

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」  
研究課題「超空間制御触媒による不活性低級アルカンの自在転換」

## 研究終了報告書

研究期間 2014年10月～2020年3月

研究代表者：関根 泰  
(早稲田大学先進理工学研究科、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本プロジェクトでは、シェルでの低温触媒反応と、コアでの選択的触媒反応にフォーカスして研究を進める中で、表面プロトニクスによる低温触媒作用の発見、新規表面イオン伝導測定の実立、新規 FT 触媒の発見、新規フレームワークを有するゼオライト YFI の発見、といった大きな発見をすることができた。

表面プロトニクスによるシェル層外表面での反応においては、各種分光測定によって示された  $\text{CeO}_2$  表面における吸着水由来のプロトニクスが、担持金属に吸着した分子を活性化し、低温での反応を促進していることを見出した。メタンや二酸化炭素、窒素、メチルシクロヘキサンなど多様な原料から、常温あるいは 200 度以下の低温域で各種化学反応を効率良く進めることができるようになった。さらに、電気化学測定手法である交流インピーダンス測定によって、表面イオン伝導を抽出・評価し、350 度より低温側で表面プロトニクスが促進されることを明らかにした。さらには、Pd-M 金属間化合物を担持した触媒を用いた場合、熱による触媒反応とは異なり、合金触媒のジレンマ（アンサンブル効果とリガンド効果が両立しない）から逃れられることを見出した。

シェルとコアの融合においては、メタノール合成触媒と新型カプセル触媒からなる複合触媒を開発し、合成ガスからのオレフィン合成の発展版として、二酸化炭素を含む合成ガスから一段で *p*-キシレン(PX)を世界初で合成できた。また、一世紀近くの歴史を有する FT 合成において、大きな触媒金属粒子径では長い炭化水素連鎖が成長するのが定説であったが、粒子径を揃えた Co ナノ粒子がメソ体シリカに埋められたスイカ型  $\text{Co@meso-SiO}_2$  触媒を用いて FT 反応を実施した結果、Co 粒子径が大きい Cat-12 h 触媒は短鎖ガソリン選択率 62.4%を示し、粒子径の小さい Cat-4 h 触媒は 66.2%の長鎖軽油選択率を実現した。これは従来の FT 定説および ASF 則を覆すものである。さらにゼオライト結晶内活性点位置制御を進め、ゼオライトの結晶内を多層化し、それぞれの層が異なる活性点を有することで活性点の位置選択的機能を発現させ、逐次反応において、不可逆性を有するこれまでにない高選択的反応を実現させた。まず、金属ナノ粒子の触媒能とゼオライトの形状選択性を兼ね備えた新規なゼオライト触媒の一つとして、Pt ナノ粒子を内包した silicalite-1 の開発を行った。Pt ナノ粒子が内包された silicalite-1 ゼオライトでは、ゼオライトの分子ふるい能を生かした形状選択的水素化が進むことが示された。次にコアシェル触媒の水熱安定性を評価した。コア触媒は水蒸気処理によって約 30%酸量の低下がみられたが、コアシェルに関しては酸量の低下がほとんど見られなかった。このことから、silicalite-1 コーティングにより、コアゼオライトの水熱安定性が向上することが明らかとなった。さらには、 $\text{Zn}^{2+}$ 交換 ZSM-5 ([Al]-MFI) 触媒に、Al の他に Ga を導入した [Al,Ga]-MFI ゼオライトを合成し、これを  $\text{Zn}^{2+}$ 交換した触媒を用いることで、EtA 反応の触媒寿命を向上させることに成功した。

コアの材料としては、新規フレームワーク構造を有する YFI ゼオライトを発見し、IZA に承認された。デュアルファンクション空間を有する 2 種類のゼオライト骨格 (MSE、YFI) に着目し、MSE については、骨格中の酸点分布に関する検討を行った。脱アルミ前の MCM-68 (Si/Al=10)、酸処理による脱アルミ後の MCM-68 (Si/Al=107) に対して、嵩高いコリジンをプローブ分子として吸着させ FTIR 分光により検討した結果、室温では外表面酸点 (B、L) の存在が明確となり、403 K に昇温すると、12 員環内の酸点の存在がわかった。硝酸処理による脱 Al によって、L2 のうちわずかに強い方および L1 が容易に除かれることがわかった。Si/Al=107 まで脱アルミすると、スーパーケージ内のみに残酸点が残ることが示唆された。次に新規骨格ゼオライト YNU-5 のアンモニウム型のサンプル (Si/Al = 9) に対して、結晶性を検討したところ、Key factor は酸濃度でなく還流条件であることがわかった。安定化サンプルの  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR では  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$  に由来するピークの寄与が大きく減少し、Si-migration による欠陥の減少と解釈された。さらに、スチーミングも検討したところ、 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$  ピークの減少はさらに顕著となり、550°C の熱処理だけで構造の単一性が高まり、T サイトを区別できる可能性が高まった。また、硝酸処理によって酸加水分解が起こりやすい (アクセスしやすい) 12-12-8 員環マイクロ孔に面す

る Al が優先的に脱離することが示唆された。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

1. 概要: 直流電場中、150 度程度の低温でメタン水蒸気改質が高い転化率で進むことを見出し、そのメカニズムをオペランド赤外分光などにより解明した。世界で初めて、Grotthuss 機構による表面プロトニクスで触媒反応が低温で進みうることを示した。さらに、本概念を、メタンのドライリフォーミングや、二酸化炭素の資源化、メタンカップリング、アンモニア合成、メチルシクロヘキサン脱水素など多様な反応に展開しうることを明らかにした。
2. 概要: 一世紀近くの歴史を有する FT 合成において、大きな触媒金属粒子径では長い炭化水素連鎖が成長するという定説であった。粒子径を揃えた Co ナノ粒子がメソ体シリカに埋められたスイカ型 Co@meso-SiO<sub>2</sub> 触媒を用いて FT 反応を実施した結果、Co 粒子径が大きい Cat-12 h 触媒は短鎖ガソリン選択率 62.4%を示し、粒子径の小さい Cat-4 h 触媒は 66.2%の長鎖軽油選択率を実現した。これは従来の FT 定説および ASF 則を覆した。
3. 概要: 新たなフレームワーク(新規 3 レターコード)を有するゼオライトを発見した。これを YNU-5 と名付けた。アンモニウム型の YNU-5 (Si/Al=9)に硝酸処理を [2 M, 還流, 24 h]の条件で施したサンプル (Si/Al は 57)を調製し、これを 650°C で 1 h 処理したところ、高い結晶性を保った。このサンプルの <sup>29</sup>Si MAS NMR では Q<sup>3</sup> に由来するピークが大きく減少し、Si-migration による欠陥の減少と解釈された。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 概要: 従来の FT 合成ではジェット燃料の直接製造は不可能であり、C11 を中心とするノルマル体の炭化水素を FT 合成から製造後、異性化工程でイソ体リッチな状態にしなければいけなかった(Boeing 社、Airbus 社共にこの方法を採用)。我々は Co-La/meso-Y 触媒を発見し、世界初で合成ガス或いは二酸化炭素と水素からジェット燃料の直接合成に成功した。併せて新しい ASF 数学モデルを提案した。
2. 概要: Zn 含有コアシェル型 ZSM-5/シリカライト構造触媒を用いた *p*-キシレン合成において、コアシェル型 ZSM-5/シリカライト構造触媒では、外表面でのキシレンの異性化反応を抑制することができるため、高いパラ選択性を達成できる。しかしオレフィンなどが同時に生成されるため、キシレンの収率はそれほど高くない。そこで、キシレン収率の向上のため、コア部のイオン交換サイトに亜鉛イオンを導入した。亜鉛イオン含有コア-シェル型ゼオライト触媒はメタノールから *p*-キシレンの合成反応において、非常に高い *p*-キシレン収率(40%以上)を示した。
3. 概要: 電場を印加した低温触媒の世界を確立することができた。これによって、常温から 200 度といった低い温度で、メタンの水蒸気改質、ドライリフォーミング、二酸化炭素の資源化、アンモニア合成、メチルシクロヘキサン脱水素、排気ガス浄化といった多様な反応が、再生可能エネルギーなどの電力を用いて効率よくオンデマンドで進めうることを示し、多くの産業との連携を果たした。

### <代表的な論文>

1. R. Manabe, S. Okada, R. Inagaki, K. Oshima, S. Ogo, Y. Sekine\*, “Surface protonics promotes catalysis”, *Scientific Reports*, Vol. 6, No. 38007, 2016.
2. Qingpeng Cheng, Ye Tian, Shuaishuai Lyu, Na Zhao, Kui Ma, Tong Ding, Zheng Jiang, Lihua Wang, Jing Zhang, Lirong Zheng, Fei Gao, Lin Dong, Noritatsu Tsubaki, Xingang Li, “Confined Small-sized Cobalt Catalysts Stimulate Carbon-chain Growth Reversely by Modifying ASF Law of Fischer-Tropsch Synthesis”, *Nature Commun.*, Vol. 9, pp.3250, 2018

3. N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, and Y. Kubota, “Synthesis of novel aluminosilicate YNU-5 and enhancement of the framework thermal stability by post-synthesis treatment”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 280, pp. 66–74, 2019

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 関根グループ

研究代表者: 関根 泰 (早稲田大学先進理工学研究科 教授)

研究項目

- ・阪大西山グループと連携して内部に Zn を内包したコアシェル触媒を用いたエタンからの脱水素芳香族化に関して詳細な検討をすすめる。
- ・横国大窪田グループと連携し、シェル層に半導体材料を構築し、コア層に機能性を付与した触媒を調製し、電場中で原料をシェル層表面で活性化しコア層で逐次的に反応させることを狙う。
- ・表面プロトニクスを活かした電場中での反応メカニズム解析については、さらなる深化と応用展開を狙って早大を中心に解析をすすめる。
- ・プロセス化については常木グループ (日本触媒) や角田グループ (旭化成) のアドバイスを基に、より実用化に資するものへとブラッシュアップをはかり高効率化を進める。

#### ② 椿グループ

主たる共同研究者: 椿 範立 (富山大学学術研究部工学系 教授)

研究項目

- ・新規高機能カプセル触媒の開発
- ・カプセル触媒によるジメチルエーテル(DME)およびオレフィンの一段合成
- ・新規カプセル触媒を用いたオレフィンのヒドロホルミル化反応による *n*-アルデヒドの選択合成

#### ③ 西山グループ

主たる共同研究者: 西山 憲和 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)

研究項目

- ・コアシェル型ゼオライト構造触媒の開発

#### ④ 窪田グループ

主たる共同研究者: 窪田 好浩 (横浜国立大学大学院工学研究院 教授)

研究項目

- ・選択的な有用化合物合成に適したゼオライト合成における有機構造規定剤(OSDA)の選定と高効率合成
- ・デュアルファンクション構造体として機能するゼオライト系触媒材料の調製(OSDA系および OSDA-free系)
- ・デュアルファンクション構造体のナノ空間への触媒活性点の選択的導入
- ・MTO、DTO および高付加価値物質への転換反応に対する触媒性能の検討(親・疎水性も含めたトータルな物性制御により触媒性能の向上を図る)
- ・コア・シェル構造体の構築

#### ⑤ 山崎(常木)グループ

主たる共同研究者: 山崎 勇英 ((株)日本触媒研究センター グループリーダー)

研究項目

- ・低級アルカン変換触媒プロセスの構築

#### ⑥ 清水(堤内)グループ

主たる共同研究者: 清水 史彦 (三菱ケミカル(株) Science & Innovation Center グループマネージャー)

研究項目

- ・超高選択的プロピレン合成用ゼオライト触媒の開発
- ・プロピレン誘導品への直接変換触媒プロセスの開発

⑦角田グループ

主たる共同研究者:角田 隆(旭化成(株)化学・プロセス研究所 所長付)

研究項目

- ・構造体触媒への電場印加によるメタン転換の実証化支援

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・ノルウェー Oslo University、Prof. Truls Norby(関根研学生が常駐)
- ・オランダ Eindhoven 工科大、Prof. Emiel Hensen(関根研学生が長期滞在)
- ・米国 University of Delaware, Dean of School of Engineering, Prof. Yushan Yan,
- ・中国 Xiamen University, Director of State Key Lab. of Solid Physical Chemistry, Prof. Ye Wang,
- ・韓国 Myongji 大学 Prof. Jeong Gil Seo(関根研にてCREST 支援のもと1年滞在)
- ・韓国成均館大学 Prof. J. W. Bae (樁研にてSabbatical 滞在)、
- ・天津大学工学部触媒学科長 Prof. Xin-gang Liらと協力して共同研究を行い、いずれも共著論文を執筆し掲載された。
- ・オスロ大 Norby 教授、韓国 Myongji 大 Seo 教授はそれぞれ、ノルウェー政府、韓国政府に、早大との国際共同研究を申請し、ノルウェーはすでに2件、韓国も採択され、いずれも動き出した。