

Mo/H-MFI メタン芳香族化触媒活性種の Mo L_{III} 殻 XANES による局所構造解析

茂木 昂*, 倉持 健太*, 山崎 亮*, 宮永 博幸**,
佐藤慎太郎**, 野沢 友希**, 有谷 博文***†

* 埼玉工業大学先端科学研究所

** 埼玉工業大学大学院工学研究科生命環境化学専攻

*** 埼玉工業大学工学部生命環境化学科

† aritani@sit.ac.jp

Characterization of Catalytically Active Mo Species on H-MFI for Methane Dehydroaromatization by Means of Mo L_{III}-Edge XANES

Subaru MOGI*, Kenta KURAMOCHI*, Ryo YAMAZAKI*, Hiroyuki MIYANAGA**,
Shintaro SATO**, Yuki NOZAWA** and Hirofumi ARITANI***†

* Advanced Science Research Laboratory, Saitama Institute of Technology

** Division of Life Science & Green Chemistry, Graduate School of Engineering, Saitama Institute of Technology

***Department of Life Science & Green Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology

Abstract

Mo L_{III}-edge XANES study has been introduced for characterization of catalytically active Mo carbide species on H-MFI for methane dehydroaromatization (MTB reaction). For the XANES spectra of Mo/H-MFI (in Si/Al₂=40), carbonized Mo species (Mo₂C) were formed after MTB reaction. By H₂ co-feed with CH₄, reduction of Mo species proceeds deeply with Mo carbonization. For Mo-V/H-MFI (Si/Al₂=40), the Mo species were deeply carbonized and formed MoC_x (x>0.5) species. Since it showed high MTB reactivity, it is suggested that the deeply carbonized species relate to the highly active species for MTB.

Key Words: Methane Dehydroaromatization, Mo/H-MFI Catalysts, Mo L-edge XANES, Catalytically Active Mo₂C Species

1. 緒言

天然ガスの主成分であるメタンは、その有効

利用資源化が強く求められる一方で、その化学的安定性のため有効利用プロセスには高温高

圧条件など多くのエネルギーを必須とする。その中でも、合成ガスを経由しない天然ガスの石油資源化を目指した MTB (Methane To Benzene: メタン脱水素芳香族化) 反応は極めて魅力的であり、その研究は近年盛んに展開¹⁾されてきた。

しかしながら、本反応には代表的な Mo 修飾 H-MFI ゼオライト (Mo/H-MFI) 系触媒以外に高活性を示す触媒は極めて少ない上、担体 H-MFI の強力な酸点に由来する炭素析出の同時進行を防ぐことが困難となっている。そのため反応初期の高活性の保持が大きな課題の一つである。具体的には、本触媒は低濃度 Mo をメタン脱水素触媒活性種の一翼を担い、その担体である H-MFI 細孔内外の酸点との協奏反応で進行すると解釈されている。

本活性 Mo 種は反応経時でのメタンとの反応により炭化され主に Mo₂C 微結晶種となるが、結晶性 α -Mo₂C はほとんど活性を示さないこと、さらに非結晶性の場合でも Mo 炭化還元の過剰な進行は炭素析出の一因となり、失活の促進効果を示す傾向があるとされている。

筆者らのこれまでの検討²⁾では、MTB 触媒反応時には MFI 上で Mo 種炭化還元による高活性発現がまず起こり、これに次いで Mo 「過炭化還元」による失活、および同時進行で H-MFI 系担体上の炭素析出が生じ、双方が経時失活の要因となっていることが推定された。これら反応中の触媒における Mo 種の経時変化についても、MTB 反応過程で最大の活性を示す Mo 活性種として過炭化還元状態であることが見いだされた。これは金属 Mo とは異なり、Mo²⁺ 種の特異な低結晶炭化物種であると推定されるものの、一貫した Mo 還元構造の推定に至らず、MTB 高活性と Mo 炭化物活性種の相関、および失活時の Mo 活性種への炭化還元的効果についてはさらなる検討が求められる段階といえる。

その一方で、このような Mo 活性種の微細構造の解析とその変化の評価はあまり容易ではない。とくに炭化物種のような金属類似の物性を有する場合にはとくに難しく、例えば XPS な

どの分光法では極めて近いエネルギー位置にあること、また測定中の Mo の光還元等の変化などが起こりうることから困難を生じやすい。このような背景から、筆者らは Mo の XAFS 分光法をこれまでの研究に応用してきた。K 殻 XAFS については Mo 種の微細構造解析に一定の有効性があり、MTB 反応後の Mo 炭化物種の顕著な形成については明らかとなった³⁾が、その一方で形成された Mo₂C 類似種の微細な炭化還元的変化についてはやや限界がある。その一因は 1s 軌道における高結合エネルギー (20.0 keV) 領域由来の分解能の限界にあり、FT-EXAFS からの配位数変化の評価に頼らざるを得ない。そこで、L 殻の XANES による評価法を以下、本触媒のキャラクタリゼーションに応用し、とくに反応後に形成される Mo の炭化活性種構造とその条件による変化について検討した。この領域では、L_{III} 殻 XANES の 2p_{3/2} 軌道結合エネルギー (2.52 keV) が軟 X 線領域にあるため、例えば放射光利用での InSb 二結晶分光では比較的高い分解能⁴⁾を得ることができる。さらに L_{III} 殻では 2p-4d 電子遷移を主とするスペクトルより、配位子場分裂を伴う微細な局所構造が反映される。それゆえに XANES による微細な局所構造変化を追跡することができ、これを基にした Mo 炭化還元状態の評価が比較的容易にできる。

2. 実験

測定対象とした Mo/H-MFI 触媒は以下の通り調製した。まず H-MFI 担体は SiO₂/Al₂O₃ = 40 の組成比にて 170°C にて 1 週間水熱合成、500°C 焼成後 NH₄⁺ イオン交換し再焼成し得た。Mo 修飾は MoO₂(acac)₂ の CHCl₃ 溶液含浸後 773 K 焼成により行った。MTB 活性評価は常圧固定床流通型反応にて、前処理および反応温度を 750°C とし、各触媒 0.250 g を He ないし He-CO (2%) の各気流下前処理後、CH₄ (20%)-He またはその H₂ (1%) 共存ガスを反応ガスとして全流速 30.0 mL min⁻¹ にて定常反応を行い、生成物はオンライン GC にて分析した²⁾。バルク構造評価は XRD により行ったが、全ての試

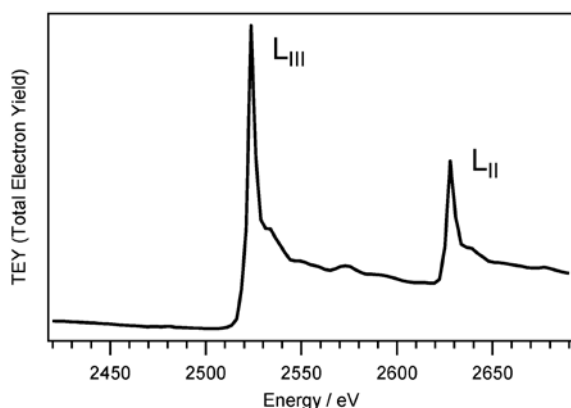


Fig. 1 Mo L-edge XANES (before normalization) measured with TEY mode at BL2A in UVSOR-IMS.

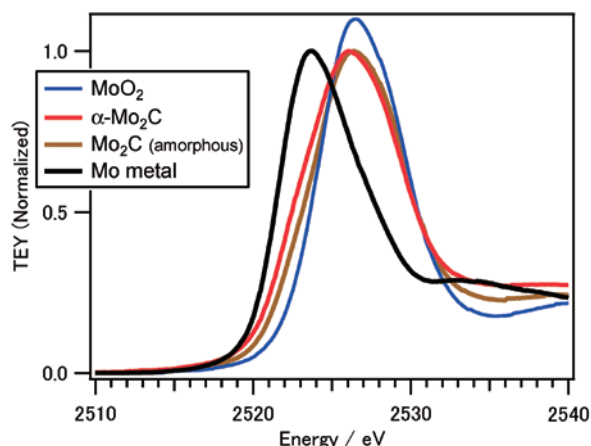


Fig. 2 Mo L_{III}-edge XANES spectra of reference Mo compounds.

料について H-MFI 結晶相のみが観測され, Mo 由来の結晶相は観測されなかった.

Mo の L_{III}-XANES は, 分子科学研究所極端紫外光実験施設 (UVSOR-IMS) BL2A にて全電子収量法 (TEY 法) により測定した. 試料はすべて真空チャンバ内にて電子増倍管の第一ダイノード (Cu-BeO 製) に炭素繊維テープにて固定し, 室温にて排気後 -1.5 kV 印加電圧を負荷後, InSb 二結晶分光を用いシンクロトロン放射光 (750 MeV) より分光された軟 X 線照射により TEY スペクトル (全電子収量法, 分解能約 0.3 eV) として測定した. 一例として, Mo の L 殻領域の TEY スペクトル (以下 XANES スペクトル) を Fig. 1 に示す. なお, 本条件で光照射により試料の還元的変化が生じないことは先に確認済みである. Mo の L_{III} 殻 (約 2.52 keV) 周辺での TEY 信号には一次電子に比べ高次電子 (主に LMM-Augер 電子) を相当な割合で含むため, 深さ方向百数十 nm 程度のいわゆる Sub-surface region の構造情報を含むと解釈される. 得られたスペクトルの XANES 抽出および規格化等の解析には REX2000 (Rigaku, ver. 2.5) を用いた.

3. 結果および考察

まず, 0~4 価の Mo 参照試料の L_{III} 殻 XANES を Fig. 2 に, さらにそのスペクトルの一次微係数の極大より得られた吸収端エネルギーの値を

Table 1 Edge energy values over reference compounds obtained by first derivative XANES.

Sample	Edge Energy/eV
MoO ₂	2524.4
Mo ₂ C (amorphous)	2523.4
α-Mo ₂ C	2522.4
Mo metal	2521.6

Table 1 に示す. 原子価が小さいほど吸収端エネルギーが小さい傾向は XPS の解釈と同様であるが, 特筆すべきは代表的な Mo 炭化物である. 結晶性の高い α-Mo₂C は金属類似の物性も示すが, 非結晶性 Mo₂C では Mo/C 比が量論よりも崩れやすいことから配位不飽和種を多く含み, 特殊な触媒活性を示すことも知られている. これらを比較すると, 結晶性 α-Mo₂C が明らかに非結晶性 Mo₂C よりも金属側に近い吸収端エネルギーを示すことがわかる. 4 価の MoO₂ ではさらに高エネルギー側にシフトし, 最安定酸化物である MoO₃ ではこれよりも高エネルギー側となる. このように, 原子価によるエネルギーシフトが顕著であるとともに, XPS 等では分析の難しい炭化物種でも局所構造の差異によるエネルギーの差が比較的示されやすい特徴が認められる.

これを MTB 触媒反応後の Mo/H-MFI に適

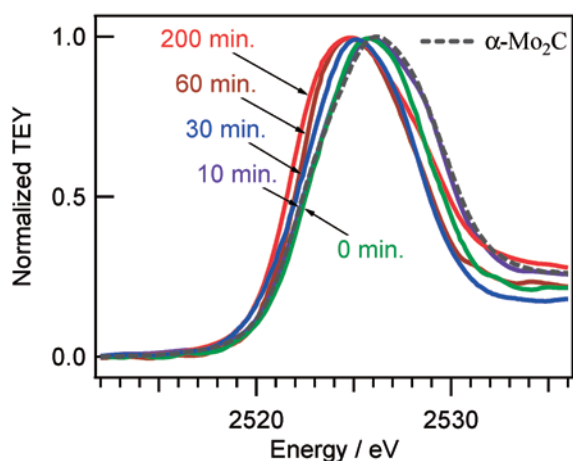


Fig. 3 Mo L_{III} -edge XANES spectra of 5wt% Mo/H-MFI (Si/Al₂=40) catalysts during MTB reaction with H₂ (1%).

Table 2 Edge energy values over Mo/H-MFI catalysts (during MTB reaction) obtained by first derivative XANES.

Time on Stream/min.	Edge Energy/eV
0	2524.2
10	2522.3
30	2522.4
60	2522.4
200	2521.8
α -Mo ₂ C	2522.4

用するべく、Fig. 3に Mo/H-MFI 触媒の MTB 反応の時間変化における XANES の変化を示す。なお本触媒反応は CH₄ (20%) -H₂ (1%) -He を反応ガスとしており、反応時の CH₄ への H₂ 共存によって炭素析出失活が一部抑制される傾向が示されている。本反応条件では C₆H₆ 収率が反応後 30 分で極大を示し、その後は緩やかな失活を示した。その活性と XANES による Mo 炭化傾向を比較すると (Table 2)、触媒調製時 6 価の Mo 種が反応前の段階 (CO による還元前処理後) ではすでに 4 価に近い状態まで還元が進んでいること、反応開始後には活性極大時には結晶性 α -Mo₂C に近い吸収端エネルギーを示すこと、またその後はさらに還元が進み金属種に近い、いわゆる過炭化の状態に至っていることが推論された。ただし、本触媒へのさらなる

高活性化を図り V 共修飾を行うと失活抑制効果を示すこと、その場合も反応後 60 分で活性極大を示すもののそこでの局所構造は結晶性 α -Mo₂C 類似ではなく、いわゆる過炭化の状態であることが示唆されている。他の高活性化を図った第二成分修飾系の結果もあわせると、この過炭化状態の Mo 種が活性との関連を示す傾向があり、 α -Mo₂C 種の高結晶化は逆に活性低下の一つの要因となること、および Mo とは別の H-MFI 担体上の酸点での炭素析出失活が Mo 炭化よりも早い場合では先述のような Mo 炭化進行と活性との差異が認められることが考えられる。これらの詳細も含め、現在さらなる高活性化・高耐久化を図りつつ検討を進めている。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金 (基盤研究 (C)、21560803 (2009–2011)・24560951 (2012–2015)・19K05155 (2019–2022)) による助成により行った。UVSOR-IMS におけるビームライン利用は、分子科学研究所・共同利用申請システム (<http://imsapply.ims.ac.jp/apply/>) 「UVSOR 施設利用」による採択課題である。本実験においては、近藤直範技官および繁政英治准教授の御支援を頂いた。また筆者らの本分光測定での長年の技術は、松戸修技官 (故人) の多大な御指導を頂いた成果である。

文 献

- 1) J.J. Spivey, G. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 792–803.
- 2) H. Aritani, H. Shibasaki, H. Orihara, A. Nakahira, *J. Environm. Sci.*, **21** (2009) 736.
- 3) H. Aritani, S. Shinohara, S. Koyama, K. Otsuki, T. Kubo, A. Nakahira, *Chem. Lett.*, **35** (2006) 416.
- 4) A. Hiraya, T. Horigome, N. Okada, N. Mizutani, K. Sakai, O. Matsudo, M. Hasumoto, K. Fukui, M. Watanabe, *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992) 1264.