

ゼオライト担持窒素内包型 Re クラスタ触媒によるベンゼンと酸素からの フェノール直接合成反応の機構解明

(東京大*1・高エネ研*2)

○唯美津木*1・上村洋平*1・佐々木岳彦*1・BAL, Rajaram*1・稲田康宏*2・野村昌治*2・岩澤康裕*1

樹脂原料であるフェノールは、工業的に多用される必須化合物の一つであり、現行ではベンゼンから3段階反応のクメン法を利用して製造されている。酸素を酸化剤としたベンゼンからのフェノール一段合成は工業的にも実現が強く望まれているが、高いフェノール収率を与える触媒はこれまでなかった。我々は、NH₃の存在下、酸素を酸化剤としてベンゼンからフェノールの直接合成反応に優れた触媒活性・選択性（10%転化率・94%選択性）を示すHZSM-5ゼオライト担持Re触媒の調製に成功し、NH₃によって窒素原子を内包したRe₁₀核クラスター（図1）が形成されることを見出している。In-situ時間分解エネルギー分散型XAFS（DXAFS）及び密度汎関数法計算により、触媒反応過程における担持Re種の構造変化と活性Reクラスター上でのフェノール生成機構を解明した。

CVD法でCH₃ReO₃を担持したRe/HZSM-5触媒は、553 KでNH₃と反応してN原子内包Re₁₀核クラスター（図1）を形成し、このRe₁₀クラスターがベンゼン、酸素と反応して94%の選択性でフェノールを生成する。553 KでのNH₃による活性Re₁₀クラスター形成過程では、触媒反応活性が時間とともに顕著に変化し、反応30分までは触媒活性はなく、30-60分にかけて急激に増加して2時間で一定値に至った。各段階においてRe_{LIII}端のXAFS測定を行ったところ、Re₂→Re₆→Re₁₀の変化を経て活性構造が形成されることがわかった。この全ての過程においてフェノール選択性は90-94%であったことから、活性Re₁₀クラスターの形成過程において、低フェノール選択性を示す中間状態が生成しないことがわかった。

一方Re₁₀クラスターは、ベンゼンと酸素と反応して94%の選択性でフェノールを生成し、速やかに不活性なRe⁷⁺モノマーへと変化する。In-situ時間分解DXAFSにより、ベンゼン選択酸化過程の活性Re₁₀クラスターの構造変化を追跡し、初めて触媒反応過程及び失活過程における活性構造のダイナミックな構造変化を捉えることに成功した（図2）。時間分解DXANESの解析から、活性Re₁₀クラスターの構造変化はRe₁₀クラスター濃度に一次であり、Re₁₀は準安定な中間体構造を経ずに不活性なReモノマーへと直接変換されることがわかった。活性構造の形成過程及び酸化反応過程の両方においてフェノール選択性を低下させる構造が存在しないことが、この担持Re触媒が世界最高の94%のフェノール選択性を示す要因の一つであることが示唆された。

活性Re₁₀クラスター上でのベンゼン及び酸素分子の反応機構は、DFTの理論計算から解明された。Re₁₀クラスターにend-on型で吸着した酸素分子は、まず酸素原子に解離し、この酸素分子の解離エネルギーを利用して、遷移状態を経て生成した酸素原子がπ吸着したベンゼンの炭素原子に付加してsp³炭素を含む中間体が形成される。このとき、Reクラスターの別のReが酸素付加したsp³炭素のp位に位置するベンゼン環炭素に配位してキノン型中間体を安定化するため、低い活性化エネルギーでOの付加が進行する。最後にC-H結合にO原子が挿入され、フェノールが生成する。Reクラスターの複数のRe原子による協奏作用により、ベンゼンの選択酸化反応が効率良く進行することが解明された。

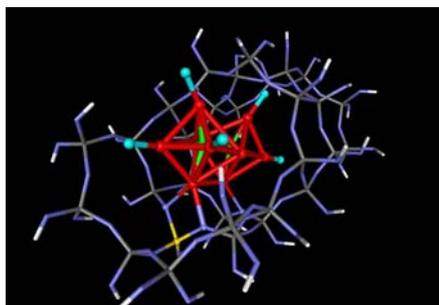
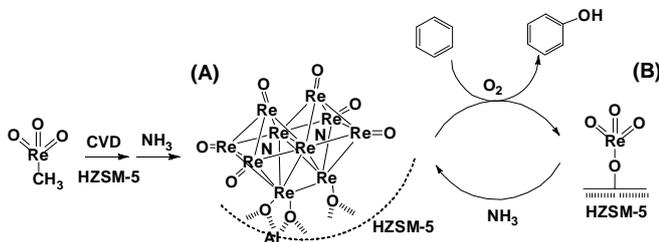


図1 HZSM-5担持N原子内包Re₁₀核クラスターの構造とフェノール合成触媒反応サイクルにおける担持Re種の構造変化。

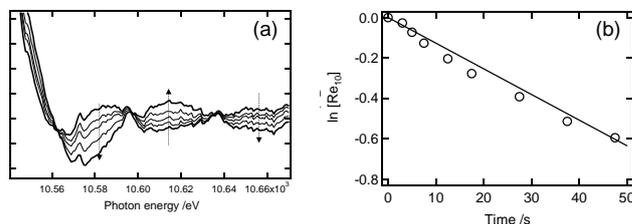


図2 (a) Re₁₀核クラスター上でのベンゼンと酸素との反応過程（553 K）におけるRe_{LIII}端のin-situ時間分解DXAFSスペクトルの変化。(b) フェノール合成過程におけるDXANESの解析から得られたRe₁₀核クラスター濃度の時間変化。