムに一部実用化されている。三元触媒中の酸化触媒の使用量減量のために、ゼオライトのミクロ孔内に吸着濃縮された HC を部分改質する HC 改質型トラップを検討している[3]。図 2 には Fe(II)ベータを用いた HC 改質型トラップ能評価を、トルエン TPD 中の成分を質量分析計で連続観察した結果で示している。Fe(II)ベータ(13)では、トルエンの他にベンゼンがやや遅れて排出されていることが分かった。

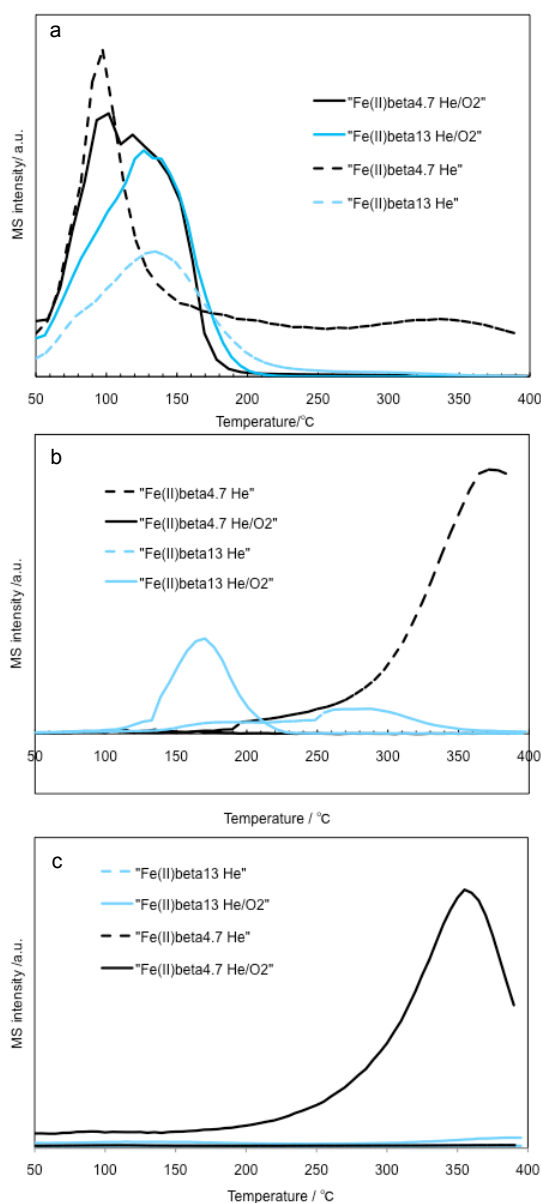


図 2 Fe(II)ベータゼオライトのトルエン TPD.  
(a)トルエン(b)ベンゼン(c)二酸化炭素

このことは Fe(II)など遷移金属がゼオライトに担持されていないと起こらない現象であり、100°C程度の低温では定常反応で検出されることはない。

さらに Fe(II)ベータ(5)を用いると、ベンゼンの排出がみられなくなり、約 200°Cから二酸化炭素の排出がみられるようになった。TPD 実験のキャリア中に酸素を混合せずヘリウムのみで脱離させると、この温度域ではベンゼンが形成される。このことから、気相酸素による Fe(II)上での HC 酸化であると言える。このような現象も、Al 量の多いゼオライト、およびそこへ担持された多価の遷移金属イオンがあることで起こされたものである。二酸化炭素までの完全酸化が実現できれば、DOC 中の Pt を大いに削減可能である。

#### 4. まとめ

以上の結果は、多価カチオンを配位不飽和なイオンとして保持することを可能とする高 Al ベータゼオライトであること、そこに Fe(II)などの遷移金属イオンが存在することで得られる。

最後に主張しておきたいことは、OSDA フリー合成による合成ゼオライトは高 Al なものが得られることを特徴とするが、構造中の欠陥が少なく、耐水熱安定性が極めて高いことである。そこへ銅イオンよりも安定な鉄イオンを安定保持可能となれば、これは低温排ガス中の NO および HC の除去についてひとつの解＝非定常触媒プロセスを示すことになるのではなかろうか。熱効率が今後益々高まる内燃機関の排出ガスの浄化には、非定常触媒プロセスを利用しなければ活性化エネルギーの確保が容易ではない。水熱安定性に優れることだけでなく、低濃度の除去対象物質を選択的に濃縮できるゼオライト細孔の利用は重要となることが考えられる。

#### 参考文献

- [1] Ogura, Itabashi, Dedeczek, Onkawa, Shimada, Kawakami, Onodera, Nakamura, Okubo, *J. Catal.*, **315**, 1 (2014)
- [2] Kawakami, Ogura, *Catal. Today*, in press.
- [3] Ogura, Okubo, Elangovan, *Catal. Lett.*, **34**, 1594 (2005)

\*小倉 賢, E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

おぐらまさる・いたばしけいじ・おおくぼたつや



# Conversion of ethanol into 1,3-butadiene over metallosilicate beta zeolite catalysts

○Yong Wang · 横井俊之\*

## 1. Introduction

1,3-Butadiene (BD) is generally used as a starting material for commercially important synthetic rubbers and polymers. Recently, ethanol to butadiene (ETB) reaction has been drawing more attention. Among the catalysts investigated, basic materials based on mixtures of MgO and SiO<sub>2</sub> were most widely studied. In this study, the catalytic performance of metallosilicate beta zeolite catalysts was examined for the ETB reaction. In addition, the effect of the acidic properties of the catalysts on the catalytic performance was also investigated.

## 2. Experimental

Dealuminated beta was obtained from commercial beta (CP814E) by nitric acid treatment. Zn/Beta and Cu/Beta were prepared by impregnation (IM) method. [Zr]-Beta and [Hf]-Beta were prepared by ion-exchange (IE) method. Then, zinc was loaded by impregnation method to obtain Zn/[Zr]-Beta and Zn/[Hf]-Beta catalysts. JRC-SM-2 was used as the reference catalyst. The ETB reaction was carried out with a fixed-bed flow reactor under atmospheric pressure. Reaction conditions: catalyst, 0.1 g; ethanol liquid, 2.5 µl/min; He gas, 18 ml/min; W/F<sub>ethanol</sub>, 39 g h/mol; P<sub>ethanol</sub>, 5 kPa; Temperature, 300-400 °C.

## 3. Results and discussion

As shown in Fig.1, JRC-SM-2 showed a higher initial BD yield at higher temperature. In the cases of dealuminated beta and [Zr]-Beta, the main product was ethylene and acetaldehyde (AA) or BD was not formed. Cu/Beta showed a high AA yield, however no BD was formed. Zn/[Zr]-Beta and Zn/[Hf]-Beta showed a higher BD yield compared with Zn/Beta. These facts suggest that both suitable redox sites and acidic sites were indispensable for producing BD from ethanol, being consistent with the possible reaction mechanism suggested in previous work [1]. In addition, with

increasing temperature, the BD yield first increased and then decreased. This may be due to the formation of light olefins such as ethylene, propylene and butenes and other by-products at high temperature.

As shown in Fig. 2, JRC-SM-2 showed lower initial ethanol conversion and poor catalytic stability. However, Zn/[Zr]-Beta and Zn/[Hf]-Beta gave nearly 100% initial ethanol conversion and higher catalytic stability. On the other hand, although the initial BD selectivity in JRC-SM-2 was high, it decreased rapidly after 1 hour. However, in the cases of Zn/[Zr]-Beta and Zn/[Hf]-Beta, the high BD selectivity remained after 9 hours.

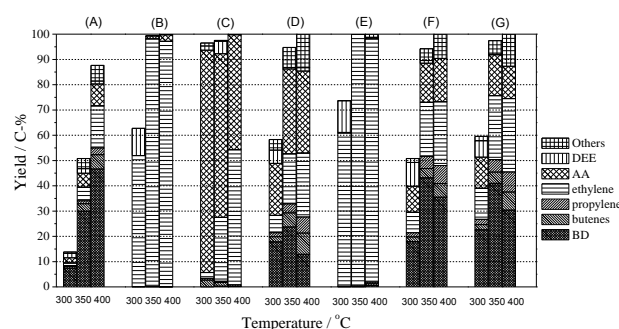


Fig. 1 Initial product yields in the ETB reaction at different temperatures (TOS=10 min). (A) JRC-SM-2, (B) dealuminated beta, (C) 5%Cu/Beta-IM, (D) 5%Zn/Beta-IM, (E) [Zr]-Beta(130)-IE, (F) 5%Zn/[Zr]-Beta(130), (G) 5%Zn/[Hf]-Beta(80).

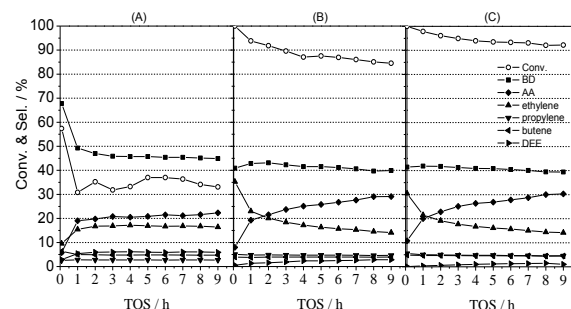


Fig. 2 Change of conversion and product selectivities with TOS at 350 °C. (A) JRC-SM-2, (B) 5%Zn/[Zr]-Beta(130), (C) 5%Zn/[Hf]-Beta(80).

(1) S. Kvisle et al. Applied Catalysis 43 (1988) 117.

\*横井俊之 FAX: 045-924-5282

E-mail: [yokoi.t.ab@m.titech.ac.jp](mailto:yokoi.t.ab@m.titech.ac.jp)

おうゆう・よこいとしゆき

(広島大院工) ○盛田祐輔・片桐清文・犬丸啓\*

## 1. 緒言

温室効果ガスである CO<sub>2</sub> を原料として有用化合物である炭酸ジメチル (DMC) を合成することのできる触媒として、金属酸化物の ZrO<sub>2</sub> が知られている[1]。しかし実際に反応を進行させるには高温高压条件が必要であり、実用化には至っていない。

触媒活性向上のための最も単純な手段として、触媒の微細化がある。特にナノ粒子化では、高表面積の獲得および露出結晶面の制御という点から活性の向上が期待される。そこで本研究では、ZrO<sub>2</sub> について種々のナノ粒子を合成し、DMC 合成触媒反応における活性を調べた。さらにナノ粒子化とは異なる高表面積の獲得手段として、メソポーラスジルコニアの合成も行い、活性を調べた。

## 2. 実験

水酸化ジルコニウムを 400 °C で焼成することでバルク体 ZrO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>-HX-C) を得た[1]。また ZrO<sub>2</sub> ナノ粒子は、硝酸ジルコニル 0.1 M、尿素 0.1 M の水溶液 60 ml を用いた水熱合成 (160 °C, 20 h) [2] により調製し、焼成前 (ZrO<sub>2</sub>-HT) および 400 °C 4 h 焼成後 (ZrO<sub>2</sub>-HT-C) で触媒性能を比較した。メソポーラスジルコニア (Meso-ZrO<sub>2</sub>) は、硝酸ジルコニル 0.03 M および P123 5.4 × 10<sup>-5</sup> M の水溶液 60 ml をアンモニア水で pH11 に調整後、88 °C で 24 h 還流、ろ過し、600 °C で 4 h 焼成することで得た[3]。DMC 合成反応は、190 cm<sup>3</sup> のオートクレープに触媒 0.05 g、メタノール 6.15 g を入れ、常温で CO<sub>2</sub> 2.0 MPa を封入し、160 °C に昇温して行った (圧力 4.8 MPa)。DMC 生成量は、ガスクロマトグラフにより求めた。

## 3. 結果および考察

ZrO<sub>2</sub>-HX-C、ZrO<sub>2</sub>-HT、ZrO<sub>2</sub>-HT-C および Meso-ZrO<sub>2</sub> の各触媒について、反応時間 5 h での DMC 生成量と窒素吸着測定より求めた表面積、単位面積当たりの DMC 生成量、そして CO<sub>2</sub> 吸着量の関係を Table 1 に示す。すでに報告されている ZrO<sub>2</sub>-HX-C に比べ、ナノ粒子化した ZrO<sub>2</sub>-HT、ZrO<sub>2</sub>-HT-C は高い触媒活性を示した。単位表面積当たりの活性で比較すると、ZrO<sub>2</sub>-HT-C と ZrO<sub>2</sub>-HX-C は同程度の高い値を示している。両者の活性の差は表面積の差によるものである。一方、ZrO<sub>2</sub>-HT ではそれらに比べ単位表面積当たりの活性は低い、より大きな表面積をもつことで高い活性

(重量当り)を示している。Meso-ZrO<sub>2</sub> では単位表面積当たりの生成量が ZrO<sub>2</sub>-HT よりもさらに低く、最も大きい表面積にもかかわらず活性はあまり高くない。XRD 測定の結果では、結晶性が ZrO<sub>2</sub>-HT-C と ZrO<sub>2</sub>-HX-C が最も高く、ZrO<sub>2</sub>-HT、Meso-ZrO<sub>2</sub> の順に低くなっていた。この関係は単位表面積当たりの DMC 生成量の序列とよく一致している。

各触媒の CO<sub>2</sub> 吸着能を調べた結果では、ZrO<sub>2</sub>-HT が最も高い吸着量を示した (Table 1)。しかし TPD スペクトルでは他の 3 つでは 373 K 付近に 1 つの CO<sub>2</sub> 脱離ピークしか見られないのに対し、ZrO<sub>2</sub>-HT では 473 K 付近に別の大きな CO<sub>2</sub> 脱離ピークが見られた。これは 2 つの CO<sub>2</sub> 吸着種が存在することを意味し、in situ IR 測定の結果から、それぞれ低温側ピークが二座配位 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (b-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)、高温側ピークがイオン性 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (i-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) によるものと考えた[4]。Bell らの報告によると、この DMC 合成メカニズムでは配位不飽和な Zr<sup>4+</sup> が重要とされている[5]。b-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が配位不飽和 Zr<sup>4+</sup> 上で生成するとすれば、触媒活性と CO<sub>2</sub> 吸着量に相関があるはずである。実際、b-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が主な吸着種であると考えられる触媒 (ZrO<sub>2</sub>-HT 以外の三つ) では良い相関が見られた。ZrO<sub>2</sub>-HT で表面積当たりの活性が中程度であるのに CO<sub>2</sub> 吸着量が多いのは、多くの i-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> が生成するためと考えられる。

Table 1 Activity and CO<sub>2</sub> adsorption amount of ZrO<sub>2</sub> catalysts

sample	BET surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Product (DMC) formed (5 h) / μmol	Activity per surface area / μmol h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>	CO <sub>2</sub> adsorption amount / molecule nm <sup>-2</sup>
ZrO <sub>2</sub> -HT	172	123	2.9	2.47
ZrO <sub>2</sub> -HT-C	91	110	4.9	1.12
Meso-ZrO <sub>2</sub>	217	83	1.5	0.05
ZrO <sub>2</sub> -HX-C	71	78	4.4	1.68

[1] K. Tomishige, T. Sakai, Y. Ikeda, K. Fujimoto, *Catal. Lett.* **58**, 225 (1999).

[2] W. Li, H. Huang, H. Li, W. Zhang, H. Liu, *Langmuir* **24**, 8358-8366 (2008).

[3] M. Rezaei, S. M. Alavi, S. Sahebdehfar, L. Xinmei, L. Qian, Z.-F. Yan, *Energy & Fuels*, **21**, 581-589 (2007).

[4] K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Langmuir*, **17**, 4297-4303 (2001).

[5] K. T. Jung, A. T. Bell, *J. Catal.*, **204**, 339-347 (2001).

犬丸 啓, E-mail: inumaru@hiroshima-u.ac.jp  
(もりたゆうすけ・かたぎりきよふみ・いぬまるけい)

# 鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いた環状炭化水素類の選択的水酸化反応

(愛媛大院理工) ○ 瀧口慶子・山口修平・八尋秀典\*

## 1. 緒言

鉄-ビピリジン錯体をゼオライトのスーパーケージ内に導入した触媒 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ を用いてシクロヘキセンの酸化反応を行ったところ、水酸化反応が選択的に進行し、2-シクロヘキセン-1-オールが生成することを報告している<sup>1)</sup>。本研究では、配位子が異なる鉄錯体を内包したゼオライト触媒を調製し、各触媒の環状炭化水素類に対する酸化反応特性について検討した。

## 2. 実験

各種鉄錯体内包ゼオライト触媒 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}@\text{Y}$ ,  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Y}$ は、東ソー製のNa-Y( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5$ )を $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ により部分Feイオン交換したFe-Yを用い、配位子として2,2'-ビピリジン(bpy), 1,10-フェナントロリン(phen), 2,2',6',2''-ターピリジン(terpy)をそれぞれ添加して還流、ソックスレー抽出、真空乾燥を行うことで得られた。環状炭化水素類(シクロヘキセン, シクロヘキサン, ベンゼン)の酸化反応は触媒(Fe量=7.9  $\mu\text{mol}$ ), 基質(7.9 mmol), 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ (シクロヘキセン酸化では0.79 mmol, シクロヘキサンまたはベンゼン酸化では7.9 mmol), アセトニトリル(10 mL)を50°C, 24 h, Ar下で行った。生成物はGC-FIDにて定量した。

## 3. 結果と考察

調製した各種鉄錯体内包ゼオライト触媒について、各種キャラクタリゼーションを行った。XRD測定から、鉄錯体を導入することでY型ゼオライトの(220)面と(311)面のピーク強度比が逆転すること<sup>2)</sup>、ゼオライト骨格が鉄錯体導入後も保持されていることがわかった。これらの結果から、ゼオライト細孔内に錯体が存在していると推定した。また、元素分析の結果から、Fe:配位子=1:3(bpy, phen)および1:2(terpy)であることがわかった。さらに、UV-vis., FT-IR スペクトルなどの結果を総合的に判断して、鉄錯体,  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}$ がY型ゼオライトの空孔内に固定化されていると結論した。

各種鉄錯体内包ゼオライトを触媒として用いたシクロヘキセン酸化反応の結果をFig.1に示す。

$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Y}$ や $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}@\text{Y}$ を触媒として用いた場合、触媒活性は対応する均一系触媒の鉄錯体と比較して低くなったが、2-シクロヘキセン-1-オールの選択性は均一系触媒と比較すると向上した。一方、 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Y}$ を触媒として用いた場合、触媒活性は対応する均一系触媒と比較して高くなり、選択性も向上した。以上の結果から、 $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]^{2+}@\text{Y}$ 触媒はシクロヘキセン酸化反応において最も活性が高く、2-シク

ロヘキセン-1-オールを選択的に生成することがわかった。

同様に各種鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いてシクロヘキサン, ベンゼンの酸化反応も行ったところ、水酸化反応が進行し、それぞれシクロヘキサノール, フェノールが選択的に生成した。以上の結果より、環状炭化水素類の酸化反応に関して、鉄錯体をY型ゼオライトに内包した触媒を用いた場合、選択的な水酸化反応が進行することがわかった。

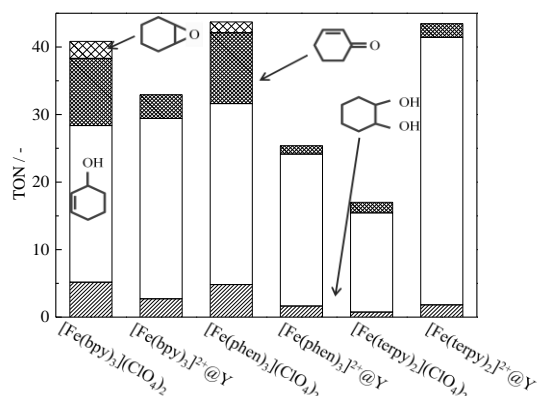


Fig. 1 各種鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いたシクロヘキセン酸化反応

反応条件; 触媒(Fe量=7.9  $\mu\text{mol}$ ), シクロヘキセン(7.9 mmol), 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ (0.79 mmol), アセトニトリル(10 mL), 50°C, Ar下。

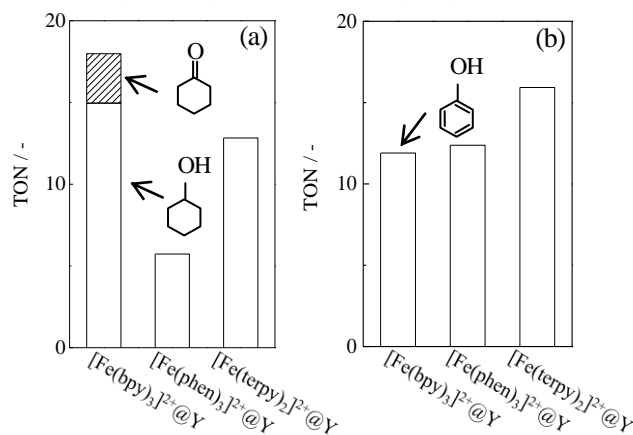


Fig. 2 各種鉄錯体内包ゼオライト触媒を用いたシクロヘキサン(a)・ベンゼン(b)酸化反応

反応条件; 触媒(Fe量=7.9  $\mu\text{mol}$ ), 基質(7.9 mmol), 30% $\text{H}_2\text{O}_2$ (7.9 mmol), アセトニトリル(10 mL), 50°C, Ar下。

1) S. Yamaguchi et al., *Chem. Lett.*, **41**, 713 (2012)

2) Y. Umemura et al., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 647 (1999)

\* 八尋秀典 E-mail: hyahiro@ehime-u.ac.jp

たきぐちけいこ・やまぐちしゅうへい・やひろひでのり

# 層状チタン酸塩と $\text{TiO}_2$ の混合による相乗効果型光触媒反応

(早大創造工研 A, 早大教育 B, 物材機構 C)○齊藤寛治 A・井出裕介

\*A,C・小川誠\*A,B

## 1. 緒言

$\text{TiO}_2$  は半導体物性を示すことから、低価格と長期安定性も相まって、水素製造や有機物の分解無害化、基礎化学品合成などの光触媒として期待されている。 $\text{TiO}_2$  の欠点は、紫外線にしか応答しないため、太陽光照射下での活性が低いことである。最近、アナターゼとルチル界面を有する粒子<sup>1</sup>、高活性な結晶面を高い割合で有する粒子<sup>2</sup>等、より紫外光応答活性の高い  $\text{TiO}_2$  が合成されている。

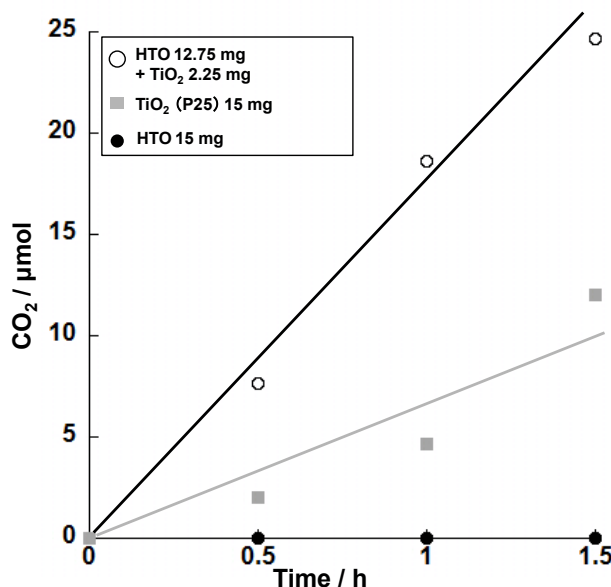
層状チタン酸塩のインターカレーションを利用した光触媒設計も盛んに行われており、層状チタン酸塩と可視光応答型層状結晶をそれぞれ剥離、交互積層させた  $\text{TiO}_2$  系光触媒は最近の好例である<sup>3,4</sup>。今回、層状チタン酸塩を市販の  $\text{TiO}_2$  粒子に混合して用いるだけで、 $\text{TiO}_2$  の光触媒活性が劇的に向上することを見出したので報告する。

## 2. 実験

層状チタン酸塩の合成は既報<sup>5</sup>に従って行った。 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、P25 ( $\text{TiO}_2$ ) をモル比  $3x:x:12-2x$  ( $x=0.70$ ) で混合した後  $600^\circ\text{C}$  で 30 min 焼成し、自然冷却後、再度混合し、 $600^\circ\text{C}$  で 20 h 焼成した。生成物を塩酸水溶液で処理し、層間の K を H に交換したプロトン型チタン酸塩 ( $\text{H}_{0.93}\text{Ti}_{1.77}\square_{0.23}\text{O}_4$ ;  $\square$  は空孔、以下 HTO と略記) を調製した。光触媒活性は、試料 (15 mg) を分散させた 5 vol% ギ酸水溶液 (5 mL) に疑似太陽光を照射し、発生した  $\text{CO}_2$  を GC により定量することで評価した。

## 3. 結果及び考察

$\text{TiO}_2$  (P25) を懸濁させたギ酸水溶液に疑似太陽光を照射すると、光触媒作用により  $\text{CO}_2$  が発生した。(Fig. 1) 一方、HTO を用いたときには  $\text{CO}_2$  の発生は見られず、HTO がギ酸の酸化反応に対して不活性であることがわかった。驚くべきことに、P25 懸濁液に HTO を添加すると、P25 だけを用いたときと比べ 4 倍にもおよぶ反応活性が得られ、P25 と HTO との共存による相乗効果が示唆された。層状チタン酸塩をただ添加するだけの本手法は、シンプルで安価、汎用的な  $\text{TiO}_2$  光触媒反応の高機能化法として期待できる。



**Fig. 1.** Time courses of photocatalytic  $\text{CO}_2$  production from aqueous (5 vol%) formic acid in the presence of suspended layered titanate particles.

- 1) Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii, S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2811-2813 (2002).
- 2) H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *Nature*, **453**, 638-641 (2008).
- 3) J. L. Gunjekar, I. Y. Kim, J. M. Lee, Y. K. Jo, S.-J. Hwang, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 3847-3863 (2014).
- 4) D. Mochizuki, K. Kumagai, M. Maitani, Y. Wada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5452-5455 (2012).
- 5) T. Sasaki, F. Kooli, M. Iida, Y. Michiue, S. Takenouchi, Y. Yajima, M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **10**, 4123-4128 (1998).

井出裕介 E-mail: [IDE.Yusuke@nims.go.jp](mailto:IDE.Yusuke@nims.go.jp)

さいとうかんじ、いでゆうすけ、おがわまこと

(横国大院工<sup>A</sup>・東大院工<sup>B</sup>) ○西田祐二<sup>A</sup>・坪井靖之<sup>A</sup>・Tuan Syahylah<sup>A</sup>・  
高野美育<sup>A</sup>・板橋慶治<sup>B</sup>・稲垣怜史<sup>A</sup>・大久保達也<sup>B</sup>・窪田好浩<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトは、触媒、吸着剤、分子ふるい等の幅広い用途で活躍しており、既知の骨格トポロジーは 220 種を超えている。一方、実際に有用とされているゼオライトは十数種類程度であり、USY (12-12-12 員環) や ZSM-5 (10-10 員環) は石油精製分野で、beta (12-12-12 員環) は自動車排ガス浄化触媒の分野で活用されている。我々が注目する MSE 型ゼオライトは 12-10-10 員環ミクロ孔を含む数少ないタイプのトポロジーを持ち、次世代で活躍ができるゼオライトとして期待されている。

MSE 型ゼオライトの初めての合成は、Mobil 社が Fig. 1 の  $\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma^-)_2$  を有機構造規定剤 (organic structure-directing agent; OSDA) に用いて達成し、MCM-68<sup>1)</sup> として報告した。その後我々は、dry-gel conversion 法で得られるオールシリカ組成の YNU-2P<sup>2)</sup>、FAU を原料とした水熱転換法で得られる YNU-3<sup>3)</sup>、種結晶添加による OSDA-free 条件で得られる MSE<sub>OSDAF</sub><sup>4)</sup> といった特徴的な MSE を報告してきた。また UOP 社では、UZM-35<sup>5)</sup> と呼ばれる MSE 型ゼオライトも合成されている。

本研究では、種々の合成法でアルミノシリケートの MSE 型ゼオライトを合成し、固体酸触媒としての評価を行った。

## 2. 実験

MCM-68<sup>1)</sup>、UZM-35<sup>5)</sup> は既報に従い合成した。YNU-3 は、KOH 水溶液に FAU 型ゼオライト ( $\text{Si}/\text{Al} = 6.7$ ) をシリカ・アルミナ源として加えた後、 $\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma^-)_2$  と種結晶 (MCM-68<sub>as-made</sub>) を添加し、これを 160 °C で 3 日間加熱することにより結晶化させた。MSE<sub>OSDAF</sub> は、NaOH、KOH 混合水溶液にヒュームドシリカ、アルミン酸ナトリウムを加え、さらに種結晶 (MCM-68 焼成体) をシリカ源に対して 10 wt% 添加

した後、これを 140 °C で 42 h 加熱することにより合成した。

MCM-68、YNU-3 については焼成 (650 °C, 10 h) によって OSDA を除き、硝酸処理 (AT) による脱 Al を行った。一方、MSE<sub>OSDAF</sub> に対しては、硝酸アンモニウムによるイオン交換 (IE)、700 °C、24 h の水蒸気処理 (ST) による骨格安定化、硝酸処理 (AT) による脱 Al を順次行った。

ヘキサンのクラッキングは固定床流通式反応装置で行った。石英管に触媒 100~150 mg を充填し、前処理を空気流通下 650 °C で 1 時間行った。キャリアガスとしてヘリウムを用い、ヘキサン分圧は 5.0 kPa とした。反応温度を 650 °C に設定し、反応開始 5 分後から 50 分ごとにサンプリングした反応混合物を GC (FID) で分析した。

キャラクタリゼーションは、XRD、<sup>27</sup>Al および <sup>29</sup>Si MAS NMR、ICP-AES、FE-SEM などを用いて行った。

## 3. 結果と考察

### 3-1 種々の MSE 型ゼオライトの構造解析

Table 1 に種々の合成法の一覧と元素分析値を示す。YNU-3 の合成では、水熱条件下で FAU が部分的に溶解したときに生成する 4-ring などのビルディングブロックが MSE 骨格を構築していくことで、アモルファスを原料とする MCM-68 よりも短時間で結晶化が進むと推測している<sup>3)</sup>。MSE<sub>OSDAF</sub> の合成では、XRD パターンの経時変化より、初期の段階から種結晶が完全に溶解せずに残存していることが確認できた。さらに、得られた MSE<sub>OSDAF</sub> 粒子を FE-SEM で観察すると、種結晶 (MCM-68 焼成体) よりも大きな粒子を形成していることから、結晶成長によって MSE<sub>OSDAF</sub> が得られたものと推測している。また、合成時に  $\text{TEBOP}^{2+}$  を用いない系 (MSE<sub>OSDAF</sub>、UZM-35) では、金属カチオンとして  $\text{K}^+$  に加えて、 $\text{Na}^+$  が必須であることがわかった。

### 3-2 ポスト処理による脱 Al とヘキサンのクラッキング

MSE<sub>OSDAF</sub> は直接酸処理すると結晶化度が大きく低下した。しかし、この結晶性の低下は、イオン交換・水蒸気処理

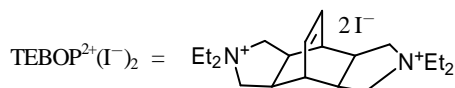


Fig. 1 Organic structure-directing agent (OSDA)

Table 1 種々の MSE 型ゼオライトの合成法の特徴と生成物の Si/Al 比

ゼオライト	合成法	OSDA	アルカリ源	合成時間	生成物 Si/Al*
MCM-68	水熱合成	$\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma^-)_2$	KOH	16 日	10–11
YNU-3	FAU を原料とした 水熱転換	$\text{TEBOP}^{2+}(\Gamma^-)_2$	KOH	3 日	7–8
MSE <sub>OSDAF</sub>	種結晶添加による OSDA-free 条件での水熱合成	—	NaOH, KOH	42 時間	6–7
UZM-35	水熱合成	$\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-$	NaOH, KOH	5 日	7–8

\* ICP-AES 分析から求めたバルク組成

によって回避され、水蒸気処理後の酸処理では結晶性の低下を伴わずに脱 Al が可能であることがわかった。ここで、水蒸気処理がゼオライト骨格に及ぼす影響について Fig. 2 の  $^{29}\text{Si}$  DDMAS, CPMAS NMR に基づいて考察する。DDMAS NMR において、 $\text{Q}^4(2\text{Al})$ 、 $\text{Q}^4(1\text{Al})$  のピークは水蒸気処理後に強度が減少し、 $\text{Q}^4(0\text{Al})$  のピークは先鋭化した。また、CPMAS NMR では、欠損サイトなどが形成する Si-OH 由来のピークは水蒸気処理前後で大きな変化を示さなかった。よって、水蒸気処理を行うことで緩やかに脱 Al が進行するとともに、Si の migration によって欠損サイトが埋まり、骨格が安定化したため、その後の酸処理でも結晶性の低下が起こらなかったものと考えられる。

Fig. 3 に硝酸処理に対する脱 Al 度合いを示す。MCM-68 は容易に脱 Al され、広範囲で Si/Al を制御できるのに対し、YNU-3 は MCM-68 と比較して脱 Al 耐性が高い。また、水蒸気処理後に酸処理を行った  $\text{MSE}_{\text{OSDAF\_IE\_ST}}$  は、YNU-3 と同様に脱 Al 耐性が高いことがわかった。UZM-35 については当日に報告する。

Fig. 4 に各 MSE 型ゼオライトを触媒とするヘキサンのクラッキング反応の結果を示す。MCM-68\_AT (Si/Al = 64.5)、YNU-3\_AT (Si/Al = 58.9) は反応が進むにつれて活性低下が起こり、プロピレン選択率も減少した。一方、 $\text{MSE}_{\text{OSDAF\_IE\_ST\_AT}}$  (Si/Al = 66.9) は触媒活性と高いプロピレン選択性を長時間維持しており、MCM-68\_AT、YNU-3\_AT に比べて高活性・長寿命な触媒であることがわかった。UZM-35\_AT (Si/Al = 41.6) は上記 3 つの MSE に比べて Si/Al が低いいため、逐次反応によって生成したコークが酸点や細孔入口を閉塞し、活性低下が起こったと考えられる。しかし、プロピレン選択率は低下せずに、常に 40 % 以上を維持することがわかった。

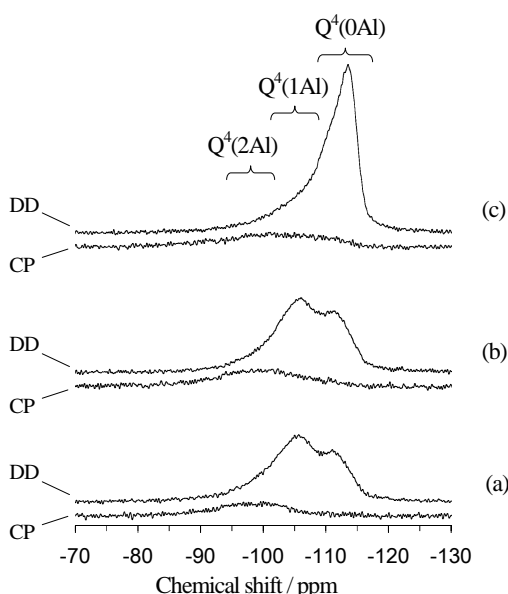


Fig. 2  $^{29}\text{Si}$  DDMAS and CPMAS NMR spectra of (a)  $\text{MSE}_{\text{OSDAF\_as-made}}$ , (b)  $\text{MSE}_{\text{OSDAF\_IE}}$  and (c)  $\text{MSE}_{\text{OSDAF\_IE\_ST}}(700\text{ }^\circ\text{C})$ .

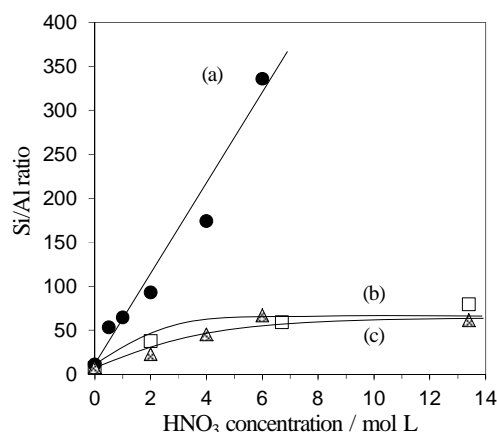


Fig. 3 Effects of the  $\text{HNO}_3$  concentration on the extent of dealumination of (a) MCM-68 during treatment at  $80\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h, (b) YNU-3 and (c)  $\text{MSE}_{\text{OSDAF\_IE\_ST}}$  during treatment at reflux for 24 h.

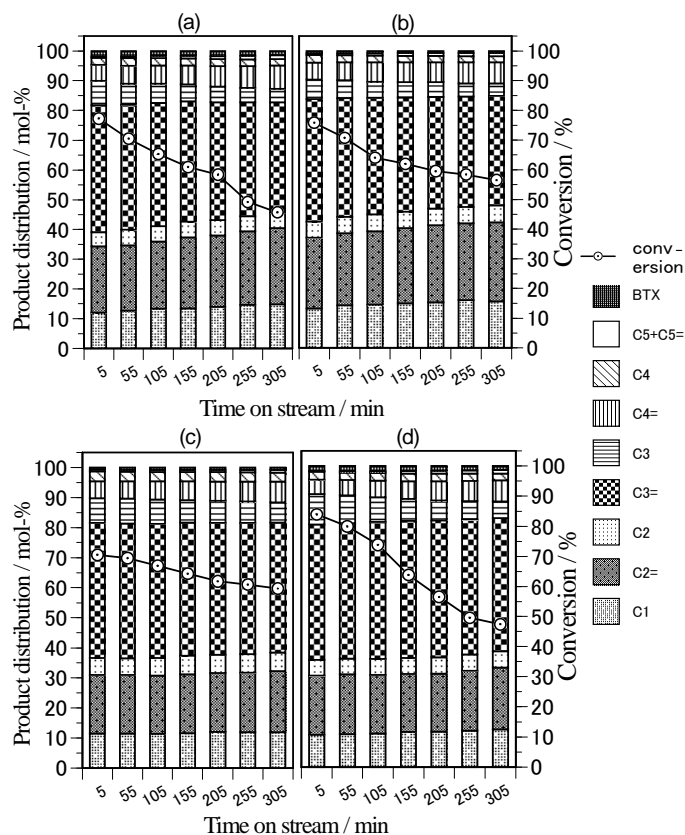


Fig. 4 The conversion and product distribution in the cracking of *n*-hexane over (a) MCM-68\_AT (Si/Al = 64.5), W/F = 19.6, (b) YNU-3\_AT (Si/Al = 58.9), W/F = 29.4 (c)  $\text{MSE}_{\text{OSDAF\_IE\_ST\_AT}}$  (Si/Al = 66.9), W/F = 19.6 and (d) UZM-35\_AT (Si/Al = 41.6), W/F = 19.6. Reaction conditions: catalyst weight, 100 mg; temperature,  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ; pellet size, 500 - 600  $\mu\text{m}$ ; partial pressure of hexane, 5.0 kPa; He gas flow rate,  $40.0\text{ cm}^3(\text{N.T.P.})\text{ min}^{-1}$ .

#### 参考文献

- 1) D. C. Calabro *et al.*, U.S. Pat., 6 049 018 (2000)
- 2) Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008)
- 3) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **19**, 7780 (2013)
- 4) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 1250 (2014)
- 5) J. G. Moscoso *et al.*, U.S. Pat., 7 922 997 (2011)

\*窪田 好浩 E-mail: kubota@ynu.ac.jp

にした ゆうじ、つばい やすゆき、とうあん しゃひらー、  
たかの みく、いたばし けいじ、いながき さとし、おおくぼ  
たつや、くぼた よしひろ

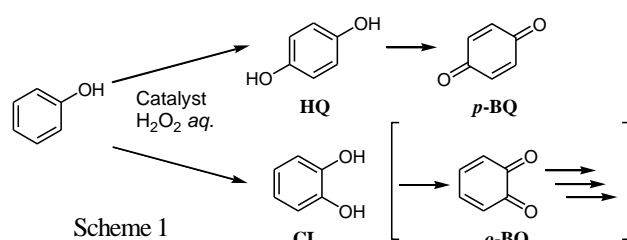


[Ti]-MCM-68 の酸化活性に対する  $\text{TiCl}_4$  処理条件の影響

(横国大院工) ○田中秀俊・坪井靖之・間宮康太・大野祐耶・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である [Ti]-MCM-68 が,  $\text{H}_2\text{O}_2$  を酸化剤としたフェノールの酸化反応 (Scheme 1) において, TS-1, [Ti]-beta に比べて高い活性およびパラ選択性を示すことを見出している<sup>1)</sup>. また, [Ti]-MCM-68 が高い活性を示す要因の一つとして, 触媒のもつ疎水性の影響を報告してきた<sup>2)</sup>. 高いパラ選択性を示す要因としては, Ti をミクロ孔内に選択的に導入した [Ti]-MCM-68 のパラ選択性が向上したことから, ミクロ孔内での形状選択性<sup>3)</sup>の影響が考えられている. 本研究では, 触媒への Ti 導入時間を変化させ, その変化が酸化活性に及ぼす影響を評価した. そして, [Ti]-MCM-68 の粒子内における Ti 活性点の分布, および, Ti 活性点付近の環境について考察した.



## 2. 実験

既報<sup>3)</sup>に従い合成した [Al]-MCM-68 を  $13.4 \text{ mol L}^{-1}$  の硝酸中で加熱還流することで, MCM-68 の脱アルミ体 ( $\text{Si}/\text{Al} > 900$ ) を得た. これに, Ar ガスをキャリアとして  $600^\circ\text{C}$  で  $\text{TiCl}_4$  を  $x \text{ min}$  ( $x = 15, 30, 45, 60$ ) 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,  $650^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成することで, 疎水化した [Ti]-MCM-68cal を得た. それぞれの触媒について, XRD, DR-UV-vis,  $\text{H}_2\text{O}$  吸着などのキャラクタリゼーションを行った.

調製した触媒を用いて, 過酸化水素を酸化剤とする反応を行った. フェノールの酸化は, 触媒 20 mg,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 wt% 水溶液) 4.25 mmol, フェノール 21.25 mmol を耐圧管中で行った. 反応後に無水酢酸・炭酸カリウムを用いて生成物をアセチル体へ導き, GC (FID) により分析した. 未反応の  $\text{H}_2\text{O}_2$  はヨウ素滴定により定量した.

また, 同一の触媒を用いて cyclohexene のエポキシ化を実施した.

## 3. 結果と考察

Ti 導入時間が長いほど, 触媒の Ti 含有量は増加したが, 30 min 以降では大幅な増加は見られなかった. また, DR-UV-vis 測定をしたところ, いずれの触媒においても 210 nm 付近のみに大きなピークが見られたことから, 四

配位 Ti 種の含有率が高いことがわかった. フェノール酸化の反応条件と結果を Table 1 に示す. Ti 導入時間が短い触媒ほど, TON の値が高かった. 1-Hexene および cyclooctene のエポキシ化反応においても同様の傾向が見られた. このことは, Ti 導入時間が短い触媒ほど, Ti 活性点が効率良く作用していることを示している. つまり, Ti 導入時間が長い触媒においては, 粒子の内部の方まで Ti が導入されており, それらの Ti が反応にあまり関与していないため, TON が低く見積もられていると考えられる. 以上のことから, Ti 活性点は粒子の外側から導入され, その後, 徐々に粒子の内部に導入されていく可能性が示唆された.

一方, Ti 活性点付近の環境を考察するために, cyclohexene のエポキシ化を, 添加溶媒なし, または MeOH 溶媒中の 2通りの条件で行った. この実験は, Ti 活性点付近に存在する SiOH の量を評価する目的で行った. その際, Ti 導入時間が短い触媒ほど, SiOH が多いために, MeOH 溶媒による活性の向上が大きいと推測した. 結果として, 全ての触媒において MeOH 溶媒を用いた方が転化率が高かった. また, 添加溶媒なしの時には, Ti 導入時間が長いほど転化率が高く, MeOH 溶媒を用いた時には, Ti 導入時間が短いほど転化率が高いことがわかった. これらは, Ti 導入時間が短い触媒ほど SiOH が多いという推測を支持する結果と言える.

Table 1 The oxidation of phenol with  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>a</sup>

Catalyst <sup>b</sup>	Ti content (mmol/g)	TON <sup>c</sup>	Yield <sup>d</sup> (%)	p-Sel. <sup>e</sup> (%)
[Ti]-MCM-68cal_15 min	0.151	607	43.9	85.5
[Ti]-MCM-68cal_30 min	0.219	517	52.6	83.6
[Ti]-MCM-68cal_45 min	0.229	436	48.0	81.0
[Ti]-MCM-68cal_60 min	0.233	427	47.3	82.7

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 4.25 mmol; temperature,  $70^\circ\text{C}$ ; time, 60 min.

b.  $\text{TiCl}_4$  treatment of dealuminated MCM-68 was carried out for 15, 30, 45, or 60 min.

c.  $(\text{HQ} + \text{CL} + \text{p-BQ})\text{-mol} / \text{Ti-mol}$ .

d. After exhaustive acetylation of the products with excess  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ , the derivatized products were analyzed by GC (0.25 mm  $\times$  30 m  $\times$  1.00  $\mu\text{m}$  DB-1 column, internal standard: anisole, detector: FID).

e.  $p\text{-Sel.} = (\text{HQ} + \text{p-BQ}) / (\text{HQ} + \text{CL} + \text{p-BQ})$ .

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

2) 坪井ら, 第 27 回ゼオライト研究発表会, C8 (2011)

3) D.C. Calabro *et al.*, *U.S. Patent*, 6,049,0418 (2000)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

たなか ひでとし・つばい やすゆき・まみや こうた・  
おおの ゆうや・いながき さとし・くぼた よしひろ

# コアシェル構造を有するチタノシリケート触媒を用いた チオアニソールのワンポット酸化反応

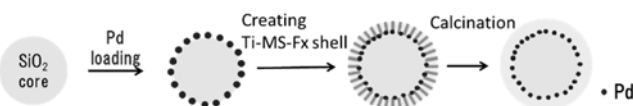
(阪大院工) ○中塚和希・森浩亮・桑原泰隆・山下弘巳\*

## 1. 緒言

過酸化水素は生成物が水のみであるため環境にやさしい酸化剤として近年注目されているが、生成に大きなエネルギーが必要な上、容易に分解反応が進行してしまうことが問題視されている。この欠点を克服するために一つの系内で過酸化水素の生成と酸化反応を逐次的に起こすワンポット酸化反応が開発された。しかし、この反応系では過酸化水素生成反応に必要な Pd などの触媒で逆に過酸化水素が分解されてしまうために十分な活性は得られなかった。そこで、我々の研究室では過酸化水素を効率的に利用するため、コアシェル型構造を応用することを提案し、大きな活性の向上を報告してきた<sup>1)2)</sup>。本研究では、更なる活性を実現するため反応基質と生成物の親・疎水性の違いに着目した。F を Ti とともにシェルであるメソポーラスシリカに含有させることで、表面を疎水化し、最も疎水性の高い基質は、細孔内への吸着能を向上し、反応が進行し親水性を帯びた生成物は細孔の外への拡散を促進することができる。この相互作用を利用することで、F を含有していない触媒に比べてさらに4倍程度の活性の向上を実現し、選択性の向上も確認された<sup>3)</sup>。

## 2. 実験

Pd/SiO<sub>2</sub>@Ti-MS-Fx の作製手順を Scheme 1 に示す。球状のシリカ粒子を調製し、Pd 粒子を担持後、Ti と F を含有させたメソポーラスシリカシェルで覆う。このとき Si 源である TEOS と F 源である TEFS の量を変化させることで F の含有量を調整し、表面の疎水性を制御した。最後に焼成により構造規制剤を除去することで Pd/SiO<sub>2</sub>@Ti-MS-Fx を作製した。なお、表記上の x はシリカ内の Si に対する F のモル比を示す。作製したそれぞれの触媒について構造評価を行い、チオアニソールのワンポット酸化反応にて触媒活性を評価した。



Scheme 1. Synthesis procedure of Pd/SiO<sub>2</sub>@TiMS.

## 3. 結果と考察

TEM 観察や窒素吸脱着測定、FT-IR などのキャラクタリゼーションを行うことで、細孔構造や表面疎水性が制御できることを確認した。触媒の性能を評価するために、チオアニソールのワンポット酸化反応を行った。Fig.1 に示すように F の含有量が増加するにつれて反応活性が向上し、さらに選択率も改善されることがわかる<sup>2)</sup>。これは、細孔表面を疎水化したことで、基質の吸着能と生成物の拡散性が向上したためであると考えられる。また金属種を Ti から Fe にした触媒 Pd/SiO<sub>2</sub>@Fe-MS-Fx でもシクロヘキサンの one-pot 酸化反応において同様の傾向を見られた。

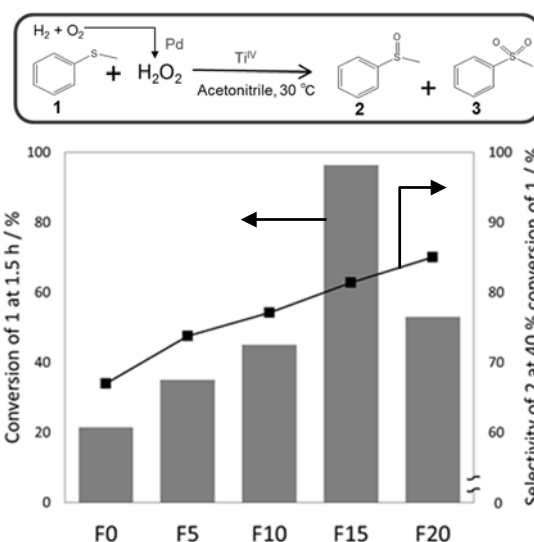


Fig. 1. Catalytic activity of Pd/SiO<sub>2</sub>@Ti-MS-Fx for One-Pot oxidation of thioanisole.

- 1) S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 17, 9047 (2011)
- 2) K. Nakatsuka, K. Mori, S. Okada, S. Ikurumi, T. Kamegawa, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.* 20, 8348 (2014)
- 3) S. Ikurumi, S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 118, 575 (2013)

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

中塚 和希(なかつか かずき), 桑原 泰隆(くわはら やすたか), 森 浩亮(もり こうすけ), 山下 弘巳 (やました ひろみ)

# 多孔質カーボンを鋳型に用いた チタノシリケートコロイド結晶の合成

(東工大資源研) ○馬渕 勇介・横井 俊之\*・野村 淳子

## 1. 緒言

塩基性アミノ酸を溶解させた水溶液中でテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解・重縮合を行うことで、8 - 550 nm の範囲で均一な粒子径を有する単分散球状シリカナノ粒子 (SNSs) コロイド結晶の調製が可能である<sup>1, 2)</sup>。さらに、SNSs コロイド結晶を鋳型として 3 次元細孔を有するカーボンレプリカの調製ができる。これまでにこのカーボンレプリカの細孔内でゼオライトの結晶成長を行うことで、粒子径 20 nm 程度の Silicalite-1 や ZSM-5 のコロイド結晶の調製が報告されている<sup>3)</sup>。本研究では粒子径 50 nm の SNSs を鋳型として調製したカーボンレプリカの細孔内で Ti を骨格内に含有した MFI 型ならびに\*BEA 型チタノシリケートコロイド結晶の調製を試みた。

## 2. 実験

過酸化水素水とテトラブトキシチタン (TBOT) を混合した溶液に、TS-1 (MFI 型) の場合テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) を、Ti-Beta (\*BEA 型) の場合テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) を加えた。次いで、シリカ源として TEOS、鋳型となるカーボンレプリカ、およびエタノールを加えてゲルを調製した。このゲルを 80°C で乾燥させた後、ドライゲルコンバージョン法にて 170°C で 6 日間結晶化を行った。TS-1 の原料モル組成比は 1 TEOS : 0.025 TBOT : 0.6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 0.5 TPAOH、Ti-Beta では 1 TEOS : 0.025 TBOT : 0.33 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 0.5 TEAOH : 0.5 HF とした。生成物は 550°C で 10 時間焼成することで有機物を除去し最終生成物とした。

## 3. 結果と考察

鋳型を用いて調製した試料の XRD パターンよりそれぞれ MFI 型、\*BEA 型構造に由来する回折ピークを確認した。生成物中の Si/Ti 比は TS-1 で 44、Ti-Beta で 110 であった。Fig. 1 にそれらの UV-vis. スペクトルを示す。骨格内 4 配位 Ti 種の吸収に由来する 220 nm のピークが主に確認された。Fig. 2 に鋳型の調製に用いた SNSs、鋳型のカーボンレプリカ、鋳型使用の試料および比較として鋳型未使用の試料の SEM 像を示す。鋳型を用いずに調製した TS-1 の粒子径は 300 nm 程度であるのに対し、鋳型としてカーボンレプリカを用いて調製した TS-1 は、SNSs と同様の 50 nm 程度の粒子径を有し、400 nm 程度の二次粒子を形成していた。また Ti-Beta は従来法では粒子径が 3 - 8 μm であるのに対し、鋳型を用いた場合は 50 nm 程度の微粒子であった。

以上の結果より 3 次元規則性多孔質カーボンを鋳型として用い、50 nm 程度の粒子径を有するチタノシリケートコロイドナノ結晶の合成に成功した。当日はこれらの酸化触媒性能について報告する。

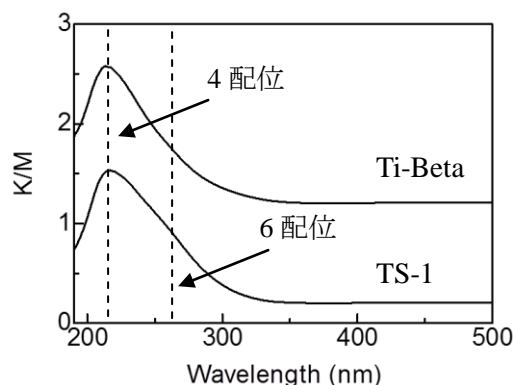


Fig. 1 鋳型を使用した試料の UV-vis. スペクトル

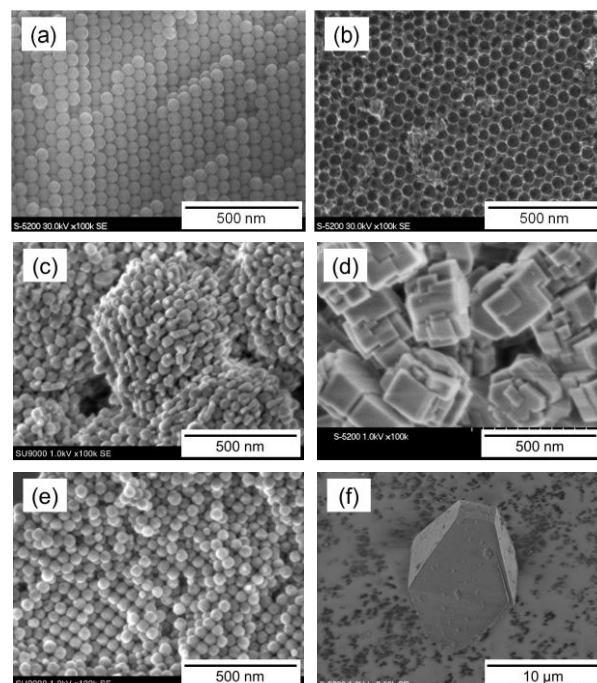


Fig. 2 調製した試料の SEM 像 (a) SNSs, (b) 鋳型(カーボンレプリカ), (c) TS-1 (鋳型法), (d) TS-1 (従来法), (e) Ti-Beta (鋳型法), (f) Ti-Beta (従来法)

- 1) T. Yokoi *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 128 (2006) 13664.
- 2) R. Watanabe *et al.*, J. Colloid Interface Sci., 360 (2011) 1.
- 3) W. Fan *et al.*, Nature Mater., 7 (2008) 984.

\*横井俊之

E-mail: yokoi.t.ab@m.titech.ac.jp

まぶち ゆうすけ、よこい としゆき、のむら じゅんこ

## フェノールの水酸化における選択性制御の試み

(早大先進理工<sup>A</sup>, 早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A・B\*</sup>・石井真理子<sup>A</sup>・○岩渕良祐<sup>A</sup>・西浦健吾<sup>A</sup>

## 1. 緒言

フェノールの水酸化は、二価フェノールのカテコール及びハイドロキノンを生成する反応で、どちらも高付加価値な化学原料であるため、工業的に非常に重要な反応である。既に TS-1 を用いた工業化がなされているが<sup>1</sup>, 生成物選択率は 1:1 程度にとどまっている。この反応は遷移状態を受けると考えられており<sup>2</sup>, 嵩高い遷移状態を経るカテコールは外表面近傍で、嵩の低い遷移状態を経るハイドロキノンは細孔内部で生成すると考えられている。またその反応機構から、選択率は Ti の状態や溶媒などに影響を受けると考えられる。本研究では、今後も重合禁止剤などの用途で大きな需要が見込まれるハイドロキノンを選択的に生成する触媒の開発を目的とし、触媒調製法や溶媒が及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験方法

触媒は、水熱合成法による直接合成したもの (TS-1) と、CVD 法の一つである Atom-planting 法により調製したもの (Ti-MFI) の二種類を用いた。後者は、B 含有 MFI 型ゼオライトから B を取り除いた後、生成させた構造欠陥に対して  $\text{TiCl}_4$  蒸気を触媒に供給し、Ti を骨格内に導入することで得た。CVD 後は触媒を水中で攪拌することで、残留している Cl を取り除く処理を施した。また、調製した触媒に対して Tetraethylorthosilicate (TEOS) を用いた CVD 処理を行い、表面を  $\text{SiO}_2$  で修飾した。反応は、触媒 50 mg, 溶媒 2 mL, フェノール 0.5 g, 過酸化水素 0.2 g をサンプル管に入れ、60℃の振とう機中で行った。溶媒はアセトンとメタノールを用い、分析は HPLC により行った。

## 3. 結果と考察

水熱合成法で調製した TS-1 と、CVD 法により調製した Ti-MFI のどちらの触媒においても、XRD より MFI 型構造であること、UV-Vis より活性点である 4 配位 Ti を持つことを確認した。これらを用いて反応を行ったところ、メタノール溶媒を用いた時にハイドロキノン選択的となった。これは、フェノールよりも先にメタノールの OH 基が活性点の Ti より活性化され、ハイドロキノンを生成する機構を経るためであると考えられる<sup>2</sup>。一方で、アセトン溶媒でカテコールの選択率が高いのは、アセトンがメタノールと違って非プロトン性溶媒であるために、

フェノールが直接 Ti により活性化されてカテコールを生成する機構を経るためだと考えられる<sup>2</sup>。アセトン溶媒で活性が低いのは、フェノール分子がメタノールより大きく、細孔による拡散制約を受けるためと推察した。

ゼオライト表面に  $\text{SiO}_2$  を堆積させることで外表面近傍の活性点周りの反応場が狭まり、よりハイドロキノン選択的になると考え、TEOS を用いた CVD 処理を行っ

Table. 1 Phenol hydroxylation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over TS-1 and Ti-MFI

Catalyst	Solvent	Reaction period / h	PhOH conv. / %	CAT	Yield / %		<i>p</i> -/ <i>o</i> - / -
TS-1	Acetone	2	2.91	0.79	0.56	0.09	0.83
		4	7.71	1.21	1.10	0.14	1.02
	Methanol	2	7.23	0.75	3.21	0.37	4.78
		4	9.36	1.52	5.13	0.54	3.73
Ti-MFI	Acetone	2	7.99	2.57	2.99	0.56	1.38
		4	11.5	4.15	5.09	0.75	1.41
	Methanol	2	10.6	2.34	6.58	0.35	2.96
		4	14.9	3.52	9.38	0.55	2.82

Table. 2 Phenol hydroxylation over Ti-MFI-TEOS

Catalyst	Solvent	Reaction period / h	PhOH conv. / %	CAT	Yield / %		<i>p</i> -/ <i>o</i> - / -
Ti-MFI-TEOS	MeOH	0.5	1.85	0.21	1.53	0.02	7.33
		2	7.89	1.20	4.13	0.20	3.44
		4	11.5	2.12	6.31	0.44	2.98

た。その結果、Ti-MFI に TEOS 処理を行った触媒において、転化率の低いところで *p/o*=7.33 と高いハイドロキノン選択率が得られた。しかし、TEOS 処理前と同様に、反応が進むにつれて *p/o* の値が徐々に減少したことから、TEOS 処理には反応初期におけるハイドロキノンの生成量の減少を抑える効果があると推察した。

以上、Atom-planting 法により調製した Ti-MFI を用いてメタノール溶媒中で反応を行うと、副生成物の生成を抑え、かつハイドロキノンの選択率を向上させることが出来た。また、TEOS による表面修飾を施すことで、低転化率におけるハイドロキノンの選択率を更に向上させることが出来た。

## 引用文献

- 1) G. Bellussi, F. Buonomo, A. Esposito, M. G. Cleric, U. Romano and B. Notari, **US. Patent**, 4,701,428 (1987).
- 2) U. Wilkenhöner, G. Langhendries, F. van Laar, G. V. Baron, D. W. Gammon, P. A. Jacobs and E. van Steen, *J. Catal.*, **203** (2001) 201-212.

松方正彦, mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ・いしいまりこ・○いわぶちりょうすけ・にしうらけんご



# ポルサイトによる放射性セシウムの最終貯蔵とその溶出挙動

(防衛大応化<sup>A</sup>・防衛大機能材料<sup>B</sup>) ○朝槻 一仁<sup>A</sup>・有賀 敦<sup>B</sup>  
・神谷 奈津美<sup>A</sup>・西 宏二<sup>A</sup>・横森 慶信<sup>A\*</sup>

## 1. 緒 言

福島第一原子力発電所の事故後、放射性 Cs による環境汚染が発生している。放射性 Cs は環境中に広がると、土壌中の粘土や腐葉土中のカチオンとイオン交換し、主に土壌の表層に長期間留まっている。そして、放射性 Cs<sup>+</sup>は土壌中の粘土や腐葉土から少しずつ雨水や海水などに溶出するか、粘土に吸着した数ミクロンの微粒子として表層水中を拡散する問題点がある。このため安全な最終貯蔵方法が未確立である。一方、天然鉱物の中には、Cs<sup>+</sup>を多量に含有しながらも結晶構造内から溶出しないポルサイト (POL:Cs<sub>16</sub>Al<sub>16</sub>Si<sub>32</sub>O<sub>96</sub>) がある。これまで我々は貯蔵容器として応用すべく、豊富に存在する粘土や天然ゼオライトを原料として、短時間で POL を合成することに成功した<sup>[1]</sup>。そこで、本研究では、Cs<sup>+</sup>を吸着した粘土及び本法で合成した POL からの Cs<sup>+</sup>溶出実験を行い、POL の有効性について調べた。

## 2. 実験方法

実験の原料として、粘土鉱物であるベントナイト (BN:Ca<sub>1.1</sub>Mg<sub>2.1</sub>Ti<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>[Al<sub>7.1</sub>Si<sub>32</sub>O<sub>78.2</sub>]) を用いた。イオン交換によりCs<sup>+</sup>を吸着したBN (Cs-BN)、既報<sup>[1]</sup>のとおり240℃、6日で合成したPOL及びPOL試料をHCl処理 (既報の合成時における副生成物であるCaCO<sub>3</sub>を除去するため) したHCl-POLの3試料を室温、蒸留水中 (4ℓ) に入れ攪拌した。1回/日容器内の蒸留水を入れ換えた。定期的に試料を採取し、蛍光X線分析法を用いて各試料のCs/AI(原子比)からCs<sup>+</sup>溶出挙動を調べた。

## 3. 結果と考察

図1は、溶出日数と各試料中のCs/AIを示す。Cs-BNは日数経過とともにCs<sup>+</sup>が約80%以上溶出した。HCl-POLからはCs<sup>+</sup>が溶出しなかった。POLは実験初期にCs<sup>+</sup>が溶出したが、35日以降は溶出せず、HCl-POLのCs/AIと同じ値となった。

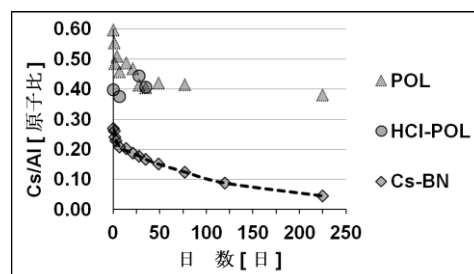


図1 溶出日数と各試料中のCs/AI (原子比)

POLの実験初期におけるCs<sup>+</sup>の溶出は、POLに取り込まれなかったCs<sup>+</sup>がCaCO<sub>3</sub>の表面に付着していたものであった。図2は、Cs-BN、HCl-POL及びPOLのCs<sup>+</sup>残存率を示す。Cs-BNとHCl-POLについては、初期のCs/AIを100%とした。ただし、POLについては、CaCO<sub>3</sub>に付着したCs<sup>+</sup>の寄与がなくなる35日のCs/AIを100%とした。本研究で合成したPOL自体からはCs<sup>+</sup>が溶出しないことが分かる。

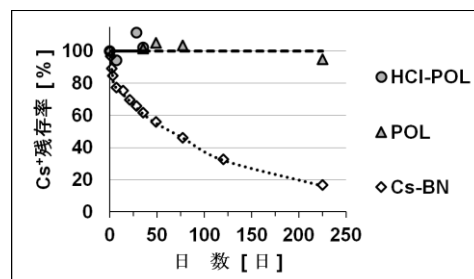


図2 各試料のCs<sup>+</sup>残存率

## 4. 結 論

Cs<sup>+</sup>が POL から溶出しないことを明らかにした。本手法は、環境中に放出された放射性 Cs<sup>+</sup>を安全に貯蔵するために最も有効な方法である。

[1] K. Asazuki, Y. Yokomori et al., Scientific Reports., **4**, 4195, doi:10.1038/srep04195 (2014).

\* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp

・あさずき かずひと・あるが あつし

・かみや なつみ・にし こうじ・よこもり よしのぶ

# 規則的なマクロ細孔空間を有する金属ナノ粒子担持メソ多孔性シリカの調製と触媒反応特性の評価

(阪大院工<sup>1</sup>・阪府大工<sup>2</sup>) ○安藤孝浩<sup>1</sup>・亀川孝<sup>1,2</sup>・山下弘巳<sup>\*,1</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトやメソ多孔性シリカなどの多孔性材料は、それらのユニークな細孔構造、特異な表面状態、および大きな表面積から様々な研究分野で利用されている。ナノスケールの構造の制御は、それら固有の特性を高めたり、新しい機能を生み出したりする<sup>1,2</sup>。多孔性シリカ材料は、種々の鋳型材料を用いることで設計されている。本研究では、二種類の鋳型材料（球状高分子微粒子と界面活性剤）を用いて、階層的なマクロ細孔およびメソ細孔構造を有するナノ構造制御した多孔性シリカを合成し、金属触媒の担体として利用した。

## 2. 実験方法

メソ多孔性シリカ (MS) は、Si 源として  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、メソ細孔を構築するためのテンプレートとして  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  を用いて調製した。規則的なマクロ細孔空間を有するメソポーラスシリカ (MMS) は、マクロ細孔の硬質鋳型となるポリメタクリル酸メチル (PMMA) 球状粒子から成るコロイド結晶と、MS 合成のための前駆体溶液を組み合わせることで調製した。金属ナノ粒子 (Ni, Pt) はそれぞれ  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  を用いて各担体へ含浸法で担持し、得られた試料は空气中 773K で焼成した。金属担持量は、Ni が 3 wt%、Pt が 0.75 wt% である。XRD、SEM、TEM、XAFS、CO 吸着、窒素吸脱着測定により、キャラクターゼーションを行った。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に MMS の SEM 写真を示す。MMS は、粒子全体に規則的なマクロ細孔構造が観測でき、鋳型として用いた PMMA コロイド結晶の構造を反映していた。相互に繋がっているマクロ細孔を隔てる壁の厚みは約 50nm であり、MS の粒子サイズと比較して、非常に小さいことが示唆された。メソ細孔構造の形成は、XRD や窒素吸脱着測定によって確認した。これらの構造は金属ナノ粒子の担持後も維持されていた。CO 吸着測定より、担持した金属の平均粒子径は担体の構造に関わらず、ほぼ同じであることを確認した (約 4.0 nm)。

Ni/MMS および Ni/MS の触媒活性は、異なる分子サイズを有するアルキン（フェニルアセチレンと 1-フェニル-1-ヘキシン）の水素化反応において評価した。Fig. 2 には、各反応系で同じ転化率におけるターンオーバー頻度 (TOF) を示す。フェニルアセチレンの水素化において、Ni/MMS は Ni/MS と比較して 2 倍高い触媒性能を示した。一般的に、分子サイズの大きな反応基質は細孔内の拡散性の低下により、反応速度が減少する。フェニ

ルアセチレンから 1-フェニル-1-ヘキシンへ、アルキル鎖長の増加に伴って、両反応系において反応速度の減少が観察された。Ni/MMS は Ni/MS に比べ両反応系において高い活性を示し、よりサイズの大きな分子の関与する反応系において両触媒の活性差が大きくなることを見出した。また、不飽和アルコールの水素化反応をモデル反応として Pt/MMS と Pt/MS の活性評価も、行った。アリルアルコールから trans-2-ノネン-1-オールへ反応基質のサイズの増大に伴い、両触媒間の活性差は 2.3 倍から 20 倍へと上昇した。

反応活性の差は、各金属種の担体として用いた MMS の独特の構造に起因する。MMS は、マクロ細孔の導入により、MS を均一に細分化した構造を有しており、メソ細孔入口が増加し、メソ細孔チャンネルは短縮されている。触媒性能の差は反応基質のサイズに応じて変化し、比較的大きな分子の関与する反応系において MMS の階層構造が優位性を持つことがわかった。

## 4. 参考文献

- 1) Kamegawa, T., Suzuki, N., Che, M., Yamashita, H., *Langmuir*, **2011**, 27, 2873.
- 2) Kamegawa, T., Tanaka, S., Seto, H., Zhou, D., Yamashita, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 13323.

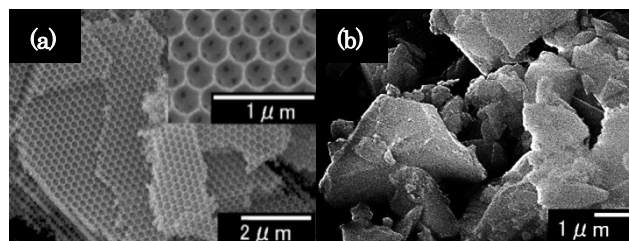


Fig. 1. (a)MMS と (b)MS の SEM 写真

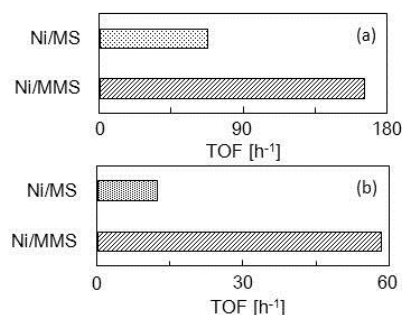


Fig. 2. (a) フェニルアセチレンと (b) 1-フェニル-1-ヘキシンの水素化反応のターンオーバー頻度

\*山下弘巳, Fax & Tel: 06-6879-7457

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

あんどうたかひろ、かめがわたかし、やましたひろみ

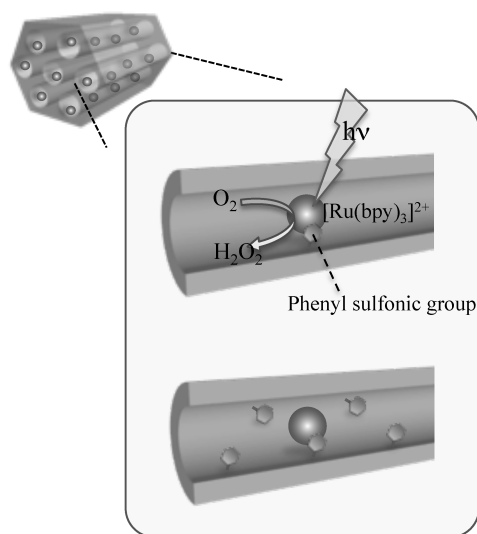


# ルテニウムトリスビピリジン錯体を吸着したフェニルスルホン酸基固定メゾポーラスシリカの光触媒反応

(早大) ○宗宮穰\*・井出裕介・小川誠

## 緒言

メゾポーラスシリカを担体に、その分布の揃った細孔径、修飾可能な表面を活かし、様々な機能ユニットを担持する研究(ホスト-ゲスト複合体の構築)が数多く報告されている。機能ユニットの位値(空間分布)を精密に制御することで、ホストゲスト複合体の機能の最適化、さらには新しい機能の発現が期待される。<sup>1)</sup> 機能ユニットの空間分布に加え、機能ユニット間に存在する空間の表面やサイズを反応の効率化・選択性の向上に有効に活かすことを期待している。本発表では、メソ孔表面にフェニルスルホン酸基(SPh 基)をその量を変えて固定したメゾポーラスシリカをホストとして<sup>2,3)</sup>、可視光吸収部位・触媒活性のルテニウムトリスビピリジン錯体([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)を吸着した試料が、光触媒的に酸素を還元し H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を生成することを報告する。(Fig. 1) この際 SPh 基の固定量により反応効率が変わることも併せて報告する。



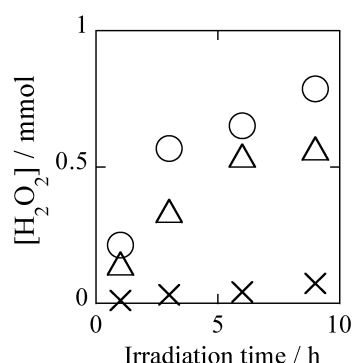
**Figure 1.** Schematic drawings of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production by [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> adsorbed SPhMPSs.

## 実験

フェニルスルホン酸基固定メゾポーラスシリカは、メゾポーラスシリカ MCM-41 の前駆体(界面活性剤-シリカ複合体)に固定したフェニル基をクロロ硫酸でスルフォ化することで合成した。SPh 基の固定量は加えるシリル化剤の量で調整した。(以下 SPhMPS-x: x は SPh 基固定量, 0.28, 0.84 and 1.2 mmol (g of silica)<sup>-1</sup>) SPh-MPS への [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> の吸着は、EtOH 溶液から行い、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

吸着量は等しく SPh 基固定量が異なる試料を合成した。  
([Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>吸着量: 0.07 mmol (g of silica)<sup>-1</sup>)

上記試料の水分散液 3mL を、パイレックス製容器に入れ、30 分以上ガス(O<sub>2</sub> または Ar)をバブリングした後、密閉し、擬似太陽光照射装置を用いて光照射した。ヘッドスペースは GC(TCD)で分析し、生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は、シリンジフィルターを用いて固液分離した後 scopoletin の消光反応を利用して定量した。<sup>4)</sup>



**Figure 2.** Time courses of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production by [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> adsorbed SPhMPS-x aqueous suspensions; x = 0.28(cross), 0.84(triangle) and 1.2(circle). The suspensions were saturated with O<sub>2</sub> before light irradiation.

## 結果及び考察

どの試料も水素の発生、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> の脱着は確認できなかった。Ar を充填した試料では 3h 照射しても H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は発生しなかった一方、空気雰囲気および O<sub>2</sub> を充填した試料では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の発生が確認できたことから、溶存 O<sub>2</sub> が還元されて H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が生成していることが示唆された。また、SPh 基固定量が多いほど H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 発生量が大きく(Fig. 2)、[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 周囲の SPh 基の量が多いと、O<sub>2</sub> の還元反応の反応効率が増すことが示唆された。

## 参考文献

- 1) M. Ogawa, K. Saito, M. Sohmiya, *Eur. J. Inorg. Chem.* in press
- 2) M. Ogawa, K. Kuroda, T. Nakamura, *Chem. Lett.* **2002**, 632-633 (2002)
- 3) M. Sohmiya, Y. Sugahara, M. Ogawa, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8836 (2007)
- 4) L. S. Zhang, G. T. Wong, *Talanta* **48**, 1031 (1999)

\*宗宮 穰 E-mail: minoru.sohmiya@aoni.waseda.jp,  
Tel: 03-5286-9864, Fax: 03-3203-4151

# メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子によるエチレンの低温除去

(北大触セ<sup>A</sup>・北大院総合化学<sup>B</sup>・北大理<sup>C</sup>) ○原賢二<sup>A</sup>・江川霞<sup>B</sup>・横谷卓郎<sup>C</sup>・福岡淳<sup>A,\*</sup>

## 1. 緒言

エチレンは果物や野菜など様々な植物から放出され、微量でも果物、野菜、花の腐敗を進める作用をもつため、効率的な除去方法が求められてきた。特に、果物、野菜、花の鮮度を保って保管や輸送を行う社会的要請は大きく、室温や 0℃などの低温においてエチレンを除去できる技術の開発は重要である。

これまでにエチレンを除去する方法として、多孔質材料への吸着除去あるいは金属酸化剤による分解などが利用されてきた。また、オゾンガスの発生による分解や光触媒を利用する手法<sup>1)</sup>も開発された。担持金属触媒としては、メソポーラス酸化コバルト上に担持した金ナノ粒子<sup>2)</sup>やアルミナに担持した白金粒子<sup>3,4)</sup>などが開発された。我々は、メソポーラスシリカ上に担持した数 nm の白金微粒子が低温におけるエチレンの酸化除去において優れた能力を有することを見出した<sup>5)</sup>。本触媒は 50ppm の低濃度エチレンを 0℃においても完全に除去することが可能である。赤外分光法などの測定や異なる構造の触媒性能の比較から本触媒系の推定反応機構を考察した。

## 2. 実験

触媒調製は、種々の触媒担体(MCM-41, SBA-15, SiO<sub>2</sub> Q-10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> など)および各種金属前駆体(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PdCl<sub>2</sub>, HAuCl<sub>4</sub> など)を用いて含浸法(酸素流通下 200℃加熱および水素流通下 200℃加熱)により行った(金属担持量 1 および 5wt%)。触媒の構造情報は、XRD, TEM, 窒素吸着測定などから得た。

触媒反応は、固定床流通系反応装置を用いて行い、エチレンの転化率および生成物の分析は TCD 検出器搭載のマイクロ GC により行った。各種反応条件下における触媒表面の赤外分光測定は、加熱・ガス流通が可能な DRIFT 測定セルを導入した赤外分光装置を用いて実施した。

## 3. 結果と考察

含浸法によりメソポーラスシリカ MCM-41 上に担持した白金およびパラジウムナノ粒子の平均粒子径は 2-4 nm であった。また、種々の担体上に担持した白金ナノ粒子の平均粒子径は 1-5 nm であった。

MCM-41 上に担持した金属担持量 5wt%の各種金属ナノ粒子を用いてエチレン(0.32%)の除去特性を調べたところ、白金のみが室温におけるエチレンの完全除去を達成した(space velocity = 1500 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> 20%)。次に、種々の触媒担体上に担持した 5wt%

白金ナノ粒子のエチレンの除去特性を同様に比較したところ、メソポーラスシリカ上に担持した白金ナノ粒子のみが室温においてエチレンを完全に除去し、他の担体上に担持した白金ナノ粒子はより高温を必要とした。担持量 1wt%の Pt/MCM-41 を 50ppm のエチレンの除去に適用したところ、さらに低温の 0℃においてもエチレンの完全除去を達成した。約 90 分後に触媒活性は低下し始めるものの、ヘリウム流通下 200℃で加熱することにより、元の触媒性能を回復できることを確認した。なお、0℃の同条件においてエチレンを完全除去できる時間は Pt/SBA-15 の方が Pt/MCM-41 よりも長かった。

本触媒系の水蒸気存在下での性能を確認するために、Pt/SBA-15 が 42℃で定常的にエチレンを酸化除去している状態において 3.4%の水蒸気を導入したところ、エチレン除去率が低下することが確認されたが、水蒸気への暴露を停止すると乾燥気流下で徐々に元の触媒性能まで回復した。

本触媒系の反応機構を明らかにする目的で、複数の反応条件下における触媒表面の赤外分光測定を DRIFT 法により実施した。その結果、エチレン酸化反応中の白金上に吸着した一酸化炭素の存在を確認した。この吸着一酸化炭素は引き続く酸素(20%)との反応により速やかに消失した。また、エチレンの代わりにホルムアルデヒドの蒸気を触媒に導入した際にも同様の吸着一酸化炭素が確認された。これらの実験結果から、ホルムアルデヒド、一酸化炭素を経由する分解過程により本触媒反応が進行すると推定している。

1) D. R. Park, B. J. Ahn, H. S. Park, H. Yamashita, M. Anpo, *Kor. J. Chem. Eng.*, **18**, 930 (2001)

2) C. Y. Ma, Z. Mu, J. J. Li, Y. G. Jin, J. Cheng, G. Q. Lu, Z. P. Hao, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2608 (2010)

3) N. Imanaka, T. Masui, A. Terada, H. Imadzu, *Chem. Lett.* **37**, 42 (2008)

4) 武井, 藤田, 秋田, 本間, 春田, 第 107 回触媒討論会 B, 1A02 (2011)

5) C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6265 (2013)

\*福岡淳(fukuoka@cat.hokudai.ac.jp)

はらけんじ・じゃんちゅあんしゃー・よこやたくろう・ふくおかあつし

## アルカリ処理に対するゼオライトベータの構造安定性の検討

(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>・○中島吉規<sup>A</sup>・濱田拓実<sup>A</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトベータは、12員環の大細孔をもつゼオライトの中で酸強度が高いゼオライトであり、固体酸触媒として有用である。このゼオライトベータの触媒活性を更に向上させるため、アルカリ処理<sup>1)</sup>を検討した。アルカリ処理は、アルカリ水溶液中でゼオライト骨格中のSiを選択的に溶出させ、ゼオライト細孔に加えてメソ孔(2-50 nm)を形成させ、外表面積を増大させる手法である。これにより、反応基質の活性点へのアクセス性の向上が期待できる。

アルカリ処理により ZSM-5、モルデナイトなどの活性が向上した例が報告されている。しかし、ゼオライトベータは構造欠陥の多いゼオライトであり、アルカリ処理では骨格が破壊され活性向上の手段として適さないという報告がなされている<sup>2)</sup>。

本研究では、結晶化度の異なるゼオライトベータを合成し、アルカリ処理を行うことでベータの溶解挙動の違い、触媒特性の変化について検討を行った。

## 2. 実験

水熱合成法にてフッ素を加えたベータ(BEA(F))、フッ素を用いないベータ(BEA)をそれぞれ Si/Al= 40 として合成した。NaOH 水溶液(0.05 mol L<sup>-1</sup>)を用いたアルカリ処理では、150 mL の NaOH 水溶液にベータを 1.5 g を加え、60 °C にて 5 hr 攪拌した。その後、イオン交換法にて NH<sub>4</sub><sup>+</sup>型にし、焼成することでアルカリ処理サンプルを得た。活性の評価には 1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)の分解反応(クラッキング)を用いた。

## 3. 結果と考察

ベータにおけるアルカリ処理前後での XRD 測定結果を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。XRD 測定から、BEA(F) はアルカリ処理後でもベータに由来する回折線が比較的維持された。F を加えずに合成した BEA は、アルカリ処理後に回折強度が低くなり、結晶化度が低下した。

TG を用いてベータ中の構造欠陥(ネストシラノール)を定量した。TG の結果より、BEA(F) は 1 ユニットセルあたり 0.618 個であり、BEA は 1.55 個となった。XRD 結果と併せて考えると、結晶化度の高いものはネストシラノール量が少なく、アルカリ処理による構造崩壊も進行しにくい。

N<sub>2</sub> 吸着測定により、アルカリ処理前後でのミクロ孔容積の減少率について評価した。BEA(F) のミクロ孔容積減少率は 43 % 程度であり、BEA は 62 % 程度

であった。

最後に、TIPB の分解反応を用いて各サンプルの触媒活性を評価した。Parent の BEA(F) の転化率は 38.9 % であったが、アルカリ処理サンプルでは 88.1 % まで転化率が上昇した。これに対して、F を加えずに合成した BEA とそのアルカリ処理サンプルの転化率は同程度であった。

以上の結果から、アルカリ処理を行う際に結晶化度の高いベータを用いることで、\*BEA 構造が比較的保持され、活性向上につながると考えられる。

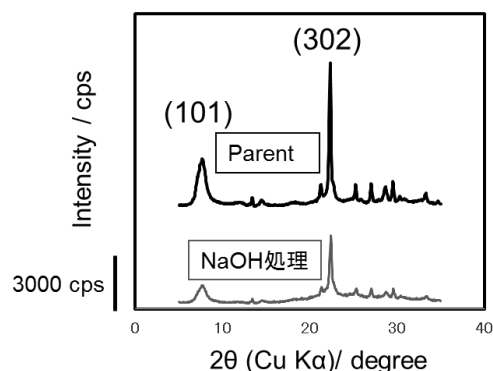


Fig. 1 Comparison of XRD patterns for BEA(F) and alkali-treated BEA(F).

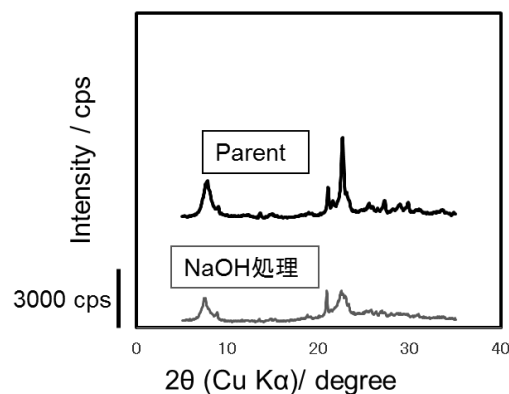


Fig. 2 Comparison of XRD patterns for BEA and alkali-treated BEA.

- 1) M. Ogura, S. Shinomiya, M. Matsukata, *Appl. Chem. A*, **219** (2001).
- 2) J. C. Groen, S. Abello, L. A. Villaescusa, J. Perez-Ramirez, *Microporous Mesoporous Mater.*, **114** (2008).

\*松方正彦(E-mail : [mmatsu@waseda.jp](mailto:mmatsu@waseda.jp))

まつかたまさひこ・○なかじまよしき・はまだたくみ

# MCM-68 ゼオライトの脱 Al 処理による酸性質の変化と dimethyl ether-to-olefin(DTO)反応に対する触媒性能の向上

(横国大院工) ○朴成植・福岡拓也・稲垣怜史・窪田好浩\*

## 1. Introduction

We have reported catalytic performance of MCM-68 zeolite (MSE) in DTO reaction<sup>1,2)</sup>. After treatment with nitric acid, the yield of propylene in DTO reaction increased up to 38.1 C-%, while the yield of propylene over parent MCM-68 was 3.1 C-%. Moreover, the propylene/ethylene ratio in products significantly increased in DTO reactions when catalyzed by properly dealuminated MCM-68.

In order to clarify the reason for the increased yields of propylene and the P/E ratios in products over properly dealuminated MCM-68, the acidic properties of MCM-68 were investigated by using pyridine as a probe molecule in FT-IR measurement. Furthermore, aromatic compounds retained within micropores of MCM-68 catalysts were identified to evaluate the possible reaction intermediates that give high P/E ratio in products.

## 2. Experimental

The details of the preparation of MCM-68 have been previously reported<sup>1)</sup>. MCM-68 with the Si/Al molar ratio of  $x$  is designated as MCM-68( $x$ ). XRD, ICP, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, NH<sub>3</sub>-TPD and FT-IR measurement using pyridine were employed to characterize the zeolites used in this study. Aromatic compounds within micropores of spent MCM-68 catalysts were analyzed by using GC-MS. Spent catalyst was treated in aqueous HF solution to dissolve the aluminosilicate parts and then CHCl<sub>3</sub> extraction was performed to recover the aromatic compounds from the aqueous suspension.

## 3. Results and discussion

The peak intensities of pyridine interacted with acid sites on both MCM-68(10) and MCM-68(47) decreased as temperature increased. Pyridine bonded to Brønsted (B) and Lewis (L) acid sites on MCM-68(10) are present even at high temperature, whereas the peak intensities of MCM-68(47) readily decreased even at low temperature (Fig. 1). These results may indicate that the stronger acid sites were removed by dealumination of parent MCM-68(10). The removal of the stronger Lewis acid sites responsible for the hydrogen transfer reaction is believed to decrease the yields of paraffins in DTO reactions over properly dealuminated MCM-68. At

the same time, dealumination of MCM-68 could realize the catalysts having acid site distribution producing more propylene and less ethylene, probably due to the selective removal of the stronger Brønsted acid sites producing ethylene.

Penta- and hexamethylbenzene were detected in GC-MS analysis of MCM-68(10), while hexamethylbenzene only remained in GC-MS analysis of MCM-68(185), regardless of reaction time. The results in GC-MS analyses indicate that the non-physical properties such as the strength of acid sites and acid site density may contribute to the formation of these aromatic compounds inside micropores of MCM-68 during DTO reaction.

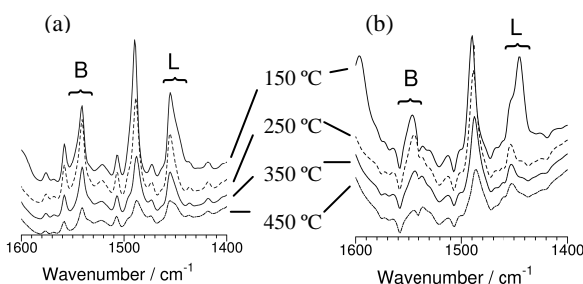


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) MCM-68(10) and (b) MCM-68(47) after pyridine adsorption (2.7 kPa) and following evacuation. B: pyridinium on a Brønsted acid site; L: pyridine interacted with a Lewis acid site.

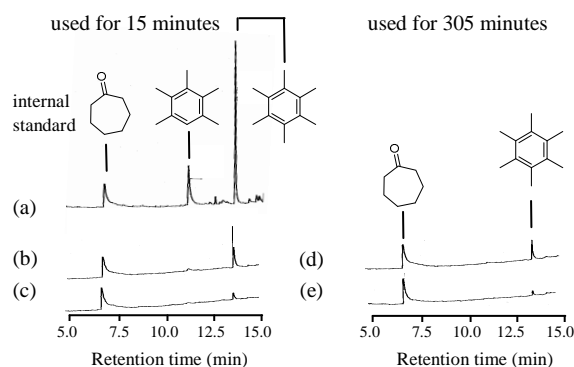


Fig. 3 GC-MS analyses of retained aromatic compounds after DTO reaction at 350 °C over (a) MCM-68(10), (b,d)MCM-68(60) and (c,e) MCM-68(185). (a-c) After 15 min of reaction and (d, e) after 305 min of reaction.

- 1) S. Park *et al.*, *J. Catal.*, **319**, 265 (2014)
- 2) 朴,渡部,福岡,稲垣,窪田, 第29回ゼオライト研究発表会, C27 (2013)

\*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

ぱく そんしく・ふくおか たくや・いながき さとし・くぼた よしひろ

## CON 型アルミノシリケートの合成条件の検討

(東工大資源) ○吉岡真人・辰巳敬・横井俊之\*

## 1. 緒言

近年のプロピレン、ブテンの需要の高まりを受け、メタノールから低級オレフィン合成する Methanol To Olefins(MTO)反応が注目を集めている。我々は大細孔 3 次元ゼオライトの[Al,B]-CIT-1 が本反応に対し高いプロピレン選択率と比較的長い寿命を示すことを報告しているが、合成可能範囲が狭く、組成が限られることが課題として残っていた。本研究では仕込み組成や結晶化温度等、詳細に[Al,B]-CIT-1 の合成条件検討を行い、より広範な組成で合成することを目的とするとともに、それらの MTO 反応特性の評価を行った。

## 2. 実験

*N,N,N*-trimethyl-(-)-*cis*-myrtanilammonium hydroxide を構造規定剤として結晶化温度 170-200°C で [Al,B]-CIT-1 の合成を行った。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

仕込み Si/Al = 200 の場合、Na/Si = 0.1 の時に 200°C、20 h で [Al,B]-CIT-1 が結晶化した。しかしながらさらに結晶化時間をのばすと CON 相からデンスフェイズへの相転移が起こることが分かった。とりわけ高温での合成時に顕著であり 170°C で結晶化した場合には比較的長時間 CON 相単相を保っていた。また、結晶化温度だけでなく合成ゲル中の Na 量が [Al,B]-CIT-1 の結晶化とデンスフェイズへの相転移に密接に関係しており [Al,B]-CIT-1 の合成には結晶化温度、Na 量、結晶化時間を適切に選択することが重要であることが分かった。

次に仕込み Si/B 比の影響を検討した。その結果 Na/Si = 0.1 のとき、仕込み Si/B = 13-50 の範囲で [Al,B]-CIT-1 の結晶化が可能であり、Na/Si = 0.12 とすることで仕込み Si/B = 10 でも結晶化が可能であることが分かった。生成物の組成はゲル中の B 量の増減に伴って変化するものの、Si/B = 25 に近い値をとる傾向がみられた。

合成した試料を反応温度 450 °C、50 % MeOH、W/F = 3.3 g・h/mol の条件で MTO 反応により評価を行った。Si/Al = 208, Si/B = 31 (仕込み Si/B = 50) の試料を MTO 反応に用いた結果を Fig. 1 に示す。その結果、反応開始 6 h で転化率の低下及び DME の生成がみられ、反応開始 20 h で DME が主生成物となった。Fig. 2 に Si/Al = 201, Si/B = 19 (仕込み Si/B = 10) の試料を MTO 反応に供した結果を示す。転化率のわずかな低下は見られるものの、反応開始 12 h まで DME の生成は見られず、

反応開始 20 h 経過したのちもプロピレンを主生成物として与えることが分かった。当日はこれらの試料のキャラクタリゼーションの結果についても報告する。

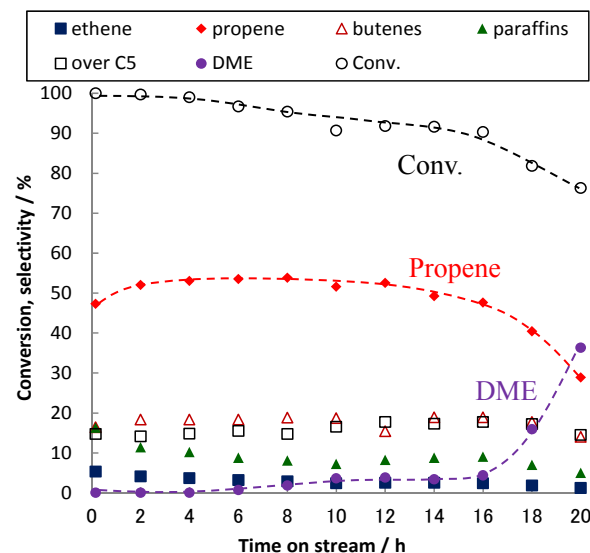


Fig. 1 MTO reaction over [Al,B]-CIT-1 with Si/Al ratio of 208 and Si/B ratio of 31

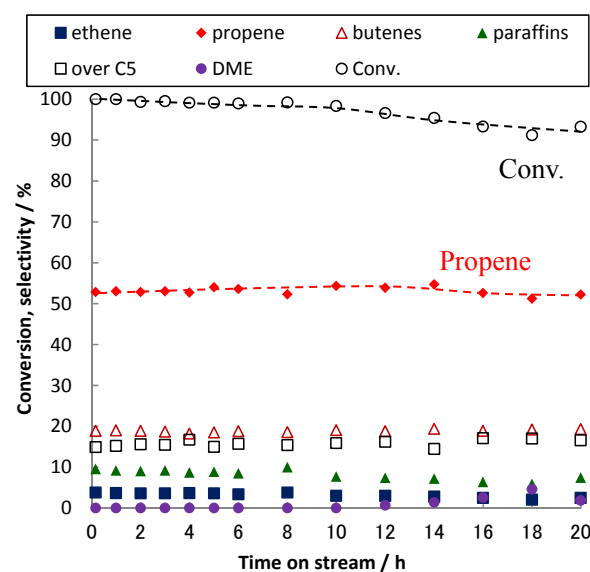


Fig. 2 MTO reaction direct synthesized-CIT-1 with Si/Al ratio of 201 and Si/B ratio of 19

Reaction conditions: cat. 100 mg, temperature: 450 °C, 50 % MeOH diluted in He, W/F = 3.3 g・h/mol

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)「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発」の委託業務の結果得られたものです。

\*横井俊之 E-mail: yokoi.t.ab@m.titech.ac.jp

よしおかまさと・たつみたかし・よこいとしゆき



(東工大<sup>A</sup>・三菱化学科学技術セ<sup>B</sup>) ○衣幡慶一<sup>A</sup>・岡本昌樹<sup>\*A</sup>・武脇隆彦<sup>B</sup>

## 1. 緒言

酸素 8 員環細孔をもつ RHO 型ゼオライトは、細孔径が 4.0 Å 程度であり、NH<sub>3</sub> や CH<sub>3</sub>OH 等の小さい分子を扱う場合に適している。そのため RHO は、ジメチルアミン合成の触媒として用いられている。<sup>1)</sup>

一般的な RHO の骨格中 Si/Al 比は 3 ~ 4 程度であり、工業的に広く用いられている FAU や MFI 等のゼオライトと比べて Al 含有量が多い。そのため、RHO は結晶の安定性が低く、また酸点における有機物の重合等による細孔の目詰まりが生じやすいゼオライトである。これらの問題を克服するためには高 Si/Al 比の RHO を合成することが必要である。

本研究では、RHO の骨格中の Al を脱アルミニウムさせることを目指し、RHO に加熱処理及び水蒸気処理を行い、処理後の RHO の酸量を TPD を用いて測定した。また、処理前後の RHO について、安定性の指標の一つである耐酸性を評価した。

## 2. 実験

RHO 型ゼオライトを、種結晶を用い、有機構造規定剤を用いない条件で水熱合成した。合成した RHO を 10% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 水溶液を用いてイオン交換し、NH<sub>4</sub> 型 RHO を得た。この NH<sub>4</sub> 型 RHO に対し、窒素雰囲気下 500°C で 2 時間加熱する加熱処理を行った。水蒸気処理では、NH<sub>4</sub> 型 RHO を水蒸気分圧 0.9 atm の条件下 500°C で 2 時間加熱した。

RHO の酸点の解析は、10% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 水溶液を用いてイオン交換して得た NH<sub>4</sub> 型 RHO を昇温させ、脱離した NH<sub>3</sub> を検出する方法で行った。

また、RHO の安定性の指標の一つである耐酸性を評価するため、RHO を 0.5 M HCl 水溶液中で 3 時間攪拌する塩酸処理を行い、XRD により分析を行った。

## 3. 結果と考察

図 1 に無処理、水蒸気処理後、加熱処理後の NH<sub>4</sub> 型 RHO の、NH<sub>3</sub> 昇温脱離結果を示す。無処理の NH<sub>4</sub> 型 RHO から NH<sub>3</sub> を昇温脱離させ測定した酸量を用いて求めた Si/Al 比は、元素分析 (ICP-OES) の結果と良く一致した。

また、加熱処理を行った後、再度 NH<sub>4</sub> 型にイオン交換した RHO から NH<sub>3</sub> を昇温脱離させて測定した酸量は、無処理の NH<sub>4</sub> 型 RHO と比べて減少した。水蒸気処理を行った RHO では、無処理の NH<sub>4</sub> 型 RHO と比べ酸量が大きく減少した。このことから、RHO の酸量は熱及び水蒸気によって減少することがわかった。また、<sup>29</sup>Si MAS NMR の結果から、骨格中 Si/Al 比

は 4.5 であることがわかった。この結果は、水蒸気処理により骨格中の Al の一部が脱アルミニウムし、骨格外の Al 種が他のイオン交換点にイオン交換されたこと、及び、細孔が小さいためにこの Al 種は NH<sub>4</sub><sup>+</sup> にイオン交換されないこと示唆している。

図 2 に塩酸処理後の XRD の結果を示す。無処理及び熱処理後の RHO では、塩酸処理によって RHO の構造由来のピークの強度が減少した。このことから、RHO の骨格構造が一部崩壊していることがわかった。これに対し、水蒸気処理後の RHO では、塩酸処理後もピーク強度を維持した。すなわち水蒸気処理によって耐酸性が向上した。これは、水蒸気処理によりイオン交換点が骨格外の Al 種でイオン交換されたことによって、塩酸が骨格内 Al に接近できないためであると推測した。

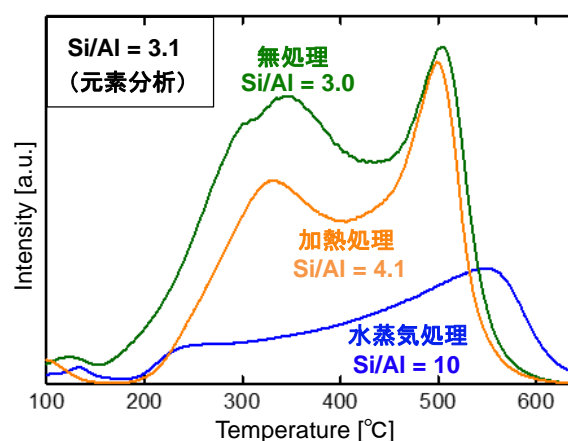
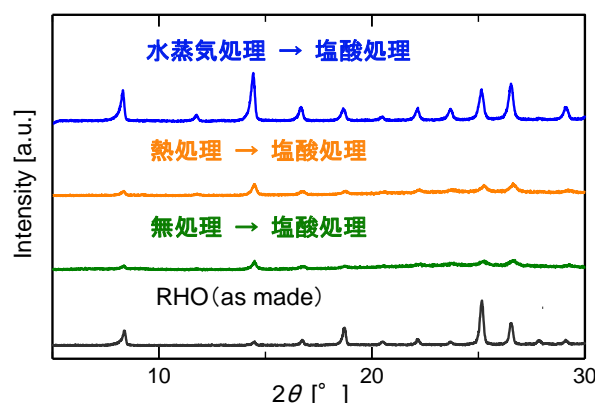
図 1 NH<sub>3</sub> 昇温脱離測定と Si/Al 比

図 2 塩酸処理後の RHO の XRD パターン

1) R.D. Shannon et al., *J. Catal.* 133 (1988) 367

\*岡本 昌樹 email : mokamoto@apc.titech.ac.jp

いばたけいいち・おかもとまさき・たけわきたかひこ



## トルエン不均化反応に対するモルデナイトの触媒特性の検討

(早大先進理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>)松方正彦<sup>A,B,\*</sup>・○木下尚文<sup>A</sup>・石塚興生<sup>A</sup>

## 1. 緒言

トルエン不均化反応は、比較的需要の少ないトルエンから化学原料として需要の多いベンゼンおよびキシレンを生成する反応である。近年、ポリエチレンテレフタレート<sup>1)</sup>の原料である *p*-キシレン需要の増加により、*p*-キシレンを生成する反応の一つであるトルエン不均化反応も注目されている<sup>2)</sup>。

本研究では、トルエン不均化反応に対して高活性な触媒の開発を目指し、まず、8種類のゼオライトを用いて触媒活性の比較を行った。次に、このスクリーニング結果より、最も高活性を示したモルデナイトの触媒特性について検討するため、粒子径の異なるモルデナイトを用いて触媒活性の比較を行った。

## 2. 実験

水熱合成した、または市販の8種類のゼオライト(ZSM-5, MCM-22, ベータ, モルデナイト, Y, USY, EMC-1, EMC-2)を用いて、反応温度 300℃または400℃, WHSV=9.6 h<sup>-1</sup>, 触媒重量 150 mg, N<sub>2</sub> 流量 30 mL min<sup>-1</sup> の条件で活性試験を行った。次に、JRC-Z-HM20(JRC), ナノサイズモルデナイト(nano), 鱗片状モルデナイト(plate-like)の3種類の粒子径の異なるモルデナイト触媒を用いて、反応温度 400℃, WHSV=28.8 h<sup>-1</sup>, 触媒重量 50 mg, N<sub>2</sub> 流量 30 mL min<sup>-1</sup> の条件で活性試験を行い、比較検討を行った。モルデナイト触媒はそれぞれ硝酸処理を施して脱 Al し、Al 量の異なるサンプルを数種類調製した。

## 3. 結果および考察

まず、8種類のゼオライトのスクリーニング結果より、反応温度 300℃, 400℃いずれにおいてもモルデナイトが最も高活性を示した。この要因としては、強い酸強度を有していること、12員環細孔の広い反応場により遷移状態の形成に制約を受けなかったことが考えられる。

次に、粒子径の異なる3種類のモルデナイトを用いて触媒活性の比較を行い、粒子径や Si/Al 比の違いが触媒特性に与える影響について検討を行った。SEM 観察より、JRC-Z-HM20は1 μm程度の球形一次粒子の凝集体であり、ナノサイズモルデナイトは300 nm程度の球形粒子であり、鱗片状モルデナイトはc軸方向が10 μm程度の鱗片状粒子であった。3種類のモルデナイト触媒はいずれも硝酸処理をして脱 Al し、Si/Al=10-40程度の範囲で Al 量の異なるサンプルを複数調製し、それぞれ活性試験を行った。Figure 1に各触媒の Al 量と反応時間5 minにおける転化率の関係を示す。その結果、Al 量が1 mmol g<sup>-1</sup> 以上で粒子径の小さいナノサイズモルデナイト

の活性が高いということがわかった。この要因としては、細孔内拡散性の違い、耐炭素析出性の違い、酸性質の違いが触媒活性に影響した可能性が考えられる。まず、細孔内拡散性の違いが触媒活性に及ぼす影響については、粒子径の最も大きい鱗片状モルデナイトの触媒活性が JRC-Z-HM20 とほとんど変わらない程度に高いことから、影響は低いと考えられる。次に、耐炭素析出性が触媒活性に及ぼす影響について検討するために、反応時間 10, 30, 90 min における炭素析出量を TG 測定より求めた。その結果、JRC-Z-HM20 とナノサイズモルデナイトの比較からは、粒子径の小さいナノサイズモルデナイトの方が炭素析出量が少ないということがわかった。しかし、両者では炭素析出量に差があるものの、触媒活性はほとんど変わらないことから、耐炭素析出性の違いが触媒活性に及ぼす影響は明らかではない。

引き続き酸性質の違いが触媒活性に及ぼす影響について検討するために、反応物のトルエンと同程度の分子径を有するピリジンをプローブとすることで、トルエンが進入可能な酸点のみの評価が可能と考え、ピリジンをプローブとして酸性質の測定を行っているので、併せて報告する

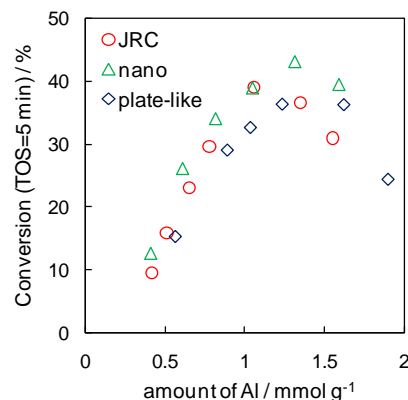


Figure 1 Relationship between Al amount of catalysts and toluene conversion (TOS=5 min).

## 謝辞

JRC-Z-HM20 は触媒学会参照触媒部会、ナノサイズモルデナイトは横浜国立大学窪田・稲垣研究室より提供された。記して感謝する。

1) 石油学会編, “新版 石油精製プロセス”, 講談社サイエンティフィク (2014).

\*松方正彦(E-mail: mmatsu@waseda.jp)

まつかたまさひこ・○きのしたなおぶみ

・いしづかこうせい

# ZSM-5 およびベータを触媒とするテトラリンのクラッキングにおける反応経路の検討

(早大先進理工<sup>A</sup>, 早大理工総研<sup>B</sup>) 松方正彦<sup>A・B\*</sup>・○西本拓矢<sup>A</sup>・濱田拓実<sup>A</sup>

## 1. 緒言

Light Cycle Oil(LCO)はFCCプロセスからの生成物の一つであり、硫黄分、窒素分、複数の芳香環をもつ物質が含まれている。硫黄分、窒素分を含むためディーゼル基材と利用することができず、重油の粘度調整のためのブレンド基材として用いられるが、近年重油市場の縮小により需要がさらに減少している<sup>1)</sup>。一方、BTXはさまざまな化学品の原料として用いられており、世界的な需要が見込まれている。そのため、需要が少ないLCOからBTXを生成するプロセスが望ましい。本研究では、多環芳香族物質のモデルとしてテトラリンを用い、ナフテン環が開環する過程に注目し、活性の高いベータとBTX選択率の高いZSM-5を用いた際の反応経路を検討した。

## 2. 実験方法

テトラリン、*n*-ブチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼンのクラッキングを行った。ゼオライトはbeta(水熱合成)、ZSM-5(Zeolyst 製)を用いた。固定床常圧流通式反応器を用い、触媒重量を20~400 mgと変化した。前処理を乾燥空気流通下にて500℃、1 h行った後、活性試験を行った。反応温度は450℃とした。窒素を80 ml min<sup>-1</sup>で流し、テトラリンの供給速度は20 mmol min<sup>-1</sup>とした。30 min毎にサンプリングした。各サンプルの組成分析はGC-FIDによって行った。

## 3. 結果と考察

触媒重量を0.02から0.5 gまで変化させて活性試験を行ったときの転化率と選択率の関係をFig. 1に示す。ベンゼン、トルエン、ナフタレン、C10 othersに注目すると転化率が0%に外装したときに正の選択率をもっているため、反応初期に生成していると考えられる。ナフタレンやC10 othersはテトラリンから直接生成すると考えられるが、同様にテトラリンと近い構造である*n*-ブチルベンゼンの選択率は低い。これは、*n*-ブチルベンゼンが生成するとすぐに逐次的に反応が進んでしまうためと考えた。*n*-ブチルベンゼンを原料として活性試験を行ったところ、ZSM-5の*n*-ブチルベンゼンの転化率はテトラリンの転化率より高くなった。よって、*n*-ブチルベンゼンは反応しやすく、テトラリンのクラッキングでは反応初期に*n*-ブチルベンゼンが生成し、さらに分解している可能性が示唆された。

次に、エチルベンゼン、キシレンに注目すると、転化率0%における選択率もほぼ0%であることから、これらはトルエンの不均化によって生成すると推測した。*n*-ブ

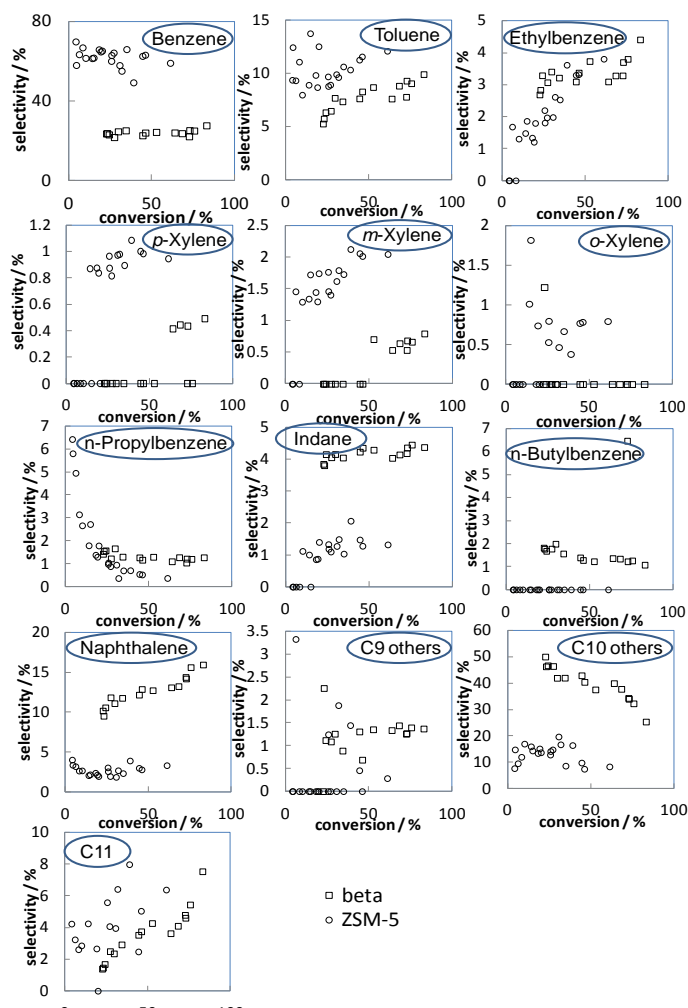


Fig. 1 Selectivities of products in tetralin cracking

ロピルベンゼンの生成経路は転化率0%において、ZSM-5では選択率が7%程度あることから一次生成物であること、および炭素数が1つ減る分解反応は起こりづらいことから、反応初期に生成する*n*-ブチルベンゼンがベンゼン環を持つ分子とトランスアルキレーションすることで生じると考えた。インダンは分子の構造と*n*-プロピルベンゼンを原料とした活性試験ではインダンの選択率が低いことから、テトラリンが異性化して生成したメチルインダンからトランスアルキレーションによりメチル基が脱離する経路で生成すると考えた。

1) J.I. Park, J.K. Lee, J. Miyawaki, Y.K. Kim, S.H. Yoon, I. Mochida, *Fuel*, **90** 182–189 (2011).

\*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ, にしもとたくや, はまだたくみ

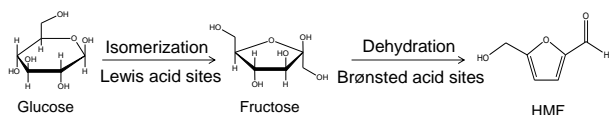
## Beta ゼオライトの高 Al 組成を活かした触媒応用

(東工大) ○大友亮一・野村淳子・辰巳敬・横井俊之\*

## 1. 緒言

我々はこれまでに、Beta ゼオライトが glucose を 5-hydroxymethylfurfural (HMF) へと効率的に変換する触媒となることを報告している<sup>1)</sup>。その際、Lewis 酸点は glucose から fructose への異性化を促進し、Brønsted 酸点は fructose の脱水を促進して HMF が生成される(Scheme 1)。しかし、Lewis 酸点上では fructose の副反応が進行するので HMF 選択率低下の原因となっており、その選択率は Brønsted 酸/Lewis 酸の比(B/L 比)によって決まると考えられる。一方で Lewis 酸点は、全体の律速段階である異性化の促進に不可欠である。そこで、十分な Lewis 酸点を確保しながら、B/L 比の高い酸点分布を実現することが選択率向上に必要であると考えられ、その実現には従来よりも高 Al 組成を有したゼオライトが必要となる。

最近、有機構造規定剤を用いない Beta ゼオライト "Beta(OF)" の合成が報告されている<sup>2)</sup>。同時に、Beta(OF) は従来型の Beta ゼオライトと比べて高 Al な組成を有することが報告されている。ここでは、Beta(OF) を glucose 転換における触媒として用いた結果について報告する。



## 2. 実験

Beta(OF) の合成は既報<sup>2)</sup>に従って行った。1SiO<sub>2</sub>: 0.02Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.3Na<sub>2</sub>O: 25H<sub>2</sub>O の組成を有した母ゲルを 140 °C で 24 h 水熱合成して得られたサンプルを NH<sub>4</sub> 型にイオン交換し、450–700 °C の異なる温度で焼成して触媒を調製した。得られたサンプルは焼成温度を  $x$  として Beta(OF)-Cal $x$  と表記する。

触媒反応は、触媒粉末および糖類を水/DMSO/THF 混合溶媒中に加え、180 °C に保温したオートクレーブ中で所定時間加熱して行った。

## 3. 結果と考察

ICP 元素分析から算出した Beta(OF) ゼオライトの Si/Al 比は 5.5 であり、その Al 量は tetraethylammonium (TEA) カチオンを用いて合成した Beta(TEA) に比べて著しく多かった。Pyridine 吸着 IR 測定から算出した Beta(OF)-Cal500 の Brønsted, Lewis 酸点量はそれぞれ 0.71, 0.20 mmol/g だった。Beta(TEA)-Cal500 の各酸点量 0.25, 0.13 mmol/g と比べて両酸点とも多く、B/L 比も 3.6 と大きな値だった。

Beta(OF)-Cal700 は Beta(OF)-Cal500 と比べて Brønsted 酸点が大きく減少していたが、これは高温焼成によって脱 Al が進行したと考えられる。一方、Lewis 酸点量は変わっていないかった。

Table 1 Acid properties of Beta(OF) zeolites.

Catalyst	Si/Al	Acid sites (mmol/g)		B/L
		Brønsted	Lewis	
Beta(OF)-Cal500	5.5	0.71	0.20	3.6
Beta(OF)-Cal700	5.5	0.20	0.19	1.1
Beta(TEA)-Cal500	15	0.25	0.13	1.9

Beta(OF)-Cal500 は fructose 脱水反応において HMF 選択率 80 % を示したが、Beta(OF)-Cal700, Beta(TEA)-Cal500 はそれぞれ 60, 70 % であった。この結果は HMF 選択率が B/L 比によって決まることを示唆している。glucose を出発物質としたときの HMF 選択率は Beta(OF)-Cal500 が 66 % を示したのに対して、B/L 比の低い Beta(OF)-Cal700 では 45 % だった。また、Lewis 酸量の少ない Beta(TEA)-Cal500 は glucose 転化率 80 % に達するまでに比較的長時間を必要とし、HMF 選択率は 50 % にとどまった。Beta(OF) の高 Al な組成を活かして、十分な Lewis 酸点を確保しながら、B/L 比の高い酸点分布を実現できたことが高性能につながったと考えられる。

Table 2 Conversion of sugars to HMF.

Catalyst	Substrate	Time (h)	Conv. (%)	Selec. (%)
Beta(OF)-Cal500	Fructose	1	99	80
	Glucose	3	86	66
Beta(OF)-Cal700	Fructose	1	83	60
	Glucose	3	80	45
Beta(TEA)-Cal500	Fructose	1	96	70
	Glucose	5	81	50

## 4. 参考

- 1) R. Otomo *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.* 470 (2014) 318.
- 2) B. Xie *et al.*, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4533.

横井俊之\* e-mail: yokoi.t.ab@m.titech.ac.jp

○おおともりょういち・のむらじゅんこ・たつみたかし・よこいとしゆき