

「多様な天然炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術」
平成 28 年度採択研究代表者

H29 年度
実績報告書

大山 茂生

東京大学大学院工学系研究科
教授

酸素原子シャトルによるメタン選択酸化反応プロセス開発

§ 1. 研究実施体制

(1)「大山」グループ

- ① 研究代表者: 大山 茂生 (東京大学大学院工学系研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・新規メタン選択酸化反应用触媒および膜システムの開発

(2)「阪東」グループ

- ① 主たる共同研究者: 阪東 恭子 (産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員)
- ② 研究項目
 - ・新規メタン酸化反应用触媒の精密構造解析

(3)「黎」グループ

- ① 主たる共同研究者: 黎 暁紅 (北九州市立大学国際環境工学部 教授)
- ② 研究項目
 - ・新規メタン選択酸化反应用触媒の調製および性能評価

(4)「宍戸」グループ

- ① 主たる共同研究者: 宍戸 哲也 (首都大学東京大学院都市環境科学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・新規メタン酸化反应用触媒の合成

§ 2. 研究実施の概要

本研究の目的は、分子状酸素を用いてメタンを部分酸化し、メタノールやホルムアルデヒドを生成する革新的な触媒技術を開発することにある。選択酸化反応における主要な課題は酸素の有効利用である。つまり、コストがかかり、また非効率な犠牲還元剤を用いることなく、酸素分子の酸素原子両方を使うことが望ましい。メタン変換の場合では、さらなる問題として逐次酸化がある。メタンは目的生成物よりも反応性が乏しいため、逐次酸化が起きやすく、目的生成物の選択性が低くなってしまふ。これらの課題を解決するために、本研究では、触媒設計とプロセス工学において独自の概念とアイデアを用いている。

大山 Gr では、上記、酸素有効利用の課題に取り組むために酸素原子シャトルを開発した。このシャトルは、X と XO との間を循環し、一つ一つ酸素を移行させる。触媒は、酸素を活性化することができる金属 M_A とメタンを解離することができる金属 M_B とからなるシリカ担持バイメタル粒子を調製した。なお、 M_A サイトの数はサイト分離ができるように制限されている。これまでのところ、 M_A には Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Bi, Mg などの主に卑金属を選択し、また M_B には Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au などの貴金属を選択した。本研究では、 CH_4 , CH_3OH , $HCHO$, $HCOOH$, $HCOOCH_3$, $MeOMe$ ならびに O_2 , H_2O , H_2 、さらには X と XO からの干渉など、多種多様な化学種の検出や定量に対処しなくてはならず、分析システムの構築は予想外の困難さであった。この問題は、2台のガスクロ(TCD および BID 検出器)と赤外分光器を用いることで解決した。逐次酸化に対処するために、膜反応器を用いることで酸素の供給を制限する。これに関しては、メタンに対して、優先して酸素を透過することができる安定な膜の開発が必要であり、良好な結果が得られている。

黎 Gr では、前年度に得られた知見に基づき、反応生成物をより正確に検出し、定量できる新反応システムを構築した。バイメタル粒子および従来の金属粒子のメタン部分酸化反応触媒性能を評価した。様々な組成の反応ガスを用いて、酸素や酸素原子シャトル X-XO の触媒性能への影響を調べた結果、シャトルシステムが部分酸化生成物を得るうえで、重要な役割を果たすことがわかった。

本年度より新たに参加した宍戸 Gr では、バイメタル触媒を合成し、メタン部分酸化反応システムを構築した。他のグループと同様の結果が得られ、反応メカニズムを明らかにするために、触媒活性および生成物分布が異なる種々の反応条件の試験を行った。

阪東 Gr では、各グループで合成された触媒のキャラクタリゼーションを種々の X 線法を用いて行った。これらのキャラクタリゼーションはバイメタル粒子触媒の組成および電子状態を明らかにする上で、重要な役割を果たし、従来の金属種と比較して、バイメタル粒子の正確な特徴づけにつながる。また、変調励起分光法を用いた反応系を構築した。最初に、合成した触媒を用いて、変調のない反応システムを試験し、反応条件や分析結果を検討した。これによりシステムの改善につながった。

Papers Published

- 1) Synthesis and characterization of a silica-alumina composite membrane and its application in a membrane reactor
N. Kageyama, A. Takagaki, T. Sugawara, R. Kikuchi, S. T. Oyama
Separation Purification Technology 195, 437-445. 2018.
- 2) Synthesis and characterization of hydrogen selective silica membrane prepared by chemical vapor deposition of vinyltriethoxysilane
S.-J. Ahn, G.-N. Yun, A. Takagaki, R. Kikuchi, S. T. Oyama
Journal of Membrane Science, 550, 1-8, 2018.