

メタンを原料の一部とする 化成品製造のための触媒技術

鳥取大学 工学部 化学バイオ系学科
教授 片田 直伸

2022年10月21日

従来技術とその問題点

豊富な埋蔵量を持つメタンを酸素と反応させ、さまざまな化学製品に転換可能なメタノールを製造する試みが数多くなされてきたが、

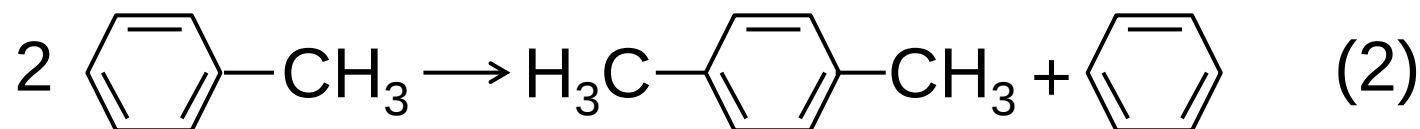
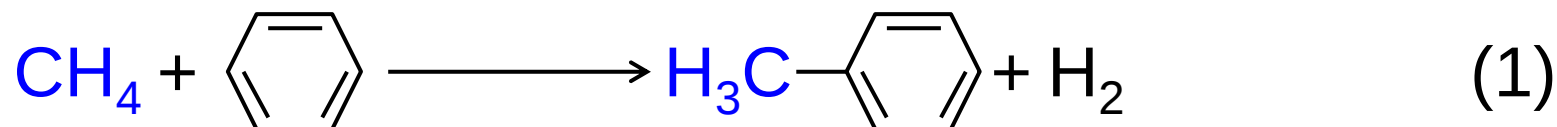
完全酸化による二酸化炭素の副生が避けられず、基礎研究としても完成に至っていない。

従来、化学製品のほとんどは石油から製造されてきたが、残存資源量と国際情勢の問題から原油の供給は不安定化しており、省エネや自然エネルギー利用では代替できない機能性プラスチック原料に絞り、全体ではなく一部でよいのでメタンから製造するための技術的要請が高まっている。

新技術の特徴・従来技術との比較

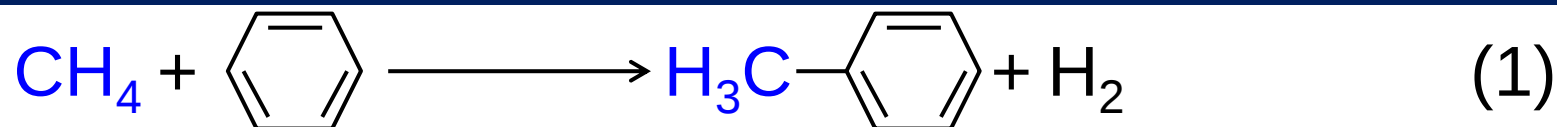
- 新技術では新規Co/MFIゼオライト触媒上でベンゼンとメタンを反応させ、メチル基としてメタンを化学原料に取り入れる特徴を有する。
- 従来技術の問題点であった、二酸化炭素の副生はなく（酸素を導入しないので原理的に生成しない）、他の副反応もほぼ抑制することに成功した。
- 本反応の数少ない先行文献では、回分式でわずかな反応の形跡しか報告されていなかった。新技術では反応速度は $0.05 \text{ kg}_{\text{生成物}} \text{ kg}_{\text{触媒}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 、メタン由来の選択率80%、ベンゼン由来の選択率ほぼ100%をもたらし、数時間の範囲でほとんど劣化しない触媒を発見したため、固定床連続式で操業することが可能となった。

本研究の目標

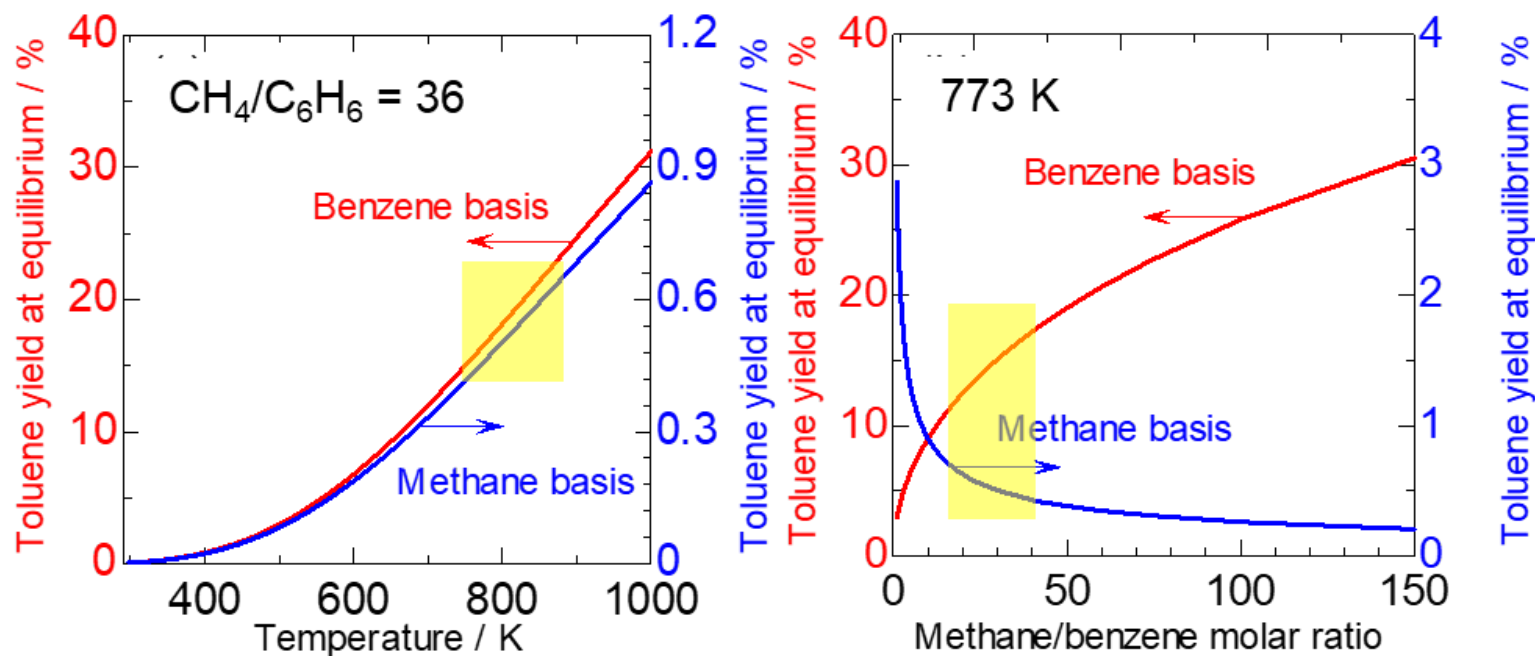


- ・メタンによるベンゼンのメチル化(1)を開発し、我々が別途開発した形状選択的トルエン不均化(2)と組み合わせ、パラキシレンの原料の一部としてメタンを利用することを目標とする。
- ・(1)は773 Kで平衡定数が 10^{-3} ; 高温ほど有利。炭化水素の需給の変化によって課題として再浮上。

平衡, 条件設定



・(1)は773 Kで平衡定数が 10^{-3} .

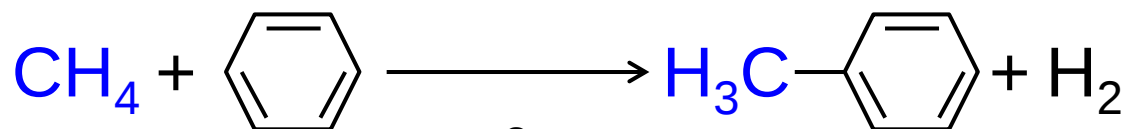


(1)の平衡組成. 多くの実験は黄色の範囲で行われた.

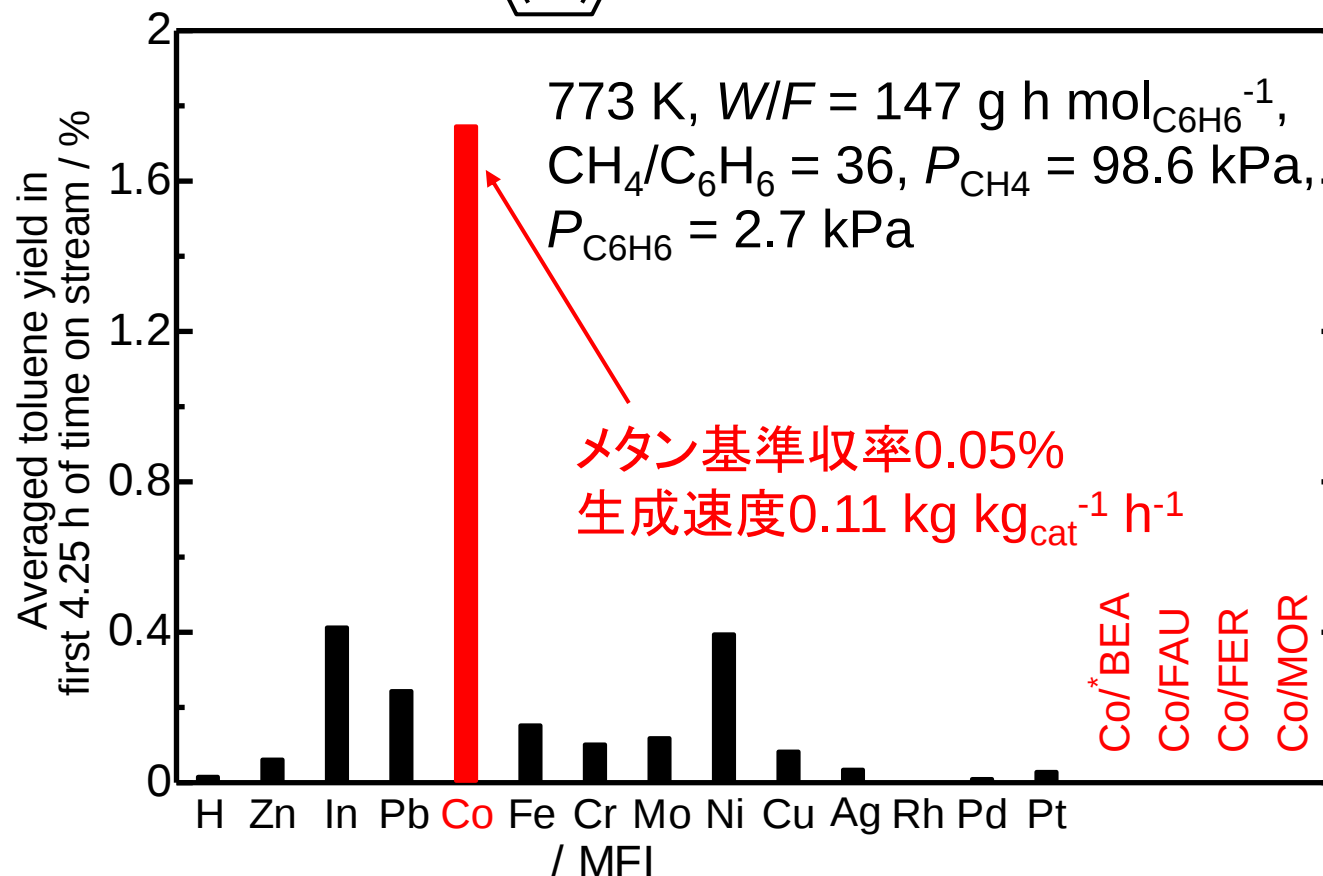
- ・混合気体(orメタン)からの水素の除去が必要.
- ・・・・それが可能であれば, キャリアガス代わりにメタンを循環できる.

メタン中にベンゼン蒸気を流通させ, 研究開始 $\text{CH}_4/\text{C}_6\text{H}_6 > 30$

Co / MFIの活性



metal/ゼオライトの触媒活性
(ベンゼン基準収率)



さまざまなmetal/ゼオライト (MFIは $[\text{Al}_F] = 1.3 \text{ mol g}^{-1}$)上でのトルエン生成速度

CoとMFIの組み合わせだけ活性 (のちにCo/MEL, Co/IMF発見)

・ 同位体を使い, メタンがトルエンのメチル基に, ベンゼンがトルエンのベンゼン環になっていることを証明

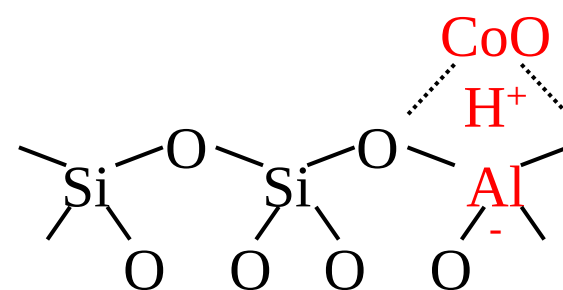
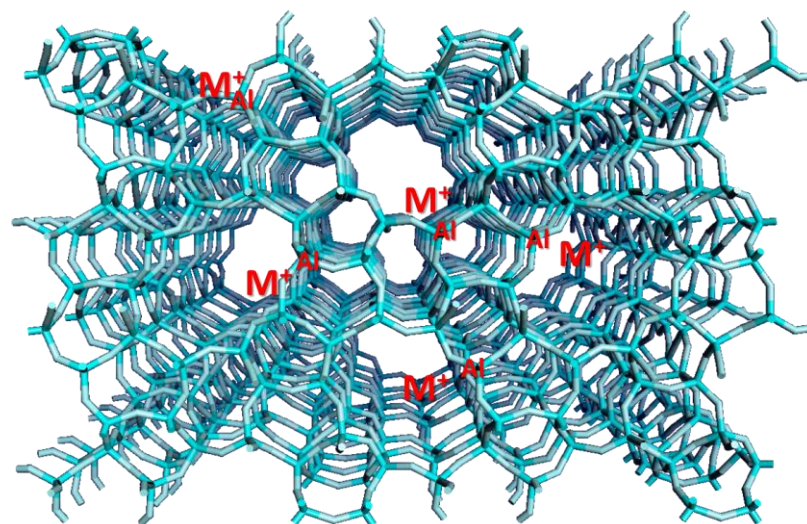
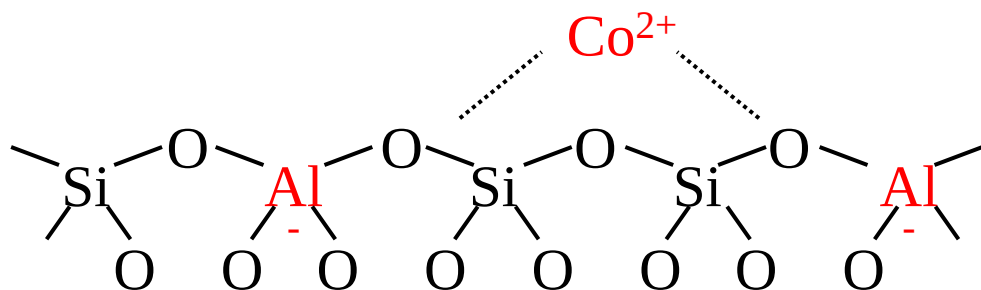
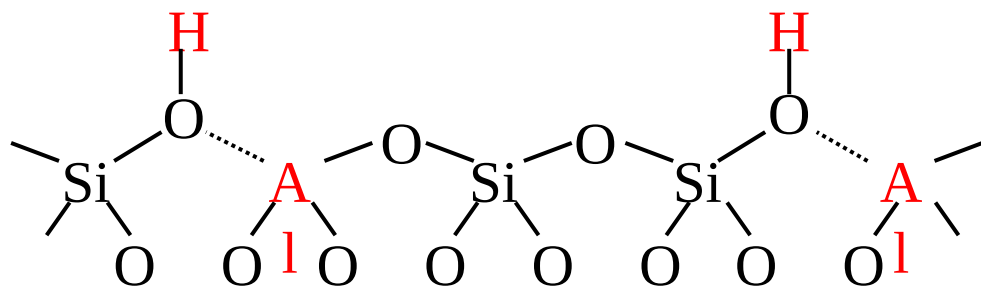
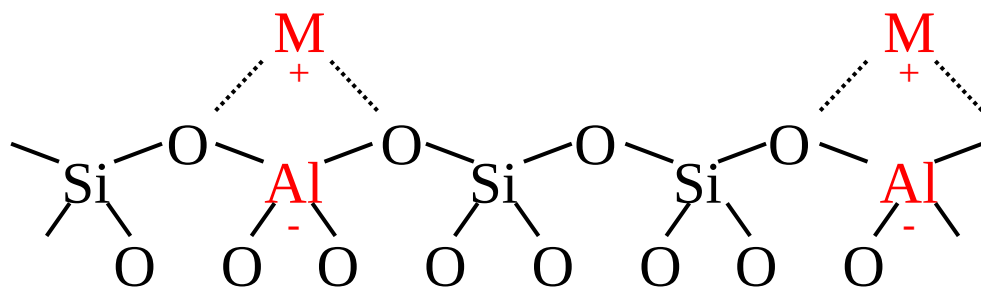
ChemCatChem, **10**, 3806 (2018) 16 cited

Catal. Lett., **149**, 2627 (2019)

ゼオライトのイオン交換機能

ゼオライトは SiO_2 からなりAlを含む3次元結晶で結晶構造に由来するマイクロ細孔を有する物質群

イオン交換機能 = Si^{4+} を Al^{3+} が同型置換して発現



2価カチオンは, 低pHでは左, 高pHでは右のようになる.

右の構造は高温では脱水により変わる.

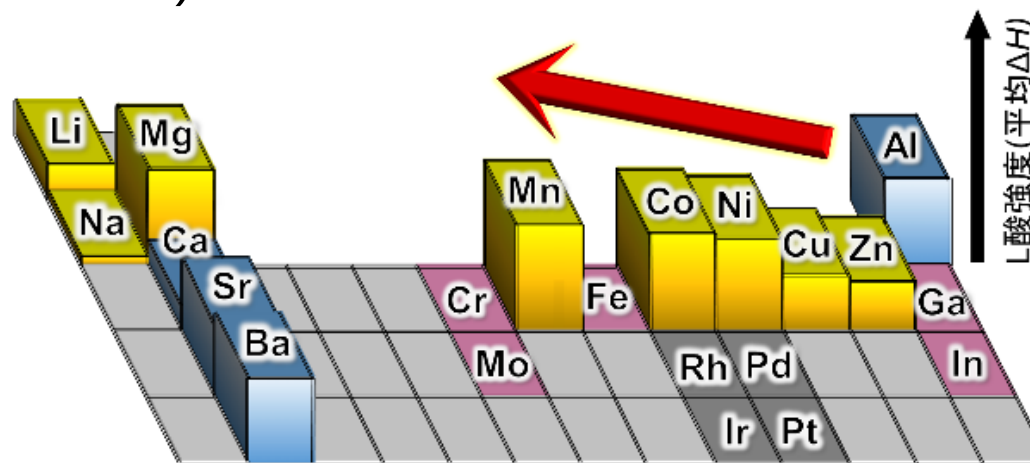
CoとMFIの組み合わせによる強いLewis酸性

アンモニアIRMS-TPD (赤外/質量分析昇温脱離)を活用, ブレンステッド・ルイス酸点それぞれの数と強度を解析

MFI上のさまざまなカチオンのルイス酸強度を比較

・ **Coは最強ルイス酸の一つ**

[*Mol. Catal.*, **435**, 110 (2017);
Micropor. Mesopor. Mater., **310**, 110649 (2020)]



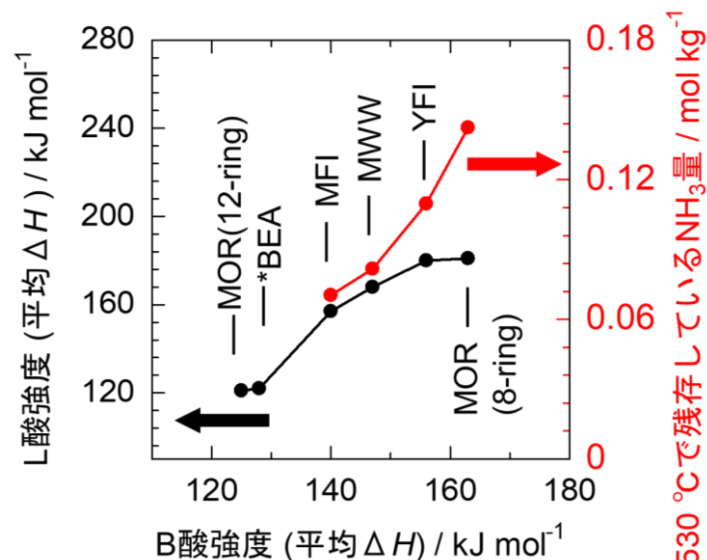
さまざまなmetal/MFI ($[Al_F] = 1.3 \text{ mol g}^{-1}$)上でのルイス酸点のアンモニア脱離エンタルピー

さまざまなゼオライト上のCoカチオンのルイス酸強度を比較

・ H型の時のブレンステッド酸強度が強いほど, Coのルイス酸強度は強い.

・ **MFIは10-ringで最強ルイス酸性をもたらす構造の一つ**

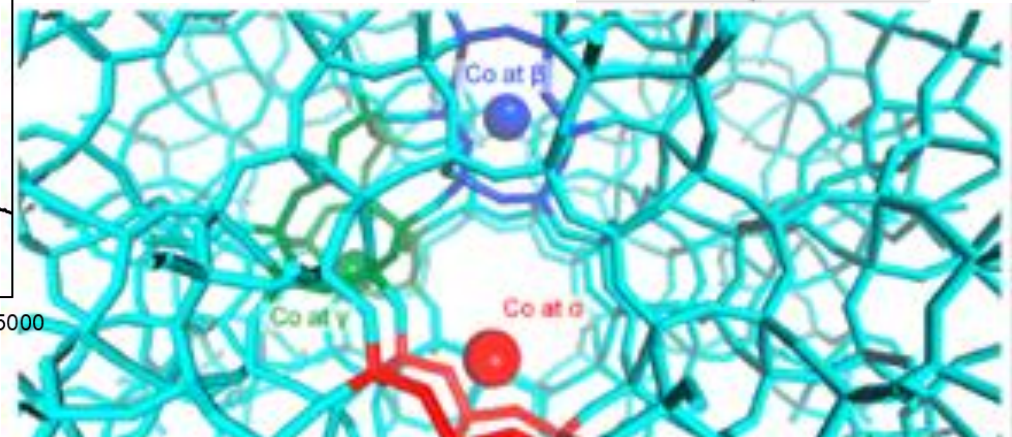
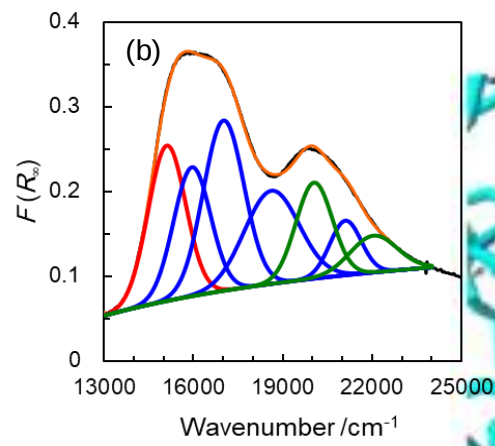
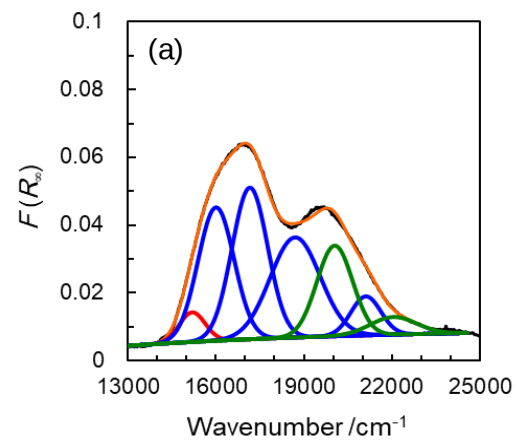
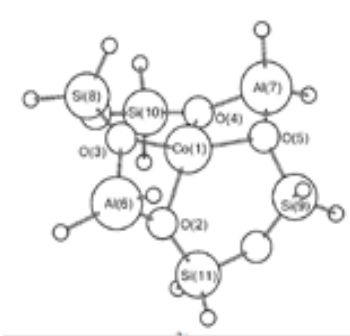
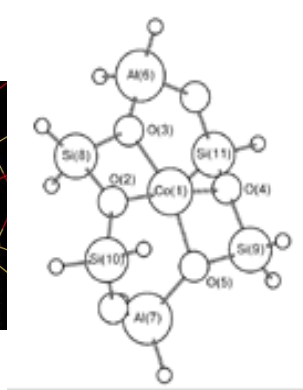
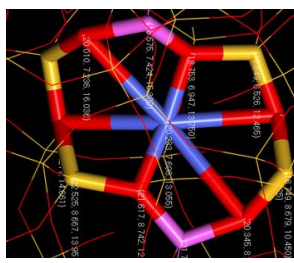
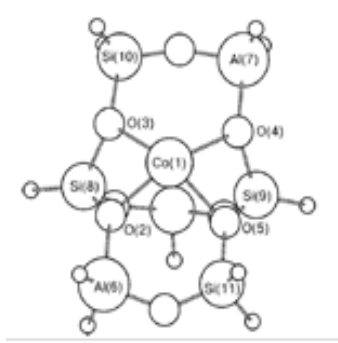
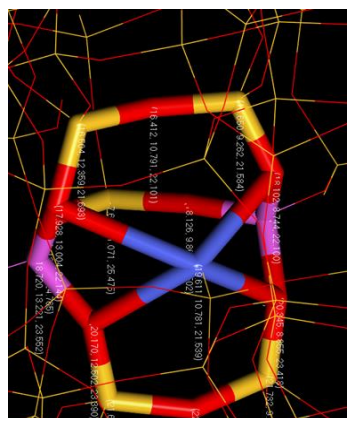
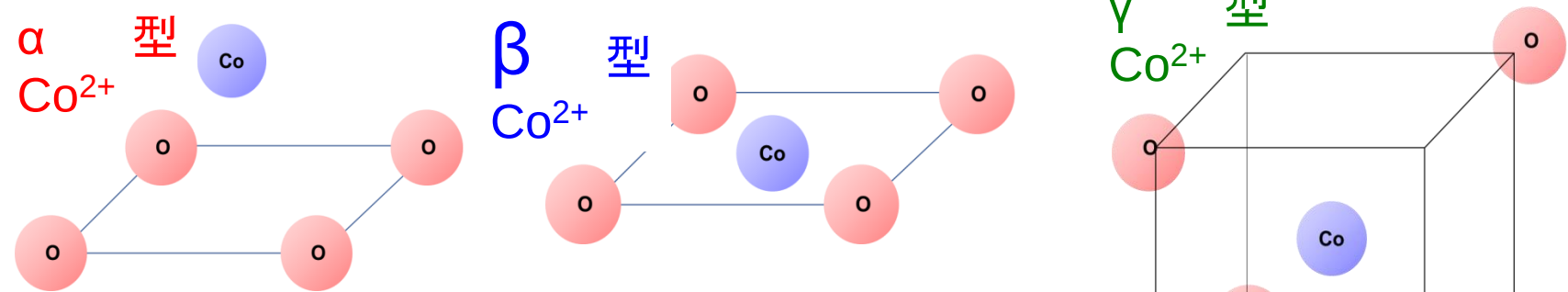
・ **Co/MFIは強いルイス酸**



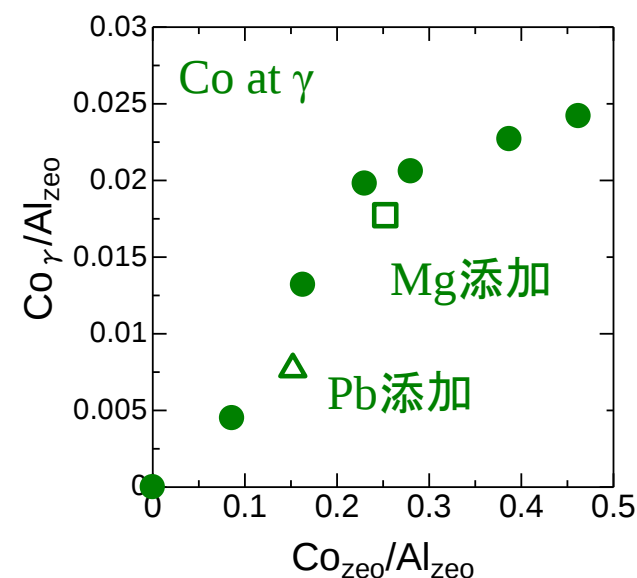
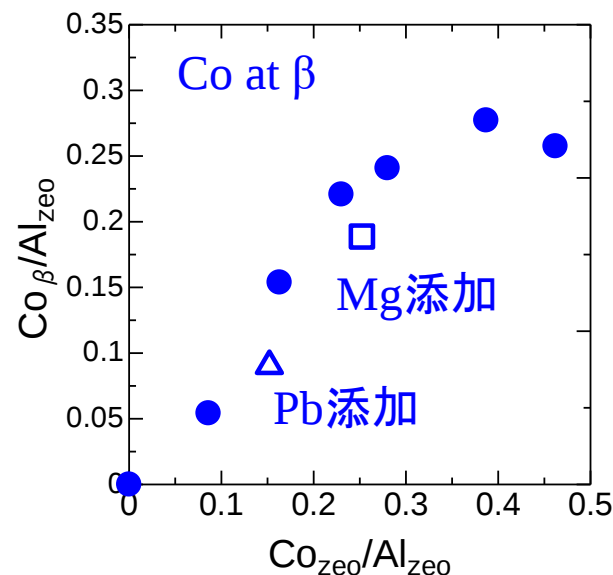
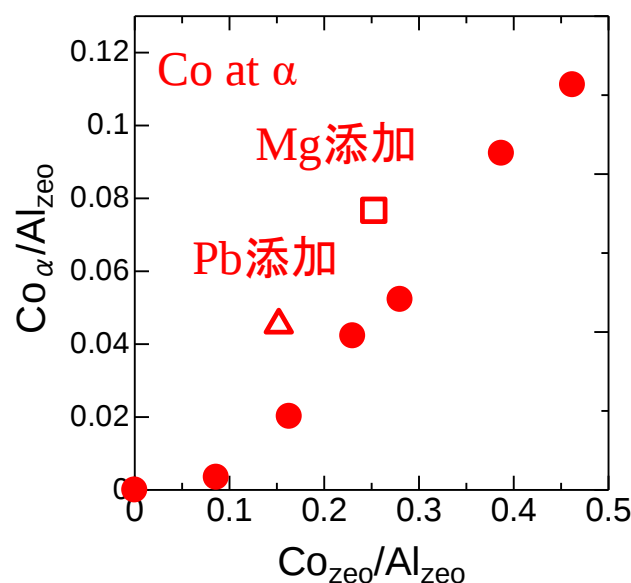
さまざまなCo/ゼオライト上でのルイス酸点のアンモニア脱離エンタルピー(●), ただし測定上限が190 kJ mol^{-1} , および測定終了時の残留アンモニア量(●)

pair Alの相互位置の解析

Co²⁺は3種に分類される. d-d遷移の紫外～近赤外スペクトルで定量可能.



α位置のCo²⁺種の高い活性



全Co量とα, β, γ位置のCo²⁺の量の関係.

高Al [MFI]に硝酸Coのイオン交換でCo²⁺を導入(熱力学的安定性の序列に従ってCo²⁺が入る)

βおよびγ, つぎにαの順にCo²⁺が入る.

αにCo²⁺が入ると活性発現

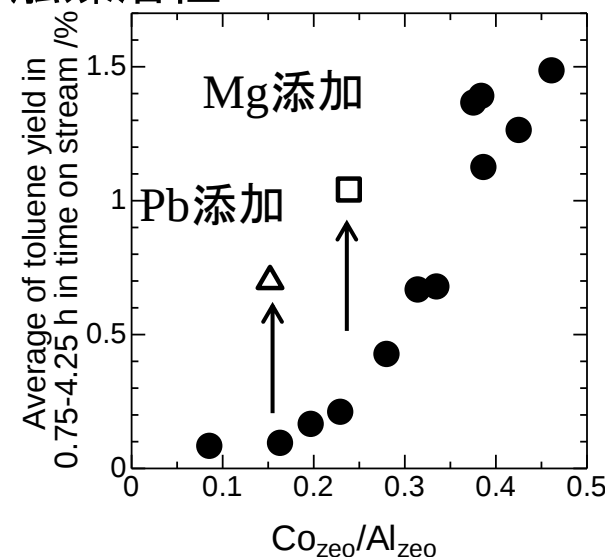
第二成分を添加

Pb²⁺やMg²⁺はβおよびγを占有, Co²⁺はαに追いやられる.

Pb, Mg添加で活性向上

α位置のCo²⁺が活性種

触媒活性

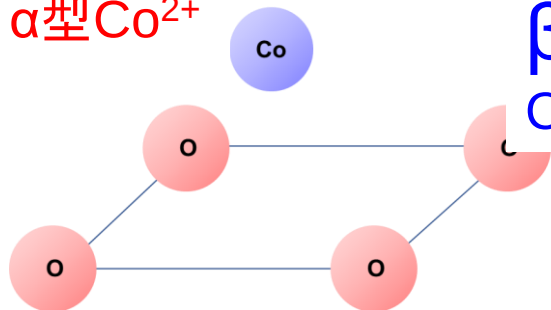


全Co量と活性の関係.

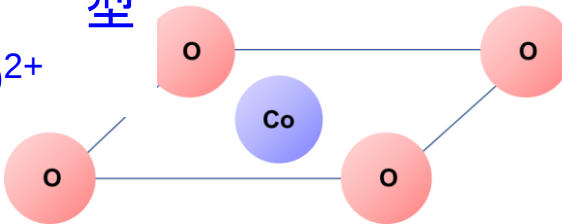
[Catal. Lett., **149**, 2627 (2019); Micropor. Mesopor. Mater., **310**, 110649 (2020)]

α 位置の Co^{2+} 種の高い活性

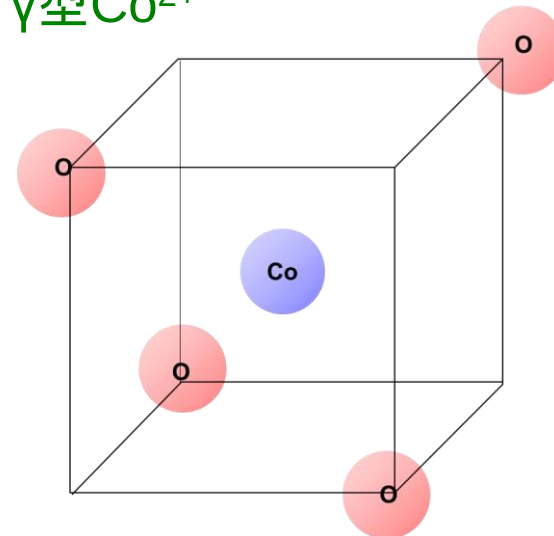
α 型 Co^{2+}



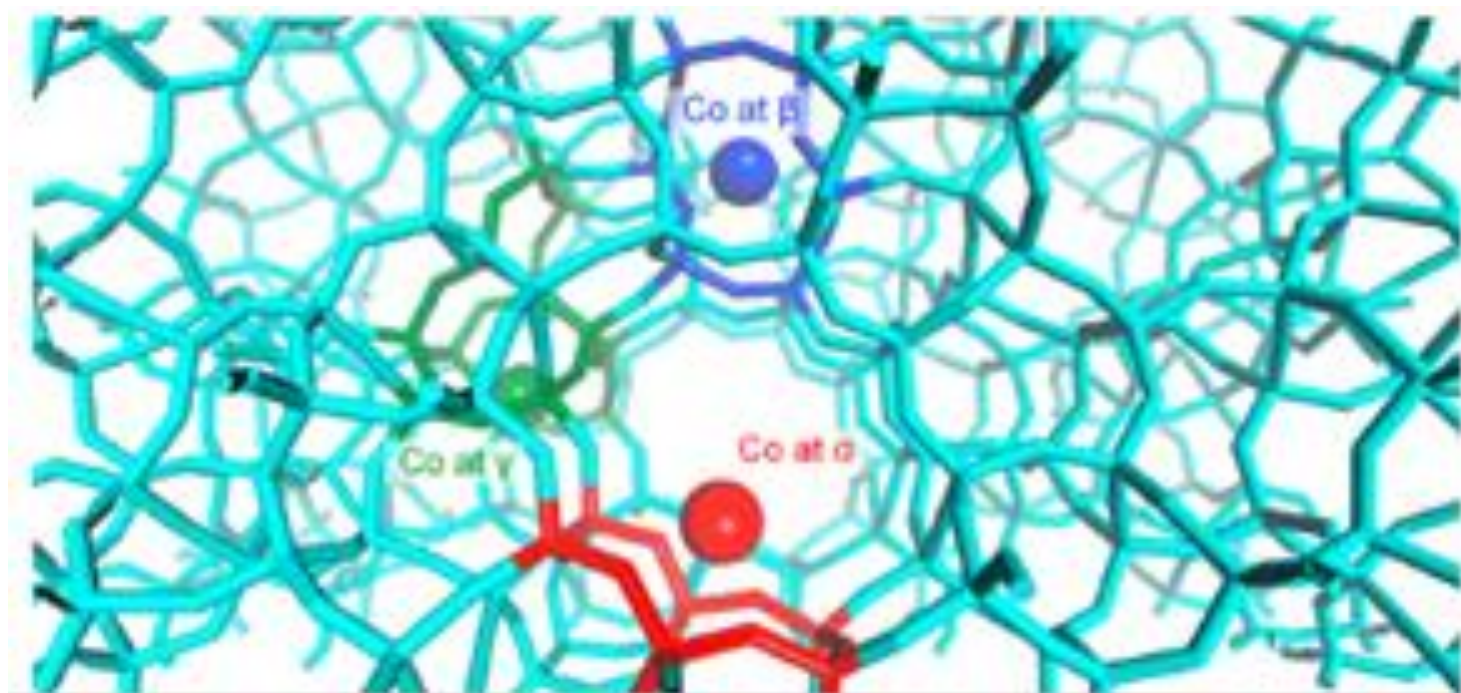
β 型
 Co^{2+}



γ 型 Co^{2+}



α 位置: 空間に突き出ている
ベンゼンが強く吸着可能



[Al_{骨格内}] (骨格内Al濃度)による活性の変化

以下, [X]はゼオライト中のXの濃度(単位の例: mol kg⁻¹)を示す.

さまざまなソースのMFIを担体としたCo/MFIの活性の変化は, [Al_全]では説明がつかず, アンモニアIRMS-TPD法による[イオン交換サイト] = [Al_{骨格内}]の解析が必要であった.

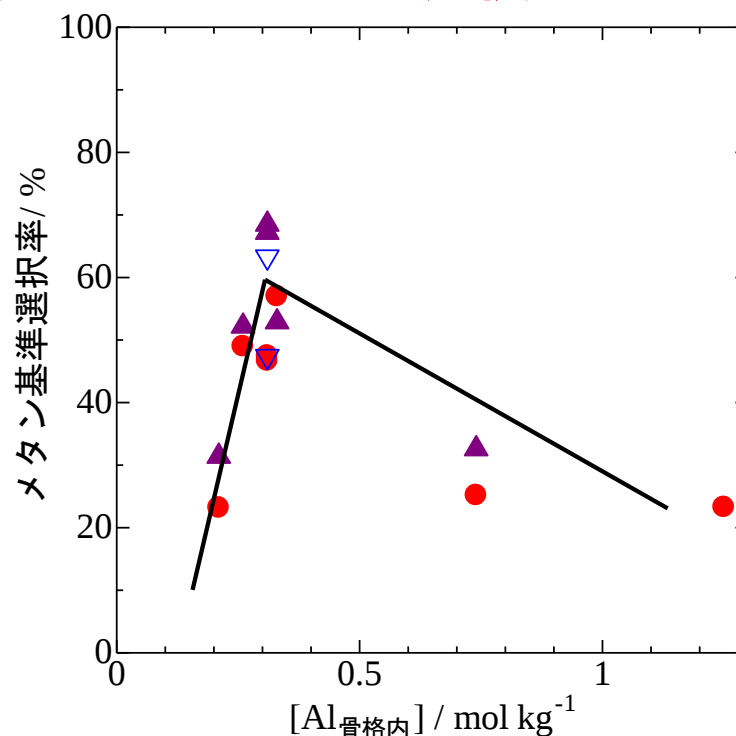
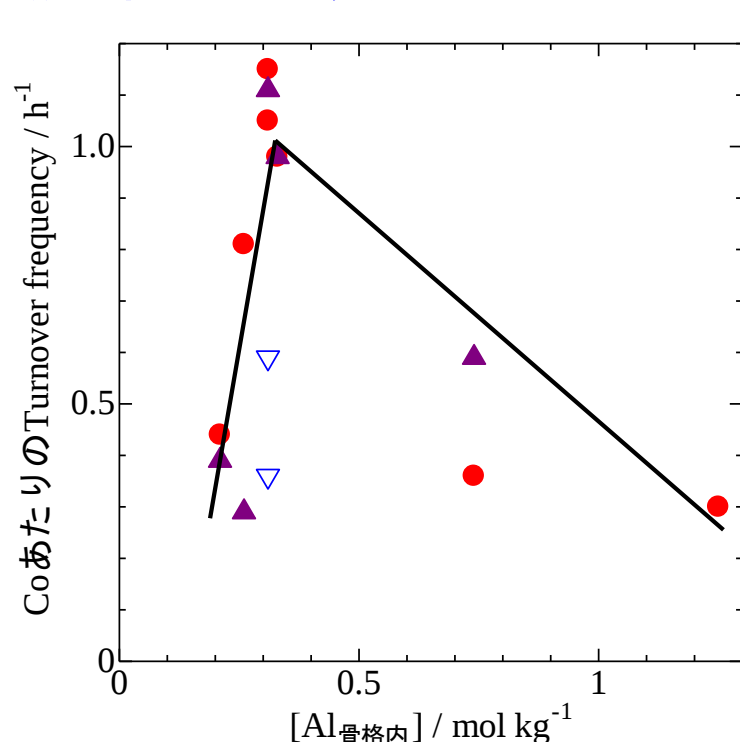
当初の触媒は[Al_{骨格内}] = 1.3 mol kg⁻¹. Industrially-availableなMFIでは最高の[Al_{骨格内}].

低[Al_{骨格内}]では, 硝酸Coのイオン交換では担持不可, 含浸を採用: 微細構造は不均一に. Co²⁺だけではない.

[Co]/[Al_{骨格内}] < 1では触媒活性は[Al_{骨格内}]に対して山形相関性を示す (他の要因も少し影響する).

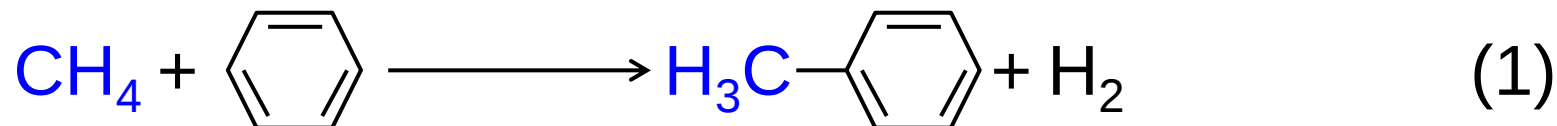
[Al_{骨格内}] = 0.3 mol kg⁻¹で活性最高

副反応(CH₄ → C + 2H₂)は他のCo種でも起きるので, [Al_{骨格内}] = 0.3 mol kg⁻¹で選択性も最高 (触媒性能の観点からはこちらが重要). この時点で選択率50%に到達**.**



[Co]/[Al_全] = 0.3 (▲), 0.6 (●), 0.9 (▼)を有するCo/MFI上での, (左) Co原子1個あたりの活性と(右)メタン基準選択性. 813 or 773 K, W/F = 147 g h mol_{C₆H₆}⁻¹, CH₄/C₆H₆ = 36, P_{CH₄} = 98.6 kPa, P_{C₆H₆} = 2.7 kPa.

ここまでのまとめ



強いLewis酸性を持つCo/MFIが活性.

開いた空間に突き出すα位置のCo種が活性.

[Al_{骨格内}] = 0.3 mol kg⁻¹で活性・選択性が最高.

*活性化エネルギーは[Co]や[Al骨格内]に敏感で, 最低で100 kJ mol⁻¹程度.

量子化学計算

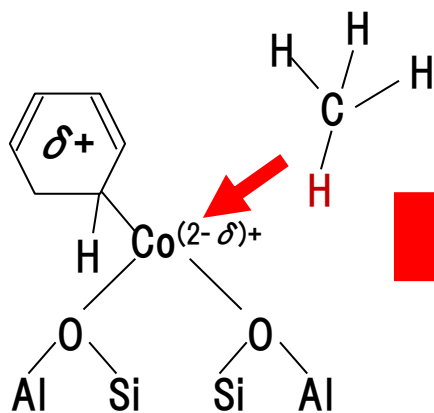
実験ではベンゼンの存在によりCH₄の反応性が向上



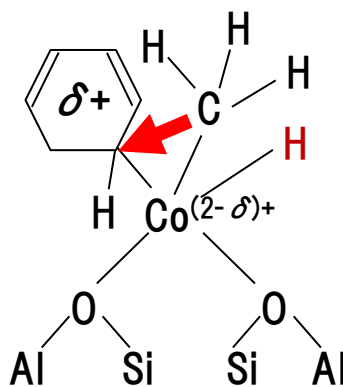
ベンゼン吸着後にCH₄から解離したCH₃とベンゼンが反応する経路について計算

本計算で起こると考えられる反応プロセス

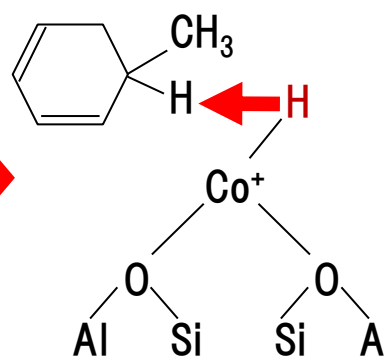
ベンゼンの吸着



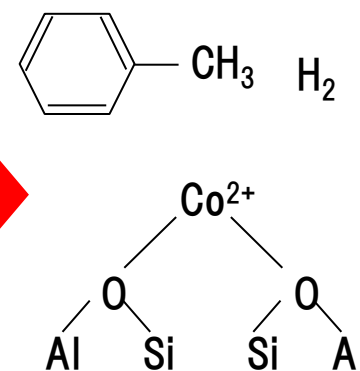
CH₄の解離



ベンゼンの
メチル化



トルエンと水
素の生成



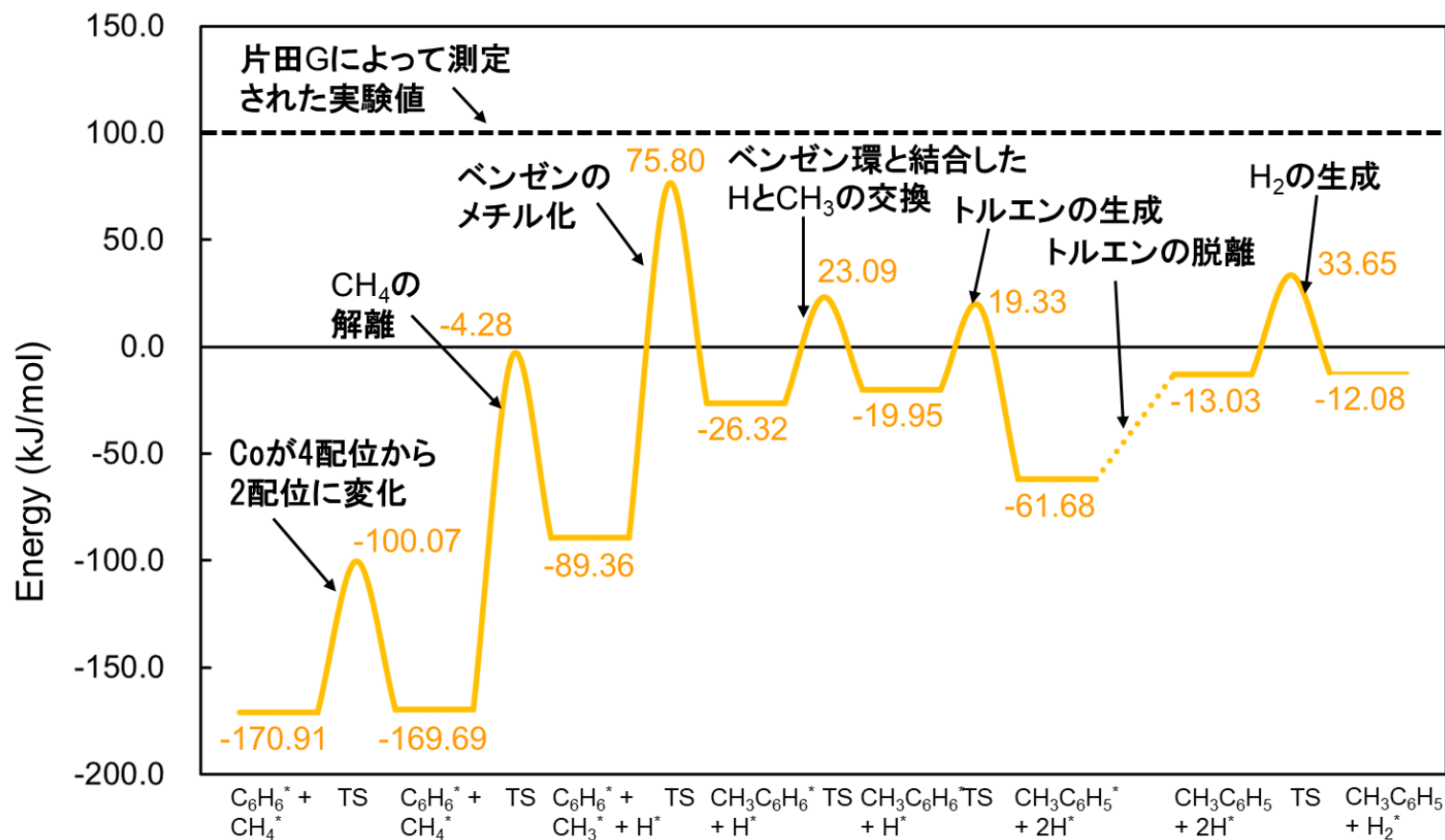
ベンゼンが吸着したCo/MFI
における反応を解析



ベンゼンによって変化する
メチル化の反応経路を検討

反応の原動力

*原点は孤立したCo-MFI、CH₄、ベンゼンのエネルギーの和



ベンゼンのメチル化に対する遷移状態で実験で測定された
トルエン生成反応に必要なエネルギーである100 kJ/molに近い



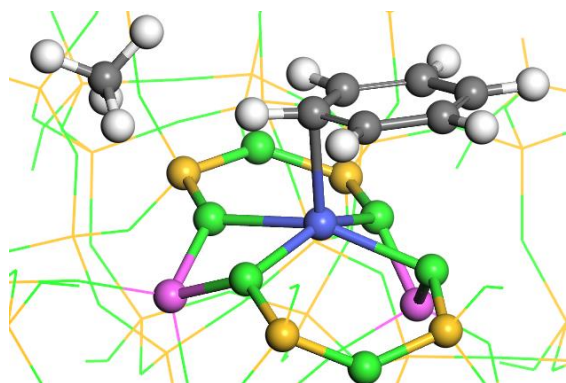
Al原子が離れた活性点において実験条件下でベンゼンのメチル化反応が進行可能
強Lewis酸性Co種へのベンゼンの吸着が反応の原動力

CoとAlの位置の影響

*原点は孤立したCo-MFI、CH₄、ベンゼンのエネルギーの和

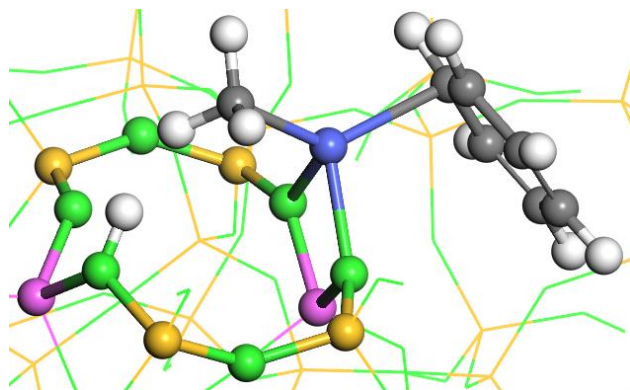
Al濃度が高いCo-MFIの活性点の構造

CH₄吸着



-115.66 kJ/mol

CH₄解離

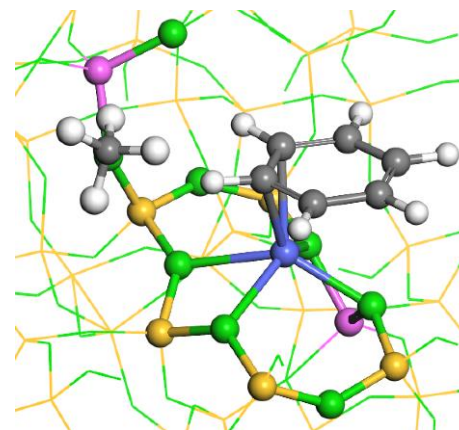


-0.70 kJ/mol

反応エネルギー 114.96 kJ/mol

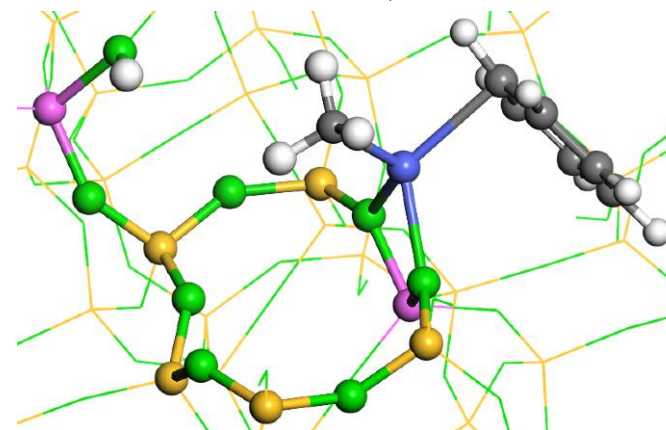
Al濃度が薄いCo-MFIの活性点の構造

CH₄吸着



-170.91 kJ/mol

CH₄解離



-89.36 kJ/mol

反応エネルギー 81.55 kJ/mol

左のモデルでは塩基点のOとCo間の結合解離が必要なため、反応エネルギーが高くなったと考えられる

本反応の特徴

1. 開いた空間に突き出す α 位置の強Lewis酸性Co種にベンゼンが吸着し、遷移状態のエネルギーを低減.
2. Al同士が0.7 nm離れたときに活性発現. 微細構造が重要.

この時点で、残る課題は副反応($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)
系内に混入した微量の酸素によって副反応が促進されていたことが判明……酸素が水素生成を促進するという異常な現象だが、事実.

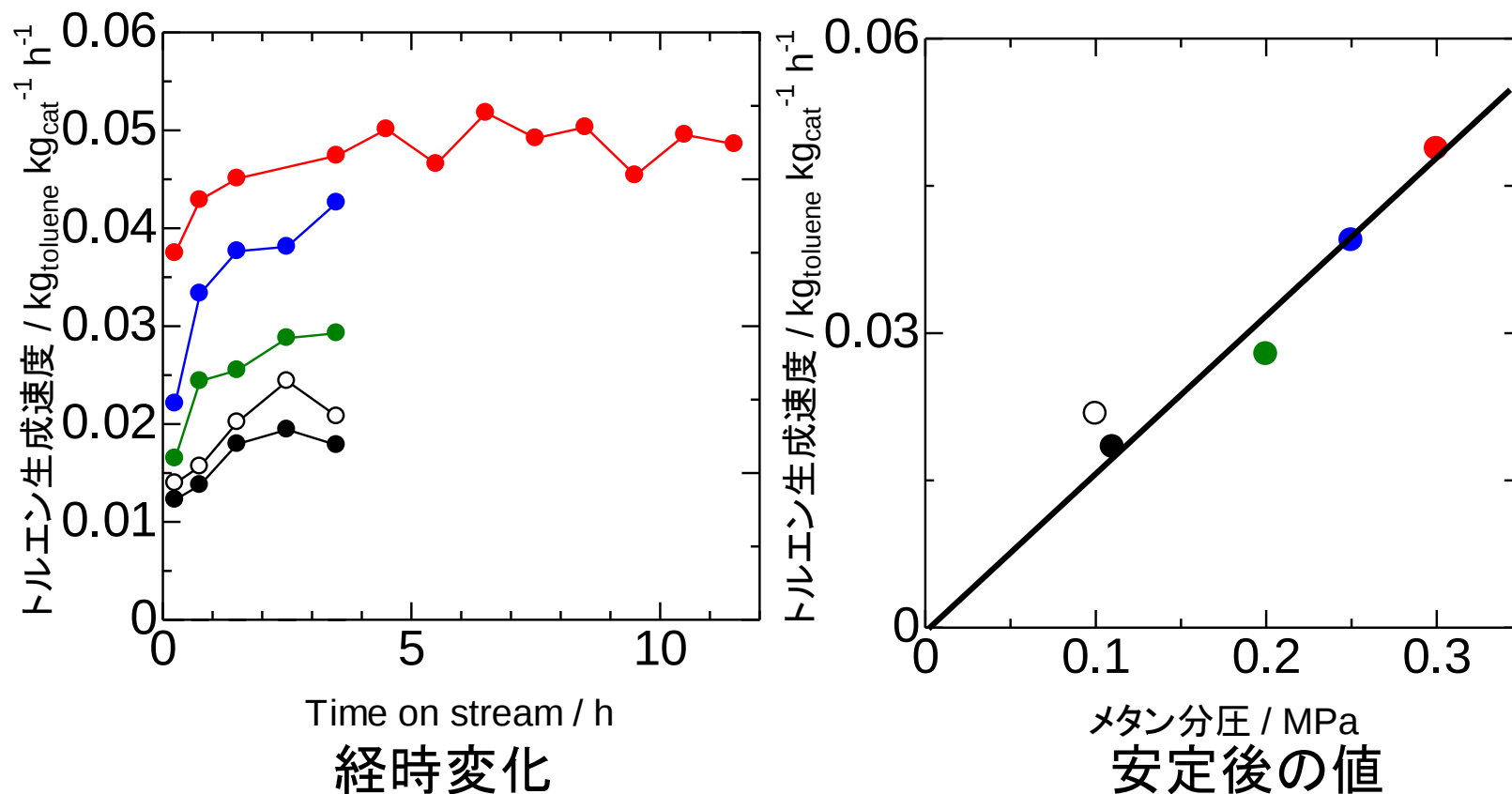
反応装置や継ぎ手を金属製にして、酸素を概ね遮断すると、副反応を著しく抑制、メタン基準選択率は80%に.

メタン加压による目的反応の加速

選択率も高くなったので、速度を上げるためにメタン分圧を上げてみた

813 K, $[Al_{\text{骨格内}}] = 0.3 \text{ mol kg}^{-1}$, $[Co]/[Al_{\text{全}}] = 0.6$ の Co/MFI 0.3 g

C_6H_6 分圧 2.7 kPa (氷温の蒸気圧) (少しぶれるときあり), 流速 $1.5 \mu\text{mol s}^{-1}$



	CH ₄ 分圧 MPa	CH ₄ 流速 $\mu\text{mol s}^{-1}$	CH ₄ / C ₆ H ₆
●	0.30	60	111
●	0.25	51	92
●	0.20	43	73
●	0.11	22	40
○	0.10	20	36

○はガラス製

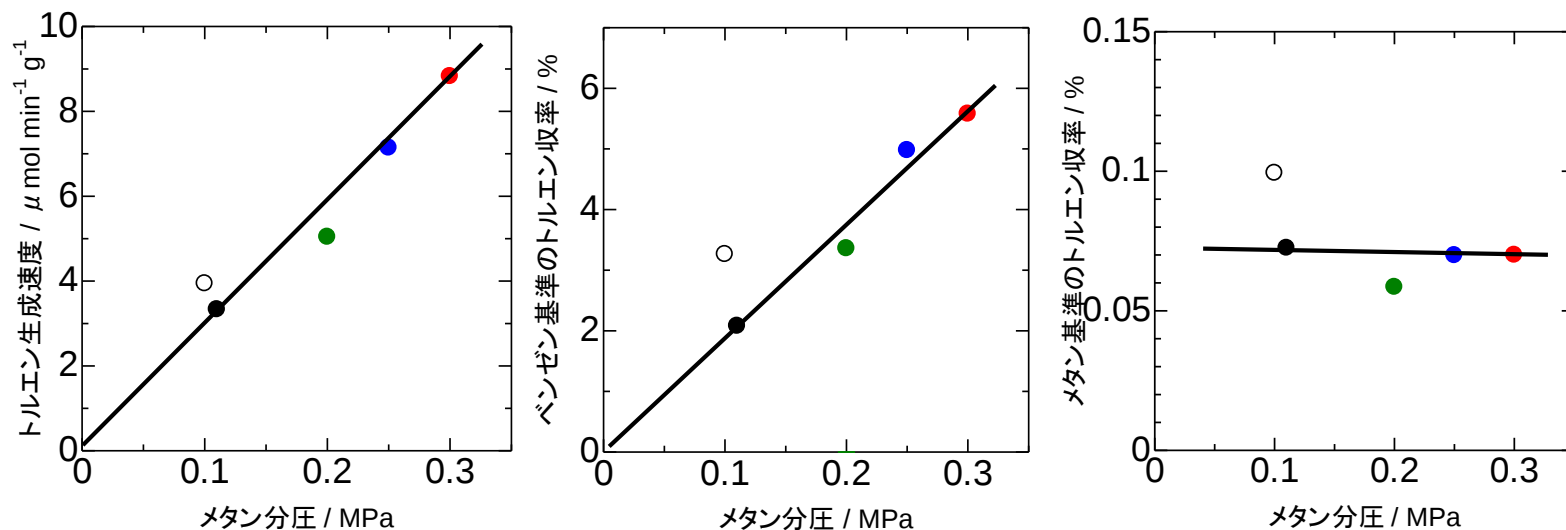
目的反応 ($CH_4 + C_6H_6 \rightarrow H_3C-C_6H_5 + H_2$) の速度は **メタン分圧に対して1次**

メタン加圧による目的反応の加速

選択率も高くなったので、速度を上げるためにメタン分圧を上げてみた

813 K, $[\text{Al}_{\text{骨格内}}] = 0.3 \text{ mol kg}^{-1}$, $[\text{Co}]/[\text{Al}_{\text{全}}] = 0.6$ の Co/MFI 0.3 g

C_6H_6 分圧 2.7 kPa (氷温の蒸気圧) (少しぶれるときあり), 流速 $1.5 \text{ } \mu\text{mol s}^{-1}$



前ページと同じデータ: 縦軸の表現を変えた

	CH_4		$\text{CH}_4/\text{C}_6\text{H}_6$
	分圧 MPa	流速 $\mu\text{mol s}^{-1}$	
●	0.30	60	111
●	0.25	51	92
●	0.20	43	73
●	0.11	22	40
○	0.10	20	36

○はガラス製

安定後の値

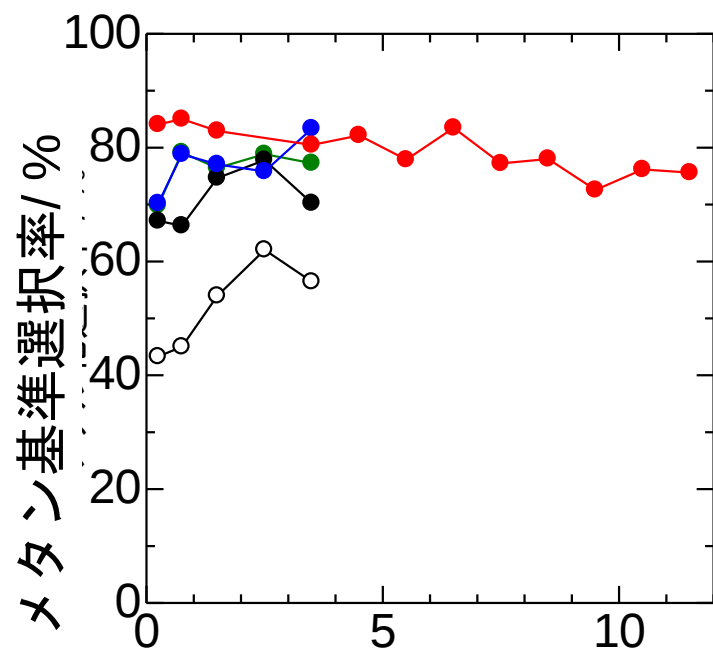
目的反応 ($\text{CH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2$) の速度はメタン分圧に対して1次

メタン加压による選択性の変化

選択率も高くなったので、速度を上げるためにメタン分圧を上げてみた

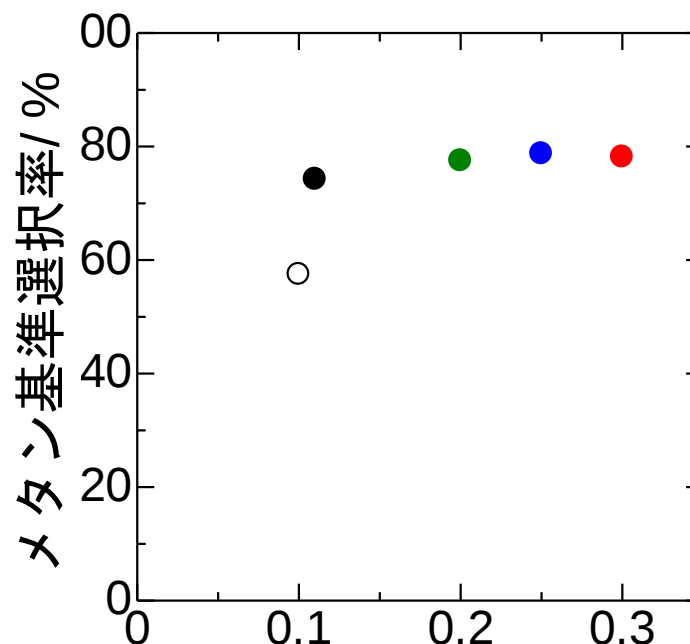
813 K, $[Al_{\text{骨格内}}] = 0.3 \text{ mol kg}^{-1}$, $[Co]/[Al_{\text{全}}] = 0.6$ の Co/MFI 0.3 g

C_6H_6 分圧 2.7 kPa (氷温の蒸気圧) (少しふれるときあり), 流速 $1.5 \text{ } \mu\text{mol s}^{-1}$



Time on stream / h

経時変化



メタン分圧 / MPa

安定後の値

	CH ₄		CH ₄ / C ₆ H ₆
	分圧 MPa	流速 μmol s ⁻¹	
●	0.30	60	111
●	0.25	51	92
●	0.20	43	73
●	0.11	22	40
○	0.10	20	36

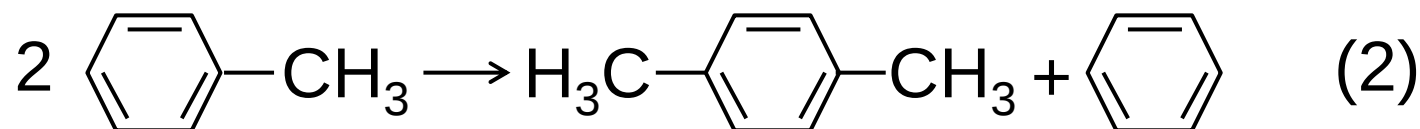
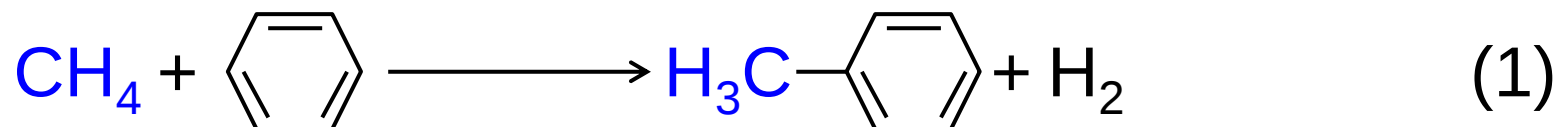
○はガラス製

目的反応($CH_4 + C_6H_6 \rightarrow H_3C-C_6H_5 + H_2$)の速度はメタン分圧に対して1次

ベンゼン環収支は安定, ベンゼン環を持つ副生成物は少量のキシレン, エチルベンゼンのみ(目的生成物に入れてもよい)なので, ベンゼン由来の目的反応選択率はほぼ100%

メタン由来の選択率は酸素漏れ込み無しで>75%, メタン高分圧でも下がらない

実現できること



- ・メタンによるベンゼンのメチル化(1)を高い効率と選択性で実施できる.

反応速度式を確立しており, 求められる生産速度に必要な条件などは速度式から計算できる.

- ・形状選択的トルエン不均化(2)と組み合わせ, トルエンとメタンからパラキシレンを製造することができる.

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、石油精製過程におけるベンゼン-トルエン-キシレン間の需給調整に適用することでメチル化剤コストを低減するメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、トルエン不均化においてパラキシレン選択性の高い触媒を用いた新プロセスを構築したとき、トルエンの価値が向上するのでベンゼンとメタンからトルエンを製造する本当の価値が現れることが期待される。
- また、達成された反応機構に着目すると、トルエンからキシレンへの直接転換、エチルベンゼン製造や他のアルキル芳香族製造に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、反応速度は低いが圧力に比例することがわかっているので高圧で高い反応速度と選択率を両立することを実証する試験に取り組んでいる。
- 本反応は平衡の制約を受けるが、反応途中、あるいは直後に混合気体から最も分子径の小さい水素を透過膜によって除去することができれば平衡の制約を破ることができる。近年は好適な無機膜が開発されており、膜による水素分離を組み合わせる研究を行っている。

企業への期待

- ベンゼンとトルエンの現在の価格差から利益が生じないが、周辺環境によってメリットが生じる可能性を持つ反応である。メリットの出せるケーススタディの提案を期待する。
- 混入空気が有害であるとか、高圧で性能が上がるなど、ラボより大スケールの方がパフォーマンスが上がるタイプの反応であるので、実証試験ができることを期待する。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : アルキル基含有芳香族炭化水素の製造方法及びアルキル化反応用触媒
- 出願番号 : 特願2021-86458
- 出願人 : 鳥取大学、水澤化学工業株式会社
- 発明者 : 片田直伸、金原慶吾、松原仁志、辻悦司、菅沼学史、荻野智大、小野裕史

産学連携の経歴

- 2017年-2022年 JST CREST事業に採択
- 2019年- 水澤化学工業株式会社と共同研究実施

お問い合わせ先

鳥取大学

研究推進機構研究戦略室 徳山 隆則

T E L 0 8 5 7 - 3 1 - 5 7 0 1

F A X 0 8 5 7 - 3 1 - 5 5 7 1

e-mail ken-somu@ml.adm.tottori-u.ac.jp