

Fri. Nov 13, 2020

Room B

Petrochemistry

[2B06-10] Petrochemistry

Chair:Satoshi Ishikawa(Kanagawa University)

10:30 AM - 11:45 AM Room B (3F/Conf. Room B3)

[2B06] Effect of well-ordered surface atom arrangements
of intermetallic compounds on their catalytic
properties

OKohei Kurachi¹, Tomoaki Takayama¹, Takayuki

Komatsu¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

10:30 AM - 10:45 AM

[2B07] Hydrogenation of nitriles to form primary amines
on the supported alloy catalysts

OTakahiro Fujieda¹, Tomoaki Takayama¹, Takayuki

Komatsu¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

10:45 AM - 11:00 AM

[2B08] Effect of Acidic and Porous Properties of Solid Acid
Catalyst on Polymerization of Tetrahydrofuran .

ORisa Furuta¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹,

Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green
Sustainable Chemistry,Tottori University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2B09] Gas-phase oxidation of benzene over Cu catalyst
anchored on MFI type binderless zeolite

OShuhei Miyamoto¹, Masaya Morimoto¹, Keita Taniya¹,

Yuichi Ichihashi¹, Satoru Nishiyama¹ (1. Kobe University
Graduate School of Engineering Department of Chemical
Science and Engineering Catalysis and Catalytic Reaction
Engineering)

11:15 AM - 11:30 AM

[2B10] Conversion of alkane to aromatic compounds over
metal-containing zeolite

OHiroyuki Imai¹, Maika Takada¹, Yuki Ike¹ (1. Faculty of
Environmental Engineering, The University of
Kitakyushu)

11:30 AM - 11:45 AM

Petrochemistry

[2B06-10] Petrochemistry

Chair:Satoshi Ishikawa(Kanagawa University)

Fri. Nov 13, 2020 10:30 AM - 11:45 AM Room B (3F/Conf. Room B3)

[2B06] Effect of well-ordered surface atom arrangements of intermetallic compounds on their catalytic properties

○Kohei Kurachi¹, Tomoaki Takayama¹, Takayuki Komatsu¹ (1. Tokyo Institute of Technology)
10:30 AM - 10:45 AM

[2B07] Hydrogenation of nitriles to form primary amines on the supported alloy catalysts

○Takahiro Fujieda¹, Tomoaki Takayama¹, Takayuki Komatsu¹ (1. Tokyo Institute of Technology)
10:45 AM - 11:00 AM

[2B08] Effect of Acidic and Porous Properties of Solid Acid Catalyst on Polymerization of Tetrahydrofuran .

○Risa Furuta¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry,Tottori University)
11:00 AM - 11:15 AM

[2B09] Gas-phase oxidation of benzene over Cu catalyst anchored on MFI type binderless zeolite

○Shuhei Miyamoto¹, Masaya Morimoto¹, Keita Taniya¹, Yuichi Ichihashi¹, Satoru Nishiyama¹ (1. Kobe University Graduate School of Engineering Department of Chemical Science and Engineering Catalysis and Catalytic Reaction Engineering)
11:15 AM - 11:30 AM

[2B10] Conversion of alkane to aromatic compounds over metal-containing zeolite

○Hiroyuki Imai¹, Maika Takada¹, Yuki Ike¹ (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu)
11:30 AM - 11:45 AM

金属間化合物の規則的な表面原子配列が触媒特性に及ぼす影響

くらち こうへい たかやま ともあき こまつ たかゆき
(東京工大)○倉地 康平・高山 大鑑・小松 隆之

1. 緒言

二種の金属が規則的に配列した合金の一種である金属間化合物は、母金属では見られない特異な触媒作用を示す。^{1,2)} その要因の一つが規則的な表面原子配列であるとすれば、ランダムな原子配列を持つ固溶体合金とは異なる触媒特性を示すと考えられる。しかし、同じ組成をもつ金属間化合物と固溶体合金を調製し、表面原子配列の規則性が触媒特性に及ぼす影響を明らかにした例はない。

Kurnakov 型合金は、ある組成において、高温領域と低温領域とで異なる結晶構造をとる。例として、Pt-Co 二元系合金の状態図（一部省略）³⁾を Fig. 1 に示す。破線で示した Pt/Co=1 の組成において、825 °C より高い温度では固溶体合金、低い温度では金属間化合物が安定相である。本研究では、シリカゲル上に担持した金属前駆体に種々の熱処理を行うことにより、同じ組成をもつ固溶体合金と金属間化合物をつくり分け、原子配列の違いが触媒特性に及ぼす影響を考察した。

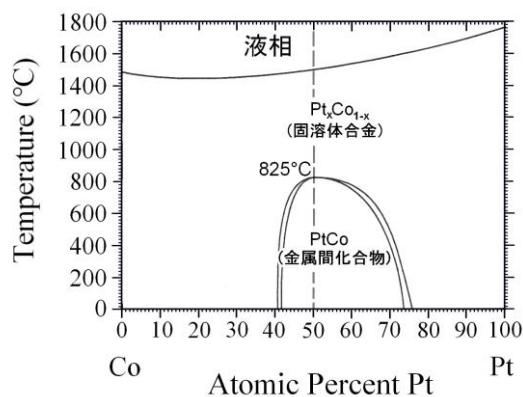


Fig. 1 Pt-Co 二元系合金の状態図

2. 実験

シリカゲルを担体とした共含浸法で、二元系触媒 (Pt/Co=1, Pt 10 wt%) を調製した。合金化のための還元処理を水素気流下、800~600 °C で行った。触媒反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒を水素気流下 400 °C にて還元前処理した後、C₂H₄ の水素化反応を、C₂H₄/H₂=1 (バランス He)、反応温度 70 °C で行った。

3. 結果および考察

還元処理した Pt/Co=1 の組成をもつ触媒の XRD パターンを Fig. 2 に示す。800 °C で還元した触媒(a)の回折ピーク位置は、Pt 単金属 (破線) より高角度側に現れた。Pt と原子半径の小さい Co との固溶体合金が形成されたと考えられる。一方、700 °C で還元した触媒(b)は金属間化合物 PtCo の回折パターンを示した。還元温度を変えることで Pt/Co=1 の組成をもつ金属間化合物と固溶体合金をいずれも単一相で得られることが分かった。

これらを触媒に用いてエチレンの水素化を行った。エチレン転化率は金属間化合物では 96%、固溶体合金では 52%であり、どちらの触媒でも生成物はエタンのみであった。結晶子径を求めたところ、金属間化合物では 5.3 nm、固溶体合金では 3.5 nm であった。表面金属原子数の差からは転化率の違いを説明できないことが分かる。発表では、種々のキャラクタリゼーションの結果をもとに、合金表面の規則性が触媒特性に及ぼす影響について考察する。

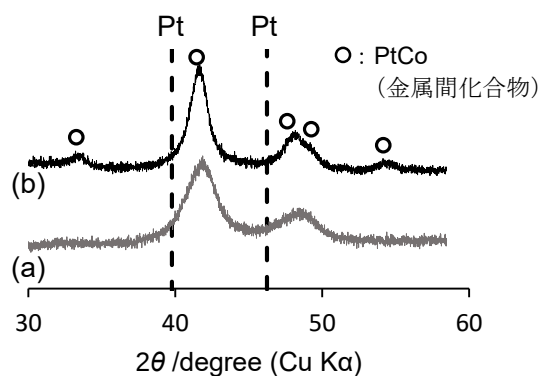


Fig. 2 (a)800 °C および(b)700 °C で還元した Pt-Co/SiO₂ の XRD パターン

- 1) Furukawa, S., Komatsu, T., *ACS Catal.*, **7**, 735 (2017).
- 2) Furukawa, S., Komatsu, T., Shimizu, K., *J. Mater. Chem. A*, **8**, 15620, (2020).
- 3) Okamoto, H.; Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys, *Asm Intl.* (2000).

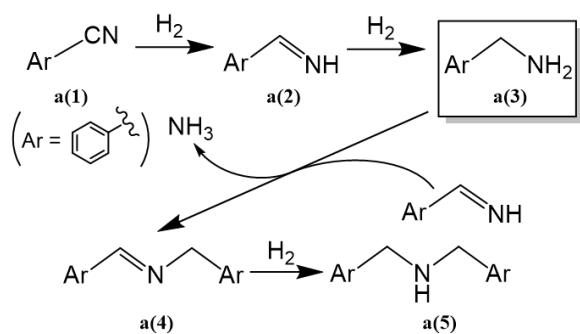
担持合金触媒を用いたニトリルの水素化による一級アミンの合成

(東京工大)^{ふじえだ たかひろ たかやま ともあき こまつ たかゆき}藤枝 崇周・高山 大鑑・小松 隆之

1. 緒言

一級アミンは石油化学プロセスにおける重要な基礎化学品である。その製造法の一つとして Ni や Co などの金属を触媒に用いたニトリルの水素化が知られているが、数十 MPa の高圧水素を用いる過酷なプロセスであるため、¹⁾より温和な条件でニトリルを一級アミンへ水素化する触媒の開発が望まれている。一方で、Pt や Rh などの貴金属を触媒に用いると、より温和な条件 (0.5 MPa 以下) においてもニトリルの水素化が進行する。ただし、逐次反応による高級アミンが副生しやすいため、選択的に一級アミンを得ることは難しい。

金属間化合物は、二種の金属が規則的に配列した合金であり、単一金属とは異なる触媒特性を示す。²⁾本研究では、ベンズニトリル **a(1)** の水素化によるベンジルアミン **a(3)** 生成に、高い活性および選択性を示す担持型金属間化合物触媒を得ることを目的とした。



Scheme 1. Hydrogenation of nitrile into amine.

2. 実験

SiO₂ (CARIAC T G-6) を担体として、pore-filling 法により Rh/SiO₂ および Rh_xM_y/SiO₂ (M = In, Bi, Ga, or Zn) を調製した。Rh 担持量は 3 wt% とした。ステンレス製高圧バッチ式反応装置を用いて、触媒特性を評価した。触媒を 0.5 MPa の H₂ 雰囲気下、400°C で 30 分還元前処理した。反応器内を Ar で

置換した後、2-プロパノール (5 mL)、ニトリル **a(1)** (0.5 mmol)、ドデカン (0.1 mmol) を加えた。その後、反応器内を 0.35 MPa の NH₃ と 0.15 MPa の H₂ の混合ガスで満たし、80 °C で反応を行った。

3. 結果および考察

Rh/SiO₂ (10 mg) および RhIn/SiO₂ (100 mg) を用いて **a(1)** の水素化反応を行った (Fig.1)。Rh/SiO₂ を触媒に用いたとき、反応時間 10 min における **a(1)** 転化率は 34%、目的とする **a(3)** の選択率は 53% であった。逐次反応による副生成物 **a(4)** が選択率 42% で生じた。一方、RhIn/SiO₂ 上では、反応時間 4 h における **a(1)** 転化率は 26% であり、**a(3)** の選択率は 95% に達した。RhIn/SiO₂ が Rh/SiO₂ と比べてはるかに高い選択率で一級アミンを与えることが明らかになった。発表では、様々な第二金属 M を用いた Rh_xM_y/SiO₂ の触媒特性についても考察する。

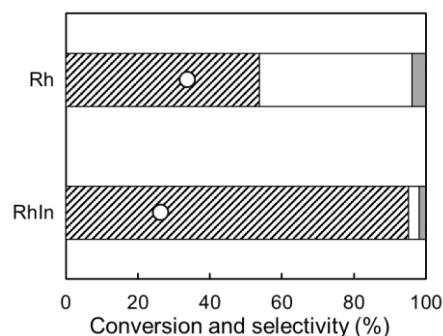


Fig. 1 Hydrogenation of **a(1)** on Rh/SiO₂ or RhIn/SiO₂. **a(1)** conversion: ○, selectivity to **a(3)**: ▨, **a(4)**: □, and others: □.

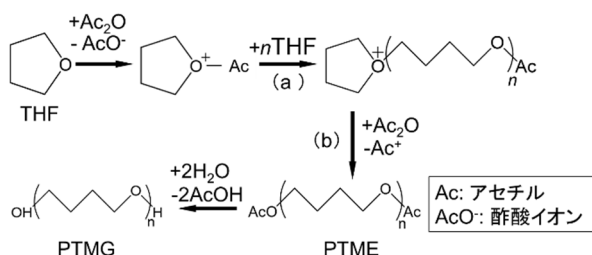
- 1) Roose, P., *et al.*, Amines, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, New York (2015).
- 2) Furukawa, S., Komatsu, T., *ACS Catal.*, **7**, 735 (2017)

テトラヒドロフランの重合における固体酸触媒の酸性質、細孔特性の影響

ふるたり さ すがぬまさとし つじえつし かただなおのぶ
(鳥取大) ○古田理紗, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸

1. 緒言

ウレタン樹脂のポリオール部分にはテトラヒドロフラン (THF) の開環重合生成物であるポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG) が利用されている。PTMGの重合度の違いによりウレタン樹脂の強度が異なるが、数平均分子量 (M_n) 1000-3000程度で狭い分子量分布を有するPTMGの需要が最も大きい。PTMGの製造では重合開始剤の無水酢酸を添加し、酸触媒によるTHFの開環重合でポリテトラメチレンエーテルグリコールジエステル体 (PTME) を生成した後、エステルの加水分解を行う (Scheme 1)。開環重合に対する酸触媒として ZrO_2/SiO_2 の高い活性が報告されている¹⁾。しかし、触媒活性や分子量分布に対する酸性質や細孔特性の影響は明らかではない。本研究ではさまざまな固体酸触媒を比較し、酸性質と細孔特性の影響を調査した。THF 重合反応は Brønsted 酸点上で進行し、程よい細孔径を有すると PTME の分子量分布が狭くなることがわかった。



Scheme 1. PTMG 重合プロセス

2. 実験

Al_2O_3 : 参照触媒 JRC-ALO-6 (触媒学会), $SiO_2-Al_2O_3$ (N631-L, 日揮触媒化成) はそのまま使用した。 ZrO_2 : 参照触媒 JRC-ZRO-6 (触媒学会) は 550 °C で 7 h, NH_4 -MWW ($Si/Al_2=20.6$, 水澤化学) と NH_4 -*BEA ($Si/Al_2=28$, 東ソー) ゼオライトは 600 °C, 3 h で空気焼成し H 型とした。 ZrO_2/SiO_2 は SiO_2 : 参照触媒 JRC-SIO-13 (触媒学会) 上の担持量が 10 wt% となるよう $ZrO(NO_3)_2$ 水溶液中で含浸後, 900 °C, 3 h 焼成して調製した。細孔特性は 77 K での N_2 吸着, 酸性質は

アンモニア IRMS-TPD 法²⁾ によって解析した。THF 重合反応はバッチ式で, 反応容器 (70 mL) に触媒 0.5 g を入れ, 0.1 MPa N_2 流中 200 °C で 1 h の前処理後, THF 9.2 g, 無水酢酸 0.9 g を加え, Chemist Plaza Chemi Chemi-200 に設置し, 窒素で 3 回置換した後, 窒素圧 0.25 MPa, 攪拌速度 800 rpm, 反応温度 45 °C で 5 h 行った。THF 転化率は水素炎イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフ, PTME の分子量はゲル浸透クロマトグラフ (GPC) で求めた。PTME の生成量は GPC のピーク強度で相対的に示す。

3. 結果および考察

表 1 に示すように Lewis 酸点のみを有する Al_2O_3 , ZrO_2 は PTME を生成しなかったが, Brønsted 酸点を有する $SiO_2-Al_2O_3$, MWW, *BEA は PTME を生成した。Brønsted 酸点が多いと活性 (THF 転化率および GPC 強度) が高い傾向が見られた。また, ZrO_2/SiO_2 も活性は高かった。類似の ZrO_2/SiO_2 の酸量が少ないことがわかっているため, ZrO_2/SiO_2 の特徴は大きな細孔で, 嵩高い分子が拡散しやすいために高い活性を示したと推測される。 ZrO_2/SiO_2 , MWW, *BEA では M_n が 1000-3000 程度の PTME が生成し, ZrO_2/SiO_2 の M_w/M_n (分子量分布を示す) は MWW, *BEA よりも小さかった。細孔径の異なる ZrO_2/SiO_2 を比較したところ, 表 1 に示した細孔径 16 nm のとき最も活性が高く, さらに細孔径が大きい ZrO_2/SiO_2 の活性は低かった。以上から, MWW, *BEA 上では強い Brønsted 酸点で (a) はよく進行するが, 細孔が小さいため (b) が起こりにくく, 平均分子量が大きく, 分子量分布が広がったと考えられる。 ZrO_2/SiO_2 でも Brønsted 酸点上で反応 [Scheme 1, (a)] が進行し, 無水酢酸が程よい大きさの細孔内に到達しやすく, 末端のオキソニウムイオンと反応して停止反応 (b) が速く, 分子量分布が狭くなったと推測される。

- 1) T. Setoyama et al., *Catal. Today*, **73**, 36 (2002)
- 2) N. Katada, *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018)

表 1. 特性と触媒性能 (*: 未測定)

触媒	細孔径 / nm	酸量 / mol kg ⁻¹		ΔH_{NH_3} / kJ mol ⁻¹	THF 転化率 / %	GPC 強度 / arb.u.	M_n	M_w	M_w/M_n
		Brønsted	Lewis						
Al_2O_3	24.5	0.01	0.21	112	27.5	0	-	-	-
ZrO_2	2.43	0.00	0.06	-	11.0	0	-	-	-
$SiO_2-Al_2O_3$	3.71	0.15	0.11	119	29.4	2590	628	1570	2.50
MWW	0.55	0.74	-	142	61.9	7765	2256	5464	2.42
*BEA	0.67	0.83	0.04	127	71.9	9612	1260	4102	3.26
ZrO_2/SiO_2	16.0	*	*	*	54.1	5244	2453	4777	1.94

MFI 型バインダレスゼオライトを担体とする Cu 固定化触媒でのベンゼンの気相酸化反応

(神戸大院工) ○宮本 柊平, 森本匡哉, 谷屋啓太, 市橋祐一, 西山 寛

1. 緒言

H 型 ZSM-5 ゼオライトに Cu を担持した触媒を用いたベンゼンの気相接触酸化反応を検討し、フェノールが高効率に生成することをこれまで報告してきた。しかし、用いた触媒は粉末状態であったため取り扱いが難しく、工業化の際には成形体として用いることが望まれている。本研究では株式会社日本触媒により出願された特許²⁾を参考に、球状のゼオライト成形体を合成し、この成形体に Cu をイオン交換法により固定化した触媒を用いてベンゼンの気相酸化反応を行い、その活性について検討した。

2. 実験

ゼオライト成形体は既報²⁾をもとに合成し、H 型にイオン交換した。得られた成形体に対して Cu 0.91 wt% となるようにイオン交換法を用いて固定化し、1000 °C で焼成することで触媒を得た (Cu-HBLMFI)。反応は固定床流通管型反応器に触媒 1 g を充填し、全供給ガス流量 2.12×10^{-3} mol/min、原料供給比 $N_2 : O_2 : Benzene = 4 : 1 : 0.18$ 、反応温度 400 °C で行った。Cu-HBLMFI と同量になるように Cu を粉末 H 型 ZSM-5 ゼオライトに含浸担持した試料を作成し、触媒性能の比較を行った。

3. 実験結果および考察

Cu-HBLMFI および Cu/HZSM-5 を触媒として用いたベンゼンの接触酸化反応におけるフェノール生成収率の経時変化を Fig. 1 に示す。両触媒ともフェノールが反応開始とともに効率よく生成し、粉末触媒に比べても成形体触媒では比較的高い収率が得られていることがわかる。このことから合成した成形体触媒は実用的に機能し得ることが示唆された。ま

た、どちらの触媒においても反応開始よりフェノール生成収率は上昇し、反応時間 1 時間で最大点を取り、その後活性が低下する。活性の低下の要因については反応中に蓄積するコークスが活性点である Cu 種を被覆するからであると、過去の粉末触媒では報告されている。そこで、反応前後での表面積および細孔容積を測定したところ、両触媒とも反応後は表面積・細孔容積ともに減少しており、コークスによるゼオライト細孔の閉塞によるものと推測される (Table 1)。また、反応後の DTA-TG 測定でもコークスの燃焼に伴う重量減少が確認された (Fig なし)。これらコークスの蓄積は反応ガス中への水蒸気添加により軽減することを報告している。以上より粉末 Cu/HZSM-5 触媒と同等な性質および活性を有するゼオライト成形体触媒 Cu-HBLMFI の合成に成功した。

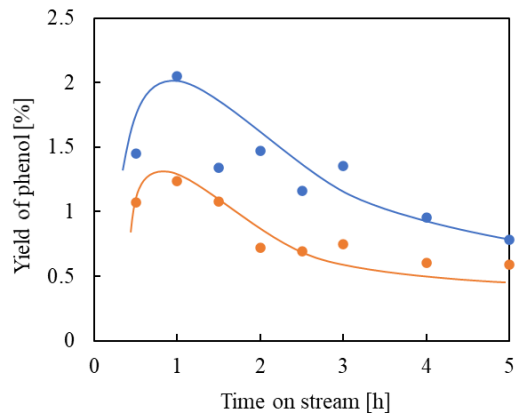


Fig. 1 Comparison of the phenol yield over the Cu-HBLMFI (●) and the Cu/HZSM-5 (●)

1) A. Okemoto, Y. Tsukano, A. Utsunomiya, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **411** (2016) 372-376
2) 奥智治, 常木英昭, 特許 2001-010813, 2001-01-16.

Table 1 Physical properties of the Cu-HBLMFI and the Cu/HZSM-5

	Pore diameter [nm]	Pore volume [cm ³ /g]	Surface area ^a [m ² /g]	Coke deposition [g/g-cat.]
Cu-HBLMFI (Before)	0.658	0.138	429	
Cu-HBLMFI (After)	0.637	0.101	321	0.0458
Cu/HZSM-5 (Before)	0.683	0.118	375	
Cu/HZSM-5 (After)	0.636	0.0838	285	0.0549

a : t-plot surface area

金属含有ゼオライトによる アルカンの芳香族化合物への転換

(北九州市大) ○今井 裕之・高田 舞香・池 祐樹

1. 緒言

各種の化学品原料として、化学産業において重要なオレフィン類や芳香族炭化水素は、世界的に今後ますます需要が高くなると予想されている。加えて、天然ガスやバイオマス、再生可能エネルギーなど、エネルギー資源の多様化に伴い、燃料油に比して化学品原料の付加価値が高くなってきている。このため、これまで燃料油の製造に利用していたアルカン

を芳香族炭化水素に変換することで、石油資源の高付加価値化が期待される。アルカンからの芳香族炭化水素の製造では、脱水素や環化など、複数の反応過程が必要となることから、一段での芳香族炭化水素の製造のためには、複数機能を併せ持つ固体触媒が求められる。ゼオライトの細孔径はベンゼン、キシレンなどの芳香族化合物の生成に適した大きさであり、ゼオライト触媒に脱水素機能および環化機能を付与することで、アルカンからの芳香族炭化水素の効率的な製造が期待される。

本研究では、複数の金属種を含有するゼオライト触媒を合成し、アルカンの芳香族炭化水素への変換反応における触媒機能を検討した。

2. 実験

金属含有 MFI 型ゼオライトは、シリカ源としてテトラエトキシシラン、有機構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、金属源として金属塩を用い、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た含浸法により調製した。

触媒活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて行った。石英管に触媒を充填し、所定のガス（空気または水素）の流通下、600 °C で 1 時間前処理を行った。その後、所定の反応温度に調整し、アルカンを触媒層に導入して反応を行った。反応生成物は FID-GC により分析した。

3. 結果および考察

金属含有 MFI 型ゼオライトの合成を検討した。脱水素作用を示すことが知られている Zn を用いた場合、仕込み Si/Zn 比が 10 のハイメタルでも MFI 型ゼオライトが得られた。芳香族化合物の生成に有効とされる Ga を用いた場合では、仕込み Si/Ga 比が 10 では非晶質であり、Si/Ga 比が 20 より大きい範囲で MFI 構造が得られた。さらに、Zn と Ga の共存条件下で MFI 型ゼオライトの合成を検討した。仕込み

の Si/(Zn+Ga)比が 10 では、Zn/Ga 比を変化させたところ、いずれでも MFI 構造が得られたが、非晶質が混在していた。仕込みの金属量を減らすことで、MFI 型ゼオライトが単相で得られた。また、水熱合成時に NaOH を共存させることで、Si/(Zn+Ga)比が 10 の場合でも結晶性の高い MFI 型ゼオライトが得られた。いずれも、XRD 測定で金属酸化物に由来するピークは観測されず、結晶化過程において、金属種はゼオライト中に高分散で導入されたと考えられる。金属含有 MFI 型ゼオライトの合成では、Ga よりも Zn が結晶化に有効であり、また、NaOH は結晶化を促す効果があることが分かる。

合成したゼオライトを固体触媒とし、*n*-ヘキサンの芳香族化合物への変換を検討した (Fig. 1)。含有金属が Zn では芳香族化が進行しにくく、Ga 含有の場合、芳香族化合物の中でベンゼンを選択的に生成した。同時に、低炭素数の分子が多く生成し、分解が進行したことを示している。Zn と Ga を共存させた場合では、Na⁺を使用せずに合成した触媒は芳香族化の活性が低く、触媒活性の発現には Na⁺の使用による高結晶化が重要と考えられる。しかし、Na⁺が多い場合は、活性が低下したことから、十分な結晶化を促しつつ、極力少ない Na⁺量が触媒活性の発現に望ましいと考えられる。

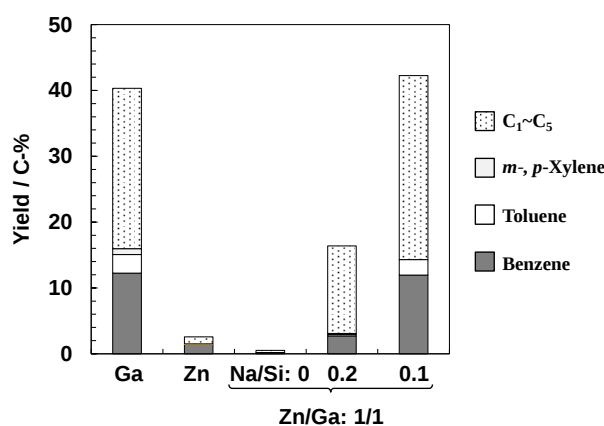


Fig. 1 Conversion of *n*-hexane to aromatic compounds over zeolite catalysts (WHSV, 5.5 h⁻¹; 550 °C)

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、本研究の一部は、JSPS 科研費 JP19K05154 の助成を受けて行われた。