

多様な天然炭素資源の活用を資する革新的触媒と創出技術
2017年度採択研究代表者

2021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

Co/MFI ゼオライトがメタンによるベンゼンメチル化反応に高い活性を持ち、骨格内 Al 濃度 0.3 mol kg^{-1} で適度に Al 間が離れている場合に比較的高い選択率を示すことがわかっているが、メタンの単純脱水素化も進行するため、メタン基準選択率は典型的な条件で 40% 台であった。今回は空気の漏れ込みを遮断するとメタン基準選択率が著しく向上した。メタン分圧を上げると選択率を損なうことなく速度が増大し、速度 $0.05 \text{ kg}_{\text{トルエン}} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、メタン基準選択率 78% を達成した。

量子化学計算によって、適度に Al 間が離れている Co/MFI ゼオライト上では、 Co^{2+} の 4 つの結合手のうち 2 本が、Al-O-Si 架橋の O (イオン交換サイトの塩基点) ではなく Si-O-Si 架橋の O (中性) に弱く結合し、ベンゼン-Co 錯体上にさらにメタン由来の CH_3 が配位し、続いてベンゼンをメチル化する律速段階のエネルギーを著しく低減させることが明らかとなり、実験と一致した。

MFI ゼオライトを、 AlCl_3 を Al 源、コロイダルシリカを Si 源、 $\text{Na}^+ : (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ モル比を 0 : 40 または 9.9 : 30.1 として合成し Co を担持すると高い触媒活性を示した。コロイダルシリカを Si 源、 $\text{Na}^+ : (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$ モル比を調整した場合には α サイトが多いことがわかり、高い活性をもたらす α サイトを増やす方法を見出すことができた。

骨格内 Al 濃度 0.3 mol kg^{-1} の MFI 上では、酸性でのイオン交換では Co が担持されず、含浸または中性でのイオン交換が必要である。XAFS と in-situ IR によって、中性では水酸化コバルトが MFI の外表面に沈殿し、焼成で Co^{2+} が分散し、反応中に一部が Co^0 に還元されることがわかった。これらは量子化学計算での傾向と一致する。また一部が Co^0 に還元されると高い活性を示すこともわかった。

§ 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
 - ・ Co/MFI の組成の調整による活性・選択性の向上
 - ・ メタン-ベンゼン-微量酸素の系で平衡の制約を外し、反応効率(収率)を高める試み
 - ・ 他チームの試料の酸性質解析および反応試験

(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
 - ・ Co/MEL の最適化による Co/MFI を超える触媒の調製
 - ・ α 位置の多いゼオライトの利用
 - ・ 他チームへのゼオライト提供

(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
 - ・ Co/MFI 系のオペランド解析
 - ・ Co-異種元素(リン, 炭素, 窒素, 及び他金属)の錯体や化合物の担持