

## Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

**CH<sub>4</sub> to CH<sub>3</sub>OH に関するごく最近の進歩**

CH<sub>4</sub> 転換触媒に関し、欧米・中国が日本の公的研究機関よりも動き出しが早かったせいか、「こんな手があったか!」と思わせる新しい系が続々と報告されはじめた。以下、2015年以降の成果を概説する。

最も流行っている系は、Cu-ゼオライト上での CH<sub>4</sub> の CH<sub>3</sub>OH への酸化であろう。初期の発見<sup>1,2)</sup>においては、触媒を酸化(723 K)して生成する活性酸素種(酸素架橋複核 Cu(II)錯体)が低温(473 K)で CH<sub>4</sub> を CH<sub>3</sub>O 種に変換する。これを水蒸気にさらすと、出口に CH<sub>3</sub>OH が得られる。単純だが飛躍の鍵は MFI を MOR に替えたことであった。最近、類似反応を Cu(II)-MOF で達成する<sup>3)</sup>等、類似系が続々と出ている。

発展型のなかでも、水を酸素源とする以下の系<sup>4)</sup>は特に興味深い。触媒中の Cu(II) を熱還元(673 K)して生成する近接 Cu(I)サイトにより低温(473 K)で H<sub>2</sub>O を還元して、H<sub>2</sub> と Cu<sup>2+</sup>-O-Cu<sup>2+</sup> (活性酸素種)を生成させ、この酸素種を加圧(7 bar)CH<sub>4</sub> と反応させると CH<sub>3</sub>OH が生成する。高難度な吸熱反応を酵素模倣型の人口触媒で行った点で学術的価値がある。Cu 1 mol 当たりの生成量は 0.2 mol であり触媒的な系ではないうえに反応速度は極めて遅い。

所詮、量論酸化剤による CH<sub>4</sub> 酸化でしょ? と油断していたら、本系を触媒的連続流通系にまで発展させる報告があった。

MIT の Román-Leshkov ら<sup>5)</sup>は種々の Cu ゼオライトが流通系での CH<sub>4</sub> の CH<sub>3</sub>OH への選択酸化を進行させることを見出した。Cu-Na-SSZ-13 などの Cu ゼオライトを 823 K で酸化処理し、483 K まで酸素下で冷却した後、CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>(98.1kPa/3.2kPa /0.0025 kPa) 混合ガスを流通させると定常的に CH<sub>3</sub>OH が生成する。前述した「非触媒的な」先行論文の追試を丁寧に行っている過程で見つけた糸口から反応条件を最適化し連続生成に至る過程は読んでいて楽しい。但し、最適化した系の CH<sub>3</sub>OH 生成速度 (6.1×10<sup>-3</sup> mol<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>/mol<sub>Cu</sub> h<sup>-1</sup>) から計算すると、本系を触媒反応(タイトルには Catalytic とある!)とよぶには 1000 h 程度の経時変化データを示す必要があるが・・・

表面科学、計算化学の基礎研究から新材料を予言する分野も大いに流行っている。IrO<sub>2</sub>(110)は 150-300 K で分子状吸着 CH<sub>4</sub> を CH<sub>3</sub>O に変換し、活性化エネルギーはなんと 9.5 kJ/mol である。本系の触媒化に全世界が挑んでいることであろう。私を含めて、ニッポンもガンバレ!

- 1) J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 1394
- 2) Chem. Commun. 2012, 48, 404
- 3) J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 10294
- 4) Science 356, 523
- 5) ACS Cent. Sci. 2016, 2, 424
- 6) Science 2017, 356, 299

文責 北海道大学 清水 研一