# ゼオライト触媒の形状選択性 - 多環芳香族炭化水素のアルキル化

# 杉義弘1,2,3

<sup>1</sup> 名古屋産業技術研究所上席研究員 <sup>2</sup> 岐阜大学名誉教授

<sup>3</sup> Visiting Professor, Australian Institute of Bioengineering and Nanotechnology, The University of Queensland, Brisbane 4072 QLD, Australia

#### 1. はじめに

著者らが多環芳香族化合物に関心を持ったのは、1988 年、当時の工業技術院が推進した官民連帯共同研究において多環炭化水素の機能化に関する研究が最初である。また、ほぼ同時に石油化学活性化センターの設立にあたり、当時の通商産業省資源エネルギー庁から化学技術研究所(現産業技術総合研究所)に協力依頼があった。そこで、著者らは、前者とはゼオライトによる機能化および後者とは、耐熱性ポリマーの開発に取り組んだ。特に、前者に関しては、新日鉄化学、大阪ガスとの共同研究を通じ、H-モルデナイトが高い形状選択性を示し、ナフタレンおよびビフェニルの位置選択的アルキル化が可能なことを見出した[1-9]。1995 年に岐阜大学へ移って以来、世界的に活発な研究が行われていた新規ゼオライトの合成およびそれらの構造と機能に関する研究に範囲を広めて取り組んだ[10-43]。本報では、これらの内、ゼオライトを触媒とするビフェニルのアルキル化に関する研究を紹介する。

# 2. ゼオライトとは

ゼオライトはシリカおよびアルミナを基本とする結晶性アルミノシリケートの総称であり、SiO<sub>2</sub> の 4 面体構造を組み合わされた結晶化合物である. 現在では、アルミナ以外の金属酸化物を含むメタロシリケートおよびアルミノホスフェート等の類縁結晶もその一員に加えるのが通常である. これらを含めて現在 260 種以上の結晶構造が報告されている[43].

ゼオライトの触媒作用は、ゼオライト骨格中の 4 配位アルミニウムに起因する固体酸性 と、結晶構造に基づく分子レベルでの空間(以下細孔と称する)に基づくものである。ゼオライトの触媒作用を支配するのは、固体酸性、細孔入口径と共に、結晶内部の構造である。代表的な 12 員環 1 次元ゼオライトの細孔構造を図 1 に示した。それぞれのゼオライトが、特有の細孔構造を持つことが分かる。ここでは、多環芳香族炭化水素のアルキル化に適用される 12 員環および 14 員環ゼオライトに絞ることとしたい。なお、ゼオライトの骨格元素であるケイ素の原子直径は、酸素のそれに比べて小さいので、細孔は、酸素数で表すのが通例である。これらの細孔構造の違いが、触媒作用にどう現れるかが本稿の中心的課題である。

## 3. ゼオライト触媒の選択性

## 3.1.有機反応の選択性

芳香族化合物の有機反応,例えば,Friedel-Crafts アルキル化,スルホン化,においては,生成物が反応条件により変化することが知られている.たとえば,ナフタレンのスルホン化においては,低温で反応行うと,ナフタレン-1-スルホン酸が生成し,一方,反応温度を高くすると,ナフタレン-2-スルホン酸の生成が有利になるとされている.これらの変化は,低温では,有機電子論的に説明され,電子密度が最も高い位置に攻撃が起こる速度論的規制が働く.一方,反応温度を上げると,熱力学的規制により,より安定な生成物の生成が優位になる.同様の選択性の変化が,構造規則性の無い固体触媒でも見られる.

ゼオライトの様な分子レベルでの細孔空間における触媒反応は,以上の速度論的規制および熱力学的規制のほかに,ゼオライトの構造に支配される形状選択性が発現する.

## 3.2.形状選択性の発現機構

ゼオライトの結晶外表面積は、細孔内表面積に比べ通常 1%以下であるため、触媒活性点は主に細孔内に存在する. 反応に関与する分子(基質、遷移状態、生成物など)と細孔の幾何学的関係により反応が規制される. 特に、分子の拡散または生成が、細孔との相互作用に基づく立体障害により規制されることにより、特定の生成物が生成することを形状選択性と称する. Csicsery はこれらを整理し、形状選択性は、「反応物規制」、「生成物規制」および「遷移状態規制」のいずれかまたは複合して発現することを提案した[44]. 図 2 にビフェニルのイソプロピル化における 3 機構の違いを示す.

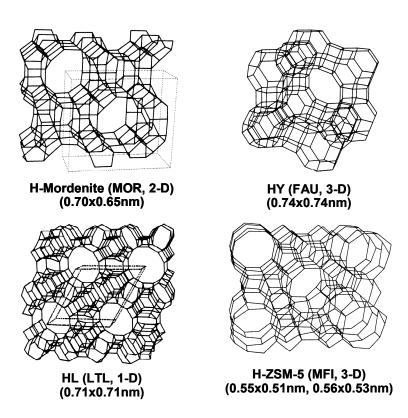


Fig.1. Typical zeolite

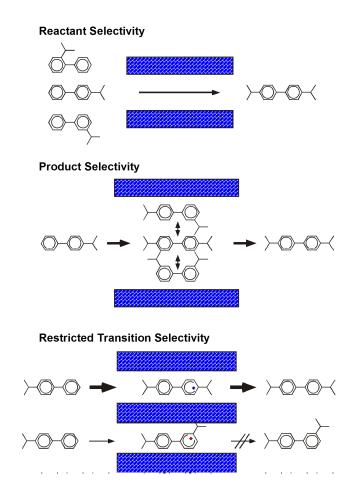


Fig. 2. Mechanism of shape-selective catalysis

## 3.2.1. 反応物規制

反応物規制は細孔内への進入の可否による規制である。たとえば、ビフェニルのイソプロピル化において最初に生成する 3 種のイソプロピルビフェニル(IPBP)異性体混合物がMOR(モルデナイト)触媒でさらにイソプロピル化される際、分子直径の最も小さい 4-IPBPが優先的に反応し、ジイソプロピルビフェニル(DIPB)異性体の内、分子直径の最も小さい 4,4'-DIPBを選択的に与える。また、3-IPBPは 4-IPBPよりやや大きいので 4-IPBPが消失してから反応に関与する。一方、嵩高い 2-IPBPは細孔内に進入できない。反応基質に対する分子ふるい作用により発現する選択性を「反応物規制による形状選択性」と称する。

# 3.2.2. 生成物規制

生成物規制は、生成しうる各異性体のうち分子径の最も小さい異性体が、最も大きい速度で細孔から拡散することに基づく規制である。たとえば、細孔内では、DIPB 異性体混合物が非選択的に生成するとした際、分子径が最も小さい 4,4'-DIPB が細孔から優先的に拡散することにより発現する形状選択性である。一方、立体的により大きい 4,4'-DIPB 以外の異性体は、4,4'-DIPB に異性化してから、ゼオライト細孔から拡散する。すなわち、複数の生成物が細孔内で生成する場合、分子径の小さい化合物が優先的に細孔外に拡散し、高い選

択率で生成物として生成するが,分子径の大きい化合物は,細孔外に拡散しにくいために, 異性化,分解等の二次的反応が起こり,より小さい分子に変換されてから細孔外に拡散し, 生成物となる.このような生成物の分子径の差により発現する選択性を「生成物規制による 形状選択性」と称する.

#### 3.2.3. 遷移状態規制

遷移状態規制は、生成物間に遷移状態の嵩高さに差がある際に、細孔との立体的相互作用により、最も小さい遷移状態を経由する生成物を優先的に生成する規制である。たとえば、4-IPBPがさらにイソプロピル化される際に、4,4'-DIPBを生成する遷移状態(A)の方が、3,4'-DIPBを生成する遷移状態(B)に比べ、細孔との立体的相互作用が小さいので、(A)を経由する4,4'-DIPBの生成が有利となる。このように、遷移状態の幾何学的な差に基づく規制により発現する選択性を「遷移状態規制による形状選択性」と称する。

これらの選択性のどれが起こるかを調べるには、生成物分布の変化が重要な情報である.特にビフェニルの場合は、速度論的規制、熱力学的規制、および形状選択性の発現による生成物分布が大きく異なる.すなわち、速度論的支配が働く場合は、2,x'-DIPB (X=2,3,4)が主生成物であり、熱力学的規制が優先すると3,3'-および3,4'-DIPB が主生成物となる.一方、高い形状選択性が発現すると最も小さい異性体である4,4'-DIPB が選択的に生成する.この選択性の変化および触媒中に含まれる DIPB 異性体の分布を詳細に調べることによりゼオライト細孔中で何が起こっているかを垣間見ることができる.本研究では、これらの情報を元にゼオライトの触媒挙動の一端を探った.

## 4. ビフェニルのアルキル化

# 4.1. モルデナイト触媒の機能

研究開始当時入手可能であった各種のゼオライトによるビフェニル(BP)のイソプロピル化を検討したところ、ゼオライトの種類により活性選択性が大きく異なることを見出した. 図 3 に代表的な個体酸触媒によるビフェニルのイソプロピル化における DIPB 生成活性および 4,4'-DIPB 選択率を示した[10]. 特に、12 員環ゼオライト、MOR、FAU (Y-ゼオライト)、および LTL (L-ゼオライト)が、それぞれ全く異なる触媒活性および選択性を示すことが分かった\*1. 即ち、MOR は、立体的に最も小さい 4,4'-DIPB を選択的に与えたが、FAU および LTLでは、4,4'-DIPB の選択率が低く、無定形シリカ・アルミナ(SA)とほぼ同等であった。また、10 員環ゼオライト MFI (ZSM-5)の触媒活性は低かった. 特に12 員環ゼオライトである MOR、FAU、および LTL が全く異なる選択性を示したことは、この反応がゼオライトの構造により支配され、いわゆる形状選択性が発現するのではないかと期待を抱かせるものであった。以下、MOR を中心にゼオライトの構造と形状選択性の関係を論じたい.

図 4 にビフェニルのイソプロピル化におけるビフェニル反応率と生成物収率との関係を示した(反応温度  $250^{\circ}$ C)[10]. 4-イソプロピルビフェニル(4-IPBP) の収率は,反応率 50-60%で極大に達し,その後減少した.これに対し 3-IPBP は直線的に増加し,また,2-IPBP の生

 $<sup>^{*1}</sup>$  ゼオライトの種類は、特に断らない限り、IZC (International Zeolite Association) が示す Framework Type Code(FTC)で表す[43]. なお、括弧内に慣用名を示した. また、ゼオライト名の括弧内に示した数字はSiO $_2$ /Al $_2$ O $_3$ 比を表す.

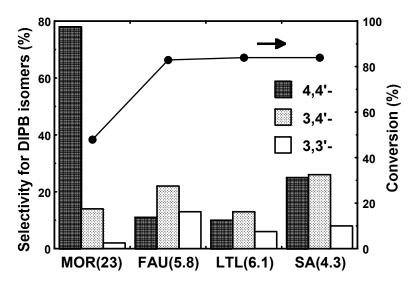


Fig. 3. Isopropylation of BP over typical zeolites. Reaction conditions: catalysts, 1g; BP, 50 mmol; propylene, 100 mmol; solvent, *trans*-decalin, 20 ml; temperature, 250°C, period, 4 h.

成は前記2異性体に比べ少なかった.一方,4,4'-DIPB 収率は,反応率と共に増加したが,4,4'-DIPB 選択率は反応率に係わらずほぼ一定であった.これらの事実は,特に形状選択性が発現する際に特徴的なものであり,以下のように説明できる.BP から,4-IPBP が,MOR 細孔で優先的に生成する.このうち,立体的に最も小さい4-IPBP が優先的に生成する.ついで,IPBP 異性体のうち4-IPBP が選択的にアルキル化され4,4'-DIPB が生成する.この際,3-IPBP はほとんど反応に関与しない.また,嵩高い2-IPBP は,最初からほとんど生成しない.すなわち,反応は,モルデナイト細孔により規制され,IPBP3 異性体のうち,最も小さい4-IPBP が優先的に生成する.ついで最も小さい4-IPBP から4,4'-DIPB が逐次反応により生成する.すなわち,遷移状態規制および反応物規制の両方が働くことになる.この際,ビフェニルから4-IPBP を生成する際の選択率は,65-70%であり,4,4'-DIPB は,4-IPBP から選択率85-90%で生成したことになる.これらの結果から,MOR によるビフェニルのイソプロピル化は,典型的な形状選択的反応であることがわかる.

MOR は2次元構造を有し、12員環細孔と8員環サイドポケットが存在する[44]. このうち、8員環サイドポケットは嵩高い有機分子が進入出来ないので、ビフェニルのイソプロピル化は、12員環ストレート細孔内で起こる. 従来、MOR は炭素質生成による細孔の閉塞を起こしやすいので、触媒機能が短時間で失活する例が多いとされてきた. しかし、Kargeらが、脱アルミニウムにより触媒機能の失活が改善されることが明らかにして以来、MOR の触媒機能が注目される様になった[45-49].

我々は、ビフェニルのイソプロピル化反応における脱アルミニウムしたモルデナイトの触媒機能を検討した(図 5)[10].  $SiO_2/Al_2O_3$  比が低い MOR では、触媒活性および 4,4'-DIPB 選択率が低かったが、脱アルミニウムにより  $SiO_2/Al_2O_3$  比を高くすると、触媒活性および 4,4'-DIPB 選択率共に大幅に向上した。特に、MOR(220)では 4,4'-DIPB 選択率が 90%近くであり、また、収率も 50%に達した。この様に、脱アルニウムによる酸濃度が減少するにもかかわらず、MOR の触媒機能が著しく改善されることは、通常の酸触媒反応とは異なる様

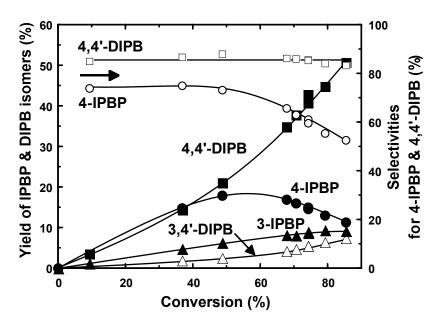


Fig. 4. Reaction profile of the isopropylation of BP over MOR(220). Reaction conditions: BP 400 mol, MOR(220) 2 g, propylene pressure 0.8 MPa, temperature 250 °C.

相を示している。これらの触媒機能の改善は、脱アルミニウムにより、触媒活性低下の原因となるコーク生成が減少し、細孔閉塞が改善されることを基づくと考えられる。事実、反応に使用した触媒の熱重量(TG)分析から、脱アルミニウム前の MOR に存在した多量のコークが、脱アルミニウムにより減少することがわかった。すなわち、脱アルミニウムにより、酸点が減少するにも係わらず、触媒活性および 4,4'-DIPB 選択率の向上が見られたのは、コーク生成量の減少によるものである。これらの事実は、アルキル化に関与する酸点は、 $SiO_2/Al_2O_3$ 比にかかわらず少量であることを示唆している。

触媒に包接された生成物は細孔内で起こる反応を明らかにする上で重要な情報が含まれている。そこで、反応に使用したゼオライトをフッ化水素酸で分解し、触媒内包接物中のDIPB 異性体分布を検討した(図 5)[10]。前述のように特に  $SiO_2/Al_2O_3$  比が低い MOR では液相生成物中の 4,4'-DIPB 選択率が低い傾向が見られたが、触媒に包接された 4,4'-DIPB の選択率は、 $SiO_2/Al_2O_3$  比にかかわらず、ほぼ一定であった。このことは、MOR 細孔の形状選択性が、脱アルミニウムよる酸濃度の変化によるものでは無く、MOR の細孔構造に依存することを示している。この際、 $SiO_2/Al_2O_3$  比の低い MOR における低い 4,4'-DIPB 選択率は、外表面酸点における非選択的反応によるものと考えられる。すなわち、反応初期には、細孔内で形状選択的なイソプロピル化が起こるが、反応が進むと共に、コーク生成による細孔閉そくにより細孔内の反応が阻害される。一方、外表面酸点における非選択的反応による嵩高い異性体の生成が、引き続き起こるので、4,4'-DIPB 選択性が低下すると考えられる。

著者らは、ビフェニルのイソプロピル化において MOR 細孔が高い選択性で 4,4'-DIPB を与えることに関し、分子径が最も小さい 4-IPBP および 4,4'-DIPB が、他の嵩高い異性体に比較して、細孔との立体的相互作用の最も少ない遷移状態を形成するために、形状選択性

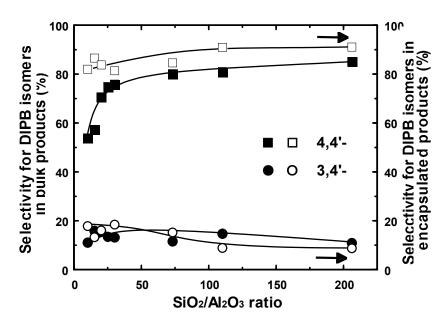


Fig. 5. Influence of  $SiO_2/A1_2O_3$  ratio of MOR on the isopropylation of BP. Reaction conditions: BP, 200 mmol; MOR ( $SiO_2/A1_2O_3 = 10-206$ ), 2 g; propylene pressure, 0.8 MPa; temperature, 250 °C; period, 4 h.

が発現したものと考えている[2,11-14,45]. また、4,4'-DIPB の生成に 4-IPBP が関与する反応物規制も働くと考えられる。しかし、生成物規制[45]、すなわち、細孔内で非選択的反応により生成する DIPB 異性体のうち、最も拡散速度の大きい 4,4'-DIPB が優先的に細孔外に拡散する機構が関与している可能性がある。しかし、著者らは、図 5 に示した様に触媒内包接物中の 4,4'-DIPB 選択率が  $SiO_2/Al_2O_3$  比によらず高い値を示すことから、この規制が作用する可能性は低いと考えている。

ビフェニルのイソプロピル化は,反応条件により触媒活性および 4,4'-DIPB 選択率が変化する.例えば,図 6 に反応温度が DIPB 選択率に与える影響を示した[10].適当な条件下,たとえば,250°C,プロピレン圧 0.8 MPa で行うと,4,4'-DIPB 選択率 85-90%で円滑に反応が進行する.しかし,約 275 °C 付近を境にして急激な 4,4'-DIPB 選択率の低下が起こり,代わって 3,4'-DIPB 選択率が増加する. さらに温度を上げると,3,3'-DIPB の生成が起こるようになる.この際,触媒に包接された 4,4'-DIPB の選択率は,高温で多少の低下は認められるものの,高水準を維持しており,細孔内で 3,4'-および 3,3'-DIPB の選択率に顕著な増加は起こらない. すなわち,ビフェニルのイソプロピル化においては,高温においても MOR 細孔内で形状選択的に 4,4'-DIPB が生成することが確認された.以上の結果は 4,4'-DIPB 選択率の低下は,外表面酸点において熱力学的に安定な 3,4'-および 3,3'-DIPB に異性化することが原因である\*2.この様な外表面酸点における 4,4'-DIPB の異性化反応は,低プロピレン圧 [8],あるいは多量の触媒を用いた際にも見られる[22].

.

 $<sup>^{*2}</sup>$  300 °CにおけるDIPB異性体の平衡値は、4,4'- 9%、3,4'- 37%、3,3'- 33%、3,5- 17%、その他4%である[4].

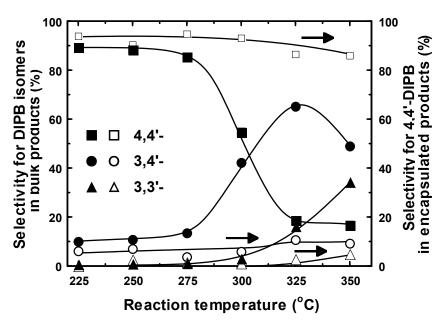


Fig. 6. Influence of reaction temperature on the isopropylation of BP. Reaction conditions: BP, 200 mmol; MOR(206), 1 g; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

上記の 4,4'-DIPB の選択的生成は、形状選択性の高い細孔内反応が優先し、ビフェニルのイソプロピル化および 4,4'-DIPB の異性化等の非選択的反応が触媒外表面で進行しないことによると考えられる。著者らは、これらの条件では、外表面酸点上に強く吸着したプロピレンが、ビフェニルおよびその誘導体の酸点への接近を阻害することが原因であると考えている。一方、細孔内における迅速的な形状選択的イソプロピル化は、吸着したプロピレンが立体的制限のために、ビフェニルおよびその誘導体の吸着阻害を起こさず、迅速に吸着プロピレンと反応すると考えられる。一方、外表面で 4,4'-DIPB の異性化反応が進行する原因として、温度の上昇、プロピレン圧の低下、触媒量増加等により、プロピレンが吸着されない酸点が現れることが考えられる。この様な酸点においては、直接吸着した 4,4'-DIPB が異性化すると考えている[15]。

# 4.2. ゼオライトの構造とビフェニルのイソプロピル化における形状選択性

前節で示した様に、12 員環ゼオライト MOR、FAU および LTL のうち、MOR のみがビフェニルのイソプロピル化に形状選択性を発現する.このことは、形状選択性が細孔径および細孔構造に関係することを示唆している.そこで、著者らは、最近報告された新規ゼオライトがどの様な選択性を示すかに興味を持ち、いくつかの 12-および 14-員環ゼオライトを合成し、ビフェニルのイソプロピル化における形状選択性の検討を行った[17-29].

図7に各種ゼオライトの4,4'-DIPB選択率を示した.これらのゼオライトの次元数,細孔入口径および細孔構造を併せて示した.検討したゼオライト中で,いくつかのゼオライトが形状選択性を発現した.細孔入り口が12員環であるゼオライトのうち,MOR,AFI(SSZ-24),およびSTO(SSZ-31)の様にストレート細孔を持つゼオライトも高い選択性を示したが,これらの内,4,4'-DIPB選択率が最も高いのはMORである.しかし,細孔内に大きな空間があるケージ型細孔を有するゼオライトLTL,IFR (SSZ-42),ATS (SSZ-55)等およ

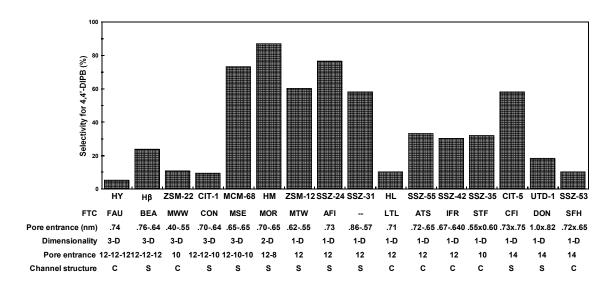


Fig. 7. Influence of types of zeolite on the selectivity for 4,4'-DIPB in the isopropylation of BP. Channel structure: S: straight channels; C: caged channels.

び STF (SSZ-35;10 員環入口)の場合、4,4'-DIPB 選択率は高くとも 35%程度であり、高い形 状選択性を示すとは言えない。さらに、細孔径が MOR より小さい MTW (ZSM-12)では、4,4'-DIPB 選択率が MOR より低かった。一方、14 員環ゼオライトである CFI (CIT-5)および DON (UTD-1)は、何れもほぼストレート細孔を有するが、細孔径に大きな差があり、4,4'-DIPB 選択率に差が認められた。すなわち、細孔が比較的狭い CFI では、4,4'-DIPB 選択率が 60%であり、形状選択性が発現するが、細孔が大きい DON では 4,4'-DIPB 選択率が 10% 台であり、形状選択性が認められなかった [19]。なお、 AFI 構造を有する SAPO-5 および MAPO-5 (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)の 4,4'-DIPB 選択率は、SSZ-24 とほぼ同等であり、また、ATS 構造を有する MAPO-36 (M=Mg,Zn)でも SSZ-55 とほぼ同等であることより、形状選択性は、構成元素ではなく細孔構造に支配されることがわかる[21-26]。

以上の様に、4,4'-DIPB 選択率はゼオライトの細孔構造に依存することがわかる. 形状選択性が発現する条件として、ある範囲内の細孔径を有するストレート細孔が挙げられる. 例えば、入口径が MOR と同等でも内部にケージが存在する細孔では、高い形状選択性は期待できない. このことは、ゼオライトの持つ立体規制と細孔構造が関連することを意味するものであり、最も小さい異性体である 4,4'-DIPB の生成が、細孔内での各異性体の遷移状態の出来やすさの差、すなわち、遷移状態における立体規制により依存することを示している. これらの事実は本研究により始めて明らかになったことである.

3 次元ゼオライト FAU, BEA (Hβ), MWW (MCM-22),および CON (CIT-1)はいずれも 4,4'-DIPB 選択率が低かった.このことは、細孔内空間における反応場が大きいので立体的 な規制が効きにくいことを示している.一方、12-10-10 員環を有する 3 次元ゼオライトである MSE (MCM-68)が比較的高い 4,4'-DIPB 選択率を示した[28].このゼオライトは、12 員環と 10 員環の交点に比較的大きな空間を有するが[50]、ビフェニルおよび反応生成物である IPBP および DIPB は、12 員環を通してのみしか出入が出来ない構造となっている.すなわ

ち、反応は、MOR の 12 員環と同様のストレート細孔を通して起こると考えられる.

以上の様に、ビフェニルのイソプロピル化では、形状選択の発現はゼオライトの細孔構造を反映する。これらのゼオライトにおける 4,4'-DIPB を生成する立体規制が選択性を決定する最も大きな要素である。MOR の様に細孔による立体規制が有効に働けば、4,4'-DIPBを選択的に生成し、形状選択性は発現するが、一方、細孔が大きいゼオライトを用いると、立体的に嵩高い置換体(2,x'-DIPB (2,2'-, 2,3'-, 2,4'-)および熱力学的に安定な異性体(3,x'-DIPB (3,4'-,3,3'-)等を主として生成し、ゼオライト細孔による立体規制は効かない。この様な場合は、形状選択性は発現せず、通常の有機反応機構に従い、速度論規制および/または熱力学規制を受けることなる。

# 4.3. アルキル化剤の嵩高さと形状選択性の関係

前節で示した様に、ビフェニルのイソプロピル化は、ゼオライトの細孔構造の差に基づく立体規制が形状選択性を支配すると考えられる。アルキル化剤の嵩高さを大きくすると、ゼオライト細孔に与える立体規制が大きくなり、特に嵩高い生成物の生成が抑制されると考えられる。そこで、ビフェニルの sec-ブチル化および tert-ブチル化を検討し、イソプロピル化と比較した[18-20]。これらの反応が生成する異性体の内、特に 4,4'-ジアルキルビフェニル (4,4'-DABP; 4,4'-DIPB, 4,4'-ジ-sec-ブチルビフェニル(4,4'-DSBB), 4,4'-ジ-tert-ブチルビフェニル(4,4'-DTBB))の選択率に最も大きな影響を及ぼすと考えられる 2-番目に小さい異性体 3,4'-DABP の分子直径は、3,4'-DIPB (0.85nm)  $\approx 3,4$ '-DSBB(0.90nm)である。しかし、ゼオライトの狭い空間内では、3,4'-DIPB 2,4'-DSBBには嵩高さに差が生じ、3,4'-DIPB 3,4'-DSBB 3,4'-DS

図 8 に、一次元 12 員環ゼオライトを用いたビフェニルのアルキル化における 4,4'-、3,x'- (3,4'-,3,3'-,3,5-)および 2,x'- (2,2'-,2,3'-,2,4'-) DABP 選択率を示した[18]. イソプロピル化にお

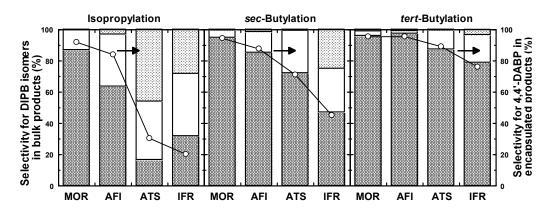


Fig. 8. Selectivities for dialkylbiphenyls in the alkylation of BP over the zeolites. Reaction conditions: temperature, 250 °C. BP/zeolite, 200 mmol/g; period, 4 h. propylene pressure, 0.8 MPa; butene-1 and 2-methylbutene, 0.5 MPa. Legends: ■: 4,4′-DABP; □: 3,x′-DABP (3,4′-, 3,3′-, and 3,5-); □: 2,x′- DABP (2,2′-, 2,3′-, and 2,4′-); ○: 4,4′-DABP in encapsulated products

いて示した様に、ストレート細孔を有する MOR および AFI(SSZ-24)は高い選択率で 4,4'-DIPB を生成したが、ケージ型細孔を有する ATS および IFR では、4,4'-DIPB 選択率が 低く、嵩高い 2,x'-DIPB および 3,x'-DIPB が主として生成した。しかし、sec-ブチル化では、いずれのゼオライトでも 4,4'-DSBB の選択率が向上した。これは、イソプロピル基に比べて sec-ブチル基が嵩高いので、ゼオライト細孔内では、対応するイソプロピル化に比べて 3,4'-DSBB と 4,4'-DSBB の立体規制の差が大きくなり、4,4'-DSBB の生成がより優位になると考えられる。しかし、AFI、ATS および IFR では 3,x'-DSBB の生成がかなり多く、また、IFR ではさらに嵩高い 2,x'-DSBB の生成も認められ、細孔が 4,4'-DSSB の生成に対する立体規制が十分に働かないことを示している。一方、tert-ブチル化では、最も小さい 4,4'-DTBB が非常に高い選択率で得られ、いずれのゼオライトでも 4,4'-DTBB 生成に立体規制が有効に働くことが示された。しかし、ATS および IFR では、3,4'-DTBB の生成が少量認められ、これらの細孔では、形状選択性が効きにくいことを示唆している。

三次元ゼオライト FAU, BEA, CON,および 14 員環細孔を有する CFI, DON, SFH を触媒と するビフェニルのアルキル化に関する検討を行った[19,20]. イソプロピル化では,これらの ゼオライトは 2,x'-および 3,x'-DIPB を主生成物として与え, 4,4'-DIPB の選択率が低くかっ た. 前節で示した様に、これらのゼオライトはイソプロピル化に有効な立体的規制が働か ないことを示している. 一方, sec-ブチル化では, BEA の 4.4'-DSSB 選択率がイソプロピル 化に比べて改善が見られるが, いずれのゼオライトでも, 主生成物が 2,x'-および 3,x'-DSSB であり,高い形状選択性は認められなかった.しかし,嵩高い 2.x'-DSSB が減少し,3.x'-DSSB が増加する傾向が見られた.このことは、イソプロピル基に比べて sec-ブチル基の立体規制 が大きいことを示すが、高い 4.4'-DSBB 選択率を発現するものではなかった. tert-ブチル化 では,特に,BEA および CON が 80%程度の 4.4'-DTBB 選択率を与えたが,FAU では 50% 台に留まった. また, CFI, DON, SFH はいずれも 80%以上の 4,4'-DTBB 選択率を与えたが, その細孔構造を反映し,この順に低下する傾向が見られた.しかし,いずれのゼオライト でも, アルキル化剤の嵩高さと共に, 4,4'-DABP 選択率が増加し, 細孔内遷移状態の規制が 有効に働く様になることを示している. なお, 反応後のゼオライトに包接された 4,4'-DABP 選択率は、液相生成物の 4,4'-DABP の選択率とほぼ同等であった. これらの結果は、反応 場がゼオライト細孔内であり、形状選択性の発現が細孔内おける立体規制に基づくもので あることを示すものである.なお、ビフェニルのアルキル化における各ゼオライトの触媒 機能は原報を参照して頂きたい[18-20].

# 4.4. 外表面酸点の不活性化

ゼオライト外表面に存在する酸点が総酸点数に占める割合は、たかだか数パーセントである.しかし、場合によっては、これらの酸点が活性および選択性に大きな影響を与える.

ビフェニルのアルキル化において、前々節で示したように多くの条件下、たとえば、高温反応では、細孔内において生成した 4,4'-DIPB が外表面酸点で異性化する現象が観測されている。著者らは、弱塩基性を示す希土類酸化物を担持することにより MOR の外表面酸点の不活性が可能であることを見出した。最初にこの効果を見出したのは、ナフタレンのイソプロピル化における酸化セリウム( $CeO_2$ )であるが[7]、ここではビフェニルの例に関して紹介する(図 9)[40,41].  $CeO_2$ を 10-30%担持した MOR を触媒として用いると 300°C にお

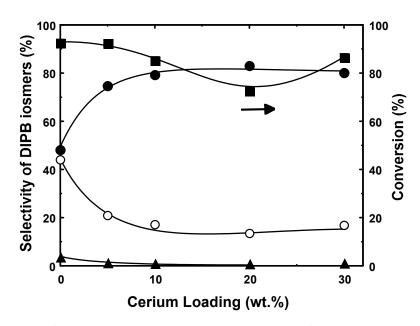


Fig. 9. Influences of cerium amounts on the isopropylation of BP. Reaction conditions: BP, 200 mmol; catalyst 1 g (as MOR(128)); 0.8 MPa, propylene pressure, temperature, 300  $^{\circ}$ C; period, 4 h.

いて、著しい活性低下を伴わずに 4,4'-DIPB 選択率が向上した.これらの事実は、外表面酸点が希土類担持により効率的な不活性化されること、および  $CeO_2$  では多量に担持しても有効細孔径が大きく変化しないことを示している.また、クメンおよび 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンのクラッキング、Xe-NMR および o-キシレンの吸着等に関する研究からも支持される.一方、 $CeO_2$  以外の希土類酸化物( $La_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ )は、10%wt 以下の担持で外表面酸点の効率的に不活性化されるが、それ以上多量に担持すると、触媒活性が低下し、MOR 細孔が閉そくした[41].

ゼオライトの外表面酸点の不活性化により、生成する異性体の選択性を向上させようとする試みは、多くの研究者により行われてきた。いくつかの例を挙げると、菊地らは、MORへの  $P_2O_5$  修飾により、ビフェニルのイソプロピル化における 4,4'-DIPB 選択性の向上効果を認めている[51,52]。一方、八嶋らは、MFI を触媒とする 2-メチルナフタレンのメチル化において、2,4-ジメチルキノリンを反応液に添加すると、2,6-ジメチルナフタレン選択率が改善されることを認めている[53]。

## 5. ビフェニルのエチル化反応

これまで述べてきた様にビフェニルのイソプロピル化での高い形状選択性は MOR を始めとする多くの一次元ゼオライトを触媒とすることにより達成できた. しかし, 生成異性体間の分子直径の差が小さいエチル化およびメチル化では, ことがそう簡単ではない.

図7に MOR を触媒とするビフェニルのエチル化におけるビフェニル反応率とエチルビフェニル(EBP)およびジエチルビフェニル(DEBP)異性体の収率の関係を示す[54,55]. 反応初期における EBP 異性体の収率は 2-,3-および 4-EBP の生成がほぼ 2:2:1 であり, MOR の細孔に

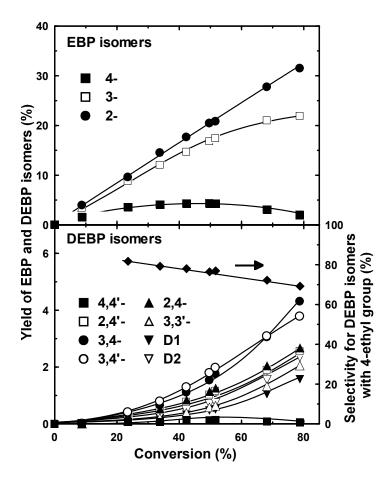


Fig. 10 Profile of EBPs and DEBPs in the ethylation of BP. Reaction conditions: BP, 200 mmol; MOR(206), 1 g; ethylene, 0.8 MPa; temperature, 220 °C.

よる影響が認められない. 一方,反応が進むと 4-EBP は極大を経て減少する. このことは DEBP 異性体の生成はこの 4-EBP を経て進行することを示している. 事実,DEBP 異性体中 には 4-位がエチル基で置換された異性体が 80%以上に達する. さらに,3-および 4-EBP および 4,4'-DEBP の 競 争 反 応 を 検 討 し た と こ ろ , 反 応 速 度 が 4-EBP ,4,4'-DEBP>>3-EBP>>2-EBP であり,MOR の細孔による立体制限を反映していると考えられる.

これらの事実は、MOR がビフェニルのエチル化においても、反応物規制および生成物規制に基づく形状選択性を有することを示すが、最も有用である 4-EBP および 4,4'-DEBP の選択的合成を行うには、MOR 細孔が大きすぎると考えられる.一方、細孔径の小さい MFIでは触媒活性が認められなかった.そこで、細孔径が MOR と MFIの間にある MTW (ZSM-12)によるビフェニルの気相エチル化反応を行った[56]. ドライゲル法により合成した MTWでは、4,4'-DEBP 選択率が低く活性劣化も激しかったが、脱アルミニウムにより 4,4'-DEBP 選択率が 40-50%程度まで向上し、活性低下も緩和された.これらの事実は、MTW による反応は、細孔内部よりも、立体的にフレキシブルな細孔入口付近で起こることを示すものである.同様の結果が液相における反応においても認められている.これらの事実を総合す

ると, ZSM-12 は, ビフェニルのエチル化にはあまり適した触媒でないことを示しており, より高い選択性を示すゼオライトの発見が望まれる.

生成物間に立体的な差に小さいメチル化に関しては Song らにより MFI を触媒として高い形状選択性が見出されている[57,58]. 現在のところ,反応率が低いので,実用化には活性の改善が必要である.

## 6. おわりに

本稿においては、著者らが行ってきた多環芳香族炭化水素の形状選択的アルキル化反応を例としてゼオライトの形状選択的触媒反応を紹介してきた。ゼオライトの形状選択性は細孔内における遷移状態の規制に基づくものである。嵩高い遷移状態を経由する生成物が有効に排除される場合に形状選択性が発現する。しかし、細孔の立体規制が緩いと嵩高い生成物の生成が可能となり反応は速度論規制及び/または熱力学的規制が反応を支配されるようになり、形状選択性は発現しない。これらの差はゼオライト細孔構造に支配される。

目的とする反応に適したゼオライト触媒を設計する上で、いくつかの因子を考慮する必要性を示唆している。例えば、1.目的の異性体を合成することを考える上で、細孔内における基質及び生成物と活性点の立体的相互作用の解析を行う必要がある。2.ゼオライト細孔は、ゼオライト特有のものであり、最適構造を見出すことが必要である。3.結晶外表面酸点の不活性化を行う必要がある等が挙げられる.

これまで、ゼオライトの形状選択性を利用した工業プロセスは、比較的簡単な単環芳香族炭化水素の変換に限られてきたが、今後、より複雑分子の合成への適用が課題である. この際には、細孔内おける立体規制のデザインが不可欠であり、本稿がそのきっかけになることを期待している.

本稿における研究成果は、物質工学工業技術研究所(現産業技術総合研究所)および岐阜大学における共同研究者の努力の賜である。また、多くの方に御討論を頂きました関係各位に深く感謝します。

## 文 献

- 1. Sugi, Y., Toba, M., Catal. Today, 19, 187 (1994).
- 2. Sugi, Y., Kubota, Y., in: Catalysis, a Specialist Periodical Report, (Royal Soc. Chem., London), 1997, Spivey, J.J. ed.; Vol. 13, Chapter 3, pp. 55-84.
- 3. Matsuzaki, T., Sugi, Y., Hanaoka, T., Takeuchi, K., Arakawa, H., Tokoro, T., Takeuchi, G., *Chem. Express*, **4**, 413 (1989).
- 4. Takeuchi, G., Okazaki, H., Kito, T., Sugi, Y., Matsuzaki, T., Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petro. Inst.), 34, 242 (1991).
- 5. Sugi, Y., Matsuzaki, T., Tokoro, T. Hanaoka, T., Takeuchi, K., Tu, X., Takeuchi, G., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petro. Inst.)*, **37**, 376 (1994).
- 6. Kim, J.-H., Sugi, Y., Matsuzaki, T., Hanaoka, T., Kubota, Y., Tu, X., Matsumoto, M.,

- Micropor. Mater., 5, 113 (1995)
- 7. Kim, J.-H., Sugi, Y., Matsuzaki, T., Hanaoka, T., Kubota, Y., Tu, X., Matsumoto, M., Kato, A., Seo, G., Pak, C., *Appl. Catal.*, *A: Gen.*, **131**, 15 (1995).
- 8. Sugi, Y., Tu, X., Matsuzaki, T., Hanaoka, T., Kubota, Y., Kim, J.-H., Matsumoto, M., Nakajima, K., Igarashi, A., *Catal. Today*, **31**, 3 (1996).
- 9. Sugi, Y., Hanaoka, T., Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petro. Inst.), 41, 193 (1998).
- 10. Nakajima, K., Hanaoka, T., Sugi, Y., Matsuzaki, T. Kubota, Y. Igarashi, A. Kunimori, K. *ACS Symp. Ser.*, **738**, 271 (1999).
- 11. Sugi, Y., Kubota, Y. Hanaoka, T., Matsuzaki, T., Catal. Survey Jpn., 5, 43 (2001).
- 12. Sugi, Y., Zeolite News Lett., 26, 98 (2009).
- 13. Sugi, Y., J. Chin. Chem. Soc., 57, 1 (2010).
- 14. Sugi, Y., J. Jpn. Petro. Inst., 53, 263 (2010).
- 15. Sugi, Y., Tawada, S., Sugimura, T., Kubota, Y., Hanaoka, T., Matsuzaki, T., Nakajima, K., Kunimori, K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **189**, 251 (1999).
- 16. Sugi, Y., Tawada, S., Sugimura, T., Kubota, Y., Catal. Lett., 77, 159 (2001).
- 17. Sugi, Y., Toyama, I., Tamada, H., Tawada, S., Komura, K., Kubota, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **304**, 22 (2009).
- 18. Sugi, Y., Maekawa, H., Ito, A., Ozawa, C., Shibata, T., Niimi, A., Asaoka, C. Komura, K., Kubota, Y., Lee, J. -Y., Kim, J. -H., Seo, G., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2232 (2007).
- Sugi, Y., Maekawa, H., Mulla, S. A. R., Ito, A., Naitoh, C., Nakagawa, K. Komura, K., Kubota, Y., Kim, J.-H., Seo, G., Bull. Chem. Soc. Jpn., 80, 1418 (2007).
- 20. Sugi, Y., Maekawa, H., Hasegawa, Y., Ito, A., Asai, R., Yamamoto, D., Komura, K., Kubota, Y., Kim, J.-H., Seo, G., *Catal. Today*, **131**, 413 (2008).
- 21. Bandyopadhyay, M., Bandyopadhyay, R., Tawada, S., Kubota, Y., Sugi, Y., Appl. Catal. A: Gen., 225, 51 (2002).
- 22. Maekawa, H., Saha, S. K., Mulla, S. A. R., Waghmode, S. B., Komura, K., Kubota, Y., Sugi, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **263**, 238 (2007).
- 23. Saha, S. K., Maekawa, H., Waghmode, S. B., Mulla, S. A. R., Komura, K., Kubota, Y. Sugi, Y., Cho, S. -J., *Mater. Trans.*, **46**, 2659 (2005).
- 24. Maekawa, H., Ito, A., Kawagoe, H., Komura, K., Kubota, Y., Sugi, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **80**, 215 (2007).
- Maekawa, H., Shibata, T., Niimi, A. Asaoka, C., Yamasaki, K., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., Sugi, Y., Lee, J. -Y., Kim, J. -H., Seo, G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 279, 27 (2008).
- 26. Saha, S. K., Waghmode, S. B., Maekawa, H., Kawase, R., Komura, K., Kubota, Y. Sugi, Y., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **81**, 277 (2005).
- 27. Ahedi, R. K., Tawada, S., Kubota, Y., Sugi, Y., Kim, J.-H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **197**, 133 (2003).
- 28. Shibata, T., Suzuki, S., Kawagoe, H., Komura, K., Kubota, Y., Sugi, Y., Kim, J.-H., Seo, G., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **116**, 216 (2008).
- 29. Naiki, H., Komura, K., Kim, J.-H., Seo, G., Sugi, Y., Micropor. Mesopor. Mater., 143,

- 383 (2011).
- 30. Kawagoe, H., Komura, K., Kim, J.-H, Seo, G., Sugi, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **350**, 1 (2011).
- 31. Sugi, Y., Watanabe, S., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 660 (2011)
- 32. Sugi, Y., Maekawa, H., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 897 (2008).
- 33. Sugi, Y., Maekawa, H., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 1166 (2008).
- 34. Sugi, Y., Maekawa, H., Hasegawa, Y., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., *Catal. Today*, **132**, 27 (2008).
- 35. Sugi, Y., Maekawa, H., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 897 (2008).
- 36. Sugi, Y., Maekawa, H., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 1166 (2008).
- 37. Sugi, Y., Maekawa, H., Hasegawa, Y., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., *Catal. Today*, **132**, 27 (2008).
- 38. Shibata, T., Kawagoe, H., Naiki, H., Komura, K., Kubota, Y., Sugi, Y., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **297**, 80 (2009).
- 39. Sugi, Y., Hasegawa, Y. Tamada, H., Komura, K., Kubota, Y., Kim, J. -H., *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 409 (2011)
- 40. Tawada, S., Sugi, Y., Kubota, Y., Imada, T., Hanaoka, T., Matsuzaki, T., Nakajima, K., Kunimori, K., Kim, J.-H., *Catal. Today*, **60**, 243 (2000).
- 41. Sugi, Y., Kubota, Y., Tawada, S., Noda, S., Toyama, I., Ito, H., Sakakibara, K., Watanabe, S., Matsuzaki, T., Hanaoka, T., *Shokubai*, **43**, 113 (2002).
- 42. Laha, S. C., Naiki, H., Komura, K., Sugi, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 84, 1283 (2011).
- 43. http://www.iza-structure.org/databases/
- 44. Csicsery, S. M, Zeolites, 4, 202 (1984).
- 45. Karge, H. G., Weitkamp, J., Chem. Ind. Tech., 58, 946 (1986).
- 46. Meyers, L., Fleisch, T. H., Ray, G. J., Miller, J. T., Hall, J. B., J. Catal., 110, 82 (1988).
- 47. Bhatia, S., Beltramini, J., Do, D. D., Catal. Rev. Sci. Eng., 31, 431 (1989-90).
- 48. Guisnet, M., Magnoux, P., Appl. Catal., 54, 1 (1989).
- 49. Sawa, M., Niwa, M., Murakami, Y., *Appl. Catal.*, **53**, 169 (1989), and their earlier papers cited in.
- 50. Dorset, D. L., Weston, S. C., Dhingra, S. S., J. Phys. Chem. B, 110, 2045 (2006).
- 51. Kikuchi, E., Sawada, K., Maeda, M., Matsuda, T., Stud. Surf. Sci. Catal., 90, 391 (1994).
- 52. Matsuda, T., Urata, T., Saito, U., Kikuchi, E., Appl. Catal., A: Gen., 131, 215 (1995).
- 53. Komatsu, T., Araki, Y., Namba, S., Yashima, T., Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1821 (1994).
- 54. Nakajima, K., Hanaoka, T., Sugi, Y., Matsuzaki, Y., Kubota, Y., Igarashi, A., Kunimori, K. *ACS Symp. Ser.*, **738**, 260 (1999).
- 55. Sugi Y., Watanabe, S., Imada, Y., Waghmode, S. B., Komura, K., Kubota, Y., Hanaoka, T.,

- Matsuzaki, T., Nakajima, K., Kunimori, K., J. Mol. Catal. A: Chem., 285, 101 (2008).
- 56. Mulla, S. A. R., Waghmode, S. B., Watanabe, S. Maekawa, H., Komura, K. Kubota, Y., Sugi, Y., Kim. J. -H., Seo, G., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1451 (2006).
- 57. Shen, J.-P., Sun, L., Song, C., Catal. Lett., 65, 147 (2000).
- 58. Zhang, C., Guo, X., Song, C., Zhao, S., Wang, X., Catal. Today, 149, 196 (2010).