

## 天然ガスを効率的に利用するための触媒開発に成功

～低炭素社会実現への貢献に期待～

### ポイント

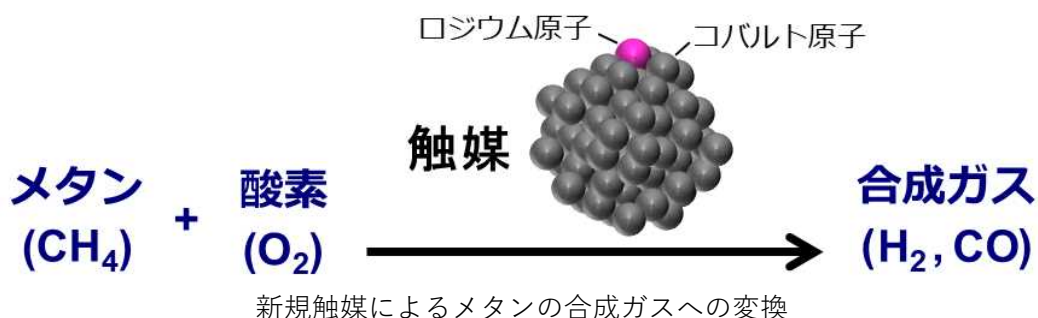
- ・ロジウムを微量添加したコバルト触媒で、従来より大幅に低い 650 °C でメタンを合成ガスに変換。
- ・コバルトのナノ粒子上にロジウムが原子レベルで分散した触媒構造が有効であることを解明。
- ・二酸化炭素の排出量が石油の約半分である天然ガスの利用進展に期待。

### 概要

北海道大学触媒科学研究所の小林広和助教、福岡 淳教授らの研究グループは、新たに開発した触媒\*1を用いることにより、天然ガスの主成分であるメタンを従来法より 250°C以上低い 650 °C で、水素と一酸化炭素に変換することに成功しました。本研究で開発した触媒は、ゼオライトと呼ばれる微細な穴が開いたケイ素とアルミニウムの結晶性酸化物に、主活性\*2成分であるコバルトのナノ粒子を乗せ、そのコバルト粒子の表面にごく少量のロジウムを単原子レベルで分散させたものです。このロジウムがコバルトを活性化金属状態に保ちます。

メタンは燃やした時に発生する二酸化炭素の量が石油の約半分であるため、よりクリーンなエネルギー源として知られています。さらに近年、非在来型の天然ガスであるシェールガス\*3の採掘が可能になり、メタンの資源としての利用に注目が集まっています。メタンから液体燃料や化成品を作るには、まず水素と一酸化炭素への変換が必要です。この変換には、現在の工業プロセスでは一般に 900 °C 以上の高温で水蒸気と反応させなければならず、より低温で効率的な反応の開発が望まれています。本研究では水蒸気の代わりに空気中の酸素をメタンと反応させる方法を使い、新規に開発した触媒を使用することで、650 °C でメタンを変換できるため、メタンをより効率的に利用するためのプロセス開発に貢献が期待されます。

なお、本研究成果は、科学技術振興機構 CREST「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」研究領域のプロジェクト「反応場分離を利用したメタン資源化触媒の創成」の支援を受けて得られたものであり、英国時間 2018 年 8 月 1 日（水）公開の Communications Chemistry 誌に掲載されました。



## 【背景】

天然ガスの主成分であるメタン ( $\text{CH}_4$ ) は、炭素と水素の原子比が 1:4 と炭素の割合が低いため、燃やした時に発生する二酸化炭素の量が石油の約半分で済むという利点があります。また近年、非在来型の天然ガスであるシェールガスの経済的な採掘が可能になりました。このような事情から、エネルギー源・化学品原料としてメタンの重要性はますます高まっています。

メタンから化学品を作るためには、まず扱いやすい合成ガスと呼ばれる水素と一酸化炭素の混合物に変換します (図 1)。しかし、現在の化学工業では、合成ガスを得るためにメタンを  $900\text{ }^\circ\text{C}$  以上の高温で水蒸気と反応させており ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ )、効率化が望まれています。反応を効率化させるための方法として、水蒸気との反応の代わりに酸素と反応させる部分酸化法 ( $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ) が提案されています。この反応を用いて、さらに反応温度を  $650\text{ }^\circ\text{C}$  以下に下げることができれば、プラントをコンパクトにでき、反応装置の材質を高価な特殊鋼から汎用性のステンレス鋼に代替できるため、プロセスコストが大きく下がると予測されています。

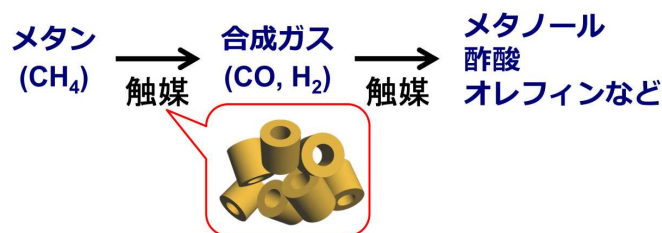


図 1. メタンから化学品までの経路

## 【研究手法】

本研究では、部分酸化法によるメタンの合成ガスへの変換を検討しました。この反応には触媒が必要であり、触媒の能力が効率を決定します。今回新たに開発した触媒は、酸化されやすいかわりに比較的豊富で安価な金属であるコバルトを主活性成分に用いたものです。コバルトの活性を引き出すために、コバルトはゼオライトの表面に分散させました。しかし、コバルトはメタンの部分酸化反応ですぐに酸化されて活性が低下してしまいます。そこで、貴金属であるロジウムをごく少量コバルトの表面に付けることにより、この問題の解決を試みました。

## 【研究成果】

ゼオライトを用いることにより、 $1.5\text{ ナノメートル}$  ( $0.00000015\text{ センチメートル}$ ) の微細なコバルト粒子を作ることができました。さらにロジウムをコバルト粒子の表面に原子レベルで分散できました (図 2)。コバルトとロジウムの原子比は約  $1000:1$  であり、ロジウムの使用量はごくわずかです。この触媒を用いることにより、 $650\text{ }^\circ\text{C}$  でメタンを酸化してメタン転化率 (反応したメタンの割合)  $86\%$ 、選択率 (反応したメタンから一酸化炭素が得られた割合)  $91\%$  を達成でき、少なくとも  $50$  時間にわたって安定に機能しました。この間にコバルト一原子当たり、水素は約  $24$  万分子、一酸化炭素は約  $12$  万分子生成しました。

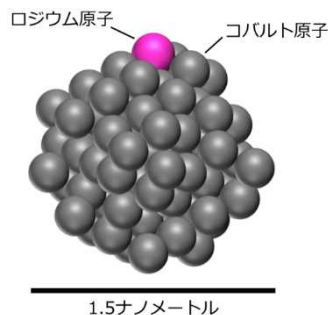


図 2. 触媒の構造イメージ

本触媒が高い活性を示す理由を調べたところ、微量のロジウムがコバルトを活性な金属状態に保っていることがわかりました。これは、ロジウム原子上でメタンが分解して原子状の水素が生成し、この水素が触媒の表面を移動し、酸化されたコバルトを還元しているためと推測しています（図3）。

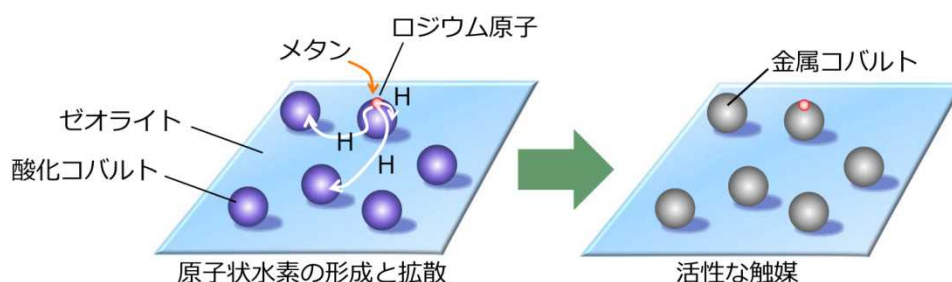


図3. コバルトの活性化メカニズムの概念図

### 【今後への期待】

本研究により、ごくわずかな貴金属を表面に分散させることで、安価なコバルト触媒を低温で効果的に機能させる方法が明らかになりました。この触媒設計に基づいて、メタンの低温部分酸化プロセスが実現し、低炭素社会化に貢献できることが期待されます。

### 論文情報

論文名 Trace mono-atomically dispersed rhodium on zeolite-supported cobalt catalyst for the efficient methane oxidation (微量のロジウムを単原子レベルで分散させたゼオライト担持コバルト触媒によるメタンの効率的な酸化反応)  
 著者名 侯 玉慧<sup>1</sup>, 永松伸一<sup>1</sup>, 朝倉清高<sup>1</sup>, 福岡 淳<sup>1</sup>, 小林広和<sup>1</sup> (<sup>1</sup>北海道大学触媒科学研究所)  
 雑誌名 Communications Chemistry (シュプリンガー・ネイチャーが発行する化学専門誌)  
 DOI 10.1038/s42004-018-0044-9  
 公表日 英国時間 2018年8月1日(水) (オンライン公開)

### お問い合わせ先

北海道大学触媒科学研究所 助教 小林広和 (こばやしひろかず)  
 TEL 011-706-9137, 011-706-9138 FAX 011-706-9139  
 メール kobayashi.hi@cat.hokudai.ac.jp  
 URL <http://www.cat.hokudai.ac.jp/fukuoka/>

### 配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)  
 TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimuhokudai.ac.jp

### 【用語解説】

- \*1 触媒 … 化学反応の前後で自身は変化しないが、反応を促進する物質のこと。
- \*2 活性 … ここでは、触媒としての機能、能力のこと。
- \*3 シェールガス … 頁岩 (けつがん) と呼ばれる岩石の層から採取される天然ガスのことであり、新しい天然ガス資源として重要視されている。