T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

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,髙尾 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)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

博士論文要約

論文題目

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

論文概要

天然ガスの主成分である CH_4 は地球上に豊富に存在する化石資源である. 現在 CH_4 は大部分が発電所の燃料や都市ガスとして燃焼利用されている. 一部の CH_4 は水蒸気改質を経由してメタノールや合成油に転換されている．これらはエネルギー消費の多い多段階プロセスであり，CH_4 から化成品へ直接転換することができれば有意義である．CH_4 の直接転換の試みは主に，酸化剤を用いた部分酸化と酸化剤を用いない脱水素多量化に分けられる．本論文では生成物の逐次酸化が進行しない選択的転換が期待できる後者に着目した．触媒スクリーニングの結果，CH_4 から低級炭化水素へ高選択的に直接転換可能な In/SiO_2 触媒を開発した．In/SiO_2 触媒の作用機構を検討した結果，CH_3 種と水素種の分離によって C_2H_6 生成が促進される機構を明らかにした．この化学種の分離の重要性に着目し，新規反応場分離膜触媒を開発した．更に新規反応場分離膜触媒の化学変換への応用を検討し，その設計指針を示した.

第 1 章 「序論」

現状の CH_4 の化学工業原料としての利用法とその問題点を述べ，本研究の意義を明確にした.

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 1173 K で Dehydrogenative Conversion of Methane (DCM 反応) を検討した結果, In/SiO_2 触媒によって CH_4 を C_2H_4 や C_6H_6 などの低級炭化水素へ 70%以上の選択率で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，N_2 吸着測定等のキャラクタリゼーション，および再活性化実験の結果，SiO_2 上に担持された μm オーダーの大きな In 金属液体によって CH_4 が活性化されることが強く示唆された．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 液体金属表面への拡散が確保され，定常的に DCM 反応が進行することが明らかとなった.

第 3 章 「メタン脱水素多量化反応におけるインジウム液体金属の触媒作用と反応スキーム」

第 2 章で見出した In/SiO_2 触媒について，XRD 測定および XAFS 解析を行った結果，反応中 In は SiO_2 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を見出した．また反応速度論的検討の結果，DCM 反応の一次生成物は C_2H_6 であり，その他の炭化水素は C_2H_6 から逐次的に生成することを明らかにした．In/SiO_2 触媒の C_2H_6 転換反応への作用を検討したところ，触媒作用を示さず，C_2H_6 転換は熱的に進行した．In 金属液体触媒は CH_4 を C_2H_6 と H_2 に転換でき，CH_4 以外の炭化水素に不活性であるため DCM 反応において高い炭化水素選択性を示す特徴を有することが明らかとなった.

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，CD_4 と D_2 を用いた同位体実験および計算化学的検討を行った．その結果，(i) In 液体金属表面が CH_4 の C-H 結合を開裂し，CH_3 種と水素種を生成する，(ii) CH_3 種が In 液体金属表面を拡散し，二量化により C_2H_6 を生成する，(iii) 水素種は In 液体金属へ溶解することで CH_3 種と分離され，CH_3 種との反応による CH_4 生成が抑制される，以上(i)~(iii) が進行して CH_4 から C_2H_6 が生成すること解明した．（図 1）

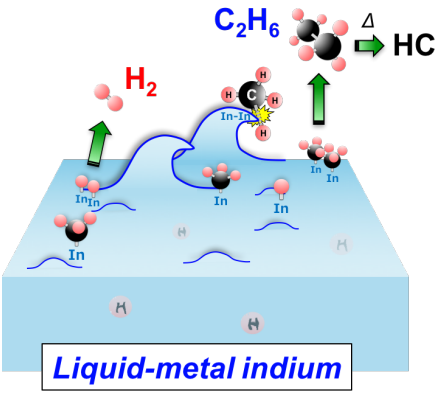

図 1. In/SiO_2 触媒による DCM 反応の作用機構.

第 5 章　「炭素固溶を利用した反応場分離膜触媒の開発」

In 液体金属触媒で提案した反応場分離による DCM 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の開発を試みた．Fe や Ni の薄膜が CH_4 由来の炭素の透過膜として機能することを実証した．更に Fe 膜に CH_4 脱水素触媒(Pd-Ni/Al_2O_3)と炭素水素化触媒(Ni/Al_2O_3)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．SEM•EDS 測定および反応速度論的検討から，図 2 に示した様に炭素透過反応の機構を明らかにした．触媒的な CH_4 分解で生成した炭素が Fe 膜中へ固溶，拡散し，反対側で水素化触媒によって水素化され，CH_4 として放出されることで定常的に炭素透過反応が進行することを見出した．

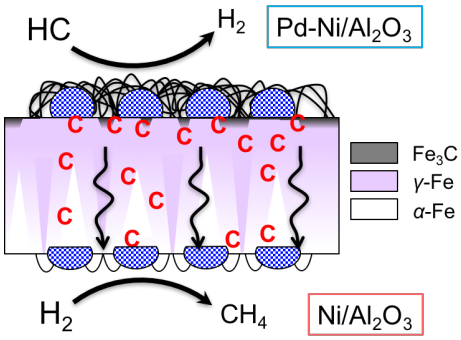

図 2. 炭素透過膜触媒の作用機構.

第 6 章　「反応場分離膜触媒の反応への応用」

第 5 章で開発した炭素透過型反応場分離膜触媒の化学変換反応への応用を試みた．炭素水素化触媒を種々検討したが C_2H_6 の生成は観測されず，DCM 反応には応用できなかった．炭素水素化反応が進行しやすい条件でも 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．CH_4 の代わりに C_2H_6 を炭素源として供給したところ，炭素が透過し CH_4 が生成した．つまり，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．

第 7 章　「総括」

第 1 章から第 6 章までの内容を総括した．本論文では，DCM 反応に活性な In/SiO_2 触媒を開発し，CH_4 を選択的に活性化する特異的な作用機構を明らかにした．また In 液体金属表面でのミクロな反応場分離に着想を得て，金属中への炭素固溶を利用した炭素透過型反応場分離膜触媒を開発した．これについて種々の触媒反応への応用の可能性を検討し，触媒設計の指針を示した．