

Fri. Nov 12, 2021

Room-F

Petrochemistry

[2F07-10] Petrochemistry(1)

Chair:Kazuhito Sato(Cosmo Oil Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:45 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[2F07] Synthesis of Sulfated Titania-Zirconia Solid Acid

Applying Solid-Liquid Interface Reaction of
Titanium(IV) Oxysulfate with Zirconium Propoxide

OHiromi Matsushashi¹ (1. Hokkaido University of
Education)

10:45 AM - 11:00 AM

[2F08] Influences of dealumination and ion exchange on
acidic properties of YNU-5 zeolite

OMoeri Fukui¹, Yu Moriwaki¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi
Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research
on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2F09] Effect of Elements in the Framework of Zeolite-
Catalysts on Paraffin Cracking

OYasumitsu Shimura¹, Yuki Orui¹, Satoshi Inagaki¹,
Yoshihiro Kubota¹ (1. Yokohama National University)

11:15 AM - 11:30 AM

[2F10] Catalytic activity of 12-ring zeolite for methylation
of naphthalene

OYu Moriwaki¹, Moeri Fukui¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi
Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research
on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

11:30 AM - 11:45 AM

Room-C

Petrochemistry

[2C20-23] Petrochemistry(2)

Chair:Masaomi Amemiya(Japan Petroleum Energy Center)

3:30 PM - 4:30 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[2C20] Insights into Synergistic Effect of Active Centers
over ZnMg/SBA-15 Catalyst in Direct Synthesis of
Butadiene from Ethanol

OKangzhou Wang¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹
(1. University of Toyama)

3:30 PM - 3:45 PM

[2C21] Hydrothermal gasification of phenol water using
carbon-oxide composite-supported Fe, Co and Ni
catalysts

OOkichika Goshima¹, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi

Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie
University)

3:45 PM - 4:00 PM

[2C22] Control of hydroisomerization and cracking
activities of long-chain n-paraffin by Pt/Zeolite
Catalysts

Otakashi saika¹, Hiroyasu Fujitsuka², Teruoki Tago¹ (1.
Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)

4:00 PM - 4:15 PM

[2C23] Production of environmentally friendly naphthenic
solvents made from heavy aromatic oils

OMutsumi Kato¹, Shota Kayaki¹, Yuya Suzuki², Toshio
Yoshida¹, Nobuyasu Ohshio¹ (1. Fuel &Petrochemical
Technology Group, Research &Development Center,
Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Analytical Research Center,
Research &Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd.)

4:15 PM - 4:30 PM

Petrochemistry

[2C24-26] Petrochemistry(3)

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori Univ.)

4:45 PM - 5:30 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[2C24] Synthesis of primary amine from alcohol and
ammonia on intermetallic compound catalysts

ODaiki Hosokawa¹, Tomoaki Takayama¹, Takayuki
Komatsu¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

4:45 PM - 5:00 PM

[2C25] Dehydrogenation of alcohol on intermetallic
compound catalysts

OYoshiki Fujiwara¹, Tomoaki Takayama¹, Takayuki
Komatsu¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

5:00 PM - 5:15 PM

[2C26] Preparation of microporous silicotitanates and
their catalytic properties

OSatoshi INAGAKI¹, Takuto Miyatani¹, Yusuke Ban¹,
Miyu Muraoka¹, Yoshihiro Kubota¹ (1. YOKOHAMA
National University)

5:15 PM - 5:30 PM

Petrochemistry

[2F07-10] Petrochemistry(1)

Chair:Kazuhito Sato(Cosmo Oil Co., Ltd.)

Fri. Nov 12, 2021 10:45 AM - 11:45 AM Room-F (Stadio-B/Hakodate Areana)

[2F07] Synthesis of Sulfated Titania-Zirconia Solid Acid Applying Solid-Liquid Interface Reaction of Titanium(IV) Oxysulfate with Zirconium Propoxide

○Hiromi Matsushashi¹ (1. Hokkaido University of Education)

10:45 AM - 11:00 AM

[2F08] Influences of dealumination and ion exchange on acidic properties of YNU-5 zeolite

○Moeri Fukui¹, Yu Moriwaki¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2F09] Effect of Elements in the Framework of Zeolite-Catalysts on Paraffin Cracking

○Yasumitsu Shimura¹, Yuki Orui¹, Satoshi Inagaki¹, Yoshihiro Kubota¹ (1. Yokohama National University)

11:15 AM - 11:30 AM

[2F10] Catalytic activity of 12-ring zeolite for methylation of naphthalene

○Yu Moriwaki¹, Moeri Fukui¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

11:30 AM - 11:45 AM

オキシ硫酸チタン(IV)とジルコニウムプロポキシドとの固-液界面反応による硫酸化チタニア-ジルコニア固体酸の合成

(北海道教育大) ○松橋 ^{まつはし} ひろみ 博美

1. 緒言

固体超強酸である硫酸化ジルコニアなどの硫酸化金属酸化物は、一般に無定形の金属酸化物や水酸化物表面に硫酸イオンを導入し、高温で焼成することにより合成する¹⁾。活性は、担体の金属酸化物あるいは水酸化物の物性や硫酸イオンの導入方法、焼成温度に強く影響される^{1,2)}。我々は、結晶水を持つ金属水酸化物とアルコキシドとの固-液界面での反応により、高活性な複合酸化物固体塩基が合成できることを報告した³⁾。本研究では、オキシ硫酸チタン(IV)とジルコニウムプロポキシドとの固-液界面反応で硫酸イオンを含む金属酸化物前駆体を合成し、高温で焼成するという簡便な合成法で活性な固体酸が合成できることを明らかにした。

2. 実験

硫酸化チタニア-ジルコニア ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) は以下の方法で合成した。オキシ硫酸チタン(IV) ($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$) を乳鉢に量り取り、酢酸エチルに懸濁させ、これにジルコニウムプロポキシド ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) を、モル比 1:1 となるように加え懸濁液とし、20 分間混練した。懸濁液を三角フラスコに移し 333~343 K で 1 時間加熱し、ろ過の後 373 K で 1 時間乾燥させ、さらに 773~1023 K で空气中 2 時間焼成し触媒を得た。触媒は、アンプル管に熱時封管し保存した。酸触媒活性は、エタノールの脱水反応で比較をした。反応は流通系で行い、触媒 50 mg を充填後、He を 20 mL/min で流通させ 523 K で前処理し、273 K での飽和蒸気としたエタノールを反応温度 443 K で流通させた。乾燥後の試料について熱重量分析を行い、XRD を測定した。

3. 結果および考察

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ の、エタノールの脱水反応の活性に対する焼成温度の影響を Fig. 1 に示す。生成物はジエチルエーテルとエチレンで、全ての活性化温度でジエチルエーテルに高選択性で、エチレンの生成量は非常に少なかった。活性は活性化温度 773 K から徐々に上昇し、923 K で最高となり、973 K で急激に減少し、1023 K でほぼ完全に失活した。硫酸化金属酸化物固体酸では、硫酸根の分解温度直前で最高活性となり、分解によって急激に低下することが知られていて²⁾、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ でも非常に良く

似た傾向が見られた。最高活性を示す活性化温度は、硫酸化ジルコニア (923 K) と同じで硫酸化チタニア (798 K) より高温であった。

$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ について XRD を測定したところ、773 K で焼成した試料では TiO_2 (アナターズ型) の強度の低いピークの外、 $2\theta = 20 \sim 37^\circ$ に比較的大きなハローが見られた。焼成温度 873 K では、ハローは消失し ZrO_2 (正方晶) が現れた。活性が低下する 973 K では、 TiO_2 (アナターズ型) と ZrO_2 (正方晶) に加えて ZrO_2 (単斜晶) が現れるようになった。しかし、973 K での加熱でも TiO_2 (ルチル型) が見られないことから、複合により結晶構造の熱安定性が向上していることが分かった。

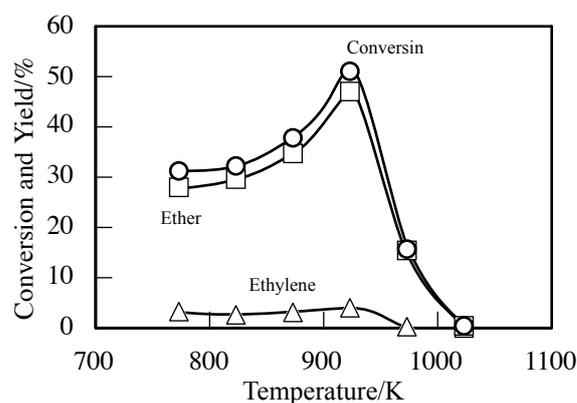


Fig. 1 Change of ethanol dehydration activity of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ against activation temperature.

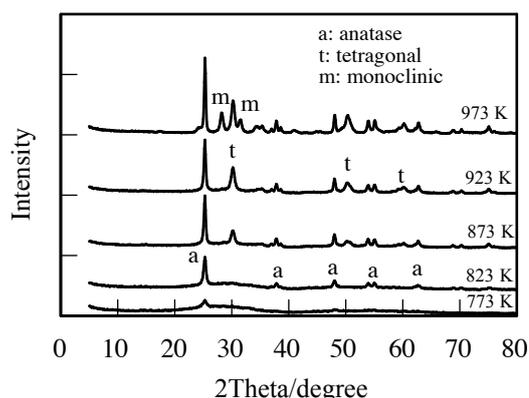


Fig. 2 XRD profiles of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ activated at various temperatures.

- 1) K. Arata, *Adv. Catal.*, **37**, 165 (1990).
- 2) H. Matsuhashi, *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **360**, 89 (2009).
- 3) H. Matsuhashi, K. Sato, S. Misu, K. Yoshida, *Jpn. Petrol. Inst.*, **63**, 20 (2020).

YNU-5 の酸性質に対する脱アルミニウムとイオン交換の影響

(鳥取大 GSC)○ふくいもえり福井萌麗・もりおきゆう森脇優・つじえつし辻悦司・すがぬまきとし菅沼学史・かただなおのぶ片田直伸

1. 緒言

YNU-5 (YFI 構造) ゼオライト¹⁾ は、内部でつながる 2 次元 12-ring と twin 8-ring, これらとシリケート 1 層で隔てられた single 8-ring を持ち、大細孔 (12-ring) からアクセス可能な強 Brønsted 酸点を持つ²⁾. 本研究では YNU-5 の酸性質に対する脱 Al やイオン交換の影響を解析した.

2. 実験

既報¹⁾の通り有機構造規定剤(OSDA), Na, K 存在下で合成し、焼成により OSDA を除去した YNU-5 を, (Na+K)-YFI と表記する. イオン交換は、濃度の異なる NH₄NO₃ 溶液に (Na+K)-YFI を加えて 343 K で 4 h 行った. 後述の測定時には前処理で NH₄ を H に転換したため、以後 in-situ (Na+K+H)-YFI と表記し、末尾には誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) を基に算出した 1-(Na+K)/Al を示している. さらに, (Na+K)-YFI 量に対して 2 倍量の NH₄NO₃ を用いて 2 回イオン交換したサンプルは in-situ H-YFI と表記する. deAl-YFI は, 1 mol dm⁻³ の HNO₃ 溶液に (Na+K)-YFI を浸し, 403 K で 24 h 還流³⁾することで脱 Al して得た. 化学組成は ICP で測定し, 酸性質はアンモニア IRMS-TPD⁴⁾で測定した. 量子化学計算では YFI 骨格の単位格子に結晶学的位置の異なる 1 組の Al と対カチオン (H or NH₄) を含むモデル全てについて, HCTH407 汎関数を用いて最適化構造とエネルギーを求めた.

3. 結果および考察

Fig. 1 に示すように, 2 ロットの (Na+K)-YFI はやや異なる Brønsted 酸のアンモニア脱離エンタルピー (以後 ΔH) 分布を示し, OSDA の除去により発現したと考えられる Brønsted 酸点幅広い ΔH 範囲に渡って観察された. NH₄NO₃ 水溶液でイオン交換をすると, イオン交換率 [1-(Na+K)/Al] が高くなるに従って $\Delta H < 140$ kJ mol⁻¹ の弱い Brønsted 酸点

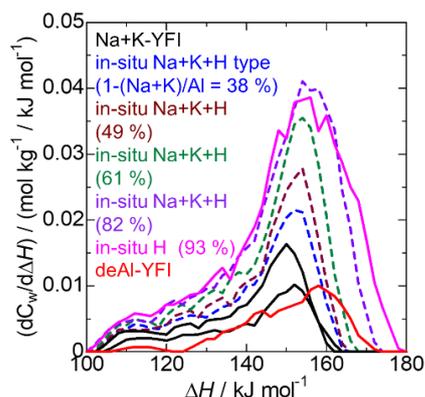


Fig. 1 各 YNU-5 の Brønsted 酸強度分布実測値

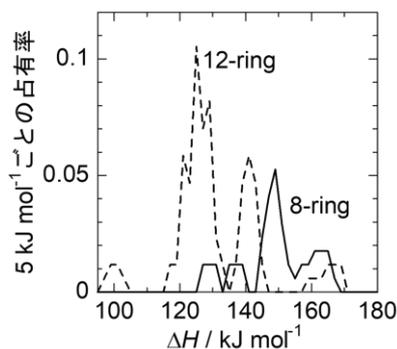


Fig. 2 Brønsted 酸強度分布の量子化学計算値

に増加し, 1-(Na+K)/Al = 61 %まででほぼ飽和し, $\Delta H = 140 \sim 160$ kJ mol⁻¹ の強い Brønsted 酸点が後に増加する傾向にあった. さらに $\Delta H > 170$ kJ mol⁻¹ の非常に強い Brønsted 酸点が in-situ H に見られた. このように, イオン交換により弱い Brønsted 酸点から優先的に発現することがわかった. 脱 Al した YNU-5 では, Brønsted 酸量と Al 量ともに減少した. 脱 Al 後も強弱にわたって全体に Brønsted 酸点は減少したが, 元々数の少なかった $\Delta H = 100 \sim 140$ kJ mol⁻¹ の弱い Brønsted 酸点はほぼ消失した.

YFI 構造の 2 次元 12-12-8-ring network と 1 次元 single 8-ring は原子一層分を隔てて隣接しており, 0 原子の向きによって H の突き出す方向は single 8-ring と 12-12-8-ring に分類できる. 量子化学計算によりこれらの ΔH を見積ると, Fig. 2 の通り, 12-12-8-ring に突き出した H では $\Delta H = 120 \sim 140$ kJ mol⁻¹, 8-ring では $\Delta H = 140 \sim 170$ kJ mol⁻¹ に分布していた. 以上の結果から, イオン交換は 12-12-8-ring から進行し, 弱い Brønsted 酸点から優先的に発現したと考えられる. また, 脱 Al によってもともと数の少ない 12-12-8-ring 内の弱い Brønsted 酸点はほぼ消滅したと考えられる.

謝辞

横浜国立大の窪田好浩先生にご議論いただいた. 本研究の一部は JST CREST JPMJCR17P1 および科研費 16H04568 の補助を受けた.

- 1) Nakazawa, N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)
- 2) 山本ら, 第 126 触媒討論会, 1F16 (2020)
- 3) Nakazawa, N. et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019)
- 4) Suganuma, S. et al., *Mol. Catal.*, **435**, 110 (2017)

パラフィンのクラッキングにおける骨格内元素の反応性への影響

しむらやすみつ おおるいゆうき いながきさとし くぼたよしひろ
(横浜国大) ○志村泰充・大類有基・稲垣怜史・窪田好浩

1. 緒言

近年, CO₂の還元を経てからFischer-Tropsch (FT) 合成により, 燃料となる炭化水素を合成する試みがある. FT合成では, Anderson-Schulz-Flory則に従って炭素数 20以上のワックス成分が副生してしまう. このワックス成分を液体燃料に導くには, ゼオライトなどの固体酸触媒によるクラッキングが有効である. しかし酸強度の高いゼオライトを用いると, 低級炭化水素 (C₂~C₄) へのクラッキングが進行してしまうため, 生成物分布を変えるには固体酸触媒の酸強度を制御する必要がある.

本研究では, アルミノシリケートからなるZSM-5ゼオライトより一般に酸強度が低いことが知られているポロシリケートのうちMFI骨格を持つゼオライト系物質(B-MFI)を合成し, 酸触媒とした. ZSM-5およびB-MFIそれぞれをPt/SiO₂と混合し, H₂共存下でヘキサンおよびドデカンのクラッキングに適用して, 両者の活性と選択性を比較した.

2. 実験

既報¹⁾に従い, SiO₂微粒子 (Aerosil 380) に対してPtとして1.0 wt% (5.13 × 10⁻² mmol/g-SiO₂相当)のPt源を蒸発乾固法で含浸担持した. Pt源としてPt(NH₃)₂(NO₃)₄水溶液を用いた. 乾燥後, H₂流通下, 600°Cで5 h還元処理し, Pt/SiO₂を得た.

コロイダルシリカ (スノーテックスS), NaOH水溶液, H₃BO₃, TPABr, H₂O (Milli-Q) を用い, 1.0 SiO₂-0.4 H₃BO₃-0.6 TPABr-0.6 NaOH-73 H₂Oの組成を持つゲルを調製した. これを150 mLオートクレーブに移し, 170°Cで46 h, 20 rpmで水熱合成を行った. 得られたサンプルをろ過, 洗浄, 乾燥後, 550°Cで6 h焼成した. 続いて0.5M NH₄NO₃水溶液中で80°Cで24 h処理することを3回繰り返してNH₄⁺[B]-MFIを得た.

ヘキサンのクラッキングを固定床流通反応装置を用いて実施した. 触媒にはH⁺/ZSM-5 (JRC-Z5-90H, Si/Al = 45) およびNH₄⁺[B]-MFI (Si/B = 123) にPt/SiO₂を2:1の重量比で物理混合したものを使用した. 石英管に触媒を150 mg 充填し, He流通下600°Cで1 h前処理を行った. キャリアガスにH₂を用い, ヘキサンの分圧を5.0 kPa, W/Fを19.8 g-cat h/molとした. 反応は600°Cで305 min行い, 生成物を50 min おきにサンプリングし, GC (FID) で分析した.

ドデカンのクラッキングも固定床流通反応装置により実施した. 石英管に触媒を30 mgまたは150 mg 充填し, He流通下450°Cで1 h前処理を行った. キャリアガスにH₂を用い, ドデカンの分圧を24 kPaとし, 反応は300°C, 400°Cでそれ

ぞれTime on stream (TOS) 70 minまで行った. 反応開始後生成物は35 minと70 minに冷却したデカリンへ溶解させトラップし, GC (FID) で分析した. このとき内標準物質としてビフェニルを用いた. またトラップできなかった気体成分もシリンジで採取し, GC (FID) で分析した.

3. 結果と考察

COパルス測定からSiO₂に担持されたPtの粒子径は約2.0 nmであることがわかった.

NH₃-TPDよりH⁺/ZSM-5に比べてH⁺[B]-MFIの酸量が少ないことがわかった. またH⁺[B]-MFIでは酸強度が低いことが示唆された.

ヘキサンのクラッキングにおいて触媒にZSM-5 + Pt/SiO₂を用いたとき, 転化率は95%程度であった. 一方で[B]-MFI + Pt/SiO₂を用いたときの転化率は35%程度であり, ZSM-5の系に比べて[B]-MFIの系の活性が低いことが示された.

ドデカンのクラッキングの結果をFig. 1に示す. [B]-MFI系触媒よりZSM-5系の方が転化率が高く, ヘキサンのクラッキングと同様の傾向となった. またトラップで回収できた気体成分については, いずれの触媒系でもC₃~C₅が主成分であり, 生成物分布に大きな違いは見られなかった. したがってMFI構造をもつゼオライトを触媒とすると, C₃~C₅の炭化水素が反応初期から生成していることが推測される.

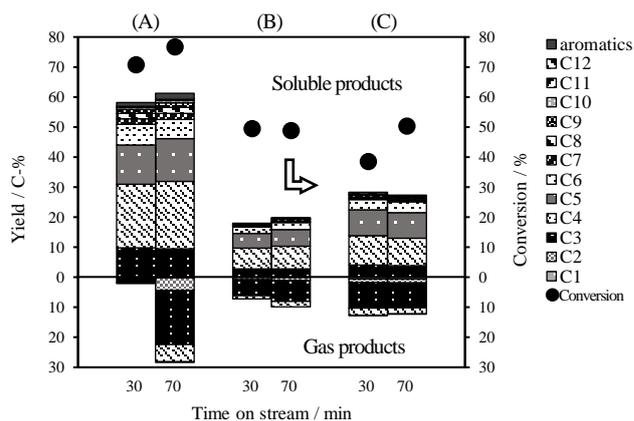


Fig. 1. Conversion and yield in the catalytic cracking of *n*-dodecane at 400°C. (A) ZSM-5 + Pt/SiO₂ (W/F = 3.3), (B) ZSM-5 + Pt/SiO₂ (W/F = 0.66), (C) B-MFI + Pt/SiO₂ (W/F = 3.3).

4. 参考文献

[1] T. Arakawa, H. Seki, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 627 (2009)

ナフタレンのメチル化に対する 12-ring ゼオライトの触媒作用

(鳥取大) ○もりおきゆう ふくいもえり つじえつし すがぬまきとし かただなおのぶ
 ○森脇優, 福井萌麗, 辻悦司, 菅沼学史, 片田直伸

1. 緒言

原油や light cycle oil 中の多環芳香族は内燃機関の燃料や化学原料としては適していないが、単環芳香族と同様にアルキル化・トランスアルキル化に有効な固体酸触媒を見出すことができれば、多環芳香族を化学製品として利用できるようになり、原油の有効利用率が上がると期待される。これは原油の消費量の低減を通じて CO₂ の減少をももたらす。YFI 型ゼオライトは Kubota らによって新規合成された 12-ring を持つゼオライトで¹⁾、DTO (dimethylether to olefin) 反応²⁾やアルカンクラッキング³⁾に活性を持つ。また、我々の研究で YFI 型ゼオライトは 12-ring から到達可能な場所に強い Brønsted 酸点を持っている⁴⁾ことがわかっている。このゼオライトの登場によって、さまざまな強さの Brønsted 酸点を持つ大細孔固体酸触媒が出揃ったので、本研究では、さまざまな固体酸触媒を用いてナフタレンのメチル化反応を行い、細孔特性・酸性質と活性・選択性の関係を調査した。

2. 実験

YFI 型ゼオライト(Si/Al₂=18.7)は既報¹⁾に従って合成、焼成、イオン交換、また焼成後の YFI 型ゼオライトを 1 mol dm⁻³ の硝酸中 403 K のオイルバス中で 24 h 還流して Si/Al₂=66.3 まで脱 Al した¹⁾。*BEA 型ゼオライト(HSZ-930NHA, 東ソー, Si/Al₂=28), MOR 型ゼオライト(JRC-Z-HM20(5), 触媒学会参照触媒, Si/Al₂=20), MFI 型ゼオライト(NH₄-ZSM-5, 水澤化学 Ex-122, Si/Al₂=30), アモルファスシリカアルミナ(N631-L, 日揮触媒化成, Si/Al₂=11)も用いた。反応は固定床流通式で行った。触媒 0.1 g を内径 10 mm のガラス製反応管に入れ、N₂ 流中で 773 K で 1 時間前処理を行った。反応温度である 673 K まで下げた後、ナフタレン:メタノール:メシチレン mol 比 1:4:4 の溶液をナフタレンの流速が 5.64 × 10⁻⁴ mol h⁻¹ になるように流して、4-メチルヒドロピランを捕集溶媒に用いて 273 K で生成物を捕集した。生成物は水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1 にナフタレンの転化率を示す。MFI 型ゼオライトには活性はほとんどなかった。MOR 型ゼオライト、アモルファスシリカアルミナは低活性であった。YFI 型ゼオライトは流通初期に高い活性を示したが、速やかに劣化した。*BEA 型ゼオライトは比較的高い活性を示した。

MFI 型ゼオライトが活性を示さないのは、10-ring (直径 0.5 nm) を有するが 12-ring 以上の細孔を持たず、ナフタレンが 10-ring に入らないためと考えられる。MOR 型ゼオライトやアモルファスシリカアルミナは 12-ring (0.6 nm) 以上の大きさの細孔内に弱い Brønsted 酸点を持つので、活性を示したと考えられる。YFI 型ゼオライトでは、12-ring から到達可能な場所にある強い Brønsted 酸点⁴⁾がコ

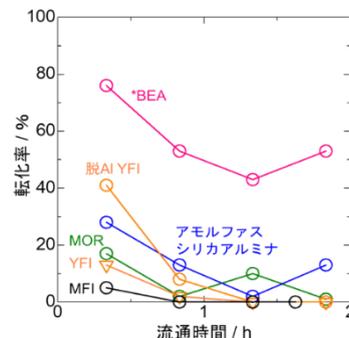


Fig. 1 ナフタレンの転化率の経時変化

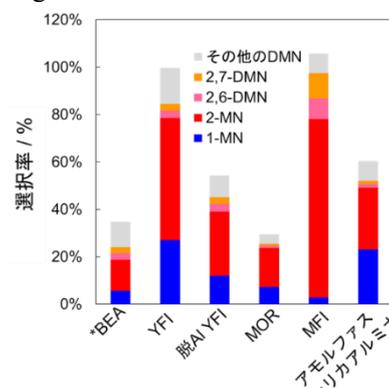


Fig. 2 流通時間 0.25 h における選択率

ークの生成を促進したため、触媒劣化が速かったと推測される。*BEA 型ゼオライトは 12-ring に YFI 型ゼオライトよりは弱い Brønsted 酸点を持ち⁴⁾、これが比較的高い活性を示したと考えられる。

Fig. 2 には選択率を示す。ゼオライト上では 2-メチルナフタレン、2,6-ジメチルナフタレン、2,7-ジメチルナフタレンの選択率が高かった。ゼオライトではマイクロ細孔内 (これらのゼオライトでは最大 0.6 nm) で反応が起こったため、2-メチルナフタレン及び 2-メチルナフタレンがさらにメチル化された生成物が多かったと考えられる。一方、アモルファスシリカアルミナでは 1-メチルナフタレンの選択率が高かった。これはメソ細孔(N631-L では 3 nm) で反応が起こったためと考えられる。

謝辞 本研究の一部は JST-CREST(JPMJCR17P1), 科研費(21H01717)の支援で行われた。

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

2) Liu, Q. et al., *Materials*, **13**, 2030 (2020).

3) Liu, Q. et al., *Chem. Lett.*, **50**, 1725 (2021).

4) 山本ら, 第 35 回ゼオライト研究発表会, C20, (2019).

Petrochemistry

[2C20-23] Petrochemistry(2)

Chair: Masaomi Amemiya (Japan Petroleum Energy Center)

Fri. Nov 12, 2021 3:30 PM - 4:30 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[2C20] Insights into Synergistic Effect of Active Centers over ZnMg/SBA-15 Catalyst in Direct Synthesis of Butadiene from Ethanol

○Kangzhou Wang¹, Guohui Yang¹, Noritatsu Tsubaki¹ (1. University of Toyama)

3:30 PM - 3:45 PM

[2C21] Hydrothermal gasification of phenol water using carbon-oxide composite-supported Fe, Co and Ni catalysts

○Kichika Goshima¹, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University)

3:45 PM - 4:00 PM

[2C22] Control of hydroisomerization and cracking activities of long-chain n-paraffin by Pt/Zeolite Catalysts

○Takashi Saika¹, Hiroyasu Fujitsuka², Teruoki Tago¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)

4:00 PM - 4:15 PM

[2C23] Production of environmentally friendly naphthenic solvents made from heavy aromatic oils

○Mutsumi Kato¹, Shota Kayaki¹, Yuya Suzuki², Toshio Yoshida¹, Nobuyasu Ohshio¹ (1. Fuel & Petrochemical Technology Group, Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Analytical Research Center, Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd.)

4:15 PM - 4:30 PM

Insights into Synergistic Effect of Active Centers over ZnMg/SBA-15 Catalyst in Direct Synthesis of Butadiene from Ethanol

(University of Toyama) ○Kangzhou Wang, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Butadiene is a key platform for production of synthetic rubber, synthetic resin, nylon, etc. At present, butadiene is mainly produced by steam cracking of naphtha from petroleum resource.¹⁾ However, due to the rapid depletion of petroleum reserves, it is highly desirable to explore new approaches that utilize renewable carbon resources for butadiene production. Ethanol, as a renewable carbon resource, can be produced by fermentation of sugar-rich wastes and carbonylation of methanol or dimethyl ether²⁾. Therefore, compared with the traditional butadiene production from naphtha cracking, conversion of ethanol to butadiene (ETB) would be a promising approach to mitigate the crisis of butadiene shortage in the future. Functionalized catalysts with multiple active centers have been studied in direct ETB conversion. However, it is still a considerable challenge to control synergistic effect of the multiple active centers.

Here, we synthesize a series of MgO/SBA-15 catalysts with ZnO addition (denoted as ZnMg/SBA-15-based catalysts), by using different preparation methods. To get a deep insight into the synergies of active centers, we analyse these ZnMg/SBA-15-based catalysts via multiple characterization techniques, and evaluate their catalytic performance of the direct ETB reaction. The results show that ZnMg/SBA-15-Hexane catalyst, prepared by n-hexane solvent, produce an excellent selectivity of butadiene and high stability. The ZnO addition plays an important role in controlling acid-base properties and improving the synergies of various active centers.

2. Experimental

The mesoporous silica, SBA-15, was prepared by hydrothermal synthesis³⁾. ZnO/SBA-15 was fabricated by using incipient wetness impregnation (WI) method. MgO/SBA-15 was synthesized via a wet-kneading (WK) method. The ZnO/SBA-15 with MgO was coupled by WK method to obtain ZnMg/SBA-15-based catalysts. The catalysts of ZnMg/SBA-15-500 and ZnMg/SBA-15-700 were calcined at 500 °C or 700 °C, respectively. ZnMg/SBA-15-Hexane was prepared via a solvent of n-hexane. The other treatments were also the same as those of the MgO/SBA-15. The catalysts were characterized via multiple characterization techniques, and the direct ETB reaction was carried out in a fixed-bed tubular reactor (inner diameter = 4 mm) at atmospheric pressure. Reaction conditions: catalyst, 0.5 g; T = 400 °C; WHSV = 1.23 h⁻¹; TOS = 6 h.

3. Results and discussion

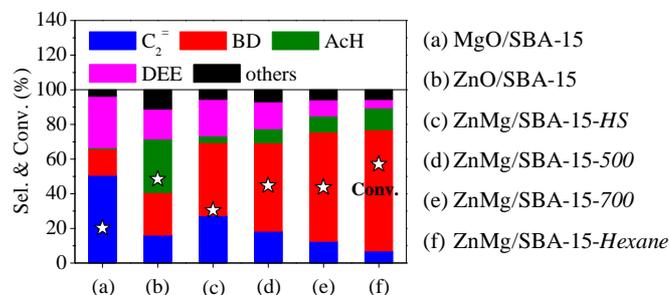


Fig. 1 Catalytic performance of the direct ETB reaction. The ethylene, butadiene, acetaldehyde and diethyl ether was abbreviated as C₂=, BD, AcH and DEE, respectively.

The direct ETB performance for the MgO/SBA-15, ZnO/SBA-15 and ZnMg/SBA-15-based catalysts was evaluated and compared in Fig. 1. The MgO/SBA-15 showed that ethylene and diethyl ether were the main products, indicating that it formed a strong dehydration ability. However, the excessively strong dehydration ability resulted in high selectivity for the byproducts of ethylene and diethyl ether. The ZnO/SBA-15 exhibited a butadiene selectivity of 25 % and acetaldehyde selectivity of 31 %, and it also displayed high selectivity for the byproducts of ethylene and diethyl ether. This implies that the ZnO/SBA-15 promoted the direct ETB conversion, but its butadiene selectivity was still low. After the additions of ZnO and MgO, the ZnMg/SBA-15-based catalysts significantly enhanced the butadiene selectivity. In particular, on the ZnMg/SBA-15-Hexane, the butadiene selectivity can reach as high as 70 %, while keeping the ethanol conversion at 57 %. These phenomena suggest that the multiple synergies from MgO, ZnO and SBA-15 were the crucial factor to enhance the direct ETB performance.

This work provides a simple and effective method to optimize synergies of multiple active centers, and enhance synergies of multiple active centers for the direct ETB process. We expect that the insights into the synergies of multiple active centers can promote new catalyst designs for other complicated reactions with multistep elementary processes.

- 1) Qi, L., Zhang, Y., Conrad, M. A., Russell, C. K., Miller, J., Bell, A. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 14674-14687 (2020).
- 2) Lu, P., Chen, Q., Yang, G., Tan, L., Feng, X., Yao, J., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., *ACS Catal.*, 10, 1366-1374(2020).
- 3) Choi, M., Heo, W., Kleitz, F., Ryoo, R., *Chem. Commun.*, 12, 1340-1341(2003).

炭素-酸化物複合担体担持 Fe, Co および Ni 触媒による フェノール水の水熱ガス化反応

(三重大院工) ○五島興恒^{ごしまおきちか}・橋本忠範^{はしもとただのり}・石原 篤^{いしはら あつし}

1. 緒言

フェノールなどの微量有機化合物を含む廃水の処理は困難であるが、触媒による処理が検討されている。我々は、これまで炭素質で酸化物をコーティングした炭素-酸化物複合担体担持金属触媒を考案し、これらが様々な触媒反応に活性を維持できることを報告してきた¹⁻⁶⁾。その中で Ni を含有する触媒では、フェノール水の水熱ガス化反応に高い活性を示すが、Ni 以外の金属触媒についてはあまり知られていない。また、 Al_2O_3 が水熱ガス化条件で溶解することから、本研究では酸化物に Al_2O_3 より水熱ガス化反応に安定な ZrO_2 を用い、炭素-ZrO₂ 複合担体担持金属触媒を調製し、フェノール水の水熱ガス化反応を検討した。さらに活性金属種として Ni の他に Fe と Co の添加効果を検討した。

2. 実験

触媒はゾル-ゲル法を用いて調製した。ジルコニア原料に Zirconium (IV) butoxide を用い、炭素骨格の原料として PEG、Ni、Fe、Co の原料として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、溶媒として 1-butanol を用い、加水分解、乾燥を経て、窒素雰囲気下 700 °C で 3 時間焼成を行った。触媒名は、加えた金属、炭素、ZrO₂ の wt% の数値で示した。触媒のキャラクタリゼーションは XRD、窒素吸脱着、TG-DTA、XRF の測定を行った。

水熱ガス化反応は 350°C、20MPa、LHSV 48h⁻¹、反応時間 8h、反応溶液 フェノール水 2g/L の条件で行った。ガス生成物は GC-TCD を用い、液体生成物中のフェノールはトルエンで抽出後、GC-FID を用いて測定した。

3. 結果および考察

XRD 測定の結果より全ての触媒で立方晶ジルコニアのピークが見られた。また Co を用いた触媒は 8wt% 以上用いることで金属 Co のピークが見られたが Fe を用いた触媒では金属 Fe のピークはほとんど見られず、Fe₃O₄ のピークが見られた。また、Ni を単独で用いた触媒は金属 Ni のピークが観察され、Ni を含んだ三金属触媒でも金属 Ni のピークがわずかに観察された。

Fig.1 に各触媒の 8 時間の反応における転化率

の変化を示す。Ni を単独で含む触媒では、90% 以上の高い転化率を示し、生成物は主にメタンが生成した。4Ni8Fe4Co63C21Zr の鉄を多く含む触媒では、8 時間の活性試験で緩やかな失活の傾向が見られた。水素収量を比べると、4Ni4Fe8Co63C21Zr が 16Ni 触媒に近い値を示したが、この触媒では転化率が低かった。Table 1 に示すように、4Ni8Fe4Co と 4Ni4Fe8Co 触媒では細孔容積が 8Ni4Fe4Co や 16Ni の Ni が多い触媒と比べて細孔容積が小さく、これらの低い活性と関係している可能性がある。

- 1) Aoki et al., J. Jpn. Inst. Energy, 92, 687-694 (2013).
- 2) Imai et al., Fuel Process. Technol., 136 (2015) 34-40.
- 3) Imanishi et al., 58(5) 302-311 (2015).
- 4) Maejima et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 61(2), 51-58 (2018).
- 5) Andou et al., Fuel Process. Technol., 197 (2020) 106203.
- 6) Tsujino et al., RSC Adv., 2021, 11, 8530-8539.

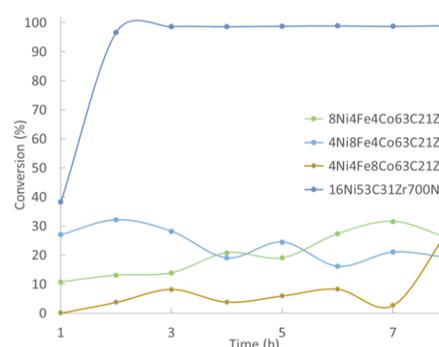


Fig. 1 Effect of reaction time on conversion of phenol in hydrothermal gasification

Table 1 Surface area, pore volume and pore diameter

Catalyst	BET SA*1 (m ² /g)	Total PV*2 (cm ³ /g)	Avg. PD*3 (nm)	BJH SA*1 (m ² /g)	BJH PV*2 (cm ³ /g)	BJH PD*3 (nm)
8Ni4Fe4Co63C21Zr ^{ab}	76	0.21	11.1	40	0.19	3.6
8Ni4Fe4Co63C21Zr ^a	87	0.21	9.8	52	0.21	3.7
4Ni8Fe4Co63C21Zr ^{ab}	118	0.076	2.6	39	0.041	3.7
4Ni8Fe4Co63C21Zr ^a	114	0.065	2.2	17	0.021	3.7
4Ni4Fe8Co63C21Zr ^{ab}	111	0.056	2.0	11.09	0.014	3.7
4Ni4Fe8Co63C21Zr ^a	127	0.055	2.0	6.27	0.010	3.7
16Ni53C31Zr700N ^{ab}	84	0.17	8.2	31	0.15	3.3
16Ni53C31Zr700N ^a	107	0.17	6.5	38	0.14	3.3

*1 Surface area *2 Pore volume *3 Pore diameter *b before use *a after use

Pt 担持ゼオライト系触媒を用いる 長鎖 n-パラフィンの水素化異性化・分解反応制御

(東工大*・京都大**) ○雑賀 隆志*・藤墳 大裕**・多湖 輝興*

1. 緒言

植物由来の炭化水素(n -C₁₆₋₁₈)からの航空機燃料(iso -C₁₀₋₁₅)の製造では、分解反応による炭素数減少(3~6個の炭素)と異性化反応による分岐鎖の形成が必要となる。この反応は水素化異性化分解反応により実施されており、固体酸を持つゼオライトに貴金属触媒を担持した二元機能触媒が有効である。本反応系では過度な分解反応の進行により、炭素数が4以下の軽質成分が多く生成し、目的の生成物の収率が低下する課題が存在する。

一方、当研究室では、 n -C₁₂をモデル原料とした iso -C₇₋₉の選択合成に対して、10員環ゼオライトであるMFI(ZSM-5)を基材としMgOとPtを担持したMgO/Pt/ZSM-5触媒を開発しており、過分解反応の抑制と目的 iso -パラフィンの収率向上に成功している。本研究では、ZSM-5以外のPt担持ゼオライトへのMgO担持の有効性を検討するために大細孔を持ち、ZSM-5より高い活性が期待されるPt/BEAに対してMgO担持を行った。MgO/Pt/BEA上で水素化異性化・分解反応を行い、 iso -C₇₋₉の収率および過分解反応の抑制にMgO担持の影響について検討した。

2. 実験

触媒にはSi/Al = 50のBEA型ゼオライト(東ソーHSZ-900 960HOA)を用いた。Pt源にH₂PtCl₆水溶液を、Mg源に硝酸マグネシウムを用い、含浸法によりBEAに担持した。Pt担持量は0.5 wt%で固定した。MgO担持量は0~1.2 wt%とした。このとき、Mgと酸点量の比(Mg/Al)は、0~1.0である。

n -C₁₂水素化異性化・分解反応は、常圧固定床流通式反応器を用いて行った。 n -C₁₂は水素、窒素と併給した。反応時間は1h、反応温度は250℃、W/F(W:触媒量[g], F:原料供給速度[g-n-dodecane·h-1]) = 0.3, 0.6 h, 供給原料比H₂/ n -C₁₂ = 13 [mol/mol]とした。生成した液体とガスは全量を捕集し、GCにて分析を行った。生成物は目的生成物(iso -C₇₋₉)、中間生成物(n -C₇₋₉, iso -C₁₂)、軽質成分(C₃₋₆)、未反応原料(n -C₁₂)に分類し、目的生成物収率と転化率から触媒性能を評価した。また、分解生成物におけるC_{*m*}/C_{12-*m*}($m = 3,4,5$)の比から過分解の有無を評価した。

3. 結果と考察

図1にMgO担持したBEAにおけるNH₃-TPDの結果を示す。BEAの酸点量を示すピーク面積はMgO担持量の増加にしたがい減少し、担持量1.2 wt%では強酸点に起因するアンモニアの脱離が観

察されなかった。

図2に異なるMgO担持量のPt担持BEA触媒の活性試験の結果を示す。Pt/BEAではW/Fが増加するにしたがい n -C₁₂転化率と目的 iso -パラフィン収率が向上した。しかし、C_{*m*}/C_{12-*m*}($m = 3,4,5$)比が大きな値を示し、過分解反応の進行が確認された。Pt/BEAにMgOを担持することにより、C_{*m*}/C_{12-*m*}($m = 3,4,5$)比が1に近づき、過分解反応の抑制と目的 iso -パラフィン収率向上が確認された。これはMgO担持により酸量が減少し、過分解反応が抑制されたためである。しかしMgO担持量0.6 wt%以上のMgO/Pt/BEAでは、生成物は主に iso -C₁₂であり、分解反応が抑制されることが示された。

以上より、Pt/BEAに対してMgO担持量を調整することで過分解反応を抑制するとともに、目的 iso -パラフィン収率の向上を達成した。

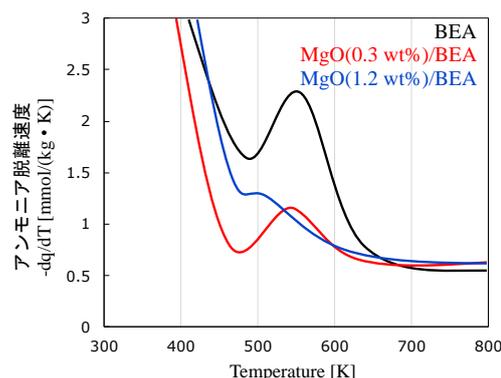
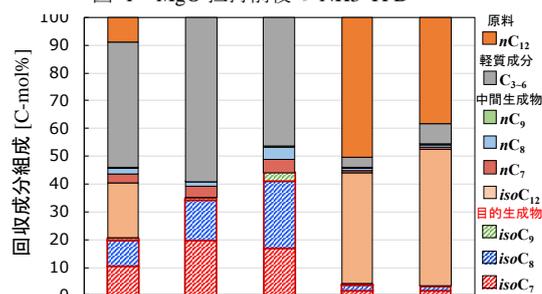


図1 MgO担持前後のNH₃-TPD



	Pt/BEA	Pt/BEA	MgO(0.3)/Pt/BEA	MgO(0.6)/Pt/BEA	MgO(1.2)/Pt/BEA
転化率 [%]	92	100	100	50	61
C ₃ /C ₉ (mol/mol)	7.8	15.2	2.4	1.4	2.5
C ₄ /C ₈ (mol/mol)	2.8	2.9	1.1	0.8	1.7
C ₅ /C ₇ (mol/mol)	1.5	1.0	0.9	0.6	1.5
目的生成物収率 [C-mol %]	21	35	44	4.2	3.5
W/F	0.2	0.6	0.6	0.6	0.6

図2 異なるMgO担持量の触媒上でのn-C12水素化異性化分解反応生成物(250℃, 60min)

1) Fujitsuka, H. Journal of the Japan Petroleum Institute, 63, (5), 297-307 (2020)2593 (2008)

重質芳香族油を原料とした環境対応ナフテン溶剤の製造

(コスモ石油) ○加藤睦美・栢木翔太・鈴木裕也・吉田俊男・大塩敦保

1. 緒言

近年、環境対応型の溶剤に対する需要が高まっている。環境対応溶剤とは、有害性の高いキシレンやナフタレンなどの芳香族分を含まない溶剤を指すが、従来の芳香族系溶剤に対して溶解性が大きく劣る欠点がある。そこで我々は、石油精製および石油化学プロセスにて副生される重質芳香族留分を活用することで、安全性が高く且つ、高い溶解性を両立する第三石油類ナフテン溶剤への変換を検討した。

2. 実験

既存製品のナフテン溶剤の製造方法を参考に、芳香族油の核水素化プロセスを想定して実験を行った。

2-1. 原料油

高溶解性の溶剤を得るためには、溶解性の低いパラフィン含有率を下げ、ナフテン含有率を高めることが必要と考えた。加えて、第三石油類を得るには高沸点留分が必要である。すなわち沸点が高く、ナフテン前駆体である芳香族分が高濃度に含まれる原料油として、重質芳香族系溶剤の製造工程で副産されるボトム油を原料油に選択した。

2-2. 蒸留処理

最終生成油の引火点調整（引火点 70℃以上）と、核水素化触媒の劣化抑制のため、核水素化処理の前工程として、蒸留によって原料油の軽質留分と重質留分を除去し最適な蒸留範囲を検討した。

2-3. 核水素化処理

固定床流通式反応装置にて、核水素化触媒を用いた。反応条件は既存製品の製造条件を参考にした。核水素化反応は発熱反応のため、反応熱制御として別手法により得られた第三石油類ナフテン溶剤（今回の目的開発品と同スペック）を希釈油として、反応熱を制御しながら核水素化反応を行った。

3. 結果

図1に核水素化処理の結果を示す。原料油の蒸留性状をコントロールせず（以下、原料油1）核水素化処理を行うと、運転初期で生成油中の芳香族濃度が上昇する傾向が認められた。軽質分と重質分を除去して蒸留性状を調整した原料油（以下、原料油2）で核水素化を行ったところ、運転日数が経過しても生成油中の芳香族濃度は上昇せず、安定して核水素化処理を継続することができた。これは、重質分除

去により3環以上の多環芳香族が取り除かれ、核水素化触媒の劣化（主にコーク劣化）が抑制されたためと考えられる。

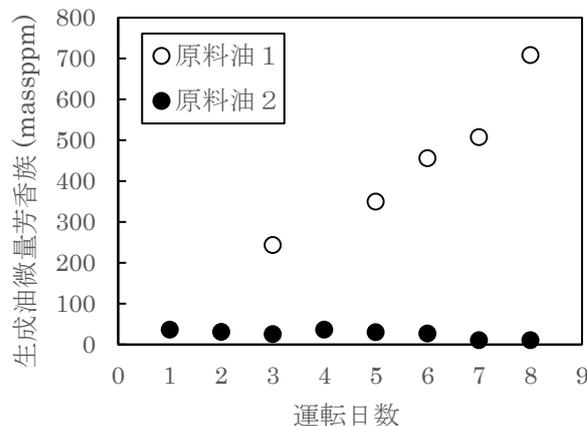


図1 核水素化処理結果

次に、原料油2から得られた生成油（以下、開発品）の性状分性を行い、市販のナフテン溶剤と比較した（表1）。開発品の微量芳香族および引火点は目標値を満たし、アロマフリーの第三石油類ナフテン溶剤を得ることができた。また、アニリン点は市販品より約20℃低い値を示し、特異的に溶解性が高いことが確認された。これは、市販品のナフテン含有率が約50%であるのに対して、開発品のナフテン含有率がほぼ100%であることによる組成の違いであると考えられる。

表1 性状比較

	開発品	市販品 A
引火点 °C	76.0	75.5
消防法危険物分類	第三石油類	第三石油類
蒸留性状 5% °C	197	193
95% °C	266	247
アニリン点 °C	53.2	77.0
微量芳香族 volppm	39	30
組成 ナフテン vol%	>99.9	54.6
パラフィン vol%	0.0	45.4

4. 結言

蒸留性状を調整することで重質な芳香族留分でも安定した核水素化処理が可能である。また、第三石油類を満たす高引火点、高沸点かつ高い溶解性のナフテン溶剤を調整することが可能となった。

Petrochemistry

[2C24-26] Petrochemistry(3)

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori Univ.)

Fri. Nov 12, 2021 4:45 PM - 5:30 PM Room-C (Dojo-A/Hakodate Areana)

[2C24] Synthesis of primary amine from alcohol and ammonia on intermetallic compound catalysts

○Daiki Hosokawa¹, Tomoaki Takayama¹, Takayuki Komatsu¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

4:45 PM - 5:00 PM

[2C25] Dehydrogenation of alcohol on intermetallic compound catalysts

○Yoshiki Fujiwara¹, Tomoaki Takayama¹, Takayuki Komatsu¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

5:00 PM - 5:15 PM

[2C26] Preparation of microporous silicotitanates and their catalytic properties

○Satoshi INAGAKI¹, Takuto Miyatani¹, Yusuke Ban¹, Miyu Muraoka¹, Yoshihiro Kubota¹ (1.

YOKOHAMA National University)

5:15 PM - 5:30 PM

金属間化合物触媒を用いたアンモニアとアルコールからの第一級アミン合成

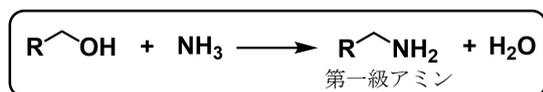
(東京工大)^{ほそかわ だいき たかやま ともあき こまつ たかゆき}○細川 大貴・高山 大鑑・小松 隆之

1. 緒言

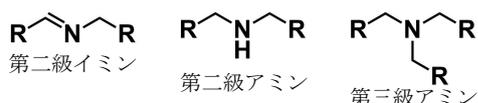
第一級アミンは医薬品などの原料として用いられる有用な化合物である。アルコールとアンモニアからの第一級アミン生成反応は、副生成物が水のみであることから、環境負荷の低いアミン合成法として注目されている(Scheme 1)。しかし、逐次反応により第二級イミンや第三級アミンなどが生じるため、第一級アミンを高選択的に得ることは難しい。

金属間化合物は、周期表上で離れた元素同士からなる合金であり、それぞれ特有の結晶構造を持つ。そのため、金属間化合物は多様な電子状態および表面原子配列を持ち、母金属では見られない特異な触媒作用を示す金属触媒として注目されている。^{1,2)}

本研究では、アンモニアとアルコールからのアミン生成反応に対して、金属間化合物の電子状態および表面原子配列が触媒特性に及ぼす影響を解明することを目的とした。



逐次反応生成物



Scheme 1 アルコールとアンモニアからのアミン生成

2. 実験

共含浸法により金属間化合物 Pt_xIn_y の微粒子を MgO 担体上に形成した。Pt 担持量は 3 wt% とした。触媒反応には、ステンレス製高圧バッチ式反応装置を用いた。反応容器内に触媒(40 mg)、n-ヘキサノール (1.0 mmol)、ドデカン(0.25 mmol)、トルエン(1 mL) を加え、容器内を NH_3 (0.50 MPa) と H_2 (0.10 MPa) の混合ガスで満たし、120°C で 20 h 反応を行った。GC-FID により、各アミンおよび第二級イミンを定量した。

3. 結果および考察

$\text{Pt}_3\text{In}/\text{MgO}$, PtIn/MgO , $\text{Pt}_3\text{In}_7/\text{MgO}$ を触媒に用いてアミン生成反応を行った結果を Fig.1 に示す。 Pt_3In を用いたとき、n-ヘキサノール転化率は 60% であったが、金属間化合物中の In の割合が高くなるほど転化率が低下した。一方、生成物分布についてみると、In の割合が高くなると、第二級アミンの選択率は減少し、第一級アミンの選択率が増加した。初期生成物である第一級アミンが、反応の進行とともに逐次的に第二級アミンへと転化した可能性がある。そこで、選択率に及ぼす組成の影響を明らかにするため、 Pt_3In_7 上で長時間反応を行った。反応時間 20 h における選択率と比較すると、第一級アミンが減少し、第二級アミン、第二級イミンが増加した。この生成物分布の変化は、逐次反応の寄与と考えられる。一方、同程度の転化率を示した PtIn と比べると、 Pt_3In_7 ははるかに高い選択率で第一級アミンを与えた。このことから、金属間化合物中の In の割合が生成物分布に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。発表では In 以外の金属との合金化の効果、および反応温度や NH_3 分圧の影響を検討し、反応機構を考察する。

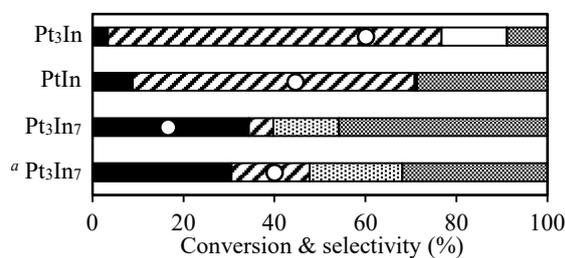


Fig. 1 n-ヘキサノール転化率(○)と各生成物の選択率(第一級アミン:■, 第二級アミン:▨, 第三級アミン:▩, 第二級イミン:▧, others:▦) 反応時間: 20 h (^a140 h)

- 1) Furukawa, S., Komatsu, T., *ACS Catal.*, **7**, 735, (2017).
- 2) Furukawa, S., Komatsu, T., Shimizu, K., *J. Mater. Chem. A*, **8**, 15620, (2020).

金属間化合物触媒を用いたアルコールの脱水素反応

(東京工大) ^{ふじわら よしき}藤原 良樹・^{たかやま ともあき}高山 大鑑・^{こまつ たかゆき}小松 隆之

1. 緒言

アルコールの酸化によるカルボニル化合物の合成は、工業的に広く用いられる重要な反応である。しかし、クロム酸などの毒性の高い酸化剤が必要である場合が多い。これに対し、触媒を使用したアルコールの脱水素反応では、酸化剤を用いずにカルボニル化合物が得られる。Pd/C を触媒に用いたアルコールの脱水素反応の報告において、正の電荷をもつ反応中間体の存在が示唆されている。しかし、合金触媒の電子状態がこの中間体に及ぼす影響について報告した論文はほとんどない。

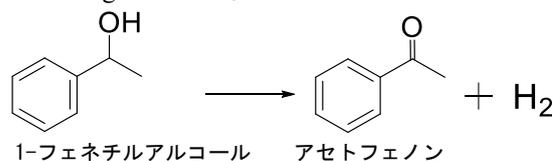
そこで、我々は組成や構造の違いにより多様な電子状態を取る金属間化合物に着目した。例えば金属間化合物 PtZn の場合、電気陰性度 1.65 の Zn から 2.28 の Pt へと電子移動が起こり、Pt の電子密度は増加する。このように金属間化合物の電子状態はその組成を変えることにより広範囲でコントロール可能である。そのため、アルコールの脱水素反応の中間体に対して最適な安定性を与える金属触媒が得られる可能性がある。そこで、本研究ではアルコールの脱水素反応に対する金属間化合物の触媒特性を解明することを目的とした。

2. 実験

含浸法により担持量 3 wt% の金属触媒を調製した。アルコールの脱水素反応はバッチ式反応装置で行った。触媒を水素気流下 400°C で還元前処理し、その後反応器内を混合ガス H₂/Ar = 5/95 で置換した。溶媒として *p*-キシレン(2 mL)、反応基質としてアルコール(1.0 mmol)、内部標準物質としてビフェニル(0.20 mmol)を加え 120°C 常圧で反応を行った。

3. 結果および考察

調製した担持触媒の XRD を測定した結果、目的とする金属間化合物に対応する回折ピークが得られた。これらを触媒に用いて 1-フェネチルアルコールの脱水素反応(Scheme 1)を行った。その結果を Fig. 1 に示す。



Scheme 1. 1-フェネチルアルコールの脱水素反応

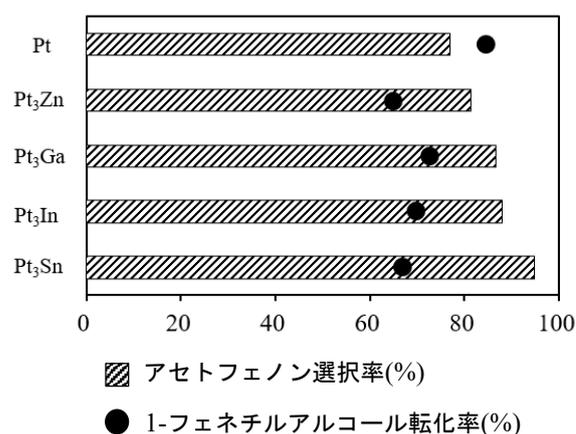


Fig. 1. Pt 系触媒を用いた反応結果 (反応時間: 20 h)

Pt 触媒を用いたとき、1-フェネチルアルコール転化率は 86%、アセトフェノン選択率は 77%であった。副生成物としては脱水縮合によるエーテルや水素化分解によるエチルベンゼンなどが確認された。金属間化合物触媒はいずれも Pt 触媒より高い選択率を与えた。中でも Pt₃Sn 触媒を用いたとき、アセトフェノン選択率は 95%に達した。発表では、様々な第二金属 M との化合物 Pt_xM_y の電子状態が反応に与える影響や、種々のアルコールの反応性の差異についても議論する。

- 1) Guillermo, N., Giulia, T., Ceri, H., *CHEM SUS CHEM.*, **12**, 4953(2019).

マイクロポーラスシリコチタネートの調製とその触媒特性

(横浜国大) ^{いながさとし} 稲垣 怜史, ^{みやたにたくと} 宮谷 拓斗, ^{ばんゆうすけ} 番 裕介, ^{むらおか み ゆ} 村岡 美優, ^{くぼたよしひろ} 窪田 好浩

1. 緒言

Na₂O-TiO₂-SiO₂-H₂O 合成系では、八面体 TiO₆ ユニットを含む多様なマイクロポーラスシリコチタネートが調製可能である¹⁾。Sitinakite 構造からなる CST は Na₂(Ti₂O₃)(SiO₄)·2H₂O の unit cell 組成からなり、cubane 様の Ti₄O₄ ユニット同士が SiO₄ 四面体で連結された規則構造をもつ²⁾。またマイクロ孔に位置する Na⁺ は H⁺, Li⁺, K⁺, Cs⁺, Sr²⁺ などとイオン交換可能である。そのため、放射性同位元素イオンの吸着材としての研究が行われている³⁾。最近では、Li⁺ イオン電池⁴⁾、Na⁺ イオン電池^{5,6)} のアノードへの応用も検討されている。

一方、非晶質 SiO₂-TiO₂ が固体酸性⁷⁾ や H₂O₂ 活性化能⁸⁾ をもつことから、CST の固体触媒への応用にも興味を持たれる。本研究では、H⁺ 型 CST の調製とその触媒特性について検討した。

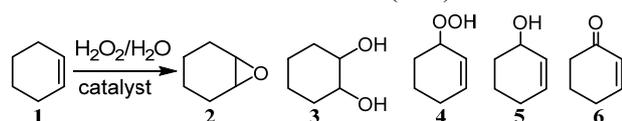
2. 実験

既報^{5,9)} に基づいて Na⁺ 型 CST を水熱合成した。これを 0.1 mol/L 塩酸中、室温で所定時間処理することで H⁺ 型 CST を得た。

H⁺ 型 CST の酸性質を調べるために、透過法および DRIFTS 法を用いた FT-IR 測定を行った。

酸触媒能を調べるために常圧固定床流通式反応装置を用いて 1-butene の異性化を実施した。石英製の反応管に所定量 (100–200 mg) の触媒を詰め、He 気流下、150°C で 60 min 前処理した後に、反応温度 60, 70, 80, 90°C とし、He で希釈した 1-butene (2.4 kPa) を触媒層に流通させて反応を行った。生成物は GC (FID) で分析した。

テフロンキャップ付きの耐圧ガラス管 (35 mL) に触媒 (25 mg)、シクロヘキセン (5.0 mmol)、H₂O₂ (5.0 mmol)/H₂O (22.0 mmol)、MeCN (95 mmol) を加え、60°C のオイルバスに浸して 120 min、シクロヘキセンの酸化を実施した。反応終了後、MeCN で希釈して 3-メチルシクロヘキサノン (内部標準物質) を加えて混合した後、GC (FID) で分析した。

Scheme 1 The oxidation of cyclohexene with H₂O₂

3. 結果・考察

粉末 XRD より、Na⁺ 型 CST を H⁺ イオン交換した後でも高い結晶性を保っていることがわかった。水蒸気吸着等温線 (25 °C) では Na⁺ 型、H⁺ 型

CST とともに I 型の等温線を示した。また H⁺ 型では Na⁺ 型に比べて水分子の吸着量が増加した。これは Na⁺ から H⁺ へのイオン交換でマイクロ孔内のスペースが広がったためと考えられる。

H⁺ 型 CST の IR 測定では 3620, 3600 cm⁻¹ 付近に OH 伸縮に帰属できるピークが現れた。また NH₃ を導入するとこれらのピークが消失することから、H⁺ 型 CST が Brønsted 酸点をもつことが確かめられた。なお Na⁺ 型 CST ではこれら 2 つのピークは観測できなかったことから裏付けられる。

H⁺ 型 CST での 1-butene の異性化の活性化エネルギー (60–90°C) は約 49 kJ/mol と見積もられた。次に生成物分布に注目すると、2-butene 類が多く生じ、isobutene の生成はごくわずかであった。H⁺ 型 CST の Brønsted 酸点上では H シフトは容易に起こるが、CH₃ シフトには高い活性化エネルギーを要することがわかった。

H⁺ 型 CST でのシクロヘキセンの酸化 (Table 1) では主生成物は OOH 体 (4) であった。次に epoxide (2) とその開環生成物である diol (3) の比率に注目すると、TS-1 では epoxide に偏っているのに対して、H⁺ 型 CST では diol が高選択的に生成した。これは H⁺ 型 CST の Brønsted 酸点上で H₂O による epoxide の開環が進行したためと考えられる。

Table 1 The oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over the catalysts

Catalyst	Ti content (mmol/g)	TON ^b	Yield (%)						
			Total	2	3	4 ^c	5	6	Others
H ⁺ -CST (50 nm)	5.66	5	20.7	<0.1	3.3	13.6	0.5	1.1	2.3
H ⁺ -CST (20 μm)	6.11	1	4.6	0.1	<0.1	4.3	0.1	0.1	<0.1
TS-1	0.376	29	3.9	1.8	0.2	2.4	<0.1	<0.1	<0.1
No catalyst	–	–	0.9	0.5	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	0.1

a. Reaction conditions: catalyst, 25 mg; cyclohexene, 5.0 mmol; H₂O₂, 5.0 mmol; H₂O, 22.0 mmol; acetonitrile, 95.0 mmol; temperature, 60°C; time, 120 min.

b. Turnover number = moles of products per mole of Ti site.

c. Calculated based on the PPh₃ method according to ref. 10.

4. 謝辞

IR 測定は西裕子博士 (横浜国大) の支援を受けた。

5. 文献

- 1) V. Kostov-Kytin *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **86** (2005) 223.
- 2) D.M. Poojary *et al.*, *Chem. Mater.*, **6** (1994) 2364.
- 3) D. Yan *et al.*, *Nanoscale*, **5** (2013) 2232.
- 4) N.A. Milne *et al.*, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 3192.
- 5) Y. Liu *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018) 5151.
- 6) Y. Liu *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7** (2019) 4399.
- 7) K.R.P. Sabu *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64** (1991) 1920.
- 8) V. Smeets *et al.*, *Mol. Catal.*, **425** (2018) 123.
- 9) D.G. Medvedev *et al.*, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3659.
- 10) G.B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A*, **189** (2002) 39.