

Fri. Oct 28, 2022

Room-C

Methane reaction catalysts

[2C01-2C04] Methane reaction catalysts (1)

Chair:Wataru Ueda(Kanagawa Univ.)

9:00 AM - 10:15 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C01] [Invited] Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

○Masaru Ihara¹ (1. JOGMEC)

9:00 AM - 9:30 AM

[2C02] Liquid metal indium catalyst for dehydrogenative conversion of methane
○Shoji Iguchi¹, Yuta Nishikawa¹, Ayumi Nakaya¹, Ayako Suzuki¹, Kiyotaka Asakura², Ichiro Yamanaka¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Hokkaido University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2C03] Dehydrogenative coupling of methane on Pt catalysts

○Hitoshi Ogihara¹, Tatsuki Tomono¹, Riku Takamura¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2C04] *Rooted* catalysis centre for long-term stable carbon dioxide reforming of methane
○Shusaku Shoji⁸, Xiaobo Peng⁹, Ryo Watanabe⁴, Yuta Yamamoto⁵, Tomoharu Tokunaga⁵, Ayako Hashimoto^{1,7}, Shigenori Ueda¹, Choji Fukuhara⁴, Masahiro Miyauchi², Takeshi Fujita³, Hideki Abe^{1,6} (1. National Institute for Materials Science, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kochi University of Technology, 4. Shizuoka University, 5. Nagoya University, 6. Sitama University, 7. Tsukuba University, 8. Cornell University, 9. Fuzhou University)

10:00 AM - 10:15 AM

Methane reaction catalysts

[2C05-2C08] Methane reaction catalysts (2)

Chair:Hitoshi Ogihara(Saitama Univ.)

10:30 AM - 11:30 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C05] *In-situ* STEM observation of Ni/SiO₂ catalysts during dry reforming of methane

○Tomokazu Yamamoto¹, Youichirou Kamawi¹, Junko Matsuda¹, Osamu Nakagoe², Koki Urita², Syo

Matsumura³ (1. Kyushu University, 2. Nagasaki University, 3. Kurume College)

10:30 AM - 10:45 AM

[2C06] Computational Screening of Bimetallic Alloys for Methane Activation

○Takashi Kamachi¹, Masataka Yoshida², Yuta Tsuji³, Kazunari Yoshizawa³ (1. Fukuoka Institute of Technology, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kyushu University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2C07] Propane dehydrogenation over metal hydrides

○Zen Maeno¹, Shunsaku Yasumura², Xiaoming Hu², Takashi Toyao², Ken-ichi Shimizu² (1. Kogakuin University, 2. Hokkaido University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2C08] Low-temperature oxidation of methane using platinum oxide catalyst and synthesis of hydrogen cyanide using an alumina-supported platinum catalyst

○Atsushi Takagaki¹, Tatsuya Yamasaki¹, Yuta Tsuji¹, Kazunari Yoshizawa¹, Junko Matsuda¹, Tatsumi Ishihara¹, Kyoko Bando², Tetsuya Shishido³ (1. Kyushu University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Tokyo Metropolitan University)

11:15 AM - 11:30 AM

Methane reaction catalysts

[2C09-2C12] Methane reaction catalysts (3)

Chair:Tetsuya Shishido(Tokyo Metropolitan Univ.)

1:00 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C09] [Invited] Designing methane oxidation catalysts via catalysts informatics

○Keisuke Takahashi¹ (1. Hokkaido University)

1:00 PM - 1:30 PM

[2C10] Data-driven catalyst discoveries based on high-throughput experimentation -Implementation in oxidative coupling of methane-

○Toshiaki Taniik¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, Graduate School of Advanced Science and Technology)

1:30 PM - 1:45 PM

[2C11] Low-temperature oxidative coupling of methane over Ce-MFI-supported metal catalysts

○Ryota Osuga¹, Atsushi Neya¹, Motohiro Yoshida¹, Mizuho Yabushita¹, Shuhei Yasuda², Sachiko Maki¹,

Kiyoshi Kanie¹, Toshiyuki Yokoi², Atsushi Muramatsu¹
(1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology)

1:45 PM - 2:00 PM

- [2C12] Development of Cu zeolite catalysts for direct oxidation of methane to methanol and investigation of catalytic reaction mechanism
○Junya Ohyama¹, Yuka Tsuchimura¹, Hiroshi Yoshida¹, Masato Machida¹, Shun Nishimura², Keisuke Takahashi³
(1. Kumamoto University, 2. Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 3. Hokkaido University)
2:00 PM - 2:15 PM

Methane reaction catalysts

[2C13-2C17] Methane reaction catalysts (4)

Chair:Tomohiro Yabe(The Univ. of Tokyo)

2:30 PM - 3:45 PM Room-C (12B Conf. room)

- [2C13] Investigation of active site structure in Cu-CHA for direct synthesis of methanol from methane
○Yuka Tsuchimura¹, Junya Ohyama¹, Hiroshi Yoshida¹, Masato Machida¹ (1. Kumamoto University)
2:30 PM - 2:45 PM

- [2C14] Design and synthesis of zeolite catalyst for production of hydrocarbons from methane via methanol
Kengo Nakamura¹, Peipei Xiao¹, Shuhei Yasuda¹, Takeshi Matsumoto¹, Ryota Osuga², Mizuho Yabushita², Atsushi Muramatsu², ○Toshiyuki Yokoi¹
(1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University)
2:45 PM - 3:00 PM

- [2C15] Direct oxidation of methane into formaldehyde over metal phosphate catalysts
○Keigo Kamata¹, Aoi Matsuda¹, Haruka Tateno¹, Kazuhiko Obara¹, Michikazu Hara¹ (1. Tokyo Institute of Technology)
3:00 PM - 3:15 PM

- [2C16] Partial Oxidation of Methane to Oxygenates by Oxygen Transfer at Palladium and Ruthenium Bimetal Oxide
Zhao Ming¹, Song Yang¹, Higashikubo Daiki¹, Moriyama Masanaru¹, Imai Hiroyuki¹, Bando Kyoko², Takagaki Atushi³, ○Xiaohong Li¹ (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and

Technology, 3. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University)

3:15 PM - 3:30 PM

- [2C17] Selective oxidation of methane to formaldehyde over supported Cu-W catalyst
○Hiroki Iwai¹, Junya Ohyama¹, Hiroshi Yoshida¹, Masato Machida¹ (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University)
3:30 PM - 3:45 PM

Methane reaction catalysts

[2C18-C21] Methane reaction catalysts (5)

Chair:Junya Ohyama(Kumamoto Univ.)

4:00 PM - 5:00 PM Room-C (12B Conf. room)

- [2C18] Selective methane oxidation catalyzed by supported iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor
○Tomohiro Yabe¹, Keiju Wachi¹, Takaaki Suzuki¹, Kentaro Yonesato¹, Kosuke Suzuki¹, Kazuya Yamaguchi¹ (1. The University of Tokyo)
4:00 PM - 4:15 PM

- [2C19] Oxidative Reforming of Methane over Zeolite-Supported Metal Catalysts
○Hirokazu Kobayashi^{1,2}, Lingcong Li², Kazuya Kato^{2,3}, Atsushi Fukuoka^{2,3} (1. Komaba Institute for Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 3. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University)
4:15 PM - 4:30 PM

- [2C20] Influence of Al atoms' distance contained in Co/MFI zeolite on methylation of benzene with methane
○Etsushi Tsuji¹, Nobuki Ozawa², Keigo Kanehara¹, Hitoshi Matsubara¹, Akiho Otsuka¹, Satoshi Suganuma¹, Momoji Kubo², Naonobu Katada¹ (1. Tottori University, 2. Tohoku University)
4:30 PM - 4:45 PM

- [2C21] Enhancement of selectivity and rate of methylation of benzene with methane on Co/MFI catalyst by controls of gas phase composition
○Taiga Sakamoto¹, Akiho Otsuka¹, Hitoshi Matsubara¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Tottori University)

4:45 PM - 5:00 PM

Methane reaction catalysts

[2C01-2C04] Methane reaction catalysts (1)

Chair: Wataru Ueda (Kanagawa Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 9:00 AM - 10:15 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C01] [Invited] Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

○Masaru Ihara¹ (1. JOGMEC)

9:00 AM - 9:30 AM

[2C02] Liquid metal indium catalyst for dehydrogenative conversion of methane

○Shoji Iguchi¹, Yuta Nishikawa¹, Ayumi Nakaya¹, Ayako Suzuki¹, Kiyotaka Asakura², Ichiro Yamanaka¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Hokkaido University)

9:30 AM - 9:45 AM

[2C03] Dehydrogenative coupling of methane on Pt catalysts

○Hitoshi Ogihara¹, Tatsuki Tomono¹, Riku Takamura¹, Hideki Kurokawa¹ (1. Saitama University)

9:45 AM - 10:00 AM

[2C04] *Rooted* catalysis centre for long-term stable carbon dioxide reforming of methane

○Shusaku Shoji⁸, Xiaobo Peng⁹, Ryo Watanabe⁴, Yuta Yamamoto⁵, Tomoharu Tokunaga⁵, Ayako Hashimoto^{1,7}, Shigenori Ueda¹, Choji Fukuhara⁴, Masahiro Miyauchi², Takeshi Fujita³, Hideki Abe^{1,6} (1. National Institute for Materials Science, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kochi University of Technology, 4. Shizuoka University, 5. Nagoya University, 6. Sitama University, 7. Tsukuba University, 8. Cornell University, 9. Fuzhou University)

10:00 AM - 10:15 AM

2C01 気候変動、脱炭素と激動する環境下での石油産業のサバイバルを考える

Considering the survival of oil industries in a turbulent environment such as climate change and decarbonization

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構） ○伊原 賢（いはら まさる）

環境に重大かつ不可逆的な影響を及ぼす仮説上の恐れがある場合、科学的に因果関係が十分証明されていない状況でも、それへの対策の実施を要請する考え方は「予防原則」と呼ばれる。この原則にのっとり、「地球環境には危機が迫っている」とよく言われる。これは本当だろうか。将来については悲観するのが賢いと思われる風潮があるが、妥当なのだろうか。悲観論は昔からあった。しかし実際のところは、過去数世紀にわたる統計を見ると、化石燃料を中心としたエネルギーの活用により、環境は改善し、人々の暮らしは快適になった。大気汚染は減り、水質はきれいになり、廃棄物は管理されるようになった。栄養状態は良くなり、寿命は延び、健康状態は良くなった。労働時間は減り、教育が受けられるようになった。経済的に豊かになるにつれ、政治や社会も改善した。暴力は減り、基本的人権は多くの国で保障されるようになり、戦争による死者も減った。

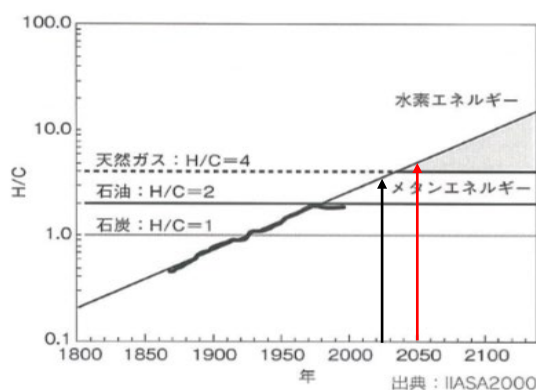
さて、大気中のCO₂濃度は江戸時代末の1850年頃に比べて約1.5倍の410ppm近く(Mauna Loa Observed CO₂)になった。この間、地球の気温は約1℃上がった。仮にこれまでの温暖化の原因が全てCO₂とすると、あと1℃上がるのはCO₂濃度がさらに1.5倍の620ppmになった時である。だがこれは国際エネルギー機関IEAの予測に基づけば、2019年以降に温暖化対策を強化しないとしても2090年ごろになる。これまで1℃の上昇があったのに災害の激甚化など観測されなかったのだから70年かけてあと1℃の上昇で急に大惨事になるとは考えにくい。

そもそも人類が毎年排出するCO₂の半分は海洋や陸地に吸収され、排出を半分にすれば大気中の濃度上昇は止まり、温暖化ほとんど止まる。気候変動枠組み条約はこの「濃度安定化」を目標にしていたが、国際政治の中でゴールポストが動かされ、CO₂ゼロという実現不可能な目標が掲げられた。

温暖化のリスクを温暖化「対策」のリスクと比較すると、2050年CO₂ゼロという極端な目標は全く正当化で

きない。日本が温暖化「対策」としてCO₂ゼロ達成に向けこのまま脱炭素に邁進すれば、製造業は崩壊し、国力が失われ脆弱になり、中国に乘じる隙を与えるだろうと考えている。

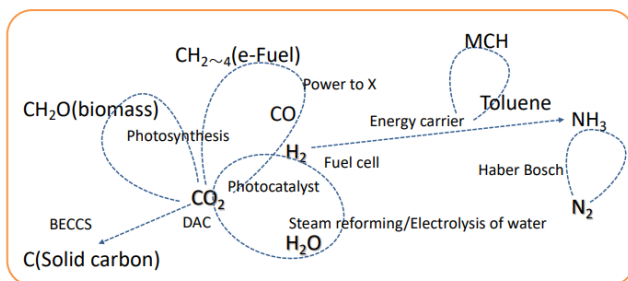
一方、世界は現在の石油・天然ガス中心の構成から2050年に向けて水素エネルギー社会への移行を目指しているところである。



一次エネルギーにおける水素と炭素の比(H/C)の推移

近年メディアでの登場回数が急速に増えた用語「脱炭素」という表現に違和感を覚える。CO₂など「温室効果ガス」の排出削減を巡るニュースで使われる言葉だ。私たちは炭素化合物で出来ている。「タンパク質」、「脂質」、「遺伝情報を担うDNA」ほかは、人の体に不可欠な物質である。「脱炭素」という表現は、生物界をあまねく循環する炭素を「脱」の対象にするかのように響くのである。標語と化し、乱用される心配が危惧される。

自然界における人間の営みに関わる物質循環を考えた場合、圧倒的に量が多い元素は水素・酸素・炭素・窒素である。それをコントロールする次のような技術体系を見れば、近年進化しているデータ科学、計算科学、計測技術などと連携することによって、これまでに蓄積された触媒に関する経験知を非連続的に飛躍させることが重要である。



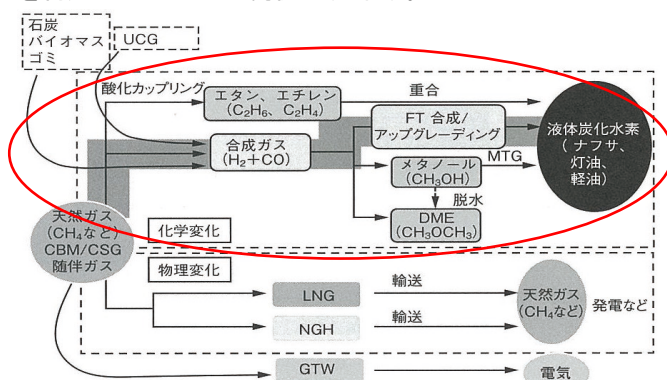
水素・酸素・炭素・窒素の循環技術体系

そういう技術開発に貢献してきた石油産業をCO₂の多量排出者として、悪者扱いして潰してしまってはならない。次の脱炭素社会における新しいヒーローへと変貌させる支援をすることこそ、世界の脱炭素化社会へ向けた基本シグナルであると思う。

気候変動、脱炭素、エネルギー転換(EX)、地政学、油価変動、コロナ禍と激動する環境下での、石油産業のような炭素集約型ビジネスのトランジションには、コストやイノベーションが欠かせず、長い対応時間も必要となる。加えて、石油産業は現在、経済と雇用を支えている。これら諸事情を考慮すると、適正なトランジションファイナンスで、メタン革新触媒といった新価値創出によって、脱炭素化へのプロセスを後押しすることが重要となろう。

さて、シェール革命で天然ガスの供給余力が顕在化している米国では、GTL(天然ガスの液体燃料化)のみならず、石炭を原料とするCTL(石炭の液体燃料化)や石炭直接液化法といった経路からも液体炭化水素を製造できるポジションにある。天然ガスや石炭を燃やして発電する以外に化学品に変えると環境にも配慮し、かつ生活水準も上がるという訳だ。

メタンなどのアルカンガス資源を直接、化成品などに変換するプロセスは難度が高く、メタンの改質によって生成する合成ガスを経由するなどの間接的なプロセスを利用しているのが現状だ(下図)。



UCG=石炭地下ガス化、CBM/CSG=炭層ガス、NGH=天然ガスの

ハイドレート化、GTW=ガスの電力変換送電

出所:「天然ガスシフトの時代」日刊工業新聞社 2012年12月

クリーンな液体燃料への期待

「メタンのC-H結合を容易に活性化させる」という高難度の課題を克服するには、高度な触媒技術を生み出す取り組みが必要となる。そのためには、近年進化しているデータ科学、計算化学、計測技術などと連携することによって、今まで蓄積された触媒に関する経験知を飛躍させることが重要となろう。高付加価値品(潤滑油やワックス、化学品など)の収率を大幅に上げ、従来の石油製品による高付加価値財の市場を置き換えることが目標となろう。

その実現のためには、難度が高いメタンを反応基質とする研究が基軸に据えられ、エタンやプロパンなどの低級アルカンを反応基質とする反応については、既知の方法に比べ圧倒的に高活性・高選択性を目指す革新的な触媒研究が求められよう。

国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(Core Research for Evolutionary Science and Technology:CREST)では、以下に示す12件の具体的な研究が進行中である。

- ① 高効率メタン転換へのナノ相分離触媒の創成
- ② 酵素原子シャトルによるメタン選択酸化反応プロセス開発
- ③ メタンによる直接メチル化触媒技術の創出
- ④ 超臨界メタンを基質兼媒質とした均一系・不均一系触媒プロセスの開発
- ⑤ 後周期遷移金属オキシラジカル錯体によるメタンの酸化反応
- ⑥ 合成生物学によるメタン酸化触媒の創成
- ⑦ 生体触媒の誤作動状態を利用するメタンの直接的メタノール変換
- ⑧ 反応場分離を利用したメタン資源化触媒の創成
- ⑨ メタンから低級オレフィンへの直接転換を可能にする金属超微粒子を担持した複合酸化触媒材料の創製
- ⑩ 計算科学が先導するメタン酸化触媒の開発と触媒設計技術の創成
- ⑪ 実験・計算・データ科学の統合によるメタン変換触媒の探索・発見と反応機構の解明・制御
- ⑫ 原子分解能その場観察解析に基づく触媒機能の原理解明と革新的触媒創製

これらの研究成果が天然ガスサプライチェーンの充実、天然ガスの利用技術の普及につながるのか、メタン化学の復活に期待したい。

過去に進歩したからといって、将来もそうだという保障はない。だが、結果については楽観する方が妥当である。過去にも様々なリスクがあったものの、それに賢明に対処したおかげで今日の社会があるのだから。むやみに悲観的にならず、自信を持って課題に取り組めば、これまでずっとそうだったように、将来もきっと良くなる。

了

液体金属インジウム触媒によるメタン脱水素多量化反応

(東工大*・北海道大**) ○井口 翔之*・西川 佑太*・中谷 鮎美*
 すずき あやこ やまなか いちろう
 鈴木 綾子*・朝倉 清高**・山中 一郎*

1. 緒言

天然ガスの主成分である CH_4 は埋蔵量が豊富な化石資源であるが、 CH_4 分子の化学的安定性が高いことから、主に燃料として利用されている。 CH_4 を炭素資源として化学的に有効利用し、有用化合物へ効率よく転換できれば有意義である。我々は、 SiO_2 担持インジウム触媒 (以下、 In/SiO_2 触媒) が CH_4 の脱水素多量化反応に活性を示し、オレフィンや芳香族が生成することを報告した¹⁾。本研究では、液体状態の In 金属が CH_4 を活性化作用機構について、同位体実験や *in-situ* XAFS により検討した。

2. 実験

In/SiO_2 触媒は含浸法により調製した。 SiO_2 担体に $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含浸担持し、空気焼成後、 H_2 還元して In/SiO_2 触媒を得た。同位体実験は、固定床流通型反応装置を用いて、1073 K に保持した触媒層に 100% CH_4 ガスを流通させながら、 D_2 ガスをパルス導入した。反応管の出口ガスをオンライン Q-MS で分析し、H-D 交換生成物 (HD : $m/z = 3$, CH_3D : $m/z = 17$) を分析した。*in-situ* XAFS 実験は、PFAR-NW10A において実施した。石英ガラス製セルの中央に In/SiO_2 触媒のペレットを設置し、100% CH_4 ガスを 10 mL/min で流通させた。X 線窓には VESPEL 樹脂を用いた。室温から 1173 K まで 10 K/min で昇温しながら、XAFS スペクトルを透過法で 40 秒毎に測定した。また、同時に出口ガスに含まれる生成物をオンライン Q-MS で分析した。

3. 結果と考察

これまでの研究により、液体状態の In 金属が CH_4 活性化作用を持つことが強く示唆されている²⁾。また、量子化学計算の結果、高温状態の不安定な In 金属表面において、 CH_4 の C-H 結合が開裂して In-CH_3 種と In-H 種が生成し、 In-CH_3 種どうしのカップリングにより C_2H_6 が生成する反応パスが提案されている²⁾。一方、1073 K において、 In/SiO_2 触媒を用いて CH_4 と D_2 による H-D 交換反応を行ったところ、 HD ($m/z = 3$) と CH_3D ($m/z = 17$) の生成量が、 SiO_2 と比較して顕著に増加することを見出した。つまり、液体 In 金属の触媒作用により H-D 交換反応が促進されていると言える。また、 H_2 と CD_4 による H-D 交換反応の場合にも、 HD と CD_3H ($m/z = 19$) の生成が液体 In 金属の触媒作用により促進された。以上の結果より、量子化学計算が示した通り、液体 In 金属の

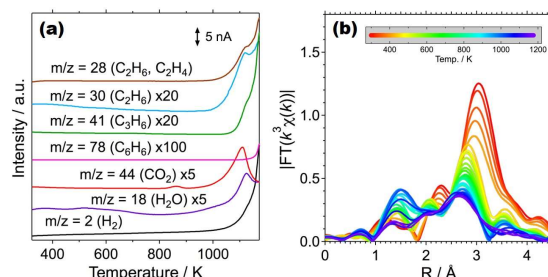


Fig. 1 (a) Q-MS profile of outlet gas and (b) In K-edge FT-EXAFS spectra of In/SiO_2 catalysts in *in-situ* XAFS measurement during the CH_4 -TPR.

表面に生じた In-CH_3 種のカップリングにより C_2H_6 が生成すると結論した。オレフィンや芳香族は、逐次的な C_2H_6 の熱活性化により生成すると考えられる。

Fig.1 に、*in-situ* XAFS 実験における CH_4 -TPR プロファイルと In K 端 FT-EXAFS スペクトルを示す。 CH_4 -TPR プロファイルは実験室での測定結果と合致しており、作用状態の In/SiO_2 触媒を分析できている。また、室温における XAFS スペクトルは、*ex-situ* で測定した In/SiO_2 触媒のスペクトルと一致した。3 Å 付近の In-In 結合に由来するピークは、昇温に伴い、強度が低下すると同時にわずかに動径距離が低下した。これは、熱振動の影響に加えて、 In 金属の溶解により結晶構造が変化したことに起因する。一方、1.5 Å 付近のピーク強度を解析すると、昇温に伴いピークが増大し、950 K を境にして、50 K 程度の間に急激にピークが消失することを見出した。また、950 K 以上の温度域におけるピーク消失と同時に CO_2 ($m/z = 44$) の生成が確認でき、 CO_2 生成に続くようにして炭化水素類の生成が進行することが分かった。さらに、1.5 Å 付近の顕著なピーク強度の変化は、 CH_4 雰囲気下でのみ観察され、 He 雰囲気や H_2 雰囲気の場合には確認できなかった。つまり、 CH_4 雰囲気下での昇温中に、液体 In 金属の表面に In-C 結合が形成され、 In-C 結合が分解除去されることにより、 CH_4 を活性化可能な In 金属の清浄表面が現れると考えられる³⁾。

PFAR-NW10A における *in-situ* XAFS 実験は、課題番号 2018G615, 2021G008 により実施した。また、石英製 *in-situ* XAFS セルは、北海道大学触媒科学研究センター技術部門において作製していただいた。

- 1) Y. Nishikawa et al., *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 4572.
- 2) Y. Ohtsuka et al., *J. Phys. Chem. A*, **2019**, 123, 8907; Y. Nishikawa et al., *ACS Omega*, **2020**, 5, 28158.
- 3) U. Kashaboina et al., *Chem. Lett.*, **2019**, 48, 1145.

担持 Pt 触媒を用いたメタン脱水素カップリング反応

(埼玉大) ^{おぎはらひとし} 荻原仁志, ^{とももの たつき} 友野 樹, ^{たかわら りく} 高村 陸, ^{くろかわひでき} 黒川秀樹

1. 緒言

石油に代わる化石資源として天然ガスの利活用が注目されている。そこで天然ガスの主成分であるメタンを基礎化学品に直接転換することを目的にして、メタンのカップリングや芳香族化に向けた触媒プロセスの研究が盛んに行われている。我々は、担持Pt触媒がメタンのカップリングに活性を示すことを見出している¹⁾。担持Pt触媒を用いたメタンカップリング反応ではメタンの過剰な脱水素で生成する炭素（コーク）による触媒失活が課題であったが、メタンに微量の水素を共存させることで触媒の失活が抑制されることを明らかにしている²⁾。

本発表では、Pt/Al₂O₃触媒上での水素共存下のメタンカップリング挙動について、反応解析と触媒のキャラクタリゼーションに基づき、議論する。

2. 実験

Pt/Al₂O₃触媒を含浸法で調製した。メタンカップリング反応は常圧固定床流通式反応装置で行った。反応温度は600℃、触媒量は0.1 gである。反応ガスは純CH₄、あるいはCH₄/H₂混合ガスである。CH₄流量は20 mL min⁻¹、H₂流量は1 mL min⁻¹とした。CH₄とH₂はGC-TCD、低級炭化水素類と芳香族化合物はGC-FIDで経時的に定量した。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD, TG, TEM, XAFS, IR, XPSを用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に CH₄ のみ、あるいは CH₄/H₂ 混合ガスを 1wt% Pt/Al₂O₃ 触媒に流通させたときの、C₂ 炭化水素の生成速度の経時変化を示す。CH₄ のみでは 3 時間程度で C₂ 炭化水素がほとんど生成しなくなったことから、触媒が失活したことがわかる。一方、微量の水素を共存させると安定してメタンカップリングが進行し、24 時間にわたって約 8 μmol min⁻¹ g_{cat}⁻¹ 以上の C₂ 炭化水素生成速度を示した。24 時間後において、C₂ と芳香族の選択率は約 70%、コーク選択率は約 20%であり、コーク生成を抑制しながら、炭化水素類を生成したことがわかる。反応後の触媒の TG 測定から、メタンへの水素の添加により触媒上への炭素析出が抑制されることがわかった。つまり、水素が共存することでメタンの過剰な脱水素が進行しにくくなり、コーク析出による触媒の失活が抑制されたと考えられる。水素共存下で 24 時間のメタンカップリングを行った触媒について、TEM および XAFS による解析を行った。その結果、反応後にお

いて Pt 粒子はシンタリングしておらず、Pt の局所構造にも大きな変化はなかった。

水素共存下でのメタン脱水素挙動は Pt/Al₂O₃ 触媒の Pt 担持量に強く依存した。Pt 担持量が高くなるほど、コーク生成が優勢になり、カップリングが進行しにくくなった。XRD や CO 化学吸着測定より、担持量が高くなるほど、Pt 粒子径が大きくなることが示された。つまり水素共存下でメタンカップリングを進行させるには、粒子径の小さい Pt が望ましいことがわかった。

Fig. 2 に CH₄/H₂ 混合ガス接触前後の 10wt% Pt/Al₂O₃ の XPS を示す。反応後に Pt と Al のピークが減少しており、触媒上への炭素析出が示唆される。Pt 担持量の異なる触媒について、反応前後の Pt 4f_{7/2} のピーク面積の減少率を評価した。1, 3, 5, 10 wt% Pt/Al₂O₃ 触媒でそれぞれ、54, 55, 85, 87%であった。この結果より、Pt 担持量の高い触媒ほど、反応後に Pt 4f のピークが小さくなっていることがわかる。つまり、Pt 担持量が低い（粒子径が小さい）ほど、炭素析出が起こりにくいため、安定的にメタンカップリングが進行することが示唆された。

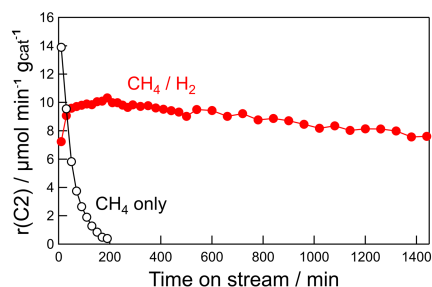


Fig. 1 CH₄ のみ、CH₄/H₂ 混合ガスを 1wt% Pt/Al₂O₃ に流通したときの C₂ 炭化水素の経時変化。

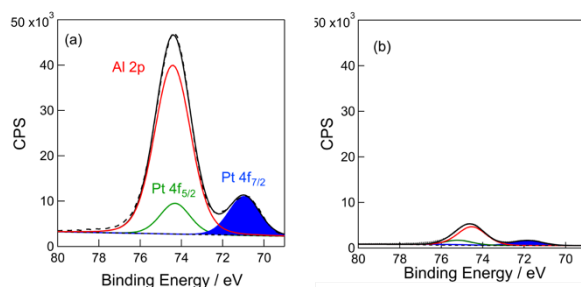


Fig. 2 CH₄/H₂ 混合ガスを接触させる(a)前と(b)後の 10wt% Pt/Al₂O₃ の XPS。

- 1) 高村, 荻原ら, 第 126 回触媒討論会 A, 1119 (2020)
- 2) 友野, 荻原ら, 第 130 回触媒討論会 A, 1D07 (2022)

根留触媒による低温乾式メタン転換

(Cornell Univ.¹・Fuzhou Univ.²・静岡大³・名古屋大⁴・NIMS⁵・東工大⁶・高知工科大⁷・

埼玉大学⁸・筑波大学⁹) 庄司州作¹・Peng Xiabo.²・渡部 綾³・山本悠太⁴・徳永智春⁴・

橋本綾子^{5,9}・上田茂典⁵・福原長寿³・宮内雅浩⁶・藤田武志⁷・○阿部英樹^{5,8}

1. 緒言

「乾式メタン転換 (Dry Reforming of Methane: DRM)」は、メタン (CH_4) と (CO_2) の混合ガスから、固体触媒の存在下で、合成ガス (水素 (H_2) と一酸化炭素 (CO) の混合ガス) を得る化学反応である ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$)。 CO_2 を原資として利用し、DRM 由来の合成ガスを経由してさまざまな化学製品を製造する合成プロセスと関連材料・技術は、 CO_2 大気放出の抑止と経済合理性の両立を実現する点で、小資源国のわが国において特に強く望まれる研究開発領域である。

DRM は、 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 前後の低温領域において、複数の固体炭素生成反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{solid}} + 2\text{H}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{\text{solid}} + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{CO} \rightarrow \text{C}_{\text{solid}} + \text{CO}_2$) と競合する。特に触媒表面への固体炭素生成は、それが顕著な場合「コーキング」と呼ばれ、触媒の失活とガス流路の塞栓をもたらす。コーキングを避け、かつ反応促進に十分な熱エネルギー ($+247 \text{ kJmol}^{-1}$) を供与するため、DRM 触媒と反応システムは通常、 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 以上の高温領域で運転される。しかし、高温領域での長時間運転は、熱凝集による触媒失活と反応容器の劣化をもたらす。

発表者たちは、低温領域における高効率・長時間安定 DRM の実現を目的に、JST CREST 「多様な炭素資源の活用に資する革新的触媒と創出技術 [1]」の一員として、ニッケル (Ni) と酸化イットリウム (Y_2O_3) からなるナノコンポジット触媒の開発をおこなった。

2. 実験

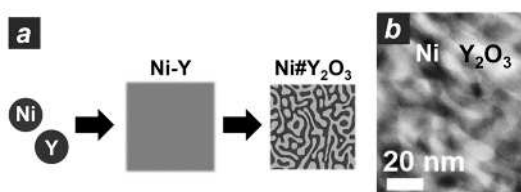


図 1. $\text{Ni}\#\text{Y}_2\text{O}_3$ 根留触媒の合成プロトコル (a) および (b) ナノ組織の走査型透過電子顕微鏡像。

極細線状の金属 Ni 相と Y_2O_3 相が植物の毛根のように絡み合う特殊なナノ構造を備えた「根留触媒: $\text{Ni}\#\text{Y}_2\text{O}_3$ (ニッケル・ハッシュ・イットリア) を、酸化雰囲気下における合金のナノ相分離現象を利用して合成した (図 1)。ニッケル・イットリウム合金 (NiY) 粉末 (粒径 $< 50 \mu\text{m}$) を一酸化炭素・酸素混合気流下で 600°C に加熱することにより、Ni 相を金属状態に保ったまま、Y 相を酸化した。 NiY 合金表面から内部に向かう酸素拡散の軌跡が、Ni 相と Y_2O_3 相の絡み合い構造を生み出した [2]。

3. 結果および考察

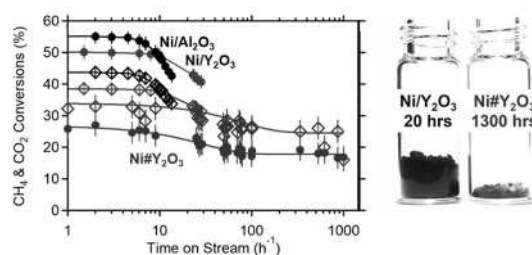


図 2. $\text{Ni}\#\text{Y}_2\text{O}_3$ 根留触媒、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ならびに $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 担持触媒の CH_4 転換率 (黒塗り) および CO_2 転換率 (白抜き) (a)。DRM 触媒機能評価後の $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 触媒および $\text{Ni}\#\text{Y}_2\text{O}_3$ 触媒 (b)。反応条件=反応管: 直径 8 mm 石英管; 試料重量 100 mg; ガス流量: 100 ml min^{-1} ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:98$); 触媒層温度: 450°C 。

$\text{Ni}\#\text{Y}_2\text{O}_3$ は、ナノ粒子状の金属が酸化物表面に分散・担持された伝統的な「担持触媒: $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 」と比較した場合、 600°C 以下の低温領域において、コーキングを被ることなく、長時間にわたり安定的に DRM を促進した (図 2)。

講演では、根留触媒に優れたコーキング耐性をもたらす $\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 相ヘテロ界面の反応・熱安定性と炭素・酸素原子交換機能を、雰囲気制御電子顕微鏡による反応その場観測結果と同位体トレーサ実験データに基づいて議論する。

[1]<http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/project/1111089/15665669.html>

[2]10.1039/C8SC04965C

Methane reaction catalysts

[2C05-2C08] Methane reaction catalysts (2)

Chair: Hitoshi Ogiwara (Saitama Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-C (12B Conf. room)

[2C05] *In-situ* STEM observation of Ni/SiO₂ catalysts during dry reforming of methane

○Tomokazu Yamamoto¹, Youichirou Kamawi¹, Junko Matsuda¹, Osamu Nakagoe², Koki Urita², Syo Matsumura³ (1. Kyushu University, 2. Nagasaki University, 3. Kurume College)

10:30 AM - 10:45 AM

[2C06] Computational Screening of Bimetallic Alloys for Methane Activation

○Takashi Kamachi¹, Masataka Yoshida², Yuta Tsuji³, Kazunari Yoshizawa³ (1. Fukuoka Institute of Technology, 2. Tokyo Institute of Technology, 3. Kyushu University)

10:45 AM - 11:00 AM

[2C07] Propane dehydrogenation over metal hydrides

○Zen Maeno¹, Shunsaku Yasumura², Xiaoming Hu², Takashi Toyao², Ken-ichi Shimizu² (1. Kogakuin University, 2. Hokkaido University)

11:00 AM - 11:15 AM

[2C08] Low-temperature oxidation of methane using platinum oxide catalyst and synthesis of hydrogen cyanide using an alumina-supported platinum catalyst

○Atsushi Takagaki¹, Tatsuya Yamasaki¹, Yuta Tsuji¹, Kazunari Yoshizawa¹, Junko Matsuda¹, Tatsumi Ishihara¹, Kyoko Bando², Tetsuya Shishido³ (1. Kyushu University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Tokyo Metropolitan University)

11:15 AM - 11:30 AM

シリカ担持ニッケル触媒のメタンドライリフォーミング 雰囲気におけるその場 STEM 観察

(九州大*・長崎大**・久留米高専***) ○山本 知一*・川見洋一郎*・松田 潤子*
中越 修**・瓜田 幸幾**・松村 晶***

1. 緒言

近年、メタンのドライリフォーミング(DRM)は、温室効果ガスである二酸化炭素を合成ガスに変換する反応として注目されている¹⁾。メタンと二酸化炭素は、それぞれ 435 kJ/mol(CH₃-H 結合)および 526 kJ/mol(CO-O 結合)の解離エネルギーを必要とする安定な分子であり、DRM 反応には 800°C~1000°C の高温が必要となる。担持型 Ni 触媒は、DRM に対して優れた活性および選択性を示す一方で、高温においてシンタリングおよび炭素析出に起因して改質活性が低下することが知られており、これらの問題を解決するために酸化物担体の種類など様々な検討がなされている^{1), 2)}。触媒活性をさらに向上させ、劣化耐性を有する触媒を実現するには、反応雰囲気における触媒の原子挙動についての理解を深め、高度な触媒設計を行うことが必要である。我々の研究グループでは、反応雰囲気に置かれた触媒の原子挙動を直接視するために MEMS 技術により作製した 30 nm の厚みの SiN_x窓を持つシリコンチップを隔壁としたガスセル試料ホルダーを用いたその場電子顕微鏡観察システムを開発し、担持型 Ni 触媒のドライリフォーミング雰囲気でのその場観察実験を進めている。本講演では、Ni/SiO₂触媒に対して行ったその場観察の結果について報告する。

2. 実験

Ni ナノ粒子は、所定量のニッケル(II)アセチルアセトナートおよびトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)をオレイルアミン(OA)溶液に溶解させて 220°C の温度で加熱することにより合成した。Ni ナノ粒子を SiO₂粉末と湿式混合し、蒸発乾固させた後、300°C で 1 時間の大気焼成を行い触媒試料とした。Ni/SiO₂試料のその場 STEM 観察は、透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F(JEOL)を用いて、圧力 50 kPa の混合ガス (CH₄:CO₂:Ar=2:2:1) を 0.1 sccm の流量で流通させながら、温度を階段状に変化させながら行った。出口ガスの分析は、質量分析器 Prisma Pro GMG250(Pfeiffer Vacuum)を用いて行った。

3. 結果と考察

各温度における Ni/SiO₂触媒の HAADF-STEM 像

を Fig.1 に示す。600°C から 700°C の温度範囲において Ni ナノ粒子の形態変化が見られた。700°C 以上の温度において球形の Ni 粒子が SiO₂ 上を移動しシンタリングが進む様子が観察された。また SiO₂ 担体のシンタリングも同時に進行した。質量分析によるガス分析では、800°C の温度から H₂ および CO の生成を示す信号強度の階段状の増大が見られ DRM 反応が進行していることが確認された。DRM 反応雰囲気では金属状態である Ni と SiO₂ 担体間の相互作用は非常に弱いと考えられる。

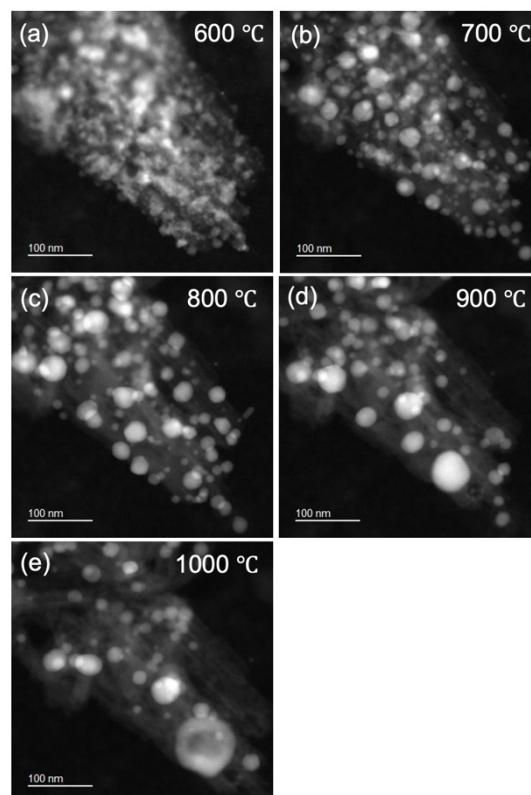


Fig.1 HAADF-STEM images of Ni/SiO₂ catalyst particles at different temperatures.

謝辞

本研究は、JST-CREST(JPMJCR17P3)の支援の下に行われました。

- 1) W.J Jang *et al.*, *Catal. Today*, **324**, 15 (2019).
- 2) N.A.K. Aramouni *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82**, 2570 (2018).

触媒インフォマティクスによるメタンの活性化を実現する 二成分合金の探索

(福岡工業大学*・東京工業大学**・九州大先導研***) ○蒲池 高志*・吉田 将隆**・
辻 雄太***・吉澤 一成***

金の条件とした。

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタンは水蒸気改質(金属触媒と 800 °C 以上の高温が必要) により合成ガスに変換され、その後種々の化合物となる。現在のメタン水蒸気改質反応では反応性やコストのために、触媒として主に Ni が使われている。Blaylock 等は DFT 計算により、Ni(111)表面上でのメタンの C-H 結合開裂に伴うエネルギー変化を明らかにした[1]。メタンの最初の C-H 結合開裂の活性化エネルギーは 2 回目、3 回目に比べると高く、CH*が他の中間体に比べて圧倒的に安定である。このため Ni 表面では、エネルギー的に最安定な CH*まで C-H 結合の解離が進むが、この CH*を水蒸気により CO へと酸化することで資源化するとともに、コーキングを防止している。メタンを有用な化合物(エチレン、メタノール等) に直接変換できれば、現在の二段階プロセスより経済的および環境的な観点から有利である。反応途中段階の CH₃*を CH*よりもエネルギー的に安定にできれば、CH₃*の寿命が長くなり、メタノールなどに直接変換される可能性が高まる。我々は、計算が比較的容易で組成により様々な性質を持つ二元合金に着目し、その中から、DFT 法を用いた網羅的な計算とその結果を機械学習などから理解する触媒インフォマティクスにより、表面上で CH₃*が CH*よりも安定となる二元合金を探索した。多岐にわたる二元合金の中から探索を行うために、計算データベースを利用した。

2. 計算方法

計算に用いる合金の構造は第一原理計算によるデータベース AFLOW [2] から取得した。主要な表面における表面エネルギーは CASTEP を用いて計算し、最安定な表面を決定した。CH₃*および CH*の吸着構造は VASP を最適化した。汎関数は GGA-PBE、擬ポテンシャルは PAW、カットオフエネルギーは 500 eV の条件で行った。CH₃*, CH*, H*の吸着エネルギー $E_{ad}(CH_3)$, $E_{ad}(CH)$, $E_{ad}(H)$ を求め、その安定性の差 $\Delta E(CH_3, CH)$ を以下の式で計算した。

$$\Delta E(CH_3, CH) = E_{ad}(CH) + 2 \times E_{ad}(H) + 2 \times E_{BDE} - E_{ad}(CH_3)$$
ここで E_{BDE} は C-H 結合の解離エネルギーであり、 $\Delta E(CH_3, CH) > 0$ ならば CH₃*が CH*より安定である。また合金表面上におけるメタンの C-H 結合開裂反応 $CH_4 \rightarrow CH_3^* + H^*$ のエンタルピー ΔH も計算し、この反応が発熱的に進行する ($\Delta H < 0$) ことも探索する合

3. 結果と考察

AFLOW から 310 種類の合金の構造を取得し、最安定な表面とその表面エネルギーを決定した。そのうち 80 種類の合金について、学習データとして ΔH と $\Delta E(CH_3, CH)$ を DFT 計算により求めた。それぞれについて表面エネルギー、水素原子の吸着エネルギー、および合金を構成する金属の物質量、原子半径、電気陰性度などの物性値を説明変数として回帰モデルを作成した。この回帰モデルに、学習データとしなかった 230 種類の合金を適用し、 ΔH と $\Delta E(CH_3, CH)$ の値を予測した。図 1 に、DFT 計算と回帰モデルにより求めた ΔH と

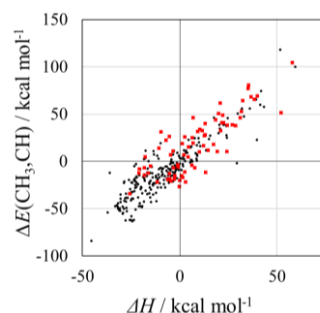


図 1: $\Delta E(CH_3, CH)$ と ΔH の分布。
■は DFT 計算により求めた学習データ、●は回帰モデルによる予測値を意味している。

$\Delta E(CH_3, CH)$ の分布を示す。回帰モデルにより $\Delta H < 0$ かつ $\Delta E(CH_3, CH) > 0$ を満たすと予測された合金が 13 種類あった。これらについて DFT 計算を行ったところ、条件を満たす合金をいくつか見出した。これより、回帰モデルを作成することで効率的な触媒探索をする可能であることが示された[3]。そのひとつである MgPt 合金について、実験グループと協力し、実際に合成およびメタンの酸化カップリング(OCM)の反応性の評価を実施した[4]。その結果、MgPt 合金は Pt に比べて、より低温で C₂ 生成物が得られること、さらにコーキングが抑制されていることを実証することができた。

[1] D. W. Blaylock, T. Ogura, W. H. Green, G. J. O. Beran, J. Phys. Chem. C, 113, 4898 (2009).

[2] Automatic FLOW for Materials Discovery Home Page. <http://aflowlib.org/>

[3] T. Kamachi, et al., J. Comput. Chem. Jpn., 16, 147, (2017)

[4] M. Yoshida, Y. Tsuji, S. Iguchi, H. Nishiguchi, I. Yamanaka, H. Abe, T. Kamachi, K. Yoshizawa, ACS Catalysis 12, 9458, (2022).

金属水素化物による低級アルカン変換反応

(工学院大*・北海道大**) (工学院大)^{まえの ぜん}○前野禪^{やすむらしゅんさく}, (北海道大)安村駿作^{こしょうめい}**, 胡笑鳴^{と や お た し し み ず け ん い ち}**, 鳥屋尾 隆^{と や お た し し み ず け ん い ち}**, 清水研一^{と や お た し し み ず け ん い ち}**

1. 緒言

近年、金属水素化物を基盤とする触媒研究が注目を集めている。種々の水素化反応に対して、金属水素化物が有効な担体や触媒であることが明らかにされている。一方で、脱水素反応に対する金属水素化物の触媒研究は、金属や金属酸化物を用いた従来触媒よりも比べて極端に少ない未開拓領域である。

我々は低級アルカン活性化に有効な非貴金属触媒の開発を行う中で、固体表面に生成する金属ヒドリド種をアルカン脱水素反応の活性点とする Pt フリー固体触媒を開発してきた¹⁾。本研究では、バルク金属水素化物のアルカン脱水素触媒作用を探索したところ、 TiH_2 がプロパン脱水素反応を著しく低い活性化エネルギーで促進することを見出した²⁾。

2. 実験

TiH_2 (< 45 μm 、高純度化学研究所)、 TiO_2 (ST-01 及び TTO-51(N)、石原産業株式会社)、 TiN (< 3 μm 、Sigma-Aldrich)を用いて、プロパン脱水素反応を行った。常圧固定床流通式反応装置を用い、分析はFID-GCにより行った。また、ボールミリング処理はFritsch P-6と ZrO_2 ポットを用い、大気非暴露下にて処理時間を変えて行った(TiH_2 _BM(X)、Xは処理時間を表す)。構造解析は N_2 吸着、*in situ* XRD及び大気非暴露でのXPS測定により行った。

3. 実験結果および考察

TiH_2 を含む種々のTi化合物を用いて、比較的低温である450 $^{\circ}\text{C}$ にてプロパン脱水素反応を検討した。 TiH_2 は脱水素反応を促進し、ボールミル処理により比表面積を増大させると、プロピレン生成速度も増大した(Figure 1)。 TiO_2 や TiN ではほとんど反応が進行しなかったことから、水素化物が特異的に低温でプロパン脱水素反応を促進できることが分かった。しかしながら、反応時間の延長に伴い生成速度が低下した。反応前後のXRD測定から、 TiH_2 からの水素放出によりTi metalへ構造が変化した。

次に H_2 共存下でプロパン脱水素反応を検討したところ、 H_2 分圧の増大に伴い反応速度が増大することが分かった(Figure 2a)。共存 H_2 あり・なしを周期的に繰り返すと、プロピレン生成速度が可逆的に増大・低下した(Figure 2b)。見かけの活性化エネルギーをアレニウスプロットにより算出したところ、共存 H_2 ありでは37 kJ/molであり、工業触媒であるPtSn合金系、Cr系、Ga系で報告されている値(約100 kJ/mol)よりも著しく低かった。 H_2 なしでは180 kJ/molと求まり、共存 H_2 存在下で高い触媒活性が発現することが分かった。*In situ* XRD(Figure 2c)により、高温He下では完全に H_2 が脱離してTi metalになる

のに対して、10% H_2/He 流通下では一部 H_2 が脱離した TiH や $\text{TiH}_{0.85}$ に帰属できる回折パターンが確認された。また、大気非暴露下のXPS測定からは低原子価Ti種の存在が確認された(Figure 2d)。これらのデータは、Ti水素化物の水素欠陥サイトが反応の活性点として作用している可能性を示唆している。発表では他の第3,4族金属水素化物を用いたプロパン脱水素反応を含めて発表する。

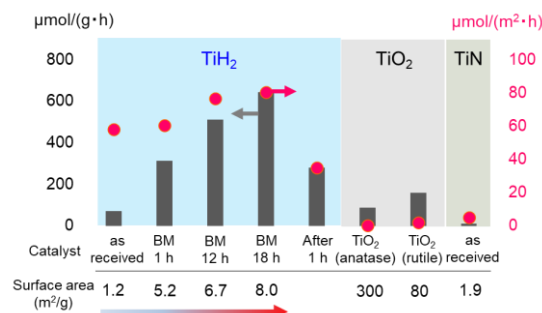


Figure 1. C_3H_6 formation rate in C_3H_8 dehydrogenation over TiH_2 (as received), TiH_2 _BM(X) (X: time for ball milling), TiO_2 (anatase and rutile), and TiN . Reaction conditions: 0.1 g of catalyst, 10 mL/min of 10% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ flow, 450 $^{\circ}\text{C}$.

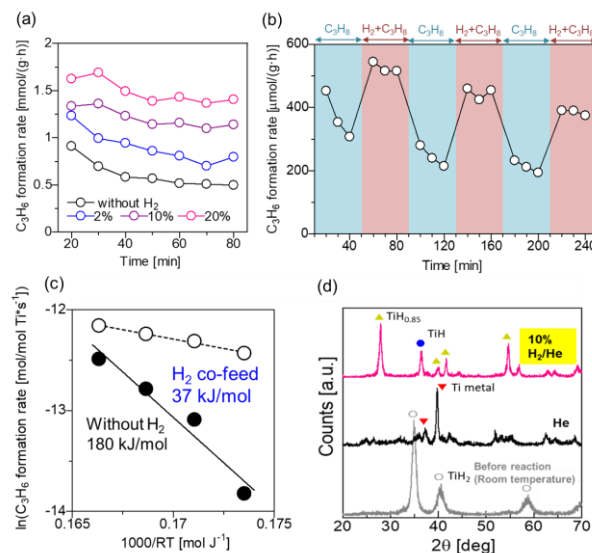


Figure 2. (a) Effect of H_2 co-feeding on C_3H_8 dehydrogenation using TiH_2 _BM(18 h). (b) Time profile of C_3H_6 formation rate under controlled $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ flow or $\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2/\text{He}$ flow. (c) The Arrhenius plot for C_3H_8 dehydrogenation using TiH_2 _BM(12 h). (d) *In situ* XRD patterns of TiH_2 under He treatment at 450 $^{\circ}\text{C}$ followed by 10% H_2/He treatment at 450 $^{\circ}\text{C}$.

- 1) Z. Maeno et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, 21, 13415; *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 4820; *Catalysts*, **2020**, 10, 807; *Catal. Sci. Tech.*, **2022**, 12, 986; *Catal. Today*, **2022**, in press.
- 2) Z. Maeno et al. *Chem. Lett.*, **2022**, 51, 88.

酸化白金触媒によるメタンの低温酸素酸化とアルミナ担持白金触媒によるシアン化水素合成

(九州大*・産総研**・都立大***)○高垣 敦*・山崎 達也*・辻 雄太*・吉澤

一成*・松田 潤子*・石原 達己*・阪東 恭子*・穴戸 哲也**

1. 緒言

最も強い C-H 結合を持つメタンの低温での活性化は一般に高難度な反応である。しかし、 $\text{IrO}_2(110)$ 表面では室温以下でメタンの C-H 結合を解離し、昇温すると 400-600K で CO 、 CO_2 、水が脱離する¹⁾。また、DFT 計算では、 $\beta\text{-PtO}_2$ は IrO_2 よりもメタンの C-H 結合を低温で活性化できる²⁾。ただし、実験的には $\beta\text{-PtO}_2$ は非常に高い酸素圧と高温でのみ安定であり、低温・低酸素圧では $\alpha\text{-PtO}_2$ が熱力学的に安定な相である。 $\alpha\text{-PtO}_2$ の結晶構造では、配位不飽和サイトは表面に露出していないが、一方で実際の不均一系触媒では、酸素欠陥があり表面に金属が露出していることが多い。このような観点から、担持酸化白金を合成し、室温に近い低温でメタンとの反応性を検討した。また、アルミナ担持白金触媒を用いたシアン化水素合成についても報告する^{3,4)}。

2. 実験

担持酸化白金は $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ を前駆体としシリカに含浸後、酸素酸化処理して得た。キャラクターゼーションとして XRD、Pt L₃-edge XAFS を測定した。メタンとの反応性は $\text{CH}_4\text{-TPR}$ 、固定床流通系反応装置を用いた $\text{CH}_4\text{-O}_2$ 反応にて評価した。アルミナ担持白金触媒による HCN 合成では、NO を酸化剤とした $\text{CH}_4\text{-NO}$ 反応にて評価した。生成物分析には GC-BID、GC-TCD、ガスセル FTIR を用いた。

3. 結果および考察

100℃～300℃にて酸素酸化処理により調製したシリカ担持酸化白金触媒の Pt L₃-edge XANES を測定したところ、100℃、200℃処理の場合は、Pt 前駆体とほぼ同様のスペクトルを示した。XPS 測定でも窒素の存在が見られた。一方、300℃処理の場合は、white line の吸収が増加した。Pt 箔と市販の PtO_2 をレファレンスとして、white line の線形結合フィッティングにより平均酸化数を求めたところ、3.3 となり、酸素欠陥の存在が示唆された。メタン昇温反応 ($\text{CH}_4\text{-TPR}$) を行ったところ、300℃処理の $\text{PtO}_2/\text{SiO}_2$ で

は、100～200℃で CO_2 が生成し、 IrO_2 よりも低温でメタンが活性化されたことがわかった(Fig. 1)。次に、流通系反応装置を用いてメタン酸素酸化を行ったところ、100℃以下でのメタノールの生成を確認した(Table 1)。また、市販の 5wt%Pt/ Al_2O_3 でも酸素酸化処理をすることで同様にメタノールが生成した。

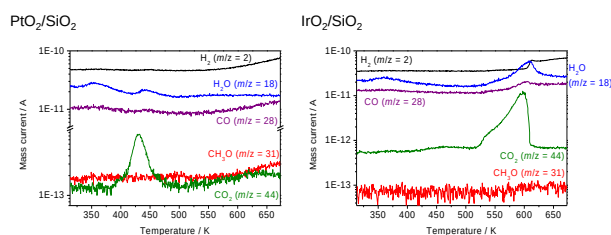


Figure 1 Results of CH_4 -temperature-programmed reaction

Table 1 Formation rate of products from the reaction of methane over 1wt%PtO₂/SiO₂.

Reaction temp./K	Formation rate of products / $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$		Product selectivity / %	
	CH_3OH	CO_2	CH_3OH	CO_2
323	0.028	0.14	16	84
348	0.047	0.22	18	82
373	0.00	0.47	0	100

Reaction conditions: 1 wt%PtO₂/SiO₂ (100 mg), $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He} = 1.0/1.0/18$, 20 mL min⁻¹.

一方、白金金属触媒として、Pt/ Al_2O_3 を用い、NO を酸化剤とした場合、300℃より HCN が多く生成した。100 時間反応でも触媒は安定であった。低温で C-H 結合の切断、NO 解離、および C-N 結合の生成が進行することがわかった³⁾。また、HCN 合成活性は、Pt の粒子径が大きい方が高く⁴⁾、表面吸着種 Pt-CN の被覆率により影響されることが示唆された。

本研究は JSTCREST「革新的触媒」の支援により行われた。

1) Z. Liang, T. Li, A. Kim, M. A. Asthagiri, J. F. Weaver, *Science*, **356**, 299 (2017).

2) Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 15359 (2018).

3) T. Yamasaki, A. Nishida, N. Suganuma, Y. Song, X. Li, J. Murakami, T. Kodaira, K. K. Bando, T. Ishihara, T. Shishido, A. Takagaki, *ACS Catal.*, **11**, 14660 (2021).

4) T. Yamasaki, A. Takagaki, T. Shishido, K.K. Bando, T. Kodaira, J. Murakami, J.T. Song, E. Niwa, M. Watanabe, T. Ishihara, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **65**, 184 (2022).

Methane reaction catalysts

[2C09-2C12] Methane reaction catalysts (3)

Chair: Tetsuya Shishido (Tokyo Metropolitan Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:15 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C09] [Invited] Designing methane oxidation catalysts via catalysts informatics

○Keisuke Takahashi¹ (1. Hokkaido University)

1:00 PM - 1:30 PM

[2C10] Data-driven catalyst discoveries based on high-throughput experimentation -Implementation in oxidative coupling of methane-

○Toshiaki Taniik¹ (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, Graduate School of Advanced Science and Technology)

1:30 PM - 1:45 PM

[2C11] Low-temperature oxidative coupling of methane over Ce-MFI-supported metal catalysts

○Ryota Osuga¹, Atsushi Neya¹, Motohiro Yoshida¹, Mizuho Yabushita¹, Shuhei Yasuda², Sachiko Maki¹, Kiyoshi Kanie¹, Toshiyuki Yokoi², Atsushi Muramatsu¹ (1. Tohoku University, 2. Tokyo Institute of Technology)

1:45 PM - 2:00 PM

[2C12] Development of Cu zeolite catalysts for direct oxidation of methane to methanol and investigation of catalytic reaction mechanism

○Junya Ohyama¹, Yuka Tsuchimura¹, Hiroshi Yoshida¹, Masato Machida¹, Shun Nishimura², Keisuke Takahashi³ (1. Kumamoto University, 2. Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST), 3. Hokkaido University)

2:00 PM - 2:15 PM

触媒インフォマティクスによるメタン酸化触媒の設計
(北海道大学大学院 理学研究院化学部門) ○高橋 啓介

1: 緒言

これまでの触媒開発では実験・理論・計算による開発と理解が進められてきた。そのような中、ハイスループット実験や文献データなど大量のデータ得られる時代となってきた。そこで第4の科学であるデータ科学を導入した触媒インフォマティクスについて講演する。触媒インフォマティクスでは、「触媒データベース」、「データから知識の抽出」「プラットフォーム」の3つの柱から成り立っている。本講演ではメタン酸化カップリング反応触媒を例に触媒データからの固体触媒開発について講演する。

2: 方法

メタン酸化カップリング反応触媒データは独自開発したハイスループット実験及び過去40年にわたる文献・特許データを扱う。それらのデータに対して、統計的解析、データ可視化、機械学習等のデータ科学技術を用いて触媒開発を行う。プラットフォームはウェブベースのプラットフォームを開発し、触媒インフォマティクスの関連技術を搭載している。

3: 結果

過去40年にわたるメタン酸化カップリング反応触媒の文献・特許、約2000件に対して機械学習を適用した。その結果内挿補完を達成することはできたが、高活性な触媒を設計達成には至らなかった。原因を調べたところ、文献・特許データには異なる環境下でのデータが含まれており、一貫性のな

いデータが原因と判明した。そこで独自に開発したメタン酸化カップリング反応・ハイスループット実験装置を開発し、数万からなる触媒ビッグデータの構築に成功した。この触媒ビッグデータはデータに一貫性があるため機械学習による学習が可能になり、機械学習により高活性触媒を開発することに成功した。

また触媒インフォマティクスの普及のため、触媒インフォマティクスプラットフォームCADSを開発し運用している。CADSは「<https://cads.eng.hokudai.ac.jp/>」で公開・運用している。CADSではこれまで収集した触媒データが搭載されているだけでなく、世界中の研究者が触媒データを共有できる触媒データセンターとしての役割も果たしている。またCADSでは機械学習、データ可視化などプログラミングや事前知識など一切不要で、簡単なマウス操作だけで触媒インフォマティクス技術を実践できる環境を提供している。

このように本講演では触媒インフォマティクスの概要とメタン酸化カップリング反応触媒開発を例としたデータからの触媒開発について講演する。

ハイスループット実験を基盤とするデータ駆動型触媒研究 -メタン酸化カップリング触媒の開発-

(北陸先端大) ^{たにいけ としあき} ○谷池 俊明

1. 緒言

マテリアルズインフォマティクス (MI) とは、機械学習などのデータ科学の方法を材料科学の研究開発に適用する試みを指し、材料開発の加速や複雑な材料データに隠された系統性の抽出などにその狙いがある。一般に機械学習を適用するには、モデルを訓練し検証するためのデータの既存が必須である。しかし、材料科学分野においては、質・量の点で十分な実験データは希少であり、これが MI の進展を阻む最大の障害となっている。例えば、従来の研究スタイルでは、同一物性の改善を目指す複数の研究者がそれぞれ自身の得意な材料系に研究を集約させる傾向にあり、その結果、既存データの多くは広大な材料空間に散在した小領域にそれぞれデータ点が集中した海島のような形となっている。この場合、狭い島の中での探索は可能だが、データが欠乏した広大な海については推し量るべくも無い。さらに、研究者間での実験プロトコルの不統一や、望ましくない構造や物性に関する実験データの不足 (所謂 negative results の問題) などが、主要な問題である。

以上の背景から、我々のグループでは学習に適したデータを短期間で自製するためのハイスループット実験に着目して研究を進めている。本発表では、メタンの酸化のカップリング (OCM) に関する研究成果を紹介する。

2. 機械学習可能な触媒データ¹

我々は、固定床流通系において 20 個の OCM 触媒の性能を予めプログラムされた反応条件 (温度、ガス流量、ガス組成) で自動評価するハイスループット触媒評価システムを開発した。この装置を用いて、Mn-Na₂WO₄/SiO₂ から類推される 59 触媒を 216 反応条件において評価し、僅か 3 日間で計 12,708 点の触媒データを得た。ランダムフォレスト回帰の結果を図 1 に示す。文献 30 年の 1870 データに対するテストスコア (R^2) 0.45 に対し、ハイスループット実験データのそれは 0.89 と格段に高精度なモデルが構築できた。これは、データ駆動型研究における訓練データの規模と質の決定的な重要性和ハイスループット実験の有効性を端的に示すものである。

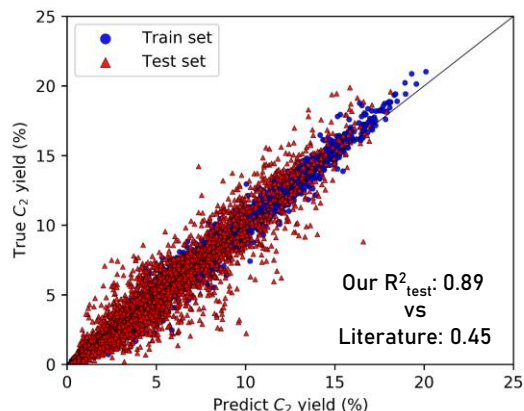


図 1 ハイスループット実験データに対するランダムフォレスト回帰の結果

3. 機械学習による触媒設計²

次に我々は、既知触媒の改良を基本とした研究が招くサンプリングバイアス (データが特定の触媒組成に集中する問題) に着目した。具体的には、予め設定した 28 元素及び 9 種の酸化物担体を組み合わせることで作成可能な 36,540 個の 4 元系触媒 (M1-M2-M3/Support) から、300 通りをランダムに抽出しその OCM 性能を実際に評価した。得られたバイアスフリーなデータを様々な方法で分析したところ、触媒の OCM 性能は、特定の元素や担体を含むか否かではなく、これらを如何に組み合わせるかで決まっていることがわかった。触媒の組み合わせ設計を分類木によってモデル化し、収率が設定閾値を超える触媒を 80% もの高精度で予見することに成功した (ランダムな採取の場合、閾値を超える確率は 17%)。

当日は、これらの成果に加え、現在進行中の研究についても述べる。なお、本研究は JST CREST (JPMJCR17P2) の支援を受けたものである。

- 1) Nguyen, T. N., Nhat, T. T. P., Takimoto, K., Thakur, A., Nishimura, S., Ohyama, J., Miyazato, I., Takahashi, L., Fujima, J., Takahashi, K. & Taniike, T. *ACS Catal.* **2019**, *10*, 921.
- 2) Nguyen, T. N., Nakanowatari, S., Tran, T. P. N., Thakur, A., Takahashi, L., Takahashi, K. & Taniike, T. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1797.

Ce 含有 MFI 型ゼオライト担持金属触媒を用いた 低温メタン酸化カップリング反応

(東北大*, 東工大**) ○大須賀 遼太*・根谷 温*・芳田 元洋*・戴下 瑞帆*・
保田 修平**・真木 祥千子*・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化学基幹原料を製造可能な固体触媒の開発は、古くから盛んに研究されている¹⁾。近年、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})³⁾ に Pd 種を含浸担持した触媒が従来の触媒に比べ、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。その一方で、目的生成物 (エタン) 収率に関しては、改善の余地を残している。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、エタン収率の向上を目指した。また、種々のキャラクタリゼーションを行うことで、活性向上の要因について調査した。

2. 実験

Ce-MFI_{MC} の合成の概要は次の通りである。はじめに、SiO₂ (Aerosil 200V) と CeO₂・nH₂O を遊星ボールミル処理することで、Si-Ce 非晶質複合酸化物を得た。その後、tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) と KCl の水溶液中に Si-Ce 複合酸化物、SiO₂ を混合・攪拌することで原料ゲルを調製した (原料ゲルのモル比: 1.0 Si: 0.11 Ce: 0.10 KCl: 0.40 TPAOH: 30 H₂O)。その後、原料ゲルを室温で 48 時間攪拌し、オートクレーブへと移し替え、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施した。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% ずつ含浸担持した。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、常圧固定床流通式反応装置を用いて実施した。触媒 50 mg を、Ar 流通下 600 °C で前処理し、種々の温度で反応ガス (CH₄/O₂/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

ICP-AES 測定により算出された Ce-MFI_{MC} の Si/Ce モル比は、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 型構造に由来する回折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、担持金属種は、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 のみを担持した触媒では、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。また、より高温な領域では、逐次酸化の進行により CO₂ の生成量が増加した。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 種金属のスクリーニングを行った結果、Co もしくは Fe を共含浸した場合のみ、エタン収率が向上することが明らかとなった。特に Co の場合は、300 °C におけるエタン収率が Pd のみを担持した触媒に比べ、約 1.5 倍向上した。そこで、Pd と Co を共含浸した触媒について、詳細なキャラクタリゼーションを行った。HAADF-STEM-EDS 測定では、Ce、Pd、Co の 3 種が近接して存在している様子が観察できた。加えて、H₂-TPR 測定では、Co 種の導入により、担持金属種の還元温度が低温化する傾向が観られた。これらの結果から、Ce、Pd、Co 種による協奏的な触媒活性点が形成され、エタン収率が向上したと考えられる。

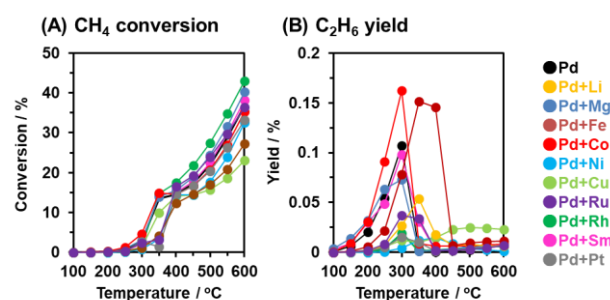


Fig. 1 Catalytic activity of Ce-MFI_{MC}-supported metal catalysts for OCM reaction with different reaction temperatures. (A) Methane conversion and (B) Ethane yield.

- 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).

メタンからメタノールへの直接酸化に有効な Cu ゼオライト触媒の探索と反応機構解析

(熊本大*, 北陸先端大**, 北海道大***) ○おおよまじゅんや*, つちむら ゆ か*, よしだ ひろ し*,
まちだ ま さ と*, にしむら し ゅん**, たかはし けい すけ***
町田正人*, 西村 俊**, 高橋啓介***

1. 緒言

メタノールの化成品原料としての需要が高まるにつれ、メタン部分酸化によるメタノールの直接合成への期待が高まっている。現行のメタン変換プロセスでは、メタン水蒸気改質とCO水素化によってメタノールが合成されるが、この水蒸気改質は吸熱反応でかつ高温条件が必要である。これに対しメタン部分酸化は発熱反応であるため、この反応によりメタノールを製造することができればエネルギーを大幅に削減できる。しかし、メタンに比べてメタノールは酸化されやすいため完全酸化が進行しやすくメタノールを選択的に得ることは非常に難しい。このような反応に対してCu含有ゼオライトが触媒活性を示すことが報告されてきた。¹⁾本研究では、メタン部分酸化に有効なCuゼオライトの探索とCu-CHAの反応機構を *in situ* X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) 分光法および同位体効果によって検討した。

2. 実験

Cu ゼオライト触媒はイオン交換によって調製した。触媒はCu(x)-TYP(y)と表記し、x, y はそれぞれCu担持量(wt%), Si/Al比、TYPはゼオライトの骨格構造を示す。固定床流通式反応装置を用いてメタン部分酸化反応を行った。触媒50 mgをO₂流下、550 °Cで30 min前処理し、その後300 °CでCH₄ 48 ml min⁻¹, O₂ 2 ml min⁻¹, N₂ 50 ml min⁻¹, H₂O 0.5 g h⁻¹ (CH₄-O₂-H₂O)を24 h流通させた。流通反応では、CD₄, ¹⁶O₂, D₂Oも用い、それぞれのガスの同位体効果を評価した。生成物はGC-FIDおよび冷却トラップした液体のHPLC分析によって定性・定量した。*In situ* XAFS実験はSPRING-8 BL01B1にて行った。触媒を550 °Cで酸素前処理後に300 °CでCH₄-O₂-H₂O, CH₄-H₂O, O₂-H₂Oを流したときのCu K-edge XAFSスペクトルを測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1に種々のCuゼオライトを用いてメタン酸化反応を行った結果を示す。Cu活性点のターンオーバー数(TON)を算出したところCu1.1-FAU以外のCuゼオライトのTONは1以上であり触媒として機能することが示された。Cuゼオライトの中でもCu-CHAを用いた場合に部分酸化物の収量、

選択性ともに高く、本反応にCu-CHAが有効であることがわかった。

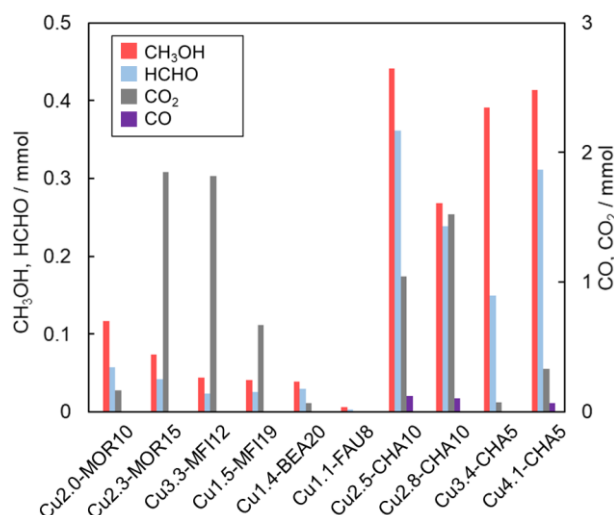


Fig. 1 Reaction results of the CH₄ oxidation using various Cu zeolites.

Cu2.5-CHA10を *in situ* XAFS 分光法によって調べたところ、流通ガスの組成を変化させると8985 eVにおいて吸光度が変化した。CH₄-H₂Oでは8985 eVにピークが現れ、O₂-H₂Oでは消失した。このピークはCu⁺の1sから4pへの遷移に由来する。したがって、ガス雰囲気の変化によってCuが酸化還元すると考えられる。CH₄-O₂-H₂Oでは、この吸光度がCH₄-H₂OとO₂-H₂Oの間にあるため、メタン酸化反応中のCu2.5-CHA10は、Cu^{2+/+}の酸化還元サイクルの間にあることが示唆される。さらにCu含有量やSi/Al比の異なるCu-CHAについても同様に分析したところ、CH₄-H₂Oにおける8985 eVの吸光度の応答速度とTONに相関関係が見られた。以上の結果から、Cu-CHA上でのメタン酸化においてはCu²⁺からCu⁺への還元を伴うメタンの活性化が律速であると示唆された。この結果は、速度論的同位体効果からも支持された。

本研究はJST-CREST JPMJCR17P2の支援を受けたものである。

1) Ohyama, J. et al., ACS Catal. **2022**, 12, 2454; Catal. Sci. Technol. **2021**, 11, 6217; Catal. Sci. Technol. **2021**, 11, 3437.

Methane reaction catalysts

[2C13-2C17] Methane reaction catalysts (4)

Chair: Tomohiro Yabe (The Univ. of Tokyo)

Fri. Oct 28, 2022 2:30 PM - 3:45 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C13] Investigation of active site structure in Cu-CHA for direct synthesis of methanol from methane

○Yuka Tsuchimura¹, Junya Ohyama¹, Hiroshi Yoshida¹, Masato Machida¹ (1. Kumamoto University)

2:30 PM - 2:45 PM

[2C14] Design and synthesis of zeolite catalyst for production of hydrocarbons from methane via methanol

Kengo Nakamura¹, Peipei Xiao¹, Shuhei Yasuda¹, Takeshi Matsumoto¹, Ryota Osuga², Mizuho Yabushita², Atsushi Muramatsu², ○Toshiyuki Yokoi¹ (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University)

2:45 PM - 3:00 PM

[2C15] Direct oxidation of methane into formaldehyde over metal phosphate catalysts

○Keigo Kamata¹, Aoi Matsuda¹, Haruka Tateno¹, Kazuhiko Obara¹, Michikazu Hara¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

3:00 PM - 3:15 PM

[2C16] Partial Oxidation of Methane to Oxygenates by Oxygen Transfer at Palladium and Ruthenium Bimetal Oxide

Zhao Ming¹, Song Yang¹, Higashikubo Daiki¹, Moriyama Masanaru¹, Imai Hiroyuki¹, Bando Kyoko², Takagaki Atushi³, ○Xiaohong Li¹ (1. Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University)

3:15 PM - 3:30 PM

[2C17] Selective oxidation of methane to formaldehyde over supported Cu-W catalyst

○Hiroki Iwai¹, Junya Ohyama¹, Hiroshi Yoshida¹, Masato Machida¹ (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University)

3:30 PM - 3:45 PM

メタノール直接合成反応における Cu 含有 CHA の活性種構造解析

(熊本大) 〇土村 佑香・おおよま じゅんや・よしだ ひろし・まちだ まさと
つちむら ゆ か

1. 緒言

CH₄の部分酸化物であるCH₃OHは様々な化学製品の原料であり、その需要は年々増加している。それに伴い、現行のCH₄からCH₃OHへの2段階合成プロセスを簡略化し、エネルギーを削減することができる。CH₃OH直接合成が求められるようになった。近年、Cu含有ゼオライトがCH₃OH直接合成反応の触媒として有効に働くことが明らかになった。反応はCu(II)/Cu(I)の酸化還元によって進行し、CHAの骨格構造の8員環(8MR)に位置するCu種が比較的高い活性を示すことが報告されている¹⁾。しかし、Cu種の具体的な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CH₃OH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CH₃OH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18種のCu担持CHA型ゼオライト、Cu(X)-CHA(Y)を合成した。なお、(X)はCu担持量(wt%)、(Y)はゼオライトのSi/Al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⁻¹、N₂ 50 mL min⁻¹、O₂ 2 mL min⁻¹、H₂O 0.5 g h⁻¹の混合ガスを流した。CH₃OHに対するTOFは、CH₃OH生成量(mol)/Cuの量(mol)/時間(h)より求めた。In situ UV-vis 測定は酸素前処理後、触媒の安定化のためにN₂ 100 mL min⁻¹、H₂O 0.5 g h⁻¹を流し、その後、反応ガス、還元ガス(CH₄ 48 mL min⁻¹、N₂ 52 mL min⁻¹、H₂O 0.5 g h⁻¹)、酸化ガス(O₂ 2 mL min⁻¹、N₂ 98 mL min⁻¹、H₂O 0.5 g h⁻¹)をそれぞれ流した。

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の一部を示す。低いCu担持量では生成物量が少なく、中程度のCu担持量ではCH₃OH生成量、選択率ともに高くなった。高いCu担持量ではCO₂生成量が多く、CH₃OH選択率は低くなった。また、Cu0.5-CHA5とCu0.4-CHA13やCu2.8-CHA10とCu2.6-CHA13のように同程度のCu担持量でSi/Al比の異なる触媒を比較すると、生成物生成量やCH₃OH選択率に違いが見られた。この結果から、Cu種の触媒性能はCu担持量やSi/Al比によって異なることが示唆された。この異なるCu種を持つ代表的な試料として、各Si/Al比から3つの触媒を選択した。具体的には、CH₃OH選択率は高いがTOF_{CH₃OH}が低いもの、CH₃OH選択率(>65%)、TOF_{CH₃OH}ともに高いもの、CH₃OH選択率、TOF_{CH₃OH}と

ともに低いものの3種を各Si/Al比で選定した。

これらの触媒について、In situ UV-vis 分光法を用いて分析した。Fig. 2 にCH₃OH選択率、TON_{CH₃OH}ともに高いグループの触媒の差分規格化スペクトルを示す。なお、スペクトルは酸化還元活性を持つCu種のスペクトル情報を得るため、酸化ガス流下のスペクトルから還元ガス流下のスペクトルを差し引いた。Fig. 2 に示す3種の触媒は類似したスペクトルを持ち、12500 cm⁻¹に中程度のd-d遷移の吸収と、31250~40000 cm⁻¹に強いLMCT遷移の吸収が見られた。この特徴は、CHAの8MRで生成するmono-μ-oxo dicopper(II)種(8MR-CuOCu, Fig. 2)のスペクトルの報告例と一致する²⁾。したがって、8MR-CuOCu種がCH₃OH直接合成反応に有効な活性種であると示唆された。

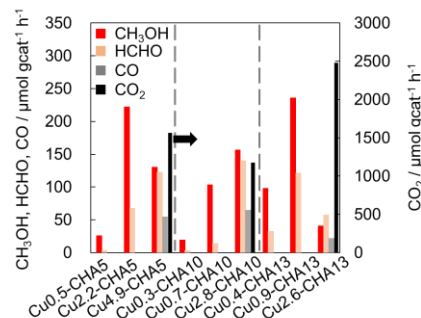


Fig. 1 Results of the CH₄ oxidation reaction using Cu(X)-CHA(Y).

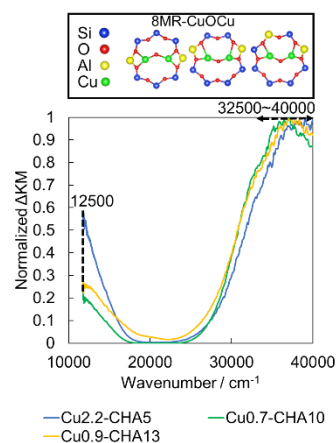


Fig. 2 Normalized difference spectra of Cu2.2-CHA5, Cu0.7-CHA10, and Cu0.9-CHA13.

- 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。

メタンからメタノール、さらには低級オレフィンの 直接合成を可能にするゼオライト触媒の創製

(東京工業大*・東北大**) 中村 研吾*・Xiao Peipei.*・保田 修平*・松本 剛*
・大須賀 遼太**・藪下 瑞帆**・村松 淳司**・〇横井 俊之*

1. 緒言

メタンは天然ガスやシェールガスを始めとする豊富で安価な炭素資源の主成分であるため、その効率的な利用に繋がる触媒プロセスに関する研究が広く行われている。中でもメタノールへの直接転換(MTM)反応は、比較的低温かつ常圧で進行させることが可能であるため、金属含有ゼオライトを中心とした多くの触媒材料に関する報告がなされてきた。¹⁾一方MTM反応は、メタノールが容易に過酸化するため、メタノール選択率を向上させることが困難である点が課題として挙げられる。²⁾

本研究では、MTM 反応により生成されたメタノールを低級オレフィンへと逐次的に転換する新たな触媒プロセスの開発を行った。メタノール-to-オレフィン変換(MTO)反応には、一般に固体酸であるゼオライト触媒が用いられる。そこで、メタンから生成したメタノールを速やかに低級オレフィンへと変換し得る触媒反応を実現する目的で、MTM および MTO 反応それぞれの活性点である金属種と酸点を併せ持つ金属含有ゼオライト触媒の調製を検討し、その触媒特性評価を行った。ゼオライト材料には、MTM および MTO の両者に高い活性を示すことが知られる **CHA** 型を用いた。

2. 実験

2.1 試料

CHA 型ゼオライトは有機構造規定剤を併用しない以下の手順により合成した。NaOH および KOH の混合水溶液に Si および Al 源として **FAU** 型ゼオライト (Si/Al=15) を加え合成ゲルを調製した。これに種結晶として **CHA** 型ゼオライトを加え、150 °C で 2 日間水熱合成を行った。その後、アンモニウムイオン交換を行い NH₃/CHA を得た。これを 500 °C で 4 時間焼成したもの(H/CHA), Cu イオン交換後に同様に焼成したもの(Cu-H/CHA), および Na イオン交換に続く Cu イオン交換後に焼成したもの(Cu-Na/CHA)の三種の触媒をそれぞれ調製し、触媒特性を評価した。

2.2 メタン転換反応

メタン転換反応実験は固定床流通式反応装置を用いて行った。触媒(100 mg)を反応管に充填し、アルゴン流通下 500 °C で 1 時間前処理を行った後、反応温度である 350 °C にて CH₄, N₂O, および H₂O の混合ガス (P_{CH₄}=0.4, P_{N₂O}=0.4, P_{H₂O}=0.08 atm, P_{Ar}=balance) を 25 ml min⁻¹ の流量で供給し、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

得られた触媒の X 線回折パターンより、いずれもポスト処理の有無にかかわらず単相で **CHA** 型構造を有することを確認した。得られた触媒の Si/Al 比は 3.6-5.3 であり、有機構造規定剤フリーな本合成手法により Si/Al 比の小さい **CHA** が得られることが判明した(Table.1)。NH₃-TPD の結果から、Na を含有する触媒では、含有しない触媒よりも *h*-peak 強度が著しく減少していることが確認された。この結果は、Na⁺ 含有量を変調することで、ゼオライトの酸量を制御可能であることを示す。

各触媒の触媒特性評価結果を Fig. 1 に示す。Cu-Na/CHA 触媒を用いた際に CO₂ が主生成物であることは対照的に、Cu-H/CHA 触媒を用いた場合には低級オレフィンを主成分とする炭化水素の生成が確認された。これは、低級オレフィン生成には、ゼオライト固体酸が重要な役割を担うことを明確に示す。

当日は、それぞれの触媒特性と反応機構に関する詳細を議論する。

Table.1 Physicochemical properties of CHA samples.

Samples	Si/Al ^a	Na/Al ^{a,b}	Cu amount (wt%)	Amount of desorbed NH ₃ (mmol g ⁻¹)	
				<i>l</i> -peak	<i>h</i> -peak
NH ₃ /CHA	3.8	—	—	0.87	2.2
Cu-H/CHA	3.6	—	0.04	0.81	1.1
Cu-Na/CHA	5.3	1.1	0.03	0.43	0.08
Na/CHA	4.6	0.92	—	2.20	<0.01

^aDetermined by ICP. ^bDetermined by AAS. ^cDetermined by NH₃-TPD

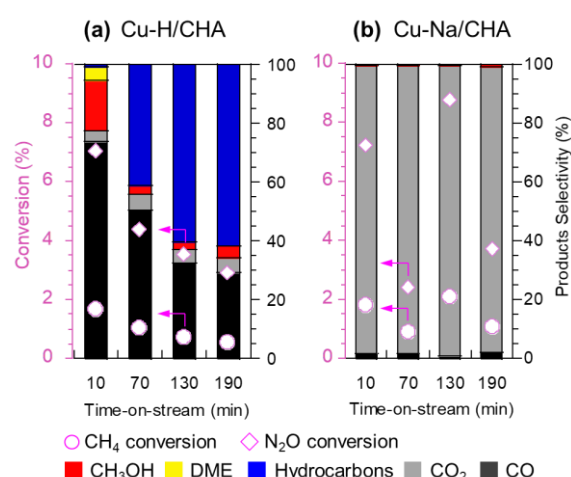


Fig.1 (a)Cu-H/CHA 及び(b)Cu-Na/CHA を触媒として用いたメタン転換反応結果。

- 1) M. H. Mahyuddin *et. al.*, *Catal. Sci. Technol.* **9**, 1744 (2019).
- 2) A. A. Latimer *et. al.*, *ACS Catal.* **8**, 6894 (2018).

金属リン酸塩触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化反応

(東工大) ^{かまた けいご}鎌田 慶吾・^{まつだ あおい}松田 蒼依・^{たての はるか}舘野 晴香・^{おばら かずひこ}小原 和彦・^{はら みちかず}原 亨和

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタン (CH_4) は石油や石炭などの化石資源と比べ利用時の CO_2 排出量が少なく、燃料・化成品合成の資源として近年注目されている。工業的な CH_4 からのホルムアルデヒド (HCHO) 合成は合成ガスを経由した多段階プロセスである。一方、 CH_4 から HCHO の直接合成は、合成ガスを経由しない低エネルギープロセスと成り得ることから、分子状酸素のみを酸化剤とした温和な条件での直接 CH_4 酸化反応の開発が求められている。しかし、HCHO の逐次酸化抑制が課題であり、優れた触媒の開発が期待されている。本研究では、結晶構造の異なる種々の鉄系ナノ粒子触媒を合成し、 CH_4 酸化の検討と表面の特性評価を含む反応機構解明を行った。

2. 実験

鉄系触媒は、リンゴ酸またはアスパラギン酸を用いたゾルゲル法により合成した。触媒のキャラクタリゼーションは ICP-AES, N_2 吸着, XRD, SEM により行った。 CH_4 酸化反応は、固定床流通式反応装置を用いた。500–355 μm の大きさに整粒した触媒 (50 mg) を、石英製の反応管に詰めて測定を行った。同定・定量は TCD を用いた GC により行った。

3. 実験結果および考察

リンゴ酸を用いて合成した $\text{FePO}_4\text{-MA}$ の XRD パターンは三方晶構造のものと一致し[空間群 $P3_121$]、不純物相の生成は確認されなかった。元素分析より Fe/P のモル比は 1/1 であった。比表面積は 22 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ であり、この値は従来の方法で合成した $\text{FePO}_4\text{-CM}$ の 7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ よりも約 3 倍高い値である。また、 $\text{FePO}_4\text{-MA}$ の SEM 像から 30–60 nm の微粒子の集合体が確認されたが、 $\text{FePO}_4\text{-CM}$ では大きな粒子の凝集が観察された。他の結晶性鉄系触媒も XRD パターンより、目的の結晶構造の生成が確認された。

合成した鉄系触媒を用いて CH_4 酸化反応を行った。 Fe/P 比の増加に伴い CH_4 転化率は増加したが、HCHO 選択率は低下した (Fig. 1 (A))。鉄系触媒の中では $\text{FePO}_4\text{-MA}$ が最も高い HCHO 収率を示した (Fig. 1 (B))。この値は、 $\text{FePO}_4\text{-CM}$ の 1.4–3.2 倍であり、 $\text{FePO}_4\text{-MA}$ の高い表面積が CH_4 の HCHO への酸化に有効であることが示唆

された。一方、 Fe_2O_3 では CO_2 のみが生成した。また、 $\text{FePO}_4\text{-MA}$ は、500 $^\circ\text{C}$ で 24 h 安定した HCHO, CO, CO_2 収率を示し、安定な触媒として機能することが確認された。反応後触媒の XRD パターンより、全ての触媒の結晶構造が反応後も維持されていたことから、各鉄系触媒の CH_4 酸化性能は構造に由来すると考えられる。

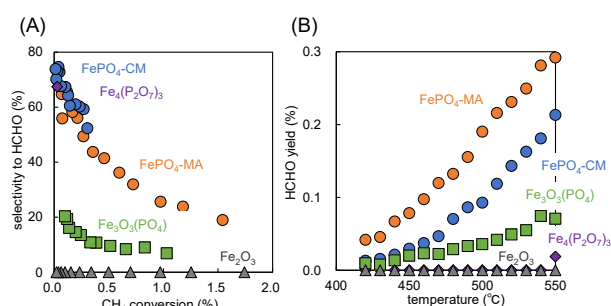


Fig. 1 (A) Selectivity toward HCHO as function of CH_4 conversion and (B) HCHO yield as a function of reaction temperature for the CH_4 oxidation over iron-based catalysts. Reaction conditions: catalyst (50 mg), $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ (7/1/8 sccm), 420–550 $^\circ\text{C}$.

H_2 -TPR を用いた酸化力の検討より Fe_2O_3 は FePO_4 よりも低温で高い酸化力を示すにも関わらず、 CO_2 のみを生成する。この選択性の違いは鉄系触媒の低温での酸化力だけでは説明できない。プローブ分子を用いた IR 測定により評価した表面の酸塩基特性、速度論解析、パルス反応実験などの結果から、反応機構は以下のように推察される。まず、 CH_4 は FePO_4 表面で酸化され、HCHO と部分的に還元された $\text{FePO}_{4-\delta}$ が生成する。この段階が律速段階であると推定される。その後、 $\text{FePO}_{4-\delta}$ は O_2 により速やかに酸化され FePO_4 となる。Redox active なルイス酸性鉄サイトと弱塩基性リン酸ユニットをもつ FePO_4 は、特異的な C–H 活性化への寄与と C1-酸化生成物 (HCHO など) との弱い相互作用により、 CH_4 を HCHO に選択的に直接酸化できると考えられる。

参考文献

A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, M. Hara, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11, 6987–6998.

Pd と Ru 複合酸化物上の酸素移動によるメタンから含酸素化合物への部分酸化

(北九大) 趙 明, 宋 揚, 東久保大樹, 森山将成, 今井裕之, (産総研) 阪東恭子,
(九州大) 高垣 敦, (北九大) 黎 曉紅

1. 緒言

ガルバニック法を利用して担持 Pd-Ru 複合酸化物触媒の調製に成功した。Pd-Ru 複合酸化物触媒では、Pd-O-Ru 格子酸素がメタンの選択酸化によるホルムアルデヒドの生成に有効な酸素種であることを見出した。Pd-Ru 複合酸化物触媒は、酸素のみを酸化剤とした場合にもホルムアルデヒドを最高 70% 程度の選択性で連続的かつ安定に生成させることができる。

2. 実験

ガルバニック法によりアルミナ担持バイメタル複合酸化物 $\text{Pd}_m\text{Ru}_n\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製した。以下、 $\text{Pd}_m\text{Ru}_n\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、Pd m mmol/g-cat, Ru n mmol/g-cat であることを示す。NO/O₂ 或いは O₂ を酸化剤として、反応ガス流量 100 或いは 50 ml/min、触媒重量 0.5g、固定床流通式反応器を用いて触媒評価を行った。メタナイザー付き FID および TCD ガスクロマトグラフを用いて生成物の分析を行なった。

3. 結果および考察

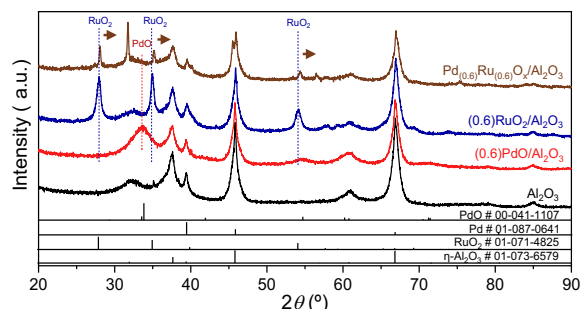


Fig. 1 XRD patterns of Al_2O_3 support, $\text{Pd}_{0.6}\text{O}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd}_{0.6}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{1.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

合成した $\text{Pd}_m\text{Ru}_n\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を XRD により評価した。その結果を Fig. 1 に示す。 $\text{Pd}_{0.6}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{1.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のサンプルでは、 $\text{Pd}_{0.6}\text{O}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Ru}_{0.6}\text{O}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のピークを示さなかったことから、両モノメタリック酸化物の混合物でなく、複合酸化物になっていると考えられる。

モノメタリック酸化物触媒、バイメタリック酸化物触媒および担体の Al_2O_3 を用いて、メタンの酸化反応を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。 $\text{Pd}_{0.3}\text{O}_{0.3}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合、メタンの転化率が 0.28%、ホルムアルデヒドの選択率が 1% 程度、 $\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合、メタンの転化率が 0.04%、ホルムアルデヒド選択率が 10% 程度に対して、複合酸化物触媒 $\text{Pd}_{0.3}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{0.9}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合、メタンの転化率 0.08%、ホルムアルデヒドの選択率が 60% となり、著しく活性・選択性が向上した。

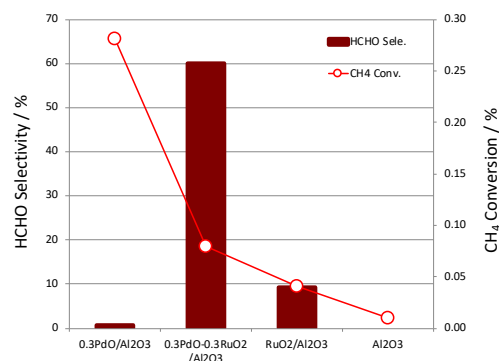


Fig. 2 Catalytic performance of $\text{Pd}_{0.3}\text{O}_{0.3}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pd}_{0.3}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_{0.9}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Reaction conditions: 0.5 g catalyst, 300 °C, 0.1 MPa, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NO}/\text{He}$ (13.4/0.7/1.7/84.2, v/v), 100 mL/min, and time on stream of 66 min.

10 wt%MgO- Al_2O_3 を担体として $\text{Pd}_m\text{Ru}_m\text{O}_{3m}$ を担持し、反応を行った結果を Fig. 3 に示す。

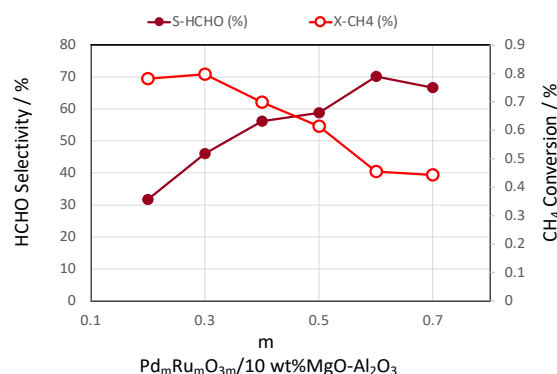


Fig. 3 Catalytic performances of $\text{Pd}_m\text{Ru}_m\text{O}_{3m}/10\text{wt}\%\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

Reaction conditions: 0.5 g catalyst, 300 °C, 0.4 MPa, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ (3.2/1.6/95.2, v/v), 50 ml/min, and time on stream of 66 min.

Fig. 3 に示すように、酸素のみ酸化剤とした場合にも $\text{Pd}_m\text{Ru}_m\text{O}_{3m}$ 複合酸化物の担持量の増加に伴うホルムアルデヒド選択率が最高 70.1% に達した (メタン転化率が 0.45%)。一方、複合酸化物と担体の界面では、 PdRuO_3 の格子酸素は Ru^{4+} の代わりに Mg^{2+} と隣接することで、電荷のバランスが取れないことから、 Ru^{4+} 周辺の酸素イオン欠陥が生じることが可能となる。この酸素イオン欠陥は、酸化物アニオンの伝導速度の向上に寄与し、格子酸素の利用効率を向上させることも期待できる。

本研究は、JST-CREST JPMJCR16P2 の支援を受けて実施したものである。

担持 Cu-W 触媒を用いた メタンからホルムアルデヒドへの選択酸化

いわいひろき おおやまじゅんや よしだひろし まちだまさと
(熊大本) ○岩井宏興・大山順也・芳田嘉志・町田正人

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタンは、部分酸化することでメタノールやホルムアルデヒドなどへと変換できる。しかしながら、メタンはその部分酸化物に比べて安定な C-H 結合をもち、活性化に高温・高圧を要するため CO₂ への完全酸化が促進され、部分酸化に対する選択性が著しく低下するという課題がある。そこで我々は Cu を担持金属とする触媒をスクリーニングし、Cu/WO₃ がメタン部分酸化に対して優れた選択性を示すことを発見した。本研究では、Cu/WO₃ の活性向上のため、担体上への Cu-W の分散を検討した。

2. 実験

湿式含浸法により 0.1-10 wt% Cu/WO₃ を調製し、500 °C で 3 h 焼成した。また、逐次含浸法により 2 wt% Cu となる Cu/WO₃/Support (Support = γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, SiO₂-Al₂O₃) を調製し、それぞれ 600 °C で 1 h 焼成した。W は担体に対して 1 層分の WO₃ となる量を目安にした。続いてこれを 1 M HNO₃ で 2 h 酸処理して a-Cu/WO₃/Support を調製した。メタン酸化反応は固定床流通式反応装置で行った。触媒 50 mg を 550 °C, O₂ 15 mL min⁻¹ 下で前処理し、N₂:O₂:CH₄ = 50:2:48 mL min⁻¹, H₂O 0.5 g h⁻¹, 400 °C, 0.1 MPa 下で反応させた。反応生成物の定性・定量分析には GC-TCD および HPLC を用いた。触媒の特性評価には CH₄-TPR および Raman 分光, UV-vis 分光を用いた。

3. 結果および考察

反応温度 400-700 °C で活性試験を行うと、Cu/WO₃ は 400 °C で活性を示し、WO₃ は 500 °C 以上で活性が現れた。WO₃ と 0.1 wt% Cu/WO₃ の CH₄-TPR を測定すると、Cu の添加によって HCHO 生成開始温度が低温側にシフトし、どちらの触媒もこの温度が活性結果と一致した。また、Raman 分光では Cu/WO₃ において CuWO₄ 由来のピークが確認され、CuWO₄ の形成によって格子酸素がより低温でメタン酸化反応に使われるようになったことが示唆された。

しかしながら、Cu/WO₃ のメタン部分酸化に対する活性は低く、この一因として触媒比表面積の低さ

が考えられる (4 m² g⁻¹)。そこで、本触媒の活性向上のため Cu と W を高比表面積の担体に担持し、活性評価した (Fig. 1)。WO₃/Support (WA, WS, WZ, WSA) はほとんど活性を示さなかったが、これに Cu を逐次含浸した Cu/WO₃/Support (CWA, CWS, CWZ, CWSA) は 2 wt% Cu/WO₃ (CW) より部分酸化物の収量が増加し、一部は CO₂ を生成した。これらの触媒に対して酸処理を行うと、メタン酸化活性は低下したものの部分酸化への選択性は向上した。特に a-Cu/WO₃/Al₂O₃ (a-CWA) は部分酸化物のみを生成し、その収量は CW と比べて約 3.6 倍まで向上した。

a-CWA を *in situ* XAFS で分析すると、反応に Cu の酸化還元が寄与していることがわかった。また、500 °C での O₂ 処理後と CH₄ パージ後の *in situ* UV-vis を測定すると (Fig. 2), W も反応中に酸化還元されていることがわかった。これより、a-CWA によるメタン酸化反応には Cu/WO₃ と同様に W-O-Cu に由来する格子酸素が使われていることが示唆された。

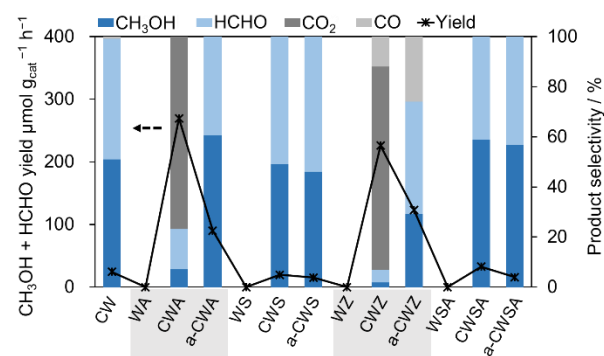


Fig. 1. Catalytic activity of Cu/WO₃/Support for CH₄ oxidation. Supports and supported metals are described as follows: Cu (C), WO₃ (W), Al₂O₃ (A), SiO₂ (S), ZrO₂ (Z), SiO₂-Al₂O₃ (SA).

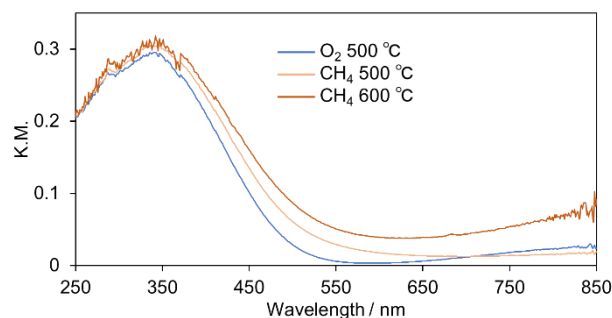


Fig. 2. UV-vis spectra of a-CWA under O₂ or CH₄ flow.

謝辞：本研究は JST-CREST JPMJCR17P2 の支援を受けたものである

Methane reaction catalysts

[2C18-C21] Methane reaction catalysts (5)

Chair: Junya Ohyama (Kumamoto Univ.)

Fri. Oct 28, 2022 4:00 PM - 5:00 PM Room-C (12B Conf. room)

[2C18] Selective methane oxidation catalyzed by supported iron oxide subnanoclusters prepared from a diiron-introduced polyoxometalate precursor

○Tomohiro Yabe¹, Keiju Wachi¹, Takaaki Suzuki¹, Kentaro Yonesato¹, Kosuke Suzuki¹, Kazuya Yamaguchi¹ (1. The University of Tokyo)

4:00 PM - 4:15 PM

[2C19] Oxidative Reforming of Methane over Zeolite-Supported Metal Catalysts

○Hirokazu Kobayashi^{1,2}, Lingcong Li², Kazuya Kato^{2,3}, Atsushi Fukuoka^{2,3} (1. Komaba Institute for Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido University, 3. Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University)

4:15 PM - 4:30 PM

[2C20] Influence of Al atoms' distance contained in Co/MFI zeolite on methylation of benzene with methane

○Etsushi Tsuji¹, Nobuki Ozawa², Keigo Kanehara¹, Hitoshi Matsubara¹, Akiho Otsuka¹, Satoshi Suganuma¹, Momoji Kubo², Naonobu Katada¹ (1. Tottori University, 2. Tohoku University)

4:30 PM - 4:45 PM

[2C21] Enhancement of selectivity and rate of methylation of benzene with methane on Co/MFI catalyst by controls of gas phase composition

○Taiga Sakamoto¹, Akiho Otsuka¹, Hitoshi Matsubara¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Tottori University)

4:45 PM - 5:00 PM

二核鉄導入ポリオキシメタレートを前駆体とした鉄酸化物サブナノクラスター触媒によるメタン選択酸化

(東京大) ○矢部 智宏・和知 慶樹・鈴木 崇哲・米里 健太郎・鈴木 康介・山口 和也

1. 緒言

天然ガスの主成分である CH_4 を有用化学原料である HCHO や CO へと直接酸化する反応は、従来の合成ガス技術に代わる高効率プロセスとして期待される。しかし CH_4 選択酸化は、反応性の低い CH_4 を活性化しつつ CO_2 への逐次酸化を抑制することが求められるため高難度である。これまでに、メソポーラスシリカ上に低担持量の鉄前駆体を分散させて調製した鉄酸化物ナノクラスター触媒において、 CH_4 を選択的に HCHO や CO へと転換することが報告されている¹⁾。しかし CH_4 活性化に必要な高温条件では、ナノ粒子の凝集による活性の低下が課題となる。そこで本研究では、熱安定な鉄酸化物ナノクラスター触媒を調製するための前駆体として、ポリオキシメタレート (POM) に着目した。酸化物ユニットの一部が脱離した欠損型 POM には複数の金属導入が可能である。我々は、鉄二核構造を導入した POM (**Fe2**) を前駆体とすることで熱安定な鉄酸化物ナノクラスター触媒を調製した。本触媒は従来の鉄酸化物ナノクラスター触媒よりも HCHO 及び CO への高い選択性を示し、24 時間その活性を維持した²⁾。また、鉄酸化物サブナノクラスターがタングステン酸化物ナノクラスター中に分散することで安定化されることを明らかにした (Fig. 1)。

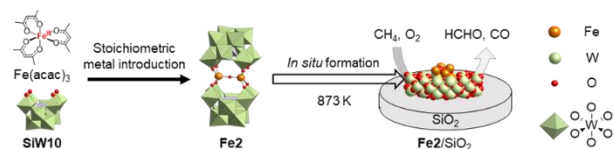


Fig. 1 Preparation of a thermally stable FeO_x subnanocluster from a POM precursor.

2. 実験

$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{N})_4[\text{H}_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**SiW10**) は、既報³⁾に従って合成した。次に、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のアセトン溶液に、**SiW10** を加えた。得られた溶液を室温で 24 時間攪拌し、沈殿物を濾過・回収した。真空乾燥後、**Fe2** の粉末試料を得た。次に、**Fe2** をアセトニトリルに溶解し SiO_2 (富士シリシア製 CARIACT Q-10、比表面積は $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) に incipient wetness 法にて担持し、**Fe2/SiO2** を得た。 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ 、**SiW10/SiO2** および $\text{Fe}(\text{acac})_3$ と **SiW10** を逐次担持した $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-SiW10/SiO}_2$ は、**Fe2/SiO2** と同様の手法で調製した。各種 SiO_2 担持鉄触媒は、鉄含有量が $0.16 \text{ wt}\%$ になるように揃えた。

メタン酸化活性試験は、固定床常圧流通式反応器を用いて実施した。触媒重量は 100 mg とし、反応ガス ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{Ar}=2:1:7$ 、総流量: 50 mL min^{-1}) を供給した。炉内温度 873 K で 1 時間保持し、触媒前駆体の有機物成分を除去した。生成ガスは GC-BID および GC-MS で分析した。

3. 結果および考察

Fe2/SiO2 を用いてメタン酸化を行った結果、 CH_4 転化率 2.3% 、 HCHO 及び CO への選択率はそれぞれ 41% と 46% となった。さらに 24 時間その活性を維持した。一方で、 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ では 24 時間後に転化率が半減した。HAADF-STEM により、 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{SiO}_2$ では鉄酸化物クラスター種が反応中に凝集し、失活することが分かった。 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-SiW10/SiO}_2$ も同様に活性が低下したことから、**Fe2** を前駆体に用いることが長寿命に重要であることを見出した。

次に、**Fe2/SiO2** について種々のキャラクタリゼーションを行った (Fig. 2)。 Fe K 端及び W L_{III} 端 EXAFS から **Fe2** の初期構造は変化し、鉄酸化物及びタングステン酸化物ナノクラスターを形成していることが明らかとなった。さらに STEM-EDS より、鉄とタングステンがほぼ同じ領域に位置していることも明らかとなった。以上から、**Fe2** を前駆体として鉄酸化物サブナノクラスターがタングステン酸化物ナノクラスター中に分散することで、反応雰囲気下でもクラスターの凝集が抑制され、長時間活性を維持することができたと結論付けた。

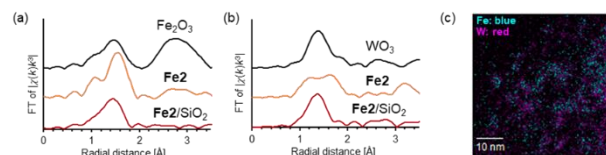


Fig. 2 (a) Fe K -edge and W L_{III} -edge EXAFS spectra and (c) STEM-EDS mapping of Fe_2/SiO_2 .

- 1) Q. Zhang *et al.*, *Appl. Catal. A*, **356**, 103 (2009).
- 2) K. Wachi *et al.*, *Appl. Catal. B*, **314**, 121420 (2022).
- 3) K. Kamata *et al.*, *Science*, **300**, 964 (2003).

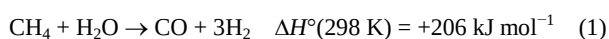
ゼオライト担持金属触媒によるメタンの酸化的改質反応

(東京大先進科学研究機構*・北海道大触媒研**・北海道大総合化学院***)

○小林 広和*・Lingcong Li**・加藤 寿也**.*.*.*・福岡 淳**.*.*.*

1. 緒言

メタンは、水蒸気改質による合成ガスへの変換を経て、化学品原料として利用されている。水蒸気改質(式 1)は、吸熱反応であり、800 °C を超える高温下で行われているため、多大な熱の投入を必要とする。さらに、莫大な量のスチームを用い、巨額の設備投資を必要とする。このような理由から、メタンから合成ガスをより効率的に製造できる触媒反応プロセスの開発が求められている。



水蒸気改質に替わる有望な方法には酸化的改質法がある(式 2)。本反応は発熱反応であり、高空間速度で運転できる。特に、触媒床の温度を 650 °C 以下にまで低下させられれば、汎用のステンレス鋼を反応器に使用できるようになるため、コンパクトかつ経済的なプロセスを構築できると期待されている。しかし、問題は、これまでに報告されているほとんどの触媒系において、メタンの完全酸化が進行した後に、改質によって CO と H₂ が生成する(間接経路)ため、触媒床入り口付近に深刻なホットスポット形成が起こり、また生成物が平衡支配になってしまうことである。



そこで、我々はゼオライトを用いて担持金属触媒を制御することによって、まずは触媒活性を向上させられるか検討を行い、さらに、反応機構を変えることを目指した。

2. 実験

反応には石英製の常圧固定床流通式反応器を用いた。触媒床の温度は、石英管で保護した熱電対を触媒に挿すことによってモニターした。生成物は GC-TCD で分析した。

3. 結果と考察

Rh はメタンの酸化的改質反応に活性な元素であり、我々はゼオライトにより、さらに活性を高

められないか検討した¹⁾。その結果、MOR を担体としてイオン交換法で Rh/MOR を調製することにより、0.6 nm 程度の比較的均一な粒子が得られ、本触媒は 450 °C でメタンを酸化して CO と H₂ を生成した。一方、含浸法を用いると、区々のサイズの粒子(平均 2.9 nm)が生成し、この触媒は遥かに低活性であった。ゼオライトの性質を活かして Rh 粒子を微小化すると、高い活性が発現することを示せた。

この粒子微小化の効果は Co や Ni でも得ることができる^{2,3)}。例えば、Co は Rh より安価で、メタン酸化活性を持つが、酸化雰囲気では酸化されて、また還元雰囲気では炭素析出を起こして失活してしまう。我々は、MOR を Co の担体とすることにより、1.5 nm の微粒子を得た。粒子径が小さいため、炭素析出を起こさず、さらに、Rh を少しだけ(0.005~0.05 wt%)添加することにより、高分散の Co の還元を促進できることを見出した。本触媒は、650 °C で安定してメタンを酸化し、CO と H₂ を生成させた。

最近、我々は反応機構を間接経路から変えられる触媒を模索してきた。その結果、Re/Al₂O₃ は、メタンを部分酸化してギ酸を生成し、これが分解することで CO が得られることを見出した³⁾。Re が容易に酸化されてしまうことが課題であるが、Si/Al 比の低い MOR を担体に用いることにより、還元性を高められることを見出した。これは、ゼオライトの酸点による電子求引効果によるものであると考えている。

以上のように、ゼオライトにより触媒を制御すれば、優れた触媒を創出できると期待している。

1) Hou, Y., Ogasawara, S., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 6132 (2017).

2) Hou, Y., Nagamatsu, S., Asakura, K., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *Commun. Chem.*, **1**, 41 (2018).

3) Yasuda, S., Yokoi, T. et al., *Commun. Chem.*, **3**, 129 (2020).

4) Li, L., Dostagir, N. H. Md., Shrotri, A., Fukuoka, A., Kobayashi, H., *ACS Catal.*, **11**, 3782 (2021).

メタンによるベンゼンメチル化反応に対する Co/MFI ゼオライトの Al 間距離の影響

(鳥取大*, 東北大**) ○辻 悦司*・尾澤 伸樹**・金原 慶吾*・松原 仁志*・
大塚明歩*・菅沼 学史*・久保 百司**・片田 直伸*

1. 緒言

メタンは石油の代替資源として近年注目されている。我々はこれまでメタンによるベンゼンのメチル化反応 ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2$) において、MFI ゼオライト担持コバルト (Co/MFI) が触媒活性を示し¹⁾、Al 濃度が高い試料において MFI 構造の α サイトに位置する単分散 Co^{2+} が活性種である²⁾ ことを報告している。単分散 Co^{2+} 種を形成するには二つの Al 原子が必要であり、これらの Al 間距離は骨格内 Al 濃度 $[\text{Al}_F]$ に依存する。そこで本研究では $[\text{Al}_F]$ の異なる Co/MFI のトルエン生成速度と選択率を調べた。また DFT 計算により Al 間距離を算出し、Al 間距離が与えるエネルギープロファイルへの影響を調べた。

2. 実験

$[\text{Al}_F] = 0.21 \sim 1.25 \text{ mol kg}^{-1}$ の NH_4 型 MFI ゼオライトに Co を含浸担持¹⁾ し Co/MFI (Co/Al = 0.6) を調製した。ベンゼンメチル化反応は固定床流通式で行い、触媒 0.3 g を N_2 流中 823 K で 1 h 前処理した後、813 K でメタン・ベンゼン混合気体 ($P_{\text{CH}_4} = 98.6 \text{ kPa}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2.7 \text{ kPa}$, $W/F = 4.07 \text{ g h mol}^{-1}$) 導入し反応させた。生成物は質量分析計で定量した。副反応としてメタンの脱水素反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) も進行することから、トルエンと水素の生成速度比から選択率を算出した。

DFT 計算は 288 原子から成る MFI モデルに対して Al が均等に配置された場合を考え、各 $[\text{Al}_F]$ での Al 間距離を計算した。またベンゼンを吸着させた後にメタンと反応させるときのエネルギープロファイルも計算した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各 Co/MFI の Co に対する触媒回転頻度 (TOF) およびメチル化選択率と $[\text{Al}_F]$ の関係を示す。どちらも $[\text{Al}_F] = 0.30 \text{ mol kg}^{-1}$ 付近で最大値を示した

$[\text{Al}_F] = 0.30$ および 1.25 mol kg^{-1} のときの α サイト周りの Al 原子配置を Fig. 2ab に示す。それぞれ Al 間距離は 7.38、4.78 Å であった。Fig. 2c にそれぞれのエネルギープロファイルを示す。Co 上にベンゼンを吸着させるとどちらも大幅にエネルギーが減少した。次にメタンを解離吸着させると、遷移状態のエネルギー準位は 7.38 Å のとき -4.28 kJ mol^{-1} 、4.78 Å のとき 99.81 kJ mol^{-1} になり、 $[\text{Al}_F] = 0.30 \text{ mol kg}^{-1}$ の Co の方がメタンを解離しやすいことがわかった。こうして Co 上に生成した CH_3

基と吸着ベンゼンが結合する過程 (ベンゼンのメチル化) を計算すると、遷移状態のエネルギー準位は 7.38 Å のとき 75.80 kJ mol^{-1} 、4.78 Å のとき 196.91 kJ mol^{-1} となった。また前者ではこの遷移状態のエネルギーがベンゼンメチル化反応のエネルギープロファイルにおいて最も高い値をとった。この値は実験で測定されたベンゼンメチル化反応の進行に必要なエネルギーである 100 kJ mol^{-1} に近く、本機構でベンゼンメチル化反応が進行することと、活性化エネルギーが Al 間距離に強く影響されることが示唆された。

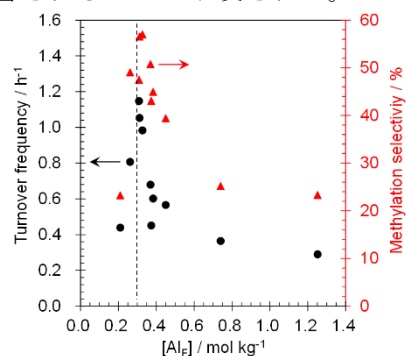


Fig. 1 Turnover frequency (●) and methylation selectivity (▲) plotted against $[\text{Al}_F]$ in Co/MFI.

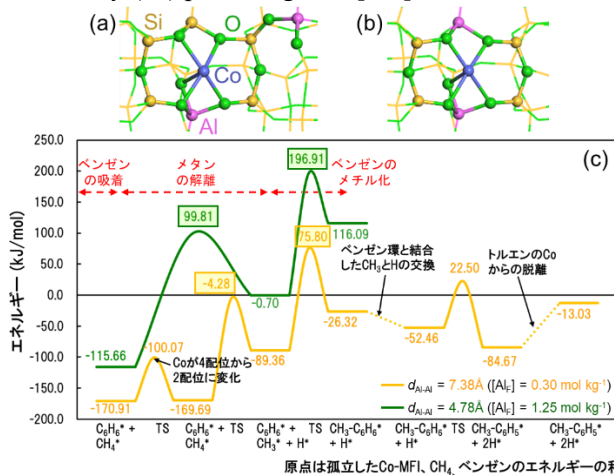


Fig. 2 Models of Co sites with (a) long (7.38 Å) or (b) short (4.78 Å) Al-Al distance, and (c) energy profiles of methylation of C_6H_6 adsorbed on them with CH_4 .

謝辞：本研究の一部は JST、CREST (JPMJCR17P1) の支援を受けた。

- 1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).
- 2) Matsubara, H. et al., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **310**, 110649 (2020).

Co/MFI触媒上でのメタンによるベンゼンメチル化における 気相組成の制御による選択性と反応速度の向上

さかもと たいが おおつか あきほ まつばら ひとし つじ えつし すがぬま さとし かただ なおのぶ
(鳥取大) ○坂本 大河, 大塚 明歩, 松原 仁志, 辻 悦司, 菅沼 学史, 片田 直伸

1. 緒言

我々はメタンによるベンゼンの直接メチル化反応($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + \text{H}_2$)に対するCo/MFI ゼオライトの高い触媒活性を発見した¹⁾。しかし相対的に高い選択性を持つ $\text{Si}/\text{Al}_2 = 52$, $\text{Co}/\text{Al} = 0.6$ のCo/MFIにおいても従来の反応条件では副反応としてメタン脱水素($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)が進行し、メタン基準の選択率は低かった。ところがメタン-ベンゼン系に酸素が共存するときメタン脱水素が促進されることが判明し、今まで見られた低い選択性は系内に混入した酸素に起因する可能性が示唆された²⁾。そこで、従来のガラスとゴムチューブからなる反応装置(以後ガラス製と表記する)をステンレス製の反応管と硬質樹脂製の耐圧蒸気飽和器からなるもの(ステンレス製)に変更して選択性の向上を試みた。また、選択性が向上したので原料分圧を上げることによる反応速度向上に展望が開けたので、反応速度のメタン分圧依存性を調べ、速度向上を試みた。

2. 実験

硝酸コバルト水溶液を $\text{NH}_4\text{-MFI}$ ゼオライト($\text{Si}/\text{Al}_2 = 52$)に含浸させ、 70°C , 400 rpm で攪拌し、溶媒を除去した。その後 110°C で3時間乾燥させCo/MFI 触媒($\text{Co}/\text{Al} = 0.6$)を得た。反応は固定床流通式で行った。ガラスもしくはステンレス製の反応管に詰めた 0.3 g の触媒を O_2 流中 550°C で1時間前処理した後、 400°C まで降温してメタンとベンゼンを導入し、背圧弁によって加圧した。その後 540°C まで昇温し、反応を開始した。液体生成物は 0°C のヘキサンで捕集し、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで定量した。気体生成物はガスサンプラーを通じてバリア放電イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで定量した。メタン基準選択率(以下、単に選択率と記す)は生成したトルエンと水素の比率から算出した。

3. 結果および考察

図1にメタンによるベンゼンメチル化における、メタン分圧に対するトルエン生成速度とメタン基準選択率(流通時間 3 h 程度経過後)を示す。メタン分圧約 0.1 MPa において反応装置をガラス製からステンレス製に替えたところ混入酸素濃度は下がり、トルエン生成速度が少しだけ下がったのに対して水素生成速度は著しく低下し、選択率が大幅に向上し 75%程度に達した($\Delta \rightarrow \blacktriangle$)。また、

同一流通時間反応後の触媒はガラス製の方が黒くなり、ガラス製の方がメタン脱水素による炭素質の生成が速いことが支持された。複数の仮定を含む推測だが、系内に混入した酸素によって複核のCo酸化物クラスターが形成され、これが副反応を促進した可能性が考えられる。他方、気相酸素の直接の寄与は考えにくい。

このように高い選択性が見られたので、メタン分圧を高めても一方的にメタン脱水素だけが進行することはないと予測し、ベンゼン分圧をほぼ一定に保ったままメタンを加圧した。トルエン生成速度はメタン分圧に比例していた。このとき選択率はほぼ一定で高く保たれた。目的反応(メタンによるベンゼンメチル化)と副反応(メタン脱水素)の両方がメタン分圧にほぼ比例していることがわかった。したがって、さらなるメタンの加圧により高い選択率を保ったままでの反応速度を向上できる可能性も示唆される。

発表ではベンゼン分圧依存性、メチル化反応機構とのつながりについても報告する。

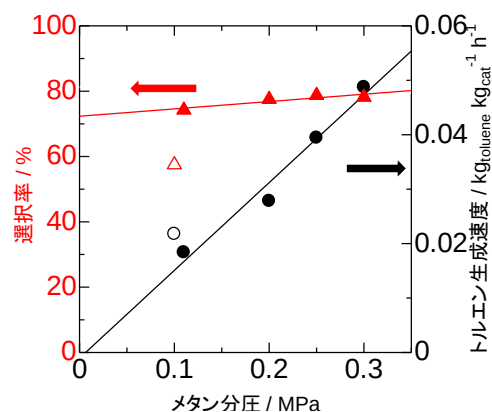


図1. ガラス(○, △)およびステンレス(●, ▲)製反応装置でのメタンによるベンゼンメチル化におけるメタン分圧に対するメタン基準選択率とトルエン生成速度の変化。反応温度 540°C , 触媒量0.3 g, ベンゼン分圧3~4 kPa, ベンゼン流速 $0.8 \mu\text{mol s}^{-1}$ でメタンとベンゼン蒸気のみ流し、低転化率でメタン分圧とメタン流速を変化させた。

謝辞 本研究の一部は JST, CREST (課題番号: JPMJCR17P1)の支援を受けた。

- 1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018)
- 2) 大塚, 石油学会 第64回年会, A06 (2022)