

Fri. Nov 13, 2020

Room D

Environmental chemistry

[2D01-04] Environmental chemistry 1

Chair:Satoshi Terai(Toyo Engineering Corp.)

9:15 AM - 10:15 AM Room D (3F/Conf. Room D1-2)

[2D01] Temporal analysis of catalytic reactions in
monolithic catalyst

OTomoka Yamamoto¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya
Institute of Technology)

9:15 AM - 9:30 AM

[2D02] Researching of hydrocarbon reforming process for
HC-SCR

OKaito Nihsioka², Masahiko Matukata^{2,1} (1.
Department of Applied Chemistry, School of Advance
Science and Engineering, Research Institute for Science
and Engineering, Waseda University, 2. Department of
Applied Chemistry, School of Advance Science and
Engineering, Waseda University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2D03] Study on polypropylene decomposition reaction in
organic solvent by zeolite catalyst

OKohei Omichi¹, Motomu Sakai², Masahiko
Matsukata^{1,2,3} (1. Department of Applied Chemistry,
School of Advance Science and Engineering, Waseda
University, 2. Research Organization for Nano &Life
Innovation, Waseda University, 3. Department of Applied
Chemistry, School of Advance Science and Engineering,
Research Institute for Science and Engineering, Waseda
University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2D04] Lightening of gases emitted from thermal recycling
of waste CFRP

OKazumasa Oshima¹, Hiromasa Fujii², Kazumasa
Morita¹, Masaki Hosaka¹, Takashiro Muroi², Shigeo
Satokawa¹ (1. Seikei University, 2. Frontier
Laboratories)

10:00 AM - 10:15 AM

Environmental chemistry

[2D05-08] Environmental chemistry 2

Chair:Katsutoshi Nagaoka(Nagoya University)

10:30 AM - 11:30 AM Room D (3F/Conf. Room D1-2)

[2D05] Selective catalytic reduction of NO with CO and
C₃H₆ over Rh/Hydroxyapatite

OShun Doi¹, Hiroki Miura^{1,2,4}, Tetsuya Shishido^{1,2,3,4} (1.
Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for
Hydrogen Energy-based Society, 3. Gold Science and
Green Chemistry, 4. ESICB)

10:30 AM - 10:45 AM

[2D06] W-Substituted Vanadium Oxide Catalyst for Low-
Temperature DeNO_x in the Presence of Water
Vapor

OYusuke Inomata¹, Eiji Kiyonaga², Keiichiro Morita²,
Kazuhiro Yoshida², Hiroe Kubota³, Takashi Toyao³, Ken-
ichi Shimizu³, Masatake Haruta¹, Toru Murayama^{1,4} (1.
Research Center for Gold Chemistry, 2. The Chugoku
Electric Power Company, Incorporated, 3. Hokkaido
University, Institute for Catalysis, 4. Au-SDARC, Yantai
University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2D07] The Descriptor for C₃H₆-Preferential Oxidation
Over Supported Vanadia Catalyst

ORyosuke Sakai¹, Kakuya Ueda¹, Akira Oda^{1,2}, Junya
Ohyama^{2,3}, Atsushi Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2.
Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries,
Kyoto University, 3. Kumamoto University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2D08] Structural analysis of Pd-Te alloy catalysts for
oxidative diacetoxylation of olefins

OYuta Homae¹, Hiroki Miura^{1,2,4}, Tetsuya Shishido^{1,2,3,4}
(1. Tokyo metropolitan university graduate school of
urban environmental sciences department of applied
chemistry for environment, 2. Tokyo metropolitan
university research center for hydrogen Energy-based
Society, 3. Tokyo metropolitan university Gold science
and green chemistry, 4. Elements Strategy Initiative for
Catalysts and Batteries Kyoto University)

11:15 AM - 11:30 AM

Environmental chemistry

[2D01-04] Environmental chemistry 1

Chair:Satoshi Terai(Toyo Engineering Corp.)

Fri. Nov 13, 2020 9:15 AM - 10:15 AM Room D (3F/Conf. Room D1-2)

[2D01] Temporal analysis of catalytic reactions in monolithic catalyst

○Tomoka Yamamoto¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

9:15 AM - 9:30 AM

[2D02] Researching of hydrocarbon reforming process for HC-SCR

○Kaiko Nihsioaka², Masahiko Matukata^{2,1} (1. Department of Applied Chemistry, School of Advance Science and Engineering, Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, 2.

Department of Applied Chemistry, School of Advance Science and Engineering, Waseda University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2D03] Study on polypropylene decomposition reaction in organic solvent by zeolite catalyst

○Kohei Omichi¹, Motomu Sakai², Masahiko Matsukata^{1,2,3} (1. Department of Applied Chemistry, School of Advance Science and Engineering, Waseda University, 2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda University, 3. Department of Applied Chemistry, School of Advance Science and Engineering, Research Institute for Science and Engineering, Waseda University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2D04] Lightening of gases emitted from thermal recycling of waste CFRP

○Kazumasa Oshima¹, Hiromasa Fujii², Kazumasa Morita¹, Masaki Hosaka¹, Takashiro Muroi², Shigeo Satokawa¹ (1. Seikei University, 2. Frontier Laboratories)

10:00 AM - 10:15 AM

ハニカム型触媒のガス流れ方向における触媒反応解析

(名古屋工大) ○山本 朋佳・羽田 政明

1. 緒言

ガソリン自動車の排ガスに含まれる有害成分（VOC、CO、NO_x）の浄化には三元触媒が用いられており¹⁾、空燃比（A/F）が理論空燃比近傍で高い浄化活性を示す。しかし、運転状況によりA/Fが大きく変動するため、それを緩和するために酸素吸蔵（OSC）材が必須成分として添加されている²⁾。CeO₂-ZrO₂は代表的なOSC材であり、助触媒としてだけでなく、自身も高い触媒活性を示す³⁾。排ガス浄化触媒の評価は、実験室では粉末状の触媒が用いられるが、自動車に搭載する際はハニカム形状の基材にコートした触媒が用いられており、実験室と実機での評価条件は大きく異なる。そのため、実験室と実機では得られる結果に違いが出ると考えられる。特にハニカム触媒では、ガス流れ方向に対して反応が進行していくことから、触媒の高性能化の実現にはハニカム内部での反応特性の直接観察が重要となる⁴⁾。本研究では、ハニカム型触媒内部に流れる反応ガスをハニカム内部の任意の位置で採取・解析できる装置を作製し、ガス流れ方向における反応ガスの分布を直接計測した。

2. 実験

CeO₂-ZrO₂（CZ）は共沈法により Ce/Zr（モル比）＝1/4、1/1、4/1 となるように調製した。Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ と ZrO(NO₃)₂・2H₂O を蒸留水に溶解し、アンモニア水を滴下し得られた沈殿物の濾過・乾燥後、600°Cで5時間焼成した。調製した粉末試料の特性を調べるため、XRD、BET比表面積測定、H₂-TPR測定を行った。CO酸化活性試験は固定床流通式反応装置を用いて実施した。条件は触媒量 30mg、CO=0.5%、O₂=1.0%、ガス流速 50ml/minとした。ハニカム触媒の作製は、SiC製ハニカム（5mm×5mm×20mm、200セル）にCZスラリーをディップ法によりコートした。コート量が200mgになるようにディップと空気中での乾燥を数回繰り返した後、600°Cで3時間焼成した。ハニカム触媒のCO酸化活性試験は粉末触媒と同じ条件で実施した。ハニカム型触媒内部のガスを直接分析する方法として、ハニカム内部に質量分析計と接続されたキャピラリー管を挿入し、ガスの入り口から2、5、10、15、18mmの位置におけるガス成分を直接測定・分析した。なお測定は200～400°Cまで50°C間隔で行った。

3. 結果及び考察

各粉末触媒のXRD測定を行ったところ、調製した

全ての粉末試料で固溶体形成が確認され、Ce/Zr比が1/1のCZの結晶子が最も小さくなった。またBET比表面積もCe/Zr=1/1で最も高くなった。各触媒についてH₂-TPR測定を行ったところ、H₂消費はどの組成も約200°Cで始まり、CZがCe/Zr=1/1で最も低温に、Ce/Zr=1/4で最も高温にピークが現れた。そして、OSCはCe/Zr=1/1において最も高くなった。CZの還元性は粒子径が小さく、比表面積が大きいほど低温で起こることがわかる。BET比表面積やH₂-TPRの結果と一致し、Ce/Zr=1/1のCZが最も高いCO酸化活性を示した。Fig.1には、Ce/Zr=1/1のCZをコートしたハニカム触媒のガス流れ方向におけるハニカム内部でのCO転化率の変化を示す。図から明らかのように、反応温度200～300°Cにおいてはハニカム内部ほどCO転化率が徐々に高くなり、特に300°Cでは顕著であることが分かる。一方、350°C以上ではCZの活性が十分に高いため、触媒入口付近でほぼCO酸化反応が完了している。さらに、Ce/Zr比が異なるCZをコートしたハニカム触媒の300°CにおけるCO酸化挙動を比較したところ、CO酸化活性が高いCZをコートしたハニカム触媒ほど内部に向かって反応が大きく進行する傾向が見られた。本手法の有効性を検証することができた。

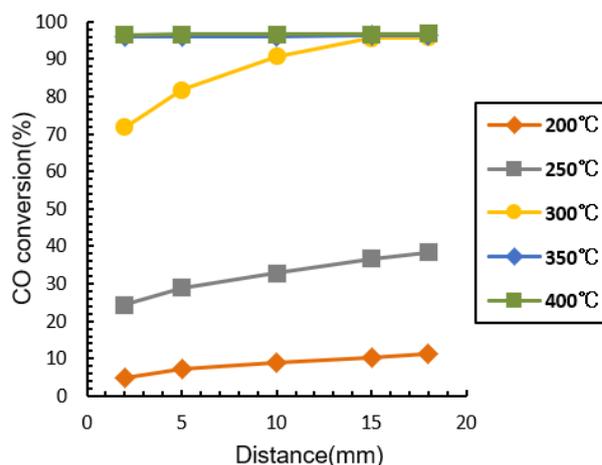


Fig.1 CO conversion over CeO₂-ZrO₂ (Ce/Zr=1/1, 600°C) as a function of spatial distance from the top of honeycomb catalyst.

- 1) S. Matsumoto et al., *Adv. Chem. Eng.*, **33**, 1 (2007).
- 2) P. Li et al., *Catal. Today*, **327**, 90 (2019).
- 3) A. Trovarelli, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **38**, 439 (1996).
- 4) J. Sa et al., *Analyst*, **135**, 2260 (2010).

HC-SCR における炭化水素の改質過程の検討

(早大先進理工*・早大理工総研**) ○西岡海斗^{にしおかかいと}*・松方正彦^{まつかたまさひこ}**

1. 緒言

排ガス規制によりディーゼル排ガス中の NO_x 浄化率の向上が求められている。ディーゼル NO_x の浄化方法は、燃料である軽油で NO_x を還元する HC-SCR があるが、NO_x 浄化率 50%程度である。一方、オレフィンやアルデヒド類で NO_x を還元すると浄化率が 65~90%まで向上することが報告されている。¹⁾つまり軽油をオレフィン(HC)やアルデヒド類を含む含酸素有機化合物(HCO)に改質できれば HC-SCR の NO_x 浄化率を向上できると考えられる。

そこで当研究室は、軽油の主成分である n-ヘキサデカン(n-C16)を、触媒を用いて HC や HCO に改質する改質反応の検討を行い、n-C16 の改質過程では触媒のクラッキング反応と気相酸化反応が並行して起こっていることが分かった。²⁾ HC や HCO の収率を向上させるには気相酸化反応の抑制が重要と考え、本研究は n-C16 の HC や HCO への改質過程をより検討するために、7 種類の触媒でクラッキング試験および改質試験を行った。

2. 実験

触媒は H-BEA, H-FAU(Si/Al=3.0, 7.5), H-MOR, H-MFI, H-CHA, SiO₂-Al₂O₃ を用いた。n-C16 のクラッキング試験および改質試験は固定床常圧流通式反応装置を用いた。Air 流通下で、300°Cで前処理した後、クラッキング試験では O₂ 0%, 改質試験では O₂ 10%の条件下で、975 ppm の n-C16 を 165 ml min⁻¹ で 1 h 供給した。また、反応温度を 280, 300, 350°Cに変化させ、H-BEA を用いて上記同様の改質試験を行った。これを無触媒条件下で行った結果と比較した。そして HC, HCO, CO, CO₂, 炭素析出, 未転化 n-C16 の収率をそれぞれ算出した。

3. 結果および考察

7 種類の触媒でクラッキング試験を行った結果、H-FAU(Si/Al=3.0), H-BEA それぞれで HC の収率が 33.0%, 23.1% となった。他 5 種類の触媒は HC の収率が低く、特に H-CHA, SiO₂-Al₂O₃ は収率が 1%未満

であった。300°Cのクラッキング性能は大細孔型の H-FAU(Si/Al=3.0), H-BEA が有利だと考えられた。

7 種類の触媒の改質試験結果を Table 1 に示す。HC の収率は H-BEA のとき、HCO の収率は無触媒のときが最も高かった。H-BEA は HC が高収率であり、HCO の収率が 1%未満であることから、H-BEA は n-C16 の HCO への気相酸化反応を抑制し、HC へのクラッキング反応を促進しやすいことが考えられた。

280~350°Cにおける無触媒および H-BEA の改質試験結果を Fig. 1 に示す。HC において、300°Cまでは H-BEA の方が高収率だが、350°Cでは無触媒と H-BEA 共に収率は 1%未満であった。また HCO については、300°Cで無触媒では最大収率 45%だったが、350°Cでは無触媒と H-BEA 共に 13%程度になった。これは反応温度が 350°C以上になると、触媒反応よりも気相酸化反応の反応速度が大幅に大きくなり、大部分の n-C16 が気相中で CO, CO₂ まで酸化されるためだと考えられた。

以上を踏まえ、HC-SCR に向けた n-C16 の改質には、気相中のラジカル反応の抑制すること、気相の空間容積を減らし SV を上昇させることが重要であると考えられる。

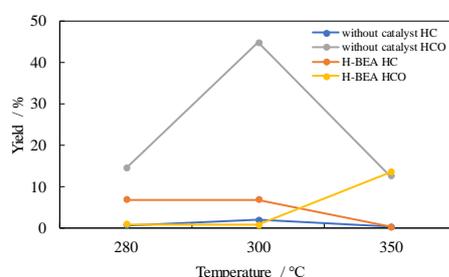


Fig. 1 temperature dependency of n-C16 reforming tests

4. 参考文献

- 1) Tsolakis, Athanasios, Doctor of Philosophy, The University of Birmingham(2010)
- 2) 藤林頭都ら^{ふじばやしけん と}, 第 123 回触媒討論会, "シリカアルミナ上における n-C16 の酸化挙動", 1P39(2019)

Table1 n-C16 reforming test results at 300°C

catalyst	Si/Al / -	HC / %	HCO / %	unconverted n-C16 / %	CO / %	CO ₂ / %	carbon deposition / %
without catalyst	-	1.91	44.8	36.4	2.58	7.93	0.00
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	0.68	23.3	35.9	4.04	10.6	13.4
H-CHA	15	0.51	15.2	56.8	5.77	8.18	11.4
H-FAU	3.0	3.63	8.99	30.3	1.72	18.9	21.6
H-MOR	9.0	0.84	8.15	39.0	1.14	16.4	16.8
H-FAU	7.5	2.25	6.21	60.3	0.51	12.0	14.3
H-MFI	20	2.74	4.7	40.5	3.36	13.2	16.9
H-BEA	20	6.79	0.56	25.0	1.15	12.9	30.4

ゼオライト触媒による有機溶剤中の ポリプロピレン分解反応の検討

（早大先進理工*・早大ナノ・ライフ機構**・早大理工総研***）

○おおみち こうへい さかい もとむ まつかた まさひこ
大道 康平*・酒井 求**・松方正彦*,**,***

1. 緒言

プラスチック製品は日常生活の様々なところで使用されているが、ほとんどのプラスチックには生分解性がなく、適切にリサイクルすることが求められている。プラスチックのリサイクル方法の1つであるケミカルリサイクルは、プラスチックを二酸化炭素に転換しないだけでなく、化学製品の原料として使用するため、化石資源の使用量の削減にもつながる。したがって、現在焼却・埋立処分されている廃プラスチックを、今後はケミカルリサイクルして有効利用することが重要である。

我々は、固体であり、かつ、不純物を含むプラスチックを反応器に連続的に供給するためには、プラスチックを有機溶剤に溶解することが適切と考えた。本研究では、有機溶剤に溶解したポリプロピレンの、ゼオライトによる分解挙動を検討した。溶媒にはセタン(n-C16)・1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)・1-メチルナフタレン(1-MN)の3種を使用する。n-C16は大細孔径ゼオライト細孔内に侵入できるが、TIPBは侵入できない。また、1-MNは芳香族化合物であり、n-C16よりもかさ高い。これらの溶媒を使用して反応性の比較を行ったので報告する。

2. 実験

本研究では、プラスチックのモデル物質としてポリプロピレン(PP, Mw=12,000, Mn=5,000)、触媒には水熱合成で得た*BEAゼオライト(Si/Al=42.5)を使用した。回分式反応器にPPを0.25g、溶媒を1.0g、*BEAゼオライトを50mg入れて窒素でパージ後、400℃で反応を行った。反応終了後、室温まで冷却し、ガス成分・液体成分・固体に分離した。それぞれの成分を分析し、プラスチックの転化率および生成物の評価を行った。

3. 結果および考察

まず初めに、溶媒としてn-C16を使用し、反応率

と生成物収率の経時変化を検討した。反応時間120minまで、PPの転化率は直線的に増加し、大きく失活せずにPP分解が進んだと示唆される。生成物はC5程度が主成分であった。これは、*BEAゼオライトの細孔径によって生成物の大きさが制約されたためと考えられ、目的とする化学品原料に誘導できる可能性が示された。

溶媒を変えてPPの分解試験を行った。Table 2には、反応開始後1hの結果を示す。TIPB, 1-MNを使用した際にも、PPの分解が進行したが、生成物分布は溶媒によって大きく異なった。低級炭化水素生成にはn-C16が有利で、1-MNでは重質成分が多く生成した。そのため、溶媒の選択はプロセス設計の上で非常に重要と考えられる。

Table 1 Time course of conversion and selectivities

	30 min	60 min	120 min
Conversion /%			
PP	13.2	26.6	54.7
Selectivity /%C			
C1~C3	2.92	3.26	4.24
C4	7.32	7.27	10.2
C5	33.2	40.2	35.6
C6	11.0	11.8	12.9
C7	10.9	11.5	11.6
C8+9	12.3	11.6	12.0
C10	4.89	3.44	4.32
C11~	16.9	10.4	8.64

Table 2 Effect of solvent on catalytic PP decomposition (Reaction time : 60 min)

	n-C16	TIPB	1-M.N.
Conversion /%			
PP	26.4	38.6	53.8
Selectivity /%C			
C1~C3	2.13	2.41	0.84
C4	5.56	4.30	3.30
C5	27.4	12.0	3.94
C6	17.4	5.86	4.00
C7	12.6	5.64	2.44
C8+9	12.6	6.97	2.94
C10	5.07	1.38	3.96
C11~	17.3	61.4	78.6

廃棄 CFRP の熱分解リサイクルにおける排気ガスの軽質化

(成蹊大*1, フロンティア・ラボ*2) ○大島一真*1・藤井大将*2・森田一将*1
ほさかまさき むろいたかしろ さとかわしげお
・保阪真喜*1・室井高城*2・里川重夫*1

1. 緒言

炭素繊維をエポキシ等の樹脂で強化した炭素繊維強化プラスチック(CFRP: Carbon Fiber Reinforced Plastics)は、軽量・高強度の特性を有する複合材料であり、自動車や航空産業を中心に需要増大が見込まれている。需要増大に伴い増加する CFRP 廃材に対しては、主に熱分解法による炭素繊維回収が行われている。熱分解リサイクルでは、炭素繊維の熱損傷を抑制するため比較的低温で行う必要があり、樹脂の不完全分解物が排出される。不完全分解物には人体に有害な物質も含まれており、排気ガスの無害化が CFRP リサイクルの拡大に重要な課題となっている。

CFRP 熱分解リサイクルは、空気中にて 500°C 前後で実施されており、その排気ガスにはエポキシ樹脂の構成原料であるフェノールを含む様々な炭化水素が含まれている。Gasteluらは排気ガスを 900°C で熱分解することで、無害化できると報告している¹⁾。しかし、500°C 熱分解の後段に、900°C の分解炉を設置することはプロセス効率を考慮すると適切とは言えない。そこで我々は、熱分解温度(500°C)以下の低温での排気ガスの無害化を狙い、ゼオライトを触媒としたクラッキングを実施した。これまでの検討から、BEA 型ゼオライトを用いることで、排気ガスからフェノールを選択的に回収できることがわかった²⁾。本発表では、クラッキングのメカニズム解明を目的として、クラッキングの温度依存性および空間時間(SV)の依存性について検討した。

2. 実験

CFRP はプリプレグ(T700SC/#2592, Toray 製)を 130°C で 120 min 焼成することで作製した。触媒は BEA 型ゼオライト(CZB150, Si/Al=92.5, クラリアント触媒製)を、500°C の空気中で 120 min 前処理したものを用いた。触媒評価には、熱分解炉と触媒反応炉を直列につないだタンデム型リアクター(Rx-3050TR, フロンティア・ラボ製)を用いた。熱分解炉にて、CFRP 片 0.3 mg を 500°C で瞬間

的に熱分解させた。発生した排気ガスは、後段の BEA 型ゼオライトを充填した触媒反応炉にて、種々の温度および SV でクラッキングさせた。軽質化された排気ガスは、オンラインにて連結した GC-MS に導入され、その組成を分析した。いずれの熱分解でも CFRP 中の樹脂は、ほぼ分解されていることを確認した。

3. 実験結果および考察

まずクラッキングの温度依存性を調査した。熱分解温度である 500°C 以下でもフェノール収率向上が見られ、250°C においてもクラッキングが進行することがわかった。すなわち、ゼオライトを用いた CFRP 熱分解ガスの軽質化プロセスは、CFRP 熱分解温度以下、すなわち外熱供給なしで実現できる可能性を示すことができた。

次に SV 依存性より、クラッキングの反応経路について考察した。触媒を充填せずに、CFRP を瞬間熱分解させた場合には、エポキシ樹脂のモノマーであるビスフェノールやイソプロピルフェノールの生成がみられた。これに対して、後段に BEA 型ゼオライトを充填することで、フェノールやメチルベンゾフランの生成が増大した。この結果より、ゼオライト上でビスフェノールがクラッキングし、フェノールが生成されることがわかった。ただし、さらに SV を小さくした場合、フェノールの生成が減少し、ナフタレンの生成が増大した。この結果より、クラッキングの 1 次生成物がフェノールであり、2 次生成物がナフタレンであることが示された。以上の結果より、BEA 型ゼオライト上でのクラッキングは、Fig. 1 のメカニズムで進行していることが示唆された。

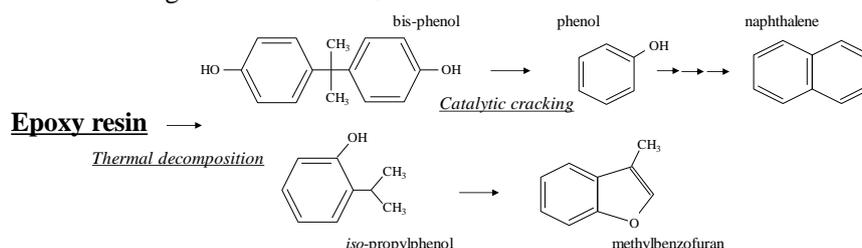


Fig. 1 Cracking mechanism of exhaust gases from CFRP thermal decomposition over BEA-type zeolite

1) N. Gastelu, A. Lopez-Urionabarrenechea, E. Acha, B.M. Caballero, I. de Marco, *Top. Catal.*, **62**, 479 (2019).

2) K. Oshima, H. Fujii, K. Morita, M. Hosaka, T. Muroi, S. Satokawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**(30), 13460 (2020).

Environmental chemistry

[2D05-08] Environmental chemistry 2

Chair:Katsutoshi Nagaoka(Nagoya University)

Fri. Nov 13, 2020 10:30 AM - 11:30 AM Room D (3F/Conf. Room D1-2)

[2D05] Selective catalytic reduction of NO with CO and C₃H₆ over Rh/Hydroxyapatite

○Shun Doi¹, Hiroki Miura^{1,2,4}, Tetsuya Shishido^{1,2,3,4} (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, 3. Gold Science and Green Chemistry, 4. ESICB)

10:30 AM - 10:45 AM

[2D06] W-Substituted Vanadium Oxide Catalyst for Low-Temperature DeNO_x in the Presence of Water Vapor

○Yusuke Inomata¹, Eiji Kiyonaga², Keiichiro Morita², Kazuhiro Yoshida², Hiroe Kubota³, Takashi Toyao³, Ken-ichi Shimizu³, Masatake Haruta¹, Toru Murayama^{1,4} (1. Research Center for Gold Chemistry, 2. The Chugoku Electric Power Company, Incorporated, 3. Hokkaido University, Institute for Catalysis, 4. Au-SDARC, Yantai University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2D07] The Descriptor for C₃H₆-Preferential Oxidation Over Supported Vanadia Catalyst

○Ryosuke Sakai¹, Kakuya Ueda¹, Akira Oda^{1,2}, Junya Ohyama^{2,3}, Atsushi Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, 3. Kumamoto University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2D08] Structural analysis of Pd-Te alloy catalysts for oxidative diacetoxylation of olefins

○Yuta Homae¹, Hiroki Miura^{1,2,4}, Tetsuya Shishido^{1,2,3,4} (1. Tokyo metropolitan university graduate school of urban environmental sciences department of applied chemistry for environment, 2. Tokyo metropolitan university research center for hydrogen Energy-based Society, 3. Tokyo metropolitan university Gold science and green chemistry, 4. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries Kyoto University)

11:15 AM - 11:30 AM

ヒドロキシアパタイト担持 Rh 触媒による NO の選択的還元

(都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学セ***

・京大 ESICB****)

○土井 隼*・三浦 大樹****・宍戸 哲也*****

1. 緒言

自動車排気ガス中に含まれる NO_x は環境汚染物質であり、現在その除去は Rh, Pd, Pt を活性種とする触媒により行われている。自動車触媒はエンジン始動時には常温、高負荷時には 1173 K 以上の高温に晒されるため、より低温での NO_x 還元活性の発現とともに高い熱的安定性が求められる。同時に燃費向上の観点から、酸素過剰条件(希薄燃焼条件)における高い NO_x 還元活性も求められる。町田らは、リン酸基と Rh 金属の強い相互作用により、高活性である Rh 金属が安定化されることを報告している¹⁾。そこで本研究では、リン酸基を含む新規材料として Hydroxyapatite(HAP:Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)に着目した。HAP 及び Ca サイトの一部を Ce に置換した HAP を担体として担持 Rh 触媒を調製し、触媒の熱的安定性、活性種である Rh の酸化還元特性及び NO の選択的還元(4NO+4CO+C₃H₆+9/2O₂→2N₂+7CO₂+3H₂O)に対する活性に及ぼす担体の効果について、汎用的な Al₂O₃ 及び CeO₂ を担体として用いた場合と比較し、検討した。

2. 実験

HAP, Ce 置換 HAP, Al₂O₃, CeO₂ を担体として担持 Rh 触媒(Rh 担持量: 1 wt%) を含浸法により調製した。焼成温度は 773 K または 1273 K とした。Ce 置換 HAP は、置換したモル比 X に応じて CeXHAP と表記する(X=Ce/Ce+Ca)²⁾。反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。He 気流中 773 K で 1 h 前処理をした後、反応ガスを流通させ出口ガスを TCD-GC で分析した。反応ガス中の酸素過剰率は λ 値で示す。λ 値は、系中の酸素濃度と量論反応に必要な酸素濃度(1125 ppm)との比率を示し、λ<1.00 の領域が燃料過剰条件、λ>1.00 の領域が酸素過剰条件である。

3. 結果と考察

NO-CO-C₃H₆-O₂ 反応における NO 転化率に対する反応温度、焼成温度の影響を検討したところ、Rh/HAP は Rh/Al₂O₃ と比較し、より低温での NO 還元活性及び高い熱的安定性を示すことが分かった³⁾。反応温度 573 K における 773 K 焼成担持 Rh 触媒の XPS の比較から、HAP 上には Al₂O₃ 上と比較し、より多くの Rh 金属が生成していることが分かった。また、反応中に生成する C₃H₆ の吸着種について、*In situ* DRIFTS の比較から、Rh/HAP では C₃H₆ の部分酸化によるアルデヒド種が生成していることが分か

った。これらの結果、Rh/HAP は Rh/Al₂O₃ と比較し、より低温での NO 還元活性を示したと考えられる。

NO-CO-C₃H₆-O₂ 反応における NO 転化率に対する酸素濃度の影響を Fig.1 に示す。Ce 置換量が 5% 以上の HAP を担体としたとき、僅かに酸素過剰な条件下(λ≦1.05)において、NO 還元活性の向上が見られた。特に、Ce 置換量が 10% の HAP を担体としたとき、最も高い NO 還元活性を示し、その値は CeO₂ を担体としたときと同等となった。これは、置換された Ce が過剰な酸素を吸蔵することで、HAP 上よりも Rh 金属の安定性が高くなり、NO の吸着及び解離が促進されたためと考えられる。さらに、Ce 置換の有無によらず HAP を担体としたとき、より酸素過剰な条件下(λ≧1.26)において、CeO₂ を担体としたときと比較し、より高い NO 還元活性を示した。これは、HAP のリン酸基により Rh 金属の安定性が高くなったためと考えられる。以上の検討から、Ce 置換 HAP を担体として用いることで、幅広い酸素濃度域において、より高い NO 還元活性を示すことが分かった。

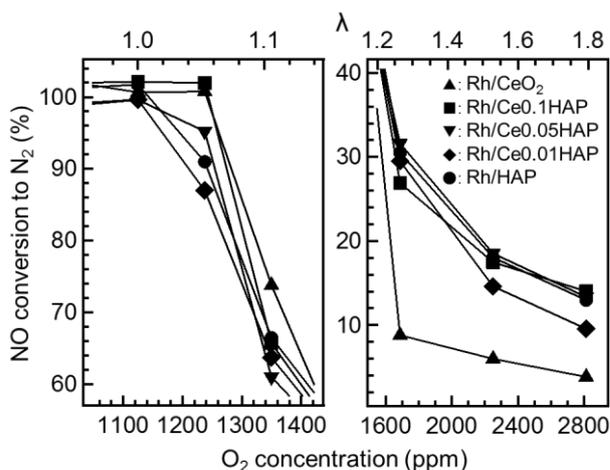


Figure 1. Effect of O₂ concentration on NO conversion at 773 K, 1000ppm NO, 1000ppm CO, 250ppm C₃H₆, 0-2812ppm O₂, He balance (λ: 0.47-1.79, rich to lean), Total flow rate: 100 ml min⁻¹.

- 1) M. Machida et al., *J. Phys Chem. C*, **2015**, *119*, 373-380
- 2) P. Phatai et al., *Results in Physics*, **2018**, *10*, 956-963
- 3) S. Doi et al.: Selective catalytic reduction of NO with CO and C₃H₆ over Rh/HAP. Poster presented at: The 9th East Asia Joint Symposium on Environmental Catalysis and Eco-materials; November 5-8th 2019; Yancheng.

水蒸気存在下での低温脱硝を目指したタングステン添加酸化バナジウム触媒

(東京都大*・中国電力**・北海道大***・煙台大学****)

○猪股 雄介*・清永 英嗣**・盛田 啓一郎**・吉田 和広**・窪田 博愛***・
鳥屋尾 隆***・清水 研一***・春田 正毅*・村山 徹*,****

1. 緒言

火力発電所等の定置ボイラーでは、アンモニアを還元剤とした、選択的触媒還元 (NH₃-SCR) により窒素酸化物(NO_x)が除去されている。一方、現行触媒では作動に 300°C 以上の高温が必要であるため、煤塵や硫酸・酸性硫酸生成による活性低下の抑制を目指した排ガスプロセス後段での低温脱硝が求められている。これまで我々はバルク結晶構造をもつ V₂O₅ が低温脱硝に有効であることを示した。^{1,2)} 一方、V₂O₅ は構造の熱的安定性が低く、また排ガス中の水分による活性阻害が課題であった。本研究では、バルク V₂O₅ に W を添加することで、150°C 以下水分共存下(~20 vol.%)で動作し触媒安定性を有する NH₃-SCR 触媒を検討した。また *operando* 分光測定から W 置換の効果および乾燥・水分共存下での反応機構を解明した。

2. 実験

シュウ酸法により 0-40 mol% W 置換酸化 V₂O₅ 触媒 (xW-V, x=0-40) を合成した。一例として 3.5W-V は下記のように合成した。NH₄VO₃ (4.95 g, 42.3 mmol) と (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · nH₂O (0.39 g, 1.35 mmol) およびシュウ酸 12.0 g (131.7 mmol) を水に溶解、攪拌した。その後得られた水溶液を 120°C で蒸発乾固させ青色固体を得て、空気雰囲気下 300°C にて 4 h 焼成を 2 回することで触媒を得た。NH₄VO₃ と (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · nH₂O のモル比を変化させることで異なる W 量を有する触媒を合成した。触媒活性試験は固定床流通式触媒反応装置を用い、NO 転化率は赤外分光装置により算出した。

3. 結果および考察

触媒活性の W 量依存性を測定したところ、150°C においてに 3.5W-V が >99% (乾燥雰囲気)、~93% (10 vol.% water) で最も高い NH₃-SCR 活性を示した。40 mol% まで W を導入すると、34% (乾燥雰囲気)、20% (10 vol.% water) まで活性が低下した。NH₃-SCR 活性の反応温度依存性を測定から (Figure 1a), 水分共存下(10 vol.% water)での 80%転

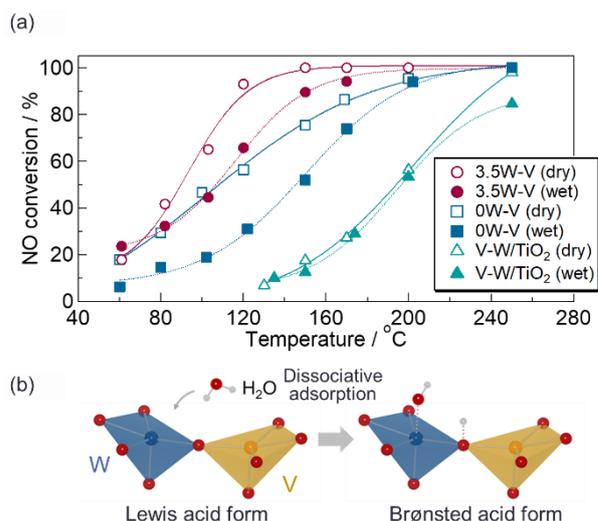


Figure 1. (a) NO conversion of 3.5W-V, 0W-V and V-W/TiO₂ as functions of reaction temperature. Reaction conditions: amount of the catalyst, 0.375 g; reaction gas mixture, 250 ppm NO, 250 ppm NH₃, 4 vol% O₂ and 10 vol% H₂O (when used) in Ar; flow rate, 250 mLmin⁻¹; space velocity, 40000 mLh⁻¹g_{cat}⁻¹. (b) Water adsorption behaviour on W-V oxide surface.

化率温度は 135°C (3.5W-V), 178°C (0W-V, W 添加なし), 236°C (V-W/TiO₂, 現行触媒のモデル触媒) と求められ、バルク V₂O₅ への W 添加が有効であることが認められた。また W 添加により触媒反応中の比表面積低下が抑制された。*Operando* 分光測定による反応機構解析から、W は酸点、V はレドックス点として触媒サイクルに寄与することがわかった。また W 無し V₂O₅ 触媒では水吸着による反応基質の吸着阻害が起こるのに対し、W 添加触媒では Lewis 酸点に水分子が解離吸着し、新たに Brønsted 酸点が形成され (Figure 1b), 水分共存下でも高い NH₃-SCR 活性を示すことがわかった。

1) Y. Inomata, S. Hata, M. Mino, E. Kiyonaga, K. Morita, K. Hikino, K. Yoshida, H. Kubota, T. Toyao, K. Shimizu, M. Haruta, T. Murayama, *ACS Catal.*, **9**, 9327 (2019)

2) Y. Inomata, S. Hata, E. Kiyonaga, K. Morita, K. Hikino, K. Yoshida, M. Haruta, T. Murayama, *Cat. Today.*, in press (2019)

DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.041

担持バナジウム触媒上での C₃H₆ 優先酸化反応における活性制御因子

(名古屋大*・京都大-ESICB**・熊本大***) ○酒井 亮佑*・植田格弥*・織田 晃***
おおやまじゆんや おおやまじゆんや さつまあつし さつまあつし
 大山順也**・***・薩摩 篤*・**

1. 緒言

高価で希少な白金族元素を使用しない自動車三元触媒の開発が求められている。しかし、卑金属元素は炭化水素(HC)により被毒され窒素酸化物(NO_x)の還元活性が白金族元素と比べて低いという問題がある¹⁾。近年我々は、排ガス上流に HC 酸化除去触媒(ZnCr₂O₄)、下流に CO による NO_x 還元触媒(CuCo₂O₄, Cu/CeO₂)を配置することで Rh 触媒に匹敵する高い NO_x 還元活性を示す触媒開発に成功した²⁾。上流触媒には、HC 被毒を解消しつつ CO を下流触媒に送るため、HC の酸化優先度と酸化活性のどちらも高い必要がある。ところが HC 優先酸化反応についての先行研究は少なく、HC の酸化優先度や酸化活性の制御因子は不明である。本研究では、新たな HC 優先酸化触媒として担持バナジウム触媒を開発し、C₃H₆ 酸化の反応機構解析を基に C₃H₆ 酸化活性の制御因子を検討した。

2. 実験

触媒は含浸法で調製した。NH₄VO₃ を前駆体として用い、完全に溶解させるためシュウ酸を加えた溶液を 500°C 1h で事前焼成した TiO₂ (anatase)に含浸させた。その後 400°C 4h 焼成することで触媒を得た。触媒は xV-TiO₂-A と表記し、xは担体 1 nm² 当たりの V 原子数を示す。事前焼成をしていない TiO₂ に含浸させた触媒は末尾に*を付して表記した。活性評価は、17.5 mg の触媒に対して、化学量論条件の反応ガス(0.1% NO, 0.1% C₃H₆, 0.4% CO, 0.6% O₂ with balanced Ar, total flow rate = 60 mL min⁻¹)流通下で行った。

3. 結果および考察

8.5V-TiO₂-A*は 300°C の低温領域で既報の ZnCr₂O₄ に匹敵する高い C₃H₆ 酸化活性を示した。担持バナジウム触媒上では ZnCr₂O₄ と異なり、C₃H₆ は CO へと部分酸化されたため CO は初濃度より増加した。これは CO に対する C₃H₆ の酸化優先度が十分高いことを意味する。この性質は調製したすべての触媒で同様であった。そこで C₃H₆ 酸化活性のみに着目して実験を行い、C₃H₆ 酸化活性の制御因子を検討した。C₃H₆ 酸化反応において、主に acetate が中間体として生成していることが *in-situ* IR 測定により観測された。この結果は acetate の酸化が重要な段階であ

ることを示唆している。そこで酢酸蒸気を導入して acetate を飽和吸着させた後、300°C で酸素を流通させたときの acetate の消費速度を IR スペクトルから算出した。Acetate の消費速度と活性試験から算出した C₃H₆ の酸化速度の序列は一致した(Table 1)。Fig. 1 は 300°C での表面積当たりの C₃H₆ 酸化速度と Brønsted 酸量の相関を示している。Brønsted 酸はピリジンをプローブとした IR 測定から定量した。C₃H₆ 酸化速度が速い触媒では、Brønsted 酸量が多く、なおかつ acetate の酸化が促進されていた。ギ酸蒸気を導入するとすぐに CO へ酸化され吸着種は観測されなかった。これらの結果は炭素数 2 の acetate から炭素数 1 の formate への酸化段階が C₃H₆ 酸化反応において重要な段階であると示唆している。Brønsted 酸は C-C 結合開裂の活性種として知られている³⁾ことからこの結果は裏付けられる。以上のことから、担持バナジウム触媒上では Brønsted 酸が C₃H₆ 優先酸化反応における活性制御因子であると示唆された。

Table 1 Reaction rate of acetate consumption and C₃H₆ oxidation.

Sample name	CH ₃ COO ⁻ consumption rate ^a / μmol s ⁻¹ g ⁻¹	C ₃ H ₆ oxidation rate ^b / μmol s ⁻¹ g ⁻¹
1.5V-TiO ₂ -A	0.88	0.38
4.5V-TiO ₂ -A	1.57	1.84
8.5V-TiO ₂ -A	2.00	1.95
8.5V-TiO ₂ -A*	2.90	4.30

a: measured by IR spectra, b: measured by flow reactor

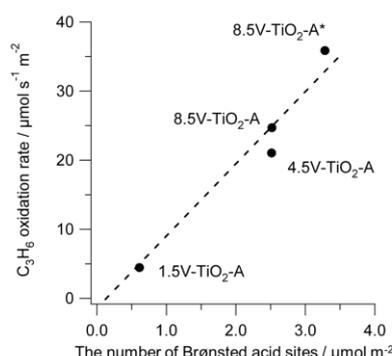


Fig. 1 The correlation between C₃H₆ oxidation rate and the number of Brønsted acid sites.

1) K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma. *ACS Omega.*, 2, 3135–3143 (2017).

2) K. Ueda, M. Tsuji, J. Ohyama, A. Satsuma. *ACS Catal.* 9, 2866–2869 (2019).

3) Kozo Tanabe, Makoto Misono, Yoshio Ono, H. H. New Solid Acids and Bases. Elsevier-Kodansha: Tokyo 292 (1989).

オレフィンの酸化的ジアセトキシル化に有効な担持 Pd-Te 触媒の構造解析

（都立大院都市環境*・都立大水素社会構築セ**・都立大金の化学研究セ***

・京大 ESICB****）

○保前 勇太*・みうら 大樹*、***、****・ししど てつや 哲也*、***、****、*****

1. 緒言

1,4-butandiol (14BDO)は様々な化合物の原料として利用されている。現在、14BDOは、工業的には1,3-butadiene (13BD)をPd系触媒によりジアセトキシル化、水素化、加水分解を経て製造されている。この中で最も困難なステップが、13BDのジアセトキシル化であり、活性および選択性の向上が求められている。一方、Pdに助触媒としてTeを添加すると、活性が向上することが報告されている¹⁾。しかし、Pd-Te触媒において、助触媒であるTeが活性種であるPdにどのような影響を及ぼしているのかは明らかとなっていない。そこで、本研究では酸化的ジアセトキシル化反応に高い活性であるPd-Te触媒についてTeがPdに与える影響を検討した。

2. 実験

担持Pd-Te触媒はPdCl₂及びTe(OH)₆を用い共浸法により調製した。担体として、Active carbon MSC-30 (以降AC)を用いた。調製した触媒を水素雰囲気下、400℃で1h還元した。反応は、50 mLオートクレーブに触媒100 mg、酢酸5 mL、13BDとO₂を3:2(モル比)で充填し、90℃で行った。Figure 1に13BDのジアセトキシル化反応で生成する主な化合物を示す。生成物の定性・定量にはFID-GCを用いて行った。

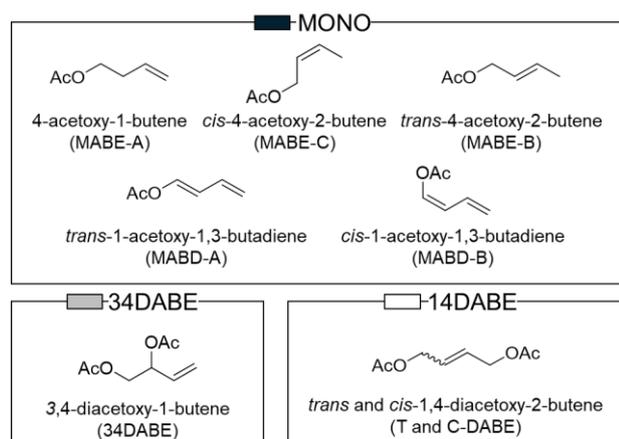


Figure 1. Various compounds produced by diacetoxylation of 13BD.

3. 結果と考察

Figure 2にPd/Te比を変化させたPd-Te触媒を用いた13BDのジアセトキシル化反応の結果を示す。主

生成物として14DABEが、主な副生成物として34DABEおよびモノアセトキシル化体(MONO)が生成した。Pdのみを担持した触媒では、MONOが最も多く生成したのに対してTeのみを担持した触媒では、反応は全く進行しなかった。Pd単独の触媒に少量のTeを添加した触媒では、ジアセトキシル化体である14DABEが最も多く生成し、Pd/Te=8の時、最も14DABEの初期生成速度が高くなった。そこで、これらの触媒について種々のキャラクタリゼーションを行い、Pd-Te触媒の電子状態・構造について検討を行った。

XPSの結果から、触媒表面上ではPdとTeが相互作用し、Pdが電子不足になっていることが分かった。一方、EXAFSの解析から、Pd金属がコアに存在していることが分かった。すなわち金属Pdのコアが、Teと相互作用して電子不足になったPdのシェルで覆われた構造をとっていると考えられる。また、過剰なTeは、電子不足なPdのサイトを被覆すると考えられる。

以上の検討から、PdがTeの添加により電子不足になることで、基質である13BDをより強く吸着し、中間体を安定化した結果、ジアセトキシル化が効率よく進行することが明らかとなった。

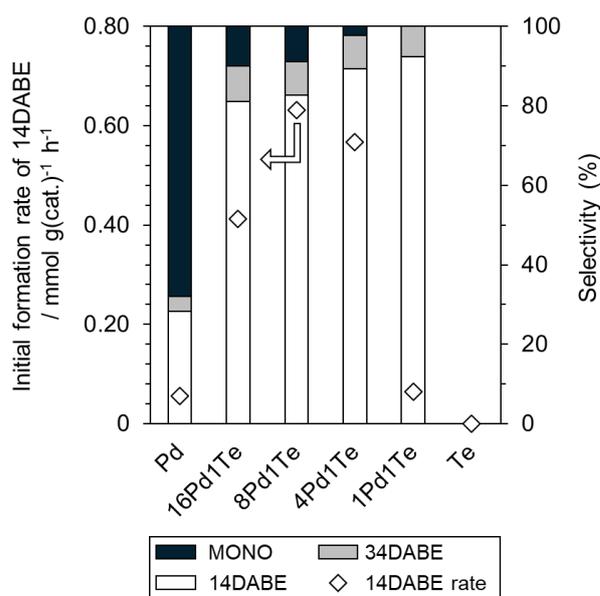


Figure 2. Effect of Pd/Te molar ratio on the activity of Pd-Te/AC catalysts at 90°C.

1. K. Takehira et al., *J. Catal.*, **1979**, 58, 155–169.