Fri. Nov 12, 2021

Room-D

C1 chemistry

[2D10-14] C1 chemistry(1)

Chair:Shigeki Nagamatsu(JEPLAN, Inc.)
1:15 PM - 2:30 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D10] New low-temperature methanol synthesis from syngas containing CO_2 via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts

○Fei Chen[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

1:15 PM - 1:30 PM

[2D11] Directly conversion of syngas to aromatics over Fe-based ZSM-5 catalysts

○Baizhang Zhang[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama)

1:30 PM - 1:45 PM

[2D12] Low-temperature oxidative coupling of methane over Ce-containing MFI-supported Pd catalysts

○Mizuho Yabushita[1], Motohiro Yoshida[2], Ryota Osuga[2], Fumiya Muto[2], Shoji Iguchi[3], Shuhei Yasuda[4], Atsushi Neya[2], Mami Horie[2], Sachiko Maki[5,2], Kiyoshi Kanie[2,5], Ichiro Yamanaka[3,6], Toshiyuki Yokoi[4], Atsushi Muramatsu[2,5,6] (1. School of Engineering, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 3. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 4. Institute for Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 5. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, 6. JST-CREST)

1:45 PM - 2:00 PM

[2D13] Low-temperature oxidative coupling of methane over metal-supported Ce-containing zeolite catalyst

○Ryota Osuga[1], Motohiro Yoshida[1], Atsushi Neya[1], Shuhei Yasuda[2], Kakeru Ninomiya[1], Mizuho Yabushita[1], Sachiko Maki[1], Maiko Nishibori[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1,3] (1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. JST-CREST)

2:00 PM - 2:15 PM

[2D14] Oxidative coupling of methane over La-Ca-Al-O perovskite catalysts in an electric field

○Shuhei Ogo[1,2], Yuna Takeno[2], Harunobu Tedzuka[2], Tadaharu Ueda[1], Yasushi Sekine[2] (1. Kochi University, 2. Waseda University)

2:15 PM - 2:30 PM

C1 chemistry

[2D15-19] C1 chemistry(2)

Chair:Guohui Yang(Univ. of Toyama)
2:45 PM - 4:00 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D15] Methane conversion over a Pt/Al_2O_3 catalyst using nitric oxide as an oxidant

○Tatsuya Yamasaki[1], Atsushi Takagaki[1], Yang Song[2], Xiaohong Li[2], Tetsuya Shishido[3], Kyoko Bando[4], Tetsuya Kodaira[4], Junichi Murakami[4], Jun Tae Song[1], Motonori Watanabe[1], Tatsumi Ishihara[1] (1. Kyushu University, 2. The University of Kitakyushu, 3. Tokyo Metropolitan University, 4. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

2:45 PM - 3:00 PM

[2D16] Methane Activation at Low Temperatures by Supported Pt Catalysts: Effect of Supports

○Nobuya SUGANUMA[1], Atsushi TAKAGAKI[2], Tatsumi ISHIHARA[2], Kyoko BANDO[3], Tetsuya KODAIRA[3], Junichi NURAKAMI[3], Hiroki MIURA[1,4,5], Tetsuya SHISHIDO[1,4,5] (1. Tokyo Metropolitan University, 2. Kyushu University, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 5. Elements Strategy Initiative for Catalysts &Batteries, Kyoto University)

3:00 PM - 3:15 PM

[2D17] Partial oxidation of methane over Ir oxide catalysts using molecular oxygen as an oxidant

○Momoka Irikura[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] (1. Kumamoto University)

3:15 PM - 3:30 PM

[2D18] Active species analysis of Cu-containing CHA in direct methanol synthesis using in situ UV-vis spectroscopy

○Yuka Tsuchimura[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida [1], Masato Machida[1] (1. Kumamoto University)

3:30 PM - 3:45 PM

[2D19] Design and synthesis of metal-containing zeolite catalyst for carbon dioxide conversion

○Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Nanospace Catalysis Unit, Institute of

©The Japan Petroleum Institute

Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)
3:45 PM - 4:00 PM

C1 chemistry

[2D20-23] C1 chemistry(3)

Chair:Junchul Choi(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)
4:15 PM - 5:15 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D20] Effect of hydrogen or hydrocarbon addition on carbon dioxide conversion reaction over metal-containing zeolite

○Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Toshiyuki Yokoi[1] (1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology)

4:15 PM - 4:30 PM

[2D21] A newfound zeolite catalyst for highly efficient carbonylation

○Jie YAO[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

4:30 PM - 4:45 PM

[2D22] Selective Conversion of CO_2 into *para*-xylene over a $ZnCr_2O_4$-ZSM-5 Catalyst

○Weizhe Gao[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] (1. University of Toyama)

4:45 PM - 5:00 PM

[2D23] Plasmon-induced reverse water gas shift reaction using reduced molybdenum oxide catalyst

○Kazuki Kusu[1], Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Hiromi Yamashita[1,2] (1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts &Batteries (ESICB), 3. JST PRESTO)

5:00 PM - 5:15 PM

©The Japan Petroleum Institute

C1 chemistry

[2D10-14] C1 chemistry(1)

Chair:Shigeki Nagamatsu(JEPLAN, Inc.)

Fri. Nov 12, 2021 1:15 PM - 2:30 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D10] New low-temperature methanol synthesis from syngas containing CO_2 via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts

○Fei Chen[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

1:15 PM - 1:30 PM

[2D11] Directly conversion of syngas to aromatics over Fe-based ZSM-5 catalysts

○Baizhang Zhang[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama）

1:30 PM - 1:45 PM

[2D12] Low-temperature oxidative coupling of methane over Ce-containing MFI-supported Pd catalysts

○Mizuho Yabushita[1], Motohiro Yoshida[2], Ryota Osuga[2], Fumiya Muto[2], Shoji Iguchi[3], Shuhei Yasuda[4], Atsushi Neya[2], Mami Horie[2], Sachiko Maki[5,2], Kiyoshi Kanie[2,5], Ichiro Yamanaka[3,6], Toshiyuki Yokoi[4], Atsushi Muramatsu[2,5,6] （1. School of Engineering, Tohoku University, 2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 3. School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 4. Institute for Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 5. International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, 6. JST-CREST）

1:45 PM - 2:00 PM

[2D13] Low-temperature oxidative coupling of methane over metal-supported Ce-containing zeolite catalyst

○Ryota Osuga[1], Motohiro Yoshida[1], Atsushi Neya[1], Shuhei Yasuda[2], Kakeru Ninomiya[1], Mizuho Yabushita[1], Sachiko Maki[1], Maiko Nishibori[1], Kiyoshi Kanie[1], Toshiyuki Yokoi[2], Atsushi Muramatsu[1,3] （1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. JST-CREST）

2:00 PM - 2:15 PM

[2D14] Oxidative coupling of methane over La-Ca-Al-O perovskite catalysts in an electric field

○Shuhei Ogo[1,2], Yuna Takeno[2], Harunobu Tedzuka[2], Tadaharu Ueda[1], Yasushi Sekine[2] （1. Kochi University, 2. Waseda University）

2:15 PM - 2:30 PM

©The Japan Petroleum Institute

New low-temperature methanol synthesis from syngas containing CO_2 via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts

(University of Toyama*) ○Fei Chen*, Guohui Yang*, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

Methanol is a kind of clean liquid fuel which can be applied for vehicles or fuel cells.[1)] Methanol is also an important feedstock for the production of multiple chemicals such as formic acid, acetic acid, dimethyl ether (DME), dimethoxymethane (DMM), methyl methacrylate, methyl formate (MF), formaldehyde (FA), methyl tert-butyl ether (MTBE) and so on.[2)] Methanol can also be converted to aromatics, olefins and gasoline.[3)] Owing to its wide application and demand, it is necessary to develop highly efficient methanol synthesis process and catalysts.

The present work was conducted in two aspects. One was the effect of oxalic acid ($H_2C_2O_4$) amount on the physicochemical properties and the corresponding catalytic activity of Cu/ZnO catalysts. The other was the influence of various parameters on low-temperature methanol synthesis reaction. The structure-performance relationship was evaluated via detailed characterizations. We found that the oxalic acid amount affected not only specific surface area and Cu^0 surface area, but also acidic and basic properties, Cu-ZnO interaction, chemical adsorption capability, and amount of CO and H_2. Based on these findings, the correlation among the physicochemical properties, particularly the Cu^0 surface area, the number of strongly acidic sites and moderately basic sites of Cu/ZnO catalysts, and the catalytic performance was clarified. The present low-temperature methanol synthesis route with methanol as promoter altered the traditional methanol synthesis while the oxalic acid-assisted solid-state method provided a hopeful strategy for producing highly efficient Cu/ZnO catalysts.

2. Experimental

Cu/ZnO catalysts were prepared by a facile solid-state method. 0.01 mol $Cu(NO_3)_2$•$3H_2O$, 0.01 mol $Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$ and 0.00-0.12 mol oxalic acid ($H_2C_2O_4$) were physically mixed in a mortar and ground for 30 min in air. The $H_2C_2O_4$/(Cu+Zn) molar ratios were 0/1, 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, 5/1 and 6/1. The acquired homogeneous metal-oxalic acid complexes were dried at 393 K for 12 h, followed by calcination at 673 K in air for 3 h. Finally, the calcined samples were reduced by H_2/He (5/95, v/v) at 513 K for 4 h to obtain Cu/ZnO catalysts.

3. Results and Discussion

The performances of various Cu/ZnO catalysts were studied for this new low-temperature methanol synthesis from syngas containing CO_2, without or with methanol as promoter in a continuous fixed bed reactor. The results are exhibited in Fig. 1. Without methanol promoter, the total carbon conversion of $C_{0\text{-Red}}$ catalyst was as low as 3.8%. By improving $H_2C_2O_4$/(Cu+Zn) molar ratio from 0/1 to 4/1, the total carbon conversion had an obvious increase from 3.8% to 45.2%. Further increasing $H_2C_2O_4$/(Cu+Zn) molar ratio led to decline of total carbon conversion. If 0.003 mL/min methanol was introduced, the total carbon conversion of various Cu/ZnO catalysts clearly increased to 3.9%, 17.7%, 26.2%, 32.0%, 50.7%, 38.4% and 7.5%. This finding clearly implied that methanol synthesis reaction was accelerated by introducing methanol promoter into reaction system even at low temperatures. Among all the catalysts, the $C_{4\text{-Red}}$ prepared with $H_2C_2O_4$/(Cu+Zn) molar ratio of 4/1 exhibited the best catalytic activity.

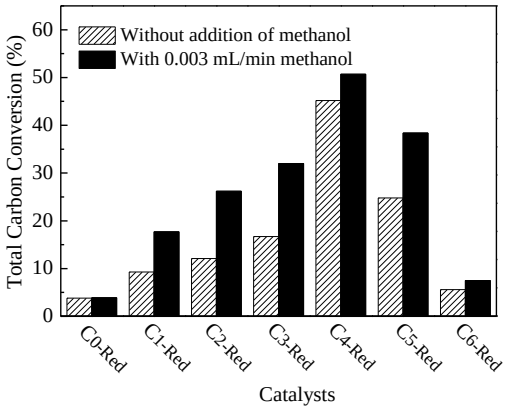

Fig. 1 The fixed-bed reaction results of various Cu/ZnO catalysts. Reaction conditions: temperature = 473 K, total pressure = 7.0 MPa, catalyst weight = 0.5 g, $H_2/CO_2/CO/Ar$ = 59.86/4.90/30.10/5.14 (volume ratio), W/F = 12.4 g • h/mol, GHSV = 1800 ml g_{cat}^{-1} h^{-1}.

1) Tsubaki, N., Zeng, J.Q., Yoneyama, Y., Fujimoto, K., Catal. Commun., 2, 213 (2001).
2) Ali, K.A., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., Renew. Sust. Energ. Rev., 44, 508 (2015).
3) Chang, K., Wang, T.F., Chen, J.G., Appl. Catal. B-Environ., 206, 704 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Directly conversion of syngas to aromatics over Fe-based ZSM-5 catalysts

(University of Toyama)
○Baizhang Zhang, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Synthesis gas (CO/H_2) derived from coal, natural gas and biomass can be selectively converted into various fuels and chemicals via the Fischer–Tropsch synthesis (FTS) reaction in which iron- and cobalt-based catalysts are most widely used. [1)]

Recently direct conversion of syngas to aromatics draws researcher's attention because of its short reaction process, low cost as well as convenience to separation and recycling. With the tandem catalysts for the production of aromatics from syngas, the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) route over a composite FTS catalyst and HZSM-5 zeolite system where hydrocarbons, especially light olefins, are generally considered to be the intermediates formed on the FTS catalyst and then move to the zeolite for further reactions.

In this work, the iron-based FTS catalysts prepared by co-precipitation was combined with ZSM-5 zeolite to reach high selectivity to target product. The effect of the Si/Al ratio and post-treatment on the ZSM-5 zeolites was investigated. Specific morphologic ZSM-5 zeolites synthesized by hydrothermal reaction were also examined.

2.Experimental

Iron-based FTS catalyst was prepared be co-precipitation method. An equimolecular amount of ferric nitrate and manganese nitrate were dissolved in deionized water together to form a missed salt solution. An aqueous solution of ammonia carbonate and the mixed salt solution were added to a flask dropwise under stirring at 80 °C in oil bath and PH was controlled by 7 to 8. After aging for 3 h, the precipitate was filtered and washed with deionized water for three times. Then the product was dried at 60 °C overnight and calcined. Finally, the FeMn product was impregnated by potassium (K_2CO_3), the FeMnK FTS catalyst was obtained after dried overnight consequentially.

Commercial ZSM-5 with diverse Si/Al ratio were examined the effect of Si/Al ratio. The post-treatments of ZSM-5 zeolites were prepared by sodium hydroxide solution.

The desilication treatment of the zeolites was performed in aqueous NaOH solution according to a procedure below. To this end, ZSM-5 sample was vigorously stirred in NaOH solution in a flask for 1 h at 80 °C, followed by filtration and thorough washing with deionized water. The solid product was dried overnight and converted into the H-form ZSM-5 by three consecutive ion-exchange in NH_4NO_3 solution and subsequent calcination in static air. Different concentration of NaOH solution was used to treat with ZSM-5 zeolite. The different morphologic ZSM-5 zeolites were synthesized by hydrothermal reaction. The details are noted in main text part.

3.Results and discussion

Aromatics formation through syngas accomplished a high level of syngas conversion by employing FeMnK catalyst and ZSM-5 zeolite hybrid catalyst. With the decrease of Si/Al ratio, the target products selectivity showed a growing trend due to the enhanced acidity of zeolite, which played an important role in aromatization process, known as a kind of acid-catalyzed reaction.

Catalytic performance of aromatics selectivity got increased by utilizing NaOH to treat with ZSM-5 zeolite. Enlarged meso pore where aromatics was generated and zeolite outside surface was also facilitated, resulting in FTS process products reacting with zeolite more effective. The selectivity of aromatics was improved from around 37% to 45%.

Several morphologic ZSM-5 zeolites were prepared through hydrothermal synthesis method. They showed different traits in many aspects. Proper acidity and pore size which specific zeolites own both determine the effect of aromatics formation. The hybrid FeMnK/aggregated ZSM-5 catalyst reaches as high as around 42% selectivity of aromatics.

1) Gorimbo, J. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(8), 2022.

2) Yang, J., Pan, X., Jiao, F., et al. Chemical communications, 2017, 53(81), 11146.

Table 1. Catalytic activity of hybrid catalyst.

Catalysts	CO Conv. (%)	Aromatics Selectivity (%)
FeMnK/ZSM-5-12	97.6	37.3
FeMnK/ZSM-5-20	93.9	31.0
FeMnK/ZSM-5-52.5	92.7	25.1

Table 2. Catalytic activity of hybrid catalyst.

Catalysts	CO Conv. (%)	Aromatics Selectivity (%)
FeMnK/ZSM-5-12	97.6	37.3
FeMnK/0.2B-ZSM-5-12	96.7	43.0
FeMnK/0.4B-ZSM-5-12	96.8	45.3

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Ce 含有 MFI 型ゼオライト担持パラジウム触媒による低温メタン酸化カップリング反応

(東北大*, 東工大**, JST-CREST***) ○藪下 瑞帆*・芳田 元洋*・大須賀 遼太*・武藤 郁弥*・井口 翔之**・保田 修平**・根谷 温*・堀江 真未*・真木 祥千子*・蟹江 澄志*・山中 一郎**,***・横井 俊之**・村松 淳司*,***

1. 緒言

シェール革命を契機として、メタンを温和な条件で直接基幹化合物へと変換可能な固体触媒の開発が盛んに検討されている。一方、我々は、メカノケミカル法[1]によって調製した種々の異種金属導入ゼオライトが、通常の水熱合成法によって調製した試料とは全く異なる触媒活性を発現することを報告してきた[2,3]。このような背景から、メタン転換活性を示す Ce をメカノケミカル法によってゼオライトに導入すれば、特異な活性を示す触媒材料が得られるのではないかとの着想を得た。そこで本研究では、メカノケミカル法による Ce 含有 MFI 型ゼオライト(Ce-MFI$_{MC}$)の合成と、そのメタン転換活性を評価することを目的とした。

2. 実験

SiO_2 (Aerosil 200V)と CeO_2•nH_2O を遊星ボールミルにより混合・粉砕して非晶質の Si–Ce 複合酸化物を得た。本複合酸化物、SiO_2、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)、KCl、水から成る合成ゲル(Si/Ce/KCl/TPAOH/KCl = 1/0.011/0.10/0.40/30)を調製した。室温で 48 時間撹拌後、10 rpm の速さで回転させながら 160 °C で 120 時間水熱処理を行い、540 °C で 12 時間焼成、H^+へのイオン交換処理を経て Ce-MFI$_{MC}$ を得た[4]。また、Ce-MFI$_{MC}$ 表面に対し、含浸・焼成により各金属種を担持した。キャラクタリゼーションは、XRD (Cu Kα)、UV-vis、Ce L_3 端 XAS (PF BL9C)により実施した。

各触媒材料のメタン転換活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて実施した。500–1000 μm の大きさに造粒した触媒 100 mg を石英管に詰め、Ar 流通下 600 °C で前処理を行った後、100–600 °C の範囲で混合ガス(CH_4/O_2/Ar = 8.0/2.0/2.5 mL min^{-1})を流通させて反応を実施した。未反応の CH_4 および生成物は、オンラインの GC-TCD とメタナイザー付きの GC-FID で分析した。

3. 実験結果および考察

メタン転換反応において、Ce-MFI$_{MC}$ 自体はほぼ不活性であった。Ce-MFI$_{MC}$ に各種金属(Ni, Ru, Rh, Pd, Pt)を担持したところ、1 wt%の Pd を担持した場合にのみ特異的なメタン転換活性を示し、低温域(100–300 °C)でエタンを生成した。反応温度 300 °C の時にエタン収率が最大(0.15%C)となった。また、Pd 担持量の影響を検討した結果、担持量を 3 wt%まで増やすと最大エタン収率を示す温度が低温側へとシフトし、250 °C でエタン収率 0.19%C を与えた。

次に、担体の影響を検討した。Ce-MFI$_{MC}$ に加え、テトラエトキシシランと $Ce(NO_3)_3$ から水熱合成によって調製した Ce-MFI$_{HT}$、Ce を含まない MFI 型ゼオライトに Ce を含浸担持した Ce/silicalite-1、バルクの CeO_2 の各々に 3 wt%の Pd を担持してメタン転換活性を比較した。その結果、担体に Ce-MFI$_{MC}$ もしくは Ce-MFI$_{HT}$ を用いた時にのみ顕著な低温エタン生成活性を発現した(Fig. 1A)。Ce L_3 端 EXAFS 解析から Ce の分散度は CeO_2 < Ce/silicalite-1 < Ce-MFI$_{HT}$ < Ce-MFI$_{MC}$ であることが分かった(Fig. 1B)。すなわち、中～高分散な Ce 種が形成されている場合、Pd と相互作用し易くなり、この Pd と Ce が近接した化学種が低温メタン転換反応に対する活性種として機能していることが示唆された。

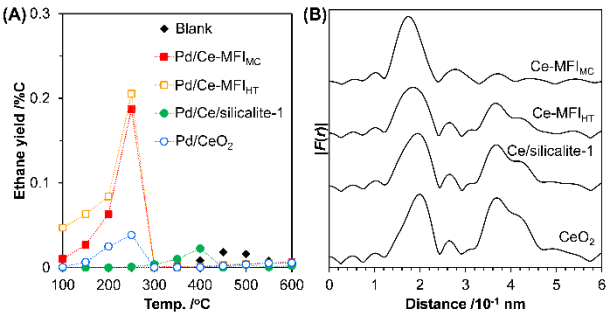

Fig. 1 Catalytic and structural properties of Pd- and Ce-containing catalysts: (A) ethane yield in oxidative conversion of methane and (B) Fourier-transformed k^3-weighted Ce L_3-edge EXAFS spectra.

1) Yamamoto, K., Garcia, S.E.B., Saito, F., Muramatsu, A., *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
2) Yabushita, M., Yoshida, M., Muto, F., Horie, M., Kunitake, Y., Nishitoba, T., Maki, S., Kanie, K., Yokoi, T., Muramatsu, A., *Mol. Catal.*, **478**, 110579 (2019).
3) Yabushita, M., Kobayashi, H., Osuga, R., Nakaya, M., Matsubara, M., Maki, S., Kanie, K., Muramatsu, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 2079 (2021).
4) Yabushita, M., Yoshida, M., Osuga, R., Muto, F., Iguchi, S., Yasuda, S., Neya, A., Horie, M., Maki, S., Kanie, K., Yamanaka, I., Yokoi, T., Muramatsu, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 10101 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Ce 含有ゼオライト担持金属触媒による低温メタン酸化カップリング反応

(東北大*, 東工大**, JST-CREST***) ○大須賀 遼太*・芳田 元洋*・根谷 温*・保田 修平**・二宮 翔*・藪下 瑞帆*・真木 祥千子*・西堀 麻衣子*・蟹江 澄志*・横井 俊之**・村松 淳司*,***

1. 緒言

メタンを炭素資源として有用基幹化合物へと転換可能な固体触媒開発は、古くから盛んに研究されている [1]。最近、我々の研究グループは、メカノケミカル法 [2]によって合成した Ce 含有 **MFI** 型ゼオライト（Ce-MFI$_{MC}$）に Pd 種を担持した触媒が従来の触媒よりも低い反応温度でメタン酸化カップリング（OCM）反応活性を示すことを報告している [3]。一方で、高効率なメタン転換プロセスの構築には、更なる触媒活性の向上が望まれる。そこで本研究では、Ce-MFI$_{MC}$ 担持 Pd 触媒に第 2 種金属を添加することで、OCM 反応活性の向上を目指した。また、種々のキャラクタリゼーションを行うことで、活性向上の要因を調査した。

2. 実験

Ce-MFI$_{MC}$ の合成は既報に基づいて行った [3]。まず、SiO_2 (Aerosil 200V)と CeO_2•nH_2O をボールミル処理することで、Si–Ce 非晶質複合酸化物を調製した。その後、tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH)と KCl の水溶液中に Si-Ce 複合酸化物、SiO_2 を混合・攪拌することで原料ゲルを得た（原料ゲルのモル比: 1.0 Si: 0.11 Ce: 0.10 KCl: 0.40 TPAOH: 30 H_2O）。調製した原料ゲルを室温で 48 時間攪拌した後、オートクレーブに移し替え、160 °C で 5 日間の水熱処理を行った。水熱処理後のサンプルは、遠心分離により回収し、540 °C で 12 時間焼成後、H^+へのイオン交換処理を行った。OCM 反応用触媒として用いるために、合成した Ce-MFI$_{MC}$ に対して、含浸法により、Pd および第 2 種金属をそれぞれ 1 wt%ずつ担持した。キャラクタリゼーションは、XRD (Cu Kα)、UV-vis、XPS、HAADF-STEM などを中心に行った。

OCM 反応活性評価は、固定床流通式反応装置を用いて実施した。触媒 100 mg を、Ar 流通下 600 °C で前処理し、種々の温度で反応ガス(CH_4/O_2/Ar = 8.0/2.0/2.5 mL min^{-1})を流通させて反応を行った。反応後のガスは、オンライン GC-TCD とメタナイザー付き GC-FID を用いて分析した。

3. 実験結果および考察

合成した Ce-MFI$_{MC}$ は Si/Ce モル比 90 程度であった。各サンプルの XRD 測定を行ったところ、全てのサンプルにおいて **MFI** 型構造に由来する XRD パターンが観測されたことから、金属担持過程においてゼオライト構造の崩壊は起きていないことが確認された。また、担持した種々の金属種に由来する回折パターンも観測されておらず、各金属種は、比較的高分散な状態で Ce-MFI$_{MC}$ 上に担持されていることが示唆された。種々の Ce-MFI$_{MC}$ 担持金属触媒を用いた OCM 反応活性評価の結果を Fig. 1 に示す。Pd のみを担持したサンプルでは、150 °C 以上でエタンの生成が認められ、300 °C において最大収率 0.11%を示した。更に反応温度を上昇させると、逐次酸化の進行により CO_2 の生成量が増加することで、エタン収率は低下した。同様の挙動は、第 2 種金属を添加した場合にも確認された。第 2 種金属として、Co、Ru、Pt、Rh を Pd と共含浸した結果、Co を共含浸した場合のみエタン収率が向上することがわかった。Ru、Pt、Rh を共含浸した場合には、わずかにメタン転化率の減少が観られたのと同時にエタン選択率の減少も確認されている。一方で、Co を共担持した場合には、エタン選択率の大幅な向上は確認されなかったものの、メタン転化率がわずかに向上していることが確認できた。結果として、エタン収率は増加し、300 °C にて 0.16%のエタン収率を示した。したがって、Pd 種と Co 種による協奏的な触媒作用が発現していることが示唆された。

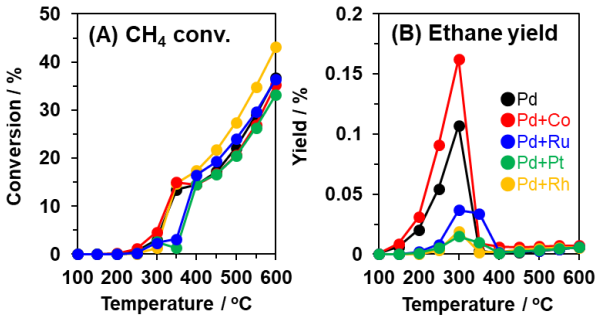

Fig. 1 Catalytic performance of 1 wt% metal-supported Ce-MFI$_{MC}$ in OCM reaction. (A) Methane conversion and (B) Ethane yield.

1) Lunsford, J. H., *Catal. Today*, **63**, 165 (2000).
2) Yamamoto, K., Garcia, S.E.B., Saito, F., Muramatsu, A., *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
3) Yabushita, M., Yoshida, M., Osuga, R., Muto, F., Iguchi, S., Yasuda, S., Neya, A., Horie, M., Maki, S., Kanie, K., Yamanaka, I., Yokoi, T., Muramatsu, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 10101 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

La-Ca-Al-O 系ペロブスカイト触媒を用いた電場中でのメタン酸化カップリング

（高知大*・早稲田大**）○小河 脩平*,**・竹野 友菜**・手塚 玄惟**
上田 忠治*・関根 泰**

1. 緒 言

近年，多様な炭素資源の利活用が求められる中，メタンは豊富に賦存する天然ガスや，開発の進むメタンハイドレートの主成分であるとともに，二酸化炭素の水素化によっても得られるため，有効利用法の確立が望まれている。中でも，メタン酸化カップリング（以下 OCM）は，メタンから石油化学の基幹原料であるエチレンを直接合成できる有用な反応である。しかし，メタンが化学的に非常に安定であるため，従来型の触媒・反応場においては，700℃以上に加熱する必要があり，触媒自身の活性・選択性・安定性にも課題があった。これらの問題を解決するために，低温駆動可能な電場触媒反応を OCM に適用した。その結果，$Ce_2(WO_4)_3$ 構造を有する Ce-W-O 系複合酸化物触媒に微弱な電場を印加することで，低温（423 K）でも OCM を進められることを見出した [1)-3)]。また，低温電場中では格子酸素を介した酸化還元型の機構により OCM が進行することも明らかにした [3)]。このような知見から，高い酸化還元能を有する触媒が低温電場中での OCM に対し高い活性を示すのではという着想に至り，La-Ca-Al-O 系ペロブスカイト型酸化物が Ce-W-O 系触媒よりも高い OCM 活性を示すことを見出した [4)]。本研究では，さらなる活性・選択性の向上や反応機構の解明を目指し，La-Ca-Al-O 系ペロブスカイト触媒を用いた低温電場中での OCM における酸化剤（O_2, H_2O）の影響について検討した。

2. 実 験

$La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ペロブスカイト触媒は，硝酸ランタン，硝酸カルシウム，硝酸アルミニウムを用い，錯体重合法により調製した [4)]。調製した触媒は，XRD, BET および Raman により評価した。活性試験には，固定床常圧流通式反応器を用い，触媒層の上下を SUS 電極で挟み，直流電流（3 mA）を流すことで電場を印加した。触媒層での水の凝縮を避けるため，外部加熱温度 423 K で反応を行った。OCM 活性に及ぼす酸化剤の影響を検討するため，CH_4 分圧を 25%に固定し，酸化剤として O_2 または H_2O を様々な比率で導入して活性試験を行った。生成ガスは，GC-TCD および GC-FID によって定量した。

3. 結果および考察

$La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ペロブスカイト触媒を用い，酸化剤の種類や分圧を変えて 423 K の電場中で活性試験を行った結果を Fig. 1 に示す。酸化剤分圧の増加に伴って，メタン転化率は直線的に増加し，その傾きは O_2>O_2+H_2O(1:1)>H_2O の序列であった。また，Fig. 1(b) に示すように，C_2 炭化水素選択率は酸化剤の種類（O_2/(O_2+H_2O)比）に依らず，メタン転化率とトレードオフの関係にあった。さらに，いずれの酸化剤を用いた際にも，活性や選択性の経時変化は見られなかった。以上のことから，H_2O のみを酸化剤に用いた時にも，触媒表面に形成された活性酸素種の消費と再生を繰り返す酸化還元型の機構で，反応が進行していると考えた。また，H_2O は O_2 に比べて酸化力が弱いために，活性酸素種の再生速度が遅くなり，その結果，メタン転化率が小さくなったと考えた。

このように，酸化剤の種類ならびに分圧が，$La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ 触媒表面における活性酸素種の再生速度に影響し，これが低温電場中での OCM 活性を支配すると考える。

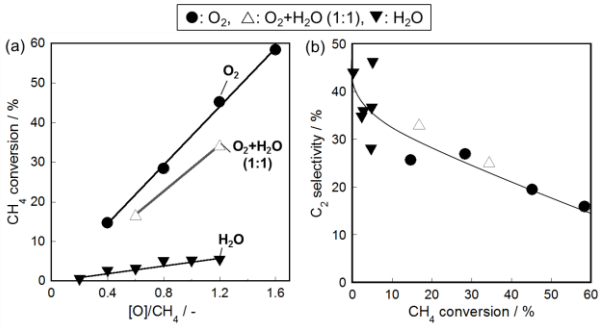

Fig. 1. Effect of oxidant/methane ratio on CH_4 conversion and C_2 selectivity over $La_{0.7}Ca_{0.3}AlO_{3-\delta}$ catalyst at 423 K in the electric field (3 mA) with various oxidants (P_{CH4} = 0.25): (a) CH_4 conversion vs. [O]/CH_4 ratio, (b) C_2 selectivity vs. CH_4 conversion.

謝辞：本研究は JST さきがけ(JPMJPR1654)の支援を受けて行われた。

1) K. Sugiura, S. Ogo, K. Iwasaki, T. Yabe, Y. Sekine, *Sci. Rep.*, **6**, 25154 (2016).
2) S. Ogo, K. Iwasaki, K. Sugiura, A. Sato, T. Yabe, Y. Sekine, *Catal. Today*, **299**, 80 (2018).
3) S. Ogo, H. Nakatsubo, K. Iwasaki, A. Sato, K. Murakami, T. Yabe, A. Ishikawa, H. Nakai, Y. Sekine, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 2089 (2018)
4) A. Sato, S. Ogo, Y. Takeno, K. Takise, J. G. Seo, Y. Sekine, *ACS Omega*, **4**, 10438 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

C1 chemistry

[2D15-19] C1 chemistry(2)

Chair:Guohui Yang(Univ. of Toyama)

Fri. Nov 12, 2021 2:45 PM - 4:00 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D15] Methane conversion over a Pt/Al_2O_3 catalyst using nitric oxide as an oxidant

○Tatsuya Yamasaki[1], Atsushi Takagaki[1], Yang Song[2], Xiaohong Li[2], Tetsuya Shishido[3], Kyoko Bando[4], Tetsuya Kodaira[4], Junichi Murakami[4], Jun Tae Song[1], Motonori Watanabe[1], Tatsumi Ishihara[1] （1. Kyushu University, 2. The University of Kitakyushu, 3. Tokyo Metropolitan University, 4. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

2:45 PM - 3:00 PM

[2D16] Methane Activation at Low Temperatures by Supported Pt Catalysts: Effect of Supports

○Nobuya SUGANUMA[1], Atsushi TAKAGAKI[2], Tatsumi ISHIHARA[2], Kyoko BANDO[3], Tetsuya KODAIRA[3], Junichi NURAKAMI[3], Hiroki MIURA[1,4,5], Tetsuya SHISHIDO[1,4,5] （1. Tokyo Metropolitan University, 2. Kyushu University, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 4. Research Center for Hydrogen Energy-based Society, Tokyo Metropolitan University, 5. Elements Strategy Initiative for Catalysts &Batteries, Kyoto University）

3:00 PM - 3:15 PM

[2D17] Partial oxidation of methane over Ir oxide catalysts using molecular oxygen as an oxidant

○Momoka Irikura[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida[1], Masato Machida[1] （1. Kumamoto University）

3:15 PM - 3:30 PM

[2D18] Active species analysis of Cu-containing CHA in direct methanol synthesis using in situ UV-vis spectroscopy

○Yuka Tsuchimura[1], Junya Ohyama[1], Hiroshi Yoshida [1], Masato Machida[1] （1. Kumamoto University）

3:30 PM - 3:45 PM

[2D19] Design and synthesis of metal-containing zeolite catalyst for carbon dioxide conversion

○Takeshi Matsumoto[1], Shuhei Yasuda[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Nanospace Catalysis Unit, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

3:45 PM - 4:00 PM

©The Japan Petroleum Institute

一酸化窒素を酸化剤とした Pt/Al_2O_3 触媒によるメタン転換反応

(九州大*・都立大**・北九州市大***・産総研****)
○山崎 達也*・高垣 敦*・宋 揚***・黎 暁紅***・宍戸 哲也**・阪東 恭子****・小平 哲也****・村上 純一****・SONG Jun Tae*・渡邊 源規*・石原 達己*

1. 緒言

シェールガスの発見によりメタンはエネルギーの主要原料となりつつあり、メタンを含酸素化合物や合成ガス、芳香族、オレフィンなどの有益な生成物へ変換することは重要な課題である。しかし、メタンの C-H 結合は強固であり、その活性化にはしばしば高温・高圧など過酷な反応条件が必要になる。本研究では金属触媒と一酸化窒素を用い、低温でのメタンから有用化合物への新規な変換反応について検討を行った。

2. 実験

触媒の活性試験は常圧固定床流通式反応装置を用いた。触媒は 5wt.%Pt/Al_2O_3 を 100 mg、原料ガスは CH_4:NO:He=13.4:1.8:84.8 の比で混合し、全流量を 100 mL/min とした。400℃水素雰囲気にて触媒を還元後、300～450℃にて反応を行った。生成物はバリア放電イオン化検出器（BID）と熱伝導度検出器（TCD）を搭載した二つの GC、および FTIR によって分析した。

3. 結果と考察

Pt/Al_2O_3 触媒上でメタン転換に有益な酸化剤の検討として O_2、N_2O、NO を用いて反応を行った。400℃において O_2、N_2O を用いたときは CO_2、CO のみが生成したが、NO を酸化剤として用いたときは HCN、CH_3CN が得られた。他のアルミナに担持された貴金属触媒（Pd、Ru、Rh）においても同様に活性を評価すると、Pt が特異的に高い HCN 収率を示した（図 1）。図 2 に Pt/Al_2O_3 上で NO を酸化剤に用いたときの生成物の温度依存性を示す。300℃から温度を上昇させていくと、最初に CO_2 が多く生成したが、400～450℃で CO_2 は減少し、HCN が増加した。425℃において HCN の生成速度は 11.4 mmol g^{-1} h^{-1} であり、TOF は 253 h^{-1} であった。窒素含有生成物については N_2 の他に N_2O、NH_3 が生成し、特に 400℃で NH_3 は高い収率(80%)を示した。300℃においてもわずかであるが、Pt 触媒上で C-H 結合、N-O 結合が解離し、C-N 結合が形成することによって、HCN が生成すると考えられる。また、400℃で連続試験(100 時間)を実施したところ、HCN は安定して生成した。 反応後の触媒について XAFS、FTIR 測定を行ったところ、白金表面に Pt-CN や Pt-CO と思われる吸着種が見られた。反応機構を検討するために接触時間を変化させたときの生成物を調べた結果、HCN は一次生成物であり、HCN の逐次反応によって CO_2、NH_3 が生成することがわかった。以上より、比較的低温にて Pt 触媒上で CH_4 と NO は反応し、安定して HCN が生成したと考えられる。類似研究として、非平衡プラズマ雰囲気で Pt/TS-1 を触媒とし、CH_4 と NH_3 から低温（400℃）で HCN を生成した研究が近年報告されている。[1] その時の TOF は 17.6 h^{-1} であり、今回の結果はその約 14 倍高いことがわかった。

本研究の一部は、JST-CREST（JPMJCR16P2）の支援のもとに行われた。

1) Z. Guo, Y. Li, L. Wang, J. Yan, K. Guo, *ACS Catal.*, 8, 10219 (2018).

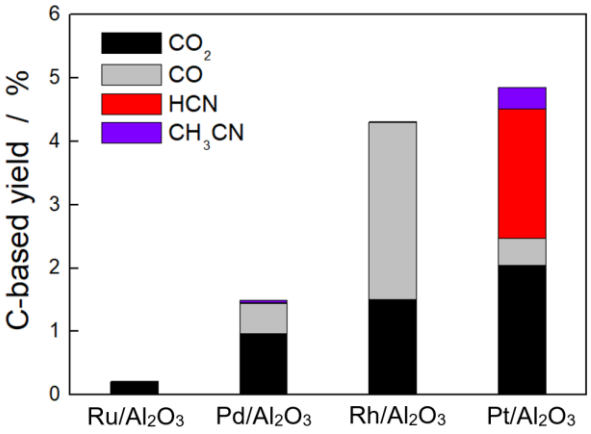

図 1　貴金属触媒の活性比較（400℃）

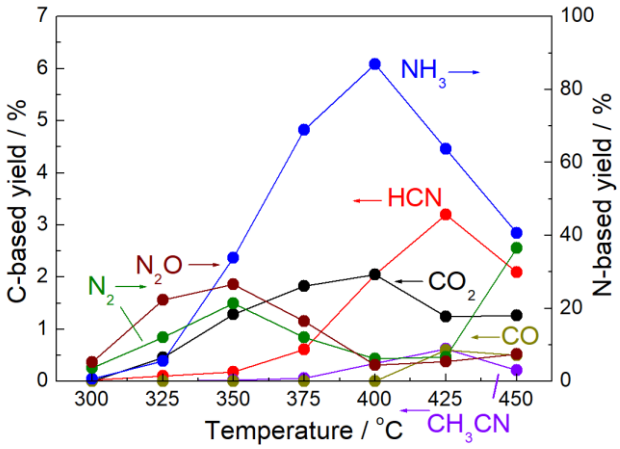

図 2　生成物収率の温度依存性

(CH_4/NO/He = 13.4/1.8/84.8)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

担持Pt触媒によるメタンの低温活性化に対する担体の影響

(都立大院都市環境*・九州大**・産総研***・都立大水素社会構築セ****・京大ESICB*****)
○菅沼 伸哉*・高垣 敦**・石原 達己**・阪東 恭子***・小平 哲也***・村上 純一***・三浦 大樹*,****,*****・宍戸 哲也*,****,*****

1. 緒言

穏和な条件下でCH_4を有用化成品に選択的に変換する反応はきわめて難度の高い反応である．これは，安定なCH_4の C–H 結合の活性化や生成物の逐次反応の抑制が必要なことなどに起因する．我々は，担持 Pt 触媒を用いて NO を酸化剤とするとCH_4が 300 ℃で活性化され，HCN およびNH_3を生成することを見出した．Andrussow 法（$CH_4 + NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O$）[1]などの HCN の工業的製法では，1000 ℃程度の高温を必要とすることとは対照的であり，NO を酸化剤とした際の HCN，NH_3の生成機構に興味がもたれる．

本研究では，担持 Pt 触媒の担体の影響について検討したところ，担体によってCH_4転化率や生成物分布が大きく変化し，特にα-Al_2O_3を担体とすると HCN 収率が向上することを見出した[2]．

2. 実験

担持 Pt 触媒は含浸法により調製した（Pt 担持量: 5wt%）．担体に表面性質の異なる各種金属酸化物を検討した．反応は固定床流通式反応装置にて行なった．H_2還元前処理（50% H_2/He, 400 °C, 1 h）後，CH_4と NO の混合ガスを流通した．出口ガスをオンライン GC（BID, FID, TCD）および FT-IR によって分析した．

3. 結果と考察

担持 Pt 触媒存在下で反応ガスを流通させることで 300 °C からCH_4・NO の転化を確認し，生成物として HCN，CO，CO_2，NH_3，N_2，N_2O，H_2O，CH_3CN を確認した．

担体によって触媒活性が大きく変化した（Fig.1 (a)）．アルミナを担体とした場合，他の金属酸化物と比べ，HCN を高収率で得られることが分かった．HCN が生成しない触媒では，N_2およびN_2Oが主に生成し，担体によって NO の活性化の機構が異なることが示唆された．

次に結晶構造の異なるアルミナについて比較した（Fig.1 (b)）．α-Al_2O_3を担体とした場合，他と比較して高い選択性で HCN が生成した（3.2%@400 °C (C-based yield)）．高活性を示した Pt/α-Al_2O_3 触媒について，接触時間の影響を検討したところ．HCN が一次生成物として生成し，HCN の分解反応によってNH_3が生成していることが分かった．

発表では，Pt 粒子径および反応中の Pt 種の状態と活性・選択性の相関，および生成物の選択性に対するアルミナの表面性質の影響についても議論する．

本研究の一部は，JST-CREST（JPMJCR16P2）の支援のもとに行われた．

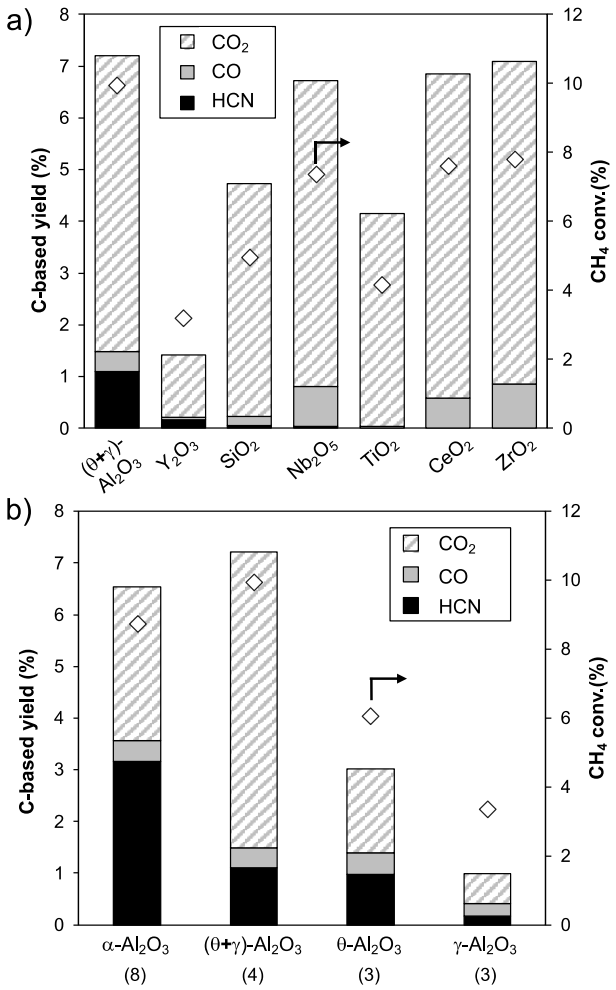

Fig.1 CH_4 conversion and products yields a) effect of support, b) effect of Al_2O_3. Pt particle size (nm) (CO-pulse) is shown in parentheses. Catalyst: 100 mg, Pt loading: 5wt%, CH_4/NO=13.4/1.8(%), Total flow rate: 100 ml min^{-1}, Reaction temperature: 400 °C.

1) A. S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A* **201**, 13–22 (2000).
2) 菅沼，西田，野上，I. T. Ghampson，高垣，石原，阪東，三浦，宍戸，第 128 回触媒討論会 1I17

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

分子状酸素を酸化剤とした Ir 酸化物触媒による メタン部分酸化

（熊本大*）○入倉 百花*・大山 順也*・芳田 嘉志*・町田 正人*

1. 緒 言

メタノール(MeOH)やホルムアルデヒド(HCHO)は様々な化学製品の原料となる基幹物質であり，付加価値化合物である．その原料として，天然ガスの主成分であるメタンが用いられているが，現行のプロセスでは，水蒸気改質を介し，間接的に MeOH や HCHO に変換されている．そのため，低温でメタンを直接変換し，大幅にエネルギー削減をすることが望ましい．本研究では，低温でメタンを活性化する IrO_2 に注目し [1,2]，Ir と他の金属(M)を複合させた Ir 酸化物触媒を用いて，分子状酸素を酸化剤とする流通式メタン酸化反応を行った．そして，メタン部分酸化に活性を示す Ir 酸化物触媒を探索した．

2. 実 験

湿式含浸法により x wt% Ir/θ-Al_2O_3, x wt% Ir-Cu/θ-Al_2O_3 (x = 5, 0.1, 0.01 (モル比 Ir:Cu = 1:1)), 5wt% Ir-M/θ-Al_2O_3 (M = Co, Ni, Zn, Ga, Ag, Au), 5wt% Ir-Cu/θ-Al_2O_3 (モル比 Ir:Cu = 3:1, 1:3)を調製した．さらに静電吸着法により，Cu を x wt% Ir/θ-Al_2O_3 に導入した(Cu/Ir)．いずれの触媒も乾燥後，500 °C で 3 h 焼成した．メタン酸化反応は流通式反応装置を用いて行った．触媒 50 mg を O_2 流下，550 °C で 30 min 前処理し，その後 400 °C で CH_4 48 ml min^{-1}，O_2 2 ml min^{-1}，N_2 50 ml min^{-1}，H_2O 0.5 g h^{-1} を流通させた．出口ガスを microGC で，冷却トラップした液体を HPLC で分析し，生成物の定性・定量を行った．

3. 実験結果および考察

Ir 触媒と Ir-M 触媒を用いた流通式メタン酸化反応結果を Fig. 1 に示す. IrO_2 を主とする Ir 触媒では CO と CO_2 が生成され，HCHO は生成されなかった．一方， Ir-M 触媒においては，Ir-Ni, Ir-Cu, Cu/Ir, Ir-Ag において HCHO の生成が確認された．中でも Ir-Cu(1:1)は，Ir 触媒と比較して，CO_2 生成量を約 4 分の 1 程度に抑制した．加えて IrO_2 と Cu が単独で存在せず，隣接するように調製した Cu/Ir では，Ir-Cu(1:1)と比較して，HCHO の生成量が増加した．Ir 触媒と Ir-Cu 触媒の XRD パターンでは，54 °付近の IrO_2(211)に帰属されるピークが，Ir-Cu 触媒の方が Ir 触媒に比べて，やや高角度側に認められ Ir-Cu 複合酸化物を形成していると示唆された．よって，これが HCHO 生成に活性を示すと考えられる．

Fig. 2 に各 Ir 担持率における Ir 触媒, Ir-Cu, Cu/Ir 触媒の流通式メタン酸化反応結果を示す．0.01wt% Ir-Cu と Cu/Ir を除いて CO_2 が生成され，Ir の担持率が低くなるほど CO_2 の生成が大幅に抑制された．しかし，0.1wt%や 0.01wt%の Ir が低担持の場合においては，Ir と Cu の複合化による HCHO 生成量の増加が確認されなかった．0.1wt%や 0.01wt%では XRD パターンで IrO_2 が観察されず，単核 Ir など高分散種が生成していることが示唆された．以上の結果より，θ-Al_2O_3 上に高分散した Ir 種も HCHO 選択性が高いことが示唆された．

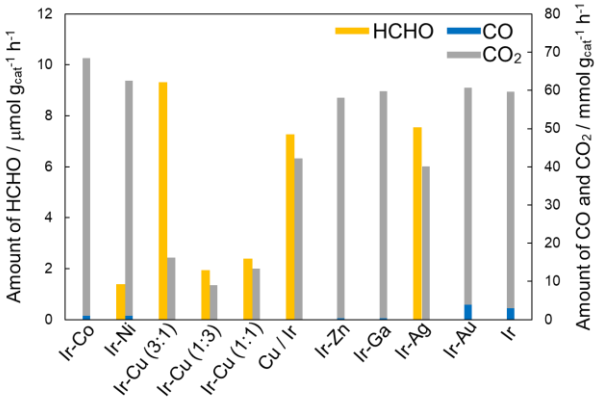

Fig. 1 Catalytic performance in CH_4-O_2-H_2O-flow reaction using 5wt% Ir-M/θ-Al_2O_3 (M = Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Au (mol ratio Ir:M = 1:1)), 5wt% Ir-Cu/θ-Al_2O_3 (mol ratio Ir:Cu = 3:1, 1:3), 5wt% Ir/θ-Al_2O_3.

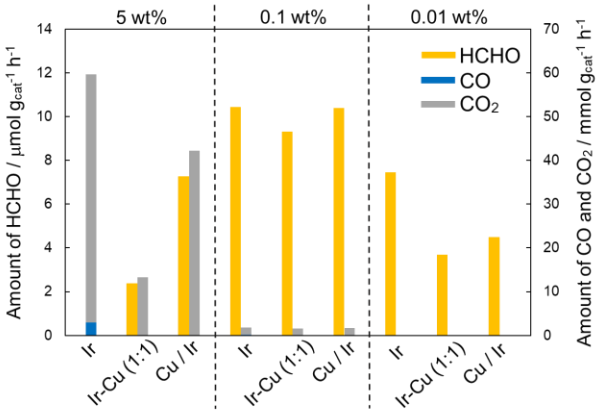

Fig. 2 Catalytic performance in CH_4-O_2-H_2O-flow reaction using x wt% Ir/θ-Al_2O_3, Ir-Cu/θ-Al_2O_3 (mol ratio Ir:Cu = 1:1), Cu/Ir (x =5, 0.1, 0.01).

1) Z. Liang, T. Li, M. Kim, A. Asthagiri, J. F. Weaver, *Science*, **356**, 299 (2017)
2) L. Yang, J. Huang, R. Ma, R. You, H. Zeng, Z. Rui, *ACS Energy Lett.*, **4**, 2945 (2019)

謝辞
本研究は JST-CREST，JPMJCR17P2 の支援を受けて実施した．

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

In situ UV-vis 分光法を用いた メタノール直接合成反応中 Cu 含有 CHA の活性種解析

（熊本大*）○土村 佑香*・大山 順也*・芳田 嘉志*・町田 正人*

1. 緒 言

メタンの部分酸化物であるメタノールは様々な化学製品の原料である. その需要は年々増加し, 現行のメタンからメタノールへの 2 段階合成プロセスを簡略化し, かつエネルギーを削減することができる, メタノール直接合成がますます求められるようになった. 近年, Cu 含有ゼオライトがメタノール直接合成反応の触媒として機能することが明らかになり, 反応は Cu(II)/Cu(I)の酸化還元によって進行することが示された [1]. しかし, Cu の酸化還元性と触媒活性の関係, および, 活性種の構造は明らかになっていない. 本研究では Cu-CHA のメタノール直接合成反応に対する触媒活性の評価を行い, さらに, In situ UV-vis 分光法を用いてメタノール直接合成中の Cu の酸化還元性と触媒活性の関係および活性種構造について検討した.

2. 実 験

イオン交換法で 4 種の Cu 含有 CHA 型ゼオライト Cu2.5-CHA20, Cu2.8-CHA20, Cu3.4-CHA10, Cu4.1-CHA10, を調製した. なお, Cu(X)-CHA(Y)の X は Cu 含有量(wt%), Y はゼオライトの Si/Al_2 比を示す. 活性評価には固定床流通式反応装置を用い, 反応ガスとして CH_4 48 mL/min, N_2 50 mL/min, H_2O 0.5 g/h, O_2 2 mL/min の混合ガスを流した. In situ UV-vis 測定では安定化のために N_2 50 mL/min, H_2O 0.5 g/h を流し, その後, 反応ガス, 還元ガス(CH_4 48 mL/min, N_2 52 mL/min, H_2O 0.5 g/h), 酸化ガス(O_2 2 mL/min, N_2 98 mL/min, H_2O 0.5 g/h)をそれぞれし、可逆性を確認するため, 再度酸化ガスと還元ガスを流した.

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に固定床流通反応での触媒活性評価の結果を示す. 触媒によって CH_4 転化率が異なりその序列は Cu3.4-CHA10 < Cu4.1-CHA10 < Cu2.5-CHA20 < Cu2.8-CHA20 であった. 生成物選択率も触媒によって変化し, CH_3OH 選択率の序列は CH_4 転化率の序列の逆になった. いずれの触媒でも CH_3OH 生成に対する TON は 10 を超えており, 触媒反応的に CH_3OH が生成していることが確認できた. さらに, 触媒活性は既報の Cu-MOR よりも高かった. [1]

各触媒を In situ UV-vis 分光法を用いて分析した. 酸素前処理後 N_2-H_2O ガス中のスペクトルを LMCT 遷移吸収の最大値で規格化したものを Fig. 2 に示す. Cu2.8-CHA20 と Cu2.5-CHA20 は Cu3.4-CHA10 と Cu4.1-CHA10 に比べて d-d 吸収帯の約 12,000~22,000 cm^{-1} および LMCT 吸収帯の約 30,000~40,000 cm^{-1} において吸光度が高かった. このスペクトルの特徴は, 既報によると, CHA の 8 員環に存在する$[CuOH]^+$種(ZCuOH)に由来する. [2] 一方, Cu3.4-CHA10 と Cu4.1-CHA10 のスペクトルの特徴は CHA の 6 員環に存在する Cu(II)種(Z_2Cu)に起因する. よって, Cu2.8-CHA20 と Cu2.5-CHA20 は ZCuOH が, Cu3.4-CHA10 と Cu4.1-CHA10 は Z_2Cu が多く存在することが示唆された. Cu2.8-CHA20 と Cu2.5-CHA20 に比べて Cu3.4-CHA10 と Cu4.1-CHA10 は CH_3OH 選択率が高く CH_4 転化率が低かった. よって, Z_2Cu は, CH_3OH 選択性は高いが CH_4 活性化能は低い活性種であり, ZCuOH は, CH_3OH 選択性は低いが CH_4 活性化能が高い活性種であると考えられる.

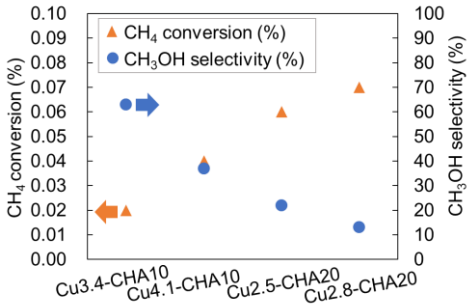

Fig. 1 Results of the CH_4 oxidation reaction using Cu3.4-CHA10, Cu4.1-CHA10, Cu2.5-CHA20, and Cu2.8-CHA20.

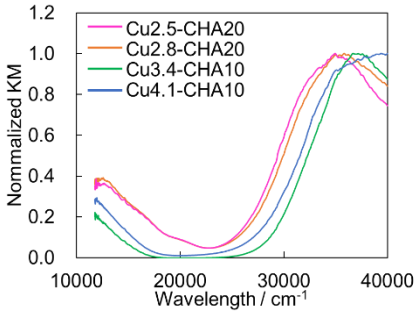

Fig. 2 In situ UV-vis diffuse reflectance spectra of Cu2.5-CHA20, Cu2.8-CHA20, Cu3.4-CHA10, and Cu4.1-CHA10 after exposure to N_2-H_2O. Each spectrum is normalized at its most intense absorption in the LMCT band.

1) J. Ohyama, *et al. Catal. Sci. Technol.*, **11**, 3437–3446 (2021).
2) H.Li, *et al. Chem. Sci.*, **10**, 2373–2384 (2019).

謝辞
本研究は JST-CREST、JPMJCR17P2 の支援を受けて実施した.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の設計と合成

（東京工業大学）○松本 剛（まつもと たけし）・保田 修平（やすだ しゅうへい）・横井 俊之（よこい としゆき）

1.緒 言

二酸化炭素（CO_2）を化成品原材料へ直接変換する触媒プロセスの開発は、脱炭素社会を実現させるための鍵技術の一つであり、触媒材料・反応の探索が盛んに検討されている[1]。CO_2 の水素化還元よる還元型 C1 化合物合成が注目を集める一方[2]、同様に注目されるのが CO_2 と炭化水素との反応による機能性化学品の合成である。特に近年、CO_2 とエチレンオキサイド等との反応によるポリカーボネート合成に関する研究が脚光を浴びている[3]。この様な CO_2 と炭化水素原材料を組み合わせた機能性化学品の合成技術は、カーボンニュートラルな資源循環システム創出のために非常に重要である。

CO_2 から機能性化学品を合成する際の炭化水素基質として、低級オレフィンは重要な選択肢の一つである。CO_2 と低級オレフィンを原料とする機能性化学品（例、カルボン酸およびその誘導体）合成例として、遷移金属錯体触媒および塩基等の添加剤を用いた均一系反応が比較的多く研究され、有機金属骨格を有する活性種の金属—炭素結合へのCO_2挿入を伴う反応機構が提唱されている（Fig. 1）[4]。これらと対照的に、不均一系触媒を用いた反応に関する研究例は少ない。しかし、溶媒や添加剤を必要としない不均一系触媒触媒反応の開発、およびそれを可能にする触媒材料の設計は重要である。

本研究では、低級オレフィンとの反応による CO_2 転換用固体触媒の創出を目的に、種々の金属含有ゼオライト触媒の設計と合成、およびその基礎物性およびCO_2との反応性に関して検討を行った。

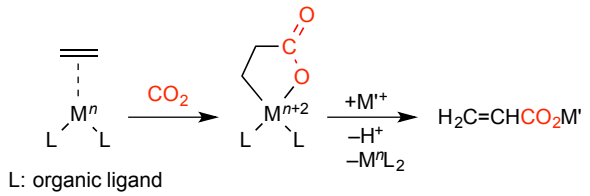

Fig. 1. Formation of $C_2H_3CO_2^-M'^{+}$ from CO_2 and C_2H_4.

2. 実 験

検討した触媒の一例を示す。ZSM-5（Si/Al＝50）に対して、$Ni(NO_3)_2$ の水溶液を含浸し、乾燥と焼成を経て Ni 含有ゼオライト触媒を得た(Ni/MFI)。得られた触媒は、粉末 X 線回折(XRD)測定、ICP 質量分析、SEM-EDX、および紫外可視(UV-vis.)吸収スペクトル測定により同定を行った。触媒の CO_2 との反応性の評価は、C_2H_4 および CO_2 の混合気流下における昇温反応(TPR: Temperature Programmed Reaction)法を用いて実施した。

3. 実験結果および考察

得られた金属含有ゼオライト(Ni/MFI)の XRD パターンでは、MFI 型構造に由来する回折線が確認され、含浸担持に伴う骨格構造の崩壊は確認されなかった。Ni/MFI の UV-vis スペクトルにおいて、NiO および Ni カチオン種に帰属されるピークがそれぞれ観察された。種々の Ni/MFI を用いて、C_2H_4 および CO_2 の 1 :1 混合気流下における昇温反応を行った（Fig. 2）。550-650 K における m/e = 28 および 44 に対応するピーク強度の減少と共に、m/e = 72 の強度増加が確認され、C_2H_4 (m/e = 28)と CO_2 (m/e = 44)からのアクリル酸 (m/e = 72)形成の可能性が示唆された。その他、アクロレイン (m/e = 56)、プロピオンアルデヒド (m/e = 58)およびプロピオン酸 (m/e = 74)の生成を示唆する結果が得られ、水素移行反応を伴う反応機構の存在が示唆される。一方、比較参照として NiO を単独で用いた反応においては上記生成物が確認さず、本反応の活性点は Ni ナノ粒子か Ni イオン交換サイトである可能性が示唆された。当日は、触媒の反応性に関する詳細と、ゼオライト担体が反応性に及ぼす影響に関し発表する.

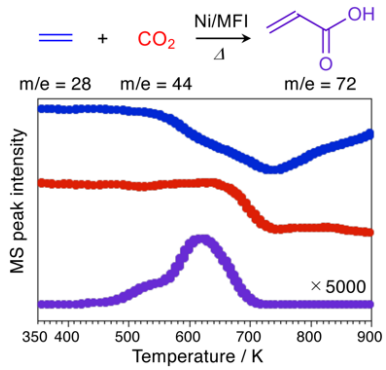

Fig. 2 TPR results using Ni/MFI catalyst under C_2H_4 and CO_2 (1:1) flow (color code: blue (m/e = 28), red (m/e = 44), and purple dots (m/e = 72), respectively).

1) X. Jin, R. V. Chaudhari, *et al.*, *J. CO_2 Util.* **2019**, *34*, 115. 2) W. Wang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13567. 3) P. P. Pescarmona, *et al.*, *Green Chem.* **2019**, *21*, 406. 4). Y. Sun, *et al.*, *Chem* **2017**, *3*, 211.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

C1 chemistry

[2D20-23] C1 chemistry(3)

Chair:Junchul Choi(National Inst. of Advanced Industrial Science &Technology)

Fri. Nov 12, 2021 4:15 PM - 5:15 PM Room-D (Dojo-C/Hakodate Areana)

[2D20] Effect of hydrogen or hydrocarbon addition on carbon dioxide conversion reaction over metal-containing zeolite

○Shuhei Yasuda[1], Takeshi Matsumoto[1], Toshiyuki Yokoi[1] （1. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology）

4:15 PM - 4:30 PM

[2D21] A newfound zeolite catalyst for highly efficient carbonylation

○Jie YAO[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

4:30 PM - 4:45 PM

[2D22] Selective Conversion of CO_2 into *para*-xylene over a $ZnCr_2O_4$-ZSM-5 Catalyst

○Weizhe Gao[1], Guohui Yang[1], Noritatsu Tsubaki[1] （1. University of Toyama）

4:45 PM - 5:00 PM

[2D23] Plasmon-induced reverse water gas shift reaction using reduced molybdenum oxide catalyst

○Kazuki Kusu[1], Yasutaka Kuwahara[1,2,3], Hiromi Yamashita[1,2] （1. Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts &Batteries (ESICB), 3. JST PRESTO）

5:00 PM - 5:15 PM

©The Japan Petroleum Institute

二酸化炭素転換用金属含有ゼオライト触媒の性能評価

（東京工業大学）○保田 修平・松本 剛・横井 俊之

1. 緒言

CO_2 を化石資源の代替炭素源として活用し、高付加価値な化成品原材料へと直接変換する触媒プロセスの開発は、脱炭素社会を実現させるための鍵になる技術の一つであり、これまでに様々な触媒材料・触媒反応の探索が盛んに検討されている [1]。リフォーミング反応、水性ガスシフト反応のような従来型 CO_2 変換反応とは異なる、低級炭化水素に CO_2 を直接挿入し新たに C–C 結合を形成させる新規触媒プロセス（気相接触 CO_2 挿入反応）を見出したので、今回報告する。

数ある触媒材料の中でも、化学的安定性と構造設計性の自由度に優れたゼオライト材料は有望な候補の一つであり、金属含有ゼオライトを基盤とした CO_2 変換触媒プロセスの開発に期待が寄せられている。ゼオライトに遷移金属を導入することで、金属イオンまたは金属粒子の触媒特性を制御・変調することが可能である [2,3]。このように、ゼオライトと遷移金属を組み合わせた触媒の設計手法は、未開拓な低級炭化水素 CO_2 を挿入しカルボニル基含有化合物生成反応の開拓に期待できる。そこで、本研究では、ゼオライトに導入した金属種の状態、粒子サイズを制御した金属含有ゼオライト触媒を用いて気相接触 CO_2 挿入反応に対する触媒性能を評価した。

2. 実験

検討した触媒の一例を示す。**MOR** 型ゼオライト（Si/Al = 8, 120）を用いた。既報に基づき、種々の試料に対して $Ni(NO_3)_2$ 水溶液を含浸し、乾燥と焼成を経て Ni 含有ゼオライト触媒を調製した。得られた試料の構造解析は、粉末 X 線回折（XRD）、UV-vis、SEM、STEM などを中心に行った。

気相接触 CO_2 挿入反応に対する触媒性能評価は、C_2H_4 および CO_2 の混合ガスを流通させ、昇温加熱しながら実施した。

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 線回折パターンにおいて、**MOR** 型構造に由来する回折パターンを示し、含浸担持後も骨格構造を維持していることが確認された。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、比較的高分散に Ni が導入されたことが示唆された。Ni 種の構造解析を行ったところ、Al の含有量の増加に伴い、Ni 種は Ni カチオン種として導入されたと考えられる。

MOR (Si/Al=8, 120) に 3wt% Ni 導入した Ni/MOR-8 および Ni/MOR-120 を用いて、C_2H_4 および CO_2 の混合気流（C_2H_4/CO_2=1）下における気相接触 CO_2 挿入反応に対する触媒性能評価を行った（Fig. 1）。いずれの試料でも、アクロレイン（m/e = 56）の生成が確認されたことから、エチレンへの接触 CO_2 挿入反応が進行し新たに C–C 結合の形成している可能性が示唆された。Al 含有量が多い Ni/MOR-8 上では、アクリル酸（m/e = 72）、プロピオン酸（m/e = 74）といったカルボン酸の生成が確認されなかった。一方、Ni/MOR-8 に比べ Ni/MOR-120 では、よりアクリル酸、アクロレイン、プロピオン酸、プロピオンアルデヒド（m/e = 58）のカルボニル基含有化合物の生成が確認された。さらに、400–500 K からアクリル酸、アクロレインが生成していることから、比較的低温(<600 K)から反応が進行している事を示唆している。

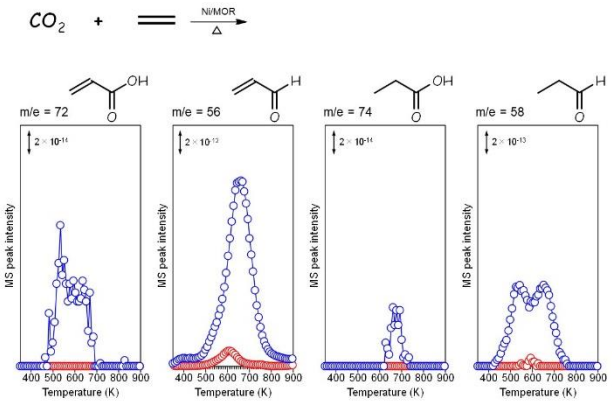

Fig. 1 TPR profiles of Ni/MOR samples under CO_2 and C_2H_4 (1:1) flow (blue: Ni/MOR-120; red: Ni/MOR-8).

1) Q. Zhang, J. Yu, A. Corma, *Adv. Mater.* **32**, 2002927 (2020).

2) S. Yasuda, R. Osuga, Y. Kunitake, K. Kato, A. Fukuoka, Hi. Kobayashi, M. Gao, J. Hasegawa, R. Manabe, H. Shima, S. Tsutsuminai, T. Yokoi, *Commun. Chem.* **3**, 129 (2020).

3) R. Osuga, S. Bayarasaikhan, 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 2021 All rights reserved.

A newfound zeolite catalyst for highly efficient carbonylation

(富大工-椿研*) ○Jie YAO*, Guohui Yang*, Noritatsu Tsubaki*

1. Introduction

Up to now, the member of zeolite family has expanded to more than 230. However, only little part of them have been reported as catalysts used in reactions. Discovering potential zeolites for reactions is significantly important, especially in industrial applications. We find a carbonylation zeolite catalyst Al-RUB-41 with special morphology and channel orientation. This zeolite behaves a much better catalytic stability than H-MOR and a greatly enhanced catalytic activity than H-ZSM-35.

2. Experimental

The catalyst was prepared through a two-step synthesis of Al-RUB-39 and its conversion to Al-RUB-41, which is similar as that described in elsewhere.[1)] The main steps include (1) preparation of the seed crystals of Si-RUB-39; (2) synthesis of the seed-derived Si-RUB-39; (3) preparation of Al-RUB-39; (4) conversion of Al-RUB-39 to Al-RUB-41. The prepared samples are labeled as Al-RUB-41 (X), X refers to the Si/Al ratio measured by XRF analysis.

A chemical liquid deposition (CLD) method as described elsewhere [2)] was used to modify the surface acid sites on Al-RUB-41 (54), and the catalyst treated by tetraethyl orthosilicate (TEOS) twice as described in literature is labeled as Al-RUB-41 (54)@SiO_2.

3. Results and Discussion

Al-RUB-41 behaves efficient catalytic ability to dimethyl ether carbonylation reaction with beyond 95% methyl acetate selectivity. A space-confined deactivation mechanism over Al-RUB-41 is proposed. By erasing the acid sites on outer surface, Al-RUB-41@SiO_2 catalyst achieves a long-time and high-efficiency activity without any deactivation trend (see Fig.1 and Table 1).

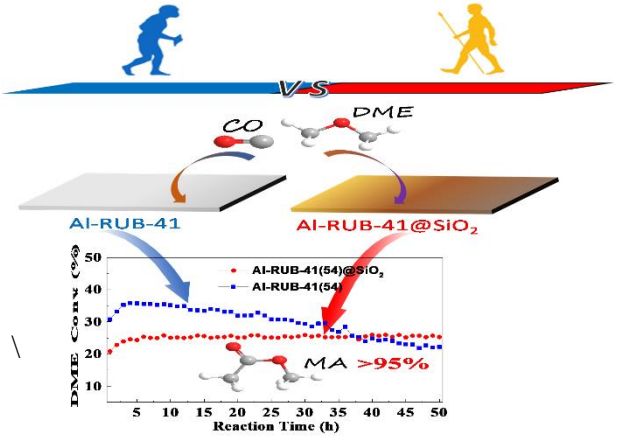

Fig. 1. The conversion of DME on H-type Al-RUB-41 (54) and Al-RUB-41 (54)@SiO_2 for 50 h.

1) Yilmaz, B., et al. *Chem. Commun.* **2011,** *47* (6), 1812-1814.
2) Wang, Y., et al. *Chemistry–A European Journal* **2019,** *25* (20), 5149-5153.

Table 1. The cumulative products selectivities of DME carbonylation over Al-RUB-41(54)@SiO_2 and Al-RUB-41(54) in 50 h reaction.

Catalysts	Carbon molar selectivity (%)			
	CH_4	CO_2	MeOH	MA
Al-RUB-41(54)	0.08	0.30	4.80	94.82
Al-RUB-41(54)@SiO_2	0.10	0.27	2.87	96.76

Reaction conditions: 0.5 g catalyst, T=200 ℃, P=1.5 MPa, reaction gas DME/CO/Ar/N_2=1.94/45.55/2.51/50.00 (vol %), flow rate = 20 mL/min, GHSV (Gas Hour Space Velocity) = 2400 mL (g h)$^{-1}$.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

Selective Conversion of CO_2 into *para*-Xylene over a $ZnCr_2O_4$-ZSM-5 Catalyst

(University of Toyama) ○Weizhe Gao, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

1. Introduction

Direct conversion of CO_2 to high value-added chemicals, particularly aromatics, has attracted wide attention in the field of CO_2 chemistry.[1)] It not only relieves, at least partially, the emission of CO_2 by the combustion of fossil fuels but also offers a chemical route to utilize carbon resources. Among all kinds of aromatic hydrocarbons, *para*-xylene (PX) is a significant value-added chemical, since it has an important use in producing terephthalic acid (TPA) and other chemicals.[2)] Generally, PX is produced by the catalytic reforming of petroleum naphtha. However, the production of PX from the decreasing petroleum resources cannot meet the growing demand annually in the world. Direct and oriented catalytic conversion of CO_2 to PX, as a non-petroleum route, is still a challenge.

In this work, we presented an Oxide-Zeolite catalyst for CO_2 hydrogenation to PX, which composed of $ZnCr_2O_4$ and tailor-made ZSM-5 zeolite. It showed significantly high PX selectivity in total hydrocarbons to 28.6%, which is higher than those over reported Oxide-Zeolite catalysts under the same reaction conditions.

2. Experimental

$ZnCr_2O_4$ with a spinel structure was prepared by a precipitation method. 8.92 g $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and 24.0 g $Cr(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ were dissolved in 90 mL deionized water, 19.2 g $(NH_4)_2CO_3$ was dissolved in 200 mL deionized water. These aqueous solutions were dropwise added into one beaker simultaneously, precipitated at 70 °C and pH was controlled at 7.0-8.0 under stirring. After 3 h static aging at the same temperature, the precipitate was washed by distilled water for three times and collected by filtration. The product was dried overnight at 120 °C and calcined at 500 °C for 3 h.

HZSM-5 zeolite sample was prepared by a hydrothermal method. In brief, Tetraethoxysilane (TEOS), $NaAlO_2$, Tetrapropylammonium Bromide (TPABr) and Butylamine were dissolved in distilled water with a molar ratio of 300 SiO_2: 1 Al_2O_3: 1 Na_2O: 13.5 TPABr: 106 Butylamine: 10160 H_2O. After magnetic stirring for 4 h, the clear solution was transferred into a Teflon-sealed autoclave and maintained at 180 °C for 48 h. After cooling down to room temperature, the resultant solid product was washed with distilled water, dried at 100 °C overnight, and calcined at 550 °C in air for 5 h to remove the organic template stored in the zeolite pores.

3. Results and discussion

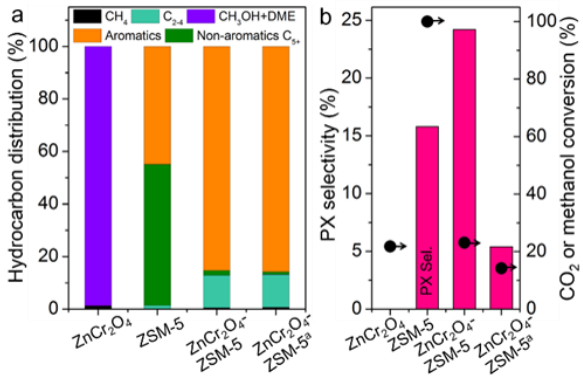

Fig. 1 (a) Catalytic performance for CO_2 to methanol, methanol to aromatics, and CO_2 to aromatics. (b) PX selectivity, CO_2 and methanol conversion. ZSM-5[a] sample (SiO_2/Al_2O_3 = 300) was commercial zeolite.

As shown in Figure 1a and 1b, the $ZnCr_2O_4$ presented high methanol/DME selectivity of 98.6% with only 1.4% CH_4 selectivity by 21.8% CO_2 conversion at 350 °C and 4.0 MPa. No PX and other aromatics were formed over the single $ZnCr_2O_4$ (Figure 1b). In comparison, the tailor-made ZSM-5 zeolite was investigated in MTA under the same reaction conditions with 44.9% aromatics selectivity, including 15.8% PX in all hydrocarbons (Figure 1a and 1b). Accordingly, the $ZnCr_2O_4$-ZSM-5 catalyst (physical mixing, $ZnCr_2O_4$/ZSM-5 mass ratio as 2:1) exhibited high PX selectivity of 24.2%, with CO_2 conversion and aromatics C-mol selectivity as 23.1% and 85.3%, respectively, and the undesirable CH_4 selectivity was controlled within 1% (Figure 1a and 1b). PX selectivity is significantly higher than that of one containing commercial ZSM-5 zeolite, where PX selectivity was only 5.4%, as shown in Figure 1b. Furthermore, to the best of our knowledge, the PX selectivity was higher than those of other reported Oxide-Zeolite catalysts.

1) Wang, Y., Tan, L., Tan, M., Zhang, P., Fang, Y., Yoneyama, Y., Yang, G., Tsubaki, N., *ACS Catal.*, 9, 805-901 (2019).
2) Zhang, P., Tan, L., Yang, G., Tsubaki. N., *Chem. Sci.*, 8, 7941-7946 (2017).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

還元型モリブデン酸化物を用いた プラズモン誘起逆水性ガスシフト反応

（大阪大*・京大触媒電池**・さきがけ***）
○楠　和樹*・桑原　泰隆*,**,***・山下　弘巳*,**

1. 緒言

CO_2 の基礎化成品への触媒的変換は近年着目されており、変換可能な物質の中でも CO はオレフィンやガソリンの原料となるため工業的に有用である。CO_2 を CO に変換する逆水性ガスシフト(RWGS)反応は吸熱反応であり、一般に ZnO/Al_2O_3 等を触媒として 400 ℃以上の高温下で行われている [1]。遷移金属酸化物の 1 つであるモリブデン酸化物は、還元処理を施すことで構造中に水素原子や酸素欠陥が導入される [2]。この構造変化に伴い、表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance ; SPR)に基づく可視光域から近赤外光域にかけた光吸収を示すようになる [3]。我々は、還元型モリブデン酸化物に Pt を担持した触媒が低温(~200 °C)、常圧下での RWGS 反応に高活性を示し、さらに可視光照射下では触媒活性が大幅に向上することを見出している [4]。本研究では、Pt 担持還元型モリブデン酸化物触媒を用いた RWGS 反応において、酸素欠陥が果たす役割や表面プラズモン共鳴が及ぼす影響について詳細に検討を行った。

2. 実験

モリブデン酸化物(MoO_3)を分散させた水溶液に、所定量の K_2PtCl_4 前駆体および尿素を加え、95 °C で撹拌後、遠心分離・洗浄、乾燥することにより Pt(3 wt%) を担持した。得られた粉末を各温度(T = 100~300 °C)で H_2 還元処理を行うことで、Pt 担持還元型モリブデン酸化物($Pt/H_xMoO_{3-y}(T)$)を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD、XPS、H_2-TPR、TG、UV-vis-NIR、XAFS 測定などを行った。

触媒反応は、流通系反応装置を用いて、CO_2 と H_2 を 1:1 で流通しながら行った。可視光照射時は、反応装置上部の石英窓より、Xe ランプを用いて光照射しながら行った。

3. 結果および考察

各種 Pt 担持酸化物触媒を用いて、140 °C、常圧下で RWGS 反応を行ったところ、$Pt/H_xMoO_{3-y}(200)$が最も高い触媒活性を示した(Fig. 1(A))。また、各温度で H_2 還元を行った $Pt/H_xMoO_{3-y}(T)$を用いて同様の反応を行ったところ、300 °C で還元した場合に最も高い CO 生成速度を示した。TG 測定より酸素欠陥量および表面水酸基量を見積もったところ、還元温度が高くなるほどより多くの酸素欠陥が導入されており、これが RWGS 反応における CO_2 から CO への脱酸素反応を促進するものと推測された(Fig. 1(B))。

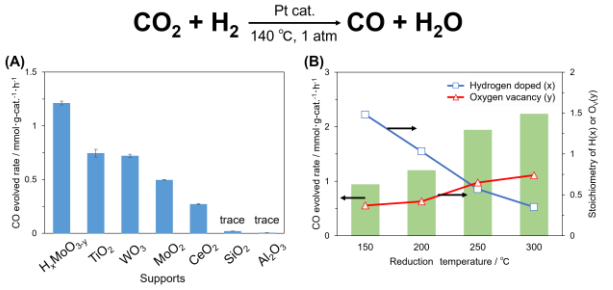

Fig. 1 CO evolved in the reverse water gas shift reaction under dark condition over (A) supported Pt catalysts and (B) $Pt/H_xMoO_{3-y}(T)$ (T = 100~300 °C) and stoichiometry of doped-H (x) and oxygen vacancy (y).

UV-vis-NIR 吸光測定を行ったところ、未還元の Pt/MoO_3 では MoO_3 のバンドギャップに対応した紫外光域の吸収のみが確認された。一方、$Pt/H_xMoO_{3-y}(T)$では 590 nm 付近にピークを持つ表面プラズモン共鳴(SPR)に由来する光吸収が確認された。そこで、RWGS 反応を $Pt/H_xMoO_{3-y}(200)$を用いて、140 °C、常圧下、可視光照射下($\lambda > 450$ nm)で行ったところ、CO 生成速度は 2.1 倍に向上し、光の切り替えに対しても可逆的に応答した(Fig. 2)。単色光を用いた同様の反応における触媒活性の増加傾向は吸光スペクトルとほぼ一致したことから、本反応は光吸収により誘起される表面プラズモン共鳴によって促進されるものと推測された。

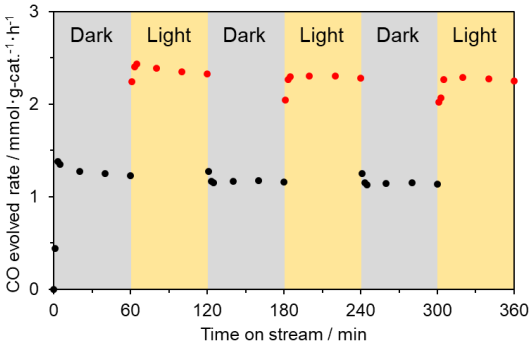

Fig. 2 CO evolved in the reverse water gas shift reaction over $Pt/H_xMoO_{3-y}(200)$ with and without visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm).

1) S.-W. Park, O.-S. Joo, K.-D. Jung, H. Kim, S.-H. Han, *Appl. Catal. A-Gen.*, **211**, 81 (2001).
2) Y. Kuwahara, T. Mihogi, K. Hamahara, K. Kusu, H. Kobayashi, H. Yamashita, *Chem. Sci.*, **12**, 9902 (2021).
3) H. Cheng, M. Wen, X. Ma, Y. Kuwahara, K. Mori, Y. Dai, B. Huang, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 9316 (2016).
4) H. Ge, Y. Kuwahara, K. Kusu, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 13898 (2021).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.