

高難度選択酸化反応研究会

1. 研究会の目的

高難度の選択酸化をキーワードに触媒酸化に関する情報を集約し、発信することを目的にしている。選択酸化は均一・不均一系を問わず基礎・応用研究が活発に進められている分野で、化学工業分野からの期待は大きい。また、環境問題を解決する上で酸化技術の高度な発展は大変重要である。本研究会は、化学プロセスとして取り残されている高難度選択酸化を実用化に結びつくように進化させること目標に、選択酸化に関わる触媒概念・理論・技術の理解と提言をシンポジウムや研究発表会を通して推し進め、選択酸化全般の進歩に寄与すべく活動している。

高難度触媒選択酸化を達成するには触媒が複雑にならざるを得ないであろうとの予測に反し、担体上の貴金属単核種の触媒作用に代表されるように、比較的単純な触媒系でも多くの困難な反応が可能であることが実証されつつある。また、一見すると複雑な多成分系も対称性の高い、美しい無機構造が重要であることが解明されつつある。高難度選択酸化の実現を意識した中で見出された方向性で、研究会の活動を通じて生まれた大きな成果である。

2. 研究会活動の概略、傾向、展望等

[1] 触媒討論会研究発表会（愛媛大学）「選択酸化セッション」参加

「選択酸化セッション」（平成29年9月13、14日）では特別講演として九州大学教授・石原達己先生に「触媒的過酸化水素合成の最前線と今後の展開」という題目でご講演いただいた。過酸化水素の直接合成にAu-Pd触媒が有効であることを世界に先んじて注目されてきた石原先生の研究成果の流れと今後の世界的な研究の方向性について興味深いご講演を頂いた。ご講演では、Au-PdナノコロイドとPt-Pdナノコロイドの過酸化水素合成反応に関する加圧下におけるパフォーマンスおよび詳細な反応解析とメカニズムについて解説された。10気圧の加圧下20時間反応させることで最大12 wt%の過酸化水素水溶液(2 mM NaBr、0.5 mM H₃PO₄)の合成に成功し、このときのBr⁻およびH⁺の役割について述べられた。また蓄積した過酸化水素の分解を如何に抑制するかが重要なポイントであると述べられた。一般講演は12件のA1発表、1件のA2発表があり、活発な意見交換がなされた。

[2] 「平成29年度 高難度選択酸化反応研究会シンポジウム」の開催

平成30年1月26日(金)13:30-17:00 東京工業大学蔵前会館/手島精一記念会議室 AB にてシンポジウムを開催した。今回は酸化に関わる触媒作用を精力的に研究されている下記4名の若手研究者に講演していただいた。約40名の出席者があり、講演会での活発な質疑応答と懇談会での建設的な意見交換を行うことができ、有意義なシンポジウムを開催することができた。

1. 石川理史(神大): 結晶性 Mo-V 系複合酸化物触媒の結晶構造と選択酸化活性の関係、2. 鎌田慶吾(東工大): ペロブスカイト型酸化物ナノ触媒による酸素分子を用いた液相酸化反応系の開発、3. 小河脩平(早大): 電場触媒反応による低温メタン酸化カップリング、4. 近藤剛弘(筑波大): 酸素還元反応に対する窒素ドーブ炭素材料の触媒活性点

[3] 直近の動向

相変わらず世界的には金触媒の酸化反応に関する研究報告が多い。一方、シェールガスの開拓に伴い、メタンを代表にアルカン類の部分酸化や単純脱水素による有用化合物への直接変換に有効な触媒開発が再び注目され始めている。メタンについては、酸化カップリング反応によるエチレンやエタン合成よりも、高温での脱水素によるエチレンや芳香族合成に活性な触媒開発の報告例が目につくようになった。アルカンではプロパンの直接酸化による含酸素化合物合成に有効な触媒の研究報告が多数報告されている。

3. 世話人代表

山中一郎 〒152-85250 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S1-16 東京工業大学 理工学院 応用化学系 TEL: 03-5734-2144 FAX: 03-5734-2144 E-mail: yamanaka.i.aa@m.titech.ac.jp

4. トピックス

(1) 「タングストリン酸を添加したシリカ担持クロム酸化物触媒によるメタクロレイン選択酸化」 北海道大・神谷研、触討 2E14 (愛媛大、2017)

本発表では、クロム酸化物にタングストリン酸を添加した触媒(HPW+Cr₂O₃/SiO₂)によるメタクロレインの気相酸化について詳細な発表が行われた。図1に示されているように、HPW/SiO₂触媒あるいはCr₂O₃/SiO₂触媒を用いてもメタクリル酸(MAA)の選択率は極めて低いが、両成分を担持したHPW+Cr₂O₃/SiO₂触媒を用いると飛躍的にMAA選択率が著しく増加すると報告している。SiO₂担体上にHPWとCr₂O₃が近接している事が選択酸化活性を発現すると述べている。今後の進展が期待される。

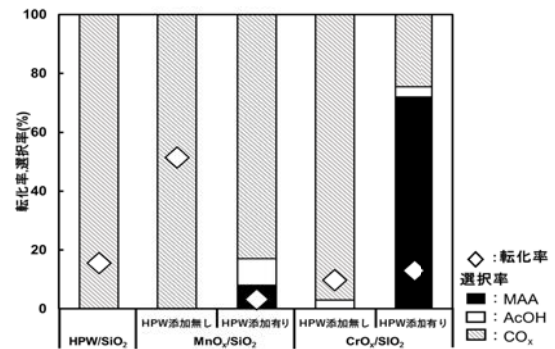


図 1. 各種触媒によるメタクロレイン酸化によるメタクリル酸合成。

(2) 「Pt-C-Nafion 固体触媒による純過酸化水素水の直接合成」 東工大・山中研、触討 3E06 (愛媛大、2017)

本発表では、触媒反応による水素と酸素からの純過酸化水素水の直接合成を実現させるために、図2に描かれているように、酸素を還元する活性点(表面酸化ケッチェンブラック)と水素を酸化する活性(白金)を分離し、両活性点間を電子伝導性物質(炭素)とプロトン伝導性物質(ナフィオン)で連結させた反応場分離型触媒を作製している。この触媒をイオン交換水表面に浮遊させることにより、酸素が過酸化水素に還元され、即座にイオン交換水中に溶解安定化され蓄積できることを実証している。純過酸化水素水の濃度は0.1Mと希薄ではあるが、今後の展開が期待される。

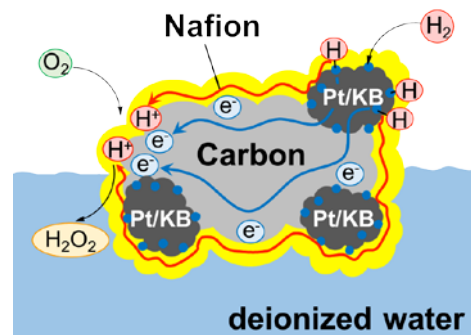


図 2. 純過酸化水素水合成を目的とした反応場分離型触媒のイメージ図。