

Thu. Oct 27, 2022

Room-E

Functional materials

[1E08-1E11] Functional materials (1)

Chair: Ryota Osuga (Tohoku Univ.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E08] Theoretical chemical investigation of the proton adsorption properties of Keggin-type polyacids and their governing factors

○ Hiromu Akiyama¹, Hiroshi Sampei¹, Masahiro Yamaguchi¹, Chinami Takashima¹, Hiromi Nakai¹, Shuhei Ogo², Tadaharu Ueda², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Kochi Univ.)

1:00 PM - 1:15 PM

[1E09] Investigation on degradation mechanism of amine on SiO₂ support during CO₂ adsorption-desorption process.

○ Kodai Tanaka¹, Hajime Hojyo¹, Hisahiro Einaga¹ (1. Kyushu university)

1:15 PM - 1:30 PM

[1E10] Formation of spherical zirconia particles via thermal treatment of zirconium alkoxides in 1,4-butanediol

○ Shinji Iwamoto¹, Hitomi Igarashi¹, Tetsuya Kojima¹, Fuya Sugiyama¹ (1. Gunma University)

1:30 PM - 1:45 PM

[1E11] Synthesis of MFI zeolite-encapsulated metal NPs by dry gel conversion method and its application for catalytic reactions

○ Misaki Endoh¹, Nodoka Nakatani¹, Ye Jianan, Kentaro Kimura¹, Hiroyasu Fujitsuka², Teruoki Tago¹ (1. Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

1:45 PM - 2:00 PM

Functional materials

[1a0512-16] Functional materials (2)

Chair: Satoshi Inagaki (Yokohama National Univ.)

2:15 PM - 3:30 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E12] Direct synthesis of Ru-containing MFI zeolite and its catalytic activity for methane oxidative conversion

○ Muyuan Yu¹, Shuhei Yasuda², Toshiki Kaseguma¹, Takeshi Matsumoto², Junko N Kondo², Toshiyuki Yokoi²

(1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

2:15 PM - 2:30 PM

[1E13] Synthesis of Cr-containing MFI zeolite and its catalytic activity

○ Toshiki Kaseguma¹, Shuhei Yasuda¹, Muyuan Yu¹, Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

2:30 PM - 2:45 PM

[1E14] Synthesis of zeolites with Al pair sites and evaluation of ion-exchange properties for Sr²⁺ cations

○ Yoshiyasu Imanishi¹, Mizuho Yabushita¹, Ryota Osuga¹, Sachiko Maki¹, Kiyoshi Kanie¹, Toshiyuki Yokoi², Atsushi Muramatsu¹ (1. Tohoku university, 2. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[1E15] Impact of acid treatment on titanasilicate with different preparation methods and its catalytic properties

○ Shunsuke Yamada¹, Shuhei Yasuda¹, Takeshi Matsumoto¹, Junko N Kondo¹, Yoshihiro Kon², Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

3:00 PM - 3:15 PM

[1E16] Investigation on the surfactant effect on the syntheses and properties of various 8-membered ring zeolites

○ Masafumi Kamidate¹, Yuuta Iga¹, Masato Sawada¹, Takeshi Matsumoto¹, Shuhei Yasuda¹, Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

3:15 PM - 3:30 PM

Functional materials

[1E08-1E11] Functional materials (1)

Chair: Ryota Osuga (Tohoku Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E08] Theoretical chemical investigation of the proton adsorption properties of Keggin-type polyacids and their governing factors

○Hiromu Akiyama¹, Hiroshi Sampei¹, Masahiro Yamaguchi¹, Chinami Takashima¹, Hiromi Nakai¹, Shuhei Ogo², Tadaharu Ueda², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Kochi Univ.)

1:00 PM - 1:15 PM

[1E09] Investigation on degradation mechanism of amine on SiO₂ support during CO₂ adsorption-desorption process.

○Kodai Tanaka¹, Hajime Hojyo¹, Hisahiro Einaga¹ (1. Kyushu university)

1:15 PM - 1:30 PM

[1E10] Formation of spherical zirconia particles via thermal treatment of zirconium alkoxides in 1,4-butanediol

○Shinji Iwamoto¹, Hitomi Igarashi¹, Tetsuya Kojima¹, Fuya Sugiyama¹ (1. Gunma University)

1:30 PM - 1:45 PM

[1E11] Synthesis of MFI zeolite-encapsulated metal NPs by dry gel conversion method and its application for catalytic reactions

○Misaki Endoh¹, Nodoka Nakatani¹, Ye Jianan, Kentaro Kimura¹, Hiroyasu Fujitsuka², Teruoki Tago¹ (1. Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2. Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

1:45 PM - 2:00 PM

ケギン型ポリオキソメタレートへの プロトン吸着における支配因子の理論化学的検討

(早稲田大学*・高知大学**) ○秋山 広夢^{あきやま ひろむ}・三瓶 大志^{さんべい ひろし}・山口 正浩^{やまぐち まさひろ}・
高島 千波^{たかしま ちなみ}・中井 浩巳^{なかい ひろみ}・小河 脩平^{おごう しゅうへい}・上田 忠治^{うへだ ただはる}・関根 泰^{せきね やすし}*

1. 緒言

ポリオキソメタレート(POM)は、アニオン性の無機酸化物クラスター種であり、その構造と組成の変化により化学的性質を容易に制御できることが知られている。POMの中で、ケギン型構造のPOMが最も詳細に研究されている。それは、1個のヘテロ原子X、12個のアデンダ金属M、40個の酸素Oから構成され、 $[XM_{12}O_{40}]^-(XM_{12})$ と表される。ケギン型POMは、その組成を制御するだけで、多電子酸化還元特性および酸性度を容易に制御でき、低級アルカンの酸化反応やクラッキング反応などで幅広く用いられている¹⁾。また、液相反応におけるケギン型POMの酸化還元特性は、溶媒中のカチオンの種類(特にプロトン)や量により変化することが知られている²⁾。そのため、ケギン型POMへのプロトンの吸着特性は、様々な分野における基礎研究から応用研究にわたって、ミクロな現象の理解のために重要である。そこで本研究ではケギン型POMの構造異性体のうち、最安定な α -体及び、次に安定で α -体よりも高い反応性を持つ β -体のプロトン吸着特性とその支配因子を検討した。

2. 実験

本研究では Gaussian09 を用いて DFT 計算を行った。交換相関汎関数は M06、基底関数は Lanl2dz を用い、溶媒としてのアセトニトリルの表現は $\epsilon=36.64$ とした PCM 法で行った。構造最適化と共に振動数計算を行い、すべての検討構造がエネルギー極小点であることを確認するとともにエントロピーとギブズ自由エネルギーを算出した。また、プロトンの吸着は α 、 β -体のケギン型POMの対称性を考慮して非等価な酸素上のみを検討した。プロトン吸着エネルギーは以下のように算出した。

$$E(H_{ad}) = E(H[XM_{12}O_{40}]^{(z-1)}) - E([XM_{12}O_{40}]^z) \quad (1)$$

このとき、 $E(H_{ad})$ 、 $E(H[XM_{12}O_{40}]^{(z-1)})$ 、 $E([XM_{12}O_{40}]^z)$ はそれぞれプロトン吸着エネルギー、プロトン吸着後の系のエネルギー、プロトン吸着前の系のエネルギーである。

3. 結果及び考察

まず、最安定なプロトン吸着位置の支配因子を検討した。結果から、 α -体では組成によらず単一の吸着位置が安定であったが、 β -体では組成により α -体の時の吸着位置から変化することがわかった。しか

し、これらの吸着位置の変化はアデンダ金属の種類や価数により整理可能であった。

次に、式(1)により算出したプロトン吸着エネルギーの大きさを支配する因子を検討した。ケギン型POMと電子の親和性は、四面体構造中のO-M結合の結合次数 s と価数 z により説明できると知られている³⁾。そこで、ケギン型POMとプロトンの親和性を同様に結合次数 s 、価数 z により整理することを志向し、 α -体におけるこれらの値を用いて、 α -体及び β -体へのプロトン吸着エネルギーの回帰を行った(Fig. 1)。このとき、結合次数は経験式により結合距離から算出した値を用いた⁴⁾。結果からこれらのプロトン吸着エネルギーは α -体における s と z により支配されることがわかった。このパラメータは取得が比較的容易であるにもかかわらず、 α -体だけではなく、 β -体の吸着エネルギーでさえも α -体のパラメータから高精度に予測が可能であった。

以上よりケギン型POMのプロトン吸着特性は、アデンダ金属の種類や価数、 α -体での結合距離など、測定可能なパラメータにより、予測できることがわかった。

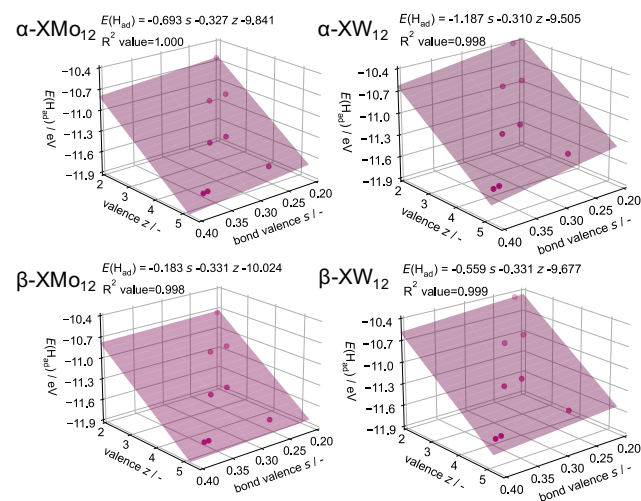


Fig. 1 α , β - XM_{12} プロトン吸着エネルギーの回帰結果

Reference

- 1) S. S. Wang and G. Y. Yang, *Chem. Rev.*, **115**, 4893 (2015)
- 2) S. Himeno *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **485**, 49 (2000).
- 3) K. Nakajima *et al.*, *Inorg. Chem.*, **49**, 5212 (2010).
- 4) I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**, 244 (1985).

CO₂吸脱着過程における SiO₂担体上の アミン酸化劣化機構の解明

(九州大) ○田中^{たなか} 滉大^{こうだい}・北條^{ほうじょう} 元^{はじめ}・永長^{えいなが} 久寛^{ひさひろ}

1. 緒言

温室効果ガス削減に向けた排ガス中の CO₂ 分離回収法として、排ガスから CO₂ を直接回収する技術 (Direct Air Capture : DAC) が注目されている。本研究は、CO₂ 吸収能があるアミンを多孔質材料に固定した固体吸収剤に着目した。固体吸収剤を利用したプロセスは従来の化学吸収液法と比べ、低エネルギーでアミン再生が可能であり、省エネ・低コスト化が見込まれる。一方で、酸素などの不純物が原因となるアミン劣化が生じ、CO₂ 吸着量の低下が報告されている。¹⁾そこで本研究では赤外分光法や熱重量分析法を用いて、より化学的安定性の高い新規のアミン開発を目指し、アミン酸化劣化機構の解明を行った。

2. 実験

試料調製 多孔質担体として SiO₂、アミンは (CH₃O)₃SiC₃H₆NHC₂H₄NH₂ を用いた。

SiO₂ : アミン : 水 = 1 : 0.7 : 0.35 の重量比で秤量し、含浸法によりアミノシラン修飾吸着剤を調製した。また空気流通下で TG-DTA を行い、吸着剤の熱安定性を評価した。

FTIR 測定 吸着剤を 20 φ のディスクに成形、日本分光 FTIR により FTIR 測定 (透過法) を行った。ガスの流速はすべて 15 mL/min とした。

3. 結果と考察

25 °C における CO₂ 吸着等温線より、調製した吸着剤が CO₂ 吸着能を示すことを確認した。図 1 に CO₂ 流通下 25 °C における同試料の *in situ* FTIR スペクトルを示す。吸着剤に CO₂ を接触させると、NH₂ 種に帰属される FTIR バンド ($\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$) が消失し、COO⁻ 種に帰属されるバンド ($\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$) が観測されており、アミン基への CO₂ 吸着が確認された。また、TG-DTA より、空气中 200 °C 付近で SiO₂ 上のアミノシランが酸化分解すること、さらに、CO₂/H₂O/Air 流通下で 60–150 °C に加熱しても、アミノシランが分解しないことが *in situ* FTIR

測定より明らかとなった。

図 2 に Air/CO₂/H₂O 流通下、吸着剤を 80 °C 下に加熱した際の *in situ* FTIR スペクトルを示す。処理時間が数日間経つと、C=O または C=N 種に帰属されるバンド ($\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$) が出現し、時間とともに強度が増大しており、吸着剤の経時的な酸化劣化が観測された。

純酸素流通下で同様に *in situ* FTIR 測定を行ったところ、上記と同様なスペクトル変化が見られた。さらに水蒸気を共存させると、前述の二つの条件と比べ、C=O/C=N 種のバンド強度の生成速度が増加した。以上の結果より、吸着剤は酸素により酸化され、水蒸気により酸化劣化が促進されることが示された。

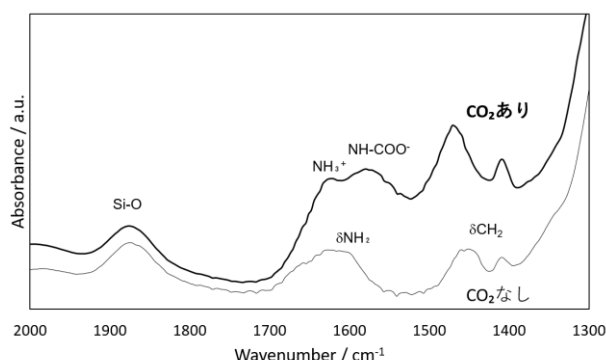


図 1 CO₂吸着前後の FTIR スペクトル

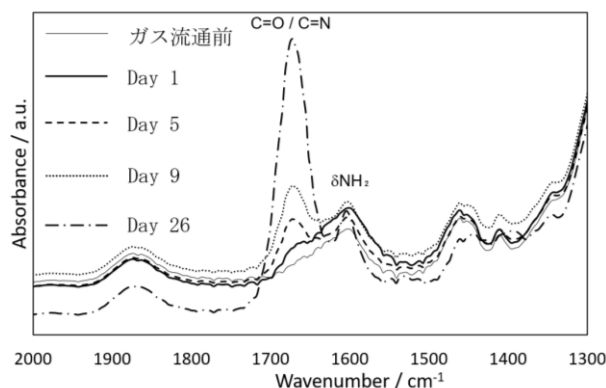


図 2 Air/CO₂/H₂O 流通下の FTIR スペクトル

1) A. Heydari-Gorge., Y. Belmabkhout., A. Syari., Microporous and Mesoporous Materials. 2011, 145, p.146-149

ジルコニウムアルコキシドの 1,4-ブタンジオール中での加熱処理による球状ジルコニア粒子の生成

(群馬大理工) ^い岩本^と伸^し司^じ・^い五十^ら嵐^し 瞳^ひ・^こ小^じ島^ま 徹^つ也^や・^す杉^ぎ山^や 歩^ま哉^ふ

1. 緒言

ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド(ZNP)を1,4-ブタンジオール(1,4-BG)中、300℃で2h加熱することで、ナノ結晶が凝集したメソ孔をもつ真球状の粒子を得られることが見出されている^{1,2)}。本研究では様々な条件で得られた生成物の物性測定を行い、球状粒子の生成過程の解明を試みた。

2. 実験

ZNPを1,4-BGに加え、オートクレーブ中、2.5℃/minで所定温度(250–300℃)まで昇温し、その後、その温度で0–2h保持した。放冷後に得られた生成物をアセトンで洗浄、風乾したのち、種々の物性測定を行った。

3. 結果と考察

図1には生成物のXRD測定結果およびSEM像を示す。250℃で2h加熱して得られた生成物では低角度域にシャープなピークがみられたが、ZrO₂結晶のピークはみられなかった。これに対し、270℃で2h、300℃で0hまたは2h加熱して得られた試料ではいずれも正方晶系ジルコニアのピークがみられた。一方、SEM観察では、300℃で2h加熱した試料では球状粒子がみられたが、270℃で2hあるいは300℃で0h加熱した試料では、大部分が不定形であった。これらの結果から、ジルコニアの結晶化は250–270℃でおこり、その後300℃での加熱により徐々に球状粒子が形成されることが示唆された。図2にはこれらの試料のTG測定結果を示す。いずれの試料でも有機物の分解・燃焼によると考えられる重量減少が確認されたが、これらの重量減少量は、加熱温度が高く、また加熱保持時間が長いほど小さくなった。IR測定では、270℃で2h、あるいは300℃で0h保持して得られた生成物ではCH種およびOHのピークがみられたが、300℃で2h加熱後の試料ではこれらのピークが小さくなった。これはジルコニアの結晶化がおこった初期の段階ではZNPや1,4-BG由来のC₃、C₄の化学種がZrO₂表面に結合していたが、このうち1,4-BG由来の化学種が300℃での加熱により脱離したためと考えられる。加熱後、得られた生成物の液体中の成分を調べたところ、300℃で0h加熱後の試料では1,4-BGが残存してい

たが、300℃で2h加熱後では1,4-BGはほとんどみられず、かわりにTHFと水が生成した。また、プロパノール、3-ブテン-1-オール、さらにC₇炭化水素が認められた。C₇炭化水素は300℃での保持時間が長くなると生成量が増大し、液相中では疎水性-親水性の液-液界面が形成されると考えられる。一方、300℃での保持時間が長くなるとZrO₂ナノ結晶の1,4-BG由来の表面化学種が減少し、表面特性は次第に疎水性に変化すると考えられる。このような表面が疎水性のナノ結晶が疎水性の液相中で凝集することで多孔性の球状粒子が形成されると考えられる。

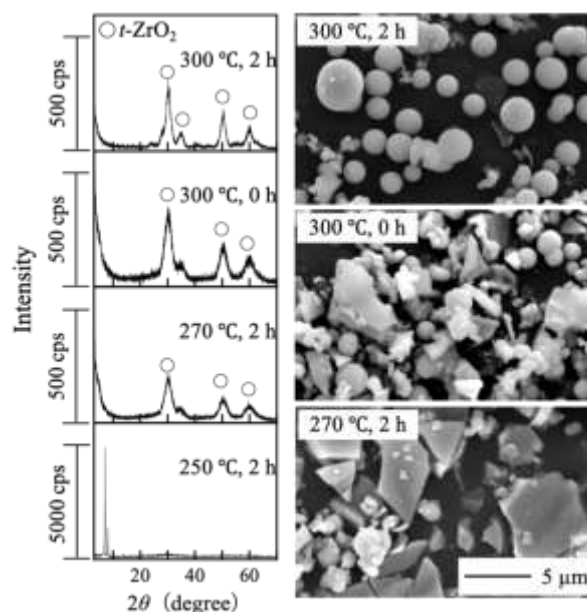


図1 生成物のXRD測定結果およびSEM像。

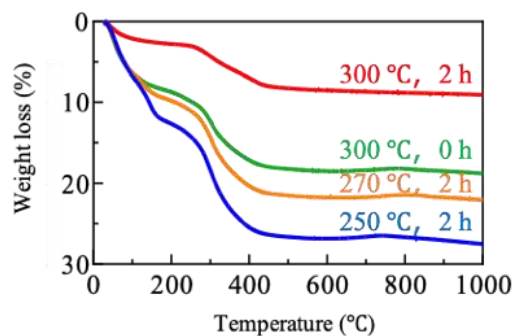


図2 生成物のTG測定結果。

- 1) S. Kongwudthiti, P. Praserttham, P. Silverston, M. Inoue, *Ceram. Intern.*, **29**, 807 (2003).
- 2) F. Sugiyama, S. Iwamoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 410 (2020).

固相転換法による MFI ゼオライト内包金属微粒子触媒の開発と触媒反応への応用

(東工大*・京大**) ^{えんどう み さき} 遠藤海咲*・ ^{なかたに} 中谷のどか*・ ^{よう かなん} 叶家楠・ ^{きむら けんたろう} 木村健太郎*・ ^{ふじつかひろやす} 藤埴大裕**
・ ^{たご てるおき} 多湖輝興*

1. 緒言

金属微粒子担持ゼオライト触媒は、金属触媒能に加えてゼオライト由来の固体酸触媒能と分子ふるい能を有するため、様々な触媒反応に用いられている。一方、従来の含浸法で調製した金属担持ゼオライト触媒は、金属微粒子が主にゼオライト結晶外表面近傍に固定化されるため、金属成分に対する分子ふるい能が十分に機能しない。さらに、金属微粒子は熱によりシンタリングしやすく、活性が低下する。これらの問題点を解決する方法として、当研究室では金属微粒子をゼオライト粒子内に固定化したゼオライト内包金属微粒子触媒に着目している。同触媒は、内包構造による分子ふるい能の賦与、および金属微粒子の耐熱安定性の向上が期待される [1,2]。これまでに、油中水滴型エマルジョンを利用した内包構造触媒の調製を報告してきたが、より簡便で汎用性が高い調製法として、本研究では固相転換法によるゼオライト内包金属微粒子触媒の調製を実施した。同法より調製した MFI ゼオライト内包 Pt 微粒子触媒について、内包 Pt 微粒子に対する分子ふるい能と耐熱安定性を報告する。

2. 実験

固相転換法による、MFI ゼオライト内包 Pt 微粒子触媒(Pt@MFI)の調製では、まず、市販 MFI (HSZ-840NHA) に Pt 溶液を含浸担持した Pt/MFI を作製した。次いで、Pt/MFI を 3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)水溶液に添加し、2.5h 攪拌した。同溶液にケイ酸溶液 (Si 源) とアルミン酸ナトリウム溶液 (Al 源) を滴下・混合し、APTMS を修飾した Pt/MFI の表面にアモルファス $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層を形成させた (Pt/MFI@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)。滴下した溶液中の Si/Al 比は、ゼオライトの Si/Al 比と同じである。得られた Pt/MFI@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を回収・乾燥させた後、粉末状の Pt/MFI@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ に構造規定剤(テトラプロピルアンモニウムヒドロキシ TPAOH)水溶液と NaOH からなる混合溶液を含浸させ、乾燥処理によりドライゲルを得た。その後、オートクレーブを用いてドライゲルのゼオライト転換 (453 K, 12 h) を行い、洗浄、焼成により Pt@MFI を得た。得られた試料の結晶性は粉末 X 線回折法 (XRD) と窒素吸着法により評価し、MFI ゼオライトの形態観察と Pt 粒子径測定は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) により実施した。Pt 微粒子の固定化場所の評価は、分子サイズの異なる芳香族 (1,3,5-トリメチルベンゼン TMB、トルエン TOL) の水素化反応により実施した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に、基材 MFI、Pt 担持 (Pt/MFI)、アモルファス層形成 (Pt/MFI@ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) およびゼオライト転換 (Pt@MFI) の各段階における窒素吸脱着等温線、BET 比表面積とミクロ孔容積を示す。アモルファス $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層の形成により窒素吸着量と比表面積が大きく減少したことから、一部の細孔の閉塞が示唆された。固相転換処理により窒素吸着量と比表面積が向上したことから、同アモルファス層が MFI ゼオライトへ転換されたと考えられる。TEM の観察結果より (Fig.2)、熱処理 (600°C, 2h) 後の Pt@MFI の Pt 平均粒子径は約 5 nm であるのに対し、同様の処理を行った Pt/MFI 上の Pt 平均粒子径は約 9 nm であることがわかった。この結果より、Pt@MFI の内包構造が Pt の熱凝集を物理的に抑制していることが示唆された。

Pt 微粒子の固定化場所を検証するため、分子サイズの異なる芳香族の水素化反応を実施した。水素化反応の結果を Table 1 に示す。分子サイズが MFI 細孔径より小さい TOL の水素化反応では、Pt/MFI と Pt@MFI は同程度の水素化活性を示した。一方、分子サイズが細孔径より大きい TMB の水素化反応では、Pt/MFI と比較し、Pt@MFI の水素化活性は著しく低い。これは、TMB が MFI の細孔径より大きく金属へのアクセスが困難であったことに起因し、Pt@MFI の Pt 微粒子がゼオライト粒子内へ固定化されていることを示す。以上より、含浸法と固相転換法を組み合わせた簡便な方法により、耐シンタリング性と分子ふるい能に優れたゼオライト内包金属微粒子内包触媒の調製に成功した。

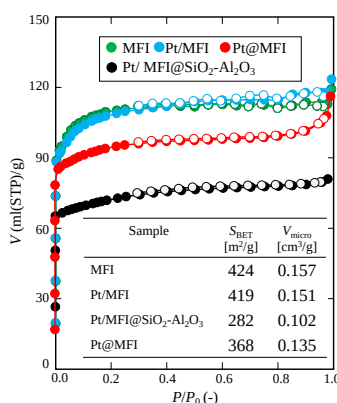


Fig. 1 窒素吸脱着等温線

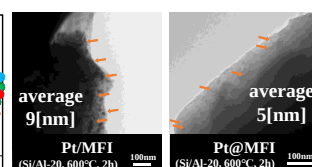


Fig. 2 TEM 像

Table 1 水素化反応結果

Sample	原料	水素化生成物 収率[mol%]
Pt@MFI	 (TOL)	2.27
Pt/MFI	 (TOL)	3.15
Pt@MFI	 (TMB)	0.16
Pt/MFI	 (TMB)	5.51

本研究の一部は科研費、および戦略的国際共同研究プログラム (JST, SICORP) の支援にて実施した。

[1] Kobayashi, T., et al., Chem. Eng. J., 377, 120203 (2019).

[2] Fujitsuka H., et al., Catal. Today, 375, 360 (2021).

Functional materials

[1a0512-16] Functional materials (2)

Chair:Satoshi Inagaki(Yokohama National Univ.)

Thu. Oct 27, 2022 2:15 PM - 3:30 PM Room-E (12E Conf. room)

[1E12] Direct synthesis of Ru-containing MFI zeolite and its catalytic activity for methane oxidative conversion

○Muyuan Yu¹, Shuhei Yasuda², Toshiki Kaseguma¹, Takeshi Matsumoto², Junko N Kondo², Toshiyuki Yokoi² (1. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

2:15 PM - 2:30 PM

[1E13] Synthesis of Cr-containing MFI zeolite and its catalytic activity

○Toshiki Kaseguma¹, Shuhei Yasuda¹, Muyuan Yu¹, Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

2:30 PM - 2:45 PM

[1E14] Synthesis of zeolites with Al pair sites and evaluation of ion-exchange properties for Sr²⁺ cations

○Yoshiyasu Imanishi¹, Mizuho Yabushita¹, Ryota Osuga¹, Sachiko Maki¹, Kiyoshi Kanie¹, Toshiyuki Yokoi², Atsushi Muramatsu¹ (1. Tohoku university, 2. Tokyo Institute of Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[1E15] Impact of acid treatment on titanosilicate with different preparation methods and its catalytic properties

○Shunsuke Yamada¹, Shuhei Yasuda¹, Takeshi Matsumoto¹, Junko N Kondo¹, Yoshihiro Kon², Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST))

3:00 PM - 3:15 PM

[1E16] Investigation on the surfactant effect on the syntheses and properties of various 8-membered ring zeolites

○Masafumi Kamidate¹, Yuuta Iga¹, Masato Sawada¹, Takeshi Matsumoto¹, Shuhei Yasuda¹, Junko N. Kondo¹, Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

3:15 PM - 3:30 PM

Ru 含有ゼオライトの直接合成および酸化メタン転換活性

(東京工業大) ○于 牧遠・保田 修平・俵熊 俊紀・松本 剛・野村 淳子・横井 俊之

1. 緒言

貴金属ナノ粒子触媒は、バルク金属触媒と比較して、高い比表面積、豊富な触媒活性点、およびユニークな電子構造を有しており、高性能な触媒材料として期待されている。しかし、それらは熱力学的に不安定であり、高温反応条件下でのシンタリングにより触媒活性点が大幅に減少し、触媒性能が低下する等の課題が存在する。そこで、化学的安定性と構造設計の自由度に優れた有望な触媒材料であるゼオライト等の多孔性材料の細孔構造をカプセルとして活用し、金属ナノ粒子を内包させる研究が注目されている。

本研究では、ゼオライト合成機構に着目し、金属塩とキレート添加剤から成る金属種のゼオライト合成ゲルへの導入効果、および触媒調製過程における焼成条件効果が、金属種の微粒子化およびシンタリング耐性に及ぼす影響について検討した。さらに、モデル反応としてメタン部分酸化反応を行い、調製した各試料の酸化メタン転換活性性能についても検討した。

2. 実験

MFI 型ゼオライトである ZSM-5 (Si/Al=30) に対し、導入金属量が 1wt%になる様にヘキサアンミンルテニウム(III)クロリドを用い、含浸担持または直接合成法により前駆体を調製した。乾燥に続く空気または Ar 雰囲気下での焼成を経て、種々の金属含有ゼオライト触媒を調製した (Ru_ZSM-5_as-made, Ru_ZSM-5_Ar-cal, Ru_ZSM-5_air-cal)。さらに、前述の直接合成法と同様の手順を用いて、キレート添加剤としてエチレンジアミン(EDA)を添加した合成ゲルを用いた触媒 (Ru_ZSM-5_EDA_as-made, Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, Ru_ZSM-5_EDA_air-cal) を調製した。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD, XRF, TG-DTA, CHN 分析, SEM, STEM, 元素マッピング法を用いて行った。

メタン転換反応は、常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒(20 mg)を反応管に詰め、アルゴン流通下 600 °C で 1 時間前処理を行った後、反応温度 600 °C にて CH₄, O₂, Ar 混合ガス (CH₄ 0.06, O₂ 0.03, Ar 0.91 atm) を 25 ml min⁻¹ で供給し、反応を行った。生成ガスは GC-FID および GC-TCD により分析した。

3. 結果と考察

全ての触媒において、単相での MFI 型構造の形成を示す粉末 X 線回折パターンが得られ、調製手法の違いが骨格構造の形成・維持に影響を及ぼさないことを確認した。また、焼成後の試料において Ru 種に由来する回折線が観察され、バルク Ru 種の形成が示唆された。

調製した各触媒を用いてメタン部分酸化反応を行った (Fig. 1)。含浸担持により調製した Ru/ZSM-5 は 84 % 程度の高いメタン転化率を示し、直接合成により調製した試料 (Ru_ZSM-5_as-made, Ru_ZSM-5_Ar-cal, Ru_ZSM-5_air-cal) を上回った。EDA キレート添加剤を用いて調製した触媒の as-made 体 (Ru_ZSM-5_EDA_as-made) をそのまま反応に用いたところ、88 % 程度の高いメタン転化率を示し、Ru/ZSM-5 のそれ (84%) を上回る高い CO および H₂ 収率を示した。一方、焼成後の試料 (Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, Ru_ZSM-5_EDA_air-cal) はいずれも非常に低いメタン転化率 (10%, 18%) を示し、焼成条件の違いに関わらず著しい触媒性能の劣化が見られた。Ru_ZSM-5_as-made (81%) および Ru_ZSM-5_Ar-cal (68%), Ru_ZSM-5_air-cal (68%) のメタン転化率の比較でも同様の傾向が見られ、as-made 体をそのまま反応に用いることによる触媒性能の向上が確認された。また、いずれの試料においても H₂/CO が量論比の 2 を上回ったことから、水蒸気改質もしくは水性ガスシフト反応の進行が示唆された。

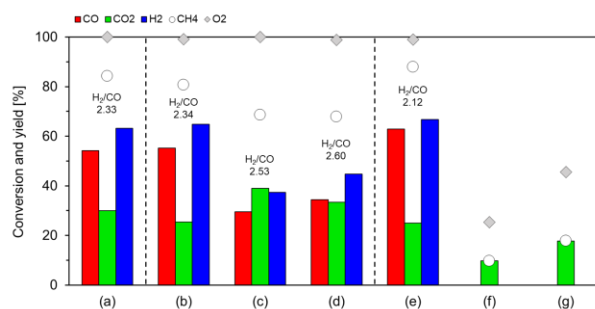


Fig. 1 Catalytic conversion of CH₄ over (a) Ru/ZSM-5, (b) Ru_ZSM-5_as-made, (c) Ru_ZSM-5_Ar-cal, (d) Ru_ZSM-5_air-cal, (e) Ru_ZSM-5_EDA_as-made, (f) Ru_ZSM-5_EDA_Ar-cal, and (g) Ru_ZSM-5_EDA_air-cal catalysts.

- 1) M. Choi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 132, 9129-9137 (2010).
- 2) L. Liu, *et al.*, *Nat. Mater.*, **18**, 866-873 (2019).

ゼオライト上に導入した Cr 種の状態とその触媒特性評価

(東工大*)○俣熊 俊紀*・保田 修平*・于 牧遠*・野村 淳子*・横井 俊之*

1. 緒言

プロピレンは付加価値製品へと加工できる最も重要な基礎化学製品の1つである。近年は、安価に手に入るプロパンを多く含むシュールガスからプロピレンに変換するプロパン脱水素(PDH)反応が非常に注目されている。これまでに様々な触媒材料・触媒反応条件の探索が盛んに検討されている¹⁾。数ある触媒材料の中でも、化学的安定性と構造設計性の自由度に優れたゼオライト材料は有望な候補の一つであり、将来の PDH 反応の大規模な実用化への大きな可能性があると考えられている。

アルミノシリケート型ゼオライトは、細孔内にイオン交換サイトを有し、そこへ金属カチオンを配位させることにより、金属イオンまたは金属粒子の触媒特性を制御・変調することが可能である。当研究室ではこれまでに、ゼオライトに遷移金属を含浸担持することにより、金属を超微粒子として導入し得ることを見出し、さらに CH₄ 酸化反応に対する金属粒子サイズ効果を明らかにしている^{2,3)}。しかし、金属の原子価に与える影響についてはいまだに明らかになっておらず、不安定な原子価を安定化させることができれば、新たな触媒開発の設計に寄与できると期待する。そこで、本研究ではゼオライトベースで Cr 原子価を制御する手法を見出し、それらのプロパン脱水素反応に対する C-H 結合活性について検討した。

2. 実験

MFI 型ゼオライト (Silicalite-1, ZSM-5 (Si/Al=30, 50, 100)) は、Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) を有機構造規定剤として含む合成ゲルを水熱合成することにより調製した。種々のゼオライトを、Cr(NO₃)₃ の水溶液中に含浸し、乾燥と焼成を経て、金属含有ゼオライト触媒を得た。また、Silicalite-1 を Cr₂(SO₄)₃, CrCl₃, Cr(acac)₃, Cr(OAc)₃ の水溶液中に乾燥と焼成を経て、金属含有ゼオライト触媒を得た。(Cr/Silicalite-1, Cr 担持量:0.1–30wt%)。

PDH 反応活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて実施した。触媒 100 mg を、Ar+H₂ 流通下 550 °C で前処理し、550 °C で反応ガス(C₃H₈/N₂ = 1.0/4.0 mL min⁻¹)を流通させて反応を行った。反応後のガスは、オンライン GC-TCD と GC-FID を用いて分析した。

3. 実験結果および考察

すべてのゼオライト試料の粉末 X 線回折測定において、MFI 型構造に特徴的な回折パターンが確認され、Cr 種の含浸導入後も骨格構造を維持している

ことが確認された。UV-vis 測定により導入した Cr 種の状態を解析した結果、含有 Al 量に関わらず、Cr⁶⁺および Cr³⁺種に帰属されるピークが観測された。注目すべきことに、Cr 担持量に依存して Cr 種の原子価が変化し、比較的高い Cr 担持量の場合には Cr³⁺を含む Cr₂O₃ に特徴的な緑色を呈する粉末が得られることを確認した。一方、Cr 担持量の低下に伴い試料は淡黄色-白色へと連続的に変化し、これは導入した Cr 種が Cr⁶⁺として存在する割合が向上することが考えられる。つまり、ゼオライト表面に接する Cr 種の原子価は+6 価である一方、Cr 種の凝集もしくは Cr 種上へのさらなる担持・積層を経て形成したゼオライトに接触しない Cr 種は+3 価の原子価で存在すると考えられる。

異なる前駆体では、すべてのサンプルにおいて 300–500 °C に水素消費ピークが確認された。注目すべきことに Cr(acac)₃ は最も低温側に消費ピークが確認された。また、Cr₂(SO₄)₃, CrCl₃ では 500–700 °C に新たに孤立した Cr⁶⁺の還元由来する水素消費ピークが確認された⁴⁾。この結果から Cr の状態が異なっていることが示唆された。硝酸クロム(III)、酢酸クロム(III)を用いた Cr 担持金属触媒の PDH 反応活性評価の結果を Fig. 1a,b に示す。硝酸クロム(III)を担持したサンプルでは、初期活性の転換率 28%、C3=(プロピレン)の収率 26%を示した。酢酸クロム(III)では、初期活性の転換率 18%、C3=(プロピレン)の収率 18%を示した。このことから前駆体の違いにより、Cr の状態が異なることで反応活性に違いが生じていると考えられる。

Cr 原子価により C-H 結合活性が大きく異なることを見出した。

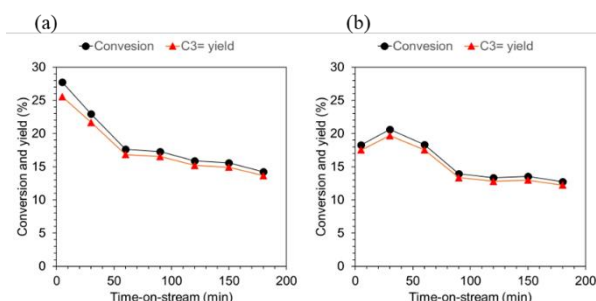


Fig. 1 Catalytic performance of 1 wt% metal-supported (a) Cr(NO₃)₃/Silicalite-1 in PDH reaction.. (b) Cr(OAc)₃/Silicalite-1 in PDH reaction.

- 1) Z. Qu, *et al.*, *Inorg. Chem. Front* **9**, 3096 (2022).
- 2) T. Yokoi, *et al.*, *Chem. Commun.* **56**, 5913 (2020).
- 3) T. Yokoi, *et al.*, *Commun. Chem.*, **3**, 129 (2020)
- 4) D. He, *et al.*, *ChemCatChem.*, **10**, 5434 (2018).

Al ペアサイトを有するゼオライトの合成と Sr²⁺イオン交換特性評価

(東北大*・東工大**) ○今西 佳保*・戴下 瑞帆*・大須賀 遼太*・
真木 祥千子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司*

1. 緒言

ゼオライト骨格内の Si 原子を Al 原子で置換することで電荷の不均衡が生じ、イオン交換能が発現する。したがって、骨格内の Al 原子位置を制御することは、イオン交換サイトの位置を制御することを意味する。図 1 に示すような Q⁴(2Al)構造 (Q⁴(nAl) = Si(OSi)_{4-n}(OAl)_n) は、Al 原子が対になった構造であり、2 価カチオンの交換に効果的な部分構造である。しかし、ゼオライト骨格内の Al 原子は静電的な相互作用により、互いに離れるようにして配置される傾向があるため、ゼオライト骨格内への Q⁴(2Al)構造の構築は困難である。本研究では、ゼオライトの水熱合成時に用いる原料の局所構造がゼオライト骨格中に転写されることに着目し²⁾、Q⁴(2Al)構造の構築を試みた。具体的には、錯体重合法により Q⁴(2Al)構造を多く含む非晶質シリカ-アルミナ(SA)を調製した後、この前駆体を原料として水熱合成することで、Q⁴(2Al)構造を多く含むゼオライトが合成可能であるかどうか検討した。

2. 実験

非晶質 SA (Si/Al = 2.5) は、既報の論文に沿って合成した^{3,4)}。CHA 型ゼオライトは、まず脱イオン水、NaOH 水溶液、N,N,N-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド、SiO₂ (Carplex) の混合物を t₁ 時間攪拌し、その後、非晶質 SA を加え、さらに t₂ (= 48 - t₁) 時間攪拌させたのち、このゲルを 170 °C で 5 日間水熱処理することで得た⁴⁾。以降は、得られた試料を CHA-t₂ (t₂ = 0, 3, 6, 9, 12, 24) と表記する。さらに、SrCl₂ 水溶液でイオン交換した後、ICP-AES により Sr²⁺交換量を測定することで、CHA-t₂ のイオン交換特性を評価した。

3. 結果および考察

XRD パターンから、CHA-t₂ はすべて CHA 型ゼオライトであると同定した。また、ICP-AES 測定により算出した各試料の Si/Al 比は、5.7-5.8 でほぼ一定であった。図 2 に、CHA-t₂ の ²⁹Si MAS NMR スペクトルのピーク面積比から求めた、各試料の Q⁴(2Al)と Q⁴(1Al)の割合を示す。Q⁴(2Al)の割合は t₂ = 0 から t₂ = 9 まで増加するに伴い 14% から 23% まで増加したが、t₂ = 12, 24 では減少し、15% となった。本研究では、t₂ を変化させること

で合成ゲル中の Q⁴(2Al)構造の保持状態を最適化し、ゼオライト骨格内への Q⁴(2Al)構造の構築を試みた。t₂ ≤ 9 では t₂ を増加させるに従い液相中への Q⁴(2Al)種の供給量が増加することで、ゼオライト骨格内に導入される Q⁴(2Al)種の割合が増加したが、t₂ > 9 では液相中に供給された Q⁴(2Al)種の分解が進行したことでゼオライト骨格内への導入量が減少したと考えられる。2 価カチオンに対するイオン交換能を評価するため、各試料に対し Sr²⁺イオン交換処理を行ったところ、最も Q⁴(2Al)の割合が高かった CHA-9 は、最も高い Sr²⁺交換量を示した (50 mg g_{CHA}⁻¹)。以上から、合成ゲル中の Q⁴(2Al)構造の保持状態の制御により、ゼオライト骨格内に含まれる Q⁴(2Al)構造の比率および Sr²⁺交換能の制御が可能であることが明らかとなった。発表では、本手法により MOR 型ゼオライトを合成した結果についても報告する。

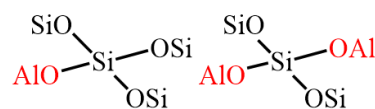


図 1. Q⁴(1Al)構造(左)および Q⁴(2Al)構造(右)

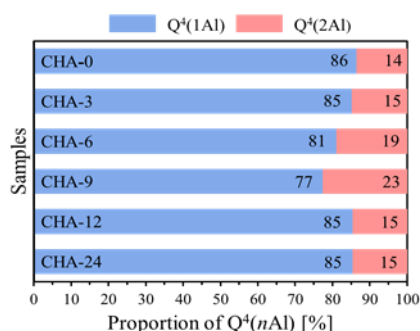


図 2. 各試料中の Q⁴(1Al)と Q⁴(2Al)の比率

- 1) E. Dempsey, G. H. Kuehl, D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 387-390.
- 2) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**, 3914-3922.
- 3) T. Xiao, M. Yabushita, T. Nishitoba, R. Osuga, M. Yoshida, M. Matsubara, S. Maki, K. Kanie, T. Yokoi, W. Cao, A. Muramatsu, *ACS Omega*, 2021, **6**, 5176-5182.
- 4) M. Yabushita, Y. Imanishi, T. Xiao, R. Osuga, T. Nishitoba, S. Maki, K. Kanie, W. Cao, T. Yokoi, A. Muramatsu, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 13301-13304.

調製法の異なるチタノシリケートに対する 酸処理の触媒反応への影響

(東京工大*・産総研**) ○山田 駿介*・保田 修平*・松本 剛*
・野村 淳子*・今 喜裕*・横井 俊之*

1. 緒言

MFI 型チタノシリケート (TS-1) は、過酸化水素によるクリーンな酸化反応プロセスの触媒として盛んに応用されている¹⁾。TS-1 は、酸処理によって、ゼオライト骨格に組み込まれなかった Ti 種を除去でき、触媒性能を向上させることができる²⁾。

TS-1 への酸処理に関する検討はこれまで種々なされており、ノウハウ的な手法で実施されていることが多い。過酷な条件であればあるほど骨格内 Ti 種も除去されてしまうばかりか、結晶性も低下させてしまう。酸化反応に有効な Ti 種を残し、悪影響を及ぼす Ti 種のみを効率的に除去する手法の開発が求められている。本研究では、Si/Ti 比を変化させた以外は条件を同一にして各種 TS-1 を作成し、酸処理によってその構造及び 1-ヘキセンのエポキシ化反応に与える影響を検証した。

2. 実験

2.1 TS-1 の合成

TS-1 の合成原料としてテトラエトキシシラン (TEOS)、テトラブトキシチタン (TBOT)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) を使用した。原料モル比を 1 TEOS : x TBOT : 0.12 TPAOH : 16 H₂O ($x = 0.010, 0.012, 0.014, 0.020, 0.033$) とし、170 °C、5 日間水熱合成のち焼成により合成した (仕込み Si/Ti モル比としては 30, 50, 70, 85, 100、各々 Entry 1 ~ 5 と表記 Table 1)。酸処理として 6 M HNO₃ aq を TS-1 に加え、20 時間還流した。

2.2 1-ヘキセンのエポキシ化反応

各 TS-1 (10 mg)、1-ヘキセン (1 mmol)、H₂O₂ (1 mmol)、アセトニトリル (2 mL) を加え、30 °C で反応させ、反応初期における Ti 1 モル辺りのエポキシの生成モル量を単位時間で割った TOF (h⁻¹) を用いて反応性を比較した。

3. 結果と考察

X 線回折パターンより、得られた各試料は MFI 構造を有していた。また、酸処理前後の ICP-AES による Si/Ti 比の測定結果を Table 1 に示した。Si/Ti = 30-85 の Entries 1-4 に関しては、酸処理前後で Si/Ti 比が同等程度であったのに対し、Entry 5 では、Ti が大幅に除去されたことがわかった。Entries 1-5 の各 TS-1 酸処理前後での 1-ヘキセンのエポキシ化反応結果を Figure 1 に示した。酸処理前の Entry 2 が最も反応活性が高く、TOF は 53 を示した。UV スペクトルよ

り、Entry 2 の酸処理前試料は 250 nm にブロードなピークが観測された。このピークは八面体配位の Ti 種に起因するとされており、この Ti の構造がエポキシ化反応をアシストしている可能性が示唆された³⁾。Table 1 Si/Ti molar ratio of the TS-1 before and after the acid treatment.

Entry	Si/Ti ^a preparation	Si/Ti ^a before	Si/Ti ^a after
1	30	41	51
2	50	45	45
3	70	58	63
4	85	71	71
5	100	88	339

^a Determined by ICP-AES

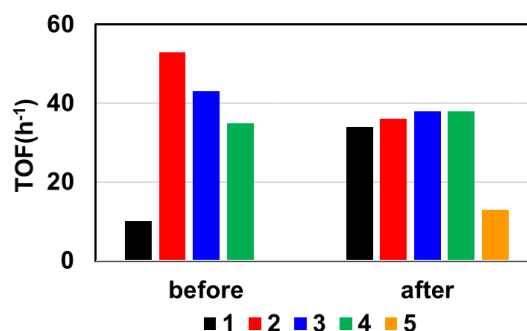


Figure 1. Catalytic performances of the TS-1 samples before and after acid treatment.

一方、Entry 5 では酸処理前ではほとんど反応活性がなく、TOF は 0.3 であった。酸処理により Ti 量が大幅に減少したが、TOF は 13 に向上した。Ti 量は非常に少ないが、エポキシ化反応の活性点となる Ti 種が TS-1 中に残存していることがわかった。

Entry 1 では酸処理後に反応活性が向上した (TOF: 10 から 34)。これは、ゼオライトの骨格内に組み込まれなかった Ti 種が酸処理により除去されたためと考えられる。Entries 1-4 は、酸処理を実施することで、同等の反応活性を示すことが明らかとなった。また、Entries 1-4 の酸処理後試料における UV スペクトルでは、いずれも同様なピーク形状を示した。以上から、骨格外の Ti 種が酸処理により除去され、骨格内 Ti だけが残存したことにより、各 TS-1 中の Ti 周辺構造が均一化されていると考えられる。

1) T. Tatsumi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 10150 (2008).

2) W. Yang *et. al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* 314, 110862 (2021)

3) J. Yu *et. al.*, *Chin. J. Catal.*, 42, 2189 (2021)

8 員環ゼオライトの合成および細孔特性に及ぼす 界面活性剤添加効果

(東京工業大^{*1}) ○上館 和史^{*1}・伊賀 悠大^{*1}・陸 遥^{*1}・澤田 真人^{*1}・
松本 剛^{*1}・保田 修平^{*1}・野村 淳子^{*1}・横井 俊之^{*1}

1. 緒言

規則的な多孔性構造を有するゼオライト材料は、不均一系触媒材料として注目を集める材料である。近年、Methanol-to-Olefin (MTO)反応に代表される様々なゼオライト触媒材料開発に関する研究が行われており、特に重要化成品原材料であるエチレンやプロピレン等の低級オレフィンを高効率で与え得る触媒材料が注目を集める。数ある触媒材料の中でも、8 員環細孔構造を持つ小中員環型ゼオライト触媒は、低級オレフィン選択性が高いことが知られており、中でも DDR 型ゼオライトは有望視される材料の一つである。しかし同時に、他の小員環型ゼオライト触媒同様に細孔閉塞に伴う触媒失活が克服すべき課題の一つである。

最近我々は、小員環型 AEI 型アルミノシリケートゼオライト¹⁾および中員環型 CON 型ボロアルミノシリケートゼオライト (CIT-1) 触媒²⁾において、それぞれの合成ゲルにカチオン性界面活性剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) を共存させる手法を駆使することで、それぞれのゼオライト触媒の粒子形態および Al 分布を制御可能であり、Propylene-to-Butene および MTO 反応触媒寿命を伸長化することが可能であることを報告している。同様の手法は、DDR 型ゼオライトを用いた MTO 触媒開発においても有効であると期待される。

そこで本研究では、DDR 型ゼオライト(ZSM-58)触媒³⁾の形成と、基礎物性および MTO 触媒特性に、合成ゲル中における CTAB の共存が及ぼす効果に関して明らかにするべく検討を行なった。

2. 実験

有機構造規制剤である Methyltropinium iodide (MTI)は既報に従い合成した⁴⁾。続いて、既報³⁾を参考に Cab-O-Sil (M7D, Si 源), Al₂(SO₄)₃ (Al 源), NaOH, MTI, CTAB, および 6wt% DDR 型ゼオライト(seed)を含む合成ゲル（仕込み Si/Al 比: 30-400, CTAB/Si 比: 0, 0.01）を調製し、160 °C で 2 日間水熱合成を行った。得られた試料をアンモニウムイオン交換した後、600 °C で 6 時間焼成した。最終的に得られた試料の同定と基礎物性は、ICP-AES, XRD, SEM, 窒素吸着法、および NH₃-TPD により測定した。

3. 結果と考察

得られた試料の XRD パターンを図 1 に示す。CTAB 共存(ZSM-58_C)および非共存の合成ゲルより調製した試料(ZSM-58)いずれの場合においても

DDR 型ゼオライト構造に特徴的回折パターンが得られ、合成ゲル中への CTAB の共存は、DDR 型構造の形成を阻害しないことを確認した。

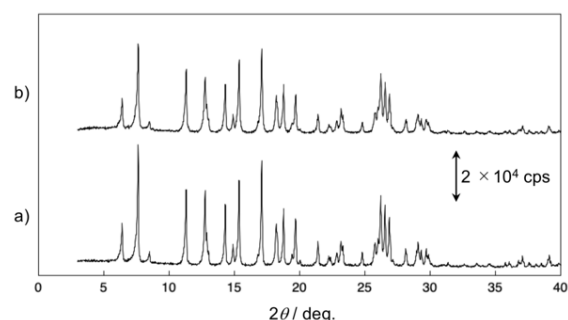


図 1. a) ZSM-58 および b) ZSM-58_C の XRD パターン。

図 2 に示す SEM 画像より、ZSM-58_C の方が ZSM-58 と比較して微粒子化していることを確認された。また、表 1 に示す ZSM-58(C)の基礎物性測定結果より、ZSM-58_C の方が ZSM-58 よりも外表面積が増大していることが確認された。これらの結果から、合成ゲル中における CTAB の共存が、ZSM-58 の結晶化過程に顕著な影響を及ぼすことが示唆された。当日は、これら結晶化過程に及ぼす影響と、MTO 触媒特性に現れる影響に関する詳細を議論する。

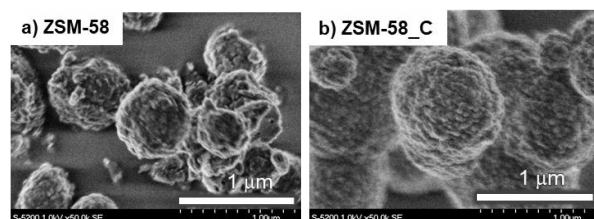


図 2. a) ZSM-58 および b) ZSM-58_C の SEM 画像

表 1. ZSM-58(C)の Si/Al 比、酸量、および細孔特性

Sample	Si/Al ^a	酸量 ^b	比表面積 ^c	細孔容積 ^c	外表面積 ^c
	-	/mmol (g-cat) ⁻¹	/m ² g ⁻¹	/cm ³ g ⁻¹	/m ² g ⁻¹
ZSM-58	38	0.102	375	0.131	40.4
ZSM-58_C	33	0.103	400	0.131	67.8

a: ICP, b: NH₃-TPD, c: N₂ adsorption

- 1) T. Yokoi, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 5839 (2021).
- 2) T. Yokoi, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 1733 (2022).
- 3) E. Hayakawa, *et al.*, *Int. J. Chem. Eng.*, **11**, 6 (2020).
- 4) E. Hayakawa, *et al.*, *Membranes*, **11**, 623 (2021).