

# 多孔性アルミノシリケートを担体とする 貴金属触媒によるメタン転換反応の検討

静岡大学 学術院工学領域 茂木堯彦

Methane Conversion Reaction Catalyzed by Precious Metal Catalysts  
on Porous Aluminosilicate Support

Takahiko Moteki

College of Engineering, Academic Institute, Shizuoka University

メタンから含酸素化合物への直接部分酸化は、依然として困難な課題である。本研究では、金属を担持したゼオライト触媒を用いて CO 共存下でのメタン転換反応について検討した。既報の Rh-ZSM-5 触媒を比較対象とし、担体であるゼオライトの骨格構造と金属種の効果を明らかにした。細孔径サイズを 8 員環とすることで既報よりも高い C1 選択率を達成すると同時に、Ir や Ru も高い C1 選択性を示す金属サイトとなることを見出した。

Direct partial oxidation of methane to oxygen-containing compounds remains a challenge. In this study, we investigated the methane conversion reaction in the presence of CO using metal-supported zeolite catalysts. The Rh-ZSM-5 catalyst reported previously was used for comparison, and the effects of the framework structure of the zeolite support and the metal species were clarified. Higher C1 selectivity than ZSM-5 zeolite was achieved by setting the pore size to 8-membered rings such as SSZ-13 zeolite, and Ir and Ru were also found to be metal sites with high C1 selectivity.

## 1. はじめに

メタンは天然ガスの主要成分であり、特にシェールガス革命以来、重要なエネルギー源および化学資源として考えられている。メタンを高付加価値化学品へと転換するプロセスの中でも、気体の酸素を酸化剤として用いた直接部分酸化による含酸素化合物への転換技術・プロセスの開発は、強く望まれており数多くの研究が行われてきた。高選択的にメタンの C-H 結合を活性化できる触媒に関する理論的・実験的研究が行われてきた中で、一酸化炭素を共存させる効果についても検討が行われてきた。一酸化炭素は C-H 結合の活性化を促進し、メタノール、ギ酸、酢酸の生成に必要な反応温度を低下させるとする報告がある<sup>1)-11)</sup>。例えば、1990 年代に Sen らは、均一系(塩化ロジウム)<sup>3)</sup>および不均一系(パラジウム担持炭素)<sup>4),5)</sup>金属触媒を用いた一酸化炭素共存下でのメタン転換反応をテストした。2012 年には、Zn-ZSM-5 上で混合ガス(メタン、一酸化炭素、酸素)から酢酸が生成することが報告され<sup>6)</sup>、2015 年には、Cu-ZSM-5 および Cu-mordenite 触媒上で、酸素、メタン、一酸化炭素を順次添加・反応・抽出させるケミカルループ法によってメタノールおよび酢酸の生成が報告された<sup>7)</sup>。ごく最近、Rh-ZSM-5 触媒が一酸化炭素共存下でのメタン転換反応に対しターンオーバー数 200~2000 という高い値を示すことが報告され、一酸

化炭素は共触媒として働いていることが示唆された<sup>8),9)</sup>。一酸化炭素の役割の詳細は未だ解明されていないが、先行研究では Rh 金属への配位が提案されている<sup>8),9)</sup>。

我々はこれまでに反応経路についての検討を行っており<sup>10),11)</sup>、工業プロセス (Monsanto プロセス・Cativa プロセス等) とは異なり、Rh-ZSM-5 触媒上ではメタノールが酢酸へと転換しないことを見出している<sup>10)</sup>。そのため、メタンから部分酸化を経て C1 含酸素化合物が生成する経路と、酸化的カルボニル化を経て C2 含酸素化合物が生成する経路は、並行反応であるといえる<sup>10)</sup>。一方で、より高い生成物収率と選択性を実現するための新しい触媒設計も確立されていない。本助成研究では、ゼオライト担持金属触媒を用いた一酸化炭素共存下でのメタン転換反応の選択率に影響を及ぼす因子を検討し、Rh-SSZ-13 触媒がより高い C1 選択性を示すことを見出した<sup>12)</sup>。さらに、これまで報告されている Rh 以外にも金属種を検討し、Ir や Ru といった白金族原子が高い C1 選択率を示すことを見出した。

## 2. 実験手法

### 2.1 触媒調製

アンモニウム型 ZSM-5 (Si/Al=12)、ナトリウム型モルデナイト (Si/Al=9)、およびナトリウム型 SSZ-13 (Si/Al=9) は東ソーから、またナトリウム型 ZSM-5 (Si/Al=45) は、触媒学会から提供いただいた。ナトリウム型ゼオライトは、あらかじめアンモニウム型イオン交換した。4g のナトリウム型ゼオライトを 200mL の硝酸ナトリウム水溶液 (1M) に分散させ、353K で 3 時間攪拌し、その後オーブンで乾燥させた。この手順を 2 回繰り返し、約 3.6g のアンモニウム型ゼオライトを得た。金属担持には含浸法を用いた。金属塩化物の水溶液を用い、所定量の金属が担持されるよう調製した。含浸後、得られた粉末を水素前処理 (5% in Ar, 823K, 3 時間)、触媒として利用した。

### 2.2 触媒反応

一酸化炭素共存下でのメタン転換反応は、ステンレス製バッチ反応器 (50ml) を用いて行った。反応器に触媒 40mg、水 8mL、および攪拌子を入れ、窒素ガスでのパージと脱気を繰り返し行った。続いて、酸素 0.2MPa、一酸化炭素 0.5MPa、およびメタン 2.0MPa を順次導入した。反応器を 423K のオイルバスに所定の時間入れることで触媒反応を行った。水冷後、気相生成物はガスクロマトグラフによって定量し、液相生成物は DANTE パルス法による <sup>1</sup>HNMR を用いて定量した。内部標準物質としてジメチルスルホンを用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 担体の効果

図 1 に一酸化炭素共存下でのメタン転換反応に対する担体の効果を示す。ゼオライト担体の他に、比較として  $\alpha$ -アルミナおよび均一系触媒として塩化ロジウムを用いた。まず各ゼオライト担体の特徴および分類について述べる。mordenite ゼオライトは、酸素 12 員環で構成されるチャネル型細孔と酸素 8 員環で構成されるチャネル型細孔とが交差する構造を有し、大細孔ゼオライトに分類される。SSZ-13 ゼオライトは、酸素 8 員環の細孔開口部とケージ状の内部空隙を有する小細孔ゼオライトである。細孔開口部は約 3.7Å で

あり、これは得られる C2 含酸素化合物(酢酸)の分子径(4.36Å)よりも小さい。これらの事実からも想定される通り、図1上部に示す C1/C2 比は、小細孔径のゼオライトが C1 含酸素化合物の生成により選択的であることを示している。また、これは同時に、反応の大部分がゼオライト細孔内で進行することを示していることを示すと共に、細孔内への金属原子の担持(細孔内での触媒活性サイトの形成)に成功したことを示している。SSZ-13 ゼオライトを用いた場合には含酸素化合物の生成速度(TOF)が他のゼオライト担持触媒に比べ低いが、これもまた小さな細孔開口によって生成物の物質拡散が制限されているためと考えられる。これらの結果は、ゼオライトの骨格構造が生成物の選択性に大きく影響することを示している。 $\alpha$ -アルミナを用いた場合においても高い C1 選択率が示されたが、生成速度は非常に小さく凝集による不活性な Rh 粒子が形成されていると考えられると同時に、副反応(一酸化炭素の酸化による二酸化炭素生成)がゼオライト触媒よりも優位に進行することが見出された。

現段階では、生成物選択率のゼオライト構造依存性は細孔径によって説明がつくと考えているが、これを結論付ける直接的な実験的証拠は不十分であると考えている。担持した Rh の状態、すなわち、形成される触媒サイトが単原子・クラスター・ナノ粒子のいずれになるのか、も同様にゼオライト結晶骨格構造の違いに影響されることが考えられる。従って、触媒サイトが同等であることを担保するために金属種のクラスターサイズの分析や電荷状態の同定を今後行う必要がある。

### 3.2 担持金属種の効果

続いて、金属種が C1 選択性に与える影響について調査した。図2に様々な金属を ZSM-5 ゼオライト担体に高分散担持させた触媒上での触媒重量あたりの生成物生成速度を示す。比較として H 型 ZSM-5 上でも反応を行った。金属としては、優れた C-H 活性能がこれまでに報告されている遷移金属(Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, および Pt)と典型金属(Zn, Ga, In)を選択し、それぞれの金属担持量は 0.5wt% とした。反応時間、触媒量がそれぞれ異なることから、触媒量あたりの生成速度での比較を行った。図2より、金属の有無や金属種に関

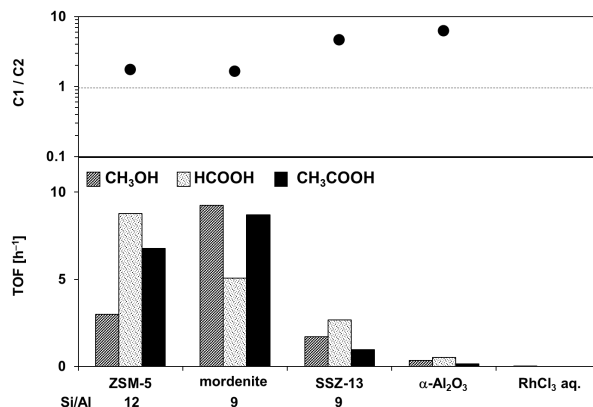


図1. 各担体に担持された Rh 上での含酸素化合物生成に対するターンオーバー率(TOF)とその C1/C2 比(0.2 MPa O<sub>2</sub>, 0.5 MPa CO, 2.0 MPa CH<sub>4</sub>, 40mg 触媒, 8mL 水, 423K, 6h)

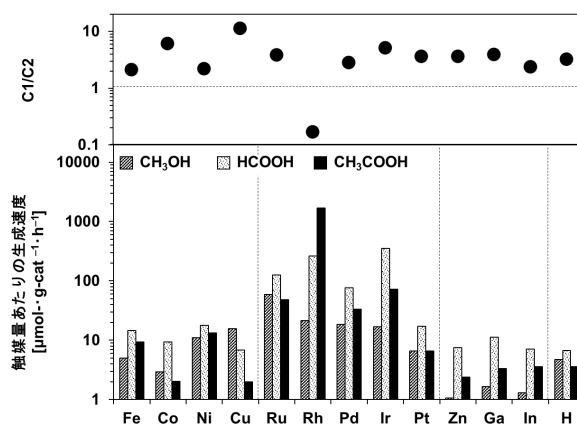


図2. 担持された金属種が異なる M-ZSM-5 触媒上での含酸素化合物生成速度とその C1/C2 比(0.2 MPa O<sub>2</sub>, 0.5 MPa CO, 2.0 MPa CH<sub>4</sub>, 40mg 触媒, 8mL 水, 423K, 6h)



わらず液相生成物が得られたことから、いずれの触媒においても反応が進行することが明らかとなった。検討した金属種のうち、白金族原子(Ru, Rh, Pd, Ir, および Pt)は他の金属種に比べ1~2桁程度大きい生成物生成速度を示した。この中でも Ru および Ir は特に高い C1/C2 選択性を示すことが見出された。Ru はメタノール生成能に優れており、Ir はギ酸の生成能に優れていた。

図3に、特に高い C1/C2 比を示した Ru-ZSM-5 および Ir-ZSM-5 を触媒として用いた一酸化炭素共存下でのメタン転換反応について、生成物量の経時変化を測定した結果を示す。Rh-ZSM-5 触媒と同様、メタノールとギ酸が一度生成したのちに減少する様子が観察された。選択率を求めるとメタノールが1次生成物、ギ酸が2次生成物としての挙動を示すことが分かった。これは、メタノールからギ酸への逐次酸化反応が進行しているためと考えられる。酢酸は Rh-ZSM-5 触媒に比べて生成量が少ないが、1次生成物として振る舞うと同時に逐次酸化反応による消費速度が遅く、みかけの終端生成物として振る舞っていることが分かった。これらの結果は C1 化合物の生成ルートと C2 化合物の生成ルートが互いに独立であることを示唆している。前述の通り、これまでに良く知られている Monsanto プロセスや Cativa プロセスとは異なり、メタノールのカルボニル化による酢酸の生成が進行しない点は、ゼオライト担持触媒の特異な側面であると言える。また、気相生成物について評価を行った結果より、Rh-ZSM-5 触媒と同様に、導入した一酸化炭素の大部分は酸化反応によって二酸化炭素へと変化していることが明らかになった。反応プロセスとしての効率化や大規模化を検討するにあたり、副反応による一酸化炭素の消費は避けるべきであり、新たな配位子の検討や反応条件の最適化が必要になると考えられる。

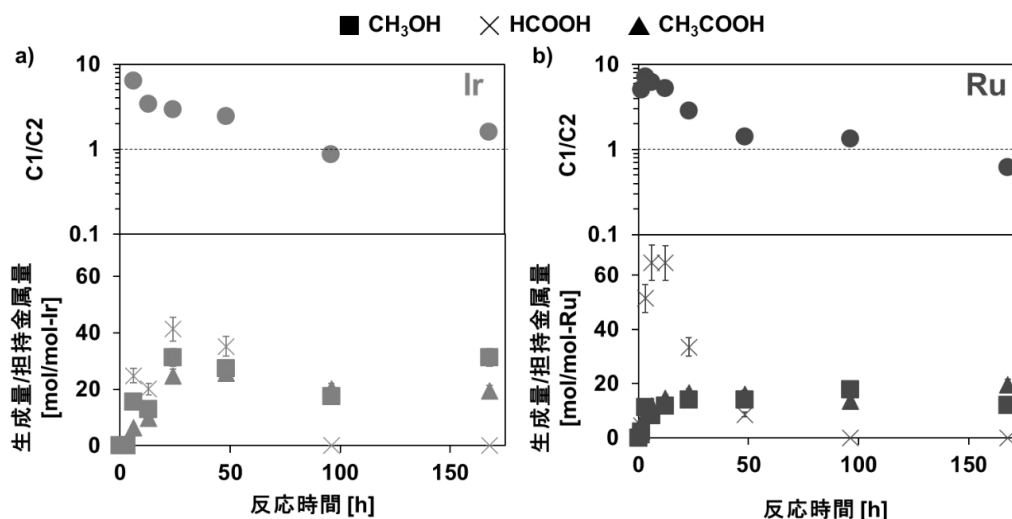


図3. a) Ir-ZSM-5 および b) Ru-ZSM-5 触媒上での含酸素化合物生成の経時変化とその C1/C2 比 (0.2MPa O<sub>2</sub>, 0.5MPa CO, 2.0MPa CH<sub>4</sub>, 40mg 触媒, 8mL 水, 423K, 6h)

#### 4. 結論

一酸化炭素共存下でのメタン転換反応に用いるゼオライト担持金属触媒において、ゼオライト担体の骨格構造および金属種を選択によって C1/C2 選択率を制御できることが示された。小細孔ゼオライト(SSZ-13)を用いることで、メタノールおよびギ酸の選択率を上げることに成功した。また、白金族原子は他の遷移金属よりも高い触媒能を示し、特に Ir と Ru は高い C1 選択性を示した。

## 5. 謝辞

本研究は、令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

## 6. 参考文献

- 1) Y. Jiang, M. Hunger, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 11679 (2006).
- 2) T. Blasco, M. Boronat, P. Concepcion, A. Corma, D. Law, J.A. Vidal-Moya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 3938 (2007).
- 3) M. Lin, A. Sen, *Nature*, 368, 509 (1994)
- 4) M. Lin, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7307 (1992)
- 5) M. Lin, T. Hogan, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6048 (1997).
- 6) X. Wang, G. Qi, J. Xu, B. Li, C. Wang, F. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 3850 (2012).
- 7) K. Narsimhan, V.K. Michaelis, G. Mathies, W.R. Gunther, R.G. Griffin, Y. Roman-Leshkov, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1825 (2015).
- 8) J. Shan, M. Li, Lawrence F. Allard, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Nature*, 551, 605 (2017).
- 9) Y. Tang, Y. Li, V. Fung, D. Jiang, W. Huang, S. Zhang, Y. Iwasawa, T. Sakata, L. Nguyen, X. Zhang, A.I. Frenkel, F. Tao, *Nat. Commun.*, 9, 1231 (2018).
- 10) T. Moteki, N. Tominaga, M. Ogura, *ChemCatChem*, 12, 2957 (2020).
- 11) S. Sogukkanli, T. Moteki, M. Ogura, Masaru, *Green. Chem.*, 23, 2148 (2021).
- 12) T. Moteki, N. Tominaga, M. Ogura, *Appl. Catal. B*, 300, 120742 (2022).