

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
2017年度採択研究代表者

2020年度 年次報告書

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. 研究成果の概要

天然ガス中のメタンを一部の原料として化学製品を製造することを目的として、メタンによるベンゼンメチル化 ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$) を開発している。MFI 型ゼオライトに Co を担持すると触媒活性が発現する。ゼオライトは Si-O 骨格からなる結晶で Si の一部が Al に同型置換することでカチオンを保持できるイオン交換サイトを有し、マイクロ細孔を持つ物質の一群である。結晶構造は英大文字 3 文字からなる記号で識別され、MFI もその一つである。MFI のイオン交換サイト上に担持された Co 種が活性種であることがわかった。またメタンによるベンゼンのメチル化と同時に副反応としてメタンの脱水素反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) も進行するが、イオン交換サイト濃度が 0.30 mol kg^{-1} 程度で目的反応の選択率が大きく向上することがわかった。これらのメタン活性化機構を解明するために量子化学計算を行ったところ、メタン・ベンゼン混合気流中で電子求引性の強い α 位置の Co^{2+} にベンゼンが吸着して強く安定化され、これが原動力となってベンゼン-Co-メタン錯体の形成に要するエネルギーを引き下げ、反応を進行させていることが明らかとなった。また(i) 前処理時のメタン脱水素反応の抑制, (ii) 触媒の整粒, (iii) 反応温度 873 K, (iv) $W/F = 8.15 \text{ g h mol}_{\text{total gas}}^{-1}$, の条件での反応により、安定性を維持したままトルエン収率 13%を達成した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 鳥取大学グループ

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

- ・Key intermediate の解析および速度解析
- ・メタノール生成系などでの触媒探索および遷移金属種の特性格解析
- ・高性能をもたらすゼオライト合成

(2) 東京大学グループ

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 教授)

② 研究項目

- ・酸強度-構造データベースに基づいてユニークなゼオライトを合成, いくつかの条件で遷移金属種担持, メタン+ベンゼン反応系で性能評価

(3) 工学院大学グループ

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

- ・Pd 系触媒の可能性見極め
- ・X 線吸収スペクトルの測定
- ・高活性な触媒の設計

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Position and Lewis Acidic Property of Active Cobalt Species on MFI Zeolite for Catalytic Methylation of Benzene with Methane”, *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 310, p. 110649, 2020
- 2) “Comparative Study of Direct Methylation of Benzene with Methane on Cobalt-exchanged ZSM-5 and ZSM-11 Zeolites”, *Appl. Catal., A: Gen.*, vol. 601, p. 117661, 2020
- 3) “Reactivity of Methane and Benzene over Metal/MFI Zeolite Analyzed with Temperature-Programmed Reaction Technique”, *ChemCatChem.*, vol. 12, p. 2333, 2020