

《 解 説 》

メタンの触媒的脱水素環化反応によるベンゼン合成

—触媒の鑄型効果—

大西隆一郎, 市川 勝

北海道大学触媒化学研究センター

メタンから芳香族化合物と水素を合成する脱水素環化反応について概説する。その中でまず、多くの触媒探索の結果得られた本反応を活性及び選択率高く促進する中心金属種とゼオライト担体が持つべき要件を記述する。次いで、メタンフィード中に少量の炭酸ガスや一酸化炭素を添加、或いは全圧を2~3気圧にすることで、触媒を不活性化する第一の要因である触媒表面への炭素蓄積を抑制し長時間安定な活性を維持できることを明らかにする。さらに、メタンから芳香族化合物を生成するルートと活性な触媒種の生成過程について述べる。

1. はじめに

石油は、高分子樹脂や医薬業・食品などの化学原料として、また熱源或いはエネルギー源として我々の生活になくてはならない資源である。しかし、その埋蔵量の推算から、ここ半世紀内に掘り尽されると言われている。そこで、石油を代替する炭化水素資源として天然ガスが考えられる。メタンを主成分とする天然ガスは、含有する硫黄分や窒素分が極めて少なく化石燃料中一番クリーンなエネルギー源であり、可採年数も石油の1.7倍あるとされている。さらに、糞尿、ゴミ、材木などの腐敗発酵によって発生するメタンはリサイクル可能な炭素資源である。また、近年見いだされたメタン水和物(メタンハイドレート)は、世界各地の深さ数百メートルの海底に存在することが確認され、推算であるが数百年の可採年数があるとの報告もある。以上の観点から、メタンを原料とした未来産業の展開を図1に示す。しかし、安定なメタンを有用な化合物に転換するのは至難であった。ここでは、この安定なメタンからベンゼンと水素への触媒的 direct 合成プロセスについて筆者らの仕事を中心に紹介する。

2. メタンの炭化水素資源への転換反応

メタンの活性化には、439 kJ/mol という大きな結合エネルギーをもつC-H結合を解離する必要があり、メタンを直接有用な炭素資源に転換するには大変厳しい反応条件が必要となる。そこで、より容易な反応条件でメタンを有用な炭素資源に転換するため、酸素との反応について精力的に研究された。その例として、methane coupling 反応 ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = 1/2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$, 或いは $\text{CH}_4 + 1/4\text{O}_2 = 1/2\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2\text{H}_2\text{O}$) によるエタンやエチレン、また酸素含有生成物(HCHOやHCOOH)の生成反応がある。しかし、反応条件及び触媒開発の多様な改良努力にもかかわらず、多量の炭酸ガスや一酸化炭素の生成によって、目的生成物の収率を20%以上にすることが出来ず、工業化の水準に達する成果は得られていない¹⁾。

2.1 メタンからベンゼンと水素の直接合成

表1に各種アルカンの各種反応に対する熱力学的な計算結果を示す²⁾。同表には、メタン(C₁)、エタン(C₂)、プロパン(C₃)、ブタン(C₄)、ヘキサン(C₆)の脱水素反応、ベンゼンの生成反応、部分分解反応、完全分解反応の ΔG_f が0になる温度($T_{\Delta G_f=0}$)を計算した結果を示す。表から $T_{\Delta G_f=0}$ が、完全分解<部分分解<芳香族化<脱水素の順に高くなるのが分かる。即ち、炭素を生成する完全分解反応が、ベン

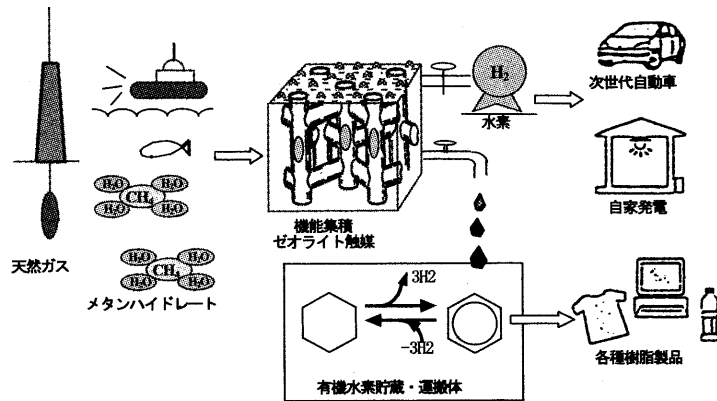
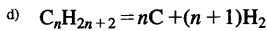
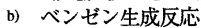
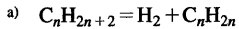


図1 メタンからベンゼンと水素の触媒的合成システムと産業展開の可能性

表1 各種 n -アルカンの各種反応の ΔG_f が0になる温度, K

アルカン	メタン	エタン	プロパン	ブタン	ヘキサン
脱水素 ^{a)}	—	<1100	930	930	—
Bz生成 ^{b)}	<1200	850	720	740	650
部分分解 ^{c)}	—	—	600	500	—
完全分解 ^{d)}	820	380	360	340	>300



ゼンを生成する反応より、容易に起こる反応であり、これを如何に抑制するかが安定で高選択的に芳香族化合物を得るための鍵となる。また、この表から、アルカンの炭素鎖が長くなるに従って、反応が起こり易くなることも解る。

炭素数が6以上のアルカンを環化脱水素してBTXなどの芳香族化合物を生成する反応は、比較的容易であるためか50年以上前に発見された。それでも、芳香族化合物を生成する反応条件では、重合、異性化、クラッキング、水素化分解など多様な副反応が起こる。これらの反応を抑制し高収率で目的化合物を得るために、担体の酸点を中和し、中心金属であるPtの小粒子化を図ったL-ゼオライト担持Pt触媒(Pt/BaK-L或いはPt/K-L)が調製され、 n -ヘキサンから70%以上の収率で芳香族化合物を生成することに成功した¹⁾。一方、炭素数が5以下(C_{5-})のアルカンから芳香族化合物を得るには炭素数6以上

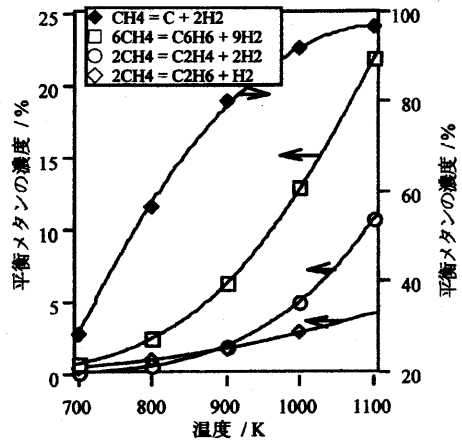


図2 各種メタン関連反応における平衡メタン濃度

(C_{6+}) の場合とは違い、より高い反応温度と C_{5-} のアルカンを増炭して C_6 以上の炭素鎖を持つ中間生成物に転化する必要がある。そこで、触媒に酸性質の付与が必要となる。しかし、触媒の酸性質は、重合、異性化、クラッキングなどを引き起こすため、芳香族化合物の生成選択率が落ちると同時に触媒表面への炭素蓄積による活性の低下が激しくなる。この問題を解決の方向に導いたのが、ZSM-5ゼオライト担体である。BP/UOP社やMobil社が開発したHZSM-5にGa, ZnやAgを担持した触媒は、ブタンからベンゼン、トルエン、キシレン(BTX)を65~75%の高収率、長寿命で生成すると報告されている¹⁾。

メタン関連反応の、平衡メタン濃度を計算し図2に示す。図から、平衡では、エチレン生成<エタン

表2 ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 触媒によるメタンからベンゼン生成反応^{a)}

触媒	メタン転化率	ベンゼン選択率
HZSM-5	1.0	100
2%Mo/HZSM-5	7.2	100
2%Mo/NaZSM-5	0	0
MoO_3	0	0

a) 973 K, 0.2 MPa, メタンF/W = 1440 ml/g/h

生成くベンゼン生成く完全分解（炭素生成）の順に反応が容易になることがわかる。また、メタンからベンゼンへ反応は高温ほど高い平衡メタン濃度を示し、1000 Kで13%，1100 Kで22%と求められる。従って、1000 K以上の高温で、メタンの完全分解を引き起こさない触媒系が探索された。その結果、1989年に乾ら³⁾によるPtでイオン交換したH-gallosilicateが、また1993年にWangら⁴⁾による、HZSM-5に担持したMo触媒が高い選択率で連続的にベンゼンを生成することを見いだした。Wangらの結果の一部を表2に示す。表から、HZSM-5担体あるいは MoO_3 単独で殆ど進行しない反応が、それらを組み合わせた触媒では促進され、7.2%のメタン転化率、100%の生成選択率でベンゼンを生成した。しかし、酸性の無いNaZSM-5担体に MoO_3 を担持した触媒では、全く反応性が無いことから、本反応は酸触媒反応であることがわかる。その後、多くの研究者によって追試、触媒および反応条件の改良がなされた。

2.2 活性な中心金属と担体との組み合わせ

我々は、触媒の酸性質と反応活性との関連についてより定量的に検討した。即ち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の異なるHZSM-5にMoを3 wt%担持した触媒を調製し、そのピリジン吸着のIR吸収強度から測定した酸性質とベンゼンの生成速度との関連について調べた⁵⁾。結果を図3に示す。図から、ベンゼンの生成速度とMo/HZSM-5触媒のプロトン酸 (B-acid) 量との間に良い相関関係があるが、ルイス酸量とは関連が無い。即ち、メタンの芳香族化反応を引き起こすためにはゼオライト担体のプロトン酸が必要であると理解できる。

酸性質以外に担体が持つべき条件について、我々

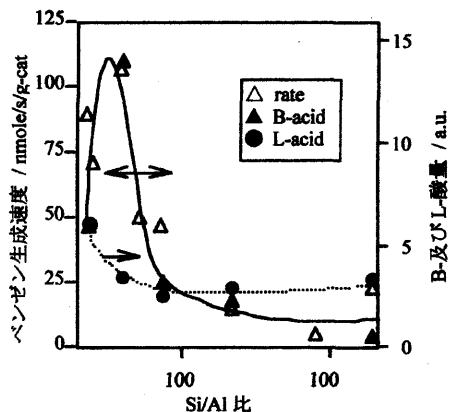


図3 Mo/HZSM-5の酸性質と反応活性 (973 K, 1 atm, メタンF/W = 1440 ml/g/h)

表3 各種ゼオライトに担持したMoとRe触媒^{a)}

ゼオライト	Mo		Re		細孔径, Å
	反応率	速度	反応率	速度	
ZSM-5	9.5	1.24	10.1	1.63	5.1-5.6
ZRP-1	8.9	0.95	—	—	5.1-5.6
MCM-22	8.0	0.55	5.3	0.61	4.0-5.5
ZSM-11	6.3	0.57	5.1	0.35	5.3-5.4
Beta	4.1	0.14	4.6	0.11	5.5-7.6
ZSM-12	4.3	0.11	2.9	0.10	5.5-5.9
FER	5.2	0.12	3.9	0.08	3.5-5.4
L	0.4	0.05	4.3	0.03	7.1
SAPO-5	4.3	0.05	3.1	0.01	7.3

a) 993 K, メタンF/W = 3000 ml/g/h, 3気圧, 2%CO₂;
 反応率=メタン反応率,
 速度=炭素数で数えたベンゼン生成速度 (μmole/g/s)

はシリカ/アルミナ比が36~39 (但し、ZSM-12とFERでは約60) の各種ゼオライト担体にMoを担持した触媒を調製し、メタンの芳香族化反応に使用した。結果を表3に示す。表からメタンの芳香族化反応に対し、5.3~5.5 Åの狭い範囲の細孔径を持つZSM-5, MCM-22, ZSM-11およびZRP-1 (希土類元素を含むMFI型)⁶⁾が特異的に高い活性を示すことが分かる。これら細孔の中では、大きな分子 (例えば、coke前駆体重合物) の成長を物理的に妨げ活性点上への炭素生成を抑制するが、ほぼ同じ大きさの芳香族化合物の生成は可能にする鑄型効果が働く。そのため、5.3~5.5 Åの細孔を持つゼオライト担体

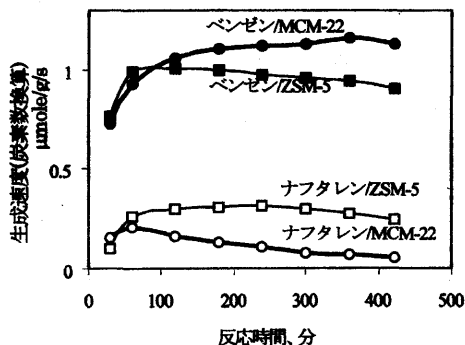


図4 6%Mo/HZSM-5と6%Mo/HZSM-5触媒の活性比較
(973 K, 3気圧, メタンF/W = 2700 ml/g/h)

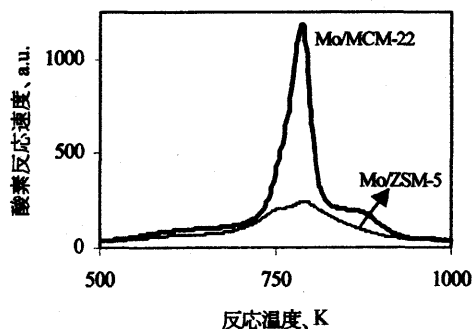


図5 図4の条件で6時間反応後のTPOスペクトル

は、ベンゼンやナフタレンの直接合成に有効である
と考える。また、シリカ・アルミナ系ゼオライトで
は、電荷バランスを保つため、Alの近傍にプロトン
酸が発生する。低アルミナ或いは高シリカZSM-5、
MCM-22、ZSM-11では、活性点である酸点同士が
隣り合う機会が少なく重合反応が起こり難いことも、
炭素生成抑制の原因となっている。

更にここで、ZSM-5担体とMCM-22担体の比較
を行う。図4には、6%MoをZSM-5とMCM-22担
体に担持した触媒を使い、反応温度973 K、メタン
2700 ml/g/h、全圧3気圧で反応させた結果を示す。
いずれの触媒も長時間安定な活性を維持するが、
Mo/MCM-22触媒が、より高いベンゼン生成速度と
低いナフタレン生成速度を持つことが特徴である。
これは、MCM-22がZSM-5に比べわずかに小さな
細口径を有することに起因すると考えられる。図5
には、反応6時間後の触媒に蓄積した炭素を酸素と
昇温しながら反応させるTPO (Temperature

表4 各種金属を担持したHZSM-5の触媒特性^{a)}

wt%金属	Temp K	メタンF/W ml/g/h	conv %	arom. sel %	ref.
2Mo	973	1440	7.2	100	4
5Re ^{b)}	973	1440	7	95	10
2W ^{d)}	1023	1500	7.1	100	8
2W ^{b,c)}	1023	800	2.4	51	9
2Fe ^{b)}	1023	800	4.1	62	9
2V ^{b,c)}	1023	800	3.2	32	9
2Cr ^{b,c)}	1023	800	1.1	72	9
2Zn	973	1500	1.0	79	7
2Cu	973	1500	0.6	53	7
2Pt	973	1500	0.03	0	7
2Ni	973	1500	0.01	—	7

a) conv = メタン転化率, arom sel. = 芳香族化合物選択率

b) 高沸点芳香族化合物を含む

c) COで前処理

d) 硫酸で前処理

Programmed Oxidation) 実験の結果を示す。明らか
に、Mo/MCM-22触媒がMo/ZSM-5触媒より、多く
の炭素を蓄積している。蓄積炭素は活性点を被覆し
触媒の活性を奪うと言われているが、図4に見るよ
うに両者にさほどの違いはない。この理由として、
MCM-22では細孔内にスーパーケイジがあるため、
反応生成物の移動に影響なく、多量の炭素を細孔内
に保持できるためであると考えた。

メタンの脱水素縮合反応でベンゼンを合成するに
は、Mo/HZSM-5触媒が特に優れていることが知ら
れている。そこで、Mo以外の活性な金属の探索が
なされた^{4,7-11)}。表4には、HZSM-5に担持された各
種金属触媒の探索結果を示す。著者らが見出したRe
とTsaiらの硫酸処理したWをHZSM-5に担持した
触媒が、Moに匹敵する活性ならびに選択性を示す
ことが分かる。最近、 β -Mo₂C上である種のアルキ
リデン種が900 Kでも安定に存在するとの報告があ
り¹²⁾、メタンの脱水素芳香族化反応に活性なMo、
Re、Wが、メタセシス反応に対しても特異的に活性
な金属であることと考え合わせ、反応機作の面から
興味深い。

以上の結果から、メタンの脱水素芳香族化反応に
特異的に活性を示す触媒は、

- ① 中心金属としてMo、ReあるいはWを含み

- ② 担体は5.3～5.6 Åの細孔径を持ち
 - ③ SiO₂/Al₂O₃比が40程度であり
 - ④ 最適なプロトン酸量を持つゼオライト
- であると結論された。

2.3 安定で高活性な反応条件

長い探索の結果見出されたMo/HZSM-5やRe/HZSM-5触媒でも、メタンと長時間反応させるとメタン反応率、ベンゼン生成速度ともに低下する。これは、副生する炭素によって触媒活性点が被覆されるためと解釈される。事実、反応後の触媒を酸素と反応させると多量の炭酸ガス生成を観測した。このような活性低下は、メタンの流速や反応温度を上げるなど、反応条件を厳しくするとより明瞭に現れる。我々は、原料メタンへのCOやCO₂の添加や反応圧力の変化によって活性低下の緩和あるいは防止を計った。また、単位時間当たりのベンゼン生成量を引き上げるため、高い反応温度での実験を行った。それらの結果を次に述べる。

2.3.1 CO/CO₂の添加効果

原料メタンに温和な酸化剤であるCOやCO₂を添加しRe/HZSM-5触媒上で反応させた結果を図6に示す¹³⁾。図のタイトルに示すような反応温度1023 K、メタンF/W = 5000 ml/g/hという厳しい反応条件では、メタンのみを流通させながら反応すると(×)、反応開始5時間後には初期活性の1/10にまで活性が低下する。一方、メタンにCOを添加することにより(○)反応5時間後において、まだ初期活性の半分の活性が保持される。さらに顕著な安定化がCO₂の添加によってもたらされる(■●▲)。即ち、わずか1～3%のCO₂添加で反応活性の低下が殆ど見られなくなり、5時間後も初期活性が保たれるようになった。しかし、過剰にCO₂を添加すると活性は低下した。同様なCOやCO₂の添加効果は、Mo触媒の場合も観測された¹¹⁾。この実験によって、長時間安定にメタンから水素とベンゼンなどの芳香族化合物を生成するための道が開かれた。

2.3.2 全圧と触媒の安定性

図7に反応温度1073 K、メタンF/W = 2700 ml/g/hに5%炭酸ガス添加という反応条件で求めたベンゼン生成速度の全圧依存性を示す¹⁴⁾。全圧1気圧では

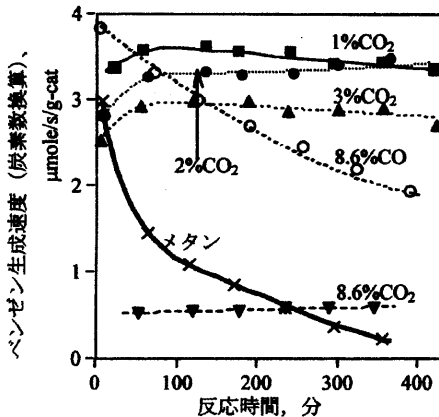


図6 メタン中にCOやCO₂の添加 (Re/HZSM-5触媒, 1023 K, 3気圧, メタンF/W = 5000 ml/g/h)

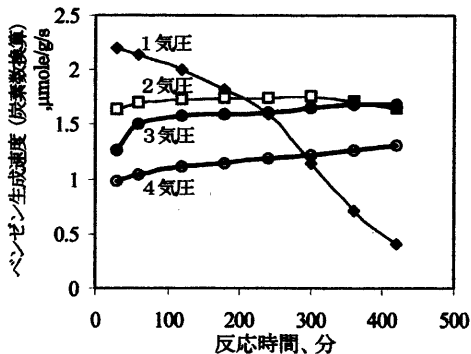


図7 全圧とベンゼン生成速度 (6%Mo/HZSM-5, 1073 K, メタンF/W = 2700 ml/g/h with 5% CO₂)

触媒活性が反応時間と共に徐々に低下していくが、全圧2気圧で長時間安定な触媒活性を維持する。さらに圧力を上げても一定活性が長時間保たれる。しかし、圧力を上げるほど活性が低下した。この結果は、メタンからベンゼンを生成する反応が、 $6CH_4 = C_6H_6 + 9H_2$ と分子数が増える反応であるため、圧力を上げると反応平衡がメタン側によるためであると考えられる。1気圧以下の低圧領域で安定な活性が得られない理由は、炭素生成反応 ($CH_4 = C + 2H_2$) が、ベンゼン生成反応より優位になるためであると考える。以上の結果から、本反応の最適な全圧は2～3気圧と求められた。

2.3.3 反応温度の影響

図2で見ると、反応平衡では高い温度ほどベ

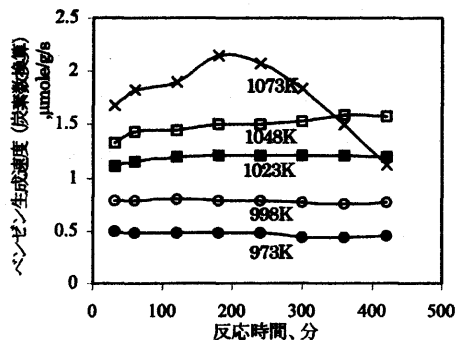


図8 反応温度とベンゼン生成速度 (6%Mo/HZSM-5, 3気圧, メタンF/W=2700 ml/g/h with 3% CO₂)

ンゼンが多く生成する。しかし、高温ほど炭素生成も多くなり長時間安定な活性を得るのは難しい。そのためか、反応温度973 K以上の実験は、現在まであまり報告されていない。我々は、図6に見るようなメタンフィードに少量のCOやCO₂を添加すると反応活性が安定化することを利用し、メタンに3%の炭酸ガスを添加した反応ガスを使い、973~1073 Kの反応温度で実験を行った。結果を図8に示す¹⁴⁾。図から初期活性は、期待されたように反応温度の上昇と共に増加した。また、3%の炭酸ガスの添加で、1048 Kまで安定な活性を得ることが可能となった。しかし、1073 Kで安定な活性を得るためには、3%炭酸ガス添加では足りず、図7で見ると5%の炭酸ガス添加が必要であった。さらに、温度を上げた1098 Kの反応で安定な活性を得るためには、7%の炭酸ガスの添加が必要であった。しかし、1073 K, 5%炭酸ガス添加と1098 K, 7%炭酸ガス添加の活性は、炭酸ガス添加による活性の目減りのため後者の方が低く、メタンF/W=2700 ml/g/hの条件下で安定で最大の活性を得る反応温度と炭酸ガス濃度は、1073 K, 5%と求まった。

2.3.4 メタンへのCOやCO₂の添加による反応活性安定化のメカニズム

メタン中にCOを添加した場合、入り口と出口でのCO流速は殆ど変化しなかったが、CO₂をメタンに添加した場合、反応管の出口でCO₂は殆ど検知されず、添加CO₂の約2倍量のCO量を観測した。これらの結果は、CO₂は系中に多量にある水素と反応せず、炭素含有化合物(例えば、CH_x炭素(x=0~

表5 TPO実験によって求められた蓄積炭素量とそのH/C比^{a)}

番号	反応温度 K	CO ₂ %	全圧 atm	炭素量 mol/g-cat	H/C
1	1073	0	3	0.00446	0.23
2	1073	3	3	0.00228	0.73
3	1073	5	3	0.00191	0.91
4	1073	6	3	0.00151	0.97
5	973	0	3	0.00134	0.76
6	1023	0	3	0.00220	0.73
7	1073	0	3	0.00446	0.23
8	1073	5	1	0.00263	0.68
9	1073	5	2	0.00203	0.76
10	1073	5	3	0.00191	0.91
11	1073	5	4	0.00175	0.97

a) メタンF/W=2700 ml/g/h, 反応6時間後の触媒

4) とCO₂+CH_x=2CO+x/2H₂のように反応することを示している。COは、Boudart反応によって一部CO₂となり、これがCH_x炭素と反応すると考えた。この際副生するCは、生成物であるベンゼンやエチレンなどの炭化水素に取り込まれることを、¹³COの炭素を追跡することから明らかにした¹³⁾。

どのような炭素含有物が炭酸ガスと反応するのかを反応使用後の触媒のTPO実験で明らかにしようとした¹⁴⁾。この際、TCD検知器で反応した酸素の量だけでなく生成した水の量も定量した。これらの値を使い、平均としてCH_yと表した蓄積炭素が酸素と、CH_y+(1+y/4)O₂=CO₂+y/2H₂Oの式に従って反応するとして、蓄積炭素量と蓄積炭素中のH/C比を求め表5に示す。表にはメタン中へCOやCO₂を添加した実験(番号1~4)に加え、全圧(番号5~7)及び反応温度(番号8~11)を変化させた実験で生成する炭素種についても記した。反応温度1073 K, 全圧3気圧, メタンF/W=2700 ml/g/hに固定してメタン中の炭酸ガス濃度を0から6%に増やすと、予期されたように蓄積炭素量が約1/3に減少した。同時にH/C比は大きく増加した。全圧や反応温度の変化によっても同様であり、反応活性が安定化する(全圧を増す, 反応温度を減らす)方向で蓄積炭素が減少し、H/C比が増加した。これらの結果は、メタンが脱水素してCH₃→CH₂→CH→C→C_n(炭素重合物)となる過程で、CO₂がCH_xと反応しC_nに行

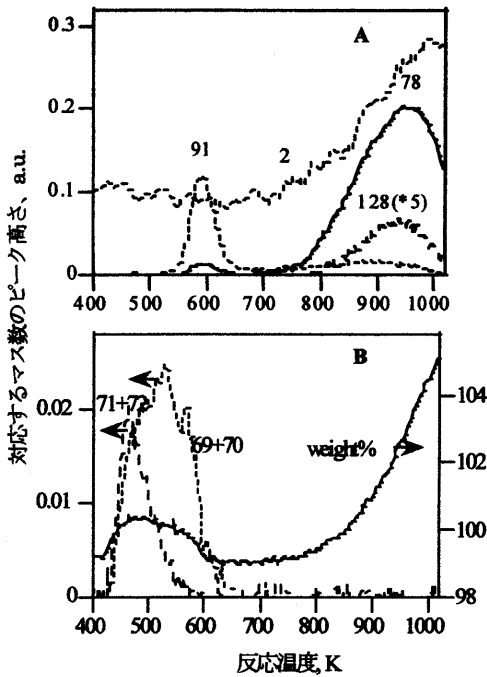
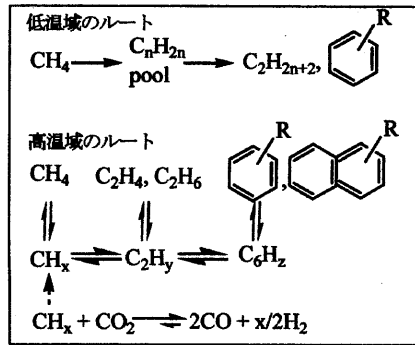


図9 エチレンをMo/HZSM-5に流して測定したTPR/TG/mass スペクトル
A) 芳香族生成物, B) 脂肪族生成物と重量変化

くルートを阻害して蓄積炭素量を減らすと同時に、蓄積炭素種のH/C比を上げるとして説明した。

2.4 メタンからベンゼン生成の反応ルート

メタンの芳香族化合物と水素生成反応に関し、直接の証拠は無いものの、メタン→メタンの脱水素化物→エチレン→芳香族化合物という反応ルートが提唱されている。そこで我々は、触媒上にエチレンを流し、温度を上げながら質量分析器 (mass) で生成物を分析すると同時に、触媒の重量変化を測定した。その結果を図9に示す¹⁵⁾。まず、500 K付近でアルカン (71 + 72) およびアルケン (69 + 70) が生成し (観測されたC₂~C₇のアルカン、アルケンのうち、図にはC₅成分のみを示した。他の成分も同様な位置にピークを示す)、次いで600 K付近でトルエン、キシレン (91) を主成分とする芳香族化合物生成のピークが観測される。この際、水素 (2) は発生せず、重量変化はごくわずかであった。さらに温度を上げると全ての炭化水素生成が消滅した後、再度900 K以上で重量が増加しながら、水素とベンゼン (78),



スキーム1 芳香族化合物生成ルート

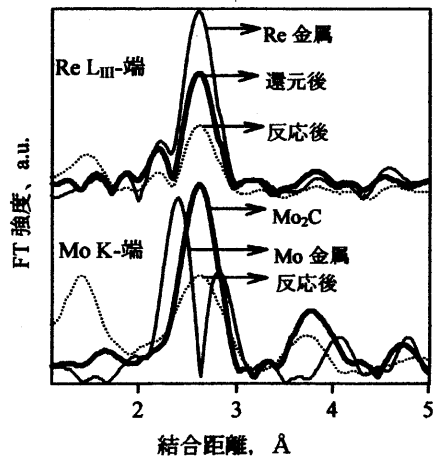
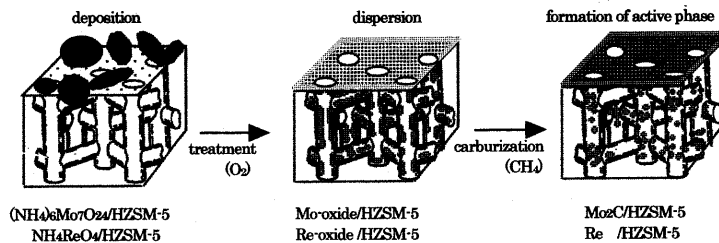


図10 Mo, Re触媒および対応する参照試料のEXAFSスペクトル

ナフタレン (128) が生成した。メタンの反応では、エチレンの高温域に対応する領域においてのみ、重量が増加しながら水素とベンゼンを生成した。これらの結果から、芳香族化合物は、高温域と低温域で全く違う反応ルートを通して生成し、メタンからのベンゼン生成は高温域に対応すると推論した。低温域と高温域の反応ルートについてスキーム1を提案した。

2.5 反応活性種

最近、MoがどのようにHZSM-5担体に担持されるかについてESR, ²⁷Al-NMR, ¹H-NMR, TPR, IR, SEMなどの測定結果から議論した幾つかの報告がある^{10,16)}。まず、著者らは、HZSM-5のSEM像とMo原料をHZSM-5に担持焼成後のSEM像に殆ど違いが認められなかったことから、MoがHZSM-5上に均一に分散していることを示した。また、Mo



スキーム2 メタンの芳香族化反応用触媒の調製

をHZSM-5に担持し加熱した後のIR及び¹H-NMR観測の結果から、Si-OH及びAl-OHの全てが減少するが、Moの存在しないHZSM-5を加熱してもごくわずかしかなり変化せず、MoとOH基との反応が示唆された。さらに、加熱によって生成する水の量は、Moの担持量に比例して量論的に増加し、MoとOH基との反応が結論された。酸性なOH基の大部分が細孔内に存在することから、少なくともMoの一部はZSM-5の細孔内に入り、Alの近傍にある酸性なOH基と反応すると結論できる。

さらに、焼成後のMo/HZSM-5やRe/HZSM-5にメタンを流し873 K以上にすると、COやCO₂が発生し、その終了とともにエチレン、ベンゼンなどの炭化水素の生成が始まる^{5,11)}。即ち、MoやRe触媒がメタンから高次の炭化水素を生成するには、触媒の還元が不可欠である。還元された触媒がいかなる化合物になっているかを調べるために、著者らは、反応前後の触媒のEXAFS測定を行った。結果を図10に示す。Mo触媒をメタン反応に使用した後のEXAFSスペクトルは、比較試料のβ-Mo₂Cのそれと同一であるがMo金属とは明らかに異なる。即ち、Mo/HZSM-5ではβ-Mo₂Cがメタンの芳香族化反応に活性な化合物である。一方、メタンの反応に使用した後のRe触媒のEXAFSスペクトルは、Re金属および水素還元後のスペクトルと同一であり、金属が活性相であることが結論された。最近、Iglesiaら¹⁵⁾は、Mo/HZSM-5触媒において酸性なOH基とMoとの反応で出来たMo-Oがメタンと反応してMoカーバイドを生成する際、酸性なOH基が再生するとの議論を展開している。

以上の結果から、触媒調製の各ステップで中心金属がどのように変化し、活性な相を形成していくかをまとめ、スキーム2に示す。まず、高温の焼成処

理によりMoあるいはRe酸化物が担体の細孔内/外に高度に分散する。次いで、メタンとの反応でMoの場合はMo₂CをReの場合は金属粒子を形成し、これらと担体のプロトン酸点との協調作用によって、メタンの脱水素縮合反応によるベンゼンなどの芳香族化合物生成を促進すると考えた。

3. 将来の展望

未利用で豊富な炭素資源である天然ガス(メタン)と環境負荷成分であるCO₂を利用して水素とベンゼンやナフタレンなどの化学原料を製造する新しい触媒技術について述べた。現在、本プロセスの実用化に向けた実証試験が、平成12~14年度NEDO地域コンソーシアム事業として取り上げられ、北海道大学、北海道曹達、日本製鋼所、日揮の共同研究として開発が進められている。しかしながら、本プロセスの実用化に向けては、メタン転化率の向上、大きな吸熱反応による触媒層の温度分布の軽減、973 K以上の高温で安定な流動床用触媒の開発、効率的な生成物の分離技術開発、熱資源の有効利用等々障害となる幾つものハードルがある。これらを解決すれば、これからの資源エネルギー問題解決に大きな手掛かり与えることが期待される。

文 献

- 1) G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp eds "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Vol.4 (VCH, Weinheim, 1997).
- 2) I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", (VCH, Weinheim, 1989).
- 3) T. Inui, Y. Ishihara, K. Kamachi, and H. Matsuda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 1183 (1989).
- 4) L. Wang, J. Huang, L. Tao, Y. Xu, M. Xie, and G.

- Xu, *Catal. Lett.*, **21**, 35 (1993).
- 5) S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, M., *J. Catal.*, **181**, 175 (1999).
- 6) X. Shu, W. Fu, M. He, M. Zhou, Z. Shi, and S. Zhang, US Patent 5232675 (1993).
- 7) Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, and X. Guo, *Catal. Lett.*, **30**, 135 (1995).
- 8) J. Zeng, Z. Xiong, H. Zhang, G. Lin, and K. Tsai, *Catal. Lett.*, **53**, 119 (1998).
- 9) B. Weckhuysen, D. Wang, M. Rosynek, and J. Lunsford, *J. Catal.*, **175**, 338 (1998).
- 10) L. Wang, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *Catal. Lett.*, **62**, 29 (1999); S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *Kinet. Catal.*, **41**, 132, (2000).
- 11) L. Wang, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **190**, 276 (2000).
- 12) El. M. Zahidi, H. Oudgiri-Hassani, and P. McBreen, *Nature*, **409**, 1023 (2001).
- 13) R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang, and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **182**, 92 (1999).
- 14) Y. Shu, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, submitted.
- 15) R. Ohnishi, L. Xu, K. Issoh, and M. Ichikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, in print.
- 16) D. Ma, W. Zhang, Y. Shu, X. Liu, Y. Xu, and X. Bao, *Catal. Lett.*, **66**, 155 (2000); D. Ma, Y. Shu, X. Bao, and Y. Xu, *J. Catal.*, **189**, 314 (2000); W. Ding, S. Li, G. D. Meitzner, and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 506 (2001); W. Li, G. D. Meitzner, R. W. Borry, and E. Iglesia, *J. Catal.*, **191**, 373 (2000); J. Zhang, M. Long, and R. Howe, *Catal. Today*, **44**, 293 (1998).

Synthesis of Benzene from Methane in Catalytic Dehydrocondensation
– Templating Role of Catalyst –

Ryuichiro Ohnishi and Masaru Ichikawa
Catalysis Research Center, Hokkaido University

Dehydrocondensation reaction of methane forming aromatics and hydrogen was reviewed. High activity and high formation selectivity of aromatics in the reaction were realized only on selected catalysts. The necessary factors for central metal and zeolite support of the selected catalysts were described. Catalytic activity kept unchanged for long time-on-stream when CO₂ or CO was added in methane feed at 2~3 atmospheric pressure due to effective removal of coke from catalyst surface by CO or CO₂. Further, the route from methane to aromatics and formation process of active phase of catalyst were discussed.

Keywords: methane, benzene, dehydroaromatization, Mo catalyst, Re catalyst, CO₂