

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：32410

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560951

研究課題名(和文)ゼオライト細孔内活性制御によるメタン脱水素芳香族化触媒の高活性・高耐久化

研究課題名(英文)Active control onto the zeolite support over Mo/H-MFI for for highly and durably active MTB catalysts

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：メタン脱水素芳香族化(MTB)高活性なMo/H-MFI(Si/Al₂=40)およびそのMFI担体にGa部分置換し酸強度抑制した触媒において、高活性条件における反応時経時失活過程の詳細についてTGより見積もられた炭素析出量、およびMo炭化還元種形成状態から検討した。Mo種の構造解析にはMo L₃殻XANESを用いた。その結果、MFI担体へのGa部分置換(Al/Ga=50-100)によるMTB初期活性の増大はMo炭化還元種の容易な形成との関連が推定された。加えて担持Mo種のアルファ型炭化物種形成が活性低下要因となると推定され、MFI系担体へのMo-V共担持触媒でその形成抑制による高活性が得られた。

研究成果の概要(英文)：For highly active Mo/H-MFI and Mo/H-GaAlMFI (partly Ga-substituted H-MFI in Al/Ga=50-100) catalysts for MTB (Methane to Benzene) reaction, deactivation due to carbon deposition cannot be avoided. For highly active MTB catalyst, active Mo species on MFI-based supports were characterized by means of Mo L₃-edge XANES, and the amount of carbonized species after using as the MTB catalyst was evaluated. In the present study, Mo-V/H-GaAlMFI catalysts in Mo/V=40 and Al/Ga=50-100 show high MTB activity. By Ga-doping onto H-MFI support, formation of Mo₂C species is accelerated. For deactivation, it is concluded that excess carbonization to active Mo species can be controlled by Ga-doping onto MFI support, and formation of alpha-Mo₂C species can also be act as the inhibition of MTB reaction. By Mo-V co-modification on GaAlMFI supports, both carbon deposition and formation of alpha-Mo₂C species is inhibitable and brings about high MTB reactivity.

研究分野：触媒化学

キーワード：天然ガス有効利用 メタン脱水素芳香族化 Mo/H-MFI触媒 高耐久化 Mo L₃殻XANES

1. 研究開始当初の背景

メタンを主成分とする天然ガス(LNG)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はほぼ利用されず、専らC₂以上の石油資源が使われている。しかし石油資源の枯渇が将来的観点より危惧される中、可採埋蔵量の豊富な天然ガスの化学的資源としての利用の重要性は現在の大きな課題である。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極めて困難である。

一方、天然ガスを有用な各種化学原料等へと転化するプロセスはGas To Liquid(GTL)と総称され、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。現状、GTLの大半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を主とするエネルギーロスが大きいことから、産業・経済的に効率的といえない。そこで、中間化合物を経由しない直接GTLプロセスの開発が近年盛んに研究されてきた。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型ゼオライトを基材とする触媒に700~800程度の熱を加えるだけで高活性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、日本国でも実用化試験が2008年のパイロットプラント試験稼動開始などで始まった現状でもある。

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。本触媒はいわゆる二元機能触媒として説明され、メタンの脱水素過程に働くMo₂Cなどの炭化物種、そこで生成されるメチリデンなどからの芳香族化をH-MFI上の強い酸点が寄与する。その際にH-MFI細孔径の適切なサイズが高い芳香族選択性の要因となっているが、いわゆる外表面でも反応が進行するためナフタレン等も低選択率ながら生成する。概要として、MTB反応機構の要約は図1に示す過程で説

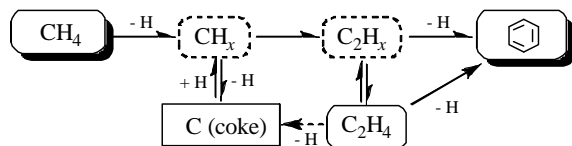


図1 CH₄脱水素芳香族化の推定反応経路。

明される。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Si/Al₂組成比、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への転化活性が著しく変化することが先行研究からも明らかである。さらに、経時失活を引き起こすH-MFI上の強い酸点の酸強度を適度に抑制することが本触媒の失活抑制に対する大きなカギとなり、これまでも有機シランなどによる被覆処理などが研究されてきた。しかしながら強酸点の被覆的ないし中和的抑制は急激なメタン転化率の低下をもたらす高活性化への寄与につながらないことから、酸点の酸強度をわずかに抑制しつつ酸量を保持することが要求される。従って、MFIゼオライトへの表面処理的手法ではなく格子内部への第三成分微量転化による部分的置換によってその酸強度制御を施すことが一つの有効な方法であると位置づけられる。

さらに、MFI担体上に担持するMo種はメタンからの脱水素過程の第一段階を制御し、脱水素後のメチリデン種等での中間体安定化のために必須である。この活性種は一般に炭化モリブデン(Mo₂C)種であるとされているが、結晶性炭化物種ではその活性が顕著に低下することを先の研究【文献】で明らかにした。

これらの背景をもとに、本研究ではMTB用Mo/H-MFI触媒の高活性化・高耐久価のため、以下の二つの観点から検討した。第一にMFIゼオライト細孔内活性点としての酸強度の制御、および第二に細孔内外に修飾するモリブデン活性種の高活性条件を検討しその炭化物活性種の検討と失活抑制条件について、それぞれMTB活性の評価と、構造解析並びに失活主要因となる析出炭素量評価の双方から検討を加えた。

3. 研究の方法

Mo/H-MFIの調製は、H-MFIのSi/Al₂組成比28~72の各H-MFI担体を、図2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にさらに当量の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(C₃H₇O₂)₂のCHCl₃溶液を非水含浸後、乾燥、500℃3h焼成してMo修飾(全触媒ともMoO₃として5.0wt%)触媒試料を得た。なお、Mo-V共修飾触媒については含浸溶液に当量のVO(C₃H₇O₂)₃を添加し同様に含浸修飾した。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0.250g)を充填し、前処理時・反応時いずれも流速を全30 mL/min、SV=14400 mL h⁻¹ (g-cat)⁻¹として750℃にてHeま

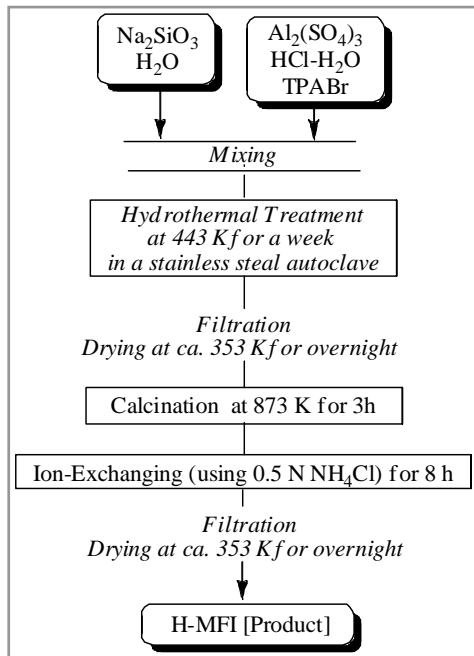


図2 H-MFIの水熱合成手順.

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 750 における活性を検討した。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 L₃ 殻 XANES (UVSOR-IMS, BL2A にて全電子収量法測定)を用いた。

4. 研究成果

本研究では以下、H-MFI に Ga を格子内導入した担体を GaAl-MFI、またこれに Mo-V 共修飾した触媒を Mo/V-GaAl-MFI と表記した。また、担体の H-MFI の Si/Al₂ 組成比による MTB 反応活性への効果を検討した結果、Si/Al₂=40 における活性の極大を示した【文献】。さらに先の研究において、触媒の前還元処理として CO(2%)-He 処理、並びに反応時の H₂(1%: CH₄/H₂=20)共存がそれぞれ高活性化および失活抑制効果が顕著であると結論づけられた【文献】。そこで本条件における Mo/H-MFI 触媒の高活性化・高耐久化を目的として、MFI 内への Ga 部分導入効果、および Mo 修飾時の V 添加による共修飾効果について以下検討した。図3-1に Mo-V 共修飾 H-MFI 触媒における MTB 活性、図3-2に MFI への Ga 部分導入効果も加えた活性についてそれぞれ経時変化を示す。まず、Mo-V/H-MFI 触媒 (図3-1) では V 添加の有無に関わらず反応開始初期の活性増大は同様の傾向を示し、この間に触媒上の活性 Mo 炭化物種の形成が進行したことを示唆する。一方、反応開始 30 分以降での経時失活はいずれの V 添加量でも認められるものの、V 修飾量が最も高い Mo/V=10 の場合において最も失活抑制効果が与えられることがわ

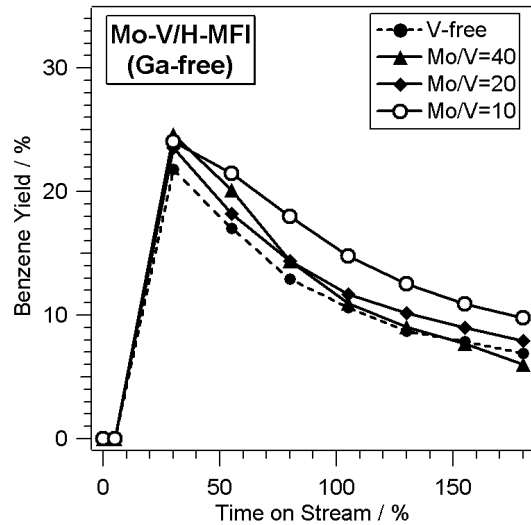


図3-1 Mo-V/H-MFI(Si/Al₂=40)の MTB 活性.

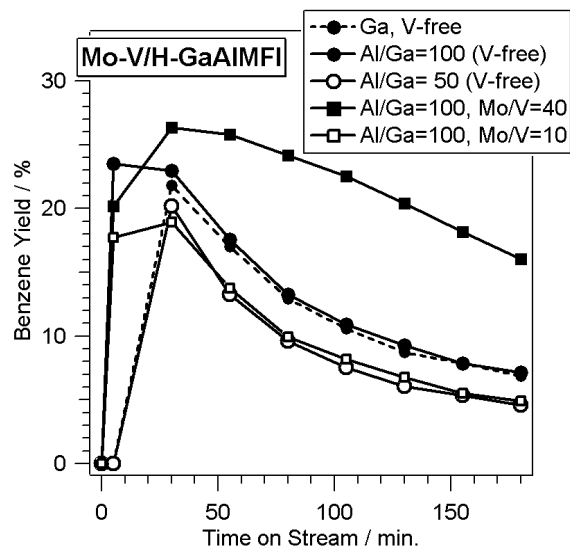


図3-2 Mo-V/GaAl-MFI(Si/Al₂=40)の MTB 活性.

かった。これは微量の V の共修飾により活性 Mo 炭化物種の形成に影響を与えたことが示唆されるとともに、新たな Mo-V 炭化活性種の形成が推定された。これに対し、H-MFI 担体に Ga を一部導入(GaAl-MFI)し酸強度を抑制した場合 (図3-2) Mo-V/H-MFI とは異なる活性への影響を示した。まず、Mo 修飾 GaAl-MFI では初期活性の増大を与えるが失活抑制効果はあまり認められないことが先の研究でも明らかにしたが、Ga 低濃度側である Al/Ga=100 の条件では Mo-V 共修飾触媒で反応開始 5 分後に高い活性を示したのに対し、Mo 単独修飾ではこれが認められないことがわかった。従って Mo-V/GaAl-MFI 触媒では MFI 内への Ga 部分導入および Mo-V 共修飾の双方の効果が Mo 活性種の容易な形成を与え初期活性の増大を与えたことが推論された。しかし V 共修飾のない場合では Ga 高濃度側(Al/Ga=50)で活性がやや低下したこと、および高活性となる V 濃度が Ga 導入の有無で異なり Mo/V=40 における特異的な高活性化および失活抑制効果を与えたことから、双

表 1 TG 分析による反応(200min)後触媒の炭素質析出量の見積値。

Catalyst	炭素質析出量 (mmol/g)	C ₆ H ₆ 収率 (60min) / %
Mo/H-MFI	2.07	12.3
Mo-V/H-MFI (Mo/V=10)	2.10	12.7
Mo/H-GaAlMFI (Al/Ga=100)	2.64	15.9
Mo-V/H-GaAlMFI (Al/Ga=100, Mo/V=40)	2.34	21.9
Mo-V/H-GaAlMFI (Al/Ga=100, Mo/V=10)	2.28	11.0

方の協奏的効果は互いに低濃度側で最適条件を与えることが示唆された。加えて、Mo-V/GaAlMFI 触媒での Mo/V=40・Al/Ga=100 の条件では他にない極めて高い MTB 活性を反応初期から与え、これが経時失活も大きく抑制されたことは特記される。

これらの触媒について、200 分反応後の各触媒の炭素質析出量を TG より見積もった。その結果(表 1)を反応開始 60 分後の C₆H₆ 収率の極大値とあわせて比較すると、H-MFI 担体では V 共修飾効果が認められないものの、GaAl-MFI 担体では V 共修飾が炭素質析出量の低下に効果を示し、とくに Mo/V=40・Al/Ga=100 の条件では高い C₆H₆ 生成活性に対し低い炭素質析出量を与えることがわかった。これは経時失活抑制効果と関係づけられ、本触媒で示した特異な高活性化・高耐久化を支持するものと解釈される。

以上の活性評価をもとに、高活性条件の追究のため本触媒系の構造解析を以下に行った。まず XRD によるバルク結晶相の評価からは、Ga 導入および V 共修飾の有無に関わらず、いずれの触媒においても反応前後の結晶相は H-MFI ゼオライト由来の解説のみを示し、またその強度も反応前後でおおむね変化しない傾向を示した。よって高活性化条件の検討のため、バルク相の近いではない触媒表面近傍での差異を評価することが必要となることがわかった。

そこで、Mo 活性種の微細構造解析を目的として、XPS よりも高精度の解析が可能な Mo L₃ 殻 XANES による活性 Mo 種構造の評価を行った。まず、反応前の Mo 種は Ga 導入および V 共修飾の有無に関わらず、いずれにおいても歪八面体 Mo⁶⁺種の形成を示したことから、いわゆるポリ酸としての細孔内外での担持状態を示唆した。これに対し、反応 60 分後および 200 分後の各触媒の XANES スペクトルを図 4 に、さらにこれらの吸収端エネルギーを表 2 に示す。まず経時失活が進行開始する反応開始 60 分後では、Ga 導入および V 共修飾のいずれにおいても α-Mo₂C 炭化物よりもさらに低エネルギー側に XANES の whiteline が観測された。これは Mo 金属種とも異なる特有の非晶質炭化物種由来のものと推定され、いわゆる過炭化状態の還元 Mo²⁺種の形成が推論された。この詳細については現在も検討を進めているが、Mo の代表的な炭化物である α-Mo₂C 相とは異なることが明確に示された。さらに、経時失活が進行した後の反応開始 200 分後では、反応開始 60 分後からの変化が認められた。すなわち、Ga

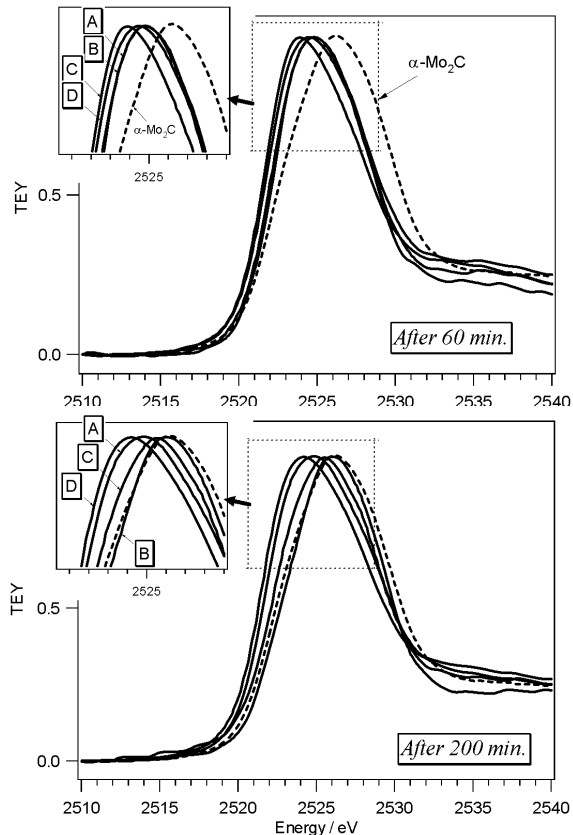


図 4 反応後(60・200分)触媒の L₃ 殻 XANES.

- A: Mo/H-MFI B: Mo/GaAl-MFI(Al/Ga=100)
 C: Mo-V/H-MFI (Mo/V=10)
 D: Mo-V/GaAl-MFI(Mo/V=40, Al/Ga=100)

表 2 反応後(60・200分)触媒の L₃ 殻 XANES 吸収端エネルギー。

Catalyst	Time / min.	Edge Energy / eV
Mo/H-MFI40	60	2522.63
	200	2521.75
Mo/Ga(100)Al-MFI40	60	2521.75
	200	2522.35
Mo-V(10)/H-MFI40	60	2521.98
	200	2523.52
Mo-V(40)/Ga(100)Al-MFI40	60	2521.87
	200	2521.65
α-Mo ₂ C		2522.13

導入のみの場合および V 共修飾のみの場合では吸収端の高エネルギー側へのシフトが観測されたのに対し、双方を行った触媒ではそのシフトが認められないことがわかった。この結果は、反応経時失活過程における α-Mo₂C 種形成の有無と関係づけられ、本触媒活性に相対的に低いとされている α-Mo₂C 種の形成を Mo-V/GaAlMFI 触媒では抑制したことが推論された。しかしながら、Ga および V の双方を含まない Mo/H-MFI 触媒でもこの傾向は観測されたことから、MTB 高活性化および失活抑制効果との関連は活性 Mo 種の α-Mo₂C 種形成抑制のみではなく、強い酸点による炭素質析出の抑制(表 1)との双方から寄与する必要がある。

以上を総括すると、Mo/V=40・Al/Ga=100 の条件における Mo-V/GaAl-MFI 触媒が示した高い MTB 活性とその失活抑制効果は、(1)

高活性 Mo 種の安定な存在による α -Mo₂C 種形成の抑制を微量の V 修飾が与えること、(2) Ga 部分導入によってわずかに酸強度抑制された MFI 担体上での炭素質析出の抑制効果、これら二点が有力であると考えられる。しかし高活性 Mo 炭化物種の詳細並びに Mo-V 炭化物種でのその形成促進効果、およびこれを形成させる GaAl-MFI 担体効果、さらには本活性種の細孔内外の寄与の差異および失活時における細孔閉塞的炭素質析出の影響などについては現在もなお検討を進めている段階である。これら今後のさらなる検討により、MTB 高活性・高耐久性因子の明確化を図っている段階である。

<文献>

H. Aritani, S. Shinohara, S. Koyama, K. Otsuki, T. Kubo, A. Nakahira, *Chem. Lett.*, **35** (2006) 416-417.

H. Aritani, H. Shibasaki, H. Orihara, A. Nakahira, *J. Environm. Sci.*, **21** (2009) 736-740.

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 5 件)

H. Aritani, T. Sugawara, N. Naijo, S. Mogi, Y. Takayama, A. Nakahira, Mo LIII-Edge XANES Study of Active Mo Species on H-GaAlMFI Catalysts for Methane Dehydroaromatization, *UVSOR Activity Report*, 査読無, 41 (2014) 155.

<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/>

有谷博文, 内城信明, 菅原利史, 川井拓馬, 茂木昂, 中平敦, 軟 X 線 L 殻 XANES を用いたメタン脱水素芳香族化触媒の Mo 活性種構造解析, 埼玉工業大学工学部紀要, 査読無, 24 (2014) 19.

<https://sit.repo.nii.ac.jp/>

H. Aritani, T. Sugawara, N. Naijo, K. Takanashi, S. Mogi, A. Nakahira, Mo L_{III}-edge XANES Study of MoO₃-Modified H-GaAlMFI Catalysts for Methane Dehydroaromatization, *UVSOR Activity Report*, 査読無, **40** (2013) 124.

<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/>

H. Aritani, F. Ohya, K. Kuramochi, T. Sugawara, N. Naijo, K. Takanashi, A. Nakahira, Mo L₃-XANES Study of Silylation Silylated Mo/H-MFI Catalysts for Methane Dehydroaromatization, *UVSOR Activity Report*, 査読無, **39** (2012) 112.

<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2012/>

H. Aritani, H. Shibasaki, H. Orihara, A. Nakahira, Methane dehydroaromatization over Mo-modified H-MFI for gas to liquid catalysts, *J. Environm. Sci.*, 査読有, **21**

(2009) 736-740.

DOI:10.1016/S1001-0742(10)60510-4

[学会発表](計 7 件)

茂木昂・水江里志・有谷博文, Mo/H-MFI 系 MTB 触媒上の Mo 活性種の失活前後での変化, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学, 2015 年 3 月 28 日

茂木昂・水江里志・有谷博文, Mo-V 共修飾 GaAl-MFI ゼオライト触媒の Mo 活性種特性評価, 触媒学会第 114 回触媒討論会, 成蹊大学, 2015 年 3 月 23 日

茂木昂・有谷博文・水江里志・高山陽介, Mo-V 共修飾 GaAl-MFI ゼオライト触媒によるメタン脱水素芳香族化, 日本化学会第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, タワーホール船堀, 2014 年 10 月 15 日

茂木昂・高山陽介・有谷博文, Mo-V 共修飾 GaAl-MFI ゼオライト触媒によるメタン脱水素芳香族化, 触媒学会第 114 回触媒討論会, 広島大学, 2014 年 9 月 26 日

有谷博文, Mo/H-MFI 系 MTB 触媒の高活性・高耐久性因子の検討, 触媒学会第 112 回触媒討論会, 秋田大学, 2013 年 9 月 20 日

有谷博文・茂木昂・大宅史高・中平敦, Mo 修飾 Ga 共存 MFI 系触媒による MTB 活性の検討, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 2013 年 3 月 23 日

有谷博文・吉永悟・大宅史高・中平敦, MTB 高活性な Mo/H-MFI 触媒へのシリル化による失活抑制因子の検討, 触媒学会第 110 回触媒討論会, 九州大学, 2012 年 9 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