

山中 一郎

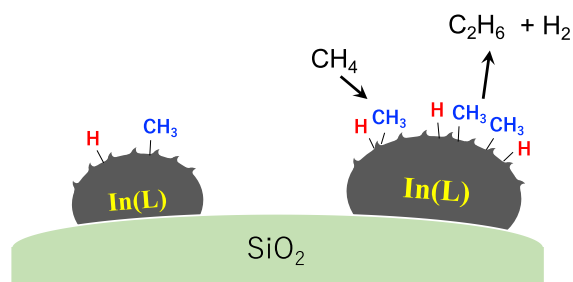
東京工業大学物質理工学院
教授

反応場分離を利用したメタン資源化触媒の創成

§ 1. 研究成果の概要

シリカ担持インジウム触媒 (In/SiO_2) は 1173 K の条件でメタンの脱水素多量化反応による炭化水素生成反応に高活性を示し、エチレン、エタン、ベンゼンなどを生成し、安定した触媒作用を示すことを見出している。In 金属の融点は 430 K、沸点は 2345 K であり、In 金属液体として触媒作用を示す特徴を有している。In/ SiO_2 触媒の解決すべき課題の一つは In の揮発の抑制である。In の揮発を抑制するために、各種担体を検討した結果、Na-ZSM-5 が In の揮発を著しく抑制することが分かった。In/Na-ZSM-5 触媒は In/ SiO_2 触媒に比べてより安定した触媒作用を示し、Na-ZSM-5 表面上のシラノールによる In アンカー効果を提唱している。また、これまで行っていた 1173 K よりも遙かに低温の 873 K でもメタンが転化し、エタンと水素が生成することを見出した。従来、この温度では触媒なしでは全くメタンは反応しない。

このような特異的な In 金属液体触媒の作用機構について計算化学的に検討した結果、熱的に In 金属が活性化された状態、例えば In_2 のような状態が発生するとメタンの C-H 結合が切断可能であることが導き出された。このような In の活性化状態を直接的に観測するため、Operand XAFS の測定を行い、In の顕著な状態変化があることが観測できている。詳細な構造解析は現在進行中である。



インジウム金属液体のメタン二量化反応に対する触媒作用のモデル

In 触媒とは別にメタンの部分酸化による一酸化炭素、水素の選択的合成が可能な触媒開発を行い、RhCo/モルデナイト触媒が 923 K で高活性、高選択性を示すことを見出している。Rh の担持量は、Co の 3 重量%に対してわずか 0.005 重量%で、メタンの部分酸化が促進されることを見

出している. Rh の特異的作用について検討し, Rh 原子上で生成した水素が Co 上へ流れ出し, Co を反応中金属状態に保ち, メタンの部分酸化反応が定常的に促進されることを提唱している.

【代表的な原著論文】

Yuhui Hou, Shinichi Nagamatsu, Kiyotaka Asakura, Atsushi Fukuoka, and Hirokazu Kobayashi, "Trace mono-atomically dispersed rhodium on zeolite-supported cobalt catalyst for the efficient methane oxidation", *Communications Chem.*, vol. 1, article no. 41, 7 pages, 2018.

J. Zhang, S. Nagamatsu, J. Du, C. Tong, H. Fang, D. Deng, X. Liu, K. Asakura and Y. Yuan, A study of FeN_x/C catalysts for the selective oxidation of unsaturated alcohols by molecular oxygen. *J Catal.* 367,16-26(2018).

§ 2. 研究実施体制

(1)「山中」グループ

- ① 研究代表者:山中 一郎(東京工業大学 物質理工学院 教授)
- ② 研究項目
 1. In/SiO₂および NiP/SiO₂メタン多量化触媒の開発とエチレンの高選択的合成.
 2. In および NiP 触媒の高活性化.
 3. 炭素拡散型金属膜の作製.
 4. 反応場分離型触媒によるメタン多量化反応の開発.
 5. 反応場分離型触媒のモデル活性点の合成と C-H 活性化の検証.

(2)「長谷川」グループ

- ① 主たる共同研究者:長谷川 淳也 (北海道大学触媒科学研究所 教授)
- ② 研究項目
 1. 計算化学による新規触媒物質のハイスループット・スクリーニングとインフォマティクス構築.
 2. Operando XAFS による担持金属触媒のその場観察.
 3. 清浄モデル表面での表面ダイナミクス解析:理論と実触媒の橋渡し研究.
 4. 理論化学計算による触媒反応機構解析.
 5. モデル触媒の開発とメタン活性化機構の研究.

(3)「荻原」グループ

- ① 主たる共同研究者:荻原 仁志(埼玉大学大学院 理工学研究科 准教授)
- ② 研究項目:炭素水素化触媒の開発および機構解明
 1. 炭素水素化による炭化水素合成に活性な触媒の開発.
 2. 炭素水素化反応における触媒作用の検討.