

Ti-MCM-68 の合成と酸化触媒性能

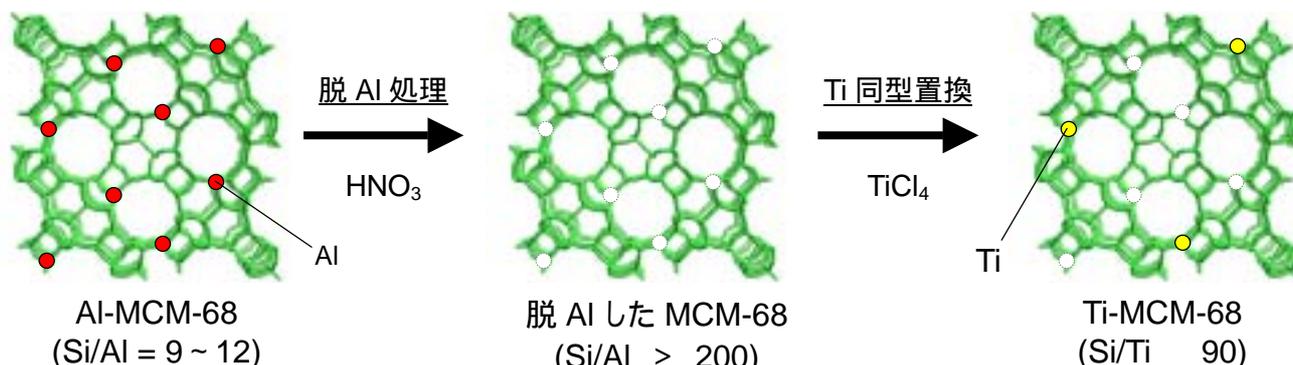
山田 拓・小山 啓人・稲垣 怜史・窪田 好浩

横浜国立大学 工学部 物質工学科

横浜国立大学大学院 工学府 / 工学研究院

MFI 構造からなる TS-1 に代表されるチタノシリケートは、過酸化水素を酸化剤としたアルケンや芳香族の選択酸化に優れた触媒となる。とりわけ、TS-1 はフェノールの過酸化水素酸化の固体触媒として工業的に使用されている。これまでに他のゼオライト構造やメソポーラス構造をもつチタノシリケートの調製法が開発され、その酸化触媒能の研究がなされているが、TS-1 を上回るフェノール酸化活性を示すチタノシリケートはほとんど見出されていない。

いっぽう我々は、ごく最近、調製が可能となった MCM-68 ゼオライト¹⁾に注目して研究を進めている。このゼオライトは MSE 構造に分類され、まっすぐな 12 員環チャンネルと2つのうねった 10 員環チャンネルからなる三次元細孔構造をもつ。水熱合成法で結晶化して得られるこのゼオライトは、これまでは骨格に Al を含む Al-MCM-68 しか報告されておらず、その Si/Al 比は 9~12 程度に限られている。本研究では、**Al-MCM-68 中の Al を Ti に同型置換することで Ti-MCM-68 を調製できる**ことを見出した。また Ti-MCM-68 を触媒として 1-ヘキセン²⁾またはフェノールの過酸化水素酸化を行ったところ、**TS-1 よりも高い酸化触媒能を有する**ことが明らかとなった。



表に各チタノシリケートでのフェノールの酸化反応の結果を示す。それぞれの触媒で経時変化を追い、最高収率が得られた反応時間での結果を示した。Ti-MCM-68 は TS-1 よりも**短時間で高い収率および過酸化水素の有効利用率を示した**。さらに Ti-MCM-68 は**非常に高いパラ体への選択性を示した**。10 員環マイクロ孔のみから構成される TS-1 に比べて、12 員環マイクロ孔をもつ Ti-MCM-68 では基質の細孔内部への拡散が容易であることから高い活性が得られ、また細孔内部に大きな空洞が存在しないために、パラ選択性が発現したと考えられる。

表. 過酸化水素を酸化剤としたフェノール酸化

触媒	反応時間 / 分	Si/Ti	収率 / %	パラ / オルト比	TON	H ₂ O ₂ 有効利用率 / %
Ti-MCM-68	15	91	82.5	3.6	489	84.9
TS-1	20	43	57.5	1.1	166	63.9
Ti-beta	5	45	1.7	1.4	5	3.0

反応条件: 触媒, 40 mg; phenol, 21.25 mmol; H₂O₂, 4.25 mmol; 温度, 100°C.

1) D.L. Dorset *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045-2050 (2006).

2) 窪田好浩, 小山啓人, 特願 2006-2226279.