

研究報告書

「メタンからメタノール、さらにはプロピレン、ブテン類の直接合成を可能にするゼオライト触媒の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年1月～2019年3月

研究者: 横井 俊之

1. 研究のねらい

ナノ空間が高度に制御された結晶性多孔質材料であるゼオライトの有する機能(イオン交換能、触媒能)はヘテロ原子の種類ならびにその導入量により変化する。“ナノ空間内における「ヘテロ原子の位置」”に着目する。「ヘテロ原子の位置」は触媒活性点やイオン交換サイトに等しく、「ヘテロ原子」を最適に配置することにより、「イオン交換能」や「触媒能」の劇的な向上が期待できる。一方で近年、ゼオライトの空間内に Fe、Ni、Co、Cu、Ag、Rh など金属種をイオン交換法により導入した“金属含有ゼオライト触媒”は脱水素、水素化、酸化、NO_x 選択還元など様々な反応に活性を示すことが見出されており、活発に研究がなされている。この場合、ゼオライトの有する高度なナノ空間、形状選択性を活かしつつ、金属の有する触媒能を付与することができる。

そこで、本研究では「ゼオライトのナノ空間内における異種活性種の原子レベルでの位置制御」をコア技術として、メタンから合成ガスを経由しないで①メタノール、さらには②基礎化学品である低級オレフィンの中でも近年需要増が著しいプロピレン、ブテン類を直接合成する新しいゼオライト触媒の創製を目的にした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では「ゼオライトのナノ空間内における異種活性種の原子レベルでの位置制御」をコア技術として、メタンから合成ガスを経由しないで①メタノール、さらには②基礎化学品である低級オレフィンの中でも近年需要増が著しいプロピレン、ブテン類を直接合成する新しいゼオライト触媒の創製を目的にした。まず、コア技術となる「ゼオライト骨格内の Al 原子の位置制御」に取り組み、CON 型、MSE 型、MFI 型、MWW 型、CHA 型といった大細孔～小細孔まで各種ゼオライトの Al 原子の位置制御手法を開発した。メタン転換反応は過酸化水素を酸化剤とした液相酸化反応、固定床流通式による気相酸化反応系の二通りで検討を行った。各種ゼオライトのスクリーニングにより、ゼオライト構造として、液相系では中～大細孔ゼオライトが、気相では小細孔ゼオライトが有効であることを見出した。液相酸化反応系では溶媒効果を検討し、スルホランが有望な溶媒であることを見出し、メタノール収率の大幅な向上を達成した。気相酸化反応系では、Cu イオン交換ゼオライトに注力し、Cu 量や Al 量の最適化の重要性、Al 分布の重要性を明らかにすることができた。特に CHA 型ゼオライトではペアの状態の Al 種の割合が多い方が、孤立種が多いものよりもメタノール収率、エチレン収率の観点で良いことを見出した。

(2) 詳細

まず、コア技術となる「ゼオライト骨格内の Al 原子の位置制御」に 2015～2017 年度に取り組んだ。ここでは MFI 型と CHA 型ゼオライトの成果について述べる。

MFI 型ゼオライト骨格内 Al 原子の位置制御

Al^{3+} をシリカ骨格(SiO_4)⁴⁻ に導入する場合、1 価の対カチオンが必須であり、Al 原子は対カチオンの近傍に存在している。そこで、MFI 型アルミノシリケートである ZSM-5 をテトラプロピルアンモニウムカチオン($N(CH_2OH)_4^+$, “TPA⁺”)を有機構造規定剤として用い、 Na^+ 非共存下で合成した([TPA]と表記)。TPA⁺ の分子サイズを考慮すると TPA⁺ は MFI 型ゼオライトのインターセクションにのみ存在可能であるため Al 原子は細孔のインターセクションに優先的に存在すると考えられる。一方、構造が TPA⁺ と類似しており、電荷をもたないペンタエリストール($C(CH_2OH)_4$, “PET”)を用いて、 Na^+ 共存下、ZSM-5 の合成を行った([PET, Na]と表記)。ペンタエリストール分子はかさ高く、インターセクションにしか存在できない。 Al^{3+} の対カチオンは Na^+ のみであり、細孔内に均一に存在できるはずであるが、インターセクションはペンタエリストール分子で占有されており、結果として Al 原子はインターセクション以外、ストレートチャンネルやジグザグチャンネル内に選択的に存在させることができる(Fig. 1)。

次に上記の仮説を検証するために MFI 骨格内の Al 原子の位置・分布の評価に取り組んだ。これまでに様々な手法が用いられてきているが、私はパラフィンの接触分解活性に基づき、骨格内 Al 原子の位置・分布を評価した。具体的には、ヘキサンおよび笠高い 3-メチルペンタンの接触分解反応を実施し、ヘキサン(Hx)および 3-メチルペンタン(3-MP)の接触分解速度の比で定義される“Constraint Index (CI 値= k_{Hx} / k_{3MP})”を Al 分布の指標として用いることを提案している。より広い反応場すなわちインターセクションに存在する骨格内 Al 原子の割合が高いほど CI 値は低くなる。実際、上記の[PET, Na]では 7.7 であるのに対し、[TPA]では 2.6 となり、このような触媒反応活性の違いは上記の仮説を支援する結果となった。

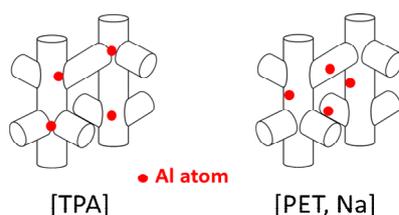


Fig. 1 ZSM-5 zeolites with different Al distributions

CHA 型ゼオライト骨格内 Al

小細孔ゼオライトである CHA 型アルミノシリケートゼオライトはメタノールから低級オレフィンへの反応(MTO 反応), Cu イオン交換することで NO_x 選択的還元(NH_3 -SCR) 用の触媒として注目されている。最近ではメタン転換反応によるメタノール合成反応に対しても活性があることが報告されている。CHA 型ゼオライトは 1 種類の幾何学的に環境の異なるサイト(T サイト)を持っている。T サイトが 1 種類であることから CHA 型ゼオライトの Al 分布は主に骨格内の Al 原子同士の距離について研究されている。例えば、Al 原子同士が離れた位置に存在

する場合 (Isolated Al 種) や近接した場合 (Pairing Al 種) である。本さきがけ研究において、Al 分布を制御する手法の開発に成功した。

CHA 型アルミノシリケートゼオライトの合成方法はいくつか報告されている。Si 源、Al 源としては非晶質シリカ (Cab-O-Sil M5, Cabot), アルミン酸ナトリウム, 水酸化アルミニウムの他、FAU 型ゼオライトも用いることができる。私は CHA 型ゼオライトの Al 分布の制御を目標に、出発原料が合成される CHA 型ゼオライトの Al 分布に及ぼす影響を検討した。具体的には Al 源として FAU 型ゼオライト (JRC-Y-5.5 (Si/Al = 2.8)) および $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用い、二種類の Al 源の割合を変化させて合成を行った。なお、骨格内の Al 原子分布の評価には固体 ^{29}Si MAS NMR により実施した。具体的には ^{29}Si MAS NMR スペクトルより、一つの Si 原子にいくつの Al が結合しているか ($Q^4(\text{nAl}) : \text{Si}(\text{OSi})_{4-\text{n}}(\text{OAl})_{\text{n}}$) を算出した。

まず、出発原料として用いた FAU 型ゼオライト (JRC-Z-Y5.5, Si/Al = 2.8) の Al 分布を知るために ^{29}Si MAS NMR スペクトルを測定した結果、各 Si 種の割合は $Q^4(0\text{Al})$, $Q^4(1\text{Al})$, $Q^4(2\text{Al})$, $Q^4(3\text{Al}) = 13.0, 40.9, 38.8, 7.4\%$ であった。CHA 型ゼオライトを合成する際、原料中の FAU 型ゼオライト由来の量を変化させて合成を行った。Fig. 2 に原料の FAU 型ゼオライト量と生成物の Al 量, $Q^4(1\text{Al})$ 量, $Q^4(2\text{Al})$ 量との関係について示す。合成ゲル中に含まれる FAU 型ゼオライト由来の Al 量が多くなるほど、生成物中の $Q^4(1\text{Al})$ 量が減少し、 $Q^4(2\text{Al})$ 量が増加した。出発原料である FAU 型ゼオライトの Al 原子分布が生成した CHA 型ゼオライトの Al 原子分布に影響を及ぼしており、 $Q^4(2\text{Al})$ 量が多い FAU を用いたとき、生成する CHA 型ゼオライトも $Q^4(2\text{Al})$ 量が増加することを見出した。このように、原料中の FAU 型ゼオライトの割合に依存して生成物中の Al 分布 ($Q^4(2\text{Al})$ 量) を精密に制御できることが分かった。

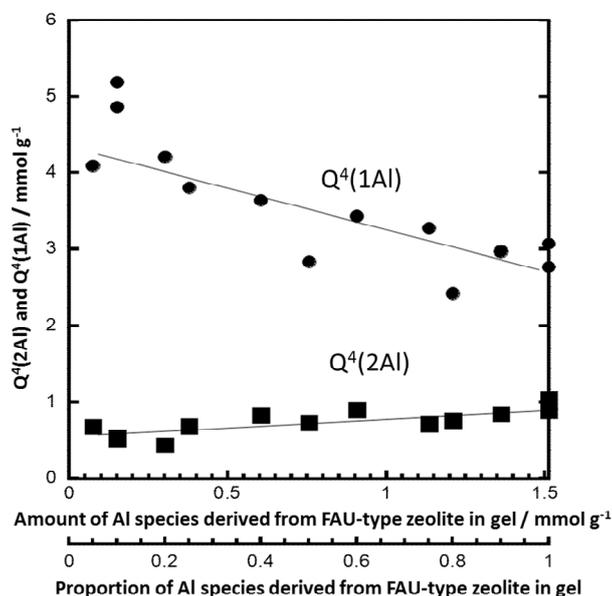


Fig. 2 The relationships between the amount of Al species derived from FAU-type zeolite in the gel and the amounts of $Q^4(2\text{Al})$ and $Q^4(1\text{Al})$ species in the product.

研究テーマ A. i) $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 用触媒開発
「Fe 含有 MFI 型ゼオライトによる液相メタン酸化反応」

液相反応系で、過酸化水素を酸化剤として $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 転換用触媒開発を実施した。この系は Hutchings らのグループなどが精力的に研究をしており、Cu や Fe 種を含む ZSM-5 触媒が有効であると報告している (*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 5129–5133)。液相系では中～大細孔ゼオライトがただ、この場合の課題として、 CH_4 の反応性の低さに加え、 CH_4 の水への溶解度が低いことが課題であった。そこで、私は溶媒の影響を検討した。ほとんどの有機溶媒が反応中、溶媒自身が酸化されてしまうが、非プロトン性極性溶媒であるスルホランは安定な溶媒であり、かつメタノール収率が大幅に向上することを見出した。

実際に、有機構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウム (TPA) カチオンのみを用い、Na カチオンを用いず、Si/Fe=15 で仕込み、Fe 含有 MFI 型ゼオライトを調製し、触媒として用いた (FS(T)15)。溶媒として水のみ、水とスルホランの混合系、スルホランのみに対してメタンの過酸化水素による液相酸化反応を実施した (Fig. 3)。まず、水の場合、メタノールはほとんど生成せず、HCOOH が主生成物であった。それに対し、スルホランの系ではメタノールが主生成物であり、HCOOH、またホルムアルデヒド HCOH の生成が観測された。水+スルホランの混合系とすることで、メタノールの収量が大幅に向上することも分かった。以上より、同じ触媒であっても用いる溶媒の種類により生成物分布を変化させることができることも分かった。

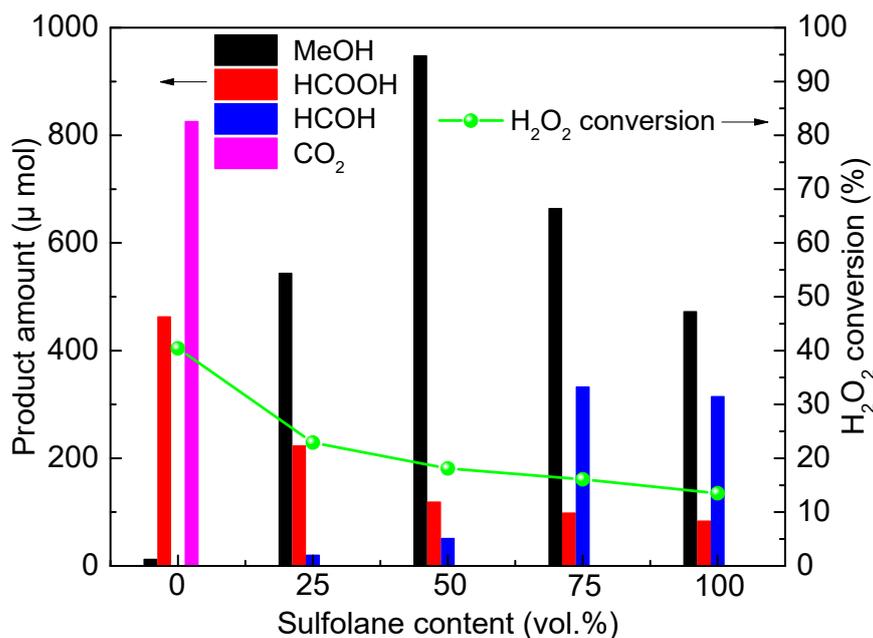


Fig. 3 Liquid-phase oxidation of methane over Fe-containing MFI-type zeolite. Reaction conditions: 10 ml solvent, 323 K, 50 mg catalyst, FS(T)15, 27 mmol H_2O_2 , 2 h, 3 Mpa CH_4 .

更に、Fe 種の位置・状態を制御した Fe 含有ゼオライト触媒は過酸化水素を酸化剤に用いたベンゼンの液相酸化反応によるフェノール合成などに有効な触媒であることを見出した。

研究テーマ A. ii) CH_4 ($\rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) \rightarrow プロピレン、ブテン類用触媒開発

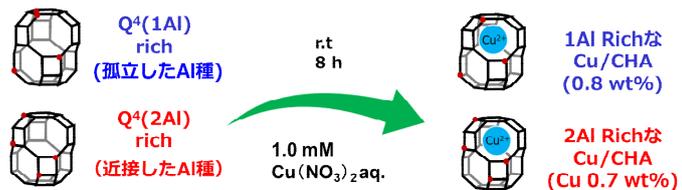
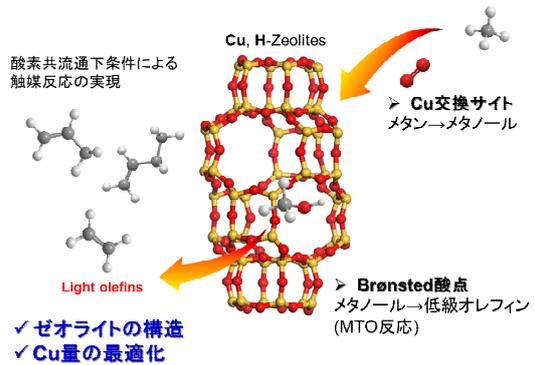
「Cu 含有 CHA 型ゼオライトによる気相メタン転換部分酸化反応」

アルミノシリケートゼオライトにイオン交換により Cu カチオンを導入したゼオライト触媒が気相メタン転換部分酸化反応に有効な触媒であることが報告されている。私は Cu 導入量と酸点の割合を調整することで、メタンを Cu 上でメタノールに転換し、ゼオライト上の酸点でメタノールを低級オレフィンに変換させるという戦略をたてた。

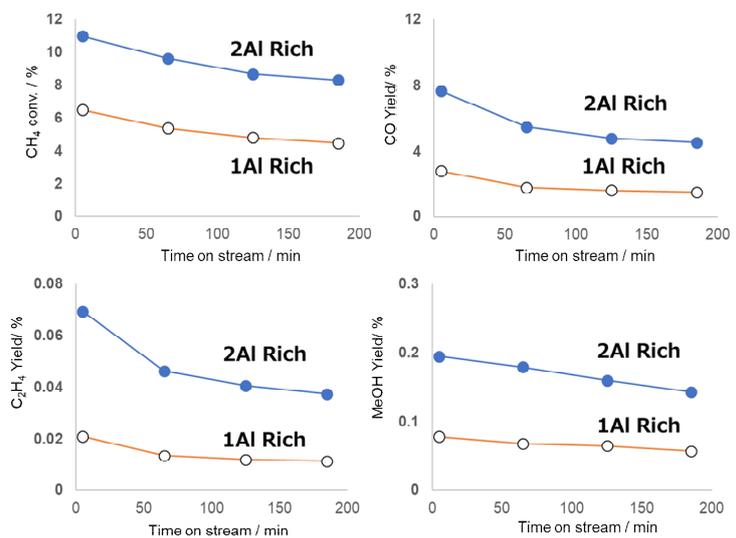
まず、ゼオライト構造を精査した結果、CHA 型

や AEI 型のような小細孔ゼオライトが MFI 型や*BEA 型のような中、大細孔ゼオライトよりもメタン転換率、メタノール収率の観点で良いことを見出した。次に、Cu 導入量の最適化を実施した結果、Cu 無しではメタノールは生成しないこと、しかし Cu 量を増やしすぎると完全酸化が促進されることを見出し、Cu/Al 比には Al 量に依存した最適値があることを見出した。

上述した手法により、孤立した Al 種の割合が多いもの(1Al rich, Si/Al 原子比= 9)、ペアの状態の Al 種の割合が多いもの(2Al rich, Si/Al 原子比= 13)を作りわけ、CH₄ の部分酸化反応を評価した。Cu 量は 0.6 wt%、Cu/Al = 0.08 程度とした。その結果、CH₄ の転換率、CO 収率、エチレン収率、メタノール収率いずれにおいても 2Al rich な CHA 型ゼオライトを用いた方が高い結果となった。この結果は Al 量、Cu 量が同じであっても Al 分布が異なることにより CHA 型ゼオライト内での Cu 種の位置・状態が異なることを強く示唆するものである。



Cu含有CHA型ゼオライト(Si/Al = 10)によるメタン部分酸化反応結果



反応ガス流量(SCCM):CH₄/O₂/Ar = 16/4/5, Cat.: 100 mg, 反応温度500°C

Fig. 4 Catalytic conversion of methane over Cu-exchanged CHA-type zeolites with Al distribution varied. Reaction conditions: fixed bed reactor, cat. 100 mg, flow rates of the reactants: CH₄/O₂/Ar = 16/4/5 (SCCM). reaction temperature 773 K.

3. 今後の展開

戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)第二期、課題「脱炭素社会実現のためのエネルギーシステム」研究課題名「平衡制約脱却を目指した低温部分酸化型 CH₄ 改質プロセスの開発」に参画する。今回さきがけ研究で得られた成果を活用し、メタンの酸化的改質反応により合成ガス(CO/H₂)を製造するゼオライト触媒を開発していく。

4. 自己評価

本研究では、「ゼオライトのナノ空間内における異種活性種の原子レベルでの位置制御」をコア技術として、メタンから合成ガスを経由しないで①メタノール、さらには②基礎化学品である低級オレフィンの中でも近年需要増が著しいプロピレン、ブテン類を直接合成する新しいゼオライト触媒を創製することを目的に研究を実施した。コア技術となる「ゼオライト骨格内の Al 原子の位置制御の開発については大きな進展があったと考えており、今後も Al 以外の他の金属原子の位置制御に取り組んでいく。メタン転換反応は過酸化水素を酸化剤とした液相酸化反応、固定床流通式による気相酸化反応系の二通りで検討を行った。特に、液相酸化反応系では溶媒効果を検討し、スルホランが有望な溶媒であることを見出し、メタノール収率の大幅な向上を達成した。気相酸化反応系では、Cu イオン交換ゼオライトに注力し、Cu 量や Al 量の最適化の重要性、Al 分布の重要性を明らかにすることができた。一方で、研究課題のタイトルにあげたようなメタンから直接のプロピレン、ブテン類の合成には至っていない。興味深い反応結果は得られたが、触媒の精密構造解析、反応機構解析などは今後の課題である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Peipei Xiao, Yong Wang, Junko N. Kondo, <u>Toshiyuki, Yokoi*</u> , “Iron- and Copper-exchanged Beta Zeolite Catalysts for Hydroxylation of Benzene to Phenol with H ₂ O ₂ ”, Chem. Lett., 47, 1112–1115. (DOI: 10.1246/cl.180439)
2. Toshiki Nishitoba, Naohiro Yoshida, Junko N. Kondo and <u>Toshiyuki, Yokoi*</u> , “Control of Al Distribution in the CHA-Type Aluminosilicate Zeolites and Its Impact on the Hydrothermal Stability and Catalytic Properties”, Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57, 3914–3922 (DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04985)
3. Ryoichi Otomo, Toshiki Nishitoba, Ryota Osuga, Yusuke Kunitake, Yuichi Kamiya, Takashi Tatsumi, and <u>Toshiyuki Yokoi*</u> , “Determination of Acid Site Location in Dealuminated MCM-68 by 27Al MQMAS NMR and FT-IR Spectroscopy with Probe Molecules”, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 1180–1191 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09576)
4. Sungsik Park, Turgren Biliget, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Junko N. Kondo, <u>Toshiyuki Yokoi*</u> , “Acidic and catalytic properties of ZSM-5 zeolites with different Al distributions”, Catalysis Today, 2018, 303, 64–70 (doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.022)
5. Turgen Biliget, Yong Wang, Toshiki Nishitoba, Ryoichi Otomo, Sungsik Park, Hiroshi Mochizuki, Junko N. Kondo, Takashi Tatsumi, <u>Toshiyuki Yokoi*</u> , “Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols”, J. Catal., 2017, 353, 1–10 (doi: 10.1016/j.jcat.2017.06.026)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- Keynote lecture: Toshiyuki Yokoi, Control of Al distribution in zeolite framework and its impact on hydrothermal stability and catalytic properties, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC) 2018, Yokohama, 8/5–9, 2018.
- 招待講演: 横井俊之, ゼオライト触媒の酸点分布制御と触媒性能に及ぼす影響, 第 120 回触媒討論会, 愛媛大学城北キャンパス, 愛媛, 9/12–14, 2017.
- 受賞: 平成 29 年度「東工大の星」支援, 5/8, 2018
- 招待講演: 横井俊之, ヘテロ原子の位置制御によるゼオライト触媒の高性能化, 触媒学会 ナノ構造触媒研究会講演会『特異的なナノ構造のもたらす触媒作用』, 横浜, 11/6, 2016
- 共著, 吉岡真人・横井俊之 “金属ユニット導入ゼオライトと触媒”, p255–267, ナノ空間材料, エヌ・ティー・エス, 2016, ISBN 978-4-86043-433-5