

メタクリル酸メチル製造用コアシェル型金/酸化ニッケル ナノ粒子触媒の開発と実用化

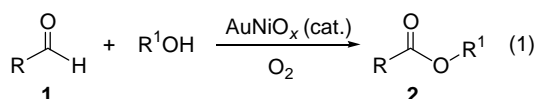
旭化成ケミカルズ株式会社 研究開発総部 鈴木 賢

メタノール存在下でのメタクロレインの酸化エステル化(直メタ法)によるメタクリル酸メチル(MMA)製造において、コアシェル型金/酸化ニッケルナノ粒子担持触媒を開発し、実用化に成功した。

KW: 金ナノ粒子・酸化ニッケル・酸化エステル化
suzuki.kd@om.asahi-kasei.co.jp (鈴木賢)

1. 緒言

エステル化反応は有機合成および工業的に重要な反応の一つである。¹ アルデヒドは工業的にバルク原料として容易に入手できるので、アルデヒドとアルコールのエステル化は魅力的な方法である。最近では過酸化剤やハロゲン化合物を酸化剤として用いた酸化エステル化反応が報告されているが、安全性、環境調和性、経済性の観点から酸素分子を用いた酸化エステル化の開発が望まれている。本研究ではコアシェル型金/酸化ニッケルナノ粒子(Au-NiO_x)を創出し、これが酸素分子によるアルデヒドとアルコールの酸化エステル化反応に高い活性、選択性を示すことを見出した(式1)。²



2. 触媒開発

種々の触媒を用いてメタクロレイン(1a)とメタノールからメタクリル酸メチル(MMA; 2a)への酸化エステル化反応を行った結果を Table 1 に示す。まず最初に既報の Pd 系触媒の反応性について調べた。³ Pd/SiO₂-Al₂O₃ は 1a の脱カルボニル化反応が進行し、選択的に 2a を得ることはできなかった(entry 1)。反応系に Pb(OAc)₂ を添加して調製した Pd-Pb では脱カルボニル化が抑制され、2a の選択率は 84% まで向上した(entry 2)。TON は 61 (mol-MMA/mol-Pd) であった。次に共沈法により調製した Au-NiO_x/SiO₂-Al₂O₃-MgO を用いて反応させると、転化率 58%、2a が選択率 98% で得られた(entry 3)。TON は 621 (mol-MMA/mol-Au) となり、Pd-Pb に対して 10 倍の活性を示した。蟻酸メチルの副生も大幅に抑制された。他の担体を用いても高効率的に反応が進行した(entries 4, 5)。Au 触媒は Au-NiO_x に比べて活性及び選択率が低下した(entries 6-8)。また Au-Ni の反応性は大きく低下した(entry 9)。AuNiO_x の酸化エステル化活性は Au と NiO_x の担持組成に強く依存し、2a の収率は Au

が 20 mol% の組成比で極大値を示した。本触媒系は種々のアルデヒドとアルコールの酸化エステル化も効率よくカルボン酸エステルを与えた。

Table 1. Catalytic activity for aerobic oxidative esterification of methacrolein (1a) with methanol to methyl methacrylate (2a)^a

entry	catalyst	conversion of aldehyde 1a (%) ^b	selectivity for ester 2a (%) ^b
1 ^c	Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	20	40
2 ^c	Pd-Pb/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	34	84
3	Au-NiO _x /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	58	98
4	Au-NiO _x /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	63	97
5	Au-NiO _x /SiO ₂ -TiO ₂	29	96
6	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	14	91
7	Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	17	79
8	Au/SiO ₂ -TiO ₂	6	89
9	AuNi/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	12	89

^a Reaction conditions: 1a (15 mmol), catalyst (Au: 0.1 mol%) in methanol (10 mL), O₂ (O₂/N₂=7:93 v/v, 3 MPa) at 60 °C for 2 h. ^b Determined by GC analysis using an internal standard. ^c Pd-base catalyst (Pd: 0.5 mol%).

Au-NiO_x 触媒のキャラクタリゼーションを行った。TEM 像からは、粒子径 2~3nm の球状粒子が担体上に均一に担持されていることが観察された。STEM-EDS による元素分析からは、いずれのナノ粒子にも Au 及び Ni が存在し、Au 粒子の表面が Ni で覆われた形態であることが確認された。XRD からは、Au は結晶質、Ni は非晶質相として存在していた。XPS による Au 4f, Ni 2p スペクトルより、Au は 0 価のメタル、Ni は 2 価として存在していることを確認した。UV-vis 分析では、530nm 近傍の Au ナノ粒子に由来する表面プラズモン吸収ピークは現れなかった。スペクトル形状と触媒の色は、NiO を NaOCl により酸化して合成した NiO₂ と類似していた。また CO を吸着させた際の FT-IR スペクトルでは、Ni²⁺-CO に帰属される弱いシグナルが検出されたが、Au⁰-CO に帰属されるバンドは観察されなかった。これらの結果から、Au-NiO_x ナノ粒子は、Au ナノ粒子を核とし、その表面が高酸化状態の NiO_x で被覆されたコアシェル構造を有しているものと推定された。

本触媒システムは、年産 10 万トンの MMA 製造プラントにて実用化され、Au-NiO_x 触媒の高選択性、高活性、長寿命等の優れた効果を実証し、MMA 製造プロセスの省エネ、省資源化、高い経済性を実現した。

1) Otera, J. Esterification: Methods, Reaction and Applications; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003. 2) Suzuki, K.; Yamaguchi, T.; Matsushita, K.; Iitsuka, C.; Miura, J.; Akaogi, T.; Ishida, H. *ACS Catalysis*. **3**, 1845 (2013) 3) Yamamatsu, S.; Yamaguchi, T.; Yokota, K.; Nagano, O.; Chono, M.; Aoshima, A. *Catal. Surv. Asia*, **14**, 124 (2010)