

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 超臨界メタンを基質兼媒質とした均一系・不均一系触媒プロセスの開発

2. 研究代表者名及び主たる共同研究者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者

山下 誠 （名古屋大学大学院工学研究科 教授）

主たる共同研究者

山口 和也 （東京大学大学院工学系研究科 教授）

菅原 武 （大阪大学大学院基礎工学研究科 助教）

3. 事後評価結果

○評点（2022年度事後評価時）：

B やや劣っている

○総合評価コメント：

（以下、2022年度課題事後評価時のコメント）

本研究課題は、メタンが超臨界状態にあって、反応基質でもあり溶媒でもある特殊場を形成し、そこで均一系ないしは不均一系触媒を存在させて反応を行い、メタンの化学変換を図るものである。超臨界メタンの条件は、基質の高濃度化による反応速度増加、生成物分散による反応の高選択性化が効果的に図れるようになるため、従来プロセスでは達成できなかった低温運転、高選択性のメタン転化プロセス（メタンから C2 以上のアルカンを合成、メタンからメタノールの合成）の達成が可能となることが狙いである。

バッチ式高圧反応システムでの触媒反応検討では、各種の新規に設計したピンサー配位子の錯体触媒によるメタンの活性化とメタン脱水素多量化反応、ヒドロキシイミド誘導体やその MOF 体を触媒とするメタンやアルカンの酸化反応、錯体触媒によるメタンのポリル化反応を広範に検討し、メタン超臨界条件の触媒反応への効果を明確化することに努めた。一方、フロー式高圧反応システムでの触媒反応検討では、新たな高圧反応装置を構築し、Cu や Fe の元素を含む多数のポリオキシメタレート種を前駆体とする担持型触媒をさまざまに調製し、メタン酸化によるメタノール合成を展開した。前者では超臨界状態の一定の効果は認められたが、明快な特徴として明示するまでには至らなかった。後者では、メタノール生成にかなり強い正の効果認め、低温でのメタン選択酸化が可能になるなど、発展の可能性が高い成果があった。

以上のことが超臨界効果に基づくものかどうかなど、残された課題は多いが、一定の成果を上げたとして評価する。

（2024年3月追記）

課題であったメタン超臨界条件での固体触媒作用の検証が進んだ。従来の高温メタン酸化カップリング反応とは異なり、より低温でかつ超臨界条件で発生するメチルラジカル種が触媒表面場で二量化し、C2化合物を与える新しい反応機序が見出された。また、メタン超臨界状態の可視化や分光分析が可能でこれまででない高圧装置が完成した。メタンのみならず広く超高压状態分析に利用されると期待される。

同時に、常圧下でアルカンの安定なC-H結合切断を可能にする新しい触媒の開発が進んだ。錯体触媒系では独創的なリガンドデザインが進み、アルカンなどの炭素-炭素飽和結合を不飽和化する新規な触媒が創出された。これは従来の触媒能を大きく凌駕した。また、固体触媒系では無機のヘテロポリ酸塩の構造デザインが広く展開された。これを基材にして固体触媒構築することにより、酸素酸化条件でのメタンからホルムアルデヒドやメタノールの合成を可能にした。優れた性能の触媒へと進化することが期待される。

以上のように多くの点で初期目標を達成するとともに、メタン反応の次なる展開を可能にする礎を築いた研究として評価する。