

ニトリル化合物の水素化による一級アミンの選択的合成用触媒の開発  
**Development of catalysts for selective hydrogenation of nitrile compounds to primary amines**

小松 晃, 新村 優, 吉村 昌寿, 高木 由紀夫

Akira Komatsu, Masaru Niimura, Masatoshi Yoshimura, Yukio Takagi

エヌ・イー ケムキャット(株)

N.E. CHEMCAT CORPORATION

最近我々は、パラジウム担持触媒に第二成分として金を添加した触媒がニトリルの水素化において高い一級アミン選択性を示すことを見出している。触媒構造と一級アミン選択率の関係を調べるため EXAFS 測定を行った結果、触媒中のパラジウム含有量の増加によりパラジウムと金の合金化が促進され、合金化されたパラジウム活性点の増加に伴い、一級アミンの選択性は向上したと推測された。

キーワード： 合金化触媒、パラジウム、金、一級アミン、水素化反応、XAFS

**背景と研究目的：**

水素化反応は、石油化学製品や医薬品中間体の合成において幅広く用いられており、ニトリル化合物の水素化により得られる一級アミンは、様々な化合物への出発物質として重要視されている。ニトリル化合物の水素化には、ニッケルやコバルト等のベースメタル触媒が汎用されている<sup>[1]</sup>が、通常、高温・高圧下の過酷な条件で行われる上、触媒自体の取り扱いが難しいという問題も抱えている。一方、パラジウムカーボン粉末触媒などの貴金属触媒を用いた場合には、温和な条件下でのニトリル化合物の水素化が可能となるが、通常目的化合物となる一級アミン以外の二級及び三級アミンが多量に副生するという問題があった。最近、我々はパラジウム担持触媒に対して第二成分を添加することで、一級アミン選択性を向上できることを見出している。一級アミンの選択性に及ぼす触媒構造の影響が明らかとなれば、これら知見を基に最適触媒の設計により更なる優れた触媒の製造が可能となり、常温常圧に近い温和な条件下での一級アミン合成法として産業界での大きなニーズが期待される。そこで、今回の測定では、水素化反応の活性点であるパラジウムと第二成分の触媒表面上における構造及び位置関係を XAFS 測定により明らかにし、触媒活性や一級アミン選択性との相関性を調べることを目的とした。

## 実験：

触媒担体にはアルミナ粉末を用い、Pd 含有量は 5–25wt%とし、Au 含有量は Pd と Au とのモル比で 9：1 となるよう Au 化合物を添加し触媒を調製した。ニトリル化合物の水素化活性および選択性の評価は、基質として n-吉草酸ニトリルを使用し、触媒は基質に Pd として 1mol%使用し、酢酸溶媒中にて反応温度 50℃、水素圧 0.15MPa にて 5 時間反応を行った。反応後、触媒をろ過し、水酸化ナトリウム溶液を添加してアルカリ性とした後、クロロホルムで抽出し、有機溶媒層を GC にて内標法で生成物を定量し、一級アミン (n-ペンチルアミン) の選択性を算出した。XAFS 測定は、産業利用ビームライン BL14B2 を利用した。貴金属担持アルミナ粉末触媒はプラスチック製 UV セルに充填後、透過法にて測定し、データ解析には REX2000 Ver.2.5.7 (リガク) を使用した。

## 結果および考察：

XAFS 測定で得られた Pd-Au アルミナ粉末触媒の Au-L<sub>III</sub>端における EXAFS フーリエ変換スペクトルを図 1 に示す。また、得られたスペクトルに対し、Pd-Au 合金モデルの FEFF(Ver.8)による計算結果を用いてカーブフィッティングにより求めた Au-Pd, Au-Au 結合距離(R/Å)、Au 周りの Pd 及び Au の配位数(CN)と、水素化反応による一級アミン選択率(%)を表 1 に示す。n-吉草酸ニトリルを用いた触媒の水素化反応評価において、触媒中の Pd 含有量の増加に伴い、一級アミン選択率は増加した。一方、EXAFS データの解析では、Pd 含有量の増加に伴い Au 隣接の Pd 比率の上昇が確認され、Pd-Au 合金化が進んでいることがわかった。

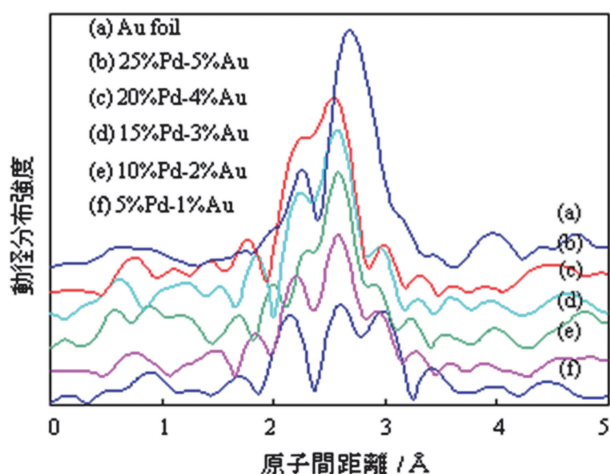


図1 Pd-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末触媒のEXAFSフーリエ変換スペクトル (Au-L<sub>III</sub>端)

表1 Au-L<sub>III</sub> 端 EXAFS解析結果及び水素化反応による一級アミン選択率

Sample	R/Å		CN		CN <sub>Au</sub> / (CN <sub>Au</sub> + CN <sub>Pd</sub> ) (%)	Primary amine selectivity (%)
	Au-Au	Au-Pd	Au-Au	Au-Pd		
5%Pd-1%Au	2.842	2.749	8.7	3.4	28	69.9
10%Pd-2%Au	2.823	2.749	7.1	3.0	29	79.0
15%Pd-3%Au	2.833	2.759	5.5	3.0	36	75.6
20%Pd-4%Au	2.834	2.750	5.2	3.3	38	79.1
25%Pd-5%Au	2.759	2.749	3.7	5.8	61	90.4

触媒中のPd含有率に対するAuに隣接するPdの割合およびPdの比表面積の関係を図2に示す。このグラフからPd含有量増加によるPd粒子の成長に伴うPd比表面積の低下とPd-Au合金化率の上昇により、触媒表面の過剰な反応活性点が抑制されたことで高い一級アミン選択性を示したと推測された。以上より、Pd含有量の増加により、アルミナ粉末上でのPdとAuの存在率が増加することで、触媒調製時の貴金属同士の接触率が向上し合金化が促進され、Auと合金化したPd活性点が増加したことで、一級アミンの選択率が向上したと考えられた。

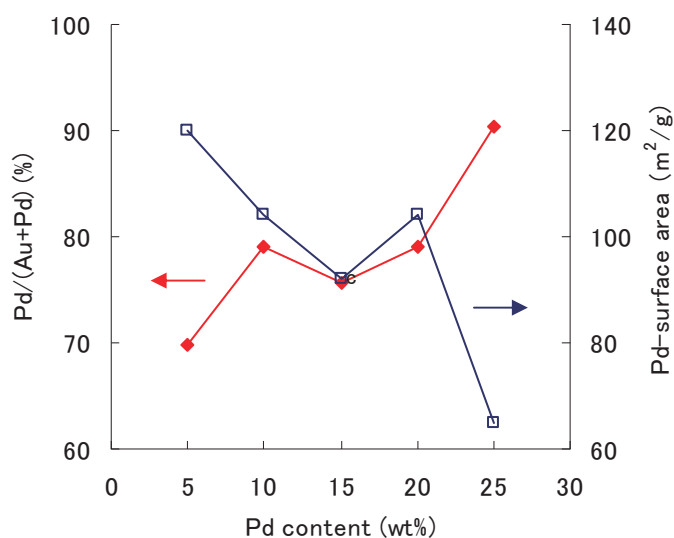


図2 Pd含有率に対するAuに隣接するPdの割合とPdの比表面積の関係

#### 今後の課題：

ニトリルの水素化において良好な一級アミン選択率を示すPd,Au触媒につき、今回のXAFS測定により触媒上に担持された活性成分の構造に関する知見を得ることが出来た。今後もさらなる高活性・高選択性触媒の開発を目指し、EXAFSによる解析結果を参考にしながら担体や調製法の最適化を進めたい。

#### 参考文献：

[1] 例えば H. Greenfield et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 6, 142 (1967)