

メタンからホルムアルデヒドへの 直接酸化に活性を示す触媒

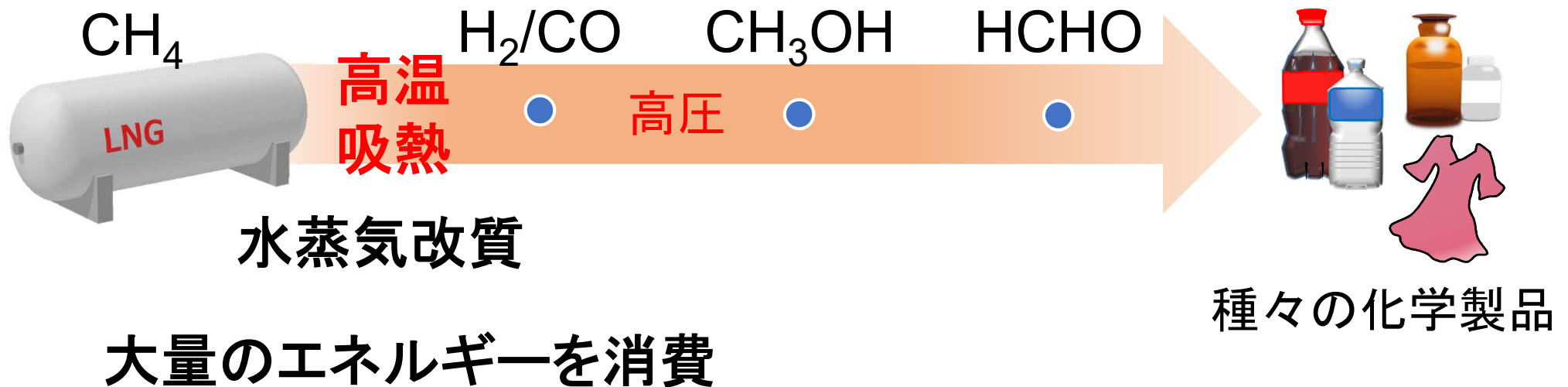
熊本大学大学院先端科学研究部

准教授 大山 順也

2022年10月6日

従来技術とその問題点

現行のメタンからのメタノール・ホルムアルデヒドへの変換技術
メタンの水蒸気改質を含む2段階以上のプロセス



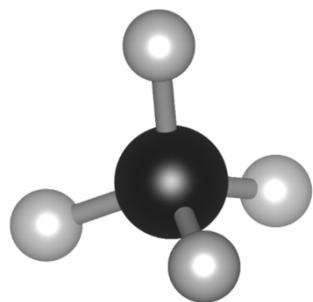
従来技術とその問題点

直接的メタン部分酸化

メタンを酸素(O_2)で酸化しメタノール・ホルムアルデヒドを合成

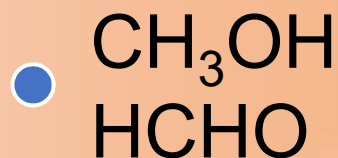
発熱反応であるためエネルギーを削減可能
しかし・・・

メタン分子



安定な四面体構造

部分酸化



完全酸化



酸化されやすさ:



部分酸化物

低い選択性

→ 部分酸化を選択的に進行させる固体触媒の開発が課題

開発されてきた部分酸化触媒の例

メタノール合成

Cu-CHA触媒

メタノール+ホルムアルデヒド選択率 87%

メタン転化率 0.02%

メタノール+ホルムアルデヒド生成量 $7.5 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$

Ohyama, J. et al., *ACS Catal.* **2022**, *12*, 2454; *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 6217;
Catal. Sci. Technol. **2021**, *11*, 3437.

ホルムアルデヒド合成

V, Fe, Mo, Ni, Mg, Bi, /SiO₂, CuMoOx, CuPOxなど

いずれの触媒反応系も工業化レベルには至っていない

メタノール: $> 31 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$ 、選択性100%

Lange, J. P. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 8674.

ホルムアルデヒド: メタン転化率10%以上、選択率 70% 以上

新技術の特徴・従来技術との比較

直接的メタン酸化において選択的にホルムアルデヒドを生成する新しい組成・構造の固体触媒の製造

単原子Co/SiO₂ (特願2021-132224)

Cu/WO₃, Fe/Nb₂O₅ (特願2021-132224)

* 今回の説明会ではCo/SiO₂を中心に紹介します

Co酸化物触媒

Co₃O₄, NiCo₂O₄ ナノ粒子: メタン完全酸化

Zheng, Y. et al., *RSC Adv.* **2020**, *10*, 4490. Baussart, H. et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 1337; Tao, F. F. et al., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7798.

Coサブナノクラスター: シクロヘキサン酸化的脱水素

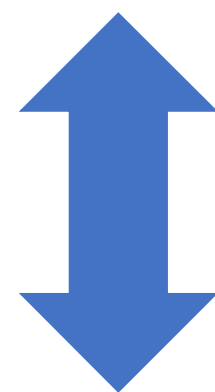
Lee, S. et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 954.

Co単原子: 炭化水素C-H活性化、プロパン脱水素

Estes, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14987; Hu, B. *J. Catal.* **2015**, *322*, 24.

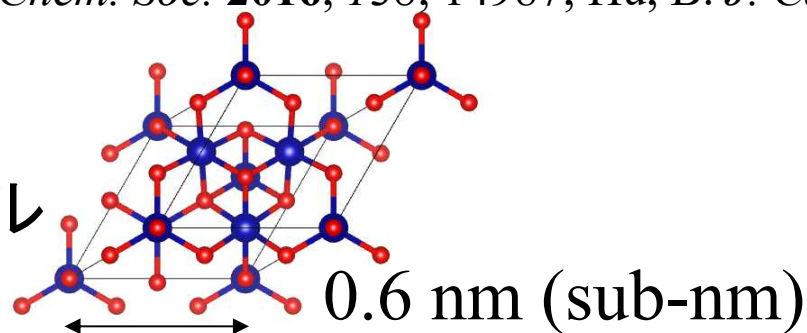
粒子サイズ

大



小

Co₃O₄
ユニットセル



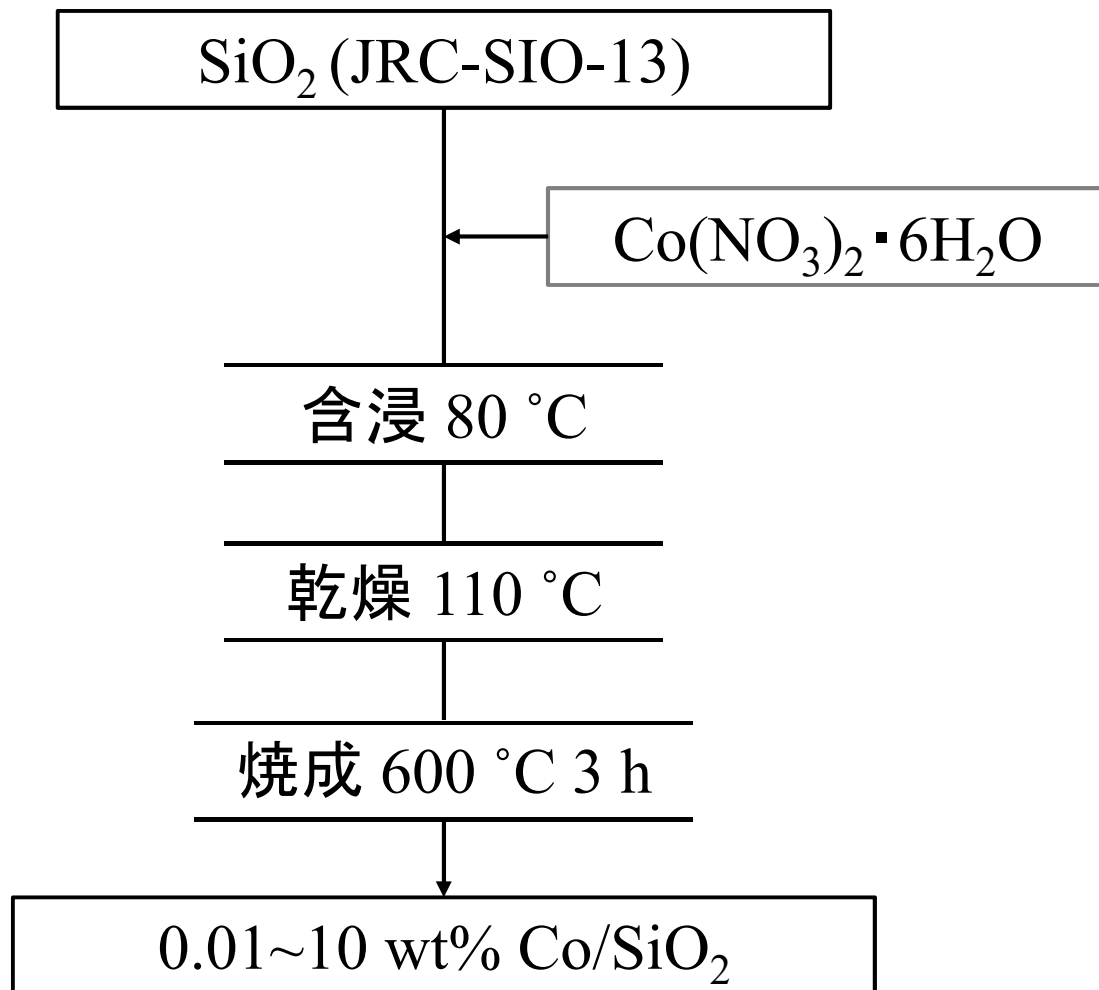
単原子Co



Co酸化物をサブナノ～単原子レベルまで小さくすると
炭化水素の部分酸化活性が発現

触媒調製・比表面積

湿式含浸法



比表面積測定結果

担持量 (wt%)	比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
0.01	343
0.05	335
0.1	333
1	327
10	305

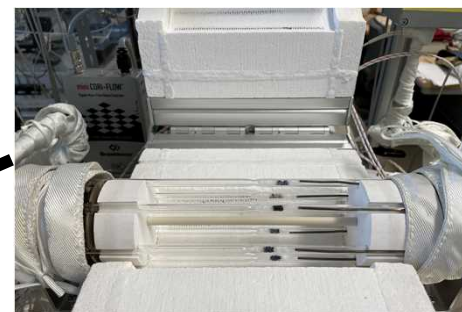
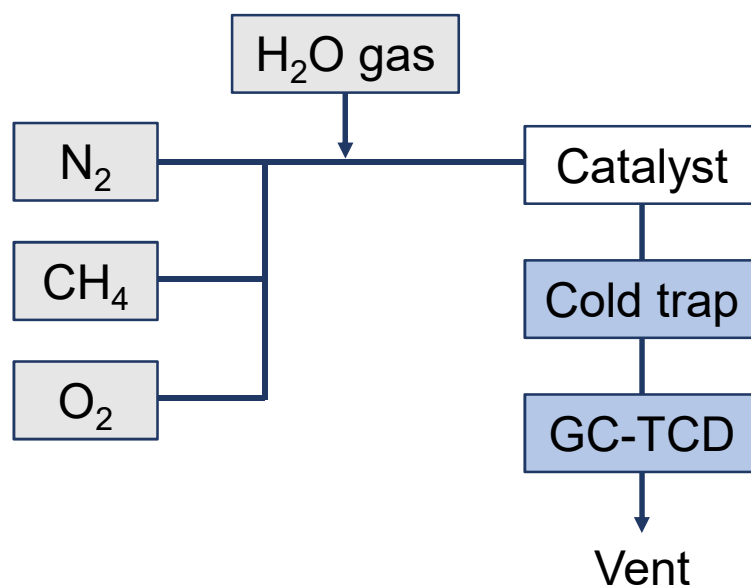
Coの分散性・サイズを変化させるために担持量を変化させた

活性試験

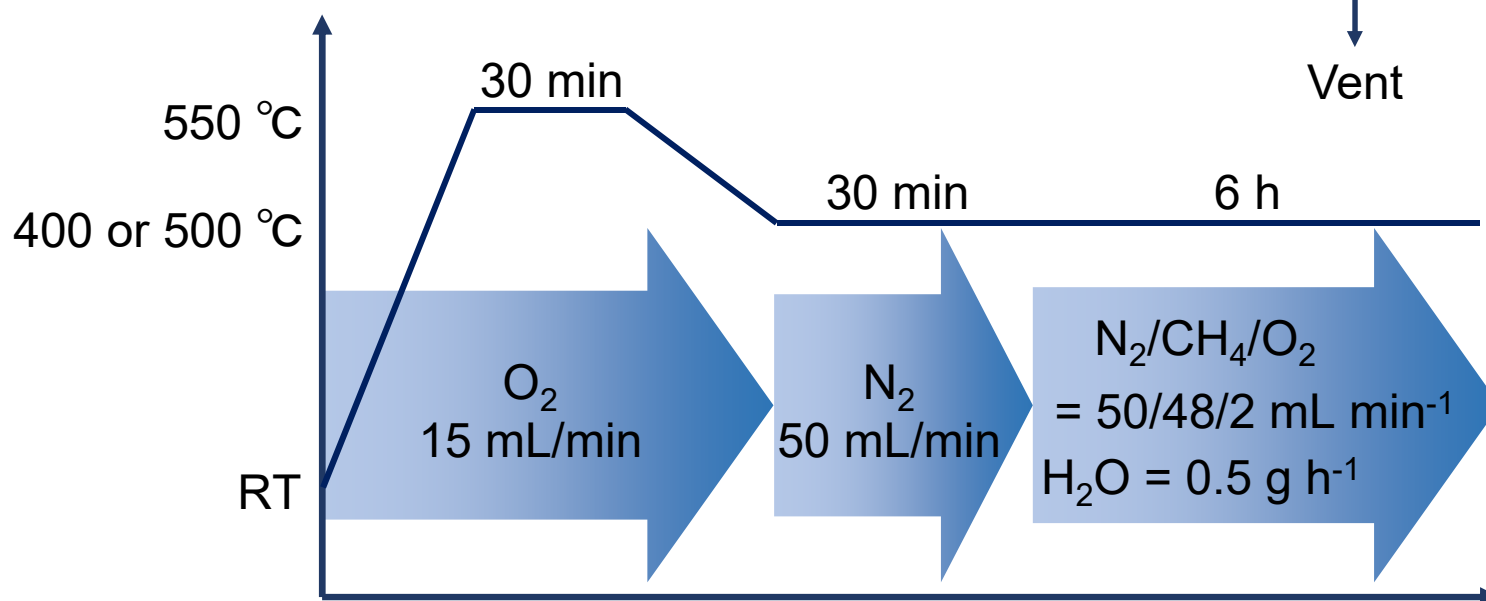
反応条件

触媒	50 mg
圧力	0.1 MPa
液相分析	HPLC
気相分析	GC-TCD

固定床流通反応装置

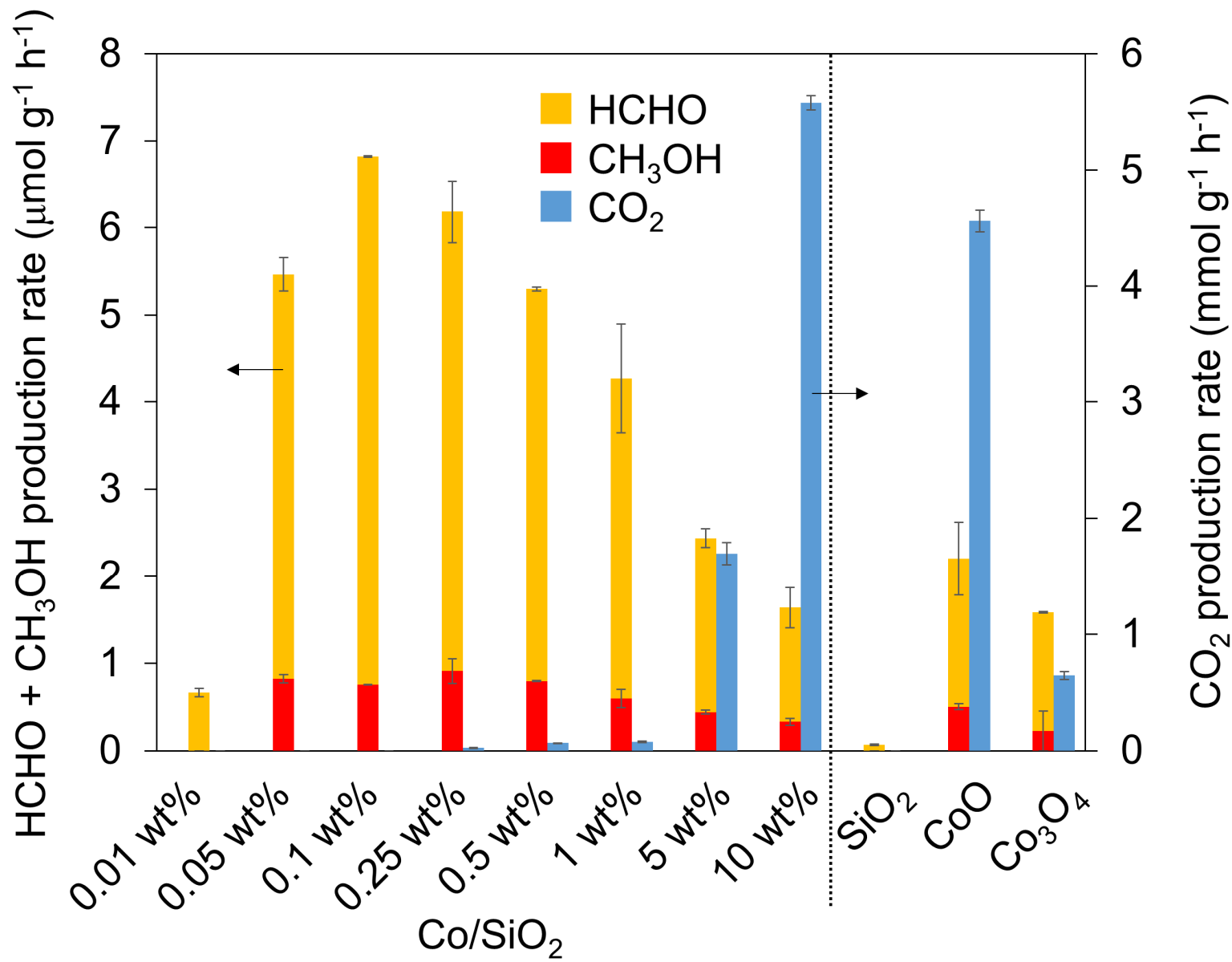


6連反応器
6サンプル同時に
評価可能

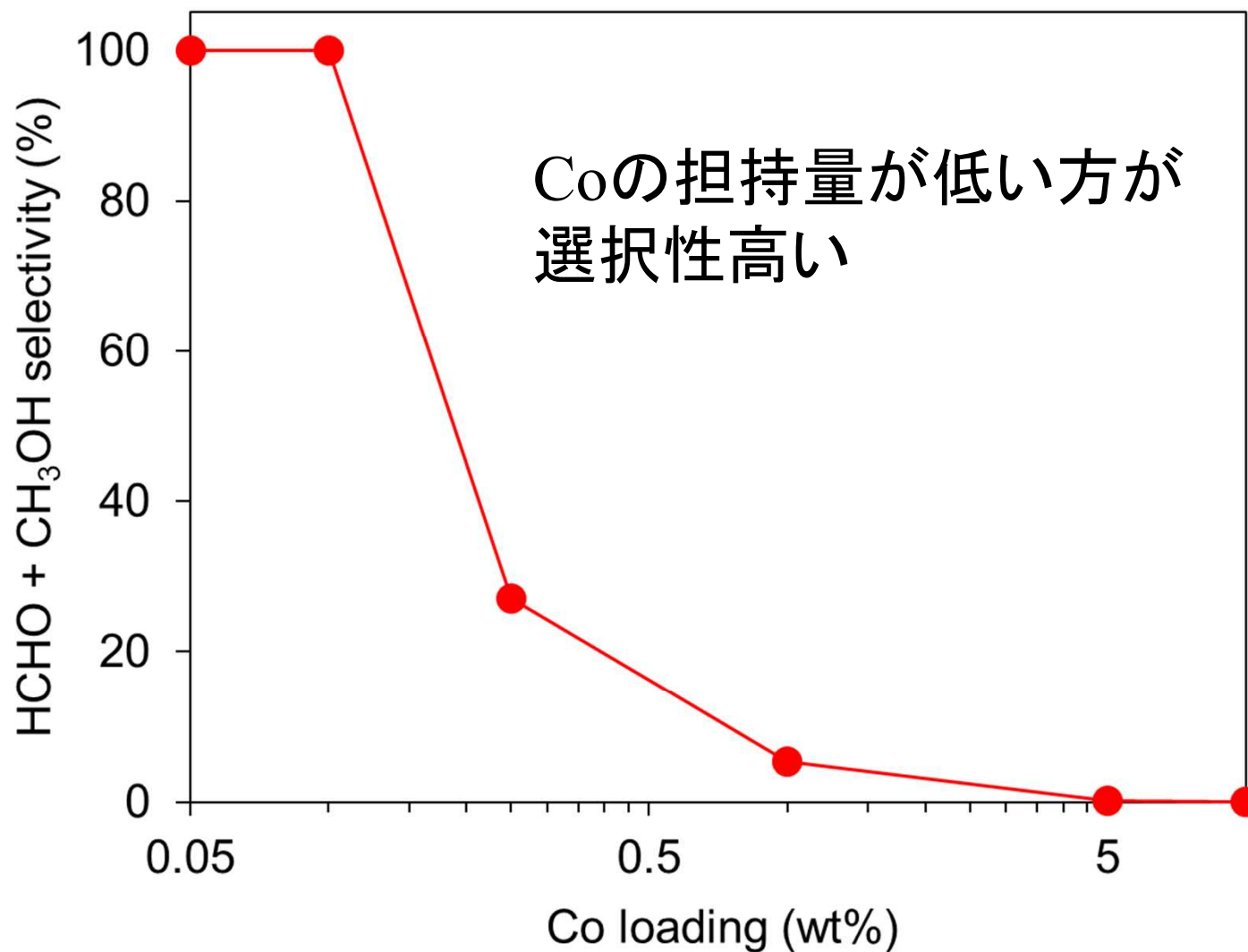


400°Cでの活性試験結果

CH₄-O₂-H₂O反応

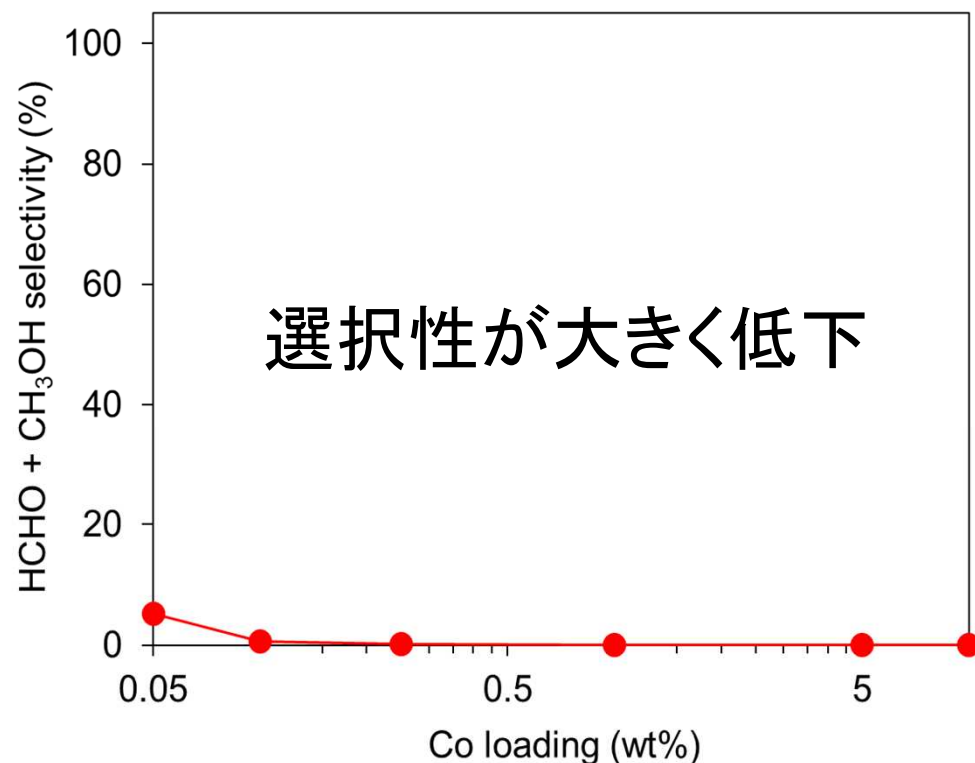
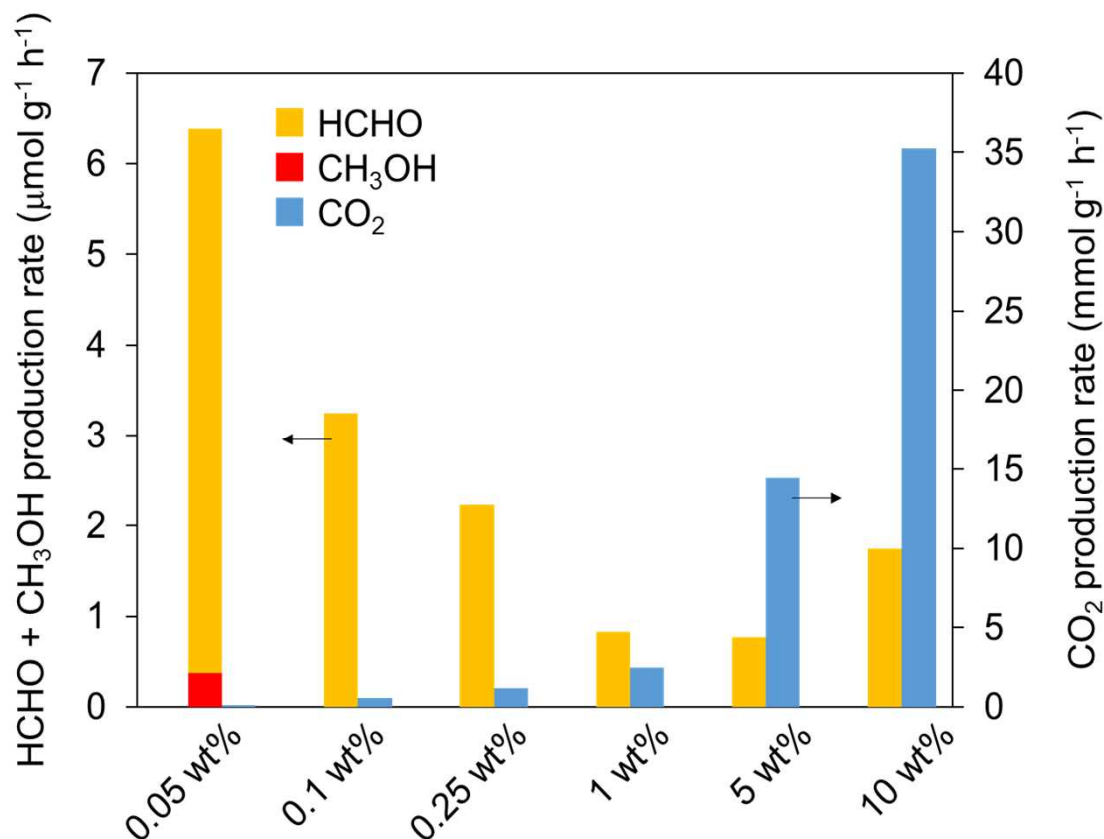


担持量による部分酸化物選択性の変化



水蒸気と酸素の効果

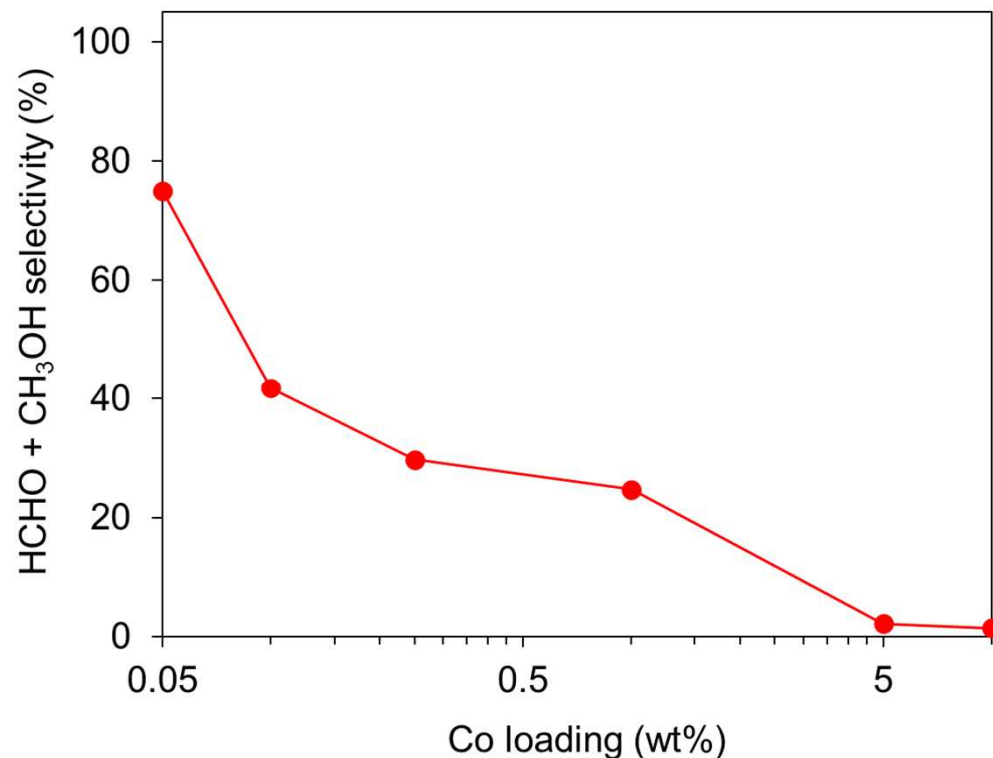
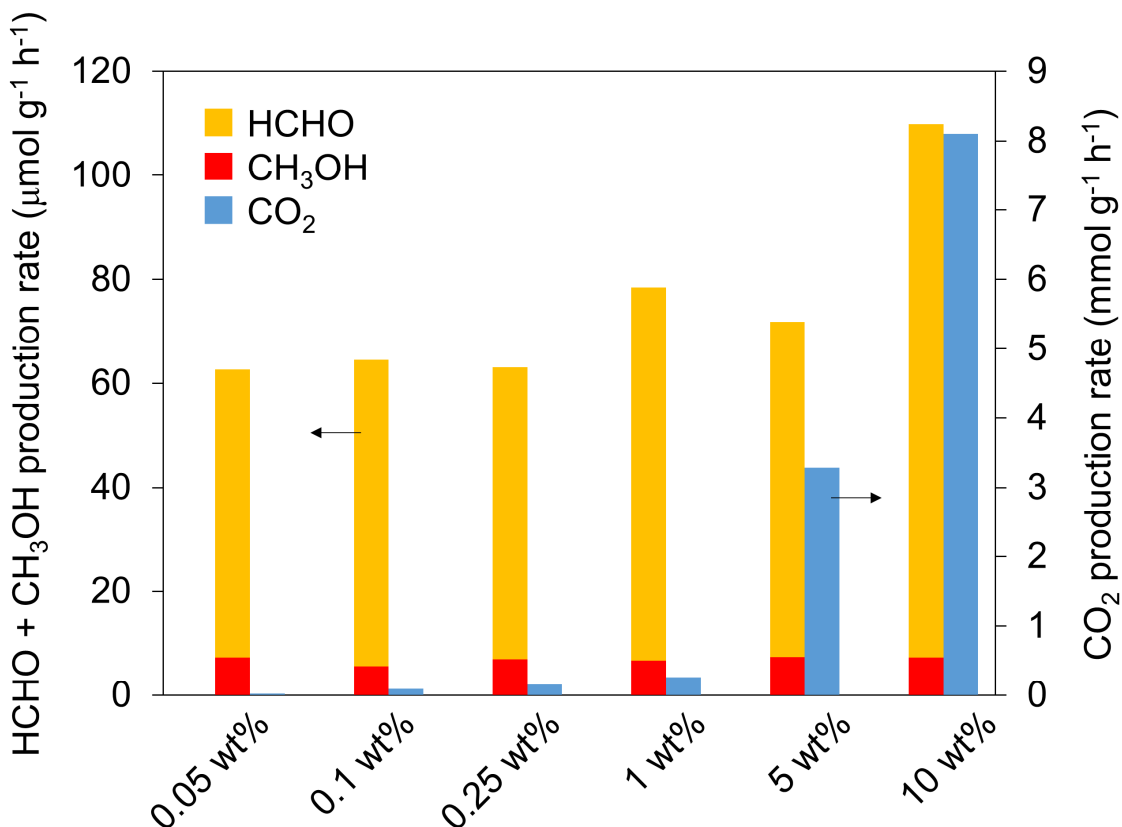
▪ $\text{CH}_4\text{-O}_2$ (水蒸気なし) 反応の結果



▪ $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ (酸素なし) 反応の結果 触媒反応は進行しない

500°Cでの活性試験結果

CH₄-O₂-H₂O反応



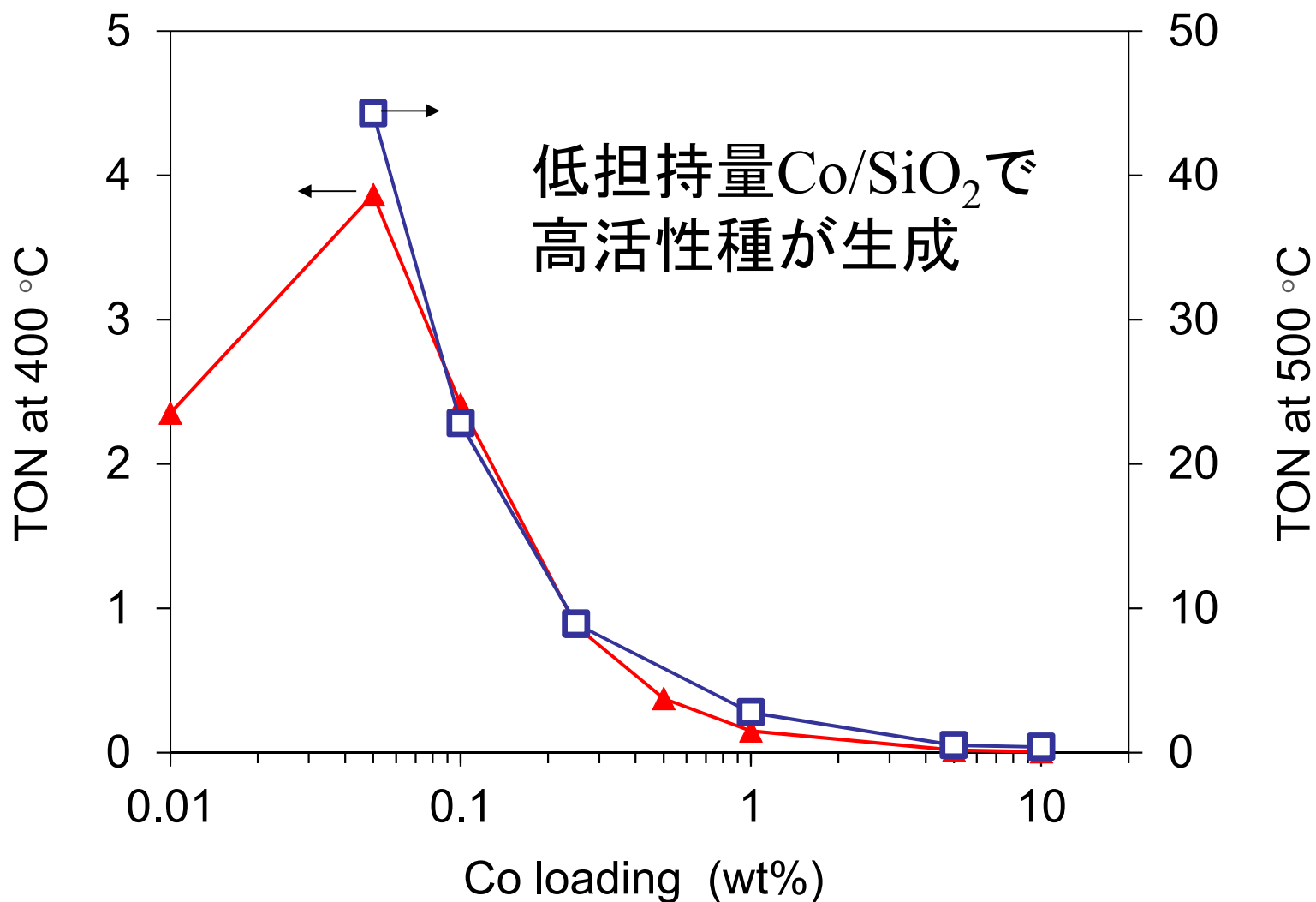
部分酸化物生成量向上
同時に完全酸化も進行

低担持量Co/SiO₂触媒では
80%程度の選択性を維持

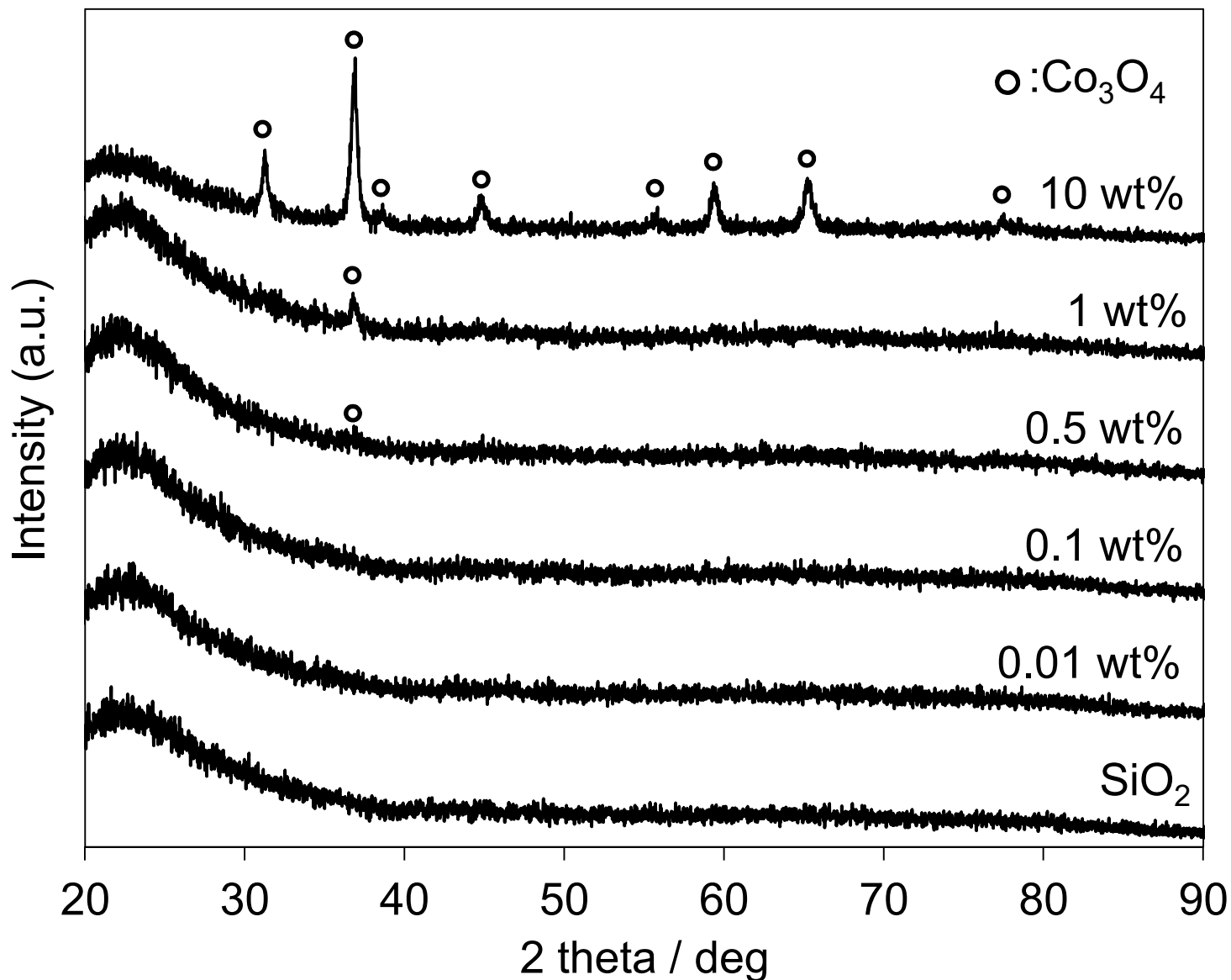
Coあたりの部分酸化活性

CH₄-H₂O-O₂反応(6 h)におけるターンオーバー数(TON)を評価:

$$\text{TON} = (\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCHO} \text{収量}) / \text{Co量 (mol/mol)}$$

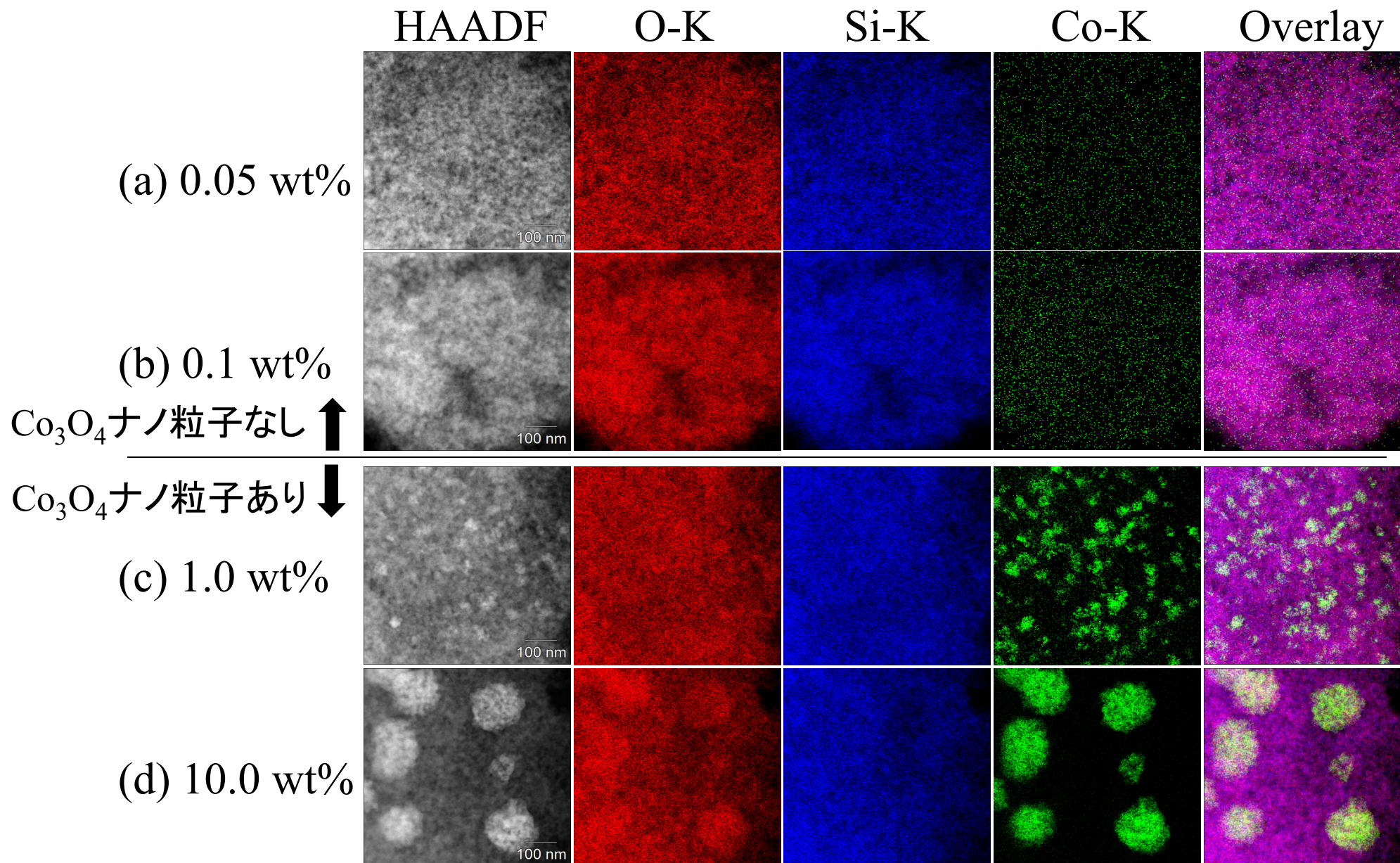


Co/SiO₂のXRD



0.5 wt%以上で
Co₃O₄粒子生成

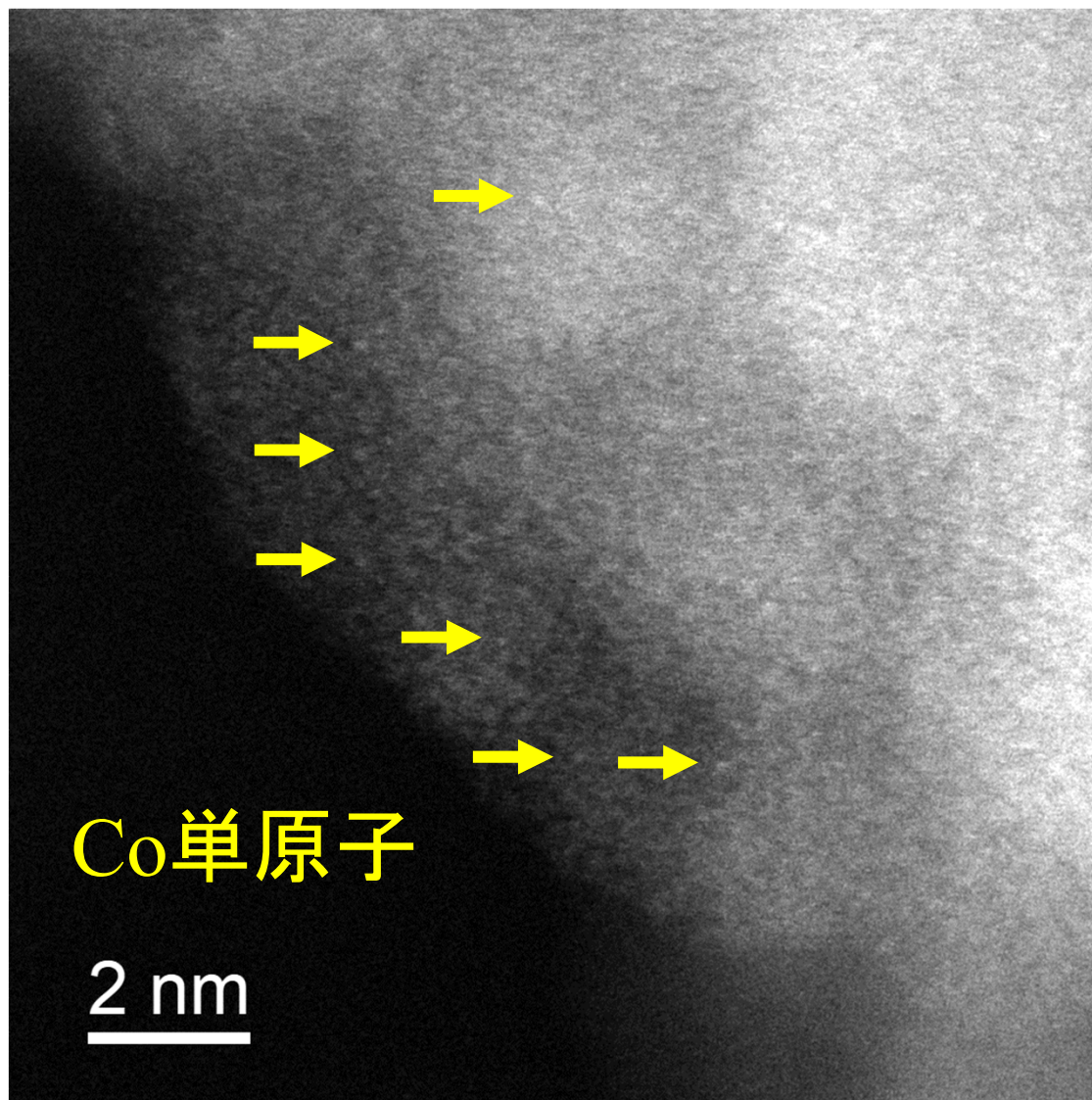
HAADF STEM-EDS



@九州大学超高压電子顕微鏡施設

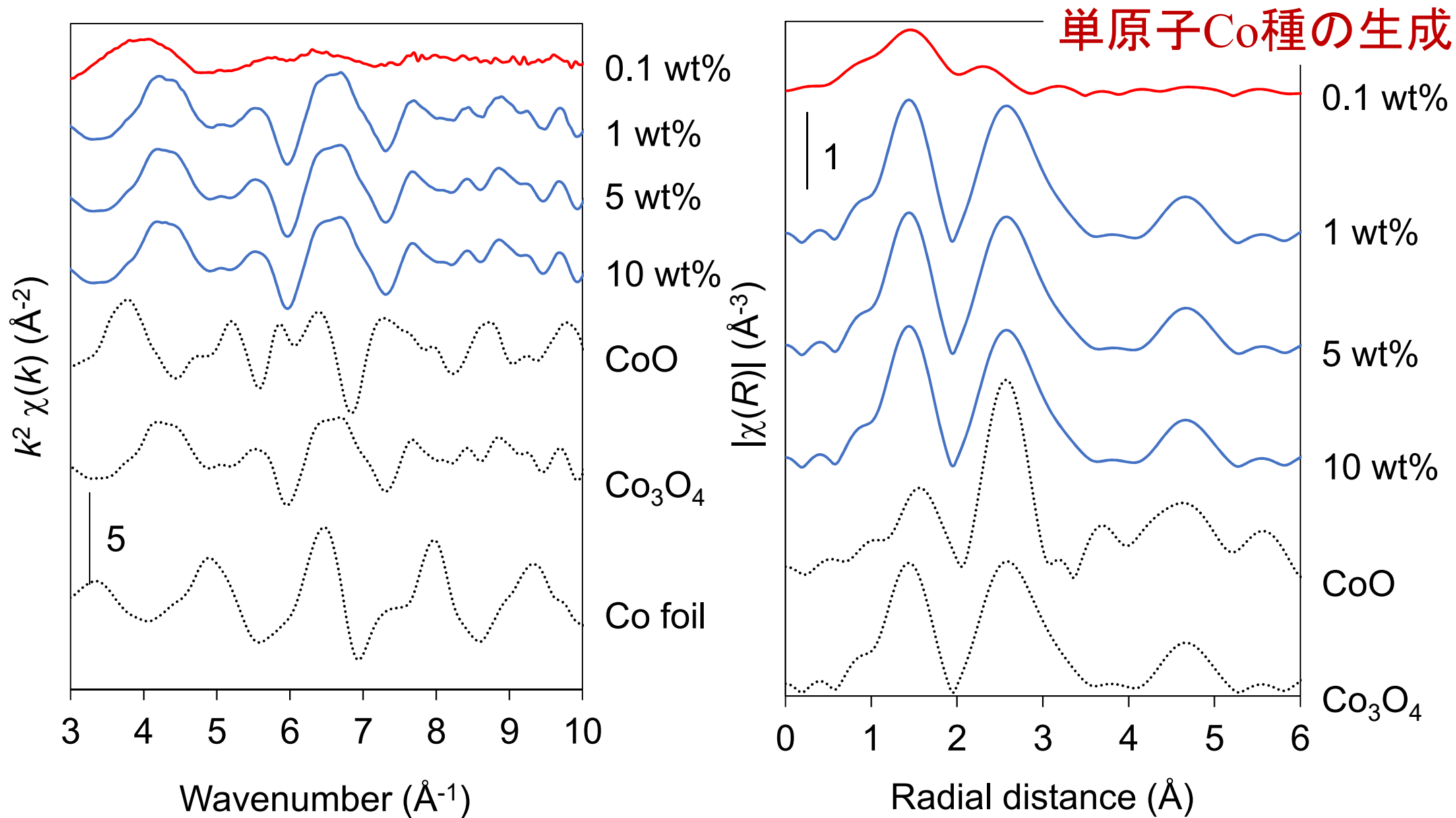
ナノテクノロジープラットフォーム課題No JPMXP09 A20KU0371

原子分解HAADF STEM

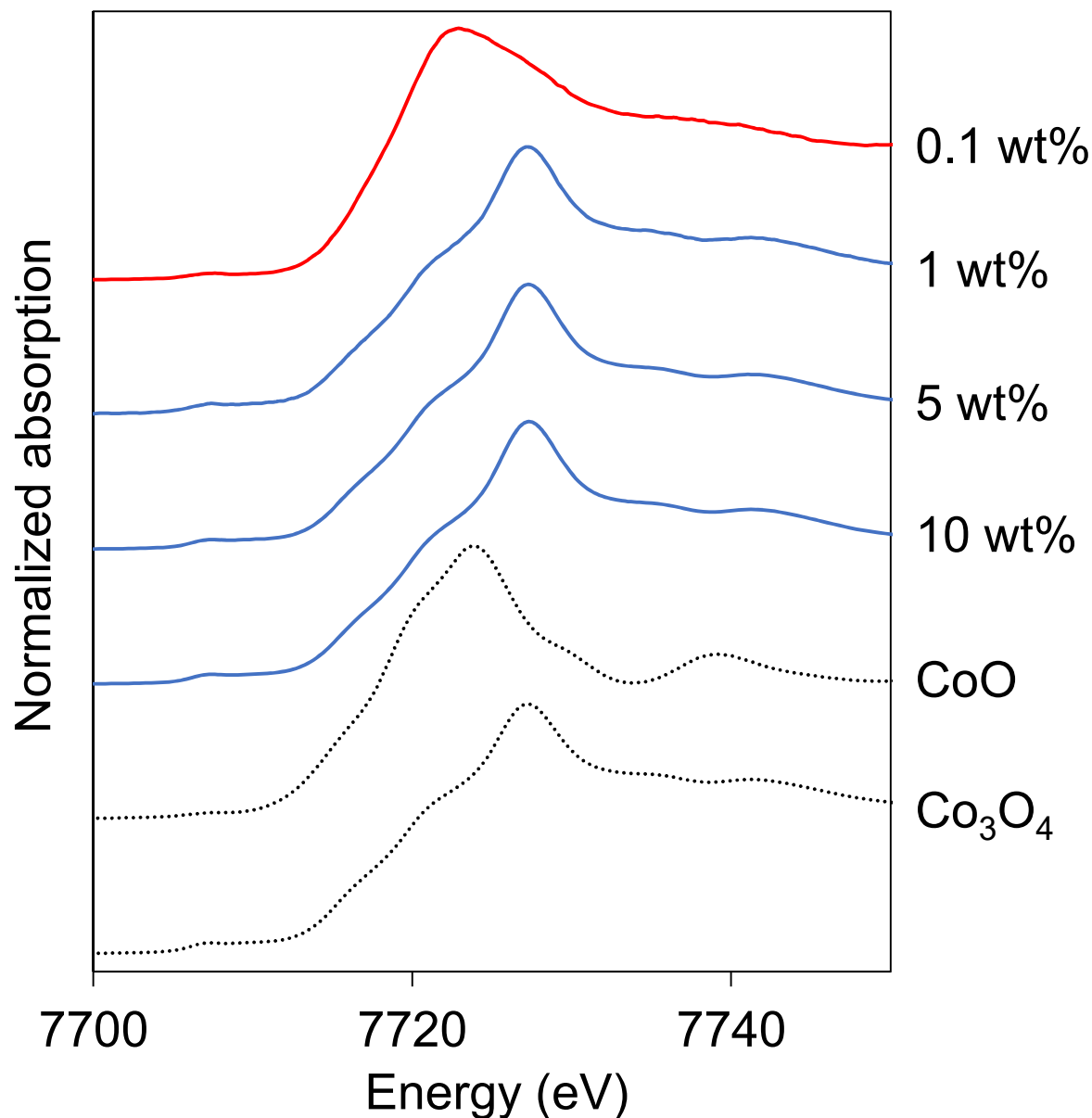


@九州大学超高压電子顕微鏡施設
ナノテクノロジープラットフォーム課題No. JPMXP09 A20KU0371

Fe K edge EXAFS

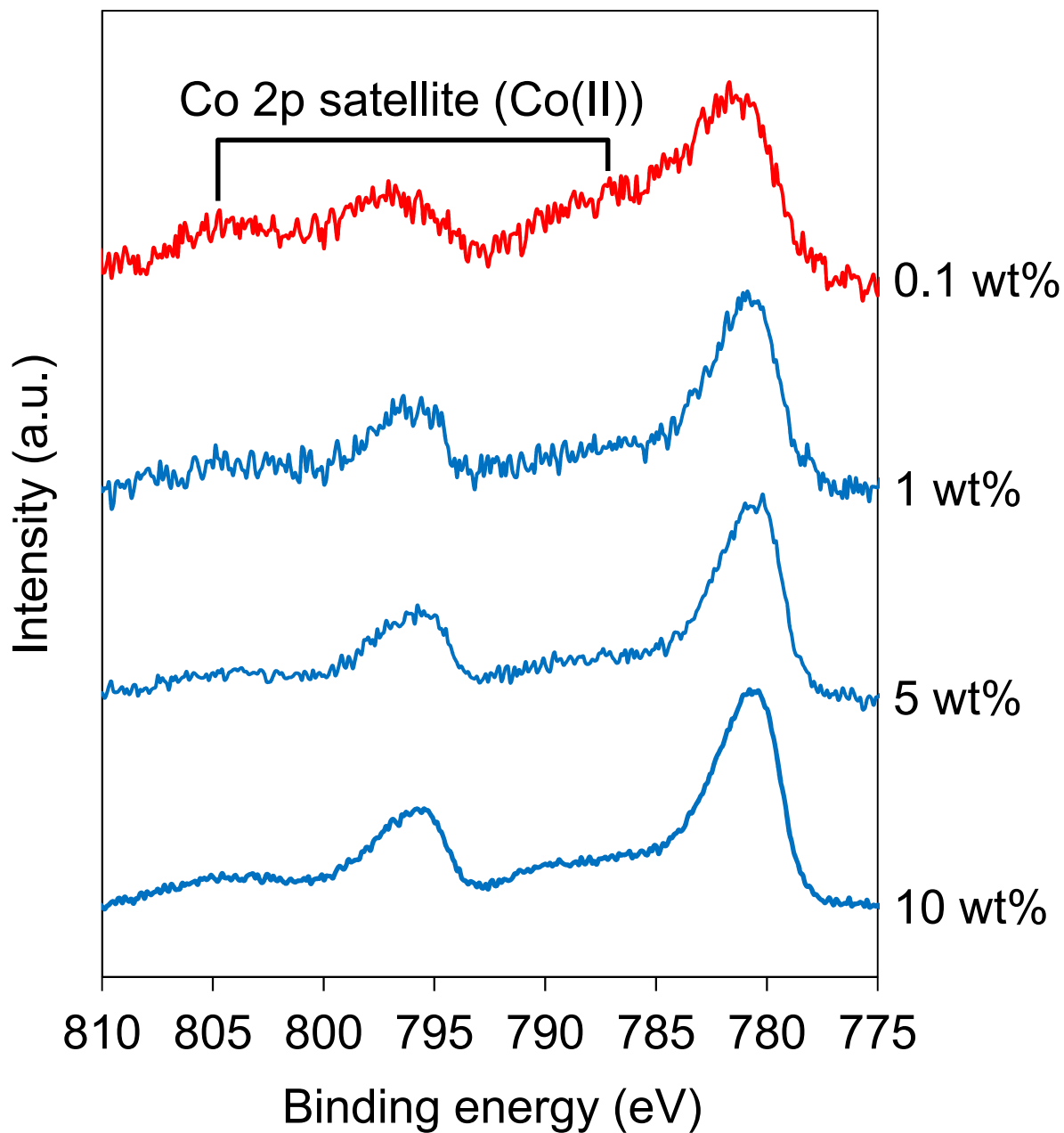


Fe K edge XANES



単原子Co/SiO₂は
Co(II)の状態

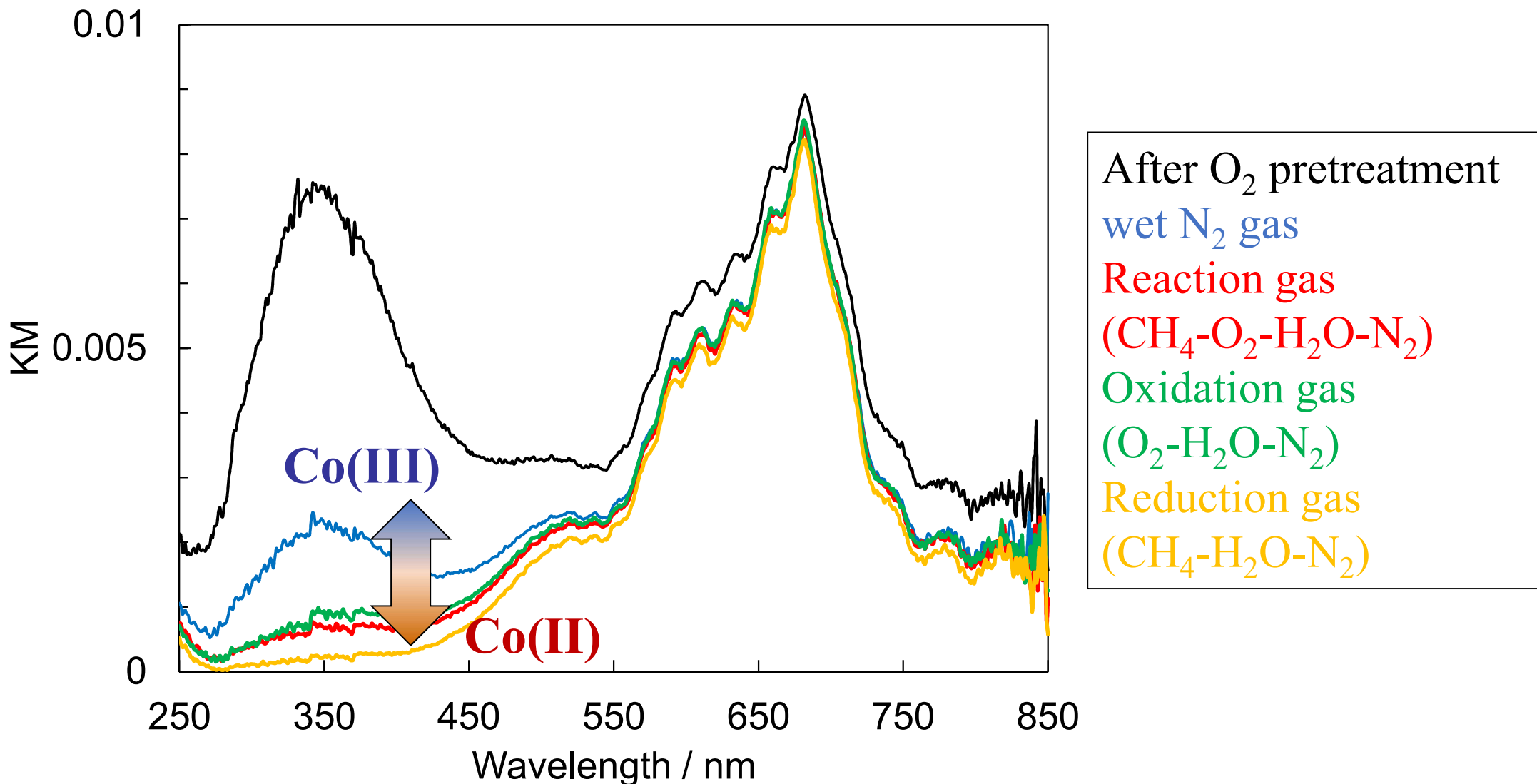
Co 2p XPS



単原子Co/SiO₂は
Co(II)の状態

In situ UV-vis

400°Cで反応中の0.1 wt % Co/SiO₂をその場で観察



Co(II)/Co(III)の酸化還元サイクルによってメタン部分酸化が進行

実用化に向けた課題

- 単原子Co/SiO₂だけでなく幅広い材料探索によってCu/WO₃、Fe/Nb₂O₅がメタンの部分酸化に有効であることを発見。
- 今後、実用化に向けて、ホルムアルデヒド・メタノール収量を向上させる必要あり。触媒材料の組成最適化、活性点高密度化、構造制御、反応条件検討などによって部分酸化物収量を向上させる。

企業への期待

- 開発した触媒はメタンだけでなく他の炭化水素部分酸化に応用できる可能性がある。
- メタンを含む炭化水素の酸化反応あるいはその触媒開発の技術を持つ、企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

単原子Co/SiO₂触媒

- 発明の名称:担持触媒の製造方法、及び部分酸化の製造方法
- 出願番号 :特願2021-132224
- 出願人:熊本大学
- 発明者:大山順也、町田正人、芳田嘉志、安部大樹、平山愛梨

Cu/WO₄、Fe/Nb₂O₅触媒

- 発明の名称:担持触媒の製造方法、及び部分酸化の製造方法
- 出願番号 :特願2021-106001
- 出願人:熊本大学
- 発明者:大山順也、町田正人、芳田嘉志、岩井宏興

お問い合わせ先

熊本大学

熊本創生推進機構 イノベーション推進部門

主任リサーチ・アドミニストレーター

和田 翼

TEL:096-342-3247

FAX:096-342-3300

E-mail:liaison@jimu.kumamoto-u.ac.jp