

メタン酸素酸化技術から見た触媒開発の進展

ワッカー酸化やメタクリル酸類の製造など、工業プロセスで多数実施されている酸素酸化反応だが、未達な反応も多く存在する。今回、その中でメタンの触媒的酸素酸化反応について今年発表された論文から紹介する。

1. 銅-ゼオライト触媒による酸化反応

銅 (Cu) を組み込んだ各種ゼオライト触媒によるメタンからメタノールへの酸素酸化反応が知られている¹⁾。最近では活性種考察において、詳細な速度論とその場分光学的考察から、例えば、ゼオライト中の Cu 含有量が低く、Si/Al>30 の高い Al 含有量の条件では、表面に[Cu-O-Cu]²⁺が優位に形成すること、および Si/Al 比に依存して骨格外酸素が Cu²⁺と作用し Cu-OH⁺活性種が形成して反応を促進すること、などが報告されている²⁾。

2. グラフェン-ナノ粒子触媒による酸化反応

ロジウムをドーブしたグラフェンに Ni (1 1 1) を担持した触媒が、473 K においてメタンの C-H 結合を、メタノールの C-H 結合よりも優位に開裂させることが見出されている。通常はメタノールの C-H 部位の過酸化のほうが優位だが、この場合メタン C-H 開裂が先に進行する。著者らはその理由として、表面の酸素とカチオン性ロジウムが相乗的にメタンの開裂によるメチル基を安定化し、他方、メタノール由来 CH₂OH 部位の固体表面に吸着した中間体を不安定化することを挙げ、"electronic atomic monolayer-metal support

interaction"効果を提唱している³⁾。

3. 銅-MOF 触媒による酸化反応

[Cu-O-Cu]²⁺活性種を Zr 系の MOF (NU-1000) 上に固定した触媒によるメタンの酸化反応が報告されている。液相でのカチオン交換反応により、0.6-2.9wt% の Cu を MOF に導入、メタン分圧など反応条件最適化により従来の MOF 触媒に比べ 3 倍以上のメタノール収率と 90% 程度の選択性を達成している⁴⁾。

メタン酸化反応をターゲットに、既存のゼオライトや MOF、およびナノ粒子を基本構造にしつつも、表面活性点をデザインすることで、選択性や反応活性の向上が実現している。加えて、分光学的手法と計算化学の組み合わせによる活性種考察が多数報告されている。まだ製造プロセスとして使用するには触媒活性・耐久性などの課題があるが、これら知見を基にさらなる触媒の改良が期待される。

- 1) (a) Groothaert, M. H. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1394; (b) Smeets, P. J. et al. *Catal. Today*, **2005**, *110*, 303. など
- 2) (a) Román-Leshkov, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 11641; (b) Artiglia, L.; A. van Bokhoven, J. et al. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6728.
- 3) Heyden, A. et al. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6073.
- 4) Lercher, J. A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 9292.