

「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

H29 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

- ・西山グループと連携して内部に Zn を内包したコアシェル触媒を用いたエタンからの脱水素芳香族化に関する詳細な検討
- ・窪田グループと連携し、シェル層に半導体材料を構築し、コア層に機能性を付与した触媒を調製し、電場中で原料をシェル層表面で活性化しコア層での逐次的反応の検討
- ・表面プロトニクスを活かした電場中での反応メカニズム解析については、さらなる深化と応用展開を狙った早大を中心とする解析
- ・プロセス化について、常木グループ(日本触媒)や角田グループ(旭化成)のアドバイスを基に、より実用化に資するものへのブラッシュアップと高効率化

(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 教授)

② 研究項目

- ・DME 合成用カプセル触媒の調製と反応
- ・低級オレフィン合成用カプセル触媒の調製と反応
- ・*n*-アルデヒドを選択的に合成できるカプセル触媒の調製と反応

(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

- ・コアシェル構造触媒の合成と反応試験の実施
- ・異種元素導入によるゼオライトの酸強度・酸量制御

(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
 - ・新奇なデュアルファンクション構造体 YNU-5 について低級オレフィンをターゲットとした新しい高効率触媒の創製
 - ・種々のデュアルファンクション構造体の骨格内活性点構造についての検討

(5)「常木」グループ

- ① 主たる共同研究者：常木 英昭（(株)日本触媒事業創出本部 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（三菱ケミカル(株)横浜研究所 主幹研究員）
- ② 研究項目
 - ・超高選択的プロピレン合成用ゼオライト触媒の開発
 - ・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)モノマー・触媒研究所 所長）
- ② 研究項目
 - ・構造体触媒への電場印加によるメタン転換の実証化支援

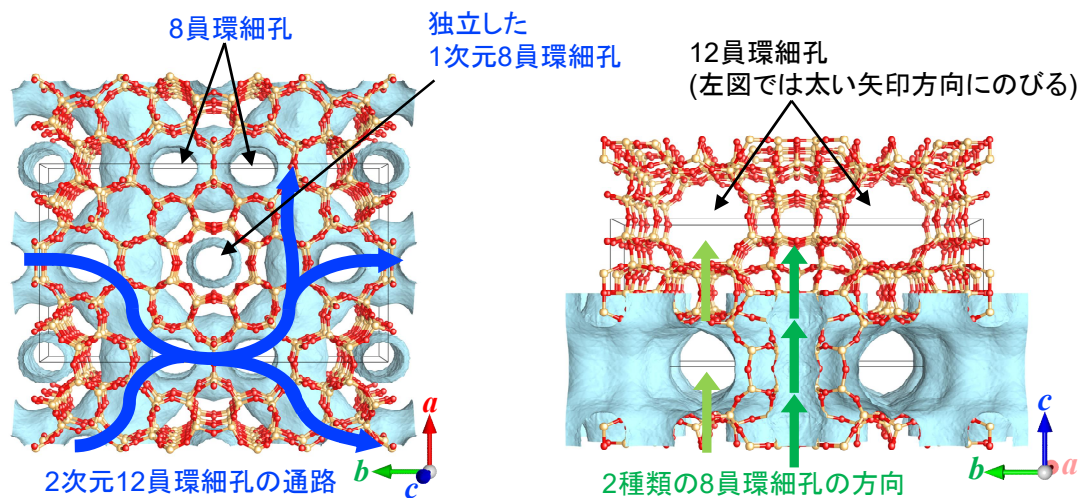
§ 2. 研究実施の概要

早大グループを中心に、表面プロトニクスによるシェル層外表面でのイオン伝導を交流インピーダンス測定により評価した。各種分光測定によって示された CeO_2 表面における吸着水由来のプロトニクスが、電気化学測定手法である交流インピーダンス測定によって抽出・評価が可能であることを明らかにした。担体の効果の検討では、ランタノイド酸化物を中心とした単純酸化物を用い、バンドギャップ等電気物性と活性との関係を明らかにした。合金触媒を用いた検討では、Pd-M 合金触媒を用い、ER においてリガンド効果やアンサンブル効果の影響を明らかにした。

富山大グループを中心に、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できることを念頭に置き、末端オレフィンと合成ガスからのホルミル化反応を研究し、 m -長鎖アルデヒド合成触媒を開発した。ナノ構造触媒、ならびに新規炭素材料触媒を開発し、なるべく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)の最大化を図った。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_2 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。更に、より高付加価値の出口製品を目指して、単結晶ゼオライトカプセル触媒を開発し、オレフィン合成の発展版として合成ガスから一段でパラキシレン(PX)を世界初で合成できた。

阪大グループを中心に、12 員環型大孔径ゼオライトである Beta 型ゼオライトに着目し、異種元素導入による酸点制御を行った。脱アルミ法およびドライゲルコンバージョン法を組み合わせた新規な合成手法を提案し、Fe および Ga をゼオライト Beta の骨格に導入することに成功した。Fe-Beta 触媒は、アセトンからイソブテンを選択的に合成できることを見出した。また、Ga-Beta はプロパンの脱水素反応において有効であることが示された。

横浜国大グループを中心に、dimethyldipropylammonium ($\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$)化合物を OSDA として、全く新しい構造のゼオライト「YNU-5」の合成に成功した。 $(\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+)$ は、「大細孔」と「中細孔」をあわせ持つ MSE 骨格の構築にも有効な OSDA である。)新規構造のゼオライトが創製されたのは、国内では 2004 年以来 13 年ぶり三例目であり、特に有用性の高い三次元の細孔構造を持つものとしては初めてである。しかも YNU-5 は、「大細孔」と「小細孔」を併せ持つ。結晶化直後には $\text{Si}/\text{Al}=8$ と、かなり低シリカ組成であるが、脱アルミニウムや骨格の安定化も可能であるため、特に障害にはなっていない。直径が 0.78 ナノメートルの「大細孔」があり、その側面には直径 0.44 ナノメートルの「小細孔」が 2 つ並んで存在する(次図)。この特徴は、工業的に有用なモルデナイトとも類似性があるが、「大細孔」の通路が二次元に交差しているところがモルデナイトとは異なっている。また、大細孔の通路とは交わらない、独立な小細孔通路の存在が確認されている。この独立した小細孔内には、 K^+ が包接されて特徴的なビルディング・ブロックを形成しており、多数のビルディング・ブロックが OSDA の働きで自己組織化・配列していると推測できる。新しい骨格コード YFI が IZA により 2018 年 5 月に承認された。



YNU-5 の骨格および細孔構造

- 1) H. Saito, S. Inagaki, K. Kojima, Q. Han, T. Yabe, S. Ogo, Y. Kubota, Y. Sekine, "Preferential dealumination of Zn/H-ZSM-5 and its high and stable activity for ethane dehydroaromatization", *Appl. Catal. A: Gen.* 549, 76-81, 2018.
- 2) Peipei Zhang, Li Tan, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki, "One-pass selective conversion of syngas to para-xylene", *Chemical Science*, 8, 7941-7946, 2017.
- 3) N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, "A microporous aluminosilicate with 12-, 12-, and 8-ring pores and isolated 8-ring channels", *J. Am. Chem. Soc.*, 139(23), 7989-7997, 2017.