

論文の内容の要旨

論文題目

Research on the Hydroformylation over Solid Catalysts

(和訳：固体触媒を用いるヒドロホルミル化反応について研究)

氏名 李 白滔
学生番号 07229

1. 緒言

大気浄化の観点から燃料油、特に軽油を使用するディーゼルエンジンの排気ガス（炭化水素、一酸化炭素、粒子状物質、スモーク等）の中で、粒子状物質の低減化は社会的急務となっている。ガソリン燃料においてはメタノール、ブタノールなどの含酸素燃料の添加が試みられ、実用化されている。含酸素化合物は一般にオクタン価が高くオクタンプースターとして知られている。一方含酸素化合物をディーゼルエンジンに供給した場合にはセタン価の向上よりも排気ガスのクリーン化に寄与するようであり、特にジメチルエーテル（DME）を燃料とすると粒子状物質はいかなる運転条件においてもほとんど生成しない。また油脂をメタノールで処理して得られる脂肪酸のメチルエステルはNO_x、特に粒子状物質の生成が通常のディーゼル燃料の1/3程度であると言われており、含酸素燃料の利用が考えられており、高級アルデヒド、アルコールおよびエステル、エーテルなどの含酸素化合物についての研究が興味を持たれている。

本研究の目的では、合成ガスからクリーンなディーゼル燃料を合成するFischer-Tropsch反応について研究を進めており、反応生成物中に含まれるC₄-C₁₀の1-オレフィン類をヒドロホルミル化により含酸素燃料へ転換する固体触媒プロセスの基礎を確立することを目指している。ヒドロホルミル化は、不飽和結合を含む炭素数 n のアルケンと合成ガスから炭素数 $n+1$ のアルデヒドを合成する反応のことであり、工業的には均一系触媒（コバルトやロジウム錯体）を用いて、423 K、20-30 MPa 程度の条件で行われている。しかし、この

プロセスは高圧を必要とすること、生成物と触媒の分離が容易でないこと、貴金属の損失などの欠点があり、低圧下での不均一系プロセスの開発が求められている。

本研究では、活性炭担持コバルトあるいはロジウムの触媒を用いて、低圧下でスラリー相中での1-ヘキセンなど中級オレフィンモデル原料としたヒドロホルミル化反応を実施した。均一系触媒は高活性であるが、低圧で不溶性の固体に分解してしまい、不安定である。そこで、触媒を安定化させるため担持触媒とし、分解物も担体上に沈着することを期待した。すべての触媒は含浸法により調製した。反応条件、溶媒などの効果を明らかにするとともに添加物効果、安定性等についても検討し、固体化の効果を明らかにすることを目的とした。

Table 1 Hydroformylation of 1-hexene in various solvents over 10 wt%/A.C.

Solvent	1-hexene	Product yield /%				
	Conv. /%	C7-al	C7-ol	acetal	ester	isomer
Benzene	0.3	0.1	0.1	0	0	0.1
n-Heptane	0.1	0	0	0	0	0.1
n-Octane	0.2	0	0	0	0	0.2
THF	0.2	0	0	0	0	0.2
Toluene	0.2	0.1	0	0	0	0.1
Methanol	47.9	10.6	0.5	19.9	0.2	16.7

(Reaction conditions: 3.0 MPa; 403 K; 6 h)

2. 担持コバルト触媒

403 K、3.0 MPa、6 h の条件下で溶媒を用いない場合には1-ヘキセン転化率は0.3%であり、ヒドロホルミル化は進行せず、生成物は全て2-ヘキセンであった。炭化水素溶媒やTHFでは反応を促進させることができなかった。CH₃OHを溶媒に用いると反応が促進され、1-ヘキセンの転化率は47.9%になった (Table 1)。高い活性を示すアルコールではプロトンが存在しており、有効な活性点 HCo(CO)_x の生成に有利であると考えられている。COの転化率の経時変化から、反応初期の誘導期は、メタノールと合成ガスにより触媒表面の酸化物が還元されるために生じるものと考えられる。反応条件は触媒活性に影響も調べた。低温高圧になるほど、副反応である異性化反応が減少している。これはこの条件で触媒表面上の活性サイトにCO分子が優先的に吸着して、CO挿入が起りやすくなるためと考え

られる。1-ヘキセンの他、2-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンなどのオレフィンも十分反応することを確かめた。

3. コバルト触媒への微量貴金属添加の効果

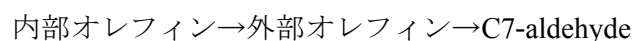
コバルト触媒の活性を更に高めるため、微量の貴金属 Ru (0.5 wt%) をコバルト触媒と同時に含浸した。温度 403 K、圧力 3.0 MPa、 $H_2/CO=1/1$ の反応条件下で、無水メタノールを溶媒とした場合、*n*-octane を溶媒とした場合に比べ、1-ヘキセンの転化率は極めて高い活性を示した (Table 2)。特に少量の Ru の添加することによって、反応初期の誘導期は短くなり、CO の転化率も高くなった。H₂ 吸着 (ASAP) 分析から Ru はコバルトの H₂ 吸着量を高めると分散度を向上させることが明らかにされた。Ru を添加した触媒では還元過程において、水素の spillover 効果によって、表面不鈍化処理の触媒上の酸化コバルトが金属状態へと還元されるのを促進した。

Table 2 The effect of Ru-added catalyst on the hydroformylation of 1-hexene

Catalyst	Solvents	1-hexene Conv. /%	Yield /%				
			C7-al	C7-ol	ether	ester	isomer
0.5 wt% Ru/A.C.	none	26.3	0.3	0	0	0	26.0
0.5 wt% Ru/A.C.	Methanol	54.6	0.2	0	1.1	0	53.3
10 wt% Co + 0.5 wt% Ru/A.C.	none	9.8	3.3	0	0	0	6.5
10 wt% Co + 0.5 wt% Ru/A.C.	Methanol	77.1	17.3	0.6	33.0	0.6	25.6
10 wt% Co + 0.5 wt% Ru/A.C.	<i>n</i> -Octane	14.0	6.3	0	0	0	7.7

4. 担持ロジウム触媒

403 K、3.0 MPa の条件下ロジウム触媒の活性は無極性炭化水素溶媒 (*n*-octane など) を用いた場合、1-ヘキセンの転化率は高く、望ましい生成物である含酸素化合物の収率も高い。生成物の経時変化から反応初期では異性化反応は優先的に行い、ヒドロホルミル化反応は反応進行とともに徐々に主として進んでいくことが解った。同じロジウムの担持量時、活性炭はシリカよりヒドロホルミル化に高活性を示した。また、内部オレフィンを原料とした場合にも、直鎖アルデヒドの生成を含めたヒドロホルミル化が生成することを認めた。これは次の平衡が存在していると考えられる。



5. 触媒の安定性と寿命

活性種の安定性を調べるために、使用後の触媒を使い、連続運転を行った。ロジウム触媒の活性は少しずつ低下したということが分かった。ICP、CO-TPD、透過型電子顕微鏡 (TME) などの分析結果よりごく少量の活性種が溶液の中に溶けることが解った。シリカ担持触媒は活性の劣化が著しく、2 回目の活性テストにより失活した。反応後の金属の粒子は反応前より大きくなって存在していた。これは小さい粒子は最初的に溶液に溶け、大きい粒子が触媒表面に残っている原因であると考えられる。

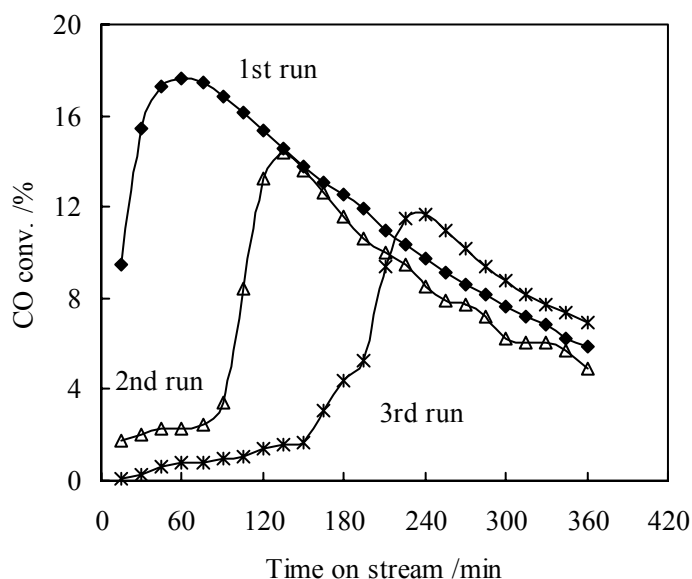


Figure 1 CO conversion vs. time on stream over during consecutive runs
(1 wt% Rh/A. C; 3.0 MPa, 403 K)

6. 結論

低圧で固体触媒を用いてヒドロホルミル化反応を行った。

1) 活性炭担持コバルト触媒は 6.0 MPa 以下での活性を示さなかったが、アルコールを溶媒とした場合は高い含酸素化合物の収率を得ることができた。更に少量の貴金属 Ru を加えることで触媒の性質が大きく変化した。これは貴金属がコバルトの還元を促進したためである。

2) ロジウムは 1 wt%以下の活性炭担持において無極性炭化水素溶媒の中で優れた成績を示した。担体としては活性炭が適している。内部オレフィン外部オレフィンを経由し、直鎖アルデヒドを与えた。

3) 金属の粒子が小さくなるほど、溶液に溶けやすいことが分かった。

4) 活性炭担持コバルトあるいはロジウムは寿命にある程度問題を残すものの固体触媒として液相で十分活性を示すことが分かった。