

1. 緒言

固体酸触媒として広く用いられているゼオライトは、その酸性質評価に関する研究が盛んに行われてきた¹⁾。その一方で、いくつかの反応において、ゼオライトの酸点近傍に存在の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、ゼオライト表面に生成したエトキシ基が分解する過程において、ゼオライト格子酸素が塩基点として働いていることを赤外分光法 (IR) を用いて見出した²⁾。また、ZSM-5 上でのエトキシ基分解過程では、 β 位の水素が選択的に格子酸素と相互作用していることが同位体を用いた実験で明らかとなっている (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検討を行った。

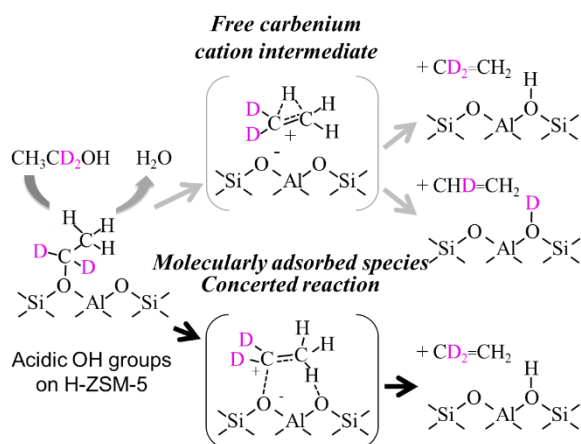


Fig. 1 Proposed reaction mechanism of decomposition of ethoxy species on H-ZSM-5.

2. 実験方法

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 CO₂ を用いた。

3. 結果と考察

まず、プロトン体の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格子酸素の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、HM20、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) に比べ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の OH 伸縮振動には変化が観られなかったことから、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。その後、さらに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。この時、ゼオライト酸性水酸基の減少ピークと、水素結合性の増加ピークが同時に観測されたため、2349 cm⁻¹ のピークはゼオライト酸性水酸基と水素結合した CO₂ であることがわかった。したがって、低圧時に観測されている 2369–2354 cm⁻¹ 付近のピークは、ゼオライトの格子酸素上に吸着した分子状吸着 CO₂ であると考えられる。また、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。また、格子酸素上の CO₂ のピークの本数はゼオライトの持つ T サイトの種類が多いほど多く、T サイトの種類が少ない SSZ-13 では、ほぼ 1 種類のピークのみが観測された。これらの結果から、ゼオライト上にはその骨格構造によって異なる環境の格子塩基点が存在していることが示唆される。そこで、様々な骨格構造のゼオライトを用いてより詳細な検討を行った結果を報告する。

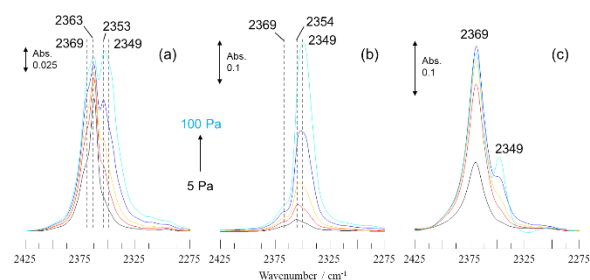


Fig. 2 Difference IR spectra of adsorbed CO₂ species on ZSM-5 with different pressures (5–100 Pa) at room temperature, (a) ZSM-5, (b) HM20 and (c) SSZ-13.

参考文献

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

*野村淳子 E-mail : jinomura@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

(鳥取大工^A・工学院大先進工^B) ○松原仁志^A・山本花菜^A・
中村浩史郎^A・辻悦司^A・奥村和^B・菅沼学史^A・片田直伸^{A*}

1. 緒言

メタンは石油の代替資源として近年注目されている。当研究室では、メタン-ベンゼン反応 ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2$) において、MFI ゼオライト上に単原子状に分散した+II 価の Co 種が高い触媒活性を示すことを明らかにした¹⁾。ただし単原子分散 Co (+II) 種にも活性なものとそうでないものがあった。Dědeček らは、MFI 上の Co^{2+} の位置を α , β , γ サイトの 3 種類に分類している²⁾。一方、アンモニア赤外・質量分析-昇温脱離 (IRMS-TPD) 法³⁾を用いて、ルイス酸性質を示す Co の定量を行うことができる。本研究では、活性な Co 種の特徴を明らかにした。

2. 実験

Co/MFI と Co+M/MFI (M=Mg, Pb, Cu) を $\text{NH}_4\text{-MFI}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 11$, $[\text{Al}] = 1.3 \text{ mol kg}^{-1}$) からイオン交換して調製した。金属担持量は誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) によって測定した。Co 種の解析は、773 K 窒素流中での in-situ 拡散反射紫外可視分光 (UV-vis), アンモニア IRMS-TPD で行った。反応は固定床流通式で触媒 0.3 g を 823 K, 窒素流通下で前処理した後, 773 K, 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) = $3.97 \text{ g h mol}_{\text{total gas}}^{-1}$ で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に示すように, Co/MFI の触媒活性は $\text{Co}/\text{Al} = 0.2 \sim 0.6$ で急激に増加した。Mg や Pb のような典型元素を添加した場合, 等量の Co を含む Co/MFI より高い活性が得られた。一方, Cu などの遷移金属を添加した場合, 活性が減少した。UV-vis スペクトルから, $\text{Co}/\text{Al} > 0.2$ では主に α サイトに位置する Co 種が増加した。また, Mg, Pb を添加した場合, Co 種が α サイトに位置する割合が増加した⁴⁾。よって, α サイトに位置する Co 種が活性種と推測される。

一方, Co/MFI に吸着したアンモニアの IR スペクトルから, 1600 cm^{-1} と 1300 cm^{-1} 付近にルイス (L) 酸上の NH_3 種の deformation バンドが見られた。Co 担持量の増加に伴い, これらのバンドを示す L 酸点が増加したことから, MFI のイオン交換サイトに担持された Co が L 酸性を発現したと考えられる。L 酸の 1300 cm^{-1} 付近のバンドを詳細に解析すると, Co 担持量の変化に伴ってピークがややシフトし, 1305 cm^{-1} (以後 L1) と 1287 cm^{-1} (L2) の 2 つに分離できることがわかった。さらに L1 をアンモニア脱離エンタルピーによって弱い酸 (L1W, エンタルピー $< 120 \text{ kJ mol}^{-1}$) と強い酸 (L1S, エンタルピー $> 130 \text{ kJ mol}^{-1}$) に分け, これらの酸

点の定量を行った。Fig. 1 に示すように, L1S は $\text{Co}/\text{Al} < 0.2$ ではほとんど増えず, $\text{Co}/\text{Al} > 0.2$ で著しく増加し, Mg, Pb を添加しても L1S が増加した。 α サイトに位置する Co 量と L1S 量はほぼ比例しており, Co 原子 1 個あたり 2.4 個のアンモニア分子を配位することがわかった。また L1S の量は触媒活性と類似していた。

以上から, α サイトに位置する Co 種が強いルイス酸性 (L1S) を有し, 本反応に対して活性を持つことがわかった。

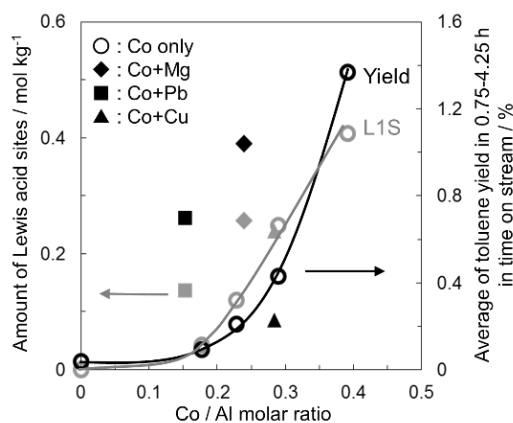


Fig. 1. Co/MFI および Co+M (Mg, Pb, Cu)/MFI の Co 担持量と L1S 酸量および触媒活性の関係。

謝辞

本研究の一部は, JST CREST JPMJCR17P1 の支援を受けたものである。

- 1) K. Nakamura, A. Okuda, K. Ohta, H. Matsubara, K. Okumura, K. Yamamoto, R. Itagaki, S. Suganuma, E. Tsuji, N. Katada, ChemCatChem, 10 (2018) 3806-3812.
- 2) J. Dědeček, D. Kaucký, B. Wichterlová, Micro-Mesopor. Mater., 35-36 (2000) 483-494.
- 3) M. Niwa, N. Katada, Chem. Rec., 13 (2013) 432-455
- 4) K. Yamamoto, K. Okumura, H. Matsubara, K. Nakamura, E. Tsuji, S. Suganuma, N. Katada, ZMPC2018, RB016 (2018).

*片田直伸, katada@tottori-u.ac.jp

まつばらひとし・やまもとなか・なかむらこうしろう・つじえつし・おくむらかず・すがぬまさとし・かただなおのぶ

(北海道教育大) ○松橋博美*・比佐遼太・藤林那月

1. 緒言

炭酸カルシウムを、真空中や不活性ガス中で高温で加熱分解すると CaO となり、塩基触媒作用を示すようになる。利便性の高い固体塩基触媒を得ることを考えた場合、特に真空処理などを要しないものであることが望ましい。空気中での加熱分解で得た CaO について、出発物質、焼成温度等が活性に及ぼす影響は、真空中で活性化したものと異なることが予想される。本研究では、CaCO₃ を出発物質として空気中での加熱分解で得た CaO について、触媒活性と出発物質、焼成温度の関係を明らかにすることを目的とした。最も活性の高い 1123 K で活性化した CaO では、主にマイクロ孔の生成による表面積の増加が見られた。

2. 実験

出発物質として、市販の CaCO₃ を用いた。この他に、CaCl₂ と Ca(OH)₂ を出発物質とし、Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, (COOH)₂, NH₃ を沈殿剤として水溶液に加えて合成した、CaCO₃, (COO)₂Ca および Ca(OH)₂ も用いた。熱重量分析の結果、炭酸塩の分解が 973-1123 K の範囲で起こっていたことから、973-1173 K で加熱分解および活性化を 2 時間行い、CaO を得た。試料は、アンプル管に熱時封管して保存した。

塩基触媒活性は、ジアセトンアルコールの逆アルドール反応を、触媒 100 mg, ジアセトンアルコール 100 mmol, 反応温度 299 K で 3 時間行ない、一次反応として速度定数で比較した。

3. 結果と考察

CaCO₃ から得た CaO の触媒活性に対する活性化温度の影響を調べたところ、973 K では不活性で、1023 K から活性が現れ、1123 K で最高活性を示し、1173 K で低下した。XRD で結晶構造を分析したところ、973 K では CaCO₃ で CaO の小さなピークが見られ、1073 K では CaO のピークが成長し、1123 K では全て CaO に変化していた。この変化を SEM 像と対比させた。973 K では、CaCO₃ の結晶と思われる表面の滑らかな斜方の粒子が見られ、1023 K では表面の一部にうねった溝が出現し、1123 K では全体にこの溝が見られた。(Fig. 1) 973, 1023, 1123 K で加熱した CaO の窒素の吸着等温線を比較したところ、973 K から 1023 K の試料でマイクロ孔の生成による表面積の増加 (10 から 15 m²/g) が見られ、1123 K の試料では $p/p_0=0.3$ 以上での吸着量減少が観察された。(Fig. 2)

マイクロ孔の生成は、溝の出現の観察と一致し、同時に表面積が増加した。CaCO₃ から CaO に変化する際の体積の減少によりひび割れが出現し、これによって表面積が増加し、さらに不安定な面の出現により活性サイトが生成したことが考えられた。

CaCl₂ 溶液に Na₂CO₃, あるいは (NH₄)₂CO₃ を加えて CaCO₃ を合成し、1123 K で加熱分解して得た CaO は全く活性を示さず、表面積も数 m²/g 程度であった。CaCl₂ 溶液に NH₃ を加えて合成した Ca(OH)₂ を 1023 K で加熱分解した CaO も不活性であったことから、残留した Cl⁻ イオンが活性点発現を妨害している可能性が示された。

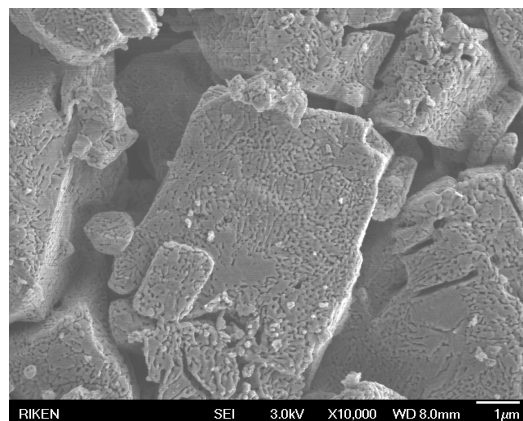
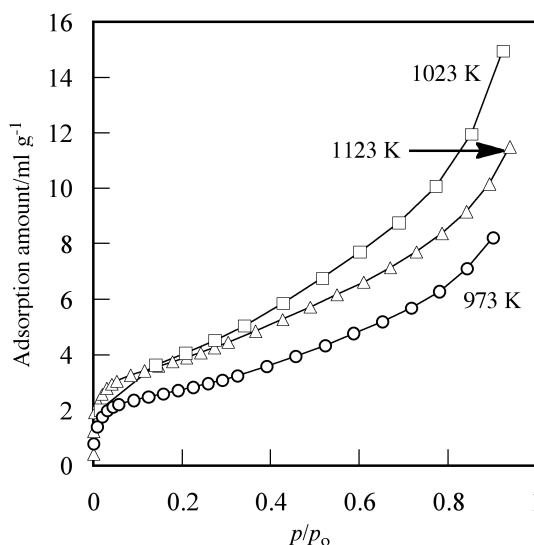


Fig.1 SEM image of CaO treated at 1123 K for 2 h.

Fig. 2. Adsorption isotherms of N₂ on CaO prepared from carbonate at various temperatures.

E-mail: matsuhashi.hiromi@h.hokkyodai.ac.jp, まつはしひろみ・ひさりょうた・ふじばやしなつき

(Osaka University^A · Kyoto University^B · JST PRESTO^C)○Priyanka Verma^A · Yasutaka Kuwahara^{A,B} · Kohsuke Mori^{A,B,C} · Hiromi Yamashita^{A,B*}

1. Introduction

Recent years have marked substantial research interest in the development of photocatalyst materials for the direct conversion of solar to chemical energy. Plasmonic nanostructures of noble metals can exhibit unique photocatalysis under visible light irradiation, which expands the prospect of various environmental and energy-related applications by the localized surface plasmon resonance (LSPR). Herein we demonstrate mesoporous silica supported size and color controlled Ag nanostructures and their bimetallic combination with the catalytically active metal nanoparticles (NPs). These hybrid nanocatalysts create an efficient light harvesting system to achieve unique photocatalytic activity in the hydrogen production from storage materials.¹⁻⁴

2. Experimental

Three different-colored Ag NPs with different morphologies, supported within the channels of mesoporous silica, were synthesized employing microwave-assisted alcohol reduction method by varying the microwave irradiation times from 3-5 min. The obtained catalysts were denoted as Ag/SBA-15 (Y), Ag/SBA-15 (R), and Ag/SBA-15 (B), respectively. The deposition of catalytically active metal (Pd) onto Ag/SBA-15 was carried out by plasmon-mediated method under visible light irradiation. The photocatalytic activity test was examined in the H₂ production from ammonia borane (AB) under visible light irradiation.

3. Results and Discussion

The prepared bimetallic nanocatalyst were characterized by various techniques including UV-vis, HR-TEM, EXFAS and XPS. Fig. 1 represents a HR-TEM micrograph for Pd/Ag/SBA-15 (B), where elongated Ag nanorod can be clearly seen within the channels of silica. The bimetallic heterojunction was confirmed by the elemental mapping analysis as shown in Fig. 1. The catalytic performance ability of all Pd deposited catalysts was found to be higher than the inherent Ag/SBA-15 catalysts in dark and under visible-light irradiation conditions. Pd/Ag/SBA-15 (B) originated from blue Ag nanorod afforded a maximum enhancement effect in the hydrogen production from AB. The order of increasing catalytic activity was found to be in accordance with the Ag-LSPR absorption intensity. The rate of catalytic activity enhancement was significantly dependent on the color of the Ag/SBA-15, and increased in the following order as shown in Fig. 2: Pd/Ag/SBA-15 (B) (2.56) > (R) (1.68) > (Y) (1.42) (the values in parenthesis

are rates of activity increase upon visible light irradiation). A similar trend in the LSPR-enhancement of Pd/Ag/SBA-15 was observed in Suzuki coupling reaction under visible light irradiation, while no reaction products were observed on bare Ag NPs in dark or light irradiation conditions. It can be expected that this Ag-based plasmonic hybrid catalyst can harvest solar energy owing to its strong LSPR absorption in the visible region, which efficiently influence on the closely located Pd NPs via Pd/Ag interface owing to the charge heterogeneity originated from LSPR.

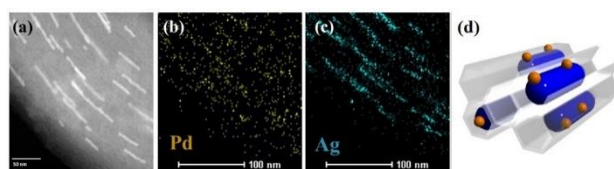


Fig. 1 (a) HAADF-STEM image of Pd/Ag/SBA-15 exclusively showing the nanorods, (b) and (c) elemental mapping Pd and Ag and (d) illustration of the prepared catalyst.

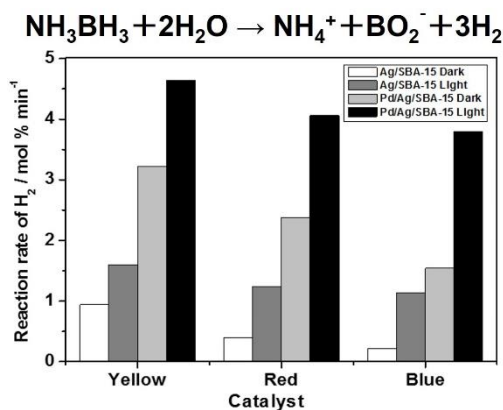


Fig. 2 Comparison of catalytic activities of prepared catalysts in the hydrogen production from AB under dark and visible light irradiations.

References

- 1) K. Fuku, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 7446 (2013).
- 2) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A* 3, 18889 (2015).
- 3) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A* 4, 10142 (2016).
- 4) P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.* 23, 3616 (2017).

*Hiromi Yamashita Tel & Fax: 06-6879-7460

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

ばるまぷりやんか・くわはらやすたか・もりこうすけ
・やましたひろみ

(豊田中研) ○脇 稔・前川佳史・白井聡一・山中健一・稲垣伸二

1. 緒言

メソ多孔有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica = PMO) は、大細孔容量を有する均一メソ細孔と高比表面積を特長とした固体材料であり、シリカ骨格に導入された有機基に応じた多様な機能を発現できる。金属イオンの二座配位子として知られる 2,2'-ビピリジン (BPy) を架橋有機基とした BPy-PMO は、細孔表面上に様々な金属錯体を直接固定できるため、固体触媒系を構築するための優れた担体となる。^[1] 今回、代表的なレドックス光増感剤として知られるトリス(ビピリジン)ルテニウム錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) を細孔表面に形成した、ルテニウム錯体担持 (Ru-) BPy-PMO を用いて酸素生成光触媒系を構築した。細孔表面の Ru 錯体の電子状態の解析と、それに応じた光触媒特性の相関を明らかにした。

2. 実験

Ru-BPy-PMO 合成: BPy-PMO 粉末と Ru 錯体前駆体をエタノール溶液中 90 °C で 20 時間攪拌し細孔表面上に Ru 錯体を固定した (Fig. 1)。Ru 錯体前駆体の bpy 配位子の 4,4'-位に種々の置換基 (メチル(-CH₃)、*tert*-ブチル (-Bu^t)、メチルエステル (-CO₂CH₃) を導入したものをを用いて、それぞれ Ru 錯体を合成した。

酸素生成光触媒反応評価: 触媒評価には閉鎖循環型光触媒反応装置を用いた。Ru-BPy-PMO を犠牲酸化剤 (Na₂S₂O₈) 存在下、酸化イリジウム(IrO_x) コロイド前駆体水溶液 50 mL に分散させ、Ar 雰囲気下、キセノンランプを用いて可視光 (>385 nm) を照射した。発生するガス成分をガスクロマトグラフィーで経時的に分析した。

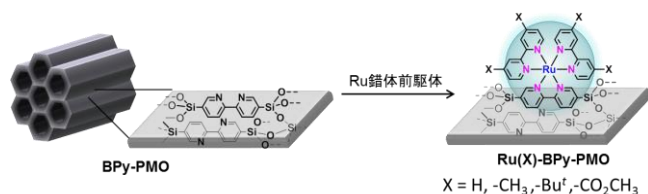


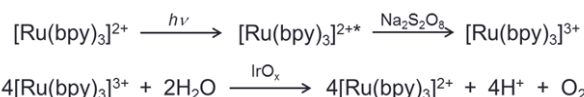
Fig. 1 BPy-PMO 細孔表面上でのトリス(ビピリジン)ルテニウム(II)錯体の形成。

3. 結果と考察

Ru 錯体形成後も規則メソ構造が維持されることを XRD および TEM から確認した。窒素吸着等温線から、細孔内部への錯体形成に伴った細孔パラメータの若干の減少が見られたが、物質拡散に十分な細孔空間

を維持することを確認できた。

光増感剤を用いた IrO_x による水の酸化光触媒反応は Scheme 1 に従って進行する。まず、犠牲酸化剤存在下で Ru 錯体が光照射されることで一電子酸化種が生成する。これが IrO_x 前駆体を段階的に酸化し、系中で生成した IrO_x コロイドが酸化触媒として働き、水を 4 電子酸化して酸素を生成する。



Scheme 1 光増感剤を用いた IrO_x による水の酸化光触媒反応。

酸素生成光触媒評価を Fig.2 に示した。可視光照射に伴い、水の酸化反応による酸素生成を確認した。錯体上の bpy 配位子に電子求引性置換基 (-CO₂CH₃) を導入した Ru 錯体が高触媒活性を示した。一方、電子供与性基 (CH₃, -Bu^t) を有する Ru 錯体を用いた場合には、ほとんど触媒活性を示さなかった。PMO 表面上の Ru 錯体は、PMO 骨格の電子求引性に基づいた特徴的な電子状態を示す。錯体上の bpy 配位子に電子求引性基を導入することで、Ru 錯体の発光量子収率および酸化力が向上することがわかった。この電子状態特性が高い光触媒特性に起因したと説明できる。

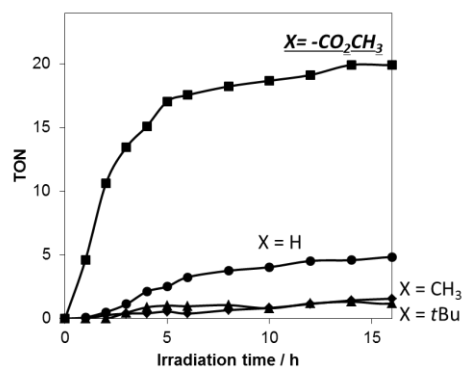


Fig. 2 IrO_x 存在下における Ru-Bpy-PMO を用いた酸素生成光触媒反応。

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

謝辞 本研究の一部は JST (ACT-C) の支援を受けた

* 脇 稔 E-mail : e1696@mosk.tytlabs.co.jp, FAX : 0561-63-6507

○わきみのる・まえがわよしふみ・しらいそういち・やまなかけんいち・いながきしんじ

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

1. 緒言

二つ以上の触媒反応を一つの容器内で逐次的に進行させるワンポット反応は、工程の簡素化やコスト・エネルギーの削減につながることから注目を集めている。中でも Pd 触媒を用いた酸素と水素からの過酸化水素直接合成とチタノシリケート触媒を用いた酸化反応を組み合わせれば、生成した過酸化水素を同一容器内で逐次的に酸化反応に利用できるため効率的な酸化反応系を構築することが可能である。従来このワンポット酸化反応には、チタノシリケート触媒に Pd ナノ粒子を担持した触媒 (Pd/Ts-1, Pd/Ti-MCM-41 など) や Core-shell 構造を有する類縁触媒が用いられていたが、中間生成物である過酸化水素の利用効率が低いことが課題であった²⁾。本研究では、ワンポット酸化反応における反応効率の向上を目的とし、Pd ナノ粒子を中空チタノシリケートに内包した Yolk-shell 構造触媒を調製した³⁾。ワンポット酸化反応における Yolk-shell 構造の有意性について検討するとともに、Pd を Au と合金化することにより更なる触媒活性の向上を目指した。

2. 実験

Yolk-shell 構造触媒は二種類のシリカ源を用いたエッチング法により調製した。まず、アンモニア水溶液中で Pd ナノ粒子をシリカ被覆した球状シリカを調製した。次いで、有機シリカ源(1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethane)と Ti 源(TPOT)、細孔形成剤(C₁₆TAB)の混合溶液を加え、80 °C で熟成させることで Ti を含有した中空シリカシェルを形成させた。得られた沈殿物を乾燥後、空气中 550 °C の焼成により有機成分を除去した後、200 °C で水素還元処理を行うことで Pd ナノ粒子内包中空チタノシリケート触媒(Pd@Ti-HMSS)を得た。触媒のキャラクタリゼーションは FE-SEM, TEM, XAFS, N₂吸脱着測定などにより行った。

3. 結果と考察

FE-SEM 像からは平均粒子径約 160 nm の単分散球状シリカ粒子が観察された(Fig. 1(a))。TEM 像からは中空空間内部に Pd ナノ粒子が内包されている様子が観察され、Pd ナノ粒子の平均粒子径は 3.8 nm、シェル厚はおよそ 25 nm と見積もられた(Fig. 1(b))。N₂吸脱着等温線には中空構造に特徴的なヒステリシスが確認され、細孔径分布からシリカシェルには約 2 nm のメソ細孔が存在することが確認された。

Fig. 2 に水素と酸素共流通下におけるメチルフェニルスルフィドのワンポット酸化反応の結果を示す。Yolk-shell 構造を有する触媒は従来の担持 Pd 触媒(Pd/Ti-SiO₂, Pd/Ti-MCM-41)に比べ高い触媒活性を示した。ワンポット酸化反応における反応速度と過酸化水素生成速度から各触媒の過酸化水素利用効率を算出したところ、Yolk-shell 構造触媒は他の担持触媒

に比べて 1.5 倍以上高い過酸化水素利用効率を示したことから、活性向上の要因は Yolk-shell 構造に起因した i) 過酸化水素拡散抑制効果と、ii) 生成した過酸化水素の効率的な Ti サイトへの供給によるものと推測された。更に、内包した Pd ナノ粒子を Au と合金化させることによって H₂O₂ 生成速度が向上し、それに伴い触媒活性も飛躍的に向上した(Fig. 2)。また、触媒はシリカシェルの保護効果により、活性低下や構造の変化なく繰り返し再利用可能であった。

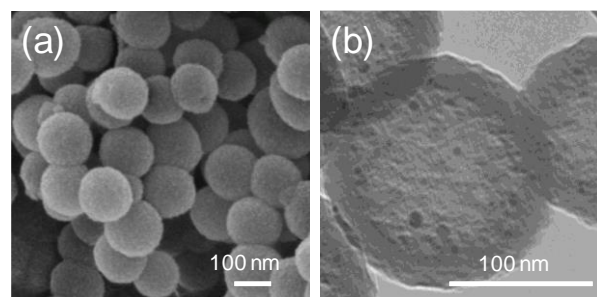


Fig. 1 (a) FE-SEM image and (b) TEM image of Pd@Ti-HMSS catalyst.

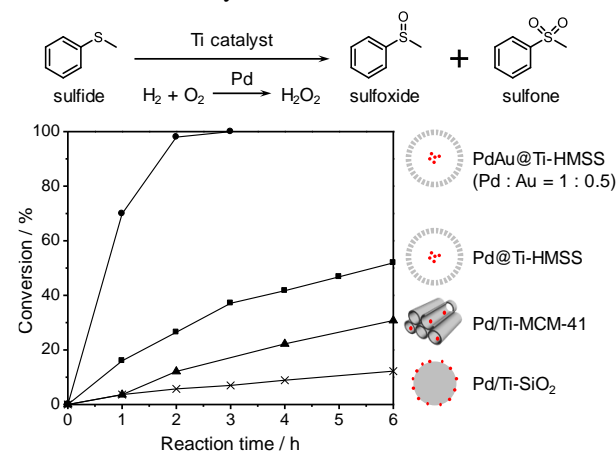


Fig. 2 Reaction kinetics in the one-pot oxidation of methylphenylsulfide in a flow of H₂ and O₂ over titanasilicate-supported Pd catalysts with different nanostructures. Reaction conditions: catalyst (Pd 5 μmol, Ti 15 μmol), methylphenylsulfide (0.3 mmol), acetonitrile (10 mL), H₂ (20 mL/min), O₂ (20 mL/min), 30 °C.

参考文献

- 1) Y. Kuwahara, K. Nishizawa, T. Nakajima, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 12462 (2011).
- 2) S. Okada, K. Mori, T. Kamegawa, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 17, 9047 (2011).
- 3) Y. Kuwahara, T. Ando, H. Kango, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 23, 380 (2017).

*山下弘巳 Tel&Fax: 06-6879-7460

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

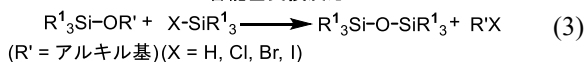
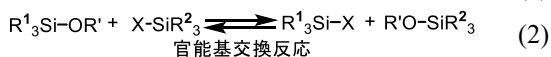
くわはらやすたか・まつむらりょう・やましたひろみ

(早大先進理工^A・東大院工^B・早大材研^C) ○菅波凜太郎^A・伊與木健太^B・古橋拓也^A・
吉川昌^A・脇原徹^B・大久保達也^B・和田宏明^A・黒田一幸^{A,C}・下嶋敦^{*A}

1. 緒言

シロキサン化合物は高い熱的・化学的安定性を有し、また Si-C 結合により置換基を導入することで多様な物性・機能を示す。近年ではその応用範囲の拡大のため、高度な分子設計が必要とされている。中でも、2 種以上の置換基を有するシロキサン化合物においては、置換基の配列によって物性が変化することが知られており¹⁾、そのため精密な分子構造制御を可能とする手法の確立は重要である。

シロキサン結合形成方法として、シラノールの脱水縮合のほかに、Lewis 酸を触媒とするハロシラン—アルコキシシラン間²⁾、ヒドロシラン—アルコキシシラン間³⁾などの縮合反応がある。式(1)に示すこれらの反応は、異なる官能基間の縮合反応であるため、置換基の種類・数が異なるモノマー同士を共縮合させるために有用である。しかしながら、式(2)に示す副反応(官能基交換反応)が競合するため、式(3)に示すように同種モノマー同士の縮合も一部で進行し、目的物の収率が低下するという問題がある³⁾。そのため、官能基交換反応の影響の低減が課題となっている。

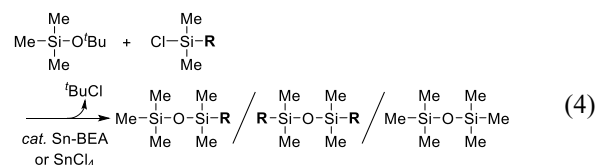


本研究では、分子構造が制御されたシロキサン化合物を合成する手段として、ゼオライト触媒に着目した。ゼオライトは、その分子サイズの細孔と表面の触媒活性点から、様々な選択性を有することが知られている。そのため上記の課題の解決に利用できると考えた。今回は最も単純なシロキサン結合形成である、官能基を 1 つ有する 2 種類のモノマーの縮合について検討した。この反応に対し、スズ含有ベータ型ゼオライト(以下 Sn-BEA)が触媒活性を示すこと、Lewis 酸分子触媒(SnCl₄)と比べ高い選択性を示すことが分かったため報告する。

2. 実験

一官能性のモノマーであり、置換基が異なるアルコキシシラン Me₃SiO^tBu とクロロシラン RMe₂SiCl を Lewis 酸触媒存在下、室温で攪拌し、縮合反応によるシロキサン結合形成を行った。式(4)に示すように、異なるモノマー同士が縮合した Me₃SiOSiRMe₂ のほかに、副生成物として、官能基交換反応の影響で同種モノマー同士が縮合した Me₃SiOSiMe₃、Me₂RSiOSiRMe₂ が生成しうる。

触媒として、Lewis 酸性を示すこと⁴⁾で知られる



Sn-BEA を選択し、既報⁵⁾を参考に Si/Sn = 100 で水熱合成したものを用いた。また、比較として均一系触媒である SnCl₄を用い、生成物の選択性を比較した。置換基 R をイソプロピル基、ヘキシル基と変更し、モノマーの分子サイズが選択性に与える影響を調査した。

解析は、反応溶液の ¹H, ²⁹Si NMR 測定で行った。²⁹Si NMR スペクトルにおける目的生成物と全生成物のシグナル強度比より選択率を算出した。

3. 結果

Sn-BEA を触媒として用いた場合、有機基 R がいずれの場合においても、¹H NMR より ^tBuCl の生成が確認された。また、²⁹Si NMR よりモノマー種の消失と、3 種類のジシロキサン化合物 Me₂RSiOSiMe₃、Me₃SiOSiMe₃、Me₂RSiOSiRMe₂ の生成が確認された。このことから、Sn-BEA を触媒としたシロキサン結合形成の進行が確認された。

Sn-BEA、SnCl₄それぞれの触媒を用いた系について、目的生成物である Me₂RSiOSiMe₃ の選択率を算出・比較した。有機基 R がイソプロピル基の場合、Sn-BEA 触媒の方が SnCl₄触媒よりも選択率が高いことが示された。すなわち、Sn-BEA を触媒とすることで官能基交換反応の影響が低減された。一方で、R がヘキシル基の場合、両触媒において選択率はほぼ同等であった。Sn-BEA は細孔内のみならず結晶外表面にも触媒活性点を有する⁶⁾。ヘキシル基を有するモノマーはイソプロピル基を有するモノマーよりも分子サイズが大きいため、Sn-BEA 細孔内よりも外表面で優先的に反応し選択率が低下したと推測された。このことから、Sn-BEA 細孔の制限空間が選択性を高めた可能性が示唆された。

4. 参考文献

- 1) C. Li *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56, 7120 (2017).
- 2) R. Corriu *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 146, 301 (1992).
- 3) S. Rubinsztajn *et al.*, *Macromolecules*, 38, 1061 (2005).
- 4) A. Corma *et al.*, *Nature*, 412, 423 (2001).
- 5) R. Otomo *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 6, 2787 (2016).
- 6) B.-D. Ricardo *et al.*, *ACS Catal.*, 2, 2705 (2012).

*下嶋敦 mail:shimajima@waseda.jp TEL:03-5286-3281
すがなみりんたろう・いよきけんた・ふるはしたく
や・よしかわまさし・わかはらとおる・おおくぼた
つや・わだひろあき・くろだかずゆき・しもじまあ
つし

(大阪大院工^A・JST さきがけ^B・京都大触媒電池^C)○増田晋也^A・森浩亮^{A,B,C*}・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、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を持たれている。特に、ギ酸を分解して水素を取り出す反応と、CO₂を水素化してギ酸を合成する反応をリバーシブルに促進可能な触媒があれば、新たな水素の貯蔵・輸送システムを構築することができる。当研究室では、これまでに塩基がギ酸分解反応に対して有効に作用することを解明している¹⁾。また、各種塩基の中でも弱塩基性のフェニルアミン官能基を修飾したSBA-15にPdAg合金を担持した触媒がギ酸の分解・生成の両反応に対して高活性となることを報告している²⁾。

本研究では、更なる活性および耐久性の向上を目的とし、表面修飾が可能であり、メソポーラスシリカ担体に比べて耐酸・塩基性の高いメソポーラスカーボン担体(MSC)に注目し、塩基と複合化した新たな触媒の開発を試みた³⁾。

2. 実験

酸処理を行ったメソポーラスカーボン(MSC)をフェニレンジアミン含有溶媒と混合して攪拌することによって塩基による表面修飾を行った(amine-MSC)。作製したフェニルアミン修飾担体をPdおよびAgの前駆体と混合し、NaBH₄還元を行うことでPdAg/amine-MSC触媒を調製した。ギ酸分解反応は所定量の触媒および0.3 Mのギ酸水溶液を用い、N₂雰囲気下、75℃で攪拌し行った。活性は反応開始5 minでの気体生成量からTOFを算出した。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1 MPaおよび二酸化炭素1 MPaの合計2 MPaの高圧条件にし、100℃、1 MのNaHCO₃溶媒中で24 h攪拌し行った。活性は液体クロマトグラフィーを用いて24 hでのTONを求めた。

3. 結果と考察

HAADF-TEM像から、塩基を修飾した担体上では平均粒子径1.2 nmの微細なPdAg合金の形成が確認できた。また、Pd K殻のFT-EXAFSスペクトルから、塩基を修飾した担体上でのみPdは0価に加えて2価に由来するピークを示し、Ag K殻のスペクトルでは0価に由来するピークのみが観察された。XPS測定においても同様の傾向が確認されたことから、塩基修飾担体上のPd種は塩基に配位した状態で担持されていることが示唆された。

作製したPdAg/amine-MSC触媒はいずれの反応に

においても合金化およびアミン修飾により飛躍的に触媒活性が向上し、ギ酸分解反応およびギ酸生成反応においてそれぞれTOF = 5638 h⁻¹、TON = 839 が得られた。この値は両反応共に既報の高活性な固体触媒と同程度以上の活性である。さらに本触媒は連続的に両反応に用いることができ、3回のサイクルで活性の低下が見られなかった。つまり、本触媒がギ酸を水素キャリアとした水素貯蔵輸送のための水素生成反応、およびCO₂の水素化によるギ酸合成反応に有効な固体触媒となることを見出した。また、DFT計算から、弱塩基性フェニルアミン官能基が反応過程に存在する場合、ギ酸分解反応におけるO-H結合の開裂やH₂の脱離ステップを促進し(Fig. 1)、ギ酸生成反応ではHCO₃⁻の水素化ステップを大きく促進することが分かった。すなわち、弱塩基性フェニルアミンは微細なPdAg合金の形成や電子リッチなPd種の形成を促すとともに、両反応において効率的にPdと作用することで活性化エネルギーを大きく低減したため、このような高活性が得られたのだと考えられる。

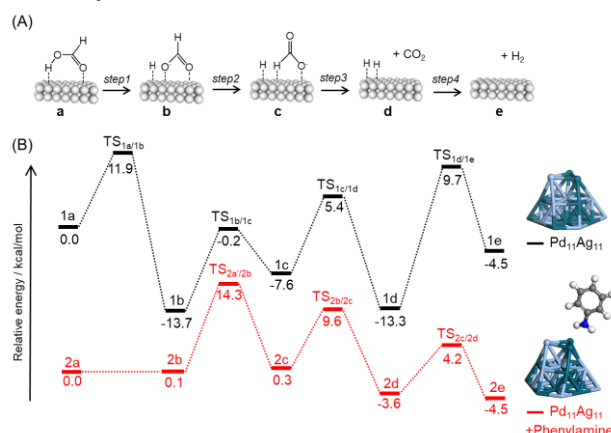


Fig. 1 Role of phenylamine molecule during the decomposition of Formic Acid evidenced by DFT calculations.

参考文献

- 1) K. Mori, K. Naka, S. Masuda, K. Miyawaki, H. Yamashita, *ChemCatChem*, **2017**, 9, 3456.
- 2) K. Mori, S. Masuda, H. Tanaka, K. Yoshizawa, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 4677.
- 3) S. Masuda, K. Mori, Y. Futamura, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 2277.

*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・やましたひろみ

(東工大物質理工) ○坂爪崇寛・椿俊太郎・和田雄二・岡本昌樹*

1. 緒言

触媒反応へのマイクロ波加熱 (MH) の利用例は数多く報告されている。しかし、固体触媒として利用されるゼオライトは MH により加熱されにくい。Mochizuki らはゼオライトを加熱するためにコア部の細孔に、MH に適した炭素をコア部に導入したコアシェル型のゼオライトの MH への利用を報告した¹⁾。しかし、Mochizuki らの触媒は、MH により加熱場となるコア部の炭素と反応場となるシェル部の細孔が離れているため、効率的な MH には適していない。加熱場と反応場が隣接した触媒が必要である。Wu らは、ジエトキシジメチルシランを用いて層間細孔を酸素 12 員環に拡張した AI 型の層間拡張型 MWW を報告した²⁾。層間拡張型 MWW の一方の細孔を加熱場、もう一方を反応場とすることで、加熱場と反応場が隣接した触媒が調製できると考えた。

本研究では、層間拡張型 MWW の拡張した細孔への選択的に炭素の導入を行った。炭素源として、拡張した細孔のみに入ると考えられるスクロース (SC) を用いた。調製した触媒を用い、MH 下で加熱実験及びトルエンのメチル化反応を行った。

2. 実験

SC の導入は 2 回に分けて行った。層間拡張型 MWW に SC 水溶液を滴下し、室温で 24 時間静置後、200℃で 24 時間加熱した。その後、再度 SC 水溶液を滴下し、室温で 24 時間静置後、200℃で 24 時間加熱した。2 回目の SC 導入後 900℃で SC を炭化した (C@層間拡張型 MWW)。また、MWW にも同様に SC を導入した。

MWW、MWW とグラファイトの物理混合物 (MWW+G)、C@層間拡張型 MWW を MH 下で加熱し性能を比較した。

MWW、C@層間拡張型 MWW を用いて、トルエン分圧 9 kPa、メタノール分圧 9 kPa、全流量 44 mL/min でトルエンのメチル化反応を 250℃で 1 時間行った。温度は、MH では赤外放射温度計を用いて触媒層の表面温度を測定し、電気炉加熱では熱電対を用いて触媒層中心部の温度を測定した。

3. 結果と考察

炭素導入前後の層間拡張型 MWW、MWW の窒素吸脱着等温線を Fig. 1 (左) に示す。MWW では炭素導入後にシリカあたりの吸着量の減少が見られなかった。一方で層間拡張型 MWW では炭素導入後にシリカあたりの吸着量が減少した。以上の結果から、層間拡張型 MWW の拡張した細孔のみに炭素を導入できることがわかった。

MWW、MWW+G、C@層間拡張型 MWW の MH の結果を Fig. 1 (右) に示す。MWW、MWW+G、C@層間拡張型 MWW はそれぞれ 140℃、270℃、440℃まで加熱された。これらの結果から、炭素の導入により、ゼオライトが MH により加熱されることがわかった。また、MWW+G と C@層間拡張型 MWW の結果から、細孔内の炭素で発生した熱は、外部の炭素から発生する熱に比べ、窒素気流へ拡散しにくいと推測した。

トルエンのメチル化反応の結果を Table 1 に示す。C@層間拡張型 MWW において、MH での反応では、電気炉加熱に比べ転化率が 5 倍程度に向上した。この結果から、C@層間拡張型 MWW では、細孔内の炭素が加熱されたことで、触媒の活性点の温度が、測定温度よりも高くなっているためと推測した。MWW+G を用いた場合は、C@層間拡張型を用いた場合よりも低い転化率となった。この結果から、細孔内に炭素を導入した C@層間拡張型 MWW の活性点の温度は、炭素が外部に存在する MWW+G の活性点の温度よりも高いと推測した。

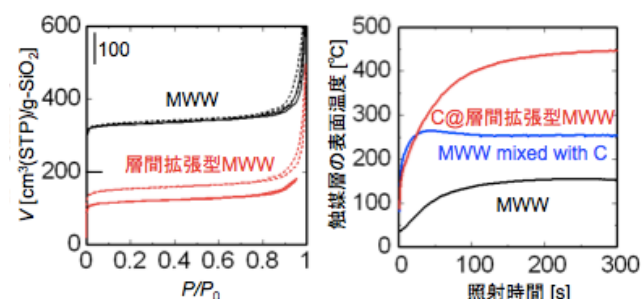


Fig. 1 炭素導入前 (点線) 後 (実線) の層間拡張型 MWW、MWW の窒素吸脱着等温線 (左) と、MH (平均消費電力 50 W) による加熱実験 (右)

Table 1 トルエンのメチル化反応

触媒	加熱方法	転化率 [%]
C@層間拡張型 MWW	電気炉	4.0
C@層間拡張型 MWW	MH	21.7
MWW+G	MH	4.2

参考文献

- 1) D. Mochizuki et al., *J. Catal.*, **323** (2015) 1.
- 2) P. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, (2008) 8178.

*岡本 昌樹 e-mail : okamoto@cap.mac.titech.ac.jp

さかつめたかひろ・つばきしゅんたろう・わだゆうじ・おかもとまさき

(阪大院工^A・京大触媒電池^B・さがけ^C)○井坂祐輔^A・河瀬侑大^A・桑原泰隆^{A,B}・森浩亮^{A,B,C}・山下弘巳^{A,B,*}

1. 緒言

環境問題の解決手段として、太陽光エネルギーを利用して燃料を合成する人工光合成が注目されている。燃料の中でも過酸化水素(H₂O₂)は常温常圧で液体であるため高エネルギー密度で扱いやすく、1 室型燃料電池にも用いられるため注目を集めている。近年我々は Ti₈O₈(OH)₄ で表されるクラスター間を 2-アミノテレフタル酸で架橋した構造を持つ金属有機構造体 MIL-125-NH₂ が可視光駆動光触媒として H₂O₂ の生成に応用できる事を見出した。¹ 一方で当該触媒系においては生成物が全てアセトニトリル相に溶解するため、反応後に生成物を分離する工程が必要であった。本研究では、ベンジルアルコール/水(BA/水)の 2 相系を反応に用いて生成物であるベンズアルデヒドと H₂O₂ が自発的に分離される触媒系を作成し、その触媒活性について検討した。また、MIL-125-NH₂ を疎水化することによってその触媒活性が大幅に向上することを見出したので報告する。

2. 実験

MIL-125-NH₂ は既報に従って合成した。また、この MOF のリンカーをアルキル化した MIL-125-Rn(n=4, 7)は既報を応用して合成した(Fig. 1a)。² 同定は XRD 及び UV-Vis スペクトル測定により行った。反応は短波長カットフィルター(λ>420 nm)を備えたキセノンランプを光源として用いて行った。過酸化水素の定量はオキソ[5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)ポルフィリナト]チタン(IV)を用いた吸光度測定により行った。

3. 結果と考察

MIL-125-Rn の疎水性について検討するため水の吸着試験を行った(Fig. 1b)。その結果、MIL-125-Rn 中には MIL-125-NH₂ に存在した水の吸着点の一部残存した一方で水の吸着許容量は大幅に減少し、MIL-125-Rn は MIL-125-NH₂ に比べ疎水化されている事が確認された。これは TG-DTA の結果より計算された MIL-125-Rn 中リンカーの被アルキル化率(n=4 で 61%、n=7 で 59%)とも整合性のある結果である。

MIL-125-NH₂ 及び MIL-125-Rn を BA/水の 2 相系に分散させた所、MIL-125-NH₂ は水相に、MIL-125-Rn は BA 相に選択的に分散した。この 2 相系に可視光照射(λ>420 nm)を行った所、いずれの触媒を用いた場合にも水相に H₂O₂、BA 相に BA の酸化生成物であるベンズアルデヒドの生成が確認され、BA 相及び水相に H₂O₂ 及びベンズアルデヒドは全く観測されなかった(Fig. 2a)。従って本反応においては当初の期待通り生成物が自発的に分離されることがわかった。また H₂O₂ の生成量は MIL-125-R7 を用いた場合に大幅に向上した。これは生成した H₂O₂ が水相に移動

し、BA 相の MOF と分離される事で H₂O₂ の分解が抑制されたためであると考えられる。

MIL-125-NH₂ による H₂O₂ 生成は O₂^{•-}を中間体として進行する。¹ 低 pH 条件では O₂^{•-}が H⁺に安定化され、効率的に H₂O₂ が生成される。そこで水相の pH 条件を検討すると、低 pH で高効率に H₂O₂ が生成されることがわかった(Fig. 2b)。一方で MIL-125-NH₂ を pH = 2.0 の水に分散させると瞬時に脱色した。これは MOF 中の 2-アミノテレフタル酸アニオンがプロトン化されて脱メタル化したためであると考えられる。以上のように、疎水 MOF を 2 相系で利用することで高効率に触媒反応を進行させると共に MIL-125-NH₂ の低 pH 条件での脆弱性も克服する事ができた。

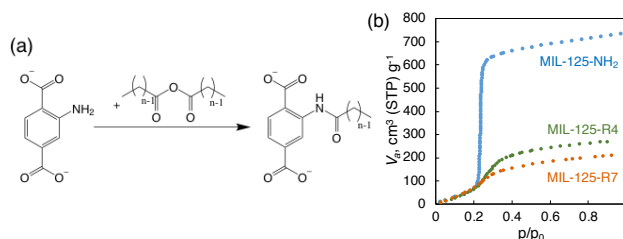


Figure 1. (a) Alkylation of the linkers in MIL-125-NH₂ to form MIL-125-Rn (n = 4, 7). (b) Water adsorption isotherms of MIL-125-NH₂ (blue), MIL-125-R4 (orange) and MIL-125-R7 (grey).

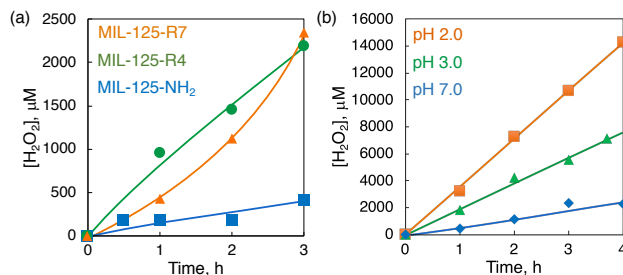


Figure 2. (a) Time courses of H₂O₂ production under visible light irradiation of MIL-125-NH₂ (blue square), MIL-125-R4 (green circle) and MIL-125-R7 (orange triangle). (b) Time courses of H₂O₂ production under visible light irradiation under different pH [7.0 (blue diamond), 3.0 (green triangle) and 2.0 (orange square)] catalyzed by MIL-125-R7.

参考文献

- (1) Y. Isaka, Y. Kondo, Y. Kawase, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 9270.
- (2) J. G. Nguyen, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 44560.

*山下弘巳 Tel&Fax: 06-6879-7460

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

いさかゆうすけ・かわせゆうだい・くわはらやすたか・もりこうすけ・やましたひろみ

1. 緒言

$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiW)や $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPW)に代表される Keggin 型構造のヘテロポリ酸は強酸性を示し、均一及び不均一系のどちらにおいても優れた酸触媒特性を示す¹⁾。しかしながら、これらの比表面積はおよそ $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と極めて小さいため、固体酸触媒として用いる際には高比表面積担体への担持が不可欠である。実際に、担持ヘテロポリ酸は実触媒として用いられているが、その構造と触媒特性についてはまだ不明瞭な点が多い。そこで本研究では、ヘテロポリ酸を様々な担体に担持し、担体がヘテロポリ酸の酸性質に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

担体には既報²⁾により合成した SBA-15 (500 °C 焼成)、 SiO_2 (AEROSIL200)、 Al_2O_3 (JRC-ALO-9)を用いた。各担体に HSiW を含浸法で担持し、空気雰囲気下で 423 K、4 h 焼成した。各試料の酸性質を評価するため、赤外分光法(IR)を用いてピリジン吸着を測定した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に担持した HSiW 量とピリジン吸着により算出した酸量との関係を示す³⁾。図中の点線は、担持された HSiW の全ての H^+ が Brønsted 酸として機能した場合の理論値を示している。Fig. 1 より、HSiW/ Al_2O_3 の Brønsted 酸点は理論値のおよそ 1/3 程度しか発現しないことが分かった。また、HSiW 担持後に新たな Lewis 酸点の生成が見られたことから、 Al_2O_3 に担持された HSiW の一部は Keggin 型構造が壊れていると考えられる。

一方、HSiW/SBA-15 や HSiW/ SiO_2 では理論値よりもわずかに少量の Brønsted 酸点が発現することが分かった。シリカに担持されたヘテロポリ酸はシラノールと相互作用することが報告されており⁴⁾、理論値を下回る原因の 1 つであると考えられる。そこで、担体

のシラノール量と Brønsted 酸量の関係を調べるために、SBA-15 の焼成温度を変えることでシラノール量の異なる試料を調製した。IR スペクトルから算出したシラノールに由来するピーク面積と比表面積から、SBA-15 の焼成温度を高くするとシラノール密度が低下することを確認した。これらを担体として 9 wt% の HSiW を担持した試料のピリジン吸着測定を行い、Brønsted 酸量を算出した結果を Fig. 2 に示す。図中の点線は理論値を示す。Fig. 2 より、SBA-15 の焼成温度が高くシラノール密度が低いほど、発現する Brønsted 酸量が大きくなることが分かった。このことから、SBA-15 に担持された HSiW はシラノールとの相互作用により Brønsted 酸点の一部が失われることが確認された。

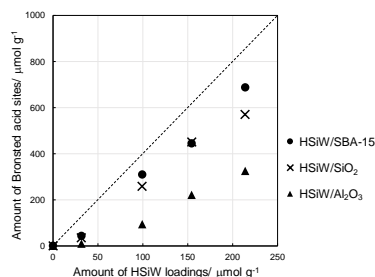


Fig. 1 Amount of Brønsted acid sites versus HSiW loadings.

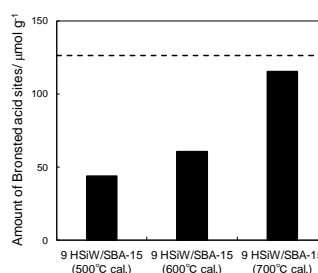


Fig. 2 Amount of Brønsted acid sites versus calcination temperature of SBA-15.

- 1) I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, **98**, 171 (1998).
- 2) D. Zhao, et al., G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).
- 3) C. A. Emeis, *J. Catal.*, **141**, 347 (1993).
- 4) E. Grinval, et al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19024 (2010).

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

こじまきりあ・おおすがりょうた・よこいとしゆき・のむらじゅんこ

複合型ゼオライト系触媒の特性と ナフサ接触分解プロセスへの適用

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

1. 緒言

基礎化学原料であるプロピレンは堅調なペースで需要が伸びているが、従来のナフサ熱分解法はプロピレンの選択性が低いうえ、エネルギー多消費型の技術であることから、効率良い代替プロピレン製造法が望まれている。当社では新しい On-purpose プロピレン製造法の確立を目指し、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^{1,2)}。独自に開発した複合型ゼオライト系触媒は、高プロピレン選択性と優れた耐コーク性有しており、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、複合型触媒の優れた工学的特性を紹介する。

2. 実験方法

ゼオライト触媒の調製と接触分解反応試験

Fe-Ga-Al-MFI ゼオライト(Si/T=124.6, Fe/T=0.3, Ga/T=0.2, Al/T=0.5 [mol/mol], T=Fe+Ga+Al)は水熱法により合成した^{1,2)}。機械的強度の向上と反応中の圧力損失を低減するため、Fe-Ga-Al-MFI と SiO₂バインダー(AEROSIL200)を混合後、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/バインダー比 60 wt%/40 wt%)、反応試験用の試料とした。併せて、キャラクタリゼーションも行った。

上記の Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂複合触媒を用いて、固定床流通式装置により *n*-C₆H₁₄およびモデルナフサ(*n*-C₅(32 wt%) + *n*-C₆(33 wt%) + *n*-C₇(35 wt%))を原料とする接触分解反応を行った(615°C, 0.15 MPa, LHSV 6.0 h⁻¹)。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評価した。また、Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂複合触媒の安定性を評価するために、モデルナフサ原料を用いて、長時間の反応試験を

行った(615°C, 0.15 MPa, LHSV 6.0 h⁻¹)。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は複合型ゼオライト触媒 Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂による *n*-C₆およびモデルナフサ分解反応の生成物の総合収率ならびにプロセス全体の総合エネルギー効率を従来のナフサ熱分解法と対比して示している。Fe と Ga を所定の割合で含む Fe-Ga-Al-MFI は適度な酸強度を持ち、ナフサ等の軽質炭化水素の分解反応において、芳香族生成を抑制しオレフィン選択性が向上する^{1,2)}。本検討では、高温・高圧下での使用において最適化された触媒の性能評価をしたところ、熱分解法と比べてプロピレン選択性は 2 倍程度まで向上した。また、接触分解法では反応温度が約 200°C 低く、スチームも不要であることから反応器での省エネ効果が高く、全体のエネルギー効率も熱分解法に比べて大きく改善された(約 73%→約 85%)。

モデルナフサ原料による長時間反応では、分解活性は 350 時間以上安定して持続した(Fig. 2)。SiO₂バインダーを用いて複合化した触媒はゼオライト自身の酸性質が維持され²⁾、高温度での適用においても優れた耐コーク性を持つことが確認された。以上の検討結果から、Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂複合体を用いるナフサ接触分解法は、実用的な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., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2016**, 233, 132.

[2] 程島 真哉, *ゼオライト*, **2019**, 36(1), 印刷中.

*程島 真哉, E-mail: hodoshima.shinya@chiyodacorp.com

ほどしま しんや, もとみや あづさ, かない りゅういち, やぎ ひろし, やぎ ふゆき

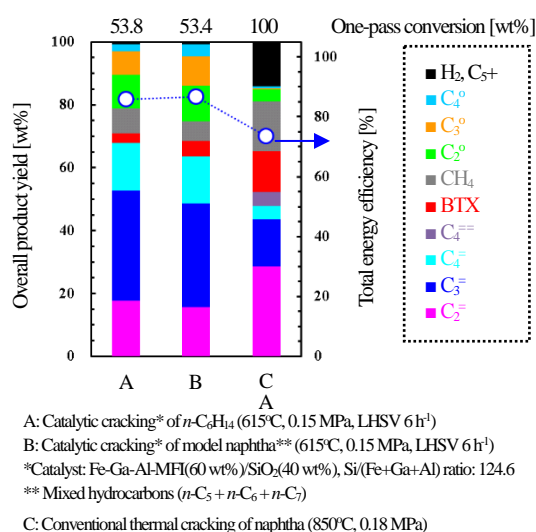


Fig. 1 Comparison of productivity and total energy efficiency between catalytic cracking and thermal cracking

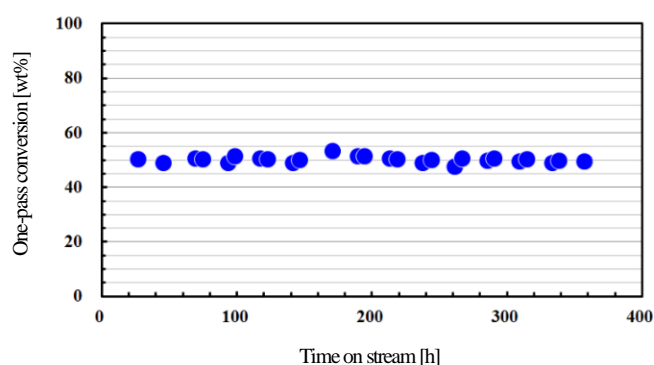


Fig. 2 Time courses of catalytic activity for model-naphtha cracking over Fe-Ga-Al-MFI/SiO₂ composite

(東工大物質理工) ○小林昂仁・藤墳大裕・多湖輝興*

1. 緒言

メタンと CO_2 から合成ガスを生成するメタンドライリフォーミング(以下 DRM)は、温室効果ガスである上記ガスの化学転換として有効である。この反応系では触媒活性と経済性の観点から Ni 触媒が最も盛んに研究されているが¹⁾、激しいコーク生成による活性低下および反応器の閉塞が課題となり、プロセスの実用化には至っていない。一方、我々は Pt 超微粒子をゼオライト結晶に内包した Pt@Silicalite-1 の開発に成功している²⁾。同触媒では、ゼオライトによる包接構造によって金属超微粒子の耐シンタリング耐性向上とコーク生成の抑制が期待される。本研究ではこの手法を応用し、優れた熱安定性とコーク抑制を可能とする DRM 用 Ni@Silicalite-1 触媒の開発を行った。

2. 実験

【触媒調製】既報の手法³⁾で合成した Ni@SiO₂ をゼオライト母液に加え水熱合成処理する手法(two-step 法, 2s)と、ゼオライト母液に硝酸 Ni 水溶液を直接加水熱合成処理する手法(one-step 法, 1s)で Ni@Silicalite-1 を合成した。また、比較として Silicalite-1 に Ni を含浸担持した Ni/Silicalite-1 を調製した。全ての触媒について Ni 担持量は 1 wt% とした。

【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 600, 850 °C とし、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}/\text{He} = 20/20/40/10 \text{ mL min}^{-1}$ となるように原料ガスを供給し(20000, 108000 $\text{mL h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$)、生成物は GC-TCD を用いてオンライン分析した。使用する触媒は前処理として、850 °C, 1 h の水素還元を行った。

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、窒素吸脱着測定から十分発達したマイクロ孔が確認された。850 °C 水素還元後の触媒の TEM 画像(Fig. 1)より、Ni@Silicalite-1 では 2–6 nm の Ni 超微粒子が高分散に存在していることがわかった。一方、含浸法で調製した Ni/Silicalite-1 では 2–30 nm 程の Ni 粒子が確認され、焼成および水素還元中に Ni 粒子がゼオライト外表面に凝集したと考えられる。

次に、触媒のコーク耐性を比較するため 600 °C で DRM 試験を行った。Ni@Silicalite-1_2s は安定した活性を示し、出口組成は 600 °C における平衡組成に近い値となった(Fig. 2(a))。また、TG-DTA から推算されたコーク量は 1 wt% を下回った。一方で、Ni/Silicalite-1 ではコーキングが激しく進行しており、2.5 h の反応で 53 wt% ものコークが生成した(Fig. 2(b))。CO₂ 転化

率および CO 収率が低いことから、活性化されたメタンの炭素原子が CO₂ でガス化されず、コークとして蓄積したと考えられる(Table 1)。以上のことから、Ni@Silicalite-1 が従来の含浸触媒に比べ優れたコーク抑制効果を示すことがわかった。続いて、触媒の熱安定性を評価するために 850 °C で DRM 試験を行った。Ni@Silicalite-1_2s は Ni/Silicalite-1 より僅かに活性が高く、5 h にわたって高い転化率を示した。また、窒素吸脱着測定から Ni@Silicalite-1_2s は反応後も高い多孔性を保持していることがわかった($S_{\text{BET}} = 473 \rightarrow 433 \text{ m}^2/\text{g}$)。Ni@SiO₂ の合成を経由しない one-step 法で合成した Ni@Silicalite-1_1s についても、Ni@Silicalite-1_2s と同様に優れたコーク抑制効果と熱安定性を示した。発表ではその詳細な結果も述べる。

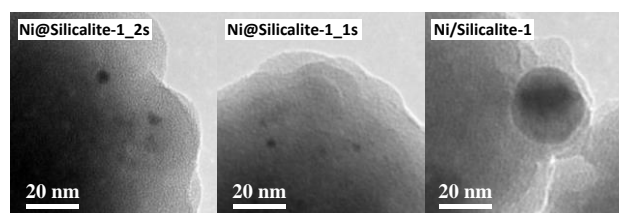


Fig. 1 850 °C 水素還元後の触媒の TEM 画像

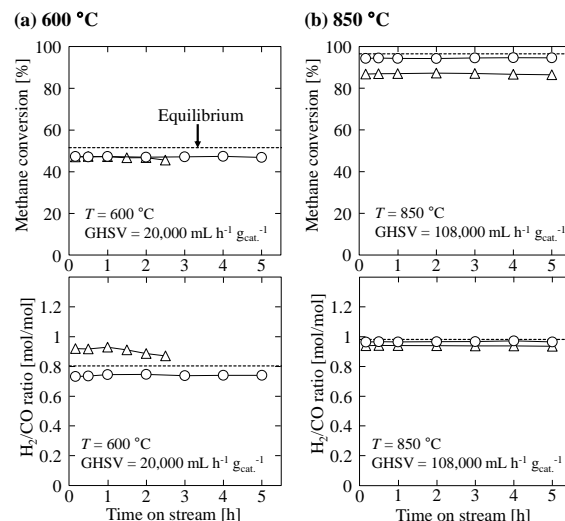
Fig. 2 (a) 600, (b) 850 °C DRM における CH₄ 転化率と H₂/CO 比。(○; Ni@Silicalite-1_2s, △; Ni/Silicalite-1)

Table 1 600 °C DRM の初期活性 (10 min) とコーク生成量

	Conversions [%]		Yields [%]		Coke content [wt%]
	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	
Ni@Silicalite-1_2s	47	59	37	51	0.7 (2.5 h)
Ni/Silicalite-1	47	52	37	40	53 (5 h)

1) B. Adbullah, et al., J. Clean. Prod., **162**, 170–185 (2017)

2) T. Kobayashi et al., Chem. Eng. J. (in press)

3) S. Takenaka, et al., J. Catal., **245**, 392–400 (2007)

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

Kobayashi Takahito, Fujitsuka Hiroyasu, Tago Teruoki

(北九大) ○今井裕之*・梅宮陽子・加藤政也・寺坂一沙

1. 緒言

様々な化学品原料として高い需要が見込まれるプロピレンやブテン類などの低級オレフィン¹⁾は、主にナフサの熱分解とそれに続く分離精製により生産されている。しかし、近年の天然ガス中のエタンからのエチレン製造の普及に伴い、ナフサの精製量に減少が見られ、ナフサの熱分解での連産品として生産されるC4オレフィン類は製造減少が懸念される。

C4オレフィン類の中でもブタジエンの製造については、ナフサの熱分解以外では、*n*-ブタンの脱水素が挙げられる。我々はこれまでに、金属含有ゼオライトを用いて、*n*-ブタンの脱水素反応を通してブタジエンを直接生成できることを報告している^{1),2)}。

本研究では、金属含有ゼオライトが示す脱水素反応における触媒機能を評価するため、*n*-ブタンからブタジエン生成に応用し、触媒の物性と触媒性能との相関関係を検討した。

2. 実験

金属含有 MFI 型ゼオライトは、金属源として金属塩を用い、有機構造規定剤にテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを用いて、175 °Cでの水熱合成、550 °Cでの焼成を通じて合成した。また、ゼオライト担持触媒は、金属塩の水溶液を用いて含浸法によりゼオライトへ金属を担持することで調製した。

触媒活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて行った。空気流通中にて 600 °C、1 時間前処理を行い、その後、所定の反応温度に調整し、*n*-ブタン/He の混合ガスを触媒層に導入して反応を行った。反応生成物はオンラインの FID-GC により分析した。

3. 結果と考察

各種金属含有 MFI 型ゼオライトの *n*-ブタンの脱水素反応における触媒性能を検討したところ、特に、Zn, Fe, Ni を含有したゼオライトが高い触媒活性を示した。生成物はほぼ C4 炭化水素であり、中でも高いブタジエン選択率を示した。Na⁺を共存させて合成した Zn 含有 MFI は脱水素活性をほとんど示さなかった。イオン交換により Na⁺を除去することで活性が発現したことから、アルカリ金属カチオンは活性サイトを覆っていることが推測される。また、イオン交換法で Zn²⁺を付与した ZSM-5 は高い触媒活性およびブタジエン収率を示したが、分解生成物と考えられるエチレンやプロピレン、さらに BTX の芳香族化合物も同時に高い収率での生成が見られた。一方、silicalite-1 に Zn を含浸担持した場合も触媒活性を示

さなかった。

Zn 含有 MFI に着目して、物性評価を行った。ピリジン吸着後の IR 測定から、Zn 含有 MFI はルイス酸のみを持つことが示された。NH₃-TPD 測定でのピーク面積とブタジエン収率は比例したことから、脱水素反応へのルイス酸点の関与が示唆される。また、CO₂-TPD 測定では、100 °C 付近にピークが現れ、さらに、500 °C 以上の高温域に新たにピークが観測された。Zn 含浸担持ゼオライトなど、脱水素活性を示さない触媒では高温域のピークが観測されなかった。100 °C 付近のピークまたは 500 °C 以上のピークから求めた塩基量に対するブタジエン収率の関係を図 1 に示す。500 °C 以上のピークとブタジエン収率には明瞭な関係が見られたことから、Zn 含有 MFI の強塩基性も脱水素反応に大きく寄与することが推測される。

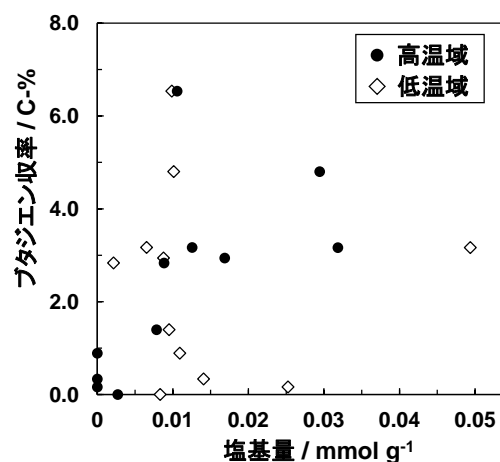


図 1 塩基量とブタジエン収率の関係

謝辞 本研究は、経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として、また、(公社)石油学会「研究助成金」の援助を受けて行われた。また、本研究結果の一部は、物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究により得られた。

参考文献

- 1) H. Imai et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **61**, 311 (2018).
- 2) 今井裕之, 梅宮陽子, 加藤政也, 第 48 回石油・石油化学討論会, 2018, 2F23.

*今井裕之, e-mail: h-imai@kitakyu-u.ac.jp

いまいひろゆき・うめみやようこ・かとうまさや・てらさかかずさ

(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

近年、脱石油の動きやシェール資源革命に伴い、プロピレン、ブテン類などの軽質オレフィンの生産方法が多様化しつつあり、パラフィンからオレフィンを生成するアルカンの脱水素が注目されている。Pt を活性成分としたアルカンの脱水素では、脱水素以外にクラッキングと炭素質の析出等の副反応が凝集した Pt 粒子上で併発し、生成物収率と触媒寿命の低下を招く¹⁾。そのため、合金化などで Pt のアンサンブルを小さくする、高分散化するなどによって触媒性能が向上することが報告されている²⁾。当研究室ではこれまでに*BEA に Pt と Fe を共に担持することで、Pt が高分散に担持され、*n*-ヘプタンの骨格異性化に対して優れた選択性を示すことを見出した²⁾。この高分散化に担持された Pt 種がアルカン脱水素に対しても高い触媒性能を発揮することに期待し、Pt-Fe-ゼオライト系の応用を試みた。

2. 実験

触媒担体には Na 型の*BEA(20), MOR(9.3), EMT(3.75), LTL(3.15), FAU(2.75)ゼオライトを用いた。括弧内の数値は Si/Al 比を示す。前駆体に $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 を用いて液相イオン交換法により Pt, Fe を担持した。両元素は Pt 担持量 0.4 wt%, Fe 担持量 2.0 wt% となるように添加し、実際の担持量は ICP-AES を利用した化学分析法より求めた。また、蒸発乾固法により $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{PtFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。Pt 担持量 0.4 wt%, Fe 担持量 1.0 wt%, Sn 担持量 0.8 wt% となるように各前駆体を担体の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に担持した。調製後、各触媒は乾燥空気流通下で 773 K にて焼成を行った。アルカンの脱水素活性は固定床常圧流通式反応器を用いて評価した。反応前に乾燥空気流通下で 773 K まで升温し、水素還元を 30 分間行った後、773 K で反応を開始した。アルゴン/プロパン (or *n*-ブタン) = 42/2 mL min⁻¹ (298 K) の混合ガス, 50 mg の触媒を用いた。反応後のガスに内部標準物質としてメタンを混合し、GC-TCD, GC-FID を用いて生成物を分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1a に 5 種類の Pt/ゼオライト, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のプロパン脱水素の活性試験結果を示す。担体の種類に関わらず、Pt だけでは反応初期にのみプロピレンが得

られたが、その後、触媒活性は急速に低下した。一方で、Fe のみを担持した触媒ではプロピレンは生成しなかった。Fig. 1b に示したように、PtFe/ゼオライトは Pt/ゼオライトよりも高いプロピレン収率を示した。とりわけ、PtFe/FAU と PtFe/*BEA は触媒活性の低下も緩やかであり、高い触媒活性と耐久性を併せ持っていた。また、PtFe/ゼオライトは $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{PtFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも高い触媒活性を示しており、Pt と Fe の組み合わせによる優れた触媒特性はゼオライト上でしか起こらないと考えられる。また、プロパン脱水素と同様に PtFe/ゼオライトは *n*-ブタン脱水素に対しても Pt/ゼオライトよりも優れた触媒活性を示し、Pt-Fe-ゼオライト系はアルカン脱水素触媒として有望であると考えられる。

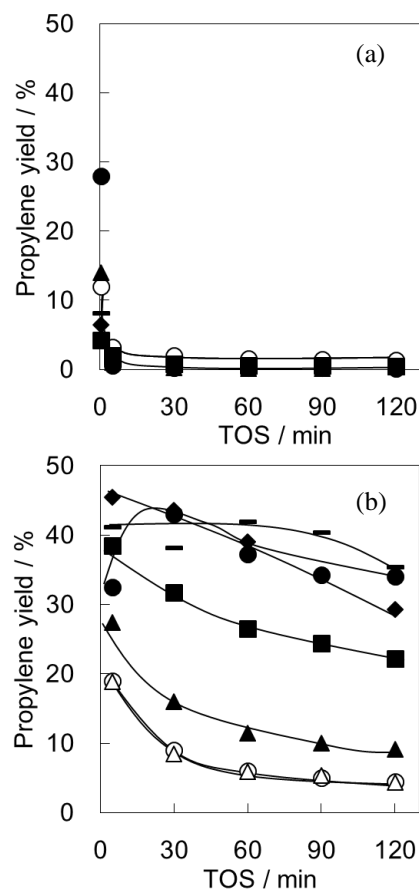


Fig. 1 Propylene yields in PDH over (a) Pt/Catalysts and (b) PtFe/Catalysts and $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Symbols: ●, *BEA; ▲, MOR; ◆, EMT; ■, LTL; ○, FAU; ◇, Al_2O_3 ; △, $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

次に各触媒の物性評価を行い、高い脱水素活性の要因を検討した。XRD 測定による Pt(111)面の回折ピークの有無から、各触媒の Pt の分散性を評価した。773 K での焼成後の Pt/*BEA と PtFe/*BEA の XRD 測定結果を Fig. 2 に示す。Pt/*BEA では Pt(111)面に帰属される回折線が $2\theta = 39.8^\circ$ 付近に現れ、シェラーの式から 30.2 nm と算出でき、Pt が凝集して担持されていると考えられる。一方、PtFe/*BEA では Pt(111)面に帰属される回折線が得られず、Pt が高分散に存在していることが示唆された。

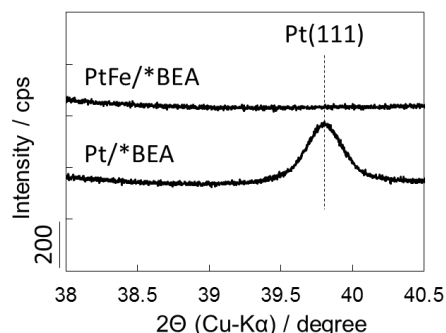


Fig. 2 XRD patterns of Pt/*BEA and PtFe/*BEA.

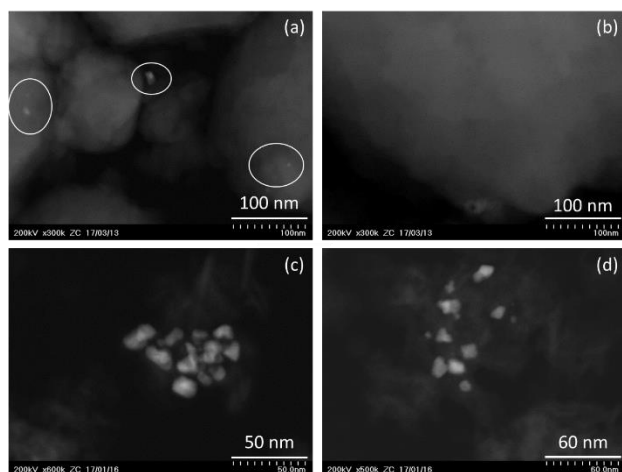


Fig. 3 Typical STEM images of (a) Pt/*BEA, (b) PtFe/*BEA, (c) Pt/Al₂O₃, and (d) PtFe/Al₂O₃.

Pt の分散性を確認するために、STEM を用いて各触媒を観察した結果を Fig. 3 に示す。Pt/*BEA では 15-45 nm 程度の Pt 粒子が観察でき、Pt が凝集して存在していた (Fig. 3a)。PtFe/*BEA では Pt や Fe の凝集体は観察できず、Pt と Fe は高分散に存在していることが示唆された (Fig. 3b)。この結果は*BEA のみならず、他の 4 種類のゼオライトでも同様であった。焼成前の Pt/ゼオライトでは Pt(111)面の回折線が得られなかったことから、Fe の共担持により高温下での Pt の凝集を抑制していると考えられる。一方、Figs. 3c と 3d に示したように、PtFe/Al₂O₃ の STEM の観測結果では、Fe が共存しているに関わらず、Pt/Al₂O₃ と同様に Pt は凝集して存在していた。このことから

Pt の高分散化はゼオライトに Pt と Fe と共に交換することで初めて起こり、PtFe/ゼオライトの高い脱水素活性は高分散な Pt 種に由来していると考えられる。

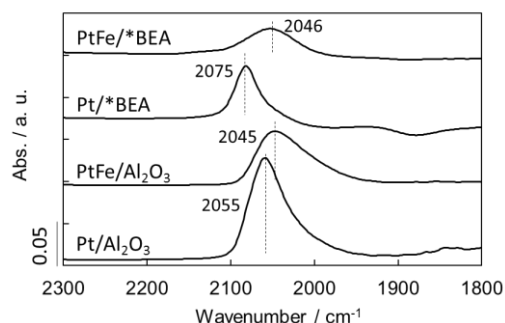


Fig. 4 FT-IR spectra of Pt/Al₂O₃, PtFe/Al₂O₃, Pt/*BEA, and PtFe/*BEA at 323 K after CO adsorption.

しかし、Pt が凝集している PtFe/Al₂O₃ でも Pt/Al₂O₃ と比較して触媒活性が向上していることから、Fe による別の効果があると考察した。触媒活性試験と同様、773 K で水素還元後、323 K で Pt に CO を吸着させ、FT-IR を用いて Pt-CO バンドの測定を行った。Fig. 4 に CO 吸着後の FT-IR スペクトルを示す。Pt/Al₂O₃ では 2055 cm⁻¹ に Pt 上に吸着した CO の吸収バンドが得られるに対し、PtFe/Al₂O₃ では 2045 cm⁻¹ に得られ、低波数側にシフトしていることから Fe 添加により Pt の電子密度が増加していることが示唆された。Pt-Fe 合金の形成により Pt の電子密度が増加し、C-H 結合の乖離が強まり、イソブタンの脱水素活性が向上することが報告されている³⁾。PtFe/Al₂O₃ の脱水素活性の向上も共担持された Fe による合金化に起因していると考えられる。興味深いことに、Pt と Fe の共担持による Pt-CO バンドの低波数側へのシフトは PtFe/ゼオライトでも同様に見られ、ゼオライト上でも Pt-Fe 間の合金化が示唆された。

ゼオライト上に共担持された Pt と Fe はプロパン、*n*-ブタン脱水素に対して高い触媒活性と耐久性を有していることが明らかとなった。これは Fe との共担持によって焼成過程での Pt の凝集が抑制され、Pt が高分散に存在でき、また水素還元下で Fe との合金化によって電子密度が増加したためだと考えられる。

Reference

- 1) O.A. Baris *et al.*, *J. Catal.*, **158**, 1 (1996).
- 2) R. Ushiki *et al.*, *Chem. Lett.* 2018, **47**, 1428 (2018).
- 3) S. Kobayashi *et al.*, *Appl. Catal. A*, **417-418**, 306 (2012).

松方 正彦 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

1. 緒言

ZSM-5 ゼオライトは **MFI** 構造 (単位格子の組成: $H_n(Si_{96-n}Al_nO_{192})$) を有し, その骨格構造には結晶学的に非等価な四面体サイト (T サイト) が存在する。Orthorhombic (*Pnma*, #62) の場合には 12 種類, monoclinic (*P12₁/n1*, #14) では 24 種類の T サイトがあり, それぞれの T サイトに位置する Al は, 異なる酸強度を示す可能性があるため, ゼオライト骨格内の Al の分布を制御する研究がなされている¹⁾。我々は有機の構造規定剤 (organic structure-directing agent, OSDA) を用いずに水熱合成した ZSM-5 に水熱条件下での硝酸処理を施すと, 粒子外表面の骨格内 Al を選択的に除去できることを見出している²⁾。本研究では, ZSM-5 の固体酸触媒特性の制御を目的とし, 高温での TiCl₄ 蒸気処理による骨格内 Al の分布の制御を実施した。この分布の解析には ²⁷Al MAS NMR 測定を適用し, 計算科学の支援によって **MFI** 骨格 (orthorhombic) 中の ²⁷Al 核の化学シフトを推定し, T サイトの帰属を行った。

2. 実験

OSDA-free 条件で合成した H⁺-ZSM-5 (Si/Al = 16.9) を母体 (parent) とした。Parent ZSM-5 を石英管に充填し, TiCl₄ を含んだ Ar ガスを 600°C で 60 分間流通させ, ZSM-5_TiCl₄ を得た。調製した試料の ²⁷Al DE MAS NMR 測定は AVANCE III (Bruker, 600 MHz (¹H)) を用いて, MAS 速度 13 kHz, 接触時間 0.5 s, 積算回数 1024 回の条件で行った。計算科学による ²⁷Al のケミカルシフトの検討では, 構造最適化計算には CASTEP, GIPAW 法に基づく化学シフト計算には NMR-CASTEP を用いた。汎関数には GGA(PBE), 擬ポテンシャルは OTFG ultrasoft を使用した。

Ethylene-to-propylene (ETP) 反応は常圧固定床流通式反応装置で行った。石英管にゼオライト触媒を充填し, 空気流通下 550°C で 1 時間の前処理を行った。この際, 各触媒で NH₃-TPD から見積もった酸量が同等となるように触媒量を調整した。キャリアガスとして He (27.5 cm³ min⁻¹) を用い, ethylene (5 kPa) を触媒層に供給した。反応温度は 400°C に設定し, 生成物を GC (FID) で分析した。

3. 結果・考察

XRD 測定より, TiCl₄ 処理後の試料は **MFI** 骨格を保持していることを確認した。また ZSM-5_TiCl₄ の DR UV-vis スペクトルでは, 四配位 Ti に由来する 210 nm 付近のピークが明瞭に観測されたため, **MFI** 骨格に Ti が導入されたことが示唆された。調製した ZSM-5 のバルク組成は Si/Al = 17.4, Si/Ti = 59.2 であった。なお, TiCl₄ 処理温度 200~400°C では, **MFI** 骨格中に四配位 Ti として導入さ

れず, 粒子外表面に titanate oligomer として析出した³⁾。

次に ²⁷Al MAS NMR スペクトルを比較したところ, Parent ZSM-5 では 55 ppm 付近にピークトップが現れたのに対し, ZSM-5_TiCl₄ では 51 ppm 付近にピークトップが見られた。このことから, ZSM-5 の骨格内 Al の一部が TiCl₄ 処理によって同型置換した可能性が示唆された。計算科学による推定では, **MFI** (orthorhombic) の T4 サイトにある Al が最も磁場側のケミカルシフトを与えることがわかった。この T4 サイトは 12 種類の T サイトのうち唯一, 10 員環ストレートチャンネルに面していない。すなわち, TiCl₄ 分子のアクセスが最も困難な T サイトの Al が選択的に残ったものと考えられる。

修飾した ZSM-5 を固体酸触媒とする ETP 反応の結果を Fig. 1 に示す。Parent ZSM-5 では反応開始から高い転化率 (85%) を示し, 失活もほとんど起こらなかった。一方, ZSM-5_TiCl₄ では, 同一の酸量となるように触媒量を多く仕込んだにも関わらず, 転化率 65% と低く, わずかに活性の低下も見られた。このことから, TiCl₄ 処理によって ZSM-5 の高い酸強度を示す骨格内 Al が優先的に Ti との同型置換が起こりうる可能性が示唆された。

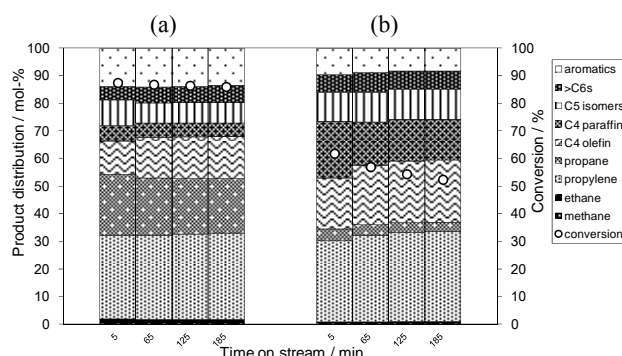


Figure 1 Ethylene conversion and product distribution in ETP reaction at 400°C catalyzed by (a) parent ZSM-5, and (b) ZSM-5_TiCl₄.

4. 謝辞

固体 NMR のデータ解析では木村英昭博士 (Bruker) に, 計算科学の検討では Dr. A. Chatterjee (BIOVIA) にご支援いただいた。研究実施にあたり, 西裕子博士 (横国大) の協力を得た。

5. 文献

- 1) T. Yokoi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 15303 (2015)
- 2) S. Inagaki *et al.*, *ACS Catal.*, **3**, 74 (2013)
- 3) 山田愛実ら, 第 33 回ゼオライト研究発表会講演予稿集 B30, p.75 (2017)

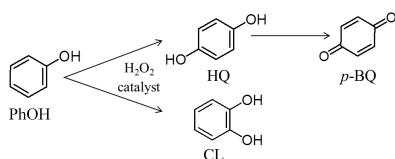
*稲垣怜史 inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp; いながきさとし・やまだなるみ・たなかたつき・くぼたよしひろ

(横国大理工) ○武山芽生・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

規則性多孔体であるゼオライトの骨格の一部を Ti で置換したチタノシリケートは、過酸化水素 (H_2O_2) を酸化剤とした反応に優れた触媒である^{1,2)}。MSE 型骨格構造を有する Al-MCM-68 から Al を脱離させ、 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 (PhOH) の酸化反応 (Scheme 1) において優れた活性とパラ選択性を示す³⁾。また、EtOH, MeOH 等を共溶媒として反応系に添加することで活性およびパラ選択性が向上する⁴⁾。直接合成された Ti-beta (*BEA) は、共溶媒を添加しない条件ではほとんど触媒活性を示さないことが示されていた³⁾。Al と Ti を同形置換して得られる [Ti]-beta については未実施であったが、最近検討を進めている^{5,6)}。

本研究では、調製した種々の Ti-beta を触媒として種々の共溶媒の存在下で PhOH の酸化反応を行い、その溶媒添加効果について検討した。



Scheme 1

2. 実験

既報を参考にして Ti-beta_TBMP⁷⁾, Ti-beta_HF⁸⁾, Al-beta_TEA⁹⁾ を水熱合成した。Al-beta_TEA に対しては硝酸処理を施して脱 Al した。Al-beta OSDAF¹⁰⁾ に対しては骨格安定化のために分圧 10 kPa の水蒸気を含んだ Ar ガスを流通させながらスチーミング処理 (ST) を 500°C で 24 h 行うことで、Al-beta OSDAF_ST を得た後、硝酸処理を施して脱 Al した。それらの脱 Al 体の試料に、600°C で TiCl_4/Ar 混合ガスを流通させ、Ti 導入体 [Ti]-beta_TEA, [Ti]-beta OSDAF を得た。

反応は、触媒 20 mg, PhOH 21.25 mmol, 共溶媒 (H_2O , MeOH, EtOH, *i*-PrOH, MeCN) 2.0 g, 30wt% 過酸化水素水 4.25 mmol- H_2O_2 をこの順に耐圧管中で混合し、70°C で 60 min 加熱攪拌して行った。生成物は、反応液にア

セチル化処理を施した後、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。

3. 結果と考察

調製したすべての Ti-beta 触媒は *BEA 骨格を有していることを XRD パターンより確認した。また、UV-vis スペクトルより、ゼオライト骨格内に Ti 種が十分取り込まれていることを確認した⁵⁾。

ポスト処理によって調製した [Ti]-beta OSDAF および [Ti]-beta_TEA を触媒とした場合、Ti-beta_TBMP よりも高い活性が発現した⁶⁾。また、オルト体である CL が多く得られ、パラ選択率は低いという傾向が見られた。これは、Ti 活性点近傍の SiOH 基とフェノール水酸基が相互作用し、そのオルト位 π 電子が Ti-OOH の電子不足酸素を求核攻撃しやすい位置を占めるためと推測した⁶⁾。次に、[Ti]-beta OSDAF を用いて、種々の共溶媒を添加して反応を行ったところ、加えた溶媒によってそれぞれ異なる活性および選択性を示した (Table 1)。EtOH, *i*-PrOH を添加した場合には、パラ選択率が 60% 程度まで向上した。その理由として、ミクロ孔内の SiOH 基と EtOH, *i*-PrOH が優先的に相互作用してミクロ孔を狭めることで立体規制が強まること、また Ti 活性点近傍の SiOH 基とフェノール水酸基の相互作用を阻害することでオルト体の生成を抑制することが考えられる。

- 1) B. Notari, *Adv. Catal.*, **41**, 253 (1996).
- 2) P. Wu *et al.*, *Catal. Surv. Asia*, **8**, 137 (2004).
- 3) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Commun.*, 6224 (2008).
- 4) S. Inagaki *et al.*, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016).
- 5) 武山ら, 第 120 回触媒討論会 A, 1E20 (2017).
- 6) 武山ら, 第 122 回触媒討論会 A, 3C08 (2018).
- 7) J.R. Saxton, *US Patent*, 5453511 (1995).
- 8) Y. Goa *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 4242 (2004).
- 9) R. Nakao *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **273**, 63 (2004).
- 10) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Mater.* **26** (2), 1250 (2014).

*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp
たけやま めい, いながき さとし, くぼた よしひろ

Table 1 Effect of cosolvents on the phenol oxidation^a over [Ti]-beta OSDAF^b

Cosolvent	TON ^c	Yield(%)				<i>p</i> -Sel.(%) ^d	H_2O_2	
		Total	HQ	CL	<i>p</i> -BQ		Conv.(%)	Eff.(%) ^e
Neat	90	14.0	1.2	8.3	4.5	40.6	46.0	29.5
H_2O	133	20.9	6.1	13.3	1.6	36.6	70.6	28.7
MeOH	16	2.6	<0.1	1.7	0.9	33.2	15.9	15.9
EtOH	27	4.3	1.4	1.7	1.2	60.6	21.4	19.6
<i>i</i> -PrOH	27	4.3	0.9	1.7	1.8	61.5	25.9	16.1
MeCN	56	8.8	1.0	5.0	2.8	43.1	21.8	39.0

a. Reaction conditions: PhOH, 21.25 mmol; H_2O_2 , 4.25 mmol; catalyst, 20 mg; cosolvent, 2 g; temperature, 70°C; time, 60 min.

b. Ti-content in the catalyst, 0.334 mmol/g.

c. Turnover number, (HQ+CL+*p*-BQ)-mol/Ti-mol.

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

e. H_2O_2 efficiency = (HQ+CL+*p*-BQ)-mol/(H_2O_2 converted)-mol.

1. Introduction

Zeolites are well-known catalysts in methanol-to-olefins (MTO) reaction due to the shape selectivity resulted by Brønsted acid sites dispersed within a microporous network. The shape selectivity, as well as the catalytic performance of zeolites, are strongly dependent on the size, shape, and dimensionality of the zeolite structure. This could be due to the non-traditional reaction mechanism that involves the confine aromatic intermediates for the production of hydrocarbons. An additional factor to take into account in determining the catalytic properties of zeolites in MTO reaction is the Si/Al ratio of the zeolite catalysts. The large amount of acid sites has been shown to be detrimental to the catalytic lifetime and olefin selectivities. In order to find the effective catalyst for the selective production of light olefins with the long catalytic life, we investigated catalytic performance of high-silica zeolites with the different pore structures in MTO reaction. We focused on the relationships between the structural features of these zeolite catalysts and their selectivities for light olefins and lifetimes of the reaction.

2. Experimental

Commercially available ZSM-5 zeolite (CBV28015, Si/Al = 150), mordenite (HSZ-690HOA, Si/Al = 110), and beta (CP-811C-300, Si/Al = 150) were used as obtained. MCM-68 (Si/Al = 115), CIT-1 (Si/Al = 178), and YNU-5 (Si/Al = 47) were prepared by following the references.^{1–3)}

³⁾ The synthesized samples were converted to the proton-form by the ion-exchange and further calcination. Proton-form of MCM-68 and YNU-5 were dealuminated by using the 2 M HNO₃ aqueous solution (60 mL g-zeolite⁻¹) under reflux conditions. 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

Figure 1 shows the XRD peak patterns of zeolites. The highly crystalline CIT-1 zeolite with the Si/Al of 178 was successfully obtained by hydrothermal synthesis (figure 1(e)). MCM-68 and YNU-5 retained their crystal structure through the dealumination while decreasing the Al contents (figure 1(d) and figure 1(b), respectively). The product selectivity and catalyst deactivation during MTO reaction will be discussed using these six different zeolite catalysts.

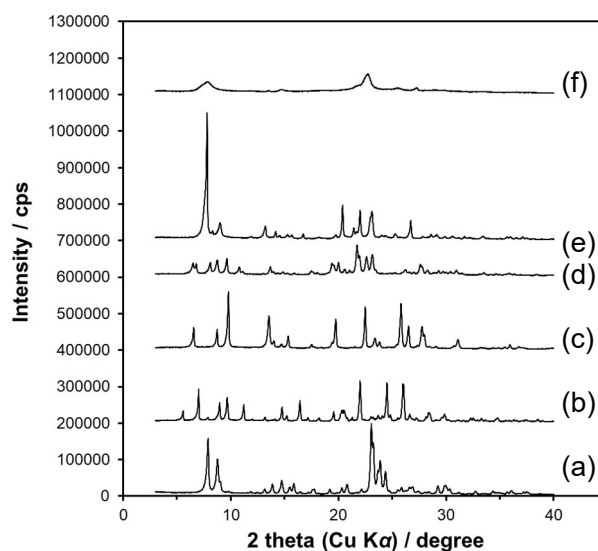


Figure 1. XRD peak patterns of (a) ZSM-5 (150), (b) YNU-5 (47), (c) mordenite (110), (d) MCM-68 (115), (e) CIT-1 (178), and (f) beta (150), respectively. The numbers inside parentheses represent the Si/Al molar ratio of zeolite catalysts.

- 1) S. Park *et al.*, *J. Catal.* **319**, 265 (2014).
- 2) M. Yoshioka *et al.*, *ACS Catal.* **5**, 4268 (2015).
- 3) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 7989 (2017).

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

ぱくそんしく・さとうがくじ・くぼたよしひろ・よこいとしゆき

(横国大理工) ○吉田友香・中澤直人・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

ゼオライトの骨格構造は現在 230 種類以上にのびている。しかし、産業上有用な骨格の数は限られており、新規骨格の出現が求められている。最近、我々のグループで新規骨格ゼオライト YNU-5 が合成されたり。YNU-5 は、2 次元の 12 員環マイクロ孔と 1 次元の 8 員環マイクロ孔が交差した 3 次元細孔と独立した 1 次元 8 員環マイクロ孔から成る細孔構造を有する。本研究では、YNU-5 を触媒として dimethyl ether (DME)-to-olefin 反応などの固体酸触媒反応により触媒性能を評価した。

2. 実験

既報¹⁾に基づき、YNU-5 を合成した。NH₄⁺型へのイオン交換は硝酸アンモニウム水溶液を用いて行った。合成した YNU-5 を parent として、濃度 0.1–13.4 mol L⁻¹ の硝酸を用いて還流条件で 24 時間硝酸処理を行った。調製した試料のキャラクタリゼーションは粉末 XRD, ICP-AES, ²⁷Al DE MAS NMR などの手法を用いて行った。触媒反応へ用いる試料は 400 kg cm⁻² で加圧成形したものを 500–600 μm に整粒して用いた。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（この前処理により、NH₄⁺-YNU-5 は H⁺-YNU-5 となる）。キャリアガスとして He を用い、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

硝酸処理において、濃度を変えることで Si/Al 比 11–304 の範囲で脱 Al 体を調製することができた。これらは DTO 反応の前処理温度である 550°C で 1 時間真空中で加熱しても十分な結晶性を保っていた。

Si/Al 比の異なる YNU-5 の ²⁷Al DE MAS NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。脱 Al をするにつれて、56 ppm 付近のピークが減少し、53 ppm 付近のピークの割合が相対的に大きくなった。文献²⁾を参考に、骨格の T-O-T 角からケミカルシフトの理論値を算出したところ、53 ppm 付近のピークは 1 次元 8 員環マイクロ孔のみに面する T サイトの Al であることが推測された。これにより、硝酸処理により 12-12-8 員環マイクロ孔に面する Al が優先的に脱離することが示唆された。

YNU-5 を触媒として用いた DTO 反応の結果を Fig. 2 に示す。YNU-5 を触媒として用いると、parent H⁺-YNU-5 (Si/Al = 9) では高い転化率を示した後、急激

な失活が起こった。脱 Al 体 (Si/Al = 287) では、parent と同様に、高い転化率を示した後急激に失活したが、その後の time on stream 65 分以降の転化率の低下が緩やかになった。初期の転化率の低下は独立した 8 員環マイクロ孔での炭素析出によるもので、その後は 12-12-8 員環マイクロ孔で反応が進行していると考えられる。脱 Al 体において time on stream 65 分以降の転化率の低下が抑制された原因は、脱 Al によって 12-12-8 員環マイクロ孔内の酸点が減少し、炭素析出による細孔閉塞および活性点の被毒が抑制されたことであると考えられる。

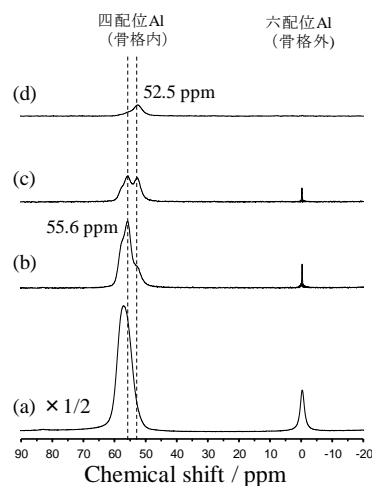


Fig. 1 ²⁷Al DE MAS NMR spectra of (a) calcined YNU-5, (b) deAl-YNU-5 (Si/Al = 57), (c) deAl-YNU-5 (Si/Al = 110) and (d) deAl-YNU-5 (Si/Al = 304).

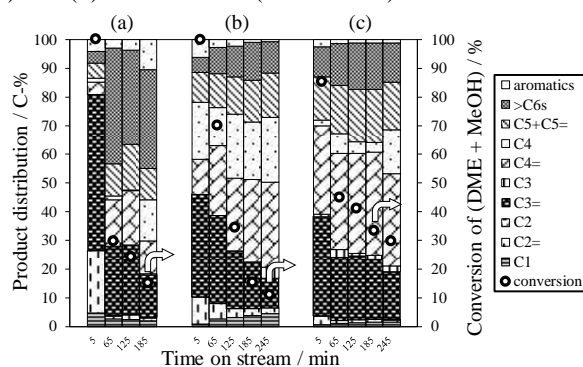


Fig. 2 Conversion of DME and product distribution in the DTO reaction at 400°C over (a) parent H⁺-YNU-5 (Si/Al = 9), (b) deAl-YNU-5 (Si/Al = 55) and (c) deAl-YNU-5 (Si/Al = 287).

1) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)

2) G. M. Johnson *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1454 (2000)

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

よしだ ゆか, なかざわ なおと, いながき さとし, くぼた よしひろ

キュリー・ポイント・パイロライザーを用いた ZnZSM-5-アルミナ複合酸化物触媒による *n*-ヘキサデカンの 環化脱水素化分解 —Pt 添加の影響—

(三重大院工) ○石原 篤*・尾子有美・橋本忠範・那須弘行

1. 緒言

炭化水素資源の有効利用の観点からディーゼル留分からの BTX 製造も魅力的なアプローチの 1 つである。長鎖アルカンは水素が豊富であり、選択的環化脱水素化経路を進めることによって芳香族化合物と水素の両方を同時に得ることができ、そのための触媒開発が求められる。我々は、ゼオライト含有複合触媒を用いた接触分解および水素化分解により、油脂からガソリンを製造できることを報告している¹⁻⁶⁾。さらに、キュリー・ポイント・パイロライザー (CPP) 法は、高分子量の VGO、AR または油脂などの接触分解および水素化分解の非常に簡便な評価法であることを明らかにした^{1,3,5,6)}。本研究では、CPP 法による Pt 担持 Zn 交換 ZSM-5-酸化物複合触媒を用いた *n*-hexadecane の環化脱水素化分解反応を評価することを目的とし、特に ZSM-5 中に導入した Zn 量と Pt 担持の生成物選択性および活性に及ぼす影響と Pt 担持の影響を調査した。

2. 実験

触媒として、Zn(X)/ZSM-5(24)35A および Pt/Zn(X)/ZSM-5(24)35A (X=15, 30, 122) を作製した。Zn の後のカッコ内の数字は ZSM-5 における Zn のイオン交換率を示す。SiO₂/Al₂O₃ が 24 の ZSM-5 ゼオライトを Zn(NO₃)₂・6H₂O および NH₃(aq) でイオン交換した。担体はゼオライト、アルミナ、アルミナゾルの重量比が 50, 35, 15wt% となるように混練し、500°C で 3 時間焼成した。Pt 担持触媒は担体に Pt を 1wt% になるように含浸法で担持し、100°C で 5 時間乾燥させた後、500°C で 3 時間焼成し、Pt 担持触媒を得た。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD, N₂ 吸脱着, NH₃-TPD, および TG-DTA を測定した。反応実験は、キュリー・ポイント・パイロライザー (JCI-22S 型) を用いて、触媒量 1.0 mg と *n*-C16 約 0.20 mg をパイロヒールにセットし、0.60 MPa の 5% H₂/Ar 流通下、反応温度 500°C、反応時間 5 秒の条件で行い、ガスクロマトグラフィー (GC-2010 型) で生成物を直接定量した。キャラクタリゼーションとして、反応後触媒の TG-DTA 測定を行った。

3. 結果と考察

n-hexadecane の環化脱水素化分解に Zn 交換量と Pt 担持の影響を検討した結果を Fig. 1 に示す。Zn の交

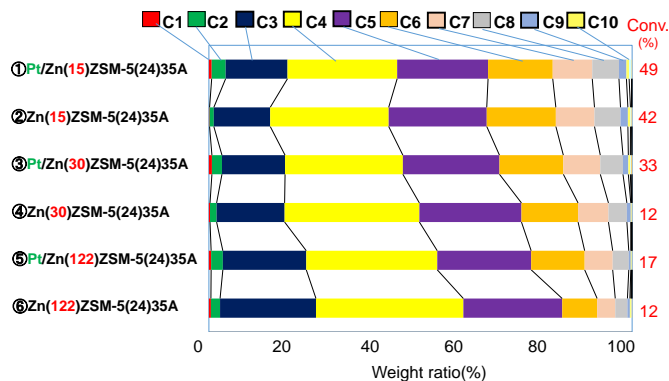


Fig. 1 Carbon number distribution of products in dehydrocyclization-cracking of *n*-C16.

換率が高くなるほど転化率は低下し、Pt/Zn(15)/ZSM-5(24)35A で最も高い 49% が得られた。同じ Zn 交換率の触媒では Pt を加えることにより転化率の向上が見られた。生成物の炭素数分布の結果から、Zn の交換率が低い触媒において炭素数の高い生成物の選択率が向上した。また、同じ Zn 交換率では Pt 担持触媒でガソリン留分の選択性が高くなった。

生成物の PONA 分布の結果から、芳香族化合物は約 5~9% であった。Pt/Zn(15)/ZSM-5(24)35A を用いたものが最も芳香族化合物の選択性が高く、約 9% の値をとった。Zn 交換率が低い触媒および Pt を担持した触媒で芳香族化合物の選択性が向上した。また、Zn 交換率が高くなるとオレフィンの選択性が増加し、パラフィンの選択性が減少した。さらに、触媒に Pt を担持することにより、オレフィンの選択性が増加し、パラフィンの選択性が減少する傾向がみられた。これらのことから、Zn および Pt を担持することにより脱水素反応が促進されたと考えられる。

反応後の各触媒の TG-DTA 測定を行った結果、すべての触媒において 400°C~600°C の温度範囲で重量減少が確認され、これを *n*-C16 の反応中に生成したコークとみなして計算した結果、Pt 担持触媒ではコーク量が減少した。

1) A. Ishihara et al., J. Mol. Catal. A: Chem., 396 (2015) 310. 2) Fuel, 134 (2014) 611. 3) Fuel Process. Technol., 161 (2017) 8. 4) Fuel Process. Technol., 161 (2017) 17. 5) Catal. Today 303 (2018) 123. 6) Ind. Eng. Chem. Res., 2018, DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03019.

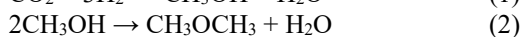
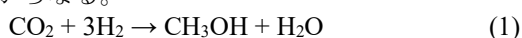
*石原 篤, ishihara@chem.mie-u.ac.jp

いしはらあつし、おおじゆみ、はしもとただのり、なすひろゆき

(成蹊大^A・東京大^B) 中嶋 栞理^A・大島 一真^A・宗宮 穰^A・
多田 昌平^B・菊地 隆司^B・○里川 重夫^{A*}

1. 緒言

ジメチルエーテル(DME)は、C1 化学における基幹物質の 1 つであり、近年は水素エネルギーキャリアとしても注目されている物質である。我々はクリーンな DME 合成を目的として、廃棄 CO₂ と再生可能エネルギー由来 H₂ から直接一段で DME を合成するプロセスを提案している。本プロセスは前段反応のメタノール合成(式 1)と、後段反応のメタノール脱水(式 2)からなる。



我々は前段反応の CO₂ 水素化によるメタノール合成において、非晶質ジルコニア(a-ZrO₂)を担体とした Cu/a-ZrO₂ が高い活性を示すことを報告してきた[1]。その理由として a-ZrO₂ を用いることでメタノールの吸着特性が変化し、逐次的に進行するメタノール分解反応を抑制するため高い選択性を示すことがわかっている。そして工業的なメタノール合成触媒である Cu/ZnO/Al₂O₃ よりもメタノール選択性が高いことから、DME 一段合成にも有効であると考えられる。一方でメタノール脱水は酸点上で進行するため、ゼオライトは有効な触媒であることが知られている[2]。CO₂ 水素化による DME 一段合成に適したゼオライト触媒を見出すことができれば、高効率な DME 合成プロセスを提示することができる。そこで本研究では、CO₂ 水素化から直接一段で DME を合成する触媒の開発を目的とし、Cu/a-ZrO₂ に混合するゼオライト構造が及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

ゼオライトは市販品及び合成(HEU)したサンプルをイオン交換することで調製した。Cu/a-ZrO₂ は IW 法(Incipient Wetness)を用いて、水酸化ジルコニウムおよび硝酸銅から調製した。623 K にて 5 h 焼成し、銅担持量は 9 wt%とした。複合触媒は 500 mg の 9wt%Cu/ZrO₂ に対して各ゼオライトを 100 mg 添加して 10 分間メノー乳鉢で物理混合することで調製した。触媒性能評価試験は高圧固定層流通式反応器を用い、水素還元処理(573 K, 2 h, H₂/N₂=1/5)後の定常活性を評価した。反応圧力は 1.0 MPa、温度は 503 K とし、原料は CO₂/H₂/N₂=1/3/1 の割合で、総流量を 42 mL min⁻¹ とした。生成物は GC-FID(CH₃OH, DME)および GC-TCD(N₂, CO, CO₂)にて定性・定量し、転化率および選択率は生成物の炭素数換算して算出した。

3. 結果及び考察

各触媒の DME 合成の性能評価試験の結果を Figure 1 に示す。ゼオライトを混合していない Cu/a-ZrO₂ は

DME を生成しなかったのに対し、ゼオライトを混合した触媒ではすべて DME の生成が確認できた。したがって、ゼオライト上でメタノール脱水反応(式 2)が進行し、CO₂ より一段で DME が合成できることを確認した。また Figure 1 より、FER 型・HEU 型・MFI 型が比較的高い DME 選択率(約 35%)を示した。これらはいずれもメインチャンネルに酸素 10 員環を有するゼオライトである。一方、酸素 8 員環のみを有する CHA 型ゼオライトでは DME 選択率(約 25%)が低く、酸素 12 員環の大細孔を有する BEA 型・FAU 型・MOR 型では DME 選択率(15-20%)がさらに低い結果となった。したがって、銅触媒とゼオライトの複合触媒を用いた CO₂ 水素化による DME 合成には、ゼオライトの細孔構造が大きく影響していることが示唆された。

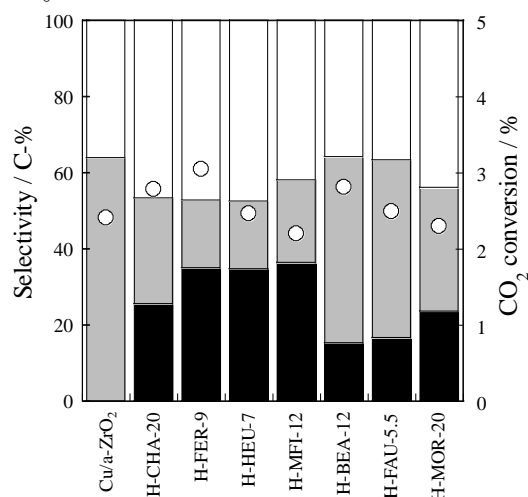


Figure 1 Carbon-based selectivity (black: DME, gray: CH₃OH, white: CO) and CO₂ conversion (○: right axis) on mixed catalyst of Cu/a-ZrO₂ and zeolite.

謝辞

本研究は財団法人 JKA の平成 30 年度研究補助事業の支援により実施された。

参考文献

- [1] Tada S., Kayamori S., Honma T., Kamei H., Nariyuki A., Kon K., Toyao T., Shimizu K., Satokawa S., *ACS Catal.*, **8** 7809-7819 (2018).
- [2] Catizzzone E., Aloise A., Migliori M., Giordano G., *J. Energy Chem.*, **26** 406-415 (2017).

*里川重夫 e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

なかじま しおり・おおしま かずまさ・そうみや みのる・ただ しょうへい・きくち りゅうじ・さとかわ しげお

(鳥取大工) ○樽谷孝太郎*・鳥居祐哉・菅沼学史・辻悦司・片田直伸

1. 緒言

余剰に生産されるグリセロールの有効利用法の候補としてアクリル酸への変換が挙げられる。二段階(脱水・部分酸化)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。熟成温度が異なる MFI ゼオライト微粒子を担持した W-V-O (MFI/W-V-O) を調製しこの反応を行ったところ、MFI の熟成温度が高いと CO_x の生成が抑制されたが、炭素析出によって目的物収率が低かった¹⁾。予備的な実験から、炭素析出は MFI の結晶化が不十分なために生じたアモルファス粒子上で生成していると考え、本研究では MFI 熟成時の溶液中の Si 源濃度並びに Si/Al₂ 比を増やし結晶性を向上させ、またアモルファス粒子の洗浄除去法の改良を行った。

2. 実験

MFI 微粒子溶液を $\text{SiO}_2 : 0.26\text{TPAOH} : x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 0.003, 0.010, 0.015$) : $y\text{Na}_2\text{O}$ ($y = 0.004, 0.013, 0.019$) : $26\text{H}_2\text{O}$ の比率で混合し、140 °C で熟成して調製した。既報¹⁾では $\text{SiO}_2 : 0.34\text{TPAOH} : 0.015\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.019\text{Na}_2\text{O} : 35\text{H}_2\text{O}$ である。この溶液中にポリエチレンジアミン 1800 (純正化学) を吸着させた W-V-O [V/(W+V) = 0.230]²⁾ を加えて 18 h 攪拌した後、水とエタノール(既報¹⁾では水のみ)で洗浄した。回収した固体を水中に加え 175 °C、12 h 水熱処理し、真空乾燥後に 21% O_2/N_2 (30 mL min⁻¹) 流通下 400 °C で 7 h 焼成した。最後に NH_4NO_3 水溶液中で Na^+ 型から NH_4^+ 型へイオン交換した。

触媒反応では Pyrex 製の固定床流通式反応器内で触媒を 500 °C で 1 h 前処理し H^+ 型にした後、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。出口物質のうち氷温で捕集した液体成分を FID-GC (島津 GC-2014)、気体成分を TCD-GC とオンライン FID-GC で分析した。また二層系反応は MFI ゼオライト (Si/Al₂ = 61, ZEOLYST) と W-V-O [V/(W+V) = 0.230]²⁾ を用いた。

3. 結果と考察

図 1 に XRD パターンを示す。MFI/W-V-O には MFI ゼオライトの回折パターンが観察された。調製した MFI/W-V-O は既報¹⁾よりも MFI の結晶性が高く、さらに Al が少ないほど向上した。図 2 に N_2 吸着等温線を示す。MFI/W-V-O に見られた $P/P_0 < 0.005$ での立ち上がりはマイクロ細孔を示す。今回の MFI/W-V-O のマイクロ細孔容積は既報¹⁾よりも増加し、Al が少ないほど増加した。ハイシリカの試料の TEM 像では 1 μm の W-V-O バルク粒子表面に約 100 nm の MFI と推察される粒子が多数存在していた。

図 3 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-O のみ (A) ではアクロレイン+アクリル酸の収率が 5% 以下で、 CO_x 選択率が高かった。二層系 (B, 前段 : MFI + 後段 : W-V-O) では、

アクリル酸選択率が最も高かったが、アクロレイン選択率が低かった。調製した MFI/W-V-O (D-F) はアクロレイン+アクリル酸合計選択率が A-C (C: 既報¹⁾ の MFI/W-V-O) よりも高く、また Si/Al₂ が高くなるほど向上した。いずれの MFI/W-V-O でもこの反応条件においてグリセロール脱水反応がほぼ同等の速度で進行した³⁾ ことから、MFI/W-V-O (D-F) は一段階目のグリセロール脱水における高いアクロレイン選択性を有すると言える。逆に未検出成分は減少したことから、炭素析出の抑制が目的物の選択率の向上に寄与していると考えられる。

以上のように、MFI 熟成時の溶液中の Si 源濃度ならびに Si/Al₂ 比を増加させると MFI ゼオライトの結晶性が向上した。このためにアモルファス粒子上でのアクロレインやアクリル酸の重合が抑制され、一段階目でのアクロレイン選択性が向上し、反応全体でのアクロレイン+アクリル酸合計選択率が向上したと考えられる。

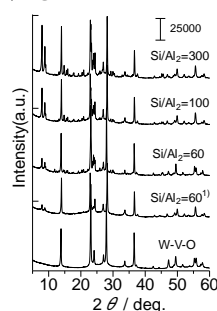


図 1. XRD パターン

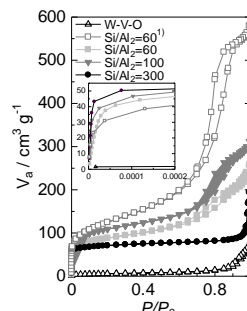
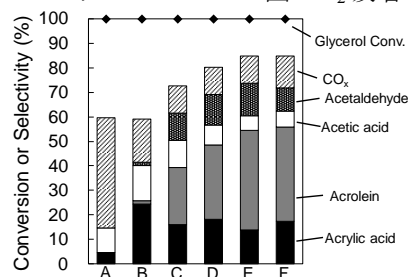
図 2. N_2 吸着等温線

図 3. 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 4~6h の平均の値). A : W-V-O (0.35g), B : MFI と W-V-O の二層 (0.1g と 0.35g), C : 既報¹⁾の MFI/W-V-O (Si/Al₂=60) (0.45g), D : MFI/W-V-O (Si/Al₂=60) (0.45g), E : MFI/W-V-O (Si/Al₂=100) (0.45g), F : MFI/W-V-O (Si/Al₂=300) (0.45g)

1) 樽谷ら 第 33 回ゼオライト研究発表会 B23

2) M. D. Soriano et al., *Green. Chem.*, **13**, 2954 (2011)3) S. Suganuma, et al., *Chem. select*, **2**, 5524 (2017)

*樽谷孝太郎, M17J5025Z@edu.tottori-u.ac.jp

たるやこうたろう, とりいゆうや, すがぬまさとし, つじえつし, かただなおのぶ

(東工大^A・JST さきがけ^B) ○佐藤楽爾^A・朴成植^A・
野村淳子^A・横井俊之^{A, B*}

1. 緒言

Methanol-to-olefins (MTO)反応はメタノールから低級オレフィンを得るプロセスであり、ゼオライトなどの固体酸触媒を利用する。当研究室では 12-12-10 員環の CON 型ゼオライトを MTO 反応に応用し、ハイシリカの CON が高いプロピレン選択率およびブテン選択率を示すことを見出した¹⁾。CON 型ゼオライトのさらなる選択率の向上のために Ga や Al といったヘテロ原子をゼオライト骨格内に導入させ、ヘテロ原子の導入による酸性質の制御を実施した。

2. 実験

有機構造規定剤 (OSDA)の *N,N,N*-trimethyl-(-)-cis-myrtanilammonium hydroxide, NaOH *aq*, 水, H₃BO₃, Al₂(SO₄)₃ の混合液にシリカ源として Cab-O-Sil M7D を加えた合成ゲルに seed として市販の NH₄⁺-beta (Si/Al = 12)を SiO₂ の 2 wt%加え 170 °C で 7 日間水熱合成を行った。また, Al 源の代わりに Ga 源として Ga(NO₃)₃・*n*H₂O を用い, [Al, B]-CON と同様の水熱合成時間と処理を施して[Ga, Al, B]-CON を合成した。いずれのサンプルも H⁺型に変換した。キャラクターゼーションは XRD, ICP-AES, NH₃-TPD, N₂ 吸脱着, MAS NMR, SEM, FT-IR により行った。

3. 結果と考察

Fig. 1(a)に得られた各 CON 型ゼオライトの XRD パターンを示す。いずれも CON 単相であることが確認された。ICP の結果より, [Al, B]-CON では Si/Al = 198, [Ga, Al, B]-CON では Si/Ga = 222 であった。Fig. 1(b)に NH₃-TPD プロファイルを示す。高温域での *h*-peak の立ち上がりの温度を比較すると Ga を導入したサンプルでは低温側にシフトした。この結果から Ga を導入することで酸強度が弱まることが分かった。

Fig. 2 に ⁷¹Ga MAS NMR スペクトルを示す。骨格内 4 配位の Ga 種に帰属される 175.4 ppm のピークが観測された。さらに UV-vis との結果からも骨格内 4 配位の Ga が存在することが確認された。

Fig. 3 に各 CON 型メタロシリケートでの転化率 100 C-atm%における MTO 反応結果を示す。Ga を導入したサンプルは[Al, B]-CON に比べ、高いプロピレン選択率を維持した。転化率 80 C-atm%程度で選択率を比

較すると Ga を導入したサンプルのプロピレン/エチレン比が高いことが分かった。これらは Ga を導入したことにより酸強度が弱まったためだと考えられる。

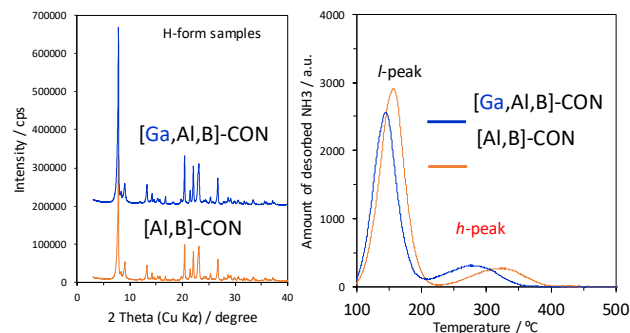


Figure 1. (a) CON 型メタロシリケートの XRD ピークパターン, (b) NH₃-TPD プロファイル

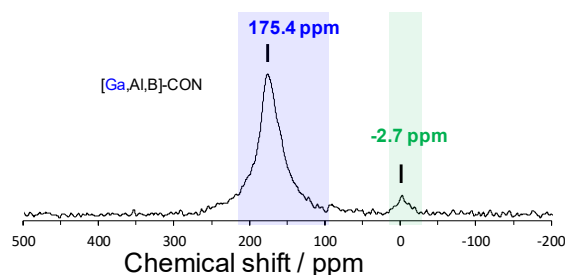


Figure 2. [Ga, Al, B]-CON における ⁷¹Ga MAS NMR スペクトル

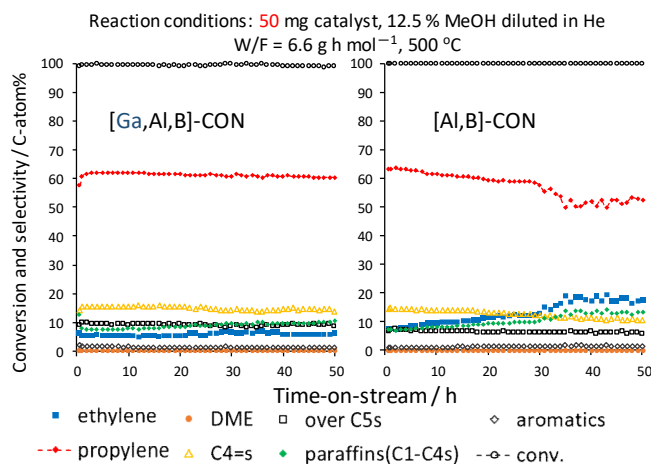


Figure 3. CON 型メタロシリケートの MTO 反応結果

1) M. Yoshioka, T. Yokoi, T. Tatsumi, *ACS Catal.*, **5** (7), 4268 (2015).

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

さとうがくじ・ぱくそんしく・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

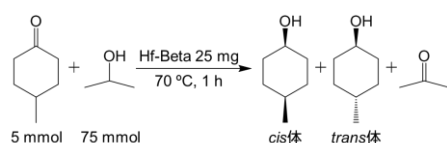
(北大院環境科学^A・北大院地球環境^B)○中村太一^A・大友亮一^{B*}・神谷裕一^B

1. 緒言

Hf 含有ベータゼオライト (Hf-Beta)は優れたルイス酸触媒特性を有し、特に MPV 還元反応に対して他のメタロケイ酸塩ゼオライトと比較して高い触媒活性を示す¹⁾。一般にメタロケイ酸塩ゼオライトは水熱合成法により合成されるが、操作が煩雑であり長い合成時間を要するため簡便かつ短時間での合成が望まれる。我々はフッ化アンモニウム (NH₄F)を添加するポスト合成法を開発し、このように合成された Hf-Beta が MPV 還元反応に対し高活性を示すことを見出した。本研究では、NH₄F 仕込み量、焼成温度が Hf 種の状態と Hf-Beta の触媒活性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

市販の Al-Beta (Si/Al = 33, Zeolyst International)に対して 7.2 M HNO₃ を用いて 80 °C, 24 時間酸処理を行ない脱 Al-Beta ゼオライト (DeAl-Beta)を得た。DeAl-Beta に塩化ハフニウム (HfCl₄)と NH₄F を含む水溶液を含浸し、エバポレータを用いて 50 °C で蒸発乾固させた。得られた粉体を空气中で 300 - 800 °C, 6 時間焼成した。HfCl₄ と NH₄F は仕込み Si/Hf 比 100, 仕込み F/Hf 比 1.0 - 8.0 となるよう添加した。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 (Scheme 1)によって評価した。



Scheme 1 4-methylcyclohexanone と 2-propanol の MPV 還元反応。

3. 結果と考察

X 線回折測定よりポスト合成した Hf-Beta はいずれも *BEA 型の結晶構造を保持していることが確認された。DeAl-Beta と比べて回折線が低角度側にシフトし、DeAl-Beta の欠陥サイトに Hf 原子が導入されたことが示唆された。ICP-AES からポスト合成した Hf-Beta には仕込み Hf 量とほぼ同量の Hf が導入されたことを確認した。

Fig.1 に仕込み F/Hf 比を 1.0 とし、300 - 800 °C で焼成した Hf-Beta の実測 F/Hf 比と触媒活性を示す。IC から算出したサンプル中のフッ素量は 500 °C 以上

の焼成によって大きく減少した。仕込み F/Hf 比に関わらず焼成温度 650, 800 °C ではサンプル中のフッ素はほぼ消失した。

MPV 還元反応において、仕込み F/Hf 比 0 では生成物収率は 8%であった。NH₄F を添加した Hf-Beta は仕込み F/Hf 比 1.0 までは仕込み F/Hf 比の上昇に伴い収率も上昇し最大で 66%に達した。NH₄F 添加により高活性な Hf-Beta の簡便な合成に成功した。

焼成温度の影響を検討した結果、500 °C 以上の焼成によって初めて触媒活性が発現した。Hf 種と DeAl-Beta 中の欠陥サイトの脱水縮合が 500 °C 以上で進行し、活性点が形成されたためと考えられる。仕込み F/Hf 比 1.0 では焼成温度を上昇させると更に触媒活性が向上した。一方、仕込み F/Hf 比 8.0 では高温焼成しても活性向上はみられなかった。これらの結果から適量の NH₄F 添加により高活性を示す活性種前駆体が形成され、高温焼成により高活性な Hf サイトが構築されると推測している。

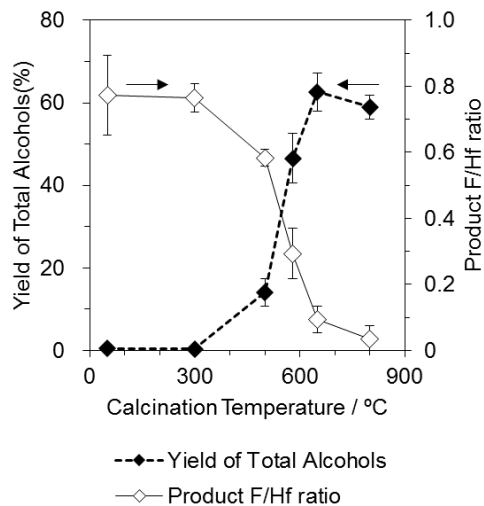


Fig. 1 焼成温度の異なる Hf-Beta の F/Hf 比と触媒活性. (仕込み F/Hf 比 = 1.0)

参考文献

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

大友亮一* (e-mail: otomo@ees.hokudai.ac.jp)

なかむらたいち・おおともりょういち・かみやゆういち

(北大院地球環境^A・北大院環境科学^B)○大友亮一^{A*}・中村太一^B・染谷巧^B・神谷裕一^A

1. 緒言

近年、メタロケイ酸塩ゼオライトの合成や触媒としての応用に関する研究が盛んに行なわれている。我々はフッ化アンモニウム (NH₄F) を添加するポスト合成法によって MPV 還元反応に高活性を示す Hf-Beta の簡便な合成に成功している。この合成法では塩化ハフニウム (HfCl₄) を含浸する際に適量の NH₄F を添加し、得られた粉体を高温焼成することで高活性な Hf-Beta を合成できる。しかし、NH₄F 添加によって活性が向上する原因は未解明であった。本研究ではさまざまなキャラクタリゼーションを行ない、合成過程で添加する NH₄F がメタロケイ酸塩ゼオライトの触媒特性、活性点の構造や量に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

市販の Al-Beta (Si/Al = 33, Zeolyst International) に対して 7.2 M HNO₃ を用いて 80 °C, 24 時間酸処理を行ない脱 Al-Beta ゼオライト (DeAl-Beta) を得た。DeAl-Beta に HfCl₄ と NH₄F を含む水溶液を含浸し、エバポレータを用いて 50 °C で蒸発乾固させた。得られた粉体を空气中 650 °C で 6 時間焼成した。HfCl₄ と NH₄F は仕込み Si/Hf 比 100, 仕込み F/Hf 比 1.0 となるよう添加した。CD₃CN 吸着 IR スペクトル測定は真空系に接続した石英製 IR セルを用いた。ディスク状のサンプルを真空中で 400 °C, 1 時間前処理を行ない 30 °C に降温した後、導入圧を変更しながら CD₃CN を導入し吸着後のスペクトルを測定した。Hf-Beta のルイス酸触媒特性は 4-methylcyclohexanone と 2-propanol の MPV 還元反応によって評価した。

3. 結果と考察

ポスト合成した Hf-Beta はいずれも仕込み Hf 量とほぼ同量の Hf が導入され、フッ素はほぼサンプル中には存在しなかった (Table 1)。ピリジン吸着 IR 測定から Hf-Beta 中の Lewis 酸量を算出したところ、導入された Hf の 60 - 80% が Lewis 酸となることがわかった。仕込み F/Hf 比の増加に伴い触媒活性は向上したが、ピリジン吸着 IR から求めた Hf-Beta 中の Lewis 酸量と触媒活性に明確な相関はみられなかった。そこで別のプローブ分子として CD₃CN に着目した。

Fig.1 (a) に Hf-Beta に CD₃CN を吸着させる前後の IR 差スペクトルを示す。Hf-Beta において低圧時に 2307 cm⁻¹ のピークが出現し、導入圧を高めていくと 2274, 2265 cm⁻¹ に新たなピークが観測された。これらはそれぞれ Hf(IV) を中心とする Lewis 酸点に吸

着した CD₃CN, シラノール基に吸着した CD₃CN, 物理吸着した CD₃CN の CN 伸縮振動に帰属される¹⁾。仕込み F/Hf 比が増加すると 2307 cm⁻¹ のピーク面積値が増加し (Fig.1 (b)), NH₄F 添加によって CD₃CN に認識される Hf が増加することが示唆された。また, 2307 cm⁻¹ のピーク面積値と触媒活性は概ね正の相関を示した。これらの結果から, 2307 cm⁻¹ のピーク面積値は Hf-Beta 中の活性点量を反映しており, NH₄F 添加は MPV 還元活性を示す Hf サイトの構築を促進する効果があると推測した。

Table 1 Hf-Beta の組成と触媒活性.

Entry	Si/Hf ^a	F/Hf		触媒活性 / mmol h ⁻¹ g-Cat. ^{-1 c}
		仕込み	導入 ^b	
1	98	0	0	11.6
2	100	0.25	0	43.7
3	97	0.5	0	87.6
4	102	1.0	0.09	124.8

^a Si/Hf atomic ratio determined by ICP-AES. ^b F/Hf atomic ratio determined by IC and ICP-AES. ^c Catalytic ability determined by GC-FID.

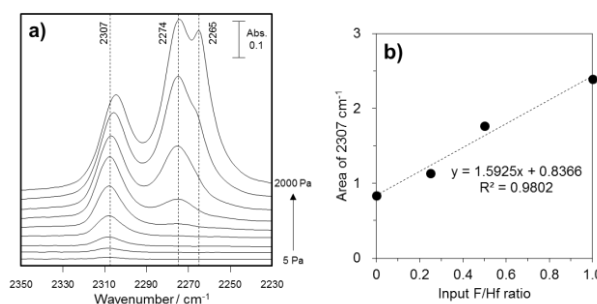


Fig. 1 (a) Hf-Beta の CD₃CN 吸着 IR 差スペクトル. (Entry 4, 導入圧 5 - 2000 Pa), (b) 仕込み F/Hf 比の異なる Hf-Beta に吸着した CD₃CN の 2307 cm⁻¹ のピーク面積値. (導入圧 2000 Pa)

参考文献

- 1) Y. Wang, J. D. Lewis, Y. Román-Leshkov, *ACS Catal.*, **6**, (2016), 2739 - 2744.

大友亮一* (e-mail: otomo@ees.hokudai.ac.jp)

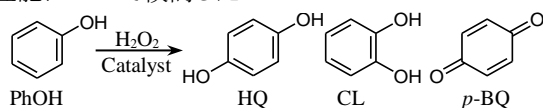
おおともりょういち・なかむらたいち・そめやたくみ・かみやゆういち

(横国大理工)○石塚 遼・池原 悠哉・稲垣 怜史・窪田 好浩*

1. 緒言

12-10-10員環マイクロ孔からなる三次元細孔構造を有するMSE型チタノシリケート[Ti]-MCM-68は、 H_2O_2 を酸化剤とするフェノールの酸化反応 (Scheme 1) に対して、優れた触媒性能を示す^{1,2)}。ただしその調製法は、水熱合成したAl-MCM-68からAlを除去し、 TiCl_4 の蒸気を用いて気相Ti導入を行うものであり、気相処理中での塩化水素の発生や処理操作の煩雑さが課題である。

本研究では、簡便なチタノシリケートの調製法として、 TiCl_4 水溶液を用いた液相Ti導入を検討し、得られたチタノシリケートのフェノール酸化に対する触媒性能について検討した。



Scheme 1

2. 実験

Al-MCM-68の水熱合成は既報¹⁻³⁾に基づいて実施した。その後、 650°C で10 h焼成し有機の構造規定剤を除去した。この試料を13.4 mol/Lの濃硝酸中で24 h加熱還流することで、脱Al体であるdeAl-MCM-68を得た。次に、deAl-MCM-68に対して TiCl_4 水溶液を加え、 Ar 雰囲気下において室温で1 h攪拌することで[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ を得た。これをさらに 650°C で4 h焼成し、[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O_cal}$ を得た。また、比較用触媒として気相 TiCl_4 処理して調製した[Ti]-MCM-68, [Ti]-MCM-68_calを用いた^{1,2)}。

フェノールの酸化反応は、30wt% $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ 、触媒、フェノールを耐圧容器中 100°C で10 min攪拌することにより行った。ただし、共溶媒添加時は、EtOHを4.0 g加え、 70°C で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。

3. 結果と考察

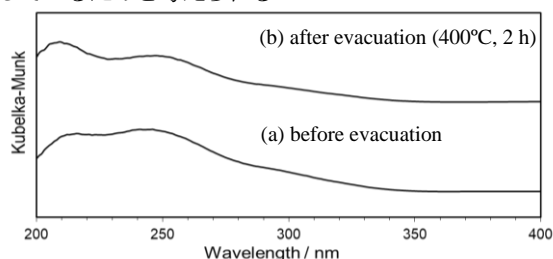
調製したすべてのサンプルはMSE骨格を保持していた。DR UV-visスペクトルにおいて、気相 TiCl_4 処理を施した[Ti]-MCM-68では四配位Ti種に帰属される210 nm付近のピークが確認できた。一方、液相 TiCl_4 処理を施した[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ については、四配位Ti種に帰属される210 nm付近のピークに加えて、250 nm付近にもピークが観測された (Fig. 1a)。減圧加熱処理後のスペクトル (Fig. 1b) においても、250 nm付近のピークが確認された。この挙動は[Ti]-YNU-2 (MSE) でも起こることをすでに見出している⁴⁾。すなわち、210 nm付近のピークは四配位Ti種のclosed site, $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ に帰属され、250 nm付近のピークは四配位Ti種のopen site, $(\text{HO})\text{Ti}(\text{OSi})_3$ の存在を示唆している。

フェノール酸化の反応結果をTable 1に示す。焼成

せずに反応に適用すると、[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ (Run 1) では、[Ti]-MCM-68 (Run 3)と比べて収率およびパラ選択率が低かった。 TiCl_4 水溶液を用いた系では、水分子が系中に多量に存在し、また処理温度が室温であるため、シラノールが脱水縮合せずに多く残存し、バルク全体が親水的となってしまう。そのため基質であるフェノールがアクセスしづらくなり、反応の進行に不利であったと推測される。一方、気相処理は 600°C での処理であり、脱水縮合が十分に進行しうるので触媒が疎水的になり、基質のアクセスが容易になるために触媒性能が向上したと考えている。

650°C で焼成するとさらに疎水化し、[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O_cal}$ (Run 2) は、[Ti]-MCM-68_cal (Run 4)と同程度の高い収率およびパラ選択率を示すようになった。

次に、[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O_cal}$ を用いて、共溶媒を添加し反応を行ったところ (Table 2)、パラ選択率が向上した。これは、EtOHが外表面のシラノールと相互作用し、外表面で優位なオルト体生成を抑制しているためと考えられる。

Fig. 1 DR UV-vis spectra of [Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O_cal}$ Table 1 Oxidation of phenol with H_2O_2 over various titanosilicates

Run	Catalyst	Ti content (mmol/g)	TON ^a	Yield (%) ^b	<i>p</i> -Sel. (%) ^c
1	[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$	0.209	91	8.7	51.7
2	[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O_cal}$	0.217	478	44.4	81.5
3	[Ti]-MCM-68	0.250	309	35.9	71.8
4	[Ti]-MCM-68_cal	0.257	441	53.3	87.1

Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H_2O_2 , 4.25 mmol; temperature, 100°C ; time, 10 min.

Table 2 Effect of cosolvent on the oxidation of phenol with H_2O_2

Run	Catalyst	Cosolvent	TON ^a	Yield (%) ^b	<i>p</i> -Sel. (%) ^c
1	[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O_cal}$	Neat	577	58.0	88.1
2	[Ti]-MCM-68_ $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O_cal}$	EtOH	585	57.8	94.4

Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H_2O_2 , 4.25 mmol; cosolvent, 4 g; temperature, 70°C ; time, 60 min.

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

b. After exhaustive acetylation of the products with excess

Ac₂O-K₂CO₃, derivatized products were analyzed by GC (FID).

c. *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) D.C. Calabro *et al.*, US Patent 6,049,018 (2000)

4) M. Sasaki *et al.*, *ACS Catal.*, **4**, 2653 (2014)

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

いしづか りょう, いけはら ゆうや, いながき さとし,
くぼた よしひろ

(横国大理工) ○難波晃史・韓喬・榎枝築・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

MSE 型ゼオライトは、12 員環マイクロ孔と 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。有機の構造規定剤 (organic structure-directing agent; OSDA) を用いて得られる MCM-68 (MSE) は、酸処理を施しても結晶性を維持したまま適度な脱 Al が可能である¹⁾。脱 Al した MCM-68 を dimethyl ether-to-olefin (DTO) 反応の固体酸触媒として用いると、高転化率を保ちながら高いプロピレン選択率が得られる。また、還流条件下で酸処理を施すことによって水熱安定性が向上することも見出した²⁾。一方、OSDA を用いず合成した MSE 型ゼオライト (MSE_{OSDAF}) は、そのまま酸処理を行うと Al の脱離とともに結晶性が低下してしまう³⁾。ところが、MSE_{OSDAF} に対して水蒸気処理を施すことで、骨格構造が安定化し、その後に酸処理を行っても結晶性を維持することができる³⁾。本研究では、安定性向上に関する上記の知見を踏まえ、MSE_{OSDAF} に対して二段階の酸処理を施し、結晶構造を維持しながら脱 Al する条件を検討した。

2. 実験

既知の方法³⁾で水熱合成した MSE_{OSDAF} に対して、 $x \text{ mol L}^{-1}$ ($x = 0.01, 0.1, 0.5$) の硝酸を用いて還流条件下で 24 h 酸処理を行い、MSE_{OSDAF}-AT($x\text{M}$) を得た。続いて一段階目の酸処理を施した試料に対して、 1 mol L^{-1} の硝酸を用いて還流条件下で 24 h 脱 Al 処理を実施して、MSE_{OSDAF}-AT($x\text{M}$)-AT(1M) を調製した。試料のキャラクタリゼーションは、粉末 XRD, ICP-AES, 固体 MAS NMR などの手法を用いて行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各試料の XRD パターンを示す。MSE_{OSDAF}-AT(0.5M) は酸処理後にすでに結晶性が低下していた (Fig. 1b)。MSE_{OSDAF}-AT(0.01M) は MSE 骨格構造を維持していたものの (Fig. 1d)、二段階目の酸処理後には結晶性が低下した (Fig. 1e)。一方、MSE_{OSDAF}-AT(0.1M) は MSE 骨格構造を維持しており (Fig. 1g)、これに続く 1 mol L^{-1} の硝酸処理でも MSE 骨格構造を維持していた (Fig. 1h)。この場合、一段階目では Si/Al が 5.4 から 8.9 に増え、二段階目ではさらに Si/Al = 57.6 まで増加し、適度な脱 Al を達成できた。これらの結果から、還流条件下での硝酸処理で、MSE_{OSDAF} の骨格内の Al がわずかに脱離するとともに、Si-migration も起こり、骨格構造が安定化していると推測される。なお、MSE_{OSDAF}-AT(0.5M) において結晶性が低下したのは、濃い硝酸中では、MSE_{OSDAF} からの Al の脱離速度が Si-migration の速度を上回り、骨格構造の安定化が追いつかなかったためと考えている。MSE_{OSDAF}, MSE_{OSDAF}-AT(0.01M) および MSE_{OSDAF}-AT(0.1M) の ²⁹SiDDMAS NMR の測定結果を Fig.

2a-c に示す。MSE_{OSDAF} および MSE_{OSDAF}-AT(0.1M) のスペクトルでは、 $-90 \sim -100 \text{ ppm}$ に $Q^4(2\text{Al})$ に由来するピーク (A) が観測され、 $-100 \sim -108 \text{ ppm}$ に $Q^4(1\text{Al})$ および $Q^3(0\text{Al})$ に由来するピーク (B) が重なりあって現れ、 $-108 \sim -117 \text{ ppm}$ に $Q^4(0\text{Al})$ に由来するピーク (C) が観測された。各ピークの比率は、 0.1 mol L^{-1} の硝酸処理を経て A:B:C = 8:56:36 から 7:38:55 へと変化した。このことから、Al の脱離後、Si-migration によって欠損サイトが粒子外表面に移動したことが示唆された。

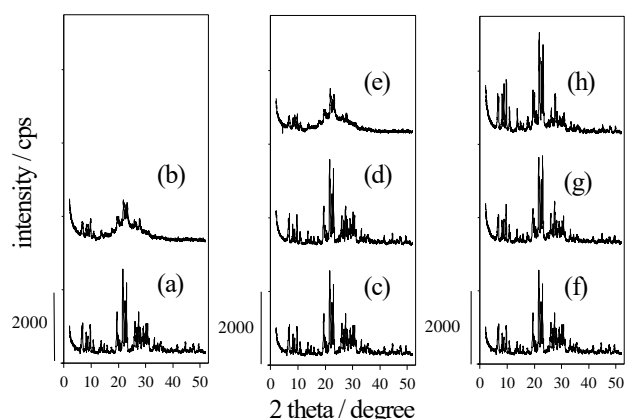


Fig. 1 XRD patterns of (a, c, f) MSE_{OSDAF}, (b) MSE_{OSDAF}-AT(0.5M), (d) MSE_{OSDAF}-AT(0.01M), (e) MSE_{OSDAF}-AT(0.01M)-AT(1M), (g) MSE_{OSDAF}-AT(0.1M) and (h) MSE_{OSDAF}-AT(0.1M)-AT(1M).

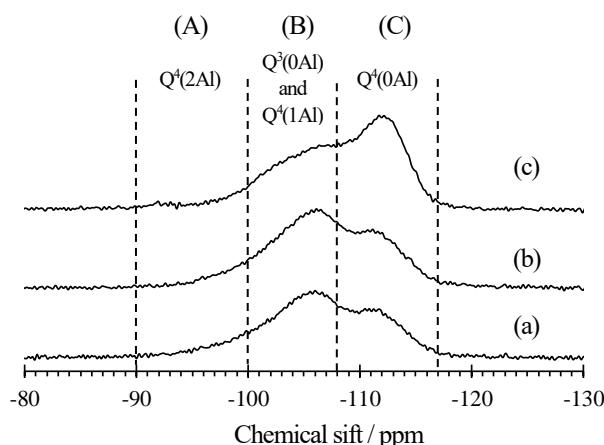


Fig. 2 ²⁹Si DDMAZ NMR spectra of (a) MSE_{OSDAF}, (b) MSE_{OSDAF}-AT(0.01M) and (c) MSE_{OSDAF}-AT(0.1M).

- 1) S. Park *et al.*, *J. Catal.*, **319**, 265 (2014)
- 2) 榎枝ら, 第 33 回ゼオライト研究発表会, B5 (2017)
- 3) Y. Kubota *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 1250 (2014)

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

Cu イオン交換CHA型ゼオライトの水熱安定性、 NH₃-SCR に及ぼす因子の検討

(東工大^A・広島大^B・分子研^C・横国大^D・北大^E・東大^F) ○西島羽俊貴^A・津野地 直^B
・江原正博^C・窪田好浩^D・清水研一^E・佐野庸治^B・小倉 賢^F・横井俊之^A

1. 緒言

NO_x(窒素酸化物)は硫黄酸化物とならび酸性雨(酸性降下物)、粒子状物質の原因物質であり、主な発生源は、自動車の排気ガスである。NO_xを浄化する技術として、触媒存在下、窒素酸化物をアンモニアや尿素など窒素系還元剤と接触させることにより、窒素(N₂)と水(H₂O)に転化する方法がある。現在、アンモニア脱硝用触媒(NH₃-SCR触媒)としてはCuやFeなど遷移金属を含むゼオライト触媒(CHA型、MFI型、*BEA型等)が用いられているが、自動車用内燃機関技術研究組合(AICE)ではこれら既存の触媒性能を上回る高性能NH₃-SCR触媒を探索することを目的の一つとしている。独自のゼオライト合成手法をもつ共同研究者と共に種々のゼオライトの触媒性能評価を行ったところ、P修飾CHA型ゼオライト(PCHA)が高い水熱耐久性を示すことが明らかとなった。そこで、本研究では高水熱耐久性の要因について種々の解析法により解明し、新ゼオライトの設計指針を示すことを目的とした。

2. 実験

広島大学より独自手法で合成されたゼオライトが提供された。また、ゼオライトに対するCuイオン交換、水熱耐久性、NH₃-SCR反応活性の評価は東京大学にて実施した。調製、後処理された試料に対して、粉末XRD、ICP、固体NMR(²⁹Si、²⁷Al、³¹P)、UV測定およびNO吸着IR測定により物性の評価を行い、各試料の水熱耐久性、触媒活性に及ぼす因子についての検討をおこなった。

3. 結果と考察

ここではPCHAにおけるCu種とNO転化率に関する評価をすることとした。Figure 1には調製したCuイオン交換PCHAにおけるNO吸着IR測定の結果を示した。1700~2300 cm⁻¹の吸収帯にON-Cu種のNOの伸縮振動が観測された。1809 cm⁻¹に観測されたピークはCu⁺種に対して、1900~1950 cm⁻¹はCu²⁺種に対してNOが吸着した際のNOの伸縮振動に帰属された。Cu²⁺・NO由来のピークは複数のピークが観測された。1900 cm⁻¹、1923 cm⁻¹に観測されたピークはケージ内のCu²⁺種、[Cu-O-Cu]²⁺または、[Cu²⁺(OH)]⁺種であり、1950 cm⁻¹はD6Rに面したCu種であることが知られている。また測定して得られたスペクトルはCu⁺種の割合がCu²⁺種よりも高いことがわかった。これはNO吸着IR測定を行う前に真空下、500℃で前処理を行っており、測定時は還元雰囲気下であるためだと考えられる。また、触媒調製を

行った各試料における水熱耐久試験後の600℃のNO転化率とNO吸着IRにより観測されたCu種との関係をFigure 2に示した。その結果、Cu²⁺/Cu⁺の割合が高い試料ほど水熱耐久後のNO転化率が低いことがわかった。この結果より、500℃において熱還元が起りやすいCu種が多い試料ほど水熱処理後の活性が高いと考えられる。発表ではこれらの結果と各種解析結果を踏まえ、今後のゼオライト触媒設計指針を議論する。

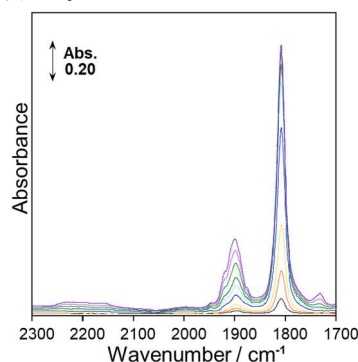


Figure 1 Cu イオン交換 PCHA の NO 吸着 IR スペクトル

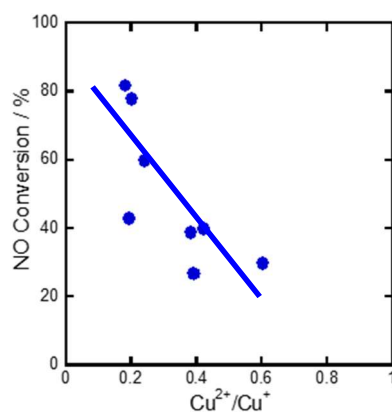


Figure 2 600℃におけるNO転化率とCu種との関係

4. 参考文献

1) S. Vishnupriya, T. Ohnishi, Y. Shimada, Y. Kubota, T. Masuda, Y. Nakasaka, M. Matsukata, K. Itabashi, T. Okubo, T. Sano, N. Tsunoji, T. Yokoi, and M. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **091**, 355 (2018)

*横井俊之 (yokoi@cat.res.titech.ac.jp)

(にしとばとしき・つのじなお・えはらまさひろ・くぼたよしひろ・しみずけんいち・さのつねじ・おぐらまさる・よこいとしゆき)

1. 緒言

ディーゼルエンジン排ガスに含まれている NO_x は大気汚染物質の一つであり、効率的に NO_x を浄化する触媒開発が求められている。浄化方法の一つとして、Cu イオン交換ゼオライトを用いた NH_3 -SCR が注目されており、数多くの研究が行われている¹⁾。触媒の活性点のほとんどはゼオライト細孔内部に存在するため、 NH_3 -SCR 反応の見かけの反応速度はゼオライト結晶内の NO や NH_3 の拡散速度に影響を受けると考えられる。本研究では Cu-ZSM-5 結晶内における NO , NH_3 の拡散に関する情報を得るとともに、粒子径の異なる Cu-ZSM-5 を用いて NH_3 -SCR 反応の反応速度解析を行った。

2. 実験

試料: 拡散係数測定に用いた ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}=38\sim 165$)および反応実験に用いた粒子厚み(2L)が $2.7\ \mu\text{m}$ の ZSM-5(以後, ZSM-5L)は水熱合成法, $0.088\ \mu\text{m}$ の ZSM-5(以後, ZSM-5S)はエマルジョン法²⁾より合成した。Cu-ZSM-5 は、酢酸銅水溶液を用いたイオン交換法により得た。得られたゼオライトの特性評価には XRD, 窒素吸着, FE-SEM, XRF を用いた。

実験: Cu-ZSM-5 結晶内の NO , NH_3 の拡散係数測定は定容法³⁾により、 $100\sim 200\ ^\circ\text{C}$ の温度領域で行った。

また、 NH_3 -SCR 反応 ($\text{NO}:500\ \text{ppm}$, $\text{NH}_3:500\ \text{ppm}$, $\text{O}_2:10\%$) は $250\ ^\circ\text{C}$ で行った (ガス分析: FTIR-4100)。

3. 結果と考察

図1は NO および NH_3 の平衡圧と結晶内拡散係数の関係を示す。 NO の結晶内拡散係数は、 NO の平衡圧に依らず同程度の値を示した。また、サンプル中の Si/Al 比に依らず NO の結晶内拡散係数は同程度の値で得られた。これは、Cu イオン交換サイトへ吸着した NO 分子の、細孔内を拡散する NO 分子への立体的な拡散障害が起こらないためと考えられる。いずれの平衡圧においても NO の結晶内拡散係数は NH_3 に比べ低い値であったことから、 NH_3 -SCR 反応において NO の拡散が見かけの反応速度に対し影響すると考えられる。

Si/Al 比, Cu/Al 比は概ね等しく、粒子径のみが異なる Cu-ZSM-5 を用いて NO の NH_3 -SCR 反応を $250\ ^\circ\text{C}$ で行い、粒径変化法により解析を行った。得られた触媒有効係数を図2に示す。触媒有効係数は Cu-ZSM-5L において 0.36 , Cu-ZSM-5S において 0.99 で得られ、Cu-ZSM-5L において結晶内の分子の拡散速度の影響を受けていることがわかった。Cu-ZSM-5S の反応速度を拡散の影響がない反応速度とし、Thiele 数の関係式から Cu-ZSM-5L における分子の有効拡散係数を算出したところ、 $2.6\times 10^{-12}\ \text{m}^2\text{s}^{-1}$ と得られた。 NO の Cu-ZSM-5 結晶内拡散係数測定の結果を用いて有効拡散係数の推算式を導出し、反応条件下での NO の有効

拡散係数を算出したところ $6.8\times 10^{-13}\ \text{m}^2\text{s}^{-1}$ となり、触媒有効係数から計算される値に近い値であった。以上から、Cu-ZSM-5 を用いた NO の NH_3 -SCR 反応の見かけの反応速度は、その粒子内における NO の拡散速度に影響を受けるため、拡散速度を考慮した NH_3 -SCR 触媒設計が重要となることが明らかになった。

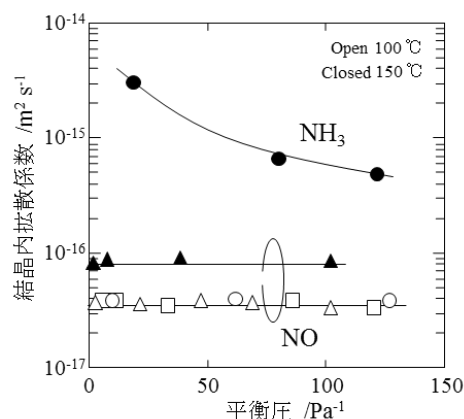


図1 平衡圧と NO , NH_3 の結晶内拡散係数の関係
 $\text{Si}/\text{Al}=38$ (square), 54 (triangles), 165 (circles)

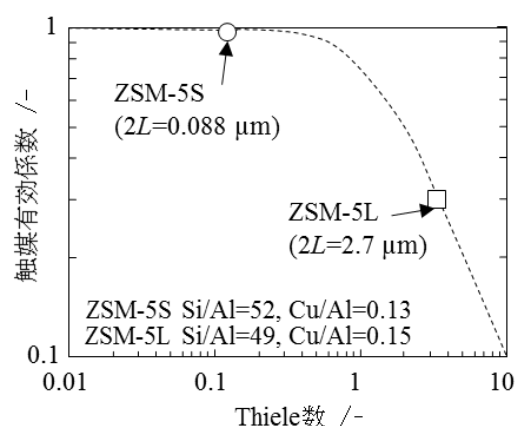


図2 各サンプルの触媒有効係数

4. 謝辞

本研究は、経済産業省「平成28年度エネルギー使用合理化先進的技術開発補助金(クリーンディーゼルエンジン技術の高度化に関する研究開発)」の助成を受けて実施した自動車用内燃機関技術研究組合の委託事業、ならびに平成29年度に実施した自動車用内燃機関技術研究組合との共同研究事業の成果です。関係者各位に深く感謝の意を表します。

1) S.V. Priya, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91 (2018) 355.

2) T. Tago, et al., *Chem.* 33(2004)1041

3) T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 46, (2003) 281.

4) Y. Nakasaka, et al., *Catal. Today*, in press.

*nakasaka@eng.hokudai.ac.jp

かんだたくみ・なかさかゆうた・しみずけんいち
こんけんいち・しばたげん・ますだたかお