

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. 研究成果の概要

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、酸素有効利用の課題に取り組み、酸素原子シャトルを開発した。以下に、2018 年度の研究成果まとめを示す。

- 1) 酸素原子シャトル(XO/O_2)反応条件下において、貴金属や卑貴金属および合金触媒を中心に様々な担体を用いて高活性担持触媒の探索を広範囲にわたって行った。その結果、白金微粒子を TiO_2 や Y_2O_3 のような塩基性担体に担持させた触媒が最も高活性を示すことを見出した。
- 2) 低メタン転化率($\sim 0.1\%$)ではあるが、メタンの酸化反応により高選択率($\leq 70\%$)でジメチルエーテル(DME)を一段で得る($>100 \mu \text{ mol/g/h}$)結果を初めて得た。DME 生成は XO/O_2 酸化剤存在下、担持金属触媒上でのみ観測された。一方で、 O_2 酸化剤のみを用いた反応では DME 生成は見られず、生成物として CO_2 のみが確認された。このことから、本研究で提案している酸素原子シャトルの有用性が示された。
- 3) 300°C 以下の低温領域において初めて、分子状酸素を酸化剤として用いることでメタンからホルムアルデヒドを生成する結果を得た。この結果は、 XO/O_2 酸化剤存在下において担持金属リン酸塩触媒を用いた場合に顕著に観測され、上記の結果と同様に、 O_2 酸化剤のみの場合ではホルムアルデヒド生成は見られなかった。
- 4) 酸性度と触媒活性の相関をアンモニアの昇温脱離実験により検討した結果、金属触媒に用い

る担体の弱酸点が DME 生成に寄与していることが示唆された。

- 5) シリカ系無機膜を備えた膜反応器を用いた実験において、従来の充填層反応器よりも高いホルムアルデヒドの生成速度が得られることを見出した。

【代表的な原著論文】

- 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.
- 3) Balance between model detail and experimental information in steam methane reforming over a Ni/MgO-SiO₂ catalyst
B. R. Devoch, J. W. Thybaut, N. Kageyama, K. Toth S. T. Oyama, G. B. Marin
AIChE Journal, 65, 1222-1233, 2019

§ 2. 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応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
 - ・新規メタン酸化反応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応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
 - ・新規メタン酸化反応用触媒の合成

(5)「高垣」グループ

- ① 主たる共同研究者:高垣 敦 (九州大学大学院工学研究院 准教授)
- ② 研究項目
 - ・新規メタン選択酸化反応用触媒の合成・性能評価