

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化に関する研究
Title(English)	Study on Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Metal Phosphates
著者(和文)	松田蒼依
Author(English)	Aoi Matsuda
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12722号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:鎌田 慶吾,原 亨和,北野 政明,片瀬 貴義,伊澤 誠一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12722号, Conferred date:2024/3/26, 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

金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化に関する研究

本論文は「金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化に関する研究」と題し、金属リン酸塩触媒を用いたメタン (CH_4) からホルムアルデヒド (HCHO) への直接酸化の開発に関して述べたものであり、和文で書かれ、全4章により構成されている。

第1章では、 CH_4 の工業的利用と変換プロセスの概要、種々の金属リン酸塩の合成と応用、また課題について説明するとともに、本研究の意義と目的について述べた。 CH_4 は天然ガスの主成分であり世界中に豊富に分布しているため、石油や石炭の代替資源として注目されている。樹脂や塗料などの有用な原料である HCHO の現行合成法は、 CH_4 の水蒸気改質より得られる合成ガス(水素と一酸化炭素)を用いたメタノール合成とその酸化を経由した高温・高圧条件を必要とする多段階プロセスである。省エネルギー化の観点から、 CH_4 から HCHO への直接合成を促進する優れた触媒系の開発が強く求められているが、 CH_4 のもつ強い C-H 結合の活性化と目的生成物への選択性制御が依然として課題となっている。金属リン酸塩は CH_4 の直接酸化に有効な触媒候補として報告されているが、金属リン酸塩の結晶構造が CH_4 の直接酸化の反応機構に及ぼす影響や、表面の酸化還元・酸塩基特性を含むリン酸塩ユニットの役割については未解明な点が多い。本論文では、金属リン酸塩触媒上での分子状酸素 (O_2) を酸化剤とした CH_4 から HCHO への選択的酸化に焦点を当て、種々の金属リン酸塩の CH_4 酸化に対する触媒活性と反応機構を検討した。

第2章では、リンゴ酸またはアスパラギン酸を用いたゾル・ゲル法により種々のリン酸鉄ナノ粒子触媒と酸化鉄触媒を合成し、 CH_4 酸化を行った。リンゴ酸を用いることで従来の FePO_4 の3倍の表面積 ($22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) をもつリン酸鉄ナノ粒子触媒 ($\text{FePO}_4\text{-MA}$) を合成した。 Fe/P モル比は触媒作用に大きな影響を及ぼし、 Fe/P モル比の増加に伴い CH_4 転化率は増加したが、 HCHO 選択率は低下した。 $\text{FePO}_4\text{-MA}$ は、種々のリン酸鉄系触媒の中で最も高い HCHO 収率を示した。反応機構の検討から、 CH_4 酸化は FePO_4 のバルク構造を保持したまま触媒表面で進行することが示唆された。またプローブ分子を用いた IR 測定から、 FePO_4 と C1-酸化生成物との弱い相互作用が逐次酸化の抑制に寄与することが示唆された。

第3章では、種々のビスマス系触媒を用いて CH_4 酸化を行った。ジエチレングリコール (DEG) と水の混合溶媒中で合成した BiPO_4 ナノ粒子 ($\text{BiPO}_4\text{-DEG}$)

は、種々のビスマス系触媒の中で最も高い HCHO 収率を示した。高温領域では、BiPO₄-DEG は FePO₄ と比べ選択的に HCHO を生成することが明らかとなった。反応機構の検討から、BiPO₄ 上で生成した表面活性酸素種が CH₄ と反応して HCHO を生成する機構で進行することが示唆された。

第 4 章では、CH₄ 酸化に対する様々な金属リン酸塩触媒の影響を検討し、リン酸銅が最も CH₄ からの HCHO 合成に適していることを見いだした。種々のリン酸銅の中でも、Cu/P モル比が 1/1 であり銅源に硝酸銅を使用した Cu₂P₂O₇-NO₃ が最も高い HCHO 収率を示した。同位体実験等を含む詳細な反応機構の検討から、(i) Cu₂P₂O₇ の表面格子酸素種が CH₄ と反応して HCHO を生成すること、(ii) Cu₂P₂O₇ 上の酸化還元能をもつルイス酸 Cu²⁺サイトと弱塩基性リン酸ユニットがそれぞれ C-H 結合の活性化と CO₂ への逐次酸化の抑制に重要な役割を果たすことが示された。さらに、反応条件下では α-Cu₂P₂O₇ の β-Cu₂P₂O₇ への相転移により酸素空孔形成エネルギーが低下することが明らかとなった。このような優れた酸素移動能が Cu₂P₂O₇ の高い触媒性能に寄与すると推定した。

最後に、本研究を総括した。弱塩基性のリン酸ユニットをもつ金属リン酸塩は、金属酸化物よりも高い触媒性能を示した。金属種に 3d 遷移金属を用いた FePO₄ と Cu₂P₂O₇ 触媒の場合、低温から HCHO が生成し、格子酸素原子が CH₄ と反応することが明らかとなった。一方、金属種に 15 族を用いた BiPO₄ では高温条件下においても高い HCHO 選択性を示し、触媒上で O₂ が活性化される機構により CH₄ から HCHO を生成することが示唆された。このような金属種と結晶構造の違いにより生じる酸素原子の反応性または O₂ の活性化機構の違いが、CH₄ から HCHO への直接酸化に対する触媒性能に影響を与えることを明らかとした。