

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

2018 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. 研究成果の概要

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反応、コア内部での芳香族への転換、さらには表面イオン伝導の交流インピーダンス測定による評価を行った。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、担持金属に吸着した分子を活性化し、低温での反応を促進していることを見出した。また、逐次的なコア内部での芳香族化についても、炭素析出なく選択的に反応を進めうる触媒を見出した。さらに、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、表面イオン伝導を抽出・評価し、350 度より低温側で表面プロトニクスが促進されることを明らかにした。さらには、Pd-M 金属間化合物を担持した触媒を用いた場合、熱による触媒反応とは異なり、合金触媒のジレンマ(アンサンブル効果とリガンド効果が両立しない)から逃れられることを見出した。

富山大椿グループを中心に、メタノール合成触媒と新型カプセル触媒からなる複合触媒を開発し、合成ガスからのオレフィン合成の発展版として、二酸化炭素を含む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。また、一世紀近くの歴史を有する FT 合成において、大きな触媒金属粒子径では長い炭化水素連鎖が成長するのが定説であったが、粒子径を揃えた Co ナノ粒子がメソ体シリカに埋められたスイカ型 Co@meso-SiO_2 触媒を用いて FT 反応を実施した結果、Co 粒子径が大きい Cat-12 h 触媒は短鎖ガソリン選択率 62.4%を示し、粒子径の小さい Cat-4 h 触媒は 66.2%の長鎖軽油選択率を実現した。これは従来の FT 定説および ASF 則を覆すものである。

阪大西山グループを中心に、ゼオライト結晶内活性点位置制御を進めた。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実現させた。まず、金属ナノ粒子の触媒能とゼオライトの形状選択性を兼ね備えた新規なゼオライト触媒の一つとして、Pt ナノ粒子を内包した silicalite-1 の開発を行った。Pt ナノ粒子が内包された silicalite-1 ゼオライトでは、ゼオライトの分子ふるい能を生かした形状選択的水素化が進むことが示された。次にコアシェル触媒の水熱安定性を評価した。コア触媒は水蒸気処理によって約 30%酸量の低下がみられたが、コアシェルに関しては酸量の低下がほとんど見られなかった。このことから、silicalite-1 コーティングにより、コアゼオライトの水熱安定性が向上することが明らかとなった。さらには、 Zn^{2+} 交換 ZSM-5([Al]-MFI)触媒に、Al の他に Ga を導入した[Al,Ga]-MFI ゼオライトを合成し、これを Zn^{2+} 交換した触媒を用いることで、EtA 反応の触媒寿命を向上させることに成功した。

横浜国大窪田グループを中心として、デュアルファンクション空間を有する 2 種類のゼオライト骨格(MSE、YFI)に着目した。MSE については、骨格中の酸点分布に関する検討を行った。脱アルミ前の MCM-68 (Si/Al=10)、酸処理による脱アルミ後の MCM-68 (Si/Al=107)に対して、嵩高いコリジンをプローブ分子として吸着させ FTIR 分光により検討した結果、室温では外表面酸点(B、L)の存在が明確となり、403 K に昇温すると、12 員環内の酸点の存在がわかった。硝酸処理による脱 Al によって、L2 のうちわずかに強い方および L1 が容易に除かれることがわかった。Si/Al=107 まで脱アルミすると、スーパーケージ内のみに残ることが示唆された。次に新規骨格ゼオライト YNU-5 のアンモニウム型のサンプル(Si/Al = 9)に対して、結晶性を検討したところ、Key factor は酸濃度でなく還流条件であることがわかった。安定化サンプルの ^{29}Si MAS NMR では $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ に由来するピークの寄与が大きく減少し、Si-migration による欠陥の減少と解釈された。さらに、550° C と 700° C におけるスチーミングも

検討したところ、 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ピークの減少はさらに顕著となった。550° C の熱処理だけで構造の単一性が高まり、T サイトを区別できる可能性が高まった。また、硝酸処理によって酸加水分解が起こりやすい(アクセスしやすい)12-12-8 員環マイクロ孔に面する Al が優先的に脱離することが示唆された。

【代表的な原著論文】

1. T. Yabe, K. Yamada, T. Oguri, T. Higo, S. Ogo, Y. Sekine, “Ni-Mg supported catalysts on low-temperature electro-catalytic tri-reforming of methane with suppressed oxidation”, *ACS Catal.*, vol. 8, pp. 11470-11477, 2018.
2. Qingpeng Cheng, Ye Tian, Shuaishuai Lyu, Na Zhao, Kui Ma, Tong Ding, Zheng Jiang, Lihua Wang, Jing Zhang, Lirong Zheng, Fei Gao, Lin Dong, Noritatsu Tsubaki, Xingang Li, “Confined Small-sized Cobalt Catalysts Stimulate Carbon-chain Growth Reversely by Modifying ASF Law of Fischer-Tropsch Synthesis”, *Nature Commun.*, Vol. 9, pp.3250, 2018
3. N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, and Y. Kubota, “Synthesis of novel aluminosilicate YNU-5 and enhancement of the framework thermal stability by post-synthesis treatment”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 280, pp. 66-74, 2019

§ 2. 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

- ・阪大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して詳細な検討をすすめる。
- ・横国大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逐次的に反応させることを狙う。
- ・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て早大を中心に解析をすすめる。
- ・プロセス化については常木グループ(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とブラッシュアップをはかり高効率化を進める。

(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
- ・カプセル触媒によるジメチルエーテル(DME)およびオレフィンの一段合成
- ・新規カプセル触媒を用いたオレフィンのヒドロホルミル化反応による n -アルデヒドの選択合成

(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 研究代表者: 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

- ・選択的な有用化合物合成に適したゼオライト合成における有機構造規定剤(OSDA)の選定と高効率合成
- ・デュアルファンクション構造体として機能するゼオライト系触媒材料の調製(OSDA 系および OSDA-free 系)
- ・デュアルファンクション構造体のナノ空間への触媒活性点の選択的導入
- ・MTO、DTO および高付加価値物質への転換反応に対する触媒性能の検討(親・疎水性も含めたトータルな物性制御により触媒性能の向上を図る)
- ・コア・シェル構造体の構築

(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)

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)化学プロセス研究所 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