

Title	HZSM-5型ゼオライトのバイヤービリガー酸化能
Author(s)	水崎, 透
Citation	
Issue Date	1997-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2312
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治助教授, 材料科学研究科, 修士

HZSM-5 型ゼオライトの バイヤービリガー酸化能

水崎 透 (佐野研究室)

1. 緒言

ZSM-5 型ゼオライトに代表される $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が 10 以上の高シリカゼオライトは疎水性で水との相互作用が弱く、相対的に有機物との相互作用が強い物質であり、水存在下でも比較的強い酸性を示す。この特徴を利用して、オレフィンの水和、ホルマリンからのトリオキサン合成などの水が共存する種々の有機反応に対する触媒性能が調べられている。ところで、ケトンをラクトンあるいはエステルに変えるバイヤービリガー酸化は酸・塩基触媒で促進されることが知られているが、ゼオライトのバイヤービリガー酸化能を検討した報告はチタノシリケート (TS-1) を除けば全くない。そこで本研究ではシクロペンタノンを用いて種々のプロトン型ゼオライトのバイヤービリガー酸化能およびその触媒性能に及ぼすゼオライトの親疎水性について検討した。

2. 実験

ZSM-5 型ゼオライトは通常の水熱合成法により調製した後、0.6 M 塩酸水溶液を用いて H 型にした。バイヤービリガー酸化反応は -10℃ に冷却した還流管を取り付けた三口フラスコに H 型ゼオライト、シクロペンタノン、1,2-ジクロロエタン、n-テトラデカン (内標準物質) および酸化剤として過酸化水素水 (30%) を仕込み、反応温度 40℃ で 5 時間攪拌しながら行った。生成物の分析は GC および GC-MS を用いて行った。また、ゼオライトの水の吸着量は全自動吸着装置を用いて 25℃ で測定した。

3. 結果および考察

HZSM-5 を用いた場合にはシクロペンタノンの酸化反応が進行し、 δ -バレロラクトンが比較的高い収率で得られた。シクロペンタノン転化率および δ -バレロラクトン収率が $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の減少すなわち酸 (プロトン) 量の増加と共に大きくなった。Na⁺、K⁺ イオン交換 (Na⁺ イオン交換率約 92%、K⁺ イオン交換率約 100%) により転化率および収率が著しく小さくなったことをも考慮すれば、この結果はシクロペンタノンの酸化は HZSM-5 のブレンステッド酸点により促進されることを示唆している。一方、HY および HM を用いた場合にはシクロペンタノンの酸化反応はほとんど進行しなかった。HY および HM の水の吸着量は HZSM-5 の吸着量に比べて著しく大きく、親水性が非常に強い。したがって、HY および HM を用いた場合に酸化反応がほとんど進行しないのは、これらのゼオライトの親水性が強いため水分子の吸着が強すぎてシクロペンタノンが吸着できなかったためと考えられる。以上の結果より、シクロペンタノンのバイヤービリガー酸化反応にはゼオライトの疎水性が重要な影響を与えることが明らかとなった。

図は 平成 8 年度修士論文研究発表要旨集参照

keywords

バイヤービリガー酸化、HZSM-5 ゼオライト、親疎水性、シクロペンタノン