

論文内容の要旨

論文題目 Study on Direct Phenol Synthesis
on Zeolite-Supported Rhenium Catalysts
(ゼオライト担持レニウム触媒を用いた
フェノール直接合成に関する研究)

氏名 草刈 俊明

【緒言】

担持レニウム触媒はアルケンメタセシス、レニフォーミング等の工業プロセスで現在実用化されている。しかし、レニウム酸化物のひとつである Re_2O_7 が昇華性を有するため、レニウム触媒は還元的雰囲気下での使用に限定されている。これに対し本研究室では、レニウム触媒を酸化反応に適用する研究を行ってきた。これまでに、イソブタンの選択酸化/アンモ酸化、プロペンの選択的酸化/アンモ酸化、メタノール酸化によるメチラール($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$)合成にレニウム触媒が活性を示すことを報告している。これらの反応は全て酸化剤として分子状酸素を用いており、触媒は酸化的雰囲気下に晒されているにもかかわらずレニウムは昇華せず、その触媒活性を発揮している。以上のような高温ならびに酸化雰囲気下でもレニウムを安定に保つことによるレニウムの選択酸化触媒としての可能性、更にレニウム独自の触媒作用機構の解明が本研究の目的である。

また、本研究での目的生成物であるフェノールは樹脂材料等に広く用いられる基礎化学品であり、現在、工業的にはクメンプロセスと呼ばれるベンゼン→クメン→クメンペルオキシド→フェノールという多段階プロセスによって生産されている。しかし、このクメンプロセスは他段階プロセスであるための低エネルギー収率、中間生成物が過酸化物であるがための低収率、また副生成物であるアセトンの処理等の問題を抱えており、フェノール直接合成法の開発が急務とされ多くのグループが研究を進めているが、ベンゼンからの直接フェノール合成反応は高難度酸化反応の代名詞ともいえるべきものであり、研究は難航しているといえよう。

前述したレニウム触媒の酸化反応への適用例として反応を探索したところ、ベンゼンと分子状酸素からの直接フェノール合成にゼオライト担持レニウム触媒が活性を示すことを見出した。本触媒の特徴は、アンモニア共存下時のみフェノール合成反応が進行することである。この反応式には直接あらわれないアンモニアの果たす役割は非常に興味深い。私は博士課程においてこの非常にユニークなレニウムの触媒機能に着目し、ゼオライト担持レニウム触媒を用いたフェノール直接合成について研究した。

【実験方法】

フェノール合成活性は固定床流通式反応装置を用いて評価した。触媒反応は 473-673 K、常圧にて行った。反応ガスは酸素、アンモニアであり、ヘリウムをキャリアとして用いた。ベンゼンは反応ガスを液体ベンゼンにバブリングさせることによって供給した。触媒は加圧成形の後 355-710 μm に整粒したものを 0.50 g 用いた。触媒調製については後述する。分析は無機物用に TCD 搭載ガスクロマトグラフ、有機物用に FID 搭載ガスクロマトグラフを用いた。

【結果と考察】

1. 触媒担体と触媒調製法の効果

表 1 にフェノール生成活性の触媒担体及び触媒調製法依存性を示す。先に担体について述べる。ゼオライトは全て東ソー(株)から提供を受けた。ゼオライト種によってフェノール生成活性は大きく変化した。フェノール収率から見ると、H-MordeniteとH-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.4$)が最も高く、次いでH-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 193$)、H-Beta の順となった。H-USY はほとんど活性を示さなかった。H-ゼオライトと同じ酸点をもつ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた反応も行ったが、活性は見られなかったことから、ゼオライトの持つ細孔が活性レニウム種の形成に作用していることが示唆される。また、選択性の観点から見るとH-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 39.4$)が約 20 %と最も高く、以下 H-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 193$)、H-Mordenite、H-Beta という順番になった。

続いて、調製法の依存性について考察する。ここで調製法について述べる。含浸法は過レニウム酸アンモニウム NH_4ReO_4 を前駆体とし、担体に前駆体水溶液を含浸したあと、水を除去して調製した。一方、CVD 法触媒は、昇華性を持つメチルトリオキソレニウム CH_3ReO_3 を前駆体とし、 CH_3ReO_3 の CVD 法によりレニウムを

表 1 フェノール生成活性の触媒担体及び触媒調製法依存性

担体	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	調製法	Re 担持量 / wt%	TOF / 10^{-5} s^{-1}	PhOH Sel. / %
H-ZSM-5	39.4	含浸法	2.5	0.83	21
H-ZSM-5	39.4	CVD	0.40	7.75	25
H-ZSM-5 ¹⁾	39.4	CVD	0.40	13.2	40
H-ZSM-5	193	含浸法	2.5	0.62	11
H-ZSM-5	193	CVD	0.50	3.10	7
H-Beta	37.1	含浸法	2.5	0.62	6
H-Beta	37.1	CVD	0.53	2.93	5
H-USY	29.0	含浸法	2.5	0.00	-
H-USY	29.0	CVD	0.60	trace	-
H-Mordenite	220	含浸法	2.5	1.24	8
H-Mordenite	220	CVD	0.55	7.52	8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	含浸法	2.5	0.00	-
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	含浸法	0.7	0.00	-

1) 前処理をヘリウム気流中で行ったもの

を担持した。CVD 法触媒におけるレニウムの担持量は、CVD 後の 673 K 熱処理時に生ずるメタンの定量によって行った。これら調製法の違いによって活性は著しく変化した。全ての触媒において CVD 法触媒の活性は含浸法触媒のそれを大きく上回った。これは XRD や KEK PF にて測定した EXAFS、XANES の結果から、含浸法触媒は表面レニウム種がバルクとして凝集した形で存在しているのに対し、EXAFS から Re-Re 結合が観測されなかったことと、XANES から +7 価のレニウム種を示すプリエッジピークが明らかであることから CVD 法触媒ではレニウム種が孤立 $[\text{ReO}_4]$ して存在しているためであることがわかった(図 1a, 1b)。

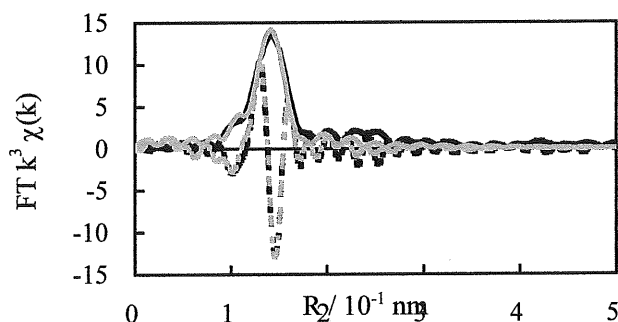


図 1a CVD 法 Re/H-ZSM-5 触媒反応後の Re L_{III}-edge EXAFS スペクトル

Shell	CN	R / 10^{-1} nm
Re=O	2.71	1.74
Re-O	1.70	2.11

また、CVD 法触媒の前処理として 673 K N₂ 封入密封容器中 で 1 h 処理した場合に比べ、ヘリウム気流中で処理を行ったところ活性は更に上昇し、特にフェノール選択率が 40 %と格段に向上した。673 K N₂ 封入密封容器中 で 1 h 処理後の密封容器中の気体を分析したところ、CH₃ReO₃ 固定化時に生じるメタンの約 20 %ほどが CO₂ に転化していた。このことから、表面に孤立して存在していたレニウム種がメタンによって還元され、凝集してしまったために活性の劣化が引き起こされたと推測した。

2. アンモニア及び酸素の効果

図 2 にフェノール生成活性及び選択性のアンモニア分圧依存性を示す。PhOH 収率はアンモニア分圧増加とともに増大し、アンモニア分圧 0.052 MPa で極大を示した(TOF = $30.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)。また副生成物は全て CO₂ で CO は検出されなかった。アンモニア分圧 0.073 MPa では収率は減少してしまった。詳細は検討中である。一方、選択率はアンモニア分圧 0.031 MPa で極大値 45 %を示した。加えて、フェノール生成活性及び選択性の酸素分圧依存性を調べた(Fig. 3)。活性は酸素分圧 0.01 MPa までは急激に増加したが、それ以上の酸素分圧領域では緩やかな増加に留まった。アンモニア分圧依存性の場合のような極大値は得られなかった。反対に選択率は酸素分圧の増加に伴い減少し、酸素分圧 0.03 MPa で極大をしめた(47 %)。以上の、還元剤として反応に関与すると考えられるアンモニア分圧に対して活性は極大値を持つことから、触媒表面上のレニウム種の還元が進みすぎることによって触媒反応は阻害されることが示唆された。また、酸素に関しては極大値が存在しないことから触媒は酸化雰囲気に対しある程度の耐性を持つことがわかった。還元雰囲気と酸化雰囲気のバランスを適度に調節してやることにより、さらなる高活性、高選択性がねらえるものと思われる。

アンモニア分圧による反応挙動の変化を表面レニウム種の変化から考察するために、アンモニア分圧 0.052 MPa での反応後の触媒について EXAFS、XANES を測定した(図 4a, 4b)。XANES に関してはほとんど変化がないように見られたが、

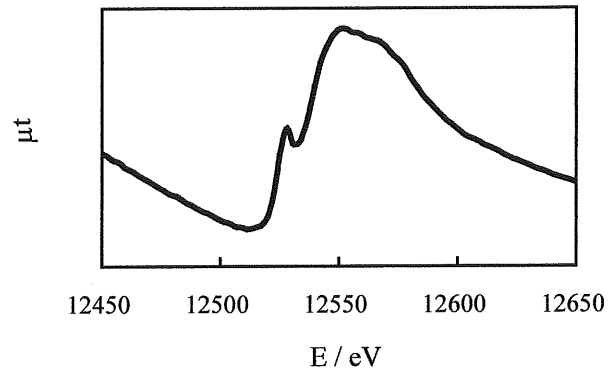


図 1b CVD 法 Re/H-ZSM-5 触媒反応後の Re L₁-edge XANES スペクトル

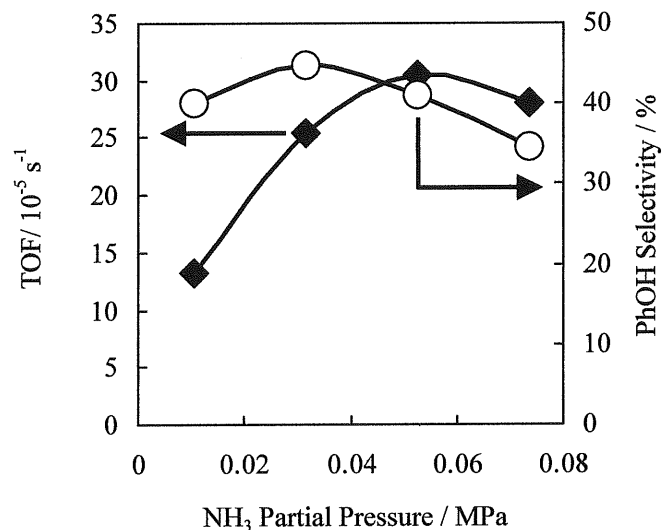


図 2 CVD 法 Re/H-ZSM-5 上のフェノール生成活性のアンモニア分圧依存性 (O₂ partial Pressure: 0.01 MPa, He Balance)

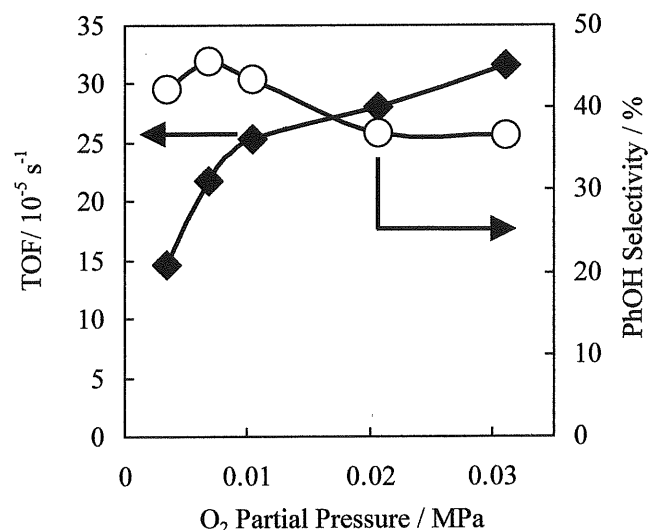


図 3 CVD 法 Re/H-ZSM-5 上のフェノール生成活性の酸素分圧依存性 (NH₃ partial Pressure: 0.03 MPa, He Balance)

EXAFS でのカーブフィッティングの結果、Re=O 二重結合の配位数が減少していた(2.71→2.20)ことから、アンモニア分圧増加によって表面レニウム種は還元されたことが推測できる。これはアンモニア分圧増加による効果として妥当なものである。この表面レニウム種の過還元によって構造が変化してしまったことによってフェノール合成活性及び選択率の減少が引き起こされたと考えられる。

以上、アンモニアの役割として表面レニウム種の還元による触媒活性点の形成に着目してきたが、他に考えられる役割として、アンモニアの持つ塩基性によるゼオライト酸点との相互作用がある。これを検証すべく、アンモニアの代わりにピリジンもしくはイソプロピルアミンといった塩基性を持つ他のアミンを反応系に導入する実験を行った。その結果、フェノールは全く生成しなかった。従って、アンモニアはゼオライト上の酸点の阻害ではなく、表面レニウム種を還元、活性化することによってフェノール合成活性を発現させていることが示唆される。また、イソプロピルアミンのアミノ基では表面レニウム種を活性化できない理由に関しては検討中である。また、これらアンモニア以外の別のアミンを用いた反応後、アンモニアを加えて通常の反応を行ったところ、fresh な触媒とほとんど変わらないフェノール生成活性を示したことから、アンモニアという還元剤がない場合でも、触媒表面のレニウム種は酸化によって昇華することなく安定に構造を保持していることがわかった。

【結論】

ゼオライト担持レニウム触媒が、アンモニア共存時のみにベンゼンと酸素からのフェノール直接合成に活性を持ち、最大選択性で 45 %にも達することを見出した。活性は触媒調製法に大きく依存し、触媒表面でのレニウム種の状態がその理由であることを明らかにした。また、共存アンモニアは選択酸化触媒反応条件下で表面レニウム種を還元することでフェノール生成活性を発現・維持させる役割を持つ反面、過度のアンモニアは表面レニウム種を還元しすぎてしまうことから構造を変化させ、活性及び選択性を減少させてしまうことがわかった。

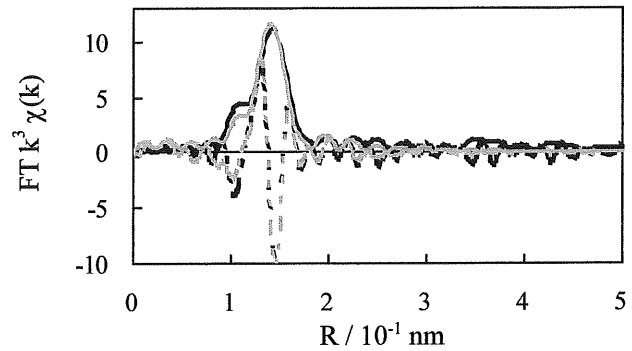


図 4a CVD 法 Re/H-ZSM-5 触媒反応後の Re L_{III} -edge EXAFS スペクトル(アンモニア分圧 0.052 MPa)

Shell	CN	R / 10^{-1} nm
Re=O	2.20	1.73
Re-O	1.56	2.10

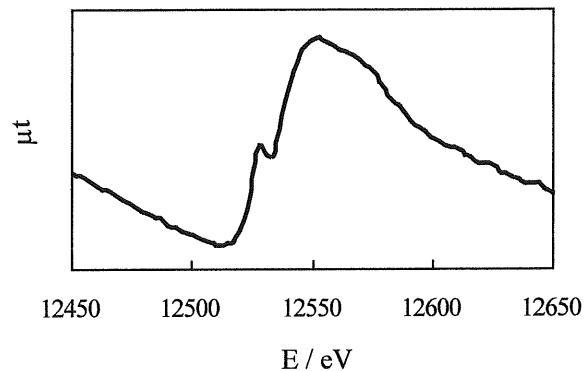


図 4b CVD 法 Re/H-ZSM-5 触媒反応後の Re L_{I} -edge XANES スペクトル(アンモニア分圧 0.052 MPa)