

(名大院工) ○ (学) 上島陸里・(正) 山田博史・(正) 田川智彦*

【緒言】

現在、メタノール合成や各種合成に利用される合成ガスをメタン部分酸化反応により製造する試みが注目を集めている。部分酸化反応には 1) 間接的な反応経路と 2) 直接的な反応経路が提案されている。1) は反応の初期段階において、1-a) メタンと酸素が完全酸化により水と二酸化炭素を生成し、1-b) それとメタンとが改質反応を起こすという経路である。この時 1-c) メタンは金属上で水素を発生しつつ、 CH_x の形で吸着すると言われている。そして 2) はメタンと酸素からの直接的な合成ガスの生成経路である。一般に Ni 系触媒が 1)、貴金属触媒が 2) の反応経路で進行すると言われている。そこで本研究は、メタン部分酸化反応経路の検討をパルス法を用いて行った。

【実験】

反応は内径 4 mm の石英管に触媒 20 mg を充填して用いた。反応管出口を TCD ガスクロに直結し、パルス状に注入した原料は触媒層を通過した後、全量直接分析された。触媒を水素で還元した後、酸素を過剰に供給し、触媒表面上に吸着させた。その後、メタンを単独で所定回数パルスし吸着酸素と反応させた。メタンの転化率と各生成物の収率は以下の式により求めた。

$$CH_4(\text{conversion}) = \frac{CH_{4-in}[\text{mol}] - CH_{4-out}[\text{mol}]}{CH_{4-in}[\text{mol}]}$$

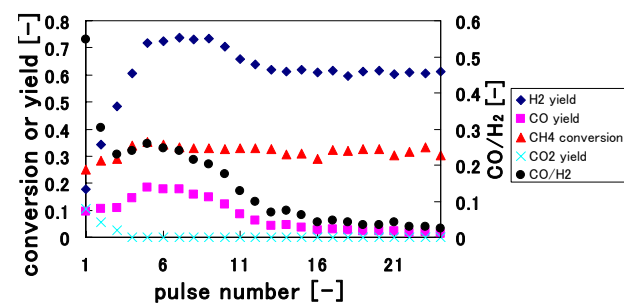
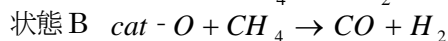
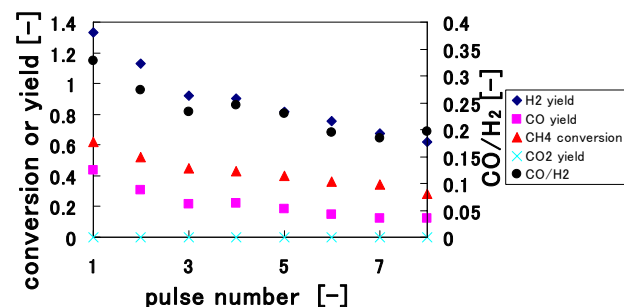
$$\text{product}(\text{yield}) = \frac{\text{product}_{-out}[\text{mol}]}{CH_{4-in}[\text{mol}]}$$

【結果と考察】

あらかじめ酸素を吸着させた触媒上にメタンパルスを繰り返した。触媒は Ni/Al₂O₃ を用いた。反応温度は 1273K で、1 パルスの量は 4.46×10^{-6} mol である。結果を Fig.1 に示す。1 パルス目は二酸化炭素の生成が見られたが、パルスを増すごとに二酸化炭素の収率が減少し、水素と一酸化炭素が増加した。4 パルス目以降、二酸化炭素の生成は全く見られなかったことから、触媒に酸素が飽和に吸着している状態(状態 A)では完全酸化反応が起こっていると考えられる。5~8 パルスでは触媒表面が適度に還元された状態(状態 B)となり、合成ガスの生成が進行する。その後、パルスを重ねていくと触媒表面の活性酸素はほとんど消費された状態(状態 C)となり、一酸化炭素の収率は減少する。CO/H₂ 比の減少からも、ここでは主としてメタンの分解反応が起こっていることが考えられる。このことから、

Ni/Al₂O₃ 触媒では表面の酸化状態に応じ反応が複合的に起きているということが分かった。状態 A は Ni 系触媒で起こるとされている完全酸化反応 1-a) に対応している。また、状態 C はメタンの活性化 1-c) に対応すると思われる。表面が適度な酸化状態(状態 B)では吸着した CH_x はさらに酸化されて CO となる。これは 1-b) に対応していると考えられる。

次に Ni と他の金属の反応経路の違いを見るために貴金属触媒におけるパルス実験を行った。触媒は Pt/Al₂O₃ を用いた。反応温度は 1173K で、パルスの量は 2.23×10^{-6} mol である。結果を Fig.2 に示す。Ni/Al₂O₃ の実験と同様に酸素を飽和させた状態の触媒にメタンをパルスしても二酸化炭素の生成は見られず反応初期で合成ガスが生成した。また、メタンの転化率の減少に伴い、水素と一酸化炭素の収率も減少した。このことから Pt/Al₂O₃ 触媒では、完全酸化の経路 1) ではなく、直接的な経路 2) で部分酸化反応が進行していると考えられる。Pd/Al₂O₃ でも同様の実験を行ったが、類似した結果が得られ二酸化炭素の生成は見られなかった。貴金属触媒では直接的な反応経路を辿るという従来の知見を支持する結果を得ることができた。

Fig.1 Ni/Al₂O₃でのconversion or yieldFig.2 Pt/Al₂O₃でのconversion or yield

E-mail: tagawa@nuce.nagoya-u.ac.jp