

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## 水中で活性な固体酸触媒の発見

難波 征太郎

### 1. はじめに

酸触媒反応によりケミカルズを工業的に合成する場合、今日でも均一系触媒が用いられることが多い。このような触媒プロセスを固体酸プロセス化することは 1970 年代後半から現在に至るまで触媒の分野における重要なテーマの一つである。固体酸触媒を用いることができれば反応系からの触媒の分離および触媒の再利用が容易になり、均一系触媒のように一度使っただけで触媒を中和して廃棄する必要がなくなる。しかし、本発見以前は、無機酸化物系固体酸触媒は水の存在する系では、高温でない限り酸強度が水により低下してしまい、固体酸触媒として機能しないということが定説であった。一方、熱的、機械的安定性は乏しく、高価であるイオン交換樹脂は、固体酸触媒として機能することは広く知られていた。

### 2. 水中で活性な固体酸触媒の発見の経緯

ハイシリカゼオライトが水中で固体酸触媒として機能することを見つけた<sup>1)</sup>のは、小職が東工大八嶋研究室の助手時代である。当時助教授であった八嶋先生から「H-Y ゼオライトとは異なり H-モルデナイトは熱・排気処理しなくてもハメット指示薬を酸性色にする。」という話を聞き、もしかしたら

ハイシリカゼオライトは水存在下でも固体酸触媒として機能するのではないかと思った。この時期、触媒学会は産業界の要望に應えるため、三つの委員会を作っていた。その一つが「固体酸プロセス化委員会」で、委員は田部浩三（委員長、北大）、満谷昭夫（日本ケムテックコンサルティング）、泉有亮（名大）、小野嘉夫（東工大）、服部英（北大）および小職であった（敬称略、所属はすべて当時）。小職は固体酸プロセス化委員会委員の一人としてこの分野に興味があったことと、H-モルデナイトを脱アルミニウムすると Si/Al の増大とともに水を吸着しなくなる、すなわち疎水性になると言う論文<sup>2)</sup>を知っていたこともこの発見の動機付けになっていた。

早速八嶋先生にお願いして三人しかいない卒論生の一人を付けてもらい研究に着手した。モデル反応として 5%水溶液を用いた酢酸エチルの加水分解を取り上げた。当時 1 年生の化学実験「1 次反応速度定数」で、小職は塩酸中での本反応を担当していたことと、滴定だけで反応速度が測定できるため、ほとんど研究投資せずに研究が始められることは好都合であった。

### 3. 実験結果と考察

Si/Al 比の異なる各種ゼオライトの酸強度をハメット指示薬の変色から求め、表 1 に示す。

表 1 Si/Al 比の異なる各種ゼオライトの酸強度(+は酸性色、-は塩基性色)

固体酸触媒	Si/Al	Ho			
		+1.5	+0.8	-3.0	-5.6
H-ZSM-5	47.0	+	+	+	-
H-M	5.5	+	+	-	-
H-M	7.2	+	+	±	-
H-Y	2.4	±	-	-	-
H-Y	3.1	+	±	-	-
H-Y	3.8	+	±	-	-

試料は大気中で十分吸湿させたもので、前処理は行っていない。Si/Al 比が 47 の H-ZSM-5 は  $H_0 = -3.0$  のハメット指示薬であるジシナマルアセトンを変色させた。このことは吸水状態であっても、50%硫酸に匹敵する酸強度以上の酸を有していることを示している。H-Y や H-モルデナイトの場合もハイシリカになるほど酸強度が強くなる。Si/Al 比が異なる各種ゼオライトおよび比較のための強酸性イオン交換樹脂 200C を触媒として用い、60°C における酢酸エチルの加水分解を行った。疑 1 次反応速度定数を表 2 に示す。

表 2. Si/Al 比の異なる各種ゼオライトおよび強酸性イオン交換樹脂 200C 触媒の酢酸エチル加水分解活性

固体酸触媒	H-ZSM-5				H-M			H-Y			200C	
	Si/Al	29	47	61	92	5.5	8.7	11.1	2.4	3.0		3.8
疑 1 次反応速度乗数 $10^{-3}/\text{min g}$		1.15	1.75	1.50	0.93	0.03	0.77	0.61	0.04	0.14	0.09	4.44

H-ZSM-5 の場合、Si/Al の増加とともに活性は増すが、Si/Al=47 が超えると活性は減少した。これは Si/Al の増加とともに酸量は減少するが、疎水性が高くなると酸が強くなるためである。なお、疎水性が高くなるとなぜ酸強度が増すかは後述する。最も活性の高かった H-ZSM-5(Si/Al=47)の活性は、強酸性イオン交換樹脂 200C の約 40%であった。一方、H-モルデナイト、H-Y の場合も同様な傾向を示したが、活性は H-ZSM-5 に比べて低かった。

疎水性がなぜ活性に影響を及ぼすかは以下のように説明できる。図 1 に示すように、親水性の細孔内は水中では水に満たされており、プロトンは多くの水分子(水色の円)との水素結合によりそのチャージは比局在化し、そのため酸は弱められる。一方、図 2 に示すように、疎水性細孔内ではプロトンには少数の水分子が水和していると思われるが、細孔内の大半は親油性の有機分子(黄色の楕円)で占められているであろう。そのため酸強度はあまり低下しないはずである

水和水が 3 分子程度なら 50%硫酸の場合と同じである。

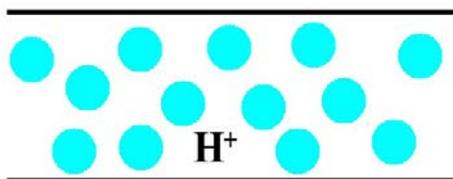


図 1. 親水性細孔内のプロトン

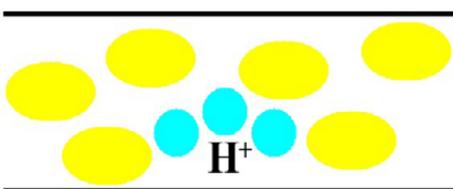


図 2. 疎水性細孔内のプロトン

#### 4. おわりに

ハイシリカゼオライト、特に H-ZSM-5 ゼオライトが水溶液中で固体酸触媒として高い活性を有することを見つけた。さらに、固体酸触媒活性の発現は表面の疎水性によるものと結論した。この発見後、疎水性が触媒活性にとって重要な例は、水が絡む多くのケミカルズ合成反応でも指摘されてきた。過酸化水素水による部分酸化もこの例である。

旭化成は H-ZSM-5 触媒を用いたシクロヘキセンの水和反応プロセスの開発により多くの学会賞を受賞している。受賞講演等で故石田浩氏は、小職等の論文<sup>1)</sup>が触媒開発する上で大いに参考になったと述べていた。経済的には意味のない酢酸エチルの加水分解であっても、間接的にはプラスの経済効果をもたらしたといえよう。

私事で恐縮ではあるが、小職が石油学会賞を受賞できた大きな要因は本発見にあると思っている。小職の他の研究と比べて、実

験、調査、考察に時間をそれほど割かず、研究費もきわめて少額であったが、成果にはそれなりのインパクトがあったと思う。本研究は前述したようにタイミングの良さに恵まれた幸運の産物であり、決してサイエンティフィックレベルが高いものではないが、本稿が若手の研究者の少しでも助けになれば幸いである。

#### 参考文献

- 1) S. Namba *et al.*, *J. Catal.*, **72**, 16 (1981).
- 2) N.Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60 (1976).