

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. 研究成果の概要

シェール革命を背景に、天然ガスの 70-90%を占めるメタンを化学工業における原料として利用しようとの機運が高まっている。特に、メタンから、基幹化合物である低級オレフィンを直接合成するためのカップリング反応は、魅力的な反応の一つと捉えられている。しかし、本反応には一般に 750 °C 以上の高温が必要であり、このような条件では二酸化炭素の副生が顕著に進行してしまうため、低級オレフィン選択率が伸び悩むという問題がある。本問題を打開するために、本チームを構成する 5 つのグループ(反応1、反応2、材料、触媒設計及び評価、システム評価)が互いに連携しながら、メタンから低級オレフィンを高選択的に合成するための触媒反応系の開発に向けた研究を展開した。各グループの本年度の研究成果概要を以下に記載する。

(1) 反応グループ1

昨年度に引き続き、Ce 骨格置換 MFI 型ゼオライトの合成・活性評価に取り組むとともに、本年度は、スクリーニングの結果から、メタンの酸化的カップリング反応に有望であることが示唆された Mo や W の骨格内導入についてもあわせて検討した。その結果、メカノケミカル法を用いることで、上記いずれの元素の場合でも、MFI 型ゼオライトの骨格中に導入できることを見出した。このことから、本メカノケミカル法は、従来の水熱合成法よりも汎用的な金属骨格置換ゼオライト合成法となり得ると期待している。また、得られた各種ゼオライト触媒をそのまま、もしくは Ni 等の超微粒子を担持した後に、固定床流通式反応装置を用いて、酸素共存下におけるメタン転換活性(メタンの酸化的カップリング反応における触媒活性)を評価した。その結果、Mo 導入 MFI 型ゼオライトを用いた場合に、単純な担持 Mo 触媒と比較して、600 °C という比較的低い反応温度において、CO₂ への過剰な酸化反応を抑制しつつ C₂ 化合物を合成できることを見出した。これは、ゼオライト骨格内に 4 配位の Mo 種が選択的に構築され、副反応を引き起こすことが知られている 6 配位 Mo 種が試料

中に含まれていないことに起因すると推測される。すなわち、本例は、ゼオライト骨格内に活性点を導入する意義が明確となった好例であると考えられる。一方で、Mo 導入量が ppm オーダーであるために触媒活性点が少なく、C₂ 収率が 0.1%未満であることが課題である。また、触媒設計及び評価グループにより高活性であることが示唆された Ni 担持 B 導入 CHA 型ゼオライト、Ni 担持 Al 導入 CHA 型ゼオライトについても合成を試みており、特に前者を用いた場合に、600 °Cにおいて、C₂ 収率が 0.1%以上となることを見出している。2019 年度は、これら金属骨格置換ゼオライト触媒の開発に更に注力していく予定である。

(2) 反応グループ2

材料グループより提供された CeO₂を中心とした結晶面制御金属酸化物、ならびに市販品の金属酸化物について、固定床流通式反応装置を用いてメタンの酸化的カップリング反応を実施して、各々の触媒活性を評価した。その結果、CeO₂にドーピングする金属の種類によって、メタン転換活性が著しく変化することを見出した。これは、ドーピングする金属種によって、CeO₂の酸素吸蔵能を自在にコントロールできる可能性を示唆しており、来年度は、最適なドーパント、ドーピング量等について引き続き検討を行う。

なお、本グループと反応グループ1は、データの比較を容易にするために、同型の固定床流通式反応装置を使用しているが、本年度は本グループの装置を改良した。これにより、従来の2倍以上(W/F = 1.4 g・h/mol)まで接触時間を向上させることができるようになり、結果として、メタン転換率を増大させて触媒活性の評価がより容易となった。来年度は、本反応装置を駆使して、材料グループの金属酸化物触媒だけでなく、反応グループ1が検討しているゼオライト触媒についても活性評価を行っていく予定である。

(3) 材料グループ

メチルラジカルの生成を介したオレフィン合成が本チームの目的であり、そのためにはメタンの直接転換を可能にする触媒の開発が鍵となる。メチルラジカルの生成はメタンから水素を引き抜く能力に大きく依存するため、メタンから水素を引き抜く高い酸化力を持つ材料が触媒の候補となる。また、高温ではメチルラジカルはもちろん、生成されたオレフィンの酸化分解が進行することから、より低温でメタンから水素を引き抜く酸化的触媒が不可欠である。本グループでは、これまでに開発してきた超臨界流体を用いたナノ材料制御合成技術を基盤にして、高活性触媒開発に取り組んでいる。

酸化反応に高い触媒活性を呈する酸化鉄ナノ粒子の合成を行った。酸化鉄は自身の酸素を放出し、3 価の酸化状態から 0 価の金属鉄まで変化しながら、酸化反応を促進する。しかし、0 価の金属鉄まで還元されると、鉄粒子同士の凝集が生じ、触媒能が失活する。そのため本研究では、鉄の前駆体にジルコニア前駆体を混ぜて同時に反応させることで、酸化鉄の分散性を向上させた FeO_x-ZrO₂ ナノ触媒を合成した。また、超臨界乾燥法を適用することで、さらなる分散性の向上に成功し、極めて高い酸素貯蔵放出能力を達成した(図 1)。

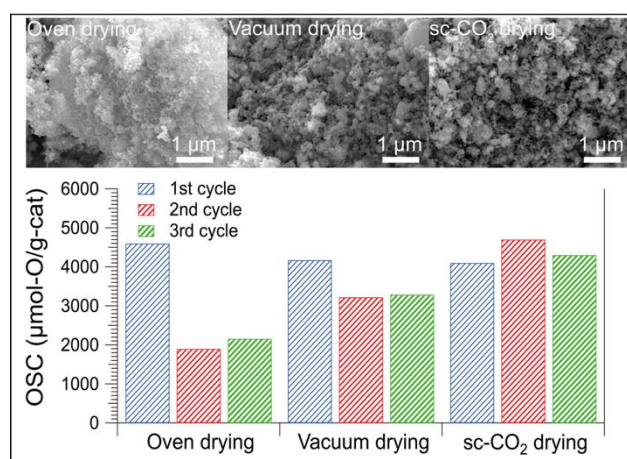


図1 乾燥方法による鉄ジルコニア酸素貯蔵能力の変化

(4) 触媒設計及び評価グループ

高いメタン転化率を有する金属イオン交換CHA触媒の開発を支援するため、Ni³⁺イオンを導入したB-CHA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-CHAの場合には450℃前後の比較的低温の領域でメタンをエタンに直接変換できる可能性が示唆された。

(5) システム評価グループ

本グループでは、合成反応システムに対して、モジュール化表現プロセスダイアグラム、エネルギー変換ダイアグラムなどのエクセルギー解析手法を提案した。また、ガス系に加えて蒸気系の自己熱再生熱循環システムの熱力学的機構をエクセルギー解析により明らかにした。また、予熱に必要なプロセス熱は自己熱再生により循環利用し、反応熱は吸熱反応と発熱反応を組み合わせること(コプロダクション)によって大幅なエネルギー削減が可能であることを見出した。

【代表的な原著論文】

1. Xiaodong Hao, Chunlin Chen, Mitsuhiro Saito, Deqiang Yin, Kazutoshi Inoue, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri and Yuichi Ikuhara, "Direct Imaging for Single Molecular Chain of Surfactant on CeO₂ Nanocrystals", *Small*, vol. 14, No. 31, pp.1801093, 2018
2. Chen Lu and Atsushi Tsutsumi, "Thermodynamic Mechanism of Self-Heat Recuperative Heat Circulation of Vapour System", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 70, pp.949-954, 2018
3. Gimyeong Seong, Tsutomu Aida, Yoshino Nakagawa, Tetsuya Nanba, Osamu Okada, Akira Yoko, Takaaki Tomai, Seiichi Takami and Tadafumi Adschiri, "Fabrication of FeO_x-ZrO₂ nanostructures for automotive three-way catalysts by supercritical hydrothermal synthesis with supercritical CO₂ drying", *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 147, pp.302-309, 2019

§ 2. 研究実施体制

(1) 反応グループ1

- 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
 - ・ヘテロ元素を骨格内導入したゼオライト触媒の開発
 - ・担持金属超微粒子の設計・開発

(2) 反応グループ2

- 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
 - ・超臨界法により合成した CeO_2 をはじめとする酸化物触媒の活性評価

(3) 材料グループ

- 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
 - ・メタン活性化を可能にする新規触媒の調製法の開発

(4) 触媒設計及び評価グループ

- 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
 - ・計算化学およびナノ構造解析に基づく触媒設計・評価

(5) システム評価グループ

- ① 主たる共同研究者: 堤 敦司 (東京大学教養学部附属教養教育高度化機構 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