Thu. Nov 12, 2020

Room C

Functional materials

[1C01-03] Functional materials 1

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Institute of Technology)
9:45 AM - 10:30 AM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C01] Development of TiO_2 supported immiscible RhCu bimetallic alloy catalyst for efficient hydrogen production from ammonia borane

○Kazuki Shun[1], Shinya Masuda[1], Kohsuke Mori[1,2], Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ESICB, Kyoto University, 3. JST PRESTO）

9:45 AM - 10:00 AM

[1C02] Novel synthesis of high entropy alloy nanoparticles and investigation in the CO_2 hydrogenation

○Naoki Hashimoto[1], Kohsuke Mori[1,2], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University）

10:00 AM - 10:15 AM

[1C03] Synthesis of Fe-substituted zeolites by a mechanochemical method

○Ginpei Tanaka[1], Atsushi Neya[1], Motohiro Yoshida[1], Mizuho Yabushita[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Atsushi Muramatsu[1,2] （1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. JST CREST）

10:15 AM - 10:30 AM

Functional materials

[1C04-06] Functional materials 2

Chair:Kazumasa Oshima(Seikei University)
10:45 AM - 11:30 AM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C04] Mechanochemical synthesis of Ce-incorporated zeolites and their use for methane transformation

○Atsushi Neya[1], Motohiro Yoshida[1], Mizuho Yabushita[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1,3] （1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 3. JST CREST）

10:45 AM - 11:00 AM

[1C05] Role of zeolite framework for oxidative reforming of methane using Rh-containing zeolites

○Ryota Osuga[1], Saikhantsetseg Bayarsaikhan[1], Shuhei Yasuda[1], Sungsik Park[1], Ryo Manabe[2], Hisashi Shima[2], Susumu Tsutsuminai[2], Atsushi Fukuoka[3], Hirokazu Kobayashi[3], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Institute for Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 2. Science &Innovation Center, Mitsubishi Chemical Corporation, 3. Institute for Catalysis, Hokkaido University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1C06] Methane oxidative conversion over Ni-containing zeolite catalyst

○Shuhei Yasuda[1], Ryota Osuga[1], Mizuho Yabushita[2], Atsushi Muramatsu[2,3], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University, 3. JST-CREST）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

Functional materials

[1C01-03] Functional materials 1

Chair:Toshiyuki Yokoi(Tokyo Institute of Technology)

Thu. Nov 12, 2020 9:45 AM - 10:30 AM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C01] Development of TiO_2 supported immiscible RhCu bimetallic alloy catalyst for efficient hydrogen production from ammonia borane

○Kazuki Shun[1], Shinya Masuda[1], Kohsuke Mori[1,2], Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. ESICB, Kyoto University, 3. JST PRESTO）

9:45 AM - 10:00 AM

[1C02] Novel synthesis of high entropy alloy nanoparticles and investigation in the CO_2 hydrogenation

○Naoki Hashimoto[1], Kohsuke Mori[1,2], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University）

10:00 AM - 10:15 AM

[1C03] Synthesis of Fe-substituted zeolites by a mechanochemical method

○Ginpei Tanaka[1], Atsushi Neya[1], Motohiro Yoshida[1], Mizuho Yabushita[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Atsushi Muramatsu[1,2] （1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. JST CREST）

10:15 AM - 10:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

アンモニアボランからの水素生成反応に有効な TiO_2 担持非平衡 RhCu 合金触媒の開発

（阪大院工[*]・京大 ESICB[**]・さきがけ[***]）
○俊 和希[*]・増田晋也[*]・森浩亮[*,**]・桑原泰隆[*,**,***]・山下弘巳[*,**]

1. 緒 言

触媒金属の合金化は，高性能触媒を開発するうえで重要な設計手法である．二元系合金ナノ粒子の構造として，各元素が粒子内にランダムに分散した構造や，粒子の組成が核と殻で異なるコアシェル構造が挙げられる．このうちランダム構造の合金ナノ粒子は，混合することでエンタルピーが減少するような元素の組み合わせでしか通常形成しないため，簡便に調製可能な合金種は限られている．近年，ポリオール法など金属前駆体を急速同時還元する方法で，バルクでは存在し得ないランダム合金(非平衡合金)触媒の作製が報告されて注目を集めている．本研究では，バルクでは固溶しない Rh と Cu の前駆体を二酸化チタン(TiO_2)上に担持して水素還元することで，RhCu 合金触媒の作製に成功した．この RhCu 合金触媒は単一の Rh 触媒と比べ，アンモニアボランからの水素生成反応に対して高い活性を示した [1)]．

2. 実 験

$RhCl_3$，$CuCl_2 \cdot 2H_2O$(Rh:Cu=1:1)，および TiO_2(JRC-TIO-6)を水溶液中で 1 h 攪拌後，含浸法により Rh と Cu の金属前駆体を TiO_2 上に担持した．その後 350 ℃までの水素昇温還元を施すことで $RhCu/TiO_2$ を作製した．触媒の性能評価としてアンモニアボラン(AB; NH_3BH_3)からの水素生成反応を行った．実験にはガラス製反応器を用い，ガスビュレットにより水素発生量を測定した．

3. 結果および考察

AB からの水素生成反応において，$RhCu/TiO_2$ は Rh/TiO_2 と比べて 2.4 倍高い活性を示した．一方，同様の手法で作製した $RhCu/Al_2O_3$，RhCu/MgO はそれぞれ Rh/Al_2O_3，Rh/MgO と同等の活性に留まった．特異な活性を示した $RhCu/TiO_2$ について HAADF-STEM 観察を行ったところ，観測された粒子は Rh と Cu の中間程度の格子間隔を有していることがわかった．さらに，EDX マッピングから，この粒子内に Rh と Cu が均一に存在している様子が確認でき，TiO_2 上でランダムな RhCu 合金ナノ粒子が形成していることが示された(Figure 1)．

TiO_2 上における Rh と Cu の合金形成要因を追究するために，水素昇温下での *in-situ* XAFS 測定を行った．昇温に伴い観察された FT-EXAFS スペクトルの変化から各触媒中の Rh，Cu の還元温度を求めたところ，TiO_2 上でのみ Rh 共存下で Cu の還元温度が低減し Rh と Cu が同様の温度で還元されていることが確認できた(Table 1)．これは Rh メタル上で解離吸着した水素原子が TiO_2 上をスピルオーバーし，Cu 前駆体を急速に還元したためだと考えられる．この還元メカニズムを裏付けるために，*in-situ* FT-IR 測定を行い各担体表面における H と D の移動速度を観測したところ，TiO_2 上では他の二つの担体上よりも早く水素がスピルオーバーすることが分かった．以上の結果より，TiO_2 の高いスピルオーバー能に起因する Rh と Cu の同時還元により，特異的に非平衡 RhCu 合金ナノ粒子が形成したと考えられる．

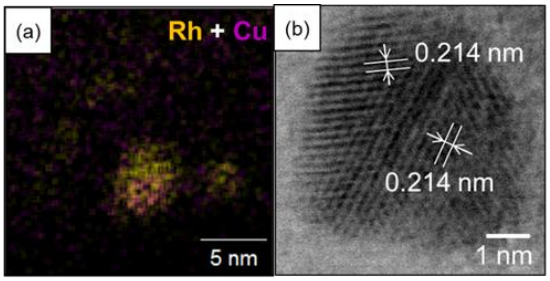


Figure 1 (a) EDX mapping of Rh + Cu and (b) STEM image showing the lattice distances.

Table 1. Reduction temperature of Rh^{3+} and Cu^{2+} precursors determined by *in-situ* FT-EXAFS spectra

	Rh	Cu
Rh/TiO_2	200 ºC	—
Cu/TiO_2	—	280 ºC
$RhCu/TiO_2$	210 ºC	220 ºC
Rh/Al_2O_3	60 ºC	—
Cu/Al_2O_3	—	310 ºC
$RhCu/Al_2O_3$	130 ºC	300 ºC
Rh/MgO	130 ºC	—
Cu/MgO	—	310 ºC
RhCu/MgO	130 ºC	310 ºC

1) S. Masuda, K. Shun, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **11**, 4194 (2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ハイエントロピー合金ナノ粒子の新規合成と CO_2 水素化活性

(阪大院工[*]・京大 ESICB[**]) ○橋本 直樹[*]・森 浩亮[*,**]・山下 弘巳[*,**]

1. 緒言

ハイエントロピー合金(HEA)は 5 種類以上の元素がほぼ当原子組成比(5–35 wt%)で含まれ，単相の固溶体を形成する材料のことを指す. HEA は従来の金属材料と比較して高い配置のエントロピーをもつため， high entropy effect, severe lattice distortion, sluggish diffusion, cocktail effect などの特異な性質を示し，触媒材料としても非常に注目されている材料である．本研究では水素スピルオーバー現象を利用した急速還元による合金ナノ粒子の合成法を応用し, 温和な条件・簡便な手法での HEA ナノ粒子の合成を試みた[1][2]．また，合成した HEA ナノ粒子担持触媒は CO_2 水素化反応に極めて高い耐久性を示した．

2. 実験

金属前駆体として, $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$, $RuCl_3{\cdot}xH_2O$, Na_2PdCl_4 を, 触媒担体として TiO_2(JRC-TIO-6)を用いた. 湿式含浸法を用いてこれらの前駆体を TiO_2 上に担持した後に水素昇温還元によって前駆体を還元し, HEA ナノ粒子担持チタニア触媒(HEA/TiO_2)を合成した．試料は *in situ* XRD, HAADF-STEM, EDX マッピング，*in situ* XAFS などを用いてキャラクタリゼーションを行った．また，触媒活性は CO_2 水素化による CO と CH_4 の生成反応により評価した．反応は固定床流通反応系を用いて行い，ガスクロマトグラフを用いて生成物を同定することで転化率と選択性を調査した．

3. 結果と考察

HAADF-STEM，EDX マッピング観察により平均粒子系 1.9 nm で 5 種類の金属元素が粒子内に均一に分散している合金ナノ粒子が確認された(Fig. 1A)．また，*in situ* XRD 測定より合金ナノ粒子は単一の固相から成ることが判明した(Fig. 1B)．さらに，*in situ* XAFS 測定より，いずれの元素も金属状態で存在しているが, その金属-金属結合由来のピークは単一金属のものと異なり, HEA ナノ粒子の生成が支持された．H_2-TPR 測定の結果より TiO_2 上に担持した 5 種類の金属前駆体は 170 ºC 付近で同時かつ急速に還元した．このような急速還元は水素スピルオーバー能の高い TiO_2 上でのみ発現し，MgO や Al_2O_3 担体では観測されない．

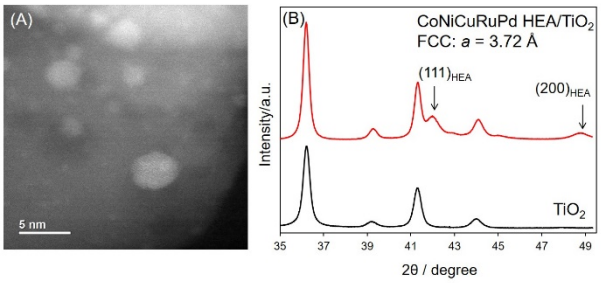


Fig. 1 (A) STEM image and (B) XRD pattern of HEA/TiO_2

触媒活性評価として大気圧下 400 ºC での CO_2 水素化反応を行った. HEA/TiO_2 を触媒として用いた際には，Pd/TiO_2 を用いた際に比べて異なる CO_2 転化率や CH_4 選択性が得られた. これはナノ粒子の HEA 化によって表面状態が変化し，中間体である CO の吸着力に変化が生じたためと考えられる．また，耐久性の調査を行ったところ, Pd/TiO_2 は時間経過とともに触媒活性が大きく低下したのに対して，HEA/TiO_2 では 72 時間後もほぼ初期活性を維持した. これは HEA の特異的な高温安定性が発現した結果であると考えられる．

[1] K. Mori, K. Miyawaki, H. Yamashita, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 3128-3135.
[2] S. Masuda, K. Shun, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **2020,** 11, 4194-4203.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

メカノケミカル法を使用した Fe 骨格置換ゼオライトの合成

(東北大*・CREST**)○田中 銀平*・根谷 温*・芳田 元洋*・
藪下 瑞帆*・真木 祥千子*・蟹江 澄志*・村松 淳司*,**

1．緒言

多様な骨格構造を持つ多孔質結晶性メタロケイ酸塩であるゼオライトは、吸着剤、イオン交換体、触媒などの用途で広く用いられる機能性材料である。ゼオライトの T サイトに金属を同型置換することで、イオン交換能や、Brønsted 酸性・Lewis 酸性を付与できることから、その合成法の開拓が進められている。我々は、同型置換を実現する方法として、メカノケミカル法を開発・報告してきた[1]。本法は、粉砕時のメカノケミカル反応を利用して非晶質前駆体を合成し、その前駆体を水熱合成に用いることで目的の金属骨格置換ゼオライトを得る 2 段階の合成プロセスである。これまで、本法による金属骨格置換ゼオライト合成は、MFI 型に限定していた[1]。そこで本研究では、メカノケミカル法の汎用性を高め、より高機能な材料探索を可能にするために、MFI 型、CHA 型および MWW 型ゼオライトについて、メカノケミカル法による Fe の同型置換を試みた。

2．実験

Si_3N_4 製ボールミル容器に SiO_2 (Aerosil 200V)とα-FeOOH の粉末を合計 3.0 g 入れ、600 rpm の公転速度で遊星ボールミル処理を合計 24 時間行うことで、仕込みの Si/Fe 比が 30 の前駆体を調製した。この前駆体を、SiO_2、構造規定剤（MFI 型 : テトラプロピルアンモニウムイオン、CHA 型 : *N*,*N*,*N*-トリメチルアダマンチルアンモニウムイオン(TMAda$^+$)、MWW 型 : TMAda$^+$およびヘキサメチレンイミン)、硬化剤、水と混合し、水熱合成した。この際、Si/Fe 比は 50 もしくは 100 となるようにし、合計 6 種類のゼオライト試料を調製した。各試料に対し、XRD 測定(Cu Kα)により格子構造を、FT-IR 測定により Fe 種の化学状態を調べた。

3．結果および考察

粉砕後の試料の XRD パターンにおいて、原料由来のピークは観測されなかった。また、FT-IR 分析にて、900–1000 cm^{-1} に Si–O–Fe 結合に由来すると思われるピークを観測した。このことから、Si と Fe から成る非晶質複合酸化物が得られたことが分かった。

Fig. 1 に、水熱合成により得られた試料の XRD プロファイルを、データベースのプロファイル[2]とともに示す。それぞれの回折パターンとデータベースのパターンとを比較し、各試料の骨格構造を MFI 型、CHA 型、MWW 型と同定した。これより、Fe を導入した場合も各骨格構造のゼオライトを合成できたことが示された。一方、CHA 型ゼオライトの回折パターンには副生成物に由来するピークが存在し、CHA (Si/Fe = 50)では石英が、CHA (Si/Fe = 100)では MWW 型ゼオライトが副生したことが分かった。Fig. 2 に、CHA 型のゼオライトについて、Fe 無置換、Si/Fe = 100、Si/Fe = 50 の場合の FT-IR スペクトルを示す。Fe 無置換の CHA 型ゼオライトでは 1066 cm^{-1} 付近に Si–O–Si 結合由来の吸収ピーク[3]が観測された。本ピークは、Fe の同型置換に伴い、より低波数側で観測された。この挙動は、低波数側に Si–O–Fe 結合由来の新たなピークが出現したためであると考えられ、合成したゼオライト骨格内に Fe が導入されたことが示唆された。以上より、従来報告してきた MFI 型に加えて、新たに CHA 型、MWW 型の Fe 骨格置換ゼオライトの合成に成功したと結論した。

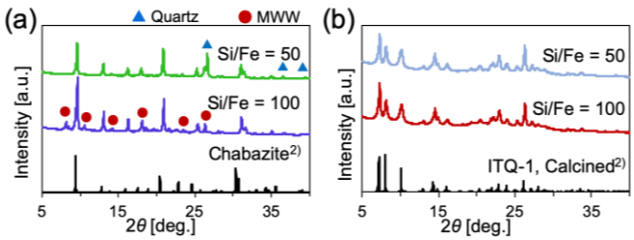


Fig. 1 合成試料の XRD プロファイル
(a) CHA 型、(b) MWW 型

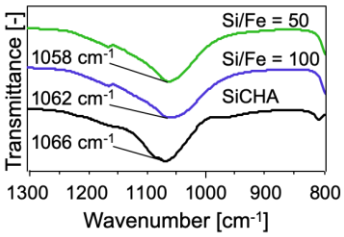


Fig. 2 CHA 型ゼオライトの FT-IR スペクトル

1) K. Yamamoto, S. E. B. Garcia, F. Saito, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **35**, 570–571 (2006).
2) http://www.iza-structure.org/databases/
3) M. E. Simonsen, C. Sonderby, Z. Li, E. G. Sogaard, *J. Mater. Sci.*, **44**, 2079–2088 (2009).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Functional materials

[1C04-06] Functional materials 2

Chair:Kazumasa Oshima(Seikei University)

Thu. Nov 12, 2020 10:45 AM - 11:30 AM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C04] Mechanochemical synthesis of Ce-incorporated zeolites and their use for methane transformation

○Atsushi Neya[1], Motohiro Yoshida[1], Mizuho Yabushita[1], Sachiko Maki[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1,3] （1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 3. JST CREST）

10:45 AM - 11:00 AM

[1C05] Role of zeolite framework for oxidative reforming of methane using Rh-containing zeolites

○Ryota Osuga[1], Saikhantsetseg Bayarsaikhan[1], Shuhei Yasuda[1], Sungsik Park[1], Ryo Manabe[2], Hisashi Shima[2], Susumu Tsutsuminai[2], Atsushi Fukuoka[3], Hirokazu Kobayashi[3], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Institute for Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 2. Science &Innovation Center, Mitsubishi Chemical Corporation, 3. Institute for Catalysis, Hokkaido University）

11:00 AM - 11:15 AM

[1C06] Methane oxidative conversion over Ni-containing zeolite catalyst

○Shuhei Yasuda[1], Ryota Osuga[1], Mizuho Yabushita[2], Atsushi Muramatsu[2,3], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University, 3. JST-CREST）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

メカノケミカル法による Ce 骨格導入ゼオライトの合成およびメタン転換活性評価

(東北大*・東工大**・CREST***)○根谷 温*・芳田 元洋*・藪下 瑞帆*・真木 祥千子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司*,***

1． 緒言

メタンからC_2化合物を合成する酸化的カップリング（OCM）反応の多くは 700 °C 以上の高温下で起こる。我々は、300 °C 以下の低温下で、C_2化合物の高い収率と選択率を示すメタン転換触媒を開発するため、イオン半径の大きな金属を導入可能なメカノケミカル（MC）法[1]を用いて、金属導入ゼオライトを合成し、OCM 活性を評価してきた。既に、Pd を担持した Ce 導入 MFI 型ゼオライトが、低温で OCM 活性を示すことを発見している。本研究では、Ce 導入ゼオライト、[Ce]-zeolite-*x*（zeolite : CHA, MFI、*x*: 仕込み Si/Ce 比）について、触媒活性の機構と相関する結晶構造の知見を得ることを目的とした。具体的には、小細孔を有する CHA 型（3.8 Å）、中細孔を有する MFI 型 （5.5 Å）[2]ゼオライトに Ce を導入し、Pd を担持して OCM 活性を評価し、細孔径のサイズと触媒活性の相関を調べた。

2． 実験

Si_3N_4 製ボールミル容器に SiO_2（Aerosil 200V）と $CeO_2 \cdot nH_2O$ を入れ、600 rpm で、計 96 時間粉砕処理を行い、仕込みの Si/Ce 比が 35 の非晶質前駆体を調製した。この前駆体に、ゼオライト骨格を作り分けるための有機構造規定剤、硬化剤、種結晶、および、*x* を制御するための SiO_2 を水と共に混合し、水熱合成を行い、[Ce]-CHA-50 と[Ce]-MFI-46 を得た。また、参照試料として、前駆体の合成過程で $CeO_2 \cdot nH_2O$ を加えずに、Ce の導入なしのゼオライト、Si-zeolite （zeolite : CHA, MFI ）を合成した。[Ce]-CHA-50 と[Ce]-MFI-46 に結合した硬化剤由来の対カチオンは、NH_4NO_3 水溶液を用いたイオン交換によってプロトンに交換した。各試料の結晶構造を XRD 測定（Cu Kα線）により同定した。また、Ce 種の化学状態を FT-IR 測定と UV-vis 分光測定により分析した。

各試料の OCM 活性は、以下の手順でメタン転換反応を行い、生成物中の C_2 化合物の収率から評価した。まず、$Pd(NO_3)_2$ 溶液を用いて 3 wt%の Pd を各試料に含浸担持した。次に、Pd 担持した各試料を 100 mg ずつ石英管に充填して触媒層とし、固定床流通式反応装置に取り付けた。触媒層に混合ガス（$CH_4/O_2/Ar$ = 8.0/2.0/2.5 mL min^{-1}）を流し、100 °C から 600 °C へ昇温し、生成物をオンラインの GC-TCD と GC-FID により分析した。

3． 実験結果および考察

Si-CHA、[Ce]-CHA-50、そして参照試料の XRD パターンを比較し、両試料とも CHA 型の骨格構造をもつと判断した。また、[Ce]-CHA-50 の回折ピーク位置は、Si-CHA よりも低角側にシフトしており、Ce の導入に伴い格子定数が増加したと考えられた。FT-IR 測定データを比較すると、[Ce]-CHA-50 の 900–1000 cm^{-1} の範囲の透過率は、Si-CHA よりも減少しており、Si–O–Ce 結合の振動が生じた[3]と考えられた。また、[Ce]-CHA-50 の UV-vis スペクトルは 250 nm 付近にピークを示し、O^{2-} から Ce^{3+}への電荷移動が起きたと考えられた[4]。以上より、[Ce]-CHA-50 に導入された Ce はゼオライト骨格内に置換されたと判断した。

図 1 に、Pd を担持した[Ce]-CHA-50、[Ce]-MFI-46 の C_2 化合物収率を示す。どちらも、100～250 °C の低温域でエタンとエチレンを生成する OCM 活性を示した。細孔径の小さい[Ce]-CHA-50 の C_2 化合物の最大収率は 200 °C において 0.102%となった。細孔径が中程度の[Ce]-MFI-46 の C_2 化合物の最大収率は 250 °C において 0.0984%となった。よって、Pd を担持した[Ce]-zeolite は、細孔径が小さいほど、低温での OCM 反応が有利に進行する相関がある可能性が見出された。

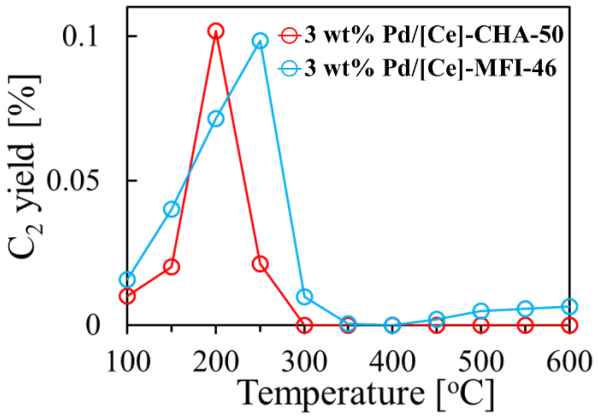


図 1 Pd 担持した[Ce]-zeolite の C_2 生成物収率の温度依存性

1) K. Yamamoto, S. E. B. Garcia, F. Saito, A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
2) http://www.iza-structure.org/databases/
3) S. C. Laha, P. Mukherjee, S. R. Sainkar, R. Kumar, *J. Catal.*, **207**, 213 (2002).
4) S. Devika, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Chin. J. Catal.*, **33**, 1086 (2012).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Rh 含有ゼオライト触媒を用いた酸化的メタン改質反応におけるゼオライト骨格の役割

(東工大*・三菱ケミ**・北海道大***)
○大須賀 遼太*・Bayarsaikhan Saikhantsetseg*・保田 修平*・朴 成植*・
真鍋 亮**・嶋 寿**・堤内 出**・福岡 淳***・小林 広和***・横井 俊之*

1. 緒言

メタンを炭素資源とし、有用化学品へと変換する研究は、古くから盛んに行われてきた [1]。その 1 つとして、メタンの部分酸化による合成ガス合成が挙げられ、この反応に活性な触媒として Rh イオン交換ゼオライトが報告されている [2]。当研究室では、Al 原子位置を制御した **MFI** 型ゼオライトに Rh イオン交換を施すことで、Al 原子位置に依存した Rh 種がゼオライト結晶中に生成し、それぞれ異なる触媒活性を示すことを見出した [3]。しかしながら、その活性点構造や、触媒反応におけるゼオライト構造の役割については未だ不明瞭な点も多い。そこで本研究では、Rh イオン交換ゼオライトと、同様の処理により調製した Rh 含有非晶質シリカアルミナとの触媒活性や構造解析結果を比較することで、本反応系におけるゼオライト構造の役割について検討を行った。

2. 実験

本研究では、Na^+体の Y 型ゼオライト（JRC-Y4.8, Si/Al =2.4）および非晶質シリカアルミナ（JRC-SAH-1, Si/Al = 2）を検討対象とした。種々のサンプルに対して、塩化ロジウム三水和物水溶液を用いたイオン交換処理を 90 ℃で 1－24 時間行った。イオン交換処理後、ろ過、洗浄を行い、400 ℃で 6 時間焼成した。メタン酸化反応は、固定床流通式反応装置を用いて、反応温度 600 ℃の条件で実施した。生成物は GC-TCD によって分析した。

3. 結果と考察

粉末 X 線回折測定において、Y 型ゼオライトに Rh イオン交換した試料では、**FAU** 型構造に由来するピークが観測されたことから、イオン交換処理による骨格構造の崩壊は起きていないことが確認できた。また、1 時間の Rh イオン交換処理を施した Y 型ゼオライト（Rh-Y4.8_1h）および非晶質シリカアルミナ（Rh-SAH-1_1h）では、Rh 種に由来するピークは確認できていないため、導入された Rh 種は比較的高分散な状態であることが示唆された。またこれらの試料にはおおよそ 0.5 wt%程度の Rh 種が導入されていることを ICP 測定により確認した。Fig. 1 に Rh-Y4.8_1h および Rh-SAH-1_1h によるメタン酸化反応結果を示した。両者の触媒活性を比較すると、Rh-Y4.8 の方が高い触媒を示し、流通時間の経過による触媒活性の低下が少ないことが明らかとなった。発表では、Rh 種の構造解析や反応後の触媒解析を行うことで、本反応系におけるゼオライト骨格構造の役割について検討を行った結果を報告する。

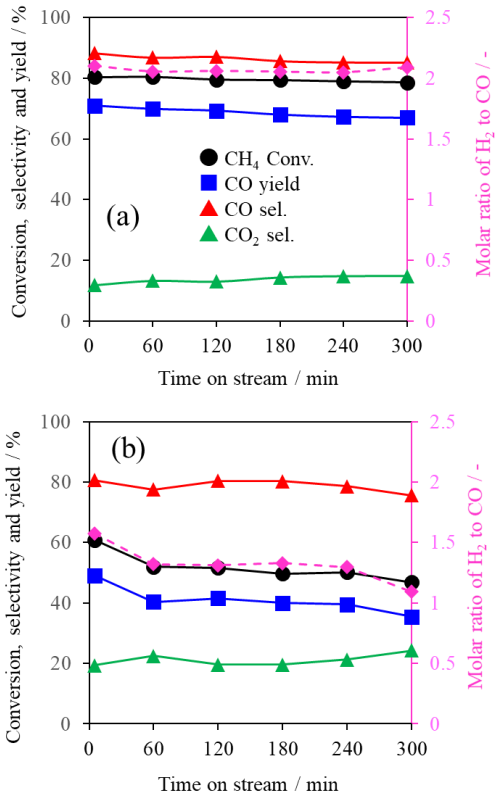


Fig. 1. Time course of methane oxidation at 600 °C over (a) Rh-Y4.8_1h and (b) Rh-SAH-1_1h. Reaction conditions: 12.5 mg catalyst; $CH_4/O_2/Ar$ = 8.4/4.2/238 ml min^{-1} (SV = 1.2 × 10^6 ml h^{-1} g^{-1}); pressure, 0.1 MPa.

参考文献

1) J. H. Lunsford, *Catal. Today*, **63**, 165 (2000).
2) Y. Hou, S. Ogasawara, A. Fukuoka, H. Kobayashi, *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 6132 (2017).
3) R. Osuga, S. Bayarsaikhan, S. Yasuda, R. Manabe, H. Shima, S. Tsutsuminai, A. Fukuoka, H. Kobayashi, T. Yokoi, *Chem. Commun.*, **56**, 5913 (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

ゼオライトに導入した金属の状態がメタン転換活性に与える影響

（東京工業大学*・東北大学**・JST-CREST***）

○保田 修平*・大須賀 遼太*・藪下 瑞帆**・村松 淳司**, ***・横井 俊之*

1. 緒言

天然ガスやシェールガスの主成分である CH_4 を炭素資源として活用するために、高付加価値化合物へと直接変換する触媒プロセスの開発が盛んに検討されている。様々な触媒の中でも、近年金属含有ゼオライト触媒は比較的低温でメタンを有用化合物に変換できることが報告されている [1]。アルミノシリケートゼオライトは、細孔内にイオン交換サイトを有しており、そこへ金属カチオンを配位させると金属粒子とは異なる触媒性質が発現する。当研究室では、ゼオライトに Ni に含浸担持することで、Ni は超微粒子として導入されることを見出し、さらに CH_4 酸化反応に対する Ni 粒子サイズ効果を明らかにした [2]。しかし、ゼオライトのイオン交換サイトに配位している Ni カチオン種上での CH_4 転換反応に対する触媒特性については未だ不明な点が多い。そこで本研究では、ゼオライトに導入された Ni 粒子および Ni カチオン種の構造解析、ならびにメタン転換活性について検討した。

2. 実験

MOR 型ゼオライト（Si/Al = 7.5, 10, 45, 120）を用いた。種々の試料に対して、$Ni(NO_3)_2$ を含浸し、乾燥と焼成を経て Ni 含有ゼオライト触媒を得た。酸素存在下でのメタン転換反応は、常圧固定床流通式反応装置を用いて、Ar 流通下 873 K で 1 h 処理し、その後、CH_4、O_2、Ar の混合ガスを反応管へ流通させて実施した。

3. 結果と考察

Al 含有量ならびに Ni 導入量にかかわらず Ni 含有ゼオライトの粉末 X 線回折パターン測定は MOR 型構造に由来する回折パターンを示し、含浸担持による骨格構造の崩壊は起きていないことが確認された。また、Ni や NiO に由来する回折線は観察されなかったことから、バルク Ni 種は形成されず、高分散に Ni が導入されたことが示唆された。Ni が 3 wt%導入された試料の UV-vis 測定により Ni 種の構造解析を行った。いずれのサンプルにおいても NiO 種に帰属されるピークおよび Ni カチオン種に帰属されるピークが観察された。Al の含有量の増加に伴い Ni カチオン種に帰属されるピーク強度が比較的増大したことから、Ni は Ni カチオン種として導入されたと考えられる。

MOR (Si/Al=7.5, 120)に 3 wt% Ni 導入した Ni(3)/MOR-7.5 および Ni(3)/MOR-120 を用いて酸素雰囲気下での CH_4 転換反応を行った（Fig. 1）。骨格内の Al 量によって触媒性能が大きく異なり、Ni(3)/MOR-7.5 では流通時間の経過による触媒性能の低下がみられ、非選択的な酸化反応が進行した。一方、Ni(3)/MOR-7.5 に比べ Ni(3)/MOR-120 では、より高い CH_4 転化率および CO 選択率（79–80 %, H_2/CO=2.3）を示し、流通時間の経過による触媒性能の低下がみられなかった。Ni(3)/MOR-7.5 上では、C_2H_6 および C_2H_4 の C2 化合物の生成が確認された（C2 収率 0.1 %）。以上より、酸素雰囲気下での CH_4 転換反応において、Ni 粒子上では選択的に CO および H_2 生成反応が進行したのに対し、Ni カチオン種上では C-C 結合反応の進行および非選択的な酸化反応が進行したと考えている。

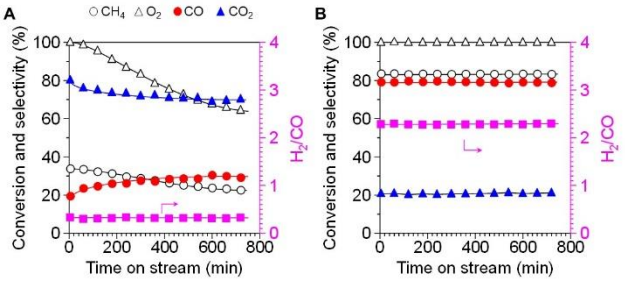


Fig. 1 Oxidation of methane over Ni-containing zeolite catalysts at 873 K. (**A**) Ni(3)/MOR-7.5, (**B**) Ni(3)/MOR-120. Reaction conditions: CH_4:O_2:Ar = 0.06:0.03:0.91 (atm); total pressure, 0.1 MPa; and SV = 3.0×10^4 mL h^{-1} $g_{\text{-cat}}^{-1}$

参考文献

1) V. L. Sushkevich, D. Palagin, M. Ranocchiari, J. A. van Bokhoven, *Science*, **356**, 523 (2017).
2) S. Yasuda, R. Osuga, Y. Osuga, K. Kato, A. Fukuoka, Hi. Kobayashi, M. Gao, J. Hasegawa, R. Manabe, H. Shima, S. Tsutsuminai, T. Yokoi, *Commun. Chem.*, 3, article number 129, (2020).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.