

Title	Study on Homogeneous and Heterogeneous Hybrid Selective Oxidation of Methane Initiated by Nitrogen Oxides
Author(s)	竹本, 哲也
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47308
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	たけもとてつや 竹本 哲也
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 21451 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Study on Homogeneous and Heterogeneous Hybrid Selective Oxidation of Methane Initiated by Nitrogen Oxides (窒素酸化物を開始剤としたメタン選択酸化における均一系・不均一系ハイブリッド反応の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 金田 清臣 (副査) 教授 久保井亮一 教授 大垣 一成 教授 平井 隆之 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科教授 海老谷幸喜

論文内容の要旨

本研究の目的は、メタンの酸素酸化によりメタノール、(あるいはホルムアルデヒド)を高収率で直接合成することである。

本論文はメタン-酸素系に反応促進剤として窒素酸化物を加えることにより常圧気相反応でメタノール・ホルムアルデヒドを選択的に生成させ、かつ固体触媒を併用することによりさらなる生成物制御を可能とするハイブリッド反応系に関する研究を記述したものである。

第一章では、メタン選択酸化反応の現状を示し、ハイブリッド反応研究の意義と重要性を述べた。

第二章では、本反応系の速度論的考察を行った結果を示した。反応は反応促進剤の NO_x がメタンの水素を引き抜き CH_3 ラジカルを生成することでラジカル反応が進行する。メタノール、ホルムアルデヒド生成のキーとなる中間体は CH_3O ラジカルである。これが自己分解あるいは NO_x や O_2 、メタンと反応することによりメタノール、ホルムアルデヒドが生成する。また生成したメタノール、ホルムアルデヒドは OH ラジカルが分解を促進することも示した。

第三章では、メタン-酸素-窒素酸化物系に反応促進剤としてさらに少量のメタノールあるいはホルムアルデヒドを加えることで、反応の更なる低温活性化に成功し、同時にその反応経路を明らかにした。

第四章では、メタン-酸素-窒素酸化物系の気相反応に固体触媒を併用することで生成物選択率制御が可能となることを示した。効果のある触媒系は3種類であり、銅系触媒によるメタノール選択率増大効果、モリブデン系触媒によるホルムアルデヒド選択率増大効果、アルカリ土類系触媒によるメタノール、ホルムアルデヒド収率増大効果を示した。

本研究により初めて実験結果を反応シミュレーションで再現するとともにキーとなる反応中間体と、そこからのメタノール、ホルムアルデヒド生成反応および生成物の分解反応を明らかにした。また、気相反応と触媒反応との協同効果を発現させることにより、生成物選択性と収率の増大に最適な触媒系も示した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、メタンの酸素酸化によりメタノールあるいはホルムアルデヒドを高収率で直接合成することを目的としている。メタン-酸素系において、窒素酸化物を加えることで常圧気相反応においてメタノール・ホルムアルデヒドが高選択的に生成することを見出し、かつ同反応系において固体触媒を併用するハイブリッド反応により生成物制御が可能となることを明らかにした。

本反応の速度論的考察から、 NO_x によるメタン水素の引き抜きを経る CH_3 ラジカル生成により反応が開始し、その後生成する CH_3O ラジカルを反応中間体としてメタノール、ホルムアルデヒドが生成することを見出した。また、同時に生成する OH ラジカルがメタノール、ホルムアルデヒドの分解反応を促進することを明らかにした。さらに、メタン-酸素-窒素酸化物反応系に反応促進剤として少量のメタノール、あるいはホルムアルデヒドを加えることで反応の低温活性化に成功した。

これらの気相反応系に固体触媒を併用することで、生成物選択性を制御できることを明らかにした。銅系触媒によるメタノール選択率増大効果、モリブデン系触媒によるホルムアルデヒド選択率増大効果、アルカリ土類金属系触媒によるメタノール、ホルムアルデヒド収率増大効果を示した。本研究においてメタン転化率 10%におけるメタノール、ホルムアルデヒドの選択率は 60%を超え、工業化の目標値に近い値が得られることを明らかにした。

このように本論文は、窒素酸化物を用いたメタン酸化反応が、固体触媒を併用するハイブリッド反応により未利用メタンの有効利用技術の一つとして有効となることを論じたものである。よって、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。