

多様な天然炭素資源の活用にあ資する革新的触媒と創出技術
2017年度採択研究代表者

2020年度 年次報告書

山下 誠

名古屋大学 大学院工学研究科
教授

超臨界メタンを基質兼媒質とした均一系・不均一系触媒プロセスの開発

§ 1. 研究成果の概要

令和二年度、山下グループでは計算化学を基礎に置いて開発した PCP ピンサーRu 錯体がエチレンとメタンの反応に対して触媒活性を示すことを見だし、プロピレンやペンテンなどのメタン由来の炭素を含んだ炭化水素を与えることがわかった。この際プロピレンの TON は最高で 17、選択率は最高で 67%であった。また、PCP ピンサー配位子の構造と触媒活性の相関を見ることで活性が向上する系(TON が 13 から 30 だが選択性は 67%から 30%に低下)を見いだした。さらにヒドロキシイミド官能基(NDHPI)を組み込んだ MOF を設計・合成し、これを酸化することにより通常溶液中では多量化により分解してしまうオキシル中間体が速度論的に安定な化学種として発生していることを定性的に確認した。山口 G では SiW_{10} および SiW_9 型のポリオキソメタレートに対して異種金属として Fe を導入、二核および四核 Fe 錯体の Cs 塩を合成した。得られた POM 触媒を SiO_2 に担持し、常圧および超臨界メタン流通フロー系でのメタン酸化反応を行ったところ、ホルムアルデヒドおよびメタノールが得られた。特に二核 Fe 錯体を用いて 600°C で反応を行った際には $\text{TOF} = 40 \text{ h}^{-1}$ でホルムアルデヒドが得られた。また四核 Fe 錯体を用いてメタン分圧を超臨界条件である 5.0 MPa へ上げた反応では、常圧での反応に比してメタノールの TON が約 20 倍となった。菅原グループでは、主に、山下グループで作成した触媒(PCP ピンサーRu 錯体、NHPI 誘導体)を対象とし、メタン、エタン、エチレンの各超臨界状態下で、 μDSC (微小熱示差走査熱分析)、超臨界流体への溶解試験を行った。

§ 2. 研究実施体制

(1) 山下グループ

- ① 研究代表者: 山下 誠 (名古屋大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・バッチ反応による均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
脱水素カップリング触媒検討
酸化反応触媒検討
 - ・フロー反応による不均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
超臨界フロー反応装置開発
脱水素カップリング触媒を用いた超臨界フロー反応
酸化触媒を用いた超臨界フロー反応
 - ・新規触媒ライブラリの構築
アルカン脱水素に活性な触媒群の合成

(2) 山口グループ

- ① 主たる共同研究者: 山口 和也 (東京大学大学院工学系研究科、教授)
- ② 研究項目

- フロー反応による不均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
超臨界フロー反応装置開発
酸化触媒を用いた超臨界フロー反応
- 新規触媒ライブラリの構築
酸化反応に活性な触媒群、特に POM 系触媒の合成

(3) 菅原グループ

- ① 主たる共同研究者: 菅原 武 (大阪大学大学院基礎工学研究科、助教)
 - ② 研究項目
- 超臨界メタン中での均一系触媒の状態解析