

メタンの脱水素芳香族化

1. はじめに

近年、天然ガスの生産増加や温室効果ガス削減の観点から、メタンから直接化学品を生産する技術の開発が注目されている。メタンの脱水素芳香族化反応 (MDA) は 1993 年に Wang らが Mo-ZSM-5 触媒を見出して以来、膨大な研究が行われている。本反応は、熱力学的な制約により高温が必要でワンパス収率が低いこと、コーキングによる触媒劣化が激しいことが実用化上の大きな課題となっている。ここでは、最近の報告をいくつか紹介する。

2. 触媒基礎研究

Mo-ZSM-5 触媒の活性点は ZSM-5 中の Mo 種とされているが、この活性点構造を W. Gao らは $1\text{H}\{95\text{Mo}\}$ 二重共鳴固体 NMR で詳しく解析し¹⁾、原子レベルで強く相互作用したゼオライト B 酸点と Mo 種との近接サイトの存在が触媒活性と大きく関係し、このサイト上で生成したオレフィンが芳香族生成の中間体となっていることを報告した。

MDA は通常常圧で行われるが、N. Kosinov らは²⁾、本反応の圧力効果を検討し、反応圧を 15 bar に上げると芳香族の生成効率が一桁上昇することを見出した。この効率向上は、Mo 担持量、反応温度、空間速度に依存せず、また Mo 種の構造は圧力により変化しない。この効果の要因として、コークの生成が可逆反応であり、高圧下ではコークが水素化されて除去されるためと結論している。

3. 触媒改良・反応改良

I. Julian らは³⁾、Mo-ZSM-5 や Mo-MCM-22 の調製時の Mo 前駆体として、従来の Mo 塩に代わって Mo のポリオキシメタレートの使用を検討した。その結果、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ を使用すると高い芳香族選択性と触媒耐久性が得られ、ゼオライト中の MoO_x の分散性と担持量が重要な因子であることを示した。

S. Balyan らは⁴⁾、ホウ酸で前処理した ZSM-5 に Mo を担持した触媒が、高いベンゼン生成速度と触媒耐久性を示すことを報告した。触媒のキャラクタリゼーションの結果、ホウ素がゼオライト骨格に置換し、B 酸性が弱まってコーク生成が抑えられるとともに、ゼオライト中の Mo 活性種の量が増えることが触媒性能向上の要因であると結論している。

C. Brady らは⁵⁾、MDA の熱力学的制約を回避するため、MDA とケミカルルーピングの組み合わせを検討した。MDA により生成した水素を Fe_3O_4 と反応させて水として除去し、同時に生成する FeO を酸素あるいは水と反応させて Fe_3O_4 を再生する反応を組み合わせる複合反応器を提案し、最適化により芳香族収率は最高 42%まで向上すると試算している。

1) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 10709

2) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 7068

3) *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 5927

4) *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 3857

5) *Chem. Eng. J.*, 2021, **406**, 127168