

CVD による表面修飾がフェノールの水酸化による TS-1 の触媒特性に及ぼす影響

(早大先進理工^A, 早大理工総研^B) 松方正彦^{A,B*}・岩渕良祐^A・西浦健吾^A

1. 緒言

フェノールの水酸化反応では *o*-体のカテコールと *p*-体のヒドロキノンの 2 種類の生成物が得られ、ヒドロキノンはさらに酸化されベンゾキノンとなる。ヒドロキノンはポリマーの中間体となるため、ヒドロキノン選択的かつ過酸化の起こらない触媒が求められる¹⁾。TS-1 を用いたフェノールの水酸化では、活性点の位置により生成物が異なると言われている²⁾。そこで、TS-1 の外表面をシリカ層で覆うことで、外表面近傍の活性点での反応が抑制され、選択率に影響があるのではないかと考えた。本研究では TS-1 上へのシリカ層の形成手法として CVD 法³⁾を用い、シリカ層の堆積状態と触媒活性への影響について検討した。

2. 実験

TS-1 は水熱合成にて調製した。CVD 処理では、固定床流通式反応器を用い、10°C で窒素に同伴させた tetramethylorthosilicate (TMOS) を 320 °C に加熱した触媒層に 520 分間供給した。その後、同様に水を窒素に同伴させて 160 分間供給し、TS-1 上の TMOS を加水分解した。出口ガスをアセトンにてトラップし、GC-FID にて分析した。以上の操作を複数回繰り返した。

フェノールの水酸化反応は回分式反応器に触媒 25 mg, フェノール 2.7 mmol, 過酸化水素 0.88 mmol, メタノール 1 mL を加え、60°C で反応させた。

XPS の測定には Mg K α 線を用い、Ar イオンスパッタリングを加速電圧 4 kV で 1 min のサイクルを 10 回行い、C1s, Si2p, O1s, Ti2p の結合エネルギーに関し測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、TS-1 および CVD を 5 サイクル行った SiTS-1 に対して Ar イオンスパッタリングを 10 回行い、その都度 XPS にて測定し、算出した Si/Ti の値を示す。1 回目はスパッタリングを行っていないときの値であるが、CVD を施したサンプルでは元の TS-1 と比較

して Si/Ti 比が大きいことがわかる。また、スパッタリングを施し表面を数 nm ずつ削ると CVD 後のサンプルでは徐々に Si/Ti 比が減少し、TS-1 と近い値となることがわかる。以上より、SiTS-1 の表面にシリカ層が形成したことが示唆された。

Fig. 2 にフェノールの水酸化における選択率の変化を示す。CVD を行ったことで、フェノールの転化率は減少したが、カテコールの選択率には変化が全くなく、*p*-/*o*-比に大きな変化はなかった。しかし、CVD を施すことで、ヒドロキノンの酸化によって得られるベンゾキノンの収率はほぼゼロとなった。

CVD により TS-1 の表面近傍の Si/Ti 比が上昇していること、またシクロヘキサノンが反応していないこと、そしてフェノールの水酸化において転化率が減少したことから、TS-1 の表面上にシリカ層が形成しており、フェノールが活性点の Ti へアクセスすることを阻害していることが示唆された。またベンゾキノンの収率がほぼゼロとなっており、外表面におけるヒドロキノンの酸化が抑制されたものと考えられる。

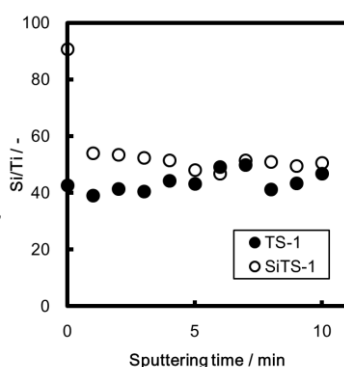


Fig. 1 Si/Ti ratio during Ar ion sputtering on XPS.

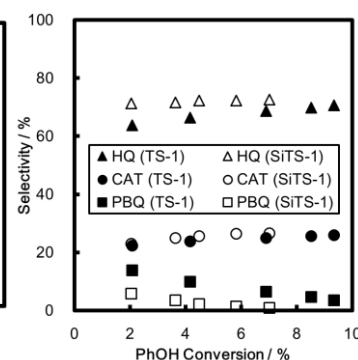


Fig. 2 Selectivity on phenol hydroxylation.

1) S. Inagaki, *Green Chem.*, **1** (2015) 1-12.

2) U. Wilkenhöner *et al.*, *J. Catal.*, **203** (2001) 201-212.

3) 山崎ら, 化学工学論文集(1989) 564-570.

*松方正彦 email : mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ・いわぶちりょうすけ・にしうらけんご

トルエン不均化反応において高いパラキシレン選択率をもたらすZSM-5上へのテトラメトキシシランの蒸着方法

(鳥取大^A・JXエネ^B) ○光吉大輔^A・片岡祐太^A・黒岩晃司^A・菅沼学史^A・片田直伸^{A*}・荒木泰博^B

1. 緒言 ZSM-5ゼオライト外表面にシリカの化学蒸着(CVD)¹⁾または化学液着(CLD)²⁾を行うと、細孔入口が狭められ、トルエンの不均化においてパラキシレンを優先的に生成する形状選択性が発現する。今回はCVDによる選択性発現に対する圧縮成型による影響などを調べた。

2. 実験 H-ZSM-5粉末($\text{Si}/\text{Al}_2 = 30$)を20 MPaで圧縮、粉碎、ふるい分けをして0.71~1 mmのペレットを得た。Si(OCH₃)₄にHeを0 °Cで24 hバブリングさせ不純物を除き、その蒸気を所定の蒸着温度で試料管に供給しCVDを行った。所定の蒸着時間が経過した後、水蒸気を供給し、500 °Cで12 h酸素焼成を行った。比較のため同じZSM-5に既報²⁾に基づいて $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)-\text{O}]_n$ のCLDを行った。トルエンの不均化はHeをキャリアガスとする常圧気相固定床流通式で500°C、トルエン分圧67 kPaで行った。

3. 結果と考察 本反応では同一の触媒を用いたとき転化率が高いほどパラキシレン選択率が低くなるので、Fig. 1のように選択率-転化率プロットを比較することとする。この条件で未修飾ZSM-5の選択性は低く(Fig. 1左○)、その粉末に230 °C、4 hのCVDを行うと転化率は下がったが選択率は100 %近くまで向上した(●)。しかしこの試料を圧縮成型、粉碎すると転化率が増加し選択率が低下した(○)。圧縮により結晶子が壊れたためと考えられる。

そこでCVDと圧縮成型の順序を逆にし、ペレット状のZSM-5に230 °C、6 hのCVDを行ったところ(△)、同じ条件で粉末にCVDした場合(▲)に比べて転化率は高く、選択率は低かった。これはペレットの3次粒子内でのSi(OCH₃)₄の拡散が遅くなり、シリカ層が偏在したためと考えられる。

そこで蒸着反応を遅くして均一性を上げるためCVDの温度を下げたところ、210°C(Fig. 1右▽)、200°C(◇、□)と選択性が増加した。200 °Cで18 hのCVDを行うと転化率10 %で選択率99.6 %、転化率30 %で選択率97.5 %を達成した(Fig. 2□)。特許²⁾に従ってCLDによって調製したシリカ修飾ZSM-5はほぼ特許どおりの性能を示した(■)。両者を比較するとSi(OCH₃)₄のCVDによるシリカ修飾ZSM-5触媒の方が同一転化率における選択率が高かった。

劣化を防ぐためH₂ 500 kPa、トルエン75 kPaで

200 °C 18 hのCVDによるシリカ修飾ZSM-5を用いたところ選択率はやや低下した。水素のない場合に生成したコークが選択性に寄与していたと推測される。そこでCVD時間を30 hまで延長すると活性は下がるが水素中でも転化率10 %で選択率99.7 %を示す触媒が得られた。

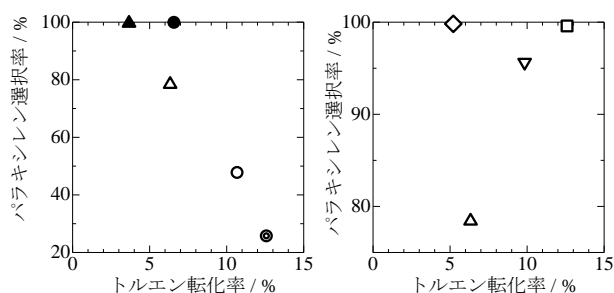


Fig. 1 未修飾ZSM-5 (○), ZSM-5粉末にCVD法で230°Cで4 h (●)および6 h (▲)蒸着, ●を圧縮粉碎(○), ZSM-5ペレットに230°Cで6 h (△), 210°Cで12 h (▽), 200°Cで12 h (◇)および18 h (□)蒸着した試料を触媒とする $W/F = 0.01 \text{ g min cm}^{-3}$ での転化率と選択率(キシレン異性体のパラキシレンのモル分率)。

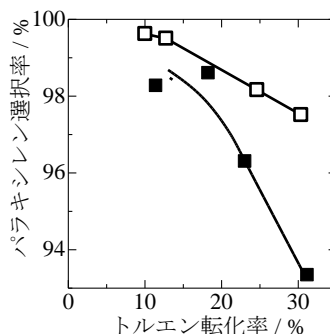


Fig. 2 ZSM-5ペレットにCVD法で200°C、18 h蒸着(□)およびCLD法により修飾した試料(■)の選択率-転化率相関。0.005~0.03 g min cm^{-3} の範囲で W/F を変化させて測定。

- 1) 片田, 中川, 荒木, 112触媒討論会, 3C14 (2013)
- 2) J. S. Beck, D. H. Olson, US Pat. 5367099 (1994).
- 3) 光吉, 片田, 荒木, 44石油・石油化学討論会, 1B20 (2014).

*片田直伸 E-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp
みつよしだいすけ, かたおかゆうた, くろいわこうじ, すがぬまさとし, かただなおのぶ, あらきやすひろ

結晶サイズの異なる ZSM-12 を用いた 2-メチルナフタレンの液相メチル化反応の速度解析

(北海道大院工^A・東工大院理工^B) ○渡部 岳^A・谷口 太一^A・
中坂 佑太^{A*}・多湖 輝興^B・増田 隆夫^A

1. 緒言

ポリエチレンナフタレート(PEN)は、ポリエチレンテレフタレート(PET)と比較して、ほぼすべての物性で優れたエンジニアリングポリマーである。現在、PENの原料である2,6-ジメチルナフタレン(2,6-DMN)の製造は、アルカリ金属や多量の溶媒を用いており、環境負荷となる反応工程を含んでいる。そこで、代替プロセスとしてゼオライト触媒を用いた2,6-DMN製造法の開発が挙げられ、ZSM-5を用いた2-メチルナフタレン(2-MN)からの2,6-DMN選択合成¹⁾が報告されている。一方、ZSM-5よりも大きな細孔を有し、多環芳香族のアルキル化反応において形状選択性を示すゼオライトとしてZSM-12²⁾が挙げられる。本研究では、結晶サイズの異なるZSM-12を用いた2-MNのCH₃OHによるメチル化反応を実施し、反応速度解析を行った。

2. 実験方法

触媒には、水熱合成法により合成したナノサイズ(粒子径：50-100 nm)、マクロサイズ(粒子径：1-4 μm)ZSM-12を用いた。反応には高圧回分式反応器を用いた。原料には、2-MN/CH₃OH混合溶液(2-MN/CH₃OH = 0.1 (mol 比))を用い、反応温度250-310℃、反応時間0-270分の条件で反応実験を行った。反応後の液は、GC-FIDを用いて分析した。

3. 結果と考察

ZSM-12の結晶サイズが2-MNのメチル化反応に及ぼす影響を検討した。反応温度310℃、反応時間90分における2-MN転化率および生成物選択率をTable1に示す。生成物は2-MNのメチル化生成物であるDMN(β,β-DMN, α,β-DMN)と2-MNの異性体である1-MNであった。一方、ZSM-12の細孔径よりも大きな分子径を有するα,α-DMNとDMNのメチル化により得られるトリメチルナフタレン(TMN)の生成は確認されなかった。結晶サイズを小さくすることで、2-MN転化率およびDMN選択率は向上した。これは結晶の微小化により、外表面積の増加、およびZSM-12細孔内における2-MNと生成物の拡散抵抗の低減によるものと考えられる。さらに、1-MNのメチル化反応では、1-MN転化率は0.7 mol%と低く、生成物の約90 mol%が2-MNであったことから、DMNの生成は2-MNのメチル化によるものと考えられる。

次に、2-MNのメチル化および異性化の反応次数を1次と仮定し、速度定数を求めた。メチル化および異性化の反応速度定数のアレニウスプロットをFig.1に示す。異性化の反応速度定数および活性化エネルギーは結晶サイズに依らずほぼ同程度の値を示した。一方、メチル化の反応速度定数および活性化エネルギーは、結晶サイズが大きくなることで共に低下した。これは、ZSM-12細孔内における2-MNや生成物の拡散が見掛けの反応速度に影響しているためと考えられる。

Table1 各触媒の反応結果

触媒	2-MN転化率 [mol%]	生成物選択率[mol%]			
		1-MN	β,β-DMN	α,β-DMN	α,α-DMN
マクロサイズ	4.1	89.9	4.5	5.6	0
ナノサイズ	6.8	69.9	13.5	16.6	0

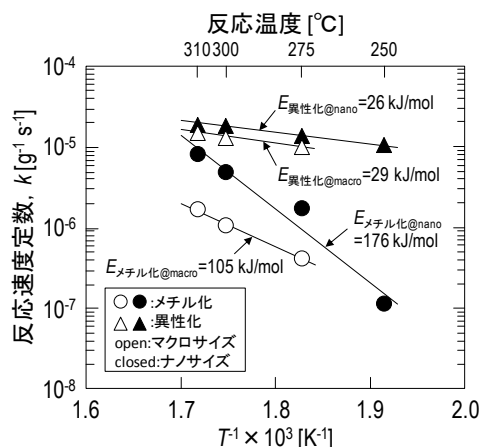


Fig.1 反応速度定数のアレニウスプロット

謝辞

本研究は、(公社)石油学会「研究助成金」の援助を受けて行われたものです。

- 1) S. Namba, *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1824 (1994)
- 2) Y. Kubota, *et al.*, *J. Mol. Catal. Chem.*, **23**, 367 (2013)

*中坂佑太 Fax : 011-706-6552

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

わたなべがく・たにぐちたいち・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

ゼオライトイオン交換サイトに働く力と化学的性質の相関

(鳥取大院工^A・鳥取大GSCセ^B) ○片田直伸^{A*}, 菅沼学史^B

1. 緒言 ゼオライトの吸着・イオン交換・触媒機能はイオン交換サイトによってもたらされる。その化学的性質は、対カチオンがHであるときにはB(ブレンステッド)酸強度で代表される。B酸強度はH型ゼオライトの固体酸としての機能を制御するだけでなく、対カチオンが他の金属である場合にもカチオン保持の能力や化学的反応性に反映されることもわかっている。B酸強度の指標としては、アンモニア脱離エネルギー($E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$: 大きいほど強酸を示すはず)やOH伸縮の波数($\nu_{\text{OH HZ}}$: 小さいほど強酸を示すはず)が提案される。我々は $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ が結晶構造やOH基の結晶学的位置によって異なることをアンモニアIRMS-TPD(赤外/質量分析-昇温脱離)法によって見出し、その理由を明らかにするため、密度汎関数理論(DFT)を用いて微細構造と酸強度の関係を研究している。既にAlO距離が短いほど $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ が大きいことを発表しており、今回は周期的境界条件を採用するなど精度を向上し計算範囲を広げるとともに、 $\nu_{\text{OH HZ}}$ の構造依存性などを調べた。

2. 方法 FAU, BEA, MFI構造をIZAデータベースから取得し、ユニットセルに1組のAlとHを持つ結晶学的に非等価なすべての酸点モデル(以下HZ)をつくり、Biovia社DMol3 Solid StateおよびPipeline PilotソフトウェアによってHCTH関数を用いて周期的境界条件で安定化構造、エネルギー、 $\nu_{\text{OH HZ}}$ を計算した。MFIでは計算途中である。同様な計算を純 SiO_2 組成のモデル(以下 SiO_2)、 NH_4 型(NH_4Z)に対しても行った。構造因子を図1の記号で示す。

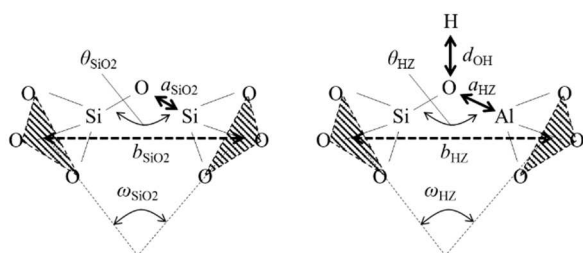


図1 純 SiO_2 組成(左)およびHZ型(右)における構造因子。bは三角形の重心間の距離、 ω は平面角。

3. 結果と考察 算出された $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ は平均的には $\text{MFI} > \text{BEA} > \text{FAU}$ となり、実測された傾向と一致した。HZ型におけるAlO距離 a_{HZ} とSiOAl角度 θ_{HZ} の間には相関がなく、これらは独立の変数と見なせることがわかった(図2左)。酸強度を示す指標と考えられる $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ と $\nu_{\text{OH HZ}}$ の間にも強い相関は見られなかった(図2右)。このことは、OH基の化学的性質が単

一の尺度で整理できないことを示唆している。

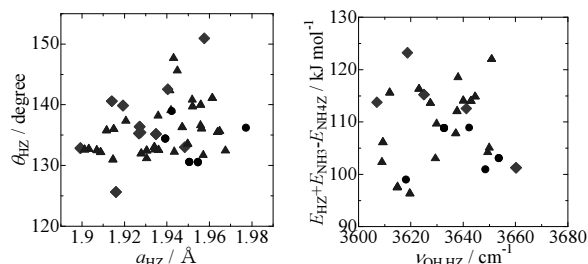


図2 FAU(●), BEA(▲), MFI(◆)における a_{HZ} と θ_{HZ} (左)および $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ と $\nu_{\text{OH HZ}}$ (右)の関係。以下、記号の意味は同じ。

a_{HZ} が小さいほど $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ が大きく(図3左上)、 $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ と θ_{HZ} の間には相関がなかった(右上)。 a_{HZ} が小さいほど $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ が大きいのは既報の通りで、計算精度向上によって相関が強くなったことから信頼度が高いと思われる。 a_{HZ} (AlO距離)が小さいほどルイス酸性のAlがOH基の電子を求引するためOHのB酸性が強められ、 $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ が大きくなると考えられる。一方 θ_{HZ} が大きいほど $\nu_{\text{OH HZ}}$ が小さく(右下)、 $\nu_{\text{OH HZ}}$ と a_{HZ} の間には相関がなかった(左下)。 θ_{HZ} (SiOAl)角度が大きいほどOH結合がs性からp性に変化し、OH結合が弱くなって $\nu_{\text{OH HZ}}$ が小さくなると考えられる。

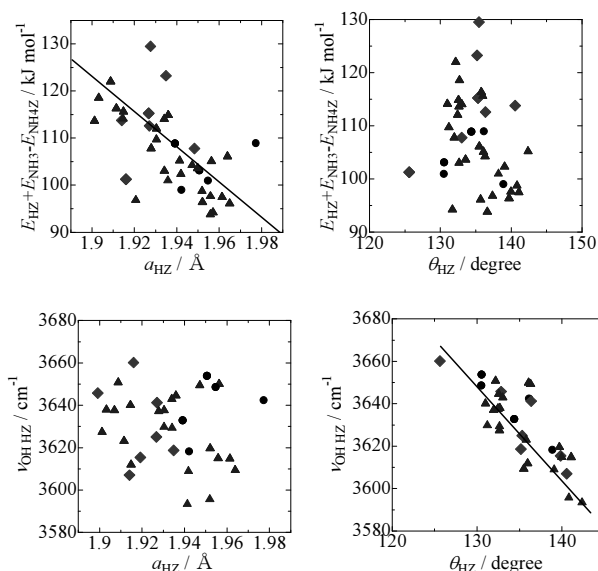


図3 $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ (上)と $\nu_{\text{OH HZ}}$ (下)の a_{HZ} (左)と θ_{HZ} (右)に対する依存性。

a_{HZ} や θ_{HZ} が結晶構造や結晶学的位置によって異なるのは、周囲から働く力が異なるためと考えられる。

その力の由来としては(1)骨格構造(2) SiO₂骨格にSiより大きなAlを導入することによる構造の変化, が挙げられる. (1)はSiO₂型とHZ型の構造因子に共通の特徴を残すはずである.

a_{HZ} (AlO距離)はSiO₂型での同じ位置の a_{SiO_2} (SiO距離)をあまり反映していなかった(図 4左上). SiO₂型ではSiO結合が固いのであまり伸び縮みせず, 骨格構造による力は結合角度で緩和されているようである. θ_{HZ} (SiOAl角度)はSiO₂型での同じ位置の θ_{SiO_2} (SiOAl角度)の傾向をある程度残していた(右上). 一方, OHから一回り遠い場所の構造を表す b (左下)と ω (右下)は, SiO₂型とHZ型で同じ傾向を示していた. 骨格構造に由来する力は b と ω で代表できると考えられる. b_{HZ} が小さいことはSiOHAlユニットが両端から圧縮されていることを示し(図 5左), ω_{HZ} が小さいことは圧縮力が片側(図中上側)に強く働いていることを示す(図 5右)と考えられる.

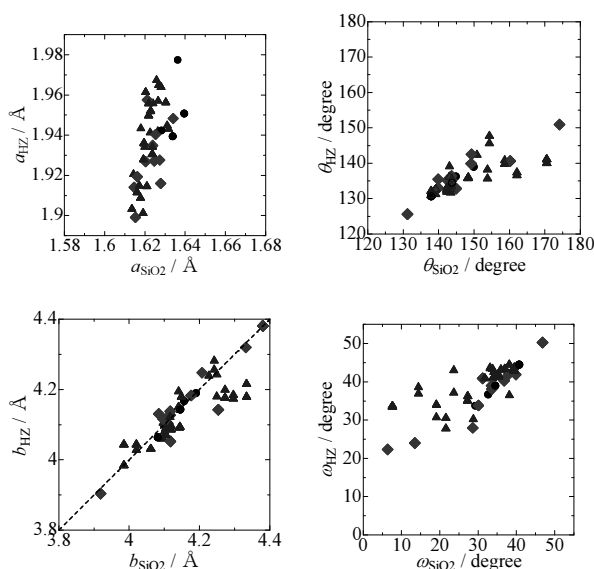


図 4 a (左上), θ (右上), b (左下), ω (右下)のSiO₂からHZへの変化.

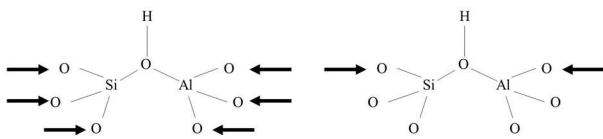


図 5 b_{HZ} (左), ω_{HZ} (右)を小さくする力の方向.

HZ型の構造因子間の相関を調べたところ, b_{HZ} が小さいほど a_{HZ} が小さく, これを反映して $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ が大きかった. ただしその相関は弱かった(図 6左上). $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ を ω_{HZ} に対してプロットしても相関は見られないが(右上) ω_{HZ} の影響は無視できず, $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ は $-95.6b_{\text{HZ}}-0.402\omega_{\text{HZ}}+517$ で表され, b_{HZ} も ω_{HZ} も小さいほど $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ が大きいことがわかった(図 7左). 一方 b_{HZ} が大きく ω_{HZ} が小さいほど θ_{HZ} が大きく, $v_{\text{OH HZ}}$ が小さかった(図 6左下・右下).

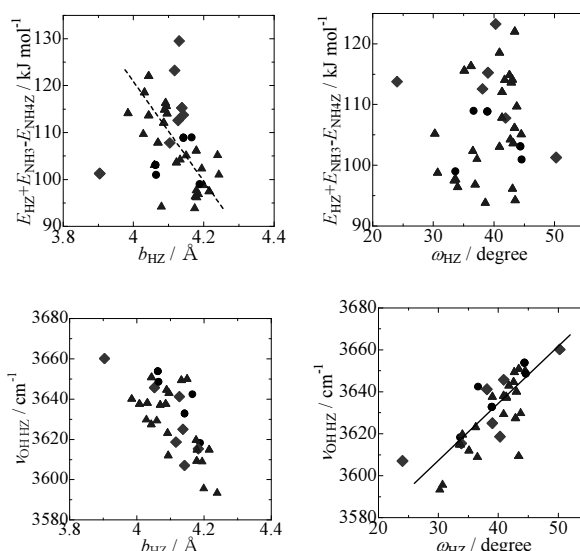


図 6 $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ (上)と $v_{\text{OH HZ}}$ (下)の b_{HZ} (左)と ω_{HZ} (右)に対する依存性.

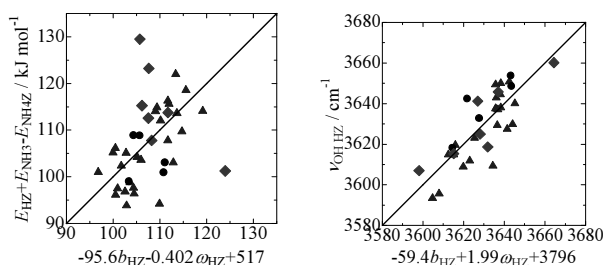


図 7 $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ (左)と $v_{\text{OH HZ}}$ (右)の $Xb_{\text{HZ}}+Y\omega_{\text{HZ}}$ 形式の合成関数に対する依存性.

ω_{SiO_2} が小さいほど b_{SiO_2} が大きい傾向があった(図 8左). 図 5 (右)の力が加わるとOHが図の下方向に移動し ω が小さく b が大きくなるためと推測される. Alを導入したHZでは相関を外れる場合が見られた. 図 5 (左)の力が加わると $b_{\text{HZ}}-\omega_{\text{HZ}}$ 相関が図 8 (右)中で左下方向に位置し $E_{\text{HZ}}+E_{\text{NH}_3}-E_{\text{NH}_4\text{Z}}$ が大きくなるが, 図 5 (右)のような力が加わる場合には図 8 (右)中で右下方向に位置し $v_{\text{OH HZ}}$ が小さくなると考えられる.

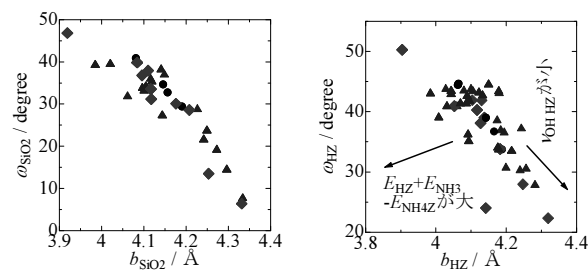


図 8 SiO₂ (左)とHZ (右)における b と ω の関係.

1) N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, M. Niwa, *J. Phys. Chem., C*, **113**, 19208(2009)

*katada@chem.tottori-u.ac.jp

かただなおのぶ, すがぬまさとし

キュリー・ポイント・パイロライザー法を用いた炭化水素の接触分解に及ぼすゼオライトとマトリックスからなる階層構造の影響の解析

(三重大院工) ○石原 篤*・二宮 将・那須弘行・橋本忠範

1. 緒言

我々はこれまでキュリー・ポイント・パイロライザー (CPP) 法を用いて、減圧軽油(VGO), 常圧残油(AR)などの重質炭素資源および油脂などのバイオマスの接触分解反応を簡便に評価できることを報告してきた¹⁻⁴⁾。本研究では炭素数 C12-C32 の個々の直鎖炭化水素の接触分解反応を, CPP 法を用いて検討し, ゼオライトとマトリックスからなる触媒の階層構造の影響を解析した。

2. 実験

ゼオライトとして β -zeolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37$)および Y-zeolite($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.6$)を用いた。階層構造を持つゼオライト触媒はマトリックス成分のシリカ源としてテトラエチルオルソシリケート(TEOS)とアルミナ源としてアルミニウムトリ-sec-ブトキシド(ASB), テンプレートおよび加水分解触媒としてリンゴ酸(MA)を用いた。これらをゾル-ゲル法によりゲル化し, 60°C で 24 時間保持した後, 600°C で 3 時間焼成した。カオリン混合触媒は, カオリン(58 wt%), アルミナゾル(16 wt%), ゼオライト(26 wt%)を用いて作製した。CPP 法の詳細は文献に記述した¹⁻⁴⁾。

3. 結果と考察

ゼオライトを 25% 含有するシリカ(MA122-0-Y, MA122-0- β)およびシリカ-アルミナ(MA122-5-Y, MA122-5- β)を用いたいずれの場合も, C12 から C32 まで炭素数を増加させることにより, ガソリン選択性および転化率が向上した。マトリックス中にアルミナを含むことによる変化は小さく, ゼオライトの種類による変化も小さかった。大きな分子量の化合物を含む混合物の VGO や AR の接触分解では, マトリックス中のアルミナ量やゼオライトの種類による影響が大きいので, 単独化合物の接触分解挙動とは異なることが分かった。これは VGO や AR の反応では反応性が高い芳香族やオレフィンが含まれるので, 触媒の反応性に違いが表れていたものと考えられる。工業触媒モデルの MAT(Kaolin)Y と MAT-(Kaolin) β の転化率やガソリン選択性は, 上記階層構造触媒と比べていずれも減少した。階層構造は多くのメソ孔を持つので, 原料の拡散が促進され反応が促進されたと考えられる。Y-zeolite 含有触媒の Olefin/Paraffin (o/p)比は β -zeolite 含有触媒より高く, Y-zeolite 含有触媒の高い水素移行能力を反映している。Y-zeolite 含有触媒の iso-/n-比は, β -zeolite 含有触媒より

高く, 高い水素移行能力により生成した分枝生成物の脱離が進行しやすいと考えられる。そのかわり β -zeolite 含有触媒では, さらに異性化と分解が進行するので多分枝/単分枝比(m/s)比が高い値を示した。Fig. 1 は β と Y-zeolite 含有触媒を用いた場合の炭化水素の転化率とガソリン収率の関係を示す。 β -zeolite 含有触媒の方が高い転化率およびガソリン収率を示した。これは β -zeolite 含有触媒の方が高い細孔容積および表面積を示すだけでなく, β -zeolite の直鎖炭化水素に対する高い反応性があるためであると考えられる。さらに β , Y 系のプロットは 1 本の直線上にのることが分かる。これは, 単独化合物の反応では, 同じ転化率でガソリン収率がゼオライトの種類に依存しないことを示している。

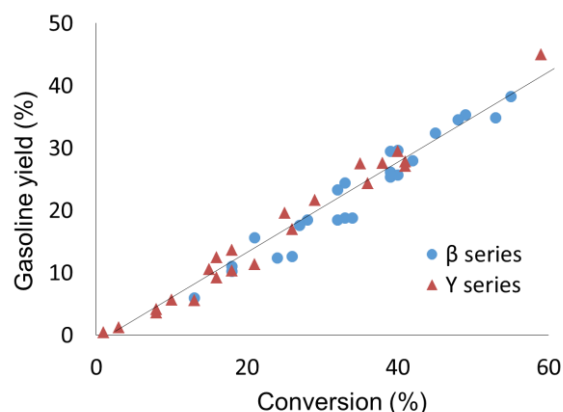


Fig. 1 Plot of conversion vs gasoline yield in cracking of C12-C32 hydrocarbons

まとめ

C12-C32 の直鎖炭化水素の接触分解を, CPP 法を用いて解析した。原料炭素数の増加に伴い, 転化率およびガソリン選択率が向上した。メソ孔を持つシリカあるいはシリカ-アルミナとゼオライトからなる階層構造触媒はメソ孔をほとんど持たないカオリン混合触媒と比べ, 高いガソリン選択性および転化率を示した。

1) A. Ishihara et al., J. Mol. Catal., A: Chem., 396 (2015) 310-318. 2) J. Jpn. Petrol. Inst., 57 (2014) 34-47. 3) Catal. Commun., 28 (2012) 163-167. 4) Fuel Process. Technol. 2016 in press.

謝辞 本研究は科研費 25289286 により行われた。

*石原 篤, ishihara@chem.mie-u.ac.jp

にのみやまさし・なすひろゆき・はしもとただのり

CHA 型アルミノシリケートを触媒とするエチレンからのプロピレン製造プロセスの開発

(三菱化学科学技術研究セ) ○原雅寛・山口正志・角野由美子・林幹夫・
原田直樹・西岡大輔・瀬戸山亨*

1. 諸言

石油化学の基礎原料であるプロピレンは、これまで主にナフサクラッカーによってエチレンと共に製造されてきた。一方、最近ではシェールガス革命に沸く北米を中心に、安価な天然ガスを利用したエタンクラッカー（エチレンを生産するが、プロピレン副生量は極めて少ない）の建設が相次いでいることから、プロピレンを目的生産する技術の重要度が増している。プロピレン製造技術としては、メタノール to オレフィン、エチレンとブテンを原料としたメタセシスやプロパン脱水素プロセスが知られている。これに対して我々は、低コストで製造できるエチレンを原料として、直接プロピレンに転換する ETP(ethylene to propylene)技術を開発している¹⁾。本発表では、ETP 触媒として開発したシリル化修飾 CHA 型アルミノシリケート(SSZ-13)の特徴と、触媒再生方法の検討及びゼオライト細孔内炭化水素成分の分析について報告する。

2. 実験

SSZ-13($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$)は、既報²⁾に基づいて合成した。シリル化修飾はトルエンを溶媒にテトラエトキシシランを用いて行った。エチレンの転化反応及び触媒再生処理は常圧固定床反応器で行った。反応は、30%エチレン/ N_2 ガスを原料とし、温度 350℃、WHSV0.36 hr^{-1} で行い、生成物はGC(TCD)で分析した。触媒の再生処理は、温度 500℃、水素濃度 100%で行った。細孔内炭化水素成分の同定は、反応後の触媒をフッ酸にて溶解し、ジクロロメタンで抽出された成分を GC-MS 分析することによって行った。

3. 結果と考察

3.1 各種ゼオライト触媒による ETP 反応

各種構造のゼオライト（全て未修飾）を用いた ETP 反応の成績を Fig. 1 に示す。SSZ-13 は、高いエチレン転化率(>80%)において、最も高いプロピレン選択率を示した。これは、CHA 型アルミノシリケートの強酸点によりエチレンの転化が促され、かつ 8 員環細孔の形状選択性が効果的に作用したためと推測される。

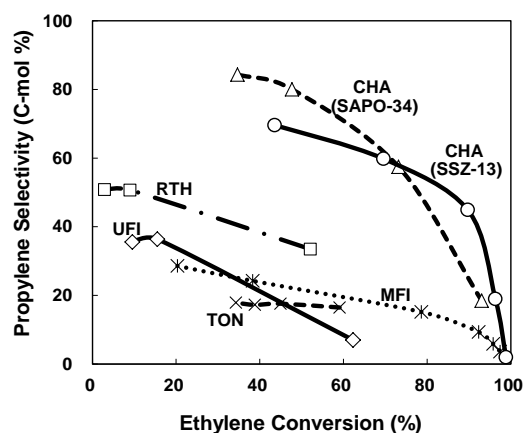


Fig. 1 Propylene selectivity in the ETP reaction on zeolites versus ethylene conversion

3.2 シリル化修飾

シリル化修飾を施した SSZ-13 による ETP 反応³⁾の結果を Fig. 2 に示す。シリル化修飾を行うことにより、炭素数 4 以上の炭化水素の副生が大幅に抑制され、エチレン転化率 85%において、プロピレン選択率は 93%に達した。これは、シリル化修飾による外表面酸量の減少に伴い、形状選択性の効かない外表面での副反応が抑制されたためと考えられる。スチーム処理や金属修飾によっても外表面酸量を低減することが可能であるが、シリル化修飾が最も効果的な修飾手法である。

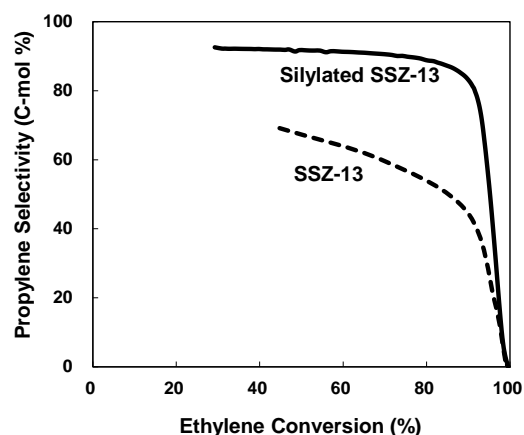


Fig. 2 Propylene selectivity versus ethylene conversion over the silylated SSZ-13

3.3 水素処理による触媒再生

本反応では、反応開始直後は主にプロパンが生成するが、細孔内に炭化水素が蓄積すると共にプロピレン選択率が向上する (Fig. 3)。一方、細孔内に炭化水素が溜まりすぎると原料の細孔内拡散が制限されることで触媒活性が低下してしまう。活性を回復させるためには触媒再生が必要となるが、細孔内炭化水素を全て除去してしまうと選択率が低下することから、細孔内炭化水素の一部だけを除去することが重要である。そのような再生方法として、空気、水蒸気、水素を用いた検討を実施したところ、空気を用いた場合には、再生後にプロピレン選択率の低下 (プロパンの増加) が観測された。一方、水蒸気や水素を用いた場合には、再生後も高いプロピレン選択率が維持された。ただし、水蒸気処理では再生時に脱アルミが進行するのに対し、水素処理では脱アルミが大幅に抑制されると共に、水蒸気処理よりも低温で触媒活性を回復できることが確認された⁴⁾。以上の結果から、触媒再生方法として水素処理を採用した。

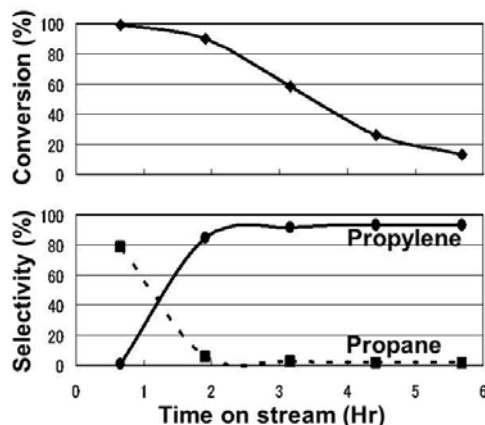


Fig. 3 Time course of the ethylene conversion, the propylene/propane selectivity

3.4 ゼオライト細孔内炭化水素の分析

反応及び水素再生のメカニズムを考察するため、反応後および再生後の触媒から回収した成分について GC-MS 分析を実施した。分析結果を Fig. 4 に示す。プロパン生成が顕著な反応初期 (1 時間後) には、アルキルナフタレンが多く (Fig. 4-A)、プロピレンが主生成物となる状態 (3 時間後) では、より嵩高いアルキル多環芳香族化合物が多いことが分かった (Fig. 4-B)。これより、ETP 反応では、アルキル芳香族化合物が中間体として機能している可能性が考えられる。また、水素再生処理を行うことで、より嵩高い多環芳香族化合物の割合が減少していることが確認された (Fig. 4-C)。水素化活性金属無しに、ゼオライトの酸点のみで、多環芳香族化合物の水素化分

解が進行していることが示唆された。これらの結果に基づいて推定した ETP 反応及び水素再生のメカニズムを Fig. 5 に示す。

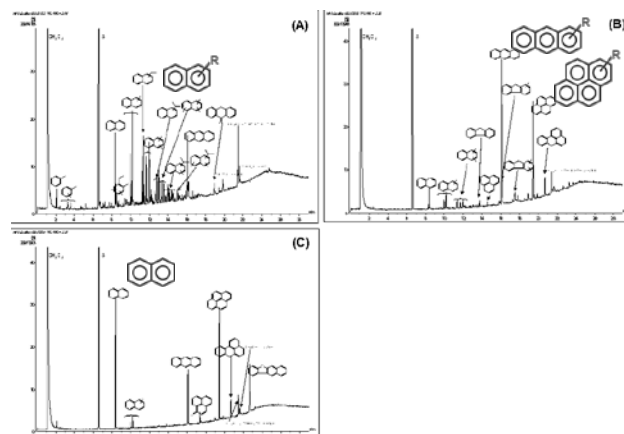


Fig. 4 GC-MS analysis of the organic species attached with SSZ-13

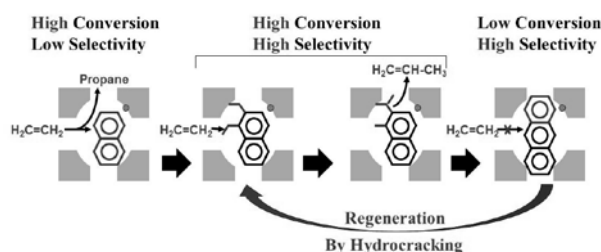


Fig. 5 Proposed mechanism of the ETP reaction and the following regeneration

3.5 触媒ライフ試験

ETP 反応及び水素再生における触媒の長期安定性を確認するため、反応-再生の繰り返しによる触媒ライフ試験を実施した。累積 6000 時間以上の評価では、大きな触媒活性低下はなく、安定したプロピレン収率で運転できることが確認された。

4. 参考文献

- 1) WO 2007/114195
- 2) US 4544538
- 3) WO 2010/128644
- 4) WO 2011/019037

*瀬戸山 亨 E-mail : 1908182@cc.m-kagaku.co.jp

FAX : 045-963-3847

はらまさひろ・やまぐちまさし・かくのゆみこ・
はやしきお・はらだなおき・にしおかだいすけ・
せとやまとおる

メソポーラスシリカ担持チタン触媒の水中ルイス酸特性

(北海道大触媒研^A・JST, さきがけ^B・東工大応セラ研^C・JST, ALCA^D)
○中島清隆^{A,B}・新宅泰^C・原亨和^{C,D}

1. 緒言

持続可能な循環型社会を確立するため、化石資源に代わる“循環可能な化学資源”の獲得が重要な課題となっている。食料と競合しない木質系バイオマスは新たな化学資源として注目されており、その構成成分である糖類は食品、医薬品の原料となるだけでなく、フルフラールや有機酸を経由しエンジニアプラスチックなど高分子の原料を含めた様々な化成品に変換することができる。我々は、酸化ニオブ、酸化チタン表面に存在する配位不飽和サイトが水溶液内でも機能するルイス酸であり、糖類の脱水・異性化反応に対して高活性を示すことを見出した [1-2]。ゼオライト骨格に導入したチタン種は、酸化チタンを構成する安定な 6 配位構造ではなく配位不飽和な 4 配位構造となるため、酸化チタンと同様にルイス酸として水溶液中で機能することが期待できる。

そこで本研究では、メソポーラスシリカ(SBA-15) [3] をシリカ担体としたチタノシリケートを合成し、水溶液内のルイス酸触媒特性を検討した。合成した試料のルイス酸触媒作用を水溶液内におけるピルブアルデヒド (Pyruvaldehyde: PVA) のヒドリド移動反応と向山アルドール反応によって評価した [3]。

2. 実験

メソポーラスチタノシリケートの合成: 2 g の SBA-15 を懸濁させたエタノール水溶液に対して、 $\text{Ti}(\text{i-pro})_4$ とアセチルアセトンの混合水溶液を 278 K にて攪拌しながらゆっくりと添加した。本研究では、Ti 源量をシリカに対して 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 mol% に設定した。チタン源を添加した溶液を 278 K で 2 時間攪拌し、濾過によって白色粉末を回収した。試料をエタノールで洗浄後、空气中、823 K、4 時間で焼成することにより担持型チタン触媒を得た。以下、合成した試料を TDMS-X% (Ti-deposited mesoporous silica, X: チタン仕込量 (mol%)) と表す。

ピルブアルデヒドのヒドリド移動反応: PVA 水溶液 (0.1 M, 2 mL) と触媒 (0.1 g) を耐圧バイアルに導入し、383 K で 3 時間攪拌した。得られた溶液を HPLC により定性・定量した。

ベンズアルデヒドの向山アルドール反応: 触媒 (0.1 g)、ベンズアルデヒド (0.4 mmol)、1-(トリメチルシリルオキシ)シクロヘキセン (0.6 mmol) および水 (3 mL) を混合し、室温で 2 時間攪拌した。反応物・生成物を、1,4-ジオキサンを内部標準とした ^1H NMR により定

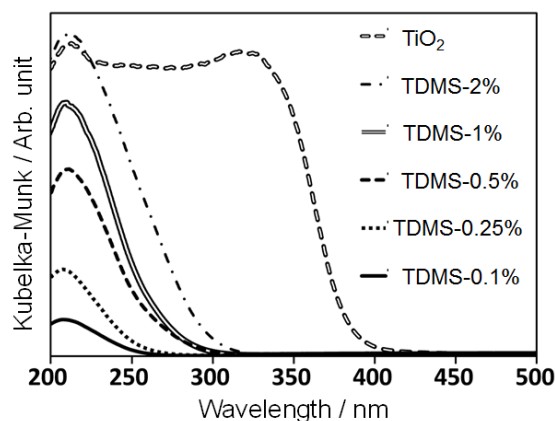


図1. メソポーラスシリカ担持チタン触媒(TDMS)の UV-Vis DRS スペクトル

性・定量した。

3. 結果および考察

図1には試料の UV-Vis DRS スペクトルを示す。チタンを導入しないシリカ担体 (SBA-15) は紫外光領域に吸収を示さないのに対し、メソポーラスチタノシリケートは 200-250 nm に吸収を示し、その吸収バンドはチタン導入量の増加と連動して増加する傾向が見られた。このシグナルは TS-1 に見られる吸収と良く一致しており、SBA-15 表面で 4 配位チタン種が形成されていることを示している。また、チタン導入量の増加に伴い、250-300 nm に弱い吸収が現れた。これは 6 配位チタン種の形成を示唆しているが、 TiO_2 に見られるような広範囲なバンド吸収 (~400 nm) ではないため、チタンはシリカ表面に高分散していると考えられる。次に、試料の細孔特性を窒素吸着及び XRD 測定により評価した。調製した試料は直径 10 nm 程度のメソ孔がハニカム状に配列した細孔構造を持ち、その表面積は 600~800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 、細孔容積は 0.8~1.0 mL g^{-1} であった。また、XRD 測定より試料は典型的なアモルファス構造体であり、酸化チタンに由来する回折ピークは見られなかった。これは UV-Vis DRS の結果と良く一致しており、導入したチタン種は高分散担持されていることを支持している。

塩基性プローブ分子である CO を用いた FTIR 測定により、試料のルイス酸性質を評価した。573 K、1 時間の脱水処理した SBA-15 では物理吸着した CO と気相 CO に由来するシグナルが確認された。同様の条件で脱水処理した TDMS-2% では、これらのシグナル

表 1. 試料のチタン含有量, ルイス酸量, および PVA のヒドリド移動活性

Catalyst	Ti content ^{*1} / mmol g ⁻¹	Lewis acid ^{*2} / mmol g ⁻¹	Yield (%)
H ₂ SO ₄	-	-	16
Sc(OTf) ₃	-	2.0	94
Bulk TiO ₂	-	0.26	50
TS-1	0.46	0.36	82
SBA-15	-	-	0
TDMS-0.1%	0.02	0.006	44
TDMS-0.25%	0.05	0.015	68
TDMS-0.5%	0.09	0.031	80
TDMS-1%	0.17	0.071	89
TDMS-2%	0.35	0.163	90

^{*1} Ti content estimated by ICP-AES, ^{*2} Lewis acid site density estimated by NH₃-TPD

に加え吸着 CO に由来するシグナル (2180-1285 cm⁻¹) が現れた. この試料はブレンステッド酸を持たないため, このシグナルはルイス酸に配位した CO のシグナルに帰属できる. 一方, 試料を室温で飽和水蒸気に接触させて表面を十分に水和した試料に対して同様の測定を行ったところ, ルイス酸に配位した CO のシグナルが確認された. このシグナルは水和した酸化チタンでも確認されており, 酸化チタン表面の配位不飽和サイトと同様, シリケート骨格表面で形成された 4 配位チタンもルイス酸として水中で機能すると考えられる.

表 1 には, 合成した試料のチタン導入量, NH₃-TPD で求めた酸量, およびヒドリド移動反応に対する触媒活性を示す. 骨格表面に導入したチタン導入量は仕込み量の増加に対応しており, 導入したチタンサイトの 30-50%程度がルイス酸として機能する. 触媒活性を比較すると, ブレンステッド酸である硫酸は低活性であるのに対し, 均一系ルイス酸錯体である Sc(OTf)₃ は高い乳酸収率を示した. よって, 本反応には水中で機能するルイス酸が有効である. 酸化チタンは高い転化率を示すが, 乳酸と同程度の副生成物が生成する. 担体であるシリカ (SBA-15) は本反応に不活性であるが, 4 配位チタンを有するメソポーラスチタノシリケートおよび TS-1 はビルブアルデヒドを乳酸へと変換することができた. 合成した試料の乳酸収率はチタン含有量 (ルイス酸量) の増加と連動しており, チタンを 1% 以上導入した試料では Sc(OTf)₃ に匹敵する高い触媒活性を示した. 以上より, シリカ骨格表面の 4 配位チタン種が水溶液内でルイス酸として機能し, ヒドリド移動反応を進行させたと考えられる.

次に, TDMS-2%を用いて水中での向山アルドール反応を検討した. Table 1 には, TDMS および比較触

媒の水中向山アルドール反応における触媒活性を示す. 均一系ルイス酸 Sc(OTf)₃ および TDMS はドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 存在下で高活性を示し, その生成物収率は 85%および 87%となった. しかし, SDS フリーの場合は疎水性基質が水中に分散しないため, これらの触媒はほとんど活性を示さない. そこで TDMS 表面に疎水性官能基を導入して TDMS の疎水性基質を導入し, その試料の触媒活性を SDS フリー条件下で検討した. 脱水処理した TDMS を, シランカップリング剤を含むトルエン溶液に加え加熱攪拌することでシリカ表面へ疎水性有機基を固定した. プロピル基修飾 TDMS は低活性であったが, より疎水性の高いドデシル基またはデカフルオロ修飾 TDMS は活性を示し, 後者の試料の生成物収率は 85%となった. この高い触媒活性は, 疎水性炭化水素鎖によってシリカ表面が疎水的環境となり, 疎水性基質の効率よい吸着が進行したことに起因している. よって, 疎水表面と水中機能ルイス酸機能を併せ持つ有機基修飾 TDMS は, SDS フリーな水中向山アルドール反応に有効な固体酸であることが示された.

表 2. 酸触媒による向山アルドール反応活性

Catalyst	Acid density / mmol g ⁻¹	Yield (%)
Sc(OTf) ₃ +SDS	2.0	83
Sc(OTf) ₃	2.0	19
TDMS-2%+SDS	0.16 ^{*1}	87
TDMS-2%	0.16 ^{*1}	7
Propyl-TDMS-2%	0.16 ^{*1}	3
Dodecyl -TDMS-2%	0.17 ^{*1}	35
Decafluoro -TDMS-2% ^{*2}	0.16 ^{*1}	85

^{*1} Lewis acid site density estimated by NH₃-TPD, ^{*2} Surface modification with CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂-SiCl₃

参考文献

- [1] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J.N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4224 (2011). [2] R. Noma, K. Nakajima, K. Kamata, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 17117-17125 (2015). [3] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 275-279 (2000).

中島 清隆,

Fax; 011-706-9136,

e-mail: nakajima@cat.hokudai.ac.jp

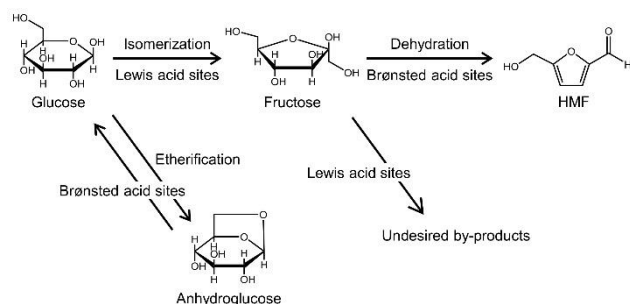
なかじま きよたか・しんたく ひろし・はら みちかず

糖類をフルフラール類に変換する*BEA 型ゼオライトの触媒性能とその解析

(東京工大資源研) ○大友亮一, 野村淳子, 辰巳敬, 横井俊之*

1. 緒言

*BEA 型ゼオライトが Glucose などの糖類を、5-hydroxymethylfurfural (HMF) などフルフラール類へ効率的に変換する固体酸触媒となることを見出した。その際、ゼオライト中の Lewis 酸点は Glucose から Fructose への異性化を促進し、Brønsted 酸点は生成した Fructose から HMF への脱水を促進する、二元機能を果たすことがわかった (Scheme 1)。ここでは、骨格内 Al 量が酸性質と触媒特性に与える影響について調べた。有機構造規定剤を用いずに合成した Beta(OF) はその高 Al な組成に由来する、Brønsted 酸点が豊富な酸性質を有しており、本反応において高い HMF 選択性を示す。また、ゼオライト中の Al 種を詳細に解析し、Glucose 異性化を促進する Lewis 酸点の構造について考察した。



Scheme 1 Conversion of glucose to HMF

2. 実験

Beta(OF)の OSDA-free 合成は既報¹⁾に従って行った。1SiO₂: 0.02Al₂O₃: 0.3Na₂O: 25H₂O の組成を有した母ゲルに 2.5 wt% の種結晶を添加し、140 °C で 24 h 水熱合成した。ろ過によって回収した固体生成物は乾燥後に NH₄ 型にイオン交換し、Beta(OF)-NH₄ を得た。これを 450–700 °C の異なる温度で焼成してプロトン型に変えた後に触媒として用いた。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。比較として、Tetraethylammonium (TEA) カチオンを用いて合成した Beta(TEA) は 500 °C で焼成して用いた²⁾。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), Beta(TEA) ゼオライトの Si/Al 比はそれぞれ 5.5, 15 であり、Beta(OF) の Al 量は Beta(TEA) と比べて著しく多かった。pyridine をプローブ分子に用いた IR 測定から算出した Beta(OF)-Cal450 の Brønsted, Lewis 酸点量はそれぞれ 0.61, 0.21 mmol/g だった (Table 1)。これらは、Beta(TEA)-Cal500 の各酸点量 0.25, 0.13 mmol/g と比べて大きく、高 Al な組成に由来する。Beta(OF)-Cal600 では、Beta(OF)-Cal450 と比べて Brønsted 酸点数が大きく減少していたが、これは高温焼成中に脱 Al、すなわち骨格内 Si-O-Al 結合の開裂が進行したためであると考えられる。Beta(OF)-Cal700 の Brønsted 酸点数はさらに減少した。一方、Lewis 酸点数は焼成温度の増加による大きな変化は見られなかった。高温で焼成したときに生じる Al 種は Lewis 酸性を示さないと考えられる。

Table 1 Acid and catalytic properties of Beta zeolites.

Catalyst	Acid sites (mmol/g)		Conv. ^a (%)	Selec. ^b (%)
	Brønsted	Lewis		
Beta(OF)-Cal450	0.61	0.21	81	65
Beta(OF)-Cal600	0.31	0.24	86	55
Beta(OF)-Cal700	0.20	0.19	80	45
Beta(TEA)-Cal500	0.25	0.13	57	36

^aConversion of glucose, ^bSelectivity to HMF.

Reaction conditions: Catalyst, 0.1 g; Glucose 0.67 mmol; Water, 4.5 ml; DMSO, 0.5 ml; THF, 15 ml, Temperature, 180 °C; Time, 3 h.

これらの触媒を用いて Glucose 転換反応を実施したところ、低転化率において Fructose が約 70% の選択率で生成していた。また、Anhydroglucose の生成もみられた。転化率が上昇すると、Fructose 収率が減少し、HMF 収率の増加が見られたことから、Fructose を中間体とする異性化と脱水が組み合わさった逐次反応によって HMF が生成していると考えられる。生成した Anhydroglucose は加水分解によって Glucose に戻

り、異性化されて消費されていくこともわかった。反応時間 3 h においては、Beta(OH)シリーズはいずれも 80% 以上の Glucose 転化率を示したのに対し、Beta(TEA)-Cal500 を用いたときには転化率 57%であった。Glucose の異性化を促進する Lewis 酸点数が少なかったことが原因として考えられる。Beta(OH)-Cal500 は HMF 選択率 65 %を示したのに対して、Beta(OH)-Cal600, -Cal700 ではそれぞれ 55, 45 %だった。Lewis 酸点は Glucose の異性化を促進する活性点であるが、同時に Fructose の副反応も促進してしまう。Brønsted 酸量の少ない触媒では異性化によって生成した Fructose の脱水が遅く、脱水に併発する副反応によって Fructose が消費され、選択率が低下したと推測される (Scheme 1)。Beta(OH)の高 Al な組成が可能にする、十分な Lewis 酸点と豊富な Brønsted 酸点の両立によって、Beta(OH)-Cal450 はすぐれた反応成績を達成した。

重水素によって標識された Glucose を用いて反応を行ったところ、生成したフルクトースは必ず分子内に重水素を含んでいた。したがって、水溶媒などから水素原子の混入が起こらない分子内ヒドリド移行メカニズムによって異性化が進行することが明らかとなった。Lewis 酸点によって分極されたカルボニル炭素に、隣接する炭素と結合した水素原子が移行することで進行すると考えられる。

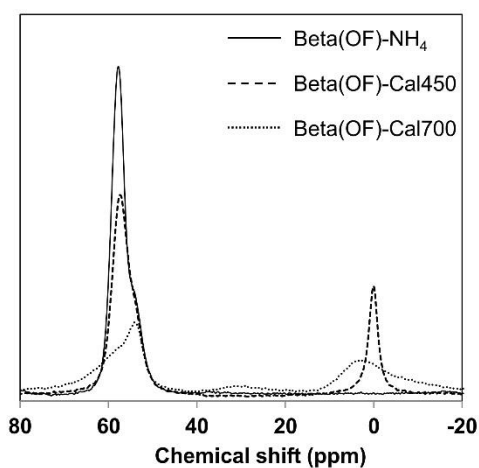


Fig. 1 ^{27}Al MAS NMR spectra of Beta(OH) zeolites.

Beta(OH)サンプルの ^{27}Al MAS NMR スペクトルを測定した (Fig. 1)。Beta(OH)- NH_4 は 55 ppm 付近に、4 配位 Al 種に帰属されるピークのみを与えた。Beta(OH)-Cal450 では、4 配位 Al 種のピークが減少し、脱 Al によって生成したと思われる 6 配位 Al 種に帰属されるシャープなピークが 0 ppm に付近観測された。Beta(OH)-Cal700 では、4 配位 Al 種に帰属されるピークがさらに減少したが、0 ppm 付近のピーク強度

は増加せず、-20 – 10 ppm 付近にブロードなピークを与えた。さらに、これらに加えて 30, 60 ppm 付近にそれぞれ 5 配位, 4 配位構造をもった骨格外 Al 種に帰属されるピークが見られた。

Beta(OH)-Cal450 の OH 領域 IR スペクトルには 3612, 3737 cm^{-1} にそれぞれ架橋水酸基、シラノール基に帰属される吸光が観察された (Fig. 2)。また、Si-O-Al 結合の一部が加水分解されて生成した Al 種が 3782 cm^{-1} に観測された。Beta(OH)-Cal600, -Cal700 では、これらに加えて 3666 cm^{-1} に骨格外 Al 種に帰属されるピークが観察された。

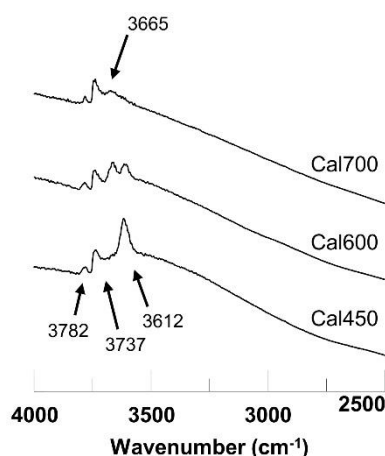


Fig. 1 ^{27}Al MAS NMR spectra of Beta(OH) zeolites.

これらの結果に基づいて、異性化を促進する Lewis 酸点の構造について考察した。Beta(OH)触媒は焼成温度にかかわらず Glucose 異性化活性を示した。高温で焼成したときに生成する Al 種は Lewis 酸性を示さず、温度増加による活性向上も見られなかった。したがって、活性な Lewis 酸点は比較的低温での焼成によっても生成すると考えられる。Beta(OH)触媒に共通して IR スペクトル中 3782 cm^{-1} に観測された、部分的に加水分解された Al 種が異性化を促進する活性点であると推測している。この Al 種は NMR 測定条件では、水が吸着し、6 配位構造をとって 0 ppm 付近のシャープなピークとして観察されたと考えられる。

4. 参考

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

横井俊之* e-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp

〇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

ゼオライト触媒を用いたソルビトールからのイソソルビドの合成

(北海道大)○横山春香・小林広和・福岡淳*

1. 諸言

地球温暖化の原因である温室効果ガスの排出を抑制する手段の一つとして、再生可能資源であるバイオマスの有効利用が注目されている¹。セルロースは天然に最も豊富に存在するバイオマスであり、様々な有用化合物に転換できる。加水分解・水素化を行うとソルビトールに変換でき²、さらにソルビトールを二分子脱水すると1,4-ソルビタンを経てイソソルビドが得られる(Fig. 1)。イソソルビドは緑内障の治療薬やプラスチック原料として利用されている有用な化合物であるが、その合成プロセスには硫酸が使用されている³。そのため、反応器の腐食や反応後における分離操作の煩雑さなどが問題となっている。そこで本研究では、腐食性がなく、再使用可能かつ分離が容易な固体酸触媒の検討を行った⁴。

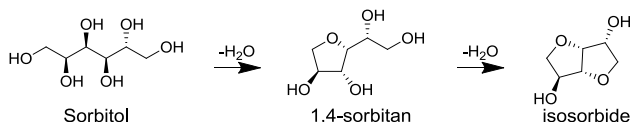


Fig. 1 Dehydration of sorbitol to isosorbide.

2. 実験

ソルビトール 182 mg とゼオライト 50 mg を 5 分間混合した後、100 mL 三口フラスコに入れた。フラスコ内を 700 hPa に減圧し、127°C で 2 時間反応を行なった。反応後、20 mL の水を加えて水溶性化合物を溶解させた。濾過により固相と液相を分離し、液相を HPLC で分析した。

3. 結果・考察

各種ゼオライトを用いて脱水反応を行なった結果を Fig. 2 に示す。触媒を使用しない場合ではソルビトールの脱水反応は起こらなかった。Si/Al 比 40~50 の構造の異なる 4 種類のゼオライトを用いると、H-Beta(50)は高い選択性と活性を示し、H-USY(40)、H-ZSM-5(45)、H-MOR(45)と比較してイソソルビドを高収率(72%)で与えた。ベータゼオライトが高活性を示したのはソルビトールより大きな細孔径と拡散しやすい三次元構造を持つためであると考えられる。また、高選択率を与えたのは副反応を起こしやすいスーパーケージを持たないためであると推測される。

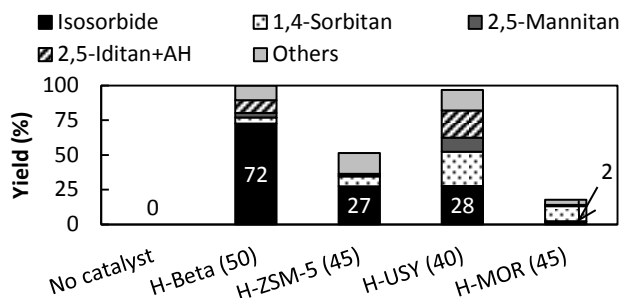


Fig. 2 Dehydration of sorbitol by zeolite catalysts.

次に Si/Al 比が異なるベータゼオライトを用いてソルビトールの脱水反応を行い、反応時間 1 時間での各種ベータゼオライトの活性を比較した。その結果、イソソルビド収率は Si/Al=75 で最大値を取る火山型の相関を示した(Fig. 3)。これは、本反応では酸点と疎水性の両立が必要であることを示唆している。最も高活性を示した H-Beta(75)は 127°C、2 時間の反応でイソソルビド収率 76% を与えた。さらに、三回繰り返し使用しても収率 70% 以上を保つことから再使用可能であり、硫酸を代替する触媒として期待できる。

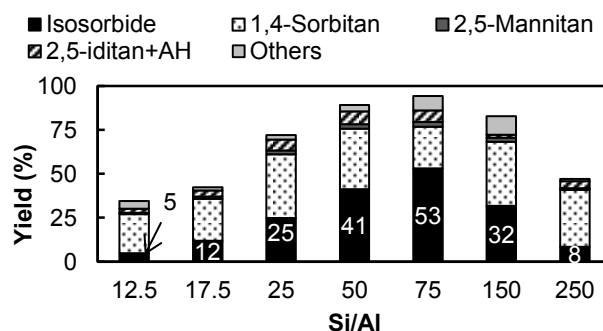


Fig.3 Effect of Si/Al ratio of H-Beta on isosorbide yield.

- 1) P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1827 (2012)
- 2) A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5161 (2006).
- 3) M. A. Andrews, K. K. Bhatla, P. J. Fagan, *US pat.*, 6 689 892 (2004).
- 4) H. Kobayashi, H. Yokoyama, B. Feng, A. Fukuoka, *Green Chem.*, **17**, 2752 (2015)

福岡淳 E-mail: fukuoka@cat.hokudai.ac.jp

Fax: 011-706-9139

よこやまはるか・こばやしひろかず・ふくおかあつし

ハイシリカゼオライトを用いたソルビトール脱水反応

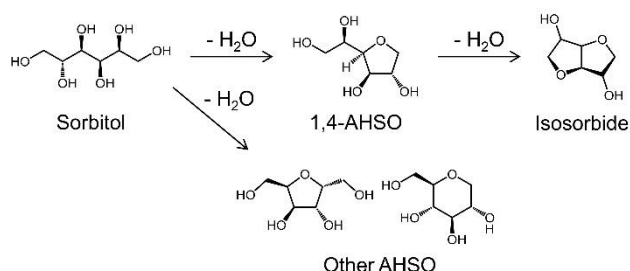
(東京工大資源研) ○大友亮一, 野村淳子, 辰巳敬, 横井俊之*

1. 緒言

ソルビトールに代表される糖アルコールは、バイオマス由来のプラットフォーム分子として期待されている物質であり、その効率的な合成と誘導体化が望まれている。

我々はソルビトールの脱水による誘導体化に着目した。ソルビトールの分子内エーテル化にともなう脱水によってモノアンヒドロソルビトール (AHSO) が生成する (Scheme 1)。AHSO 異性体のうち、1,4-AHSO のエーテル化がさらに進行するとイソソルビドが生成する。

今回、構造、組成の異なるさまざまなゼオライトを固体酸触媒として用いたソルビトールの脱水反応を行い、ゼオライトの物理化学的特性が触媒性能に及ぼす影響を調べた。



Scheme 1 ソルビトールの脱水反応

2. 実験

市販品、または触媒学会参照触媒部会から提供されたゼオライトを 550°C で 8 時間焼成した後に触媒として用いた。各サンプルはその Si/Al 比とともに表記する。

触媒反応は、テフロン内筒を備えたオートクレーブを用いて行った。ソルビトール水溶液に所定量の触媒粉末を加え、攪拌しながら加熱して行った。水溶液中の原料・生成物は Ca^{2+} 型イオン交換カラムを装着した HPLC によって分析した。

3. 結果と考察

Figure 1 に構造、組成の異なるさまざまなゼオライトを用いたソルビトール脱水反応の結果を示す。beta が良好な触媒性能を示し、中でも beta(75) が最も高い性能を示した。ソルビトール転化率 73%、1,4-AHSO 収率 38%、イソソルビド収率 22% であった。

ゼオライトの骨格構造を比較すると、beta > mordenite > ZSM-5 > Y (USY) の順となった。細孔径、

細孔次元数が大きくなると、ソルビトールと生成物の拡散が促進され、反応成績が向上したと考えられる。

どの構造においても、高シリカな組成を有したゼオライトが、酸量が少ないにもかかわらず高い触媒活性を示した。触媒表面の疎水性が重要であると考えられる。従来、触媒表面との疎水的な相互作用によって、水中で親油性物質の吸着が促され、その反応における良好な触媒性能につながるといった例はあるが、ソルビトールはそれに該当しない。今回、表面疎水性が効果的であった理由は、高シリカな組成を有した骨格は溶媒である水分子との相互作用が弱く、酸点周辺に吸着した水分子による反応への障害が小さくなり、本来の触媒活性を発揮しやすかったと推測している。

USY 型ゼオライトは大きな 3 次元細孔と高シリカな組成を有しているにもかかわらず、その触媒性能は低調であった。反応後に回収した USY(30) の X 線回折を測定すると、ハローピークのみが検出された。反応中に構造が崩壊し、期待されるような触媒活性を示さなかったと考えられる。

このように、大きな細孔径、多次元細孔構造、高シリカな組成、水熱安定性によって触媒性能が決定されることが明らかとなった。

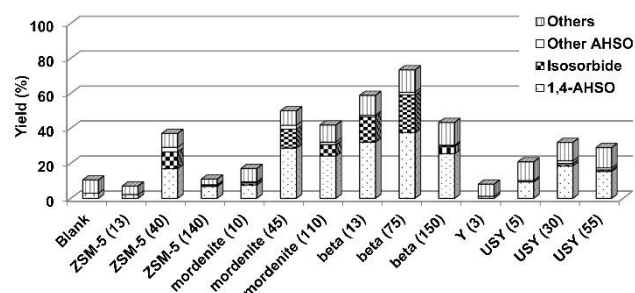


Figure 1 さまざまなゼオライトを用いたソルビトールの脱水反応

Reaction conditions: Catalyst, 0.5 g, Sorbitol, 7.5 mmol; Water, 15 ml; Temperature, 473 K; Time, 2 h.

4. 参考

R. Otomo *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.* 505 (2015) 28-35.

横井俊之* e-mail: yokoi@cat.res.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

スルホ基を導入した Zr-MOF 触媒による バイオマス資源からの γ -バレロラクトン合成

(大阪大院工^A・京都大触媒電池^B) ○寒河裕人^A・桑原泰隆^{A,B}・山下弘巳^{A,B*}

1. 緒言

近年、再生可能資源であるバイオマスからの有用化成品の合成が注目されている。セルロースをアルコール中で分解することによって得られるレブリン酸エステルは、アルコールを水素ドナーに利用した水素化及び逐次的分子内脱アルコール反応によりモノマー原料や燃料添加剤として付加価値の高い γ -バレロラクトン(GVL)へと転換される。^{1,2)} 本研究ではジルコニウムとスルホ基を持つリガンドから成る金属有機構造体(MOF)を合成し、レブリン酸エステルからの GVL 合成に用いた。MOF に組み込まれた Zr 種とスルホ基がそれぞれ Lewis 酸点、Brønsted 酸点として機能し、これら 2 つの協奏的な触媒作用により効率的に GVL を合成することを狙いとした。また、フルフラールを出発原料とした GVL の直接合成も試みた。

2. 実験

触媒は、所定量の ZrCl_4 、スルホテレフタル酸ナトリウム、テレフタル酸を DMF と酢酸の混合溶媒に溶解させ、413 K で水熱合成することにより調製した。³⁾ 2 種類のリガンドの混合比を調節することでスルホ基含有量を変化させた試料を調製した。キャラクタリゼーションは XRD、窒素吸脱着測定、SEM、FT-IR により行った。触媒反応は、所定量の触媒、レブリン酸エステル (またはフルフラール)、アルコールをオートクレーブ容器に封入し、 N_2 0.5 MPa 下、413 K で攪拌して行った。生成物の分析は FID-GC を用いて行った。

3. 結果と考察

XRD 測定では、スルホ基の導入量増加に伴ってピークの強度が低下しており、スルホ基の導入により MOF の結晶性が低下することが示唆された。窒素吸脱着測定の結果、スルホ基導入量の増加にしたがって表面積が低下しているものの、高い表面積と細孔容積を保っていることから、細孔構造が維持されていることが分かった。

2-BuOH を水素ドナーとしたメチルレブリン酸からの GVL 合成反応結果を Table 1 に示す。Zr-MOF(Entry 1)は高い活性を示した一方で、Al-MOF や Cr-MOF(Entry 7,8)はほとんど活性を示さなかったことから、MOF 構造内に含まれる Zr がアルコールを水素ドナーとした MPV 反応の活性点として機能することが確認された。また、Zr-MOF は ZrO_2 (Entry 9)に比べ高活性であったこと

から、MOF 構造内に組み込まれた高分散な Zr 種が活性向上に寄与しているものと示唆された。さらに、スルホ基の導入量を 60 mol% まで増加させることにより、脱アルコール反応が促進され、9 h で 80 % の GVL 収率を達成した(Entry 4)。

2-BuOH 以外に同じ 2 級アルコールである 2-PrOH も水素ドナーとして機能した。また、エチルレブリン酸やブチルレブリン酸、レブリン酸を原料としても GVL が同様に得られた。さらに、フルフラールを出発原料とした GVL 直接合成も試みた。

Table 1 γ -valerolacton (GVL) synthesis from methyl levulinate using Zr-MOF catalysts^a

methyl levulinate (ML) + 2-BuOH $\xrightarrow{\text{cat.}}$ γ -valerolactone (GVL) + acetone + MeOH

Entry	Catalyst	S_{BET} (m^2/g)	Conv. (%)	GVL Yield (%)
1	Zr-MOF	1146	70	36
2	Zr-MOF(S_{20})	1126	77	44
3	Zr-MOF(S_{40})	787	96	63
4	Zr-MOF(S_{60})	502	98	80
5	Zr-MOF(S_{80})	138	93	74
6	Zr-MOF(S_{100})	14.3	87	70
7	Al-MOF	1583	no reaction	
8	Cr-MOF	1506	6.4	< 0.1
9	ZrO_2	14	13	6.1

^a catalyst (100 mg), methyl levulinate (1 mmol), 2-BuOH (5 ml), in N_2 (0.5 MPa), 413 K, 9 h.

参考文献

- 1) Y. Kuwahara, W. Kaburagi, T. Fujitani, *RSC Adv.*, **4**, 45848 (2014)
- 2) Y. Kuwahara, W. Kaburagi, T. Fujitani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 1252 (2014)
- 3) M. L. Foo, S. Horike, T. Fukushima, Y. Hijikata, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, **41**, 13791 (2012)

*山下弘巳 Fax&Tel: 06-6879-7457

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

かんこうひろと・くわはらやすたか・やましたひろみ

金属担持ゼオライトを触媒とするグリセロールの脱水酸化反応

(鳥取大院工^A・鳥取大G S Cセ^B) ○久住拓也^A・菅沼学史^{B*}・片田直伸^A

1. 緒言 近年バイオディーゼル(BD)などの製造過程で大量のグリセロールが副生している. さらに BD の生産量は増加傾向にあり, 今後もその生産量が増加すると予想される. グリセロールの利用方法として高吸水性ポリマーなどの原料であるアクリル酸への変換が考えられる. このプロセスはグリセロールからアクロレインへの脱水を介したアクリル酸への酸化で構成される. 脱水反応はゼオライトなどの酸触媒で促進され¹⁾, 酸化反応では MoV 酸化物を用いることで選択的にアクリル酸が生成されることが報告されている²⁾. 本研究では両反応(脱水酸化反応)を促進する二機能性触媒を見出し, グリセロールからアクリル酸を一段で合成することを試みた.

2. 実験 脱水反応では酸型ゼオライト, 脱水酸化反応では Mo と V を SiO₂, NH₄-MFI に含浸担持した後 (Mo/V = 3.5, [Mo] = 1.5 mol kg⁻¹), 空气中 300 °C で 3 h 焼成した触媒を用いた. 脱水反応は 0.1 g の触媒を内径 10 mm の反応器に充填し常圧の 30 cm³ min⁻¹ N₂+O₂ (O₂: 21 mol%)流通下, 500 °C, 1 h で前処理を行った後, 350 °C で行った. 原料として 30 wt.% グリセロール水溶液を 1.5 g h⁻¹ で供給し, キャリアガスに 30 cm³ min⁻¹ N₂を用いた. 脱水酸化反応は 0.45 g の触媒を用い, 前述とほぼ同様の条件で反応を行った. ただし触媒を 1 g のガラスビーズで希釈し, 前処理を行わず, 反応中 N₂+O₂ (O₂: 21 mol%)を流通させた. 1 h 毎に氷温で出口物質を回収し, FID-GC (水素炎イオン化検出器-ガスクロマトグラフ)で分析した. ガス成分もオンライン FID-GC により分析した.

3. 結果と考察 脱水反応において MFI は比較的高いグリセロール転化率とアクロレイン選択率を示した(図 1). したがって脱水過程に適した触媒は MFI であると考え, 後述する脱水酸化反応での酸触媒として MFI を用いた. 図 2 に脱水酸化反応におけるシリカおよび MFI 担持 MoV 種(図中右にゆくほど担体中に含まれる Al 濃度が多い)を用いた時の生成物分布を示した. 担体中の Al 濃度が多いとアルデヒド(アクロレインとアセトアルデヒド)選択率が増加した. 一方 Al 濃度が少ないと FID で検出されない成分が多かったことから CO₂ へ完全酸化が進行する傾向にあると推測される. Si/Al₂ = 90 の MFI を担体とした時にアクリル酸選択率が最も高かった. 脱水酸化反応を

円滑に進行させるためには担体中に適切な濃度の Al が存在する必要があると思われる.

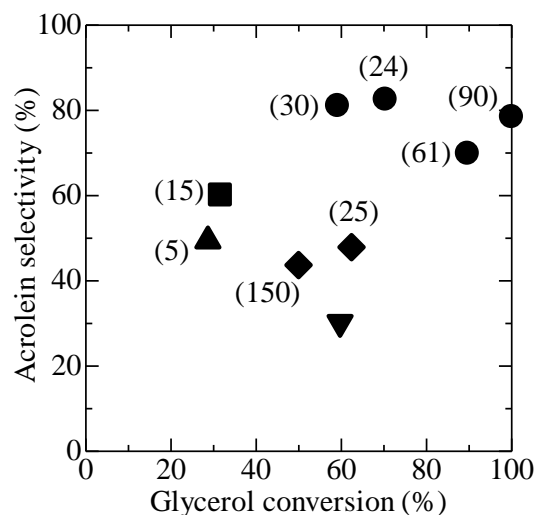


図 1 H 型の MFI (●), *BEA (◆), MOR (■), Y (▲), USY (▼) を触媒としたグリセロール脱水反応における流通開始 1 h 後のグリセロール転化率とアクロレイン選択率. ()内の数字は Si/Al₂ 比を示す.

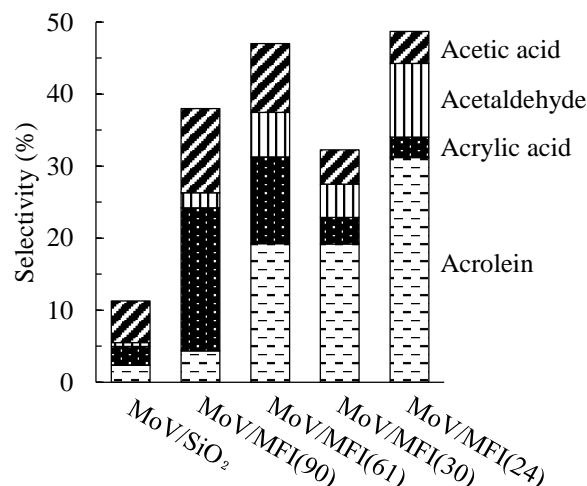


図 2 グリセロール脱水酸化反応における流通開始 3 h 後の生成物選択率. グリセロール転化率はすべて 100%. ()内の数字は Si/Al₂ 比を示す.

1) Y. Du, N. Cui, Q. Yu, C. Li, Q. Cui, *Appl. Catal. A: Gen.*, **429**, 9 (2012)

2) J. Tichy, *Appl. Catal. A: Gen.*, **157**, 363 (1997)

*菅沼学史, suganuma@chem.tottori-u.ac.jp

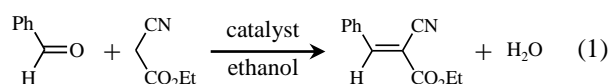
ひさずみたくや, すがぬまさとし, かただなおのぶ

Na⁺/EMT 型ゼオライトおよびその前駆体の 高温加熱処理による触媒活性の向上

(横浜国大院工) ○櫻井宏樹・岡村冨・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

最近, EMT 型ゼオライトのナノ粒子の室温合成が報告された^{1,2)}. 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³⁻⁶⁾. 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. 本研究では, EMT 型ゼオライトナノ粒子およびその前駆体の加熱処理体を触媒とした反応を実施し, また MAS NMR, Raman, IR などの手法を用いた触媒のキャラクタリゼーションを行った.



2. 実験

EMT 型ゼオライトナノ粒子およびその前駆体の調製手順を以下に示す. 原料組成が 1.0 SiO₂-3.58 Na₂O-0.190 Al₂O₃-46.60 H₂O となるように, NaAlO₂, H₂O, NaOH, Na₂SiO₃, を混合し, 30°C で静置加温した. 加温時間は 6 h と 18 h の二種類とした. 所定時間後に遠心分離, 乾燥を行い Nano-EMT_P(6h) [P: Precursor] および Nano-EMT(18h)を得た. 回収後, 700°C のマッフル炉で加熱処理を行った. サンプルの Si/Al, Na/Al は ICP より定量し算出した. 反応は, ベンズアルデヒド (1.25 mmol) とシアノ酢酸エチル (1.375 mmol) のエタノール (2.5 mL) 溶液に, 調製した触媒 (30 mg) を懸濁させて行った. 反応後, 反応液を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

Nano-EMT_P(6h), Nano-EMT(18h)およびそれらの加熱処理体の XRD パターンを Fig. 1 に示す. Nano-EMT(18h)では EMT 型ゼオライト由来のピークが確認でき, Nano-EMT_P(6h)はアモルファスであった. Nano-EMT(18h)は, 700 °C の加熱処理で構造が崩壊することがわかった. また Nano-EMT_P(6h)では, 29° 付近のブロードなピークが加熱処理により低角側へシフトした.

Knoevenagel 縮合の反応結果を Table 1 に示す. Nano-EMT_P(6h), Nano-EMT(18h)いずれの場合も加熱処理前より処理後のサンプルを触媒とした反応で高い収率が得られた.

Nano-EMT_P(6h), Nano-EMT(18h)およびそれらの加熱処理体の ²⁷Al DEMAS NMR スペクトルを Fig. 2 に示す. 全てのサンプルにおいて四配位 Al 由来のピークのみが観測された. またいずれにおいても, 加熱

処理後に高磁場側にピークがシフトすることが確認できた. この結果は, 加熱処理により Al の配位環境が変わったことを示しており, 触媒の活性点として作用する Al 近傍の性質が変化して活性向上に寄与している可能性が示唆された.

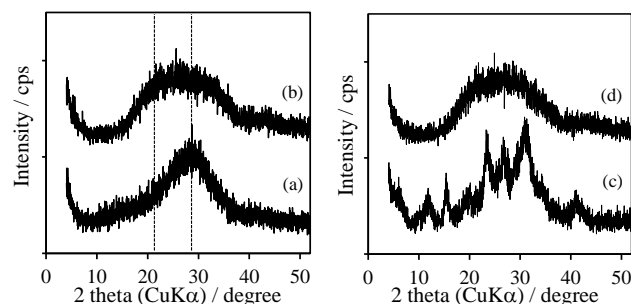


Fig.1 XRD patterns of (a) Nano-EMT_P(6h), (b) Nano-EMT_P(6h) (thermally treated), (c) Nano-EMT(18h), (d) Nano-EMT(18h) (thermally treated).

Table 1 Catalytic performance of Nano-EMT_P(6h), Nano-EMT(18h) and their thermally treated samples

Catalyst	Thermal treatment temperature (°C)	Solid phase	Si/Al	Na/Al	Yield (%)
Nano-EMT_P(6h)	—	amorphous	1.1	0.93	62
	700	amorphous			87
Nano-EMT(18h)	—	EMT	1.0	0.79	58
	700	amorphous			73

Reaction conditions: temperature, 50°C; time, 60 min; catalyst, 30 mg; benzaldehyde, 1.25 mmol; ethyl cyanoacetate, 1.375 mmol; EtOH, 2.5 mL.

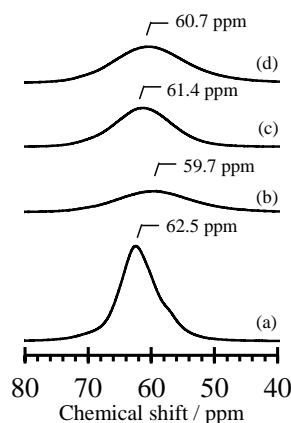


Fig. 2 ²⁷Al DEMAS NMR spectra of (a) Nano-EMT(18h), (b) Nano-EMT(18h) (thermally treated), (c) Nano-EMT_P(6h), (d) Nano-EMT_P(6h) (thermally treated).

- 1) E. Ng *et al.*, *Science*, **335**, 70-73 (2012)
- 2) E. Ng *et al.*, *Chem. Mater.*, **24**, 4758-4765 (2012)
- 3) S. Inagaki *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 2333-2341 (2014)
- 4) 稲垣ら, 第 29 回ゼオライト研究発表会予稿, B3 (2013)
- 5) 岡村ら, 第 29 回ゼオライト研究発表会予稿, B4 (2013)
- 6) 岡村ら, 第 30 回ゼオライト研究発表会予稿, B4 (2014)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

さくらい ひろき, おかむら さえ, いながき さとし, くぼた よしひろ

粒子複合化装置を利用したセリア被覆 ZSM-5 ゼオライト触媒の調製

(横浜国大院工) ○林俊祐・山田愛美・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と、目的生成物の収率が低下し、さらに炭素析出により触媒活性が低下してしまう。この解決策として、硝酸処理¹⁾や La, Ce などの含浸担持²⁾などのケミカル処理による外表面酸点の除去・被覆が提案されている。また最近、我々は粒子複合化装置を用いたメカノケミカル処理により ZSM-5 粒子の外表面をわずかに非晶質化すると、トルエンのアルキル化でパラキシレンの選択率が向上することを報告した³⁾。粒子複合化装置は異種の粒子を複合化できるのが特徴であり、ZSM-5 粒子の表面に別の微粒子を複合化することによっても外表面酸点を不活性化できると考えられる。本研究では、粒子複合化装置を用いて ZSM-5 粒子を CeO₂ 微粒子で被覆することを試みた。

2. 実験

CeO₂ (JRC-CEO-4) をビーズミルにより解砕し、水中に分散させた懸濁液を得た。続いてその液に H⁺型 ZSM-5 (JGC) を加え、ZSM-5 に対して CeO₂ が 10 wt% となるように混合した。80°C で蒸発乾固させた後、得られた粉末を粒子複合化装置 NOB-MINI (ホソカワミクロン) に投入し、回転数 9000 rpm で 10 min 複合化処理を行った。さらに 10 wt% ずつ CeO₂ を追加して処理を繰り返し、CeO₂ を 10, 20, 30, 40 wt% 複合化した ZSM-5 を調製した (method A)。CeO₂ をビーズミル解砕せずに直接複合化に用いた実験も行った。粒子複合化装置内に ZSM-5 と CeO₂ を投入し 1000 rpm で 5 min 混合した後、9000 rpm で 10 min 複合化処理を行った。こちらも 10 wt% ずつ CeO₂ を追加して処理を繰り返し、CeO₂ を 10, 20, 30, 40, 50 wt% 複合化した ZSM-5 を調製した (method B)。調製した触媒について粉末 XRD 測定、FE-SEM、N₂ 吸脱着測定などのキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果と考察

Method A で調製したサンプルの XRD パターンおよび SEM 像を Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。Fig. 1 の (c)-(f) の XRD パターンより、複合化処理を重ねても ZSM-5 の結晶構造は保たれたことがわかった。未処理の CeO₂ 微粒子は凝集体であるが、ビーズミル解砕後、一連の処理工程を経てもほとんど再凝集することなく ZSM-5 表面を CeO₂ 微粒子で被覆することができた。また、断面観察の結果から CeO₂-40 wt% 時の CeO₂ 層の厚さは数十 nm 程度となることがわかった (Fig. 2(d))。Method B で調製したものも method

A 同様の粒子が観察されたことより、1000 rpm での処理中に CeO₂ の凝集体が解砕された、あるいは 9000 rpm での処理中に凝集体が解砕されつつ複合化が進行したとも考えられる。

本研究は CREST の支援を受けて実施しました。また、本研究にあたり遠藤明博士 (産総研)、脇原徹准教授 (東大) にご協力頂きました。

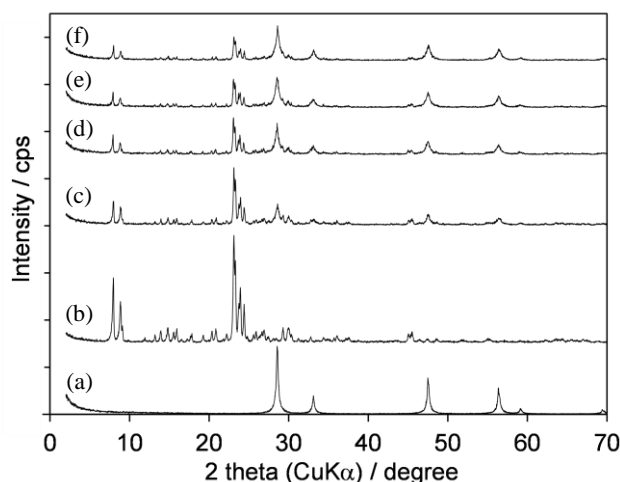


Fig. 1 XRD patterns of (a) CeO₂, (b) ZSM-5, (c) CeO₂-10 wt%/ZSM-5, (d) CeO₂-20 wt%/ZSM-5, (e) CeO₂-30 wt%/ZSM-5, (f) CeO₂-40 wt%/ZSM-5. (c)-(d) are prepared by method A.

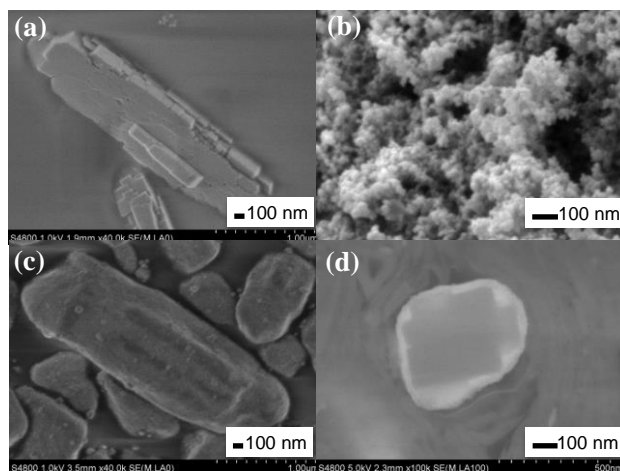


Fig. 2 SEM images of (a) ZSM-5, (b) CeO₂, (c) CeO₂-40 wt%/ZSM-5 and (d) cross section of CeO₂-40 wt%/ZSM-5, prepared by method A. (a)-(c) : SE images, (d) : BSE image.

- 1) S. Inagaki *et al.*, *ACS Catal.*, **3**, 74 (2013)
- 2) Y. Sugi *et al.*, *Appl. Catal. A : Gen.*, **299**, 157 (2006)
- 3) S. Inagaki *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 4488 (2015)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

はやし しゅんすけ, やまだ なるみ, いながき さとし, くぼた よしひろ

ゼオライトベータへのモリブデンの固定化と液相酸化反応への応用

(早大先進理工^A・早大理工総研^B)松方正彦^{A,B,*}・鎌田風太^A・風間洋佑^A

1. 緒言

有機過酸によるオレフィン酸化反応において遷移金属を用いた触媒の中でもモリブデン触媒は特に高い触媒活性を示しており、酸化剤の有効利用率も高いことが報告されている。しかし、モリブデンの液相への溶出が沈殿、腐食の原因となり、不均一系触媒の開発が望まれている。

本研究では酸化反応に対して不均一系触媒として機能するモリブデン触媒の開発を目的とした。酸化反応として *tert*-ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)によるシクロヘキセンのエポキシ化反応を用いた。また、触媒の再利用試験を行い触媒活性やモリブデンの溶出挙動について検討した。

2. 実験

コロイダルシリカ、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 NH_4F 、TEAOH を原料とし、ゲル組成が $\text{Si} / \text{B} = 15$ 、 $\text{F-1} / \text{Si} = 0.40$ 、 $\text{TEA}^+ / \text{Si} = 0.50$ となるように DGC 法により合成した。また、焼成によりテンプレート除去して B-BEA を調製した。次に脱ホウ素を目的として 0.1 M HCl 溶液により処理し、B-BEA-HCl を調製した。さらに He 流通下において 100℃ で 1.0 h CVD 処理を行い、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を吸着させた。Air 流通下において 400℃ 加熱処理を行って Mo-BEA を調製した。キャラクタリゼーションには XRD、ICP および UV-vis を用いた。

シクロヘキセンのエポキシ化反応を用いて Mo-BEA の触媒性能について評価した。触媒 0.45 g、溶媒のモノクロロベンゼン 90 g、基質のシクロヘキセン 40 mmol を混合して 50℃ で 15 min 攪拌した後に、酸化剤の TBHP 20 mmol を加えて 3.0 h 反応させた。反応溶液を冷却後、内標準物質の 1-ブタノール 8 mmol を加えて GC-FID により分析した。また、触媒を回収し、120℃ で 1.0 h 乾燥した後、マッフル炉を用いて 500℃、3.0 h で有機物を除去した上で、触媒を再利用して反応を計 8 回繰り返した。

3. 結果および考察

XRD により BEA 型ゼオライトが生成した。また、塩酸処理後およびモリブデン導入後も BEA 型構造は維持された。ゲル組成 $\text{Si} / \text{B} = 15$ で調製した B-BEA に対してモリブデンを導入すると $\text{Mo} / \text{Si} = 50.8 \times 10^{-3}$ であり、1 ユニットセルあたり約 3.2 個のモリブデンが存在した。また、UV-vis 測定によりモリブデンは四面体配位と八面体配位でそれぞれ存在していることが明らかになった。

この Mo-BEA を触媒として反応時間 3.0 h のシクロヘキセンのエポキシ化反応を行った。また、反応後の触媒を濾過により回収し、同様に反応を繰り返すことで触媒の

再利用反応試験を計 8 回行った。3.0 h 反応後にはシクロヘキセン転化率 45.6%、シクロヘキセンオキシド収率 44% を示した。また、触媒を再利用して反応試験を 8 回繰り返しても、シクロヘキセンの転化率は比較的に高活性を維持していることが明らかになった(Fig. 1)。

また、ICP 測定により回収した触媒の Mo / Si 比を測定し、各触媒再利用試験に伴う液相へのモリブデンの溶出挙動を検討した(Fig. 2)。すると、反応を 6 回繰り返すことで Mo / Si 比は 50.8×10^{-3} から 16.7×10^{-3} に減少したが、反応を 7 回から 8 回繰り返すことで Mo / Si 比は 15.9×10^{-3} 付近を示し、反応によるモリブデンの溶出が抑制されていることが明らかになった。さらに、溶出したモリブデン種は活性をもたないことが分かった。

以上の結果によりシクロヘキセンのエポキシ化反応に対して調製した Mo-BEA は不均一系触媒として機能することが示唆された。

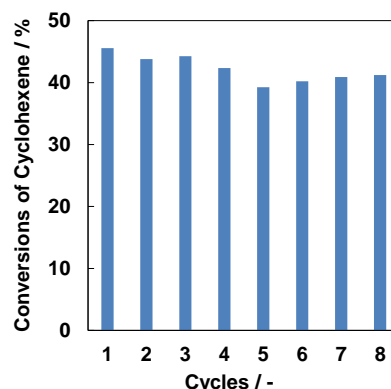


Figure 1 Catalytic activities of Mo-BEA with repeated use.

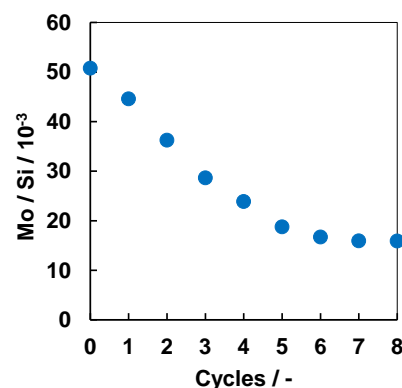


Figure 2 Leaching behavior of molybdenum.

1) J.P.M. Niederer, Appl. Catal., A, 229 (2002) 51-64.

*松方正彦(E-mail: mmatsu@waseda.jp)

まつかたまさひこ・〇かまたふうた・かざまようすけ

金属イオン担持ゼオライトを用いた新規 NO 直接分解反応システム

(東大院工^A・東大生研^B・産総研^C・京大触媒電池^D) ○原田梢平^A・大西武士^B・西岡将輝^C・小倉 賢^{*B, D}

1. 緒言

高い燃焼効率をもつクリーンディーゼル車が欧州を中心に普及している。排気ガス対策として理想的な窒素酸化物(NO_x)浄化法は、触媒による NO 直接分解であるが、いまだ実用化に十分な性能をもつ触媒が見いだされず、尿素 SCR が主流となっている。我々はこれまでに、金属担持ゼオライトを用い、低温で熱力学的に有利な吸着を利用し、高温になって触媒反応を促進させる二段階反応システムを提案してきた¹⁾。それは、①低温排出ガス($\approx 200^\circ\text{C}$)中の NO を選択的に吸着、②マイクロ波(MW)を用い急速加熱して触媒的に NO を分解、というサイクルを繰り返す反応システムである。本システムの特徴は、NO の効率的な吸着と脱離前に反応させる急速加熱である。本発表では、前者に特に注目した研究結果を報告する。

2. 実験

Si/Al 比の近い ZSM-5(東ソー, Si/Al=12), beta(Zeolyst, Si/Al=13)を酢酸銅水溶液中でイオン交換し、銅ゼオライトを調製した。両ゼオライトを NO-probe FT-IR, H_2 -TPR, NH_3 -TPD を用いてキャラクタリゼーションを行い、NO 直接分解反応活性は GC を用いて定量した。

その後、MW を用いた二段階反応システムを適用した。MW 加熱を効率よく行うため、銅ゼオライトに α 酸化鉄を 100/30(g/g)で混合した。Ar ガスを内部標準とし、He でバランスした NO ガスを用い、Q-MS により触媒活性を調べた。照射 MW の出力は 10 ~ 100W で調節した。

3. 結果と考察

NO-probe FT-IR では Cu-ZSM-5 に Cu^+-NO^+ , $\text{Cu}^{2+}-\text{NO}$ の吸収²⁾がそれぞれ 2130cm^{-1} , 1900cm^{-1} に検出された。一方、Cu-beta に Cu^{2+} -nitrate の吸収帯²⁾が 1500cm^{-1} 付近に幅広く検出された(Figure 1)。NO 直接分解活性を比較すると、Cu-ZSM-5 では窒素生成と同時に同量の酸素生成が確認された。Cu-beta では窒素生成のみ確認され、

酸素生成は確認されなかった。この結果は Cu^+ サイトが NO 直接分解の活性点であると考察された報告を支持する³⁾。

Cu-Beta と比較して高い NO 直接分解活性を示した Cu-ZSM-5 を用い、MW を加熱源とした二段階反応を適用した。最初に、吸着した NO が脱離前に窒素と酸素へ分解されるか確認した。NO を吸着させた触媒に MW を照射した。このとき、より大きな出力で MW を印加すると(60 ~ 80W), 吸着した NO の脱離ピークはより小さく、早く検出され

た。それに対して、窒素および酸素の生成はより大きく、早く検出された(Figure 2)。MW 加熱を用いることで、二段階反応のサイクルを適用できることが明らかとなった。サイクルを 100 回繰り返しても生成する窒素および酸素の量が減少しなかった。以上から、この反応システムの繰り返し性が明らかとなった。

- 1) K. Kawakami and M. Ogura, *Catal. Today*, **242**, 343 (2015)
- 2) V. Zdravkova *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 15292 (2015)
- 3) Y. Kuroda and M. Iwamoto, *Top. Catal.*, **28**, 111 (2004)

*小倉 賢, oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

○はらだ しょうへい・おおにし たけし・にしおか まさてる・おぐら まさる

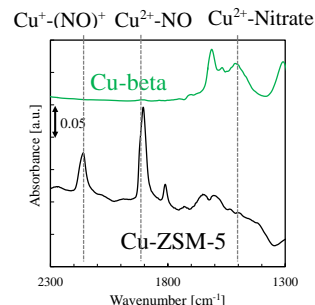


Figure 1 NO-probe FT-IR

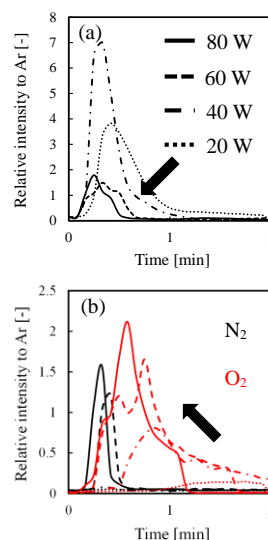


Figure 2 (a)脱離した NO (b)生成した N_2 と O_2

特異な Al 配列によってつくりだされるゼオライト

場を利用した亜鉛の新奇電子状態の創出

(JST さきがけ^A、岡山大院自^B、京都工繊大院工^C)

織田晃^{A, B}・大久保貴広^B・湯村尚史^C・小林久芳^C・黒田泰重^B

ゼオライトは石油化学工業で触媒や吸着材、イオン交換剤などとして幅広く利用されている細孔材料の一つである。ゼオライトの細孔構造は TO_4 構造 ($T = Si^{4+}$ または Al^{3+}) が互いに規則的に連結することにより成り立つ。 Si^{4+} が Al^{3+} に置き換わることによって生じる電荷欠損はカウンターカチオン (例えばプロトンや金属イオン) によって中和され、そのカチオンは触媒活性点として機能する。交換カチオンの構造や反応性はゼオライト中の Al 原子の位置や濃度に強く依存し、特異 Al サイト上のカチオンは低級アルカンの転換反応 (メタン部分酸化など) や NO_x 分解反応などに対して高活性を示すことが知られている。¹⁻¹² 活性点の状態と Al 分布との相関を明白にすることは既存のゼオライト触媒の性能を高める上で、また新触媒を設計する指針を得る上で極めて重要である。しかし、活性点の性質と Al 分布との相関について不明な点が多い。その主な要因として、未だ、ゼオライト中の Al 分布が不明確であることが挙げられる。

これまで、ゼオライト中の Al 分布を決定または制御する手法を確立するための研究が盛んに行われてきたが、それらは未だ確立していない。それ故、近年、実験データに基づいたモデル計算手法がゼオライト中の「Al 分布」や「Al 分布がカウンターカチオンの性質に与える影響」に関する知見を得るための主流な手法となってきた。そのようなアプローチによって、特異な配置を有する Al ペアサイト (Al-Al サイト) が活性金属イオン種を創製する上で重要な役割を担うことがわかってき

た。例えば、高い反応性を示す $2M^+$ 、 M^{2+} 、 M^0 、 $[M-M]^{2+}$ 、 $[M-O-M]^{2+}$ 、 $[M(O)_2-M]^{2+}$ 、 $[M(=O)_2]^{2+}$ 、 $[M_3O_3]^{2+}$ などがゼオライト細孔内に存在する特異な Al-Al サイト上で形成することが示されている。⁴⁻¹² そして、理論計算により、ゼオライト中の 5MR-5MR、6MR、8MR、10MR に存在する Al-Al サイトが活性金属種を創製するために必要であることが提案されている。⁴⁻¹³ しかし、これまで重要な問い “なぜそのような Al-Al サイトが必要なのか?” に答えた研究例は皆無である。つまり、理論計算により実験事実を支持する Al-Al サイトのモデルがいくらか提案されてきたにも関わらず、未だ「Al 分布が金属の性質に与える影響」は全く理解されていない。金属イオンの異常な活性を引き出す Al-Al サイトの特異性を解明することはこの研究分野を発展させるために極めて重要である。

そのような中、最近、我々は MFI 中の特異 Al-Al サイト上にイオン交換された Zn^{2+} 上で室温でさえも水素やメタンの不均一結合開裂反応が進行することを明らかにした。これらの反応に対して活性な Zn^{2+} の状態を再現するためには特異な Al-Al サイト (MFI ストレートチャンネル壁に存在する M7 サイト内に二つの Al 原子が特定の位置に占有されることによって創り出される M7-S2 サイト : 図 1、2) の存在を仮定する必要があることを計算で見出した。本研究では M7-S2 サイト上の Zn^{2+} の活性の起源を解明することを目的として、DFT 計算を駆使して、様々な Al 配列を有する M7 サイト上の Zn^{2+} の状態を再現したモデルを構築し (図 2)、それらの水素活性化能や構造、

電子状態の比較を行った。その結果、Al 配列方向が Zn^{2+} の水素活性化能を制御する一因であることを実証した。MFI ストレートチャンネルの円周方向に配列した Al 原子を有する M7 サイト (M7-S2) サイト上では大きな発熱反応による水素の自発解離が進行する。これは Zn^{2+} -MFI 試料上で水素の不均一結合開裂反応が室温でさえも不可逆的に進行するという実験事実と矛盾しない。一方、他の方向に配列した Al 原子を有する M7 サイト上では水素の自発解離反応は進行せず、高い活性化エネルギーを要することが示された。興味深いことに**活性化エネルギーの大きさは Al 配列方向がストレートチャンネル方向に近づくにつれて大きくなる!!**これらの

比較は Al 配列方向が Zn^{2+} の水素活性化能を制御する役割を担っていることを意味する。水素活性化能が異なるモデルの構造や電子状態の比較を行った結果、細孔の円周方向に配列した Al サイトは水素活性化を容易に引き起こすためのすべてのもの [(i)~(iii)] を創出する性質をもつことが示された: (i) 超活性なルイス酸点 (配位不飽和な Zn^{2+})、(ii) 超活性なルイス塩基点 (Zn^{2+} 上で起る水素活性化に関与できる位置に存在し、且つ Zn^{2+} に直接結合していない骨格酸素原子)、(iii) ルイス塩基点の塩基性能をフルに引き出すために適した配向性。即ち、本研究成果は、この研究分野を発展させる以下の三点を提供する。

(I) Al 配列方向はゼオライト中の活性点の性質を決定する因子の一つである。

(II) ゼオライト中の Al 原子の Al 配列方向を決定または制御する手法の確立に関する研究および Al 配列方向が交換カチオンの性質に及ぼす影響に関する更なる研究は機能性ゼオライトを設計するために必要不可欠である。

(III) Zn^{2+} をプローブとして利用することでゼオライト中の Al 配列方向を解析できる。

講演ではゼオライト中の Al-Al サイトに関する新しいコンセプトを、近年の他の研究グループの研究動向と関連づけて議論する。

References: [1] M. Iwamoto et al., *Phys. Chem.* **95**, 3727 (1991); [2] A. Bhan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4919 (2007); [3] N. Katada et al., *J. Phys. Chem. C* **113**, 19208 (2009); [4] P. Vanelderen et al., *J. Catal.* **284**, 157 (2011); [5] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7719 (2012); [6] A. Oda et al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 19525 (2013); [7] A. Oda et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18481 (2013); [8] A. Oda et al., *J. Phys. Chem. C* **118**, 15234 (2014); [9] M.-L. Tsai et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3522 (2014); [10] J. Gao et al., *Science* **348**, 686 (2015); [11] S. Grundner et al., *Nat. Commun.* **6**, 7546 (2015); [12] A. Oda et al., *Dalton Trans.* **44**, 10038, (2015). [13] E. A. Pidko et al., *J. Phys. Chem. C* **111**, 2643 (2007).

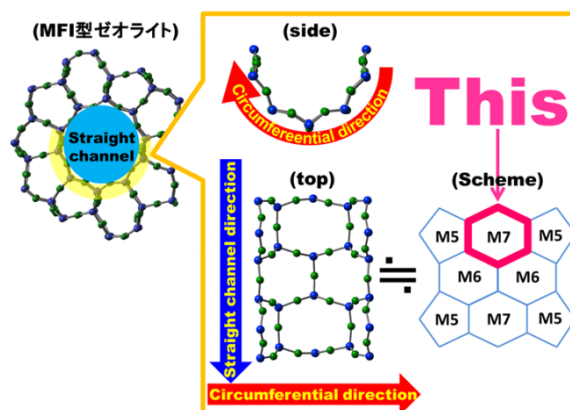


図 1. M7 サイトの位置.

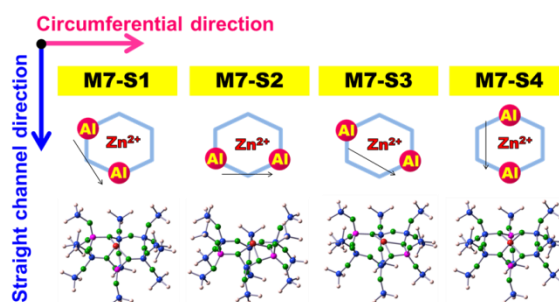


図 2. Al 配列が異なる M7 サイト上に置かれた Zn^{2+} の状態を再現したモデル: M7-SN モデル ($N=1-4$).

黒田泰重 E-mail : kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

おだあきら、おおくぼたかひろ、ゆむらたかし、こばやしひさよし、くろだやすしげ

低 Si/Al ベータ型ゼオライトへの鉄イオン担持による完全酸化能を有する HC トラップ

(東大院工^A・ユニゼオ^B・東大生研^C・京大触媒電池^D) ○小畠康宏^A・板橋慶治^{A,B}・

大久保達也^A・小倉 賢^{*C,D}

1. 緒言

ガソリンベースの自動車において、排ガス中に含まれる環境汚染物質は三元触媒で効果的に除去される。しかし、エンジン始動直後の約 3 分の間は三元触媒が効果を発揮できず、未燃炭化水素種(hydrocarbons; HC)総排出量の約 80%はこの時間内に排出されている¹⁾。この対策として、ゼオライトの HC 吸着性能を利用した「HC トラップ」が搭載されてきたが、高い水熱安定性が要求されることから、高 Si/Al のゼオライトが主に用いられてきた¹⁾。

本研究では、高い水熱安定性を有する低 Si/Al のベータゼオライト²⁾を HC トラップとして初めて適用し、その特異な挙動を観察した。また、鉄イオンを担持することにより、吸着した HC を完全酸化してから排出することが可能な「HC 完全酸化型トラップ」を提案・実証した。三元触媒の負荷軽減により、三元触媒内の貴金属量を低減させることが期待される。

2. 実験

ベータゼオライトは、高 Si/Al(Si/Al=13, Na⁺型, Zeolyst), 低 Si/Al (Si/Al=5, Na⁺型, 既報²⁾)を用いた。鉄イオン交換は、水中で過剰量の FeSO₄·7H₂O を用い、Fe²⁺から Fe³⁺への酸化を防ぐためアスコルビン酸を添加、窒素雰囲気下で行った。

HCトラップ性能の評価法として広く用いられるトルエン TPD (Temperature-Programmed Desorption) 法を用いた¹⁾。50°C でサンプル中にトルエンを飽和吸着させ、昇温速度 10K/min で 390°C まで昇温した際の各化学種の挙動を質量分析装置で測定した。キャリアガスは He(89%)+O₂(10%)+Ar(1%)とした。

3. 結果と考察

Figure 1 に、Si/Al=5, 13 (Na⁺型)による TPD プロファイル(トルエン; $m/z=92$)を示す。Si/Al=5 の場合、約 100°C の低温域と 390°C 以上の高温域にはっきりと分離したピークが見られる(Fig.1(a))。前者は弱く物理吸着したトルエンの脱離、後者は Na⁺サイトに化学吸着したトルエンの脱離に帰属できる。Si/Al=13 の場合は

200°C 以上でテーリングが見られるのみである(Fig.1(b))。これらの結果から、低 Si/Al ベータゼオライトの高いトルエン保持能力が示された。

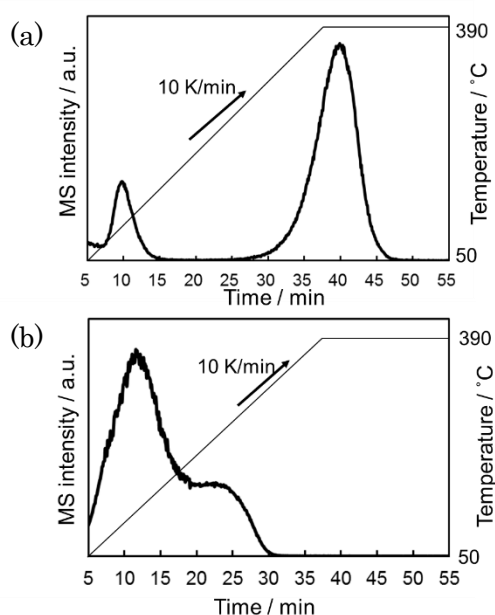


Figure 1. Mass spectra of $m/z=92$ (toluene) using beta zeolite (Na⁺) with (a) Si/Al=5 and (b) Si/Al=13

一方、Fe²⁺イオン交換を施したゼオライト (Si/Al=5)を用いたところ、300°C 程度の高温域で CO₂ の発生のみが観測され、吸着トルエンの約 90%が完全酸化されたことが明らかになった。低 Si/Al ゼオライトによる保持能力と鉄イオンによる酸化能との相乗効果により、総 HC 排出量を大幅に低減可能であることを示した。

1) B. Moden, J. M. Donohue, W. E. Cormier, H.-X. Li, *Top. Catal.*, **53**, 1367 (2010)

2) Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Asian J.*, **5**, 2182 (2010)

*小倉 賢, oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

○こばたけ やすひろ・いたばし けいじ・おおくぼ たつや・おぐら まさる

Yolk-shell 構造を有する Pd ナノ粒子内包中空シリカ触媒の開発とワンポット酸化反応への応用

(大阪大院工^A・京都大触媒電池^B)

○桑原泰隆^{A,B}・住田裕樹^A・安藤孝浩^A・山下弘巳^{A,B*}

1. 緒言

ワンポット反応は二つ以上の反応を一つの容器内で一度に行う反応であり、目的生成物の合成に要する時間の短縮と中間生成物の単離・生成にかかる工程が省略できることから、省エネルギーな合成方法として注目を集めている。中でも、Pd 触媒を用いた過酸化水素直接合成とチタノシリケート触媒を用いた酸化反応を組み合わせれば、Pd 触媒上で生成した過酸化水素を同一容器内で逐次的に酸化反応に利用できるため、効率的な酸化反応を実現することができる¹⁾。これまで、Pd 触媒をチタノシリケート触媒に担持したものが報告されてきたが、生成した過酸化水素が効率よく Ti サイトに供給されず、低活性の原因となっていた。本研究では、O/W エマルジョンを利用した簡便な調製法により Yolk-shell 構造を有する Pd ナノ粒子内包 Ti 含有中空シリカ触媒を調製し、ワンポット酸化反応における Yolk-shell 構造の有意性について検討した。

2. 実験

Yolk-shell 型触媒は O/W エマルジョンを利用した自己組織化法により調製した²⁾。Pd 源には酢酸 Pd を用い、予め有機テンプレートであるオレイン酸と錯形成させることで内包させた。得られた粉末を空气中 650℃ で焼成し、有機成分を取り除くことで Yolk-shell 型触媒 (Pd@Ti-HSS) を得た。触媒のキャラクタリゼーションは FE-SEM, TEM, XRD, XAFS, N₂ 吸脱着測定などにより行った。ワンポット酸化反応はシュレンク管に所定量の触媒 (Pd 5 μmol, Ti 15 μmol) とアセトニトリル (10 ml)、スルフィド (0.3 mmol) を加え、水素と酸素 (各 20 ml/min) をバブリングしながら 30℃ にて反応を行った。

3. 結果と考察

調製した試料の FE-SEM 像からは平均粒子径約 112 nm の単分散球状シリカ粒子が観察された (Fig. 1(a))。TEM 像からは中空シリカ粒子に Pd ナノ粒子が内包されている様子が観察され、その Pd ナノ粒子の平均粒子径は 4.0 nm、シェル厚さはおおよそ 10–20 nm と見積もられた (Fig. 2(b))。N₂ 吸脱着等温線は中空構造に特徴的なヒステリシスを示し、細孔径分布からシェルには平均径 2.3 nm のメソ細孔が存在することが示唆された。

Fig. 2 にワンポット酸化反応の結果を示す。Yolk-shell 型触媒は従来の担持 Pd 触媒 (Pd/TS-1, Pd/Ti-MCM-41) や中空構造を持たない触媒 (Pd/Ti-SiO₂ sphere) に比べ高い触媒活性を示した。XAFS 測定の結果から、Pd の電子状態や Ti の局所構造に顕著な違いは見られなかった。各触媒の過酸化

水素利用効率を算出したところ、Yolk-shell 型触媒における過酸化水素利用効率は 83% に達し、活性向上の要因は Yolk-shell 構造に起因した i) 過酸化水素拡散抑制効果と、ii) 生成した過酸化水素の効率的な Ti サイトへの供給によるものと推測された (Fig. 1(c))。

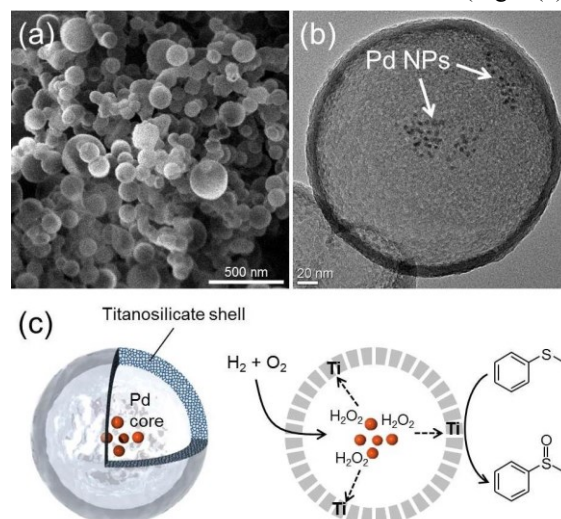


Fig. 1 (a) FE-SEM image, (b) TEM image and (c) illustration of structure of Pd@Ti-HSS catalyst.

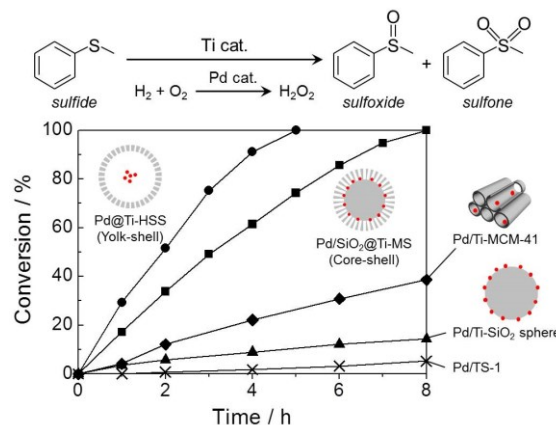


Fig. 2 Kinetics in one-pot oxidation of thioanisole over Pd@Ti-HSS and the related catalysts.

参考文献

- 1) S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 17, 9047 (2011)
- 2) Y. Kuwahara, T. Yamanishi, T. Kamegawa, K. Mori, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 48, 2882 (2012); Y. Kuwahara, T. Yamanishi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *ChemCatChem*, 5, 2527 (2013)

*山下弘巳 Fax&Tel: 06-6879-7457

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

くわはらやすたか・すみだゆうき・あんどうたかひろ・やましたひろみ

ビピリジン基含有メソポーラス有機シリカ表面上で形成した Ru 錯体によるアルカン酸化反応

(北海道大^A・JST ACT-C^B・豊田中研^C・東京工科大^D)
○石戸信広^{AB}・小林広和^A・中島清隆^A・前川佳史^{BC}・稲垣伸二^{BC}
・原賢二^{BD}・福岡淳^{A*}

1. 緒言

メソポーラス有機シリカ(PMO)は、メソ細孔構造に由来する高い表面積と有機基の結晶状配列構造を有しており¹⁾、機能付与による固体触媒への応用が期待されている。PMO 上の有機基を介して金属種を固定できれば、固体表面上に均一かつ高分散に金属活性サイトを形成できる。本研究では、有機配位子としてビピリジン基を導入した PMO 上でルテニウム錯体を形成し、機能性材料や医薬品原料の合成中間体を与えるアダマンタンやステロイドの基本骨格である *cis*-デカリンの酸化反応に対する触媒活性を検討した。

2. 実験

ビピリジン基を導入した PMO に対して前駆体として $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ を THF 中で作用させることにより、ルテニウム種を固定化した PMO (以下、Ru-BPy-PMO と表す) を得た (Figure 1)。固定化後の試料を窒素吸着、UV-vis DRS, FT-IR, XRD, XRF および XAFS 測定などを用いて、細孔およびルテニウム錯体の構造を評価した。

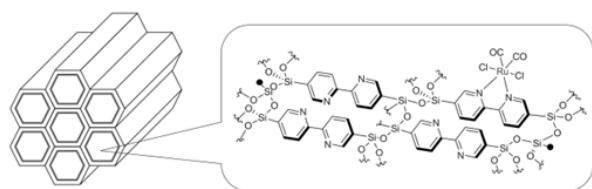


Figure 1. Proposed structure of Ru-BPy-PMO.

アルカンの酸化反応を、酢酸緩衝液(pH 4.4)と酢酸エチルの二相系溶媒中で行った。Ru-BPy-PMO と基質を二相溶媒に加え、その溶液を 50 °C に保持・攪拌しながら、酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム水溶液を一定の速度($27 \mu\text{L h}^{-1}$)で滴下した。反応後の基質および生成物をガスクロマトグラフで定量した。

3. 結果と考察

窒素吸着、UV-vis DRS, FT-IR および XAFS 測定により、Figure 1 に示したルテニウムビピリジン錯体が PMO 細孔表面に形成されたことを確認した。

Figure 2 には、Ru-BPy-PMO によるアダマンタンの酸化反応活性を示す。Ru-BPy-PMO は 3 級 C-H 結合の酸化生成物である 1-アダマンタノール (主生成物)

と 1,3-ジアダマンタノールを同時に生成することを確認した。一方、2 級 C-H 結合の酸化生成物である 2-アダマンタノールおよび 2-アダマンタノンの生成量は非常に少なく、2 級と 3 級 C-H 結合の活性種に対する反応割合 ($3^\circ/2^\circ = [(\text{yield of } \mathbf{1}) / (\text{yield of } \mathbf{2} + \mathbf{3})] \times 3$) はおよそ 50 であった。既報のアダマンタンの酸化触媒系では $3^\circ/2^\circ$ 比が 20-50 であり³⁾、PMO 触媒は 3 級 C-H 結合に対する高い酸化選択性を示した。また、Ru-BPy-PMO の活性は対応する均一系触媒に匹敵しており、その活性および選択性を維持したまま繰り返し使用が可能であった。

さらに、Ru-BPy-PMO は *cis*-デカリンの酸化反応においても 3 級 C-H 結合を選択的に酸化し、かつ基質の立体を完全に保持することで、*cis*-9-デカロールを収率 63% で与えた。よって、Ru-BPy-PMO は嵩高い炭化水素類の酸化反応に対して高い安定性と酸化選択性を示す優れた酸化触媒であることが分かった。

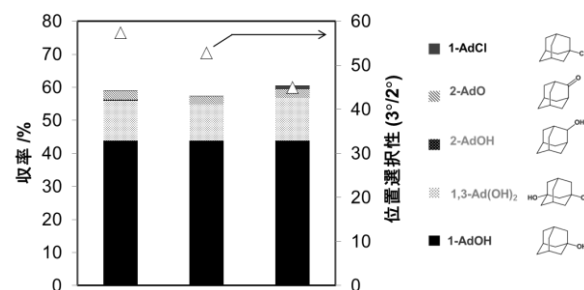


Figure 2. Selective oxidation of adamantane with NaClO.

- 1) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416**, 304 (2002).
- 2) M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W. J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4003 (2014).
- 3) K. Chen, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6327 (2001).

*福岡淳

E-mail: fukuoka@cat.hokudai.ac.jp, Fax: 011-706-9139

いしとのぶひろ・こばやしひろかず・なかじまきよたか・まえがわよしふみ・いながきしんじ・はらけんじ・ふくおかあつし

シリカ担持白金触媒による低温エチレン酸化

(北海道大) ○横谷 卓郎・中島 清隆・福岡 淳*

1. 緒言

エチレンは様々な野菜や果物から放出され、植物ホルモンとして作用し、低温下や微量であってもそれら食物の成熟を促進する。従って、野菜や果物の鮮度を維持するためには、低温で効率よくエチレンを除去する必要がある。これまでに、吸着材、酸化剤、光触媒、担持金属触媒などを用いたエチレンの除去が数多く報告されているが、いずれも低温下における低濃度エチレンの完全除去には至っていない。我々は、メソポーラスシリカ担持白金触媒が低温における低濃度エチレンの除去に有効であることを報告している¹。本研究では、各種シリカ担体をもちいて白金触媒の担体効果を調査し、さらに反応中に生成する水蒸気のエチレン分解活性に対する影響を検討した。

2. 実験

含浸法によってシリカ担持白金触媒を調製した。水に懸濁させた担体 (SBA-15, SBA-16, MCM-41, CARiACT Q-10, CARiACT G-3, AERO-SIL 380PE) に対し塩化白金酸を白金担持量 1 wt % になるように加え、十分に攪拌した後、エバポレータにて水を留去した。その試料を 60 °C にて真空乾燥した後、水素雰囲気下 150 °C、2 時間の還元処理により担持白金触媒を得た。

エチレン酸化反応は固定床流通式反応装置を用いて行った。担持白金触媒 400 mg を反応管に入れ、前処理としてヘリウム流通下 150 °C で 1 時間加熱処理を行った。反応管を 0 °C に冷却し、反応ガス (エチレン: 50 ppm; 酸素: 20%; 窒素: 5%; ヘリウム: バランス) を流速 10 mL min⁻¹ で流通させた。Agilent 3000A Micro GC (TCD, molecular sieves 5A (10 m), Plot U (8 m)) にて反応開始から 10 分間隔で採取した出口ガスを分析し、エチレン転化率を算出した。水の影響を検討する実験では触媒床温度を 42 °C に保温し、反応ガスをバブラーに通すことで、触媒床に水蒸気を導入した。

3. 結果と考察

メソポーラスシリカ (SBA-15, SBA-16, MCM-41), シリカゲル (Q-10, G-3) およびヒュームドシリカ (AERO-SIL 380PE) から調製した担持白金触媒を用いて、0 °C におけるエチレン転化率を検討した (図 1)。SBA-15, SBA-16, MCM-41, AERO-SIL 380PE では 60-80 分間に渡ってエチレン転化率 100% を保持したのに対し、Q-10, G-3 では 20-30 分となつた。す

べての試料の白金担持量は一定であるため、メソポーラスシリカおよびヒュームドシリカ担体がエチレン除去により有効である。一方、いずれの触媒も最終的にはエチレン転化率が 10 % 前後まで低下する挙動を示しており、この活性低下は酸化過程で生成した水蒸気による白金の被毒に起因すると考えた。そこで、活性低下後の触媒をヘリウム流通下 150 °C にて加熱処理することで吸着水を除去し、再び 0 °C におけるエチレン転化率を評価したところ、いずれの触媒も初期活性と同等のエチレン転化率を示した。よって、シリカ担持白金触媒ではエチレン酸化によって生成した水分子による被毒によって活性の低下は見られるが、ヘリウム雰囲気下で加熱処理を行うことにより触媒活性が再生した。水による活性低下の影響を詳細に検討するため、SBA-15 担持白金触媒を用いて反応温度 42 °C にて反応系に水蒸気を導入してエチレン酸化分解活性を評価した。水蒸気の導入によりエチレン転化率は急激に低下したが、水蒸気導入を止めると転化率が徐々に上昇した。水蒸気導入によって白金触媒のエチレン酸化活性は被毒されるが、白金表面上に吸着した水が脱離したことによって酸化活性が再生したと考えられる。以上より、白金触媒の触媒活性はエチレン酸化過程で生成する水分子によって低下するが、触媒表面に吸着した水を除去することによって高いエチレン酸化特性を保持できることが示された。

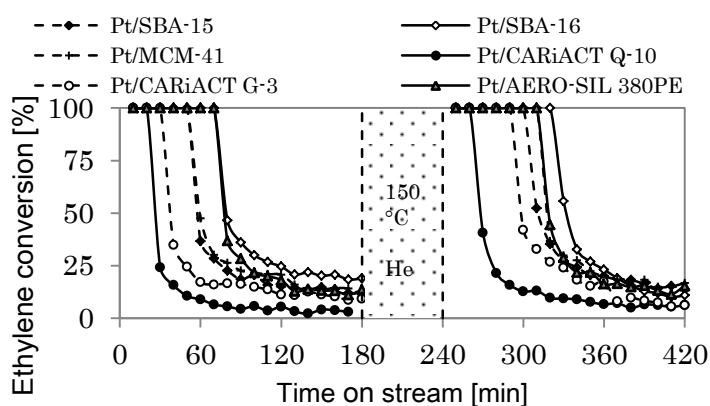


図 1 シリカ担持白金触媒による 0 °C でのエチレン酸化反応の経時変化

1) A. Fukuoka *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6265 (2013).

福岡 淳

E-mail: fukuoka@cat.hokudai.ac.jp, Fax: 011-706-9139
よこやたくろう・なかじまきよたか・ふくおかあつし