

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：52101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06982

研究課題名(和文)メタン活性化触媒の開発とその反応活性の検証

研究課題名(英文)Development of methane activation catalysts and test of the catalytic activity

研究代表者

依田 英介(YODA, Eisuke)

茨城工業高等専門学校・国際創造工学科・准教授

研究者番号：70377589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：メタンは、資源量が比較的豊富であるが、化学的に安定なため、有用な化学物質に変換するのが難しい。本研究では、固体酸触媒と有機カチオンを組み合わせた触媒を開発し、それらがメタンを活性化できるかどうかを検証した。開発した触媒にメタンを吸着させて赤外分光法により直接観測したところ、メタンのC-H結合が切断され、メタンが反応していることが明らかになった。また、メタンよりも反応が起こりやすい物質を用いたテストリアクションが進行したことから、開発した触媒がメタン活性化に有効である可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メタンは、これまで金属を主とした触媒により有用な物質へ変換されてきたが、反応の際に高温が必要で副反応が起きやすかった。本研究で開発した触媒では、室温以下でもメタンのC-H結合が解離することが赤外分光法により観測された。これまでにない全く新しいコンセプトの触媒でメタンが活性化できることを示したことは、学術的にも興味深い。また、メタンは天然ガスやシェールガスの主成分であり、資源量が豊富である。そのメタンを有用な化学物質に変換するための触媒開発のブレイクスルーとなりうる本研究の成果は、エネルギー・資源問題の面からも意義がある。

研究成果の概要(英文)：Methane has the abundant resources relatively, but it's difficult to convert to useful chemicals because the methane is stable chemically. In this study, the catalysts which combined organic cations with solid acid catalysts were developed and verified whether those could activate methane. Infrared spectroscopic observation of methane adsorption on the developed catalysts clarified scission of the C-H bond of methane, indicating reaction of methane. In addition, because a test reaction progressed using the substances which are easier to react than methane, a possibility that developed catalysts were effective in methane activation was indicated.

研究分野：触媒化学

キーワード：メタン解離 有機カチオン 固体酸触媒 有機カチオン交換固体触媒 赤外分光法

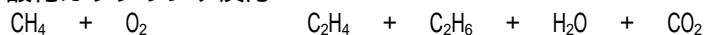
## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

メタンは、天然ガスやシェールガスなどに含まれており、資源量が豊富である。特に近年、シェールガスの採掘が技術的に可能になったことにより、メタンは資源として再注目されている。しかしメタンの輸送には、液化、冷凍設備、冷凍船などの建設と稼動に膨大なコストを必要とする。産出地において、メタンを輸送しやすいメタノールやエチレンに転換することができれば、コストの大幅な低下が可能となる。また、メタンから石油化学工業の原料として最も重要なエチレンが合成できれば、メタンを石油に代わる資源として利用できる。

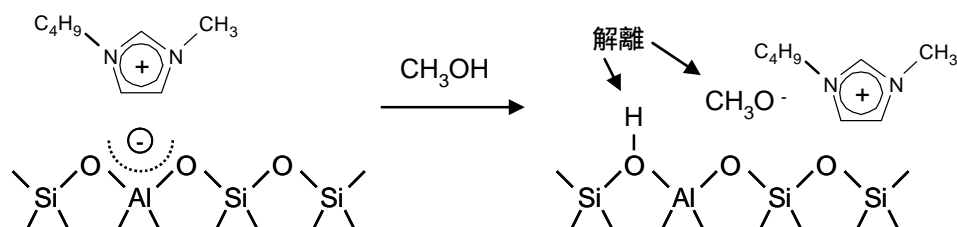
メタンは水と反応させる(水蒸気改質)ことにより、合成ガス(COとH<sub>2</sub>)に変換できる。合成ガスを原料として、メタノールなど様々な製品に誘導することができるが、合成ガスからエチレンを直接製造することはできず、多段階の工程が必要になるので、メタンを直接エチレンへ変換する反応は有用である。メタンをエチレンへ変換する反応のひとつに、酸化カップリング反応(式)がある。

### メタンの酸化カップリング反応



メタンの酸化カップリング反応では、メタンのC-H結合を解離する必要があるが、この結合は大きな解離エネルギーを持つため、活性化するには600以上の温度が必要となる。メタンの水素を引き抜くために、アルカリ金属酸化物などの塩基触媒が研究されてきたが、実際にはCOやCO<sub>2</sub>への完全酸化が優先され、C<sub>2</sub>化合物の収率は30%以下と低い。C<sub>2</sub>化合物の収率が低い原因として、高温で反応を行っているため生成したC<sub>2</sub>化合物がCOやCO<sub>2</sub>へ完全酸化されるという理由がある。したがって、より低温でメタンの水素を引き抜くことができる触媒を開発できれば、C<sub>2</sub>化合物の収率を向上できる可能性がある。

一方で申請者らは、有機カチオン交換ゼオライト上で水やメタノールのOH間の結合が切断され、OH<sup>-</sup>やCH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>が生成することを見出し、報告してきた(図1)[1,2]。ゼオライトは、主にケイ素と酸素から成る無機結晶で、細孔構造を有している。ケイ素(Si<sup>4+</sup>)の一部がアルミニウム(Al<sup>3+</sup>)で置換されることで、ゼオライト骨格は負の電荷を有する。この電荷を補償するために、H<sup>+</sup>や種々の金属イオンがゼオライト骨格外に存在する。この陽イオンを有機カチオンで置換したものが有機カチオン交換ゼオライト(図1A)である。



(A) 有機カチオン交換ゼオライト骨格の一部

図1 有機カチオン交換ゼオライト上でのメタノールの解離

有機カチオン交換ゼオライトは強塩基性を有しており、その作用により水やアルコールのHが引き抜かれ、解離すると考えられる。同様に、メタンも有機カチオン交換ゼオライト上でHが引き抜かれ、CH<sub>3</sub><sup>-</sup>を生成する(メタンが活性化される)可能性がある。

### 2. 研究の目的

上述のとおり、先行研究から有機カチオン交換ゼオライト上で水やアルコールが解離することは明らかになっている。この有機カチオン交換ゼオライト上でのメタンの吸着を、赤外分光法で直接観測することにより、有機カチオン交換ゼオライト上でメタンが解離するかどうかを明らかにすることがこの研究の目的である。

また、固体酸の中でも、ゼオライトは有機カチオンとのイオン交換により有機カチオン交換ゼオライトを調製できることが分かっている。固体酸の細孔サイズなどの構造がメタンのカップリング反応の活性に影響を与える可能性があるため、ゼオライト以外の固体酸でも有機カチオン交換体が調製できるかどうかを明らかにすることがこの研究の目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 触媒の調製

ゼオライトには、モルデナイト型ゼオライトを使用した。固体酸ナノシートは文献[3]に従って合成した。有機カチオンには1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([bmim])を用い、ゼオライト

や固体酸ナノシートの $H^+$ とイオン交換することで、有機カチオン交換固体触媒を調製した。

### (2) 有機カチオン交換ゼオライトへのメタン吸着の赤外分光法による観測

調製した触媒をディスク状に成型し、閉鎖循環系に接続された IR セルに設置した。真空下で加熱することで水などの吸着物を除去した後、 $-100$  まで冷却した。そこへメタンを吸着させ、触媒ディスクに赤外光を透過することでメタンの吸着状態を観測した。

### (3) 触媒活性の測定

メタンの酸化カップリング活性は、固定床流通系により行った。触媒をガラス管に設置し、そこへメタンと酸素の混合ガスをヘリウムで希釈した反応ガスを 1 気圧で流通することで反応を行った。反応温度は  $200 \sim 300$  の間で行い、反応物の転化率と生成物はガスクロマトグラフにより分析した。

酪酸エチルとメタノールのエステル交換反応をテストリアクションとして、反応活性の測定を行った。酪酸エチルとメタノールを混合した溶液に触媒を加え、 $65$  で反応を行い、反応物である酪酸エチルと生成物の酪酸メチルの量の経時変化を測定した。反応物と生成物の分析はガスクロマトグラフにより行った。

## 4. 研究成果

### (1) 有機カチオン交換ゼオライトへのメタン吸着の赤外分光法による観測

有機カチオン交換ゼオライト上でのメタン解離の直接観測を、赤外分光法により行った。図 2 に有機カチオン交換ゼオライト上でのメタンの解離反応の予想を示した。ルート A では、メタンの  $H^+$  が引き抜かれてゼオライト表面に水酸基が生成し、 $CH_3^-$  が有機カチオンの対イオンとして存在する。一方ルート B では、メタンは  $CH_3^+$  と  $H^-$  に解離し、 $CH_3^+$  はメトキシ基としてゼオライト表面に存在し、 $H^-$  は有機カチオンの対イオンとして存在する。

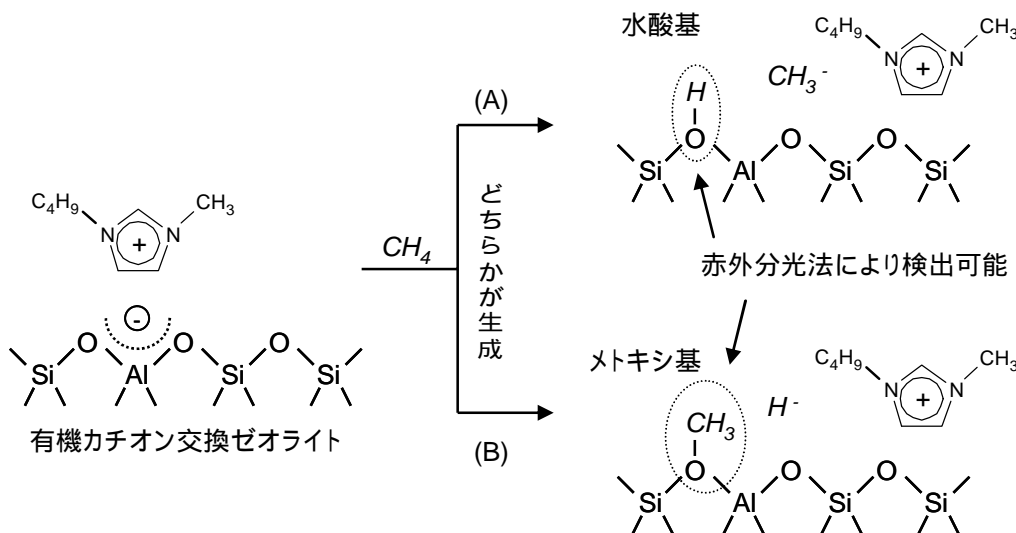


図 2 有機カチオン交換ゼオライト上でのメタンの解離反応の予想

先行研究[1,2]で、水やメタノールなどのアルコールは、有機カチオン交換ゼオライト上で解離吸着することが観測されている。その研究では、メタノールは  $CH_3O^-$  と  $H^+$  に解離酸性水酸基を生成し、生成した酸性水酸基にメタノールが吸着している状態が観測された。このことから、本研究でもルート A のように反応が進み酸性水酸基が生成し、酸性水酸基のピークが、生成した酸性水酸基にさらにメタンが吸着したピークが観測されると期待した。しかし、これらのピークは観測されなかった。一方で、メトキシ基に帰属されるピーク[4]が観測されたことから、有機カチオン交換ゼオライトにメタンを吸着させると、ルート B の反応が進行し、メトキシ基と  $H^-$  が生成することが分かった。

### (2) 触媒活性の測定

赤外分光法による測定結果から、有機カチオン交換ゼオライトがメタンを解離する能力があることが分かったので、固定床流通系によりメタンの酸化カップリング反応を行った。有機カチオンは  $300$  までは分解せずに触媒上に存在できることが赤外分光法により確認されているので、反応は  $200 \sim 300$  の範囲で行った。その結果、1%以下の転化率でメタンが反応し、二酸化炭素が生成していることが分かった。転化率が低かった原因としては、以下のことが考えられる。

赤外分光法による測定では、 $-100$  でメタンの解離が観測されたが、 $-100$  でもメタンの吸着

量は少なかったため、200 ~ 300 の温度範囲ではメタンの吸着確率が低くなり、反応が進行しなかったことが考えられる。その場合、反応ガスの圧力を高くして供給するか、触媒層の温度を低くしてメタンがより吸着するようにすれば、反応が進行すると考えられる。メタンの吸着量を増やすためには、触媒層を室温以下まで冷却する必要があると考えられるが、そのためには反応装置の改良が必要になる。また、今回、触媒はガラス管に設置して反応を行ったので、圧力を高くするためにも反応装置の改良が必要になる。一方、触媒層の温度を低くすると、反応速度が低下する可能性もあるため、反応温度の選定は今後の課題となる。

もう一つの原因としては、有機カチオンがゼオライト細孔内に存在しているため、反応物や生成物が細孔内を拡散しにくいことが影響している可能性がある。赤外分光法による観測では、有機カチオン交換ゼオライトへの水やメタノールの吸着に対しては、拡散過程は観測されなかったが、プロパノールの吸着では拡散過程が観測された。したがって、メタンの反応においても少なからず拡散の影響があると考えられる。

拡散の影響を少なくするために、固体酸ナノシートのプロトンをも有機カチオンでイオン交換することで、有機カチオン交換ナノシートを調製した。反応活性の測定は、酪酸エチルとメタノールのエステル交換反応をテストリアクションとして行った。まず、有機カチオン交換ゼオライトを触媒として 65 °C で 3 時間反応を行った時の酪酸メチルの収率は、24%であった。次に、固体酸ナノシートのプロトンをも有機カチオンでイオン交換した、[bmim]NbMoO<sub>6</sub> ナノシートと [bmim]TaMoO<sub>6</sub> ナノシートを触媒として同条件で反応を行うと、酪酸メチルの収率は、それぞれ 1.2%と 1.0%であった。

テストリアクションにおいて、有機カチオン交換ゼオライトでは、活性があったにもかかわらず、有機カチオン交換ナノシートでは活性がみられなかった理由として、固体酸触媒と有機カチオンの距離が影響していると考えられる。図 3 に固体酸触媒と有機カチオンの距離を模式的に示した。図 3A に示した通り、ゼオライトは細孔径が小さいのでゼオライトの細孔壁が障害となり、有機カチオンとゼオライト塩基点が離れていると考えられる。一方、ナノシートでは、固体触媒の塩基点に有機カチオンが近づいている可能性がある(図 3B)。固体触媒の塩基点と有機カチオンの距離が近すぎると、反応物が触媒表面の塩基点に近づけず、反応が進行しないと可能性がある。

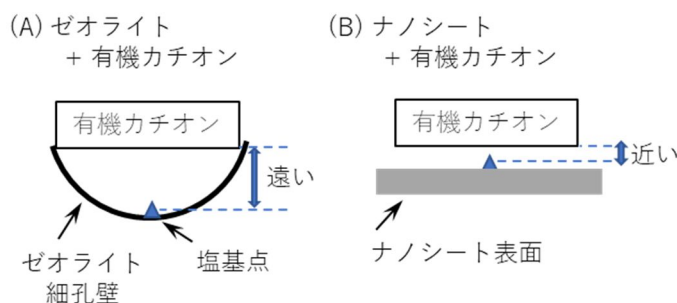


図 3 固体触媒と有機カチオンの距離の模式図

本研究を通して、有機カチオン交換固体触媒がメタンを解離して活性化する能力があることが分かった。さらに、固体酸の種類を変えることで、固体触媒表面の塩基点と有機カチオンの距離が変化し、これが触媒活性に影響を与える可能性があることが分かった。したがって、今後、側鎖を有しているなど、かさ高い有機カチオンを使って有機カチオンと固体触媒の距離をコントロールすることで、さらに高活性なメタン活性化触媒が開発できると期待される。

#### < 引用文献 >

- [1] E. Yoda, J. Phys. Chem. C, 113, 9851-9856 (2009).
- [2] E. Yoda, Appl. Catal. A, 375, 230-235 (2010)
- [3] C. Tagusagawa, A. Takagaki, S. Hayashi, K. Domen, Catal. Today, 142, 267-271 (2009).
- [4] J. N. Kondo, K. Ito, E. Yoda, F. Wakabayash, K. Domen. J. Phys. Chem. B. 109, 10969-10972 (2005).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
--	---------------------------	-----------------------	----