

事業報告

文部科学省私立大学等経常費補助金「私立大学教育研究高度化推進特別補助」

平成 15～16 年度 大学院整備重点化経費—研究科共同研究経費

平成 17 年度 学術研究高度化推進経費—共同研究経費

平成 15～17 年度

「均一系液相酸触媒反応の固体酸プロセス化によるグリーン化」

研究代表者：難 波 征太郎 (理工学研究科 環境マテリアル専攻)

研究分担者：釘 田 強 志 (理工学研究科 環境マテリアル専攻)

岩 本 正 和 (東京工業大学 資源化学研究所)

尾 中 篤 (東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻)

本研究は、細孔径と固体酸性を精密に制御したメソポーラスモレキュラーシーブを触媒として用い、各種の均一系液相酸触媒反応を固体酸触媒プロセス化すると共に、精密制御されたナノ反応場の分子認識能と固体酸性の制御により、高選択性プロセスを達成することを目的としている。

液相均一系酸触媒反応では、触媒の生成物からの分離の煩雑に加え、耐酸性の反応装置を用いなければならないことや、触媒の廃棄処理といった問題を抱えている。したがって、グリーンケミストリーの理念からも、固体酸プロセス化は重要な課題である。対象としては、ホルムアルデヒドを用いた付加・縮合によるビスフェノール-Fおよびジアミノジフェニルメタン合成反応を選んだ。これらの化合物は現在、ポリウレタンなどの高分子材料の原料として、均一系酸触媒を用い大量に合成されている。そこで、それぞれの反応に対し、活性のある固体酸触媒の探索ならびに反応条件の最適化を行い、両反応の固体酸プロセス化の可能性を検討した。

ビスフェノール-Fはホルムアルデヒドとフェノールから合成されるが、この反応に対する、種々のAl濃度を有するβ-ゼオライトおよび各種の方法でAlを導入したMCM-41の触媒活性を検討した。詳細は、以下に発表したもので参考にされたい。

1. S. K. Jana, T. Okamoto, T. Kugita, S. Namba.: Selective synthesis of bisphenol F catalyzed by microporous H-beta zeolite. *Appl. Catal. A: Gen.* 288, 80-85, 2005.

Abstract

Bisphenol F synthesis from liquid-phase phenol and formaldehyde condensation reaction in the presence of water over microporous H-beta zeolites, with different Si/Al ratios, has been investigated. The catalysts have been characterized for their phase purity and acidity. With increase in the aluminum content in beta zeolite, the acidity is increased gradually; however, the catalytic activity is increased and passes through maxima. Among the different Al-containing beta zeolites (having Si/Al ratios from 11.5 to 124.5 mol mol⁻¹), the catalyst with Si/Al ratio of 75.0 mol mol⁻¹ shows the best catalytic performance in the bisphenol F synthesis process. The influences of catalyst amount, phenol/formaldehyde ratio and reaction temperature on the phenol and formaldehyde condensation over the catalyst showing highest bisphenol F activity has been thoroughly studied.

2. S. K. Jana, T. Kugita, S. Namba.: Aluminum grafted MCM-41 molecular sieve: An active catalyst for bisphenol F synthesis process. *Appl. Catal. A: Gen.* 266, 245-250, 2004.

Abstract

Liquid phase bisphenol F synthesis from phenol and formaldehyde condensation reaction in the presence of water over mesoporous Al-MCM-41 catalysts, with different Si/Al ratios,

prepared by post-synthesis grafting method has been investigated. The catalysts have been characterized for their phase purity, surface area, average pore diameter and acidity. Introduction of Al into the framework of MCM-41 increased the acidity; however, the increase in the acidity only up to a certain level increased the acid-catalyzed phenol and formaldehyde condensation activity. Among the different Al-grafted MCM-41 molecular sieves (having Si/Al ratios from 15 to 200 molmol⁻¹), Al:MCM-41 having Si/Al ratio of 70 molmol⁻¹ shows the best catalytic performance in the bisphenol F synthesis process.

temperature also influenced on the MDA yield and isomers distribution.

一方、メチレンジアニリン (MDA) 合成反応に関して、各種ゼオライトの触媒活性を検討した。本反応の生成物としては、MDA (4,4'-体、2,4'-体、2,2'-体の3種類の異性体) と MDA 生成の中間生成物である aminal (N,N'-diphenylmethylenediamine) が得られる。各ゼオライトの活性を比較したところ、 β -Zeolite が最も MDA の収率が高く、Y-Zeolite を用いた場合は 4,4'-異性体への選択性が最も高いことがわかった。詳細は以下に発表しているので参考にされたい。

T. Kugita, S. Hirose, S. Namba.: Catalytic Activity of Zeolites for Synthesis Reaction of Methylenedianiline from Aniline and Formaldehyde. *Catalysis Today*, 111, 275-279, 2006.

Abstract

The catalytic activities of Y-, β -, and ZSM-5 zeolites for methylenedianiline (MDA) synthesis from the condensation reaction of aniline and formaldehyde have been investigated. Among β -zeolites with various Al concentrations (Si/Al ratios from 10 to 120 mol mol⁻¹), β -zeolite with Si/Al ratio of 13.6 mol mol⁻¹ shows the best catalytic performance in MDA synthesis. Y-zeolite exhibited lower catalytic activity than β -zeolites under the identical reaction conditions, however, exhibited the higher selectivity to 4,4'-MDA. Furthermore, it revealed that aniline/formaldehyde and catalyst/formaldehyde ratio, and reaction