

## 学位論文題名

## アルカン変換のための固体酸の設計と反応機構の解析

## 学位論文内容の要旨

$n$ -アルカンの骨格異性化は、直鎖アルカンを分岐アルカンに変換する反応であり、触媒には液体および固体強酸が用いられている。これら分岐アルカン類はクリーンガソリン、ガソリン添加剤 MTBE、メタクリル酸等の原料として極めて重要なものである。骨格異性化反応の速度や目的生成物の選択性は、固体酸の物性、例えば酸強度、密度、酸化力および細孔構造に敏感であり、それらの物性は反応機構の支配因子である。従って、効率よく目的生成物を得るための触媒設計には、これらの物性と反応機構の関連を正しく理解することが不可欠である。

アルカンの骨格異性化の反応機構は、反応条件により単分子機構と2分子機構いずれかが進行すると考えられているが未だ議論が多い。本研究では本反応に有効な固体酸および二元機能触媒上のアルカン骨格異性化の反応機構を検討した。

単分子機構はモノマーのカルベニウムイオン中間体を経てメチル基が分岐することにより進行し、2分子機構ではモノマーのカルベニウムイオンとオレフィンから形成された2量体カルベニウムイオンが分岐を経て、 $\beta$ 開裂によってイソアルカンが生成する。2分子機構では2量体中間体のアルキル基組み替えが比較的容易であり、 $^{13}\text{C}$ で標識した1,4- $^{13}\text{C}_2$ - $n$ -ブタンを原料に用いると、生成したイソブタンには $^{13}\text{C}$ が0-4個含まれ、それらは平衡分布に近い分布をすると予想される。一方、単分子機構では分子間の $^{13}\text{C}$ の移動が起らないため $^{13}\text{C}$ が2つ含まれたイソブタンのみが生成し、両者を区別することができる。

反応は閉鎖循環式反応装置を用いた。1,4- $^{13}\text{C}_2$ - $n$ -ブタンを原料に固体酸上で骨格異性化反応を行い、生成物をガスクロマトグラフィーで分析すると同時に、 $n$ -ブタンおよびイソブタンを分離精製し、FI-MS測定することで $^{13}\text{C}$ 分布を解析した。また、固体酸にPtを担持した二元機能触媒を用い、水素中での1,4- $^{13}\text{C}_2$ - $n$ -ブタンの異性化を行い反応機構の比較を行った。リアクタントによる反応機構の違いを調べるため各触媒上での $n$ -ペンタンの骨格異性化反応も行った。

代表的な固体酸である硫酸処理 $\text{ZrO}_2$ および純粋なプロトン酸である $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を触媒として用い、反応温度423 Kで生成したイソブタン中の $^{13}\text{C}$ 分布を観察した。両触媒上ともに、生成したイソブタン中に平衡分布に近い $^{13}\text{C}$ 分布が得られた。従って $n$ -ブタン骨格異性化は、423 Kでは主に2分子機構で進行すると結論できる。また、反応温度を高くすると両触媒上で徐々に単分子機構の寄与が増加した。 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を523 Kで使用した場合、単分子機構の寄与の割合が40%まで増加し、この温度では両反応機構が同時に進行していることが分かった。高温ほど単分子機構が増加した理由は、両反応機構の活性化エネルギーを比較すると説明可能である。つまり、単分子機構では不安定な1級のカルベニウムイオン中間体を経由するため、高温でなければ反応速度が遅いとためと解釈した。さらに硫酸処理 $\text{ZrO}_2$ 上では $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 上より2分子機構の寄与が大きく、触媒表面の酸化脱水素能に

より生じたブテンが2量体を促進し、2分子機構を起りやすくしていることが示された。マイクロ孔を有するゼオライト、H-ZSM-5 上でも2量体が形成されるが、その立体的な障害によりバルキーなアルキルシフトのみが制限を受け、イソブタンの生成が妨げられることが示された。固体酸上での *n*-ブタンの骨格異性化は固体酸の種類によらず、イソブタン選択性が最大90%程度であり、2分子機構が起りやすい条件では100%に近いイソブタン選択性は期待できない。

二元機能触媒を用いた同様の実験から、十分な水素圧下では *n*-ブタンは主に単分子機構で異性化することが分かった。Pt 担持 Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> および Pt 担持硫酸処理 ZrO<sub>2</sub> 上で、反応温度 423 K、1,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-*n*-ブタン (40 torr)、H<sub>2</sub> (200 torr) の条件では、生成したイソブタン中の90%以上が<sup>13</sup>Cを2つ含むものであり、主に単分子機構で異性化が進行することが明らかになった。反応温度が高くなると単分子機構の寄与が減少し、2分子機構の寄与が少し増加した。これは固体酸上の傾向とはまったく逆であるが、担持したPtの水素化触媒能により説明できる。高温ではパラフィンとオレフィンの平衡はオレフィン側に移動する。つまり高温ほどオレフィン濃度が高く、2分子機構になりやすいといえる。この場合、共存水素濃度を増加させればオレフィン濃度を減らすことができ、単分子機構が増加すると考えられる。そこで実際に水素圧を200 torr から500 torr に増加させて、反応温度523 KでPt担持Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 上で1,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-*n*-ブタンの骨格異性化を行ったところ、単分子機構の割合が65%から85%以上に増加した。従って高温では単分子機構に必要な水素圧が高いことが明らかになった。また、単分子機構が主な異性化経路である場合、イソブタン選択性は95%程度であった。以上の結果から、固体酸上での *n*-ブタンの骨格異性化は主に2分子機構、二元機能触媒系では主に単分子機構で進行することが証明された。

*n*-ペンタンの固体酸上での骨格異性化反応はイソペンタン選択性が低く、逆に二元機能触媒系では100%に近い選択性を示した。これは *n*-ブタンの異性化で見られたように、両反応系で反応機構が異なるためと考えられる。2分子機構で見られるカルベニウムイオンからのβ開裂は、3級カルベニウムイオンが生成する様式が選択的に起こる。もし、ペンタンの2量体のC10からβ開裂が起こる場合、3級カルベニウムイオンが生成するのはC5-C5のペアだけでなく、C4-C6のペアも考えられる (*n*-ブタンの場合は、2量体のC8からは3級カルベニウムイオンができるβ開裂様式はC4-C4のペアだけ)。その結果、固体酸上の *n*-ペンタンの骨格異性化ではイソブタンがイソペンタンと同程度生成し、C10からのイソペンタン選択性を低下させる。このため両反応機構でイソペンタン選択性が大きく異なり、反応機構を予想できる。二元機能触媒系で *n*-ペンタンの骨格異性化を行うと、イソペンタンの選択性が増加した。これは *n*-ブタンの場合と同様に単分子機構の増加を意味する。

単分子機構は *n*-ブタンの場合はエネルギー的に不安定な1級のカルベニウムイオンを経由し、*n*-ペンタンの場合は2級のカルベニウムイオンを経由する。従って、後者の方が反応速度が速いと予想される。実際に単分子機構が選択的に起こる条件で比較すると、後者の反応速度は前者より1桁大きかった。従って、ここまで<sup>13</sup>Cを用いて明らかにしてきた *n*-アルカンの骨格異性化機構は、従来の速度論的な考察となんら矛盾しないことが明らかになった。

以上本研究で得られた知見は、アルカンの変換反応における固体酸の触媒設計に重要な指針となるものであり、これらの知見をゼオライト等の高表面積な材料に適用することで、効率的な新規アルカン変換触媒の開発が可能になると期待される。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫

副 査 教 授 長 谷 部 清

副 査 教 授 服 部 英

(エネルギー先端工学研究センター)

副 査 教 授 松 田 冬 彦

## 学位論文題名

### アルカン変換のための固体酸の設計と反応機構の解析

天然ガスなどに含まれる飽和炭化水素アルカンを有用な物質に変換する技術開発が望まれている。特に直鎖アルカンをクリーンなガソリンの成分である分岐アルカンへの効率的変換は、エネルギーや地球環境改善技術として重要である。すでに触媒によって骨格異性化する方法があるが、液体酸を用いる場合は、有害廃棄物が多く産出する問題があり、また、金属添加固体酸を用いる方法では高温で加圧する必要があり、大きなエネルギー消費を伴う。

本研究は、より効率的にアルカンを変換できる触媒の開発を目指している。その触媒設計には反応機構と触媒物性との関連を解明することが不可欠であるが、反応機構は未だ解明されていない。本研究ではアルカン骨格異性化反応に有効な固体酸およびPt担持固体酸を触媒とするn-ブタン異性化の反応機構の解明を目的としている。とくに、反応機構を定量的に解析するために、炭素13同位体を含むブタンを用い、FI質量分析法で同位体解析している。

n-ブタンの骨格異性化の機構にはメチルシクロプロピルカチオンを中間体とする単分子機構とオクチルカチオンを中間体とする2分子機構が考えられる。 $^{13}\text{C}_2$ -n-ブタンを原料とすると、単分子機構では $^{13}\text{C}_2$ -イソブタンのみが生成し、2分子機構では平衡分布に近いイソブタンが生成すると予想される。従って生成物の $^{13}\text{C}$ 分布の解析によって、反応経路を定量的に決定することが可能である。

代表的な固体酸である硫酸処理ジルコニアとヘテロポリ酸のCs酸性塩では、両触媒上とも反応は主に2分子機構で進行していることを明らかにしている。さらに、これらにPtを添加した二元機能触媒上では主に単分子機構で進行していることを解明した。Ptの水素化能によってオレフィン濃度が減少したためと解釈している。これらの触媒による反応機構の違いを酸性のみならず、水素化能などの表面特性と関連づけて説明できたのは、この系で初めてである。さらに、これらの知見を生かして、高機能触媒の設計が可能になると期待される。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。