

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760741

研究課題名(和文) フェノール酸化によるヒドロキノン高選択製造のためのチタノシリケート触媒の開発

研究課題名(英文) Studies on synthesis of titanosilicate catalyst for the highly selective production of hydroquinone by phenol oxidation

研究代表者

稲垣 怜史 (Inagaki, Satoshi)

横浜国立大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90367037

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、MSE骨格をもつTi含有MCM-68ゼオライトを酸化触媒とする、過酸化水素によるフェノールの酸化により、環境調和型触媒プロセスによる二価フェノールの高選択製造を目指した。研究成果としてTi-MCM-68の調製条件を制御して、パラ体の二価フェノールであるヒドロキノンを高選択的に生成する酸化触媒を構築することができた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this research is development of preparation methodology in Ti-containing MCM-68 with an MSE topology as a oxidation catalyst with highly selective production of hydroquinone in the phenol oxidation with hydrogen peroxide. It is confirmed that shape-selectivity in 12-membered ring micropores of Ti-MCM-68 leads to highly selective production of hydroquinone, and the catalytic yield in Ti-MCM-68 can be improved by the enhancement of its hydrophobicity.

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：チタノシリケート 選択酸化 形状選択性 疎水性

### 1. 研究開始当初の背景

有機化合物の部分酸化反応は有機合成化学・有機工業化学プロセスにおいて最も基本的かつ重要な反応の一つである。酸化剤として、 $H_2O_2$  は水のみを副生するので、グリーンケミカルな反応プロセスの酸化剤として注目されている。 $H_2O_2$  は過酸などに比べて酸化力が低いので触媒を用いて活性化が必要がある。

液相酸化反応でのチタノシリケートの触媒活性はゼオライト骨格内での Ti の配位環境、ミクロ孔径と反応物・生成物分子の大きさとの関係に大きく影響され、また液相反応では反応物・生成物分子の拡散律速となる場合が多いので、触媒粒子が小さいほど見かけの活性が高くなる。ここで強調すべきは、触媒であるチタノシリケートの“疎水性”も触媒活性に影響を与える点である。既存のチタノシリケート群では、Ti の配位環境、粒子径の微小化などが検討されたが、触媒粒子の疎水性を十分高めることができず、もともと疎水性の高い TS-1 のフェノール酸化活性を越えることができなかったと推測される。チタノシリケートの骨格構造の欠損部位にある「シラノール (Si-OH)」が多く存在すると、チタノシリケートが親水化してしまう。親水的なチタノシリケートでは、反応物分子の触媒表面への吸着よりも水分子の吸着が優先的に起こるため、酸化反応が進まなくなってしまう。この現象は例えば、親水的な Ti-MCM-41 や Ti-MCM-48 のシラノール部位を  $Me_3SiCl$  で修飾して疎水性を高めると、酸化活性が飛躍的に向上することから確かめられている。

疎水性の高い TS-1 ではフェノール酸化活性が高いが、申請者のこれまでの検討で Ti-MCM-68 は TS-1 よりもさらに疎水的であることが明らかとなった。これらのことから、TS-1 より疎水的である Ti-MCM-68 はフェノール酸化および関連の酸化反応での TS-1 の代替触媒になりうることを考え、本申請研究の着想に至った。

10 員環ミクロ孔からなる ZSM-5 ゼオライト (MFI) を固体酸触媒とするトルエンの不均化やトルエンのメタノールによるアルキル化での、パラキシレンの高選択生成は 10 員環ミクロ孔内での“形状選択性”によることは周知の事実である。この事実を受けて MFI 構造からなる TS-1 でのフェノールの酸化でのパラ体であるヒドロキノンの選択生成もまた、10 員環ミクロ孔内での“形状選択性”によると考えられている。しかし、(a)TS-1 ではヒドロキノン/カテコール比が 1.0~1.5 程度であり、これ以上ヒドロキノン過剰にならない (b)TS-1 と同等以上の酸化活性を示すチタノシリケートが存在せず、議論の進展の余地がない (c)トルエンの反応は 300~500 での気-固系の触媒反応であるのに対し、フェノール酸化は 50~100 での液相反応であり、反

応物分子と同等の大きさである“溶媒”分子がミクロ孔に常に存在するので、“形状選択性”の発現理由を気-固系の反応とは必ずしも同一視できない、などの問題があることも指摘されている。一方、申請者は Ti-MCM-68 で TS-1 に匹敵するフェノール酸化活性が得られ、かつ TS-1 を超える高いヒドロキノン選択率が得られることを見出した。つまり Ti-MCM-68 の登場により、上記(a)~(c)の問題点を解決するべく、総合的に検討することが可能となったと言える。

### 2. 研究の目的

本研究では、MSE 骨格をもつ Ti 含有 MCM-68 ゼオライトを酸化触媒とする、過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) によるフェノールの酸化により、環境調和型触媒プロセスによる二価フェノールの高選択製造を目指した。とくに Ti-MCM-68 の調製条件を制御して、 $H_2O_2$  の過分解を抑制でき、かつパラ体の二価フェノールであるヒドロキノンを高選択的に生成する酸化触媒を構築することを目的とした。

### 3. 研究の方法

MSE 型ゼオライトは、12 員環ストレートチャンネルと曲がりくねった 2 つの 10 員環チャンネルが交わる三次元細孔構造を有する。通常アルミノシリケートとして水熱合成により得られ、その Si/Al 比は 9~12 程度に限定される。これまでのところ、MSE 骨格を有するチタノシリケートを水熱合成にて直接得ることはできていない。本研究では Al-MCM-68 に Al が多く含まれていることに注目して、骨格内の Al を Ti で同型置換することにより、Ti-MCM-68 を調製することとした。具体的には水熱合成した Al-MCM-68 を、(1)酸処理による脱 Al 処理、(2)TiCl<sub>4</sub> 蒸気による Ti 導入処理、を順次行うことで、Ti-MCM-68 を得た。得られた Ti-MCM-68 を 650 で高温加熱すると疎水性が高まること、フェノール酸化活性が向上することを既に見出している。

本研究では、初年度 (2011 年度) には Ti-MCM-68 の親・疎水性の変化がフェノール酸化での触媒活性に与える影響を検討し、次年度以降 (2012-2013 年度) には Ti-MCM-68 で得られる高いヒドロキノン選択率の発現理由について検討を行った。

### 4. 研究成果

**(2011 年度) Ti-MCM-68 の親・疎水性の変化がフェノール酸化での触媒活性に与える影響。**

Ti-MCM-68 を 650 で高温加熱すると疎水性が高まること、フェノール酸化活性が向上することを既に見出している。

本研究では (1)加熱温度を 400~900 に変える、(2)加熱時のガス雰囲気空気を空気から Ar (不活性ガス) に変える、などの加熱条件を

変化させて得られる Ti-MCM-68 の親・疎水性の変化を調べた。その結果、加熱温度は 600 以上で疎水化が顕著に進むこと、またガス雰囲気を変えても疎水化の度合には大きな影響を与えないことを見出した。

次に親・疎水性が変化した Ti-MCM-68 を触媒として、 $H_2O_2$  によるフェノールの酸化を行い、酸化活性と親・疎水性の関係を調べた。結果、疎水化の処理条件に因らず、結果として疎水性が高い Ti-MCM-68 が高い酸化活性を与えることがわかった。

また反応条件に相当する 100 程度での水熱条件に各 Ti-MCM-68 をさらすと、Ti-MCM-68 が親水化してしまうことを確認している。このように親水化した Ti-MCM-68 を高温加熱処理することで、再疎水化についても検討を行ったところ、上記の方法で再疎水化が可能であり、またフェノールの酸化活性も元の触媒と同程度まで回復することが明らかとなった。すなわち、Ti-MCM-68 は 600 以上の加熱処理を施すことで何度でも疎水化することができ、高いフェノール酸化活性を毎回、得ることができることを見いだした。

#### (2012-2013 年度) Ti-MCM-68 で得られる高いヒドロキノン選択率の発現理由。

フェノールの酸化でのヒドロキノンへの選択率を比較すると、TS-1 ではヒドロキノン/カテコール比 = 1.0 ~ 1.5 程度であるのに対して、Ti-MCM-68 ではヒドロキノン/カテコール比 > 4.0 以上となる。申請者は Ti-MCM-68 でのヒドロキノンの高選択生成の理由は、MSE 構造中の一次元 12 員環マイクロ孔構造に由来する“形状選択性”であると考へた。

これを確かめるためにまず、12 員環マイクロ孔内でフェノールの酸化が進行していることを確認した。具体的な触媒設計としては、脱 Al した MCM-68 に対して、(1)嵩高く 12 員環マイクロ孔に入ることができない大きさである、triphenylsilyl chloride (TPSCI) により外表面シラノールの選択的な修飾、(2)  $TiCl_4$  蒸気による Ti 導入処理、(3)高温加熱(焼成)による phenyl 基の除去、を順次行い、マイクロ孔内のみ Ti 修飾された Ti-[ ]-MCM-68-cal を得た。調製した Ti-[ ]-MCM-68-cal でフェノールの酸化を行い、通常の手法で調製した Ti-MCM-68 での反応結果を比較したところ、同等の酸化活性が得られ、より高いヒドロキノン選択率を示した。これはすなわち、本反応で Ti-MCM-68 の 12 員環マイクロ孔内で“形状選択性”が発現してい

る裏づけが得られたと言える。

続いて酸素 12 員環マイクロ孔を有する他のチタノシリケートを調製して、Ti-MCM-68 の優位性について検討した。

三次元 12 員環マイクロ孔からなる Ti-beta でフェノール酸化を行うと、反応開始直後にフェノールの逐次酸化・重合が進行してタールが生成し、マイクロ孔を閉塞してしまい、Ti-beta では酸化反応が進行しなくなってしまった。この検討から、Ti-MCM-68 では 12 員環マイクロ孔が一次元であるため、フェノールの逐次酸化が制約されるため、タールが生成せずに高いヒドロキノン選択率が得られると考えている。

また Ti-ZSM-12 でも同様に高いヒドロキノン選択率が得られると予想できる。しかし実際の反応では酸化活性が低く、選択率も乏しかった。Ti-ZSM-12 では一次元 12 員環マイクロ孔しかないため、フェノールと  $H_2O_2$  がマイクロ孔内に入る拡散ルートが同じになってしまうため、Ti-MCM-68 に比べて酸化活性は低くなってしまい、特に Ti-ZSM-12 では粒子外表面に位置する Ti 活性点で主たる反応が起きていたものと考えられる。そのように考えると、Ti-ZSM-12 でヒドロキノン選択性が低い理由、すなわちマイクロ孔内での形状選択性の寄与が極めて小さかったためと導くことができる。言い換えると、12 員環と 10 員環が交差した構造をもつ Ti-MCM-68 では、12 員環マイクロ孔ではフェノールや二価フェノールの拡散ルートとして働き、嵩高いフェノールが入りえない 10 員環マイクロ孔では  $H_2O_2$  が優先的に拡散して Ti 活性点まで到達するため、Ti-MCM-68 で高いフェノール酸化活性と高いヒドロキノン選択性が得られるもの結論できる。

上記の検討を踏まえて 10 員環マイクロ孔のみからなる TS-1 について考察すると、マイクロ孔内でのフェノール酸化よりも外表面での酸化が優先的に起こるため、ヒドロキノン選択性が 1.0 ~ 1.5 程度と低くなってしまったと考えられる。

結論として Ti-MCM-68 の酸素 12 員環マイクロ孔で発現する“形状選択性”によって、フェノールの酸化反応でパラ体であるヒドロキノンが高選択的に生成すること、また Ti-MCM-68 のユニークな細孔構造、すなわち 1 次元方向の 12 員環マイクロ孔と別の 2 次元方向の 10 員環マイクロ孔が交差した細孔構造、に起因して、フェノールおよび  $H_2O_2$  のマイクロ孔内への拡散が十分に起こりうるために、

高い酸化活性とヒドロキノン選択性を同時に発現する触媒となりうることを明らかにできた。

#### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 13 件)

1. フェノール酸化における酸素 12 員環ミクロ孔を有するチタノシリケート触媒の細孔構造の影響, 間宮康太, 坪井靖之, 田中秀俊, 稲垣怜史, 窪田好浩, 第 29 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, p.49. (B12; November 27-28, 2013, Sendai) (November 27)

2. MSE 型チタノシリケートを触媒としたフェノールの過酸化水素酸化, 佐々木麻希子, 佐藤裕哉, 坪井靖之, 稲垣怜史, 窪田好浩, 第 29 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, pp.50-51. (B13 総; November 27-28, 2013, Sendai)

3. Ti-MCM-68 を触媒としたフェノールの過酸化水素酸化でのヒドロキノンの選択生成, 稲垣怜史, 坪井靖之, 間宮康太, 窪田好浩, 第 112 回触媒討論会, 討論会 A 予稿集 (1C21; September 18-20, 2013, Akita) (September 18)

4. Selective formation of hydroquinone in the phenol oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over Ti-MCM-68 zeolite catalyst, S. Inagaki, Y. Tsuboi, K. Mamiya, Y. Kubota, 17th International Zeolite Conference, Book of Abstract, p.120. (O-3.4-04; July 7-July 12, 2013, Moscow) (July 12)

5. Ti-MCM-68 を触媒としたフェノール酸化における溶媒添加におけるパラ選択率の向上, 坪井靖之, 稲垣怜史, 窪田好浩, 第 110 回触媒討論会, 討論会 A 予稿集(2D02; September 24-26, 2012, Fukuoka) (September 25)

6. Catalytic performance of Ti-YNU-2 with an MSE topology in the phenol oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S. Inagaki, Y. Sato, Y. Tsuboi, M. Sasaki, Y. Kubota, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC2012). (P-045; July 28-August 1, 2012, Hiroshima) (July 29)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等: なし

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

稲垣 怜史 (Inagaki Satoshi)  
横浜国立大学・工学研究院・准教授  
研究者番号: 90367037

##### (2)研究分担者

なし ( )

研究者番号:

##### (3)連携研究者

なし ( )

研究者番号: