

メタンガスと空気からメタノール合成

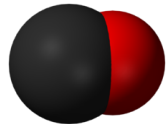
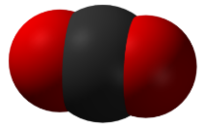
**大阪大学
高等共創研究院**

教授 大久保 敬

天然ガスを燃焼させずに有用な化学物質へ

燃焼：約50% (最大)

燃料電池：90%以上(最大)



二酸化炭素
(CO₂)

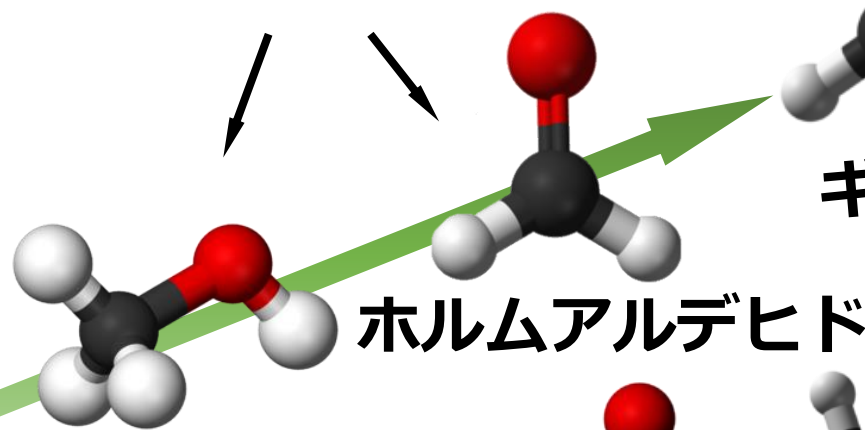
一酸化炭素
(CO)

火力
発電

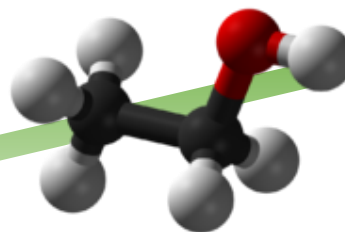


前人未踏

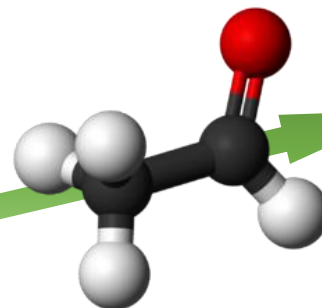
(液体燃料)



メタノール

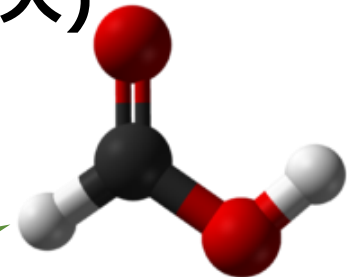


エタノール

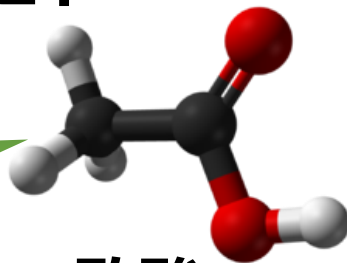


アセトアルデヒド

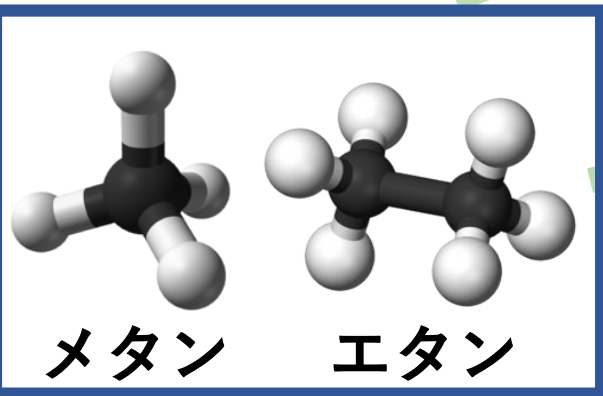
(さらに有用な物質へ)



ギ酸



酢酸



メタン

エタン

天然ガス主成分

● 炭素 ○ 水素 ● 酸素

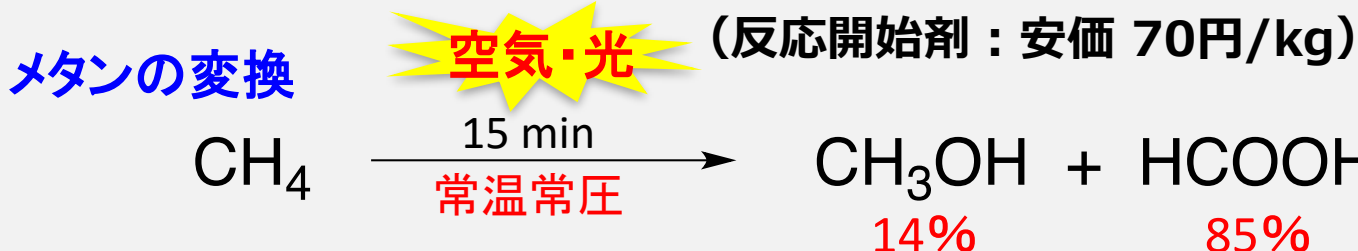
酸化剤：空気中の酸素

反応開始剤：二酸化塩素（除菌消臭剤成分・果実の洗浄剤・安価70円/kg）

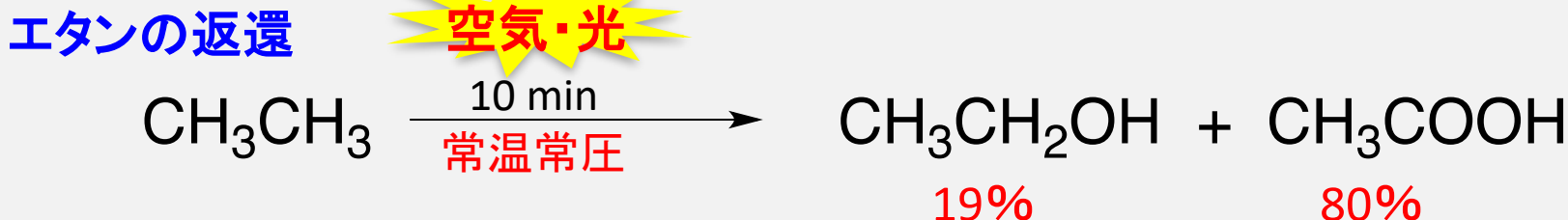
反応条件：常温・常圧

重金属触媒・酸化剤：一切不要

Angew. Chem. Int. Ed. 印刷中
DOI:10.1002/anie.201710945



CO₂排出ゼロ



(過去最高記録) メタン酸化 (75℃, 7.5気圧) 収率 < 1% *Nature* 2016
 エタン酸化 (90気圧) 収率 1% *Nature Chem.* 2014

2017年12月11日掲載

WILEY-VCH

COMMUNICATION

Light-driven C-H Oxygenation of Methane into Methanol and Formic Acid by Molecular Oxygen Using Perfluorinated Solvent

Kei Ohkubo,^{*,[a,b,c]} and Kensaku Hirose^[c]

Abstract: Chlorine dioxide radical (ClO_2^\cdot) was found to act as an efficient oxidizing agent in the aerobic oxygenation of methane to methanol and formic acid under photoirradiation. Photochemical oxygenation of methane occurred in a two-phase system comprising perfluoro-hexane and water under ambient conditions (298 K, 1 atm). The yields of methanol and formic acid were 14% and 85%, respectively, with a methane conversion of 99% without formation of the further oxygenated products such as CO_2 and CO. Ethane was also photochemically converted into ethanol (19%) and acetic acid (78%). The methane oxygenation is initiated by the photochemical Cl–O bond cleavage of ClO_2^\cdot to generate Cl^\cdot and O_2 . The produced Cl^\cdot reacts with CH_4 to form a methyl radical (CH_3^\cdot). Finally, the oxygenated products such as methanol and formic acid were given by the radical chain reaction. A fluorinated solvent plays an important role of inhibiting the deactivation of reactive radical species such as Cl^\cdot and CH_3^\cdot .

Extensive efforts have been devoted towards the development of methods for the direct conversion from methane (CH_4), ethane (CH_3CH_3), or other abundant natural gasses into useful products, such as the corresponding alcohols, aldehydes, ketones, and carboxylic acids, as liquid fuels and precursors of chemical and

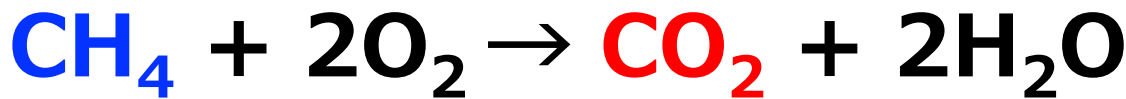
temperature conditions. For examples of recent works, CH_4 oxygenation with transition metal catalysts was required to nitrous oxide (N_2O) and hydrogen peroxide (H_2O_2) as oxidants, which are both expensive reagents, that were also performed under the high-pressure and high-temperature conditions.^[8–11] Towards that end, molecular oxygen (O_2) is the best oxidant for economical and environmentally benign oxygenation reactions because of its abundant availability and nontoxicity.^[12] To date, there have been no reports regarding the aerobic conversion of gaseous CH_4 into liquid oxygenated compounds, such as CH_3OH and HCOOH , under ambient conditions. Thus, direct oxygenation of CH_4 to CH_3OH and HCOOH with molecular oxygen remains a formidable challenge. Here we show that chlorine dioxide radical (ClO_2^\cdot) acts as an efficient oxidizing agent in the selective oxygenation of CH_4 to MeOH and HCOOH under photoirradiation under ambient conditions (298 K, 1 atm). Thus, the present study provides an environmentally benign approach towards the photooxidation of organic compounds.

For the transformation of CH_4 , the most important initial step is the activation of the C–H bond via hydrogen abstraction. CH_4 is the most inert hydrocarbon due to the strong C–H σ -bonds, which have a bond dissociation energy of $103 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[13] Thus, the

メタンガスの燃焼反応



都市ガスの主成分

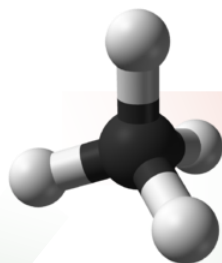


メタンガス

酸素(空気)

二酸化炭素

水



メタン

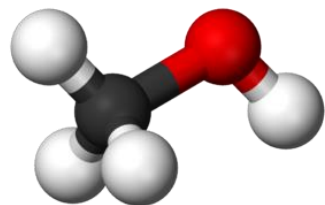


二酸化炭素

● 炭素

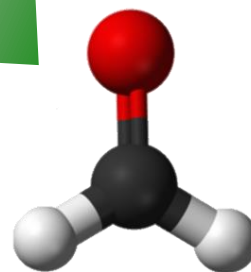
○ 水素

● 酸素

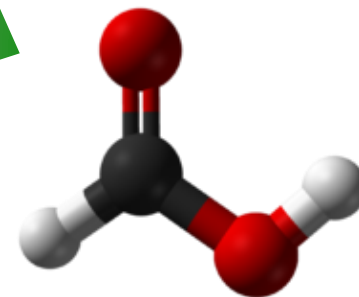


メタノール

- ・ 燃料
- ・ 燃料電池
- ・ 化成品前駆体
- ・ 溶媒



ホルムアルデヒド



ギ酸

燃やさずに有用な化学物質へ変換

メタンハイドレート

6

新技術説明会
New Technology Presentation Meetings!



試掘開始(三河湾沖)



JOGMEC(石油天然ガス・金属鉱物資源機構)より転載

メタンの有効利用法の模索

日本は世界有数のメタンハイドレート大国
日本は資源大国に

安倍内閣 閣議決定

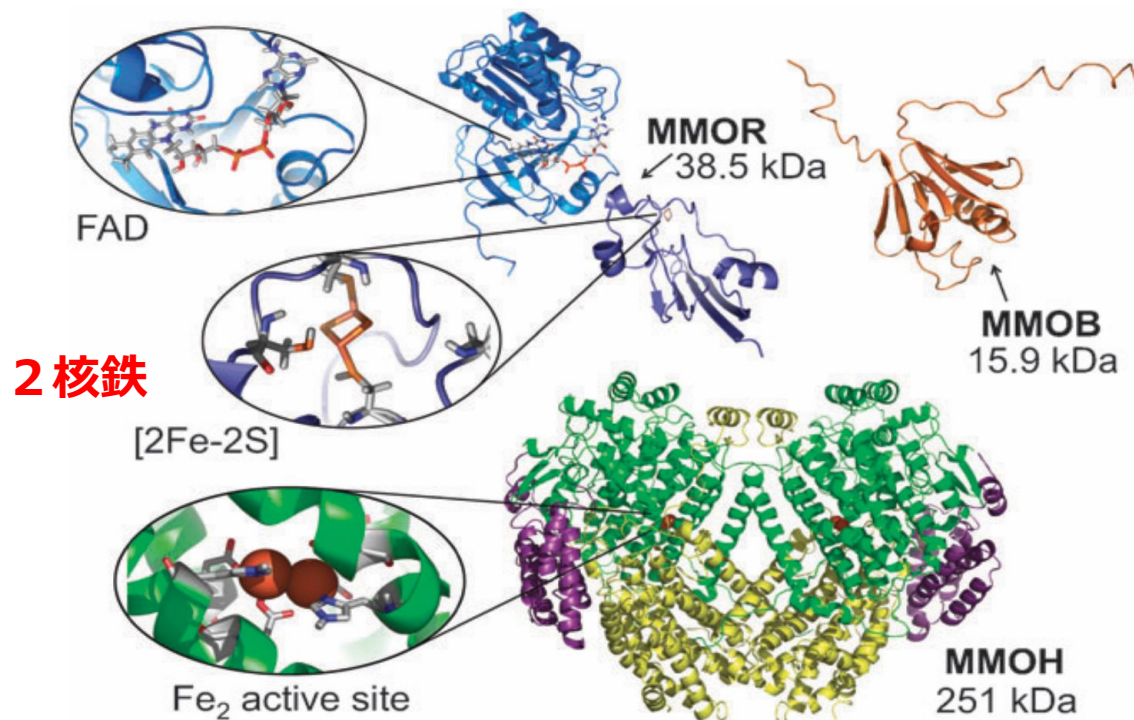


2013年2月28日

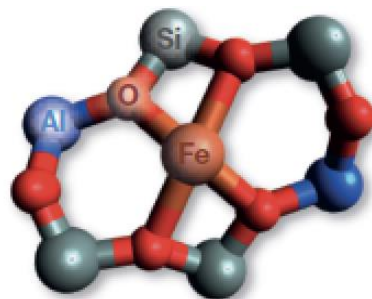
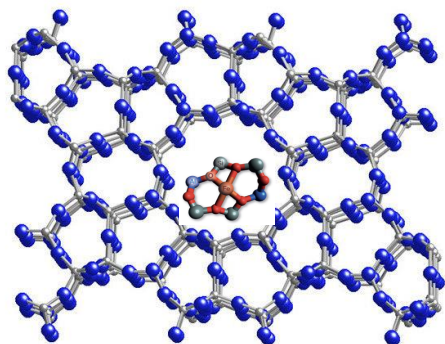
政府が海洋政策の指針とする新たな「海洋基本計画」

海底に眠る次世代エネルギー資源「メタンハイドレート」について、
メタンハイドレートに日本政府は命をかける。1兆円の資金を投入したいから、あらゆる準備をしたい

メタンモノオキシゲナーゼ ~メタン酸化性細菌

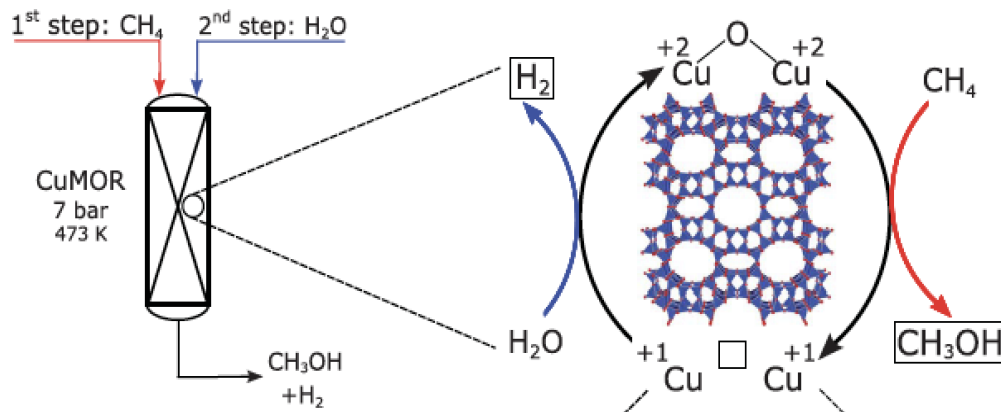


ZSM-5ゼオライト



$[\text{Fe(IV)=O}]^{2+}/\text{N}_2\text{O}$
75°C, 7.5気圧

Snyder, et al., *Nature* 2016



$[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}/\text{H}_2\text{O}$; 200°C, 7気圧

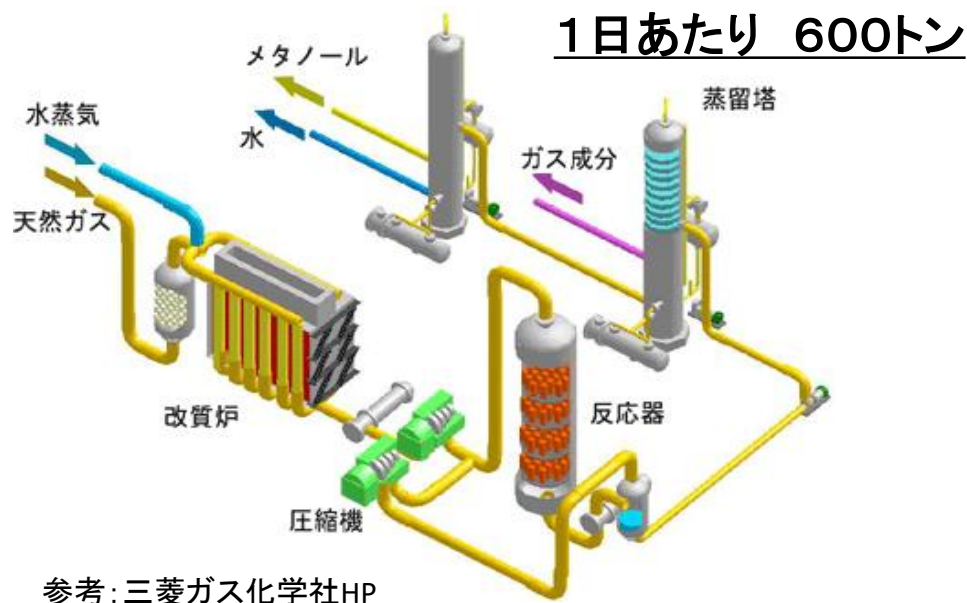
0.2 mol MeOH / 1 mol Cu

Sushkevich, et al., *Science* 2017

触媒効率にまだ改善の余地

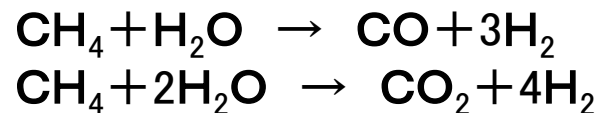
高温・高圧プロセス

酸化剤が高価



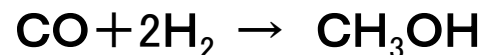
①水蒸気改質

(750°C, 23気圧、Ni系触媒)



②合成ガス反応工程 (還元反応)

(250-400°C, 200-300気圧、
Cu-Zn-Cr系触媒)



★問題点★メタンに含まれる炭素の1/4はCO₂として排出される
=大量の温室効果ガス



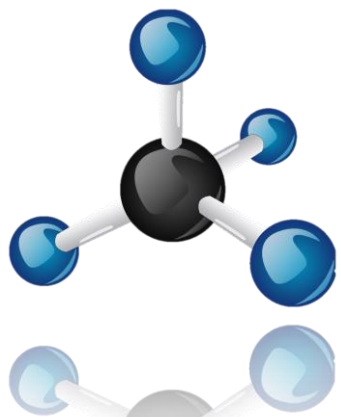
混合ガスを経由せず、二酸化炭素を排出しない直接酸化法の開発が必要



しかも安価な反応プロセス

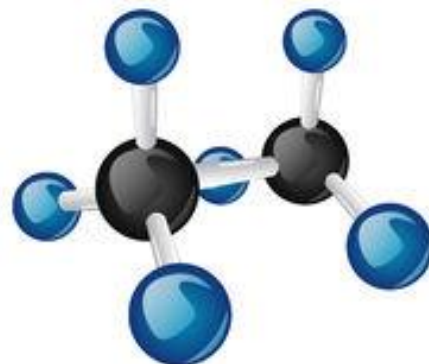


極めて不活性な化合物であり酸化は困難



CH₄
Methane

メタン



C₂H₆
Ethane

エタン

気体→濃度が低い

溶液中に濃縮すれば良い

強力なσ結合: 103 kcal mol⁻¹ (メタン); 98 kcal mol⁻¹ (エタン)

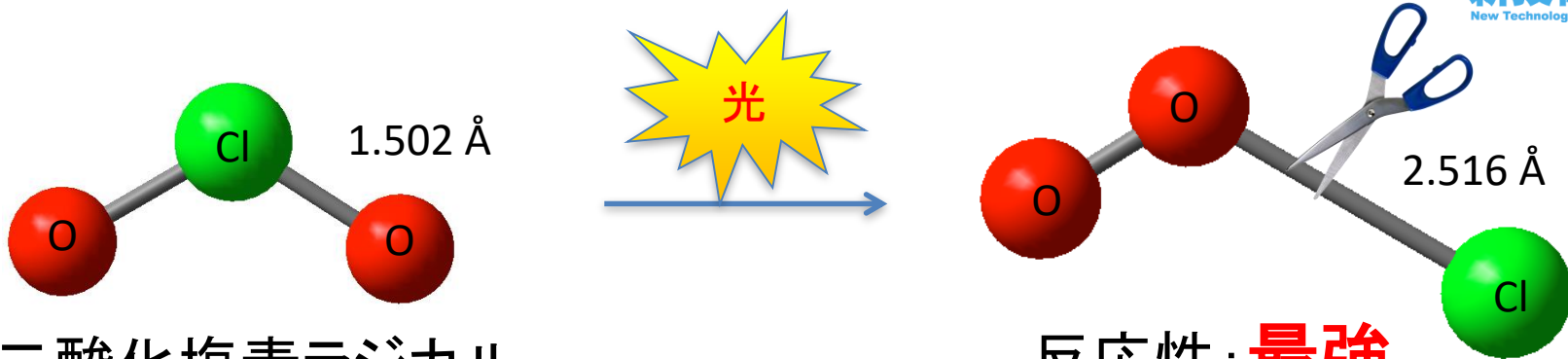
最強のC-H引き抜き剤を使用

有機溶媒に可溶・水に不溶

炭化水素系でも水でもない溶媒

アルコール・カルボン酸の方が酸化されやすい→CO₂へ

生成物を効率よく回収



二酸化塩素ラジカル

反応性: 中程度

反応性: **最強**

1分子2役

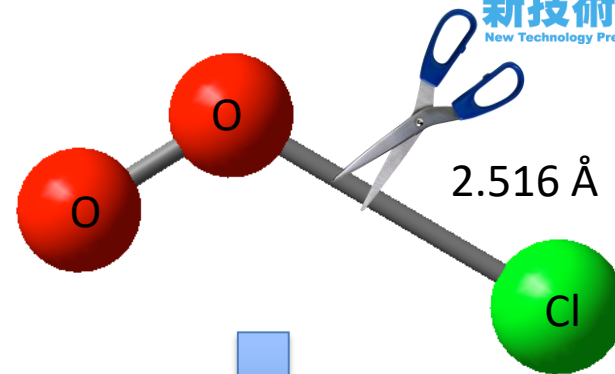
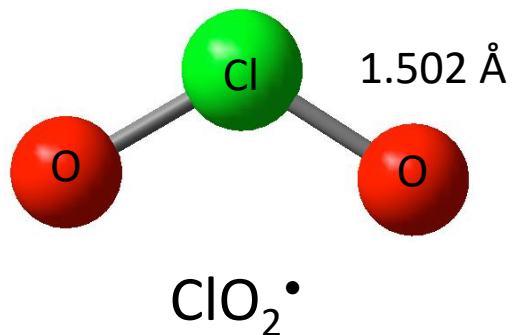


酸化剤 水素引き抜き剤

塩素ラジカル $\text{Cl}\cdot$ メタンから水素引き抜き可能

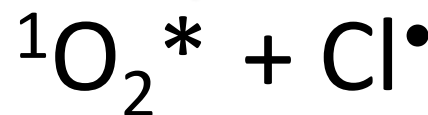
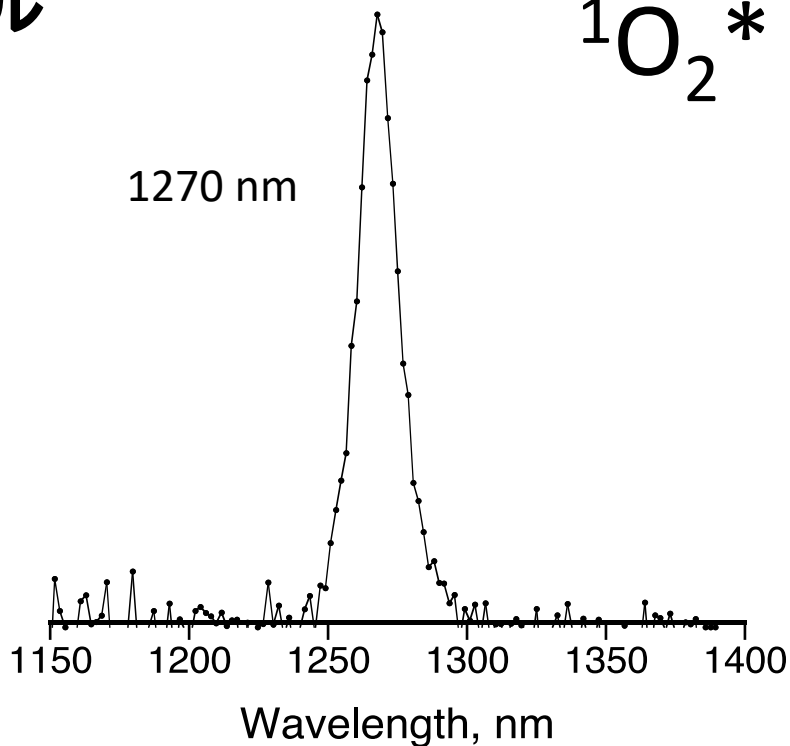
一重項酸素 ${}^1\text{O}_2^*$ メチルラジカルを速やかに酸化

最強の組み合わせ



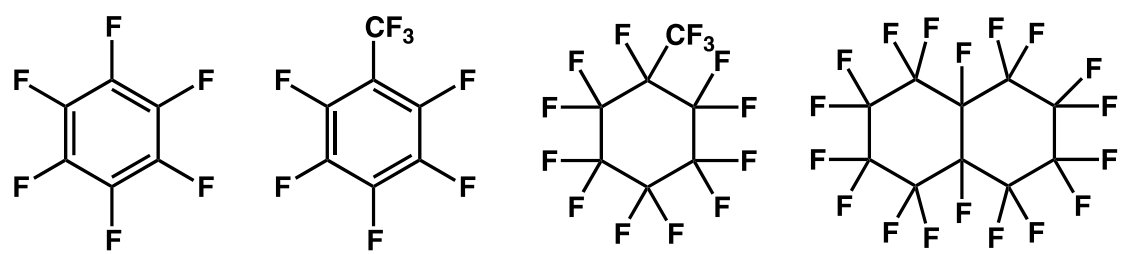
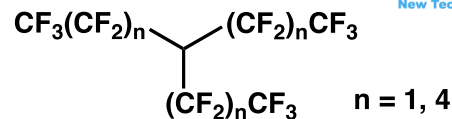
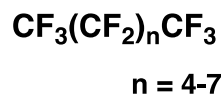
近赤外発光スペクトル

In D₂O
Excitation: LED 405 nm



フルオラス溶媒

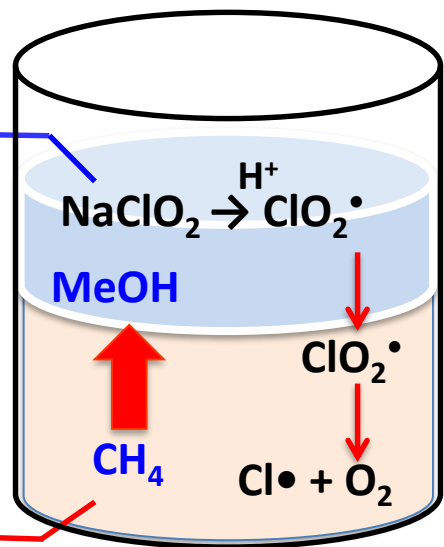
- C-H結合がない
- 酸化されない
- ガスの溶解度大
- 水と混和しない



2相光反応系

水相

(ラジカル生成・生成物濃縮)



フルオラス相
(光反応・メタン溶解)

原料

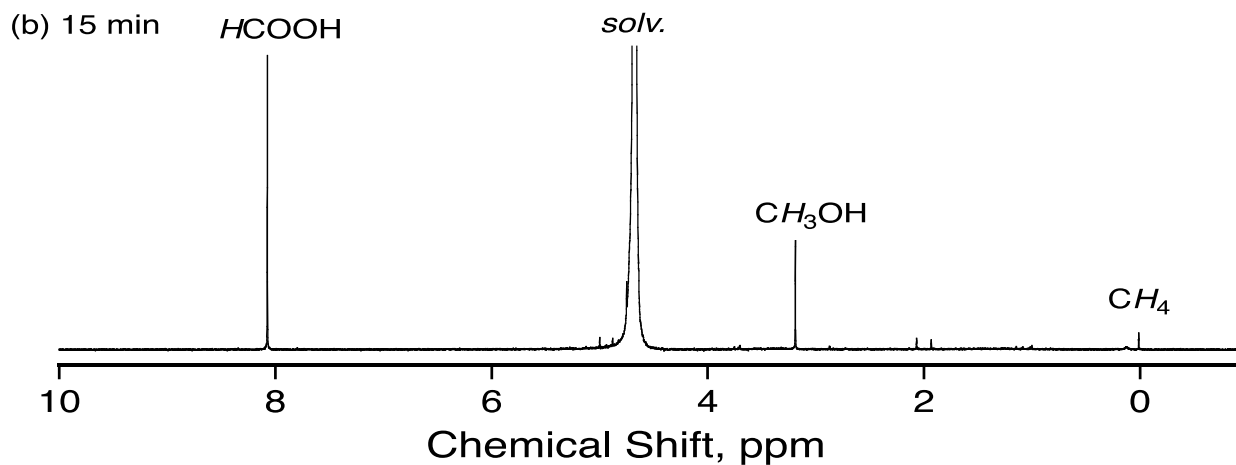
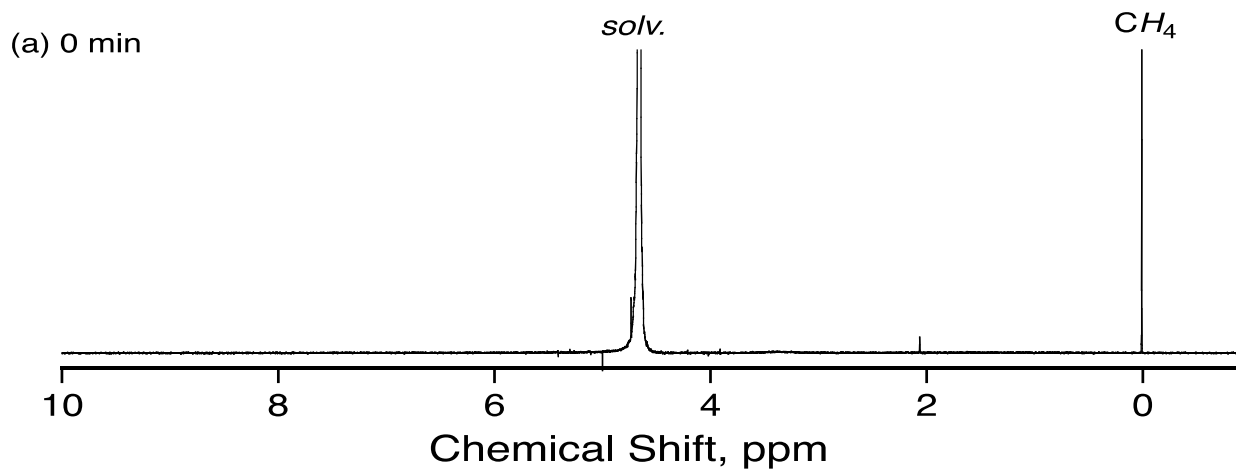
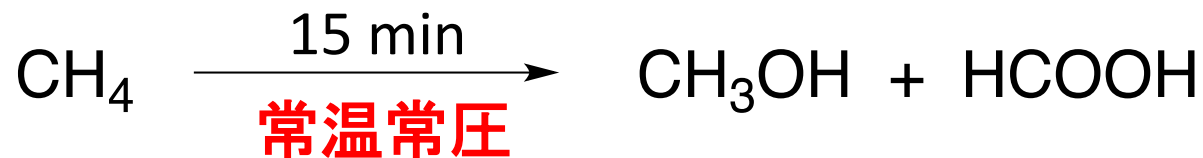
水相
NaClO₂ を溶解
酸を溶解

反応

油相
ClO₂• を溶解
メタンを溶解

生成物

水相
NaCl を溶解
メタノール・ギ酸を溶解



メタン酸化



15 min

常温常圧

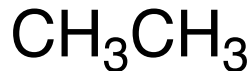


14%

85%

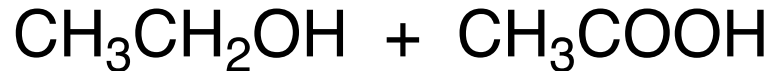
変換率99% = CO₂排出ゼロ

エタン酸化



10 min

常温常圧



19%

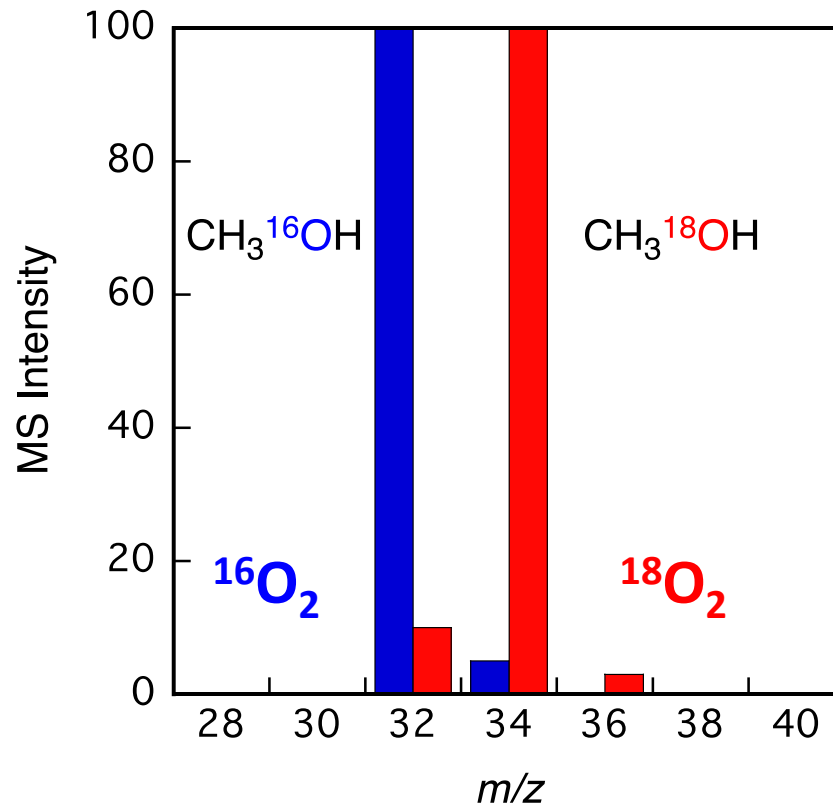
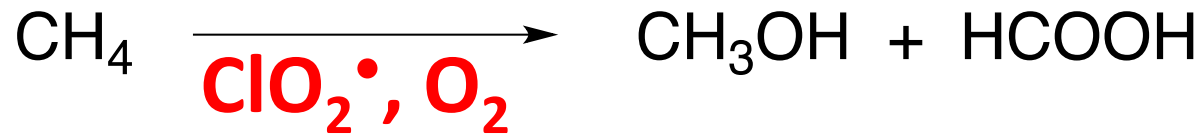
80%

変換率99% = CO₂排出ゼロ

参考(これまでの最高記録)

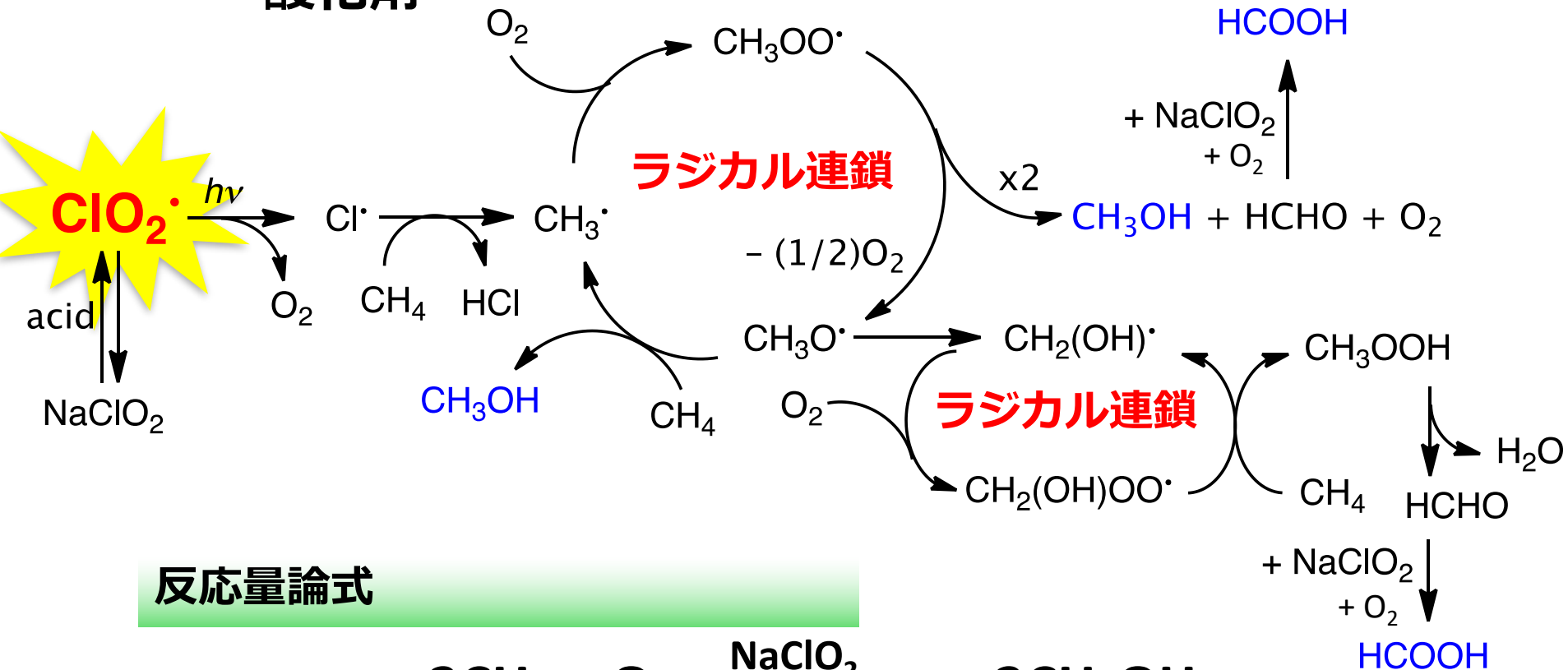
メタン酸化(75°C, 7.5気圧) 収率<1% *Nature* 2016

エタン酸化(90気圧) 収率1% *Nature Chem.* 2014

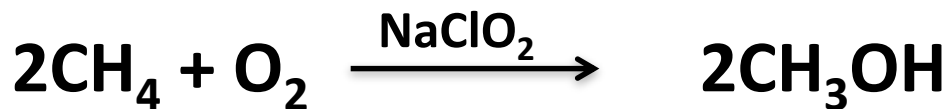


酸素源：分子状酸素

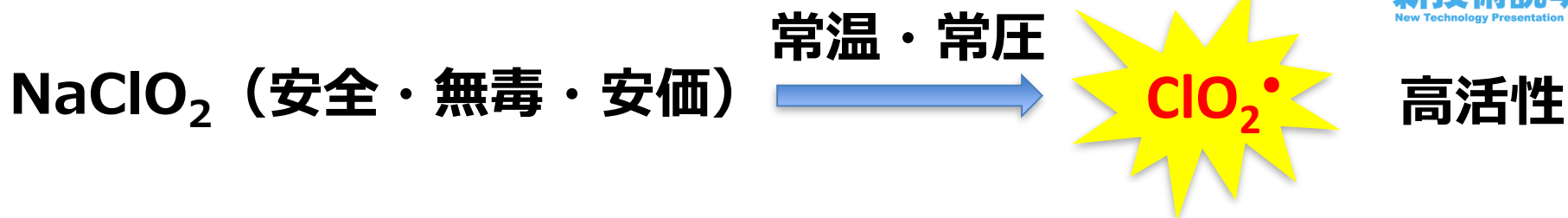
酸化剤



反応量論式



酸素を酸化剤(無料) + 亜塩素酸ナトリウム (安価) とする酸化反応



超高難度酸化反応の達成

Angew. Chem. Int. Ed. 印刷中
DOI:10.1002/anie.201710945

メタン酸化



量子収率 130%



※エタン酸化も同様に進行

CO₂排出ゼロ

過去最高1%
(Nature, 2016)

燃焼効率：気体燃料 → 液体燃料 (高効率・運搬コスト減)
酸化反応：全化学工業プロセス全体の30%を置き換え

→ 低炭素化社会の実現

未解決の酸化反応

低コスト化・低環境負荷化させたい酸化反応

製薬などの精密合成・重金属フリー合成

- **発明の名称** : 炭化水素またはその誘導体の酸化反応生成物の製造方法
- **出願番号** : 特許第6080281号
- **登録日** : 2017年1月27日
- **出願人** : 大阪大学・(株)エースネット
- **発明者** : 大久保 敬、柴田剛克、高森清人

【技術に関して】

大阪大学

高等共創研究院 教授 大久保 敬

T E L 06-6879-4131

e-mail ohkubo@irdd.osaka-u.ac.jp

【産学協働に関して】

大阪大学

産学共創本部イノベーション共創部門

助教 西嶋 政樹

T E L 06-6879-4875

e-mail contact@uic.osaka-u.ac.jp