(日本化学会誌, 1973, p. 679~683)

Y型ゼオライト触媒によるベンジルアルコールの酸化

(1972年11月1日受理)

高津 晴義・藤井 修治*

遷移金属にみられるような酸化還元作用のないカチオンをもつゼオライト触媒 (NaY, CaY, HY) を使用し, ベンジルアルコールの気相酸化を行なった。また NaY 触媒の場合については速度論的検討も合わせて行なった。

ベンジルアルコールは NaY 触媒によりベンズアルデヒドを経て安息香酸へと逐次的に酸化されることが明らかになった。ベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの反応の反応次数はベンジルアルコールに対して 0.4 次であり, 酸素に対して 0.5 次であった。また活性化エネルギーは 220~300°C の温度範囲で 11 kcal/mol であった。

酸化反応への転化率 (ベンズアルデヒド生成率+安息香酸生成率+1/7・二酸化炭素生成率) が 3% に達する反応温度が HY で 195°C, CaY で 245°C, NaY で 265°C であることから Y 型ゼオライトの酸化活性の強さは, HY>CaY>NaY の順序であることが明らかとなった。また二酸化炭素収率は 140~300°C の温度範囲では最高 0.43% であり, きわめて少なく良好な結果であった。

1 緒 言

合成ゼオライトは各種の有機反応に用いられており, とくにその固体酸としての特性を利用した研究が数多くなされている。最近, ゼオライト触媒の酸化活性が注目され, ゼオライト触媒を酸化反応に使用した報告が清山ら^{1)~4)}や功刀ら⁵⁾によってなされており, また ESR の研究⁶⁾⁷⁾によってその酸化活性点についても検討されている。これらの研究はいずれもゼオライト上の遷移金属イオンの酸化力に着目したものである。一方, Stone ら⁸⁾は NaX などによる各種ヘキサン⁹⁾の酸化を報告しており, ゼオライト上の Na⁺ イオンがヘキサンの酸化に対して触媒効果をもっていることを示している。これらのゼオライト触媒による気相酸化に関する研究においては二酸化炭素が主生成物であり, 上に述べた功刀ら⁵⁾の水蒸気存在下におけるプロピレンの酸化の研究を除いては, 中間生成物は二酸化炭素とくらべて非常に少ない。

著者らは遷移金属にみられるような酸化還元作用のないカチオンをもつゼオライト触媒に注目し, 中間生成物を比較的多量に得

るような部分酸化反応について, ゼオライト触媒の酸化活性を調べた。今回は NaY, CaY, HY によるベンジルアルコールの酸化反応を取り扱い, とくに NaY 触媒においては速度論的取り扱いを試みた。

2 実 験

2.1 触媒および試料

反応に使用したゼオライト触媒は NaY, CaY および HY である。NaY は市販の UCC 製モレキュラーシーブ SK-40 を酢酸ナトリウム溶液に浸漬し不純物を取り除き, 希アルカリ性溶液 (pH≒10) を用いて洗浄して調製した。CaY は上に述べた NaY を酢酸カルシウム溶液でイオン交換して調製し, HY は塩化アンモニウム溶液でイオン交換し, 汙過洗浄後 350°C で 1.5 時間脱アンモニアして調製した。CaY, HY のイオン交換率はそれぞれ 97%, 92% であった。触媒は成型後 8~14 メッシュの粒度にととのえ反応に使用した。

また, ベンジルアルコールは市販特級品を蒸留したのち反応に用いた。

2.2 実験方法

実験には固定床式常圧流通法装置を使用した。ベンジルアルコールはマイクロフィーダーにより一定速度で反応系に注入し, 酸素および窒素はボンベから塩化カルシウムの入った乾燥管を通して送入した。触媒層の上部には予熱層および気化層としてグラスウールを充填した。触媒は反応管中で乾燥空気を送りながら 350°C で 1.5 時間焼成したのち反応に使用した。

二酸化炭素以外の反応生成物は水冷およびアセトン吸収によりトラップしたのち, ガスクロマトグラフ (カラム: 25% Silicone DC 550 on Shimalite) で分析した。また二酸化炭素および酸素は充テン剤としてシリカゲルとモレキュラーシーブ 5A を用いた中間セル方式によりガスクロマトグラフで分析した。

* 早稲田大学理工学部応用化学科, 東京都新宿区西大久保

- 1) I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, *J. Catal.*, **15**, 314 (1969).
- 2) I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, *ibid.*, **19**, 405 (1970).
- 3) I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, *ibid.*, **23**, 31 (1971).
- 4) I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 2282 (1971).
- 5) 久保俊彦, 熊田文雄, 富井博夫, 功刀泰碩, 日化, 1972, 1621.
- 6) C. M. Naccache, Y. B. Taarit, *J. Catal.*, **22**, 171 (1971).
- 7) J. T. Richardson, *ibid.*, **9**, 172 (1967).
- 8) A. L. Agudo, F. R. Badcock, F. S. Stone, *Proc. Intern. Congr. Catal.* 4th Moscow, No. 59 (1968).

3 結果および考察

3.1 NaY 触媒によるベンジルアルコールの酸化

3.1.1 NaY の触媒活性: NaY 触媒を用いて反応を行なった場合の反応温度の影響を図1に示す。ベンジルアルコール転化率は220°Cで1.4%であり、反応温度とともに増加し300°Cでは5.5%となった。一方、ベンズアルデヒド収率は240°Cで最高収率1.51%を示し、その後減少した。これに対し安息香酸収率はベンジルアルコール転化率と同様に反応温度とともに増加する傾向を示すが、とくにベンズアルデヒド収率が減少する付近で増加した。二酸化炭素収率⁹⁾は非常に少なく300°Cでも0.13%であった。なお反応生成物としてこの他にコン跡程度のベンジルエーテルが生成した。一方、触媒の活性劣化は300°Cで1.5時間の使用にさいして見られなかった。

触媒を使用しない場合、本反応は300°C以下ではまったく起こらず、この実験条件では均一反応は無視できることが明らかとなった。また、酸素なしで反応を行なったところベンズアルデヒドがほとんど生成しなかったことから、脱水素反応も起こっていないことがわかった。以上のことから、本反応は不均一酸化反応であると考えることができる。

3.1.2 ベンジルアルコールの酸化反応機構: 220°CにおけるW/Fによる変化を図2に示す。これによるとベンズアルデヒド収率はW/Fの増加とともに上昇し、 $W/F=2.5 \times 10^4$ g-cat/mol·sec⁻¹で最大値1.93%を示し、以後減少した。安息香酸収率はW/Fの増加とともにゆっくりと増加し、ベンズアルデヒド収率が最大となる付近から急に増加する傾向を示した。図2の微分形から、ベンズアルデヒドおよび安息香酸生成速度を求め、そのW/Fによる変化を図3に示す。ベンズアルデヒド生成速度は $W/F=0$ で 4.6×10^{-8} mol/sec·g-catを示し、以後直線的に減少し、一方、安息香酸の生成速度は $W/F \rightarrow 0$ にしたがい0に近づいた。またベンズアルデヒド収率と安息香酸収率との比を求めると、この値はW/Fの増加とともに0に近づくことが明らかに

なった。以上のことから、本反応は

という逐次反応であると考えることができる。このことは上に述べた反応温度の影響(図1)からも支持される。

3.1.3 速度論的検討: 上に述べた逐次反応をもとに本反応の速度論的な取り扱いを試みた。一般的にアルデヒドはアルコールよりも活性が大であり、ベンズアルデヒドから安息香酸への反応はNaYなしでも起こる可能性があるので、この反応は取り扱いが困難であるため、本報ではベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの反応について取り扱った。上に述べたように安息香酸および少量の二酸化炭素はベンズアルデヒドを経て逐次的に生成したと考えられるので、ベンズアルデヒド生成量としては、これらの量を補正した値を使用した。またこの酸化の速度論的検討はつぎの関係式に基づいて行なった。

Fig. 2 Effect of W/F

Reaction temp.: 220°C
 P_B : 0.030 atm, P_O : 0.030 atm
 ●: Yield of benzaldehyde
 ○: Yield of benzoic acid

Fig. 1 Effect of reaction temperature

Cat.: NaY, W/F : 3.6×10^3 g-cat/mol·sec⁻¹
 P_B : 0.030 atm, P_O : 0.20 atm
 ○: Conversion of benzyl alcohol
 ●: Yield of benzaldehyde
 ●: Yield of benzoic acid
 ○: Yield of carbon dioxide

9) $1/7 \cdot$ 二酸化炭素収率。

Fig. 3 Reaction rate vs. W/F

Reaction temp.: 220°C
 P_B : 0.030 atm, P_O : 0.030 atm
 ●: Rate of benzaldehyde formation
 ○: Rate of benzoic acid formation

Fig. 4 $\log r_0$ vs. $\log P_B$ and $\log P_O$

Reaction temp.: 220°C

○: $\log r_0$ vs. $\log P_B$ ($P_O = 0.20$ atm)●: $\log r_0$ vs. $\log P_O$ ($P_B = 0.20$ atm)

$$r = \frac{dx}{d(W/F)} = k P_B^a P_O^b$$

ここで r : ベンズアルデヒド生成速度 (mol/sec·g-cat) x : ベンズアルデヒド生成率 + 安息香酸生成率 + 1/7 · 二酸化炭素生成率 W : 触媒量 (g) F : 総原料送入速度 (mol/sec) k : 反応速度定数 (mol/sec·g-cat) P_B : ベンジルアルコール分圧 P_O : 酸素分圧 a, b : 定数

初速度 r_0 の P_B による変化を P_O が一定とみなせる酸素過剰のもとで、しかも反応生成物の分圧が無視できるような転化率の低いところで求めた。220°C における $\log r_0$ と $\log P_B$ との関係を図4に示す。この図の直線の傾きから、本反応はベンジルアルコールに対して 0.4 次であることが求められた。同様に P_B が一定とみなせるようなベンジルアルコール過剰のもとで r_0 の P_O による変化 (図4) を求め、本反応が酸素に対して 0.5 次であることが明らかになり、このことから酸素は NaY 上に解離した形で吸着しているのではないかと考えることができる⁹⁾。以上を総合すると、本反応は $r = P_B^{0.4} P_O^{0.5}$ にしたがうことが明らかとなった。

以上の実験結果からベンズアルデヒド生成の反応速度定数 k を求め表1に示した。またその Arrhenius プロット (図5) の直線の傾きから 220~300°C の温度範囲でベンズアルデヒド生成の活性化エネルギーを求めたところ 11 kcal/mol となり、金属酸化触媒によるアルコールの酸化¹⁰⁾¹¹⁾ における活性化エネルギー (20~30 kcal/mol) よりはるかに小さいことが明らかとなった。

Fig. 5 Arrhenius plots for the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde

Table 1 The rate constant k

Reaction temp. (°C)	220	240	260	280	300
k (mol/sec·g-cat)	9.2×10^{-7}	1.2×10^{-6}	1.8×10^{-6}	2.9×10^{-6}	3.6×10^{-6}

以上本研究で NaY がベンジルアルコールの部分酸化に対して触媒活性を有することが明らかになった。一方、Richardson⁷⁾ や清山ら⁸⁾ により遷移金属Y型ゼオライトの酸化活性は金属イオンの酸化力によるものであることが示されている。しかしながら本研究で使用した NaY は酢酸ナトリウム溶液に十分浸漬しており、また希アルカリ性溶液 (pH≒10) で注意深く洗浄したので、この NaY 触媒の酸化活性が不純物として含まれる金属イオンや脱カチオン sites によるものであるとは考えられない。Na⁺ イオンには遷移金属イオンのような酸化還元作用がないことから、本研究で用いた NaY 触媒の活性点としては金属イオンの酸化還元作用以外の酸化活性点をゼオライト構造中に考えざるを得ない。

3.2 Y型ゼオライトのカチオンの相違による酸化活性の比較

3.2.1 CaY および HY による反応の反応温度の影響: CaY および HY を用いた場合の反応温度の影響をそれぞれ図6、図7に示す。ベンジルアルコール転化率はベンジルエーテルの生成のため、前者では 200°C、後者では 160°C 付近で極大値を示すが、前者においては 260°C 付近からふたたび増加する。後者でも同様に 220°C 以上で増加するはずであるが、触媒の炭化がいちじるしく、データを得ることはできなかった。ベンズアルデヒド収率は反応温度とともに徐々に増加し前者では 240°C で最大値 1.04% を示し、後者では 200°C で最大値 1.43% を示した。安息香酸収率はいずれの場合も反応温度とともに増加し、前者では 240°C、後者では 180°C 付近から急激に増加し始め、それぞれ 280°C、200°C で 7.18%、2.81% に達した。ベンジルアルコールの脱水反応によって生成するベンジルエーテルの収率¹²⁾ は前者では 200°C で、後者では 160°C でそれぞれ最大値 4.50%、11.2% を示し以後急激に減少した。トルエン収率は前者では 220°C で最大値をもつゆるやかな増加減少曲線を描き、後者では 200°C まで徐々に増加した。

12) 2-ベンジルエーテル生成率。

10) N. Pernicone, F. Lazzerin, G. Liberti, G. Lanzavecchia, *J. Catal.*, 14, 293 (1969).11) T. Vrbaski, W. K. Mathews, *J. Phys. Chem.*, 69, 457 (1965).

Fig. 6 Effect of reaction temperature

Cat.: CaY, $W/F: 3.6 \times 10^3 \text{ g-cat/mol} \cdot \text{sec}^{-1}$ $P_B: 0.030 \text{ atm}, P_O: 0.20 \text{ atm}$

○: Conversion of benzyl alcohol

●: Yield of benzaldehyde

●: Yield of benzoic acid

⊙: Yield of carbon dioxide

▲: Yield of benzyl ether

△: Yield of toluene

3.2.2 NaY, CaY, HY の酸化活性の比較: 前に述べた NaY を用いた場合の反応温度の影響 (図 1) と CaY, HY を用いた場合の反応温度の影響 (図 6, 図 7) から, その酸化活性の比較を行なった。ベンジルアルコールの酸化反応への転化率¹³⁾が 3% に達する反応温度を求めると表 2 のようになり, 酸化活性は $\text{HY} > \text{CaY} > \text{NaY}$ の順序となることがわかった。

つぎに NaY, CaY, HY の酸化触媒としての適性について考察することにする。ベンジルエーテルはベンジルアルコールの脱水反応により生成したものであるが, NaY の場合 (図 1), この副生成物がほとんど生成しなかったのに対し, CaY, HY の場合 (図 6, 図 7), 強い固体酸触媒として作用することからかなりの生成がみられた。このため NaY の場合には CaY, HY と比較して酸化反応への選択率がきわめて高くなっており, この点が NaY 触媒の一つの特徴となっている。また NaY の場合, 二酸化炭素収率も 300°C で 0.13% と非常に少なく, さらに触媒の安

13) ベンズアルデヒド生成率 + 安息香酸生成率 + $1/7 \cdot$ 二酸化炭素生成率。

Fig. 7 Effect of reaction temperature

Cat.: HY, $W/F: 3.6 \times 10^3 \text{ g-cat/mol} \cdot \text{sec}^{-1}$ $P_B: 0.030 \text{ atm}, P_O: 0.20 \text{ atm}$

○: Conversion of benzyl alcohol

●: Yield of benzaldehyde

●: Yield of benzoic acid

⊙: Yield of carbon dioxide

▲: Yield of benzyl ether

△: Yield of toluene

Table 2 The temperature where the conversion of benzyl alcohol to the oxidation reaction reached 3%

Cat.	Temperature (°C)
NaY	265
CaY	245
HY	195

定性も CaY, HY とくらべてもっともすぐれている。以上のことから NaY が酸化触媒としてすぐれた性質を有しているものと考えられる。

最後に HY と NaY の酸化活性を比較することによりゼオライトの酸化活性点について考察してみる。さきに NaY の酸化活性点が不純物として含まれる金属イオンなどによるものではないことを示した。HY が NaY よりも強い酸化活性を有することから, Stone ら⁹⁾が NaX などによるヘキサンの酸化反応において報告しているような Na^+ イオンの触媒効果は本反応に対してはさほど重要な役割を演じているとは考えられない。以上のことを総合するとゼオライトには, その pore 構造中に酸化活性を示す活性点が存在すると考えざるを得ない。このゼオライトの酸化活性点に関する詳細については今後の課題である。

Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol over Y Type Zeolites

Haruyoshi TAKATSU and Shūya FUJII

Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University; Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

In order to investigate the oxidation activities of zeolites (NaY, CaY, HY) in which exchanged cations have no apparent oxidation-reduction ability as is seen for transition metal, the vapor phase oxidation of benzyl alcohol over these zeolites was studied.

It was found that the oxidation proceeded consecutively over NaY; $C_6H_5CH_2OH \rightarrow C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5COOH$. The reaction order of the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde was 0.4 with respect to benzyl alcohol and was 0.5 with respect to oxygen. The activation energy in the temperature range of 220~300°C was 11 kcal/mol.

The temperatures where the conversion of benzyl alcohol reached 3% were as follows; HY: 195°C, CaY: 245°C, NaY: 265°C. Therefore, the order of oxidation activity was HY > CaY > NaY. The yield of carbon dioxide was very low (<0.43%).

(日本化学会誌, 1973, p.683~686)

炭化チタン付ニッケル触媒上でのアセトン水素化における イソブチルメチルケトンの生成

(1972 年 12 月 4 日 受理)

岡田 正秀・浅見 幸雄・渡辺 文雄*

窒素中 (I) および空气中 (II) 焼成後水素還元した量論的炭化チタン担持ニッケル触媒の 150°C に
おけるアセトン水素化特性を調べた。

I では多量の 2-プロパノールとわずかのイソブチルメチルケトンを生じたのに対し, II では少量
のアルコールとともにケトンを優勢に生じた。X線分析により, I では金属ニッケルと量論的炭化チタ
ンのほかにいくらか酸化ニッケルの, II では上記種以外にいくらか二酸化チタン (ルチル型) の存在す
ることが知られた。炭化チタン付酸化ニッケル (III) およびルチル付ニッケル (IV) はどちらも両液状
生成物の生成に対していくらか活性を示すことがわかった。主生成物は III ではアルコール, IV ではケト
ンであった。無担体ニッケル上では反応生成物中にケトンは存在しなかった。

それゆえ実験結果から, 酸化ニッケルを含むまたは含まないニッケルと二酸化チタンを含むまたは含
まない炭化チタンを組み合わせた触媒系がアセトンの水素化において 2-プロパノールとイソブチルメ
チルケトンの同時生成をもたらしたと結論される。

1 緒 言

近年, 遷移金属の炭化物 (Cr_3C_8 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , TiC, WC),
ケイ化物 (Cr_3Si , Cr_5Si_3 , $CrSi_2$, $MoSi_2$, Mo_5Si , V_5Si , ReSi),
窒化物 (CrN , Cr_2N) など, いわゆる高融点化合物の触媒的性質
についていくつか報告が出されていて, それらの多くは主として
脱水素触媒としての機能に焦点がおかれている¹⁾。著者の研究室
においても最近セメントタイト (Fe_3C) がエチルベンゼンの脱水素
に活性をもつことを観測した²⁾, さらにまた代表的な遷移金属

の炭化物・窒化物の脱水素触媒作用について分子論的説明を加
え, これらの化合物が電子受容体として反応物質の水素引き抜き
に寄与することを明らかにした³⁾。

一方, チタン炭化物と金属ニッケルを組み合わせた触媒系のエ
タン水素化分解能を調べた結果が昨年報告されたり⁴⁾。これは量論
比の異なるチタン炭化物-ニッケル間の電子相互作用に基づく触
媒能の変化に注目した点で興味があるといえる。この種の触媒系
の研究は類例が少なく, 検討の価値があろう。

本研究はこれと同一触媒系ではあるが, 担体の炭化チタンとし
て量論化合物を用い, 母触媒の前処理条件のいかんによってはあ
るいは起こりうるかもしれない触媒能の変化を予想して行なった
ものである。モデル反応にはアセトンの水素化を選んだ。その理
由は水素化以外に脱水縮合などの副反応の生起が期待され, 生成
物組成の変化を調べるうえに好適と考えたからである。

3) K. Ohkubo, H. Shimada, M. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 3475(1972).

4) L. A. Maddox, H. F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 10, 32(1971).

* 熊本大学工学部合成化学教室, 熊本市黒髪

1) たとえば, L. Yu. Tazhunkhvei, S. Z. Roginskii, G. V. Samsonov, M. I. Yanovskii, *Neftekhimiya*, 3, 843(1963); K. M. Gitis, V. L. Polinin, G. V. Samsonov, T. Ya. Kosolapova, M. I. Rozengart, "Scientific selection of Catalysts", ed. by A. A. Balandin et al., Israel Program for Scientific Translations Ltd., Jerusalem (1968) p. 256; G. V. Samsonov, T. G. Bulankova, P. A. Khodak, E. M. Prshedromirskaya, V. S. Sinelnikova, V. M. Slep-tov, *Kinet. Katal.*, 10, 1057(1969).

2) 岡田正秀, 浅見幸雄, 草野哲二, 日化, 1972, 518.