

## Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒を用いた高圧条件下におけるメタン酸化カップリング

(東京大学\*・名古屋大学\*\*・現東京科学大学\*\*\*)

○和知慶樹\*,\*\*\*・矢部智宏\*・中野遼\*\*・山下誠\*\*\*・山口和也\*

### 1. 緒言

メタン酸化カップリング (OCM) は、天然ガスの主成分であるメタン (CH<sub>4</sub>) と酸素 (O<sub>2</sub>) から、石油化学工業の基幹化合物であるエタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) やエチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) を直接得る反応である。現在、これらの化合物は石油由来のナフサクラッキングによって製造されているため、OCM は資源多様化の観点から重要な代替技術である。しかし、メタンの C–H 結合の活性化には高い温度が必要とされ、メタンよりも反応性が高いエタンやエチレンは容易に二酸化炭素へと逐次酸化されてしまう<sup>1)</sup>。このため、OCM は制御の難しい反応系である。常圧下では、Mn–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> が最も高い収率を示す OCM 触媒として広く研究されているが、反応には 750–900°C 程度の高温が必要である<sup>2)</sup> (Fig. 1a)。

低温高圧条件 (<500°C, 2–10 MPa) では、メタンと酸素が自発的に反応し、メチルラジカル (CH<sub>3</sub><sup>•</sup>) を生成する。このラジカルを起点とする連鎖機構により、メタノールなどの部分酸化生成物が効率的に

得られることが報告されている<sup>3)</sup> (Fig. 1b)。高温高圧条件 (550°C, 6 MPa) では、エタンやエチレンなどのカップリング生成物への選択性が増加することも示されている<sup>4)</sup> (Fig. 1c)。高圧メタン酸化系におけるメタノール収率を向上させるために、さまざまな触媒が提案されてきた<sup>3)</sup>。これらの検討では、触媒によりメタン活性化温度を低下させ、生成物の逐次酸化を抑制することに注力してきた。しかし、低温でもラジカル連鎖反応は高速で進行するため、生成物の制御は依然として困難である。

本研究では、高圧条件で進行する気相反応によりメチルラジカルを効率的に発生させ、触媒を用いてメチルラジカルを選択的に生成物へと転換することを目指した (Fig. 1d)。Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒を用いて高圧下でメタン酸化を行ったところ、OCM が 410°C という低温で効率的に進行することを見出した。さらに、触媒表面での発熱反応が C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> 化合物 (C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub>) の選択性向上に重要な役割を果たすことを明らかにした。

### 2. 実験方法

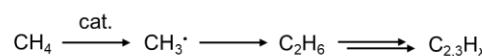
#### 2.1. 触媒調製

Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒は、焼成後の Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> の担持量が 10 wt%となるよう、incipient wetness 法により調製した。まず、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.11 g) を脱イオン水 (2.0 mL) に溶解した。SiO<sub>2</sub> (富士シリシア化学株式会社, CARiACT Q-10, 0.9 g) を蒸発皿に薄く広げ、上記水溶液を滴下した後、100°C で乾燥し、さらに 800°C で 5 時間焼成して触媒を得た。他の触媒も Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>触媒と W 含有量が等しくなるよう、同様の手法で調製した。得られた触媒のラマンスペクトルを測定したところ、それぞれ M<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (M = Li, Na, K) または WO<sub>3</sub> に由来するピークが観察され、各タンゲステン酸化物の担持が確認された (Fig. 2)。

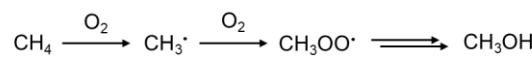
#### 2.2. 高圧メタン酸化

高圧メタン酸化は、高圧固定床流通反応装置を用いて実施した (Fig. 3a)。ステンレス製反応管内に石英ウールで触媒を固定し、反応ガス (550 mL min<sup>-1</sup>) を流通させた。反応管内の圧力は圧力計および背圧弁により調整した。メタンと酸素の流量比は 10 : 1

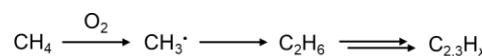
(a) Catalytic oxidative coupling of methane at atmospheric pressure (750–900°C, 0.1 MPa)



(b) Homogeneous partial oxidation of methane at high pressure (< 500°C, 2–10 MPa)



(c) Homogeneous oxidative coupling of methane at high pressure (550°C, 6.2 MPa)



(d) A hybrid of homogeneous and catalytic oxidative coupling of methane at high pressure (410°C, 4–8 MPa)



Fig. 1 (a–c) 従来と (d) 本研究のメタン酸化系。

とし、メタンを過剰とすることで燃焼範囲から外れた領域で反応を行った。反応炉の後段は 200°C に加熱し、生成物の凝集を抑制した。生成物の定量はオンライン GC により行った。

高压メタン酸化は Fig. 3b に示す手順に従って進めた。まず背圧弁により反応管内を 8.0 MPa まで昇圧し、その後反応炉を 410°C まで昇温した。一定時間が経過するとラジカル反応が開始し、GC により C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub> や CH<sub>3</sub>OH、CO<sub>x</sub> などの生成物が確認された。その後、6.0 MPa まで減圧し、生成物の収量が安定した時点で反応活性の評価を行った。

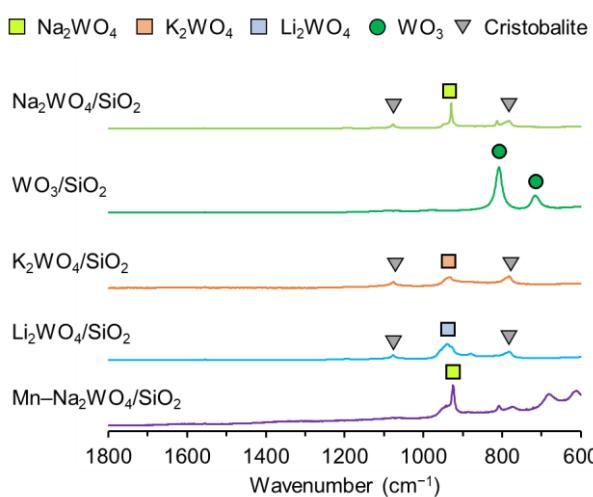


Fig. 2 調製した触媒のラマンスペクトル.

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 高圧条件下でのメタン酸化カップリング反応

まず触媒を用いないブランク条件下で高压メタン酸化を行った (Table 1)。6.0 MPa、410°C の条件では酸素が完全に消費され、メタン転化率 6.8%に対し、メタノールが 19%の選択率で得られた。一方、C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub> 生成物はほとんど得られなかった。これに対し、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いた場合も酸素は完全に消費

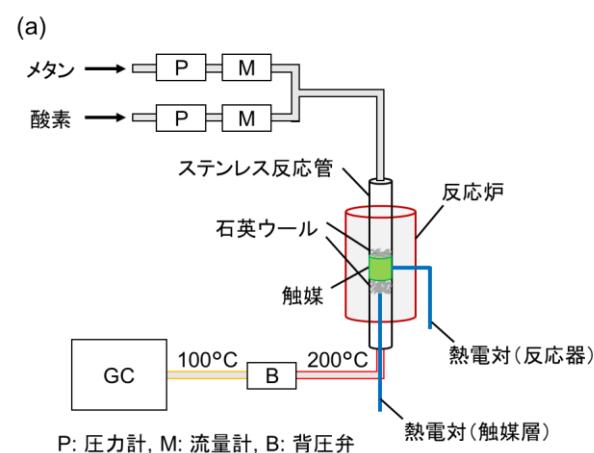


Fig. 3 (a) 高压固定床流通反応装置の模式図. (b) 高压メタン酸化反応の実験手順.

されたが、メタン転化率は 8.8%に増加し、C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub> の選択率は 44%に達した。さらに、ガス流量とともに C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub> の生成速度は増加し、2200 mL min<sup>-1</sup> では 70 mmol h<sup>-1</sup> を達成した。Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いた 800°C、常圧下の OCM では、C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub> 選択率は 81%という高い値を示したもの、C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub> の生成速度は 6 mmol h<sup>-1</sup> と一桁低い値であった。以上の結果から、高压条件では OCM が低温でも進行し、さらに高い触媒負荷を与えることで C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub> 生成物を効率的に得られることが示された。

Table 1 様々な反応条件でのメタン酸化

catalyst	pressure (MPa)	temperature (°C)	flow (mL min <sup>-1</sup> )	conversion (%)		selectivity (%)			C <sub>2,3</sub> H <sub>x</sub> production rate (mmol h <sup>-1</sup> )
				CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2,3</sub> H <sub>x</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CO <sub>x</sub>	
-	6.0	410	550	6.8	>99	8	19	73	3
SiO <sub>2</sub>	6.0	410	550	7.2	>99	7	25	68	3
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	6.0	410	550	8.8	>99	44	1	55	24
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	6.0	410	1100	8.1	>99	46	1	53	47
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	6.0	410	2200	7.2	>99	38	1	61	70
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.1	800	50	13	-	81	-	19	6

反応条件 : catalyst (0.5 g), CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 10:1.

### 3.2. $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 触媒の役割

反応管内に熱電対を挿入して高圧 OCM 反応下の触媒層温度を測定したところ、反応器設定温度が 410°C であるのに対し、触媒層温度は 549°C まで上昇していた。550°C では、触媒を用いない条件においても高圧 OCM が進行することが報告されており<sup>4)</sup>、このことから反応相温度の上昇が  $\text{C}_{2,3}\text{H}_x$  選択率の増加に寄与していると考えられる。一方、 $\text{SiO}_2$  を反応管内に導入した場合、生成物分布はプランク条件とほぼ同様であり、触媒層温度も反応器と同等の 409°C であった。この結果から、気相反応による発熱ではなく、 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  触媒表面で進行する発熱反応が触媒層温度の上昇に寄与していることが明らかとなった。

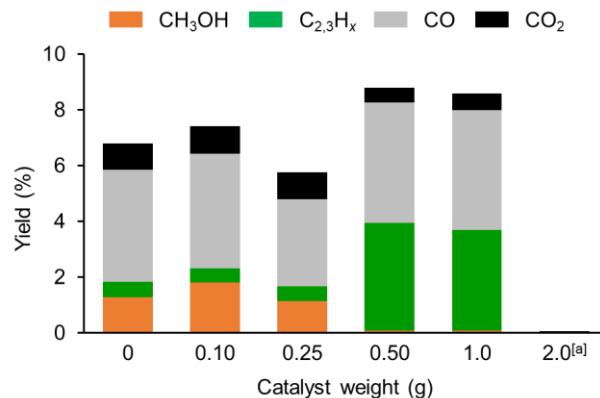
$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  触媒表面で進行する発熱反応としては、(1) メタンの活性化、(2) メチルラジカルのカップリング、(3) 生成物の逐次酸化の 3 つが考えられる。そこで、触媒量および圧力について対照実験を行い、生成物分布や触媒層温度の変化から触媒反応の検討を行った。

触媒量を 0–2.0 g で変化させた場合の生成物分布を Fig. 4a に示す。触媒量が少ない場合 (0.10–0.25 g) には、触媒プランク条件に近い生成物分布が得られた。これは、触媒層よりも気相の体積が大きく、メタン酸化が主に気相で進行するためと考えられる (Fig. 4b)。触媒量が適量の場合 (0.50–1.0 g) には、OCM が効率的に進行し、 $\text{C}_{2,3}\text{H}_x$  選択率が大きく增加了。触媒量が過剰で気相部分の体積がほとんどない場合 (2.0 g) には、メタン酸化自体が進行しなかった。以上の結果から、 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  触媒はメタンの活性化にほとんど寄与しておらず、メタンからメチルラジカルの生成は主に気相で進行していることが示唆された。したがって触媒表面では、別の発熱反応が進行していると考えられる。

次に、圧力を 8.0 MPa から 2.0 MPa まで段階的に減少させた場合の生成物分布および触媒層温度の変化を Fig. 5 に示す。Fig. 3b の示した手順の通り、反応の開始には 8.0 MPa が必要である。しかし、一度ラジカル反応が開始されると、減圧後も酸素転化率は 99%以上を維持し、反応は継続した。6.0、4.0 MPa と減圧するにつれて、 $\text{C}_{2,3}\text{H}_x$  選択率は向上し、同時に触媒層温度も上昇した。さらに、圧力が 2.0 MPa まで低下すると、反応は停止した。これらの結果から、メチルラジカルのカップリングによるエタン生成が触媒表面で進行する発熱反応であることが示唆された。圧力の低下により、メチルラジカル

と酸素からメチルペルオキシラジカル ( $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$ ) が生成する反応速度が低下し、その結果、メチルラジカル同士のカップリングが触媒表面で進行したと考えられる。

(a)



(b)

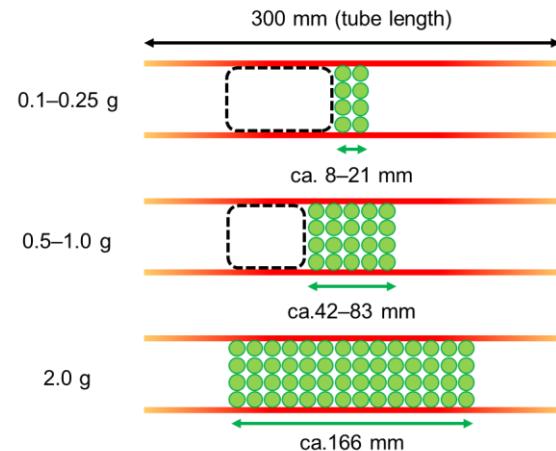


Fig. 4 (a) 高圧メタン酸化における触媒量効果. 反応条件 :  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  catalyst,  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 10:1$  (550 mL  $\text{min}^{-1}$ ), 6.0 MPa, 410°C. [a] 420°C, 8.0 MPa. (b) 各触媒量における反応管内の模式図.

CH<sub>3</sub>OH C<sub>2,3</sub>H<sub>x</sub> CO CO<sub>2</sub>

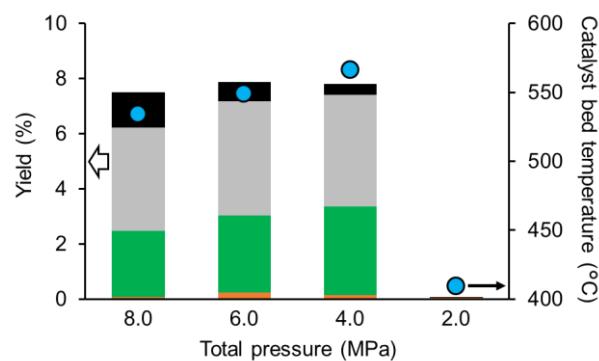


Fig. 5 高圧メタン酸化における圧力効果. 反応条件 :  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  (0.5 g),  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 10:1$  (550 mL  $\text{min}^{-1}$ ), 410°C (Reactor temperature).

常圧 OCM 系において、 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  触媒は 750–900°C の高温条件下ではメタンをメチルラジカルへと効率的に転換する一方で<sup>3)</sup>、570°C 以下の低温条件下ではメチルラジカルのカップリングを促進することが報告されている<sup>4)</sup>。本反応系における反応温度は 410°C(触媒層温度は 550°C 程度)であるため、 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  触媒がメチルラジカルのカップリングを促進することは、これらの報告と矛盾しない。

以上の結果から、 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  触媒は、(1) 触媒表面でのメチルラジカルのカップリングによるエタン生成の促進、(2) 発熱による反応相温度上昇を通じた気相 OCM の誘発という 2 つの役割を担うと考えられる。

### 3.3. タングステン系酸化物触媒の比較

さまざまな  $\text{SiO}_2$  担持タングステン系酸化物触媒を用いて、高圧条件下でメタン酸化を行った(Fig. 6)。 $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  では、生成物の選択性は触媒ブランク条件とほとんど同様であった。反応後の各触媒のラマンスペクトルを測定したところ、 $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  では、それぞれ  $\text{WO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$  に由来するピークに加えて、不定形炭素に由来する D バンドおよび G バンドのピークが観察された(Fig. 7)。これらの触媒では、炭素析出によって触媒表面が被覆され、活性を失ったと考えられる。

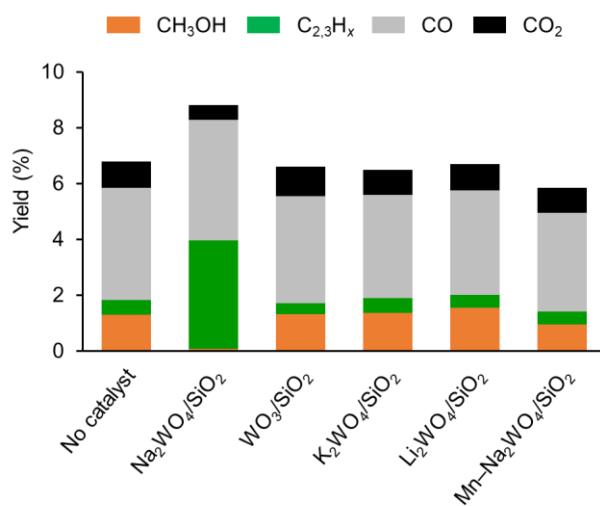


Fig. 6  $\text{SiO}_2$  担持タングステン系触媒を用いた高圧メタン酸化。反応条件：catalyst (0.5 g),  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 10:1$  ( $550 \text{ mL min}^{-1}$ ), 6.0 MPa, 410°C.

$\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  は、常圧条件下では  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  よりも優れた OCM 活性を示すことが報告されているが、本反応系では OCM 活性を示さなかった(Fig.

6)。反応後のラマンスペクトルでは、不定形炭素に由来するピークは観察されなかつた一方で、 $\text{MnWO}_4$  に由来するピークが観測された(Fig. 7)。高圧メタンによって Mn が III 価から II 価への還元が促進されたため、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  から  $\text{MnWO}_4$  が生成したと考えられる。このような固相反応は常圧 OCM 系では起こらないため<sup>7)</sup>、高圧メタンの高い還元力によるものと考えられる。したがって、高圧 OCM を促進する活性種は  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  であり、高圧メタン雰囲気における還元や炭素析出に対する安定性が本反応系において、触媒に求められる重要な要素であることが示唆された。

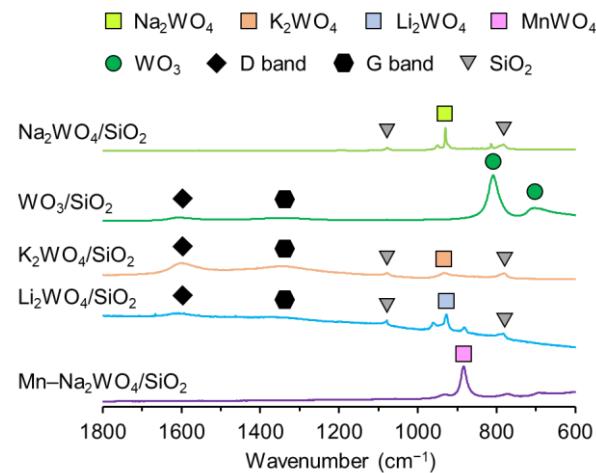


Fig. 7 反応後触媒のラマンスペクトル。

### 4. 結言

本研究では、 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  触媒を用いて高圧条件下でメタン酸化を行い、410°C という低温において C2 および C3 炭化水素化合物を効率的に生成できることを見出した。コントロール実験の結果から、 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  の機能は、(1) 触媒表面でのメチルラジカルのカップリングによるエタン生成の促進、(2) 発熱反応による触媒層温度の上昇を通じた気相 OCM の促進、の 2 つであることが示唆された。また高圧メタン雰囲気における  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  の高い安定性が本反応に不可欠であった。

従来の常圧 OCM では、触媒表面でメタンを活性化し、気相でメチルラジカルがカップリングする反応機構が提案されてきた。一方、本反応系では気相でメタンを効率的に活性化しつつ、生成物選択性を触媒によって制御するという独自のアプローチを行った。触媒設計と反応場制御を融合した戦略によって、メタン-メタノール酸化など高難度反応へのさらなる展開が期待される。

## 参考文献

- 1) Schwach, P., Pan, X., Bao, X., *Chem. Rev.*, **117**, (13), 8497 (2017).
- 2) Kiani, D., Sourav, S., Baltrusaitis, J., Wachs, I. E., *ACS Catal.*, **9**, (7), 5912 (2019).
- 3) Ravi, M., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, (52), 16464 (2017).
- 4) Walsh, D. E., Martenak, D. J., Han, S., Palermo, R. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, (5), 1259 (1992).
- 5) Sourav, S., Wang, Y., Kiani, D., Baltrusaitis, J., Fushimi, R. R., Wachs, I. E., *ACS Catal.*, **11**, (16), 10288 (2021).
- 6) Zou, S., Li, Z., Zhou, Q., Pan, Y., Yuan, W., He, L., Wang, S., Wen, W., Liu, J., Wang, Y., Du, Y., Yang, J., Xiao, L., Kobayashi, H., Fan, J., *Chin. J. Catal.*, **42**, (7), 1117 (2021).
- 7) Werny, M. J., Wang, Y., Girgsdies, F., Schlögl, R., Trunschke, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, (35), 14921 (2020).