

口頭発表 | 口頭発表

2026年5月26日(火) 14:15 ~ 15:15 | C会場(瑞雲)

C06-09

司会: 薮下 瑞帆(東北大学)

◆ 日本語

14:15 ~ 14:30

[C06] 各種リン酸塩上に担持したCu酸化物触媒上でのメタン部分酸化によるホルムアルデヒド生成

○成願 龍次郎¹、竹中 壮¹ (1. 同志社大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:45

[C07] Pdナノ粒子触媒を用いるベンゼンのヒドロキシ化反応

○長谷川 慎吾¹、鈴木 悠介¹、本倉 健¹ (1. 横浜国立大学)

◆ 日本語

14:45 ~ 15:00

[C08] カルシウムイミドの空孔サイトを利用したアルカン脱水素

○窪田 励士¹、宮崎 雅義¹、古川 森也¹ (1. 大阪大学)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:15

[C09] 第二級アルコールの脱水素に活性なPt系合金触媒の計算科学を用いた設計

○高山 大鑑¹、中野 真実¹、原嶋 庸介¹、高須賀 聖五¹、藤井 幹也¹ (1. 奈良先端科学技術大学院大学)

各種リン酸塩上に担持した Cu 酸化物触媒上での メタン部分酸化によるホルムアルデヒド生成

(同志社大) ○成願 龍次郎・竹中 壮

1. 緒言

メタンは天然ガスの主成分として豊富に存在しており、化成品への直接変換の実現が期待される。しかし、メタンの高い化学的安定性により化成品へと直接変換する難度が高い。部分酸化法はメタンの直接変換プロセスの一つで、中でも酸素を酸化剤とする不均一系触媒の開発は経済性の観点から望ましい。メタン部分酸化用触媒の開発では、V や Mo, Fe, Cu 等の酸化物種を SiO_2 上に高分散で担持した触媒がメタンと酸素からのホルムアルデヒド生成に有効であることが報告されている¹。一方我々は、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ やこれらを SiO_2 や Al_2O_3 で修飾した触媒がメタンと酸素からホルムアルデヒドを高収率で与えることを報告しており、リン酸と相互作用した Cu 酸化物種が活性サイトとして機能する²と考えている。

本研究では、リン酸と相互作用した高分散 Cu 酸化物種の効率的な形成を目的としてリン酸塩担体に注目し、各種リン酸塩担体が Cu 酸化物種の触媒作用に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

リン酸塩担体はリンゴ酸を用いた錯体重合法で調製した。各触媒は含浸法で Cu 種を担体上に担持することにより調製した。Cu の担持量は、Cu とリン酸塩担体 MPO_x 中の M との mol% である $100 \times \text{Cu}/(\text{M} + \text{Cu}) = n$ を $\text{Cu}(n)/\text{MPO}_x$ として表記した。またリン酸塩に Cu とリン酸を担持した触媒を $\text{Cu-P}(n)/\text{MPO}_x$ と表記した。

メタン部分酸化は固定床流通反応系で行った。触媒量を 50 mg とし、反応前には 700 °C、 O_2 雰囲気下で前処理を行った。流入ガス組成は $\text{He}:\text{CH}_4:\text{O}_2 = 5:1:1$ で全流速を 70 ml/min とした。生成物はガスクロマトグラフおよび紫外可視分光光度計を用いて定量した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に $\text{Cu-P}(1)/\text{SnO}_2$ 触媒 (左)、 $\text{Cu-P}(1)/\text{SnPO}_x$ 触媒 (中央) および $\text{Cu}(1)/\text{SnPO}_x$ 触媒 (右) 上でのメタン部分酸化の結果を示した。 $\text{Cu-P}(1)/\text{SnO}_2$ 触媒は高いメタン酸化活性を有し、600 °C でメタン転化率は 40 % に達した。その際の生成物の大部分は CO_2 であり、この触媒上ではメタンの完全酸化が進行した。一方 $\text{Cu-P}(1)/\text{SnPO}_x$ 触媒および $\text{Cu}(1)/\text{SnPO}_x$ 触媒上ではメタン転化率が低く、700 °C で 10 % に満たない程度であったが、 CO_2 選択率は 20 % 未満と低く、CO およびホルムアルデヒドが生成した。ホルムアルデヒド選択率に注目すると 650 °C で $\text{Cu-P}(1)/\text{SnPO}_x$ 上では 33 %、 Cu/SnPO_x 上では 21 % となり、その収率はいずれも 0.5 % と高かった。また $\text{Cu}(1)/\text{SnPO}_x$ 触媒は $\text{Cu-P}(1)/\text{SnPO}_x$ 触媒の約 1.5 倍のメタン転化率を示すものの、 CO_2 への選択率は低かった。 CuO 触媒がメタンの完全酸化に高活性・高選択性を示すことも考慮すると、リン酸と相互作用した高分散 Cu 酸化物種を担体上に形成させるには、担体上にリン酸と Cu 種を同時に担持するより、

リン酸塩担体に含まれるリン酸種を利用した方が効率的といえる。

Fig. 2 には、種々のリン酸塩 MPO_x 担体 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Y}, \text{Sm}$) 上に Cu 種を担持した $\text{Cu}(1)/\text{MPO}_x$ 触媒上、650 °C での各生成物の収率を示した。いずれの触媒上でも生成物はホルムアルデヒド、CO、 CO_2 であり、図に示している収率の合計はメタン転化率に相当する。 $\text{Cu}(1)/\text{YPO}_x$ 触媒と $\text{Cu}(1)/\text{SmPO}_x$ 触媒は高いメタン酸化活性を有しメタン転化率は 20 % を超えた。その際の生成物の 95 % 以上は CO_2 であり、メタンの完全酸化が優先的に進行した。図には示していないが、表面 Cu 酸化物種とリン酸種との相互作用を種々検討した結果、 YPO_x 上の Cu 酸化物種は担体のリン酸種の影響をあまり受けていないことが示唆された。これは Y^{3+} のイオン半径が大きいため Cu 酸化物種とリン酸種が強く相互作用せず、その結果として完全酸化が進行したと考えた。一方他のリン酸塩を担体に用いた触媒上ではメタン転化率が 4 % 以下であった。中でも $\text{Cu}(1)/\text{ZrPO}_x$ 触媒と $\text{Cu}(1)/\text{SnPO}_x$ 触媒上では CO_2 選択性が低く、メタン部分酸化が優先的に進行した。これらの担体はピロリン酸塩である ZrP_2O_7 および SnP_2O_7 を形成し、その表面は強い酸性を示すことが知られている。この酸点と相互作用した Cu 酸化物がメタン部分酸化に対して優れた活性サイトの形成に関与したと考えられる。

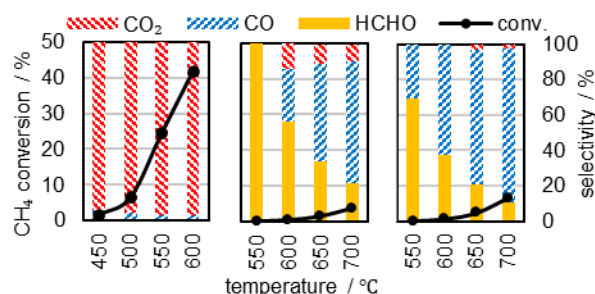


Fig. 1 Methane oxidation over Cu oxide catalysts.

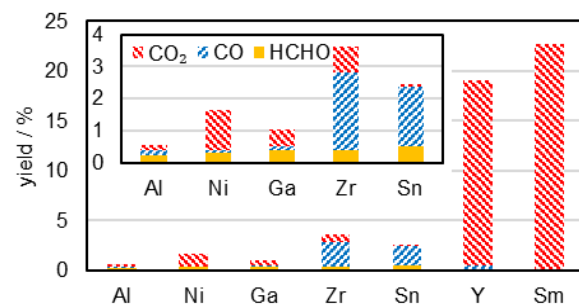


Fig. 2 Methane oxidation over $\text{Cu}(1)/\text{MPO}_x$ catalysts at 650 °C.

- Faraldos, M., Banares, A.M., Anderson, A.J., Hu, H., Wachs, E.I., Fierro, G.J.L., *J. Catal.*, **160**, 214 (1996).
- Shimakawa, M., Takenaka, S., *Catal. Sci. Technol.*, **13**, 3859 (2023).

Pd ナノ粒子触媒を用いるベンゼンのヒドロキシ化反応

(横浜国立大学*) ○長谷川 慎吾*・鈴木 悠介*・本倉 健*

1. 緒言

アレーンの C-H 結合ヒドロキシ化反応は、芳香環に含まれる C-H 結合を直接活性化して OH 基を導入する高効率な反応である。本反応では樹脂等の原料として重要なフェノールをベンゼンから一段階で得ることができる。Pd 触媒は酢酸存在下、アレーンの酸化的 C-H/C-H カップリングによるビアリール合成反応に対して高い活性を示すことが知られている^{1,2)}。本研究において我々は、Pd ナノ粒子を用いるベンゼンの C-H 結合活性化反応においてギ酸を添加するとフェノールが選択的に生成することを見出した。種々の対照実験の結果から、ベンゼンとギ酸の酸化的カップリングによってギ酸フェニルが中間体として生じ、ギ酸フェニルの脱カルボニル化によってフェノールが生成する反応機構が示唆された。

2. 実験

担持 Pd 触媒は、 H_2PdCl_4 を担体存在下エチレンジリコール溶媒中で加熱・還元して調製した。触媒反応は、ステンレス製耐圧反応容器に触媒・ベンゼン・ギ酸を加えた後に 0.6 MPa の O_2 を充填し、150 °C に加熱することで実施した。反応生成物は GC-FID によって定量した。

3. 結果および考察

ベンゼンに Al_2O_3 担持 Pd 触媒 ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) と酢酸あるいはギ酸を加え、 O_2 雰囲気中で反応を実施した結果を **Table 1** に示す。酢酸を用いると既報通りビフェニルが主として得られる一方、ギ酸を添加するとフェノールが主生成物となった。触媒に用いる金属種を検討した結果、Pd が最も高い活性を示し、担体を TiO_2 とすることでさらにフェノール収量が向上した。透過電子顕微鏡観察および X 線吸収分光により、 Pd/TiO_2 が粒径 6.1 nm の Pd ナノ粒子を形成していることがわかった。

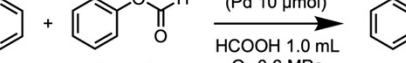
Table 1 Effects of carboxylic acids, metals, and supports

Catalyst 0.10 g (metal 10 μmol)
 HCOOH 0.5 mL
 O₂ 0.6 MPa
 150 °C, 24 h

Catalyst	Acid	2 (μmol)	3 (μmol)	4 (μmol)
Pd/Al ₂ O ₃	AcOH	4	3201	67
Pd/Al ₂ O ₃		245	7	0
Pt/Al ₂ O ₃		98	12	0
Ir/Al ₂ O ₃	HCOOH	65	26	0
Ru/Al ₂ O ₃		62	0.7	0
Rh/Al ₂ O ₃		33	2	0.2
Pd/TiO ₂	HCOOH	324	2	1

フェノールがギ酸フェニルを中間体として生成している可能性に着目し、ギ酸フェニルを添加して反応を行なったところ (**Table 2**)、フェノール収量が増加し、増加量が概ねギ酸フェニルの添加量に一致した (**Entry 1, 2**)。これより、ギ酸フェニルを中間体としてフェノールが生成する反応機構が示唆された。**Entry 3–5** より、ギ酸フェニルからのフェノール生成は触媒・ O_2 ・ギ酸を除いても進行した。ギ酸を除いた条件において触媒を Pd/TiO_2 から $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ に変更するとフェノールが生成しなかった一方 (**Entry 6**)、 Pd/TiO_2 の代わりに TiO_2 を用いた場合はフェノールの生成が確認された (**Entry 7**)。以上の結果から、ギ酸フェニルからのフェノール生成に対してギ酸および TiO_2 が触媒として機能することが示唆された。ギ酸フェニルからのフェノール生成が H_2O 非存在下で進行すること、および CO 生成も確認されたことから、ギ酸フェニルは加水分解ではなく脱カルボニル化によってフェノールを与えることがわかった。以上より、ベンゼンとギ酸のカップリングによってギ酸フェニルが生じ、続くギ酸フェニルの脱カルボニル化によってフェノールが生成する反応機構が示唆された (**Fig. 1**)。

Table 2 Results of control experiments



Entry	Deviation of conditions	Phenol (μmol)
1	None	1221
2	w/o phenyl formate	286
3	w/o catalyst	584
4	w/o O ₂	941
5	w/o HCOOH	331
6	w/o HCOOH (catalyst: Pd/Al ₂ O ₃)	2
7	w/o HCOOH (catalyst: TiO ₂)	656

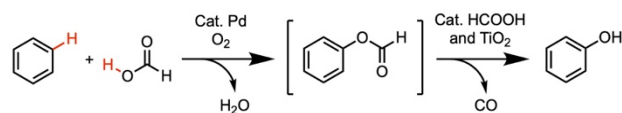


Fig. 1 Proposed reaction mechanism

参考文献

- 1) T. Ishida, R. Tsunoda, Z. Zhang, A. Hamasaki, T. Honma, H. Ohashi, T. Yokoyama, M. Tokunaga, *Appl. Catal. B* **150**, 523 (2014).
- 2) S. Hasegawa, S. Tokutake, K. Harano, K. Motokura, *ACS Catal.* **15**, 487 (2025).

カルシウムイミドの空孔サイトを利用したアルカン脱水素

(大阪大工) ○窪田 励士・宮崎 雅義・古川 森也

1. 緒言

低級アルカンから脱水素により製造されるオレフィン類は、プラスチックをはじめとする化成品製造における重要な基幹原料である。現在、この脱水素には Pt 等の貴金属触媒を用いた高温プロセスが広く利用されている。しかし、触媒の高いコストや炭素析出による失活が大きな課題となっており、C-C 結合を切らずに C-H 結合を選択的に活性化できる安価な非貴金属触媒の開発が強く求められている。

これに対し本研究では、固体超塩基によるプロトン引き抜きとそれに基づく新奇な触媒的アルカン脱水素の実現を目指した。我々の研究グループでは、金属酸化物や酸窒化物の骨格内にアニオン空孔を導入すると、隣接するアニオンが強力な塩基点として作用することを見出している¹⁾。安定なアルカンからプロトン脱水素できる強力な塩基触媒を開発するため、酸化カルシウムと同構造で酸素イオンと等電子的なアニオンを持ち、熱前処理で表面空孔を導入できるカルシウムイミド (CaNH) に着目した。本研究では、CaNH を触媒とするアルカン脱水素を行い、空孔サイトが触媒能に与える影響について検討した。

2. 実験

CaNH は、窒化カルシウム (Ca₃N₂) を前駆体とし、NH₃ 気流下 (30 mL/min) , 600 °C で 12 時間熱処理することにより合成した。エタン脱水素反応は固定床流通式反応装置を用い、触媒 100 mg を充填して行った。原料ガス (5% C₂H₆/Ar) を全流量 30 mL/min で供給し、400-500 °C の温度域で連続的に昇温しながら活性を評価した。比較対象として、CaO , Ca₃N₂ および Pt/SiO₂ を用いた。ただし、Pt 担持量は 1 wt%とした。また、CaNH では反応前に Ar 流通下、550 °C で 2 時間の前処理を行い、未処理試料との触媒性能を比較した。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 に各触媒を用いたエタン転化率の温度依存性を示す。反応前処理を施した CaNH は 400 °C で活性を示し、全温度域において Pt/SiO₂ のおおよそ半分の転化率を与えた。CaO および Ca₃N₂ がほとんど活性を示さなかったことから、アルカン脱水素に対してイミドイオンが有効に作用することが示唆された。さらに未処理の CaNH では 460 °C 付近からわずかに活性を示した。CaNH においては 400 °C 付近から表面のイミドイオンが脱離することを He-TPSR から確認しており、未処理の CaNH では反応雰囲気下で配位不飽和な空孔サイトが若干生成することで脱水素活性を示したと考えられる。また、反応後の結晶構造は反応前の構造を維持していたことから、前処理によって導入したアニオン空孔はアルカン脱水素の活性点として触媒的に作用していると考えられる。以上の結果から、CaNH の触媒能は表面アニオン空孔の濃度に依存しており、アニオン空孔に隣接した電子密度の高いイミドイオンがアルカン脱水素の活性点であると示唆された。

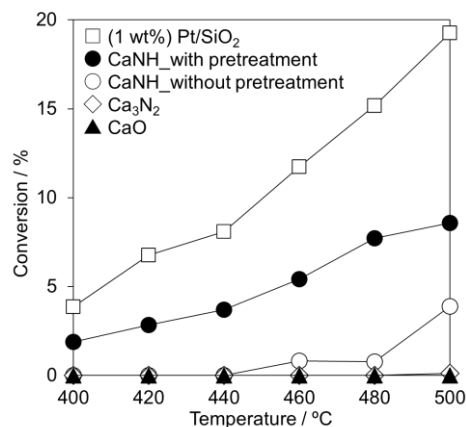


Fig. 1 Temperature dependence of ethane conversion over Pt/SiO₂, CaNH (with and without pretreatment), CaO, and Ca₃N₂ catalysts.

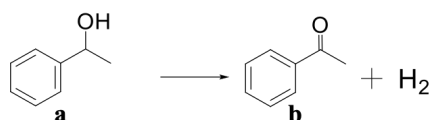
- 1) M. Miyazaki *et al.* *J. Am. Chem.* **2023**, 145, 25976-25982.

第二級アルコールの脱水素に活性な Pt 系合金触媒の計算科学を用いた設計

(奈良先端大)^{たかやま}○高山 ^{ともあき}大鑑・^{なかの}中野 ^{まみ}真実・^{はらしま}原嶋 ^{ようすけ}庸介・^{たかすか}高須賀 ^{しょうご}聖五・^{ふじい}藤井 ^{みきや}幹也

1. 緒言

アルコールの酸化によるカルボニル化合物の合成は、工業的に広く用いられる重要な反応である。炭素担持 Pd 粒子を触媒に用いた第二級アルコールの脱水素反応では (Scheme 1)、 α 位の水素原子の脱離によって第二級カルボカチオン中間体が生じ、後段の O-H 結合の解離が律速段階である事が示唆されている¹。Scheme 1 について、シリカゲル担持 Pt-In 系合金粒子を触媒としたとき、Pt₃In が高い活性を示す²。また、当該反応の触媒回転頻度 (TOF) は、In の増加に伴った火山型序列を示す。Pt および In のポーリングの電気陰性度は、それぞれ 2.28 および 1.78 であることから、Pt-In 系合金の形成に伴う Pt の電子密度の増加が重要因子であると考えられる。



Scheme 1. 1-フェネチルアルコール(a)の脱水素反応によるアセトフェノン(b)の生成

本研究では、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算 (DFT 計算) を用いて、Pt-In 系合金触媒上の反応メカニズムを考察した。また、前述の電子密度の指標に Bader 電荷を用い、その値を予測する機械学習モデルを構築し、当該反応に最適な合金触媒の設計への応用可能性について調べた。

2. 実験

DFT 計算は CASTEP コードで実行した。平面波ウルトラソフト擬ポテンシャル法を用い、交換相関汎関数には GGA-RPBE を用いた。cutoff energy は 360 eV とし、smearing は 0.1 eV、k 点メッシュは $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ とした。4 原子層のスラブを $15 \text{ \AA}$ の真空層で隔て、下部 2 層の位置を固定することでスラブモデルを作製した。第二級アルコールの分子には、イロプロピルアルコール (IPA) を用いた。また、DMol³ コードを用いて吸着 CO の伸縮振動の波数を計算した。コアポテンシャルには DFT semi-core 擬ポテンシャルを用い、数値原子軌道基底には DND を用いた。Global orbital cutoff は $5.0 \text{ \AA}$ とした。Pt 系合金中の Pt の Bader 電荷を予測する機械学習モデルの構築には、ElasticNet を用いた。AFLOW データベースから得た 5487 件の Pt 系合金のデータセットを 75% および 25% に分割し、それぞれを機械学習モデルの訓練および評価に用いた。訓練データに対して 5-fold 交差検証 (CV) を実施し、ハイパーパラメータをグリッド

サーチにより最適化した。5-fold CV の各最適パラメータの平均値を用いて機械学習モデルを再構築し、評価データに対する予測精度を見積もった。合金組成については、XenonPy ライブラリーを用いて数値に変換し、説明変数とした。

3. 結果および考察

Pt₃In の (111) 面が露出したスラブモデルの表面 (1 原子層) を Pt で置換した Pt スキンモデルを用いたとき、Pt の on-top サイトに吸着した CO の IR 伸縮振動の計算値は、Pt₃In/SiO₂ を用いた実験値に近い値であった。当該 Pt スキンモデルと Pt 単体の (111) 面が露出したスラブモデルについて、IPA の α 位の水素原子の脱離後における O-H 解離に関する活性化エネルギーを計算した結果、Pt スキンモデルの方が低かった。このことから、DFT 計算によって、実験に用いた Pt-In 系合金触媒の電子状態を知る事ができると考えられる。

上記をもとに、Pt 系合金中の Pt の Bader 電荷が触媒の設計指針になると考え、当該 Bader 電荷を予測する機械学習モデルを構築した (図 1)。横軸に実値、縦軸に予測値をプロットした際の決定係数 (R^2)、二乗平均平方根誤差 (RMSE) および平均絶対誤差 (MAE) は、それぞれ 0.933、0.215 および 0.143 であったことから、訓練データに含まれない評価データに対しても、高精度に予測できる機械学習モデルを構築できたと考えられる。発表当日では、当該予測モデルによって提案される Pt 系合金の触媒活性との関係性と、その妥当性についても議論する。

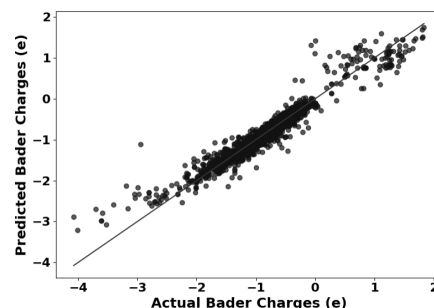


図 1. Pt 系合金中の Pt の Bader 電荷に関する ElasticNet モデルを用いた予測結果。

- 1) N. Guillermo, T. Giulia, H. Ceri, *ChemSusChem*, **12**, 4953(2019).
- 2) 藤原良樹, 高山大鑑, 小松隆之, 函館大会 (第 51 回石油・石油化学討論会), 2C25(2021).