

Thu. Nov 12, 2020

Room B

C1 chemistry

[1B01-04] C1 chemistry 1

Chair: Ryo Watanabe (Shizuoka University)

9:30 AM - 10:30 AM Room B (3F/Conf. Room B3)

[1B01] Development of Ir-based complex oxide catalyst for partial oxidation of methane using  $H_2O_2$

OMomoka Irikura<sup>1</sup>, Junya Ohyama<sup>2</sup>, Hiroshi Yoshida<sup>2</sup>, Masato Machida<sup>2</sup> (1. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology Kumamoto University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1B02] Pd nanoparticles supported over Ce-incorporated MFI-type zeolites as catalysts for low-temperature oxidative coupling of methane

OMotohiro Yoshida<sup>1</sup>, Fumiya Muto<sup>1</sup>, Atsushi Neya<sup>1</sup>, Mizuho Yabushita<sup>1</sup>, Sachiko Maki<sup>1</sup>, Kiyoshi Kanie<sup>1</sup>, Toshiyuki Yokoi<sup>2</sup>, Atsushi Muramatsu<sup>1,3</sup> (1. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, 2. Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, 3. JST CREST)

9:45 AM - 10:00 AM

[1B03] Counter Cation-dependent Thermal Stability and Methane Conversion Reactivity of Dianionic Metal Sulfide Clusters

OTakeshi Matsumoto<sup>1,2</sup>, Kazuto Kurihara<sup>3</sup>, Ryota Osuga<sup>1</sup>, Shuhei Yasuda<sup>1</sup>, Junko N. Kondo<sup>1</sup>, Akinobu Nakada<sup>3</sup>, Ho-Chol Chang<sup>3</sup>, Toshiyuki Yokoi<sup>1</sup> (1. Tokyo Institute of Technology, 2. JST-PRESTO, 3. Chuo University)

10:00 AM - 10:15 AM

[1B04] Effects of alkaline treatment of FER-type zeolite for methanol dehydration reaction

ONaohiro Shimoda<sup>1</sup>, Masahiro Aki<sup>1</sup>, Masahiro Katoh<sup>1</sup>, Shigeru Sugiyama<sup>1</sup> (1. Tokushima University)

10:15 AM - 10:30 AM

C1 chemistry

[1B05-07] C1 chemistry 2

Chair: Naohiro Shimoda (Tokushima University)

10:45 AM - 11:30 AM Room B (3F/Conf. Room B3)

[1B05] Urea-derived Cu/ZnO catalyst being dried by supercritical phase  $CO_2$  for low-temperature methanol synthesis

OPeipei Zhang<sup>1</sup>, Yoshiharu Yoneyama<sup>1</sup>, Guohui Yang<sup>1</sup>, Noritatsu Tsubaki<sup>1</sup> (1. Toyama University)

10:45 AM - 11:00 AM

[1B06] Vapor-phase low-temperature methanol synthesis from  $CO_2$ -containing syngas via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts prepared by solid-state method.

OFei Chen<sup>1</sup>, Peipei Zhang<sup>1</sup>, Guohui Yang<sup>1</sup>, Yoshiharu Yoneyama<sup>1</sup>, Noritatsu Tsubaki<sup>1</sup> (1. Toyama University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1B07] The effect of visible light irradiation on reverse water gas shift reaction using Pt-loaded molybdenum suboxide catalyst

OKazuki KUSU<sup>1</sup>, Yasutaka KUWAHARA<sup>1,2,3</sup>, Hiromi YAMASHITA<sup>1,2</sup> (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)

11:15 AM - 11:30 AM

---

C1 chemistry

## [1B01-04] C1 chemistry 1

Chair: Ryo Watanabe (Shizuoka University)

Thu. Nov 12, 2020 9:30 AM - 10:30 AM Room B (3F/Conf. Room B3)

---

### [1B01] Development of Ir-based complex oxide catalyst for partial oxidation of methane using $H_2O_2$

○ Momoka Irikura<sup>1</sup>, Junya Ohyama<sup>2</sup>, Hiroshi Yoshida<sup>2</sup>, Masato Machida<sup>2</sup> (1. Graduate School of Science and Technology Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology Kumamoto University)

9:30 AM - 9:45 AM

### [1B02] Pd nanoparticles supported over Ce-incorporated MFI-type zeolites as catalysts for low-temperature oxidative coupling of methane

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

9:45 AM - 10:00 AM

### [1B03] Counter Cation-dependent Thermal Stability and Methane Conversion Reactivity of Dianionic Metal Sulfide Clusters

○ Takeshi Matsumoto<sup>1,2</sup>, Kazuto Kurihara<sup>3</sup>, Ryota Osuga<sup>1</sup>, Shuhei Yasuda<sup>1</sup>, Junko N. Kondo<sup>1</sup>, Akinobu Nakada<sup>3</sup>, Ho-Chol Chang<sup>3</sup>, Toshiyuki Yokoi<sup>1</sup> (1. Tokyo Institute of Technology, 2. JST-PRESTO, 3. Chuo University)

10:00 AM - 10:15 AM

### [1B04] Effects of alkaline treatment of FER-type zeolite for methanol dehydration reaction

○ Naohiro Shimoda<sup>1</sup>, Masahiro Aki<sup>1</sup>, Masahiro Katoh<sup>1</sup>, Shigeru Sugiyama<sup>1</sup> (1. Tokushima University)

10:15 AM - 10:30 AM

# 過酸化水素を用いたメタン部分酸化反応に活性を示す Ir 系複合酸化物の開発

(熊本大\*) 〇入倉 百花\*・大山 順也\*・芳田 嘉志\*・町田 正人\*

## 1. 緒言

メタンは豊富な天然ガスの主成分であり、メタノールなど付加価値化合物の原料として用いられている。工業的には、メタンは水蒸気改質を介して、間接的にメタノールに変換されるが、高温高压条件を要する。したがって、エネルギーとコスト削減の観点から、低温での直接変換が望まれている。最近、低温でメタンを活性化する触媒材料として IrO<sub>2</sub> が注目されており、IrO<sub>2</sub>/CuO 触媒が報告されている<sup>1,2)</sup>。本研究では、Ir 触媒および Ir と他の金属(M)を複合させた Ir-M 触媒を用いて、過酸化水素を酸化剤とするメタン酸化反応を行い、メタン部分酸化反応に活性を示す Ir 系複合酸化物を探索した。

## 2. 実験

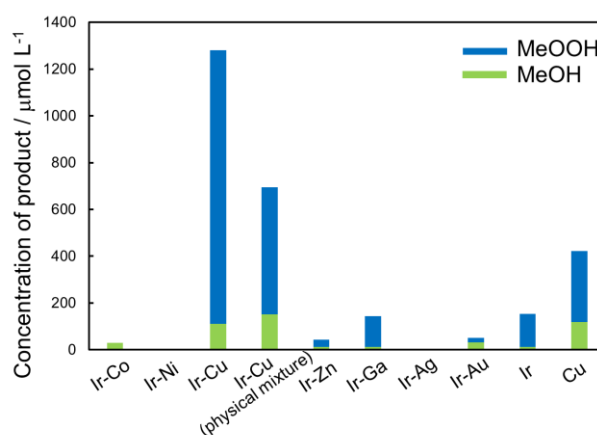
湿式含浸法により 5 wt% Ir/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.7 wt% Cu/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 5 wt% Ir-M/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Au (モル比 Ir : M = 1:1), θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : AKP-G07) を調製した。すべての触媒は乾燥後、500 °C で 3 h 焼成した。メタン酸化反応はバッチ式反応装置で行い、触媒 0.01 g を超純水 3 mL に加え、0.48 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を酸化剤として 3.5 MPa CH<sub>4</sub>, 60 °C, 1 h の条件で反応した。反応後、溶液をろ過し、<sup>1</sup>H-NMR および GC-TCD を用いて生成物の定性および定量分析を行った。

## 3. 実験結果および考察

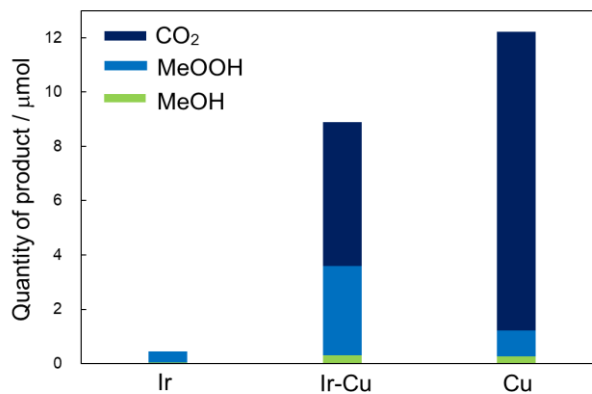
Ir 単独および Ir-M 触媒を用いたメタン酸化反応試験結果を Fig. 1 に示す。Ir-Ni および Ir-Ag 触媒を除いて、反応溶液中に生成物としてメタノール(MeOH)とメタノールの過酸化水素(MeOOH)が確認された。中でも Ir-Cu 触媒が最も高い総生成量を示し、Ir 単独に比べて 8.3 倍高い。さらに、Ir 単独と Cu 単独の総生成量の和を上回った。加えて、Ir 単独と Cu 単独を物理混合した試料よりも 2 倍以上の MeOOH の生成量を示した。Ir と Cu の複合化がメタン選択酸化反応の促進に有効であると考えられる。

Ir 単独、Cu 単独および Ir-Cu 触媒のメタン酸化反応試験において、液相生成物に加えて気相生成物を分析した結果を Fig. 2 に示す。Ir 単独を除いて、気相中に生成物として二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)が確認された。Cu 単独は Ir-Cu 触媒よりも液相生成物の生成量は低い、CO<sub>2</sub> 生成量は 2 倍であり、総生成量も最も高い。CuO のメタン酸化活性は非選択的であるが、Ir と複合させることで選択性が向上することが明らかになった。

Ir 単独の XRD パターンでは 54 °付近に IrO<sub>2</sub>(211) に帰属されるピークが見られた。Ir-M 触媒ではこれに比べて高角度側にピークが認められ、Ir-M 複合酸化物(固溶体)を形成していると示唆された。以上の結果より、Ir と Cu の複合酸化物が C-H 活性化に関与し、メタン選択酸化に有効であると考えられる。



**Fig. 1** Catalytic performance for methane oxidation using 1.7 wt% Cu/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 wt% Ir/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 wt% Ir-M/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and physical mixture of Ir/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 mg) and Cu/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 mg).



**Fig. 2** Catalytic performance for methane oxidation using 5 wt% Ir/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 wt% Ir-Cu/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.7 wt% Cu/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- 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。

## Ce 導入 MFI 型ゼオライト担持 Pd 触媒による低温メタン酸化的カップリング反応

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

### 1. 緒言

シェールガス革命を背景に、メタンから有用な基幹化合物を直接的かつ効率的に合成するための固体触媒の開発が望まれている。メタン酸化的カップリング (OCM) 反応はメタンから直接  $C_2$  化合物 (エタン、エチレン) を合成する代表的な反応である。しかし、その多くは  $700^\circ\text{C}$  以上の高温条件が必須であるため、より低温で OCM 活性を示す触媒の開発が切望されている。これまでの研究例として、 $Ce^{3+}$  と  $Ce^{4+}$  の酸化還元反応が可逆的かつ容易に起こることを活用し、 $CeO_2$  と様々な化学種とを組み合わせたメタン燃焼触媒が報告されている<sup>1)</sup>。

そこで本研究では、Ce を  $SiO_2$  のネットワークに組み込むことで、バルクの  $CeO_2$  が有する高い酸化還元活性を制御し、かつ、細孔由来のナノ空間を反応場として利用することで、気相でのメタンの深度酸化を抑制することを期待し、Ce 導入 MFI 型ゼオライト (Ce-MFI) の合成を試みた。 $Ce^{3+}$  のイオン半径は  $Si^{4+}$  の約 2.9 倍大きく、通常の水熱合成法では導入が困難であると考え、本研究グループの開発したメカノケミカル法<sup>2)</sup>を合成法として採用した。さらに Ce-MFI に様々な金属微粒子を担持することで、低温で OCM 活性を発現する固体触媒を探索した。

### 2. 実験

メカノケミカル法を用いた Ce-MFI の合成は、前駆体の合成と水熱合成の 2 段階の手順で実施した。まず、 $SiO_2$  と  $CeO_2 \cdot nH_2O$  を 600 rpm で 96 時間遊星ボールミル処理を行い、前駆体を調製した。次に、前駆体、 $SiO_2$ 、KCl 水溶液、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液、水を高压反応器へ入れ、室温で 48 時間攪拌した。その後、10 rpm の速さで容器を回転させながら  $160^\circ\text{C}$  で 120 時間加熱し、水熱合成を行った。水熱合成後の試料に、含浸法により 1 wt% の金属 (Pd, Rh, Pt, Ni) を担持した。

触媒活性は固定床流通式反応装置を用いて以下の手順で評価した。まず、装置に触媒試料を 100 mg 充填し、次に  $CH_4/O_2/Ar = 8.0/2.0/2.5 \text{ mL min}^{-1}$  の流量比の混合ガスを流通させ、 $100\text{--}600^\circ\text{C}$  で反応を行い、さらに出口ガスをオンラインの GC で分析した。

### 3. 結果と考察

水熱合成して得た試料は、その XRD パターンか

ら、MFI 型ゼオライト構造を有することが分かった。また、FT-IR 分光法より、 $Si-O-Ce$  結合の形成が示唆された。一方、HAADF-STEM-EDS 測定により、ゼオライト粒子の表面に Ce 種が存在している様子が観察された。以上より、メカノケミカル法によって、 $Si-O-Ce$  結合を有する MFI 型ゼオライトを合成できたが、Ce は粒子表面に偏在していることが示唆された。

得られた Ce-MFI に各種金属微粒子を 1 wt% 担持し、OCM 活性を評価した。その結果、担持金属種が Pd の場合、 $100\text{--}300^\circ\text{C}$  において  $C_2$  化合物を生成し、 $300^\circ\text{C}$  で  $C_2$  収率 0.15% を示した (Fig. 1)。 $350\text{--}600^\circ\text{C}$  においては  $O_2$  転化率が 100% となり、 $C_2$  収率は著しく低下した。一方、Rh, Pt, Ni の場合、 $100\text{--}600^\circ\text{C}$  の温度領域で  $C_2$  化合物をほとんど生成しなかった。また Pd 担持量を 0.1 wt% から 5 wt% まで変化させたと、担持量が 0.1 wt% の時に  $400^\circ\text{C}$  で  $C_2$  化合物を最大収率 0.27% で生成した。XRD 測定より担持 Pd 種は PdO であり、かつ、酸素非共存下での反応では  $C_2$  化合物はほとんど生成しなかったことから、PdO が OCM 反応の活性種として機能していることが示唆された。

以上の結果より、Pd/Ce-MFI が、低温 ( $100\text{--}400^\circ\text{C}$ ) でも OCM 反応を実現可能な触媒となることを見出した。

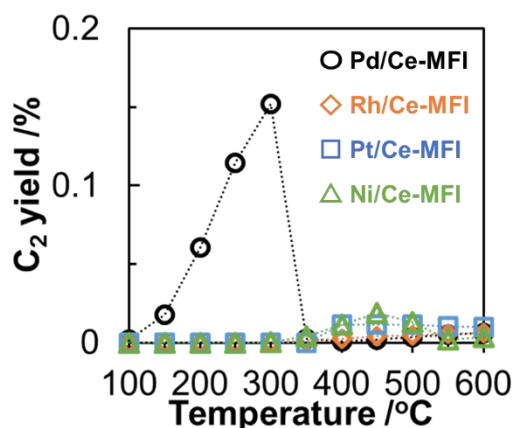


Fig. 1 1 wt% Metal/Ce-MFI の OCM 活性評価

1) L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo G. Deganello, *Catal. Commun.*, **6**, 329 (2005).

2) K. Yamamoto, S. E. B. Garcia, F. Saito A. Muramatsu, *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).

# ジアニオン性金属硫化物クラスターの熱安定性およびメタンとの反応性における対カチオン効果

(東工大\*・JST さきがけ\*\*・中大院理工\*\*\*) ○松本 剛<sup>\*,\*\*</sup>,  
 栗原 和人<sup>\*\*\*</sup>, 大須賀 遼太<sup>\*</sup>, 保田 修平<sup>\*</sup>, 野村 淳子<sup>\*</sup>,  
 中田 明伸<sup>\*\*\*</sup>, 張 浩徹<sup>\*\*\*</sup>, 横井 俊之<sup>\*</sup>

## 1. 緒言

近年、天然ガスの主成分である  $\text{CH}_4$  を、化成品原材料である  $\text{C}_2\text{H}_4$  や  $\text{CH}_3\text{OH}$  変換する手法開発が注目を集めている。金属硫化物触媒を用いた  $\text{CH}_4$  変換に関して多くの報告がされている一方、注目すべき材料に金属硫化物がある。<sup>1</sup> 2013 年に Marks 等は、バルク系金属硫化物( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{PdS}$  等)触媒を用いた  $\text{CH}_4$  からの  $\text{C}_2\text{H}_4$  合成を報告している。<sup>1</sup> 本反応では、活性サイトとして硫黄豊富な金属ジスルフィドサイトの寄与が提唱されているが、未だ不明瞭な点を残す。高効率  $\text{CH}_4$  変換のためには、触媒材料の局所構造と反応性の相関の理解は重要であり、構造が明確な分子性材料を用いた触媒開発は有効であると考えられる。

本研究では、金属ジスルフィドサイトを複数有するモリブデン硫化物クラスター( $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ :  $[\text{Mo}_3]$ , 図 1)に注目した。本研究では、 $\text{CH}_4$  を変換し得る新しい分子性触媒材料の創出を目的とし、 $[\text{Mo}_3]$  に種々の対カチオン ( $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ : **TMA**,  $[\text{NH}_4]^+$ : **NH<sub>4</sub>**,  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ : **K**,  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{4.5}]^+$ : **Na**, 及び  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ : **Ca**) を有する  $[\text{Mo}_3]$  を合成し、構造、熱安定性及び  $\text{CH}_4$  との反応性に及ぼす対カチオン効果を検討した。(図 1)。

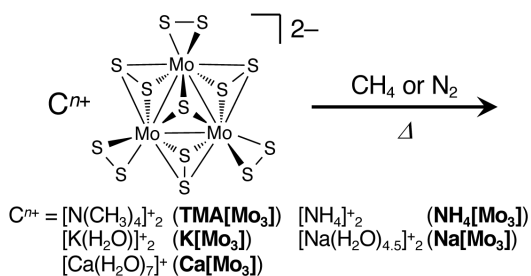


図 1. クラスタ (**TMA**[ $\text{Mo}_3$ ], **NH<sub>4</sub>**[ $\text{Mo}_3$ ], **K**[ $\text{Mo}_3$ ], **Na**[ $\text{Mo}_3$ ], および **Ca**[ $\text{Mo}_3$ ]) の熱安定性及び  $\text{CH}_4$  との反応。

## 2. 実験

既報に従いクラスター **NH<sub>4</sub>**[ $\text{Mo}_3$ ]<sup>2</sup> 及び **TMA**[ $\text{Mo}_3$ ]<sup>3</sup> を合成した。過剰量の  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  及び  $\text{Ca}^{2+}$  の水酸化物塩を **NH<sub>4</sub>**[ $\text{Mo}_3$ ] に作用させ、それぞれ **K**[ $\text{Mo}_3$ ], **Na**[ $\text{Mo}_3$ ], 及び **Ca**[ $\text{Mo}_3$ ] を得

た。それらの構造は X 線結晶構造解析により決定した。クラスターの熱安定性は昇温脱離ガス分析(TPD)により分析した。各クラスターと  $\text{CH}_4$  の反応は、熱反応後の気相成分をガスクロマトグラフ(GC)で分析した。**K**[ $\text{Mo}_3$ ], **Na**[ $\text{Mo}_3$ ] 及び **Ca**[ $\text{Mo}_3$ ] を用いた吸着実験には、 $\text{CHCl}_3$  をプローブ分子に用い、赤外分光光度計(IR)を用いて行った。

## 3. 結果および考察

クラスター **K**[ $\text{Mo}_3$ ] は  $[\text{Mo}_3]$  の末端及び架橋ジスルフィド( $t\text{-S}_2^{2-}$  及び  $b\text{-S}_2^{2-}$ ) が共に  $\text{K}^+$  へ配位した接触イオン対(CI)構造を持つ(図 2a)。一方、**Na**[ $\text{Mo}_3$ ] は  $t\text{-S}_2^{2-}$  のみが  $\text{Na}^+$  へ配位した CI 構造を持つ(図 2b)。対象的に **Ca**[ $\text{Mo}_3$ ] は、 $[\text{Mo}_3]$  と  $\text{Ca}^{2+}$  間に配位結合を持たない溶媒分離イオン対(SI)構造を持つ(図 2c)。これら構造の差異は、各対カチオンのアイオニックポテンシャル(IP,  $\text{K}^+$ : 0.68,  $\text{Na}^+$ : 1.01,  $\text{Ca}^{2+}$ : 1.89) に基づき理解出来、IP が低くソフトな  $\text{K}^+$  や  $\text{Na}^+$  は S との親和性が高く、 $\text{K-S}$  および  $\text{Na-S}$  結合形成に関与する一方、IP が高くハードな  $\text{Ca}^{2+}$  は  $\text{Ca-S}$  結合を形成しない。

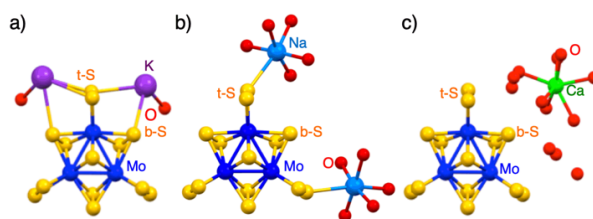


図 2. a) クラスタ **K**[ $\text{Mo}_3$ ], b) **Na**[ $\text{Mo}_3$ ] 及び c) **Ca**[ $\text{Mo}_3$ ] の構造

興味深いことに、**K**[ $\text{Mo}_3$ ], **Na**[ $\text{Mo}_3$ ] 及び **Ca**[ $\text{Mo}_3$ ] を用いたメタン雰囲気下での熱反応では、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の形成が確認された。当日は、これらクラスターと  $\text{CH}_4$  との反応性についても併せて報告する。

- (1) Marks, T. J. *et al.*, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 104.
- (2) Li, M. *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 18675.
- (3) Li, J. *et al.* *Cryst. Res. Technol.* **2002**, 37, 1153.

# メタノール脱水反応での FER 型ゼオライト触媒の アルカリ処理効果

(徳島大) ○霜田 直宏・安藝 優宏・加藤 雅裕・杉山 茂

## 1. 緒言

近年、クリーンエネルギーとして水素が注目されている。しかし、水素の利用には貯蔵や運搬のためにコストがかかるため水素キャリア物質の利用が検討されている。その中でもジメチルエーテル( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ 、以下 DME)は、不活性雰囲気下において  $400^\circ\text{C}$  程度の高温でも熱的に安定であることや毒性が低いなどの特長を持つことなどから水素キャリア物質として優れている。一般的に DME は、水素と一酸化炭素の原料ガスからメタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ 、以下 MeOH)を合成し、その後 MeOH の脱水反応によって製造される。MeOH 脱水反応用の固体酸触媒としては FER 型ゼオライトが高い活性を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、ゼオライト系触媒はその高い反応性ゆえに副生成物としてコークス(析出炭素)を生成するため、触媒性能が著しく低下するという問題がある<sup>2)</sup>。そこで本研究では、MeOH 脱水反応用固体酸触媒である FER 型ゼオライト触媒の性能と劣化挙動を解析した。さらに、触媒性能の向上を志向し、ゼオライト触媒へのアルカリ処理の効果を検討した。

## 2. 実験

触媒のアルカリ処理は以下の方法で行った。市販の東ソー製ゼオライト HSZ-720-NHA (FER 型,  $\text{Si}/\text{Al}=9.25$ ) 2 g を 2 M の NaOH 水溶液 100 mL に加え、6 時間撹拌した。その後、蒸留水で水洗し、一晚乾燥させた。続いてイオン交換処理として、ゼオライトに  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液を加え、2 時間撹拌した。遠心分離後、上澄み液を捨て、再び  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液を加え、2 時間撹拌した。遠心分離、水洗後  $60^\circ\text{C}$  で一晚乾燥させた。その後、さらに  $500^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成し、 $\text{H}^+$  型の FER 型ゼオライトを得た。これを H-FER-AT 触媒とした。また、焼成のみを行ったものを H-FER-as 触媒とした。触媒反応試験は常圧固定層流通式反応装置を用いた。反応管内に  $0.85\sim 1.70\text{ mm}$  に整粒した触媒を 0.1 g 充填し、窒素雰囲気下、 $300^\circ\text{C}$  で 1 時間の前処理を行った。反応温度は  $175^\circ\text{C}$  から  $250^\circ\text{C}$  とし、 $\text{N}_2$  を  $20\text{ mL/min}$ 、MeOH を  $40\text{ mL/min}$  とした混合ガスを触媒層へ流通させ反応試験を行った。キャラクタリゼーションとして  $\text{N}_2$  吸脱着、 $\text{NH}_3$ -TPD、 $\text{O}_2$ -TPO 測定等を行い、結晶構造特性や酸性質および触媒劣化に影響する炭素析出量の評価を行った。

## 3. 結果および考察

Figure 1 に触媒反応試験で得られた MeOH 転化率を示す。MeOH 転化率はアルカリ処理を施した AT 触媒の方が高いことが確認された。これはアルカリ処理により構造中の Si が溶出することで部分的に構造が崩壊してメソ細孔が増加し、反応物の拡散性が向上したことによると考えられる。 $\text{NH}_3$ -TPD より触媒 1 g 当たりに含まれる酸量を求め、 $175^\circ\text{C}$  での反応試験結果から酸量当たりの反応効率を示す TOF 値を算出し比較したところ、酸量は H-FER-AT 触媒の方が少なく、TOF 値についても高い値となった。また、 $200^\circ\text{C}$  で 6 時間の耐久試験を別に行い、試験後触媒について  $\text{O}_2$ -TPO 測定を行い、副生成物として生成するコークス由来の  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  の発生量を測定したところ、 $\text{CO}_2$  と  $\text{CO}$  の合計発生量は H-FER-as 触媒の方が多かった。よって、H-FER-AT 触媒の方が生成するコークス量が少なく、炭素析出耐性が高いと考えられる。このことはアルカリ処理によりメソ細孔が増加し、生成物の拡散性が向上したことで、副反応の進行が抑制されたことを示唆している。以上より、アルカリ処理は MeOH 脱水反応における FER 型ゼオライトの活性の向上および触媒劣化の抑制に有効な手法であると考えられる。

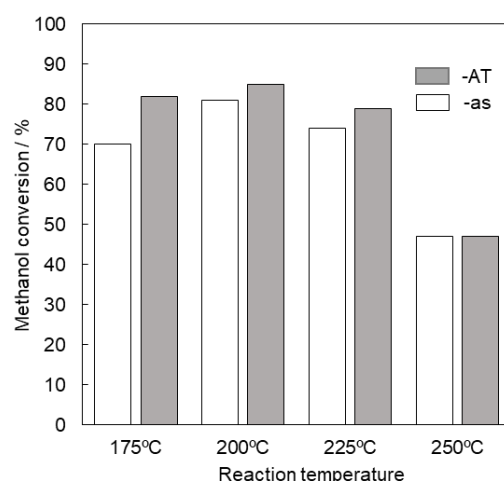


Fig. 1 MeOH conversions for MeOH to DME reaction over FER-type zeolites with and without the alkaline treatment at  $50^\circ\text{C}$ .

1) Catizzzone, E., Aloise, A., Migliori, M., Giordano, G., *Appl. Catal. A: Gen.*, **502**, 215 (2015).

C1 chemistry

## [1B05-07] C1 chemistry 2

Chair: Naohiro Shimoda (Tokushima University)

Thu. Nov 12, 2020 10:45 AM - 11:30 AM Room B (3F/Conf. Room B3)

---

### [1B05] Urea-derived Cu/ZnO catalyst being dried by supercritical phase CO<sub>2</sub> for low-temperature methanol synthesis

○Peipei Zhang<sup>1</sup>, Yoshiharu Yoneyama<sup>1</sup>, Guohui Yang<sup>1</sup>, Noritatsu Tsubaki<sup>1</sup> (1. Toyama University)  
10:45 AM - 11:00 AM

### [1B06] Vapor-phase low-temperature methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-containing syngas via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts prepared by solid-state method.

○Fei Chen<sup>1</sup>, Peipei Zhang<sup>1</sup>, Guohui Yang<sup>1</sup>, Yoshiharu Yoneyama<sup>1</sup>, Noritatsu Tsubaki<sup>1</sup> (1. Toyama University)  
11:00 AM - 11:15 AM

### [1B07] The effect of visible light irradiation on reverse water gas shift reaction using Pt-loaded molybdenum suboxide catalyst

○Kazuki KUSU<sup>1</sup>, Yasutaka KUWAHARA<sup>1,2,3</sup>, Hiromi YAMASHITA<sup>1,2</sup> (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)  
11:15 AM - 11:30 AM

# Urea-derived Cu/ZnO catalyst being dried by supercritical CO<sub>2</sub> for low-temperature methanol synthesis

(University of Toyama) ○Peipei Zhang, Yoshiharu Yoneyama, Guohui Yang, Noritatsu Tsubaki

## 1. Introduction

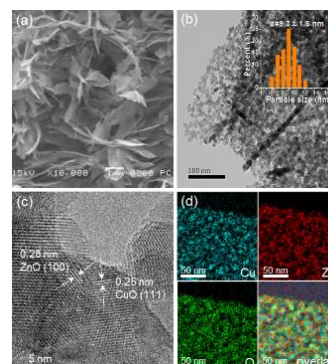
Methanol is a key commodity for chemical industries. In last century, the ICI Co. Ltd. developed a widespread method that employed Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to produce methanol from syngas (CO/H<sub>2</sub>).<sup>1-3</sup> However, high temperature (250 to 300 °C) and high pressure (5.0 to 10.0 MPa) are utilized in this synthesis method. The high temperatures result in thermodynamic limitation for the CO conversion, because methanol synthesis is a strongly exothermic reaction ( $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\Delta H_{298\text{K}} = -90.8 \text{ KJ mol}^{-1}$ ). The equilibrium conversion of CO is only around 25 % at 300 °C and 50 atm. It is highly desirable to develop low-temperature methanol synthesis (LT-MS). Although several research groups have focused on the LT-MS process (100 to 180 °C), harsh operating conditions prevented them from large-scale industrial applications.

Herein, the CZhp-S catalyst was synthesized by homogenous precipitation method using urea as precipitator, followed by scCO<sub>2</sub> drying treatment. To comparison, CZhp-H catalyst was also fabricated by the homogenous precipitation method with heating treatment instead of scCO<sub>2</sub> drying treatment, while CZcp-H catalyst was prepared by conventional co-precipitation method with heating treatment. All catalysts were evaluated for low-temperature methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-added syngas (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) at 170 °C and 5.0 MPa in a flow-type semi-batch reactor using 2-butanol as solvent. The relevant characterization methods, including STEM, TEM, SEM, XRD, XPS, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, TG, and H<sub>2</sub>-TPR were carried out to determine the relationship between catalytic activity and structure of CZhp-S catalyst.

## 2. Experimental

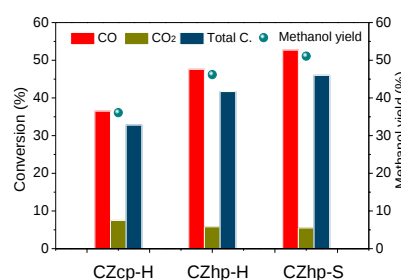
The CZhp-S catalyst with Cu/Zn molar ratio of 1:1 was prepared by a homogeneous precipitation method using urea as precipitator, followed by supercritical CO<sub>2</sub> drying treatment. An aqueous solution containing 0.025 mol/L Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 0.025 mol/L Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, and urea of 0.5 mol/L were added simultaneously into 1480 ml deionized water under constant stirring at 95 °C for 2h. The obtained precipitate was aged for 24 h, filtrated, washed with deionized water. The precipitate was then sealed into an autoclave, and the supercritical CO<sub>2</sub> was flowed by a high-pressure pump into the autoclave for 3-12 h at a temperature of 35-80 °C with 7.5-9.0 MPa to dry the precursor. Finally the dried precipitate was calcined in air at 350 °C for 1 h.

## 3. Results and discussion



**Fig. 1** (a) SEM image, (b) TEM image (the inset shows particle distribution of CZhp-S catalyst), (c) HR-TEM image and (d) STEM-EDS mapping of CZhp-S catalyst.

The CZhp-S catalyst demonstrates excellent catalytic performance with CO conversion of 52.7% and methanol yield of 51.6% for low temperature methanol synthesis, which is rather higher than CZcp-H catalyst (CO conversion of 35.6%, methanol yield of 36.1%). The high activities of the catalysts may be ascribed to the low reduction temperature, highly dispersed Cu metal particles and the high accessibility of Cu metal particles to methanol synthesis, while the homogeneous precipitation method by urea hydrolysis with scCO<sub>2</sub> drying progress guarantees these to form uniform size of CZhp-S catalyst with superior catalytic performance in low-temperature methanol synthesis. Our work offers a promising approach to developing effective Cu/ZnO catalyst and extends the application of scCO<sub>2</sub> drying process.



**Fig. 2** The catalytic performance of CZcp-H, CZhp-H and CZhp-S catalyst.

- 1) Shi, L., Yang, G., Tao, K., Yoneyama, Y., Tan, Y., Tsubaki N., *Acc Chem. Res.*, 46, 1838 (2013).
- 2) Zhang, P., Araki, Y., Feng, X., Li, H., Fang, Y., Chen F., Shi, L., Peng, X., Yoneyama, Y., Yang, G., Tsubaki, N., *Fuel*, 268, 117213 (2020).
- 3) Chen, F., Zhang, P., Zeng, Y., Kosol, R., Xiao, L., Feng, X., Li, J., Liu, G., Wu, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., *Appl. Catal. B: Environ.*, 279, 119382 (2020).

# Vapor-phase low-temperature methanol synthesis from CO<sub>2</sub>-containing syngas via self-catalysis of methanol and Cu/ZnO catalysts prepared by solid-state method

(Toyama University\*) ○Fei Chen\*, Peipei Zhang\*, Guohui Yang\*, Yoshiharu Yoneyama\*, Noritatsu Tsubaki\*

## 1. Introduction

Methanol is a kind of clean liquid fuel which can be applied for vehicles or fuel cells.<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup> Methanol can also be converted to aromatics, olefins and gasoline.<sup>3)</sup> Owing to its wide application and demand, it is necessary to develop highly efficient methanol synthesis process and catalyst.

The present work was conducted in two aspects. One was the effect of oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 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<sup>0</sup> surface area, but also acidic and basic properties, Cu-ZnO interaction, chemical adsorption capability, and amount of CO and H<sub>2</sub>. Based on these findings, the correlation among the physicochemical properties, particularly the Cu<sup>0</sup> 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.

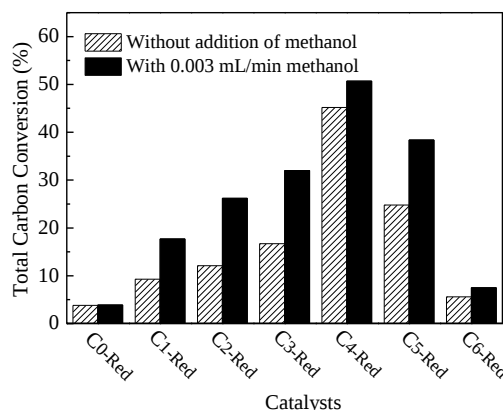
## 2. Experimental

Cu/ZnO catalysts were prepared by a facile solid-state method. 0.01 mol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O, 0.01 mol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O and 0.00-0.12 mol oxalic acid (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) were physically mixed in a mortar and ground for 30 min in air. The H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/(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<sub>2</sub>/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 vapor-phase low-temperature methanol synthesis from syngas, without or with methanol as promoter in a continuous fixed bed reactor. The results are exhibited in Fig. 1. Without the addition of methanol promoter, the total carbon conversion of C<sub>0</sub>-Red catalyst was as low as 3.8%. By improving H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/(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<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/(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<sub>4</sub>-Red prepared with H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/(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<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO/Ar = 59.86/4.90/30.10/5.14 (volume ratio), W/F = 12.4 g • h/mol, GHSV = 1800 ml g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

- 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).

# Pt 担持モリブデン亜酸化物を用いた逆水性ガスシフト反応における可視光照射の影響

(大阪大\*・京大触媒電池\*\*・さががけ\*\*\*)

くす 〇楠 かずき 和樹\*・くわはら 桑原 やすたか 泰隆\*, \*\*, \*\*\*・やました 山下 ひろみ 弘巳\*, \*\*

## 1. 緒言

CO<sub>2</sub> 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<sup>1)</sup>。CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等を触媒として、400 °C 以上の高温下で行われている<sup>2)</sup>。遷移金属酸化物の 1 つであるモリブデン酸化物は、通常紫外光のみを吸収する。しかし、還元処理を施すことにより、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ての光吸収を示し、この SPR を触媒反応へ応用することが検討されている<sup>3)</sup>。我々は、このモリブデン亜酸化物に Pt を担持した触媒が常温、常圧水素下でのスルホキシドの脱酸素反応に優れた活性を示し、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<sup>4)</sup>。本研究では、Pt 担持モリブデン亜酸化物触媒を低温(~200 °C)、常圧下での RWGS 反応へ応用し、本触媒の有効性を検討するとともに、光照射が触媒反応に及ぼす影響について調査した。

## 2. 実験

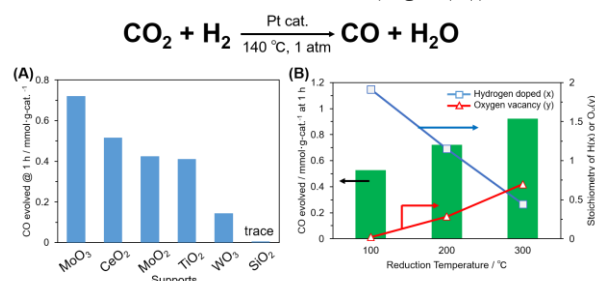
モリブデン酸化物(MoO<sub>3</sub>)を分散させた水溶液に、所定量の K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> 前駆体および尿素を加え、95 °C で攪拌後、遠心分離・洗浄、乾燥することにより Pt(3 wt%)を担持した。得られた粉末を各温度(T = 100~300 °C)で H<sub>2</sub> 還元処理を行うことで、Pt 担持モリブデン亜酸化物(Pt/H<sub>x</sub>MoO<sub>3-y</sub>(T))を調製した。触媒のキャラクタリゼーションとして XRD、XPS、H<sub>2</sub>-TPR、TG、UV-vis-NIR、XAFS 測定などを行った。

触媒反応は密閉系石英製反応セルに水素還元後の触媒を封入し、反応温度まで昇温後、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を 1:1 で導入して常圧下で行った。可視光照射時は、反応装置上部より、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

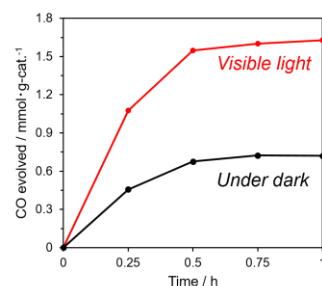
各温度で H<sub>2</sub> 還元処理を行った Pt/H<sub>x</sub>MoO<sub>3-y</sub>(T)を用いて、140 °C、常圧下で RWGS 反応を行ったところ、300 °C で還元した場合に最も多く CO が生成した。また、Pt/H<sub>x</sub>MoO<sub>3-y</sub>(200)は 200 °C で水素還元処理を施した他の Pt 担持酸化物触媒よりも高い触媒活性を示した(Fig. 1(A))。TG 測定より酸素欠陥量および表面水酸基量を見積もったところ、還元温度が高くなるほどより多くの酸素欠陥が導入されており、これが RWGS 反応における CO<sub>2</sub> から CO への脱酸素反

応を促進していると推測された(Fig. 1(B))。



**Fig. 1** CO evolved in the reverse water gas shift reaction under dark condition over (A) Pt/Support(200) and (B) Pt/H<sub>x</sub>MoO<sub>3-y</sub>(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、未還元の前 Pt/MoO<sub>3</sub> では MoO<sub>3</sub> のバンドギャップに対応した外光域の吸収のみが確認された。一方、Pt/H<sub>x</sub>MoO<sub>3-y</sub>(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<sub>x</sub>MoO<sub>3-y</sub>(200)を用いて、140 °C、常圧下、可視光照射下(λ > 450 nm)で行ったところ、CO 生成量は 2.4 倍に向上した(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ていると推測された。



**Fig. 2** Time course of CO evolved in the reverse water gas shift reaction over Pt/H<sub>x</sub>MoO<sub>3-y</sub>(200) under visible light irradiation (λ > 450 nm) and under dark condition.

- 1) Z. Ma, M. D. Porosoff, *ACS Catal.*, **9**, 2639 (2019).
- 2) S.-W. Park, O.-S. Joo, K.-D. Jung, H. Kim, S.-H. Han, *Appl. Catal. A-Gen.*, **211**, 81 (2001).
- 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) Y. Kuwahara, Y. Yoshimura, K. Haematsu, H. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 9203 (2018).