[一般論文]

エタンからアセトアルデヒドの一段合成

浦上 裕次*, 大塚 潔

東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(平成 4 年 3 月 17 日受理)

ホウ素とリンの酸化物からなる B-P-O(S) 触媒を用いて, エタンからのアセトアルデヒド合成反応について研究した。この B-P-O(S) 触媒を XRD・化学分析などで調べ, その構成成分を再現する目的でホウ素添加 BPO₄ 触媒 (B/BPO₄) を調製した。この B/BPO₄ 触媒について, 反応活性とホウ素添加量の関係について調べた結果, アセトアルデヒド生成の活性点は土台の BPO₄ 上に分散したホウ素酸化物と推定した。NH₃-TPD の実験結果は, この高分散ホウ素酸化物が BPO₄ と強く相互作用していることを示した。提案した触媒モデルをもとに, アセトアルデヒド生成活性の高い触媒を設計した。

また, エタンの気相無触媒反応を行い, 生成物分布, 流速依存性などについて触媒を用いた場合と比較した結果, 触媒を用いた場合には気相反応の寄与を無視できることがわかった。

エタンと同じ軽アルカンの一つであるメタンからのホルムアルデヒド合成反応に対しても, B-P-O(S) 触媒が有効であることを示した。

1. 緒 言

現在, 重要な化学工業中間体であるアセトアルデヒドは, ナフサの熱クラッキングによるエチレンの製造とワッカー法によるエチレンからのアセトアルデヒド合成という二つのプロセスを経て作られている。原料を, 石油に代わる炭素資源として注目されている天然ガスに求めた場合にも, 天然ガス中のエタンをクラッキングして, いったんエチレンに転換してからアセトアルデヒドを合成している。しかし, プロセスの簡略化, 省エネルギーおよび天然ガス炭素資源の有効利用の観点から, アセトアルデヒドは主に燃料として利用されているエタンから 1 段階プロセスで合成されることが理想である。しかし, この反応に関する報告例は極めて少なく, 報告されている収率, 選択率は極めて低い (収率<1.0%, 選択率<3%)¹⁾。我々はこの反応に着目し, ホウ素とリンの酸化物触媒 (B-P-O) がエタンを初めとする軽アルカンの部分酸化反応に有効であり, 含酸素化合物およびオレフィンが生成することを既に報告した²⁾。今回, この B-P-O 触媒を高温下で高濃度のエタン・酸素混合ガスで前処理することにより, エタンからの含酸素化合物合成の選択率が飛躍的に向上することを見出した。

本論文では, このアセトアルデヒド合成に対して高い選択性を示す触媒 (B-P-O(S) 触媒) の活性点について知見を得るため種々の検討を行った。また, この B-P-O(S) 触媒によるアセトアルデヒド合成反応の速度論的解析などを行い, その結果と無触媒反応での結果を比較することにより, 気相反応の寄与について検討した。また, この B-P-O(S) 触媒を用いて, 同じ軽アルカンであるメタンの部分酸化反応を行い, この触媒のホルムアルデヒド合成反応に対する有効性も示した。

2. 実 験

2.1 触媒調製法

2.1.1 B-P-O(S) 触媒

粉末状のホウ酸 (H₃BO₃) と無水リン酸 (P₂O₅) を, B:P=1:1 (原子比) の割合で乳鉢を用いて物理混合し, 573 K で 2 時間, さらに 873 K で 2 時間空气中で焼成して B-P-O 触媒を調製する。この B-P-O 触媒を 823 K, エタン圧 30 kPa, 酸素圧 20 kPa, 総流量 100 ml/min の条件下で 20 時間前処理を行うと, アセトアルデヒド生成に選択性の高い B-P-O(S) 触媒が調製できる。この B-P-O(S) 触媒の反応成績は標準的な反応条件下で, 25 時間以上安定であった。

2.1.2 H₃BO₃(P₂O₅) 混合 BPO₄触媒 (B/BPO₄, B+P/BPO₄)

まず, 既報に示された³⁾ 以下の方法で BPO₄ を調製した。B:P=1:1 (原子比) になるようにホウ酸水溶液とリン酸水溶液を混合加熱し, 蒸発乾固後 573 K で 2 時間, さらに 873 K で 2 時間空气中で焼成して BPO₄ を調製した。その後, この BPO₄ を約 50 倍量のイオン交換水で 2 回デカンテーションして洗浄し, その後再び水分を蒸発させた。この洗浄後の BPO₄ に所定量のホウ酸単独または同時に無水リン酸を物理混合し, 573 K で 2 時間さらに 873 K で 2 時間空气中で焼成することにより, B₂O₃ (および P₂O₅) 混合 BPO₄ 触媒 (B/BPO₄, (B+P)/BPO₄) を調製した。

2.2 酸化反応の実験方法

反応には, 通常の常圧固定床流通系反応装置を用い, 内径 8 mm の石英製反応管を使用した。無触媒反応では, 触媒反応と同型の空の反応管を用いた。空の反応管の反応温度域における反応体積は約 5 ml であり, 触媒を充てんした場合の空げき率は約 60% である。反応させるエタンおよびメタンは酸素と混合し, ヘリウムで希釈して供給した。いずれのガスもボンベ入

* 連絡先

りの市販高純度ガスを使用した。エタンの部分酸化反応における標準的な反応条件は、反応温度 823 K、触媒量 0.50 g、エタン圧 15 kPa、酸素圧 15 kPa、総流量 100 ml/(STP)/min である。生成物の分析はオンラインのガスクロマトグラフを用い、分析カラムには TSR-1, Gaskuropack 54, Active Carbon を用いた。収率および選択率の計算は反応に用いたアルカンの炭素数基準で行った。

2.3 NH₃-TPD の実験方法

NH₃-昇温脱離測定の前処理は次の通りである。エタン部分酸化反応に使用した触媒試料 0.20 g を 823 K で 2 時間脱気後、室温まで冷却し、約 50 Torr の NH₃ を導入して 423 K で 1 時間吸着させた。吸着後、再び室温まで冷却・脱気した後、5 K/min の定速昇温法で実験した。脱離ガスの分析には四重極質量計を用いた。

3. 結果と考察

3.1 高選択性 B-P-O 触媒 (B-P-O(S) 触媒)

エタン部分酸化反応において、B-P-O 触媒と B-P-O(S) 触媒では、生成物選択率は大きく異なった。Table 1 には、同じ反応条件下で実施した B-P-O 触媒およびアセトアルデヒド選択率の増加した触媒 (B-P-O(S) 触媒) について、エタン酸化反応の成績を示した。アセトアルデヒド選択率は 5.4 から 54.5% に大きく向上し、B-P-O 触媒を酸素・エタン混合ガスで処理することにより、エタンからのアセトアルデヒド一段合成反応に対して高い選択性を持つ触媒となることがわかる。また、この B-P-O(S) 触媒を用いた場合、完全酸化生成物である CO₂ の生成量は極めて小さく、反応の副生成物が C₂H₄, CO などの有用な化合物であることも特徴である。

3.2 B-P-O(S)触媒の活性種

3.2.1 ホウ素添加 BPO₄ 触媒 (B/BPO₄触媒)

XRD を用いて B-P-O(S) 触媒を分析すると、ホウ素とリンの複合酸化物である BPO₄ のピークのみが観測された。しかし、市販品の BPO₄ や既報の方法³⁾ で調製した BPO₄ には、エタン転化活性はほとんどなく、アセトアルデヒド収率は極めて低かった。したがって、B-P-O(S) 触媒において、エタン転化反応の活性種は XRD で観測されないアモルファスな成分であると考えられる。そこで、触媒中に含まれる BPO₄ 以外の成分を推定するために、B-P-O(S) 触媒を水洗し、その洗浄液に含まれる元素を ICP 発光法で分析することにより、触媒中の水溶性成分 (BPO₄ は水に対して不溶性) について調べた。その結果、微量の B (ホウ素) が検出され、触媒中に BPO₄ 以外にホウ素の化合物が含まれることがわかった。H₃BO₃ の分解温度、焼成条件 (雰囲気・温度など) から類推すると、このホウ素化合物は酸化物と考えられる。これらの考

察から B-P-O(S) 触媒について、Fig. 1 に示すような BPO₄ 上にアモルファスなホウ素酸化物が存在しているモデルを考えた。

Fig. 1 のモデルを再現する目的で、XRD で観測された成分 BPO₄ と ICP 発光分析で観測されたホウ素成分の原料であるホウ酸を混合した触媒 (B/BPO₄) を調製し、その反応成績を調べた。Fig. 2 には、BPO₄ に対する B 添加量を変化させたときの結果を示した。BPO₄ に対して B を 5 mol% (B (mol)/BPO₄ (mol) × 100%) 添加した触媒を除いて、いずれの触媒もエタン転化活性を示している。図中に示したアセトアルデヒド、エチレン以外に少量のホルムアルデヒド、CO, CO₂ が生成した。また、ホウ素添加量 5% を境として、添加量の多い触媒と少ない触媒では反応成績が大きく異なることがわかる。添加量の少ない触媒 (<3%) ではアセトアルデヒドが主生成物であり、ホウ素を 2% 添加した触媒 (B2/BPO₄) でアセトアルデヒド収率が極大を示した。一方、B 添加量の多い触媒 (>5%) を用いたときはエチレンが主生成物となり、アセトアルデヒドは極少量しか生成しなかった。これらの結果は、3.1 節で示した B-P-O 触媒と B-P-O(S) 触媒で得られた結果と良く対応している。すなわち、エチレンが主生成物である B-P-O 触媒はホウ素添加量 5% 以上の B/BPO₄ 触媒に類似し、一方、アセトアルデヒドが主生成物となる

Fig. 1 The Catalyst Model of B-P-O(S)

▲, CH₃CHO yield; △, CH₃CHO selectivity; ●, C₂H₄ yield; ○, C₂H₄ selectivity.

Reaction Conditions were the same as shown in Table 1.

Fig. 2 Results of C₂H₆ Oxidation on B/BPO₄ (the effect of B content)

Table 1 The Results of Partial Oxidation of C₂H₆ over B-P-O and B-P-O(S)

Catalyst	C ₂ H ₆ conv. [%]	Selectivity [%]			
		CH ₃ CHO	HCHO	CO	C ₂ H ₄
B-P-O	12.8	5.4	—0	8.9	85.4
B-P-O(S)	5.0	54.5	10.6	18.1	14.2

Reaction conditions : T=823 K, W=0.50 g, P(C₂H₆)=15 kPa, P(O₂)=15 kPa, F(total)=100 ml/(STP)/min.

B-P-O(S) 触媒はホウ素添加量 5% 未満の B/BPO₄ 触媒に類似しており、B2/BPO₄ および B10/BPO₄ 触媒 (B 10% 添加 BPO₄) が触媒モデルとしてそれぞれ B-P-O, B-P-O(S) 触媒をよく再現していると解釈することができる。

添加したホウ素の量について考察する。選択性の大きな変化は、ホウ素添加量が BPO₄ に対して 3~7 mol% の時に見られる。ホウ素が B₂O₃ の形で均一に BPO₄ 上に存在したとすると、ホウ素添加量約 1 mol% は表面を 1 層覆う量にあたるので (B₂O₃ 密度と BPO₄ 表面積から計算)、Fig. 2 の実験で添加した量は 1~10 層にあたる。ホウ酸を物理混合して焼成するという単純な触媒調製法から類推すると、BPO₄ 上に均一にホウ素が存在するとは考えにくい。おそらく B1~3/BPO₄ の触媒では、Fig. 3-a に示したような、ホウ素酸化物が BPO₄ に分散された形で存在し、BPO₄ 表面が露呈していると考えられる。また、触媒活性のない B5/BPO₄ 触媒では Fig. 3-b に示したように、ホウ素酸化物が BPO₄ 表面を薄く覆っていると考えられる。一方、エチレンが主生成物となっている B7~10/BPO₄ 触媒では Fig. 3-c に示したように、比較的大きな集合体のホウ素酸化物が (おそらく B₂O₃ の形で) 存在していると考えられる。反応ガス中、高温で処理すると B-P-O が B-P-O(S) に変化するの、前者 (Fig. 3-c の状態) に存在する過剰な B₂O₃ が処理により消失 (B₂O₃ の融点: 723 K)、または凝集・偏析した後に Fig. 3-a の状態が出現したものと推察される。

3.2.2 NH₃-TPD による検討

Fig. 3 のモデルについてさらに知見を得るために以下の実験を行った。ホウ素酸化物は酸性であるが、高分散な状態 (B1~B3/BPO₄) と比較的大きな酸化物集合体 (B7~B10/BPO₄) では、触媒の酸性度に違いがみられる可能性がある。そこで、ホウ素添加 BPO₄ 触媒について NH₃-TPD を行い、触媒の酸性度について調べた。結果を Fig. 4 に示す。これら一連の BPO₄ 系触媒は一般に酸強度は弱く、いずれの触媒も 400~450 K の間に NH₃ 脱離ピークが現れた。しかし、上図の B2/BPO₄、B-P-O(S) のグループと下図の B10/BPO₄、B-P-O のグループ間には大きな違いがみられ、後者のグループでは BPO₄ と比べて酸強度 (ピーク温度) および酸量ともに増大しているのに対して、B2/BPO₄ および B-P-O(S) では酸量はほとんど増加せず、酸強度は逆に減少した。酸量に関しては *n*-ブチルアミン滴定法によってもほぼ同じ結果が得られており、BPO₄ に対してホウ素を 5 mol% 以上添加すると急激に酸量が増加した。以上の結果から、ホウ素添加量 5 mol% 以下の場合、添加したホウ素は BPO₄ 上に高

分散し表面と強い相互作用をして、B₂O₃ が有している本来の酸性を失うことがわかる。ホウ素添加量が小さい場合の Fig. 2 の結果は、エタンからのアセトアルデヒド合成に対して、BPO₄ 上に高分散した酸性を示さない形で存在するホウ素酸化物が重要な役割を果たしていることを示している。

3.2.3 B+P/BPO₄ 触媒

アセトアルデヒド生成の活性種と考えた表面上の高分散ホウ素酸化物の数を増加させるために、BPO₄ 粉末に無水リン酸とリンに対して過剰量のホウ酸を混合して触媒調製を行った。こうして調製した触媒には、加えたホウ酸と無水リン酸が反応して粉末 BPO₄ (親担体) の上にさらに BPO₄ (子担体) が形成された構造 (Fig. 5) が期待される。この新たに生成した BPO₄ 上にも過剰に加えたホウ素が酸化物の形で高分散すれば単位重量当たりの活性種の数が増えるはずである。この触媒の反応結果を Table 2 に示す。アセトアルデヒドの収率は 7%、ホルムアルデヒドの収率を加えた全含酸素化合物収率は 10%

Fig. 4 TPD of Ammonia for the B-P-O, B-P-O(S) and B/BPO₄

Fig. 5 Model of an Active Catalyst

Fig. 3 The Catalyst Models

Table 2 Oxidation of C₂H₆ over the (B7 + P3)/BPO₄ Catalyst

C ₂ H ₆ -conv. 21.4%	
Product	Yield [%]
CH ₃ CHO	7.0
HCHO	2.9
C ₂ H ₄	5.7
CO	5.5

Reaction conditions : $T=843$ K, $W=0.50$ g, $P(\text{C}_2\text{H}_6)=10$ kPa, $P(\text{O}_2)=15$ kPa, $F(\text{total})=100$ ml(STP)/min.

に達し、含酸素化合物生成活性は向上した。

3.3 エタンの部分酸化反応における気相の寄与

固体触媒を用いた軽アルカンの部分酸化反応において、気相での反応がどの程度全体の反応に寄与するかは興味ある問題であり、反応メカニズムを考える上でも重要である。実際、軽アルカンの部分酸化反応の速度および選択性は、すべて気相の反応で決まるとする説もある¹⁾。そこで、この B-P-O(S) 触媒を用いてエタンの部分酸化反応の速度論的解析を行い、その結果と無触媒反応の結果を比較し、この触媒系での気相の寄与について検討した。

Fig. 6 は触媒を用いた場合と空の石英製反応管に反応ガスを供給した場合を比較したもので、エタン転化率を流速の逆数に対してプロットしている。触媒がある場合、いずれの温度においても $1/F$ の増加にともなって、エタン転化速度は低下する傾向にある。一方、触媒のない場合、反応は誘導期を示し、 $1/F$ が大きくなって初めて反応が顕著に進行するようになる。反応ガスの滞留時間が小さいところでは、同じ反応温度、同じ滞留時間でエタン転化率を比べた場合、触媒のある方が極めて高い。この事実は、B-P-O(S) 触媒によるエタンの部分酸化反応においては、エタンの活性化は触媒上で起きていることを示している。

Table 3 は触媒のある場合とない場合のはほぼ同じ転化率における生成物分布を比較したものである。無触媒反応（触媒量=0

○, △, catalytic; ●, ▲, non-catalytic.
△, ▲, $T=823\text{ K}$; ○, ●, $T=843\text{ K}$.

Other reaction conditions were the same as shown in Table 1.

Fig. 6 Comparison of Catalytic and Non-catalytic Oxidation of C_2H_6

Table 3 Products Selectivities in the Presence and Absence of B-P-O(S)

Catalyst weight [g]	Reaction temp. [K]	Flow rate [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$]	C_2H_6 conv. [%]	Selectivity [%]		
				C_2H_4	$\text{C}_2, \text{C}_1\text{-O}$	CO
0	823	50	2.9	96	4	0
0	833	50	5.8	96	3	0
0.5	823	150	3.2	14	73	11
0.5	823	70	5.9	19	60	18

Reaction condition : $P(\text{C}_2\text{H}_6)=P(\text{O}_2)=15\text{ kPa}$.

g) の場合は活性が低いので、反応温度と流速を変化させることにより転化率を調節した。アセトアルデヒド選択率は触媒を用いた方が極めて高くなっており、触媒がエタンの活性化に続くその後の酸素付加反応過程においても関与していることがわかる。

3.4 反応メカニズム

以上これまでの結果を定性的に説明するため、Fig. 7 に BPO_4 上に分散したホウ素酸化物のモデルと反応メカニズムを示した。まず、表面と強く相互作用した配位不飽和なホウ素酸化物によってエタンが活性化され、生成した中間体（おそらく吸着ペルオキシ種）が BPO_4 により選択性良くアセトアルデヒドに転化されると考えられる。 BPO_4 上でアセトアルデヒドの選択性が良くなるのは、 BPO_4 の酸点が弱いために深い脱水反応（エチレン生成）が起きにくいことと、吸着ペルオキシ種がリンにより効率的にアセトアルデヒドに分解されるためと考えられる。実際、 BPO_4 以外の酸化物にホウ素を添加してもエタン転化活性を持たないか、あるいはエタン転化活性を有しても生成物はエチレンのみで、アセトアルデヒドは生成しない⁵⁾。また、ホウ素添加量が多くなると BPO_4 が完全に B_2O_3 で覆われるために、 B_2O_3 の酸性によりエチレン生成が主に起きようになってしまう (Fig. 2)。なお、Fig. 7 において、 B^{3+} および P^{5+} のレドックスはエネルギー的に困難なため、それぞれの酸化数は変化しないと仮定している。

Fig. 7 に示した反応メカニズム、特に触媒活性点は推論の域を出ないが、実験結果で見られた添加したホウ素と BPO_4 の役割をよく説明できる。XPS 法、IR 法および SEM 等によって表面分析を実施したが、まだ触媒活性点に関する明確な知見は得られていない。

3.5 B-P-O(S) 触媒によるメタンからのホルムアルデヒド合成

Fig. 7 Reaction Mechanism

Table 4 Results of Partial Oxidation of CH₄ over B-P-O(S)

Reaction temp. [K]	CH ₄ conv. [%]	Selectivity [%]			HCHO yield [%]
		HCHO	CO	CO ₂	
918	2.1	67.6	26.8	3.9	1.4
953	3.7	55.5	39.6	2.5	2.1

Reaction conditions : $W=1.0$ g, $P(\text{CH}_4)=30$ kPa, $P(\text{O}_2)=20$ kPa, $F(\text{total})=100$ ml(STP)/min.

上に述べたように、B-P-O(S) 触媒はエタンからアセトアルデヒドを選択的に合成する特異な触媒である。もし、これと同様な反応がメタンを反応物に用いても進行するならば、メタンからホルムアルデヒドが合成できるはずである。Table 4 には、B-P-O(S) 触媒を用いたときのメタン部分酸化反応の結果を示した。エタンに比べて若干反応温度を高くする必要があるが、メタンからホルムアルデヒドが選択的に生成し、B-P-O(S) がメタンの部分酸化反応にも有効な触媒であることを示している。メタンからのホルムアルデヒド生成についても、気相反応の寄与と触媒の役割について詳細に検討したが、エタンの場合と結果は大変類似していた。したがって、メタンの活性化およびホルムアルデヒド生成についても、Fig. 7 のエタンの場合と同様なメカニズムで起こると考えている。

4. 結 論

本論文を要約すると以下の通りとなる。

B-P-O(S) 触媒はエタン、メタンの部分酸化反応に有効であり、エタンからはアセトアルデヒドが、メタンからはホルム

アルデヒドが高選択率、高収率で得られる。

B-P-O(S) 触媒は BPO₄ とその表面に存在するホウ素酸化物物からなり、触媒活性種は BPO₄ 上に分散し表面と強く相互作用したホウ素酸化物であり、高いアセトアルデヒド選択性は BPO₄ に起因すると推論した。

B-P-O(S) 触媒を用いたエタン、メタンの部分酸化反応においては、気相反応の寄与は無視できることがわかった。

References

- 1) Erdohely, A., Solymosi, F., *J. Catal.*, **123**, 31 (1990); **129**, 497 (1991).
- 2) Komatsu, T., Uragami, Y., Otsuka, K., *Chem. Lett.*, **1988**, 1903; Otsuka, K., Uragami, Y., Komatsu, T., Hatano, M., "Natural Gas Conversion", eds. by Holmen, A., Jens, K., -J., Kolboe, S., Elsevier, Amsterdam (1991), p. 15—23.
- 3) Tada, A., Tanabe, K., *Shokubai*, **18**, 121 (1976).
- 4) Geerts, J. W. M. H., Chen, Q., van Kasteren, J. M. N., van der Wiele, K., *Catal. Today*, **6**, 510 (1990).
- 5) Murakami, Y., Otsuka, K., Wada, Y., Morikawa, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 340 (1990).

Summary**The Direct Synthesis of Acetaldehyde from Ethane**

Yuji URAGAMI and Kiyoshi OTSUKA

Dept. of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

The partial oxidation of C_2H_6 to acetaldehyde on a mixed oxide of B and P (B-P-O(S)) was studied. The catalyst model of B-P-O(S) was speculated on the basis of XRD and ICP studies. On the basis of this catalyst model, we could reproduce a B-P-O(S) catalyst from the BPO_4 to which a small amount of boron was added (B/ BPO_4). The catalytic activity was tested for the BPO_4 added with different amount of B. The results suggested that the catalytic active species on the B-P-O(S) is boron oxide highly dispersed on BPO_4 .

The NH_3 -TPD analysis suggested that this highly dispersed boron oxide interacted strongly with BPO_4 . On the basis of these results, we prepared an improved catalyst for the formation of CH_3CHO from C_2H_6 .

Comparison of the kinetic curves observed in the presence and absence of B-P-O(S) catalyst has suggested that the contribution of gas-phase reaction can be neglected in the catalytic oxidation of C_2H_6 .

The B-P-O(S) catalyst was also active and selective for the partial oxidation of CH_4 into formaldehyde.

Keywords

Partial oxidation, Aldehyde, Natural gas, Ethane, Phosphorous oxide, Boron oxide