

二元金属コロイド触媒によるプロペンの液相酸素酸化

(山口東理大) ○川島 慶介・戸嶋 直樹

目的：本研究は金属ナノ粒子触媒を用いたプロペンの酸素酸化に関するものである。プロペンオキシドは、ポリウレタンフォーム、ポリエステル、化粧品の中間体などの幅広い分野で使用されており、年々需要が伸びている。しかし、プロペンオキシドの工業的合成では、副生成物が大量にでき、収率も低いといった問題を抱えており、より良い合成法が求められている。そこで本研究は、副生成物の低減や触媒活性の向上を目指す新しい金属ナノ粒子触媒の開発を目的とした。

実験方法：AgPd 合金ナノ粒子は、Pd(OAc)₂ と AgClO₄ を原料とし、PVP を保護剤として、氷浴中水中で NaBH₄ を素早く注入する rapid injection (RI) 法とゆっくり滴下する dropwise (DW) 法、アルコール還元 (AR) 法及び物理混合 (PM) 法で合成した。限外濾過を用いて純水で 2 回、特級エタノールで 1 回洗浄し、40℃減圧下で溶媒を除去することで、固体粉末として得た。プロペンの酸化反応は、調製した金属ナノ粒子を触媒に用いて、オートクレーブ中で、メタノール 10 mL、プロペン 0.6 MPa、酸素 0.3 MPa、アルゴン 0.2 MPa を混合後、110℃の油浴中で 2 h 保持した。反応生成物の気相と液相をガスクロマトグラフィー (FID 検出器) で分析し、プロペンオキシドの収量と選択率を算出した。

結果と考察：AgPd 合金ナノ粒子の構造は合成法により異なる。RI 法、DW 法、AR 法、PM 法で合成した AgPd(1/1)合金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真をそれぞれ図 1 の a~d に示す。RI 法で合成したナノ粒子は比較的凝集している。同じ還元剤を用いても DW 法ではナノワイヤができた。AR 法、PM 法では球状のナノ粒子ができた。これらの触媒活性を測定した結果を図 2 に示す。TEM 写真より、AR 法や PM 法で調製した AgPd 合金が球形に近いのに対し、NaBH₄ 還元の RI 法で調製したものはいびつな形状をしており、

大きさも小さいものを含むものの比較的大きなものが多い。にもかかわらず、いびつな形の RI 法で調製した AgPd 合金が最も触媒活性が高いことは興味深い。同じ還元剤を用いても逆に DW 法では、ナノワイヤとなり、触媒活性がない。今後さらに詳しく検討する必要があるが、RI 法で調製した合金ナノ粒子が Ag と Pd との境界部に欠陥のあるような構造をとっており、この欠陥部が触媒活性を示す可能性が考えられる。

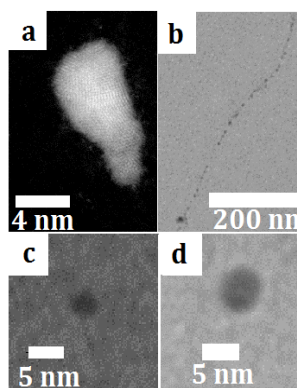


Fig. 1. TEM photographs of AgPd(1/1) bimetallic NPs prepared by a) RI, b) DW, c) AR, and d) PM method.

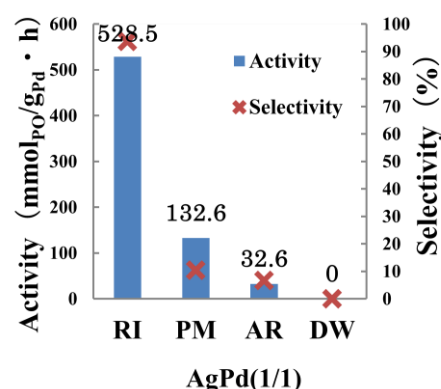


Fig. 2. Catalytic activity and selectivity of PVP-protected AgPd(1/1) bimetallic NPs prepared by RI, DW, AR, and PM method.

Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Oxidation of Propene with Molecular Oxygen in Solution

Keisuke KAWASHIMA, Naoki TOSHIMA (Tokyo University of Science Yamaguchi, je112603@ed.tus.ac.jp)

Colloidal dispersions of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)-protected AgPd bimetallic nanoparticles (NPs) were prepared by NaBH₄ reduction (rapid injection (RI) and dropwise addition (DW)), alcohol reduction (AR) and physical mixture (PM) of PVP-protected Ag and Pd NPs. TEM photographs of the AgPd bimetallic NPs thus prepared are shown in Fig. 1. They were applied to the catalysts for production of propene oxide by direct oxidation of propene with molecular oxygen in solution. The catalytic activities of these AgPd(1/1) bimetallic NPs are shown in Fig. 2. Although the bimetallic NPs prepared by the RI method have distorted structures shown in Fig. 1(a), they have the highest catalytic activity (529 mmol PO / g Pd · h) among the AgPd(1/1) bimetallic NPs tested here, as shown in Fig. 2, which suggests the distorted structures may provide highly active catalytic sites.