

学 位 論 文 題 名

メタンからのベンゼン合成反応における
複合モリブデン担持ゼオライト触媒の研究

学位論文内容の要旨

メタンの脱水素芳香族化反応によるベンゼンの合成（methane-to-benzene, MTB）反応は、メタンやバイオガスの石油原料化という観点から工業的に重要な反応である。私は、博士後期課程において、メタンからのベンゼン合成反応における Mo 担持ゼオライト触媒について研究を行った。特に、メタンへの H_2 および H_2O 添加や触媒への第二成分添加など化学的に反応を制御する方法とゼオライト細孔径など触媒の構造を制御することにより反応を制御する方法について検討を行った。

論文の第 1 章では、工業プロセスにおけるベンゼンの製造と歴史的背景、メタンからのベンゼン合成反応における研究の現状と課題についてまとめた。メタンの脱水素芳香族化反応に用いた Mo 担持 HZSM-5 触媒は、Mo 炭化物が活性種であり、メタンの脱水素種（ CH_x ）が HZSM-5 ゼオライト細孔内で縮合環化して、細孔の鑄型効果（分子形状選択性）でベンゼン（選択率約 70 %）やナフタレン（選択率約 20 %）が生成することについて述べた。また反応過程における触媒上での炭素析出に基づく触媒劣化が問題となっており、その解決策として反応ガス中に CO_2 を添加すると反応で析出した炭素を除去して、触媒反応が安定化することについても述べた。現在、ベンゼンに対する需要が高まっていることおよびナフタレンがコークの前駆体となりうることから、ナフタレン生成を抑制して、ベンゼンへの選択率を向上させることが新たな課題となっていることについても触れた。

メタンの脱水素芳香族化反応は、メタンの脱水素種（ CH_x ）がゼオライトのブレンステッド酸点上で環化縮合することが当研究室の過去の研究より明らかになっている。そこで、第 2 章ではゼオライト酸性質の制御について検討を行った。Post-synthesis 法を用いて、ゼオライト骨格構造中へガリウムやアルミニウムを導入することで、ゼオライト酸性質の制御が可能であることを明らかにした。

当研究室において、メタンに対し CO_2 を微量添加すると触媒上に析出したコークを酸化的に除去し、触媒の安定性が向上することを見出し既に報告した。第 3 章では、メタンへ H_2 および H_2O を添加することにより、 CO_2 と同様に触媒上への析出炭素の抑制を目

指し検討を行った。メタンに対し微量の H_2 および H_2O を添加することで、反応過程における炭素析出を効果的に抑制し、高い触媒安定性を付与することに成功した。

第4章では、Mo 担持 HZSM-5 への貴金属添加効果について検討を行った。第3章において、メタン中に微量の水素を添加して反応を行うと触媒安定性が向上することを見出したので、水素化活性能の高い貴金属を第二成分として触媒に添加すると、添加した水素を活性化してより効果的に反応過程における析出炭素を抑制できるのではないかと考え研究を行った。その結果、期待通り反応過程での析出炭素を抑制し、高い触媒安定性を有することが明らかとなった。また、水素添加条件下で Mo/HZSM-5 触媒に貴金属を添加すると、その高い水素化活性能によりナフタレンなどの高次アロマを水素化分解して、高いベンゼン選択性を与えることもわかった。さらに、メタン脱水素芳香族化反応において高い触媒安定性を有する α 型のモリブデン炭化物が生成することもわかった。

第5章では、ゼオライトの細孔径が生成物分布および触媒活性の安定化に与える影響について検討するために、ZSM-5 ゼオライト細孔径 ($5.6 \times 5.3 \text{ \AA}$, $5.5 \times 5.1 \text{ \AA}$) と、それよりも細孔径の小さい MCM-22 ゼオライト ($5.5 \times 4.0 \text{ \AA}$, $5.1 \times 4.0 \text{ \AA}$) を用いて反応を行った。その結果、細孔径の小さい MCM-22 ゼオライトを用いて反応を行うと、MCM-22 の細孔内部にスーパーケージ ($7.1 \times 7.1 \times 18.2 \text{ \AA}$) といわれる大きな空間を有しているにも関わらず、ナフタレン生成をほぼ完全に抑制し、高いベンゼン選択性 (85 %) を与えることがわかった。このことから、生成物分布にはゼオライトの細孔径が大きく寄与していることが明らかとなった。またコークの前駆体となるナフタレンの生成が抑制されたため、高い触媒安定性を持つこともわかった。

第6章では、5章の結果から細孔径により生成物分布を制御できることが明らかとなったので、3-アミノプロピルトリエトキシシランのような塩基性官能基を有する嵩高いシラン化合物を極微量 (0.5 wt. % as SiO_2) 用いて、ZSM-5 ゼオライト外表面のブレンステッド酸点を選択的にシラン修飾することにより、細孔口径を制御することで、細孔径の小さい MCM-22 と同様に副生ナフタレンを顕著に低減し、高いベンゼン選択性を付与することに成功した。またゼオライト外表面のブレンステッド酸点がシラン修飾によって、ルイス酸点に転換したため、ナフタレンなどの高次アロマがブレンステッド酸点に吸着することにより起こる、コーク析出によるゼオライト細孔の閉塞も抑制され、高い触媒安定性が得られた。

結論として、極微量の塩基性官能基を有するシラン化合物を用いて ZSM-5 ゼオライト外表面を選択的に修飾することにより、細孔口径を構造制御して、ベンゼンを高選択的に合成することを実現した。また、Mo/HZSM-5 触媒に貴金属を添加するなど MTB 反応における H_2 添加効果に関する反応制御機構の研究を行った。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 勝
副 査 教 授 喜多村 昇
副 査 教 授 魚 崎 浩 平
副 査 教 授 辻 康 之
副 査 教 授 上 田 渉 (大学院工学研究科)

学 位 論 文 題 名

メタンからのベンゼン合成反応における 複合モリブデン担持ゼオライト触媒の研究

メタンの脱水素芳香族化反応によるベンゼンの合成 (methane-to-benzene, MTB) 反応は、メタンやバイオガスの石油原料化という観点から工業的に重要な反応である。申請者学位論文はメタンのベンゼン合成反応における Mo 担持ゼオライトの触媒作用、特にゼオライトの鑄型効果および Mo/HZSM-5 への貴金属添加効果についての研究を行ったものである。申請者は、メタンの脱水素芳香族化反応および Mo 担持ゼオライト触媒の細孔構造および触媒作用に関する研究により以下の興味ある知見を得ている。1) メタンの脱水素芳香族化反応に用いた Mo 担持 HZSM-5 触媒は、Mo 炭化物が活性種であり、メタンの脱水素種 (CH_x) が HZSM-5 ゼオライト細孔内で縮合環化して、細孔の鑄型効果 (分子形状選択性) によりベンゼンやナフタレンが主生成物として生成することを見出した。また炭素析出に基づく触媒劣化が問題となっており、その解決策としてメタンに H_2 または CO_2 を添加すると反応で析出した炭素が除去されて、触媒が高い活性と選択率を維持できることを見出した。2) ゼオライト細孔口径が ZSM-5 より小さい MCM-22 ゼオライトを用いて MTB 反応を行った結果、細孔口径の小さい MCM-22 ゼオライトを用いて Mo 担持触媒ではナフタレンの生成が抑制されて、高いベンゼン選択率を与えることがわかった。このことから、生成物分布にはゼオライトの細孔径が大きく寄与していることが明らかにした。3) ゼオライトの細孔口径を制御することに生成物分布を制御できるのではないかという発想から、3-アミノプロピルトリエトキシシランのような塩基性官能基を有するシラン化合物を用いて、ZSM-5 ゼオライト外表面を選択的にシラン修飾することにより、ZSM-5 の細孔口径を制御することで、MCM-22 と同様に副生ナフタレンを顕著に提言し、90%以上のベンゼン選択率でメタンからのベンゼン合成に成功した。これによるゼオライト細孔の分子チューニング手法の開拓を行った。4) メタン中に少量の水素を添加して反応を行うと、貴金属 Pt や Rh などの貴金属添加の Mo/ZSM-5 触媒では、ナフタレンなどの高次のアロマへの脱水縮合を抑制し、高いベンゼン選択性を与えることがわかった。また析出した炭素を再活性化して水素化除去するため、失活の原因となる炭素析出を抑制し、反応を安定化することがわかった。

結論として、極微量の塩基性官能基を有するシラン化合物を用いて ZSM-5 ゼオライト外表

面を選択的に修飾することにより、細孔口径を構造制御して、高選択率 (90 %以上) ベンゼンの選択を実現した。また、Mo/HZSM-5 触媒に貴金属を添加するなどメタンからベンゼンの合成反応における H_2 や CO_2 添加効果に関する反応制御機構の研究を行った。とりわけ、水素化活性性能の高い貴金属を第二成分として触媒に添加すると、添加した水素を活性化してより効果的に反応過程における析出炭素を抑制できるのではないかと考え研究を行った。その結果、期待通り反応過程での析出炭素を抑制し、高い触媒安定性を有することが明らかとなった。また、水素添加条件下で Mo/HZSM-5 触媒に貴金属を添加すると、その高い水素化活性性能によりナフタレンなどの高次アロマを水素化分解して、高いベンゼン選択性を与えることもわかった。これらの研究成果は Chemistry Letters、Microporous and Mesoporous Materials、J. Natural Gas Chemistry、Catalysis Letters などの権威ある国際的学術誌に 4 編が掲載発表されている。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。