

## 《 解 説 》

## メタン活性化の鍵を握る銀イオン交換ゼオライト

馬場俊秀

東京工業大学大学院総合理工学研究科

銀イオン交換ゼオライトを触媒として固体酸触媒反応を行うと、気相水素の共存が大きな促進効果を示す。例えば、エチルベンゼンの不均化反応や、*o*-キシレンの異性化反応に対する銀イオン交換Y型ゼオライトの活性は、水素共存下では、プロトン交換Y型ゼオライトの活性よりも数倍高い。

銀イオン交換ゼオライトを触媒とするとき、水素により活性が増大する反応は多岐にわたる。共通する特徴は酸触媒反応であること、水素の効果が可逆的であること、水素の可逆的吸着量が少ないことである。

$^1\text{H}$  MAS NMR 測定によると、銀イオン交換ゼオライトに生成した銀イオンクラスター ( $\text{Ag}_n^+$ ) によって水素分子は不均等解離を起こす。即ち、水素分子は酸性プロトンと銀-ヒドリド ( $\text{Ag}_n\text{-H}$ ) に変化する。水素分子が不均等解離するこの反応は、可逆的に進行する。この結果は、銀イオン交換ゼオライトの酸触媒活性が水素圧力の変化に伴って可逆的に変化する現象を説明することができる。

更に、銀イオン交換ゼオライトはメタンを活性化できる。このことは銀イオン交換Y型ゼオライトにメタンを吸着させると、 $^1\text{H}$  MAS NMR 測定によって  $\text{Ag}_n\text{-H}$  が観測されることから、 $\text{Ag}_n^+$  によって  $\text{CH}_4$  の C-H 結合が不均等解離を起こし、 $\text{Ag}_n\text{-H}$  と  $\text{CH}_3^{\delta+}$  が生成すると考えた。このことはメタンに  $^{13}\text{CH}_4$  を用いてエチレンとの反応を行うと、プロピレンが生成すること、しかもそのプロピレンは、 $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$  であった。こうした実験結果は、メタンが  $\text{Ag}_n^+$  によって活性化され、エチレンと反応することによって、プロピレンと水素を生成することを示している。

キーワード：メタン転化反応，エチレン，プロピレン， $\text{Ag}^+$ 交換ゼオライト，銀-ヒドリド， $^1\text{H}$  MAS NMR

## 1. はじめに

天然ガスの主成分であるメタンを燃料としてではなく化学原料として利用することは重要である<sup>1,2)</sup>。しかし、化学的に安定なメタンをそのまま反応試剤に用いることは、他の化合物に比べその例が少ないことから解るように、きわめて困難である。こうしたなかでメタンの活性化に関するこれまでの研究は、酸素が共存する反応系と非共存系とに大きく区

分できる。前者の範疇の反応として、メタンの部分酸化反応や、酸化カップリング反応がある。例えば、メタンが酸素の共存下でメタノールやエチレンなどに転化する反応では、これらが生成すると共に水が生成するので、酸素が関与しない反応に比べ熱力学的には有利な反応である。しかし、多くの場合メタン転化率が高くなると、メタンの完全酸化反応も併発するので、目的生成物の選択率（収率）の低下を招く。そのため、例えばメタンからメタノールへの転化反応では、高いメタノール選択率を得るために、多くの場合、メタン転化率を低くして反応を行っている。

これに対して後者の酸素が共存しない条件下（酸素非共存下）でメタンを転化させる研究も行われている。この方法では、酸素が共存しないのでメタン

受理日：2008年9月30日

〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259-G1-14

東京工業大学大学院総合理工学研究科

e-mail: tbaba@chemenv.titech.ac.jp

の酸化反応が進行しない。したがって、酸素非共存下におけるメタン転化反応は、メタンを有効に利用する方法であると考えられる。しかし、熱力学的には不利な反応である。

酸素非共存下におけるメタン転化反応の例として、Olahは超強酸を用いたメタンの転化反応を報告している<sup>3,4)</sup>。後述するようにメタンの活性化は、超強酸のプロトンがメタンのC-H結合を攻撃することによって $\text{CH}_3^+$ と $\text{H}_2$ を生成させるものである。ここで、 $\text{CH}_3^+$ を生成させることによって電子不足のオレフィンなどと反応させることができる。こうした実験結果は、 $\text{CH}_3^+$ を超強酸以外の触媒によって生成することができれば、超強酸を用いなくてもメタンを活性化できる可能性があることを示唆している。

酸素非共存下において、超強酸以外の触媒を用いる方法としては金属触媒によるメタンの転化反応がある。例えば、200～400℃の反応温度においてPtやRu金属触媒を用いたメタンのホモロゲーション反応による、エタンなどの炭化水素の合成が知られている<sup>5)</sup>。一方1993年Wangらによって、Moを担持したZSM-5触媒を用いてメタンが芳香族炭化水素に転化することが報告された<sup>6)</sup>。反応温度は800℃付近である。その後、大西、市川らによっても多くの研究がなされた<sup>7,8)</sup>。

一方、メタンを除く低級パラフィンが、GaやZnイオンで修飾(交換)したZSM-5を触媒に用いると芳香族炭化水素に転化することが報告されている<sup>9)</sup>。しかし、こうしたZSM-5ではメタンが転化しない。この事実は、エタン以上の低級パラフィンとメタンとではそれぞれの活性化機構が異なっていることを示唆している。

最近、酸素が共存しない条件下で、メタンを、しかも低温で活性化しようとする報告がいくつかなされている。例えば、シリカに担持したTa-Hを触媒とすると反応温度250℃でも、 $\text{CH}_4$ から $\text{C}_2\text{H}_6$ が生成する。メタンがTa-Hと反応を起し、Ta- $\text{CH}_3$ がまず生成する<sup>10)</sup>。

一方、先に述べたアルカンの芳香族化反応に有効であったZnで修飾したゼオライトによって $\text{CH}_4$ と芳香族炭化水素との反応が進行することも報告されている<sup>11)</sup>。この論文でのメタンの活性化は、著者らがすでに報告している銀イオン交換ゼオライトによるメタンの活性化と同じコンセプトであるように思

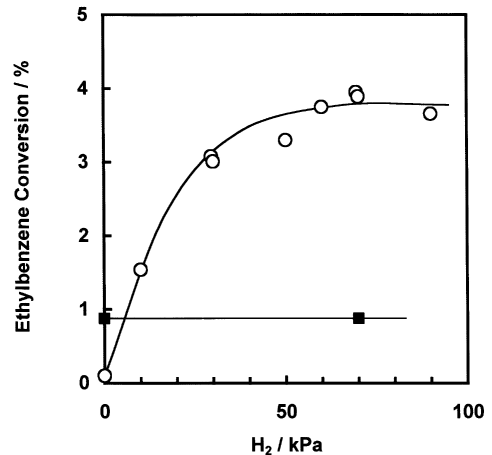


図1 エチルベンゼンの不均化反応におけるAg-Y (○)とH-Y (■)の触媒活性に及ぼす水素分圧の影響。反応温度 200℃, W/F = 7.6 g h mol<sup>-1</sup>, エチルベンゼン 10 kPa

われる。

本稿では、銀イオン交換ゼオライトの特徴とメタンの活性化機構を中心に、これまでの研究結果を述べる<sup>12-14)</sup>。

## 2. 銀イオン交換ゼオライトにおける酸性発現の鍵を握る水素の役割

銀イオン交換ゼオライト、それ自身は固体酸性を有していない。ところが、銀イオン交換ゼオライトは、水素が共存すると固体酸性が発現する。こうした現象は固体酸触媒反応の活性発現の挙動から明らかである。エチルベンゼンのベンゼンとジエチルベンゼンへの不均化反応は典型的な固体酸触媒反応である。この反応を常圧固定床流通式反応装置を用いて、Ag+イオンでイオン交換したY型ゼオライト(Ag-Y)を触媒として行なった<sup>15)</sup>。反応に先立ち、Ag-Yを乾燥空气中350℃で処理し、窒素を同伴ガスとして反応を行なうと、反応はまったく進行しない。前処理を水素気流で行なっても、反応を窒素をキャリアーガスとして行なうと活性は低い。しかし水素で前処理し、水素をキャリアーガスとすると反応は進行する。

図1はエチルベンゼン転化率の水素圧依存性を示したものである。エチルベンゼン圧を一定(10 kPa)とし、水素圧を変化させた。接触時間は窒素圧を水

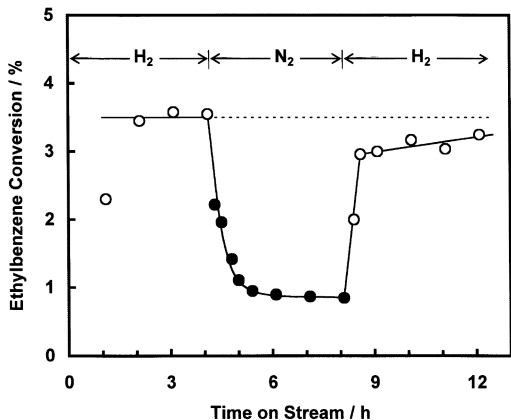


図2 エチルベンゼンの不均化反応におけるAg-Yの触媒活性に及ぼす水素の可逆的促進効果。(○) H<sub>2</sub> (71 kPa) + N<sub>2</sub> (20 kPa) + エチルベンゼン (10 kPa)。(●) N<sub>2</sub> (91 kPa) + エチルベンゼン (10 kPa)。反応温度 200 °C, W/F = 7.6 g h mol<sup>-1</sup>

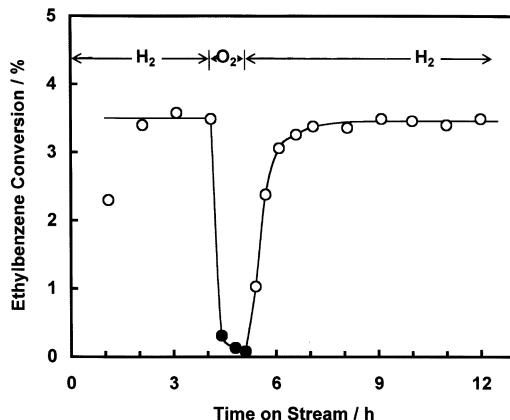
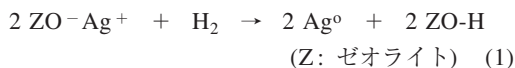


図3 エチルベンゼンの不均化反応におけるAg-Yの触媒活性に及ぼす酸素の影響。(○) H<sub>2</sub> (71 kPa) + N<sub>2</sub> (20 kPa) + エチルベンゼン (10 kPa)。(●) O<sub>2</sub> (20 kPa) + N<sub>2</sub> (71 kPa) + エチルベンゼン (10 kPa)。反応温度 200 °C, W/F = 7.6 g h mol<sup>-1</sup>

素圧に応じて変化させ一定に保ってある。エチルベンゼン転化率は水素圧に大きく依存することがわかる。水素が存在しないときのエチルベンゼン転化率は0.1%であるのに対し、水素 (60 kPa) 存在下では3.7%である。図1には、H-Y (交換イオンがH<sup>+</sup>であるY型ゼオライト) の反応結果も示してある。H-Yの活性は水素圧に依存しない。この事実、水素による促進効果にはAg種が関与していることを示唆している。

さらに重要なことは、水素依存下におけるAg-Yの活性はH-Yの活性の4倍にも達することである。この事実はAg<sup>+</sup>が水素によって還元されて、H-Yと同質の酸性OH基を生成するという単純なモデルでは説明できない。



式(1)によれば、酸性OH基 (ZO-H) の数はH-Yのそれを超えることは不可能だからである。

図2は水素による促進効果が可逆的であることを示したものである。反応を水素存在下 (70.9 kPa) で開始し、反応開始後に水素圧をゼロとすると、エチルベンゼン転化率は水素共存下における定常値から次第に減少し、水素を断ってから4時間後には0.7%となる。ここでふたたび水素を供給すると、エチ

ルベンゼン転化率はほぼ元の値まで回復する。このように、水素の活性増大効果は可逆的である。

水素共存下での活性は、酸素をキャリアーガスに代えても消失する。図3は酸素による活性消失と水素再導入による活性回復の様子を示したものである。水素存在下で反応を開始し定常活性に達した後、キャリアーガスを酸素に代えると、活性は急激に低下する。活性低下の速度は水素を窒素に代えた場合に比べて大きく、活性種が酸素と反応することを示唆している。しかしこの場合にも、水素を再供給することにより活性は回復する。

こうした特徴を生かして、旭化成ケミカルズでは、ブテンなどの低級オレフィンからプロピレン合成反応にAg<sup>+</sup>交換ZSM-5ゼオライト (Ag-ZSM-5) を用いている<sup>16)</sup>。すなわち、H<sub>2</sub>処理によってAg<sup>+</sup>からH<sup>+</sup>を発現させ、活性低下をおこした触媒をO<sub>2</sub>処理することで、反応中に還元されたAg<sup>0</sup>をAg<sup>+</sup>に再生している。

水素による触媒活性の増大は、エチルベンゼンの不均化反応に限らない。キシレンの異性化反応も典型的な酸反応である。o-キシレン異性化反応における水素の共存効果をエチルベンゼンの不均化反応と同様な方法で調べた。図4に示すように、キシレン異性化反応の活性も水素圧に大きく依存する。水素が存在しない場合にはo-キシレンの転化率は0.7%

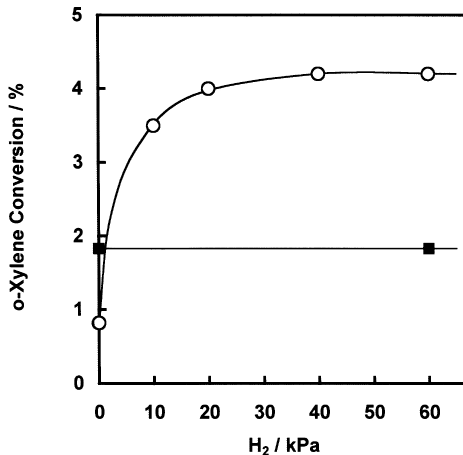


図4 *o*-キシレンの不均化反応におけるAg-Y (○) とH-Y (■) の触媒活性に及ぼす水素分圧の影響。反応温度 350 °C, W/F = 1.0 g h mol<sup>-1</sup>, *o*-キシレン 10 kPa

であるが、水素共存下 (60.9 kPa) では*o*-キシレンの転化率は4.2%であった。水素の共存効果は可逆的であった。この反応においても、水素共存下におけるAg-Yの活性は、H-Yの活性をはるかに上回ることがわかる。

*o*-キシレン異性化における水素による可逆的活性増大効果は、Ag<sup>+</sup>交換で交換したL型ゼオライト (Ag-L) においても観測された。

一方、水素による反応の促進効果は、アルコールの脱水反応や1-ブテンの二重結合異性化反応など、さまざまな反応に見られる現象である。例えば、Shibataらは、プロパン共存下でのNO分解反応に水素をさらに共存させることで、大きく反応が促進されることを報告している<sup>17)</sup>。

Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトにおける水素による反応促進効果に関する実験結果は次のようにまとめることができる。

- (a) キシレンの異性化, エチルベンゼンの不均化, アルコールの脱水, ブテンの異性化など酸触媒反応に共通した現象である。
- (b) Ag-Y, Ag-L, Ag-A (Ag<sup>+</sup>で交換したA型ゼオライト) など還元処理したAg<sup>+</sup>交換ゼオライトに共通してみられる現象である。しかし、H-Yでは促進効果はみられない。
- (c) 水素による促進効果は可逆的であること。活

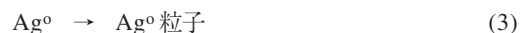
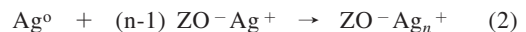
性の消失は酸素酸化によっても起こるが、単に反応系から水素を除去するだけでも起こる。

- (d) キシレンの異性化, エチルベンゼンの不均化反応においては、水素共存下のAg-Yの触媒活性はH-Yの活性の3~4倍にも達する。

(a)の実験事実は、水素の存在が酸点 (H<sup>+</sup>) の生成をもたらしていることを示している。(b)の実験事実は水素による酸点の生成にAgを含む化学種が関与していることを示している。(c)は水素による酸点の生成が可逆的であることを、および酸点が酸素との反応によって失われることを示している。

### 3. Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトにおけるAg<sup>+</sup>の還元と水素の吸着

ゼオライト中のAg<sup>+</sup>イオンの還元挙動についてはすでに多くの報告がある。BeyerらはAg-Yを水素で還元すると、酸性OH基を生成することを赤外吸収スペクトル法により明らかにしている<sup>18)</sup>。すなわち、反応(1)が進行し生成したH<sup>+</sup>はOH基として捕捉される。還元されて生じたAg原子は、低温では未還元Ag<sup>+</sup>と反応してクラスターイオンを形成し、高温では金属Ag粒子を形成する。



JacobsらはAg<sup>+</sup>の水素による還元は、少なくとも部分的に可逆であると報告している<sup>19)</sup>。すなわち、反応(1)および(2)は可逆的である。また、還元温度が低い場合には、還元で生成したAgクラスターは酸素処理によりAg<sup>+</sup>に再酸化される。

Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトにおけるAgクラスターイオンの生成は各種の分光学的手法によって研究されている。Gellensらは、Ag-Y, Ag-Aを脱気後、酸素処理することによりAg<sub>2</sub><sup>+</sup>およびAg<sub>3</sub><sup>+</sup>クラスターが生成することをX線回折により認めている<sup>20-22)</sup>。Y型ゼオライト中のAg<sub>2</sub><sup>+</sup>およびAg<sub>3</sub><sup>+</sup>クラスターでは、Agの1個は六角プリズム (S<sub>I</sub>サイト) にあり、他の1個 (あるいは2個) のAgは隣接するS<sub>I</sub>サイトに存在する。

Ozinらは可視吸収スペクトル法および遠赤外吸収スペクトル法を用いて、Ag-AおよびAg-Yにおける

Ag クラスターイオンの酸化還元挙動を明らかにしている<sup>23-26</sup>)。Ag クラスターイオンは水素および酸素による処理により、可逆的に還元、あるいは酸化される。



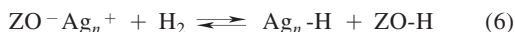
Jacobs らはAg-A を脱気すると、Ag<sup>+</sup>が還元され水素を吸着するようになると報告している<sup>27</sup>)。Kim と Seff はX線回折による研究からA型ゼオライト中でAg<sub>6</sub><sup>3+</sup>クラスターやAg<sub>5</sub><sup>4+</sup>クラスターの存在を示唆している<sup>28,29</sup>)。Ag-AにおけるAgクラスターイオンの生成はESR法によっても確認されている<sup>30</sup>)。

#### 4. Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトに生成する水素吸着種とその物理化学的性質

気相水素分子がH<sup>+</sup>を可逆的に生成することは、水素分子が化学吸着することを示している。ところが金属Agは水素を化学吸着しないことはよく知られている<sup>31</sup>)。したがって、水素の吸着に関与するAg化学種としては、イオン種を考えるのが妥当である。前節に述べたように、Ag<sup>+</sup>の還元により生成するAg<sup>0</sup>は、未還元Ag<sup>+</sup>と結合してクラスターイオンを形成する。したがって、水素との反応に関与する化学種はAg<sub>n</sub><sup>+</sup>であると考えられる(一般的にはAg<sub>n</sub><sup>m+</sup>のような多価陽イオンの可能性も否定できない)。すなわち、水素分子はつぎのように解離して、H<sup>+</sup>を与えると考えられる。



あるいは、



水溶液中では、Ag<sup>+</sup>の存在下で水素が均等解離および不均等解離することはよく知られている<sup>32,33</sup>)。したがって、ゼオライト中にカチオン性クラスターが存在すれば、水素が式(5)、または式(6)にしたがって反応して、H<sup>+</sup>を与えることは十分ありうることである。

水素の吸着が反応(5)または(6)で進行するとして、生成するH<sup>+</sup>(あるいはOH基)の量はどの位であろうか。水素の可逆吸着量を測定した。350℃でAg-Yを水素で還元すると、Ag<sup>+</sup>はほぼ定量的に還元される。還元後350℃で脱気処理を行なう。この温度

でふたたび水素を導入して水素の吸着量を測定した。水素の吸着量は $3.1 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ であった。この量は出発Ag-Y中に含まれるAg原子の全量に対し、H原子として2.1%にすぎない。同様の測定をAg-Lについて行なうと、吸着温度175℃、250℃、350℃において2.2、4.2および11%となった。いずれにしても、水素の可逆吸着量が非常に小さいことは重要である。

水素の吸着が式(5)または(6)に従うものとする、水素の吸着に関与するAg<sub>n</sub><sup>+</sup>のモル数は、Ag-Y中のAg原子数の2.1%ということになる。すなわち、350℃における水素還元では、未還元Ag<sup>+</sup>は2.1%であり、それらはAg<sub>n</sub><sup>+</sup>の形で安定化されており、この形で水素の可逆吸着に関与するものと推定される。実際、350℃で還元後には、Ag金属粒子の存在がX線回折で確認され、未還元Ag<sup>+</sup>は少ないことが示唆される。

ここで、ふたたび図4のキシレン異性化の結果を考えてみることにする。H-Yにおけるキシレンの転化率は水素圧に依存せずに1.8%である。H-Y中の酸性OH基の数は $4.3 \text{ mmol g}^{-1}$ であるから、すべての酸性OH基が反応の活性種になるとすると、酸性OH基あたりのターンオーバー数は $1.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。

さらに図4に示すように、Ag-Yの場合には、水素の存在によりo-キシレンの転化率は0.8%から4.2%まで増大する。反応温度350℃における水素の吸着量は $3.1 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ である。吸着した水素分子がすべてH<sup>+</sup>として反応速度の増加に関与したとすると、気相水素により誘起されて生成したH<sup>+</sup>のターンオーバー数は $3.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。つまり、H-Y中の酸性OH基にくらべて誘起プロトンによるターンオーバーは、約250倍も大きいことになる。この事実は、Ag-Yにおいて気相水素と平衡にあるプロトンの状態は、H-Y中の酸性OH基によるものとは明らかに異なることを意味している。言い換えると、Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトに気相水素から生成するプロトン(H<sub>2</sub>が共存する時のプロトン)は高い活性を示すと結論できる。

#### 5. <sup>1</sup>H MAS NMR測定からみた水素吸着種とその性質

水素吸着種の存在は、<sup>1</sup>H MAS NMR測定によっ

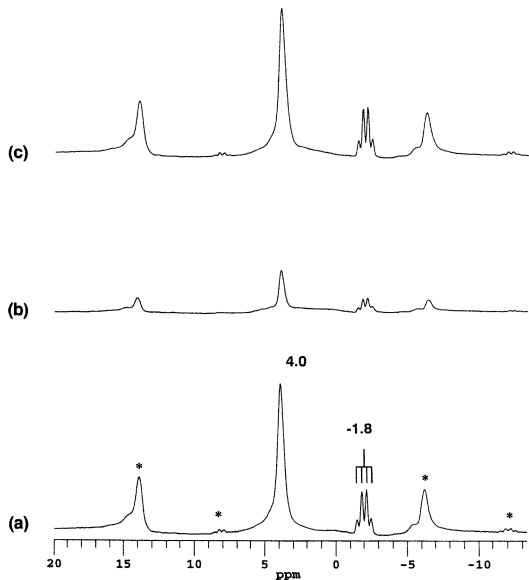


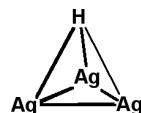
図5 Ag-Aによる水素分子の可逆的不均等解離。 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルは全て25℃で測定。(a) Ag-Aは $\text{H}_2$  (40 kPa)に40℃で30分間接触。 $\text{H}_2$  (40 kPa)共存下で $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを測定。(b) (a)の試料を40℃で2 h排気。(c) (b)の試料に再び $\text{H}_2$  (40 kPa)を40℃で30分間接触。 $\text{H}_2$  (40 kPa)共存下で $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを測定

て確かめることができる。重要な点は、水素が共存している場合と非共存下での水素吸着種とその性質である。

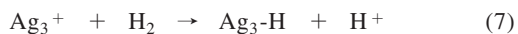
構造が明確で、しかもSi/Al比が1であるA型ゼオライトを選び、水素吸着種を調べた。図5(a)は、銀イオン交換A型ゼオライト (Ag-A, 銀イオン交換率は100%)に40℃で30 min 水素を吸着させ、室温 (25℃)で測定した $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルである。Ag-Aに水素接触させたときに消費された水素の量は $2.52 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$ で、これは $\text{Ag}^+$ の17%に相当する。スペクトルには2種類のピークが観測された。そのケミカルシフトはそれぞれ $(4.0 \pm 0.1)$ ,  $(-1.8 \pm 0.1) \text{ ppm}$ であった。現在までに様々なゼオライトの酸性プロトンがNMR測定されており、それらのケミカルシフトは $3.9 \sim 4.4 \text{ ppm}$ に観測されていることはわかっている。よって $4.0 \text{ ppm}$ のピークは、酸性プロトンのピークである。 $-1.8 \text{ ppm}$ には、4本に分裂したピークが観測された。この四つのピークの強度比は $1:3:3:1$ で、結合定数は

$(131 \pm 1) \text{ Hz}$ であった。これは三つの等価な銀原子、または銀イオンと一つのプロトンが相互作用していることを示している。すなわち、 $^1\text{H}$ や $^{109}\text{Ag}$ は核スピン $I = 1/2$ であるので、スピンスピン相互作用を示す。そのために $^1\text{H}$ は $^{109}\text{Ag}$ とカップリングを起こし、ピークが分裂する。ピークは四つに分裂していることから、三つの等価な銀とカップリングしていることを示している。また、 $^1\text{H}$ が他の $^1\text{H}$ とカップリングしているとも考えられる。しかしこれはカップリングするもう片方の $^1\text{H}$ のピークが観測されていないことから否定される。さらに、金属Agは室温で水素を化学吸着しないことは知られている。よって水素を吸着するAg化学種としてはイオン種が考えられる。以上のことから、 $-1.8 \text{ ppm}$ ピークは、水素分子が $\text{Ag}_3^+$ である銀イオンクラスター上で不均等解離を起こすことによって生成した $\text{Ag}_3\text{-H}$ であると帰属した。

等価な三つの銀とカップリングしていることから、 $\text{Ag}_3\text{-H}$ は次のような構造をしていると思われる。



$\text{Ag}^+$ が水素により還元されて $\text{Ag}^0$ が生成し、生成した $\text{Ag}^0$ が未反応の $\text{Ag}^+$ と反応し、銀イオンクラスターを形成して $\text{Ag}_3^+$ が生成する。 $\text{Ag}_3^+$ と水素が反応して水素が不均等解離を起こして $\text{Ag}_3\text{-H}$ が生成したと考えた。



先に述べたようにAg-Aの触媒活性が、水素圧の変化に伴って可逆的に変化することは既にわかっている。そこで水素を排気、また再導入による吸着水素種の変化を調べたところ、 $\text{H}^+$ や $\text{Ag}_3\text{-H}$ が生成する反応が可逆的に起こる。すなわち、図5(b)のスペクトルは、図5(a)の試料を40℃で2時間排気したものである。図5(b)のスペクトルは、水素を排気することによって $\text{H}^+$ や $\text{Ag}_3\text{-H}$ のピーク面積が減少している。その減少量はおよそ87%であった。このことは、水素を排気することによって $\text{H}^+$ と $\text{Ag}_3\text{-H}$ の両方が減少していること、すなわち水素分子と銀イオンクラスターが逆反応によって生成していることを

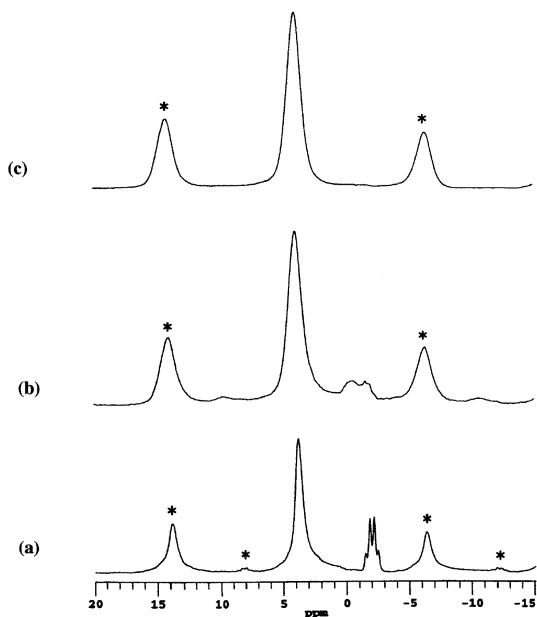


図6 Ag (60 %) -A に生成する水素吸着種の生成に及ぼす、水素吸着温度の影響。 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルは、25 °C で測定。(a) 水素 (300 torr) に Ag-A を 40 °C で接触。水素消費量  $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.23$ 、水素 (300 torr) 共存する状態で、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを測定。(b) 水素 (300 torr) に Ag-A を 80 °C で接触。水素消費量  $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.23$ 、水素 (300 torr) 共存する状態で、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを測定。(c) 水素 (300 torr) に Ag-A を 120 °C で接触。水素消費量  $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.23$ 、水素 (300 torr) 共存する状態で、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを測定

示している。

図5(c)のスペクトルは、図5(b)の試料を再び水素で還元したものである。還元温度40 °Cで30 min 反応させたところ、4.0 ppm および -1.8 ppm のピークは観測された。このときのピーク強度は、図5(a)のスペクトルと同じくらいまで回復した。水素の消費量は  $2.10 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$  で、最初に水素を接触させたときに消費された水素の量とほぼ同じ消費量であった。これは、 $\text{H}^+$  と  $\text{Ag}_3\text{-H}$  が可逆的に生成したことを示している。

40 °C で水素を Ag-A に接触させると  $\text{Ag}_3\text{-H}$  が生成することは述べた。そこで水素の接触温度によって、Ag-A に生成する水素吸着種の変化やその熱安定性を調べた。図6には水素を異なる温度で Ag-A に接触させ、その後水素が共存する状態で  $^1\text{H}$  MAS

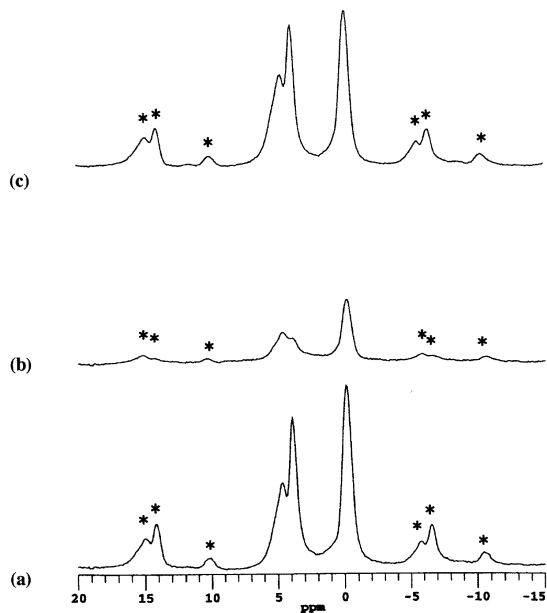


図7 Ag (56 %) -Y に生成する水素吸着種の  $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトル。 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルは、25 °C で測定。(a) 水素 (300 torr) に Ag-Y を 150 °C で接触。水素消費量  $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.10$ 、水素 (300 torr) 共存する状態で、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを測定。(b) (a) の試料を 150 °C で 1 時間、排気。(c) (b) の試料を再び水素 (300 torr) に Ag-Y を 150 °C で接触。水素消費量  $\text{H}_2/\text{Ag}^+ = 0.10$ 、水素 (300 torr) 共存する状態で、 $^1\text{H}$  MAS NMR スペクトルを測定

NMR 測定を行なったときのスペクトルを示した。

図6(b)は、80 °C で水素を接触させたスペクトルである。 $\text{Ag}_3\text{-H}$  の他にも銀-ヒドリド種が観測される。このことは、銀イオンクラスターが温度によって変化していることを示している。

また、 $\text{H}_2$  の接触温度が変化すると、酸性プロトンの量と銀-ヒドリド種の量が変化し、その比も変化することがわかる。例えば、40 °C (図6(a)) では、 $\text{H}^+$  と  $\text{Ag}_3\text{-H}$  の比はおおよそ3である。温度が高くなると  $\text{H}^+$  と銀-ヒドリド種の量の比は小さくなり、120 °C では (図6(c)) 酸性プロトンのみが観測される。このことは、温度が高くなると銀ヒドリド種が熱的に安定ではないことを示している。又は、高い温度では(5)式の反応が優勢して起こることも考えられる。

水素の不均等解離は、Ag-A だけではなく Ag-Y においても観測された。図7(a)は Ag-Y を 100 °C で 15

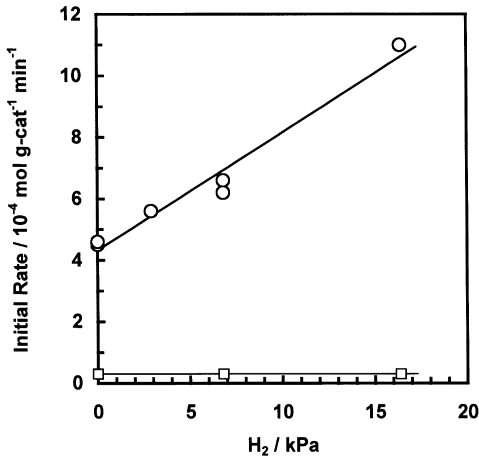


図8 Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>およびH<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>による1-ブテンの二重結合異性化反応の速度に及ぼす水素分圧の影響。反応温度 40 °C, 1-ブテン圧 40 torr。Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (○) およびH<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (□) は215 °Cで1時間, 排気。Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>は, 215 °Cで水素 (200 torr) に接触。水素消費量H<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> = 0.17

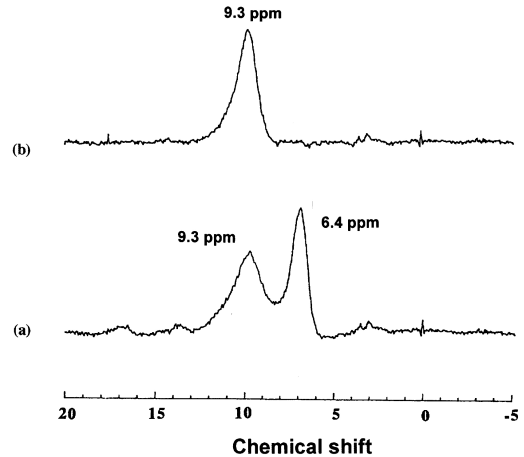


図9 Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>に生成する水素吸着種の<sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル。<sup>1</sup>H MAS NMRスペクトルは, 25 °Cで測定。Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>は, 400 °Cで1時間, 排気し, 以下の処理を行う。(a) 水素 (300 torr) にAg<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>を215 °Cで接触。水素消費量H<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> = 0.17, 水素 (300 torr) 共存する状態で, <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトルを測定。(b) (a)の試料を215 °Cで1時間, 排気

min 水素還元した試料の<sup>1</sup>H MAS NMR スペクトルである。水素の消費量は $2.08 \times 10^{-1} \text{ mmol g}^{-1}$ で, これはAg<sup>+</sup>の22%に相当する。スペクトルには三つのピークが観測され, ケミカルシフトはそれぞれ(4.7 ± 0.1), (3.9 ± 0.1), (-0.1 ± 0.1) ppmであった。4.7, 3.9 ppmのピークは, 酸性プロトンに帰因するピークであり, それぞれソーダライトケージの酸性プロトンとスーパーケージの酸性プロトンのピークである。

一方, -0.1 ppmのピークは, H-Yの<sup>1</sup>H MAS NMR スペクトルでは観測されなかった。このことは, このピークに帰因するプロトン種の発現に銀の化学種が関与していることを示唆している。先にも述べたように, Ag<sup>0</sup> (0価の銀) は水素を化学吸着しない。よって, 水素を吸着するAg化学種としてはイオン種が妥当であり, その化学種はAg<sub>n</sub><sup>+</sup>であると考えた。

Ag-Yに生成するAg<sub>n</sub>-Hと酸性プロトンの量は, 水素を排気すること (図7(b)), さらにはその試料を再び水素に接触させることで両者の量が可逆的に変化する (図7(c))。こうした現象はAg-Aに特有なものでなく, Y型ゼオライトをはじめとする他の銀イオン交換ゼオライトにおいても観測される。

## 6. Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>における酸性プロトンの発現に果たす水素の役割と酸性プロトンの性質

Ag-YおよびAg-Aゼオライトによる1-ブテン異性化反応において水素の共存効果がみられることは先に述べた。同様の方法で, Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>によるブテン異性化反応に対する水素の共存効果を調べた。図8は1-ブテン異性化反応の初期速度の水素圧依存性を示したものである。Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>は反応に先立ち, 215 °Cで水素による還元処理を1時間施してある。水素の消費量から計算されるAg<sup>+</sup>の還元率は43%である。すなわち, 反応系にはヘテロポリアニオンのほか, Ag<sup>+</sup>, Ag<sup>0</sup>およびAg<sup>+</sup>の還元によって生じるH<sup>+</sup>が存在する。異性化の初期速度は水素圧に直線的に変化する。また, 反応速度は水素圧の変化に対し可逆的に変化した。この結果はブテン異性化の活性点には2種類あり, 一つは水素圧に無関係であり, 他の一つは水素の吸着により誘起される活性点であることを示している。

酸性プロトンが2種類存在することは, <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトル測定の結果からも支持される。Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>を215 °Cで水素に接触させ, 水素共存下で測定したスペクトルを図9(a)に示した。この時,



水素の消費量は $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  1分子の1個の $\text{Ag}^+$ を還元するのに必要な分である。9.3 ppmと6.4 ppmに2種類の酸性プロトンに起因するピークが観測される。

ここで図9(a)の試料から水素を排気した時のスペクトルを図9(b)に示した。9.3 ppmのピークだけが残り、6.4 ppmのピークは消失した。この状態での活性は、図8において水素が共存しない ( $\text{H}_2 = 0$  kPa) 時の活性にあたる。

この試料を再び水素に接触させると図9(a)と同じスペクトルを与えた。このことは6.4 ppmのピークは、水素が共存する時にだけ存在できるプロトンに起因していることがわかる。言い換えると、水素の圧力の変化にともなって可逆的に変化するプロトンである。

ここで重要なことは、水素を $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ に接触させる温度や水素の圧力を変えても銀-ヒドリド種が観測されないことである。すなわち、(5)式で示される銀イオンの還元によって $\text{H}^+$ が発現する。しかし、(6)式のように $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ は水素を不均等解離することができない。

## 7. 銀イオン交換ゼオライトおよび $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の触媒としての特徴

酸触媒としての特徴は、以下のようにまとめることができる。

1. 気相水素の共存により、可逆的な酸触媒活性を示すこと。
2. 水素共存下の活性は、対応する酸触媒 (H-Y, ヘテロポリ酸) の触媒活性にくらべてはるかに高いこと。
3. 水素は可逆的に吸着されるが、その吸着量は小さいこと。これらの実験事実はつぎのことが必然的に導かれる。
4. 気相 $\text{H}_2$ 分子が固体表面の酸点 ( $\text{H}^+$ ) に変換される。
5. 気相 $\text{H}_2$ 分子から生成する酸点の酸触媒としての活性は、ゼオライトやヘテロポリ酸に元来存在する酸点の活性よりもはるかに高いこと。  
さらに重要な物理化学的性質を以下にまとめることができる。
6. 銀イオン交換ゼオライトは、水素分子を不均等解離することができる。しかも、反応は可逆的

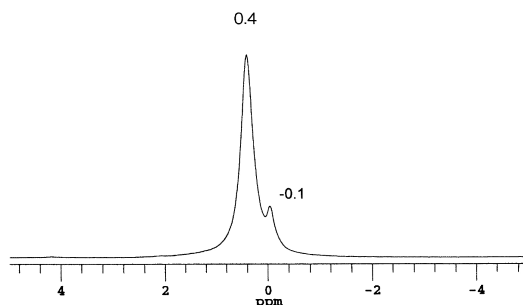


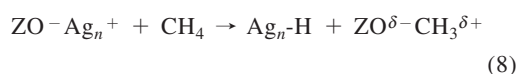
図10 Ag-Yによる $\text{CH}_4$ のC-H結合の不均等解離。Ag-Yに150℃で $\text{CH}_4$  (14 kPa)を1時間接触。その後、25℃、 $\text{CH}_4$  (14 kPa)存在下で $^1\text{H}$  MAS NMRスペクトルを測定

に進行する。

7.  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では、(5)式によって酸性プロトンが可逆的に生成する。
  8.  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ では、水素を不均等解離することができない。
- ## 8. 銀イオン交換ゼオライトによるメタンの活性化とエチレンとの反応

銀イオン交換ゼオライトによって $\text{H}_2$ 分子が不均等解離することは、すでに述べた。H-H結合ばかりでなく $\text{CH}_4$ のC-H結合も不均等解離をおこす可能性がある。

Ag-Yに150℃でメタンを接触させた後、メタンが共存する状態で $^1\text{H}$  MAS NMR測定を室温で行なうと、図10に示すように0.4 ppmと-0.1 ppmにそれぞれシグナルが観測された<sup>34)</sup>。ここで-0.1 ppmのシグナルがAg-Yにメタンを吸着させた時だけ観測される。この結果は、先のAg-Yに水素を接触させたときの $^1\text{H}$  MAS NMR測定の結果から、メタンを吸着させることで $\text{Ag}_n\text{-H}$ が生成したことを示している。従って、 $\text{Ag}_n^+$ によってメタンのC-H結合が不均等解離を起こすと結論できる。

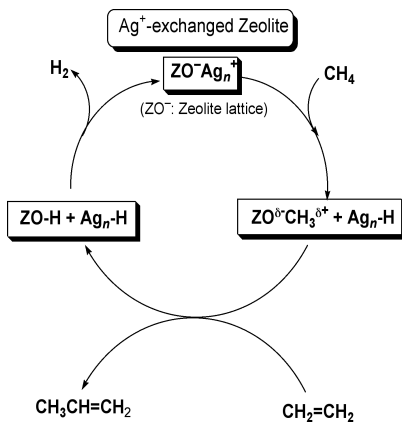


こうした現象は、これまでに赤外分光法などの測定方法ではわからなかった新しい現象である。なお、0.4 ppmのシグナルはNa-YやH-Yにメタンを吸着させた時にも観測される物理吸着した $\text{CH}_4$ のプロトン

に起因する。

メタンのC-H結合がゼオライト中の銀イオンクラスターによって不均等解離するという事実は重要である。それはメタンから $\text{CH}_3^{\delta+}$ が生成するのであれば、Scheme-1に示すようにエチレンと反応を起こして、プロピレンを生成する可能性があるからである。そこでメタンが転化していることを明らかにするため、メタンには $^{13}\text{CH}_4$ を用いてエチレンとの反応を行った。触媒にはAg-Y, Ag-A, Ag-ZSM-5を用い、エチレン同士の反応を抑えるために $^{13}\text{CH}_4$ 量はエチレンに対して大過剰に用いた。

反応温度400 °Cで反応を行った結果を表1に示し



Scheme-1

表1 Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトおよびAg<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>による $^{13}\text{CH}_4$ とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>との反応

触媒	Ag (51 %)-Y <sup>a)</sup>	Ag (60 %)-A <sup>a)</sup>	Ag (17 %)-ZSM-5 <sup>a)</sup>	H (100 %)-ZSM-5	Ag <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> <sup>b)</sup>
圧力 / kPa					
$^{13}\text{CH}_4$	39.4	38.8	39.5	39.5	40.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.21	1.12	0.412	0.399	1.30
転化率 / mol%					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10	37	10	0.8	4
選択率 / mol%					
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	35	72	0	10	68
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	65	28	100	71	25
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0	0	0	19	7
(Singly $^{13}\text{C}$ -labeled hydrocarbon / hydrocarbon) × 100					
$^{13}\text{C}^{12}\text{C}_2\text{H}_6$ in C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	86	80	87	6	7

a) 触媒量0.1 g; 反応温度400 °C; 反応時間1分。( )の値はイオン交換率を示す。

b) Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 0.6 g; 反応温度350 °C; 反応時間3分。

た<sup>35,36</sup>)。いずれの銀イオン交換ゼオライトを用いてもプロピレンが生成した。生成したプロピレンには $^{13}\text{C}$ の存在が確認され、 $^{13}\text{C}$ でラベルされたプロピレンは一つの $^{13}\text{C}$ を含む $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$ であった。したがって、 $^{13}\text{CC}_2\text{H}_6$ は $^{13}\text{CH}_4$ とエチレンとの反応が進行することによって生成していると結論できる。

他の生成物としてエタンが生成した。しかし、この分子中には天然存在比以上に $^{13}\text{C}$ を含むものは観測されなかった。このことはメタンの転化によってエタンが生成していないことを示している。

メタンを活性化するAg<sub>n</sub><sup>+</sup>の再生は、反応で生成した酸性プロトン(ZO-H)とAg<sub>n</sub>-Hとの反応によって起こる。ここでAg<sub>n</sub>-HとZO-Hとの反応は、Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトによって水素分子が可逆的に不均等解離を起こすことから理解できる。

さらに、銀イオン交換ゼオライトに生成する酸性プロトンが高い反応性(高い活性)を有することから、酸性プロトン(ZO-H)とAg<sub>n</sub>-Hとの反応は容易に起こると考えられる。H<sub>2</sub>分子が可逆的に不均等解離をおこすことから、Scheme-1に示した反応において、ZO-HとAg<sub>n</sub>-Hとの反応は(6)式の逆反応である。

一方、表1に示すようにAg<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>でも、エチレンからプロピレンなどが生成する。しかし、生成したプロピレンなどの炭化水素には、天然存在比以上の $^{13}\text{C}$ が含まれることはなかった<sup>37)</sup>。こうした結

果は,  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ではメタンの活性化がおきないことを示している。

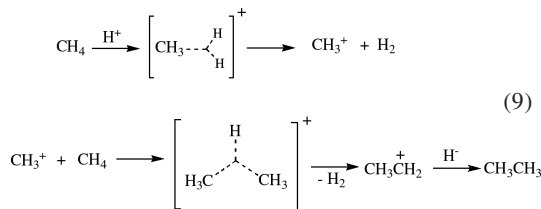
先に述べたように,  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  では銀イオン交換ゼオライトのように水素の共存によって酸触媒反応が可逆的に促進される。しかし,  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  では水素分子の不均等解離はおきない。すなわち, (6)式ではなく(5)式が主に進行する。したがって, (6)式が進行しない $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  では, Scheme-1 に示す反応がおきない。

銀イオン交換ゼオライトでは細孔内に生成する銀イオンクラスターがメタンの活性化に重要な役割を果たしている。

一方, 表1に示すようにH<sup>+</sup>交換ゼオライト, 例えば H-ZSM-5でもプロピレンやエタンが生成した。しかし, 生成したこれらの化合物には天然存在比以上の<sup>13</sup>Cが含まれてこない。従って, H-ZSM-5などのプロトンではメタンの転化反応が進行しない。即ち, H-ZSM-5ではメタンを活性化することができないことを示している。更に, エタンにも<sup>13</sup>Cが含まれないことから, エタンの生成にはメタンが関与していないことが解る。

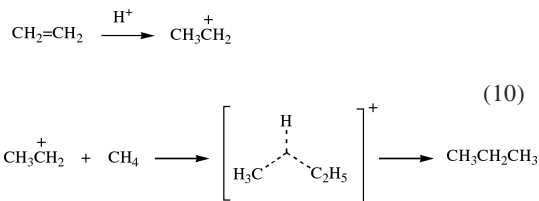
重要なことは, H-ZSM-5をはじめとするプロトン交換ゼオライトでは, プロピレンが生成するものの, その分子中には<sup>13</sup>Cが含まれてこないことである。H-ZSM-5によってエチレンだけが反応するという事実は, 生成すると考えられる $\text{C}_2\text{H}_5^+$ が, メタンのC-H結合を攻撃していないことを示している。

$\text{FSO}_3\text{H}\text{-SbF}_5$ などの超強酸によって,  $\text{CH}_4$ が活性化されメタンがエタンと水素に転化することが報告されている<sup>38)</sup>。



しかし, H-ZSM-5などのプロトン交換ゼオライトでは, 上記の反応が進行しない。

一方, 超強酸触媒によってエチレンが共存するとメタンが反応し, プロパンが生成することも報告されている<sup>39)</sup>。このプロパンの生成機構は以下のように考えられている。



この機構に従えば, H-ZSM-5のようなH<sup>+</sup>交換ゼオライトでもメタンとエチレンとの反応が進行するはずである。しかしメタンの転化反応が進行しないのは, 超強酸を用いた時のプロピレン (プロパン)の生成機構が, Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトを触媒とした場合とは異なっていることを示している。重要なことは, エチレンではなく反応性の低い化合物, すなわち $\text{CH}_4$ を活性化することが必要不可欠であることを示唆している。

## 9. Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトによるエチレン共存下でのメタン転化反応

エチレン共存下でのメタン転化反応を各種のAg<sup>+</sup>交換ゼオライト (Ag-A, Ag-Y, Ag-ZSM-5)を用い, 常圧固定床流通式反応装置で行なった。メタンおよびエチレンの分圧はそれぞれ38.8 kPaであり, 接触時間は $W/F = 3.8 \text{ g h mol}^{-1}$ である。ここでWは触媒量 (g), Fは反応管に導入される全てのガス流量 ( $\text{mol h}^{-1}$ )である。反応結果を表2に示した<sup>35)</sup>。いずれの銀イオン交換ゼオライトでもメタン転化反応が進行しプロピレンをはじめとする炭化水素が生成した。このとき, メタン転化率はゼオライトの種類に依存した。このことは生成する銀イオンクラスターがゼオライトによって異なることを示唆している。

Ag-Yでは, メタンが共存することでプロピレンへの選択率が增大する。このことはメタンがエチレンと反応するという表1の結果を支持している。一方, メタンが共存しない場合でもプロピレンが生成する。この結果は, エチレンからもプロピレンが生成できることを示している。

プロピレンへの選択率はゼオライトに依存する。中でも細孔径の小さいA型ゼオライトではおよそ40%の選択率を示した。

一方, H-YおよびH-ZSM-5では, エチレンの転化がおこるもののメタンの転化反応が進行しない。この結果は, <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>とエチレンとの反応で生成した

表2 Ag<sup>+</sup>交換ゼオライトによるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>共存下でのCH<sub>4</sub>転化反応

触媒	Ag (46 %)-Y	Ag (46 %)-Y	H (68 %)-Y	Ag (60 %)-A	Ag-ZSM-5 <sup>a)</sup>	H (100 %)-ZSM-5
反応温度 / K	673	673	673	623	673	673
CH <sub>4</sub> / kPa	33.8	0	33.8	33.8	33.8	33.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / kPa	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8	33.8
転化率 / mol%						
CH <sub>4</sub>	6.5	—	0	2.1	13.2	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	15.9	13.2	11.8	3.2	86.3	93.9
選択率 / mol%						
CH <sub>4</sub>	—	5.3	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	41.0	42.9	62.6	33.6	1.8	2.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9.7	13.6	10.3	38.9	20.6	10.3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.2	5.0	4.5	27.5	11.7	26.5
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7.5	6.9	4.2	0	9.9	9.0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	11.7	16.7	13.5	0	13.7	18.2
C <sub>5</sub> + Aliphatics	5.9	9.6	4.9	0	12.0	11.9
Aromatics	0	0	0	0	30.3	2.1

流通時間 1時間, W/F = 3.6 g h / mol

Heは同伴ガス並びに炭化水素量を決定するため内部標準物質として使用。( )はイオン交換率を示す。

a) Ag<sup>+</sup> / Al<sup>3+</sup> = 0.17

プロピレンの分子中に<sup>13</sup>Cが観測されないことと一致する。

## 10. おわりに

先に述べた文献11)ではZn/H-BEAを触媒として、メタンとプロパンとの混合ガスを反応させると、プロパンから生成した芳香族炭化水素のベンゼン環にメタンが反応する。すなわち、メタンがベンゼン環に反応するメチル化反応が進行する。このことは既に筆者らはベンゼンと<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>との反応によってトルエンが生成し、そのトルエンはメチル基の炭素原子が<sup>13</sup>Cでラベルされたものが生成することを報告している<sup>35-37)</sup>。ところが文献11)では更に、生成したメチル基の炭素がベンゼン環に移動する反応が起こるとしている。しかし、トルエンのメチル基の炭素原子を<sup>13</sup>Cでラベルしたものを原料として、<sup>13</sup>Cがベンゼン環に移動したと確認は行っていない。

これに対して筆者らは、トルエンのメチル基の炭素原子を<sup>13</sup>Cでラベルしたものを原料として、Ag-ZSM-5やIn, Zn等でイオン交換したZSM-5に接触させ、生成物を分取して、<sup>13</sup>C NMR測定を行ったが、<sup>13</sup>Cがベンゼン環に移動したトルエンやベンゼン等

の化合物は生成することはなかった。どちらが正しい結果であるのかは、判断は難しい。

石油資源が今の状態で人類が使い続けられれば、枯渇することに間違いはない。石油資源があと50~60年という試算も出ている。今のうちに次の技術を開発すべきことは言うまでもない。特にメタンを直接変換によって有用な化合物、例えば、プロピレンに転化する技術を開発することは、これからの大きな課題であると思われる。本稿で述べたゼオライト触媒とは、違うコンセプトでメタンを活性化する触媒が出現する可能性はある。

## 文 献

- 1) T. V. Choudhary, E. Aksoyn, and D. W. Goodman, *Catal. Rev. Sci. Technol.*, **45**, 151 (2003).
- 2) J. H. Lansford, *Catal. Today*, **63**, 165 (2000).
- 3) G. A. Olah, G. Klopman, and R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3261 (1969).
- 4) G. A. Olah and R. H. Schlosberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2726 (1968).
- 5) T. Koerts, M. J. A. G. Deelen, and R. A. Vansanten, *J. Catal.*, **138**, 101 (1992).
- 6) L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, and Y.

- Xu, *Catal. Lett.*, **21**, 35 (1993).
- 7) S. T. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *Chem. Commun.*, 1455 (1997).
  - 8) S. T. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, and M. Ichikawa, *J. Catal.*, **138**, 101 (1992).
  - 9) Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Technol.*, **34**, 179 (1992).
  - 10) D. Soulivong, S. Norsic, M. Taufik, C. Copere, J. Thivolle-Cazat, S. Chakka, and J-H. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5044 (2008).
  - 11) M. V. Luzgin, V. A. Rogov, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, A. G. Stepahov, and V. N. Parmon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4559 (2008).
  - 12) T. Baba, *Catalysis Survey from Asia*, **9**, 147 (2005).
  - 13) T. Baba and K. Inazu, *Chem. Lett. High light review*, **35**, 142 (2006).
  - 14) K. Inazu, T. Koyama, A. Miyaji, and T. Baba, *J. JPN Petro. Inst.*, **51**, 205 (2008).
  - 15) T. Baba and Y. Ono, *Zeolites*, **7**, 292 (1987).
  - 16) 高松義和, 野村晃司, 特開2007-106739 (2007).
  - 17) J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satokawa, A. Satsuma, and T. Hattori, *J. Catal.*, **222**, 368 (2004).
  - 18) H. Beyer, P. A. Jacobs, and J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 674 (1976).
  - 19) P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, and H. K. Geyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73**, 155 (1977).
  - 20) L. R. Gellens, W. J. Mortier, and J. B. Uytterhoeven, *Zeolites*, **1**, 11 (1981).
  - 21) L. R. Gellens, W. J. Mortier, and J. B. Uytterhoeven, *Zeolites*, **1**, 85 (1981).
  - 22) L. R. Gellens, W. J. Mortier, R. A. Schoonheydt, and J. B. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2763 (1981).
  - 23) G. A. Ozin and F. Hughes, *J. Phys. Chem.*, **87**, 94 (1983).
  - 24) G. A. Ozin, M. D. Baker, and J. Godber, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4902 (1984).
  - 25) M. D. Baker, G. A. Ozin, and J. Godber, *J. Phys. Chem.*, **89**, 305 (1985).
  - 26) M. D. Baker, J. Godber, and G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2299 (1985).
  - 27) P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, and H. K. Geyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 56 (1979).
  - 28) Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **91**, 668 (1987).
  - 29) Y. Kim and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **91**, 671 (1987).
  - 30) D. Hermerschmidt and T. Haul, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **84**, 902 (1980).
  - 31) Z. Knol "Catalysis", ed by J. R. Anderson, M. Boudart, Springer-Verlag, Berlin Vol.III, p.231 (1982).
  - 32) A. H. Webster and J. Halpern, *J. Phys. Chem.*, **60**, 280 (1956).
  - 33) A. H. Webster and J. Halpern, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1239 (1957).
  - 34) T. Baba, N. Komatsu, H. Sawada, Y. Yamagichi, T. Takahashi, H. Sugisawa, and Y. Ono, *Langmuir*, **15**, 7894 (1999).
  - 35) T. Baba, H. Sawada, and Y. Ono, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3919 (2002).
  - 36) T. Baba and K. Inazu, *Chem. Lett.m, High light review*, **35**, 142 (2006).
  - 37) T. Baba, Y. Iwase, K. Inazu, and A. Matsumoto, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101**, 142-147 (2007).
  - 38) G. A. Olah and J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1256 (1971).
  - 39) G. A. Olah, J. D. Felberg, and K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6529 (1983).

Ag<sup>+</sup>-exchanged Zeolites as Novel Catalysts for Methane Activation

Toshihide Baba

Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

The rates of solid-acid-catalyzed reactions are greatly enhanced by the presence of hydrogen in the system. Thus, the catalytic activities of prereduced Ag<sup>+</sup>-exchanged Y-zeolites for the disproportionation of ethylbenzene and isomerization of *o*-xylene are several times higher than that of H<sup>+</sup>-exchanged Y-zeolite, but only in the presence of gaseous hydrogen. The similar effect of hydrogen was also observed in other acid catalyzed reactions such as isomerization of 1-butene over not only Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolites, but also silver dodecatungstophosphate (Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>).

Heterolytic dissociation of H<sub>2</sub> proceeded to form acidic protons and silver-hydride species over Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolites. For example, Ag<sub>3</sub>-H and acidic protons are produced upon exposing Ag-A to H<sub>2</sub>. The effects of the degree of Ag<sup>+</sup> ion exchange and the temperature of hydrogen exposure on the formation of hydrogen chemisorbed species were examined with <sup>1</sup>H MAS NMR. Furthermore, the thermal stability of silver hydride species and the temperature dependence of the line shape of the peak due to acidic protons were studied with raising the temperature.

The heterolytic dissociation of methane over silver cationic clusters (Ag<sub>*n*</sub><sup>+</sup>) in Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolites also proceeds. This result leads to the formation of silver hydride (Ag<sub>*n*</sub>-H) and CH<sub>3</sub><sup>δ+</sup>, which then reacts with ethene to form propene. Under these reaction conditions, H<sup>+</sup>-exchanged zeolites, such as H-ZSM-5 only catalyze ethene conversion to higher hydrocarbons, and no methane conversion occurs.

Conversion of <sup>13</sup>C-labeled methane (<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>) in the presence of ethene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) over Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolites (Ag-A, Ag-Y and Ag-ZSM-5) at 673 K affords a mixture of <sup>13</sup>C-labeled propene (<sup>13</sup>CC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) and unlabeled propene (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) at a ratio of approximately 80/20. The same reaction over Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and proton-exchanged zeolites (H-ZSM-5 and H-Y) yields only unlabeled propene. These results show that silver cationic clusters (Ag<sub>*n*</sub><sup>+</sup>) in Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolites are responsible for the activation of methane to form silver hydride species (Ag<sub>*n*</sub>-H) and highly polarized CH<sub>3</sub><sup>δ+</sup>, which reacts with ethene to form propene and acidic protons. Regeneration of Ag<sub>*n*</sub><sup>+</sup> proceeds by reaction of acidic protons with Ag<sub>*n*</sub>-H accompanied by the formation of H<sub>2</sub>. Silver cations in Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, a silver salt, do not dissociate the C-H bond of CH<sub>4</sub> and thus cannot catalyze the reaction of methane and ethene.

Keywords: CH<sub>4</sub> conversion, ethylene, propylene, Ag<sup>+</sup>-exchanged zeolites, silver-hydride, <sup>1</sup>H MAS NMR