

「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 29 年度採択研究代表者

H29 年度
実績報告書

片田 直伸

鳥取大学大学院工学研究科
教授

メタンによる直接メチル化触媒技術の創出

§ 1. 研究実施体制

(1)「片田」グループ

- ① 研究代表者:片田 直伸 (鳥取大学大学院工学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・オペランド解析の手法の確立
 - ・メタン-ベンゼン系での活性な Co 種の位置などの解析
 - ・メタン-ベンゼン系での活性な Co 種の化学反応性の特性化
 - ・酸素・水・アンモニアなど添加系における有望な反応の選択

(2)「脇原」グループ

- ① 主たる共同研究者:脇原 徹 (東京大学大学院工学系研究科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・高 Al MFI ゼオライト合成
 - ・Zn-MFI 合成

(3)「奥村」グループ

- ① 主たる共同研究者:奥村 和 (工学院大学先進工学部 教授)
- ② 研究項目
 - ・XAFS による Co 種の構造解析
 - ・UV-vis による Co 種の位置の解析
 - ・in-situ XAFS 解析
 - ・固相混合法によるユニークな Co 種の調製

§ 2. 研究実施の概要

現状では利用価値の乏しいメタンから、 $\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$ 反応を通じて有用な化学物質を生産するための触媒技術を研究している。さまざまな触媒の活性を比較し、Co/MFIが高い活性を持つことを見出した(図 1)。

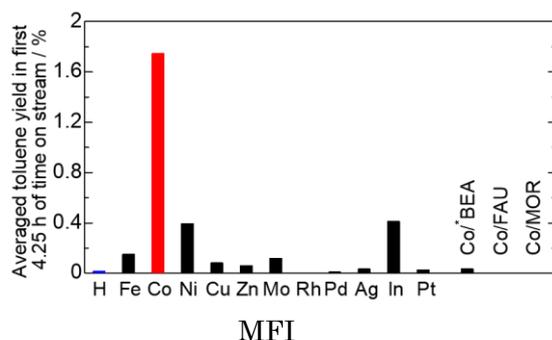


図 1: ゼオライト担持各種金属(元素)のメタン-ベンゼン反応に対する活性。

Al および Co 濃度依存性を測定し、Al が多いほど活性が高く、 $\text{Co/Al} = 0.2 \sim 0.6$ という特定の組成で活性が高いことを見出した。Mg や Pb を共存させても活性が向上することも見出した。最も高性能な触媒では反応速度 $0.009 \text{ kg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ で選択率 33%、反応速度 $0.014 \text{ kg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 程度で選択率 22%程度が観察された。非常に限られた環境で活性が発現したことから、活性種やその上での反応機構を明らかにし、選択的に活性種をつくることが今後の課題と考えられる。そこで XAFS、IRMS-TPD、in-situ UV-vis など先駆的解析法と、イオン交換平衡を解析するというトランディショナルな方法を組み合わせ、活性な Co 種は強い Lewis 酸性を持ち酸化数+II の α サイト上の Co 種(図 2)であることを明らかにした。この活性種の特徴をさらに明らかにし、また選択的につくるための Al リッチ MFI ゼオライトの合成法(図 3)や、Co の固相混合担持法、構造や化学的特性の研究のためのオペランド分析法、 ^{27}Al NMR、in-situ XAFS などの解析の準備が進行した。

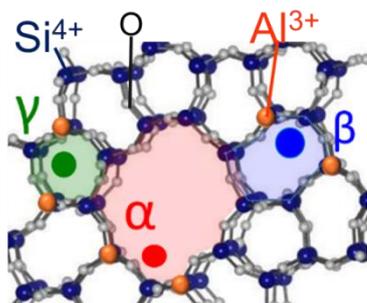


図 2: MFI ゼオライトのイオン交換サイト模式図。本反応に対する活性種が α に存在することを突き止めた。

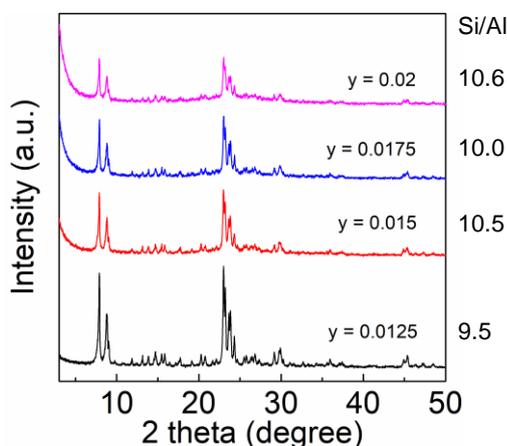


図 3: Al リッチ MFI ゼオライトの XRD.