

## I113

## 酸素加圧下 Pd/C 触媒による乳酸ナトリウムの酸化脱水素反応への第二成分の添加効果

(徳島大院先端教育部) ○(学)田中 春樹・菊本 哲雄  
 (徳島大院 STS 研)(正)中川 敬三・(正)外輪 健一郎・(正)杉山 茂\*  
 (三菱レイヨン) 前原 桂子・姫野 嘉之・二宮 航

### 1. 緒言

ピルビン酸はファインケミカルの分野で非常に需要があり、現在でもなお効率の良い製法の開発が望まれている。我々の研究室では以前から乳酸の酸化脱水素反応によるピルビン酸合成をテーマに様々な研究を行ってきた。すでに、乳酸からピルビン酸への反応において pH をアルカリ側に設定すると Pb や Te の第二金属成分を Pd/C に添加した触媒が活性を示すことを報告した。

その後の検討により、pH 調整をしなくても、ステンレス製オートクレーブ中、酸素加圧下、Pd/C 触媒により乳酸ナトリウムからピルビン酸ナトリウムへの反応が進行することがわかった。本研究では、Pd/C に Pb や Te の第二金属成分を添加した触媒の検討を行った。さらに、酸素の溶存効果を検討するため、20%酸素加圧下、Pd/C 触媒を用いて反応器の死容積効果を検討した。

### 2. 実験

ステンレス製オートクレーブを用い、Pd/C、およびそれに Pb や Te の第二金属成分を添加した触媒を用いた。25mmol の基質を溶解した水溶液 50ml を反応器に入れ、反応温度(85°C)にして撹拌した。触媒(0.25g)を入れた後、系内を純酸素ガスで置換後、加圧した。なお、死容積変化は加圧ガスを 20%酸素ガスを用いて同様の操作を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 乳酸ナトリウムの酸化脱水素反応における酸素加圧効果

酸素加圧下において Pd/C を用いてオートクレーブで乳酸ナトリウムの酸化脱水素反応を行った。常圧下において Pd/C はほとんど活性を占めさなかったが、酸素加圧下においては著しい活性を示した。1MPa 付近までは活性が上昇したもののそれ以降は活性が頭打ちをすることがわかった。これは溶存酸素量が飽和状態に達したため、反応に使われる分の酸素を外部から取り入れることができなかつたと考えられる。(Fig. 1)

#### 3.2 Pd/C 触媒への第二成分の添加効果

酸素加圧下(1.0MPa)において、Pd/C 触媒に Pb や Te の第二金属成分を添加した触媒を用いて乳酸ナトリウムの酸化脱水素反応を行った。Pd/C 触媒に Pb や Te の第二金属成分を添加すると、わずか

であるが活性が向上した。乳酸からピルビン酸への反応を行う際には、これらの第二金属成分を添加した触媒が高活性を示すが、本系では Pd/C で十分であることが明らかになった。

#### 3.3 20%酸素加圧下における Pd/C 触媒を用いたときの死容積効果

Pd/C 触媒を用いて 12.5mmol の基質を溶解した 25ml を溶解した水溶液を反応器に入れることで、オートクレーブ内の死容積を増加させて検討を行った。100%酸素加圧下においては死容積を増加させても活性に変化はなかったが、20%酸素(窒素で希釈)加圧下において死容積を増加させることで活性が上昇した。また、圧力を上げることでさらに反応が進行した。これは、20%酸素を使用した場合、死容積を占める酸素量が少ない分、界面を介した酸素の移動が起こりやすくなるためであると考えられる。(Fig. 2)

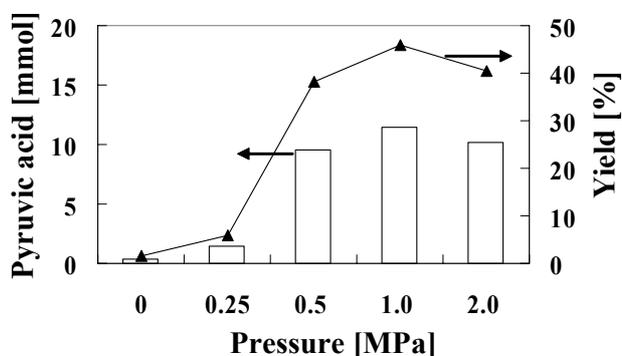


Fig. 1 100%酸素加圧下におけるピルビン酸収率

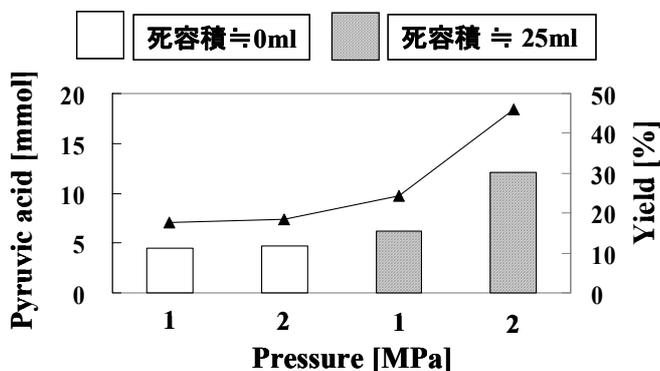


Fig. 2 20%酸素加圧下におけるピルビン酸収率

\* E-mail: sugiyama@chem.tokushima-u.ac.jp