

「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」  
平成 28 年度採択研究代表者

H28 年度  
実績報告書

村松 淳司

東北大学多元物質科学研究所  
教授

メタンから低級オレフィンへの直接転換を可能にする金属超微粒子を担持した  
複合酸化物触媒材料の創製

## § 1. 研究実施体制

### (1) 村松グループ

- ① 研究代表者: 村松 淳司 (国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 教授)
- ② 研究項目
  - ・Ce-Fe-ZSM などのゼオライト系 + 金属超微粒子触媒

### (2) 朝見グループ

- ① 主たる共同研究者: 朝見 賢二  
(公立大学法人 北九州市立大学 国際環境工学部 教授)
- ② 研究項目
  - ・超臨界法合成  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  + 金属超微粒子触媒

### (3) 阿尻グループ

- ① 主たる共同研究者: 阿尻 雅文  
(国立大学法人 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 教授)
- ② 研究項目
  - ・ $\text{CH}_4$  活性化を可能にする新規な触媒の調製法の開発

#### (4) 高見グループ

① 主たる共同研究者: 高見 誠一

(国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 准教授)

② 研究項目

- ・触媒材料の反応に関する計算化学シミュレーション
- ・計算化学、ナノ構造解析に基づく触媒設計及び評価

#### (5) 堤グループ

① 主たる共同研究者: 堤 敦司

(国立大学法人 東京大学 生産技術研究所 特任教授)

② 研究項目

- ・メタン、エタン、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 等を原料とした、炭化水素生成システムのエクセルギー解析
- ・エクセルギー損失を最小化した触媒プロセス設計と最適プロセス条件の提案

## § 2. 研究実施の概要

本チームを構成する反応1、反応2、材料、触媒設計および評価、システム評価の全5グループがメタン反応システムのための触媒物質合成を目的として、高活性・高選択性を有する触媒開発に向けた研究を展開した。各グループの平成 28 年度研究実施概要を以下に記載する。

反応グループ1・2(村松グループ、朝見グループ)

高選択・高活性酸化触媒調製に向けて、NiO ナノ粒子や  $CeO_2$  ナノ粒子を担持した MFI ゼオライト触媒の調製ならびに Ce 導入 MFI ゼオライトの調製を行った。ナノ粒子担持 MFI ゼオライトは、図1に示すようにゼオライト上に微粒子が担持されていることが確認された。Ce の MFI 骨格内導入については、Fe、Al と共導入を行ったところ、Ce の配位状態から添加した Ce イオンの一部が骨格内へ導入されたと推察されたが、表面に粒子としての析出が確認され、十分な量の導入には至っていない。得られた NiO 担持 MFI をメタン転化反応に供し評価したところ、 $500^\circ C$ 以上において  $C_2H_6$  が得られることが確認された。また  $CeO_2$  担持 MFI においては、 $600^\circ C$ において転化率ならびに  $C_2$  選択率が大きくなることが確認された。

また、メタン転化反応活性評価に特化した測定装置への改良を行っている。

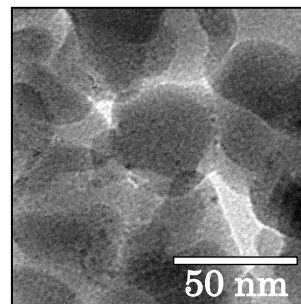


図 1 NiO ナノ粒子担持 MFI ゼオライトの TEM 像。

### 材料グループ（阿尻グループ）

酸化反応において高活性を有する触媒は、本プロジェクトを成功に導く上で非常に重要な要素技術である。本グループでは、このミッションに対応するために、高い活性を持つ酸化物触媒の格子酸素に着目し、それを利用した新規ナノ触媒を開発する。28年度では、 $\text{CeO}_2$  に金属の高濃度置換や担持を行う反応系の構築と、触媒の性能評価装置の試作を実施した。

合成された  $\text{Cr-CeO}_2$  の酸化的活性化度は  $\text{Cr}$  ドープされていない  $\text{CeO}_2$  と比較して高いことが明らかとなっているが、 $\text{Cr}$  の置換量は 4-5mol% 程度であり、更なる触媒活性の向上には、 $\text{Cr}$  の置換量を増やす必要がある。そこで、より反応性の高い合成雰囲気を用い、高濃度  $\text{Cr}$  置換を可能とする反応系を構築した。具体的には、より反応時間が短く、瞬間的に原料の混合が可能な流通式触媒合成装置のセットアップと試運転を実施した。また、本プロジェクトにおいては、最終的に合成された触媒の性能評価として、酸素貯蔵能力の評価のための酸化還元サイクル反応 ( $\text{O}_2\text{-H}_2$ ) と有機物 ( $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ ) の分解反応を評価する必要がある。そこで、水を伴う系と伴わない系をそれぞれ想定し、両者の反応環境に対応できる評価装置を試作した。この装置の概略図は次のようである(図2)。

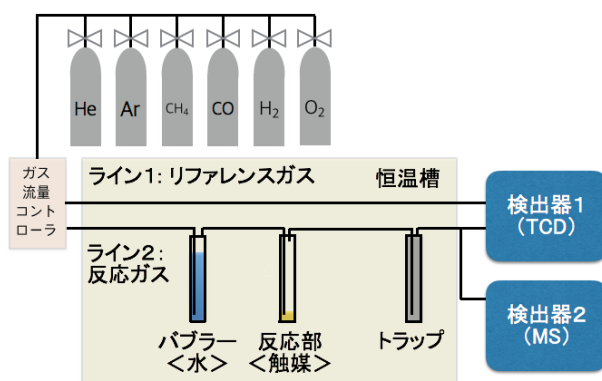


図2 触媒反応装置の概略図

### 触媒設計および評価グループ（高見グループ）

高い  $\text{CH}_4$  転化率を有する  $[\text{Al}, \text{Fe}]\text{-MFI}$  触媒の開発を支援するため、第一原理計算を用いて  $\text{Ga}$  イオンを導入した  $\text{Al-MFI}$ 、 $\text{Fe-MFI}$  の構造を対象とした計算を行った。 $\text{CH}_4$  の吸着エネルギー及び  $\text{C-H}$  結合が解離した  $\text{CH}_4$  の解離吸着エネルギーを計算した結果、 $\text{CH}_4$  及び  $\text{C-H}$  結合解離後に生成する  $\text{CH}_3$  ラジカルは、安定して  $\text{Ga}$  イオンに吸着することが明らかにされた。また、酸素共存下において高効率な  $\text{CH}_4$  転化反応を示す  $\text{CeO}_2(001)$  への添加元素を検討するため、 $\text{CH}_4$  転化反応において  $\text{C-H}$  結合の解離によって  $\text{CH}_3$  ラジカルが生成し、生成した  $\text{CH}_3$  ラジカルから  $\text{C}_2\text{H}_6$  が合成されると考え、 $\text{CH}_4$  及び  $\text{CH}_4$  の  $\text{C-H}$  結合解離吸着エネルギーを計算した。その結果、高効率な  $\text{CH}_4$  転化反応のため、 $\text{C-H}$  結合の解離を促進するには、 $\text{CeO}_2(001)$  に対して +3 価の元素を添加することが有効であることが示唆された。

#### システム評価グループ(堤グループ)

各化学反応に対して、 $\Delta G$ - $T$  線図を基にエネルギー変換ダイヤグラムを描き、合成反応システムのエクセルギー解析を行った。また、化学反応が伴わない場合の加熱・冷却サイクルプロセスに関して、プロセスを4つの熱力学基本プロセスモジュール(断熱圧縮プロセスモジュール、断熱膨張プロセスモジュール、等圧加熱プロセスモジュールおよび等圧冷却プロセスモジュール)と熱交換モジュールに分解して整理できることを示し、エクセルギー損失が熱交換モジュールのみで起こり、熱力学基本プロセスモジュールではエクセルギーもアネルギーも共に保存されていることを見出した。したがって、プロセスにおける必要最小仕事は熱交換モジュールでのエクセルギー損失とエクセルギー廃棄から計算できることを示した。これに基づき、自己熱回収型および自己熱再生型熱循環プロセスを提案し、自己熱再生により、エネルギー消費を $1/4 \sim 1/20$ まで低減できることを示した。