

# メタン転換用ゼオライト触媒の開発 —メタノール経由型炭化水素合成—

(東京工業大\*・東北大\*\*) ○中村 研吾\*・保田 修平\*・松本 剛\*  
 のむら じゅんこ\* やぶした みずほ\* おおすが りょうた\* むらまつ あつし\* よこい としゆき\*  
 ・野村 淳子\*・藪下 瑞帆\*\*・大須賀 遼太\*\*・村松 淳司\*\*・横井 俊之\*

## 1. 緒言

近年、メタンを直接メタノールへと変換する触媒プロセス (MTM 反応) が注目されている。しかし MTM 反応にはメタノールの過酸化に起因するメタノール生成量の頭打ちが問題点として指摘されている<sup>1)</sup>。一方で、ゼオライトのブレンステッド酸点を活性種とする methanol to olefins (MTO) 反応はメタノールを基礎化学品である低級オレフィンに変換する反応である。本研究ではメタン活性種とブレンステッド酸点の両方を持つゼオライトを合成し、触媒として用いることで MTM 反応から MTO 反応を連続的に進行させることができるタンデム型ゼオライト触媒プロセスの開発を目的とした。また、我々は CHA 型ゼオライトの合成原料を変化させることで骨格内 Al 分布を制御できることを見出している<sup>2,3)</sup>。本研究では骨格内 Al 分布が触媒活性に及ぼす影響<sup>4)</sup>についても併せて検討した。

## 2. 実験

本研究では有機構造規定材を用いずに合成した CHA 型ゼオライトを触媒として用いた。NaOH および KOH の混合水溶液に Si 源として CAB-O-SIL®M-5 を加えた合成ゲルを調製し、合成ゲルに種結晶となる CHA 型ゼオライトを加えて、150 °C で 2 日間水熱合成を行った (CHA-Am)。その後、アンモニウムイオン交換を行った後、Cu イオン交換によって Cu/CHA-Am を得た。また、Si 源として FAU 型ゼオライト (Si/Al = 15) を用いて、同様の水熱合成時間 (CHA-FAU) と処理を施すことで Cu/CHA-FAU を合成した。

CH<sub>4</sub> の部分酸化反応は、固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒を反応管に 100 mg 詰め、アルゴン流通下 500 °C で 1 時間前処理を行った後、反応温度 350 °C にて CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O 混合ガス ( $P_{CH_4} = 0.4$  atm,  $P_{N_2O} = 0.4$  atm,  $P_{H_2O} = 0.08$  atm,  $P_{Ar} =$  balance) を 25 ml min<sup>-1</sup> で供給し、反応を行った。生成ガスを GC-FID 及び GC-TCD にて分析した。

## 3. 結果と考察

X 線回折パターンより、得られた CHA-Am ならびに CHA-FAU はともに単相で CHA 型構造を有していた。Fig. 1 に調製した試料の <sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルを示す。波形分離の結果、Q<sup>4</sup>(2Al) / Q<sup>4</sup>(nAl) の値は CHA-Am では 0.31, CHA-FAU では 0.26 となった (Q<sup>4</sup>(nAl) = (Si(OSi)<sub>4-n</sub>(OAl)<sub>n</sub>)。すなわち、出発

原料によって CHA 型骨格内の Al 分布が異なっていることが分かった。Cu 導入後のサンプルの元素分析の結果より、Cu/CHA-Am は Si/Al = 3.27, Cu/Al = 0.04 であり、Cu/CHA-FAU は Si/Al = 3.46, Cu/Al = 0.03 であった。

Cu/CHA-Am および Cu/CHA-FAU を用いてメタン転換反応を実施した結果を Fig.2(a) に示す。流通時間 70 分以降の生成物分布が大きく異なっており、CHA-Am ではメタノールが主に生成されているのに対して CHA-FAU では低級オレフィンの生成が確認された。また GC-MS の結果(b)から、低級オレフィンを生成した触媒 (Cu/CHA-FAU) でのみ芳香族が確認されており、MTO 反応の進行が示唆された。本発表ではこれらの結果から、反応機構やより高い反応活性を示す金属種の選定などについて議論する。

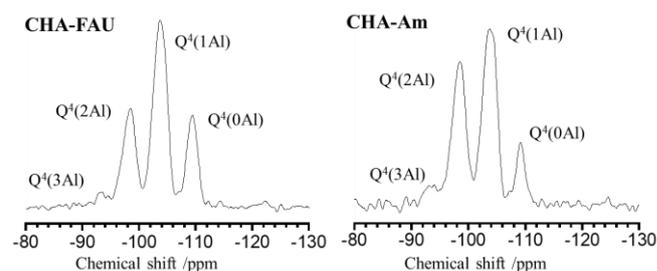


Fig. 1 <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra of CHA-Am and CHA-FAU

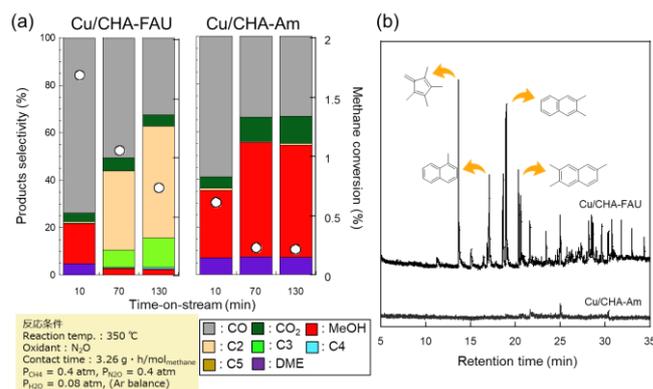


Fig.2 (a) Results of Catalytic conversion of methane over Cu/CHA-Am and Cu/CHA-FAU. (b) GC-MS spectra of catalyst after reaction.

- 1) A. A. Latimer *et. al.*, *ACS Catalysis*, **8**, 6894 (2018).
- 2) T. Nishitoba *et. al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 3914 (2018).
- 3) R. Gounder *et. al.*, *Chem. Mater.*, **28**, 2236 (2016).
- 4) W. F. Schneider *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 6028 (2016).