

平成 21 年 4 月 20 日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19310060
 研究課題名(和文)超臨界流体を反応場とする固体酸触媒プロセスの環境負担性削減に関する研究
 研究課題名(英文)Studies on Environment Conscious Catalytic Processes in Supercritical Fluid
 研究代表者：杉 義弘(SUGI YOSHIHIRO)
 岐阜大学・工学部・教授
 研究者番号：90281047

研究成果の概要：

環境調和型化学プロセスの鍵技術である超臨界流体、特に超臨界炭酸ガス(sc-CO₂)媒体中における固体酸触媒機能を検討した。sc-CO₂を反応媒体にすることにより触媒活性劣化の原因となる重質有機化合物が効率的に除去され、触媒活性が長期間にわたり持続されることが実証できた。また、新規触媒機能を有する多孔質触媒の創成に関する研究を行い、メソポーラス細孔とゼオライト骨格を有する新規材料 Al-MCM-48-SUB の創製に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
年度			
総計	10,300,000	3,090,000	13,390,000

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

1. 研究開始当初の背景

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が酸触媒として使用されてきたが、これらの液体酸は、廃棄に伴う高い環境負荷、装置の腐食等に課題があるので、固体酸への転換が求められている。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。このため、従来には無い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た。

2. 研究の目的

本研究では、1に述べた背景のもとで反応媒体として超臨界流体、特に超臨界炭酸ガス(sc-CO₂)を適用し、活性・選択性の優れた触媒化学プロセスを構築する基盤の確立を目指した。また、これらの化学プロセスに用いる触媒材料の創製を目指した。

3. 研究の方法

研究も目的を達成するために、パルミチン酸等の長鎖カルボン酸とセチルアルコール、グリセリンなどの各種アルコールをメソポーラス構造を有する触媒を用いて sc-CO₂ を媒体として、触媒活性及び選択性を検討した。また、sc-CO₂ 媒体中でのゼオライトの触媒活性を評価するために、H-モルデナイトを触媒とするイソブチルベンゼン、ピフェニル及びナフタレンのイソプロピル化を検討した。さらに、sc-CO₂ の特長を活かすことの出来る多孔質材料の創製を行った。

4. 研究成果

本研究の主な成果は以下に通りである。

- 1) ヘテロポリ酸担持 MCM-48 触媒によるパルミチン酸とセチルアルコールのエステル化を sc-CO₂ 媒体中で行った。sc-CO₂ 媒体中での反応は、窒素雰囲気及び無溶媒の場合に比べて原料及び生成物による細孔閉塞及びコーク生成が抑制されるために、両方法に比べて 100℃程度の穏和な条件で反応が進行した。また、本触媒は反応後メソポーラス構造が保持され、数度の再使用に耐えることがわかった。
- 2) sc-CO₂ のゼオライト触媒反応への適用の可能性を H-モルデナイトによるイソブチルベンゼンのイソプロピル化における形状選択性を検討した。sc-CO₂ 中では通常の窒素雰囲気下におけるより高い触媒活性が観測された。この際反応後の触媒中に存在する炭素質の量が著しく少ないことより、触媒の不活性化の原因になる炭素質が sc-CO₂ により除去されると考えられた。この際、4-イソブチルクメンが 80%以上の選択率で得られ、モルデナイトは sc-CO₂ 中でも形状選択性を示すことが明らかになった。ナフタレン及びピフェニルのイソプロピル化においても同様の間素質現象が認められた。
- 3) メソポーラス材料ジルコニア、アルミナを固体酸点とするメソポーラス材料 ZrAlSiMMH を創製し、その長鎖カルボン酸ラウリン酸とグリセリンのエステル化を sc-CO₂ を溶媒中で行った。従来法の気相窒素雰囲気下の反応及び溶媒存在下における液相反応に比べてコーク生成が少ないことが確認された。
- 4) sc-CO₂ 中における反応中も安定な材料を目指してゼオライト骨格を有するメソポーラス材料の合成を行った。ゼオライト骨格を導入するために水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAOH) メソポーラス構造を導入するために、臭化セチルトリメチ

ルアンモニウム(CTMABr)を用い 120℃で加熱することにより、ベータゼオライト骨格を有するメソポーラス材料 Al-MCM-48-SUB の合成に成功した。HP-Xe-NMR よりゼオライト骨格及びメソポーラス孔の二種類の細孔が存在することが明らかになった。

- 5) ベータゼオライトのナノサイズ化に関する検討を行うために、ベータゼオライトが生成することが知られている SDA である TEAOH に界面活性剤である CTMABr の添加効果を検討し、適量の TEAOH により 30-100nm の均一なベータゼオライト結晶を得た(合成温度を 175℃に設定した)。本ゼオライトの外表面酸点の触媒機能を評価するために、1-オクテンのアルキル化を sc-CO₂ 媒体中で行い、粒子径と反応活性が反比例することがわかった。このことは外表面酸点の有効性を示すものである。
- 6) 各種 12 環及び 14 員環ゼオライトによるアルキル化の検討を行い、形状選択性が、細孔及びアルキル化剤の構造に支配されることを明らかにした。大孔径ゼオライトにおいてもアルキル化剤の嵩高さにより形状選択性の発現することを確認し、ピフェニルのアルキル化機能の総括を行った。

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 20 件)

1. Y. Sugi, I. Toyama, H. Tamada, S. Tawada, K. Komura, and Y. Kubota, The Isomerization of 4,4'-Diisopropyl- biphenyl at External Acid Sites in the Isopropylation of Biphenyl over H-Mordenites, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 304, 22-27 (2009). (審査有)
2. A New Synthesis Route to Nano-sized β -Zeolite with Organic Silane Containing Surfactant, C. Venkatesan, K. Aoyama, K. Komura, and Y. Sugi, *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges (Stud. Surf. Sci. Catal. 174A)* Elsevier, 2008, pp.225-228. (審査有)
3. T. Shibata, S. Suzuki, H. Kawagoe, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, J. -H. Kim, and G. Seo, Synthetic Investigation on MCM-68 Zeolite with MSE Topology and its Application for Shape-Selective Alkylation of Biphenyl, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 116, 216-226 (2008). (審査有)
4. Y. Sugi, H. Maekawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, The Alkylation of Naphthalene over One-dimensional Fourteen-membered Ring Zeolites. The Influence of Zeolite Structure and Alkylating Agents on the Selectivity for Dialkyl naphthalenes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 81, 1166-1174 (2008). (審査有)
5. C. Venkatesan, K. Komura, and Y. Sugi, New Synthesis Route to Uniform-sized β -Zeolite in the Presence of a Cationic Surfactant Containing

- Siloxane Moiety, Chem. Lett., **37**, 668-669 (2008). (審査有)
6. S. C. Laha, K. Komura, and Y. Sugi, Selective Isopropylation of Isobutylbenzene over H-Mordenite in Supercritical CO₂ Medium: Remarkable Enhancement in Catalytic Activity and Selectivity for 4-Isobutylcumene, Catal. Lett., **123**, 259-263 (2008). (審査有)
 7. Y. Sugi, H. Maekawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, The Alkylation of Naphthalene over One-dimensional Twelve-membered Ring Zeolites. The Influence of Zeolite Structure and Alkylating Agents on the Selectivity for Dialkyl naphthalenes, Bull. Chem. Soc. Jpn., **81**, 897-905 (2008). (審査有)
 8. A. Sakthivel, K. Komura, and Y. Sugi, Fe(III) Containing Mesoporous Molecular Sieves with Framework Zeolite Secondary Building Units, J. Nanosci. Nanotechnol., **8**, 400-404 (2008). (審査有)
 9. Y. Sugi, H. Maekawa, Y. Hasegawa, H. Naiki, K. Komura, and Y. Kubota, The Alkylation of Naphthalene over Three-dimensional Large Pore Zeolites. The Influence of Zeolite Structure and Alkylating Agent on the Selectivity for Dialkyl naphthalenes, Catal. Today, **132**, 27-37(2008). (審査有)
 10. Y. Sugi, S. Watanabe, Y. Imada, K. Komura, and Y. Kubota, The Shape-selective Ethylation of Biphenyl over H-Mordenite. Reactivity of the Intermediates on the Catalysis, J. Mol. Catal. A: Chemical, **285**, 101-110 (2008).
 11. A. Sakthivel, K. Komura, and Y. Sugi, MCM-48 Supported Tungstophosphoric Acid: An Efficient Catalyst for the Esterification of Long-Chain Fatty Acids and Alcohols in Supercritical Carbon Dioxide, Ind. Eng. Chem. Res., **47**, 2538-2544 (2008). (審査有)
 12. Y. Sugi, H. Maekawa, Y. Hasegawa, A. Ito, R. Asai, D. Yamamoto, K. Komura, Y. Kubota, J. -H. Kim, and G. Seo, The Alkylation of Biphenyl over Three-Dimensional Large Pore Zeolites. The Influence of Zeolite Structure and Alkylating Agents on the Selectivity for 4,4'-Dialkylbiphenyl, Catal. Today, **131**, 413-422 (2008). (審査有)
 13. H. Maekawa, A. Iida, C. Naitoh, K. Nakagawa, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, D. -H. Choi, J. -H. Kim, and G. Seo, The Shape-Selective Isopropylation of Biphenyl over CIT-5 Zeolites with CFI Topology, J. Mol. Catal. A: Chemical, **274**, 24-32. (2007).
 14. H. Maekawa, S. K. Saha, S. A. R. Mulla, S. B. Waghmode, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, Shape-Selective Alkylation of Biphenyl over Metalloaluminophosphates with AFI Topology, J. Mol. Catal. A: Chemical, **263**, 238-246 (2007). (審査有)
 15. Y. Kubota, H. Maekawa, S. Miyata, T. Tatsumi, and Y. Sugi, Hydrothermal Synthesis of Metallosilicate SSZ-24 from Metallosilicate Beta as Precursors, Micropor. Mesopor. Mater., **101**, 115-126 (2007). (審査有)
 16. Y. Sugi, H. Maekawa, A. Ito, C. Ozawa, T. Shibata, A. Niimi, C. Asaoka, K. Komura, Y. Kubota, J. -Y. Lee, J. -H. Kim, and G. Seo, The Alkylation of Biphenyl over One-Dimensional Twelve-Membered Ring Zeolites. The Influence of Zeolite Structure and Alkylating Agents on the Selectivity for 4,4'-Dialkylbiphenyl, Bull. Chem. Soc. Jpn., **80**, 2232-2242 (2007). (審査有)
 17. Y. Sugi, H. Maekawa, S. A. R. Mulla, A. Ito, C. Naitoh, K. Nakagawa, K. Komura, Y. Kubota, J.-H. Kim, and G. Seo, The Alkylation of Biphenyl over Fourteen-Membered Ring Zeolites. The Influence of Zeolite Structure and Alkylating Agent on the Selectivity for 4,4'-Dialkylbiphenyl, Bull. Chem. Soc. Jpn., **80**, 1418-1428 (2007). (審査有)
 18. A. Sakthivel, K. Komura, and Y. Sugi, Novel Route to Synthesize Nano-sized β -Zeolite with High Surface Area, Chem. Lett., **36**, 894-895 (2007). (審査有)
 19. A. Sakthivel, R. Nakamura, K. Komura, and Y. Sugi, Esterification of Glycerine by Lauric Acid over Aluminium and Zirconium containing Mesoporous Molecular Sieves under Supercritical Carbon Dioxide Medium, J. Superfluids Chem., **42**, 219-225 (2007).
 20. A. Ito, H. Kawagoe, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, Shape-Selective Alkylation of Biphenyl over H-[Al]-SSZ-24 Zeolites with AFI Topology, H. Maekawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **80**, 215-223 (2007). (審査有)
- [学会発表] (計 20 件)
1. K. Komura, Y. Taninaka, and Y. Sugi, Heterogeneous Aza-Henry reaction of aldimine with nitromethane catalyzed by zeolite catalysts for the synthesis of beta-nitroamine compounds, National Catalysis Symposium, Catalysis Society of India, Pune, India (2009/01/18).
 2. 小村賢一, 上中麻奈未, 池田卓史, 杉義弘, 結晶性層状ケイ酸塩 (K-LDS) の合成と特長、機能化に向けて, 第 24 回ゼオライト研究発表会, 東京 (2008/11/27).
 3. 杉義弘, ゼオライトの形状選択性-ピフェニルのアルキル化を例として, 第 24 回ゼオライト研究発表会, 東京 (2008/11/26).
 4. C. Venkatesan, K. Aoyama, K. Komura, and Y. Sugi, A New Synthesis Route to Nano-sized β -Zeolite with Organic Silane Containing Surfactant, 4th International FEZA Conference (FEZA2008), Paris, France (2008/08/30).
 5. S. C. Laha, K. Komura, and Y. Sugi, Shape-selective isopropylation of isobutylbenzene in supercritical CO₂ over H-mordenite, 14th International Congress on Catalysis, Seoul, Korea (2008/7/17).
 6. C. Venkatesan, K. Komura, Y. Sugi, Y. Sasaki, and M. Kobayashi, Template free, hydrothermally treated aluminosilicate gels: Viable precursors for mesoporous and microporous aluminosilicates, International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis, A Pre-Symposium of 14th International Congress on Catalysis (Pre-ICC14, Kyoto2008), 京都 (2008/7/10).
 7. N. Ieda, K. Mantri, Y. Miyata, K. Komura, and Y. Sugi, Multi-valent metal salt hydrates as catalysts for the esterification of fatty acids and alcohols, International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis, A Pre-Symposium of 14th International Congress on Catalysis (Pre-ICC14, Kyoto2008), 京都 (2008/7/9).
 8. H. Nakamura, K. Komura, and Y. Sugi, Quinoline-Carboimine Palladium Complex Immobilized on MCM-41 as a Versatile Catalyst for Sonogashira Cross Coupling Reaction,

- Nanoporous Materials, the 5th International Symposium, Vancouver, Canada (2008/5/26).
- A. Sakthivel, A. Iida, K. Komura, and Y. Sugi, Synthesis of Nano-sized β -Zeolites by Dry Gel Conversion (DGC) Method with the Use of Sodium Hydroxide, Nanoporous Materials, the 5th International Symposium, Vancouver, Canada (2008/5/25).
 - Y. Sugi, The alkylation of biphenyl over zeolites. The influences of zeolite structure and alkylating agent on the shape-selective catalysis, International Symposium on Zeolite Catalysis for Green Chemistry in Synthesis of Chemicals and Fuels, 235th ACS National Meeting, New Orleans, U.S.A. (2008/4/7).
 - 飯田光, 中村亮, 小村賢一, 杉義弘, 低級オレフィン合成におけるゼオライト触媒の希土類金属修飾効果, 第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学 (2007/11/12).
 - 内木博章, 前川弘吉, 小村賢一, 杉義弘, 三次元大孔径ゼオライトによるナフタレンのイソプロピル化反応, 第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学 (2007/11/12).
 - 中村英樹, 小村賢一, 杉義弘, メソポーラス固定化パラジウム錯体を触媒とする菌頭反応, 第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学 (2007/11/12).
 - 青山清忠, 羽賀悠治, 小村賢一, 杉義弘, ベータゼオライトを触媒としたイソブタンのアルキル化反応, 第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学 (2007/11/12).
 - 寺田佑嗣, 小村賢一, 杉義弘, 多価金属塩触媒による長鎖脂肪酸と長鎖アミンのアミド化反応, 第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学 (2007/11/12).
 - 家田昇, 小村賢一, 杉義弘, 塩化鉄水和物を触媒とした長鎖脂肪酸と長鎖アルコールのエステル化反応, 第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学 (2007/11/12).
 - T. Shibata, S. Suzuki, K. Komura, Y. Kubota, and Y. Sugi, Shape-Selective Isopropylation of Biphenyl over MCM-68 Zeolite, 8th European Catalysis Conference (Europacat 8), Turku, Finland (2007/8/28).
 - A. Sakthivel, K. Komura, and Y. Sugi, Esterification of Long Chain Fatty Acids under supercritical CO₂ Medium using AlZrMMSH Materials, 15th International Zeolite Conference, China (2007/8/12).
 - K. Komura, J. Tsutsui, R. Hongo, and Y. Sugi, Na-Y Zeolite as a Versatile Heterogeneous Catalyst for the Hydroamination of Methyl Acrylate with Amines, 15th International Zeolite Conference, Beijing, China (2007/8/13).
 - Y. Sugi, Y. Kubota, K. Komura, J. -H. Kim, and G. Seo, The Alkylation of Naphthalene over Zeolites - Zeolite Structure and Bulkiness of Alkylating Agent on the Shape-selective Catalysis, 11th Japan-Korea Symposium on Catalysis, Seoul, Korea (2007/5/11).

〔図書〕(計 2 件)

- 杉義弘, 浜田秀昭, 天然ガス資源とその応用技術, 鈴木修市, 岡田治編, 第 5 章 天然ガス利用技術. 5. シーワン化学原料としての天然ガ

- ス, pp. 253-263, シーエムシー出版 (2008).
- 小村賢一, 杉義弘, ゼオライト、環境対応型セラミックスの技術と応用, 野上正行編, 第 2 編, 第 2 章 環境対応型ハイブリッド材料, pp. 129-137, シーエムシー出版 (2007).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 4 件)

名称: 新規メソポーラスアルミノシリケートの製造法
 発明者: 杉義弘, C.Ventakesan, 小村賢一
 権利者: 触媒化成、杉義弘
 種類: 特許
 番号: 特願 2008-335392
 出願年月日: 2008/12/27
 国内外の別: 国内.

名称: カルボン酸ステロイドエステル of 製造方法
 発明者: 杉義弘, 小村賢一, 尾崎彰禎, 岸田徹, 家田昇
 権利者: 日生化学工業所
 種類: 特許
 番号: 特願 2008-212072
 出願年月日: 2008/08/20
 国内外の別: 国内.

名称: 新規なメソポーラスアルミノシリケートおよびその合成方法
 発明者: 杉義弘, 小村賢一, S. C. Laha, C. Venkatesan, 小柳嗣雄
 権利者: 触媒化成、杉義弘
 種類: 特許
 番号: 特願 2007-319912
 出願年月日: 2007/12/11
 国内外の別: 国内.

名称: アミド化触媒、それを用いたカルボン酸アミドの製造方法及びそれを用いたペプチドの製造方法
 発明者: 杉義弘, 小村賢一, 寺田佑嗣
 権利者: 岐阜大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2007-291541
 出願年月日: 2007/11/09
 国内外の別: 国内.

取得状況 (計 4 件)

名称: カルボン酸エステル of 製造方法およびエステル化触媒
 発明者: 杉義弘, 小村賢一, K. Mantri,
 権利者: 岐阜大学
 種類: 特許
 番号: 特許 4092406 号
 出願年月日: 2008/3/14
 国内外の別: 国内.

名称: 芳香族カルボン酸エステル of 製造方法
 発明者: 杉義弘, 窪田好浩, 三輪實, C. Ramesh
 権利者: 化学技術振興機構
 種類: 特許
 番号: 特許 4005420 号
 出願年月日: 2007/08/31
 国内外の別: 国内.

名称: ポリアリレートの製造方法
発明者: 杉義弘, 窪田好浩, 三輪實, C. Ramesh
権利者: 化学技術振興機構
種類: 特許
番号: 特許 3989819 号
出願年月日: 2007/7/27
国内外の別: 国内.

名称: 芳香族カルボン酸エステルの製造方法
発明者: 杉義弘, 窪田好浩, 三輪實, C. Ramesh
権利者: 化学技術振興機構
種類: 特許
番号: 特許 3977182 号
出願年月日: 2007/06/29
国内外の別: 国内.

〔その他〕

なし

6 . 研究組織

(1)研究代表者

杉 義弘 (SUGI YOSHIHIRO)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号 : 90281047

(2)研究分担者

小村 賢一 (KOMURA KENICHI)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号 : 40377685

(3)連携研究者

なし