

多孔質固体酸塩基触媒の合成とバイオマス変換反応への応用

高垣敦 (九州大学大学院工学研究院応用化学部門)

e-mail: atakagak@cstf.kyushu-u.ac.jp

要旨

固体の酸塩基触媒は反応後の中和が不要であり、再利用できるため積極的な使用が望まれる。本研究ではバイオマス原料の変換反応に対して活性を示した窒化ホウ素固体塩基触媒のさらなる高活性化のために、その多孔質化を行った。熱分解法により合成することで高表面積の窒化ホウ素を得た。ホウ酸と尿素のみから熱分解法により合成した窒化ホウ素よりも、窒素源としてさらにヘキサメチレンテトラミンを混合して合成した窒化ホウ素の方が、表面積が 1.8 倍増加し、さらなる多孔質化に成功した。またこれに伴い、表面アミノ基の量も増加した。結果、クネーフェナーゲル縮合反応の活性が大幅に向上し、8 倍の生成物収率を得た。

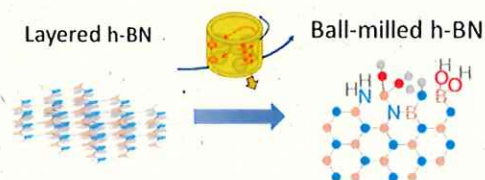
研究の目的

本研究の目的は、バイオマス原料の高度利用等の現在求められている変換反応に対して高活性・高選択性を示す新しい固体塩基触媒材料を開発することである。

研究の背景

これまで固体塩基触媒はアルカリ土類金属酸化物(CaO, MgO)やアルカリイオン交換ゼオライトを中心に研究が進められてきた。従来ターゲット反応はオイルリファイナリーに関するものが多く、アルケン異性化等であったためアルカリ土類金属酸化物を高温排気して得られる強塩基点が求められてきた。これに対し、バイオマスリファイナリーにおいては、カルボニル基などの反応性官能基を含む基質の選択的変換を行うことが求められている。バイオマス変換反応には、強塩基はふさわしくなく、精密に活性構造を制御した弱塩基サイトを有する固体塩基触媒が好ましい。

我々は近年、グラファイトと類似の結晶構造を有する六方晶窒化ホウ素をボールミル粉砕することで表面積の著しい増大(3→400m²g⁻¹)だけでなく、表面にアミノ基と水酸基を同時に発現させることに成功した[1]。この両官能基に



よりニトロアルドール反応、Knoevenagel 縮合反応において優れた触媒活性を示すこと、また酸塩基両機能性により反応が触媒されることを報告している。従来、結晶性窒化ホウ素は化学的に不活性であり安定な化合物であるが、適切な処理によって固体酸塩基触媒として

機能することをはじめて明確に実証した。ボールミル粉碎によりヘキサゴナル構造の B-N 結合が一部開裂し、水和によりアミノ基と水酸基が隣接して形成したと提案している。窒化ホウ素触媒は不活性雰囲気でも空気雰囲気でも活性に影響はなく、また、ニトロアルドール反応において水を溶媒に添加した際、活性は低下することなくむしろ向上した。また、グルコースの室温異性化についても従来触媒の酸化マグネシウム(MgO)や層状複水酸化物のハイドロタルサイト(HT)より高い活性を示した[2]。

このように、独自に開発した窒化ホウ素触媒は上記目的を達成する可能性を有した新規触媒材料である。

本研究では窒化ホウ素(BN)の高活性化を目指し、これまでの粉碎処理による触媒調製ではなく、別の合成方法(熱分解法)より高表面積を有する窒化ホウ素を得た。ホウ酸と尿素を前駆体として合成すると、粉碎処理と同程度の表面積(ca. 400 m² g⁻¹)の窒化ホウ素が得られた。さらに、ホウ酸と尿素にヘキサメチレンテトラミンを混合して合成することで、表面積は大きく増加することがわかった。

実験方法

ホウ酸、尿素、ヘキサメチレンテトラミンを様々なモル比で混合し、水に溶解させた。蒸発乾固後、粉末をアルミナボートに移し、管状炉を用いて焼成した。焼成はアンモニア雰囲気中(100 mL min⁻¹)、1000°C 3時間行った。得られた触媒の物性解析を様々な分析機器を用いて行った。触媒活性の評価は *p*-メトキシベンズアルデヒドとマロノニトリルによるクネーフェナーゲル縮合反応により行った(アルデヒド 0.5 mmol、ニトリル 0.5 mmol、触媒 50 mg、トルエン 3 mL、60°C 1時間)。

結果・考察

図 1 にホウ素、尿素、ヘキサメチレンテトラミンを混合し、熱分解法により合成した窒化ホウ素の電子顕微鏡像(SEM 像)を示す。B:U:H はホウ素(B)と尿素(U, urea)、ヘキサメチレンテトラミン(H)を 1 : 1 : 1 のモル比で合成した試料を示す。窒素源として尿素のみ(B:U:H=1:2:0)、あるいはヘキサメチレンテトラミンのみ(B:U:H=1:0:2)のときには見られない細孔が観察された。窒素により測定した表面積は、B:U:H=1:2:0 は 375 m² g⁻¹、B:U:H = 1:1:1 は 672 m² g⁻¹、B:U:H = 1:0:2 は 208 m² g⁻¹であった。細孔容積は、B:U:H=1:2:0 は 0.18 mL g⁻¹、B:U:H = 1:1:1 は 0.34 mL g⁻¹、B:U:H = 1:0:2 は 0.11 mL g⁻¹であった。電子顕微鏡像で見られたように、窒素源として尿素だけでなくヘキサメチレンテトラミンを混合して合成することで、表面積および細孔容積が大きく増加した。尿素単独、ヘキサメチレンテトラミン単独の分解温度はそれぞれ 150°C、240°Cと異なる。これらの窒素源はホウ酸と反応して BN 骨格を形成するだけでなく、合成時に細孔を形成するポロゲンとしての役割も有している。窒素源を混合すると、ポロゲンの分解温度が異なるため、より高い表面積や細孔容積が得られ、結果多孔質化できたと考えられる。

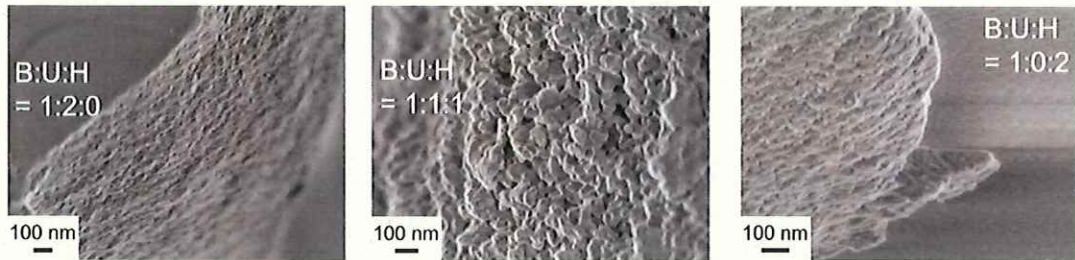


図1. 様々な原料比で合成した窒化ホウ素の走査型電子顕微鏡像

次に、合成した試料の物性評価（キャラクタリゼーション）を行った。図2に粉末 X 線回折とフーリエ変換赤外スペクトルを示す。X 線回折ではいずれの試料も弱い回折のみが観測された。結晶性の高い窒化ホウ素であれば、層状を示す回折(002)が非常に強く見られるはずであるが、合成した試料はその回折は見られたものの弱い。一方で、面内を示す(100)の回折も見られていることから、合成した試料は窒化ホウ素が乱層構造を有していると考えられる。赤外スペクトルからは、窒化ホウ素の骨格構造に由来する B-N、B-N-B の振動がいずれの場合も観測された。これに加えて、3400、3200 cm^{-1} にブロードな吸収が見られ、水酸基とアミノ基を有していることがわかった。

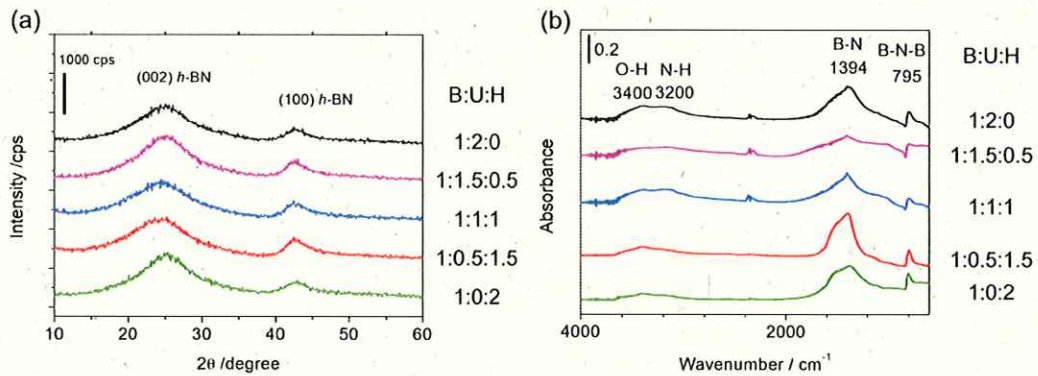


図2. (a)粉末 X 線回折、(b)FTIR スペクトル

次に、X 線光電子スペクトルを示す。B 1s スペクトルでは、結晶骨格の B-N に加えて、B-OH に帰属できるシグナルが見られた。また、N 1s スペクトルでは、同様に結晶骨格の N-B に加えて、N-H に帰属できるシグナルが観測された。特に、N-H に着目すると、B:U:H=1:2:0 に比べて、B:U:H=1:1:1 の方がその割合が多くなっていることがわかった。別途、二酸化炭素を吸着させて固体塩基量を求めたところ(CO₂-TPD)、B:U:H=1:1:1 の方が、塩基量が多くなっていることがわかった。

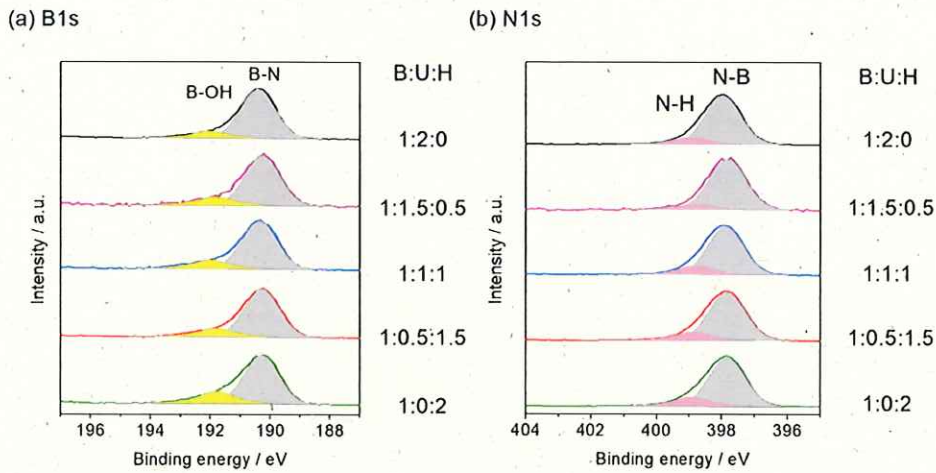


図3. XPS スペクトル

触媒活性評価の結果を図4に示す。クネーフェナーゲル縮合反応において大きな違いが見られた。B:U:H=1:2:0では生成物収率が10%程度であったが、ヘキサメチレンテトラミンを混合して合成した試料(B:U:H=1:1:1 および B:U:H=1:0.5:1.5)では生成物収率が50%を超えた。特に、B:U:H=1:0.5:1.5では生成物収率が約80%となり、大きく活性が向上した(収率では8倍向上)。さらに、触媒活性サイトあたりにおける反応速度(ターンオーバー速度、TOF)で、活性を評価するとB:U:H=1:2:0では、 46 h^{-1} 、B:U:H=1:1:1では 202 h^{-1} 、B:U:H=1:0.5:1.5では 535 h^{-1} となり、10倍近く向上したことがわかった。他の典型的な固体塩基触媒としてMg-Al水酸化物(複水酸化物)を用いて、同様の反応を行ったところ、そのTOFは 142 h^{-1} であった。

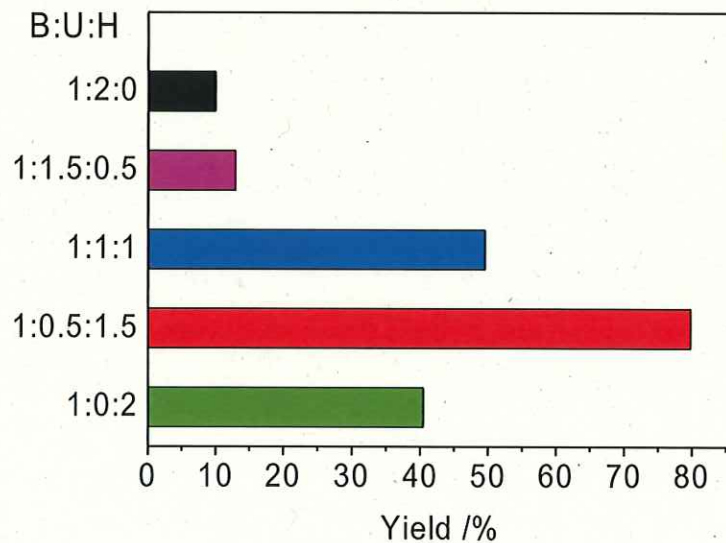


図4. 触媒活性評価

まとめ

熱分解法により窒化ホウ素を合成した。窒素源を混合して合成することで従来よりも高い表面積および細孔容積を有する多孔質窒化ホウ素を合成することができた。表面官能基の増大により、固体塩基としての触媒活性は著しく向上した。得られた成果は以下の論文として発表することができた。

発表論文

“Mixing nitrogen-containing compounds for synthesis of porous boron nitride for improved porosity, surface functionality, and solid base catalytic activity”, Atsushi Takagaki*, Shohei Nakamura, Shu Ashimura, Masaaki Yoshida, Jun Tae Song, Motonori Watanabe, Shigenobu Hayashi, Tatsumi Ishihara, *Applied Catalysis A, General* 638, 118635(2022).

引用文献

[1] “Utilization of Hexagonal Boron Nitride as a Solid Acid-Base Bifunctional Catalyst”, S. Torii, K. Jimura, S. Hayashi, R. Kikuchi, A. Takagaki*, *Journal of Catalysis*, 355, 176-184 (2017).

[2] “Effects of Ball-milling Treatment on Physicochemical Properties and Solid Base Activity of Hexagonal Boron Nitrides”, S. Namba, A. Takagaki*, K. Jimura, S. Hayashi, R. Kikuchi, S.T. Oyama, *Catalysis Science and Technology*, 9, 302-309 (2019).