フタロシアニン型化合物に関する研究 (第7報)

アスファルテンの水素化分解反応における 金属フタロシアニン触媒の中心金属の影響

坂本 恵一*, 芝宮 福松

日本大学生産工学部工業化学科, 275 千葉県習志野市泉町

(平成3年1月26日受理)

アスファルテンの水素化分解反応における金属フタロシアニン (M-PC) の触媒効果について, M-PC の中心金属の違いによる影響に関して実験を行った。触媒には Fe-PC, Ni-PC, Mg-PC および H₂-PC を用いてカフジアスファルテンの水素化分解を行い, 既報の Co-PC の結果と比較した。反応生成物の生成傾向およびそれらの構造解析値から, Ni-PC は Co-PC よりも低い触媒活性を有することがわかった。そして, 触媒活性は Mg-PC では非常に低く, Fe-PC および H₂-PC では発現されない。中心金属による PC の触媒活性への影響は中心金属からポルフィラジン環への電子供与に起因すると考えられる。

1. 緒 言

金属-PC (M-PC) は多くの π 電子を保有しており^{1)~10)}, 中心金属が外側の分子構造へ電子を供与¹¹⁾することが知られ, 種々の有機反応に適用されているが, 実用触媒の利用は極めて少ない。中心金属の異なる M-PC は電子構造の違いから様々な触媒作用を発現すると考えられている^{12)~14)}。

著者らは前報までに, Co-PC 型化合物の触媒作用はその分子構造の違いに起因する水素の保持量の差に依存することを報告した^{2), 15)}。

本報では前報^{2), 15)}に引き続き, アスファルテンの水素化分解反応における触媒として用いた M-PC の中心金属の影響を検討するために, 中心金属に Fe, Ni などの第一長周期金属を導入した M-PC, d-ブロック電子を有していない Mg-PC および無金属-PC (H₂-PC) を触媒として用いて, 既報²⁾と同様に水素化分解反応を行った。ここでは中心金属の違いによる反応生成物の差異から, 水素化分解反応における中心金属の影響について報告する。

2. 実 験

2.1 触媒と試料

M-PC 触媒の合成は前報まで^{2), 15), 16)}と同様に行った。ただし, 中心金属を導入するための金属塩は Fe-PC では塩化鉄 (II) 無水和物 6.0 g, Ni-PC では塩化ニッケル (II) 無水和物 13.0 g を使用した。なお, Mg-PC および H₂-PC は東京化成工業製の市販品をそのまま使用した。

試料に用いたアスファルテンは既報^{2), 15)}と同一のカフジアスファルトから分別したものをを用いた。

2.2 実験操作

水素化分解反応は既報^{2), 15)}と同様に試料アスファルテン 10 g, 触媒 0.1 g, 水素初圧 50 kg/cm² にて 380°C で行った。

反応生成物はガス成分, 蒸留分別した沸点 80 から 280°C までの液状物質および蒸留残留物である固形状物質とし, 固形状物質はヘプタン, ベンゼンおよびテトラヒドロフランへの可溶性の違いから BS-HS 成分, BS-HI 成分, BI-TS 成分および BI-TI 成分に分別した^{2), 15)}。また, 平均構造解析は Speight 法¹⁷⁾によった。X 線光電子スペクトル (XPS) の測定は ESPAC-1000 データ処理装置付き島津 ESCA-750 を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 各種 M-PC を触媒に用いた水素化分解反応生成物

Table 1 に, 各反応において発生したガス成分, 液状物質および固形状物質の収率をまとめて示した。反応時間 0 分における発生ガスは, アスファルテン中に存在する熱的に弱い物質が反応温度に達するまでの間に分解したことによると考えられる。

Fig. 1 および Fig. 2 に, 各種 M-PC および H₂-PC を触媒として使用した際に生成した各種固形状物質の収率と反応時間との関係を示した。反応時間の延長に伴って BS-HS 成分は Fe-PC では増加したが, Ni-PC では減少した。BI-TI 成分は Fe-PC では Co-PC 使用時²⁾の 2 倍近く生成し, Ni-PC では増加傾向を有することが観察された。Mg-PC を使用した場合, BS-HS 成分は反応時間が 120 分までは減少して 10% で一定の値となり, BS-HI 成分は反応時間 120 分で 2% 程度まで減少した。これに対して, H₂-PC を使用した場合, 各成分の生成は反応時間 60 分の BI-TI 成分を除いてほぼ一定であった。

Table 2 に, BS-HS 成分と BS-HI 成分の平均構造解析の結果を示した。Fe-PC を使用した際に生成した BS-HS 成分および BS-HI 成分は平均置換度 Cs/Cp , 平均側鎖長 $Cs/C\alpha$ および平均縮合度 Cp/Ca がほとんど変化しなかった。Ni-PC を使

* 連絡先

1) 日本化学会第 58 春季年会, 1989 年 4 月 1 日,

2) The 1989 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 1989 年 12 月 18 日にて発表。

Table 1 Results from Hydrocracking of Asphaltene

Run No.	1	2	3	4	5
Catalyst	Fe-PC				
Reaction time [min]	60	120	180	240	300
Gaseous products [wt%]	10.1	20.3	23.6	20.9	28.3
Liquid products [wt%]	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0
Solid products [wt%]	89.9	79.7	73.9	79.1	71.7
Run No.	6	7	8	9	10
Catalyst	Ni-PC				
Reaction time [min]	60	120	180	240	300
Gaseous products [wt%]	38.4	5.0	12.8	24.1	34.1
Liquid products [wt%]	0.0	0.0	17.6	22.5	23.7
Solid products [wt%]	61.6	95.0	69.6	53.4	42.2
Run No.	11	12	13	14	15
Catalyst	Mg-PC				
Reaction time [min]	60	120	180	240	300
Gaseous products [wt%]	24.6	22.5	21.4	23.8	31.4
Liquid products [wt%]	0.0	17.5	16.2	15.9	11.7
Solid products [wt%]	75.4	60.1	62.4	60.3	56.9
Run No.	16	17	18	19	20
Catalyst	H ₂ -PC				
Reaction time [min]	60	120	180	240	300
Gaseous products [wt%]	20.4	22.6	27.3	22.4	26.0
Liquid products [wt%]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Solid products [wt%]	79.6	77.4	72.7	77.6	74.0

(A) Fe-PC, (B) Ni-PC.

Fig. 1 Fractional Distribution of Reaction Products in the Presence of Fe-PC and Ni-PC

用した場合、BS-HS 成分は炭素数 2 程度の短い側鎖を有する三環程度の縮合芳香環から成り、BS-HI 成分は反応の進行によって脂肪族側鎖の数が減少した構造に変化したと考えられ

(a) Mg-PC, (B) H₂-PC.Fig. 2 Fractional Distribution of Reaction Products in the Presence of Mg-PC and H₂-PC

る。Mg-PC では、BS-HS 成分は $C_s/C_{s\alpha}$ および C_p/C_a がほとんど変化しないが、BS-HI 成分は $C_{s\alpha}/C_p$ および C_p/C_a が減少した。H₂-PC では、BS-HS 成分、BS-HI 成分ともに $C_{s\alpha}/C_p$ 、 $C_s/C_{s\alpha}$ および C_p/C_a は反応時間の延長によってほとんど変化していない。これらアスファルテン分解反応における M-PC の触媒能力は、Fe-PC では触媒活性が発現されておらず、Ni-PC では Co-PC⁽²⁾ より低く、H₂-PC では水素化分解に関して触媒活性を有していないことが見出された。触媒活性がこれらの M-PC で異なる原因は、Fe-PC では合成原料の塩化鉄 (II) に由来する塩素原子が中心金属の鉄原子へ結合していることに起因する低融点化現象⁽⁹⁾ のため、触媒活性が発現され難いと推察される。Mg-PC の触媒効果は、Co-PC のようにその分子構造が多量の水素を保持するのではなく、中心金属の Mg への水素の接触のみであるためと推定される。H₂-PC は Fe-PC と同様な熱的不安定性のためにばかりでなく、中心金属を有していないためにテトラベンゾポルフィラジン環が活性化されないことによると考えられる。

3.2 M-PC の中心金属の影響

種々の M-PC の中心金属がテトラベンゾポルフィラジン環へ及ぼす影響を検討するために、Fe-PC、Ni-PC、Mg-PC および H₂-PC をアスファルテンの水素化分解と同一の条件で 120 分間水素処理した。

水素処理中の水素圧力は、Fe-PC および Ni-PC では反応温度に達した後、時間の経過につれて 0.02 kg/cm² の割合で減少し 270 分で一定となったが、Mg-PC および H₂-PC では変化

Table 2 Average Structural Parameters of Hydrocracking of Asphaltene

Catalyst	Fraction	Reaction time [min]	M. W.	f_a	$Cs\alpha/Cp$	$Cs/Cs\alpha$	Cp/Ca
Fe-PC	Original asphaltene		4,573	0.56	0.38	3.59	0.56
		60	407	0.41	0.33	6.30	0.70
		120	421	0.38	0.44	11.70	0.32
		180	357	0.39	0.31	7.02	0.72
	BS-HS	240	370	0.40	0.35	5.21	0.84
		60	2,097	0.74	0.27	2.33	0.55
		120	1,819	0.75	0.24	1.98	0.70
		180	808	0.74	0.32	1.95	0.57
	BS-HI	240	1,397	0.78	0.15	3.30	0.56
		60	480	0.51	0.34	8.66	0.34
		120	480	0.47	0.34	4.05	0.82
		180	382	0.57	0.32	3.65	0.66
Ni-PC	BS-HS	240					
		60	1,656	0.76	0.38	2.80	0.30
		120	2,287	0.83	0.21	2.30	0.42
		180	1,414	0.67	0.33	2.64	0.57
	BS-HI	240	594	0.83	0.24	2.30	0.38
		60	440	0.43	0.49	2.30	0.89
		120	302	0.40	0.34	6.81	0.63
		180	346	0.46	0.22	7.46	0.72
	BS-HS	240	323	0.41	0.39	6.23	0.60
		60	1,144	0.81	0.29	2.58	0.32
		120	739	0.82	0.40	2.05	0.27
		180	942	0.84	0.29	2.23	0.29
Mg-PC	BS-HS	240	775	0.87	0.28	1.86	0.29
		60	381	0.36	0.41	6.06	0.72
		120	426	0.35	0.31	9.67	0.62
		180	384	0.38	0.33	7.36	0.68
	BS-HI	240	346	0.35	0.36	8.19	0.63
		60	1,596	0.71	0.32	2.71	0.48
		120	1,229	0.72	0.33	2.37	0.49
		180	1,130	0.74	0.29	2.44	0.50
	BS-HS	240	1,077	0.73	0.32	2.32	0.50
		60					
		120					
		180					

Table 3 Binding Energies^{a)} of N 1s, M 2s_{1/2}, M 2p_{1/2} and M 2p_{3/2} in XPS Spectra of Each Metal Phthalocyanines before and after Hydrogen Treatment

Phthalocyanine	Before hydrogen treatment		Fe-PC	Ni-PC	Co-PC	After hydrogen treatment at 380°C, 120 min		
	H ₂ -PC	Mg-PC				Mg-PC	Ni-PC	Co-PC
N 1s	398.1	399.4	398.7	398.9	398.8 ^{b)}	398.4	400.8	400.4 ^{b)}
M 2s _{1/2}	—	87.7	865.8	1,013.8	939.0	87.4	1,013.0	938.7
M 2p _{1/2}	—	49.1	724.2	872.9	786.4	49.5	874.9	796.7
M 2p _{3/2}	—	—	711.4	855.8	781.0 ^{b)}	—	855.7	781.0 ^{b)}

a) Binding energies were corrected by taking C 1s=284.6eV.

b) Sakamoto, K., Sonobe, J., Shibamiya, F., *J. Jpn. Soc. Colour Material*, **63**, 385 (1990).

が観察されなかった。また、水素処理後の Fe-PC および H₂-PC は溶解した状態となっていた。

水素処理前後の Ni-PC と Mg-PC の元素分析値は以下の通りであった。

水素処理前；

Ni-PC : C 67.23%, H 2.84%, N 19.62%,

Mg-PC : C 71.51%, H 3.00%, N 20.88%。

水素処理後；

Ni-PC : C 66.70%, H 3.68%, N 19.45%,

Mg-PC : C 71.51%, H 3.17%, N 20.85%。

Table 3 に、水素処理前後の XPS スペクトルを示した。ここで C 1s 結合エネルギーは 284.6 eV に補正した。水素処理前の M-PC における N 1s のピークは Fe-PC, Ni-PC および Co-PC ではほぼ同程度の値となった。しかし、Mg-PC と H₂-PC は N 1s のピークが鉄族元素を中心金属に有するものとは幾分異なる値を示した。M-PC における中心金属の

2 s_{1/2}, 2 p_{1/2} および 2 p_{3/2} は中心金属に応じた結合エネルギーの値を示した。

水素処理後の Ni-PC および Co-PC¹⁸⁾において、中心金属の 2 s_{1/2}, 2 p_{1/2} および 2 p_{3/2} は水素処理の前後でほとんど変化しないが、N 1s のピークは高い結合エネルギー側に移動することが観察された。また、C 1s のピークは水素処理前には対称形であったが、水素処理後には対称形が崩れた。水素処理をした後の Mg-PC では、N 1s のピークは低い結合エネルギー側にシフトし、中心金属の 2 s_{1/2} および 2 p が幾分高い結合エネルギー側にシフトすることが観察された。なお、水素処理後の Fe-PC および H₂-PC は溶解状態となり回収できないことから、XPS スペクトルは測定できなかった。

水素処理後の Ni-PC で観察された N 1s のシフトおよび C 1s の対称形の崩れは、テトラベンゾポルフィラジン環中に存在する炭素原子および窒素原子に何らかの変化が生じたことを示唆している。

中心金属による PC の触媒活性への影響は主に中心金属の 3d および 4s 軌道のテトラベンゾポルフィラジン環の分子軌道への影響に起因すると考えられる。Ni-PC および Co-PC の中心金属はテトラベンゾポルフィラジン環と dsp^2 混成軌道によって結合しており、中心金属がテトラベンゾポルフィラジン環の電子密度を変化させることによって PC 自体が活性化されると考えられる。このことから中心金属の違いによって触媒活性の差が発現すると考えられる。Fe-PC においても同様な現象が生ずると推測されるが、本実験では融解したために触媒活性が発現しないと考えられる。なお、 $3d^6 4s^2$ の電子構造を有する中心金属の M-PC はその分子に多量の水素を保持でき得ることから^{2),15),16),19)}、触媒というよりも水素移行物質としての作用である。将来的には M-PC あるいは複数種の M-PC をゼオライト上に担持させて水素移行量を制御して利用できよう。

References

- 1) Moser, F. H., Thomas, A. L., "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publishing Corp., New York (1963), p. 14-103.
- 2) Sakamoto, K., Sonobe, J., Shibamiya, F., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1990**, 770.
- 3) Lever, A. B. P., Wilshire, J. P., *Can. J. Chem. Commun.*, **54**, 2514 (1976).
- 4) Lever, A. B. P., Wilshire, J. P., *Inorg. Chem.*, **17**, 1145 (1978).
- 5) Lever, A. B. P., Monor, P. C., Wilshire, J. P., *Inorg. Chem.*, **20**, 2550 (1981).
- 6) Gavilov, V. I., Tomilova, L. G., *Elekyrokhiya*, **15**, 1058 (1979).
- 7) Lexa, D., Reix, M., *J. Chem. Phys.*, **71**, 517 (1974).
- 8) Kadish, K. M., Bottomley, L. A., Cheng, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2731 (1978).
- 9) Shepard, V. R., Armstrong, N. R., *J. Phys. Chem.*, **83**, 1268 (1979).
- 10) Wolberg, A., Mannasen, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2982 (1970).
- 11) Hari, N. S., Nalwa, S., *J. Elec. Mat.*, **17**, 4 (1988).
- 12) Figgis, B. N., Kucharski, E. S., Reynolds, P. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1683 (1989).
- 13) Orti, E., Bredas, J. L., *J. Chem. Phys.*, **89**, 1009 (1988).
- 14) Hari, S. N., *J. Elec. Mat.*, **17**, 291 (1988).
- 15) Sakamoto, K., Sonobe, J., Shimizu, F., Shibamiya, F., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1989**, 1111.
- 16) Sakamoto, K., Shibamiya, F., *Senryou to Yakuhinn*, **33**, 312 (1988).
- 17) Speight, J. G., *Fuel*, **49**, 134 (1970).
- 18) Sakamoto, K., Sonobe, J., Shibamiya, F., *J. Jpn. Soc. Colour Material*, **63**, 385 (1990).

Summary

Effects of The Central Metals of Metal Phthalocyanine Catalysts on Hydrocracking of Asphaltene

Keiichi SAKAMOTO and Fukumatsu SHIBAMIYA

Dept. of Industrial Chemistry, College of Industrial Technology,
Nihon University, Izumi-cho, Narashino, Chiba 275

The present study concerns with the effects of the central metal of phthalocyanine (PC) on catalytic behavior for hydrocracking of asphaltene. Khafji asphaltene was subjected to hydrocracking with Fe-PC, Ni-PC, Mg-PC, and H₂-PC as catalysts.

For hydrocracking of asphaltene, no catalytic activity appeared in Fe-PC, while Ni-PC and H₂-PC were found to have effects smaller than the effects of Co-PC (Tables 1, 2 and Figs. 1, 2).

It is assumed that Mg-PC can absorb hydrogen on the central metal. The low catalytic activity of Mg-PC is attributed to the amount of hydrogen absorbed not being sufficient in comparison with that of Ni-PC or that of Co-PC previously reported. Fe-PC and H₂-PC have no catalytic activity since they are thermally unstable.

Ni-PC was treated under the same hydrocracking conditions and its X-ray was measured by photoelectron spectroscopy (Table 5). The binding energies of Ni 2s_{1/2}, Ni 2p_{1/2}, and Ni 2p_{3/2} remained constant when they were compared before and after hydrogen treatment. The peak of N 1s shifted toward higher levels of binding energy, the peak of C 1s changed with asymmetrical shape after the treatment.

After hydrogen treatment of Mg-PC, the peaks of N 1s, Mg 2s_{1/2}, and Mg 2p were not observed to shift and to change its shape.

We conclude that the catalytic activity of the central metal of M-PCs stems from its electron donation to the porphyrine ring.

Keywords

Asphaltene, Hydrocracking, Phthalocyanine catalyst, NMR, XPS