

## 《 解 説 》

## ベータゼオライトを用いた高選択的酸化触媒系の構築

後口 隆, 叶木朝則

宇部興産株式会社 高分子研究所

少量のケトンを共存させ、固体酸であるベータゼオライト (H-BEA) を触媒、過酸化水素を酸化剤としてそれぞれ用い、フェノールの酸化反応を行うと、二価フェノールであるカテコールとヒドロキノンが高収率で生成する。ケトンは少量で効果を発揮するが、これが存在しないと高収率は得られない。この触媒系は特に選択性に優れ、カルシウムイオン交換ベータゼオライト (Ca/H-BEA) では、過酸化水素基準二価フェノール選択率が約98%に達する。筆者らはゼオライトの構造、酸性質等と酸化反応に対する触媒性能との相関に関し継続的に検討を進めている。本報告では現時点までに得られている知見の一部を紹介する。

## 1. はじめに

過酸化水素を酸化剤としたフェノール酸化反応は、その生成物である二価フェノール (カテコール, ヒドロキノン) が医薬品, 香料, その他ファインケミカル製造の出発原料として広く用いられていることから、重要な反応である。現在、カテコール (CL), ヒドロキノン (HQ) の多くは過酸化水素を酸化剤としたフェノール酸化反応で工業的に製造されている。

過酸化水素は、副生物が水のみであるので、非常にグリーンな酸化剤であるといわれている。したがって、もし酸化反応自体も高選択的に進行するのであれば、環境に優しい、非常にグリーンな工業的酸化反応プロセスが実現しうる。

しかしながら、現在の工業的フェノール酸化プロセスは、選択性が十分とはいえず、タール等高沸物が副生し、グリーンな工業プロセスとはなりえていない。代表的な工業プロセスでは、硫酸や過塩素酸等の無機酸が用いられている。我々はこの無機酸をゼオライト等の固体酸で置き換えることにより、高選択的に反応を進行させうるのではないかと考えた。そこで、各種ゼオライトを固体酸触媒として用い、

フェノール酸化反応の検討を始めた。その過程で、ベータゼオライトが比較的高い反応収率を示すこと、および少量のケトンを共存させることで反応収率が著しく向上することを見出した。また、ベータゼオライトをイオン交換処理することでさらに高選択的に反応を進行させることに成功した。

本報告では、ベータゼオライトとケトンを組み合わせた高選択的な酸化反応触媒系の構築にいたるまでの検討の概略を述べる。ゼオライトを触媒として用いたフェノール酸化反応では、ゼオライトの細孔構造および酸性質が反応の選択性を左右すると考えられる。そこでまず、我々は各種ゼオライトの触媒性能に及ぼす効果を検討した。なお、実験方法の詳細は文献1)から文献3)までを参照していただきたい。

## 2. 各種ゼオライトのフェノール酸化反応に対する触媒性能

## 2.1 ゼオライト構造による触媒性能の違い

はじめに、細孔構造が異なるMFI型, MOR型, FAU (今回使用したものはUSY)型およびBEA型ゼオライトのフェノール酸化反応に対して示す触媒性能を比較した。これらゼオライトの細孔径等を表1に示す。またこれらを用いたフェノール酸化反応の結果を表2に示す。なお、表に示したゼオライトの表記に、ゼオライト構造をあらわす3文字コード (MFI, BEA等) と慣用名 (USY) が混用されているが、ご容赦いただきたい。

表1 Pore aperture size of zeolites.

Zeolite (*)	Aperture size (nm)
H-MFI (10)	0.54 × 0.56
H-MOR (12)	0.65 × 0.70
H-USY (12)	0.74
H-BEA (12)	0.64 × 0.76

\*Number of oxygen in aperture ring.

表2 Phenol oxidation over zeolite.

Zeolite (*2)	Yield (%) <sup>*1</sup>			
	CL	HQ	CL + HQ	CL/HQ <sup>*3</sup>
H-MFI (40)	10.46	4.22	14.68	2.48
H-MOR (18)	0.00	0.61	0.61	—
H-USY (18)	10.00	5.94	15.94	1.58
H-BEA (150)	27.95	3.25	31.19	8.16

\*1 Reaction yields based on added hydrogen peroxide.

\*2 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios.

\*3 mol/mol ratio.

検討に用いたゼオライトは大まかに2種類に分けられる。一つは細孔径入り口が酸素10員環構造となっているもの(H-MFI), もう一つは酸素12員環となっているもの(H-MOR, H-USY, H-BEA)である。酸素12員環構造を有するゼオライトは大口径ゼオライトと呼ばれることがある。また、酸強度の強いもの(H-MFI, H-MOR)と酸強度のあまり強くないもの(H-USY, H-BEA)という分け方も可能である<sup>4,5)</sup>。以上をふまえた上で、表2に示した、これらゼオライトを触媒としたフェノール酸化反応の結果を見ると、まず大口径ゼオライトで、かつ酸強度の強いH-MORでは収率が低いということがわかる。H-MORの場合、反応開始直後から触媒自体が黒色化し、コーキングが起こっていることが観測された。このコーキングはH-MORの強い酸性によって引き起こされていると考えられる。一方で、反応液の着色の程度は低かった。H-MORで得られた低い反応率は、したがって、このコーキングが反応開始直後に起こり、細孔を閉塞させ反応物が反応場に到達できなくなったためであると推定される。また、逆説的にはあるが、このことからフェノール酸化反応は、ゼオライト細孔内の酸点が活性点となって進行していることが示唆される。

H-MFIは、酸化反応に対する優れた触媒としてよ

表3 Phenol oxidation over zeolite in the presence of diethylketone.

Zeolite (*2)	Yield (%) <sup>*1</sup>			
	CL	HQ	CL + HQ	CL/HQ <sup>*3</sup>
H-MFI (40)	16.76	6.67	23.44	2.51
H-MOR (18)	21.80	20.84	42.64	1.05
H-USY (18)	29.53	26.39	55.92	1.12
H-BEA (150)	49.32	39.85	89.18	1.24

\*1 Reaction yields based on added hydrogen peroxide.

\*2 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios.

\*3 mol/mol ratio.

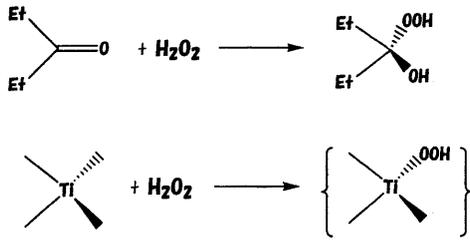
く知られているTS-1と同じ構造を有するゼオライトである。このH-MFIを触媒としてフェノール酸化反応を行うと、反応率は14.68%となった。一方、同じ条件でTS-1(Si/Ti = 68)を用いて反応を行ったところ、反応率は62.64%となった。これらのことから、同じ構造ではあっても活性点を構成する要素(H-MFIではAlおよびプロトン, TS-1ではTi)が異なれば、当然予想されることではあるが、触媒としての働きが違ってしまふことがわかる。H-MFIとTS-1は、細孔構造は同じではあっても、フェノール酸化触媒としてはTS-1の方が数段優れているといえる。

今回用いたゼオライトのうちでは、H-BEAが最も高い反応率を示した。H-BEAは弱い酸性質を有する大口径ゼオライトである。これらの特徴が高い反応率の要因であると推定される。

以上の検討から、これら酸性のゼオライトを触媒として用いたのでは、TS-1の反応率には及ばないことがわかった。しかしながら、これらの系に少量のケトンを追加すると状況は一変する。

## 2.2 ケトン共存効果

上述の、酸性ゼオライトを触媒としたフェノール酸化反応系に少量のジエチルケトン共存させてみた。その結果を表3に示す。いずれのゼオライトにおいても、反応率が向上していることがわかる。特にH-BEAでは反応率がほぼ90%に達している。この値は、上述のTS-1で得られた値よりも高い。試しに、TS-1の系にジエチルケトンを追加してみたが、反応率は24.45%となり、ジエチルケトンはむしろ反応率を低下させてしまった。この収率低下の要因については、これまでのところ十分に検討はし



Scheme 1

ていない。ケトンの酸化反応 (Baeyer-Villiger 酸化) 等が併発している可能性があるが、詳細は未検討である。

なお、酸性ゼオライトを触媒とした系では、ケトンは過酸化水素の1/4 ~ 1/2量で十分収率効果を示す。またH-BEAを触媒として用いた場合には、ケトンはほぼ全量回収されることを確認している。これらのことから、ケトンはなんらかの形で助触媒的に機能していると考えている。

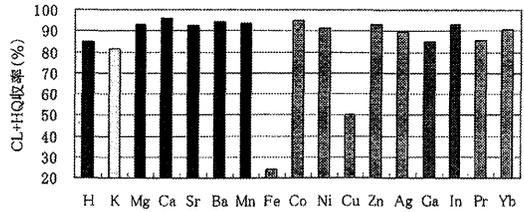
ケトンは酸共存下で過酸化水素と反応し、ケトンパーオキシドとなることが知られている<sup>6)</sup>。これらのことから、我々は、ケトンは触媒上の酸点近傍で過酸化水素と相互作用し、ケトンパーオキシド類似構造となり、さらにはフェノールと反応して二価フェノールと水を生成させ、自らはもとのケトンに戻る、というようなサイクルで助触媒として機能しているのではないかと想像している。このように生成するケトンパーオキシドの構造は、TS-1上のTiと過酸化水素が相互作用して生成すると考えられている酸化反応活性種の構造に似ていると推定している (scheme 1)。我々は、各種分光学的手法と計算化学の手法を用いて、ケトンの働きに関する検討を進めている。

一方、H-BEAの酸性質を制御することで、非常に高選択的なフェノール酸化触媒系を実現した。これらの結果に関して次節以降で述べたい。

### 3. H-BEA酸性質制御による高選択的フェノール酸化反応

#### 3.1 各種イオン交換H-BEAを用いたフェノール酸化反応

H-BEAの酸性質等を制御することを目的とし、各種金属イオンを用いたイオン交換処理を行った。得られた金属イオン交換H-BEAを用いて行った、ジ



交換カチオン

図1 Phenol oxidation over M/H-BEA in the presence of ketone.

表4 Phenol oxidation over H-BEA and Ca/H-BEA.

cat	Ion exchange ratio (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> based		
		Yield (%)	Conv. (%)	Sel. (%)
H-BEA		85.0	98.6	86.2
Ca/H-BEA	58	96.1	98.4	97.7

エチルケトン共存下でのフェノール酸化反応の結果を図1に示す。FeおよびCuをイオン交換処理で導入したH-BEAでは反応収率が低かった。これらの触媒では反応液が強く着色しており、このことから過酸化水素転化率は高いが、選択率が低くなっているため反応収率が低くなったのだと推定している。その他のイオン交換H-BEAのうちでは、遷移金属であるCo, Ni, アルカリ土類金属であるMg, Ca, Ba等をイオン交換処理で導入したものが高い反応収率を示した。Caで十分な反応成績が得られるのであれば、原料は安価であり、かつそれ自体安全なものであり、環境に過剰な負荷を与えないと期待されることから、Ca/H-BEAを中心に、高選択的な酸化反応系構築を試みることにした。

#### 3.2 Ca/H-BEAとH-BEAの比較

表4にCa/H-BEAとH-BEAを用いた、ジエチルケトン共存下でのフェノール酸化反応の結果を示す。この表から、Ca導入は選択率向上に効果があることがわかる。この要因を調べるため、Ca/H-BEAとH-BEA上でのNH<sub>3</sub>-TPDプロファイルを観測した。その結果を図2に示す。この図からCaイオン交換処理によりH-BEAの酸強度分布が変わり、特に600℃に観測される強い酸点に帰属される小さなピークが、Ca/H-BEA上では観測されないことがわかる。このことは、Caイオン交換処理で、強い酸点が除去され

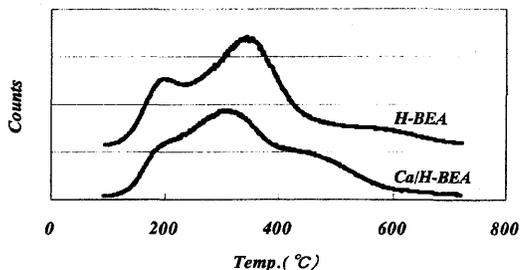


図2 NH<sub>3</sub>-TPD profile over Ca/H-BEA and H-BEA.

ていることを示唆する。強い酸点はタールやコーク等が生成する副反応の活性点となると考えられるが、これが除去されたことで、これら副反応が抑制され、目的とする反応が選択的に進行するようになったのではないかと考えている。

H-BEAの酸性質と触媒性能との相関に関する検討を現在精力的に進めている。その一部は文献3)ないしは現在準備中の文献7)を参照していただければ幸いである。

#### 4. おわりに

H-BEAとケトンを組み合わせた酸化触媒系に関して、我々の検討の一部を述べさせていただいた。本触媒反応に関して、権利化作業との兼ね合いから、十分に紹介できないことをいつも残念に思う。少しずつはなってしまうが、継続的に発表したいと考えているので、気長なお付き合いをお願いしたい。

我々は、固体酸の触媒活性が、ほんの少量の有機

物添加物で制御可能なことに興味を持っている。もしこのような少量の添加物で、反応の選択性を制御できるのであれば、同じ固体酸触媒を非常に幅広い反応に適用することができると期待している。

一方で、ケトンの役割に関しては、不明な部分も多く、検討すべき点が非常に多く残されている。今後、ケトンの役割が明確になれば、今回その一部を紹介させていただいた、我々が提案する酸化触媒系の研究が、新規な触媒研究の一分野を拓くことができるのではないかと期待している。

#### 5. 謝辞

H-BEAの酸性質評価に関し、鳥取大学の丹羽教授、片田助教授のご指導、ご助言を継続的にいただいております。ここに謝意を表します。

#### 文献

- 1) T. Atoguchi, T. Kanougi, T. Yamamoto, and S. Yao, *J. Mol. Catal.: A*, in press.
- 2) 後口 隆, 叶木朝則, 山本俊生, 八尾 滋, *触媒*, **45**, 492 (2003).
- 3) 後口 隆, 叶木朝則, *触媒*, **46**, 60 (2004).
- 4) Y. Miyamoto, N. Katada, and M. Niwa, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **40**, 271 (2000).
- 5) B. Hunger, M. Heuchel, L. A. Clark, and R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem.*, **106**, 3882 (2002).
- 6) M. C. V. Sauer and J. O. Edwards, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3004 (1971).
- 7) T. Atoguchi and T. Kanougi, submitted.

## Highly Selective Catalytic Oxidation System with Beta Zeolite

Takashi Atoguchi and Tomonori Kanougi  
Polymer laboratory, UBE Industirs, LTD.

Phenol oxidation over beta zeolite in the presence of a small amount of ketone proceeds very selectively, and diphenols, catechol and hydroquinone, are afforded over Ca/H-BEA in high reaction yield of as high as 98 % estimated based on added hydrogen peroxide. It is suggested from our current work that the acid property of Ca/H-BEA would be a cause of its high selectivity. In this paper, we summarized our current work on the highly selective oxidation system constituted with zeolite of solid acid and a small additive of ketone.

Keywords: selective oxidation, phenol oxidation, beta zeolite, ketone