

「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

H29 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 (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 (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 CeO_2 、 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 (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
 - ・ CH_4 活性化を可能にする新規な触媒の調製法の開発

(4) 「蟹江」グループ

- ① 主たる共同研究者: 蟹江 澄志 (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(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 29 年度研究実施概要を以下に記載する。

反応グループ1（村松グループ）

メタンは天然ガスやメタンハイドレード中に豊富に含まれる成分であり、メタンから化成品原料となる低級オレフィンへの転化反応が注目されている。しかし、メタンは安定性が高く、反応に高温が必要となるため、選択的なオレフィンの生成は困難である。本研究では、Ce 原子をゼオライト骨格に導入する試みを行い、その粒子のメタン転化触媒活性について評価を行った。また、昨年度導入されたメタン転化活性評価装置の立ち上げや、メタン転化用触媒開発のための触媒として、 CeO_2 や ZrO_2 、Ce 導入 MFI 型ゼオライト、 Ga_2O_3 担持 MFI 型ゼオライトを調製し、酸化的メタン転化反応(OCM 反応)における触媒の活性評価を行った。 CeO_2 のみを反応に用いた結果では、エタンやエチレンといった C2 化合物が生成されたものの、その収率は 0.1% で、ほとんどが CO_2 に転化され、 CeO_2 は燃焼材として働いてしまっていると考えられた。次に、 CeO_2 や NiO を元素置換 MFI 型ゼオライトに担持した触媒を検討したところ、どの触媒でも C2 収率は 0.1% 未満と非常に低い結果となった。一方で、メカノケミカル法を利用して調製した Ce 導入 MFI 型ゼオライト (Ce-MFI) を反応に用いたところ、5wt% CeO_2 担持 Ce-MFI が反応温度 700°C において約 3% と高い C2 収率を示した。引き続き検討を行っていく予定である。

反応グループ2（朝見グループ）

既存の固定床流通式装置を、本研究の目的に合ったものにするための改造を行った。この装置の特徴は、東北大、東工大で使用されている装置と比べ、触媒量が 10 倍程度であり、各種反応パラメータの影響を調べるのに適している。この装置において、各種ガスの流量調整、加熱機器の温度調整、GC の測定条件設定を行った後、無触媒および数種の市販酸化物試薬を触媒とする反応実験を実施し、問題なく稼働することを確認した。本研究チームは、メタロシリケートを用いたメタン酸化カップリングによる C2 炭化水素合成を目指している。来年度の研究遂行における、触媒設計指針を得た。

材料グループ（阿尻グループ）

メタンの直接転換を可能にする触媒の開発の一環として、高い触媒力を持つナノセリアの合成を実施した。触媒の大量生産を目指して流通式反応器を組み、立方体や八面体 CeO_2 の合成を行った。得られたナノセリアについて、最も触媒の活性度と関係がある物性である酸素貯蔵能力 (OSC) を、一定の温度での $\text{H}_2\text{—O}_2$ サイクル反応試験により評価した。得られた結果を、比較対象となる市販ナノセリア (25 nm) の結果と併せ、図1に示す (Seong ら *The Journal of Supercritical Fluids*, 133(2), 726-737 (2017))。また、炭化水素系のモデル物質であるアセトアルデヒドを用いて、各触媒が持つ活性化度を速度論的に解析した (Seong ら *Applied Catalyst A: General*, 550,

284-294 (2018))。酸化的触媒力が高い立方体セリアはメタンから水素を引き抜く役割を担うことが期待できる。

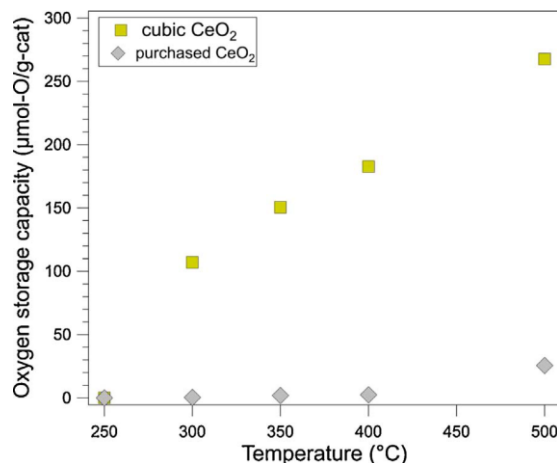


図 1 立方体 CeO₂ の酸素貯蔵能力

触媒設計および評価グループ (蟹江グループ)

高い CH₄ 転化率を有する金属イオン交換 MFI 触媒の開発を支援するため、Ce³⁺イオンを導入した B-MFI と Al-MFI の構造を対象としたメタン活性化反応経路の探索計算を、密度汎関数法を用いて行った。今回の計算の結果、B-MFI の場合には 550 °C 強の比較的低温の領域でメタンをメタノールに直接変換できる可能性が示唆された。

システム評価グループ (堤グループ)

・メタン、エタン、H₂O、CO₂ 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

ΔG-T 線図を基にエネルギー変換ダイアグラムを描き、合成反応システムのエクセルギー解析を行うとともに、実際のプロセスにおける昇温、昇圧、分離に必要なエネルギーを考慮するため、反応プロセスを、熱循環モジュール、圧力スイングモジュール、反応モジュール、分離モジュールに分解するモジュール化を検討した。

・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

ガスプロセス流体を加熱・冷却させる熱循環システムが、4つの熱力学基本プロセスモジュールと熱交換モジュールの組み合わせで構成できることを示し、従来の自己熱回収型熱循環システムに対して、エネルギー消費が数分の1まで低減できる自己熱再生型熱循環システムを提案した。さらに、蒸気系に拡張して、液体顕熱、潜熱、蒸気顕熱をそれぞれ自己熱再生させる熱循環システムについて検討した。ガス系と同様、従来の自己熱回収型と比べて大幅にエネルギー消費を削減できることを確認するとともに、蒸気顕熱再生後、膨張機で圧力を回収することでさらに消費エネルギーを削減できることを見出した。