

4. 外国人特別研究員との共同研究の概要（外国人特別研究員との分担状況を明らかにした上で簡潔に記述してください。）

ベンゼン、メタンなどの不活性 C-H 結合を活性化し有用物質に転換する選択酸化は高難度触媒プロセスとして多くの研究が行われている。フェノールは毎年およそ 10 メガトンも製造される重要な化学品であり、ベンゼンからクメン法と呼ばれる 3 段階プロセスにより製造されている。しかし、クメン法は、3 段階プロセスからなるエネルギー消費型であること、爆発性ベンゼン過酸化物を中間体に経るプロセスであること、そのため収率を上げられないと、環境負荷の濃硫酸を用いてベンゼン過酸化物を分解してフェノールを得ること、その時、フェノールと同量のアセトンが製造されてしまうことなど、多くの課題を含むプロセスである。従って、クメン法に代わりえるベンゼンから酸素により 1 段でフェノールを得る直接法を実現するための選択酸化触媒の開発が長年行われてきた。しかし、最も望ましい気相直接フェノール合成を実現する固体触媒は未だに開発されていない。本共同研究は、これまで研究例のない酸-塩基触媒による選択酸化触媒作用の可能性を探求し、その高難度課題に新たな視点から挑戦する目的を持っている。研究の遂行には、外国人特別研究員が触媒開発と触媒反応データ取得を担当し、また開発した触媒のキャラクタリゼーションを受持ち、受入研究者が *in situ* XAFS による構造解析を分担して行った。

従来の触媒通念では、選択酸化触媒作用は酸化還元特性を持つ金属、金属酸化物などにより触媒され、酸-塩基触媒によっては触媒されない。逆に、酸-塩基触媒作用は酸-塩基触媒により実現し、酸化還元触媒によっては実質進まないとされている。本共同研究では、アルカリ金属およびアルカリ土類金属をゼオライト細孔内にイオン交換担持した触媒が、アンモニア共存下、ベンゼンを酸素により酸化し選択的にフェノールを生成することを見出した。特に、 β ゼオライトを担体に用いたセシウム触媒 (Cs/β) は、0.6 g 触媒量 (2 wt% 担持量) において、ベンゼンを転化率 5.9%、選択率 83.4% でフェノールに転換する選択酸化活性を持つことが明らかにされた。さらに、アンモニア消費/フェノール生成の比が 1.10 であり、調べたアルカリ金属/ゼオライト触媒およびアルカリ土類金属/ゼオライト触媒の中で最小であり、企業プロセス的に最も好ましい触媒であることが分った。また、触媒量を 0.2 g に減少させると転化率は減少するが、選択率は 96.0% と極めて高く、フェノール生成量に対するアンモニア消費量も 0.2 と減少し優れた触媒特性を示した。フェノール収率は、イオン半径の序列、 $Cs > Rb > K \geq Ba > Sr > Na \geq Ca > Mg$ とほぼ同じ序列であることが見出された。最も活性の高い Cs/β 触媒の *in situ* XAFS および *ex situ* XPS によると Cs 値数は 1 倍であり、DFT 計算によると、 Cs イオン反応サイトの酸化還元変化は無く、大きなサイズの Cs イオン上にベンゼン、酸素分子、アンモニアが共吸着することが重要で、アンモニアが酸素を活性化する吸着種間の相互作用により分子間反応が進み、3つの遷移状態を経て、ダルブカスケード機構により進行することが明らかになった。つまり、 Cs (1+) イオンは分子状共吸着や分子間反応を可能にするプラットフォームを提供している。従来の酸化還元触媒作用機構とも酸塩基触媒作用機構とも異なる新しいタイプの単一金属イオンのプラットフォーム上での触媒作用機構によりベンゼンからの直接フェノール合成が進行することを見出した。

5. 外国人特別研究員との共同研究の成果とその評価

まず、典型的はアルカリ土類金属として Mg を選び、種々のゼオライトにイオン交換担持して、得られた $Mg/ZSM-5$ のフェノール生成活性を調べると、ベンゼンと酸素では全く反応せず、選択酸化活性を示さないことが分った。そこで、アンモニアを共存させたところ僅ながら反応は進み、驚くほどに 94.7% の高い選択率を示した。ゼオライトを Y に替えると活性は 8 倍増大したが選択率は 26.4% に減少した。モルデナイトでは高い選択率を維持しつつ 4 倍活性を示した。 β ゼオライトを用いると活性が 8 倍、選択率も 84.0% の高く、他のゼオライトの場合にくらべアンモニア消費も格段に小さかった。そこで、ゼオライトを β に固定し、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の種類を種々替えた触媒を調製し、触媒量 0.2 g (2 wt% 担持量) を用いて、アンモニア共存下、ベンゼンの酸素による酸化活性と選択性を調べた。その結果、 Rb/β と Cs/β が活性が高く、1.3% 転化率をしめし、選択率も 96% という高選択性を示した。特に、 Cs/β ではフェノール生成量に対するアンモニア消費量は 0.2 と極めて小さく最も優れた選択酸化触媒作用を示すことが分った。一方、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 上に担持した Cs イオンでは全く活性を示さず、アンモニア分解が進むだけであった。 β ゼオライト細孔内に担持された Cs イオンが選択酸化特性を示し、閉じ込め効果と Cs 局所配位構造が極めて重要であることが示唆される。

この反応条件下では活性（転化率）が低く、企業プロセスへの応用には無理である。そこで、触媒量を 0.6 g に増加し、反応条件（ベンゼン、酸素、アンモニアの組成比）を変えて選択酸化特性を調べると、593 K で転化率 5.9%、選択率 83.4%、アンモニア消費量/フェノール生成量 1.1 を示す選択触媒活性を見出した。さらに、603 K では転化率 6.3%、選択率 85.1%、623 K で転化率 6.8%、選択率 77.5% を示した。企業化への条件である転化率 5%、選択率 70%、アンモニア消費/フェノール生成 2.0 の境界条件をクリアした触媒性能である。

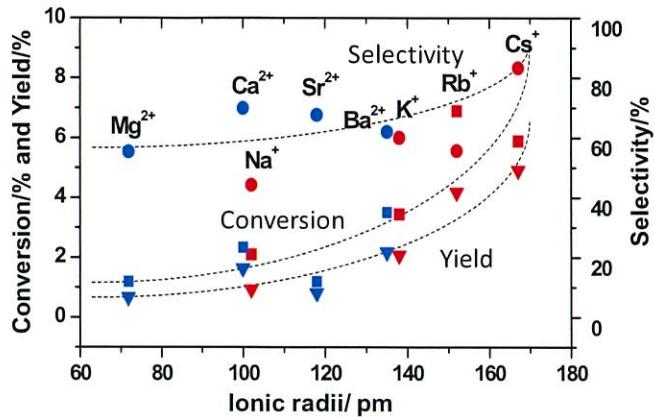


図1. 単一アルカリ金属サイトおよび単一アルカリ土類金属サイトのベンゼン選択酸化触媒性能（転化率、選択率および収率）と触媒金属イオンサイズとの相関。[■]：ベンゼン転化率；[●] フェノール選択率；[▼] フェノール収率。赤：アルカリ金属イオン；青：アルカリ土類金属イオン。

活性序列を図1にまとめた。図1には、ベンゼン転化率、フェノール選択率およびフェノール収率と、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンの半径との相関を点線で示した。イオン半径が150 pm以上でベンゼン転化率とフェノール収率が大きく増大する傾向が見える。XPSとXAESからCsやRbはシングル金属（1価）サイトが活性構造でありことが示唆された。そこで、シングルCsイオンを β 細孔内に固定化した活性構造を仮定し、それをDFT計算で構造最適化し、そのCsイオン上でのベンゼン選択酸化反応を計算した。図2にCs/ β 触媒上でのアンモニア共存下でのベンゼンの酸素によるフェノール合成反応プロファイルを示す。ベンゼン、酸素、アンモニアが分子状共吸着し、アンモニアアシスト酸素解離が生じ、協奏的にベンゼン炭素に酸素原子が結合し、その炭素上の水素原子が酸素原子にプロトン移動してフェノールが生成することが明らかになった。すなわち、通常の酸化還元触媒では酸素原子が解離し活性酸素原子が生成し、それがベンゼンを攻撃しフェノールが生成されるが、Cs/ β 上では全く異なり、フリーの酸素原子は形成されず、つまり、酸素解離の素過程は存在せず、吸着分子間の競争的な酸素解離—ベンゼンC-O結合形成が進む。

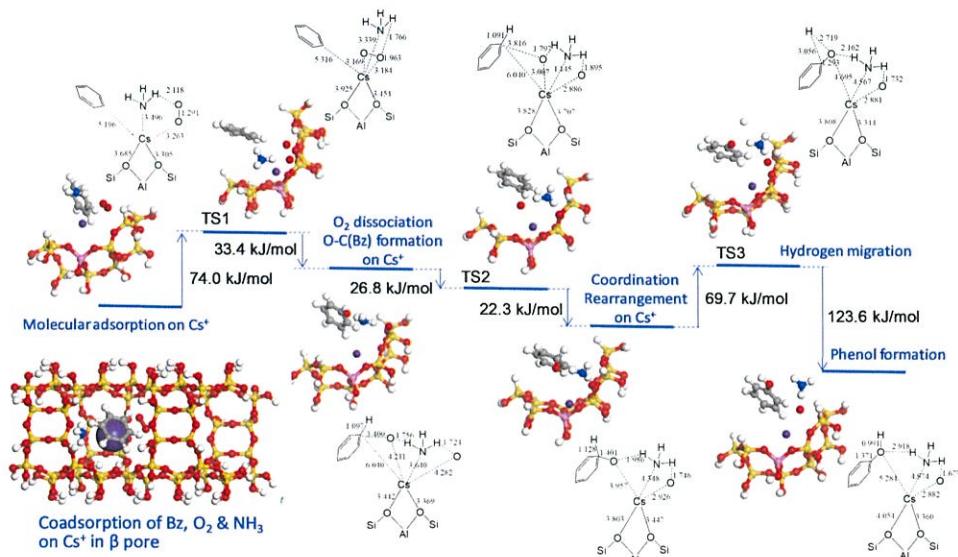


図2. Cs/ β 上でのベンゼン+酸素+アンモニアからのフェノール合成反応プロファイル。分子状共吸着を開始とする3つの遷移状態を経るダブルカスケード反応機構を示す。

以上のように、シングルサイト金属イオンは通常とは異なりベンゼン選択酸化活性を示し、酸化還元構造変化をすることなく、シングルサイト上の共吸着分子間の反応の活性プラットフォームを提供することで、ベンゼンからのフェノール合成を可能にしていると結論された。これらの成果は外国人特別研究員の多くの実験と解析なくしては達成できなかったといえる。