

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

2021 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

2021年度、山下グループではPCPピンサーRu錯体とエチレンとメタンの反応に関して再現性が低いことを確認した。一方で、前年度までに新しく設計・合成したヒドロキシイミド誘導体によるシクロヘキサンとネオヘキサンの酸化反応においてカルボン酸を収率良く与える条件を見いだした。一方、既存のメタンの触媒的ポリル化反応において、メタン圧力がTONに対して正の影響(活性が2-3倍へ向上)を見いだした。山口グループでは鉄二核を導入したポリオキシメタレート(POM)を前駆体として、熱安定な酸化鉄サブナノクラスター触媒をSiO₂上に形成し、メタンをホルムアルデヒドと一酸化炭素に選択的に転換した(メタン転化率2.3%において、ホルムアルデヒド及び一酸化炭素、二酸化炭素への選択率はそれぞれ41%及び46%、13%)。さらに24時間その活性を維持した。種々のキャラクターゼーションにより、反応中に形成された酸化鉄サブナノクラスターが、POM骨格に由来する酸化タングステンナノクラスターによって安定化されていることを見出した。また、反応系の全圧を9.0 MPaまで上昇させた超臨界メタン条件でのフロー系メタン酸化反応では、Cs-Fe₄/SiO₂触媒において1時間当たりのメタノールのTON(POM1分子当たり)は、250 °Cにおいて0.004(0.1 MPa)から0.011(9.0 MPa)まで向上した。さらに400分反応を行い、TONは0.027であった。菅原グループではメタン+エチレン増炭反応において、反応剤兼溶媒として利用するメタン+エチレン混合流体の密度を溶媒として適した密度にするために補助溶媒(シクロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン)を加えたメタン+エチレン+補助溶媒3成分系の相挙動観察を行ったところ、シクロヘキサン溶媒の場合は約19.4 MPa, 151 °C、パーフルオロメチルシクロヘキサン溶媒の場合は約15.6 MPa, 25 °Cで均一層を形成することを見いだした。

§ 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

- ・ メタン+エチレン+補助溶媒 3 成分系の高圧相挙動

【代表的な原著論文情報】

1) Li, C.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K.

Synthesis of a phosphomolybdate with a tetranuclear vanadium core by installing vanadium atoms in a lacunary template using the protecting group strategy.

Chem. Commun. **2021**, 57, 7882-7885.

2) Li, C.; Jimbo, A.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K.

A protecting group strategy to access stable lacunary polyoxomolybdates for introducing multinuclear metal clusters.

Chem. Sci. **2021**, *12*, 1240-1244.

3) Li, C.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K.

Ligand-Directed Approach in Polyoxometalate Synthesis: Formation of a New Divacant Lacunary Polyoxomolybdate [γ -PMo₁₀O₃₆]⁷⁻.

Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, *60*, 6960-6964.

4) Sato, K.; Yonesato, K.; Yatabe, T.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K.

Nanostructured Manganese Oxides within a Ring-Shaped Polyoxometalate Exhibiting Unusual Oxidation Catalysis.

Chem. Eur. J. **2022**, *28*, e202104051.

5) K. Wachi, T. Yabe, T. Suzuki, K. Yonesato, K. Suzuki, K. Yamaguchi,

Selective oxidation of methane into formaldehyde and carbon monoxide catalyzed by supported thermally stable iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor,

Appl. Catal., B, in press.