

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/Al₂ 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 CH₄ 48 mL/min, N₂ 50 mL/min, H₂O 0.5 g/h, O₂ 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 N₂ 50 mL/min, H₂O 0.5 g/h を流し、その後、反応ガス、還元ガス(CH₄ 48 mL/min, N₂ 52 mL/min, H₂O 0.5 g/h), 酸化ガス(O₂ 2 mL/min, N₂ 98 mL/min, H₂O 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 CH₄ 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、CH₃OH 選択率の序列は CH₄ 転化率の序列の逆になった。いずれの触媒でも CH₃OH 生成に対する TON は 10 を超えており、触媒反応的に CH₃OH 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 N₂-H₂O 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(Z₂Cu)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 Z₂Cu 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 CH₃OH 選択率が高く CH₄ 転化率が低かった。よって、Z₂Cu は、CH₃OH 選択性は高いが CH₄ 活性化能は低い活性種であり、ZCuOH は、CH₃OH 選択性は低い CH₄ 活性化能が高い活性種であると考えられる。

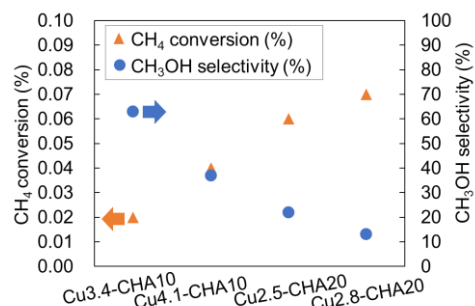


Fig. 1 Results of the CH₄ oxidation reaction using Cu3.4-CHA10, Cu4.1-CHA10, Cu2.5-CHA20, and Cu2.8-CHA20.

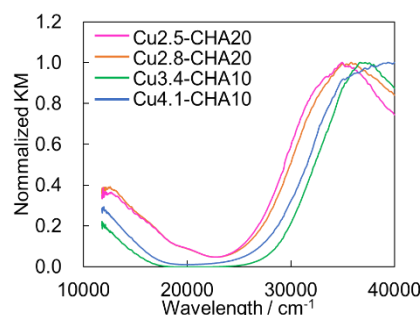


Fig. 2 In situ UV-vis diffuse reflectance spectra of Cu2.5-CHA20, Cu2.8-CHA20, Cu3.4-CHA10, and Cu4.1-CHA10 after exposure to N₂-H₂O. Each spectrum is normalized at its most intense absorption in the LMCT band.

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。