

Co/Al₂O₃ 触媒を用いた(E)-2-ブテナル水素化反応における CoCl₂ の助触媒効果Promoting Effect of CoCl₂ on the Hydrogenation of
(E)-2-butenal over Co/Al₂O₃ Catalysts

塚越康之*, 森 健治*, 大友昭典*, 大嶋正明*, 黒川秀樹**, 杉山和夫*, 三浦 弘*

Yasuyuki Tsukagoshi*, Kenji Mori*, Akinori Ohtomo*, Masaaki Ohshima*,
Hideki Kurokawa**, Kazuo Sugiyama* and Hiroshi Miura*

Selective hydrogenation of the C=O bond of (E)-2-butenal, an α,β -unsaturated aldehyde to form unsaturated alcohol was tried in liquid phase over Co/Al₂O₃ catalysts. When Co/Al₂O₃ was prepared from Co(NO₃)₂, and Cl-free, activity and selectivity to form unsaturated alcohol was low. Addition of CoCl₂ in the reaction mixture promoted the selective hydrogenation remarkably. Concentration of Cl in the liquid phase was determined, as well as the amount of adsorbed Cl. A clear relation was found between the C=O hydrogenation activity and the amount of adsorbed Cl. When Co/Al₂O₃ was prepared from CoCl₂, Cl remained in the catalyst even after reduction treatment. This catalyst suggested both high activity and selectivity toward unsaturated alcohol formation. The role of chloride ion, existing on the catalyst surface, in selective hydrogenation was discussed.

1. 緒言

(E)-2-ブテナルの不飽和アルデヒドの C=O のみを選択的に水素化することによって得られる (E)-2-ブテノールは、ファインケミカルズ、特に医薬品や香料などの合成に重要な中間原料である。この反応に対して、Pt をはじめ様々な遷移金属触媒について長年研究されている[1]が、未だ工業的に実用化される触媒は開発されていない。

著者らはこれまで、CoCl₂ から KOH 沈殿法で調製した Co/Al₂O₃ 触媒(Co/Al₂O₃(Cl-p))が本反応に対して高い触媒活性と不飽和アルコール選択性を示すことを報告してきた[2,3]。担持金属触媒を用いた反応において、同じ金属であっても前駆体や調製法によって反応性が大きく異なるという報告は数多くされている。その原因として提唱されていることは、金属粒子径の違いによる

幾何学的効果[4-7]や触媒表面での電子的効果[8-11]などがある。これらの効果は触媒中に含まれる微量の残留物によってもたらされると考えられている。Co/Al₂O₃(Cl-p)触媒についても、触媒中に 1-2%の塩素の残留が確認されており、その影響について検討する必要がある。

一方で、Co(NO₃)₂ から含浸法で調製した塩素フリーの Co/Al₂O₃ 触媒(Co/Al₂O₃(NO₃-i))を用いた(E)-2-ブテナル(クロトンアルデヒド)の水素化反応において、反応時に溶媒へ CoCl₂(及び NH₄Cl、HCl)を溶解させて塩化物イオンを添加したところ、大幅な C=O 水素化の促進と C=C 水素化の抑制効果が見られることを報告した[12]。また、他のハロゲン化コバルトを添加したときにも正の効果を示すことが確認され、反応系内に存在するハロゲンイオンの重要性が考えられる。

本稿ではハロゲンイオンの効果についての更なる定量的な知見を得るために、(E)-2-ブテナルの水素化反応を通して反応系内の CoCl₂ 量と活性との関係について詳細を検討した。

2. 実験方法

Co/Al₂O₃(NO₃-i)触媒は、担体の Al₂O₃(日本アエロジル、表面積 110 cm² · g⁻¹)と所定量(金属担持量 10 または 40 wt%)の Co(NO₃)₂ を含む水溶液から含浸法(蒸発乾固法)

*埼玉大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, Shimo-okubo 255, Sakura-ku, Saitama-city, 338-8570 Japan

**埼玉大学科学分析支援センター

Molecular Analysis and Life Science Center, Saitama University, Shimo-okubo 255, Sakura-ku, Saitama-city, 338-8570 Japan

により調製した。得られた試料をドライオープンにて 130 で一晩乾燥後、400 で 5 時間焼成して触媒前駆体とした。Co/Al₂O₃(Cl-p)触媒は CoCl₂・6H₂O を Co 原料として沈殿法により調製した。詳細な調製法は以前の論文[2]に記した。二種類の触媒前駆体は、反応前処理として 130、1 時間の真空排気後、500、3 時間の水素還元処理を施し触媒とした。

(E)-2-ブテナール水素化反応は、熱電対、圧力ゲージ、機械式攪拌器、注入口を備えたステンレス製オートクレーブ(100 ml)中で行った。あらかじめ水素で置換しておいたオートクレーブに、反応物である(E)-2-ブテナール(3 ml)、溶媒のエタノール(50 ml)及び還元した触媒(0.1~1.0 g)を水素流通下で導入した。CoCl₂(促進物質)を添加するときは、溶媒に溶解させて添加した。反応器は、湯浴を用いて反応温度の 50 まで昇温し、50±1 を維持した。50 まで昇温した後、反応器に 10 kgf/cm²(ゲージ)の水素を導入し、1000 rpm で攪拌を始めたときを反応時間 0 分とした。水素化反応は途中でさらに水素を加えることなく、水素圧が所定圧(=転化率約 13~20%)まで減少、または反応開始 90 分で終了した。反応終了後、室温まで冷却し、反応溶液と触媒を濾別した。

生成物の分析には、FID-ガスクロマトグラフ(HITACHI; G-5000、キャピラリーカラム TC-WAX、直径=0.25 mm、全長=30 m)を用いた。また溶液中の Cl⁻及び Co²⁺の測定にはイオンクロマトグラフ(SHIMADZU; PIA-1000、カラム Shim-pack IC-A3)、ICP 発光分光分析装置(LEEMAN LABS; JICP-PS1000UV)を用いた。

3. 結果と考察

(E)-2-ブテナールは C=O を水素化することにより(E)-2-ブテン-1-オール、C=C を水素化することによりブタナール、両方の二重結合を水素化することによりブタノールを生成する。また、溶媒であるアルコールと縮合反応してアセタールを生成する。本稿における転化率にはこのアセタールを含まず、水素化による生成物のみの和で算出した。

我々はこれまで Co/Al₂O₃(NO₃-i)触媒を用いた(E)-2-ブテナール水素化反応において、反応時に CoCl₂を添加することにより C=O の水素化が促進されることを見出した。その効果は CoCl₂添加量の増加に伴い向上し、過剰の添加では減少していくという火山型の傾向を示すことを報告した[12]。

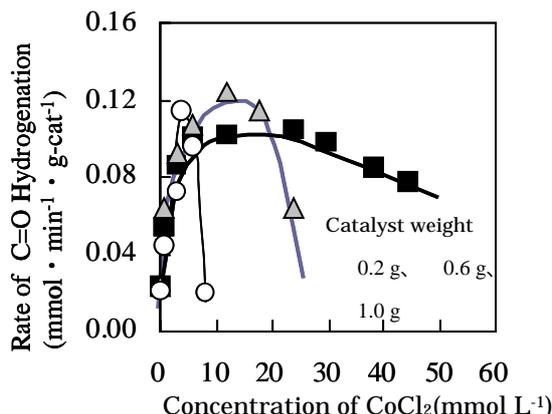


Fig.1. Effect of the amount of added CoCl₂ on the rate of C=O bond hydrogenation.

そこで、この CoCl₂添加効果に対する知見を得るために、異なる量の Co/Al₂O₃(NO₃-i)触媒を用い CoCl₂を添加して(E)-2-ブテナール水素化反応を行った(Fig.1)。

まず Fig.1 に添加した CoCl₂量から算出した CoCl₂濃度(計算値)と(E)-2-ブテナールの C=O 水素化速度の関係を示した。この図より、C=O 水素化速度の増加の傾向は約 5 mmol · L⁻¹までの低い添加 CoCl₂濃度において触媒量によらずほぼ一致しており、添加 CoCl₂濃度に依存する傾向が見られた。一方で、過剰に CoCl₂を添加したときの C=O 水素化速度の減少は、触媒量の増加に伴い緩やかに減少する傾向が見られ、触媒量に依存することが明らかとなった。次に反応後の溶液中の CoCl₂濃度を測定することで、活性向上の CoCl₂濃度依存性について検討した。横軸を実測した液相中の CoCl₂濃度とした図を Fig.2 に示した。Fig.2 より、溶液中の濃度に対して相関性は見られるものの触媒量によるバラつきが見られた。これに対し、触媒に接触前の濃度との差から算出した CoCl₂吸着量を横軸にプロットした結果(Fig.3)、非常に良い直線性が確認された。

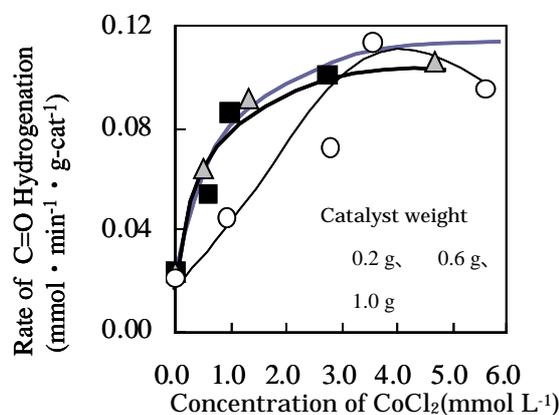


Fig.2. Effect of CoCl₂ cocentration in the liquid phase on the rate of C=O bond hydrogenation.

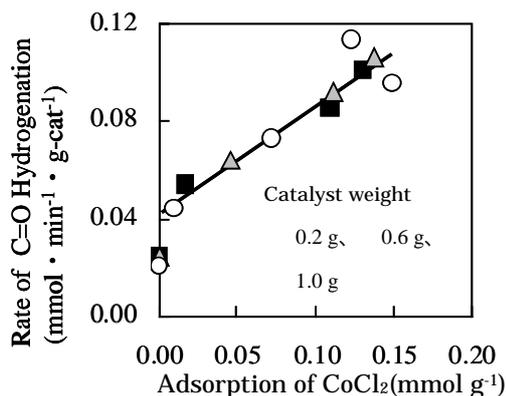


Fig.3. Effect of the amount of adsorbed CoCl₂ on the rate of C=O bond hydrogenation.

従って、CoCl₂添加によるC=O水素化の促進効果は、触媒に吸着したCoCl₂の助触媒作用に起因することが示唆される。

Co/Al₂O₃(NO₃-i)触媒を用いてCoCl₂を添加する系においてCoCl₂吸着量と活性に相関が見られたことから、Co/Al₂O₃(Cl-p)触媒を用いた系について触媒上の残存Clに着目し、残存量と活性の関係について調査した。触媒には、調製時の洗浄回数を通常の2回のもとの3回とした2種類のCo/Al₂O₃(Cl-p)触媒を用いた。残存Cl量は、(E)-2-ブテナル水素化反応後の触媒を煮沸洗浄したときに溶出したCl量を測定することで概算した。その結果をTable 1にまとめた。触媒に残存するCl量を比較すると2回の方が3回よりも多く、また活性は洗浄回数が2回の方が高かった。一方、反応後の溶液中に触媒からCoCl₂の溶出が確認されたが、大きな差は見られなかった。以上より、残存Cl量の多い方が高活性となる傾向が確認され、上述したCo/Al₂O₃(NO₃-i)触媒を用いCoCl₂を添加したときと一致している。ここで、2回洗浄のCo/Al₂O₃(Cl-p)触媒と同等の活性を示す条件でCo/Al₂O₃(NO₃-i)触媒を用いCoCl₂を添加して反応を行い、このときのCl吸着量を触媒上Cl量として両触媒系で比較した。

溶液中のCoCl₂濃度はCo/Al₂O₃(Cl-p)触媒ではCo/Al₂O₃(NO₃-i)触媒にCoCl₂を添加したときの約1/6程度であった。また、触媒上のCl量を比較すると、Co/Al₂O₃(NO₃-i)触媒のときの方が約1.5倍多く、正確には一致しなかった。従って、両触媒系で単純に触媒上のCl量だけで活性が決まるとはいえない。しかしながら、表面露出金属数(Co/Al₂O₃(NO₃-i):0.12 mmol · g-cat⁻¹、Co/Al₂O₃(Cl-p):0.03 mmol · g-cat⁻¹)や金属の酸化状態など両触媒で異なる性質が確認されている。酸化状態は、Co/Al₂O₃(NO₃-i)触媒では還元後に全てCo⁰となっているのに対し、Co/Al₂O₃(Cl-p)触媒はCo⁰と一部Co²⁺が混合している[13]。DjebouらはCo/SiO₂触媒を用いたクロトンアルデヒドの水素化反応において、CoOが残っているときクロチルアルコール選択率が高くなることを報告している[14]。このように両触媒の性質に異なる点が存在するため、触媒上のCl量と活性に違いが生じた原因となった可能性が考えられる。

、-不飽和アルデヒドの水素化反応に対する反応溶液への第二成分の添加効果についての他者の報告がいくつかある[1,15-17]。S.GalvagnoらはPt/nylon 66触媒を用いたシンナムアルデヒドの水素化反応において、反応時に金属塩化物を溶媒に溶かして添加した[15]。その効果として、Ge、Sn、Feの塩化物を添加したときに活性の向上が顕著であったが、他の金属塩化物(Co、Se、Al、Ca)に関しても正の効果があると報告した。S.Galvagnoらは、添加物によりC=Oの分極が強まって弱い求核試薬となるため、反応性が向上すると考察した。またTuley[16]、Richard[17]らはPt触媒を用いてFeCl₂を添加することで不飽和アルコール収率が向上すると報告した。この添加効果は最適値を持ち、活性はFeCl₂添加量に対して火山型のプロットが得られることが確認されている。すなわち、本研究におけるCoCl₂添加効果と類似の傾向を報告している。これらの結果に対して、添加した金属イオンが触媒表面に吸着することで正に分極した活性点(ルイスサイト)が形成し、C=O結合の水素化が促進されると考察している。

Catalyst	Washing in Preparation	Amount of CoCl ₂ (mmol/L)	Conversion (%)	Selectivity (%)				Amount of CoCl ₂	
				(E)-2-butene-1-ol	Butanal	Butanol	Acetal	in liquid (mmol/L)	on catalyst (mmol/g)
Co/Al ₂ O ₃ (Cl-p)	2	-	77.6	87.7	3.3	3.2	5.8	0.7	0.14
	3	-	47.6	78.7	6.0	2.7	12.6	0.8	0.08
Co/Al ₂ O ₃ (NO ₃ -i)	-	6.0	80.4	81.9	4.7	5.8	7.7	3.9	0.24

このように、第二成分の添加効果について検討、考察がされているが、まだ推論の域を達していない。本研究から、触媒上に存在する CoCl_2 の重要性は明らかとなったものの、その作用機構の解明には至らない。しかしながら、本触媒を用いることにより転化率、不飽和アルコール選択率ともに 90%近い値が得られるため、不飽和アルデヒド水素化用の固体触媒としての可能性は高いものとする。

参 考 文 献

- 1) P.Gallezot, D.Richard, *Catal.Rev.Sci.Eng.*40(1998)81
- 2) C.Ando, H.Kurokawa, H.Miura, *Appl.Catal.* 185 (1999) L181
- 3) C.Ando, A.Ikumoto, H.Kurokawa, K.Sugiyama, H.Miura, *Catal.Comm* 2 (2001)323
- 4) Y.Nitta, Y.Hiramatsu, T.Imanaka, *J.Catal.*, 126(1990) 235
- 5) Y.Nitta, K.Ueno, T.Imanaka, *Appl.Catal.*,56(1989)9
- 6) Y.Nitta, T.Kato, T.Imanaka, *Het.Catal.FineChem* (1993) 83
- 7) M.Englisch, A.Jentys, J.A.Lercher, *J.Catal.*,166(1997) 25
- 8) M.A.Vannice, B.Sen, *J.Catal.*,115(1989)65
- 9) B.B.Baeza, A.G.Ruiz, I.R.Ramos, *Appl.Catal.*,192 (2000)289
- 10) M.Abid, G.Ehret, R.Touroude, *Appl.Catal.*,217(2001) 219
- 11) P.Claus, P.Kraak, R.Schodel, *Het.Catal.Fine Chem.* (1997)281
- 12) H.Kurokawa, K.Mori, K.Yoshida, M.Ohshima, K.Sugiyama, H.Miura, *Catal.Comm* ,6(2005)766
- 13) H.Miura, K.Ichioka, C.Ando, *shokubai*, 38 (1996) 128
- 14) F.Djrboua, D.Benachour, R.Touroude, *Appl. Catal. A* ,282(2005)123
- 15) S. Galvagno, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, D. Pietropaolo, *J.Mol.Catal.* 49 (1989) 223
- 16) W.F.Tuley, R.Adams, *J.Am.Chem.Soc.* 47 (1925) 3061
- 17) D.Richard, J.Okelford, A.Giroir-Fendler, P.Gallezot, *Catal.Lett.* 3 (1989) 53