

メソ孔チタノシリケートに担持した金ナノ粒子によるプロピレンの気相エポキシ化

(首都大^{*1}・CREST^{*2}・産総研^{*3})

○ 春田正毅^{*1,*2}・CHOWDHURY, Biswajit^{*3}・BRAVO-SUAREZ, Juan^{*3}・伊達正和^{*3}・
三村直樹^{*3}・魯継青^{*3}・阪東恭子^{*3}・坪田年^{*3}・川原潤^{*1}

連絡先: haruta-masatake@center.tmu.ac.jp, 電話 042-677-2852

要旨: プロピレンオキシドの気相一段合成の生産性が大幅に向上し、実用化に向けて第一歩を踏み出した。

プロピレンオキシド(PO)は、マットレスやソファの発泡体、冷蔵庫やテレビの外枠、自動車の内装などに使用されているウレタン樹脂および環境や人間に優しい不凍液として注目されているプロピレングリコールの原料である。その需要は年率5%以上のペースで増大しており、現在世界で年間約700万トンが製造されている。

プロピレン($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)においては、メチル基(CH_3)のC-H結合が最も弱いので、酸素と反応させると、このメチル基の水素原子の引き抜きが優先的に起こり、次いで酸素が付加する。そのため、アクロレイン $\text{O}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ が生成するが、この反応はBi-Mo系酸化物触媒で工業化されている。一方、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ の二重結合(電子リッチ)に選択的に酸素を付加することは、酸素分子、酸素原子が電子を吸引しやすい(O_2^- や O^- になりやすい)ので、極めて困難とされてきた。従って、これまでは塩素、または有機過酸化物を使った2段階の工程でPOが製造されていたが、大量の(POの重量以上の)副産物ができるなどの問題を抱えていた。21世紀になって日本とEUで新しい工業プロセスが稼動を始めているが、酸素分子から出発するといずれも2段階の工程を必要とし、課題が残されている。

本講演は、金のナノ粒子を触媒として用いることによって、気相一段でPO合成が可能であることを世界に先駆けて示すものである。金は触媒として働かないとされていたが、粒子径を2-4 nmと小さくして、孤立したチタンイオンを包含し直径10 nm前後の大きな細孔を持つシリカを担体として分散・固定化すると、POを90%以上の選択率で合成できる。但し、実用化するには、プロピレンの転化率を10%、水素の利用効率を50%以上、触媒活性の維持を達成することが課題であった。担体の表面を疎水化してPOの脱離を促進、硝酸バリウム少量添加によるPOの逐次反応の抑制、さらには気相に10-20 ppmの僅かなトリメチルアミンを添加することによる触媒寿命の確保、により工業化レベルに近づいた。

プロピレンの酸化

