

補助事業番号 2024M-390
補助事業名 2024年度 メタノールからの炭化水素選択合成を実現するゼオライト触媒の開発補助事業
補助事業者名 東京科学大学 助教 木村健太郎

1 研究の概要

循環型社会の構築に際し、CO₂等から生成されるメタノールの有用化学物質への変換技術が注目されている。その一つとしてメタノールから有用化学物質であるオレフィン類および芳香族に変換する技術がある。これは、MFI型ゼオライト(ZSM-5)の酸点上において、メタノールを脱水・多量化し、オレフィン類に変換、その後オレフィン類を環化することで、芳香族を合成する。しかし、ZSM-5上では、反応性の高いオレフィン類と芳香族類の重合が過度に進行すると、“炭素数9個以上の炭化水素(炭素前駆体)”が生成、その後固体の炭素質となり、酸点を被覆することで触媒活性が低下する。これに対し、MFIゼオライトに水素化能を有する金属を担持すると、炭素前駆体の生成を抑制される。しかし、高温条件下では金属の凝集が起き、水素化能が低下する。また、従来の担持方法では金属種は主にゼオライト外表面に存在していたため、ゼオライト細孔内部に存在する酸点上での反応を制御することは困難であった。以上のことを踏まえると、

- ✓耐熱安定性を付与した金属種の創製(水素化能の維持)
 - ✓ゼオライト細孔内部の酸点到隣接する金属の配置(炭素前駆体の迅速除去)
- を実現する触媒構造の設計が鍵となる。

本事業はこれらの触媒設計指針に基づき触媒開発を行った。

2 研究の目的と背景

化学製品(主に炭素が原料)を持続的に製造するには、カーボンリサイクル技術の開発が急務となる。特に、CO₂由来のメタノールからのオレフィン類、芳香族類製造は、ゼオライト酸点上で容易に行えるため重要技術である。しかし、酸点上では、炭素析出による活性低下が課題となる。これらに対し、水素化能を有する金属をゼオライト外表面に担持し、炭素析出を抑制しつつ、炭化水素を合成する触媒が検討されてきたが、金属が容易に熱凝集する(失活)、かつ酸点到隣接した金属が少ないため、長時間炭素析出を抑制することが困難となっている。本事業では、CO₂由来メタノールからの炭化水素の選択合成を実現する触媒構造の創製を行う。本触媒構造は、ゼオライト内部に金属微粒子を固定化することで、①金属と酸点との隣接構造、②熱安定性の高い金属微粒子の担持、という特徴を有し、酸点上での炭素析出を迅速な水素化により制御する、かつ熱凝集抑制効果により長期的に炭素析出抑制を維持する。さらに、③メソ孔導入による触媒活性点の表面積を拡張し、各活性点の位置、水素化能を厳密に制御することでメタノールから任意の炭化水素(オレフィン、芳香族)への選択合成を実現する。

本事業の目的は、ZSM-5(主はミクロ孔, 0.55 nm)内部に金属微粒子を固定化し、かつメソ孔(>2 nm)を含有した触媒の開発である。これにより、酸点密度の高いゼオライト内部に金属を高分散に配置し、かつメソ孔により触媒表面積が増加させ、物質の拡散性を向上させる。これらを実現するために以下の検討を行った。

- ① 金属微粒子とメソ孔をZSM-5ゼオライト内部に導入した触媒の調製
- ② 調製した触媒の各性状とメタノールから生成される炭化水素分布の関係性および触媒の耐久性評価

3 研究内容

(1) 階層型ゼオライト触媒およびゼオライトへの金属導入

①メソ孔ゼオライトの合成条件の検討

120°C, 48時間, その後150°Cで水熱処理を施すことで、メソ孔が導入されたMFIゼオライトの合成に成功した。また、このときPtを導入しても同様な細孔性状が得られており、ゼオライト合成には金属の存在は影響されない。

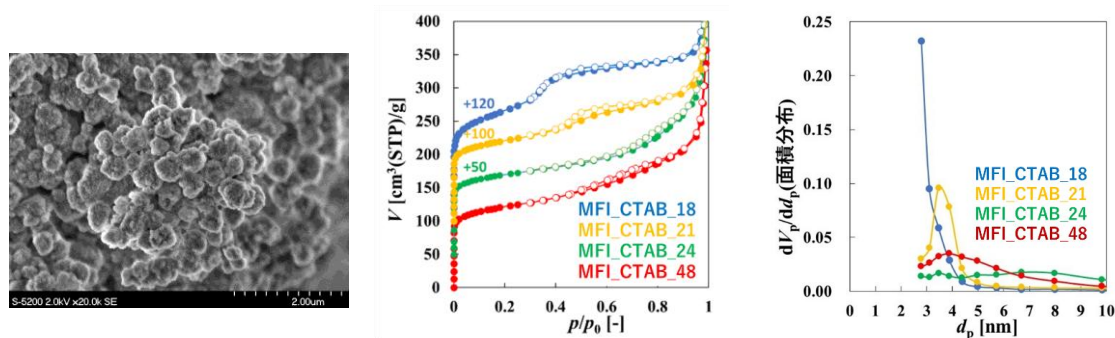


Fig. 1 メソ孔導入ZSM-5ゼオライトのSEM像および細孔性状

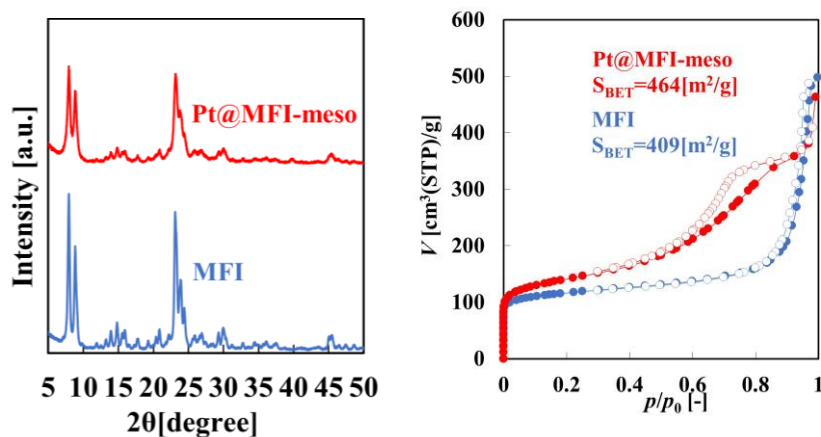


Fig. 2 Ptおよびメソ孔導入ZSM-5ゼオライトのXRDパターンおよび細孔性状

③ メソ孔ゼオライトの合成段階における金属状態の検証

含浸法で調製した Pt/MFI は TOL 及び TMB の両分子に対して水素化が進行したことから Pt 粒子は MFI ゼオライトの外表面に存在する。また界面活性剤を添加せずに水熱合成により調製した Pt@MFI は TOL のみ水素化が進行していたが TMB は水素化が進行しなかったことから Pt 粒子は MFI ゼオライトの粒子間に存在することを示した。しかしながら界面活性剤を添加して、水熱合成により調製した Pt@MFI-meso は TOL 及び TMB の両分子に対して水素化が進行しなかった。これらより、ゼオライト内部に Pt を固定化することに成功したものの、界面活性剤を用いた合成では再度検討する必要がある。

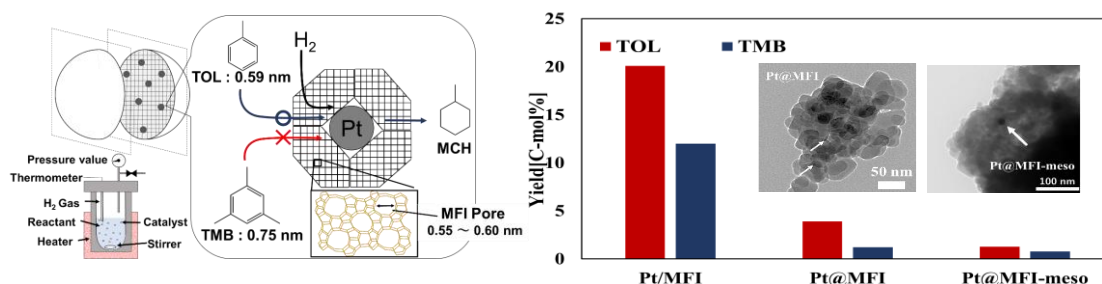


Fig. 3 選択的な芳香族水素化試験 (Ptの固定化位置)

(2) メタノール変換反応

① メソ孔導入ZSM-5ゼオライトの適応

メソ孔の存在による生成物の影響を調査するためにH+型にイオン交換したゼオライトを用いて、H-MFI, H-MFI-meso触媒のメタノール転換を実施した。

階層型ゼオライトであるH-MFI-mesoはH-MFIと比較してC4パラフィンの生成が多く、重質分の生成割合が低くなっている (Fig. 4)。階層型ゼオライトではゼオライトの粒子が小さく、外表面積が大きいいため、生成オレフィンへの水素移行反応が促進されたためパラフィン類の生成が多くなった。また、メソ孔が存在するため生成物の拡散性が向上したため、芳香族類の過剰な重合抑制したことから重質分の生成が抑制されたと考えられる。

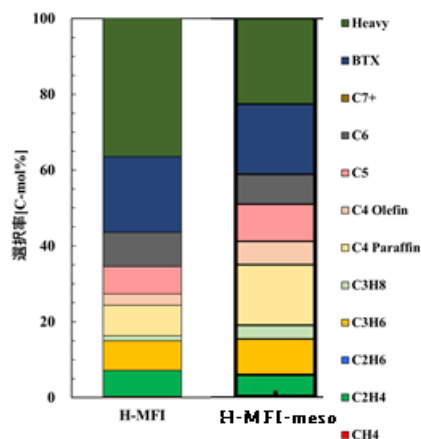


Fig. 4 階層型ゼオライト触媒によるメタノール転換反応における生成物の影響結果

② 金属微粒子内包ゼオライト触媒の適応

水素化能を有するPt担持の影響を調査するためにH+型にイオン交換したゼオライトを用いて、H-MFI, Pt/H-MFI/ Pt@H-MFI触媒のメタノール転換反応を行った。

Ptが存在するPt/H-MFIはPt@H-MFIはPtが存在しないH-MFIと比較してプロパンの生成割合が高くなった (Fig. 4). Pt上でメタノールを水素と一酸化炭素への分解が生じた後, 生成水素がオレフィン類へ水素化したことが示唆される. また, Pt/H-MFIの方がPt@H-MFIよりプロパンの生成割合が高いことはPt/H-MFIは外表面にPtが存在するため多くのメタノールがPt上で分解したのに対して, Pt@H-MFIはPt粒子がゼオライトの粒子間に存在するため外表面の酸点で多くのメタノールが消費されPt上でメタノールの分解が少量であったと考えられる.

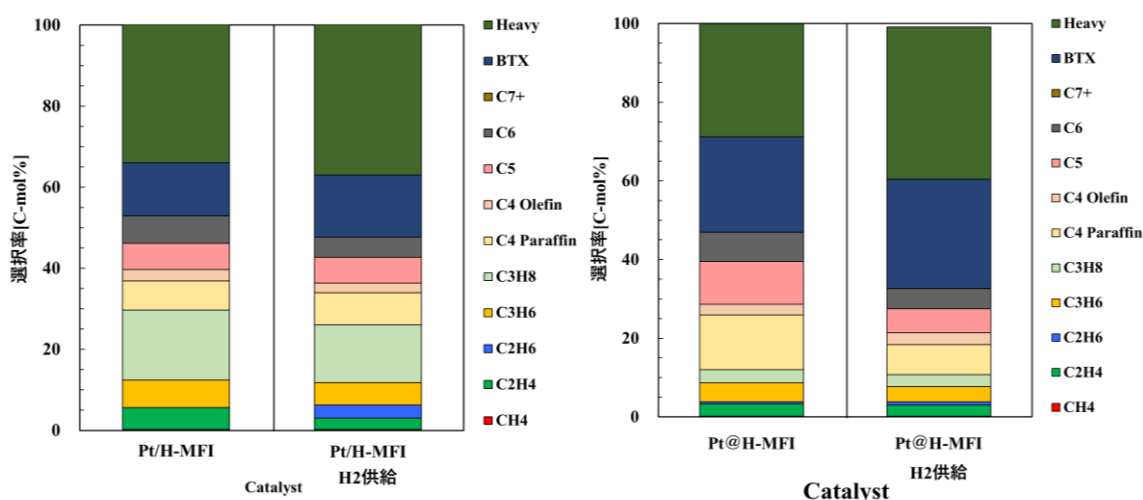


Fig. 4 H2供給によるメタノール転換反応における生成物の影響結果

Table TG測定によるコーク析出量の評価

Sample	炭素析出量[wt%]	Sample	炭素析出量[wt%]
Pt/MFI	3.8	Pt@MFI	4.0
Pt/MFI, H ₂ feed	3.0	Pt@MFI, H ₂ feed	3.1

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

現在, CO₂変換が注目を集めており, 特にメタノール合成が有望視されている. このメタノールはゼオライトによりオレフィン, 芳香族に変換される. ただし, 反応中に炭素析出による触媒劣化については対処する必要がある.

本触媒は, 水素化能を有したゼオライト触媒により炭素析出に関わる前駆体を除去し, 長時間安定性を実現する材料である. そのため, 今後想定されるメタノール変換反応における問題点を解決するものであり, 直接実プロセスの触媒として活用されることが期待される.

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

2022年度～東京科学大学

金属内包ゼオライト触媒の開発、バイオマス変換等に携わっており、本研究は金属内包ゼオライト触媒をバイオマスに由来する含酸素化合物の変換に適応したものである。以前からバイオマスの変換反応に関しては副反応を抑制する取り組みを行っており、本反応では炭素前駆体を水素化により抑えるという命題があること、ここから金属内包ゼオライトを用いた検討を着想している。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

発表

1. 浅海礼智ら, “Zn, Alを骨格導入したMFIゼオライト内包Pt触媒の開発とエタン脱水素芳香族化反応への適用”, 石油学会第67回年会 2025年5月27日
2. 浅海 礼智ら, “Zn含有MFIゼオライト内包Pt微粒子触媒の調製とエタン脱水素反応への適用”, 第40回ゼオライト研究発表会 2024年12月4日
3. 吉田 賢一ら, “金属微粒子を内包させた階層型ゼオライトによるメタノールからの炭化水素合成”, 第40回ゼオライト研究発表会 2024年12月2日
4. 吉田賢一ら, “カチオン性界面活性剤を用いた階層型ゼオライト内包金属微粒子触媒の開発”, 第54回石油・石油化学討論会 2024年11月29日
5. Raichi Asami et al., Development of MFI zeolite-encapsulated platinum catalyst by zeolite conversion of metal-supported silica gel and its application to ethane dehydrogenation reaction, CSChE 2024 2024年10月8日

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京科学大学 (トウキョウカガクダイガク)

住 所： 〒152-8552

東京都目黒区大岡山2-12-1

担 当 者： 助教 木村 健太郎 (キムラ ケンタロウ)

担 当 部 署： 物質理工学院 応用化学系

(ブッシツリコウガクイン オウヨウカガクケイ)

E - m a i l : kimura.k.bb@m.titech.ac.jp

U R L : <https://tago.cap.mac.titech.ac.jp/index.html>