

Thu. Nov 12, 2020

Room A

Award lecture

[1A08-09] Award lecture

Chair: Keiichi Tomishige(Tohoku Univ.)

4:00 PM - 5:00 PM Room A (3F/Conf. Room A4)

[1A08] Development of industrial process for 1-hexene  
production using ethylene trimerization catalysis

○Takayuki Aoshima<sup>1</sup> (1. Science &Innovation Center,  
Inorganic Materials Laboratory, Mitsubishi Chemical  
Corp.)

4:00 PM - 4:30 PM

[1A09] Design of functional catalysis using nanostructured  
materials and their applications for  
environmentally friendly reactions

○Hiromi Yamashita<sup>1</sup> (1. Graduate School of  
Engineering, Osaka University)

4:30 PM - 5:00 PM

Award lecture

## [1A08-09] Award lecture

Chair: Keiichi Tomishige(Tohoku Univ.)

Thu. Nov 12, 2020 4:00 PM - 5:00 PM Room A (3F/Conf. Room A4)

---

### [1A08] Development of industrial process for 1-hexene production using ethylene trimerization catalysis

○Takayuki Aoshima<sup>1</sup> (1. Science &Innovation Center, Inorganic Materials Laboratory, Mitsubishi Chemical Corp.)

4:00 PM - 4:30 PM

### [1A09] Design of functional catalysis using nanostructured materials and their applications for environmentally friendly reactions

○Hiromi Yamashita<sup>1</sup> (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

4:30 PM - 5:00 PM

## エチレン三量化触媒を用いた1-ヘキセン製造の工業プロセスの開発

あおしま たかゆき

(三菱ケミカル(株)) ○ 青島 敬之

三菱ケミカル(株)(MCC)が1-ヘキセン製造プロセス新法の検討を開始した1990年代の $\alpha$ -オレフィン、高温、高圧での操業が強られる $\text{Et}_3\text{Al}$ 触媒を用いたシェブロン法やイネオス法、ニッケル錯体を用いたシェル法(SHOPプロセス)や四塩化ジルコニウムを用いた出光法により工業的に製造されていた。これらのプロセスにより生成する $\alpha$ -オレフィン(AO)はいずれもシュルツ・フローリー分布やポアソン分布に従う混合物となり、当時のAOはこれらの混合物から分留ならびに精留することにより工業的に製造されていた。

一方当時は、メタロセン触媒の出現により、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)が高機能PEとして注目され始めていた時代であった。特に、気相法で製造されるLLDPE用の1-ヘキセンの供給不足が明白となり、この目的物生産型製造に対する社会的要請が高まっていた。このような社会的要請のもと、MCCはエチレン三量化反応による1-ヘキセン製造触媒の研究開発を1992年に開始し、驚異的な高活性ならびに高選択性を示す触媒プロセスを見出し、当時は夢の反応と称されていたエチレン三量化反応による1-ヘキセンの製造が工業プロセスとして実現可能であることを全世界に向けて発信した。

MCCが開発した触媒は、最終的には、クロム塩/2,5-ジメチルピロール/ $\text{Et}_3\text{Al}$ /ハロゲン含有有機化合物といった取り扱いが容易で安定な汎用化学品の組み合わせからなる触媒となる。MCCは、1996年には、エチレン三量化触媒の先駆けとなるブリッグス触媒<sup>1)</sup>に対して1,250倍、シェブロンフィリップス(CP)触媒<sup>2)</sup>に対して3,700倍(MCCと同時期に開発されたCP高活性触媒<sup>3)</sup>に対して135倍)の触媒活性を示し、1-ヘキセンの選択率は95%を超えるとともに、PEの副生は0.1%未満に抑えた高性能触媒の開発に成功した<sup>4)</sup>。この触媒性能は、21世紀に入ってから全世界で開発された触媒と比較しても遷移金属当たりの触媒活性、特に助触媒のアルキルアルミニウムのアルミニウム当たりの触媒活性が際立っており、選択的エチレンの低重合反応技術分野の発展に大きな影響を与えた<sup>5)</sup>。

MCC三量化触媒の触媒プロセス設計の特徴は極めて明確である。その特徴は第一に、均一系の触媒プロセスを採用して、2,5-ジメチルピロール(又は同ピロリド)共存下、触媒前駆体となるクロム塩と $\text{Et}_3\text{Al}$ との接触をエチレン三量化反応条件下で行う、すなわち、触媒活性種の生成とエチレンの三量

化反応とを同時に行う同時接触法を採用した点にある。この独特の手法により、触媒活性種となる低原子価クロム種を不安定化させることなく効率よく生成させて驚異的な触媒性能を発現させた。また、触媒成分として共存させるハロゲン含有化合物として特定構造の有機化合物を採用することにより、触媒の寿命を向上させ、1-ヘキセンの製造時の触媒原単価を無視できる程度まで低減させた。そして、第二の特徴は、均一系触媒では一般に課題となる煩雑で製造コストの高騰に繋がる触媒調製工程を排除した点にある。MCC三量化触媒プロセスにおいては、このようにエチレン存在下で触媒原料各成分を反応器内で接触させるだけで触媒活性種を生成させるプロセスを採用するために、煩雑な触媒調製工程が不要となり、その高い触媒活性ならびに反応選択性から生成物の精製工程が簡略化されたシンプルプロセスが設計でき<sup>6)</sup>、生産機の建設費を大幅に低減させた。その他の特徴として、MCC三量化触媒プロセスは、PEの副生量が著しく少ない特徴があるが、その第三の特徴は、触媒熱安定性が高いために微量副生するPEを反応溶媒に溶解させるPE分離装置不要のプロセスを採用した点にあり、これにより生産機の長期安定操業を達成した。

本触媒プロセス技術については、タイ国内の大手化学メーカーと2014年にライセンス契約を締結し、2018年度より生産を開始した。

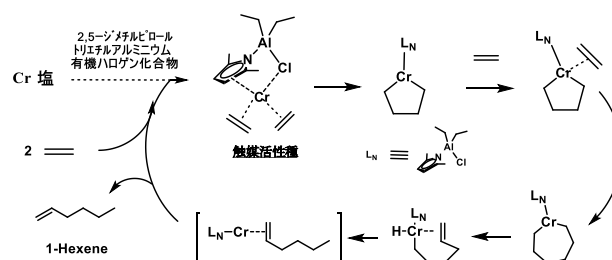


図 MCC三量化触媒活性種の推定構造と反応機構

## 引用文献

- 1) J. R. Briggs, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 674 (1989), 2) 日本特許第 2619125 号 (CP, 1989 年出願), 3) 日本特許第 3347706 号 (CP, 1993 年出願), 4) 日本特許第 3911751 号 (MCC, 1996 年出願), 5) a) J.T.Dixon et al., J. Organomet. Chem., **689**, 3641 (2004); b) K. A. Alferov et al., Applied Catalysis A, General, **542**, 71 (2017), 6) 日本特許第 4026661 号 (MCC, 1995 年出願)

# ナノ構造体を活用する触媒反応場設計と 環境調和型反応への利用

(阪大院工) ○山<sup>やました</sup>下<sup>ひろみ</sup> 弘巳

## 1. はじめに

触媒開発において、「活性点の設計」と「反応場の設計」は重要です。ゼオライト・メソポーラスシリカ・金属有機構造体（Metal Organic Frameworks, MOF）などが有するナノ空間では、微粒子～クラスター～分子・原子サイズの触媒活性点の構造制御が可能であり、親疎水性や静電場などを制御した反応場を提供できます。光触媒への利用に対しては、多くのナノ構造体は光を透過する透明な分子反応容器として機能します。我々は、ナノ空間を利用した活性点構造制御と反応場制御を試みることで、水素製造・二酸化炭素固定・ $\text{H}_2\text{O}_2$ 合成・各種選択反応に有用な触媒開発を行ってきました<sup>1)</sup>。ナノ構造体を活用した反応場制御による超微粒子半導体光触媒・シングルサイト光触媒・プラズモン触媒などの研究開発を紹介します。

## 2. 超微粒子半導体光触媒

$\text{TiO}_2$ などの半導体光触媒は有機汚染物質の酸化分解除去に有用です。対象になる有機汚染物質の多くは環境中に希釈され存在します。光触媒と吸着材を融合すれば、水・空気中に存在する希薄な有機物を吸着・濃縮した後に光触媒作用により効率良く分解除去できます。図1に、様々な $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比のゼオライトに担持した $\text{TiO}_2$ の光触媒活性を示します。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に依存するゼオライトの水吸着量と光触媒

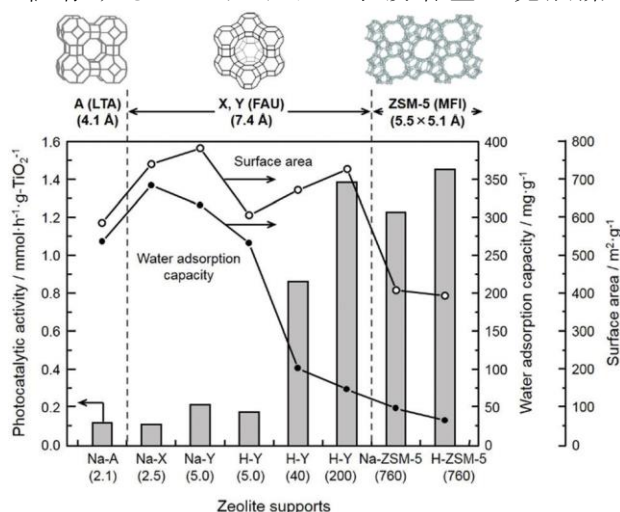


図1 各種ゼオライト担持  $\text{TiO}_2$  光触媒による水中の2-プロパノールの分解（括弧内数字は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比）

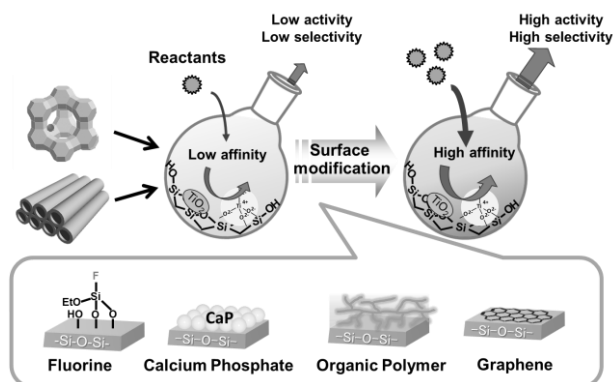


図2 表面修飾によるナノ多孔体内表面の改質（ $\text{TiO}_2$ とシングルサイト Ti 光触媒の担体として）

活性の間には明瞭な相関関係があり、疎水的なゼオライト表面が水中の希薄な有機化合物の吸着・濃縮に効果を示し、 $\text{TiO}_2$ の光触媒作用を促進します（図1）<sup>1)</sup>。

ゼオライトやメソポーラスシリカでは、表面水酸基とシランカップリング剤の反応により親水性から疎水性へと表面特性を改質できます。我々は、反応物の拡散性や耐熱性を考慮し、無機官能基としてフッ素部位を有するトリエトキシフルオロシラン( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiF}$ )を用いて表面を疎水的に改質したメソポーラスシリカと $\text{TiO}_2$ との複合型光触媒を開発しました。さらに、メソポーラスシリカ表面を様々な有機基・グラフェン・リン酸カルシウム(CaP: アパタイト)で被覆し疎水化することで、有機化合物の吸着・濃縮能が高まり、光触媒活性を向上できます（図2）<sup>1)</sup>。

## 3. シングルサイト光触媒

### 3.1. 孤立四配位種

シリカ基盤に孤立高分散状態で担持された単核の光触媒活性種に着目し、「シングルサイト光触媒」と命名して、その調製、構造解析、光触媒特性評価を行っています。シリカ基盤のナノ多孔体（ゼオライト、メソポーラスシリカ）に組み込んだシングルサイト Ti 光触媒では、四配位構造の Ti に隣接した  $\text{O}^{2-}$  から  $\text{Ti}^{4+}$  への局所的な電荷移動に基づき形成される電荷移動型励起状態が重要な役割を担い、二酸化炭素の

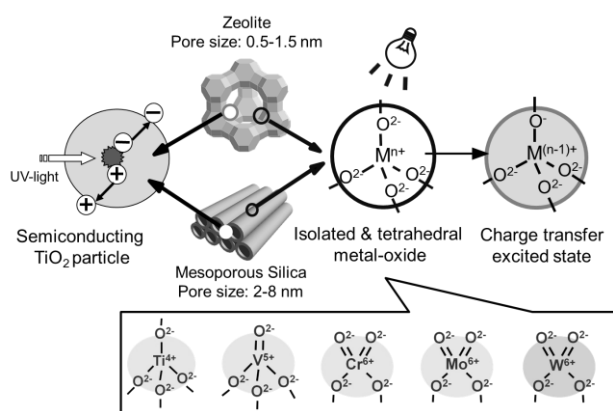


図3 ナノ多孔体に組込んだ  $\text{TiO}_2$  とシングルサイト光触媒の光励起

水による還元固定化反応などにユニークな反応性を示します（図3）<sup>1)</sup>。Ti種の配位不飽和性、電荷移動型励起状態の高い反応性、電子・正孔が隣接し長寿命などが特異な選択性を示す要因となります<sup>1)</sup>。

シングルサイト Cr 光触媒は、紫外光のみならず可視光下でも NO 分解、CO 酸化やオレフィン部分酸化反応などに光触媒活性を示します。さらに、イオン注入法や逐次的な光化学蒸着法を用いることで、ナノ多孔体中に四配位構造を有する Ti と Cr を相互作用させ調製した二元光触媒は、可視光照射下でのプロピレン部分酸化などに高い光触媒活性と選択性を示します<sup>1)</sup>。

### 3.2. 光応答性金属錯体

ナノ多孔体に孤立高分散状態で固定化した光機能性金属錯体も「シングルサイト光触媒」の範疇に入ります。光励起された分子の反応過程は、取り囲む環境場に支配されるため、このようなナノ多孔体に固定化された金属錯体は、液相や気相の均一分散系とは異なった光化学特性を発現します（図4）<sup>2)</sup>。

均一系では光活性でない Fe ポルフィリン錯体  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy: 2,2'-bipyridine) を Y 型ゼオライト細孔内に内包すると、可視光照射下、酸素を用いた  $\alpha$ -メチルスチレンの酸化反応に活性を示します。ゼオライト細孔のイオン交換能を利用すれば多様な金属カチオンを光機能錯体と共存でき、細孔内の静電場や反応空間を制御することで光触媒特性は変化します。Fe 錯体による光触媒反応ではアセトフェノンとエポキシドが得られますが、大きな Cs イオンの隣接共存により配位構造が歪み可視光照射下で活性向上します<sup>2)</sup>。

メソポーラスシリカをアミノプロピルトリメトキシシランで修飾すると、光応答性 Pt 錯体

$[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]\text{Cl}$  (tpy: terpyridine) を固定化できます。低担持量領域では 3MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) 由来の発光が見られ、分子状酸素による光酸化反応に高活性を示します。高担持量領域では Pt 錯体同士の相互作用に起因する 3MMLCT (Metal-Metal to Ligand Charge Transfer) 由来の発光が優先的になり、水からの水素生成に有効な光触媒となります<sup>2)</sup>。

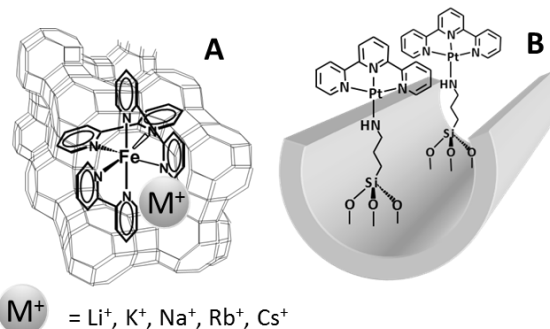


図4 ゼオライトおよびメソポーラスシリカの細孔空間を利用する光機能性金属錯体の設計

## 4. 三次元ナノ多孔体

ナノ多孔体に三次元細孔構造やコア・シェル構造などを付与することで、反応基質や生成物の拡散性を上げ、光触媒を高機能化できます。たとえば、シングルサイト Ti を含有した高次ナノ構造多孔性シリカ、すなわち、三次元規則的なマクロ細孔構造とメソ細孔構造を併せ持つ構造体 (Ti-MMS) を、二種類の鋳型材料 (ポリメタクリル酸メチル (PMMA) コロイド結晶と界面活性剤) を組み合わせることで調製できます。高次ナノ構造によりオレフィン部分酸化やエチレン重合において光触媒活性が大きく向上します（図5）<sup>3)</sup>。

$\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  からの  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成サイトである Pd ナノ粒子を担持した球状シリカコアと、選択酸

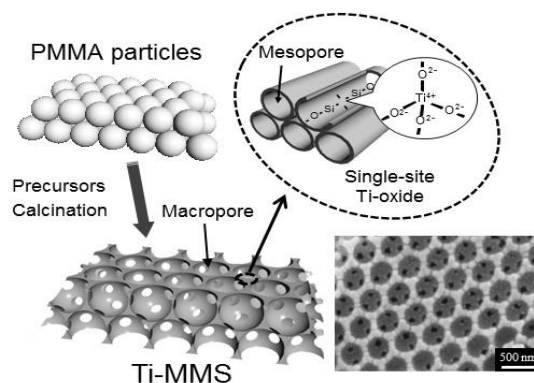


図5 マクロ孔・メソ孔を融合した三次元ナノ多孔体触媒担体の創製

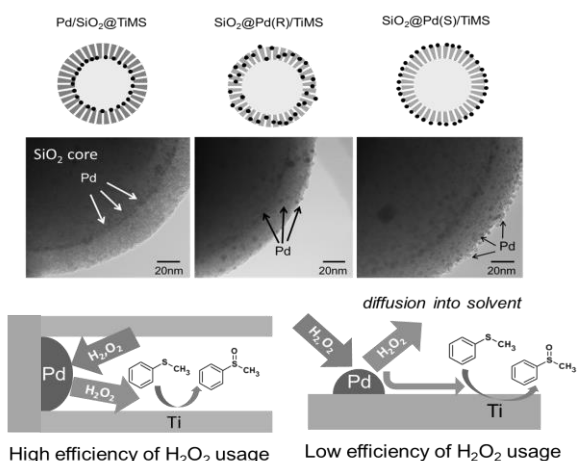


図6 コア・シェル構造を利用するワンポット反応：水素・酸素からの過酸化水素合成と選択酸化反応

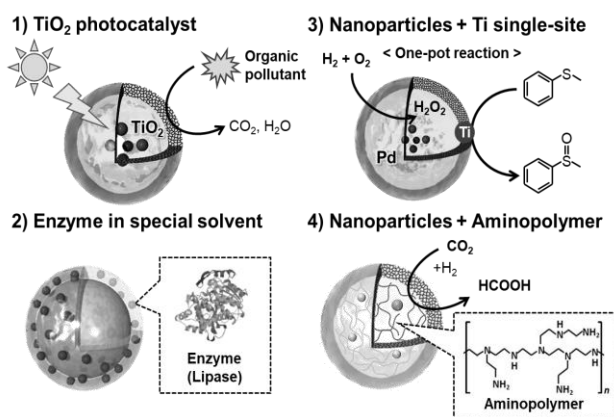


図7 ヨーク・シェル構造を利用する触媒設計

化反応の活性種であるシングルサイト Ti 含有メソポーラスシリカシェル(Ti-MS)を有するコア-シェル構造の触媒 (Pd/SiO<sub>2</sub>@Ti-MS) を用いるとワンポット反応が可能となります。この構造により H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は細孔の奥の Pd 上で生成し、細孔の外側への拡散の過程で、シェルである Ti-MS に含有された Ti サイト上で選択酸化に利用され、ワンポット反応として効率向上します (図6) <sup>4)</sup>。

TiO<sub>2</sub> を中空状のシリカ粒子に内包させたヨーク・シェル構造の光触媒も開発しています。この光触媒は TiO<sub>2</sub> とシリカシェルの間に空間が存在するため、TiO<sub>2</sub> と有機支持体 (紙や高分子など) との接触を防ぎつつ、TiO<sub>2</sub> 本来の光触媒能を発揮することができます。このヨーク・シェル構造材料を利用した防臭・防汚効果のある紙材の開発・製品化を進めています。また、ヨーク・シェル構造の空隙に酵素触媒を基質の吸着濃縮が可能な溶媒とともに内包することで溶出が起こらない回収可能な高活性な酵素

反応系も構築できます。さらに、CO<sub>2</sub> との親和性が高いアミノポリマーを内空間に内包することで、CO<sub>2</sub> の吸着・濃縮・触媒変換の高効率化も可能になります (図7) <sup>5)</sup>。

## 5. プラズモン触媒

マイクロ波を用いた誘導加熱は、通常加熱に比べ、均一に溶媒や担体を急速加熱できます。ナノ空間を反応場としてマイクロ波照射することで、金属前駆体から金属ナノ粒子を調製することができます。調製条件を選択すれば、形状・サイズ・色彩制御され表面プラズモン誘起効果を示す Ag ナノ粒子の合成が可能です。サイズ・形状の制御された Ag ナノ粒子は、色彩にも顕著な違いが確認され、黄色、赤色、青色に変化します。これらの Ag ナノ粒子触媒は、そのサイズに応じて異なる触媒活性を示すだけでなく、表面プラズモン誘起効果 (LSPR) によって可視光照射下では特異的に触媒性能を向上します。水素の貯蔵輸送に利用が期待される分子であるアンモニアボランからの水素生成反応における活性の増加率は、照射した可視光をより吸収する色彩 (Ag-LSPR 吸収) を持つ試料であるほど、顕著な触媒性能の向上が確認されました (図8) <sup>6)</sup>。さらに Ag ナノ粒子表面に Pd 原子を光析出したシングルアトム合金は Pd 触媒特性と Ag ナノ粒子のプラズモン効果を融合した新しい光触媒として機能します。

最近では、HMoO<sub>3-x</sub> など貴金属ではない安価な元素を利用したプラズモン材料の開発を行っています <sup>7)</sup>。

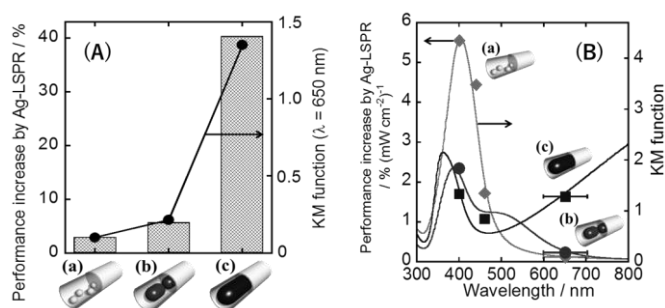


図8 メソポーラスシリカ細孔内に構築したプラズモン Ag 触媒による可視光照射下でのアンモニアボランからの水素生成反応 (A) と触媒活性への波長依存性 (B)

## 6. MOF 光触媒

金属有機構造体 (Metal Organic Framework, MOF) は、金属クラスターと有機リンカーの自

己集合により得られる三次元規則性多孔体です。高い比表面積を有することから吸蔵・貯蔵能に優れ、化学修飾が容易であるといった特徴から触媒・光触媒材料としても期待されています。

水素貯蔵密度 4.4 wt% のギ酸は、安価で爆発性がなく、二酸化炭素の水素化により再生可能であることから、液体水素キャリアとして高いポテンシャルをもちます。ギ酸の分解反応 ( $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ) を駆動する金属触媒としては、ギ酸の O-H 結合解裂を促進する塩基性担体と、C-H 結合解裂を促進する電子リッチな Pd 触媒の二つのファクターを併せもつ必要があります<sup>8)</sup>。我々は、Au@Pd コアシェル型の金属ナノ粒子を用いることで、照射下で Au のプラズモン作用により電子リッチな Pd 種を生成させ、C-H 結合解裂の促進を試みました。担体としては、Zr および Ti 酸化物クラスターとアミノテレフタル酸リンカーからなる光応答性塩基性 MOF を利用しています。アミノテ

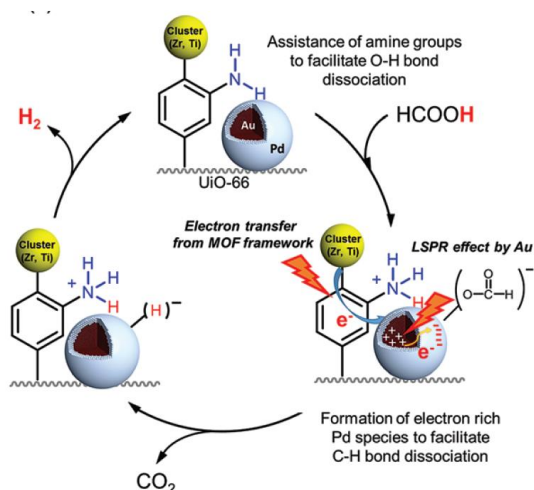


図9 アミノ基の有する MOF とプラズモン Au @ Pd コア・シェル触媒によるギ酸からの水素生成

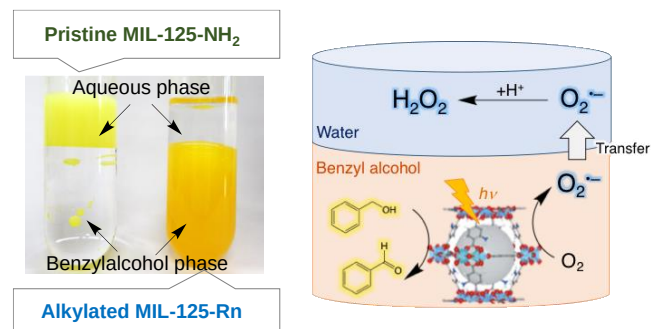


図10 二相反応システムを利用する疎水化 MOF 光触媒によるアルコールと  $\text{O}_2$  からの  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成

レフタル酸由来の塩基性助触媒効果による O-H 結合解裂の促進、ならびに Au ナノ粒子のプラズモン効果に加え、MOF 骨格からの電子注入効果により電子リッチな Pd を創製することで、触媒活性をさらに向上できます (図9)<sup>9)</sup>。

また、MOF の光触媒特性を利用してベンジルアルコールを水素源とした  $\text{O}_2$  からの  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成に成功しています。MOF 細孔表面は多くの官能基を組み込めるため、有機修飾による表面化学特性の改質が容易です。アルキル化処理により MOF 表面を疎水化し、有機-水溶液の二相反応条件下で  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成することで、MOF 上での  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解を促す逆反応が抑制でき  $\text{H}_2\text{O}_2$  回収率を高めることができます (図10)<sup>10)</sup>。

## 7. おわりに

触媒開発に画期的なブレークスルーを行うことは難しいです。開発のポイントは活性点の局所構造制御とその反応場制御です。多種多様なナノ多孔体が開発されていますが、形状・サイズ・表面化学特性などの反応場としての特徴を正しく見極め、触媒活性点と融合することで、新規触媒開発に無限の可能性が期待できます。

最後に、研究を共に遂行して頂いた大阪大学・大阪府立大学・ソルボンヌ大学の共同研究者の方々に心より感謝します。

- 1) H. Yamashita, K. Mori, et al., *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 8072 (2018).
- 2) K. Mori, H. Yamashita, et al., *Chem. Eur. J.*, **22**, 11122 (2016).
- 3) T. Kamegawa, H. Yamashita, et al., *Langmuir*, **27**, 2873 (2011).
- 4) S. Okada, H. Yamashita, et al., *Chem. Eur. J.*, **17**, 9047 (2011).
- 5) Y. Kuwahara, H. Yamashita, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10757 (2012).
- 6) K. Fuku, H. Yamashita, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 7446 (2013).
- 7) Y. Kuwahara, H. Yamashita, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9203 (2018).
- 8) K. Mori, H. Yamashita, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 8902 (2018).
- 9) M. Wen, H. Yamashita, et al., *ACS Energy Lett.*, **2**, 1 (2017).
- 10) Y. Isaka, H. Yamashita, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 5402 (2019).