

活性点構造の類似性に着目した NO 直接分解触媒の メタン酸化カップリング反応への展開

名古屋工業大学 田中 真実・桂川 侑也・土井 泰幸・羽田 政明

研究背景と目的

メタン酸化カップリング反応は、天然ガスの主成分であるメタンから基幹化学品であるエタン/エチレンを直接合成する反応（式 1）で、工業化を目指した検討が行われています。



工業化の目安となるエタン/エチレン収率35%を目指した触媒開発が行われてきており、収率35%を超える触媒も論文では報告されていますが、工業化のためには更なる収率の向上と長期耐久性が求められています。新しい触媒開発計の手法として、論文・特許などで報告されている数千以上の触媒性能の統計的な解析や機械学習を組み込んだ計算科学などが検討されています。一方、私たちは経験的に知られている『一つの触媒が複数の反応に有効である』ことに着目し、**活性点構造の類似性から新規触媒の探索に繋がるのではないかと**考え、研究を進めています。本研究では、私たちが報告している塩基点が活性点として作用するNO直接分解反応に活性な触媒が、やはり塩基点の重要性が知られているメタン酸化カップリング反応にも活性を示すのではないかと考え、その関連性について検討を行いました。

研究成果

本研究では、NO 直接分解反応に高い活性を示すバリウムを担持した酸化イットリウム触媒に着目して検討を行いました。酸化イットリウムへのバリウムの担持により、NO 分解活性、メタン酸化カップリング活性とも大きく向上すること、NO 分解活性とエタン/エチレン収率に良好な相関性があることを見出しました（左図）。これは NO 直接分解反応とメタン酸化カップリング反応の活性点構造が類似していることを示唆しています。吸着メタノール種の IR 測定と酸素同位体交換反応から、① 酸素欠損サイトと関連した Y^{3+} サイトが触媒表面に多く存在すること、② バリウムにより酸素交換活性が向上すること、を明らかにしました。バリウムを担持することで電子供与性が高くなり、酸素分子の活性化能が向上し、NO 直接分解反応では NO_2^- 中間体の生成が、またメタン酸化カップリング反応ではメチルラジカル中間体の生成が促進されるものと推察しました（右図）。エタン/エチレン収率は未だ十分に高いとは言えませんが、『**活性点構造の類似性**』という観点からの触媒探索の有効性を示すことができました。

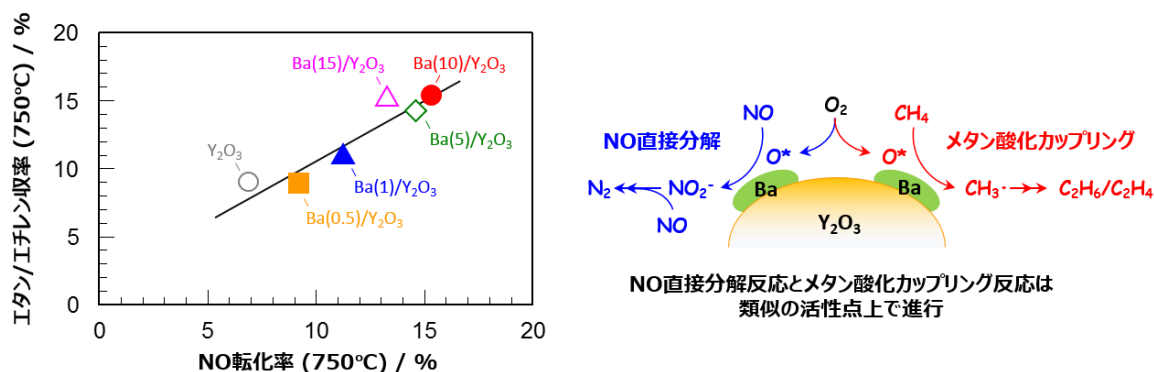


図 NO 直接分解活性とエタン/エチレン収率の関係（左）および提案した活性点構造モデル（右）