

令和 3 年 8 月 18 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05200

研究課題名(和文)水しか副生しない環境調和型化学プロセスを目指したゼオライト触媒に関する研究

研究課題名(英文)Research for environmental benign chemical process by zeolite catalysts

研究代表者

小村 賢一 (Komura, Kenichi)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：40377685

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らが見出した新規Friedel-Crafts反応について、反応転化率および選択性を100%にすると、事実上「水」しか副生成物を与えない環境調和型化学プロセスを具現化する事ができる。本研究では、数多くあるゼオライトの細孔構造の特長および化学的性質を適切に捉えることで、定量的な活性および選択性を発現するゼオライト触媒反応の開発を目的に研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

種々の12員環および14員環ゼオライトについて、申請者らが見出したFriedel-Crafts反応を検討する事で、ゼオライトが有する細孔構造が触媒活性および選択性に与える影響を具体的に知ることができる。これによりゼオライト触媒の細孔構造と遷移状態を分子化学的に捉える事が可能となり、本触媒反応に適している細孔構造の特長を明らかにできる。ゼオライトの活性点の指標となるシリカアルミナ比に着目し、ルイス酸点導入効果、ネストシラノールの効果など化学的な検討をする事で、触媒の活性を向上させる有効手法を具体的に見出すことができる。

研究成果の概要(英文)：For our developed novel Friedel-Crafts reaction, when the reaction can proceed in quantitative conversion and the desired selectivity over zeolite catalyst, it is possible to realize an environment benign chemical process that gives only "water" as a by-product. The purpose of this research is to develop the zeolite-catalyzed reaction by appropriately grasping the features and chemical properties of many zeolite pore structures.

研究分野：ゼオライト科学

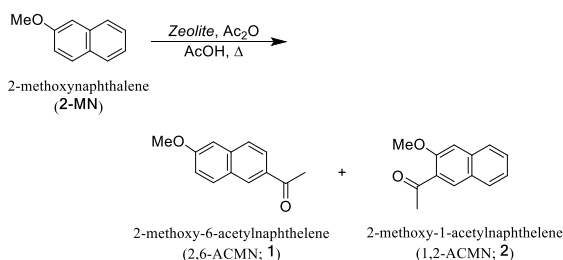
キーワード：Friedel-Crafts反応 ゼオライト 固体触媒 アシル化反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

我々は、20年以上以前から検討されていたゼオライト触媒による 2-メトキシナフタレン (2-MN) の Friedel-Crafts アシル化反応について研究を行った結果、ゼオライト中の活性点が少ないモルデナイト型(MOR)ゼオライトを触媒とすることで、世界最高の転化率および世界一の選択性で目的生成物を得る新規触媒反応の開発に成功している。

本触媒反応は、アセチル化剤として無水酢酸、溶媒として酢酸を使用する。すなわち、アセチル化剤の無水酢酸は酢酸の脱水反応で得る事ができるため、反応転化率および選択性が100%であるとする、事実上「水」しか副生成物を与えない環境調和型化学プロセスを具現化する事ができる。本研究では、数多くあるゼオライトの細孔構造の特長および化学的性質を適切に捉えることで、申請者らが見出した新規 Friedel-Crafts 反応について、定量的な活性および選択性を発現するゼオライト触媒反応の開発を目的に研究を行ってきた。(Scheme 1)



Scheme 1

### 2. 研究の目的

【テーマ1】ゼオライトの活性点の指標となるシリカアルミナ比 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に着目し、ルイス酸点導入効果、ネストシラノールの効果、触媒形態の違いなど化学的な検討をする事で、なぜ活性点が少ない触媒の方が有効なのか?を明らかにすることを目的および触媒活性向上への有効手法を具体的に見出す実験を行った。

【テーマ2】MOR型以外の種々の1次元細孔を有する12員環および14員環ゼオライトについて、申請者らが見出した新規触媒反応である2-メトキシナフタレンのFriedel-Crafts反応を検討する事で、ゼオライトが有する細孔構造が触媒活性および選択性に与える影響を具体的に知ることができる。これによりゼオライト触媒の細孔構造と遷移状態を分子化学的に捉える事が可能となり、本触媒反応に適している細孔構造の特長を明らかにできる。

### 3. 研究の方法

【ルイス酸点による協奏効果】触媒活性の向上を目的に、ゼオライト細孔の空間的な特色を考慮し、固体酸特性を持つゼオライト中に、ルイス酸点を導入する事で協奏効果が発現することを期待して研究を行った。我々が報告したMORゼオライトへのルイス酸導入(本研究では、汎用的なチタンを選択)は、直接的に触媒であるゼオライト合成ができないため、本研究では、合成例の多い\*BEA型ゼオライトを代替触媒として用いる事で、ルイス酸点導入による協奏効果に対して触媒反応を実施した。ルイス酸のみを有するゼオライト([Ti]BEA)では、本触媒反応に対しての活性を全く示さない事が分かった。また、固体酸点およびルイス酸点の両方を持つBEA型ゼオライト([Al,Ti]BEA)は、種々の合成検討を行い効果的に合成する事ができた。各種ゼオライト触媒の物性評価を行った後、2-MNへの触媒反応を行った。固体酸のみを有するBEA型ゼオライト([Al]BEA)と、触媒活性および目的生成物(2,6-ACMN)の選択性について比較を行ったが、上図に示した協奏効果による顕著な違いを見ることができなかった。

【ネストシラノールの協奏効果】ゼオライトを形成しているアルミニウム原子を化学的に

脱アルミニウムすることで、アルミニウムが抜け、ネストシラノールと呼ばれる比較的酸性度の高い部位を与える事が知られている。本研究では、まずMOR型ゼオライトを取り上げ、シリカアルミナ比 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) に着目しながらネストシラノールの水酸

表 1

Zeolite	pore diameter (nm)	Conv. (%)	Selectivity (%)	
			2,6-ACMN	1,2-ACMN
SSZ-53 (SFH)	0.87×0.64	29.2	15.9	84.1
SSZ-55 (ATS)	0.75×0.65	29.8	85.9	14.1
ZSM-12 (MTW)	0.56×0.60	26.7	30.0	70.0
SAPO-5 (AFI)	0.73	47.9	83.0	17.0
Mordenite (MOR)	0.70×0.65	82.0	86.0	14.0

基の集合箇所による協奏効果が触媒活性および選択性に与える影響についての検討を行った。我々の研究結果より、本触媒反応において  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が 200 と固体酸量の少ない、モルデナイト (MOR(200)) が最高の触媒活性であることを見出していた事より、ネストシラノールを導入するにあたり、モルデナイトの脱アルミニウムの挙動を確認した。

固体 NMR 測定により、脱 Al したゼオライトには 10% 増量の孤立シラノールがあることを確認した。また元素分析から  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が 200 程度のモルデナイト (delMOR(200)) を調製し、触媒の活性を見るために、アニソールのアシル化反応をモデル反応とした。触媒活性を比較するため反応の経時変化を確認したところ、delMOR(200)では、顕著な活性の低下を確認した。本触媒反応系では、親水性を向上させる孤立シラノール、弱い固体酸であるルイス酸点の導入は、触媒活性の向上にはつながらないことを明らかにした。これらの結果は今後の触媒デザインにおいて基本的かつ重要な知見であると言える。ルイス酸導入および孤立シラノール水酸基では、期待していたような協奏効果を発現することが無かった。これらについてまとめた結果を学術論文に投稿を繰り返したが、ポジティブな結果では無いため、どこの学術論文誌へ投稿しても不採用であった。

【種々のゼオライト触媒の形状選択性】ゼオライトは、その種類により種々の細孔構造を持っている。現時点では、MOR型ゼオライトを使用した反応が最も触媒として優れているが、その他、数ある12員環細孔または14員環細孔を有するゼオライトについて、本触媒反応系に対してどのような触媒活性や選択性を示すか分かっていない。ゼオライトの細孔空間は、大きく化合物の選択性や活性に対して左右するため、他の興味あるゼオライトを使用した本触媒反応系の検討により、高活性・高選択的な新規ゼオライト触媒を見出せる期待があり、目的化合物の選択性に着目し、5種類のゼオライト (SFH、ATS、MTW、AFI、MOR) を実際に合成し、実験を通してゼオライトの持つ細孔構造の分子化学的特長と選択性の比較検討について、2-MNのアシル化をモデル反応として行った。結果を表1に示す。14員環のゼオライトであるSSZ-53は、細孔径がMORよりも大きいため、高い選択性を示さなかった。ATS型ゼオライトは、目的とする2,6-ACMNの選択性が高いが、ZSM-12ゼオライトともに  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が低く、ゼオライトの親水性が高いためか転化率に難がある結果であった。この中で一番良い結果を示したゼオライトは、SAPO-5 (AFI型) であった。AFI型トポロジーは、細孔構造は1次元のストレート、大きさはモルデナイトと比較的近い 0.73 nm である。SAPO-5ゼオライトの化学組成は、 $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  で AIPO系と呼ばれるゼオライトであり、先に我々の見出したMOR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  組成) と比べ、触媒への報告例が少ないため、新しい発見ができると思い AIPO<sub>4-5</sub> (AFI) 系ゼオライトによる研究展開を深化させた。

【AIPO系ゼオライトによる触媒反応】SAPO-5ゼオライトを用いて、2-MNのアシル化反応に対しての条件検討を行った。その最適な条件下で、AFI型トポロジーのSAPO-5、ZAPO-

5、CoAPO-5 によるアシル化反応を行った。その結果、SAPO-5 ゼオライトが最も高い 2,6-ACMN 選択性 (87%) および転化率 (96%) を示す事が分かった。さらに、MOR ゼオライトでは触媒の 2 回目以降の再利用では、著しい触媒の活性の低下が見られたが、SAPO-5 ゼオライトは、触媒活性を維持したまま 5 回、再利用が可能であることを見出した。

これら一連の結果を得るため、SAPO-5 ゼオライトによる触媒反応の再現性を確認したが、同様の優れた触媒反応を再現する事ができなかった。原因としては、SAPO-5 ゼオライトの合成法によるモルフォロジーが関連していると考えているが、現在のところこれを再現する事ができていない。

**【AIPO 系ゼオライトのコアシェル化】** これまでの検討結果より、目的生成物である 2,6-ACMN はゼオライト触媒のもつ遷移状態規制選択性により細孔内部で生成されることを確認している。一方、併産する副生成物である 1,2-ACMN は、ゼオライト触媒の外表面にある酸点が影響していると考え、ゼオライトの外表面を不活性なシリカもしくはリン酸アルミニウムでコーティングすることで選択性が向上すると考え、SAPO-5 (AFI) ゼオライトに対して、コアシェル化の検討を行った。シリカをシェルとして導入した結果、SEM 像にてコアの SAPO-5 外表面に付着する非晶質シリカ由来と思われる粒子を確認した。元素分析の結果、Si の比率が増加していたことから、この非晶質相はコアシェル化する際に導入した SiO<sub>2</sub> 由来であると推測される。反応の結果、コアである SAPO-5 ゼオライトを触媒とした場合よりも転化率の大幅な低下を確認したが、2,6-ACMN の選択性には大きな変化は見られなかった。この結果から、シリカは SAPO-5 のシェルとして結晶成長しておらず、非晶質シリカとして存在しているだけと考えられる。他方、リン酸アルミニウムをシェルとして導入した結果、SEM 像では、コアゼオライトの SAPO-5 由来の針状結晶とともに、コアである SAPO-5 ゼオライト由来ではない六角柱状の粒子を確認した。元素分析の結果、Si の比率の低下を確認しているが、これらの粒子は外表面以外で AIPO<sub>4</sub>-5 ゼオライトとして結晶成長した可能性が示唆される。反応の結果、コアシェル化前後で転化率には大きな変化は見られなかった。また、選択性も同様に変化が見られなかったことから、SAPO-5 の外表面にシェルとしてリン酸アルミニウムが適切に導入できていないと考えられる。

以上のように、ゼオライトのコアシェル化による触媒活性および期待していた選択性の向上を達成する事ができなかった。しかし、AIPO-5 系ゼオライトの触媒利用を目指して、改良した合成法を行ったところ、非常に重大な発見をする事ができた。

**【新規ゼオライトの発見】** ゼオライトを合成原料としてゼオライトを合成する「ゼオライト水熱転換法」という合成法で触媒の合成を試みた際、AFI 型とは全く違う結晶を得た。我々はこれを「GAM」と名付け、構造解析した結果、新規ゼオライトである事が分かった。

**【GAM-2 と GAM-3】** 得られた GAM-2 は、空気雰囲気下、焼成することで、さらに構造を変え新規ゼオライト GAM-3 を与える事が分かった。ゼオライトのみからの新規ゼオライト合成は世界初の例である。(図 1)

**【GAM-4 と GAM-6】** 新規ゼオライトを 2 種類合成した例は、国内では初の例で、AIPO 系ゼオライトによるこの手法をさらに拡張し、SAPO-5 ゼオライトから GAM-4、CoAPO-5 ゼオライトから GAM-6 と世界初の新規多孔質結晶を得る事ができた。(図 2)

これら一連の新規ゼオライトおよび新規多孔質結晶については、第 35 回ゼオライト研究発表会 (東京・船堀) にて発表し、発表した学生が若手優秀講演賞を受賞した。

#### 4. 研究成果

【テーマ1】ゼオライトの持つ細孔構造特有の空間を活かし、ブレンステッド酸点とルイス酸点の協奏効果による触媒活性の向上を目的に、ベータゼオライトにルイス酸点としてチタンを導入したゼオライトによる 2-MN のアシル化を行った。しかしながら、ルイス酸点のみでは触媒活性が全くないことを確認した。また、ルイス酸点およびブレンステッド酸点両方を持つゼオライトを触媒としても、触媒活性の向上は認められなかった。すなわち本触媒系では、ゼオライトが持つブレンステッド酸点が、本触媒反応では最も有効である事が本研究の結果で明らかになった。

【テーマ2】ゼオライトの有するアルミニウムを除去することで、その部分にネストシラノールと呼ばれる部位ができ、比較的高い酸点を導入でき、効果的な触媒活性を示す報告例をもとに、本研究でも約10%のシラノールネストを導入した結果、アニソールのアシル化反応において顕著な触媒性能の低下を確認した。これにより、本触媒反応に対してシラノール基は活性を低下させることが明らかとなり、親水性の触媒では十分な活性を示さず、疎水的なゼオライトが最も良いことが本研究で分かった。

【テーマ3】種々あるゼオライトの細孔構造が 2,6-ACMN 選択性に与える影響について検討した。14員環と MOR (12員環) より大きな細孔を持つものは、選択性が悪かった。また、MOR と同じ12員環ゼオライトでも、細孔構造の違いで 2,6-ACMN 選択性に差が出る事が分かった。その中でも AIPO 系ゼオライトである SAPO-5 (AFI) が、良好な結果だったため、反応条件の最適化を検討した結果、MOR 触媒の結果を超える転化率 (96%) および 2,6-ACMN 選択性 (87%) であった。MOR ゼオライトでは触媒の2回目以降の再利用では、著しい触媒の活性の低下が見られたが、SAPO-5 ゼオライトは、触媒活性を維持したまま5回、再利用が可能であることを見出した。しかしながら、再現性を確認する事ができていない。

【テーマ4】2,6-ACMN 選択性の向上を目的に、SAPO-5 ゼオライトのコアシェル化を行った。シリカをシェル化した場合、非晶質シリカの生成を主に確認した。また、リン酸アルミニウムによるシェル化を試みたが、シェル化ではなく単独での結晶成長による AIPO<sub>4</sub>-5 の生成が主であり、触媒反応を実施しても活性および選択性の向上は認められなかった。

【新発見】触媒利用のため、AIPO 系ゼオライトの合成過程において、従来法とは異なる手法で合成を試みたところ、新規ゼオライトを2種類得る事ができた。新規合成ゼオライトの発見は、ゼオライト科学において非常に大きな発見である。さらに、SAPO-5 および CoAPO-5 ゼオライトからも、新たに新規多孔質結晶を2種類得る事ができた。偶然ではあるが、このようなゼオライト科学界におけるディープインパクトな発見は、重要な研究課題と認識しており、今後当研究室で深化させるべく検討を行う予定である。

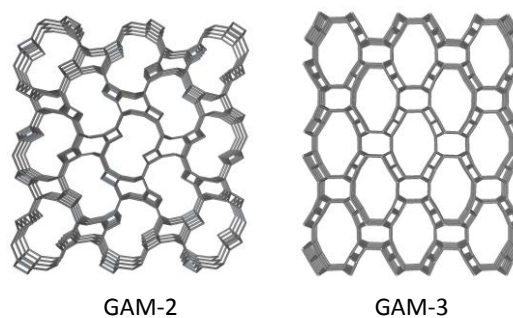


図1

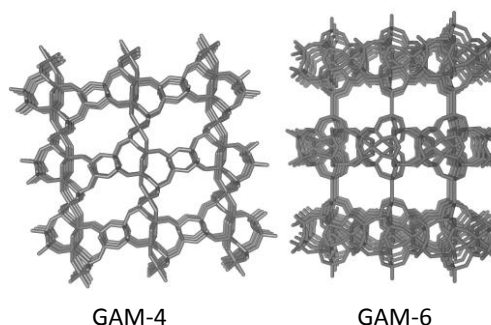


図2

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Makihara Makoto, Aoki Hisakazu, Komura Kenichi	4. 巻 148
2. 論文標題 Reaction Profiles of High Silica MOR Zeolite Catalyzed Friedel-Crafts Acylation of Anisole Using Acetic Anhydride in Acetic Acid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Catalysis Letters	6. 最初と最後の頁 2974 ~ 2979
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10562-018-2530-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Banno Shohei, Komura Kenichi	4. 巻 53
2. 論文標題 Large Crystals Synthesis of Siliceous Layered Zeolitic PLS-1 and CDS-1 Zeolite by Dry Gel Conversion Method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Crystal Research and Technology	6. 最初と最後の頁 1800036 ~ 1800036
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/crat.201800036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Komura Kenichi, Aoki Hisakazu, Tanaka Kentaro, Ikeda Takuji	4. 巻 56
2. 論文標題 GAM-3: a zeolite formed from AIP04-5via multistep structural changes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14901 ~ 14904
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cc06086k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 池田卓史、青木宣和、田中健太郎、小村賢一
2. 発表標題 固体NMRおよび粉末X線回折データを用いた実空間法によるアルミノリン酸塩ゼオライトの構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 青木宣和、池田卓史、小村賢一
2. 発表標題 AIPO系ゼオライト水熱転換による新規アルミノリン酸塩の合成
3. 学会等名 日本ゼオライト学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今井慧人、池田卓史、小村賢一
2. 発表標題 CoAPO-5を原料としたゼオライト水熱転換による新規CoAPO系ゼオライト類似物質GAM-6の合成
3. 学会等名 日本ゼオライト学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makoto Makihara, Hisakazu Aoki, Tomoyoshi Yamazaki, Kenichi Komura
2. 発表標題 25.High Silica Zeolite Catalyzed Friedel-Crafts Acylations of 2-Methoxynaphthalene and Anisole Using Acetic Anhydride in Acetic Acid
3. 学会等名 International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	池田卓史  (Ikeda Takuji)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------