

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「メタンによる直接メチル化触媒技術の創
出」

研究終了報告書

研究期間 2017年10月～2023年3月

研究代表者: 片田直伸
(鳥取大学大学院工学研究科, 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

メタンによるベンゼンメチル化 ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$) において、高[Al] MFI ゼオライトに Co^{2+} をイオン交換で導入した触媒では、メタンの脱水素による炭素質と水素の生成 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) が進行するためメタン基準選択率(反応温度が高いほど下がり、他の条件にはあまり依存しない)は 813 K で 20 % 台であり、反応速度を上げるために温度や原料分圧を上げることが困難であった。

共同研究グループ3(尾澤グループ)では、第一原理計算でベンゼンが先に Co に吸着して強く安定化され、これが原動力となってメタン活性化の高いエネルギーを相殺し、見かけの活性化エネルギーを下げるユニークな反応機構を明らかにした。この機構では α 部位に位置する Co 種で進行し、速度は、Al 間距離に敏感で適度に離れた Al 対によって高められることも明らかにされた。また、研究代表者グループ(片田グループ)では、実験的にゼオライト担持カチオンの Lewis 酸性が強いほど選択性が高いこと、および担体ゼオライト骨格の電子受容性が高いほど担持 Co が強い Lewis 酸となることを見出した。共同研究グループ2(奥村グループ)では、低温で活性を示す Pd/ゼオライト系が、ゼオライトの骨格外 Al 種が Lewis 酸性を示す条件で、Lewis 酸性は弱いメタン活性可能が高い Pd と組み合わせると活性が向上することを見出し、Lewis 酸がベンゼンを、脱水素能を持つ遷移金属種がメタンを活性化する触媒系の有用性を明らかにした。Co の場合には、その 2 つの役割を兼ねるため、 α 部位のように広い空間が必要となると考えられる。以上から、電子受容性が高く α 部位の多い骨格を持つ低[Al]ゼオライトに最大限 Co を担持する設計指針を確立した。

共同研究グループ1(脇原グループ)では、 α 部位の多い MEL ゼオライトの[Al]をある程度調整できる合成法を開発した。共同研究グループ2(奥村グループ)では、低[Al]で Co^{2+} 交換が困難な状況でも担持できる低 pH 交換および外表面への単分散 Co 種の形成法を開発し、いずれも高い性能を持つ触媒の開発に至った。その過程では operando XAFS など先進的キャラクタリゼーションの有用性が示された。

研究代表者グループ(片田グループ)では、当初酸素導入系で酸素+メタンによるメタノール製造、メタン+ベンゼンで生成する水素を酸素で酸化することで平衡の制約を破る試みなどのために、さまざまな遷移金属/ゼオライト上での有機物-酸素系の反応を行った。その結果、メタン+ベンゼン系で酸素が混入すると、メタンの脱水素による炭素質と水素の生成が促進されることがわかり、メタン基準選択率は 75%以上に向上した。そこで反応条件を高圧にするなどで反応速度の向上も可能となった。

以上の結果、本研究ではメタンを原料とする特徴的な触媒反応であるベンゼンメチル化について、先駆的解析法を用いて反応機構を明らかにし、活性点と反応場の設計指針を得た。求められる活性点の構造を得るためにゼオライト合成や遷移金属種担持の足場を固め、気相雰囲気を最適化することと合わせて、反応速度と選択性を目標まで向上させることができた。

このほかに、研究代表者グループ(片田グループ)ではエタンによるベンゼンエチル化に対して Pb/MFI が高い活性を持つことを見出した。共同研究グループ1(脇原グループ)では 2 価のイオン交換サイトを持つジンコシリケートを新規合成した。研究代表者グループ(片田グループ)ではゼオライトの微細構造と酸強度の関係を解析し、強い電子受容性を持つイオン交換サイトが狭い空間に発現する一般則を見出し、さらにその例外となる YFI 型ゼオライトで大きな空間に強い電子受容性を持つイオン交換サイトが発現することを見出した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. メタンを用いたベンゼンのメチル化触媒における MFI ゼオライト上の活性コバルト種の位置とLewis酸性特性

概要:Co/MFIゼオライトのUV-vis分光により、 $\alpha\sim\gamma$ に分類される二価イオン交換サイトの中で、10-ringに突き出す α 位置へは、 Co^{2+} は高担持量領域またはMgやPb共存下でよく担持されるということがわかった。メタンによるベンゼンメチル化($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$)活性は α 位置 Co^{2+} の量に依存していた。開いた空間に突き出すCo種が活性と結論される。脱水素触媒に対するゼオライト担体の微細構造の効果がこれほど顕著となったのは初めてで、後の反応機構の解明や活性サイト・反応場の設計の端緒となった。

2. 温度プログラム反応法による金属/MFIゼオライト上でのメタンとベンゼンの反応性解析

概要:昇温反応法によってMFIゼオライト上のさまざまな遷移元素の幅広い温度領域におけるメタン-ベンゼン混合気流中での反応性を調べた。貴金属は低温でメタンの脱水素活性を持ち、低温で還元されるとメタンの脱水素を優先して促進するようになり、高温では選択性が低く劣化も速い。Coは酸化状態を保ったままメタンによるベンゼンのメチル化を選択的に促進することがわかった。元素の特徴と反応機構の大筋が明らかとなり、第一原理計算による特異な反応機構解明につながった。

3. Co/MFIゼオライト触媒によるメタンを用いたベンゼンの直接メチル化反応

概要:773 Kにおいてゼオライトに遷移元素を担持してメタンによるベンゼンのメチル化を試みた。多くのゼオライトと遷移元素の組み合わせの中でCo/MFIのみ触媒活性を示した。同位体を用いてメタンの炭素がトルエンのメチル基の炭素になっていることを実証し、メタンによるベンゼンのメチル化によってトルエンが生成したことを確認した。流通反応で定常的に生成物を得て、かつ同条件で同位体を用いて反応の進行を証明したのは世界初であるが、これらが可能なほどの反応速度を達成したためである。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. アルキル基含有芳香族炭化水素の製造方法及びアルキル化反応用触媒 特願 2021-86458 (2021). 片田直伸、金原慶吾、松原仁志、辻悦司、菅沼学史、荻野智大、小野裕史
概要:Co触媒によるメタンによるベンゼンメチル化において、MFIゼオライト担体中の骨格内Al濃度によってメタン基準選択率が大きな影響を受け、濃度を1.3から0.3 mol kg⁻¹に下げると選択率が30から50%程度に上昇した。この触媒で反応場設計を行い、高温・高接触時間条件ではベンゼン基準収率13%、酸素遮断・高圧条件では目的反応速度0.15 kg_{toluene} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹とメタン基準選択率75%を両立(本課題の数値目標達成)などの成果に至った。

2. コバルト交換ZSM-5およびZSM-11ゼオライトを用いたベンゼンとメタンの直接メチル化反応の比較研究

概要:ZSM-5(MFI)に近く、より多くの α 部位を有するトポロジー構造MELを持つZSM-11を合成し、Coを担持した触媒(Co/MEL)がメタンによるベンゼンメチル化に高い活性を示した。[Al]が同等のCo/MFIよりCo/MEL上の α 型 Co^{2+} 量が多く活性は高かった。Co/MFIで見出された α 型 Co^{2+} の設計指針に基づいて高活性をもたらすゼオライトを合成。有用な反応に対する高い活性を得た希有な例となった。

3. MFIゼオライト上のメタンを用いたベンゼンの直接メチル化における第二元素の共存による活性コバルト種の選択的形成

概要:Co種が均一に担持されるような条件(高[Al]MFIゼオライト上の Co^{2+} のイオン交換)による担持量と共存元素の触媒活性への影響を調べ、Co種に複数の種類があること、活性な種は限られた条件で形成され、共存元素のない条件ではCo/Al=0.3~0.5で主に形成されること、MgやPbを共存させると選択的に形成されることなどを見出した。後にこれが α 部位のCoであることがわかり、活性サイト設計による活性・選択性の向上に発展した。

<代表的な論文>

1. Hitoshi Matsubara, Kana Yamamoto, Etsushi Tsuji, Kazu Okumura, Koshiro Nakamura, Satoshi Suganuma and Naonobu Katada, "Position and Lewis Acidic Property of Active Cobalt Species on MFI Zeolite for Catalytic Methylation of Benzene with Methane", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **310**, 110649 (2020)

概要: Co/MFI ゼオライトの UV-vis 分光により、 $\alpha \sim \gamma$ に分類される二価イオン交換サイトの中で、10-ring に突き出す α 位置へは、 Co^{2+} は高担持量領域または Mg や Pb 共存下でよく担持されるということがわかった。メタンによるベンゼンメチル化 ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$) 活性は α 位置 Co^{2+} の量に依存していた。開いた空間に突き出す Co 種が活性と結論される。脱水素触媒に対するゼオライト担体の微細構造の効果がこれほど顕著となったのは初めてで、後の反応機構の解明や活性サイト・反応場の設計の端緒となった。

2. Peidong Hu, Koshiro Nakamura, Hitoshi Matsubara, Kenta Iyoki, Yutaka Yanaba, Kazu Okumura, Tatsuya Okubo, Naonobu Katada and Toru Wakihara, "Comparative Study of Direct Methylation of Benzene with Methane on Cobalt-exchanged ZSM-5 and ZSM-11 Zeolites", *Appl. Catal., A: Gen.*, **601**, 117661 (2020).

概要: ZSM-5 (MFI) に近く、より多くの α 部位を有するトポロジー構造 MEL を持つ ZSM-11 を合成し、Co を担持した触媒 (Co/MEL) がメタンによるベンゼンメチル化に高い活性を示した。[Al] が同等の Co/MFI より Co/MEL 上の α 型 Co^{2+} 量が多く活性は高かった。Co/MFI で見出された α 型 Co^{2+} の設計指針に基づいて高活性をもたらすゼオライトを合成。有用な反応に対する高い活性を得た希有な例となった。

3. Koshiro Nakamura, Akihito Okuda, Kiyotaka Ohta, Hitoshi Matsubara, Kazu Okumura, Kana Yamamoto, Ryosuke Itagaki, Satoshi Suganuma, Etsushi Tsuji and Naonobu Katada, "Direct Methylation of Benzene with Methane Catalyzed by Co/MFI Zeolite", *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).

概要: 773 K においてゼオライトに遷移元素を担持してメタンによるベンゼンのメチル化を試みた。多くのゼオライトと遷移元素の組み合わせの中で Co/MFI のみ触媒活性を示した。同位体を用いてメタンの炭素がトルエンのメチル基の炭素になっていることを実証し、メタンによるベンゼンのメチル化によってトルエンが生成したことを確認した。流通反応で定常的に生成物を得て、かつ同条件で同位体を用いて反応の進行を証明したのは世界初であるが、これらが可能なほどの反応速度を達成したためである。

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 研究代表者グループ

研究代表者: 片田 直伸(鳥取大学大学院工学研究科 教授)

研究項目

- [I-A] 数種の遷移金属/ゼオライト上でのメタン+ベンゼン反応系で反応過程の解明
- [I-B] 「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」における性能評価
- [I-C] 「遷移金属の種類と担持条件を広く変化させ、残ったイオン交換サイトと遷移金属種の特性解析、メタン+ベンゼン反応系で性能評価」における性能評価
- [I-D] [I-A]~[I-C]の知見を組み合わせ、メタン+ベンゼン反応系でゼオライトと遷移金属の幅広い組み合わせに対してそれぞれのサイト上での各過程の速度を得る
- [II-A] 数種の遷移金属/ゼオライト上で酸素・水・アンモニア添加系で反応過程の解明
- [II-B] 「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、酸素・水・アンモニア添加系で性能評価」における性能評価
- [II-C] 「遷移金属の種類と担持条件を広く変化させ、残ったイオン交換サイトと遷移金属種の特性解析、酸素・水・アンモニア添加系で性能評価」における性能評価
- [II-D] [II-A]~[II-C]の知見を組み合わせ、酸素・水・アンモニア添加系でゼオライトと遷移金属の幅広い組み合わせに対してそれぞれのサイト上での各過程の速度を得る
- [III] 「[I]、[II]の知見を組み合わせ、メタンを最も有効に利用できる方法を設計し、実証する。」における反応試験。

② 共同研究グループ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)

研究項目

- [I-B] 「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」におけるゼオライト合成
- [I-D] 「[I-A]~[I-C]の知見を組み合わせ、メタン+ベンゼン反応系でゼオライトと遷移金属の幅広い組み合わせに対してそれぞれのサイト上での各過程の速度を得る」において、研究代表者 G と緊密に連携し、フィードバックによって構造(原子配列)・組成・形態に新規性を有するゼオライトを合成する。
- [II-B] 「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、酸素・水・アンモニア添加系で性能評価」におけるゼオライト合成
- [II-D] 「[II-A]~[II-C]の知見を組み合わせ、酸素・水・アンモニア添加系でゼオライトと遷移金属の幅広い組み合わせに対してそれぞれのサイト上での各過程の速度を得る」において、研究代表者 G と緊密に連携し、フィードバックによって構造(原子配列)・組成・形態に新規性を有するゼオライトを合成する。
- [III] 「[I]、[II]の知見を組み合わせ、メタンを最も有効に利用できる方法を設計し、実証する。」において、研究代表者 G と緊密に連携し、フィードバックによって構造(原子配列)・組成・形態に新規性を有するゼオライトを合成する。

③ 共同研究グループ2

主たる共同研究者: 奥村 和(工学院大学先進工学部 教授)

研究項目

- [I-C] 「遷移金属の種類と担持条件を広く変化させ、残ったイオン交換サイトと遷移金属種の特性解析、メタン+ベンゼン反応系で性能評価」における遷移金属種解析
- [I-D] 「[I-A]~[I-C]の知見を組み合わせ、メタン+ベンゼン反応系でゼオライトと遷移金属の幅広い組み合わせに対してそれぞれのサイト上での各過程の速度を得る」において、

- 研究代表者 G と緊密に連携し、フィードバックによって遷移金属種を設計する。
- [II-C] 「遷移金属の種類と担持条件を広く変化させ、残ったイオン交換サイトと遷移金属種
の特性解析、酸素・水・アンモニア添加系で性能評価」における遷移金属種解析
- [II-D] 「[II-A]～[II-C]の知見を組み合わせ、酸素・水・アンモニア添加系でゼオライトと遷移
金属の幅広い組み合わせに対してそれぞれのサイト上での各過程の速度を得る」に
おいて、研究代表者 G と緊密に連携し、フィードバックによって遷移金属種を設計す
る。
- [III] 「[I]、[II]の知見を組み合わせ、メタンを最も有効に利用できる方法を設計し、実証す
る。」において、研究代表者 G と緊密に連携し、フィードバックによって遷移金属種を設
計する。

④ 共同研究グループ3

主たる共同研究者:尾澤伸樹(東北大学未来科学技術共同研究センター 特任准教授)

研究項目

[I-A] 量子化学計算による反応機構解明

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

領域内村松チームの久保グループと共同で第一原理計算を用いた中間体候補のエネルギー計算を多数行い、反応機構、律速段階、Co へのベンゼンの吸着が活性をもたらすことなどを明らかにした。後に当チーム内に尾澤グループを形成した。

本チームには ENEOS の研究者が参加者し、反応の目標設定および進展の方向について情報提供している。

スペイン・バレンシア工科大の Rey グループ、台湾・国立台湾大の Wu グループに大学院生をそれぞれ 2 名および 1 名派遣し、異種元素含有ゼオライト、Co 含有メソポーラス材料の合成技術を導入している。

チーム内の奥村グループは XAFS のオペランド解析の解析法確立を宍戸チーム板東グループと共同で行った。

高压での反応技術について山下チームと検討を行い、情報を受けた。