

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	4. 資源エネルギー
中項目	4-2. 天然ガス、低級オレフィン
小項目	4-2-3. 炭素-水素結合活性化

概要

炭化水素の炭素-水素結合を活性化する触媒による新しい反応プロセスの開発

1. Ag⁺交換ゼオライトによるメタンの C-H 結合活性化
 - ・エチレンのメチル化によるプロピレン生成
 - ・ベンゼンのメチル化によるトルエン生成
2. SAPO-34 を用いたエチレンからプロピレンへの転化反応
3. 生体触媒によるメタンの部分酸化によるメタノール直接転化

C-H結合活性化触媒による各種炭化水素転化反応

現状と最前線

1. Ag⁺交換ゼオライトを用いたメタンによるメチル化反応

○ メタンによるメチル化反応

- ・エチレン共存下ではプロピレンが生成。
- ・メタン転化率 12% (反応温度 400°C)
- ・ベンゼン共存下ではトルエンが生成
- ・ゼオライトの細孔構造や金属イオンの性質が選択性に強く影響
- ・高選択性メチル化反応触媒の開発には、反応に最適な細孔および細孔内での活性点の設計が課題

図1 Ag⁺交換ゼオライトによるエチレン、ベンゼンのメチル化反応

○ Ag⁺交換ゼオライトによるメタンのC-H結合活性化機構

- ・¹H MAS NMR によって銀ヒドリドを観測
- ・メタンの不均等解離により、強く分極したメトキシ基がゼオライト格子上に生成している可能性 (図1)
- ・反応中間物の確認が今後の課題

2. SAPO-34 を用いたエチレンからの選択的プロピレン合成

- ・プロピレン選択率 82%、収率 55% (反応温度 400°C) を達成
- ・選択性は、ゼオライトの細孔構造や酸点の酸性度の影響を強く受ける
- ・反応に最適な細孔および細孔内での活性点の設計が課題

3. 生体触媒を用いたメタン部分酸化によるメタノール直接転化反応

- ・特殊な微生物が有する膜結合型メタン水酸化酵素を用いた反応
- ・メタノール選択率 100%、常温常圧という穏和な条件での反応
- ・反応機構の解明が現在の最優先課題
- ・工業利用には、酵素活性の安定性向上や大量調製技術の確立が必須

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- メタンによるメチル化反応
 - ・ Ag⁺交換ゼオライトによるメタン活性化における中間種の測定
- メタンによるエチレンのメチル化、あるいはエチレン転化によるプロピレン合成
 - ・ プロピレン選択性と生成速度に及ぼすゼオライト細孔構造と金属イオン、あるいは酸強度の影響
 - ・ プロピレン生成に有効且つ安定なゼオライトおよび類縁物質の合成
- 酵素によるメタン→メタノール転化反応
 - ・ 酵素反応機構解明に必要とされるメタン水酸化酵素の大量発現系の構築
 - ・ 詳細な酵素立体構造の解析
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- メタンによるメチル化反応を用いた反応の実用化
 - ・ メタンの活性化法の確立と実用化のための触媒設計
 - ・ メタンとエチレンとの反応による高選択性プロピレンの合成
 - ・ エチレン転化によるプロピレンの合成
 - ・ メタンとトルエンとの反応による p-キシレンの合成
- メタン→メタノール転化反応触媒開発
 - ・ メタン水酸化酵素による高選択性メタン→メタノール転化反応機構の解明
 - ・ メタン水酸化酵素の高機能化、あるいはこれを模倣した模倣した金属錯体触媒や固体触媒の開発

キーワード

Ag⁺交換ゼオライト、SAPO-34、膜結合型メタン水酸化酵素、炭素-水素結合活性化

(執筆者: 馬場 俊秀)