

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2010/084645 A1

(43) 国際公開日

2010 年 7 月 29 日(29.07.2010)

PCT

(51) 国際特許分類:

B01J 21/06 (2006.01) C07C 49/784 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)

C07C 45/45 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066478

(22) 国際出願日: 2009 年 9 月 24 日(24.09.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2009-009465 2009 年 1 月 20 日(20.01.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人神奈川科学技術アカデミー(KANAGAWA ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒2130012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号 Kanagawa (JP). 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北野 政明 (KITANO, Masaaki) [JP/JP]; 〒2130012 神奈川県川

崎市高津区坂戸 3 丁目 2 番 1 号 財団法人神奈川科学技術アカデミー内 Kanagawa (JP). 原亨和(HARA, Michikazu) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 谷川 英次郎(TANIGAWA, Hidejiro); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋 4 丁目 5 番 1 2 号 SK 飯田橋ビル 6 階 谷川国際特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

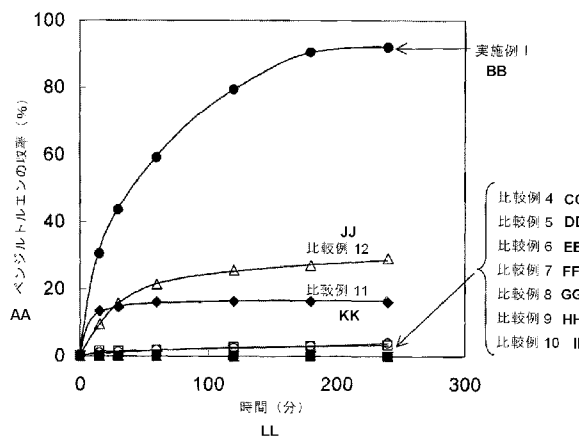
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: SOLID ACID CATALYST HAVING NANOTUBE STRUCTURE

(54) 発明の名称: ナノチューブ構造を有する固体酸触媒

[図6]



AA YIELD OF BENZYLTOLUENE (%)
BB EXAMPLE 1
CC COMPARATIVE EXAMPLE 4
DD COMPARATIVE EXAMPLE 5
EE COMPARATIVE EXAMPLE 6
FF COMPARATIVE EXAMPLE 7
GG COMPARATIVE EXAMPLE 8
HH COMPARATIVE EXAMPLE 9
II COMPARATIVE EXAMPLE 10
JJ COMPARATIVE EXAMPLE 12
KK COMPARATIVE EXAMPLE 11
LL TIME (min)

(57) Abstract: Disclosed is a novel solid acid catalyst having a higher catalytic activity than those of conventional solid acid catalysts. The solid acid catalyst is developed based on a finding that a tube-like titanium oxide substance produced by adding a titanium oxide powder to a concentrated aqueous alkaline solution and heating the resulting mixture under hydrothermal conditions has an excellent acid catalytic activity. The solid acid catalyst comprises a tube-like substance produced by thermally treating at least one compound selected from a group consisting of an oxide of a metal, a chloride of a metal, a sulfate of a metal and an organometallic compound in a concentrated aqueous alkaline solution.

(57) 要約: 要約 公知の固体酸触媒よりも触媒活性が高い新規な固体酸触媒が開示されている。固体酸触媒は、酸化チタン粉末を濃アルカリ水溶液中に入れ、水熱条件下で加熱処理することによって得られたチューブ状の酸化チタンが優れた酸触媒活性を有するという知見に基づく。すなわち、固体酸触媒は、金属の酸化物、塩化物、硫酸化物、金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種を濃アルカリ水溶液中で熱処理して得られたチューブ状の物質を含む。

WO 2010/084645 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ナノチューブ構造を有する固体酸触媒

技術分野

[0001] 本発明は、新規な固体酸触媒に関する。

背景技術

[0002] 従来より、有機化合物のアルキル化反応や、炭水化物の加水分解等、種々の分野において、シリケート、ゼオライト、各種金属酸化物等の種々の固体酸触媒が広く用いられている。固体酸触媒は、固体であるが故に、硫酸等の液体の酸触媒に比べて取り扱いが便利であり、使用後における生成物からの分離も容易であるという利点を有するため、盛んに研究されている。

[0003] 一方、酸化チタン粉末を濃アルカリ水溶液で水熱処理することによって、繊維状の酸化チタンが得られることは、古くから知られており、光触媒、色素増感太陽電池、センサー、触媒担体、イオン交換材料等への応用を目的として、数多くの研究がなされている。しかし、固体酸触媒として応用された例はない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-254512号公報

特許文献2：特開平10-152323

特許文献3：特開2002-241129

特許文献4：特開2004-175586

特許文献5：特開2004-175587

特許文献6：特開2004-175588

特許文献7：特開2004-331490

特許文献8：特開2006-086036

特許文献9：特開2008-031152

特許文献10：特開2005-068001

非特許文献

- [0005] 非特許文献1: Langmuir 14, 3160-3163 (1998)
非特許文献2: Adv. Mater. 18, 2807-2824 (2006)
非特許文献3: Sep. Purif. Technol., 58, 179-191 (2007)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 従来より、固体酸触媒は種々知られているが、公知の固体酸触媒よりも触媒活性が高く、特に、従来の固体酸触媒では反応がほとんど進まなかったような条件下でも反応を進めることができる固体酸触媒が得られれば有利であることは言うまでもない。
- [0007] 従って、本発明の目的は、公知の固体酸触媒よりも触媒活性が高い新規な固体酸触媒を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本願発明者らは、鋭意研究の結果、酸化チタン粉末を濃アルカリ水溶液に入れ、水熱条件下で加熱処理することによって得られた繊維状の酸化チタンが優れた酸触媒活性を有することを見出し、本発明を完成した。
- [0009] すなわち、本発明は、金属の酸化物、塩化物、硫酸化物及び金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種を濃アルカリ水溶液中で熱処理して得られたチューブ状の物質を含む固体酸触媒を提供する。また、本発明は、金属の酸化物、塩化物、硫酸化物及び金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種を濃アルカリ水溶液中で熱処理して得られたチューブ状の物質の、固体酸触媒の製造のための使用を提供する。さらに、本発明は、酸触媒による化学反応を実施する方法であって、該酸触媒が、金属の酸化物、塩化物、硫酸化物及び金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種を濃アルカリ水溶液中で熱処理して得られたチューブ状の物質である、化学反応の実施方法を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明により、公知の固体酸触媒よりも触媒活性が高い新規な固体酸触媒を提供された。下記実施例に具体的に記載されるように、本発明の固体酸触媒は、高い酸触媒活性を有し、公知の種々の固体酸触媒で反応がほとんど進まなかった常温下でのアルキル化反応も、本発明の固体酸触媒を触媒に用いることでよく進行した。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]本発明の実施例 1 で得られた固体酸触媒の走査電子顕微鏡写真である。

[図1B]本発明の実施例 3 で得られた固体酸触媒の走査電子顕微鏡写真である。

[図1C]下記実施例で作製した触媒の透過電子顕微鏡写真である。

[図2]本発明の実施例 1 で得られた固体酸触媒の X 線回折パターンを、出発原料の酸化チタンの X 線回折パターンと比較して示す図である。

[図3]本発明の実施例 1 ～ 4 で得られた固体酸触媒の窒素吸脱着等温線と細孔分布曲線を示す図である。

[図4]比較例 2、3 で得られた固体酸触媒の窒素吸脱着等温線と細孔分布曲線を示す図である。

[図5]本発明の実施例で得られた固体酸触媒又は種々の公知の固体酸触媒を用いてトルエンのベンジル化反応を 100℃で行った際の、反応時間とベンジルトルエンの生成量との関係を示す図である。

[図6]本発明の実施例で得られた固体酸触媒又は種々の公知の固体酸触媒を用いてトルエンのベンジル化反応を室温で行った際の、反応時間とベンジルトルエンの生成量との関係を示す図である。

[図7]本発明の実施例で得られた固体酸触媒又は種々の公知の固体酸触媒を用いてグルコースからヒドロキシメチルフルフラール(HMF)を生成する反応を 120℃で 3 時間行った際の HMF の生成量を示す図である。

[図8]プローブ分子としてピリジンを吸着させた、酸化チタン（出発原料）及び実施例 1 で製造した酸化チタンナノチューブの FT-IR スペクトルを示す。

[図9]プローブ分子としてCOを吸着させた酸化チタン（出発原料）及び実施例1で製造した酸化チタンナノチューブのFT-IRスペクトルを示す。

[図10]プローブ分子としてトリメチルフォスフィンオキサイド（TMP0）を吸着させた酸化チタン（出発原料）及び実施例1で製造した酸化チタンナノチューブの³¹P MAS NMRスペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0012] 上記の通り、本発明の固体酸触媒は、金属の酸化物、塩化物、硫酸化物及び金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種（以下、便宜的に「金属酸化物等」と呼ぶことがある）を濃アルカリ水溶液中で熱処理することにより得られる。ここで、「金属」としては、チタン、ニオブ、タングステン、ジルコニウム、亜鉛、モリブデン、ケイ素、アルミニウム、タンタルから成る群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。これらの金属は、単独で用いることもできるし、複数種類を組み合わせることもできる。これらのうち、チタンが最も好ましい。

[0013] 本発明の固体酸触媒は、上記金属の酸化物、塩化物、硫酸化物及びアルコキシド（好ましくは、炭素数4～28）などの金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種を出発原料として得られる。酸化物、塩化物、硫酸化物及びアルコキシドなどの金属有機化合物は、1種類のものを単独で用いることもできるし、複数種類を組み合わせることもできる。また、酸化物、塩化物、硫酸化物及びアルコキシドなどの金属有機化合物のうち、酸化物が最も好ましい。

[0014] 上記アルカリとしては、アルカリ金属水酸化物のような無機強塩基、アンモニアのような無機弱塩基等を用いることができる。これらは、1種類のものを単独で用いることもできるし、複数種類のものを組み合わせることもできる。これらのうち、NaOHやKOHのようなアルカリ金属水酸化物が最も好ましい。

[0015] 「濃アルカリ水溶液」は、pHが12以上であることを意味し、好ましくはpH13以上、特に14以上である。例えば、アルカリがアルカリ金属水酸化物

の場合、その濃度は、通常、5M~20M程度、好ましくは7M~15M程度である。

[0016] 熱処理時の温度は、120℃~180℃程度が好ましく、140℃~160℃程度がさらに好ましい。熱処理温度が約200℃以上になると、金属酸化物等が繊維状にはなるが、チューブ状にはならない（すなわち、繊維状物質の長手方向に延びる中空部が形成されずに中実の繊維状物質になる）場合がある。なお、所望の温度を達成するために、必要であれば、熱処理をオートクレーブ等の中で加圧下で行うことができる。熱処理の時間は、短すぎると金属酸化物等が繊維状にならず（従って当然、チューブ状にならない）、一方、必要以上に長くする利点はなくエネルギーの無駄になるので、熱処理時間は、好ましくは15時間~80時間程度、さらに好ましくは15時間~40時間程度でよい。また、熱処理工程における、金属酸化物等の使用量は、濃アルカリ水溶液の重量に対して好ましくは5%~10%程度、さらに好ましくは6%~8%程度である。金属酸化物等の使用量が少なすぎると繊維状にはなるが、チューブ状にはならない場合がある。一方、金属酸化物等の使用量が多すぎると、濃アルカリ水溶液が不足して金属酸化物等が繊維状にならない。

[0017] このように、金属酸化物等をチューブ状にするためには、熱処理温度、及び金属酸化物等の濃アルカリ水溶液に対する使用量が重要であり、これらを上記した好ましい範囲内に設定することにより金属酸化物等をチューブ状にすることができる。もし、必要があれば、これらをパラメーターとするルーチンな実験により熱処理条件を最適化することもできる。なお、金属酸化物等がチューブ状になった場合には、比表面積及び合計細孔容積が、熱処理前の出発原料の比表面積及び合計細孔容積よりも増大する。触媒活性の観点から、チューブ状の物質の比表面積及び合計細孔容積が、前記濃アルカリ水溶液中で熱処理する前の出発原料の比表面積及び合計細孔容積に対して、それぞれ10%以上増大することが好ましい。比表面積は、出発原料の比表面積の20%~50%増しが好ましく、合計細孔容積は、出発原料の15%~20%増しが好ましい。比表面積及び合計細孔容積は、常法である窒素ガス吸

脱着法（定容法）により測定可能であり、この方法を利用した市販の自動測定装置により容易に測定することができる（下記実施例参照）。金属酸化物等がチューブ状になったことは、比表面積及び合計細孔容積の増大並びに透過電子顕微鏡でチューブ状の形状が観察できるかどうか（下記実施例参照）により確認することができる。

[0018] 上記の熱処理後の上記金属酸化物等を、固体酸触媒として用いるためには、水洗してアルカリ金属イオンを除去することが好ましい。さらに、その後、酸処理を行い、上記熱処理後の上記金属酸化物等に含まれるアルカリ金属イオンをプロトン交換することが好ましい。例えば、アルカリとして、水酸化ナトリウムを用いた場合、上記熱処理後の上記金属酸化物等には、ナトリウムイオンが多く含まれるが、酸処理により、ナトリウムイオンをプロトン交換することが好ましい。酸処理の酸としては、特に限定されないが、硝酸、硫酸、塩酸等を好ましく用いることができる。また、酸の濃度は、pHが3以下、さらに好ましくはpHが1.5以下となる濃度であることが好ましい。

[0019] 酸処理後は、水洗し、乾燥することが好ましい。乾燥は、室温での風乾でもよいが、乾燥炉中で加熱乾燥してもよい。加熱乾燥の場合の温度は、200℃以下、好ましくは120℃以下である。

[0020] 上記熱処理により、金属酸化物等は、チューブ状になる。チューブ状は、外観が繊維状で、繊維の内部に、長手方向に延びる中空部が存在する形状である。繊維状か否かは、走査電子顕微鏡で観察することにより容易に判別することができる（下記実施例で作製した触媒の走査電子顕微鏡写真である図1A及び図1Bを参照）。下記実施例で作製した触媒の透過電子顕微鏡写真を図1Cに示す。図1Cに示されるように、透過電子顕微鏡観察によれば、繊維状物質がチューブ状になっていることがわかる。なお、チューブ状になっている場合には、上記のとおり、比表面積及び合計細孔容積が出発原料よりも増大するので、このこともチューブ状になったことの確認に利用することができる。図1Cに示されるような、本発明の固体酸触媒を構成するチューブ状物質は、直径が通常、5nm～20nm、好ましくは、7nm～10nm、長さが100

nm～3000nm、好ましくは500nm～1000nm、中空部の直径が通常、1nm～15nm、好ましくは、2nm～10nm、長さ／直径（アスペクト比）が、通常、5～600、好ましくは50～150程度である。このようにチューブの直径はナノオーダー（1 μ m未満）であるので、以下において、チューブを「ナノチューブ」と呼ぶこともある。一方、繊維状ではあるが、内部に中空部を有さず、中実になっているものを「ナノワイヤー」と呼ぶことがある。

[0021] 上記方法により得られる繊維状の物質は、酸触媒としての活性を有しており、そのまま固体酸触媒として用いることができる。本発明の固体酸触媒は、公知の固体酸触媒と同じ反応を触媒することができ、例えば、有機化合物のアルキル化反応（アルキル基含有基を付加する反応を包含する）、炭水化物の分解反応（加水分解反応や5-ヒドロキシメチルフurfural(HMF)を合成する反応）、植物油とアルコールからバイオディーゼル燃料を合成する反応等に利用できる。各反応の条件は、従来と同様でもよいが、本発明の固体酸触媒は、酸触媒活性が特に高いので、従来の固体酸触媒よりも反応時間を短くしたり、反応温度を低くしたりすることが可能である（下記実施例参照）。従って、本発明の固体酸触媒を用いた場合の反応条件は、各反応について、ルーチンな実験により工業的に有利な条件を求め、その条件で行うことが望ましい。

[0022] 例えば、トルエン等の芳香族化合物に、アルキル基含有基であるベンジル基を付加するフリーデルクラフツ反応では、例えば、芳香族化合物と、ベンジルハライドのような、アルキル基含有化合物のハロゲン化物を、モル比で10:1～1:10程度で混合し、本発明の固体酸触媒を反応混合物の重量に対して0.05%～1%程度、好ましくは0.1%～0.5%程度の量で存在させ、室温～芳香族化合物の沸点の温度下で2時間～10時間程度反応させることによりアルキル基含有基を芳香族化合物に付加することができる。本発明の固体酸触媒では、室温でも反応が十分進行するので、室温で実施することが、エネルギー節約の観点から有利である。このような反応により、トルエン以外に例えば、ベンゼン、アニソール、フェノール等の有機化合物に、ベンジル基以外に例え

ばアルケン、無水酢酸、塩化ベンゾイル、ホスゲンのようなアルキル基または、アシル基含有基を付加することができる。

[0023] また、例えば、グルコースのような糖類からHMF等を合成する分解反応では、例えば、糖類に対して水を重量基準で通常、5倍～20倍程度加え、本発明の固体酸触媒を糖類に対して、通常、0.2倍～5倍、好ましくは0.5倍～2倍程度の量で存在させ、通常、水の沸点～130℃程度の温度下で、通常、2時間～6時間程度反応させることにより分解反応を行うことができる。このような反応により、グルコース以外に例えばフルクトース、キシロース、マンノース、スクロース、セロビオース、マルトースのような糖類から、HMF以外に例えばレボグルコサン、フルクトース、ギ酸、レブリン酸等を合成することができる。

[0024] また、例えば、セルロースのような多糖類の加水分解反応では、例えば、多糖類に対して水を重量基準で通常、1倍～10倍程度加え、本発明の固体酸触媒を糖類に対して、通常、1倍～5倍、好ましくは2倍～3倍程度の量で存在させ、通常、水の沸点～200℃程度の温度下で、通常、1時間～24時間程度反応させることにより分解反応を行うことができる。このような反応により、セルロース以外に例えばデンプン、などのような多糖類を加水分解して、その構成単位の単糖類であるグルコースやフルクトース、キシロース等を生成することができる。

[0025] また、例えば、トリグリセリドのような植物油とエタノールのようなアルコールからオレイン酸エチルのようなバイオディーゼル燃料を合成する反応では、例えば、トリグリセリドに対してエタノールを重量基準で通常、0.3倍～3倍程度加え、本発明の固体酸触媒を糖類に対して、通常、1倍～70倍、好ましくは5倍～50倍程度の量で存在させ、50℃～130℃程度の温度下で、2時間～48時間程度反応させることにより、バイオディーゼル燃料を合成することができる。このような反応により、トリグリセリドのような植物油と、エタノール以外にメタノールのようなアルコールとから、オレイン酸エチル以外にオレイン酸メチルのようなバイオディーゼル燃料を合成すること

ができる。

[0026] また、例えば、トリメチルヒドロキノンとイソフィトール等から α -トコフェロール(ビタミンE)を合成する反応では、例えば、トリメチルヒドロキノンに対してイソフィトールを重量基準で通常、0.5倍～3倍程度加え、本発明の固体酸触媒を糖類に対して、通常、1倍～10倍、好ましくは2倍～6倍程度の量で存在させ、50℃～120℃程度の温度下で、2時間～48時間程度反応させることにより、 α -トコフェロール(ビタミンE)を合成することができる。このような反応により、トリメチルヒドロキノンと、イソフィトール以外にフィトール、ハロゲン化フィチル、酢酸フィチル、メタンスルホン酸フィチル、エタンスルホン酸フィチル、ベンゼンスルホン酸フィチル、トルエンスルホン酸フィチルから、 α -トコフェロール(ビタミンE)を合成することができる。

[0027] 以下、本発明を実施例に基づきより具体的に説明する。もっとも、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0028] 実施例 1～4 固体酸触媒の製造

酸化チタン粉末(5g)を10M NaOH水溶液(70 ml)と混ぜ、耐圧オートクレーブに入れ、攪拌しながら150℃20時間(実施例1)、30時間(実施例2)、40時間(実施例3)又は80時間(実施例4)水熱条件下で加熱処理した。この時点では、Naイオンを過剰に含んでいるので、これを水洗し、ろ過回収した後、pH = 1の硝酸水溶液中で24時間処理し、プロトン交換した。その後、ろ過回収し、蒸留水で24時間攪拌した。その後、繰り返し蒸留水で洗浄したものを、100℃の乾燥炉で乾燥させ、本発明の固体酸触媒を得た。

[0029] 得られた固体酸触媒の走査電子顕微鏡写真を図1A(実施例1)及び図1B(実施例3)に示す。原料は粉末であったが、繊維状になっていることがわかる。さらに、実施例1で得られた固体酸触媒の透過電子顕微鏡写真を図1Cに示す。図1Cに示されるように、得られた固体酸触媒は、繊維状であるのみならず、チューブ状であることがわかる。チューブ状の形状は、後述する細孔分布の結果とよく一致する。

[0030] 比較例 1 酸化チタン由来ナノワイヤーの製造

水熱条件下での加熱処理の温度を200℃としたことを除き、実施例 1 と同様な操作を行った。酸化チタン粉末は、走査電子顕微鏡で、繊維状物質が生成したことが観察された。

[0031] 比較例 2、3 酸化チタン由来ナノワイヤーの製造

酸化チタン粉末(2g)を10M NaOH水溶液(70 ml)と混ぜ、耐圧オートクレーブに入れ、攪拌しながら150℃20時間(実施例 5)又は80時間(実施例 6)水熱条件下で加熱処理した。この時点では、Naイオンを過剰に含んでいるので、これを水洗し、ろ過回収した後、pH = 1の硝酸水溶液中で24時間処理し、プロトン交換した。その後、ろ過回収し、蒸留水で24時間攪拌した。その後、繰り返し蒸留水で洗浄したものを、100℃の乾燥炉で乾燥させ、繊維状物質が得られた。

[0032] 実施例 5 固体酸触媒の理化学的性質

(1) X線回折分析

実施例 1 で得られた固体酸触媒を、Rigaku社製 Ultima IVを用いてX線回折(XRD)分析にかけた。結果を図 2 に示す。比較のため、出発原料として用いた酸化チタン粉末のXRDパターンをも併せて示す。図 2 中、TNW-1が実施例 1 の固体酸触媒、 TiO_2 が出发原料の酸化チタン粉末についての結果を示す。

[0033] 図 2 に示されるように、出発原料の酸化チタン粉末は100%アナターゼ構造であるが、酸化チタンナノワイヤーは、ピークがブロードであるためはっきりと判別できないが、10, 24, 28, 48° 付近にピークが観測され、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ ($\square$ は欠陥を意味する) $\cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ のいずれかの構造を有していると考えられる。

[0034] (2) 多孔性

実施例 1 ~ 4 で得られた固体酸触媒の窒素吸脱着等温線と細孔分布曲線を図 3 に示す。なお、窒素吸脱着等温線及び細孔分布曲線は、常法である窒素ガス吸脱着法(定容法)を利用する市販の測定装置であるQuantachrome社製NOVA 4200eを用いて測定した。また、それらの測定から得られた比表面積と、

細孔容積を下記表 1 にまとめた。出発原料である酸化チタン粉末の比表面積は、 $292 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのに対し、酸化チタン粉末 (5g) を 150°C 20 時間処理した実施例 1 の固体酸触媒は、比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ に増加することがわかった。処理時間を長くしても比表面積に大きな変化は見られなかった。さらに、細孔分布曲線も約 $2 \text{ nm} \sim 7 \text{ nm}$ 程度の分布を持った細孔を有していることが明らかとなった。

[0035] 一方、比較例 2、3 で得られた固体酸触媒の窒素吸脱着等温線と細孔分布曲線を図 4 に示す。また、測定された比表面積と、細孔容積を下記表 2 にまとめた。酸化チタン粉末 (5g) を 200°C で水熱処理した比較例 1 の繊維状物質や、酸化チタン粉末 (2g) を 150°C 20 時間処理した比較例 2、3 の繊維状物質は、比表面積が大幅に低下し、処理時間を長くするとさらに表面積は低下した。また、細孔分布曲線からも、細孔をほとんど有していないことが明らかとなった。従って、これらは、チューブ状の形状を有しておらず、中実の繊維状構造を有していることがわかった。

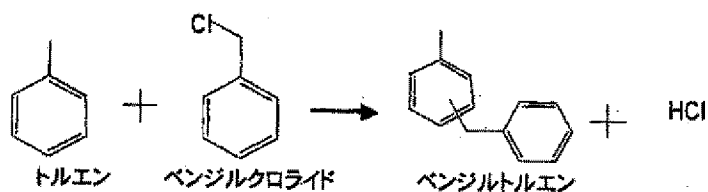
[0036] [表1]

試料	比表面積 (m^2/g)	合計細孔容積 (cm^3/g)
TiO ₂ 粉末 (出発原料)	292	0.638
実施例 1	400	0.765
実施例 2	372	0.765
実施例 3	403	0.709
実施例 4	395	0.731
比較例 1	55	0.31
比較例 2	78	0.227
比較例 3	55	0.164

[0037] 実施例 6、比較例 1～7 固体酸触媒を用いた反応

(1) アルキル化反応

[0038] [化1]



[0039] トルエンとベンジルクロライドを反応させてベンジルトルエンを生成するFriedel-Craftsアルキル化反応を行った。実施例1で製造した固体酸触媒及び比較のため、種々の市販の固体酸触媒を触媒として用いた。固体酸触媒0.2gの存在下で、トルエン100mmolとベンジルクロライド10mmolを100°Cで反応させた。反応は5時間行い、経時的にベンジルトルエンの生成量を測定した。なお、比較例で用いた市販の固体酸触媒は、酸化チタン（比較例4、出発原料）、含水ニオブ酸（比較例5）、H-ZMS-5（ゼオライトの1種、比較例6）、H-モルデナイト（比較例7）、強酸性樹脂ビーズから成る市販の固体酸触媒（Nafion NR50（商品名）、比較例8）、強酸性樹脂を多孔性支持体上に支持した市販の固体酸触媒（Nafion SAC13（商品名）、比較例9）、スチレンージビニルベンゼンにスルホ基を付けた市販の固体酸触媒（Amberlyst-15（商品名）、比較例10）、硫酸化ジルコニア（ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, JRC-SZ-1、比較例11）とH β ゼオライト（H β ; JRC-Z-B25, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ 、比較例12）であった。

[0040] 結果を図5に示す。含水ニオブ酸（比較例5）、酸化チタン（比較例4）、硫酸化ジルコニア（比較例11）又はH β ゼオライト（比較例12）を用いた時に、1時間以内でほとんど反応が終了することがわかった。本発明の固体酸触媒（実施例1）の場合でも同様に、1時間以内でほとんど反応が終了することがわかった。

[0041] 次に、反応温度を室温（25°C～27°C）にしたことと、ベンジルクロライド20mmolを用いたことを除き、上記と同じ条件で反応を行った。結果を図6に示す。

[0042] 既存の固体酸触媒（比較例4～12）ではほとんど反応が進行せず、含水ニオブ酸（比較例5）や酸化チタン（比較例4）を用いた時に、反応4時間後の収率が3.8%であった。また、図示していないが、比較例1で製造したナノワイヤーでは、反応4時間後の収率が0.5%であった。さらに、図示していないが、公知の酸化チタンナノシート（層状チタン酸化物（ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ や $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を、メチルアミン、プロピルアミンまたは、水酸化テトラブチルアンモ

ニウムなどのアミンを用いて層を剥離させ、酸性水溶液で洗浄することによって得られた酸化チタンナノシート (Journal of Catalysis 244, 230 (2006) . や J. Am. Chem. Soc., 126, 5851, (2004)) では同収率が 7.6% であった。さらに、層剥離する前の公知の層状酸化チタン ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ や $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\square_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は、単斜晶系のものも斜方晶系のものも収率は 0% であった。

[0043] 一方、本発明の実施例 1 の固体酸触媒を用いた場合のみ、室温でも効率よく反応が進行し、反応 4 時間後の収率は、92% に達することがわかった。

[0044] (2) 炭水化物の分解反応 (グルコースからのヒドロキシメチルフルフラールの生成反応)

実施例 1 で得られた固体酸触媒又は上記 (1) と同じ市販の各固体酸触媒 0.1g を触媒として用い、グルコース 0.1g と水 1.0mL を、120℃ で 3 時間反応させた。反応後のヒドロキシメチルフルフラール (HMF) の生成量を測定した。

[0045] 結果を図 7 に示す。なお、図 7 中、比較例 4' ~ 6', 8', 10' は、上記比較例 4 ~ 6, 8, 10 と同じ市販の固体酸触媒を用いた場合についての結果を示す。また、濃硫酸 (比較例 13) を用いた場合の結果についても示す。本発明の固体酸触媒を用いた場合、出発原料である酸化チタンを用いた場合と比べ、HMF の生成量が多かった。また、本発明の固体酸触媒を用いた場合、HMF の生成量は、この反応に特に優れた触媒活性を発揮することが知られている含水ニオブ酸に匹敵するものであった。

[0046] 実施例 7 ナノチューブの特性

(1) 図 8 にプローブ分子としてピリジンを吸着させた、酸化チタン (出発原料) 及び実施例 1 で製造した酸化チタンナノチューブの FT-IR スペクトルを示す。1440 cm^{-1} 付近に見られるピークは、ルイス酸点 (Ti^{4+} サイト) に配位したピリジンによる吸収であり、酸化チタン及び酸化チタンナノチューブの両方でこのピークが観測された。一方、1540 cm^{-1} 付近に見られるピークは、ブレンステッド酸点上で生成したピリジニウムイオンに由来する吸収であり、酸化チタンナノチューブでのみ観測された。このことから、酸化チタンナノチューブは、ブレンステッド酸点とルイス酸点の両方を有しており、それぞれ

の濃度は、0.08 mmol/g, 0.23 mmol/gであった。Friedel-Craftsアルキル化反応は、ルイス酸によって効率よく進行することが知られており、酸化チタンナノチューブのルイス酸点がこの反応に対する活性種であると考えられる。このときのターンオーバー数は、3時間で350を超える。このことからこの反応は触媒的に進行していることがわかった。さらに、ルイス酸点のみを有する二酸化チタンでは、ほとんど反応が進行しなかったことから、酸化チタンナノチューブのブレンステッド酸点も活性向上に寄与していると考えられる。

[0047] なお、上記FT-IR分光分析は、閉鎖循環系に接続されたIR セルを用いて行った。25 mg の試料を直径20 mmのディスクに成型し、セルに設置した後、150°C1時間真空排気処理した。その後、室温まで冷却してからプローブ分子としてピリジンを導入し、室温で測定した。プローブ分子としてCOを導入する際は、150°C1時間真空排気処理の後、セルを液体窒素温度付近にまで冷却し、COを導入し試料に吸着させ測定を行った。

[0048] (2) 次に、実施例1で製造した酸化チタンナノチューブのルイス酸点の酸強度を調べるために、プローブ分子としてCOを吸着させた酸化チタン及び酸化チタンナノチューブのFT-IRスペクトルを示す(図9)。2150cm⁻¹付近に見られるピークは、OH基に吸着したCO、2130cm⁻¹付近に見られるピークは、物理吸着したCOに由来するピークである。一方、2180cm⁻¹付近に見られるピークは、ルイス酸点(Ti⁴⁺サイト)に配位したCOによる吸収であり、このピークの波数が高いほど酸点の強度が強いことが知られている。図9に示すように、酸化チタンと酸化チタンナノチューブのルイス酸点の強度に大きな違いがなく、同程度の強度のルイス酸点を有していることがわかった。また、ゼオライト等で見られる強いルイス酸点(2200cm⁻¹付近に現れるピーク)は観測されなかったため、中程度の酸強度のルイス酸点を有していることがわかった。

[0049] ブレンステッド酸点の強度を調べるために、図10にプローブ分子としてトリメチルフォスフィンオキサイド(TMPO)を吸着させた酸化チタン(出発原料)及び実施例1で製造した酸化チタンナノチューブの³¹P MAS NMRスペク

トルを示す。 ^{31}P のピークが低磁場側にシフトするほど酸強度が高いことが知られている。つまり、酸化チタンよりも酸化チタンナノチューブの方がブレンステッド酸点の強度が高いことがわかった。この酸強度は含水ニオブ酸の強度と同程度であることがわかった。

[0050] なお、 ^{31}P 核磁気共鳴分光分析は、試料を150°Cで1時間真空排気処理をし、グローブボックス内で0.06 mmolのトリメチルフォスフィンオキサイド (TMPO) を溶かしたジクロロメタン溶液と試料とを混ぜた。ジクロロメタンを留去し、TMPOを吸着させた試料を、 N_2 雰囲気グローブボックスでジルコニアロータに充填し、Bruker製のASX400を用いて測定した。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明の固体酸触媒は、公知の固体酸触媒では反応がほとんど進まない室温条件下等でも酸触媒としてよく機能する。従って、本発明の固体酸触媒は、有機化合物のアルキル化反応、炭水化物の分解反応等の固体酸触媒として、優れた性能を発揮する。

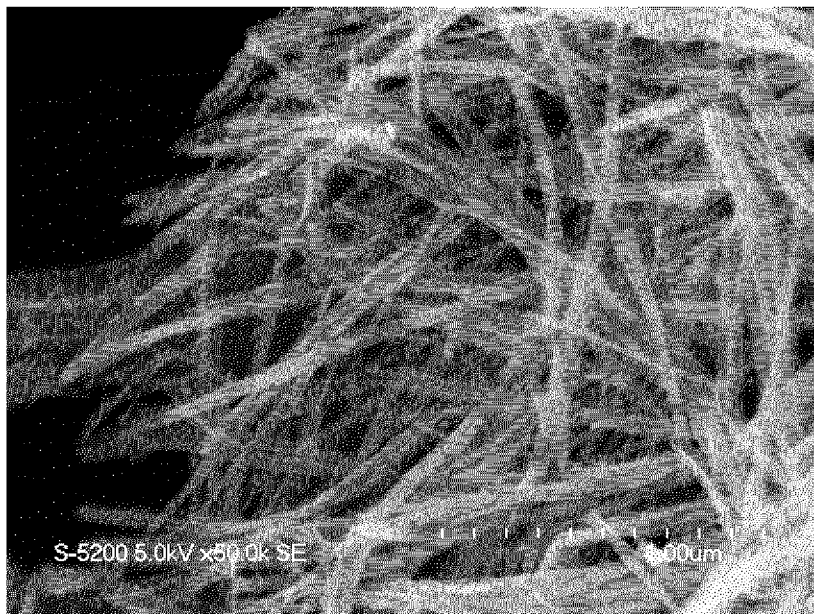
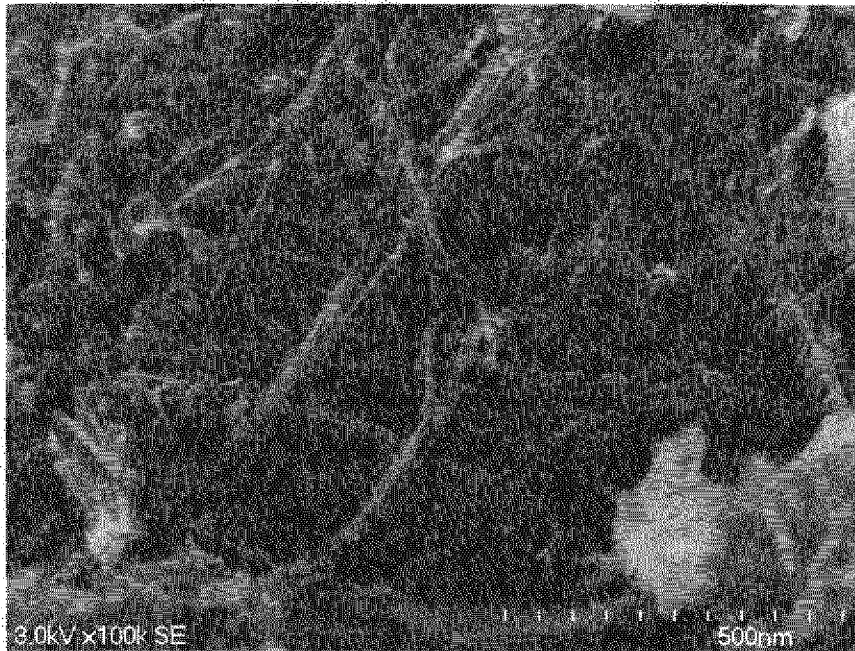
請求の範囲

- [請求項1] 金属の酸化物、塩化物、硫酸化物及び金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種を濃アルカリ水溶液中で熱処理して得られたチューブ状の物質を含む固体酸触媒。
- [請求項2] 前記チューブ状の物質は、前記熱処理後、酸処理をさらに行うことにより得られたものである請求項1記載の固体酸触媒。
- [請求項3] 前記酸処理に用いられる酸は硝酸である請求項2記載の固体酸触媒。
- [請求項4] 前記金属の酸化物、塩化物、硫酸化物及び金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種が金属酸化物である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の固体酸触媒。
- [請求項5] 前記金属が、チタン、ニオブ、タングステン、ジルコニウム、亜鉛、モリブデン、ケイ素、アルミニウム、タンタルから成る群より選ばれる少なくとも1種である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の固体酸触媒。
- [請求項6] 前記金属が、チタンである請求項5記載の固体酸触媒。
- [請求項7] 前記熱処理の温度が、120℃～180℃である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の固体酸触媒。
- [請求項8] 前記チューブ状の物質の比表面積及び合計細孔容積が、前記濃アルカリ水溶液中で熱処理する前の出発原料の比表面積及び合計細孔容積に対して、それぞれ10%以上増大した、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の固体酸触媒。
- [請求項9] 有機化合物のアルキル化反応又は炭水化物の分解反応の触媒である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の固体酸触媒。
- [請求項10] 金属の酸化物、塩化物、硫酸化物及び金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも1種を濃アルカリ水溶液中で熱処理して得られたチューブ状の物質の、固体酸触媒の製造のための使用。
- [請求項11] 酸触媒による化学反応を実施する方法であって、該酸触媒が、金属

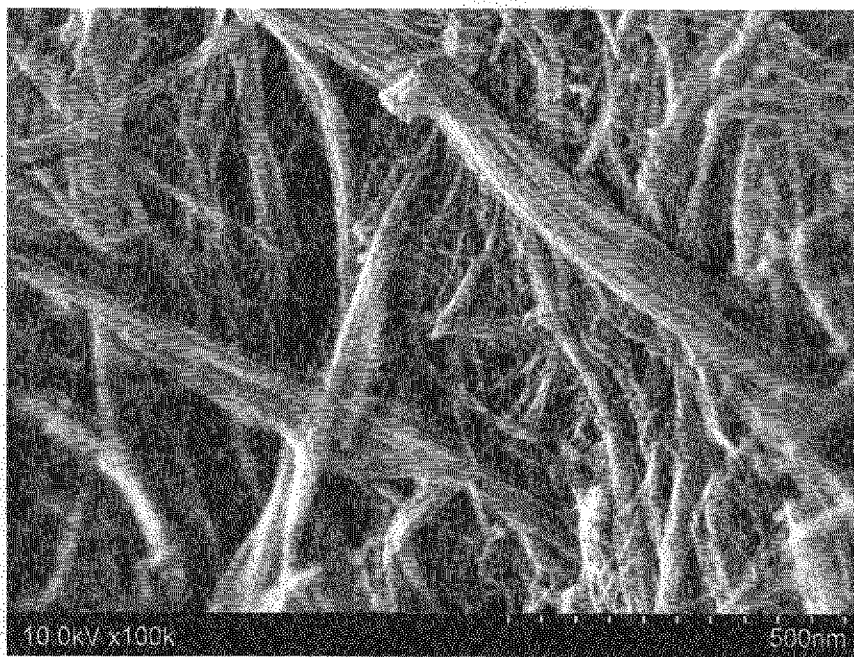
の酸化物、塩化物、硫酸化物及び金属有機化合物から成る群より選ばれる少なくとも 1 種を濃アルカリ水溶液中で熱処理して得られたチューブ状の物質である、化学反応の実施方法。

[請求項12] 前記化学反応が、有機化合物のアルキル化反応又は炭水化物の分解反応の触媒である請求項 1 記載の方法。

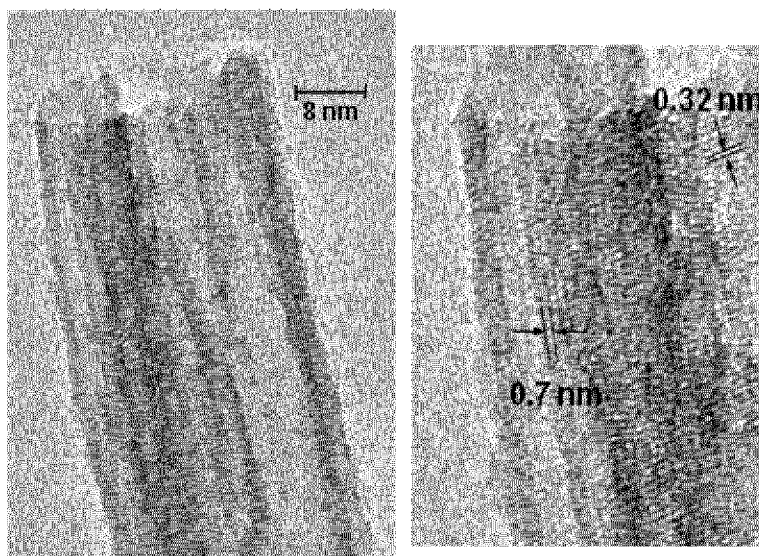
[図1A]



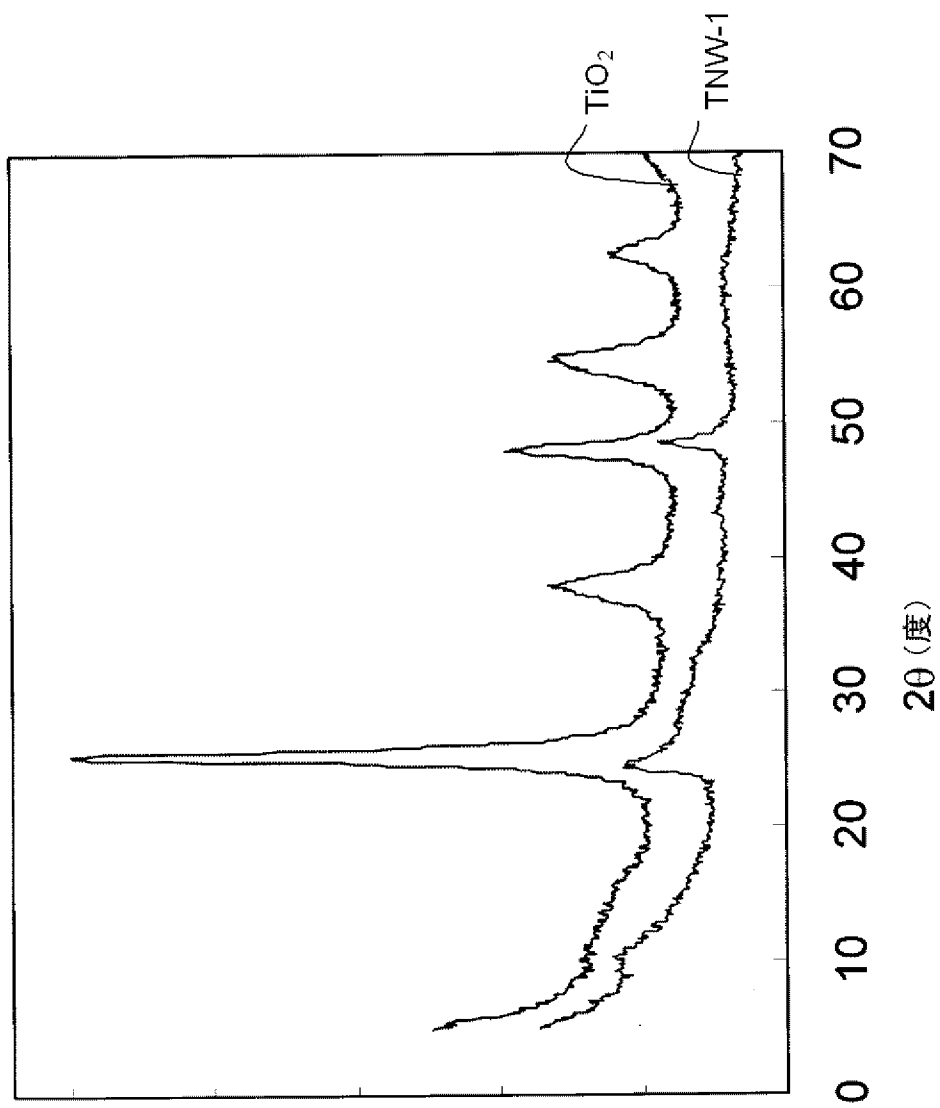
[図1B]



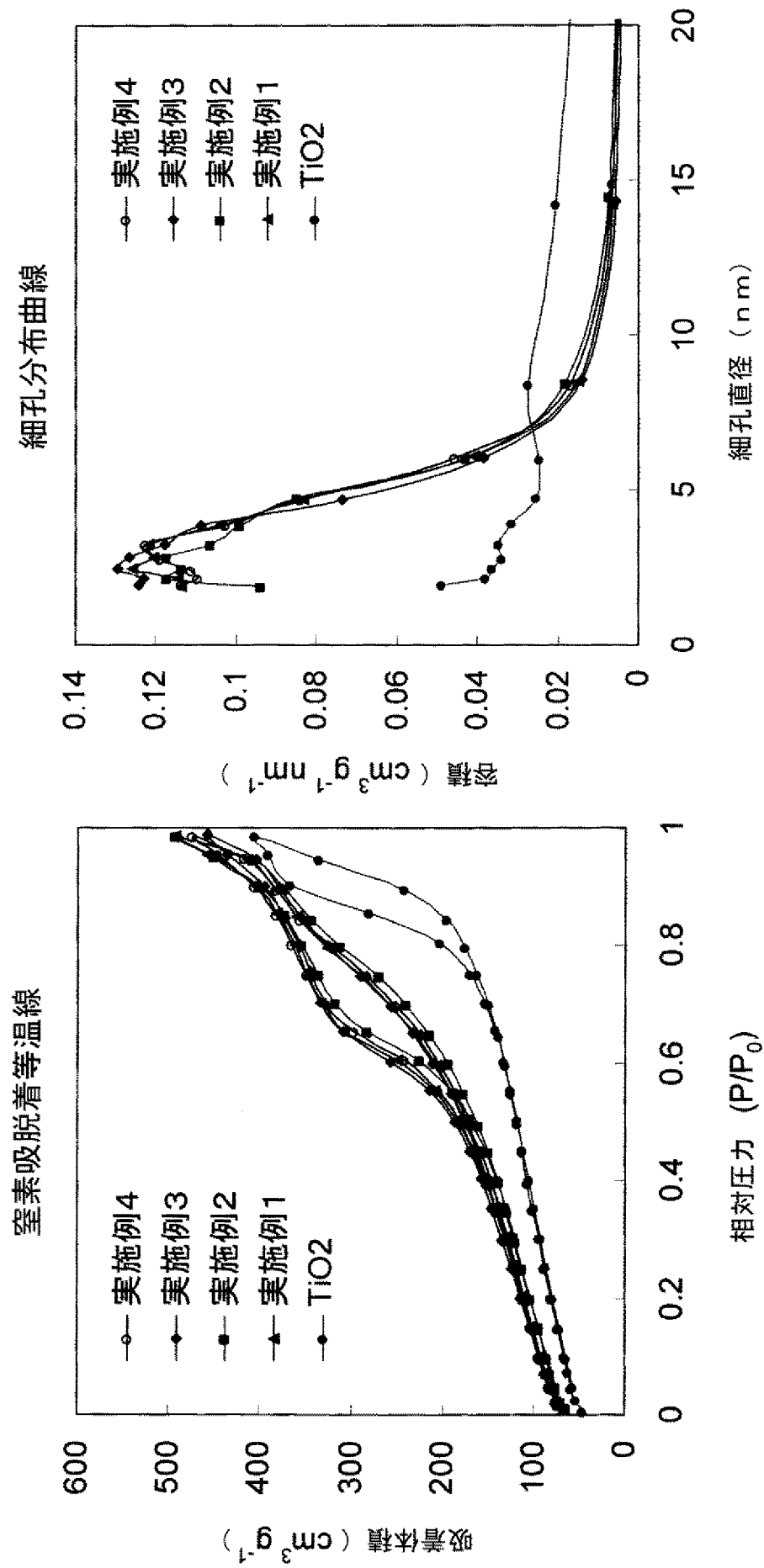
[図1C]



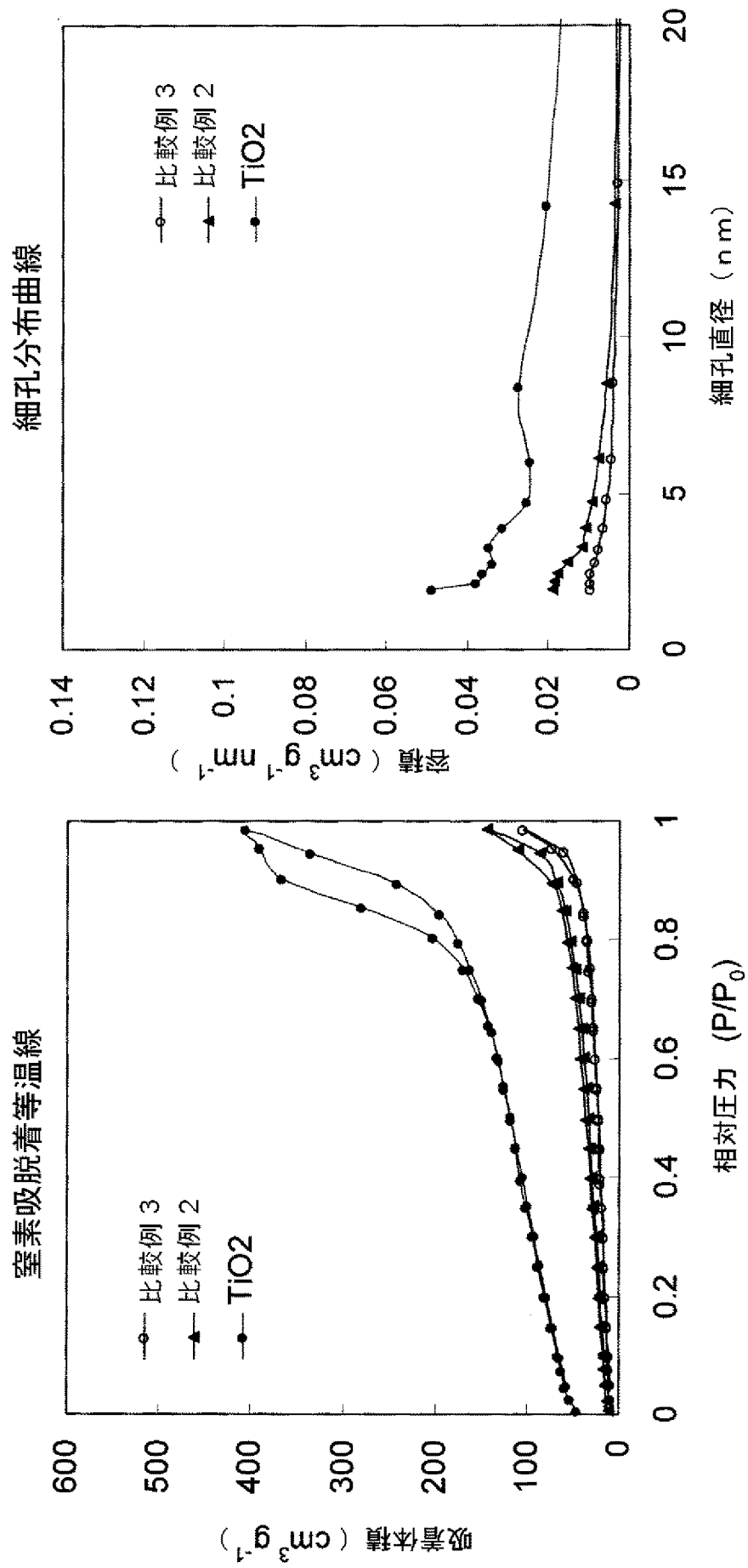
[図2]

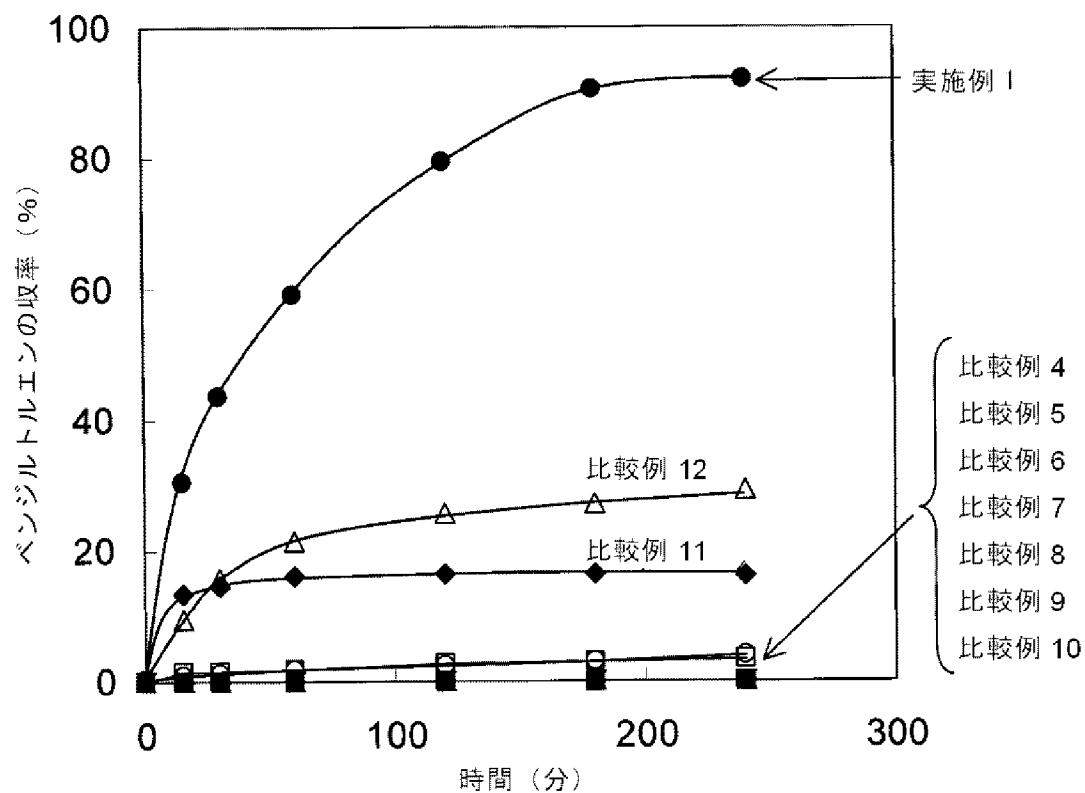
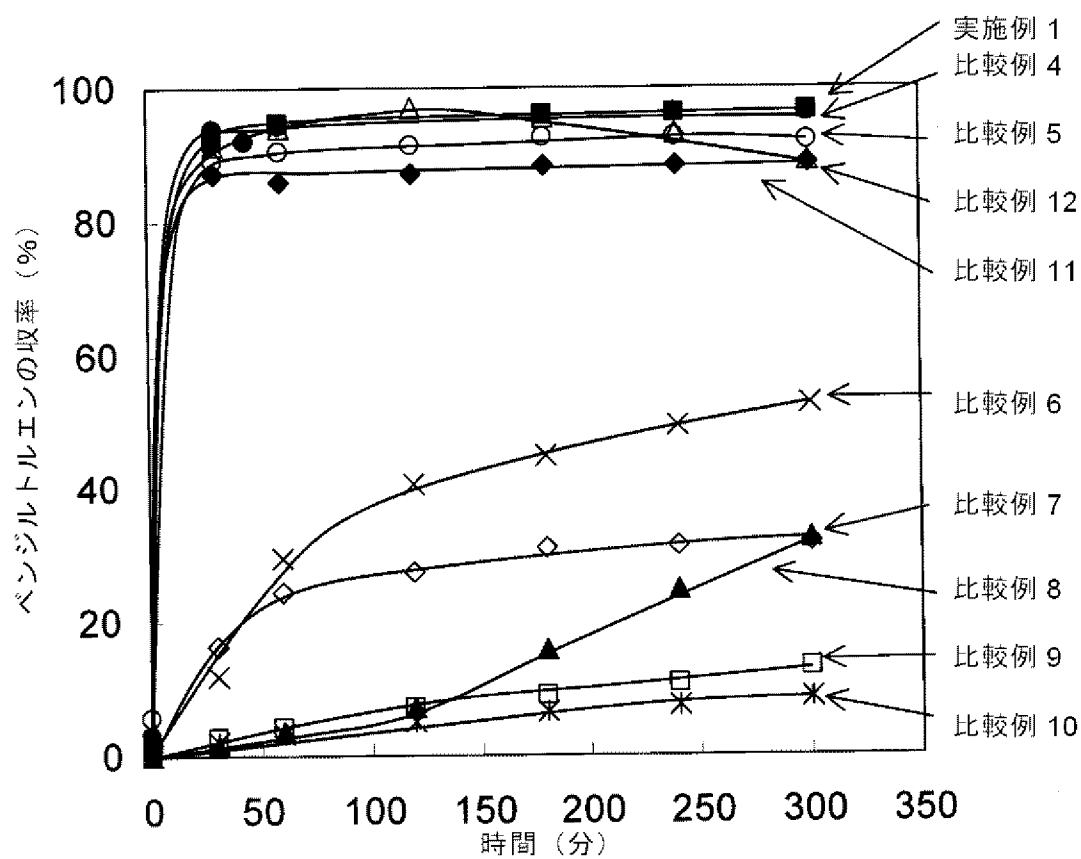


[図3]

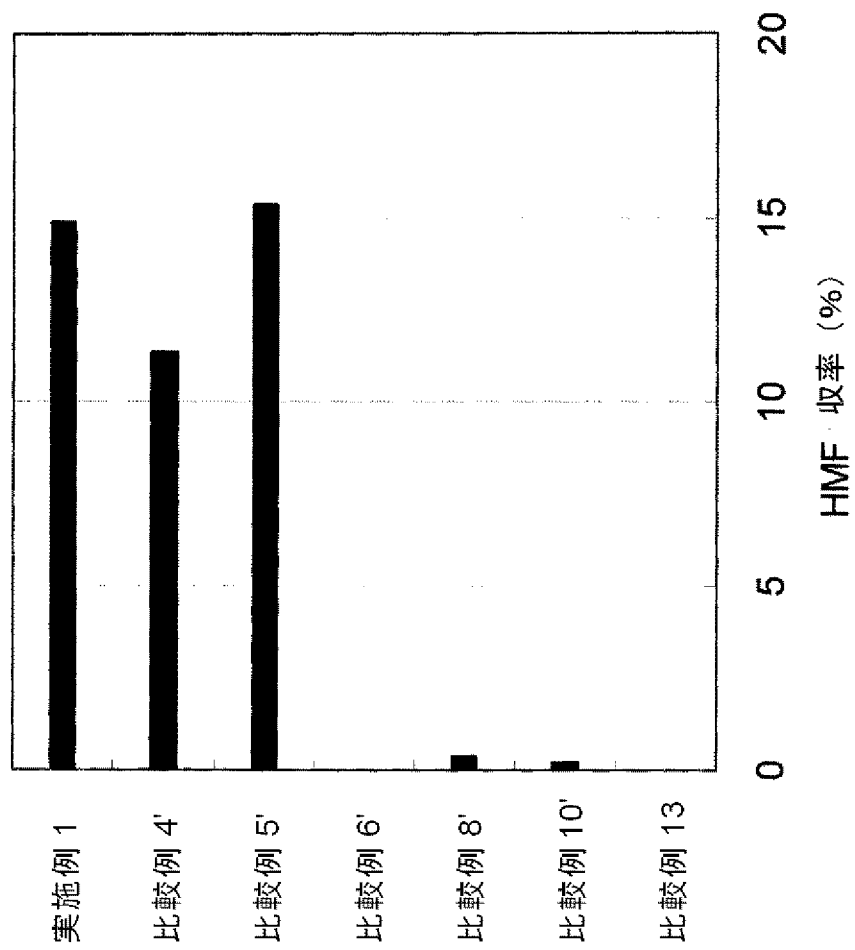


[図4]

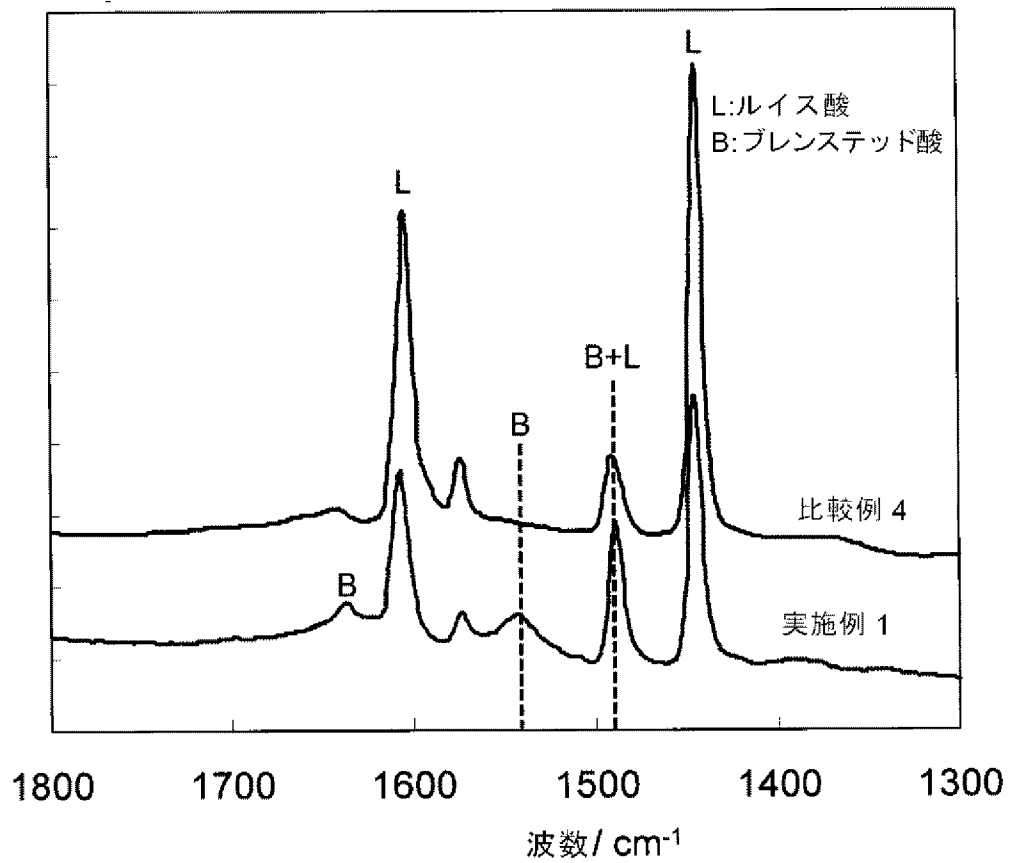




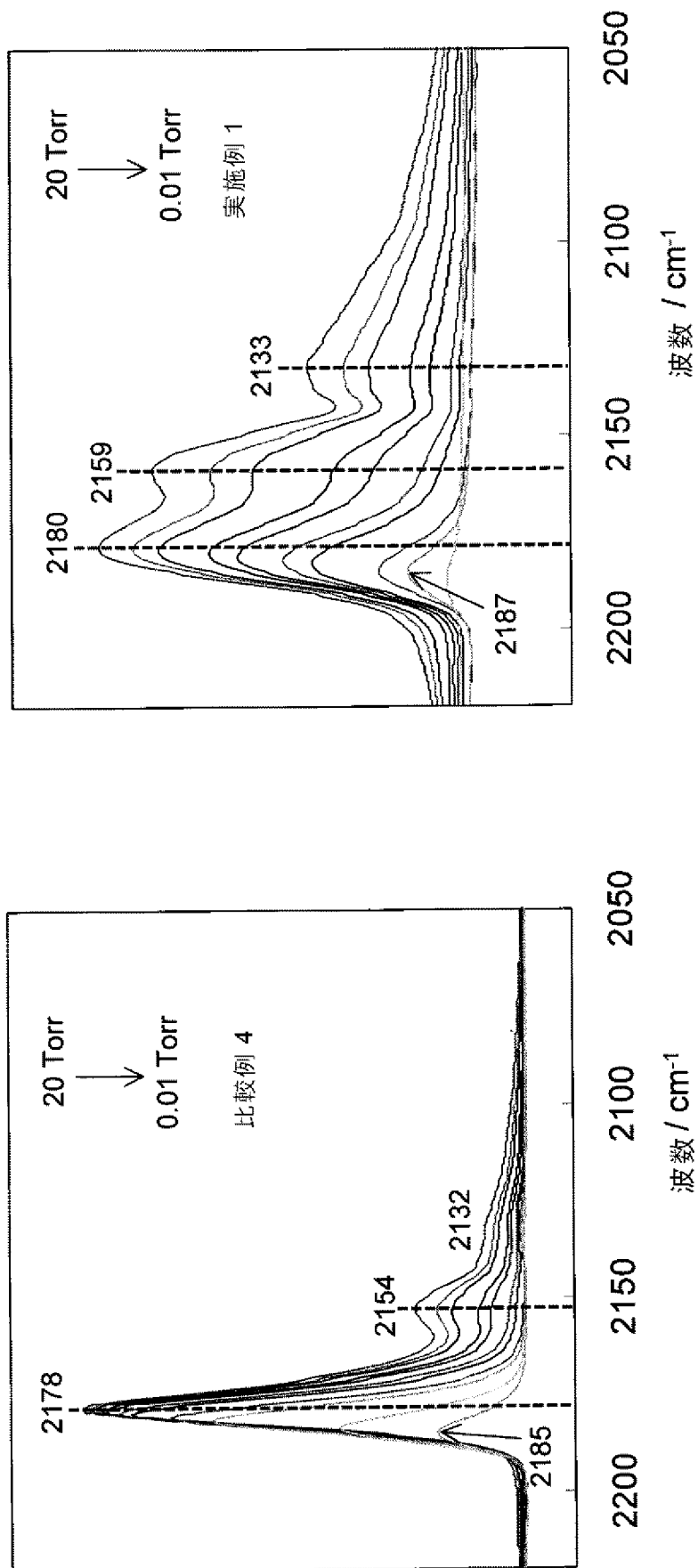
[図7]



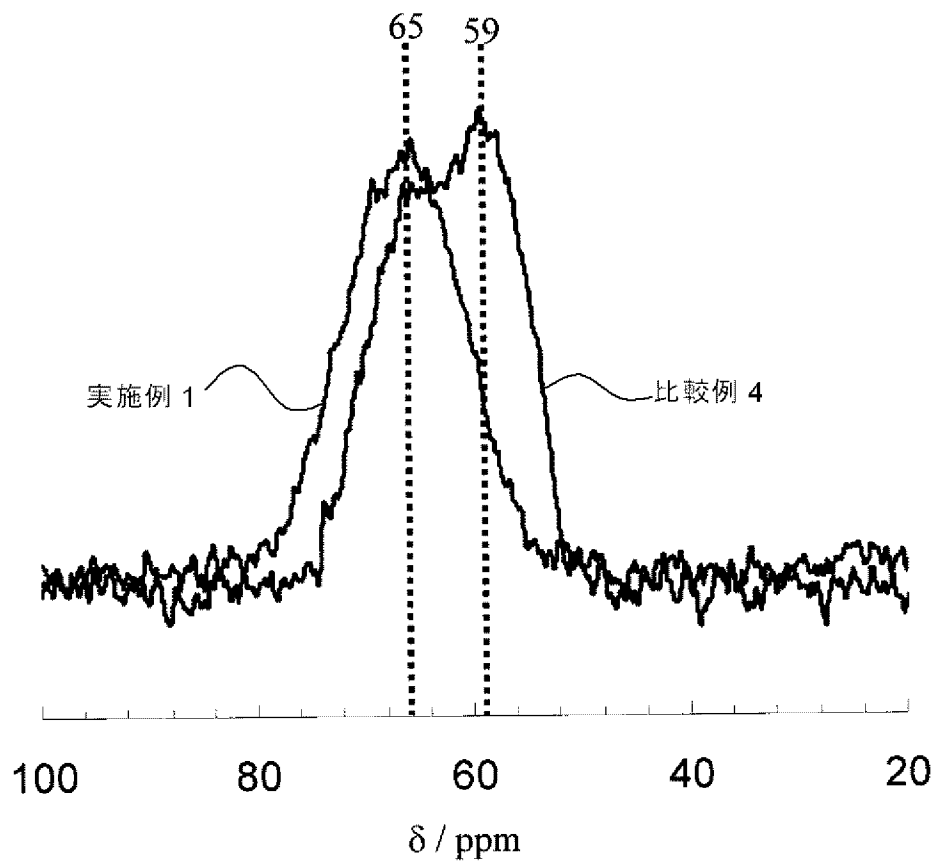
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21/06(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C45/45(2006.01)i, C07C49/784(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/06, B01J37/08, C07C45/45, C07C49/784, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-130267 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-8, 10-11 9, 12
X A	JP 2003-137549 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), claims; paragraphs [0019], [0020], [0035] to [0048]; examples & US 2004/0265587 A1 & EP 1449811 A1 & WO 2003/037798 A1	1-8, 10-11 9, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2009 (27.11.09)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2009 (28.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/087841 A1 (Osaka University), 24 August 2006 (24.08.2006), (Family: none)	1-12
A	KUBO Takashi et al., Local Structure of TiO ₂ -Derived Nanotubes Prepared by Hydrothermal Process, J. Phys. Chem. C, 2008.02.07, Vol.112, No.5, page.1658-1662	1-12
A	BAVYKIN D V et al., The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO ₂ nanotubes, J. Mater. Chem., 2004.11.21, Vol.14, No.22, page.3370-3377	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J21/06(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C07C45/45(2006.01)i, C07C49/784(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J21/06, B01J37/08, C07C45/45, C07C49/784, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-130267 A (触媒化成工業株式会社) 2007.05.31, 特許請求の範囲, 【0011】, 実施例 (ファミリーなし)	1-8, 10-11 9, 12
X A	JP 2003-137549 A (触媒化成工業株式会社) 2003.05.14, 特許請求の範囲, 【0019】, 【0020】, 【0035】-【0048】, 実施例 & US 2004/0265587 A1 & EP 1449811 A1 & WO 2003/037798 A1	1-8, 10-11 9, 12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後藤 政博

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

8 9 2 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/087841 A1 (国立大学法人大阪大学) 2006.08.24, (ファミリーなし)	1-12
A	KUBO Takashi et al., Local Strucure of TiO ₂ -Derived Nanotubes Prepared by Hydrothermal Process, J. Phys. Chem. C, 2008.02.07, Vol.112, No. 5, page.1658-1662	1-12
A	BAVYKIN D V et al., The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO ₂ nanotubes, J. Mater. Chem., 2004.11.21, Vol.14, No.22, page.3370-3377	1-12