

固体触媒活性点の高度設計

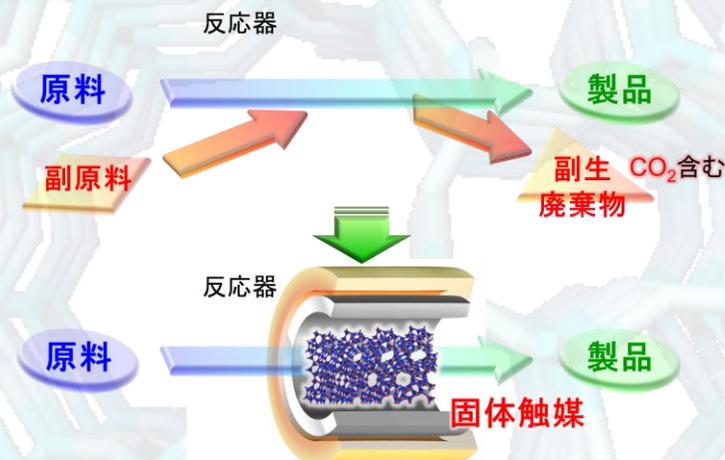


工学部附属GSC研究センター 片田グリーン触媒化学研究室

- プロジェクトメンバー
(グループリーダー)
工学部 化学バイオ系学科
教授 片田直伸
- 工学部 化学バイオ系学科
准教授 辻悦司
- 工学部 化学バイオ系学科
講師 菅沼学史

研究概要:

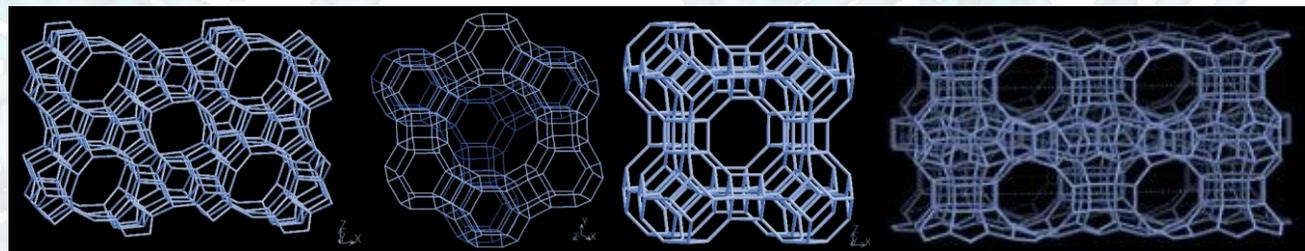
・固体触媒は下左図のように化学工業における廃棄物をゼロにします。我々は活性点の解析と設計に基づいて新規固体触媒を開発しています。



得られた知見を未利用資源からの有用物質の製造に応用し、下のような新規触媒を見出しています。

- ・メタンを原料の一部としてPET原料を製造するCo/MFI・MELゼオライト
- ・トルエンから選択率99.7%でPET原料を製造するシリカ被覆MFIゼオライト
- ・重質油中の不要成分を選択的にポリマー原料に転換するシリカモノレイヤー
- ・バイオ由来物質から化学原料を合成するRu/MFI・YFIゼオライト
- ・光・電気水を分解するBrownmillerite超微粒子

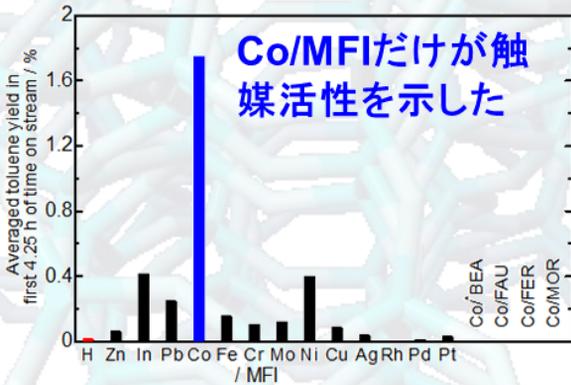
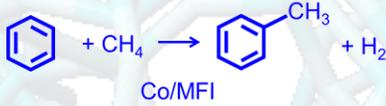
研究の基盤となっているのは、ゼオライトなど複合酸化物の化学です。ゼオライトはSi、O、Alから構成された3次元規則性骨格と、骨格構造に由来するミクロ細孔を持つ物質の総称です。多くの分子と大きさが近いミクロ細孔、および、+の電荷を持つカチオンを保持できるイオン交換サイトによってさまざまな機能が発現し、無リン洗剤中の水軟化剤、空気からの酸素の分離、水からの放射性同位体の除去、原油中の重質成分からのガソリン・プラスチック原料(ナフサ)の製造など、生活を支え地球環境を守っている物質です。ゼオライトの構造は英字3文字のコードで表され、下図左からMFI、FAU、LTA、YFI型の構造を示します。



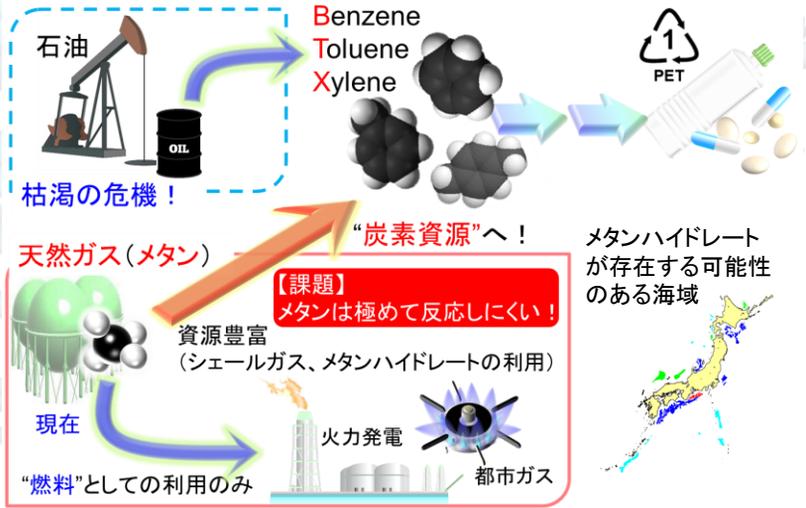
我々は多くの実験から、カチオンがH⁺であるとき、その部分が周囲から圧縮されると右図の機構で強い酸性(H⁺を相手の分子に押しつけ、活性化する)を発現することを明らかにしました¹⁾。その過程では新規酸性質測定法を開発し、装置を上市するに至りました(マイクロトラック・ベル社IRMS-TPD装置)。またこの知見によって多くの既往の触媒の作用を明らかにし、さらに広い空間に露出した強い酸点など新しい活性点を設計しています。



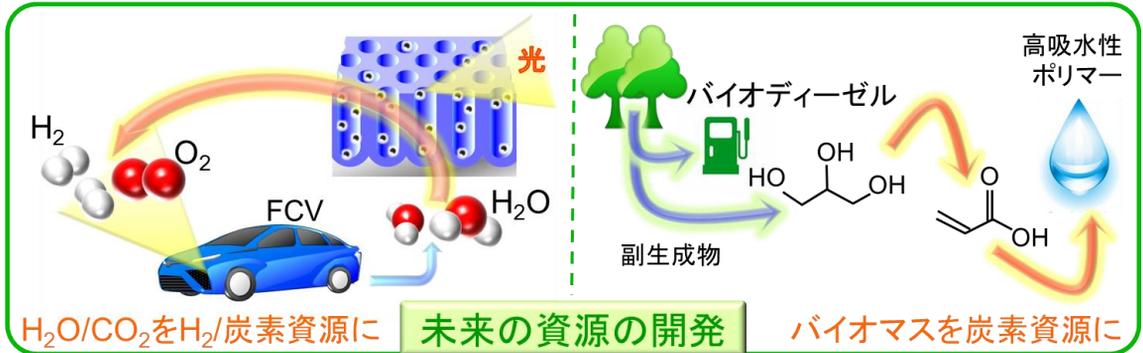
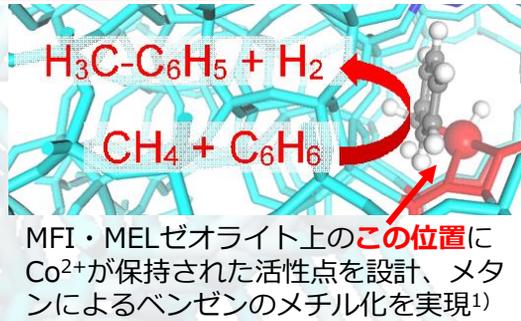
(1) Katada, Naonobu, Analysis and Interpretation of Acidic Nature of Aluminosilicates Mol. Catal. 458 116-126 2018



Co/MFIだけが触媒活性を示した



石油に代わる炭化水素源として天然ガスが期待されていますが、その主成分メタンを、エネルギーを無駄にせず有用な化学物質に転換する方法はありません。我々はメタンによるベンゼンメチル化反応に対するCo/MFIゼオライトの突出した活性を見出し(左上)、CREST「革新的触媒」領域に採択され、3大学4研究チームを率いて5.5年間総額3.5億円の補助を受け研究を続けてきました。MFIゼオライトの特定の場所に保持されたCo²⁺がベンゼン存在下でメタンを活性化することを解明(右図)、同じ構造の場所を多く持つMELゼオライトを用いると活性が向上し、メタンを原料の一部とするPET原料(トルエン)を製造する方法を開発しました¹⁾。



活性点の化学にこだわる触媒設計を、前述のメタンからPET原料の製造(上図左上)に加え、重質油中のアルキル多環芳香族から化学原料となる単環芳香族を最大限製造するための脱アルキル化反応(上図上右)、太陽光をエネルギー源とする水からの水素と酸素の製造やCO₂からのCO・有機化合物の製造(人工光合成; 上図下左)²⁾、バイオ由来物質の高価値化学物質への転換(上図下右)³⁾において新しい触媒を見出してきました³⁾。これらの成果によってこの5年以内に電気化学会進歩賞、電気化学会論文賞、優秀学会発表等13件を受賞するとともに、科研費基盤(B)等8件、ENEOS水素基金、経産省・石油エネルギー技術センター研究費を受け、関連企業6社との共同研究等を実施しました。

(1) Hu, Peidongら, Comparative Study of Direct Methylation of Benzene with Methane on Cobalt-exchanged ZSM-5 and ZSM-11 Zeolites Appl. Catal., A: Gen. 601 117661 2020

(2) Suganuma, Satoshiら, One-step Conversion of Glutamic Acid into 2-Pyrrolidone on Supported Ru Catalyst in Hydrogen Atmosphere: Remarkable Effect of CO Activation ChemSusChem 12 1381 - 1389 2018

(3) Tsuji, Etsushi Tsujiら, Brownmillerite-type Crystalline Ca₂FeCoO₅ Ultrasmall Particles with Single-nanometer Dimensions as an Active Cocatalyst for Oxygen Photo-evolution Reaction Part. Part. Syst. Charact. 37 200053 2020