

Zr-SSA-1の合成及びその特性評価

(岐大院工^A・東ソー^B・岐阜大工^C・岐阜大生命セ^D) ○栗田友輔^A
高橋翔太^A・上野恭平^A・徳永敬助^B・宮本学^C・上宮成之^C・近江靖則^{D*}

1. 緒言

ゼオライト及びその類縁物質は特異的な構造を有し、固体酸性を発現するために Al、Zr や Ti 等の金属を骨格内に 4 配位として導入することで、触媒などとして用いられている。一方、層状ケイ酸塩はその構造がゼオライトと類似するため、層状ケイ酸塩をゼオライトの前駆体として用いた新たな多孔体の合成が試みられている。我々は新規層状ケイ酸塩 SSA-1 を合成し、その焼成とシリル化による多孔体化に成功した[1]。さらに、SSA-1 の新たな機能化として、SSA-1 の触媒化を目的とした骨格内への金属原子の導入を試みた。ブレンステッド酸点の発現を目的として金属原子として Al を用いて合成を行ったところ、*BEA 型ゼオライトが副生し、SSA-1 の単相は得られなかった。そこで本研究では、金属原子として 4 価の Zr の導入を試み、その特性評価を行った。

2. 実験

Zr-SSA-1 の合成は、Si 源としてヒュームドシリカ、種結晶として SSA-1、Zr 源として $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 ZrCl_4 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、構造規定剤(SDA)としてテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)、鉍化剤として NaOH を用いた。これらの原料を所定の比で前駆体ゲルを調製した後、水熱処理を行い、サンプルを得た。得られた Zr-SSA-1 に対し、シリル化による多孔体化 (IEZ 化) を行った。また、触媒能評価として、シクロヘキサノンの Baeyer-Villiger 酸化を行った。

3. 結果と考察

Si/Zr=200 で Zr-SSA-1 の合成における Zr 源の影響を検討した。得られたサンプルの XRD パターンは、Zr 源によらず SSA-1 のパターンと一致した(Fig. 1 (b)-(d))。それらのサンプルの形態を SEM により観察したところ、SSA-1 と同じ層状ケイ酸塩に特徴的な板状形態だった(Fig. 2(b)-(d))。ZrO(NO₃)₂・2H₂O を Zr 源として用いた場合、結晶性が最も高く、不純物の副生が最も少なかった。以後、ZrO(NO₃)₂・2H₂O を Zr 源として用いて詳細な合成条件の検討を行った。

次に、Si/Zr 比を 100, 50 と変化させ、Zr 量の影響を検討した。Si/Zr 比が減少つまり、Zr 量が増加するにつれて、得られたサンプルの結晶性は低下し(Fig. 1 (e))、SEM 像から結晶表面に多くの不純物が観察された(Fig. 2 (e))。そこで、不純物の副生を抑制するために、Si/Zr=50 で合成ゲルに NaOH を添加して、合成を行った[2]。その結果、結晶性は向上し(Fig. 1(e)-(g))、また SEM 像観察より、不純物の副生が抑制されたことが分かった(Fig. 2(e)-(g))。そこで、得られたサンプルの Zr の配位状態を調べるために、UV-visible 測定

を行った。NaOH 無添加のサンプルと比較し、NaOH を添加した場合、205-215 nm 付近に観察される骨格内 Zr に基づくピーク強度が増加し、280 nm 付近に観察される ZrO_2 に基づくピーク強度は減少した[3](Fig. 3)。以上の結果より、約 Si/Zr=50 まで Zr を SSA-1 骨格構造内に導入することに成功した。

次に、NaOH を添加して得られた Zr-SSA-1 に対し、IEZ 化を行った。その結果、ゼオライトと同程度の高い比表面積 ($510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) を有する Zr 含有多孔体物質の調製に成功した。IEZ 化した Zr-SSA-1 に対し、シクロヘキサノンの Baeyer-Villiger 酸化を行い、ルイス酸特性を評価した。なお、触媒能などの特性評価結果は、講演当日にて報告する。

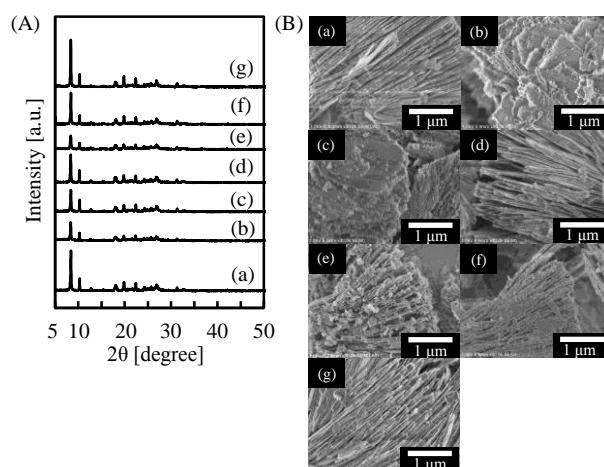


Fig. 1 XRD patterns (A) and SEM images (B) of obtained products (a) SSA-1, Zr source: (b) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (c) ZrCl_4 , (d) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Si/Zr ratio = 200) Na/Si ratio: (e) 0, (f) 0.01, (g) 0.05 (Si/Zr ratio = 50)

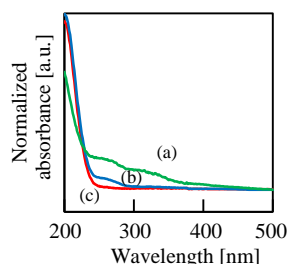


Fig. 3 UV-visible spectra of obtained products Na/Si ratio: (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.05 (Si/Zr ratio = 50)

[1] S. Takahashi et al., *Dalton Trans*, **45**, 16335, (2016)

[2] C. Yue et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **180**, 48, (2013)

[3] A. Ramanathan et al., *Chem. Eng. J.*, **278**, 113, (2015)

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail:oumi@gifu-u.ac.jp
くりたゆうすけ・たかはししょうた・うえのきょうへい・とくながけいすけ・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり

フッ素含有 Hf-Beta のポスト合成およびそのルイス酸触媒特性

(北大院環境科学^A・地球環境^B) ○染谷巧^A・大友亮一^{B*}・神谷裕一^B

1. 緒言

Hf 含有ゼオライトは、ゼオライト骨格内の孤立 Hf 原子がルイス酸性を示し、さまざまな有機合成反応において固体酸触媒としてはたらく¹⁾。一般にメタロケイ酸塩ゼオライトは、金属源とフッ化水素酸を含む母ゲルの水熱合成によって合成されるが、長い合成時間を必要とするなどのデメリットから、より簡便な合成手法の開発が望まれている。本研究では、ポスト合成法による Hf 含有^{*}BEA 型ゼオライト (Hf-Beta) の簡便な合成を目指している。ここでは、合成時に添加するフッ化物イオンが、ルイス酸触媒特性に及ぼす効果について調査した。

2. 実験

ポスト合成には、市販の Al-Beta を HNO_3 aq で脱 Al 処理して得た原体 ($\text{Si}/\text{Al} > 1000$) を用いた。Hf-Beta は HfCl_4 水溶液に原体を加えたスラリーを、ロータリーエバポレーターを用いて蒸発乾固し、得られた粉末を 580°C にて空気焼成して調製した。フッ化物イオン添加 Hf-Beta は、 HfCl_4 水溶液に F/Hf 原子比 = 0.1 – 10 となるように NH_4F を添加し、以降、同様の操作によって調製した。いずれも Hf の仕込み組成は Si/Hf 原子比 = 100 とした。調製したサンプル中のフッ化物イオンは、イオンクロマトグラフィーによって定量した。

合成した Hf-Beta のルイス酸触媒特性は、4-methylcyclohexanone と 2-propanol の MPV 還元反応において評価した。2-propanol に 4-methylcyclohexanone とゼオライト粉末を加え、攪拌しながら 70°C に加熱して反応を行った。反応後の溶液は GC-FID を用いて定量分析した。

3. 結果と考察

フッ化物イオンを添加して合成した Hf-Beta と原体である脱 Al 済み Beta の X 線回折パターンとの間には顕著な違いは見られず、ポスト合成後も^{*}BEA 型構造を保持していることが確認された。

フッ化物イオン仕込み量の増加につれてサンプル中のフッ化物イオン導入量は増加したが、フッ化物イオン導入量は仕込み量より常に少なかった (Fig. 1)。特に、仕込み F/Hf 原子比 > 1 の範囲では、フッ化物イオンの導入量はゆるやかに増加し、フッ化物イオンの導入量が飽和していく挙動がみられた。

MPV 還元反応において、フッ化物イオンを添加せずに合成した Hf-Beta を用いたとき、アルコールの収率は 3%であったが、フッ化物イオンの導入によって触

媒活性は大きく向上し、F/Hf 原子比が 0.4 のとき、アルコール収率は最大 30%となった (Fig. 2)。F/Hf 原子比 > 0.4 の範囲では、逆にフッ化物イオン導入量が増加すると触媒活性が低下した。電気陰性度の大きいフッ素原子が Hf 原子の周辺に導入され、Hf 原子の構造や物性に何らかの影響を与えていると推定しており、現在解析を進めている。

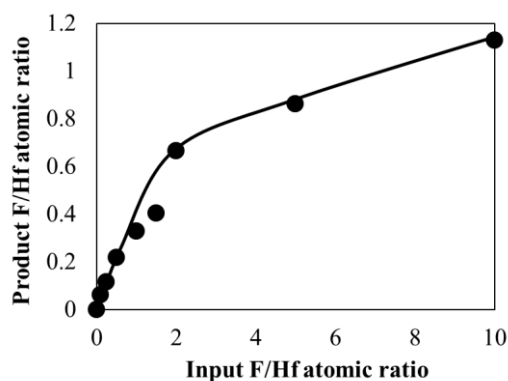


Fig. 1 フッ化物イオン仕込み量と導入量の関係

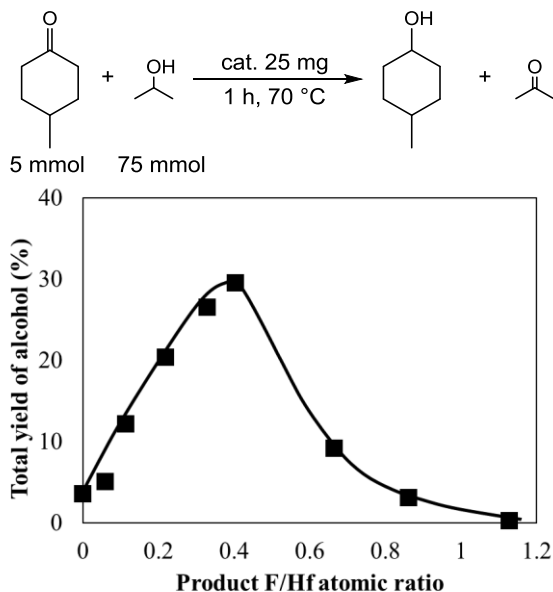


Fig. 2 フッ化物イオン導入量の異なる Hf-Beta を用いた 4-methylcyclohexanone の MPV 還元

1) M. Koehle, R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, (2016), 3018–3026

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

プロトン型ゼオライトの格子酸素の塩基性と触媒反応との関わり

(東工大^A・JST さきがけ^B)○大須賀遼太^A・横井俊之^{A,B}・野村淳子^{A*}

1. 緒言

近年、ゼオライトは固体酸触媒として広く用いられている。そのため、酸性質評価に関する研究が盛んに行われている¹⁾。一方で、いくつかの反応では、ゼオライトの酸点近傍に存在する格子酸素が塩基点のような働きをする反応機構が提唱されている。当研究室では、エタノールの脱水反応によるエチレン生成反応において、ゼオライト格子酸素が塩基点として働いていることを報告している²⁾。この反応では、ゼオライト上でのエタノールの脱水によりエトキシ基が生成し、それらが分解する際にゼオライトの格子酸素がエトキシ基の水素を引き抜き、エチレンが生成すると考えられる (Fig. 1)。そこで本研究では、赤外分光法を用いて、プロトン型ゼオライトの格子酸素の塩基性の評価方法の確立、および格子酸素の塩基性が触媒反応活性へ及ぼす影響についての検討を行った。

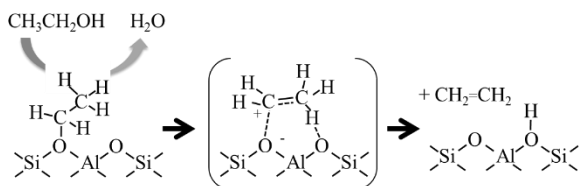


Fig. 1 Proposed reaction mechanism of decomposition of ethanol over zeolites.

2. 実験方法

本研究では主に ZSM-5、Mordenite、SSZ-13 の 3 種類のゼオライトを研究対象とした。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 IR セルを用い、773 K で 1 時間サンプルの真空排気前処理を行った後、種々の導入圧でプローブ分子を導入している。また、塩基性質の評価のため、酸性プローブ分子としてクロロホルムと CO₂ などを用いた。さらに、格子酸素の反応への影響を検討するため、種々の温度におけるエトキシ基の分解によるエチレン生成反応を赤外分光法によって 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、反応の見かけの活性化エネルギーを算出した。

3. 結果と考察

まず、各ゼオライトにクロロホルムを吸着させた際には、以下のような理由からプロトン体のゼオライトの格子塩基性質を明確に評価することができなかった。1) 格子塩基点のみではなく、塩素と酸性水酸基が相互作用してしまうこと、2) 8 員環細孔内にクロロホルム分子が侵入できないこと。したがって、クロロホルムよりもシンプル

かつ分子サイズが小さな酸性プローブ分子である CO₂ に着目した。Fig. 2 に ZSM-5、Mordenite、SSZ-13 へと室温で CO₂ を吸着させた際の IR 差スペクトルを示す。全てのゼオライトにおいて C=O 伸縮振動領域に複数のピークが観測された。これらのピークは気相分子の CO₂ (2349 cm⁻¹) に比ベシフトしていることから、ゼオライト上への吸着によって相互作用を受けた CO₂ 分子に由来していることがわかる。また、この時ゼオライト上の酸性水酸基に由来する OH 伸縮振動には変化が観られなかった。したがって、これらの吸着 CO₂ のピークはゼオライト酸性水酸基とは相互作用を持っていないことが明らかとなった。また、導入圧力を挙げていくと、全てのサンプルにおいて、2349 cm⁻¹ にピークが観測されたことから、これらは物理吸着種に帰属できる。その一方で、低圧時に観測されている 2369–2354 cm⁻¹ 付近のピークは、その本数や波数が各ゼオライトにより大きく異なっていることが明らかとなった。これらのピークは、ゼオライト格子酸素上への吸着により、化学的な相互作用を受けていると考えられる。つまり、CO₂ をプローブ分子とすることで格子酸素の塩基点の数や強さを議論することができるようになった。発表では、CO₂ の吸着サイトに関する詳細な議論についても述べる。また、これらの結果を踏まえた上で、CO₂ プローブを用いて評価したプロトン型ゼオライトの格子酸素の塩基性と、赤外分光法を用いて実際に算出したエトキシ基分解の見かけの活性化エネルギーとの関係性について発表する。

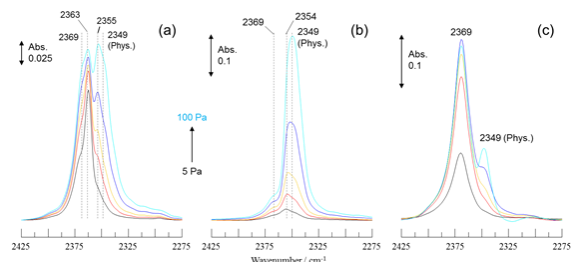


Fig. 2 Difference IR spectra of adsorbed CO₂ species on ZSM-5 with different pressures (5 – 100 Pa) at room temperature, (a) ZSM-5, (b) HM20 and (c) SSZ-13.

参考文献

- 1) U. Olsbye et al., *Angew. Rev.*, 51, 5810(2012).
- 2) J. N. Kondo et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 2243(2015).

*野村淳子 E-mail : inomura@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

リン酸処理した BEA 型ゼオライトの固体 NMR による評価

(秋田大院理工^A・三井金属鉱業^B)○小笠原正剛^{A*}・青木正裕^A・
加藤純雄^A・西川丞^B・岩倉大典^B・遠藤慶徳^B・
稲村昌晃^B・若林誉^B・中原祐之輔^B

1. 緒言

近年、自動車排ガスに含まれる未燃炭化水素 (HC) をゼオライトにより一時的に捕集し、排出量を削減するシステムの構築が検討されており、これまでに、Ag などを修飾あるいは担持したゼオライトが検討されている¹⁾。一方で、ゼオライトのリン化合物による修飾、担持による熱安定性の向上が報告されている²⁾。本研究では、自動車排ガス処理に適用可能な HC 吸着材の開発を念頭に置き、リン酸処理した BEA 型ゼオライトについて構造変化を評価した。

2. 実験

市販の BEA 型ゼオライト 10 g を 0.18 mol/L リン酸水溶液 50 mL に分散し、攪拌後濾過により粉末を回収し、600 °C で 3 h 焼成した。ここで得られた試料を P/BEA とする。さらに、BEA 及び P/BEA を水蒸気流通下で、950 °C、50 h 焼成した。これらの試料は、BEA Aged および P/BEA Aged とする。各試料の XRF 測定にはリガク ZSX Primus II-SOH を、XRD 測定にはリガク UltimaIV を用いた。また、NMR 測定には JEOL JNM-ECA500 を、NH₃-TPD 測定には MicrotracBEL BELCAT-B を用いた。

3. 結果と考察

P/BEA 及び P/BEA Aged には、リンが含まれていることを XRF により確認した。Fig. 1 に各試料の XRD パターンを示す。BEA Aged は非晶質化したが、P/BEA Aged ではゼオライト構造に由来する回折ピークが見られた。一方、NH₃-TPD 測定を行ったところ BEA Aged、P/BEA Aged の酸点はいずれも失われていた。

Fig. 2 に各試料の ²⁷Al-MAS/DD NMR スペクトルを示す。リン酸処理した P/BEA では、ゼオライト構造中の 4 配位 Al に帰属される 54ppm 付近のピークに加え、40ppm と -12ppm 付近にも明確なピークが認められた。また、P/BEA Aged では 54ppm 付近のピークが見られず、BEA 骨格内に Al が存在していないことが示唆された。一方、40ppm 付近のピークが顕著になった。このピークは AlPO-like な化合物に因ると考えられる。

P/BEA Aged の ²⁹Si-MAS/DD NMR スペクトルには、*Q*⁴Si(1Al)または *Q*³に帰属される -103ppm 付近のピークがほとんど見られなかった。これらの結果から、リン酸処理およびその後の熱処理によって緩やかに脱 Al が起こりハイシリカ型の BEA が形成されたと考えられる。このため、P/BEA と P/BEA Aged の XRD パターンには明確な変化は見られないが、P/BEA Aged は酸点が失われたと推察される。

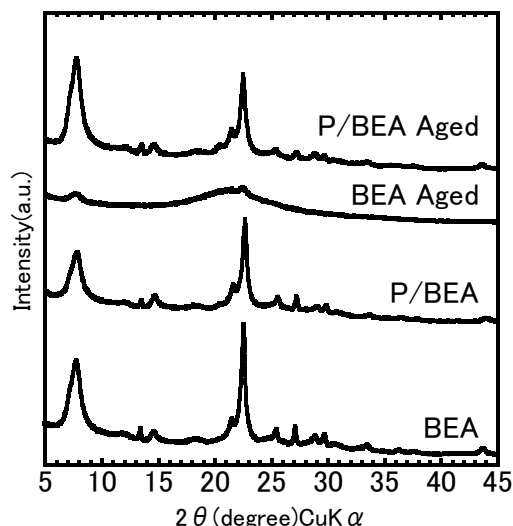


Fig. 1 各試料の XRD パターン

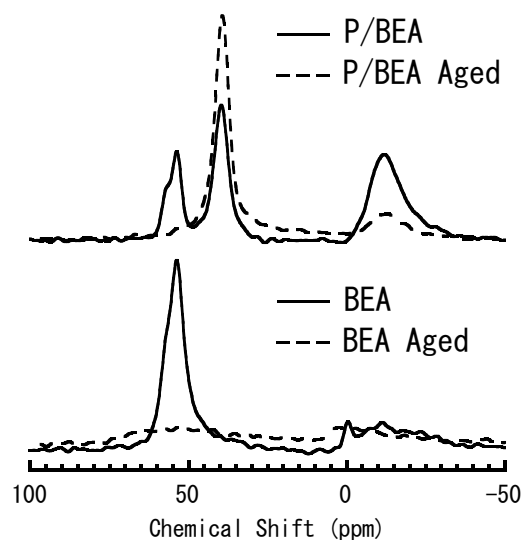


Fig. 2 各試料の ²⁷Al-NMR スペクトル

文 献

- 1) T. Nagayama, H. Iizuka, K. Katougi, T. Mukai, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **52** (2009) 205-210.
- 2) T. Blasco, A. Corma, J. Martinez-Triguero, *J. Catal.*, **237** (2006) 267-277.

*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか、あおきまさひろ、かとうすみお、
えんどうよしのり、にしかわじょう、いわくらひろのり、
いなむらまさあき、わかばやしたかし、なかはら
ゆうのすけ

希土類修飾を施した Al-MCM-68 の固体酸触媒特性

(横国大院工) ○榎枝 築・韓 喬・稲垣 怜史・窪田 好浩*

1. 緒 言

MSE 骨格は、12 員環ストレートチャンネルと 2 つのうねった 10 員環チャンネルが交わった 3 次元細孔構造を有する。我々は、この骨格構造を有する MCM-68 に注目し、固体酸触媒としての性能向上の検討を進めてきている。例えば、酸処理によって適度に脱 Al した Al-MCM-68 は dimethyl ether-to-olefin (DTO) 反応に対して高いプロピレン選択性を示すこと¹⁾や、適度な脱 Al 後にリン酸種で修飾をすると、DTO 反応においてプロピレン収率が向上すること²⁾を報告している。今回、同反応における Al-MCM-68 触媒に対する希土類修飾の効果について検討した結果を報告³⁾する。

2. 実 験

既報¹⁾に基づいて合成した Al-MCM-68 に対して、2 mol L⁻¹ の硝酸水溶液を用いて酸処理 (AT) を行い、酸処理体 Al-MCM-68_AT (Si/Al = 118) を得た。次いで 20wt% の La, Ce をそれぞれ含浸担持した希土類修飾体 20wt% M/Al-MCM-68_AT (M = La, Ce) を調製した。さらに各サンプルに対して 800°C、6 h の加熱処理を施し、Al-MCM-68_AT_800 (Si/Al = 102)、20wt% La/Al-MCM-68_AT_800 (Si/Al = 129)、20wt% Ce/Al-MCM-68_AT_800 (Si/Al = 116) とした。調製したサンプルのキャラクタリゼーションは粉末 XRD, ICP-AES、窒素吸脱着測定などの手法を用いて行った。

DTO 反応は固定床流通式反応装置で行った。石英管に触媒 100 mg を充填し、空気流通下 550°C で 1 時間の前処理を行った。キャリアガスとして He を使い、ジメチルエーテル (DME) を W/F 値が 20 g-cat h mol⁻¹ となるように供給した。反応温度は 400°C に設定し、得られた生成物を GC (FID) で分析した。また、反応後の触媒の析出炭素量は TG により見積もった。

3. 結果と考察

調製したサンプルの XRD パターンを Fig. 1 に示す。硝酸処理体 (Fig. 1 a)、希土類修飾体はいずれも MCM-68 に由来する MSE 骨格構造を保持していた。これらを 800°C、6 h の条件で加熱すると、酸処理体は結晶性が大きく低下した (Fig. 1 b)。一方、希土類修飾体では同様の過程を経ても MSE 骨格構造が保持されることがわかった (Fig. 1 c,d)。また、La 修飾体は $2\theta = 26\text{--}32^\circ$ に La₂O₃ や La(OH)₃ などの La 種に由来するブロードな XRD ピークが観測され、Ce 修飾体では結晶性の CeO₂ に由来する XRD ピークが観測された (Fig. 1 d)。

Fig. 2 に Al-MCM-68 の酸処理体と希土類修飾体の DTO 反応における原料転化率と収率の経時変化を示す。Al-MCM-68_AT_800 は初期転化率が低く、反応の時間経過に伴う触媒の失活が顕著であった (Fig. 2 b)。これに対して 20wt% M/Al-MCM-68_AT_800 は初期転

化率が La, Ce のいずれにおいても高く、反応の時間経過に伴う触媒の失活が抑制された (Fig. 2 c,d)。

以上の結果から、脱 Al した MCM-68 に希土類修飾を施すとゼオライト骨格の熱安定性が向上し、800°C の加熱処理後も DTO 反応において高い触媒活性を示すことがわかった。これは希土類修飾の過程でゼオライト細孔内に入り込んだ La あるいは Ce 種が、ゼオライト骨格内 Al の近傍に存在することで Si-O-Al 結合の加水分解が抑制され、触媒の失活を抑えることができたためと推測される。

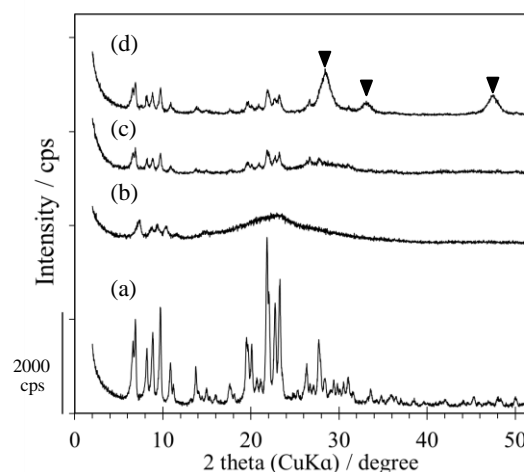


Fig. 1 XRD patterns of (a) Al-MCM-68_AT, (b) Al-MCM-68_AT_800, (c) 20wt% La/Al-MCM-68_AT_800 and (d) 20wt% Ce/Al-MCM-68_AT_800. Down-pointing triangle symbols correspond to cubic CeO₂ phase (*Fm3m*).

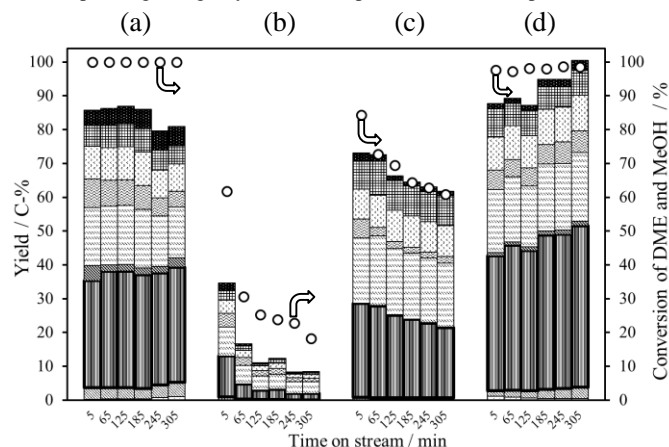


Fig. 2 Conversion of DME and MeOH and product yields in the DTO reaction over (a) Al-MCM-68_AT, (b) Al-MCM-68_AT_800, (c) 20wt% La/Al-MCM-68_AT_800 and (d) 20wt% Ce/Al-MCM-68_AT_800. Reaction conditions: catalyst, 100 mg; temperature, 400°C; W/F, 20 g-cat h (mol-DME)⁻¹; He flow rate, 40 cm³ (N.T.P.) min⁻¹.

- 1) S. Park *et al.*, *J. Catal.*, **319**, 265 (2014)
- 2) S. Park *et al.*, *Catal. Today*, **265**, 218 (2016)
- 3) Q. Han *et al.*, *Chem. Lett.*, **46**, 1434 (2017)

*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp
えのえだ きずく, かん きょう, いながき さとし,
くぼた よしひろ

銅を含む異種金属二核活性点を有するゼオライト触媒による NO 直接分解

(東大院工)○大畠悠輔・茂木堯彦・小倉 賢*

1. 緒言

銅イオン交換型ゼオライトは、NO 直接分解、メタンのメタノール変換など近年注目されている反応に対し触媒活性を示す。^[1] これらの反応における活性サイトとして、銅イオンが近接 ($\sim 3 \text{ \AA}$)した二核以上のサイトが提案されている。^[2] このサイト構築には過剰な銅担持などが必要とされ、従来のイオン交換法^[3] では、二核活性点を選択的にゼオライト中に構築することは困難であった。まして、異種金属を選択的に隣接させることは極めて高難度である。本研究は銅源として安定な二核錯体を用い、ゼオライト中への二核サイト選択的導入法を開発することを目的とする。本発表では、カチオン性の銅二核錯体を Beta 型ゼオライトに含浸することで銅を導入した銅ゼオライト (**Cu-Beta_2**)の物性および NO 直接分解に対する触媒特性について報告する (Figure 1)。また、本調製法によりゼオライトに異種金属二核活性点を選択的に導入する方法論について量子化学計算を用いて検討した。

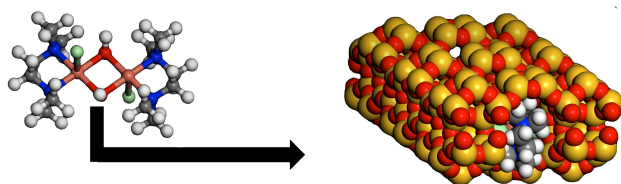


Figure 1. 二核錯体を用いた Beta 型ゼオライトへの銅の導入法。

2. 実験

Na-ZSM-5 (東ソー, Si/Al = 12), Na-Beta (Unizeo, Si/Al = 5.6) のイオン交換は酢酸銅水溶液中で行った。 **Cu-Beta_2** サンプルの調製は $\text{NH}_4\text{-Beta}$ (Unizeo, Si/Al = 5.6) へ銅二核錯体 (TCl, Di- μ -hydroxo-bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) copper(II)] Chloride) をエタノール/水混合溶媒 (95 : 5, v/v) 中、40 °C で含浸した後、500 °C、1h 焼成することで行った。調製した銅ゼオライトのキャラクタリゼーションは O_2 -TPD, H_2 -TPR, NO-probe FT-IR, DR UV-Vis, XRF を用いて行った。触媒特性評価には 2 vol% NO/He 混合ガスによるパルス式反応装置を用い、出口ガス成分を GC-TCD を用いて定量した。量子化学計算は Biovia 社 DMol³ ソフトウェアにより GGA/PBE 汎関数, DNP (4.4)基底関数を用いて、スピン非制限として行った。

3. 結果と考察

通常のイオン交換により調製した ZSM-5 (**Cu-ZSM-5**), Beta (**Cu-Beta**)、および **Cu-Beta_2** について、NO 直接分

解の律速段階である O_2 脱離特性を評価することを目的として O_2 -TPD 測定を行った。その結果、**Cu-Beta_2** には、300 °C 付近に **Cu-Beta** では明確に観測されなかった酸素脱離に帰属されるシグナルが観測され、比較的低温での高い酸素脱離能を有していることが明らかとなった (Figure 2)。この結果から、銅二核錯体を用いることで種選択性の高い調製が可能となることが示唆された。

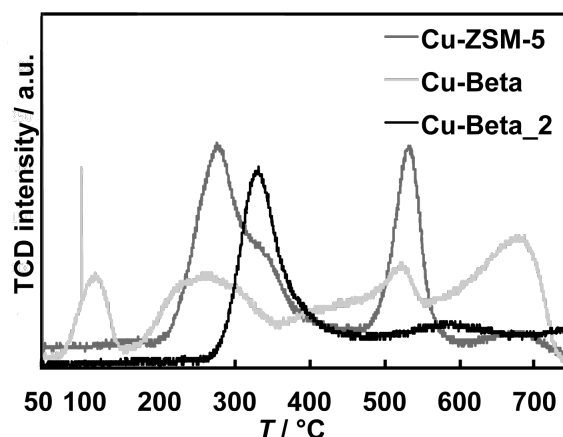


Figure 2. Cu-ZSM-5, Cu-Beta, Cu-Beta_2 の O_2 -TPD プロファイル。

量子化学計算の結果、銅とニッケルが隣接した二核活性点において、銅二核活性点よりも金属イオン間架橋 O_2^{π} 種が分子状酸素に近い結合長、電荷密度、スピン密度となることが明らかとなり、酸素脱離特性に優れた触媒が調製可能であるという設計指針が示された。

参考文献

- [1] a) M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1981**, 77, 1629; b) M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1394.
- [2] M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7629.
- [3] Y. Kuroda, M. Iwamoto, *Top. Catal.* **2004**, 28, 111.

*小倉賢, oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

〇おおはた ゆうすけ・もてき たかひこ・おぐら まさる

不均一系触媒上で形成する活性酸素種のキャラクター リゼーション手法の開発：Franck Condon 解析による MFI 中の Co-peroxo と Ni-superoxo の同定 (JST さきがけ^A・岡山大院自^B)○織田晃^{A, B}・大久保貴広^B・ 黒田泰重^B

1. 緒言.

様々な酸化反応の中間体として知られる金属-酸素種 ($M-O_2$) は M-superoxo と M-peroxo に大別される. Superoxo ($O_2^{\cdot-}$) は金属イオンから一電子供与されることにより形成し, それは不対電子をもつことから求電子反応に対して高い活性を示す. 一方, Peroxo (O_2^{2-}) は金属イオンから二電子供与されることにより生成する種であり, 閉殻電子構造をもつ. この硬い電子構造により求核反応特性が発現する. これら二種の $M-O_2$ は O-O 結合の長さや振動数によって同定されることがモデル錯体の研究によってわかってきた.¹

不均一系触媒上で形成する $M-O_2$ 中間体を正確に同定することは高機能触媒を設計するうえで必要不可欠である. しかし, それは均一系と比較して極めて難しい. なぜならば, 不均一系では O-O 結合長や振動数を実験的に解析することが困難であるためである. 不均一系であってもラジカル種 (Superoxo など) の同定は ESR 測定により可能であるが, ESR 不活性な化学種 (peroxo や緩和時間が早すぎるラジカル種など) の同定はできない場合が多い. 本講演では, MFI 中に形成する Co^{III} -peroxo と Ni^{II} -superoxo, をそれらの $\delta \rightarrow \delta^*$ 振動電子遷移をプローブに用いることにより同定できることを示す.

2. 実験.

東ソー社製の Si/Al=11.9 の MFI を Co^{II} または Ni^{II} イオンを含む水溶液中に 80 °C で分散させ, 蒸留水で洗浄することにより, $Co^{II}/Al=0.50$ と $Ni^{II}/Al=0.42$ の金属イオン交換 MFI を得た. これらを真空条件下, 673–873 K で加熱し, 引き続き 623 K で CO 処理することにより, 活性酸素種の前駆体となる M^I -carbonyl ($M=Co, Ni$) を創製した. この後, 室温, in situ 条件で試料を O_2 ガスにさらすことにより, M^I 上の CO が O_2 で置換され, 活性酸素種 $M-O_2$ が形成する: $M-(CO)_x + O_2 \rightarrow M-O_2 + xCO$.

3. 結果と考察.

MFI 中に形成した $M-O_2$ は近赤外領域に異なる微細構造を与えた (Fig. 1). これらは振動電子遷移であることが同位体実験により明らかとなった. 各振動電子遷移間のエネルギー

差は Co 系では $\sim 600\text{ cm}^{-1}$, Ni 系では $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ であった. これらは励起状態種の ν_{Co-O_2} , ν_{O-O} に帰属される. このように異なる波形の振動電子遷移が観測されたことは異なる電子構造を有する活性酸素種の形成を意味する. DFT 計算により基底状態種は Co^{III} -peroxo と Ni^{II} -superoxo であること, 実験で観測された振動電子遷移は各活性酸素種の $\delta \rightarrow \delta^*$ 励起に加えてそれら励起状態種の ν_{Co-O_2} , ν_{O-O} の振動構造を表していること, さらに構築したモデルを用いて算出した振動電子遷移スペクトルは実験データをよく再現することが明らかとなった. 基底状態と励起状態の電子構造に関して多くの情報 (励起プロセスによって誘起される構造変異, 基底状態と励起状態の振動波動関数の重なりなど) をもつ複雑な振動電子遷移を計算によって再現できた事実は驚くべきことである. 講演では上述した現象について, 近年我々が見出してきたゼオライト細孔内で起る新現象と対応づけながら議論する.²

4. 参考文献.

[1] C. J. Cramer et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **100**, 3635 (2003); [2] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9715 (2017).

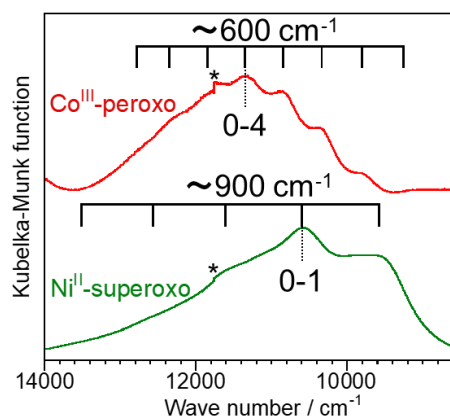


Fig. 1. Co^{III} -peroxo と Ni^{II} -superoxo の振動電子遷移スペクトル. *は切り替え波長の位置を表す.

織田晃 E-mail: sc19310@s.okayama-u.ac.jp
おだあきら, おおくぼたかひろ, くろだやすしげ

MTO 反応に向けた AEI 型ゲルマノアルミノフوسفェート (GeAPO-18)の開発とその触媒性能

(阪大院基工^A・関西大^B・岐阜大^C) ○小野開登^A・三宅浩史^A・
廣田雄一朗^A・内田幸明^A・田中俊輔^B・宮本学^C・西山憲和^{A*}

1. 諸言

現在, Methanol To Olefins (MTO) 反応の触媒の一つとして, 八員環の細孔を持つ AEI 型のゼオライト SAPO-18 が用いられている. その細孔径により, 低級オレフィン選択性が高い一方, 粒子内の拡散性が低いため, 触媒寿命が短いという特徴を有する. 触媒寿命の向上のために, ナノ粒子化やメソ孔などの導入が盛んに行われてきた^[1].

本研究では, 新たなアプローチとして, 触媒の酸強度の制御による触媒寿命の向上を目指した. これまで, ゼオライトの酸強度は骨格の歪みによって変化し, その歪みが大きいほど酸強度が強い, という報告がなされてきた^[2]. 電気的に中性な AlPO_4 骨格に酸点を発現させるためには, Al の一部を Si, Ti, Sn, Ge など, 4 価の原子に置換する必要がある. この中で Ge はゼオライト骨格の歪みを緩和する性質を有している^[3]. そこで, 本研究では, Ge をこのゼオライトの骨格内に導入した GeAPO-18 を新たに合成し, 触媒の酸強度を弱め MTO 反応において触媒寿命を向上させることを目指した.

2. 実験

アルミ源にアルミニウムイソプロポキシド, リン源に 85 wt% リン酸水溶液, ゲルマニウム源にゲルマニウムエトキシド, 構造規定剤に 35 wt% テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH) を用いて, 1 Al_2O_3 : 2 P_2O_5 : 1 Ge : 4 TEAOH : 75 H_2O のモル比で前駆溶液を調製した. この前駆溶液を室温で 2 h 攪拌した後, 120 °C で乾燥させた. 得られた前駆ゲルに高温高压下で水蒸気を供給するドライゲルコンバージョン法 (DGC) により, 180 °C で 48 h 結晶化を行った. その後, 脱イオン水で洗浄, 乾燥させ, 550 °C で 6 h 空気焼成を行った. 比較のため, 水熱合成法により SAPO-18 の合成を行った.

大気圧固定床型反応器を用いて MTO 反応を行った. 反応温度は全て 450 °C で行い, $W_{\text{cat}}/F_{\text{methanol}} = 23.5$ [g・h/mol] に設定した.

3. 結果と考察

XRD 測定の結果より, GeAPO-18 は SAPO-18 と同様 AEI 構造のピークを示しており, この二つのサンプルが同じ骨格構造を持っていることが確認された. また, ICP 測定により, SAPO-18 の Si 量と GeAPO-18 の Ge 量がほぼ同等であることが確認された. GeAPO-18 の Ge 量は仕込み比よりも少なく, 合成途中の洗浄段階で洗い流されていると考えられる.

NH_3 -TPD の結果を Fig. 1 に示す. 高温側のピークがブレンステッド酸由来の強酸点のピークである. GeAPO-18 は, SAPO-18 に比べて 100 K 近く強酸点が低温側にシフトし, 300 °C 付近にピークが存在している. これまでに報告されたゼオライトに比べて非常に弱いブレンステッド酸点

を有することが分かった.

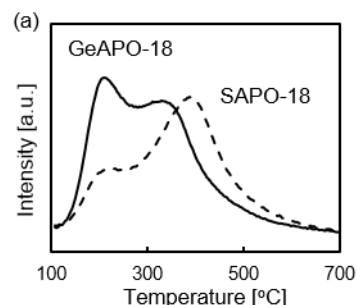


Fig.1 The NH_3 -TPD spectra of SAPO-18 and GeAPO-18.

反応試験の結果を Table 1 に示す. SAPO-18 は反応時間の経過とともに転化率と低級オレフィン収率が低下したが, GeAPO-18 はどちらもあまり変化していない. これは, GeAPO-18 の酸強度が弱いため, コーキングが進みづらくなったことが原因であると考えられる.

Table 1 Results of reaction test.

Sample	TOS	Light Olefins Yield [C-mol %]	Conversion [C-mol %]
SAPO-18	10 min	51.4	98.7
	1 h	12.4	80.8
	6 h	1.5	80.5
GeAPO-18	10 min	58.6	92.8
	1 h	71.2	98.4
	6 h	48.8	96.8

4. 結言

新規リン酸系ゼオライト GeAPO-18 の合成に成功した. GeAPO-18 は, NH_3 -TPD の 300 °C 付近にピークが現れ, 非常に酸強度の弱いゼオライトであることが明らかになった. 弱酸化したことにより, MTO 反応において, 従来の SAPO-18 よりも触媒寿命が向上した.

5. 謝辞

本研究は, JST-CREST の支援を受けたものである.

参考文献

- 1) Y. Hirota *et al.*, *Catal. Lett.*, **140**, 22 (2010).
- 2) G. Sastre *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3049 (1998).
- 3) X. Liu *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **190**, 171 (2014).

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

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

おのかい・みやけこうじ・ひろたゆういちろう・うちだ
よしあき・たなかしゅんすけ・みやもとまなぶ・にしやま
のりかず

ゼオライトベータを SSZ-13 で被覆した core-shell 型触媒の開発

(横国大院工^A・産総研^B) ○松本昌之^A・西井麻衣^A・遠藤明^B・

稲垣怜史^A・窪田好浩^{A*}

1. 緒言

酸素 8 員環細孔と CHA 骨格を有する SSZ-13 や SAPO-34 は, dimethyl ether-to-olefin (DTO) 反応や methanol-to-olefin (MTO) 反応に対して有効な固体酸触媒である。これらの低級オレフィンへの選択性は高いが, 触媒が炭素析出により失活しやすい¹⁾。一方, 酸素 12 員環細孔と *BEA 骨格を有するゼオライトベータ (beta) では炭素析出による細孔閉塞は比較的起こりにくいが, 低級オレフィンの選択率は約 60%と低い²⁾。

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, beta の外表面に SSZ-13 や SAPO-34 が付着することを確認している²⁾。そこで本研究では, メカノケミカル処理後に複合化粒子外表面で SSZ-13 を二次成長させることによって, core-shell 型ゼオライト触媒の開発を試みた。

2. 実験

既知の方法に基づいて, Et₄N⁺OH⁻を構造規定剤 (SDA) として beta を合成した²⁾。また, N,N,N-trimethyl-1-adamantan ammonium hydroxide (TMAda⁺OH⁻) を SDA として SSZ-13 を合成し, 120 分間ビーズミル粉碎することによって微粒子 SSZ-13_milled の懸濁液を得た。この懸濁液に, beta : SSZ-13_milled が 10 : 1 の重量比となるように beta を入れ, 均一に攪拌後, 蒸発乾固によって SSZ-13_milled + beta を回収した。

粒子複合化装置 NOB-MINI (ホソカワミクロン) に約 9 g の SSZ-13_milled + beta を投入して, 9000 rpm で 30 分間処理し, 複合化粒子 SSZ-13_milled/beta を得た。

複合化粒子の二次成長には, SSZ-13 を得る水熱合成途中の混合物の上澄み液を用いた。原料のモル比は, 1.00 SiO₂-0.05 H₃BO₃-0.20 NaOH-0.20 TMAda⁺OH⁻-44 H₂O とした。原料を均一に攪拌したゲルをオートクレーブに入れ, 150°C で 96 時間静置した。得られた沈殿物を除いた上澄み液に約 0.7 g の SSZ-13_milled/beta を加え, 再び 150°C で 24 時間静置して, 二次成長粒子 SSZ-13/[SSZ-13_milled/beta]を得た。

3. 結果と考察

Fig. 1 に SSZ-13_milled と beta, 複合化粒子, 二次成長粒子の XRD パターンを示す。二次成長粒子には, 複合化粒子に見られなかった SSZ-13 由来のピークが, 2θ = 10° および 32° 付近に確認できた。

Fig. 2 に各処理前後における粒子表面の FE-SEM 像を示す。SSZ-13_milled の粒子径は約 50 nm, beta の粒子径は約 3 μm であった。Beta の粒子径は, 複合化処理後, 二次成長処理後のいずれにおいても維持されていた。また, 二次成長粒子の外表面には, 複合化粒子には見られな

った結晶層が確認された。これは, 二次成長処理によって結晶成長した SSZ-13 であると推測している。

4. 謝辞

ビーズミル粉碎の実施には, 脇原徹准教授 (東京大) にご協力いただきました。記して謝意を表します。

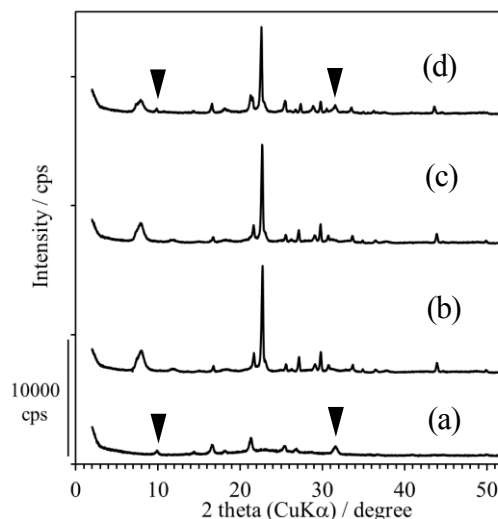


Fig. 1 XRD patterns of (a) SSZ-13_milled, (b) beta, (c) SSZ-13_milled/beta, and (d) SSZ-13/[SSZ-13_milled/beta].

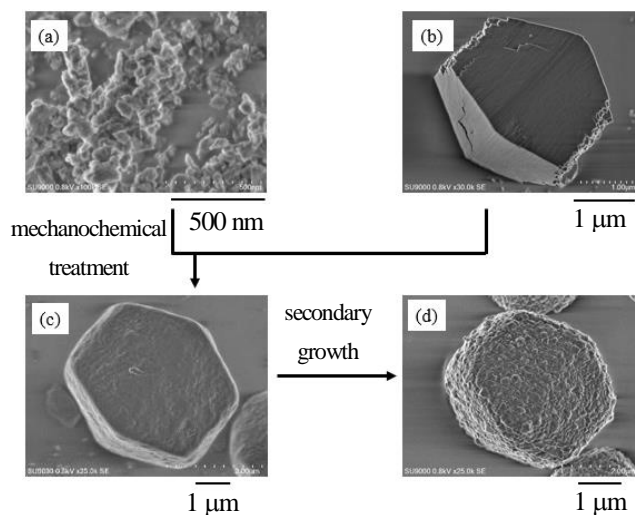


Fig. 2 FE-SEM images of (a) SSZ-13_milled, (b) beta, (c) SSZ-13_milled/beta, and (d) SSZ-13/[SSZ-13_milled/beta].

1) B. Vora et al., *Catal. Today*, **141**, 77 (2009)

2) 松本ら, 第 120 回触媒討論会 A, 1E08 (2017)

*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp

まつもと まさゆき, にしい まい, えんどう あきら, いながき さとし, くぼた よしひろ

HEU 型ゼオライトを用いたメタノールからのジメチルエーテル合成

(成蹊大) ○石井 翔・田中 佑佳・霜田 直宏・里川 重夫*

1. 緒言

現在、環境負荷の低減と液体燃料としての利便性の観点から、ジメチルエーテル(DME)を燃料として利用する方法が注目されている。また、DME は分子内に 6 個の水素を含むことから水素エネルギーキャリアとしても期待されている。DME の製造方法には、天然ガスなどの化石燃料から合成ガスを経由して合成する直説法と、メタノールを経由して合成する間接法がある。現状では、DME の需要は少ないため、メタノール製造プラントに DME 合成プラントを併設して製造量を調節できる間接法が主流である。メタノールから DME を合成するには γ -アルミナなどの酸触媒が使用されるが、より低温で合成可能なゼオライト触媒の開発も期待されている。そこで本研究では、いくつかの市販ゼオライトと我々が合成した HEU 型ゼオライトを用いて、メタノールからの DME 合成を行った。

2. 実験方法

触媒は合成 Na, K-HEU 型ゼオライト(Si/Al = 7.0)と市販の K-FER 型ゼオライト(Si/Al = 9.0)、H-MFI 型ゼオライト(Si/Al = 13, 46)、H-MOR 型ゼオライト(Si/Al = 9.0)を用いた。H 型以外のゼオライトは、50 °C の硝酸アンモニウム水溶液中で 2 時間攪拌、ろ過、水洗を 2 回繰り返して NH_4 型にイオン交換した後、110 °C で一晚乾燥、500 °C で 2 時間焼成して H 型とした。各触媒はそれぞれ H-HEU-7、H-FER-9、H-MFI-13、H-MFI-46、H-MOR-9 と表記する。

DME 合成試験は固定層流通式反応装置を用い、0.85~1.7 mm に成型した触媒 0.1 g を反応管に充填して行った。前処理として、窒素を 33 mL min^{-1} で流通しながら、室温から 300 °C まで $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ で昇温し、1 時間保持した。その後、125 °C まで触媒層温度を下げ、窒素(33 mL min^{-1})とメタノールガス(7.0 mL min^{-1})の混合ガスを総流量 40 mL min^{-1} で供給した。反応温度は 125 °C から 25 °C おきに 300 °C まで上昇させ、各温度で 0.5 時間保持した。出口ガスを FID を備えたガスクロマトグラフ(島津製作所、GC-8A)で分析し、メタノール転化率を算出した。また H-HEU-7 と H-FER-9 について、反応温度 150 °C、175 °C、200 °C で 8 時間の耐久試験を活性試験と同条件で行った。

3. 結果及び考察

DME 合成活性試験における各触媒のメタノール転化率を Fig. 1 に示す。各温度での生成物は主に DME であることを確認した。従来の研究[1]によく用いられている MFI 型ゼオライト(H-MFI-13)は、300 °C でメタノール転化率が 75%程度であった。これに対し、FER 型ゼオライトは MFI 型ゼオライトよりも高

活性であるという報告があることから[2]、H-FER-9 を用いて活性試験を行ったところ、175 °C という低温域で 70%程度の高いメタノール転化率を示すことを確認した。そこで、H-HEU-7 の活性を調べたところ、ほぼ H-FER-9 と同様の高い活性があることがわかった。H-FER-9 と H-HEU-7 は、いずれも酸素 10 員環と酸素 8 員環から構成される二次元細孔構造を有する結晶であり、Si/Al 比も近いことから、その触媒特性も類似しているのではないかと考えられる。一方、H-HEU-7、H-MOR-9 は 250 °C 以上になるとメタノール転化率が平衡転化率より低くなる傾向が見られた。この性能低下は副反応である炭素もしくは炭化水素種の生成による活性点への被覆や細孔閉塞が原因だと考えられる。

さらにメタノール転化率が高かった H-HEU-7 と H-FER-9 を用いて耐久試験を行った。150~200 °C の範囲では、若干の初期劣化は見られたが、継続的な転化率の低下はなく安定した触媒性能を示した。メタノール転化率は、初期性能と同様に 150 °C では H-FER-9 の方が高く、175 °C では H-HEU-7 の方が高い結果が得られた。以上より、いずれの触媒も 200 °C 以下では安定的に DME 合成用触媒として使用できることがわかった。

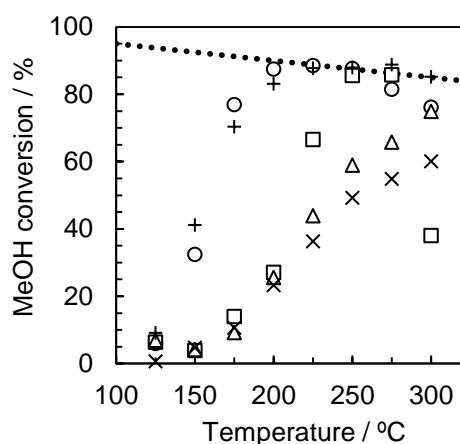


Fig. 1 Methanol conversion over various zeolite catalysts: (○) H-HEU-7, (+) H-FER-9, (□) H-MOR-9, (△) H-MFI-13, (×) H-MFI-46.

参考文献

- [1] M. Rutkowska *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **174-175** (2015) 336.
- [2] E. Catizzzone *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **502** (2015) 215.

*里川重夫 e-mail:satokawa@st.seikei.ac.jp

いしいしょう・たなかゆか・しもだなおひろ・さとかわけお

複合型ゼオライト系触媒の開発と ナフサ接触分解反応プロセスへの適用

(千代田化工建設㈱) ○程島 真哉*・本宮 あづさ・若松 周平・金井 隆一・八木 冬樹

1. 緒言

石油化学産業の重要な基礎原料であるプロピレンは年々需要が増加しているものの、従来のナフサ熱分解法はプロピレンの選択性が低いために、供給が逼迫する懸念が生じている。また、熱分解法はエネルギー多消費型のプロセスであることから、これを代替する効率良いプロピレンの製造法が強く望まれている。当社では新しい On-purpose プロピレン製造法の確立を目指して、固定床型ナフサ接触分解プロセスの研究開発を実施している [1-3]。独自に開発した複合型ゼオライト触媒は、高いプロピレン選択性と優れた耐コークス性を有しており、省エネルギー型のオレフィン製造を可能とする。本発表では、ゼオライト触媒の優れた特性について紹介する。

2. 実験

ゼオライト触媒の調製

Al-MFI ゼオライト(Si/Al=122.9 [mol/mol]), 参照試料)及び Fe-Ga-Al-MFI ゼオライト(Si/T=124.6, Fe/T=0.4, Ga/T=0.3, Al/T=0.3 [mol/mol], T=Fe+Ga+Al)は水熱法により合成した [1-3]。更に、機械的強度の向上と圧力損失を低減する目的から、Al-MFI および Fe-Ga-Al-MFI と SiO₂バインダー(AEROSIL 200)を混合して押出し成形法により円筒状に複合化し(1.0 mmφ, ゼオライト 85 wt%, バインダー15 wt%)、接触分解用の触媒として調製した。得られた試料は、XRD, ICP, NMR, UV-Vis, NH₃-TPD 等の測定手法を用いてキャラクタリゼーションを行った。

接触分解反応試験

上記の MFI ゼオライト/SiO₂複合触媒について、固定床

流通式反応装置を用いて、各種炭化水素(*n*-C₆H₁₄(100 wt%), *n*-C₅H₁₂(65 wt%) + *n*-C₆H₁₄(35 wt%), *n*-C₆H₁₄(50 wt%) + *n*-C₇H₁₆(25 wt%) + *n*-C₈H₁₈(25 wt%))を反応原料として、接触分解反応を行った(反応条件; 触媒層温度 565-635°C, 全圧 0.1 MPa, 反応原料の LHSV 6.0 h⁻¹)。反応生成物を GC 分析して原料の反応転化率と生成物選択性を求めた。また、Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂複合触媒の安定性を評価するために、*n*-C₆H₁₄と(*n*-C₆H₁₄+*n*-C₇H₁₆+*n*-C₈H₁₈)を反応原料とし、長時間の接触分解反応を行った(反応条件; 触媒層温度 565-595°C, 全圧 0.1 MPa, LHSV 6.0 h⁻¹)。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 はゼオライト単体(Al-MFI と Fe-Ga-Al-MFI)、ならびに Fe-Ga-Al-MFI(85 wt%)と SiO₂(15 wt%)からなる成形複合体の NH₃-TPD スペクトルを示している。なお、Al-MFI と Fe-Ga-Al-MFI 中のヘテロ元素(Al, Ga, Fe)は ICP, NMR, UV-Vis 測定等の手法によって、バルク組成(Si/Al, Si/(Fe+Ga+Al))が同じであるとともに、いずれもゼオライト骨格内に取り込まれていることが確認されている [1-3]。参照試料としての Al-MFI(アンモニア吸着量から求められた酸量 0.20 mmol/g)に対して、Al の一部を Fe と Ga で置換えた Fe-Ga-Al-MFI は、酸量はほぼ同じであるものの(0.18 mmol/g)、化学吸着に由来する高温側のピークトップが低温側にシフトしており(672 K → 645 K)、Fe と Ga の導入により酸強度が弱められたことが示唆された [2,3]。また、Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂複合体では高温側のピークエリア値はゼオライト単体の約 85 wt% であり、複合体中の含有率(85 wt%)とほぼ一致していた。ピーク形状やトッ

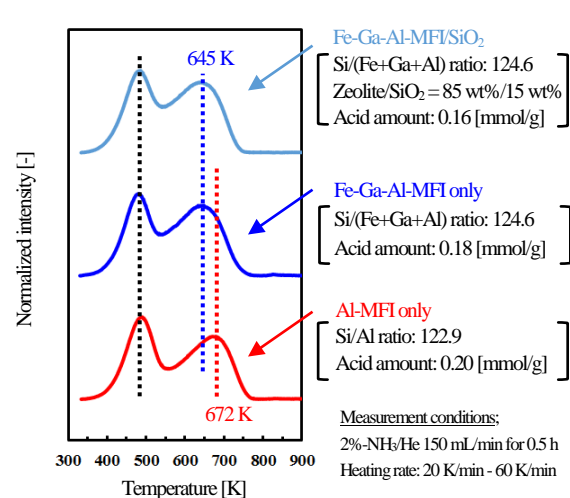


Fig. 1 Profile of NH₃-TPD measurement of MFI-type zeolites and MFI-zeolite/SiO₂ composite

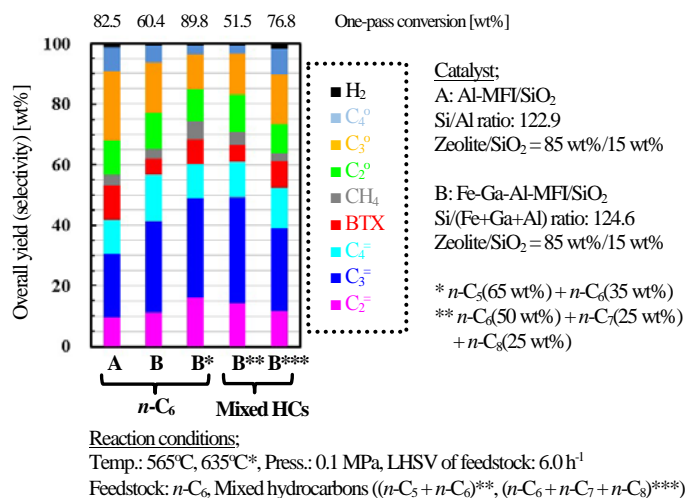
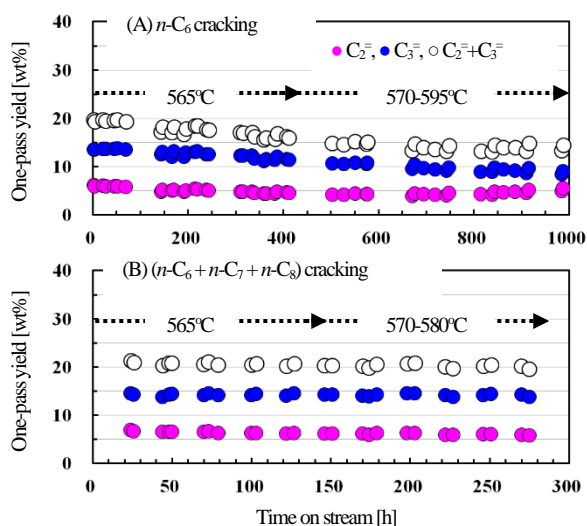
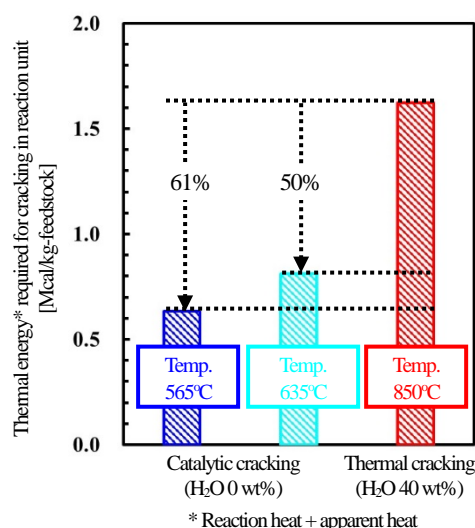


Fig. 2 Initial product distribution in cracking of hydrocarbons over MFI-zeolite/SiO₂ composites



Reaction conditions;
Cat.: Fe-Ga-Al-MFI(85 wt%)/SiO₂(15 wt%)
Temp.: 565-595°C, Press.: 0.1 MPa, LHSV: 6.0 h⁻¹
Feedstock: *n*-C₆, *n*-C₆(50 wt%) + *n*-C₇(25 wt%) + *n*-C₈(25 wt%)

Fig. 3 Time courses of one-pass yield of light olefins in cracking reactions over Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ catalyst



* Reaction heat + apparent heat
Reaction conditions;
Catalyst: Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ composite
(Si/(Fe+Ga+Al) ratio: 124.6, Zeolite/SiO₂ = 85 wt%/15 wt%)
Temp.: 565°C, Press.: 0.1 MPa, LHSV: 6.0 h⁻¹, Feedstock: *n*-C₆

Fig. 4 Comparison of thermal energy required for cracking in reaction unit between catalytic and thermal cracking

の温度に変化がないことから、複合体中の SiO₂ はゼオライト自身の酸性質には影響を及ぼさず、純粋にバインダーとして作用していることがわかった。

Fig. 2 は Al-MFI/SiO₂ 複合体および Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ 複合体を用いて、各種炭化水素(*n*-C₆, (*n*-C₅ + *n*-C₆), (*n*-C₆ + *n*-C₇ + *n*-C₈))の接触分解反応を行った際の初期段階における各生成物の総合収率を示している。ここで、総合収率とはワンパスでの反応転化率と各生成物の選択率を基に算出したものである。同一反応条件下(565°C, LHSV 6.0 h⁻¹, 0.1 MPa)での *n*-C₆ 接触分解反応の比較では、参照試料である Al-MFI/SiO₂ に比べて、Fe-Ga-Al-MFI を適用した複合触

媒では芳香族の生成が抑制されて低級オレフィンへの選択性が向上することが確認された。また、反応温度を 565°C から 635°C へと上げて、Al-MFI/SiO₂ と同程度のワンパス転化率(89.8%)に引き上げても、オレフィン選択性は一層向上し、プロピレンの総合収率は約 35 wt% に達した。さらに、ナフサのモデル化合物である(*n*-C₅ + *n*-C₆)混合体および(*n*-C₆ + *n*-C₇ + *n*-C₈)混合体を用いて触媒性能を評価したところ、いずれの場合も高いオレフィン選択性が得られた(プロピレン総合収率は 27-35 wt%)。ゼオライト骨格内にある Fe 種と Ga 種はそれぞれ酸強度を弱める作用と、パラフィン類の脱水素を促進する作用を持つことが知られている [1-3]。従って、Al-MFI に対して Al をある最適化された割合で Fe と Ga で置換えた Fe-Ga-Al-MFI ゼオライトは適度な酸強度を持ち、接触分解反応において優れたオレフィン選択性を発現したと考えられる。

Fe-Ga-Al-MFI ゼオライトの優れたプロピレン生成能が確認されたところで、*n*-C₆ および(*n*-C₆ + *n*-C₇ + *n*-C₈)混合体を用いた反応試験を長時間行い、安定性を評価した。Fig. 3 は接触分解により生成したプロピレンとエチレンのワンパス収率の経時変化を示している。反応原料はスチーム等で希釈することなく触媒に供給され、コーク生成が起き易い過酷な条件下にもかかわらず、本触媒は低級オレフィンを 300-1,000 h の長時間に渡って安定的に生成し、固定床反応器に充分適用可能な優れた安定性を持つことが確認された。

Fig. 4 は従来型の熱分解法と本接触分解法に関して、反応器におけるエネルギー消費量を比較したものである。エネルギー消費量は単位量の炭化水素原料の分解に要する反応熱と顕熱の総和として求めた。本接触分解法は反応温度が 200°C 以上低いうえに、原料をスチーム等で希釈しないために顕熱が削減されるため、反応器での消費エネルギーは熱分解反応に比べて 50-60% 削減可能であることがわかった(製造プロセス全体を通じての省エネルギー効果も大きく、既存熱分解法に比べて原料のナフサ使用量は 10-15% 削減可能である)。

以上の検討結果から、Fe-Ga-MFI ゼオライトと SiO₂ から構成される複合体を用いるナフサ接触分解法は、実用的な On-purpose プロピレン製造法になり得るものと示唆された。

- [1] S. Hodoshima et al., *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 41(12), 9615-9626.
- [2] S. Hodoshima et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2016**, 233, 125-132.
- [3] S. Hodoshima et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, submitted.

*程島 真哉, E-mail: hodoshima.shinya@chiyodacorp.com
ほどうし ましんや, もとみや あづさ, わかまつ しゅうへい, かない りゅういち, やぎ ふゆき

ゼオライト細孔中における MoC_x ナノクラスターの調製・PDF 構造解析とバイオマス系還元反応への応用

(東大院工^A・MIT^B・JASRI^C)○飯田剛之^{A,B}・尾原幸治^C・
Yuriy Román-Leshkov^B・脇原徹^{A*}

1. 緒言

金属ナノクラスターを細孔中に内包するゼオライトはゼオライト由来の酸点とナノクラスター由来の金属活性点による酸・金属二元機能触媒として注目されている^[1]。これまでの研究の多くは単一成分からなる金属ナノクラスターに限定されてきた。この理由としては粒径 1 nm 前後のナノクラスターを構造解析する手法が限定的であることなどが挙げられる。遷移金属カーバイドは近年高選択的貴金属代替触媒材料として注目されており^[2]、これらのナノクラスターをゼオライト細孔中に作り出すことにより、高度な触媒材料の創製が期待される。

本研究ではモリブデンカーバイドナノクラスター (MoC_x) 内包 FAU ゼオライト (MoC_x/FAU) を調製し、木質系バイオマスから石油代替化合物を得るためのモデル反応であるアニソール水素化脱酸素 (HDO) 反応へと応用した。モリブデンカーバイド (Mo_2C) はベンゼンへの高い選択性を示すことが知られているものの、等量のメタンが生成してしまうことが課題として挙げられる^[3]。本研究では MoC_x をゼオライト細孔中に内包させることでメタンの生成を抑制し、効率的に置換芳香族を得るための二元機能触媒として応用することを目指した^[4](図 1)。

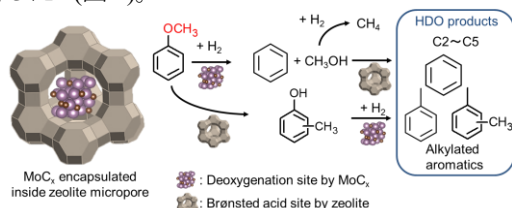


図 1. モリブデンカーバイド内包 FAU ゼオライト (MoC_x/FAU) によるアニソール HDO 反応への酸・金属二元機能触媒反応シナリオ

2. 実験

FAU 型ゼオライト (CBV720, Si/Al = 15) と $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の混合物を 600°C で 10 時間加熱することで固相イオン交換を行い、 Mo^{6+} イオン交換 FAU を調製した ($\text{Mo}/\text{Al} = 0.5$)。さらに CH_4 、 H_2 雰囲気下 700°C で 3 時間加熱することによりカーバイド化処理を施し MoC_x/FAU を得た。アニソール HDO 反応は 250°C 常圧水素下、 $p_{\text{anisole}} = 0.0079$ bar にて行った。比較のために同じ金属活性点・酸点量となるような Mo_2C と FAU の混合物 ($\text{Mo}_2\text{C}+\text{FAU}$) を用いて反応を行った。酸・金属二元機能触媒としての性能の指標として Alkylation ratio を以下のように定義した。

$$\text{Alkylation ratio} = \frac{\text{置換芳香族生成物量 [C - mol\%]}}{\text{ベンゼン生成量 [C - mol\%]}}$$

3. 結果と考察

MoC_x/FAU の TEM 観察 (図 2) から ~1 nm 程度のナノクラスターを形成していることが確認された。また、結晶性試料中の非晶質混合物の構造状態を分析できる差分二体分布関数法 (d-PDF 法)^[5] を用いてナノクラスターの構造解析を行った (図 3a))。その結果、 $r = 7 \text{ \AA}$ 程度までは Mo_2C と対応する原子相関が見られたものの、それ以降の距離では対応する相関がみられなかったことから 1 nm 以下の MoC_x ナノクラスターの形成が示された。

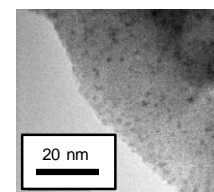


図 2. MoC_x/FAU の TEM 画像

MoC_x/FAU のアニソール HDO 反応への反応選択率を図 3b) に示す。本触媒を利用することで効率的にトルエン・キシレン等を生成し、かつメタン選択率を 0.2 C-mol% 程度に抑制できることが確認された。この反応選択率から計算される Alkylation ratio は 2.9 となり、 $\text{Mo}_2\text{C}+\text{FAU}$ の参照触媒を含め、これまでの報告例 (Alkylation ratio ~1)^[6] に比べて高い二元機能性を持つことが示された。

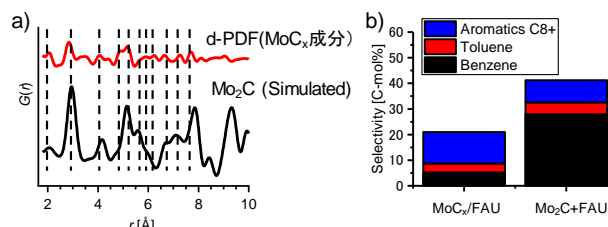


図 3. a) MoC_x 成分の d-PDF と Mo_2C の理論二体分布関数との比較、及び b) MoC_x/FAU のアニソール HDO 反応生成物の選択率分布

4. 結言

MoC_x/FAU をアニソール HDO 反応に対し二元機能触媒として応用することで置換芳香族を高選択的に生成し、メタン生成量を抑制することに成功した。また、d-PDF 法がゼオライト中の多成分金属ナノクラスターの構造解析へ有用であることを確認した。

引用文献

- [1] T. Ennaert, J. Van Aelst, J. Dijkmans, R. De Clercq, W. Schutyser, M. Dusselier, D. Verboekend, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 584–611. [2] R. B. Levy, M. Boudart, *Science* **1973**, 181, 547–549. [3] W. S. Lee, Z. Wang, R. J. Wu, A. Bhan, *J. Catal.* **2014**, 319, 44–53. [4] T. Iida, M. Shetty, K. Murugappan, Z. Wang, K. Ohara, T. Wakihara, Y. Román-Leshkov, *ACS Catal.* **2017**, in press [5] J. Peterson, J. TenCate, T. Proffen, T. Darling, H. Nakotte, K. Page, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, 46, 332–336. [6] X. L. Zhu, L. Lobban, R. G. Mallinson, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, 281, 21–29.

*脇原徹, wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

いいだたかゆき・おはらこうじ・ゆーりーろまーんれしゅこふ・わきはらとおる

酸量と金属担持量を独立に制御した Rh 超微粒子内包 Birdcage 構造ゼオライト触媒の開発

(東工大物質理工) ○大島修斗・松村悠生・藤埴大裕・多湖輝興*

1. 緒言

酸点を有するゼオライトに金属を担持した触媒は、固体酸性質と金属触媒活性を両立した多機能触媒として利用されている。しかし、従来の金属担持法では、一部金属が酸点上に存在する、酸点量および金属担持量によって金属粒子径が変化するためそれぞれの触媒活性を独立に制御することが困難である。それに対し当研究室では、Rh 超微粒子をシリカ層で包接したのち、シリカ層をゼオライト構造に転換することで Rh 超微粒子をゼオライト骨格に内包した Birdcage 型 Silicalite-1 (Rh@Silicalite-1)を開発している¹⁾。本手法では、金属超微粒子形成後にゼオライト構造を形成するため、Rh 超微粒子サイズを一定にしつつ、Rh 担持量と酸量を独立に制御できると期待される。

本研究では、Birdcage 型 Rh@Silicalite-1 合成中に Al 源を添加し、固体酸点を持つ Rh 内包 Birdcage 型ゼオライト(Rh@ZSM-5)の合成と、酸量と金属担持量の独立制御を試みた。また、同触媒を用いてメタノールからのオレフィン合成(MTO)反応を実施し、固体酸点と担持金属の触媒機能を確認した。

2. 実験

【合成方法】 Si/Al = 70~150, Rh 担持量 0.05~0.5 wt% の Rh@ZSM-5 を油中水滴型マイクロエマルション法により調製した。エマルション場に Rh 源を添加し、錯体形成後 Si 源と加水分解促進剤を加え、シリカ層で Rh 超微粒子を包接した。この溶液に構造規定剤と Al 源を投入し、水熱合成処理(110 °C, 120 h)、洗浄・焼成(550 °C, 12 h)により Rh@ZSM-5 を得た。また、同様に Si/Al = 100 の ZSM-5 を調製した。得られた試料の結晶性状は粉末 X 線回折法(XRD)と窒素吸着法、Rh 平均粒子径は CO パルス法、固体酸性質はアンモニア昇温脱離法(NH₃-TPD)を用いそれぞれ評価した。

【反応実験】 MTO 反応は固定床流通式反応器を用いた。調製した触媒を 0.198 g または 0.079 g 充填し、10 % H₂ 流通下、450 °C で 1 h 前処理した。反応温度において、N₂ 33.3 mL/min とメタノール 1.0 mL-Liq./h を供給し、生成物を GC でオンライン分析した。生成物選択率は炭素基準で算出した。

3. 結果と考察

合成した試料の触媒性状を表 1, 2 に示す。XRD と窒素吸着法から、すべての試料が細孔の発達した MFI 型ゼオライトであることが確認された。また、CO パルス法と NH₃-TPD の結果、Si/Al = 70, 0.1 wt% Rh@ZSM-5 は Rh 粒子径が 7.4 nm であり、酸点濃度は仕込み量より少なかった。これは Al 量が多いとゼ

表 1 Rh 担持量の異なる触媒の触媒性状 (Si/Al = 100)

	ZSM-5	Rh@ZSM-5 [wt%]			
		0.05	0.1	0.3	0.5
BET 比表面積 [m ² /g]	346	276	324	320	303
平均 Rh 粒子径 [nm]	-	3.1	2.2	2.1	2.5
酸点濃度 [mmol/g]	0.15	0.15	0.19	0.19	0.16

表 2 Si/Al 比の異なる触媒の触媒性状 (Rh : 0.1 wt %)

Rh@ZSM-5 Si/Al [-]	70	100	150
BET 比表面積 [m ² /g]	261	324	296
平均 Rh 粒子径 [nm]	7.4	2.2	2.4
酸点濃度 [mmol/g]	0.19	0.19	0.12

オライト骨格が部分的に形成されず、酸点に関与しない Al や埋没した Rh 超微粒子が存在したためであると推察する。一方、他の試料では Rh 粒子径が 2-3 nm 程度、仕込みと同程度の酸点濃度が確認され、酸量と金属担持量の独立制御に成功した。

Rh 担持量の異なる Rh@ZSM-5 を用いた MTO 反応の結果を図 1 に示す。Rh@ZSM-5 は ZSM-5 と同様にオレフィン類が生成し、Rh@ZSM-5 が固体酸性質を有することが確認された。また、Rh 担持量の増加に従い、H₂ と併せて CO、CO₂ の生成量が増加した。これは Rh 上でメタノール分解反応が進行したためである。以上より、Rh@ZSM-5 は固体酸性質と金属触媒能を併せ持ち、MTO 反応では酸点上でのオレフィン生成反応と Rh 上でのメタノール分解反応が並列に進行することが分かった。また、Rh@ZSM-5 は ZSM-5 に比べ、C₃, C₄ オレフィン選択率が増加した。MTO 反応の反応機構には C₃, C₄ オレフィンの生成サイクルがあり、その反応中間体が環化脱水素することでエチレン、BTX 生成サイクルに移行すると報告されている²⁾。Rh@ZSM-5 では、Rh 上で生成した水素が反応中間体の環化脱水素反応を抑制したため、C₃, C₄ オレフィン選択率が向上したと考えられる。

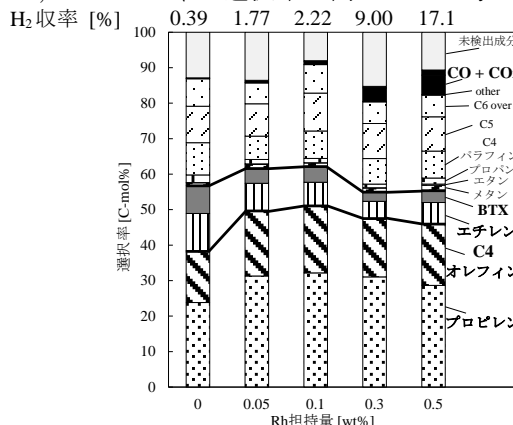


図 1 Rh@ZSM-5 を用いた MTO 反応(450 °C, 330 min, 転化率 > 97%)

1) 古屋 *et al.*, 第 32 回ゼオライト研究発表会, 東京, B5 (2016)

2) Olsbye, U. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5810 (2012)

多湖輝興* Mail : tago@cap.mac.titech.ac.jp Fax : 03-5734-2629

Oshima Shuto, Matsumura Yusei, Fujitsuka Hiroyasu, Tago Teruoki

ゼオライト-アルミナ階層構造担体担持 PtNiMo 触媒を用いた大豆油の環化脱水素化分解

(三重大院工) ○石原 篤*, 中村勇貴, 石田竜之介,
橋本忠範, 那須弘行

1. 緒言

油脂の水素化処理により高い酸化安定性と高いセタン価を有するディーゼル燃料を製造できる。一方、我々は水素化能、酸機能およびメソ細孔をもつ多元機能触媒により油脂よりガソリン留分を選択的に製造可能であることを報告してきた¹⁾。この水素化分解を脱炭酸経路、脱カルボニル経路で行うことで水素消費を抑えることが可能である²⁾。また、生成したディーゼル留分を分解環化することで芳香族と水素が生成する脱水素化分解が進行する可能性がある。

本研究では、これまでの高压での水素化処理ではなく、1MPa 以下の水素圧下での油脂の分解・改質の可能性について検討した。ゼオライト-酸化物複合担体を混錬法とゾル-ゲル法で調製し、活性金属としてニッケル、モリブデンおよび白金を担持した触媒を調製した。調製した触媒を用いて、脱カルボニルおよび脱炭酸系路での水素消費を抑えた水素化処理の可能性について検討したので報告する。

2. 実験

ゼオライトには β 型、L型、モルデナイト、ZSM-5を用いた。ゼオライト、マトリックス（工業用アルミナ）およびアルミナゾル（バインダー）をそれぞれ25, 60, 15の重量比で混錬した。乾燥後、500°Cで3h焼成し、担体として用いた。作製した担体にNiとMoを含浸法で担持して焼成し、その後同様の手順でPtを担持した。作製したサンプルの表記はPt/NM/Zeolite/60Aとした。ゾル-ゲル法を用いて複合酸化物を調製する場合、原料にアルミニウム-sec-ブトキシドを用いた。ゼオライトおよびマトリックスをそれぞれ25, 75の重量比で調製し、乾燥後500°Cで3h焼成し、担体として用いた。作製した担体に混錬法と同様に活性金属種を担持した。作製したサンプルの表記はPt/NM/Zeolite/75A(sg)とした。

触媒反応は、反応前に400°Cで3h予備硫化をした後、反応温度420-580°C、水素圧1MPa、WHSV 6.4h⁻¹、H₂流量300ml/minの条件で行った。キャラクタリゼーションとしてTG-DTA、N₂吸脱着測定、XRD測定およびNH₃-TPDを行った。

3. 結果と考察

調製したサンプルのXRDを測定した結果、いずれの触媒も酸化物と共にゼオライトの結晶を示すピークが見られた。このことからゼオライトは触媒中

に分散しており、ゼオライトの骨格を残していることが確認できた。また、金属種のピークが現れていないことから、担体上に高分散しているものと考えられる。窒素吸脱着の結果より、求めたBET表面積および細孔容積は反応前後で大きな変化はなかった。ゾル-ゲル法で調製した触媒は、混錬法で調製した触媒よりやや大きな細孔容積を示した。NH₃-TPDを測定した結果、Pt/NM/Z(24)75A(sg)は高温側にピークが確認され、最も高いアンモニアの脱着量を示した。このことから酸強度が強く、酸点量も多いことが確認された。

FT-IRによって環化脱水素化分解反応実験の転化率を測定した。いずれの触媒においても420°C以上の温度条件で100%の転化率を示した。580°Cにおける各生成物の選択率、iso-/n-比、RON値、芳香族化合物の収率、転化率、マテリアルバランス(MB)を比較した。Pt/NM/Z(24)75A(sg)を除き、全ての触媒で過分解が抑制され、液体生成物の高い選択率が得られた。また、高いCO、CO₂選択率を示し、選択的に脱カルボニル、脱炭酸経路で反応が進行したことが確認された。500°CにおいてPt/NM/ β (37)60Aを用いた場合に、Pt/NM/L(6.1)60AおよびPt/NM/MOR(18)60Aと比較して高い芳香族化合物収率が得られた。いずれの触媒においても580°Cに昇温することで、芳香族化合物収率が増加した。一方、Pt/NM/Z(24)75A(sg)では液体生成物選択率は低下したが、液体生成物中の芳香族化合物選択率が高く、芳香族収率は最大となった。

4. まとめ

ゼオライト-アルミナ複合担体担持PtNiMo触媒を調製し、大豆油の環化脱水素化分解を1MPaの低圧下で検討した。420°C以上の温度で100%の高い転化率を得た。また、選択的に脱カルボニル、脱炭酸経路で反応が進行したことで水素消費を抑えることができた。Pt/NM/ β (37)60AおよびPt/NM/ β (37)75A(sg)は高い液体生成物選択率を示した。一方、Pt/NM/Z(24)75A(sg)では芳香族収率が最大となった。文献：1) A. Ishihara et al., *Fuel*, 134, 611 (2014). 2) A. Ishihara et al., *Fuel Process. Technol.*, 161, 17 (2017).

*石原 篤、ishihara@chem.mie-u.ac.jp, なかむらゆうき、いしだりゅうのすけ、はしもとただのり、なすひろゆき

ゼオライト場を利用した疑似気相金属オキシルの 創製ならびにそれによる室温でのメタン部分酸化

(JST さきがけ^A・岡山大院自^B)

○織田晃^{A, B}・大久保貴広^B・黒田泰重^B

1. 緒言.

近年のエネルギー問題を背景に、埋蔵量が豊富で安価なCH₄を輸送により適した燃料、CH₃OH、に高効率で転換するプロセスを開発することが強く望まれている。しかし、このプロセスを実現することは容易ではない。夢の反応と称されるほどである。なぜならば、この反応過程では熱力学的に安定なCH₄のC-H結合を開裂させなければならぬにもかかわらず、生成物であるCH₃OHの熱力学的安定性が低いためである。

近年のCH₄の活性化に関する研究によって金属イオンに結合した酸素原子ラジカル(•O⁻: Oxyl)がCH₄のH引き抜き反応に対して高い活性を示すことがわかってきた。^{1,2}しかし、これまでOxylが不均一系触媒上に安定に創り出された例はなく、触媒として実用化するまでには全く至っていないのが現状である。**Oxylが確認されているのは気相系のみ!!**

そのような中、我々は、MFI型ゼオライト中のAlサイトを利用することによって「**室温でさえもメタン部分酸化反応を可能とする疑似気相金属オキシル, Zn^{II}-Oxyl**」を創製できることを発見した (Fig. 1).^{3,4}

2. 実験と計算.

東ソー社製のMFI型ゼオライト (Si/Al=11.9) を、室温で、硝酸亜鉛水溶液中で攪拌し、水で洗浄、乾燥することでイオン交換率95%の亜鉛イオン交換MFIを得た。そして、次の項で述べる手順で活性種 (Zn^{II}-Oxyl) を創製した。³その後、室温で試料をCH₄ガスにさらし、CH₄の活性化を行った。生成物はD₂Oで抽出し、¹H NMR測定により定量・定性を行った。試料中の活性種のキャラクタリゼーションはin situ IR, ESR,

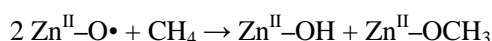
UV-Vis-NIR スペクトル測定により行った。得られた実験データに基づき、量子化学計算を行い、活性点のモデル化を行った。さらに、CH₄活性化メカニズムの解析を行うため、二層 ONIOM(QM:MM)法を用いてCH₄活性化プロセスの再現、エネルギー計算、ならびに分子軌道解析を行った。

3. 結果と考察.

873 Kで真空処理した試料を423 KでH₂処理すると、特定のZn^{II}サイト上でH₂の不均一結合開裂が生じ、解離吸着種 (Zn^{II}-Hydride) が形成される。⁵この試料についてO₂ガス下でUV (λ<300 nm) 照射するとZn^{II}-HydrideはO₂と光反応し、「32000–16000 cm⁻¹付近に振動電子遷移を与えるZn^{II}-Ozonide (Fig. 2, black)」に転換される。Zn^{II}-Ozonide形成後、室温で真空排気を行うと、Zn^{II}-OzonideはO₂の脱離を伴い「12000 cm⁻¹近傍に振動電子遷移を与えるZn^{II}-Oxyl (Fig. 2, red)」に分解する。このZn^{II}-Oxylは室温でO₂と反応し、再びZn^{II}-Ozonideが再生する。これら化学種の不対電子はESR測定により検出された。加えて、得られた実験データは全て理論計算により再現された。つまり、世界で初めて、固体表面上でOxylを創り出すことに成功した。

Oxylの形成を証明したので、次にOxylのCH₄に対する反応性を評価した。Zn^{II}-Oxylを創り出した後、試料をCH₄ガスに室温でさらすと、Zn^{II}-Oxylに由来する振動電子遷移(12000 cm⁻¹付近)やESRシグナルが完全に消失した (Fig. 2, blue)。この後、CH₄ガスをO₂ガスに置換してもZn^{II}-Ozonideの再生は確認されなかった。これらは室温でさえもZn^{II}-OxylとCH₄が不可逆的に反応したことを示す。反応生成物は

Zn^{II}-Methoxide と Zn^{II}-Hydroxide であることが IR スペクトル測定の結果からわかった。一連の結果は、Zn^{II}-Oxyl 上で CH₄ の H 引き抜き反応が生じることにより Zn^{II}-Hydroxide と・CH₃ が生成し、引き続き・CH₃ と他の Zn^{II}-Oxyl がラジカルカップリングすることで Zn^{II}-Methoxide が生成したと解釈することで説明できる:



このような H 引き抜き反応に対しての高い活性は気相系においても報告されている。⁶

生成物を D₂O で抽出し、¹H NMR 測定を行った結果、約 30 μmol g⁻¹ の CH₃OH と 2 μmol g⁻¹ の HCOOH が検出され、CH₃OH 選択率は 94% として見積もられた (Fig. 3)。

二層 ONIOM(QM:MM) 法を用いて、Zn^{II}-Oxyl 上で起る CH₄ の H 引き抜き反応過程を全 T site について計算した結果、活性化エネルギーは全て 8 kJ mol⁻¹ 以下と見積もられた。これら 0 に限りなく近い活性化エネルギーは室温でさえも CH₄ を活性化したという実験事実と対応する。

本系で見出された CH₄ の活性化機構は気相系における Zn^{II}-Oxyl 上で起る CH₄ 活性化機構と酷似することもわかった。即ち、両系の遷移状態の幾何学構造、スピン分布、反応の駆動力に類似性を見出した。

本研究成果は、CH₄ を CH₃OH に転換する Oxyl をデザインするうえで、ゼオライト中の Al サイトのように、強酸点を創出する場が重要であることを示す。

4. 参考文献.

[1] N. Dietl et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5544 (2012); [2] A. A. Latimer et al., *Nat. Mater.*, **16**, 225 (2017); [3] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9715 (2017); [4] A. Oda et al., submitted for publication; [5] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7719 (2012); [6] L. Yue et., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 10219 (2017).



Fig. 1. 本研究で見出された新現象のスキーム。全て室温で起る。

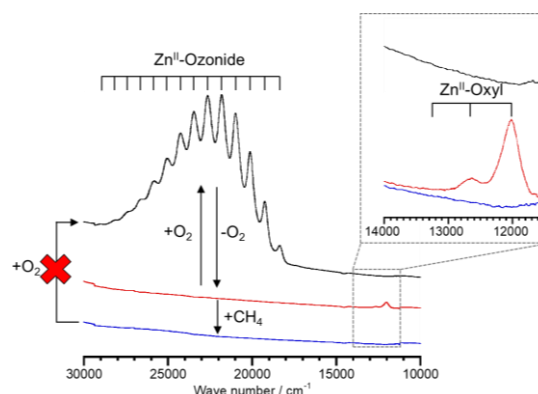


Fig. 2. 処理過程における Zn^{II}-Ozonide と Zn^{II}-Oxyl の振動電子遷移の変化。

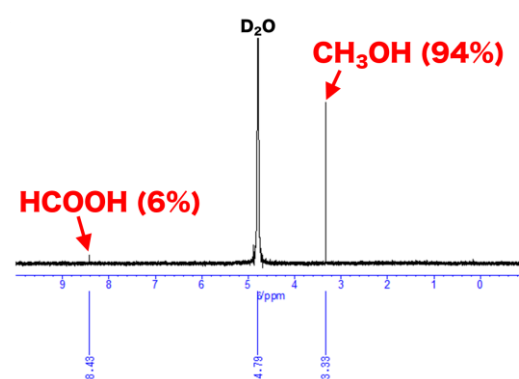


Fig. 3. D₂O で抽出した生成物についての ¹H NMR スペクトル。

織田晃

E-mail: sc19310@s.okayama-u.ac.jp

おだあきら、おおくぼたひろ、くろだやすしげ

アミノポリマーを鋳型に利用した Pd ナノ粒子内包中空構造触媒の調製と CO₂還元反応への応用

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

1. 緒言

クリーンエネルギー社会へ向け、水素のエネルギー源としての利用が注目を集めている。気体水素は爆発性があり、安全性やコストに課題が多いため、有用な水素の輸送・貯蔵方法の一つとして水素キャリア物質の利用が有望視されている。その一つであるギ酸(HCOOH)は比較的高い水素含有率(4.4 wt.%)を有するだけでなく、CO₂の水素化により得られる為、CO₂の吸着貯蔵およびその有効利用にも貢献できると考えられる。CO₂からギ酸の生成反応には高い触媒活性を示す錯体触媒が報告されているが、実用化に向けては高い耐久性および回収性を有する固体触媒の開発が期待されている。先行研究より、CO₂からの効率的なギ酸生成反応を行う活性種として Pd ナノ粒子が有効であり¹⁾、かつ触媒の CO₂吸着能も同様の反応に重要であることが知られている^{2,3)}。本研究では、PdAg ナノ粒子と CO₂吸着能を持つアミノポリマー(PEI)を内包した中空構造触媒を合成し、各機能の協奏作用により CO₂を効率的にギ酸へと変換可能な機能集積型触媒の開発を行った。

2. 実験

触媒は所定量の PEI を含むアンモニア水溶液に Pd, Ag 前駆体及びエタノールを加え、NaBH₄還元することで PdAg 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), 1,4-ビストリエトキシシリルベンゼン(BTEB)を逐次加え、室温にて攪拌後、洗浄、乾燥させることで触媒(PdAg+PEI@HSS)を得た。TEOS/BTEB 比および、攪拌時間を調節することによりシェルの構造制御を試みた。キャラクター化は N₂吸脱着測定, TEM, TG 等により行った。CO₂からのギ酸生成反応は、ステンレス製反応容器に所定量の触媒と NaOH 水溶液を入れ、CO₂と H₂加圧下で加熱、攪拌して行った。

3. 結果と考察

TEM 観察(Fig. 1(a))の結果から PdAg+PEI@HSS は中空構造を有する球状シリカ粒子であり、平均粒子径は約 400 nm, 平均シェル厚さは約 50 nm と見積もられた。EDX ライン分析からも中空シリカ構造を形成していることが確かめられた。元素マッピング, TG, FT-IR 測定により中空構造内部に PdAg ナノ粒子と PEI が内包されていることが確認された。N₂吸脱着測定(Fig. 1(b))の結果から、吸脱着等温線におけるヒステリシス曲線の存在により本触媒は中空構造を有することが示唆された。またシリカシェルは約 2 nm のメソ細孔を有することが分かった。

ギ酸生成反応の結果、Pd+PEI@HSS および PdAg+PEI@HSS から定量的なギ酸の生成が確認された (Table1, Entry 1, 2)。PdAg+PEI や fumud silica に固定化した触媒では低活性であったことから、Pd 種が中空構造内部に存在することにより Pd 種の凝集が抑制されたものと考えられる(Entry 1, 2, 5, 6)。また PEI を除去あるいは物理混合させた触媒では活性が大きく低下したことから、PEI が Pd 近傍に配置されることが効率的なギ酸生成に寄与すると推測された (Entry 2-4)。更に Ag との合金化による活性向上の要因および反応機構の追跡を複数のキャラクターゼーションにより調査した。

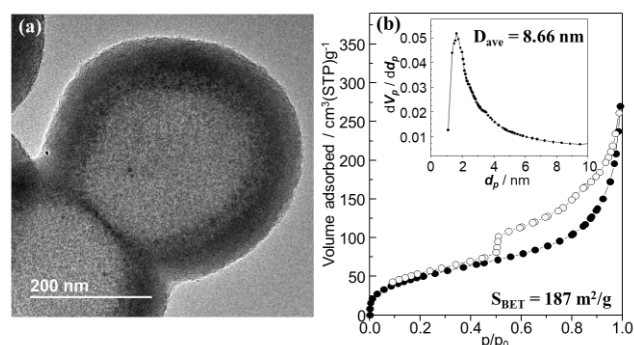


Fig. 1 (a) TEM image and (b) N₂ adsorption-desorption isotherm and the pore diameter distribution of PdAg+PEI@HSS.

Table 1 Production of formic acid from CO₂ and H₂^a.

Entry	Catalyst	TON
1	Pd+PEI@HSS	414
2	PdAg+PEI@HSS	2527
3	PdAg@HSS (without PEI)	256
4	PdAg@HSS + PEI (physical mix)	505
5	PdAg/fumed silica	63
6	Pd+PEI	29

^a catalyst (50 mg), solvent (0.1 M NaOH aq., 15 mL), H₂ (1.0 MPa), CO₂ (1.0 MPa), 373 K, 22 h.

参考文献

- 1) J. H. Lee, C. W. Yoon et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 9490 (2014)
- 2) Y. Kuwahara, H. Yamashita et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10757 (2012)
- 3) Y. Kuwahara, Y. Fujie, H. Yamashita, *ChemCatChem*, **9**, 1906 (2017)

*山下弘巳 Tel&Fax: 06-6879-7457

E-mail: Yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp
ふじえゆうき・くわはらやすたか・やましたひろみ

タンパク質の変性を利用した 中空メソポーラスシリカへのシトクロム c の固定化

(東工大物質理工^A・東工大生命理工^B)

○岡本昌樹^{*A}・内藤祐暉^A・山崎清行^A・蒲池利章^B

1. 緒言

中空多孔性シリカとは、広大な中空部と中空部と外部をつなぐ細孔を有する材料である。我々は球状中空メソポーラスシリカの合成法を開発し、中空部に物質を内包した利用例として、薬物徐放容器¹⁾や反応物や触媒を中空部に内包したマイクロ反応器²⁾を報告した。

酵素を中空部に内包することにより、酵素の固定化容器として利用できると考えた。酵素は基質特異性が高い触媒であるが、均一系触媒であるため、高分子や無機担体に酵素を固定化して用いられている。しかし、これらの固定化では酵素が高分子や担体と接触しているため、酵素の構造が変形し、基質特異性を示さない場合がある。中空容器内への内包であれば、酵素を固定化容器と非接触で固定化できると考えた。

本研究では、人工酵素なり得るシトクロム c (cyt-c) をメソ孔を通ることができるサイズに変性して中空部へ導入し、その後に元の構造に戻すことにより中空メソポーラスシリカに内包する方法を開発した。

2. 実験

中空メソポーラスシリカは、既報の方法²⁾を用い、界面活性剤に塩化オクタデシルトリメチルアンモニウムを用いて合成した。得られた中空シリカの細孔壁を、トリメチルメトキシシランを用いてトリメチルシリル化した(中空 C18-TMS)。

6 M グアニジン塩酸塩水溶液にて変性した cyt-c 水溶液に中空シリカを加えて、60°C、3 日静置により変性した cyt-c を中空シリカ中空部へ導入した。その後、30 min を 3 回、1 h を 1 回、透析を行い、内部に導入した変性 cyt-c を元の構造に戻した。中空シリカの細孔壁に吸着した cyt-c を取り除くために、塩酸とメタノール水溶液を用いて洗浄した。中空シリカを破碎して内包された cyt-c の量を測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に cyt-c の UV スペクトルを示す。グアニジン塩酸塩で変性すると cyt-c の吸収ピークが高波長側にシフトした。内包した cyt-c を破碎により取り出した cyt-c では、未変性の波長と一致した。このことから中空粒子内の cyt-c は変性していないことが示唆された。また cyt-c の内包量は 4.7 mg/g-SiO₂ であった。しかし、未変性の cyt-c を用いても 2.7 mg/g-SiO₂ の

cyt-c が内包された。このことから、未変性の cyt-c も細孔を通してしまふことがわかった。そこで塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムを用いて細孔径の小さい中空シリカ(中空 C16-TMS)を合成した。変性、未変性 cyt-c を用いて内包を行うと、内包量はそれぞれ 3.4 と 0.15 mg/g-SiO₂ となった。未変性の cyt-c はほとんど内包されなかった。Fig. 2 に細孔径分布と cyt-c のサイズを示す。中空 C16-TMS の細孔径は未変性と変性 cyt-c のサイズの間にあったことがわかった。このことは中空 C16-TMS の細孔を未変性の cyt-c は通れないことを示している。中空 C16-TMS に内包した cyt-c の溶出テストを行った結果、60°C で 5 日水中に放置してもほとんど溶出しなかった(5%溶出)。

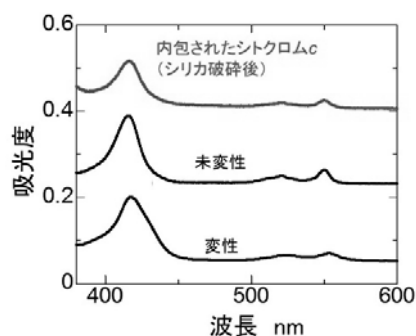


Fig. 1 中空シリカに内包された cyt-c の UV スペクトル

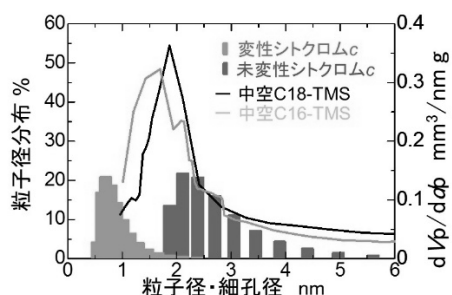


Fig. 2 変性および未変性 cyt-c の粒子径分布と中空 C18-TMS と中空 C16-TMS の細孔径分布

- 1) M. Okamoto, H. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 163 (2012) 102.
- 2) M. Okamoto, H. Tsukada, S. Fukasawa, A. Sakajiri, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 11880.

*岡本昌樹 e-mail : okamoto@cap.mac.titech.ac.jp
おかもとまさき・ないとうゆうき・やまざききよゆき・かまちとしあき

Mo 酸化物ナノ粒子を内包した中空シリカ触媒の合成とエポキシ化反応への応用

(大阪大院工^A・京都大触媒電池^B・JXTG エネルギー^C)

○桑原泰隆^{A,B*}・古市尚之^A・関浩幸^C・山下弘巳^{A,B}

1. 緒言

モリブデン酸化物触媒は、過酸化水素や *tert*-ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)を酸化剤としたオレフィンの酸化反応に高い活性を示すことが知られている。しかし、反応中のモリブデン種の溶出と、それに伴う再利用性の低下が問題となっている。これまでにシリカをはじめとする酸化物担体への固定化が検討されているが、未だモリブデン種の溶出の低減には課題が残る。本研究では、反応中のモリブデン種の溶出低減を目的とし、モリブデン酸化物ナノ粒子を中空シリカに内包した Yolk-shell 構造触媒の開発を行った。モリブデン酸化物をシリカシェルで保護することで、溶出の低減と再利用性の向上が期待できる^{1,2)}。調製した触媒の構造を評価するとともに、シクロオクテンのエポキシ化反応による触媒活性評価を行い、触媒活性や再利用性について検討した³⁾。

2. 実験

触媒はポリアクリル酸(PAA)をテンプレートに用いた自己組織化法により調製した³⁾。PAA と $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、アンモニアを含む水-エタノール混合溶液に NaBH_4 水溶液を滴下し、モリブデン前駆体を還元させた。次いで、シリカ源であるオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)と細孔形成剤としてのドデシルトリメトキシシラン(C_{12}TMS)を混合したものを滴下し、室温で攪拌後、洗浄、乾燥、空气中 500 °C で焼成することにより $\text{MoO}_x\text{@HSS}$ を調製した。キャラクター化は FE-SEM, TEM, N_2 吸脱着測定などにより行った。触媒反応はシュレンク管に所定量の触媒、基質、酸化剤の TBHP を加え、加熱攪拌して行った。

3. 結果と考察

FE-SEM 像からは、単分散した平均粒子径約 220 nm の球状シリカが観察された。TEM 像から、粒子には厚さ約 30 nm のシリカシェルに囲まれた中空空間が観察された(Fig. 1)。中空空間内部には粒子径約 5.8 nm のモリブデン酸化物粒子の存在が確認された。一方、他の有機テンプレートとしてとしてポリエチレンイミン(PEI)やポリビニルピロリドン(PVP)についても検討したが、これらを用いた場合には Yolk-shell 構造の形成は確認できなかった。

触媒の細孔構造について N_2 吸脱着測定を用いて評価した。細孔形成剤としての C_{12}TMS を添加しなかった場合は $S_{\text{BET}} = 30.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であったのに対し、 C_{12}TMS を添加した場合は $S_{\text{BET}} = 72.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、吸脱着等温線には中空構造に特有なヒステリシスも見られた。 C_{12}TMS 添加によりメソ孔領域の細孔容積が拡大したことから、 C_{12}TMS の添加によりシリカシェルによ

り多くのメソ細孔が形成されることが確かめられた。

シクロオクテンのエポキシ化反応を行ったところ、 C_{12}TMS 添加なしの場合は 8 時間で転化率 26.6%であったのに対し、 C_{12}TMS を添加した試料では転化率は 80.0%に向上した。これはシリカシェルに細孔が形成されたことにより、内包されたモリブデン酸化物への基質のアクセスが容易になったためであると考えられる。触媒の再利用試験を行ったところ、 $\text{MoO}_x\text{@HSS}$ は 5 回の反応後も活性および構造を維持していた。一方、フュームドシリカにモリブデン酸化物を担持した触媒($\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$)では、反応を繰り返すごとに著しい活性の低下が見られた(Fig. 2)。Yolk-shell 構造を有するモリブデン酸化物触媒では、シリカシェルが保護壁の役割を果たすことで内包されたモリブデン種の溶出を防ぐことができるものと考えられる。

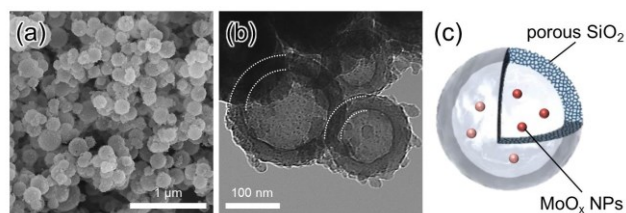


Fig. 1 (a) FE-SEM image, (b) TEM image and (c) illustration of structure of $\text{MoO}_x\text{@HSS}$.

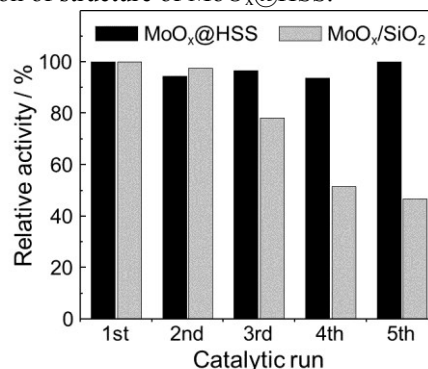


Fig. 2 Recycle test for cyclooctene epoxidation using $\text{MoO}_x\text{@HSS}$ and $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts.

参考文献

- 1) Y. Kuwahara, Y. Sumida, K. Fujiwara, H. Yamashita, *ChemCatChem*, 8, 2781 (2016).
- 2) Y. Kuwahara, T. Ando, H. Kango, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 23, 380 (2017).
- 3) Y. Kuwahara, N. Furuichi, H. Seki, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, 5, 18518 (2017).

*桑原泰隆 Tel: 06-6879-7458, Fax: 06-6105-5029

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

くわはらやすたか・ふるいちなおゆき・せきひろゆき・やましたひろみ

レニウム錯体を固定したビピリジン架橋有機シリカによるCO₂還元光触媒特性

(豊田中研) ○脇 稔*・猪飼正道・後藤康友・前川佳史・
白井聡一・堀井満正・稲垣伸二

1. 緒言

メソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica = PMO) は、大細孔容量と高比表面積を有する多孔性材料であり、有機基とシロキサンからなる安定な骨格構造を足場として触媒固定化担体に利用できる。ビピリジン(BPy)を架橋有機基としたBPy-PMOは、骨格のビピリジンが配位子として機能し、種々の機能性金属錯体を細孔表面上に効率的に固定化できる。[1] 本研究では、Re(bpy)(CO)₃Cl 錯体をPMO表面上に固定化してCO₂還元光触媒系を構築した。光増感剤として[Ru(bpy)₃]²⁺錯体を細孔表面上に共存固定させることで光触媒能を大きく向上できた。PMOの特長的な細孔表面構造に基づいた反応機構についても報告する。

2. 実験

既報 [1] に従って、BPy-PMOの細孔表面上にRu錯体およびRe錯体を固定化した (Fig. 1)。それぞれの金属錯体あるいは両方を担持した試料をRu-BPy-PMO、Re-BPy-PMOおよびRu-Re-BPy-PMOと表記した。構造特性について、XRD、窒素吸脱着等温線、TEMを用いて評価した。また、錯体構造について、UV/vis および発光スペクトル、XAFS解析により評価した。

閉鎖循環型光触媒装置を用いてCO₂還元光触媒能を評価した。Re-BPy-PMOおよびRu-Re-BPy-PMOを触媒として、還元剤 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を含むDMF/トリエタノールアミン中に分散させ、CO₂雰囲気下、キセノン光源を用いて可視光 (420 nm, 12 mW) を照射した。光照射後、ガスクロマトグラフィーにより気相成分を経時的に分析した。

3. 結果と考察

CO₂還元光触媒評価をTable 1に示した。Re-BPy-PMOへの可視光照射に伴いCO₂が還元され、COが検出された (触媒回転数; turnover number (TON_{CO}) = 5)。Re触媒に加えて、細孔表面上に光増感剤Ru錯体を導入することでCO₂還元能が大きく向上した (TON_{CO} = 30)。これはRu錯体からRe触媒への電子移動により効率的に触媒反応が進行したと解釈できる。一方、増感剤と触媒を別々に固定したRu-BPy-PMOとRe-BPy-PMOの物理混合粉末を用いた光触媒評価では、高いCO₂還元触媒活性が見られ

なかった (TON = 4)。同様に、均一系触媒Re(bpy)(CO)₃Clを溶液中に溶解させ、Ru-BPy-PMOを光増感剤として分散させた場合においても、高い触媒活性が見られなかった (TON_{CO} = 1)。同一細孔表面上にRuおよびRe錯体を固定し、近接させた位置関係を構築することが光触媒向上に有効と考える。

金属錯体を固定した細孔表面モデルから反応メカニズムを考察した。BPy-PMOに担持したRu錯体において、PMO骨格(BPy配位子)は、細孔側のbpy配位子よりも電子求引的性質を示す。このため、Ru-BPy-PMOの光照射下では、metal-to-ligand-charge-transferに従って、励起電子が骨格側のBPyに選択的に局在すると考えられる。還元剤によってRu錯体が一電子還元を受け、その後、余剰電子が近傍に存在するRe錯体のBPyに電子移動し、Re錯体上でCO₂還元反応が進行すると推察できる (Fig. 1)。これらは理論計算からも示唆された。

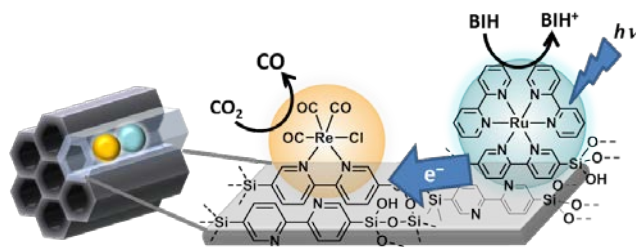


Fig. 1 Ru-Re-BPy-PMOによる光触媒系。

Table 1 Ru-Re-BPy-PMOのCO₂還元光触媒反応。^a

	TON		Φ (%)	
	CO	H ₂	CO	H ₂
Re-BPy-PMO	5	1	0.4	0.1
Ru-Re-BPy-PMO	30	2	2.2	0.2
Ru-BPy-PMO + Re-BPy-PMO	4	1	0.2	0.1
Ru-BPy-PMO + Re(bpy)(CO) ₃ Cl	1	0	0.1	0

^a 光照射 24 時間後。

[1] M. Waki and Y. Maegawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4003-4011.

* 脇 稔 E-mail : mwaki@mosk.tytlabs.co.jp, FAX : 0561-63-6507 ○わきみのる・いかいまさみち・ごとうやすとも・しらいそういち・まえがわよしふみ・ほりいみつまさ・いながきしんじ

酸化鉄担持メソポーラスシリカ光触媒による超高活性シクロヘキサン部分酸化

(物材機構^A・早大教育^B・広大院工^C)○井出裕介^{*A}・米野優美^B・富中悟史^A・西田英央^C・津野地直^C・駒口健治^C・佐野庸治^C

1. 緒言

酸化鉄は可視光のエネルギーに相当するバンドギャップをもつため、低コストと安全性も相俟って、太陽光の有効利用が可能な光触媒として研究されてきたが、電荷再結合が速いといった要因から、TiO₂等他の半導体に比べ光触媒活性は低い。そこで近年では、他の材料とのハイブリッド化や異種元素のドーピングによる高活性化が酸化鉄材料の光触媒研究の主流となっている。本研究では、そういった従来の材料設計とは異なり、新規な結晶構造を有する酸化鉄を開発することで、高い光触媒活性を示す材料の合成を試みる。フェリハイドライトは、様々な自然環境中に産出する酸化鉄で、工業的にも用いられているものの、微結晶でしか得られないことから、今日でも結晶構造は完全には解明されていない^[1]。我々は、フェリハイドライトの諸物性が構造の乱れの程度によって異なる^[1]ことに注目し、フェリハイドライト中の化学的に不安定な原子サイトを選択的に除去することで、規則的な欠陥を有する新たな酸化鉄結晶構造を設計できると考え検討を行った。

2. 実験

フェリハイドライト微粒子は液中で容易に凝集して構造転移を起こすため、本研究では、フェリハイドライトをメソポーラスシリカ(SBA-15, 細孔径 7 nm 程度)のチャンネル表面に固定した。エタノールとヘキサンの混合溶液に鉄(III)アセチルアセトナートを溶解させた溶液に、SBA-15を加え、ソルボサーマル処理することによってフェリハイドライトを合成・固定し、この固体をさらに希塩酸で処理することで部分的に鉄を溶出させ目的の生成物を得た。

光触媒試験は、シクロヘキサン(18 mmol)をアセトニトリル(18 mL)に溶解させ、O₂バブリングした溶液に、試料(30 mg)を分散させ、分散液を振盪しながら疑似太陽光($\lambda > 300$ nm, 1.5 AM, 24 h)照射することで行った。ガスクロマトグラフィーによって、生成したCO₂と有機物を定量した。

3. 結果と考察

生成物の HAADF-STEM 像および SEM 像より、酸化鉄粒子はSBA-15のチャンネル内のみ存在し、チャンネルを転写したナノワイヤー状の形態を持つことが明らかとなった(図 1)。また、生成物の固体 ²⁹Si NMR スペクトルにおいて、反応前の SBA-15 に比べ、シラノール基量を反映する Q³/Q⁴ シグナル比が 30% 程度減少していた。生成物中の酸化鉄は希塩酸処理の前後とともに、XRD パターンでは報告されている

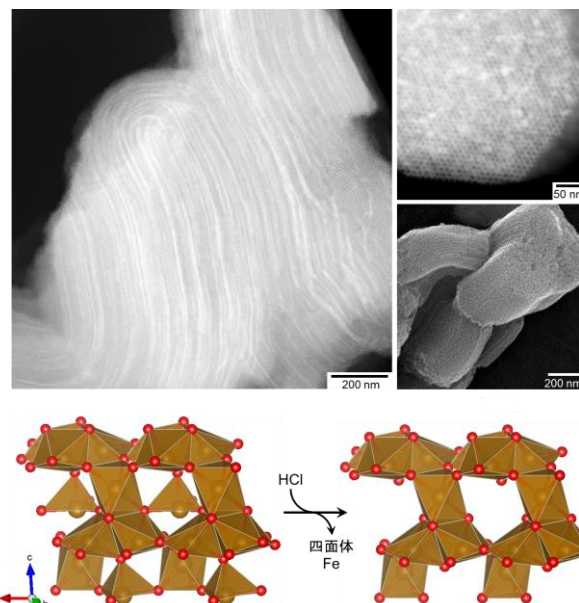


図 1. (上) 生成物の HAADF-STEM 像と SEM 像。(下) フェリハイドライト(左)と生成物中の新規酸化鉄結晶形(右)との構造。

フェリハイドライトに帰属される結果であったが、X 線 PDF 解析より、処理前では欠損の無いフェリハイドライトであるが、処理後には FeO₄ 四面体サイトの Fe が欠損した新たな構造を有する物質であることが分かった(図 1)。Fe メスバウアースペクトルからも、希塩酸処理によりフェリハイドライトの構造が乱れた物質の生成が示唆された。以上の結果から、メソチャンネル表面に Si-O-Fe 結合によって固定されたフェリハイドライト粒子から、希塩酸処理によって構造中の FeO₄ 四面体が選択的にエッチングされ、新規酸化鉄相へ転換したと考えられた。

TiO₂(P25)をシクロヘキサンの部分酸化用の光触媒に用いたところ、部分酸化物(42 μ mol)とともに同量の CO₂(70 μ mol)が生成し(選択性 78%)、これは部分酸化物が酸化力の強いラジカル類(ホールなど)によって逐次酸化されたためであった。一方、既存の酸化鉄微粒子(粒径 5 nm 程の α -Fe₂O₃, 粒径 50 nm 程の β -FeOOH)を用いた際は、酸化生成物は殆ど生成せず、これは、速い電荷再結合が一因であった。注目すべきことに、新規酸化鉄担持 SBA-15 はほぼ 100%の選択性を示し、収量は最大で 0.6 mmol にも及んだ。

[1] a) F. M. Michel et al., *Science* **2007**, 316, 1726; b) F. M. Michel et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 2787.

*井出裕介 IDE.Yusuke@nims.go.jp

いで ゆうすけ・よねの ゆみ・とみなか さとし・にしだ ひでお・つの じ なお・こまぐち けんじ・さの つねじ

PdAg 合金担持塩基性多孔体触媒による ギ酸の高効率分解/生成反応

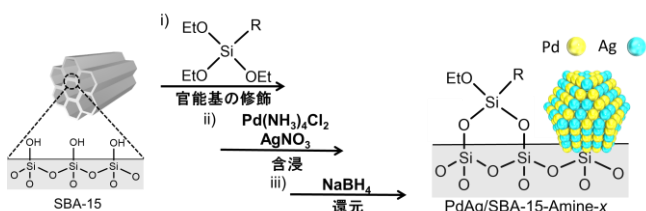
(大阪大院工^A・JST さきがけ^B・京都大触媒電池^C・九大先導研^D)
○増田晋也^A・森浩亮^{A,B,C*}・田中宏昌^D・吉澤一成^{C,D}・山下弘巳^{A,C}

1. 緒言

ギ酸は、水素含有量が高く、常温で液体であり、また二酸化炭素を水素化することにより比較的簡便に合成できるなどの点から、近年水素貯蔵材料としての研究に多大な関心が持たれている。当研究室では、これまでに弱塩基性のイオン交換樹脂に Pd や Pd 合金を担持した触媒がギ酸からの水素生成反応に対して高活性となることを報告している¹⁻³⁾。本研究では、ギ酸の分解反応に加え、ギ酸の生成反応に対しても有効であると考えられる弱塩基性官能基の役割に注目した。各種アミノ基を修飾したメソポーラスシリカ担体に PdAg 合金を担持した触媒を調製し両反応へ応用することで、塩基性官能基の役割について詳細に調査した⁴⁾。

2. 実験

メソポーラスシリカである SBA-15 を調製し、そこに 5 種類のシランカップリング剤を用いて表面修飾を行った担体をそれぞれ調製した。次に Pd と Ag の前駆体を含浸法によって担持し、NaBH₄還元によって PdAg 合金ナノ粒子を形成した。ギ酸分解反応は所定量の触媒および 1 M のギ酸水溶液を用い、N₂ 雰囲気下、75℃で攪拌し行った。ギ酸生成反応は反応容器としてオートクレーブを用い、内部を水素 1MPa および二酸化炭素 1MPa の合計 2MPa の高圧条件にし、100℃、1M の NaHCO₃ 溶媒中で 24 h 攪拌し行った。



Scheme 1. Illustration of the synthesis of PdAg/SBA-15 modified with amine functional groups.

3. 結果と考察

N₂ 吸脱着測定から SBA-15 の細孔構造由来のヒステリシスが官能基の修飾後も同様に表れることを確認した。FT-IR 測定から官能基の修飾の有無を確認し、TG 測定から所定量の有機修飾が施されていることを確認した。

各触媒を両反応へ応用したところ、各種塩基性官能基の中でも、弱塩基性のフェニルアミン基を有する修飾剤を用いることでギ酸からの水素生成反応、および二酸化炭素の水素化によるギ酸合成反応に対して有効な固体触媒となることを見出した。TEM 像

から、各種官能基を修飾した担体上での PdAg 合金の粒子径を算出したところ、フェニルアミン基を修飾した担体上では平均粒子径 3.9 nm で最も微細な粒子が形成していた。これが高活性発現の要因の一つである。

DFT 計算より Pd(111)表面でのギ酸の吸着力エネルギーを計算したところ、塩基性官能基存在下では 65.2 kJ/mol であったのに対して、非存在下では 24.3 kJ/mol であった。また、FT-IR 測定を用いて担体とギ酸の相互作用を定量的に評価したところ、フェニルアミン基を修飾した担体ではギ酸の吸着力が他の塩基性官能基よりも弱いことが判明した。つまり、塩基性官能基によってギ酸の O-H 結合の開裂が促進されて活性が向上することに加え、formate 中間体の安定性が最適化され、程よい弱塩基性のフェニルアミン基を用いることで両反応に対して最も高い活性を示すことが分かった⁴⁾。

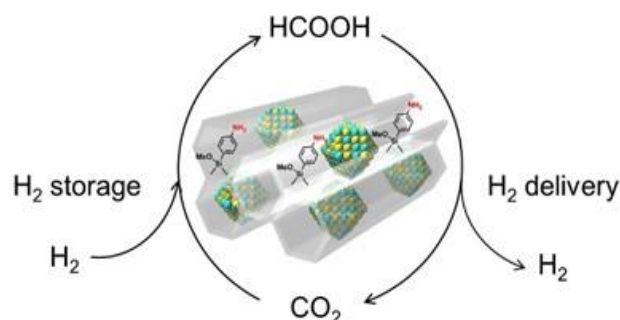


Fig. 1. The formic acid/CO₂ mediated Hydrogen energy cycle.

参考文献

- 1) K. Mori, M. Dojo, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 1114.
- 2) K. Mori, H. Tanaka, M. Dojo, K. Yoshizawa, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 12085.
- 3) K. Mori, K. Naka, S. Masuda, K. Miyawaki, H. Yamashita, *ChemCatChem*, **2017**, 9, 1.
- 4) K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 4677.

*増田晋也 Tel: 06-6879-7458, Fax: 06-6105-5029
E-mail: shinya.masuda@mat.eng.osaka-u.ac.jp
ますだしんや・もりこうすけ・たなかひろまさ・
よしざわかずなり・やましたひろみ

Pt 超微粒子を内包させた Birdcage 構造ゼオライト触媒によるメタンドライリフォーミング

(東工大物質理工) ○小林昂仁・古屋貴章・藤墳大裕・多湖輝興*

1. 緒言

ゼオライト等に活性金属を担持した触媒は工業的に広く利用されている。しかし、含浸法で調製された従来型の金属担持触媒では高温にて担持金属粒子がシンタリングすることから、それによる担体ゼオライトの分子篩能の喪失および触媒活性の低下が課題となっている。これに対し、本研究室では金属超微粒子が MFI 型ゼオライトで包接された Rh 超微粒子内包 Birdcage 型ゼオライト触媒の合成に成功している^[1]。同触媒では金属超微粒子をゼオライトの結晶内に拘束しシンタリングを物理的に抑制することから、高温場における上述の課題を解決する高い活性と熱安定性が期待される。本研究では、油中水滴型マイクロエマルジョン中で調製した Pt 超微粒子を核としてゼオライトを成長させることで、Pt 超微粒子内包 Birdcage 型ゼオライト触媒(Pt@Silicalite-1)を調製した。また、得られた触媒を用いて 620 °C でのメタンドライリフォーミング(DRM)を行い、その活性と触媒安定性を含浸法で調製した Pt 担持ゼオライト触媒(Pt/Silicalite-1)と比較、評価した。

2. 実験

【触媒調製】Birdcage 型 Pt@Silicalite-1 (Pt 担持量 0.1, 0.2 wt%)は油中水滴型マイクロエマルジョン法により調製した。また、比較として MFI 型ゼオライトに Pt を含浸担持した Pt/Silicalite-1 (Pt 担持量 0.1 wt%) を調製した。触媒性状は窒素吸着法、CO パルス法、粉末 X 線回折法、透過型、走査型電子顕微鏡 (TEM, SEM) 観察により評価した。

【反応実験】固定床流通式反応器を用いて DRM を行った。反応条件は常圧下、反応温度 620 °C、触媒充填量は 0.3, 0.6 g ($W/F = 1.0 \times 10^{-3} \text{ min g}_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{CH}_4}$)とし、使用する触媒は前処理として、670 °C、1 h の水素還元を行った。組成が $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{Ar} : \text{He} = 2 : 2 : 4 : 1$ となる原料ガスを 65 mL/min で供給し、生成物は GC-TCD を用いてオンライン分析した。

3. 結果と考察

調製した試料は XRD 測定にて MFI 型ゼオライトのパターンを示し、窒素吸着法から十分発達した細孔が確認された($S_{\text{BET}} = 362 \text{ m}^2/\text{g}$)。SEM 観察より平均 110 nm のゼオライト粒子が確認され、上記の結果から Silicalite-1 のナノクリスタルが合成されていることが確認された。Fig. 1 に含浸法で調製した 0.1 wt% Pt/Silicalite-1 および Birdcage 型 0.1 wt% Pt@Silicalite-1 の TEM 画像を示す。Pt/Silicalite-1 では 10 nm 程度の

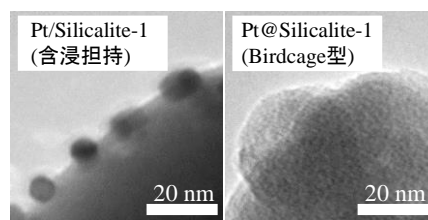


Fig. 1 調製した触媒の TEM 画像 (Pt 担持量 0.1 wt%)

Pt 粒子が主としてゼオライト外表面に担持されていた一方、Pt@Silicalite-1 では 2 nm 以下の Pt 超微粒子が観察された。CO パルス法より推算された Pt 粒子径はそれぞれ 12 nm, 2.0 nm であり、TEM 観察の結果と一致した。Birdcage 型 Pt@Silicalite-1 では含浸担持された Pt/Silicalite-1 と比較して Pt が高分散に担持されていることが明らかとなった。

Pt@Silicalite-1 および Pt/Silicalite-1 を触媒として、反応温度 620 °C にて DRM を行い、その活性を比較した。メタン転化率 X_{CH_4} の経時変化を Fig. 2 に示す。0.1 wt% Pt/Silicalite-1 は活性をほぼ示さず、 X_{CH_4} は 1 % を下回った。一方で 0.1 wt% Pt@Silicalite-1 は高い活性を 24 h にわたり示し、Pt 担持量を増加させた 0.2 wt% Pt@Silicalite-1 も半分の触媒充填量で同程度の活性を 24 h 維持した。Pt@Silicalite-1 は含浸担持触媒に比べて Pt を高分散に担持していることから高い活性を示したと考えられる。また反応前後の触媒の TEM 観察から、0.1, 0.2 wt% Pt@Silicalite-1 は共に 2 nm 程度の Pt 超微粒子を 24 h にわたって保持できていることがわかった。Birdcage 構造に由来する高いシンタリング耐性によって、担持量によらず安定した触媒活性を示したと考えられる。以上より、含浸法触媒に比べて Birdcage 型触媒が高い活性と触媒安定性を示すことが明らかとなった。

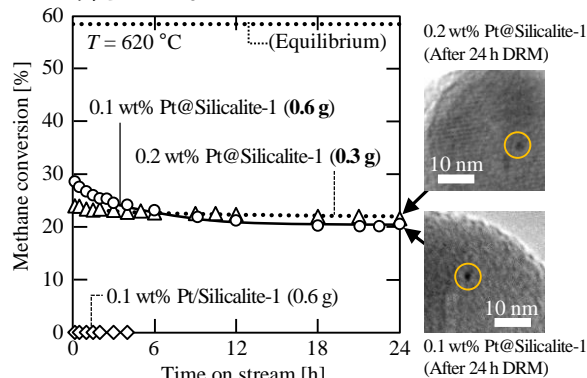


Fig. 2 メタン転化率の経時変化

[1] 古屋 *et al.*, 第 32 回ゼオライト研究発表会, 東京, B5 (2016)

多湖輝興* Mail : tago@cap.mac.titech.ac.jp Fax : 03-5734-2629

Kobayashi Takahito, Furuya Takaaki, Fujitsuka Hiroyasu, Tago Teruoki

MFI ゼオライト微粒子を担持した W-V-O 複合酸化物の構造解析とグリセロール脱水酸化反応に対する触媒作用

(鳥取大工) ○樽谷孝太郎*・久住拓也・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

1. 緒言

近年余剰に生産され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酸触媒によるアクロレインへの脱水、次に酸化触媒によるアクリル酸への部分酸化で構成される。通常二段階で行われるこの反応を流通式の一反応器内で脱水・酸化反応を連続して行えば安全性、効率が向上する。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⁾が報告されている。我々は、グリセロールの脱水反応に高い選択性を示す MFI ゼオライトを酸化触媒である W と V からなる複合酸化物に担持した二機能性触媒(MFI/W-V-O)を調製し、その構造解析と触媒性能の評価を行った。

2. 実験

既報²⁾をもとに調製した W-V-O [$V/(W+V) = 0.230$] にポリエチレンイミン 1800 (純正化学)を吸着させ、80 °C で熟成した MFI ゼオライト($Si/Al_2=60$)の種結晶と混合した後、175 °C、12 h 水熱合成を行った。10 % O_2/N_2 (30 mL min⁻¹)流通下、400 °C で 7 h 焼成し、 NH_4NO_3 水溶液中で Na^+ 型から NH_4^+ 型へイオン交換した。このように調製した触媒を Pyrex 製の固定床流通式反応器内で 500 °C で 1 h 前処理し H^+ 型 MFI/W-V-O とした後、触媒反応では 21 % O_2/N_2 (30 mL min⁻¹) 流通下、350 °C で 30 wt.% グリセロール水溶液を 1.5 g h⁻¹ で供給した。出口物質は氷温で捕集し、FID を備えたガスクロマトグラフ(島津 GC-2014)で分析した。気体成分はガスサンプラを用いて分析した。また比較として MFI ゼオライト($Si/Al_2=61$, ZEOLYST)を反応に用いた。

3. 結果と考察

図 1 に W-V-O と MFI/W-V-O の SEM 像を示す。W-V-O は平滑な表面を有していたが、MFI/W-V-O は約 10 nm の細かい粒子が分散していた。MFI/W-V-O の N_2 吸着等温線ではミクロ孔の存在を示す $P/P_0 < 0.005$ の立ち上がりが見られた。以上の結果から MFI/W-V-O 上の微粒子は MFI ゼオライトであると推察される。

図 2 にグリセロール脱水酸化反応における転化率と生成物選択率を示す。W-V-O²⁾ (A)はアクリル酸を約 13 % 生成したが、FID 未検出成分が多かったことからグリセロールの多くが W-V-O の酸化活性点上で完全酸化され CO_x へ転換された、あるいはコークが形成され堆積したと推察される。MFI ゼオライトと W-

V-O を物理混合した場合(B)、W-V-O のみよりアクロレイン選択率が増加した。前段に MFI ゼオライト、後段に W-V-O の二層系では(C)、グリセロールがゼオライト上でアクロレインに変換された後、W-V-O 上で酸化されたのでアクリル酸選択率が最も高かった。MFI/W-V-O (D)はアクリル酸選択率が(C)と同程度であった。これは MFI ゼオライトの微粒子が W-V-O 表面上に存在し、グリセロールがゼオライト上の酸点で脱水された後、逐次的に内側の W-V-O で酸化されたためと考えられる。

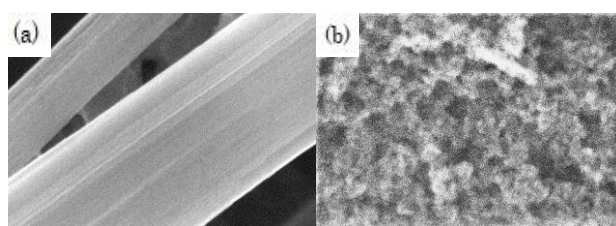


図 1. (a)W-V-O (b)MFI/W-V-O の SEM 像

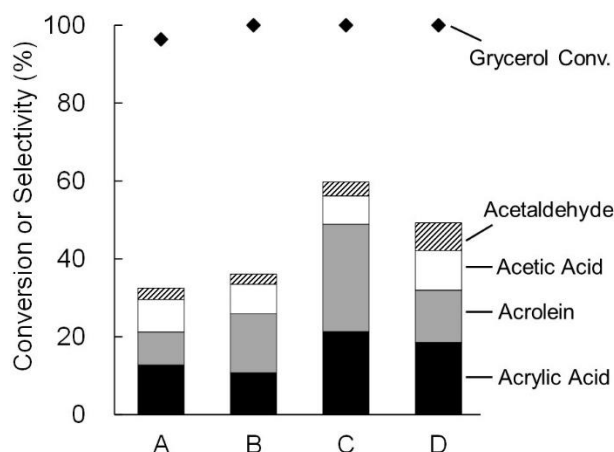


図 2. グリセロールの脱水酸化反応の触媒活性と生成物選択率。(反応開始 3~5h の平均の値) A : W-V-O (0.35g), B : MFI と W-V-O の混合 (0.1g と 0.35g), C : MFI と W-V-O の二層 (0.1g と 0.35g), D : MFI/W-V-O (0.45g)

- 1) K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayana, W. Ueda, *Catal. Today*, **259**, 205 (2016)
- 2) M. D. Soriano, P. Concepcion, J. M. L. Nieto, F. Cavani, S. Guidetti, C. Trevisanut, *Green Chem.*, **13**, 2954 (2011)

*樽谷孝太郎, M17J5025Z@edu.tottori-u.ac.jp

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

メタンによるベンゼンのメチル化反応に対する Co/MFI ゼオライト上の触媒活性点解析

(鳥取大工) ○辻悦司*・松原仁志・森脇休・中村浩史郎・山本花菜・板垣良祐・菅沼学史・片田直伸

1. 緒言

在来型天然ガスやシェールガスの供給量は年々増加しており、これらの主成分であるメタンは石油の代替資源として近年注目されている。しかし、メタンの C-H 結合は極めて安定であり反応性に乏しいことから、炭素資源として用いるためには触媒開発が必要不可欠である。当研究室では最近、ベンゼンのメタンによる直接メチル化反応 ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2$) において MFI ゼオライト担持コバルト触媒 (Co/MFI) が触媒活性を示すことを明らかにした¹⁾。本研究では、Co/MFI および第二金属 (M) を添加した Co-M/MFI について、詳細な構造解析や酸性質解析により、触媒活性点の解析を行った。

2. 実験

Co/MFI は種々の濃度の硝酸コバルト水溶液に、Co-M/MFI はコバルトと種々の第二金属 M を含む硝酸塩水溶液 (系内 Co: M: Al モル比 = 2: 2: 1) に、それぞれアンモニウム型 MFI ゼオライト (Si/Al=11) を加え、イオン交換法により調製した。

X 線吸収分光 (XAS, SPring-8, BL01B1) と誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES)、アンモニア赤外分光質量分析-昇温脱離 (IRMS-TPD) 法²⁾によりそれぞれの物性を評価した。また反応は固定床流通式で触媒 0.3 g を 550 °C、窒素流通下で前処理した後、500 °C、101 kPa ($P_{\text{CH}_4} = 98.6 \text{ kPa}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2.7 \text{ kPa}$)、W/F (触媒重量/気体流速) = $3.97 \text{ g h mol}_{\text{total gas}}^{-1}$ でメタンとベンゼンを導入して行った。

3. 結果と考察

ベンゼンのメタンによる直接メチル化反応に活性を示した Co/MFI (Co/Al=39%) に対して、Co K-edge の XAS 測定を行ったところ、コバルト種は+II 価であることがわかった。また Fig. 1 の動径分布関数に示す通り Co/MFI では 1.7 Å 程度の Co-O の結合しか見られず、単原子状で存在していることがわかった。

Fig. 2 にさまざまなコバルト担持量の Co/MFI と Co-M/MFI の触媒活性を示す。Co/MFI に注目すると、Co/Al 比が 20% 以下ではほとんど触媒活性を示さないのに対し、Co/Al 比が 20% 以上では触媒活性が急激に高くなることがわかった。XAS の結果も考慮すると、MFI 上に高分散に担持されている Co(+II) 種の中にも不活性なものと活性なものがあり、Co/Al 比が 20% 以下では不活性なコバルト種が、20% 以上では活性なコ

バルト種が生成していると考えられる。またこの不活性なコバルト種は、Mg や Zn、Pb、Ca などの典型金属を添加することで生成が抑制されることがわかった。さらに、これらについて IRMS-TPD 測定による酸性質解析を行った結果、活性な Co(+II) 種はルイス酸性を示すことが明らかとなった。

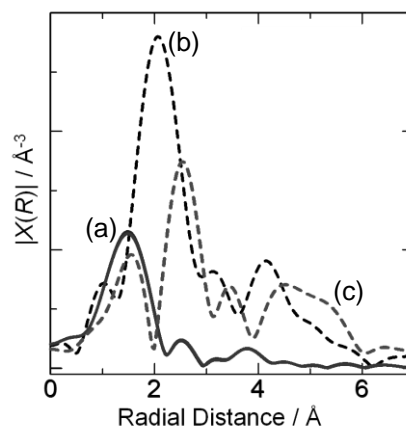


Fig. 1 (a) Co/MFI, (b) Co 金属, (c) CoO の動径分布関数

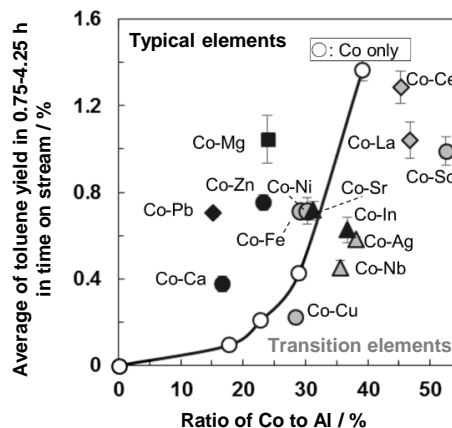


Fig. 2 Co/MFI および Co-M/MFI の触媒活性と Co/Al 比の関係

- 1) A. Okuda, K. Ohta, S. Suganuma, E. Tsuji and N. Katada, Pre-symp. of Intl. Congr. Catal., OB-06 (2016).
- 2) M. Niwa, N. Katada, *Chem. Rec.*, **13**, 432 (2013)

*辻悦司, e-tsuji@chem.tottori-u.ac.jp

つじえつし・まつばらひとし・もりわきやすみ・なかむらこうしろう・やまもとかな・いたがきりょうすけ・すがぬまさとし・かただなおのぶ

金属イオン交換 MFI ゼオライト触媒を用いたメタン活性化に関する理論的研究

(東北大金研) ○山崎 馨*・尾澤 伸樹・久保 百司

1. 序論

メタン活性化反応は、天然ガスなどに含まれるメタンを化成品原料に効率よく直接変換できる反応として期待され、触媒開発が精力的に続けられている[1]。吉澤らは近年、MFI の 10 員環に遷移金属イオンを導入することでメタンをメタノールに効率よく変換できることを密度汎関数法による理論計算を用いて示唆した[2,3]。そこで我々は、効率の良いメタン活性化用金属イオン交換 MFI ゼオライト触媒の開発を目指して、メタンからエタンへの拡散カップリング反応の反応エネルギーを複数の金属イオンの組み合わせで計算した。

2. 計算手法

本研究では、MFI ゼオライトの T12 位の Si を Al^{3+} で同型置換し、反応中心として GaO^+ をイオン交換で導入した $\text{GaO}/[\text{Al}]\text{-MFI}$ の 2 倍セルモデル (図 1) を計算に用いた。図 2 に示すメタンの拡散カップリング過程の反応エネルギー計算には PM7 レベルの半経験的分子軌道法[4] を適用した。また、メタンの解離吸着の遷移状態は CI-NEB 法[5]により計算した。

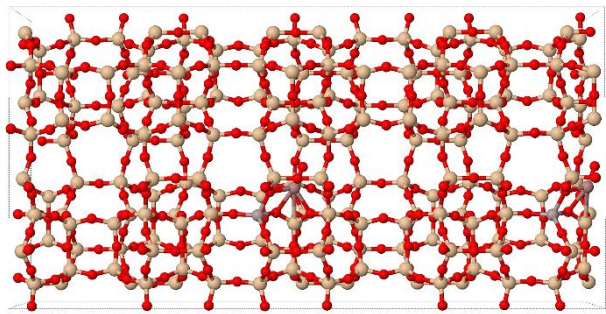


図 1 $\text{GaO}/[\text{Al}]\text{-MFI}$ 触媒の 2 倍セルモデル(580 原子)。

3. 結果と考察

$\text{GaO}/[\text{Al}]\text{-MFI}$ 触媒によるメタンの拡散カップリングのポテンシャルエネルギー局面を図 2 に示す。本反応は、メタンの解離吸着からエタンの生成・脱離に至るまで熱力学的に有利な発熱反応である。また、律速段階はメチルラジカルの Ga^{3+} イオンからの脱離または孔内拡散である。このため、解離吸着状態を程よく不安定化させて脱離・拡散障壁を相対的に下げることで、活性の高い触媒を設計できると予想される。

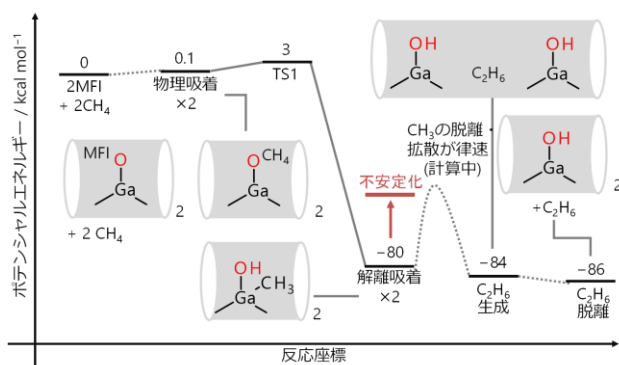


図 2 $\text{GaO}/[\text{Al}]\text{-MFI}$ 触媒によるメタンの拡散カップリングのポテンシャルエネルギー局面。PM7 法による計算結果。

そこで解離吸着状態のエネルギーを制御する手法を見出すために、金属 $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ で同型置換・イオン交換した MFI ゼオライトの HOMO・LUMO の軌道エネルギーとメタンの解離吸着エネルギーとの相関を調べた。その結果、活性中心 MO^+ に局在化した MFI ゼオライトの LUMO のエネルギー $E(\text{LUMO})$ に ΔE (解離吸着) が比例することがわかった。さらに、メタンの解離吸着からエタン脱離後までの反応エネルギーを比較すると、比較的浅いエネルギー領域 ($E(\text{LUMO}) = -0.44 \text{ eV}$) に LUMO が位置する $\text{GaO}/[\text{Al}]\text{-MFI}$ のみ発熱反応であり、それ以外 ($E(\text{LUMO}) < -1.0 \text{ eV}$) は吸熱反応であった。

以上の結果から、金属イオン交換 MFI ゼオライト触媒におけるメタンの解離吸着と拡散カップリングの活性は、メタンの HOMO と MFI ゼオライトの活性中心 MO^+ に局在化した LUMO の相互作用の強さを調節することで制御しうることが示された。

参考文献

- [1] P. Schwach *et al.*, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 8497.
- [2] M. H. Mahyuddin *et al.*, *ACS Catal.* **2016**, 6, 8321.
- [3] M. H. Mahyuddin *et al.*, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 17370.
- [4] J. J. P. Stewart, *J. Molec. Modeling* **2013**, 19, 1.
- [5] E. L. Kolsbjerg *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2016**, 145, 094107.

*山崎 馨, kaoru.yamazaki@imr.tohoku.ac.jp
やまざき かおる・おざわ のぶき・くぼ ももじ

ゼオライトに担持した Pt と Fe によるプロパン脱水素反応

(早稲田大^A・早大理工総研^B) ○牛木涼友^A・星野浩慶^A・松方正彦^{A,B*}

1. 緒言

プロピレンはプロピレンオキシド、アクリロニトリル、ポリプロピレンの原料であり、世界のプロピレン需要はなお増加傾向にある。プロピレンは従来ではナフサクラッカーの副生成物として得られていたが、シェール資源革命を背景に安価なエタンを原料とするエタンクラッカーが台頭し、ナフサクラッカーは縮小傾向にあり、新たなプロピレンソースとしてプロパン脱水素反応(PDH)が注目されている。当研究室は Pt と共に Fe を担持したゼオライトが PDH に対して高い触媒活性を示すことを見出した¹⁾。高活性の要因を検討したところ、Fe イオンの共担持によりゼオライト上で Pt が高分散に担持されていることが判明した²⁾。本発表ではキャラクタリゼーションとして XRD, UV-Vis, H₂-TPR を行い、ゼオライト上の Pt と Fe の担持状態を検討し、どのような金属種が PDH に対して高活性を示すのかを考察した。

2. 実験

担体には Na 型の*BEA(Si/Al=20)を用いた。Pt, Fe の担持は、前駆体に Pt(NH₃)₄(NO₃)₂aq, FeCl₃aq を用いてイオン交換法により行い、773, 873, 973 K で焼成を行った。Pt 担持量 0.4 wt%, Fe 担持量 2.0 wt% となるよう添加し、実際の担持量は ICP-AES を利用した化学分析法で求めた。PDH の活性試験は固定床常圧流通式反応器を用いて、Air 流通下で 773 K まで昇温し、前処理として H₂ 還元を 30 min 行った後、773 K で反応を行った。Ar/C₃H₈ = 42/2 mL min⁻¹ (298 K) の混合ガス、50 mg の触媒を用いて反応を行い、反応後に CH₄ を内標準物質として混合後、GC-TCD, GC-FID を用いて生成物を分析した。XRD を用いて 2θ(CuKα) = 39.8°に見られる Pt(111)面に由来する回折線を測定した。各触媒の Fe の担持状態を UV-Vis, Fe の還元温度を H₂-TPR を用いて測定した。

3. 結果と考察

773 K で焼成した Pt/Na-*BEA, Fe/Na-*BEA, PtFe/Na-*BEA の H₂-TPR の測定結果を Fig. 1 に示す。Pt/Na-*BEA では H₂ の消費は見られなかった。一方、Fe/Na-*BEA では 643 K 付近に還元ピークが得られた。H₂ の消費量を計算したところ、Fe の担持量の半分程度であり、このことから Fe³⁺から Fe²⁺に還元されたことが示唆された。PtFe/Na-*BEA では Fe/Na-*BEA と同様に Fe³⁺から Fe²⁺への還元ピークが得られたが、Fe/Na-*BEA と比較して低温側に得

られた。Pt により Fe イオンの還元が促進されたと考えられる。

UV-Vis スペクトルの測定結果からは、Fe は Fe/Na-*BEA と PtFe/Na-*BEA のいずれも孤立 Fe³⁺イオンとしてイオン交換サイトに担持されており、Fe の担持状態に変化はないことがわかった。このことから、Fe³⁺の Fe²⁺への還元ピークの低温側へのシフトは Fe の担持状態の変化ではないと考えられる。

Fig. 2 に 873, 973 K にて焼成した PtFe/Na-*BEA の H₂-TPR の結果を示す。Fig. 1 と比較して Fe の還元ピークの低温へのシフトはほとんど起こらなかった。また 773 K で焼成した触媒と異なり、2 つの触媒は非常に低活性であり、XRD の結果からは多くの Pt は凝集してゼオライトの外表面に存在すること、UV-Vis の結果からは Fe は孤立 Fe³⁺イオンとして 773 K と同様に担持されていることがわかった。これらのことから、Fe³⁺の還元ピークのシフトは、細孔内に Pt が高分散に担持されたことに起因すること、またそのように担持された Pt, Fe 種が活性点を形成していることが示唆された。

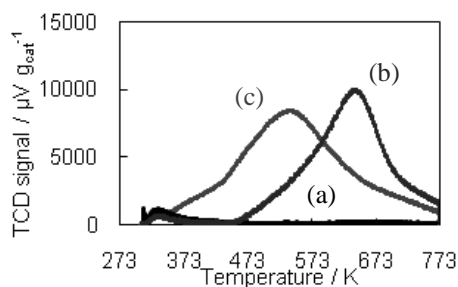


Fig. 1 H₂-TPR profiles of Pt/Na-*BEA(a), Fe/Na-*BEA(b), and PtFe/Na-*BEA(c) calcined at 773 K.

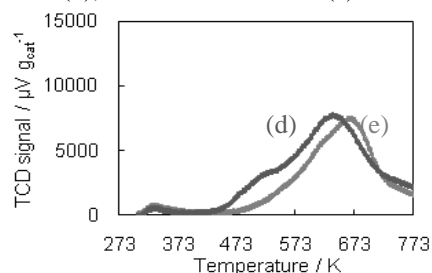


Fig. 2 H₂-TPR profiles of Pt/Na-*BEA calcined at 873 K(d) and 973 K(e).

1) 牛木ら, 第 118 回触媒討論会 A, 2C17 (2016)

2) 牛木ら, 第 66 回研究発表会, A13 (2017)

松方 正彦 FAX : 03-5286-3850

E-mail : mmatsu@waseda.jp

うしき りょうすけ・ほしの ひろよし・まつかたまさひこ

Al 分布制御による高性能な ZSM-5 ゼオライト触媒の開発

(東工大^A・JST さきがけ^B) ○朴成植^A・T. Biligetsu^A・Y. Wang^A・

野村淳子^A・横井俊之^{A, B*}

1. Introduction

In general, the performance of zeolite catalysts depends on amount, type and strength of acid sites as well as pore structure. An additional factor to take into account in determining the catalytic properties of zeolites is the distribution of Al atoms in the zeolite framework. The **MFI** structure consists of parallel and straight 10-membered ring (10-ring) channels intersected by sinusoidal 10-ring channels. Because the pore size of 10-ring channels is smaller than that of intersections of these 10-ring channels, steric hindrance on products or the transition state should be greater within the 10-ring channels than that in intersections. Recently, we have developed a method for controlling the distribution of Al atoms in the **MFI** framework by changing the organic molecules in the synthetic gels¹⁾. In order to clarify the effect of the Al distributions on the catalytic performance, we applied these catalysts in the cracking of hydrocarbons and methanol to olefins (MTO) reaction.

2. Experimental

ZSM-5 zeolites were synthesized by referring to our previous work¹⁾. The samples were synthesized from the mother gels with the molar compositions of 1 SiO₂/0.025 Al₂O₃/0.25 TPAOH /20 H₂O and 1 SiO₂/0.020 Al₂O₃/0.50 Pentaerythritol (PET)/ 0.25 Na /27 H₂O and designated as (TPA) and (PET, Na), respectively. Proton-form samples were used for the characterization and catalytic reactions. The prepared samples were characterized by XRD, ICP-AES, ²⁷Al MAS NMR, NH₃-TPD, TG-DTA, FTIR, and N₂-adsorption methods.

3. Results and discussion

In 1-octene cracking, (PET, Na) showed slightly higher selectivities to propylene and ethylene, while that of butylenes was higher over (TPA). The deactivation rate of (PET, Na) was slower than that of (TPA) in spite of its

higher number of acid sites (Figure 1).

The selectivities to aromatics in MTO reaction were shown in Figure 2. The sum of selectivities to aromatics was higher over (TPA) samples than that of (PET, Na). Furthermore, (TPA) showed higher selectivities to bulkier aromatics than (PET, Na).

We found that the product selectivity is related with the Al distributions in the **MFI** framework, thus it can be used as an index for the Al distribution in the framework²⁾. The fine-tuning of Al distribution in the zeolite-type materials having crystallographically different Al T-sites is believed to enhance their catalytic performance to bring out desirable acid catalytic properties.

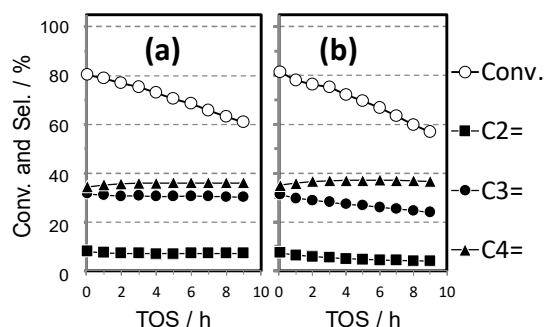


Figure 1. Conversion and selectivity in 1-octene cracking over (a) (PET, Na), and (b) (TPA), respectively.

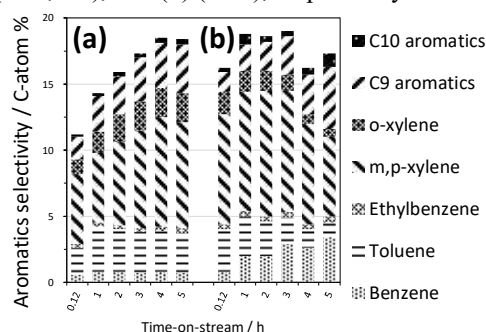


Figure 2. Selectivity of aromatic products in MTO reaction over (a) (PET, Na), and (b) (TPA), respectively.

1) T. Yokoi *et al.*, *Phys. Chem. C* **119**,15303 (2015).

2) S. Park *et al.*, *Catal. Today* (2017),

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.022>

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

MSE 型チタノシリケートの調製法が酸化触媒性能に及ぼす影響

(横国大院工) ○池原悠哉・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な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、TiCl₄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において優れた活性とパラ選択性を示す^{1,2)}。

本研究では、Ti を骨格に含む Al-MCM-68 の直接合成を試みた³⁾。また、調製した MSE 型チタノシリケートを触媒としたフェノールの酸化を実施し、調製法が触媒性能に及ぼす影響を検討した。

2. 実 験

既報^{1,2)}に従い原料を混合した後、Ti(OBuⁿ)₄、H₂O₂ (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。焼成により得られた (Ti,Al)-MCM-68_{cal} に対して硝酸処理 (AT) を施し、脱 Al 体 (Ti)-MCM-68 とした。最後に 650°C で加熱処理を行い、(Ti)-MCM-68_{cal} を得た。

比較として、(Ti)-MCM-68 に TiCl₄ 気相処理を施し、650°C で加熱処理を行った (Ti)-MCM-68_{TiCl₄cal} と、従来^{1,2)}の TiCl₄ 気相処理した [Ti]-MCM-68 に、硝酸処理を施すことにより、[Ti]-MCM-68_{AT} を調製した。

フェノールの酸化は、30wt% 過酸化水素水溶液、触媒、フェノールを耐圧容器中 100°C で、10 min、30 min または 60 min 攪拌することにより行った。反応終了後、反応液に対して十分なアセチル化処理を施して誘導化し、GC (FID) で分析した。未反応の過酸化水素はヨウ素滴定により定量した。また、比較のために TS-1 (ARC_TS-1_CL) を触媒として用いた。

3. 結果と考察

Ti と Al を含む出発ゲルからの直接合成により、MSE 結晶相を得ることに初めて成功した³⁾。焼成体である (Ti,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) が、驚いたことに、Ti 含有量はほとんど変わらなかった (Si/Ti = 90)。DR UV-vis スペクトル (Fig. 1) で、(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。ここで観測された五・六配位 Ti は、(Ti,Al)-MCM-68 の親水性により、水分子が骨格内 Ti に配位したものであると考えられる。(Ti)-MCM-68 では、五・六配位 Ti に帰属されるピークが顕著に減少するとともに、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)-MCM-68_{cal} は (Ti)-MCM-68 と同様なスペクトルを与えた。また、従来法で得た [Ti]-MCM-68 (Si/Ti = 70) においては、硝酸処理を施すことで Ti が脱離し (Si/Ti = 91)、TiO₂ に由来する 330 nm 付近のピークが現れた。このことから、直接合成した (Ti,Al)-

MCM-68 は硝酸処理を施しても骨格内の Ti が安定であるのに対し、TiCl₄ 気相処理を施した [Ti]-MCM-68 の骨格内 Ti は脱離しやすく、同時に TiO₂ の生成が見られることがわかった。

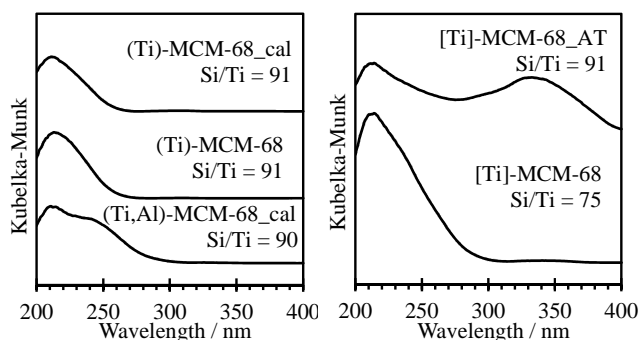


Fig. 1 DR UV-vis spectra of various titanasilicates.

フェノール酸化の反応結果を Table 1 に示す。(Ti)-MCM-68 は、加熱処理を経ることで収率およびパラ選択率が向上した (Run 1, 2)。これは、加熱処理により疎水化され、基質であるフェノールが Ti 活性点にアクセスしやすくなったためである。調製法による触媒性能の関係を調べるために (Ti)-MCM-68 に TiCl₄ 気相処理を施すと、収率およびパラ選択率が向上した (Run 3, 4)。このことから、直接合成した (Ti,Al)-MCM-68 の Ti 活性点は、反応に寄与しない T サイトにも存在しているのに対し、TiCl₄ 気相処理による Ti 活性点は、反応に寄与しやすい細孔の入り口付近や 12 員環マイクロ孔表面に主に存在していると推測している。

Table 1 Oxidation of phenol with H₂O₂ over titanasilicates^{a)}

Run	Catalyst	Time (min)	Ti content (mmol/g)	TON ^{b)}	Yield (%) ^{c)}	p-Sel. (%) ^{d)}
1	(Ti)-MCM-68	60	0.146	72	5.0	23.4
2	(Ti)-MCM-68 _{cal}	60	0.150	325	23.4	54.9
3	(Ti)-MCM-68 _{cal}	30	0.153	201	14.5	60.9
4	(Ti)-MCM-68 _{TiCl₄cal}	30	0.299	241	33.2	68.1
5	[Ti]-MCM-68 _{cal}	10	0.250	450	53.3	87.1
6	TS-1	10	0.376	64	11.1	53.4

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H₂O₂, 4.25 mmol; temperature, 100°C.

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

c. After exhaustive acetylation of the products with excess

Ac₂O-K₂CO₃, 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) Y. Ikehara *et al.*, *Chem. Lett.*, in press

*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp
いけはら ゆうや、いながき さとし、くぼた よしひろ

OSDA フリー法で合成された*BEA 型ゼオライトの塩基触媒特性

(東大生産研)○茂木堯彦*・小倉 賢

1. 緒言

アルミノシリケート型ゼオライトは有用な多孔性固体酸触媒として広く工業利用され、これまで広く研究が進められてきた。一方、ゼオライトを固体塩基触媒として利用する試みもなされているが、未だ発展途上にあり、更なる基礎研究と触媒開発が求められている。

ゼオライトの塩基性は骨格酸素原子の孤立電子対に由来するものであり、¹⁾ 骨格 Al 原子の電荷を金属カチオン等で補償する場合に顕著に現れる。この塩基性の強さは、ゼオライト骨格の電気陰性度(サンダーソンの定義)によって上手く説明されることが分かっている。即ち、大きなアルカリ金属(例えばセシウム)でイオン交換された低シリカ/アルミナ比を有するゼオライトがより強い塩基性を示す傾向にある。¹⁾ しかし、大きなアルカリカチオンの存在は細孔内拡散を阻害し、反応性を低下させる原因ともなりうる。以上のことから、これまでは主に低シリカ/アルミナ比を有する 3 次元大細孔ゼオライトとして、12 員環を有する FAU 型ゼオライトが用いられてきた。¹⁾

本研究では近年、新たに報告された低シリカ/アルミナ比($\text{Si}/\text{Al} \approx 6$)を有する大細孔ゼオライト、OSDA フリー*BEA 型ゼオライト²⁾ について、アルカリ金属イオン交換後の塩基触媒特性を検討する。モデル塩基反応としてクネフェナーゲル反応を行い、その触媒性能等の違いを既往の塩基性ゼオライト触媒と比較・考察する。

2. 実験

OSDA フリー法で合成された*BEA 型ゼオライト(Na-Beta)²⁾ 20 g を 200 mL の 1 M 硝酸セシウム水溶液を用い 3 時間、368 K で攪拌することでイオン交換した。得られたサンプルを 773 K で 5 時間焼成することで、Cs-Beta を得た。

触媒反応はバッチ式、353–373 K で行った。反応物(ベンズアルデヒド及びマロノニトリル/シアノ酢酸エチル/マロン酸ジエチル) 10 mmol に対し触媒を 0.1–0.5 g 加え、内部標準にテトラデカン、溶媒にトルエンを用いた。生成物はキャピラリーカラム(ZB-1, 30 m×0.25 mm×0.5 μm)を備えた GC-FID により分析した。

3. 結果と考察

図に Cs-Beta を触媒として用いたベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルによるクネフェナーゲル反応の時間に対する反応率のグラフを示す。反応時間の経過とともに転化率が比例して上昇していることが分かる。触媒として Na-Beta を用いた場合にも同様の結果を与えたが、転化率は Cs-Beta よりも低いものであった。これは既往の結果^{1), 3)}と同じ傾向である。

また、アレニウスプロットより求めた Cs-Beta 上でのベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルの反応の活性化エネルギーは $61.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、これは既報の Y 型ゼオライトの値($61.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)³⁾と同程度であった。発表では、さらに他の反応物を用いた場合や、アルカリ金属カチオン種を変えた時の反応性の変化について評価し、OSDA フリー*BEA 型ゼオライトの塩基触媒としての性能をより詳細に考察する。

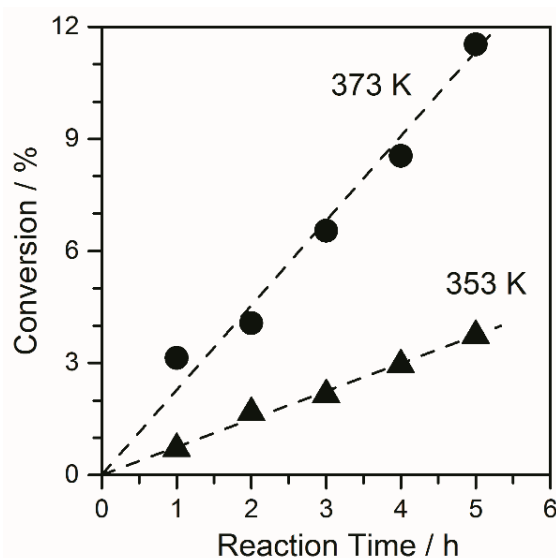


図. ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチルのクネフェナーゲル反応の時間経過に対する転化率の変化 (Cs-Beta)

参考文献

- 1) R. J. Davis, *J. Catal.*, **216**, 2003, 396.
- 2) Y. Kamimura, et. al., *Chem. Asian J.*, **5**, 2010, 2182.
- 3) A. Corma, et. al., *Appl. Catal.*, **59**, 1990, 237.

*茂木堯彦

E-mail: moteki@iis.u-tokyo.ac.jp

もてきたかひこ・おぐらまさる

ZSM-5 の Ti 修飾過程における Al と Ti の挙動

(横国大院工) ○山田愛実・西井麻衣・稲垣怜史*・窪田好浩

1. 緒言

ZSM-5 (MFI) は、2つの10員環マイクロ孔が交差した3次元細孔構造を有する。ZSM-5は固体酸触媒として広く用いられているが、外表面での炭素析出による触媒の失活という問題がある。ZSM-5の外表面酸点は、 SiCl_4 気相処理により除去できることが報告されている¹⁾。また我々は、OSDA-free条件で得られたZSM-5(以降、単にZSM-5と表記)の硝酸処理で、外表面酸点が選択的に除去され、触媒の失活を抑制できることを見出した²⁾。さらに、ZSM-5に温度を変えて TiCl_4 気相処理を施すと、600°Cで処理した場合に、ヘキサンの接触分解において失活が顕著に抑制されることを見出している³⁾。本研究では、ZSM-5に対する600°Cでの TiCl_4 処理過程における、AlとTiの挙動について検討した。

2. 実験

ZSM-5(日揮触媒化成製)を石英管に充填し、 TiCl_4 を含んだArガスを600°Cで60分間流通させ、ZSM-5- $\text{TiCl}_4(600)$ を得た。比較として、ZSM-5の原料混合物に $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ を添加し、170°Cで4日間、回転条件で水熱合成を行い、[Al,Ti]-ZSM-5を得た⁴⁾。AlとTiの含有量はZSM-5- $\text{TiCl}_4(600)$ と同程度となるように調製した。

得られた試料に対して、粉末XRD、 ^{27}Al DE MAS NMR、DR UV-vis、ICP-AESなどでキャラクタリゼーションを行った。 ^{27}Al DE MAS NMR測定は、AVANCEIII (Bruker, 600 MHz)を用いて、13 kHz, 0.5 s, 1024回、試料量50–60 mgの条件で行った。

3. 結果と考察

全ての試料において、MFI骨格を有していることがXRDパターンより確認できた。ZSM-5- $\text{TiCl}_4(600)$ および[Al,Ti]-ZSM-5のDR UV-visスペクトルをFig. 1に示す。いずれの試料においても、四配位Tiに由来する210 nm付近のピークが観測されたことから、MFIの骨格にTiが導入されたことが示唆された。さらに、ZSM-5- $\text{TiCl}_4(600)$ では、 TiO_2 種に由来する330 nm付近のピークがわずかに観測された。[Al,Ti]-ZSM-5ではこのピークが観測されなかったことから、 TiCl_4 処理によって生じた TiO_2 種が外表面酸点を被覆したため、ヘキサンの接触分解において失活が顕著に抑制された^{3),5)}と推測している。

各試料の ^{27}Al DE MAS NMRスペクトルをFig. 2に示す。Parent ZSM-5と比べると、ZSM-5- $\text{TiCl}_4(600)$ では、四配位Alに帰属されるピークのうち55 ppmのピークが減少し、52 ppmのピークの割合が相対的に大きくなった。このことから、 TiCl_4 処理によってZSM-5の異なる12種類のT

サイトで骨格内Alの分布が変わったことが示唆された。一方、[Al,Ti]-ZSM-5ではそのような挙動は見られず、四配位Alに帰属されるピークは55 ppmに観測された。

^{27}Al DE MAS NMRおよびDR UV-visスペクトルから、ZSM-5に対する600°Cの TiCl_4 処理によって、TiとZSM-5の骨格内のAlが同型置換したと考えられる。また、脱離したAlは、 ^{27}Al DE MAS NMRにおいて55 ppmにピークを与えるTサイトに位置していたため、55 ppmのピークが減少したと推測している。

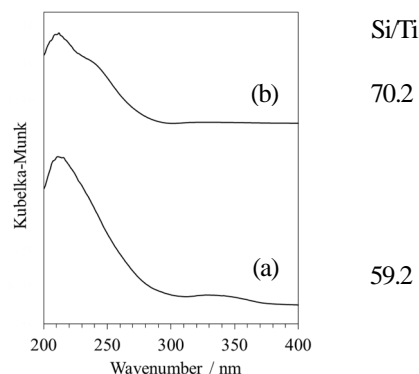


Fig. 1 DR UV-vis spectra of (a) ZSM-5- $\text{TiCl}_4(600)$ and (b) [Al,Ti]-ZSM-5.

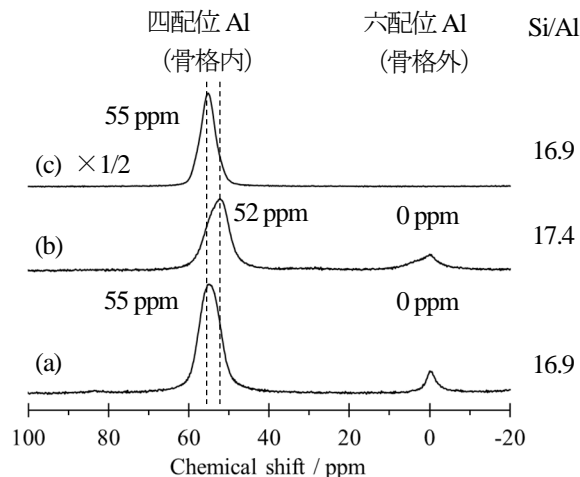


Fig. 2 ^{27}Al DE MAS NMR spectra of (a) parent ZSM-5, (b) ZSM-5- $\text{TiCl}_4(600)$, and (c) [Al,Ti]-ZSM-5.

- 1) S. Namba *et al.*, *Zeolites*, **6**, 107 (1986)
- 2) S. Inagaki *et al.*, *ACS Catal.*, **3**, 74 (2013)
- 3) 山田ら, 第118回触媒討論会 A, 2C11 (2016)
- 4) 西井ら, 第118回触媒討論会 A, 2C08 (2016)
- 5) 山田ら, 第120回触媒討論会 A, 1E05 (2017)

*稲垣 怜史 e-mail: inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp
やまだ なるみ, にしい まい, いながき さとし,
くばた よしひろ