

アルカンの脱水素型直接カップリング反応のための 固体酸-金属粒子複合触媒の開発

Development of Solid Acid-Metal Nanoparticle Bifunctional Catalysts for Dehydrogenative Direct Coupling with Alkanes

研究代表者 横浜国立大学 大学院工学研究院 教授 本倉 健

Ken Motokura

The direct alkylation of benzenes with simple alkanes is one of the ideal processes for the production of alkylbenzenes. We demonstrated that Pd nanoparticles on the outer surface of H-ZSM-5 are efficient catalysts for direct alkylation. The reaction proceeds through the activation of an alkane on the acid sites present inside the zeolite pores. This process is followed by the nucleophilic addition of an arene to the activated alkane. The spillover of the abstracted hydrogen atoms from the acid sites to the Pd nanoparticles on the outer surface accelerates recombination to H₂. A maximum toluene conversion of 58.5% and selectivity of 95.6% for the alkylated products are achieved when toluene is reacted with *n*-heptane. Para-selective alkylation is achieved, due to the effect of the pore size of H-ZSM-5.

要旨

アルカンを直接アルキル化剤として用いる芳香族のアルキル化反応は、副生成物が水素だけとなる理想的なアルキルベンゼン誘導体の合成手法である。本研究では、この直接アルキル化反応に有効なゼオライト-Pd ナノ粒子複合触媒を開発し、この触媒が高い効率でアルキルベンゼン合成を進行させることを見出した。この触媒を用いると、アルカンはゼオライト内部の酸点で活性化されてカルボカチオンが生成し、ここへ芳香族が付加することで生成物が得られる。基質から外れた水素原子は、ゼオライトの外表面に存在する Pd ナノ粒子までスピルオーバーし、再結合することで H₂ となる。最高でトルエン転化率 58.5%、アルキルベンゼン選択率 95.6% が達成された。

1. まえがき

芳香族のアルキル化反応は、合成洗剤・界面活性剤や、機能性化学品を製造する際に必要となる、重要な反応である⁽¹⁾。従来のハロゲン化アルキルと芳香族との反応（フリーデル・クラフツアルキル化）では、生成物と当モル量の副生成物（HX）が生成する（図 1(A)）。また、ハロゲン化アルキルはアルカンを原料として合成されている。そこで、アルカンを直接アルキル化剤として用いることができれば、副生成物は水素（H₂）だけとなり、環境に優しいアルキル化反応となる（図 1(B)）。

当研究室では、ベンゼンのアルカンによる直接アルキル化反応が、固体酸触媒と担持 Pd ナノ粒子触媒

を混合することで良好に進行することを見出している⁽²⁾。この触媒系では、固体酸によって活性化されたアルカンから生成したカチオンへ、ベンゼンが付加することでアルキル化が進行する。基質分子から外れた水素原子は、触媒担体表面をスピルオーバーするが、この際に触媒粒子間を超えて移動し、Pd ナノ粒子表面において再結合することで H₂ となる（図 1(C)）。この反応機構では、担体間を水素原子が移動する必要があり、この距離をより短くするため、固体酸の外表面に Pd ナノ粒子をもつ新たな触媒の開発を着想した（図 1(D)）⁽³⁾。

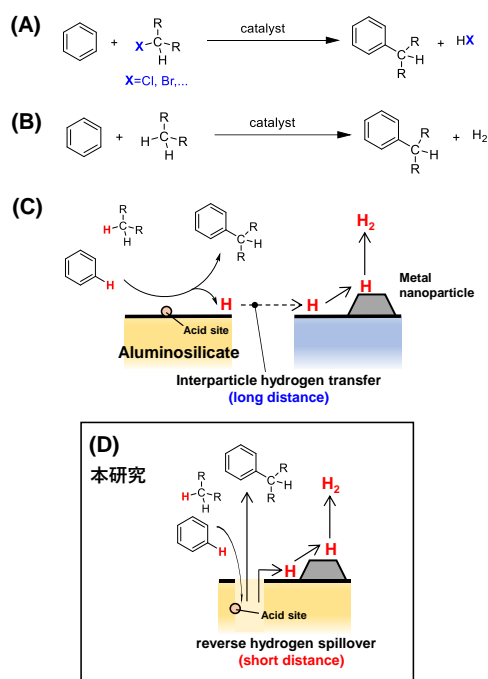


図 1. 種々のアルキル化反応と本研究の位置づけ

2. 結果と考察

2.1 触媒の調製と構造解析

固体酸触媒として H-ZSM-5 を用いて外表面への Pd ナノ粒子の担持を試みた. Pd の前駆体として $[PdCl_4]^{2-}$ 水溶液を用い, H-ZSM-5 酸点の被毒を最小限にとどめるために, 固定化の際の pH を調整した. 次に, 得られた Pd/H-ZSM-5 の構造解析を種々の手法を用いて実施した. 図 2 に pH=4 の条件で調製した Pd/H-ZSM-5 の構造解析結果をまとめる. XRD 測定の結果, H-ZSM-5 の構造は Pd を担持した後も維持されていることがわかった (図 2(A)). 次に, 触媒反応 (アルキル化反応) の前後での Pd/H-ZSM-5 の Pd K-edge XANES 測定を行ったところ, 反応前の Pd 種は 2+ であるのに対して, 反応後は Pd(0) 種へと還元されていることが示された (図 2(B)). さらに, Pd K-edge EXAFS のフーリエ変換スペクトルから, 反応前の Pd/H-ZSM-5 は酸化パラジウムに類似した, Pd-O および Pd-O-Pd 結合を有するのに対して, アルキル化反応の後に回収された Pd/H-ZSM-5 にはメタリックな Pd-Pd 結合が存在していることが分かった (図 2(C)). また, この FT-EXAFS スペクトルのカーブフィッティング解析結果から, 反応前の Pd/H-ZSM-5 の Pd-O 結合距離は酸化パラジウムとほぼ同じ 2.03 Å, 反応後に生成した Pd-Pd 結合は金属パラジウムとほぼ同じ 2.80 Å であることが分かった (図 2 (D)). さらに, 反応前後の Pd/H-ZSM-5 の TEM 観察結果から, 酸化パラジウムおよび金属パラジウムの粒子が確認され, 平均粒子径は 5-6 nm 程度であり, 主に H-ZSM-5 の外表面に担持されていることが分かった (図 2(E),(F)). H-ZSM-5 ゼオライトの細孔径は 0.5 nm 程度であるため, 外表面に Pd 粒子が存在する結果は妥当である.

2.2 調製 pH が触媒活性に与える影響

次に, 調製した Pd/H-ZSM-5 を用いるトルエンの *n*-ヘプタンによるアルキル化反応を行った. 種々の pH で調製した触媒を用いたときのトルエン転化率を図 3 にまとめる. 調製 pH が 6 よりも大きくなると, 急激な活性の低下が確認された. これは, 反応の促進に必要な H-ZSM-5 の酸点が Pd の固定化操作の際に消失したためと考えられる. pH=4 で調製した Pd/H-ZSM-5 が最も高い活性を示すことがわかる.

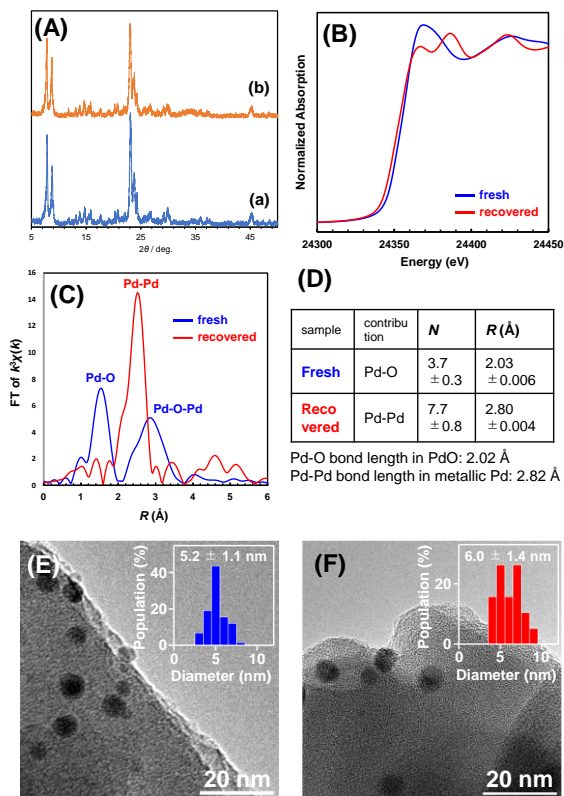


図 2. (A) (a) H-ZSM-5 および (b) Pd/H-ZSM-5 の XRD パターン, 反応前後の Pd/H-ZSM-5 の (B) Pd K-edge XANES, (C) FT-EXAFS および (D) CF 解析結果, (E) 反応前および (F) 反応後の Pd/H-ZSM-5 の TEM 画像と粒度分布

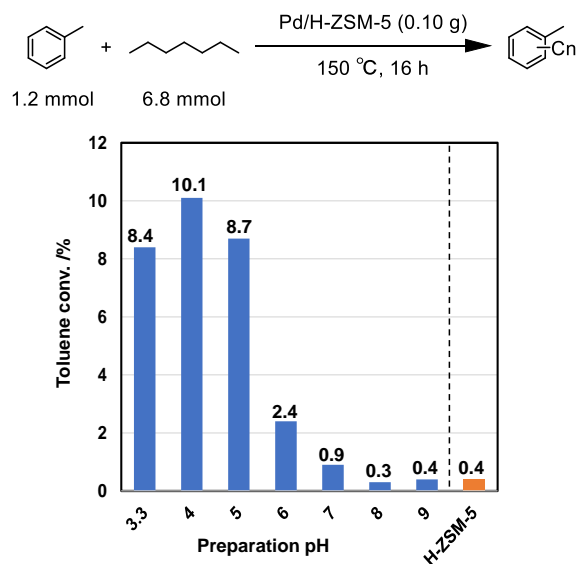


図 3. 種々の pH で調製した Pd/H-ZSM-5 を用いるトルエンのアルキル化反応

さらに、Pd を担持する前の H-ZSM-5 ではほとんどアルキル化が進行しなかった。これらの結果は、アルカンを直接用いるアルキル化反応には、Pd と H-ZSM-5 の酸点の両方が必要であることを示している。

2. 3 Pd 担持量等が触媒活性に与える影響

次に Pd/H-ZSM-5 の Pd 担持量が触媒活性に与える影響を調査した。各反応条件におけるトルエンの *n*-ヘプタンによるアルキル化反応の結果を表 1 にまとめる。Pd の担持量を 0.15 mmol g⁻¹ まで減らしても 10%以上のトルエン転化率・95%以上のアルキルベンゼン選択率が得られた。Pd 担持量を 0.02 mmol g⁻¹ まで減らし、0.76 g の触媒を用いるとトルエン転化率は 58.5%まで向上し、この時のアルキル化生成物に対する Pd 基準の触媒回転数 (TON_{alkyl}) は 44.6 に達した。Pd を担持していない H-ZSM-5 ではトルエンはほとんど転化しなかった。さらに、H-ZSM-5 とは別の担体に Pd を担持して用いた場合、TON_{alkyl} は 3.4 程度であり、Pd と固体酸を複合化したことによる反応性の向上が確認された。また、触媒反応終了後に Pd/H-ZSM-5 をろ過によって回収し、再びアルキル化反応に用いたところ、触媒活性を示すことが確認された。

2. 4 ゼオライトの種類が触媒活性に与える影響

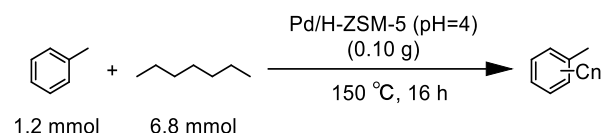
次に、H-ZSM-5 以外のゼオライトを Pd 担体として用いたときの結果を表 2 に示す。H-beta, H-mordenite, および H-USY を担体として、Pd/H-ZSM-5 と同様の条件で Pd を担持し、トルエンと *n*-ヘプタンとの反応に用いた。結果として、Pd/H-ZSM-5 が最も高い活性を示し、選択的にアルキル化生成物が得られることが分かった。これらは、ZSM-5 の細孔径は他のゼオライトと比べて小さいため、Pd による細孔内酸点の不活性化を抑制できていると考えている。

2. 5 細孔内酸点による形状選択的アルキル化

さらに、トルエンとシクロペンタンとの反応を実施したところ、パラ置換生成物が選択的に得られることが分かった (図 4)。トルエンと対応するアルケン (シクロペンテン) との反応を、外表面の酸点が

機能する montmorillonite を用いて行くと、オルト体とパラ体が 1:1 で生成することがわかっており、Pd/H-ZSM-5 を用いた結果は、アルキル化反応が H-ZSM-5 細孔内の酸点で進行するため、パラ体の選択性が向上したことを示している。すなわち、図 1 に示す、細孔内の酸点が機能するアルキル化反応のメカニズムを支持している。

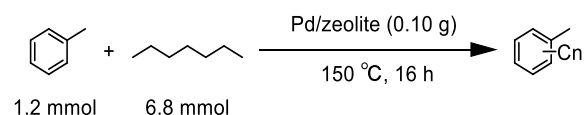
表 1 Pd/H-ZSM-5 を用いるアルキル化反応



Catalyst	Pd (mmol g ⁻¹) ^b	Toluene conv. (%)	Select. of Alkylation Product (%)	TON _{alkyl} ^c
Pd/H-ZSM-5	0.33	10.1	85.6 (C ₇ :C ₃ :others = 45:41:14)	3.2
Pd/H-ZSM-5	0.19	10.0	95.1 (48:43:9)	6.2
Pd/H-ZSM-5	0.15	11.0	95.8 (43:46:11)	8.2
Pd/H-ZSM-5	0.09	8.5	98.5 (49:44:7)	11.2
Pd/H-ZSM-5	0.02	4.4	99.1 (55:41:4)	25.1
Pd/H-ZSM-5 ^d	0.02	58.5	95.6 (50:31:19)	44.6
H-ZSM-5	-	0.4	36.6 (83:17:<1)	-
Pd/HT + H-ZSM-5 ^h	0.48	11.6	93.3 (61:21:18)	3.4

^a Reaction conditions: toluene (1.2 mmol), *n*-heptane (6.8 mmol), catalyst (0.10 g), 150 °C, 16 h. Pd/H-ZSM-5 was prepared at pH = 4. ^b Measured by ICP. ^c TON of alkylation product was calculated by the following equation: (yield of toluene alkylation product)/(amount of Pd). ^d 0.76 g of Pd/H-ZSM-5 was used. ^h Pd/HT (0.10 g) and H-ZSM-5 (0.10 g) were used.

表 2 種々のゼオライト担持 Pd 触媒の反応性



Catalyst	Pd (mmol g ⁻¹) ^b	Toluene conv. (%)	Select. of Alkylation Product (%)
Pd/H-ZSM-5	0.33	10.1	85.6 (C ₇ :C ₃ :others = 45:

			41:14)
Pd/H-beta	0.31	4.3	85.7 (75:8:17)
Pd/H-mordenite	0.32	2.0	75.3 (75:3:22)
Pd/H-USY	0.43	7.7	74.5 (13:3:84)

^a Reaction conditions: toluene (1.2 mmol), *n*-heptane (6.8 mmol), Pd/zeolite (0.10 g), 150 °C, 16 h. Pd/zeolite was prepared at pH = 4. ^b Measured by ICP. ^c TON of alkylation product was calculated by the following equation: (yield of toluene alkylation product)/(amount of Pd).

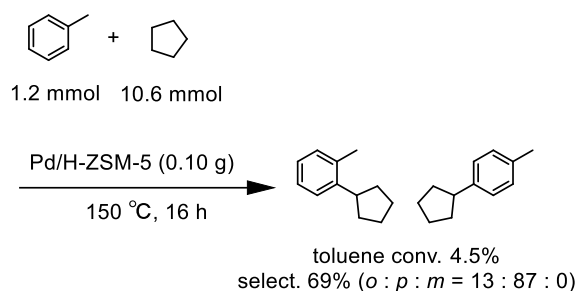


図4. トルエンとシクロペンタンとの反応

2.6 推定反応経路

以上の結果より、Pd/H-ZSM-5 を用いる芳香族アルキル化反応の推定反応経路を図5に示す。TEM 測定や形状選択的アルキル化反応の結果より、Pd 粒子はH-ZSM-5 の外表面に担持されるとともに、アルキル化反応は細孔内の酸点によって進行していると思われる。さらに、XAFS 測定の結果から、反応前には酸化パラジウム粒子が、反応後にはPd(0)粒子が存在していることが明らかであり、回収した触媒を再び反応に用いることが可能であった。以上の結果より、細孔内の酸点によって活性化されたアルカンとトルエンが反応する際に、脱離した活性な水素種がZSM-5 骨格を移動し、PdO 粒子をまず還元する初期の機構が想定される。次に、生成したPd(0)粒子によって水素原子の再結合が進行し、水素分子が生成すると考えられる。

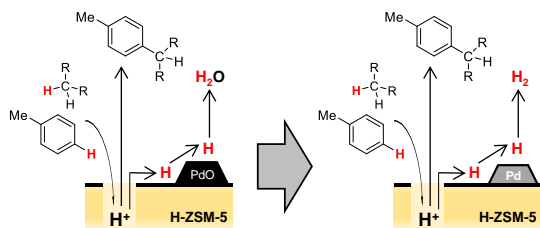


図5. Pd/H-ZSM-5 による芳香族アルキル化反応の推定反応経路

3. おわりに

アルカンを直接用いる芳香族アルキル化反応に活性は、Pd/H-ZSM-5 触媒を開発した。この触媒はトルエンの *n*-ヘプタンによるアルキル化反応に高い活性を示した。種々の構造解析の結果、Pd ナノ粒子がH-ZSM-5 の外表面に担持された構造を持つことがわかり、これによってH-ZSM-5 の細孔内部の酸点によってアルキル化反応が、アルキル化の際に脱離した活性な水素種は外表面に移動した後、Pd(0)ナノ粒子によって再結合し水素分子へと変化する反応経路を提案する。複合触媒と水素スピルオーバーが関与する反応機構を適用することで、アルカンの精密合成反応への活用へ向けた新たな研究展開が期待される。

発表論文

- [1] Satoshi Misaki, Hiroko Miwa-Arigo, Takashi U. Ito, Takefumi Yoshida, Shingo Hasegawa, Yukina Nakamura, Shunta Tokutake, Moe Takabatake, Koichiro Shimomura, Wang-Jae Chun, Yuichi Manaka, **Ken Motokura*** "Pd Nanoparticles on the Outer Surface of Microporous Aluminosilicates for the Direct Alkylation of Benzenes using Alkanes" *ACS Catalysis*, **2023**, *13*, 12281-12287. 2023年9月.
- [2] **Ken Motokura***, Yukina Nakamura, Moe Takabatake, Kenta Suzuki, Shingo Hasegawa "Direct alkylation of benzene with branched alkanes using solid acids: Unexpected product selectivity based on the tertiary carbon position" *Catalysis Today*, **2024**, *425*, 114363. 2023年8月
- [3] Satoshi Misaki, Moe Takabatake, Shingo Hasegawa, Yuichi Manaka, Wang Jae Chun, **Ken Motokura*** "Effect of Zeolites on the Direct Alkylation of Aromatics with Alkanes using a Pd Nanoparticle/Solid Acid Cooperative Catalytic System" *Green Carbon*, **2024**, *2*, 282. 2024年3月
- [4] **Ken Motokura***, Satoshi Misaki, Shingo Hasegawa, Moe Takabatake, Yusuke Tanimura, Yuichi Manaka, Wang-Jae Chun "Effects of the Support Preparation Conditions on the Direct Alkylation of Toluene Catalyzed by Hydrotalcite-Supported Pd Nanoparticles and Solid Acid" *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2024**, *67*, 186. 2024年9月

【口頭発表】

- [1] 「分岐アルカンによるベンゼンの直接アルキル

化反応における固体酸の触媒作用」本倉 健, 中村 由紀菜, 高島 萌, 鈴木 健太, 長谷川 慎吾, 第 53 回石油・石油化学討論会, 2023 年 10 月

[2] 「固体酸と担持金属の混合触媒によるプロパンとベンゼンの脱水素カップリング反応」鈴木健太・高島萌・長谷川慎吾・本倉健, 第 132 回触媒討論会 2023 年 9 月

【ポスター発表】

[1] 「固体酸-担持金属触媒混合系による分岐アルカンを用いたベンゼンのアルキル化反応」中村由紀菜, 高島萌, 長谷川慎吾, 本倉健, 第 131 回触媒討論会, 2023 年 3 月

[2] 「固体酸と担持白金の混合触媒系によるプロパンとベンゼンの脱水素カップリング反応」鈴木健太, 高島萌, 長谷川慎吾, 本倉健, 第 131 回触媒討論会, 2023 年 3 月

【プレスリリース】

アルカンとベンゼンの直接結合反応のための金属ナノ粒子-ゼオライト複合触媒を開発, 横浜国立大学 (2023 年 9 月 7 日)

<https://www.ynu.ac.jp/hus/koho/30639/detail.html>

参考文献

- (1) Francis, A. W., Properties of alkylbenzenes, *Chemical Reviews* **1948**, *42*, 107-162.
- (2) Takabatake, M.; Hashimoto, A.; Chun, W. J.; Nambo, M.; Manaka, Y.; Motokura, K., Dehydrogenative Coupling of Alkanes and Benzene Enhanced by Slurry-Phase Interparticle Hydrogen Transfer. *JACS Au* **2021**, *1* (2), 124-129.
- (3) Misaki, S.; Miwa-Aruga, H.; Ito, T. U.; Yoshida, T.; Hasegawa, S.; Nakamura, Y.; Tokutake, S.; Takabatake, M.; Shimomura, K.; Chun, W.-J.; Manaka, Y.; Motokura, K. "Pd Nanoparticles on the Outer Surface of Microporous Aluminosilicates for the Direct Alkylation of Benzenes using Alkanes" *ACS Catalysis*, **2023**, *13*, 12281-12287.