

メタンの脱水素カップリング反応による C₂ 炭化水素類の合成

日大生産工(院) ○ 杉田 雅幸

日大生産工 岡田 昌樹・古川 茂樹

廣橋 亮・鈴木 庸一

1. 緒言

メタンは天然ガスやメタンハイドレートとして豊富な資源量が存在していることから、石油に代わる原料として注目されている。そこで本研究ではメタンを工業的に有用な化学原料へと一段階で変換することを目的に、メタンの脱水素カップリング反応(DHCM)を検討した。

メタンを一段階で変換する技術として部分酸化カップリング反応(OCM)が広く研究されている。この反応は酸化的脱水素によりメタンを活性化するため、熱力学的に有利な反応であるが、過剰酸化による収率の低下など酸化プロセスの制御に課題を有している。

一方、DHCM では、メタンは Pt など脱水素活性を持つ物質の作用による、酸化によらない脱水素を受けることでカップリングが進行するため¹⁾、OCM と比較して平衡論的に不利である。しかし、DHCM は副生成物として工業的に付加価値の高い水素が得られるという利点を有し、水素資源を効率的に利用することが出来る。

これまで、DHCM に最適な触媒の探索を目的に、各種金属酸化物の触媒活性を系統的に評価してきた。その結果 MgO や CaO のような、2 族金属元素の酸化物において高い C₂ 収率が得られた。このような塩基性度の高い物質はメタンとの親和性が高く、メタン変換の触媒として適していることが知られている²⁾。そこで更なる C₂ 収率の向上を目指して MgO をベースとした複合触媒を検討した。

2. 実験

触媒として各種金属酸化物、含浸法により調製

した Ni-MgO 複合触媒および担体上(Active Carbon、SiO₂(石英型))に複合触媒を保持した担持触媒を用いた。触媒は、前処理として Ar 気流中、1123K で 2 時間焼成した。

実験は流量 0.6dm³/h に調整した CH₄ を反応器に導入し、反応温度 1123K でおこない、反応には固定床流通式の反応装置を用いた。生成ガスの定性・定量はガスクロマトグラフ(TCD-FID 直列型)で行なった。

3. 結果および考察

各種金属酸化物触媒を用いて反応を行なった結果、NiO や Ni 金属を触媒として用いると、過剰な脱水素反応が起こり、DHCM ではなく、炭素析出が起こってしまうことがわかった。これは NiO や Ni の脱水素活性が非常に強いいため、DHCM に適した脱水素に留まらず、炭素析出を引き起こしてしまったと考えられる。

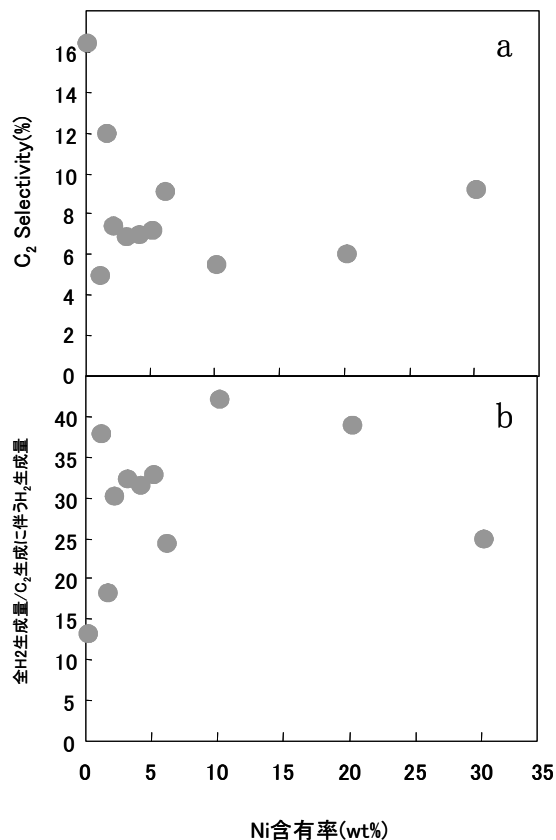
一方、2 属の金属元素、中でも MgO において高い DHCM 活性が確認された。そこで Ni の高い脱水素活性を MgO に付与することで DHCM 活性の向上を図った。

Ni-MgO 触媒において Ni 含有率を 0~30wt% に変化させ、DHCM 活性への影響を検討した。得られた C₂ 選択率、(全 H₂ 生成量)/(C₂ 生成に伴う H₂ 生成量)比を図に示した。ここで(全 H₂ 生成量)/(C₂ 生成に伴う H₂ 生成量)比は、値が大きいほどメタンの過剰な脱水素反応が起こっていることを表す。

MgO に Ni を添加する前、C₂ 選択率は 16% と高い値を示していたが、添加後は Ni 含有率

Synthesis of C₂ Hydrocarbon by Dehydrogenative Coupling of Methane

Masayuki SUGITA, Masaki OKADA, Shigeki FURUKAWA, Ryo HIROHASHI and Yohichi SUZUKI



a : C₂ 選択率

b : (全 H₂ 生成量)/(C₂ 生成に伴う H₂ 生成量) 比

図 1 Ni-MgO における Ni 含有率の DHCM への影響

とともに低下し 8%前後でほぼ一定となった。また (全 H₂ 生成量)/(C₂ 生成に伴う H₂ 生成量) 比は Ni 含有率の増加とともに上昇した。これらの結果から、Ni の添加は過剰な脱水素反応を進行させ、C₂ 選択率を低下させたと考えられる。

そこで、触媒の結晶状態の違いを確認するために、XRD を用いて Ni 含有率 1、1.5、6wt% の触媒を分析し、比較を行なった。Ni 含有率 1wt% と 6 wt% の触媒では、Ni を含む結晶相の存在は確認されなかった。これは Ni が MgO に固溶、または非常に高分散化した状態で保持されているためと思われる。しかし、1.5wt% の触媒では Ni 粒子の存在が確認された。ただし本反応条件では、熱力学的に NiO から Ni への還元が起こっていると推測され、反応場では Ni として存在していると思われる。ここで Ni 含有率 1.5wt% に注目すると、Ni-MgO 触媒の中で C₂ 選択率は高い値を示し、過剰な脱水

素反応はあまり起こっていないことがわかる。

Ni(1.5wt%)-MgO では XRD の解析結果より、Ni が MgO 上に結晶化していることがわかっており、MgO との界面の存在が DHCM の効率を向上させたと考えている。

一連の結果より、Ni-MgO 複合触媒において、その触媒活性は Ni の含有率ではなく、Ni の存在状態に起因すると推測される。

次に DHCM に伴う炭素析出反応の抑制を目的に触媒の高分散保持を検討した。実験には Active Carbon(AC)および SiO₂(石英型) を担体とし、Ni と MgO を 1wt% ずつ担持した触媒を用いた。

AC を用いた担持触媒で反応行なった場合、無触媒における反応で得られるのと同程度の C₂ 収率しか得られず、主として均一反応により C₂ 生成が起こっている可能性が示唆された。また H₂ 生成量は無触媒や Ni-MgO を用いた反応に比べて極めて高い値を示した。そこで、このように高い水素生成能を示した原因を明らかにするため、担体である AC のみを充填して反応を行なったところ、担持触媒と同様の結果が得られた。このことから AC 中の不純物が CH₄ の分解に寄与したため、担持触媒においてもその影響で脱水素反応のみを促進し、DHCM は阻害されたと推測している。

一方、SiO₂ を担体に用いた触媒では、C₂ 収率は無担持の触媒と同程度の値を示し、更に過剰な脱水素反応を抑制できることが明らかとなった。これにより、SiO₂ を担体として用いることで、触媒上への炭素析出を抑制しつつ、活性を維持できる可能性が示唆された。

[参考文献]

- 1) Tadahiro Kurosaka, Hiromi Matsushashi, and Kazushi Arata, JOURNAL OF CATALYSIS, 179(1998), 28-35
- 2) V.R. Choudhary, V.H. Rane, and S.T. Chaudhari, FUEL, 79(2000), 1487-1491