

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「多様な天然炭素資源の活用に資する革
新的触媒と創出技術」
研究課題「超臨界メタンを基質兼媒質とした均一
系・不均一系触媒プロセスの開発」

研究終了報告書

研究期間 2017年10月～2024年03月

研究代表者：山下 誠
(名古屋大学 大学院工学研究科 教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

山下 G では計算化学を基礎に置いて開発した PCP ピンサー-Ru 錯体がエチレンとメタンの反応に対して触媒活性を示し、プロピレンやペンテンなどのメタン由来の炭素を含んだ炭化水素を与えることを見いだした。この際プロピレンの TON は最高で 17、選択率は最高で 67%であった。また、PCP ピンサー配位子の構造と触媒活性の相関を見ることで活性が向上する系 (TON が 13 から 30 だが選択性は 67%から 30%に低下)を見いだした。しかし反応の再現性が低く、さまざまな検討を行ったものの改善が見られなかったため、これ以上の検討を打ち切った。また、アルカンの空気酸化に活性を示す NHPI の構造改変を行い、ヒドロキシイミド誘導体によるシクロヘキサンとネオヘキサンの酸化反応においてカルボン酸を収率良く与えること、O-H 結合解離エネルギーに応じて酸化活性が変化すること、を見いだした。この研究については論文投稿中である。また、ヒドロキシイミド官能基(NDHPI)を組み込んだ MOF を設計・合成し、これを酸化することにより通常溶液中では多量化により分解してしまうオキシル中間体が速度論的に安定な化学種として発生していることを定性的に確認した。現在はこれをメタン反応に利用するべく MOF の大量合成と流通反応装置での酸化反応を検討中である。一方、既存のメタンの触媒的ボリル化反応において、メタン圧力が TON に対して正の影響(活性が 2-3 倍へ向上)を見いだした。高圧流通反応装置を設置、これを目的に合わせて種々改造(GC カラム交換・MFC 交換・対応圧力上昇・反応器後段の加熱)することで山口 G の合成した触媒を評価可能な環境を整備した。

1 年追加支援期間中に山下 G では、NHPI 誘導体を用いる酸化反応、PNCNP ピンサー-Ir 錯体触媒を用いるアルカンの移動脱水素反応に関する論文発表を行った。アダマンチリデンカルベン PCP ピンサー配位子を有する Ir,Rh,Ru 錯体触媒を用いたメタンとエチレンの反応ではメタン由来の生成物を再現性良く確認できなかったものの、アルカンの脱水素化触媒として高性能を与えることを見いだした。また、同触媒系はシクロオクタンの C-C 結合を切断することも明らかとしており、これも CREST 研究の成果として論文化を目指す。

山口 G では SiW₁₀ および SiW₉ 型のポリオキソメタレートに対して異種金属として Fe を導入、2 核および 4 核の Fe 錯体を TBA 塩として合成、その詳細なキャラクタリゼーションを行った。得られた POM 触媒のシリカへの担持および Cs へのカチオン交換を行い、フロー系でのメタン酸化反応を行ったところ、ホルムアルデヒドおよびメタノールが得られた。鉄二核を導入したポリオキソメタレート(POM)を前駆体とした系では、熱安定な酸化鉄サブナノクラスター触媒が SiO₂ 上に形成することで、メタンをホルムアルデヒドと一酸化炭素に選択的に転換していることを確認した(メタン転化率 2.3%において、ホルムアルデヒド及び一酸化炭素、二酸化炭素への選択率はそれぞれ 41%及び 46%、13%)。さらに 24 時間その活性を維持した。種々のキャラクタリゼーションにより、反応中に形成された酸化鉄サブナノクラスターが、POM 骨格に由来する酸化タングステンナノクラスターによって安定化されていることを見出した。また、反応系の全圧を 9.0 MPa まで上昇させた超臨界メタン条件でのフロー系メタン酸化反応では、Cs-Fe₄/SiO₂ 触媒において 1 時間当たりのメタノールの TON (POM1 分子当たり)は、250 °C において 0.004 (0.1 MPa)から 0.011 (9.0 MPa)まで向上した。さらに 400 分反応を行い、TON は 0.027 であった。一方、異なる金属を導入した POM 触媒の探索を行い、Cu₁₆ 核 POM が良好な活性を示すこと、担体として Zr 系担体が高活性を与えること、担持後に酸処理を行うことでさらに活性が向上することを見いだした。最も反応成績の良かった Cu₁₆ 核-POM を SO₄-ZrO₂ に担持した後にこれを酸処理した担持触媒系では、常圧でのメタン酸化反応において、上記 Fe₂,Fe₄ 系に比べてメタノール生成速度が大幅に向上する(TOF 0.044 mol·mol_{Cu}⁻¹·h⁻¹)ことが明らかになった。さらに、同触媒系を用いて超臨界メタン条件下(8.0 MPa, 2200 mL min⁻¹, W/F = 0.091 or 0.095 (g/SLM))でメタン酸化を行うと、メタノール TOF が約 5000 まで向上することを発見した。別ロットの触媒を用いても再現性があること、1 時間程度は触媒活性を維持していること、をこれまでに確認している。

1 年追加支援期間中に山口 G では、Na₂WO₃/SiO₂ 触媒を用いて 410 °C、6.0 MPa でメタン

酸化を行うことで、触媒が開始剤として働き触媒層が加熱されることで OCM が効率よく進行することを見出した。一方で触媒を用いない場合では触媒層が加熱されないため OCM は進行せず、気相でメタノールが生成する。本システムでは気相反応と触媒表面の反応が協奏的に進行することで、常圧 OCM と比較してメチルラジカルの生成効率が高く C2-3 炭化水素がより選択的に生成されることを見出した。また無触媒でも 540 °C 以上、6.0 MPa では OCM が進行することが報告されているが(*Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1259–1262)、無触媒の系と比較して C2-3 炭化水素の選択率が高いことから、気相でも OCM は進行するが、触媒上でも OCM が促進されと考えられる。本研究は山下 G との共同研究として論文を出版した(*J. Jpn. Petro. Inst.* **2024**, *67*, 71-79.)。

常圧に関しては、POM を壊すことで作ったサブナノクラスター触媒を用いたメタン酸化を 2 報報告した (*Appl. Catal. B* **2022**, *314*, 121420; *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 4744–4752) が、最近 POM の対カチオンを Cs に交換する (*ChemNanoMat* **2023**, *9*, e202200428 と同様の手法) ことで 600 °C という高温でも POM 構造を維持することを発見したため、その耐久性を活かして SiO₂ に担持した POM 触媒の構造を維持したままメタン酸化を検討している。Fe 導入 POM (Fe が 12 個入ったリング型 POM) では 600 °C でホルムアルデヒド合成を検討している。Cu 導入 POM では、400 °C 水共存下フロー系でメタノール合成を検討している。最近リング型 POM に種々の Cu の核数を導入することが可能になったため (**Cu16, Cu12, Cu4: *Inorg. Chem.* 2022, 61, 9841–9848; Cu8: *Inorg. Chem.* 2019, 58, 7722–7729**)、Cu の核数によるメタノール生成能の差異について検討を行っている。

菅原 G では山下 G で作成した PCP ピンサー Ru 錯体および ^tBu₂NHPI の高圧メタン・エタン・エチレン条件下での μ DSC (微小熱示差走査熱分析)、超臨界エタン・エチレンへの溶解試験、を行った。また、メタン+エチレン増炭反応において、反応剤兼溶媒として利用するメタン+エチレン混合流体の密度を溶媒として適した密度にするために補助溶媒(シクロヘキサン、パーフルオロメチルシクロヘキサン)を加えたメタン+エチレン+補助溶媒3成分系の相挙動観察を行ったところ、シクロヘキサン溶媒の場合は約 19.4 MPa, 151 °C、パーフルオロメチルシクロヘキサン溶媒の場合は約 15.6 MPa, 25 °C で均一層を形成することを見いだした。合わせて、メタンボリル化の反応に使用する Ru および Ir 触媒のメタン-シクロヘキサン 2 成分系への溶解・分散挙動を明らかとした。また従来よりも高圧(~100 MPa)で使用可能な光学セルを発注した。

1 年追加支援期間中に菅原 G では、最高使用圧力 100 MPa の高圧光学セルを 200 °C 以上の温度で使えるよう改造するため、窓部パッキンの材質探索、形状変更など試行錯誤を繰り返した。最終的に、300 °C、100 MPa に耐え、少なくとも複数回の繰返し使用が可能、グローブボックス内で組立可能な簡易な構造をもつ窓部パッキンシステムの開発に成功した。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1.

Appl. Catal. B, **2022**, *314*, 121420.

概要:

鉄 2 核 POM 触媒をシリカに担持したものを固体触媒として用いることで、600 °C、0.1 MPa にてメタンと酸素からホルムアルデヒド(TON >4000, 約 1% 収率)および CO を与える触媒系を見いだした。反応条件下では安定で長寿命な FeO_x サブナノクラスターを形成していることを確認済。

2.

Lipophilic N-Hydroxyimide Derivatives: Design, Synthesis, and Application to Aerobic Alkane Oxidation Under Neat Conditions. Kaneiwa, T.; Yamada, K.; Nakano, R.; Yamashita, M. *ChemPlusChem* **2023**, *88*, e202200380.

概要:

さまざまなヒドロキシイミドについて計算化学を用いて O-H 結合解離エネルギーを求め、標準的に使用される NHPI よりも大きな O-H 結合解離エネルギーを持つ誘導体をいくつか合成、

これがアルカンの酸化触媒として利用できること、O-H 結合解離エネルギーに応じて触媒活性が向上すること、シクロヘキサンの酸化では従来触媒よりアジピン酸の選択率が高いことを見いだした。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1.

Oxidative coupling of methane under high-pressure conditions using a $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst. Wachi, K.; Yabe, T.; Nakano, R.; Yamashita, M.; Yamaguchi, K. *J. Japan Pet. Inst.* **2024**, 67, 71-79.

概要:

$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ を触媒兼開始剤として 410 °C, 6.0 MPa の低温・高圧条件でメタンの酸化的カップリングが進行することを明らかにした。この反応系では気相および触媒表面でメタンと酸素から C2 および C3 炭化水素が生成する。反応条件の違いにより気相酸化における選択性がメタノールから C2 および C3 炭化水素へ変化すること、圧力が低い程 (4 MPa まで) C2 および C3 炭化水素の選択性が向上することを見いだしている。

2.

Low-Temperature Dehydrogenation of Cyclooctane by using Pincer Iridium Complexes Bearing an *N,N'*-Diarylated PNCNP Ligand. Uno, N.; Nakano, R.; Yamashita, M. *ACS Catal.* **2023**, 13, 6956-6965.

概要:

新規に合成した PNCNP ピンサーIr 錯体が低温(50-100 °C)でシクロオクタン脱水素化反応の触媒として利用可能なことを見いだした。DFT 計算により N 原子による架橋が律速段階である C-H 切断過程を加速していることを見いだしている。将来的にはポリオレフィン系高分子を分解する触媒の一成分として利用できる可能性がある。

< 代表的な論文 >

1.

Low-Temperature Dehydrogenation of Cyclooctane by using Pincer Iridium Complexes Bearing an *N,N'*-Diarylated PNCNP Ligand. Uno, N.; Nakano, R.; Yamashita, M. *ACS Catal.* **2023**, 13, 6956-6965.

概要:

新規に合成した PNCNP ピンサーIr 錯体が低温(50-100 °C)でシクロオクタン脱水素化反応の触媒として利用可能なことを見いだした。DFT 計算により N 原子による架橋が律速段階である C-H 切断過程を加速していることを見いだしている。将来的にはポリオレフィン系高分子を分解する触媒の一成分として利用できる可能性がある。

2. Lipophilic N-Hydroxyimide Derivatives: Design, Synthesis, and Application to Aerobic Alkane Oxidation Under Neat Conditions. Kaneiwa, T.; Yamada, K.; Nakano, R.; Yamashita, M. *ChemPlusChem* **2023**, 88, e202200380.

概要:

さまざまなヒドロキシイミドについて計算化学を用いて O-H 結合解離エネルギーを求め、標準的に使用される NHPI よりも大きな O-H 結合解離エネルギーを持つ誘導体をいくつか合成、これがアルカンの酸化触媒として利用できること、O-H 結合解離エネルギーに応じて触媒活性が向上すること、シクロヘキサンの酸化では従来触媒よりアジピン酸の選択率が高いことを見いだした。

3.

Oxidative coupling of methane under high-pressure conditions using a $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst. Wachi, K.; Yabe, T.; Nakano, R.; Yamashita, M.; Yamaguchi, K. *J. Japan Pet. Inst.* **2024**, 67, 71-79.

概要:

$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ を触媒兼開始剤として 410 °C, 6.0 MPa の低温・高圧条件でメタンの酸化のカップリングが進行することを明らかにした。この反応系では気相および触媒表面でメタンと酸素から C2 および C3 炭化水素が生成する。反応条件の違いにより気相酸化における選択性がメタノールから C2 および C3 炭化水素へ変化すること、圧力が低い程 (4 MPa まで) C2 および C3 炭化水素の選択性が向上することを見いだしている。

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「山下」グループ

研究代表者: 山下 誠 (名古屋大学大学院工学研究科、教授)

研究項目

- ・ バッチ反応による均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
 - 脱水素カップリング触媒検討
 - 酸化反応触媒検討
- ・ フロー反応による不均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
 - 超臨界フロー反応装置開発
 - 脱水素カップリング触媒を用いた超臨界フロー反応
 - 酸化触媒を用いた超臨界フロー反応
- ・ 新規触媒ライブラリの構築
 - アルカン脱水素に活性な触媒群の合成

②「山口」グループ

主たる共同研究者: 山口 和也 (東京大学大学院工学系研究科、教授)

研究項目

- ・ フロー反応による不均一系触媒と超臨界メタンの反応の生成物解析
 - 超臨界フロー反応装置開発
 - 酸化触媒を用いた超臨界フロー反応
- ・ 新規触媒ライブラリの構築
 - 酸化反応に活性な触媒群、特に POM 系触媒の合成

③「菅原」グループ

主たる共同研究者: 菅原 武 (大阪大学大学院基礎工学研究科、助教)

研究項目

- ・ メタン+エチレン+補助溶媒 3 成分系の高圧相挙動

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について 特になし