

令和 2 年 6 月 17 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18972

研究課題名（和文）熱と可視光の協奏的利用でメタン変換するイオン液膜担持ゼオライト触媒の創製

研究課題名（英文）Development of ionic liquid film supported on zeolite catalysts for methane conversion through the collaborative use of heat and light

研究代表者

渡部 綾（Watanabe, Ryo）

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：80548884

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：熱エネルギー投入によるメタン転換を実施した結果、Pd系触媒が脱水素カップリングに対して活性を示し、エチレンやアセチレンなどC2化合物を生成することが判明した。続いて、熱と光を併用する反応システムを構築し、反応特性評価を行なった。無触媒条件下では全く反応が進まなかったが、Pd系触媒を用いた場合には比較的少量の生成物が得られ、Pdが本反応系において有効であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、熱と光を併用することで、メタンからオレフィンに高効率に転換する新規な化学プロセスの創出を目指し、そのプロセスに必要な触媒の創製を目的としている。比較的低温の低い熱エネルギーと光エネルギーの投入によるメタン転換の進行が確認され、この事実は従来型のメタン転換では達成できなかった夢の高効率変換型触媒システムの構築に貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：The Pd-based catalyst showed a relatively high performance for dehydrogenative coupling of methane, where C2 compounds such as ethylene and acetylene were produced. By applying Pd-based catalyst for the photo-heat combining catalytic system, variety products were confirmed, although the products were not confirmed under blank condition at all.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：熱 光 併用システム メタン カップリング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

石油代替資源として期待されるメタンから、エチレンやプロピレン、ブタジエンなど軽質オレフィンに転換する革新的触媒プロセスの開拓が求められている。一般に、炭化水素の改質反応や脱水素反応において C-H 結合を活性化するためには、熱力学的かつ速度論的に高温を必要とする。軽質オレフィンの製造を目的とするメタンの脱水素カップリングは、熱力学的制約が大きく 900 以上の高温を要することが知られている。一方、熱力学的に制約のない酸素を利用したメタンの酸化的カップリングでは、比較的低い温度で C-H 結合を活性化できるためエチレンが生成するものの、酸素による逐次的な酸化が進行してエチレンの収率が大きく低下する。未だ実用レベルに達するような高いエチレン収率を示す触媒は見出されていない。近年、酸素に代わる酸化剤として固体硫黄を利用した酸化的カップリングが提案されている。高選択的に C-H 結合を活性化できるが、そのエチレン収率は低く、高選択的かつ高収率にエチレンを生成するには 900 以上の高温が必要であり、エネルギーコストの観点から課題がある。

2. 研究の目的

少ないエネルギーとシンプルな工程でメタンを有用物質に変換する触媒技術の開拓が求められている。そこで本研究では、光化学反応と熱反応を併用することで、メタンからオレフィンに高効率に変換する新しい化学プロセスの創出を目指し、そのプロセスに必要な新規触媒の創製を目的とした。Fig. 1 に反応器の概略図を示す。反応器の中心から触媒に紫外光を照射し、反応管外部より熱エネルギーを投入する。光を併用する省エネ型メタン転換プロセスである。ここで光化学反応とは、光励起で発生するラジカル種を利用してメタンの強固な C-H 結合を開裂し、メチル中間体を得る反応である。このメチル中間体を触媒でオレフィンに迅速変換することに挑戦する。このような光化学反応と熱反応を併用するメタン転換技術の創生は、世界初の試みであり、実現すれば従来型のメタン転換技術では達成できなかった夢の高効率変換型触媒になる。

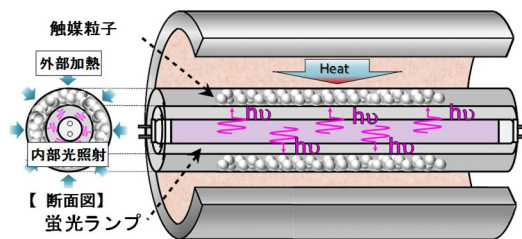


Fig. 1 Schematic image of photo-thermal reactor.

3. 研究の方法

提案するプロセスは、光エネルギーと熱エネルギーを併用してメタンを転換する触媒反応システムである。反応ガスには硫化水素を含むメタンガスを模擬天然ガスとして利用した。はじめに、含浸法により調製した遷移金属系触媒(鉄やコバルト、ニッケル)やパラジウム触媒を用いて、熱のみによる反応特性を 700 にて評価した。触媒反応特性を評価した後、光エネルギーの併用による効果について回分式反応器を用いて検討した。反応器中央に触媒を設置し、模擬天然ガスを導入した後、そこへ LED-UV 照射装置(UV-LED365, 波長 365 nm, 4,000 mW/cm²)により紫外光を照射し、メタン転換特性を評価した。続いて、反応温度を室温から 300 まで徐々に変化させ、メタン転化率と各生成物の選択率を調べ、光と熱の併用効果を検証した。

4. 研究成果

光と熱を併用する新たなメタン転換技術の創出に必要な触媒システムを開発すべく、はじめに熱エネルギー投入のみによるメタンの脱水素カップリングを実施した。鉄やコバルト、ニッケルなどの遷移金属を不活性な担体であるシリカに担持した触媒を調製して 700 でメタン転換を行なった。その結果、オレフィン類などの生成物は確認されず脱水素カップリング反応に対して活性を示さないことがわかった。また、メタンと反応系内の硫化水素と反応が進行し、二硫化炭素の生成が確認された。反応後の触媒には遷移金属硫化物が形成されていたため、遷移金属上で解離吸着したメチル種が、硫化物の格子硫黄と反応して二硫化炭素が生成したことが推測された。

次に、メタン転換に優れることで知られているパラジウム成分をシリカに担持して、その触媒特性を評価した。Fig. 2 に C2 成分の収率の経時変化を示した。パラジウム系触媒では、劣化は進行するものの、反応初期においてアセチレンを多く含む C2 系化合物を生成し、脱水素カップリングに活性を示すことがわかった。続いて、反応系内の硫化水素とメタンの比を変化させた。その結果を Fig. 3 に示す。C2 収率は硫化水素とメタンの比に大きく依存し、有用な C2 成分の生成には最適な比があることが明らかになった。エックス線回折測定より、反応後の触媒上には硫化パラジウム(Pd₁₆S₇)が確認された。Pd₁₆S₇ がメタンのカップリング反応に活性を示しエチレンが得られることは既に報告されており、Pd₁₆S₇ 上において、メタンから生成した CH₃種や CH₂種がカップリングし、エタンやエチレンが得られ、逐次的に脱水素されてアセチレンが生成したことが考えられた。

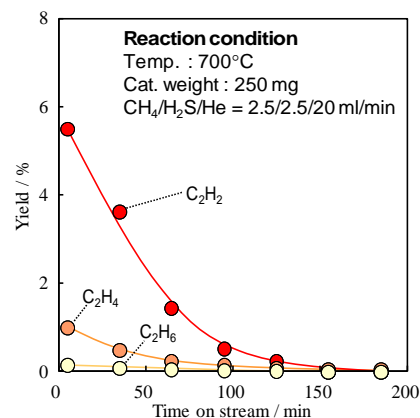


Fig. 2 C2 (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆) yield over Pd-based catalyst.

Pd系触媒によりC2系化合物の生成が明らかとなったため、光と熱の併用システムに対する触媒システムの有効性を検討した。はじめに装置の健全性評価として、回分式反応器に模擬ガスを充填して無触媒条件下で反応を実施した。その結果、光照射のみでは反応が進まないことがわかった。また、熱エネルギーを投入して300程度まで温度を上昇すると僅かに二硫化炭素が生成することが明らかになった。

次に、熱触媒反応において脱水素カップリング反応に活性を示さなかった遷移金属触媒を用いて、光と熱の併用システムに及ぼす効果を検討した。光エネルギーのみを投入した結果、無触媒条件と同様にほとんど反応しないことがわかった。続いて、光エネルギーの投入と併用して熱エネルギーを投入した。その結果、200から二硫化炭素の生成が確認された。特に、鉄系触媒を用いた場合には、二硫化炭素を多く生成することが明らかになった。

続いて、脱水素カップリング反応に活性を示したPd系触媒が光と熱の併用システムに及ぼす効果を検討した。光エネルギーの投入では遷移金属系触媒と同様に反応の進行が見られなかった。一方、熱エネルギーと光エネルギーを併用することで200程度から二硫化炭素やそれ以外のS含有化合物が多量に生成した。光と熱の併用によってメタン転換は進行し、光励起による硫黄系ラジカル種が多量に生成したため、C2成分の逐次的硫化によって二硫化炭素やS含有化合物が得られたものと推測された。

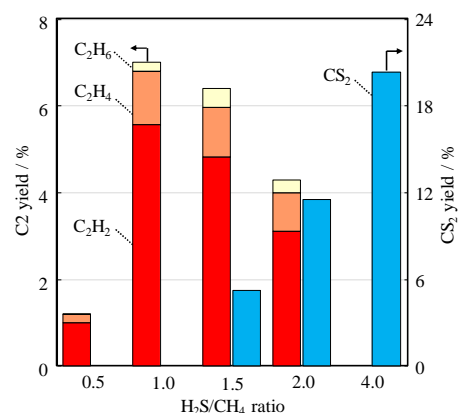


Fig. 3 Effect of H₂S/CH₄ ratio on C2 (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆) yield over Pd-based catalyst.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Watanabe Ryo, Hirata Nozomu, Miura Kazuya, Yoda Yuta, Fushimi Yuya, Fukuhara Choji	4. 巻 587
2. 論文標題 Formation of active species for propane dehydrogenation with hydrogen sulfide co-feeding over transition metal catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117238
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apcata.2019.117238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Ryo, Hirata Nozomu, Yoda Yuta, Fushimi Yuya, Fukuhara Choji	4. 巻 63(4)
2. 論文標題 Effect of support species on performance of transition metal-based catalysts for propane dehydrogenation with co-feeding of H ₂ S	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 228-237
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	福原 長寿 (Fukuhara Choji) (30199260)	静岡大学・工学部・教授 (13801)	