(日本化学会誌, 1973, p. 1641~1644)

ベンジルアルコールの酸化反応におけるプロトン置換 Y 型ゼオライトの触媒活性

(1973 年 2 月 28 日 受理)

高津 晴義・藤井 修治*

ベンジルアルコールの気相酸化反応において、水素処理によって HY (プロトン置換 Y 型ゼオライト) の酸化活性点の被毒を行なうとともに、HY 触媒の固体酸特性を利用してゼオライトの酸化活性と固体酸点との関連について検討した。

500°C で 15 時間の水素処理によって HY の酸化活性 (ベンズアルデヒド収率+安息香酸収率) は約 1/3 の減少を示した。また、NaY の H⁺ イオン交換率を変化させた場合、すべての反応生成物 (ベンズアルデヒド, 安息香酸, ベンジルエーテル, トルエン) の収率は交換率 40~60% の範囲で急激に増加した。さらにピリジンの添加により各反応生成物の収率はすべて急激に減少した。また、水の添加によりベンジルエーテル収率は増加したが、酸化活性は減少した。また、HY の焼成温度を変化させた結果、ベンジルエーテル収率は 450°C 以上の焼成温度で急激に減少したのに対し、ベンズアルデヒド収率は 500~550°C の焼成温度範囲で急激に増加し、600°C の焼成温度では 2.12% となり 350°C のときの 2 倍以上となった。

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、ゼオライト上の遷移金属イオンの酸化力に着目し、遷移金属-ゼオライトの酸化活性が反応^{1)~9)}によって、あるいは ESR 測定^{10)~12)}によって検討されている。また、Stone ら¹³⁾は NaX などによる各種ヘキサン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。前報⁹⁾で著者らは、ベンジルアルコールの部分酸化反応に対して NaY, CaY, HY の酸化活性を検討した結果、ゼオライトにはその細孔構造中に酸化活性点が存在するのではないかと推論した。ところで、ESR 測定によってシリカ-アルミナの酸化活性が Lewis 酸点と関連があるということが Brouwer¹⁰⁾や

Hall ら¹¹⁾によって報告されている。そこで本報では前報と同じベンジルアルコールの酸化反応において、水素処理によって酸化活性点の被毒を行なうとともに、HY 触媒の固体酸特性を利用してゼオライトの酸化活性と固体酸点との関連について検討した。

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 および HY である。NaY は市販品 (SK-40) を酢酸ナトリウム溶液に浸漬して不純物を取り除き、pH=10 の希アルカリ性溶液を用いて洗浄して調製した。HY は上に述べた NaY を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。NaY の H⁺ イオン交換率は交換された Na⁺ イオンを蛍光光度計で測定することにより求めた。

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使用し、ピリジンは市販特級品をそのまま使用した。

2.2 実験方法

実験装置、実験操作および反応生成物の分析法は前報⁹⁾に準じた。触媒は 350°C で 1.5 時間焼成したのち反応に使用した。反応条件は反応温度 160~180°C, W/F=3.6×10³ g-cat/mol·sec⁻¹, ベンジルアルコール分圧 P_B=0.030 atm, 酸素分圧 P_O=0.20 atm とした。ピリジンおよび水を添加する場合は、マイクロフィーダーで一定速度で反応系に注入した。ベンジルアルコールに対するピリジンおよび水の添加量はそれぞれモル比で 0.0885, 0.122 とした。

10) D. M. Brouwer, *J. Catal.*, 1, 372(1962).11) H. P. Leftin, W. K. Hall, *Proc. Intern. Congr. Catal.* 2th. Paris, No. 65(1960).

* 早稲田大学理工学部応用化学科, 160 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, T. Jitsumatsu, A. Kato, T. Seiyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44, 2282(1971).
- 5) 久保俊彦, 熊田文雄, 富永博夫, 功刀泰碩, 日化, 1972, 1621.
- 6) C. M. Naccache, Y. B. Tarrit, *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).
- 9) 高津晴義, 藤井修治, 日化, 1973, 679.

3 結果および考察

3.1 水素処理による影響

ゼオライト触媒によるベンジルアルコールからベンズアルデヒド、安息香酸への反応が不均一酸化反応であることは、前報⁹⁾によって明らかにされた。HY 触媒を 500°C で水素処理することによってベンジルアルコールの酸化反応におよぼす影響を図 1 に示した。ベンズアルデヒド収率は水素処理しないときは 1.23% であったが、処理時間とともに減少し 15 時間の処理では 0.83% を示し、ほぼ一定となった。安息香酸収率もベンズアルデヒド収率と同様の傾向を示し、15 時間の処理によって 0.43% から 0.25% まで減少し、ほぼ一定となった。二酸化炭素は反応温度が 180°C と低いコン跡程度しか生成しなかった。ベンジルエーテル収率¹²⁾は 3 時間の処理でわずかに減少しただけでほとんど一定であった。トルエン収率も水素処理による影響はまったくなかった。このように 500°C での水素処理によって、酸化生成物収率が減少した他はほとんど影響なかった。ESR の研究によればシリカ-アルミナの酸化活性点は 500°C で 3 時間の水素処理によって 2/3 の減少を示し¹³⁾、また 500°C で 24 時間の水素処理によって約 90% の減少を示す¹⁰⁾¹⁴⁾ことが報告されている。本反応において HY の酸化活性は上に述べたように、500°C、15 時間の水素処理によって、約 1/3 の減少を示し、ESR 研究によるシリカ-アルミナほどいじめるしくはないが、水素処理によって酸化活性点が被毒されたことを示している。

3.2 NaY の H⁺ イオン交換による影響

HY と NaY の酸化活性を比較すると HY > NaY であることが前報⁹⁾によって示されたが、NaY の H⁺ イオン交換による影響を図 2 に示した。ベンズアルデヒド収率は NaY では 0.55% を示し、Na⁺ イオンが H⁺ イオンに交換されるにしたがい徐々に増加し、とくにイオン交換率 40~60% の範囲で急激に増加し、イ

オン交換率 92.0% の HY では 1.23% を示した。安息香酸収率もベンズアルデヒド収率とほぼ同様の結果を示した。ベンジルエーテル収率は NaY では 0 であるが、イオン交換率とともに増加しイオン交換率 40~80% で急激に増加した。トルエン収率もイオン交換とともに増加しイオン交換率 40~60% で急激に増加した。ベンジルエーテルがイオン交換率 40~80% の範囲で急激に増加したのは、Site II で H⁺ イオンの交換が起こり強酸点が形成されたためと思われる。ベンズアルデヒド収率と安息香酸収率がイオン交換率 40~60% で急激に増加したことから、HY の酸化活性も、酸点によって生成されと考えられるベンジルエーテルと同様、Site II でのイオン交換とともに急激に増加することが明らかとなった。

3.3 ピリジンの添加

HY を用いて 160°C でベンジルアルコールの酸化反応を行な

Fig. 2 Effect of the percentage of sodium ion exchange
Cat.: HNaY, Reaction temp.: 180°C,
 $W/F = 3.6 \times 10^3$ g-cat/mol·sec⁻¹,
 $P_B = 0.030$ atm, $P_O = 0.20$ atm
●: Benzaldehyde, ○: Benzoic acid, □: Carbon dioxide,
▲: Benzyl ether, △: Toluene

Fig. 1 Effect of treatment with hydrogen

Reaction temp.: 180°C, $W/F = 3.6 \times 10^3$ g-cat/mol·sec⁻¹,
 $P_B = 0.030$ atm, $P_O = 0.20$ atm, Treatment temp.: 500°C
●: Benzaldehyde, ○: Benzoic acid, □: Carbon dioxide,
▲: Benzyl ether, △: Toluene

Fig. 3 Effect of the addition of pyridine to HY
Reaction temp.: 160°C, $W/F = 3.6 \times 10^3$ g-cat/mol·sec⁻¹,
 $P_B = 0.030$ atm, $P_O = 0.20$ atm,
Pyridine/Benzyl alcohol (molar ratio) = 0.0885
●: Benzaldehyde, ○: Benzoic acid, □: Carbon dioxide,
▲: Benzyl ether, △: Toluene

12) 2-ベンジルエーテル生成率.

13) J. K. Fogo, *J. Phys. Chem.*, 65, 1919(1961).

14) W. K. Hall, *J. Catal.*, 1, 53(1962).

Fig. 4 Effect of the addition of water to HY

Reaction temp.: 160°C, $W/F=3.6 \times 10^3$ g-cat/mol·sec⁻¹,
 $P_B=0.030$ atm, $P_O=0.20$ atm,

Water/Benzyl alcohol (molar ratio)=0.122

● : Benzaldehyde, ● : Benzoic acid, ○ : Carbon dioxide,
 ▲ : Benzyl ether, △ : Toluene

い、反応開始後 30 分でピリジンを反応系に添加（ピリジン/ベンジルアルコール=0.0885, モル比）した場合の各生成物収率におよぼす影響を図 3 に示した。これによればベンズアルデヒド、安息香酸、ベンジルエーテルおよびトルエン収率はすべてピリジンの添加によって減少し、添加後 60 分ではベンズアルデヒド以外はほとんどコン跡程度しか生成しなかった。ベンズアルデヒド収率は添加後 90 分には 0.13% まで減少した。ベンジルエーテル収率が減少したことは、ピリジンが塩基として作用し HY の酸点を被毒したためと考えられるが、HY の酸化活性も酸点の被毒により減少することが明らかとなった。

3.4 水の添加

ピリジンの添加と同様に水を HY を用いた反応系に添加（水/ベンジルアルコール=0.122, モル比）した結果を図 4 に示した。これによればベンズアルデヒド収率は水の添加とともに減少し、添加後 90 分では添加前の約 1/3 となった。安息香酸収率もベンズアルデヒド収率と同様に水の添加とともに減少し添加後 60 分にはほとんど 0 となった。ベンジルエーテル収率は添加前は 11.0% であったが、添加とともに増加し添加後 60 分で 13.6% に達し以後徐々に減少した。またトルエン収率は水の添加とともに徐々に減少した。ところで、ゼオライトに水を添加すると添加された水が Lewis 酸点により分極され Brönsted 酸点を形成することが知られているが、このことからベンジルエーテルは Brönsted 酸点により生成されることが考えられる。また HY の酸化活性は Lewis 酸点が減少するにつれて減少する傾向を示すことが明らかとなった。

3.5 焼成温度による影響

ベンジルアルコールの酸化反応において、HY の焼成温度の影響を図 5 に示した。これによれば、ベンズアルデヒド収率は焼成温度とともに増加し、とくに 500~550°C の範囲で急激な増加が認められ、600°C の焼成温度では 2.12% に達し 350°C のときの 2 倍以上となった。安息香酸収率はわずかに増加するが、ほとんど

Fig. 5 Effect of calcination temperature

Cat.: HY, Reaction temp.: 160°C,

$W/F=3.6 \times 10^3$ g-cat/mol·sec⁻¹,

$P_B=0.030$ atm, $P_O=0.20$ atm

● : Benzaldehyde, ● : Benzoic acid, ○ : Carbon dioxide,
 ▲ : Benzyl ether, △ : Toluene

ど焼成温度の影響を受けなかった。ベンジルエーテル収率は 450°C 以上の焼成温度で急激に減少し、600°C の焼成温度では 350°C のときの約 1/4 になった。またトルエン収率は焼成温度にまったく影響されなかった。ところで、Turkevich ら¹⁵⁾や Hall ら¹⁶⁾によって HY を約 500°C 以上で焼成すると Brönsted 酸から Lewis 酸が生ずると結論づけられている。このことからベンジルエーテル生成はその活性点である Brönsted 酸点が Lewis 酸点に変化したことにより減少したと考えることができる。また HY のベンズアルデヒド生成に対する酸化活性は Lewis 酸点の形成にともなって増加することが明らかとなった。

4 結 論

HY の酸化活性に関する結果をまとめるとつぎのようになる。

- (1) 500°C での水素処理によって活性が減少した。
 - (2) NaY の H⁺ イオン交換率 40~60% の範囲で活性の急激な増加が認められた。
 - (3) ピリジンの添加により活性が減少した。
 - (4) 水の添加により活性が減少した。
 - (5) 焼成温度 500~550°C の範囲で活性が急激に増加した。
- (1) では HY の酸化活性点が水素によって被毒されることが明らかとなった。(2) では固体酸点の形成とともに触媒の酸化活性が増加することが示され、(3) では固体酸点の被毒により酸化活性が減少することが示され、このことから酸化活性点は酸点と重要なかわりがあることが明らかとなった。また、(4) では Lewis 酸点の減少により酸化活性が減少することが示され、(5) では Lewis 酸点の形成とともに酸化活性が急激に増加することが示され、これらのことから、本反応においてゼオライトの酸化活性点は、酸点とくに Lewis 酸点となんらかの関連性があるのではないかと考えられる。

15) D. N. Stamires, J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 749(1963).

16) J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2117(1965).

Catalytic Activity of Proton Exchanged Y-Zeolite for the Oxidation of Benzyl Alcohol

Haruyoshi TAKATSU and Shūya FUJII

Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University; Shinjuku-ku, Tokyo 160 Japan

The influence of the treatment of proton exchanged Y-zeolite (HY) with hydrogen was studied in order to characterize the active sites in zeolite for the vapor phase oxidation of benzyl alcohol. Effects of the percentage of sodium ion replaced by H^+ , addition of pyridine or water, and calcination temperature were also investigated in connection with the oxidation activity.

The oxidation activity (yield of benzaldehyde + yield of benzoic acid) of HY was decreased to about two-third by treatment with hydrogen for 15 hrs at 500°C.

Marked increases in yields of benzaldehyde, benzoic acid, benzyl ether and toluene were found at 40~60% ion-exchange by H^+ . By addition of pyridine, the yields of these products were decreased. Addition of water resulted in increase of yield of benzyl ether and decrease in the oxidation activity. Yield of benzaldehyde was increased by calcination at temperatures ranging between 500°C and 550°C, while yield of benzyl ether was decreased by the calcination about 450°C.

(日本化学会誌, 1973, p. 1644~1650)

ポリ塩化ビニルマトリックス中におけるベンゾスピラン 化合物の電子線衝撃による発色反応¹⁾²⁾

(1973 年 1 月 9 日 受理)

大 野 信*

ポリ塩化ビニルマトリックス中に分散したスピラン〔A〕を 15 kV の加速電圧をもつ電子ビームで衝撃すると、他のポリマーの場合と異なっていた 1 種の黄色で可逆性のない生成物〔X〕が形成された。これは光反応生成物〔B'〕とは見かけ上異なるが関連したものであって、マトリックスから遊離する成分に影響された生成物と考えられる。

〔X〕の形成反応は一次反応過程にしたがい、試料中にあらかじめ〔B'〕を形成したのちにビーム衝撃すると〔B'〕が急激に減少し、同時に〔X〕生成の反応速度が〔B'〕を形成しない場合に対して最大 200 倍程度速くなった。PVC からはビーム衝撃によって塩素系物質と考えられるかなりの遊離物が発生する。そして〔X〕は四塩化炭素中における〔A〕からの光反応生成物ときわめてよく似た特性を示した。これは〔A〕の開環分子と遊離の塩素化合物との間の塩型生成物と考えられており、PVC 中でもビーム衝撃の結果同様な反応が進むことを示唆していると考えられる。そして〔X〕生成における一次反応過程は、遊離塩素化合物と〔A〕の開環分子の反応において前者の濃度が高いために生じた擬似的なものであらうと考えられた。

1 緒 言

ベンゾスピラン化合物は通常紫外光照射によって直接的に着色化合物に変化し、光照射を停止すると着色が消滅して原物質に復帰する可逆特性をもっている。この現象はホトクロミズムとよば

れ、従来からその反応機構³⁾⁴⁾および画像形成材料への応用⁵⁾に関して多くの報告がなされてきた。そして光よりもエネルギーが高い電子線衝撃の場合にもホトクロミズムと同様な可逆的発消色現象がみられ⁶⁾、それをカソードクロミズムとよんでいる。とくに

1) この報文を“色素系電子ビーム記録材料に関する研究(第3報)”とする。

2) 前報(第2報), 大野 信, 中野 勇, 日化, 1972, 1370.

* NHK 総合技術研究所, 157 東京都世田ヶ谷区砧

3) R. Heiligman, Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Phys. Chem.*, 66, 2470(1962).

4) 清水 勇, 小門 宏, 井上英一, 工化, 70, 2344(1967).

5) 清水 勇, 吉田兼紀, 小林 肇, 中沢允伸, 小門 宏, 井上英一, 工化, 72, 166(1969).