

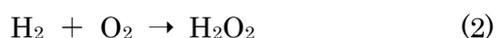
直接過酸化水素合成の不思議 (その 1) - Pd 触媒

出口 隆

1. はじめに

水中で H_2 と O_2 を反応させて H_2O_2 を直接合成する反応は、工業的には実施されていないが触媒化学的には実に魅力的で示唆に富んだ反応である。Pd や Pt などの貴金属が触媒となるのであるが、「触媒とは何ぞや」を謎解きのように示してくれる。

化学的に最も単純な反応と言え、水素と酸素から水ができる反応ということになるのか。これが触媒の力によって水の代わりに H_2O_2 ができるのだから、不思議と言えば不思議である。

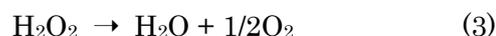


私は第二の人生の始めから東工大(後に中央大)で岩本正和先生のご指導を受けてこの研究に携わったが、この研究ができる機会が得られたことを大変幸運に思っている。本稿は学術論文でないからあまり形式にとらわれず、特に私が面白いと感じたことをいくつか取り上げてみたい。

2. H_2O_2 合成触媒は H_2O_2 分解触媒

まず、 H_2O_2 合成に有効な触媒、すなわち Pd や Pt は、同時に強力な H_2O_2 分解触媒であるのが面白い。 H_2O_2 の分解は(2)式の逆反応でなく(3)式で表され、(2)と(3)を合わせ

ると(1)になるから、トータルとして熱力学的に自然な反応である。因みにこの反応は、現行法の H_2O_2 合成プロセス(アンスラキノン法)でもケアすべき反応として知られており、2-アルキルアンスラキノン Pd 触媒で水素化してヒドロキノン体に変えるに当たり、Pd が少しでも残っていると次の工程で H_2O_2 の損失を招くため徹底的に除去される¹⁾。



私はこの反応が機構的に H_2O_2 合成と何らかの関係があると考え、 H_2O_2 分解反応から実験を始めた。手始めに 300mL のフラスコに希釈した H_2O_2 水を入れ、攪拌しながら 1g の 5%-Pd/C 触媒を添加して H_2O_2 の残存量を追跡しようとした。触媒投入後、直ちにスポイドで反応液をサンプリングして硫酸チタン水溶液による発色分析にかけたのだが、驚いたことに H_2O_2 は全く検出できなかった。Pd 触媒の H_2O_2 分解活性はそれほど強力だったのである。よくもこれが H_2O_2 合成の触媒になると思ったものだ。

Pd/C の濃度を 151mg/L として正確に分解反応速度を測定した²⁾。図 1 に結果を示す。市販触媒そのまま、それを H_2 で処理して表面を還元、その後 O_2 と接触させて表面を酸化、などの処理をした触媒の活性はそ

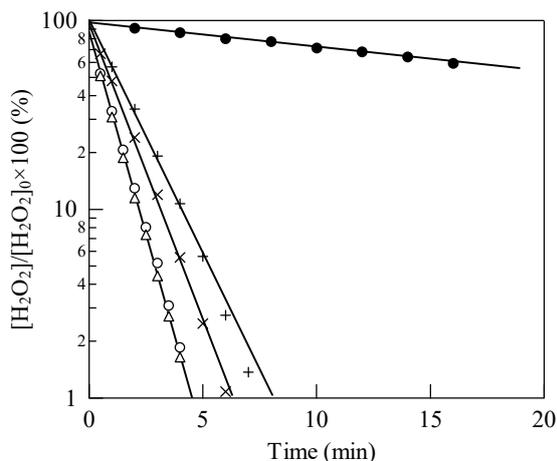


図 1. Pd 触媒の H_2O_2 分解活性に及ぼす H_2 賦活と O_2 処理の影響. 5%-Pd/C 151 mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 106 mmol/L, 30 °C. ● H_2 賦活なし, ○ H_2 賦活(100%, 1hr), △ H_2 賦活(5%, 1hr), × H_2 賦活(100%, 1hr)後 O_2 処理(100%, 1hr), + H_2 賦活(100%, 1hr)後 O_2 処理(100%×5hrs).

それぞれ大幅に異なった。 H_2 賦活したものが最も高活性で、無処理のものは低活性であった。無処理のものは表面がかなり酸化されているものと考えられるから H_2O_2 分解には還元された表面が活性であることが分かる。 H_2O_2 分解機構には(4), (5)式のような Redox 機構が提案されている(添え字 a は吸着種であることを示す)が、それに従えば無処理の触媒も同じ活性を持つものと思われ、少なくともこの機構は major ではない。



この反応に関して興味深いのは酸の影響である。いろいろな濃度の酸を添加して H_2O_2 分解を追跡したところ、図 2 に示す通り、酸の濃度が高くなるにつれて分解速度の低下が顕著になり、いずれも後の方では一次の速度式に従うようになる。これは Redox 機構の(4)の反応が酸によって促進されるため、酸濃度が高いほど還元表面の割合の減少が早くなるのだが、さらに(4)の反応は H_2O_2 濃度の影響も受けるため、

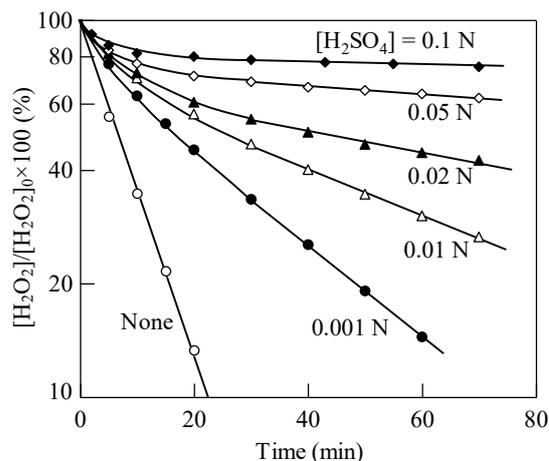


図 2. H_2O_2 分解に及ぼす H_2SO_4 濃度の影響. 5%-Pd/C 20 mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 59 mmol/L, 30 °C

H_2O_2 濃度が低くなると還元表面の割合が変化しにくくなるため本来の一次反応に従うようになるのである。

3. 臭素イオン(Br^-)の H_2O_2 分解抑制効果

さらに面白いのは、少量の臭素イオン (Br^-)の存在によって H_2O_2 の分解が見事に抑制されることである。表 1 に示す通り僅か 0.001N の Br^- の添加によって分解速度が 1/1000 以下に低下する。但し、ある程度以上酸性でないとこのような効果が見られない。実はこれこそが H_2O_2 の直接合成の可能性を広く期待させるに至ったキーとなる添加物である³⁾。本来 Pd は H_2O_2 合成活性を持っており、 H_2O_2 分解活性を殺すこと

表 1. H_2O_2 分解に及ぼす Br^- イオンの効果
5%-Pd/C 0.151g/L, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0.01N, 30°C,
 k_d は初期分解速度定数, k_{d0} は NaBr 無添加時の k_d の値.

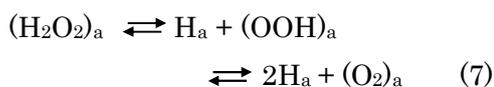
[NaBr] (10^{-3}N)	k_d/k_{d0}
0.000	1.0000
0.010	0.0555
0.020	0.0128
0.050	0.0049
0.100	0.0037
0.200	0.0021
1.000	0.0006

によって初めて H_2O_2 合成触媒として有効になったのである。

Br^- イオンは如何にして H_2O_2 の分解を抑制するのか？それは、 Br^- と H^+ が対になって Pd 表面の活性点に吸着してそれを不活性化するためである²⁾。しかし HBr は H_2O_2 合成の活性点には吸着しない。 HCl も同様な効果があるが、吸着力が少し弱い。一方、 HI は吸着力が強過ぎ、 H_2O_2 合成の活性点にも吸着してしまう。



HBr が吸着するのは比較的配位不飽和度の高いサイト(Site A), すなわち Corner や Edge, 欠陥などと考えられる。 H_2O_2 は吸着力が弱く、配位不飽和度の低いサイト(Site B), すなわち Plane には吸着しにくい。 Site A には吸着しやすく、そこで分解反応が進む。 Site A に吸着した H_2O_2 は(7)式のように平衡的に解離する。 Site A では H_2 の解離吸着および O_2 の分子状吸着の吸着エネルギーが大きいからこのことが可能となる⁴⁾。吸着水素は $(\text{H}_2\text{O}_2)_a$ と反応して $2\text{H}_2\text{O}$ を生成し、余った $(\text{O}_2)_a$ が脱着して反応が完結すると考えている。



4. H_2 と O_2 の反応ルート

Pd 表面で起こる H_2 と O_2 の反応は図 3 のように要約できる。目的の反応 R_f に対して、併発(R_c)と逐次(R_{d1} と R_{d2})の副反応が起こる。上述のとおり逐次反応 R_{d1} は HBr によって有効に抑制されるが、直接 H_2O 生成反応 R_c も HBr によって抑制され R_c も R_{d1}

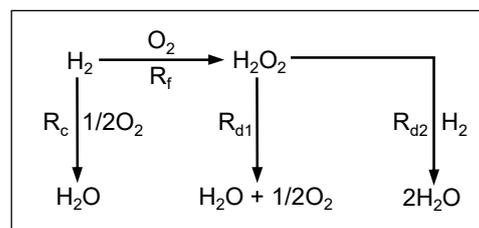


図3. 直接 H_2O_2 合成関連反応

と同様に Site A で進行すると考えられる。

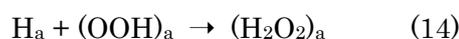
H_2O_2 の濃度変化は(10)式で与えられる。ここで、 r_{H_2} は H_2 の反応速度、 S_f は H_2O_2 の生成選択率で $R_f/(R_f + R_c)$ の速度比、 k_d は R_{d1} と R_{d2} を合わせた H_2O_2 の消失速度定数である。選択率としては、反応した H_2 に対して反応後に実存する H_2O_2 の割合を示す S_e が別に用いられる。

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = r_{\text{H}_2}S_f - k_d[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cat}] \quad (10)$$

直接 H_2O 生成反応の機構としては、(11)、(12)式のような O_2 の Homolytic な開裂を伴う Redox 機構が考えられる。



しかしこの機構も Major ではない。図 1 に示したように、一旦、 H_2 還元で活性化した触媒を O_2 で処理しても活性低下が起こりにくい。このことから Pd 表面上で O_2 の開裂が意外に遅いことが分かる。 R_f , R_c , R_{d1} の反応に共通のキーとなる中間体は $(\text{OOH})_a$ 種である。 $(\text{OOH})_a$ 種に H_a が(14)式のように付加すると H_2O_2 が生成するが、Site A ではこの反応が Uphill となり起こりにくい。そこで(15)式のように反対側に H_a が付加して H_2O の生成に行き着く。



5. H₂とO₂の反応へのプロトンの関与

§2でH₂O₂の分解反応に対する酸の影響を示したが、それは(4)式の反応が酸によって促進されるためであった。しかしながら面白いことに、水中でのH₂-O₂反応では桁違いに極微量のプロトンが本質的な役割を果たしていることが分かった。すなわち仮にH⁺が存在しなければH₂-O₂反応がほとんど進行しないのだ。0.001N-NaBrの存在下でPtコロイドを用いての実験であるが、pHが7よりも小さいところでは反応速度がpHの影響を受けないが、図4に示すようにNaOHを添加してpHを9より大きくするとH₂の反応速度が1桁小さくなり、H₂O₂は全く生成しなくなった⁵⁾。H⁺は確かに必要なのだが、10⁻⁹N程度という極微量で十分というのだから驚きである。

私達はDFT計算によって(13)式の反応が式の表す通り進行するのではなく、H₂Oの水素結合を介して間接的にH_aが(O₂)_aに移動することを提案した⁴⁾。新たに分かったプロトンの役割はこれを補強するもので、H_aはプロトンとして移動すると言える。極めて低いH⁺濃度でも有効である理由は、H₂Oが水素結合により広範囲のネットワークを

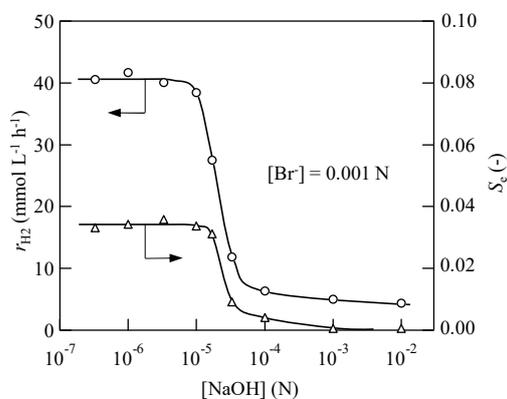


図4. PtコロイドによるH₂-O₂反応に及ぼすNaOH添加濃度の影響。

Pt 1.04 mg/L, P_{H₂} 13-19kPa, P_{O₂} 37-39kPa, 30°C

作るため、H⁺はどこにあっても容易に反応中心に移動できることによるのではないかと推測される。

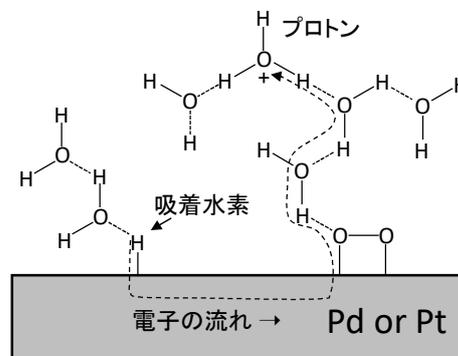


図5. プロトンの反応促進作用想定図

6. おわりに

直接H₂O₂合成の実用化評価に関する検討結果についてはシニア懇談会ニュースNo. 52で紹介したが、ここで特筆すべきはO₂の分圧効果である。R_{a2}を抑制するのにO₂分圧を高めることが有効なのだ。O₂は競争吸着によりH₂O₂の吸着を阻害して、添加物では抑えきれなかったR_{a2}を抑制する。これは全圧を高めるデメリットがあるが、動力学的に現れた助っ人であった。

- 1) 家根橋茂, 辻野孝行, 「わが国の工業触媒の歴史 総説と記録—20世紀からの伝言」, 34.
- 2) T. Deguchi, M. Iwamoto, J. Catal., 280 (2011) 239.
- 3) L.W. Gosser, et al. (du Pont), US Patent 4,772,458 (1988).
- 4) T. Deguchi, M. Iwamoto, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 18540.
- 5) T. Deguchi, H. Yamano, S. Takenouchi, M. Iwamoto, Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 4232

(2019年10月30日)