

担持Pt触媒によるメタンの低温活性化に対する担体の影響

(都立大院都市環境*・九州大**・産総研***・都立大水素社会構築セ****・京大 ESICB*****)

○菅沼 伸哉*・高垣 敦**・石原 達己**・阪東 恭子***・小平 哲也***・村上 純一***・三浦 大樹****・尖戸 哲也****

1. 緒言

穏和な条件下でCH₄を有用化成品に選択的に変換する反応はきわめて難度の高い反応である。これは、安定なCH₄のC-H結合の活性化や生成物の逐次反応の抑制が必要なことなどに起因する。我々は、担持Pt触媒を用いてNOを酸化剤とするとCH₄が300℃で活性化され、HCNおよびNH₃を生成することを見出した。Andrussov法(CH₄+NH₃+1/2O₂→HCN+3H₂O)¹⁾などのHCNの工業的製法では、1000℃程度の高温を必要とすることとは対照的であり、NOを酸化剤とした際のHCN、NH₃の生成機構に興味をもたれる。

本研究では、担持Pt触媒の担体の影響について検討したところ、担体によってCH₄転化率や生成物分布が大きく変化し、特にα-Al₂O₃を担体とするとHCN収率が向上することを見出した²⁾。

2. 実験

担持Pt触媒は含浸法により調製した(Pt担持量:5wt%)。担体に表面性質の異なる各種金属酸化物を検討した。反応は固定床流通式反応装置にて行なった。H₂還元前処理(50% H₂/He, 400℃, 1h)後、CH₄とNOの混合ガスを流通した。出口ガスをオンラインGC(BID, FID, TCD)およびFT-IRによって分析した。

3. 結果と考察

担持Pt触媒存在下で反応ガスを流通させることで300℃からCH₄・NOの転化を確認し、生成物としてHCN, CO, CO₂, NH₃, N₂, N₂O, H₂O, CH₃CNを確認した。

担体によって触媒活性が大きく変化した(Fig.1(a))。アルミナを担体とした場合、他の金属酸化物と比べ、HCNを高収率で得られることが分かった。HCNが生成しない触媒では、N₂およびN₂Oが主に生成し、担体によってNOの活性化の機構が異なることが示唆された。

次に結晶構造の異なるアルミナについて比較した(Fig.1(b))。α-Al₂O₃を担体とした場合、他と比較して高い選択性でHCNが生成した(3.2%@400℃(C-based yield))。高活性を示したPt/α-Al₂O₃触媒について、接触時間の影響を検討したところ、HCNが一次生成物として生成し、HCNの分解反応によってNH₃が生成しているこ

とが分かった。

発表では、Pt粒子径および反応中のPt種の状態と活性・選択性の相関、および生成物の選択性に対するアルミナの表面性質の影響についても議論する。

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

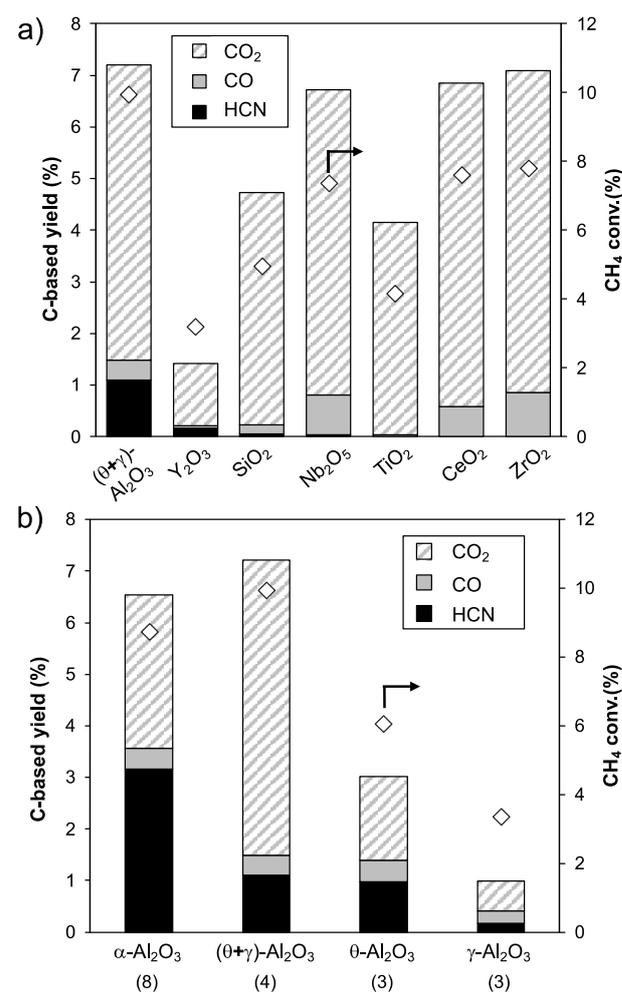


Fig.1 CH₄ conversion and products yields a) effect of support, b) effect of Al₂O₃. Pt particle size (nm) (CO-pulse) is shown in parentheses. Catalyst: 100 mg, Pt loading: 5wt%, CH₄/NO=13.4/1.8(%), Total flow rate: 100 ml min⁻¹, Reaction temperature: 400 °C.

1) A. S. Bodke, D. A. Olschki, L. D. Schmidt, *Appl. Catal. A* **201**, 13–22 (2000).

2) 菅沼, 西田, 野上, I. T. Ghampson, 高垣, 石原, 阪東, 三浦, 尖戸, 第 128 回触媒討論会 1I17