

学 位 論 文 題 名

Studies on Zeolite-Supported Mo and Re Catalysts-Catalytic Performance in Methane Aromatization Reaction and Their Structural Characterization

(ゼオライト担持 Mo 及び Re 触媒の研究

ーメタンの芳香族化反応の触媒特性と構造キャラクタリゼーション)

学位論文内容の要旨

触媒作用を分子レベルで詳細に理解し、より高活性な触媒を分子設計するためには、より良く構造規定された活性中心を固体表面に精密合成するとともに、活性サイト周辺の反応場をも精密制御することが重要である。金属担持触媒は石油化学原料の酸化反応、異性化反応及び重合反応などの触媒反応に用いられる工業的に有用な固体触媒であり、その触媒活性構造や触媒メカニズムに関して基本的な理解を得ることは学術的意義のみならず、工業的にも重要な研究課題である。天然ガス及び CO₂ のエネルギー化や資源化は炭素資源エネルギー体系の改革と関連して 21 世紀にむけての重要な研究課題である。本研究において、申請者はゼオライト担持の Mo 及び Re 触媒メタンの脱水素縮合化反応でベンゼン、ナフタレンの芳香族原料と水素を合成し、高効率で安定な触媒性能を示すことをはじめて見出した。新規なゼオライト担持 Mo 及び Re 触媒についてメタンの芳香族化反応の触媒特性と触媒活性構造のキャラクタリゼーションを XAFS/TEM/XPS などの物理化学的手法により明らかにした。また本研究において、Mo カーバイド粒子とゼオライトのブレンステット酸点からなる複合触媒作用に関するメタンの脱水素芳香化反応の新しいメカニズムを提出した。

本論文では十章から構成されている。

第一章では本研究の位置づけを示した後、第二章から三章において、Mo/HZSM-5 を触媒とし、600~800 °C の温度域でメタンからベンゼンなどの芳香族化合物と水素を直接合成するメタンの芳香族化反応について述べる。まず、HZSM-5 ゼオライトを担体に用いて 20 種以上の異なる遷移金属元素の担持触媒を調整しメタンの芳香族化反応に対する触媒特性を調べた。この結果、Mo, Re, W といったオレフィンのメタセシス反応に有効な触媒金属においてのみ、高いメタン酸化率で、また高い選択率でベンゼンを生成することを見出した。さらに様々なミクロ及びメソ細孔多孔質担体を用いて調整した Mo 担持触媒についてメタンの芳香族化反応を調べた。その結果、HZSM-5 以外の 10 Å 以上の細孔径を有する MOR や FAU や FSM-16 などのゼオライトやシリカやアルミナ担体を用いた場合、コーク生成が著しくベンゼンへの転化率が著しく低いことが判った。最適な SiO₂/Al₂O₃=20-70 を有する HZSM-5 に Mo を担持すると特異的

に高活性と高選択率でベンゼン、ナフタレン等の芳香族化合物を生成する事を見いだした。H ZSM-5 上の B 酸がベンゼン生成のためのメタンの縮合反応に効果的であると考えた。

第三章において Mo/HZSM-5 とメタンとの反応について SEM、TEM および XAFS 解析によって調べた。その結果、Mo 酸化物は HZSM-5 上に均一平坦に分布し、メタンと反応することで、その粒子が Mo_2C であることが解った。EXAFS 解析によると生成した Mo_2C の Mo-Mo 配位数は 2 ~ 3 であり、 Mo_2C 結晶での $\text{C,N}=12$ に比べて、著しく小さい値を Mo_2C は ZSM-5 ゼオライト細孔チャンネル (6 Å 径) に高分散されていると考えた。

第四章では第三章での研究結果をいかして、メタンへの CO あるいは CO_2 の添加効果と作用メカニズムについて調べた。

メタン反応率は反応時間とともに低下するが、 CO あるいは CO_2 をメタン中に数%添加すると、ベンゼンの生成速度の増大とともに、活性低下の度合が著しく改善されことを見出した。定常状態では、導入した CO_2 の 2 倍量の CO が生成していることが分かった。従って、この条件下で $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ の反応が進行し、結果的には CO ないし CO_2 から生成した活性酸素が Mo カーバイド表面の不活性なコークと反応し、副生するコークを低減して、触媒活性の安定化が得られると推察した。

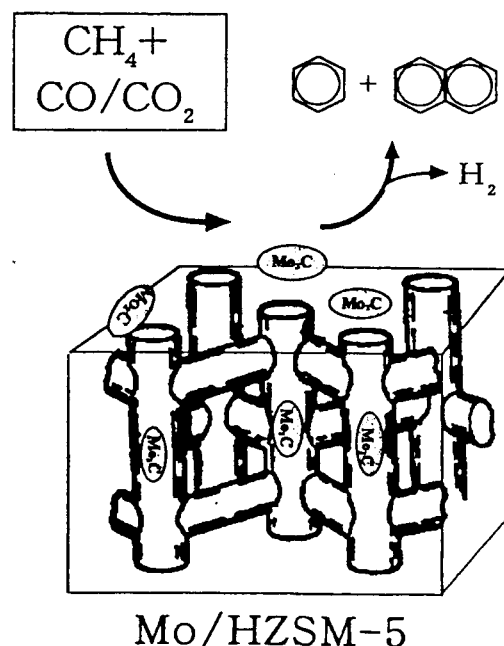
さらに、第五章では反応後、触媒表面にどのような蓄積炭素種があるのかを空気で昇温しながらコーク生成量の解析を行った。その結果、 CO や CO_2 添加により触媒上の coke 蓄積量が著しく減少しており、これが活性低下を防ぐ 1 つの要因となっていることが判った。

さらに、第六章においてメタンへの CO や CO_2 の添加効果がどうして起こるのかを調べるために ^{13}C をメタンに混合して実験した。その結果、反応進行につれてベンゼン中に ^{13}C が均一的に分布しており、ベンゼン 1 分子中に 0.6 から 0.9 個の ^{13}C が含まれていた。以上の結果から、 Mo_2C 上で CO は $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ の反応により活性な炭素と酸素を供給し、この活性炭素がメタンの脱水素によって生成した炭素 2 個を含む中間体を経由してゼオライト表面でベンゼンなどの芳香族化合物へと転化していく。bifunctional な触媒作用のメカニズムを提案した。

第七章において XPS や $\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ ハイブリッド触媒の研究から Mo_2C が本反応におけるメタンを活性化するサイトであることを見出した。

第八～九章においては、これまで研究してきた Mo/HZSM-5 触媒に対してさらに高活性で高選択的なメタンの芳香族化反応に有効な Re/HZSM-5 を発見し、この触媒特性と反応メカニズムについて研究を行った。Re 触媒は、Mo 触媒とほぼ同様のメタン転化率やベンゼンへの高い生成選択性を示した。さらに、メタンに CO_2 を添加すると触媒活性が安定化し長時間一定の活性を保った。コーク生成の抑制が触媒の安定化の要因であることを結論した。

第十章において本研究の総括を行うとともに、メタンの芳香族化反応の反応機構と Mo/HZSM-5 及び Re/HZSM-5 触媒は示す複合触媒作用についてその特徴を明らかにした。



学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 勝

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 中 村 義 男

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 竹 澤 暢 恒 (大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Studies on Zeolite-Supported Mo and Re Catalysts-Catalytic Performance in Methane Aromatization Reaction and Their Structural Characterization

(ゼオライト担持 Mo 及び Re 触媒の研究

ーメタンの芳香族化反応の触媒特性と構造キャラクタリゼーション)

金属担持触媒は石油化学原料の酸化反応、異性化反応及び重合反応などの触媒反応に用いられる工業的に有用な固体触媒であり、その触媒活性構造や触媒メカニズムに関して基本的な理解を得ることは学術的意義のみならず、工業的にも重要な研究課題である。天然ガス及び CO₂ のエネルギー化や資源化は炭素資源エネルギー体系の改革と関連して 21 世紀にむけての重要な研究課題である。本研究において、申請者はゼオライト担持の Mo 及び Re 触媒メタンの脱水素縮合化反応でベンゼン、ナフタレンの芳香族原料と水素を合成し、高効率で安定な触媒性能を示すことをはじめて見出した。新規なゼオライト担持 Mo 及び Re 触媒についてメタンの芳香族化反応の触媒特性と触媒活性構造のキャラクタリゼーションを XAFS/TEM/XPS などの物理化学的手法により明らかにした。また本研究において、Mo カーバイド粒子とゼオライトのブレンステット酸点からなる複合触媒作用に関するメタンの脱水素芳香化反応の新しいメカニズムを提出した。

本学位申請者はまず、HZSM-5 担持モリブデン触媒が 600~800 °C の温度域でメタンからベンゼンなどの芳香族化合物と水素を直接合成されることを世界に先駆けて見出し、これをメタンの脱水素縮合芳香族化反応の実験例として報告した。そのため、メタンの芳香族化反応 HZSM-5 ゼオライトを担体に用いて 20 種以上の異なる遷移金属元素の担持触媒を調整しメタンの芳香族化反応に対する触媒特性を調べた。この結果、Mo, Re, W といったオレフィンのメタセシス反応に有効な触媒金属においてのみ、高いメタン酸化率で、また高い選択率でベンゼンを生成することを見出した。さらに様々なマイクロ及びメソ細孔多孔質担体を用いて調整した Mo 担持触媒についてメタンの芳香族化反応を調べた。その結果、HZSM-5 以外の 10 Å 以上の細孔径を有する MOR や FAU や FSM-16 などのゼオライトやシリカやアルミナ担体を用いた場合、コーク生成が著しくベンゼンへの転化率が著しく低いことが判った。最適な SiO₂/Al₂O₃=20-70

を有する HZSM-5 に Mo を担持すると特異的に高活性と高選択率でベンゼン、ナフタレン等の芳香族化合物を生成する事を見いだした。HZSM-5 上の B 酸がベンゼン生成のためのメタンの縮合反応に効果的であると考えた。

さらに申請者は Mo/HZSM-5 とメタンとの反応について SEM、TEM および XAFS 解析によって調べた。その結果、Mo 酸化物は HZSM-5 上に均一平坦に分布し、メタンと反応することで、その粒子が Mo_2C であることが解った。EXAFS 解析によると生成した Mo_2C の Mo-Mo 配位数は 2 ～ 3 であり、 Mo_2C 結晶での $\text{C,N}=12$ に比べて、著しく小さい値を Mo_2C は ZSM-5 ゼオライト細孔チャンネル (6 Å 径) に高分散されていることを報告し、本触媒系におけるモリブデンカーバイドとゼオライト担体とからなる二次元触媒促進効果の新しいメカニズムを提案した。さらに申請者は、メタンへの CO あるいは CO_2 の添加効果と作用メカニズムについて反応解析研究を実施した。メタン反応率は反応時間とともに低下するが、CO あるいは CO_2 をメタン中に数%添加すると、ベンゼンの生成速度の増大とともに、活性低下の度合いが著しく改善されことを見出した。定常状態では、導入した CO_2 の 2 倍量の CO が生成していることが分かった。従って、この条件下で $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ の反応が進行し、結果的には CO ないし CO_2 から生成した活性酸素が Mo カーバイド表面の不活性なコークと反応し、副生するコークを低減して、触媒活性の安定化が得られると推察した。

さらに、申請者は昇温型反応解析装置を用いて反応後、触媒表面にどのような蓄積炭素種があるのかを空気で昇温しながらコーク生成量の解析を行った。その結果、CO や CO_2 添加により触媒上の coke 蓄積量が著しく減少しており、これが活性低下を防ぐ 1 つの要因となっていることを明らかにした。

一方、ゼオライト担持モリブデン触媒上でのメタンへの CO や CO_2 の添加効果がどうして起こるのかを調べるために ^{13}C をメタンに混合して実験した。その結果、反応進行につれてベンゼン中に ^{13}C が均一的に分布しており、ベンゼン 1 分子中に 0.6 から 0.9 個の ^{13}C が含まれていた。以上の結果から、 Mo_2C 上で CO は $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ の反応により活性な炭素と酸素を供給し、この活性炭素がメタンの脱水素によって生成した炭素 2 個を含む中間体を経由してゼオライト表面でベンゼンなどの芳香族化合物へと転化していく bifunctional な触媒作用のメカニズムに関する詳細な検討を加えた。光電子分光解析法である XPS を用いて $\text{Mo}_2\text{C} + \text{HZSM-5}$ ハイブリッド触媒における Mo_2C が本反応におけるメタンを活性化するサイトであることの傍証を得ることができた。さらに最近になり、本学位申請論文申請者は、Mo/HZSM-5 触媒に対してさらに高活性で高選択的なメタンの芳香族化反応に有効な Re/HZSM-5 を発見し、この触媒特性と反応メカニズムについて研究を行った。Re 触媒は、Mo 触媒とほぼ同様のメタン転化率やベンゼンへの高い生成選択性を示した。さらに、メタンに CO_2 を添加すると触媒活性が安定化し長時間一定の活性を保った。コーク生成の抑制が触媒の安定化の要因であることを結論した。これは要するに、著者はメタンの芳香族化反応の触媒機能とメカニズムに関して新知見を得たものであり、加えて全く新規な触媒系を発明することができ、本研究の成果は単に触媒化学上の貢献のみならず、天然ガスを利用する新しい触媒変換プロセスの開発など化学工業の応用について、貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学（理学）の学位を授与される資格があると認める。