

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
2016年度採択

2019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. 研究成果の概要

資源が少ないと叫ばれて久しい我が国において、メタンは、近海海底下に「メタンハイドレート」として莫大な埋蔵量が確認されている数少ない魅力的な資源である。また、シェール革命に端を発した天然ガスの大量供給・価格安により、メタンを有効活用しようとの動きが産学を問わず活発となっている。数あるメタン転換反応の中でも、カップリング反応は、化学工業における基幹化合物である低級オレフィンを直接合成できる重要かつ魅力的な反応である。しかし、従来の触媒反応系では 750 °C 以上の反応温度が必要であり、このような高温条件では CO や CO₂ が顕著に副生してしまい、カップリング生成物の選択率が頭打ちとなることが課題となっている。そこで本チームでは、低温(600 °C 以下)でのメタン活性化を実現可能な触媒材料を設計し、高選択的なカップリング反応系の構築を目標に掲げ、研究を推進している。そのために、本チームを構成する 7 つの研究グループ(反応 1-4、材料、触媒設計及び評価、システム評価)が有機的に連携しながら、触媒材料設計及び合成、活性評価、構造解析等に取り組んだ。2019 年度の各グループの研究成果・進捗の概要を以下に記載する。

(1) 反応グループ 1 (村松グループ)

2018 年度までに取り組んできた、メカノケミカル反応と水熱合成を組み合わせた独自の骨格置換ゼオライト合成法「メカノケミカル法」による Ce 含有 MFI 型ゼオライト([Ce]-MFI)の合成と、その触媒活性評価を継続して実施した。特に、2018 年度末に 300–350 °C でもカップリング反応による生成物(C₂化合物、主にエタン)が得られることを見出した[Ce]-MFI 担持 Pd 触媒(Pd/[Ce]-MFI)について、重点的に検討を行った。

Pd 担持量や反応条件の検討の結果、従来の触媒反応系よりも低い 100–400 °C において、最大 0.25%の収率で C₂化合物が生成することを見出した。酸素共存下・非共存下でのカップリング反応の結果や、山中チームとの連携を通じた XAFS 解析を含む反応前後の Pd/[Ce]-MFI についてのキャラクタリゼーション結果から、実際に担持されている化学種は PdO であり、これが触媒活性点として機能しているものと考えている。また、Ce を含まない MFI 型ゼオライトである ZSM-5 との比較により、担体に Ce が含まれている方が高い C₂収率が得られることを見出した。Ce は、触媒活性点として機能する PdO \leftrightarrow Pd の酸化還元サイクルを回しやすくする役割を有していると推測しており、この点については、2020 年度以降も引き続き山中チームと連携して *operando* XAFS 等の分析を実施することで明らかにしていく予定である。また、その知見に立脚して活性点の精密制御を行い、C₂選択率の向上を図る。

また、カップリング反応では、メタンの活性化と同様に、反応中間体として推定されるメチルラジカル同士が会う過程も重要なファクターと考えられる。すなわち、発達した細孔構造を有するゼオライトにおいては、そのナノ空間が基質や中間体の拡散、ひいては反応成績に影響を与えると予想される。そこで、細孔構造が触媒活性に与える影響を検討するべく、横井グループと連携してメカノケミカル法による Ce 含有 CHA 型ゼオライト([Ce]-CHA)合成を試みた。メカノケミカル法による MFI 型以外のゼオライト合成例はこれまで無かったが、今回、[Ce]-CHA を合成することに成功し、本法が汎用的な金属含有ゼオライト合成法になり得る可能性が示唆された。2020 年度は、他

の骨格構造を有するゼオライトについても合成を試みて、細孔構造が反応成績に与える影響を詳細に調べる予定である。

(2) 反応グループ 2 (朝見グループ)

本年度は、2017 年度に定めた触媒設計指針に基づき、FT 反応経路型の反応ルートに有効な触媒の探索を目標に研究を継続して展開した。具体的には、阿尻グループと連携しつつ、2018 年度から実施している CeO_2 をベースとした触媒系に対する有効な添加物を検討した。昨年度までに見出した添加物について、その添加量や添加法が与える影響を調べるとともに、阿尻グループから提供された露出面制御 CeO_2 ナノ粒子や市販の CeO_2 を比較して担体種の性状による活性の違いを検討するなど、網羅的な触媒探索を実施した。加えて、これまでにメタンの酸化的カップリング触媒として有効性が報告されている多種多様な金属酸化物についても、市販 CeO_2 に添加して反応特性を調べた。

(3) 反応グループ 3 (横井グループ)

本グループは 2019 年度より本研究に参画し、金属含有ゼオライト触媒によるメタンからの低級オレフィン合成に取り組んでいる。ゼオライト触媒に関しては村松グループと連携しながら進めている。金属含有ゼオライト触媒を用いたメタン転換反応については数多く報告され、最近においても活発に研究がなされている。村松グループがメカノケミカル法を基盤にしたメタロシリケート型ゼオライトの新規調製法ならびに触媒応用を軸に展開しているのに対し、本グループではメタンからの低級オレフィン合成反応に有効な金属種をいかにゼオライトのナノ空間内に構築するかに注力し、各グループにフィードバックしている。2019 年度において、メタン活性化能を有する Ni に着目し、Ni 含有ゼオライト触媒上でのメタン転換反応に対する骨格組成の影響を明らかにした。CHA 型アルミノシリケートに含浸法およびイオン交換法により Ni 種を導入した触媒を調製し、酸素雰囲気下でのメタン転換反応を行った。導入法による Ni 種の違いを明らかにし、酸素存在下でのメタン転換反応に対して Ni 種の影響を検討した。さらに、蟹江グループと連携しながら、反応結果と密度汎関数法を用いた熱化学計算に基づき、メタン転換反応に対する活性中心について検討した。その結果、従来はゼオライト骨格内のイオン交換サイトに酸素を挟み架橋した複核 Ni 酸化物カチオンが反応に有効だと考えられていた。しかしながら今回、CHA 型アルミノシリケートのイオン交換サイトには、Ni 種は酸化物型カチオンで存在するよりも、単核種の Ni カチオン種として骨格内 O 原子近傍に存在し、このような Ni 種が反応活性中心であることが示唆された。2020 年度以降は今回の結果を踏まえ、金属種やゼオライト構造、組成の影響(骨格内 Al 含有量)などを最適化し、高性能化を目指す計画である。

(4) 反応グループ 4 (鎌田グループ)

本グループは横井グループと同様に 2019 年度より本研究に参画し、金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドやメタノールなどの含酸素生成物合成に取り組んでいる。金属酸化物と比較して弱い塩基性をもつ金属リン酸塩によるメタン部分酸化生成物の逐次酸化反応の抑制効果を利用し、より温和な条件でも選択酸化を促進する高機能金属リン酸塩触媒の開発が本グループ

の目的である。金属リン酸塩は金属酸化物やゼオライトなどと比較してメタン変換反応の触媒としての研究例は少ないものの、選択酸化・酸化的プロモ化・酸化的カップリング反応に有効である。しかしながら、合成手法は原料溶液の蒸発乾固した前駆体を焼成する混合法がほとんどであり、高表面積をもつ金属リン酸塩触媒の合成検討は積極的に行われていないため、最適組成触媒とその合成手法の探索というアプローチにより研究を展開している。2019年度では、リンゴ酸を用いたゾル-ゲル法により合成した高表面積リン酸鉄によるメタンからホルムアルデヒドへの選択酸化反応の触媒特性と分光学的手法を用いた反応機構について検討した。リンゴ酸で合成したリン酸鉄は混合法により合成した既報の触媒よりも高い触媒活性・耐久性を示した。また、酸化・還元サイクルの実験から、リン酸鉄とピロリン酸鉄との間で可逆的なレドックスサイクルがメタン酸化に重要な役割を果たしていること、C-H結合が形式的にプロトンと電子という形で活性化されることが示唆された。プローブ分子の吸着 IR から、塩基点を有する酸化鉄とは異なり、リン酸鉄が均質な Lewis 酸点と弱塩基点を有することがわかり、逐次酸化抑制効果の可能性が確認された。また、リン酸鉄よりも高活性を示す他金属を含むリン酸塩触媒の検討により、有機溶媒中で合成したリン酸ビスマス触媒を合成し、反応条件の最適化検討よりホルムアルデヒド収率 1%以上を達成した。2020年度は、パルス反応装置を用いた実験によりリン酸鉄触媒の構造変化と反応性の相関を明らかにしつつ、リン酸ビスマス触媒の最適な合成法の確立・他金属を含む金属リン酸塩の検討による更なる高機能化に取り組んでいく予定である。

(5) 材料グループ (阿尻グループ)

前年度までの検討から、酸化力が非常に高い CeO_2 ナノ粒子が密に凝集した材料では、 CeO_2 ナノ粒子表面で生成したメチルラジカルが、その近傍の CeO_2 種でさらに活性化・分解されて CO_2 やコークに転化することが示唆されている。低温でも高い低級オレフィン生成活性を維持しながら、過度な酸化反応を抑制するためには、 CeO_2 を分散して配列することが望ましい。そこで、本研究グループでは、メソポーラスシリカ SBA-15 を用いたハードテンプレート法により、多孔性 CeO_2 の開発を目指して研究を展開した。また、昨年度に引き続き、朝見グループと連携して、性状をコントロールした CeO_2 (露出面制御 CeO_2) について、添加物の効果を検討した。

(6) 触媒設計及び評価グループ (蟹江グループ)

高いメタン転化率を示す金属イオン交換 CHA 触媒の開発を支援するため、横井グループがイオン交換法で作成した $\text{Ni}[\text{Al}]\text{-CHA}$ 触媒の活性点の構造決定を第一原理計算と横井グループの分光学的解析法 (XPS, NMR 等) と組み合わせて行った。その結果、 $\text{Ni}[\text{Al}]\text{-CHA}$ 触媒の活性点は単核の Ni^{2+} 及び Ni^{3+} が同型置換された Al の近傍に存在する構造であることが明らかになった。

(7) システム評価グループ (堤グループ)

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。これによって、

合成反応プロセスの昇温・冷却過程において、燃焼・加熱、自己熱回収および自己熱再生を比較したところ、自己熱再生が理論的にも圧倒的に省エネルギーとなることが確認された。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なることを見出した。また、自己熱再生技術が、実際にエタノール生産企業のアルコール蒸留設備に社会実装され、これにより年間 CO₂ 排出量を約 35%削減することができた。

【代表的な原著論文】

1. Mizuho Yabushita, Motohiro Yoshida, Fumiya Muto, Mami Horie, Yusuke Kunitake, Toshiki Nishitoba, Sachiko Maki, Kiyoshi Kanie, Toshiyuki Yokoi and Atsushi Muramatsu, “Hydrothermal synthesis of Ga-substituted MFI zeolites via a mechanochemical process and their catalytic activity for methane transformation”, *Molecular Catalysis*, vol. 478, pp. 110579, 2019
2. Gimyeong Seong, Tsutomu Aida, Yoshino Nakagawa, Tetsuya Nanba, Osamu Okada, Akira Yoko, Takaaki Tomai, Seiichi Takami, 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
3. Yuanzheng Zhu, Gimyeong Seong, Takio Noguchi, Akira Yoko, Takaaki Tomai, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, “Highly Cr-Substituted CeO₂ Nanoparticles Synthesized Using a Non-equilibrium Supercritical Hydrothermal Process: High Oxygen Storage Capacity Material Designed for Low-Temperature Bitumen Upgrading Process”, *ACS Applied Energy Materials*, vol. 3, pp. 4305–4319, 2020

§ 2. 研究実施体制

(1) 反応グループ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
 - ・メタンを低級オレフィンへ直接転換可能な多孔質金属酸化物触媒の創製

(2) 反応グループ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
 - ・露出面制御ナノ触媒上でのメタン転化特性の解析

(3) 反応グループ3 (横井グループ)

- ① 主たる共同研究者: 横井 俊之 (東京工業大学科学技術創成研究院、准教授)
- ② 研究項目
 - ・金属含有ゼオライト触媒によるメタンからの低級オレフィン合成

(4) 反応グループ4 (鎌田グループ)

- ① 主たる共同研究者: 鎌田 慶吾 (東京工業大学科学技術創成研究院、准教授)
- ② 研究項目
 - ・金属リン酸塩触媒によるメタンの直接酸化

(5) 材料グループ (阿尻グループ)

- ① 主たる共同研究者: 阿尻 雅文 (東北大学材料科学高等研究所、教授)
- ② 研究項目
 - ・超臨界水熱合成による露出面制御ナノ触媒開発

(6) 触媒設計及び評価グループ (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、教授)
- ② 研究項目
 - ・計算化学、構造解析に基づく触媒設計及び評価

(7) システム評価グループ (堤グループ)

- 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
 - ・エクセルギー解析に基づく触媒プロセス、操作条件の提案