

95年化学会道支部夏季研究発表会および 触媒学会道支部オーロラセミナー

建設・機械系（応用化学科） 小林 隆 夫

1. 日時・場所

日 時 1995年7月21～24日
場 所 函館高専、大沼国際セミナーハウス

2. 研修目的

日本化学会北海道支部の研究発表会は毎年2回夏季と冬季に分けて行われており、道外からの発表もいくつかあるが、主に道内在住者の研究発表と交流の場となっている。また、オーロラセミナーは化学分野のうちの触媒および反応関係を対象とした講演を主とするセミナーであり、毎年1回化学会夏季研究発表会の前後に開催されている。

今回私はこの双方に参加してきたが、最近の道内を中心とした研究や科学技術の動向に接することおよびその内容・情報の収集をも念頭においたものである。参加した分科会は触媒反応関係で、そこで発表されたものの中からいくつかについての概要とセミナーでの講演概要などについて以下に報告する。

3. 研修内容

3.1 化学会道支部研究発表会

発表会では、84件の研究発表と「最近の魚油の利用について」（日本化学飼料、穂莉氏）および「考古学発掘で出土した遺物の化学分析」（北大、小笠原氏）と題する2件の特別講演があった。これらのうち2件の研究発表の概要について以下に報告する。

① 「エチレン-アンモニア間の反応に対するRh/YゼオライトとNi/Yゼオライトの触媒挙動の比較」（北見工大、上島他）は、種々の遷移金属および貴金属担持Y型ゼオライトを触媒としてエチレンとアンモニア間の反応を行うとニトリルが生成し、その担持金属あるいは貴金属の種類によって生成物が変わることを報告している。表1に示すようにZnおよびCd担持では選択的にアセトニトリルが生成し、Niおよび貴金属であるRh担持ではアセトニトリルとプロピオニトリル双方が生成するが、Ni担持では大部分アセトニトリルが、Rh担持では大部分プロピオニトリルが選択的に生成することを明らかにしている。また、反応前処理温度を変化させて、水素処理で行うか酸素処理で行うかによって活性に違いが生ずることも明らかにしている。

Table-1

Run No.	Catalyst	Metal /wt%	r_{AN} / 10^{-6} mol min ⁻¹ g ⁻¹	r_{PN}
1	Al ₂ O ₃	-	0.04	-
2	Zn/Y	3.0	1.41	-
3	Cd/Y	3.0	0.42	-
4	Ni/Y	2.0	2.47	0.31
5	Rh/Y	2.0	0.52	8.42

なお、アセトニトリルの用途は、ビタミンB₁原料としての使用量が最も多く、その他サルファ剤、香料、エキス、変性剤などの原料として利用されている。プロピオニトリルについての利用法などについては調べてみたが解らなかった。それぞれの化学式はアセトニトリルが CH_3CN であり、プロピオニトリルが $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ であるという話であったので、おそらくアセトニトリルと同様に利用されているように思慮できるが定かではない。

(2) 「固体超強酸触媒を用いたイソブタンによる1-ブテンのアルキル化反応」(北教大函館、佐藤他)は、標記反応を固体超強酸触媒である SO_4/ZrO_2 などを用いて行い、触媒量およびイソブタン/1-ブテン比がアルキル化反応に与える影響について検討したものである。その結果、目的とする C_8 アルキレート類の生成量は、触媒量にほとんど依存しないこと、ブテンの二量化反応を抑えるためにイソブタンは1-ブテンよりも過剰に必要としている。

また、各種固体超強酸による反応生成量や転化率、酸強度分布などの比較を行った結果、酸強度分布とアルキル化反応には密接な関係があり、酸強度分布を測定することによって反応生成物の予想が可能であり、またその調製の仕方によって反応を制御できるとしている。

アルキル化とは有機化合物の水素原子をアルキル基($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)で置換することを行う。この反応では、1-ブテン(C_4H_8)から C_8 アルキレートであるトリメチルペンタン類(C_5H_{12} (CH_3)₃)の選択的生成を目的としている。この研究の最終的な目的は、現在高オクタン価のガソリンを精製するために実用化されているアルキレーションプロセスが、硫酸法やフッ化水素法の名称で明らかなように酸溶液を使用していることから問題点も生じ、それを固体酸を用いることによって改善しようと試みているものようである。ガソリン精製の目安の一つにオクタン価の向上があるが、トリメチルペンタン類の一つである2,2,4-トリメチルペンタンが一般にイソオクタンと呼ばれ、オクタン価100として標準に用いられている。ガソリンは、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 位の炭化水素を主成分とし、パラフィン類($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)、オレフィン類(C_nH_{2n})、芳香族類(ベンゼン等)を成分として含んでいるが、オレフィン類が多いとオクタン価が低くなり、芳香族類はオクタン価は高いが、例えばベンゼンは発癌性が指摘されているなどの理由から、できるだけオレフィン類や芳香族類の割合が低いことが望まれる。これらのことを念頭において反応結果を見る必要がある。

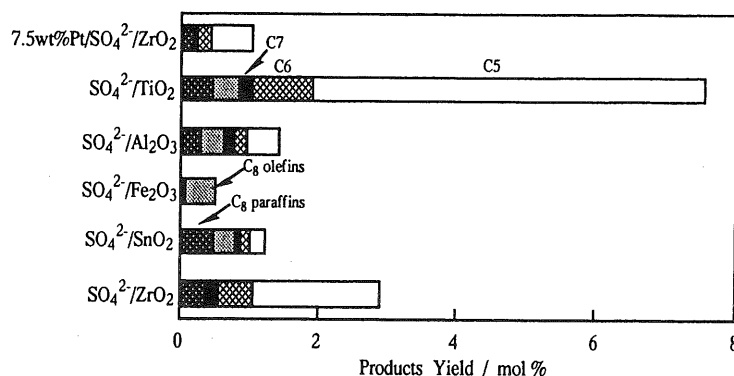


Fig. 1. Products yield in the alkylation of iso-butane with 1-butene by various catalysts. Reaction time 180min, reaction temp. 0°C, catalyst amount 0.2g, iso-butane/1-butene=10.

3.2 オーロラセミナー

セミナーでは、「ヘテロポリ酸をめぐる最近の話題」(北大、奥原氏)、「メソポーラス物質の合成と触媒への応用」(豊田中研、稲垣氏)、「酸化マグネシウム表面の反応性」(奈良教育大、柳沢氏)、「微小領域での電気化学測定」(北大、阿部氏)と題する4件の招待講演とポスターセッションがあった。ここでは、招待講演のうち奥原氏と稲垣氏の講演について概略を報告する。

(1) 「ヘテロポリ酸をめぐる最近の話題」

無機酸のうち、中心原子Xに結合している原子がすべて酸素であって、その酸素の一部または全部に水素が結合して水酸基(OH)をつくり、その水素が水溶液中で水素イオン(H^+)を生じて酸の性質を現すものをオキソ酸($XO_m(OH)_n$, H_nXO_{m+n} などで表される)という。このオキソ酸のうち、酸基が縮合して2核以上の多核錯塩を形成しているものをポリ酸といい、その中で1種類の中心イオンを含むものをイソポリ酸、2種以上の中心イオンを含むものをヘテロポリ酸という。

奥原氏は、ヘテロポリ酸の一種であり固体超強酸である $H_3PW_{12}O_{40}$ の長所を維持しつつ、さらに改善する目的でヘテロポリ酸セシウム酸性塩である $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ を種々の条件で作成してその構造や性質などについて検討し、これまで得た知見やヘテロポリ酸に関する最近の動向について講演を行った。

奥原氏らは、Cs酸性塩のCs含量(x)と表面積および表面酸量を調べた結果、図2に示すような結果を得た。すなわち、表面積は $0 \leq x \leq 2$ で単調減少し、 $x \geq 2$ で急激に増大する。また、表面酸量は $x = 2.5$ 付近で最大となる現象を見いだした。これらの結果は、Cs含量が2以上で細孔構造が形成されていることを示唆している。さらに、1,3,5-トリメチルベンゼンのアルキル化反応を行い、 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (Cs2.5と略記)では高活性であるが、 $Cs_{2.2}H_{0.8}PW_{12}O_{40}$ (Cs2.2と略記)では活性を示さなかったことや N_2 吸着等温線でのヒステリシスなどの結果およびCs2.2ではベンゼン(分子径=5.85Å)、ネオペンタン(6.2Å)は吸着するが1,3,5-トリメチルベ

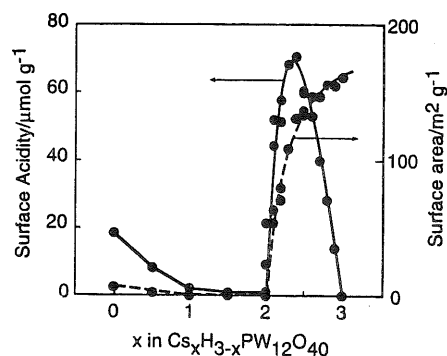


Fig. 2 Surface area and surface acidity of acidic Cs salts of $H_3PW_{12}O_{40}$ as a function of Cs content.

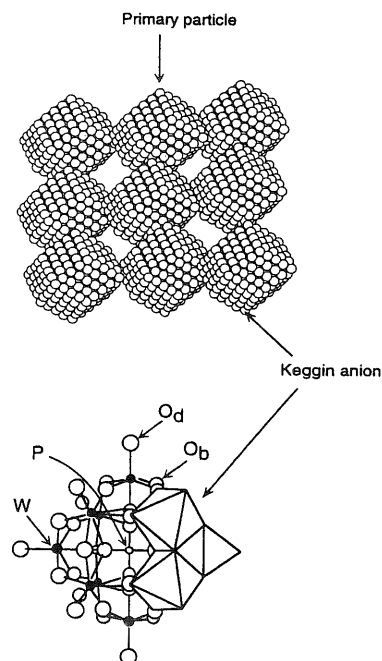


Fig. 3 A model for the pore structure of $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ or $Cs_3PW_{12}O_{40}$.

ンゼン(7.5\AA)や1,3,5-トリソピルベンゼン(8.5\AA)は吸着せず、Cs2.5では全て吸着することなどから、Cs2.2は細孔径 $6.2\sim 7.5\text{\AA}$ のミクロポア($\sim 20\text{\AA}$)のみの構造であり、Cs2.5は細孔径 8.5\AA 以上のミクロポアとメソポア($20\sim 500\text{\AA}$)の双方をもつものであることを明らかにしている。また、種々の酸触媒反応やXRD測定などを行い、Cs2.5は図3のような構造をもつものであると推定し、マイクロポーラスヘテロポリ化合物はゼオライト類似の細孔径による形状選択性とともに関酸性をもつ高機能触媒の可能性をもっていること、細孔構造および生成機構解明、広範囲の細孔制御、酸化触媒や二元機能触媒への機能拡張などが次の課題であると述べている。

さらに、奥原氏は新規マイクロポーラス素材ということで、層間固定ヘテロポリ酸、Mo-P、Ga-PおよびV-P酸化物、マイクロポーラス酸化物などについて世界的に明らかにされてきている研究例を紹介したが、ここでは省略する。

② 「メソポーラス物質の合成と触媒への応用」

メソポーラス物質とは、細孔が規則的に配列した構造をもち、その細孔径がゼオライト($0.2\sim 1.3\text{nm}$)より大きいメソ孔領域($2.0\sim 50.0\text{nm}$)であることから、メソポーラスモレキュラシーブあるいはメソポーラスクリスタルなどと呼ばれているものである。メソポーラスモレキュラシーブの合成については、数年前アメリカと日本でほぼ同じような時期に成功している。

アメリカのモービル社の研究グループが開発したものはMCM-41と名付けられ、その製造手法は界面活性剤の液晶を鋳型としてオートクレーブ中で 100°C 以上の温度で水熱合成するゼオライト合成と同様の手法のものである。

これに対して、日本の豊田中研などのグループが開発したものはFSM-16と名付けられ、フラスコの中に層状鉱物であるカネマイトと界面活性剤を入れて 70°C に保って溶液のpH濃度を変化させながらつくったものである。豊田中研らのグループがつくったメソポーラスモレキュラシーブ(FSM-16)の透過型電子顕微鏡写真を図4に示すが、直径 3nm の細孔が規則的に配列し、蜂の巣状の細孔構造を形成しているのがわかる。

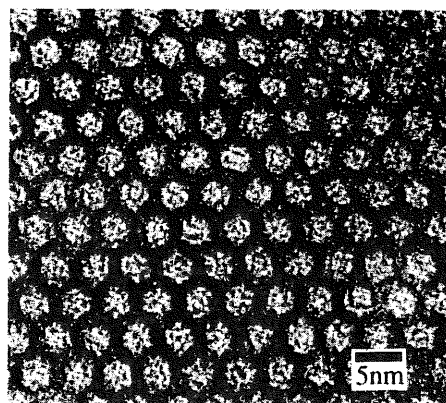


Fig. 4 Transmission electron micrograph of FSM-16.

FSM-16の製法(図5を参照)は、層状シリケートであるカネマイトを塩化あるいは臭化ATMA(アルキルトリメチルアンモニウム=界面活性剤)水溶液に分散させてフラスコ中 70°C で数時間加熱する。この際水溶液はpH11~12程度に保つことが重要である。この条件下でカネマイトの層間に存在する Na^+ と水溶液中の HDTMA^+ (ヘキサデシルトリメチルアンモニウム)とのイオン交換が起こり、カネマイト層間にHDTMAが入り込み複合体が形成される。この複合体を水に分散させてpHを8.5に下げ

70℃でSi-OH縮合反応を促進させると六方構造の層間架橋物質が生成する。この生成物をHClを含むエタノール溶液中に分散させてH⁺とHDTMA⁺のイオン交換を行い、その後550℃で焼成してH⁺を除去するとFSM-16ができる。

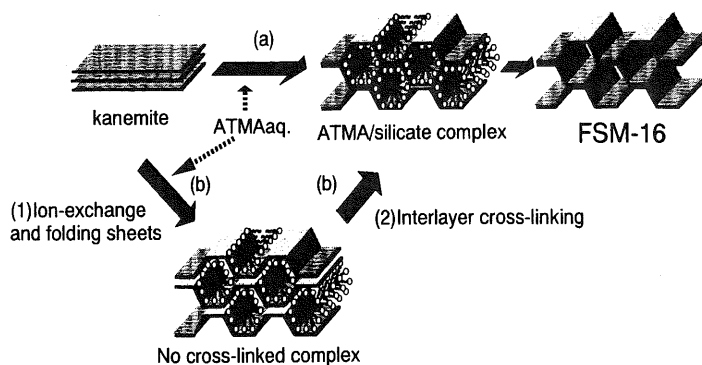


Fig. 5 (a) Precess from kanemite to mesoporous crystal and (b) the divided two elementary processes.

このFSM-16についての触媒能や吸着能あるいは光・磁気・電気機能材料としての可能性はこれから本格的に研究されていくであろうが、すでにプロペンからのガソリン合成やプロペンのメタセシス反応において有能であるとの報告などがなされているとのである。

4. 所 感

同じ触媒や反応分野といっても各々研究していることは多種多様である。他人と同じことをしては研究にならないのだから当然でもある。基礎的知識に通じ長年の経験や応用知識を蓄積している人は、研究発表会や討論会に参加して他人の発表を聴くだけでもある程度理解でき知見もより深まると思う。しかし、他人の発表を聴くだけではなかなか理解できないことも多く、そういう意味では今回この報告書を書くにあたって手間取ってしまった。とくに招待講演については、講演者がOHPを使って講演したのだが、聞く側の私たちの手元には何の資料もないわけだから、その内容の概要を書くにあたっては、後々講演者の発表内容に沿うものを文献調査等によって補わなければ一文も書けないのである。だからといって研究発表会やセミナーに参加してその報告書を出すことに異議を唱えるつもりはない。そういう文献調べなどをするによって自らの知識も広がってきているのだろうし、わずかずつではあるがその場で理解できる範囲が広がってきているようにも実感できるからである。また、多くの人との会話などを通じて、研究や実験の手法・考え方を聴くことができることは有意義である。機会があり許されるなら、また技術部からの派遣として参加したいと思っている。