

Tue. May 25, 2021

Room-B

General presentations Room-B

B01-B03

Chair:Nao Tsunoji(Hiroshima Univ.)

10:00 AM - 10:45 AM Room-B (online-b)

[B01] Molecular-sieving separation of para-xylene with metal-organic frameworks

OTakanori Miyake¹, Akihiro Yonezawa¹, Naoki Tanaka¹, Yoshiki Hayase¹, Makoto Sano¹, Toshimitsu Suzuki¹ (1. Kansai University, Faculty of Environmental and Urban Engineering)

10:00 AM - 10:15 AM

[B02] Selective partial oxidation of methane to C1 and C2 compounds using Rh containing zeolites

OAkira Oda^{1,2}, Mizuki Horie¹, Naoya Murata¹, Kyoichi Sawabe¹, Atsushi Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

10:15 AM - 10:30 AM

[B03] Ammonia combustion over Pd-Cu/CHA zeolite catalysts

OHiroki Muroyama¹, Ayaka Abe¹, Toshiaki Matsui¹, Koichi Eguchi¹ (1. Kyoto University)

10:30 AM - 10:45 AM

General presentations Room-B

B04-B07

Chair:Akira Oda(Nagoya Univ.)

11:00 AM - 12:00 PM Room-B (online-b)

[B04] Control of hydrocarbon oligomerization in phosphorus modified CHA zeolite and its prolonged catalytic lifetime in methanol-to-olefin reaction

ONao Tsunoji¹, Ryota Osuga², Toshiyuki Yokoi² (1. Hiroshima University, 2. Tokyo Institute of Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[B05] Control of Al distribution in CHA-type zeolite

framework and evaluation of ion-exchange ability
OYoshiyasu Imanishi¹, Ting Xiao¹, Ryota Osuga¹, Mizuho Yabushita¹, Sachiko Maki¹, Kiyoshi Kanie¹, Toshiyuki Yokoi², Atsushi Muramatsu^{1,3} (1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. JST-CREST)

11:15 AM - 11:30 AM

[B06] Development of zeolite catalysts for CO₂ conversion

Shuhei Yasuda¹, Takeshi Matsumoto¹, OToshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

11:30 AM - 11:45 AM

[B07] Study on the synthesis conditions for the TUN-type zeolite and its catalytic properties

Feiyu Qin¹, Yao Lu¹, Yong Wang¹, Junko N Kondo¹, OToshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

General presentations Room-B

B08-B11

Chair:Masayuki Shirai(Iwate Univ.)

3:00 PM - 4:00 PM Room-B (online-b)

[B08] Development of metal oxide catalysts for CO₂-to-methanol hydrogenation

OShohei Tada¹, Nagomu Ochiai¹, Hiroka Kinoshita¹, Kenta Iyoki², Noriko Yamauchi¹, Yoshio Kobayashi¹ (1. Department of Materials Sciences and Engineering, Ibaraki University, 2. Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

3:00 PM - 3:15 PM

[B09] Molybdenum sub-oxide nanosheet catalyst loaded with Pt for methanol synthesis from CO₂

OYasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Akiya Jinda¹, Takashi Mihogi¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. Kyoto University, ESICB, 3. JST PRESTO)

3:15 PM - 3:30 PM

[B10] Fabrication of a CuZn-based catalyst using a polyethylene glycol surfactant and supercritical drying

OPeipei Zhang¹, Xiaobo Peng¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:30 PM - 3:45 PM

[B11] Iron Catalysts Supported on Nitrogen Functionalized Carbon for Improved CO₂ Hydrogenation Performance

ORungtiwa Kosol¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:45 PM - 4:00 PM

General presentations Room-B

B12 Award lecture

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Institute of Technology)

4:15 PM - 4:45 PM Room-B (online-b)

[B12] Development of functionally integrated nanoporous catalysts that enables adsorption and chemical conversion of carbon dioxide

○Yasutaka Kuwahara^{1,2,3} (1. Osaka University, 2. Kyoto University, ESICB, 3. JST PRESTO)
4:15 PM - 4:45 PM

General presentations Room-B

B13-B14

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Institute of Technology)
4:45 PM - 5:15 PM Room-B (online-b)

[B13] Thermodynamic advantage of methanation
technology operating at room temperature, for
transforming exhaust CO₂ gas

○Choji Fukuhara¹, Hiroshi Akama¹, Tomoya Taniguchi¹,
Ryo Watanabe¹ (1. Shizuoka University)
4:45 PM - 5:00 PM

[B14] Ethanolysis of lignin model components in high-
temperature ethanol aqueous solution

○Kenkichi Taniguchi¹, Hidetaka Nanao¹, Osamu Sato²,
Aritomo Yamaguchi², Masayuki Shirai^{1,2} (1. Graduate
School of Science and Engineering, Iwate University, 2.
Advanced Industrial Science and Technology, AIST)
5:00 PM - 5:15 PM

General presentations Room-B

B01-B03

Chair:Nao Tsunoji(Hiroshima Univ.)

Tue. May 25, 2021 10:00 AM - 10:45 AM Room-B (online-b)

[B01] Molecular-sieving separation of para-xylene with metal-organic frameworks

○Takanori Miyake¹, Akihiro Yonezawa¹, Naoki Tanaka¹, Yoshiki Hayase¹, Makoto Sano¹, Toshimitsu Suzuki¹ (1. Kansai University, Faculty of Environmental and Urban Engineering)

10:00 AM - 10:15 AM

[B02] Selective partial oxidation of methane to C1 and C2 compounds using Rh containing zeolites

○Akira Oda^{1,2}, Mizuki Horie¹, Naoya Murata¹, Kyoichi Sawabe¹, Atsushi Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University)

10:15 AM - 10:30 AM

[B03] Ammonia combustion over Pd-Cu/CHA zeolite catalysts

○Hiroki Muroyama¹, Ayaka Abe¹, Toshiaki Matsui¹, Koichi Eguchi¹ (1. Kyoto University)

10:30 AM - 10:45 AM

金属有機構造体を用いた分子ふるい作用によるパラキシレン分離

(関西大) ^{みやけ たかのり}○三宅 孝典、^{よねざわ あきひろ}米澤 彰広、^{たなか なおき}田中 直樹、^{はやせ よしき}早瀬 吉希、^{さの まこと}佐野 誠、^{すずき としみつ}鈴木 俊光

1. 緒言

キシレン混合物からの *p*-キシレン分離は、ゼオライトによる吸着、あるいは、低温での *p*-キシレンの析出により行われている。複雑な操作を必要としたり、エネルギーを要するプロセスのため、プロセスの改良が求められている。本研究では、種々の金属イオンと有機リンカーを組合せて金属有機構造体 MOF を調製し、得られた MOF をクロマトグラフィによるキシレン混合物からの *p*-キシレン分離用の充填剤として評価した。有機リンカーのサイズにより、分子ふるい作用による *p*-キシレン分離の可能性が示唆された。

2. 実験

種々の金属塩、種々の有機リンカーをジメチルフォルムアミド等の溶媒に加え、水熱あるいはソルボサーマル処理して MOF を調製した。得られた MOF 50mg を GC のガラスカラムに充填し、ここにキシレンを単独で、または、混合物として 0.2 μ L パルス注入し、TCD により吸着・分離挙動を調べた。

3. 結果と考察

3.1 有機リンカーの影響 (図省略)

小さい分子サイズの有機リンカーを用いた MOF、あるいは、窒素が吸着できない小さい細孔を有する MOF では、全てのキシレンが粒子間の空隙を通過し速やかに溶出した。芳香環やナフタレン環を有する大きい有機リンカーを用いた MOF では細孔径が大きくなり、キシレン類が細孔内を拡散して溶出した。MOF との相互作用により溶出の順番が異なるものも見られたが、基本的に分子運動直径の小さいキシレンが先に溶出した。これに対し、フマル酸と Zr^{4+} からなる MOF-801 (FMA-Zr) では、*o*-, *m*-キシレンが粒子間隙を通過し速やかに溶出したのに対し、*p*-キシレンはマイクロ細孔内を拡散して遅れて溶出した。

3.2 カラム温度の影響 (Fig 1)

カラム温度 100 $^{\circ}$ C でキシレン類をパルスすると、全てのキシレンがほぼ時間の同じ時間に溶出した (Fig 1 (A))。一方、カラム温度を 200 $^{\circ}$ C にすると、*p*-キシレンに加え *m*-キシレンのピークが小さくなり、高温では分子径の大きな *m*-キシレンが細孔内に入るようになることが分かった (Fig 1 (C))。140 $^{\circ}$ C では *p*-

キシレンのみが細孔内に拡散したことが分かった (Fig 1 (B))。従って、MOF の構造がリジッドではなく、適切な条件を選べば *p*-キシレンのみを MOF の分子ふるい作用で分離できることが示唆された¹⁾。

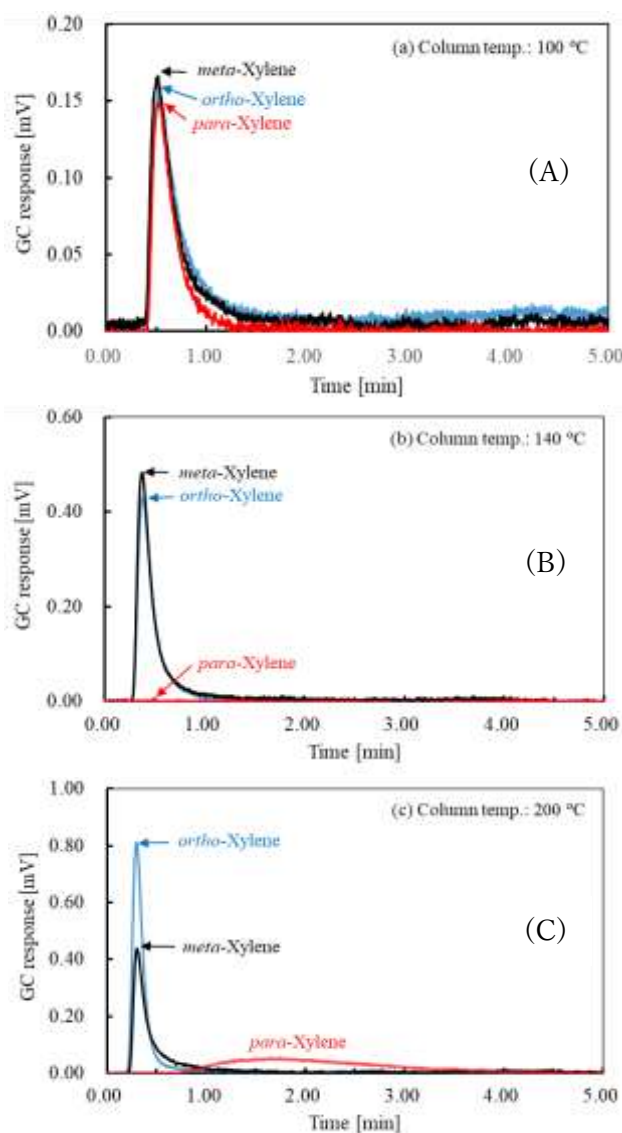


Fig. 1 Influence of temperature on separation of xylenes with FMA-Zr at (A) 100 $^{\circ}$ C, (B) 140 $^{\circ}$ C and (C) 200 $^{\circ}$ C Injection: 0.20 μ L

4. まとめ

適切な細孔径の MOF を用いることで、キシレン混合物から *p*-キシレンを分子ふるい作用で分離できることが示唆された。

1) A. Yonezawa et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, in press.

Rh 含有ゼオライトを用いたメタンから C1, C2 化合物への選択的部分酸化

(名大院工^A, 京都大 ESICB^B) ○織田 晃^{A,B}・堀江瑞希^A・村田直哉^A・
 沢邊恭一^A・薩摩篤^{A,B}

1. 緒言

埋蔵量が豊富で安価なメタンを様々な化学原料・エネルギーとして利用でき、且つ輸送・貯蔵に適したメタノールなどの付加価値の高い物質へ高効率で転換する技術の開発が求められている。しかし、メタンの強固な C-H 結合を解離し、修飾するプロセスは極めて困難であり、特にメタノールへの選択酸化は夢の反応として称されている。ごく最近、貴金属カルボニル錯体を内包したゼオライト触媒が低温でメタンを酢酸に高効率で転換できる事実が報告された。[1-3] わずかながらメタノールも副生する。メタンから C1、C2 ケミカルへの変換に関して新たな触媒設計指針が得られつつある。本研究では、メタンから酢酸やメタノール、ギ酸それぞれへ高選択的に転換する Rh 含有ゼオライト触媒の設計を目指した。Rh 添加方法や第二添加金属の最適化によって C1、C2 選択率制御が可能であることを見出した。

2. 実験

H⁺-MFI あるいは NH₄⁺-MFI（ともに Si/Al=20）をゼオライト担体として用いて Rh ゼオライト触媒を調製した。含侵法と固相イオン交換法を用い、Rh 修飾を施した。Rh 前駆体として RhCl₃ あるいは Rh(NO₃)₃ を用いた。Rh 担持量は約 0.5 wt% とした。異種金属の添加は含侵法によって行った。金属修飾過程では N₂ あるいは H₂ ガスを用いて試料を焼成した。活性試験の条件は Shan らの報告[1]を基礎として設定した。試料中の活性点の解析は CO を分子プローブとして用いた IR (CO-IR) により行った。

3. 結果および考察

RhCl₃ 溶融塩を用いた固相イオン交換法により、既報の活性を凌駕する触媒活性が発現した（図 1）。酢酸生成量は 3625 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であり、選択率は 82% であった。単純な含侵法で調製した試料ではギ酸生成が主であった。つまり、Rh 修飾方法によって C1、C2 反応経路を制御できる。CO-IR 測定の結果から、固相イオン交換法で調製された試料では原子状の Rh⁺ および Rh²⁺ 状態が主に存在するのに対し、含侵

法で調製された試料では Rh⁰ クラスターあるいはナノ粒子が主であることがわかった。これら活性点の違いが触媒性能の差異の要因であると考えられる。

Rh と Cu を共含侵することでメタノール選択率を制御できた（図 2）。既報のメタノール生成量は ~500 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 程度であったが[1]、わずか 0.25 wt% の Cu を共担持するのみで 2958 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ のメタノール生成が可能となった。Cu 担持量が増加するにつれてメタノール選択率は増加するが、Rh が共担持されていない場合ではメタノールが全く生成しなかった。CO-IR の結果から Rh と Cu はともに原子状の一価状態で試料中に存在することがわかった。従って、ゼオライト細孔内に Rh⁺ と Cu⁺ を適切に配置することでメタンからメタノールへの選択酸化経路を開拓できると考える。

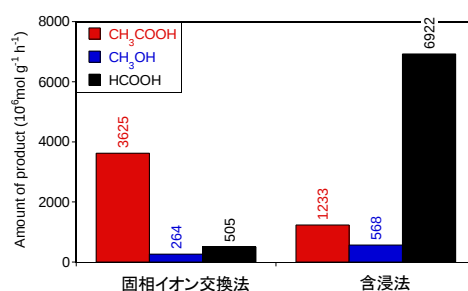


図 1. 固相イオン交換法あるいは含侵法で調製した Rh/MFI の触媒活性。

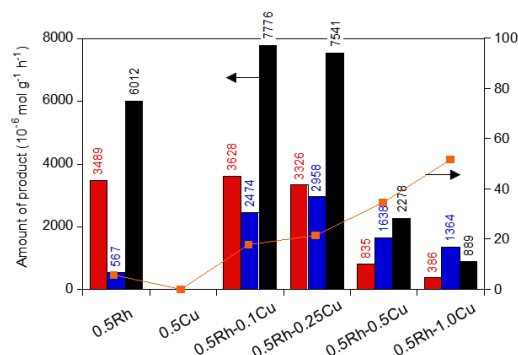


図 2. Rh-Cu/MFI の触媒活性。各元素前の数字は担持量 (wt%) を意味している。

[1] J. Shan et al., *Nature*. **2017**, 551, 605.

[2] Y. Tang et al., *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1231.

[3] T. Moteki et al., *ChemCatChem* **2020**, 12, 2957.

CHA ゼオライト担持 Pd-Cu 触媒を用いたアンモニア燃焼

むろやま ひろき あべ あやか まつい としあき えぐち こういち

(京大院工) ○室山 広樹・阿部 朱夏・松井 敏明・江口 浩一

1. 緒言

燃焼ガスに炭素成分を含まず貯蔵・運搬の容易さから、近年化石資源に代わるエネルギー源としてアンモニアが注目を集めている。しかし、燃焼時に窒素酸化物 (NO_x) を副生する問題があり、実用化に向けてはより窒素選択性の高い触媒の開発が必要である。本研究では、高い窒素選択性を示す Chabazite 型ゼオライト担持 Pd-Cu 触媒について、反応における各成分の役割を明らかにし、 NO_x 生成の要因を検討した。

2. 実験

触媒は含浸法により調製した。 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ 硝酸溶液、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、Chabazite zeolite (SSZ-13、 $\text{Si}/\text{Al} = 20$) を出発源とし、空气中 400°C で 1 時間焼成することで触媒を得た。触媒の組成は 1.0wt.%Pd-4.2wt.%Cu/SSZ-13 および 1.0wt.%Pd-6.0wt.%Cu/SSZ-13 とした。また Pd、Cu の一方を担持した 1.3wt.%Pd/SSZ-13、4.0wt.%Cu/SSZ-13 も調製した。アンモニア燃焼反応活性試験には固定床常圧流通式反応装置を用い、2.0% NH_3 -3.0% O_2 -95.0% Ar を 100 mL min^{-1} で流通させ、昇温過程での触媒活性を評価した。活性試験前には前処理として 50% H_2/Ar を 400°C で 15 分間流通させた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 1.0wt.%Pd-4.2wt.%Cu/SSZ-13 を用いたアンモニア燃焼反応活性試験における出口ガス中の NO_x および N_2 生成濃度の温度依存性を示す。アンモニアの燃焼反応は 180°C から開始し、転化率が 100% に達する 200°C 以降、 N_2 生成濃度は 0.95% 以上の高い値で推移した。 N_2O 生成は 180 – 270°C の低温域と 270 – 500°C の高温域に確認され、各温度域における N_2O 生成要因が異なることが示唆された。一方、 NO 及び NO_2 の生成は 500°C 以下ではほぼ見られず、 N_2 選択性の向上のためには N_2O の生成抑制が重要であることが明らかとなった。

各温度域での反応および成分の役割を明らかにするため、Pd 担持量及び Cu 担持量を変化させて活性試験を行った。その際の NH_3 転化率および N_2 選択率を Fig. 2 に示す。Pd を担持した触媒は、無担持の触媒に比べて 150°C 以上低温で NH_3 転化率が 100% に達したことから、Pd は NH_3 燃焼に寄与することが確認できた。Pd/SSZ-13 触媒では NO や NO_2 、 N_2O の生成が見られ、 N_2 選択率は低い値を推移した。一方、Cu/SSZ-13 触媒では NO や NO_2 の生成はほぼ見られず、主に N_2O と N_2 が生成し、98% 以上の N_2 選択率を示した。したがって、Cu が N_2O 分解反応や NO 、 NO_2 を還元する SCR 反応に寄与していることが示された。担持 Pd-Cu 触媒において、Cu 担持量を増加させると 270 – 500°C での N_2 選択性が向上したことから、高温域での N_2O 生成抑制には活性 Cu 種の寄与が重要であると考えられる。以上の結果より、担持 Pd-Cu 触媒の活性試験において

高温域での N_2O 生成は、Pd により NH_3 酸化が促進されて多量に NH_3 を消費した結果、 N_2O 分解を促進するのに必要な NH_3 が不足したこと起因すると考えられる。一方、低温域での低い N_2 選択率は、燃焼開始温度が低い Pd を含む触媒で得られたことから、この温度域では N_2O 分解反応が進行しにくいことが要因であることが示唆された。

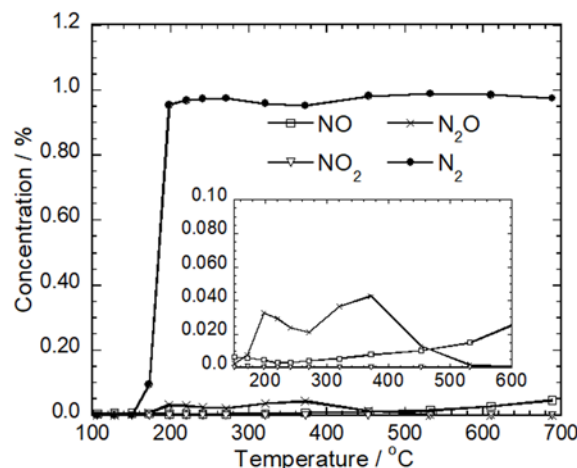


Fig. 1 Temperature dependence of NO_x and N_2 concentration for NH_3 oxidation reaction over 1.0wt.%Pd-4.2wt.%Cu/SSZ-13 during heating process. Reaction condition: Catalyst weight = 100 mg, 2.0% NH_3 -3.0% O_2 -95.0% Ar, S.V. = $60,000 \text{ L kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

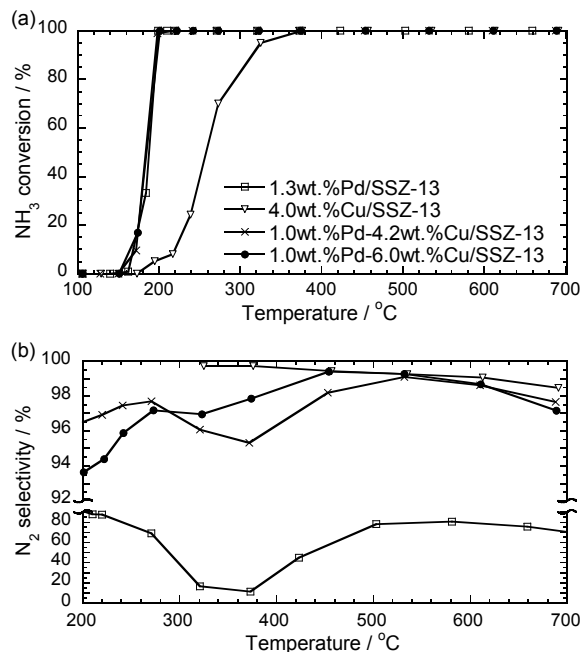


Fig. 2 Temperature dependence of (a) NH_3 conversion and (b) N_2 selectivity for NH_3 oxidation reaction over Pd/SSZ-13, Cu/SSZ-13, and Pd-Cu/SSZ-13. Reaction condition: Catalyst weight = 100 mg, 2.0% NH_3 -3.0% O_2 -95.0% Ar, S.V. = $60,000 \text{ L kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

General presentations Room-B

B04-B07

Chair: Akira Oda (Nagoya Univ.)

Tue. May 25, 2021 11:00 AM - 12:00 PM Room-B (online-b)

[B04] Control of hydrocarbon oligomerization in phosphorus modified CHA zeolite and its prolonged catalytic lifetime in methanol-to-olefin reaction

○ Nao Tsunoji¹, Ryota Osuga², Toshiyuki Yokoi² (1. Hiroshima University, 2. Tokyo Institute of Technology)

11:00 AM - 11:15 AM

[B05] Control of Al distribution in CHA-type zeolite framework and evaluation of ion-exchange ability

○ Yoshiyasu Imanishi¹, Ting Xiao¹, Ryota Osuga¹, Mizuho Yabushita¹, Sachiko Maki¹, Kiyoshi Kanie¹, Toshiyuki Yokoi², Atsushi Muramatsu^{1,3} (1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. JST-CREST)

11:15 AM - 11:30 AM

[B06] Development of zeolite catalysts for CO₂ conversion

Shuhei Yasuda¹, Takeshi Matsumoto¹, ○ Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

11:30 AM - 11:45 AM

[B07] Study on the synthesis conditions for the TUN-type zeolite and its catalytic properties

Feiyu Qin¹, Yao Lu¹, Yong Wang¹, Junko N Kondo¹, ○ Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

11:45 AM - 12:00 PM

リン修飾 CHA ゼオライトによる炭化水素オリゴマー化の制御と MTO 反応における触媒寿命の延長

(広島大*・東工大) ^{つ の じ な お} 津野地直・^{お お す が り ょ う た} 大須賀 遼太・^{よ こ い と し ゆ き} 横井俊之

1. 緒言

非石油炭素資源からのオレフィン製造手段として、Methanol to olefin (MTO) 反応およびその触媒開発に注目が集まっている。比較的小さな細孔を持つ小細孔ゼオライト (CHA、AEI 等) は、本反応に対して優れた低級オレフィン選択性を示すが、一方で、炭素析出による触媒劣化を要因として、その触媒寿命は短い。リン酸による修飾はゼオライトの酸性質を制御すると共に、コーク析出を抑制する手段として認知されているが、小細孔ゼオライトはその小さな細孔による拡散制限のために、一般的な含浸によるリン修飾が不可能であった。

本研究では、当研究で開発したテトラエチルホスホニウムを用いた直接リン修飾¹²によって、リン修飾 CHA ゼオライトを合成し、その MTO 触媒特性を評価した。合成に用いるアルキルホスホニウムは細孔内に残存すると共に、焼成によってリン酸化物種へと変換し、ゼオライト骨格を直接修飾する役割を担っている。合成したリン修飾度の異なる触媒の触媒反応前後の物性評価を行うことで、MTO 反応における触媒寿命に及ぼすリン修飾の影響を調査した。

2. 実験項

既報^{1,2}に従い、合成時に添加するテトラエチルホスホニウムの量を変化させて、リン修飾度の異なるゼオライト触媒 (CHA、P-CHA(0.19)、P-CHA(0.44)、

カッコ内は P/Al 比) を合成し、MTO 触媒特性を評価した。触媒の物性評価は、元素分析、XRD、窒素吸着、マジック角回転 (MAS) NMR および NH₃-TPD 測定により行った。

3. 結果と考察

Figure 1 に得られたリン修飾および未修飾触媒の MTO 反応結果を示す。リン修飾度に依存しない比較的高いエテン、プロペン選択率 (60–80 C-%) から、リン修飾は低級オレフィン選択性に大きな影響を及ぼしていないことが分かる。一方で、リン修飾度の上昇とともに、触媒寿命の延長が明確に確認された。NH₃-TPD 測定から、修飾されたリン種による強酸点の被覆が明らかとなり、さらに、触媒反応後の析出炭素種を ¹H および ¹³C MAS NMR により分析したところ、リン修飾度の増加に伴って、触媒に析出した炭素成分の芳香族性が低下していることが判明した。以上から、リン修飾によってもたらされた酸性質の変化によって、炭化水素種の過度なオリゴマー化が抑制され、触媒寿命が延長されていることが明らかとなった。

1) Y. Yamasaki, N. Tsunoi, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Micropore. Mesopore. Mater.* **2016**, 223, 129.

2) Y. Kakiuchi, T. Tanigawa, N. Tsunoi, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Appl. Catal. A* **2019**, 575, 357.

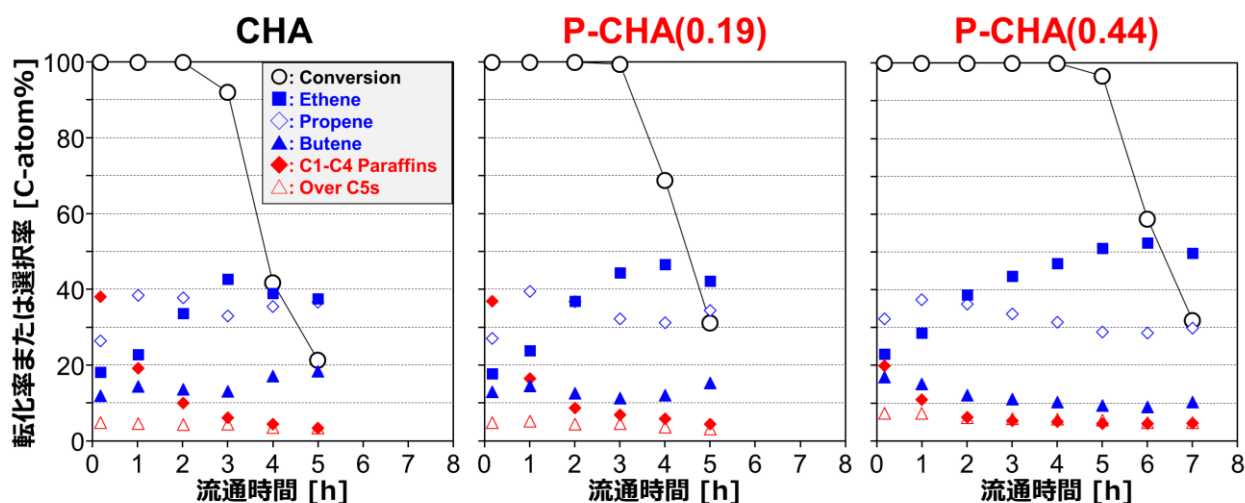


Figure 1. Changes in the methanol conversion and the product selectivities as a function of time-on-stream over the CHA zeolite catalysts containing different degrees of phosphorus modification. Reaction conditions: P(MeOH), 5 kPa; W/F = 34 g h mol⁻¹; reaction temp., 623 K. ○: Conversion, ■: ethene, ◇: propene, ▲: butene, ◆: C₁–C₄ paraffin, △: over C₅.

骨格内 Al 原子の分布を制御した **CHA** 型ゼオライト合成法の開発

(東北大*・東工大**・JST-CREST***) ○今西 佳保*・肖 婷*・大須賀 遼太*・藪下 瑞帆*・
真木 祥千子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司***

1. 緒言

ゼオライト骨格構造は、 SiO_4 正四面体をユニットとしたネットワークにより構成される。骨格中の Si 原子を Al などの 3 価の原子により同型置換して、イオン交換能や固体酸性質を制御する研究が盛んである¹⁾。本研究ではゼオライトの部分構造 $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$ (以下、 $\text{Q}^n(\text{Al})$ と表記する) において、図 1 に示す $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造を持つ試料の合成を試みた。 $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造の一部の Al 原子は対になっており (Al ペアサイト)、2 価カチオン交換能を持つ吸着剤等としての応用が期待されている。合成に際して、水熱処理の原料の構造がゼオライト骨格中に転写されることに着目し^{2,3)}、まず、原子分布が均一な複合酸化物の合成が可能な錯体重合法⁴⁾により $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造を多く含む非晶質シリカ-アルミナ(SA)を調製した。次にその非晶質 SA を水熱合成し、 $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造を含む **CHA** 型ゼオライトを合成した。

2. 実験

ゼオライトの原料として用いる非晶質 SA は、プロピレングリコール修飾シラン⁵⁾、エチレングリコール、クエン酸、硝酸アルミニウム九水和物を加熱・攪拌して炭素-非晶質 SA 複合体を調製した後、800 °C で 12 時間焼成して得た。非晶質 SA の Si/Al 比は 2.5 となった。次に、テフロン製容器に脱イオン水、NaOH aq.、*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 (TMAdaOH) aq.、 SiO_2 (Carplex)を加え室温で 48 時間攪拌した。室温での攪拌中に、任意の時点で非晶質 SA を加えた。ゼオライト中の $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造の構築には、非晶質 SA 中の $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造の保持状態を最適化する必要があるが、ここでは、強塩基性水溶液中での攪拌時間の制御によって非晶質 SA 中の $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造の保持状態の制御を試みた。その後、ゼオライトの種結晶を加え、テフロン容器をオートクレーブに入れ、40 rpm で回転させながら 170 °C で 5 日間水熱合成した。以降は、得られた試料を **CHA**_{Xh} (*X*=0, 3, 6, 9, 12, 24 は、非晶質 SA を加えてから攪拌した時間)と表記する。

3. 結果および考察

CHA_{Xh} は、XRD パターンから、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、²⁹Si MAS NMR スペクトルのピーク面積比から求めた、**CHA**_{Xh} の $\text{Q}^4(\text{Al})$ と $\text{Q}^4(\text{Al})$ の割合を示す。 $\text{Q}^4(\text{Al})$ の割合は *X*=9 までは *X*の増加に伴い増加し、*X* ≥ 12 では一定となった。*X*=9 までは、前駆体が分解・溶解して Si–O–Al ネットワークが再構築され、 $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造同士が近接した状態にあり *X* ≥ 12 では、前駆体の分解・溶解が更に進み、 $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造同士が分散した状態になったと考えられた。以上から、 $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造を多く含む非晶質 SA 中の $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造の保持状態の制御により、ゼオライト骨格内の Al 原子分布を制御できることが明らかとなった。

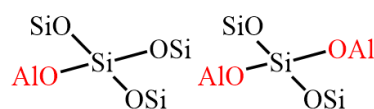


図 1. $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造および $\text{Q}^4(\text{Al})$ 構造

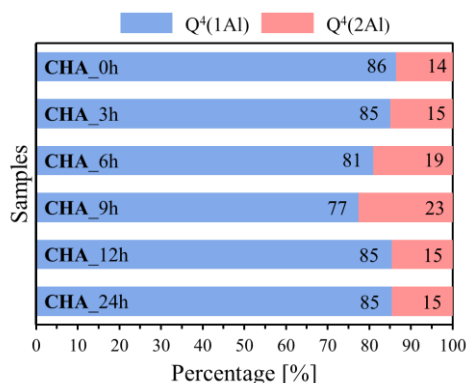


図 2. 各サンプル中の $\text{Q}^4(\text{Al})$ と $\text{Q}^4(\text{Al})$ 比率

- 1) J. R. Di Iorio, R. Gounder, *Chem. Mater.* **28**, 2236–2247 (2016).
- 2) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 3914–3922 (2018).
- 3) K. Yamamoto, S. E. B. Garcia, F. Saito, A. Muramatsu, *Chem. Lett.* **35**, 570–571 (2006).
- 4) M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1427–1443 (1999).
- 5) K. Yoshizawa, H. Kato, M. Kakihana, *J. Mater. Chem.* **22**, 17272–17277 (2012).

二酸化炭素資源化用ゼオライト触媒の開発

(東京工業大学)

やすだ しゅうへい まつもと たけし よこい としゆき
保田 修平・松本 剛・○横井 俊之

1. 緒言

CO₂を化石資源の代替炭素源として活用し、高付加価値な化成品原材料へと直接変換する触媒プロセスの開発は、脱炭素社会を実現させるための鍵技術の一つであり、様々な触媒材料・触媒反応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、近年、金属含有ゼオライトを基盤としたCO₂変換触媒プロセスの開発に期待が寄せられている²⁾。

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に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^{3,4)}。これらの様な、ナノ細孔構造、組成、およびAl原子の分布を制御したゼオライトと各種金属を組み合わせた触媒設計の手法は、CO₂変換触媒材料の開発にも有効であると期待される。

本研究では、CO₂の資源化に資する新しい触媒材料および触媒プロセスの創出を目的に、CO₂変換によるカルボン酸合成を可能する金属含有ゼオライト触媒について報告する。

2. 実験

検討した触媒の一例を示す。ZSM-5 (Si/Al=50) に対して、Ni(NO₃)₂の水溶液を含浸し、乾燥と焼成を経てNi含有ゼオライト触媒を得た(Ni/MFI)。得られた触媒は、粉末X線回折(XRD)測定、ICP質量分析、SEM-EDX、および紫外可視(UV-vis)吸収スペクトル測定により同定を行った。触媒のCO₂との反応性の評価は、C₂H₄およびCO₂の混合気流下における昇温反応(TPR: Temperature Programmed Reaction)法を用いて実施した。

3. 結果と考察

得られた金属含有ゼオライト(Ni/MFI)のXRDパターンは、MFI型構造に由来する回折線が確認され、含浸担持による骨格構造の崩壊は起きていない。Ni/MFIのUV-visスペクトルにおいては、NiO種に帰属されるピークおよびNiカチオン種に帰属されるピークが観察された。

Ni/MFIを用いて、C₂H₄およびCO₂の1:1混合気流下における昇温反応を行った(Fig. 1)。550および650 Kにおいてm/e=28および44に対応するピーク強度が減少する一方で、m/e=72の強度増加が確認されたことから、C₂H₄とCO₂からアクリル酸が形成している可能性が示唆された。また、m/e=56, 58, および74のピーク強度増加も検出されたことから、C-H活性化およびC-C結合形成のみならず、アクロレイン、プロピオンアルデヒドおよびプロピオン酸を生成する水素移行を伴った反応機構の存在が同時に示唆された。

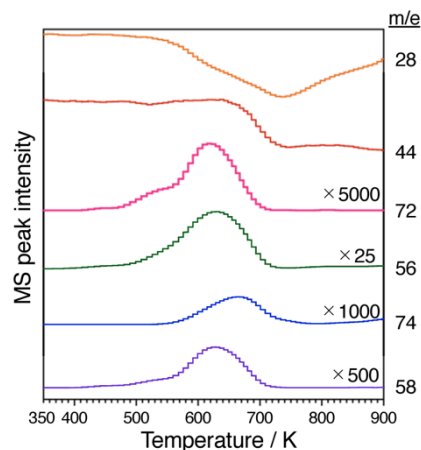


Fig. 1 TPR results using Ni/MFI catalyst under C₂H₄ and CO₂ (1:1) flow.

参考文献

1. X. Jin, R. V. Chaudhari, *et al.*, *J. CO₂ Util.* **2019**, *34*, 115.
2. W. Wang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13567.
3. T. Yokoi, *et al.*, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 129.
4. T. Yokoi, *et al.*, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5913.

TUN 型ゼオライトの合成条件の検討及び触媒特性

(東工大)

覃 飛宇・陸 遙・王 勇・野村 淳子・○横井 俊之*

1. Introduction

The TUN-type zeolite is a novel medium pore zeolite with a three-dimensional 10-ring channel system [1-2]. Its topology is similar to the ZSM-5 (MFI-type). Since its discovery [2], TNU-9, which is the first example of the TUN-type aluminosilicate zeolite ([Al]-TUN), has been expected to show many unique properties in the field of catalysis. In recent years, it has been investigated as a catalyst in various acid and redox reactions [3-5]. In this work, we report the synthesis of aluminoborosilicate TUN-type ([Al, B]-TUN) zeolites and their catalytic performance in the *n*-hexane cracking reaction. The replacement of Al with B and subsequent acidic properties were characterized by various techniques. The catalytic performance of [Al, B]-TUN zeolites for *n*-hexane cracking reaction was compared with [Al]-TUN, ZSM-5 and Beta zeolites.

2. Experimental

1,4-bis(*N*-methylpyrrolidinium)butane (1,4-MPB) as the OSDA was synthesized and purified according to the literature [2]. 20Al ([Al]-TUN) and 150Al-30B ([Al, B]-TUN) were synthesized using the molar gel compositions 1Si: 0.6 Na: 1/20 Al: 0.15 OSDA: 20H₂O and 1Si: 0.68 Na: 1/150 Al: 0.08 OSDA: 19H₂O, respectively. The [Al,B]-TUN as seed crystals (5 wt%) was used in the synthesis of 150Al-30B. The mother gel was hydrothermally treated at 433 K for 14 days. The H-form of the products were obtained after NH₄⁺ ion exchange and calcination.

3. Results and discussion

In addition to [Al]-TUN, the aluminoborosilicate TUN-type 150Al-30B was successfully synthesized by well tuning the amount of Na and OSDA in the synthesis gel. The Si/Al and Si/B ratios in the as-made form for 150Al-30B were found to be 28 and 39, respectively. In the FTIR spectrum of 150Al-30B, a specific band assigned to the “bridged” OH group of B-(OH)-Si was clearly observed at 3721 cm⁻¹. A strong band at 1380 cm⁻¹ was also observed for [Al, B]-TUN, which is ascribed to the tri-coordinated boron in the

zeolite framework. These results support the successful incorporation of the B atoms into the framework. The ²⁷Al and ¹¹B MAS NMR spectra also revealed that both Al and B atoms were successfully incorporated into the framework. The acidic properties were evaluated by NH₃-TPD and pyridine-adsorbed FTIR techniques. Compared with 20Al, 150Al-30B exhibits a lower amount of acid sites and a stronger Brönsted acidity.

In the *n*-hexane cracking reaction, 150Al-30B shows a higher durability than 20Al and Beta, while ZSM-5 has the highest durability. Regarding the products distribution, the P/E ratios (selectivity of propylene/ethylene) at TOS = 0.08 h for 150Al-30B and 20Al were calculated to be 3.6 and 3.1 respectively, and they were significantly higher than that for ZSM-5 (ca. 2.1) and Beta (ca. 1.9). The TUN structure has an advantage in selectively producing propylene most likely because of its unique shape selectivity effect.

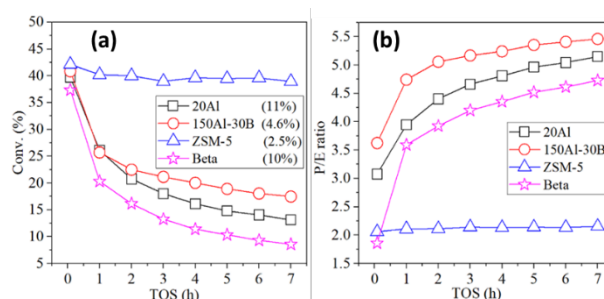


Figure 1 Catalytic cracking of *n*-hexane over 20Al, 150Al-30B, ZSM-5 and Beta. (a) conversion (coke wt.%), (b) selectivity ratio of propylene to ethylene (P/E ratio) as the function of time on stream (TOS). Reaction conditions: P_{*n*-hexane} = 20 kPa; W/F_{*n*-hexane} = 1.84-4.34 g-cat h mol_{*n*-hexane}⁻¹; 773 K.

References

- 1) F. Gramm, *et al.*, Nature, 444 (2006) 79-81.
- 2) S. B. Hong *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 10870-10885.
- 3) K. Gora-Marek, *et al.*, Micropor Mesopor Mat, 266 (2018) 90-101.
- 4) S. Al-Khattaf, *et al.*, Fuel, 167 (2016) 226-239.
- 5) C.W. Jones, *et al.*, Appl Catal. A, 459 (2013) 114-120.

General presentations Room-B

B08-B11

Chair: Masayuki Shirai (Iwate Univ.)

Tue. May 25, 2021 3:00 PM - 4:00 PM Room-B (online-b)

[B08] Development of metal oxide catalysts for CO₂-to-methanol hydrogenation

○Shohei Tada¹, Nagomu Ochiai¹, Hiroka Kinoshita¹, Kenta Iyoki², Noriko Yamauchi¹, Yoshio Kobayashi¹ (1. Department of Materials Sciences and Engineering, Ibaraki University, 2. Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo)

3:00 PM - 3:15 PM

[B09] Molybdenum sub-oxide nanosheet catalyst loaded with Pt for methanol synthesis from CO₂

○Yasutaka Kuwahara^{1,2,3}, Akiya Jinda¹, Takashi Mihogi¹, Hiromi Yamashita^{1,2} (1. Osaka University, 2. Kyoto University, ESICB, 3. JST PRESTO)

3:15 PM - 3:30 PM

[B10] Fabrication of a CuZn-based catalyst using a polyethylene glycol surfactant and supercritical drying

○Peipei Zhang¹, Xiaobo Peng¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:30 PM - 3:45 PM

[B11] Iron Catalysts Supported on Nitrogen Functionalized Carbon for Improved CO₂ Hydrogenation Performance

○Rungtiwa Kosol¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:45 PM - 4:00 PM

CO₂ 水素化反応によるメタノール合成に特化した 金属酸化物触媒の開発

(茨城大^{*1}・東京大^{*2}) ○多田 昌平^{*1}・落合 和^{*1}・木下泰嘉^{*1}・
伊與木健太^{*2}・山内紀子^{*1}・小林芳男^{*1}

1. 緒言

「削減すべき CO₂」と「再生可能エネルギー由来の H₂」を原料としてメタノールを製造することができれば、持続可能な社会の実現に貢献できる。現在までは、Cu 触媒を用いたメタノール合成反応が多く検討されてきた¹。近年 300～400℃の高温領域でメタノールを合成する ZnZrO_x 複合酸化物触媒^{2,3}が登場したことで、CO₂ からオレフィンなどへの有用物質をワンパスで合成する新プロセスの実現可能性が高まってきている。種々の金属酸化物 MZrO_x (M=Al, Mn, Cu, Zn, Ga, In) の反応活性を評価したところ、300℃以上の高温域にて、ZnZrO_x が最もメタノールを製造することが明らかとなった³。有用物質の高効率製造を達成するためには、ZnZrO_x 触媒の性能を向上させることが重要である。この触媒上では、ZnO が H₂ を活性化し、ZrO₂ が CO₂ を吸着し、ZnO と ZrO₂ の界面で CO₂ 水素化反応が進行する。ZnO と ZrO₂ それぞれの機能を協奏的に活用することで高い活性が発現される。このため触媒性能を最大化する ZnO/ZrO₂ 比が存在すると考えた。本研究では、より高い活性を持つ CO₂ 水素化触媒の開発を目的として、ZnZrO_x 触媒の ZnO/ZrO₂ 比の検討を行った。

2. 実験

触媒は含浸法で調製した。硝酸 Zn 水和物（富士フィルム和光純薬）を純粋に溶解させ、金属前駆体水溶液を得た。非晶質 ZrO₂（第一稀元素化学工業）を調製した水溶液に含浸した。次に、試料を 110℃で 12 時間乾燥し、500℃で 3 時間焼成した。本研究では、調製した触媒が ZnO/ZrO₂ になったと仮定し、それらの酸化物重量比を担持量と定義している。触媒の CO₂ 水素化活性の評価は、固定床流通式反応器を使用した。1.18–1.7 mm に整粒した触媒 0.5 g を石英砂 1.0 g と混合し、反応管に導入した後、反応ガス (CO₂/H₂/N₂ = 1/3/1) を 30 mL(STP) min⁻¹、1 MPa で触媒層に供給した。反応試験は 250～350℃で行い、25℃ごとに触媒活性の評価を行った。

3. 結果および考察

ZnO 量の異なる ZnZrO_x 触媒でのメタノール収量を

図 1 に示す。ZnO 量の重量比が 20 wt% までの触媒は、概ね ZnO 量の増加に伴いメタノール収量が向上した。ZnO 量が 30 wt% の触媒を使用した場合、20 wt% のものと比較して、収量が約 10 mL(STP) h⁻¹ g_{cat}⁻¹ 程度低下した。ZnO 量が 30 wt%、50 wt% の触媒ではメタノール収量に大きな差はなかった。次に、CO 収量に着目する。ZnO 量が 1 wt% から 20 wt% まで増大するに伴い、CO 収量が低下した。更に ZnO 量を増やすと、CO 収量は約 10 mL(STP) h⁻¹ g_{cat}⁻¹ から 20 mL(STP) h⁻¹ g_{cat}⁻¹ に増大した。

以上のことから、ZnO/ZrO₂ 比には最適値があり、重量比で 20 wt% 付近に ZnO 量の最適値が存在すると示唆される。

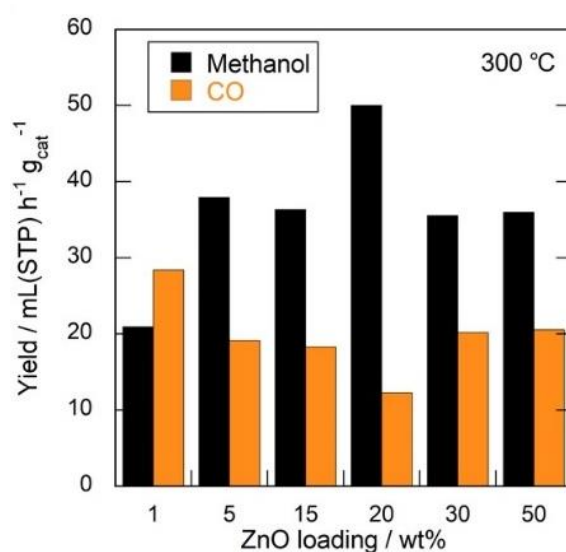


図 1 メタノール生成速度に対する ZnO 量の影響

謝辞 本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 未踏チャレンジ 2050 の助成により行われた。

- 1) S. Tada, F. Otsuka, K. Fujiwara, C. Moularas, Y. Deligiannakis, Y. Kinoshita, S. Uchida, T. Honma, M. Nishijima, R. Kikuchi, *ACS Catal.* **10**, 15186 (2020).
- 2) J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. Au, H. Liu, T. Liu, C. Li, *Sci. Adv.* **3**, e1701290 (2017).
- 3) S. Tada, K. Iyoki, *Chem. Lett.* **50**, 724 (2021).

Pt 担持モリブデン亜酸化物ナノシート触媒を用いた CO₂ からのメタノール合成反応

(大阪大*・京大触媒電池**・JST さきがけ***)

くわはら やすたか じんだ あきや みほぎ たかし やました ひろみ
○桑原 泰隆***,***・陣田 堯哉*・三保木 隆志*・山下 弘巳**

1. 緒言

CO₂ を炭素源として利用し基礎化成品へと変換することができれば、地球温暖化問題と資源枯渇問題を同時に解決できる有効な技術となり得る。CO₂ は水素化により、ギ酸、CO、メタノール、メタンなどに変換することができる¹⁾。中でもメタノールはホルマリンや酢酸などの原料に使用されるだけでなく、燃料や、オレフィン製造の原料として工業的にも有用である。これまでの研究で、MoO₃ に Pt を担持した触媒が CO₂ 水素化反応において高い活性およびメタノール選択率を示し、水素還元時にモリブデン酸化物中に生じる酸素欠陥が CO₂ の脱酸素反応活性サイトとして機能することがわかっている²⁾。本研究では、活性サイトとなる酸素欠陥密度の増加を狙い、担体である MoO₃ の形状を変化させ、形状が触媒活性に及ぼす影響について調査した。

2. 実験

形状の異なる MoO₃ は金属 Mo 粉末を原料としたソルボサーマル合成法により合成した³⁾。この時、エタノール、水、アセトニトリルを溶媒に用いることで、それぞれ sheet 状、belt 状、rod 状の MoO₃ を合成した。各種 Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒 (Pt/H_xMoO_{3-y}) は尿素を用いて Pt 3 wt% を固定化した後、H₂ 気流下 300 °C で 30 min 還元を行うことで調製した²⁾。CO₂ 水素化反応は触媒 (50 mg) と 1,4-dioxane (15 mL) を耐圧反応容器に入れ、CO₂ (1.0 MPa) と H₂ (3.0 MPa) を導入後、200 °C で加熱攪拌して行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Pt を固定化した異なる形状の MoO₃ 触媒の FE-SEM 像を示す。Pt/MoO₃(bulk) が直径 1 μm 程度の丸みを帯びた粒子であったのに対し、Pt/MoO₃(sheet) 状は厚さ 40 nm 程度のナノシート形状であった。Pt/MoO₃(belt) は長さ 1~2 μm、幅 0.2 μm のナノベルト状構造を、Pt/MoO₃(rod) は長さ 20~50 μm の六角柱構造であることが確認された。Pt/MoO₃(sheet) の比表面積は 32.5 m²/g であり、Pt/MoO₃(bulk) (10.2 m²/g) のおよそ 3 倍であった。

Fig. 2 に 300 °C で水素還元した触媒の CO₂ 水素化反応における各生成物収率の比較を示す。MoO₃ の粒子形状をナノシート状にすることで触媒活性が向上し、バルク状の場合に比べ活性は約 1.4 倍になった。Mo 4d XPS スペクトルからも Mo⁴⁺種の割合の増加が確認され、ナノシート状にすることで表面酸素欠陥の増加が示唆された。スルホキシド脱酸素反応⁴⁾により見積もった触媒担体 (H_xMoO_{3-y}) 中の表面酸素欠陥サイト数を Fig. 2 に合わせて示す。担体中の

表面酸素欠陥量と触媒活性との間には相関が見られた。このことは、酸素欠陥が CO₂ 脱酸素反応の活性点であることを支持している。Pt/H_xMoO_{3-y}(rod) で触媒活性が低下した要因は、その表面積が小さい (15.8 m²/g) ことに加え、還元前の結晶構造が *h*-MoO₃ であり、水素還元時に形成される表面酸素欠陥数が少なかったためだと考えられる。また、ナノシート形状を有する Pt/H_xMoO_{3-y}(sheet) は繰り返し反応に利用した際も、Pt/H_xMoO_{3-y}(bulk) に比べ高い触媒活性を維持していた。TEM 観察から、モリブデン酸化物担体をナノシート形状にすることで Pt の分散性が向上したことが一因であると考えられた。

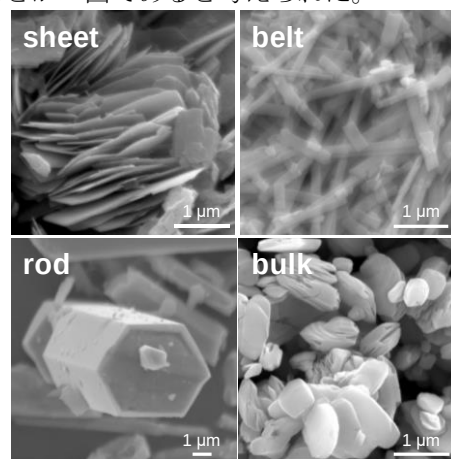


Fig. 1 FE-SEM images of Pt/MoO₃ catalyst with different morphologies.

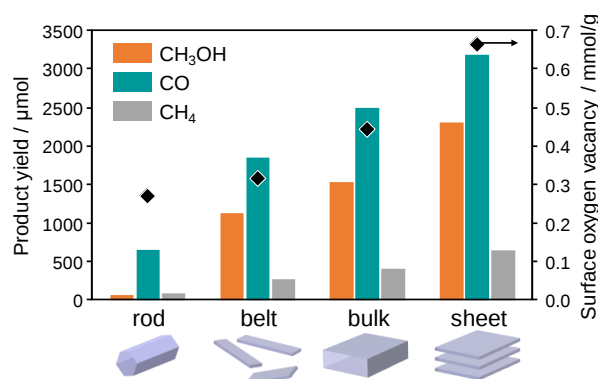


Fig. 2 Yields of products in the CO₂ hydrogenation and the amount of surface oxygen vacancy in Pt/H_xMoO_{3-y} catalysts with different morphologies.

- 1) A. Alvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.*, **117**, 9804 (2017).
- 2) 桑原泰隆、ペトロテック, **42**, 602 (2019).
- 3) H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 2910 (2014).
- 4) Y. Kuwahara, Y. Yoshimura, K. Haematsu, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9203 (2018).

Fabrication of a CuZn-based catalyst using a polyethylene glycol surfactant and supercritical drying

(University of Toyama) ○Peipei Zhang, Xiaobo Peng, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Methanol is a key commodity for chemical industries. In last century, the ICI Co. Ltd. developed a widespread method that employed Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts to produce methanol from syngas (CO/H₂).¹⁻² However, high temperature (250 to 300 °C) and high pressure (5.0 to 10.0 MPa) are utilized in this synthesis method. The high temperatures result in thermodynamic limitation for the CO conversion, because methanol synthesis is a strongly exothermic reaction ($\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$, $\Delta H_{298\text{K}} = -90.8 \text{ KJ mol}^{-1}$). The equilibrium conversion of CO is only around 25 % at 300 °C and 50 atm. It is highly desirable to develop low-temperature methanol synthesis (LT-MS). Although several research groups have focused on the LT-MS process (100 to 180 °C), harsh operating conditions prevented them from large-scale industrial applications.

Herein, we present two improvement strategies on the traditional co-precipitation method for CuZn-based catalysts. Polyethylene glycol (PEG) as a surfactant is utilized in the precipitation process, to enhance porosity and increase surface functional groups for the CuZn-based catalysts. Supercritical CO₂ drying is employed in the drying process to improve the number of active sites for them. The physical and chemical properties of these CuZn-based catalysts are systematically investigated by multiple characterization techniques. Further, we evaluate these CuZn-based catalysts in alcohol-assisted LT-MS, and the catalysts optimized by both improvement strategies exhibit superior performance at a low temperature of 170 °C.

2. Experimental

The CuZn-based catalysts were synthesized via a homogeneous urea co-precipitation method. Typically, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O and deionized water were added into a beaker, to prepare an aqueous solution. PEG (0.05 mol L⁻¹) and urea were then introduced into the aqueous solution. The mixed solution was stirred and heated on 95 °C for 2 h, to obtain the precipitated precursor. After aging for 24 h at room temperature, the precursor was filtered and washed with deionized water. The solid product was then dried with supercritical CO₂ at a temperature of 35 °C with pressure of 7.5 MPa for 6 h. After the supercritical CO₂ drying, the obtained sample was calcined in air at 350 °C for 1 h, and the resulting catalyst was denoted as CuZn-SC-P3. By using the PEG concentration of 0.08 and 0.13 mol L⁻¹, CuZn-

SC-P5 and CuZn-SC-P8 were fabricated, respectively, while the other treatment processes were the same as CuZn-SC-P3.

3. Results and discussion

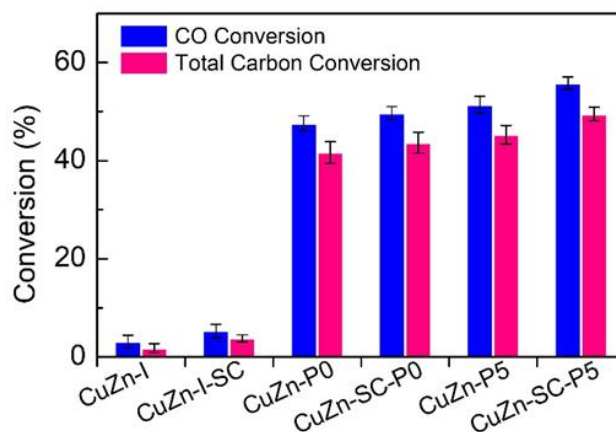


Fig. 1 CO conversion and total carbon conversion over the CuZn-based catalysts from different preparation methods.

The catalytic performance of various CuZn-based catalysts synthesized by different preparation methods was studied for alcohol-assisted LT-MS, as shown in Fig. 1. CuZn-I and CuZn-I-SC revealed that conversions of CO and total carbon were about 3-5 %. CuZn-P0 and CuZn-SC-P0 exhibited a CO conversion of 47.6 % and 49.7%, respectively. CuZn-P5 realized a CO conversion of 51.4% and a total carbon conversion of 45.3%. Among all the catalysts, the CuZn-SC-P5 produced higher conversions of CO (55.8%) and total carbon conversion (49.5%). Hence, the catalytic results of alcohol-assisted LT-MS reveal that via the two optimized strategies, a CuZn-SC-P5 catalyst exhibits superior catalytic performance. It is significantly different from the CuZn-based catalysts prepared by traditional impregnation method, and also better than the catalysts treated by sole PEG treatment or supercritical CO₂ drying. The present work provides multiple strategies to improve catalytic efficiency, and will be beneficial to explore new approaches in catalyst synthesis.

1) Zhang, P., Araki, Y., Feng, X., Li, H., Fang, Y., Chen F., Shi, L., Peng, X., Yoneyama, Y., Yang, G., Tsubaki, N., *Fuel*, 268, 117213 (2020).

2) Chen, F., Zhang, P., Zeng, Y., Kosol, R., Xiao, L., Feng, X., Li, J., Liu, G., Wu, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., *Appl. Catal. B: Environ.*, 279, 119382 (2020).

Iron catalysts supported on nitrogen functionalized carbon for improved CO₂ hydrogenation performance

(University of Toyama) ○Rungtiwa Kosol, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

CO₂ thermal catalytic utilization can be achieved via a modified Fischer-Tropsch synthesis (FTS) or methanol-mediated process (methanol to hydrocarbons, MTH). Considering the fact that Fe-based catalysts have two types of active sites under working reaction conditions, namely, Fe₃O₄ responsible for CO intermediates formation and Fe₅C₂ for subsequent chain propagation, it is widely used in the process of CO₂ hydrogenation via FTS. Moreover, nitrogen incorporation as a promising means can well regulate the surface properties of carbon supports by promoting the formation of defect sites or regulating nitrogen configuration structure.¹⁻³⁾

Herein, ethylene diamine (EDA, NH₂-CH₂-CH₂-NH₂) as a nitrogen incorporation source was selected to modify the chemical structure of carbon support, and its promotional effects for CO₂ hydrogenation were investigated. The EDA loading amount was also investigated towards an optimal catalytic behavior effect. Meanwhile, to further enhance heavy hydrocarbon selectivity, potassium (K) alkaline promoter was further utilized to modify nitrogen-doped catalysts. Based on the characterization findings and reaction results, it is disclosed that the improved surface alkalinity by nitrogen doping and the increased carbide content, owing to the addition of K promoter, enhanced the catalytic performance of CO₂ hydrogenation. This work provides a new insight for strengthening the catalytic performance via regulating carbon surface properties, being approached by nitrogen incorporation as well as electronic promoter modification of carbon support.

2. Experimental

The Fe-supported nitrogen-functional carbon catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method. Firstly, the nitrogen-functional carbon support was fabricated via a one-pot hydrothermal treatment of glucose and ethylene diamine (EDA) at 180 °C for 24 h. The obtained nitrogen-functional carbon supports with different weight of EDA are named as C-1EDA and C-2EDA. The as-prepared C-1EDA was then impregnated with an aqueous solution of Fe(NO₃)₉H₂O under ultrasound for 30 min. The final sample was calcined at 500 °C for 5 h in N₂ gas atmosphere, which is denoted as Fe/C-1EDA. The loading of Fe used was 20 wt%. The K-promoted Fe/C-1EDA was prepared by the treatment of Fe/C-1EDA with K₂CO₃ solution via the wet impregnation method (1 wt% K). The sample was then calcined at 500 °C in N₂ gas flow for 4 h, and is named FeK/C-1EDA.

3. Results and discussion

The catalytic performance of different catalysts investigated

for the CO₂ hydrogenation is depicted in Fig. 1. As for the reference Fe/C catalyst, the main hydrocarbon products are low-carbon saturated hydrocarbons. In contrast, Fe/C-1EDA presents a high catalytic activity as well as high C₂₊-olefin selectivity. It is implied that, with the incorporation of nitrogen atom, uniform distribution of small-size carbides particles is formed, which is crucial for enhancing CO₂ conversion, thus leading to an enriched -CH₂ surface concentration and finally boosting C-C coupling towards more alkenes. As illustrated in Fig. 1b, with the addition of K, hydrocarbon distribution changes obviously. The selectivity of heavy hydrocarbons (C₅₊) increases from 16.4% in Fe/C to 34.7% in FeK/C-1EDA, more than two times. The high CO-selectivity may be ascribed to the promotional effect of K promoter for the RWGS reaction. For FeK/C-1EDA catalyst, while maintaining a high activity, it shows a lower CO-selectivity. Besides, its heavy hydrocarbon selectivity is higher than that of FeK/C. Correspondingly, the catalyst with both nitrogen incorporation into the carbon support structure and potassium modification presents benign catalytic activity as well as higher olefin-rich hydrocarbon selectivity.

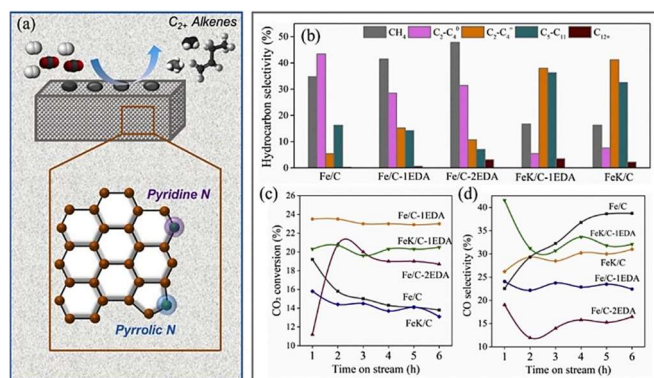


Fig. 1 (a) Schematic diagram of CO₂ hydrogenation over a nitrogen into incorporation into carbon-supported catalyst; (b) Hydrocarbon selectivity distribution over different catalysts, data collected at from 6 h (TOS); (c) CO₂ conversion vs time on stream; (d) CO-selectivity vs time on stream. Reaction conditions (Fig. 1b, d): 300 °C, 1.0 MPa, 12 g h mol⁻¹.

1) Guo, L., Sun, J., Ge, Q., Tsubaki, N., *J. Mater. Chem. A*, 6, 23244-23262 (2018).

2) Guo, L., Li, J., Cui, Y., Kosol, R., Zeng, Y., Liu, G., Wu, J., Zhao, T., Yang, G., Shao, L., Zhan, P., Chen, J., Tsubaki, N., *Chem. Comm.*, 56, 9372-9375 (2020).

3) Kosol, R., Guo, L., Kodama, N., Zhang, P., Reubroycharoen, P., Vitidsant, T., Taguchi, A., Abe, T., Chen, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubai, N., *Catal Commun.*, 149, 106126 (2021).

General presentations Room-B

B12 Award lecture

Chair: Toshiyuki Yokoi (Tokyo Institute of Technology)

Tue. May 25, 2021 4:15 PM - 4:45 PM Room-B (online-b)

[B12] Development of functionally integrated nanoporous catalysts that enables adsorption and chemical conversion of carbon dioxide

○ Yasutaka Kuwahara^{1,2,3} (1. Osaka University, 2. Kyoto University, ESICB, 3. JST PRESTO)

4:15 PM - 4:45 PM

二酸化炭素の吸着と化学変換を可能とする 機能集積型ナノ多孔体触媒の開発

(大阪大*・京大触媒電池**・JST さきがけ***) 桑原 泰隆^{*,**,*}

1. 緒言

地球温暖化対策として CCS (Carbon Capture & Storage) 技術の早期実用化が期待されており、近年、化学吸収法の実証試験や商業規模の事業検討が進められている。従来、化学吸収剤にはモノエタノールアミンなどの液体アミンが用いられてきたが、近年ではアミノポリマーを多孔質支持体に担持した固体吸着材が有望視されている^{1,2)}。固体吸着材は、アミン水溶液を用いる化学吸収法よりも CO₂ の脱離にかかるエネルギー損失が低く、装置腐食性も低いといった利点がある。抜本的な温暖化対策のためには、CO₂ を回収後、再生可能エネルギーによって製造した水素と反応させて有用化合物に変換する技術 (CCU; Carbon Capture & Utilization) の開発が必要である。CO₂ は化学的に安定な物質であり、また地球温暖化対策として寄与するためには数十億 t/年レベルの CO₂ 利用が必要であることから、高活性と耐久性を有する触媒の開発が必要となる。

CO₂ の変換先の一つとしてギ酸が挙げられる。ギ酸は、エネルギー源としての水素を CO₂ との反応により化学固定した物質であり、常温常圧で液体であり取り扱いやすいため水素キャリア物質として有望とされている。CO₂ からのギ酸合成反応には金属錯体触媒や Pd ナノ粒子触媒が活性を示すことが知られているが、実用化に向けては触媒再利用性を向上させるとともに、より温和な条件で高活性を示す触媒の開発が必要とされている。我々は、CO₂ 吸着能を有するポリエチレンイミン (PEI; poly(ethyleneimine)) に着目し、これを CO₂ 水素化触媒と複合化することで、CO₂ を高効率にギ酸へと変換可能な固体触媒の開発を目指した。化学的に安定な多孔体のナノ空間内にアミノポリマーと水素化触媒の両方を閉じ込めることで、触媒活性と耐久性に優れた機能集積型固体触媒の開発を行った。

2. ポリエチレンイミン-金属錯体複合化触媒

PEI をはじめとする市販のアミノポリマーには高密度の 1 級、2 級、3 級アミノ基が含まれている。我々は、PEI (branched, $M_w = 1,800$) の 1 級アミノ基に Ir ホスフィン錯体を化学的に結合させた複合化 Ir イミノホスフィン錯体触媒 (Ir/PN-PEI) を合成した。更に、触媒再利用性を高めるため、これを耐アルカリ性に優れた酸化チタンナノチューブ (TNT) の細孔内に固定化した触媒を調製した (Fig. 1)³⁾。

FT-IR, XAFS 測定により、TNT に固定化後も Ir/PN-PEI の構造が維持されていることが確認された。また、Ir/PN-PEI の固定化前後で TNT の細孔容積が大幅に低下したことから、複合化錯体は TNT 細孔内に固定化されていることが確認された。

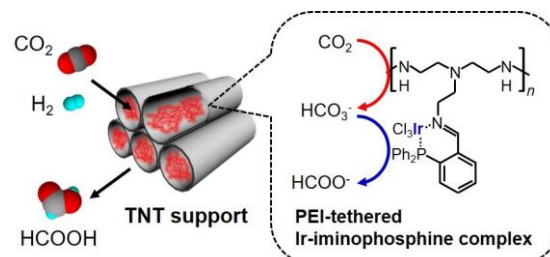


Fig. 1 Synthetic procedure of Ir-iminophosphine-PEI complex immobilized on titanate nanotube.

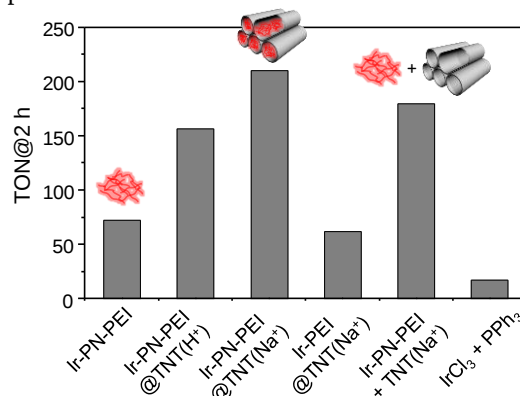


Fig. 2 Catalytic activities in CO₂ hydrogenation to produce formate using Ir/PN-PEI@TNT and the related catalysts. Reaction conditions: (Ir 5 μ mol), solvent (0.1 M NaOH aq., 15 mL), CO₂ (1.0 MPa), H₂ (1.0 MPa), 140 °C, 2 h.

CO₂ 水素化反応は、ステンレス製反応容器に所定量の触媒と塩基として NaOH 水溶液を入れ、反応ガス ($P_{CO_2} = 1.0$ MPa, $P_{H_2} = 1.0$ MPa) を導入後、140 °C で加熱、攪拌して行った (Fig. 2)。Ir/PN-PEI を酸性の TNT の細孔内に固定化することで活性は約 2 倍に向上し、Na⁺ 型の TNT 細孔内に固定化することで 3 倍程度まで向上した (TON = 210@2 h)。ホスフィン配位子が無い場合は低活性であった (TON = 62@2 h)。Ir L3-edge XAFS および XPS 測定の結果から、ホスフィンに配位した電子リッチな Ir(III) 種が主たる活性点であることが示唆された。さらに、反応前後における Ir の局所構造の変化から反応中の Ir-ヒドリド結合の形成が示唆され、これが近接した CO₂ に求核攻撃することでギ酸アニオンが生成するものと推察された。

触媒単位重量当たりの CO₂ 吸着量と触媒活性の間には相関が見られたことから、PEI および TNT 担体の CO₂ 吸着能が効率的なギ酸生成に寄与するものと推察された。また、TNT に固定化することで触媒再利用性も向上した。これは、ルイス酸性を持つ TNT 表面に PEI が強く吸着することで反応中の Ir 種の凝集が抑制されたためだと考えられる。

3. ポリエチレンジミン・合金ナノ粒子内包触媒

TNT は外部に入り口が開いた開孔を有しているため、液相反応中のアミノポリマーの溶出が避けられず、触媒活性が次第に低下してしまう。これに変わる触媒担体として、中空シリカに着目した。直径数十～数百 nm の制限空間を持つ中空シリカは、従来のメソ多孔体では内包できない巨大なゲスト分子や触媒活性種を閉じ込めることができる。また、内包物質が移動できる空間が制限されるため、反応中の触媒活性種の溶出や凝集を抑制し、触媒耐久性・再利用性の向上が期待できる。そこで我々は、CO₂ 吸着能を持つ PEI を、高い水素化能を有する PdAg ナノ粒子とともに中空シリカに内包し、各機能の協奏作用により CO₂ を効率的にギ酸へと変換可能な機能集積型中空構造触媒の開発を行った(Fig. 3)⁴⁾。

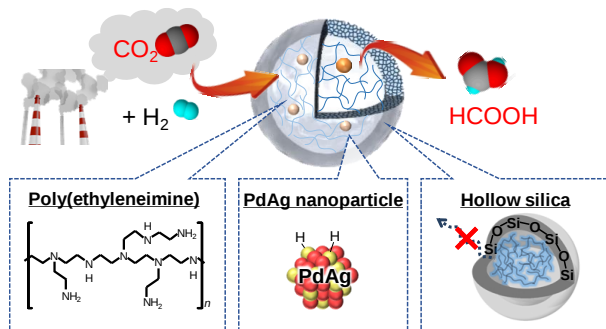


Fig. 3 Illustration of hollow-structured catalyst encapsulating PdAg nanoparticles and PEI (PdAg+PEI@HMOS) for CO₂ hydrogenation to formate.

所定量の PEI(branched, $M_w = 1,800$)を含むアンモニウム水溶液に Pd, Ag 前駆体及びエタノールを加え、NaBH₄還元することで PdAg ナノ粒子-PEI 凝集体を形成させた。その後、シリカ源、細孔形成剤を逐次加え、有機シリカシェルを形成させることで触媒を合成した。TEM 観察の結果から触媒は中空構造を有する球状有機シリカ粒子であり、粒子径は約 400 nm、シェル厚さは約 50 nm と見積もられた(Fig. 4)。XPS, 元素マッピング, TG, 固体 NMR 測定により中空構造内部に PdAg ナノ粒子と PEI が内包されていることが確認された。また、シリカシェルには約 1.8 nm のメソ孔を有することが確認された。

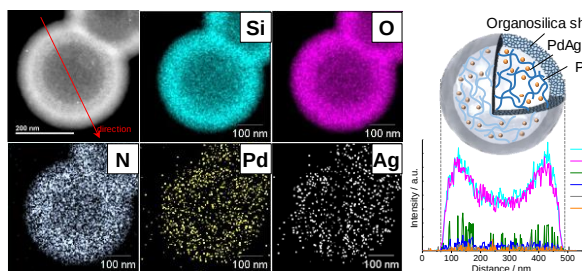


Fig. 4 HAADF-STEM image, elemental maps for Si, O, N, Pd, Ag, and elemental line scan profile for PdAg+PEI@HMOS.

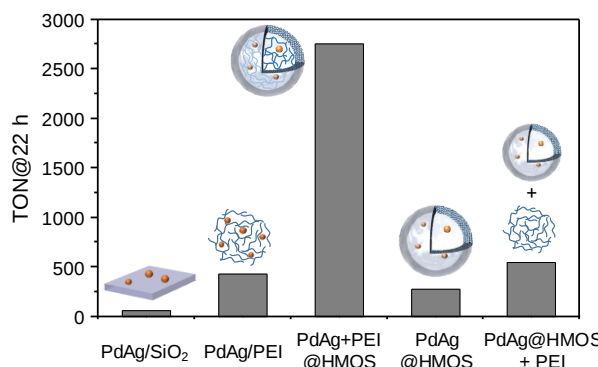


Fig. 5 Catalytic activities in CO₂ hydrogenation to produce formate using PdAg+PEI@HMOS and the related catalysts. Reaction conditions: catalyst (Pd 0.38 μ mol), solvent (0.1 M NaOH aq., 15 mL), H₂ (1.0 MPa), CO₂ (1.0 MPa), 100 °C, 22 h.

得られた中空構造触媒は CO₂ からのギ酸生成反応において 100 °C という反応温度でも既報の触媒を凌駕する優れた活性(TON = 2754@22 h)を示した(Fig. 5)。fumed silica に固定化した PdAg 触媒や PdAg/PEI では低活性であったことから、PdAg ナノ粒子が中空構造内部に存在することにより反応中の凝集が抑制され、高活性につながったものと考えられる。PEI を除去あるいは物理混合した触媒では活性は大幅に低下した。PEI を内包することで触媒単位重量当たりの CO₂ 吸着量が増加するとともに、CO₂ 分圧に対する反応次数が大幅に低下することがわかった。このことは、PEI が CO₂/HCO₃⁻を吸着し、PdAg ナノ粒子近傍に濃縮することでギ酸生成反応が促進されることを示唆している。また、本触媒は熱力学的に不利な塩基フリー条件下でも機能し、CO₂水素化によるギ酸(HCOOH)生成にも活性を示した。さらに、本触媒は活性の低下や構造の変化なく繰り返し利用可能であった。これは、有機シリカシェルの保護効果により PEI の溶出や PdAg ナノ粒子の凝集が抑制されたためであり、本触媒が CO₂水素化によるギ酸合成反応において高活性・高耐久性を兼ね備えた固体触媒となることを見出した。

4. まとめ

以上のように、多孔体の細孔空間内に複数の機能を集積化することで、協奏作用により優れた CO₂ 水素化触媒活性を発現させるとともに耐久性にも優れた固体触媒を開発した。近年では、錯体触媒をアミン吸着剤と共存させることで大気中の CO₂ から直接メタノールを合成した例なども報告されており、CO₂ の濃縮なしに有用化成品へと変換する技術も開発されつつある。アミノポリマーの化学特性やナノ多孔体の空間機能を活かすことでさらに高性能な触媒の開発を進めていきたい。

- 1) Y. Kuwahara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10757 (2012).
- 2) Y. Kuwahara *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **18**, 16649 (2012).
- 3) Y. Kuwahara, Y. Fujie, H. Yamashita, *ChemCatChem*, **9**, 1906 (2017).
- 4) Y. Kuwahara, Y. Fujie, T. Mihogi, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **10**, 6356 (2020).

General presentations Room-B

B13-B14

Chair: Toshiyuki Yokoi (Tokyo Institute of Technology)

Tue. May 25, 2021 4:45 PM - 5:15 PM Room-B (online-b)

[B13] Thermodynamic advantage of methanation technology operating at room temperature, for transforming exhaust CO₂ gas

○Choji Fukuhara¹, Hiroshi Akama¹, Tomoya Taniguchi¹, Ryo Watanabe¹ (1. Shizuoka University)

4:45 PM - 5:00 PM

[B14] Ethanolysis of lignin model components in high-temperature ethanol aqueous solution

○Kenkichi Taniguchi¹, Hidetaka Nanao¹, Osamu Sato², Aritomo Yamaguchi², Masayuki Shirai^{1,2} (1. Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 2. Advanced Industrial Science and Technology, AIST)

5:00 PM - 5:15 PM

常温作動のメタン化技術による排ガス中 CO₂ 処理の熱力学的優位性

(静岡大) ○ふくはらちやうじ福原長寿・あかま ひろし赤間 弘・たにぐちともや谷口智哉・わたなべ りょう渡部 綾

1. 緒言

我々は、O₂ 共存のメタン化反応が、外部加熱を必要としない常温域で作動し、生成 CH₄ を燃焼することなく産業プロセス排出 CO₂ ガスを高効率に処理できることを報告している[1, 2]。

本研究では、比較的大量(5 L・min⁻¹)の CO₂ ガス処理をラボレベルのメタン化装置で実施し、エクセルギーを指標にしてその常温作動時のメタン化反応性を通常のメタン化反応と比較した。

2. 実験

ラボレベルのメタン化装置は2連式反応場を有し、第一段反応場には Ni/CeO₂ (Ni:10wt%)を、第二段反応場には Ru/CeO₂ (Ru:10wt%)を塗布したスパイラル形構造体触媒(11 mm 幅×150 mm、3 本、各反応場の全触媒量 1 g)を設置した。水素還元(500°C, 1 h 保持)後に、5 vol%の酸素を含む原料ガス(CO₂:H₂:O₂:N₂ = 1:5:0.5:3.5)と含まないガス(CO₂:H₂:N₂ = 1:4:5)を、いずれも流速 5 L・min⁻¹で供給した。反応温度は電気炉の設定温度とした。

メタン化反応のエクセルギー効率(η)は、メタン製造量に着目して以下の式で算出した。

$$\eta (\%) = \frac{\text{Product CH}_4 \text{ exergy}}{\text{Input gas exergy} + \text{Input exergy (CO}_2, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2) + \text{Input exergy (electric power)}} \times 100$$

3. 結果及び考察

構築したメタン化装置による通常 (O₂ なし) のメタン化特性を Fig. 1(a)に、O₂ 供給のメタン化特性を Fig. 1(b)に示す。各図において、原料ガスの CO₂ 量(Init.)を基準とし、各設定温度において左側の棒グラフが第一段反応場からの、右側の棒グラフが第二段反応場からの C 化合物(CO, CO₂)の量である。また、図中には CH₄ 収率 (▲: 第一段、●: 第二段) も示した。Fig. 1(a)では、通常のメタン化反応では 300~350°C で高い CO₂ 処理特性を示し、250°C で第二段通過後は約 60% の CO₂ 転化率である。しかし 200°C 以下では活性はない。一方、O₂ 供給の Fig. 1(b)では、200~300°C で第一段と第二段反応場はともに高い活性を示し、かつ 100°C 以下でもその高い活性が維持されている。特に、外部加熱のない室温域(RT)でも第二段通過後は約 70% の CO₂ 転化率であり、CH₄ 収率も高い。このときのガス接触時間は約 0.6 秒であり、高速状態の CO₂ ガス処理が行なわれた。

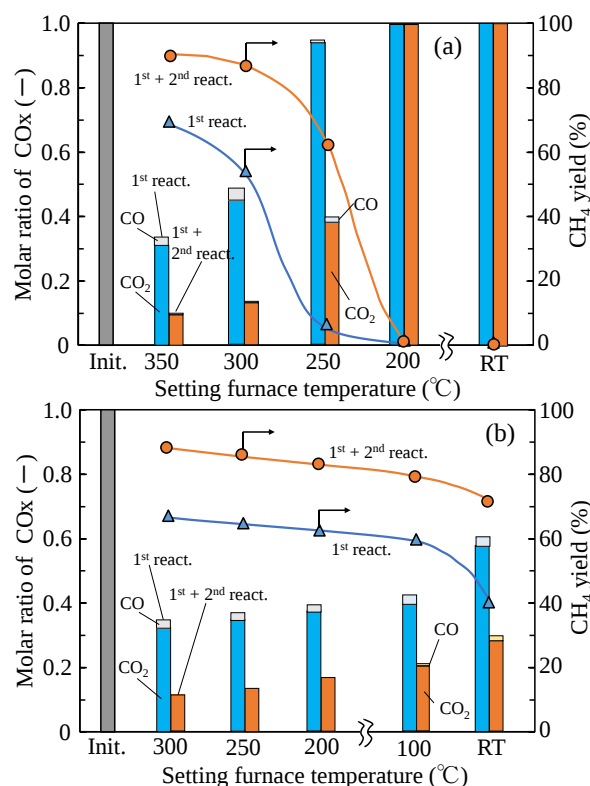


Fig.1 Performance profiles of (a) normal condition and (b) O₂ co-feeding condition for constructed methanation system.

Fig.1 をもとに、通常の場合と O₂ 共供給の場合の CH₄ 生成に関するエクセルギー効率(η)を Fig.2 に示す。通常条件では約 25~35% の効率であるが、常温域で作動する O₂ 共供給では約 50% である。投入電力エネルギーがなく多量の CH₄ 製造が可能だが、O₂ 共供給のメタン化の優位性である。

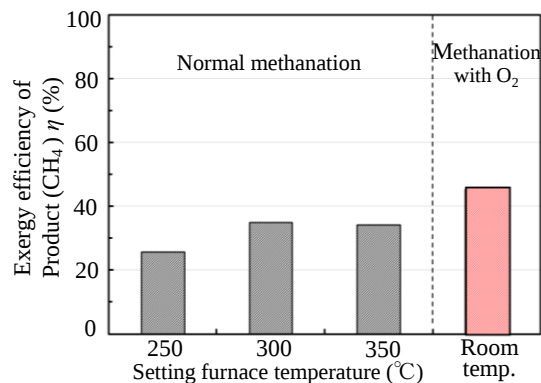


Fig.2 Exergy efficiency of normal and O₂ co-feeding conditions for methanation system.

[1] C. Fukuhara, et al., *Fuel*, **282** (2020) 118619.

[2] C. Fukuhara, S. Ratchahat, M. Sudoh, R. Watanabe, et al., *Chem. Eng. Sci.*, **219** (2020) 115589.

高温エタノール水中でのリグニンモデル部位のエタノリシス反応

(岩手大^{*1}・産総研^{*2}) ○谷口 賢吉^{*1}・七尾 英孝^{*1}・佐藤 修^{*2}・山口 有朋^{*2}・
白井 誠之^{*1,*2}

1. 緒言

持続可能な物質生産プロセスの構築のために、再生可能な資源である木質バイオマスを用いた化成品原料合成の研究が広く行われている。木質バイオマスの主な成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンである。それぞれの成分から化成品原料を合成する研究が多くなされているが、環境負荷を抑える手法で、全成分を利用する技術が必要である[1]。硫酸などの強酸を用いるリグニンの加水分解では、水酸基を有するフェノール類やホルムアルデヒド等が生成するが、生成物同士が脱水縮合しフェノール類の収率が低いこと、反応後の塩基による中和処理が必要などの課題がある。リグニンの分解生成物が脱水縮合しない化合物および分解条件にすることで収率の向上が見込まれる。リグニン中に含まれる α -O-4結合のモデル化合物としてベンジルフェニルエーテルがあるが、我々はこれまで、高压二酸化炭素雰囲気下においてメタノール水溶液でベンジルフェニルエーテルを 573 K で処理することによりベンジルメチルエーテルが得られることを報告してきた[2]。本研究では、バイオマスの全成分利用の観点から、セルロースから得られるエタノール水溶液を用いたベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応（エタノリシス反応）について検討した。

2. 実験

反応は、バッチ式ステンレス製反応管 (6 cm³) を用いて行った。反応管内にベンジルフェニルエーテル 0.1 mmol、エタノール 0-3.0 mL および水 3.0-0 mL を加え、管内を窒素置換し、サンドバスを用いて反応管を昇温し、所定の時間処理した。二酸化炭素を導入した反応は、窒素置換したのちに反応管内に二酸化炭素を導入（導入温度 323 K）し、サンドバスで所定の時間処理した。反応管を水冷・減圧し反応を終了させ、反応溶液を回収し、回収液をガスクロマトグラフ (GC-FID) にて分析した。

3. 結果と考察

反応温度 573 K で 60 分、ベンジルフェニルエーテルをエタノール水溶液中で処理した結果を図 1 に示す。水溶媒では、ベンジルアルコールとフェノールが得られ、加水分解反応が進行することを確認した。エタノール溶媒中では、フェノールとトルエンが生成し、水素化分解反応が進行したがエタノリシス反応は進行しなかった。エタノール水溶液中（エタノールモル比 (0.06-0.24) では、ベンジルアルコールとフェノール、トルエンに加え、ベンジルエチルエーテルが生成した。水 2.0 mL とエタノール 1.0 mL を混合した際（エタノールモル分率 0.13）に単環芳香族化合物が 40.9 $\pm$ 3.0%、ベンジルエチルエーテルの収率として 2.9 $\pm$ 0.5%得られた。エタノリシス反応は、水とエタノールが共存するエタノール水溶液中で進行することが示された。

系内に二酸化炭素を添加し、加溶媒分解反応に及ぼす添加効果について調べた。水 (2.0 mL) とエタノール (1.0 mL) と共に 323 K で 10 MPa の二酸化炭素を添加し、反応温度 573 K、反応時間 60 分でベンジルフェニルエーテルを処理すると単環芳香族化合物が 65.1 $\pm$ 0.4%、ベンジルエチルエーテルの収率が 8.7 $\pm$ 0.6%へ向上した。導入した二酸化炭素と水により炭酸が生成し、炭酸由来のプロトン生成により系内のプロトン量が増加し、加溶媒分解反応が促進されたと考えている。

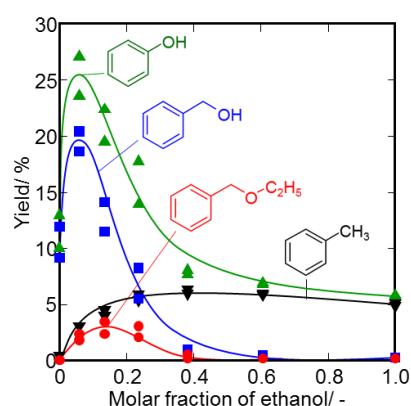


図 1. ベンジルフェニルエーテルの加溶媒分解反応における水/エタノール混合比の影響

ベンジルエチルエーテル (●)、ベンジルアルコール (■)、フェノール (▲)、トルエン (▼)
反応温度 573 K、反応時間 30 分、水 : エタノール = 3.0 : 0-0 : 3.0 (mL : mL) (0.17 : 0-0 : 0.05 (mol : mol))

4. 参考文献

- [1] A. Yamaguchi et al., *J. Jpn. Petro. Inst.*, 2019, **62**, 228-233.
- [2] 谷口賢吉, 七尾英孝, 佐藤修, 山口有朋, 白井誠之 第 50 回石油・石油化学討論会 2E07

本研究は JSPS 科研費 18H03421 の助成を受けたものです。