

メタノールからパラキシレンの直接合成に向けた コア-シェル型ゼオライト触媒の開発

(阪大院基工^A, JST さきがけ^B)

○三宅浩史^A・廣田雄一朗^A・内田幸明^{A,B}・西山憲和^{A*}

1. 緒言

p-キシレンは、テレフタル酸の原料になることからキシレン異性体の中で工業的に最も価値の高い物質である。現在、混合キシレンは、石油由来のナフサを接触分解して得られる。そして、接触分解で得た混合キシレン異性体を吸着分離などにより、高純度の *p*-キシレンを得ている。更に、収量向上のために、分離後の *o,m*-キシレンを原料として、異性化と選択分離を繰り返している。以上のように、現行の *p*-キシレン製造プロセスは、石油資源への依存および多段階プロセスという問題を抱えている。この問題の解決策として、非石油資源（例えば、メタノール）から *p*-キシレンの直接合成プロセスが有望である。

本研究室では、ゼオライトのもつ「形状選択性」を最大限に利用するため、結晶外表面の活性点を不活性化させたコア・シェル構造触媒を開発してきた^[1]。今回、コア部の触媒として、低級炭化水素の生成に有効な酸点を有する ZSM-5 ゼオライトに、低級炭化水素の芳香族化に有効な亜鉛^[2]を複合化させた。パラキシレンの選択性を向上させるために、シェル部に silicalite-1 層を形成させた。本研究では、Zn/ZSM-5/silicalite-1 構造触媒の調製手法を確立し、その触媒性能を評価した。

2. 実験

亜鉛種のドーブには、イオン交換法を用いた。このとき、得られたサンプルを Zn/ZSM-5 と表記する。

続いて、silicalite-1 コーティングを行った。SiO₂: 0.09 TPAOH: 16 EtOH: 240 H₂O の組成の前駆溶液を 17 g を室温で 1 h 攪拌した。その前駆溶液に 0.3 g の Zn/ZSM-5 を加え、オートクレーブにて水熱合成(453 K, 24 h)を行った。水熱合成後、5 h, 823 K の焼成を行った。上記の操作を合計 2 回行った。得られたサンプルを Zn/ZSM-5/S と表記する。

3. 結果・考察

XRD 測定により、亜鉛種のドーブ前後および silicalite-1 コーティングの前後において、MFI 型ゼオライト由来のピークが見られた。このことから、いずれのサンプルも MFI 型ゼオライトの構造を有していることが示唆された。さらに、窒素吸脱着測定により求めた BET 比表面積もいずれのサンプルにも変化がなかった。このことにより、バルクの亜鉛種および未反応シリカによるゼオライトの細孔の閉塞があまり生じなかったと考えられる。更に、FE-SEM 観察からも粒子径が大きくなっていることが確認でき、コア-シェル型のゼオライト触媒であることが示唆された。

反応試験の結果を Fig. 1 に示す。亜鉛種のドーブによりキシレン収率の向上が見られた。ZSM-5 および Zn/ZSM-5 に関して、*W/F* を大きくなるにつれて、キシレンの収率は増加し、*para*-選択性は低下するというト

レンドオフの関係にある。このことは、接触時間が大きくなると外表面酸点でのキシレンの異性化が促進されたためと考えられる。一方、Zn/ZSM-5/S では、*W/F* を大きくした場合においても *para*-選択性は 99 % 以上を維持している。この理由として、外表面酸点がほぼないことにより、*W/F* を大きくした場合においてもキシレンの異性化を防ぐことができたためであると考えられる。また、最適条件下では、Table 1 に示すように他の文献^[3,4]を遥かに上回る触媒性能である。

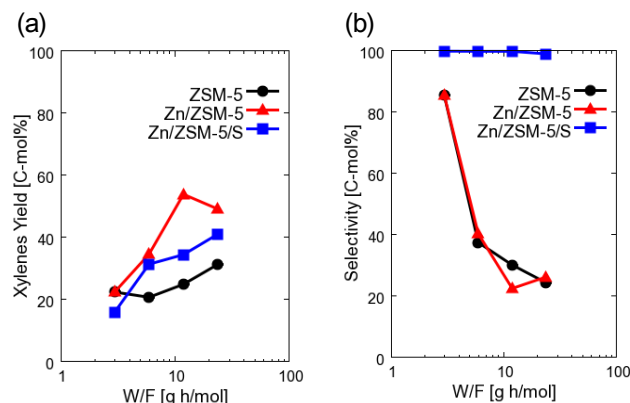


Fig. 1 (a) Xylene yield and (b) *para*-selectivity [*p*/(*o*+*m*+*p*)].

Table 1 *para*-Xylene yield and *para*-selectivity.

catalysis	Yield [%]	<i>para</i> -Sel. [%]	Ref
Zn/ZSM-5/S	40.7	> 99	This work
Zn/P/Si/ZSM-5	20	89.6	[3]
Si/PLaHZSM-5	9.6	98.66	[4]

4. 謝辞

本研究は、JST、CREST の支援を受けたものである。

5. 参考文献

- 1) M. Miyamoto et al, *Adv. Mater.*, **17**, 1985-1988 (2005).
- 2) X. Niu et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **197**, 252-261 (2014).
- 3) J. Zhang et al., *ACS Catal.*, **5**, 2982-2988 (2015).
- 4) Y. Bi et al., *ChemCatChem*, **6**, 713-718 (2014).

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

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

みやけこうじ・ひろたゆういちろう・うちだよしあき・にしまのりかず

MTW 型フェリシリケートを用いた 2-メチルナフタレンのメチル化反応の速度解析

(北大院工^A・東工大院理工^B)○渡部 岳^A・中坂 佑太^{A*}・
谷口 太一^A・吉川 琢也^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)と比べ、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製造が挙げられ、MFI型ゼオライトを用いた2-メチルナフタレン(2-MN)からの2,6-DMN合成が報告されている¹⁾。一方、MFI型よりも大きな細孔を有し、多環芳香族のアルキル化において形状選択性を示すゼオライトとしてMTW型²⁾ゼオライトが挙げられる。本研究では、酸性質の異なるMTW型ゼオライト(Al-MTW, Fe-MTW)を用いた2-MNのメチル化反応を実施し、速度解析を行った。

2. 実験方法

触媒には、MTW型ゼオライト骨格にAl原子またはFe原子を導入したAl-MTWおよびFe-MTW(Si/M=100, M=Al or Fe)を用いた。反応には高压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

触媒に nano-Al-MTW(粒子径約 50-100 nm)と nano-Fe-MTW(粒子径約 50-100 nm)を触媒に用い、反応温度 310℃、反応時間 270 分において、導入ヘテロ原子が 2-MN 転化率および生成物選択率に及ぼす影響を検討した(Table 1)。生成物は、導入ヘテロ原子に依らず 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、MTW 型の細孔径よりも大きな分子径を有する α,α -DMN の生成は確認されなかったことから、2-MN のメチル化は細孔内で主に進行すると考えられる。一方、DMN 選択率および β,β -DMN 組成は、nano-Al-MTW よりも nano-Fe-MTW の方が高い値を示した。2,6-DMN/1,6-DMN 比は、nano-Fe-MTW では 2.3, nano-Al-MTW では 1.9 であったことから、ゼオライト骨格内への Fe 種の導入により、2-MN および 2,6-DMN の異性化が抑制された³⁾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。さらに、macro-Al-MTW(粒子径 1000-4000 nm)および macro-Fe-MTW(粒子径 1000-3500 nm)を行い、粒径変化法³⁾より 310℃における 2-MN の有効拡散係数(D_{eff})を算出した(Fig.1)。MTW 型ゼオライト骨格内へ Fe 原子を導入することで、メチル化の速度定数と比較して異性化の速度定数は著しく低下した。一方、2-MN の有効拡散係数は Al-MTW よりも Fe-MTW の方が約 3 倍高い値を示した。従って、MTW 型ゼオライト骨格内へ Fe 原子を導入することで、2-MN の異性化の抑制および有効拡散係数の増大により、DMN 選択率は向上したと考えられる。

Table 1 導入ヘテロ原子が
2-MN 転化率および生成物選択率に及ぼす影響
(反応条件:反応温度 310℃, 反応時間 270 分)

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
Al-MTW	18.5	69.9	13.5	16.5	0
Fe-MTW	18.2	45.2	28.1	26.7	0

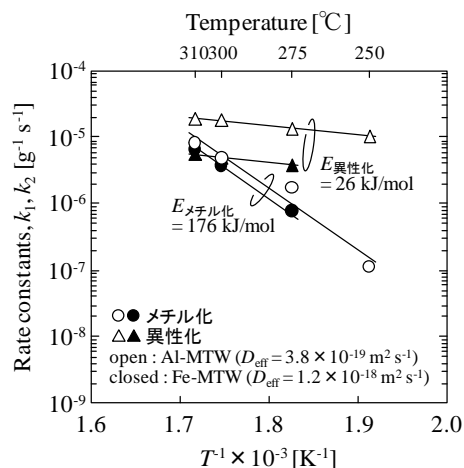


Fig.1 メチル化および異性化の
反応速度定数アレニウスプロット

- 1) S. Namba, *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994) 1824
- 2) Y. Kubota, *et al.*, *J. Mol. Catal. Chem.*, **23** (2013) 367
- 3) 橋本健治著, 反応工学, 培風館, 1979

*中坂佑太 Fax : 011-706-6552

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

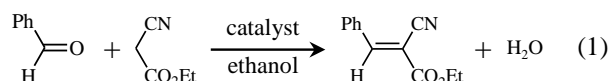
わたなべがく・なかさかゆうた・たにぐちたいち・よ
しかわたくや・たごてるおき・ますだたかお

アルカリ金属イオンを含有するゼオライトの 非晶質化による塩基触媒性能の向上

(横浜国大院工) ○櫻井宏樹・岡村冨・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

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加熱処理を経た非晶質化による塩基触媒性能の向上を実現している¹⁾。またゼオライトと、加熱処理した非晶質体バルク中の微細構造の差異を見出し、非晶質特有の物性に興味を持たれる。本研究では、**EMT** 型ゼオライトナノ粒子への加熱処理に加え、反応場である外表面の非晶質化を目的とした**CHA** 型ゼオライトへのメカノケミカル処理を行い、塩基触媒への適用および触媒特性評価を行った。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。また、クロロホルムを吸着させた触媒の IR 測定を行い、反応場である外表面に存在する塩基活性点 ($\text{AlO}_{4/2}$)⁻ の評価を行った。



2. 実験

既報²⁾に従い、 NaAlO_2 , H_2O , NaOH , Na_2SiO_3 を混合し、 30°C で静置加温することで **EMT** 型ゼオライトナノ粒子 ($\text{Na}^+/\text{nano-EMT}$) を得た。これをマッフル炉で 250 ないし 500°C で加熱処理を行い、 $\text{Na}^+/\text{nano-EMT_T250}$ および $\text{Na}^+/\text{nano-EMT_T500}$ を得た。

また、Y 型ゼオライト (HSZ-331 HSA, 東ソー) を原料として、水熱合成で **CHA** 型ゼオライト ($\text{K}^+/\text{Chabazite}$) を得た。また、粒子複合化装置 NOB-MINI (ホソカワミクロン) を用いて 9000 rpm で 30 分間メカノケミカル処理を行い、 $\text{K}^+/\text{Chabazite_SM}$ [SM: surface modified] を得た。

触媒反応は、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、内部標準物質としてビフェニル (0.625 mmol) を加え、調製した触媒 (30 mg) を懸濁させて 50°C で攪拌して行った。所定時間後に分取した反応溶液をクロロホルムで希釈し、GC (FID) で目的生成物を定量することにより反応を追跡した。

3. 結果と考察

3.1 $\text{Na}^+/\text{nano-EMT}$, $\text{Na}^+/\text{nano-EMT_T}$ の触媒特性

XRD パターンを Fig. 1 に示す。 $\text{Na}^+/\text{nano-EMT}$ では **EMT** 型ゼオライト由来のピークを確認できた。また 250°C での結晶化度の低下、および 500°C での非晶質化を確認できた。Knoevenagel 縮合の結果を Fig. 2 に示す。 $\text{Na}^+/\text{nano-EMT}$ と比較し、 $\text{Na}^+/\text{nano-EMT_T500}$ を触媒とした場合、反応速度がより大きかった。これは、

非晶質化により外表面の塩基活性点の ($\text{AlO}_{4/2}$)⁻ の特性が変化し、触媒性能の向上に寄与したためである。

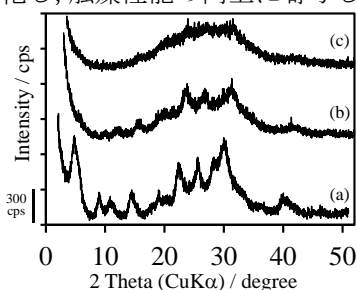


Fig. 1 XRD patterns of (a) $\text{Na}^+/\text{nano-EMT}$, (b) $\text{Na}^+/\text{nano-EMT_T250}$ and (c) $\text{Na}^+/\text{nano-EMT_T500}$

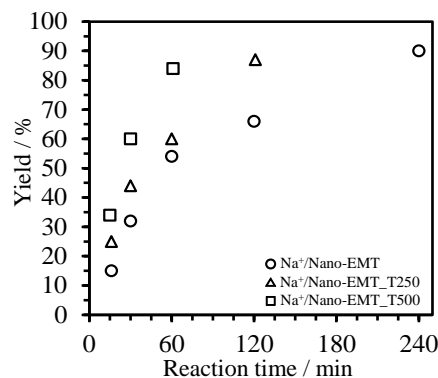


Fig. 2 Time-course of the Knoevenagel condensation over $\text{Na}^+/\text{nano-EMT}$, $\text{Na}^+/\text{nano-EMT_T250}$ and $\text{Na}^+/\text{nano-EMT_T500}$.

3.2 $\text{K}^+/\text{Chabazite}$, $\text{K}^+/\text{Chabazite_SM}$ の触媒特性

Knoevenagel 縮合の結果を Fig. 3 に示す。 $\text{K}^+/\text{Chabazite_SM}$ を触媒とした場合により反応が早かった。これは、メカノケミカル処理を経た外表面の非晶質化により、加熱処理を施した場合と同様に塩基活性点 ($\text{AlO}_{4/2}$)⁻ が改質され、触媒性能が向上したためであると考えられる。

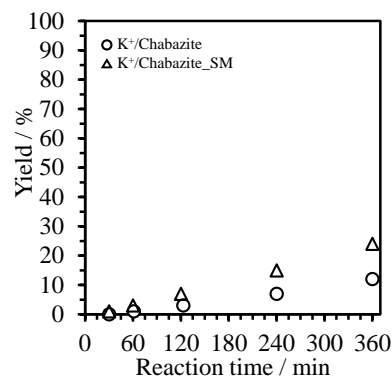


Fig. 3 Time-course of the Knoevenagel condensation over $\text{K}^+/\text{Chabazite}$ and $\text{K}^+/\text{Chabazite_SM}$.

- 1) 櫻井ら, 第 31 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B13 (2015)
2) E. Ng *et al.*, *Science*, **335**, 70 (2012)

*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,
くばた よしひろ

Pd ナノ粒子とアミノポリマーを内包した中空シリカ構造体の合成と選択的アルキン水素化反応への応用

(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

アルキンはPdなどの貴金属触媒により容易にアルカンまで水素化されるが、触媒毒となる被毒剤を添加することで医薬品として有用なアルケンを選択的に得ることができる。炭酸カルシウム上に担持させたPdを酢酸鉛で被毒したリンドラー触媒は高いアルケン選択性を与えることが知られているが、鉛の毒性による環境負荷が高いという欠点を抱えている。近年では、環境に無害な窒素性塩基を多く含むポリエチレンジアミン(PEI)を触媒毒として利用したPd/PEI触媒が注目されている¹。しかし溶液中へのポリマーの溶出やPd粒子の凝集に伴う活性及び選択性の低下が問題点として挙げられる。

Yolk-Shell構造を持つ中空シリカ触媒は、シリカシェルが保護壁の役割を果たすことで反応系への内包物の溶出の抑制が期待できる²。本研究では、このポリエチレンジアミン(PEI)自身を有機テンプレートとすることでPEIとPdナノ粒子を中空シリカ粒子に内包したYolk-Shell型触媒を設計・調製し、アルキン誘導体の選択的水素化反応に応用した。さらに、PEIの種類及びシェル厚を制御し、これらが触媒性能に与える影響について検討した。

2. 実験

触媒はまず所定量のPEIをアンモニア水溶液に溶解させた後、Pd前駆体であるNa₂PdCl₄水溶液及びエタノールを加え、NaBH₄によってPd²⁺を還元することでPdナノ粒子-PEI凝集体を形成させた。その後オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を加え、室温にて6h攪拌後洗浄、真空乾燥させることで試料(Pd@PEI-HSS)を得た。PEIは分岐(branched, B)型、直鎖(linear, L)型の2種類を使用した。TEOS添加量を調節することにより、シェル厚の制御を試みた。キャラクターゼーションは窒素吸脱着測定、TEM、TGなどにより行った。触媒反応は、所定量の触媒、アルキン、溶媒をシュレンク管に入れ、水素を10 ml/minで流通させながら30℃で攪拌して行った。

3. 結果と考察

TEM像からPd@PEI(L)-HSS、Pd@PEI(B)-HSSとも中空構造を有する粒子が確認でき、平均粒子径はそれぞれ約170 nm、約80 nmと見積もられた(Fig. 1)。シェル厚を制御した試料においても同様の中空構造を確認することができた。さらに、窒素吸脱着等温線には中空構造に起因するヒステリシスループが確認された。

フェニルアセチレンの水素化反応の結果をFig. 2に示す。Pd@PEI(L)-HSSではエチルベンゼンへの水素化が抑制され、4.5時間後にスチレンを84%の選択率で得ることができた。さらにシェル厚を薄くすることで選択率は91%まで向上した。これはシェル厚を最適化することにより、内包物を保護しながらも基質の拡散性が向上したためだと考えられる。空気中での焼

成によりPEIを完全に除去した触媒(Pd@HSS)を用いると、エチルベンゼンまで完全に水素化されてしまったことから、PEIのPdへの被毒効果により高いスチレン選択性が発現したと考えられる。また、Pd@PEI(B)-HSSではスチレン選択性が74%に低下したことから、直鎖型のPEIがスチレン選択率向上に大きく寄与するものと示唆される。

内部アルキンであるジフェニルアセチレンの水素化反応においては、Pd@PEI(L)-HSS、Pd@PEI(B)-HSSのいずれを用いた場合においても*cis/trans* スチルベンを選択的に得ることができた。反応後の触媒のTG測定からPEIの含有量を見積もったところ、Pd@PEI(L)-HSS、Pd@PEI(B)-HSSともに約24 wt%と仕込み量とほぼ同等のPEIが内包されていることが確認でき、PEIの溶出を抑制できていることが分かった。また、触媒再利用性についても評価を行った。

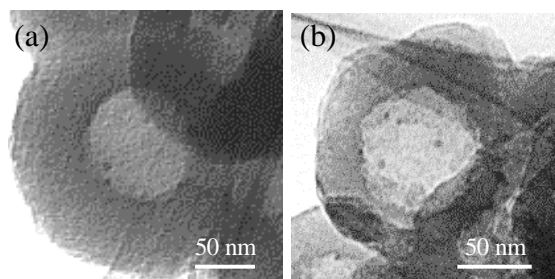


Fig. 1 TEM images of (a) Pd@PEI(L)-HSS and (b) Pd@PEI(B)-HSS.

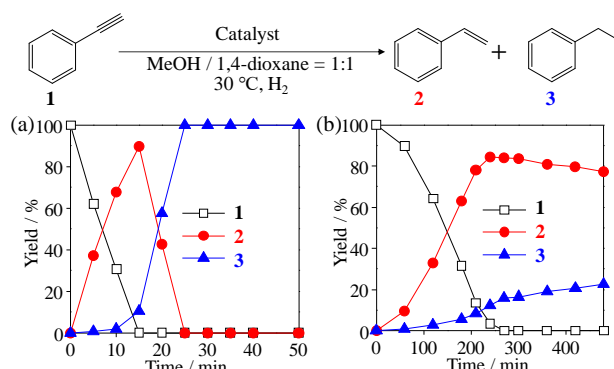


Fig. 2 Time course for the hydrogenation of phenylacetylene over (a) Pd@HSS and (b) Pd@PEI(L)-HSS.

参考文献

- 1) H. Sajiki, S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 5109.
- 2) Y. Kuwahara, T. Ando, H. Kango, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, in press.

*山下弘巳 Fax&Tel: 06-6879-7457

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

かんごうひろと・くわはらやすたか・やましたひろみ

エマルション法による金属超微粒子を内包した MFI 型ゼオライトの合成

(東工大)○古屋貴章・(北大)高田重志・(東工大)藤墳大裕・
(北大)吉川琢也・中坂佑太・増田隆夫・(東工大)多湖輝興*

1. 緒言

含浸法やイオン交換法で調製した従来の金属担持ゼオライト触媒には高温場で金属微粒子が焼結するなどの問題点がある。この解決策として本研究では、金属超微粒子がゼオライトに物理的に被覆された構造を有する Birdcage 型触媒を開発した。同触媒は水/界面活性剤/有機溶媒のマイクロエマルション場において金属超微粒子をシリカで包接し¹⁾、その後ゼオライトを形成させる合成手法により得られる。金属成分として Rh, Pt を、被覆成分として MFI 型ゼオライトを用い、各種手法による触媒構造の評価を行った。

2. 実験方法

【合成方法】Rh 担持量1.4 wt%の Birdcage 型 Rh@MFI 触媒と Pt 担持量0.13 wt%の Birdcage 型 Pt@MFI の合成を行った。まず50 °Cに保ったポリオキシエチレンオレイルエーテル(0-15)/シクロヘキサン溶液へ金属イオンを含む水溶液を滴下攪拌し微粒子形成剤を添加して金属錯体超微粒子を得た。同溶液にオルトケイ酸テトラエチルとアンモニア水を滴下攪拌し、金属錯体超微粒子表面にシリカ層を形成させた後、構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液を加え、水熱合成(100 °C, 72 h)を施した後、洗浄・焼成(550 °C, 12 h)処理により Birdcage 触媒を得た。また、比較用のため、含浸法により Rh を担持した触媒を調製した (Rh/MFI)。

【評価方法】得られた触媒の結晶性や形状は X 線回折法(XRD)、窒素吸着法、走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価し、金属の形状と粒子径は透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると共に、水素パルス法により評価した。耐シンタリング性は、Rh@MFI 触媒を700 °C, 800 °Cで2 h 焼成し、焼成前後の Rh 粒子の安定性から評価した。触媒活性と分子篩能の評価として、Rh@MFI と Rh/MFI を用いたベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼン(メシチレン)の液相水素化反応実験を行った。水素還元前処理を施した触媒と反応原料を回分式反応装置に投入し、水素圧力1 MPa, 温度80 °Cで4 h 反応させた。反応液は GC により同定、定量した。

3. 結果と考察

Rh@MFI ゼオライト結晶性状の評価を行った。試料の XRD パターンは MFI 型ゼオライトに起因するピークを示し、窒素吸着測定からも十分にゼオライト細孔の発達を確認された。TEM 観察により求めた Rh の金属粒子径は2.2 nm であり、水素パルス法で求めた粒子径(2.8 nm)とほぼ同程度であった。このことより、Rh は超微粒子状態でゼオライトに担持されていることが確認された。

Rh@MFI 触媒の各温度での熱処理後の粒子径を Table 1 に示す。水素パルス法では、700 °C熱処理前後の Rh 粒子径は 5.6 nm であり、800 °C熱処理後では 37.2 nm と

算出されたが、TEM 観察では Rh 超微粒子の著しいシンタリングは観察されていない。一方、XRD 測定と窒素吸着測定の結果、800 °C熱処理では MFI 型ゼオライトの結晶性が著しく低下していることが判明した。したがって、800 °C熱処理では、細孔閉塞により金属超微粒子への水素の吸着が阻害され、粒子径が見かけ上増大したと考えられる。

Rh@MFI の触媒活性と Rh 超微粒子の固定化場所を詳細に検討するため、ベンゼンとメシチレンの液相水素化反応を実施した。各生成物収率を Table 2 に示す。ベンゼンの水素化反応では、両触媒ともに同程度のシクロヘキサンが生成した。一方メシチレンの水素化反応では、Rh/MFI と異なり Rh@MFI は水素化活性を示さなかった。MFI 型ゼオライトの細孔径はベンゼンより大きくメシチレンより小さい。したがって、Rh@MFI がベンゼンのみに選択的水素化活性を示す理由は、Rh 超微粒子がゼオライト結晶に内包され、ゼオライト細孔の分子篩能によりメシチレンの水素化が阻害されたためと考えられる。以上の結果より、Rh@MFI では Rh 超微粒子が MFI 型ゼオライトに被覆された Birdcage 型構造を有し、分子篩能を発現するとともに優れた耐シンタリング性を有することが明らかとなった。

同法により、Pt@MFI の調製を実施した。Pt 担持量が0.13wt%で粒子サイズ 2.9nm の Pt 超微粒子が内包された Pt@MFI の調製に成功した。

Table 1 Rh@MFI の Rh 粒子径の熱処理温度による変化

		Rh 粒子径 [nm]		
		550°C焼成	700°C処理	800°C処理
Rh@MFI	水素パルス法	2.8	5.6	37.2
	TEM 観察	2.2	2.1	2.4

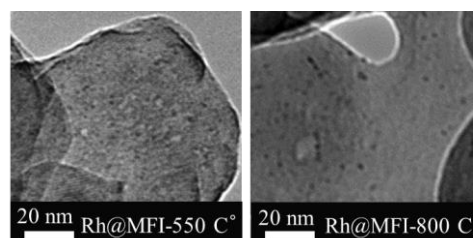


Fig. 1 800 °C熱処理前後の Rh@MFI 触媒 TEM 像

Table 2 水素化反応生成物収率[mol%]

反応	Rh@MFI	Rh/MFI
ベンゼン → シクロヘキサン	62	83
メシチレン → ヘキサヒドロメシチレン	0	33
水素圧力: 1 MPa 反応温度: 80 °C 反応時間: 4 h		

参考文献 1) T. Tago *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **37** (2002) 977

多湖輝興* ttago@chemeng.titech.ac.jp Furuya Takaaki, Takata Shigeshi, Fujitsuka Hiroyasu, Yoshikawa Takuya, Nakasaka Yuta, Masuda Takeo, Tago Teruoki

グリセロール脱水酸化反応における Keggin 型モリブドバナドリ ン酸を担持した ZSM-5 の触媒性能とその構造解析

(鳥取大工) ○久住拓也・樽谷孝太郎・菅沼学史*・辻悦司・片田直伸

1. 緒言

近年余剰となっているグリセロールの有効利用が求められており、その代表的な利用法の候補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挙げられる。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、次にアクリル酸への部分酸化で構成される。この脱水酸化反応に二機能性触媒を用い、グリセロールからアクリル酸を一段階で合成できれば、危険なアクロレインが貯蔵されることなく素早く転化され、安全性が高まる。

これまでに本反応に対する二機能性触媒として、W-V-Nb の複合酸化物¹⁾、Keggin 型ヘテロポリ酸である V 置換モリブドタングストリン酸のセシウム塩²⁾が報告されている。しかし、これらはそれぞれアクリル酸選択率が低い、触媒の安定性が乏しいという課題がある。我々は、グリセロールの脱水反応に高い選択性を示す ZSM-5 ゼオライトに Keggin 型モリブドバナドリ酸を担持することで二機能性触媒を調製し、構造解析と触媒性能の評価を行った。

2. 実験

PV_xMo_{12-x}/ZSM-5 は H-ZSM-5 (Si/Al₂ = 90) に Keggin 型モリブドバナドリ酸 (PV_xMo_{12-x}, x = 0 - 3, 日本新金属) を含浸後 ([Mo]+[V])/[Al] = 3.0, 空気中 573 K で 3 h 焼成した。構造解析には Raman (レーザー波長: 785 nm) を用いた。グリセロールの脱水酸化反応は N₂+O₂ (O₂: 21 mol %, 30 mL min⁻¹) 常圧流通下 623 K で行った。ガラスビーズ 1 g で希釈した触媒 0.45 g を内径 10 mm のガラス管に詰め 30 wt. % グリセロール水溶液を 1.5 g h⁻¹ で供給した。出口物質を氷温で凝縮した液体と通過した気体の両方を水素炎イオン化検出器-ガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果と考察

図 1 に PV_xMo_{12-x}/ZSM-5 の Raman スペクトルを示した。x = 0, 1 の時、Keggin 型ヘテロポリ酸に由来するピーク⁴⁾ (○) に加え、MoO₃ (△) に由来するピークが観察され、Keggin 構造の一部が崩壊していることがわかった。一方、x = 2, 3 の時は MoO₃ に由来するピークが見られず、Keggin 構造が維持されていた。表 1 に PV_xMo_{12-x}/ZSM-5 を用いたグリセロール脱水酸化反応の結果を示した³⁾。V 量の増加と共にアクリル酸選択率(転化率はいつも 100%だったので選択率と収率は同義: 以下同様)が向上し、アクロレイン選択率が減少した。x = 2, 3 ではアクリル酸選択率はほぼ変わ

らなかった。一方、アクリル酸とアクロレインの選択率の合計に対するアクリル酸選択率の割合 [AA/(AA+ACR)] は、x = 0, 1 と比較して、x = 2, 3 の方が大きく、よりアクロレイン部分酸化に対する活性が高いことを示す。Keggin 型ヘテロポリ酸に選択酸化活性点が多いと推察される。

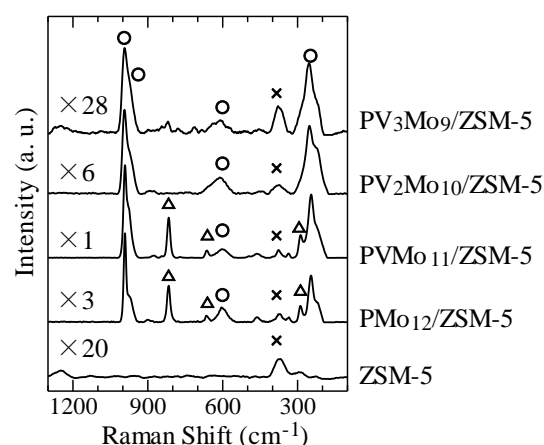


図 1. PV_xMo_{12-x}/ZSM-5 の Raman スペクトル。

○: Keggin 型ヘテロポリ酸, △: MoO₃, ×: ZSM-5.

表 1. グリセロール脱水酸化反応での生成物選択率。

PV _x Mo _{12-x} / ZSM-5	Selectivity (%)			
	AA	ACR	AcA+ALD	AA/(AA+ ACR) ratio
PMo ₁₂	4.3	73.3	21.9	0.06
PVMo ₁₁	14.7	63.8	21.5	0.19
PV ₂ Mo ₁₀	31.6	26.1	19.2	0.55
PV ₃ Mo ₉	34.0	14.3	15.6	0.70

流通開始 2 - 5 h 後の選択率の平均値。転化率はすべて 100%。AA: Acrylic acid, ACR: Acrolein, AcA: Acetic acid, ALD: Acetaldehyde.

1) K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayana, W. Ueda, *Catal. Today*, **259**, 205 (2016)

2) X. Li, Y. Zhang, *ACS Catal.*, **6**, 2785 (2016)

3) 久住, 樽谷, 菅沼, 辻, 片田, 118 触媒討論会 1C23 (2016)

4) H. Liu, E. Iglesia, *J. Catal.*, **223**, 161 (2004)

*菅沼学史, suganuma@chem.tottori-u.ac.jp

ひさずみたくや, たるやこうたろう, すがぬまさと
し, つじえつし, かただなおのぶ

(横国大院工)○稲垣 怜史*・福岡拓也・松本昌之・西井麻衣・林 俊祐・山田愛実・韓 喬・窪田好浩

1. 緒言

ミクロンサイズのゼオライト粒子のビーズミル粉碎とそれに続く再結晶化処理を経ることでゼオライトナノ粒子が得られること¹⁾, またそれらの粒子が固体触媒として優れた性能を示すことを見出してきている²⁾。また最近では乾式微粒子分散・複合化装置によるCeO₂微粒子とZSM-5の複合化³⁾, SAPO-34微粒子とSSZ-13の複合化⁴⁾を試みており, 微粒子による被覆が達成されている。

本研究では, SAPO-34微粒子(**CHA**)とZSM-5(**MFI**)ないしbeta(***BEA**)の粒子複合化処理を行い, メカノケミカル処理によってフラグメント化したアルミノフォスフェート種の挙動を検討した。

2. 実験方法

ZSM-5は有機構造規定剤(OSDA)を用いずに水熱合成して得たもの(Si/Al = 15)を用いた。BetaはEt₄NOHをOSDAとし, HFを添加した原料混合物から結晶化して得た(Si/Al = 62)。またSAPO-34微粒子は既報⁵⁾に従い, dry-gel conversion法により調製した。

Powder composer, NOB-MINI (ホソカワミクロン)に6–8 gのZSM-5ないしbetaと, その10–20 wt%に相当するSAPO-34微粒子を投入して, 8000–9000 rpmで10–30分間処理をそれぞれ施し, 複合化粒子を得た。

調製した試料のキャラクタリゼーションとして, 粉末X線回折(XRD)測定, FE-SEM/EDS観察などを実施した。

3. 結果・考察

3.1. ZSM-5とSAPO-34微粒子の複合化処理

ZSM-5とSAPO-34微粒子(ZSM-5の20wt%)との粒子複合化を試みた。Fig. 1にメカノケミカル処理後の各試料の粒子表面と粒子断面のFE-SEM像および粒子断面のEDSによるSi, P元素のマッピング像を示す。SEM像から複合化処理後も母体粒子の粒子径が維持されていることを確認した。マッピング像からPについて粒子内外での分布に偏りが見られなかったことから, 粒子外表面に加えて細孔内にもP種が存在することが示唆された。これは粒子複合化処理中にせん断力などによってSAPO-34が非晶質化するとともに, その際に生じた微小なアルミノフォスフェート種がZSM-5のミクロ孔内に入り込んでいったためと推測している。

3.2. BetaとSAPO-34微粒子の複合化処理

3.1の結果を受けてEt₄N⁺を含むbeta_{as}またはEt₄N⁺を焼成して除去したbeta_{cal}を用いて, SAPO-34微粒子(betaの10wt%)との複合化を実施した。Fig. 2に調製した試料の粒子断面のFE-SEM像およびEDSによるSiおよびP元素のマッピング像を示す。beta_{as}の場合は粒子の外表面にPの分布が偏って見られた。これは

Et₄N⁺がbetaのミクロ孔内にいるために微小なアルミノフォスフェート種の進入を妨げたためと考えられる。一方beta_{cal}ではZSM-5と同様に, 粒子外表面に加えてミクロ孔内にも微小なアルミノフォスフェート種が存在すると考えられる。

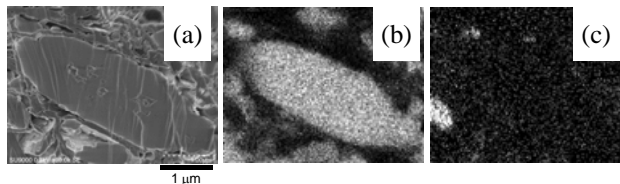


Fig. 1 (a) FE-SEM image and (b) Si and (c) P mapping of cross section of SAPO-34/ZSM-5.

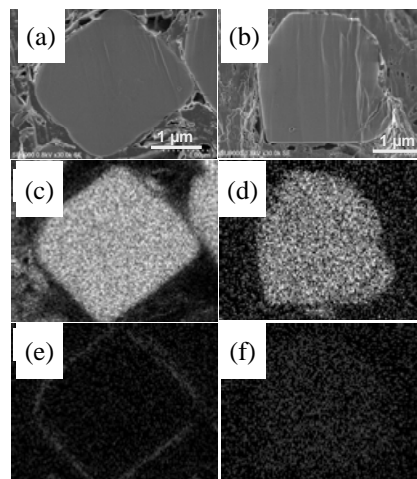


Fig. 2 (a, b) FE-SEM images and (c, d) Si and (e, f) P mapping of cross sections of (a, c, e) SAPO-34/beta_{as} and (b, d, f) SAPO-34/beta_{cal}.

4. 謝辞

本研究の一部はJST-CRESTの支援を受けて実施した。またFE-SEM/EDS観察では遠藤明博士(産総研)に協力いただいた。

- 1) T. Wakihara *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2715 (2010); T. Wakihara *et al.*, *Crystal Growth Des.*, **11**, 5153 (2011)
- 2) S. Inagaki *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 4488 (2015); S. Inagaki *et al.*, *Catal. Sci. Tech.*, **6**, 2598 (2016)
- 3) 林ら, 第31回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B14 (2015)
- 4) 福岡ら, 第31回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A26 (2015)
- 5) Y. Hirota *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **123**, 507 (2010)

*稲垣 怜史 e-mail: sinagaki@ynu.ac.jp

いながき さとし・ふくおか たくや・まつもと まさゆき・にし
まい・はやし しゅんすけ・やまだ なるみ・かん きょう・
くばた よしひろ

MSE 型ゼオライトの脱 Al 機構と酸点分布

(東工大^A・北大^B) ○大友亮一^{A,B}・野村淳子^A・神谷裕一^B・横井俊之^{A,*}

A,*

1. 緒言

アルミノケイ酸塩ゼオライト MCM-68 は、12 員環細孔とそれに交わるふたつの 10 員環細孔、および 10 員環細孔によって隔てられた 18 員環スーパーケージを含むユニークな MSE 型構造を有している。MCM-68 は比較的 Al 量の多い組成でのみ合成可能であり、固体酸触媒として利用する際には事前の脱 Al 処理を必要とする。窪田らは、脱 Al 処理前後の MCM-68 を用いた Dimethyl ether to olefins 反応における生成物分布より、MCM-68 中の酸点分布を推定している¹⁾。しかし、その酸点分布に関して分光学的手法による解析結果は報告されていない。

本研究では、脱 Al 処理前後の MCM-68 の酸点位置分布を、異なる大きさのプロープ分子を用いた赤外分光法から推定し、脱 Al 機構を考察した。

2. 実験

MCM-68 は既報に従って水熱合成した²⁾。遠心分離によって回収した固体を乾燥後に 600 °C で焼成し、一部をプロトン体へイオン交換し、残りは脱 Al 処理の原体とした。脱 Al 処理は、焼成済みのサンプルを濃度の異なる HNO₃ 水溶液中で還流条件で攪拌して行った。

FT-IR 測定は、50mg 程度のディスク状にしたサンプルを 450 °C で排気前処理し、プローブ分子として pyridine (Py) または 2,6-di-*tert*-butylpyridine (DTBPy) を導入して行った。吸着したプローブ分子は既知の吸光係数を使って定量した。

3. 結果と考察

焼成した MCM-68 の ICP 元素分析を行うと、Si/Al = 10 となり、この値はプロトン体へイオン交換しても変わらなかった。焼成済みのサンプルを 0.05 – 4.0 M の HNO₃ 水溶液を用いて脱 Al 処理すると、Si/Al 比は 13 – 130 に増加した。

これら Si/Al 比が異なるサンプルの酸性質を、Py をプローブ分子に用いて分析した (Fig. 1)。Si/Al 比が 10 から 130 に増加すると、ブレンステッド酸点の数は 0.64 から 0.11 mmol/g に減少した。Si/Al 比が 10 のとき、ルイス酸点の数は 0.17 mmol/g であったが、ルイス酸性を示す Al 種は脱 Al 処理によって容易に除去され、Si/Al 比が 60 以上ではルイス酸点の数は 0.01

mmol/g 未満であった。DTBPy は 2,6 位の置換基がかさ高いためにルイス酸点には吸着せず、ブレンステッド酸点のみに吸着する。プローブ分子を DTBPy に替えて測定を行ったところ、いずれのサンプルにおいてもブレンステッド酸点の数は、Py を用いて算出した値よりも小さくなった。かさ高い置換基を有した DTBPy は 10 員環、または 10 員環を通らないとアクセスできないスーパーケージ内の酸点には吸着しなかったために酸点の数が少なく見積もられたと推測される。したがって、ふたつのプローブ分子を用いて見積もった酸量の差は、10 員環またはスーパーケージ内の酸点の数に相当すると考えられる。その数は、0.05 M HNO₃ 水溶液で処理したときに減少したが、それ以上の濃度にしても変化しなかった。

以上の結果より、MCM-68 の細孔内でブレンステッド酸点を形成している骨格内 Al 原子は主に 12 員環内に分布し、これらは酸によってほぼすべて除去されるが、10 員環やスーパーケージ内の骨格内 Al 原子は酸によって完全には除去されない。また、ルイス酸点を形成する Al 種は容易に除去される。

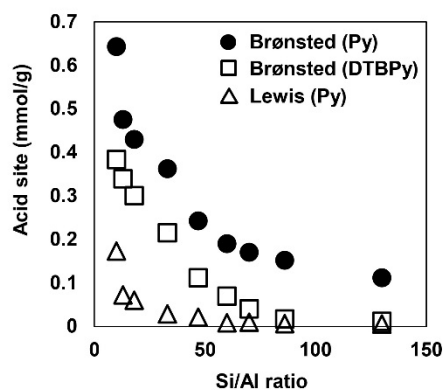


Fig. 1 The number of acid sites calculated by using Py and DTBPy as probe molecules.

4. 参考

- 1) S. Park *et al.*, *J. Catal.* 319 (2014) 265-273.
- 2) T. Shibata *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 216-226.

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・かみやゆういち・よこいとしゆき

リン修飾 MFI 型ゼオライトによるナフサのスチームクラッキング

(北大院工 A・東工大院理工 B) ○村本健太 A・吉川琢也 A・中坂佑太 A*・多湖輝興 B・増田隆夫 A

1.緒言 現在,石油化学産業の基幹原料である低級オレフィン(特にプロピレン)の需要が世界的に増加している.この低級オレフィンの多くは,ナフサの熱分解によって製造されている.このナフサ熱分解プロセスは850℃以上の高温を要するため,省エネルギー化が課題となっており,その代替プロセスとして,ゼオライト触媒によるナフサの接触分解が注目されている.一方,本反応は吸熱反応であるため,熱容量の大きい水を希釈剤として使用することで,吸熱抑制効果が期待できるため,現在 steam catalyst cracking が注目されている.しかし,ゼオライト触媒は高温の水蒸気存在下で骨格内 Al が脱離し,活性が低下するという問題点がある.これに対してゼオライトの水熱安定性を向上させる方法としてリン(P)担持が知られている.本研究では, P 担持 ZSM-5 を用いて水蒸気存在下でナフサ関連物質である *n*-hexane と methylcyclohexane の接触分解を行い,水蒸気やリンが反応に及ぼす影響について検討した.

2.実験 ナノサイズ ZSM-5 (2L = 100 nm, Si/Al = 100)は当研究室が開発したエマルジョン法により合成した.更に得られたゼオライトに 85 % リン酸水溶液を用いた含浸法により P-ZSM-5 (担持量:P/Al[mol/mol] = 0, 0.3, 0.6, 0.9)を調製した.接触分解反応は,固定層型流通式反応器を使用し,反応時間 4.5 h, 反応温度 650 °C, W[触媒重量]/F[原料供給速度] = 0.05 h[H-ZSM-5], 0.09 h[P-ZSM-5], 水蒸気分圧 0, 10, 20 kPa, 室素気流中の常圧条件下で行った.また,生成物はオンラインのガスクロマトグラフィーにより分析した.

3.結果と考察 P 担持および担持量の影響を水蒸気雰囲気気下における *n*-hexane 接触分解により検討した.結果を Fig.1 に示す. Fig.1 より, P 担持は触媒の水熱安定性を向上させ,活性の安定性から最適な担持量は P/Al=0.6 であった(以後, P 担持量は P/Al=0.6 とした).

次に feed ガス中の水蒸気分圧, P 担持が生成物選択率に及ぼす影響を検討した. Table 1 に *n*-hexane, methylcyclohexane それぞれについて同程度の転化率での低級オレフィン, BTX 選択率を示す. Table 1 より *n*-hexane 接触分解においては,水蒸気併給および P 担持は低級オレフィン選択率に影響を及ぼさないことが確認された.一方, methylcyclohexane 接触分解では,水蒸気併給および P 担持により,低級オレフィン選択率は大幅に向上し, BTX 選択率は減少した.ゼオライト触媒を用いた methylcyclohexane の反応は接触分解と脱水素が並列で進行していると考えられる.水蒸気併給および P 担持により,脱水素反応によるトルエン生成が抑制され,接触分解反応による低級オレフィン生成が主反応として進行することで低級オレフィン選択性が向上したと考えられる.

Fig.2 は H-ZSM-5 および P-ZSM-5 を用いた水蒸気雰囲気

気下でのモデルナフサ接触分解の出口ガス組成を示す. P-ZSM-5 は H-ZSM-5 に比べ安定かつ高い低級オレフィン選択率を示した.これは P 担持により水熱安定性が向上したと同時に,先に述べた環状炭化水素の脱水素が抑制されたためだと考えられる.以上より,低級オレフィン製造には, P-ZSM-5 を用いた水蒸気雰囲気気下でのナフサ接触分解プロセスが有用であることが示された.

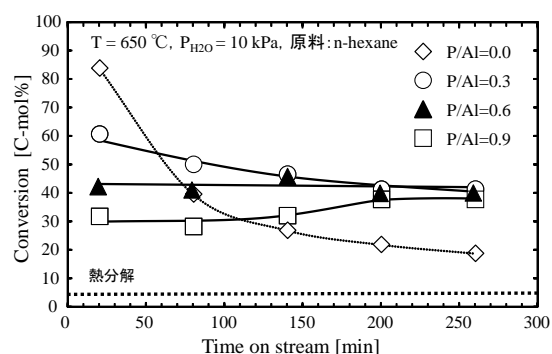


Fig.1 水蒸気存在下 *n*-hexane 接触分解の転化率経時変化

Table 1 各原料における生成物選択率

触媒	H-ZSM-5		P-ZSM-5	
	0	20	0	20
水蒸気分圧 P_{H_2O} [kPa]				
転化率[C-mol%]	80.2	80.0	85.6	80.7
生成物選択率[C-mol%]				
<i>n</i> -hexane				
低級オレフィン	58.5	58.9	57.3	60.7
BTX	3.0	3.4	6.2	2.1
転化率	68.4	68.0	68.0	66.6
生成物選択率[C-mol%]				
methylcyclohexane				
低級オレフィン選択率	31.4	49.4	50.0	59.9
BTX選択率	50.6	21.7	26.9	20.2

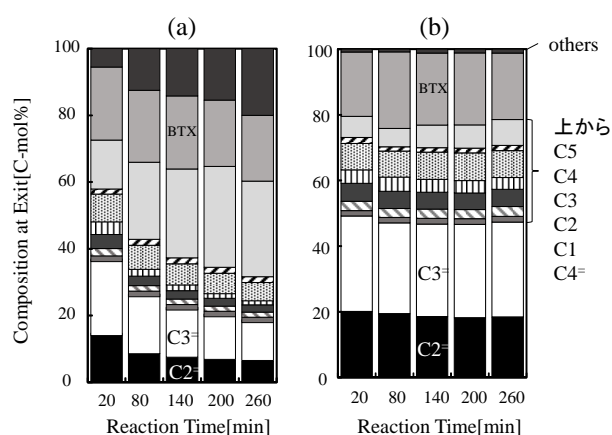


Fig.2 水蒸気存在下(P_{H_2O} :20 kPa)モデルナフサ接触分解の出口ガス組成(a)H-ZSM-5 (b) P-ZSM-5

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

*中坂佑太 Fax: 011-706-6552, E-mail: nakasaka@eng.hokudai.ac.jp
むらもとけんた・よしかわたくや・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

Y 型ゼオライトへのトリフェニルホスフィン・アミン類の直接導入と触媒作用

(工学院大) ○奥村和*・高橋宏紀・古賀唯斗

1. 緒言

シップ・イン・ボトル法は Y 型などのゼオライトの細孔内に金属錯体やカルボニルクラスターなどを生成させる手法として広く利用されている。従来、シップ・イン・ボトル法で Y 型ゼオライトのスーパーケージ (SC) 中にゲスト分子を入れるには、12 員環細孔入口径の 0.74 nm よりも小さな分子が選択されてきた。しかし、ゲスト分子に構造柔軟性があれば、たとえそのサイズが 0.74 nm よりも大きくとも、嵩高い分子を SC に導入できることが予想される。これまでに我々は、トリフェニルホスフィン

(**1**) やトリフェニルアミン (**2**) を直接 SC に導入できることを見出している [1]。本研究では分子動力学および密度汎関数法によって SC 中に取り込まれた **1** の構造を調べた。さらに 3 つのフェニル基を有するトリフェニルメタン (**3**) 誘導体についても SC への直接導入の可能性について検討し、SC に取り込んだジメチルアミノ基を有する分子の塩基触媒活性について調べた。

2. 実験

Y 型ゼオライト (東ソー, HSZ-390HUA, H 型, Si/Al₂ = 500) と、**1**, **2** および **3** 誘導体を混合し、150 °C で熱処理したのち、トルエンで洗浄して試料を調製した。ロイコクリスタルバイオレット (**5**) を使用した場合にのみ、200 °C で熱処理をおこなった。Knoevenagel 反応は、ベンズアルデヒド (1.5 mmol), シアノ酢酸エチル (1.0 mmol), 触媒 (0.3 g), トルエン (溶媒, 4 mL) を使用し、窒素雰囲気中、100 °C で 6 h おこなった。

3. 結果と考察

Fig. 1 に熱重量分析によって求めた SC1 個あたりに導入されたゲスト分子数を示す。**1** や **2** は SC あたり 1.5 個の分子が入った。**1** や **2** と同様に三つのフェニル基を有する (**3**) と Y 型ゼオライトを混合、熱処理したところ、最大 1.2 個の **3** 分子が SC 中に導入できた。したがって、Y 型ゼオライトの SC への直接導入は三つのフェニル基を有する分子に共通して起こる現象であると言える。

MD 計算によって求めた SC 中での **1** の構造を Fig. 2 に示す。**1** の 3 つのベンゼン環が 12 員環に入ることで包接化合物が生成していることが分かった。この構造から **1** を取り出した構造に対して DFT 計算をおこない IR スペクトルのシミュレーションを行ったところ、**1** に比べて C-C 伸縮振動が高波数側にシフトしていた。この傾向は

実験で得られた IR スペクトルの傾向と一致していた。

3 のフェニル基のパラ位にそれぞれ 2 個および 3 個のジメチルアミノ基を有するロイコマラカイトグリーン (**4**) および **5** は SC あたりそれぞれ最大 0.6, 0.2 個のゲスト分子が SC に導入された。**4** や **5** は Knoevenagel 反応にほとんど活性を示さなかった (TOF < 0.005 h⁻¹)。しかし、**4** や **5** を SC に導入した触媒は活性を示し、それぞれの TOF は 4.2 h⁻¹, 7.0 h⁻¹ であった。

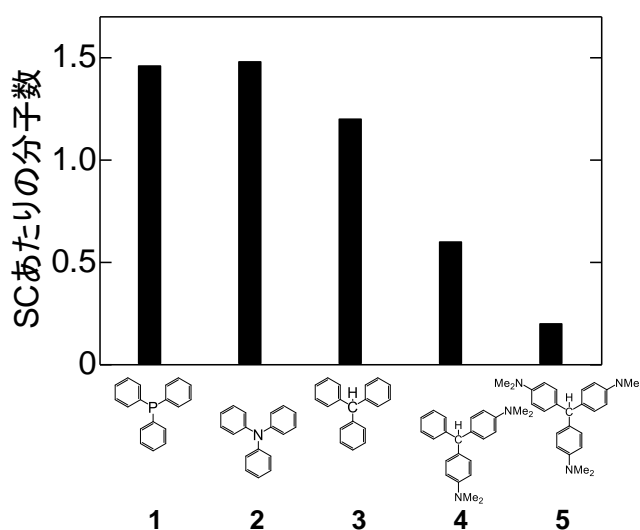


Figure 1. SC あたりに導入されたゲスト分子数.

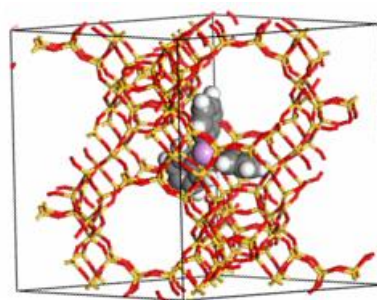


Figure 2. MD 計算によってシミュレーションを行った SC 中の **1** の構造.

[1] K. Okumura, M. Nakanishi, Y. Kikuchi, T. Kouno, *Chem. Lett.*, 45, 2016, 427-429; 523-525.

*奥村 和 E-mail: okmr@cc.kogakuin.ac.jp
おくむら かず・たかはし ひろき・こが ゆいと

遷移金属イオン交換ゼオライトによるゼオライト/炭素複合体の合成と金属イオンの酸化還元性能評価

(東大院工^A・東大生研^B) ○渡部 健^A・小倉 賢^{B*}

1. 緒言

自動車排ガスに含まれる炭化水素や一酸化炭素は、PtやRhといった貴金属触媒を用いて酸化することによって浄化が行われている。貴金属触媒は、コストの高さや供給の不安定さが問題代替物となる新しい触媒の開発が求められている。本研究では、酸化反応において重要な過程となる酸素の活性化を電気化学的に行うことを目的とした。意図的に活性酸素種を発生させ、低温での効率的な炭化水素の燃焼を達成することを目標に、ゼオライト/炭素複合体(Zeolite Carbon Composite: ZCC)を用い、交換イオンの酸化還元状態を電気化学的に制御することを試みた。

2. 実験

Y型ゼオライトを硫酸鉄水溶液中で、アスコルビン酸とともに攪拌することで、 Fe^{2+} イオンを交換したY型ゼオライト Fe^{2+}Y を調製した。 Fe^{2+}Y を1日間フルフリルアルコールに含浸し、窒素雰囲気下において150℃で8時間、その後800℃で3時間熱処理を行うことで $\text{Fe}^{2+}\text{-ZCC}$ を合成した。また、酢酸銅、硝酸コバルト水溶液中で攪拌することで、 Cu^{2+}Y 、 Co^{2+}Y を調製した。これらを $\text{Fe}^{2+}\text{-ZCC}$ と同様の手順で炭素と複合化させ、 $\text{Cu}^{2+}\text{-ZCC}$ 、 $\text{Co}^{2+}\text{-ZCC}$ を得た。得られたZCC中の金属イオンの酸化還元電位を観測するため、矩形波ボルタンメトリー測定(Square Wave Voltammetry: SWV)を行った。

3. 結果と考察

Na^+ZCC および Fe^{2+}Y では、SWV測定において金属イオンの酸化に基づくピークを示さなかった。 Fe^{2+}ZCC では、交換した鉄イオンに起因すると考えられるピークを示した(Fig1(a))。これは炭素材料が、ゼオライト内に導電性を付与したためであり、電気化学的な酸化還元の制御に不可欠と考えられる。また、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} といった金属イオンを交換した場合には、 Fe^{2+} と異なる位置にピークが現れた(Fig1(b))。これら

のピーク位置は、交換イオンの標準酸化還元電位準位に対応していると考えられる。したがって、ゼオライトに交換した三種類の遷移金属イオンについて、電気化学的な酸化還元状態の制御が可能であると考察した。

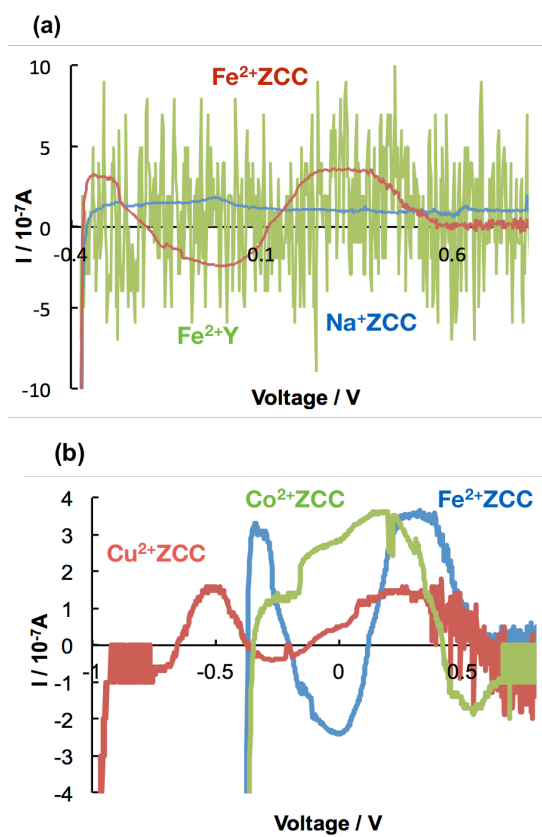


Fig 1. SWVによる各サンプルの電流値測定 (a) Fe^{2+}Y , Na^+ZCC , Fe^{2+}ZCC (b) Fe^{2+}ZCC , Cu^{2+}ZCC , Co^{2+}ZCC

4. 謝辞

ゼオライト内包カーボン調製は、東北大学多元物質研究所 西原洋知准教授に、電気化学測定では、東京大学生産技術研究所 立間徹教授、黒岩善徳技術専門職員にご指導いただいた。

*小倉 賢, E-mail : oguram@iis.u-tokyo.ac.jp,
わたなべけん・おぐらまさる

ゼオライト含有メソ多孔性複合体担持 NiMo 系触媒による n-ヘプタンからの芳香族生成

(三重大院工) ○石原 篤*・小田光介・伊藤晃寛・橋本忠範・那須弘行

1. 緒言

改質反応における触媒には通常 Pt-アルミナに塩素を加えたものが用いられるが、環化脱水素が選択的に進行するわけではない。また、Pt が貴金属であることから、我々は NiMo に注目し、これまでゼオライト-酸化物複合担体担持 NiMo 触媒が油脂の水素化分解や環化脱水素化分解に応用できることを報告してきた^{1,2)}。本実験で使用する触媒に、メソ孔を有するマトリックス成分に Al_2O_3 の他、 TiO_2 や ZrO_2 を用いたゼオライト-酸化物複合担体を調製した。これらにニッケル、モリブデンを含浸法により担持し、モデル物質の n-ヘプタンの接触改質反応を行い、環化脱水素反応に着目して転化率および生成物選択性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

複合担体の調製には、原料としてゼオライト (ZSM-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=24) を $x=25$ wt%, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$, $\text{TiO}_2(\text{Ti})$ および $\text{ZrO}_2(\text{Zr})$ を 60 wt%, バインダーとしてのアルミナゾルを 15 wt% 用い、混練した後、 500°C で 3 時間焼成した。金属成分の担持には、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて含浸法で MoO_3 が 16 wt%, NiO が 3.3 wt% となるように加え、 500°C で 3 時間焼成を行った。また、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ を用い Pt が上記の触媒の 1 wt% となるように調製した。サンプル名は、担持金属名、ゼオライトの略称 (ZSM), ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比, 酸化物含有量, 酸化物名を順に示した。触媒のキャラクタリゼーションには、XRD, N_2 吸脱着, NH_3 -TPD, TG-DTA を測定した。環化脱水素反応は、固定床流通式反応装置を用い、触媒 1g, H_2 圧力 0.5MPa, H_2/Feed (mol/mol) 5, WHSV 5.3 h^{-1} , 反応温度 400, 450 および 500°C , 原料に n-ヘプタンを用いて行った。液体および気体生成物をガスクロにより定量した。

3. 結果および考察

調製したサンプルの XRD を測定した結果、全ての触媒に 23° 付近にゼオライトの結晶を示すピークが見られたが、Ni, Mo および Pt 化合物のピークは見られず、複合担体上で高分散状態であると考えられる。反応後もピークの変化はほとんど見られず、構造が保たれた。窒素吸脱着測定の結果、アルミナをマトリックスに用いた反応前の触媒は他の酸化物

を用いた触媒よりも大きな表面積を有した。いずれの触媒もゼオライトを含有するが、比較的大きな BJH 表面積および細孔容積を示し、メソ細孔の存在を確認できた。

n-C7 の改質反応において、NiMo/ZSM(24)60A を用いた場合の転化率は 400°C において 78 % だった。活性は温度とともに増加し、 500°C では 91 % に達した。さらに Pt を担持した PtNiMo/ZSM(24)60A では全ての温度で NiMo/ZSM(24)60A よりも高活性を示し、 500°C において 98 % と最高値を示した。マトリックス成分にチタニアを用いた NiMo/ZSM(24)60Ti は、全ての温度で 85 % 以上の安定して高い活性を示し、 400°C と 450°C においては最高値を示した。

トルエン選択性を比較すると、NiMo/ZSM(24)60A は 400°C と 450°C において Pt 担持を行った PtNiMo/ZSM(24)60A よりも高い値を示したが、 500°C では PtNiMo/ZSM(24)60A は 20 % 以上の高い値を示した。トルエン以外の芳香族化合物も 23 % から 25 % へとわずかながら増加した。これは、Pt を担持したことにより脱水素反応が促進されたためであると考えられる。TiO₂ をマトリックスに用いた PtNiMo/ZSM(24)60Ti はいずれの温度でも他の触媒と比べて著しく高いトルエン選択性を示した。

多くの触媒で n-パラフィンが約 50 % を占めたが、NiMo/ZSM(24)60Ti および PtNiMo/ZSM(24)60Ti では、n-パラフィンがそれぞれ 40% および 23% まで低下した。さらに、NiMo/ZSM(24)60Ti および PtNiMo/ZSM(24)60Ti では、付加価値の高い BTX 選択性の合計がそれぞれ 40% および 70% に達した。

4. まとめ

Pt を加えない触媒の中で、NiMo/ZSM(24)60Ti は最も高い活性及びトルエン選択性を示した。PtNiMo/ZSM(24)60A は、 500°C で最も高い活性を示した。また、PtNiMo/ZSM(24)60Ti はいずれの温度でも最も高いトルエン選択性を示した。

引用文献

- 1) A. Ishihara, N. Fukui, H. Nasu, T. Hashimoto, Fuel 2014, 134, 611.
- 2) 石原他, 2016, 2B05, 117 触媒討論会, 大阪.

*石原 篤, ishihara@chem.mie-u.ac.jp

いしはらあつし, おだこうすけ, いうあきひろ, はしもとただのり, なすひろゆき

アルカリ金属で修飾した Sn-Beta の構造と酸塩基性質

(東工大^A・北大^B) ○大友亮一^{A,B}・大須賀遼太^A・野村淳子^A・神谷裕

一^B・横井俊之^{A,*}

1. 緒言

Sn-Beta は大細孔構造を有し、骨格内で孤立した Sn 原子が強いルイス酸性を示す固体酸触媒として知られている。最近では、Sn-Beta にはルイス酸点に加えて塩基点が存在すると提案されている¹⁾。このように、Sn-Beta の酸塩基性質や触媒作用に関して未だ完全には解明されていない。

本研究では、Sn-Beta を、アルカリ金属を用いて修飾し、Sn 原子周囲の構造や酸塩基性質の変化を詳細に解析した²⁾。

2. 実験

Sn-Beta (仕込み Si/Sn=110) は HF 法によって水熱合成した²⁾。ろ過によって回収した固体を乾燥後に 580 °C で焼成し、触媒として用いた。アルカリ金属を用いた修飾は、焼成後の Sn-Beta を、Li, Na, K, Cs の硝酸塩水溶液中で 80 °C において攪拌し行った。ろ過、乾燥後に 500 °C で焼成した。アルカリ金属の濃度、処理時間、処理の繰り返し回数を変えて処理を行い、アルカリ金属の導入量を調節した。各アルカリ金属に対して比較的導入量の多いサンプルと少ないサンプルを調製し、それぞれ導入量に応じて L, S と金属の種類を合わせて表記する。ここでは、Sn-Beta-Na-S と Sn-Beta-Cs-L について説明する。

3. 結果と考察

原子吸光分析から求めた、Sn-Beta-Na-S と Sn-Beta-Cs-L の Metal/Sn 比はそれぞれ 0.36, 1.02 であった。これらのサンプルの UV-Vis スペクトルには、210, 250 nm 付近にそれぞれ骨格内 4 配位 Sn 種と、吸着水をもった高配位数の Sn 種に帰属されるピークが観測された (Fig. 1A)。修飾前後で Sn 原子の構造に顕著な違いはみられず、Sn 原子は主に 4 配位構造をとっていた。Sn-Beta の IR スペクトルには、3737 cm⁻¹ に末端シラノール基の OH 伸縮振動がシャープに観測され、さらに 3696 cm⁻¹ にブロードなピークが観測された (Fig. 1B)。このピークは比較的少量の Na で修飾すると減少し、多量の Cs で修飾すると消失した。一般的に、OH 基のプロトン性が上がるとその伸縮振動は低波数シフトして観測されることから、3696 cm⁻¹ に観測されたピークは弱いブレンステッド酸性を示す

シラノール基であると推測される。このシラノール基はアルカリ金属とイオン交換されて減少したと考えられる。

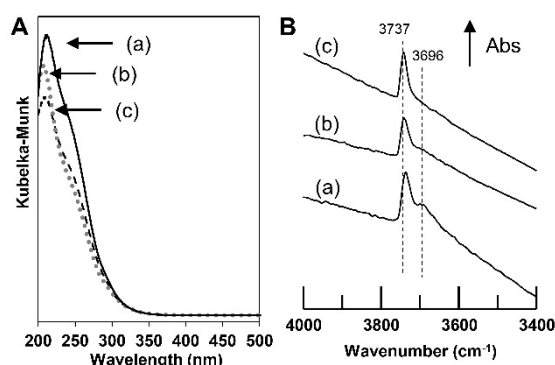
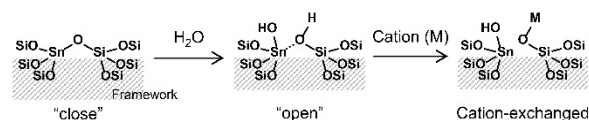


Fig. 1 A) UV-Vis spectra and B) OH-region IR spectra of (a) Sn-Beta, (b) Sn-Beta-Na-S, and (c) Sn-Beta-Cs-L.

これらサンプルの酸性質を、CD₃CN をプローブ分子に用いた IR 測定によって調べた。Sn-Beta は、ルイス酸性を示す“open”, “close” Sn サイト (Scheme 1) 上の吸着種に帰属される C≡N 伸縮振動を示した。Cs で修飾すると Sn サイト上の吸着種が大幅に減少したが、大きな Cs カチオンはゼオライトの骨格に負電荷を供与し、骨格内 Sn 原子のルイス酸性が低下したことが原因であると考えられる。このように、アルカリ金属カチオンは Sn 原子に電子的な影響を与えることから Sn 原子の近傍に存在するシラノール基とイオン交換していると考えられる (Scheme 1)。



Scheme 1 Structure of Sn centers on modified Sn-Beta.

4. 参考

- 1) J. Lewis et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9835.
- 2) R. Otomo et al., *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 2787.

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

おおともりょういち・おおすがりょうた・のむらじゅんこ・かみやゆういち・よこいとしゆき

さまざまな方法で調製した Sn-Beta, Hf-Beta の触媒特性

(北大院) ○染谷巧・大友亮一*・神谷裕一

1. 緒言

Sn 含有 *BEA 型ゼオライト (以降、Sn-Beta) は、骨格内に含まれる Sn 原子がルイス酸として働き、様々な有機合成反応に優れた触媒性能を示すことが知られている。また最近、Hf 含有 *BEA 型ゼオライト (以降、Hf-Beta) もルイス酸触媒性能を示すことが報告された。これらのようなメタロケイ酸塩ゼオライトは一般的に、金属源を含む前駆体の水熱によって合成されるが、長い合成時間が必要であり、HF や NH₄F などの有害な物質を使用することから、より簡便な合成手法の開発が望まれている。近年 Al-Beta を脱 Al したゼオライトを原体に用いる種々のポスト合成法による Sn-Beta の合成が報告されている^{1,2)}。

本研究では、様々な方法で Sn-Beta および Hf-Beta を合成し、ヘテロ金属の種類、合成法がその触媒特性におよぼす影響を検討した。

2. 実験

Sn-Beta はフッ化物法 (HF)、ドライジェルコンバージョン法 (DGC) による直接合成と、市販の Al-Beta を HNO₃ で脱 Al 処理して調製した原体を用いるポスト合成法で調製した。ポスト合成法では SnCl₄ 水溶液を原体に含浸する方法 (IMP)、SnCl₄ と原体を固相混練する方法 (SM)、SnCl₂/IPA 溶液を用いて Sn 種をグラフトする方法 (IPA-graft) を用いた。Hf-Beta も同様の方法で合成した。

グルコースの異性化によって、合成した Sn-Beta および Hf-Beta のルイス酸触媒特性を評価した。ゼオライト粉末をグルコース水溶液中に加え、攪拌しながら 90 °C に加熱して行った。反応後の水溶液は HPLC を用いて定量分析した。

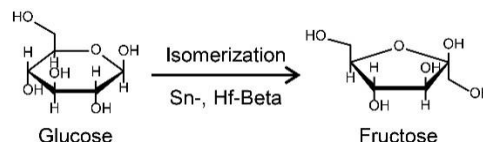
3. 結果と考察

X 線回折測定から、合成した Sn-Beta および Hf-Beta は、いずれも *BEA 型ゼオライト構造を有していることが確認できた。直接法で合成したゼオライトの Si/Sn 比は仕込み組成と近い値であった。IMP 法および SM 法でポスト合成した Sn-Beta では、その Si/Sn 比は仕込み組成にほぼ一致した。一方、IPA-graft 法では、過剰の SnCl₂ を仕込んだのにもかかわらず、その他のサンプルと比較して半分程度の Sn 原子が導入されるにとどまった。Hf-Beta においても、直接合成法および IMP 法、SM 法では Si/Hf 比は仕込み組成にほぼ一致した。Sn-Beta とは異なり、IPA-graft 法では比較的多くの Hf 原子が導入された。

Sn-Beta を用いたグルコース異性化の結果を Table 1 に

示す。HF 法や DGC 法で直接合成したゼオライトが、良好な性能を示した。HF 法で合成したサンプルはグルコース転化率、フルクトース収率それぞれ 21, 19% を示した。DGC 法で合成した Si/Sn=175 の Sn-Beta は、HF 法のサンプルと同程度の反応成績であったが、Sn 原子の含有量が増えると、ほとんど触媒活性を示さなくなった。ポスト合成したゼオライトは概ね低活性であったが、その中で SM 法によって合成した Sn-Beta が比較的高い触媒活性を示した。一方、Hf-Beta は合成法によらず、いずれにおいてもグルコースの異性化がほとんど進行せず、フルクトース収率は 1% 未満であった。グルコース異性化は、分子内のカルボニル基と隣接するヒドロキシ基に、ゼオライト中のルイス酸点が作用して進行すると考えられる。調製によって異なる触媒性能を示した要因として、ゼオライト骨格内の Sn, Hf 原子それぞれの原子周辺の構造およびルイス酸性が異なると推定しており、解析を進めている。

Table 1 Isomerization of glucose using Sn-Beta.^a



Synthesis method	Si/Sn ^b	Conv. ^c (%)	Yield ^d (%)
HF	125	21	19
DGC (Si/Sn=100)	100	2	0
DGC (Si/Sn=200)	175	20	18
IMP	106	6	5
SM	98	9	9
IPA-graft	207	3	2

^a Reactions conditions: Sn-Beta, 25 mg; glucose, 0.8 mmol; water, 1.6 ml; temperature, 90 °C; time, 30 min. ^b Determined by ICP-AES. ^c Conversion of glucose. ^d Yield of fructose.

4. 参考

- 1) J. Dijkmans, *et al.*, *J. Catal.* **2015**, 330, 545–557.
- 2) P. Wolf, *et al.*, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4514–4519.

大友亮一* (e-mail: otomo@ees.hokudai.ac.jp)
そめやたくみ・おおともりょういち・かみやゆういち

調製法の異なる MSE 型チタノシリケートを触媒とする フェノールの過酸化水素酸化

(横国大院工) ○池原悠哉・高野美育・大野祐耶・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒 言

MSE 型ゼオライトは 12-10-10 員環ミクロ孔を有する三次元細孔構造をもつ。水熱合成した Al-MCM-68 から Al を除去し、 TiCl_4 を用いて気相で Ti を導入して得られる [Ti]-MCM-68 は、過酸化水素を酸化剤とするフェノールの酸化反応において優れた活性とパラ選択性を示す^{1,2)}。

我々は、FAU 型ゼオライトを原料とする MSE 型ゼオライト (YNU-3) の合成³⁾、有機構造規定剤 (OSDA) を用いない MSE 型ゼオライト ($\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$) の合成⁴⁾も報告しているが、これらのアルミノシリケートからチタノシリケートへの変換は未達成であった。また、[Ti]-MCM-68 の調製法の改良も望まれていた。

本研究では、Ti を含有した Al-MCM-68 の直接合成と、合成した Al-YNU-3 および Al- $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ のポスト処理による Ti 導入を試み、各種チタノシリケートのフェノール酸化に対する触媒特性について検討した。

2. 実 験

2.1. Ti 含有 Al-MCM-68 の直接合成

既報¹⁻⁴⁾に従い原料を混合した後、 $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ 、 H_2O_2 (30 wt% 水溶液) を加えて室温で攪拌し、160°C で 16 日間、静置条件で水熱合成を行い、生成物である (Ti,Al)-MCM-68_{as} を得た。焼成で得られた (Ti, Al)-MCM-68_{cal} に対して硝酸処理(AT)を施し、脱 Al 体 (Ti,Al)-MCM-68_{cal}_AT とした。最後に 650°C で加熱処理を行い、(Ti,Al)-MCM-68_{cal}_AT_{cal} を得た。

2.2. YNU-3, $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ へのポスト処理による Ti 導入

既知の方法で、Al-YNU-3⁵⁾、Al- $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ ⁴⁾ を合成した。Al-YNU-3 の場合は焼成により OSDA を除去した。Al- $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ に対しては、 NH_4^+ 型へのイオン交換後に、水蒸気処理を施した。それらの試料に硝酸処理を施した脱 Al 体に、 TiCl_4/Ar 混合ガスを流通させ、Ti 導入体を得た。これらに 650 °C で加熱処理を施し、[Ti]-YNU-3_{cal}、[Ti]- $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ _{cal} とした。

3. 結果と考察

3.1. Ti 含有 Al-MCM-68 の直接合成

XRD パターンより MSE 骨格が単相で得られたことがわかった。直接合成した Ti 含有 Al-MCM-68 (Si/Al = 10) に対し硝酸処理を行うと脱 Al が起こった (Si/Al = 900)。一方、Ti 含有量はほとんど変わらなかった。DR UV-vis スペクトルにおいては、(Ti, Al)-MCM-68_{as} および (Ti, Al)-MCM-68_{cal} の四配位 Ti に帰属される 210 nm 付近のピークと、五、六配位 Ti に帰属される 270 nm 付近のピークが見られた。(Ti,Al)-MCM-68_{cal}_AT では、五、六配位 Ti に帰属されるピークが顕

著に減少するのに対して、四配位 Ti 由来のピークが明瞭に見られるようになった。(Ti,Al)-MCM-68_{cal}_AT_{cal} は (Ti,Al)-MCM-68_{cal}_AT と同様なスペクトルを与えた。

フェノール酸化反応の結果を Table 1 (Run 1, 2) に示す。(Ti,Al)-MCM-68_{cal}_AT は、加熱処理を経ることで TS-1 (Run 6) と同等以上まで活性とパラ選択性が向上した。

3.2. YNU-3, $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ へのポスト処理による Ti 導入

YNU-3 および $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ については、一連のポスト処理を経ても MSE 骨格を維持していることが XRD パターンより確認された。DR UV-vis スペクトルにおいては、[Ti]-MCM-68_{cal} は四配位 Ti に帰属される 210 nm 付近のピークを主として与えた。一方、[Ti]-YNU-3_{cal} および [Ti]- $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ _{cal} では 210 nm 付近のピークに加えて 260 nm 付近に五、六配位 Ti に由来する肩が認められた。

フェノール酸化反応の結果を Table 1 に示す。[Ti]-MCM-68_{cal} (Run 3)、[Ti]-YNU-3_{cal} (Run 4)、[Ti]- $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ _{cal} (Run 5) は、活性とパラ選択性が TS-1 (Run 6) よりもずっと高いことがわかった。

Table 1 Oxidation of phenol with H_2O_2 over titanosilicates^a

Run	catalyst	Time (min)	Ti content (mmol/g)	TON ^b	Yield (%) ^c	<i>p</i> -Sel. (%) ^d
1	(Ti,Al)-MCM-68 _{cal} _AT _{cal}	60	0.150	325	23.4	54.9
2	(Ti,Al)-MCM-68 _{cal} _AT	60	0.146	72	5.0	23.4
3	[Ti]-MCM-68 _{cal}	10	0.250	450	53.3	87.1
4	[Ti]-YNU-3 _{cal}	10	0.186	353	32.8	76.0
5	[Ti]- $\text{MSE}_{\text{OSDAF}}$ _{cal}	10	0.231	316	44.3	75.3
6	TS-1	10	0.376	64	11.1	53.4

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H_2O_2 ,

4.25 mmol; temperature, 100°C; time, 10 min.

b. Turnover number, mols of (HQ+CL+*p*-BQ) per mol of Ti.

c. After exhaustive acetylation of the products with excess Ac_2O - K_2CO_3 , derivatized products were analyzed by GC (FID).

d. *p*-Sel. = mol-(HQ+*p*-BQ)/mol-(HQ+CL+*p*-BQ).

1) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, **44**, 6224 (2008)

2) S. Inagaki *et al.*, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016)

3) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **19**, 7780 (2013)

4) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 1250 (2008)

5) 高野ら, 第 116 回触媒討論会 A, 1E27 (2015)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

いけはら ゆうや, たかの みく, おおの ゆうや,
いながき さとし, くぼた よしひろ

合成原料の異なる MSE 型ゼオライトの酸触媒特性

(横国大院工) ○高野美育・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

MSE 型ゼオライトは 12-10-10 員環マイクロ孔から成る三次元細孔構造を有する。従来型 MSE である MCM-68 は、適度な脱 Al 処理を施すと、650°C のヘキサンとの接触分解において高いプロピレン選択性を示すことがわかっている¹⁾。MSE 型ゼオライトの合成については、様々な方法が報告されており、OSDA-free 条件で得られる MSE_{OSDAF}²⁾や、FAU 型ゼオライトを原料に用いて合成した YNU-3³⁾ などがある。最近、我々は、FAU 型ゼオライトを原料に用いた OSDA-free 条件での MSE 型ゼオライトの合成に成功した。これを MSE_{OSDAF}(FAU)と表記する。本研究では、種々の合成法から得られた MSE 型ゼオライトの固体酸触媒特性を検討した。

2. 実験

既知の方法で、MCM-68¹⁻³⁾、YNU-3⁴⁾、MSE_{OSDAF}²⁾を合成した。MSE_{OSDAF}(FAU)は、NaOH および KOH の混合水溶液に、種結晶 (焼成した MCM-68) を添加した後、FAU 型ゼオライト、ヒュームドシリカを混合して得たゲルをオートクレーブに仕込み、120°C で 5 日間、加熱することで得た。MCM-68 および YNU-3 に対しては、焼成 (650°C, 10 h) により有機構造規定剤 (OSDA) を除去した。MSE_{OSDAF} および MSE_{OSDAF}(FAU)については NH₄⁺型へのイオン交換、水蒸気処理 (500°C, 24 h) を行った。その後、各ゼオライトに対して硝酸処理を施すことで、Si/Al 比が 30-40 程度になるように脱 Al を行った。

ヘキサンの接触分解は固定床流通式反応装置で行った。石英管に触媒を充填し、空気流通下で前処理 (550°C, 1 h) を行った。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 550°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。また、反応後の触媒への炭素析出量を熱重量分析 (TG) で見積もった。

3. 結果と考察

各 MSE 型ゼオライトの特徴を Table 1 に示す。MCM-68 の Si/Al 比がおおよそ 10 に限られてしまうのに対して、YNU-3 では 6-7, MSE_{OSDAF} では 5-6, MSE_{OSDAF}(FAU)では 4-5 であった。すなわち、合成法を変えることによって、MCM-68 よりも Al 含有量が多い MSE 型ゼオライトが合成できることがわかった。MCM-68 の粒子径はおおよそ 80 nm であるのに対し、YNU-3 では 100 nm, MSE_{OSDAF} では 200 nm, MSE_{OSDAF}(FAU)では 250 nm であった。合成法によって、粒子径も異なることがわかった。

脱 Al を行った各 MSE 型ゼオライトを触媒としたヘキサンの接触分解の結果を Fig. 1 に示す。MCM-68 は W/F =

29.4 で、初期転化率が約 50% であるが、YNU-3 では W/F = 39.2 であるにも関わらず、初期転化率はおおよそ 40% 程度であった。転化率からは、どちらにおいても失活する様子はみられなかった。MSE_{OSDAF} や MSE_{OSDAF}(FAU)は MCM-68 と比較して初期転化率が高く、それぞれ約 60%、70% であったが、時間経過にともない転化率が低下した。

Table 1 種々の MSE 型ゼオライトの特徴

MSE 型ゼオライト	合成原料	OSDA	Si/Al	粒子径 (nm)
MCM-68	アモルファス	あり	9-11	80
YNU-3	FAU 型ゼオライト	あり	6-7	100
MSE _{OSDAF}	アモルファス	なし	5-6	200
MSE _{OSDAF} (FAU)	FAU 型ゼオライト	なし	4-5	250

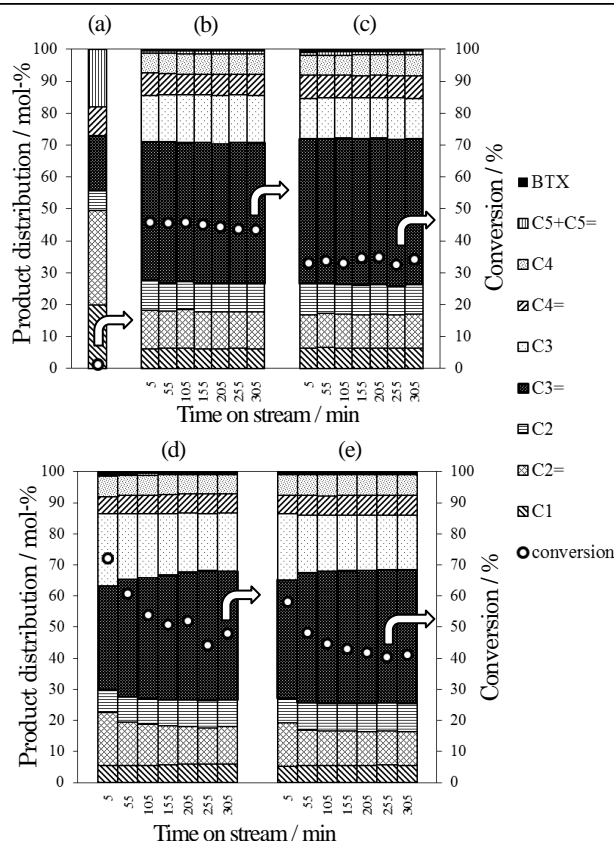


Fig. 1 The conversion and product distribution in the cracking of *n*-hexane over (a) quartz wool (no catalyst), (b) MCM-68 (Si/Al = 38, W/F = 29.4), (c) YNU-3 (Si/Al = 37, W/F = 39.2), (d) MSE_{OSDAF} (Si/Al = 30, W/F = 29.4) and (e) MSE_{OSDAF}(FAU) (Si/Al = 40, W/F = 29.4) at 550°C. Reaction conditions: catalyst weight, 150 or 200 mg; W/F, 29.4 or 39.2 g-cat h mol⁻¹; pellet size, 500 – 600 μm; partial pressure of hexane, 5.0 kPa; He gas flow rate, 40.0 cm³(N.T.P.) min⁻¹.

- 1) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Commun.*, **46**, 2662 (2010)
- 2) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 1250 (2014)
- 3) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **19**, 7780 (2013)
- 4) 高野ら, 第 118 回触媒討論会 A, 2C09 (2016)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

たかの みく, いながき さとし, くぼた よしひろ

ゼオライト複合Cu系触媒によるジメチルエーテル水蒸気改質

(成蹊大) ○霜田直宏*・田中佑佳・渡部賢志・里川重夫

1. 緒言

ジメチルエーテル(DME)は性質が液化石油ガス(LPG)に類似し、毒性が低く、容易に液化するなど扱いやすいことから水素キャリア物質の候補の一つとして注目されている。DME を固体高分子形燃料電池での燃料として用いる場合、水素を取り出すための方法として、DME の水蒸気改質(DME SR)反応の利用が考えられている。DME SR 反応は DME の加水分解反応と生成したメタノール(MeOH)の SR 反応が逐次的に進行すると考えられており、DME 加水分解用にアルミナやゼオライトなどの固体酸触媒、MeOH SR 用に Cu 系触媒を混合した二元機能触媒が DME SR 触媒として用いられる¹⁾。しかしながら、ゼオライト混合触媒はその強いブレンステッド酸性から炭素析出反応が起こりやすく触媒性能が大きく低下することが問題となる²⁾。そこで本研究では、より耐久性の高いゼオライト混合 Cu 系触媒の開発を目指した。具体的には FER 型ゼオライトを適切なアルカリ処理を施すことにより階層化(メソポーラス化)させ、Cu 系触媒と混合することで、高性能な DME SR 用混合触媒の開発を行った。

2. 実験方法

本研究では K-FER 型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18.1$, HSZ-640-KOA, 東ソー製)を用い、アルカリ処理として、2.0 M NaOH 水溶液中、60°C で所定の時間攪拌した。その後、ろ過水洗し、60°C で一晩乾燥した。得られたゼオライトは NH_4NO_3 水溶液中、50°C で 2 時間攪拌することで NH_4^+ 型にイオン交換した。さらにろ過水洗、110°C で乾燥、500°C で 2 時間焼成することで H^+ 型ゼオライトとし、固体酸触媒として用いた。DME SR 用触媒として、アルカリ処理したゼオライトと Cu 系触媒($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, MDC-7, クラリアント触媒製)を重量比が 1:4 になるように乳鉢で 30 分間物理混合した触媒を調製した。DME SR 反応試験は固定層常圧流通式反応器を用い、触媒を充填後、反応ガス(DME/Steam/ $\text{N}_2 = 10/50/40$, 総流量 100 mL min^{-1})を $W/F (\text{g}_{\text{cat.}} \text{ min}^{-1}) = 3.0$ となるように供給した。反応温度は 300°C とし、20 時間反応を行った。出口ガスの組成分析はオンラインガスクロマトグラフ(TCD)を用いて行った。また、キャラクタリゼーションとして、粉末 XRD, N_2 吸着, TPO(昇温酸化)などを行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各ゼオライトと Cu 系触媒を物理混合した触媒を用いて行った 300°C での DME SR 反応試験結果を示す。比較として行ったアルカリ処理を施していないゼオライトを混合した触媒の場合、反応開始後数時間で初期性能の半分程度まで性能が低下した。反応

試験後の触媒について TPO 測定を行ったところ、 CO_2 の生成が確認され、混合触媒の性能低下は炭素析出によるものであると示唆された。一方、120 分、180 分、270 分のアルカリ処理を施したゼオライトを混合した触媒は高い水素生成能および高い耐久性を示した。特に、アルカリ処理時間を 180 分とした触媒が最も性能が高く、かつ 20 時間高い性能を維持した。各ゼオライトの XRD パターンをみると、この条件でのアルカリ処理を行ってもゼオライトの結晶構造はほぼ維持されたままであった。また、 N_2 吸着測定からアルカリ処理によりゼオライトのメソ細孔容積が増加し、構造が階層化していることがわかった。また、耐久性の高かった試験後触媒について行った TPO 測定の結果から、特定の温度で燃焼する炭素種の量が減少し、触媒劣化との相関性が示唆された。以上の結果より、ゼオライトのアルカリ処理を行うことで、Cu 系触媒とゼオライト触媒の活性サイトがより近接し、混合触媒の性能が向上するとともに、劣化につながる炭素析出反応が抑制されるのではないかと考えられる。

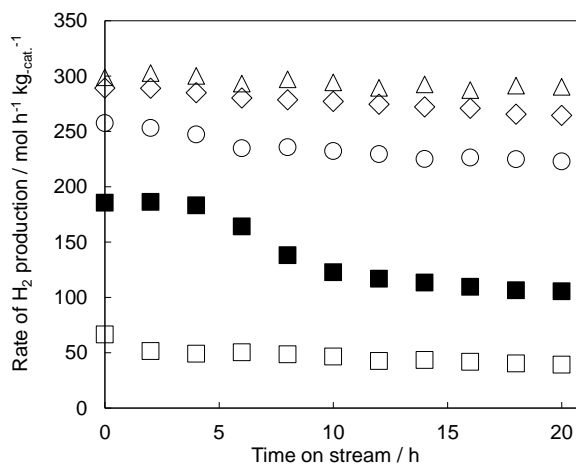


Fig. 1. Catalytic performance of $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts composed with FER-type zeolites with and without alkaline treatment during DME SR at 300 °C for 20 h. Alkaline treatment period: (■) 0 min, (◇) 120 min, (△) 180 min, (○) 270 min.

- 1) T. A. Semelsberger *et al.*, *Appl. Catal. A. Gen.*, 309 (2006) 210
- 2) N. Shimoda *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 1433

*霜田直宏 E-mail: naohiro-shimoda@st.seikei.ac.jp
○しもだなおひろ・たなかゆか・わたべさとし・さとかわしげお

NH₃-SCR 用ゼオライト触媒の探索 (第一報)

(東大生研^A・東大院工^B・横国大院工^C・広大院工^D・北大院工^E・早大先進理工^F・東工大化学生命研^G) ○大西武士^A・嶋田由美子^A・大久保達也^B・窪田好浩^C・佐野庸治^D・増田隆夫^E・松方正彦^F・横井俊之^G・小倉賢^{*A}

1. 緒言

ディーゼル車の排気ガスには PM, HC, NO_x などの排出規制物質が含まれる。なかでも NO_x の規制は今後厳しくなることが予想されており、優れた deNO_x 触媒の開発が求められている。ディーゼル用触媒としては尿素水 (アンモニア) を還元剤とする選択的 NO_x 還元触媒 (Selective Catalytic Reduction; SCR) システムが一般的な処理技術として浸透しつつある。近年では耐久性の観点から、Cu や Fe をイオン交換したゼオライト触媒が注目され、特に酸素 8 員環細孔を有する小細孔ゼオライトが広く研究が進められている。なかでも Cu-SSZ-13 は広い温度域で高い活性、水熱安定性を示すことが知られており一部実用化されている¹⁾。

小細孔ゼオライトが優れた特性を有することが認識されている中、我々はディーゼル車搭載用に使える NH₃-SCR ゼオライト触媒を提示することを目的とし、独自のゼオライト合成手法をもつ共同研究者とともに、それらの触媒性能評価を行った。スクリーニングにより実用にかなう触媒を抽出し、次世代ゼオライト開発のための重要な要素の検討を行った結果を第一報として報告する。

2. 実験

24 種のゼオライトに水溶液中で銅イオン交換を行い触媒を調製した。NH₃-SCR の性能評価試験は触媒 20 mg を SiC 280 mg で希釈し、内径 8.5mm の石英管に詰め (触媒層厚さ約 5 mm)、NO (300 ppm), NH₃ (300 ppm), O₂ (5%), H₂O (3%)/N₂ バランス (流速 200 cm³/min) で反応ガスを供給し (SV=50000h⁻¹), 150-600℃ の温度範囲で 50℃ごとに定常活性を測定した。水熱耐久試験後 (O₂ (5%), H₂O (3%)/700℃, 15h) にも同様の条件で反応を行い、水熱安定性の評価を行った。

3. 結果と考察

24 種の Cu ゼオライト触媒のなかから、700℃での耐久試験により選抜した触媒を表 1 に、それらの fresh と水熱試験後の SCR 反応の NO_x 転化率を図 1 に示す。

(Cu-SSZ-13 を黒線で、それ以外はまとめて示すが、本発表で詳細を述べる。) これらの触媒では耐久試験前後でほとんど活性低下は見られない。Cu-SSZ-13 については 300℃近傍でほぼ 100%の転化率を示し、高温域 (400℃以上) で急激に活性低下がみられる。NH₃

転化率は 350℃以上ではほぼ 100%であることから、NH₃ 酸素酸化による選択性低下によると考えられる。このサンプルでは Cu/Al = 0.89 で交換サイト外にも Cu 種が存在する可能性が高い。そのため NH₃ の酸化反応が高温度で顕著になったためと推測される。

Cu イオン交換したゼオライト触媒について、水熱安定性評価を行った結果について比較すると、CHA (CHA-P), SSZ-16 (AFX), SSZ-39 (AEI), SZR などが比較的高い NO_x 浄化率を維持できることが明らかとなった。Cu-SSZ-13 との比較で考えると、いくつかの触媒では上回る性能を示している。低温域 (200℃) での活性は Cu 担持量が多いほうが良いが (AFX, EMT)、交換率を高くすると高温域での活性 (および NH₃ の SCR 選択性) の低下が顕著になる傾向にある。Si/Al 比を考慮し、Cu の担持量 (交換率) をどのように調整すれば広い温度域で高活性を保ち、かつ水熱安定性も高い触媒を与えるかについても本発表で議論したい。

表 1 使用したゼオライト触媒 (一部選抜)

zeolite	Si/Al	Cu/Al	Cu (wt%)
Cu-SSZ-13	19.2	0.894	3.67
Cu-AEI	11.6	0.490	3.24
Cu-SSZ-16	3.30	0.302	5.49
Cu-SSZ-39	11.5	0.528	3.51
Cu-EMT	3.53	0.343	5.36
Cu-FER	8.94	0.479	4.15
Cu-SZR	6.02	0.274	3.31
Cu-CHA (P)	11.3	0.489	3.24
Cu-AFX	5.06	0.309	4.08

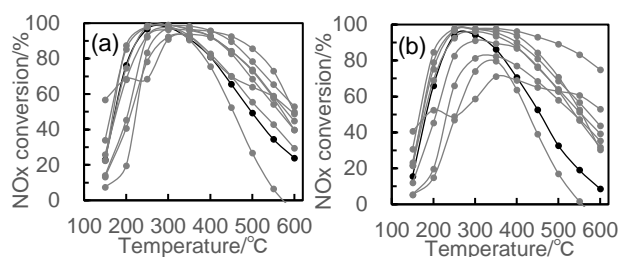


図 1 各ゼオライト触媒の SCR 活性

黒線: Cu-SSZ-13, (a) fresh (b) aged at 700℃

1) J. H. Kwak et al., *J. Catal.*, **275**, 187 (2010).

*小倉賢, oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

○おおにしけし・しまだゆみこ・おおくぼたつや・くぼたよしひろ・さのつねじ・ますだたかお・まつかたまさひこ・よこいとしゆき・おぐらまさる

軌道間相互作用がゼオライト酸点の脱プロトン化エネルギーへ及ぼす影響

(東工大物質理工) ○林慶浩・宮地輝光・志賀昭信・馬場俊秀*

1. 緒言

ブレンステッド酸の脱プロトン化エネルギー (deprotonation energy: DPE) は、酸 (AH) とその共役塩基 (A⁻) 間のポテンシャルエネルギーの差で定義される。

$$DPE = E(A^-) - E(AH)$$

DPE は酸のプロトン解離能を表し、値が小さいほど酸のプロトン解離能が高いことを示す。

ブレンステッド酸分子で、共役塩基の負の超共役と呼ばれる軌道間相互作用が強くなるほど DPE が減少する場合がある。例えば、ジメチルハロニウムイオン ([H₃C-X-CH₃]⁺, X = Cl, Br, I) の場合、共役塩基 (H₂C⁻-X⁺-CH₃) のカルボアニオン上の孤立電子対軌道と隣接する X-CH₃ 結合の反結合性軌道との負の超共役が強くなるほど、DPE が減少することが報告されている[1]。

ゼオライトの酸点構造 (Si-(OH)-Al 構造) でも、共役塩基 ([Si-O-Al]⁻ 構造) の負の超共役が強いほど DPE が減少する可能性がある。[Si-O-Al]⁻ 構造での負の超共役は、Figure 1 に示したように、酸素上の孤立電子対軌道と隣接する Si-O や Al-O 結合の反結合性軌道の重なりによって生じる。この負の超共役の形成は、[Si-O-Al]⁻ 構造を安定化し、Si-(OH)-Al 構造の DPE を減少させる。従って、Si-(OH)-Al 構造の DPE を制御する電子的要因を明らかにするためには、[Si-O-Al]⁻ 構造の負の超共役が DPE に及ぼす影響を解明する必要がある。

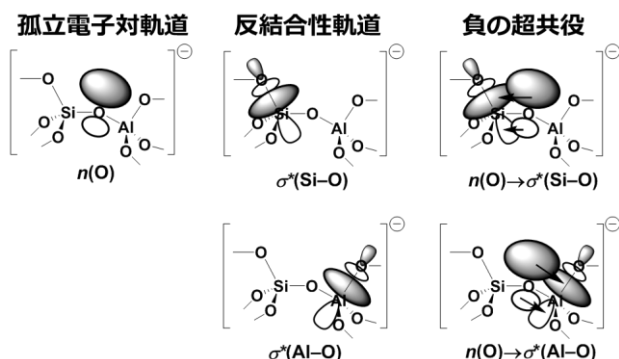


Figure 1. Negative hyperconjugations in the [Si-O-Al]⁻ form.

本研究では、ゼオライト酸点において、負の超共役が DPE に及ぼす影響を明らかにすることを目的と

した。そのために、ゼオライト酸点のモデルを作成し、量子化学計算を用いて負の超共役の相互作用エネルギーと DPE の減少に寄与するエネルギーを見積もった。さらに、負の超共役の相互作用エネルギーを支配する因子を明らかにするために、軌道間の重なり の大きさ、軌道間のエネルギー差、及び酸素上の孤立電子対軌道の電子占有数を解析した。

2. 計算

ゼオライト酸点の計算モデルとして、Figure 2-(a) に示した T 原子を 8 個含むクラスターモデル (Si-(OH)-Al model) を構築した。ゼオライト酸点の共役塩基の計算モデル ([Si-O-Al]⁻ model) は、構築した Si-(OH)-Al model から酸性水素原子を取り除き、構造最適化することで構築した (Figure 2-(b))。

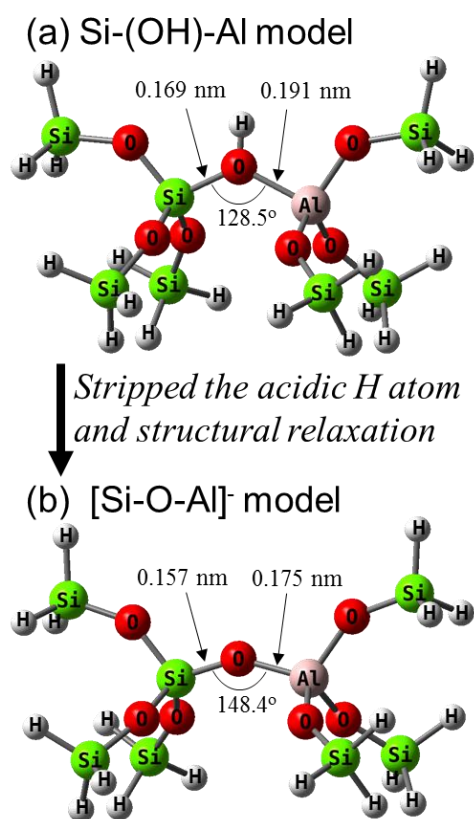


Figure 2. Constructed (a) Si-(OH)-Al model and (b) [Si-O-Al]⁻ model.

計算手法には、密度汎関数法である ωB97X-D 汎関数を用いた。基底関数には、6-311+G(d,p)を用いた。この計算手法の妥当性は、DPE の計算値を

CCSD(T)/6-311+G(d,p)による計算値と比較することと、Si-(OH)-Al model の結合長と結合角の計算値をゼオライト格子の測定値と比較することで確かめた。軌道間相互作用の相互作用エネルギーは、second-order perturbation energy ($E^{(2)}$) として Natural Bond Orbital (NBO) 法を用いて見積もった。計算プログラムには、Gaussian 09 と NBO 6.0 を用いた。

3. 結果と考察

3-1. 負の超共役が DPE に及ぼす影響

構築した Si-(OH)-Al model と $[\text{Si-O-Al}]^-$ model のポテンシャルエネルギーの差として DPE を計算すると、1251 kJ mol⁻¹であった。負の超共役がこの DPE に及ぼす影響を明らかにするために、Si-(OH)-Al model と $[\text{Si-O-Al}]^-$ model における軌道間の相互作用エネルギーを NBO 法で解析した。Figure 3 に、Si-(OH)-Al model と $[\text{Si-O-Al}]^-$ model の超共役の軌道相互作用の図とその相互作用エネルギー $E^{(2)}$ を示した。 $E^{(2)}$ の値は、 $[\text{Si-O-Al}]^-$ model の方が Si-(OH)-Al model よりも大きかった。このことは、負の超共役による安定化効果は $[\text{Si-O-Al}]^-$ 構造の方が Si-(OH)-Al 構造よりも大きい、即ち、負の超共役が DPE の減少に寄与していることを示している。そこで、NBO deletion 解析により、負の超共役が DPE の減少に寄与しているエネルギーを見積もった。その結果、負の超共役によって DPE が 171 kJ mol⁻¹ 減少していると見積もられた。この結果は、負の超共役が Si-(OH)-Al 構造のプロトン解離能に強く影響することを示している。

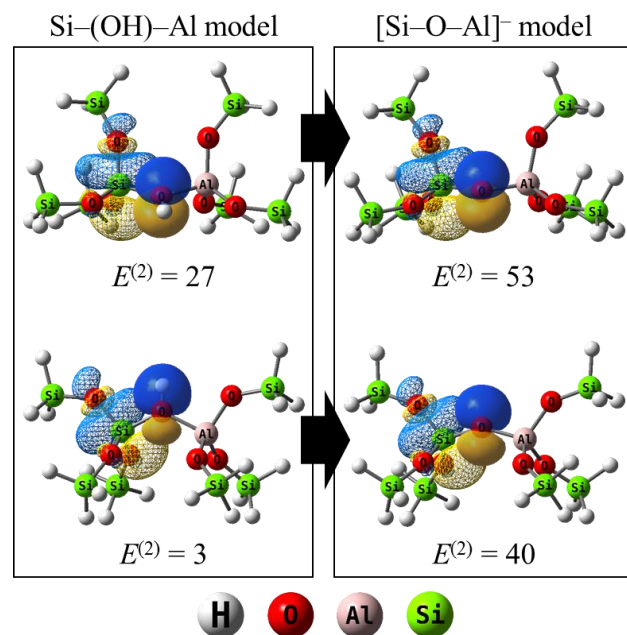


Figure 3. NBO overlap diagram and interaction energy $E^{(2)}$ in kJ mol⁻¹ of negative hyperconjugations in the Si-(OH)-Al model and the $[\text{Si-O-Al}]^-$ model.

3-2. 超共役の相互作用エネルギーを支配する因子

Figure 3 に示した負の超共役の軌道の重なり的大小さは、 $[\text{Si-O-Al}]^-$ model の方が Si-(OH)-Al model よりも大きい。これは、負の超共役の相互作用エネルギーは軌道の重なり的大小さに支配されることを示唆する。

軌道間の相互作用エネルギー $E^{(2)}$ は、以下の式で定義されている[2]。

$$E^{(2)} = N_i (F_{ij})^2 / \Delta\epsilon_{ij}$$

ここで、 N_i はドナー軌道の電子占有数、 F_{ij} は Fock 行列要素、 $\Delta\epsilon_{ij}$ はドナーとアクセプター軌道間のエネルギー差である。 F_{ij} は、重なり積分 S_{ij} と比例する。

$$F_{ij} \propto S_{ij}$$

従って、軌道間の相互作用エネルギーは、ドナー軌道の電子数と、軌道の重なり的大小さ、軌道のエネルギー差に依存する。

もし、負の超共役の相互作用エネルギーが軌道の重なり的大小さに支配されているとすると、 $E^{(2)}$ と $(S_{ij})^2$ は比例関係に近づき、 $E^{(2)}$ と $(\Delta\epsilon_{ij})^{-1}$ および、 $E^{(2)}$ と N_i は比例関係から外れる。負の超共役の相互作用エネルギーを支配する因子を解明するために、 S_{ij} と $\Delta\epsilon_{ij}$ 、 N_i を解析した。Figure 4 に示したように、 $E^{(2)}$ と $(S_{ij})^2$ は比例関係に近かった。一方で、 $E^{(2)}$ と $(\Delta\epsilon_{ij})^{-1}$ および、 $E^{(2)}$ と N_i は比例関係から外れていた。従って、軌道の重なり的大小さが、負の超共役の相互作用エネルギーを決定付ける。軌道の重なり的大小さは局所構造に依存するため、負の超共役がゼオライトの Si-(OH)-Al 構造の DPE と局所構造との相関を説明することが期待できる。

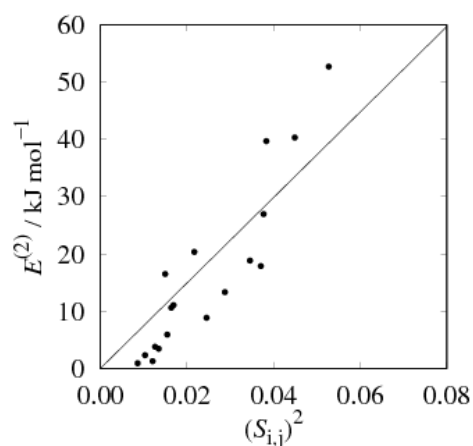


Figure 4. The NBO interaction energy, $E^{(2)}$, versus the second-order of the NBO overlap integral, $(S_{ij})^2$.

[1] L. A. Noronha *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2625

[2] E. D. Glendening *et al.*, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2, 1

*馬場 俊秀, e-mail: tbaa@chemenv.titech.ac.jp
はやしよしひろ・みやじあきみつ・しがあきのぶ・ばばとしひで

H-ZSM-5 ブレンステッド酸脱プロトン化エネルギー計算

(東京工業大) ○志賀昭信・林慶浩・宮地輝光・馬場俊秀*

1. 緒言

ZSM-5は工業プロセスの重要な固体酸触媒である。Haag らは H-ZSM-5 上でのアルカン分解速度が Al 濃度の 1 次比例すると報告している。¹ 一方、この結果と矛盾する結果も報告されている。

H-ZSM-5 には 12 種類の T サイトが存在する。これら T サイトの Si 原子を Al 原子で置換すると、ブレンステッド酸点 (B 酸点: Al-OH-Si) が発現する。

そこで本研究では ZSM-5 に発現する酸点の位置とその O-H 基の脱プロトン化エネルギーを量子化学計算によって推定することを目的とした。

B 酸点の水素原子が結合している酸素原子を推定するために、12T サイトごとの Al 置換 B 酸点の O-H 基の構造と DPE との関係性を調べた。脱プロトン化エネルギー (deprotonation energy: DPE) は(1)式により算出した。

$$DPE = E_{ZO-} - E_{ZO} \quad (1)$$

ここで E_{ZO} はゼオライト B 酸体、 E_{ZO-} は脱プロトン体のエネルギーである。

Chiu らによってラベル付けされた T サイトの位置を Fig. 1 に示す。²⁾

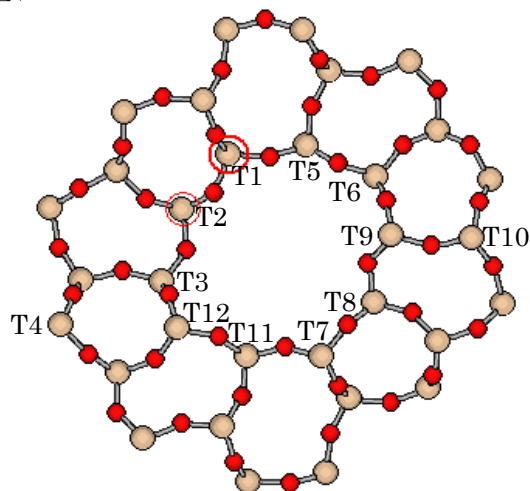


Fig. 1 Labeling of the T atoms in ZSM-5.

2. モデリングと計算方法

MFI 結晶データから Si 原子 138 個のクラスターを切り出し、計算には ONIOM 法を用いた。ONIOM 法の High layer として、B 酸点を含み、20 数個の T 原子を有する領域を設定した。T サイト毎に 4 個の B 酸点、計 48 個のモデルを作成した。High layer には DFT 法である ω B97X-D/6-311G(d,p)を用い、Low layer には PM6 を用いて構造最適化計算を行った。

3. 結果と考察

1) 最安定 B 酸点とその O-H \cdots O_w 構造

各 T サイトの最安定 B 酸点(BAS)とその O-H \cdots O_w 構造を Table 1 に示した。O_wは細孔壁 O を示す。

最安定 B 酸点の O-H \cdots O_w の距離と角度に基づく 2 グループに分類できる。一つは、距離が 0.247nm ~ 0.276nm, 角度は 73.8 度 ~ 82.2 度の範囲にあるもの (T1, T2, T4, T5, T6, T10, T12), もう一つは距離が 0.184nm ~ 0.194nm, 角度が 148.2 度 ~ 151.9 度の範囲にあるもの (T3, T7, T8, T9, T11) である。

ZSM-5 ゼオライトの酸性プロトンは、IR スペクトルの O-H 基の吸収波数値や ¹H NMR スペクトルのケミカルシフト値に基づく、水素結合にはないとされている。後者のグループの OH \cdots O_w 距離は水素結合距離にあるため、水素結合状態にあると判断される。従って Al 置換は水素結合距離より離れた OH \cdots O_wにある前者のグループ、すなわち T1, T2, T4, T5, T6, T10, T12で起こると考えられる。

Table 1 Most stable BASs and their OH \cdots O_w structures.

T site	BAS	OH \cdots O _w	
		Distance (nm)	Angle (degree)
T1	Al(1)-OH-Si(2)	0.2473	82.2
T2	Al(2)-OH-Si(3)	0.2636	76.8
T4	Al(4)-OH-Si(5)	0.2718	74.5
T5	Al(5)-OH-Si(6)	0.2619	77.6
T6	Al(6)-OH-Si(5)	0.2676	75.5
T10	Al(10)-OH-Si(1)	0.2758	73.8
T12	Al(12)-OH-Si(3)	0.2646	76.7
T3	Al(3)-OH-Si(6)	0.1907	149.5
T7	Al(7)-OH-Si(11)	0.1940	151.9
T8	Al(8)-OH-Si(7)	0.1878	150.1
T9	Al(9)-OH-Si(8)	0.1842	154.1
T11	Al(11)-OH-Si(512)	0.1923	148.4

2) Al 置換サイトの DPE

1)で推定した Al 置換サイトの DPE は、それぞれ T1: 1278.4kJ/mol, T2: 1267.4, T4: 1254.9, T5: 1263.6, T6: 1271.0, T10: 1268.5, T12: 1267.4kJ/mol であった。T1 で大きく T4 で小さいものの、総じて差は小さい。この計算結果は、Al 置換が各 T サイトに対して均等に起こるとすれば Haag らの実験結果と矛盾しない。

1) Haag, W. O. *Proc. 6th int. Zeolite Conf., Reno* (eds Bisio, A. & Olson, D. H.) (Butterworths, London, 1983).

2) C.-c. Chiu, G. N. Vayssilov, A. Genest, A. Borgna, N. Rösch, *J. Comput. Chem.*, **2014**, 35, 809.

馬場俊秀* e-mail: tbaba@chemenv.titech.ac.jp しがあきのぶ・はやしよしひろ・みやじあきみつ・ばばとしひで

アルカンの同位体交換反応を用いた 高温におけるゼオライト酸性水酸基の直接観測

(東工大)○大須賀遼太・横井俊之・野村淳子*

1. 緒言

ゼオライトの酸性質の評価方法の1つとして、赤外分光法が挙げられる。その中でも、塩基性プローブを吸着させることでゼオライト酸性質を評価する方法が一般的である。CO を吸着プローブとして用いた手法では、CO の吸着前後の酸性水酸基のピークシフト値及び吸着した CO のピーク波数からゼオライトの酸強度の定性が行われている。¹⁾しかしながら近年では、これらの値は酸強度を敏感には反映しておらず、実反応結果との間に相違が生じている等の報告も少なくない。²⁾このような相違が生じる原因の1つとして、CO 吸着温度と実反応での反応温度に大きな差があることが考えられる。一般的にゼオライト上へのCO 吸着は-120 °C付近の低温条件で行われる。一方、ゼオライトが工業的に用いられる反応では500 °Cを超える反応が多い。そこで本研究では、高温で進行し、赤外分光法で追跡が可能な反応として、ゼオライト酸性水酸基とアルカンの同位体交換反応に着目した。この反応では単分子の反応基質と1サイトのゼオライト酸性との反応分子との反応であると仮定し、高温におけるゼオライト酸性水酸基の酸性質を評価する1つの手法として用いることが出来ると考えた。

2. 実験方法

本実験で用いたゼオライトは、ZSM-5(MFI、Si/Al = 45)、Mordenite(MOR、Si/Al = 10)である。IR スペクトルの測定は閉鎖循環系へと接続された石英製のセルを用い、500 °Cで1時間サンプルの真空排気前処理を行った後、450 °C、50 kPaの重水素でゼオライトの酸性水酸基のOHをODへと置換した。その後、各温度でアルカン(メタン、エタン)を13.3 kPaで導入し、赤外分光法を用いて反応を30分間追跡した。この実験により得られたスペクトルの酸性水酸基の積分強度からアーレニウスプロットを作成し、反応の活性化エネルギーを算出した。

3. 結果と考察

Fig. 1にZSM-5とメタン(CH₄)との同位体交換反応中のIRスペクトル変化を示す。ゼオライトのOD伸縮振動の減少及びOH伸縮振動の増加が確認されたことから、同位体交換反応が進行していることがわかる。また、この反応はアルカン導入圧に対して一次の反応で、ODとOHが1:1で反応していることが確認できている。Table 1にメタン、エタンの同位体交換反応における見かけの活性化エネルギーを示した。活性化エネルギーがより小さいことから、HM20よりZSM-5の方がこの反応に対する活性が高いことが明らかとなっ

た。また、反応基質がメタンからエタンに変わることによって活性化エネルギーが約20–30 kJ・mol⁻¹低下している。これは、メタンとエタンのCH結合エネルギーの差に相当することから、反応中において基質と酸点との二次的な相互作用は起こっておらず、単分子と1つの酸点との反応であることが明らかとなった。これらの結果から、低級アルカンとの同位体交換反応の活性化エネルギーがゼオライトの高温での酸性質を評価するために有効であることが示唆された。また、ゼオライトの骨格構造による活性の違いや、反応するアルカンの炭素鎖が長くなることが反応に及ぼす二次的な相互作用について検討を行ったので、その結果をも発表する。

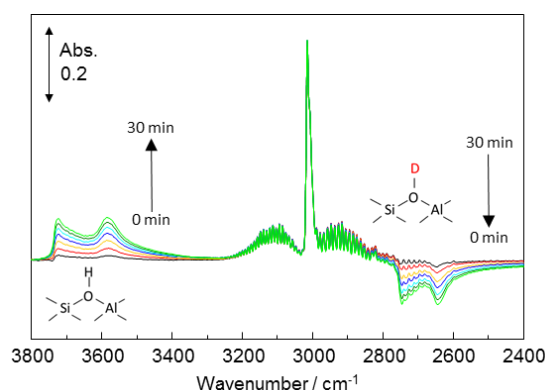


Fig. 1 subtracted IR spectra of deuterated ZSM-5 during H/D isotope exchange reaction with CH₄ (13.3 kPa, 100 Torr) at 748 K

Table 1 H/D isotope exchange reaction of alkane on BAS

	Apparent activation energy kJ・mol ⁻¹	
	Methane	Ethane
ZSM-5	101 ± 3	87 ± 3
HM20	126 ± 4	99 ± 3

参考文献

- 1) A. Zecchina et al., Langmuir. 12, 930-940(1996)
- 2) C. O. Arean et al., Catal. Today 227, 45-49(2014)

*野村淳子 E-mail : jnomura@res.titech.ac.jp

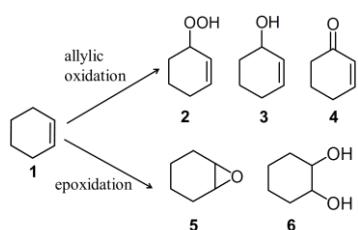
○おおすがりょうた・よこいとしゆきのむらじゅんこ

チタノシリケート触媒の Ti 活性点の状態の違いと オレフィンのエポキシ化/アリル位酸化選択性の相関

(横国大院工) ○中川槇子・田中秀俊・菊地あづさ・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

シクロヘキサンの酸化反応において、酸素を酸化剤に用いるとアリル位酸化由来の生成物 (Scheme 1, **2-4**) が多く生じる¹⁾。一方、過酸化水素を酸化剤とした場合、アリル位酸化はマイナーであり、特に **2** が生成するという報告例はほとんどない。我々は最近、チタノシリケートを触媒とするシクロヘキサンの過酸化水素酸化を検討する過程で **2** を選択的に与える触媒系を見出した。今回、ESR 測定による Ti 活性種の推定を試みたので報告する。



Scheme 1 Oxidation of cyclohexene

2. 実験

Ti-MCM-41 は既報²⁾を参考に合成した。比較の触媒として TS-1, Ti-beta, [Ti]-MCM-68cal を用いた。

酸化反応は次の手順で実施した。耐圧容器にシクロヘキセン, H₂O₂ (30 wt% 水溶液), 触媒, アセトニトリルを仕込み, 60°C で反応させた。反応生成物の同定および定量は GC/MS, GC(FID)を用いて行った。ヒドロペルオキシドの定量には, PPh₃ で還元してアルコール体へ導く, いわゆるホスフィン法を適用した³⁾。既知の方法⁴⁾に基づき, 過酸化水素を添加した触媒を 100°C で加熱した後 ESR 測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. シクロヘキサンの過酸化水素酸化

すべての触媒がエポキシ化およびアリル位酸化由来の生成物を与えた (Table 1)。アリル位の反応として水酸化 (Scheme 1, **3 + 4**) だけではなくヒドロペルオキシ化 (**2**) も起こっていることがわかった。Ti-beta,

[Ti]-MCM-68cal では, エポキシ化由来の生成物 (**5 + 6**) が主に得られた。一方, Ti-MCM-41, TS-1 ではアリル位酸化由来の生成物 (**2 + 3 + 4**) の選択率が 50% 以上となった。その中でも, Ti-MCM-41 ではヒドロペルオキシド体の選択率が 90.9% と高い値を示した。

3.2. 過酸化水素を添加したチタノシリケートの ESR による活性種の観測

異なる Ti-superoxide (Ti(O₂⁻)) にそれぞれ帰属されている 2 種類のピーク A, B が観測された (Fig.1)⁴⁾。それぞれのチタノシリケートにおけるピーク B に対するピーク A の相対強度比は [Ti]-MCM-68cal, TS-1, Ti-beta の順に小さくなった。Ti-MCM-41 においてはピーク B のみが観測された。これらと反応の相関について検討中である。

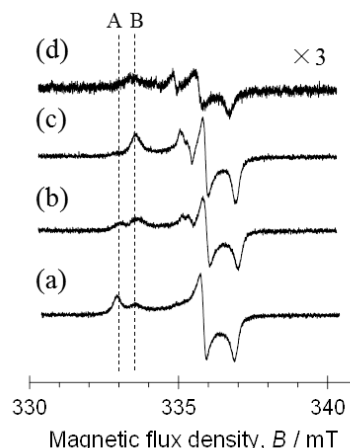


Fig.1 ESR spectra at 298 K. (a) [Ti]-MCM-68cal, (b) TS-1, (c) Ti-beta, and (d) Ti-MCM-41.

- 1) 例えば Y. Chao *et al.*, *ACS. Catal.*, **4**, 1617 (2014)
- 2) N. Igarashi *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **104**, 269 (2007)
- 3) G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A*, **189**, 39 (2002)
- 4) D. Srinivas *et al.*, *J. Catal.*, **217**, 160 (2003)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

なかがわ まきこ, たなか ひでとし, きくち あづさ, いながき さとし, くぼた よしひろ

Table 1 Oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over various titanasilicates^a

Catalyst	Time (min)	Ti-content (mmol/g-cat)	TON ^b	Yield (%) ^c	Selectivity (%)						H ₂ O ₂ (%)	
					2	3	4	5	6	Others	Conv.	Eff. ^d
Ti-MCM-41	240	0.364	46	17.3	90.9	1.7	2.0	2.0	0.0	3.5	10.5	>99
TS-1	360	0.376	25	19.0	55.1	0.7	0.6	36.2	7.4	0.0	31.6	60.1
[Ti]-MCM-68cal	60	0.283	74	24.3	8.3	3.0	0.5	80.1	5.1	3.0	10.8	>99
Ti-beta	15	0.329	67	23.3	7.2	1.1	0.0	79.7	8.4	3.7	19.5	>99

a. Reaction conditions: catalysts, 50 mg; cyclohexene, 5.0 mmol; H₂O₂, 5.0 mmol; MeCN, 5.0 mL; temperature, 60°C.

b. Turnover number (moles of products per mole of Ti-site).

c. Products were analyzed by GC (detector: FID, column: DB-5MS).

d. Efficiency of H₂O₂ utilized (moles of products per mole of H₂O₂ converted).

細孔内 Ti 分布の異なるチタノシリケートの合成と評価

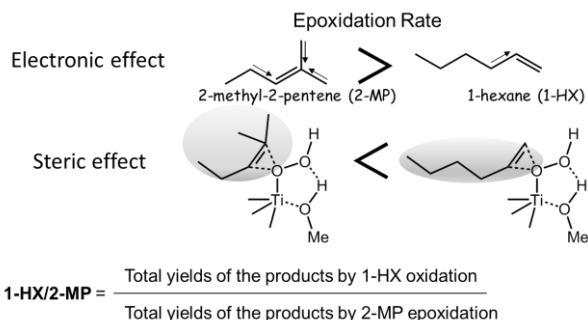
(東工大^A・北大^B・JST さきがけ^C) 藤井 翼^A・大友 亮一^B・
野村 淳子^{A,C}・○横井 俊之^{A,C*}

1. 緒言

近年ゼオライト骨格内のヘテロ原子の位置を特定する手法、ならびにその位置を制御する手法の開発に大きな関心が寄せられている。我々も MFI 型ゼオライトの骨格内 Al 原子の位置制御に取り組んでおり、Al の位置を評価する手法として *n*-hexane と 3-methylpentane のクラッキングの速度比である“Constrain Index”を提案している¹⁾。一方で骨格内の Ti 原子の位置評価はもっぱら計算化学を主体としており実験的なアプローチはなされていない。

我々は MWW 型チタノシリケートゼオライトに着目し、細孔内の Ti 原子の位置を評価することに取り組んでいる。このゼオライトは直接合成法、ならびにボロシリケートを経由するポスト合成法で調製できる。これまでにポスト合成法の方が過酸化水素によるアルケンのエポキシ化反応に対して高い活性を示すことを見出している²⁾。MWW 骨格内の Ti 原子の分布が調製法により異なっており、Ti 原子の分布が酸化活性に影響を及ぼしたと考えている。

今回、骨格内の Ti 原子の分布を評価するために、“Constrain Index”を参考に、1-Hexene (1-HX) と嵩高い 2-Methyl-2-pentene (2-MP) の競争酸化を実施した。電子的な効果を考えると、置換基の多い 2-MP は電子リッチな二重結合を有しているため、1-HX と比較してエポキシ化に対する反応性が高い。一方、立体的な効果を考えると、二重結合に結合した置換基の少ない 1-HX は立体的に有利である。よって反応場が大きいほど 2-MP に対する 1-HX の生成物合計収率の比は小さくなると思われる (Scheme 1)。したがって、1-HX と 2-MP の競争酸化反応により、細孔内の Ti 原子の分布を評価することを試みた。



Scheme 1 Competitive oxidation of 1-Hx and 2-MP.

2. 実験

既報に従い MWW 型チタノシリケートゼオライトを直接合成法 (Ti-MWW (D)) とポスト合成法 (Ti-MWW (P)) で合成した²⁾。また比較として、YNU 法で TS-1、フッ化物法で Ti-beta を合成した^{2,3)}。合成したチタノシリケートゼオライトを用いて、1-HX と 2-MP の競争酸化反応を行い、2-MP に対する 1-HX の生成物の合計収率の比でチタン原子分布の評価を行った。競争酸化反応は 20ml のフラスコに触媒 50mg、1-HX 5mmol、2-MP 5mmol、過酸化水素 5mmol、溶媒 5ml を加え反応温度 60℃、2 h 攪拌させて行った。

3. 結果と考察

TS-1、Ti-MWW (P)、Ti-MWW (D)、Ti-beta を用いて、MeOH 溶媒により 1-HX と 2-MP の競争酸化反応を行った。2-MP に対する 1-HX の生成物の合計収率の比はそれぞれ、0.94、0.78、0.45、0.36 となった。Ti-Beta は今回検討した中では一番大きな細孔を有している。そのため、1-HX に対して 2-MP のエポキシ化反応が優先的に進行し、最も低い 1-HX/2-MP 比になったと考えられる。一方、TS-1 では 2-MP も細孔内に入ることは出来るが遷移状態規制が作用し、2-MP の反応が抑えられた為であると考えている。このように、1-HX/2-MP 比は Ti 種が 10MR か 12MR に存在しているかの指標とすることができると考えた。

Ti-MWW (P)、Ti-MWW (D)を用い MeCN を溶媒として、1-HX と 2-MP の競争酸化反応を行った。この場合においても Ti-MWW (D)の方が Ti-MWW (P)と比較して 1-HX/2-MP 比が小さかった。すなわち、Ti-MWW (D)の方が Ti-MWW (P)と比較して広い空間の骨格に Ti 原子が集まっていることが示唆された。以上より、MWW 型チタノシリケートゼオライトを直接法で合成すると、スーパーゲージを含む 12MR に Ti 原子が集まっており、ポスト合成法で合成すると層間・層内の 10MR に Ti 原子が集まっているのではないかと推測している。

参考文献

- 1) T. Yokoi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 15303 (2015)
- 2) P. Wu and T. Tostumi, *Chem. Commun.* 1026 (2002)
- 3) W. Fan, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10150 (2007)
- 4) T. Blasco, *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **102**, 75 (1998)

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

ふじい つばさ・おおとも りょういち・のむら じゅんこ・よこい としゆき

チタノシリケートの局所的な親疎水性の評価

(横国大院工^A・産総研^B) ○金田みどり^A・中川槇子^A・池原悠哉^A・
遠藤明^B・稲垣怜史^A・窪田好浩^{A*}

1. 緒言

ゼオライトの触媒特性を議論する上で重要な因子である細孔表面の親疎水性を評価する有効な方法として、水蒸気吸着測定が挙げられる。水蒸気吸着等温線形状は、Al 量や表面 OH 基の数などに影響される。例えば、I 型等温線を示す Y 型ゼオライトを脱 Al していくと、徐々に等温線の形状が変化し III 型を示すようになる。

本研究では、MSE 骨格構造を有する YNU-2 ゼオライトに Ti を導入した Ti-YNU-2 の水蒸気吸脱着挙動に着目した。MSE 型ゼオライトの 12 員環マイクロ孔の大きさは 0.68 nm であり、ウルトラマイクロ孔 ($d_p < 0.7$ nm) に分類される。YNU-2 ゼオライトの調製過程では、スチーミング処理ないし塩酸蒸気処理により Si-migration が起こり、骨格の安定化が達成される¹⁾。吸脱着挙動の解析を通して、Ti-YNU-2 の細孔内の局所的な親疎水場の存在について考察した。

2. 実験

既報²⁾に従い、純シリカ前駆体 YNU-2P を合成した。YNU-2P に対して分圧 10 kPa の水蒸気を含んだ Ar ガスを流通させながら 250°C で 24 時間スチーミング処理を行った。処理後サンプルを空气中 450°C で焼成し、TiCl₄ を含んだ Ar ガスを 500°C で 1 時間流通させて Ti を導入し、Ti-YNU-2 を得た。

窒素吸脱着測定 (77 K) および水蒸気吸脱着測定 (298 K) により、Ti-YNU-2 および比較対象として Ti-MCM-68 (MSE) の吸脱着挙動を調べた。

3. 結果と考察

Ti-MCM-68 および Ti-YNU-2 の窒素吸脱着等温線および t -plot 曲線を Fig. 1a-d に示す。窒素吸脱着測定により両サンプルともに I 型の等温線が得られた (Fig. 1a) が、低圧部においては等温線の傾きに変化が見られた (Fig. 1b)。Ti-MCM-68 では P/P_0 が 2×10^{-5} 以上の範囲で等温線の傾きが緩やかになるのに対し、Ti-YNU-2 では P/P_0 が $10^{-5} \sim 10^{-1}$ の範囲でも Ti-MCM-68 よりも傾きが急であった。このことから、MSE 骨格構造に由来しないより大きな

マイクロ孔、すなわちスーパーマイクロ孔 ($d_p > 0.7$ nm) への吸着量が増加し続けていることがわかった。 t -Plot 曲線でも、Ti-MCM-68 (Fig. 1c) に対して Ti-YNU-2 (Fig. 1d) では吸着層厚み t が 0.5 nm に至るまでの範囲で吸着量が緩やかに増加し続けている。窒素吸脱着等温線および t -plot 曲線より Ti-YNU-2 のマイクロ孔サイズには広い分布があり、ウルトラマイクロ孔に加えてスーパーマイクロ孔の存在が示唆された。

次に、Ti-MCM-68 および Ti-YNU-2 の水蒸気吸脱着等温線を Fig. 1e-f に示す。同じ MSE 骨格構造を有するゼオライトであるが、Ti-MCM-68 では III 型に近い等温線が得られたのに対し、Ti-YNU-2 では V 型に近い等温線が得られた。疎水性カーボンの水蒸気吸脱着測定では、吸着質である水分子同士が形成したクラスターの細孔内充填による吸着量の増加が P/P_0 が 0.4~0.8 で起こり、ヒステリシスが生じた V 型等温線が得られる³⁾。Ti-YNU-2 でも同様の挙動が観測されたことから、Ti-YNU-2 の疎水的な外表面および疎水的なスーパーマイクロ孔の入口の存在が示唆された。

以上より、窒素吸脱着等温線の P/P_0 が $10^{-5} \sim 10^{-1}$ の範囲に現れたスーパーマイクロ孔の特徴が、水蒸気吸脱着等温線では P/P_0 が 0.3~0.6 でのヒステリシスとなって現れると推測できる。このスーパーマイクロ孔の存在が、水蒸気吸脱着において疎水的な外表面に形成された水分子同士のクラスターを引き込む要因となった可能性がある。Ti-YNU-2 のマイクロ孔サイズの広い分布は、調製過程における Si-migration によって site defect も動き¹⁾、結晶粒子内の 12R-10R のインターセクション付近により大きなマイクロ孔が生じたためと考えられる。

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

2) 金田ら, 第 118 回触媒討論会 A, 2C20 (2016); M. Sasaki *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 2653 (2014)

3) K. Kaneko *et al.*, *Adsorption*, **5**, 7 (1999)

*窪田 好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

かねだ みどり, なかがわ まきこ, いけはら ゆうや, えんどう あきら, いながき さとし, くぼた よしひろ

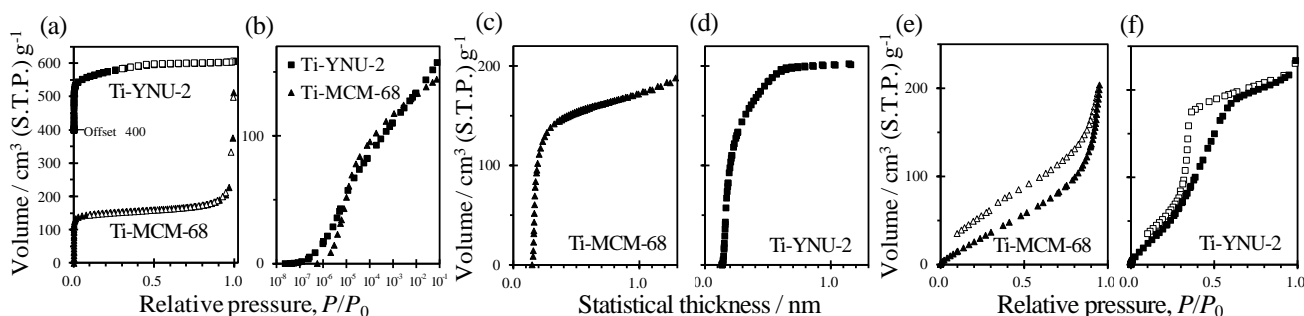


Fig. 1 N₂ adsorption/desorption isotherms at 77 K (a: linear scale, b: logarithmic scale) and t -plots (c, d) of Ti-MCM-68 and Ti-YNU-2. H₂O adsorption/desorption isotherms at 298 K of (e) Ti-MCM-68, and (f) Ti-YNU-2. Solid: adsorption, open: desorption.