

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」  
平成 26 年度採択研究代表者

H28 年度 実績報告書
-----------------

関根 泰

早稲田大学先進理工学研究科  
教授

超空間制御触媒による不活性低級アルカンの自在転換

## § 1. 研究実施体制

### (1)「関根」グループ

- ① 研究代表者:関根 泰 (早稲田大学先進理工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・電場中でのメタン・エタン転換コアシェル触媒プロセスの開発と確立

### (2)「椿」グループ

- ① 主たる共同研究者:椿 範立 (富山大学・大学院理工学研究部(工学)、教授)
- ② 研究項目
  - ・新規高機能カプセル触媒の開発

### (3)「西山」グループ

- ① 主たる共同研究者:西山 憲和 (大阪大学・大学院基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・コアシェル型ゼオライト構造触媒の開発

### (4)「窪田」グループ

- ① 主たる共同研究者:窪田 好浩 (横浜国立大学・大学院工学研究院、教授)
- ② 研究項目
  - ・デュアルファンクション構造体の構築と高性能触媒材料への展開

### (5)「常木」グループ

- ① 主たる共同研究者:常木 英昭 ((株)日本触媒・研究本部、技監)
- ② 研究項目
  - ・低級アルカン変換触媒プロセスの構築

### (6)「清水」グループ

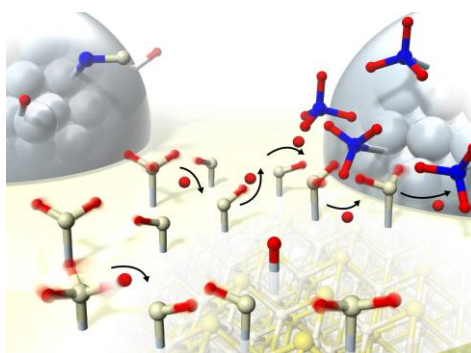
- ① 主たる共同研究者:清水 史彦 (三菱化学株式会社経営戦略部門 RD 戦略室横浜センター、主幹研究員)
- ② 研究項目
  - ・低級アルカンからのプロピレン(誘導品)への直接変換触媒プロセスの開発

### (7)「角田」グループ

- ① 主たる共同研究者:角田 隆 (旭化成株式会社・触媒技術開発センター、センター長)
- ② 研究項目
  - ・メタン転換電場反応の実証化支援

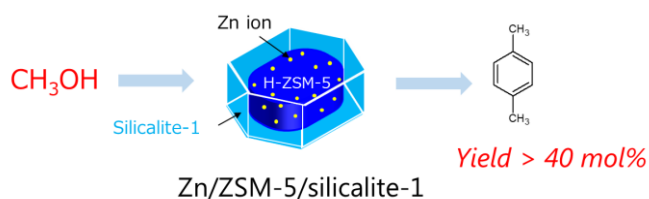
## § 2. 研究実施の概要

関根グループでは、天然ガスの主成分であるメタンを、電場とイオニクスシェル材料のシナジーにより、200度程度の低い温度で直接合成ガスやエチレンへと転換することに成功した。セリウム系酸化物を担体に用いて Pd を担持した触媒を用いた場合、酸化物表面に吸着した水を介してプロトンがホッピングし、安定であるはずのメタンを低い温度でも容易に攻撃して活性化可能であることを見出した(右図はそのイメージ)。



椿グループでは、天然ガスを原料とする合成ガスから、鉄系触媒の FT 合成によって末端オレフィンを選択的に合成することを狙ってホルミル化反応を検討し、洗剤および合成軽油原料である  $n$ -長鎖アルデヒド合成のための触媒としてナノ構造触媒、ならびに新規炭素材料触媒を開発し、温和な反応条件下において、アルデヒドの選択率をアップさせ、さらにイソ体アルデヒド( $i$ )の生成も抑制し、直鎖体のアルデヒド( $n$ )の最大化を実現した。合成ガスからジメチルエーテル(DME)あるいはオレフィンの直接合成触媒として、メタノール合成触媒と酸性ゼオライトからなる複合触媒(カプセル触媒も含む)を開発し、CO と CO<sub>2</sub> と水素から直接 DME あるいはオレフィンの選択的な合成に成功した。

西山グループでは、ゼオライト結晶内活性点位置制御を目的とした。ゼオライトの結晶内を多層化し、それぞれの層が異なる活性点を有することで活性点の位置選択的機能を発現させ、逐次反応において、不可逆性を有するこれまでにない高選択的反応を狙った。Zn イオンを内包したコアシェル型 ZSM-5/シリカライト構造触媒を合成し(下図)、メタノールからパラキシレンを高収率(>40 mol%)で合成できることを見出した。また、Fe 含有 MFI ゼオライト、および Ge 含有リン酸系ゼオライトの合成手法を開発し、Fe-MFI ではプロピレン/エチレン比の向上がみられ、GeAlPO では、触媒寿命が向上し、低級オレフィン収率の増加を達成できた。



窪田グループでは、現在 232 種知られているゼオライト骨格のうち、大きい AFT cage と小さい GME cage のデュアル空間をもつ AFX を特に有用な骨格として注目し、嵩高く剛直な有機分子を構造規定剤として用い、FAU 型ゼオライトを原料として、今までにない Si/Al 組成、粒子径をもつ AFX 型ゼオライトの合成に成功した。中間的な Si/Al 組成 (6~9)、六方両錐型の粒子形態および小さい粒子径は、AFX としては今までにない特徴である。この AFX は、優れた触媒性能と耐久性を示した。さらに、FAU と AFX の構造類似性に着目して結晶化メカニズムを推定した。結晶化の経時変化の検討により、AFX が FAU 表面近傍で核生成することが示唆された。ここで得たゼオライト合成の指針を拡張することにより、全く新しい骨格とデュアル空間をもつ多次元細孔ゼオライトの合成に成功し、YNU-5 と命名した。応用展開について検討中である。

R. Manabe, S. Okada, R. Inagaki, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine\*, Surface protonics promotes catalysis, *Scientific Reports*, 6, 38007, 2016.

Q. Lin, Q. Zhang, G. Yang, Q. Chen, J. Li, Q. Wei, Y. Tan, H. Wan, N. Tsubaki, Insights into the promotional roles of palladium in structure and performance of cobalt-based zeolite capsule catalyst for direct synthesis of C5–C11 iso-paraffins from syngas, *Journal of Catalysis*, 344, 378-388, 2016.