

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名：劉 彦勇

2. 養成カリキュラム名：プロピレンの直接空気酸化用ハイブリッド型触媒の開発

3. 養成カリキュラムの達成状況

まず固定床流通式反応装置や液相バッチ式反応装置等の設営と動作確認を行った。その後、ヘテロポリ酸化合物やメソポーラスシリカの合成を行い、これらを用いてプロピレン気相直接酸化反応を行った。チタン、アルミニウムを含むメソポーラスシリカ触媒がプロピレンの空気酸化反応に有効であることや、ヘテロポリ酸触媒がプロピレンの中央の炭素を選択的に酸化することなどを見出した。液相反応によるプロピレンの酸化についての研究も行った。メタノール溶液中、パラシウム触媒とチタン、アルミニウムを含むメソポーラスシリカ触媒の複合系は、分子状酸素を酸化剤とするプロピレンの酸化反応に有効であることを見出した。そして、ヘテロポリ酸の過酸化物と酢酸パラジウムとの複合触媒を合成し、分子状酸素を酸化剤とするプロピレンの酸化反応に対し、今まで報告された触媒の中で最も高いプロピレンオキシドの収率を得て、養成カリキュラムの最終目標に向かって着実に進んでいる。

4. 成果 (A4版3枚程度)

養成技術者は、ヘテロポリ酸の過酸化物 - 酢酸パラジウム、チタン-アルミニウム-パラジウム、チタン-アルミニウム修飾したメソポーラスシリカといった三種類の複合触媒を開発した。液相バッチ式反応系及び気-固相流通系反応系において、従来の触媒より高い収率でプロピレンオキシドを合成できることを見出した。これまでの成果として、論文5報を発表し、特許2報を出願し、学会の口頭発表3回を行った。

以下、現時点において、開発した触媒及びそれらの性能について説明する。

1. 液相バッチ式反応系

ヘテロポリ酸の過酸化物と酢酸パラジウムとの複合触媒

ヘテロポリ酸の過酸化物による過酸化水素を酸化剤とするオレフィン類のエポキシ化反応は広く知られていますが、酸素分子を酸化剤とする場合には、ヘテロポリ酸の過酸化物の過酸化酸素基 ($\mu\text{-O}_2^{2-}$) が再生できず、化学量論数以上の反応生成物が得られません。私は、ヘテロポリ酸の過酸化物と酢酸パラジウムとの複合触媒を開発しました。ヘテロポリ酸の過酸化物は酸化触媒の機能をし、プロピレンを酸化し、POを合成します。パラジウム触媒は溶媒のメタノールと作用し、酸素分子を活性化することにより、ヘテロポリ酸の過酸化物の過酸化酸素基 ($\mu\text{-O}_2^{2-}$) を酸素分子による再生できました。こうして、プロピレンの酸化を触媒的に進行させ、反応6時間で、転化率42%で、81%のPOへの選択性を得ました。

Table 1 Oxidation of propylene with molecular oxygen over various catalysts in methanol at 373 K for 6 h^a

Catalyst	Conv. of propylene (%)	Select. for PO (%)	Conv. of O ₂ (%)
Pd+THA-PW ₄ ^b	42.7	81.6	63.2
Pd(OAc) ₂ ^b	2.6	5.3	8.8
THA-PW ₄ ^b	3.2	84.6	3.4
Pd+THA-PMo ₄ ^b	9.7	70.3	20.9
Pd+THA-PW ₄ ^c	8.5	52.4	22.6
Pd+THA-PW ₄ ^d	3.1	86.8	3.3

^a Autoclave: 50 ml; C₃H₆: 0.8 MPa; O₂: 0.4 MPa; Ar: 0.8 MPa. ^b Methanol: 10 ml; Pd(OAc)₂: 0.01 g; THA-PW₄ or THA-PMo₄: 0.2 g. ^c Ethanol: 10 ml; Pd(OAc)₂: 0.01 g; THA-PW₄: 0.2 g. ^d Acetonitrile: 10 ml; Pd(OAc)₂: 0.01 g; THA-PW₄: 0.2 g.

パラジウムとチタンとアルミニウムとの複合触媒

チタンとアルミニウムが修飾したメソポーラスシリカと酢酸パラジウムとの複合触媒を用い、メタノール溶媒中、分子状酸素を酸化剤として、プロピレンの酸化反応によるプロピレンオキシドを製造することを目的としている。

Table 2に各触媒はメタノール溶媒の中で、373 Kで4時間反応した結果を示した。Pd(OAc)₂+Ti-Al-HMS は42.8%の転化率と26.2%のPOの収率を得た。これに対し、Pd(OAc)₂は1.3%の転化率と0.2%のPOの収率を示し、Ti-Al-HMSは2.7%の転化率と0.8%のPOの収率を示した。Pd(OAc)₂とTi-Al-HMSとの複合効果は存在することが分かった。Pd(OAc)₂+Ti-Al-HMSは61.2%のPOへの選択性を示した。副生物として、アセトン(12.4%)、アクロレイン(5.9%)、アセトアルデヒド(3.6%)、プロピオンアルデヒド(0.7%)、炭化水素(11.2%、C1~C8の和)、CO_x(4.9%、COとCO₂の和)が検出された。担持触媒Pd/Ti-Al-HMS(cal)とPd/Ti-Al-HMS(red)もPOを生成し、還元前と還元後の触媒はそれぞれ8.6%と20.3%の転化率を示し、3.0%と9.6%のPOの収率

Table 2. Oxidation of propylene by molecular oxygen over various catalysts in methanol at 373 K for 4 h.

Catalyst	Conversion (%)	PO yield (%)	Selectivity (%)						
			PO	AC	AL	AA	PA	HC	CO _x
Pd(OAc) ₂ +Ti-Al-HMS ^a	42.8	26.2	61.2	12.4	5.9	3.6	0.7	11.2	4.9
Pd(OAc) ₂ ^b	1.3	0.2	16.6	22.6	4.8	18.5	0	10.6	26.9
Ti-Al-HMS ^c	2.7	0.8	28.6	6.4	16.8	5.6	0	35.3	7.2
Pd/Ti-Al-HMS(cal) ^d	8.6	3.0	35.3	14.3	4.6	10.8	5.1	15.3	14.6
Pd/Ti-Al-HMS(red) ^e	20.3	9.6	47.1	11.2	10.1	4.7	2.1	13.6	11.3

^a Pd(OAc)₂: 0.02 g; Ti-Al-HMS: 0.3 g; Ti : Al : Si = 1 : 1 : 25 (molar ratio). ^b Pd(OAc)₂: 0.02 g. ^c Ti-Al-HMS: 0.3 g. ^d Pd/Ti-Al-HMS (cal): 0.3 g; Pd: 3.2 wt.%; calcined at 923 K for 4 h. ^e Pd/Ti-Al-HMS (red): 0.3 g; Pd: 3.2 wt.%; calcined at 923 K for 4 h and reduced at 573 K for 2 h.

を得た。

反応後の混合液を減圧蒸留により除去し、反応後の触媒を回収した。反応後の触媒を再び反応に用いたところ、フレッシュ触媒とほぼ同様な活性とPOの収率を示した。この結果はPd(OAc)₂/Ti-Al-HMS/CH₃OH触媒系は劣化を伴うことなくプロピレンオキシドを合成できることを証明した。さらに、反応後の混合物を濾過して回収した触媒もフレッシュ触媒とほぼ同様な活性とPOの収率を得たことから、反応後触媒成分が液相に残されていないことを示唆している。

反応前と反応後の触媒のXRDパターンを調べるところ、反応後の触媒のXRDパターンにPd⁰のピークが現れた。このことと、反応後触媒成分が液相に残されていないことと、Pd/Ti-Al-HMS(red)はPd/Ti-Al-HMS(cal)より高い活性を示したことから、この触媒系におけるPd活性種はPd⁰であると考えられる。Pd(OAc)₂はメタノールに還元され、Pd⁰種になった。生成したPd⁰種に溶媒に溶解した分子状酸素を吸着され、活性化させる。メタノールは酸化され、HOCH₂OOHやCH₃OOHのような過酸化物は生成した可能性もある。Pd⁰種に活性化した分子状酸素やメタノールから生成した過酸化物はTi-Al-HMSのTiサイトと作用し、チタンシリケート/過酸化水素系のような環状Ti過酸化物の反応中間体を生成し、この環状Ti過酸化物の反応中間体はTi-Al-HMSのAlサイトに安定化され、プロピレンのエポキシド反応を促進したと考えられる。

2. 気 - 固相流通反応系

チタンとアルミニウム修飾したメソポーラスシリカ触媒

金属修飾したメソポーラスシリカHMS(hexagonal mesoporous silica)を合成し、それらを触媒として用い、分子状酸素を酸化剤とするプロピレンの酸化反応を行った。Ti-Al-HMSはTi-HMSやAl-HMSより高いプロピレンオキシドの収率を示した。分子状酸素によるプロピレンの酸化反応において、TiとAlの相乗効果が存在することを示唆した。

XRD回折分析による各化合物はd = 3.2 nm前後に強いピークを示し、均一なメソ細孔を持つことが確認された。HMS

Table 3. Oxidation of propylene with O₂ over various catalysts

Catalyst	Conv./%	Selectivity for oxygenates/%	Selectivity for PO/%
HMS	0.1	0	0
Ti-HMS ^{a)}	0.9	80.3	29.4
Al-HMS ^{b)}	4.7	42.6	7.8
Ti-Al-HMS ^{c)}	22.7	76.7	21.9
Ti/Al-HMS ^{c)}	14.3	70.2	18.4
Al/Ti-HMS ^{c)}	9.6	63.6	15.8

Reaction temperature: 200 °C; catalyst amount: 1 g; C₃H₆: 3.3 ml/min; 10 % Ar/O₂: 16.7 ml/min. a) Ti : Si = 1 : 40 (molar ratio), b) Al : Si = 1 : 100 (molar ratio), c) Ti : Al : Si = 2.5 : 1 : 100 (molar ratio).

は 650 で 4 時間焼成後 1100 m²/g の BET 表面積を示した。すべての金属を含む HMS 化合物は 650 で焼成後 700 m²/g 以上の BET 表面積を有している。

Table 3 に 200 で各触媒の反応結果を示した。HMS は活性がほとんどなかった。Ti-HMS は PO へ 29.4% の選択性を示したが、転化率は僅か 1% 程度だった。Al-HMS は転化率は 4.7% であったが、プロピレンの重合反応から得た炭化水素が多く生成し、PO への選択性が低かった。これに対し、Ti-Al-HMS は 22.7% の転化率と、76.7% の酸素化合物への選択性と、21.9% の PO への選択性を示した。副生物として、アセトアルデヒド (16.3%)、アクロレイン (14.9%)、アセトン (10.6%)、プロピオンアルデヒド (7.3%)、炭化水素 (18.8%、C1 ~ C8 の和)、CO_x (4.5%、CO と CO₂ の和) が検出され、他の生成物も少量認められた。Ti-Al-HMS は Ti-HMS や Al-HMS より高いプロピレンオキシドの収率を得たことから、分子状酸素によるプロピレンの酸化反応において 酸点を提供する Al サイト と酸化力を持つ Ti サイトとの相乗効果が有効であることを示唆した。そして、担持触媒 Ti/Al-HMS と Al/Ti-HMS はそれぞれ 14.3% と 9.6% の転化率を示したことから、調製方法は触媒の活性に影響を与えることが分かった。

現在、ポーラス系触媒とヘテロポリ酸触媒を複合化し、新規高性能なハイブリッド型触媒の開発を目指して研究を進めている。各種実験技術の習得と共に、得たデータを積極的に論文・口頭発表・特許出願の形で発表させていきたい。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表 (論文掲載済、または査読済を対象。)

1. Y. Liu, K. Murata, M. Inaba and N. Mimura, "Selective oxidation of propylene to propylene oxide by molecular oxygen over Ti-Al-HMS catalysts", **Catalysis Letters**, 89, 49-53, 2003.
2. Y. Liu, K. Murata, M. Inaba and N. Mimura, "Selective oxidation of propylene to acetone by molecular oxygen over M_{x/2}H_{5-x}[PMo₁₀V₂O₄₀]/HMS (M = Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺)", **Catalysis Communications**, 4, 281-285, 2003.
3. Y. Liu, K. Murata and M. Inaba, "Synthesis and Catalytic Activity of Niobium-Containing Hexagonal Mesoporous Silica", **Chemistry Letters**, 32 (11), 992-993, 2003.
4. Y. Liu, K. Murata and M. Inaba, "Oxidation of Propylene to Propylene Oxide with Molecular Oxygen by Pd(OAc)₂/Ti-Al-HMS/CH₃OH Catalyst System", **Catalysis Letters**, 93 (1-2) 109-112, 2004.
5. Y. Liu, K. Murata and M. Inaba, "Direct Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen over Catalyst System Containing Palladium and Peroxo-Heteropoly Compound in Methanol", **Chemical Communications**, 582-583, 2004.

(2) 口頭発表 (発表済を対象。)

1. "分子状酸素を酸化剤とするプロピレンの酸化反応における Ti-Al-HMS の触媒作用"
劉彦勇・稲葉仁・村田和久、第 91 回触媒討論会 A、1P27 (平成 15 年 3 月 26 日)
2. "M_{x/2}H_{5-x}[PMo₁₀V₂O₄₀]/HMS (M = Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) によるプロピレンの直接酸素酸化反応"
劉彦勇・村田和久・稲葉仁、第 92 回触媒討論会 A、1P39 (平成 15 年 9 月 18 日)
3. Y. Liu, K. Murata, M. Inaba and N. Mimura, 3rd Asia-Pacific Congress on Catalysis, Dalin, China, P-343, Oct.12-15, 2003

(3) 特許等

2 件