

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238311

(P2004-238311A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 303/06	C O 7 C 303/06	4 G O 6 9
B01 J 31/10	B O 1 J 31/10	4 H O O 6
C07C 309/37	C O 7 C 309/37	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-27810 (P2003-27810)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人 科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 出願日	平成15年2月5日(2003.2.5)	(74) 代理人	100110168 弁理士 宮本 晴視
		(72) 発明者	堂免 一成 神奈川県相模原市相模大野4-2-3-1 -1201
		(72) 発明者	原 亨和 神奈川県横浜市中区豆口台179-3
		Fターム(参考)	4G069 AA02 AA08 BA22A BA22B BA45A CB75 DA05 4H006 AA01 AA03 AB40 AC61 BB30 BC10 BE03

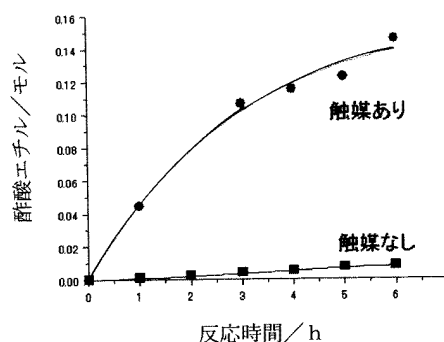
(54) 【発明の名称】 多環式芳香族炭素系固体強酸

(57) 【要約】

【目的】 安価な原料を用い、比較的容易な方法により製造することができる工業的に有利な固体強酸の提供

【構成】 多環式芳香族炭化水素類を濃硫酸あるいは発煙硫酸中で加熱処理し、多環式芳香族炭化水素の縮合およびスルホン化することによって得られる極性溶媒に不溶の固体酸。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多環式芳香族炭化水素類を濃硫酸あるいは発煙硫酸中で加熱処理し、多環式芳香族炭化水素の縮合およびスルホン化することによって得られる極性溶媒に不溶の固体酸。

【請求項 2】

多環式芳香族炭化水素類が芳香環が少なく 2 以上縮合した多環式芳香族炭化水素、芳香環が少なく 2 以上縮合した多環式芳香族炭化水素の混合物、芳香環が少なく 2 以上縮合した多環式芳香族炭化水素含むピッチ及びタールからなる群から選択されるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸。

【請求項 3】

加熱処理温度 T が 100 T 450 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の固体酸。

【請求項 4】

加熱処理温度 T が 200 T 350 であることを特徴とする請求項 3 に記載の固体酸。

【請求項 5】

多環式芳香族炭化水素類を濃硫酸あるいは発煙硫酸中で加熱処理し、多環式芳香族炭化水素の縮合およびスルホン化することによって得られる極性溶媒に不溶の固体酸からなる固体強酸触媒。

【請求項 6】

多環式芳香族炭化水素類が芳香環を少なく 2 以上縮合した多環式芳香族炭化水素、少なく 2 以上縮合した多環式芳香族炭化水素の混合物、少なく 2 以上縮合した多環式芳香族炭化水素含むピッチ及びタールからなる群から選択されるものであることを特徴とする請求項 5 に記載の固体酸触媒。

【請求項 7】

加熱処理温度 T が 100 T 450 であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の固体強酸触媒。

【請求項 8】

加熱処理温度 T が 200 T 350 であることを特徴とする請求項 7 に記載の固体強酸触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多環式芳香族炭化水素を濃硫酸あるいは発煙硫酸中で加熱処理し、多環式芳香族炭化水素の縮合およびスルホン化することによって得られる極性溶媒に不溶な固体酸および前記固体酸の固体強酸触媒としての使用に関する。

【0002】

【従来技術】

エネルギー事情、環境問題が危機的状況にある現在、少ないエネルギーで不必要な副産物を作らずに目的物のみを効率的に生産することが求められている。酸触媒は現代の化学産業に必要不可欠なものであり、薬品、石油化学工業製品、高分子製品といった様々な製品の生産に使われているが、その多くは塩酸、硫酸のような液体の酸触媒である。製造プロセスの中で液体の酸触媒は塩基による中和、そして中和によって生成した塩の除去によって生産物から分離・回収されるが、中和と塩の除去のプロセスに費やされるエネルギーは全体で使われるエネルギーのかなりの部分を占める。また回収される塩は供給過剰であり、その多くが利用性の小さい副産物としてその処理が困難であることがしばしばである。

【0003】

【非特許文献 1】

Ishihara, K; Hasegawa, A; Yamamoto, H. Angew. Chem.

10

20

30

40

50

Int. Ed. 2001, 40, 4077.

【0004】

このような中で、固体酸触媒は分離・回収に中和や塩の除去といったプロセスが不要であり、不必要な副産物を生産することなく省エネルギーで目的物を作ることができるために早くからその研究が行われてきた（前記非特許文献1）。その結果、ゼオライト、シリカ-アルミナ、含水ニオブ等の固体酸触媒が化学工業で大きな成果を挙げ、社会に大きな恩恵をもたらしている。また、強酸ポリマーとしては、ポリスチレンをスルホン化した材料は固体酸と考えることができ、古くから酸性を有する陽イオン交換樹脂として使われている。また、ポリテトラフルオロエチレン骨格にスルホン基があるナフィオン（デュボン社の登録商標）も親水性を有する非常に強い固体酸（固体超強酸）であることも知られており、これらは液体酸を上回る酸強度をもつ超強酸として働くことが既に知られている。しかし、ポリマーは熱に弱く、また、工業的に利用するには高価すぎるという問題点がある。このように、性能およびコストなど面から固体酸触媒が液体の酸触媒より有利な工業的プロセスの設計は難しく、現在のところほとんどの化学産業は液体の酸触媒に依存しているといえる。このような現状において性能、コスト面で液体の酸を凌ぐ固体酸触媒の出現が望まれている。

10

【0005】

この様な中で、無機化合物では酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）を硫酸処理して得られる硫酸痕ジルコニアが最も強い酸性を有する固体酸触媒であるが、表面の硫酸痕の量が多くなく、単位重量あたりの酸点の数は液体酸よりかなり少なく、前記希望を満たすには程遠い。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記問題点を取り除いた、特に工業的に有利に利用可能な固体酸触媒を提供することである。そこで、安価であり、熱などの物理的に安定である基本骨格に硫酸基を持たせた構造を考え、タール、ピッチに含まれている多くの芳香族環が多数縮合した多環炭化水素化合物を基本骨格構成材料として着目し、タール、ピッチそのものおよび芳香族環が多数縮合した多環炭化水素化合物類を基本骨格構成材料とし、これを濃硫酸または発煙硫酸中で加熱処理した生成物を得、その化学構造特性および酸特性を考察したところ、前記処理により縮合が進み、安定に利用できる固体酸として有用であることを見出し、これを用いて、エチルアルコールと酢酸との反応を試みたところ、得られた固体酸の存在により、エステル化反応が著しく促進され、固体酸触媒として有用であることが分かり、前記課題を解決することが出来た。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、多環式芳香族炭化水素類を濃硫酸あるいは発煙硫酸中で加熱処理し、多環式芳香族炭化水素の縮合およびスルホン化することによって得られる極性溶媒に不溶の固体酸である。好ましくは、前記多環式芳香族炭化水素類が芳香環が少なく2以上縮合した多環式芳香族炭化水素、芳香環が少なくとも2以上縮合した多環式芳香族炭化水素の混合物、芳香環が少なく2以上縮合した多環式芳香族炭化水素含むピッチ及びタールからなる群から選択されるものであることを特徴とする前記固体酸、より好ましくは、加熱処理温度Tが100 T 450 であることを特徴とする前記各固体酸であり、一層好ましくは、加熱処理温度Tが200 T 350 であることを特徴とする前記固体酸である。

40

【0008】

本発明の第2は、多環式芳香族炭化水素類を濃硫酸あるいは発煙硫酸中で加熱処理し、多環式芳香族炭化水素の縮合およびスルホン化することによって得られる極性溶媒に不溶の固体酸からなる固体強酸触媒である。好ましくは、前記多環式芳香族炭化水素類が芳香環が少なく2以上縮合した多環式芳香族炭化水素、芳香環が少なくとも2以上縮合した多環式芳香族炭化水素の混合物、芳香環が少なく2以上縮合した多環式芳香族炭化水素含むピ

50

ッチ及びタールからなる群から選択されるものであることを特徴とする前記固体強酸触媒であり、より好ましくは、加熱処理温度 T が $100 < T < 450$ であることを特徴とする前記各固体強酸触媒であり、一層好ましくは、加熱処理温度 T が $200 < T < 350$ であることを特徴とする前記固体強酸触媒である。

【0009】

【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

I. 本発明の極性溶媒に不溶の固体酸は、多環式芳香族炭化水素及びピッチ、タール中の多環式芳香族炭化水素を濃硫酸あるいは発煙硫酸中で加熱処理することによってスルホン化した多環式芳香族炭化水素を縮合した安定な化学構造からなる。また、該固体酸は強い

10

酸性を示し強酸固体触媒であり、比較的安価に合成することが可能である。極性溶媒としては、水、アルコール、アルデヒド、カルボン酸、ケトン、アミン、イミンなどを挙げることができる。

【0010】

II. 多環式芳香族炭化水素としては、少なくとも2以上の芳香環が縮合していれば本発明の固体酸の合成原料として使用可能であるが、芳香族環が5以上縮合してものが工業的に安定な固体酸を得るのに好ましい。

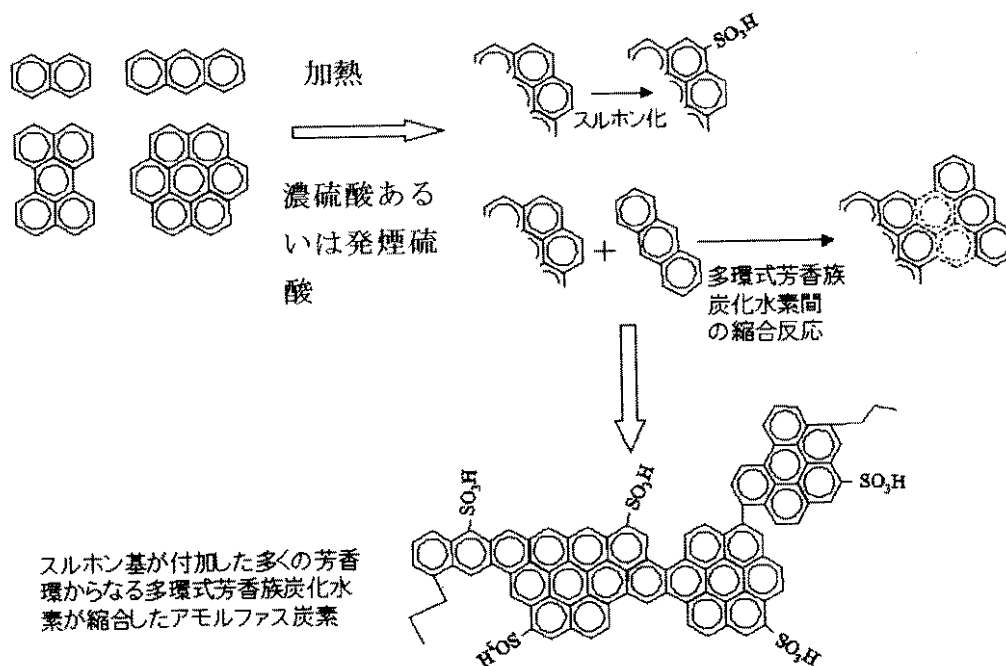
芳香族炭化水素類は濃硫酸あるいは発煙硫酸中で重縮合し、縮合の進んだ複雑に重縮合した多環式芳香族炭化水素のアモルファス材料が形成されること、芳香環の数が增えるにつれてその性質は黒鉛に近いものとなることなどが知られている。

20

本発明者等は、極めて多数の芳香環が縮合した多環式芳香族炭化水素は黒鉛と類似の2次元形状に発達した構造を取り、その構造の外環の芳香環がスルホン化されても、大きく発達した疎水性の多環式芳香族炭化水素により水に溶けない固体酸触媒になることを予想して、以下の式1のような熱処理を試みた。原料として、複数の多環式芳香族炭化水素からなるものを用いた場合の本発明の概念を示している。

【0011】

【化1】



30

40

【0012】

前記ナフタレン、アントラセン、ペリレン、およびコロネンからなる多環式芳香族炭化水素を濃硫酸あるいは発煙硫酸中で加熱処理し、スルホン化・重縮合を行った。該スルホン化

50

・重縮合によって多くの芳香環が重縮合したスルホン化多環式芳香族炭化水素が縮合したアモルファス状の炭素材料が得られる。

濃硫酸、あるいは発煙硫酸中での処理温度が100未満の場合、多環式芳香族炭化水素の重縮合が十分進行せず、多くの芳香環からなる多環式芳香族炭化水素が形成されないために極性溶媒に不溶性の固体酸が得られない。一方、処理温度が450を越えると、スルホン基の熱分解が起こるために十分なスルホン基が存在する不溶性のアモルファス状炭化水素が得られない。

より好ましい処理温度は200～350である。本発明の固体酸触媒は単一の多環式芳香族炭化水素を原料とするだけでなく、複数の多環式芳香族炭化水素を原料として合成できる。更には多種の多環式芳香族炭化水素及び飽和炭化水素、不飽和炭化水素を含むピッチ、タール等を原料としても合成することができる。

10

【0013】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

X線回折測定装置；Geigerflex RAD-B（リガク社製）

【0014】

実施例1

1.00gのコロネン（ $C_{24}H_{12}$ ）を100mLの濃硫酸（96%）に加え200で8時間加熱した後、過剰の濃硫酸を250での減圧蒸留によって除去し、黒色の固体粉末を得た。この固体粉末を300mLのエチルアルコールで洗浄し、洗浄後のエチルアルコール中の硫酸が元素分析の検出限界以下になるまでこの操作を繰り返した。得られた黒色粉末のX線回折パターンにはいかなる構造も確認することができず、この材料はアモルファスであることがわかった。上記黒色粉末を150で1時間真空排気した後、その0.2gを触媒としてアルゴン雰囲気下の酢酸0.1molとエチルアルコール1.0molの混合溶液に添加し、70で6時間攪拌し、反応中に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。その結果を図1に示す。比較として図1には触媒なしで反応を行った場合の酢酸エチル生成の経時変化を示す。図1に示されるように合成した触媒の存在下では酢酸エチルの生成が著しく速く、合成した材料が強い固体酸触媒として機能していることがわかった

20

30

【0015】

実施例2

1.00gのコロネン（ $C_{24}H_{12}$ ）を100mLの濃硫酸（96%）に加え300で8時間加熱した後、過剰の濃硫酸を300での加熱によって除去し、黒色の固体粉末を得た。この固体粉末を300mLのエチルアルコールで洗浄し、洗浄後のエチルアルコール中の硫酸が元素分析の検出限界以下になるまでこの操作を繰り返した。得られた黒色粉末のX線回折パターンにはいかなる構造も確認することができず、この材料はアモルファスであることがわかった。上記黒色粉末を150で1時間真空排気した後、その0.2gを触媒としてアルゴン雰囲気下の酢酸1.0molとエチルアルコール1.0molの混合溶液に添加し、70で6時間攪拌し、反応中に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。その結果を図2に示す。比較として図2には触媒なしで反応を行った場合の酢酸エチル生成の経時変化を示す。図2に示されるように合成した触媒の存在下では酢酸エチルの生成が著しく速く、合成した材料が強い固体酸触媒として機能していることがわかった。

40

【0016】

実施例3

0.50gのコロネン（ $C_{24}H_{12}$ ）と0.20gのアントラセン（ $C_{14}H_{10}$ ）を100mLの濃硫酸（96%）に加え300で8時間加熱した後、過剰の濃硫酸を300での加熱によって除去し、黒色の固体粉末を得た。この固体粉末を300mLのエチルアルコールで洗浄し、洗浄後のエチルアルコール中の硫酸が元素分析の検出限界以下に

50

なるまでこの操作を繰り返した。得られた黒色粉末のX線回折パターンにはいかなる構造も確認することができず、この材料はアモルファスであることがわかった。上記黒色粉末を150で1時間真空排気した後、その0.2gを触媒としてアルゴン雰囲気下の酢酸1.0molとエチルアルコール1.0molの混合溶液に添加し、70で6時間攪拌し、反応中に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。その結果を図3に示す。比較として図3には触媒なしで反応を行った場合の酢酸エチル生成の経時変化を示す。図3に示されるように合成した触媒の存在下では酢酸エチルの生成が著しく速く、合成した材料が強い固体酸触媒として機能していることがわかった。

10

【0017】

実施例4

還流器付きの丸底フラスコ中で1.00gのコロネン(C₂₄H₁₂)を20mLの発煙硫酸(SO₃:25%)に加え150で2時間還流した後、過剰の濃硫酸を250での減圧蒸留によって除去し、黒色の固体粉末を得た。この固体粉末を300mLのエチルアルコールで洗浄し、洗浄後のエチルアルコール中の硫酸が元素分析の検出限界以下になるまでこの操作を繰り返した。得られた黒色粉末のX線回折パターンにはいかなる構造も確認することができず、この材料はアモルファスであることがわかった。上記黒色粉末を150で1時間真空排気した後、その0.2gを触媒としてアルゴン雰囲気下の酢酸0.1molとエチルアルコール1.0molの混合溶液に添加し、70で6時間攪拌し、反応中に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。その結果を図4に示す。比較として図4には触媒なしで反応を行った場合の酢酸エチル生成の経時変化を示す。図4に示されるように合成した触媒の存在下では酢酸エチルの生成が触媒がない場合より速く、合成した材料が固体酸触媒として機能していることがわかった。

20

【0018】

実施例5

2.00gの石油ピッチを100mLの濃硫酸(96%)に加え300で8時間加熱した後、過剰の濃硫酸を300での加熱によって除去し、黒色の固体粉末を得た。この固体粉末を300mLのエチルアルコールで洗浄し、洗浄後のエチルアルコール中の硫酸が元素分析の検出限界以下になるまでこの操作を繰り返した。得られた黒色粉末のX線回折パターンにはいかなる構造も確認することができず、この材料はアモルファスであることがわかった。上記黒色粉末を150で1時間真空排気した後、その0.2gを触媒としてアルゴン雰囲気下の酢酸0.1molとエチルアルコール1.0molの混合溶液に添加し、70で6時間攪拌し、反応中に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。その結果を図5に示す。比較として図5には触媒なしで反応を行った場合の酢酸エチル生成の経時変化を示す。図5に示されるように合成した触媒の存在下では酢酸エチルの生成が著しく速く、石油ピッチを原料として合成した材料が強い固体酸触媒として機能していることがわかった。

30

【0019】

比較例1

1.00gのコロネン(C₂₄H₁₂)を100mLの濃硫酸(96%)に加え50で8時間加熱した後、3000rpmで30分間遠心分離を行ったが、固形物は分離できなかった。50では芳香環の重縮合が十分でなく、スルホン化した多環式芳香族炭化水素が不溶性の固体として存在できないためと考えられる。

40

【0020】

比較例2

1.00gのコロネン(C₂₄H₁₂)を100mLの濃硫酸(96%)に加え500で2時間加熱すると黒色の固体粉末が得られた。この固体粉末を300mLのエチルアルコールで洗浄し、洗浄後のエチルアルコール中の硫酸が元素分析の検出限界以下になるまでこの操作を繰り返した。得られた黒色粉末のX線回折パターンにはいかなる構造も確認

50

することができず、この材料はアモルファスであることがわかった。上記黒色粉末を 150 で 1 時間真空排気した後、その 0.2 g を触媒としてアルゴン雰囲気下の酢酸 0.1 mol とエチルアルコール 1.0 mol の混合溶液に添加し、70 で 6 時間攪拌し、反応中に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。しかしその酢酸エチル生成速度は触媒がない状態と差がなく、合成した材料が固体酸触媒として働いていないことが判明した。表面の硫黄量を定量するため、上記黒色粉末の X 線光電子分光スペクトルを測定した結果、表面に硫黄が存在しないことが明らかになった。これは処理温度が高いと表面のスルホン基が分解してしまうためと考えられる。

【0021】

【発明の効果】

上述べたように、本発明の極性溶媒に不溶の固体強酸は、安価な原料を用いて、比較的容易な方法により製造することができる点で、工業的に有利であるという優れた効果をもたらす。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた固体酸のエタノールと酢酸とのエステル化反応における固体酸触媒活性

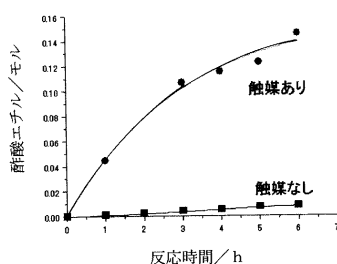
【図 2】実施例 2 で得られた固体酸のエタノールと酢酸とのエステル化反応における固体酸触媒活性

【図 3】実施例 3 で得られた固体酸のエタノールと酢酸とのエステル化反応における固体酸触媒活性

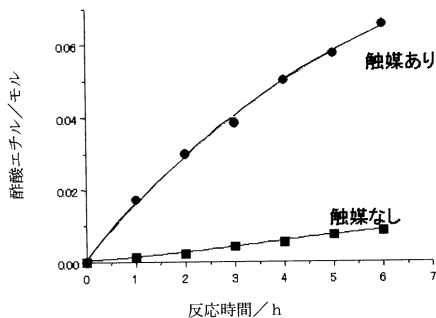
【図 4】実施例 4 で得られた固体酸のエタノールと酢酸とのエステル化反応における固体酸触媒活性

【図 5】実施例 5 で得られた固体酸のエタノールと酢酸とのエステル化反応における固体酸触媒活性

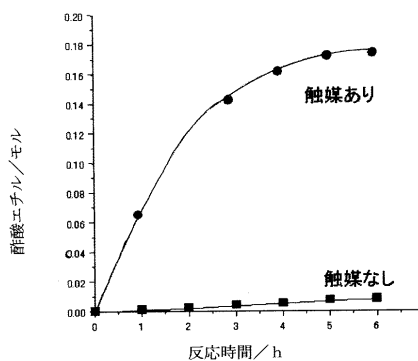
【図 1】



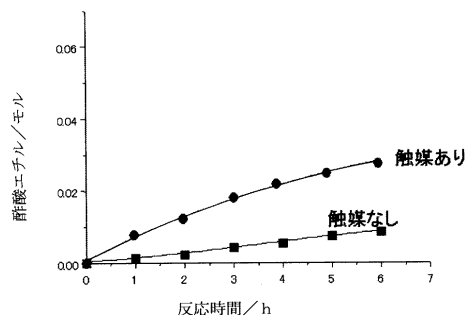
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【 図 5 】

