## 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.<sup>1</sup> 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.最近では過酸化物やハロゲン化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<sub>x</sub>)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).<sup>2</sup>

## 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. まず初 めに既報の Pd 系触媒の反応性について調べた.3  $Pd/SiO_2-Al_2O_3$ 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 では脱力 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<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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-NiOx 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). AuNiOx の酸化エステル化活性は Au と NiOx 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**)<sup>a</sup>

entry	catalyst	conversion of	selectivity for
•	•	aldehyde 1a (%)b	ester <b>2a</b> (%) <sup>b</sup>
		alderiyae Ta (70)	00101 24 (70)
1 <sup>c</sup>	Pd/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	40
2 <sup>c</sup>	Pd-Pb/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	84
3	Au-NiO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgC	58	98
4	Au-NiO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63	97
5	Au-NiO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	29	96
6	Au/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	14	91
7	Au/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	79
8	Au/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	6	89
9	AuNi/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	12	89

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

Au-NiOx 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 NiO<sub>2</sub> 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, Ni<sup>2+</sup>-CO に帰属される弱いシグナルが検出されたが、Au<sup>0</sup>-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 NiOx 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)