

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360328

研究課題名(和文) 反応場の特徴を駆使した重金属非修飾パラジウム金属触媒反応系の構築

研究課題名(英文) Development of palladium-catalysts un-doped with heavy metals using the characteristics of the catalytic fields

研究代表者

杉山 茂 (SUGIYAMA, Shigeru)

徳島大学・ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：70175404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,600,000円

研究成果の概要(和文)：気相酸素を用いた接触液相酸化においては、多くの場合酸素の液相への溶解が律速段階となる。本研究では、マイクロリアクタで形成されやすいスラグ流を用いて、液相酸化反応を均一触媒系および不均一触媒系で検討した。スラグ流には、酸素溶解速度の顕著な向上が期待できる特徴がある。一例として、VOCl₃触媒を用いた乳酸エチルからピルビン酸エチルへの均一接触酸化反応において、マイクロリアクタを用いると収率が8%向上した。この性質を利用すると、たとえばパラジウム触媒だけでは低酸素溶解度のために反応が進まず、重金属によるパラジウム触媒の修飾が必要な場合でも、重金属で修飾する必要がなくなる可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In the catalytic liquid-phase oxidation, dissolution of gaseous oxygen may be the rate determining step. In the present study, the heterogeneous and homogeneous catalytic oxidations in a liquid phase were examined using a micro reactor, in which the slug flow can be easily formed. The slug flow has an advantageous property, in which the rate of the dissolution of gaseous oxygen is enhanced. As an example obtained in the present study, in the oxidation of ethyl lactate to the ethyl pyruvate using VOCl₃, that is, homogeneous catalytic system, the yield of ethyl pyruvate was enhanced by 8% on using the microreactor. In the palladium catalyst system for the liquid phase oxidation, the doping of the palladium catalyst with heavy metals is sometimes needed due to a lack of oxygen in the liquid. However, the results obtained in the present reaction indicates that doping of palladium catalyst with heavy metal is not needed in using the micro reactor.

研究分野：反応工学

キーワード：新規反応場 均一触媒系 重金属非修飾パラジウム触媒 マイクロリアクタ スラグ流 酸化反応 均一触媒系 不

1. 研究開始当初の背景

固体触媒化学の分野で、最も検討されてきた触媒として金属パラジウム(Pd)が上げられる。様々な担体に担持されて用いられるが、Pdが貴金属であり少しでも使用量を削減したいこと、またPd単独では活性発現が十分でないことなどの理由から、重金属をはじめとした様々な金属元素と複合化されて用いる場合が多い。工業的使用を考える場合、複合化は触媒調製に複雑な工程を増やすことになり、また有害な重金属との複合化は避けたいが、その点を反応場の特性を利用して、乗り越えようという研究はほとんどない。我々の研究室では、プロピオンアルデヒドの液相酸化的メチル化反応によるプロピオン酸メチルの液相合成において、通常は重金属で修飾したPd/C触媒が用いられていたが、オートクレーブを用いた高压酸素雰囲気下では、重金属で修飾しないPd/Al₂O₃触媒を用いても従来の活性を超えることを明らかにした¹⁾。しかし、オートクレーブという高压反応装置を用いるため、現場における大きな容量の反応装置へ展開できない欠点があった。

2. 研究の目的

上記の現象は、酸素が溶液中に十分に溶解している場合は、重金属は不要でPd触媒単独でも高活性が発現できることを示している。そこで、本研究では溶液中への溶存酸素量の促進が期待されるスラグ流を反応場に持ち込み、担持Pd触媒によるプロピオンアルデヒドの液相酸化的メチル化反応を検討し、さらに溶存酸素の増加によって反応促進が期待される不均一触媒系としてチタニア触媒および均一触媒系としてVOCl₃による乳酸エチルからピルビン酸エチルへの酸化脱水素反応を検討した。スラグ流はマイクロリアクタを用いると容易に発生できるため、酸素溶解場および反応場としてマイクロリアクタを用いた。また、触媒自体の特殊反応場の効果を検討するためメソポーラスシリカによるイソブタンからイソブテンへの気相接触酸化脱水素反応についても合わせて検討した。

3. 研究の方法

本研究では、(1)Pd触媒を用いたプロピオンアルデヒドの液相酸化的メチル化反応によるプロピオン酸メチルの不均一系合成、(2)チタニア触媒を用いた乳酸エチルの酸化脱水素反応によるピルビン酸エチルの不均一系合成、(3)VOCl₃触媒を用いた乳酸エチルの酸化脱水素反応によるピルビン酸エチルの均一系合成および(4)メソポーラスシリカ触媒を用いたイソブタンの酸化脱水素反応によるイソブテンの不均一系合成を検討した。(1)-(3)の反応は、いずれも図1に示したマイクロリアクタを装備した常圧半回分式反応装置を用いて検討した。この装置では、

フラスコ内の反応溶液がポンプによって内径2mmのPTFE管またはガラス管に導かれるが、その途中で酸素が導入される。PTFE管またはガラス管がマイクロリアクタに相当し、マイクロリアクタ内では、反応溶液の流量と酸素流量の比によっては気液が相互に存在するスラグ流が発生する(図2)。スラグ流が発生すると、気液界面の面積が増加するとともにスラグと液路壁面間のせん断力により内部循環流が生じ、界面間での酸素の物質移動が促進され(図3)。その結果、反応溶液内への酸素の溶解が著しく促進されることが期待される。不均一系ではガラス管(または、アルミナ管)の内面に触媒を塗布し、マイクロリアクタを酸素溶解促進とともに反応場として併用することになる。

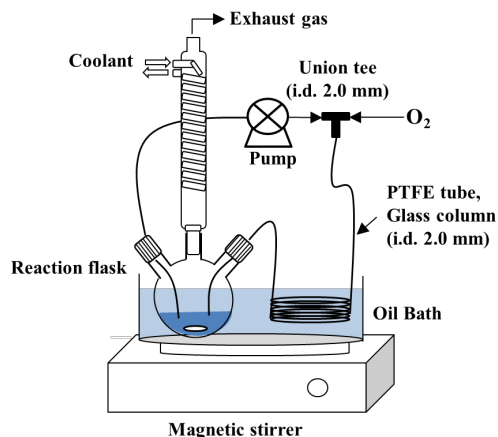


図1 本研究で用いた反応装置



図2 スラグ流の状況



図3 内部循環流の概念図

また、(4)の反応は、常圧固定床流通式反応装置を用いた。

4. 研究成果

(1)Pd触媒を用いたプロピオンアルデヒドの液相酸化的メチル化反応によるプロピオン酸メチルの不均一系合成

本研究のキーとなるガラス管へのパラジウム触媒の担持を確実にするために、通常のゾル-ゲル法で、まずガラス管内面にベーマイトゾルを用いアルミナ薄膜を形成させた。その後、テトラクロロパラジウム酸カリウム水溶液を含浸させた。しかし、パラジウムが均一に分散されず、担持量も1mg以下であり、不均一反応場としては十分に機能できない状況になった。そこで、ガラス管の代わりにアルミナ管を用い、Pd/Al₂O₃を塗布、ベーマイトゾル経由でアルミナ薄膜を形成

させた後に硝酸 Pd 水溶液を用いて含浸、無電解メッキ法でアルミナ管内面に確実に Pd 薄膜を形成、という 3 種類の方法で Pd 触媒を形成させた。当初問題となっていた、低 Pd 担持量が改善され、特に の方法では、146 mg の Pd を担持することができた。しかし、いずれの場合も、プロピオン酸メチルの収率は、通常の間断式反応器と比較しても非常に低いものとなった。これは、本反応が Pd 触媒のみ進んだ際には、高圧をかけて、常圧の酸素の溶解度を格段に上げていたのに対し、本反応系では、酸素の溶解速度はあげることができないが、溶解度そのものを上昇させる効果がないことが最も大きな理由と思われる。そこで、酸素の溶解速度の増加が反応結果に反映されると思われる酸化触媒を用いた乳酸エチルの酸化脱水素反応によるピルビン酸エチルの不均一系合成を検討することにした。

(2) チタニア触媒を用いた乳酸エチルの酸化脱水素反応によるピルビン酸エチルの不均一系合成

過去の報告例から、本反応にはアナターゼ型チタニアが高活性を示すことが明らかになっており²⁾、同種の酸化脱水素反応へチタニア触媒が有効であるという有力な例となっていた。チタニアを触媒とする場合、**図 1** のガラス管の内面に触媒を塗布することは、情報のチタンイソプロポキシドを原料とした通常のディップコーティング法を用いると容易である。**図 1** を用いた検討を行う前に、前例と同じ条件 (反応溶液 20 mL = 55 wt% 乳酸エチル + 溶媒 : コハク酸ジメチル、反応温度 : 413 K、酸素は 1000 rpm で拡散溶解)²⁾ で反応し、結果を再現できることの確認を行った。その結果、本反応はチタニア触媒を使用しなくても、使用した場合と同程度のピルビン酸エチル収率があることが明らかとなり、過去報告例²⁾ は誤りで、溶媒効果によって反応が進行することが確認された。

非触媒反応であっても、本反応が気相酸素の反応溶液への迅速な溶解によって好影響をうけるであろうということには変わりがないため、**図 1** においてガラス管に触媒を塗布せずに反応を行い、マイクロリアクタの共存で活性が向上するかという点について検討した。しかし、結果としてはマイクロリアクタのない場合よりも活性が低下し、装置全体の温度の保持、ガラス管の長さの限界、長さが変えることのできる様々な高分子樹脂管の利用の際の樹脂管を透過する反応溶液に溶解した酸素などの問題点が明らかになった。

(3) VOCl_3 触媒を用いた乳酸エチルの酸化脱水素反応によるピルビン酸エチルの均一系合成

以上より不均一系触媒系または無触媒系において、マイクロリアクタの特殊反応場の

影響により、反応が改善することが見られなかった。そこで、マイクロリアクタのみの流通系において、通常の間断式より明らかに活性が改善されていることが報告されている本反応系を検討した。この前例では、20 m 以上の長さのマイクロリアクタのみを用い、反応溶液と酸素を連続的に流通させているのに対し、本研究では 25 cm のガラスカラムとこのカラムとフラスコを連結する 90 cm のシリコンチューブからなるところに大きな差がある。つまり、本研究の装置がコンパクトである。

0.2 mol/L のアセトニトリルを溶媒とした乳酸エチル溶液 50 mL を **図 1** のフラスコに入れ、298 K に温度を調節した。ここに、 VOCl_3 0.66 mmol を加え、酸素ガス流量 (V_g) を 1~5 mL/min、反応溶液流量 (V_l) を 0~4 mL/min で反応させた。**図 4** には、最も効果が明確に現れた $V_g = 5$ mL/min と一定にし、 V_l を変化させた場合の結果を取りまとめた。なお、 $V_l = 0$ mL/min は通常の間断式反応装置の結果に相当する。縦軸にはピルビン酸エチル収率、横軸には反応時間をプロットしている。間断式反応装置の結果と比較して、本研究で提案したマイクロリアクタを用いた反応装置でピルビン酸エチルの収率が 8% 向上した。この改善効果は、 $V_g = 1$ mL/min 一定にした場合より、4 倍の改善効果であった。したがって、線流速上昇に伴う内部循環頻度の上昇による酸素の溶液中への溶解促進が活性改善に寄与していることが明らかになり、本研究の申請時の提案が成立することが明らかになった。

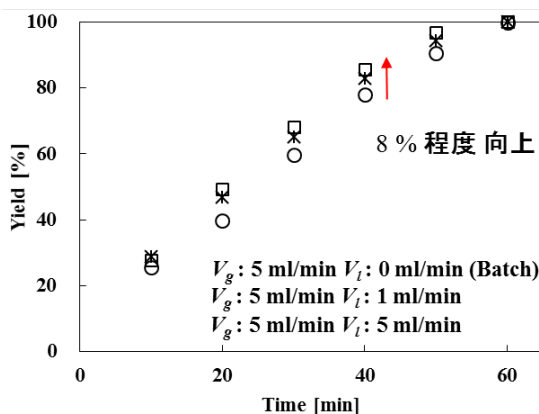


図 4 VOCl_3 による活性試験結果

(4) メソポーラスシリカ触媒を用いたイソブタンの酸化脱水素反応によるイソブテンの不均一系合成

前述までは、反応装置側を由来とする反応場の特徴を利用した検討であった。ここでは、固体触媒の特殊反応場を利用した触媒活性発現効果についての成果をまとめる。

この目的のために、酸性複合酸化物触媒によるイソブタンの酸化脱水素反応によるイソブテンの不均一合成について取り上げる。この反応には、通常の間断式酸化脱水素反応と異なり、酸性酸化物が活性を示すと

われている。我々の研究室で開発したプロパンの酸化脱水素によるプロピレンへの高活性複合酸化物触媒をイソブタンの反応に用いても、イソブテン収率が2%までにしかなかった。このような条件において、中性であるシリカと同様に Si-O から構成されているにもかかわらず、強い酸性が発現するメソポーラスシリカである MCM-41 (M41 と表記: #41 Mobil Composition of Matter) という触媒に注目した。この触媒はヘキサゴナル構造という特異な構造に由来する特異酸性を発現することが知られている。表1には、通常の処方で作成した M41 とプレートイオン交換法で調製した各種重金属導入 M41 を 0.25 g 用い、反応温度 723 K、イソブタン分圧 14.4 kPa、酸素分圧 12.3 kPa、ヘリウムで希釈した反応ガス流量を 15 mL/min で流通させた場合の、通塔時間 6 時間後の活性を示した。重金属をイオン交換しないとイソブテン収率は 0.9% であるのに対し、Cu や Fe のようにレドックス機能が顕著な重金属を置換した以外の触媒では、イソブテン収率が改善された。特に、Cr を導入すると 6.8% まで収率が改善されており、ヘキサゴナル構造を持つ M41 と導入金属からなる反応場が特異な活性を示すことが明らかになった。

表1 各種 MCM-41 の触媒活性

Catalyst	Conv. [%]	Select. [%]		Yield [%]
	i-C ₄ H ₁₀	CO _x	i-C ₄ H ₈	i-C ₄ H ₈
M41 ¹⁾	8.3	76.2	11.2	0.9
1.0 wt% Al-M41	17.9	63.1	31.2	5.6
1.8 wt% V-M41	17.1	81.2	10.7	1.8
1.8 wt% Cr-M41	20.6	59.3	32.8	6.8
1.8 wt% Mn-M41	14.7	84.7	8.2	1.2
2.0 wt% Co-M41	21.0	54.7	24.7	5.2
2.0 wt% Ni-M41	21.6	67.1	23.7	5.1
2.2 wt% Cu-M41	14.1	94.2	0	0
2.7 wt% Fe-M41	13.3	96.7	0	0
0.4 wt% Mo-M41	23.0	66.4	26.9	6.2

1) M41: MCM-41

表1の結果は、従来の触媒探索の結果を凌駕する結果であるが、有害な重金属である Cr を導入したところに問題がある。M41 には、調製時に pH スイングを行うと酸性質が向上するという性質があることが知られている。そこで、本研究においても pH スイングを行ったところ、重金属などによる修飾を行っていない MCM-41 においても pH=4.5 および 6.5 にスイングすると（それぞれの触媒を M41-pH4.5 および M41-pH6.5 と表記する）イソブテン収率が 4.5 および 6.1% になるという結果が得られた。図5には、M41、M41-pH4.5、M41-pH6.5 およびアモルファスシリカのアンモニア TPD の結果を示した。予想通り、アモルファスシリカは中性であるので、酸量・酸強度ともほとんど検出されなかった。一方、同じ Si-O から構成されている M41 は酸強度が低いことを示すピークが極端に多くなる。一方、M41-pH4.5 では酸強度が高いことを示すピークが増え、最も活性の高かった

M41-pH6.5 においては、全酸量は減少するが、酸強度が高いことを示すピークの割合が最も高くなった。ヘキサゴナル構造という特異な反応場を酸処理することにより、さらに特異な性質を発言できることを示した。

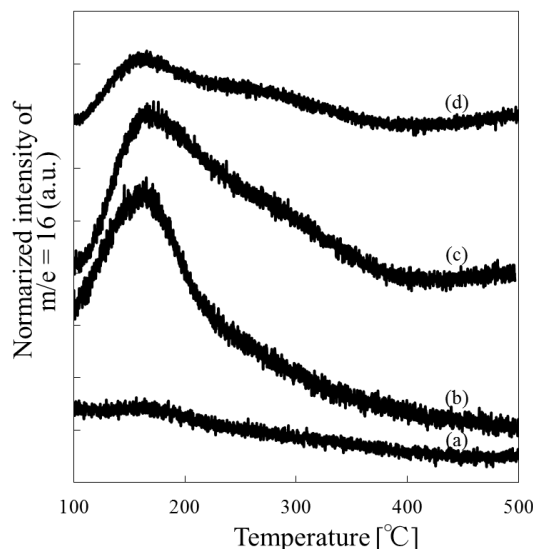


図5 (a)アモルファスシリカ、(b)M41、(c)M41-pH4.5 および(d)M41-pH6.5 のアンモニア TPD

<引用文献>

S. Sugiyama, T. Bando, H. Tanaka, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, Y. Katou, T. Mori, T. Yasukawa and W. Ninomiya, Direct Oxidative Esterification of Propionaldehyde to Methyl Propionate Using Heavy-metal-free Palladium Catalysts under Pressurized Oxygen, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol.54, pp.380-384 (2011)

H. Hayashi, S. Sugiyama, Y. Katayama, K. Sakai, M. Sugino and N. Shigemoto, Liquid-Phase Oxidation of Ethyl Lactate to Pyruvate over Suspended Oxide Catalysts, Journal of Molecular Catalysis, Vol.83, pp.207-217 (1993)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5件)

S. Sugiyama, K. Nakagawa, 他 8 名, 順に 1 番目と 5 番目, Effects of the Acidic Properties of FSM-16 on the Catalytic Conversion of 1,2-Propandiol in the Presence and Absence of Hydrogen, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.48, No.3, 215-221 (2015), (査読有) DOI: 10.1252/jcej.14we136

S. Sugiyama, K. Nakagawa, 他 8 名, 順

に1番目と5番目, Acidic Properties of Various Silica Catalysts Doped with Chromium for the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.48, No.2, 133-140 (2015), (査読有) DOI: 10.1252/jcej.14we112

S. Sugiyama, K. Nakagawa, 他7名, 順に1番目と4番目, The Catalytic Conversion of 1,2-Propandiol to Propanal on FSM-16 Molded by Wet-Treatment and Pressurization, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.46, No.9, 620-624 (2013), (査読有) DOI: 10.1252/jcej.13we059

S. Sugiyama, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, 他7名, 順に1番目, 5番目と7番目, The Oxidative Esterification of Propionaldehyde to Methyl Propionate in the Liquid-phase Using a Heterogeneous Palladium Catalyst, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.46, No.7, 455-460 (2013), (査読有) DOI: 10.1252/jcej.12we259

[学会発表](計25件)

T. Ehiro, K. Nakagawa, S. Sugiyama, et al., Oxidative Dehydrogenation of Isobutane on MCM-41 Modified by Metal-doping or Acid Treatment, 27th International Symposium on Chemical Engineering, 2014, 12/5, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur (Malaysia)

S. Sugiyama, K. Nakagawa, et al., Effects of Catalyst-molding on the Conversion of 1,2-Propandiol to Propanal on FSM-16, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), 2014, 6/1-6/6, KyotoTERRSA, Kyoto-shi, Kyoto (Japan)

Y. Nitta, K. Nakagawa, S. Sugiyama, et al., Effects of Preparation and Molding Procedures of FSM-16 Doped with Chromium on the Oxidative Dehydrogenation of Isobutane, 26th Symposium on Chemical Engineering, 2013, 12/7, BEXCO, Busan (Korea)

Y. Seno, K. Nakagawa, S. Sugiyama, et al., Preparation of Methyl Propionate from Oxidative Esterification of Propionaldehyde Using Palladium Catalysts, Pre-symposium of International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013, (C&FC2013),

2013, 11/28, Egret Himeji, Himeji-shi, Hyogo (Japan)

S. Sugiyama, K. Nakagawa, et al., The Oxidative Dehydrogenation of Various Alkanes on FSM-16 Doped with Chromium, XIth European Congress on Catalysis, 2013, 9/1-9/6, Lyon Convention Center, Lyon (France)

T. Bando, K. Nakagawa, K.-I. Sotowa, S. Sugiyama, XAFS Study on Active Site over Pd/Al₂O₃ Catalyzing the Oxidative Methylation of Propionaldehyde, 25th Symposium on Chemical Engineering, 2012, 12/14, Okinawa Convention Center, Okinawa-shi, Okinawa (Japan)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/C3/>
ホームページタイトル: 徳島大学工学部化学プロセス工学C-3講座

<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/10692/profile-ja.html>

ホームページタイトル: 徳島大学教育研究者総覧 杉山茂

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山 茂 (SUGIYAMA Shigeru)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号: 70175404

(2) 研究分担者

外輪 健一郎 (SOTOWA Ken-ichiro)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号: 00336009

中川 敬三 (NAKAGAWA Keizo)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号: 60423555