

氏 名	和 田 健 司
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1226 号
学位授与の日付	平 成 4 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 石 油 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Selective Partial Oxidation of Methane and Light Alkanes on Solid Metal Oxide Catalysts (金属酸化物触媒を用いたメタン等の低級飽和炭化水素の選択的分酸化反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 渡 部 良 久 教 授 竹 内 賢 一 教 授 植 村 榮

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、モリブデン、亜鉛ならびに希土類金属などの酸化物を触媒に用いて、メタン、エタン、プロパンなどの低級炭化水素の新規酸化反応について検討した結果をまとめたもので、第一部4章ならびに第二部3章の計7章からなっている。

第一部では、シリカ担持酸化モリブデン、酸化亜鉛などを触媒に用いた、メタンなどの光部分酸化反応について述べている。第二部では、希土類金属、アルカリ土類金属などの酸化物を触媒に用いるメタンの酸化的二量化反応、メタン-トルエン系ならびにメタン-エタン系による酸化的交差二量化反応について述べている。

第一章では、シリカ担持モリブデン触媒を用いて、メタンなどの光酸化反応による含酸素化合物の選択的合成について述べている。流動床触媒層に紫外線を照射するようにした流通系反応装置を考案し、メタンの高温光酸化反応により、ホルムアルデヒドをほぼ選択的に合成することに初めて成功している。反応には、300 nm より短波長の紫外線照射ならびに高温 (450~500 K) が必要であることを示している。エタンならびにプロパンからも光酸化により、対応するアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトンなどが選択的に生成することを明らかにしている。

第二章では、金属酸化物半導体触媒である酸化亜鉛が、エタンならびにプロパンの高温光酸化反応による含酸素化合物生成に対して高い触媒活性を有することを明らかにしている。エタンの場合、転化率は1%を超過し、アセトアルデヒドの選択率は80%に達し、プロパンの場合には、プロピオンアルデヒドならびにアセトンの混合物 (1:1) が得られ、転化率は1.9%、選択率は88%に達することを示している。また、この半導体触媒系は、メタンの光酸化反応にも活性を示し、低い選択性であるが、ホルムアルデヒドが生成することを示している。

第三章では、酸化亜鉛触媒に酸化モリブデンを担持すると、メタンの光酸化反応において、二酸化炭素

の生成が抑制され、ホルムアルデヒドの選択性が著しく増大することを明らかにしている。一方、エタンならびにプロパンの場合には、酸化モリブデンの担持により触媒活性が単に低下し、二酸化炭素生成の抑制効果も見られず、メタンとエタンとでは、その反応挙動に相違点があることを示唆している。

第四章では、酸化亜鉛触媒を用いて、プロピレンの光酸素酸化反応（450～500 K）により、アセトアルデヒドが主に得られ、アクロレイン、ホルムアルデヒドなどが副生することを明らかにしている。酸化亜鉛触媒に酸化モリブデンを担持させると、二酸化炭素の生成が抑制され、アセトアルデヒドの選択性が向上することを示し、反応活性種についても考察している。

第五章では、希土類酸化物あるいは酸化マグネシウム系触媒を用いて、メタンの酸化的二量化反応について述べている。反応ガスの希釈ガスとして炭酸ガスを用いることにより、生成物の選択性が向上するとともに触媒活性の劣化が抑制されることを明らかにしている。また、シュウ酸塩の熱分解により調製した触媒が高い活性を有することを示している。

第六章では、希土類酸化物にアルカリあるいはアルカリ土類金属を組合わせた触媒を用いて、メタンとトルエンとの酸化的交差二量化反応により、スチレンならびにエチルベンゼンを合成できることを明らかにしている。触媒として酸化ランタンなどが有効であり、アルカリ金属化合物などの担持により、触媒活性ならびに生成物選択性が向上することを示している。

第七章では、酸化ユウロピウムなどの希土類酸化物系触媒を用いて、メタンとエタンとの酸化的交差二量化反応により、プロパンならびにプロピレンが合成できることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

天然ガス資源の化学的有効利用法として、メタンなどの低級飽和炭化水素を原料とする含酸素化合物ならびにオレフィンなどの基礎化学品の直接合成法の開発は、重要な課題の一つである。本論文は、メタンなどの低級飽和炭化水素の高温光酸化反応、メタンの酸化的二量化反応、メタンとトルエンとの酸化的交差二量化反応などの新規触媒反応について、研究した結果をまとめたもので、得られた主な結果は以下の通りである。

1. 流動床触媒層に紫外線を照射できるように工夫した流通系反応装置を用いて、メタン、エタンならびにプロパンの光酸素酸化により、対応するアルデヒド類を高選択的に合成することに成功している。酸化モリブデンならびに酸化亜鉛が高い触媒活性を有し、炭化水素の転化率は1.9%、生成物の選択率は88%に達することを示している。また、450～500 Kの反応温度が最適であり、300 nm以下の短波長の紫外線照射が必要であることを明らかにしている。

2. 希土類酸化物系触媒を用いると、メタンの酸化的二量化により、エタンが生成することを示し、反応ガスを炭酸ガスで希釈することにより、生成物選択性を向上できることを明らかにしている。

3. 希土類酸化物系触媒を用いると、メタンとトルエンとの酸化的交差二量化によりスチレンが生成することを明らかにしている。

4. 酸化ユウロピウム系触媒を用いると、メタンとエタンとの酸化的交差二量化によりプロパンが生成することを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、メタンなどの低級炭化水素を原料に用いて、新規触媒反応の開発により、石油化学工業における基幹化合物であるアルデヒド類、エチレン、スチレンなどが直接合成できることを明らかにしたものであり、得られた成果は学術上および實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は京都大学博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また平成4年2月6日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。