

「大阪大学 新技術説明会」

ガスハイドレートナノ反応場を 利用したアルコール類の合成

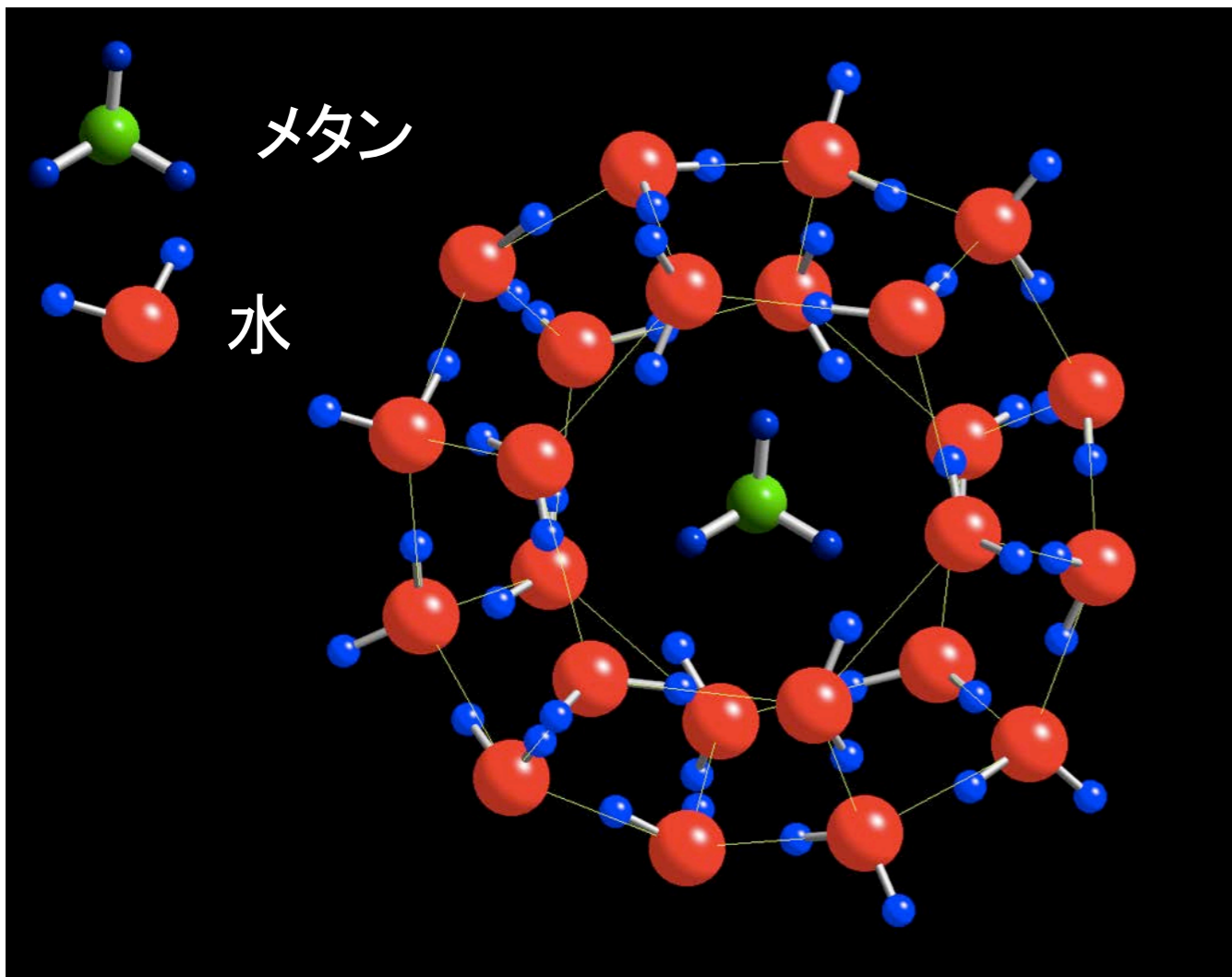
谷篤史(理学研究科)

菅原武(基礎工学研究科)

ガスハイドレートとは

ガスハイドレートの特徴

メタンハイドレート例とすると
ゲストのメタン分子(疎水性)が
ホストの水分子(親水性)でできた籠に包接



包接される分子は100種以上

希ガス: Ar, Kr, Xe ...

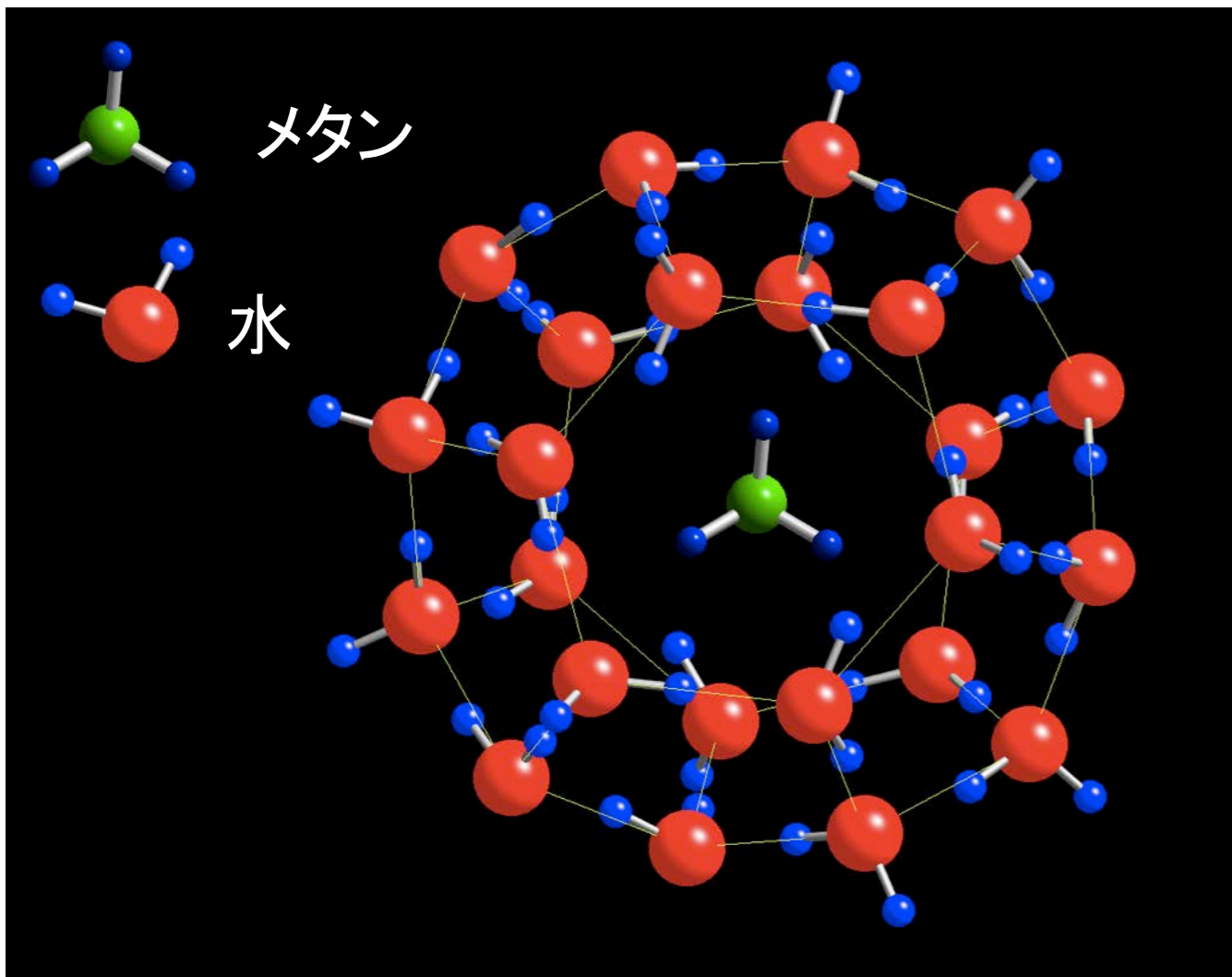
炭化水素: CH₄, C₂H₆, C₃H₈ ...

その他: N₂, CO₂, H₂S ...

ガスハイドレートとは

ガスハイドレートの特徴

メタンハイドレート例とすると
ゲストのメタン分子(疎水性)が
ホストの水分子(親水性)でできた籠に包接



異種反応分子の
接触面積が
飛躍的に増大

従来技術の紹介

メタンハイドレートの光照射による反応合成の例

- 光触媒を含むメタンハイドレートに可視光を照射
転換効率はおおよそ0.5%
例: Taylor et al. (2001), Link et al. (2001), 成田ら(2007)など
- レーザー光の高次光の利用
レーザー光(430 nm)の3次光(143 nm)使用
メタノール生成の可能性を指摘
例: 浜松ホトニクス(2009)
- レーザー光(350 nm)の2次光(175 nm)使用
例: Bini et al. (2011)

従来技術との違い

メタンハイドレートに
150-200 nmの紫外線を直接照射し
メタノールを積極的に生成

本技術のポイント

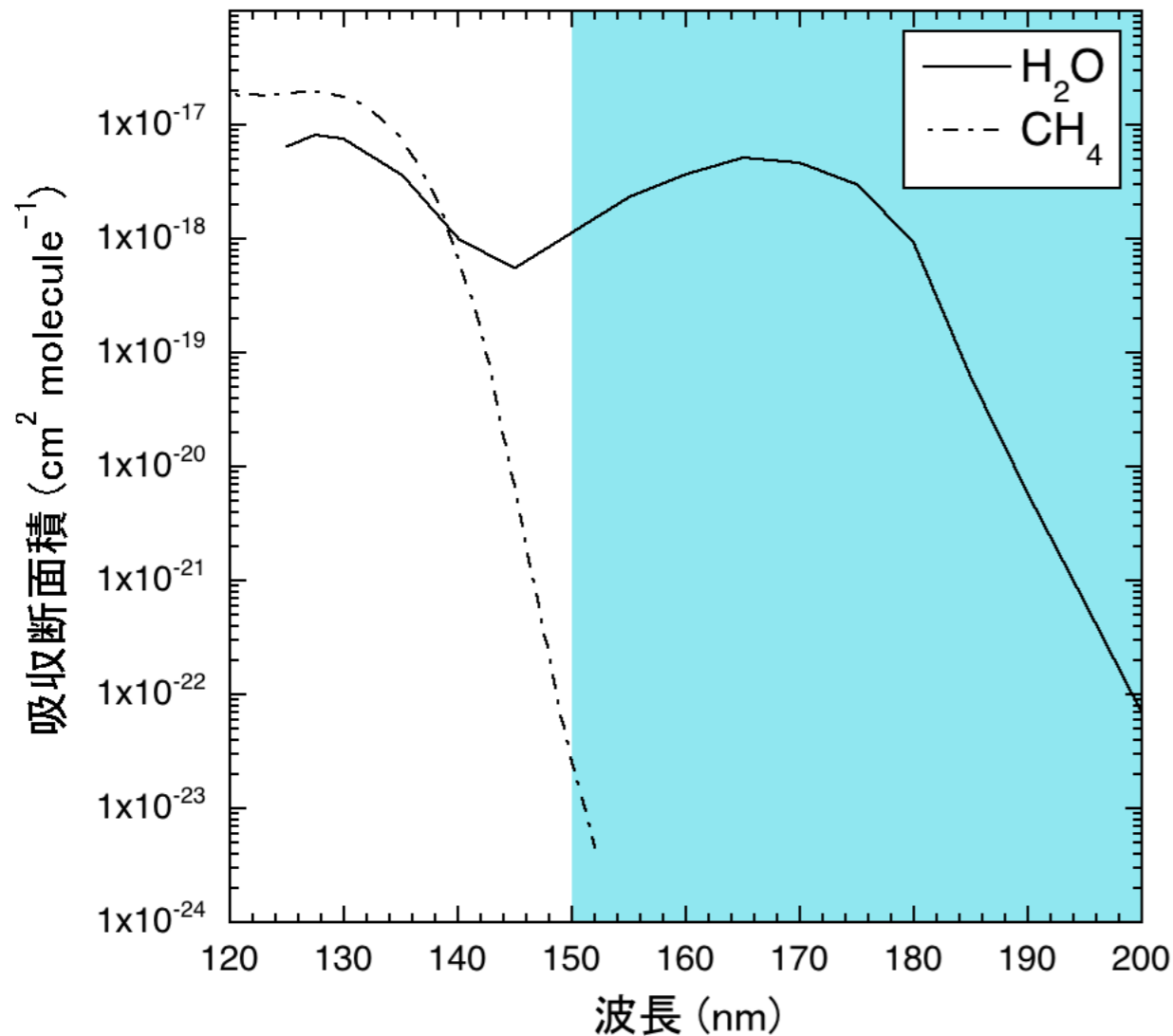
ガスハイドレートを利用
(水分子でできた「籠」にガス分子を包接)

↓
水分子を選択的に解離する紫外線を照射

↓
高密度な反応場をガスハイドレート内部に誘起

↓
ホスト分子とゲスト分子の反応を促進
+ 微粒径のガスハイドレートで収率アップ！

技術1：紫外光による水の選択的解離



[H_2O] Watanabe, K., & Zelikoff, M. (1953) J. Opt. Soc. Am., 43, 753–755, Thompson, B. A., et al. (1963) J. Geophys. Res. 68, 6431–6436

[CH_4] Lee, A. Y. T., et al. (2001) Astrophys. J. 551, L93–L96

Lambert-Beerの式

$$\text{Abs} = -\log(I/I_0) = \sigma C d$$

σ : 吸収断面積 ($\text{cm}^2/\text{molecule}$)

C : 分子密度 ($\text{molecule}/\text{cm}^3$)

d : 試料厚さ (cm)

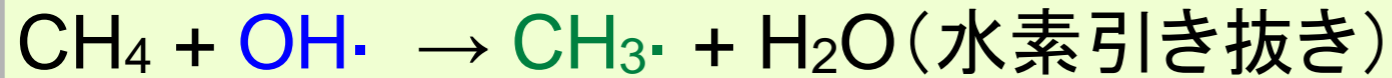
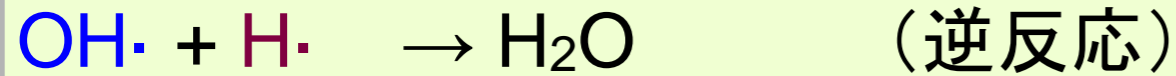
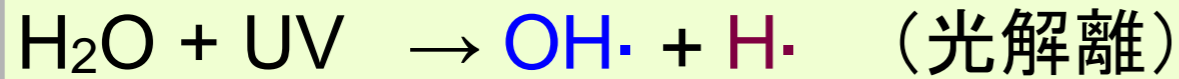
Xeエキシマランプ (172 nm)

メタンには吸収されず、
水にのみ吸収される



ガスハイドレートにおいて
水の光解離により多量のOHラジカルを生成

技術2: OHラジカルによる部分酸化反応

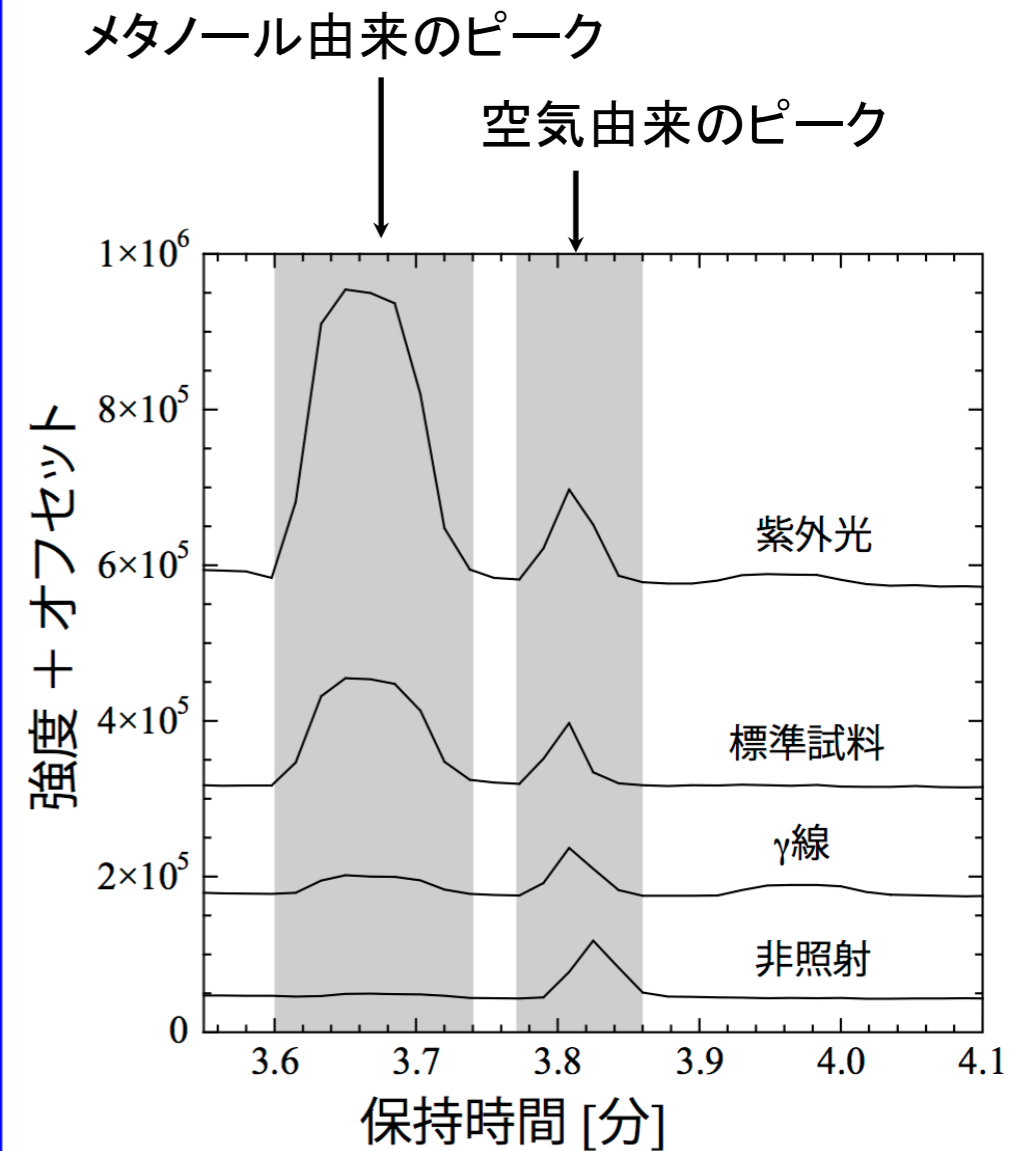


OHラジカル

反応性が高く近傍のゲスト分子と反応

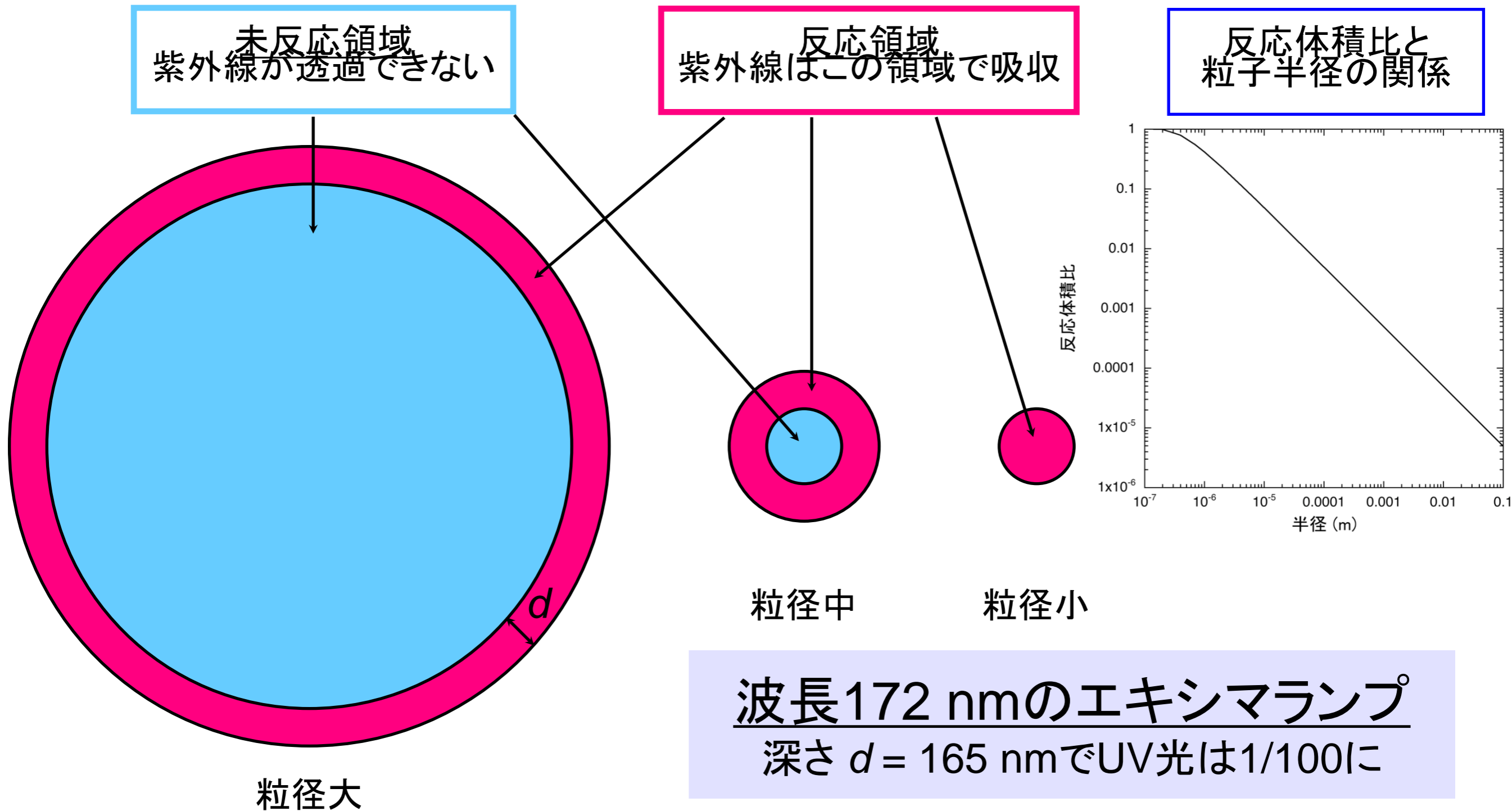
↓
連続的な酸化ではなく部分酸化にとどまる

分解後の水のGC-MS分析



メタン分子の**部分酸化**により**メタノール**が生成

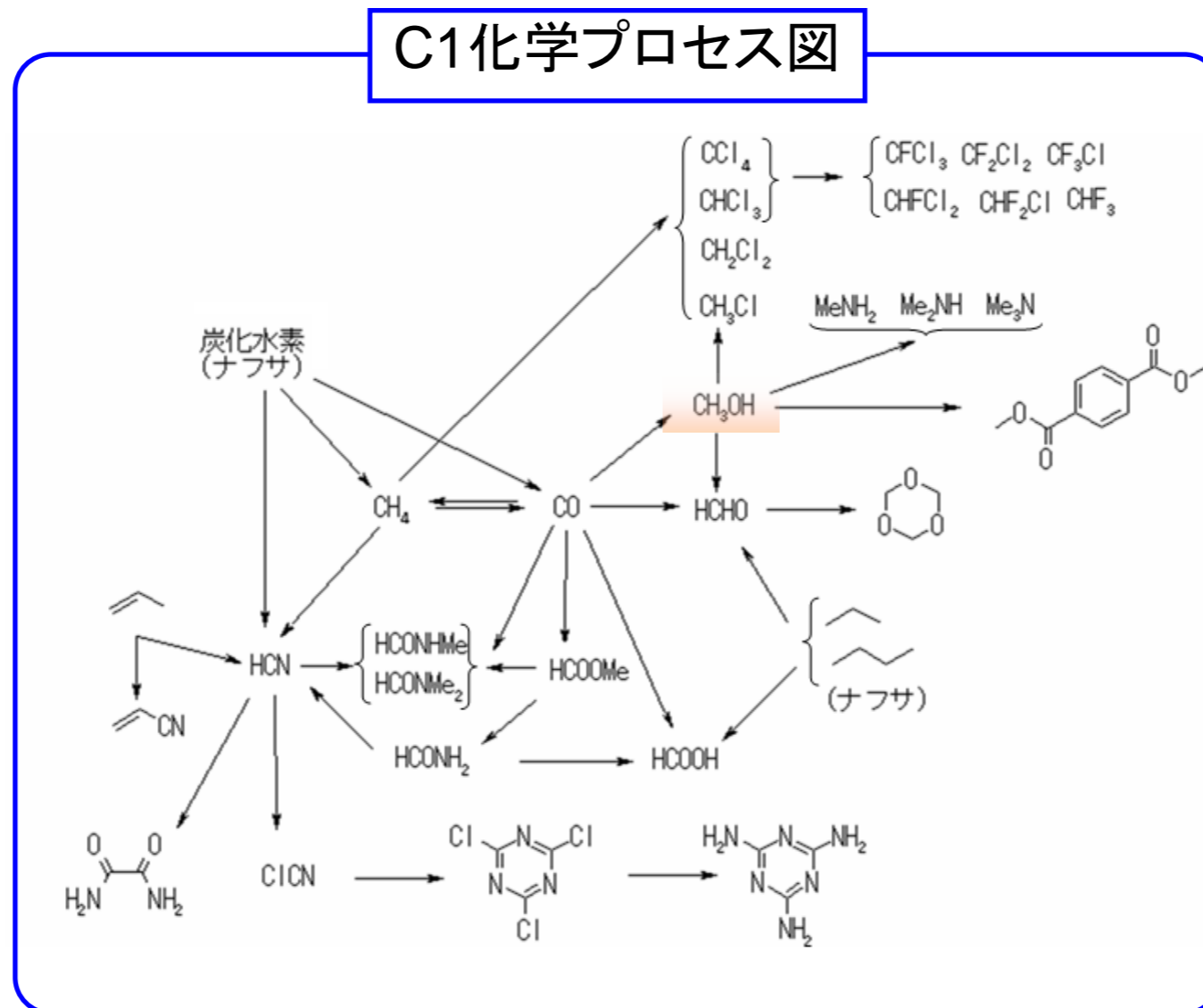
技術3: 紫外線の透過距離を考慮した反応領域



粒径を小さくすれば、**粒子全体が反応場に**

メタノールの魅力

- メタノールは代表的なアルコールの一つで、合成原料、溶媒、燃料、燃料電池材料等幅広い用途で使用
- C1化学における有機工業化学でも重要な材料のひとつ



メタノールの魅力

- メタノールは代表的なアルコールの一つで、合成原料、溶媒、燃料、燃料電池材料等幅広い用途で使用
- C1化学における有機工業化学でも重要な材料のひとつ
- 既存のメタノール生成技術はCO(天然ガス由来)とH₂から多段階反応を経て製造(50-200気圧, 200-400°C)
- ゆえに、メタノールの価格は「材料(天然ガス) + 多段階製造工程」に依存するため高値

メタノールの**直接生成技術**が期待される

メタノールの直接製造の試み

- メタノール直接製造の試み
触媒を用いた反応が主な研究
その他にハロゲンやプラズマを利用するものも
実用化はされていない
- メタンハイドレートの光照射による反応例
光触媒を混ぜたハイドレートに可視光を照射し反応
転換効率は0.5% **(本技術の反応領域では20%まで達成！)**
- 菌の利用によるメタノール生成例
およそ5 mmol/l **(本技術の反応領域では1.6 mol/l！)**

実用化に向けた課題

- 紫外光の高強度化
→ 反応時間を短縮
- 微粒のガスハイドレート生成技術
→ 未反応領域を減少
- 同一容器内でハイドレート生成と紫外光照射
→ 実用化に向けた開発

生成反応の高効率化

想定される用途と業界

- ガスハイドレートナノ反応場
→ 化学合成, 化学工学
- 生成物(アルコール類)の利用
→ 資源エネルギー(燃料)
合成材料(C1化学)

**低温高圧下での直接反応(無触媒)
メタノールの積極的利用**

企業への期待



短期的な期待

- * 反応系のスケールアップ
- * 同一高圧容器における
ハイドレート生成 + 紫外光照射
- * 各種ハイドレートにおける反応の模索



長期的な期待

- * ガスハイドレートナノ反応場を利用した
反応生成物製造プラント

本技術に関する知的財産権

ガスハイドレート反応生成物生成方法
特願2012-048718
(出願日:2012/3/6)

ご清聴ありがとうございました

お問い合わせ先
大阪大学 産学連携本部 総合企画推進部
TEL 06-6879-4206
FAX 06-6879-4208
E-mail contact@uic.osaka-u.ac.jp