

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	反応場分離を活用したインジウム液体金属触媒および炭素透過型膜触媒によるメタン転換反応と作用機構
Title(English)	
著者(和文)	西川祐太
Author(English)	Yuta Nishikawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11473号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山中 一郎,多湖 輝興,大友 明,高尾 俊郎,本倉 健
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11473号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位(専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名： Student's Name	西川 祐太		指導教員(主)： Academic Supervisor(main)	山中 一郎 教授	
			指導教員(副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

第1章 「緒言」

現状の CH_4 の化学工業原料としての利用法を述べ、その問題点を明確にした。この問題点を解決するための手法として、本論文では CH_4 の直接転換反応を提案した。これまでの CH_4 直接転換反応の研究例を述べ、本論文で見出した In 触媒の新規性を明確にした。更に、非酸素存在下における CH_4 転換反応の熱力学的なデメリットを述べ、その問題点を明確にした。これを解決するための既往の取り組みを述べ、本論文で開発した炭素透過型反応場分離膜の新規性と意義を明確にした。最後に本研究の目的を述べた。

第2章 「インジウム触媒によるメタン脱水素多量化反応」

種々の SiO_2 担持金属触媒を用いて CH_4 脱水素多量化反応(DCM 反応)を検討した結果、In/ SiO_2 触媒によって CH_4 をオレフィンや芳香族へ直接転換可能であることを見出した。反応前後の触媒の XRD 測定、SEM・EDS 測定、および N_2 吸着測定の結果、 SiO_2 上に担持された μm オーダーの In 金属液体によって CH_4 が活性化されることが示唆された。DCM 反応中、In/ SiO_2 触媒表面では炭素析出も同時に進行するが、析出した炭素はマクロ孔を有するため In 液体金属表面へのアクセスが確保され、定常的に DCM 反応が進行することが示唆された。

第3章 「インジウム液体金属触媒によるメタン脱水素多量化反応の触媒作用と反応スキーム」

第2章で見出したインジウム触媒について分光学的解析を行ったところ、反応中インジウムは担体上で融解し、金属液体として DCM 反応を触媒していることが示唆された。反応速度論的検討の結果、DCM 反応の一次生成物はエタンであり、その他の炭化水素はエタンから気相中で熱的に生成することが示唆された。In 金属液体の触媒作用は CH_4 から C_2H_6 と H_2 への転換である。In/ SiO_2 触媒に対する C_2H_6 等生成物の反応性を検討したところ、いずれの生成物も In/ SiO_2 触媒に対して不活性であった。そのため DCM 反応において高い炭化水素選択性を示したと考えられる。

第4章 「インジウム液体金属触媒によるメタン活性化と炭素-炭素結合形成機構」

In 液体金属による CH_4 活性化と C-C 結合形成機構を明らかにするため、反応速度論的検討を行ったところ、In 液体金属表面が CH_4 の C-H 結合を活性化することがわかった。また CH_4 と C_2H_6 生成の間に化学平衡が関与している可能性が示唆された。理論計算の結果、In 液体金属表面において CH_4 が活性化されて吸着 CH_3 種と吸着水素種が生成し、吸着水素種が In 液体金属へ溶解することで反応場が分離され、吸着 CH_3 種同士の反応による C_2H_6 生成が進行することが示唆された。この結果をもとに反応機構モデルを構築し、同位体を用いた検証および速度論的検討からそのモデルが適当であることが示唆された。

第5章 「炭素固溶を利用した反応場分離膜触媒系の開発」

反応場分離による反応の促進に着想を得て、金属への炭素固溶現象を利用した炭素透過型反応場分離膜触媒を開発した。Fe 膜や Ni 膜が実際に炭素透過膜として機能することを実証した。Fe 膜に適切な触媒を結合することで炭素透過反応が著しく促進されることを見出した。炭素透過反応の作用機構を明らかにするため、SEM・EDS 測定および反応速度論的検討を行った結果、炭素拡散は $\alpha\text{-Fe}$ 中の格子間拡散で進行することが示唆された。

第6章 「反応場分離膜触媒の反応への応用」

第5章で開発した反応場分離膜触媒について、種々の触媒反応への応用を試みた。DCM 反応への応用を検討した結果、C-C 結合を持った炭化水素を合成可能な炭素水素化触媒を見出すことはできなかった。水素化反応が進行しやすい条件下でも活性点上で C-C 結合を保持可能な炭素水素化触媒の開発が必要と考えられる。一方 C_2H_6 の水素化分解反応への応用を検討したところ反応場分離膜触媒が機能した。種々の炭化水素の水素化分解反応に応用可能であり、重油やタール等のガス化プロセスに適用できる可能性が示唆された。本反応系は炭素透過型反応場分離膜触媒を用いて炭化水素の化学変換を行った初めての例であり、炭化水素の自在転換を可能にする新規触媒反応系の可能性を提示した。

第7章 「総括」

第1章から第6章までの内容を総括し、本論文をまとめた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	西川 祐太		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	山中 一郎 教授	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Chapter 1 - Introduction

The significance of this doctoral thesis was explained. Utility of methane and development of direct conversion of methane to chemicals were mentioned.

Chapter 2 – Dehydrogenative Conversion of methane to higher hydrocarbons by indium catalysts

Silica-supported metal catalysts were investigated for dehydrogenative conversion of methane (DCM) to chemicals. As a result, an In/SiO₂ catalyst was found to be effective for the DCM reaction. From the results of characterization, deposited coke during the DCM reaction has macropores, which results in high durability for the DCM reaction.

Chapter 3 – Reaction scheme of dehydrogenative conversion of methane by liquid-metal indium catalysts

XRD and Operando XAFS measurements of the In/SiO₂ catalyst showed that liquid-metal indium catalyzes the DCM reaction. Additionally, kinetic experiments clarified that liquid-metal indium catalyzes the conversion of methane to ethane and the other hydrocarbons are successively and thermally produced. The In/SiO₂ catalyst is inert for hydrocarbons except for methane.

Chapter 4 – Catalytic mechanism of methane activation and C-C formation on liquid-metal indium

Kinetic experiments indicate that liquid-metal indium cleaves one C-H bond of methane. Additionally, From the result of kinetic experiments and theoretical calculations, catalytic mechanism was proposed that liquid-metal indium converts methane to adsorbed methyl and hydrogen species. Recombination of methyl and hydrogen species to methane can occur. However, dissolution of hydrogen species in the liquid-metal indium accelerates coupling of methyl species to ethane. This mechanism was supported by isotope experiments and hydrogen permeation tests using a liquid-metal indium membrane.

Chapter 5 – Development of carbon-permeable membrane catalysts

A Fe membrane with catalysts was demonstrated as carbon-permeable membrane catalysts. Function and mechanism of the membrane catalysts were clarified as below. Carbon formed by methane decomposition is dissolved and diffused into the Fe membrane by interstitial diffusion. Transmitted carbon is hydrogenated to methane by a hydrogenation catalyst on the opposite side.

Chapter 6 – Application of carbon-permeable membrane catalysts

Application of the carbon-permeable membrane catalysts to the DCM reaction and hydrogenolysis of hydrocarbons was investigated. Though the DCM reaction did not proceed with the system, hydrogenolysis of ethane to methane proceeded. This indicates that the system has the potential to designed conversion of hydrocarbons.

Chapter 7 – Conclusion

The doctoral thesis of chapter 1 to 6 was summarized.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).