

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15086

研究課題名（和文）メタノール転換におけるゼオライト触媒構造と反応の関係の解明と触媒デザイン

研究課題名（英文）The relationship between zeolite catalyst structure and methanol conversion reaction and the catalyst design

研究代表者

茂木 堯彦（Moteki, Takahiko）

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：30794515

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：メタノールおよびエチレンを原料としたオレフィンの合成反応を実施するとともに、触媒であるゼオライト材料に多様な骨格構造を有する物を選択し、触媒構造と反応特性の関連性の解明に取り組んだ。ゼオライト骨格内の触媒活性点の由来となるアルミニウム原子の分布の差異によって、同一骨格であっても反応中間体が異なることを示唆する結果を得た。また、通常メタノール転換・エチレン転換では触媒失活が非常に早いケージ状構造を有するゼオライトにおいても、原料を適切に混合する条件では触媒寿命が10倍程度向上することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素資源循環・持続可能な資源転換プロセスといった新たな社会課題において、高選択的・高活性な固体触媒プロセスは必要不可欠であり、ナノ空間を有効に利用できるゼオライト触媒の重要性は増している。本研究では、ナノ空間内で進行する触媒反応について、閉じ込められた反応中間体を制御することにより、触媒特性を自在に制御できることを見出した。本成果は多様な資源を高効率に変換する新たなプロセスの構築に寄与するだけでなく、将来的な基礎化学品製造プロセスの脱石油化に寄与することができる。

研究成果の概要（英文）：Methanol to olefins, and ethylene to olefins reactions were performed over zeolite catalysts. The framework properties of the zeolite catalyst was varied in terms of the structure and the chemical composition, and their effects on the product distribution were investigated. The experimental results suggested that the difference in the distribution of the Al site, i.e., catalytic site, affected on the structure of reaction intermediates even over the same framework structure. Furthermore, the cage-type framework, which is generally unfavorable for MTO-type reaction due to the quite fast deactivation, was found to possess 10 times longer catalyst lifetime under the specific conditions.

研究分野：ゼオライト科学

キーワード：ゼオライト MTO反応 資源転換 触媒

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

天然資源からの基礎化成品製造は現代社会における根幹プロセスであり、原料の供給バランスの変化等、時代に即した技術革新が必要になる。シェールガス革命によって、低級オレフィン類(特にプロピレン、ブテン)の製造プロセスを見直す必要に迫られている。その中でも、天然ガスやバイオマスから製造されるメタノールを低級オレフィン類へと直接転換する Methanol-to-Olefins (MTO) 反応が期待されている。しかしながら、生成物選択性・触媒寿命に関して検討すべき余地は依然大きく、高性能触媒の開発は「多様な資源の利用・脱石油」という観点からも急務である。期待する性能を有する触媒をデザインするためには、触媒構造と反応機構・活性点挙動の関係性を明らかにし、触媒設計の指針を得る必要がある。

この反応に用いられる触媒は、ゼオライトと呼ばれる結晶性多孔質アルミノケイ酸塩である。その規則的な細孔内部では、構造(細孔サイズ、ケージ空間、等)に対応する形状を有した反応中間体が安定であることが知られている。これまでに、MTO 反応の重要な中間体は特定の類似化合物群であり、それらが細孔内に留まっていることが明らかとなってきた。理想的には、ゼオライトの骨格構造によって反応中間体群の形状が制御され、これらから異なる選択率分布を持つオレフィン生成物が得られる。即ち、理想的にはゼオライト骨格構造によって生成オレフィン類の選択率が制御可能と考えられている。

しかしながら実際の反応では、ゼオライト骨格構造と生成物選択率の1対1の対応は殆ど見られない。近年、ゼオライト触媒における「細孔構造」や「活性点酸強度」のみならず、「骨格構造内での反応活性点の分布」が触媒特性に大きな影響を与えることが示唆されている。即ち、実際のMTO反応では、「構造的に異なる反応活性点」に異なる反応中間体が存在し、全体として多様な生成物が得られていることを示している。これは生成物選択率を悪化させる要因であると同時に、ゼオライト触媒の設計を困難にしている一因でもある。

ゼオライト構造と反応中間体、そして結果として得られる生成物、との関係性はこれまでも議論の対象であったが、詳細な検討は単純な反応に限られていた。MTO 反応の様に、多様な中間体・生成物が得られる反応系では、主となる反応中間体の同定、対応する主反応経路の同定は非常に困難である。本研究は、MTO 反応に代表されるような、反応空間内に中間体が閉じ込められる系において、ゼオライト触媒の骨格構造と反応中間体の形状選択性・生成物の選択性との対応関係を明らかにするために実施された。

### 2. 研究の目的

本申請研究の目的はゼオライト細孔構造と主要中間体・反応経路との対応関係を明らかにする、およびMTO 反応に代表される系に対して高選択性を有するオレフィン生成触媒を提案する、の2点である。ゼオライト触媒はその複雑な結晶構造に由来する、「構造的に異なる反応活性点」が存在すると言われている。しかしながら、これら「構造的に異なる活性点」および「由来する生成物」を実際の触媒反応試験で区別することは非常に困難であった。特に、MTO 反応の様な複数の生成物が得られる系では、活性点の触媒特性はバルク結晶の特性として丸め込まれてきた。しかしながら、活性点毎に酸強度や反応空間サイズが異なることは容易に想像できる。本研究の目的は、反応における骨格構造と主要中間体との対応関係を明らかにすることであり、また目的は、MTO 反応において高選択性を有する触媒を提案することである。

### 3. 研究の方法

本研究では、MTO 反応における同位体過渡応答解析法を確立することにより、MFI・CHA 型ゼオライト触媒の細孔構造と主反応経路との関連性の解明および高選択的ゼオライトのデザイン合成とオレフィン選択性の向上を行う。

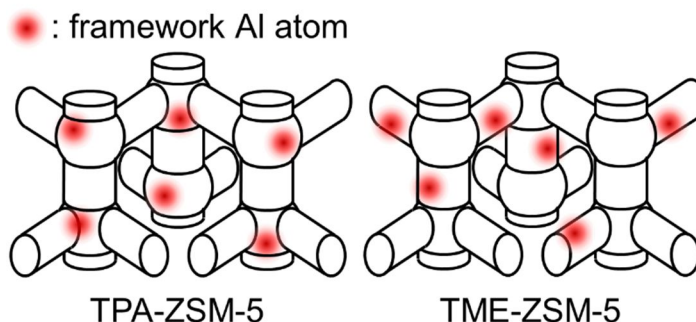
まずはモデル触媒を用いた MTO 反応に対し、定常状態での同位体過渡応答の測定と解析を行い、各生成物への反応パスにおける活性点の情報を明らかにし、高選択的触媒合成への足掛かりとする。本研究では、コールドトラップ (173-223 K 程度) により測定対象のオレフィンを限定することで MS フラグメント解析の問題を解決し、応答挙動を正確に測定する。続いてモデル触媒 (MFI/CHA 型ゼオライト) に対して過渡応答測定を実施し、表面中間体の数、中間体の滞留時間、生成物の放出挙動、等を代表的なオレフィン生成物であるエチレンとプロピレンに着目して計測する。これにより、エチレン/プロピレン生成に主として関与する触媒活性点がどのような挙動をとるか明らかにする。最後に、高選択的ゼオライト触媒合成を行う。現在、ゼオライト合成の分野では「結晶構造・組成の指向」から、「活性点位置の制御」へとより緻密な設計が可能になってきている。本研究で得られた知見を用い、モデル触媒 (MFI 型ゼオライト等) において、有機・無機の構造規定剤を組み合わせることで、細孔内及び細孔交点内の活性点分布を制御し、生成物分布の制御を試みる。

#### 4. 研究成果

2020 年度においては、過渡応答解析が可能な反応器の設計と作成および実際のデモ運用を行い、実際に通常の MTO 反応、および標識炭素 ( $^{13}\text{C}$ ) を有するエタノールを用いた同位体過渡応答解析を行った。MTO 反応器は汎用的な触媒反応器と類似した構成とし、エタノールの導入には 2 連シリジンプンプを用い、同位体標識メタノールも同じ押し出し速度でガス流の中に導入できるようにした。流路スイッチングのために、エアークチュエーター駆動の 4 方バルブを用いた。実際に過渡応答前後でのメタノールのスイッチング挙動を観察し、見かけのメタノール濃度に変化がなく、機械的な影響がほぼ無視できると結論付けた。

MTO 反応によって生成するエチレン、プロピレン、ブテンを主とするオレフィン類の中から、生成量が多いプロピレンのみを選択的に分析するため、分析流路の前にドライアイス冷却エタノールを用いたコールドトラップ (173-223 K 程度) を設置し、その温度を制御することでプロピレンのみの過渡応答分析が可能であることを確認した。また、反応速度解析を行う際に満たすべき基本的要件 (拡散の影響の排除、反応物・生成物の再吸着等の影響の排除) を確認し、本実験系が過渡応答解析に十分な装置であることを確認した。

2021 年度にはモデル触媒 (MFI 型ゼオライト) に対して過渡応答測定を実施した。MTO 反応に有用な触媒として広く知られている ZSM-5 ゼオライト触媒について、異なる酸点分布を有する ZSM-5 (MFI 型) をモデル触媒として調製した。構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウム (TPA) を用いた場合には細孔交点

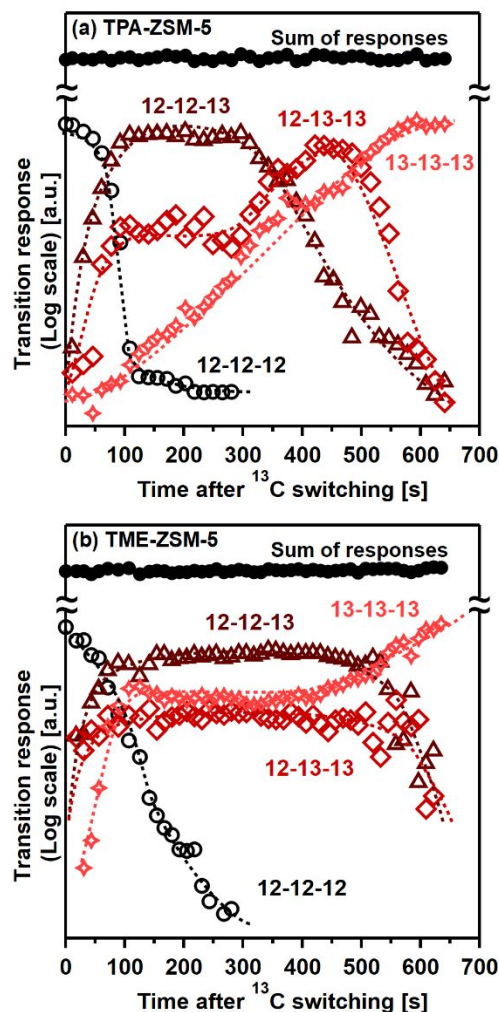


に、トリメチロールエタン (TME) およびナトリウムを用いた場合には細孔に、酸点が多く分布していることをモデル炭化水素のクラッキング反応および固体 NMR 分析によって確認した。

みかけの MTO 反応特性である生成物選択性にほとんど差が見られなかったのに対し、それぞれの触媒について過渡応答測定を実施したところ、プロピレン生成過程において明らかな違いが見られた。テトラプロピルアンモニウム(TPA) - ZSM-5 を用いた場合、プロピレンへの標識炭素挿入過程が、12-12-12 フラグメントから、12-12-13 および 12-13-13 フラグメントを介して、13-13-13 フラグメントへと逐次的に進行している様子が観測された。一方、トリメチロールエタン(TME) - ZSM-5 を用いた場合では標識炭素が、12-12-13 および 12-13-13 フラグメントに対して同時並行的に挿入されていく様子が観測された。

2022 年度には、同位体過渡応答解析を丁寧に行うことで、AI 分布の異なる ZSM-5(モデル触媒)上でのプロピレン生成メカニズムについてより詳細に検討した。TME-ZSM-5 の様に細孔内に活性点が多く分布する場合は長鎖オレフィンを反応中間体(カーボンプール種)とし、TPA-ZSM-5 の様に細孔交点に活性点が多く分布する場合には単環芳香族種が反応中間体(カーボンプール種)となることが示唆された。現在、この結果に対し論文投稿済みである。

さらに、ケージ構造を有する LTA 型ゼオライトを用いた検討を行った。反応物としてメタノールだけでなくエチレンを用いたエチレン転換オレフィン合成反応に取り組んだ。エチレンはメタノールに比べ厳しい反応条件を必要とするだけでなく、反応中間体(カーボンプール種)が単環から多環芳香族種へと変化することにより、細孔閉塞による触媒失活が激しくなることが確認された。この系に対し微量のメタノールを加えることで触媒寿命を 10 倍ほど延ばすことに成功した。さらにナノ空間内の活性点制御の一例として、チタンを活性点とした部分酸化反応の制御を行った。活性点構造の制御された前駆体を用いることで、高活性な Ti 種を通常の合成法よりも多量に担持することに成功している。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Moteki Takahiko, Sei Tomohiro, Ogura Masaru	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis of titanosilicate nanoparticles with high titanium content from a silsesquioxane-based precursor for a model epoxidation reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3NR01385E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 木村孝博、茂木堯彦、小倉賢
2. 発表標題 ゼオライト触媒の酸性度及びケージ構造がEthylene-to-Propylene反応に及ぼす影響
3. 学会等名 石油学会 第25回JPIJS若手研究者のためのポスターセッション
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 茂木堯彦、Ma Jing、小倉賢
2. 発表標題 Al分布の異なるZSM-5触媒を用いたMTO反応における過渡応答解析
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 茂木堯彦、MaJing、日高海、小倉賢
2. 発表標題 骨格Al分布がMTO反応におけるプロピレン生成経路に与える影響の実験的観測
3. 学会等名 第37回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木村孝博、茂木堯彦、小倉賢
2. 発表標題 ケージ構造を有するゼオライトを用いたメタノールおよびエチレンからの低級オレフィン合成
3. 学会等名 化学工学会 第87回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂木堯彦、木村孝博、小倉賢
2. 発表標題 LTA型ゼオライトを用いた低級オレフィン合成における原料分圧が反応に与える影響
3. 学会等名 化学工学会 第87回年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ma Jing、茂木堯彦、小倉賢
2. 発表標題 Steady-state isotopic transient kinetic analysis for insertion process of labelled carbon into propylene in MTO reaction over HZSM-5
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ma Jing、茂木堯彦、小倉賢
2. 発表標題 Carbon Insertion in Propylene Formation from Hydrocarbon Pool of HZSM-5 Catalyzed MTO Reaction Studied by Isotopic Transient Kinetic Analysis
3. 学会等名 化学工学会 第52回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takahiko Moteki, Kai Hidaka, Jing Ma, Masaru Ogura
2. 発表標題 Experimental insight into the propylene formation in MTO reaction by isotopic transient kinetic analysis
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiko Moteki, Takahiro Kimura, Masaru Ogura
2. 発表標題 Olefins formation reactions from methanol, ethylene, and their mixture over LTA-type zeolite
3. 学会等名 International Zeolite Conference (IZC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Moteki, Takahiro Kimura, Masaru Ogura
2. 発表標題 Relationship between the type of reactant and the lifetime of catalyst in olefins formation reaction over LTA-type zeolite
3. 学会等名 International symposium on porous materials 2022 (ISPM2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiko Moteki, Takahiro Kimura, Masaru Ogura
2. 発表標題 Co-feeding of Methanol and Ethylene toward the Olefins Production over LTA-type Zeolite
3. 学会等名 19th Japan-Korea Symposium on Catalysis (19JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	小倉 賢  (Ogura Masaru)  (50298155)	東京大学・生産技術研究所・教授    (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------