

第 33 回参照触媒討論会資料

－ 固体酸モデル反応の再構築 －

平成 24 年 9 月 23 日

九州大学 西新プラザ

主催／触媒学会参照触媒部会

共催／触 媒 工 業 協 会

第 33 回参照触媒討論会資料

ー 固体酸モデル反応の再構築 ー

1. 固体酸触媒を用いたアルコールの脱水反応
(北海道大学 触媒化学研究センター) 村山徹・上田渉 1
2. 固体酸触媒によるエタノール脱水反応の反応工学的解析と共存水の影響
(北海道大学大学院工学研究院) 多湖輝興・増田隆夫 2
3. 各種固体酸塩基触媒によるエタノールの脱水
(北海道教育大) 松橋博美・鈴木絢平 4
4. 参照固体酸触媒を用いたクライゼン・シュミット縮合およびアルコールの
アセチル化反応
(北海道大学 触媒化学研究センター) 今健一・清水研一 6
5. 参照固体酸触媒を用いた α -ピネン異性化反応
(京都大学大学院工学研究科) 北野友之・林智洋・宍戸哲也・田中庸裕 8
6. 酸触媒による水溶液中でのヒドリド移動反応
(東工大応セラ研) 中島清隆・小糸祐介・新宅泰・北野政明・原亨和 10
7. 液相エステル化反応におけるゼオライト細孔内拡散の影響およびアンモニア
微分吸着熱測定法によるキャラクタリゼーション
(名古屋大学大学院工学研究科) 伊藤純・大山順也・薩摩篤 12
8. 低温での FT-IR 測定による参照触媒のキャラクタリゼーション
(東京工大 資源研) 山崎弘史・野村淳子 15
9. 酸性質による触媒活性の整理
(鳥取大学 大学院工学研究科化学・生物応用工学) 片田直伸 16
10. パルス法による n-ブタン骨格異性化反応活性とベンゼン吸着等温線による
親油性の評価
(北海道大学大学院環境科学院・地球環境科学研究院) 宮城裕一・神谷裕一 19

アルコールの脱水反応による参照触媒の活性評価

(北大触セ)村山 徹・上田 渉

1. 緒言

固体酸の触媒機能を評価するために、参照触媒(JRC-SM-2, JRC-SAH-1, JRC-Z-HY5.5, JRC-Z-HB150, JRC-Z5-90H)を使用して、イソプロパノール脱水反応を検討した。

2. 実験方法

イソプロパノールの脱水反応は、オンラインガスクロマトグラフ装置を備えた固定床流通式反応装置を用いて行なった。前処理としてマッフル炉を使い 773K で 2 h 焼成した触媒 0.05 g および海砂(宮崎化学薬品, 50~80 mesh)をパイレックス管(内径 9.6 mm ϕ \times 30 mm)に充填した。N₂ 流通下(20 ml min⁻¹), 10 K/min で 773K まで昇温し 2 h 保持した後、反応温度まで低下させた。N₂(20 mL min⁻¹)をキャリアとして反応物であるイソプロパノールを飽和蒸気圧(298K)で導入した。触媒の活性は、各温度に到達後 40 分, 80 分, 120 分における各プロットにて評価した。反応物及び生成物の分析は、N₂ を内部標準として計算し GC-TCD(カラム:MS-5A), GC-TCD(カラム:Gaskuropack 54), GC-FID(カラム:Unicarbon A-400)を用いて入口ガスと出口ガスを分析した。

3. 結果と考察

Table 1 に各触媒を用い、イソプロパノールの脱水をモデル反応として行ったときの見かけの活性化エネルギーを計算した結果を示した。イソプロパノールからプロピレンへの脱水反応は 1 次, ジイソプロピルエーテルへの脱水は 2 次反応と仮定して求めたところ, すべての触媒でアレニウスプロットはほぼ直線となった。プロピレンへの見かけの活性化エネルギーは HB150 が最も高い値を示し, HY5.5, Z5-90H, SAH-1 の順であった。この活性の序列は, 昨年度報告のあったエタノールの脱水反応, 他の液相の反応系の傾向とも一致していた。

Table 1. 見かけの活性化エネルギー

| Catalyst | Activation energy /kJ mol ⁻¹ | | Reaction temperature/K | Conversion/% | |
|---------------|--|-------|---------------------------|--------------|----------|
| | Propylene | Ether | | Propylene | Ether |
| JRC-Z5-90H(1) | 63 | 58 | 393-433 | 1.3-21.6 | 1.3-2.9 |
| JRC-Z-HY5.5 | 68 | 57 | 415-433 | 2.6-14.8 | 1.0-7.3 |
| JRC-Z-HB150 | 78 | 35 | 403-421 | 0.8-11.4 | 4.2-13.6 |
| JRC-SAH-1 | 45 | 13 | 411-432 | 2.9-10.4 | 1.6-2.2 |

固体酸触媒によるエタノール脱水反応の 反応工学的解析と共存水の影響

(北海道大) 今野 大輝^{このひろき}, 多湖 輝興^{たこてるおき}, 増田 隆夫^{ますだ たかお}

1. 緒言

エチレン製造を目的としたエタノールの脱水反応は酸触媒が有効であることが広く知られており^{1,2)}, 特に近年, エネルギーとしての再生可能性を有するバイオエタノールの有効な利用法として注目を集めている³⁾. そこで本研究グループでは, 「固体酸触媒モデル反応の再構築」プロジェクトとして, 固体酸触媒を用いたエタノール脱水反応からのエチレン合成における反応速度解析を行い, 活性や選択性をはじめとする 触媒機能と触媒物性の関係を明らかにすることを目的とする.

2. 実験

まず反応速度解析を行う前に各参照触媒を空气中 500°Cで3h焼成を行った. この粉末を0.3-0.5mmに成型し, これを触媒として使用して, 反応速度解析を行った. エタノールの脱水反応実験は, 固定層型流通式触媒反応器を使用して実施し, エタノール濃度は0.782[mol/m³]で一定とし, 供給エタノール流量0.2-0.5[ml/h], キャリアガス窒素流量40-100[ml/min], $W/F=0.127-0.318$ [kg-cat/(kg-ethanol·h¹)]の条件下で行った. 反応生成物は, オンラインのGC-FIDによって分析した. また, 本反応では, エタノールとエチレンの他にジエチルエーテル(DEE)が生成するが, DEEは未反応成分として, エタノール転化率を算出した.

3. 結果

本触媒反応が一次反応であると仮定すると, 積分反応条件では以下の関係式が成り立つ.

$$W/F_{A0} = \frac{-\ln(1-x_A)}{kC_{A0}}$$

ここで, W は触媒量[kg], F_{A0} はエタノール流量[mol/h], x_A はエタノール転化率[-], k は反応速度定数[m³kg⁻¹s⁻¹], C_{A0} はエタノール初期濃度[mol/m³]である. W/F_{A0} と $-\ln(1-x_A)/C_{A0}$ をプロットすることで傾きから反応速度定数 k が求まる. 各反応温度でのプロットをFig. 1-5に示す. プロットの傾きにより, 各温度でのエタノール脱水反応の反応速度定数がTable 1-5のように求まった. 次に, 以下のアレニウスの式を用いて, 得られた各温度の反応速度定数からアレニウスプロットを行った.

$$\ln k = \frac{-E}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$$

アレニウスプロットの結果を Fig. 6 に示す. これらの傾きから各参照触媒における活性化エネルギーが Table 6 のように求まった.

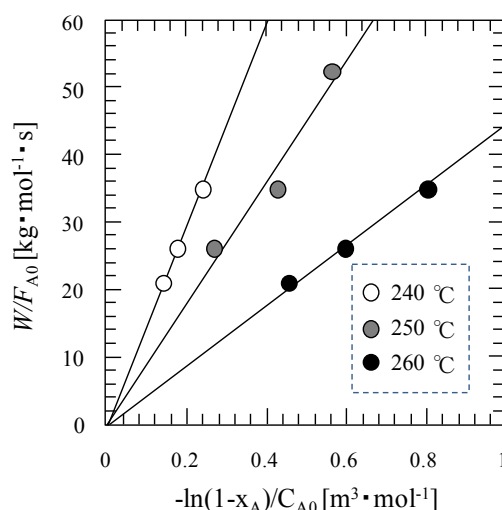


Fig. 1 JRC-Z5-90H の反応速度定数の決定

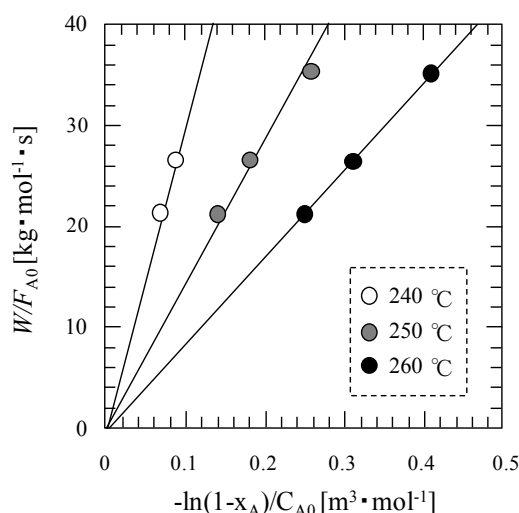


Fig. 2 JRC-Z-HB150 の反応速度定数の決定

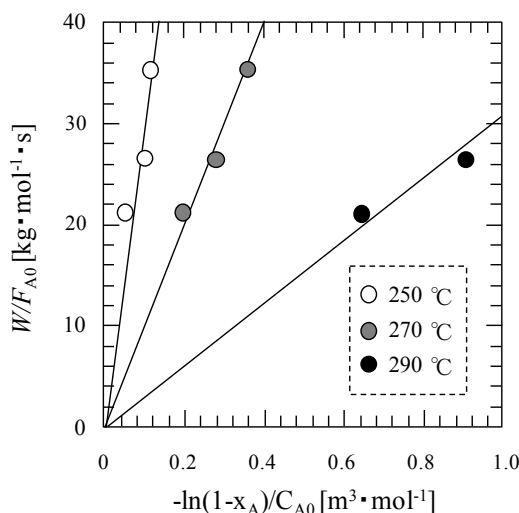


Fig. 3 JRC-Z-HY5.5 の反応速度定数の決定

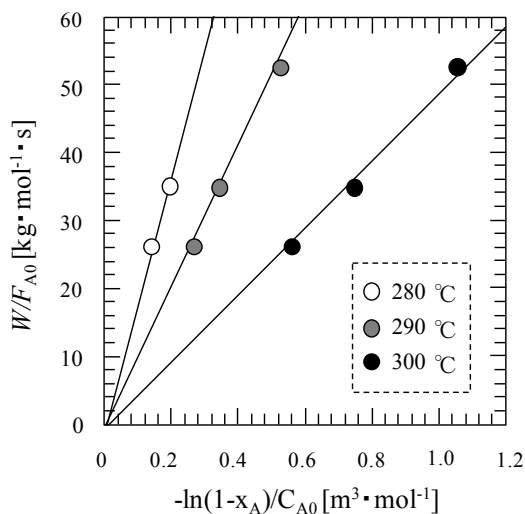


Fig. 4 JRC-SAH-1 の反応速度定数の決定

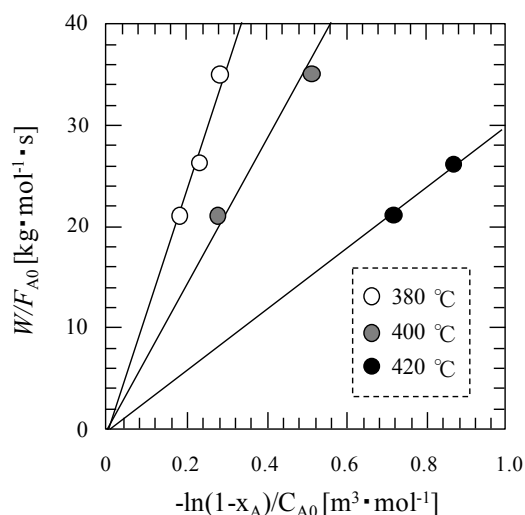


Fig. 5 JRC-SM-2 の反応速度定数の決定

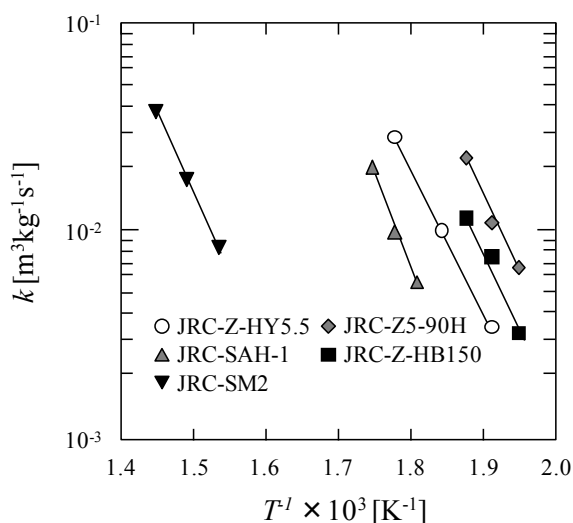


Fig. 6 各参照触媒のアレニウスプロット

Table 1 JRC-Z5-90H の反応速度定数

| 反応温度 [°C] | 反応速度定数 k [$m^3 kg^{-1} s^{-1}$] |
|-----------|-------------------------------------|
| 240 | 6.78×10^{-3} |
| 250 | 1.11×10^{-2} |
| 260 | 2.27×10^{-2} |

Table 2 JRC-Z-HB150 の反応速度定数

| 反応温度 [°C] | 反応速度定数 k [$m^3 kg^{-1} s^{-1}$] |
|-----------|-------------------------------------|
| 240 | 3.26×10^{-3} |
| 250 | 7.62×10^{-3} |
| 260 | 1.17×10^{-2} |

Table 3 JRC-Z-HY5.5 の反応速度定数

| 反応温度 [°C] | 反応速度定数 k [$m^3 kg^{-1} s^{-1}$] |
|-----------|-------------------------------------|
| 250 | 3.51×10^{-3} |
| 270 | 1.02×10^{-2} |
| 290 | 2.87×10^{-2} |

Table 4 JRC-SAH-1 の反応速度定数

| 反応温度 [°C] | 反応速度定数 k [$m^3 kg^{-1} s^{-1}$] |
|-----------|-------------------------------------|
| 280 | 5.73×10^{-3} |
| 290 | 1.00×10^{-2} |
| 300 | 2.06×10^{-2} |

Table 5 JRC-SM-2 の反応速度定数

| 反応温度 [°C] | 反応速度定数 k [$m^3 kg^{-1} s^{-1}$] |
|-----------|-------------------------------------|
| 380 | 8.43×10^{-3} |
| 400 | 1.41×10^{-2} |
| 420 | 3.31×10^{-2} |

Table 6 各参照触媒のエタノール脱水の活性化エネルギー

| 触媒 [°C] | 活性化エネルギー E_a [kJ/mol] |
|-------------|-------------------------|
| JRC-Z5-90H | 137 |
| JRC-Z-HB150 | 146 |
| JRC-Z-HY5.5 | 129 |
| JRC-Z-SAH-1 | 168 |
| JRC-Z-SM-2 | 128 |

このように各参照触媒によるエタノール脱水反応の活性化エネルギーが求まった。発表では共存水蒸気に関する内容についても報告する。

- 1) I. Takahara, *et al.*, *Catalysis letters*, **105**, (2005) 249-252
- 2) H. Chiang, *et al.*, *Journal of Catalysis*, **271**, (2010) 2521-261
- 3) J. Bi, *et al.*, *Catalysis Today*, **149** (2010) 143-147

各種固体酸塩基触媒によるエタノールの脱水

(北海道教育大) ○松橋博美・鈴木絢平

【緒言】脱水反応は固体酸・塩基触媒，特に固体酸が得意とする反応である。エタノールの脱水によりエチレンとジエチルエーテルが生成する。エチレンの生成はエンタルピー変化 $28.987 \text{ kJ mol}^{-1}$ で吸熱反応，エーテルの生成は $-84.341 \text{ kJ mol}^{-1}$ で発熱反応である。エタノールの反応には，酸性質や表面構造など，様々な物性の影響が示唆されている。今回，5種類の固体酸（JRC-SM-2, JRC-SAH-1, JRC-Z-HY5.5, JRC-Z5-90H(1), JRC-Z-HB150）に加え，主な固体酸塩基触媒に関して，エタノールの脱水によるエチレンとエーテル生成の活性化エネルギーを測定した。いくつかの触媒でシクロヘキサンの異性化を行い，エタノールの脱水の活性と比較した。

【実験】実験に用いた触媒は，全て 773 K で 3 h 空气中で加熱し， $0.07\text{-}0.2 \text{ mm}$ に整形したものを 0.05 g 用いた。前処理として，触媒を反応管に充填した後， 20 ml min^{-1} の He 気流中 773 K で 2 h 加熱処理を行った。エタノール分解反応は，流通式反応装置を用いて行った。 He 流量 20 ml min^{-1} ，エタノール分圧は 1.31 kPa (12.1 torr , 273 K での飽和蒸気圧) とした。シクロヘキサンの異性化も同様に行った。この場合の触媒量は 200 mg とした。反応温度は，活性化エネルギーを得るに適した温度領域で変化させた。反応の活性化エネルギーの算出には，活性が安定した，各反応温度における 120 分後の転化率を用いた。

【結果と考察】5種類の固体酸の，エタノール分解反応の活性化エネルギー計算結果を Table 1 に示す。速度定数はエチレンについては一次反応，エーテルについては二次反応として求めた。

全体の活性は，ゼオライト系が非ゼオライト系より高かった。しかし活性化エネルギーはゼオライト系で高く，非ゼオライト系では低くなった。固体酸の種類に関わらず，エチレンの活性化エネルギーが高くなった。

エチレン生成の活性化エネルギーは $148\text{-}192 \text{ kJ mol}^{-1}$ で，ゼオライト系と非ゼオライト系で別々に比較すると，酸強度に対応して低下する傾向が見られた。ゼオライト系と非ゼオライト系を比較すると非ゼオライト系で低活性化エネルギーであるため，酸強度の高低とは無関係であった。

Table 1. Activation energies for ethylene and ether formation by ethanol dehydration over selected solid acid catalysts.

| Catalyst | Activation energy / kJ mol^{-1} | | Reaction temperature/K | Conversion/% | |
|---------------|---|-------|---------------------------|--------------|-----------|
| | Ethylene | Ether | | Ethylene | Ether |
| JRC-SAH-1 | 148 | 107 | 473-513 | 1.9-19.0 | 15.2-44.7 |
| JRC-SM-2 | 162 | 103 | 553-593 | 0.4-3.4 | 2.1-9.1 |
| JRC-Z5-90H(1) | 175 | 112 | 433-473 | 0.3-7.4 | 17.6-71.9 |
| JRC-Z-HB150 | 181 | 96 | 443-483 | 0.3-9.7 | 12.9-48.7 |
| JRC-Z-HY5.5 | 192 | 94 | 443-483 | 0.1-4.8 | 14.3-53.8 |

エーテル生成の活性化エネルギーは 94–112 kJ mol⁻¹ で、ゼオライト系では酸強度とは逆に、高酸強度触媒ほど高活性化エネルギーとなった。

Table 2 に、他の固体酸塩基触媒の活性化エネルギーの測定結果を示す。多くの触媒でエーテルの生成が全く、あるいはごく微量しか見られず、ゼオライトや Al を含む複合酸化物、高酸強度の固体酸など、一部の酸触媒に見られる活性であることが示唆された。以上の結果より、エタノールの脱水反応の活性と触媒の酸性質との間に、明確な関係は見られなかった。

Table 2. Activation energies for ethylene and ether formation by ethanol dehydration over various solid acids and bases.

| Catal. | Activation energy /kJ mol ⁻¹ | | Catal. | Activation energy /kJ mol ⁻¹ | |
|--|--|-------|--|--|-------|
| | Ethylene | Ether | | Ethylene | Ether |
| Fe ₂ O ₃ | 65 | × | TiO ₂ -ZnO | 80 | 62 |
| ZRO-4 | 77 | × | Al ₂ O ₃ -MgO | 80 | 59 |
| Fe ₂ O ₃ -ZrO ₂ | 79 | × | Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ | 99 | 59 |
| Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ | 89 | × | TIO-4 | 114 | 137 |
| ZrO ₂ (MEL631) | 94 | × | TiO ₂ -ZrO ₂ | 140 | 126 |
| ZnO | 95 | × | SAH-1 | 148 | 107 |
| SiO ₂ | 104 | × | SM-2 | 162 | 103 |
| Y ₂ O ₃ | 108 | × | TIO-8 | 166 | 117 |
| Co ₃ O ₄ | 108 | × | ALO-6 | 208 | 108 |
| CaO | 119 | × | | | |
| MgO | 133 | × | × | not detected. | |
| CEO-3 | 134 | × | | | |
| ZrO ₂ | 147 | × | | | |
| ZrO ₂ /ZrO ₂ /CaO | 154 | × | | | |

アルカンの骨格異性化は、強酸で触媒される反応である。生成物と反応機構が単純なシクロヘキサンの異性化を行った結果を Table 3 に示す。活性は、酸強度の序列とほぼ一致していた。エタノールの反応に比較して、ベータと Y の差が大きくなった。

Table 3. Conversion and selectivity of solid acids for cyclohexane isomerization.

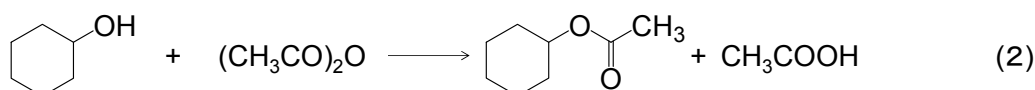
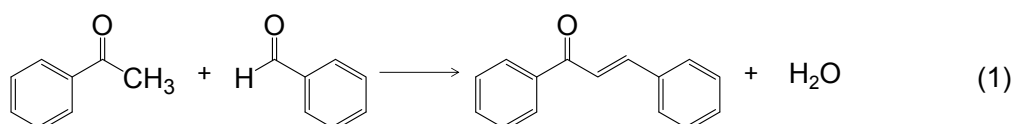
| Catal. | Reaction temperature | Conversion/% | Yield/% |
|-------------|----------------------|--------------|---------|
| JRC-Z-HY5.5 | 673 | 5.0 | 3.7 |
| JRC-Z-HB150 | 593 | 5.6 | 3.9 |
| JRC-Z-HM20 | 493 | 10.9 | 10.8 |
| SZA | 373 | 0.7 | 0.7 |

参照固体酸触媒を用いたクライゼン・シュミット縮合およびアルコールのアセチル化反応

(北大触セ) 今 健一・清水 研一

緒言

ケトンとアルデヒドのクライゼン・シュミット縮合(式 1)およびアルコールのアセチル化反応(式 2)に対する 5 種類の固体酸触媒(JRC-SM-2, JRC-SMA-1, JRC-Z5-90H, JRC-Z-HB150, JRC-Z-HY-5.5)の活性を評価した。



実験

各種固体酸触媒を空気焼成(500℃, 1 h)後, 反応容器に栓をし, 系中を N₂ 置換した. 上記前処理後に反応溶液をシリンジにて反応容器に注入した後, N₂ 雰囲気下で以下の反応を行った. クライゼン・シュミット縮合 (135-120 °C) はアセトフェノン (2 mmol), ベンズアルデヒド (2 mmol), *o*-キシレン溶媒(1 mL), 触媒(50 mg)の条件で行った. アルコールのアセチル化反応 (60-80 °C) はシクロヘキサノール (1 mmol), 無水酢酸 (1.2 mmol), 触媒(20 mg または 50 mg), アセトニトリル溶媒(3 mL)の条件で行った. 定性は GC-MS, 定量は GC-FID で内部標準法にて行った.

結果と考察

各種固体酸触媒を用いてアセトフェノンとベンズアルデヒドのクライゼン・シュミット縮合(式 1)を 135℃で行ったところ, カルコンが選択的に生成した. 転化率 30%以下の条件で初速度を測定し, 触媒重量当たりの速度(V_0)として Table 1 に示す. 120, 125, 130 °Cでも同様の実験を行った結果をアレニウスプロットとして Fig. 1 に示す. すべての触媒でアレニウスプロットは良好な直線関係を示し, Table 1 に示す活性化エネルギー(E_a)が得られた.

各種固体酸触媒を用いてシクロヘキサノールの無水酢酸によるアセチル化(式 2)を 80 °Cで行った. 転化率 30%以下の条件で初速度を測定し, 触媒重量当たりの速度(V_0)として Table 2 に示す. 60, 65, 70, 75 °Cでも同様の実験を行った結果をアレニウスプロットとして Fig. 2 に示す. すべての触媒でアレニウスプロットは良好な直線関係を示し, Table 2 に示す活性化エネルギー(E_a)が得られた.

Table 1 Claisen-Schmidt condensation

| Catalyst | $V_0^a / \text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ | $Ea / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------|--|---------------------------|
| Z-HB150 | 18.38 | 26 |
| Z5-90H | 1.54 | 85 |
| SAH-1 | 2.93 | 92 |
| Z-HY5.5 | 0.85 | 140 |
| SM-2 | 0.38 | 102 |

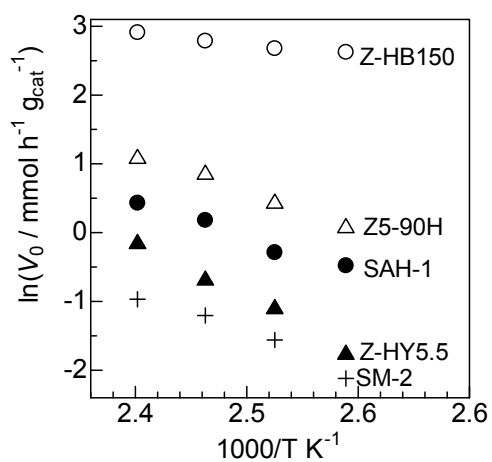
^a $T = 135 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 1 Arrhenius plot for Claisen-Schmidt condensation.

Table 2 Acetylation of cyclohexanol

| Catalyst | $V_0^a / \text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ | $Ea / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|----------|--|---------------------------|
| Z-HB150 | 12.17 | 66 |
| Z5-90H | 4.71 | 65 |
| SAH-1 | 2.99 | 81 |
| Z-HY5.5 | 1.72 | 103 |
| SM-2 | 0.18 | 80 |

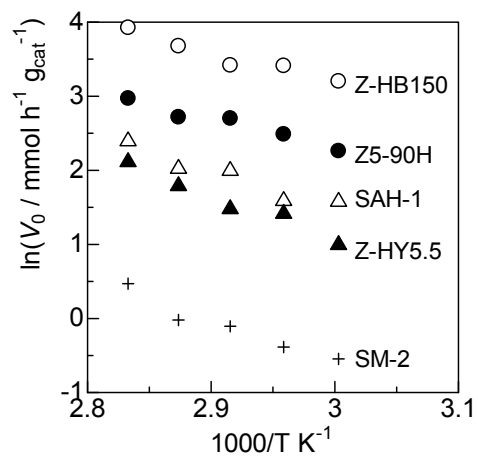
^a $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 2 Arrhenius plot for acetylation of cyclohexanol.

参照固体酸触媒を用いた α -ピネンの異性化

(京都大) ○北野 友之・林 智洋・宍戸 哲也・田中 庸裕

【緒言】

様々な固体酸触媒の評価方法の一つにテスト反応による酸性質の評価が挙げられる。 α -ピネンの異性化反応では β -ピネン、カンフェン、リモネンなどの数多くの生成物が得られ、その生成物の選択性は触媒の酸性質、塩基性質に強く影響を受ける。 β -ピネンはCaOやSrOなどの塩基触媒を用いることで、カンフェンなどの複環類やリモネンなどの単環類は酸触媒を用いることで生成し、また、その選択性は酸触媒の最高酸強度に依存することが報告されていることから当反応はテスト反応として有用であると考えられる。¹⁻³⁾カンフェンは医薬中間体の原料、リモネンは香料の原料として工業的に重要な化合物でもあることから、当反応は学術的にも工業的にも有用である。⁴⁾そこで本研究では、固体酸触媒の酸性質の評価のためのテスト反応として α -ピネンの異性化反応を各種参照触媒に適用し、酸性質の評価を行った。

【実験】

酸性質の評価対象として JRC-SM-2, JRC-SAH-1, JRC-Z-HB150, JRC-Z5-90H, JRC-Z-HY5.5 を用いて α -ピネン異性化反応を行った。

α -ピネン異性化反応はバッチ系反応装置を用いて行った。100ml ナスフラスコに触媒をとり、473 K で窒素流通下において1時間前処理を行った後、反応溶液 (α -ピネン 62.5 mmol) を添加、攪拌させた。このとき、反応温度、触媒量を変化させて反応を行った。反応溶液の一部を取り、GC-FID (Shimadzu GC-2014, CBP20-25-M25) により成分の分析を行った。

【結果】

Table 1 に各参照触媒において反応温度を 343 - 393 K で変化させたときの反応初速度、選択性の変化を示す。反応初速度は反応初期における α -ピネンの消費速度から算出した。一連の参照触媒において β -ピネンはほとんど生成せず、カンフェンやリモネンが主に生成したことから当反応は酸点上で進行しており、反応結果はその触媒の酸性質の影響を受けているものと考えられる。反応の結果、JRC-SM-2 上では反応は進行せず、この温度領域における反応活性は JRC-SAH-1 > JRC-Z-HB150 > JRC-Z5-90H > JRC-Z-HY5.5 >> JRC-SM-2 となった。一般的に酸強度が比較的低いと考えられている JRC-SAH-1 において高い活性を示しており、酸強度の比較的低い酸点でも当反応は十分に進行し、酸量が活性に強く影響するものと考えられる。また、反応温度の変化による選択性の変化はほとんど見られなかった。

Table 1. Results for α -pinene isomerization on various reference catalysts

| Catalyst | Reaction temperature / K | Reaction rate / mmol g ⁻¹ h ⁻¹ | Distribution (%) ^a | | | | | | | |
|----------------------------|-----------------------------|---|-------------------------------|----|---|----|----|---|---|----|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| JRC-SAH-1 (Si/Al = 2.1) | 343 | 69.2 | tr | 48 | 6 | tr | 36 | 2 | 8 | tr |
| | 348 | 116 | tr | 47 | 8 | tr | 35 | 2 | 7 | tr |
| | 353 | 422 | tr | 50 | 2 | 2 | 37 | 2 | 7 | tr |

| | | | | | | | | | | |
|------------------------------|-----|------|----|----|----|----|----|----|---|----|
| JRC-Z-HB150 (Si/Al = 75) | 343 | 13.9 | tr | 43 | 4 | 5 | 38 | 4 | 8 | tr |
| | 353 | 32.5 | tr | 43 | 4 | 5 | 36 | 3 | 9 | tr |
| | 373 | 66.6 | tr | 45 | 3 | 4 | 37 | 3 | 8 | tr |
| JRC-Z5-90H (Si/Al = 45) | 363 | 13 | tr | 48 | 4 | 3 | 37 | 3 | 5 | tr |
| | 373 | 20.5 | tr | 46 | 5 | 3 | 38 | 3 | 5 | tr |
| | 383 | 36.8 | tr | 47 | 4 | 3 | 37 | 3 | 6 | tr |
| JRC-Z-HY5.5 (Si/Al = 2.8) | 373 | 7.98 | tr | 50 | 10 | tr | 30 | 2 | 8 | tr |
| | 383 | 12.6 | tr | 51 | 8 | tr | 33 | Tr | 8 | tr |
| | 393 | 36.8 | tr | 51 | 9 | tr | 31 | 2 | 7 | tr |

^a 1 : α -fenchene, 2 : camphene, 3 : β -pinene, 4 : α -terpinene, 5 : limonene, 6 : γ -terpinene, 7 terpinolene, 8 others.

また、Fig.1 に各参照試料における Arrhenius plot を示す。
みかけの活性化エネルギーを算出したところ、その序列は
JRC-SAH-1 (181 kJ mol^{-1}) > JRC-Z5-90H (60.0 kJ mol^{-1}) >
JRC-Z-HY5.5 (55.7 kJ mol^{-1}) > JRC-Z-HB150 (53.5 kJ mol^{-1}) とな
った。JRC-Z5-90H, JRC-Z-HY5.5, JRC-Z-HB150 は JRC-SAH-1
に比べ活性化エネルギーは低く、酸強度が高いものと考えられ
れる。一般的に JRC-SAH-1 は酸強度が比較的低いと考えられ
ており、今回の結果はその事実を支持するものであると考え
られる。

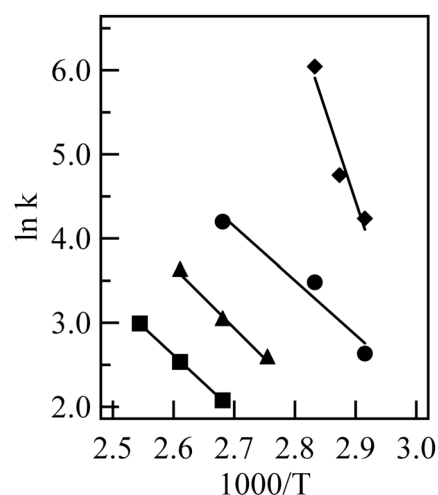


Fig.1 Arrhenius plots of α -pinene isomerization on various catalysts.
◆ : JRC-SAH-1, ● : JRC-Z-HB150,
▲ : JRC-Z5-90H, ■ : JRC-Z-HY5.5

- 1) R. Ohnishi, K. Tanabe, S. Morikawa, T. Nishizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1974**, *47*, 571.
- 2) T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 1908.
- 3) T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 11615.
- 4) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2411.

酸触媒による水溶液中でのヒドリド移動反応

(東京工大応セラ研) ^{なかじまきよたか} ○中島清隆・^{こいとゆうすけ} 小糸祐介・^{しんたくやすし} 新宅 泰・^{きたのまさあき} 北野政明・^{はらみちかず} 原 亨和

研究背景

近年、環境負荷の少ない固体酸触媒を用いたバイオマス変換法が注目されており、木材を構成する単糖類からの HMF、フルフラール合成などが活発に研究されている[1]。例えば、グルコースからの HMF を合成する場合、①グルコースのヒドリド移動によるフルクトース合成と、②脱水反応によるフルクトースからの HMF 合成を逐次的に進行させる必要がある[2,3]。ヒドリド移動反応はキシロースからのフルフラール合成における素反応のひとつと考えられており、水溶液内でヒドリド移動を効率よく進行させる酸触媒の創出がバイオマス由来単糖類を必須化学資源を獲得するうえで重要な課題と

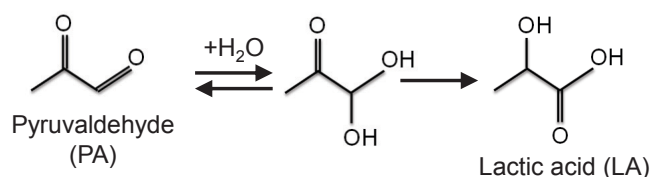


図1 ピルブアルデヒドのヒドリド移動反応

なっている。本研究では参照触媒を含む固体酸触媒の水溶液内におけるヒドリド移動反応活性を検討した。具体的にはピルブアルデヒド (Pyruvaldehyde: PA) をモデル物質とし、各触媒の水溶液内における乳酸収率を比較した (図1)。

実験

酸触媒 0.1 g と PA 水溶液 (0.1 M, 2.0 mL) を混合し、オイルバスにて加熱攪拌 (383 K, 1 h) した。採取した試料を、HPLC (カラム: アミネックス HPX-87H, カラム温度: 303 K, 検出器: 示差屈折率 (RI) 検出器, 移動相: 5 mM 希硫酸) を用いて定量した。以下で算出されている乳酸収率は、収率 = (乳酸生成量) × 100 / (PA 添加量) によって算出した。

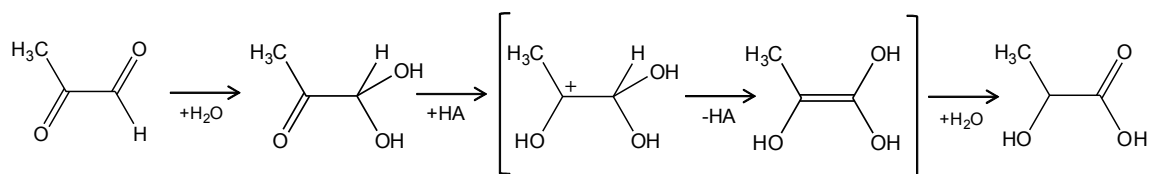
結果と考察

表1 酸触媒によるヒドリド移動反応の触媒活性

| 触媒 | PA 転化率 (%) | 乳酸収率 (%) |
|---|------------|----------|
| - | 16 | - |
| H ₂ SO ₄ | 16 | 15 |
| Amberlyst-15 | 9 | 6 |
| Sc(OTf) ₃ | 94 | 94 |
| Yb(OTf) ₃ | 74 | 48 |
| Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O | 78 | 78 |
| JRC-SAL-3 | 76 | 52 |
| JRC-Z-HM20 | 23 | 12 |
| JRC-Z-HB150 | 26 | 6 |
| JRC-Z-HB25 | 54 | 36 |
| JRC-Z5-90H | 42 | 19 |

表1にはヒドリド移動反応における均一系・不均一系酸触媒の触媒活性を示す。ブランク実験では乳酸の生成は確認されず、ヒドリド移動反応は無触媒では進行しない。ブレンステッド酸触媒である Amberlyst-15, H₂SO₄ は低活性であるが、均一系ルイス酸触媒である金属トリフラート (Sc(OTf)₃, Yb(OTf)₃) および水中で機能するルイス酸点を有する含水ニオブ酸[4]は高い PA 転化率と乳酸収率を示した。ブレンステッド酸触媒はカルボニル基のプロトン化による ene-diol rearrangement 機構で反

Ene-diol type rearrangement by Brønsted acid



Meerwein-Ponndorf-Verley reduction by Lewis acid

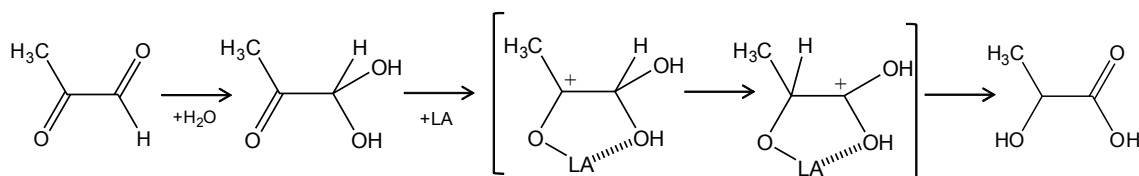


図2 ブレンステッド酸およびルイス酸によるヒドリド移動反応の反応メカニズム

反応が進行するのに対し、ルイス酸触媒では隣接する水酸基とカルボニル基がルイス酸サイトに配位した中間体を経てヒドリド移動が起こる MPV (Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction) 還元機構と考えられる (図2)。これらの触媒の高い反応活性は、水溶液でも機能するルイス酸が MPV 還元機構でヒドリド移動を効率よく進行させたことに起因していると考えられる[5,6]。

一方、本反応に対して5種類の参照触媒を用いて活性を評価したところ、すべての触媒が本反応に活性を示した。これらの結果は、ゼオライトやシリカ-アルミナのルイス酸サイトの一部が水溶液内でも機能することを示唆している。JRC-SAL-3 および JRC-Z-HB25 は高い触媒活性を示しているが、これは高いアルミニウム含有量とベータ型ゼオライトの比較的大きな細孔径のためと考えられる。

以上の結果より、水溶液内でのヒドリド移動反応は水中機能ルイス酸の活性評価をするテスト反応として有効である。ゼオライトおよびシリカ-アルミナ表面に存在するルイス酸サイトの一部が水中でも機能することが示唆された。

Reference

- [1]. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *A. Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411.
- [2]. J.N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J.A. Dumesic, *Green Chem.* **2007**, *9*, 342.
- [3]. Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, J.A. Labinger, M.E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8954.
- [4]. K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4224.
- [5]. M.S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *E. Science*, **2010**, *328*, 602.
- [6]. E. Taarning, S. Saravanamurugan, J. Xiong, R.M. West, C.H. Christensen, *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 625.

液相エステル化反応におけるゼオライト細孔内拡散の影響
およびアンモニア微分吸着熱測定による酸性質の評価
(名大院工) ○伊藤 純・大山 順也・薩摩 篤

【緒言】

本研究では、液相反応におけるゼオライト細孔内拡散の影響を検討するために、異なる細孔径および結晶サイズを有するゼオライトを用いて 1-オクタノールとペンタン酸の液相エステル化反応を行った。また、参照触媒の酸性質をアンモニア微分吸着熱測定により評価した。

【実験】

エステル化反応 触媒として、JRC-Z5-90H (MFI90S), JRC-SZ-1 (SZ-1), JRC-Z-HB150 (HB150), JRC-Z-HY5.5 (FAU5.5)を用いた。細孔内拡散の影響を検討するために、MFI90S と同程度の Si/Al₂ 比を有する MFI 型ゼオライト MFI100L (ブードケミー), Si/Al₂ = 25 で異なる結晶子サイズを有する MFI 型ゼオライト MFI25S, MFI25L (ブードケミー), Si/Al₂ = 15 の MOR 型ゼオライト MOR15S, MOR15L (東ソー) も用いた。空気中で 500 °C で 1 時間前焼成を行った。触媒 80 mg をバッチ式反応器にとり、O₂ 流通下で 500 °C, 1 h 前処理し、ペンタン酸, 1-オクタノール, デカン (内部標準) をそれぞれ 8.5 mmol ずつ混合した溶液を反応器に加えて、343 - 423 K で反応を行った。反応溶液の分析は、GC-FID (Shimadzu QC-2014) により定量を行った。酸量ゼオライト結晶サイズは、窒素吸着等温線を t-プロット法で解析することで求めた外表面積から、球結晶を仮定して算出した。

アンモニア微分吸着熱測定 空気中で 500 °C で 1 時間前焼成を行った触媒 500 mg を 400 °C 真空排気下で 1 h 前処理を行った後、高温・熱測定法表面解析装置 (東京理工) を用いて、アンモニア微分吸着熱測定を行った。

【結果・考察】

エステル化反応 Table 1, 2 に各触媒のキャラクタリゼーション結果およびペンタン酸と 1-オクタノールにおけるエステル化反応の活性化エネルギー (E_a), 頻度因子 (A) を示す。同程度の Si/Al₂ 比で結晶サイズの異なる MFI 型ゼオライトを用いて反応を行い、アレニウスパラメータを比較したところ、結晶サイズが大きい方が、 E_a および A の値が小さかった (Table 2: MFI90S vs. MFI100L, MFI25S vs. MFI25L)。これは、MFI 型ゼオライト上での反応で、基質および生成物が細孔内拡散の制限を受けることを示す。

対照として、結晶子径の異なる MOR 型ゼオライトを触媒に用いて同様にエステル化反応を行い、アレニウスパラメータを得た (Table 2; MOR15S vs. MOR15L)。その結果、 E_a , A とともに結晶サイズに依らずほぼ同程度の値を示した。MFI 型ゼオライトと比較すると、MOR 型ゼオライトの A は MFI よりも 3 桁以上低く、 E_a は、約 30 kJ 低く固体超強酸である SZ よりも小さな値を示した。これは、基質および生成物の細孔内拡散が強く制限されていることを示唆する。MOR 型ゼオライトを用いた場合に細孔内拡散の影響が強く現れるのは、MOR の 1 次元細孔構造に由来するものと考えられる。

ペンタン酸よりも嵩高い基質であるデカン酸、ピバル酸を基質に用いて、423 K で 1-オクタノールとのエステル化反応を行った。その結果、Fig. 1 に示すように、ペンタン酸を用いた場合は、MFI90S の方が BEA150 よりも触媒活性が高かったが、デカン酸およびピバル酸を基質に用いた場合は、BEA150 が MFI90S よりも高い触媒活性を示した。嵩高い基質を用いたことで MFI 型ゼオライトの活性が低下した原因は、MFI ゼオライトでの基質および生成物の細孔内拡散が制限されたことが考えられる。BEA150 にお

いて、基質を嵩高くすることで触媒活性が向上したが、これは、基質が細孔内で濃縮されたためであろう。アニソールとベンジルアルコールとの Friedel-Crafts アルキル化等の液相反応で、BEA 型ゼオライトの活性が高いのは、基質のサイズとゼオライト細孔サイズ(および細孔構造)に由来する基質濃縮効果によるものではないかと推測される。一方、MOR90 は BEA と同程度の細孔サイズを有するが、いずれの基質を用いた場合でも触媒活性は低かった。これは、上述した、MOR 型ゼオライトの一次元細孔構造により基質や生成物が細孔内拡散の制限を強く受けることを支持する結果である。

Table 1. Characterization of catalysts used in this study.

| Catalyst ^a | Crystal size ^b (μm) | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Peak wavenumber of adsorbed pyridine (ν_{19b}) (cm^{-1}) | | Acid amount (mmolg^{-1}) | B/(B+L) ratio (%) |
|-----------------------|--|--|--|------------|--|----------------------|
| | | | | | | |
| | | | Brønsted acid | Lewis acid | | |
| MFI90S | 0.5 | 407 | 1544 | 1456 | 0.3 | 89 |
| MFI100L | 9.8 | 431 | 1544 | 1454 | 0.4 | 85 |
| MFI25S | 0.9 | 424 | 1544 | 1455 | 0.9 | 92 |
| MFI25L | 2.1 | 413 | 1543 | 1454 | 1.0 | 95 |
| MOR15S | 3.1 | 549 | 1542 | 1454 | 1.0 | 92 |
| MOR15L | 12 | 555 | 1542 | 1455 | 1.1 | 99 |
| MOR90 | 3.4 | 560 | 1544 | 1455 | 0.5 | 93 |
| BEA150 | 0.5 | 684 | 1546 | 1452 | 0.3 | 88 |
| FAU5.5 | 2.4 | 549 | 1542 | 1454 | 0.8 | 61 |
| SZ-1 | — | — | 1541 | 1445 | 0.2 | 72 |

^a For zeolites, structure type + Si/Al₂ ratio + crystal size (S: small, L: large). ^b Calculated from external surface area evaluated by a N₂ adsorption isotherm with a t-plot analysis assuming a spherical crystal.

Table 2. Arrhenius parameters for esterification between 1-octanol and pentanoic acid.

| Catalyst | E_a (kJ mol^{-1}) | A ($\text{mol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$) |
|----------|-----------------------------------|--|
| MFI90S | 74 | 4.4×10^8 |
| MFI100L | 63 | 1.3×10^7 |
| MFI25S | 66 | 1.6×10^7 |
| MFI25L | 53 | 1.8×10^5 |
| MOR15S | 37 | 2.3×10^3 |
| MOR15L | 36 | 3.2×10^3 |
| SZ | 48 | 3.3×10^5 |

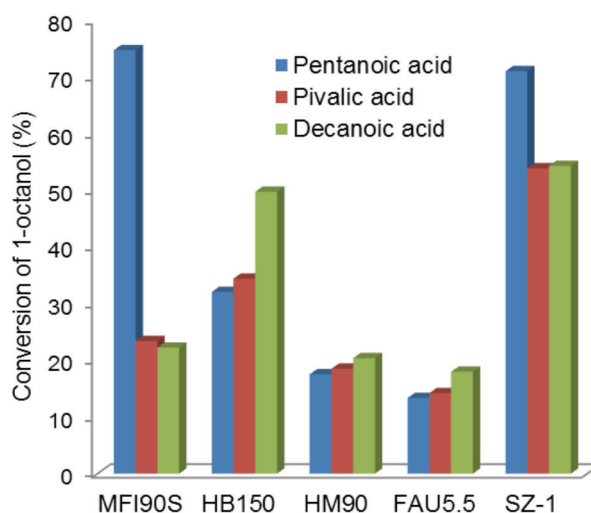


Fig. 1 Conversion in esterification of 1-octanol and pentanoic acid, pivalic acid, and decanoic acid over various catalysts.

アンモニア微分吸着熱測定 Fig. 2に JRC-Z5-90H と JRC-Z-HB150 のアンモニア微分吸着熱と吸着量の関係を示す。初期吸着熱を比べると JRC-Z-HB150 (151 kJ mol^{-1}) > JRC-Z5-90H (141 kJ mol^{-1}) となった。吸着熱は、アンモニア吸着量が 0.03 mmol g^{-1} 程度になるまで減少し、その後、吸着量が 0.2 mmol g^{-1} 程度になるまで、 110 kJ mol^{-1} 程度でおおよそ一定の値を示した。アンモニア吸着量 0.03 mmol g^{-1} は、ピリジン(Py)吸着 IR 測定で評価したルイス酸量とおおよそ一致する(Table 1)。さらにアンモニア吸着量が増加すると、吸着熱は減少し、約 60 kJ mol^{-1} で一定の値となった。化学吸着と物理吸着の境を 70 kJ mol^{-1} として判断すると、Z5-90H へのアンモニアの化学吸着量は、 0.32 mmol g^{-1} 、HB150 は 約 0.23 mmol g^{-1} となる。この量は、Py 吸着 IR 測定で求めた酸量とおおよそ一致する。これらの結果から、ルイス酸は、HB150 の方が Z590H よりも少し強く、ブレンステッド酸は、おおよそ同じ酸強度(アンモニア吸着熱 110 kJ mol^{-1}) を有することが示唆された。この2つの触媒のルイス酸強度の序列は、Py 吸着 IR のピーク波数からの予測と一致したが、ブレンステッド酸については一致しなかった。当日は、他の3種の参照触媒(JRC-Z-HY5.5, JRC-SM-2, JRC-SAH-1)のアンモニア微分吸着熱測定結果も報告する。

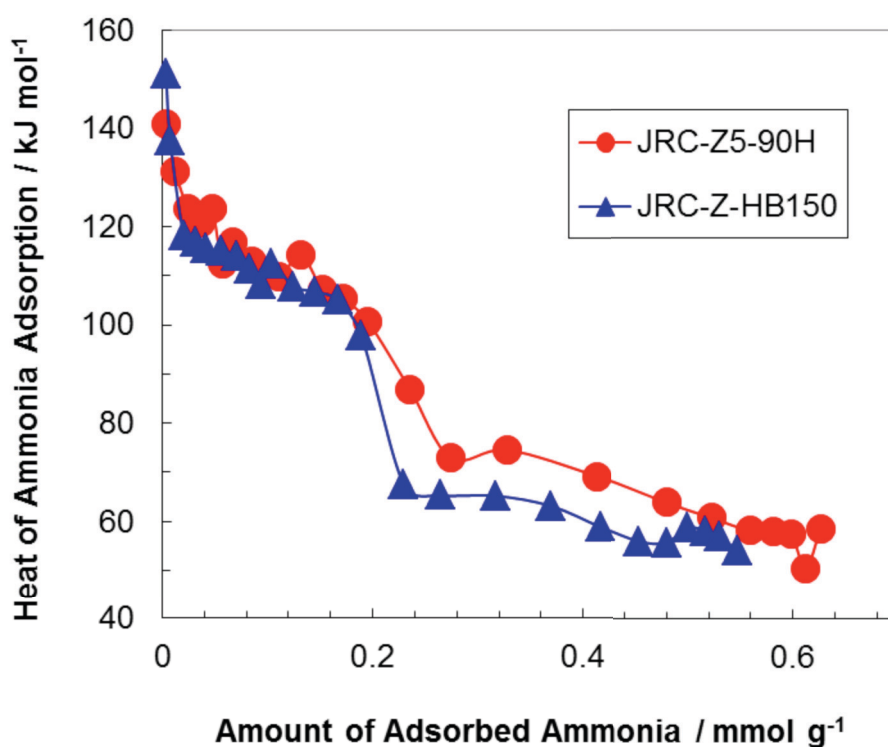


Fig. 2 Differential heats of adsorption of ammonium on JRC-Z5-90H and JRC-Z-HB150 at 403 K

低温での FT-IR 測定による参照触媒のキャラクタリゼーション

(東京工大) 山崎 弘史・野村 淳子

1. 緒言

赤外分光法を利用したプローブ法による酸点のキャラクタリゼーションはブレンステッド酸点とルイス酸点を区別して観測できるため、固体酸触媒の酸性質評価として広く用いられている。塩基性プローブとして広く用いられているピリジンは酸点の種類を区別することができるが、プロトン親和力が強いいため、酸強度の違いが吸収バンドの波数に反映されない。そこでプロトン親和力の弱い CO を用いて、参照触媒 (JRC-Z5-90H, JRC-Z-HY5.5, JRC-Z-HB150, JRC-SAH-1, JRC-SM-2) の酸強度を評価した。

2. 実験

50 mg の各サンプルを直径 20 mm のディスクに加圧成型し、閉鎖系循環ラインに接続された IR セルに設置した。JRC-SM-2 は測定の都合上、20 mg 用いて測定した。前処理は 773 K で 1 時間、排気処理を行った。前処理後、153 K まで降温して CO を少量ずつ吸着させて、CO の吸着状態を FT-IR (FT/IR-4100, Jasco) を用いて観察した。以後、示す IR スペクトルは前処理後のサンプルのスペクトルとの差スペクトルである。

3. 結果と考察

Figure 1 に各サンプルに CO を吸着させた時の差スペクトルを示した。ゼオライトである JRC-Z5-90H, JRC-Z-HY5.5 および JRC-Z-HB150 は、主に CO が水酸基と相互作用したスペクトルが得られた。ただし、JRC-Z5-90H と JRC-Z-HY5.5 は CO 低導入圧においてはルイス酸上に吸着した CO (2230 cm^{-1} , 2216 cm^{-1} , $2197\text{-}2187\text{ cm}^{-1}$) が観測された。CO の吸着による水酸基のシフトから水酸基の酸強度は $\text{JRC-Z-HB150} > \text{JRC-Z5-90H} > \text{JRC-Z-HY5.5}$ となった。非晶質系複合金属酸化物である JRC-SAH-1 と JRC-SM-2 ではルイス酸に吸着した CO が明瞭に観測された。CO 伸縮振動のピークトップから JRC-SAH-1 (2230 cm^{-1} , 2216 cm^{-1} , $2197\text{-}2187\text{ cm}^{-1}$) は JRC-SM-2 ($2200\text{-}2177\text{ cm}^{-1}$) よりも強いルイス酸点を有していることが分かった。

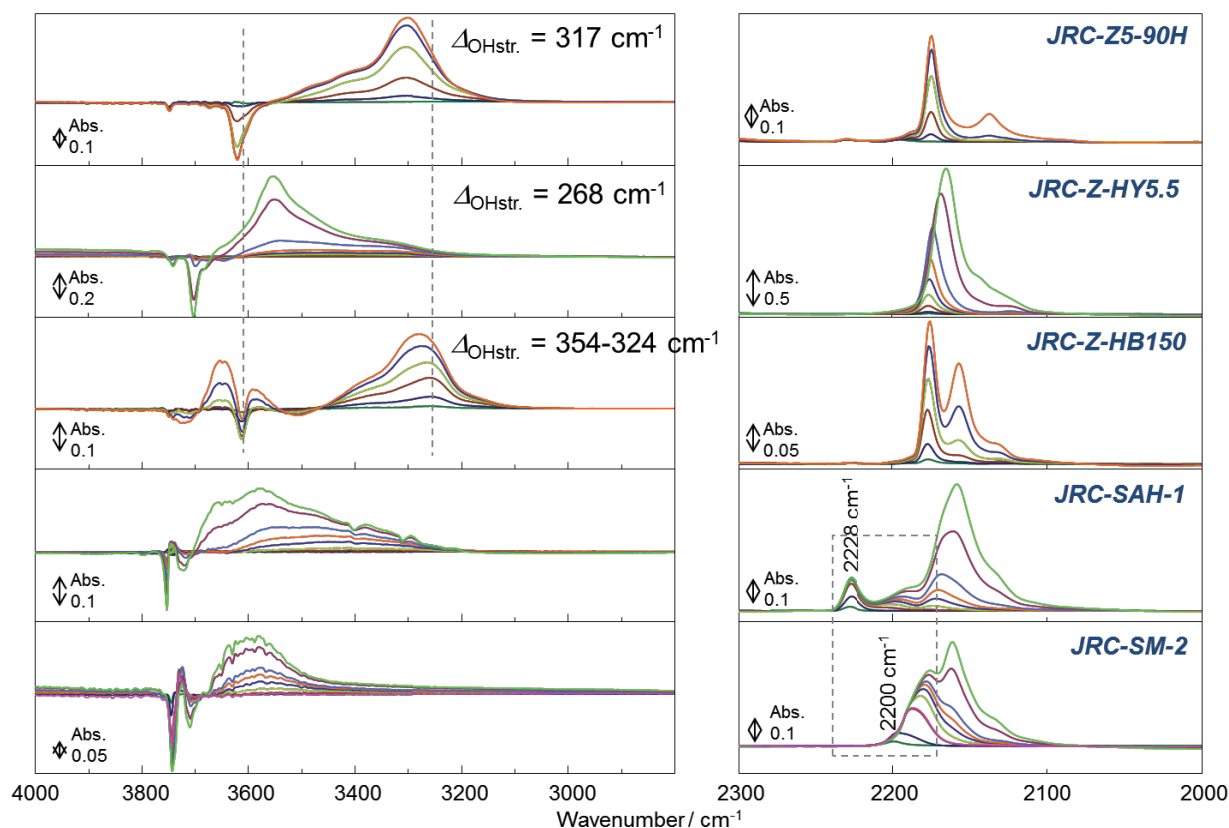


Figure 1. 153 K で徐々に CO を参照触媒に吸着した時の差スペクトル

酸性質による触媒活性の整理

(鳥取大) ○片田直伸

緒言 昨年報告したアンモニアIRMS (赤外・質量分析)-TPD (昇温脱離法¹⁾)によるブレンステッド・ルイス酸それぞれの数と強度(アンモニア脱離エンタルピー²⁾および H_0 ³⁾分布⁴⁾の測定値を一部修正する. さらに一部の触媒活性の整理を試みる.

実験 既報⁵⁾にしたがい, 試料をめのもろ乳鉢で粉碎し, その10 mg程度を直径1 cmの鏡面板ではさんで圧縮して自己支持ディスクをつくり, これを石英ガラス製の横型IRセルにセットした. 773 Kで酸素40 kPa (300 Torr)の中での有機物の赤外スペクトルが見られなくなるまで773 Kに保ち, その温度のまま15 min真空脱気し, 真空を保ったまま373 Kまで降温した後に82 $\mu\text{mol s}^{-1}$ のHeを流通させて系内を3.3 kPaに保ち, 10 K min^{-1} の速度で773 Kまで昇温し, 昇温中にIRスペクトルを10 Kに1回測定した. これを参照スペクトル(固体のみのスペクトル)とする. 続いて373 Kでアンモニア13 kPaを導入し30 min保ち, 30 min脱気後に吸着前と同じ条件でHeを流通させて昇温し, IRスペクトルおよびMSスペクトルを測定した. このIRスペクトルを試料スペクトルとする. 試料スペクトル-参照スペクトルを差スペクトルとする. 測定後に既知量のアンモニアを質量分析計に送り, MSスペクトルの補正を行った. NH_3 (1200 cm^{-1} 付近, ただしゼオライトではこれがSi-Oと重なるため1600 cm^{-1} 付近のバンドを用いた)および NH_4 (1450 cm^{-1} 付近)の脱離ピーク面積からルイス・ブレンステッド酸点それぞれの数, これらの昇温による減少速度の解析から酸強度とその分布を求めた.

プロパン, ペンタン, ヘキサン, オクタンの分解反応をそれぞれ10, 12, 6.0, 1.9 kPaの初期分圧で固定床流通式で行い, 転化率ゼロに外挿した初期反応速度を一次反応速度式を仮定して求め, 転化率の影響を排除した. 一部は初期分圧を変えて反応速度の分圧依存性を調べ, 773 K前後で温度を変化させて活性化エネルギーを求めた.

結果 重量あたり(mol kg^{-1})および表面積あたり(nm^{-2})の酸量, ピーク最高点から求めた平均アンモニア吸着熱を表1に, 酸強度分布を図1に示す. JRC-SAH-1とJRC-SZ-1の測定を再度行い, 結果を訂正した.

表1: 酸量と平均酸強度(有効数字はもっと少ないが, 計算の便のために多めに記す)

| Sample | [Al] mol kg^{-1} | Surface area $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ | Bronsted acid site | | | | Lewis acid site | | |
|---------------|------------------------------|--|--------------------|----------------------|---|------------------|-----------------|---|--|
| | | | Number | | Average ammonia desorption heat kJ mol^{-1} | Number | | Average ammonia desorption heat kJ mol^{-1} | |
| | | mol kg^{-1} | nm^{-2} | mol kg^{-1} | | nm^{-2} | | | |
| JRC-SAH-1 | | 511 | 0.1672 | 0.671 | 112.4 | 0.0204 | 0.082 | 124.5 | |
| JRC-SM-2 | | 642 | 0.0038 | 0.004 | | 0.0581 | 0.054 | 127.3 | |
| JRC-SZ-1 | | 67 | 0.1211 | 0.486 | 136.5 | 0.0084 | 0.034 | 226.6 | |
| JRC-ZS-90H(1) | 0.36 | | 0.1494 | | 141.2 | 0.0000 | | | |
| JRC-Z-HB150 | 0.22 | | 0.0744 | | 135.9 | 0.0004 | | 159.8 | |
| JRC-Z-HY5.5 | 4.44 | | 0.1159 | | 128.2 | 0.0911 | | 121.0 | |

大まかに表現するとSM-2を除いて重量あたりのブレンステッド酸点の数は似たようなもので, SZ-1とHY5.5にはルイス酸点が相対的に多いと言える. SM-2にはブレンステッド酸点はほとんどない.

アルカン分解反応を各種ゼオライトで行った. ヘキサン, オクタンでは反応速度はアルカン分圧にほぼ一次であった. プロパンの反応では生成物中のメタン:エチレンモル比はおおよそ1であった. 以上から, 議論している触媒, 条件ではほぼ一分子機構で反応が進行していると推測される. 反応温度に対しては速度は全ての場合に良好なアレニウス型の相関を示し, 活性化エネルギーと頻度因子を求めることができた. 図2にアルカン異性化の活性化エネルギーとブレンステッド酸点の酸強度(アンモニア脱離エンタルピー)の関係を示す. ここまでは今回議論されている参照触媒はほとんど出てこないが, これらに加え, JRC-SAH-1とJRC-SZ-1を用いたプロパン分解も行った. 一部の例外を除いて活性化エネルギー

ギーはアンモニア脱離エンタルピーに対して負の直線関係を示し、反応速度が原則として酸強度に制御されていることがわかった。図3にクメンの転化率とブレンステッド酸点のアンモニア脱離エンタルピーの関係を示す。この活性もブレンステッド酸点の酸強度を反映しているようである。

詳細は当日議論する。

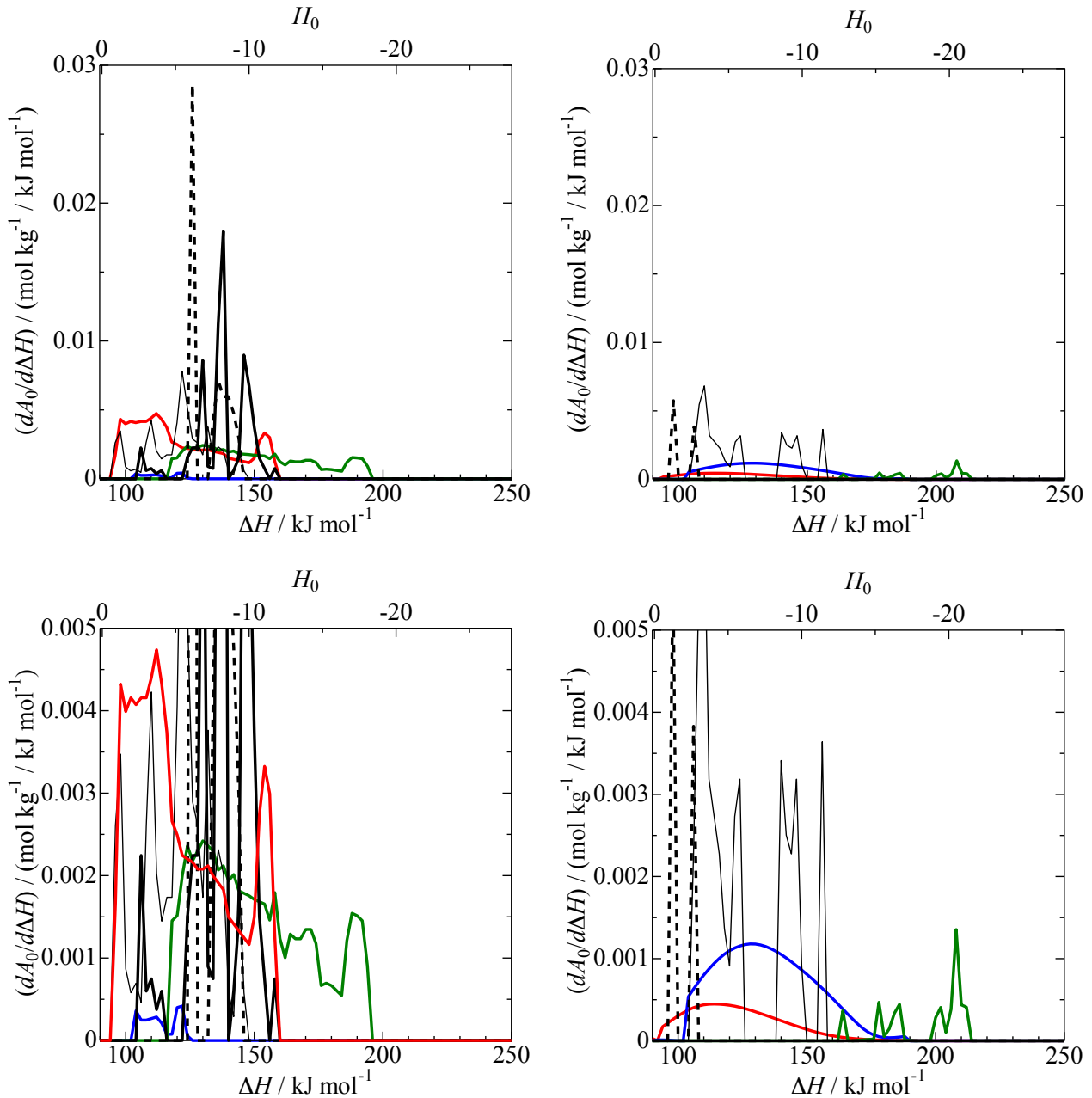


図1: ブレンステッド酸(左)およびルイス酸(右)の強度(アンモニア脱離エンタルピーおよび H_0)分布曲線. 赤: JRC-SAH-1, 青: JRC-SM-2, 緑: JRC-SZ-1, 黒太破線: JRC-HB-150, 黒太実線: JRC-Z5-90H(1), 黒細実線: JRC-Z-HY5.5. 下段はそれぞれ下の方の拡大図.

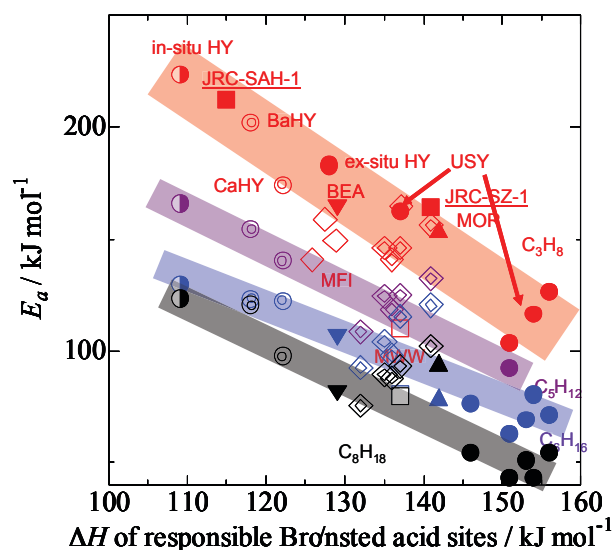


図2: アルカン分解の活性化エネルギーのブレンステッド酸点のアンモニア脱離エンタルピーに対するプロット。

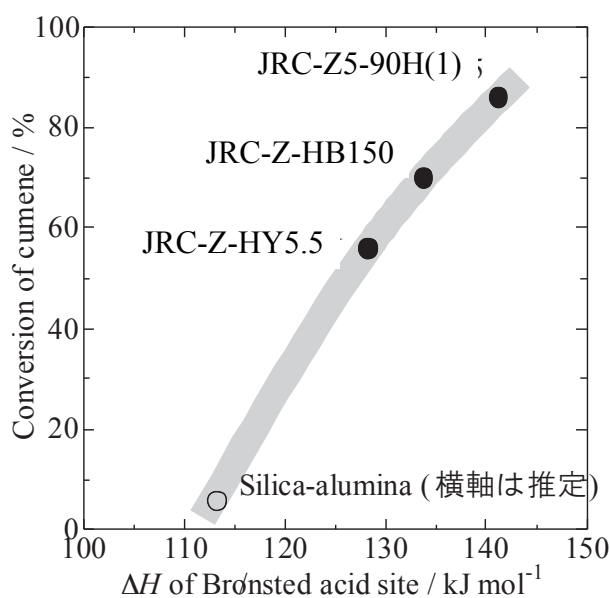


図3: 前回の参照触媒討論会で発表されたクメン分解の転化率と、ブレンステッド酸点のアンモニア脱離エンタルピーの関係。

- 1) M. Niwa, N. Katada and K. Okumura, *Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties*, Springer, (2010) ISBN: 978-3-642-12619-2
- 2) N. Katada, H. Igi, J.-H. Kim and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **101**, 5969 (1997).
- 3) N. Katada, J. Endo, K. Notsu, N. Yasunobu, N. Naito and M. Niwa, *J. Phys. Chem., B*, **104**, 10321 (2000).
- 4) N. Katada, T. Tsubaki and M. Niwa, *Appl. Catal., A: Gen.*, **340**, 76 (2008).
- 5) M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada, T. Kanougi and T. Atoguchi, *J. Phys. Chem., B*, **109**, 18749 (2005).

パルス法による *n*-ブタン骨格異性化反応活性と ベンゼン吸着等温線による親油性の評価

(北海道大) ○宮城裕一・神谷裕一

【緒言】

酸触媒反応による *n*-ブタン骨格異性化反応は、エネルギー的に不安定な一級カルベニウムイオン中間体を経て進行するので強酸が必要である。ゆえに、酸強度が触媒活性に大きく反映されることが予想される。昨年度の参照触媒討論会において、参照触媒 (JRC-Z5-90H, JRC-Z-HB150, JRC-Z-HY-5.5, JRC-SM-2, JRC-SAH-1) と Pt/Al₂O₃ を物理混合したものを触媒として、流通法による *n*-ブタン骨格異性化反応 (573~603 K) を行い、参照触媒の触媒活性、選択性および活性化エネルギーを比較した。しかし、i) Pt/Al₂O₃ と物理混合したため、反応結果は参照触媒本来の性能を反映していない可能性があること、ii) 触媒劣化が著しいため、反応開始 5 分後で評価したデータが触媒劣化の影響を受けている可能性があること、が問題であった。

本年度は参照触媒を単独で用い、かつパルス法による *n*-ブタン骨格異性化反応において、初回パルスの結果から触媒性能を評価した。また、ベンゼン吸着等温線を測定し参照触媒の親油性を評価した。

【実験】

全ての参照触媒は、空气中、773 K で 2 h 焼成し、サンプル瓶に保存した。*n*-ブタン骨格異性化反応および吸着等温線の測定前には、別途、前処理を施した。

(パルス法による *n*-ブタン骨格異性化反応)

パルス法反応装置の検出器には、VZ-10 を充填したステンレス製カラム (3 mm φ, 2 m) を備えた FID-GC を用いた。キャリアーガスは N₂ (30 mL min⁻¹), *n*-ブタンのパルスサイズは 6.4 μmol, 触媒量は 250 mg とし、触媒の前処理として N₂ 気流下、反応温度で 1 h 加熱した。基本の反応温度は、773 K および 798 K であるが、JRC-Z-HY-5.5, JRC-SM-2, JRC-SAH-1 についてはほとんど反応しなかったため、より高温 (823, 873, 898 K) での反応も行った。

(水およびベンゼン吸着等温線測定)

全自動吸着等温線測定装置 BELSORP-aqua を用い、298 K で測定した。測定前に触媒を、573 K で 1 h 以上真空脱気処理を行った。

【結果と考察】

今回の実験において、いずれの参照触媒においても骨格異性化生成物の *iso*-ブタンは全く生成せず、クラッキングおよび脱水素生成物 (メタン, エタン, エチレン, プロパン, プロピレン, ブテン類) のみが生成した。なお、当研究室で調製した 50 wt% H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ では、573 K においても *n*-ブタンは転化し (転化率 33%), *iso*-ブタンが主に生成した (選択率 71%)。

図 1 に 798 K での転化率を示す。JRC-Z5-90H が圧倒的に高い触媒活性を示し、次いで JRC-Z-HB150, 以後、JRC-Z-HY5.5 > JRC-SM-2 > JRC-SAH-1 となった。この活性序列は、昨年度報告した Pt/Al₂O₃ と物理混合した場合 (588 K) の活性序列 (JRC-Z5-90H (0.28) > JRC-Z-HB150 (0.18) > JRC-Z-HY5.5 (0.08) > JRC-SM-2 (0.06) ≒ JRC-SAH-1 (0.06), カッコ内の数値は一次反応速度定数 [mmol g⁻¹ h⁻¹]) と概ね一致した。アレニウスプロット (図 2) から *n*-ブタン転化反応 (全反応の一次反応速度定数) の活性化エネルギーを算出したところ、JRC-Z5-90H (90 kJ mol⁻¹) < JRC-Z-HB150 (101 kJ mol⁻¹) < JRC-Z-HY5.5 (176 kJ mol⁻¹) < JRC-SAH-1 (287 kJ mol⁻¹) の順に大きくなり、活性の序列と一致した。JRC-SAH-1 の活性化エネルギーが著しく大きいのが、これは高温で反応評価を行ったためにラジカル反応の寄与が入

ったためと推測される。なお、JRC-SM-2については、微粉であったため高温での反応評価ができず、活性化エネルギーを求めることが出来なかった。

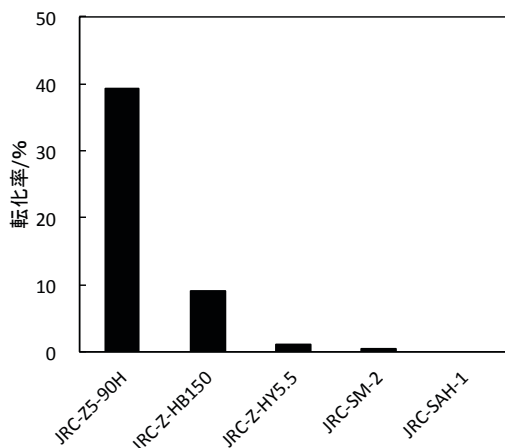


図1 *n*-ブタン転化反応の活性比較 (798 K) .

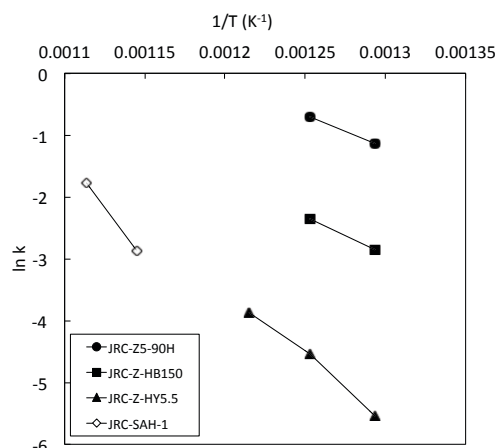


図2 *n*-ブタン転化反応のアレニウスプロット.

図3に798 Kでの選択率をまとめた。なお、JRC-SAH-1のみ898 Kの値を載せた。JRC-Z5-90HとJRC-Z-HB150の選択率は、ほぼ同じであった。JRC-Z-HY5.5では、プロパンとブテン類が生成しなかった。JRC-SM-2は、エタン、プロパン、ブテン類を生成せず、エチレン、プロピレンが多く生成した。反応機構から考えると、エチレンやプロピレンは*n*-ブタンのクラッキング反応の一次生成物であるが、エタン、プロパンは二次生成物である。JRC-Z5-90HやJRC-Z-HB150と比べて、JRC-Z-HY5.5やJRC-SM-2はオレフィン類へのプロトン付加能力が低い、もしくは酸点上に生成したカルベニウムイオン中間体に、別の基質分子から水素を移行させる能力が低いと考えられる。反応温度が100 K違うため厳密には比較できないが、JRC-SAH-1ではブテン類が比較的多く生成した。

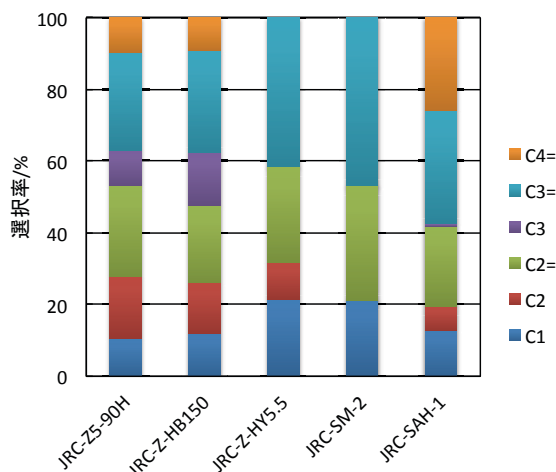


図3 *n*-ブタン転化反応の選択率比較 (798 K, JRC-SAH-1のみ898 K) .

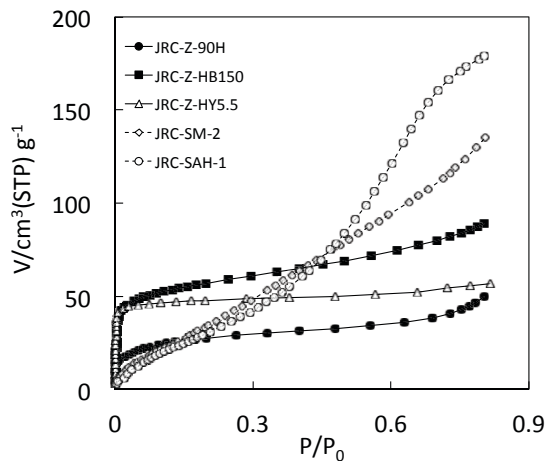


図4 ベンゼン吸着等温線.

図4にベンゼンおよび水の吸着等温線を示した。ゼオライト3種においては、低圧部 ($P/P_0 < 0.05$) に吸着量の急増が見られた。これはマイクロ孔への充填によるものと考えられる。そのためベンゼンの吸着等温線から、直接的にゼオライトの親油性を評価することは出来ない。親油性を評価できる解析法を議論する必要があると思われる。