

学位論文題名

固体酸上のアルカン骨格異性化の反応機構

学位論文内容の要旨

大気環境改善のため燃料油に対する品質規制が厳しくなりつつある。こうしたなか、オクタン価が高く、発癌性物質を含まない分岐アルカンが環境にやさしいガソリン基材として注目されている。分岐アルカンを生成する *n*-アルカン骨格異性化反応は、均一超強酸中で起こることは良く知られていることであるが、これを固体酸で行うことが出来れば大きなメリットがある。そのため、従来から固体酸に貴金属を担持した触媒を使った本反応活性の性能向上のため、反応機構を含めた研究が数多くなされてきた。しかし、未だ反応機構についての議論は収束していないので、統括的な研究が必要となっている。そこでターゲット触媒として、水素存在下、最も *n*-ヘプタン骨格異性化反応に有効な Pt-WO₃/ZrO₂ 触媒を取り上げ、反応系が簡素と思われる *n*-ブタンと *n*-ペンタン骨格異性化反応に応用し、分岐アルカンを生成する異性化反応が効率的に起こる条件を吟味し、さらに、本異性化の反応機構を総合的に検討することにした。

骨格異性化反応はガラス製閉鎖循環式反応装置を用い、3 mg - 2 g の触媒上に、40 Torr のアルカンと必要に応じて水素を混ぜた反応ガスを循環して行った。系中の水素量は 0 - 200 Torr、反応温度は 473 - 573 K の間で変化させた。生成物は、GC あるいは、フラグメンテーションを起こさない質量分析器 FI-MS で分析・測定した。

反応結果に入る前に、アルカン骨格異性化の反応機構について説明する。反応機構は、大きく分けて単分子機構、二分子機構の2種類ある。まず、いずれの反応機構も酸点上での2級カルベニウムイオン（2級 C⁺と略す）の生成で始まる（過程1）。単分子機構は生成した2級 C⁺が、メチル基移動、ハイドライド移動やシクロプロパン中間体を経て異性化し（過程2-1）、二分子機構では過程1で生成した2級 C⁺がオレフィンと反応して二量体 C⁺を形成し、異性化したあと、β開裂する過程である（過程2-2）。最後に、C⁺にハイドライドが移動して反応が完結する（過程3）。これらの反応経路を区別するために、*n*-ブタン骨格異性化反応では 1,4-¹³C₂-*n*-ブタンを用い生成物イソブタン中の同位体分布を FI-MS で測定し、単分子と二分子機能で生成する割合を割り出した。単分子機構で反応が進行している場合には ¹³C が原料と同じ2つ入ったイソブタンのみが生成する。一方、二分子機構の場合には ¹³C のランダムな移動が起こり、同位体分布が二項分布になる。

異性化反応を効率的に起こすため、Pt と水素の添加効果を調べた。WO₃/ZrO₂ に Pt を添加すると *n*-ブタンおよび *n*-ペンタン異性化反応の活性はどの条件でも上昇した。反応ガスに水素を添加した効果は少し複雑であった。即ち、Pt-WO₃/ZrO₂ 触媒を使う *n*-ブタン異性化反応における反応活性は、473 K では水素圧の増加と共に単調に減少したが、573 K では少量の水素添加で2-7倍程度増加し、更に水素圧を増加すると減少した。一方、*n*-ペンタン異性化反応では、473 K と 573 K のどちらも、少量の水素添加で反応活性は70倍以上の増加を示した。さらに水素を添加すると減少した。

ここで見られた、Pt 修飾による活性の増加は、Pt はアルカンの脱水素によるオレフィン生成反応を促進し、生成オレフィンのプロトン化（過程1）によって反応中間体 C⁺濃度の増加によるものとして説明する。さらに、Pt 修飾触媒上で、水素添加した場合の複雑な効果は、(1)水素がコーク前駆体を除去し失活を抑制する、(2)水素が系中のオレフィン濃度を減少させる、(3)解離した水素が酸点を形成する効果をもたらすの3点から説明する。即ち、水素圧の増加によって、(1)、(3)では活性の増加をもたらし、(2)では活性の減少を引き起こす。よって、水素圧の増加に伴う活性低下は(2)によると結論した。また、水

素添加による活性の増加効果は、*n*-ブタン異性化では、水素無しで失活が観測され、水素有りでは失活が無いことから(1)によると結論した。しかし、*n*-ペンタン異性化では反応初期活性でも70倍以上の増加を示したことから(3)と考えられる。

この *n*-ブタン、*n*-ペンタン異性化の水素効果の違いを説明するために $1,4\text{-}^{13}\text{C}_2\text{-}n\text{-ブタン}$ を用いて反応機構を決定した。その結果、 WO_3/ZrO_2 の反応では主に二分子機構で反応が進行していることが分かった。Pt を添加すると単分子機構の寄与は増加し、さらに水素を添加すると主に単分子機構で反応が進行していることが分かった。単分子機構で反応が進行する過程 2-1 において、*n*-ブタン異性化は1級 C^+ を経るエネルギー的に不利な経路を通るため強酸点を必要とする。一方、*n*-ペンタンでは、2級 C^+ を経るエネルギー的に有利な経路を通るため弱酸点でも反応は進行すると考えられる。したがって、*n*-ペンタン異性化において Pt と水素が共存した系では単分子機構で反応が進行していることが予想される。

以上のことから Pt と水素共存下における *n*-ブタン異性化で(3)の効果が表れず、*n*-ペンタンの異性化で現れるのは、単分子機構中間体の安定性に起因すると考えられる。すなわち、(3)によって生成した酸点は弱酸点であり、*n*-ブタン異性化では強酸点を必要とするため、その効果が表れなかったと考えられる。しかし、この現象の違いは異性化反応が主に単分子機構で反応した場合に限られる。

選択性も異性化活性と相関しており、活性の増加に伴って選択性も向上することが明らかとなった。

以上の検討で、*n*-ブタン、*n*-ペンタン異性化の反応が Pt と少量の水素の添加で高活性、高選択的になることが分かった。同位体実験から *n*-ブタン、*n*-ペンタン異性化の反応性の違いも明らかにすることができた。Pt- WO_3/ZrO_2 触媒は解離した水素から弱酸点を生成することができるので *n*-ペンタン異性化に高活性、高選択的であることが示唆された。以上の検討で得た知見はアルカン異性化触媒の開発に大きく貢献できると期待される。

学位論文審査の要旨

主査	教授	奥原	敏夫
副査	教授	中村	博
副査	助教授	吉田	登
副査	助教授	鳥本	司

学位論文題名

固体酸上のアルカン骨格異性化の反応機構

本研究は分岐アルカンの効率的合成を念頭におき、Pt-WO₃/ZrO₂をはじめとする種々の二元機能触媒を用いた*n*-ブタンと*n*-ペンタン骨格異性化の反応機構の解明を行っている。

骨格異性化の反応機構は大きく分けて単分子機構、二分子機構の2種類あり、単分子機構は*n*-ブタン異性化の場合、不安定な1級カルベニウムイオンを経由するので高温、強酸点を必要とする。これに対して、二分子機構は容易であるが、中間体として存在する2量体からの分解生成物によって低選択的な経路と推定している。ブタン異性化に有効であるWO₃/ZrO₂、SO₄²⁻/ZrO₂、Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀を用いて、同位体法によって単分子と二分子機構の寄与を決定している。これらの固体酸上での反応機構の寄与は酸強度が異なるにもかかわらずほぼ同じで、低温では二分子が、高温では単分子が優先となった。この理由は二分子に比べて単分子機構の障壁エネルギーが高いためと解釈している。上記3種の固体酸と金属を複合した二元機能触媒では、いずれの触媒および温度域でも反応は主に単分子で進行することを解明した。このことは二元機能触媒が高選択的である理由の一つであると推定した。

ブタンとは異なり、長鎖の特徴を持つペンタンの異性化特性を解明している。固体酸では予想されるように、いずれも高活性-低選択的であるが、二元機能触媒では本来の固体酸上の酸点と共に、共存水素からのスピルオーバー水素の酸作用により高活性-高選択的になると結論した。

以上、本研究では同位体法によって固体触媒上のアルカン異性化機構を解明したものである。審査員一同は、これらの成果がアルカン異性化の開発につながるものと高く評価した。また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。