

令和元年6月26日現在

機関番号：54101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18294

研究課題名(和文) バイオマス由来アクリル酸のワンステップ高効率合成を実現する新規触媒の機能設計

研究課題名(英文) Functional design of catalysts for one-step efficient synthesis of acrylic acid from biomass

研究代表者

小俣 香織 (Omata, Kaori)

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：50734133

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：グリセロールからのアクリル酸ワンステップ合成を実現するための新しい複合酸化物触媒の開発に挑戦した。特に、グリセロールからワンステップでアクリル酸を与えるリン酸添加W-V-Nb複合酸化物触媒について、種々の方法でリン酸を添加しその効果について調査した。ワンステップ合成の第一ステップであるグリセロール脱水過程では、いずれの方法でリン酸を添加した場合にもアクロレイン選択性が向上した。一方第二ステップであるアクロレインの酸化過程では、含浸法や吸着法でリン酸を添加するとVが損失し活性およびアクリル酸の選択性が低下するが、水熱合成時にリン酸を添加することによってこれを抑制できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高齢化や新興国の所得水準の向上などによって紙おむつに利用される超吸水性ポリマーの需要が増加しており、その原料となるアクリル酸を高効率に合成する技術の確立が求められている。既存技術でアクリル酸を合成するには、石油由来の資源を原料として2段階の反応プロセスを要する。バイオマス資源であるグリセロールから1段階でアクリル酸を合成可能な触媒を開発できれば、社会的意義は多大である。研究代表者が独自開発したリン酸添加W-V-Nb複合酸化物触媒は本研究の開始時、既に1段階合成反応において世界最高性能を達成していたが、本研究で得られたリン酸の添加方法に関する知見によってさらなるアクリル酸収率の向上が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The effect of phosphoric acid addition to W-V-Nb-O catalyst is investigated in order to improve the catalytic performance for direct transformation of glycerol to acrylic acid.

From the result of experiment for the glycerol dehydration to acrolein, the acrolein selectivity is cleared to improve by the addition of phosphoric acid to W-Nb-O. Among some kind of additional methods, the W-Nb-O with P catalyst obtained by the hydrothermal method shows the highest selectivity of acrolein. High dispersed P sites in W-Nb-O suggested to give acrolein selectively. The acrylic acid selectivity, however, decreases by adding phosphoric acid to the W-V-Nb-O catalyst in the case of the acrolein oxidation. The elution of V from framework of the W-V-Nb-O catalyst into aqueous solution of phosphoric acid is considered as the major factor in decreasing acrylic acid selectivity. The loss of V is minimally suppressed by the phosphoric acid addition by the hydrothermal method.

研究分野：触媒化学

キーワード：アクリル酸 グリセロール バイオマス アクロレイン 固体酸 タングステン ニオブ パナジウム

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高齢化や新興国の所得水準の向上などにより、紙おむつの需要が増加している。これにより、紙おむつに用いられる超吸水性ポリマーの原料となるアクリル酸の需要も増加しており、2009年に約400万tであった世界のアクリル酸需要は2014年には約500万tにも増大している。

現在、アクリル酸は原油由来のプロピレンを酸化してアクロレインとし、これをさらに酸化してアクリル酸とする2段階酸化法によって製造されている。しかしながら、プロピレンは原油由来であることと、他分野でのニーズも増大していることから、バイオマス等の環境負荷の小さい資源からアクリル酸を合成するプロセスへの移行が求められている。その1つにバイオディーゼル製造時の副生物であるグリセロールからのアクリル酸合成がある。グリセロールからアクリル酸を得るためには、図1に示すように①グリセロールを脱水してアクロレインとし、②さらに酸化してアクリル酸とするツーステップの過程が必要である。一方研究代表者らは、グリセロール転換反応に触媒としてW、VおよびNbの複合酸化物(W-V-Nb-O)を用いると、ワンステップでアクリル酸が生成することを見出した[引用文献①]。さらに、このW-V-Nb-Oにリン酸を添加することでアクリル酸収率が約60% (世界最高収率) まで向上することを見出した[引用文献②]。

グリセロールからワンステップでのアクリル酸合成技術を確認できれば、プロセスの簡素化やエネルギーの削減により、クリーンで低コストなアクリル酸製造を実現できると期待される。

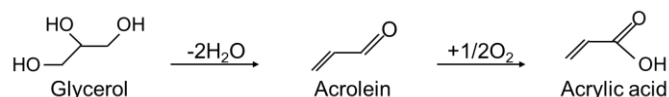


図1 グリセロールからのアクリル酸合成

2. 研究の目的

本研究では、グリセロールから脱水反応と酸化反応のツーステップで合成されるアクリル酸をワンステップで合成するための反応機構を学術的に解明し、新しい複合酸化物触媒を開発することにより、アクリル酸の高効率合成技術を構築することを目的とした。この目的を達成するために、独自に開発したリン酸添加 W-V-Nb-O 触媒に着目し、①リン酸添加による結晶構造および表面物性の変化を解析するとともに、②反応過程に与えるリン酸の影響の解明を目指した。さらに、③リン酸あるいはリンの添加方法および最適組成、④合成反応を支配するパラメータの最適条件を明らかにし、アクリル酸ワンステップ合成を実現するための新しい複合酸化物触媒の設計に挑戦した。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製

触媒試料として W と Nb の複合酸化物(W-Nb-O)および W、V、Nb の複合酸化物(W-V-Nb-O)を次のように合成した。W-Nb-O ではシュウ酸アンモニウムニオブとメタタングステン酸アンモニウムをモル比で W : Nb = 1.35 : 1、W-V-Nb-O ではこれに硫酸バナジルを加えて W : V : Nb = 1.35 : 0.3 : 1 に調製した混合水溶液を 448 K で 72 h 水熱合成し、ろ過・乾燥後に 673 K で 4 h 焼成した。その際、①水熱合成前の水溶液に混合 (P/W(V)Nb)、②乾燥後の前駆体をリン酸水溶液中で攪拌し溶媒を蒸発させる含浸担持 (P/W(V)Nb_{ev})、③乾燥後の前駆体をリン酸水溶液中で攪拌し、ろ過、洗浄する平衡吸着 (P/W(V)Nb_{ad}) の3つの方法でリン酸を添加した。

また、透過電子顕微鏡(TEM) (HITACHI H9000)を用いて調製した W-Nb-O、P/WNb_{ev}、P/WNb_{ad} の観察を行った。

さらに、窒素吸着による比表面積測定を行い、リン酸添加による触媒の比表面積の変化を調べた。

(2) グリセロール脱水反応およびアクロレイン酸化反応

触媒へのリン酸添加が各ステップに与える影響を調査するため、図2に示す固定床流通式反応装置を用いた触媒性能評価を次のように実施した。

グリセロール脱水反応では、触媒 0.05 g を海砂と混合してパイレックス反応管に詰め、20mol% O₂ (N₂ balance) 流通下、573 K で 30 分前処理を行った後反応に用いた。50wt%グリセロール水溶液を気化させ、20mol% O₂(N₂ balance) をキャリアガスとして 548 K の触媒層にモル比が glycerol : O₂ : N₂ : H₂O = 0.05 : 0.14 : 0.56 : 0.25 の反応ガスを供給した。その出口ガスをトラップとテドラーバッグに回収し、それぞれガスクロマトグラフ(GC)で分析し、反応物のグリセロールおよび生成物を定性・定量した。

アクロレイン酸化反応では、触媒量を 0.2 g、反応物をアクロレイン水溶液とし、反応ガス組成がモル比で ACRL : O₂ : N₂ : H₂O = 0.01 : 0.15 : 0.58 : 0.26 となるようにして触媒層に供給した。1時間ごとに触媒層の温度を 25 K ずつ上昇させ、448 K ~ 598 K までの温度範囲で反応を行い、その出口ガスをグリセロール脱水反応と同様に分析し、反応物のアクロレインおよび生成物を定性・定量した。

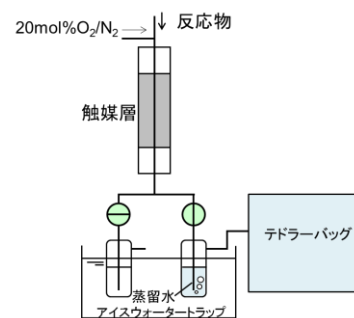


図2 固定床流通式反応装置

(3) ピリジン吸着赤外吸収スペクトル測定

触媒の表面酸性質を評価するため、ピリジンを吸着させた触媒試料の赤外吸収スペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計(JASCO FT/IR-610)を用いて次のように測定した。試料 50 mg のセルフサポートディスク(φ 20)を成型してセルに装着し、473 K で 1 h 前処理後に 373 K でバックグラウンド測定を行った後、真空ラインを用いてサンプルディスクにピリジンを 4.6 torr で吸着させた。ピリジン吸着はガラス製真空ラインに接続した CaF₂ 製窓付きの分光用 in-situ セル(幕張理化学硝子製作所)を用いて行った。423 K で 1 時間真空排気し、373 K まで降温して測定を行った。その後、さらに水蒸気 4.6 torr を導入して赤外吸収スペクトル変化を観察した。吸収バンドの面積強度比からリン酸添加による触媒のブレンステッド酸(B 酸)とルイス酸(L 酸)の比率の変化を調べた。

(4) ICP 発光分析

ICP 発光分析装置(Agilent Technologies 5110 ICP-OES)で各触媒に含まれる元素の定量を行った。触媒 7 mg に硫酸(H₂SO₄) 500 μl を加えてよくなじませた後、20 ml の蒸留水で希釈した。そこに、シュウ酸二水和物((COOH)₂·2H₂O) 2.5 g を加え、453 K に加熱、攪拌し、触媒を完全に溶解した。これを 100 ml のメスフラスコ中で希釈し、測定溶液とした。

4. 研究成果

(1) グリセロール脱水過程に及ぼすリン酸添加の影響

W-Nb-0 へのリン酸添加が第 1 ステップであるグリセロール脱水過程に及ぼす影響を調べた。グリセロール脱水反応での各触媒のグリセロール転化率、および触媒の比表面積を表 1 に示す。P/WNb_ev のグリセロール転化率は 65.5 % であり、W-Nb-0 の 72.4 % と比較して低下した。一方 PWNb では、リン酸の添加により転化率が 81.2% まで向上した。また、P/WNb_ad では W-Nb-0 と同程度のグリセロール転化率を示した。リン酸添加前後の比表面積を比較すると、W-Nb-0 の比表面積は 75 m²g⁻¹ であったのに対し、グリセロール転化率の向上が見られた PWNb では約 1.7 倍の 126 m²g⁻¹ に増大していた。また、転化率の低い P/WNb_ev の比表面積は 68 m²g⁻¹ とリン酸添加前と比べて減少した。これらの結果から、グリセロール転化率は触媒の比表面積の増減に伴って変化すると理解できる。

W-Nb-0, P/WNb_ev, PWNb, P/WNb_ad の TEM 像をそれぞれ図 3 (a)~(d) に示す。P/WNb_ev では W-Nb-0 の結晶同士が隙間なく固まりを形成しており、このような結晶の凝集により比表面積が低下したと考えられる。一方、W-Nb-0 に比べてグリセロールの転化率が向上した PWNb では W-Nb-0 結晶が微細化していることがわかる。したがって、水熱合成時にリン酸が共存することにより、W-Nb-0 の結晶成長が抑制され、比表面積が増大したことが、グリセロール転化率向上の一因と考えられる。

グリセロール転化率に対してアクロレイン選択率をプロットし、リン酸添加が触媒のアクロレイン選択性に及ぼす影響を調べた(図 4)。いずれの方法でリン酸を添加した場合も W-Nb-0 に比べ高いアクロレイン選択率を示した。最も高いアクロレイン選択率を示す PWNb では、グリセロール転化率が高くなるにつれ選択率も向上し、転化率 100 % の条件で選択率 75 % を与えた。

ピリジンを吸着させた W-Nb-0, P/WNb_ev, PWNb, P/WNb_ad の赤外吸収スペクトルを図 5 に示

表 1 各触媒のグリセロール転化率と比表面積

Catalyst	GLR conversion[%]	SA[m ² g ⁻¹]
W-Nb-0	72.4	75
P/WNb_ad	71.2	92
P/WNb_ev	65.5	68
PWNb	81.2	126

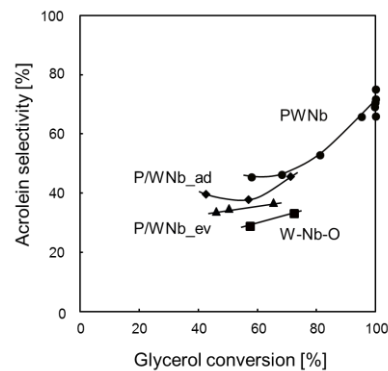


図 4 グリセロール脱水過程に及ぼすリン酸添加の影響

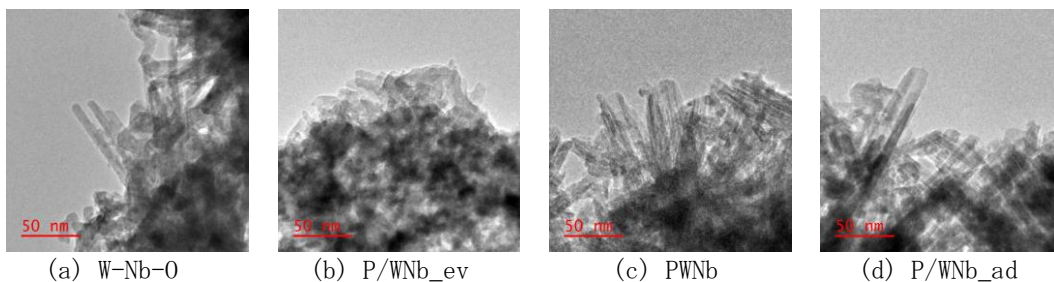


図 3 触媒の TEM 像

す。いずれの触媒も 1540 cm^{-1} および 1450 cm^{-1} に B 酸および L 酸に起因するピークが見られた[引用文献③]。P/WNb_ad、PWNb ではこれらのピーク面積の比率は水蒸気非存在下で B : L = 3 : 7、水蒸気存在下で B : L = 6 : 4 であり、W-Nb-O と同程度であった。一方、P/WNb_ev では、水蒸気非存在下で B : L = 7 : 3 であったが、水蒸気存在下では L 酸がほとんど見られなくなり、B 酸の割合が 9 割となった。すべての触媒において水蒸気の導入により L 酸に対する B 酸の比率が増大した要因は、導入した H₂O が一部の L 酸点上で B 酸と同様の働きをするためであると考えられる。グリセロール

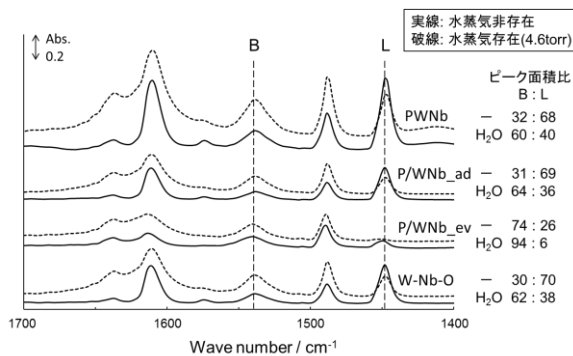


図5 ピリジン吸着した触媒の赤外吸収スペクトル

転換反応は水蒸気が多量に存在する反応条件下で行われるため、水蒸気存在下でのピリジン吸着の結果が反応中の触媒の状態を反映していると理解できる。

グリセロールからアクロレインへの脱水反応の活性点は B 酸であるという報告が数多くなされている[引用文献④～⑦]。しかしながら、図3に示すように最も B 酸の比率が高かった P/WNb_ev よりも、W-Nb-O と同程度の比率である PWNb の方が高いアクロレイン選択率を示した。このことから、ピリジン吸着 IR 測定によって観測されるすべての B 酸が活性点として機能するわけではないと考えられる。また、高い選択性を示す活性点は単に表面に修飾されたリン酸由来の B 酸点ではなく、W-Nb-O 骨格内に高分散した P 種であると示唆される。

(2) アクロレイン酸化過程に及ぼすリン酸添加の影響

W-V-Nb-O へのリン酸添加が第2ステップであるアクロレイン酸化過程に及ぼす影響を調べた。反応温度に対するアクリル酸選択率の変化を図6に示す。いずれの方法でリン酸を添加した場合も W-V-Nb-O に比べアクリル酸選択率が低下した。特に、P/WNb_ad と P/WNb_ev ではアクリル酸選択率の大幅な低下がみられた。

そこで、ICP 発光分光分析により各触媒を構成する元素の量比を調査した。各触媒に含まれる W、V および Nb の量比を表2に示す。アクロレイン酸化過程において、アクリル酸選択率が大きく低下した P/WNb_ad では、W-V-Nb-O に比べ、酸化反応の活性点となる V の比率が大きく減少していた。これは P/WNb_ad 調製時に W-V-Nb-O 前駆体をリン酸水溶液中に暴露した際、W-V-Nb-O 骨格内の V 種がリン酸水溶液中に溶出したためであると考えられる。一方、P/WNb_ad と同様にアクリル酸選択率の大幅な低下が見られた P/WNb_ev には、リン酸無添加の W-V-Nb-O とほぼ同じ量比で W、V および Nb が含まれていた。P/WNb_ev でも P/WNb_ad と同様に W-V-Nb-O 前駆体をリン酸水溶液中に暴露する過程を含むにもかかわらず、V 比の低下は見られなかった。要因として、P/WNb_ad では W-V-Nb-O 前駆体をリン酸水溶液中で攪拌後、ろ過、洗浄するのに対し、P/WNb_ev では加熱して溶媒の水のみを蒸発させるため、溶出した V 種が再度触媒表面に吸着したことが考えられる。図には示していないが、P/WNb_ev の X 線回折 (XRD) 測定より P-V 化合物の形成が確認されている。これらの結果より、選択酸化の活性点となる W-V-Nb-O 骨格内の V 種のリン酸水溶液への溶出が、アクリル酸選択率低下の一因と考えられる。一方、アクリル酸選択率の低下が最も小さかった PWNb では、P/WNb_ad と比較して V 比の低下率が小さく、P-V 化合物の形成も認められなかった。したがって、触媒調製時に混合水溶液中の V 濃度をコントロールすることによって、触媒の V 含有量を W-V-Nb-O と同程度に保てば、高いアクリル酸選択性を維持できると期待される。

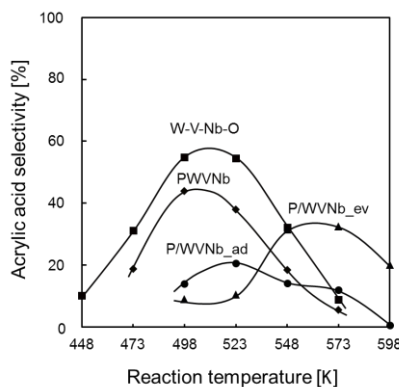


図6 アクロレイン酸化過程に及ぼすリン酸添加の影響

表2 各触媒に含まれる W、V および Nb の量比

Catalyst	W	V	Nb
W-V-Nb-O	0.692	0.040	0.268
P/WNb_ad	0.719	0.012	0.269
P/WNb_ev	0.704	0.039	0.258
PWNb	0.679	0.021	0.299

以上の結果より、グリセロール脱水過程において最も高いアクロレイン選択性を示し、アクロレイン酸化過程においてリン酸添加によるアクリル酸選択率の低下が最も抑えられる PWNb が、グリセロールからのアクリル酸ワンステップ合成において最も高い性能を示すと考えられる。

(3) ワンステップ合成の選択性に及ぼす接触時間の影響

種々の方法でリン酸を添加した W-V-Nb-O 触媒とグリセロールの接触時間を様々に変化させ、生成物の組成を調査することにより、アクリル酸を得るための最適条件の解明を試みた。接触時間の小さい条件では中間体であるアクロレインが生成し、接触時間の増大に伴いアクロレインが逐次的に酸化して目的のアクリル酸が生成した。しかしながら、さらに接触時間を大きくするとアクリル酸の酸化分解が進行し酢酸や CO_x が生成するため、効率よくアクリル酸を得るためには触媒毎に接触時間の厳密な制御が必要であることがわかった。

<引用文献>

- ① 小俣 香織、松本 慶江子、村山 徹、上田 渉、触媒、55(B)、2013、14
- ② K. Omata, K. Matsumoto, T. Murayama, W. Ueda, Chem. Lett. 43 (2014) 435.
- ③ 菊池 英一、射水 雄三、瀬川 幸一、多田 旭男、服部 英 編、新版 新しい触媒化学、2014、222-224
- ④ S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, Green Chem., 9 (2007) 1130.
- ⑤ A. Alhanash, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Appl. Catal. A: Gen. 378 (2010) 11.
- ⑥ A. K. Kinage, P. P. Upare, P. Kasinathan, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, Catal. Commun. 11 (2010) 620.
- ⑦ D. Stošić, S. Bennici, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, A. Auroux, Catal. Commun. 17 (2012) 23.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計6件)

- ① 荒木 玖太、小俣 香織、水蒸気添加によって活性が向上する酸化ニオブ触媒の水分子活性化能に及ぼす前処理条件の影響、第123回触媒討論会、2019
- ② 小俣 香織、南部 智憲、酸化ニオブの水分子活性化能と酸触媒反応への影響、第122回触媒討論会、2018
- ③ 山下 恭果、古市夏菜、上杉 優介、小俣 香織、グリセロール転換反応の選択性に与えるW系複合酸化物触媒へのリン酸添加の影響、第121回触媒討論会、2018
- ④ 山下 恭果、小俣 香織、グリセロール転換反応に及ぼすW系複合酸化物触媒へのリン酸の添加効果、第27回学生による材料フォーラム、2017
- ⑤ 小俣 香織、上田 渉、水蒸気添加による酸触媒のBronsted/Lewis比変化と水吸着特性、第118回触媒討論会、2016
- ⑥ 小俣 香織、上田 渉、グリセロールからのアクリル酸一段階合成反応におけるW-V-Nb-O触媒へのリン酸添加の効果、第117回触媒討論会、2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。