

# メタンの脱水素カップリング反応によるC<sub>2</sub>炭化水素類の合成

## — 固体塩基性度と触媒活性の関係 —

日大生産工(院) ○杉田 雅幸

日大生産工 岡田 昌樹 古川 茂樹 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。そのようなメタンを化学原料へと変換することを考え、メタンの脱水素カップリング反応(DHCM)を検討している。この反応はメタンを一段階で変換すると同時に、次世代のエネルギーとして期待されるH<sub>2</sub>が副生成物として得られるという利点を有している。しかし熱力学的に不利な反応であるため、高効率な反応過程の構築および高活性な触媒の開発が必要とされる。

これまで本研究室では、各種触媒の活性評価を行ってきた。その結果、固体塩基性の強い金属酸化物ほど高いC<sub>2</sub>炭化水素類収率が得られている。

本発表では、固体塩基点のキャラクタリゼーションを行ない、その強さや量がC<sub>2</sub>炭化水素類生成に及ぼす効果を定性評価した結果について報告する。

### 2 実験

触媒として各種金属酸化物を用いた。反応には固定床流通式の反応装置を用い、触媒0.5gを充填した石英管(i.d.=8mm)にCH<sub>4</sub>(99.999%)を流量0.17ml/secで導入し、反応温度1123Kで行なった。触媒は前処理としてAr流

通下、1123Kで2時間焼成し、大気に曝すことなく反応に用いた。生成物の定性・定量はガスクロマトグラフ(TCD-FID直列型検出器)を用いた。

また、触媒のキャラクタリゼーションを目的に昇温脱離(CO<sub>2</sub>-TPD)、比表面積測定、粉末X線回折(XRD)測定を行なった。CO<sub>2</sub>-TPDは触媒活性試験用の装置にガスクロマトグラフのTCD検出器を組み込み、触媒層温度の上昇に伴う脱離ガスを連続的に検出することで行なった。

### 3 結果および考察

#### 3-1 各種金属酸化物でのDHCM活性の比較

各種金属酸化物を触媒として用い、系統的にDHCM活性を評価した結果、C<sub>2</sub>炭化水素類の収率は、固体塩基性を示すMgO、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>において比較的高い値を示すことが明らかとなった。また、各触媒において得られたメタン転化率と、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>収率、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>収率の関係(図1)を評価したところ、金属種とは無関係に各収率は、ほぼ直線関係となり、触媒種の違いは反応の進行度(起こり易さ)は変化させるが、選択率は変化させないことが明らかとなった。

#### 3-2 CO<sub>2</sub>-TPD法による固体塩基点の評価

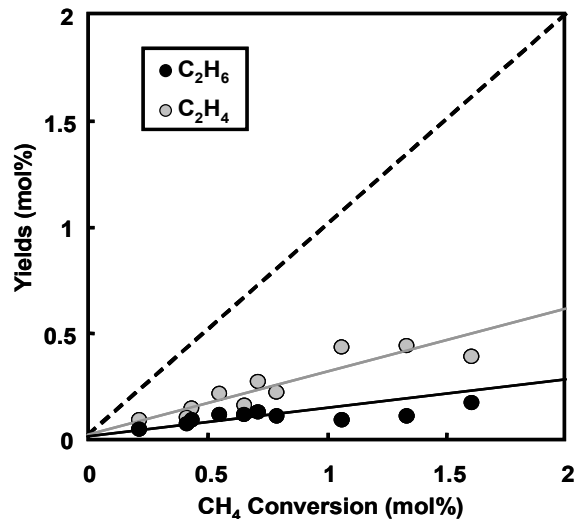


図1 メタン転化率と収率の関係

CO<sub>2</sub>-TPD法はプローブ分子として二酸化炭素を用い、固体表面に吸着した分子の脱離挙動を追跡することで、固体塩基点に関する情報を得る手法である。図2にMgOを測定試料としたCO<sub>2</sub>-TPD曲線を示した。測定結果からは382K、497Kおよび572KにCO<sub>2</sub>脱離ピークの存在が確認された。TPD測定では脱離温度から固体酸点や塩基点の強さを、ピークの面積からCO<sub>2</sub>脱離量を求めることで塩基点量を推定することが出来る。

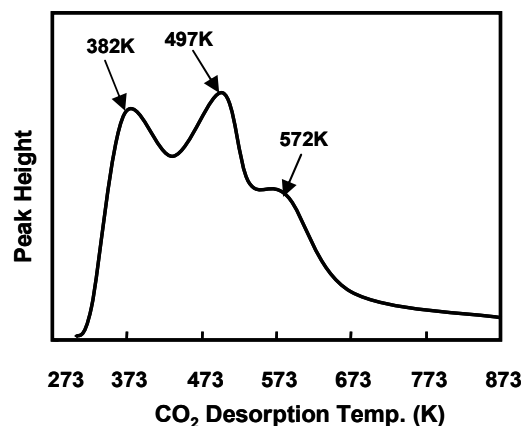


図2 MgOのCO<sub>2</sub>-TPD曲線

今回使用した金属酸化物触媒について、触媒活性とCO<sub>2</sub>脱離温度(塩基点強度)の関係を評価したところ、脱離

温度は573~673Kの範囲に集中し、触媒活性との間に相関は認められなかった。

次に塩基点の量により触媒活性を評価した。図3に各触媒で得られたCO<sub>2</sub>脱離量(表面塩基点量)とC<sub>2</sub>炭化水素類の生成速度の関係を示した。CO<sub>2</sub>脱離量の増加に伴い、C<sub>2</sub>生成速度は向上する傾向を示し、塩基点量と反応活性の間には良好な相関関係が得られた。

一連の結果より、DHCM反応の触媒活性は固体塩基点の強さではなく、量に依存する可能性が示唆された。これは本系の反応温度が1123Kと極めて高く、塩基性度の差が明確な活性の差として現れてこなかったためと推測される。

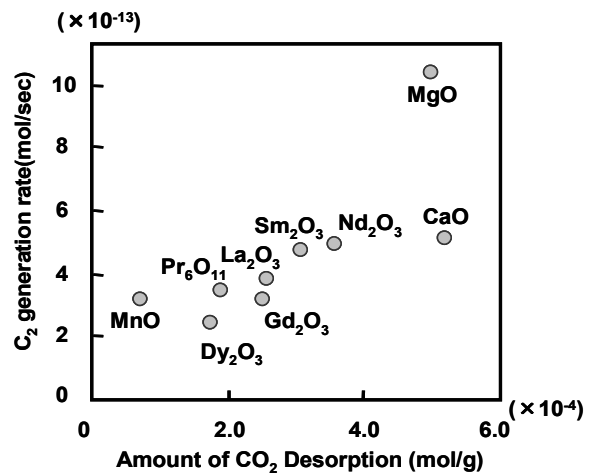


図3 CO<sub>2</sub>脱離量と活性の関係

#### 4. 結言

DHCM反応におけるCH<sub>4</sub>転化率は塩基点の量を増やすことで向上させられる可能性が示唆された。一方、これまで検討してきた金属酸化物系では反応の選択性を変化させることは困難であると考えられることから、現在、選択性の向上を指向した多元触媒系の開発を検討している。