

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」
平成 26 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書

関根 泰

早稲田大学 先進理工学部
教授

超空間制御触媒による不活性低級アルカンの自在転換

§ 1. 研究実施体制

(1)「早稲田大」関根グループ

- ① 研究代表者: 関根 泰 (早稲田大学先進理工学部応用化学科、教授)
- ② 研究項目
電場中のメタン・エタン転換コアシェル触媒プロセスの開発と確立

(2)「富山大」椿グループ

- ① 主たる共同研究者: 椿 範立 (富山大学大学院理工学研究部(工学)、教授)
- ② 研究項目
新規高機能カプセル触媒の開発
 - ・カプセル触媒によるジメチルエーテル(DME)の一段合成
 - ・新規カプセル触媒によるオレフィンのヒドロホルミル化反応による n-アルデヒドの選択合成

(3)「大阪大」西山グループ

- ① 主たる共同研究者: 西山 憲和 (大阪大学大学院基礎工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・コアシェル型ゼオライト構造触媒の開発

(4)「横浜国立大」窪田グループ

- ① 主たる共同研究者: 窪田 好浩 (横浜国立大学工学研究院、教授)
- ② 研究項目
 - ・選択的な有用化合物合成に適したゼオライト合成における有機構造規定剤(OSDA)の選定と高効率合成
 - ・デュアルファンクション構造体として機能するゼオライト系触媒材料の調製(OSDA 系および OSDA-free 系)
 - ・デュアルファンクション構造体のナノ空間への触媒活性点の選択的導入
 - ・MTO, DTO および高付加価値物質への転換反応に対する触媒性能の検討(親・疎水性も含めたトータルな物性制御により触媒性能の向上を図る)
 - ・コア・シェル構造体の構築

(5)「東京工業大」横井グループ

- ① 主たる共同研究者: 横井 俊之 (東京工業大学資源化学研究所、助教)
- ② 研究項目 「ナノ空間内の活性点の位置制御と構造体触媒の高度構造解析」
 - ・有機・無機カチオンの制御によるゼオライトナノ空間内の活性点位置制御手法の開発
 - ・活性点位置を制御したゼオライトの触媒によるメタノールからの高選択率プロピレン製造プロセスの開発

・各グループで開発されるナノ空間内の活性点分布解析ならびに構造体触媒の高度構造解析の実施

(6)「日本触媒」常木グループ

- ① 主たる共同研究者:常木英昭 ((株)日本触媒 研究本部 技監)
- ② 研究項目
 - ・低級アルカン変換触媒プロセスの構築

(7)「三菱化学」山口グループ

- ① 主たる共同研究者:山口 正志(三菱化学(株) 開発研究所 石化技術開発室 主任研究員)
- ② 研究項目
 - ・超高選択的プロピレン合成用ゼオライト触媒の探索
 - ・プロピレン合成反応系における反応雰囲気の影響確認実験

(8)「旭化成ケミカルズ」角田グループ

- ① 主たる共同研究者:角田 隆(旭化成ケミカルズ モノマー・触媒研究所所長)
- ② 研究項目
 - 構造体触媒への電場印加によるメタン転換の実証化支援
 - ・各大学で開発された触媒にイオニクス層を形成し電場を印加した系におけるメタン転換の反応速度解析、反応器形式の検討、プロセスの概略設計とフィジビリティスタディ、触媒の実用化に関する検討

§ 2. 研究実施の概要

天然ガスの主成分であるメタンは、その反応性の低さゆえに、燃焼以外の用途に乏しい。一方で現在北米でのシェールガス産出などで、これまで燃焼が主だったメタンの化学的転換利用(有用な化合物への変換)の重要性が謳われている。メタン化学的転換の方法としては、メタン酸化カップリングによるエチレンへの直接転換などが知られるが、未だ商業化可能なプロセスが確立できていない。この反応は生成物 C_2 炭化水素が逐次酸化されることにより、転化率と選択率がトレードオフとなり、メタンからのエチレン単流収率 30%以上を達成する例はほとんど報告されていない。これらの問題を解決し、高収率・高選択性を実現するために、低温でメタンを活性化することを狙い、低温作動可能な反応場である電場触媒反応の適用を進めた。また、得られたエチレンやメタノール、合成ガスをさらに付加価値の高い生成物へと導くために、コアシェル構造を有する触媒を調製し、その機能を詳細に検討した。

今年度の研究結果において、ポリオキソメタレートセラミに担持した触媒を用い電場を印加した場合、常温近傍でもメタンが反応し、高い C_2 選択率を示した。その際に触媒表面の酸素が酸化還元的に反応し、電場を印加した際にのみ、 C_2 生成活性が発現することを見出した(関根グループ)。

引き続いての反応として、合成ガスから、FT 合成によって末端オレフィンを選択的に合成できることを念頭に置き、末端オレフィンと合成ガスからのホルミル化反応による n-長鎖アルデヒド(洗剤および合成軽油の原料)の合成にも成功した(樗グループ)。併せて、コアシェル構造を有する触媒調製として、コア部の担体となるメソポーラスゼオライトを有機鋳型法により合成することに成功した(西山グループ)。

さらに、単一結晶子の中に異質の空間をもち、二元機能の作り込みへのポテンシャルを有するデュアル空間構造体の構築を行った。また、ゼオライトを多層化するコアシェル型構造体触媒において、コアにもシェルにもなりうる多様なゼオライト構造の合成検討を行った。いずれにおいても、有効な有機-無機相互作用を介して有用ゼオライトの結晶化を促進する意図で、有機の構造規定剤(OSDA)を設計・合成した。OSDA 2 を用いた AFX の合成は世界初で、しかも生成物は従来にないほどの高い結晶性を有していた(特願 2015-51738)(窪田グループ)。また、有機・無機カチオンの制御によるゼオライトナノ空間への選択的活性点形成(横井グループ)も推し進めた。MFI 型ゼオライト、ZSM-5 を多価アルコールであるペンタエリストール(PET)と NaOH 系で合成すると([PET, Na]と表記)、Al をインターセクション以外に選択的に配置できることを見出した。また、*tert*-Butanol, Decylalcohol, Trimethylolethane に用いることで Al をインターセクションに面していない空間に選択的に配置できることを見出し、この Al 位置は MTO 反応における触媒寿命に大きく影響を及ぼすこ

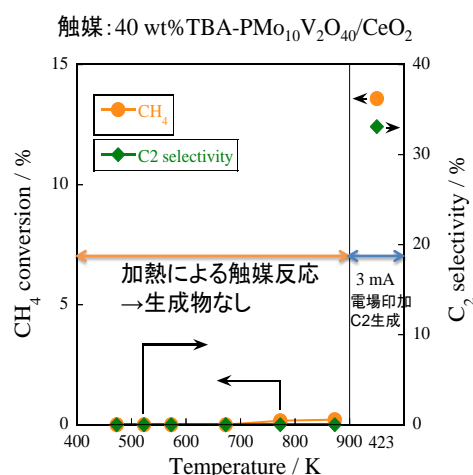


図 メタンの 150 度での電場中での触媒反応の結果

とを見出した。