

学位論文

ゼオライトの形状選択機能に関する研究
(Studies on Shape-Selective Catalysis over Zeolites)

平成 13 年度

岐阜大学大学院工学研究科

物質工学専攻

学位論文：博士(工学)甲170

多和田 尚吾

目次

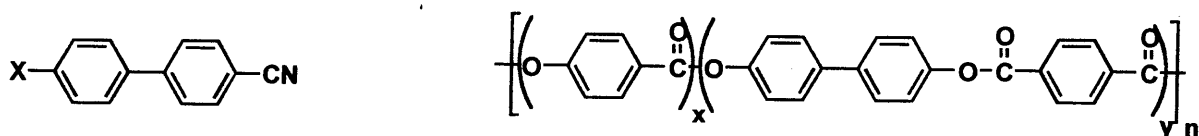
第1章 序論	1
第2章 実験方法	5
2-1 測定・分析装置	5
2-2 試薬	6
2-3 触媒	8
2-4 イオン交換	10
2-5 脱アルミニウム	11
2-6 希土類担持	13
2-7 希土類イオン交換	13
2-8 イソプロピル化反応	14
2-8-1 イソプロピル化反応	14
2-8-2 触媒内生成物	14
第3章 H-モルデナイトによるビフェニルのイソプロピル化反応	16
3-1 緒言	16
3-2 結果と考察	16
3-2-1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響	16
3-2-2 反応温度の影響	17
3-2-3 プロピレン圧の影響	18
3-2-4 反応時間の影響	19
3-3 結論	20
第4章 3-イソプロピルビフェニルの挙動	34
4-1 緒言	34
4-2 結果と考察	34
4-2-1 3-/4-IPB 混合比の影響	34
4-2-2 反応温度の影響	34
4-2-3 プロピレン圧の影響	35
4-2-4 反応時間の影響	36
4-3 結論	36
第5章 H-モルデナイトの粒子径の影響	42
5-1 緒言	42
5-2 結果と考察	42
5-2-1 キャラクタリゼーション	42
5-2-2 ビフェニルのイソプロピル化反応における H-MOR の粒子径の影響	42

5-2-3 ナフタレンのイソプロピル化反応における H-MOR の粒子径の影響	43
5-2-4 触媒量の影響	44
5-3 結論	44
第6章 希土類担持の効果	60
6-1 緒言	60
6-3 結果と考察	60
6-2-1 キャラクタリゼーション	60
6-2-2 担持量の影響	60
6-2-3 反応温度の影響	61
6-2-4 プロピレン圧の影響	61
6-3 結論	62
第7章 希土類イオン交換の効果	70
7-1 緒言	70
7-3 結果と考察	70
7-2-1 キャラクタリゼーション	70
7-2-2 イオン交換率の影響	71
7-2-3 反応温度の影響	71
7-2-4 プロピレン圧の影響	72
7-3 結論	72
第8章 フェニルエーテルのイソプロピル化反応	81
8-1 緒言	81
8-2 結果と考察	81
8-2-1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響	81
8-2-2 反応温度の影響	82
8-2-3 プロピレン圧の影響	83
8-2-4 反応時間の影響	84
8-2-5 セリウム担持の効果	84
8-3 結論	85
第9章 H-ベータを用いたビフェニルのイソプロピル化反応	97
9-1 緒言	97
9-2 結果と考察	97
9-2-1 反応温度の影響	97
9-2-2 セリウム担持量の影響	98
9-2-3 セリウム担持 H-ベータでの反応温度の影響	98

9-3 結論	99
第 10 章 種々のゼオライトを用いたビフェニルのイソプロピル化反応	106
10-1 緒言	106
10-2 結果と考察	106
10-2-1 種々のゼオライトを用いたビフェニルのイソプロピル化反応	106
10-3 結論	107
第 11 章 総括	110
付録	112
Standard の合成	112
参考文献	118

第1章 序論

ビフェニル等の多環芳香族炭化水素から合成される分子は、芳香族骨格による安定性、剛直性に加え、高い対称性による液晶性を持ち、液晶や、液晶性ポリマー等の機能性材料のユニットとして有望視されている(Fig. 1-1)。しかし、その合成のためには位置選択的に官能基を導入することが必要であり、より効率のよい合成法が求められている。



シアノビフェニル系液晶

共重合型ポリアリレート(液晶性ポリマー)

Fig. 1-1 ビフェニル構造を含む機能性材料

位置選択的に官能基を導入するための様々な方法が知られているが、必要とする異性体が他の異性体に比べて立体的に最も小さく、対称性が高いことを利用し、他の異性体の生成が困難な微小な反応場において反応を立体的に規制する方法を形状選択的反応と呼んでいる。

本研究では、分子レベルの微小空間と酸触媒能を持つゼオライトを用い、代表的な酸触媒反応であるフリーデル-クラフトアルキル化反応による多環芳香族炭化水素の形状選択的アルキル化反応について検討を行い、その形状選択性発現機構の解明を試みた。

本研究で触媒として用いるゼオライトとは、 SiO_2 及び AlO_4 を基本構造に持つ結晶性アルミノ珪酸塩の総称であり、その結晶構造は SiO_2 及び AlO_4 四面体が頂点共有で三次元方向に無限に連なった構造を持つ(Fig. 1-2)。四面体の組み合わせにより多種の結晶構造が存在しており、4~14 員環の直径 0.1~1 nm 程度の細孔を持っている。

また、 SiO_2 の四面体構造に取り込まれた Al が負電荷を帯び、それを補う形で陽イオン(一般にアルカリ金属、アルカリ土類金属、及び水素陽イオン等)が存在する。陽イオンとして水素陽イオンを持つゼオライトは、ブレンステッド酸としての性質を持ち、固体酸触媒として、工業的にも広く用いられる(Fig. 1-3)。

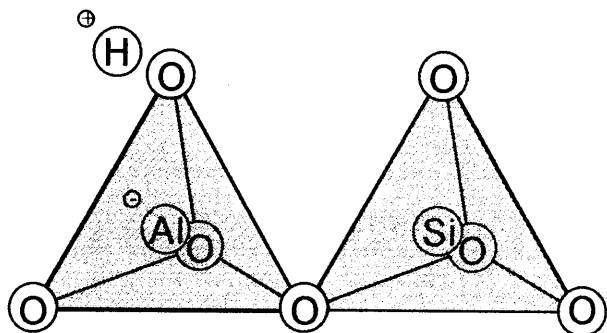


Fig. 1-2 ゼオライトの基本構造

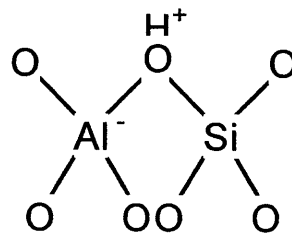


Fig. 1-3 Brønsted 酸の発現

多種あるゼオライトのうち、分子の進入可能な細孔を持つものは、その細孔内の微小空間と、その内部に存在する活性点(Acid Site)を利用することにより、反応を立体的に制御することできる触媒として利用可能である。この立体制御は、反応のどの過程で作用するかにより三つに分類される(Fig. 1-4)。

1. 反応物規制 (Reactant Selectivity)

反応物の分子直径の違いから生じる立体規制。分子直径の異なる複数の反応物が存在する場合、細孔径より大きな分子直径を持つ反応物は細孔内部へと侵入できず、また、細孔径より小さな反応物でも分子直径の違いにより拡散速度に差が生まれ、反応性に大きな違いが出てくる。この結果、細孔内に容易に侵入することのできる小さな分子が優先的に反応する。このような、反応物に対する分子ふるい効果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呼ぶ。

反応物規制による形状選択性を利用した典型的な例として、A ゼオライト(LTA)を触媒として用いた混合パラフィンにおける n-パラフィンの選択的分解がある。この場合、側鎖を持たない n-パラフィンが細孔内部に侵入し、分解されるが、側鎖を持つパラフィンが細孔内部に侵入できず、分解されずに残留することになる。

2. 生成物規制 (Product Selectivity)

生成物の分子直径の違いから生じる立体規制。分子直径の異なる複数の化合物が細孔内で生成する場合、細孔径より大きな分子直径を持つ生成物は細孔外へと拡散できず、また、細孔径より小さな生成物でも分子直径の違いにより拡散速度に差が生まれ、細孔外に容易に拡散することのできる小さな分子が生成物として優先的に得られる。このような、生成物に対する分子ふるい効果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呼ぶ。

反応物規制による形状選択性を利用した典型的な例として、ZSM-5 (MFI)を触媒として用いたトルエンのメタノールによるメチル化反応がある。この場合、生成する三種類の異性体の内、最も分子直径が小さい p-キシレンの拡散速度が最も大きく、優先的に細孔外へと拡散すると考えられる。細孔内においては、三種類の異性体が平衡状態にあり、p-キシレンの優先的拡散に伴う濃度変化によって他の異性体が p-キシレンへと異性化し、細孔外へと拡散して行くので、結果として p-キシレンが優先的に生成する。

3. 遷移状態規制 (Restricted Transition State Selectivity)

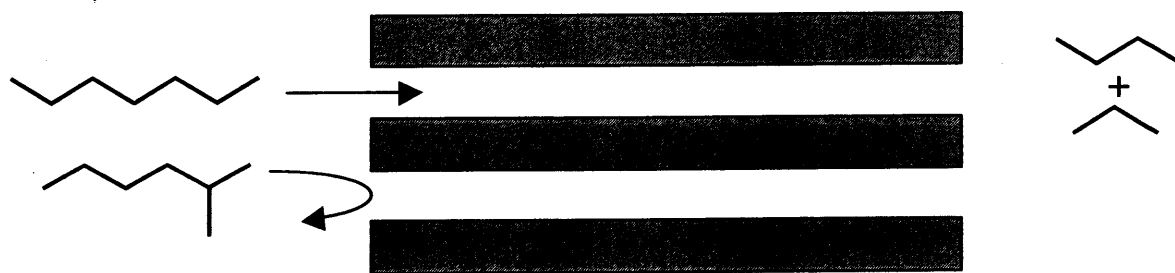
反応の遷移状態における反応分子の嵩高さの違いから生じる立体規制。細孔内部の微小空間において、嵩高い遷移状態を経由する反応は立体障害によって抑制され、より嵩の低い遷移状態を経由する反応が優先的に進行する。この結果、生成物または、反応物の分子直径に大きな差がない場合においても、より嵩の低い遷移状態を経由する生成物が優先的に生成する。このような、経由する遷移状態の嵩高さに対する細孔内部の微小空間の立体障害により発現する選択性を[遷移状態規制]による形状選択性と呼ぶ。遷移状態規制は、分子ふるい効果および拡散速度の違いに基づいている反応物規制や生成物規制とは本質的に異なる。

遷移状態規制による形状選択性を利用した典型的な例として m-キシレンの不均化反

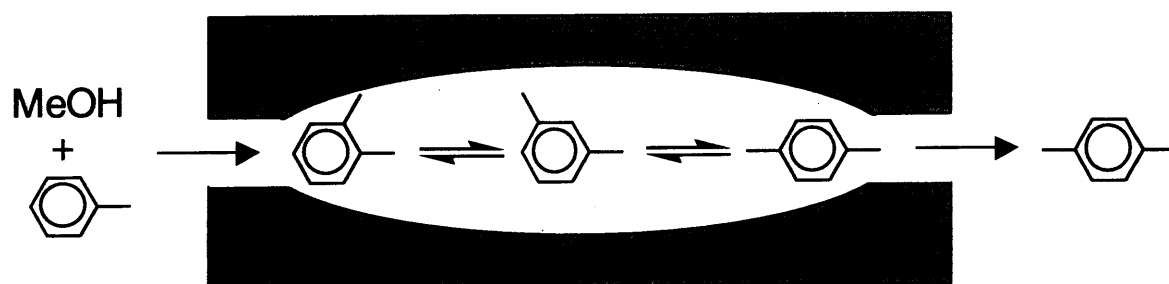
応がある。メシチレン(1,3,5-トリメチルベンゼン)を生成するために経由する中間体が、プソイドクメン(1,2,4-トリメチルベンゼン)を生成するために経由する中間体に比べて嵩高いため、細孔内部でのメシチレンの生成が抑制されと考えられる。その結果、プソイドクメンが優先的に生成する。

通常、これらの反応規制が複合的に作用し、形状選択性が発現する。そのため、形状選択性を効果的に発現させるためには触媒の細孔構造と反応物、生成物及び反応中間体の立体的関係を十分に考慮する必要がある。

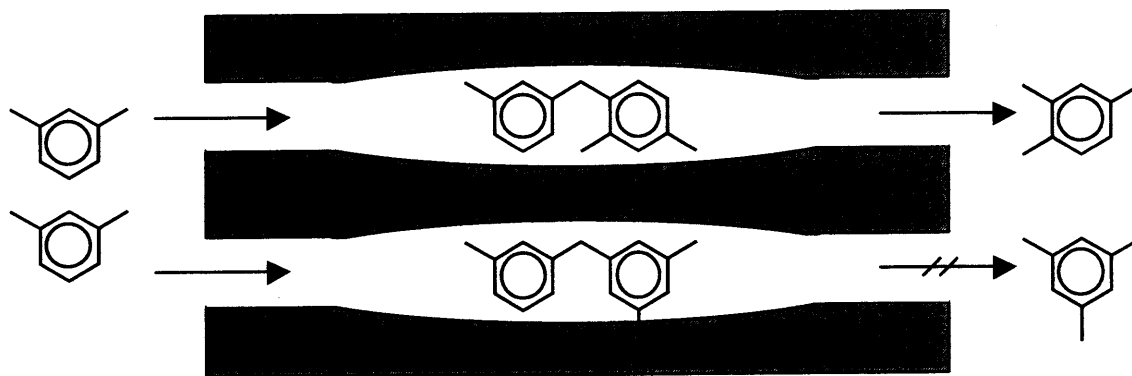
本研究で主に用いた反応物は代表的な多環芳香族炭化水素であるビフェニル、ジフェニルエーテル及びナフタレンであり、目的とする生成物はそれぞれのジアルキル化物異性体の内、立体的に最も小さい 4,4'-ジアルキルビフェニル、4,4'-ジアルキルジフェニルエーテル及び 2,6-ジアルキルナフタレンである。形状選択的反応を行うためには反応物及び目的の生成物を容易に拡散させ、目的外の副生成物の拡散を妨げる大きさの細孔を持つか、目的の生成物を生成するために経由する中間体よりも大きく、副生成物を生成するために経由する中間体よりも小さな微小空間を持つゼオライトが必要となる。条件に近いと思われる 12 員環の細孔を持ついくつかのゼオライトの内、モルデナイト(MOR)が最も高い選択性を示す¹⁾。しかし、その選択性発現の機構は完全にはわかっていない。



Reactant Selectivity



Product Selectivity



Restricted Transition State Selectivity

Fig.1- 4 反応規制の機構

第2章 実験方法

2-1 測定・分析装置

NMR	日本電子 Varian	JMN- α 400 Gemini2000
GC-MS	島津製作所	GCMS-QP5000
GC	島津製作所 島津製作所 島津製作所	GC-4C GC-14A GC-18A
SEM	PHILIPS	XL30
TG-DTA	島津製作所	DTG-50
ICP	Leeman Labs	JICP-PS-1000UV-AT
XRD	島津製作所	XRD-6000
窒素吸着	日本ベル	BELSORP 28SA
TPD	日本ベル	TPD-66

2-2 試薬

Propylene (Pure)	高千穂化学工業(株)
Biphenyl (99%)	ALDRICH CHEMICAL CO., INC.
Naphthalene (99%)	ALDRICH CHEMICAL CO., INC.
Phenyl ether (99%)	東京化成工業株式会社
4-Isopropylbiphenyl	東京化成工業株式会社
3-Isopropylbiphenyl (contains 4-isomer)	東京化成工業株式会社
4,4'-Diisopropylbiphenyl	東京化成工業株式会社
4-Isopropylphenol	東京化成工業株式会社
3-Isopropylphenol	東京化成工業株式会社
Bromobenzene (99%)	ナカライテスク株式会社
4-Bromoisopropylbenzene (95%)	Lancaster Synthesis Ltd.,
2-Bromoisopropylbenzene (97%)	Lancaster Synthesis Ltd.,
2-Bromo-4-isopropylaniline (97%)	Lancaster Synthesis Ltd.,
Acetic acid (99.7%)	ナカライテスク株式会社
Nitric acid (60~62%)	ナカライテスク株式会社
Hydrochloric acid (35~37%)	キシダ化学株式会社
Hydrofluoric acid (55%)	ステラケミファ株式会社
Phosphinic acid (30~32%)	和光純薬工業株式会社
Sodium nitrite (98.5%)	和光純薬工業株式会社
Potassium hydroxide (85%)	ナカライテスク株式会社
Sodium hydrogen carbonate (99.6%)	ナカライテスク株式会社
Sodium sulfate (99%)	ナカライテスク株式会社
Potassium carbonate (99.5%)	ナカライテスク株式会社
Ammonium nitrate (99%)	ナカライテスク株式会社
Copper (powder)	和光純薬工業株式会社
Lanthanum nitrate	ナカライテスク株式会社
Cerium (III) nitrate hexahydrate (98%)	和光純薬工業株式会社

Praseodymium (III) nitrate hexahydrate

関東化学株式会社

Dysprosium (III) nitrate pentahydrate (99.9%)

ALDRICH CHEMICAL CO., INC.

Samarium (III) nitrate hexahydrate (99.5%)

和光純薬工業株式会社

Ytterbium (III) nitrate tetrahydrate (99.9%)

和光純薬工業株式会社

2-3 触媒

Mordenite (MOR)

東ソー製 H-MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10, 15.2, 15.8, 18.7, 25, 30, 72.6, 110, 128, 206, 230$)

東ソー製 Na-MOR($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=19$)

Zeolite Beta (BEA)

ZEOLYST 製 NH_4 -BEA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$)

VALFOR 製 H-BEA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$)

NH_4 -BEA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=110$) [平成9年度杉研究室榊原康二卒業論文参照]

Y Zeolite (FAU)

東ソー製 H-FAU ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.4$)

CIT-5 (CFI)

H-CFI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=158$) [

ZSM-12 (MTW)

NH_4 -MTW ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=122$) [平成8年度杉研究室森山康卒業論文参照]

ZSM-5 (MFI)

東ソー製 H-MFI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=190$)

L Zeolite (LTL)

東ソー製 H-LTL ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6.1$)

ZSM-11 (MEL)

エヌ・イー ケムキャット製 H-MEL

Ferrierite (FER)

東ソー製 H-FER ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=93$)

SSZ-24 (AFI)

H-AFI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=153$) [平成13年度杉研究室伊藤亨修士論文参照]

CIT-1 (CON)

H-CON[平成13年度杉研究室伊藤亨修士論文参照]

UTD-1 (DON)

H-DON ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=79$) [平成13年度杉研究室伊藤亨修士論文参照]

これらの触媒は反応前に乾燥空気を 100 ml/min 流しつつ、500-550 °C で 6-10 時間焼成してから用いた。また、 NH_4 型の触媒は焼成することにより NH_3 が脱離し、H 型に変化する。

2-4 イオン交換

合成した Zeolite のカウンターカチオンは通常ナトリウムやカリウムなどであり、そのままでは固体酸として用いることはできない。イオン交換を行い、アンモニウム型の Zeolite とした後、焼成を行ってアンモニアを脱離させ、プロトン型とすることで初めて酸触媒として用いることができる (Fig. 2-1)。

実験方法は次の通りである。As made の Zeolite から有機テンプレートを取り除くため乾燥空気を 100 ml/min 流しつつ 550°C で焼成する。ただし、CFI は有機テンプレートが除去が困難なため、乾燥空気を 100 ml/min 流しつつ 700°C で焼成する。次に、250 ml の蒸留水に Ammonium nitrate を 5 g 溶解させ、Zeolite 5 g を加える。ポリプロピレンのボトルに封入し、100 °C のオーブンに 24 時間静置した。放冷した後濾過し、蒸留水で洗浄して、自然乾燥させた。もう一度同じ操作を行い、自然乾燥後、焼成して反応に用いた。焼成条件は「触媒」の項に示した通りである。

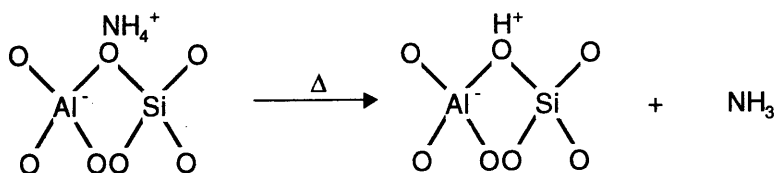


Fig. 2-1 アンモニア脱離反応

2-5 脱アルミニウム

水蒸気処理

Zeolite を高温条件下で水蒸気処理することで、骨格からアルミニウムを $\text{Al}(\text{OH})_3$ として脱離させることが出来る。アルミニウムが抜けた後には4つのシラノール基が置換される (Fig. 2-2)。

実験方法は次の通りである。石英ガラス製の反応管に任意の量の MOR を充填し、規定の温度に加熱しつつ、水蒸気を含んだ窒素を 50 ml/min で通過させ、24 時間反応させた。反応管より取り出した MOR は、そのまま酸処理に用いた。反応装置の概略図を Fig. 2-4 に示す。

酸処理

Zeolite を適当な濃度の酸で煮沸処理することで、骨格からアルミニウムを AlCl_3 や $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ として脱離させることが出来る²⁾。アルミニウムが抜けた後には4つのシラノール基が置換される (Fig. 2-3)。

未処理のまま、または水蒸気処理された規定量の MOR に規定の濃度・量の塩酸または硝酸を加え、80 °C のオイルバス上で攪拌しつつ 24 時間加熱還流した。終了後、濾別・洗浄した MOR を自然乾燥させた後、焼成して反応に用いた。焼成条件は「触媒」の項に示したとおりである。結晶構造を保持しているかどうかは XRD で確認し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の測定は ICP で行った。

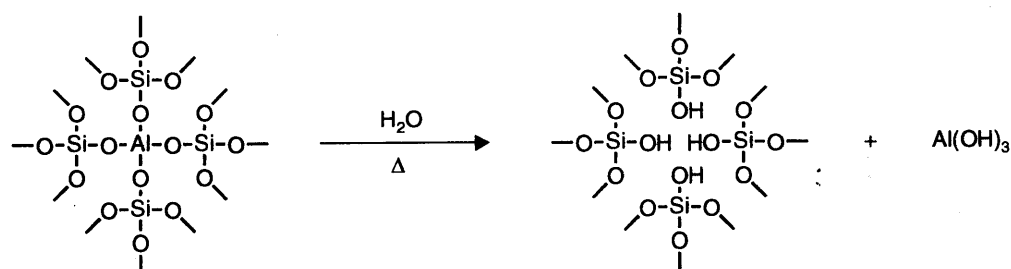


Fig. 2-2 水蒸気処理における脱アルミニウムの機構

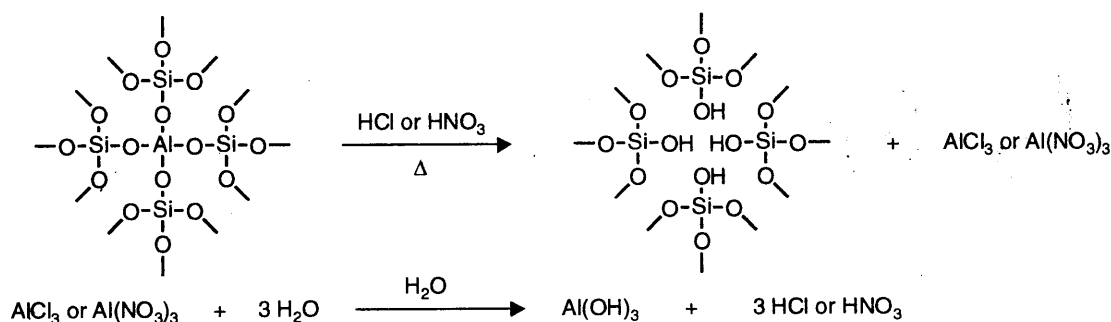


Fig. 2-3 酸処理における脱アルミニウムの機構

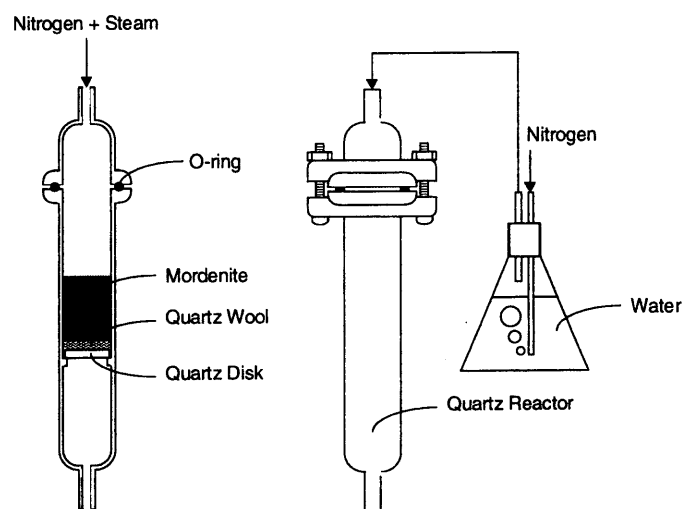


Fig. 2-4 水蒸氣處理實驗裝置概略圖

2-6 希土類担持

Zeolite に希土類担持を行うことにより、Zeolite の細孔以外の表面、つまり、Zeolite の外表面の酸点だけを希土類酸化物で被毒されることが知られている³⁾。このことは、セリウム担持 H-MOR がビフェニルのイソプロピル化に対する活性を保持していること、また、トリイソプロピルベンゼンの熱分解反応に対する活性が失われることにより証明されている。トリイソプロピルベンゼンは分子直径が大きく触媒細孔内に進入できないため、MOR による熱分解反応は外表面の酸点で進行する。この反応が抑制されたということは、外表面の酸点が被毒されたことを示す。しかし、ビフェニルのイソプロピル化に対する活性は失われていないことから触媒細孔内酸点の被毒、あるいは細孔の開孔部の閉塞が発生していないと考えられる。

実験方法は次の通りである。エタノール 150 ml 中に、ゼオライトに対して希土類がそれぞれ 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 wt% になる量の希土類硝酸塩を溶解させた後、20 g のゼオライトを加え、攪拌する。溶媒を留去した後、自然乾燥・焼成して反応に用いた。焼成条件は「触媒」の項に示したとおりである。

2-6 希土類イオン交換

Zeolite にセリウムイオン交換を行うことにより、ナフタレンのイソプロピル化における低プロピレン圧下での選択性低下を抑制できることが報告されている⁴⁾。ここでは、セリウムを含めた希土類イオン交換 MOR の調製を行った。

実験方法は次の通りである。H₂O 100 ml 中に、Na-MOR の Na に対し、希土類がそれぞれ 0.01, 0.03, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 当量の希土類硝酸塩を溶解させた後、10 g の Na-MOR を加え、90°C のオイルバス上で 24 時間攪拌する。その後、ろ過・洗浄し、自然乾燥した。同じ操作をもう一度繰り返し、焼成して反応に用いた。焼成条件は「触媒」の項に示したとおりである。

2-8 イソプロピル化反応

2-8-1 イソプロピル化反応

基質と触媒を充填した Autoclave (Fig. 2-8)を 20 kg/cm^2 の窒素で 3 回置換した後昇温し、所定の温度に到達した時点で攪拌を開始し、プロピレンを導入した。プロピレンを供給し続けることにより、圧力を一定に保った。プロピレンの導入をもって反応開始時刻とした。一定時間反応させた後放冷し、反応混合物を濾別した後、濾液をトルエンで希釈し、GCにて分析した。反応に用いた基質ごとの分析条件を Fig. 2-5, Fig. 2-6, Fig. 2-7 に示す。

2-8-2 触媒内生成物

濾別した触媒はアセトンで洗浄し、自然乾燥後 0.5 g 秤量し、フッ化水素酸 1.5 ml を加えて完全に溶解させた後、蒸留水で希釈し、炭酸カリウムで中和した。次にクロロホルムで抽出を行い、蒸留水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過を行った。溶媒を留去した後トルエンで希釈し、GCにて分析した。分析条件は液相生成物と同じである。

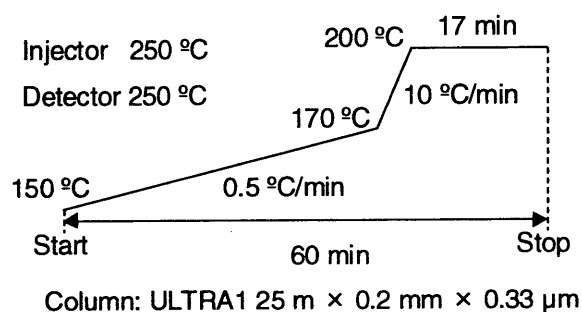


Fig. 2-5 ビフェニルのイソプロピル化における GC 分析条件

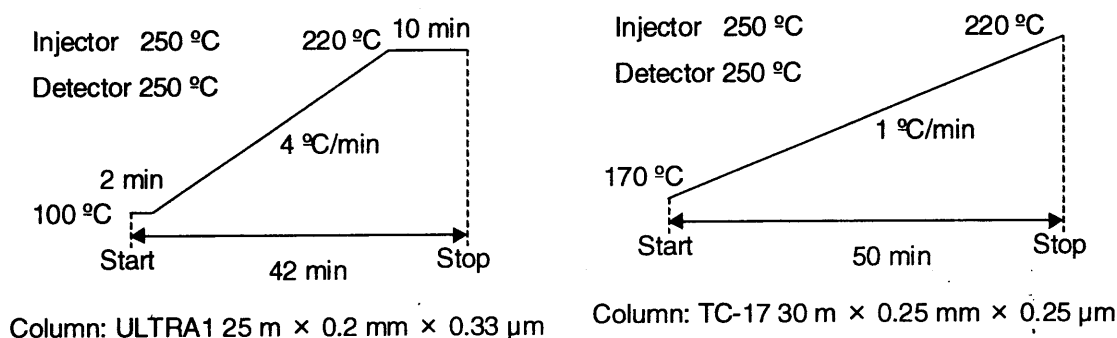


Fig. 2-6 フェニルエーテルのイソプロピル化
における GC 分析条件

Fig. 2-7 ナフタレンのイソプロピル化
における GC 分析条件

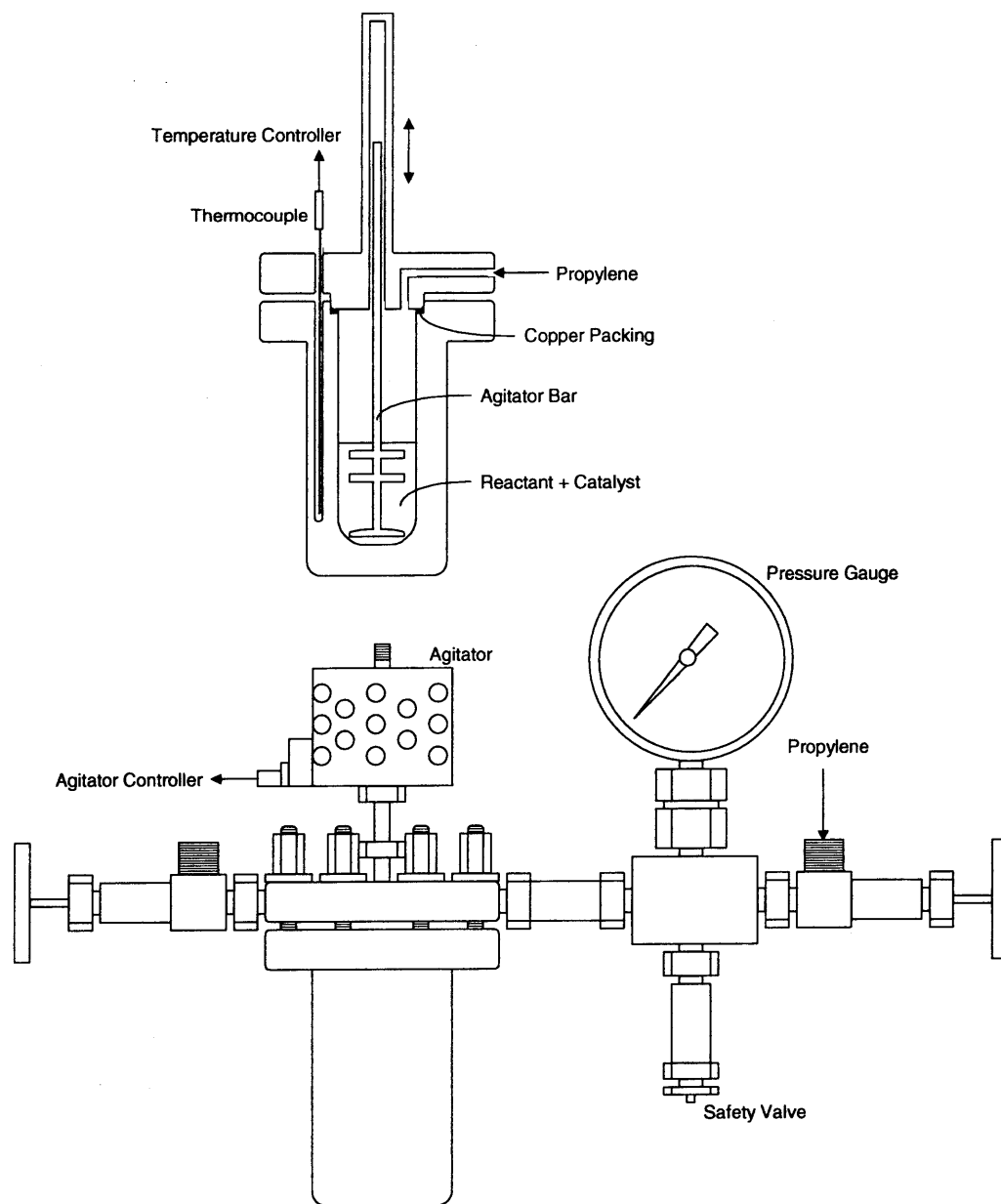


Fig. 2-8 オートクレーブ実験装置

第3章 H-モルデナイトによるビフェニルのイソプロピル化反応

3-1 緒言

序章にて詳しく述べたように形状選択性発現の機構は三つに大別されており、H-MORを用いたビフェニル及びナフタレンのイソプロピル化反応において主にどの機構が働いているのかを知ることは、より高い選択率を得るためには必要不可欠である。

この章ではビフェニルのイソプロピル化反応における形状選択性発現の機構及び選択率が低下する場合の原因を調べるため、様々な反応条件にて反応を行い、併せて触媒細孔内生成物の分析を行った。

3-2 結果と考察

3-2-1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響

H-MORを用いたビフェニルのイソプロピル化反応における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の影響を Fig. 3-1 に示した。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が高くなるにつれ転化率は増加し、100 程度で最大を示したが、それ以上増加せず頭打ちとなった。また、生成物中におけるイソプロピルビフェニル(IPB)の割合は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の上昇と共に減少し、逆に、ジイソプロピルビフェニル(DIPB)は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の上昇に伴い増加したが、IPB, DIPB 共に 100 以上での変化はなかった。一方、トリイソプロピルビフェニル(TIPB)は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の変化に関わらずほとんど生成しない。これは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の低い H-MOR はコーキングが激しく、主たる反応場である触媒細孔が閉塞した結果、触媒が不活性化し、反応の進行が抑制されたため活性が低く、イソプロピル化も十分に進まなかったと推測される。TIPB は分子直径が細孔径よりも大きく、触媒細孔内では生成が困難なためいずれの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ においてもほとんど生成しないと考えられる。また、選択性については DIPB 中の主な生成物の選択率の内、4,4'-DIPB は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 50 以上において高い選択率を示したが $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 50 以下になると急激に減少した。一方、3,4'-DIPB はどの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ においてもほぼ一定の低い値を示し、また、3,3'-DIPB は、どの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ においてもほとんど生成しなかった。このことから、高い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ では触媒細孔内において 4,4'-DIPB が形状選択的に生成し、高い選択率を示したが、低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ においては激しいコーキングにより触媒細孔が閉塞するため、細孔内での反応が抑制され、触媒外表面の酸点において他の DIPB が生成し、4,4'-DIPB 選択率が減少したと推測される。

次に、低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ における 4,4'-DIPB 選択率の低下の原因について検討するために、4,4'-DIPB の異性化反応を行った。H-MOR を用いた 4,4'-DIPB の異性化反応における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響を Fig. 3-2 に示した。低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ において、反応活性及び TIPB の割合が 20%前後を示した。それに伴い、DIPB の割合が若干低下した。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が上昇すると、反応活性は 0 に近づき、DIPB だけしか存在しなくなる。選択性については、4,4'-DIPB が常に高く、他の DIPB はほとんど存在しない。これは、すべての $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ において 4,4'-DIPB の異性化はほとんど進行しないことを示している。

しかし、低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ においては触媒外表面での 4,4'-DIPB の更なるイソプロピル化が進行し、TIPB が増加したと考えられる。

以上の結果から H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ に関わらず触媒細孔内で 4,4'-DIPB が選択的に生成するが、低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ では激しいコーキングのため触媒細孔が閉塞し、残った触媒外表面においてのみ、非形状選択的なイソプロピル化反応が進行するため 4,4'-DIPB 選択率が低下したと考えられる。一方、高い $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ではコーキングが抑制され、触媒細孔内の形状選択的反応の結果が反映され、高い 4,4'-DIPB 選択率を示したと考えられる。

3-2-2 反応温度の影響

H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における反応温度の影響を Fig. 3-3 に示した。反応温度の上昇に伴い転化率は増加し、300°C でほぼ 100% に達した。また、生成物中における IPB の割合は反応温度の上昇と共に減少したが、300°C で極小を示した後、増加に転じた。反対に、DIPB は反応温度の上昇に伴い増加したが、300°C で極大を示した後、減少に転じた。一方、TIPB は、反応温度の変化に関わらずほとんど生成しない。このことから、300°C までは、反応温度の上昇と共に反応が加速し、BP → IPB → DIPB とイソプロピル化が進行して行くが、325°C 以上では触媒のコーキングが発生し、主たる反応場である触媒細孔が閉塞した結果、触媒が不活性化し、イソプロピル化の進行が停滞したと考えられる。また、TIPB は触媒細孔内では生成が困難であり、いずれの反応温度においてもほとんど生成しない。選択性については IPB 中の主な生成物の選択率の内、4-IPB は反応温度の上昇と共に減少し、逆に 3-IPB は増加した。2-IPB は反応温度の変化に関わらずほとんど生成しなかった。また、DIPB 中の主な生成物の選択率は、4,4'-DIPB は、275°C まで高い選択率を維持したが、300°C 以上において急激に減少した。一方、3,4'-DIPB は 275°C まで低く一定であったが、300°C 以上において急激に増加し、325°C で一旦極大に達した後減少に転じた。3,3'-DIPB は、300°C までほとんど生成しないが、325°C 以上で増加した。これは、275°C までは、選択的に生成した 4-IPB が消費され 4,4'-DIPB が選択的に生成するため 4-IPB は減少する反面、消費されない 3-IPB の選択率が増加したと考えられる。また、300°C 以上になると、一旦生成した 4,4'-DIPB が触媒外表面において熱力学的により安定な 3,4'-DIPB や 3,3'-DIPB へと異性化するため 4,4'-DIPB 選択率が減少したと考えられる。一方、3,4'-DIPB が 350°C で減少したのは、より安定な 3,3'-DIPB が生成したためと考えられる。2-IPB は触媒細孔内では生成が困難であり、いずれの反応温度においてもほとんど生成しなかった。

液相生成物と触媒細孔内生成物を比較し、触媒細孔内での反応について検討するため、触媒細孔内の生成物を分析した。H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対する反応温度の影響を Fig. 3-4 に示した。転化率及び生成物中における IPB, DIPB, TIPB の割合は、転化率及び DIPB の割合が常に高く、IPB, TIPB の割合は常に低かった。反応温度の変化に対して、先に挙げた液相生

成物と同じような傾向を示したが、その変化の幅は小さく、触媒細孔内生成物は反応温度の影響を受けにくいことを示している。IPB および DIPB の各異性体の選択率については、液相生成物に比べ 4-IPB 及び 4,4'-DIPB が常に高く、3-IPB は低いままであった。4,4'-DIPB に関しては、325°C 以上で若干の低下が見られた。2-IPB, 3,4'-DIPB, 3,3'-DIPB は全ての反応温度で僅かしか生成しない。この結果は、触媒細孔内の微小空間には 4-IPB 及び 4,4'-DIPB 以外が生成するだけの余裕がなく、3-IPB もある程度は生成するが、2-IPB, 3,3'-DIPB, 3,4'-DIPB はどの反応温度においてもほとんど生成しないことを示している。一方、325°C 以上で 4,4'-DIPB が僅かに減少したが、液相生成物ほどではなく、触媒細孔内においては反応が形状選択的に進行することを示している。

次に、高い反応温度における 4,4'-DIPB 選択率の低下の原因について検討するために、4,4'-DIPB の異性化反応を行った。H-MOR を用いた 4,4'-DIPB の異性化反応における反応温度の影響を液相生成物は Fig. 3-5 に、触媒細孔内生成物は Fig. 3-6 に示した。液相生成物については 250°C まではほとんど反応しないが、275°C を超えると転化率が急激に増加し、DIPB の減少に伴って IPB が増加した。それに伴い、4,4'-DIPB および 4-IPB が急激に減少し、逆に 3,4'-DIPB 及び 3-IPB が増加した。325°C 以上になると 3,3'-DIPB も増加したが、逆に 3,4'-DIPB は若干減少した。しかし、触媒細孔内生成物は反応温度に関わらず転化率が低く、4,4'-DIPB 選択率は、緩やかに減少はしたが高い値を示した。この結果から、250°C 以下において 4,4'-DIPB は反応しないが、275°C 以上になると触媒外表面において激しい脱アルキル化及び異性化反応が進行し、選択率が低下したと考えられる。3,4'-DIPB が 350°C で減少したのは、より安定な 3,3'-DIPB へと異性化したためと考えられる。

さらに、250°C 以下において 4,4'-DIPB が反応しないことを確かめるため、4,4'-DIPB の異性化反応を 24 時間で行ったが (Fig. 3-7, Fig. 3-8)、4 時間の場合と同様の結果を示し、低温の条件下で異性化反応は起きないことが確認された。

以上の結果から、H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応では、反応温度に関わらず触媒細孔内で 4,4'-DIPB が選択的に生成するが、高い反応温度では触媒外表面において異性化反応が進行し、4,4'-DIPB 選択率低下の原因となると考えられる。

3-2-3 プロピレン圧の影響

H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応におけるプロピレン圧の影響を Fig. 3-9 に示した。プロピレン圧の減少に伴い転化率は緩やかに増加した。また、生成物中における IPB の割合はプロピレン圧の減少と共に減少したが、0.1 MPa で増加に転じた。反対に、DIPB はプロピレン圧の減少に伴い増加したが、やはり 0.1 MPa で減少に転じた。一方、TIPB は、プロピレン圧の変化に関わらずほとんど生成しない。このことから、0.2 MPa までは、プロピレン圧の減少と共に反応の進行が加速され、BP→IPB→DIPB とイソプロピル化が進行して行くが、0.1 MPa では触媒へのコーキングが激しく起こり、触媒細孔が閉塞した結果、触媒が不活性化し、イソプロピル化の進行が停滞したものと考

えられる。選択性については IPB 中の主な生成物の選択率の内、4-IPB はプロピレン圧の減少に伴い減少し、逆に 3-IPB は増加した。2-IPB はプロピレン圧の変化に関わらずほとんど生成しなかった。また、DIPB 中の主な生成物の選択率については、4,4'-DIPB は 0.2 MPa まで高い選択率を維持したが 0.1 MPa において急激に減少した。一方、3,4'-DIPB は 0.2 MPa まで低かったが 0.1 MPa において急激に増加した。この結果は、0.2 MPa までは転化率の上昇とともに 4-IPB はさらにイソプロピル化されてゆっくりと減少したが、それ以上のアルキル化が困難な 3-IPB の選択率が上昇したと考えられる。4,4'-DIPB は、0.2 MPa までは 4-IPB から選択的に生成したが、0.1 MPa では、コーキングにより細孔が閉塞した結果、触媒外表面での異性化反応が進行し、3,4'-DIPB に異性化したため急激に選択率が低下した可能性が考えられるが、ある程度の活性を維持していることから外表面での異性化反応により選択率が低下したものと思われる。

触媒細孔内での反応について検討するため、触媒細孔内の生成物を分析した。H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対するプロピレン圧の影響を Fig. 3-10 に示した。液相生成物に対する触媒細孔内生成物の転化率及び生成物中における IPB, DIPB, TIPB の割合は、転化率及び DIPB の割合が常に高く、IPB, TIPB の割合は常に低かった。また、プロピレン圧の変化に対して、すべての生成物の割合がほぼ一定であり、触媒細孔内生成物はプロピレン圧の影響を受けにくいことを示している。IPB および DIPB の各異性体の選択率については、液相生成物に比べ 4,4'-DIPB が常に高く、4-IPB 及び 3-IPB はほぼ同量で一定であった。4,4'-DIPB に関しては、0.1 MPa で若干の低下が見られたが、液相生成物ほどではなかった。2-IPB, 3,4'-DIPB, 3,3'-DIPB は全ての反応温度で僅かしか生成しない。この結果は、触媒細孔内の微小空間には 4-IPB 及び 4,4'-DIPB 以外が生成するだけの余裕がなく、3-IPB はある程度は生成するが、2-IPB, 3,3'-DIPB, 3,4'-DIPB はどのプロピレン圧においてもほとんど生成しないことを示している。

以上の結果から、H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応ではプロピレン圧に関わらず触媒細孔内で 4,4'-DIPB が選択的に生成するが、低プロピレン圧下ではコーキングにより細孔が閉塞した結果、触媒外表面において異性化反応が進行し、4,4'-DIPB 選択率が低下すると考えられる。

3-2-4 反応時間の影響

選択率が低下する条件での選択性低下の過程を検討するため、4,4'-DIPB 選択率が低かった反応温度 300°C で反応時間を変化させ、反応の途中経過を調べた。H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における反応時間の影響を Fig. 3-11 に示した。反応時間に関わらず転化率及び生成物中における IPB, DIPB, TIPB の割合はほぼ一定であり、転化率と DIPB の割合は常に高く、IPB, TIPB は常に低かった。このことから、イソプロピル化反応は大部分が DIPB の段階で停止し、それ以上は進行しないと考えられる。選択性については IPB 中の主な生成物の選択率の内、4-IPB は反応初期に増加した後すぐに減少し、それ以降は一定の値を保った。逆に 3-IPB は反応初

期に減少した後すぐに増加し、それ以降は一定の値を保った。2-IPB はほとんど生成しない。また、DIPB 中の主な生成物の選択率は、それぞれ 4,4'-DIPB は反応時間とともに急激に減少し、逆に 3,4'-DIPB は時間の経過とともに急激に増加した。3,3'-DIPB は、反応時間に関係なく一定に低かった。この結果は、反応初期においては触媒細孔内において形状選択的に 4,4'-DIPB が生成するが、生成した 4,4'-DIPB はすぐに触媒外表面で異性化し、熱力学的により安定な 3,4'-DIPB を生成することを示している。

液相生成物と触媒細孔内生成物とを比較、検討するため、触媒細孔内の生成物を分析した。H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対する反応時間の影響を Fig.3-12 に示した。液相生成物に対する触媒細孔内生成物の転化率及び生成物中における IPB, DIPB, TIPB の割合は、転化率及び DIPB の割合が常に高く、IPB, TIPB の割合は常に低かった。これは、触媒細孔内では TIPB の生成が困難であり、反応の大部分が DIPB で停止することを示している。選択性については IPB および DIPB の各異性体の選択率については、液相生成物に比べ、反応時間の変化に対して大きな変化を見せず、4-IPB 及び 4,4'-DIPB は緩やかに減少し、3-IPB 及び 3,4'-DIPB は緩やかに増加した。また、2-IPB, 3,3'-DIPB は全ての反応時間で僅かしか生成しない。この結果は、触媒細孔内生成物では液相生成物に比べ反応時間の影響を受けていないことを示している。

以上の結果から、H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応では、触媒細孔内で 4,4'-DIPB が選択的に生成するが、選択率が低下する条件下では生成した 4,4'-DIPB が触媒外表面において異性化し、3,4'-DIPB, 3,3'-DIPB となるため、4,4'-DIPB 選択率が低下すると考えられる。

3-4 結論

H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応において、触媒の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、反応温度、プロピレン圧、および反応時間が選択性に与える影響について検討した結果、次のような結論が得られた。

1. H-MOR の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低下によってコーキングが発生し、生成した炭素質が細孔閉塞を引き起こすため、主たる反応場である触媒細孔内での形状選択的な反応が抑制されると推測される。その結果、外表面での反応の割合が増加し、選択率及び転化率が低下したと考えられる。
2. 反応温度に関わらず、細孔内では形状選択的な反応が進行しているが、高い反応温度条件では外表面において非形状選択的な反応が進行し、選択率低下の原因となると考えられる。
3. プロピレン圧に関わらず、細孔内では形状選択的な反応が進行しているが、低プロピレン圧条件では外表面において非形状選択的な反応が進行し、選択率低下の原因となると考えられる。低プロピレン圧において非形状選択的な反応が進行する理由としては外表面へのプロピレンの優先吸着が挙げられる。プロピレン圧が高い場合には外表面にプロピレンが優先的に吸着し、反応基質の吸着が抑制された結

果、非形状選択的な反応は進行しないが、プロピレン圧の低下に伴い反応基質が外表面に吸着し、非形状選択的な反応が進行すると思われる。

4. 高温や、低プロピレン圧等の条件下で進行する外表面における非形状選択的な反応は主に4,4'-DIPBの、熱力学的により安定な3,3'-や3,4'-DIPBへの異性化反応への異性化であると思われる。

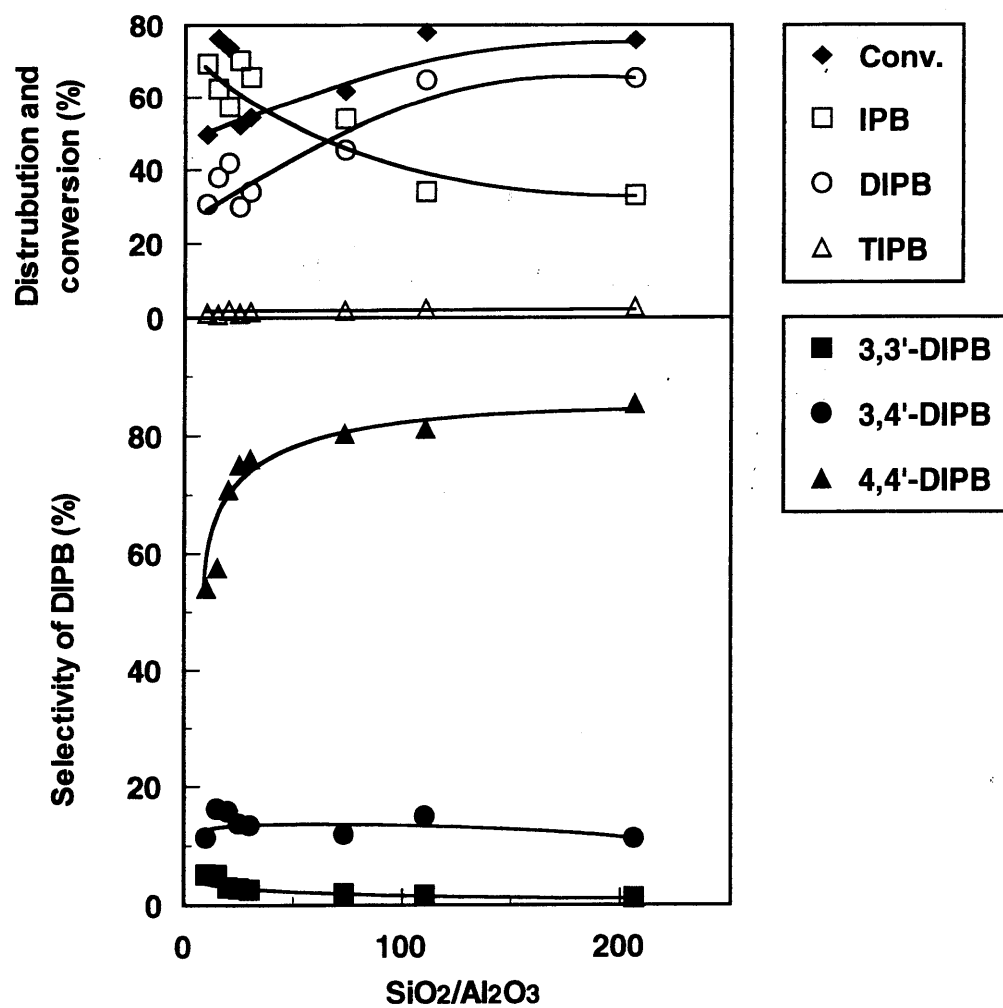


Fig. 3-1 Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa; H-MOR, 1 g; Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.

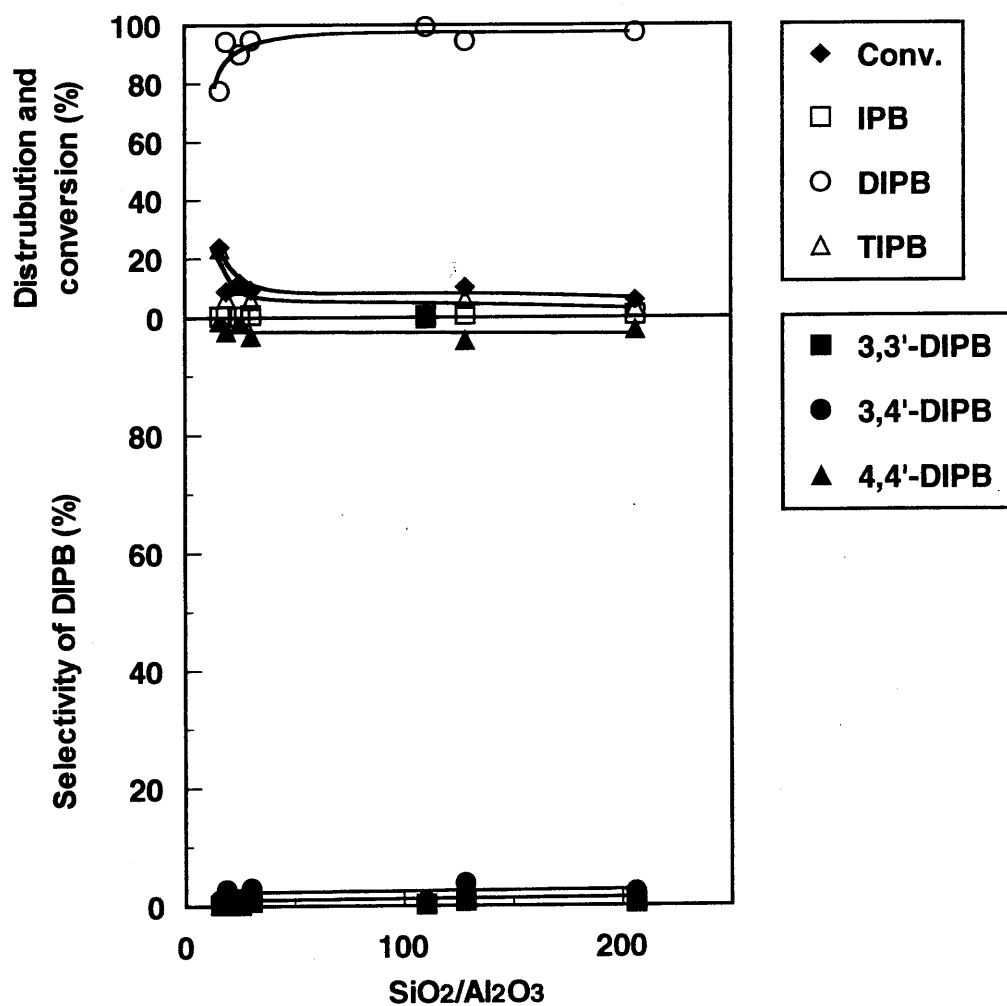


Fig. 3-2 Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on isomerization of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa; H-MOR, 1 g; 4,4'-DIPB, 100 mmol; Period, 4 h.

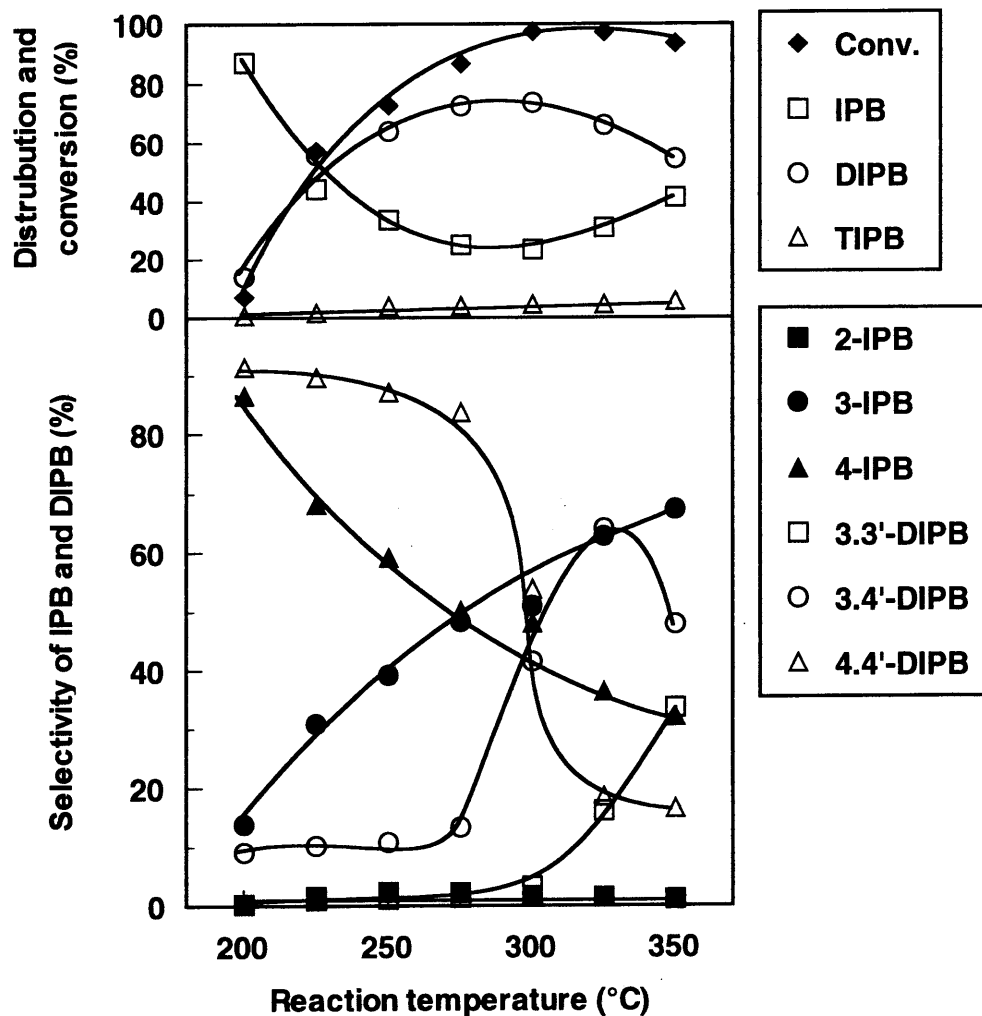


Fig. 3-3 Effect of reaction temperature on isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 206, 1 g; Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.

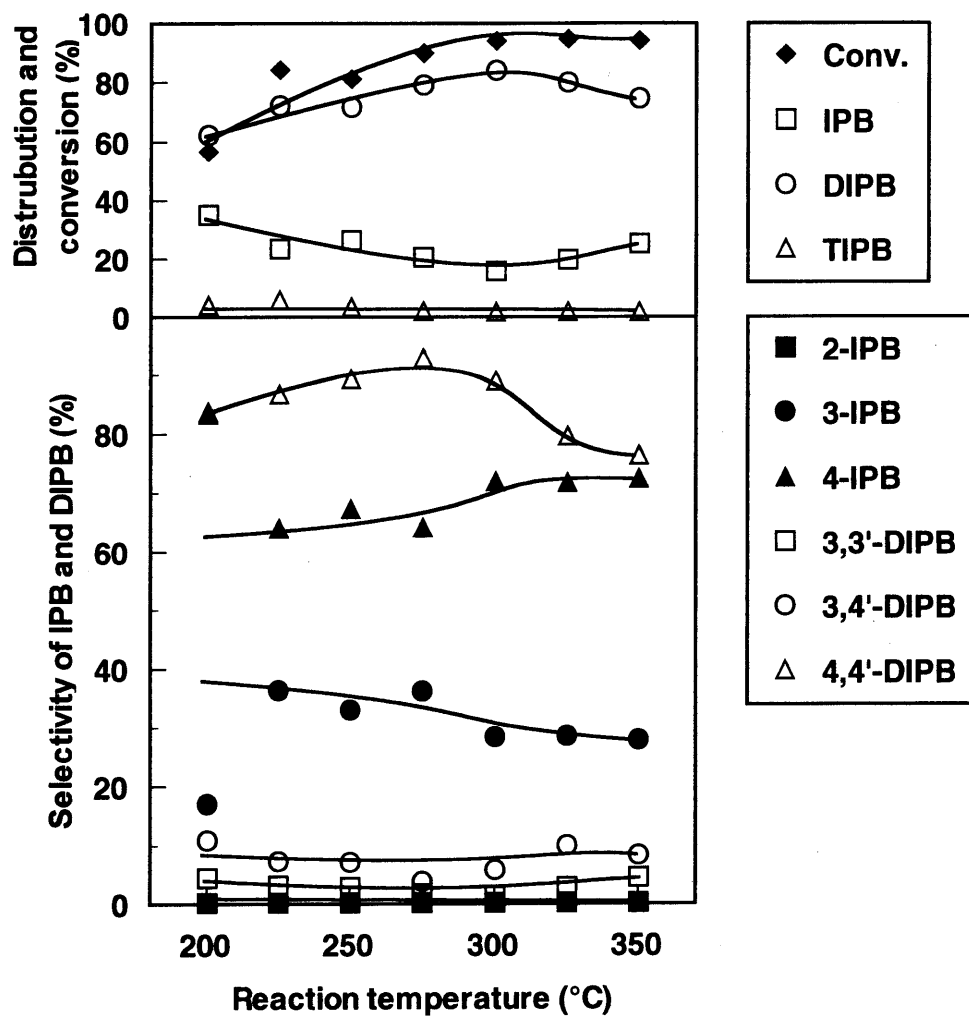


Fig. 3-4 Effect of reaction temperature in encapsulated on isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 206, 1 g; Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.

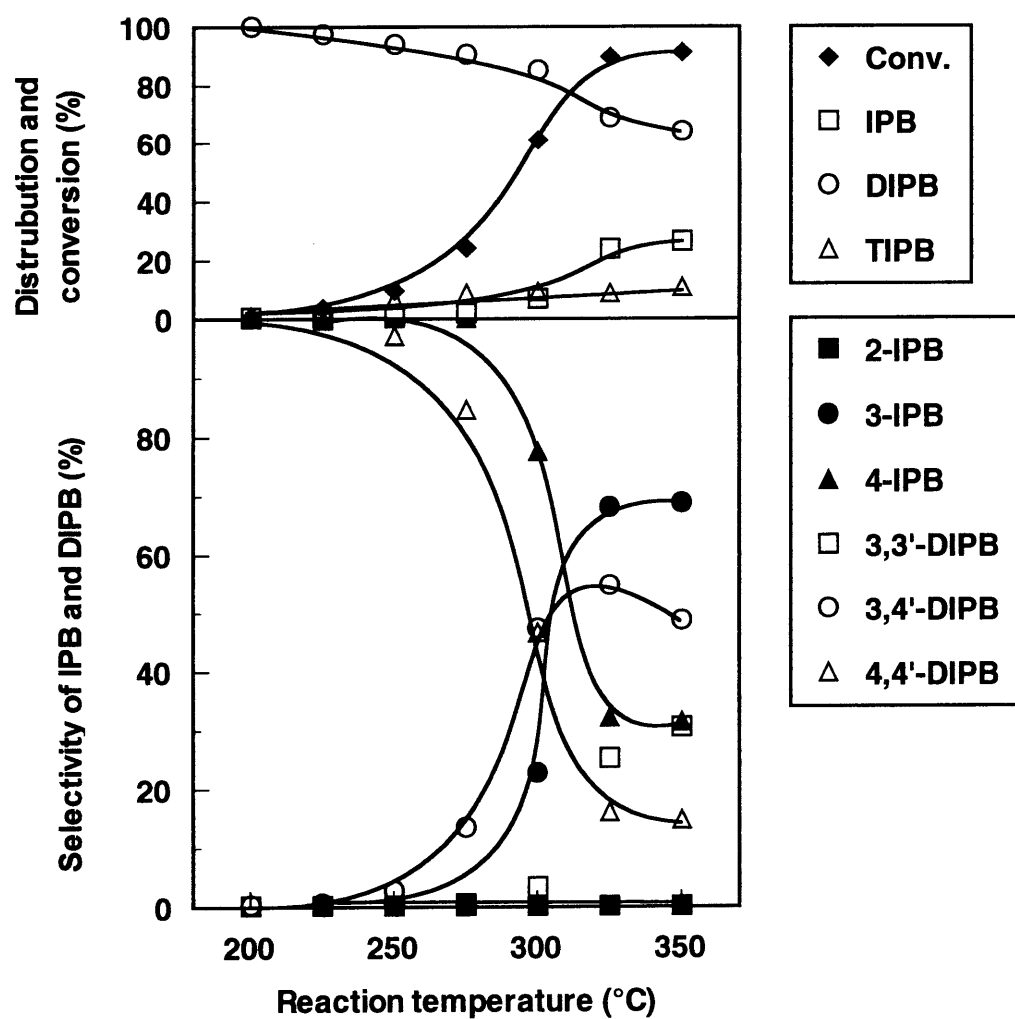


Fig. 3-5 Effect of reaction temperature on isomerization of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 206, 1 g; 4,4'-DIPB, 100 mmol; Period, 4 h.

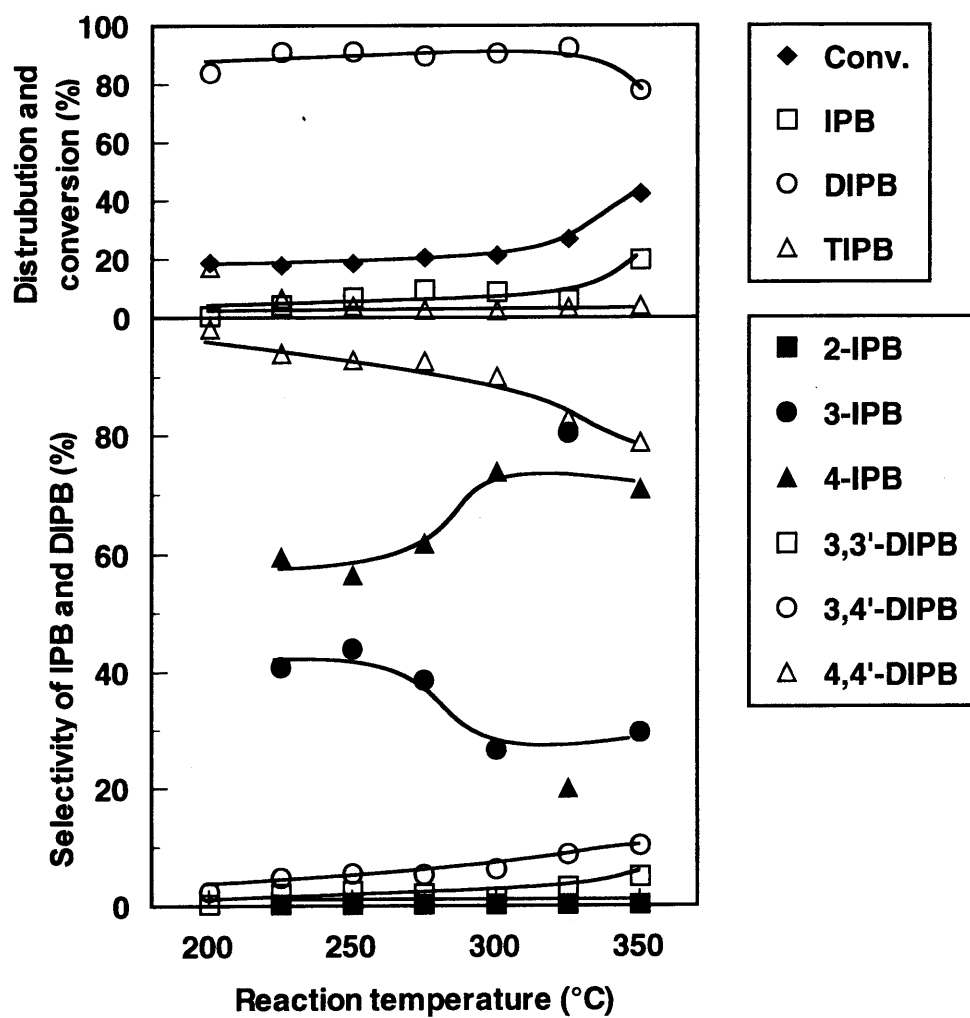
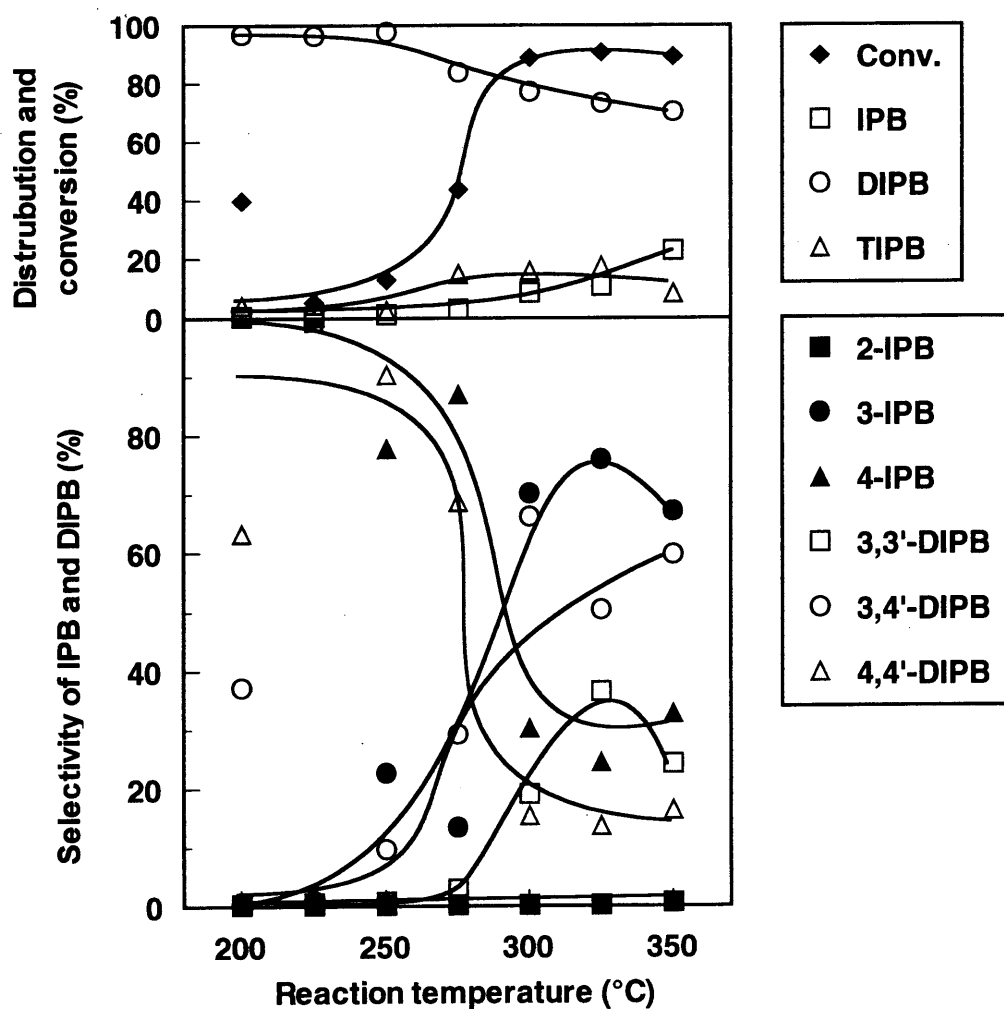


Fig. 3-6 Effect of reaction temperature in encapsulated on isomerization of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 206, 1 g; 4,4'-DIPB, 100 mmol; Period, 4 h.



**Fig. 3-7 Effect of reaction temperature
on isomerization of 4,4'-DIPB (24 h)**

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 206, 1 g; 4,4'-DIPB, 100 mmol; Period, 24 h.

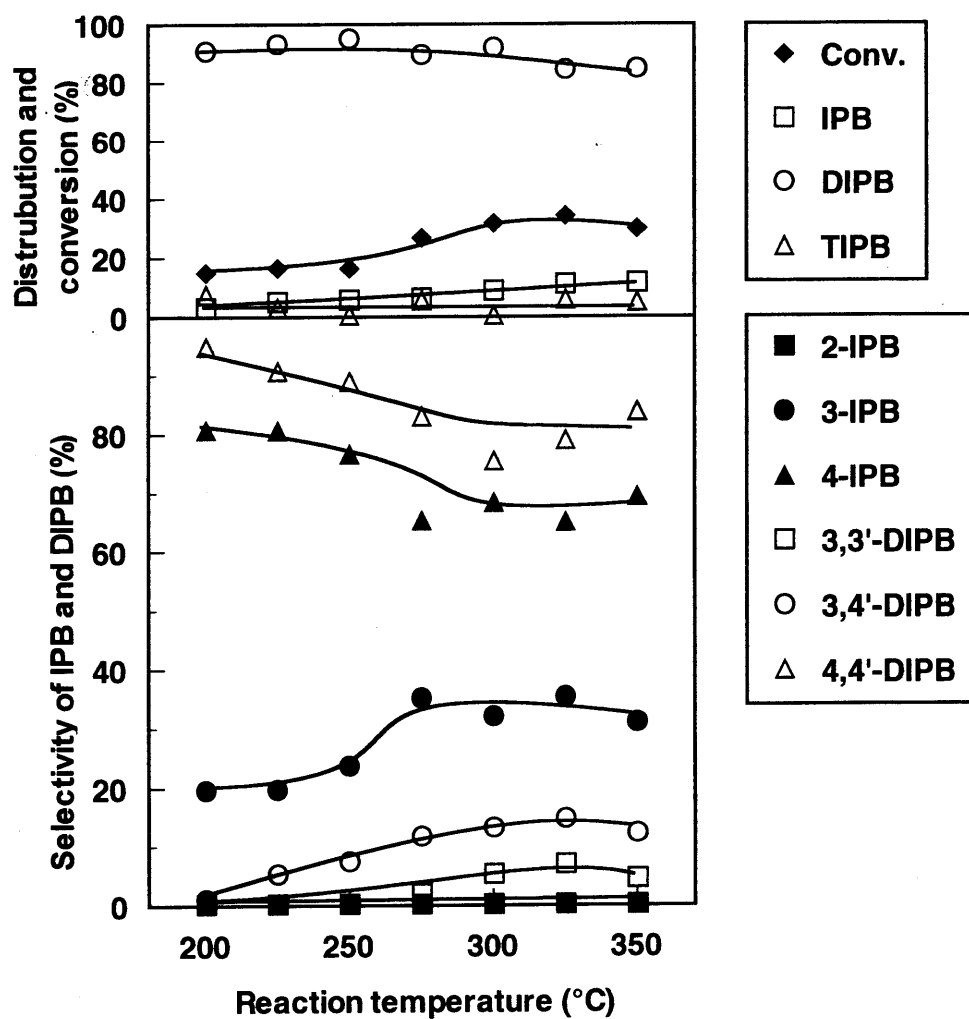


Fig. 3-8 Effect of reaction temperature in encapsulated on isomerization of 4,4'-DIPB (24 h)

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 206, 1 g; 4,4'-DIPB, 100 mmol; Period, 24 h.

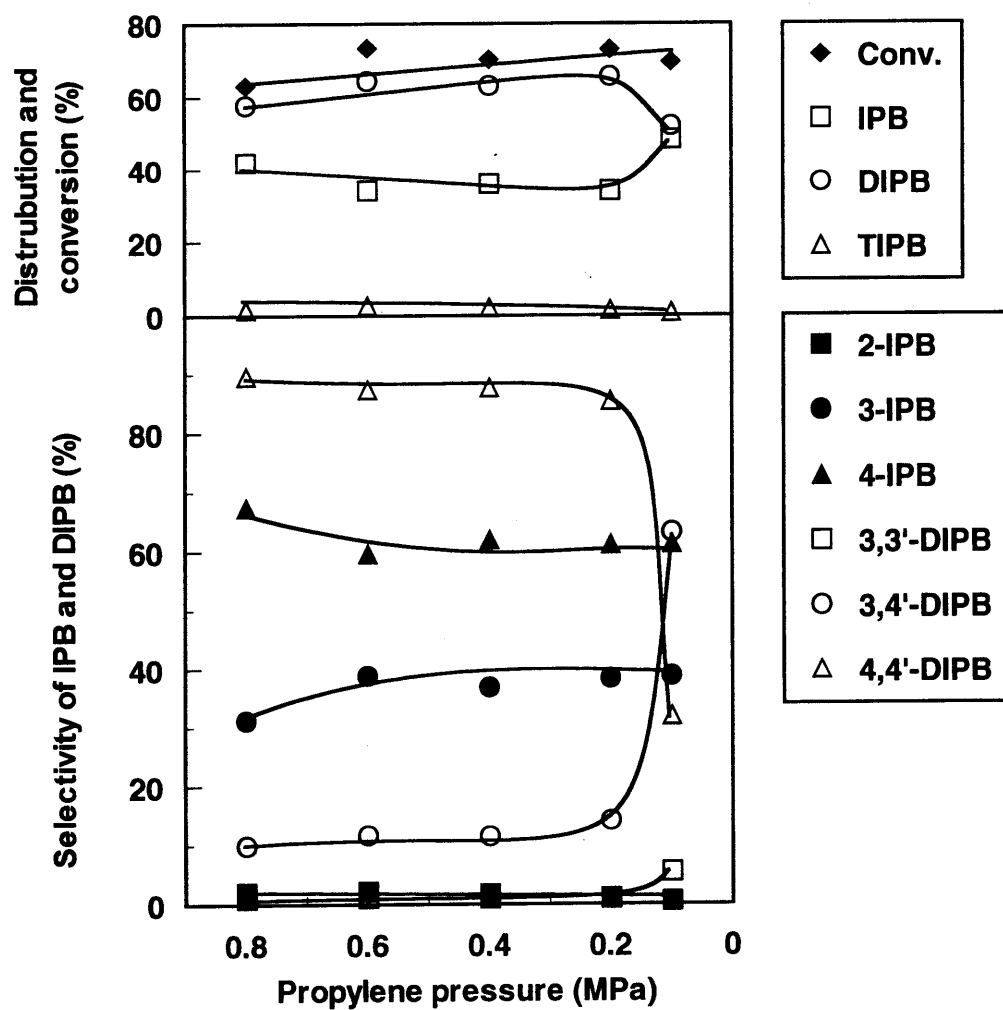


Fig. 3-9 Effect of propylene pressure on isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; H-MOR 206, 1 g;
Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.

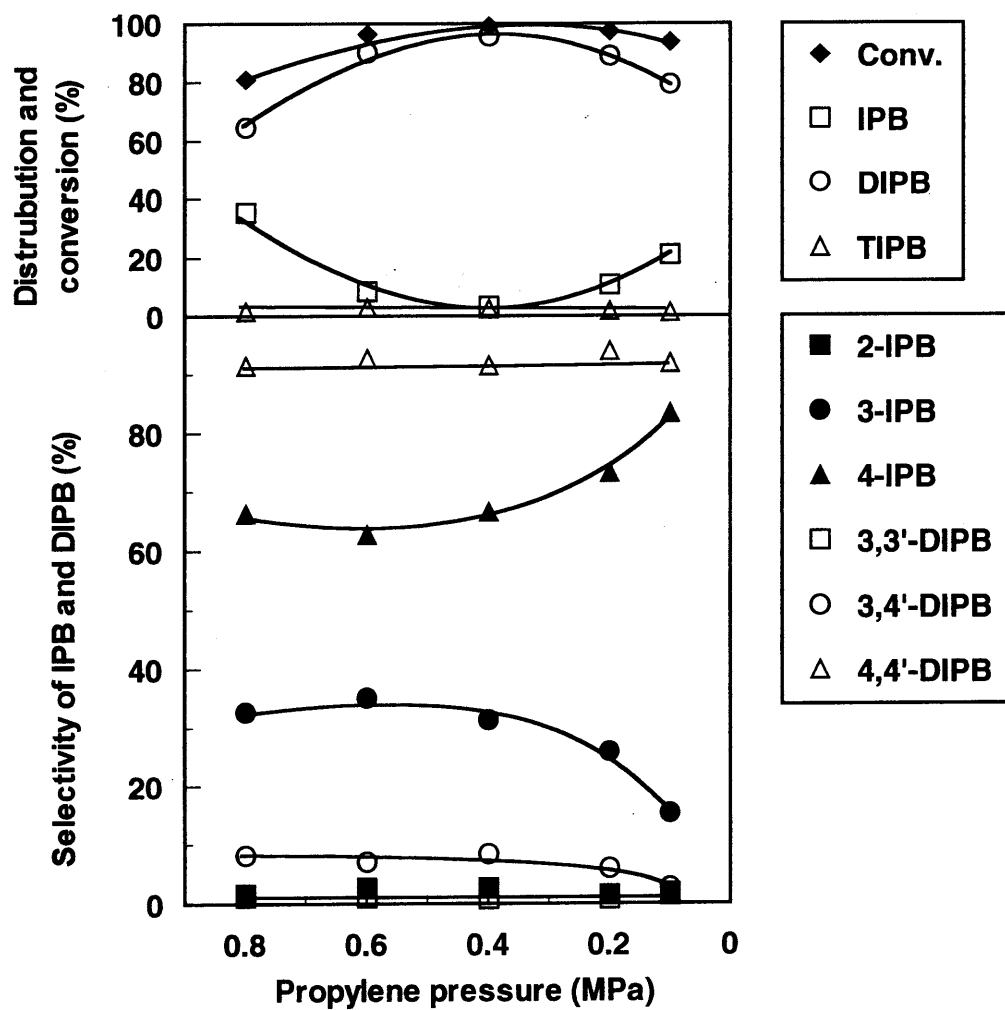
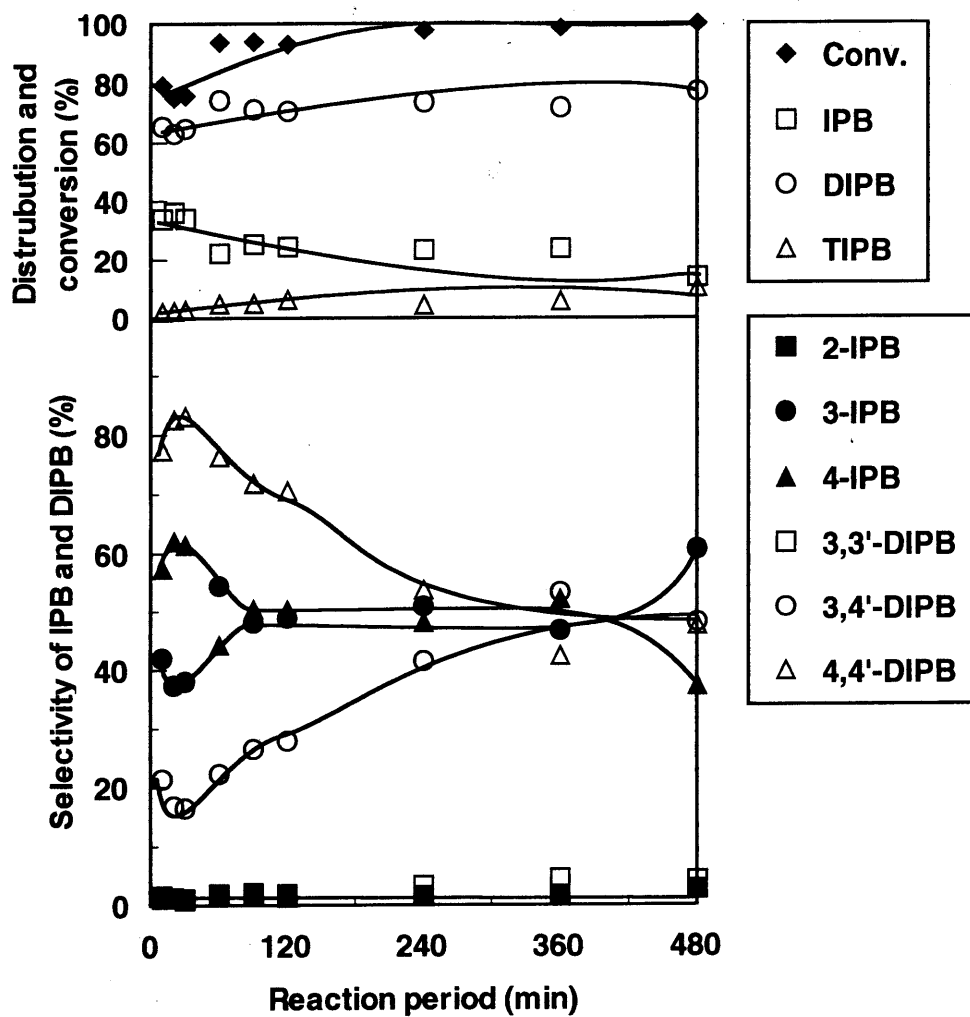


Fig. 3-10 Effect of propylene pressure in encapsulated on isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; H-MOR 206, 1 g; Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.



**Fig. 3-11 Effect of reaction period
on isopropylation of biphenyl**

Reaction conditions: Temperature, 300 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 206, 1 g; Biphenyl, 200 mmol.

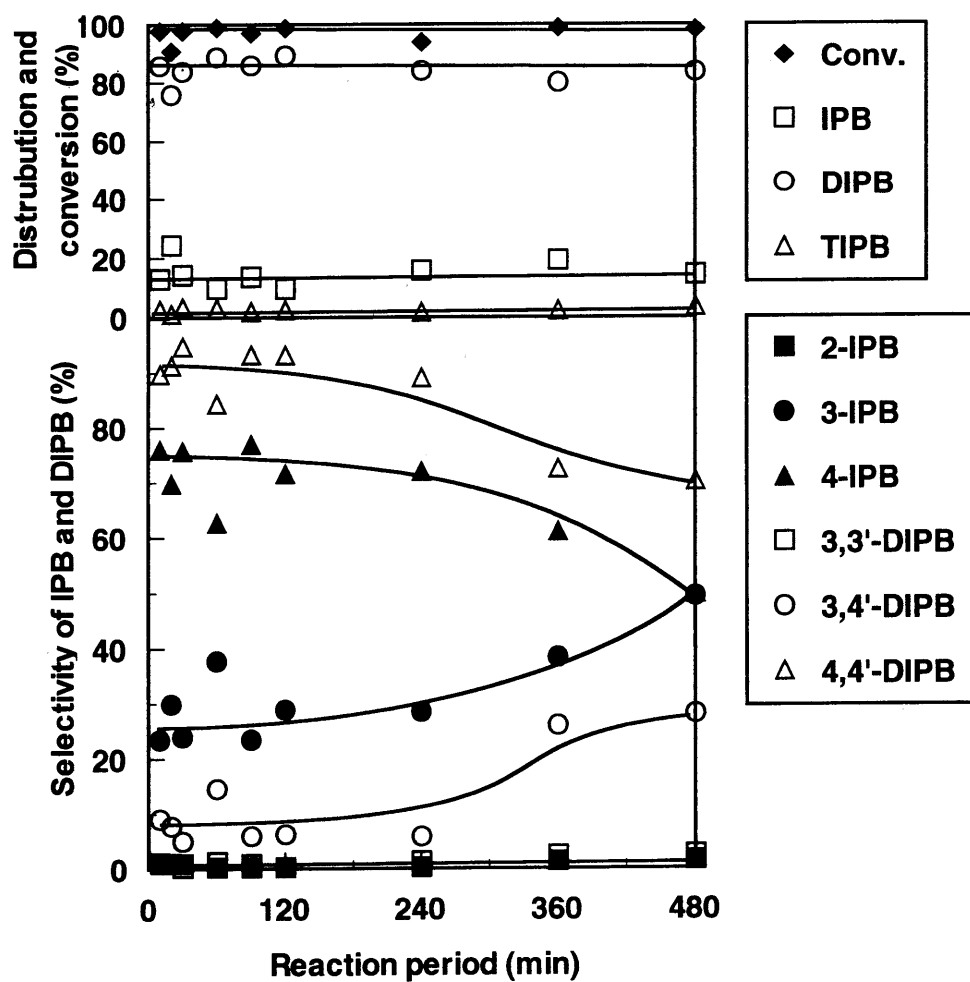


Fig. 3-12 Effect of reaction period in encapsulated on isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: Temperature, 300 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa; H-MOR 206, 1 g; Biphenyl, 200 mmol.

第4章 H-モルデナイトによるビフェニルのイソプロピル化反応

における 3-イソプロピルビフェニルの挙動

4-1 緒言

第3章において H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化について検討し、4,4'-DIPB の異性化反応が選択性に及ぼす影響を明らかにした。ここでは、形状選択性発現機構についてより詳しい知見を得るため、中間生成物である IPB が選択性に及ぼす影響について検討を行った。4-IPB は 4,4'-DIPB の前駆体であるから、触媒細孔内において形状選択的に生成した 4-IPB の大部分が 4,4'-DIPB へと変化するであろうことは想像できる。しかし、ある程度生成する 3-IPB が反応においてどのような挙動を示すのかははっきりとはわかってはいない。液相だけでなく細孔内においても 3-IPB はある程度存在するためその挙動が選択性に及ぼす影響は無視できない。そこで、H-MOR による IPB のイソプロピル化反応を行い、反応における IPB の挙動について検討を行った。

4-2 結果と考察

4-2-1 3-/4-IPB 混合比の影響

H-MOR を用いた 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応における 3-/4-IPB 混合比の影響を Fig. 4-1 に示す。3-/4-比が 8/2 の場合、存在した 4-IPB はほとんどすべてが消費され、尚且つ 3-IPB もある程度減少した。選択性については 4,4'-DIPB 選択率は低く、3,4'-DIPB が多く生成した。3-/4-比が 5/5 及び 2/8 の場合、存在した 3-IPB はほとんど消費されずに残留し、4-IPB だけが消費された。選択性については 4,4'-DIPB 選択率が 3-/4-比の減少に伴い増加した。4-IPB だけで反応を行った場合、結果は通常のビフェニルのイソプロピル化とほぼ同じであり、非常に高い 4,4'-DIPB 選択率を示した。すべての 3-/4-比においてビフェニル、2-IPB、3,3'-DIPB 及び TIPB はほとんど生成しなかった。触媒細孔内の生成物分布は全ての 3-/4-比でほぼ一定であり、4,4'-DIPB 選択率は非常に高い値を示した。これらの結果は、3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応において、基質として使用されるのは主に 4-IPB のみで、3-IPB は反応物規制によって触媒細孔内への進入が困難であり、反応への関与が少ないことを示している。しかし、4-IPB が消費され尽くすと、3-IPB も僅かながら反応して 3,4'-DIPB を生成し、4,4'-DIPB 選択率低下の原因になると考えられる。

以上の結果から、3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応において、3-IPB は反応物規制により触媒細孔内に進入できず、4-IPB が消費され尽くし、他に反応物がない状態においてのみ僅かづつ触媒外表面において反応し、3,4'-DIPB を生成すると考えられる。

4-2-2 反応温度の影響

H-MOR を用いた 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応における反応温度の影響を Fig. 4-2 に示す。3-/4-IPB 混合比は 5/5 である。250°C まで 3-IPB はほとんど消費されないが、275°C 以上になると消費され始め、その存在比が急激に減少した。4-IPB は 250°C の時点でほとんど消費され尽くしており、それ以上の温度でも僅かしか存在しなかった。どの反応温度においてもビフェニ、2-IPB 及び TIPB はほとんど生成しなかった。選択性については 4,4'-DIPB 選択率が 250°C 以下では非常に高い値を示したが、275°C 以上において急激に減少した。これらの結果から、250°C までは反応物規制によって 4-IPB のみが反応し、4,4'-DIPB を選択的に生成したが、275°C 以上になると触媒外表面で 3-IPB がイソプロピル化し、3,4'-DIPB や 3,3'-DIPB を生成し、4,4'-DIPB 選択率低下の原因となると考えられる。

高い反応温度における 3-IPB の減少について詳しく検討するため、触媒細孔内生成物の分析を行った。H-MOR を用いた 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対する反応温度の影響を Fig. 4-3 に示す。反応温度の変化に関わらずほぼ一定の生成物分布をしめし、4,4'-DIPB 選択率も非常に高かった。これは、触媒細孔内においては 4-IPB を基質とした形状選択的な反応のみ進行しており、3-IPB は細孔内に進入、反応することができないことを示している。

以上の結果から 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応において、3-IPB は反応物規制により触媒細孔内に進入できず、触媒外表面における反応が激しく起こる高い反応温度においてのみ触媒外表面で反応し、3,4'-DIPB 及び 3,3'-DIPB を生成すると考えられる。このことから、高い反応温度におけるビフェニルのイソプロピル化では、4,4'-DIPB の異性化反応だけではなく、3-IPB のイソプロピル化反応も選択率低下の原因の一つであると考えられる。

4-2-3 プロピレン圧の影響

H-MOR を用いた 3-/4-IPB のイソプロピル化反応におけるプロピレン圧の影響を Fig. 4-4 に示す。3-/4-IPB 混合比は 5/5 である。プロピレン圧の減少に伴い、3-IPB はゆっくりと減少した。4-IPB はすべてのプロピレン圧においてほとんど存在しなかった。選択性については 4,4'-DIPB 選択率は 0.4 MPa までは高い値を示したが、0.2 MPa 以下になると急激に減少し、かわって 3,4'-DIPB が急激に増加した。これらの結果から、3-IPB は反応物規制により触媒細孔内への進入が困難であり、反応が進行しなかったことを示している。また、低プロピレン圧において 4-IPB から生成した 4,4'-DIPB の異性化が進行し、3,4'-DIPB を生成するため 4,4'-DIPB 選択率低下の一因になったと考えられる。

低プロピレン圧における 4,4'-DIPB 選択率低下について詳しく検討するため、触媒細孔内生成物の分析を行った。H-MOR を用いた 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対するプロピレン圧の影響を Fig. 4-5 に示す。プロピレン圧の変化に関わらずほぼ一定の生成物分布をしめし、4,4'-DIPB 選択率も非常に高かった。これは、触媒細孔内においては 4-IPB を基質とした形状選択的な反応のみ進行しており、3-IPB は細孔内に進入、反応することができないことを示している。

以上の結果から 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応において、3-IPB は反応物規制により触媒細孔内に進入できず、反応には関与していないと考えられる。つまり、低いプロピレン圧における 4,4'-DIPB 選択率低下は 4,4'-DIPB の異性化反応が原因であり、3-IPB から生成する 3,4'-及び 3,3'-DIPB が主たる原因ではないと考えられる。

4-2-4 反応時間の影響

H-MOR を用いた 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応における反応時間の影響を Fig. 4-6 に示す。3-/4-IPB 混合比は 5/5 である。時間の経過に関わらず 3-IPB はほとんど減少しなかったが、360 min では若干減少した。4-IPB は反応開始後 10 min で急激に減少した。その後はゆっくりと減少し、360 min では僅かしか存在しない。4,4'-DIPB 選択率は時間経過と共に緩やかに減少した。これらの結果は、3-IPB は反応物規制により触媒細孔内に進入、反応できず、ほとんど消費されないことを示している。しかし、360 min においては 4-IPB が消費され尽くしたため、ある程度消費されたと考えられる。

より詳しい検討を行うため、触媒細孔内生成物の分析を行った。H-MOR を用いた 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対する反応温度の影響を Fig. 4-7 に示す。時間の経過に関わらずほぼ一定の生成物分布をしめし、4,4'-DIPB 選択率も非常に高かった。これは、触媒細孔内においては 4-IPB を基質とした形状選択的な反応のみ進行しており、3-IPB は細孔内に進入、反応することができないことを示している。

以上の結果から 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応において、3-IPB は反応物規制により触媒細孔内に進入できず、4-IPB が消費され尽くした場合にのみ触媒外表面においてゆっくりと 3-IPB のイソプロピル化が進行すると考えられる。

4-3 結論

H-MOR を用いた 3-/4-IPB 混合物のイソプロピル化反応における基質の 3-/4-IPB 混合比、反応温度、プロピレン圧及び反応時間が選択性に与える影響について検討した結果、次のような結論が得られた。

1. 3-IPB は細孔内に進入しにくいいため通常は反応にあまり関与しないが、優先的に反応する 4-IPB がほぼ反応し尽くした場合においては外表面でのみ反応し、3,4-DIPB および 3,3'-DIPB を生成することにより選択率低下の原因になっていると考えられる。
2. 3-IPB は細孔内に進入しにくいいため低い反応温度では反応にあまり関与しないが、高い反応温度においては外表面で反応し、3,4-DIPB および 3,3'-DIPB を生成する。これが 4,4'-DIPB の異性化とともに選択率低下の一因と考えられる。
3. 低プロピレン圧においては 3-IPB 常にほとんど消費されず、選択率低下の主な原因は 4,4'-DIPB の異性化であると考えられる。
4. 3-IPB は細孔内に進入しにくいいため 4-IPB が優先的に反応するが、時間の経過とともに 4-IPB が消費され尽くした場合、残った 3-IPB が外表面において反応し、

3,4-DIPB および 3,3'-DIPB を生成することにより、選択率低下の原因となると考えられる。

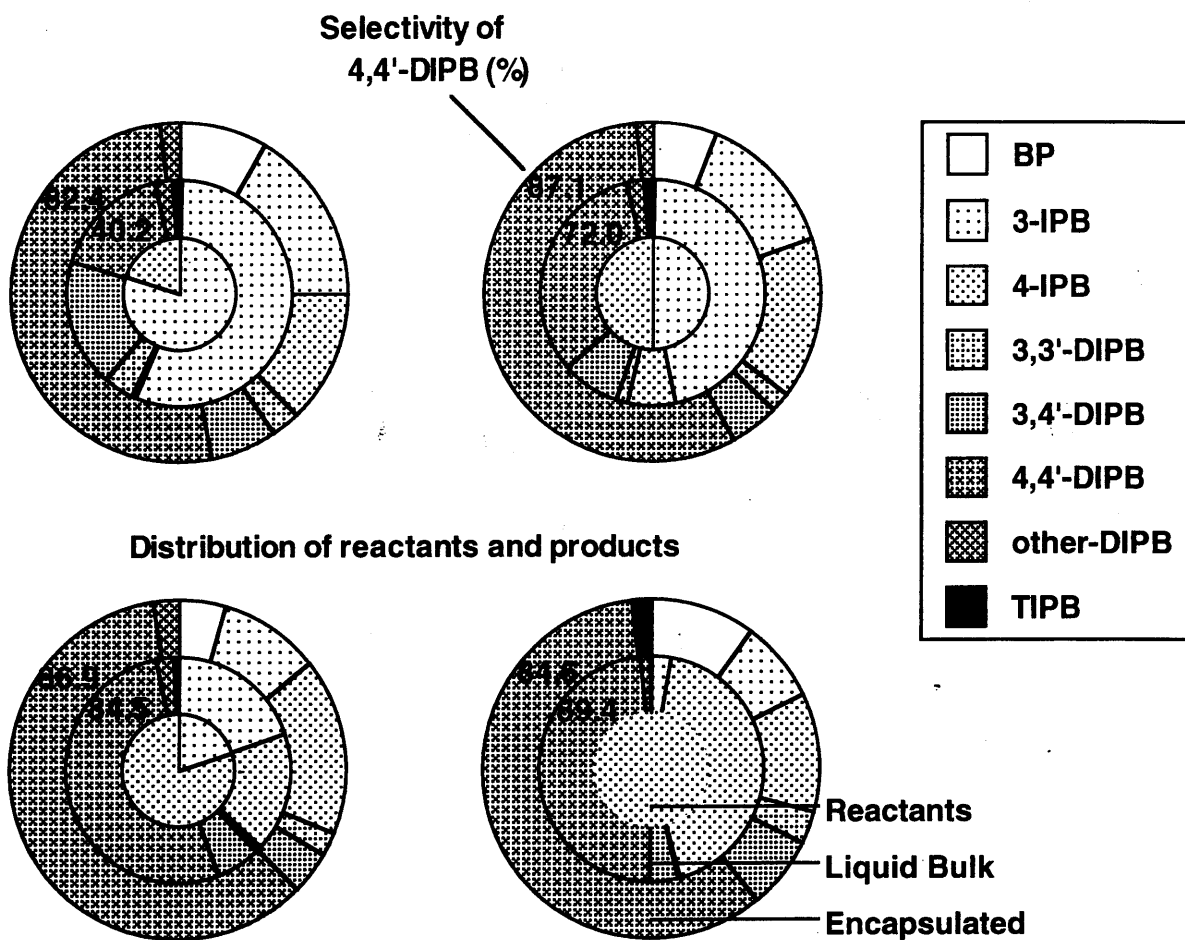


Fig. 4-1 Effect of 3-/4-IPB ratio on isopropylation of IPB

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa;
 H-MOR 128, 1 g; IPB, 100 mmol; Period, 4 h.

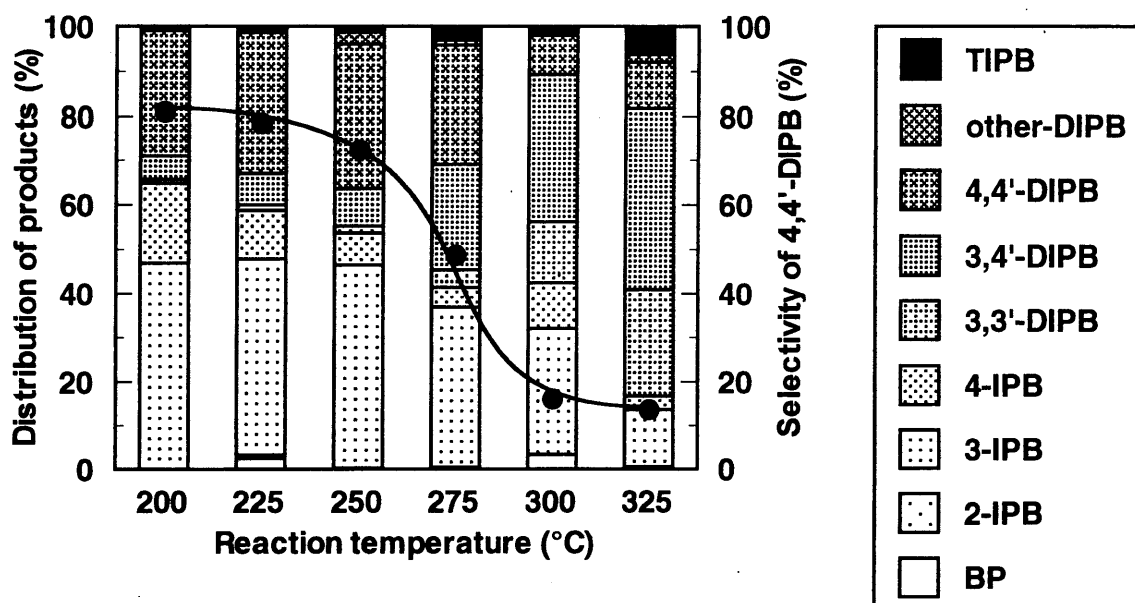


Fig. 4-2 Effect of temperature on isopropylation of IPB

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 128, 1 g; 3-/4-IPB, 1:1, 100 mmol; Period, 4 h.

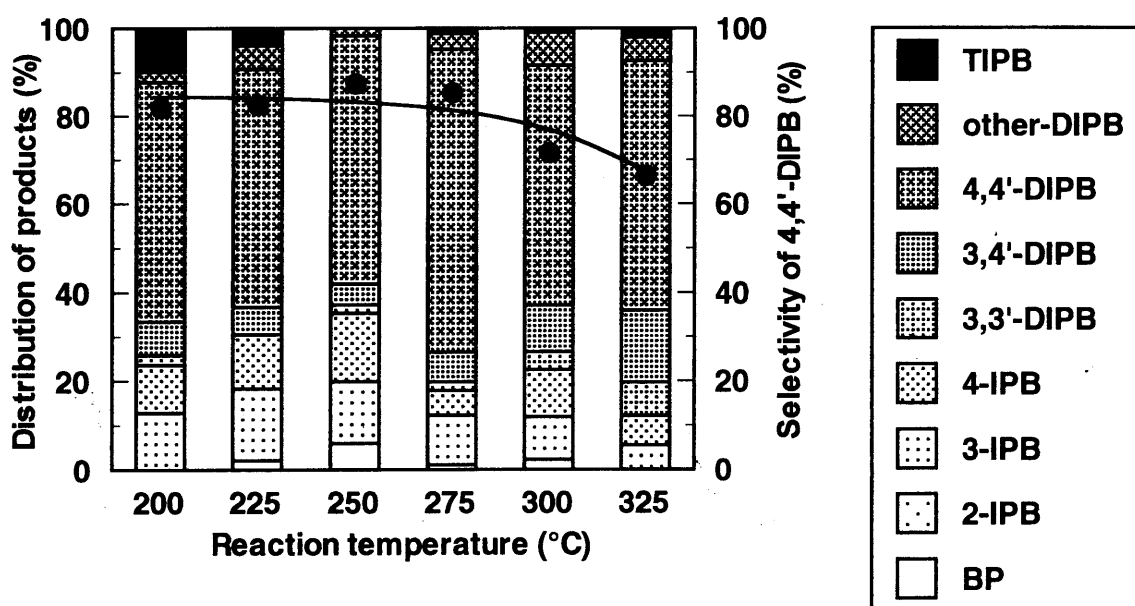


Fig. 4-3 Effect of temperature in encapsulated on isopropylation of IPB

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa;
H-MOR 128, 1 g; 3-/4-IPB, 1:1, 100 mmol; Period, 4 h.

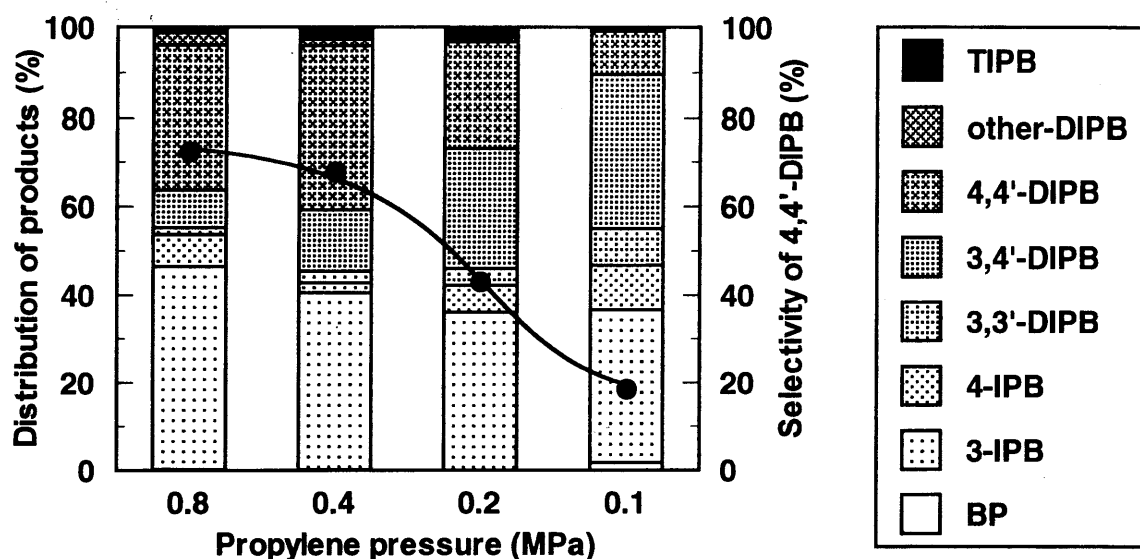


Fig. 4-4 Effect of propylene pressure on isopropylation of IPB

Reaction conditions: Temperature, 250 °C;
H-MOR 128, 1 g; 3-/4-IPB, 1:1, 100 mmol; Period, 4 h.

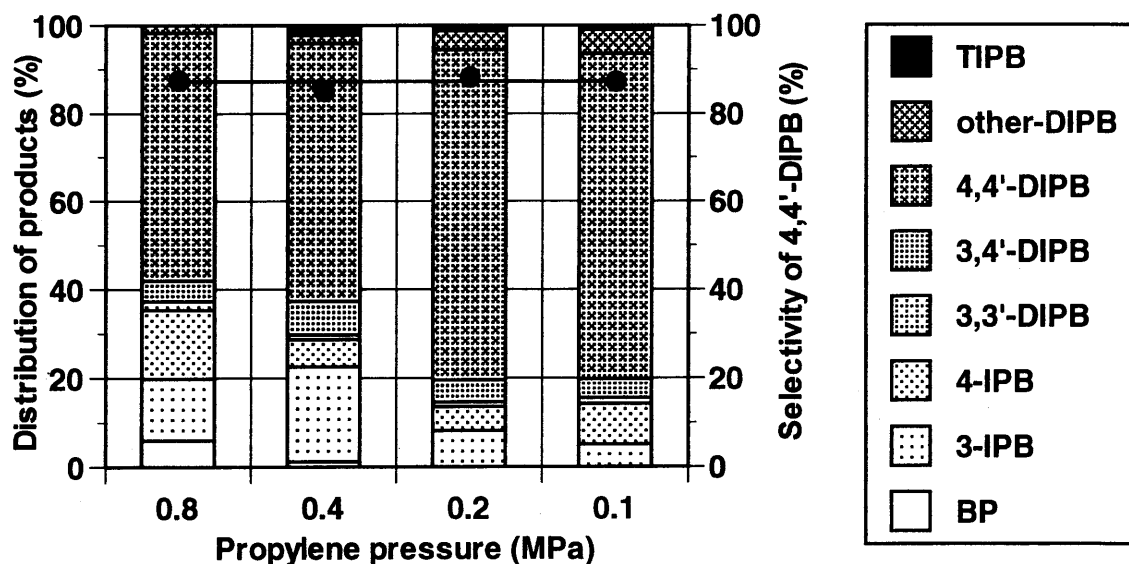


Fig. 4-5 Effect of propylene pressure in encapsulated on isopropylation of IPB

Reaction conditions: Temperature, 250 °C;
H-MOR 128, 1 g; 3-/4-IPB, 1:1, 100 mmol; Period, 4 h.

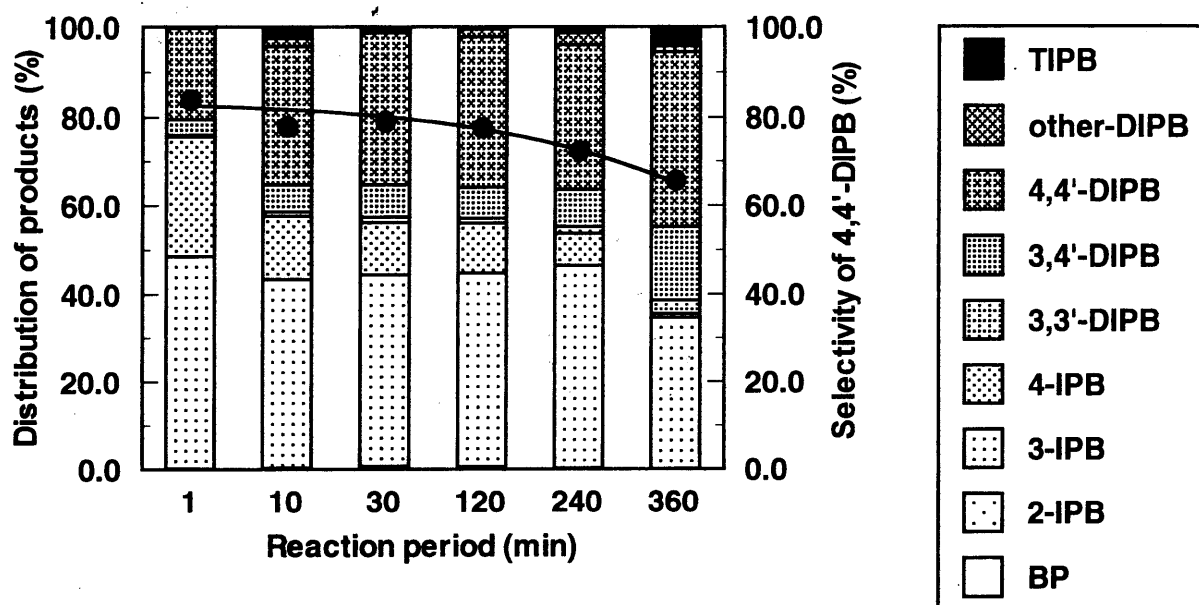


Fig. 4-6 Effect of reaction period on isopropylation of IPB

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa; H-MOR 128, 1 g; 3-/4-IPB, 1:1, 100 mmol.

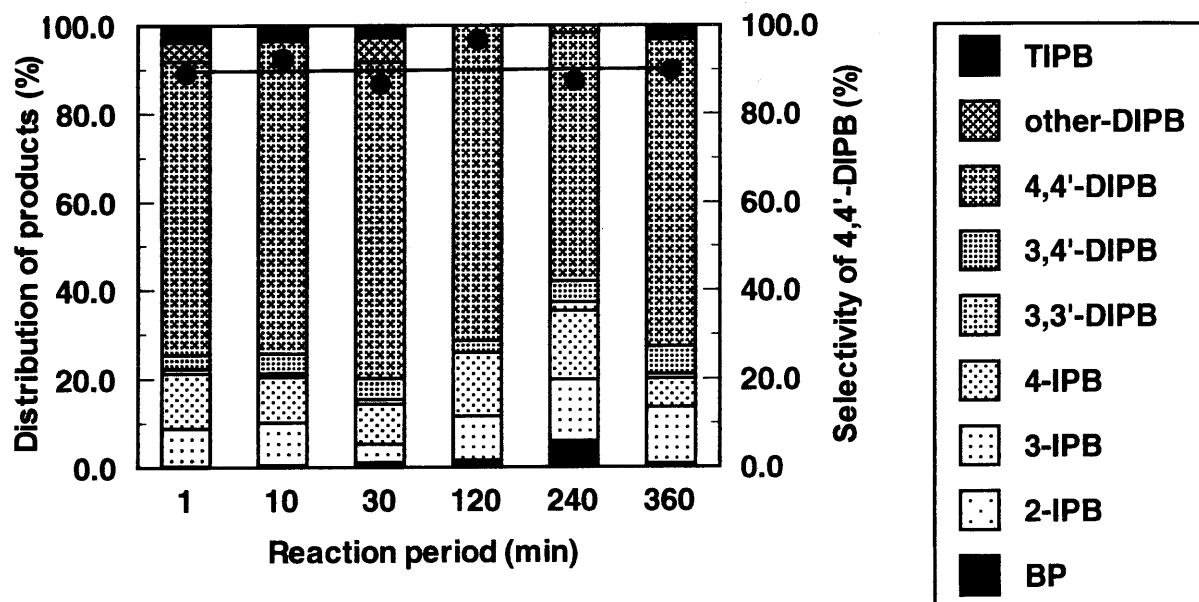


Fig. 4-7 Effect of reaction period in encapsulated on isopropylation of IPB

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa; H-MOR 128, 1 g; 3-/4-IPB, 1:1, 100 mmol.

第5章 多環式芳香族炭化水素のイソプロピル化反応

における H-モルデナイトの粒子径の影響

5-1 緒言

第3章、第4章において H-MOR によるビフェニルのイソプロピル化反応における形状選択性発現の機構について検討した。その結果、形状選択的な反応は触媒細孔内において進行しており、選択率の低下は触媒外表面における非形状選択的なイソプロピル化や、4,4'-DIPB の異性化に起因すると考えられる。ゼオライトの比表面積の内、大部分は細孔内表面で占められており、外表面はごく一部にすぎないことが知られている。外表面の面積を変化させて反応を行うことにより、触媒外表面が反応に与える影響について検討を行った。

5-2 結果と考察

5-2-1 キャラクタリゼーション

粒子径の異なる H-MOR-[a]~[h]のキャラクタリゼーションを行った (Table 5-1)。これらの H-MOR はほぼ同等の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有しているため、酸量についてはそれぞれの触媒間に大きな差はないと考えられる。また、比表面積のばらつきも $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であった。一方、外表面積については最小のものと最大のものには約 10 倍の差があり、全比表面積に対する割合も 2.9 % から 0.25 % と、大きな差が見られる。したがって、これらの触媒を用いて反応を行うことにより触媒の外表面積が反応に与える影響を詳しく検討を行うことが可能であると考えられる。それぞれの SEM 画像も併せて示す (Fig. 5-1~5-8)。見た目の粒子径が必ずしも外表面の大きさにつながらない事がわかる。

H-MOR-[a]、[b]は脱アルミニウム処理を行った物も反応に用いたため、処理によって表面積が変化していないことを確認した (Fig. 5-9)。

5-2-2 ビフェニルのイソプロピル化反応における H-MOR の粒子径の影響

H-MOR 粒子径の反応への影響について検討を行うため、様々な外表面積を持つ H-MOR を用いてビフェニルのイソプロピル化反応を行った。反応に用いた H-MOR (H-MOR-[a]~[h]) の外表面積とビフェニルの転化率及び選択率の関係を Fig. 5-10 に示す。粒子径の増加に伴う外表面積の減少により活性が低下した。これは、外表面積の減少に伴い細孔の外部への開孔部が減少した結果、物質の拡散速度が低下し、反応速度が低下したためと考えられる。また、コーキングにより細孔の開孔部が閉塞し、外表面積、つまり細孔の外部への開孔部の少ない H-MOR は反応の初期段階で失活した可能性も考えられる。一方 4-IPB 及び 4,4'-DIPB の選択率は外表面積によらずそれぞれ約 70 % から 80 % という高い値

を示した。したがって、異性化が進行しない条件においては、粒子径の変化による触媒外表面積の変化は活性のみに影響を与え、選択率には影響を及ぼさないことが示された。

粒子径の異なる二種の HM (H-MOR-[a]、[b]) から導いた種々の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有する触媒 (H-MOR-[a]系列及び H-MOR-[b]系列とする) を用いてビフェニルのイソプロピル化反応を検討した。H-MOR-[a]系列、H-MOR-[b]系列それぞれの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と 4,4'-DIPB 選択率の関係を Fig. 5-11 に示す。未処理 H-MOR-[a]、[b]の外表面積はそれぞれ 14.5 及び 5.2 m^2/g である。粒子径の異なる二種の H-MOR 触媒による 4,4'-DIPB 選択率の変化は、いずれもまったく同じ傾向を示し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 50$ では有意な選択率の低下が見られた。つまり、粒子径の違いに起因する変化はまったく認められなかった。この結果は、粒子径の変化による外表面積の変化は異性化が進行しない条件において反応の選択性に影響を及ぼさないことを示している。

次に、活性への影響を検討するため、H-MOR-[a]及び H-MOR-[b]系列の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比とビフェニル反応率の関係を調べた (Fig. 5-12)。いずれの系列の H-MOR においても低シリカ領域で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の上昇と共に転化率は上昇したが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 300$ において再び減少傾向となった。低シリカ領域では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比上昇と共にコーキングによる細孔閉塞が減少し、触媒の失活が抑制された結果、反応率が上昇するが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 300$ の領域では、さらなる脱アルミニウムで酸量が減少し、反応速度が低下するため、反応率が低下したと考えられる。ここで見られる活性の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比依存性は、粒子径が異なっても非常によく似た傾向を示した。また、粒子径の増加による外表面積の減少に伴って活性レベルのわずかな低下が見られた。粒子径の変化による外表面積の変化は活性にある程度の影響を与えると考えられる。

5-2-3 ナフタレンのイソプロピル化反応における H-MOR の粒子径の影響

ナフタレンのイソプロピル化反応については、H-MOR が高い 2,6-ジイソプロピルナフタレン (2,6-DIPN) 選択性を示すことが分かっており、その選択率の低下がビフェニルと同じく非形状選択的な反応が触媒の外表面で進行することに起因していると考えられる。

ビフェニルのイソプロピル化反応において検討した、触媒外表面の反応への影響の確証を得るため、粒子径の異なる触媒を用いてナフタレンのイソプロピル化反応を行った。反応に用いた H-MOR (H-MOR-[a]~[h]) の外表面積とナフタレンの転化率及び選択率の関係を Fig. 5-13 に示す。ビフェニルの場合と同様に粒子径の増加に伴う外表面積の減少により活性が低下し、2,6-DIPN 選択率は外表面積によらずそれぞれ 67 %から 70 %という高い値を示した。故に、異性化が進行しない条件においては、粒子径の変化による触媒外表面積の変化は活性のみに影響を与え、選択率には影響を及ぼさないことが示された。

H-MOR-[a]系列及び H-MOR-[b]系列の触媒を用いたナフタレンのイソプロピル化反応における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比と 2,6-DIPN 選択率の関係を Fig. 5-14 に示す。

ビフェニルの場合と同様に、いずれの系列の H-MOR でも選択率の変化は全く同じ傾向を示し、70%前後の高い 2,6-DIPN 選択率を示した。やはりビフェニルのイソプロピル化と同様に、粒子径変化による外表面積の違いに起因する変化は認められなかった。この結果は、ナフタレンを基質とした場合においても異性化が進行しない条件において粒子径の変化による外表面積の変化は選択率に影響を及ぼさないことを示している。

ビフェニルの場合と同様に、活性の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比依存性は、粒子径が異なっても類似の傾向を示した (Fig. 5-15)。また、低シリカ領域において粒子径の増加に伴う活性レベルのわずかな低下が見られた。異性化が進行しない条件において粒子径の変化は活性にある程度の影響を与えられとされる。

5-2-4 触媒量の影響

単純に触媒量を増やすことにより、擬似的に触媒外表面を増加させた状況を作り出すことを目的に反応を行った。H-MOR を用いたイソプロピル化反応における触媒量の効果を Fig. 5-16, 17, 18, 19 に示す。250°C においては触媒量の増加と共に活性が急激に増加した。一方、4-IPB 及び 4,4'-DIPB 選択率は緩やかに低下した。一方、200°C においては 1.5 g で活性の増加がほぼ停止し、4,4'-DIPB 選択率もほぼ一定のまま推移した。

250°C の結果は、一見前節までの考察と矛盾しているようにも見える。生成物組成において 4,4'-DIPB の割合が低下していることから、これは、250°C という低温条件においてもわずかながら外表面における異性化が進行しているため、生成した 4,4'-DIPB が異性化したためでもあるが、選択率の低下は触媒量の増加による活性の急激な上昇にも起因していると考えられる。つまり、反応が進行しすぎたため、4,4'-DIPB の前駆体である 4-IPB がほとんど消費され、残された 3-IPB がイソプロピル化することで 3,4'-DIPB が生成し、選択率が低下したと思われる。このことは 4 章の結果からも支持される。さらに、大量に生成した 4,4'-DIPB の一部が TIPB へとイソプロピル化したことも選択率低下の一因となっていると考えられる。より低温の条件となる 200°C では異性化がほとんど発生せず、選択率への影響がほとんどなかったと考えられる。

この結果から、異性化のほとんど進行しない条件下において粒子径は選択性に影響を及ぼさないが、異性化の進行するような高温等の条件下においてはある程度の影響をうけると考えられる。

5-3 結論

H-MOR によるビフェニルのイソプロピル化反応において、高い形状選択性を示す条件下においては触媒粒子径の影響はみられなかった。このことから、高い形状選択性を示す条件下においては反応の大部分が触媒細孔内において形状選択的に進行しており、触媒外表面における非形状選択的な反応は反応全体の一部にすぎないと考えられる。また、H-MOR によるナフタレンのイソプロピル化反応においても同様の結果を示すことか

ら、このことは H-MOR を用いた多環芳香族炭化水素のイソプロピル化反応全般に適用
されると思われる。

Table 5-1 Properties of H-Mordenite

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^a	BET Surface area ^b (m ² /g)	External surface area ^c (m ² /g)	Fraction of external surface area (%)
HM-[a]	18.7	505	14.50	2.9
HM-[b]	15.7	562	5.20	0.9
HM-[c]	15.4	530	2.5	0.5
HM-[d]	15.8	477	3.40	0.7
HM-[e]	12.4	496	2.40	0.5
HM-[f]	12.1	478	1.60	0.3
HM-[g]	12.8	551	1.40	0.3
HM-[h]	13.3	502	1.60	0.3

^aMeasured by ICP

^bMeasured by N₂ adsorption

^cMeasured by benzene filled method



Fig. 5-1 H-MOR-[a]

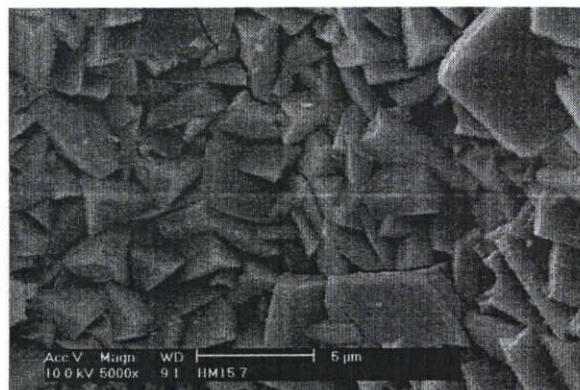


Fig. 5-2 H-MOR-[b]

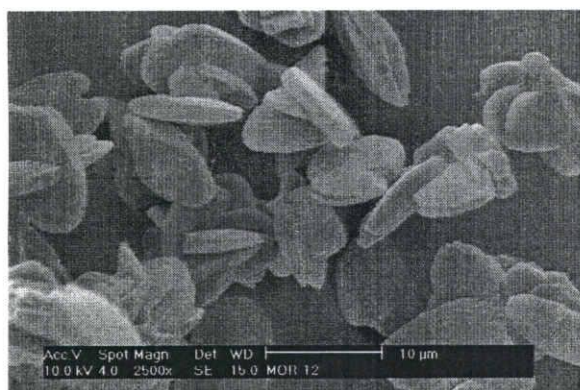


Fig. 5-3 H-MOR-[c]

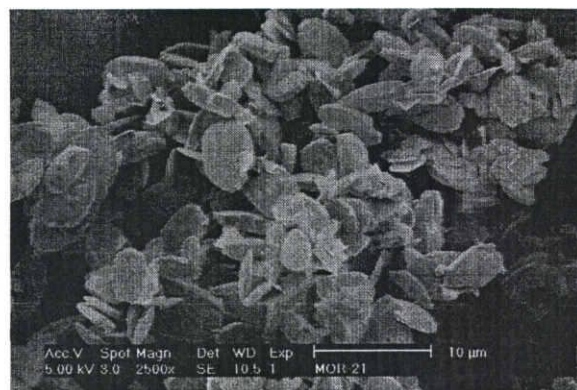


Fig. 5-4 H-MOR-[d]

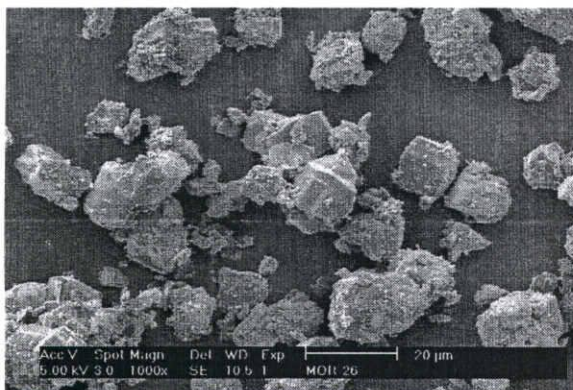


Fig. 5-5 H-MOR-[e]

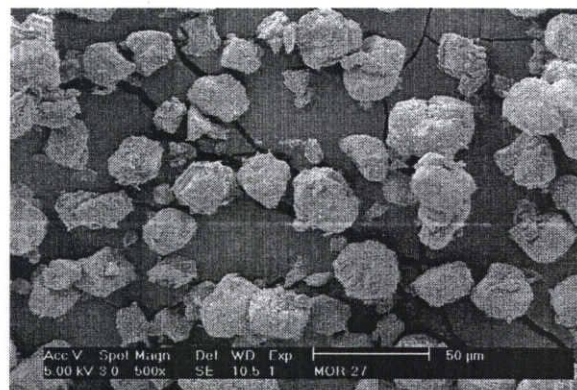


Fig. 5-6 H-MOR-[f]

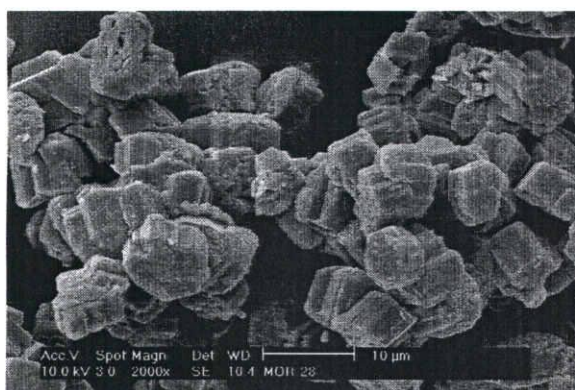


Fig. 5-7 H-MOR-[g]

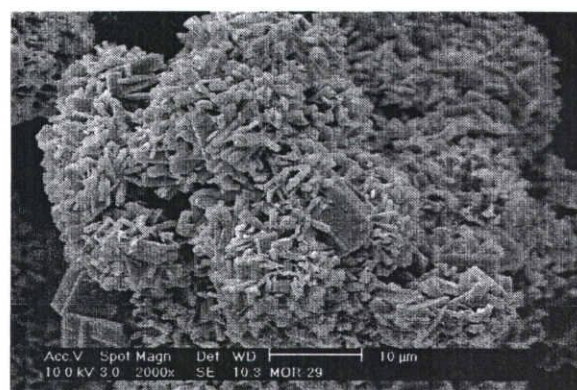


Fig. 5-8 H-MOR-[h]

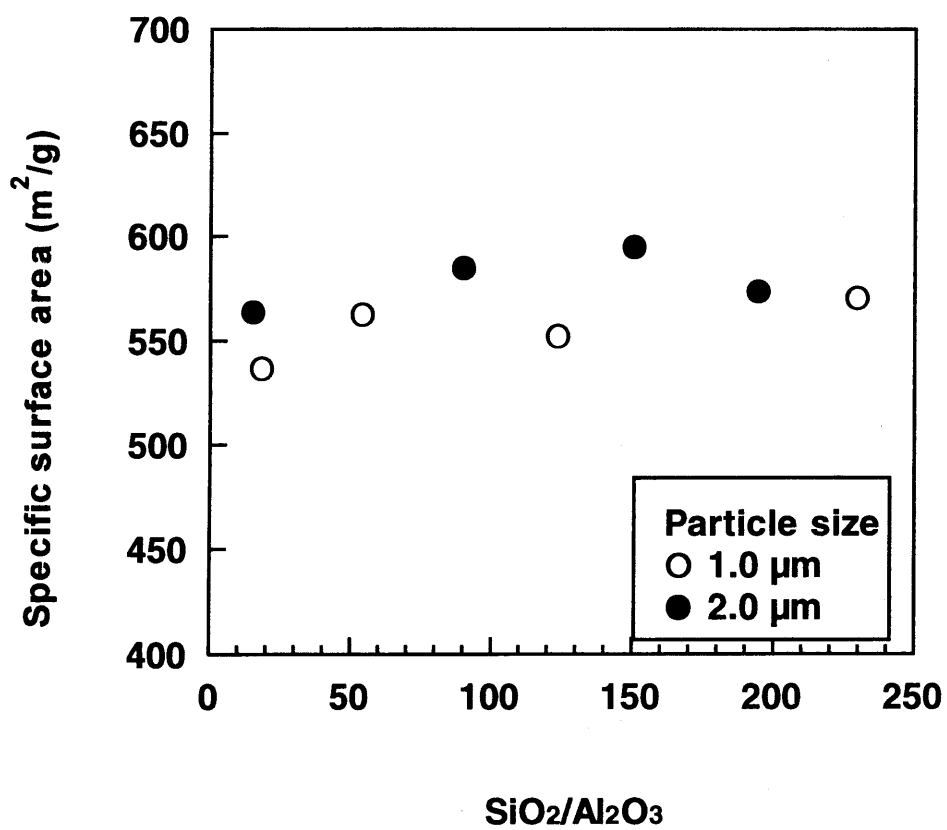


Fig. 5-9 Effect of dealumination on specific surface area

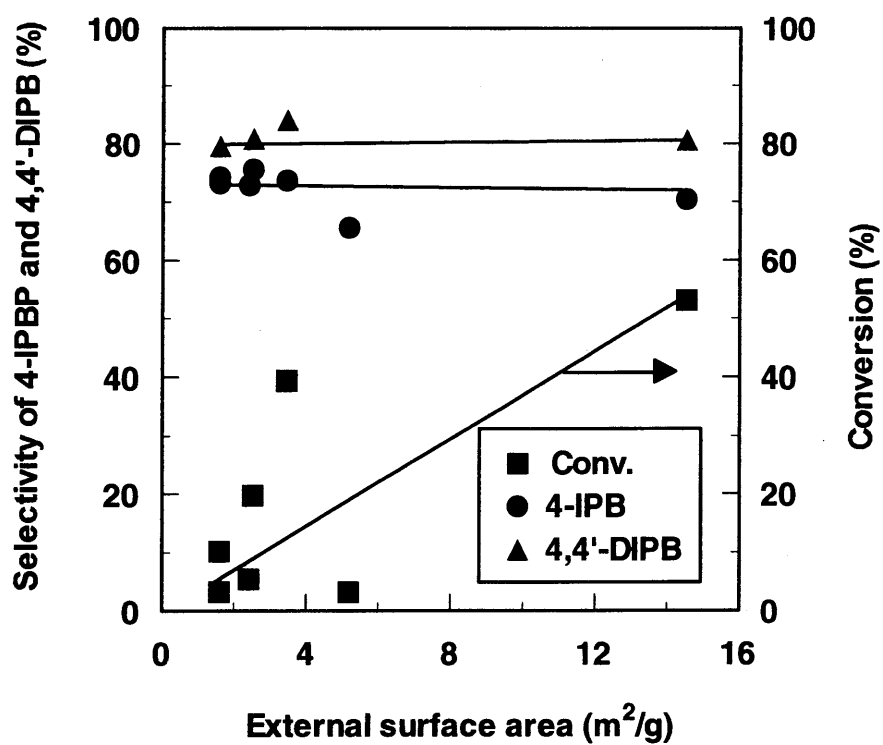


Fig. 5-10 Effect of external surface area on isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: biphenyl, 100 mmol; Catalyst, 0.5 g;
temperature, 250°C; propylene pressure, 0.8 MPaG; period 4 h.

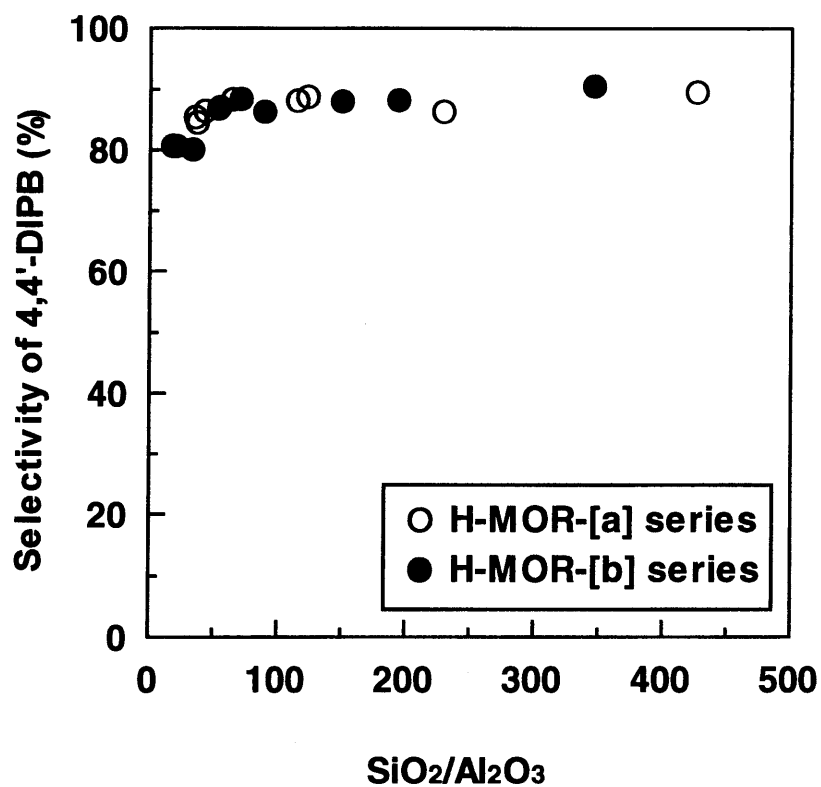


Fig. 5-11 Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio of H-MOR with different particle size on selectivity in isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: biphenyl, 200 mmol; HM, 1.0 g; temperature, 250°C; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

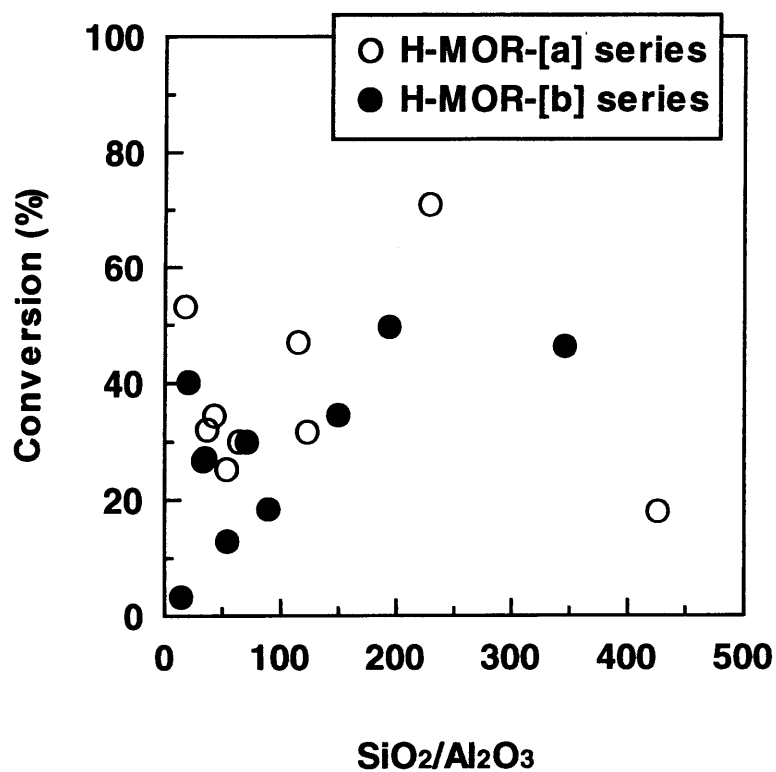


Fig. 5-12 Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio of H-MOR with different particle size on catalytic activity in isopropylation of biphenyl

Reaction conditions: biphenyl, 200 mmol; HM, 1.0 g;
temperature, 250°C; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

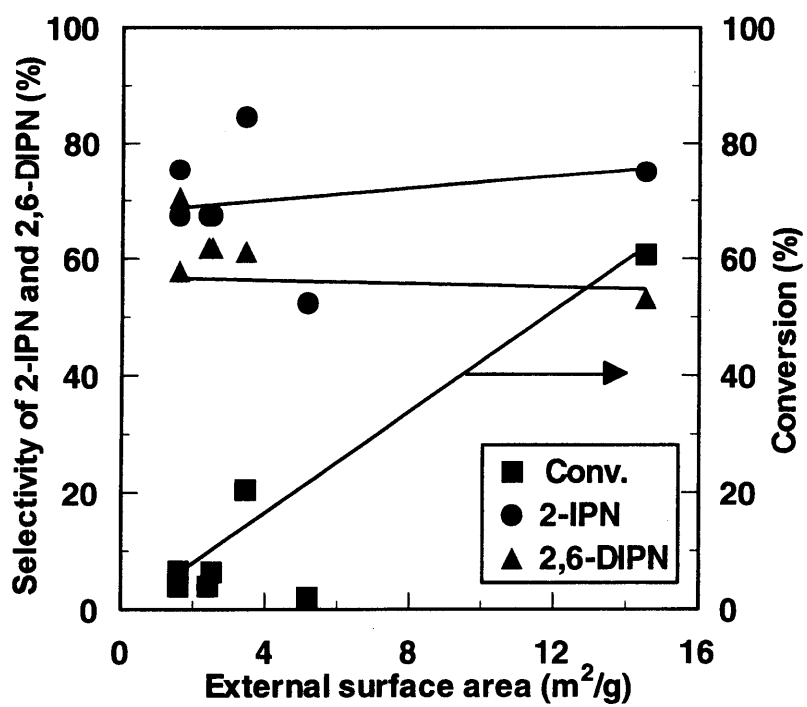


Fig. 5-13 Effect of external surface area on isopropylation of naphthalene

Reaction conditions: naphthalene, 100 mmol; Catalyst, 0.5 g;
temperature, 250°C; propylene pressure, 0.8 MPaG; period 4 h.

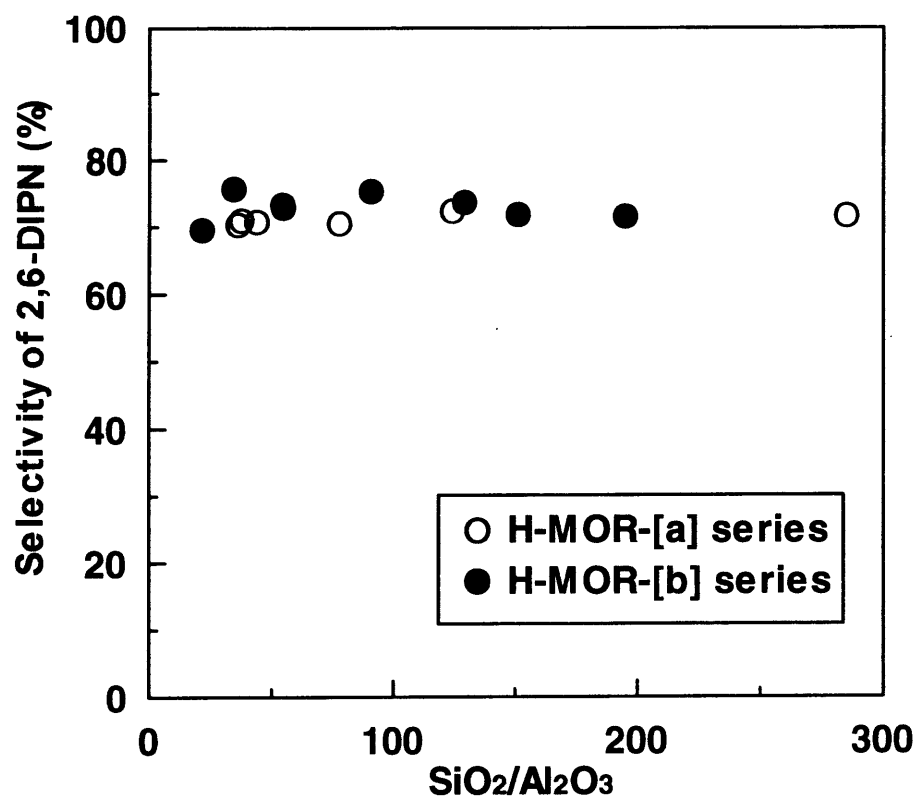


Fig. 5-14 Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of H-MOR with different particle size on selectivity in isopropylation of naphthalene

Reaction conditions: naphthalene, 200 mmol; HM, 1.0 g;
temperature, 250°C; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

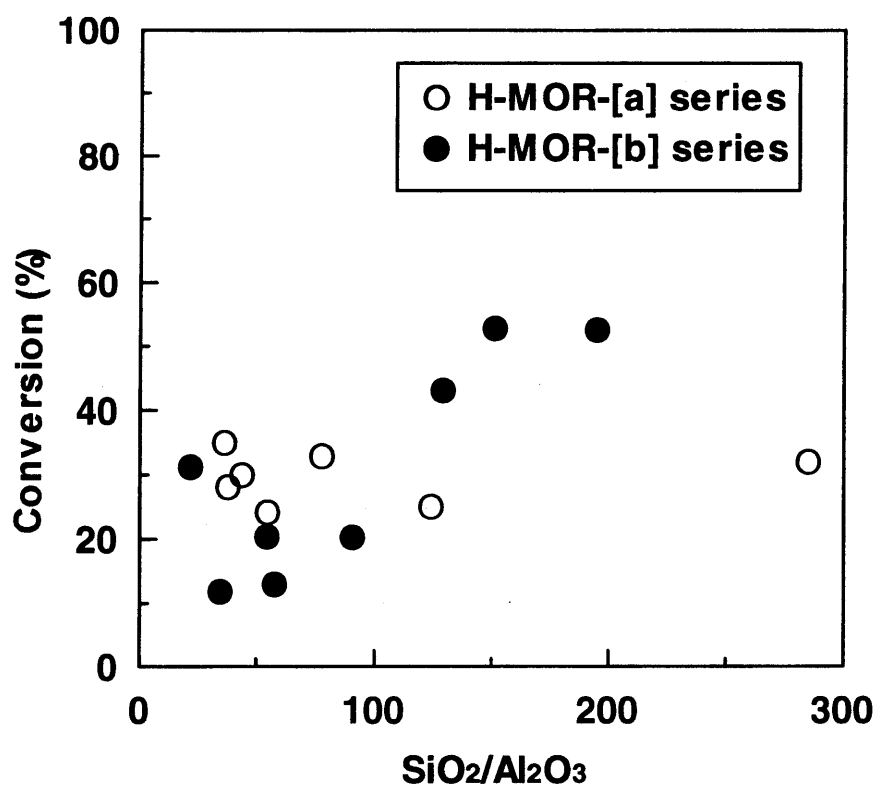


Fig. 5-15 Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio of H-MOR with different particle size on catalytic activity in isopropylation of naphthalene

Reaction conditions: naphthalene, 200 mmol; HM, 1.0 g;
temperature, 250 °C; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

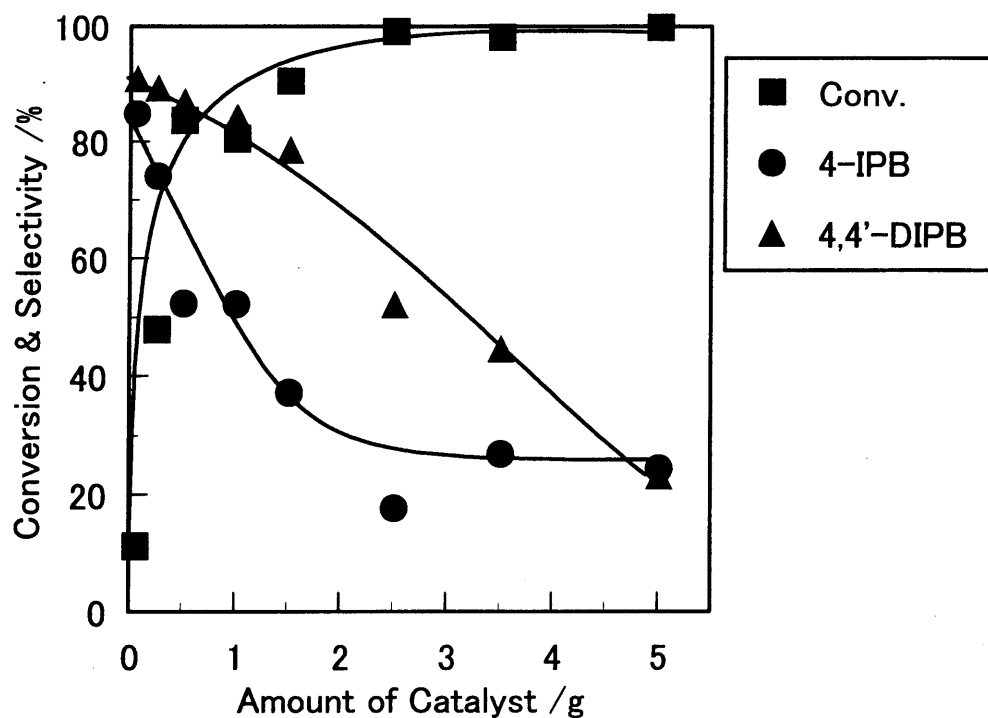


Fig. 5-16 Effect of amount of catalyst on isopropylation of biphenyl (250°C)

Reaction conditions: biphenyl, 100 mmol; catalyst, H-MOR 128; temperature, 250°C; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

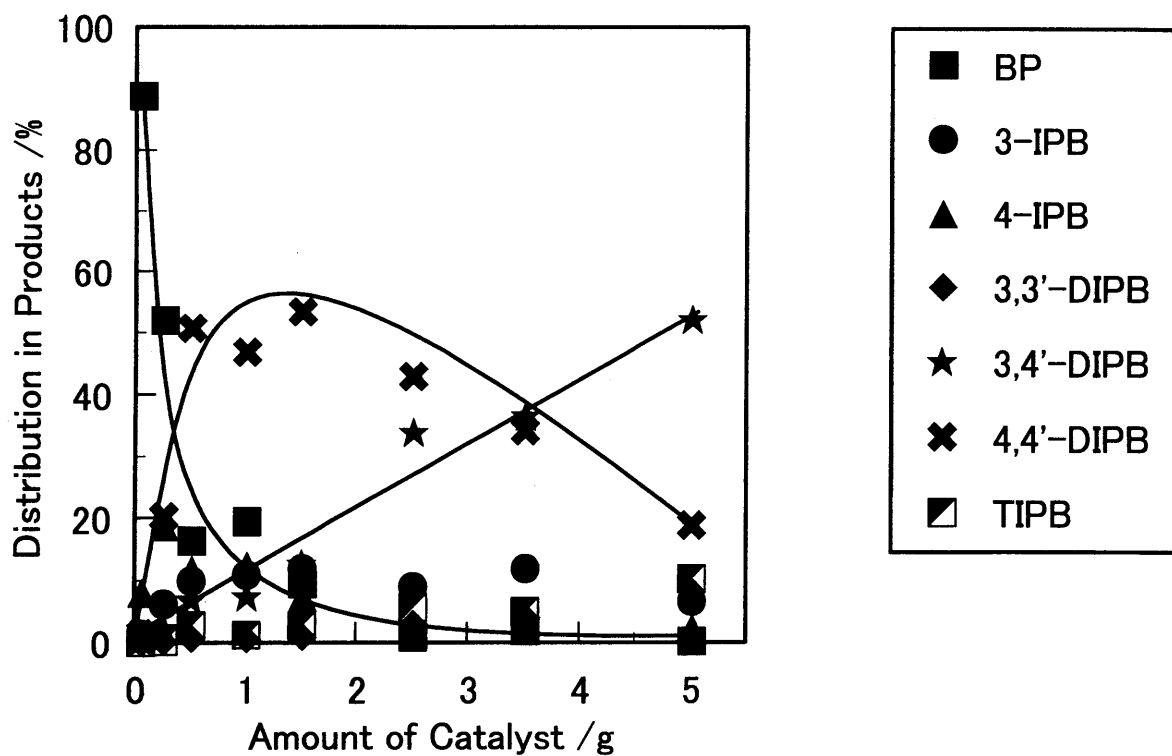


Fig. 5-17 Effect of amount of catalyst on isopropylation of biphenyl (250°C)

Reaction conditions: biphenyl, 100 mmol; catalyst, H-MOR 128; temperature, 250°C; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

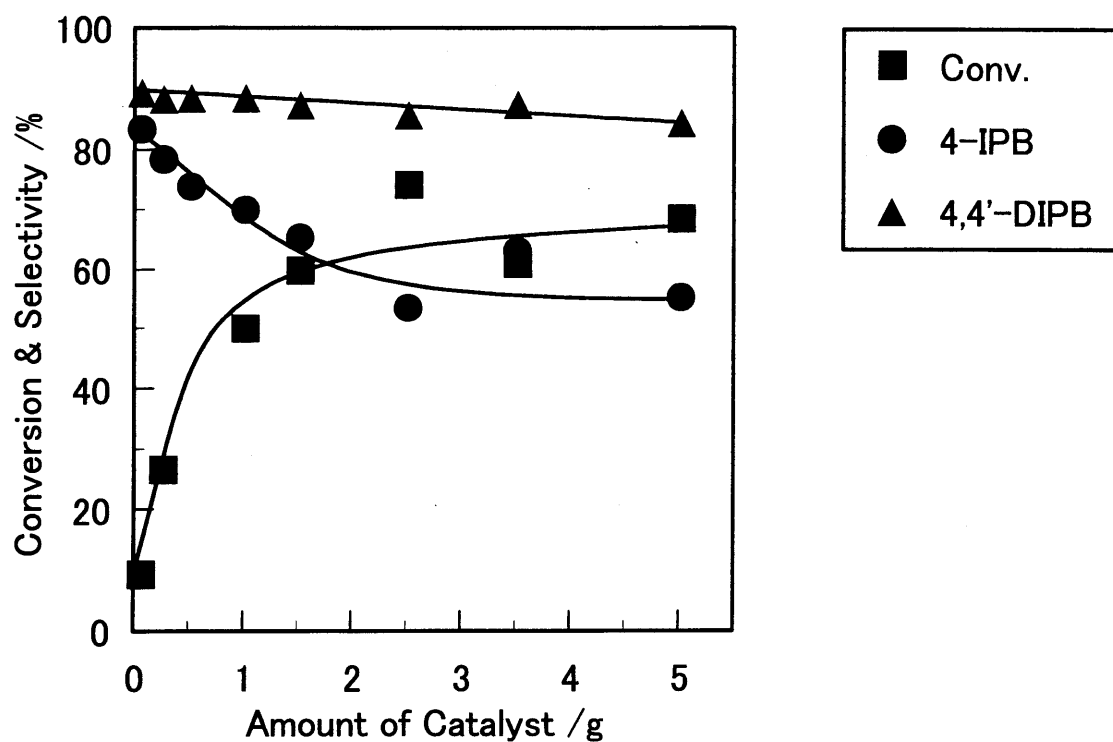


Fig. 5-18 Effect of amount of catalyst on isopropylation of biphenyl (200°C)

Reaction conditions: biphenyl, 100 mmol; catalyst, H-MOR 128; temperature, 200°C; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

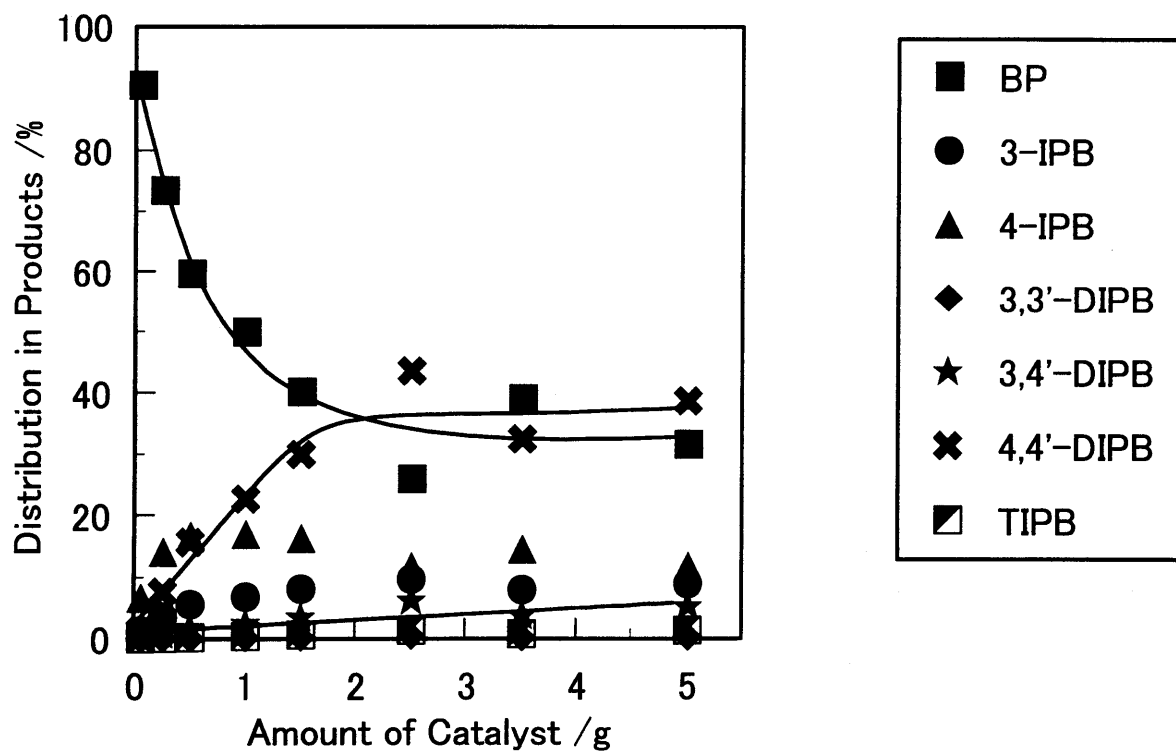


Fig. 5-19 Effect of amount of catalyst on isopropylation of biphenyl (200°C)

Reaction conditions: biphenyl, 100 mmol; catalyst, H-MOR 128; temperature, 200°C; propylene pressure, 0.8 MPa; period, 4 h.

第6章 希土類担持の効果

6-1 緒言

ここまでの章において H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における形状選択性について検討を行った。その結果、触媒細孔内において形状選択的な反応が進行し、高い選択率を示すが、高い反応温度や低プロピレン圧などの条件下においては触媒外表面で 4,4'-DIPB の異性化反応が進行し、選択率が低下すると考えられる。このことは、外表面における 4,4'-DIPB の異性化反応を抑制することができれば高い反応温度や低プロピレン圧などの条件下においても高い選択率を得ることができる可能性を示唆している。外表面酸点の不活性化については H-MOR を用いたナフタレンのアルキル化でセリウム担持が効果的であることが報告されている。ここでは、H-MOR の外表面酸点を不活性化する方法としてセリウム及び他の希土類の担持を選択した。希土類担持 H-MOR による反応を行い、その外表面の不活性化の効果を検討した。

6-2 結果と考察

6-2-1 キャラクターゼーション

希土類担持によって外表面のみが不活性化されているのかを検証するため、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(1,3,5-TIPB)及びクメンの熱分解反応を行った(Table 6-1)。1,3,5-TIPB は MOR の細孔径よりも大きな分子径を持つため、その熱分解反応は MOR の外表面に限られる。一方、クメンの分子径は MOR の細孔径よりも小さいため細孔内においても反応が進行する。つまり、触媒外表面のみが不活性化されていれば 1,3,5-TIPB の反応率が低下し、クメンの反応率は変化しない。不活性化されていなければ 1,3,5-TIPB、クメン共に反応率は変化せず、すべて不活性化または細孔が閉塞した場合は 1,3,5-TIPB、クメン共に反応率が低下する。未担持 H-MOR は 1,3,5-TIPB、クメン共に非常に高い活性を示した。これは、外表面にも活性点が存在することを示している。一方、希土類担持 H-MOR は、クメンに対しては高い活性を示したが、1,3,5-TIPB に対する活性はほとんど失われていた。このことは、希土類の担持により外表面の活性点のみが不活性化されたことを示している。

6-2-2 担持量の影響

反応に用いた H-MOR に対する希土類の担持量の効果を Fig. 6-1、6-2 に示した。反応率に関してはセリウムが特異的に活性を維持し、30 wt%の担持を行っても大きな反応率の低下はみられなかった。他の 5 種の中でもジスプロシウム、イッテルリウムが 10 wt%までは高い反応率を維持したが、残りの 3 種は 10 wt%で反応率 60%を下回る程度にまで活性が低下した。選択性に関しては 6 種ともほぼ同じような傾向を示したが、ランタンのみが 5 wt%の時点で非常に高い 4,4'-DIPB 選択率を示した事に対し、イッテルリウムは少々低い選択率を示した。

このことは、希土類担持により外表面のみが不活性化され、外表面における異性化反応が抑制されたことを示している。しかし、過剰な担持は細孔を閉塞させ、触媒の活性が低下したと考えられる。

これらの結果は似通った性質を示す希土類元素を用いたにもかかわらず、それぞれの希土類担持により H-MOR はその性質を大きく変えることを示している。その違いの原因についてはいまだ検討すべき課題であるが、特異的な性質を示したセリウムだけは他の希土類元素と異なり 4 価で安定であることとなんらかの関係があると推測される。

この節において H-MOR に対する希土類の担持量が 10 wt%を超えるとセリウム以外のすべてにおいて著しく活性が低下することが示された。これ以降の節での検討はすべて 10 wt%の担持を行った H-MOR を用いた反応についてのものである。

6-2-3 反応温度の影響

それぞれの希土類を担持した H-MOR を用いた反応に対する反応温度の影響を Fig. 6-3、Fig. 6-4 に示した。未担持の H-MOR は 300°C で反応率がほぼ 100 %に達したのに対し、希土類担持 H-MOR の内セリウム、ジスプロシウム、イッテルリウムは 250°C では他の希土類に近い活性を示したが、300°C においては未担持の H-MOR に近い高活性を示した。一方、残りの 3 種は 300°C においても 50 %程度の活性を示すにとどまった。選択性についてはすべての希土類担持 H-MOR が未担持のものより高い 4,4'-DIPB 選択率を示した。また、300°C においてはすべての希土類担持 H-MOR が類似した選択率を示したが、350°C まで温度が上昇するとランタン及びプラセオジウムがある程度の選択率を維持するが、他の希土類は未担持のものと同程度まで選択率が低下した。

このことは、希土類担持により外表面のみが不活性化され、反応温度の上昇に伴う外表面における異性化反応が抑制されたことを示している。

これらの結果は、前節同様それぞれの希土類担持により H-MOR はその性質を大きく変えることを示している。4 価で安定であるセリウムを除くと、例外もあるがイオン半径の大きさの順、つまり大きな方からランタン、プラセオジウム、サマリウム、ジスプロシウム、イッテルリウムの順に結果が並ぶ傾向にある。即ち、300°C においてはランタン、プラセオジウム、サマリウムと、比較的イオン半径の大きな希土類が低活性を示し、350°C ではサマリウム、ジスプロシウム、イッテルリウムと、イオン半径の小さな希土類が低い選択率を示した。

6-2-4 プロピレン圧の影響

それぞれの希土類を担持した H-MOR を用いた反応に対するプロピレン圧の影響を Fig. 6-5、Fig. 6-6 に示した。未担持の H-MOR はプロピレン圧の低下と共に反応率緩やかに増加したのに対し、希土類担持 H-MOR は活性そのものには差があるものの、0.2 MPa まではほぼ一定の値を示し、0.1 MPa で急激に減少する傾向はほぼ共通のものであった。また、すべての希土類担持 H-MOR の活性は未担持の H-MOR のそれを下回った。選択性については未担持の H-MOR が 0.2 MPa 以下で急激な 4,4'-DIPB 選択率

選択率の減少を示したのに対し、すべての希土類担持 H-MOR が低プロピレン圧でも高い選択率を示した。しかし、ランタン及びプラセオジウムは 0.2 MPa 以下において若干の選択率の低下を示した。セリウムについては常に他の希土類よりも高い選択率を示した。

このことは、希土類担持により外表面のみが不活性化され、プロピレン圧の低下に伴う外表面における異性化反応が抑制されたことを示している。

これらの結果は、これまでの節と同様にそれぞれの希土類担持により H-MOR はその性質を大きく変えることを示している。4 価で安定であるセリウムを除くと、ランタン、プラセオジウム、サマリウムの、比較的イオン半径の大きな希土類が常に低活性を示し、なおかつ低プロピレン圧において若干の 4,4'-DIPB 選択率低下を示した。

6-3 結論

希土類担持 H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における担持量、反応温度及びプロピレン圧が反応に与える影響について検討した結果、次のような結論が得られた。

1. 希土類の担持により H-MOR の外表面のみが不活性化され、外表面で進行する異性化反応が抑制された。しかし、過剰な量の希土類の担持は細孔を閉塞させ、触媒の失活を招いた。例外的にセリウムだけは担持量に関係なく活性を維持したが、これはセリウムのみが 4 価で安定なこととなんらかの関係があると考えられる。
2. 高温においても希土類担持 H-MOR は高い選択率を示し、外表面の不活性化が選択率維持に効果的であることを示した。しかし、セリウムを例外とし、その効果は担持した希土類によってばらつきがあり、イオン半径の大きな希土類ほど選択率向上に効果的であるが、活性低下の幅も大きいと考えられる。
3. 低プロピレン圧においても希土類担持 H-MOR は高い選択率を示し、外表面の不活性化が選択率維持に効果的であることを示した。しかし、ここでもセリウムを例外とし、その効果は担持した希土類によってばらつきがあり、イオン半径の大きな希土類ほど低プロピレン圧における選択率低下が目立った。

Table 6-1 Cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene and cumene

Catalyst	Conversion (%)	
	1,3,5-TIPB	Cumene
H-MOR	99.2	94.0
La/H-MOR	2.4	85.1
Ce/H-MOR	4.1	86.6
Pr/H-MOR	1.7	55.6
Sm/H-MOR	0.9	62.6
Dy/H-MOR	4.2	41.2
Yb/H-MOR	3.1	80.9

Reaction conditions: reactants, 0.02 μ l; Temperature, 400°C; Catalyst, 0.02 g; Amount of rare earth, 10 wt%.

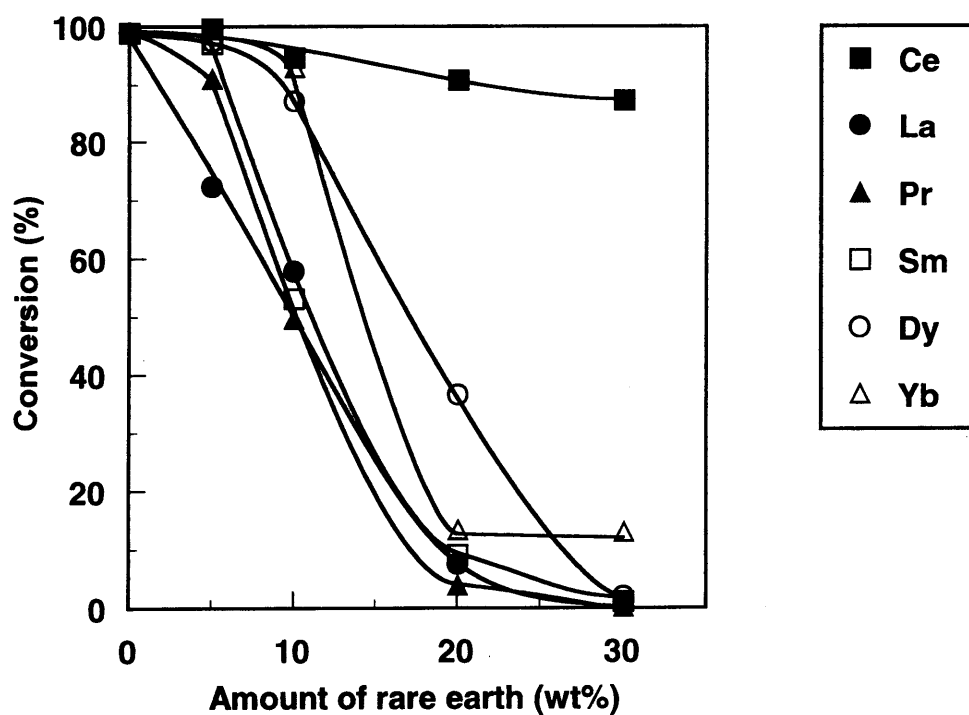


Fig. 6-1 Effect of amount of rare earth on conversion

Reaction conditions: Temperature, 300°C; Propylene pressure, 0.8 MPa;
Catalyst, 0.5 g (as H-MOR); Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

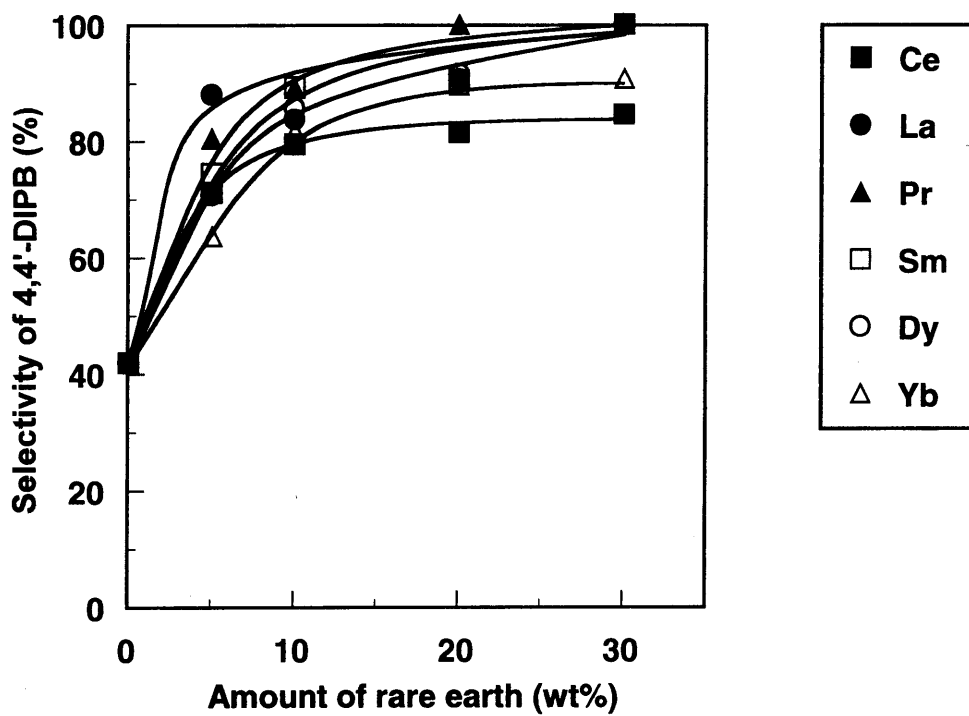


Fig. 6-2 Effect of amount of rare earth on selectivity of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Temperature, 300°C; Propylene pressure, 0.8 MPa;
Catalyst, 0.5 g (as H-MOR); Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

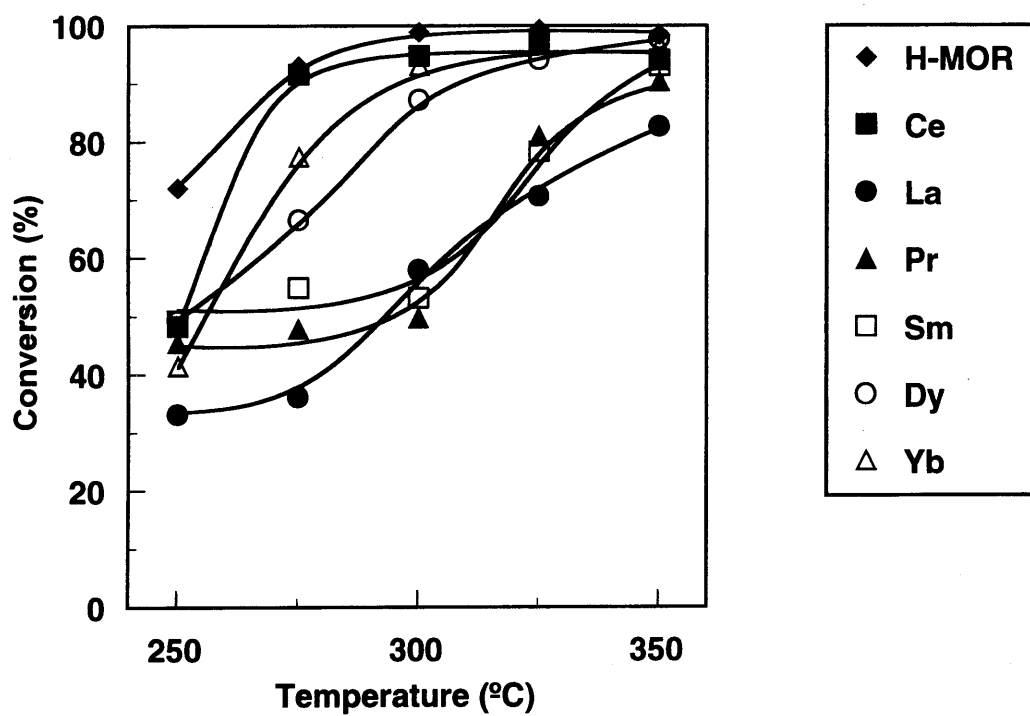


Fig. 6-3 Effect of temperature on conversion

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa; Catalyst, 0.5 g (as H-MOR); Amount of rare earth, 10 wt% ; Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

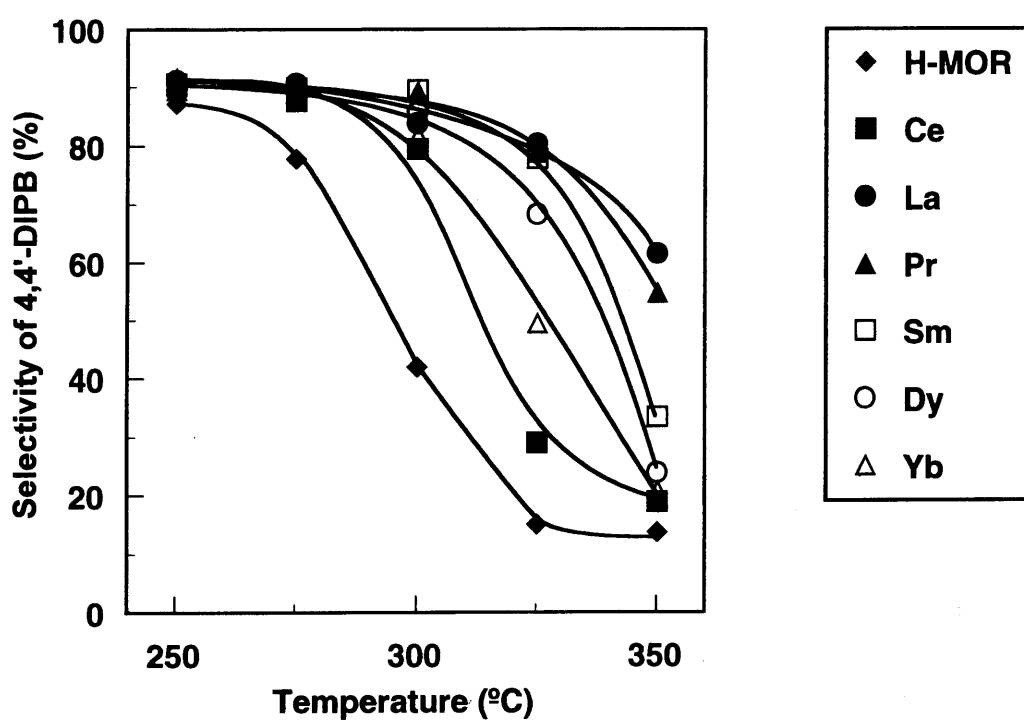


Fig. 6-4 Effect of temperature on selectivity of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa; Catalyst, 0.5 g (as H-MOR); Amount of rare earth, 10 wt% ; Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

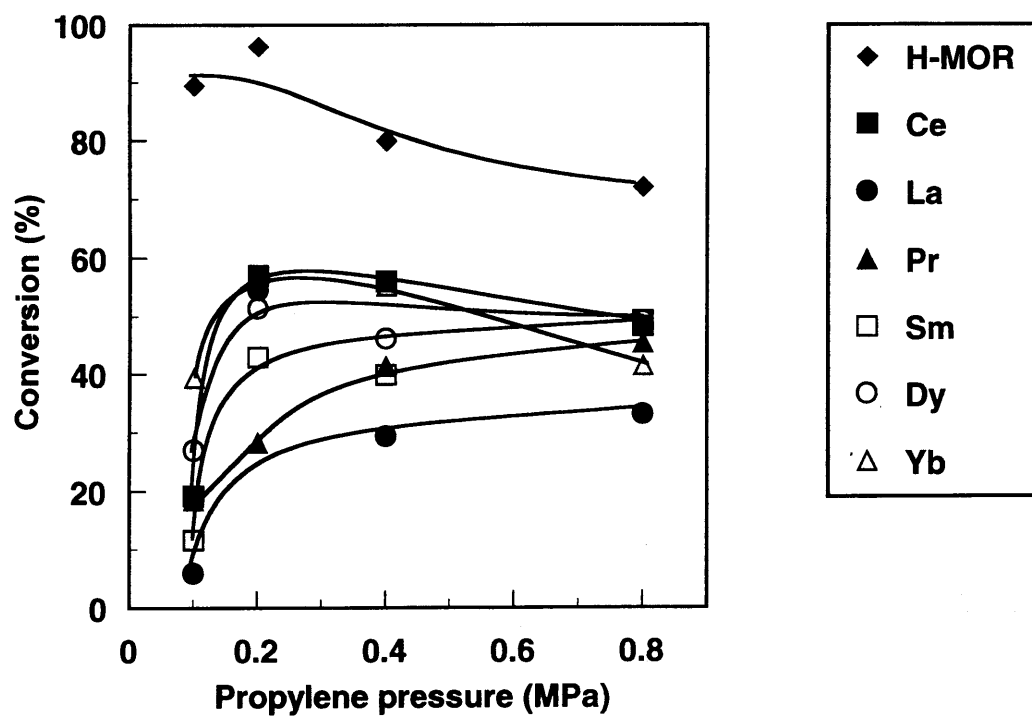


Fig. 6-5 Effect of propylene pressure on conversion

Reaction conditions: Temperature, 250°C; Catalyst, 0.5 g (as H-MOR); Amount of rare earth, 10 wt% ; Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

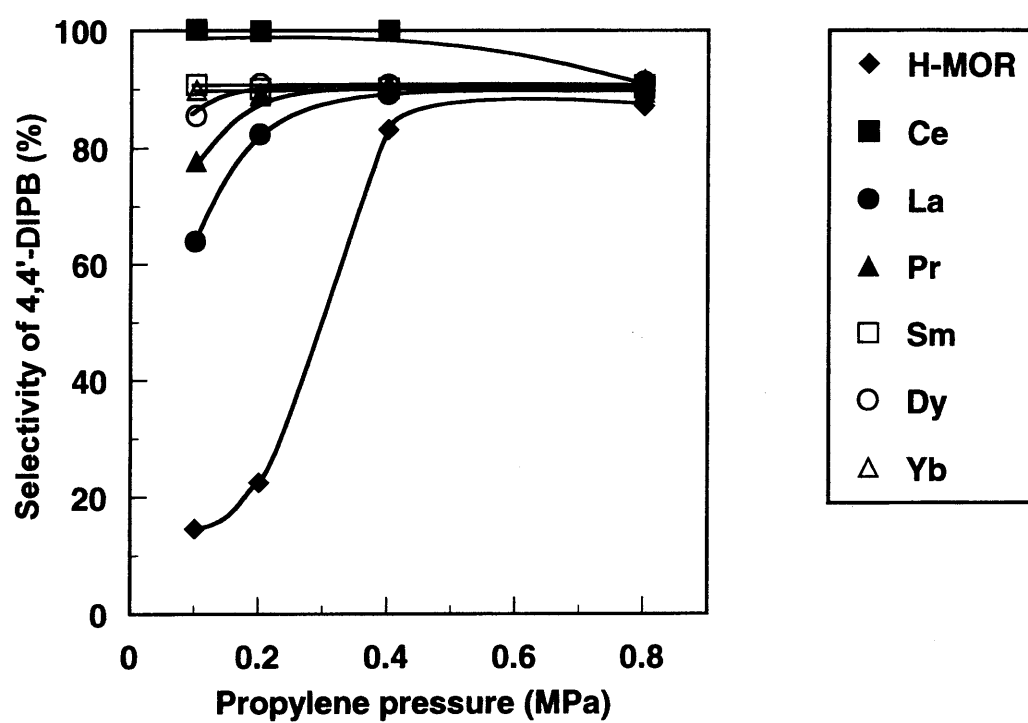


Fig. 6-6 Effect of propylene pressure on selectivity of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Temperature, 250°C; Catalyst, 0.5 g (as H-MOR); Amount of rare earth, 10 wt% ; Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

第7章 希土類イオン交換の効果

7-1 緒言

前章において希土類担持による H-MOR の外表面酸点のみの不活性化、及びそれに伴う 4,4'-DIPB 選択率低下の原因となる異性化反応の抑制を試み、大きな効果が得られたことを示した。希土類を用いた MOR の修飾により選択率を改善する方法は他にセリウムを用いたイオン交換法が報告されている。希土類などの多価カチオンを用いたイオン交換によりゼオライトが酸触媒として機能することは一般に知られているが、なぜ選択性が向上するのかは詳しい報告がなされていない。ここでは、セリウム以外の希土類も用いてイオン交換を行い、希土類イオン交換 MOR による反応を行い、その効果と反応のメカニズムについて検討を行った。

7-2 結果と考察

7-2-1 キャラクタリゼーション

反応に用いた希土類イオン交換 MOR のキャラクタリゼーションを行い、H-MOR との比較を行った。まず、イオン交換率について検討を行った (Table 7-1)。すべての希土類イオン交換 MOR は 5 当量の溶液でイオン交換を行った。併せて記した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を見ると、若干脱アルミニウムしていることがわかる。これは、イオン交換に溶液中で弱酸となる希土類の硝酸塩を使用しているためと考えられる。イオン交換率はセリウムのみ他の希土類よりも低い値を示した。セリウムは担持においても特異的な性質を示しており、他の希土類と異なり 4 価で安定であることとなんらかの関係があると考えられる。

次に、希土類担持 H-MOR の評価にも行った 1,3,5-TIPB 及びクメンの熱分解反応を行った (Table 7-2)。H-MOR は 1,3,5-TIPB、クメン共に高い転化率を示し、逆に Na-MOR はまったく活性を示さなかった。これは、H-MOR が外表面にも高い活性をもち、Na-MOR は酸触媒能を持たない事を示している。それに対し、すべての希土類イオン交換 MOR は 1,3,5-TIPB に対して H-MOR よりも低い活性を示し、クメンに対しては常に 1,3,5-TIPB よりも高い活性を示した。この結果は、希土類イオン交換により活性のない Na-MOR に酸触媒能が与えられたことを示しているが、1,3,5-TIPB がある程度反応していることから、細孔内が選択的に活性を持ったわけではなく、単に酸点の活性が低く、圧倒的に大きな面積をもつ細孔内を反応場として利用できるクメンが比較的多く反応したに過ぎないと考えられる。

それぞれの希土類イオン交換 MOR の酸性質を検討するため、 NH_3 -TPD 測定を行った (Fig. 7-1)。Na-MOR に活性点の存在を示す 300-600° のピークが存在しないことがわかる。一方、H-MOR には、300-600°C にかけての幅広いピークが存在した。それに対して、すべての希土類イオン交換 MOR は 300-500°C のピークを示した。このピーク位置の差から、希土類イオン交換 MOR は H-MOR に比べて酸強度が弱いことがわかる。また、すべての希土類イオン交換 MOR は似通ったパターンを描いていることから、希土類の

種類による酸性質の大きな違いはないことを示している。

7-2-2 イオン交換率の影響

イオン交換率が反応に与える影響について検討を行うため、希土類の内セリウム及びランタンについて反応に用いた希土類イオン交換 MOR のイオン交換率の効果を検討した(Fig. 7-2、Fig. 7-3)。転化率に関してはセリウム、ランタン共にある一定の交換率で 80-90 %に達し、頭打ちとなったが、セリウムの方がより低い交換率で転化率の最大値を示した。選択性に関してはセリウム、ランタン共交換率に関係なく 70-80 %のほぼ一定の値を示した。

このことは、イオン交換率により活性は変化するが選択性には影響しないことを示している。また、一定以上のイオン交換が活性の向上につながらないことからイオン交換された希土類イオンがすべて反応にかかわっているわけではないと考えられる。

この節において MOR に対する希土類イオン交換に用いる溶液が 5 当量以上でも 5 当量の場合に比べ活性が向上しなかったことから、これ以降の節での検討はすべて 5 当量の溶液を用いてイオン交換を行った MOR を用いた反応についてのものである。

7-2-3 反応温度の影響

それぞれの希土類イオン交換 MOR を用いた反応に対する反応温度の影響を Fig. 7-4、Fig. 7-5 に示した。活性、選択性共に H-MOR 及び希土類イオン交換 MOR はほぼ同じ挙動を示した。つまり、転化率については反応温度の上昇と共に増加し続けたが、4,4'-DIPB 選択率については逆に反応温度の上昇と共に減少し続けた。しかし、選択率においては、H-MOR が温度上昇に伴う低下の幅が最も大きく、希土類イオン交換による選択率向上が認められた。

より詳しい検討を行うため、希土類イオン交換 MOR を用いた 4,4'-DIPB の異性化反応を行った(Table 7-3)。イソプロピル化に比べ、H-MOR と希土類イオン交換 MOR の差がはっきりと現れた。即ち、H-MOR は希土類イオン交換 MOR よりも高い転化率及び低い選択率を示し、外表面における 4,4'-DIPB の異性化反応が進行しているが、希土類イオン交換 MOR は異性化反応が抑制されたことが示された。とはいえ、希土類イオン交換 MOR を用いた場合でもある程度の異性化が進行しているため、イソプロピル化反応においては選択率に大きな差異が認められなかったと考えられる。

これらの結果の原因としては、希土類イオン交換 MOR の外表面酸点が H-MOR に比べ少ないということも考えられるが、希土類イオン交換 MOR は H-MOR よりも酸強度が弱いことから、単純に酸強度の差が異性化の進行に影響したという可能性が高い。一般にアルキル化よりも異性化のほうが必要とされる活性化エネルギーが高いといわれ、また、外表面の面積は細孔のそれと比べ圧倒的に少ないことから、選択率に影響を与えるほどに異性化が進行するためには高い反応温度が必要条件であるが、それに加えてある程度の酸強度が要求されると思われる。つまり、酸強度の弱い希土類イオン交換 MOR は同条件においても H-MOR に比べ異性化が進行しにくく、高温における異性化反応がある程度抑制されたと考えられる。

7-2-4 プロピレン圧の影響

それぞれの希土類イオン交換 MOR を用いた反応に対するプロピレン圧の影響を Fig. 7-6、Fig. 7-7 に示した。活性に関してはある程度の差はあるが、H-MOR、希土類イオン交換 MOR 共に同様の傾向を示し、プロピレン圧の低下に伴い転化率が緩やか減少した。選択性については、H-MOR がプロピレン圧の低下に伴い急激な 4,4'-DIPB 選択率の低下を示したのに対し、希土類イオン交換 MOR はすべてプロピレン圧の影響を受けなかった。

これらの結果は前節同様、希土類イオン交換 MOR が H-MOR よりも酸強度が弱いことに起因していると考えられる。3 章で検討したように、低プロピレン圧での 4,4'-DIPB 選択率の低下は高プロピレン圧において外表面に優先吸着していたプロピレンに代わり、4,4'-DIPB が外表面に吸着することで異性化が進行することが原因と考えられる。つまり、H-MOR は低温においてもプロピレンの優先吸着による阻害がなければ異性化が進行することのできる酸強度を持っていることになる。しかし、より弱い酸強度しか持たない希土類イオン交換 MOR では、プロピレンの優先吸着による阻害がなくなる低プロピレン圧条件下だとしても異性化を進行させるためには酸強度が弱すぎると考えられる。故に、低プロピレン圧でも異性化が進行せず、高い選択率を維持したと考えられる。

7-3 結論

希土類イオン交換 MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応におけるイオン交換率、反応温度及びプロピレン圧が反応に与える影響について検討した結果、次のような結論が得られた。

1. イオン交換率と共に活性は増加するが選択性は影響されない。また、イオン交換率が一定の値に達すると、それ以上活性は増加しないことからイオン交換された希土類イオンがすべて反応にかかわっているわけではないと考えられる。
2. 高温での反応において希土類イオン交換 MOR は H-MOR に比べ若干の 4,4'-DIPB 選択率向上を示した。これは、酸強度の差に起因すると考えられ、より弱い酸性質を示す希土類イオン交換 MOR の異性化進行が H-MOR よりも少ないため、同条件においても選択率低下がある程度抑制されたと考えられる。
3. 低プロピレン圧においても希土類イオン交換 MOR は高い選択率を維持した。これは、プロピレンの優先吸着による異性化の阻害がない状態においても希土類イオン交換 MOR は異性化が進行するほどの酸強度をもたないためと考えられる。

Table 7-1 Extend of rare earth ion exchange

Catalyst	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na/Al	希土類/Al
H-MOR	18.7	-	-
Na-MOR	17.6	1.49	-
(La,Na)-MOR	17.87	0.34	0.71
(Ce,Na)-MOR	20.25	0.35	0.41
(Sm,Na)-MOR	19.32	0.10	0.63
(Dy,Na)-MOR	18.43	0.07	0.89
(Yb,Na)-MOR	18.58	0.03	0.80

Determined by ICP analysis.

Table 7-2 Cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene and cumene

Catalyst	Conversion (%)	
	1,3,5-TIPB	Cumene
H-MOR	93.1	99.4
Na-MOR	0.0	0.0
(La,Na)-MOR	8.7	27.0
(Ce,Na)-MOR	18.3	64.6
(Pr,Na)-MOR	29.1	67.5
(Sm,Na)-MOR	14.9	38.7
(Dy,Na)-MOR	15.7	43.1
(Yb,Na)-MOR	15.5	48.1

Reaction conditions: reactants, 0.02 μ l; Catalyst, 0.02 g; Temperature, 450°C

Table 7-3 Isomerization of 4,4'-DIPB over various rare earth ion exchange MOR

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity of 4,4'-DIPB (%)
H-MOR	43.0	57.0
(La,Na)-MOR	20.6	79.4
(Ce,Na)-MOR	18.7	76.1
(Pr,Na)-MOR	14.2	85.8
(Sm,Na)-MOR	19.8	80.2
(Dy,Na)-MOR	17.0	83.0
(Yb,Na)-MOR	14.8	85.2

Reaction conditions: Temperature, 300°C; Propylene pressure, 0.8 MPa;
Catalyst, 0.5 g; 4,4'-DIPB, 50 mmol; Period, 4 h.

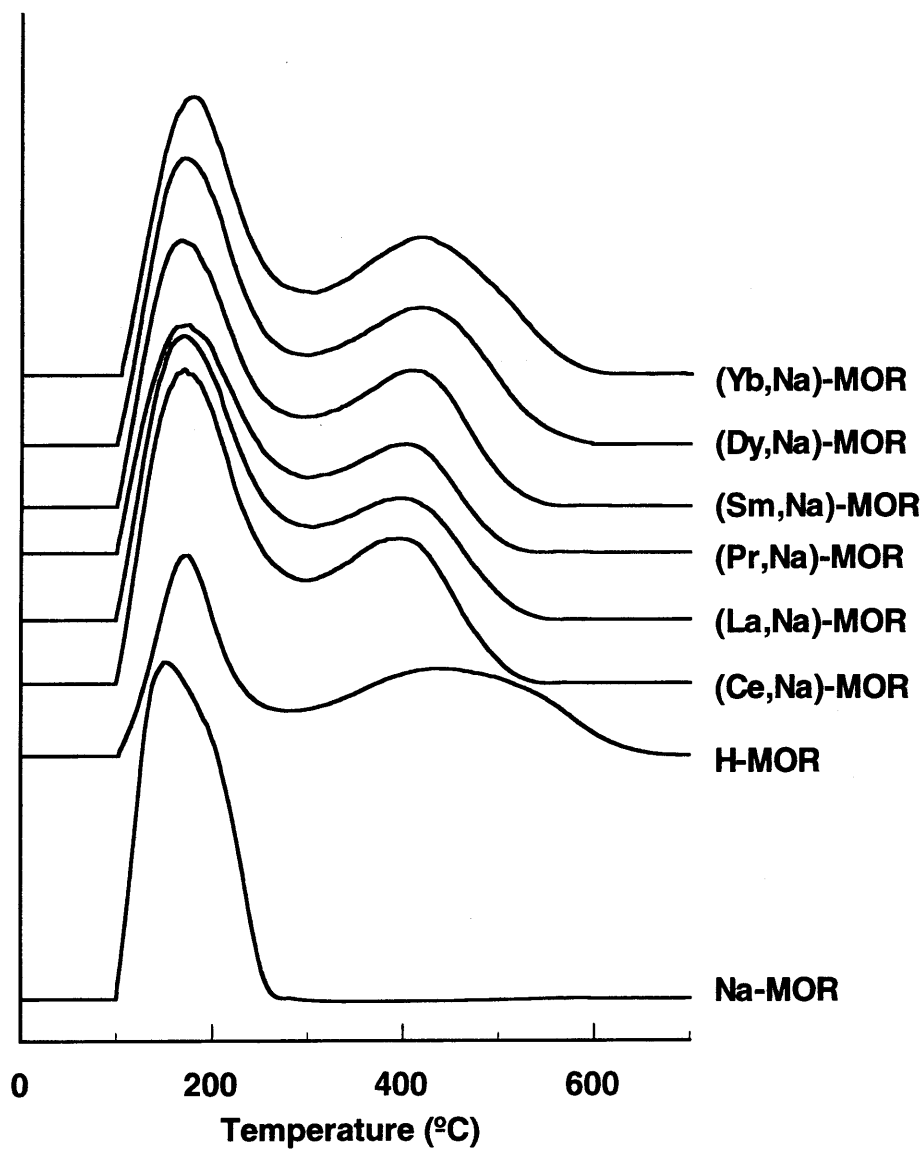


Fig. 7-1 Profiles of NH_3 TPD

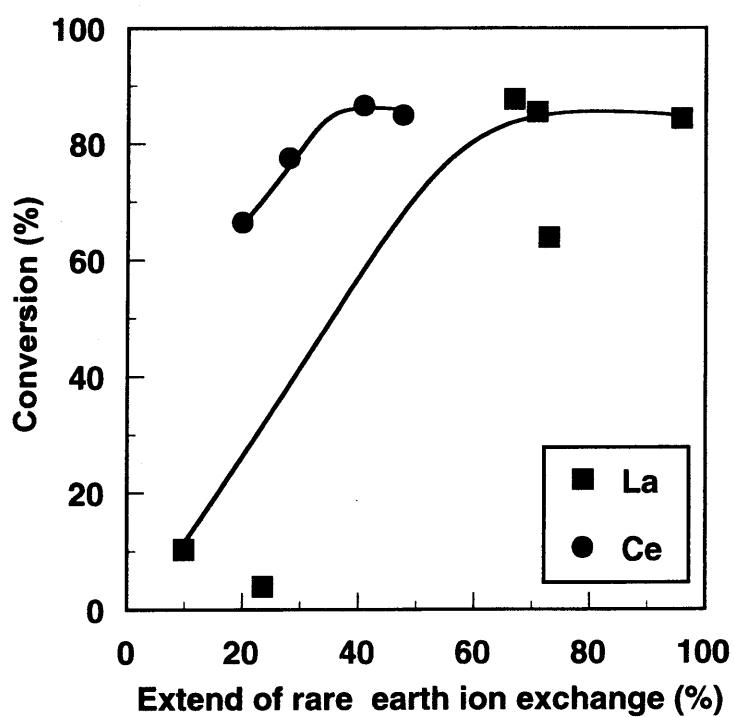


Fig. 7-2 Effect of extend of rare earth ion exchange on conversion

Reaction conditions: Temperature, 300°C; Propylene pressure, 0.8 MPa;
Catalyst, 0.5 g; Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

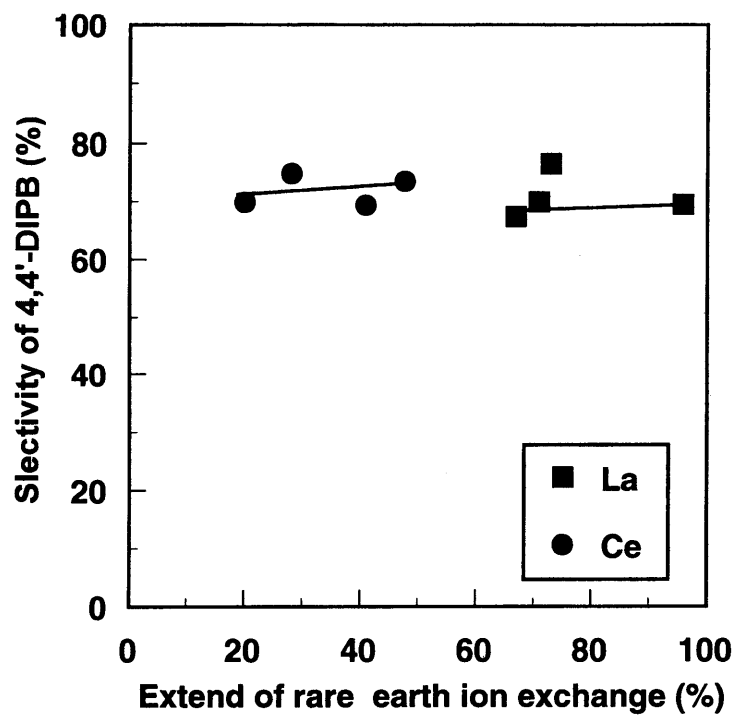


Fig. 7-3 Effect of extend of rare earth ion exchange on selectivity of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Temperature, 300°C; Propylene pressure, 0.8 MPa;
Catalyst, 0.5 g; Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

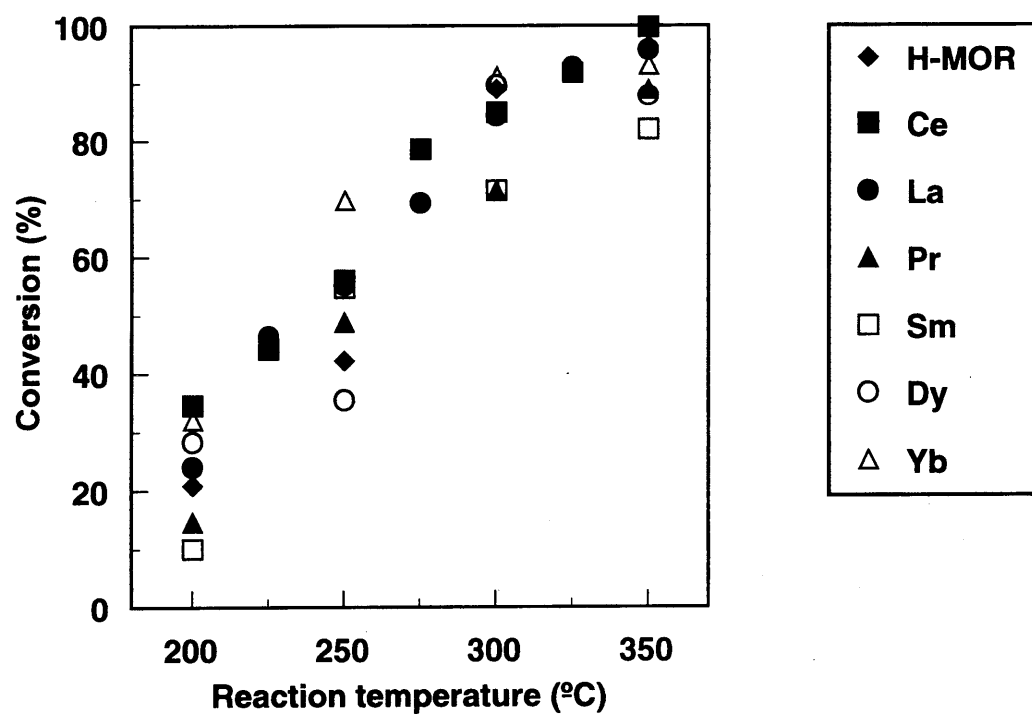


Fig. 7-4 Effect of temperature on conversion

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa; Catalyst, 0.5 g;
Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

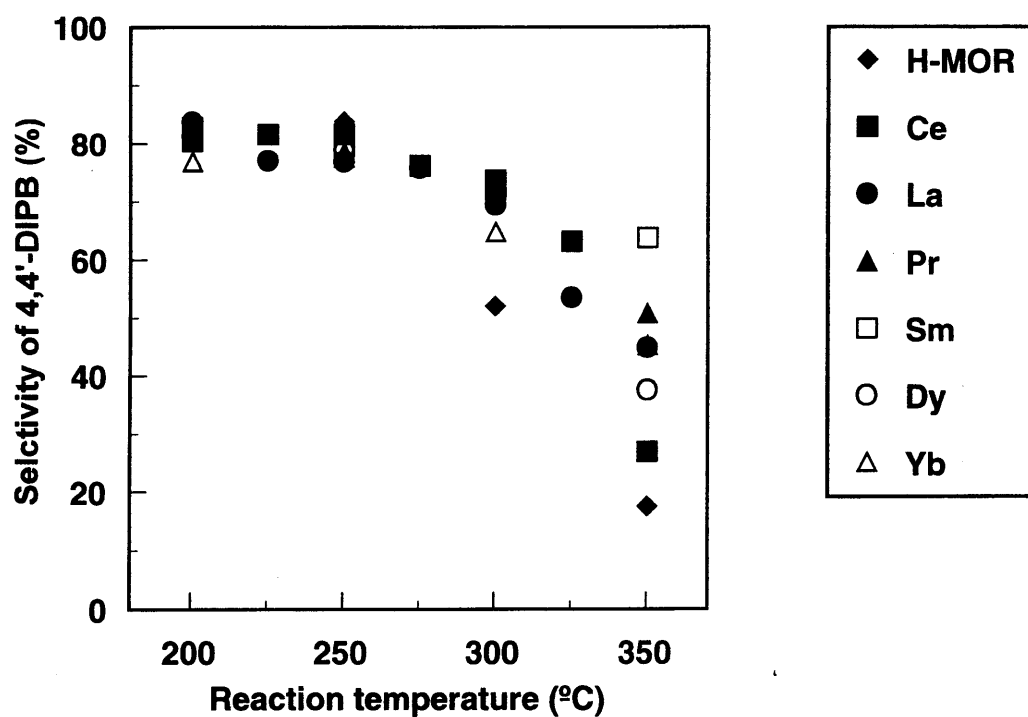


Fig. 7-5 Effect of temperature on selectivity of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa; Catalyst, 0.5 g;
Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

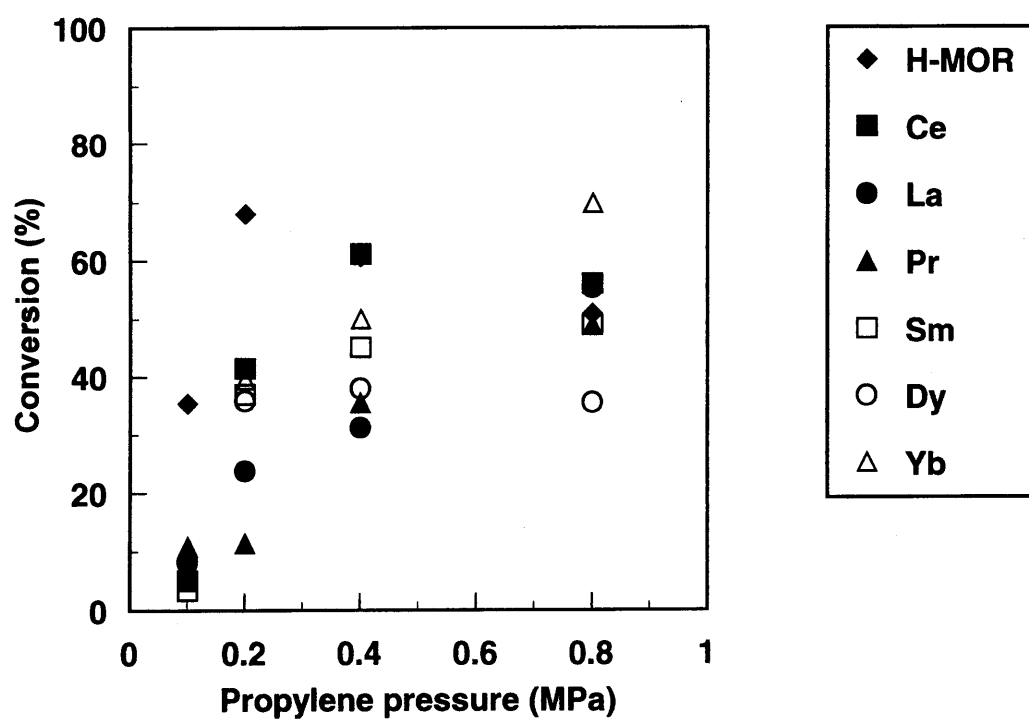


Fig. 7-6 Effect of propylene pressure on conversion

Reaction conditions: Temperature, 250°C; Catalyst, 0.5 g;
Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

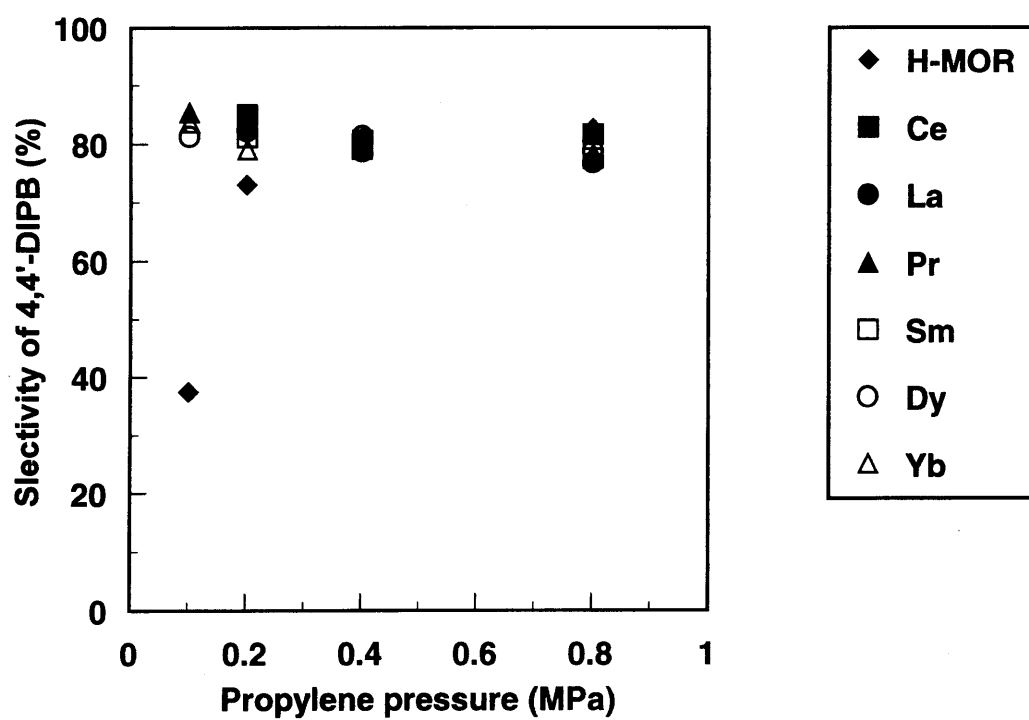


Fig. 7-7 Effect of propylene pressure on selectivity of 4,4'-DIPB

Reaction conditions: Temperature, 250°C; Catalyst, 0.5 g;
Biphenyl, 100 mmol; Period, 4 h.

第 8 章 フェニルエーテルのイソプロピル化反応

8-1 緒言

第3及び4章において H-MOR を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における形状選択性について検討を行い、触媒細孔内での遷移状態規制により 4,4'-DIPB が高い選択率で生成するが、高い反応温度や低プロピレン圧下においては外表面における異性化反応が進行し、選択率が低下すると結論づけた。しかし、ナフタレンを除いた他の多環式芳香族炭化水素については検討を行っておらず、また、ビフェニル、ナフタレンともに剛直な構造をしており、よりフレキシブルな構造を持つ分子においても形状選択性が発現するかどうか、また、発現したとしても、その機構はビフェニルやナフタレンと同一なのかを検討するため、分子直径がビフェニルとほぼ等しく、よりフレキシブルな構造を持つフェニルエーテルを用いて反応を行った。

8-2 結果と考察

8-2-1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響

H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響を Fig. 8-1 に示した。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の上昇と共に転化率および 4-IPDE、4,4'-DIPDE 選択率は増加し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ 以上ではほぼ一定の値を示した。一方、3-IPDE、3,4'-DIPDE 選択率は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の減少と共に緩やかに増加した。もっとも $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の高い H-MOR では転化率が 70%、4,4'-DIPDE 選択率は 85%に達し、脱アルミニウム処理により H-MOR の触媒性能が向上する事が示された。

次に、液相生成物と触媒細孔内生成物を比較、検討するため、触媒細孔内の生成物を分析した。H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の影響を Fig. 8-2 に示した。触媒細孔内生成物中の 3,4'-DIPDE 及び 4,4'-DIPDE 選択率は液相生成物とは逆の挙動を示し、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の上昇に伴いそれぞれ 3,4'-DIPDE 選択率は増加し、4,4'-DIPDE 選択率は緩やかに低下した。これらの選択率は液相生成物に比べて 3,4'-DIPDE は大部分高い値で推移し、4,4'-DIPDE は常に低い値であった。

これらの結果から、ビフェニルの場合と同様に、低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ではコーキングが激しく起こり、主たる反応場である触媒細孔が閉塞した結果、触媒が不活性化し、反応の進行が抑制されたため、反応率が低く、IPDE の割合が高いと考えられる。また、触媒細孔が閉塞したため、残された触媒外表面の酸点において非形状選択的な反応が進行し、4,4'-DIPDE 選択率が減少したと考えられる。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の上昇と共にコーキングが抑制され、反応率、4,4'-DIPPE 選択率共に増加したと思われる。一方、細孔内生成物についてはビフェニルの場合と異なり、剛直なビフェニル分子に比べ中間に酸素原子を持つジフェニルエーテルには柔軟性があるため、細孔内での 4,4'-DIPDE 以外の生成も許容されると考えられる。その結果、細孔内での生成物比が液相に反映され

ず、むしろ液相とは逆の挙動を示したと考えられる。つまり、生成した DIPDE のうち立体的にもっとも小さい形をとることのできる 4,4'-DIPDE が細孔外へと優先的に拡散することによって発現した生成物規制が作用する可能性が考えられ、ビフェニルの場合とは反応機構に違いがあることが示唆された。

8-2-2 反応温度の影響

H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応における反応温度の影響を Fig. 8-3 に示した。反応温度の上昇に伴い転化率は増加し、300°C でほぼ 100% に達した。また、生成物中における IPDE の割合は反応温度の上昇と共に減少し、反対に DIPPE は反応温度の上昇に伴い増加した。一方、TIPPE は、反応温度の変化に関わらずほとんど生成しない。このことから、反応温度の上昇と共に反応の進行が加速され、フェニルエーテル→IPDE→DIPDE とイソプロピル化が進行して行くが、触媒細孔内で TIPPE は生成できず、イソプロピル化は DIPDE で停止したことが分かる。選択性については 4-IPDE、4,4'-DIPDE 選択率は 250°C まで高い選択率を維持したが、それ以上の反応温度の上昇と共に急激に低下した。逆に 3-IPDE、3,4'-DIPDE 選択率は 275°C 以上において急激に増加した。これは、250°C 以下においては触媒細孔内での形状選択的反応が進行し、高い 4,4'-DIPDE 選択率を示すが、温度の上昇と共に、触媒外表面において非形状選択的な反応が進行し、熱力学的により安定な 3,4'-DIPDE が生成するため 4,4'-DIPDE 選択率が減少したと考えられる。

次に、液相生成物と触媒細孔内生成物を比較し、触媒細孔内での反応について詳しく検討するため、触媒細孔内の生成物を分析した。H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対する反応温度の影響を Fig. 8-4 に示した。250°C 以下における選択率は液相生成物に比べ細孔内生成物が、それぞれ 4,4'-DIPDE は 40% ほど低く、3,4'-DIPDE は 40% ほど高い値で推移した。しかし、液相生成物においては反応温度の上昇により 4,4'-DIPDE 選択率が低下し、3,4'-DIPDE 選択率が増加すると共に、細孔内生成物と液相生成物との選択率の差は減少した。また、4,4'-DIPDE 選択率は常に液相生成物の方が高く、ビフェニルを基質とした場合と逆の傾向を示した。これらの結果から、ジフェニルエーテルを基質とした場合、形状選択性は遷移状態規制により発現したとは考えにくく、生成物規制が主として作用すると考えることが妥当である。また、反応温度の上昇とともに細孔内生成物と液相生成物との選択率の差は減少することから、高温条件下における選択性の低下は、ビフェニルを基質とした場合のような触媒外表面の酸点での非形状選択的な反応によるものだけではなく、温度の上昇により 3,4'-DIPDE の細孔外への拡散速度が上昇し、空孔内の選択率が液相生成物に反映した可能性がある。

高い反応温度における選択率低下の原因について検討するため、300°C の高温条件下において HM を用いた 3-及び 4-IPDE、3,4-及び 4,4'-DIPDE の異性化反応を行った (Table 8-1)。4-IPDE は高い転化率で反応したが 4-IPDE 選択率はほとんど低下しなかった。また、生成した DIPDE にはほとんど 3,3'-DIPDE が含まれておらず、4-の位置

にイソプロピル基を持つ異性体のみが生成した。3,4-及び 4,4'-DIPDE はほとんど異性化しなかった。これらの結果は高温条件下においてもこれらの化合物の異性化は進行せず、先に選択率低下の原因の一つに挙げた触媒外表面の酸点での非形状選択的な反応が異性化ではなく、非形状選択的なイソプロピル化が主因である可能性を示唆している。

以上の結果から、H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応では、生成物規制により触媒細孔内から選択的に 4,4'-DIPDE が拡散するが、高い反応温度では触媒外表面で非形状選択的なイソプロピル化の進行及び、3,4'-DIPDE の拡散速度の上昇により 4,4'-DIPDE 選択率が低下すると考えられる。

8-2-3 プロピレン圧の影響

H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応におけるプロピレン圧の影響を Fig. 8-5 に示した。プロピレン圧の減少と共に反応率及び生成物中における DIPDE の割合は緩やかに上昇した。逆に IPDE はプロピレン圧の減少と共に緩やかに減少した。一方、TIPPE は、プロピレン圧の変化に関わらずほとんど生成しなかった。選択性については IPPE 及び DIPPE 中の主な生成物の選択率は、プロピレン圧の低下と共に 4-IPPE 及び 4,4'-DIPPE は緩やかに減少し、3,4'-DIPPE は緩やかに増加したが、その他の生成物はプロピレン圧の減少に関わらず、ほぼ一定であった。この結果は、高プロピレン圧においてより高い形状選択性が現れることを示している。

触媒細孔内での反応について検討するため、触媒細孔内の生成物を分析した。H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対するプロピレン圧の影響を Fig. 8-6 に示した。反応率及び生成物中における IPDE、DIPDE 及び TIPDE の割合は、反応率及び DIPDE の割合が常に高く、IPDE、TIPDE の割合は常に低かった。選択性については液相生成物に比べ 4,4'-DIPDE 選択率は 30-40%ほど低く、3,4'-DIPDE 選択率は 30-40%ほど高い値で推移した。また、4,4'-DIPDE 選択率は常に液相生成物の方が高く、生成物規制による形状選択性の可能性を支持している。低プロピレン圧での 4,4'-DIPDE 選択率低下は、プロピレン圧の低下による細孔内での選択率低下を反映した物であると考えられる。

低プロピレン圧における選択率低下の原因について検討するため、0MPa 条件下において HM を用いた 3-及び 4-IPDE、3,4-及び 4,4'-DIPDE の異性化反応を行った (Table 8-2)。すべての基質において反応率は低く、異性化がほとんど進行しないことがわかった。この結果は低プロピレン圧条件下においても異性化は進行せず、選択率低下の原因が触媒外表面の酸点での非形状選択的な異性化反応ではないことを示している。

以上の結果から、H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応では、プロピレン圧の低下によって触媒細孔内において非形状選択的な反応が進行するが、生成物規制によって 4,4'-DIPDE が優先的に拡散し、高い 4,4'-DIPDE 選択率を示すと考えられる。低プロピレン圧下における触媒外表面での非形状選択的なイソプロピル化反応はあまり進行しないと思われる。

8-2-4 反応時間の影響

4,4'-DIPDE 選択率低下の原因について検討するため、250°C 及び 300°C での反応において反応時間を変化させ 3,4'-及び 4,4'-DIPDE の収率を比較し、反応の途中経過を調べた所、反応温度によりこれらの異性体の挙動が異なることがわかった。(Fig.8-7,8-8)。即ち、250°C では、反応時間の経過に伴い 3,4'-及び 4,4'-DIPDE 共に急激に増加したが、30 分以降は緩やかな増加を示した。一方、300°C では 3,4'-DIPDE は 250°C と同じく、30 分までは急激に増加し、それ以降も緩やかに増加したが、4,4'-DIPDE は 5 分までは急激に増加し、それ以降 4 時間まで急激に低下した。これらの結果は、250°C では生成した 3,4'-及び 4,4'-DIPDE は共に他の生成物へと転化しないが、300°C では生成した 3,4'-DIPDE は、さらに反応することはないが 4,4'-DIPDE は、生成後さらに他生成物へ転化した事を示している。さらに詳しい分析の結果、4,4'-DIPDE は大部分がトリイソプロピルジフェニルエーテルへと転化したと考えられる。このことは先に行った高温における 4,4'-DIPDE の異性化反応の結果を支持している。

以上の結果から、H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応では、異性化は進行せず、高温条件における 4,4'-DIPDE 選択率の低下は更なるイソプロピル化による 4,4'-DIPDE の減少が主因であると考えられる。

8-2-5 セリウム担持の効果

ビフェニルを基質としたイソプロピル化反応において、触媒の希土類担持による外表面酸点の不活性化が 4,4'-DIPB 選択率維持に効果的であることは第 6 章で明らかにした。そこで、最も活性への影響が少ないセリウム担持を行い、ジフェニルエーテルのイソプロピル化における外表面酸点の不活性化の影響を検討した。Fig. 8-9 にセリウム担持 H-MOR を用いた反応における反応温度の影響をまとめた。セリウム担持による 4,4'-DIPDE 選択率の向上及び 3,4'-DIPDE 選択率の減少がすべての反応温度において見られた。特に未担持 H-MOR を用いた場合に著しい 4,4'-DIPDE 選択率の低下が見られた 300°C での反応において、セリウム担持 H-MOR を用いた場合、高い 4,4'-DIPDE 選択率を維持した。この結果は、ジフェニルエーテルのイソプロピル化反応においても外表面酸点の不活性化による効果があることを示している。しかし、前節までに考察したように、選択率の低下の原因は外表面酸点における非形状選択的反応だけではなく、温度の上昇による 3,4'-DIPDE の拡散の促進である可能性が示されている。つまり、セリウム担持による 4,4'-DIPDE 選択性の向上は触媒外表面酸点の不活性化によるものばかりでなく、H-MOR の細孔径の減少にも起因している可能性がある。即ち、セリウム担持により細孔径が減少するため、分子の拡散が阻害されることが考えられる。このため、3,4'-DIPDE の拡散を抑制することとなり、4,4'-DIPDE 選択率が向上したという可能性がある。

同様に、セリウム担持 H-MOR を用いた反応におけるプロピレン圧の影響を検討した結果(Fig. 8-10)、すべてのプロピレン圧においてセリウム担持による選択性の向上が見

られ、特に未担持 H-MOR を用いた場合に 4,4'-DIPDE 選択率低下が見られた低プロピレン圧における反応において、セリウム担持 H-MOR は高い 4,4'-DIPDE 選択率を維持した。これは、高温条件下の場合と同じく、触媒外表面酸点の被毒だけではなく、H-MOR の細孔径の減少にも起因している可能性がある。

この結果から、セリウム担持がフェニルエーテルのイソプロピル化においても 4,4'-DIPDE 選択率向上に効果的であることが示された。

8-3 結論

H-MOR を用いたフェニルエーテルのイソプロピル化反応における H-MOR の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、反応温度、プロピレン圧、反応時間および触媒に対するセリウム担持の効果について検討した結果、次のような結論が得られた。

1. フェニルエーテルのイソプロピル化反応の形状選択性発現機構はビフェニルの場合と異なり、遷移状態規制ではなく生成物の拡散速度の差による生成物規制ではないかと考えられる。また、低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の触媒は激しいコーキングにより細孔が閉塞し、主たる反応場である触媒細孔内での反応が抑制された結果、外表面での非形状選択的な反応の割合が増加し、選択率及び反応率が低下したと思われる。
2. 反応温度の上昇に伴う外表面における非形状選択的な反応が進行及び 3,4'-DIPDE 等の拡散速度の上昇により、選択率が低下したと考えられる。
3. プロピレン圧低下とともに触媒細孔内において非形状選択的な反応が進行するが、生成物規制により細孔から 4,4'-DIPPE が選択的に拡散すると考えられる。一方、低プロピレン圧下においても外表面における非形状選択的なイソプロピル化は進行しないと思われる。
4. 時間の経過に関わらず、生成物規制により 4,4'-DIPPE が細孔内より選択的に拡散するが、高温条件では 4,4'-DIPDE がさらにイソプロピル化することにより減少し、選択率が低下したと考えられる。
5. セリウム担持 H-MOR は触媒外表面における非形状選択的な反応を抑制するだけではなく、細孔径を減少させ、高温における 3,4'-DIPDE 等の拡散を抑制すると考えられる。

Table 8-1 Effect of temperature on isomerization of mono- and di- isopropyldiphenyl ether isomers

Temp.(°C)	Reactant	Conv. (%)	Distribution (%)		Selectivity (%)	
			IPDE	DIPDE	4-IPDE	4,4'-DIPDE
300	3-IPDE	53.2	47.6	51.1	1.3	3.7
250	4-IPDE	95.1	5.2	86.6	94.3	84.3
300	4-IPDE	87.1	13.0	82.2	99.5	85.9
250	3,4'-DIPDE	3.2	1.9	97.1	100.0	0.1
300	3,4'-DIPDE	4.5	0.0	96.6	-	0.7
250	4,4'-DIPDE	2.5	0.1	98.8	100.0	98.9
300	4,4'-DIPDE	4.2	0.7	97.9	100.0	97.9

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.8 MPa; Period, 4 h; HM 128, 0.5 g; Reactant, 50 mmol.

Table 8-2 Effect of propylene pressure on isomerization of mono- and di- isopropyldiphenyl ether isomers

Press.(MPa)	Reactant	Conv.(%)	Distribution (%)		Selectivity (%)	
			IPDE	DIPDE	4-IPDE	4,4'-DIPDE
0.0	3-IPDE	4.6	99.8	0.2	2.1	0.0
0.0	4-IPDE	6.8	97.6	2.4	98.3	81.2
0.8	4-IPDE	95.1	5.2	86.6	94.3	84.3
0.0	3,4'-DIPDE	5.4	2.3	97.7	23.4	0.0
0.8	3,4'-DIPDE	3.2	1.9	97.1	100.0	0.1
0.0	4,4'-DIPDE	15.6	2.3	97.1	100.0	87.1
0.8	4,4'-DIPDE	2.5	0.1	98.8	100.0	98.9

Reaction conditions: Temperature, 250°C; Period, 4 h; HM 128, 0.5 g; Reactant, 50 mmol.

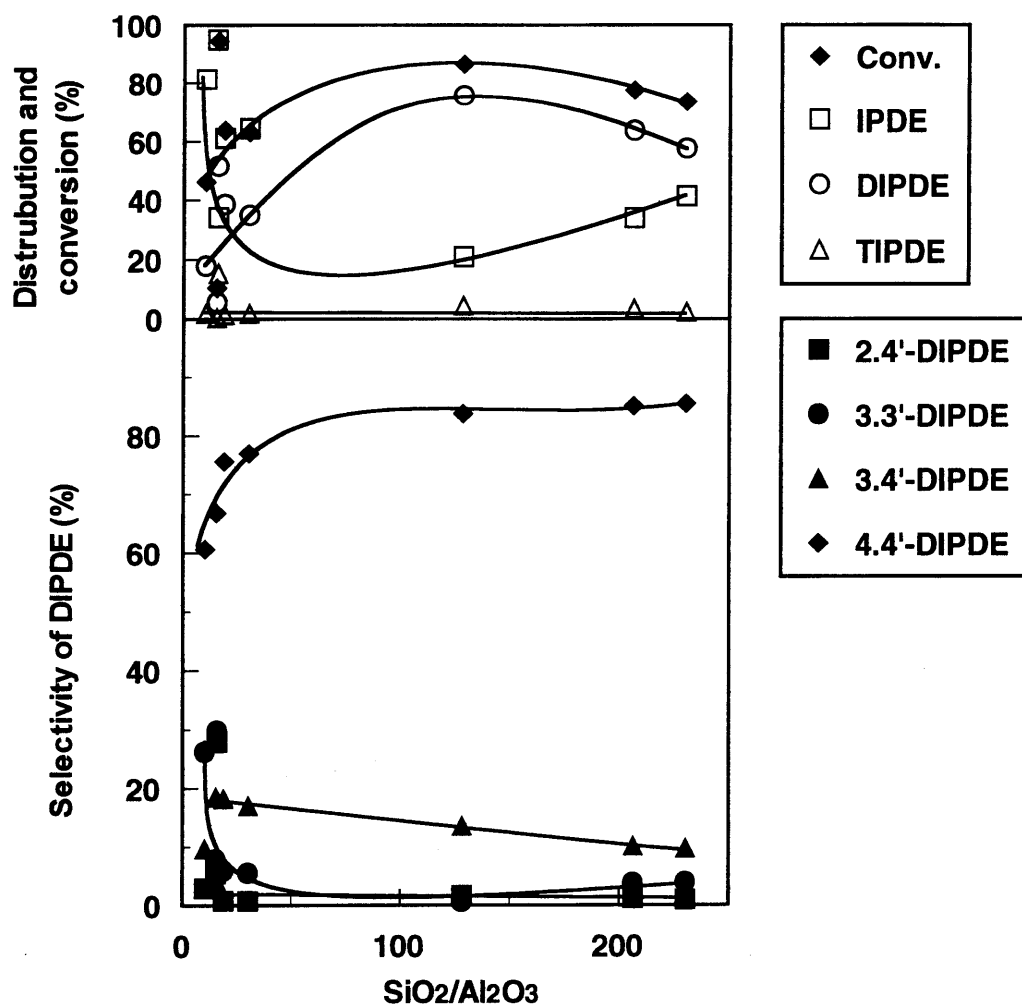


Fig. 8-1 Effect of SiO₂/Al₂O₃ on isopropylation of phenyl ether

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; Propylene pressure, 0.9 MPa; H-MOR, 1 g; Phenyl ether, 200 mmol; Period, 4 h.

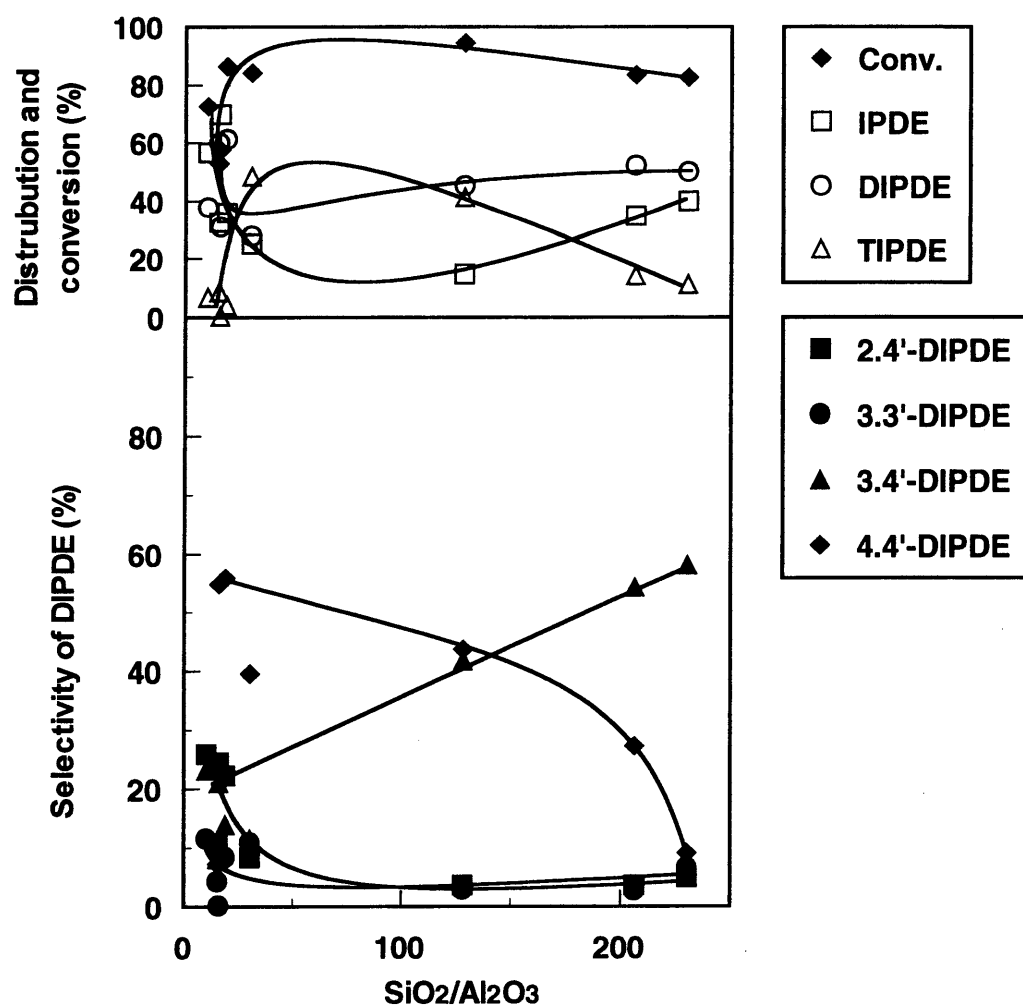


Fig. 8-2 Effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in encapsulated on isopropylation of phenyl ether

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; Propylene pressure, 0.9 MPa; H-MOR, 1 g; Phenyl ether, 200 mmol; Period, 4 h.

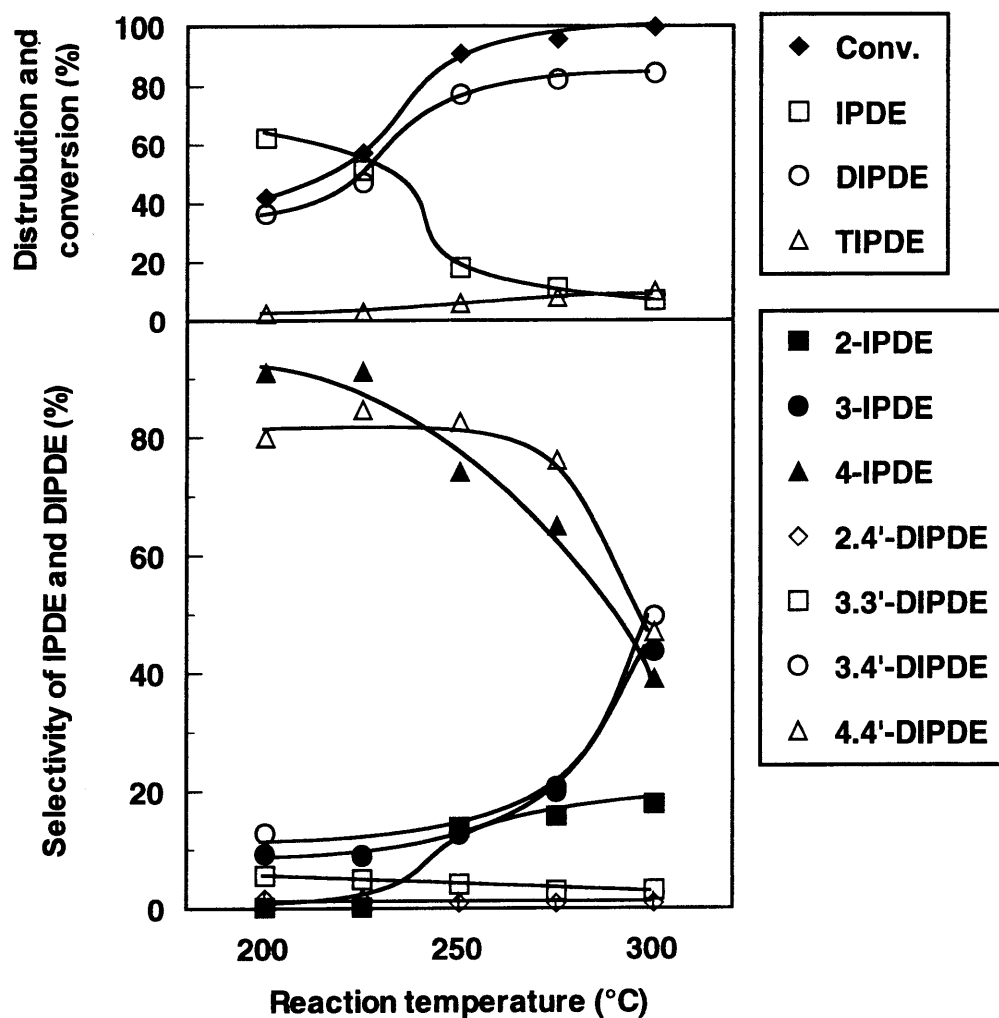


Fig. 8-3 Effect of reaction temperature on isopropylation of phenyl ether

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.9 MPa;
H-MOR 128, 1 g; Phenyl ether, 200 mmol; Period, 4 h.

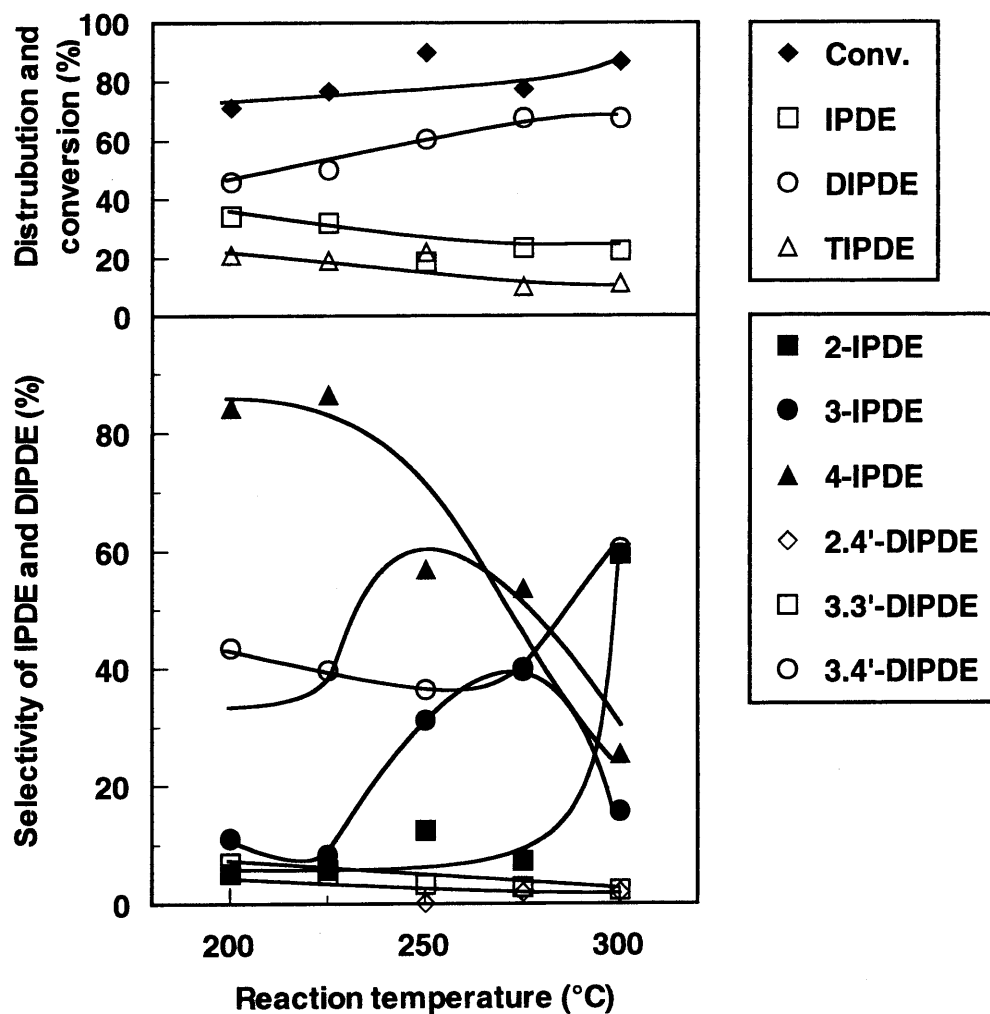


Fig. 8-4 Effect of reaction temperature in encapsulated on isopropylation of phenyl ether

Reaction conditions: Propylene, 0.9 MPa; Period, 4 h;
H-MOR 128, 1 g; Phenyl ether, 200 mmol

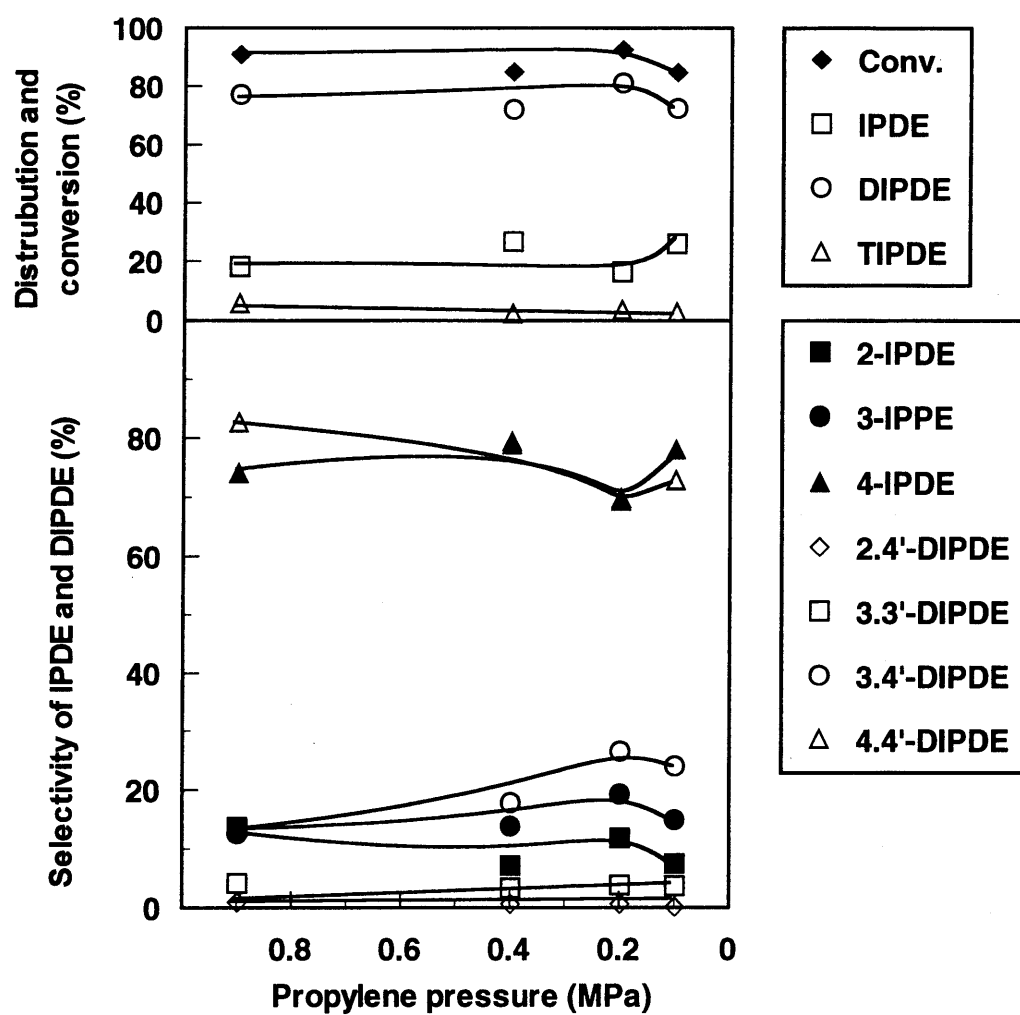


Fig. 8-5 Effect of propylene pressure on isopropylation of phenyl ether

Reaction conditions: Temperature, 250 °C;
H-MOR 128, 1 g; Pphenyl ether, 200 mmol; Period, 4 h.

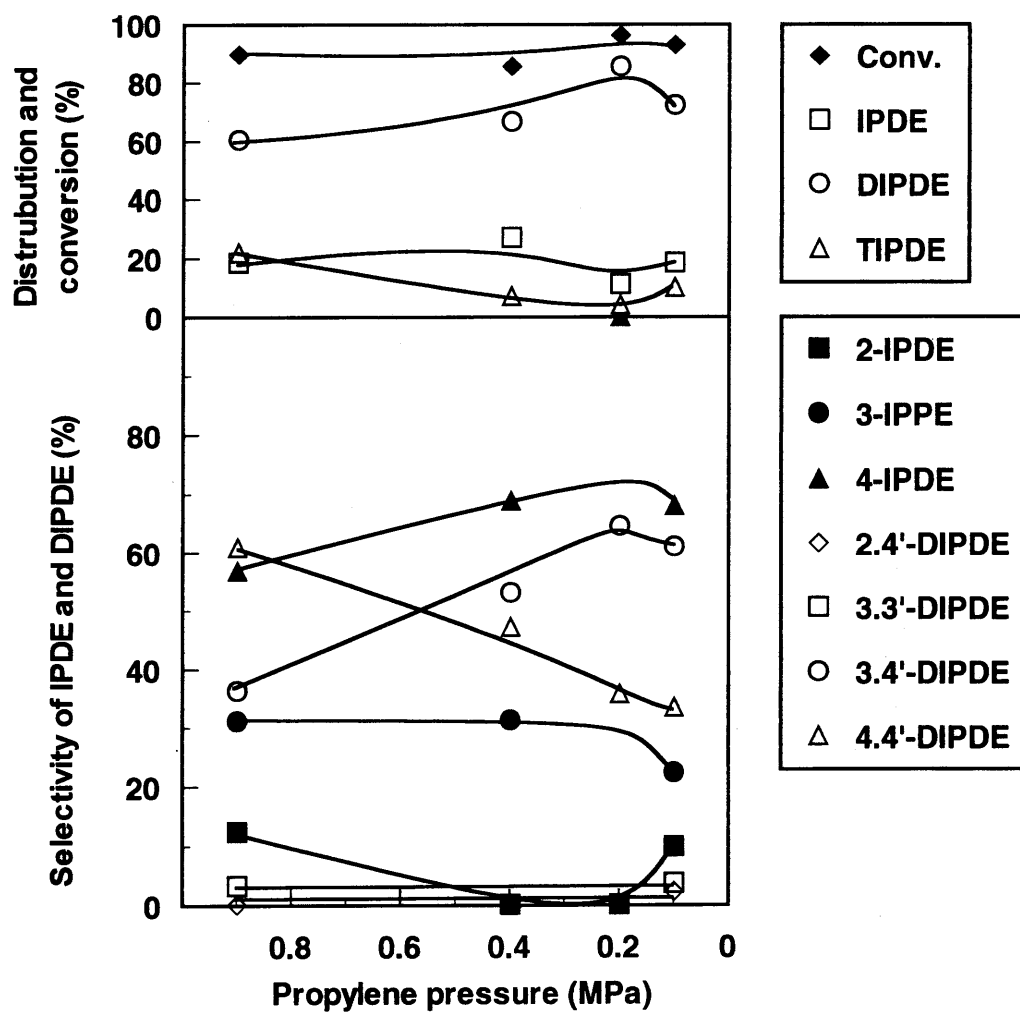


Fig. 8-6 Effect of propylene pressure in encapsulated on isopropylation of phenyl ether

Reaction conditions: Temperature, 250 °C;
H-MOR 128, 1 g; Phenyl ether, 200 mmol; Period, 4 h.

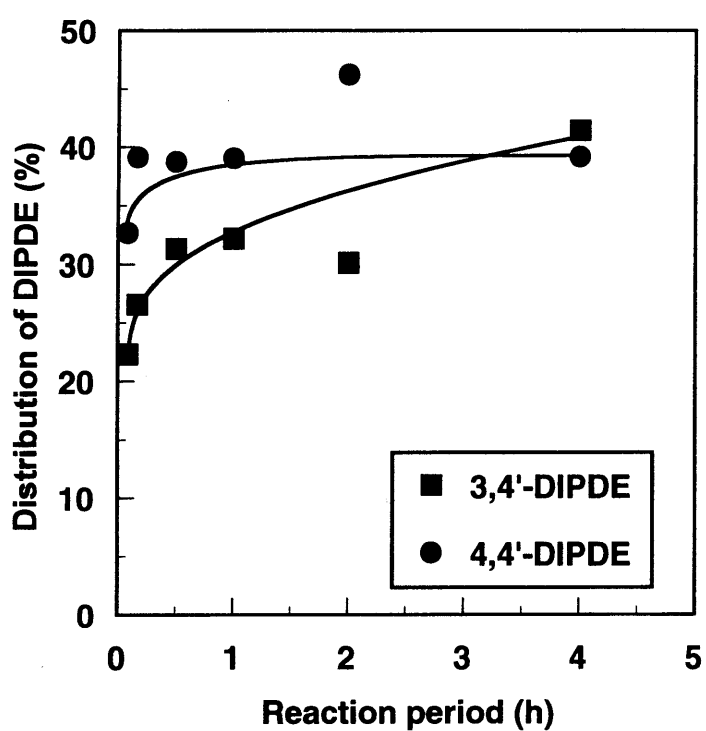


Fig. 8-7 Effect of reaction period on isopropylation of phenyl ether

Reaction conditions: Temperature, 250 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa;
HM128, 1 g; Pphenyl ether, 200 mmol.

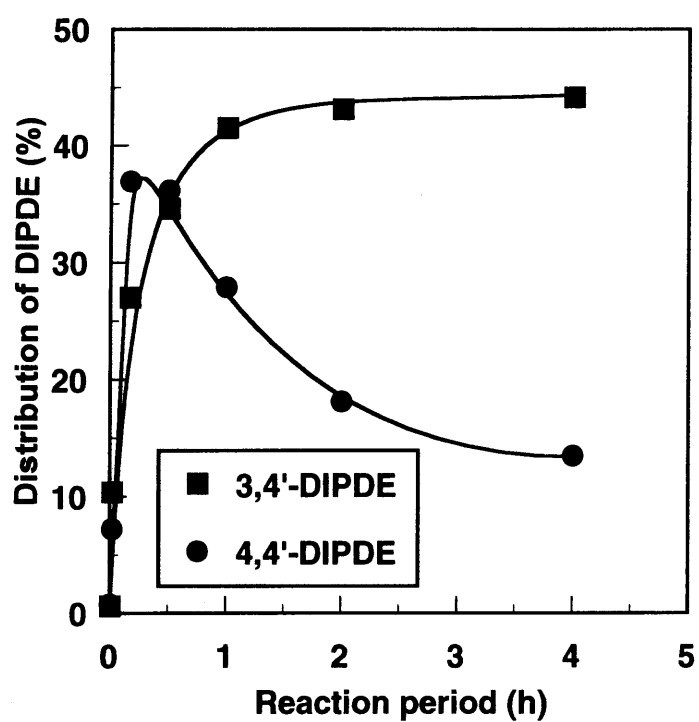


Fig. 8-8 Effect of reaction period on isopropylation of phenyl ether

Reaction conditions: Temperature, 300 °C; Propylene pressure, 0.8 MPa; HM 128, 1 g; Pphenyl ether, 200 mmol.

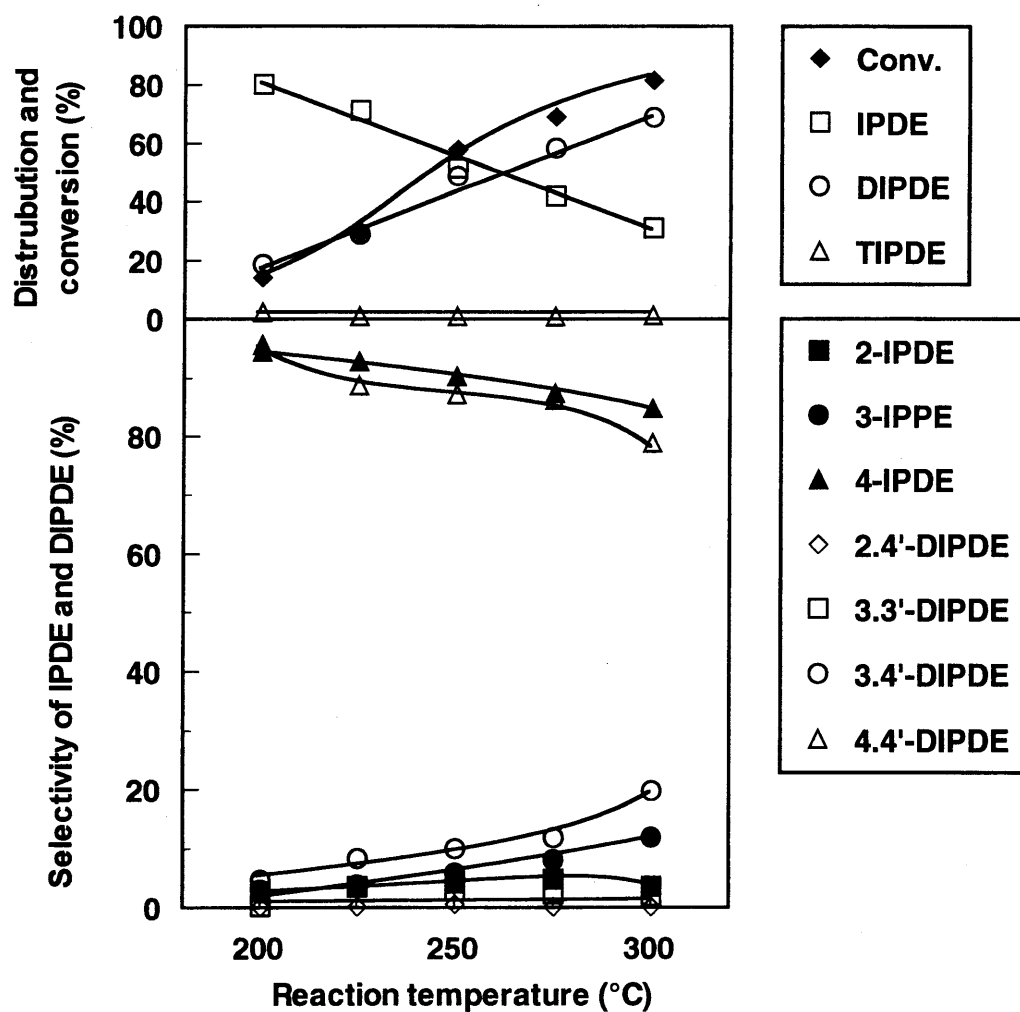


Fig. 8-9 Effect of temperature on isopropylation of phenyl ether over cerium-modified H-MOR

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.9 MPa;
Ce 30 H-MOR 128, 1.37 g; Phenyl ether, 200 mmol; Period, 4 h.

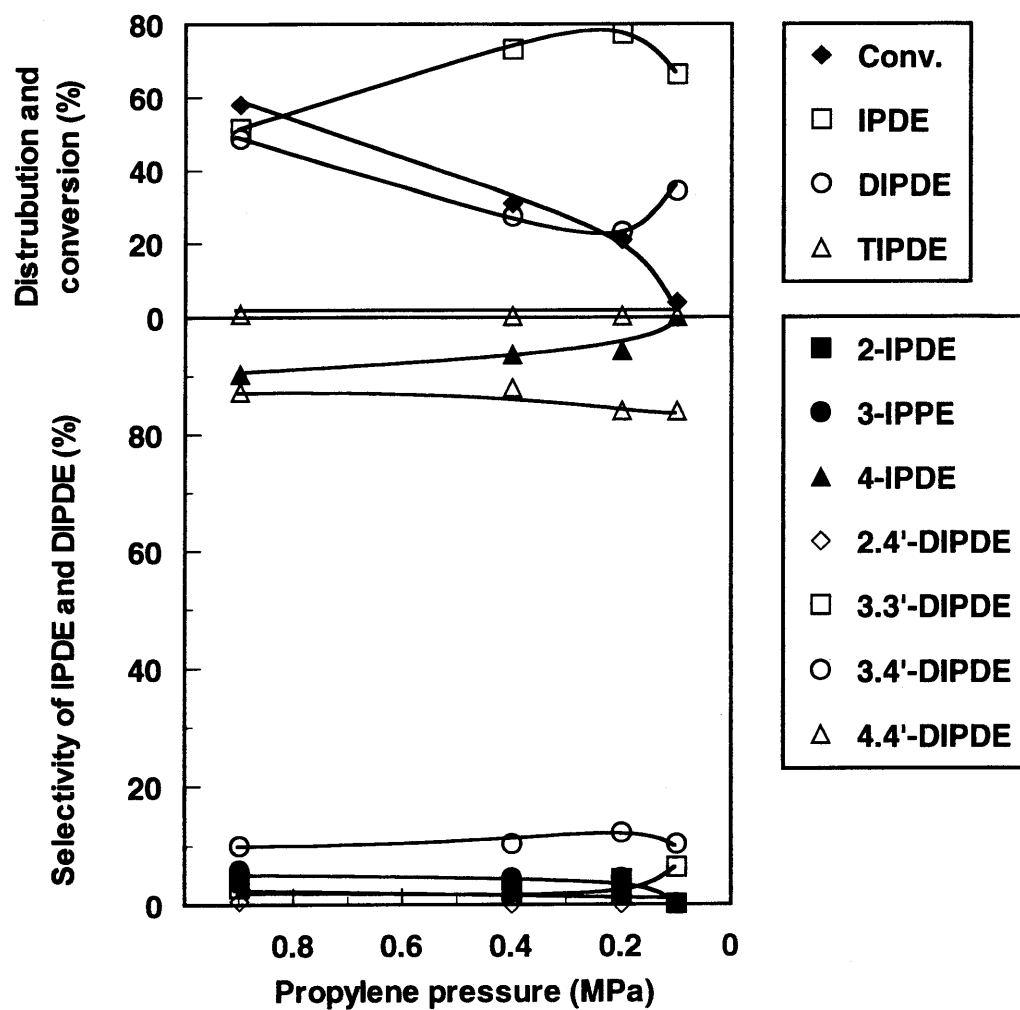


Fig. 8-10 Effect of propylene pressure on isopropylation of phenyl ether over cerium-modified H-MOR

Reaction conditions: Temperature, 250 °C;
Ce 30 H-MOR 128, 1.37 g; Phenyl ether, 200 mmol; Period, 4 h.

第 9 章 H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応

9-1 緒言

第 3 章において、ビフェニルのイソプロピル化反応において H-MOR は高い形状選択性を示した。これは H-MOR の細孔径がビフェニルの分子径に近いこと、反応が立体規制を受けたためである。そこで、この章においては、12 員環、 6.5×7.0 Å の細孔を持つ MOR に近い 12 員環、 6.4×7.6 Å の細孔を持つベータゼオライト(BEA)を用いてビフェニルのイソプロピル化反応を行い、ゼオライトの構造の違いが反応の形状選択性に与える影響について検討を行った。

9-2 結果と考察

9-2-1 反応温度の影響

H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における反応温度の影響を Fig. 9-1 に示した。反応温度の上昇に伴い反応率は増加し、 250°C で頭打ちとなった。また、生成物中における IPB の割合は反応温度の上昇と共に減少したが、DIPB 及び TIPB は反応温度の上昇に伴い増加した。選択性については IPB 中の主な生成物の選択率の内、4-IPB、2-IPB は反応温度の上昇と共に減少し、逆に 3-IPB は増加した。また、DIPB 中の主な生成物の選択率の内、4,4'-DIPB、3,3'-DIPB は、反応温度の上昇と共に減少し、3,4'-DIPB は増加した。

液相生成物と触媒細孔内生成物を比較し、触媒細孔内での反応について検討するため、触媒細孔内の生成物を分析した。H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における触媒細孔内生成物に対する反応温度の影響を Fig. 9-2 に示した。活性については、反応率が常に高く、IPB 及び DIPB は反応温度の上昇と共にゆっくりと増加し、逆に TIPB はゆっくりと減少した。IPB および DIPB の各異性体の選択率については、4-IPB 及び 4,4'-DIPB が反応温度の上昇と共に増加し高い選択率を示した。その他の IPB、DIPB はゆっくりと減少した。

これらの結果は、触媒細孔内では立体規制により高い選択率で 4,4'-DIPB が生成するが、H-MOR よりも空間的余裕を持つ H-BEA 細孔内で、生成した 4,4'-DIPB はある程度の立体規制を受けながらもさらにイソプロピル化し TIPB を生成するため、4,4'-DIPB 選択率は低いと考えられる。しかし、反応温度の上昇と共に生成物の細孔外への拡散速度が上昇するため、TIPB へのイソプロピル化の進行よりも細孔外への拡散が優先し、4,4'-DIPB 選択率が上昇したと思われる。液相においては細孔内で選択率が低い上に外表面で 4,4'-DIPB が TIPB へとイソプロピル化するために選択率が低く、高温においては細孔内の選択率は高いが外表面で TIPB へのイソプロピル化及び異性化反応が進行するため選択率が低いと考えられる。

これらの考察で仮定された 4,4'-DIPB の挙動の裏付けを得るため、4,4'-DIPB の異性化反応を行った。H-BEA を用いた 4,4'-DIPB の異性化反応における反応温度の影響

を液相生成物は Fig. 9-3 に、触媒細孔内生成物は Fig. 9-4 に示した。液相生成物については反応温度の上昇と共に反応が進行し、それに伴って、DIPB は減少、TIPB は増加したが、300°C では逆に転じた。また、275°C 以上で 4,4'-DIPB および 4-IPB 選択率が急激に減少し、逆に 3,4'-DIPB 及び 3-IPB 選択率が増加した。2-IPB 及び 3,3'-DIPB はほとんど生成しなかった。触媒細孔内生成物も変化の幅は小さいが液相生成物に類似した挙動を示した。

この結果は、先の仮定を支持し、細孔内において 4,4'-DIPB は異性化することなく TIPB へとイソプロピル化し、300°C では TIPB が減少する反面異性化が進行することにより選択率が低下した。液相においても 4,4'-DIPB は異性化することなく TIPB へとイソプロピル化し、300°C では TIPB が減少する反面異性化が進行したことから、反応温度の上昇による拡散速度と、H-MOR ほど強くはない立体規制によりこのような結果が示されたと考えられる。

9-2-2 セリウム担持量の影響

これまでの実験により、H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における 4,4'-DIPB 選択率の低下は触媒外表面における反応に起因するところが多いことが示唆された。そこで、セリウム担持により外表面の不活性化を試みた。また、第 8 章におけるフェニルエーテルの反応においてセリウム担持の細孔径の縮小効果によると思われる拡散速度の低下の可能性が示唆されているため、ここでもその効果の検討を行った。

セリウム担持 H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における担持量の影響を Fig. 9-5 に示した。担持量の増加に伴い、活性が低下し、それに伴って IPB が増加し、DIPB は減少した。TIPB は担持量に関わらずほとんど生成しなかった。また、生成物の選択率は、セリウム担持量による大きな変化はないが、4,4'-DIPB に関しては、担持量と共に緩やかに上昇した。

この結果から、セリウム担持により外表面は不活性化され、外表面における異性化及び TIPB の生成は抑制されたが、同時に細孔径が縮小し、拡散速度が低下したため、細孔内において TIPB の生成あるいは異性化が進行し、その生成物分布が液相生成物に反映したと考えられる。担持量の増加に伴う選択率の上昇は細孔径の縮小効果が担持量の増加と共に増大したためと思われる。

9-2-3 セリウム担持 H-BEA での反応温度の影響

前節において、セリウム担持 H-BEA がビフェニルのイソプロピル化反応の選択性向上に大きな効果がないことが示された。その原因をより詳しく調べるため、セリウム担持 H-BEA を用いた反応を行い、セリウム担持 H-BEA を用いた反応のメカニズムについて検討を行った。

セリウム担持 H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応における反応温度の影響を Fig. 9-6 に示した。未担持の H-BEA を用いた場合に比べ、反応率の低下及び、4-IPB, 4,4'-DIPB 選択率の若干の向上が見られたが、それ以外の大きな変化は見られ

なかった。

この結果は、セリウム担持により外表面での TIPB 生成が抑制されたことを示している。また、ここまでの節で考察した仮説から、反応温度の上昇と共に細孔内において異性化が進行し、液相の 4,4'-DIPB 選択率低下を招いたと考えられる。

9-3 結論

H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応と 4,4'-DIPB の異性化反応における反応温度、および触媒に対するセリウム担持の効果について検討した結果、次のような結論が得られた。

1. 触媒細孔内では立体規制により高い選択率で 4,4'-DIPB が生成するが、H-MOR よりも空間的余裕を持つ H-BEA 細孔内では 4,4'-DIPB はある程度の立体規制を受けながらもさらにイソプロピル化されて TIPB を生成し、細孔内の 4,4'-DIPB 選択率は低下する。低選択率は液相にも反映されるが、外表面において TIPB を生成するためさらに選択率は低下する。反応温度の上昇と共に細孔内においても異性化反応が進行するが、それ以上に生成物の細孔外への拡散速度が上昇による TIPB へのイソプロピル化の進行の抑制が働き、細孔内の 4,4'-DIPB 選択率が上昇したと思われる。しかし、液相においては外表面で TIPB へのイソプロピル化及び異性化反応が進行するため低い選択率を示したと考えられる。
2. セリウム担持により外表面は不活性化され、外表面における異性化及び TIPB の生成は抑制されるが、同時に担持荷によって細孔径が縮小し、生成物の拡散速度が低下したため、細孔内において TIPB の生成あるいは異性化が進行し、その生成物分布が液相生成物に反映したと考えられる。
3. H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応は細孔内での反応にも選択性低下の原因があるため、セリウム担持の効果は低いと考えられる。このことは、ゼオライトに対する希土類担持による外表面の不活性化は万能ではなく、反応のメカニズムによっては効果が低いことを示している。

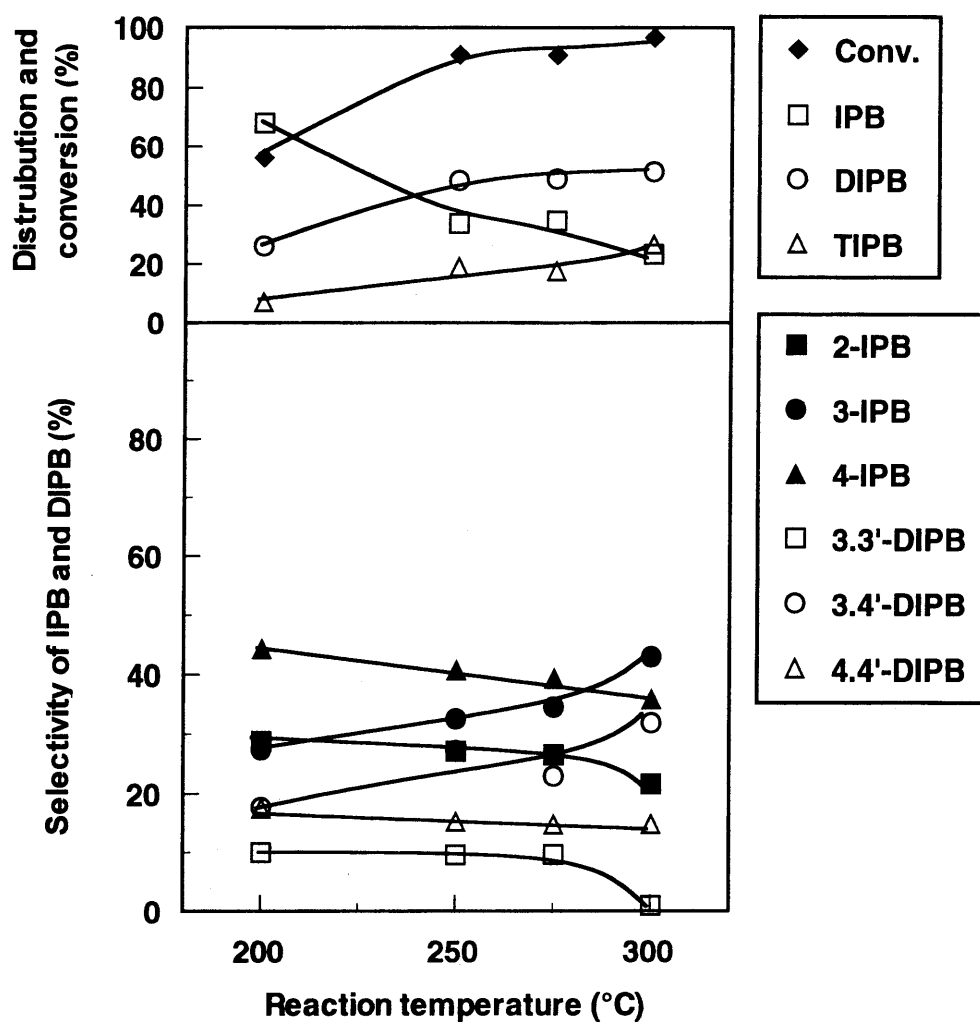


Fig. 9-1 Effect of temperature on isopropylation of biphenyl over H-BEA

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.9 MPa;
H-BEA 25, 1 g; Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.

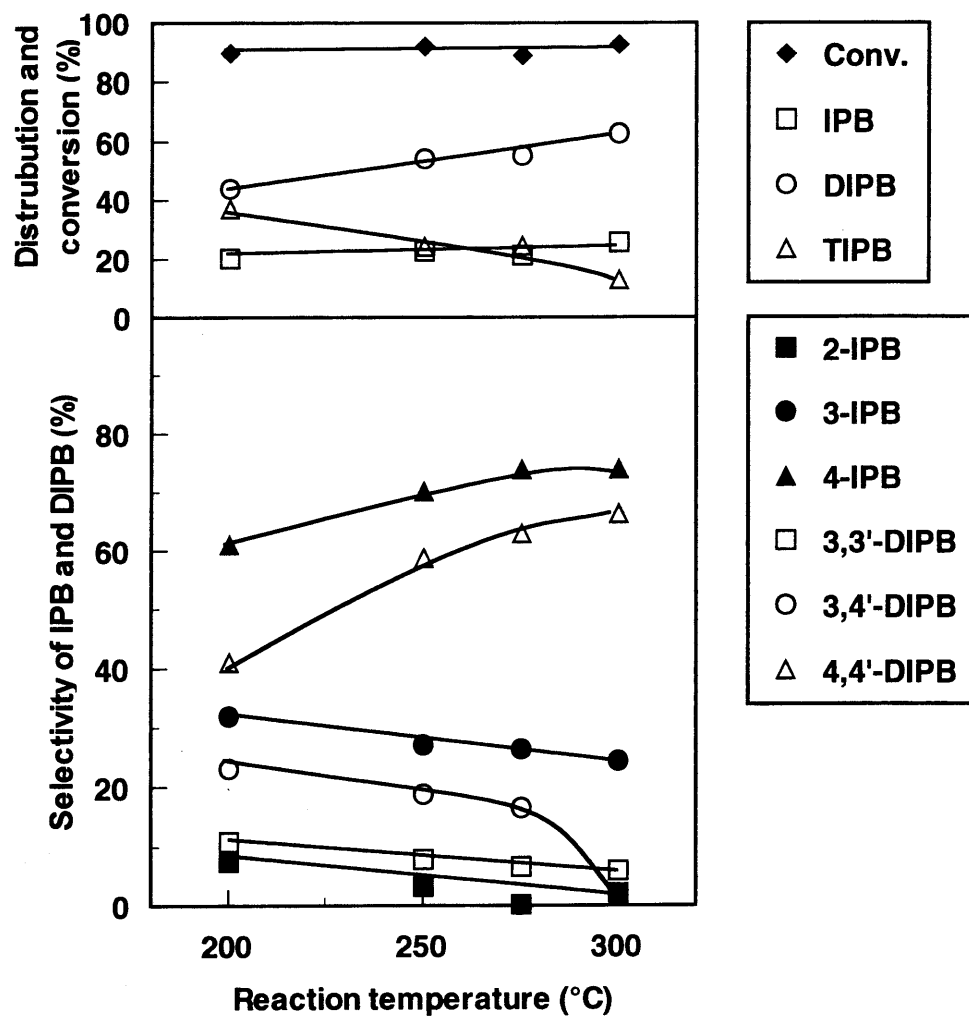


Fig. 9-2 Effect of temperature in encapsulated on isopropylation of biphenyl over H-BEA

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.9 MPa;
H-BEA 25, 1 g; Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.

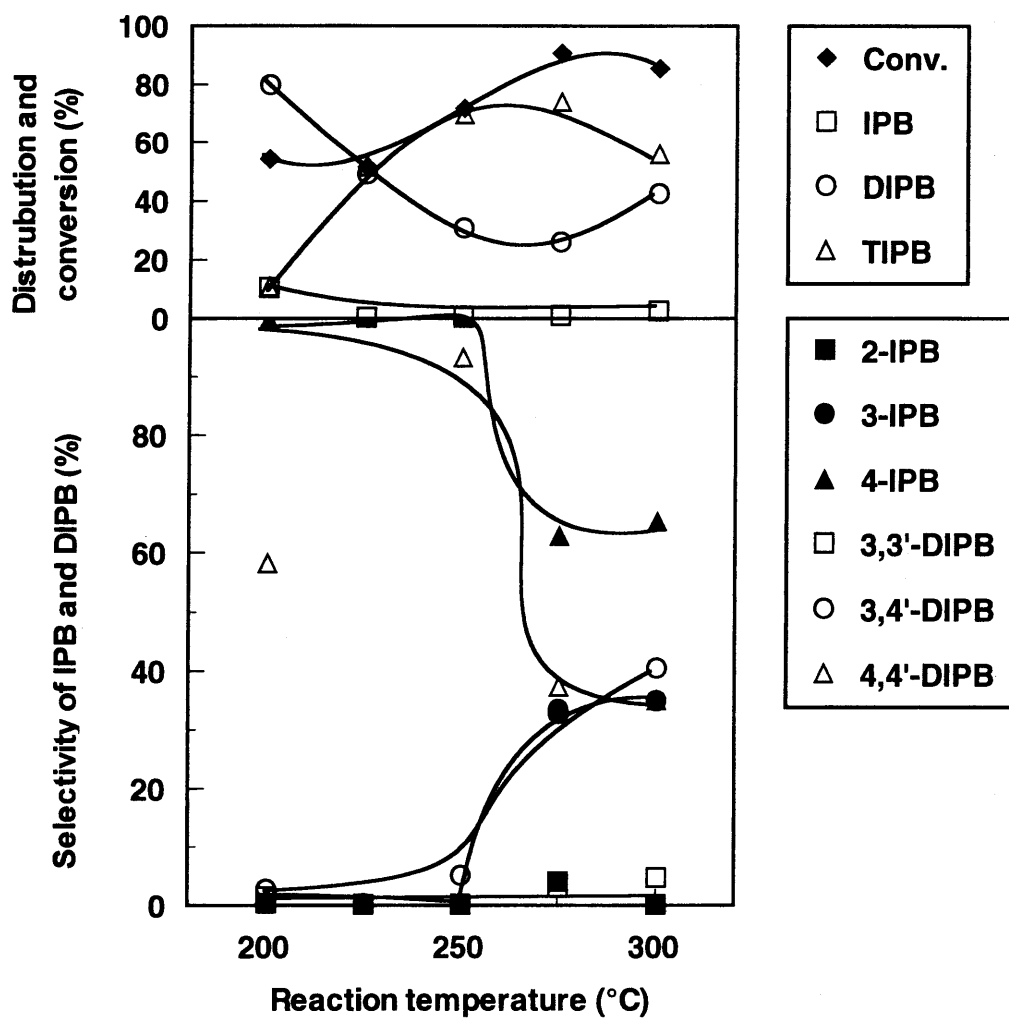


Fig. 9-3 Effect of temperature on isomerization of 4,4'-DIPB over H-BEA

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.9 MPa;
H-BEA25, 1 g; 4,4'-DIPB, 100 mmol; Period, 4 h.

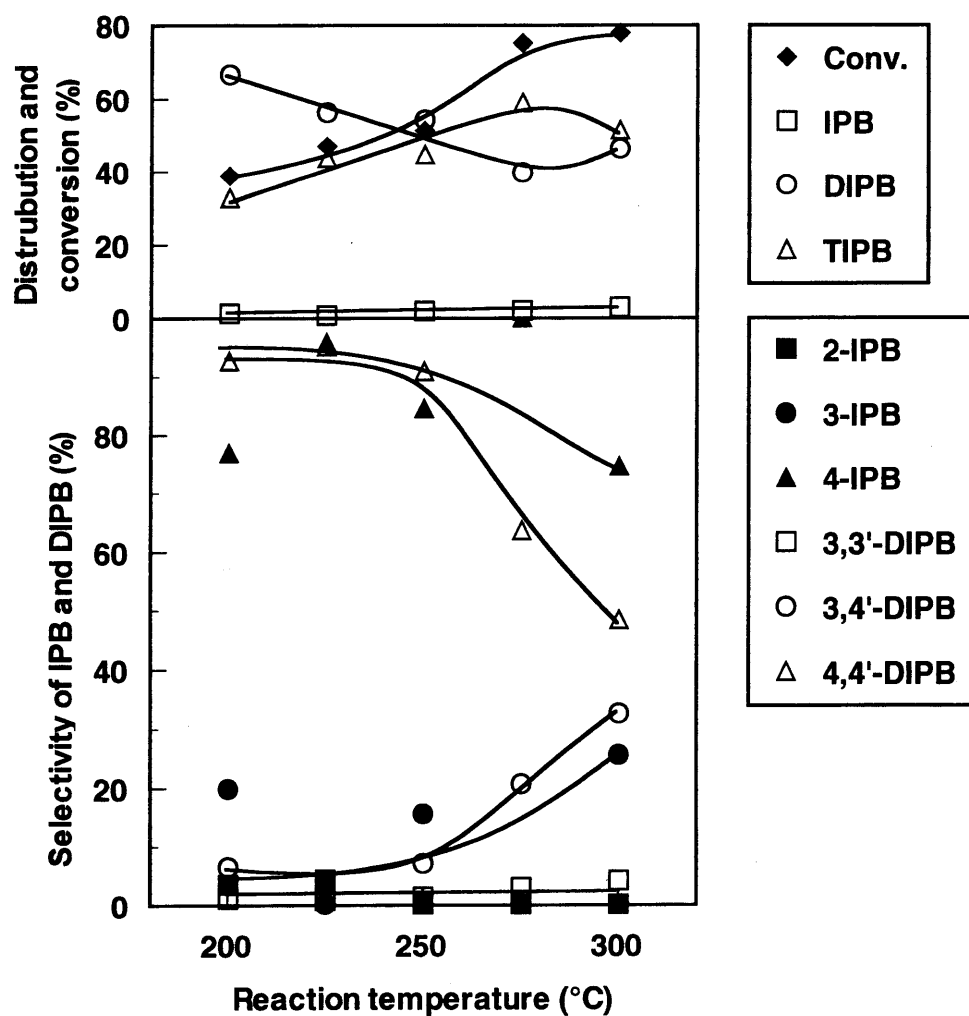


Fig. 9-4 Effect of temperature in encapsulated on isomerization of 4,4'-DIPB over H-BEA

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.9 MPa;
H-BEA25, 1 g; 4,4'-DIPB, 100 mmol; Period, 4 h.

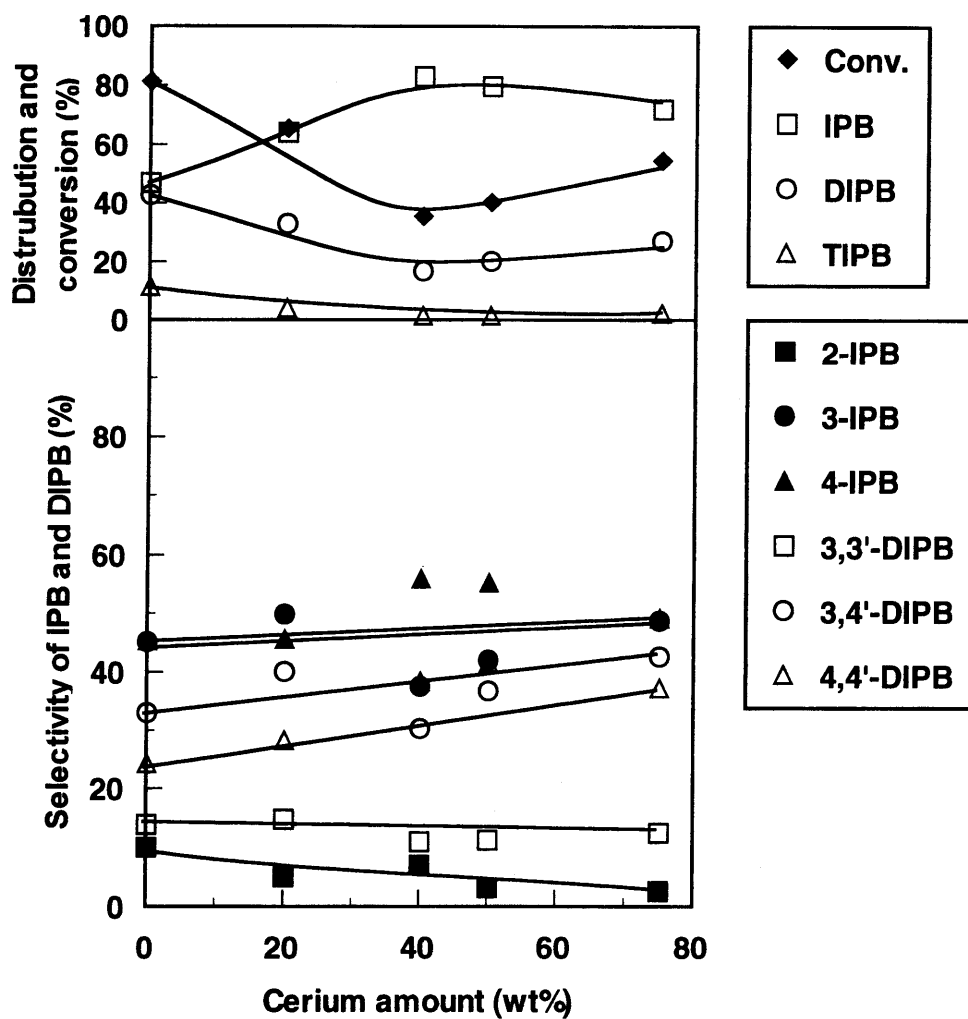


Fig. 9-5 Effect of cerium amount on isopropylation of biphenyl over cerium-modified H-BEA

Reaction conditions: Temperature, 300°C; Propylene pressure, 0.9 MPa; CeH-BEA25, 1 g as H-BEA; Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.

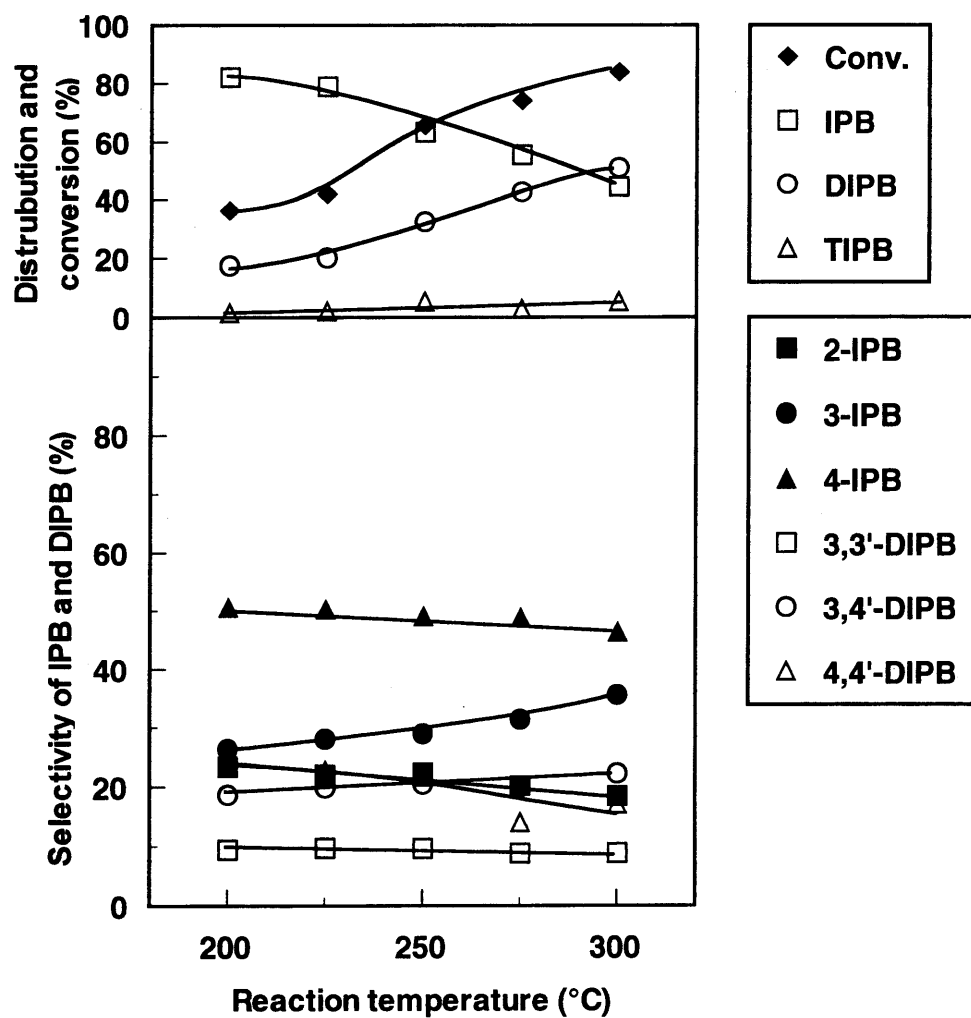


Fig. 9-6 Effect of temperature on isopropylation of biphenyl over cerium-modified H-BEA

Reaction conditions: Propylene pressure, 0.9 MPa;
Ce30H-BEA25, 1 g; Biphenyl, 200 mmol; Period, 4 h.

第 10 章 種々のゼオライトを用いた

ビフェニルのイソプロピル化反応

10-1 緒言

前章にて H-BEA を用いたビフェニルのイソプロピル化反応について検討を行い、ある程度の形状選択性があるが、触媒細孔内においても非形状選択的な反応が進行し、H-MOR ほど高い選択率が得られないことを明らかにした。そこでこの章では高い形状選択性を示した H-MOR に近い大きさの細孔をもつゼオライトを用いて反応を行い、検討を行った。

10-2 結果と考察

10-2-1 様々な種類のゼオライトを用いたビフェニルのイソプロピル化反応

ビフェニルのイソプロピル化反応に対して形状選択性を発現する可能性のあるサイズの 10-14 員環構造の細孔を持つゼオライトを用いて反応を行った。それぞれのゼオライトを用いた反応における 4,4'-DIPB 選択率を Fig. 10-1 に示した。細孔の大きさは Table 10-1 に示した。MOR を用いた反応の 4,4'-DIPB 選択率が最も高く、次いで AFI、MTW、CFI、SSZ-31 の順で選択率が低くなるが、これらのゼオライトそれ以外に比べ際立って高い選択率を示した。MWW、CON、LTL、FAU、BEA、DON は 30%以下の低い選択率を示した。Table 10-1 にある MWW を除いた比較的小さな細孔を持つゼオライト(FER、MEL、MFI)は、反応率が非常に低く、反応がほとんど進行しなかった。

これらの結果は、反応の活性、及び選択性がゼオライトの構造に大きく左右されることを示している。10 員環以下の細孔しか持たないゼオライトでは細孔径が小さ過ぎる為細孔内にビフェニルが進入できず、反応が進行しなかったと考えられる。ただし、MWW のみは外表面にポケットともいえる構造をもつため、そこを反応場として反応が進行したと思われる。しかし、立体規制は働かないために 4,4'-DIPB 選択率は低いと思われる。12 員環を持つゼオライトでは細孔が十分大きいので反応は進行したが、CON、LTL、FAU、BEA は細孔内に空間的余裕を持つ構造であるため、細孔内で異性化あるいは更なるイソプロピル化が進行し、選択率が低下したものと考えられる。MTW、MOR、AFI、SSZ-31 は、細孔内に非形状選択的の反応が進行するための余裕はないため、非常に高い選択率をもつと思われる。14 員環を持つ 2 種のゼオライトはそれぞれの細孔径に大きな差がある。故に、より小さな細孔径を持つ CFI は細孔内での立体規制により高い選択率を示したが、大きな細孔を持つ DON は細孔内で非形状選択的の反応が進行したため選択率が低いと考えられる。

このことは、反応の形状選択性がゼオライトの細孔径だけでなく、細孔の構造にも大きく影響されることを示している。

10-3 結論

様々な種類のゼオライトを用いたビフェニルのイソプロピル化反応について検討を行った。

反応の活性、及び選択性はゼオライトの構造に大きく左右され、特に選択性に関しては、細孔径が大きすぎる場合や、細孔径は小さくても細孔内に異性化あるいは更なるイソプロピル化が進行するだけの空間的余裕がある場合には非常に低い 4,4'-DIPB 選択率を示すと考えられる。つまり、反応の形状選択性はゼオライトの細孔径だけではなく、細孔の構造にも大きな影響を受けると推測される。

Table 10-1 Pore size of various zeolites

catalyst	number of oxygen in cannal	Pore size (Å)
FER	10, 8	4.2 x 5.4, 3.5 x 4.8
MEL	10	5.3 x 5.4
MWW	10, 10	4.0 x 5.5, 4.1 x 5.1
MFI	10, 10	5.3 x 5.6, 5.1 x 5.5
MTW	12	5.5 x 5.9
CON	12, 10	6.4 x 7.0, 5.1 x 4.5
MOR	12, 8	6.5 x 7.0, 2.6 x 5.7
LTL	12	7.1 x 7.1
AFI	12	7.3 x 7.3
FAU	12	7.4 x 7.4
BEA	12, 12	5.5 x 5.5, 7.6 x 6.4
SSZ-31	12	8.6 x 5.7
CFI	14	7.2 x 7.6
DON	14	8.1 x 8.2

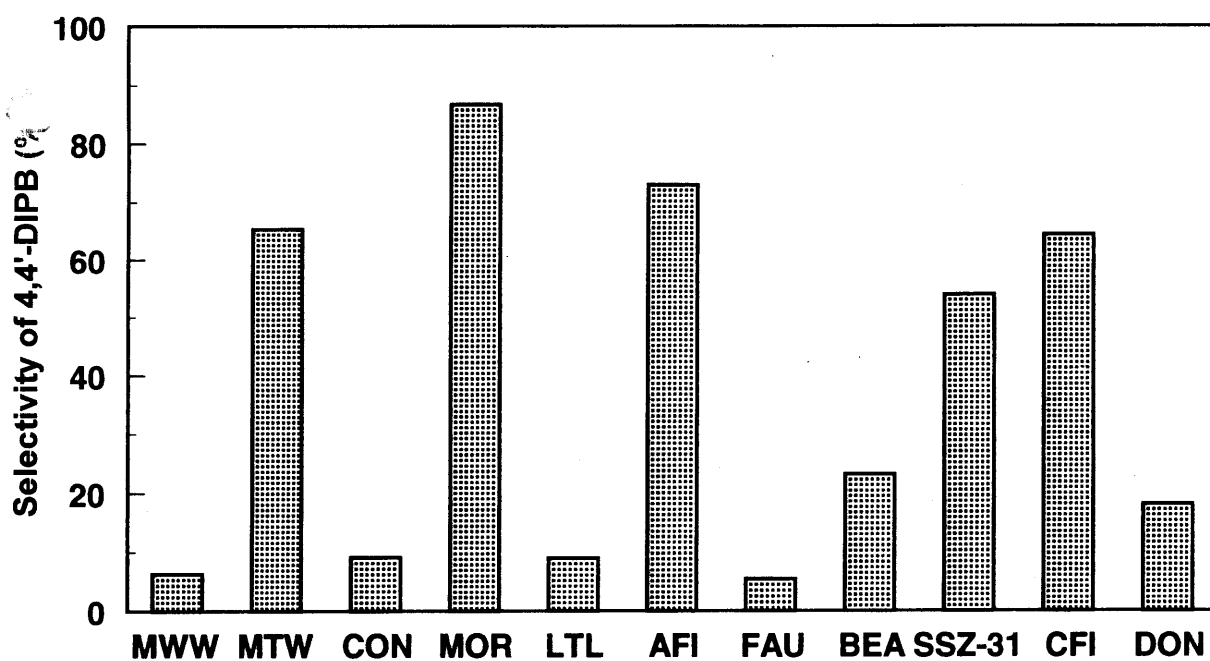


Fig. 10-1 Selectivity of 4,4'-DIPB on isopropylation of biphenyl over various zeolites

Reaction conditions: Propylene, 0.8 MPa; Period, 4h; Temperature, 250°C (MTW, CON, MOR, LTL, FAU, BEA, SSZ-31, DON), 225°C (CFI), 175°C (AFI), 150°C, (MWW).

第 11 章 総括

第 3 章 H-MOR によるビフェニルのイソプロピル化反応

反応は細孔内では遷移状態規制により形状選択的に進行すると考えられる。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低下、反応温度の上昇、及びプロピレン圧の低下によって 4,4'-DIPB 選択率が低下した。原因はそれぞれコーキングによる細孔の閉塞、外表面での異性化反応の活性化、及び 4,4'-DIPB の外表面への吸着阻害の低下であると考えられるが、すべての場合において共通することは、これらの原因により、外表面において非形状選択的な反応が進行し、選択率が低下すると推測されることである。

第 4 章 3-イソプロピルビフェニルの挙動

反応中間体として生成する 3-IPB 及び 4-IPB は反応物規制によって 4-IPB が優先的に消費され、3-IPB は反応に関与しないと考えられる。しかし、高温での反応では外表面での反応が活性化され、3-IPB が消費されることが考えられる。また、4-IPB が消費され尽くした場合も 3-IPB はある程度反応する。一方、プロピレン圧の低下に対しては、外表面で 4,4'-DIPB の異性化が優先的に進行し、3-IPB は消費されないと考えられる。結果として、3-IPB はビフェニルのイソプロピル化反応に通常はあまり関与しないと推測される。しかし、高温での反応や、反応が過剰に進行し、4-IPB が消費され尽くした場合においては選択率低下の一因となりうることが示された。

第 5 章 H-モルデナイトの粒子径の影響

ナフタレン及びビフェニルのイソプロピル化反応において H-MOR の粒子径(外表面積)の違いによる選択率の差異は認められなかった。これは反応が通常主に触媒細孔内で進行するためと考えられる。一方、活性については差異が認められた。これは、外表面積の減少に伴い細孔の外部への開孔部が減少した結果、物質の拡散速度が低下し、反応速度が低下したためと考えられる。

第 6 章 希土類担持の効果

4,4'-DIPB 選択率低下の主たる原因である外表面における非形状選択的な反応は、H-MOR に対する希土類担持によって抑制することが可能である。これは希土類担持により H-MOR の外表面の酸点だけが不活性化されたため、外表面における反応が抑制された結果と考えられる。

第 7 章 希土類イオン交換の効果

高温での反応において希土類イオン交換 MOR は H-MOR に比べ若干の 4,4'-DIPB 選択率向上を示し、低プロピレン圧においては非常に高い選択率を維持した。これは、酸強度の差に起因すると考えられ、より弱い酸性質を示す希土類イオ

ン交換 MOR の異性化進行が H-MOR よりも少ないため、同条件においても選択率低下が抑制されたと考えられる。

第 8 章 フェニルエーテルのイソプロピル化反応

反応は細孔内で生成した DIPDE の内、4,4'-DIPDE が優先して拡散する生成物規制により形状選択的に進行すると考えられる。しかし、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低下、及び反応温度の上昇によって 4,4'-DIPPE 選択率が低下した。原因はビフェニルのイソプロピル化と同様のものと考えられるが、ビフェニルの場合と異なり、これらの原因により外表面において進行するのは異性化ではなく非形状選択的なイソプロピル化反応であると考えられる。

第 9 章 H-ベータを用いたビフェニルのイソプロピル化反応

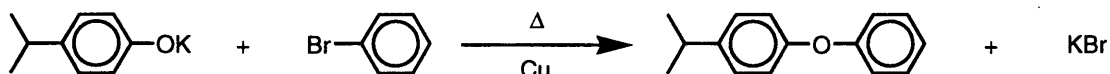
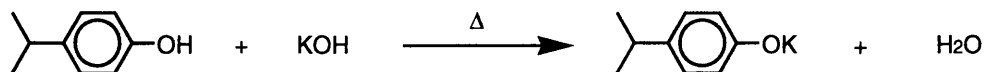
触媒細孔内では立体規制により高い選択率で 4,4'-DIPB が生成するが、H-MOR よりも空間的余裕を持つ細孔内で 4,4'-DIPB はある程度の立体規制を受けながらもさらにイソプロピル化されて TIPB を生成し、細孔内の 4,4'-DIPB 選択率は低下すると考えられる。低選択率は液相に反映されるが、外表面において TIPB を生成するためさらに選択率は低下する。反応温度の上昇と共に細孔内においても異性化反応が進行するが、生成物の細孔外への拡散速度が上昇により異性化まで反応が進行せず、細孔内の 4,4'-DIPB 選択率が上昇すると思われる。しかし、液相においては外表面で TIPB へのイソプロピル化及び異性化反応が進行するためより低い選択率を示したと考えられる。

第 10 章 種々のゼオライトを用いたビフェニルのイソプロピル化反応

4,4'-DIPB 選択率はゼオライトの細孔構造に大きく左右され、細孔内に広い空間を持つゼオライトは細孔径が小さくても細孔内での選択率が低いために形状選択性が低く、ビフェニルのイソプロピル化に適しているのは、ある程度以下の細孔径を持つ内部に空間的余裕のない構造をもつゼオライトであると考えられる。

Standard の合成

4-Isopropyldiphenyl ether (4-IPDE) の合成 ⁵⁾



Potassium hydroxide 0.552 g (8.36 mmol)と 4-Isopropylphenol 1.854 g (13.6 mmol) を真空ポンプにより減圧、脱水を行いつつ、150 °C のオイルバスで加熱、攪拌する。反応終了後、完全に脱水したことを確認し、Bromobenzene 1.817 g (11.6 mmol) と Copper (powder) 0.007 g (0.079 mmol)を加え、攪拌をしつつ 200 °C のオイルバスで 2 時間 45 分加熱還流を行った。得られた生成物を Benzene で溶解させ、濾過。濾別した溶液を Evaporate し、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィー (Silica, Benzene/Hexane = 1/20→1/10)で分取し、Evaporator にて溶媒を除去した。真空ポンプにより減圧し、水及び溶媒を完全に除去した後、重量測定を行い、0.232 g (収率 13.1 %)の無色透明の液体生成物を得た。生成物の分析は、GC, GCMS 及び NMR で行った。

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (ppm) 1.25 (d, J = 7.0 Hz, 6H, CH₃)

2.89 (7 重線, J = 7.0 Hz, 1H, CH)

7.13(m, 9H, ArH)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃)

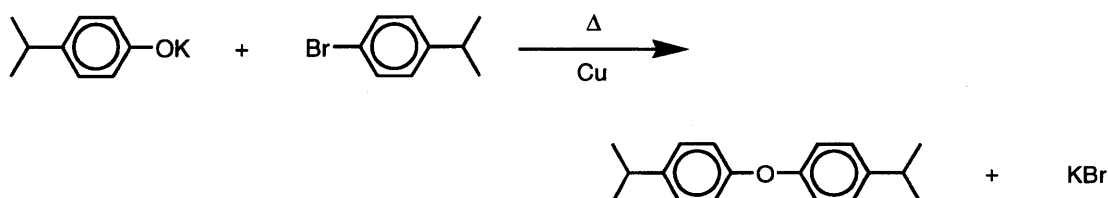
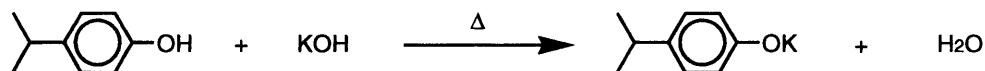
δ (ppm) 24.09, 33.43, 118.53, 118.93, 122.86,

127.58, 129.65, 143.91, 154.99, 157.74

GCMS m/z

212 (M⁺, 36.7), 197 (100.0), 91 (28.1), 77 (23.4), 51 (21.9)

4,4'-Diisopropyldiphenyl ether (4,4'-DIPDE) の合成



Potassium hydroxide 1.074 g (19.1 mmol)と 4-Isopropylphenol 3.803 g (27.9 mmol)を真空ポンプにより減圧、脱水を行いつつ、150 °C のオイルバスで加熱、攪拌する。反応終了後、完全に脱水したことを確認し、4-Bromoisopropylbenzene 4.104 g (20.6 mmol)と Copper (powder) 0.063 g (0.99 mmol)を加え、攪拌をしつつ 200 °C のオイルバスで 2 時間 45 分加熱還流を行った。得られた生成物を Benzene で溶解させ、濾過。濾別した溶液を Evaporate し、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィー(Silica, Benzene/Hexane = 1/20→1/10)で分取し、Evaporator にて溶媒を除去した。真空ポンプにより減圧し、水及び溶媒を完全に除去した後、重量測定を行い、3.66 g (収率 75.2 %)の淡黄色透明の液体生成物を得た。生成物の分析は、GC, GCMS 及び NMR で行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (ppm) 1.24 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH₃)

2.89 (7 重線, J = 6.8 Hz, 2H, CH)

6.92 (d, J = 8.4 Hz, 4H, ArH)

7.16 (d, J = 8.4 Hz, 4H, ArH)

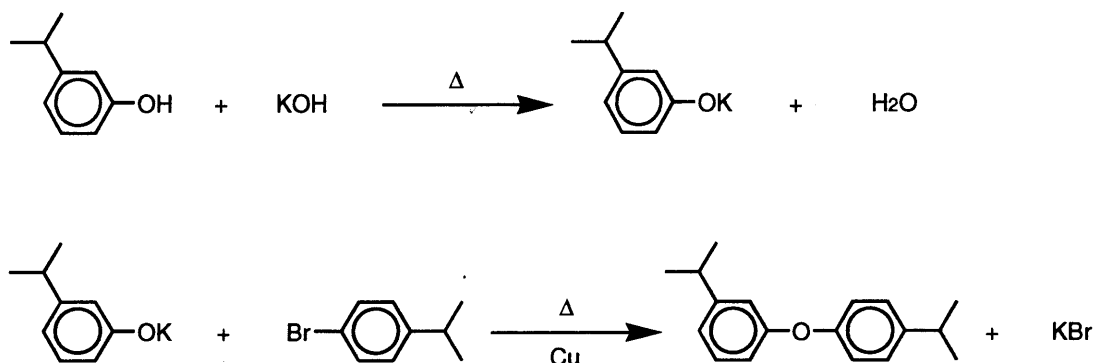
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) 24.15, 33.44, 118.55, 127.46, 143.49,
155.41

GCMS m/z

254(M⁺, 35.2), 239(100.0), 112(27.3), 91(19.5)

3,4'-Diisopropyldiphenyl ether (3,4'-DIPDE) の合成



Potassium hydroxide 0.565 g (10.1 mmol)と 3-Isopropylphenol 1.985 g (14.6 mmol)を真空ポンプにより減圧、脱水を行いつつ、150 °C のオイルバスで加熱、攪拌する。反応終了後、完全に脱水したことを確認し、4-Bromoisopropylbenzene 2.053 g (10.3 mmol)と Copper (powder) 0.040 g (0.63 mmol)を加え、攪拌をしつつ 200 °C のオイルバスで2 時間 30 分加熱還流を行った。得られた生成物を Toluene で溶解させ、濾過。濾別した溶液を Evaporate し、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィー (Silica, Benzene/Hexane = 1/10→1/4) で分取し、Evaporator にて溶媒を除去した。真空ポンプにより減圧し、水及び溶媒を完全に除去した後、重量測定を行い、1.66 g (収率 64.8 %)の淡黄色透明の液体生成物を得た。生成物の分析は、GC 及び NMR で行った。

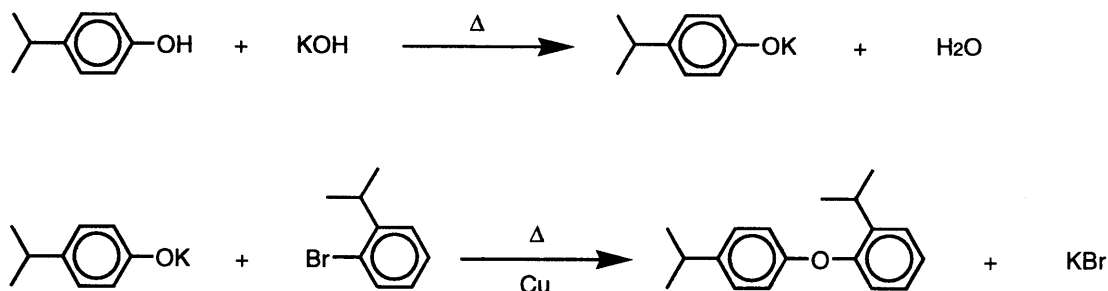
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (ppm) 1.25 (m, 12H, CH₃)
 2.89 (m, 2H, CH)
 7.00 (m, 8H, ArH)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) 23.89, 24.13, 33.45, 34.04, 115.77,
 116.94, 118.64, 121.09, 127.49, 129.37
 143.60, 151.00, 155.15, 157.50

2,4'-Diisopropyldiphenyl ether (2,4'-DIPDE) の合成



Potassium hydroxide 1.071 g (19.1 mmol)と4-Isopropylphenol 3.810 g (28.0 mmol)を真空ポンプにより減圧、脱水を行いつつ、150 °C のオイルバスで加熱、攪拌する。反応終了後、完全に脱水したことを確認し、2-Bromoisopropylbenzene 4.106 g (20.6 mmol)とCopper (powder) 0.065 g (1.03 mmol)を加え、攪拌をしつつ200 °C のオイルバスで6時間40分加熱還流を行った。得られた生成物をTolueneで溶解させ、濾過。濾別した溶液をEvaporateし、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィー(Silica, Benzene/Hexane = 1/10→1/4)で分取し、Evaporatorにて溶媒を除去した。真空ポンプにより減圧し、水及び溶媒を完全に除去した後、重量測定を行い、3.82 g (収率78.6 %)の淡黄色透明の液体生成物を得た。生成物の分析は、GC 及び NMR で行った。

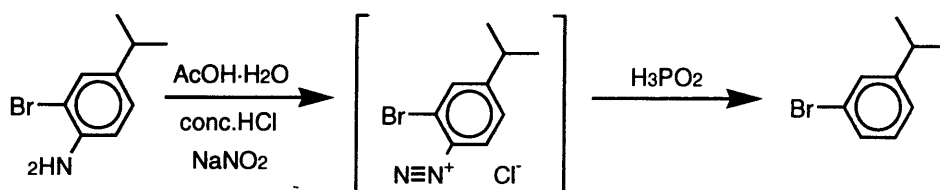
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ (ppm) 1.23 (m, 12H, CH_3)
 2.88 (7 重線, $J = 7.0$ Hz, 1H, CH)
 3.32 (7 重線, $J = 7.0$ Hz, 1H, CH)
 7.09 (m, 8H, ArH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)

δ (ppm) 22.96, 24.16, 27.05, 33.39, 117.63,
 119.32, 123.74, 126.73, 126.79, 127.42

3-Bromoisopropylbenzene の合成 ^{6),7)}



2-Bromo-4-isopropylaniline 1.0 g(4.67 mmol) に Acetic acid 6.9 ml と蒸留水 4.6 ml を加える。次に、氷浴中で攪拌しつつ 12N Hydrochloric acid 1.6 ml を加える。15 分後、蒸留水 2.3 ml に溶解させた Sodium nitrite 0.35 g(5.14 mmol) を加え 30 分攪拌させる。Phosphinic acid 10.3 g(46.7 mmol) を加えた後、低温室(5°C)で攪拌しつつ 1 昼夜反応させる。得られた液体を Hexane で 2 回抽出し、次に Sodium hydrogen carbonate 飽和水溶液及び、Sodium chloride 飽和水溶液でそれぞれ 2 回ずつ洗浄した後、Potassium carbonate を加えて乾燥させ、濾過、Evaporate を行い重量測定を行った。1.12 g(収率 120.7 %)の液体生成物を得た。生成物の分析は、NMR で行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (ppm) 1.23 (d, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃)

2.87 (7 重線, J = 6.9 Hz, 1H, CH)

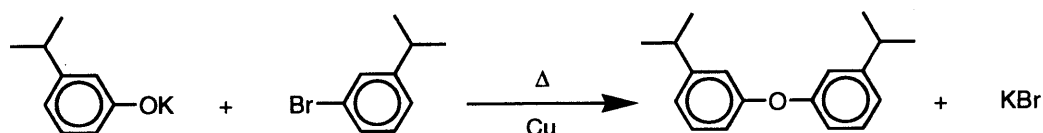
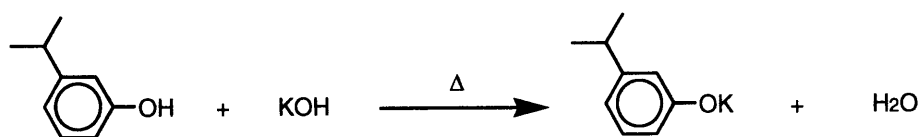
7.25 (m, 4H, ArH)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) 23.80, 33.99, 122.43, 125.15, 128.85,

129.59, 129.88, 151.22

3,3'-Diisopropyldiphenyl ether (3,3'-DIPDE) の合成



Potassium hydroxide 0.259 g (3.92 mmol)と 3-Isopropylphenol 0.778 g (5.71 mmol)を真空ポンプにより減圧、脱水を行いつつ、150 °C のオイルバスで加熱、攪拌する。反応終了後、完全に脱水したことを確認し、先に合成した 3-Bromoisopropylbenzene (Crude) 1.123 g と Copper (powder) 0.0095 g (0.15 mmol)を加え、攪拌をしつつ 200 °C のオイルバスで 3 時間加熱還流を行った。得られた生成物を Toluene で溶解させ、濾過。濾別した溶液を Evaporate し、溶媒を除去した。次に、カラムクロマトグラフィー (Silica, Benzene/Hexane = 1/10) で分取し、Evaporator にて溶媒を除去した。真空ポンプにより減圧し、水及び溶媒を完全に除去した後、重量測定を行い、0.596 g (収率 59.7 %)の液体生成物を得た。生成物の分析は、GC 及び NMR で行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (ppm) 1.23 (d, J = 6.8 Hz, 12H, CH₃)

2.87 (7 重線, J = 7.0 Hz, 2H, CH)

7.02 (m, 8H, ArH)

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)

δ (ppm) 23.87, 34.02, 115.93, 116.93, 121.22,

129.40, 150.97, 157.26

参考文献

- 1) Y.Sugi, M.Toba, *Catal. Today*, **19** (1994) 187-212
- 2) Peng. Wu, Takayuki. Komatsu, Tatsuaki. Yashima, *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, No. 27, 1995, 10923-10931
- 3) J-H.Kim, Y.Sugi, T.Matsuzaki, T.Hanaoka, Y.Kubota, X.Tu, M.Matamoto, S.Nakata, A.Kato, G.Seo, C.Pak, *Appl. Catal.*, **131** (1995) 15-32
- 4) *Org. Synth.*, Coll. Vol. 3, 566
- 5) N.K.Nair, D.M.Quinn, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **3**, 2619 (1993)
- 6) B.W.Larner, A.T.Peters, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 680.
- 7) Y.Sugi, Y.Kubota, *Catalysis*, vol.13 Royal Soc. Chem., 1997, pp.55-84.
- 8) 筑波大学大学院 修士論文 ゼオライト触媒によるビフェニルの形状選択的アルキル化反応の研究 中島克敏
- 9) 竹内玄樹, 岡崎博, 木藤武利, 杉義弘, 松崎武彦, 固体酸触媒上でのビフェニルのイソプロピル化反応における位置選択性, 石油学会誌, Vol.34, No.3, 1991
- 10) Sigmund M.Csicsery, *ZEOLITES*, 1984, Vol.4, July
- 10) 小川政英, 今福繁久, 高機能ゼオライトの合成と応用, 第16章

謝 辞

本研究は、工学部応用化学科精密機能化学講座杉義弘教授、窪田好浩助教授の懇切丁寧な御指導のもと行われたものであり、両教官には深く感謝するところであります。

また、実験方法の指導をしていただいた物質工学研究所の清住嘉道先生にも深く御礼申し上げます。

さらに、研究中御協力いただいた今田安紀博士をはじめとする杉研究室に所属された多くの方々に感謝の意を表します。

2002 年 1 月