

研究報告書

「非定常操作による低級アルカンの酸化的アップグレード」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 浦川 篤

1. 研究のねらい

本研究では、反応熱により制御の困難なメタンの酸化カップリング反応において、時間・空間分解能を持つ Operando 分光法や可視化を最大限に利用し、触媒活性点・活性種のダイナミクスを明らかにし、さらに反応器内の温度・気相化学種濃度の分布を調べることで触媒材料や定常・非定常プロセスの合理的設計を行うことを目的とした。

特に反応雰囲気を変動的に変化させる非定常操作により、メタンの格子酸素との反応性を理解し、カップリング反応に有利な反応場を創出し、選択性を飛躍的に向上させることを期待した。酸化・還元的な反応雰囲気を意図的に利用することや、添加物を利用することで、表面反応や発熱反応の制御を行い、化学工学・触媒化学的に熱力学的障壁を克服することで完全酸化反応の抑制をねらった。

2. 研究成果

(1) 概要

メタンの酸化的アップグレード反応、特に活性制御の困難な酸化的カップリング反応の活性・目的生成物(エチレン、エタン)選択性を決定する要素の理解と活性向上を大きな目的とした。具体的には、(A)触媒活性点や触媒反応器中の濃度、温度、触媒構造の時空間的勾配を理解し、合理的設計を行うための反応活性試験装置や分析手法の確立、そして(B)メタンと酸素が気相中に同時に存在しないような非定常操作を利用することで、表面酸素種といった触媒活性点の理解と選択性の向上を狙い研究を進めた。酸化反応に特徴的な急激な温度・濃度勾配が存在することが明らかとなり、濃度勾配から示唆された反応メカニズムをもとに新たな触媒系の設計を行い、活性を向上させることに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「濃度、温度、触媒構造の時空間的勾配の理解」

本研究では定常・非定常操作(例えばメタン、酸素、不活性ガスの任意的な反応器への流入)が可能、かつ触媒反応器内の濃度・温度勾配や触媒状態の観察を可能にする反応装置を開発した(図1)。この装置ではアルカン、酸素、そして不活性ガスのいずれか(非定常操作)、またはその混合ガス(定常操作)の流入が電気バルブ制御により可能である。流出ガスは質量分析(MS)によりミリ秒単位、赤外分析(IR)により1～5秒程度の時間分解能で定性・定量分析が行うことができ、またガスクロ(GC)を使用し検量を行い定量性を高めた。バルブや分析装置、そして温度やガス流量といった反応条件は、すべて LabVIEW による自動的制御を行うことができる。特に非定常条件でメタン、酸素そしてその間に不活性ガスを流入させるような実験では、それぞれの気相雰囲気の長さや繰り返し回数の設定、そしてガス分析をバルブ切り替えと

同期させて実験を行うプログラムを開発した。

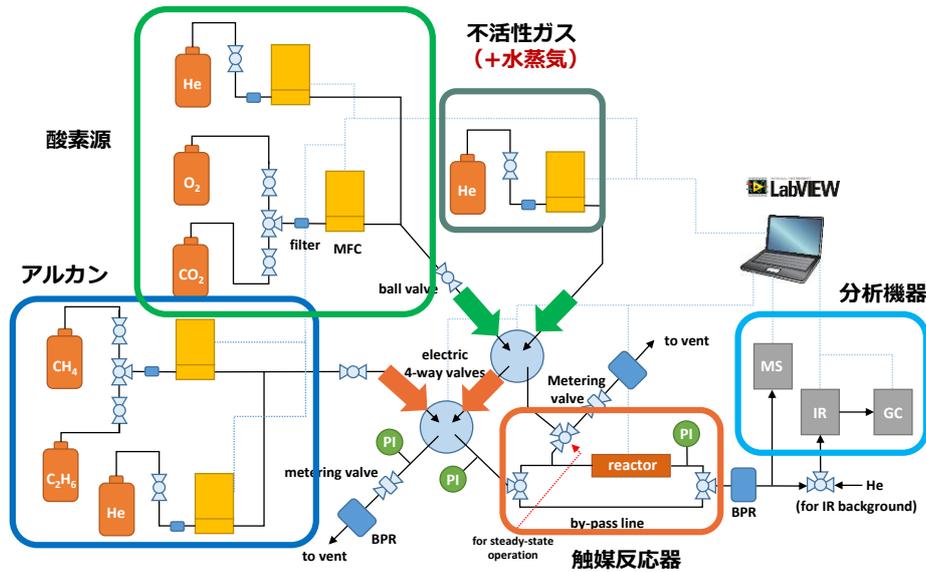


図1. 本研究で開発した、最大限に自動化された定常・非定常操作が可能でミリ秒単位で気相生成物解析を可能にする触媒活性評価装置のスキーム。

また酸化的カップリング反応を詳しく調べるためには触媒を高温加熱する必要がある。かつ触媒状態や温度分布を調べるためには可視的、分光的光路が確保され、反応器が透明な必要がある。本研究ではそれらの条件を満たしつつ、触媒を1000℃まで加熱可能な反応器を作成し研究に使用した。また、反応器に1ミクロン単位で移動可能なキャピラリーを挿入し、触媒固定床内のガス濃度分布が測定可能な分析手法も確立した。図2にデジタルマイクロスコープによる MgO を触媒とした際の触媒の様子と、赤外カメラにより測定した触媒の温度分布を示す。また可視光を透過する石英管を用いており、空間分解ラマン分光も可能である。この結果から、反応条件下では反応器内の触媒や気相温度が触媒固定床の反応ガス流入口付近で著しく上昇し、反応が不均一的に起きている様子が明らかとなった。

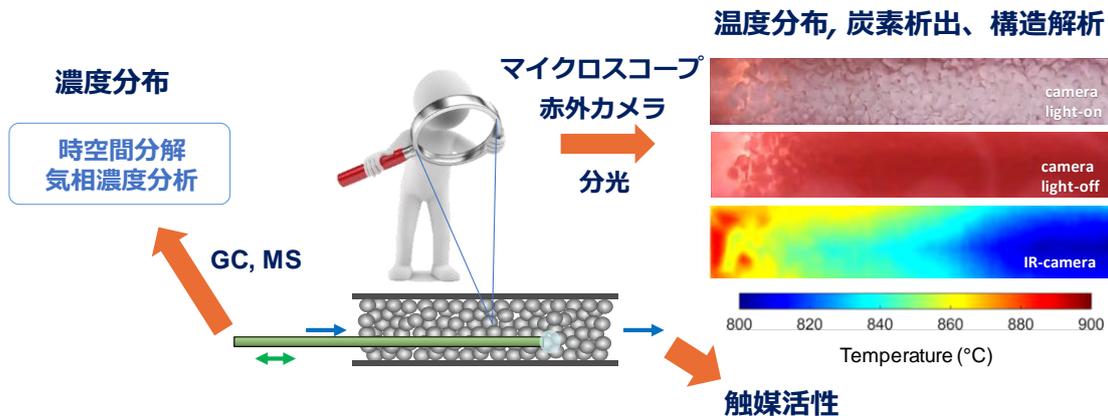


図2. 本研究で使用した分析手法と反応器から得られる情報。MgO 触媒 (200 mg), 40% CH₄, 10% O₂, (残りは不活性ガス)、流量 80 mL min⁻¹、流出口付近触媒温度 800℃。

上記の反応条件下で空間分解気相濃度解析を行った結果を図3(上、MgO)に示す。酸素濃度が固定床への流入口付近で著しく減少している様子がわかる。特に驚きなのは触媒固定床の前で既に反応が起きており、エタン・エチレンといった C_2 成分に関してはガスが固定床に入る時点で生成物濃度がほぼ最大値となっている。詳細に調べると水素がガス流入口方向へ逆拡散している様子が分かり、さらに水生成量分布から大きな発熱を伴う水素酸化反応が起きていることが示唆された。これは MgO が発熱的部分酸化反応活性を示し、生成された水素が逆拡散し、その水素酸化による発熱でカップリング反応を含む均一的気相酸化反応が起きているといえる。別の単一金属酸化物 La_2O_3 では後述のように MgO と比較してより高い部分酸化活性を示すことから、生成物分布がより流入口側へシフトしていた。

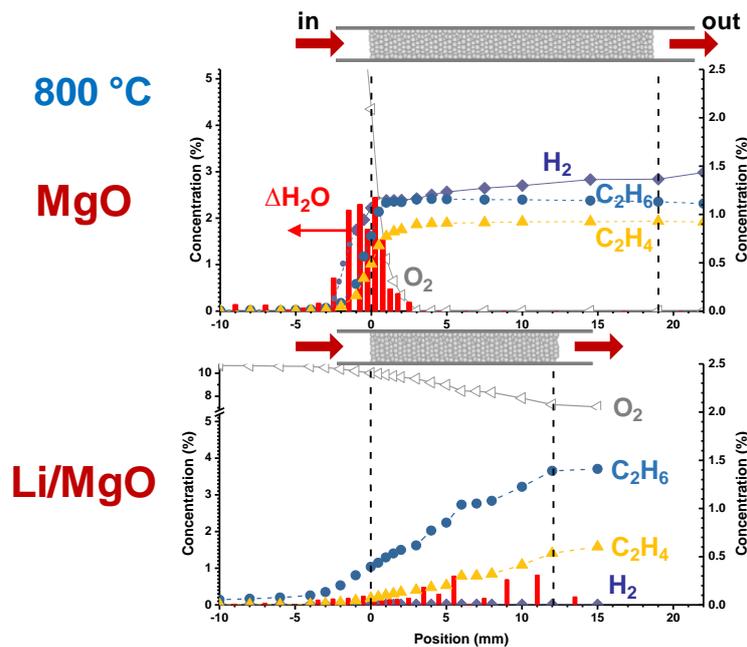


図3. MgO, Li/MgO を触媒とした場合の気相濃度分布(反応条件は図2と同じ)。

また酸化カップリング反応は Li や Sr といった添加物により反応性が向上することが広く報告されている。図3(下)に Li を添加した MgO を触媒とした場合(Li/MgO)の気相濃度分布を示す。 C_2 成分収率は同程度にもかかわらず、反応器内の反応挙動が全く異なる。MgO の場合と比較すると明らかに酸素消費量が減少しており、Li 添加により完全・部分酸化反応が抑制されることが明らかとなった。添加物を含まない場合には部分酸化反応による水素生成、そしてその水素酸化によりメタン酸化反応が均一的(気相)に進行するのに対し、Li 添加すると高温均一反應は抑制され溶融した添加物が触媒表面を均一的に覆い、格子酸素の酸化活性特性を大きく変化させる。この触媒活性変化により、カップリング反応が選択的に進行し、炭素酸化物(CO 、 CO_2)選択性が抑制される。また発熱的部分・完全酸化が抑えられることから、Li/MgO 触媒を用いた際は触媒温度は流れ方向に対しほぼ均一になる。エタン・エチレンの濃度が流れ方向に対し単調的に増加することから、カップリング反応に対する触媒の影響が明らかであり、Li を添加した場合には反応が不均一的に触媒表面上で、もしくは触媒表面付近で均一的に起きることが明らかとなった。空間分解能を有する分析手法により、活性発現メカニズムや添

加物効果が明らかとなり、さらに高活性な触媒設計に利用している。

研究テーマ B 「非定常操作による触媒反応活性の理解と向上」

酸化物触媒の格子酸素の反応特性を調べることは酸化的カップリング反応を理解するために最も重要と考えられている。酸素がメタンと共存する条件では発熱反応が起こり、本質的な格子酸素の触媒活性を調べることは難しい。そこで、酸素→不活性ガス→メタン雰囲気変化を繰り返す非定常操作を用い、メタン雰囲気下における格子酸素の反応性を調べた(図4)。定常状態では La_2O_3 の方が MgO よりも低温域(550–700°C)で高カップリング反応活性を示す。一方、非定常状態ではどちらの触媒も900°C以上でのみカップリング活性を示し、 MgO の方がより高い C_2 収率を示した。このことから格子酸素の反応性としては MgO の方がカップリング反応に適していることがわかる。一方、格子酸素が完全酸化に不活性なのは興味深い。 La_2O_3 は CO と H_2 の濃度からも明らかのように高い部分酸化活性を示す。この水素生成への高活性が低温においても水素酸化による均一反応を促進し、その結果気相温度が上昇、そして定常条件下での低温域活性につながると結論付けられた。この知見をもとに、少量の La_2O_3 を上流に MgO を下流に配置させ、 MgO をより効率的に加熱させることで高活性が得ることができた。

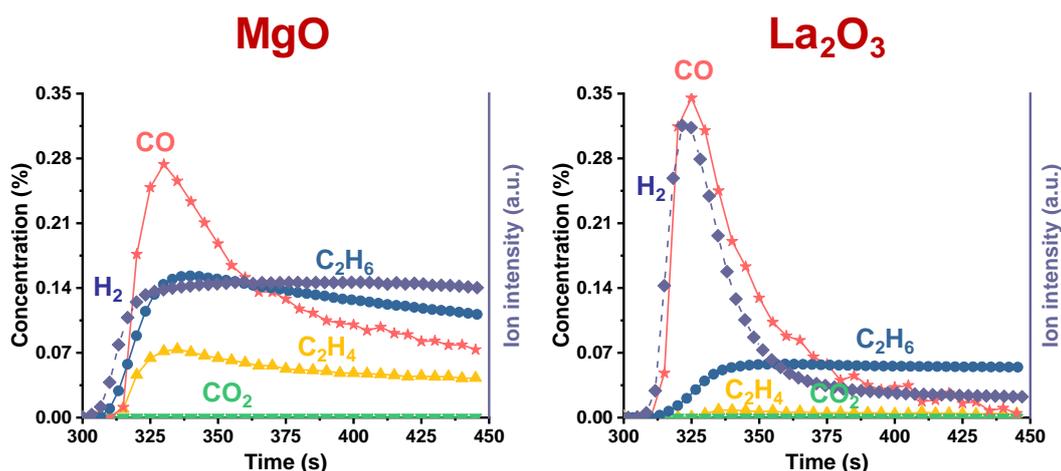


図4. 非定常条件下におけるメタンの格子酸素との反応性(900°C、メタン雰囲気下)。

3. 今後の展開

触媒反応プロセスの合理的設計において、触媒反応器スケールで存在する様々な勾配(温度、気相濃度、触媒材料構造)を調べることの重要性を認識し、さきがけ研究を通し、それら勾配の分析手法や反応装置の開発に力を注いできた。30年近くも多くの研究者により調べられている反応であっても、開発したツールを最大限に利用することで、触媒活性の本質に迫ることができたと感じており、さらにこの知見をもとに酸化カップリング反応への高活性触媒設計やプロセス設計が可能になると確信している。

一方、このような研究手法は他の多くの反応にも応用可能であり、学術的のみならず企業での研究開発にも非常に重要な情報を与える。定常・非定常状態触媒プロセスを、よりスピード感を持たせつつ合理的に設計や最適化を行うために、今後これらの「勾配」に関する情報を定量化し速度論的解析を行うことで、工業プロセス設計に利用できる情報に変換作業が重要であると

考えている。さきがけやCRESTの「革新的触媒」領域内における、材料、分析手法、速度論的計算等のエキスパートの揃うネットワークを最大限に活用し、今後さらに新たなツールの開発、そして基礎的知見から使える情報への変換作業に取り組みたい。

4. 自己評価

研究目標は大まかには達成できたものの、細かい部分で取り組みなかった部分もあり、計画性に乏しい内容を含んでいたことは反省材料である。しかし、総括や領域アドバイザーからは主に報告書や領域会議を通し、貴重なコメント、アドバイス、そして計画変更等についてもオープンに議論させていただき、進捗状況を鑑みてダイナミックに優先順位をつけ研究を進めることができた。また提案時の独自のコンセプトを大事にするという領域の指針は非常に心強いものがあつた。本研究で得られた反応機構的結果はその分野のブレイクスルーになったと考えている。一方、反応活性としてはこれまでに発表されている値を上回ることはできておらず、今後メタンの酸化カップリングが工業化できるよう、本研究で開発した分析手法を最大限活用し、活性を向上させるべく更なる努力を続けていく。何よりも、このさきがけ研究を通して優れた研究者や総括・アドバイザーの皆様との交流が大きな刺激となり研究生活への発奮材料となった。特に海外を基盤とする私にはさきがけ研究者の質の高い研究や進め方に感服しており、今後研究に取り組むうえで参考にしたい。研究にはお国柄、文化的な部分が大きく存在し、その交流シンポジウムを私の所属するデルフト工科大学にて2019年8月に開催できた。微力ではあるが、日本・ヨーロッパの研究者間のネットワーク構築や学术交流に貢献できたと感じている。また領域会議ではアドバイザーの方々の所属企業の訪問も兼ねている場合があり、実際のプロセスや工業的な観点、そして触媒プロセス開発に関する企業努力について学べたことは大変貴重であり、今後の研究開発に生かしていきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Satoshi Hinokuma, Geir Wiker, Takuya Suganuma, Atul Bansode, Dragos Stoian, Silvia Caminero Huertas, Sonia Molina, Alexandr Shafir, Magnus Rønning, Wouter van Beek, Atsushi Urakawa. Versatile IR spectroscopy combined with synchrotron XAS - XRD: Chemical, electronic and structural insights during thermal treatment of MOF material. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2018, 17, 1847–1853.
2. Lingjun Hu, Donato Pinto, Atsushi Urakawa. Active reactions and spatial gradients in oxidative coupling of methane. *Catalysis* (RSC Publishing), Edited by James Spivey, Yi-Fan Han, Dushyant Shekhawat, Volume 32, 203–223
3. Rohit Gaikwad, Helena Reymond, Nat Phongprueksathat, Philipp Rudolf von Rohr, Atsushi Urakawa. From CO or CO₂?: space-resolved insights into high-pressure CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃. *Catalysis Science & Technology*, [10.1039/DOCY00050G](https://doi.org/10.1039/DOCY00050G)
4. Lingjun Hu, Donato Pinto, Atul Bansode, Atsushi Urakawa. Catalytic oxidative coupling of methane: homogeneous or heterogeneous reaction? In preparation

(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)

学会発表(さきがけ研究に関するもの)

2018/10 Oral presentation at FHI-JST Joint Symposium, Berlin, Germany

2019/8 Keynote lecture at the 14th European Congress on Catalysis (EuropaCat 2019), Aachen, Germany

2019/10 Oral presentation (by Lingjun Hu) at NPS16, Eindhoven, The Netherlands

2019/11 Invited lecture at Ernst Haage Symposium 2019, Mülheim an der Ruhr, Germany

2019/12 Invited lecture at the 81st Okazaki Conference: Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time, Nagoya, Japan

受賞

2016 Fellow of the Royal Society of Chemistry (FRSC)

2017 Outstanding Young Researcher Award at International Conference on Carbon Dioxide Utilization (ICCDU)

2017-2019 Publons Peer Review Awards 2017 (#3 in Chemical Engineering, #7 in Chemistry, globally), 2018 (#14 in Chemistry), 2019 (top 1% - no ranking made any longer)