

平成 21 年 5 月 8 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18760584

研究課題名（和文） 高活性ヘテロポリ酸フラグメント触媒の新展開

研究課題名（英文） Developments in the Active Catalyst Derived from Heteropoly Acids

研究代表者

奥村 和 (OKUMURA KAZU)

鳥取大学・工学研究科・助教

研究者番号：30294341

研究成果の概要：一次構造中にニオブが存在する Keggin 型および Dawson 型ヘテロポリ酸の熱分解過程において、極性溶媒に対して不溶性の固体酸触媒が形成されることを見出した。本触媒は Friedel-Crafts 反応アルキル化およびカルボン酸をアシル化剤としたアシル化反応に対して高活性・再利用性を示すことが分かった。構造に関するキャラクタリゼーションの結果、熱分解過程において一次構造が崩壊したヘテロポリ酸が形成しているものと考えられた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,800,000	0	2,800,000
2007年度	500,000	0	500,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,800,000	150,000	3,950,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学，触媒・資源化学プロセス

キーワード：，ケギン型ヘテロポリ酸，ドーソン型ヘテロポリ酸，ニオブ，フリーデル・クラフツ反応，昇温脱離法，EXAFS

1. 研究開始当初の背景

ヘテロポリ酸 (HPA) は強いプロトン酸性質や酸化活性を示すことから、酸触媒反応や酸化反応などの様々な反応への応用がなされており、触媒として非常に重要な物質である。HPA は有機合成を目的とした液相反応への利用もなされているが、極性溶媒に容易に溶解するため、反応後の分離・回収が困難である点が問題となっている。これまでの検討により、リン酸-シュウ酸ニオブ-タングステン酸アンモニウムの水溶液を混合し、蒸発乾固・焼成するという簡便な方法で調製した触

媒において、HPA を前駆体としてユニークな活性種が生成することを見出した。本触媒は調製時の焼成温度が非常に重要であり、500℃で焼成・前処理を行った場合に Friedel-Crafts アルキル化反応活性が著しく増大することが分かっている。また本触媒はろ過後、再利用を行っても活性は低下せず、優れた再利用性を示す。この触媒は従来の触媒に比べ 4-8 倍高活性であり、極めて高活性である。一方、Dawson 型 HPA は Keggin 型 HPA に比べ、熱安定性が高く重量あたりの酸量が多いという特徴を持つことから優れた

触媒活性を示すことが期待されるものの、Keggin 型に比べ研究例は比較的少ない。Keggin 型 HPA である $H_3PW_{12}O_{40}$ (K-W) では、W 原子の一部を Nb 原子に置換することで、その熱分解過程で特徴的な触媒作用が発現することが分かっている。本研究では、Nb を含む Dawson 型 HPA である $H_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ (D-WNb) を合成し、D-WNb を SiO_2 に担持することによる効果やその熱安定性を、Nb を含まない Dawson 型 HPA ($H_6P_2W_{18}O_{62}$, D-W) および K-W と比較することにより明らかにした。

2. 研究の目的

一般的にはヘテロポリ酸を熱分解すると、その酸性質・触媒活性が低下すると考えられている。しかし、その分解過程において特異的に高活性な触媒が形成されることが、 H_3PO_3 - WO_3 - Nb_2O_5 からなる三元系の酸化物触媒の研究により明らかとなってきた。本研究では、まず H_3PO_3 - WO_3 - Nb_2O_5 触媒 (Cat-A) の前駆体であるヘテロポリ酸・ $H_4PNbW_{11}O_{40}$ を合成し、 WO_3 - Nb_2O_5 と混合し、その組成を最適化することによって、Friedel-Crafts 反応に対する活性の向上を試みた。Cat-A は 155 kJmol^{-1} という強い酸点を有している。そこでこの酸点を触媒として、カルボン酸をアシル化剤とした Friedel-Crafts アシル化反応をおこなった。Friedel-Crafts アシル化反応は通常、酸無水物や酸塩化物をアシル化剤として使用されるが、余剰のカルボン酸の生成や塩化水素などの腐食性物質の発生が伴う。カルボン酸をアシル化剤として使用することにより、これらの問題の解決が図れる。

一方、Cat-A は前駆体である $H_4PNbW_{11}O_{40}$ に一原子含まれている Nb の存在が重要なキーであり、これが Keggin 構造から脱離することが引き金となって、フラグメントの生成・活性点の露出が起これると考えている。そこで、Keggin 型に加え、Nb を含む Dawson 型ヘテロポリ酸である $H_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ を前駆体とした触媒を調製し (Cat-B)、その熱分解過程における活性種の形成過程を追跡し、Keggin 型ヘテロポリ酸と比較することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) $H_4PNbW_{11}O_{40}$ の合成

(溶液 A) 100ml ビーカーにイオン交換水 50ml を加え、ホットプレート上で 100 g の $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ を溶解させた。

(溶液 B) 100ml ビーカーにイオン交換水 50ml を加え、ホットプレート上で $NaHPO_4 \cdot 12H_2O$ 50 g を加えて、溶解させた。

(溶液 C) 1000ml の三角フラスコにイオン交換水 800ml を加え、75°C に加熱した。その後、50.58 g のシュウ酸 (Nb_2O_5 のモル比で 10 倍) 加えよく攪拌して溶かした。次に、 $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$

(CBMM 社, HY-340) 13.64 g を加えて 6 h 以上攪拌した。次に、ろ液を再び、1000 ml の三角フラスコに入れ、75°C で攪拌した。また、ろ紙上に残った不溶性の物質を 100°C に設定した乾燥機で乾燥させ、重量を量り、同じ量の新たな $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ を先ほどのろ液に追加したさらに、3 h 以上攪拌したのち、再び、ろ過を行い、得られたろ液をさらに、3 h 程度攪拌し完全に溶解した Nb_2O_5 の溶液を得た。

ドラフト内で (溶液 A) (溶液 B) (溶液 C) を 1000ml ビーカーに入れ、75°C に加熱したウォーターバス中で 5 時間攪拌した。その後、35% 塩酸を 86.4 g と水 48.8 g から 24 % 塩酸を調製し、先ほどの、混合溶液に同じ温度で攪拌しながら滴下した。その後、同じ温度で攪拌しながら溶液を約 300 ml になるまで濃縮した。できた、溶液を室温まで冷却し、溶液を 1000 ml の分液漏斗に移し、必ずドラフト内で、同量のジエチルエーテルに加えた。さらに、35% HCl を数滴加えて、ゆっくり混ぜるように振り混ぜた。数回振り混ぜると、三相に分離した。漏斗の底の油状生成物を分離し、75°C の水浴上でエーテルを除いて $H_4PNbW_{11}O_{40}$ を得た。

(2) Cat-B の調製

(溶液 A) ドラフト内で 100ml ビーカーに、イオン交換水 50ml を加え、ホットプレート上に 10min 以上置き、溶液を加熱したのち、5.44g の $H_4PNbW_{11}O_{40}$ を加えて、溶解させた。

(溶液 B) ドラフト内で 1000ml ビーカーに、イオン交換水 800ml を加え、これを 75°C 以上に加熱した。その後、 $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ 5.067 g を加え、完全に溶解させた。その後、完全に溶解させた溶液をホットプレート上に移し、液の量が 200ml 程度になるまで放置した。

(溶液 C) ドラフト内で 1000ml の三角フラスコにイオン交換水 800ml を入れ、75°C に加熱した。その後、14.337 g のシュウ酸 (Nb_2O_5 のモル比で 10 倍) 加えよく攪拌して溶かした。次に、 $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (CBMM 社, HY-340) 3.866g を加え、6 h 以上攪拌した。6 h 以上攪拌しても、溶液はやや白く濁った状態であるが、これは $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ に含まれる非常に溶解しにくい成分が存在しているためである。これらの成分を吸引ろ過によって除いた。次に、ろ液を再び、1000 ml の三角フラスコに入れ、75°C で攪拌した。また、ろ紙上に残った不溶性の物質を 100°C に設定した乾燥機で乾燥させ、重量を量り、同じ量の新たな $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ を先ほどのろ液に追加した。さらに、3 h 以上攪拌したのち、再び、ろ過を行い、得られたろ液をさらに、3 h 程度攪拌し完全に溶解した Nb_2O_5 の溶液を得た。その後、得られた溶液をホットプレート上に移し、液量が 200ml 程度になるまで放置した。

500ml ビーカーに(溶液 C), (溶液 A), (溶液 B)の順に溶液を入れ 180°Cに加熱したホットプレート上でよく攪拌しながら蒸発乾燥した。その後、得られた固体を乳鉢で粉碎し、その後、マッフル炉を用いて、400-600°Cで3 h 焼成した。

(3) Friedel-Crafts 反応

最初に三口フラスコ内に N_2 を 50ml/min で流通させた。次に、還流管を乾燥機から取り出し、上に、コックを取り付け、クランプで固定した。その後、乾燥機内においてある三口フラスコ、温度計のソケット、栓を組み立て、さらに、回転子を入れた。その三口フラスコを既にセットした還流管に取り付けた。この作業はなるべく空気中の水分がつかないようにするため、ガラス器具がまだ熱いうちに手早く行った。その後、三口フラスコを取り外し、秤量した触媒、反応溶液を加え、再び、還流管に取り付けた。その後、所定の温度に加熱したオイルバスに三口フラスコをつけ温度が上昇するのを待った。その後、温度が所定の温度になった時点を実験開始時とし、所定の反応時間反応を行った。所定の時間反応ののち、三口フラスコをオイルバスから引き上げ反応を終了した。その後、三口フラスコを取り外し、内部標準物質を加える過を行い触媒と反応溶液を分離したのち、ガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-2010) で生成物を分析した。

4. 研究成果

(1) Keggin 型 HPA に関する検討

① Cat-A で形成される HPA の同定

Cat-A の自発的に生成した HPA を同定するために、 ^{31}P NMR を測定した (Fig. 1)。-15.2 ppm, -13.8 ppm, -12.3 ppm に現れるピークはそれぞれ $H_3PW_{12}O_{40}$ (28%), $H_4PNbW_{11}O_{40}$ (54%), $H_5PNb_2W_{10}O_{40}$ (18%) に帰属され、 $H_4PNbW_{11}O_{40}$ が Cat-A の活性種の主な前駆体であることがわかった。

② Cat-B のキャラクタリゼーション

$H_4PNbW_{11}O_{40}$ と $WO_3-Nb_2O_5$ を混合し、さまざまな温度で焼成した試料 (Cat-B) を用いて安息香酸とアニソールのアシル化反応を行った結果を Fig. 2 に示した。焼成温度の上昇にともなって活性は向上し、500°Cで最大活性を示した。550°C以上で焼成した試料は、ほとんど活性を示さなかった。使用後の触媒をろ過によって分離し、再び反応を行ったところ、300-400°Cで焼成した試料の活性は大きく低下したが 500°Cで焼成した試料の活性はほとんど変わらなかった。よって、高活性・再利用および再利用性を発現するためには、触媒の焼成温度を最適化することが重要であると言える。この原因を調べるために、

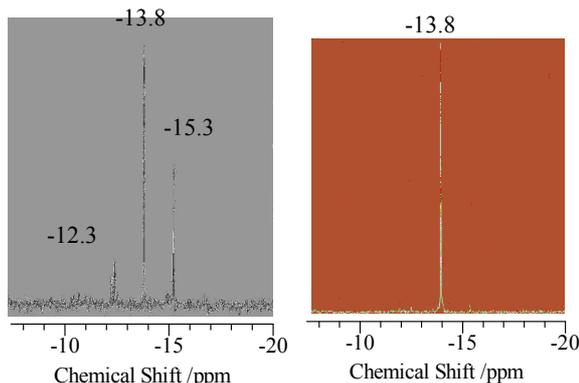


Fig. 1. HPAの ^{31}P NMRスペクトル.

(a) Cat-A (b) $H_4PNbW_{11}O_{40}$.

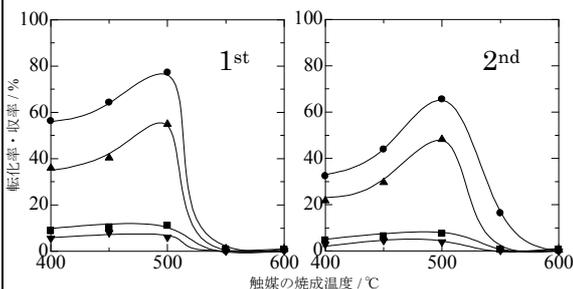


Fig. 2. さまざまな温度で焼成した Cat-B 触媒によるアニソールと安息香酸のアシル化反応.

- : benzoic acid conversion
- ▲ : methoxybenzophenone yield
- : methylbenzoate yield,
- ▼ : phenylbenzoate yield

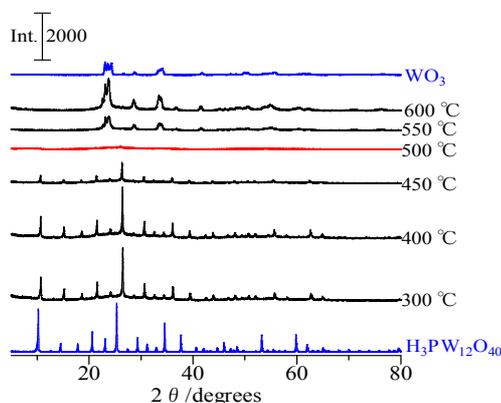


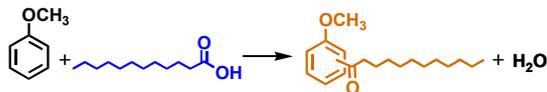
Fig. 3. 焼成温度の異なる Cat-B の XRD 回折パターン.

XRD, IR, EXAFS を用いて Cat-B の構造を解析した。XRD 測定を行ったところ、300-450°Cで焼成した試料では、HPA に類似した回折を示した (Fig. 3)。一方、500°Cで焼成した試料では回折はほとんど現れず、アモルファス状であった。550°C以上の高温で焼成すると WO_3 に帰属されるパターンが現れた。この結果から、高活性を示した 500°Cで焼成した試料では、熱分解する過程において、ヘテロポリ

酸である $H_4PNbW_{11}O_{40}$ が $WO_3-Nb_2O_5$ 上で部分的に分解し (フラグメント化), 活性を発現することが分かった.

③ Cat-B によるカルボン酸をアシル化剤とした Friedel-Crafts アシル化反応

さまざまな触媒を用いて Scheme 1 に示したアニソールとドデカン酸の反応を行い, 活性を比較したところ, Cat-B のメトキシドデカフェノン収率は, ベータ型ゼオライトの約 2.1 倍, WO_3 / ZrO_2 の約 1.3 倍高活性であった. 次に Cat-B とベータ型ゼオライトを用いて, アニソールとドデカン酸の固定床流通反応を行った結果を Fig. 4 に示した. Cat-B, ベータ型ゼオライトともに, 継続して 1 週間反応を行ってもほぼ 100 % の転化率を示した. しかし Cat-B は, 主生成物であるメトキシドデカフェノン収率約 60-70 % を示したのに対して, ベータ型ゼオライトでは, 約 30 % しか示さなかった. このことから Cat-B は, ベータ型ゼオライトに比べ主生成物である *p*-メトキシドデカフェノン選択性が高いことがわかった. 以上の結果から, Cat-B は, Friedel-Crafts アシル化反応に高活性かつ再利用可能であり, さらに耐久性を示す優れた触媒と考えられる.



(Scheme 1)

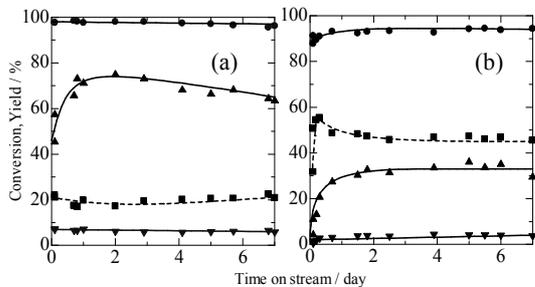


Fig. 4 アニソールとドデカン酸を用いた固定床流通反応. (a) $H_4PNbW_{11}O_{40}-WO_3-Nb_2O_5$ (b) ベータ型ゼオライト. ●: ドデカン酸転化率, ▲: メトキシドデカフェノン収率, ■: ドデカン酸メチル収率, ▼: ドデカン酸フェニル収率

(2) Dawson 型 HPA に関する検討

① Dawson 型 HPA ヘテロポリ酸の同定

合成した $H_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ の構造を同定するために, ^{31}P NMR 測定を行った (Fig. 5). Fig. 5(a) には, Na 型 HPA である $Na_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ の ^{31}P NMR スペクトルを示した. -7.8 ppm, -14.2 ppm に二本の ^{31}P NMR ピークが現れており, この値は文献の結果と一致した. Fig. 5(b) に, エテ

ラート法により酸型に変換した $H_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ の ^{31}P NMR スペクトルを示した. この試料では, -8.7 ppm, -13.8 ppm に二本のピークが現れた. この合成した HPA を ICP で分析した結果 $P:W:Nb = 2.1 : 15.0 : 2.9$ であり P, W, Nb の組成比は, $H_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$ の元素比にほぼ対応していた.

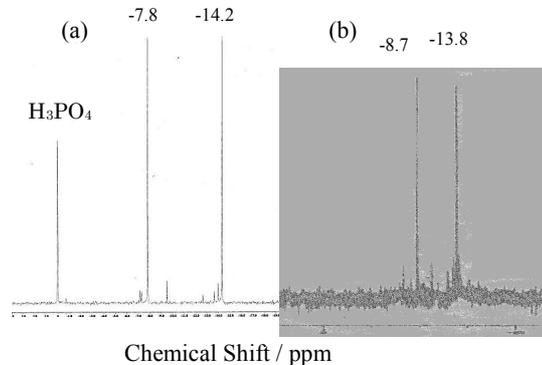


Fig. 5. HPA の ^{31}P NMR スペクトル.
(a) $Na_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$, (b) $H_9P_2W_{15}Nb_3O_{62}$

② 触媒活性の検討

Fig. 6 に $D-WNb/SiO_2$, $D-W/SiO_2$ と SiO_2 に担持していない $D-WNb$ を触媒としてアニソールのベンジル化反応を行い, 焼成温度に対するベンジルアルコールの転化率を示した. $D-WNb/SiO_2$ と $D-WNb$ を比較すると, SiO_2 に担持しない場合, 反応溶液中に $D-WNb$ が溶出し, 均一系で反応が進行していたが, SiO_2 に担持することで $PWNb$ が溶出せず, 高温で焼成しても高活性を維持していることがわかった. $D-WNb/SiO_2$ と $D-W/SiO_2$ を比較すると, Nb を含むことで, 酸量が増大し, より高温まで高活性を維持していた. 様々な HPA を SiO_2 に担持した触媒で行ったアニソールのベンジル化反応結果をおこなったところ, $D-WNb/SiO_2$ は検討したすべての試料のなかで最も高い活

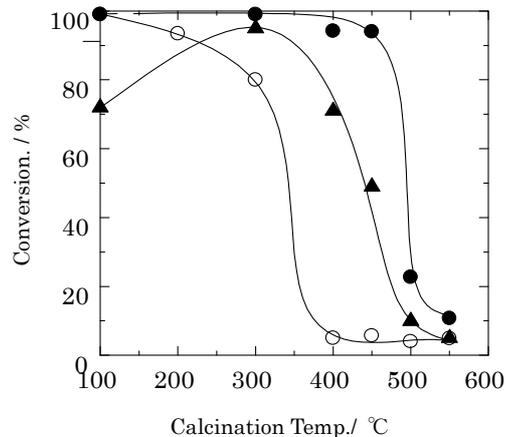


Fig. 6. 様々な温度で焼成した触媒でのアニソールのベンジル化反応.
●: $D-WNb/SiO_2$ ▲: $D-W/SiO_2$ ○: $D-WNb$

性を示し、触媒をろ過後、再利用して反応を行っても活性に変化がなかった。D-WNb/SiO₂は、D-W/SiO₂、K-W/SiO₂と比較しても高活性かつ再利用性があることが示された。ICP 測定により、反応後の溶液中に溶出する HPA の W 成分を分析したところ、Dawson 型 HPA である D-WNb/SiO₂、D-W/SiO₂はほとんど W が溶出しておらず、反応が不均一系で進行していることがわかった。

③ 構造に関する検討

Fig. 7 に各温度で焼成したサンプルの XRD パターンを示した。D-WNb/SiO₂は 500°C で焼成すると、WO₃ に帰属するピークが現れたが、D-W/SiO₂では 470°C で焼成後にすでに WO₃ に帰属するピークが現れており、D-WNb/SiO₂は D-W/SiO₂よりも熱安定性が高いことがわかった。Nb-K edge EXAFS の結果より、D-WNb を SiO₂ に担持した際に、D-WNb の一部が Nb₂O₅に変化していたことから Dawson 型構造の一部が分解していることがわかった。Fig. 8 に ³¹P MAS NMR を示した。D-WNb では -8.9、-13.7 ppm に 2 本のピークが見られるが、D-WNb/SiO₂では -11.0 ppm に新たな ³¹P NMR ピークが観測されており、D-WNb を SiO₂ に担持した際に Dawson 型構造から Nb 原子が外れ、欠損型の HPA が生成していることが示唆された。

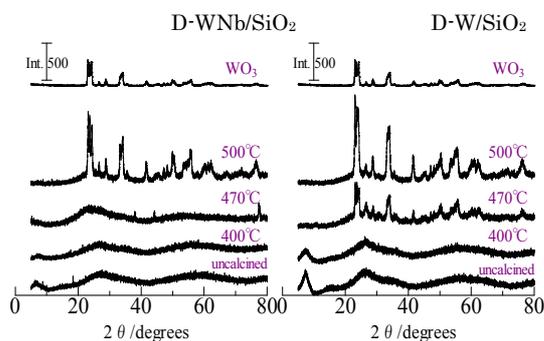


Fig.7. 各温度で焼成した試料の XRD パターン.

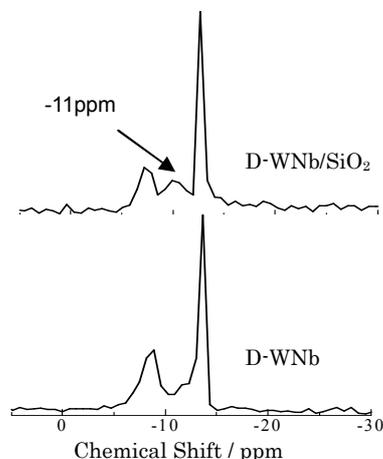


Fig.8. PWNb, PWNb/SiO₂, ³¹P MAS NMR.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① Kazu Okumura, *Active Catalyst Derived from Nb-Containing Heteropoly Acids: Their Acid Properties and Catalysis in Friedel-Crafts Reactions*, Journal of the Japan Petroleum Institute 印刷中 (2009) 査読有

② Naonobu Katada, Tsubasa Hatanaka, Mitsuo Ota, Kazuhiro Yamada, Kazu Okumura, Miki Niwa, *Biodiesel Production Using Heteropoly Acid-Derived Solid Acid Catalyst H₄PNbW₁₁O₄₀/WO₃-Nb₂O₅*, Applied Catalysis A: General 印刷中 (2009) 査読有

③ Kazu Okumura, Sho Ito, Michiyo Yonekawa, Akiko Nakashima, Miki Niwa, *Enhancement of the Catalytic Activity of a Dawson-type Heteropoly Acid Induced by the Loading on a Silica Support*, Topics in Catalysis **52** (2009) 649-656 査読有

④ Kazu Okumura, Katsuhiko Yamashita, Kazuhiro Yamada, and Miki Niwa, *Studies on the Identification of the Heteropoly Acid Generated in the H₃PO₄-WO₃-Nb₂O₅ Catalyst and Its Thermal Transformation Process*, Journal of Catalysis **245** (2007) 75-83 査読有

⑤ 山下克彦・山田和宏・奥村 和・丹羽 幹, *H₄PNbW₁₁O₄₀ を前駆体とした新規酸触媒の調製とフリーデル・クラフツ反応への利用*, 触媒 **48** (2006) 409-411 査読無

⑥ 奥村 和, *in situ XAFS による触媒活性種の構造解析*, 触媒 **49** (2007) 397-398 査読無

[学会発表] (計 1 1 件)

① 伊藤 将・米川通世・奥村 和・丹羽 幹, シリカ担持 Dawson 型ヘテロポリ酸触媒による Friedel-Crafts 反応

第 102 回触媒討論会

2008 年 9 月 26 日, 名古屋大学

② 片田直伸・畑中 翼・奥村 和・丹羽 幹, ヘテロポリ酸分解触媒 H₄PNbW₁₁O₄₀/WO₃-Nb₂O₅ によるトリオレインとエタノールのエステル交換

第 102 回触媒討論会

2008 年 9 月 25 日, 名古屋大学

③ Naonobu Katada, Tsubasa Hatanaka, Kazuhiro Yamada, Kazu Okumura, Miki Niwa, *Biodiesel Production Using Heteropoly Acid-Derived Catalyst H₄PNbW₁₁O₄₀/WO₃-Nb₂O₅* The International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective catalysis

(a Pre-Symposium of 14th International Congress on Catalysis (ICC 14))

2008年7月11日, 京都大学

④ Kazu Okumura, Enhancement of the Catalytic Activity of a Dawson-type Heteropoly Acid Induced by the Loading on a Silica Support

The International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective catalysis (a Pre-Symposium of 14th International Congress on Catalysis (ICC 14))

2008年7月10日, 京都大学

⑤ 山田和宏・山下克彦・奥村 和・丹羽 幹, ヘテロポリ酸分解触媒によるカルボン酸を用いたアシル化反応

第37回石油・石油化学討論会札幌大会

2007年10月6日, 札幌コンベンションセンター

⑥ 伊藤 将・奥村 和・丹羽 幹, 熱処理による Dawson 型ヘテロポリ酸の水への不溶化

第100回触媒討論会

2007年9月26日, 札幌コンベンションセンター

⑦ 山田和宏・山下克彦・奥村 和・丹羽 幹, ヘテロポリ酸フラグメント触媒 ($H_4PNbW_{11}O_{40}-WO_3-Nb_2O_5$) の酸性質の解析

第99回触媒討論会

2007年3月28日, 神戸大学

⑧ Katsuhiko Yamashita, Kazuhiro Yamada, Kazu Okumura, Miki Niwa, A Partially Decomposed Heteropoly Acid Active in the Friedel-Crafts Reactions

APCAT (アジア太平洋触媒会議)

2006年12月8日, シンガポール

⑨ 山田和宏・山下 克彦・奥村 和・丹羽 幹, ヘテロポリ酸フラグメント触媒 ($H_4PNbW_{11}O_{40}-WO_3-Nb_2O_5$) の酸性質の解析

第98回触媒討論会

2006年9月28日, 富山大学

⑩ 山下克彦・山田和宏・奥村 和・丹羽 幹, $H_4PNbW_{11}O_{40}$ を前駆体とした新規酸触媒の調製とフリーデル・クラフツ反応への利用

第98回触媒討論会

2006年9月26日, 富山大学

⑪ Kazu Okumura, Katsuhiko Yamashita, Kazuhiro Yamada, Miki Niwa

A Heteropoly Acid-Derived Catalyst Active in the Various Friedel-Crafts Alkylations, 232nd ACS National Meeting

2006年9月10日, サンフランシスコ

[その他]

ホームページ:

<http://www.chem.tottori-u.ac.jp/~niwa/okmr/okmr.htm>

6. 研究組織

奥村 和 (OKUMURA KAZU)

鳥取大学・工学研究科・助教

研究者番号: 30294341