

酢酸コバルトと前駆体として調製した Co/MFIゼオライト触媒での
XAFS-IR 同時測定による活性種の生成過程解析
Analysis of the Active Species on Co/MFI Zeolite Catalysts Prepared with
Cobalt Acetate as a Precursor by Simultaneous XAFS-IR Measurements

奥村 和^{1,*}

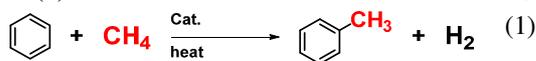
¹工学院大学先進工学部応用化学科
〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1
Kazu OKUMURA^{1,*}

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Advanced Engineering,
Kogakuin University,
2665-1 Nakano-Machi, Hachioji, Tokyo 192-0015, Japan

メタン-ベンゼン反応に活性を示す Co/MFI ゼオライト触媒での活性種の生成過程を Co K-edge XAFS によって追跡した。酢酸コバルト水溶液に MFI ゼオライトを加え 70 °C で加熱すると、水酸化コバルトが MFI ゼオライトの外表面に析出した。さらに 300 °C 以上で加熱すると MFI ゼオライトの表面シラノールとの反応にともなって Co が MFI ゼオライト上に自発的に高分散化した。調製した Co/MFI ゼオライト触媒では外表面積、Co 担持量、メタン-ベンゼン反応活性の間に相関がみられたことから、MFI ゼオライトの外表面積上のシラノール基と Co が反応することで活性 Co 種が生成したことがわかった。

1 はじめに

天然ガスの主成分として豊富に存在する資源であるメタンを熱エネルギー源ではなく、炭素資源として利用することが期待されている。メタンを燃料以外の用途のために使用する際には、通常、水蒸気改質によって得られる合成ガス(CO+H₂)を経由したのちにさまざまな触媒を使用して炭化水素やメタノールなどの他の分子が合成されている。一方、メタンを直接メチル基源として使用することができれば、メタンを原料の一部としたこれらの分子の合成経路が短縮されるという利点がある。これまで、MFI ゼオライトに担持したコバルト触媒がメタンによるベンゼンの直接メチル化反応によるトルエンと水素の生成反応(1)に活性を示すことが見出だされている。



Co/MFI の調製の際に Co 前駆体として使用される硝酸コバルトに代わり、酢酸コバルトを使用すると、より高担持量のコバルトが MFI ゼオライトに担持でき、この触媒がメタン-ベンゼン反応に高い活性を示すことがわかった。そこで本研究では酢酸コバルトを前駆体とした Co/MFI ゼオライト触媒での活性種の生成過程を、Co K-edge XAFS および IR の同時測定によって追跡し、高担持量のコバルトが MFI ゼオライトに担持できる理由とその活性種の生成過程を明らかにすることを目的として実験をおこなった。

2 実験

酢酸コバルト水溶液に MFI ゼオライトを加え、70 °C で攪拌して Co を MFI ゼオライトに担持した。ろ過・乾燥ののちに得られた試料をペレット状に成

形し、ステンレス製 XAFS-IR 同時測定セルにセットした。メタン-ベンゼン反応は流通式反応装置を使用し、550 °C でおこなった。流通ガス中の CH₄/C₆H₆ 比は 29 である。図 1 に使用した in situ (オペランド) XAFS の模式図を示す。氷浴に浸したベンゼンにメタンをバブリングすることで得られたメタン-ベンゼン混合ガスを、Co/MFI ゼオライトに流通させながら反応および XAFS-IR 同時測定をおこなった。

3 結果および考察

図 2 (a) および (b) に、それぞれ MFI ゼオライトに酢酸コバルトを前駆体として Co を担持した試料の Co K-edge XANES および EXAFS 動径分布関数を示す。調製直後の試料と水酸化コバルトの XANES, EXAFS を標準試料のものと比較したところ両者が一致したことから、水酸化コバルトが MFI ゼオライト上に析出したことがわかった。Co K-edge EXAFS での 1.6 および 2.8 Å のピークはそれぞれ Co-O および Co-(O)-Co 結合に帰属される。Co/MFI では強い Co-(O)-Co 結合があらわれており、調製直後では凝集した水酸化コバルトが MFI ゼオライト上でしたことがわかる。使用した酢酸コバルト溶液の pH は約 8 であり、コバルト塩の水溶液は中性付近で水酸化コバルトが沈殿することが報告されていることから、本研究では酢酸コバルト水溶液が水溶液中で加水分解したことで水酸化コバルトが MFI ゼオライト上に沈殿したものと考えられる。

これらの試料を in situ セルにセットし、He 流通中で加熱しながら測定した Co K-edge EXAFS を図 3 (a) に示す。昇温にともなう Co-O 結合の強度に変化はなかったが、調製直後であらわれた 2.8 Å の Co-

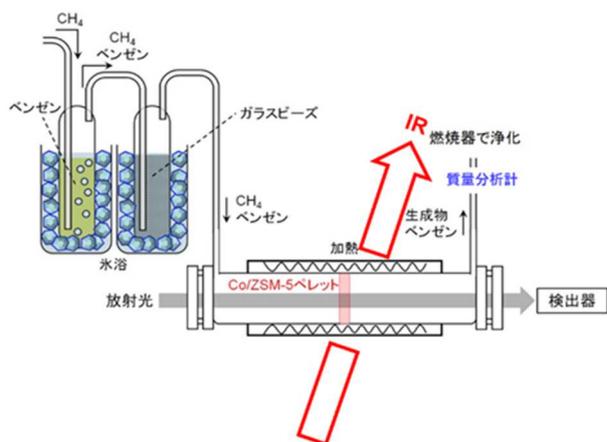


図1 : in situ (オペランド) XAFS 測定の模式図。

(O)-Co 結合は 300 °C 以上で徐々にその強度が減少し、500 °C で小さくなった。500 °C で残った小さなピークは MFI ゼオライトの表面との Co-(O)-Si 結合に帰属される。XAFS と同時に IR を測定したところ、熱処理にともなってシラノール基(Si-OH-Al)に由来する吸収ピークの強度が減少した(図 3 (b))。これらの結果より、水酸化コバルトと MFI ゼオライトのシラノール基が反応することで Co^{2+} が MFI ゼオライト上に自発的に分散し、MFI ゼオライト表面上に担持されたものと考えられる。さまざまな MFI ゼオライトを担体として調製した Co/MFI ゼオライトの Co の担持量と MFI ゼオライトの Al 濃度の関係を調べたところ、両者に明確な相関は見られなかった。また、 NH_3 TPD によって求めた MFI ゼオライトの酸量と Co 担持量の間にも相関はなかった。一方、窒素吸着(t-plot 法)によって求めた MFI ゼオライトの外表面積と Co の担持量はほぼ比例しており、Co の担持量は MFI ゼオライトの外表面積が高いほど増加した。さまざまな MFI ゼオライトを担体として調製した Co/MFI ゼオライトを触媒としてメタン-ベンゼン反応をおこなったところ、図 4 に示すように Co 担持量が 1.0 mol kg^{-1} 以下の試料では Co の担持量とトルエンの収率の間に相関が見られた。また MFI ゼオライトの外表面積と収率にも相関があったことから、MFI ゼオライトの外表面で加熱することで自発的に生成した高分散 Co 種がメタン-ベンゼン反応に活性を示したことがわかった[1]。

4 まとめ

MFI ゼオライトの存在下で酢酸コバルト水溶液を加熱すると、凝集した水酸化コバルトが MFI ゼオライトの外表面に析出し、さらに 300 - 500 °C で熱処理を行うと、Co が MFI ゼオライト外表面の OH 基と反応することで原子状に分散した。これがメタン-ベンゼン反応における活性種であると考えられる。

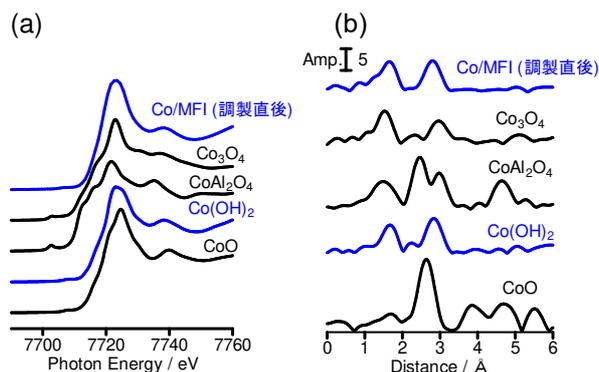


図 2 : 調製直後の Co/MFI および標準試料の Co K-edge (a) XANES, (b) EXAFS 動径分布関数。

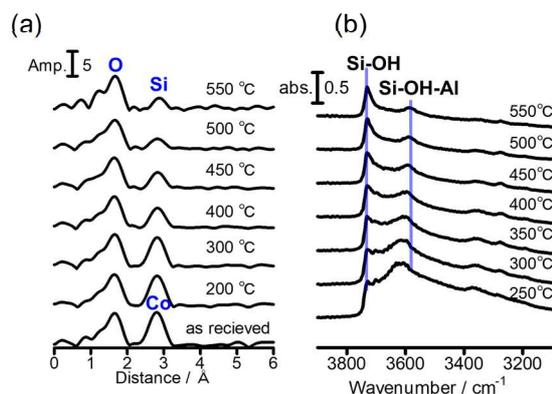


図 3 : He 流通中、昇温過程で測定した Co/MFI の (a) Co K-edge EXAFS 動径分布関数, (b) IR スペクトル。

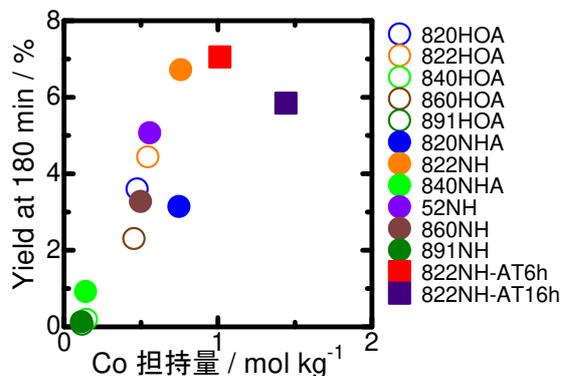


図 4 : さまざまな MFI ゼオライトを担体として調製した Co/MFI を触媒としたメタン-ベンゼン反応での Co 担持量とトルエン収率の関係。

謝辞

本研究は阪東恭子博士(AIST)のご協力のもとに行なったものである。ここに感謝致します。

参考文献

[1] K Okumura *et al.*, Catal. Sci. Technol. 13, 5969 (2023).

* okmr@cc.kogakuin.ac.jp