

ナノ環境機能触媒の開発  
平成19年度委託業務成果報告書

# 第1章 プロジェクト全体の進捗状況

この報告書は、平成18年度より開始した文部科学省「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」(ナノ環境機能触媒の開発)において実施された「還元的酸素分子の活性化に基づく新しい環境調和型物質転換」に関する研究の2年度目の成果を中心に、進捗状況をまとめたものである。

## 1. 研究組織

(研究代表者) 石原達己 九州大学大学院工学研究院 教授

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成用所在制御 Pd-Au コロイド触媒の開発と新しい  
CH<sub>4</sub>からの酢酸合成プロセスの可能性の検討

(共同研究者)

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成触媒開発グループ)

北條純一 (九州大学工学研究院・教授)

反応場制御による高表面積ルチル型 TiO<sub>2</sub>の合成

吉澤一成 (九州大学先端物質研究所・教授)

過酸化水素生成及び部分酸化過程の計算化学による解明

中條哲夫 (昭和電工・技術開発部長)

新しい H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成プロセスの工業プロセスとしての検討と新規酢酸合成プロセスの可能性の  
調査

加藤富雄 (三菱ガス化学・無機化学品事業部プロジェクト部長)

H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>からの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成プロセスの工業化のための課題抽出

(展開研究グループ)

滝田祐作 (大分大学工学部・教授)

格子金属過酸素物を利用する新規な部分酸化プロセス

日比野高士 (名古屋大学大学院環境学研究科 教授)

新しい高プロトン伝導体を利用するその場活性酸素発生による CH<sub>4</sub>部分酸化触媒プロセス  
の可能性検討

## 2. プロジェクトの目的

現在の化学工業において、酢酸やアルコールなどの含酸素化合物は重要な基幹化合物であり、これらの含酸素化合物を経由して、種々の重要な工業製品への物質の展開が行なわれる。現在、これらの工業的に重要な含酸素化合物は主に気相酸素を用いる多段階プロセスや主に Pt や Pd を含む希少資源を用いて、合成されているので、エネルギー多消費型、希少資源消費型であるのみでなく、副生物として CO<sub>2</sub> の発生を伴う。また、近年の石油価格の高騰を考えると、現在のアルケンの部分酸化に基づいたプロセスは資源的、価格的な問題があり、石油から得られるアルキンから始まるプロセスを変更し、天然ガスやバイオガスとして得られる CH<sub>4</sub> を基点とする新しい物質フローを創出する必要がある。ところが、CH<sub>4</sub> は活性化に高温が必要であり、通常の酸化では生成物の方が不安定で、分解するので、選択性が低く、熱効率が悪い。

本研究では気相酸素を水素と直接反応させ、今後、需要が増加すると考えられる過酸化水素の選択的触媒プロセスを開発するものであり、最終的には得られた過酸化水素を用いて、新しい環境調和型部分酸化プロセスを構築し、これを工業化して新しい物質の転換プロセスを開発しようとするものである。このために触媒として構造を制御したナノ複合金属コロイドやこれらの金属コロイドを用いて作成した触媒を用いて、水中で、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を高選択的に合成が可能な触媒系を開発するとともに、従来より温和な条件で行える酸化反応プロセスを検討する。

現在、酸化剤として H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いると、興味ある新しい部分酸化反応が進行できることが報告されているが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> はアントラキノンを経由して、多段階のエネルギー多消費型反応で合成されるので、工業用酸化剤としては高価であり、また蓄積ができないので、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸化剤とするプロセスは現在までに工業的には殆ど実用化されていない。本研究では安価な H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> から過酸化水素を、その場で合成する新しい水溶媒系の触媒プロセスを創出するとともに、このプロセスの工業化について検討し、実験データにもとづいて、プロセスの設計を行なう。新しい物質の転換を目的に、CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> または CO から H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いて、酢酸を合成する新しい酸化プロセスの可能性を開発する。一方、アルキン、とくに CH<sub>4</sub> から含酸素化合物への展開を新規な中温プロトン伝導体を利用して、電気化学的に活性化した酸素を利用できる膜型反応器についても検討を行なう。本研究では、開発した新しい反応および触媒系について量子化学的に検討を行ない、触媒を設計する。

本研究での申請において提案した中間時および終了時の達成目標を以下に示す。

	中間時の目標	最終時の目標
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> の直接合成 (石原、北條、中條、吉澤)	触媒：Pd-Au-TiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 転化率：3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 選択率：80%、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 収率：1% 工業化可能性の検討	触媒：Pd-Au-TiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 転化率：5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 選択率：80%、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 収率：4% プロセスの設計
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 経由の酢酸合成反応 (石原、中條、吉澤)	水系 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> 反応の実証 (CH <sub>3</sub> COOH 反応の実証)	水系 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> 反応の達成 (CH <sub>3</sub> COOH 収率：1%)
膜型プロセスによる反応分離型部分酸化 (日比野、滝田)	新規プロトン伝導体を用いる CH <sub>4</sub> の部分酸化の実証 (概念実証) 金属過酸化物による有用化合物合成 (収率 1%)	新規プロトン伝導体を用いる部分酸化 (過酸化物の生成確認と含酸素化合物の生成確認) 金属過酸化物による有用化合物合成 (収率 5%以上)

本研究では1年目の調査の結果、工業化を視野に入れると上記目標をさらに、上方修正する必要があり、次のように変更した。

	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	終了後
課題	実用化のためにはH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 収率を向上させる必要がある。	実用化のためには安全性を確保し、高濃度での生産性を確保する必要がある	実用化のためには高濃度濃縮機構を導入する必要がある。	実用化のためには高濃度濃縮機構を導入する必要がある。生産性の向上	工業化を視野に入れて生産性を向上する必要がある。	工業化を視野に入れた触媒の合成法の確立
目標	<ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub>転化率5%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>選択率80%以上</li> <li>・長期安定性の確保(5h以上)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub>濃度&lt;4%</li> <li>・空気の使用</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度&gt;1%</li> <li>・非水溶媒系でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・非水溶媒中でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率&gt;5%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度&gt;3%</li> <li>・CH<sub>3</sub>COOHの合成の検討</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶媒系の選択終了</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率&gt;10%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度&gt;5%</li> <li>・CH<sub>3</sub>COOH収率1%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率&gt;30%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度&gt;10%</li> <li>・CH<sub>3</sub>COOH収率&gt;1%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・プロセスにあわせた触媒の合成法を確立</li> <li>・工業化に向けた課題の抽出</li> </ul>

3. 現在までの目標達成状況

現在までの各グループの目標と達成状況を以下の表にまとめた。

3. 1. 九州大学グループ

	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	終了後	
課題	実用化のためにはH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 収率を向上させる必要がある。	実用化のためには安全性を確保し、高濃度での生産性を確保する必要がある	実用化のためには高濃度濃縮機構を導入する必要がある。	実用化のためには高濃度濃縮機構を導入する必要がある。生産性の向上	工業化を視野に入れて生産性を向上する必要がある。	工業化を視野に入れた触媒の合成法の確立	
目標	<ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub>転化率5%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>選択率80%以上</li> <li>・長期安定性の確保(5h以上)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub>濃度&lt;4%</li> <li>・空気の使用</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度&gt;1%</li> <li>・非水溶媒系でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・非水溶媒中でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率&gt;5%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度&gt;3%</li> <li>・CH<sub>3</sub>COOHの合成の検討</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶媒系の選択終了</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率&gt;10%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度&gt;5%</li> <li>・CH<sub>3</sub>COOH収率1%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率&gt;30%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度&gt;10%</li> <li>・CH<sub>3</sub>COOH収率&gt;1%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・プロセスにあわせた触媒の合成法を確立</li> <li>・工業化に向けた課題の抽出</li> </ul>	
進捗状況	<ul style="list-style-type: none"> <li>・コロイド触媒を検討(組成、調整法、粒径)</li> <li>・H<sub>2</sub>転化率6%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>選択率100%</li> <li>・コロイド触媒で、長期安定性の達成</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・H<sub>2</sub>濃度の低下により、H<sub>2</sub>転化率は向上。</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率: 29.5%</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度: 0.9wt%</li> <li>・フッ素系溶媒での反応はまだ不十分</li> <li>・CH<sub>3</sub>COOHの生成を確認</li> <li>・高表面積ルチルTiO<sub>2</sub>の合成に成功</li> <li>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成機構のシミュレーションに成功</li> </ul>					

3. 2. 大分大学グループ

瀧田グループの課題と目標

	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	終了後
課題	<ul style="list-style-type: none"> <li>(1)非エアロビック酸化に有効な触媒を開発する必要がある。</li> <li>(2)非エアロビック酸化の反応装置を作成するために触媒の緻密膜の作成方法を開発する必要がある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(1)非エアロビック酸化に有効な触媒を開発する必要がある。</li> <li>(2)非エアロビック酸化の反応装置を作成するために触媒の緻密膜の作成方法を開発する必要がある。</li> <li>(3)無機過酸化物のアルカンとの反応性について調べる必要がある。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>(1)非エアロビック酸化の反応装置を作成するために触媒の緻密膜の作成を行う必要がある。</li> <li>(2)気相不均一系での水素存在下での炭化水素の選択酸化の可能性について調べる必要がある。</li> </ul>			
目標	<ul style="list-style-type: none"> <li>・非エアロビック酸化に活性、選択性ともに高い触媒の開発</li> <li>・緻密膜の触媒特性の把握</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・新規複合酸化物系触媒を開発する。</li> <li>・MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を例に取り膜厚30μm程度の緻密膜の合成方法を開発する。</li> <li>・危険性の少ない過酸化物とイソブタンの反応性の確認</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を例に取り膜厚30μm程度の緻密膜の合成を行う。</li> <li>・水素共存下でのAu-Pd/TiO<sub>2</sub>触媒を用いたプロピレンの選択酸化反応の最適反応条件と触媒の探索。</li> </ul>			
進捗状況	<ul style="list-style-type: none"> <li>・Mg-V酸化物系が特異的に選択率が高い。</li> <li>・緻密膜の前段階の溶融MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>触媒の反応特性を確認。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・新規酸化物の開発は論文作成し投稿した。</li> <li>・緻密膜の合成はノリタケに依頼した。</li> <li>・過酸化物の反応は終了した。</li> <li>・気相での水素、酸素共存下でのプロピレンの反応ではアセトンとベンゼンが生成することを見いだした。Au-Pd/TiO<sub>2</sub>触媒で水素濃度、酸素濃度の影響について明らかにした。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・気相での水素、酸素共存下でのプロピレンの反応ではAu-Pd/TiO<sub>2</sub>触媒でプロピレン濃度の影響を調べている。</li> <li>・新たにTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持の貴金属触媒の調製を行っている。</li> </ul>			

3. 3. 名古屋大学グループ

	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	終了後
<b>課題</b>	電気化学的に(CH <sub>4</sub> 酸化が可能な)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> を生成できることを確認する必要がある。	含酸素化合物(メタノール等)の生成量を増大させるために触媒を設計する必要がある。	含酸素化合物(メタノール等)の生成量を増大させるために反応場を設計する必要がある。	反応系にCOやCO <sub>2</sub> を加えてアルデヒドや酢酸生成を検討する必要がある。	工業化のために反応膜を設計する必要がある。	耐久性、コスト、量産化技術の確立。
<b>目標</b>	・作動温度200°C前後 ・CH <sub>4</sub> 酸化生成物の確認	・含酸素化合物生成速度を5 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ・含酸素生成物の選択率50%以上	・含酸素化合物生成速度を10 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	・アルデヒドや酢酸の選択率50%以上	・耐熱温度300°C ・導電率が0.02S/cm以上 ・ガス種のクロスオーバー抑制	
<b>進捗状況</b>	・プロトン導電体とPt系触媒を検討 ・含酸素生成物の確認(メタノール等)	・Pd-Au系触媒を検討 ・メタノール生成速度6 μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ・メタノール選択率100%				

目標の達成状況

いずれのグループも、各年度の目標をほぼ達成しており、研究は順調に進展している。とくに、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の直接合成法ではナノコロイドの応用により、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率30%を達成し、今後はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の高濃度蓄積技術の開発が待たれる。またCH<sub>4</sub>からの直接酢酸合成においても酢酸の生成を確認し、今後、触媒と反応条件の検討で、CH<sub>3</sub>COOHの選択合成が実現できると期待される。

またシミュレーションでPd-AuでのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成の選択性向上機構が証明されるとともに、高表面積TiO<sub>2</sub>の合成に成功し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率の向上が行えた。

一方、H<sup>+</sup>伝導膜を解して過酸化物を直接、生成するCH<sub>4</sub>活性化でもメタノールの生成が可能となることがわかり、収率の向上が期待できる状況にある。

第2章 ナノコロイドを用いる選択的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成

委託業務の題目	「還元的酸素分子の活性化に基づく新しい環境調和型物質転換」
(サブテーマ)	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 合成用所在制御Pd-Auコロイド触媒の開発と新しいCH <sub>4</sub> からの酢酸合成プロセスの可能性の検討)
業務実施機関	国立大学法人九州大学
業務主任者	大学院工学研究院 教授 石原 達己
実施期間	平成 19 年 4 月 1 日～平成 20 年 3 月 31 日

## 1. 委託業務の目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的にH<sub>2</sub>から直接H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気中で、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する、また、得られた過酸化水素を利用する、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。このために本研究では昭和電工、三菱ガス化学と共同で、新しいH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成プロセスの工業性の評価および展開性の検討を行う。また、大分大学と共同で、部分酸化のための膜型触媒プロセスを検討する。名古屋大学と共同で、水素透過膜型触媒反応器による含酸素化合物の合成プロセスの可能性を評価する。

## 2. 当該年度における成果の目標及び業務の方法

## ①過酸化水素合成用ナノコロイド触媒の開発に関する研究

水溶液中で、ナノ構造制御複合金属コロイドを用いて H<sub>2</sub> で O<sub>2</sub> を活性化し、直接、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を合成する新しい過酸化水素合成触媒の開発を行う。Au を表面に所在制御したナノコロイドにおける最適の調製法を検討するとともに、爆発限界内での水素分圧において、加圧条件下での反応性を検討する。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の抽出機能をもったプロセスへの展開を検討するために、溶媒の影響についての検討を新たに開始する。とくに、従来まったく報告の無かったフッ素系有機溶媒についての検討を行う。新しい H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成触媒の検討を目的に有機金属錯体触媒についての検討を開始し、とくに水素共存下での過酸化状態からの過酸化水素の生成を目指す。

②ルチルTiO<sub>2</sub>の液相合成に関する研究

特殊反応場を利用した液相合成法により、超高表面積のルチル型酸化チタンのナノ結晶粒子を作製する。従来、酸化チタンのナノ粒子はチタン塩化物やアルコキシドの加水分解によって合成されているが、結晶相はアナターゼ型であり、ルチル型にすると粒子が粗大化する。そこで、酸化チタンの液相合成に対して、マイクロ波プロセス、超音波を照射したソノケミカルプロセスによる反応場制御を行い、ルチル型のナノ結晶合成法の検討を行い、好評面積にルチルTiO<sub>2</sub>合成の可能性を検討する。

## ③反応過程の計算化学に関する研究

量子化学計算手法を用いて触媒の構造を取り込んだ大規模計算を行い、新たなナノテク触媒の創成に

資する。具体的には水溶媒系の触媒プロセスにより $H_2$ と $O_2$ から過酸化水素を合成する機構、また酵素系による $H_2O$ と $O_2$ から過酸化水素を生成する機構を検討する。得られた過酸化水素による部分酸化プロセスの構築について理論的解析を開始する。さらに遷移金属と $H_2O_2$ から発生する活性酸素種の電子状態解析、その活性酸素種による選択的酸化反応の機構についても反応解析を試みる。

#### ④プロジェクトの総合的推進

プロジェクト全体の連携を密としつつ円滑に運営していくため、運営委員会や技術検討会の開催等、参画各機関の連携・調整にあたる。

特に、プロジェクト全体の進捗状況を確認しつつ計画の合理化を検討し、必要に応じて調査或いは外部有識者を招聘して意見を聞くなど、プロジェクトの推進に資する。プロジェクトで得られた成果については、積極的に公表し、今後の展開に資する。

### 3. 当該年度における実施内容・成果

#### 1) 計画に対する成果概要

##### (1) 過酸化水素合成用ナノコロイド触媒の開発に関する研究

水溶媒中で、ナノ構造制御複合金属コロイドを用いて $H_2$ で $O_2$ を活性化し、直接、 $H_2O_2$ を合成する新しい過酸化水素合成触媒の開発を行った。還元剤を種々検討し、ヒドラジンで還元したナノコロイドの分散性が良く、粒径が小さく、 $H_2O_2$ の生成速度は大きい、選択性が低い。これに対して、シュウ酸を還元剤とすると粒径が5nm程度で単分散なナノコロイドが調製でき、Pd:Au=85:15において最も大きな $H_2O_2$ 生成速度を達成できることを見出した。この触媒を用いて、 $H_2O_2$ 収率に及ぼす水素分圧の影響を測定したところ、コロイド触媒では $H_2$ 分圧が低下しても $H_2O_2$ 収率は低下することなく、 $H_2O_2$ 収率が約30%に到達した。一方、新しい反応場としてのフロリナート/水系において $H_2O_2$ が微量ではあるが生成できることがわかった。一方、展開研究として $CH_4/CO$ の $H_2O_2$ を用いる $CH_3COOH$ の合成を検討した。その結果、微量ではあるが、バナジウムアセチルアセトナートを触媒とし、フロリナート/アセトニトリルを溶媒とすると、 $CH_3COOH$ が生成することがわかった。

##### (2) ルチル $TiO_2$ の液相合成に関する研究

$TiOCl_2$ の自己加水分解において、反応条件を精査するとともに、強酸添加や高分子分散剤添加により反応場を制御することで、一段階で $100m^2/g$ 以上の高比表面積を持つルチル型 $TiO_2$ を合成した。高分子分散剤の添加によって低温でも分散したルチル針状粒子が得られ、強酸添加ではルチルだけでなくブルッカイトの生成も確認された。

##### (3) 反応過程の計算化学に関する研究

量子化学計算手法を用いて触媒の構造を取り込んだ第一近似模計算を行い、Pd-Au触媒上で、高い収率で、 $H_2O_2$ が生成する機構を検討した。その結果、Pdに比べるとAuを添加したPd-AuクラスターはAuの原子サイズが大きいため、 $H_2$ の解離吸着が、原子から遠い位置になり、この結果、逐次的な酸素との反応が進みやすく、かつ過酸化物を分解する副反応の酸素の解離反応を生じにくいので、 $H_2O$ を生じにくく、Pd-Au合金触媒が $H_2$ と $O_2$ から過酸化水素を合成し易いことが明らかになり、実験と良い一致を示した。

##### (4) プロジェクトの総合的推進

プロジェクト全体の連携を密としつつ円滑に運営していくため、運営委員会や技術検討会の開催等、参画各機関の連携・調整にあたり、19年8月および20年1月に、進捗会議の開催を行った。グループ間での共同研究を行い易いように、情報の交換を行うとともに、一部、共同研究を推進した。



## 2) 計画に対する成果詳細

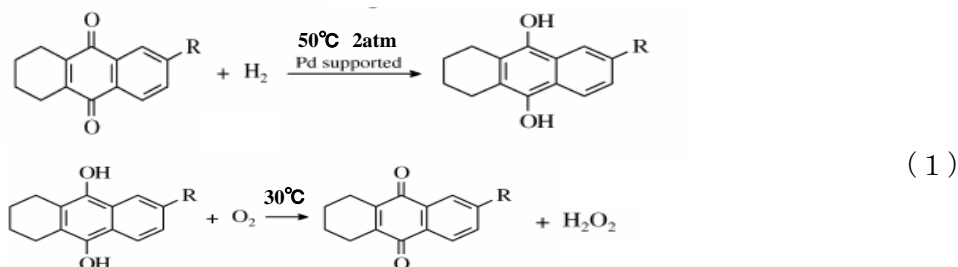
### (1) 過酸化水素合成用ナノコロイド触媒の開発に関する研究

#### 1-1) ナノコロイド金属触媒の開発

(業務分担責任者：九州大学大学院工学研究院 教授 石原 達己)

#### ア) 目的

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は環境に優しい酸化剤としてグリーンケミストリーにおいて重要な酸化剤と考えられており、今後、漂白や種々の酸化反応の分野での使用が増加すると考えられている。現在の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の製法は(1)式で示すアントラキノンを経由する多段式の反応であり、エネルギーを著しく消費するため、過酸化水素を高価な酸化剤としている。現在までに H<sub>2</sub> から直接 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を合成するプロセスは精力的な検討が行われているにもかかわらず、現在までに、工業化に耐えるプロセスは開発されていない。そこで、これまでの研究では、チタニアに担持した金・パラジウム触媒が過酸化水素合成に適しており、とくに担体としてルチル相 TiO<sub>2</sub> を用いることで高い反応性と選択性で過酸化水素を合成できることを明らかにし、粒径の影響が大きく、20nm 程度で最も大きな生成速度と選択性を示すことを明らかにした[1,2]。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を高濃度に濃縮するためには従来の HBr を用いるより、ハロゲン濃度と pH を別々に最適化の方が良好な結果を与えることがわかり、ハロゲンとしては Br より Cl の方が良好な結果を与えることがわかった。平成 18 年度の研究で、Pd-Au からなるナノコロイドを用いると、比較的良好な反応活性が得られ、高い収率で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が生成することを見出した。またコロイドの作成時の還元剤によっても活性が異なることがわかった。そこで、本研究では、より高い過酸化水素の生成速度と蓄積量の向上を目指し、コロイダル Pd-Au 触媒の合成条件を検討するとともに、反応条件の最適化を行い、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の高濃度蓄積を検討した。また反応場についてフロリナートの応用を検討した。さらに、展開研究として一部、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> との反応を検討した。



#### イ) 実験方法

コロイダル触媒は、塩化金酸と塩化パラジウムを蔦酸により還元し作製した。コロイドの凝集や沈殿を抑えるためにポリビニルピロリドン (PVP) をコロイド保護剤として用いた。反応には、触媒懸濁型反応装置を用いた。触媒を蒸留水に懸濁し、水素と酸素をバブリングした。とくに断らない限りは、反応時間は 2 時間、水素酸素混合比を一對一の条件で 100 ml / min で流した。水素および酸素はガスクロマトグラフィーを用い、過酸化水素は、硫酸チタニルにより発色させ、定量した。また、XPS により表面元素の定量を行なった。組成の同定は異なる Au と Pd 粉末の混合物を標準試料として検量線を作成し、この検量線を用いて、作成したコロイドの表面組成を測定した。

#### ウ) 結果および考察

##### ①Pd-Au ナノコロイド触媒による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 直接合成における反応条件の影響

昨年度までの検討で、Pd-Au からなるナノコロイドは従来の担持触媒とは異なる挙動を示し、良好な反

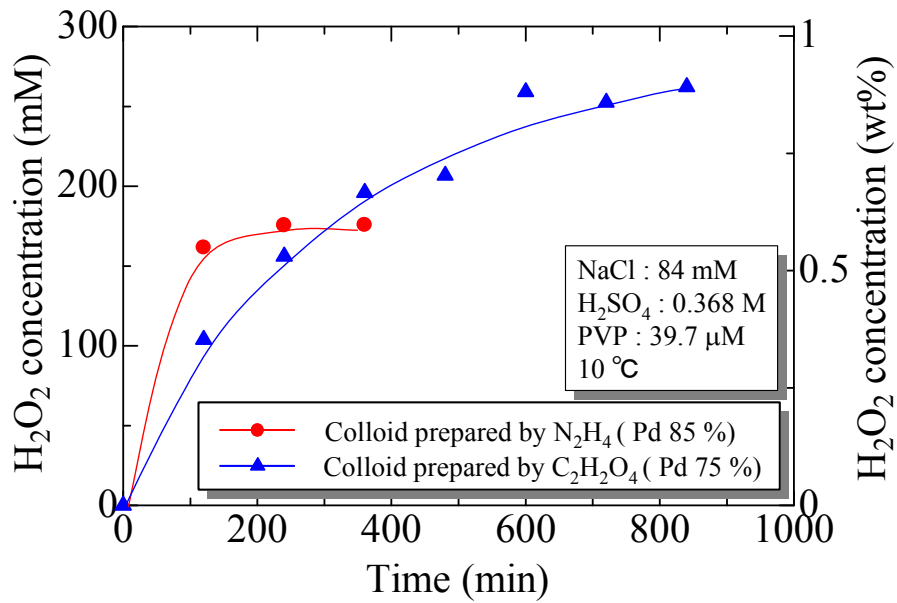
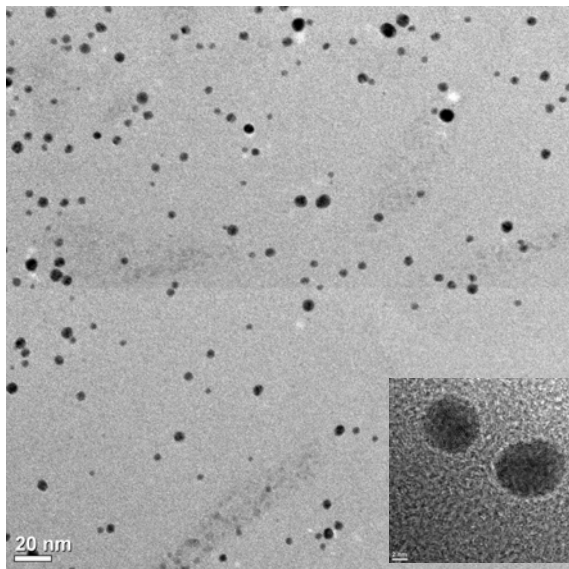
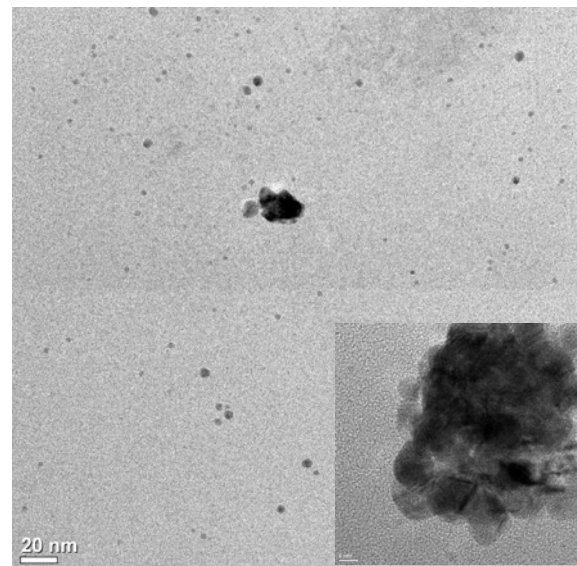


図1 Pd-Au ナノコロイドにおいて還元剤が H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成量に及ぼす影響



シュウ酸還元



ヒドラジン還元

図2 シュウ酸およびヒドラジンを還元剤として得たナノコロイドの TEM 観察結果

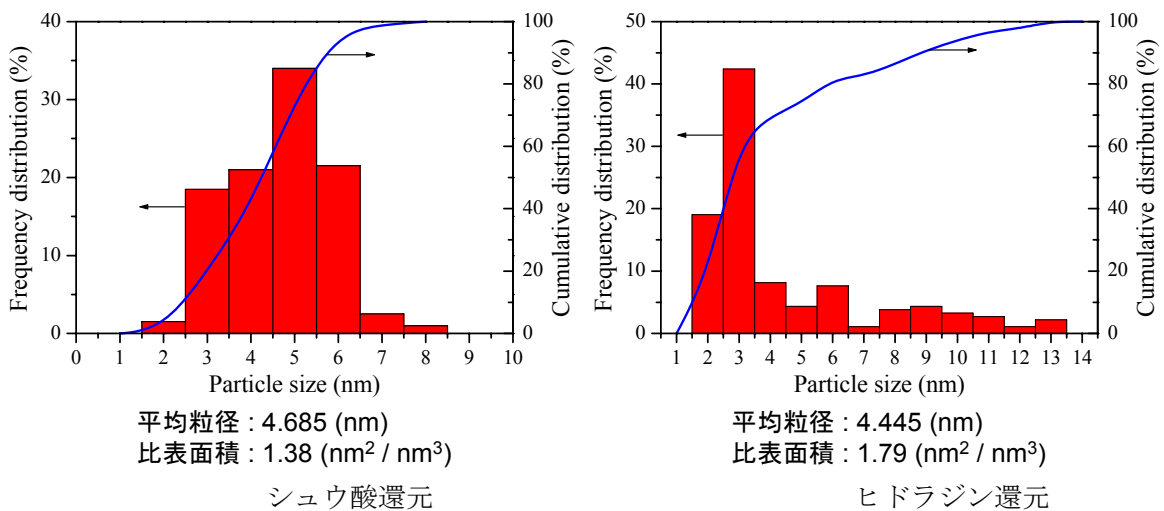


図2 TEM で見積もったシュウ酸およびヒドラジンを還元剤とするナノコロイドの粒度分布

応性を示すことを見出した。そこで、ナノコロイドの調製条件や反応条件が  $\text{H}_2\text{O}_2$  の直接合成活性に及ぼす影響を検討した。図1にはナノコロイドを調製する際の還元剤の影響を示した。還元剤としてシュウ酸を用いる場合にはヒドラジンを用いる場合に比べると生成する  $\text{H}_2\text{O}_2$  量が大きい、蓄積反応を行うと、比較的、短時間で、蓄積量が飽和することがわかる。これに対して、シュウ酸を還元剤として  $\text{H}_2\text{O}_2$  を合成すると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成反応は長時間にわたって継続でき、10時間程度後には0.8wt%程度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  を得ることができた。そこで、このような反応性の違いを検討するために、TEM による粒子サイズの比較を行った。図2に示すように、コロイドの粒子サイズは還元剤によって大きく変化し、ヒドラジンで還元して得たコロイドでは粒子が凝集し、粒径が大きくなるものがあることがわかる。これに対し、ヒドラジンで還元したコロイドでは単分散であり、粒子サイズが比較的小さくそろっていることがわかる。そこで、図3には TEM 観察結果からえた粒度分布を示した。明らかなように、平均粒径は、いずれの還元剤でもほぼ同じであったが、シュウ酸を還元剤とすると粒径は比較的、狭い範囲で分布していることがわかる。そこで、ヒドラジンを還元剤としてコロイドを作成すると比較的粒度の小さいコロイドにより、初期の早い  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成速度が得られるものの、粒度の大きなコロイドでは分解反応を生じやすく、この結果、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の高濃度蓄積が行えないものと推定される。そこで、還元剤としては比較的、均一な粒度の得られるシュウ酸を酸化剤とした方が良く、高濃度蓄積が可能と考えられる。

次に反応条件が  $\text{H}_2\text{O}_2$  蓄積量に及ぼす影響を検討した。図4には  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  の濃度比の  $\text{H}_2\text{O}_2$  蓄積量依存性を示した。 $\text{H}_2\text{O}_2$  直接法ではアントラキノン法に比べると  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成速度は速いものの、高濃度蓄積ができないという課題があった。工業的に要求される  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度としては少なくとも5%程度が必要である。図4に示すように蓄積できる  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度は送入する  $\text{H}_2$  濃度に依存しており、 $\text{H}_2$  分圧が高くなるほど、生成速度は大きくなるものの、蓄積できる濃度に限界があることがわかる。一方、 $\text{H}_2/\text{O}_2$  比が小さくなると、初期の生成速度は低下するが、高濃度蓄積が可能であり、検討した範囲では2wt%程度までの蓄積が可能であった。これは  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解は生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  と  $\text{H}_2$  の反応に起因することから、 $\text{H}_2$  濃度の低下により、 $\text{H}_2\text{O}_2$  との反応が抑制されるものと考えられる。いずれにせよ、中間目標である1wt%以上の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の蓄積が可能であることがわかった。一方、この実験では常圧で行ったので、蓄積に時間を要したが、加圧にすることで、 $\text{H}_2/\text{O}_2$  比を低く保ったまま、 $\text{H}_2$  分圧を向上できると考えられる。そこで、今後、反応圧力の影響を検討することとした。

加圧を行うためには、 $\text{H}_2$  の爆発限界である4vol%以下の濃度での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の直接合成を検討する必要がある。そこで、図5には  $\text{TiO}_2$  に担持した Pd-Au 触媒およびシュウ酸を還元剤とした Pd-Au ナノコロイドでの  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成に及ぼす爆発限界外での  $\text{H}_2$  分圧範囲における  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速度と選択性を示した。Pd-Au 触媒上での  $\text{H}_2\text{O}_2$

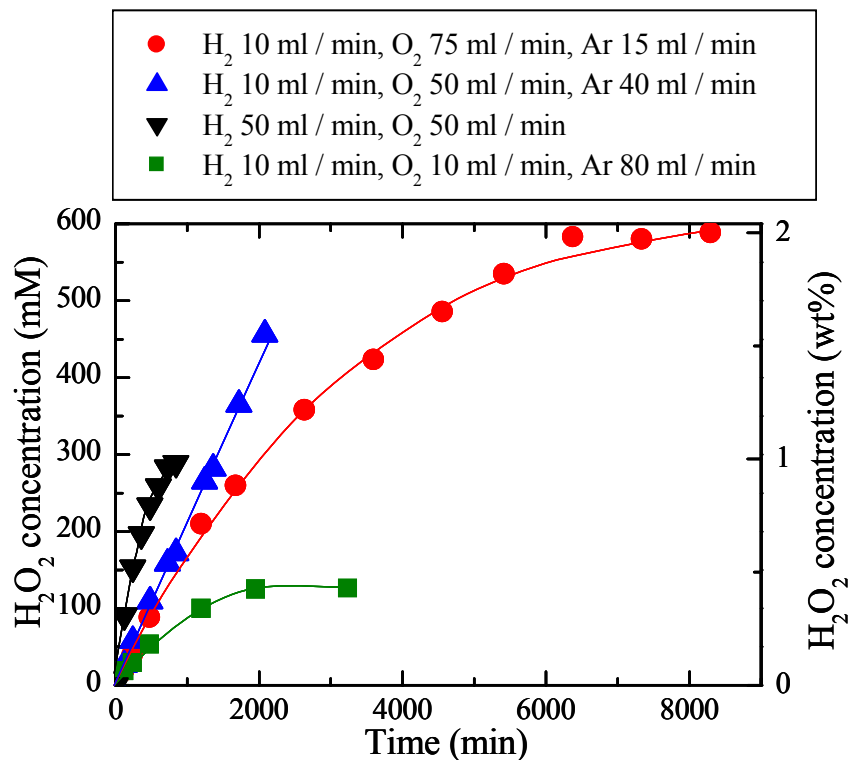


図4 原料中の  $\text{H}_2/\text{O}_2$  比が生成する  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の及ぼす影響 (Pd:Au=75:25 コロイド、シュウ酸還元法)

生成速度はH<sub>2</sub>分圧に1次の依存性を示すことから、TiO<sub>2</sub>担持触媒ではH<sub>2</sub>分圧の低下とともにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度は低下した。一方、H<sub>2</sub>分圧の低下とともにH<sub>2</sub>転化率は向上したことから、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度は低下するものの、H<sub>2</sub>をベースとするH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率はH<sub>2</sub>分圧に依存せず、ほぼ一定であり、5%程度のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率を示すことがわかった。TiO<sub>2</sub>担持触媒上でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度の依存性は従来の知見から考えて、極めて妥当であり、溶存するH<sub>2</sub>濃度が気相中のH<sub>2</sub>分圧とともに変化し、反応は溶存水素量によって支配されるという結果を反映している。一方、図6にはPd-AuナノコロイドにおけるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度に及ぼす水素分圧の影響を示した。図5のTiO<sub>2</sub>担持触媒の結果とは異なり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度はH<sub>2</sub>分圧の低下とともに低下したが、H<sub>2</sub>の転化率はH<sub>2</sub>分圧が低下するとむしろ向上し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の収率はH<sub>2</sub>分圧が低下するとむしろ向上するという結果となり、H<sub>2</sub>基準でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率は30%という、中間目標とした5%の目標値を大きく凌駕する結果が得られた。これは、Pd-AuナノコロイドではH<sub>2</sub>分圧依存性がTiO<sub>2</sub>担持触媒とは異なる

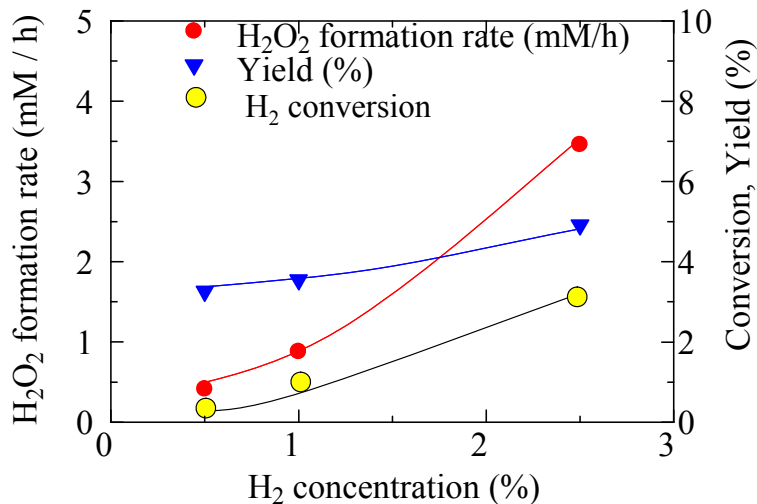


図5 Pd-Au/TiO<sub>2</sub>触媒におけるH<sub>2</sub>分圧の影響

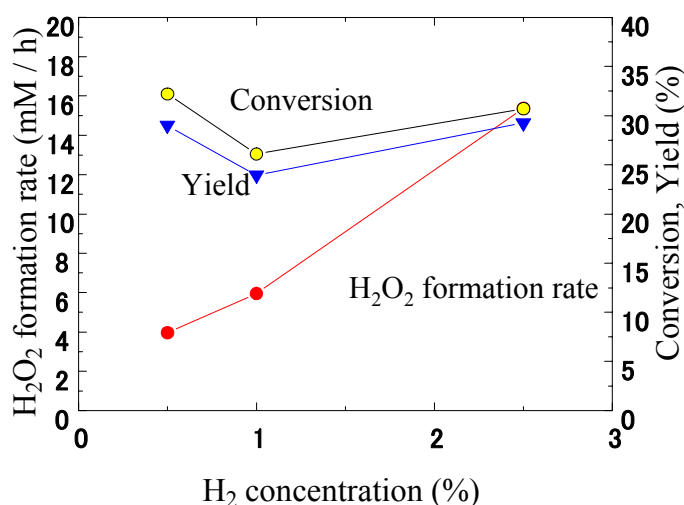


図6 Pd-Au ナノコロイド触媒におけるH<sub>2</sub>分圧の影響

ことを示唆しており、反応は溶存しているH<sub>2</sub>濃度にはあまり影響を受けないことを示唆している。以上より、H<sub>2</sub>濃度を爆発限界外にして、空気を酸化剤としても、十分なH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成速度が得られることがわかったので、加圧により溶存水素濃度を向上することで、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率の大きな向上が期待できる。

そこで、Pd-Auナノコロイドを用いてH<sub>2</sub>からの直接法でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成を検討した。本研究では内部の様子が観察するために耐圧ガラスの反応器を用いた。また、スペースの関係から、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスの吹き出し口にはフィルターを用いず、拡販翼で気泡を分散させることを検討したが、目視で観察した結果では、気体の分散状態はあまり良好ではなかった。ガスは、H<sub>2</sub>分圧2.5vol%になるように送入し、圧力は加圧容器の出口の背圧弁を用いて加圧した。

図7には、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度および選択率の全圧依存性を示した。図6の常圧での結果に比べると、気泡が大きく、反応せずに気相に脱離することから、H<sub>2</sub>転化率は大きく低下し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度は低下した。しかし、期待したように、加圧はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度の向上に有効であり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成速度は全圧の増加とともに単調に増加することがわかった。今後、気泡を小さく分散する反応器の改良を加えることで、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度の向上が期待できる。一方、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の選択率は、気泡が大きいこともあり、20%程度と低下し、選択率は全圧には依存しなかった。反応装置内への原料ガスの送入方法の工夫により、今後、選択性はある程度改善でき

ると期待できる。

### ②分解速度との関係解明

昨年度までの検討で、Pd-Au ナノコロイドでは、Pd:Au=75:25 という狭い濃度範囲で、 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速度が大きく向上し、とくに選択率がほぼ 100%となった (図 8)。 $\text{H}_2\text{O}_2$  の直接合成では  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成と分解が同時に生じることから、金属組成に依存するこのような特異性は分解反応においても認められると考え、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解活性と金属組成との関係を検討した。 $\text{H}_2$  を供給しない条件では  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解はまったく生じないことから、本研究では 0.8wt% $\text{H}_2\text{O}_2$  において、 $\text{H}_2$  を送入条件での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解活性を検討した。図 8 に示すように、Pd 濃度の増加とともに  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解活性は抑制され、とくに大きな  $\text{H}_2\text{O}_2$  選択性の得られた Pd:Au=75:25 の組成では  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解速度は特異的に低下することがわかった。そこで、Pd-Au ナノコロイドで、 $\text{H}_2\text{O}_2$  選択率が大きく向上した組成では分解反応が抑制される結果であることがわかった。

図 9 には XPS で分析した表面 Au 濃度と  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速度および  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成における選択率の依存性を示す。明らかなように、バルク組成というより、表面組成が  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解活性の決定において重要であり、表面の Au 濃度が増加するほど、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解が抑制され、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の選択率は向上した。Au 自体の  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速度は低いことから、表面がわずかに Au で覆われて組成の触媒が  $\text{H}_2\text{O}_2$  の選択合成に有効であるが、Au 濃度が大きくなると  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成速度が低下する。いずれにせよ、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の選択合成が可能な Pd:Au=75:25 の組成では、表面は Au の濃度が最も高く、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解活性が低くなることが明確になった。

### ③抽出機能のある反応場の設計

昨年度の検討で、アントラキノン法のプロセスを詳細に検討したところ、アントラキノン法では抽出塔に入る前の  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度は本研

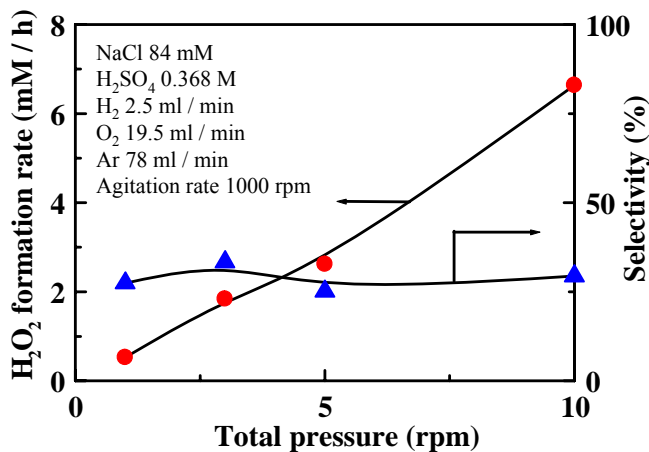


図 7  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速度および選択率の全圧依存性

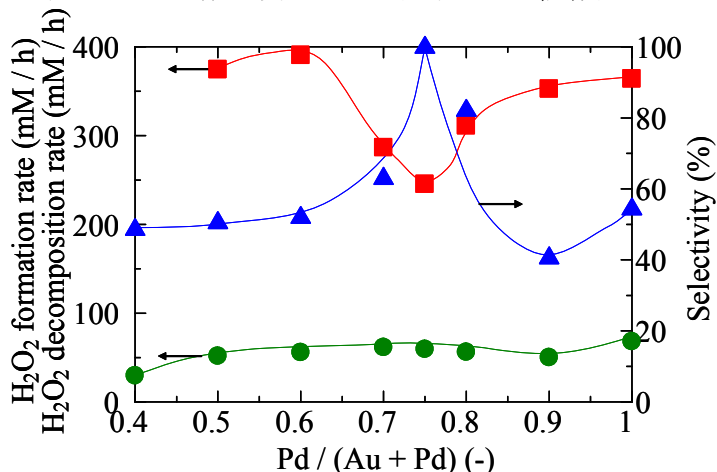


図 8 Pd:Au ナノコロイドによる  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成と分解活性の仕込み組成依存性

$\text{H}_2\text{O}_2$  合成 :  $\text{H}_2$  50 ml/min,  $\text{O}_2$  50 ml/min,  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  分解 :  $\text{H}_2$  50 ml/min,  
 initial  $\text{H}_2\text{O}_2$  0.8 wt%

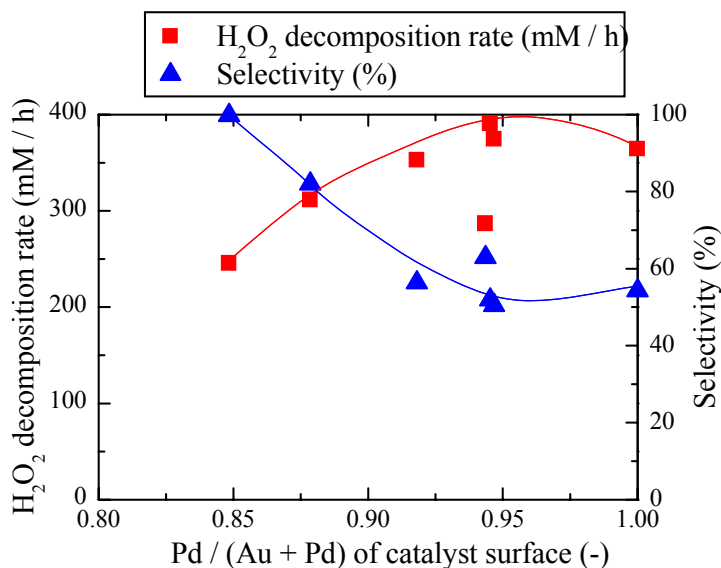


図 9 表面 Au 濃度と  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速度および  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成における選択率の依存性

究で達成している  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の 5wt%程度であることがわかった。そこで、1 次的に生成できる  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度は直接法とアントラキノン法では遜色はないものの、アントラキノン法ではワーキング溶液という有機溶媒中で  $\text{H}_2\text{O}_2$  を合成できることから、簡単な抽出により、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を高めることができ、この過程で、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度を 60wt%程度まで濃縮できる。そこで、直接法でもアントラキノン法のように有機溶媒系で、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を合成できると、抽出が可能となり、大きな  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の達成が可能になると考えた。まず、本研究では Pd-Au ナノコロイドをトルエンを溶媒として合成したところ、トルエンに高分散したナノコロイドが合成できることがわかった。しかし、トルエン中で  $\text{H}_2\text{O}_2$  の直接合成を検討したところ、 $\text{H}_2\text{O}_2$  はまったく生成しなかった。これはトルエン中では  $\text{H}_2\text{O}_2$  が不安定なためであり、溶媒系をさらに探索する必要があることを示唆している。

そこで、本研究ではフッ素系溶媒についての応用を検討した。図 10 にはフロリナートというフルオロ炭化水素/水系における反応場についての検討結果を示す。フロリナートは水より、比重が重く、反応器の下にたまり、その中に  $\text{TiO}_2$  触媒が分散する。そこで、触媒はフロリナート中に分散し、生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  は水中に抽出されると期待される。一方、フロリナートが存在すると、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{NaCl}$  を分散させなくても  $\text{H}_2\text{O}_2$  が分解しにくく、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解抑制の効果もあることがわかった。表 1 にはフロリナート/水系での  $\text{H}_2\text{O}_2$  の合成結果を示した。期待したように  $\text{H}_2\text{O}_2$  は水側に生成し、生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  は Pd-Au/ $\text{TiO}_2$  触媒から分離された状態で生成できることがわかった。現状では触媒と原料ガスの接触状態が悪く、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成量は 120 分の反応で、9.8mM ( $\text{H}_2$  分圧 0.075 atm) と水のみでの反応結果の 96.7mM( $\text{H}_2$  分圧 0.5 atm)に比べると、反応条件は異なるものの、 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成速度は低下する結果となった。これはフロリナート中で Pd-Au/ $\text{TiO}_2$  触媒の分散性が悪いことと、触媒が粉状で、水とフロリナートの界面に分散するので、原料との反応性が悪いためと推定される。そこで、粒径の大きいビーズ状の  $\text{TiO}_2$  を用いての反応結果を表 1 に示した。ビーズ状の  $\text{TiO}_2$  担持触媒を用いると、触媒はフロリナート中に沈下した。比較しやすくするための  $\text{H}_2$  分圧 0.5 atm で反応を行った。その結果、表 1 に示すように、 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量は 8.2mM とやや低くなる結果となった。これは  $\text{TiO}_2$  ビーズの表面積が小さく、Pd-Au の分散性が良くないことと、 $\text{H}_2/\text{O}_2$  混合ガスと触媒との接触がまだ、不十分なためと推定される。いずれにせよ、フロリナートを用いるとある程度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成が可能なことと、抽出が可能なことから、今後、水との割合を検討することで、高濃度の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の生成が可能になると期待できることがわかった。また、溶媒についても、より粘度の小さい溶媒系を検討することで、触媒との接触性が向上できると期待される。

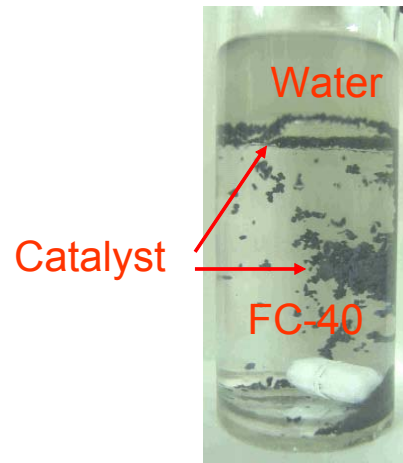


図 10 フロリナート/水系での反応の様子

表 1 フロリナート/水系での  $\text{H}_2$  からの  $\text{H}_2\text{O}_2$  合成

Time (min)	Reaction Rate		Conversion Ratio		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			Concentration (mM)	Yield (%)		
	H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub>	Productivity ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	Selectivity (%)	Cumulative ( $\mu\text{mol}/20\text{mL}$ )				
1)	120	16.33	31.01	5.30	4.88	1.57	9.60	188.05	9.40	0.032	0.51
2)	120	71.8	70.4	7.14	6.88	1.37	1.90	163.91	8.20	0.028	0.14

1) Cat. 0.5 wt% Au-1.2 wt%Pd / 500°C 3hr calcined High surface  $\text{TiO}_2$  1.5 g  
 $\text{H}_2$  7.5 ml / min,  $\text{O}_2$  18.5 ml / min, Ar 74 ml / min, Total pressure 1 atm  
 $\text{H}_2\text{O}$  20 ml, FC-40 80 ml,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.368 M, NaCl 84 mM, 10 °C

2) Cat. 0.5 wt% Au-1.2 wt%Pd /  $\text{TiO}_2$  ビーズ(1.5g)  
 $\text{H}_2$  50 ml / min,  $\text{O}_2$  50 ml / min, Total pressure 1 atm  
 $\text{H}_2\text{O}$  20 ml, FC-40 80 ml,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.368 M, NaCl 84 mM, 10 °C

#### ④高表面積 TiO<sub>2</sub> の応用

北條グループで、高表面積な TiO<sub>2</sub> 担体の合成が可能になったことから、北條グループから提供されたルチル型構造の TiO<sub>2</sub> を触媒とした Pd-Au 触媒を合成し、その H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成反応活性の評価を行った。表 2 には従来の TiO<sub>2</sub> 担体および今回提供された TiO<sub>2</sub> 触媒との H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成活性との比較を示した。明らかのように新たに合成された TiO<sub>2</sub> を担体に用いると H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成活性は向上し、約 2 倍の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速度である 132mM の生成量が得られることがわかった。そこで、北條グループとの共同研究で開発したルチル型 TiO<sub>2</sub> の高表面積化は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速度の向上に有用であることがわかった。一方、この触媒では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成速度そのものは向上したものの、H<sub>2</sub> の転化率が大きく向上し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の選択率は逆に低下した。これは Pd-Au の粒子サイズが小さくなりすぎたことによる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> との反応も促進された結果と推定される。いずれにせよ、従来の測定条件において、ナノコロイド触媒に匹敵する 5.3% という高い H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 収率に達成することができた。

表 2 北條グループで作製した TiO<sub>2</sub> を担体とする Pd-Au 触媒による H<sub>2</sub> からの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成

Support	H <sub>2</sub> Conversion Ratio (%)	Selectivity (%)	Concentration (mM)	Yield (%)
Our high surface TiO <sub>2</sub>	2.9	99.7	71	2.9
TiO <sub>2</sub> prepared by Hojo lab.	24.1	22.1	132	5.3

高表面積ルチル型 TiO<sub>2</sub> に担持した Pd-Au 触媒は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の直接合成に高活性であるが、研究分担先の三菱ガス化学との議論で、触媒をある形状にしないと、工業化はできたいとの指摘があり、本年度の研究では、帝人の協力で、高分子マトリックス中に分散させた Pd-Au/TiO<sub>2</sub> 触媒の合成を行った。図 1 1 には作製した触媒の写真を示す。触媒は繊維状に成型され、内部には多くの気泡を有することから、触媒への水素または酸素の拡散は十分可能と考えられる。表 3 には樹脂埋包触媒において H<sub>2</sub> の O<sub>2</sub> 酸化を行った結果を示した。通常の実験条件である H<sub>2</sub> 50ml/min では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の生成量は 5.66mM と大きく低減し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 収率も 0.3% 程度となった。

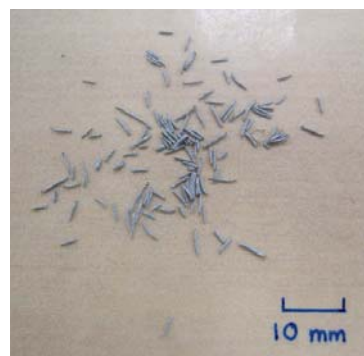


図 1 1 多孔質樹脂埋包触媒の写真

これは樹脂に埋包することで、原料ガスの触媒までの拡散が低下したためと考えられる。とくに酸素分子は分子サイズが大きいことから、拡散が遅く、この結果、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速度は低下したと推定した。そこで、Run

表 3 樹脂埋包型 Pd-Au/TiO<sub>2</sub> 触媒による H<sub>2</sub> からの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成

	H <sub>2</sub> (ml / min)	O <sub>2</sub> (ml / min)	H <sub>2</sub> Conversion Ratio (%)	Selectivity (%)	Formed H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	Yield (%)
Run1	50	50	8.64	2.60	5.66	0.22
Run2	20	80	10.84	13.53	15.37	1.47

2ではH<sub>2</sub>分圧を低下し、O<sub>2</sub>濃度を向上させた条件でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成の検討結果を示した。期待したようにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度は酸素分圧を向上させると、生成量が向上し、15.5mMのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成速度を得た。これは通常の担持触媒に比べるとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>生成速度はまだ、ひくいもののH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>収率1.5%程度と、工業的には重要な樹脂の埋包触媒でもある程度のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の合成が可能なのことがわかった。

#### ④CH<sub>4</sub>-COのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>酸化による酢酸の直接合成

生成するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の有効な展開反応として、有機物との反応が考えられる。そこで、本研究では検討している水中プロセスでのCH<sub>4</sub>を基点として工業的には重要な中間原料であるCH<sub>3</sub>COOHの直接合成を検討した。この反応はCH<sub>4</sub>-CO混合ガスからVO(acac)<sub>2</sub>を触媒にトリフルオロ酢酸を溶媒として酢酸が直接合成できることがFujiwaraらにより、報告され注目されている。Fujiwaraらの報告では酸化剤が、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>で高価であることから、本研究では直接法で生成する、比較的低濃度のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いるプロセスについて検討した。またトリフルオロ酢酸は工業的には扱いにくいことから、トリフルオロ酢酸を用いない反応プロセスについても検討を行った。

表4には酸化剤およびトリフルオロ酢酸の添加の有無しが、酢酸生成量に及ぼす影響を示した。いずれの系においてもCH<sub>4</sub>から40℃という温和な条件で酢酸を合成することができ、Fujiwara反応に比べると、生成量は低減するものの、工業的に使用しやすい条件で酢酸が合成できることがわかった。酸化剤としてはK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>>NaClO>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の順に酢酸生成量は多く、検討した条件ではTFAは無くても十分、酢酸を生成することが可能であった。とくにフロリナートを添加するとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を酸化剤としても酢酸を合成可能であり、CH<sub>4</sub>ベースで1%程度の収率で酢酸を合成できることがわかった。今後、さらに反応条件や触媒を詳細に検討することで、酢酸生成量を増加することが期待できる。以上より、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を酸化剤としてFujiwara反応を検討したところ、通常のFujiwara反応の条件では酢酸の生成量は少ないものの、フロリナートとCH<sub>3</sub>CNを添加すると、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の単純分解は抑制されるので、酢酸を合成可能であることがわかった。次年度以降で、フロリナート添加量およびCH<sub>3</sub>CNの役割、触媒の探索などを行うことで、温和な条件でCH<sub>4</sub>を活性化できる触媒系が開発できる可能性がある。

#### 引用文献

- 1) T. Ishihara, Y. Ohura, S. Yoshida, Y. Hata, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Y. Appl. Catal.*, **2005**, *291*, 225.
- 2) T. Ishihara, Y. Hata, Y. Nomura, K. Kaneko, and H. Matsumoto, *Chem. Lett.*, Vol.36, No. 7, pp.878-879, 2007

表4 フロリナート/水 2相系でのCH<sub>4</sub>-COからの酢酸直接合成

No.	酸化剤	CH <sub>3</sub> CN	TFA	溶媒	酢酸生成量 μmol	ギ酸生成量 μmol	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		mmol	mmol				収率 %	転化率 %	転化率 %	転化率 %
1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.2	0	水+ FC-40	94	131	0.58	7.4	9.0	6.8
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.2	76.73	水+ FC-40	105	269	0.97	7.0	8.4	8.9
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.2	0.053	水+ FC-84	86	108	0.50	9.0	10.2	10.7
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.2	76.73	0.051 水+ FC-84	54	360	1.07	9.1	10.1	8.9
5	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	5.0	76.73	0 水+ FC-40	269	59	0.84	2.8	10.1	—
6	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	5.0	76.73	0.054 水+ FC-84	268	42	0.81	11.1	11.9	—
7	NaClO	5.6	76.73	0 水+ FC-40	256	1	0.66	8.7	12.5	—
8	NaClO	5.6	76.73	0.054 水+ FC-84	177	3	0.47	9.4	12.6	—

VO(acac)<sub>2</sub> 0.05mmol、水10ml + フロリナート10ml

CH<sub>4</sub> 5atm, CO 20atm, 40℃, 3h, 200mlオートクレーブ使用



(業務分担責任者：九州大学未来化学創造センター教授小江誠司)

## A) 目的

過酸化水素は比較的少量のエネルギーで酸化剤として作用することができるだけでなく、副生成物が水のみであるため、環境への負荷は少ない。過酸化水素はまさに人類が必要としている酸化剤といえる。現在、環境問題に悩まされている地球の将来を見据えて過酸化水素を酸化剤として工業的に利用することが求められているが、実現に至っていない。その主な原因の1つとして過酸化水素の製造コストが高いことが挙げられる。現在の過酸化水素の製造法にはアントラキノン法が用いられている。水素と酸素を原料としているが触媒反応ではないため、工程数の増加は避けられず、結果的にコストの上昇につながっている。そのため、水素分子と酸素分子から過酸化水素を直接合成する触媒の開発が望まれている。

これまでに不均一系触媒によって過酸化水素を合成した例<sup>[1-3]</sup>が報告されているが、非常に微量でしか過酸化水素を検出できていないため、実用化は難しいと考えられる。また Zudin、Likholobov および Yermakov らは Pd、配位子 PPh<sub>3</sub> から成る金属錯体を均一系触媒として用いて過酸化水素の合成に成功している<sup>4</sup>。しかし、この触媒の活性は他の触媒のそれと比較すると非常に低いため工業的に応用できない。また副生成物として CO<sub>2</sub> を排出するので環境に優しいとはいえない。

本研究では Rh 錯体を触媒とした水中での過酸化水素直接合成システムの開発を目的とする。

## イ) 結果の概要

### (1) 均一系触媒の合成

配位子：1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me<sub>3</sub>tacn·3HCl) の合成、三塩素ロジウム錯体：[Rh<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>tacn)] (1) の合成、一塩素ロジウム錯体：[Rh<sup>III</sup>Cl(Me<sub>3</sub>tacn)(bpy)]Cl<sub>2</sub> (2·Cl<sub>2</sub>) の合成に成功した。

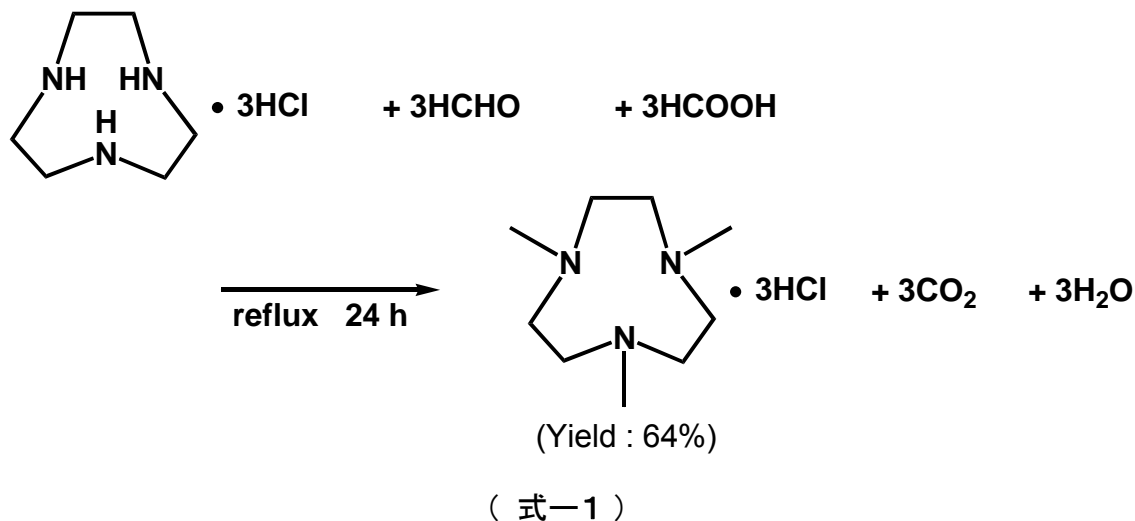
### (2) 反応メカニズムの解明

水中で水溶性ロジウム錯体と水素との反応によりヒドリド種を生成した後、酸素との反応によりヒドロペルオキシ種に変換する。次いで水中に存在するプロトンとヒドロペルオキシ種との反応により過酸化水素が生成するというメカニズムを考えた。本メカニズムにおいて触媒活性種と考えられる「ロジウムヒドリド錯体」の単離を試みた。その結果、ヒドリド源として H<sub>2</sub> の代わりに NaBH<sub>4</sub> を用い、ロジウムヒドリド錯体：[Rh<sup>III</sup>H(Me<sub>3</sub>tacn)(bpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> {3·(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>} の単離に成功した。

## ウ) 合成および結果

### (1) 均一系触媒の合成

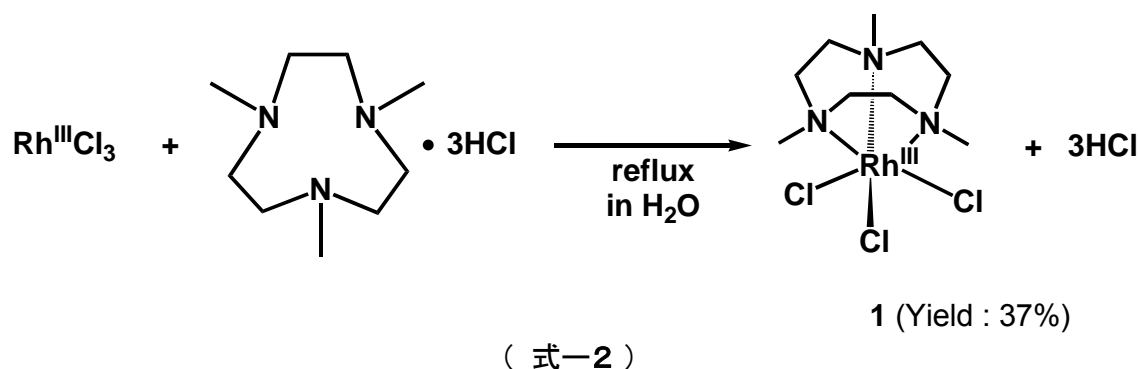
【配位子：1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (Me<sub>3</sub>tacn·3HCl) の合成】



1,4,7-triazacyclononane (tacn · 3HCl) 5.004 g (20.99 mmol) を 25 mL のぎ酸に溶かし、パラホルムアルデヒド 3.173 g (105.8 mmol) を加え、24 時間還流した。その後で溶媒を留去した。エタノールを加え、析出した沈殿を吸引濾過した。(収量 3.755 g, 64%)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, in  $\text{D}_2\text{O}$ , referenced to TSP):  $\delta$  2.881 (s, 9H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.381 (s, 12H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).

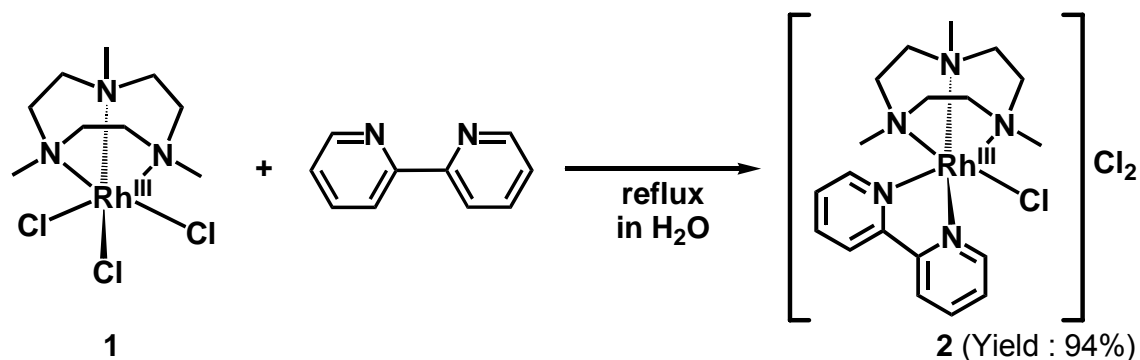
【三塩素ロジウム錯体 :  $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$  (1) の合成】



$\text{Me}_3\text{tacn} \cdot 3\text{HCl}$  0.3410 g (1.203 mmol) と  $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  0.2265 g (1.083 mmol) を  $\text{H}_2\text{O}$  15 mL に溶かし、Ar 下で 12 時間還流した。析出した黒色沈殿を自然濾過により除去し、ろ液を減圧濃縮した。得られた固体をメタノールで洗浄して、浮遊物を吸引濾過した。(収量 0.1522 g, 37%)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, in  $\text{DMSO}-d_6$ , referenced to TMS):  $\delta$  2.858 (s, 9H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.964-3.057 (m, 6H, N- $\text{CHH}$ - $\text{CHH}$ ), 3.106-3.198 (m, 6H, N- $\text{CHH}$ - $\text{CHH}$ ).

【一塩素ロジウム錯体 :  $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{bpy})]\text{Cl}_2$  (2 ·  $\text{Cl}_2$ ) の合成】



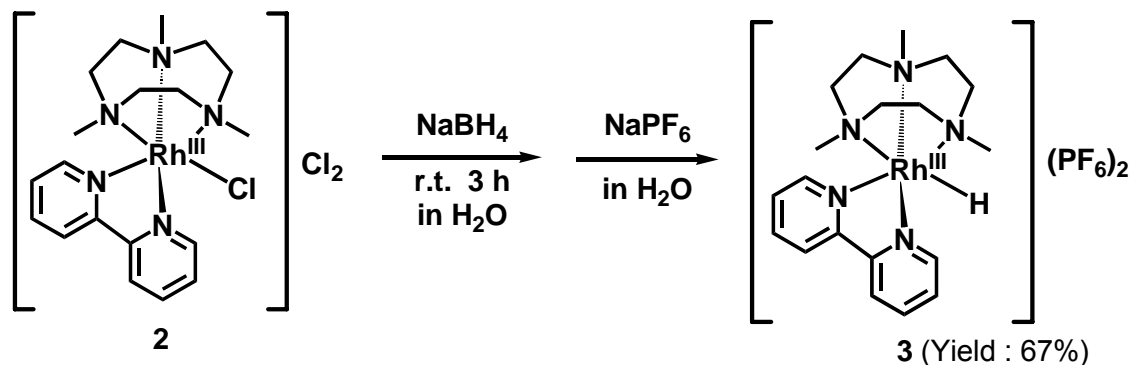
( 式-3 )

[Rh<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>tacn)] 0.2147 g (0.5650 mmol)と 2,2'-bipyridine (bpy) 0.1323 g (0.8475 mmol)を Ar 下で水中で 12 時間還流した後、減圧濃縮により黄白色の固体を得た。(収量 0.2468 g, 94%)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, in D<sub>2</sub>O, referenced to TSP): δ 2.250 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 3.290 (s, 6H, N-CH<sub>3</sub>), 7.990-8.034 (t, 2H, N-CH-CH), 8.445-8.497 (t, 2H, N-CH-CH-CH), 8.691 (d, 2H, N-CH), 9.320 (d, 2H, N-CH-CH).

(2) 反応メカニズムの解明

【ロジウムヒドリド錯体: [Rh<sup>III</sup>H(Me<sub>3</sub>tacn)(bpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> {3 (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>}の合成】



( 式-4 )

[Rh<sup>III</sup>Cl(Me<sub>3</sub>tacn)(bpy)]Cl<sub>2</sub> 99.8 mg (0.1860 mmol)と NaBH<sub>4</sub> 13.8 mg (0.3649 mmol)を Ar 下で脱気した水に溶かし、NaBH<sub>4</sub>水溶液を[Rh<sup>III</sup>Cl(Me<sub>3</sub>tacn)(bpy)]Cl<sub>2</sub>水溶液に加え、Ar 下で 1 時間攪拌した。その後 NaPF<sub>6</sub>水溶液を加えて得られた沈殿を吸引濾過した。

(収量 91.0 mg, 67%)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, in DMSO-*d*<sub>6</sub>, referenced to TMS): δ -15.2 (d, *J*<sub>H-H</sub> = 14.1 Hz, 1H, Rh-H), 7.860-7.901 (t, 2H, N-CH-CH), 8.374-8.424 (t, 2H, N-CH-CH-CH), 8.731 (d, 2H, N-CH), 9.204 (d, 2H, N-CH-CH)

<sup>1</sup>H NMR と ESI-MS (図 1) の結果から [Rh<sup>III</sup>H(Me<sub>3</sub>tacn)(bpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> の合成が確認した。

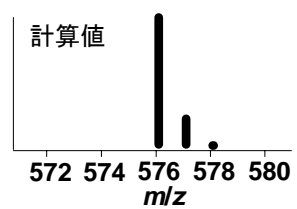
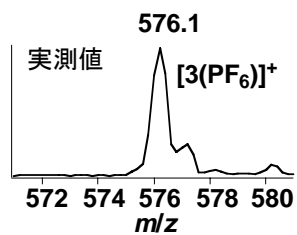
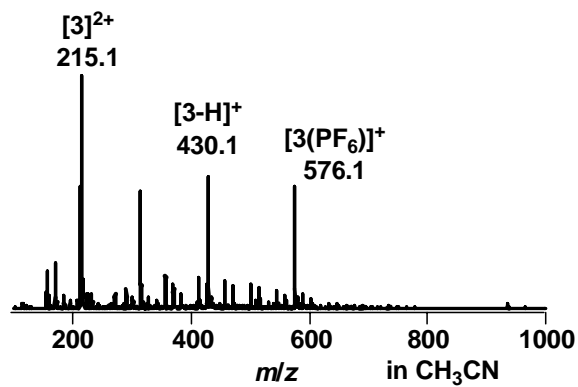


図1.  $3 \cdot (\text{PF}_6)_2$  のESI-MS

## (2) ルチル TiO<sub>2</sub> の液相合成に関する研究

(業務分担責任者：九州大学大学院工学研究院 教授 北條純一)

### ア) 目的

ルチル型 TiO<sub>2</sub> 上に Au-Pd を担持すると H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解が抑制されることがわかっており、ルチル型 TiO<sub>2</sub> の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成用触媒の担体への応用が期待されている。一般に、加熱によって TiO<sub>2</sub> を結晶化すると、結晶成長により粒径が大きくなるため、比表面積が減少する。S.J.Kim らは塩化チタニル (TiOCl<sub>2</sub>) 水溶液を 100°C 程度で加熱攪拌することにより、結晶性の TiO<sub>2</sub> を合成している。この方法は一段階で TiO<sub>2</sub> 結晶が得られるため、ナノ粒子化に適した合成法である。本研究では、チタン塩の自己加水分解による TiO<sub>2</sub> 合成において、マイクロ波プロセス、超音波を照射したソノケミカルプロセスによる反応場制御を行い、ルチル型のナノ結晶合成法の検討を行い、高表面積なルチル TiO<sub>2</sub> 合成の可能性を明らかにする。H19 年度は、強酸添加や高分子分散剤添加により反応場を制御することで、高比表面積なルチル型 TiO<sub>2</sub> の合成を行った。

### イ) 実験

合成手順を図 1 に示す。塩化チタニル (TiOCl<sub>2</sub>) の自己加水分解により、TiO<sub>2</sub> を合成した。所定濃度の TiOCl<sub>2</sub> を反応容器に入れ、水浴、油浴、オートクレーブを用いて加熱した。反応後、遠心分離、洗浄、乾燥し、得られた粉体を XRD、SEM、TG、N<sub>2</sub> 吸着による比表面積測定 (BET) により評価した。また、反応後の溶液に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加して Ti 錯イオンを発色させ、吸光度分析により反応率を算出した。

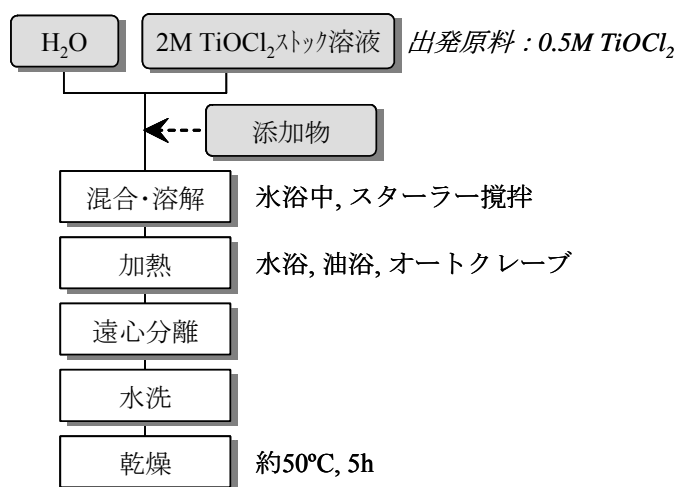


図 1 TiO<sub>2</sub> 合成フローチャート.

### ウ) 結果および考察

#### ① 反応温度の影響(50-180°C)

反応温度の影響を調べるため、0.5M TiOCl<sub>2</sub> 水溶液を通常加熱により、50-180°C で 24h 加熱した。生成物の XRD と SEM を図 2、図 3 にそれぞれ示す。XRD より、50-100°C でルチル単相のピークが確認され、180°C ではルチルとともにアナターゼのピークも検出された。反応温度の上昇に伴い、ルチルのピーク強度が増加した。SEM より、低温では針状粒子の凝集体が生成しており、反応温度の上昇とともに針状粒子が分散、成長する様子が観察された。また、高温ではアナターゼ相を持つと見られる微粒子も観察された。

図 2-4 に 50°C と 100°C における反応率変化を示す。100°C では反応率が速やかに上昇して 15min

ほどでほぼ 100%を示したのに対し、50°C では 6h かけて反応率が 95%程度に上昇しその後一定を示した。本研究で測定した反応率は、溶液中に存在する脱プロトン反応前の Ti イオン、すなわち  $[\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ 量と関連している。つまり、低温では脱プロトン反応が緩やかに進行したため、安定相であるルチル単相が生成したと考えられる。高温では脱プロトン反応とそれに伴う縮重合反応が速かったためアナターゼ相も析出し、さらに、溶解・再析出による結晶成長が進行したと考えられる。

生成物の比表面積は 50°C で  $114\text{m}^2/\text{g}$ 、100°C で  $73\text{m}^2/\text{g}$  であり、本手法により高比表面積で高結晶性のルチルを合成可能であることがわかった。

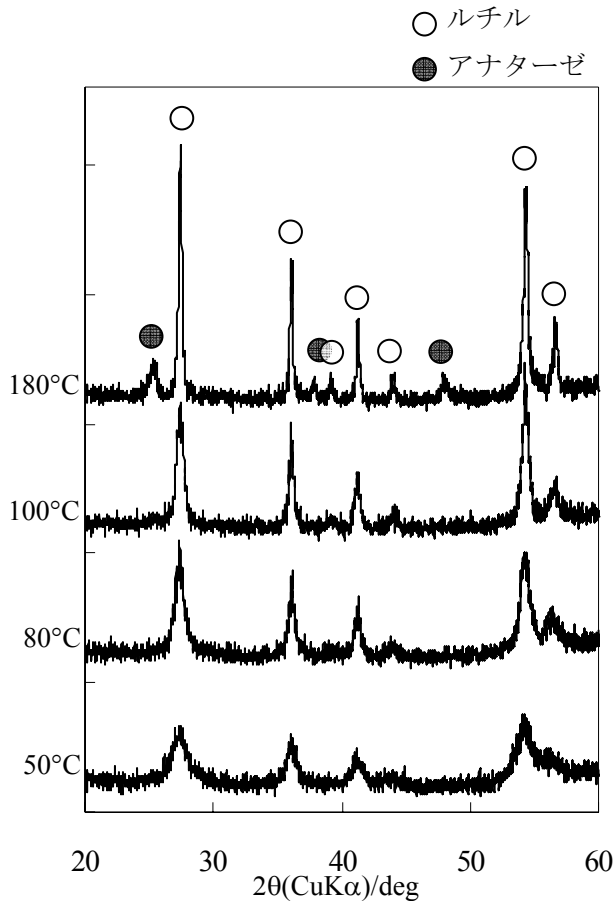


図 2-2 XRD(反応温度の影響).

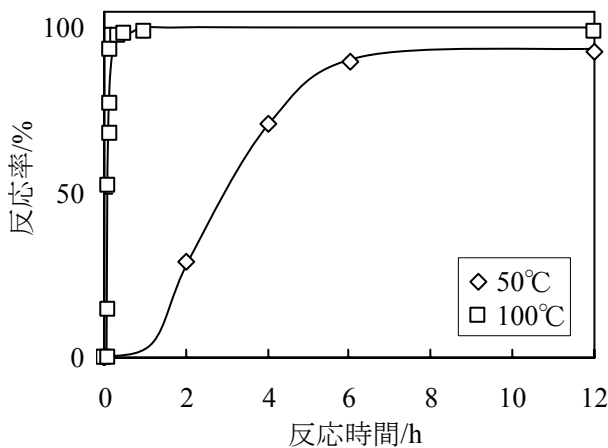


図 4 反応率変化(反応温度の影響).

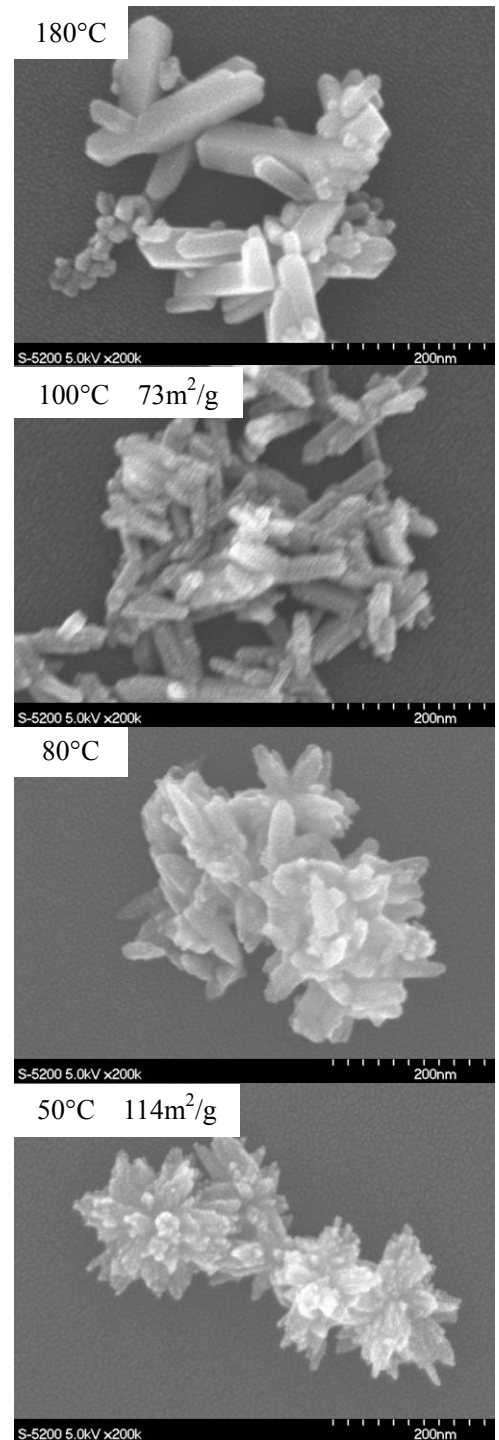


図 3 SEM(反応温度の影響).

② Ti 濃度と反応開始 pH の影響(0.1-1M TiOCl<sub>2</sub>、100°C)

Ti 濃度の影響を調べるため、0.1-1M TiOCl<sub>2</sub> 水溶液を通常加熱により、100°C で 24h 加熱した。生成物の XRD と SEM を図 5、図 6 にそれぞれ示す。XRD より、低 Ti 濃度ではアナターゼが、高濃度ではルチルが確認された。SEM より、ルチルの生成に伴って針状粒子が観察された。これらのことから、高 Ti 濃度でルチル針状粒子が生成することが分かった。

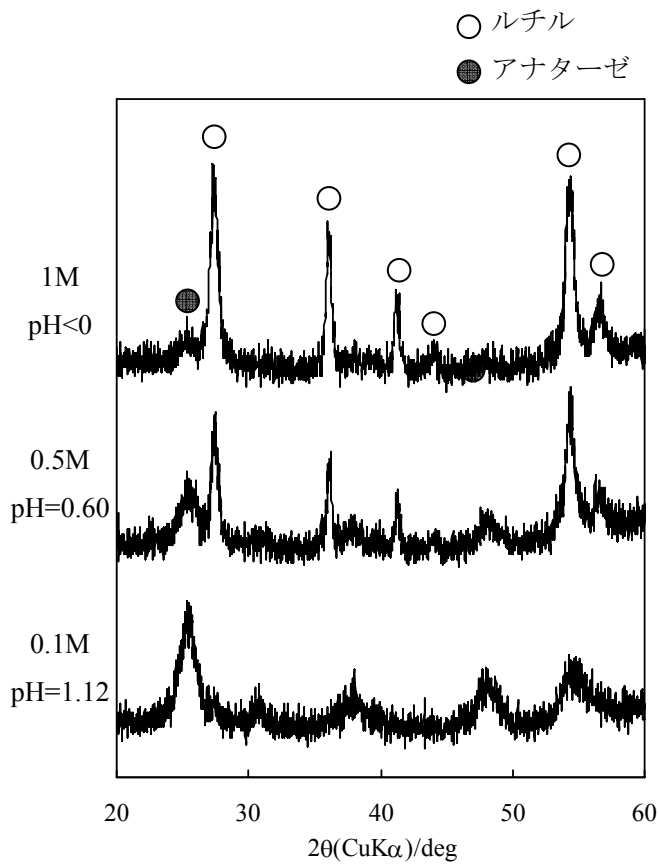


図 5 XRD(Ti 濃度の影響).

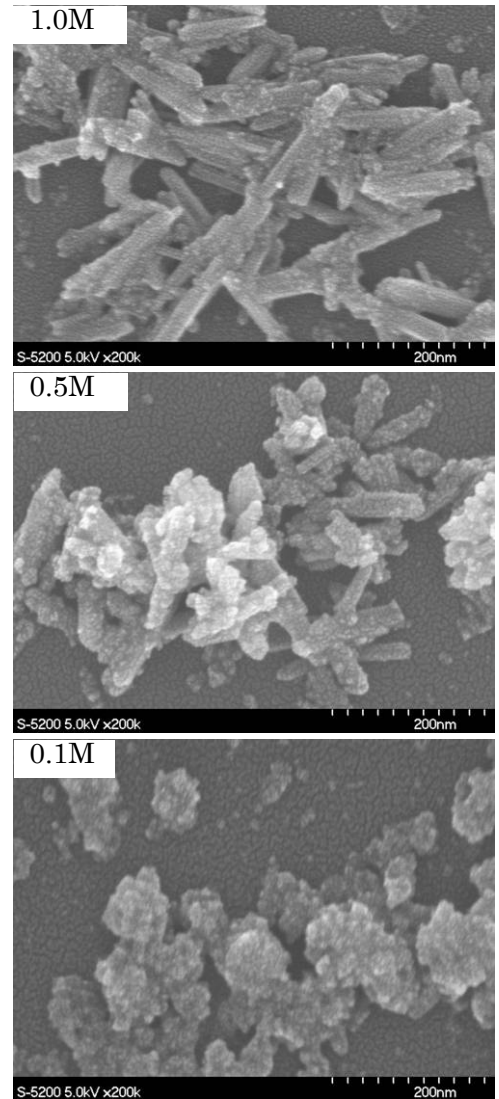


図 6 SEM(Ti 濃度の影響).

原料の Ti 濃度が高いと溶液は低 pH を示すため、開始 pH の影響を調査した。Ti 濃度を 0.1M とし、HCl または HNO<sub>3</sub> で pH を調整した後、100°C で 24h 合成を行った。生成物の XRD と SEM を図 7、図 8 にそれぞれ示す。比較のため、チタン濃度 0.5M の結果も示す。XRD より、Ti 濃度 0.1M のときはアナターゼ相を示したのに対し、酸を添加して開始 pH を下げたところ、Ti 濃度 0.5M の場合と同様にルチルのピークが検出された。SEM より、ルチルの生成に伴い、針状粒子が観察された。これらのことから、生成相は溶液の Ti 濃度よりも開始 pH に依存することが示唆された。

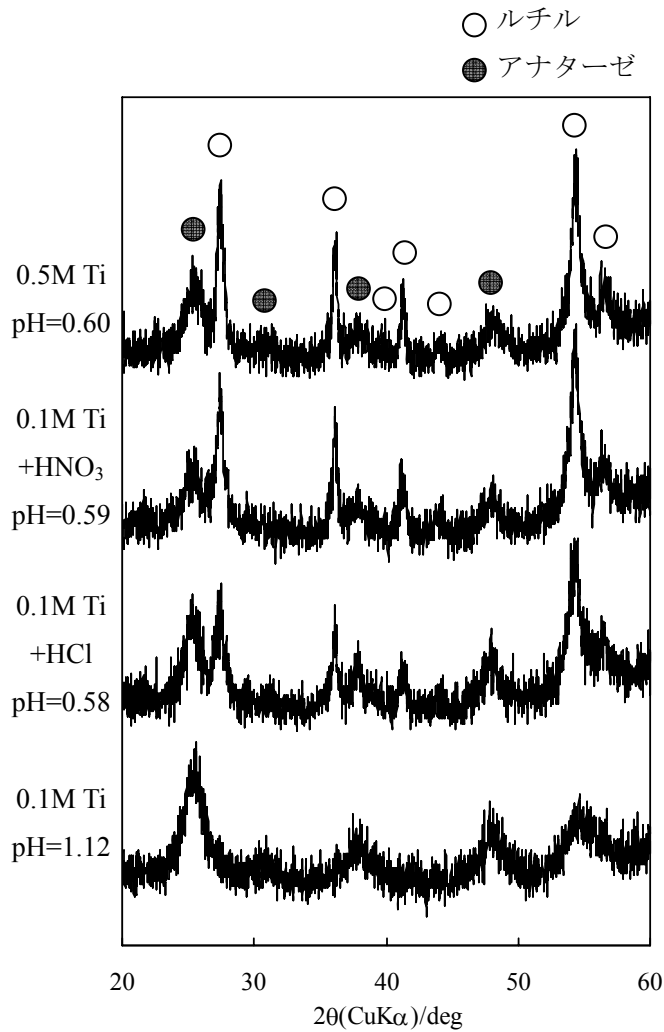


図 7 XRD(開始 pH の影響).

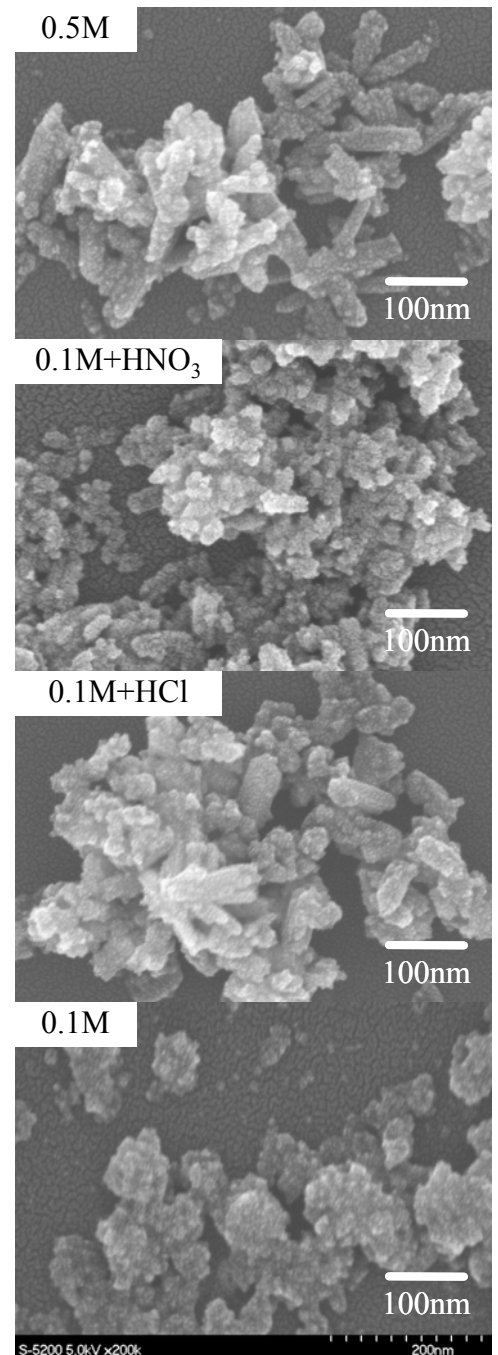


図 8 SEM(開始 pH の影響).

### ③ HNO<sub>3</sub> 添加効果(0.5M TiOCl<sub>2</sub>, 50°C)

①において、50°Cにおける生成物はルチル針状粒子の凝集体であった。反応初期の脱プロトン反応の抑制によって核生成頻度を制御し、針状粒子を分散させるため、0.5M TiOCl<sub>2</sub>に 1M HNO<sub>3</sub>を添加し、50°Cで 24h 反応を行った。HNO<sub>3</sub>添加により反応率は無添加に比べて緩やかに変化し、脱プロトン反応が抑制されたことが示唆された。生成物の XRD と SEM を図 9、図 10 にそれぞれ示す。XRD より、1M HNO<sub>3</sub>を添加しても無添加と同様なルチル単相ピークが検出されたが、SEM より、HNO<sub>3</sub>添加によって針状粒子が分散したことが確認された。反応初期の脱プロトン反応が抑制され、核生成頻度が低下したことにより、結晶成長時にルチル針状粒子が分散したと考えられる。また、初期に生成した TiO<sub>2</sub>ゾルが多量の HNO<sub>3</sub>の存在のために反発しあった結果、結晶成長したルチル針状粒子も分散したと考えられる。



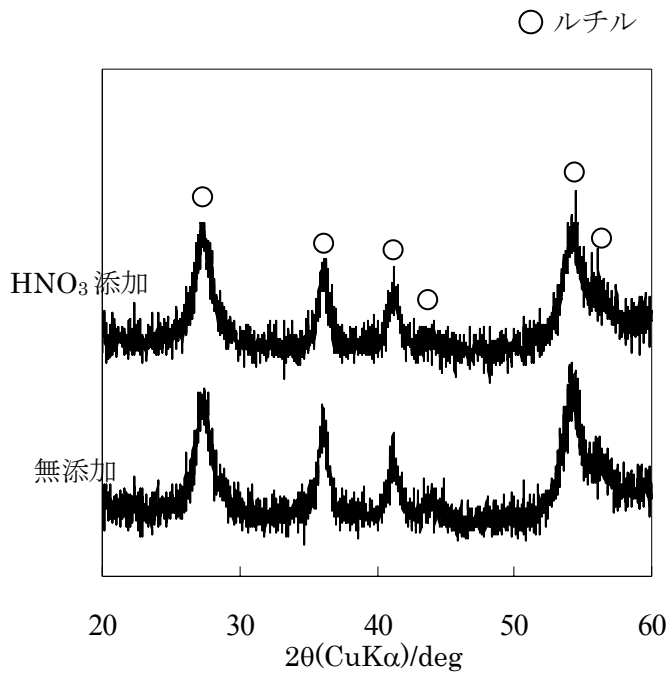


図 9 XRD(HNO<sub>3</sub> 添加効果).

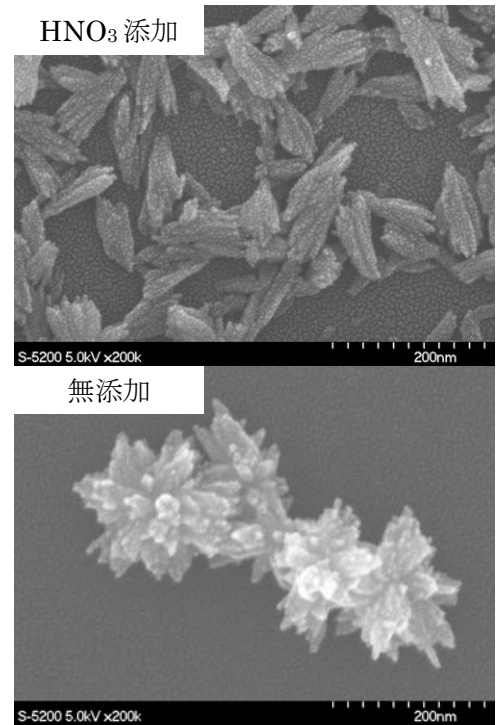


図 10 SEM(HNO<sub>3</sub> 添加効果).

④ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加効果(0.5M TiOCl<sub>2</sub>、50℃)

①において、50℃における生成物はルチル針状粒子の凝集体であった。反応初期の脱プロトン反応を抑制することで、分散した生成物が得られることを期待して、0.5M TiOCl<sub>2</sub>に0.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加し、50℃で24h合成を行った。生成物のXRDとSEMを図11、図12にそれぞれ示す。XRDより、0.5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加しても無添加と同様なルチル単相ピークが検出されたが、SEMより、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加によって針状粒子が分散したことが確認された。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加により反応率変化が緩やかになった。以上のことから、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加により脱プロトン反応が抑制されたため、核生成頻度が低下し、ルチル針状粒子が分散、成長したと考えられる。

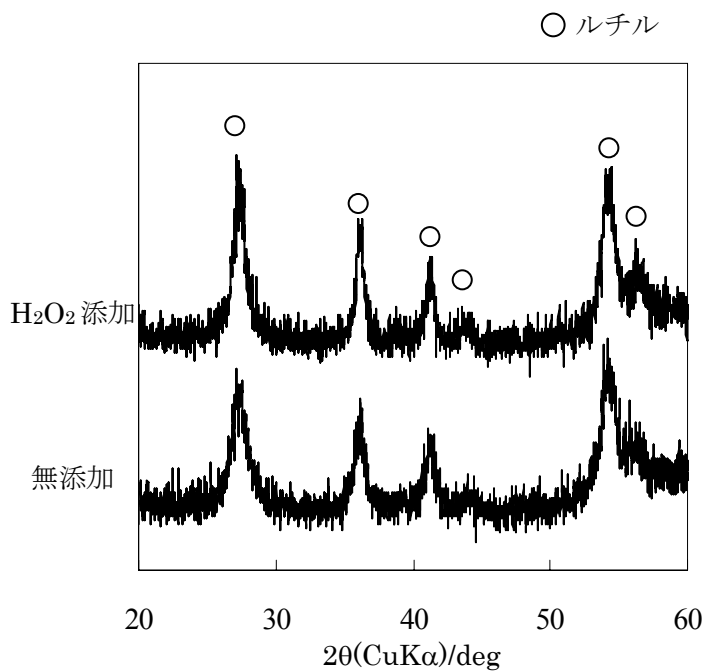


図 11 XRD(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加効果).

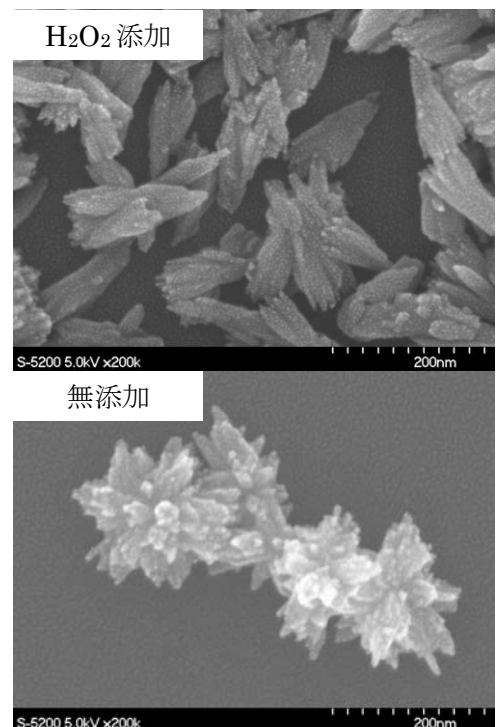


図 12 SEM(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加効果).

⑤ 高分子分散剤添加効果(0.5M TiOCl<sub>2</sub>, 50°C)

①において、50°Cにおける生成物はルチル針状粒子の凝集体であった。ルチル針状粒子を分散させるため、0.5M TiOCl<sub>2</sub> にポリエチレングリコール(PEG)、多糖類としてデキストラン、ゼラチンなどの高分子分散剤を 1wt% 添加し、50°C で 24h 合成を行った。生成物の XRD と SEM を図 13、図 14 にそれぞれ示す。XRD より、いずれの高分子分散剤を添加しても無添加と同様なルチル単相ピークが検出された。一方、SEM より、PEG とデキストラン添加時は無添加と同様な針状粒子の凝集体が観察されたが、ゼラチン添加では針状粒子が分散している様子が観察された。これは、高分子分散剤の TiO<sub>2</sub> 表面への吸着力の差に起因すると考えられる。溶液中で TiO<sub>2</sub> 表面は電気二重層を形成し正に帯電することから、高分子分散剤は水素結合による相互作用によって TiO<sub>2</sub> 表面に吸着すると考えられる。図 2-15 に添加した高分子分散剤の分子構造を示す。PEG やデキストランは酸素の手が二本とも結合に使われているため、酸素原子における負電化の局在化が小さいのに対し、ゼラチンはペプチド結合を持つため酸素原子に負電化が局在化しやすいと言える。つまり、ゼラチンのみが正に帯電した TiO<sub>2</sub> 表面に吸着可能であり、生成した TiO<sub>2</sub> の近傍にゼラチンが存在したため、分散したルチル針状粒子が生成したと考えられる。

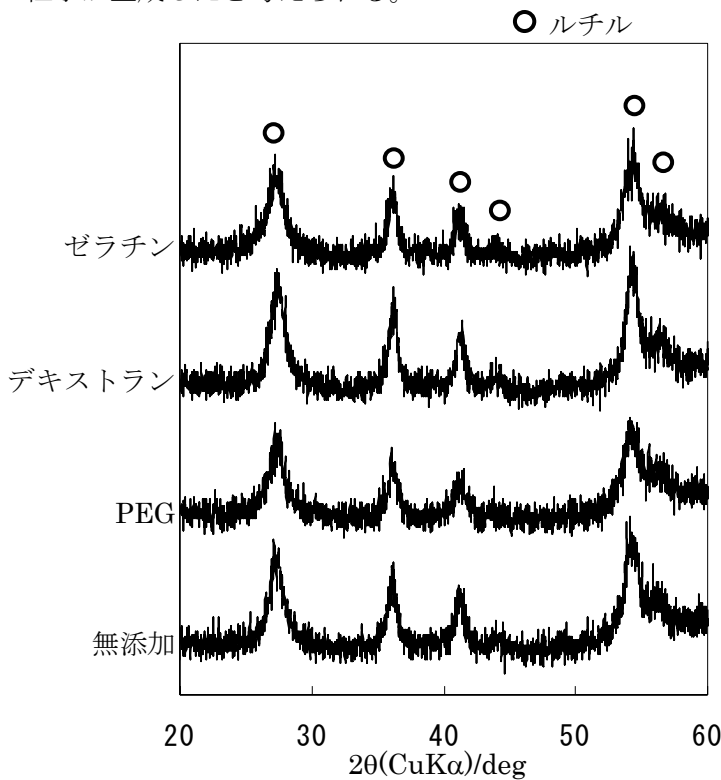


図13 XRD(高分子分散剤添加効果).

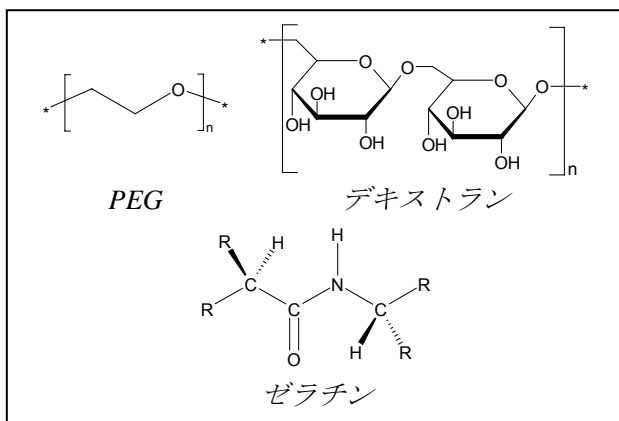


図 15 高分子分散剤の分子構造.

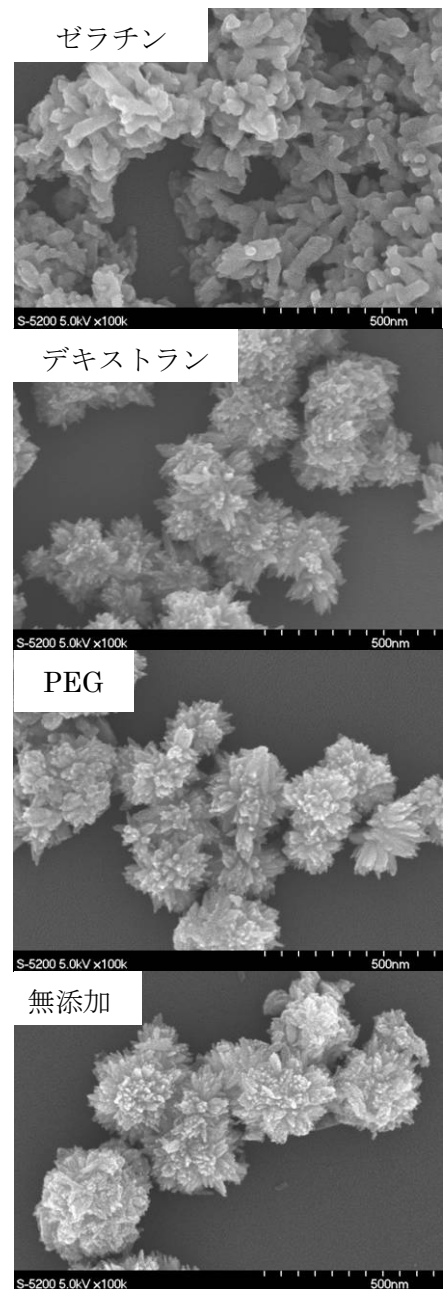


図14 SEM(高分子分散剤添加効果).

⑥ 強酸添加効果(0.1M TiOCl<sub>2</sub>, 100°C)

②において、0.1M TiOCl<sub>2</sub> を原料に用いた場合、100°Cにおける生成物はアナターゼ相を持つ微粒子の凝集体であった。そこで、0.1M TiOCl<sub>2</sub> に 0.6-4M の HCl あるいは HNO<sub>3</sub> を加え、100°C で 24h 加熱することにより、脱プロトン反応を制御して生成相を制御すると共に、粒子を分散させることを試みた。生成物の XRD を図 16、図 17、SEM 写真を図 18 にそれぞれ示す。XRD より、無添加ではアナターゼ単相のピークのみが検出されたのに対し、HCl 添加では 0.6M でアナターゼとともにルチルのピークが確認され、さらに 2M 以上の濃度ではブルッカイトのピークも確認された。一方、HNO<sub>3</sub> 添加では、0.6M でアナターゼとともにルチルのピークが確認され、2M でルチルとブルッカイト、4M ではルチルのみが生成した。SEM より、HCl 添加では全体に丸みを帯びた粒子が分散している様子が観察され、HNO<sub>3</sub> 添加では 50nm 程度の微粒子と針状粒子が観察された。これらのことから、高濃度の HCl と HNO<sub>3</sub> 添加によって、生成相の析出挙動は異なるが、生成相を制御し、粒子を分散させることが可能であることが分かった。

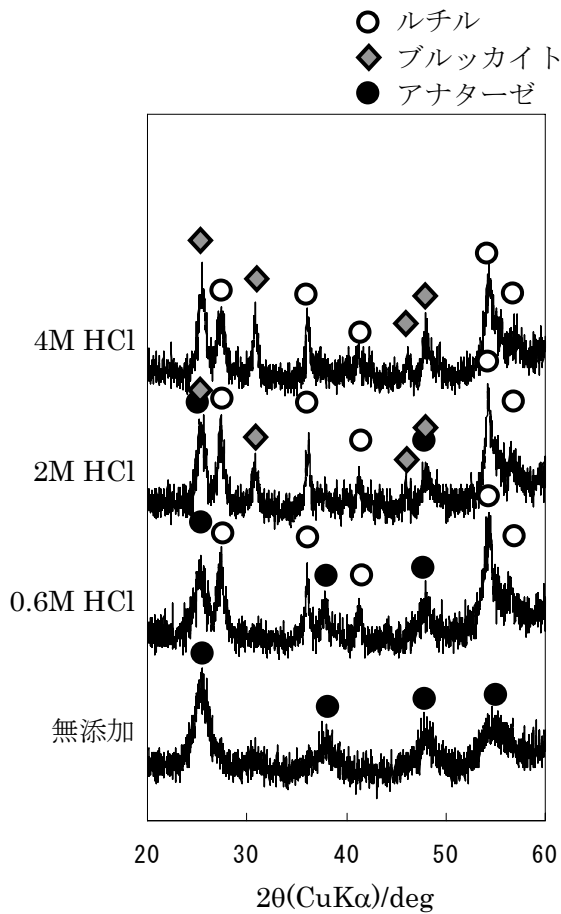


図16 XRD(HCl添加効果).

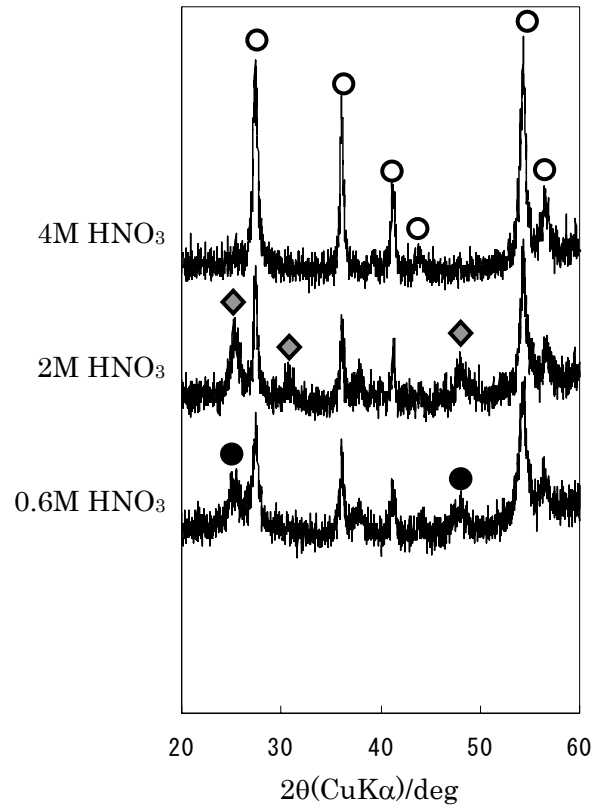


図17 XRD(HNO<sub>3</sub>添加効果).

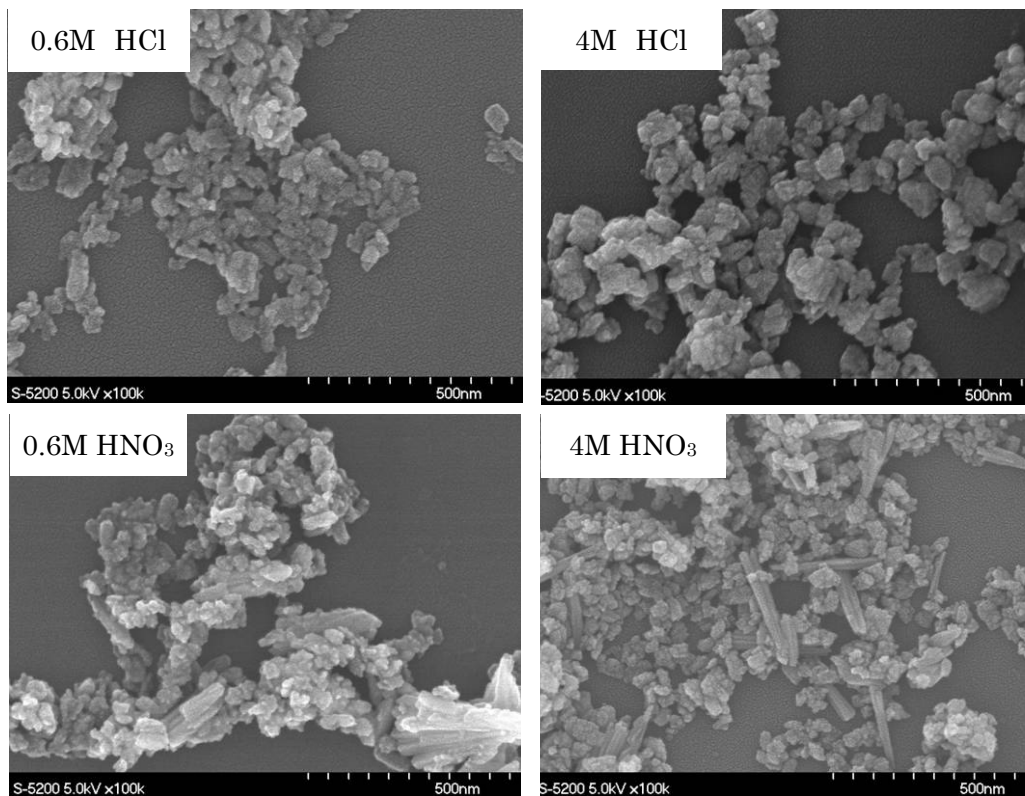


図 18 SEM(HCl、HNO<sub>3</sub> 添加効果).

次に、0.1M TiOCl<sub>2</sub>に 4M の HCl あるいは HNO<sub>3</sub>を加えて 100℃で加熱し、生成相の時間変化を調査した。反応率の時間変化を図 19、生成物の XRD を図 20、図 21、SEM 写真を図 22、図 23 にそれぞれ示す。無添加では 10min 程度で反応率がほぼ 100%に上昇したのに対し、HCl 添加では 6h、HNO<sub>3</sub> 添加では 2h でほぼ 100%になった。いずれの酸でも反応が抑制されたが、HCl の方が反応率の増加が緩やかで反応抑制効果大きいことが分かった。表 1 に HCl と HNO<sub>3</sub>の平均活量係数を示す。低濃度では両者の均活量係数は同程度の値であるが、高濃度になるにつれ HCl の方が HNO<sub>3</sub>よりも高い値を示すようになる。このことから、HCl 添加ではプロトンの活量がより高くなるため、脱プロトン反応が抑制されたと考えられる。

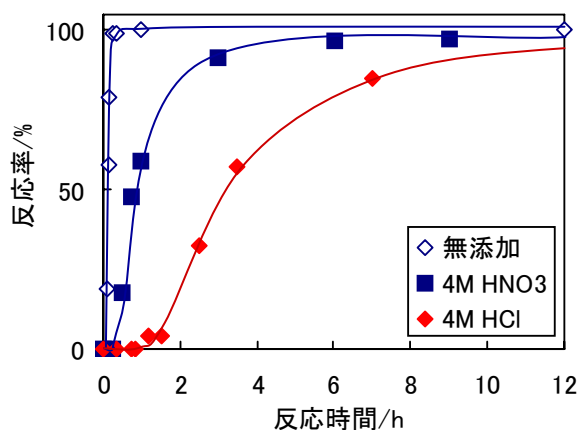


図 19 反応率変化 (4M HCl、HNO<sub>3</sub> 添加) .

表 1 平均活量係数

mol/kg	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0
HCl	0.79	0.75	0.80	1.01	1.76
HNO <sub>3</sub>	0.78	0.71	0.72	0.78	0.98

○ルチル ◆ブルッカイト ●アナターゼ

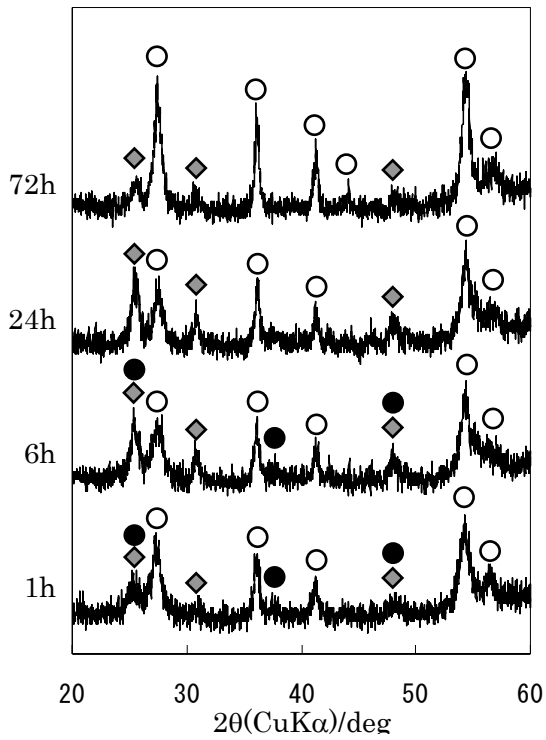


図 20 XRD(4M HCl 添加効果).

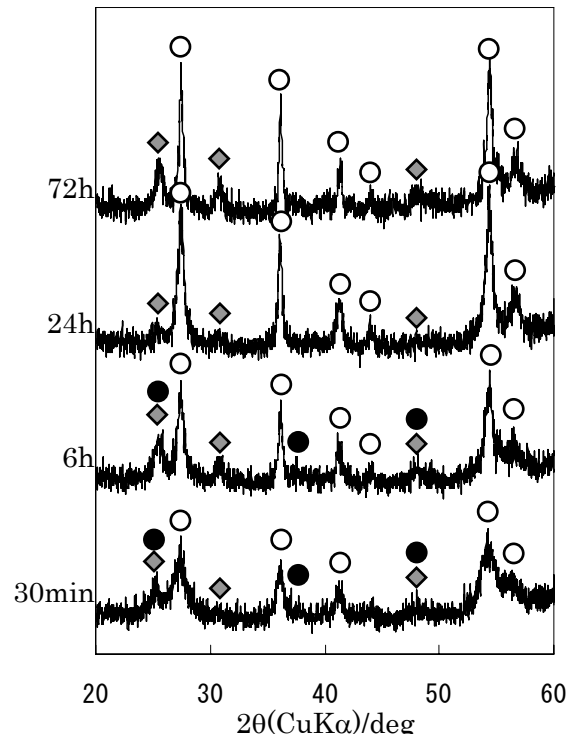


図 21 XRD(4M HNO<sub>3</sub> 添加効果).

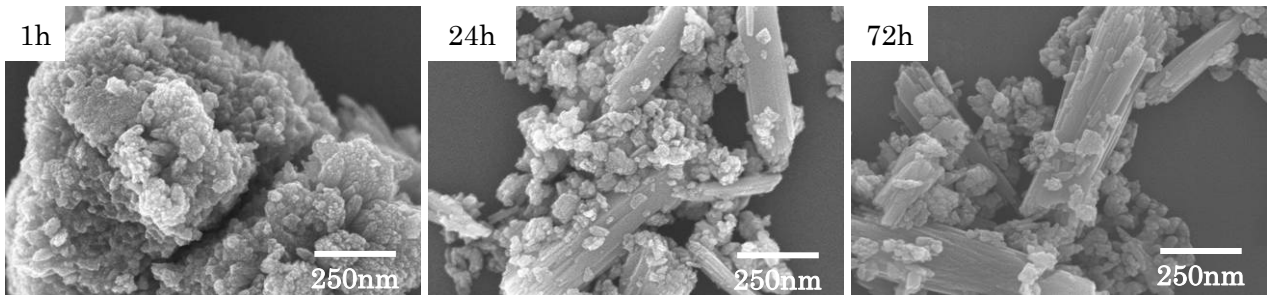


図 2-22 SEM(4M HCl 添加効果).

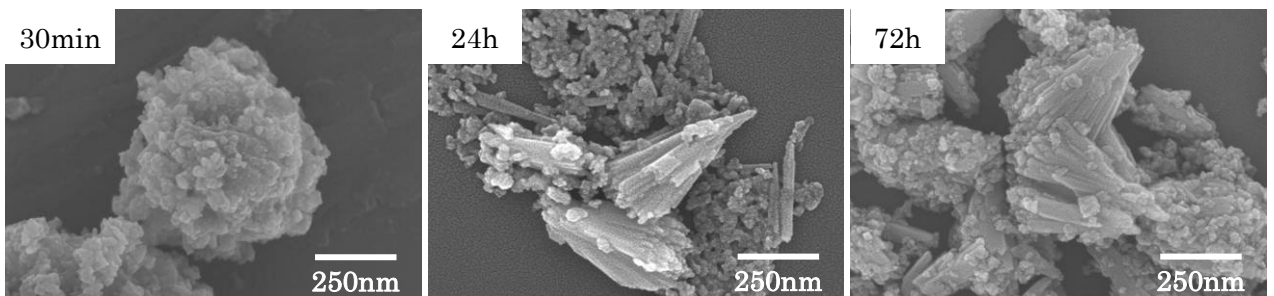


図 23 SEM(4M HNO<sub>3</sub> 添加効果).

XRD より、いずれも反応初期にアナターゼ、ブルッカイト、ルチルが生成し、時間とともにブルッカイトとルチルが成長していることが示唆された。両者を比較すると、HNO<sub>3</sub> 添加の方がルチルの結晶成長が速く、またルチルのピークがシャープであることが分かった。SEM より、いずれも反応初期は微粒子の凝集体が生成し、時間と共に粒子が分散、成長していく様子が観察された。72h 後の粒子形態はいずれも針状粒子と微粒子であり、粒径は HNO<sub>3</sub> 添加の方が小さかった。強酸添加における生成メカニズムは、現在検討中である。

### (3) 過酸化水素生成及び部分酸化過程の計算化学による解明

(業務分担責任者：九州大学先導物質研究所 教授 吉澤 一成)

ア) パラジウムおよび金パラジウム合金の表面にける過酸化水素の直接合成

1-1) はじめに

過酸化水素は、一般的にアントラセン誘導体の自動酸化を利用して生産が行われている。2-エチルアントラヒドロキノンもしくは2-アミルアントラヒドロキノンに溶媒に溶解し、空気中の酸素と混合するとアントラヒドロキノンが酸化されてアントラキノンと過酸化水素が生じる。ここからイオン交換水を用いて抽出し、アントラキノンと過酸化水素を分離する。しかしながら、アントラヒドロキノンの酸化の際に側鎖が酸化されたり、還元の際に芳香環が還元されてしまうことがあり、適当な再生処理が必要である。本法ではアントラキノンに効率的に循環・再生使用できるかが重要となる。現在、過酸化水素の工業的利用量が増え続けており、アントラキノン法に代わる安価な製造法、精製法の研究開発が各所で進められている。代表的な方法はPd/CやAu-Pd/TiO<sub>2</sub>を触媒に用いて、酸水溶液中、水素と酸素から直接過酸化水素を合成するものであるが、爆発の危険性が高いなどの問題があり、現在まで実用化されていない。石原らにより金パラジウムを用いた触媒が提案されており、高い反応選択率が報告されている。そこで、量子化学計算を用いてパラジウムおよび金パラジウム合金の表面にける過酸化水素の生成の反応機構の検討を行った。

1-2. 過酸化水素の直接合成の反応機構

図1に酸素分子と水素分子から過酸化水素が生じる反応機構の模式図を示す。パラジウム表面で水素分子は容易に解離し、遊離した原子状水素が金属内を自由に動き回って存在することが知られている。表面に吸着した酸素分子に水素原子が逐次的に結合して過酸化水素が生じる。従って過酸化水素の直接合成は2段階の反応である。ここにも示したように、このプロセスの副反応は酸素分子の解離である。酸素分子が解離すると、これに水素原子が反応して安定な水分子が生じる。

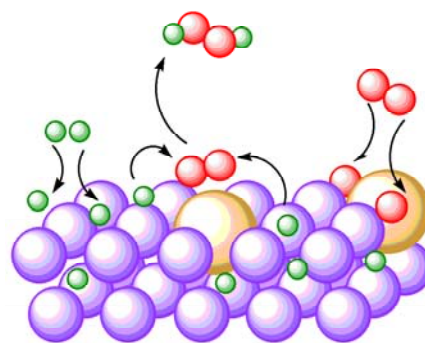


図1. 金パラジウム表面における水素分子の解離と過酸化水素生成の模式図. 紫：パラジウム、黄：金、赤：酸素、緑：水素

図2に密度汎関数計算から求めたパラジウム(111)表面における過酸化水素の生成機構のエネルギーを示す。1段階目の活性化エネルギーが12.2 kcal/mol、2段階目の活性化エネルギーが15.9 kcal/molと見積もられた。この値からこの反応は室温程度で容易に起こることが推測される。

図3に3種類の金パラジウム表面における過酸化水素の直接合成の第1段階目のエネルギーを示す。金とパラジウムの比率は1：3である。純粋なパラジウム表面での反応と比較すると、それぞれの活性化エネルギーは大きくなっていることが分かる。従って、パラジウムに金を混入することによって触媒活性が低下していることが分かる。金パラジウム表面における第2段階の反応でも同様に活性化エネルギーは大きくなっている。

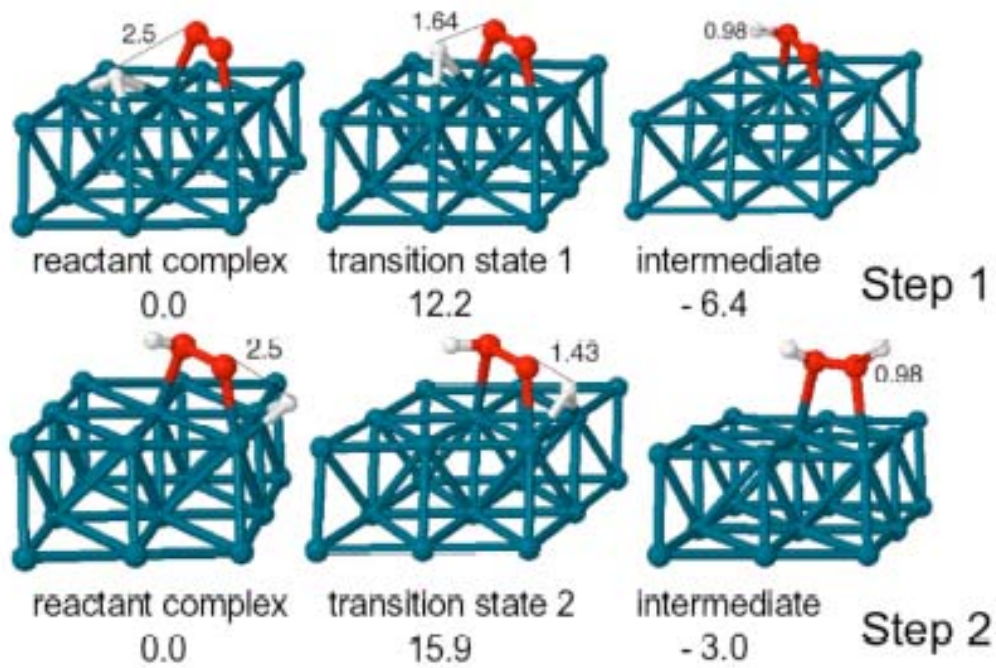


図2. パラジウム表面における過酸化水素生成の反応機構. 数字は相対エネルギー (kcal/mol) .

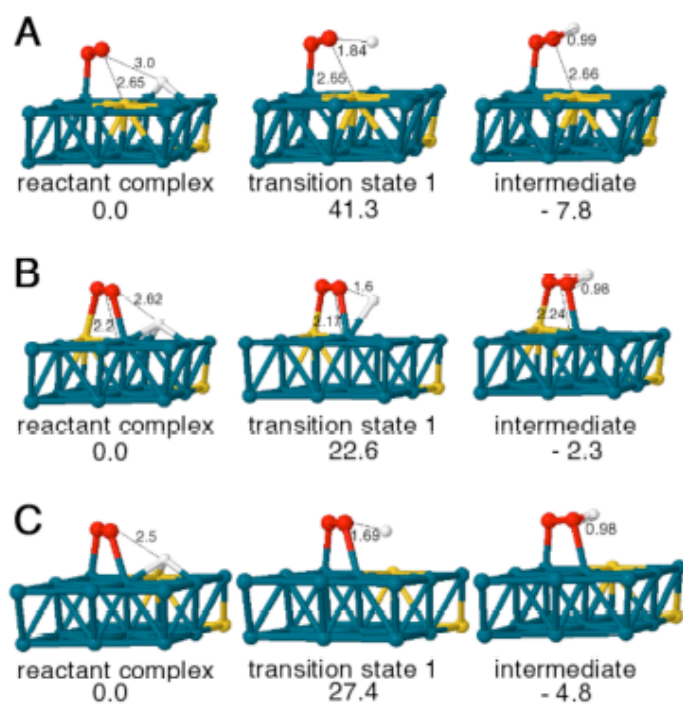


図3. 金パラジウム表面における過酸化水素生成の反応機構 (第1段階). 金の配置により3種類の表面を考えている. 数字は相対エネルギー (kcal/mol) .

これらの計算結果は石原らの実験結果と良く一致している。すなわち、反応活性は Pd、Pd/Au、Au の順に低下することが実験から示されている。いっぽう、反応選択率は Pd/Au が最も高く、Pd/Au、Pd、Au の順に低下する。その原因を探るためにこの反応の副反応である酸素分子の解離について検討することにした。その結果、パラジウム(111)表面で酸素分子は 20.3 kcal/mol の活性化エネルギーで解離することが分かった。この低い値から、パラジウム表面では酸素分子の解離が容易に起こることが推測される。いっぽう、金パラジウム表面では酸素分子の解離の遷移状態が見つからず、この解離反応が実験条件で起こりにくいことが分かった。

### 1-3. まとめ

密度汎関数計算からパラジウムおよび金パラジウム表面における過酸化水素の直接合成の反応機構の検討を行った。金属表面に吸着した酸素分子に水素分子が逐次的に結合することにより過酸化水素が生じる。純粋なパラジウムは金パラジウム合金より反応活性は高い。いっぽう、副反応である酸素分子の解離もパラジウム表面では起こりやすい。しかしながら、金パラジウム表面ではこの副反応は起こらないことが分かった。

### 参考文献

- (1) Ishihara, T. Hata, Y.; Nomura, Y.; Kaneko, K.; Matsumoto, H. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 878.
- (2) Staykov, A.; Kamachi, T.; Ishihara, T.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. B* submitted.



## イ) 酵素によるメタンからメタノールへの直接酸化

### 2-1. はじめに

メタンは極めて強いC-H結合(104 kcal/mol)、構造の高対称性に起因する双極子モーメントの欠如、および低い酸性度と塩基度などに由来して極めて反応性に乏しい炭化水素といえる。従って、メタンをはじめとする不活性アルカンの化学修飾は現代化学の目指す最重要課題のひとつに数えられている。このメタンを常温・常圧でメタノールへと変換する驚異的な酵素がメタンモノオキシゲナーゼ (MMO) である。MMO はメタンを唯一のエネルギー源あるいは炭素源とするメタン資化細菌に含まれる金属酵素である。現在までに、*Methylococcus capsulatus* (Bath) および *Methylosinus trichosporium* OM3b 由来の MMO が単離され、さまざまな測定手段によりその性質が調べられている。MMO には、細胞質に存在し可溶性である sMMO と細胞内膜に含まれる膜結合型の pMMO がこれまでに知られている。sMMO の酵素機能には鉄 2 核構造を有する活性中心が深く関与していることが、X線結晶構造解析、磁気測定、メスバウアー、EXAFS 等の研究から明らかにされている。いっぽう、pMMO の構造や反応機構に関する研究はあまり進んでいない。これら MMO の研究の根底には、この酵素機能をメタン-メタノール変換の工業プロセスに応用しようとする意図が存在する。この酵素反応は一酸化炭素と水素ガスを出発原料とする化学プロセスよりも熱力学的に有利であるばかりでなく、そのプロセスを大幅に単純化することが可能だからである。これまでに、金属酸化物あるいは MMO によるメタンからメタノールに至る反応機構について量子化学の立場から研究してきた。ここでは、pMMO によるメタンからメタノールへ至る反応機構について報告する。

### 2-2. sMMO によるメタン-メタノール変換

ふたつの異なった形態をもつ MMO のなかで、鉄 2 核構造を活性中心に有する sMMO はこれまで比較的よく研究されている。さまざまな中間体のうち、メタンと直接反応してメタノールに変換するのは Q とよばれる中間体である。この重要な中間体に対してさまざまな構造が提案されているが、いずれの構造も鉄 4 価オキソ種 (Fe(IV)=O) を含んでいる点が興味深い。EXAFS 測定から中間体 Q はカルボキシレートを架橋配位子として有する  $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$  型のダイヤモンド構造をとっていると推定されている。中間体 Q に対して X線結晶構造解析は成功しておらず、この構造を疑いのないものとして受け入れることはできないが、その提案には興味深い点がいくつか含まれている。そのうちのひとつは、この 2 核構造の鉄イオンが 6 配位に飽和していないという提案である。EXAFS 測定によれば、ひとつの鉄には平均して 4.5 個の酸素あるいは窒素が配位している。また中間体 Q のふたつの鉄イオンの間には反強磁性的相互作用が働いていることが明らかにされている。反応の初期段階で、メタンは 4 配位の鉄イオンに結合し、5 配位炭素を含む興味深い反応物錯体を形成する (図 1 の左の反応機構)。この後、メタンのひとつの水素原子が協奏的にオキソ種に引き抜かれヒドロキシ中間体が生成する。さらに生成したヒドロキシ中間体はメチル基の転位を経て、メタノールを配位子としてもつ生成物錯体へと変化し、これからメタノールが遊離する。この反応機構によれば、メタンはラジカル中間体を経ることなくメタノールへ変換される。

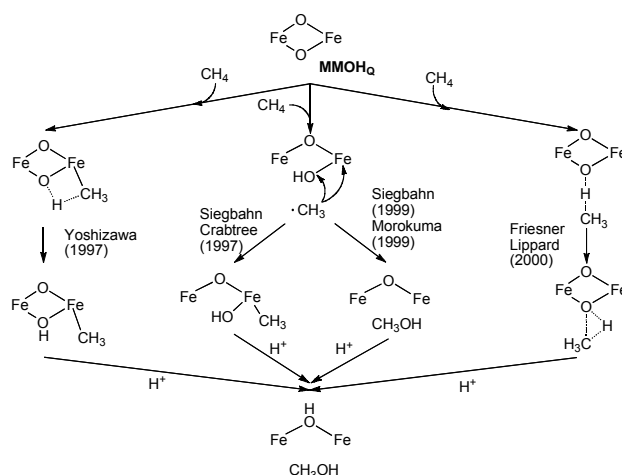


図 1. sMMO の 2 核鉄オキソ種によるメタンの水酸化機構。

この構造を疑いのないものとして受け入れることはできないが、その提案には興味深い点がいくつか含まれている。そのうちのひとつは、この 2 核構造の鉄イオンが 6 配位に飽和していないという提案である。EXAFS 測定によれば、ひとつの鉄には平均して 4.5 個の酸素あるいは窒素が配位している。また中間体 Q のふたつの鉄イオンの間には反強磁性的相互作用が働いていることが明らかにされている。反応の初期段階で、メタンは 4 配位の鉄イオンに結合し、5 配位炭素を含む興味深い反応物錯体を形成する (図 1 の左の反応機構)。この後、メタンのひとつの水素原子が協奏的にオキソ種に引き抜かれヒドロキシ中間体が生成する。さらに生成したヒドロキシ中間体はメチル基の転位を経て、メタノールを配位子としてもつ生成物錯体へと変化し、これからメタノールが遊離する。この反応機構によれば、メタンはラジカル中間体を経ることなくメタノールへ変換される。

### 2-3. pMMO によるメタンの水酸化

最近、pMMO の X 線構造解析が解かれ、単核銅、二核銅および単核亜鉛からなる 3 つの金属活性点を持つことが明らかとなった。この酵素も常温常圧下でメタンをメタノールに転換するため、その C-H 結合活性化などの金属サイトで起こるのかについて考察することは興味深い。亜鉛は結晶化緩衝液に由来すると考えられており、生体中では亜鉛は鉄か銅に置き換わっているとされている。そこで、我々は単核銅サイトおよび 2 核銅サイトに注目し、X 線構造を基にした量子化学計算 (DFT 計算および QM/MM 計算) の結果から反応中心は二核銅活性点にあるのではないかと提案してきた。

本研究では、二核銅酸素錯体の電子状態とメタンとの反応性について理論的に考察した。我々は二核銅酸素錯体に 3 つのヒスチジンと 1 つまたは 2 つのカルボン酸を配位させた中性モデルを用いた。図 2 には最初の間mediateである Cu(I)Cu(II) パーオキシ種と Cu(II)Cu(II) パーオキシ種を示す。これから、さらに O-O 結合が解離して、ジオキシ種が生成すると考えられる。その際に銅の価数は Cu(II)Cu(III) および Cu(III)Cu(III) となる。活性種とメタンとの反応性の調べるために C-H 結合解裂の活性化エネルギーを比較した。その結果、Cu(II)Cu(III) のオキシ状態は比較的容易にメタンの C-H 結合を活性化できる (図 3)。これに対して、Cu(III)Cu(III) のオキシ状態は閉殻構造であるために C-H 結合に対する反応活性が低く、ラジカル的に C-H 結合を解裂できない。そのため、Cu(III)Cu(III) の状態でメタンを活性化するためにはひとつの Cu-O 結合が解裂し、これにより生じる活性なオキシ種を経由して進行するものと考えられる。しかしながら、反応のエネルギーダイアグラムからは、Cu(II)Cu(III) のオキシ状態の方がより高い活性状態にあることが予想される。

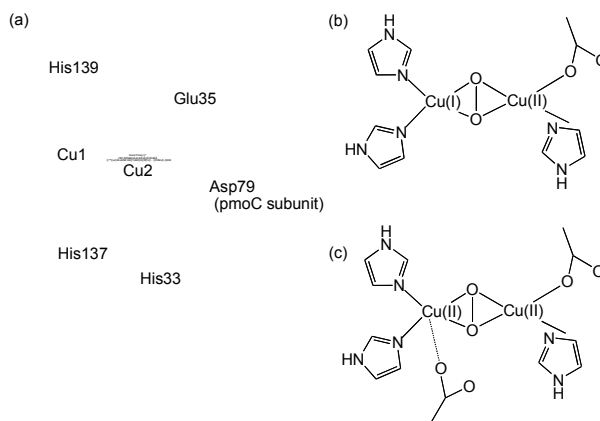


図 2. pMMO の 2 核銅活性点構造と予想されるパーオキシ中間体。

### 2-4. まとめ

MMO の機能はメタンをメタノールへ変換するという、酵素機能の中では比較的単純なものである。しかしながら、その地球環境の保全に果たす役割や潜在的な工業プロセスへの応用などを考えると、極めて重要な化学反応である。本稿では MMO および金属酸化物イオンによるメタン-メタノール変換の反応機構について量子化学の立場から調べた。今後、生化学や触媒化学など複雑な系の化学反応における量子化学の役割がますます増大すると予想される。

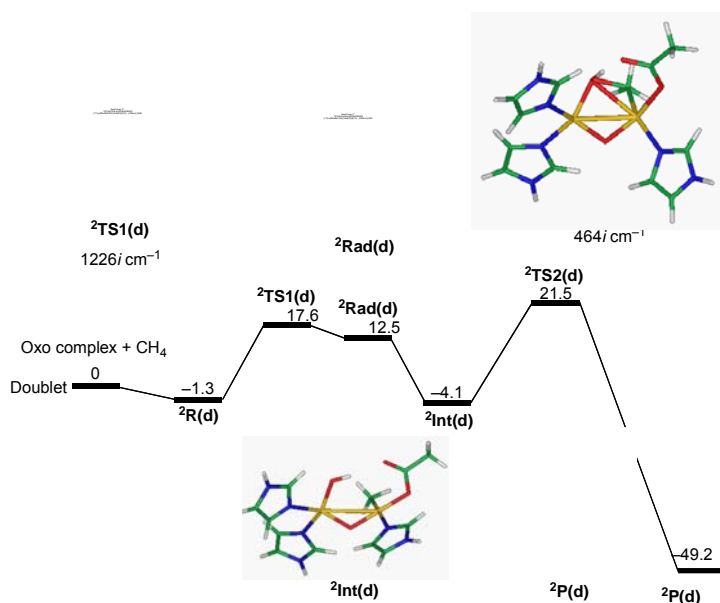


図 3. Cu(II)Cu(III) オキシ種によるメタンの水酸化過程。

### 参考文献

- (1) 吉澤一成, 日本化学会誌, **1998**, 451-459; 吉澤一成, 化学工業, **1999**, 50, 552-561.
- (2) Yoshizawa, K. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 375-382.

- (3) Yoshizawa, K. "Methane Hydroxylation by First Row Transition Metal Oxides" In Morokuma, K.; Musaev, D. G. Ed.; Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Homogeneous Catalytic Processes; Wiley-VCH, 2007.
- (4) Yoshizawa, K.; Shiota, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9873-9881.
- (5) Shiota, Y.; Yoshizawa, K. submitted.

#### 4. 成果発表

##### 1) 論文一覧

##### ①本プロジェクトで得られた研究成果

1. T. Ishihara, Y. Hata, Y. Nomura, K. Kaneko, and H. Matsumoto, *Chem. Lett.*, Vol.36, No. 7, pp.878-879, 2007
2. Y. Nomura, T. Ishihara, Y. Hata, K. Kitawaki, K. Kaneko, H. Matsumoto, "Nano Colloid Pd-Au Catalyst for Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide by Oxidation of H<sub>2</sub> with O<sub>2</sub>", *Chem. Sustainable Chem.*, in press.
3. 稲田幹, 水江圭, 北條純一, "TiOCl<sub>2</sub> の自己加水分解によるルチル微結晶の液相合成", *粉体および粉末冶金*, 55 (2008) 259-262
4. M. S. Seo, T. Kamachi, T. Kouno, K. Murata, M. J. Park, K. Yoshizawa, and W. Nam "Combined Experimental and Theoretical Evidence for Nonheme Iron(III)-Alkylperoxo Species as a Sluggish Oxidant in Oxygenation Reactions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 2291-2294 (2007).
5. Y. Shiota and K. Yoshizawa, "Comparison of the Reactivity of Bis( $\mu$ -oxo)Cu<sup>II</sup>Cu<sup>III</sup> and Cu<sup>III</sup>Cu<sup>III</sup> Species to Methane" *Inorg. Chem.*, submitted.
6. A. Staykov, T. Kamachi, T. Ishihara, and K. Yoshizawa, "Theoretical Study of the Direct Synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Pd and Pd/Au Surfaces" *J. Phys. Chem. B*, submitted.
7. K. Yoshizawa, "Methane Hydroxylation by First Row Transition Metal Oxides" In K. Morokuma and D. G. Musaev, Ed.; Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Homogeneous Catalytic Processes; Wiley-VCH, 2007.

##### ②本プロジェクトに関連の深い他の成果

1. Uehara Keiji, Fukuzumi Shunichi, Ogo Seiji  
"Synthesis and Crystal Structure of a New Water-Soluble Sulfur-Containing Palladacyclic Diaqua Complex"  
*J. Organomet. Chem.* 692, 499-504, 2007
2. Ogo Seiji, Kabe Ryota, Uehara Keiji, Kure Bunsho, Nishimura Takashi, Menon Saija C., Harada Ryosuke, Fukuzumi Shunichi, Higuchi Yoshiki, Ohhara Takashi, Tamada Taro, Kuroki Ryota  
"A Dinuclear Ni( $\mu$ -H)Ru Complex Derived from H<sub>2</sub>" *Science*, 316, 585-587, 2007
3. Kure, Bunsho; Fukuzumi, Shunichi; Ogo, Seiji  
"A New Water-soluble and Acid-stable Dinuclear Organoiridium Dinitrate Complex"  
*Chem. Lett.* 36, 1468-1469, 2007
4. P. M. Kozlowski, T. Kamachi, T. Toraya, and K. Yoshizawa, "Does Cob(II)alamin Act as a Conductor in Coenzyme B<sub>12</sub> Dependent Mutases?" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 980-983 (2007).
5. K. Yoshizawa, T. Nakayama, T. Kamachi, and P. M. Kozlowski, "Vibronic Interaction in Metalloporphyrin  $\pi$ -Anion Radicals" *J. Phys. Chem. A*, **111**, 852-857 (2007).

6. Nanowire" A. Staykov, D. Nozaki, and K. Yoshizawa, "Photoswitching of Conductivity through a Diarylperfluorocyclopentene *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3517-3521 (2007).
7. A. Staykov, D. Nozaki, and K. Yoshizawa, "Theoretical Study of Donor-p-Bridge-Acceptor Unimolecular Rectifier". *J Phys. Chem. C*, **111**, 11699-11705 (2007).
8. T. Kamachi, T. Toraya, and K. Yoshizawa, "Computational Mutation Analysis of Coenzyme B<sub>12</sub>-Dependent Diol Dehydratase" *Chem. Eur. J.*, **13**, 7864-7873 (2007).
9. P. M. Kozlowski, Y. Shiota, S. Gomita, H. Seino, Y. Mizobe, and K. Yoshizawa, "DFT Analysis of Cubane-Type FeIr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Clusters. Dinitrogen Binding and Activation at the Tetrahedral Fe Site" *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **80**, 2323-2328 (2007).
10. Y. Ito, H. Kondo, Y. Shiota, and K. Yoshizawa, "Theoretical Analysis of the Reaction Mechanism of Biotin Carboxylase" *J. Chem. Theor. Comp.*, **4**, 366-374 (2008).
11. T. Kojima, D. Noguchi, T. Nakayama, Y. Inagaki, Y. Shiota, K. Yoshizawa, K. Ohkubo, and S. Fukuzumi "Synthesis and Characterization of Novel Ferrocene-Containing Pyridylamine Ligand and Their Ruthenium(II) Complexes: Electronic Communication through Hydrogen-bonded Amide Linkage", *Inorg. Chem.*, **47**, 886-895 (2008).
12. A. Naka, S. Motoike, N. Senbu, J. Ohshita, A. Kunai, K. Yoshizawa, and M. Ishikawa "Silicon-Carbon Unsaturated Compounds. 74. Thermal Behavior of 1-Silacyclobut-3-enes Generated from the Reaction of Acylpolysilanes with tert-Butylacetylene", *Organometallics*, in press (2008).
13. H. Tanaka, H. Mori, H. Seino, M. Hidai, Y. Mizobe, and K. Yoshizawa, "DFT Study on Chemical N<sub>2</sub> Fixation by Using a Cubane-Type RuIr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Cluster: Energy Profile for Binding and Reduction of N<sub>2</sub> to Ammonia via Ru-N-NH<sub>x</sub> (x = 1-3) Intermediates with Unique Structures" *J. Am. Chem. Soc.*, in press (2008).
14. Y. Hirata, T. Kojima, Y. Mizutani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, and S. Fukuzumi, "Rutenium-Catalyzed Selective and Efficient Oxygenation of Hydrocarbons with Water as an Oxygen Source" *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2008).

## 2) 特許出願一覧 (発明の名称)

なし

## 3) 学会・シンポジウム等発表 (口頭、ポスター発表など)

1. 野村要平、畑佑以子、松本広重、石原達己 “H<sub>2</sub> の気相酸化を用いた接触酸化による過酸化水素合成(13),第100回触媒討論会 A、札幌,2007年9月、4F23(口頭)
2. 石原達己、野村要平、“Pd-Au 系ナノ粒子制御触媒による H<sub>2</sub> の酸化による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 選択合成、第100回触媒討論会 A、札幌,2007年9月、4F09(特別講演)
3. 野村要平、畑佑以子、松本広重、石原達己 “H<sub>2</sub> の気相酸化を用いた接触酸化による過酸化水素合成(14),ナノコロイド調製条件の影響、第101回触媒討論会 A、東京、,2008年3月、p143(ポスター)
4. ○稲田幹、水江圭、鎌田海、榎本尚也、北條純一、「自己加水分解法による酸化チタン合成：生成相の制御」、『日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム』、名古屋市、2007年9月(口頭)
5. ○水江圭、稲田幹、榎本尚也、北條純一、「自己加水分解法による酸化チタンの合成：添加剤の効果」、『日本セラミックス協会2008年年会』、新潟県、2008年3月(口頭)

6. 吉澤一成 "Computational approach to catalytic mechanism for alkane hydroxylation by metalloenzymes", The 13th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC13)、2007年7月15-20日、ウィーン、オーストリア。(口頭)
7. 吉澤一成、"Methane hydroxylation by transition-metal oxides and metalloenzymes", The Third Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry (APCTC3)、2007年9月22-26日、北京、中国。(口頭)
8. 塩田淑仁・吉澤一成、"pMMOの銅二核中心におけるメタン活性化に関する理論的研究"第100回触媒討論会、札幌、2007年9月19日。(口頭)
9. 塩田淑仁・吉澤一成、"pMMO金属活性点に関する理論的研究"、日本化学会第88春季年会、立教大学池袋キャンパス、2008年3月30日。(口頭)

### 第3章 プロセスの工業的評価および新規酸素合成プロセスの可能性調査

<b>委託業務の題目</b>	「還元的酸素分子の活性化に基づく新しい環境調和型物質転換」
(サブテーマ)	( $H_2 \cdot O_2$ からの $H_2O_2$ 合成プロセスの工業的評価および新規酸素合成プロセスの可能性調査)
<b>業務実施機関</b>	昭和電工株式会社 大分コンビナート 技術開発部
<b>業務主任者</b>	昭和電工株式会社 中條 哲夫
<b>実施期間</b>	平成 19 年 4 月 1 日～平成 20 年 3 月 31 日

#### 1. 委託業務の目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的に  $H_2$  から直接  $H_2O_2$  を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いる  $H_2O_2$  の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する、また、得られた過酸化水素を利用する、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。このために本研究では九州大学と共同で、新しい  $H_2O_2$  合成プロセスの工業性を評価し、その展開研究にも着手し、開発の方向性を定めることを目的とする。

#### 2. 当該年度における成果の目標及び業務の方法

##### ①環境調和型物質転換の調査

開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いた過酸化水素を利用する技術について調査を行う。得られた調査結果を基に過酸化水素の展開研究の可能性を整理する。

##### ②環境調和型物質転換の実験

開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いて展開研究の実験を行い、反応系における酸素分子活性化触媒の基本性能を検討する。

##### ③環境調和型物質転換の推算

開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いて  $H_2$  から直接  $H_2O_2$  を製造する工業プロセス設計のための推算を行う。これらを基に過酸化水素製造プロセスを提案する。

#### 3. 当該年度における実施内容・成果

##### 1) 計画に対する成果概要

##### ①環境調和型物質転換の調査

開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いた過酸化水素を利用する技術については、前年度実施内容に従った。

## ②環境調和型物質転換の実験

計画通り、開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いて展開研究の実験を行い、反応系における酸素分子活性化触媒の基本性能を確認した。具体的には、シクロヘキサンと過酸化水素を用いた酸化反応の検討を行った。開発された触媒は、過酸化水素生成能を持つが、同時に分解も促進することがわかった。また、過酸化水素の分解を抑制する方法についても、検討を行った。具体的には、フッ素系不活性液体を溶媒として用いることで、過酸化水素分解率が低減した。

## ③環境調和型物質転換の推算

開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いてH<sub>2</sub>から直接H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を製造する工業プロセス設計のための推算は、前年度実施内容に従った。

## 2) 計画に対する成果詳細

### ①環境調和型物質転換の調査

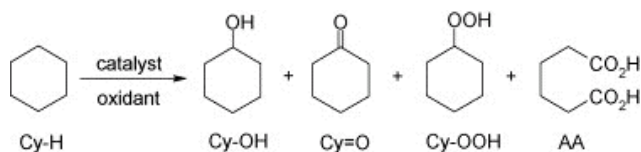
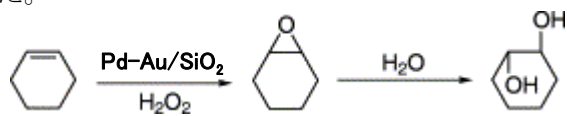
開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いた過酸化水素を利用する技術については、前年度実施内容に従った。

### ②環境調和型物質転換の実験

#### a.モデル実験

##### 目的

本年度は、開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いて展開研究を行うことを目的とした。展開する基質としては、メタン、エタン、ブタン・・・などの軽質アルカンを目指すこととした。それに先立ちモデル実験として、シクロヘキセンのエポキシ化反応(Scheme 1)、シクロヘキサンの酸化反応(Scheme 2)の検討を行った。



### 触媒調製

触媒調製には以下の原料を用いた。

Pd 源：塩化パラジウム酸水溶液(H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>)

Au 源：塩化金酸水溶液(HAuCl<sub>4</sub>)

担体：酸化チタン(ルチル型 TiO<sub>2</sub> 堺化学(株)製 STR-100N)

予め使用する担体の吸水率の測定を行った。測定方法は、担体 30 g に純水を少量ずつ加え、含水した担体の重量測定を行うことから、吸水した重量を求めた。その結果、担体 30 g に対して、純水 18.3

mlであった。したがって、吸水量は0.61 ml/g-担体であった。

触媒調製は以下の方法で行った。

- (1) A液調製：塩化パラジウム酸水溶液 1.143 g (Pd : 31.49 wt%水溶液)と塩化白金酸水溶液 0.704 g (Au : 21.32 wt%水溶液)をメスシリンダーに入れ、純水で18 mlにメスアップした。
- (2) 含浸：チタニア担体 30 gを量り200 mlナスフラスコに入れた。A液を少量加えナスフラスコを手のひらに叩きつけ振とうさせながら混ぜた。担体が微粉のため塊が生じることがあるが、生じた塊はその都度スパチュラで潰し混ぜた。この操作を繰り返し、A液の全量を含浸した。
- (3) 乾燥：含浸担体を磁性皿に移し、110℃の熱風乾燥機で4時間乾燥後、室温まで冷却を行った。
- (4) 還元：(3)の乾燥触媒を還元管に移し、還元炉でH<sub>2</sub> : 6(NL/hr)、N<sub>2</sub> : 12(NL/hr)を流通させ、昇温速度1℃/minで350℃まで昇温後、350℃で3hr還元を行った。

得られた触媒の組成は、仕込みでPd : 1.2wt%、Au : 0.5wt%であった。

## 反応条件および反応結果

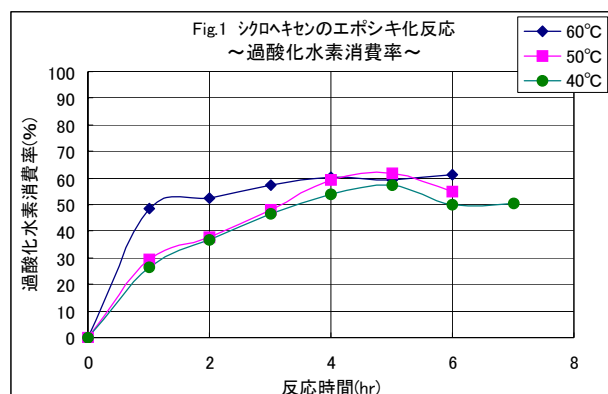
### 【シクロヘキセンのエポキシ化】

反応温度	40℃、50℃、60℃
反応時間	7時間
基質、酸化剤	シクロヘキセン 41.25mmol、過酸化水素 7.5 mmol(31 wt%水溶液)
溶媒	アセトニトリル 25 ml
触媒	Pd-Au/TiO <sub>2</sub> 50mg

### (1)反応温度の影響

反応温度を40～60℃に変化させたときの反応時間と過酸化水素の消費率をFig.1に示す。これは滴定により求めた過酸化水素濃度から算出した過酸化水素転化率(消費率)である。反応温度の上昇に応じて過酸化水素消費率も増加している。これは、高温になると過酸化水素の分解が進行するためによるものと思われる。

この実験では、昨年度の過酸化水素合成検討の際に添加した安定剤(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を添加していないことから、モデル実験ではエポキシ化反応は進行せずに過酸化水素の分解反応のみが進行していることが推測される。



### (2)安定剤の検討

上記結果をもとに、安定剤を添加することにより過酸化水素の分解抑制の検討を行った。反応条件は先の検討に同じであるが、反応温度は60℃一定とした。結果をTable 1、Fig.2に示す。なお、安定剤は、Run No. CH-8～CH-10で添加し、CH-8では硫酸 1.3 mmol(pH=3)、CH-9では硫酸 1.3 mmol(pH=3)、CH-10では酢酸 3.8 mmol(pH=4)とした。また、Table 1中のCatは触媒を添加したことを表している。

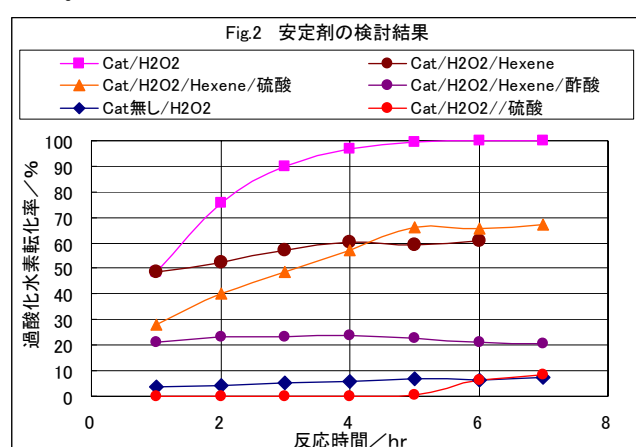


Table 1 シクロヘキセンエポキシ化反応 過酸化水素転化率

Run No.	条件	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Conv.(%)						
		1hr	2hr	3hr	4hr	5hr	6hr	7hr
CH-1	Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Hexene	48.6	52.4	57.4	60.1	59.5	61.1	
CH-6	Cat無し/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.6	4.3	5.2	5.6	6.9	6.3	7.6
CH-7	Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48.9	75.6	90.0	96.6	99.6	100.0	100.0
CH-8	Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Hexene/硫酸	28.2	40.2	48.8	57.4	66.0	65.6	67.0
CH-9	Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> //硫酸	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	6.4	8.6
CH-10	Cat/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Hexene/酢酸	21.2	23.5	23.1	23.9	23.0	21.2	20.5

過酸化水素の転化率(消費率)が最も大きかったのは、触媒と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の組み合わせ(CH-7: 基質なし)であった。この系に硫酸を添加すると(CH-9)、過酸化水素の分解は大きく抑制された。また、過酸化水素のみ(CH-6)でも、5 hr で 6.9(%)の分解が起こった。

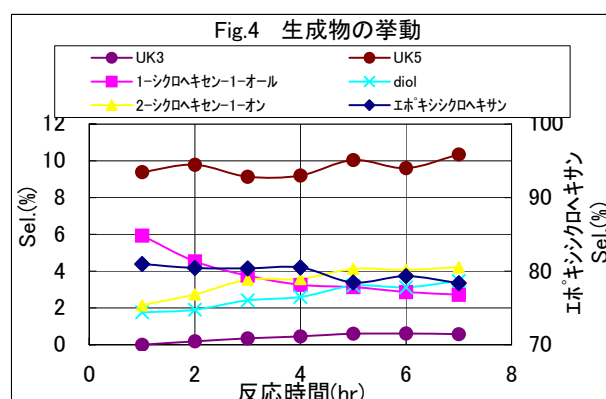
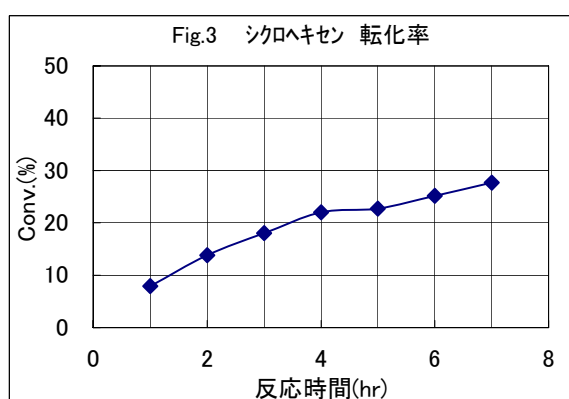
一方、触媒と基質が存在する系では、安定剤を添加しない場合は、反応初期から過酸化水素の消費が確認されたが、安定剤を添加すると、初期の過酸化水素の消費は半分以下に抑制された。しかし、硫酸添加を行うと反応時に着色が見られた。Pd の溶出によるものか、アセトニトリルなどの重合によるものかは不明である。酢酸添加(CH-10)においては、過酸化水素の転化率は 20 % 程度に抑えられたため、過酸化水素の分解はかなり抑制されていることが推測される。また、このとき反応液の着色も見られなかった。以上の結果より、安定剤として酢酸を選択することで、過酸化水素の分解抑制、反応液の着色防止に効果があることが分かった。



### (3) 酢酸添加における生成物の検討

安定剤の効果が認められた酢酸添加について、反応生成物を同定し挙動を追った。結果を Fig.3、Fig.4 に示す。

シクロヘキセン転化率は、反応初期は約 8 % であり、時間の経過と共に徐々に増加した。このとき、エポキシ化生成物であるシクロヘキセンエポキシドの生成も確認できた。なお、生成物の同定は、GC-MS 測定結果と標品による確認により行った。UK-3、UK-5 は GC-MS での同定が困難であった。



### 【シクロヘキサン酸化】

反応条件 75 °C

基質、酸化剤 シクロヘキサン 118.9 mmol、過酸化水素 88.2 mmol(31 wt%水溶液)

溶媒 アセトン 137.7 ml

触媒 Pd-Au/TiO<sub>2</sub> 0.2 g

(reference として、TS-1 触媒 0.2 g を用いた)

#### 反応後の操作

反応後の操作は、以下の方法で行った。

- (1) 反応後、ナスフラスコを冷却する。
- (2) 0.4M 硫酸ナトリウムを添加し、10 分間攪拌する。
- (3) ジエチルエーテル(DEE)を 7.2g (10 ml) 添加し、10 分間攪拌する。
- (4) (3)の液を分液漏斗に移し、油層と水層の分離を行う。
- (5) 油層に硫酸ナトリウム (粒) を入れて、脱水する。
- (6) GC 分析を行う。
- (7) アジピン酸の定量は滴定にて行った。

ただし、反応液が 1 層の場合は、本操作は行っていない。また、安定剤に酢酸を用いた場合は、反応液の中和は行わず、そのまま GC 分析を行った。反応結果を Table 2 に示した。なお、アジピン酸の定量は、滴定で正しく行えることを予め確認した。また、安定剤として添加した酢酸は、GC 分析により定量し、滴定値から酢酸相当量を差し引くことで求めた。

Table 2 シクロヘキサン酸化反応 反応結果

Run	触媒	反応圧 (MPaG)	Conv.				Sel.					残留H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
			シクロヘキサン (%)	Cy:O (%)	Cy-OH (%)	Cy-OOH (%)	AA (%)	UK16 (%)	UK25 (%)	UK34 (%)	UK43 (%)	
2	Pd-Au	0	10.3	0.0	3.6	0.0	0.0	9.9	0.0	0.0	86.4	0
3	↑	0	8.0	0.0	36.4	0.0	0.0	0.0	0.0	63.6	0.0	0.08
4	↑	0	11.4	0.0	17.9	0.0	0.0	17.9	0.0	0.0	64.1	0
5	↑	2.4	6.3	0.0	46.3	0.0	0.0	15.8	0.0	0.0	37.9	0
6	↑	4.3	10.9	0.0	47.9	0.0	52.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0
7	↑	0	7.7	0.0	4.3	0.0	95.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.34
8	↑	0	0.9	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.44
10	TS-1/HCl	0	6.6	1.1	1.8	0.0	0.0	2.6	31.8	36.0	26.6	10.5
11	↑	0	4.5	0.0	6.6	0.0	57.4	0.0	31.6	4.4	0.0	13
12	TS-1/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	6.4	0.7	1.1	0.0	13.6	2.2	38.7	19.9	23.8	10.4
13	TS-1/HCl	2.8	27.3	0.0	31.1	0.0	68.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.12
14	Pd-Au	3.7	17.9	0.0	25.4	0.0	74.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.06

Pd-Au/TiO<sub>2</sub>触媒を用いた場合、反応後の過酸化水素はほとんど残っておらず、大部分が消費・分解されることを確認した。

また、密閉系で反応を行うと、反応開始後すぐに圧力が上昇し 30 分程度で最大値を示し、その後は徐々に低下した。また、そのときの反応成績は向上する傾向がみられた。(Run No.5, 6, 13, 14)

リファレンス実験で使用した TS-1 触媒では過酸化水素の分解が抑制される傾向であった。また、目的生成物である AA(アジピン酸)の生成割合も高かった。

#### まとめ

一連のモデル実験の結果から、開発された Pd-Au/TiO<sub>2</sub> 触媒は、過酸化水素生成能が高い触媒であるが、同時に過酸化水素分解能も併せ持つことを確認した。過酸化水素分解の抑制には安定剤の添加

に効果があることが明らかとなった。

## b. エタンを用いた酢酸合成反応(Fujiwara 反応)

### 目的

開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いて展開研究を行うため、エタンと過酸化水素から酢酸を合成する可能性について検討を行った。本反応を検討するにあたり、まずエタンから酢酸を合成する反応において、高収率の報告がある Fujiwara 反応の検討を行った。

### 反応条件および結果

既報に従い、Fujiwara 反応によるエタンから酢酸の合成実験を行った。反応条件および方法を以下に示した。

- (1) ペルオキシ硫酸カリウム 17.20 mmol (4.65 g)、TFA(トリフルオロ酢酸) 287.54mmol (22ml)をオートクレーブに仕込んだ。
- (2) 系内を N<sub>2</sub> でパージ後、エタンを 0.3 MPaG まで導入した。
- (3) 攪拌を行いながら 80 °C に昇温し、所定時間反応を行った。
- (4) 反応終了後、放冷し、得られた反応液の GC 分析を行った。

反応結果を Table 3 に示した。

Table 3 Fujiwara反応 検討結果

Run No	反応条件				原料			反応成績		
	温度	圧力(MPaG)	時間	触媒	トリフルオロ酢酸(TFA)	ペルオキシ二硫酸カリウム	エタン	酢酸	Yield (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	
	°C	Initial	End	hr	mmol	mmol	MPaG	mmol		
1	80	<b>0.3</b>	0.27	<b>3</b>	0.083	287.54	17.20	0.3	3.63	<b>26.21</b>
2	80	<b>0.3</b>	0.19	<b>6</b>	0.083	287.54	17.20	0.3	2.10	<b>15.18</b>
3	80	<b>1.2</b>	0.99	<b>3</b>	0.083	287.54	17.20	0.3	1.07	<b>7.71</b>
Blank 4	80	<b>0.3</b>	0.61	<b>3</b>	0.083	287.54	17.20	—	0	<b>0</b>

トリフルオロ酢酸(TFA)とペルオキシ二硫酸カリウムを用いることでエタンから酢酸の生成を確認した。また、エタンを使用しないブランク実験(Run No.4)では、酢酸の生成が認められなかったことから、エタンから酢酸が生成していることを確認した。

反応条件については、エタンの圧力を増加させると収率は低下した。また、反応時間を増加させても収率は低下した。

Fujiwara 反応では、強い酸化剤を用いてエタンの酸化反応を行っているが、引き続き過酸化水素を酸化剤として行う反応を検討する。

## c. 過酸化水素を用いたエタンからの酢酸合成

### 目的

開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いて展開研究を行うため、エタンと過酸化水素から酢酸を合成する可能性について検討を行うことを目的とした。

### 反応条件および結果

過酸化水素を用いたエタンから酢酸の合成実験を行った。反応条件および方法を以下に示した。

- (1) 過酸化水素を 51.10mmol(5.79 g)、触媒 0.10 mmol、溶媒としてアセトニトリル 277.48 mmol(16.12 g)をオートクレーブに仕込んだ。
- (2) 系内を N<sub>2</sub> でパージ後、エタンを 1.0 MPaG まで導入した。
- (3) 攪拌を行いながら 40°C に昇温し、所定時間反応を行った。
- (4) 反応終了後放冷し、反応液の GC 分析を行った。

#### 使用した触媒

用いた触媒は以下の通りである。また、結果を Table 4 に示す。

- 本開発触媒 (1.2 % Pd-0.5 % Au/TiO<sub>2</sub>)
- 酸化バナジウムアセチルアセトナート (AA)<sub>2</sub>VO
- 1.2 % Pd/Pt(4/1)-USY-14
- 酢酸イットリビウム (Ac)<sub>3</sub>Yb · 4 H<sub>2</sub>O
- リンバナドモリブデン酸 PVM-3-9

Table 4 過酸化水素を用いた酢酸合成実験反応結果

Run No.	反応条件			触媒	原料				酢酸		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 未反応 %	
	温度 °C	圧力(MPaG) Initial End	時間 hr		触媒 mmol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mmol	CH <sub>3</sub> CN mmol	エタン (MPa)	mmol	Yield(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )		
1	40	1.0	1.68	3	(AA) <sub>2</sub> VO	0.083	51.10	277.48	1	0.95	2.22	0.04
2	40	1.0	1.13	3	1.2%Pd/0.5%Au lot061116	0.02	51.10	277.48	1	0.05	0.12	89.9
3	40	1.0	1.6	8	1.2%Pd/0.5%Au	0.1	51.10	277.48	1	0.03	0.07	38
4	40	1.0	1.5	3	1.2%Pd/0.5%Au lot070704(乾燥後還元)	0.1	51.10	277.48	1	0.03	0.07	52.2
5	40	1.0	1.55	3	1.2%Pd/0.5%Au lot070705(乾燥、空気焼成後還元)	0.1	51.10	277.48	1	0.02	0.05	37.3
6	40	1.0	1.14	3	(Ac) <sub>3</sub> Yb·4H <sub>2</sub> O	0.1	51.10	277.48	1	0.40	0.92 (Ac) <sub>3</sub> Yb·4H <sub>2</sub> O分解	90.5
7	40	1.0	1.68	3	PVM-3-9 H <sub>4</sub> PV <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub> ·30H <sub>2</sub> O	0.1	51.10	277.48	1	0.57	1.32	0 (分解)

バナジウム系の触媒(Run No.1, 7)において、酢酸生成活性が認められた。一方で、貴金属系触媒である過酸化水素合成触媒の本開発触媒(Run No.2~5)では、酢酸生成量は痕跡量であった。また、酢酸生成活性が認められたバナジウム系の触媒でも反応終了後の過酸化水素はほとんど残っておらず、過酸化水素の分解反応も進行していることが明らかとなった。過酸化水素の分解を抑制することにより、酢酸生成活性をさらに向上できる余地があると考えられる。

以上の結果より、本開発触媒をそのまま酢酸合成に適用するには、まだ課題があることが分かった。そこで、酢酸生成活性が認められたバナジウム系の触媒である酸化バナジウムアセチルアセトナート((AA)<sub>2</sub>VO)を用いて過酸化水素の分解抑制について検討を行った。

#### d. 酢酸合成における過酸化水素の分解抑制の検討

##### 目的

これまでのエタンからの酢酸合成検討では、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成触媒である Pd-Au/TiO<sub>2</sub> 触媒では、過酸化水素の分解が顕著であり、また酢酸生成も痕跡量であることを確認した。そこで、過酸化水素の分解抑制のため、フッ素系不活性液体(フロリナート™)を用いた検討を行った。

## 反応条件および結果

フッ素系不活性液体(フロリナート™ ;住友スリーエム株式会社製、以下™を略す)を用いたエタンから酢酸の合成実験を行った。反応方法を以下に示す。

- (1) フロリナート(FC-40) 18.77 g、 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 61.65 mmol (5.82 g)、触媒 酸化バナジウムアセチルアセトナート 0.083 mmol (0.021g)をオートクレーブに仕込んだ。
- (2) 系内を N<sub>2</sub> でパージ後、エタンを 1 MPaG まで導入した。
- (3) 攪拌を行いながら所定の温度に昇温し、3 時間反応を行った。
- (4) 反応終了後放冷し、脱圧後、反応液の GC 分析を行った。

反応条件および反応結果を Table 5 に示す。また、使用したフッ素系不活性液体(フロリナート)に関する情報を Table 6 に示す。サンプルとして、沸点データから FC-3283 と FC-40 を入手し、検討には FC-40 を使用した。

Table 5 エタンから酢酸合成

Run No.	反応条件				原料								反応成績								
	温度 °C	圧力 MPaG	攪拌 rpm	時間 hr	触媒		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		FC-40		CH <sub>3</sub> CN		エタン		酢酸		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 未反応 (%)				
HO-	Initial	End			g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	MPaG	mmol	g	mmol	Yield(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)				
11	40	1	1.2	250	3	(AA)2VO	0.021	0.083	5.82	61.65	18.77	0.00	0.00	1	43.35	0.02	0.30	0.68	72.3	二相分離	
12	40	1	1.1	1000	3	(AA)2VO	0.021	0.083	5.82	61.65	18.77	0.00	0.00	1	43.35	0.01	0.16	0.38	82.1	二相分離	
13	40	1	1.1	500	3	(AA)2VO	0.021	0.083	5.82	61.65	18.77	0.00	0.00	1	43.35	0.01	0.20	0.47	70	二相分離	
14	40	1	1.2	250	3	(AA)2VO	0.022	0.084	5.82	61.65	9.35	3.90	67.15	1	43.35	0.06	0.96	2.22	63.4	二相分離	
15	80	1		250	3	(AA)2VO	0.021	0.083	5.82	61.65	18.77	0.00	0.00	1	43.35	0.01	0.25	0.58	0	二層 変色	
1	40	1	1.7		3	(AA)2VO	0.021	0.083	5.79	51.1	-	-	27.67	476.34	1	39.02	0.09	1.46	3.74	0.04	
6	40	1	1.6		3	Pd-Au/TiO <sub>2</sub>	0.887	0.1	5.79	51.1	-	-	27.67	476.34	1	39.02	0.00	0.03	0.08	44.8	

フロリナートは水に溶解しないため、フロリナートを用いた反応では、反応液は全て 2 層分離した。フロリナートを用いない系では、過酸化水素の分解が顕著であったが、フロリナートを用いると分解が抑制された。

(Run No.1, 14)

また、水とフロリナートでは、原料液への基質の溶解度が異なることが予想されていた。これについては、反応終了後の脱圧時における気泡発生量に明らかに差が見られ、フロリナートへのエタンの溶解度が高いことを確認した。

H<sub>2</sub>O 1 ml 中に CH<sub>4</sub> 1.3 μ mol、フロリナート 1 ml 中に CH<sub>4</sub> 37.8 μ mol が溶解する。CH<sub>4</sub>において、約 30 倍の差があり、エタンでも同程度の差があると推測している。

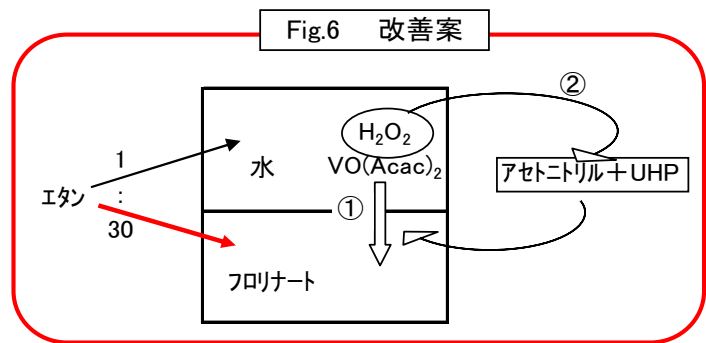
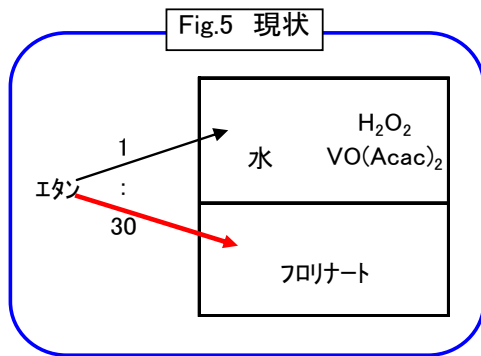
今回の検討では、エタンは水よりフロリナートへの溶解度が高いことが確認できた。また、触媒は 30 %過酸化水素水に含まれる水への溶解度が高いことが分かった。(触媒は溶解して黄色になるが、フロリナート層は透明のままであった)その結果、現状では Fig. 5 のようにエタンの大部分がフロリナート層、一部が水層へ、過酸化水素と触媒は水層へ分配する状態となっている。

そこで、改善案を Fig. 6 に示す。まずは①のように触媒をフロリナート層へ分配するものに変更し、エタンとの接触向上による収率の上昇を試みる。また、その上で②のように固定化された過酸化水素を用いてフロリナート層への分配を試みる。②の場合、過酸化水素の分解を伴う可能性も高いが、効果の程度の確認が必要である。

固定化された過酸化水素は、過炭酸ソーダ<sup>®</sup>、過ホウ酸ソーダ、過酸化尿素などが代表的である。中でも、過酸化尿素を用いた酸化反応(主にエポキシ化)の文献が多くあり、過酸化尿素を用いることにより過酸化水素の分解が遅くなり収率が向上するとの報告がある。

Table 6 フロリナート物性

	FC-3283	FC-40
成分	C9	C12
沸点(°C)	128	155
密度(Kg/m <sup>3</sup> )	1830	1870
水分溶解量(ppm)	11	7
空気溶解量 (m <sup>3</sup> gas/100m <sup>3</sup> -Liq.)	34	27



e. フッリナートの過酸化水素抑制効果の検討

目的

フッ素系不活性液体(フッリナート)を用いた反応を行うと、酢酸が生成し、さらに①エタン溶解度の向上、②過酸化水素分解率低減の2つの効果を確認できた。そこでフッリナートの過酸化水素分解挙動について、確認を行うことを目的とした。

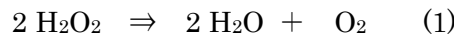
検討条件および結果

フッ素系不活性液体(フッリナート)を用いて過酸化水素の分解挙動を調べた。条件を Table 7 に示す。

Table 7 実験条件

	R-1		R-2		R-4		R-5		R-6	
	mmol	Wt(g)/V(ml)	mmol	Wt(g)/V(ml)	mmol	Wt(g)/V(ml)	mmol	Wt(g)/V(ml)	mmol	Wt(g)/V(ml)
(AA) <sub>2</sub> VO	0.08	0.0215/-	0.08	0.0215/-	0.08	0.0215/-	non	non	0.08	0.0215/-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	62	5.79/5.1	62	5.79/5.1	62	5.79/5.1	62	5.79/5.1	62	5.79/5.1
CH <sub>3</sub> CN	276	16.1/20	67	3.9/5	non	non	non	non	101	5.85/7.5
FC-40	non	non		9.35/5		18.7/10		18.7/10		4.68/2.5

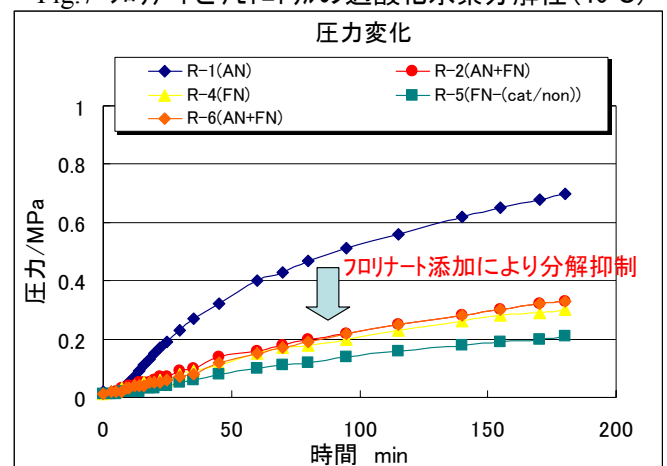
R-1 はフッリナートを用いない系、R-2, R-6 はフッリナート+アセトニトリルの系、R-4 はフッリナートのみの系、R-5 はフッリナートで触媒を添加しない系である。これまでの検討において、過酸化水素が分解すると(1)式の反応により酸素が発生し、系内の圧力上昇が顕著であった。



このとき、反応後の過酸化水素を定量し、圧力上昇と過酸化水素分解に相関があることを確認済みであるため、今回は一定時間ごとにサンプリングすることは行わずに、デジタル表示の系内圧力をモニタリングすることにより、過酸化水素分解度を把握した。

それぞれの条件における圧力の経時変化を Fig. 7 にまとめた。フッリナートを用いない系の圧力上昇が最も大きい結果となった。一方で、フッリナートを用いると圧力上昇はアセトニトリルの場合と比較して、4割程度に抑制された。さらに触媒非添加で行うと、3割まで抑制された。

Fig.7 フッリナートとアセトニトリルの過酸化水素分解性(40℃)



以上より、フロリナートを用いることにより、過酸化水素の分解が抑制されていることが明らかとなった。分解抑制のメカニズムは分かっていない。過酸化水素をフロリナートが取り込むような構造をとり、それにより分解が抑制されることを推測している。メカニズムが明らかになれば、フロリナート以外の溶媒への展開も期待できる。

### 触媒の溶出の確認

フッ素系不活性液体(フロリナート)を溶媒に用いて反応を行うと、酢酸が生成し、さらに①エタン溶解度の向上、②過酸化水素分解率低減の2つの効果を確認できた。しかし、不活性液体の層へは触媒が分散していないことも分かったため、フロリナート層への触媒の分散と、フロリナート層への触媒の溶出確認を行った。

### TiO<sub>2</sub>担持 V 触媒の調製

TiO<sub>2</sub>担持 V 触媒の調製を行った。調製方法を以下に示す。

- (1) NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 0.028g を秤量した。
- (2) 25 % NH<sub>4</sub>OH を 0.5 g 添加し PW を加え 6.1 g とした。
- (3) 温めながら超音波で溶解させた。
- (4) TiO<sub>2</sub> 10g に液を加え含浸させた。
- (5) 110 °C で 15 hr 乾燥を行った。
- (6) 2 °C/min で 450 °C に昇温後 3 hr 焼成を行った。

結果を Table 8 に示す。

Table 8 酢酸合成検討結果

Run No.	反応条件					原料							結果						
	温度 °C	圧力 MPa	Initial rpm	End rpm	時間 hr	触媒		H2O2		FC-40		CH3CN		エタン		酢酸		H2O2残存率 %	
						g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol	MPa	mmol	g	mmol	Yield(C2H6)	%
16	40	1	1.2	250	3	(AA)2VO	0.021	0.082	5.71	50.39	0.00	16.00	275.48	1	38.59	0.05	0.89	<b>2.32</b>	0
17	40	1.1	1.1	250	3	(AA)2VO	0.021	0.082	5.71	50.39	20.00	16.00	275.48	1.1	36.77	0.04	0.62	<b>1.69</b>	55.1
18	40	1.1	0.9	250	3	PVM-3-9	0.059	0.23	5.71	50.39	20.00	16.00	275.48	1.1	36.77	0.03	0.43	<b>1.16</b>	64
19	40	1.1	0.7	250	3	VOX-TiO2	0.342	1.335	5.71	50.39	20.00	16.00	275.48	1.1	36.77	0.00	0.00	<b>0.00</b>	100

フロリナートを用いない系では、これまでの知見通り、過酸化水素残存率は 0%と、分解が顕著であった(Run No. 16)。一方で、フロリナートを用いた系では、過酸化水素の残存率が 55%と分解が抑制され、酢酸の生成も見られた(Run. No. 17)。触媒としてリンバナドモリブデン酸を用いて行くと、酢酸収率は、酸化バナジウムアセチルアセトナートを触媒に用いた実験よりも若干低かった(Run No. 18)。フロリナート層への分散を狙って、TiO<sub>2</sub>担持 V 触媒を用いて行ったが、期待していたフロリナート層での分散は見られず、酢酸も生成しなかった。一方で、過酸化水素の分解も起こらなかった(Run No. 19)。

### 触媒の溶出結果

Table 8 の Run No. 16~19 の反応液について、触媒の溶出の確認を行った。Run No. 16 以外は、水層と有機層に分別して行った。なお、分析は、住化分析センターへ依頼した。分析方法は以下の通り。

- 水溶液 : 蒸発乾固/酸溶解/ICP-AES 法  
 有機溶媒 : 湿式酸分解/ICP-AES 法

結果を Table 9 に示す。No.の数字の後ろの-W, -O は、それぞれ水層、有機層を表している。No.16~18 の反応は触媒中の V 濃度を揃えて行ったため、水層から同レベル(200 ~ 220 ppm) の V が検出された。一方で、有機層中の V は検出限界以下であった。Run No.18 では、V と P の検出濃度の割合は、使用した触媒であるリンバナドモリブデン酸( $H_6PV_3Mo_9O_{40} \cdot 40 H_2O$ ) の V/P 比によく一致した。溶出割合は、3 %弱程度であった。Run No. 19 の  $TiO_2$  担持 V 触媒からは水層にのみ若干、触媒成分の溶出がみられた。

以上の結果から、フロリナート層には触媒が溶出しないことが分かった。

### ③環境調和型物質転換の推算

開発された新しい酸素分子活性化触媒を用いて  $H_2$  から直接  $H_2O_2$  を製造する工業プロセス設計のための推算は、前年度実施内容に従った。

## 4. 成果発表

### 1) 論文一覧

特になし

### 2) 特許出願一覧 (発明の名称)

特になし

### 3) 学会・シンポジウム等発表 (口頭、ポスター発表など)

特になし

Table 9 試料中の金属定量結果

No.	V	P
16-W	220	
17-W	210	
18-W	200	40
19-W	6	
17-O	<1	
18-O	<1	<10
19-O	<1	

(単位: ppm)

以上



## 第4章 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>からのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成プロセスの工業化のための課題抽出

委託業務の題目 還元的酸素分子の活性化に基づく新しい環境調和型物質転換  
 (サブテーマ) (H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>からのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成プロセスの工業化のための課題抽出)

業務実施機関 三菱瓦斯化学株式会社

業務主任者 機能化学品カンパニー無機化学品事業部プロジェクト部長 加藤 富雄

実施期間 平成19年4月1日～平成20年3月31日

### 1. 委託業務の目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的にH<sub>2</sub>から直接H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気や、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いるH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する、また、得られた過酸化水素を利用する、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。

このため、国立大学法人九州大学、国立大学法人名古屋大学、国立大学法人大分大学および昭和電工株式会社と共同で業務を行う。

三菱瓦斯化学株式会社では、新しいH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成プロセスの工業化のために必要な条件を検討するとともに、従来の直接法H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成での研究課題を抽出する。

### 2. 当該年度における成果の目標及び業務の方法

過酸化水素合成用ナノコロイド触媒の工業化のための課題抽出  
 直接法でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>合成における従来の触媒についての知見の情報収集を行うとともに、従来の研究での課題を検討し、克服しなくてはならない課題について把握する。また、課題を克服するために有用な溶媒等についての可能性を明らかにする。

### 3. 当該年度における実施内容・成果

#### 1) 計画に対する成果概要

##### (1) 課題抽出

工業化に必要な課題の抽出を各STEPごとに行った。

STEP 1 : 高活性・高選択性触媒の開発

STEP 2 : 高品質過水の取得

STEP3：触媒分離技術の開発

STEP4：反応システムの構築

STEP5：最適プロセス提案とコスト評価

## (2) システム提案

工業化の課題克服のためのシステム提案と研究の方向性のアドバイスを行った。

提案1：ガス循環を行わない反応システム

提案2：触媒分離システム

提案3：固定床反応器の使用検討

提案4：添加剤濃度の低減、触媒成分溶出低減による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 品質の向上

## 2) 計画に対する成果詳細

### (1) 課題抽出

工業化を進めるにあたって、ステップ別の課題の抽出と課題をクリアした場合に得られるメリットについて抽出を行った。

STEP 1：高活性・高選択性触媒の開発

#### ① 高活性触媒開発のメリット

- ・取得 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の向上
- ・反応圧力の低圧化（高圧ガス取締法規制回避）
- ・爆発限界外でも工業化可能な反応速度の確保

#### ② 高選択性触媒開発のメリット

- ・取得 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度の向上
- ・水素原単位の向上

#### ③ 高選択性触媒開発の課題

- ・高選択性付加成分の固定化  
(付加成分脱離による触媒劣化の抑制、付加成分の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中へのコンタミによる品質低下の抑制)

#### ④ 長寿命触媒開発の課題

- ・高濃度 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中での活性・選択性の維持

#### ⑤ 反応場の課題

- ・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と触媒の直接接触回避による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分解抑制

STEP 2：高品質 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の取得

- ① 添加剤濃度（硫酸、ハロゲン）の低減による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 品質の向上
- ② 触媒から Pd 成分溶出の低減による触媒活性の維持と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 品質の向上
- ③ 触媒の多機能化による H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 品質の向上  
(添加剤機能を触媒に持たせる等)

STEP 3：触媒分離技術の開発

(触媒と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の分離はシステム構築の上で必要不可欠な課題)

- ① 種々な触媒分離技術から最適技術の選択と最適化  
(システムに適した触媒の開発が必要 (粒径、強度))
- ② コロイド触媒の場合は新たなシステムの考え方が必要

#### STEP 4 : 反応システムの構築

- ① システムとしては以下の3つのケースが考えられる。
  - ・ガス循環なしシステム
  - ・O<sub>2</sub>リッチ循環システム
  - ・H<sub>2</sub>リッチ循環システム
- ② 設備コスト的にはガス循環なしシステムの採用がお勧め
  - ・ガス循環装置省略による機器コスト削減
  - ・O<sub>2</sub>源に Air 使用する場合はこのシステムが必要  
(Air 使用時 O<sub>2</sub> コスト低減のメリットあり)
  - ・変動費コスト低減のためには高収率、高選択率が必要

#### STEP 5 : 最適プロセス提案とコスト評価

- ① 開発された触媒能力を考慮した最適プロセスの提案
- ② 最適プロセス採用時のコスト評価

#### (2) システム提案

工業化の課題克服のためのシステム提案と研究の方向性のアドバイスを、それぞれの提案につきメリット、デメリットを明確化しながら行った。

#### 【前提となる直接法 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成のポイント】

- ・メリット：AQ 法に比べてプロセスが簡単  
(プラントコスト低減、設置場所を選ばない)
- ・デメリット：高濃度の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の取得が困難  
(濃縮に別途エネルギーを要する)
- ・ポイント：シンプルなプロセスの構築  
低濃度のままオンサイトで使用可能な使用法の確立  
高濃度抽出システムの開発  
AQ 法との変動費比較
- ・重要な課題：高活性、高選択性触媒の開発

#### 提案 1 : ガス循環を行わない反応システム

- ・メリット：設備コストが安価 (特に小規模プラントで威力発揮)
- ・デメリット：高収率反応必要
- ・ポイント：O<sub>2</sub>源に Air を使用する場合はこのシステム  
O<sub>2</sub> 導入と Air 導入のコスト差大きいと有利  
通常小規模プラント立地では安価な O<sub>2</sub> が期待できない
- ・課題：O<sub>2</sub> 濃度 20%以下での H<sub>2</sub> ベース高収率触媒の開発

#### 提案2：触媒分離システム

- ・ポイント：スラリー系からの触媒分離が比較的容易な技術の選択  
自動シーケンスの採用により工業化が容易な技術の選択  
開発された触媒に適した技術の選択
- ・課題：触媒分離技術に適した触媒の開発（粒度、強度、形状）  
（触媒の性能⇔触媒分離技術の両ファクターから最適化を目指す）

#### 提案3：固定床反応器の使用検討

- ・メリット：触媒と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分離が容易、プラントコストの低減
- ・デメリット：AQ法では選択性悪い
- ・ポイント：固定床に適した触媒の開発
- ・課題：固定床に適した触媒形状の検討、固定床での触媒性能の発揮

#### 提案4：添加剤濃度の低減による $\text{H}_2\text{O}_2$ 品質の向上

- ・メリット： $\text{H}_2\text{O}_2$  品質の向上  
（添加剤により触媒成分の溶出が加速されるため W 効果あり）
- ・デメリット：反応成績の悪化（収率、選択率）
- ・ポイント： $\text{H}_2\text{O}_2$  品質と反応成績のバランス
- ・課題：添加剤低濃度下での高収率、高選択率触媒の開発

## 4. 成果発表

### 1) 論文一覧

なし

### 2) 特許出願一覧（発明の名称）

なし

### 3) 学会・シンポジウム等発表（口頭、ポスター発表など）

なし

以上

## 第5章 新規プロトン伝導体を用いる中温膜型反応プロセス

委託業務の題目 還元的酸素分子の活性化に基づく新しい環境調和型物質転換  
 (サブテーマ) 新規プロトン伝導体を用いる中温膜型反応プロセスの検討

業務実施機関 国立大学法人 名古屋大学

業務主任者 大学院環境学研究科 教授 日比野高士

実施期間 平成19年4月1日～平成20年3月31日

### 1. 委託業務の目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的に  $H_2$  から直接  $H_2O_2$  を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いる  $H_2O_2$  の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する。また、得られた過酸化水素を利用し、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。

このため、国立大学法人九州大学、国立大学法人大分大学、昭和電工株式会社および三菱ガス化学と共同で業務を行う。国立大学法人名古屋大学では、水素透過膜型触媒反応器による  $H_2O_2$  の高効率生成とそれを利用した低級炭化水素からの選択的含酸素化合物の合成プロセスの可能性を評価するとともに、生成物のさらなる収率増大を目指した触媒設計やプロセス技術の検討も併せて行う。

### 2. 当該年度における成果の目標及び業務の方法

#### (1) 新規プロトン伝導体を用いる中温膜型反応プロセスの検討

昨年度に引き続き、 $SnP_2O_7$  を中温膜型反応器の電解質に使用して、電極触媒をカソードに分極することで気相酸素を過酸化水素へ高効率に活性化させるとともに、過酸化水素経由の活性酸素によって低級炭化水素を部分酸化反応させることを検討する。

#### (2) 高活性ナノコロイド触媒（局所電池型触媒）の適用

九州大学が開発したナノコロイド触媒を新たに電極として使用し、炭化水素の部分酸化反応をさらに活性化するプロセスを検討する。

### 3. 当該年度における実施内容・成果

#### 1) 計画に対する成果概要

##### (1) 新規プロトン伝導体を用いる中温膜型反応プロセスの検討

$Sn_{0.9}In_{0.1}P_2O_7$  を電解質、Pd-Au/AB 電極をカソードに用いた燃料電池タイプのリアクタを構成し、燃料極に水素、空気極に酸素とメタンの混合ガスを供給して、酸素の還元的活性化を利用したメタンからの含酸素化合物合成を検討した。作動温度  $50^{\circ}C$  以上で、燃料電池を放電していくと、カソードか

らメタノールと二酸化炭素の生成が観察された。これらの生成物量は温度の上昇、電流の大きさ、酸素濃度とメタン濃度の増加、とともに増大した。これらの反応条件依存性から、メタノール及び二酸化炭素生成のプロセスが考察された：①酸素が電解質を透過してきたプロトンと還元反応し、過酸化水素もしくは部分的にチャージした酸素種が生成される；②メタンが①で生成した酸素種によってメタノールへ部分酸化される；③メタノールが余剰の酸素種によって二酸化炭素に酸化される。

## (2) 高活性ナノコロイド触媒（局所電池型触媒）の適用

(1) の燃料電池タイプリアクタの反応場を増やす目的で、局所電池及びその自己短絡を利用してリアクタをセンチからナノレベルにダウンサイズする概念を提案した。電解質とカソードの粉体を混合し、そこに水素、酸素、そしてメタンの混合ガスを供給した。温度 250°C 以上で、水素はカソードの卑な部分で酸化され、プロトンと電子としてそれぞれ電解質とカソード内に移動した。一方、酸素は貴な部分で電解質とカソード内を移動してきた電子とプロトンによって、活性酸素に還元された。この酸素種が (1) と同様にメタンを部分酸化して、メタノールを生成した。特に、注目すべきことは、反応系のメタン濃度が増加するほど、メタノール生成量が増え、二酸化炭素生成量が反対に減って、メタノール選択率が 100% に到達したことである。

## 2) 計画に対する成果詳細

### (1) 新規プロトン伝導体を用いる中温膜型反応プロセスの検討

昨年度からの継続実験のため、昨年度の結果も一部含めて報告する。まず、Fig.1 に作動温度 250°C で各種金属電極を用いた場合の放電曲線を示す。250°C でどのカソード金属触媒を使用した場合でも、燃料電池から安定に電流を取り出すことができた。電流は Pt/C 電極で最も流れ、次いで Rh/C 電極、Pd/C と Au/C 電極の順であった。一方、これらの燃料電池は開回路電圧(OCV)が 715-915mV と理論起電力 (1.1V) より低くなる特徴が共通して確認された。そこで、カソードであるワーキング電極側に混合したメタンが放電特性にどのように影響するかを調べた。Fig.2 に Pd/C 電極を用いた場合のメタンの有無での放電曲線を示す。放電特性はメタンの存在に影響されていないことから、メタンは電気化学的反応に直接関与していないことが分かった。おそらく OCV が理論起電力より低くなった理由として次のことが考えられる：(1)電解質の物理的なガスもれ；(2)電解質中の電子ホールによる内部短絡。また、これらの燃料電池は使用したカソード金属触媒によって短絡電流(140-250mA)が大きく異なる値を示したため、特に断りが無い限り、すべての触媒試験を一定電流(200mA)通電することで行うことにした。

Fig.3 は各種カソード金属触媒を使用した場合の生成物量を示す。電流通電時に Pd/C 電極においてメタノールと二酸化炭素の生成が観察されたが、開回路状態においても少量のメタノールと二酸化炭素が生成していた。これは電解質中をアノードからカソードへ水素が透過したこと（物理的なもれ）による影響である。つまり、透過した水素がカソード電極上で酸素と反応して過酸化水素もしくは活性酸素を生成したと考えられる。一方、Pt/C と Au/C 電極はメタノールより二酸化炭素の方が多く生成し、また Rh/C 電極は全く生成物が観察されなかった。パラジウムは水素と酸素からの過酸化水素生成反応に高い活性を示すことが報告されている。このことから、カソードの種類によるメタノールの生成量の違いは、電気化学的に過酸化水素を生成する効率の差によるものであると考えられる。

Pd/C 電極はメタンからメタノールへの直接酸化反応を可能にしたが、メタノールの生成量はまだまだかなり低い値であった。Landon ら や Ishihara ら によると、Pd に Au を添加することで触媒反応において水素と酸素からの過酸化水素生成反応を高める効果が報告されている。そこで、本研究においてもこの方法を適用した。Pd-Au/C 電極で Au の添加量を変化させた時のメタノールと二酸化炭素の生成量を

Fig.4 に示す。Pd : Au が 8 : 1 の時に最も多くメタノールが生成した。もう 1 つの重要な結果は Pd に Au を添加することで二酸化炭素の生成が抑制されたことである。以上の結果、メタノール選択率が 6.03% になり、この値は Pd/C 電極使用時に観察された値の 3 倍に相当する。

Pd-Au/C 電極上でのメタノール生成反応をさらに理解するために、様々な条件で燃料電池や触媒試験を行なった。Fig.5 に作動温度 50-250°C における Pd-Au/C 電極での放電曲線を示す。Pd に Au を添加することで電池性能を向上させる効果が確認された。特徴として、250°C における OCV は Pd/C 電極で 727mA、Pd-Au/C 電極では 740mA と僅かに高まり、また 250°C における短絡電流は Pd/C 電極で 140mA、Pd-Au/C 電極では 230mA とかなり増加した。これらの結果はカソードの分極抵抗の減少によるものであった。

Fig.6 に作動温度 50-250°C で Pd-Au/C 電極におけるメタノールと二酸化炭素の生成量を示す。これらの生成物量は温度と共に増加し、特にメタノール量に比べて二酸化炭素量が大きく増加した。この結果、メタノール選択率は低温ほど有利であった (Table.1)。

Table.1

温度 (°C)	50	150	250
CH <sub>3</sub> OH selectivity (%)	60	10.8	6.03
CH <sub>4</sub> conversion (%)	0.012	0.14	0.38

作動温度 150°C で電流を変化させた場合のメタノールと二酸化炭素の生成量を Fig.7 に示す。開回路状態では生成物は全く見られず、通電時のみメタノールと二酸化炭素が生成した。メタノールと二酸化炭素生成量は電流とともに増加していたことから、通電によって活性化された酸素がメタンまたはメタノールと反応してそれらを生成したものであると考えられる。一方、メタノール生成量の方が二酸化炭素生成量に比べて電流依存性が大きかったため、メタノール選択率は電流とともに増加し、200mA 時には選択率が 10.8% に達していた。

Fig.8 に作動温度 150°C で酸素濃度を 0-25 % まで変化させた場合のメタノール及び二酸化炭素の生成量を示す。メタノールと二酸化炭素は酸素濃度が 0% では全く生成しなかったが、酸素濃度が増加するとともに生成した。この結果はこれらの生成に酸素が大きく関与していることを示し、先の Fig.7 において考察した活性酸素の生成機構を強く支持する。一方、Fig.9 に作動温度 150°C でメタン濃度を 0-25 % まで変化させた場合のメタノール及び二酸化炭素の生成量を示す。メタノール生成量はメタン濃度とともに増加したが、二酸化炭素生成量は少量のメタン濃度で増加し、その後徐々に減少した。従って、メタノール生成はメタンが直接酸化されたことによって進行しているのに対し、二酸化炭素生成はメタンではなくメタノールが酸化されたことによるものであると考えられる。

これまでは Pd-Au をブラックパールに担持した触媒で実験を行なってきた。Yamanaka らは活性酸素の生成には担体であるカーボンの種類が大きく影響を与えることを報告している。そこで、カーボン担体の違いによるメタノール及び二酸化炭素生成への影響を調べた。担体をアセチレンブラック、ブラックパール、カーボンブラックとした Pd-Au 電極を使用して、作動温度 150°C でのメタノール及び二酸化炭素の生成量を Fig.10 に示す。アセチレンブラックを用いた場合に全ての電流で最も大きなメタノール生成量を示し、200mA 通電時で比較するとブラックパール使用時の 1.8 倍となった。

以上 Fig.5-10 までの結果より、メタノール及び二酸化炭素生成機構として、Scheme 1 に示す概略図が考えられる。

### ① 酸素の活性化

電解質中を透過してきたプロトンがカソード電極上で酸素と反応し過酸化水素経由の活性酸素を生成する。

### ② メタノール生成

カソード電極上で生成した活性酸素がメタンを部分酸化してメタノールを生成する。

### ③ 二酸化炭素生成

生成したメタノールが更に過剰の活性酸素によって酸化され二酸化炭素を生成する。

①の反応において、Pd触媒へのAuの添加が過酸化水素生成に重要な役割を果たしている。Yoshizawaらによると、AuはPd表面上で酸素の解離吸着を抑制することが計算によって導き出されている。おそらく、Pd-Au表面では酸素が解離しにくいいため、過酸化水素が多く生成されたと考えられる。また、カーボン担体も過酸化水素の生成には大きく寄与していた。現時点ではアセチレンブラックがなぜメタノール生成を増大させたかは不明であるが、カーボンの種類による導電性、表面積、または官能基の違いなどが過酸化水素の安定性に影響したと思われる。

## (2) 高活性ナノコロイド触媒（局所電池型触媒）の適用

(1)では、燃料電池を用いて酸素を還元的に活性化し、メタンからメタノールを直接酸化することに成功した。しかし、燃料電池では反応場が電極面積に制限されるため、実用レベルでメタノール合成を行う場合、電池の大型化が必要となってしまう。この課題を解決する一つの方法として、燃料電池をナノサイズ化し、通常の触媒並みに反応場を稼ぐことが考えられる。一方、これまでの $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 電解質、Ptやその他の貴金属触媒を使用したセンサの研究から、水素などの還元性ガスと酸素などの酸化性ガスが共存すると、電極が局部的に還元性ガスのアノード反応によりマイナス、また酸化性ガスのカソード反応によりプラスの電位を帯びることが分かっている。さらに、その自己短絡現象によって二つの反応が同速度で進行し、その結果として電極上に混成電位が発現する。これはSchem2が示すように一種のナノサイズ化された燃料電池であって、しかも電極上に水素と酸素が存在する間、放電が常に行われ反応が自発的に進行することになる。この場合、メタノール合成に必要な構成材料として、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 電解質、Pd-Au触媒、そしてアセチレンブラック(AB)担体が想定される。

上の局所電池型触媒を実現するために、 $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 粉体(0.095 g)とPd-Au/AB粉体(0.005 g)をメノウ乳鉢で物理混合した後、0.1g秤量して、そこに $\text{H}_2$ (0-2%)、 $\text{O}_2$ (0-10%)、 $\text{CH}_4$ (0-18%)を流量 $30\text{ml min}^{-1}$ で供給した。対照実験として、以下の組み合わせのものも触媒として評価した。

Pd-Au/ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$	・・・ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ にPdとAuを担持させたもの
AB+ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$	・・・ABと $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ を物理混合させたもの
$\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$	・・・ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ のみのも
Pd-Au/AB	・・・Pd-Au/ABのみのも

50-400°Cにおける局所電池型触媒の反応結果をFig.11に示す。各構成材料単独では試験した温度範囲においてメタノールの生成が観察されなかった。これに対して、Pd-Au/ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 触媒では250°C以上でメタノールの生成が確認され、さらにPd-Au/AB+ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 触媒ではそれ以上にメタノールが生成し、しかも温度とともにその生成量が増加した。Pd-Au/ $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ 触媒を使用した場合、メタノール生成量は最高で $5.7\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ に達していた。これは温度の違いがあるが(1)の燃料電池では成し遂げられなかった値である。従って、混合触媒でメタノールを合成するには(1)で述べた電気化学セルと同じ構成材料の組み合わせが必要であり、これは上の概念を定性的に支持する結果である。

また、(1)で示したように、メタノール生成は担体であるカーボンの種類によって大きく影響を受け



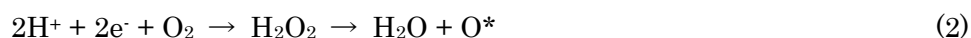
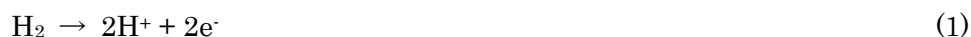
ることが分かっている。そこで、局所電池型触媒においてもカーボン担体種の違いによる生成物の影響を調べた。各種カーボン担体に担持した Pd-Au (Pd-Au/AB, /BP, /CB) と Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の混合触媒の 50-400℃におけるメタノール生成量を Fig.12 に示す。メタノール生成量はどの温度でも AB>BP>CB の順番であり、この順番は Fig.10 の順番と同じであった。従って、この結果も上の概念を定性的に支持する。なお、Pd-Au/AB+Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 混合触媒中の Pd-Au/AB の重量比を変化させ、メタノール生成量を測定したところ、5wt% の時に生成量が最大値となった。そこで、今後の実験は、Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(95wt%)+Pd-Au/AB(5wt%) の混合触媒を使用して行なった。

Fig.13 に 300℃において酸素濃度を 0-10 %に変化させた場合のメタノール生成量とその選択率を示す。酸素濃度が 0% の時には生成物が全く見られなかったが、0.5% になるとメタノールが突然生成し、その後生成量はほぼ一定となった。また、二酸化炭素も同時に生成しており、その生成量は酸素濃度とともに単調に増加した。その結果、メタノール選択率は酸素濃度とともに大きく減少した。

Fig.14 に 300℃におけるメタノール生成量と選択率の水素濃度依存性を示す。爆発の危険を考慮して、水素濃度は 2% までとした。メタノール生成量は水素濃度 0% で少しだけ観察され、その後 0.5% までは急激に増加し、0.5% 以上ではほぼ一定値となった。また、メタノール選択率は二酸化炭素生成のため水素濃度の増加とともに大きく減少した。

一方、300℃におけるメタノール生成量と選択率のメタン濃度依存性は上の二つと大きく異なった。Fig.15 が示すように、メタノール生成量と選択率はメタン濃度とともに増え続けていき、特に選択率はメタン濃度 15% の時に 100% に達した。

以上のことは、この局所電池型触媒でも燃料電池の時と同様に Scheme2 の反応機構が成り立つとすると説明できる。上の①から③を式に直すと、以下のように表せる。



反応系において、水素または酸素濃度が増加すると、(1)と(2)式の速度が十分速いと仮定すれば、それらの速度が高まり、活性酸素濃度が増加する。これによって、水素または酸素濃度が低い間は(3)式によってメタノール生成量が増大するが、それらのガス濃度が高くなると(4)式によって二酸化炭素生成量が増大する。一方、水素と酸素濃度が一定な条件では活性酸素濃度も一定になる。この際、メタン濃度が増加すると、(3)式によってメタノール濃度が増加するが、活性酸素濃度はその分減少するため、(4)式が起りにくくなり二酸化炭素濃度が減少する。これによって、メタノール選択率は高メタン濃度では(4)式が全く起こらなくなり 100% に到達する。

最後に今後の方針について触れる。現時点での局所電池型触媒は Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体と Pd-Au/C 粉体を単に混ぜ合わせているに過ぎない。この触媒の反応場は両物質が整合した界面であるため、今の状態では触媒としての反応場数が非常に少ない。この改善には、高表面積を持つカーボン担体に Pd-Au だけでなく Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> も担持し、これらの界面をできるだけ増やすことが有効であると考えられる。

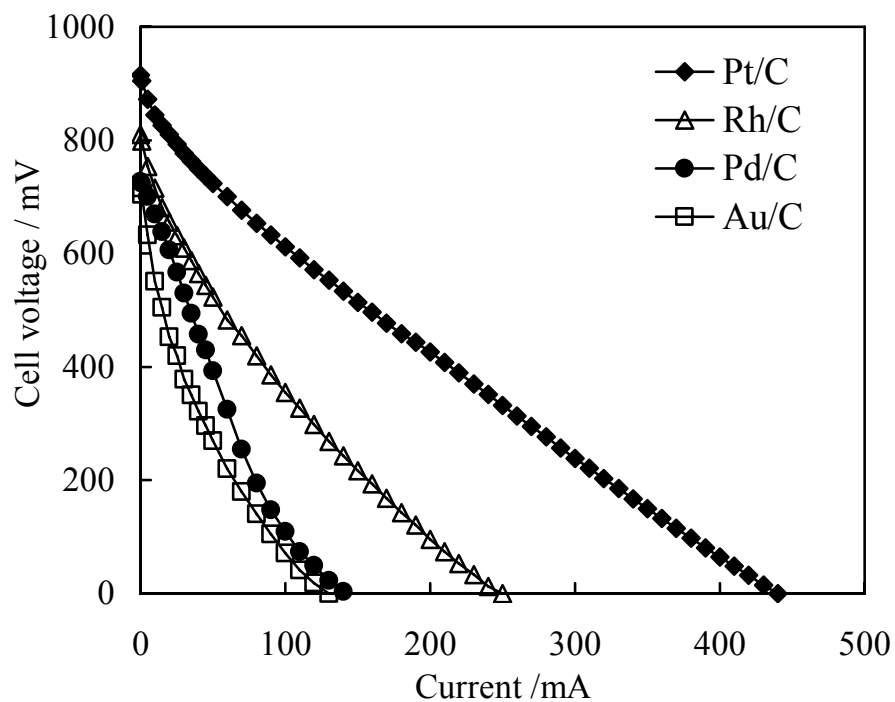


Fig.1 作動温度 250°Cで各種金属/C 電極を用いた場合の放電曲線：  
 $\text{H}_2, \text{Pt/C} | \text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7 | \text{M/C}, \text{O}_2(50\%)+\text{CH}_4(50\%)$

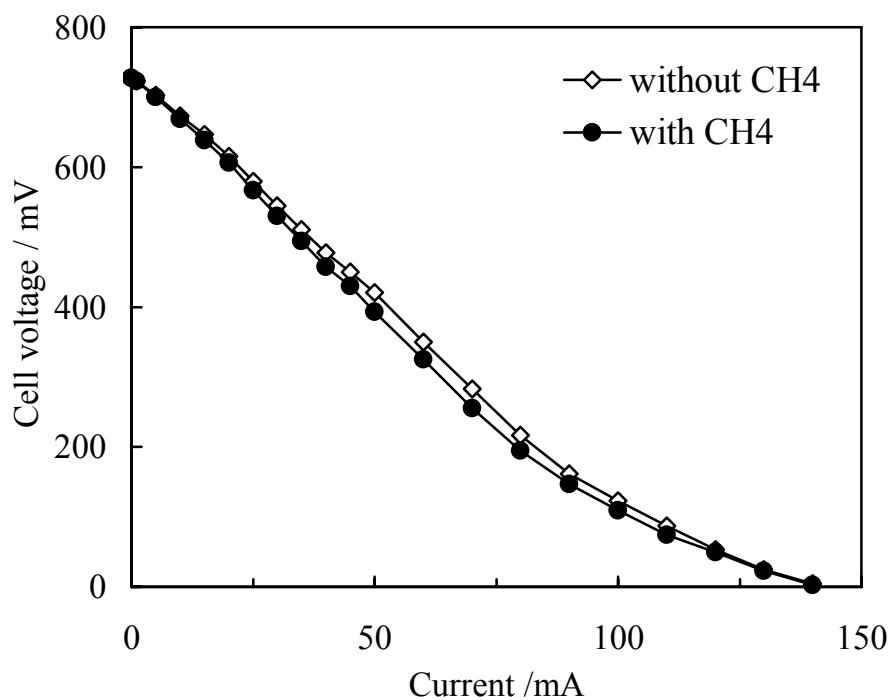


Fig.2 作動温度 250°Cの放電曲線におけるメタン有無の影響：  
 $\text{H}_2, \text{Pt/C} | \text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7 | \text{Pd/C}, \text{O}_2(50\%)+\text{CH}_4(0 \text{ or } 50\%)$

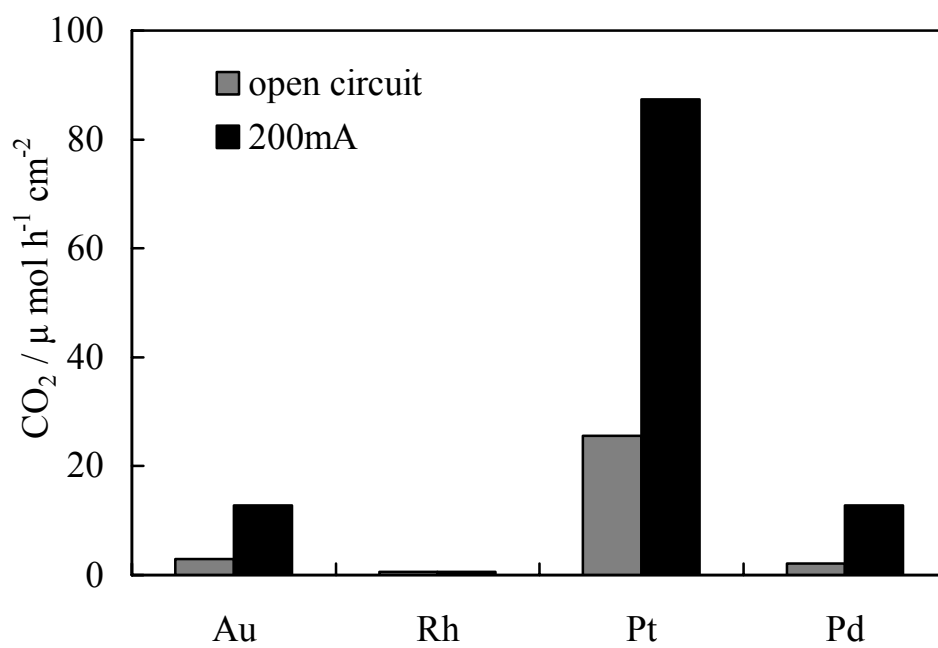
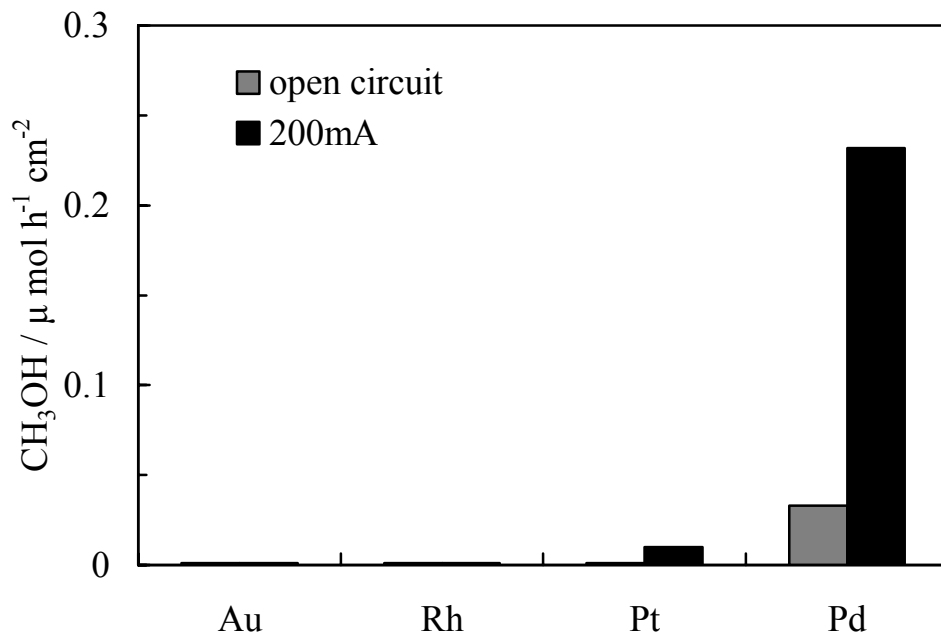


Fig.3 250°Cにおける各種金属/C電極での生成物量：  
電流は200mA、その他の条件はFig.1と同じ。

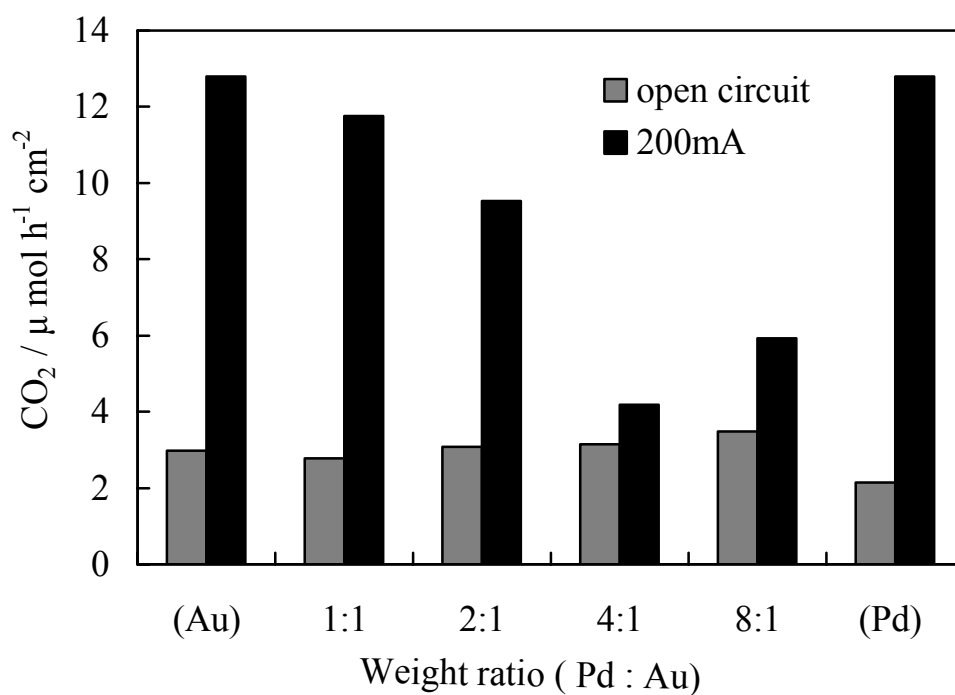
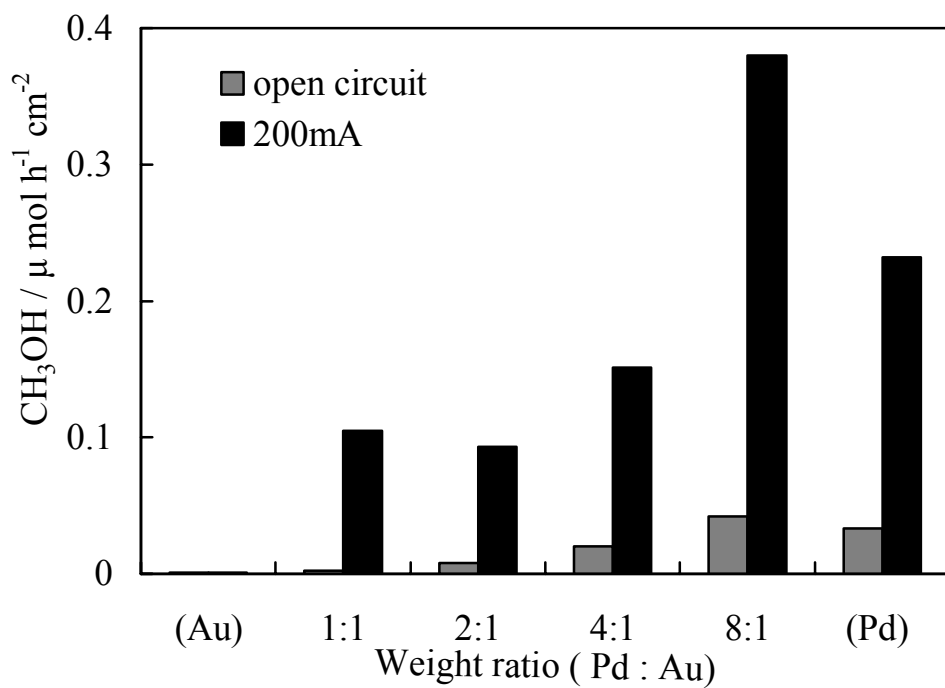


Fig.4 250°Cにおける Pd-Au/C 電極での生成物量：  
実験条件は Fig.3 と同じ。

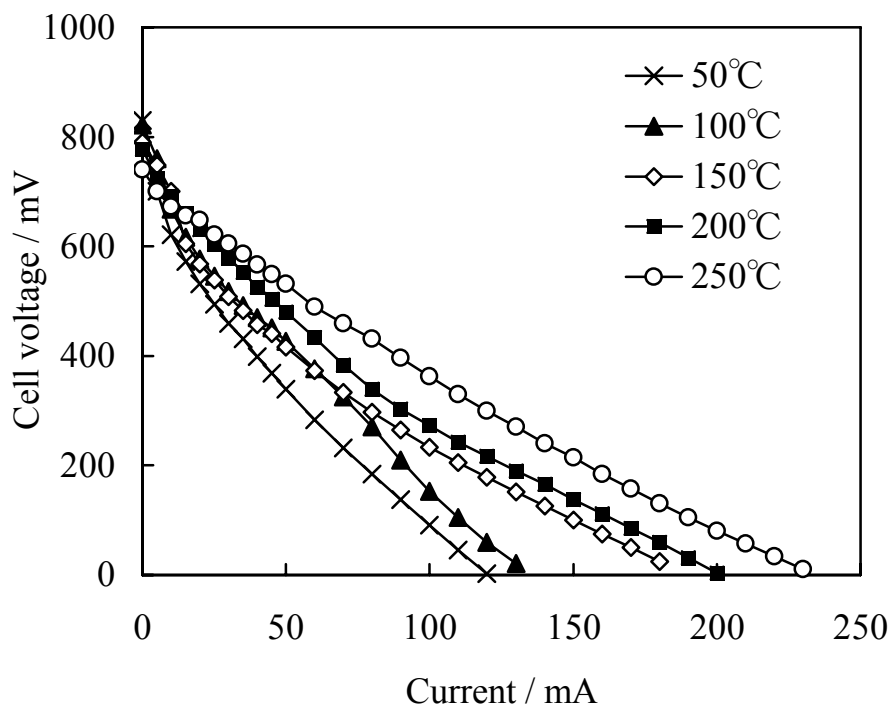


Fig.5 Pd-Au/C 電極を使用した燃料電池の放電曲線：  
 $\text{H}_2$ ,  $\text{Pt}/\text{C}|\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7|\text{Pd-Au}/\text{C}$ ,  $\text{O}_2(50\%)+\text{CH}_4(50\%)$

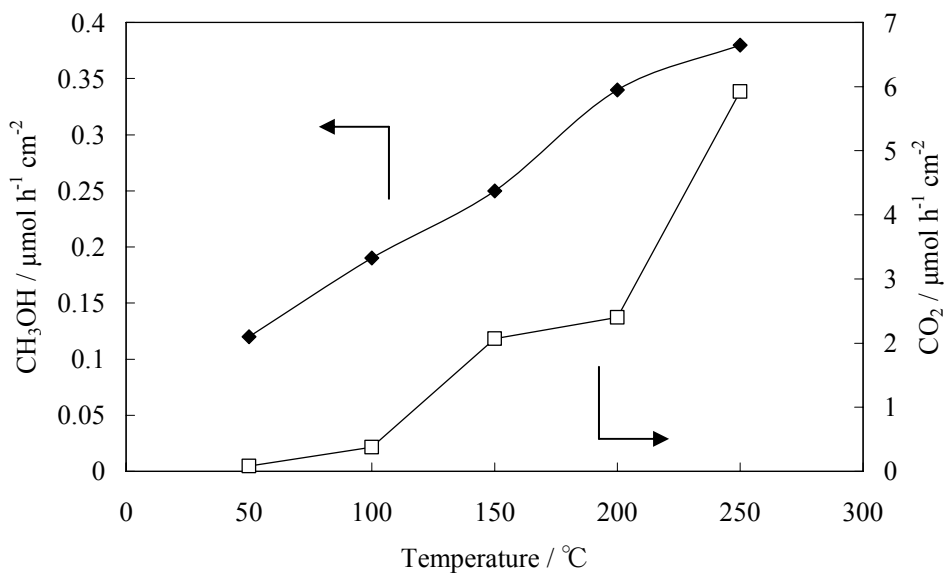


Fig.6 50-250°Cにおける Pd-Au/C 電極でのメタノールと二酸化炭素の生成量：  
 電流は 200mA 一定。

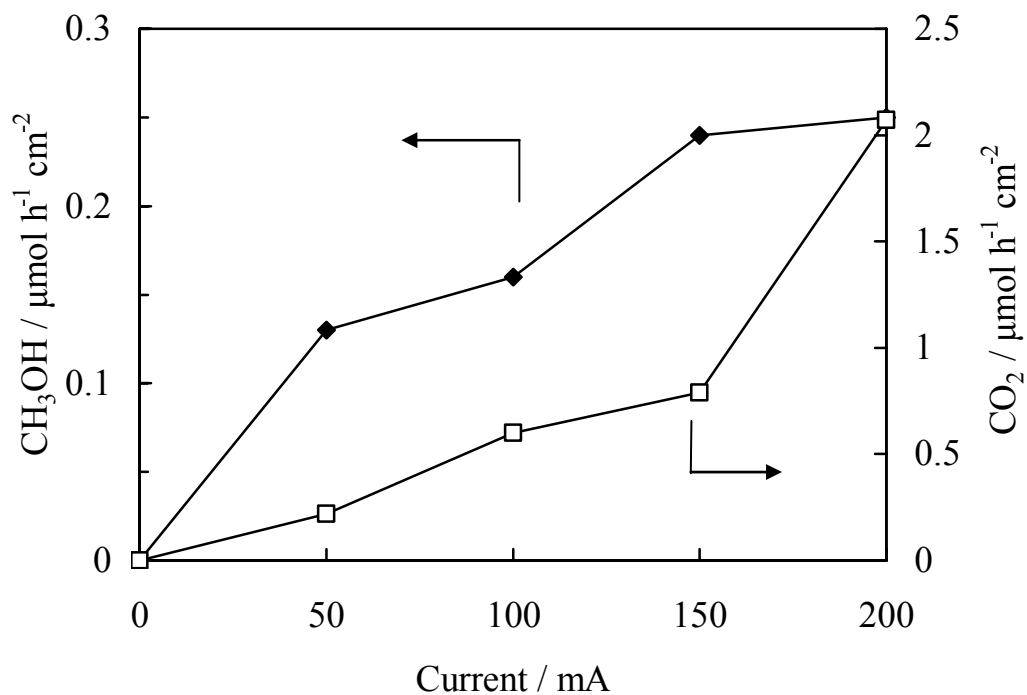


Fig.7 150°Cにおける Pd-Au/C 電極でのメタノールと二酸化炭素の生成量の電流依存性

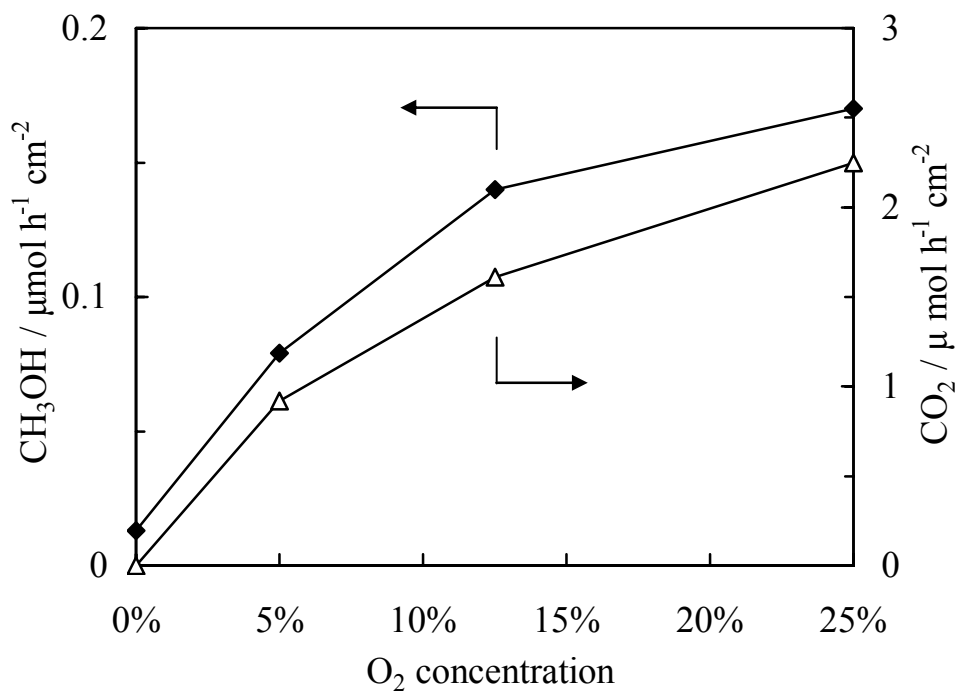


Fig.8 150°Cにおける Pd-Au/C 電極でのメタノールと二酸化炭素の生成量の酸素濃度依存性

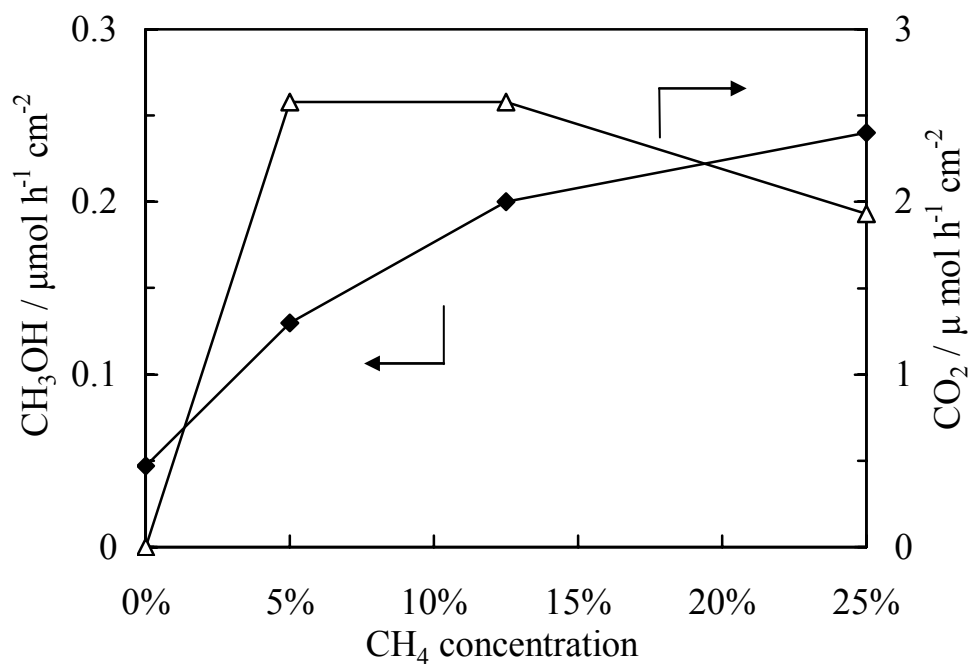


Fig.9 150°Cにおける Pd-Au/C 電極でのメタノールと二酸化炭素の生成量のメタン濃度依存性

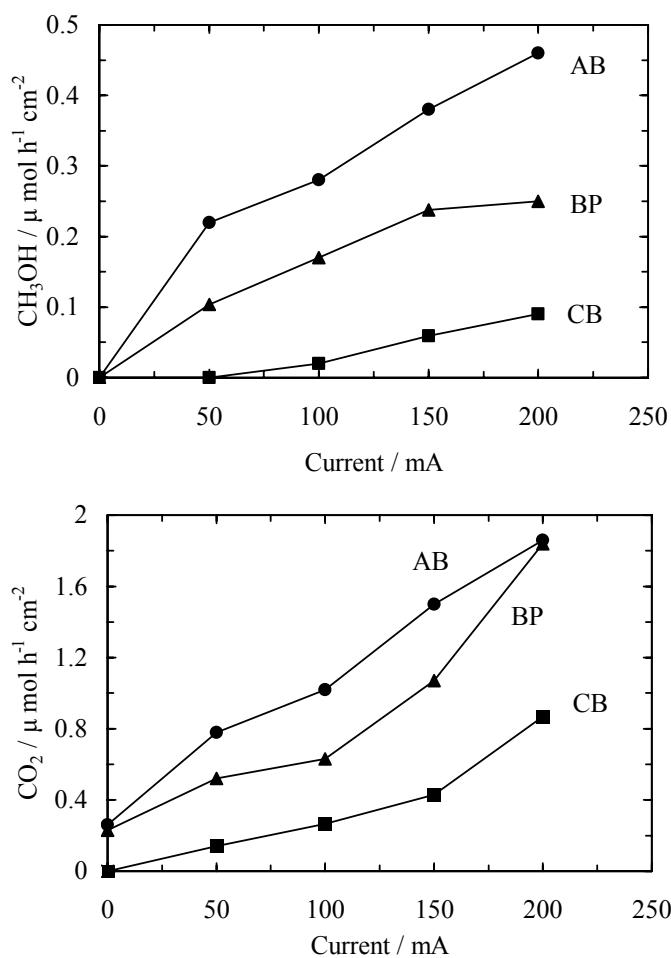
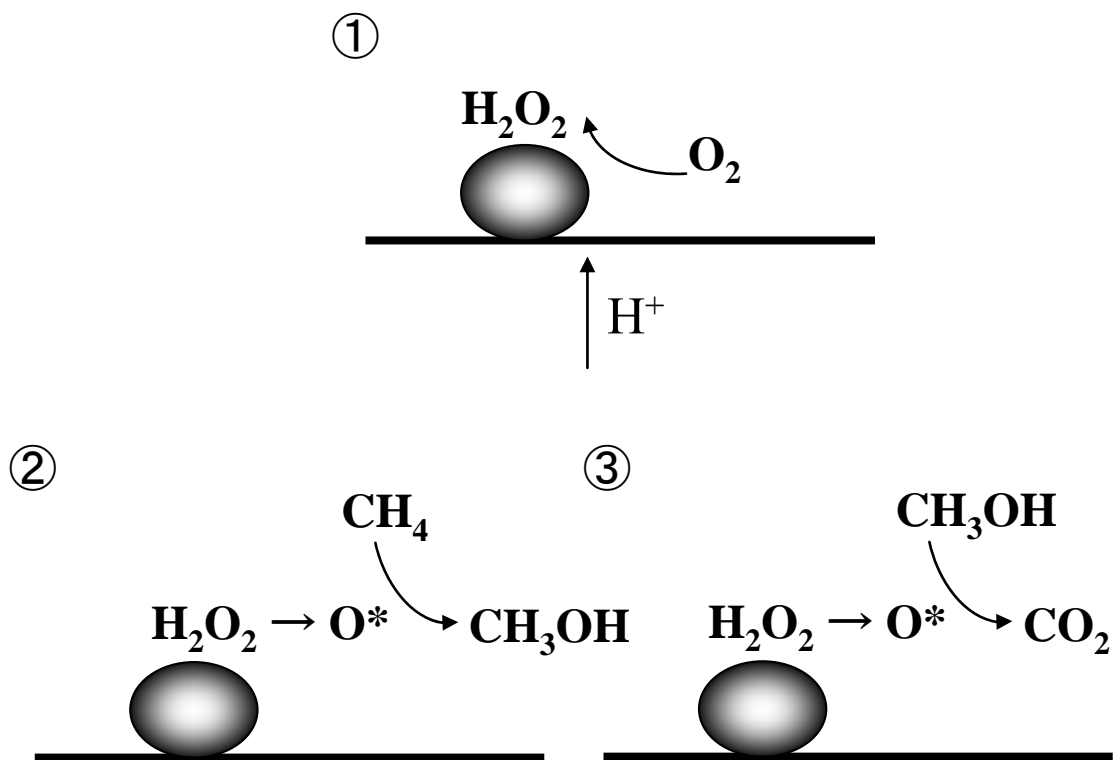
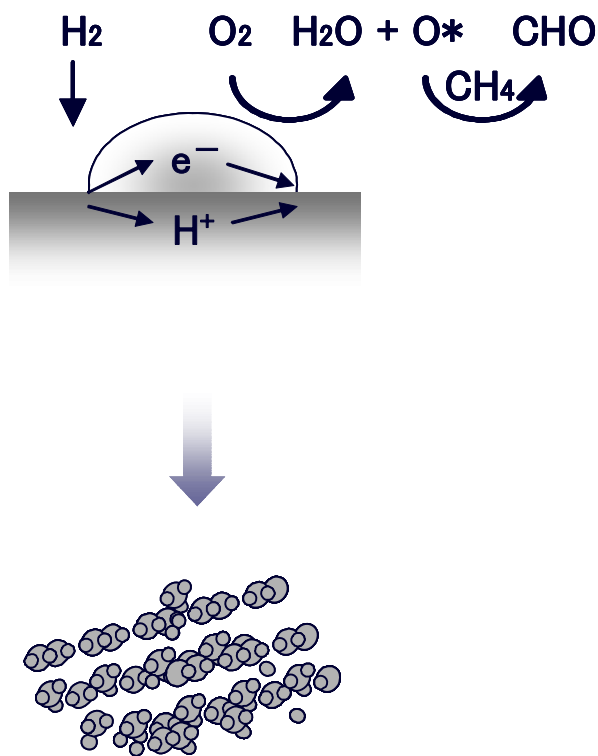


Fig.10 150°Cにおける Pd-Au/C 電極でのメタノールと二酸化炭素の生成量へのカーボン担体種の違いによる影響



Schme1 反応機構



Schme2 局所電池型触媒



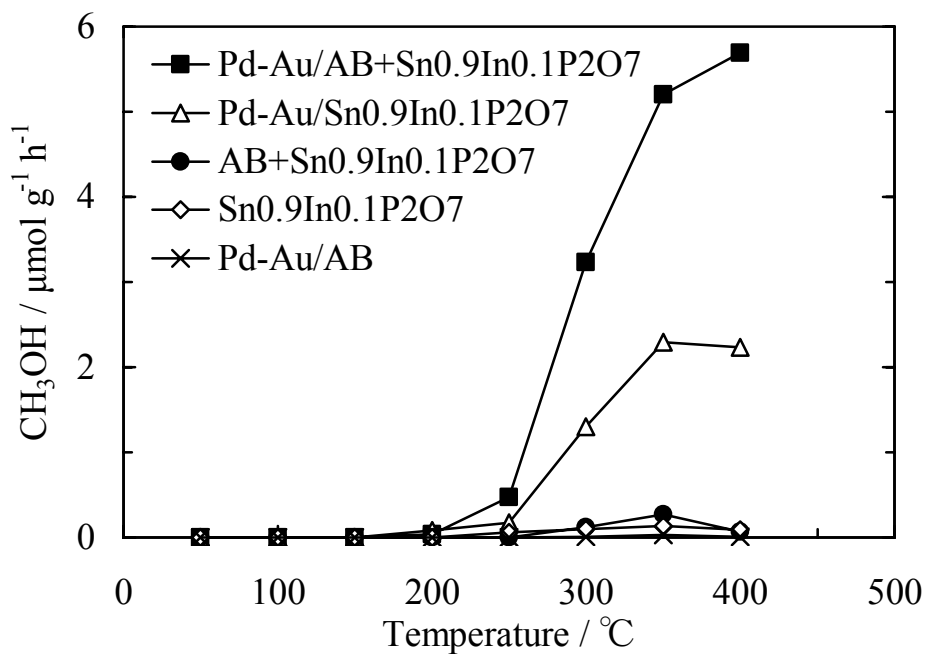


Fig.11 各構成材料粉体上でのメタノール生成量：  
H<sub>2</sub>(1%)+O<sub>2</sub>(1%)+CH<sub>4</sub>(10%)

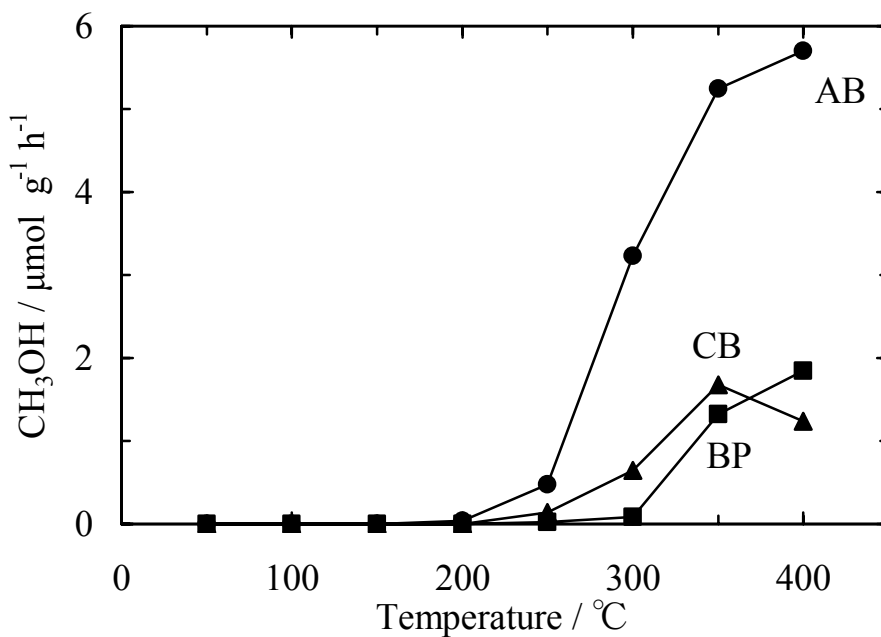


Fig.12 Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Pd-Au/C 触媒でのメタノール生成量への  
カーボン担体種の違いによる影響

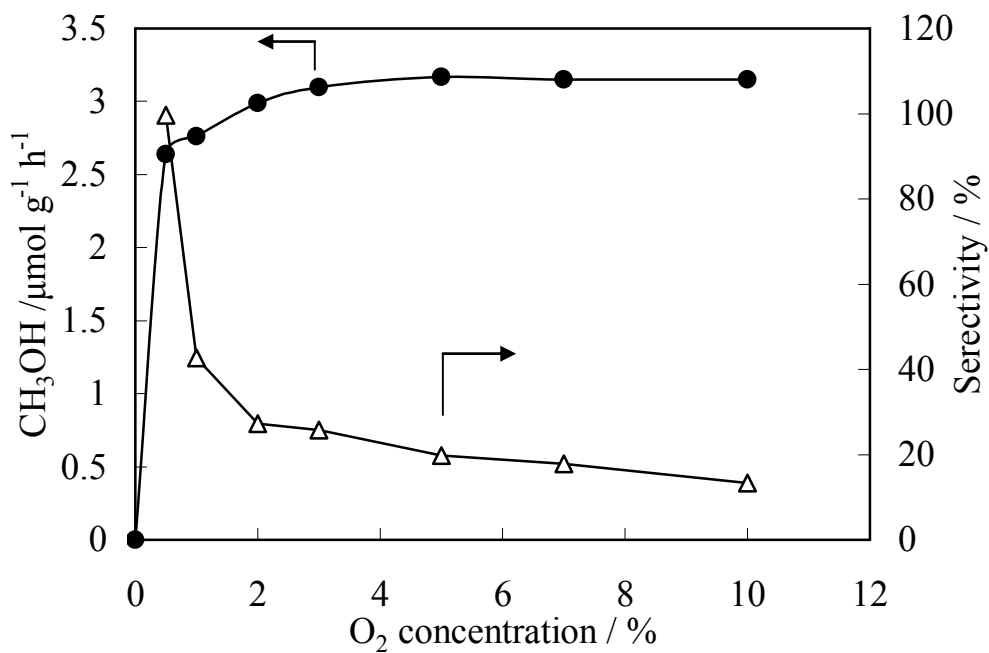


Fig.13 300°Cにおける Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Pd-Au/AB 触媒でのメタノール生成量と選択率のメタン濃度依存性 : H<sub>2</sub>(1%)+O<sub>2</sub>(x%)+CH<sub>4</sub>(10%)

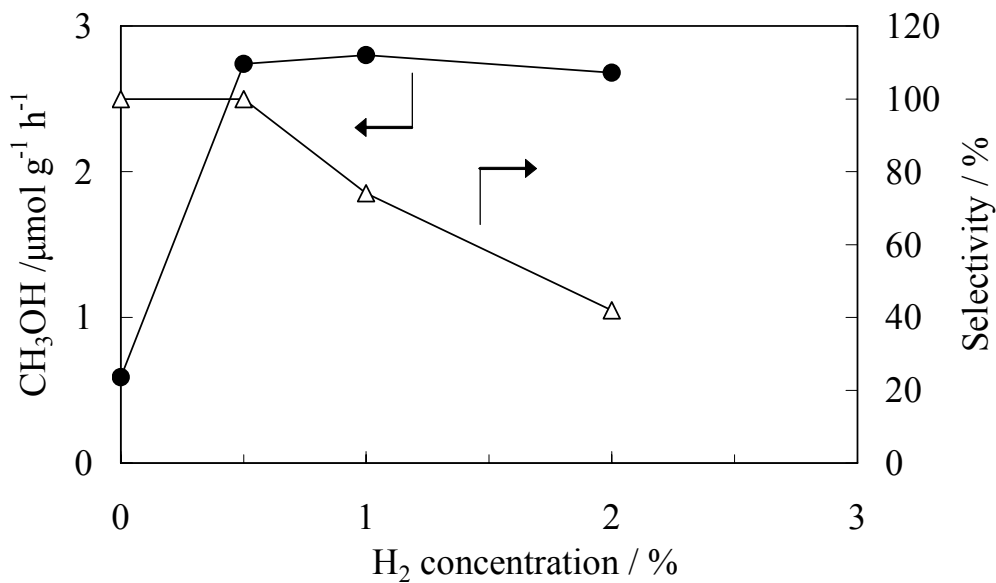


Fig.14 300°Cにおける Sn<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+Pd-Au/AB 触媒でのメタノール生成量と選択率の水素濃度依存性 : H<sub>2</sub>(x%)+O<sub>2</sub>(1%)+CH<sub>4</sub>(10%)

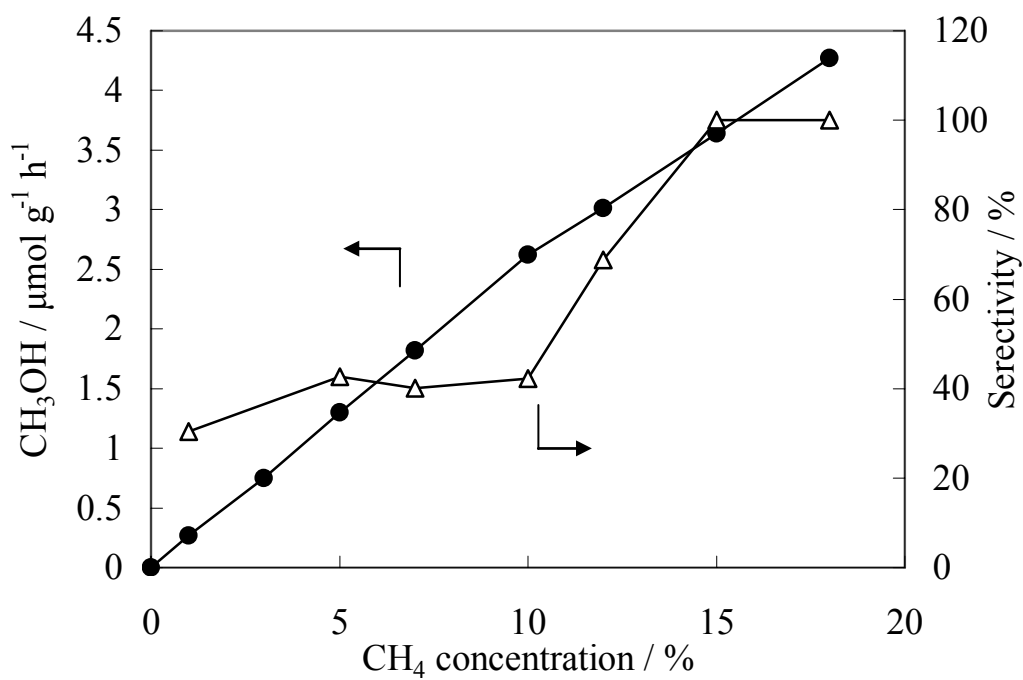


Fig.15 300°Cにおける  $\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7+\text{Pd}\cdot\text{Au}/\text{AB}$  触媒でのメタノール生成量と選択率のメタン濃度依存性:  $\text{H}_2(\text{x}\%)+\text{O}_2(1\%)+\text{CH}_4(10\%)$

#### 4. 成果発表

##### 1) 論文一覧

###### ①本プロジェクトで得られた研究成果

1. A. Tomita, J. Nakajima, T. Hibino, Direct oxidation of methane to methanol at low temperature and pressure in an electrochemical fuel cell, *Angewandte Chemie-International Edition*, 47 (8): 1462-1464 2008

###### ②本プロジェクトに関連の深い他の成果

1. A. Tomita, N. Kajiyama, T. Kamiya, T. Hibino, Intermediate-Temperature Proton Conduction in Al<sup>3+</sup>-Doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (12): B1265-B1269 2007

##### 2) 特許出願一覧 (発明の名称)

なし

##### 3) 学会・シンポジウム等発表 (口頭、ポスター発表など)

1. 中島潤哉, 富田衷子, 長尾征洋, 日比野高士, 佐野 充, 「酸素の電気化学的活性化によるメタノール合成」, 2007年電気化学秋季大会, 平成19年9月20日, 東京工業大学大岡山キャンパス
2. 中島潤哉, 富田衷子, 日比野高士, 「プロトン導電体による活性酸素生成(2); メタンからメタノール合成」, 電気化学会第75回大会, 平成20年3月31日, 山梨大学

以上

## 第6章 新規な部分酸素反応の創出に関する研究

委託業務の題目 「還元的酸素分子の活性化に基づく新しい環境調和型物質転換」  
(新規な部分酸素反応の創出に関する研究)

業務実施機関 国立大学法人大分大学

業務主任者 工学部 教授 瀧田 祐作

実施期間 平成19年4月1日～平成20年3月31日

### 1. 委託業務の目的

本研究では現在の石油価格の高騰や今後の枯渇に鑑み、資源的により埋蔵量の豊富なメタンを基点とする新しい物質フローの展開や、従来に無く高選択的な酸化反応を進行可能な部分酸化プロセスの創出を目的に  $H_2$  から直接  $H_2O_2$  を合成可能な高活性ナノコロイド触媒の開発を行なう。このために還元的な雰囲気中で、酸化反応を行う新しい酸素分子の活性化触媒の開発とこの触媒を用いる  $H_2O_2$  の高選択的合成触媒の高活性化と、この触媒の性能に基づく、新しい工業プロセスの設計を検討する。また、得られた過酸化物を利用する、または中間体とする展開研究を行い、新しい工業プロセスとなるべき、反応系の構築について検討することを目的とする。このために本研究では、部分酸化のための膜型触媒プロセスを検討する。

### 2. 当該年度における成果の目標及び業務の方法

金属酸化過程で発生する活性酸素を利用する新しい部分酸化

気相酸素の非存在下で、酸化物の格子酸素を用いて酸化を行うと、部分酸化生成物の逐次酸化が抑制され、選択的に部分酸化物を得ることが期待される。これまでに  $MgV_2O_6$  と  $Mg_2V_2O_7$  が活性、選択性に優れていることがわかったので、多孔性セラミックス上へのこれらの薄膜の作成を開始する。 $H_2O_2$  と金属の反応では金属過酸化物を生成するものがある。そこで金属過酸化物の酸素と炭化水素との反応性について検討する。 $H_2O_2$  の合成は水溶媒中で行われるが、気相での反応の可能性を検討する。

### 3. 当該年度における実施内容・成果

#### 1) 計画に対する成果概要

気相酸素の非存在下で、酸化物の格子酸素を用いて酸化を行うと、部分酸化生成物の逐次酸化が抑制され、選択的に部分酸化生成物を得ることが期待される。これまでに  $MgV_2O_6$  と  $Mg_2V_2O_7$  が活性、選択性に優れていることがわかったので、多孔性セラミックス上へのこれらの薄膜の作成検討を専門家を加えて開始した。

また  $H_2O_2$  と金属の反応では金属過酸化物を生成するものがある。そこで数種の金属過酸化物の酸素とプロピレンとの反応性について検討した。その結果、 $SrO_2$  を用いた場合、 $SrO_2$  が分解して  $O_2$  を発生し、 $O_2$  とプロピレンが反応して酸化二量化により、1,5-ヘキサジエンが、さらにそれが環化したベンゼンが生成することがわかった。

さらに通常 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の合成は水溶媒中で行われるが、気相での合成の可能性を目指して H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 共存下でのプロピレンの酸化について検討した。酸素とプロピレンだけでは反応は進行しないが、3~10mol%の水素の共存で室温から酸化反応が進行することを見いだした。水素濃度が低い時は水素化、単純酸化が主反応で、ベンゼンへの選択酸化が少量進行した。水素濃度が高いと選択酸化は進行せずプロピレンの水素化、水素の単純酸化、プロピレンの CO, CO<sub>2</sub> への深度酸化のみが進行した。酸素濃度を変化させることによって酸性を持たない触媒による気相酸素酸化では珍しいアセトンが生成することを明らかにした。

## 2) 計画に対する成果詳細

### 【金属酸化物薄膜を用いる非エアロビク酸化】

気相酸素の非存在下で、酸化物の格子酸素を用いて酸化を行うと、部分酸化生成物の逐次酸化が抑制され、選択的に部分酸化生成物を得ることが期待される。これまでに MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> と Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が活性、選択性に優れていることがわかったので、これに加えて種々の金属酸化物の気相酸素非存在下でのイソブタンの触媒特性について調べた。

本年度はいくつかの触媒について、酸化物の構成元素の一部をほかの遷移金属で置換した触媒のイソブタンによる還元特性について検討した。

実験は以下のように行った。メタバナジン酸アンモニウムと各種金属の硝酸塩を純粋に溶解または懸濁した状態からホットプレート上で蒸発乾固した後、空气中で 550°C で 5 時間焼成した。生成物を XRD で分析し、目的化合物の単一相になるまで、50°C づつ昇温し焼成した。触媒を反応管に充填し、窒素気流中で所定温度まで昇温した後、イソブタン 30mol% と窒素 70% の混合ガスを 30cm<sup>3</sup>/min で導入し、生成物をガスクロ分析した。

NH<sub>3</sub> の昇温脱離は触媒試料を 550°C で一時間真空排気した後、200°C に降温し、100Torr の NH<sub>3</sub> を導入し 30 分吸着させた。200°C で真空排気した後ヘリウムを 30cm<sup>3</sup>/min で流通し、ベースラインが安定した後 10°C /min で昇温し、TCD で検出した。O<sub>2</sub> の吸着は酸素中を 550~室温まで降温し吸着させた。

#### (a) V 系 2 元酸化物触媒によるイソブタンのアエロビク酸化反応

先ず気相酸素を 5% 存在させたアエロビクな条件下でのイソブタンの酸化反応の結果を図 1 に示した。V を含む化合物の 300°C における酸化活性には著しい差が見られた。Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub> と Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 触媒の活性は著しく小さく反応はほとんど進行しなかった。Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の活性がこれに続いて低く、300°C での触媒の活性序列は Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> > MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, LaPO<sub>4</sub>, BiVO<sub>4</sub> > CaV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> > Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> > Ca<sub>7</sub>V<sub>4</sub>O<sub>17</sub>, Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> >> MoAg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MoNa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であった。活性序列は反応温度に依存して大きく変化した。

この反応条件でははじめに供給している酸素の濃度が 5% と低いため、活性な触媒上では酸素が 300°C ですでに全部消費されている。また反応温度が上昇すると、気相酸素による酸化反応と、イソブタンと触媒の格子酸素との反応の両方が進行しており、その和が反応活性として現れている。従って、アエロビク

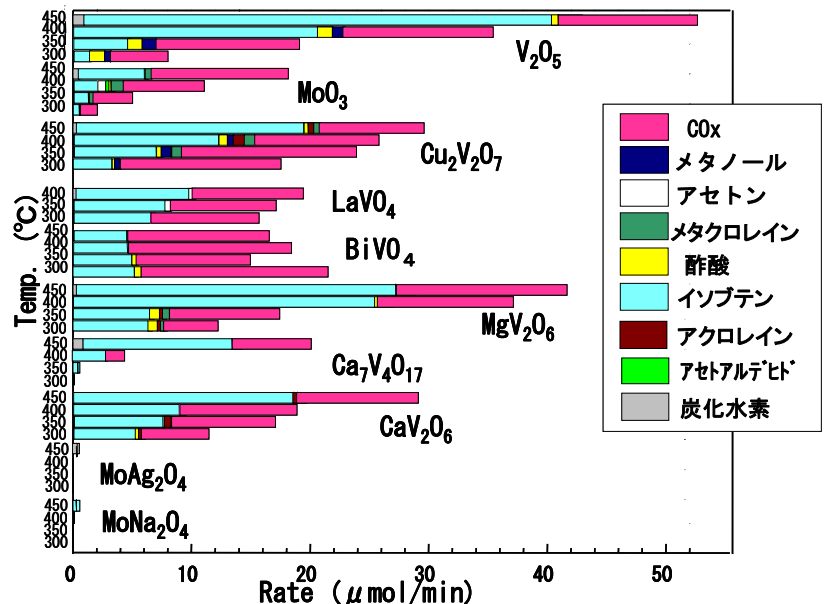


図 1 V 系複合酸化物触媒によるイソブタンの酸化反応

な酸化反応活性は 300°Cの活性序列に反映されている。高い反応温度における活性は  $Mg_2V_2O_7 > MgV_2O_6 > Mg_3V_2O_8 > Cu_2V_2O_7$ ,  $CaV_2O_6 > Ca_7V_4O_{17}$ ,  $BiVO_4$  であった。これより、アエロビックな酸化反応にはVと塩基性の酸化物との複合酸化物の活性が高いことが分かる。300°Cにおける反応結果を見ると  $Mg_2V_2O_7$  触媒上でイソブテンの選択率が最も高く、続いて  $MgV_2O_6$  と  $CaV_2O_6$  が高い。 $BiVO_4$  と  $Cu_2V_2O_7$  では  $CO_2$  への酸化分解反応の選択性が高い。

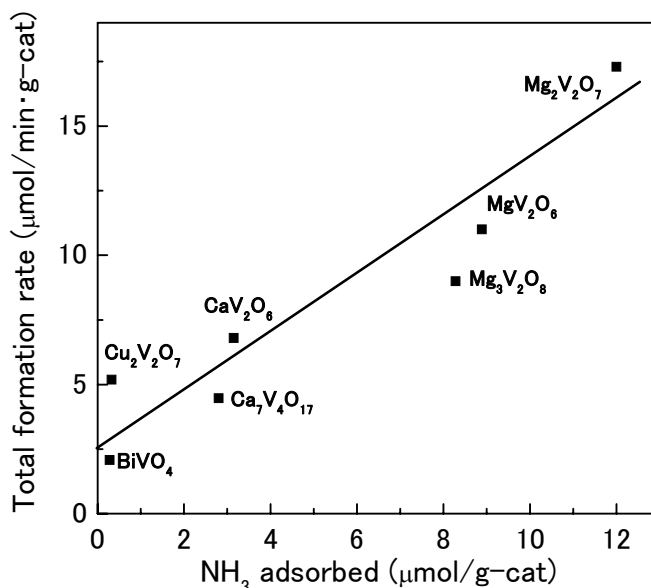


図2 複合酸化物の酸性質とイソブタン酸化活性の関係

触媒の酸性質との相関について調べるために、 $NH_3$ のTPDスペクトルを測定した(図2)。いずれの触媒も 200°Cあたりにトップを有する脱離ピークが観察された。それに加えて、Mg, Ca との複合酸化物では 300°Cあたりにも脱離ピークが現れた。触媒の単位重量あたりの酸量と 450°Cにおけるイソブタンの消費速度を Fig.3 にプロットした。図より両者の間には相関関係が有るように見える。これは触媒のヒドリド引き抜きが律速で有ることを反映しているものと思われる。

[金属修飾  $Mg_2V_2O_7$  触媒によるイソブタンの非アエロビック酸化反応]

アエロビック反応では Mg-V 系酸化物の活性が高く、イソブテン選択率も高いことが分かった。そこで  $MgV_2O_6$  触媒とこの化合物のVの10%を他の金属で置換した触媒の格子酸素とイソブタンとの酸化反応を行った。その結果を図3に示した。全ての触媒でイソブテンと  $CO$ ,  $CO_2$  が生成した。反応開始直後は  $CO+CO_2$  の選択率は 1.7-7%で、イソブテンの選択率は非常に高かった。 $MgV_2O_6$  触媒は反応開始から 200 分間ほぼ一定の速度でイソブタンと反応し、その後徐々に消費速度は低下した。ところが他の金属で置換した触媒では反応速度は開始直後が最も高く、時間経過とともに急速に低下したが、 $MgV_{1.8}Cr_{0.2}O_{6-x}$  触媒では 40 分後から、 $MgV_{1.8}Mn_{0.2}O_{6-x}$  触媒と  $MgV_{1.8}Ge_{0.2}O_{6-x}$  触媒では 200 分後くらいから徐々に反応速度は上昇した。また  $MgV_{1.5}Ge_{0.5}O_{6-x}$  触媒では 200 分後には活性はほぼ消失した。Cr と Mn 置換触媒は反応開始 30 分くらい

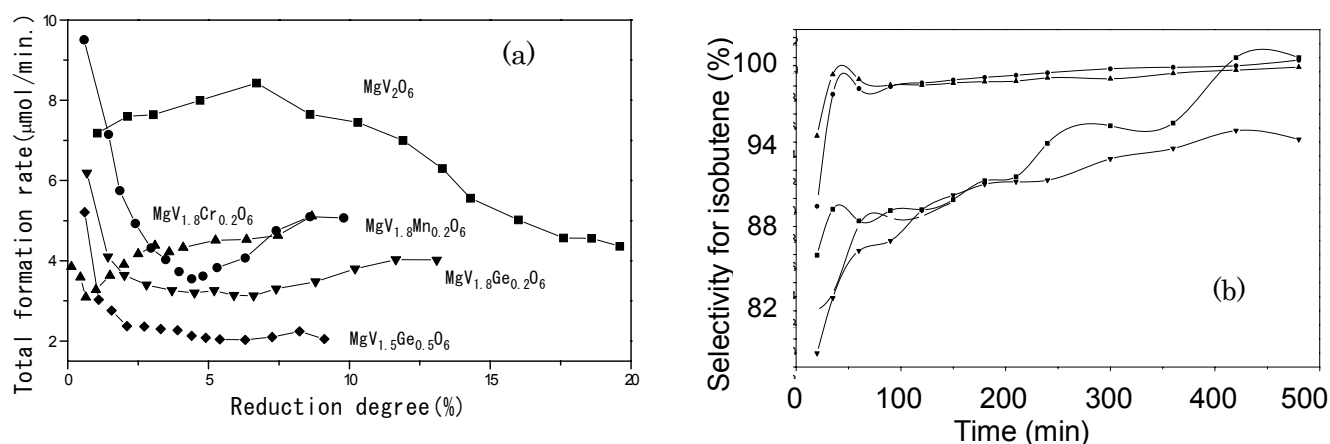


図3 金属修飾  $Mg_2V_2O_7$  触媒によるイソブタンの非アエロビック酸化反応  
a) Consumption rate of  $i-C_4H_8$       b) Selectivity for  $i-C_4H_8$

からイソブテン選択率が98%以上と非常に高くなった。この触媒では水素の生成は非常に小さく触媒の格子酸素とイソブタンが反応して酸化的脱水素反応が進行していることがわかった。図から分かるように  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  と  $\text{MgV}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{6-x}$  触媒では反応時間とともにイソブテンの選択率は向上し続けている。いずれの触媒を用いても反応時間480分までの積算生成量のイソブテン選択率は95%以上とかなり高い。これらの触媒上の吸着酸素について酸素の昇温脱離スペクトルで検討した。これらの触媒は200°C付近に小さな脱離ピークの存在が認められた。 $\text{V}_2\text{O}_5$ は酸素の脱離ピークを与えず、いわゆる吸着酸素は持っていない。それに対していずれのV化合物も吸着酸素を有していた。これが反応初期に $\text{CO}_2$ の選択率が高い原因であろう。従って、還元された触媒の再酸化時に完全に酸化せずに還元状態で触媒反応槽に戻すことによって、さらに高いイソブテン選択率が達成できよう。

#### [ $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 触媒によるイソブタンの非アエロビク酸化反応]

Mg と V の複合酸化物  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  について非アエロビク酸化反応を行った。この触媒では、反応開始直後に  $\text{CO}_2$  の生成が見られた。反応開始から60分後まで  $\text{CO}$  の生成が観察されたが生成速度は非常に小さかった。触媒の色は反応終了後にはやや灰色を帯びていたため、元素分析計で析出炭素を測定した。その結果0.387wt%の炭素が含まれていた。炭素の生成が  $\text{C}_4\text{H}_{10} + 5/2 \text{O}_2 \rightarrow 4\text{C} + 5\text{H}_2\text{O}$  反応による還元率を計算したところ、炭素析出にともなう酸素の消費量は酸化物の所有する全酸素の1.50%の酸素を消費したことになる。炭素の生成が全反応時間(315分)のどの時点で生成したかは確かめていない。そこで炭素の析出は一定速度で進行すると仮定して還元率を計算し、還元率に対して生成物の生成速度をプロットしたのが図4である。最初の還元率1.75%までの間はイソブテンの生成速度も大きく、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  もほとんど生成しない。

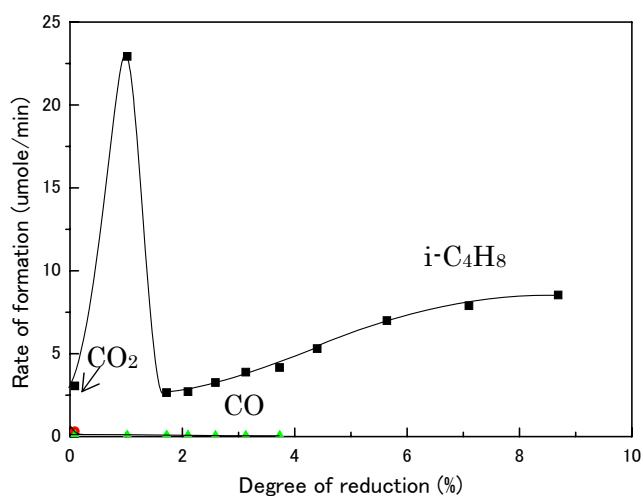


図4  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  触媒による  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  の非アエロビク酸化反応

以上のように、 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  触媒による  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  の非アエロビク酸化反応は、還元率1.75%までの間はイソブテンの生成速度も大きく、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  もほとんど生成しない。イソブテンの生成は一旦低下した後、また次第に増大し、還元率9%あたりで一定になってゆくように見える。すなわちこの触媒を用いると触媒の所有する酸素の10%あるいはそれ以上の酸素をイソブタンの酸化的脱水素反応に使用することができる。非アエロビク酸化では触媒は酸化反応を行った後、別の反応器に導かれ、酸化して再生されるので、この触媒では炭素析出が進行しても、酸化過程で酸化除去されるのであまり問題とはならないであろう。

#### [ $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 触媒の再生]

以上の様に Mg-V 系の複合酸化物のいくつかはイソブタンの非アエロビク酸化反応に対して活性であり、選択的に酸化的脱水素反応を進行させることが明らかとなった。この反応によって触媒は還元される。そこで還元された酸化物の再酸化について検討した。前項の実験で9%まで還元された  $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  の XRD 測定を行ったところ触媒は  $\text{MgVO}_3$  と  $\text{MgV}_2\text{O}_6$  の相が存在していた。この試料を空气中で500°Cで1時間酸化したところ色は使用前の薄黄色に戻り、 $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$  構造が再生された。実際の反応器では再生速度が問題となるであろうが、さらに高い温度で焼成することにより十分な再生速度が得られるものと思われる。

#### [まとめ]

本研究では、酸化分解の進行しやすいアルカンの選択酸化を実現するため、気相酸素が存在しない非ア



エロビクな反応条件下で酸化物触媒の格子酸素を用いてイソブタンの酸化を試みた。その結果、従来オレフィンのアリル型酸化触媒の上にアルカンの酸化的脱水素反応に有効な触媒を担持した複合触媒を用いると、触媒の特定の還元率の間を redox させることによってかなり高い選択率でアルカンから対応するアルデヒドまでの酸化を行えることが明らかとなった。さらに、V系の複合酸化物触媒をイソブタンの非アエロビク酸化に適用すると、400℃程度の反応温度域で高選択的に対応するオレフィンを合成できることが明らかとなった。オレフィンのアリル型酸化用触媒は400℃程度の反応温度では気相に酸素が存在しないとアルカンの酸化反応には活性を示さないため、V系の触媒とアリル型酸化触媒を複合した触媒を用いると、非アエロビクな酸化反応によってアルカンから対応する不飽和アルデヒドを高選択的に合成できるものと思われる。

さらに、多孔性セラミックス上へのこれらの薄膜の作成についてはノリタケの専門家を加えて調製法の検討を開始した。

### 【金属過酸化物を触媒とする反応】

#### (1) SrO<sub>2</sub>によるプロピレンの酸化反応

##### (a) SrO<sub>2</sub>の熱分解と反応条件の設定

SrO<sub>2</sub>は昇温すると分解して酸素を放出することが知られている。そこで購入した SrO<sub>2</sub> 試薬の TG-DTA 解析を行った。Fig. 2 に結果を示す。SrO<sub>2</sub> は 70-85℃で 0.47%の重量減少が見られた。これは吸着水の脱離と思われる。ついで 380℃に急激な重量減少が見られ、420℃で一旦緩やかになった後 540℃まで重量減少が続いた。この重量減少は SrO<sub>2</sub>→SrO+1/2O<sub>2</sub>に相当する分解と考えられる。この重量減少は 12.9%であり、この試料の SrO<sub>2</sub> 含有率は 96.0%と計算された。

この実験より、プロピレンとの反応を行い、400- 600℃までの生成物を分析することにした。

##### (2) SrO<sub>2</sub>とプロピレンの反応

反応結果を Table 1 に示す。Run 1 は SrO<sub>2</sub> を 0.50g 用いたときの結果である。Run 1 では 400℃から生成物が得られた。生成物は、酸化的脱水素二量化・芳香族化反応による 1,5-ヘキサジエンとベンゼン、そして含酸素化合物であった。SrO<sub>2</sub> を用いた場合酸化二量化、芳香族化が主に進行していた。温度を 500、600℃と昇温していくと、二量化・芳香族化による生成物は一定となっていった。

Run 2 は SrO<sub>2</sub> を存在させずに、他は全く Run1 と同じ条件で反応を行った結果である。400℃では生成物は見られなかった。500℃と 600℃では 1,5-ヘキサジエンが微量生成した。

Run 1, 2 の比較より、Run2 での 1,5-ヘキサジエンの生成量は Run1 の 10 分の 1 以下であり、SrO<sub>2</sub> が存在することによって、炭化水素や含酸素化合物が生成したことがわかった。

Run 3 は Run1 での反応生成物が SrO<sub>2</sub> との反応によって生成したものであるか確かめるため、一度 600℃まで反応させた触媒を降温し、その試料をもう一度昇温してプロピレンとの反応を試みたものである。その結果、500℃ではごく微量の 1,5-ヘキサジエンが生成したが、Run1 の 1/100 程度で実質上反応は進行しないと結論できた。600℃では Run1 とほぼ同量の 1,5-ヘキサジエンおよびベンゼンが生成した。プロピオンアルデヒドは Run1 の 1/3 程度が生成した。600℃での生成は分解せずに残っていた SrO<sub>2</sub> の分解により発生した酸素と反応したものであると思われる。これより、1,5-ヘキサジエン、ベンゼン、プロピオンアルデヒドは SrO<sub>2</sub> からの酸素

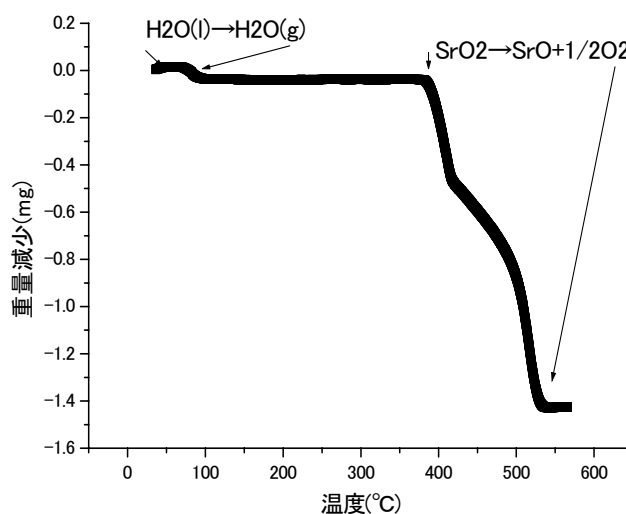


図 5 SrO<sub>2</sub>の Tg-DTA チャート

発生がなくても生成することがわかった。SrO<sub>2</sub>とプロピレンの反応には(1)SrO<sub>2</sub>が直接プロピレンと反応する場合と(2)SrO<sub>2</sub>が分解して酸素を発生し、発生した酸素とプロピレンがSrO 触媒によって反応する場合と(3)SrO<sub>2</sub>が分解して発生した酸素と、プロピレンが触媒に関係なく反応する場合の3つの可能性がある。これを確かめるため、Run4 の実験を行った。

Run 4は上の可能性の(3)を確かめるため、触媒なしで、80mol%プロピレンと15mol%のヘリウム、5mol%の酸素の混合ガスを25cm<sup>3</sup>/min で供給し反応させたものである。0.50g の SrO<sub>2</sub>からは、380℃~530℃の間に約55cm<sup>3</sup>の酸素が発生することがTG 曲線より計算できたので、酸素の流速は平均酸素発生量に近い1cm<sup>3</sup>/minとして実験を行った。400、500℃では生成量はRun1 に比べて十分に小さかった。ところが600℃では1,5-ヘキサジェン、ベンゼンの生成量はRun1 を越えており、これは触媒無しでO<sub>2</sub>とプロピレンの反応が進行することを示している。

以上の結果より、SrO<sub>2</sub>とプロピレンの反応では、特にSrO<sub>2</sub>とプロピレンが相互作用して反応が進行することはないということがわかった。

Table 1 SrO<sub>2</sub>によるプロピレンの酸化反応

温度	生成物	RUN 1(μmol/min)	RUN 2(μmol/min)	RUN 3(μmol/min)	RUN 4(μmol/min)
400℃	1,5-ヘキサジェン	3.6500	0	0	0.0380
	ベンゼン	1.8925	0	0	0
	酸化プロピレン	0.0773	0	0	0.0056
	プロピオンアルデヒド	0.0363	0	0	0.0097
	アセトン	0.0700	0	0	0
	アクロレイン	0.0693	0	0	0
	反応に使用した酸素	4.7900	0	0	0.0267
500℃	1,5-ヘキサジェン	1.3100	0.0718	0.0141	0.1058
	ベンゼン	0.9425	0	0	0.1293
	酸化プロピレン	0.0483	0	0	0.0105
	プロピオンアルデヒド	0.1313	0	0	0.0348
	アセトン	0.1938	0	0	0
	アクロレイン	0	0	0	0.0300
	反応に使用した酸素	2.2600	0.0359	0.0071	0.2840
600℃	1,5-ヘキサジェン	1.4750	0.1020	1.3050	3.4500
	ベンゼン	0.6275	0	0.7100	1.6625
	酸化プロピレン	0.0843	0	0	0.0583
	プロピオンアルデヒド	0.2950	0	0.0995	0.4275
	アセトン	0.3475	0	0	0.0820
	アクロレイン	0	0	0	0.3575
	反応に使用した酸素	2.0400	0.0510	1.7700	4.6800

## (2)Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によるプロピレンの酸化反応

市販のLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を触媒として選定した。XRD 測定の結果はLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に帰属できる大きな回折ピークのほかには非常に小さな回折ピークしか認められなかった。TG-DTA の結果は350度付近にLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→Li<sub>2</sub>O+1/2O<sub>2</sub>に相当する大きな重量減少が認められた。これより約95%の純度のLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>であることがわかったので、Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解温度に近い340℃で反応を行った。過酸化リチウムの場合には反応開始直後に酸化プロピレンが少量生成した。他には1,5ヘキサジェンがほんの少量生成したが、他の生成物は認められなかった。酸素が大量に発生していたが、過酸化物の分解時にプロピレンと反応する酸素は極めて少ないこ

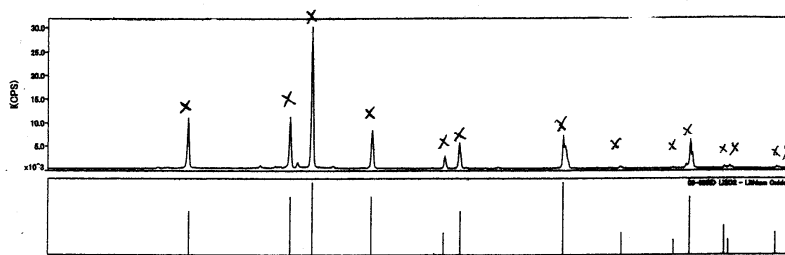


図6 SrO<sub>2</sub>のXRDパターン

とがわかった。その後、酸素の発生量は急激に減少し、1,5ヘキサジエンの生成は20分まで増大し、その後減少した。1,5ヘキサジエンはプロピレンが酸化的に2量化したものと思われるが、これがさらに酸化されたベンゼンの生成は認められなかった。反応後の触媒は、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{LiOH}$  となっていた。次に反応温度を $400^\circ\text{C}$ に上昇させて反応を行った。Table 3のように1,5ヘキサジエンと酸化プロピレンが生成することには変わりはない。400°Cではわずかにベンゼンの生成が認められた。

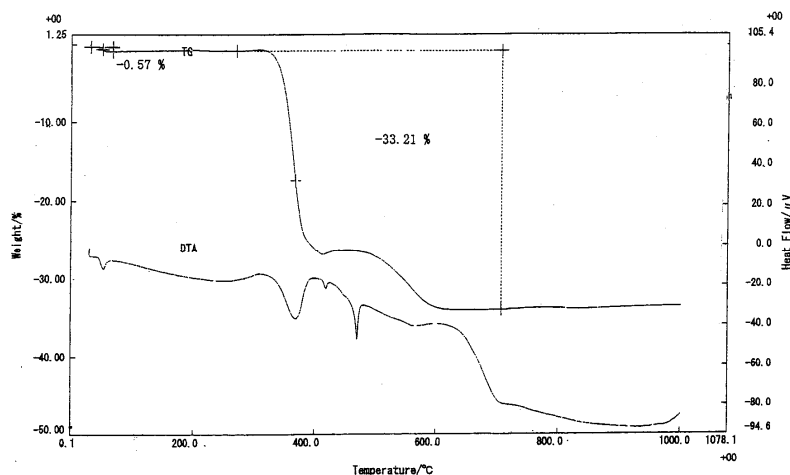


図7  $\text{SrO}_2$ のTG-DTAチャート

これより、過酸化リチウムは炭化水素とは反応性が低いと結論した。

Table 2  $\text{Li}_2\text{O}_2$ による $\text{C}_3\text{H}_6$ の酸化反応 ( $340^\circ\text{C}$ )

Time (min)	1,5Hexadiene	Benzene	$\text{C}_3\text{H}_6\text{oxide}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	Acetone	$\text{CH}_2\text{CHCHO}$	CO	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$
0	0.02	0	0.51	0	0	0	0	0	336
20	0.26	0	0	0	0.01	0	0	0	2.4
40	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0.83
60	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0.53

触媒:  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (和光純薬, 90%minimumu) 0.20g, Feed:  $\text{C}_3\text{H}_6$  80mol%, He 20mol%,  $25\text{cm}^3/\text{min}$ .

Table 3  $\text{Li}_2\text{O}_2$ による $\text{C}_3\text{H}_6$ の酸化反応 ( $400^\circ\text{C}$ )

Time (min)	1,5Hexadiene	Benzene	$\text{C}_3\text{H}_6\text{oxide}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	Acetone	$\text{CH}_2\text{CHCHO}$	CO	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$
0	0.75	0.07	0.07	0	0	0	0	0	157
20	0.08	0	0	0	0.01	0	0	0	0
40	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0

### (3) $\text{BaO}_2$ によるプロピレンの酸化反応

前2者の過酸化物と同様にしてプロピレンの酸化反応を行った結果をTable 4に示した。Tg-DTAの結果からは $560^\circ\text{C}$ あたりから分解が始まるので $600^\circ\text{C}$ で反応を行った。プロピレンが酸化2量化した1,5ヘキサジエンとベンゼンの生成が見られた。しかし、含酸素化合物の生成は見られなかった。

Table 4  $\text{BaO}_2$ による $\text{C}_3\text{H}_6$ の酸化反応 ( $600^\circ\text{C}$ )

Time (min)	1,5Hexadiene	Benzene	$\text{C}_3\text{H}_6\text{oxide}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	Acetone	$\text{CH}_2\text{CHCHO}$	CO	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$
0	2.30	0.28	0	0	0	0	0	0	0
20	1.67	0.36	0	0	0	0	0	0	0
40	0.15	0.10	0	0	0	0	0	0	0

60	0.23	0.23	0	0	0	0	0	0	0
----	------	------	---	---	---	---	---	---	---

以上の結果から、過酸化水素を用いた場合、過酸化水素が分解して生成した酸素はプロピレンと反応するよりも2個が結合する反応の方が極めて早いことがわかった。

### 【Au-Pd/TiO<sub>2</sub>を触媒とするプロピレンの気相還元的酸化反応】

グリーンケミストリーを展開するには環境に調和した酸化剤としての過酸化水素が重要な役割を担うと考えられる。そのため酸素と水素から in situ で H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を合成する方法。また合成は生成物の安定性から液相で行われる。そして H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を利用する酸化は安全性、生成効率の観点から、液相で生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を液相で炭化水素等の化合物と反応させる試みも行われている。しかし、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いた酸化反応が気相で実現されると応用範囲は非常に広くなるとともに、従来の分子状酸素を用いた反応とは異なる生成物を生じる可能性がある。

そこで本研究グループは液相での H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合成に高活性な Au-Pd/TiO<sub>2</sub> 触媒を用いて、気相での新規酸化反応の開拓を目指して、水素存在下でのプロピレンの酸化反応を試みた。

### 常圧固定床流通式反応装置

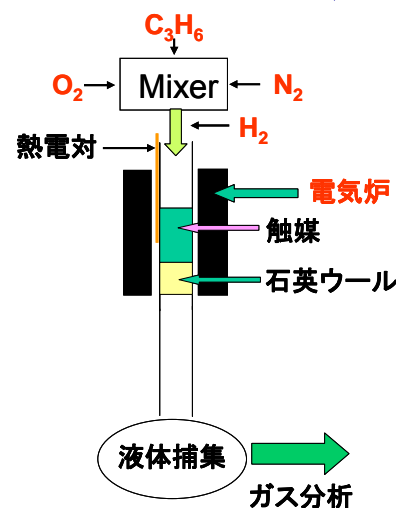


図 8 反応装置概念図

触媒は九州大学石原研究室より供給された Au-Pd/TiO<sub>2</sub> (0.5wt% Au, 1.2wt%Pd)触媒を用いた。反応には常圧固定床流通式反応器を用いた。反応ガスは、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 20 : 50 : 20 : 10 または C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : N<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 20 : 67 : 20 : 3 (mol%) の組成のガスを 30cm<sup>3</sup>/min で供給した。触媒量は 0.5g または 0.25g とした。前処理なしの触媒に酸素、水素、ヘリウムの混合ガスを流通し、置換したところで水素を加えた。これを反応時間 0 とし、反応温度を記録するとともにガスクロにて生成物を分析した。生成物が GS-Mass で同定した。反応を開始すると酸化反応が進行した場合は反応熱によって温度は上昇し、ある温度で一定となった。ほぼ定常になったところで反応温度を 150℃ に上昇させ、生成物を分析した。

#### (1) 水素共存の効果

本研究では通常行われない酸素と水素の混合ガス中に被酸化物を共存させ反応を行おうという試みである。そこでまず、水素が共存しない酸素とプロピレンおよびヘリウムの混合ガスを 0.5g の触媒が充填された反応管に導入したが、反応はまったく進行しなかった。反応温度を 150℃ に上昇させても反応はまったく進行しなかった。ところが反応ガスに水素を共存させると水素は善良が消費された。これより、水素の共存がプロピレンの反応を引き起こしていることが確認された。

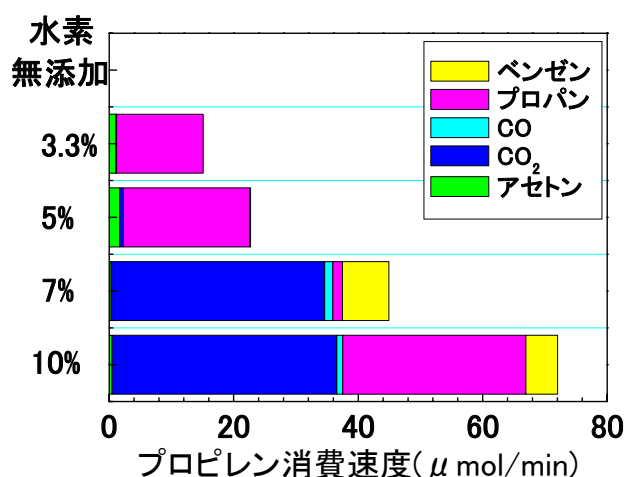


図 9 プロピレン酸化に及ぼす水素濃度の影響

反応ガス: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 20mol%, O<sub>2</sub> 20mol%, N<sub>2</sub> バランス

## (2) 水素濃度の影響

そこでまず、酸素とプロピレンの濃度をそれぞれ 20mol%に固定して水素濃度を変化させその影響について検討した。水素濃度 3%では主にプロパンが 15 μmol/min の速度で生成した。これは Pd 系触媒の水素化活性が現れたものと考えられる。他にアセトンが 1 μmol/min の生成速度で生成した。一般にアセトンはプロピレンのアリル型酸化反応では生成しない。水の共存下、酸性と酸化活性を有する触媒上で生成する。本研究で使用した触媒は特に酸性質を有するとは考えられないので、この水和酸化型酸化反応でアセトンが生成したとは考えられない。プロピレンからのアセトンの生成はプロパンの中央の炭素に結合した水素の引き抜きとそれによって生成したイソプロポキシラジカルに対する酸素ラジカルの攻撃、という経路またはプロピレンに対する酸素原子ラジカルやヒドロキシラジカルの攻撃によるものであろう。

ところが水素濃度を 5mol%にすると、プロパンとアセトンの生成速度が増大した。アセトンの生成速度は約 2 μmol/min となった。ところが水素濃度を 7%に上昇させると様相は一変した。CO<sub>2</sub>が 20 μmol/min の速度で生成し、プロパンの生成は著しく減少した。それに面白いことに、ベンゼンが約 8 μmol/min の速度で生成した。ところがアセトンの生成は見られなくなった。水素濃度を 10mol%に上昇させると CO<sub>2</sub>の生成速度に変化はなく再びプロパンの生成速度が増大した。ベンゼンが約 5 μmol/min の速度で生成した。その他に、ごく少量のエチレン、CO が生成した。アセトンの生成は著しく減少した。この酸化反応での水素の挙動を見るために、各生成物の生成に対する水素の関与について検討した。

詳細な反応機構はわからないが、水素ガスが共存しないと酸化反応は進行しないので、酸化反応には、酸素と水素が反応して生成した中間体が反応を引き起こしているとして、以下のように考えた。

仮定した反応式	
含酸素化合物の合成	$C_3H_6 + H_2 + O_2 \rightarrow H_3CCOCH_3 + H_2O$
	$2C_3H_6 + H_2 + 3/2O_2 \rightarrow C_6H_6 + 3H_2O$
深度酸化	$C_3H_6 + H_2 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$
	$C_3H_6 + H_2 + 7/2O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O$
単純水素化	$C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$
単純燃焼	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

このような仮定の基に水素の反応選択性を表したのが図 10 である。反応ガスの水素濃度が 3mol%の時は水素化反応が 1/3 を占め、単純燃焼が 2/3 を占めた。部分酸化に寄与した水素は非常に少なく、総水素量の約 2%ということになった。水素濃度 5%では水素化の選択率が増大し、単純燃焼はやや低下した。水素濃度 7%では深度酸化と単純酸化にほぼ等モルが反応した。水素濃度 10mol%の場合には単純燃焼の部分が約 50%で水素化が 20%、CO<sub>2</sub>への深度酸化が約 30%という選択率となった。ベンゼンの生成速度が 5 μmol/min なので、量論からその半分の 2.5mol%がベンゼン生成に使用されていて、アセトン、ベンゼン等の酸化に使用されている水素はこの場合にも 2%程度であることがわかった。

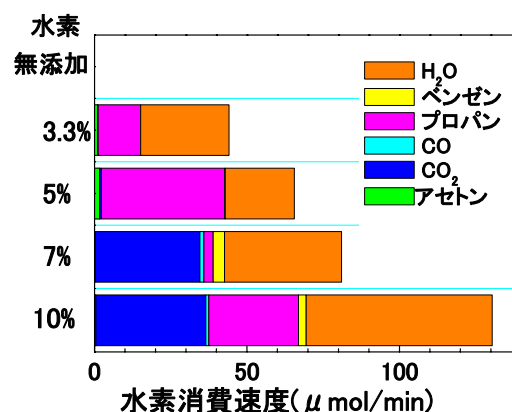


図 10 水素の反応選択性

## (3) 接触時間の影響

次に触媒量これまでの 0.50g から減少させて、すなわち接触時間を短くして生成物に及ぼす効果について検討した。接触時間を短くすると、プロパンへも単純水素化反応が減少し、深度酸化とベンゼン生成が進行した。

図 11 を見ると触媒量が 0.50g の時だけプロパンが多量に生成しているのがわかる。ピンクの部分を除くと、触媒量を変化させてもプロピレンの消費速度はほとんど一定となっている。そして、接触時間が減少するにつベンゼンの生成速度が増大しているように見える。これより、触媒を 0.50g 用いたときは、触媒層の入り口側で、ベンゼンが選択率 40%、CO<sub>2</sub> が 55% で生成し、触媒層の中を進行してゆくにつれて一部が CO, CO<sub>2</sub> に逐次酸化されていることがわかる。触媒量 0.50g の時だけ、プロピレンの単純水素化がかなり進行しているが、これについては詳細に再現性を見てゆきたい。

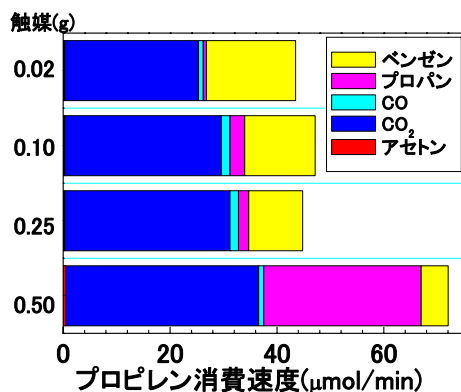


図 11 接触時間の影響

このように、室温近い温度でプロピレンからベンゼンが 40% を越える選択率で生成したことは、固体触媒を用いた接触酸化では報告されておらず、非常に注目される。

### 【まとめ】

3 方面から研究を行ったが、気相で酸素と水素が共存する雰囲気中で Au-Pd/TiO<sub>2</sub> 触媒上でプロピレンの酸化を行った結果、水素ガスを共存させることによって室温から酸化反応が進行することを見いだした。特に触媒量の小さい、接触時間の小さい条件ではベンゼンが 40% もの選択率で生成した。他の触媒、他の反応基質に対する展開が期待される。

## 4. 成果発表

### 1) 論文一覧

Yusaku Takita, Susumu Hikazudani, Kazuya Soda, Katsutoshi Nagaoka,  
 Anaerobic oxidation of isobutene: Catalytic properties of MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> prepared by the molten method  
*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **280**, 164–172 (2008).

### 2) 特許出願一覧 (発明の名称)

なし

### 3) 学会・シンポジウム等発表 (口頭、ポスター発表など)

- 河村智志・西口宏泰・永岡勝俊・瀧田祐作, ブテンの水和酸化用触媒の開発, 石油学会第56回研究発表会 (タワーホール船堀) 平成 19 年 5 月 17–18 日 B06
- 河村智志・西口宏泰・永岡勝俊・瀧田祐作, ゼオライト触媒による 1-ブテンの水和酸化反応, 第 44 回化学関連支部合同九州大会 (北九州国際会議場) 平成 19 年 7 月 7 日
- 河村智志・菊谷佳代・西口宏泰・永岡勝俊・瀧田祐作, ブテンの水和酸化反応触媒の開発, 第 100 回触媒討論会 (札幌コンベンションセンター) 平成 19 年 9 月 17–20 日
- 河村智志, 大塚健太郎, 西口宏泰, 永岡勝俊, 瀧田祐作, ブテンの水和酸化反応触媒の開発 II, 日本化学会第 88 回春季年会 (立教大学池袋キャンパス) 平成 20 年 3 月 26–30 日 1L4–51