

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18838

研究課題名（和文）C-H活性化を利用したメタンからのメタノール合成

研究課題名（英文）Conversion of methane to methanol using C-H activation

研究代表者

小林 広和（Kobayashi, Hirokazu）

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：30545968

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：メタンの部分酸化によりメタノールをはじめとする有価物の合成を試みた。C-H結合活性化という観点から触媒の検討を行い、Re/MORやRe/CHAがメタンを部分酸化してCOを選択率よく生成することを見出した。さらに、Re/MORが高い活性を示す機構を提案した。Re/MORを用いた反応において条件を変更することにより、メタノールを生成させることにも成功し、その活性はCu/MORよりも1桁近く高かった。また、メタンのC-H結合切断能が高い一方で炭素析出させやすいNiについて、ゼオライトを用いて粒子径を極小化することにより、安定してメタンを酸化できるようになることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メタンは天然ガスの主成分であり、石油よりもエネルギー当たりのCO<sub>2</sub>排出量が少ないので、資源としての潜在的な価値は高い。メタンを部分酸化すればメタノールなどの有価物になる。しかし、メタンのC-H結合は非常に強固であり、メタンを酸化できる条件では、欲しい生成物の方が一般に分解が速く、効率的な部分酸化は達成されていない。本研究では、広く検討されてきた酸素分子の活性化ではなく、メタンのC-H結合を活性化するという観点から触媒開発を行い、部分酸化に有効なレニウム触媒を見出した。これは、これからのメタン部分酸化法の開発に貢献するものであり、将来的には二酸化炭素排出量の削減に寄与できると期待している。

研究成果の概要（英文）：Our objective was to synthesize methanol and other valuable products by the partial oxidation of methane. From the viewpoint of C-H bond activation, we found that Re/MOR and Re/CHA converts methane to CO with high selectivity by a partial oxidation route. Furthermore, we proposed a mechanism why Re/MOR shows good activity, compared to other supported Re catalysts. We also succeeded in producing methanol by changing the reaction conditions in the reaction using Re/MOR. Meanwhile, Ni, which has high ability of cleaving methane C-H bonds but suffers from carbon deposition, becomes a stable catalyst for the oxidation of methane by minimizing the particle size using zeolites.

研究分野：触媒プロセス、資源化学プロセス

キーワード：メタン 部分酸化 レニウム触媒

### 1. 研究開始当初の背景

メタンは天然ガスの主成分であり、非在来型の天然ガスであるシェールガスの経済的な採掘が可能になって以来、その資源としての重要性はますます高まっている。メタンを化学品原料として利用するためには、まず水蒸気改質によって CO と H<sub>2</sub> の混合ガスへと変換する (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → CO + 3H<sub>2</sub>) (Fig. 1)。この混合ガスからメタノールが得られ (CO + 2H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH)、メタノールはオレフィンなど様々な化学品に転換される。しかし、最初のステップである水蒸気改質は 800 °C を超える高温で行われており、吸熱反応であるため、多大な熱の投入を必要とする。さらに、莫大な量のスチームを用い、巨大な設備を必要とする。そのため、水蒸気改質工程はメタン由来の化学品合成におけるボトルネックとなっている。

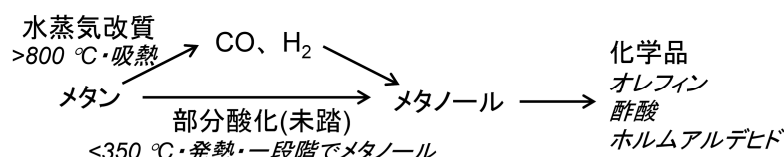


Fig. 1. メタンからの化学品合成経路と部分酸化の位置付け

水蒸気改質を経由せずに、部分酸化によりメタンからメタノールをはじめとする化学品を合成できればこの問題を解決できる。しかし、極めて反応性が低いメタンを効率的に部分酸化できる反応系は限られており、しかも生成物の選択性が低いなどの課題があり、解決が望まれている。

### 2. 研究の目的

メタンを部分酸化することにより、メタノールをはじめとする特定の生成物を得ることを目的とする。これまでの部分酸化に関する研究ではほとんどの場合、活性酸素種の制御に着眼していた。しかし、メタンを酸化できる活性酸素種は、生成物であるメタノールをより速やかに酸化してしまうため、メタノールの高収率合成は達成されていない。これは、メタンの C-H 結合(均一開裂エネルギー: 439 kJ mol<sup>-1</sup>)よりも遥かに弱いメタノールの C-H 結合(402 kJ mol<sup>-1</sup>)を活性酸素種が本質的に攻撃しやすいためであり、酸素種のみに着目している限り、この問題からは逃れることはできない。報告者は、酸素ではなくメタンを選択的に活性化させ、金属-炭素結合を経る機構を用いれば、部分酸化が進行するのではないかと考えた。そこで、メタンを活性化できる担持金属触媒を設計し、選択的な部分酸化ができないか検討することとした。

本研究を提案し採択されるまでの間に Ru-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒がメタンを部分酸化して一酸化炭素を選択率約 50% で生成することを見出した (ACS Catal. **11**, 3782 (2021))。赤外分光を用いた反応機構の検討により、低原子価 Re がメタンを活性化していることが示唆された。生成物こそメタノールではないものの、これは作業仮説の有効性を示す結果であり、追求する価値があると考えた。そこで、Re 種を用いたメタンの部分酸化から検討を開始することとした。

### 3. 研究の方法

低原子価 Re 種が活性と考えられる一方で、Re は酸化雰囲気中で容易に酸化されて 7 価になり、昇華によって失活してしまう。そこで、Re の還元性をより高めるとともに、Re 種の制御を目的とし、構造が精密に規定されたゼオライトを担体とした Re 触媒およびその他の金属触媒を調製し、自作した固定床流通式反応器を用いてメタンの部分酸化反応を実施した。

### 4. 研究成果

#### 4.1. Re/MOR 触媒によるメタン部分酸化

Re を低原子価で安定化させるためには、Re の電子密度を低下させることが有効であると考えられる。同じ価数であっても、電子密度が低ければそれだけ電子を放出しにくくなるためである。そこで、プロトン化によって電子密度を低下させる可能性があるゼオライトが候補として考えられた。ゼオライトは結晶性であり、構造が精密に規定されているため、Re 種の構造制御に適しており、ゼオライトを変えることで触媒としての性質もチューニングできる可能性もあると考えた。

Si/Al 比 15 の MOR に Re を担持した触媒 (Re/MOR) を調製し、Re/SiO<sub>2</sub>、Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Re/MgO と合わせてメタンの部分酸化反応に用いた。触媒を H<sub>2</sub> で還元してからメタン酸化反応を 600 °C で行った結果、Re/MOR はメタン転化率 66%、CO 収率 52%、H<sub>2</sub> 収率 55% という高い反応成績を示した (Fig. 2 左)。70 時間の運転の後でもメタン転化率は 55% であり、活性の劣化は限定的であった (Fig. 2 右)。一方で、一般的な酸化物に担持した Re 触媒は反応開始 1 時間後にはすでに酸化されており不活性であった (Fig. 2 左)。

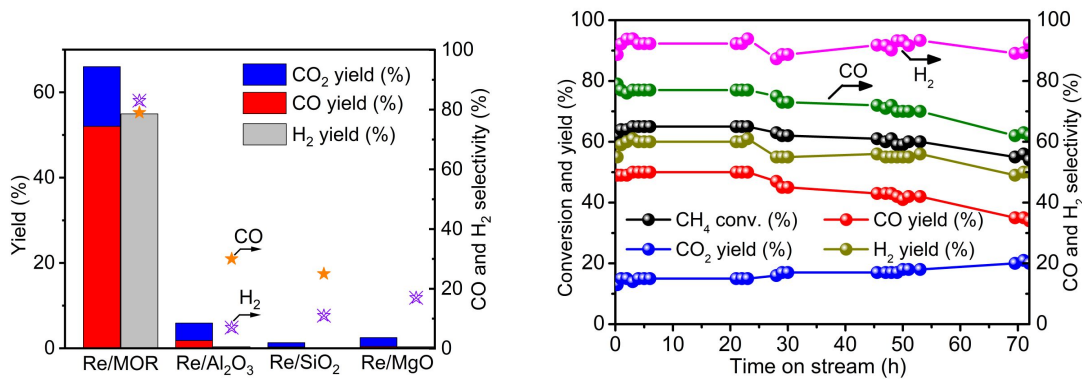


Fig. 2. 担持 Re 触媒によるメタン酸化. (左) 担体の効果、(右) Re/MOR の耐久試験

未還元触媒の昇温還元測定(H<sub>2</sub>-TPR)を行ったところ、Re/MOR は 364 °C に還元ピークを示したのに対し、Re/SiO<sub>2</sub>、Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Re/MgO の還元温度はそれぞれ 444 °C、459 °C、675 °C (ブロード)であり、MOR に担持した Re が特異的に低温で還元されることが分かった。この高い還元性によって、Re/MOR は酸化雰囲気でも高い活性を維持できると考えられる。

Re 種の構造について知見を得るため、未還元 Re/MOR のラマン測定を行った。その結果、ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>に対して酸性プロトンが水素結合した状態とほぼ同じ Re=O 伸縮振動数を示した。酸点が重要なのであれば、MOR の Si/Al 比を変えると Re 種の還元されやすさが変化するはずである。実際に Si/Al 比を 7.5 ~ 120 まで変化させたところ、Si/Al 比が低い方が還元温度が低くなり、酸化雰囲気での活性も維持しやすいことが分かった。そこで、フリーの ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>と ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>⋯H<sup>+</sup>種で還元性がどの程度異なるのか調べたところ、水素結合によって 4 価への還元が 60 kJ mol<sup>-1</sup>も熱力学的に有利になることが DFT 計算によって示された。MOR の酸点により低原子価 Re 種が安定化されていることが強く支持された。

#### 4.2. 異なるゼオライトの効果

ゼオライトとして MOR に加えて ZSM-5、FER、Beta、Y、CHA を用いて Re 触媒を調製しメタンの酸化反応に供した (Fig. 3)。O<sub>2</sub>/メタン比 0.16 の比較的還元的な条件では Re/FER を除きいずれの触媒も良好な選択性で一酸化炭素と水素を生成した。しかし、酸素比を 0.32 に高めると Re/MOR のみが高い活性を示した。各触媒の H<sub>2</sub>-TPR 測定を行うと、Re/MOR が最も低温で還元され、活性な低原子価種を保ちやすいことが示唆された。

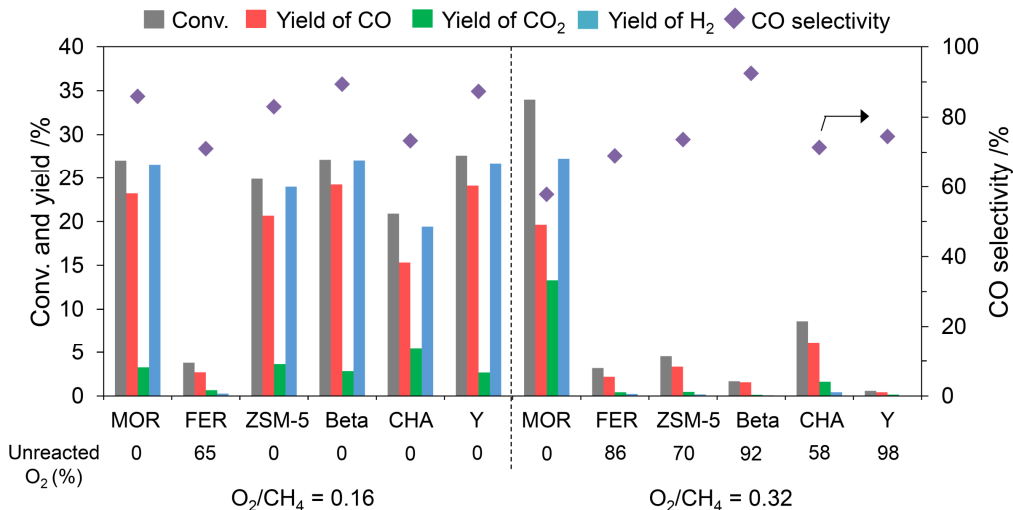


Fig. 3. Re/zeolite によるメタン酸化. 担体と酸素分圧の効果.

一方で、Re/CHA を用いて酸素比 0.32 の条件で反応を行うと、酸素が残存している条件にもかかわらず、一酸化炭素が収率 6%、選択率 71% で生成した。これは、部分酸化反応経路であることが確実な酸素残存条件においては最も高い反応成績である。また、この時、水素収率は 0.4% と低かったため、恐らくホルメート中間体を経て、それが分解することで一酸化炭素が生成した(HCOOH → CO + H<sub>2</sub>O)のではないかと考えている。

#### 4.3. メタノールの生成

低原子価のレニウムを保持しやすい Re/MOR を用いてメタンからのメタノール合成を試みた。メタンと水蒸気を流通させて反応を行ったところ、350 °C の条件でメタノールが速度 2.0

mol/mol-Re · h で生成した(CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>) (Fig. 4)。本触媒は C-H 結合を活性化する能力が高く、メタノールが安定して存在できる比較的低温でメタンの C-H 結合を切断することができたのではないかと考えている。なお、化学平衡制約は逸脱していない。また、温度を 450 °C に高めても、メタノールの分解が併発するので収率の向上はわずかであった。比較のため、合成ガスのメタノールへの変換に高い活性を示す銅を用いて Cu/beta を調製し、350 °C で反応に用いたところ、メタノールの生成速度は 0.3 mol/mol-Cu · h であった。レニウムの方が 1桁近く活性が高いことが分かった。

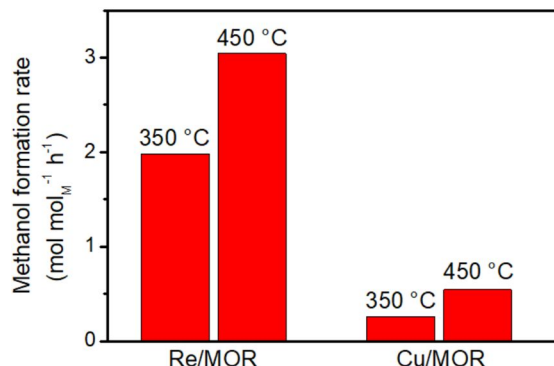


Fig. 4 メタンの酸化によるメタノール合成.

#### 4.4. Ni 触媒系の検討

Ni はメタンの部分酸化に対して活性を示す可能性がある金属である。しかし、実際に用いると C-H 結合をランダムに切りやすく、炭素析出を起こして失活してしまう。報告者らは、Ni をゼオライトに担持することにより、微細化すれば炭素析出を起こす(111)面が減少または無くなり、メタンの部分酸化を起こせるのではないかと考えた。Ni 触媒を種々検討したところ、Ni/MOR が 650 °C で良好な活性を示し、長時間にわたって安定していることを見出した(Fig. 5)。また、微量 Rh と Ce を添加すると活性と耐久性がさらに向上することも分かった。

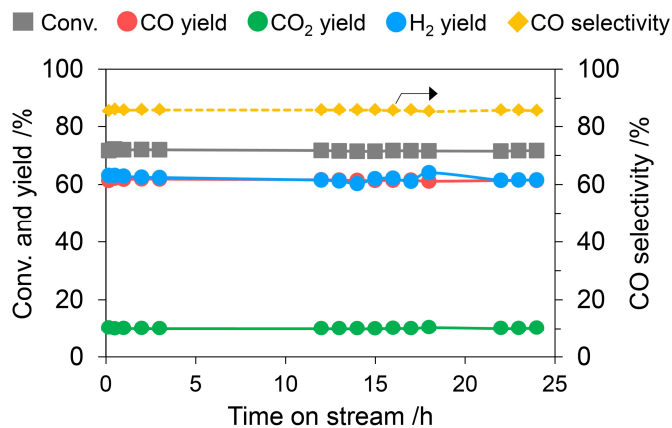


Fig. 5 Ni/MOR によるメタン酸化.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryota Osuga, Shuhei Yasuda, Masato Sawada, Ryo Manabe, Hisashi Shima, Susumu Tsutsuminai, Atsushi Fukuoka, Hirokazu Kobayashi, Atsushi Muramatsu, Toshiyuki Yokoi	4. 巻 60
2. 論文標題 Oxidative Reforming of Methane over Rh-Containing Zeolites: Active Species and Role of Zeolite Framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ind. Eng. Chem. Res.	6. 最初と最後の頁 8696-8704
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.iecr.1c01353	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lingcong Li, Abhijit Shrotri, Kazuya Kato, Atsushi Fukuoka, Hirokazu Kobayashi	4. 巻 13
2. 論文標題 Mordenite-stabilised rhenium catalyst for partial oxidation of methane to syngas	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 5190 ~ 5196
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3CY00077J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 加藤寿也, Lingcong Li, 福岡淳, 小林広和
2. 発表標題 モルデナイト担持Re触媒を用いたメタンの酸化的改質反応における担体効果
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林広和, Lingcong Li, 加藤寿也, 福岡淳
2. 発表標題 ゼオライト担持金属触媒によるメタンの酸化的改質反応
3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirokazu Kobayashi, Lingcong Li, Atsushi Fukuoka
2. 発表標題 Oxidative Conversion of Methane to Syngas over Ru-Re/Al2O3 via Formate Intermediate
3. 学会等名 ACS Fall 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤寿也, 小林広和, 福岡淳
2. 発表標題 ゼオライト担持Re触媒を用いたメタンの酸化的改質反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林広和, LI Lingcong, 加藤寿也, 福岡淳
2. 発表標題 ゼオライト担持Re触媒によるメタンの酸化的改質反応
3. 学会等名 CREST「革新的触媒」領域 公開成果報告会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 小林広和, 横井俊之, 福岡淳 (分担執筆: 第1章第3節第4項)	4. 発行年 2023年
2. 出版社 シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 442
3. 書名 メタンと二酸化炭素～その触媒的化學変換技術の現状と展望～	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap  
https://researchmap.jp/read0148875  
小林研究室web  
https://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kobalabo/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	李 伶俐  (Li Lingcong)		
研究協力者	加藤 寿也  (Kato Kazuya)		
研究協力者	福岡 淳  (Fukuoka Atsushi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------