

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月7日現在

機関番号：32410

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560803

研究課題名（和文）メタロシリケートを基材とする高活性・高耐久化メタン脱水素芳香族化触媒の開発

研究課題名（英文）Metallosilicate-based catalysts for methane dehydroaromatization with high and durable activity

研究代表者

有谷 博文（ARITANI HIROFUMI）

埼玉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40303929

研究成果の概要（和文）：

水熱合成法により調製したH-MFIおよびGa格子置換H-MFIメタロシリケートへのMoO₃修飾触媒を用いたメタン脱水素芳香族化活性の経時変化追跡による活性評価、とくに高活性化および失活抑制のための条件を検討した。その結果、triethoxyvinylsilaneを用いたMo(5wt%)/H-MFIへのシリル化は、700℃での本反応に初期活性の低下を与えるものの、経時失活の抑制による高耐久化を与え、芳香族化収率の増大を与えることがわかった。一方、Ga格子置換MFIを担体としたMo/H-GaMFI触媒では高濃度Ga含有で低活性を示したのに対し、Ga含有量の低下に従い活性の増大および経時失活の乏しい良好な高活性傾向が顕著であった。本触媒の活性化にはMFI酸点の制御、過剰の酸強度の抑制が不可欠であり、とくに外表面の強酸点の抑制効果が極めて重要であることが総括された。

研究成果の概要（英文）：

To develop the Mo/H-MFI catalyst for methane dehydroaromatization with high and durable activity, metallosilicate-based catalysts have been employed. In the case of silylated Mo/H-MFI with triethoxyvinylsilane, more durable activity is shown than non-silylated ones. Mo/H-GaMFI shows high and durable benzene yield at low Ga contents. It is concluded that acidic property onto H-MFI or H-GaMFI directly relates to the catalytic activity for methane dehydroaromatization, and inhibition of coking onto strong acid sites in the MFI extraframework is important to enhance the dehydroaromatization activity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：資源エネルギー有効利用技術・触媒化学

科研費の分科・細目：触媒・資源化学プロセス

キーワード：天然ガス石油資源化・メタン・脱水素芳香族化・モリブデン触媒・H-MFI

1. 研究開始当初の背景

メタンを主とする天然ガスには、エネルギー資源と化学原料資源という両面がある反

面、現在天然ガスの90%以上が燃料用途に使われている。すなわち天然ガスは化学的資源としてほとんど利用されていなく、専らC₂

以上の石油資源が使われている。しかし将来の石油資源の枯渇が予想される中、埋蔵量の豊富な天然ガスの化学的資源としての利用が重要なことは明らかである。しかし、メタンは化学的に極めて安定であることから常温常圧での液化運搬や他の有用な材料への転化・材料としての利用が熱力学的にも困難である。その一方で、天然ガスを各種の有用な液体資源、化学原料へと転化するプロセスはGas To Liquid(GTL)と一般に呼ばれており、いわゆるGTX(メタン資源化)プロセスの主要な一つに位置づけられる。GTXプロセスには大きく二通りあり、一度合成ガス(CO+H₂)を経由して目的物を生成する間接GTLと、原料を直接的に目的物へと転化させる直接GTLに分けられる。現在利用されているGTLのほとんどが合成ガスを経由する間接GTLであるが、一度他の中間体を経由するため熱的エネルギーロスが大きく、産業・経済的に効率的でない。そこで、中間化合物を経由しない「直接GTL」の開発が2000年以降盛んに行われた。その中でもメタンを直接的にベンゼン等の芳香族炭化水素種へ高選択的に転化する脱水素芳香族化プロセスは、メタン以外の第二成分を必要とせず、加えてH-MFI型ゼオライト触媒に700~800°C程度の熱を加えるだけで進行可能な触媒反応であることから、簡便かつ産業性に富む画期的な触媒プロセスとして特に注目されているものであり、日本国でもプラント等への実用化に向けての試行が始まったばかり(2008年にパイロットプラント試験稼働開始した段階)でもある。

2. 研究の目的

先に述べたメタン脱水素芳香族化プロセスは、代表的触媒としてMo/H-MFIがあり、H-MFI型ゼオライトにMo修飾した触媒によって反応が引き起こされる。その反応機能の概要は図1に示すが、その特徴として、反応初期段階では高いベンゼン収率と選択率を示すが、反応の進行とともに脱水素側への平衡によってコーキング(炭素析出)が避けられず触媒活性の低下が引き起こされる。一方、H-MFIのSiO₂/Al₂O₃(Si/Al₂)組成、およびこの担体上に修飾するMo種の固定化方法によりベンゼン生成活性が著しく変化することが分かっている。さらに、経時失活を引き起こすH-MFI上の強い酸点のブロックにより、MFI細孔内酸点のみによる選択的な脱水素芳香族化が進行することが見込まれ、そのMFI

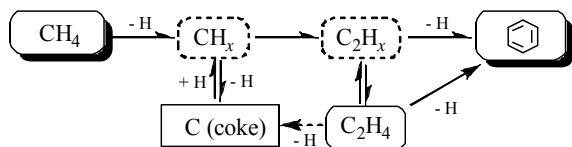


図1 CH₄脱水素芳香族化の推定反応経路.

外表面修飾法についても検討することが急務である。そこで本研究では、我々のこれまでの研究から明らかにしてきた高活性条件のH-MFI(Si/Al₂=28~72)に5.0wt%のMoO₃を非水含浸修飾した触媒におけるメタン脱水素芳香族化活性を種々の条件で検討するとともに、本触媒系へのアルキルシリル化処理によるMFI外表面へのシリル化修飾効果を検討することにより経時失活の抑制効果について検討した。

3. 研究の方法

Mo/H-MFIの調製においてはSi/Al₂比28~72の各H-MFI担体を、図1に示す手順にて水熱合成法により調製し担体として用いた。またGa含有メタロシリケートは前駆体さらに当量のAl/Ga比となるGa(NO₃)₃を原料に加え、同様に水熱合成した。この得られたH-MFIないしH-GaMFI(メタロシリケート:GaAl共含有)にMoO₂(C₅H₇O₂)₂のCHCl₃溶液を非水含浸後、乾燥、500°C3h焼成してMo修飾(MoO₃として5.0wt%)触媒試料を得た。担体外表面の過剰酸点被覆のためのシリル化処理試料は、得られたMo/H-MFI試料をtriethoxyvinylsilaneのheptane溶液に浸漬(特記しないものはsilane組成比Mo/Si=10)後、真空乾燥し再焼成して得た。メタン脱水素芳香族化活性の評価は、固定床流通型反応装置において石英反応管に各試料と石英粒(各0.2500g)を充填し、前処理・反応時いずれも全ガス流速を30mL/minとしてHeまたはHe+CO(2%)前処理後、CH₄(20%)+HeまたはこれにH₂(1%)添加した反応ガスにて検討した。生成ガスはTCDおよびFIDの二台のGCを用いてオンライン分析を行い活性の評価に用

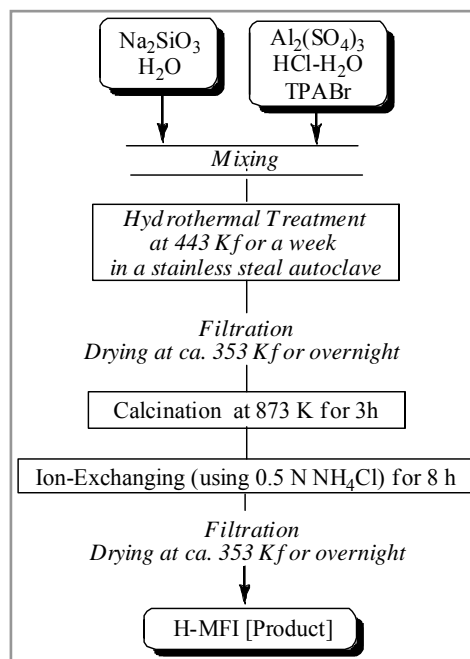


図2 H-MFIの水熱合成手順.

いた。反応後の試料に析出した炭素量の評価には、TG(Rigaku TG 8120)を用いた。さらに、Mo/H-MFI触媒の構造解析にはXRD (Rigaku RINT 2300) 及び Mo の L_{III} 殻 XANES(UVSOR-IMS, BLIAにて全電子収量法測定)を用いた。

4. 研究成果

Mo修飾H-MFI各触媒は、Mo非水含浸修飾ではCO(2%)-Heによる前処理を行うことで誘導期の短縮と活性の増大がみられ、またCH₄反応ガス中にH₂(1%)共存させた場合において触媒上の析出炭素除去に最も効果的であることが以前の研究より既知である。この結果を利用し、Si/Al₂比 28,67,72,200,410 における非水含浸Mo(5wt%)/H-MFI触媒をそれぞれ先の反応条件にて活性評価したところ、Si/Al₂比 200,410 の試料にベンゼン生成活性は無く、Al含有量が高いSi/Al₂比 28,67,72 のH-MFIではベンゼン活性が得られた。Si/Al₂=67-72 程度のMo(5wt%)/H-MFI触媒では、700℃反応での開始初期のCH₄芳香族化高活性の後に穏やかに経時失活の抑制効果が認められた。

一方、750-800℃の反応では初期の急激な活性発現後に逐次的な失活を生じた。これら各触媒のMo L_{III} 殻XANESの結果より、700℃反応ではCO(1%)前処理ないしH₂(1%)共存反応のいずれにおいても高分散な非晶質Mo₂C種または部分酸化された炭化物種であったのに対し、750℃以降の高温反応後では α -Mo₂C種の形成または金属種への部分還元が生じ、同

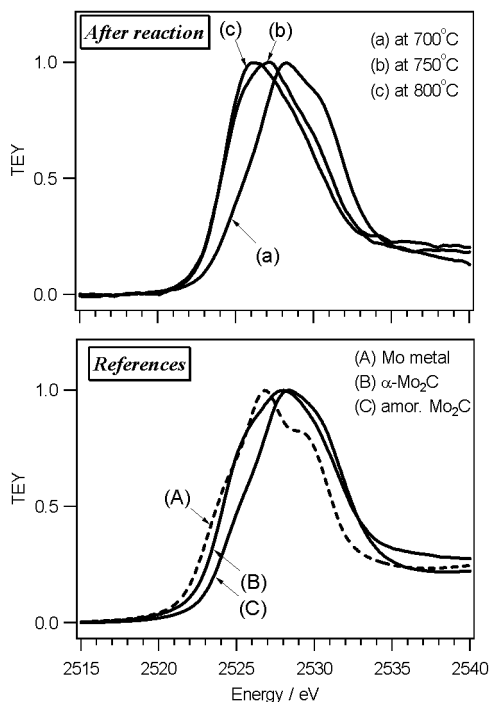


図3 Mo(5.0wt%)/H-MFI(Si/Al₂=67) 触媒のCH₄(20%)反応におけるMo L_{III} -edge XANES.

時に急激な失活を与えることがMo L_{III} -edge XANESによる評価から明らかとなった(図3)。以上より、非晶質炭化炭化物種の保持が高活性条件と推論でき、高Al条件であるH-MFIの相対的に弱い酸点上での重合による芳香族化を逐次的に促進するMo活性種の過剰な炭化還元を抑制することが本反応の高活性化要因であることが推定された。

以上をもとに、Mo/H-MFIの反応活性評価から、H-MFI担体の組成はSi/Al₂=67、MoO₃担持量 5.0wt%の条件にて高い初期活性と緩やかな経時劣化が不可避であることより、これをもとに二通りの失活抑制に対する改善策について検討した。すなわち、(a) H-MFI外表面のシリル化による失活要因の過剰な強酸点の被覆、(b) H-MFI上の強酸点を抑制するためのGa格子内置換(H-GaMFI)した担体による高活性化の検討、の双方から以下検討を行った。

まず、(a)のシリル化によるH-MFI外表面酸点被覆を用いた炭素析出失活抑制条件の検討を行った。triethoxyvinylsilaneを用いたシリル化は触媒の外表面にある酸点と結合して被覆するため、メタン脱水素芳香族化の反

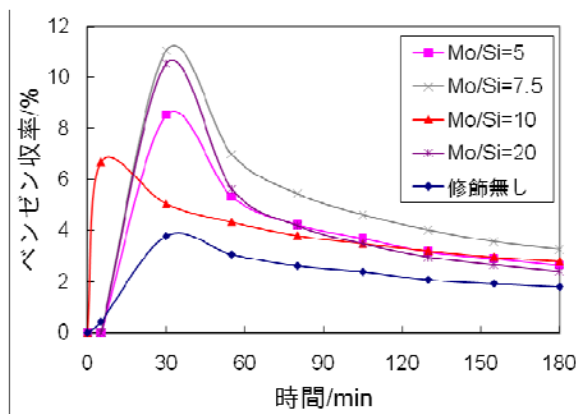


図4-1 Triethoxyvinylsilane修飾Mo(5.0wt%)/H-MFI(Si/Al₂=67)触媒のCH₄(20%)反応におけるCH₄脱水素芳香族化活性(He前処理, 700℃).

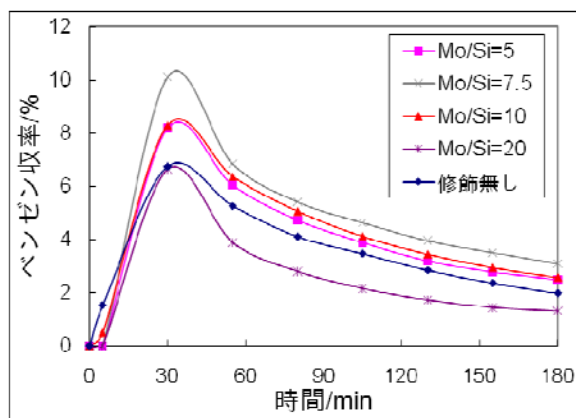


図4-2 Triethoxyvinylsilane修飾Mo(5.0wt%)/H-MFI(Si/Al₂=67)触媒のCH₄(20%)反応におけるCH₄脱水素芳香族化活性(He前処理, 800℃).

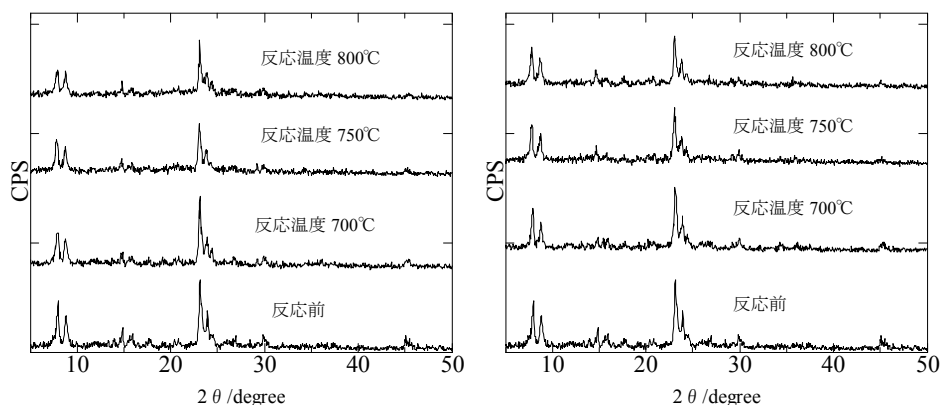


図5 Triethoxyvinylsilane修飾Mo(5.0wt%)/H-MFI(Si/Al₂=67)触媒のXRD.
(左: CH₄反応前後, 右: CH₄+H₂反応前後)

応速度は低下し、ベンゼン収率は低下すると予測される。しかし700°Cでの定常活性の経時変化の結果(図4-1)から、シラン修飾触媒(Si/Al₂=67)でのメタン転化率の低下があっても、ベンゼン収率は逆に増大する傾向にあることがわかった。なお、ベンゼン収率は単純には $F_{CH_4} \cdot X_{C_6H_6} / n_{CH_4}$ (n_{CH_4} は反応前の総メタン量、 F_{CH_4} はメタン転化量、 $X_{C_6H_6}$ はベンゼン選択率)の式で表される。従って、シリル化では炭素析出失活の要因となるメタン転化を選択的に抑制し、ベンゼンへの選択率を向上させる効果があると推定される。また、反応温度を750°Cおよび800°Cと上昇させた場合の定常活性の結果(図4-2)から、シリル化による先の効果は高温になるほど弱くなるものの、同様にベンゼン収率の増大に効果があることが示唆された。なお、各触媒の反応前後の結晶構造は、XRDの結果から反応前後で変化していないことを確認した(図5)。

以上により、炭素析出による失活はH-MFIの外表面に偏り、細孔内の活性点は炭素析出を起こしにくいことからシラン修飾による高活性が得られたと推定される。また、この効果は750°C以上では保持されず、細孔内での失活も高温側で生じることがわかった。このシリル化の効果の詳細については現在も検討を続けているが、炭素析出点の被覆によるベンゼン生成の選択性増大、および細孔内酸点でも生じうる失活を抑制するための反応の低温化(700°C付近での高活性化)が実用にも向けた現状の課題であると推論される。

さらに、先の(b)に関しH-MFI中にGaを部分的に格子置換したメタロシリケートを担体とした場合のMo修飾触媒の活性を検討した。一般にAlをGaに完全置換したH-GaMFI(gallosilicate)は通常のH-MFIに比べ酸強度がかなり低下することから、Alを骨格内に残

した上でGa含有量を変化させた場合の検討を要する。この効果は、先述のシリル化修飾に代表される担体ゼオライト外表面の被覆によるものと明確に異なり、外表面のみならず細孔内の酸点についても酸強度を抑制

する効果が期待できる。しかし極度の酸強度低下はメタン転化率の低下による活性低下を促進することも推論されることから、以下にその条件の検討を行った。

これまでの研究では、H-MFIのシリカアルミナ組成比(=Si/Al₂)では、Mo/H-MFIの場合低組成(Alが豊富)の場合に本反応に高活性を示す傾向を示した。しかしGa共含有後の担体では低組成比ではGaのごく少量の共置換であっても担体とした場合では本反応にほとんど活性を示さず、その原因はメタン転化率の極端な低下であることが分かった。さらにAlを含まないH-GaMFI(gallosilicate)を担体とした場合ではいずれのGa含有量でも本反応に全く活性を示さなかった。これはH-MFIでのAl高濃度は酸量の増大とともに酸強度の相対的な低下を示すことに基づき、これへのさらなるGa共転化は酸強度の大幅な低下を示すことによると推定された。そこでH-MFI中のシリカアルミナ組成を高組成比側(100以上)とし、これにGaを少量共添加した条件での担体効果を検討し、高活性化・高耐久化条件を検討した。表1に代表的な結果として、Si/Al₂=200、Al/Ga=10の条件で水熱合成して得たAl+Ga共含有MFIメタロシリケートを担体とした場合のMo/H-GaMFI触媒の本反応における活性を示す。なおGa含有により1gあたりの比表面積が極度に低下することになるため、同一条件での活性比較ではMo/H-MFI触媒よりも低活性に見えるが、同一空間速度(GHSV)で比較するとMo/H-MFIよ

表1 Mo/H-GaMFIによる各温度でのメタン脱水素芳香族活性 (MoO₃ 5wt%, Si/Al/Ga=400/10/1).

Reaction Temp. / °C	Additive gas (1%)	Benzene Yield / %		Naphthalene Yield / %	
		30 min.	130 min.	30 min.	130 min.
700	none	5.60	2.48	0.01	0.20
700	H ₂	6.10	3.48	0.08	0.13
750	none	1.41	0.04	0.04	0.03
750	H ₂	7.75	2.75	0.12	0.15
800	none	1.14	0.29	0.06	0.05
800	H ₂	6.56	1.38	0.08	0.07

りもMo/H-GaMFIの方が高活性を示すことが分かった。この結果で注目すべき点は、水素(1%)の共存下で非共存下の場合と比べ顕著な高活性化および高耐久化を示した点である。700°Cでの水素共存による高耐久化の傾向はGa非含有のMo/H-MFIの場合でも同様に示すが、初期活性(反応開始30分)の50%以上を130分後でも保持できることがわかった。

さらにGa共含有における高活性化を図った結果、および共含有を用いず表面へのGa等の遷移金属を修飾した場合との高活性化効果の比較検討を行った結果、現段階ではおおむね次のような知見が得られた。すなわち、H-MFI担体へのGa格子置換型では高濃度のGa置換により酸性度低下を与えメタン転化活性そのものを低下させること、および(GaやWなど種々の金属イオンの)表面修飾型ではMoとの共置換により活性発現初期の転化率は抑制傾向を示す一方、活性劣化の抑制にはVなどの修飾が有効であることが明らかとなった。

現在もこの条件についてさらに精密な高活性・高耐久性の追求のための検討を継続中であり、あわせてMo種の高活性条件の検討も並行して検討を続けている段階である。現段階で得た(以上を含めた)結論より総括すると、次のようにまとめられる。

本研究課題では、天然ガス石油資源化のための直接GTL(XTL)触媒の研究開発として、Mo/H-MFI触媒の高活性化および高耐久化のための構造因子並びに活性化修飾要素とその制御に主眼を置き、(1)高活性を与えるモリブデン種の還元的構造変化とその役割、(2)炭素析出失活の主要因であるMFIの強酸点を抑制したメタロシリケートの担体効果、の双方からメタン脱水素芳香族化触媒の高活性因子の追求と高耐久化を達成する。平成22年度の研究において、とくに炭素析出による失活抑制が困難なH-MFIからのメタロシリケート(Ga置換およびGa-Al共置換MFI)への変換による高耐久化効果について、とくにGaなどの置換比の効果、Al残存量の影響、およびこれらに伴う修飾Mo種の還元的構造変化について、とくに表面酸強度並びに酸量からの検討と合わせて、MFI型構造特有の強酸点の抑制による高耐久化への寄与について、触媒活性および活性種微細構造変化の両面から詳細な検討を加えた。その中でメタロシリケートも含めた種々のゼオライト基材の水熱合成も行い、触媒活性構造とその因子についての一定の知見を得た。同時に、組成比の異なるMFI型およびそのGa等格子置換資料の合成も成功し、さらにシリル化表面修飾法により失活因子であるMFI外表面炭素析出点の被覆についても検討を加えた。これらの検討から、H-MFI担体へのGa格子置換

型では高濃度のGa置換により酸性度低下を与えメタン転化活性そのものを低下させること、およびMFI外表面の強い酸点を選択的に被覆するアルキルシリル化処理が高耐久化に有効であることが明らかとなった。さらなる高活性条件の探求とあわせて、Ga共存H-MFIによるメタン脱水素芳香族化高活性および高耐久性をあわせもつ触媒の条件について、その最適な反応条件とあわせて現在も検討を深めている段階である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① H. Aritani, K. Kuramochi, S. Yoshinaga, "Mo L₃-XANES Study of Silylation Effect for Methane Dehydroaromatization over Mo/H-MFI Catalysts", *UVSOR Activity Report*, 査読無, **38** (2011) 109. <http://www.uvsor.ims.ac.jp/activity2011/eactivity2011.html>
- ② H. Aritani, K. Nagashima, Y. Isozumi A. Nakahira, "Mo L_{III}-Edge XANES Study of Mo/H-MFI Catalysts for Methane Dehydroaromatization: Formation of Active Mo Carbide Species", 査読無, *UVSOR Activity Report*, **37** (2010) 122. <http://www.uvsor.ims.ac.jp/activity2010/eactivity2010.html>
- ③ H. Aritani, H. Shibasaki, H. Orihara, A. Nakahira, "Methane Dehydroaromatization over Mo-Modified H-MFI for GTL (Gas to Liquid) Catalysts", *Journal of Environmental Sciences*, 査読有, **21** (2009) 736-740. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62333-5
- ④ H. Aritani, K. Nagashima, M. Morioka, H. Shibasaki A. Nakahira, "Mo L_{III}-Edge XANES Study on Redox Behavior of Supported Mo Species on H-MFI for Methane Dehydro- aromatization Catalysts", *UVSOR Activity Report*, 査読無, **36** (2009) 113. <http://www.uvsor.ims.ac.jp/activity2009/eactivity2009.html>

[学会発表] (計4件)

- ① 倉持健太、馬場建一、内城信明、有谷博文、松橋博美、n-ヘプタン異性化におけるPt/Mo/H-BEA触媒へのH₂共存効果の検討、日本化学会第92春季年会、慶応大学、2012年3月26日
- ② 吉永悟、五十住幸大、有谷博文、シリル化MoO₃/H-MFI触媒によるメタン脱水素芳香族化活性の検討、触媒学会第108回

触媒討論会、北見工業大学、2011年9月22日

- ③ 倉持健太、久米田浩孝、内城信明、有谷博文、松橋博美、n-ヘプタン異性化におけるPt/H-BEA触媒へのMoO₃修飾効果、日本化学会第91春季年会、神奈川大学、2011年3月28日
- ④ 有谷博文、五十住幸大、土井孝夫、浅川哲夫、Mo/H-MFIメタン芳香族化触媒上のMo炭化物活性種のMoL殻XANESによる検討、日本化学会第90春季年会、近畿大学、2010年3月26日

6. 研究組織

(1)研究代表者

有谷 博文 (ARITANI HIROFUMI)
埼玉工業大学・工学部・准教授
研究者番号：40303929

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

田中 庸裕 (TANAKA TSUNEHIRO)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70201621