Co/MFIゼオライト触媒のメタンによるベンゼンメチル化選択率のイオン交換サイト濃度に対する依存性

（鳥取大）○大塚 明歩，金原 慶吾，松原 仁志，中村 浩史郎，辻 悦司，菅沼 学史，片田 直伸

１．緒言

当研究室ではMFIゼオライトのイオン交換サイト上に分散したCo^{2+}を触媒としてメタンによるベンゼンの直接メチル化反応(以下メタン-ベンゼン反応：$C_6H_6 + CH_4 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + H_2$)が進行することを見出した[1][2]．ただし副反応であるメタンの脱水素($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$)も進行し，担体ゼオライトの[Al]が高いと目的反応選択率が低い傾向があったが，[Al]だけで選択性を整理することはできなかった．ゼオライトにはIEサイトを形成する骨格内Alだけではなく骨格外Alも含まれる場合がある．骨格内外のAlの定量は未だ議論の課題だが，当研究室ではBrønsted酸(B酸)点を定量できるアンモニアIRMS (赤外/質量分析)-TPD (昇温脱離)法を開発した[3]．そこで本手法により求めたB酸量から[IEサイト] (≒[骨格内Al])を見積もり，選択性に及ぼす影響を調査した．

２．実験

用いたMFIゼオライトはSi/Al_2比をxとして，x-H(酸型)またはx-NH(アンモニウム型)と表記する．22-NHは東ソー（株）から，90-NHはクラリアント触媒（株）から，30-NH，44-NH，51-NH，52-NH，63-NH，100-Hは水澤化学工業（株）から配布または購入した．ただし，44-NH，51-NH，52-NH，63-NH，90-NHはNa型のものをIEによりNH_4型とした．また22-Hは22-NHをマッフル炉で823 K，2 hで焼成して得た．ICP (誘導結合プラズマ)分析によってAl，Na含有量を求め，$[Al]_{ICP}$のように示す．[IEサイト]は*in-situ*酸型の状態でアンモニアIRMS-TPD法によって求めたB酸量と等しいと仮定し，[骨格外Al]は$[Al]_{ICP}$ − [IEサイト] − $[Na]_{ICP}$で算出した．さまざまな量のCoを含む$Co(NO_3)_2$水溶液にMFIゼオライトを加え，343 Kで撹拌，蒸発乾固させてCo/MFIを得た．メタン-ベンゼン反応は固定床流通式で行い，触媒0.3 gをN_2またはO_2流中で823 K，1 h前処理した後，773 Kまたは813 Kでメタン・ベンゼン混合気体をP_{CH4} = 98.6 kPa，P_{C6H6} = 2.7 kPa，W/F = 4.07 g h $mol_{全}^{-1}$で導入した．生成物は水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフまたは質量分析計で定量した．選択率はトルエンと水素の生成速度比から算出した．

３．結果および考察

図1に773 Kでの活性(ベンゼン供給量を基準とする流通時間4 hまでの平均トルエン収率)と[Co]/[IEサイト]の関係を示す．[Co]/[IEサイト] < 0.7ではCoを増やすと活性は向上し，0.7-1.3の範囲で最大となり，さらにCoを担持すると活性は低下した．[Co]/[IEサイト]>1.3では，IEサイト上にないCo種が増加し副反応が促進されメタンが消費されたことと副反応によって生成した炭素質が活性点を被覆し活性が低下したことが原因と考えられる．IEサイトが多いMFI上では最大活性が高い傾向にあり，これは[IEサイト]が高いとIEサイト上のCo量の最大値も高くなるためと考えられる．

他方，51-NHを例外として，1つのゼオライト上では[Co]を高くすると選択率が少し低下する傾向が観察された(図2(b)の矢印で示す)が，[IEサイト]に対して選択率はより大きく変化し，[IEサイト] = 0.3 mol kg^{-1}で最大となる山型相関性を示した(図2(a))．

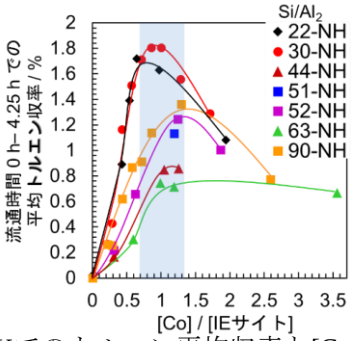

図1．773 Kでのトルエン平均収率と[Co] / [IEサイト]の関係．

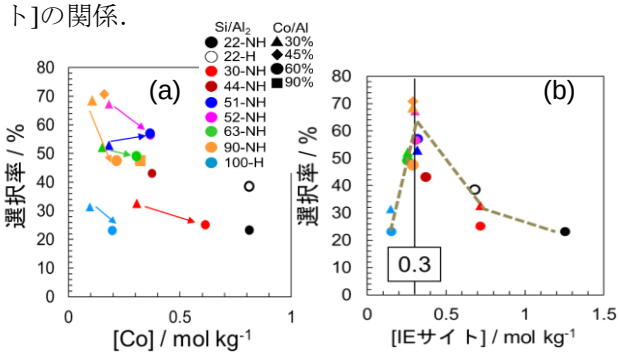

図 2．813 K での選択率と(a) [Co]，(b) [IE サイト]の関係．(a)では一つのゼオライト上での[Co]増加による変化を矢印で示す．

選択性の高い52-NH，60%を0.3-0.5 mmのペレットに成型して873 K，W/F = 8.15 g h $mol_{全}^{-1}$で反応を行ったところ，トルエン収率13 %を達成し，$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$以外の副反応はほとんど起きないことを確かめた．

謝辞　本研究の一部はJST，CREST (課題番号：JPMJCR17P1)の支援を受けた．

[1] Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).
[2] Matsubara, H. et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **310**, 110649 (2021).
[3] Niwa, M. and Katada, N., *Chem. Rec.*, **13**, 432 (2013).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.