

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651069

研究課題名(和文)天然ガスからの化学品製造における消費エネルギーの80%削減に向けた新技術の開発

研究課題名(英文)Development of new technology for 80% reduction of energy consumption in production of chemical materials from natural gas

研究代表者

水嶋 生智 (MIZUSHIMA, Takanori)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60239233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：メタノール・ホルムアルデヒドの新しい製造法として、現行法よりも大幅な消費エネルギー削減が見込まれるメタン部分酸化用のケイモリブデン酸(SMA)触媒について研究した。劣化の一因であるSMAの凝集を抑制するため、Y型ゼオライト細孔内や中空状シリカ粒子内にSMAを閉じ込めた触媒を合成した。生成物収率は通常の担持SMA触媒に比べて高く、内包型構造の有効性が示された。しかしながら、実用化レベルの触媒特性を得るには至らなかった。

研究成果の概要(英文)：We investigated silicomolybdic acid (SMA) catalysts for the direct synthesis of methanol and formaldehyde by partial oxidation of methane (POM) which is expected to reduce the energy consumption significantly. In order to prevent the aggregation of SMA which contributes to a catalytic deactivation, we prepared the SMA catalysts encaged in pores of Zeolite Y and in hollow silica particles. The product yields in POM were higher than those over the zeolite- and silica-supported SMA catalysts, indicating the effectiveness of the encaged SMA catalysts. However, we have not achieved the catalytic performance for practical use.

研究分野：触媒化学、環境化学

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：メタン部分酸化、メタノール・ホルムアルデヒド合成、低環境負荷プロセス、ケイモリブデン酸、内包型モリブデン触媒

1. 研究開始当初の背景

メタノールは世界で年間 3,000 万トン以上生産され、今後燃料電池用の水素源として需要の大幅拡大が予想される。また、ホルムアルデヒドは合成樹脂の原料などに用いられ、日本では輸入メタノールから年間約 100 万トンが生産されている。現在はメタンを主成分とする天然ガスを原料に水蒸気改質反応を経て合成されているが、この反応は大きな吸熱をとめない、大量のエネルギーを消費する。これに対し、メタンの部分酸化によるメタノール・ホルムアルデヒドの直接合成はエネルギー消費量が 1/5 程度で、低環境負荷の最も理想的な反応プロセスである。そのため世界中で半世紀以上にわたって研究されてきたが、収率が 4% を超えた例はほとんどなく、実用化にはほど遠いのが現状である。

研究代表者は、種々の触媒について可能性を検討してきたが、現在ケイモリブデン酸(SMA)に着目して研究を進めている。高表面積のシリカに担持した SMA 触媒は反応初期に高い活性を示すが、急激に劣化する欠点がある。SMA は反応中に分解して酸化モリブデンとなるが、水蒸気存在下では逆反応により再生し、活性点となっていると報告されている。しかし反応中に SMA が凝集して大きな酸化モリブデン粒子を形成すると、SMA への再生は不可能となり、やがて昇華して系外に排出されるのが劣化の原因と考えられる。したがって、SMA の高分散状態を維持可能な触媒を設計すれば、高活性が維持できるものと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、以下の 3 種類の触媒を合成し、構造・物性および触媒性能を評価しながら、高性能メタン部分酸化触媒を開発することを目的とした。

(1) Y 型ゼオライト内包型 SMA 触媒

Y 型ゼオライトは直径約 1.3 nm のスーパーケージと呼ばれる空孔が約 0.7 nm のウィンドウで連結した細孔構造を有する。SMA 分子の大きさは約 1nm であるから、スーパーケージ内に SMA 分子を閉じ込めることが可能であり、ウィンドウを通り抜けることができないので凝集が起らず、反応中の Mo 損失の抑制が期待される。しかしながら、ゼオライト細孔内に SMA 分子が存在すると、反応ガスの内部への拡散が妨げられ、ゼオライト結晶内部に存在する SMA は反応に関与できないと考えられる。これを解決するにはゼオライト結晶を微細化する必要がある。

本研究では、Y 型ゼオライト内における SMA の合成と Y 型ゼオライトの微結晶化がメタン部分酸化における触媒特性に及ぼす影響を調査した。

(2) 中空状シリカ内包型 SMA 触媒

凝集を抑制する他の方法として、活性成分のカプセル化が有効と考えられる。本研究では界面活性剤を用いた油中水型エマルシヨ

ン法により中空状シリカ内包型 SMA 触媒を合成し、その特性化とメタン部分酸化活性を評価した。

(3) 修飾モリブデン酸ピスマス触媒

前述の 2 つの触媒はモリブデン種の凝集を抑えることによって昇華・損失を抑制するものであるが、完全に防ぐことは難しい。そこで、より昇華しにくいモリブデン種としてモリブデン酸ピスマス化合物 (BiMo と表記する) に注目し、種々の修飾 BiMo 触媒を調製してメタン部分酸化性能を調査した。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製

Y 型ゼオライト内包型 SMA 触媒

Y 型ゼオライトのウィンドウよりも小さなモリブデン前駆体を導入したのちスーパーケージ内で SMA 分子を構築する、いわゆるシッピングボトル法で行った。市販の超安定化 Y 型ゼオライト (USY、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=750$) を真空下 300 で 1 時間処理したのち、モリブデン酸塩水溶液を用いた湿式法とモリブデンカルボニル $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を用いた乾式法でモリブデン種を USY 内に導入した。硝酸を加えて酸性としたのち、70 で 2 時間還流し、ろ過・水洗したのち、110 で乾燥して触媒とした。

微結晶 USY は以下のように合成した。水酸化ナトリウム水溶液にアルミニウムイソプロポキシドとコロイダルシリカを加え、圧力容器中、60 で 48 時間静置して Y 型ゼオライト (以下、Y と表記する) を合成した。本研究では、溶液中の Si/Al モル比を 14.4 に保ったまま、Si+Al 濃度を 1.1 ~ 5.3 M の範囲で変更することで Y の微結晶化を試みた。 NH_4NO_3 水溶液により Na^+ を NH_4^+ にイオン交換をしたのち、 SiCl_4 蒸気を含んだ窒素を流通しながら 500 で処理することによって脱アルミニウム処理を行い微結晶 USY (deAl-Y と表記する) を得た。

中空状シリカ内包型 SMA 触媒

イソオクタンに界面活性剤であるオクテルトリクロロシランまたはジ(2-エチルヘキシル)スルホはく酸ナトリウムを溶解し、SMA 水溶液を加え、超音波攪拌して油中水型エマルジョンを調製した。これにケイ酸エチル (TEOS) を加えて 80 で 3 時間還流し、油/水界面に SiO_2 を合成した。その後、水洗・ろ過し、110 で乾燥した。

修飾モリブデン酸ピスマス触媒

硝酸ピスマス五水和物とモリブデン酸を所定の Bi/Mo 比で水に溶解し、沸騰させながら 20 時間還流した。その後ろ過・水洗し、110 で乾燥したのち、空气中、500 で 2 時間焼成した。また、この前駆体溶液にニッケルを添加したり、シリカに担持するなど、種々の修飾 BiMo 触媒を合成した。

(2) キャラクターリゼーション

調製した触媒および反応に使用した触媒を X 線回折法 (XRD)、赤外分光法 (IR)、ラマ

ン分光法、窒素吸着等温線測定、走査型電子顕微鏡(SEM)、等により特性化した。

(3)メタン部分酸化反応試験

固定床流通式反応装置に約 1 mm の粒状に成形した触媒を充填し、メタン / 酸素 / 水蒸気=3/2/5 またはメタン / 酸素=3/2 の反応ガスを供給しながら 600 または 650 で反応を行った。生成物はガスクロにより分析した。

4. 研究成果

(1) Y 型ゼオライト内包型 SMA 触媒

合成した触媒の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。SMA や $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SM) から湿式法で調製した触媒では SMA の存在は確認できなかったが、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AM) から湿式法で合成した触媒、およびモリブデンカルボニル(MC)から乾式法で合成した触媒では、湯洗後でも SMA の Mo=O 伸縮振動に特徴的な赤外吸収バンドが観察された。SMA を USY に含浸担持して調製した SMA/Y (Imp) 触媒でも USY の細孔外に存在する SMA のピークが観察されたが、湯洗すると完全に消失し、すなわち易溶性の SMA が完全に溶出した。したがって、湯洗した Mo(AM)/Y や Mo(MC)/Y に残存する SMA は USY のスーパーケージ内に閉じ込められていると推察され、意図した USY 内包型 SMA 触媒が合成できたことが確認された。

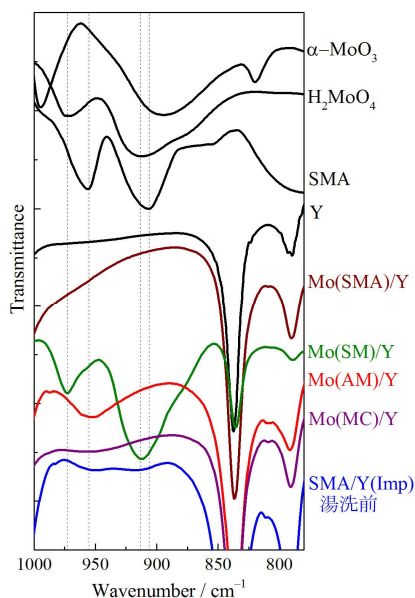


Fig.1 SMA 触媒の赤外吸収スペクトル

Mo(AM)/Y、Mo(MC)/Y、および参照のため SMA/Y (Imp) でメタン部分酸化反応を行った。表 1 に MoO_3 担持量と、メタン / 酸素 / 水蒸気=3/2/5、600 におけるメタン転化率とホルムアルデヒド(HCHO)収率を示す。担持量が大きい SMA/Y (Imp) が最も高い HCHO 収率を示したが、1g の MoO_3 当たりの HCHO 生成量は Mo(AM)/Y や Mo(MC)/Y の方が 2 倍以上大きい。すなわち、内包型 SMA 触媒の有効性が示された。

表 1 メタン部分酸化反応における触媒特性

| 触媒 | MoO_3 担持量 | CH_4 転化率 | HCHO 収率 | |
|-------------|-----------------------|----------------------|---------|--|
| | | | (%) | $\frac{\text{g-HCHO}}{\text{g-MoO}_3 \cdot \text{h}^{-1}}$ |
| Mo(AM)/Y | 0.2 | 14 | 2.1 | 13 |
| Mo(MC)/Y | 0.2 | 17 | 2.3 | 14 |
| SMA/Y (Imp) | 0.8 | 46 | 3.0 | 5 |

触媒活性を高めるには Mo 担持量の増加が効果的である。そこで、湿式法で使用した AM 溶液の pH 制御によるゼオライト内への Mo 導入量の増加を試みた。使用した AM 溶液の pH は 5.4 であり、この中には $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ポリアニオンが存在する。これにアンモニア水を加えて pH=11 とすると、ほとんどが MoO_4^{2-} に変化することをラマンスペクトルにより確認した。すなわち、高 pH ではより小さな Mo ポリアニオンに変化するので、USY 内での拡散が容易となり、Mo 担持量の増加が期待できる。しかし、実際には pH 増加とともに SMA の赤外吸収ピークの強度は減少し、触媒活性も低下した。これは USY の主成分であるシリカの表面は pH6 以上になると負に帯電するため、負電荷の MoO_4^{2-} イオンが USY 内部に侵入しにくくなったことが一因と考えられる。

担持量を増加し、また、USY 結晶の中心部に存在する SMA を有効に活用する方法として、微結晶 USY の合成を試みた。原料溶液中の Si+Al 濃度を 5.3M から 1.1M まで減少させたところ、Y 型ゼオライトの X 線回折ピークが次第に小さくブロードになったことから、微結晶化したことが確認できた。例えば、3.2M の溶液から得られた Y(3.2M) の (111) 回折ピークの半値全幅は Y(5.3M) の約 3 倍となり、すなわち結晶子径が 1/3 程度であることが確認された。濃度をさらに減少させるとより微細化したが、結晶化度が低く、また収量も少ないことから、以降の実験では Y(5.3M) と Y(3.2M) を用いた。これらの骨格中に含まれている Al は SMA 合成の妨げとなるので、 SiCl_4 を用いて脱アルミニウム(deAl)処理を行い、その後 AM 水溶液を用いた湿式法により内包型 SMA 触媒を合成した。Mo/deAl-Y (5.3M) では X 線回折ピークの強度が減少したが、ゼオライト構造は保たれていた。一方、Mo/deAl-Y (3.2M) では回折ピークが消滅したが、窒素吸着等温線は Y 型ゼオライトの特徴を示し、したがって deAl 処理と SMA 合成によりさらなる微細化が起こったものと推察される。いずれの触媒も湯洗後に SMA の赤外吸収バンドが観察され、ゼオライト細孔内に SMA が合成できたものと推察される。

これらの触媒上でのメタン部分酸化反応における CH_3OH と HCHO の収率を図 2 に示す。比較のため、結晶サイズが大きい市販の USY から合成した Mo/USY 触媒の結果も示

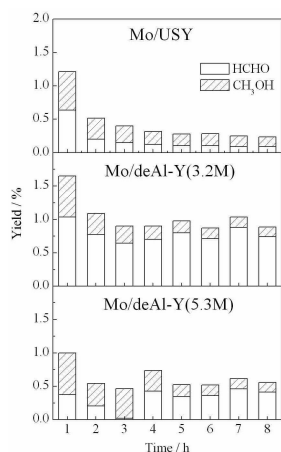


図2 メタン部分酸化反応における触媒特性

した。収率は Mo/USY < Mo/deAl-Y(5.3M) < Mo/deAl-Y(3.2M) の順となり、ゼオライトの結晶サイズが小さくなるほど高活性をなることが確認された。しかし、微結晶化するほど結晶化度が低くなり、それとともなって Mo 導入量が減少するため、収率の大幅な増加は見られなかった。

(2)中空状シリカ内包型 SMA 触媒

界面活性剤としてオクチルトリクロシラン(OTCS)を用いて合成した触媒 (SMA-in-SiO₂(OTCS)) は 0.1 ~ 10 μm 程度の球状粒子、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコはく酸ナトリウム(AOT)を用いた場合 (SMA-in-SiO₂(AOT)) は 0.1 ~ 3 μm 程度の球状粒子から成ることが SEM により確認された。いずれの触媒も、湯洗後に SMA 由来の赤外吸収バンドが観察されたことから、SMA は調製過程で分解することなく、中空シリカ粒子の内部に残存し、溶出できない状態にあると考えられる。液体窒素温度における窒素吸着測定を行ったところ、SMA-in-SiO₂(OTCS)は IV 型吸着等温線を示し、ヒステリシスも観測されたことから、メソ多孔性であることが明らかとなった。一方、SMA-in-SiO₂(AOT) はミクロ孔物質に特徴的な I 型吸着等温線を示し、使用する界面活性剤によって細孔特性が変化することがわかった。

メタン / 酸素 / 水蒸気=3/2/5、600 でのメタン部分酸化反応におけるメタノール、ホルムアルデヒド、およびそれらの合計の収率を図3に示す。比較のため、SMA を添加せずに作成した中空状シリカ SiO₂(OTCS)と SiO₂(AOT)に含浸法で SMA を担持した触媒を調製し、反応試験を行った。これらの触媒では、中空の球状シリカ粒子の外表面にのみ SMA が存在するため、SMA-on-SiO₂(OTCS)と SMA-on-SiO₂(AOT)と表記する。同じ界面活性剤を用いた触媒で比較すると SMA-on-SiO₂よりも SMA-in-SiO₂の方が高収率であった。SMA-on-SiO₂では、反応管出口付近に大量の針状 MoO₃結晶の析出が観察された。すなわち、Mo 種は昇華により系外に排出され

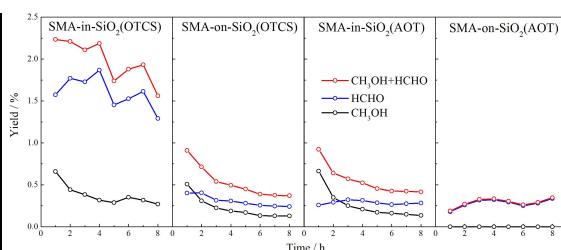


図3 SMA-in-SiO₂ および SMA-on-SiO₂ 上でのメタン部分酸化

ため、低活性だったものと推察される。SMA-in-SiO₂でも MoO₃結晶の析出が認められたが、その量は SMA-on-SiO₂に比べると少なく、触媒中に多くの Mo 種が残存していると考えられる。特にミクロ多孔性の SMA-in-SiO₂(AOT)では、反応後もラマンスペクトルでピークが観察されるほど多くの Mo 種の存在が確認されたが、触媒活性は SMA-in-SiO₂(OTCS)よりも低かった。窒素吸着測定を行ったところ、反応後の SMA-in-SiO₂(AOT)は非多孔性であり、中空 SiO₂粒子のミクロ孔が反応中に閉塞したものと推察される。これにより Mo 種の昇華・損失は抑制されたものの、反応物が中空状シリカ内部の Mo 活性種に到達できないため、低活性になったものと考えられる。

以上のように、メタン部分酸化反応に対する中空シリカ内包型 SMA 触媒の有効性は示されたものの、シリカ細孔の制御や閉塞抑制が重要であることがわかった。

(3)修飾モリブデンビスマス触媒

BiMo 触媒は不飽和炭化水素の部分酸化に高い活性を示すが、飽和炭化水素に対する活性は乏しい。そこで我々はこの触媒に種々の修飾を行って飽和炭化水素に対する活性の改善を行ったところ、シリカに担持し、さらに少量のニッケル添加したγ相モリブデンビスマス Bi₂MoO₆触媒が n-ブタンの部分酸化に有効であることを見出した。そこで、種々の BiMo や修飾 BiMo 触媒についてメタン部分酸化活性を評価した。

図4にメタン / 酸素=3/2、650 における HCHO 収率を示す。BiMo 系触媒は難揮発性で、反応による Mo 損失はなかったが、活性はいずれも SMA 触媒よりも低かった。無修飾 BiMo の中ではγ相の Bi₂MoO₆が最高の HCHO 収率を示したが、それに Ni を添加し

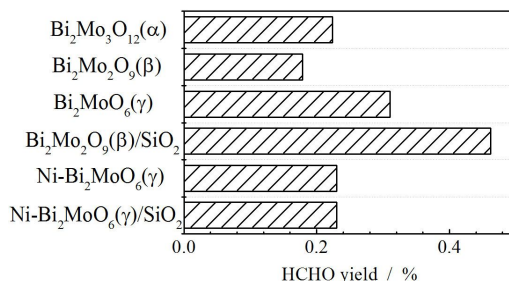


図4 BiMo 系触媒上でのメタン部分酸化反応における HCHO 収率

た Ni-Bi₂MoO₆(γ) やさらにシリカに担持した Ni-Bi₂MoO₆(γ)/SiO₂ では収率が低下し、ブタン酸化のときのような効果は見られなかった。無修飾 BiMo の中でβ相の Bi₂Mo₂O₉ は最も低活性であったが、シリカに担持した 5 wt% Bi₂Mo₂O₉(β)/SiO₂ は Mo 濃度が 20 分の 1 になったにも関わらず、HCHO 収率が 2.5 倍以上に増加し、担持量や添加物によるさらなる活性向上が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

Nguyen Huu Huy Phuc, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, "Selective Preparation of β- and α-Silicomolybdenic Acid and Their Methanol Oxidative Behaviors", *Catalysis Letters*, 査読有, Vol.143, 2013, pp.902-906

DOI:10.1007/s10562-013-0998-2

Bungaku Kobayashi, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, "Preparation of tabular silver bromide and its photocatalytic performance", *Catalysis Communications*, 査読有, Vol.45, 2014, pp.21-24

DOI:10.1016/j.catcom.2013.10.023

Bungaku Kobayashi, Ryo Yamamoto, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Akira Hiraiishi, Noriyoshi Kakuta, "Photocatalytic Activity of AgBr as an Environmental Catalyst", *Topics in Catalysis*, 査読有, Vol.56, 2013, pp.618-622

DOI:10.1007/s11244-013-0020-7

Nguyen Huu Huy Phuc, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, "Raman study of the formation of beta silicomolybdenic acid supported on silica prepared by impregnation method", *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 査読有, Vol.99, 2012, pp.248-251

<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.091>

Nguyen Huu Huy Phuc, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, "Simple method to prepare new structure of metastable molybdenum (VI) oxide", *Materials Letters*, 査読有, Vol.76, 2012, 173-176

DOI:10.1016/j.matlet.2012.02.108

Phuc H. H. Nguyen, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, "Raman Observation of Silicomolybdenic acid formation Derived from H₂MoO₄ and Excess Tetraethylorthosilicate Using Hydrothermal Sol-Gel method", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 査読有, Vol.55, 2012, pp.51-56

<http://dx.doi.org/10.1627/jpi.55.51>

Phuc H. H. Nguyen, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta,

"Spectroscopic Study on Mo Species of Mo-SBA-15 Synthesized Hydrothermally from H₂MoO₄ and Tetraethylorthosilicate", *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 査読有, Vol.54, 2011, pp.373-379

<http://dx.doi.org/10.1627/jpi.54.373>

Takanori Mizushima, Yuri Moriya, Nguyen Huu Huy Phuc, Hironobu Ohkita, Noriyoshi Kakuta, "Soft Chemical Transformation of α-MoO₃ to β-MoO₃ as a Catalyst for Vapor-Phase Oxidation of Methanol", *Catalysis Communications*, 査読有, Vol.13, 2011, pp.10-13

DOI:10.1016/j.catcom.2011.06.012

〔学会発表〕(計 5 件)

谷口貴史・大北博宣・角田範義・水嶋生智, 中空シリカ内包型ケイモリブデン酸触媒の合成とメタン部分酸化活性, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013.11.3 静岡大学浜松キャンパス

田村聡・大北博宣・角田範義・水嶋生智, 修飾 Bi₂MoO₆ 触媒による n-ブタンの酸化的脱水素反応, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013.11.3, 静岡大学浜松キャンパス

田村聡・角田範義・大北博宣・水嶋生智, 修飾 Bi₂MoO₆ 触媒による 1-ブテン及び n-ブタンの酸化的脱水素反応, 第 43 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2012.11.11, 名古屋工業大学

Nguyen H.H. Phuc, Hironobu Ohkita, Takanori Mizushima, Noriyoshi Kakuta, Laser Raman Microscope Analysis of Silicomolybdenic acid (SMA)/Silica prepared by Hydrothermal Sol-Gel Method, *International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials*, P131, 2011.9, The University of Namur, Belgium

中里博亮・大北博宣・角田範義・水嶋生智, シリカ内包型ケイモリブデン酸触媒の合成とメタン部分酸化反応活性, 第 108 回触媒討論会, 2011.9.21, 北見工業大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

水嶋 生智 (MIZUSHIMA, Takanori)

豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 60239233

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者

角田 範義 (KAKUTA, Noriyoshi)

豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 30201411

大北 博宣 (OHKITA, Hironobu)

豊橋技術科学大学・工学研究科・助手
研究者番号: 20262967