

研究終了報告書

「アルカリ溶融塩触媒による炭化水素の転換反応」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：高鍋 和広

1. 研究のねらい

天然ガスは地球上に豊富に遍在する化石資源であり、その効率的転換は持続可能な社会の実現に向けた鍵となり得る。特にその主成分である CH_4 を一段で有用な化成品原料である炭化水素等へ転換するプロセスはその経済性から有用であると期待される。本研究課題においては、これまで CH_4 の酸化カップリング反応 (OCM) に高活性を示す材料として知られていた溶融塩触媒に関する研究を礎にそれを発展させる研究を提案した。在来型触媒を用いた場合には表面に生成される酸素種が CH_4 中の水素を引き抜くことで CH_3 ラジカルが生成され、それがカップリングして C_2H_6 が、さらに脱水素化され C_2H_4 が得られる機構が知られている。しかしこの表面酸素種は反応性が高く、生成された C_2H_6 および C_2H_4 の燃焼反応も進行し、目的生成物である C_2 の収率が低い。これに対し、本研究で提案している溶融塩触媒は異なる反応機構で CH_4 の高効率転換を実現する。すなわち、本触媒は反応雰囲気下でまず溶融状態となり、それが反応中、酸素と生成物である H_2O と反応して OH ラジカルを生成する。この OH ラジカルは選択的に CH_4 から H を引き抜く特異的な挙動を示し、結果 C_2H_4 が高い収率で得られる。

こうした特徴を持つ OH ラジカルを生成できる触媒を対象に、さらなる高活性化・高選択性を目指す触媒探索はもちろんのこと、反応物をメタン以外の炭化水素に応用すること、反応条件を変化させることで生成物を変化させることを試みることにした。具体的には触媒は新たなアルカリ塩、特に K に着目し、異なるアニオンを用いた塩について検討することとした。また、最先端メカニズムを用いた気相反応シミュレーションを組み合わせることで、理想的な条件での反応結果を予測しながら、実験を合わせて行っていくアプローチをとることとした。反応物としては C_2H_6 の脱水素反応に応用し、 OH ラジカルケミストリーの低温化を検証し、またメタンから OCM を介して芳香族化ができるかどうかを検証した。触媒がどのように機能するかは最先端機器を駆使したその場観測キャラクタリゼーションを用いて検討することを試みた。

2. 研究成果

(1) 概要

天然ガスの主成分であるメタンや炭化水素を高効率に化成品に転換するプロセスは今後も益々重要になることが予測される。本研究はメタンを原料として一段の反応器で炭素-炭素結合を直接可能にするカップリング反応を、新たな視点から可能にすることのできる触媒の開発と反応機構の解明を目的とする。近年、当該研究者は、酸化物に担持したナトリウム塩、例えば Na_2WO_4 等を触媒として高温反応に用いた場合、酸素と水から OH ラジカルを生成する反応機構を経て、メタンのカップリング反応が進行することを明らかにしてきている。種々の触媒のその場観察キャラクタリゼーションを取り入れることで、ユニークな触媒の活性点を明らかにしてきている。本提案は、高温反応中での測定を可能にする最新の分析機器を駆使し、様々な触媒のその場観察キャラクタリゼーションによる評価と、新たな反応への応用を試み

る。

研究テーマ1. 触媒の成分の調整による更なる選択性の向上の検討

当該研究者はアルカリ金属が活性点に關与していることを明確に示してきたが、更なる触媒の成分の調整により、活性点をより制御し、反応選択性を向上できる可能性がある。具体的には新たな触媒として、ナトリウムの異なる塩(例えば Na_2WO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2CO_3 等)を厳密に調べることに、別のアルカリ金属の触媒を調べることに(Li, K, Cs)、またそれら塩の融点と総合的に判断する。

研究テーマ2. 反応条件と新たな反応への応用

上記の触媒の特殊な反応経路を用いて、触媒によるOHラジカル生成を用いた反応条件の最適化を試みる。メタンの反応を主とするが、これをベースに新たな炭化水素反応(C_2 , C_3 , また芳香族の転換・生成)への応用を試みる。

研究テーマ3. キャラクタリゼーションによる触媒作用の理解

上記のような触媒を調製したのち、構想で述べるような最先端のキャラクタリゼーションを行い、ラジカルの直接観測、スペクトロスコピーや電子顕微鏡による反応条件下の触媒状態のその場観察を行っていく。さらには ChemKin によるシミュレーションによりラジカルの気相反応の面からも検討を加える。

(2) 詳細

研究テーマ1. 触媒の成分の調整による更なる選択性の向上の検討

当該研究者の研究では $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 触媒を用いて、特に酸素と水の共存下で OH ラジカルを触媒的に生成する反応機構を提唱し、検討を重ねてきた。Na が触媒的に過酸化物になることで活性点となっていることを示してきた。もし、この反応機構が正しいとすると、他のアルカリ種等でも過酸化物を作ることができる可能性があるため、検討を行ってきたが、K 塩が Na 塩と同様に OH ラジカルの生成とメタン酸化カップリング(OCM)反応促進効果があることが明らかになった。まず様々なカウンターアニオンを変化させて OCM 反応を行った(図1)。

K_2WO_4 が極めて高い OCM 選択性を示すことが分かった。厳密な速度論解析から H_2O が O_2 と反応して OH ラジカルを生成する反応が擬平衡となり、 CH_4 を活性化していることが示唆された。OH ラジカルの反応経路の温度依存性は 156 kJ mol^{-1} で擬平衡の反応エンタルピーに一致し、また表面でメタンが活性化

される反応経路の温度依存性は 253 kJ mol^{-1} と極めて高く、触媒は表面でメタンを活性化しにくいということが分かった。すなわちこの触媒表面に生成される酸素種は CH_4 ではなく H_2O を選択的に活性化し、OH ラジカルをこの反応メカニズムが Na 塩と K 塩双方が統一した機能を

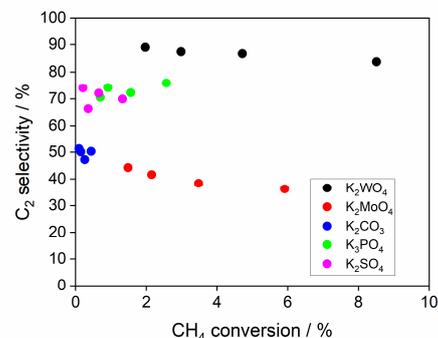


図1 様々な K 塩触媒を用いた酸化カップリング反応における転化率に対する C_2 選択性 (850°C 、触媒量 100 mg、 CH_4 10 kPa、 O_2 1.7 kPa、 H_2O 1.7 kPa、全流速 30-150 mL min^{-1})。

発揮し、高い OCM 選択率を示すことが明らかになった。

研究テーマ2. 反応条件と新たな反応への応用

テーマ1で見出されてきた酸素と水の共存下でOHラジカルを触媒的に生成する反応機構を用いて、反応条件を変化させることで生成物を変化させたり、新たな反応物へこの反応機構を応用することを試みた。具体的には典型的な OCM 生成物(未反応のメタンを含む出口ガス組成)の混合物を単一の反応器でそのまま転換させ、例えばエチレンからベンゼンのような芳香族ができないかどうかをシミュレーションと実験の双方から検証した(図2)。CHEMKIN を用いた気相反応シミュレーションの結果(図3)、エチレンのトリメリゼーションが進行し、熱力学的に安定なベンゼンと多環芳香族が出来ることが分かった。

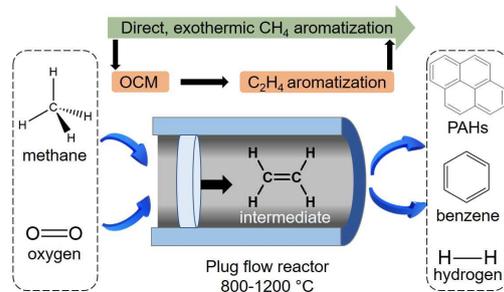


図2 OCM 反応を利用した一段反応の生成物の制御

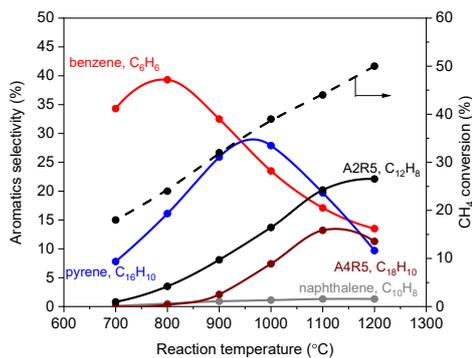
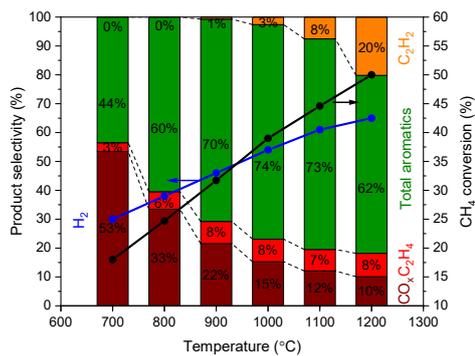


図3 CHEMKIN シミュレーションを利用した OCM 反応からの長滞留時間の生成物変化結果

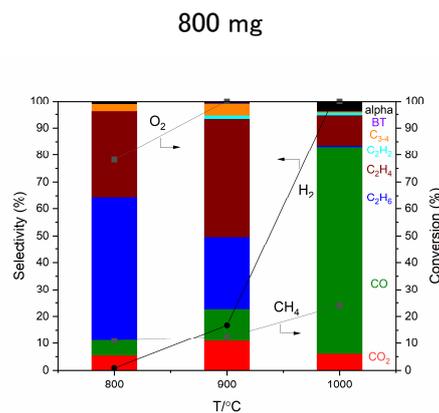
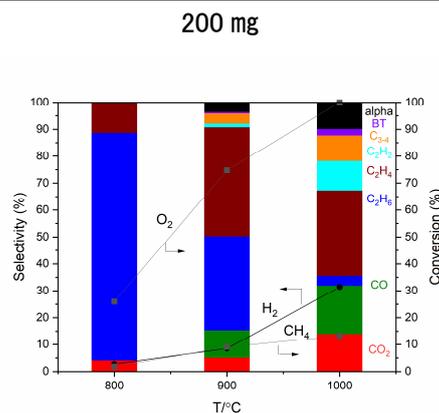


図4 過剰な Na₂WO₄/SiO₂ 触媒を用いた OCM 反応による反応生成物分布

高温であるほど多環化が進み、いわゆる「すす(コーク)」の素になる物質を生成することが分かる一方、温度を 800° C 程度で長時間反応することができれば、ベンゼンを炭素選択率最高 40%で回収できる可能性があることを示すことができた。一段で反応させて、ベンゼンのような有用な生成物を作るには低温化が必要であることを念頭において、実際に実験で検証することとした。前述した高い OCM 選択率を示す Na_2WO_4 系触媒に着目し、酸素の完全転化に必要な触媒量以上を反応管に詰めて反応を行った(図 4)。結果、CHEMKIN シミュレーションの結果とは異なり、芳香族収率は極めて低く、かつ OCM で選択的に作られた C_2 が選択的に生成物の H_2O と水蒸気改質を起こし、 CO と H_2 になることが分かった。他様々な触媒も試したが、反応は一意に C_2 水蒸気改質を起こしてしまうことが分かった。これらの結果は一段で芳香族合成を OCM 反応を介して行う試みはできなかったものではあるが、OCM 反応の実用化には考慮すべき一面を検証することができたと考えている。

もう一つの試みとして、反応物をメタンからエタンに変え、同様に OH ラジカルを選択的に生成させた反応を試みた。この意義は、高いエタンの脱水素収率を目指すことができるのみならず、OH ラジカルの熱力学的制約が温度をどこまで低温化させても観測されるかという基礎的知見を得ることもできる。 $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ を触媒として用いたとき(図 5)、今回の反応条件では 650° C でようやく転化率が観測できる速度を達成したが、さらに温度を上げていくと C_2H_4 選択率が向上することが分かった。ただし、これらの温度領域では無触媒の気相反応と競合することがわかり、触媒以上に反応器の設計も合わせて検討が必要なが分かった。メタンが反応物のときの OCM 反応では本触媒を用いたとき C_2 生成物の選択率が大きく向上する。これは中間体のメチルラジカルの定常的生成速度が増され、 C_2 生成がメチルラジカル濃度に 2 次で効いてくるためであり、一方エタンの脱水素はエチルラジカルや、酸化するラジカルの次数が触媒と無触媒で変化しないため選択率が上昇しないと考察される。OH ラジカルの速度論的制約と熱力学的制約も 650° C 以下では観測が難しく、活性点数を増やして触媒の速度を上げる必要があり、今後の検討課題である。

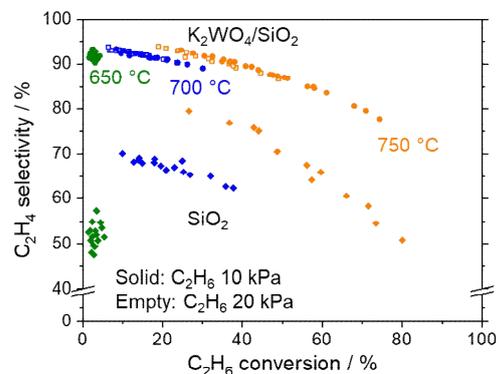


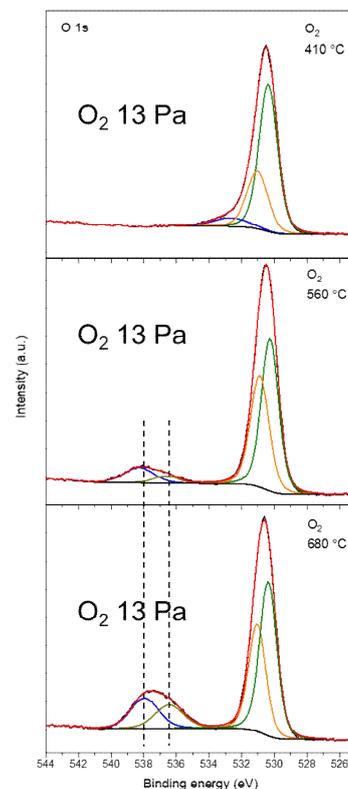
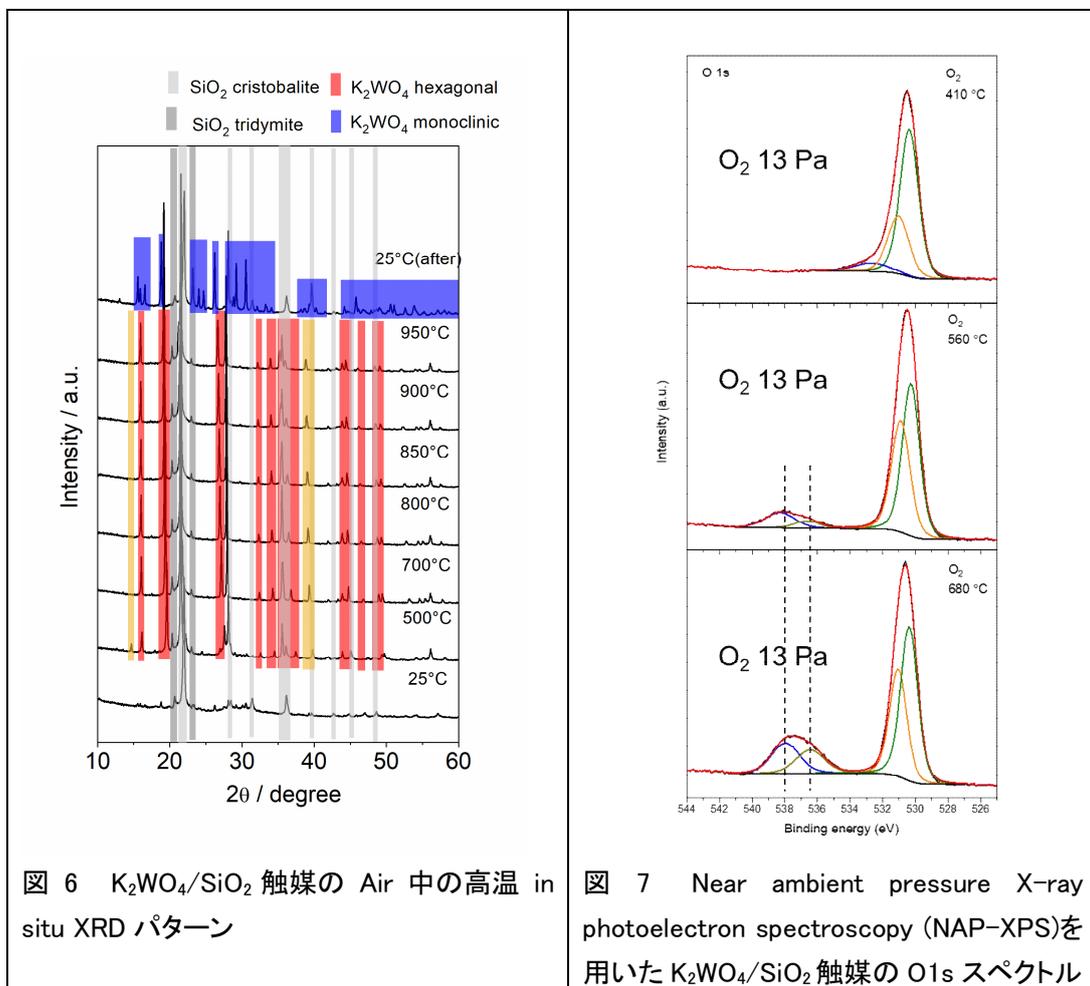
図 5 $\text{K}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 触媒を用いた C_2H_6 の酸化的脱水素反応

研究テーマ3. キャラクターゼーションによる触媒作用の理解

前述の通り、特に K_2WO_4 系触媒で OH ラジカルを選択的に生成し、メタンの酸化カップリング反応を進行させることが新たに速度論的に示唆された。この触媒のキャラクターゼーションを行うのに、高温で結晶構造を測る高温 X-ray diffraction(XRD)を試みた。結晶の状態を反映させるため通常の 5wt%の担持量から 30wt%の担持量まで上げたときの触媒の各温度での XRD パターンを図 6 に示す。通常の室温での測定では水和や潮解などをして結晶構造が分からなかったり(図の一番下のパターン)または K_2WO_4 は Monoclinic の構造(図の一番上のパターン)であるが、500° C では Hexagonal の結晶構造に相転移していることが分かった。また K_2WO_4 の融点が 921° C と高いこともあり、 Na_2WO_4 が 700° C で溶解して結晶構造を失う一

方、 K_2WO_4 はOCM反応温度でも結晶構造を保つことが示された。このことは着目しているOHラジカルの生成のために必要な触媒が「溶融塩」である必要がなく、当初(このプロジェクトのタイトルにもある溶融)のアイデアは根本から観点の変更が必要となったことを意味する。しかしながら、溶融しない状態で反応を起こすことが可能な触媒が見つかったことは、活性点の構造をナノ粒子化やナノシート化するなど変化させて活性点数を増やしたりして速度の制御ができる可能性を示唆しており、今後の検討課題である。

次に、高温で酸素が存在しているときの K_2WO_4 系触媒の状態は、バルクの結晶構造はHexagonal に相転移したあとは変化がないことが XRD パターンから示されたが、表面状態を調べるためにシンクロトロン放射光施設を用いて NAP-XPS 測定を行った(図 7)。結果、 560°C 以上になると、 $O1s$ に極めて高い結合エネルギーにピークが現れることが見出された。 $K2p$ のピークのシフトとともに、 K_2O_2 や KO_2 に帰属され、触媒表面上にはこのようなペルオキシ種が存在し、これが H_2O を選択的に活性化することが示唆された。



以上、総括すると各研究テーマとも、実験のみならずシミュレーションも積極的に取り込み、新規な触媒として K_2WO_4 系触媒を見出し、高い OCM 選択性を出すことを見出した。またその場観察のキャラクタリゼーションを組み合わせることで、提案時には予想されなかった溶融の

状態でない触媒で活性を発現させることができた。一段でメタンを芳香族化する反応は気相シミュレーションではできるものの、実験をしてみると触媒上で水の活性化が起こり、炭化水素の水蒸気改質を起こすため合成ガスが生成することも明らかにした。3 テーマともに時間内でできることを行え、かつ予想と異なるときには、原因を化学的に定量的に検証できたと考える。

3. 今後の展開

当該研究機関の研究成果を通じて、Na ベースの触媒のみならず、溶融しない K ベースの触媒の開発に成功した。OH ラジカルを介する反応機構を発現させる本触媒は OCM 反応に大変高い選択性を示すが、反応速度が極めて小さい問題点がある。今回研究で検討した K_2WO_4 ベースの触媒は OCM 反応中でも溶融しない点で、触媒デザインは以前の考察と大きく変わってきた。これにより、活性点のナノ粒子化やナノシート化のような活性点数を増加させるアプローチが取れるため、今後の研究対象となりえる。

報告している OCM 反応パフォーマンスは実用化も視野に入る値であるが、実用化にはもっと高圧が必要になってくる。残念ながら、圧を高めると OCM 収率が大きく減少してしまうことがわかっており、今後の検討課題である。この選択率が下がる原因は、現在のところ、高圧になると OCM に非選択的な無触媒反応が競合するためだと考えているため、OH ラジカルを生成する速度を増加させることができれば、高選択な触媒プロセスを構築できる可能性があると考えている。温度が重要なパラメータであるため、実用化には産学連携が必須である。

4. 自己評価

本研究では、OH ラジカルを選択的に生成することができる触媒に着目し、そのケミストリーを世界に先駆けて研究を遂行してきた。反応物、生成物、触媒を反応条件を制御して提案してきた一連の実験は、シミュレーションをうまく組み合わせながら、高い学術レベルで行うことができたと考えている。特に Na 触媒のみならず溶融しない K 触媒でも OH ラジカルができることを明らかにしてきたことは、本研究のタイトルにもある溶融塩を用いない発見であり、予想を覆す発見であったと考える。

個人的にこのさきがけプロジェクトの間に海外から日本の大学に異動し、実験が長い間出来ない期間があった。その間はシミュレーションを発展させることで、新たに理想的な条件での閾値などを定量的に提案することができたと思う。この点は工夫して研究を行えた点であると考えている。

今後の実用化のためには産学連携が必要であり、共同研究等を通して大きく発展させていきたい所存である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 2件

1. D. Li, W. S. Baslyman, B. Siritanaratkul, T. Shinagawa, S. M. Sarathy, and K. Takanabe, "Oxidative-coupling-assisted methane aromatization: A simulation study", *Ind. Eng. Chem. Res.* 58, 22884–22892 (2019).

本研究では、管状流通式反応器(PFR)を用いたメタンの酸化的カップリング(OCM)を介したメタンの芳香化反応を、最新の気相化学反応速度論的メカニズムを用いてシミュレーションした。その結果、OHラジカルの生成により、OCMからのC₂H₄収率が向上し、ベンゼン収率が增加することが明らかになった。CH₄/O₂比が3~6、温度が800~900°C(等温)の場合、全圧力1気圧での炭素ベースの最大ベンゼン収率は10%に達することがわかった。またこのプロセスの発熱性を利用することで断熱反応器の運転が可能となり、発熱反応を利用することで外部からの熱供給(すなわち入口温度)を低減することが可能となることがわかった。

2. D. Li, W. S. Baslyman, B. Siritanaratkul, T. Shinagawa, S. M. Sarathy, and K. Takanebe, "Impact of OH radical generator involvement in the gas-phase radical reaction network on the oxidative coupling of methane - a simulation study", Energy Technol. 8, 1900563 (10 page) (2020).

メタンの酸化的カップリング(OCM)におけるOHラジカル生成の影響を、最新の気相化学と包括的な化学反応速度論モデルを用いてシミュレーションした。OHラジカルの準平衡生成を燃焼化学ネットワークに含めると、CH₄転化率とC₂選択性が両方向上した。OHラジカル経路はメチルラジカル濃度を増加させ、その結果、C₂H₆への生成速度がCO生成速度よりも向上した。OHラジカルは、他のH抽出ラジカル種と比較して、C-H結合エネルギーに対するH引き抜き反応定数の感度を弱めるか、あるいは、 $k_{C_2H_6}/k_{CH_4}$ を低下させ、これにより、CH₄に対するC₂H₆転化速度が相対的に遅くなるため、C₂の選択性が向上することを見出した。様々な条件での結果CH₄/O₂比3、温度1100~1200°C、全圧1気圧で最大C₂H₄収率は32%に達することを見出した。

(2)特許出願

特になし。

(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)

特になし。