

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：73905
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：平成 21 年度～平成 23 年度
課題番号：21510098
研究課題名（和文）ファインケミカルズ合成の環境調和性を旨す固体触媒に関する研究
研究課題名（英文）Studies on Solid Catalysts for Green Synthesis of Fine-Chemicals
研究代表者
杉 義弘 (SUGI YOSHIHIRO)
財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員
研究者番号：90281047

研究成果の概要（和文）：

ファインケミカルズ合成の環境調和性を旨す固体触媒の研究を行った。2 種類の構造誘起剤メソポーラス材料を誘導するトリメチルセチルアンモニウム及びベータゼオライトを誘導する水酸化テトラエチルアンモニウムを同時に存在させることによりメソポーラス材料 (Al-MCM-48) にゼオライト骨格を導入した Al-MCM-48-BEA の合成に成功した。本材料は、ゼオライト骨格に由来するマイクロ孔とメソ孔が共存し、優れた耐水熱性及び機械的強度を兼ね備えることが分かった。この触媒を用いてビタミン K の高収率合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Mesoporous aluminosilicate with zeolite beta structures (Al-MCM-48-BEA) was synthesized by the dual templates, trimethylcetylammmonium bromide for the introduction of mesoporous arrays and tetraethylammmonium hydroxide for the introduction of Beta zeolite structure. The material has high hydrothermal and mechanical stabilities due to two-types of pore system: micro- and meso-pores. Vitamin K was synthesized from trimethylquinone and isophytol over Al-MCM-48-BEA in supercritical carbon dioxide.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1400,000	420,000	1820,000
2010 年度	1100,000	330,000	1430,000
2011 年度	1100,000	330,000	1430,000
総計	3600,000	1080,000	4680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：グリーンケミストリー、環境調和性固体触媒

1. 研究開始当初の背景

近年、環境問題の高まりと共に、化学物質の製造法の環境調和性が緊急の課題となりつつある。これらは石油をはじめとする化石資源の有限性及び化学物質の環境汚染、特に生態系に与える影響の危惧が認識されるようになったことに基づくものであり、量的拡大に基

づき発展してきた現代文明に対する地球からの警告と認識しなければならない。このような情勢の元で、持続的経済発展と環境保護の両立を図るためには、資源・エネルギーの徹底した使用削減を可能にする技術開発が不可欠であり、CO₂ 排出削減、環境に安全な化合物の合成及びプロセスの開発、廃棄物の削減等を可能とす

る技術の確立が急務である。1997年にAnastosが提案したグリーン化学12原則は、化学技術開発の原則をまとめたものであり、高活性・選択性触媒の開発、液体酸から固体酸触媒への転換、廃棄物の削減等、触媒技術による解決が必要な項目が多く含まれる。

従来、大量のエネルギー消費と大量の廃棄物を排出する石油精製、バルク化学品等の環境調和型プロセスの確立に関し、多くの努力がなされてきた。最近、多品目、少量生産を特徴とする医薬品、農薬、液晶等のファインケミカルズを生産するプロセスの環境調和性確立の必要性が認識されるようになってきた。これらの製品は、生産に係わる化学品の量を示すE-factorが前記化学品に比べて非常に大きい問題点が指摘されている。即ち、一件あたりの廃棄量が少量でも、全体としての総排出量が多くなる問題点がある。

2. 研究の目的

本研究は、この削減に寄与するために、廃棄、装置腐食等に環境負荷の大きい硫酸、フッ化水素酸等の液体酸、あるいは無水塩化アルミニウム、無水塩化亜鉛、無水塩化スズ等のルイス酸を固体酸への転換を行うことを目的とする。これらの課題を解決に向けて、固体酸触媒、特に、ゼオライト等のマイクロポーラス材料を触媒とするいくつかの化学プロセスが実用化されてきたが、未だ、コーク生成による活性劣化、生成する被毒物質による活性低下等、多くの問題の解決に至ってはいない。

固体酸触媒と同様にファインケミカルズ合成に、炭酸アルカリ等の塩基性触媒が多用される。しかし、これらの触媒は、回収に多くのエネルギーが必要であり、濾過等による回収が容易な固体塩基触媒の開発が求められている。

このため、新しい触媒設計による環境負担性削減と経済性を兼ね備えた長寿命固体酸触媒の創製が緊急の課題となっている。

3. 研究の方法

申請者らは、マイクロポーラス材料の創製および触媒機能の解明等、グリーン化学プロセスを実現する研究を行う過程で液体酸に代わる固体酸技術基盤の確立、特に、触媒の長寿命化に不可欠なコーク生成抑制と触媒廃棄に際する環境負担性の削減及び触媒活性を持続させるための触媒材料及び反応媒体の研究を中心に取り組んできた。これの

研究の過程で様々な構造を有するゼオライトの合成を試み、多環芳香族炭化水素のアルキル化等におけるゼオライトの構造と形状選択性の相関を明らかにし、本研究の基盤を確立してきた。即ち、①新規の方法による弱酸性ゼオライト、②ゼオライト骨格を有するメソポーラス材料の創製及び③反応時の酸点不活性化するための反応媒体としての超臨界CO₂の適用を課題として研究に取り組んで来た。

従来、環境負担性の高いことが問題となってきたファインケミカルズ合成における適用を課題とする。これらの合成は、少量生産が特徴であり、反応の効率性、廃棄物の削減等の取り組みが遅れ、その指標であるE-factorは、石油精製、化学品製造に比べて、桁違いに大きいので、省エネルギー、廃棄物削減の必要性が認識されるようになってきたが、未だ、取り組みが不十分である。この問題の解決には従来の硫酸、塩化アルミニウム、あるいは金属錯体の固体化が必須である。申請者の創成したナノサイズゼオライト及びゼオライト骨格を有するメソポーラス材料は、これらの目標を達成する基盤的性能を有している。そこで、本研究では、従来液体酸触媒が使用されてきたフリーデルアルキル化及びアシル化、エステル化、アミド化、ニトロ化の他、ニトロ基、芳香環等の水素化、酸化などへの適用を行う。同時に、回収再使用が可能な塩基触媒の実現を目指し、最も塩基性の大きいセシウム塩の固定化を行い、E-factorの削減が可能な触媒プロセスの実現を図る。

これらの触媒の使用による環境負担性の削減は、医薬品、農薬分野において最近注目されているgeneric medicineの製造に大きな役割が期待されている。その製造にE-factorが軽視されがちな新しい医薬品に比べて、如何に効率的か如何に環境性が削減できるかが課題であり、その切り札として固体触媒の適用が最も有力な方法である。

4. 研究成果

1. ゼオライト骨格を導入したメソポーラスアルミノシリケート (Al-MCM-48-BEA) の合成とその触媒機能

嵩高い有機化合物の関与する反応に有用なゼオライト骨格を導入し、強酸性と耐水性及び機械的強度を兼ね備えた触媒の開発を行った。

通常メソポーラス材料構造を誘導するトリメチルセチルアンモニウム(CTMABr)に加えてベータゼオライトを誘導する水酸化テトラエチルアンモニウムを構造誘導剤として100-120°CでAl-MCM-48-BEAの水熱合成を行った。生成物N₂吸着は、メソポーラス材料の特有のIV型Isothermを示した。

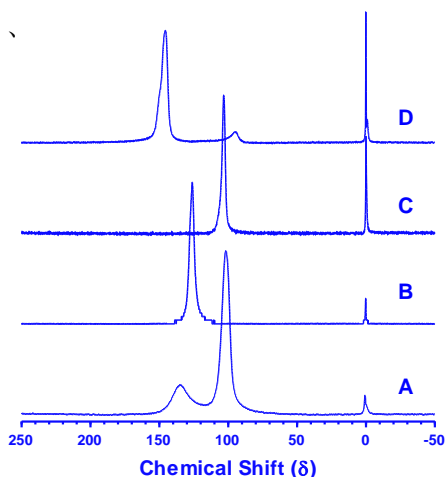


Fig. 1. HP-¹²⁹Xe-NMR spectra of Al-MCM-48-BEA at 180K.
A. MCM-48-BEA. B. BEA. C. MCM-48. D. Mixture of MCM-48 and BEA.

細孔構造を明らかにするために、Al-MCM-48-BEAの温度可変HP-Xe-NMRを測定した。その結果、図1に示した様にマイクロ構造及びメソ構造に基づく2種類のシグナルが観測され、ゼオライト骨格とメソポーラス構造を兼ね備えることが明らかになった。

Al-MCM-48-BEAの特徴を調べるために、各種の条件で処理した(図2)。いずれの処理においてもゼオライト骨格の導入により物性の向上が認められゼオライト骨格の導入効果が明らかになった。特に実用触媒の必須条件である耐熱性及び耐水熱性の向上が著しいことは注目すべき結果である。また、ゼオライト骨格の導入による従来のAl-MCM-48に比べてAl-MCM-48-BEAは、酸性度が大きいこと

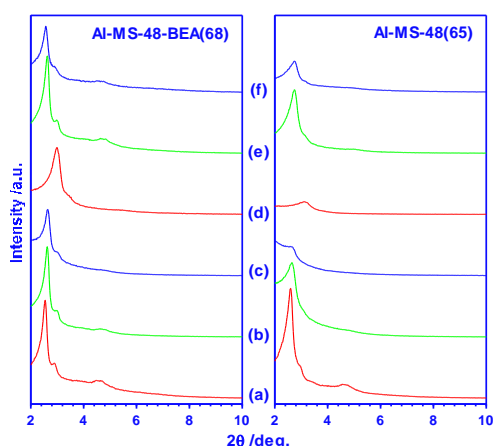
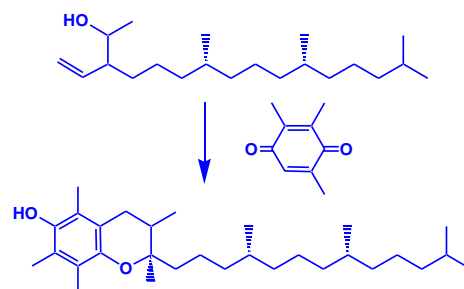


Fig. 2. Small-angle powder XRD patterns of Al-MCM-48-BEA [left] and Al-MCM-48 [right] subjected to the treatments: (a) no treatments; after refluxing in water at 373 K for (b) 48 h and (c) 120 h; (d) after thermal treatment at 1173 K for 6 h in air; (e) after steaming at 973 K for 4 h in water-vapor saturated N₂ stream at 298 K, and (f) after compression at 50 MPa for 30 min.

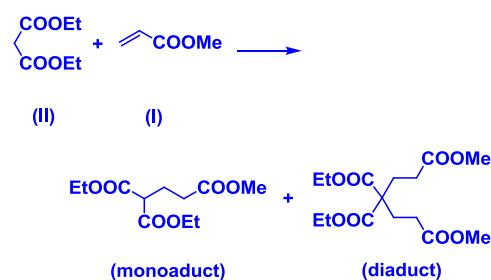


が分かった。

Al-MCM-48-BEAは超臨界CO₂流体中でのトリメチルキノンとイソフイトールカルからのビタミンK合成に優れた性能を示した。

以上の結果からAl-MCM-48-BEAは実用プロセスにおいて最も重要な酸性と機械的強度及び耐水熱安定性を有することが分かった。今後実用プロセスへの提供が期待される。

2. アルミナ担持炭酸セシウムの塩基触媒機能



環境調和性を有する塩基触媒の探索を行うために、アルミナ担持炭酸セシウム触媒のマロン酸ジエチル(II)のアクリル酸メチル(I)へのMichael反応を検討した。酢酸セシウム、炭酸セシウムを前駆体として使用し、470°Cで焼成した触媒は非常に高い活性を示したが、硝酸セシウムは殆ど活性がなかった。これらの差をIR, XRDを用いて検討したところ、前者では炭酸セシウムとして存在するが、後者は硝酸塩を保つことが判明した。

Table. The effects of cesium precursor and calcination on the activity and selectivity for the Michael reaction of diethyl malonate with methyl acrylate.

	Calcination (°C)	Conversion (%)	Yield (Selectivity) (%)	
			monoadduct	diadduct
Cs ₂ CO ₃	-	95	79(83)	16(17)
	450	93	77(83)	16(17)
	700	75	68(90)	7(10)
CsOAc	-	35	35(99)	0.3(1)
	450	94	73(78)	21(22)
CsNO ₃	-	0	-	-
	450	8	8(100)	0(0)
	700	76	68(89)	8(11)

^a Reaction conditions: diethylmalonate: 1.0 mmol; methylacrylate: 1.2 mmol, catalyst: 30wt% Cs on Al₂O₃ (based on Cs metal) 100mg; solvent: toluene 4 mL, temperature: 80 °C; period: 6 h.

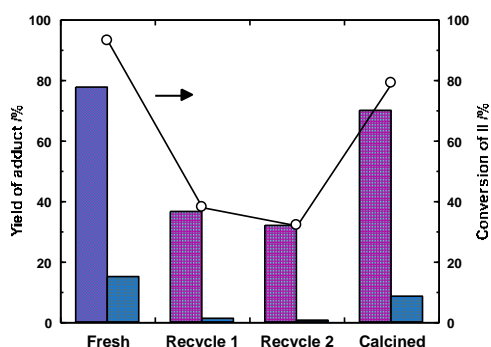


Fig. 3. Recycling of $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Reaction conditions: diethyl malonate: 1.0-3.0 mmol; methyl acrylate: 1.0 mmol; catalyst (fresh): 30 wt.% $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (calcined at 450°C for 6 h) 100 mg; solvent: toluene 4 mL; temperature: 80°C ; period: 6 h. Legends: ■: monoadduct; ■: diadduct.

図3に本触媒のリサイクル性を示した。触媒の再使用により活性低下が起こる。この原因として重質物質が触媒上に沈積することが考えられる。しかし、 450°C で焼成したところ、触媒活性がほぼ回復することが分かった。

これらの結果は、本触媒が優れた触媒機能を有し、使用後触媒の分離及び再生が容易であり、実用触媒としての可能性を示している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 24 件)

- S.C. Laha, A. Sakthivel, K. Komura, S.-J. Huang, P.-H. Wu, S.-B. Liu, Y. Sasaki, M. Kobayashi, Y. Sugi, Highly Stable Mesoporous Aluminosilicates with a Dual Pore System: Simultaneous Formation of Mesophase with Zeolitic Building Units, *Chem. Lett.*, 査読有, 38 (2009) 548-549. doi:10.1246/cl.2009.548.
- Y. Sugi, I. Toyama, H. Tamada, S. Tawada, K. Komura, Y. Kubota, The Isomerization of 4,4'-Diisopropylbiphenyl at External Acid Sites in the Isopropylation of Biphenyl over H-Mordenites, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 査読有, 304 (2009) 22-27. doi: 10.1016/j.molcata.2009.01.018.
- T. Shibata, S. Suzuki, H. Maekawa, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, The Alkylation of Naphthalene over MCM-68 with MSE Topology, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 査読有, 297 (2009) 80-85. doi: 10.1016/j.molcata.2008.09.016.
- A. Sakthivel, A. Iida, K. Komura, Y. Sugi, The β -Zeolite Synthesized by Dry-gel Conversion Method without the Use of Sodium Hydroxide: Characterization and Catalytic Behaviors, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 査読有, 9 (2009) 475-483. doi:10.1166/jnn.2009.J073
- A. Sakthivel, A. Iida, K. Komura, Y. Sugi, K. V. R. Chary, Nano-sized β -Zeolites with Tunable Particle Sizes: Synthesis by DGC Method in the Presence of Surfactants, Characterization, and Catalytic Properties, *Micropor. Mesopor. Mater.* 査読有, 119 (2009) 322-330. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.10.034.
- K. Komura, R. Hongo, J. Tsutsui, Y. Sugi, Na-Y Zeolite as a Highly Active Catalyst for the Hydroamination of α,β -Unsaturated Compounds with Aromatic Amines, *Catal. Lett.*, 査読有, 128 (2009) 203-209. doi 10.1007/s10562-008-9738-4.
- T. Kishida, N. Ieda, T. Yamauchi, K. Komura, Y. Sugi, Strong Acids as Catalysts for the Chloromethylation of m-Xylene. *Environmentally Conscious Synthesis of 1,3-bis(Chloromethyl)-4,6-dimethylbenzene*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 査読有, 48 (2009) 1831-1839. doi: 10.1021/ie8014022.
- 杉義弘, グリーン化学を実現する触, *SE (セイフティエンジニアリング)*, 査読有, 37 (2009) 4-9.
- 杉義弘, ゼオライトの形状選択性—ビフェニル及びナフタレンのアルキル化を例として, *ゼオライト*, 査読有, 26 (2009) 98-107.
- 杉義弘, ナフタレンのアルキル化におけるゼオライトの形状選択性, *ペトロテック*, 査読有, 38 (2009) 608-612.
- S.C. Laha, C. Venkatesan, A. Sakthivel, K. Komura, T.-H. Kim, S.-J. Cho, S.-J. Huang, P.-H. Wu, S.-B. Liu, Y. Sasaki, M. Kobayashi, Y. Sugi, Highly Stable Aluminosilicates with a Dual Pore System: Simultaneous Formation of Meso- and Microporosities with Zeolitic BEA Building Units, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 査読有, 133 (2010) 82-90. doi:10.1016/j.micromeso.2010.04.018.
- Y. Sugi, Alkylation of Biphenyl and Naphthalene over Zeolites. *Nature of Shape-selective Catalysis in Zeolite Channels*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 査読有, 53 (2010) 263-275. doi: 10.1627/jpi.55.120.
- K. Komura, Y. Tsuchiya, C. Venkatesan, S.C. Laha, Y. Sasaki, M. Kobayashi, Y. Sugi, Convenient Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates by Using Pre-Heated Sodium Aluminosilicate Gel, *Top. Catal.*, 査読有, 53 (2010) 529-534. doi 10.1007/s11244-010-9482-z
- Y. Sugi, Shape-Selective Alkylation of Naphthalene over Zeolites: Steric Interaction of Reagents with Zeolites, *J. Chin. Chem. Soc.*, 査読有, 57 (2010) 1-13.

15. A. Sakthivel, K. Komura, S.-J. Huang, P.-H. Wu, S.-B. Liu, Y. Sasaki, Y. Sugi, Calcium-Incorporated Mesoporous Aluminosilicates: Synthesis, Characterization, and Applications to the Condensation of Long-Chain Fatty Acid with Long-Chain Amine and Alcohol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 查読有, 49 (2010) 65-71. DOI: 10.1021/ie900641u.
16. T. Ikeda, M. Uenaka, K. Komura, Y. Sugi, Structure Determination of H-LDS: An Acidified Form of the Layered Silicate K-LDS, *Chem. Lett.*, 查読有, 39 (2010) 747-748. doi:10.1246/cl.2010.747.
17. K. Komura, T. Murase, Y. Sugi, M. Koketsu, Synthesis of Boron-containing CDS-1 Zeolite by Topotactic Dehydration Condensation of [B]-PLS-1 Prepared from Layered Silicate H-LDS, *Chem. Lett.*, 查読有, 39 (2010) 948-949. doi: 10.1007/s11244-010-9477-9.
18. Y. Kubota, H. Yamaguchi, T. Yamada, S. Inagaki, Y. Sugi, T. Tatsumi, Further Investigations on the Promoting Effect of Mesoporous Silica on Base-Catalyzed Aldol Reaction, *Top. Catal.*, 查読有, 53 (2010) 492-499. doi: 10.1007/s11244-010-9482-z.
19. K. Komura, Y. Tsuchiya, C. Venkatesan, S.C. Laha, Y. Sasaki, M. Kobayashi, Y. Sugi, Convenient Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates by Using Pre-heated Sodium Aluminosilicate Gel, *Top. Catal.*, 查読有, 53 (2010) 529-534. doi: 10.1007/s11244-010-9477-9.
20. K. Komura, Y. Taninaka, Y. Ohtaki, Y. Sugi, H-Y zeolite Is a Versatile Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of β -Nitroamines, *Appl. Catal. A: Gen.*, 查読有, 388 (2010) 211-215. doi:10.1016/j.apcata.2010.08.054.
21. Y. Sugi, Y. Hasegawa, H. Tamada, K. Komura, Y. Kubota, J.-H. Kim, Isopropylation of Naphthalene over H-Mordenite, H-Y, and H-Beta Zeolites: Roles of Isopropyl-naphthalene Isomers, *Korean J. Chem. Eng.*, 查読有, 28 (2011). doi: 10.1007/s11814-010-0382-5.
22. Y. Sugi, S. Watanabe, H. Naiki, K. Komura, Lanthanoid Exchanged Mordenites as Catalysts for the Isopropylation of Biphenyl, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 查読有, 84 (2011) 660-666. doi: 10.1246/bcsj.20110115
23. T. Hida, K. Komura, Y. Sugi, Cesium Carbonate Supported on Alumina for the Michael Addition of Diethyl Malonate to Methyl Acrylates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 查読有, 84 (2011) 960-967. doi: 10.1246/bcsj.20110022.
24. S. C. Laha, H. Naiki, K. Komura, Y. Sugi, Shape-Selective Isopropylation of Aromatic Hydrocarbons over H-Mordenite in Supercritical Carbon Dioxide Medium, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 查読有, 84 (2011) 1283-1290. doi: 10.1246/bcsj.20110214.
25. H. Naiki, K. Komura, J.-H. Kim, G. Seo, Y. Sugi, SSZ-60: Synthetic Investigation and Catalytic Application to the Alkylation of Biphenyl and Naphthalene, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 查読有, 84 (2011) 383-391. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.03.023.
26. H. Kawagoe, K. Komura, J.-H. Kim, G. Seo, Y. Sugi, Preparation of [Fe]-SSZ-24 through the Isomorphous Substitution of [B]-SSZ-24 with Iron, and Its Catalytic Properties in the Isopropylation of Biphenyl, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 查読有, 143 (2011) 1-8. doi: 10.1016/j.molcata.2011.08.027.
27. Y. Sugi, Y. Hasegawa, H. Tamada, K. Komura, Y. Kubota, J.-H. Kim, Isopropylation of Naphthalene over H-Mordenite, H-Y, and H-Beta Zeolites: Roles of Isopropyl-Naphthalene Isomers, *Korean J. Chem. Eng.*, 查読有, 28 (2011) 409-417. doi: 10.1007/s11814-010-0382-5.
28. Y. Sugi, M. Kamiya, H. Tamada, I. Toyama, S. Tawada, K. Komura, Y. Kubota, C. Anand, A. Vinu, The Isopropylation of Diphenyl Ether over H-Mordenite Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 查読有, 355 (2012) 113-122. doi: 10.1016/j.molcata.2011.12.004.
29. Pusparatu, Y. Haga, K. Aoyama, K. Komura, Y. Kubota, Y. Nishimura, Y. Sugi, Isomerization and Cracking of Hexane over Beta zeolites Synthesized by Dry Gel Conversion Method, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 查読有, 55 (2012) 120-131. doi: 10.1627/jpi.55.120.
- [学会発表] (計 7 件)
1. 杉義弘, ゼオライトの形状選択性—多環芳香族炭化水素のアルキル化を例として—, 石油学会第 52 回年会学会賞受賞講演, 2009/5/20.
 2. K. Komura, Y. Tsuchiya, C. Venkatesan, S.C. Laha, Y. Sasaki, M. Kobayashi, Y. Sugi, Convenient Synthesis of Mesoporous Aluminosilicate by using Pre-heated Sodium Aluminosilicate gel, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2009/10/15, 秋田キャスルホテル.
 3. Y. Sugi, S. Tawada, S. Noda, I. Toyama, S. Watanabe, K. Komura, Y. Kubota, K. Nakajima, T. Matsuzaki, T. Hanaoka, J.-H. Kim, G. Seo, Deactivation of Acid Sites on

External Surface of Mordenites with Rare-earth Metal Oxides in the Isopropylation of Biphenyl, The 12th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2009/10/16, 秋田キャスルホテル.

4. S.C. Laha, C. Venkatesen, A. Sakthivel, K. Komura, S.-J. Huang, P.-H. Wu, S.-B. Liu, Y. Sasaki, M. Kobayashi, Y. Sugi, Highly Stable Mesoporous Aluminosilicates with Dual Pore System: Simultaneous Formation of Mesophase with Zeolitic Building Units, 16th International Zeolite Conference & 7th International Mesoporous Materials Symposium, 2010/7/5, Hilton Sorrento Palace.
5. H. Naiki, K. Komura, Y. Sugi, Synthesis of SSZ-60 and Catalytic Properties in the Alkylation of Biphenyl and Naphthalene, Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis, 2010/7/20, 札幌コンベンションセンター.
6. H. Naiki, K. Komura, Y. Sugi, SSZ-60: Synthesis and Catalytic Properties in the Alkylation of Biphenyl and Naphthalene, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010, 2010/12/17, Hawaii Convention Center.
7. H. Naiki, K. Komura, Y. Sugi, Synthesis of [Al]-SSZ-60 and Its Catalytic Properties in Alkylation of Biphenyl, FEZA2011, 2011/7/4, Valencia Convention Center, Valencia, Spain.

[産業財産権]

取得 (計 1 件)

名称： 高性能シリカメソ多孔体薄膜の製造方法

発明者： 杉本憲昭, 後藤康友, 中村忠司, 福島喜章, 杉義弘, 窪田好裕

権利者： 豊田中央研究所

種類： 特許

番号： 4524822

取得年月日： 2011/6/11

国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉 義弘 (SUGI YOSHIHIRO)

財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員

研究者番号： 90281047

(2) 連携研究者

小村賢一 (KOMURA KENICHI)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号： 40377685