一酸化窒素を酸化剤とした Pt/Al_2O_3 触媒によるメタン転換反応

(九州大*・都立大**・北九州市大***・産総研****)
○山﨑　達也*・高垣　敦*・宋　揚***・黎　暁紅***・宍戸　哲也**・阪東　恭子****・小平　哲也****・村上　純一****・SONG Jun Tae*・渡邊　源規*・石原　達己*

1. 緒言

シェールガスの発見によりメタンはエネルギーの主要原料となりつつあり、メタンを含酸素化合物や合成ガス、芳香族、オレフィンなどの有益な生成物へ変換することは重要な課題である。しかし、メタンの C-H 結合は強固であり、その活性化にはしばしば高温・高圧など過酷な反応条件が必要になる。本研究では金属触媒と一酸化窒素を用い、低温でのメタンから有用化合物への新規な変換反応について検討を行った。

2. 実験

触媒の活性試験は常圧固定床流通式反応装置を用いた。触媒は 5wt.%Pt/Al_2O_3 を 100 mg、原料ガスは CH_4:NO:He=13.4:1.8:84.8 の比で混合し、全流量を 100 mL/min とした。400℃水素雰囲気にて触媒を還元後、300～450℃にて反応を行った。生成物はバリア放電イオン化検出器（BID）と熱伝導度検出器（TCD）を搭載した二つの GC、および FTIR によって分析した。

3. 結果と考察

Pt/Al_2O_3 触媒上でメタン転換に有益な酸化剤の検討として O_2、N_2O、NO を用いて反応を行った。400℃において O_2、N_2O を用いたときは CO_2、CO のみが生成したが、NO を酸化剤として用いたときは HCN、CH_3CN が得られた。他のアルミナに担持された貴金属触媒（Pd、Ru、Rh）においても同様に活性を評価すると、Pt が特異的に高い HCN 収率を示した（図 1）。図 2 に Pt/Al_2O_3 上で NO を酸化剤に用いたときの生成物の温度依存性を示す。300℃から温度を上昇させていくと、最初に CO_2 が多く生成したが、400～450℃で CO_2 は減少し、HCN が増加した。425℃において HCN の生成速度は 11.4 mmol g^{-1} h^{-1} であり、TOF は 253 h^{-1} であった。窒素含有生成物については N_2 の他に N_2O、NH_3 が生成し、特に 400℃で NH_3 は高い収率(80%)を示した。300℃においてもわずかであるが、Pt 触媒上で C-H 結合、N-O 結合が解離し、C-N 結合が形成することによって、HCN が生成すると考えられる。また、400℃で連続試験(100 時間)を実施したところ、HCN は安定して生成した。 反応後の触媒について XAFS、FTIR 測定を行ったところ、白金表面に　Pt-CN や Pt-CO と思われる吸着種が見られた。反応機構を検討するために接触時間を変化させたときの生成物を調べた結果、HCN は一次生成物であり、HCN の逐次反応によって CO_2、NH_3 が生成することがわかった。以上より、比較的低温にて Pt 触媒上で CH_4 と NO は反応し、安定して HCN が生成したと考えられる。類似研究として、非平衡プラズマ雰囲気で Pt/TS-1 を触媒とし、CH_4 と NH_3 から低温（400℃）で HCN を生成した研究が近年報告されている。[1] その時の TOF は 17.6 h^{-1} であり、今回の結果はその約 14 倍高いことがわかった。

本研究の一部は、JST-CREST（JPMJCR16P2）の支援のもとに行われた。

1) Z. Guo, Y. Li, L. Wang, J. Yan, K. Guo, *ACS Catal.*, 8, 10219 (2018).

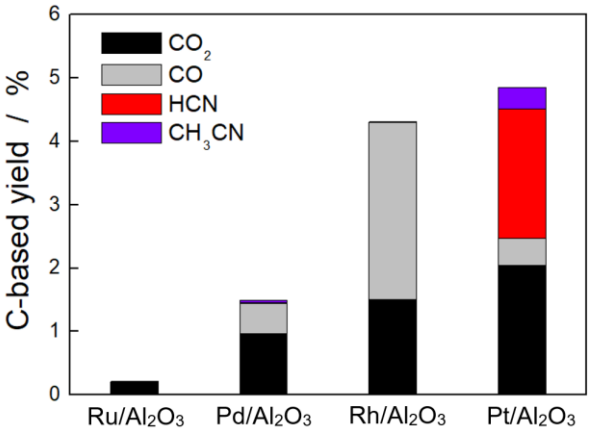

図 1　貴金属触媒の活性比較（400℃）

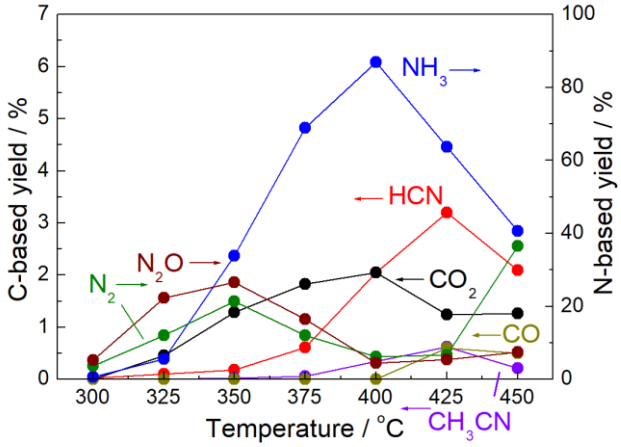

図 2　生成物収率の温度依存性

(CH_4/NO/He = 13.4/1.8/84.8)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.