

「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」(産学官連携型)
事後評価報告書

1. 課題名

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

2. 代表者(機関名)

石原 達己(国立大学法人九州大学大学院工学研究院)

3. 課題の概要

本研究では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。

このために国立大学法人九州大学、国立大学法人名古屋大学、三菱瓦斯化学株式会社および昭和電工株式会社と共同で業務を行う。国立大学法人大分大学では、部分酸化のための触媒プロセスの検討を実施する。

国立大学法人九州大学では H_2 から高収率で H_2O_2 を合成可能な触媒および触媒プロセスを開発するとともに、生成する H_2O_2 を酸化剤とする新しい CH_4 からの含酸素、とくに酢酸合成プロセスの開発を行う。このために、高表面積のルチル型 TiO_2 の合成を行うとともに、Pd-Au 上で選択的に H_2O_2 が生成する機構を量子計算を用いて明確にする。一方、三菱瓦斯化学株式会社および昭和電工株式会社では、実際の工業プロセスを視野に入れて、課題を明確にするとともに、とくに三菱化学においては H_2O_2 合成プロセスの現実性の評価を行う。一方、国立大学法人名古屋大学および国立大学法人大分大学ではそれぞれ、過酸化状態を経由する気固相不均一系プロセスを構築し、それぞれ、アルコールおよび含酸素化合物の合成触媒の開発を行う。

4. 研究開発目標

1) H_2O_2 合成用所在制御 Pd-Au コロイド触媒の開発と新しい CH_4 からの酢酸合成プロセスの可能性の検討

触媒として所在を制御した Pd-Au ナノコロイドまたはナノコロイドを用いるルチル TiO_2 担持触媒を用いて、 H_2 と O_2 から H_2O_2 を高選択率で合成可能な触媒系の開発と新しい概念の反応場の構築を行う。数値目標として

①水/非水からなる2層溶媒中での H_2O_2 合成の達成

② H_2O_2 収率 > 30% ③ H_2O_2 濃度 > 10% ④200m²/g 以上の表面積のルチル TiO_2 の合成

⑤Pd-Au 上での H_2O_2 合成経路の可視化

を目標とする。

一方、 H_2 からの直接法による H_2O_2 合成では高濃度の蓄積が、困難であることから液相酸化プロセスへの展開を行う。

④ H_2O_2 - CO_2 - CH_4 反応による CH_3COOH 収率 > 1% の達成

2) 還元的活性酸素を利用する展開反応の開発

より工業化のための展開として、気相-固相間での活性酸素を利用する新規な反応の構築を行う。具体的な数値目標を以下のように設定した。

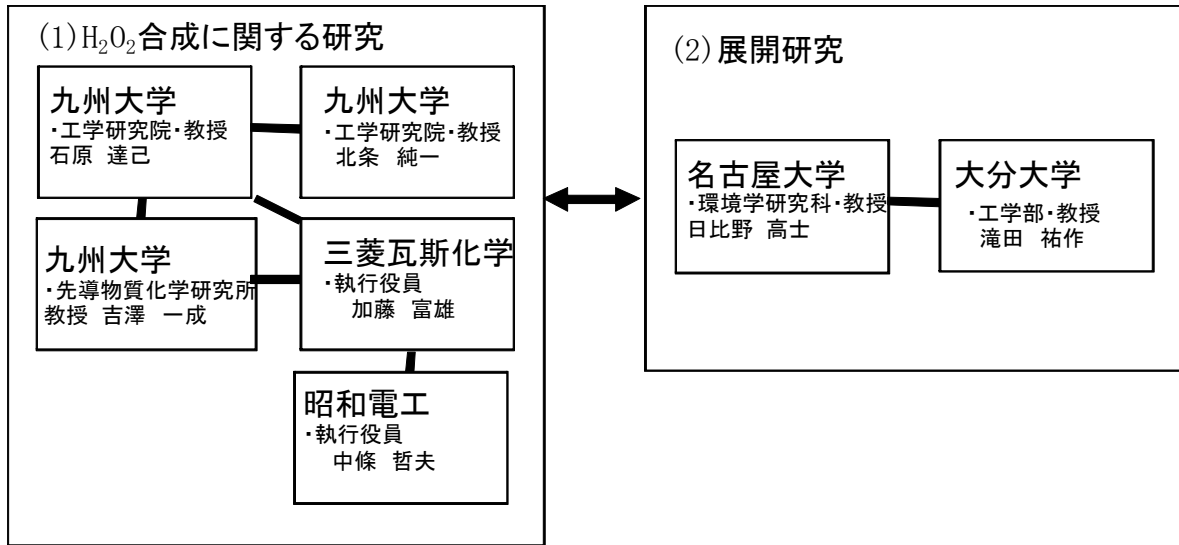
① 新規プロトン伝導体を用いる CH_4 の部分酸化の収率向上

新規な材料であることから、期待したように反応に寄与できるかを実証するとともに、中間時に得られた収率の向上を目標とする。

② 金属過酸化物による有用化合物合成(収率5%)

主に低級アルケンを対象として、部分酸化による有用化合物の合成に注力し、活性酸素の反応場で収率5%以上という目標を設定した。

5. 研究体制



6. 課題の達成状況等

(1) 研究開発計画 (当初)

サブテーマ	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度
1) H ₂ O ₂ 合成用所在制御 Pd-Au コロイド触媒の開発と新しい CH ₄ からの酢酸合成プロセスの可能性の検討					
(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	触媒開発 (44.9)	触媒開発 (29.9)	プロセス構築 (33.9)	触媒改良 (38.9)	高濃度蓄積 (38.9)
(2) 高表面積ルチル型 TiO ₂ の合成	合成法検討 (6.5)	合成法検討 (6.5)	反応場設計 (6.5)	反応条件最適化 (5.0)	大量合成 (5.0)
(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	プログラム作成 (6.5)	プログラム作成 (6.5)	プログラム改良 (7.5)	プログラム精度向上 (7.0)	実験との比較 (7.0)
(4) H ₂ -O ₂ からの H ₂ O ₂ 合成プロセスの工業化のための課題抽出	触媒探索 (6.5)	触媒探索 (5)	アドバイザー (0)	アドバイザー (0)	アドバイザー (0)
(5) H ₂ -O ₂ からの H ₂ O ₂ 合成プロセスの工業的評価および新規含酸素合成プロセスの可能性調査	アドバイザー (0)	プロセス評価 (1.5)	プロセス評価 (1.5)	経済性評価 (1.5)	プロセス検討 (1.5)

2) 還元的活性酸素を利用する展開反応の開発					
(1) 格子酸素を利用する新規な部分酸化プロセスの開発	触媒探索 (6.5)	触媒探索 (6.5)	膜触媒での評価 (6.5)	特性向上 (2.6)	長期評価 (2.6)
(2) 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	触媒探索 (9.1)	触媒探索 (9.1)	安定性評価 (9.1)	安定性評価 (10)	反応機構検討 (10)
合計	80.0	65.0	65.0	65.0	65.0

所要経費 (百万円)

(2) 研究開発実績

項目	平成18年度	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度
1. H ₂ O ₂ 合成用所在制御 Pd-Au コロイド触媒の開発と新しい CH ₄ からの酢酸合成プロセスの可能性の検討					
(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	コロイド触媒を検討 (組成、調整法、粒径) ・ H ₂ 転化率 6% ・ H ₂ O ₂ 選択率 100% ・ コロイド触媒で、長期安定性の達成	H ₂ 濃度の低下により、H ₂ 転化率は向上。 H ₂ O ₂ 収率 30% H ₂ O ₂ 濃度 0.9wt% CH ₃ COOH の生成を確認	加圧により、H ₂ 転化率は向上。 H ₂ O ₂ 収率 39% H ₂ O ₂ 濃度 2.6wt% フッ素系溶媒で CH ₃ COOH の生成を確認 収率 2.2%	H ₂ 分圧増加により、H ₂ 転化率は向上。 H ₂ O ₂ 収率 41% H ₂ O ₂ 濃度 4.1wt% ゼオライトで CH ₃ COOH の生成を確認 収率 0.6%	安定剤の最適化により、H ₂ O ₂ 収率は向上。 H ₂ O ₂ 収率 92% H ₂ O ₂ 濃度 5.6wt% ゼオライトで CH ₃ COOH の生成を確認 ギ酸収率 12% エチレンから酢酸収率 9.8%
(2) 高表面積ルチル型 TiO ₂ の合成	・ 比表面積 100m ² /g、 超音波・マイクロ波照射によるルチル単相の生成を確認	比表面積 140m ² /g ・ 温度、pH の最適化により単相の合成 低温でブルッカイトの生成	比表面積 210m ² /g ・ SDS の添加により高比表面積ルチルの生成の合成に成功	比表面積 300m ² /g ・ 表面積は向上したがアナタース相の混入 ・ Sn, Fe の添加で熱安定性が向上 ・ ブルッカイト微粒子 (67m ² /g) の生成	ルチル相比表面積 300m ² /g ブルッカイト相比表面積 102m ² /g 光電析による Au 微粒子の担持
(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	モデルの構築	反応経路の推定と Au 添加効果の明確化	最適の金属組成の解明	H ₂ O ₂ の分解過程のモデル化	モデルのさらに高精度化と実験データとの整合性の確保

(4) H ₂ -O ₂ からの H ₂ O ₂ 合成プロセスの工業化のための課題抽出	アントラキノ ン法のアドバ イス	直接法とアン トラキノ ン法 とのコスト比 較	直接法による 工業プロセス の検討と課題 の明確化	作成したプロ セスによるコ スト試算	実験データに 基づくコスト 試算
(5) H ₂ -O ₂ からの H ₂ O ₂ 合成プロセスの工業的評価および新規含酸素合成プロセスの可能性調査	エチレンから の酢酸合成の 検討	エチレンから の酢酸合成触 媒の検討	プロセスの調 査とアドバイ ス	プロセスの調 査とアドバイ ス	プロセスの調 査とアドバイ ス
2) 還元的活性酸素を利用する展開反応の開発					
(1) 格子酸素を利用する新規な部分酸化プロセスの開発	Mg-V 酸化物系 が特異的に選 択率が高い。 ・緻密膜の前段 階の溶融 MgV ₂ O ₆ 触媒の反応特 性を確認した。	・緻密膜の合成 ・過酸化物から ごくわずかの 酸化オレフィン が生成。 ・気相での水 素, 酸素共存下 のプロピレン の反応でアセ トンとベンゼ ンが生成する ことを見いだ した。	・水を分散媒、 800℃焼成粉体 を用いると 30 μ 程度の膜が 合成できた。 ・気相での水 素, 酸素共存下 のプロピレン の反応で Au-Pd/TiO ₂ 触 媒上で室温で 酸化プロピレ ンが生成 ・貴金属のうち Pd だけが酸化 プロピレンの を生成	・プロピレンの 反応で Pd の最 適表面濃度は 0.005~0.01 原 子/nm ² である。 ・TiO ₂ 以外の担 体では PO 生成 は進行しない ・高温部で生 成するアセト ンは PO の逐次 酸化生成物で はない。	・TiO ₂ 中の 3 価 の Ti は PO 生 成反応に関与 しない。 ・Pt でもわずか に PO が生成 ・Pd 触媒の水素 還元温度を 500℃にすると 活性は 2 倍に 向上。 ・イソブタンか ら酸化イソブ タンが収率 3% で生成
(2) 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	・作動温度 200℃前後 ・CH ₄ 酸化生成 物の確認 ・導電率が 0.01S cm ⁻¹ 、フ レキシブルな 電解質膜の作 成	・含酸素生成物 の確認 ・生成条件並び に方法の最適 化 ・触媒の修飾	・H ₂ O ₂ 生成の電 流効率を 1.5 倍以上	・アルデヒドや 酢酸の選択率 50%以上	・耐熱温度 300℃ ・導電率が 0.02S/cm 以上 ・ガス種のクロ スオーバー抑 制
所要経費	80.0	65.0	65.0	52.0	45.0

所要経費 (百万円)

・ 事業開始当初の研究開発目標

事業開始時には H₂O₂ の合成に関しては触媒: Pd-Au-TiO₂ を用いて、H₂ 転化率: 5%、H₂O₂ 選択率: 80%、H₂O₂ 収率: 4% という最終目標であったが、工業化を視野に入れるとこの目標では低すぎるこ

とが判明したので、最終目標を H_2O_2 収率：30%以上、 H_2O_2 濃度：10%以上に訂正した。

- 事業開始当初の研究開発計画
開発計画に関しては、とくに変更はなし。

(3) 目標達成状況

研究開発項目	達成状況
1. H_2O_2 の直接合成に関する研究	<ul style="list-style-type: none"> H_2O_2 直接合成に関しては、反応器の工夫と反応条件の最適化により、H_2O_2 収率 92%、H_2O_2 濃度 5.6wt% を達成した。H_2O_2 収率に関しては目標を大きく凌駕したが、H_2O_2 濃度については、目標の 10% については未達であるが、約 6% の濃度まで濃縮に成功した。なお TiO_2 担体については $300m^2/g$ の合成に成功し、目標を達成した。 CH_4 からの酢酸合成に関しては、ギ酸を含めて、収率 13% を達成した。また、エチレンからは酢酸収率 9.8% を達成し、目標を達成した。
2. 展開研究に関する研究	<ul style="list-style-type: none"> アルカン部分酸化ではイソブタンから酸化イソブタンが収率 3% で生成することを示し、目標未達ながら、新しい反応系を見出した。 新規プロトン伝導体の応用では CH_4 を起点にメタノールの生成を確認し、目標を達成した。

(4) 中間評価指摘事項への対応

中間評価指摘事項	対応
・特許出願がなく、知財の確保について今後早急なる対応が望まれる	イオン性液体の添加およびブルックイト型 TiO_2 の担体に関して特許を 2 件申請。イソブタンの酸化に関して 1 件の特許を申請。ブルックイト型 TiO_2 の特許については海外特許の申請の準備中
ナノ触媒の機構解明や原理的な理解につながる研究が少ない。	ナノコロイド上での H_2 、 O_2 の吸着特性を検討し、低温で水素を脱離しやすい触媒ほど、活性が高いことを示すと同時に、Pd:Au=3:1 で特異的に H_2O_2 選択率が高くなることを量子計算で反応機構から明確にした。つまり Pd:Au=3:1 では酸素は解離吸着しにくく、 H_2O を生成しにくいことに加え、生成した H_2O_2 は脱離し易く、分解しにくいことを示した。

(5) 研究開発成果

- H_2O_2 合成用所在制御 Pd-Au コロイド触媒の開発と新しい CH_4 からの酢酸合成プロセスの可能性の検討
 - 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

Pd-Au=75:25 のナノコロイド触媒を用いて、 H_2 :10%, 1.0MPa の条件で NaBr- H_3PO_4 を添加した反応系で、17mmol/h の H_2O_2 の生成時に、 H_2O_2 収率 92% を達成した。また、反応温度 25°C において、反応開始後、15 時間で H_2O_2 濃度 5.4% を達成した。一方、 TiO_2 触媒においては、新たにブルックイト型触媒の活性が高いことを示すと同時に、液相還元法で作成した触媒系で、フロリナートの添加効果があることを見出し、 H_2O_2 収率 50%、 H_2O_2 濃度 1.5% を達成することができた。
 - 高表面積ルチル型 TiO_2 の合成

分子鑄型を用いて作成することでルチル型 TiO_2 でありながら $300m^2/g$ を凌駕する表面積の TiO_2 の合成に成功するとともに、反応条件を選択することで、ブルックイト型 TiO_2 の単相を得ることに成功し、表面積 $100m^2/g$ という微粒子のブルックイト TiO_2 の合成に成功した。
 - 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

Pd-Au 上での H_2O_2 の合成が O-O への水素化で進むことを示すと同時に、Pd-Au=3:1 のクラスターでは O-O 結合が切れにくいこと、生成した H_2O_2 が表面から脱離しやすくなり、これが、優れた選択性を発現する理由であることを明確にした。
 - H_2 - O_2 からの H_2O_2 合成プロセスの工業化のための課題抽出

直接法による H_2O_2 合成プロセスに関してモデルプロセスを設計し、課題が反応温度と蓄積できる濃度であること、コスト的にアントラキノン法に勝るには H_2O_2 収率が 50% を超える必要があることを明確にした。現状の直接法によるプロセスでは反応温度が 10°C 程度と低いことから、冷却にコストがかかり過ぎることをしめし、反応温度を 50°C 程度で行うことの重要性を示した。
 - H_2 - 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含酸素合成プロセスの可能性調査

CH₄からのH₂O₂による酢酸合成を検討し、触媒としてH-ZSM-5型触媒の活性が高く、反応系へのトリフェニルフォスフィンの添加が有用であることを示した。CH₄からはギ酸が主に生成したが、CH₃COOHも0.6%程度の収率で生成した。一方、最初からC-C結合のあるエタンを酸化したところ、CH₃COOHが収率10%程度で生成するという新しい反応系を見出した。

2) 還元的活性酸素を利用する展開反応の開発

(1) 格子酸素を利用する新規な部分酸化プロセスの開発

イソブタンからH₂-O₂共存下での部分酸化を検討したところ、酸化イソブタンが比較的、高い収率で生成するという興味ある反応性が示された。

(2) 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

H⁺伝導体であるSn₂P₂O₇を用いて、電気化学的に活性化された水素を用いた部分酸化を検討し、メタノールの生成を確認した。一室型にすることでさらに活性が向上することを見出すとともに、炭素の触媒系が優れた活性を示すことを見出し、50%以上の選択率でアルデヒドやアルコールが生成できることを示した。

(6) 独創性・優位性について

本研究では還元的な条件での酸素の活性化を用いる部分酸化について検討を行い、とくにH₂O₂の直接合成を中心に、検討を行った。従来の他の研究者の検討では、反応は常圧の温和な条件が多く、H₂O₂の収率に関しても1%以下の低い結果が多かった。とくに、英国のHutchings教授らのグループでもPd-AuのTiO₂担持触媒を検討しているが、H₂O₂の生成速度は溶媒に反応し易いエタノールを用いた系でも160mmol/h g_{cat}程度であった。これに対し、本研究では添加剤と反応装置の工夫、粒径制御などにより水を反応溶媒としても約1000mmol/h g_{cat}を達成しており、既報でのH₂O₂生成速度を大きく凌駕する生成速度を達成できた。また、濃縮できるH₂O₂濃度に対しても、従来の研究者の報告では1%未満が多いが、本研究では5.4%と既報に比べるとはるかに高濃度を達成できたことから、本研究成果は優れた優位性があることが分かる。このような成果は、独自のナノコロイドと反応条件により達成できたものであり、本研究の独創性が高いことが分かる。

一方、酢酸合成に関してもゼオライトのような固体触媒がH₂O₂を酸化剤に選択的に反応を行えることを示した例は無く、また生成物も酢酸が高い選択率で生成することは非常に興味深い。そこで、アルカン酸化においても本研究の独創性は高く、また優位性も高いと考えている。

7. 研究成果の発表状況(本課題で得られた成果と一部本課題を利用して得られた成果を分けて記載のこと)

<主として本課題で得られた成果>

(1) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文：37件
- ・ 査読無し論文等：1件
- ・ 口頭発表：64件(国内：50件、国際：14件)

(2) 知的財産権等出願件数(出願中含む)

3件(国内：3件、外国(米国出願を準備中)：1件)

(3) 受賞等

0件(国内：0件、国際：0件)

<一部で本課題を利用して得られた成果(本課題の資金、枠組みにおける成果を利用しているが、主として他の資金等により得られた成果)>

(1) 研究発表件数

- ・ 査読付き論文：75件
- ・ 査読無し論文等：4件

(2) 知的財産権等出願件数(出願中含む)

2件(国内：2件、外国(基礎出願を1件とする。指定国明記)：0件)

(3) 受賞等

1件(国内：1件、国際：0件)

市村学術貢献賞 「新規高酸素イオン伝導体の創出と高効率エネルギー変換への応用」

8. 今後の展望と課題

本研究により、 H_2O_2 の直接合成および低級アルカンの部分酸化において興味ある成果が得られた。そこで、今後は需要の高い、 H_2O_2 の直接合成に注力して、研究を継続するとともに、実プロセスへの展開を目的に、参加メンバーである三菱瓦斯化学との連携により、さらに現実的なプロセスの設計を行う予定である。直接法による H_2O_2 を実用化するには、 H_2O_2 の高いワンパス収率が要求されるが、本研究ではすでにナノコロイドを用いて、 H_2O_2 収率50%以上を達成していることから、今後はPd-Auナノコロイドを固定した触媒系での、ナノコロイドに匹敵する反応成績を得るとともに、本研究で未達となっている H_2O_2 濃度10%以上の達成を行う必要がある。このために、 H_2O_2 濃度が高くなると H_2O_2 が生成しなくなる理由を明確にするとともに、課題を克服して、高濃度の蓄積を実現する必要がある。一方で、すでに H_2O_2 濃度5%以上を達成していることから、5%でも使用が可能なプロセスとの複合化などについても検討を行い、実用化を検討する。とくに、最終的に直接法による H_2O_2 合成プロセスを工業化するためには、現在のバッチ式反応器を流通式に変更する必要がある。そこで、今後、新産業エネルギー開発機構などからの支援を得て、開発した触媒を用いる流通型反応器を開発を行うとともに、ハロゲン固定した反応場の開発を行う予定である。

H_2O_2 は基幹原料でありながら、現在でも需要の大きく伸びている酸化剤であり、大きな市場がある。一方で、 H_2O_2 を工業プロセスの酸化剤や衣類の漂白などの小規模ユーザが用いるには、コストの高い酸化剤であり、さらに普及を妨げている。そこで、 H_2 を輸送し、需要のあるその場で H_2 から合成が可能となれば、さらに大きな普及が期待でき、本研究成果の展開は今後、大きな経済的効果を有するとともに、環境問題や省エネルギーの観点から大きな波及効果が期待できる。

9. 特記事項

本研究の最も大きな成果は H_2 から爆発濃度圏外で、安価な水を反応場とし、空気を酸化剤に用いながら、 H_2O_2 を従来の他の研究に比べてはるかに高速で、また工業化の目標と言われているワンパスで50%を凌駕する90%以上の高収率で合成できることを示した点にある。これは、九州大学内の各グループとの連携および参加企業の三菱瓦斯化学との連携がうまく進んだ結果である。一方で、展開グループにおいてもアルカン酸化による酸化プロピレンの生成など、新しい反応系の構築がおこなえた。いずれも、還元的な酸素活性化を応用したことで達成できたものであり、本プログラムのようなグループ研究で、年2回の進捗会議における議論を良く行い、目的を明確にして連携しながら研究を行うことで達成できた成果と考えている。

本研究のようないくつかのグループでの研究では、各グループの連携が取れないと、ばらばらの研究を行っているという印象を与えるので、なるべく、情報交換を密に行うように工夫することで、最後まで、各グループの目標がずれないように工夫した。その結果、各グループで、過酸化状態という酸素の活性体をイメージした研究を展開できたと考えている。

今後は得られた成果を社会へ還元するべく、とくに H_2O_2 の合成の実用化を目指して、反応器を流通型反応器にすることや、 H_2O_2 の蓄積量を増加させることを検討する予定である。また、本研究ではインパクトファクターの高い雑誌へ、積極的に投稿を進めることで、いくつかの成果は権威のある雑誌に掲載されたが、未発表の成果が一部まだあるので、知的財産権を取得後、成果を論文として、なるべく権威のある雑誌に発表し、情報を発信する予定である。