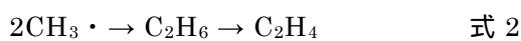


# メタンの部分酸化カップリング反応による C<sub>2</sub> 炭化水素類の合成

日大生産工(院) 若杉 文寛 日大生産工 岡田 昌樹 古川 茂樹  
廣橋 亮 鈴木 庸一

## 1. 緒言

CH<sub>4</sub>は天然ガスやメタンハイドレードとして地球上に豊富に存在する資源であり、その利用技術の開発が盛んに行われている。本研究ではメタンを1段階で、しかも直接 C<sub>2</sub> 炭化水素類へと変換することを目指して部分酸化カップリング反応(OCM)を検討した。OCMは化学的に安定なメタンを式1に示した酸化的脱水素により活性化し、生じたメチルラジカル間でのカップリングにより C<sub>2</sub> 炭化水素類を合成(式2)する反応である<sup>1)</sup>。



この反応は 1000K 前後の高い反応温度を必要とするものの常圧で反応が進行する利点がある。また生成物である C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は付加価値の高い石油化学原料の1つであり、効率良く生成する事ができれば既存の石油化学プラントを利用可能である。このように多くの長所を有する OCM プロセスを工業的に実用化するためには、反応の Key プロセスである酸化反応の制御が不可欠である。このような観点から現在、様々な酸化剤や酸化プロセスの検討が行われている<sup>2)</sup>。本研究室においても遷移金属酸化物の格子酸素を酸素源とした OCM を研究しており、酸化コバルト、酸

化マンガン混合物を触媒とした系にて活性試験を行った。結果として Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub>=1:1(金属モル比)の時、最大 C<sub>2</sub> 収率を得る事ができたが CO<sub>2</sub> 収率も非常に高かった。そこで今回は CO<sub>2</sub> 収率の抑制を目的に過剰酸化抑制能がある触媒として知られている酸化ニオブを中心に酸化抑制機能を有する金属酸化物の探索を行った。

## 2. 実験

各種金属酸化物触媒を 1g 採取し、石英管(内径 10mm)に充填して固定床流通式反応装置とした。流量 10ml/min に調整した CH<sub>4</sub> を反応管に供給し、反応温度 1123K で行った。所定時間毎に生成物をサンプリングし、ガスクロマトグラフ(TCD)を用いて定性、定量を行った。

また Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系においては触媒量を変化させた反応を行った。

## 3. 結果及び考察

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub>=1:1(金属モル比)混合触媒とそれに第3成分を添加した触媒の反応を試み、その結果を図1に示した。

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub>=1:1 触媒に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 0.1%、0.2%(金属モル比)添加した触媒を用いて検討した。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を 0.1%添加した触媒の

---

Synthesis of C<sub>2</sub> Hydrocarbons by Partial Oxidation Coupling Reaction of Methane  
Fumihiko WAKASUGI, Masaki OKADA, Shigeki FURUKAWA,  
Ryo HIROHASHI and Yohichi SUZUKI

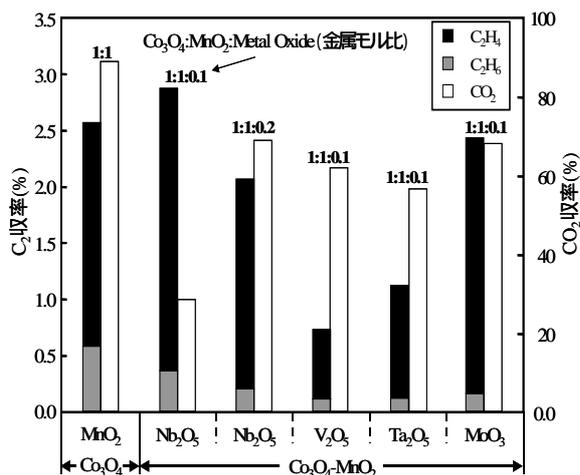


図 1.各混合触媒における C<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 収率の変化

C<sub>2</sub> 収率は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub>=1:1 触媒に比べ約 0.3% 向上し、CO<sub>2</sub> 収率は 28.0% と、大幅に抑制することができた。しかしながら 0.2% 添加時には C<sub>2</sub> 収率は逆に減少し、CO<sub>2</sub> 収率も増加した。このことから Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> には過剰酸化抑制能があると考えられるが、多量に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加しても過剰酸化抑制能を得る事ができず、C<sub>2</sub> 生成に対する活性も低下する事が確認された。

次に Nb 以外の金属酸化物で C<sub>2</sub> 収率の向上と過剰酸化抑制能を有する触媒の探索を行った。MoO<sub>3</sub> を添加した触媒は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub>=1:1 触媒と類似した傾向を示し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加した触媒は CO<sub>2</sub> 収率を抑制する事ができたが、C<sub>2</sub> 収率を向上させるには至らなかった。

次に Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:MnO<sub>2</sub>:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=1:1:0.1 触媒における空間速度の変化について反応を行った。結果を図 2 に示した。

空間速度が減少すると共に C<sub>2</sub> 収率が向上したが約 11.0h<sup>-1</sup> 以下に空間速度を減少させても C<sub>2</sub> 収率の向上は見られなかった。また CO<sub>2</sub> 収率も空間速度、約 11.0h<sup>-1</sup> の時、最も抑制されている事が示された。この事

から空間速度を減少させても C<sub>2</sub> 収率の向上は見られず、Nb の過剰酸化抑制能も低下すると考えられる。この事より空間速度が速すぎても遅すぎても効果を得ることができず、反応にあった最適空間速度で行う必要があると考えられる。

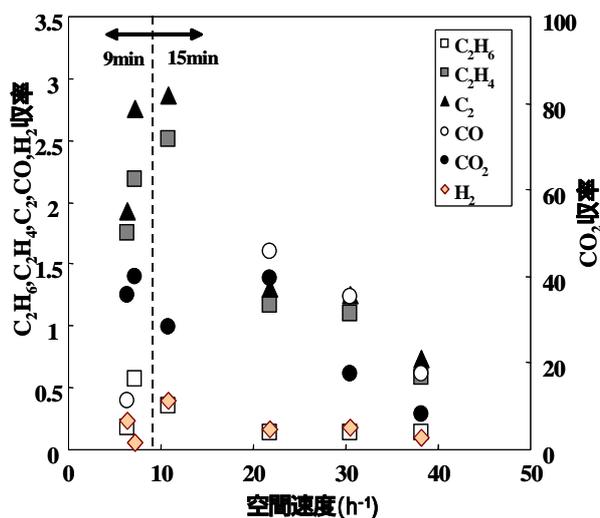


図 2.Co-Mn-Nb 系触媒における空間速度と各収率の関係

また空間速度を減少させると C<sub>2</sub> 収率が最大となる時間が遅延することが観測された。これは触媒が多量に導入されているため、金属酸化物触媒が還元され最適酸化状態になるまでに時間を要したと考えられる。

現在、Redox プロセスが反応に与える影響を検討するために金属酸化物 - 金属系について検討を行うと共に反応装置の改善も行っている。

#### 4. 参考文献

- 1) 市川 勝、天然ガスの高度利用技術～開発研究の最前線～、株式会社エヌ・ティー・エス、(2001)、p.655-675、p.676-678
- 2) 小野 嘉夫、御園生 誠、諸岡 良彦、触媒の事典、p.533-534 (2000)。