

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560720

研究課題名（和文） 低環境負荷型酸化試剤を用いた高選択的接触酸化反応プロセスシステムの構築

研究課題名（英文） Design of Highly Selective Catalytic Oxidation Process System by Using Environmental Friendly Oxidant

研究代表者

西山 覚 (NISHIYAMA SATORU)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00156126

研究成果の概要（和文）：

最も酸強度の弱い・型ゼオライトが目的生成物の環状エステルの収率、選択率が高く、比較的弱い酸点が反応に有効であることがわかった。・・・構造とMFI構造を持つ、Alを含まない結晶性シリケートを合成し、細孔構造の影響を検討した。Snを導入した・・・型シリケートの方がSnを導入したMFI型シリケートよりも目的生成物である・-カプロラク톤の生成量が多く、BEA型構造がBV酸化反応に有効であることが強く示唆された。疎水性の高い高Si/Al比のBEAゼオライトを用いて、酸化剤を徐々に反応の進行に従って供給する半回分操作を検討した。半回分操作により、・-カプロラク톤の収率、選択率が向上し、過酸化水素の有効利用率も改善した。

研究成果の概要（英文）：

β -Zeolite indicated the highest activity and selectivity for the corresponding ester formation, even though the acid strength of β -zeolite is weakest. Weak acid sites in zeolites are expected to be an active site for BV oxidation with H_2O_2 . Higher activity was observed on Sn-supported in BEA than that in MFI. BEA structure is suggested to be favorable for the BV oxidation. Enhancement of the activity and selectivity was tried by using a semi-batch reaction system for the BV oxidation with H_2O_2 aqueous solution as the oxidant. Both activity and selectivity were enhanced by using the semi-batch reaction system. The semi-batch reaction system reduces the poisoning by water molecules in the BV oxidation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：資源・エネルギー有効利用技術

1. 研究開始当初の背景

近年、CO₂排出量削減圧力が高まりからプロセス全体でのエネルギー負荷の低減が、アトム・エコノミーの観点から、酸化剤を含めたプロセスに投入する炭素資源を目的生成物に有効に変換することが強く望まれようになった。すなわち次の課題が上記に加えられよう。

○反応後のポスト・トリートメント削減による環境負荷の軽減

○安全・安心な生産プロセスの構築

単に経済的な生産プロセスというだけでなく、反応後の生成物の分離・精製の負荷、副生成物に対して必要な後処理、使用する触媒や試剤の安全性等がよりクローズアップされてきた。このような状況下、酸化剤に過酸化水素を用いた高難度選択酸化反応が検討されている (Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 5623.)。過酸化水素の製造価格は比較的高価ではあるが 100 %濃度換算で 80 円/kg 以下であり、さらなる低コスト製造法についても検討されている。以上のように、過酸化水素を酸化剤とした高難度酸化反応の実用化にたいする工業的要求は極めて高いと考えられる。

2. 研究の目的

上記で述べたように過酸化水素を酸化剤とした酸化反応を実用化する必要は極めて高いが、それに際していくつか乗り越えなければ成らない課題が残されている。

a) 過酸化水素は通常 30 %程度の水溶液として供給されるが、触媒である酸触媒、特に固体酸触媒は、水により酸点が被毒される。

b) 過酸化水素は自己分解し易く、Baeyer-Villiger 酸化に有効に使われる“酸素”を増大させること、すなわち、自己分解を抑制し有効利用率を高めることが重要である。

c) 生成したエステルは、酸触媒、過酸化水素存在下でさらに酸化が進みカルボン酸の生成やオリゴメリゼーションなども進行し、アトム・エコノミーが著しく低下する。

これらの問題点は、プロセス化する際に必ず顕在化し、大きな障害となることは明らかである。これまで、我々は、様々な固体酸触媒を用いて、過酸化水素を酸化剤とした Baeyer-Villiger 酸化反応を検討してきた。その結果、以下の点が明らかになりつつある。

1) 固体酸の酸性質によって性能が大きく変わり、細孔構造を含めた酸機能制御が重要である。

2) 速度論的検討から、水および溶媒が目的のエステル生成反応だけでなく、逐次的な副反応にも重要な役割を果たしている。

以上のことから、本研究では以下に示す目標を設定し研究を進めた。

[本研究の目標]

cyclohexanone の酸化による ϵ -caprolactone 合成反応をモデル反応とする。目的生成物の ϵ -caprolactone は、開環重合することで、塗料原料、樹脂変性剤、電子材料としての用途が存在し、本反応は単なるテストリアクションではなく、実用化されればきわめて重要な 1 つのプロセスとなりうる。2 年の研究期間で次の 3 点を検討し明らかとする。

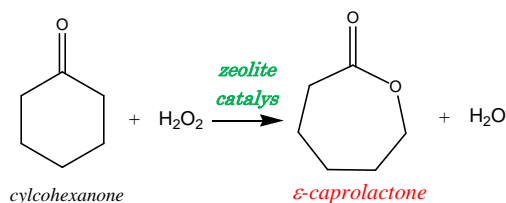
1) 各種ゼオライト触媒を酸触媒に選び、最も本反応に適した酸性質、細孔構造を有するゼオライトを探索する。

2) ゼオライトの組成を制御し、性能の最適化を行う。

3) 反応原料と触媒を一度に仕込む回分反応のような単純な反応様式だけではなく、反応中に濃度変動を加えることで、反応進行中の反応器内が最も ϵ -caprolactone 生成に有利な状況になるように反応工学的プロセス設計を行う。

3. 研究の方法

目的反応は、以下に示す cyclohexanone の酸化による選択的 ϵ -caprolactone 生成である。以下の研究計画に従って実施した。



1) 各種ゼオライト触媒 (ZSM-5, X, Y, およびベータ型ゼオライト) の調製とメソポーラス材料 (担体として) の合成 (Si/Al 比, 金属イオンでの修飾, Sn 等の活性金属成分の導入): ゼオライトの合成実験, 本研究で申請する水熱合成反応装置は、一度に最高で 12 個のオートクレーブを使用して合成することが可能で、ゼオライトおよびメソポーラス材料の最適化に必要な装置であり、本装置を使用することで、ゼオライトの最適化が格段に加速されうる。特にベータ型ゼオライトの合成には長時間を必要とし有用である。

2) 常圧、常温での回分反応器による cyclohexanone の酸化反応: 通常ガラス製反応器を用いて、cyclohexanone の過酸化水素による酸化反応を実施する。cyclohexanone から ϵ -caprolactone への反応活性および選択性だけでなく、酸化剤である過酸化水素の酸化反応に使用された有効利用率も詳細に検討する。特に優れた性能を示す触媒については、cyclohexanone, 過酸化水素, 溶媒の濃度による

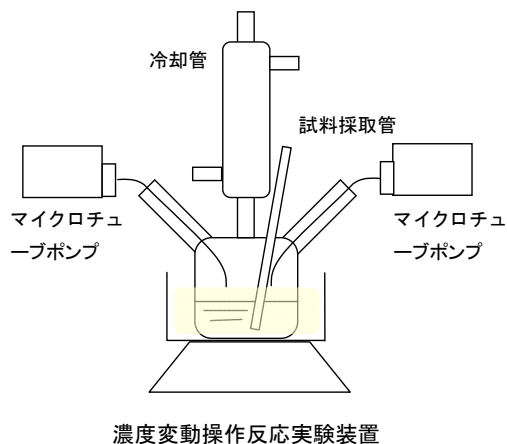
る速度変動を測定し、後半で実施する変動操作実験に向けた準備を行う。

3) 吸着塩基の昇温脱離実験による固体酸性のキャラクタリゼーションおよび水の吸・脱着実験による水分子との相互作用の評価および細孔構造の測定

4) 金属イオンの修飾による酸性質の制御, Sn等の活性成分の添加を引き続き行う。

5) 回分式反応器による濃度変動データの取得

6) 5)の速度論的データの解析による変動操作方法の設計と反応装置の制作



7) 変動操作条件の評価と再検討を行う。満足すべき性能が得られるまで、条件設定を変更して実験を繰り返す。必要に応じて、新たな触媒に対して同様な実験を繰り返し、データを蓄積する。

4. 研究成果

平成 20 年度: Baeyer-Villiger酸化反応は、酸化剤存在下、酸触媒反応で進行する。本年度は、酸触媒としてゼオライトである β 型ゼオライトを用いて反応を実施した。酸化剤には環境負荷の極めて小さい過酸化水素水を使用した。反応はほぼ室温 (300 K)、常圧下で行った。 β 型ゼオライトの酸触媒機能と活性選択性との関連を詳細に検討するために、アルカリ金属イオンによるプロトンサイトのイオン交換およびゼオライト合成時の仕込Si/Al比の異なる触媒について検討した。また、他の酸強度分布の異なるゼオライト触媒についても検討した。ゼオライトの種類によって酸強度が変化し、強度の最も強いモルデナイトからZSM-5, Y型ゼオライト, β 型ゼオライトの順に減少する。その中で最も酸強度の弱い β 型ゼオライトが目的生成物の環状エステルの収率、選択率が高く、比較的弱い酸点が反応に有効であることがわかった。(Fig. 1) また、酸を全く含まないシリカや非晶質シリカ・アルミナでも活性が低かった。 β 型ゼオ

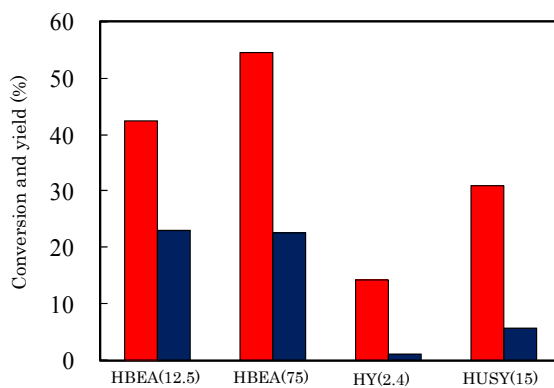


Fig. 1(a) Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone over various zeolites

■ Conversion of cyclohexanone
■ Yield of ϵ -caprolactone

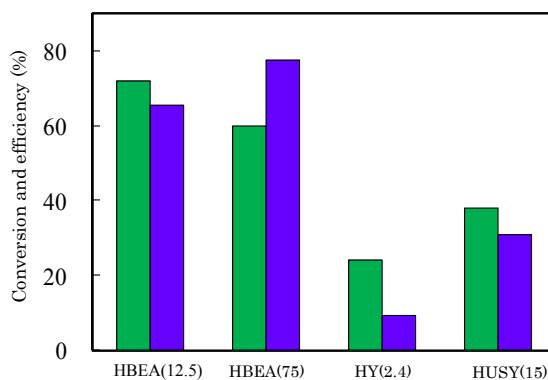


Fig. 1(b) Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone over various zeolites

■ Conversion of H_2O_2
■ Efficiency of H_2O_2

ライトのプロトン量を変化させるとプロトン量に依存して生成物が増加した。一方、過酸化水素は、BV酸化反応に消費されるだけでなく、自己分解も起こす。環状エステル生成に消費された過酸化水素の割合を有効利用率と定義し、酸強度、酸量の影響を調べた。 β 型ゼオライトの内、Al量の少ないゼオライトで高い過酸化水素利用率が得られた。酸強度が高く、酸量も多い場合は、生成した環状エステル（あるいは脱離前のエステル前駆体）が開環しヒドロキシカルボン酸や重合生成物が生成しやすいと考えられる。過酸化水素を用いる不均一系BV酸化反応には、最適な酸触媒のデザインが必要であることが示された。

平成 21 年度: β 型ゼオライトの高活性がその酸特性によるものか、あるいは、細孔構造にあるのかを明らかにするために、細孔構造のことなる β 型ゼオライト構造とZSM-5 ゼオラ

イトのMFI構造を持つ、Alを全く含まない結晶性シリケートを合成し酸特性と細孔構造の影響を切り分けて検討した。反応は、ガラス製あるいは、ステンレス製回分式反応器を用いて行った。Alを含まないβ型シリケートおよびMFI型シリケート上で反応は全く進行しなかった。この結果は、本反応が、ゼオライト構造のブレンステッド酸点で進行することが確認された。本反応では、Sn²⁺等のルイス酸点がカルボニル基の活性化に有効であることが報告されている。そこで逐次的にシリケート細孔内にルイス酸点であるSn²⁺を導入し、細孔構造の影響を検討した。β型シリケートおよびMFI型シリケートに塩化スズエタノール溶液を用いてSnを含浸担持した。ブレンステッド酸点が無いため、活性は低くより高温にすることで活性を比較した。Snを導入したβ型シリケートの方がSnを導入したMFI型シリケートよりも目的生成物であるε-カプロラク톤の生成量が多く、β型シリケート構造がBV酸化反応に有効であることが強く示唆された。酸量の少ないMFI型ゼオライトを用いた実験から、Snを導入したMFI型シリケートより活性が高いことから、細孔内に反応物が進入できないのではなく、β型構造とMFI構造の違いによる影響があることが示された。特にブレンステッド酸性を有するβ型ゼオライトでは、酸化剤である過酸化水素のBV酸化反応への有効利用率が極めて高く、過酸化水素の活性化にブレンステッド酸点が働いていることが示唆される。MFI構造では、活性の変化はあるものの、ε-カプロラク톤の選択性や過酸化水素の有効利用率はほぼ同じで、酸性質の違いは、過酸化水素の活性化に寄与していると思われる。(Table 1 and 2)

被酸化物のシクロヘキサノンと酸化剤である過酸化水素が別の活性点で活性化され反応に寄与していることが示唆されたので、

Table 1 BV oxidation activity over BEA and MFI

Catalyst	Conv. of CH [%]	Yield of ε-CL [%]	Selectivity of ε-CL [%]	H ₂ O ₂	
				Conv. [%]	Efficiency [%]
BEA(75)	28.9	15.0	52.1	45.7	66.8
BEA(∞)	0	0	0	1.89	0
MFI(75)	2.93	0.51	17.6	4.34	25.1
MFI(∞)	0	0	0	1.89	0

Catalyst: 20 mg
 Substrate: Cyclohexanone 0.2 ml(2.0 mmol)
 Oxidizing agent: 30wt%H₂O₂ aqueous solution 0.1 ml(1.2 mmol)
 Solvent: Acetonitrile 4.0 ml
 Reaction temperature: 303 K
 Reaction time: 3 h
 Reaction pressure:N₂ atmospheric pressure

Table 2 BV oxidation activity over Sn/BEA and Sn/MFI

Catalyst	Conv. of CH [%]	Yield of ε-CL [%]	Selectivity of ε-CL [%]	H ₂ O ₂	
				Conv. [%]	Efficiency [%]
BEA(75)	53.7	21.7	40.4	89.1	51.7
MFI(75)	10.3	2.24	21.6	60.8	7.82
BEA(∞)	0.24	0.07	29.8	29.4	0.49
MFI(∞)	0.13	0.04	32.0	25.0	0.34
5wt% Sn/BEA(∞)	12.8	3.55	27.6	67.4	10.9
5wt% Sn/MFI(∞)	2.65	0.64	24.2	44.4	2.99

Catalyst: 20 mg
 Substrate: Cyclohexanone 0.2 ml(2.0 mmol)
 Oxidizing agent: 30wt%H₂O₂ aqueous solution 0.1 ml(1.2 mmol)
 Solvent: Acetonitrile 4.0 ml
 Reaction temperature: 373 K
 Reaction time: 3 h
 Reaction pressure:N₂ 1MPa

さらにブレンステッド酸性 (過酸化水素活性化), ルイス酸性 (シクロヘキサノン活性化), 細孔構造の3つを制御し反応成績を向上させる試みを検討する予定である。

平成 22 年度: BEA 型ゼオライトの Si/Al 比を制御し、B 酸点の濃度を変化させることでの活性の変化および異なる構造、FAU 型ゼオライト構造での過酸化水素による BV 酸化反応を試みた。

BEA 型ゼオライトは、細孔構造が酸素 12 員環で構成されているが、MFI 型ゼオライトでは、10 員環であり大きさに違いがある。細孔径の影響をさらに検討するために、同じく酸素 12 員環の構造を有する FAU 型ゼオライトを用いて反応を行った。同じ 12 員環の細孔をもっているが、FAU 型ゼオライトは、BEA 型ゼオライトに比べ活性が低く、単に細孔径の大きさが活性を決定していないことがわかった。BEA 型ゼオライトの Si/Al 比を制御して活性変化を調べたところ、低 Al 含有量の領域では、Al 含有量のほぼ比例して生成物のε-カプロラク톤の収率が増加したが、Si/Al<50 の高 Al 含有領域では、収率は増加せず、逆に Al の増加に伴い、収率がわずかに減少した。これは、Al 含有量の増大に伴い、ゼオライトの親水性が高まり細孔内に多くの水分子が浸入し過酸化水素の活性加点多である B 酸点を被毒するためだと考えられる。酸化剤である過酸化水素は、水溶液として供給されるため、水を反応系から排除することは極めて困難である。従って、より疎水性の高い BEA 型ゼオライトを用いて反応を行うことが望ましい。そこで、疎水性の高い BEA ゼオライトを用いて、酸化剤を一度に反応器に投入するのではなく、徐々に反応の進行に従って供給する、半回分操作を検討した。半回分操作を行うことで、回分操作 (一度に酸化剤も加える操作法) に比べ、最終的な、ε-

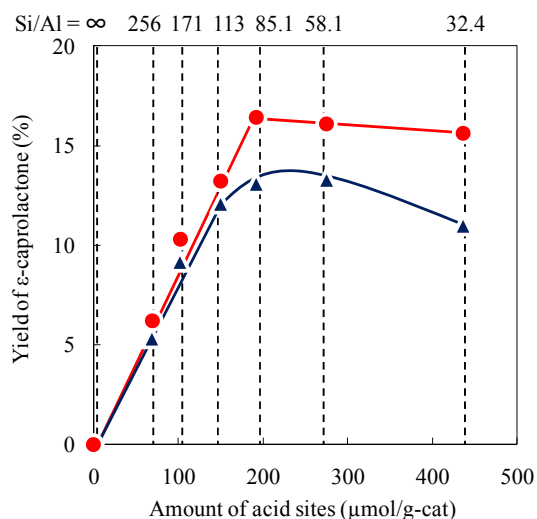


Fig. 2(a) Yield of ϵ -caprolactone over HBEA zeolite with various Si/Al in a batch or a semi batch reactor

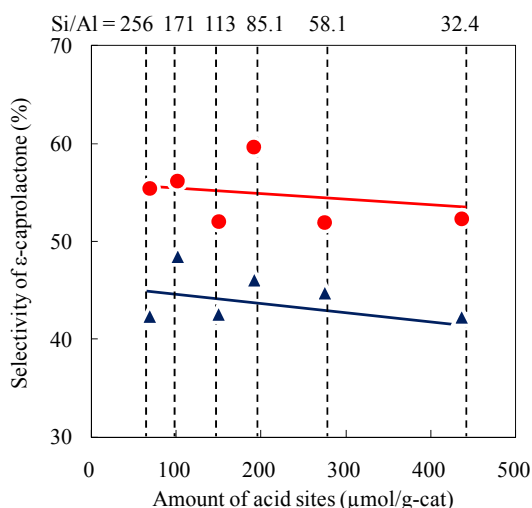


Fig. 2(b) Selectivity of ϵ -caprolactone over HBEA zeolite with various Si/Al in a batch or a semi batch reactor

Catalyst: 0.3 g
 Substrate: cyclohexanone 3.0 ml (30 mmol)
 Oxidizing agent: 30 wt% H_2O_2 aqueous solution 1.5 ml (15 mmol)
 Solvent: Acetonitrile 60 ml (1.1 mol)
 Reaction temperature: 303 K
 Reaction time: 5 h
 Reaction pressure: N_2 atmospheric pressure

カプロラク톤の収率、選択率が向上し、かつ、過酸化水素の有効利用率も改善した。以上のように、過酸化水素水を酸化剤としたBV酸化反応において、BEA型ゼオライトで高Si/Al比のゼオライトを使い、半回分操作で運転することで、高いパフォーマンスが得られることが明らかとなった。(Fig. 2)

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 18 件)

- ① Y. Ichihashi, T. Taniguchi, H. Amano, T. Atsumi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, "Liquid-Phase Oxidation of Benzene to Phenol by Molecular Oxygen over La Catalysts Supported on HZSM-5", *Topics in Catalysis*, 査読有, Vol. 47, 2008, pp. 98-100.
- ② Y. Ichihashi, M. Taniguchi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, "Direct photo-oxidation of benzene to phenol over Ti/Si binary oxide prepared by sol-gel method" *Res. Chem. Intermed.*, 査読有, Vol. 34, 2008, pp. 525-533.
- ③ K. Taniya, A. Izumi, Y. Ichihashi and S. Nishiyama, "Influence of Preparation Methods of Supported Zr Oxide Catalysts for Meerwein-Ponndorf-Verlay Reduction of Acetophenone", *Material Science Forum*, 査読有, Vol. 658, 2010, pp. 420-423.
- ④ Y. Ichihashi, Y. Kamizaki, N. Terai, K. Taniya, S. Tsuruya and S. Nishiyama, "One-Step Oxidation of Benzene to Phenol over Cu/Ti/HZSM-5 Catalysts", *Catalysis Letters*, 査読有, Vol. 134, 2010, pp. 324-329.
- ⑤ Y. Ichihashi, S. Saijo, M. Taniguchi, K. Taniya, and S. Nishiyama, "Study of Cyclohexane Oxidation over Pt/WO_3 Photocatalysts mixed with TiO_2 under Visible Light Irradiation" *Material Science Forum*, 査読有, Vol. 658, pp. 149-152.
- ⑥ 池田 祐介, 堀江 孝史, 谷屋 啓太, 市橋 祐二, 大村 直人, 西山 覚, "炭酸ガスからの合成ガス生成反応のプロセス強化に向けた速度論的解析", 化学工学論文集, Vol. 37, 2011, pp. 128-133.

[学会発表] (計 12 件)

- ① S. Nishiyama et al., "Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde over Supported Sn-Pt Bimetallic Catalysts", 14th International Congress on Catalysis, Seoul, Korea, July, 2008.
- ② S. Nishiyama et al., "Cerium-Modification of Copper Zinc Oxide Alumina Catalysts for Water Gas Shift Reaction", 11th International Symposium on Eco-Material Processing and Design, Sakai, Japan, January, 2010.
- ③ Y. Ikeda et al., "Process Intensification of Methane Dry Reforming Reaction Based on Langmuir-Hinshelwood Type Model Kinetics", International Workshop on Process Intensification 2010, Fukuoka,

Japan, December, 2010.

〔図書〕(計2件)

①西山 寛他(分担執筆), 触媒便覧, 講談社, 2008年

②西山 寛他(分担執筆), 触媒調製ハンドブック, エヌティーエス, 2011年

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西山 寛 (NISHIYAMA SATORU)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00156126

(2) 研究分担者

市橋 祐一 (ICHIHASHI YUICHI)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20362759

熊谷 宜久 (KUMAGAI NORIHISA)

神戸大学・大学院工学研究科・技術員

研究者番号: 60437457

(3) 連携研究者