

バイオエタノールから基礎化学品への転換触媒開発

静岡大学 学術院工学領域

茂木 堯彦

1. はじめに

脱炭素社会および持続可能な社会の構築に向け、化石資源からの脱却・二酸化炭素の資源化・再生可能資源の利用などが求められている。特に、これまで石油化学の副産物として生成されてきた化学品の合成手法を再確立する必要に迫られている。その中の一つである1,3-ブタジエンは、自動車分野、電子材料分野を含む多くの産業分野において重要な合成ゴムやポリマーの原料であり、世界需要は年々増加している。現行の主な製造法は、石油化学プロセスにおけるC4留分からの分離回収であるが、近年のシェール革命に伴う石油化学プロセスの変革および脱石油化の潮流により、代替製造法の開発が急務である。

これに対し、特にバイオエタノール転換による基礎化学品(1,3-ブタジエン)の合成を目指す。1,3-ブタジエンをバイオエタノールからワンパスで製造するための触媒に求められる機能は、エタノールの脱水素反応によるアルデヒド生成、Aldol縮合によるC-C結合形成、MPV反応による水素移行、そしてアルコールの脱水反応と非常に多岐に渡る。本研究の目的は、連続する異なる反応を一つの触媒で進行させるための、多孔性空間内に複数の金属を位置選択的に導入した新規多元機能触媒開発である。

2. 規則性ナノ空間触媒の可能性と本研究におけるアプローチ

本研究では、規則性ナノ空間の特徴を高度に利用した、異種活性点隣接サイトの高選択的創出を行う。目的の逐次反応に対し、各反応ステップに有効な金属種を隣接してナノ空間内に配置することで、一つの材料でありながら多元機能化を示すことが期待される。ゼオライトはナノ多孔性空間を有していることから金属種の高分散担持に有利ではあるが、ナノ空間内で連続する反応を進行させるためには、活性点の空間内制御が必須である。この課題に対し、本研究では層状シリケートへのヘテロ原子架橋による層間拡張ゼオライト¹⁾合成という手法を用いた(図1)。層状ケイ酸塩、例えばMCM-22(P)、PLS-1、等は、その表面に規則的なシラノール基(Si-OH)を有しており、これをヘテロ原子導入のアンカーとして利用することが可能である。この手法によって導入される金属種は必ず層間に挟まれて存在するため、連続反応の活性点として隣接した触媒サイトを構築できると期待される。

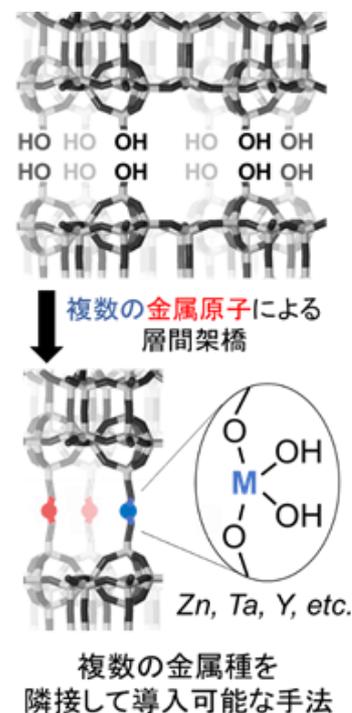


図1. 本研究でのアプローチ

特に本申請研究では、層状シリケート PLS-1 の調製、Si 架橋²⁾による Si-IEZ-MWW および Si-IEZ-CDO の合成、モデルヘテロ金属として Sn を導入した Sn-IEZ-MWW および Sn-IEZ-CDO の合成を試みた。層間拡張による構造変化は X 線回折によって行い、目的原子の導入は組成分析および紫外可視吸収スペクトル測定によって行った。また、モデル反応として過酸化水素を用いた酸化反応を行い、導入した Sn サイトが触媒活性点として働くかどうかを確認した。

3. 実験手法

層状前駆体 PLS-1 の合成

PLS-1 合成には幾つかのアプローチが報告されているが、本研究で行った事前検討において、H 型のカネマイトをシリカ源として用いる手法が最も合成の再現性高かったため、この手法を用いた。まず、Na および Si 量を調整したケイ酸ナトリウム水溶液を加熱攪拌することで水分を飛ばし、規定組成のシリカゲルを得た。これをマッフル炉内で 5 K/min で昇温、973 K で 7 時間焼成することで白色固体を得た。蒸留水を用いたろ過・洗浄の後、乾燥させることで Na 型カネマイトを得た。これを 1.0 M 塩酸に分散させることでイオン交換を行い、蒸留水を用いたろ過・洗浄および乾燥によって H 型カネマイトを得た。つづいて、水酸化ナトリウム水溶液に有機構造規定剤であるテトラメチルアンモニウム水溶液を加え混合溶液を得た。その後、H 型カネマイトを加え、スパチュラを用いて攪拌し、最終組成が $\text{SiO}_2:0.1\text{NaOH}:0.15\text{TMAOH}:5\text{H}_2\text{O}$ であるゲルを得た。これを高压密閉容器に投入し、静置条件で 423 K、3 日間の水熱処理を行った。

層間架橋

層状前駆体である ITQ-1 (P) および PLS-1 の層間を金属で架橋した層間架橋ゼオライト (Interlayer Expanded Zeolite: IEZ) の合成は、Si を用いた合成既報を参考に行った。層状前駆体を 0.5M 塩酸水溶液に分散させ、攪拌条件下で架橋剤を添加した。その後室温で 4 時間の攪拌を行ったのち、448 K で 24 時間の水熱処理を行った。架橋剤の添加量は層状前駆体の相対するシラノール基 1 ペアに対し 0.1~3.0 の割合で導入した。得られたサンプルは蒸留水を用いたろ過・洗浄の後乾燥させることで得た。架橋剤はジクロロジメチルシラン (DCDMS) または、塩化すず (IV) を用いた。

バイヤービリガー酸化反応試験

合成したサンプルを触媒として用い、カルボニル基を酸化することでエステルを合成するバイヤービリガー酸化反応 (Baeyer-Villiger 酸化) をモデル反応として行った。過酸化水素を酸化剤として用いたシクロヘキサノンの酸化による ϵ -カプロラク톤の合成を行った。丸底フラスコを用いたバッチ式反応を 363 K で 4 時間行い、生成物の同定・定量はガスクロマトグラフィーにより行った。

4. 結果と考察

図1に層状前駆体であるITQ-1 (P) および PLS-1、またこれらを焼成したサンプルの粉末 XRD パターンを示す。架橋剤を導入せずに焼成を行うことで、層間のシラノール基同士が縮合し、それぞれ MWW 型ゼオライト ITQ-1、および CDO 型ゼオライト CDS-1 が得られることを確認した。

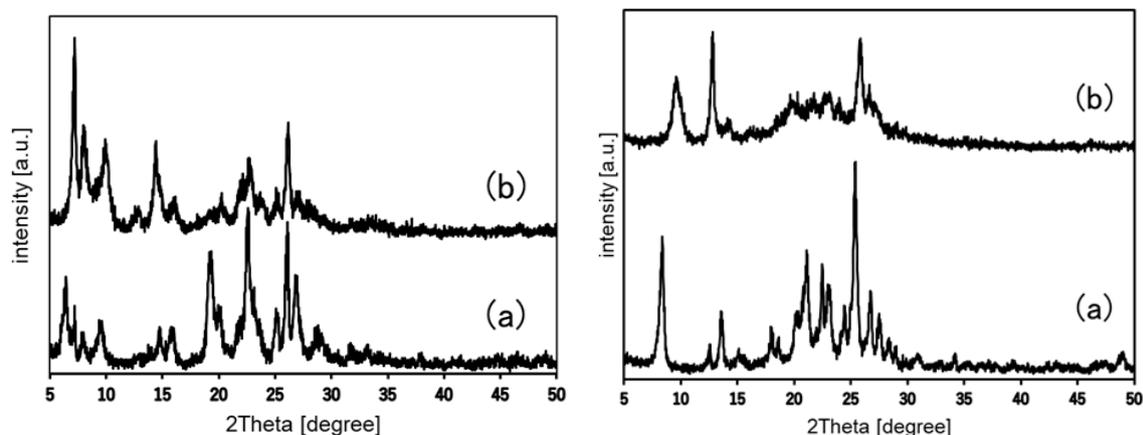


図1. 層状前駆体(左 a)ITQ-1 (P)、(右 a)PLS-1
およびゼオライト(左 a)ITQ-1、(右 b)CDS-1 の XRD パターン

ITQ-1 (P) を Si で層間架橋した Si-IEZ-MWW および Si-IEZ-CDO の合成を行い、生成物を粉末 XRD 測定により確認した。また、ラメラ構造の層間距離を表している 020 回折の 2θ 位置から算出された d 値から層間距離を算出した。いずれのサンプルも CDO 型ゼオライトである CDS-1 に比べて、Si-IEZ-CDO は低角側に 020 回折が表れており、 b 軸方向へユニットセルの大きさが増加していることが分かった。 d 値を算出したところ、層間距離が 0.92 nm から 1.20 nm へと拡張されていることが分かり、Si によって層間が架橋されていることが示された。すなわち、導入量によらず、層状前駆体がアモルファス化することなく結晶性を維持したまま、Si-IEZ-CDO が得られていることを確認した。同様に Si-IEZ-MWW についても解析を行った。MWW 型構造の層間距離を表している 002 回折の d 値を XRD パターンから求め、MWW 型ゼオライトである ITQ-1 と比較した。導入量に関わらず、全てのサンプルにおいて ITQ-1 よりも低角にシフトした 002 回折が確認された。この低角へのシフトは c 軸方向へユニットセルの大きさが増加していることを示している。 d 値から、層間距離が 2.45 nm から 2.73 nm へと層間拡張されていることが分かり、Si によって層間が架橋され、層間拡張に成功していることが示された。

続いて、PLS-1 に対し Sn による層間架橋を試みた Sn-IEZ-CDO の合成を検討した。Sn 導入量によらず、層状前駆体がアモルファス化することなく結晶性を維持したまま合成が行われたことを確認した。また、Si-IEZ-CDO と同じく 002 回折の位置が、CDS-1 に比べ低角にシフトしていることが確認された。 d 値から求めた層間距離が 0.92 nm から 1.01 nm へと拡大しており、 b 軸方向の伸長が見られた。すなわち、新たなヘテロアトムである Sn を用いた層間拡張に成功したことを確認した。しかしながら、焼成後には層間距離

が CDS-1 に近い値まで減少しており、空気雰囲気下での 823 K の熱処理は層間構造を崩壊させることが分かった。

図 2 に PLS-1、CDS-1、Si-IEZ-CDO および Sn-IEZ-CDO の SEM 像を示す。層状ケイ酸塩である PLS-1 およびその層間を縮合したゼオライトである CDS-1 はいずれも平板状の粒子形状をしていることが知られている³⁾。層間架橋は、結晶の溶解・再結晶を伴わないプロセスであるため、Si-IEZ-CDO および Sn-IEZ-CDO いずれも平板状粒子形状を示し、熱処理中に結晶構造の崩壊は起こらなかったことが分かった。

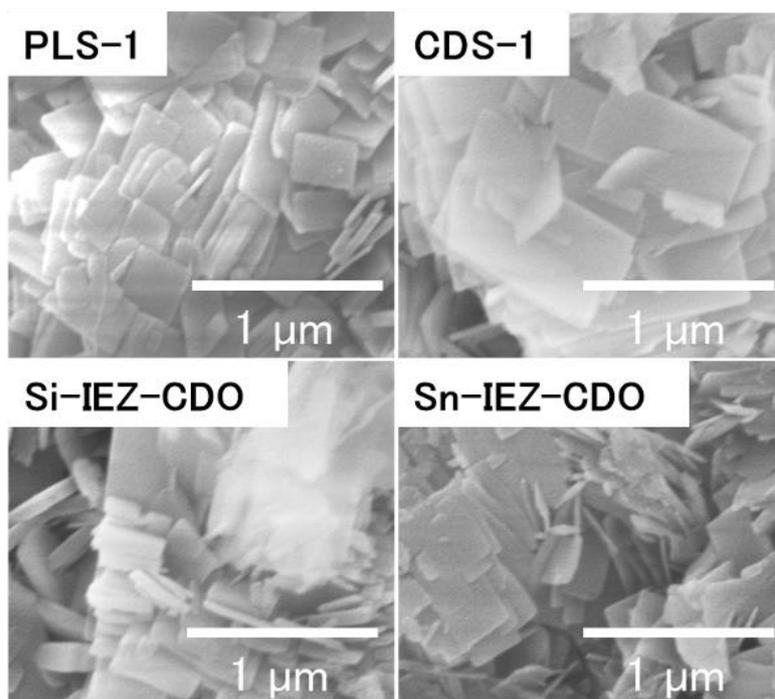


図 2. PLS-1、CDS-1、Si-IEZ-CDO および Sn-IEZ-CDO の SEM 像

Sn サイトの環境をより詳細に調べるために Sn-IEZ-CDO サンプルに対し UV-Vis 測定を行った。UV-Vis スペクトルでは、210 nm に 4 配位 Sn サイト由来のバンド、265 nm に SnO₂ に見られる 6 配位サイトのバンドが現れることが報告されている⁴⁾。Sn 導入量に関わらず全ての試料で 210 nm および 265 nm の両方のバンドが存在していることが確認された。すなわち、層間架橋に利用されなかった過剰な Sn 種は酸化スズを形成しているが、層間架橋によって 4 配位構造をとっている Sn 種が存在していることが示された。以上の結果から考えられる PLS-1、CDS-1、Si-IEZ-CDO および Sn-IEZ-CDO の層間構造を図 5 に示す。Si による架橋を行った Si-IEZ-CDO の合成は綺麗に成功している一方、Sn による架橋を行った Sn-IEZ-CDO では、Sn による架橋はできているものの不完全な架橋になっていると考えられる。また、架橋サイトとして利用されなかった Sn 種が骨格表面および層間で酸化スズの粒子を形成していると考えられる。

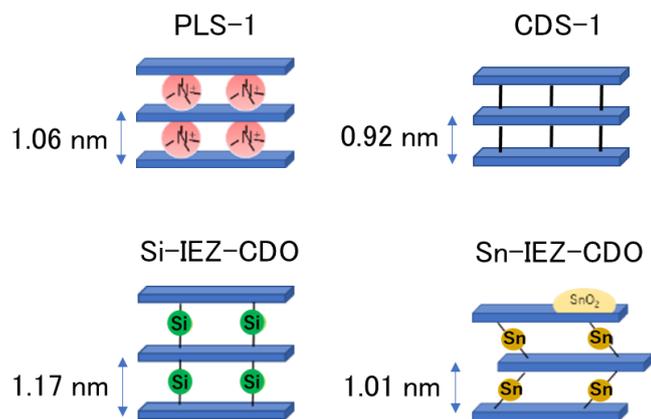


図5 PLS-1、CDS-1、Si-IEZ-CDO および Sn-IEZ-CDO の層間構造図

最後に、バイヤービリガー酸化反応による ϵ -カプロラク톤の収率の経時変化を図6に示す。触媒を用いない条件では反応が進行せず、目的物収率は0%であった。比較として用いたモデル触媒 Sn-beta では、目的物収率が14%に達し、Sn-IEZ-MWW では収率が3.2%、Sn-IEZ-CDO では収率が0.6%であった。一方、CDS-1ゼオライトに酸化スズを担持した触媒よりも反応性が高いことから、これまで示されてきた活性サイトの形成は触媒試験によっても裏付けられたと考えられる。しかし、本研究で調製したIEZ型の材料はモデル触媒に比べ反応性が1桁ほど低く、これは層間架橋によって層間距離が拡大したにも関わらず、反応物であるシクロヘキサノンが層間へ十分拡散していない可能性が示唆される。

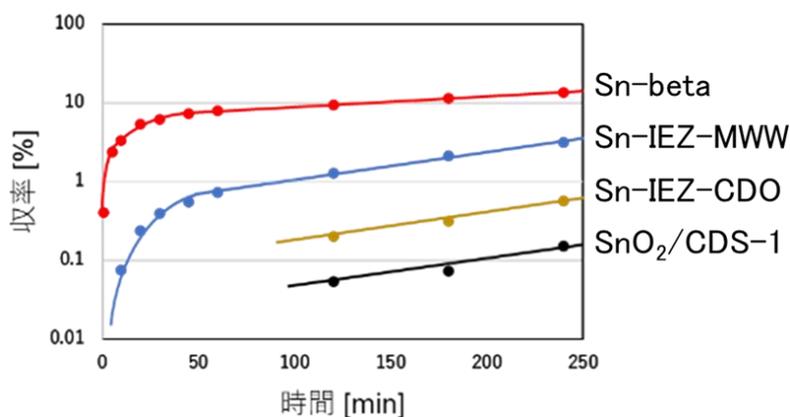


図6 各触媒におけるシクロヘキサノンのバイヤービリガー酸化反応

5. まとめ

本研究の目的は、層間架橋という新たなアプローチによって新規 Sn サイトを有するゼオライト類縁物質を合成し、触媒として提案することであった。Sn による層状シリケートの架橋例は少なく、さらに PLS-1 を Sn で架橋した試みは初である。まず初めに、Si 導入を行い、MWW 型、CDO 型ともに Si 架橋構造によって層間が拡張されていることを確認した。PLS-1 に対する Sn 導入では、層間隔の拡張が見られたことから、Sn 架橋サイトができていることが推定され、架橋点以外の Sn は酸化スズとして存在することが示唆さ

れた。また、Sn-IEZ-CDO はバイヤービリガー酸化反応に対してわずかに触媒活性を示し、触媒活性点として今後のさらなる展開が期待された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) W. Fan, et al., *J. Catal.*, 2006, 243, 183.
- 2) L. Xu, and P. Wu., *New J. Chem.*, 2016, 40, 3968.
- 3) J. Luo, et al, *Green Chem. Eng.*, 2021, 2, 294.
- 4) E. Peeters, et al, *ACS Catal.*, 2021, 10, 5984.