

膜反応器における細孔構造制御とメタン酸化カップリング反応*1

木村 達也*2 城岡 哲也*3
菅野 亨*4 小林 正義*4

(平成5年9月30日受理)

Methane Oxidative Coupling Reaction relating to the Pore Structure Regulation of Membrane Reactor*1

Tatsuya KIMURA*2, Tetsuya SHIROOKA*3, Tohru KANNO*4,
and Masayoshi KOBAYASHI*4

Abstract

A new membrane reactor has been developed for the oxidative coupling reaction of methane. The reactor has been characterized on its activity and selectivity to C_2 -production. A porous ceramic membrane tube (α - Al_2O_3 , $d=14000 \text{ \AA}$, $\phi=10\text{mm}$, $L=10\text{cm}$) is used for the reactor and an La/MgO-catalyst is supported into pores in the membrane by an impregnation technique. The pore size of the membrane could be reduced up to 1000 \AA by increasing the number of impregnations. Effective gas separation appears around a pore diameter of 3000 \AA and C_2 -selectivity enhancement is also initiated at the same pore size. The highest C_2 -selectivity is 18% with a catalyst of La/Mg=0.01 and a temperature of 850°C .

2. 結 言

最近、メタン(CH_4)の有効利用や二酸化炭素(CO_2)、一酸化炭素(CO)の排気ガスの再利用化といった C_1 化学への関心が高まっており、石油代替エネルギー問題や地球環境問題を解決するための大きな課題となっている。特に天然ガスの確認埋蔵量は約119兆 m^3 であり、エネルギー換算でほぼ石油の埋蔵量に匹敵することが確認されており¹⁾、石油代替エネルギー及び資源として有効利用するという期待が高まっている。特にこのメタンを貯蔵輸送が容易で工業的利用価値の高いエチレン(C_2H_4)やエタン(C_2H_6)等の高級炭化水素へと変換合成するメタンの酸化カップリング反応に高い関心が集まっている。近年ガス分離を伴い選択的に生成物を取り出すシステムである反応分離²⁾への期待が持たれる膜反応器に注目した研究が進行しつつある。この反応はメタンが化学的安定性が高ことから、固体金属酸化物触媒を用いた場合、 600°C 以上の高温で進行することが知られているが、より低温で選択的に反応を進行させるプロセスの開発は極めて重要である。

これまでの研究結果から、メタン酸化カップリング反応は Fig. 1³⁾ に示すように、固体金属酸化物触媒の格子酸素^{4,5)}との不均一系反応によりメチルラジカル($\cdot CH_3$)が生成し、その2分子が均

*1 日本化学会北海道支部1993年夏季研究発表会にて発表

*2 北見工業大学大学院 化学環境工学専攻 化学反応工学講座所属

*3 リンテック株式会社

*4 北見工業大学 化学システム工学科

一反応により気相中でカップリング反応を行って進行すると言われている。ここで均一系反応であるカップリング反応は、気相の酸素分子が CO_2 , CO への完全酸化を促進させることで生成物中の C_2H_4 , C_2H_6 の選択率 (以降, C_2 -選択率) 向上の阻害剤となっていると考えられている。この様に考えると気体酸素分子の触媒粒子細孔内拡散過程が, C_2 -選択率の重要な因子となっていることが予想される。本研究では、反応と分離が同時に行うことが出来ると期待される多孔性セラミック膜反応器^{1,6)}を試作し、その材料特性のキャラクタリゼーション及び反応器の最適設計を目指している。特に、多孔質膜内のガス拡散過程の反応に対する影響を検討するため、①膜反応器の試作と膜内細孔構造の制御。②メタン酸化カップリング反応に対する膜反応器、膜内細孔構造制御の特性評価を具体的目的とした。

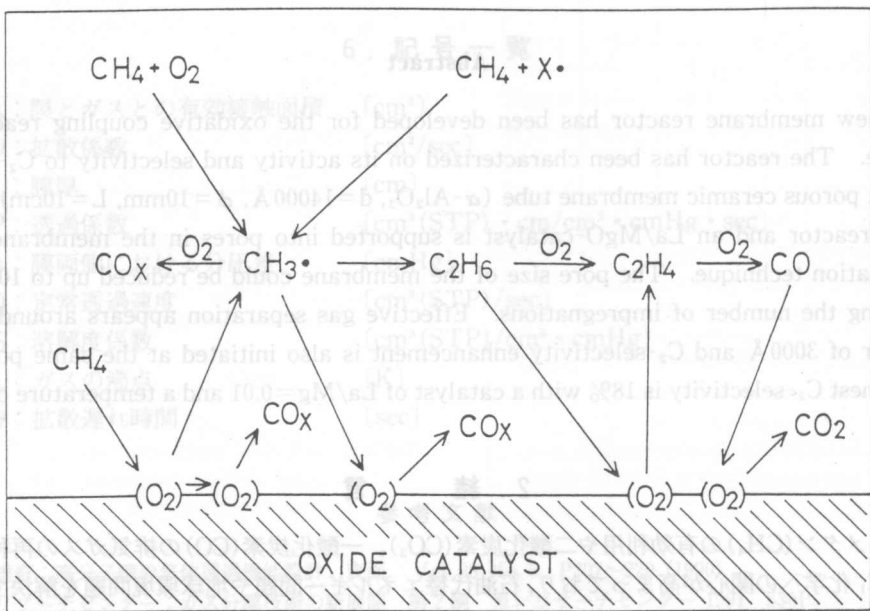


Fig. 1 General schematics of the various reaction pathways during methane oxidative coupling by E. E. Wolf et al.

3. 実験方法

3.1 触媒調製法

塩基性酸化物⁷⁾のマグネシア (MgO) と助触媒として希土類金属のランタン (La)⁴⁾ に注目し, La 添加 MgO 触媒を使用した^{4,5,6)}。

(1) 粒子状触媒

硝酸ランタン $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 50ml の超純水に溶解し, 水溶液にした後, これを水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に蒸発乾固法を用いて含浸する。サンプルを 140°C で 12 時間乾燥し, 生成した灰色微粉末を錠剤製造器で成型した後乳鉢で粉碎し, 分析ふるいで $20 \sim 42$ メッシュに揃える。これを空気流中 950°C で 10 時間焼成し触媒とした。

(2) 膜触媒

三井研削砥石社製多孔質セラミック管 (細孔径 $1.4\mu\text{m}$, 管径 8mm) を適当な長さ (約 10cm) に切断する。各種濃度の酢酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

混合水溶液を調製し、その溶液にセラミック管を30分間浸け込み、触媒を含浸させる。そのセラミック管を空気流中1000°Cで3時間焼成する。以上の含浸と焼成の過程を繰り返すことで、膜内への触媒担持量を増加させ細孔制御を行い膜触媒とした。

3.2 反応器

粒子状触媒を用いた充填層反応器は通常の石英管($\phi=8\text{mm}$)を用い、触媒層上下に石英ウールを充填し触媒を固定した。膜触媒反応器は触媒調製を行ったセラミック管の両端に透明石英管($\phi=8\text{mm}$)をアテムコ社製のセメント接着剤(アミルナ主成分)を用いて繋ぎ、ゴールドイメージ炉に設置できるように全長76cmの直管型の反応器とした。用いたセラミック接着剤は耐酸化及び酸性に優れており、最高1650°Cでの熱安定性を有している。

3.3 ガス分析及び細孔分布測定

ガス分析には日立164型ガスクロマトグラフィー(TCD, FID)と、日立260-30型IRを使用した。ガスクロの充填剤には CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 の定量にPorapak Qを、 O_2 の定量にMolecular Sieve 5Aを用いた。細孔分布測定は、水銀圧入法に基づいて行われ、アムコ社製ポロシメーター2000型で行なった。

3.4 実験装置と実験操作法

本研究で使用した反応装置の簡略図をFig. 2に示した。反応器は温度安定性が極めて高い、ゴールドイメージ炉(真空理工社製SSA-E25P型)に設置した。反応器は二重管構造となっており、触媒膜の内管(外径10mm, 以降Insideとする)及び、外側の透明石英管(内径25mm, 以降Outsideとする)に各種混合ガスをそれぞれ40ml/min.の流量で導入し、反応温度600~950°Cで操作した。Insideに N_2 希釈の1~20vol%の酸素混合ガスを、Outsideには同じく N_2 希釈の20vol%の CH_4 混合ガスを用いた。反応器のそれぞれの出口から流出してくる生成ガス分析には、一酸化炭素COはIRにより連続的に、その他のガス C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 はSampling Holeより注射器(1ml)で採取し、ガスクロマトグラフィーにより行った。ゴールドイメージ炉は、プログラム温度調節器(HPC-7000)でコントロールされ、定温時及び昇温時ともに $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で制御した。

4. 実験結果及び考察

4.1 細孔構造制御

一般に水銀圧入法による細孔分布測定には、ウォッシュボーンによる(1)式を用いる。

$$2 \pi r \sigma \cos \theta = \pi r^2 P \quad (1)$$

従って、

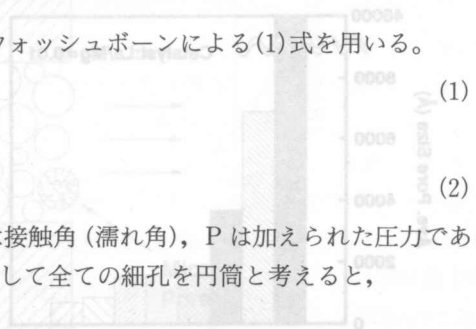
$$r = 2 \sigma \cos \theta / P \quad (2)$$

ここで r は細孔半径、 σ は水銀の表面張力、 θ は接触角(濡れ角)、 P は加えられた圧力である。水銀を使う場合、 σ を480mN/m²、 θ を141.3°として全ての細孔を円筒と考えると、

$$r = 7500 / P \quad r : \text{細孔半径 (nm)}$$

$$P : \text{加えられた絶対圧 (kg/cm}^2\text{)}$$

となる。



含浸回数を変えた膜触媒の細孔分布の測定結果を Fig. 3, 4 に示した。Fig. 3 から含浸回数の増加により膜内の平均細孔径は縮小していくことが分かる。これは膜細孔内に触媒である La/MgO が充填されていくことで細孔の縮小が進行している事を示している。Fig. 4 に示した細孔分布図では、含浸がない場合はそのピークが10000 Å以上のところに位置しているが、含浸を5回行った場合はその細孔容積が減少するとともにピークは細孔径が8000 Åの辺りにシフトする。この時分布形態は、細孔の小さい領域から大きい領域まで広範囲に分布し、その平滑化が起きている。含浸回数10回ではピークは更に2000 Åの辺りまでシフトし、しかも分布の範囲は5回含浸に比べ広範囲ではなく、ピークの高さも高く鋭いものとなっている。これらの結果から含浸による膜内への触媒持ちは、その平均細孔径の縮小を進行させるが、1000 Å 辺りが限界であることが分かった。Philippe ら⁹⁾ は、我々と同じような $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管を用い、ペーマイトゾル・ゲル法により、管外側表面に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ をコーティングすることで100 Å以下にすることができたことを報告している。そこで、更なる細孔径縮小を行うためにはゾル・ゲル法も併用する必要があると考えられる。

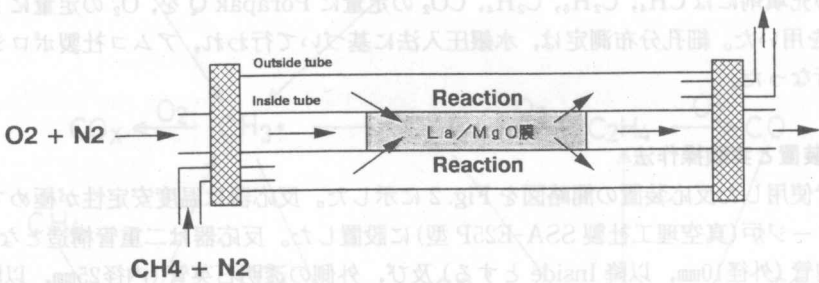


Fig. 2 Membrane Reactor System

ここで膜内の細孔モデルを Fig. 5 の様考えた。含浸により形成される細孔には、その反応特性が異なる二つの細孔径領域があり、それらは3000 Åより大きな細孔(Macro Pore)と、それより小さな細孔(Micro Pore)と命名した。膜内の細孔構造は Fig. 5 に示すように二次粒子が詰まっている状態となっており、そこには二次粒子間の隙間と二次粒子内の微細孔の二つのタイプの細孔が存在すると考え、先ほど命名した Macro Pore を前者、Micro Pore を後者とした。また、膜内の3000 Å以下の Micro Pore の占める細孔容積の割合を Micro Pore vol%とし、この割合が反応成績に対して強く影響を与えていることを以下の章で考察する。

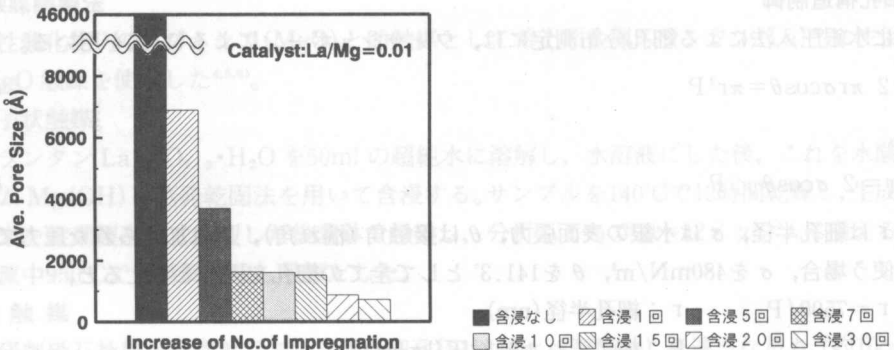


Fig. 3 Plots of Ave. Pore Size vs. No. of Impregnation

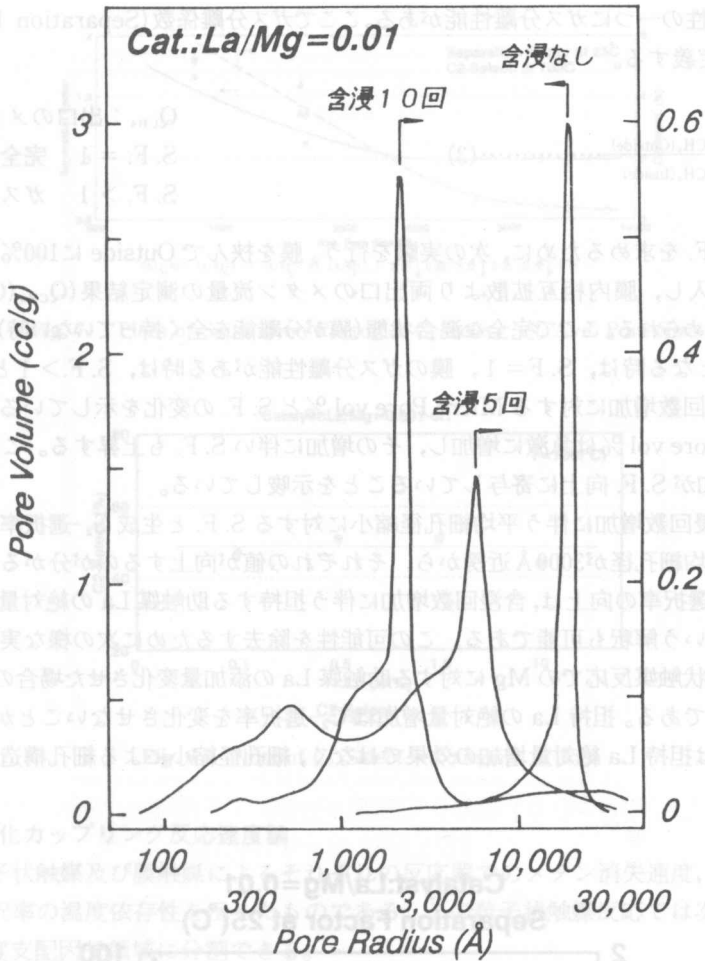


Fig. 4 Plots of Pore Volume vs. Pore Radius

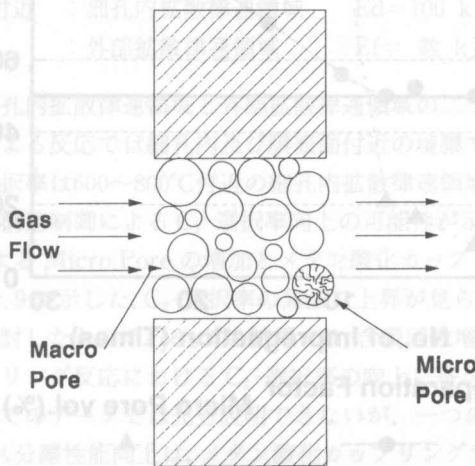


Fig. 5 Pore Structure Model of Membrane Reactor

4.2 膜反応器のガス分離性能

膜反応器の特性の一つにガス分離性能がある。ここでガス分離係数(Separation Factor : S.F.)を(3)式の様に定義する。

$$S.F. = \frac{Q_{CH_4(Outside)}}{Q_{CH_4(Inside)}} \dots\dots\dots (3)$$

- Q_{CH₄} : 出口のメタンの流量
- S.F. = 1 完全混合の状態
- S.F. > 1 ガスの分離がある時

(3)式により S.F. を求めるために、次の実験を行う。膜を挟んで Outside に100%メタンを Inside には純 N₂ を導入し、膜内相互拡散より両出口のメタン流量の測定結果(Q_{CH₄}(Outside), Q_{CH₄}(Inside))から求められる。ここで完全な混合状態(膜が分離能を全く持っていない時)Q_{CH₄}(Inside) = Q_{CH₄}(Outside)となる時は、S.F. = 1, 膜のガス分離性能がある時は、S.F. > 1となる。

Fig. 6 は含浸回数増加に対する Micro Pore vol % と S.F. の変化を示している。含浸回数増加に伴い Micro Pore vol % は急激に増加し、その増加に伴い S.F. も上昇する。この結果は Micro Pore の割合増加が S.F. 向上に寄与していることを示唆している。

Fig. 7 は、含浸回数増加に伴う平均細孔径縮小に対する S.F. と生成 C₂-選択率の変化を示したものである。平均細孔径が3000 Å 近傍から、それぞれの値が向上するのが分かる。ここで細孔径縮小に伴う C₂-選択率の向上は、含浸回数増加に伴う担持する助触媒 La の絶対量増加の寄与によるものであるという解釈も可能である。この可能性を除去するために次の様な実験を行った。

Fig. 8 は粒子状触媒反応での Mg に対する助触媒 La の添加量変化させた場合の C₂-選択率の変化を示したものである。担持 La の絶対量増加は C₂-選択率を変化させないことが分かる。従って C₂-選択率向上は担持 La 絶対量増加の効果ではなく、細孔径縮小による細孔構造変化に起因するものである。

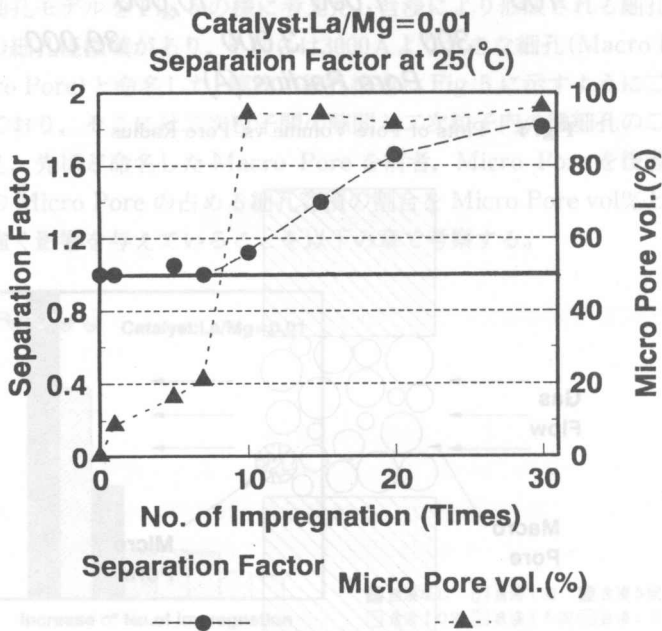


Fig. 6 Plots of Separation Factor & Micro Pore vol. (%) vs. Impregnation

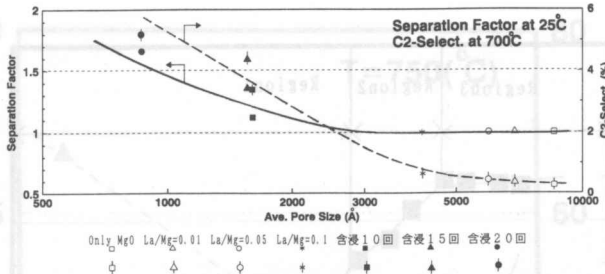


Fig. 7 Plots of Separation Factor & C₂-Select. vs. Ave. Pore Size

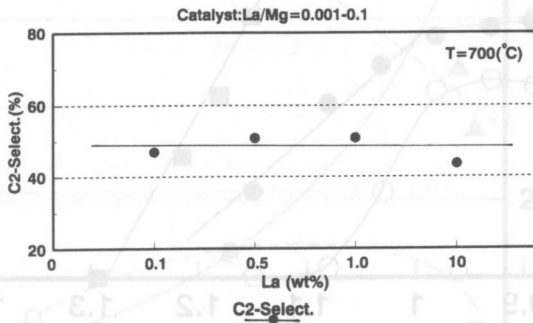


Fig. 8 Plots of C₂-Select. vs. amount of La

4.3 メタン酸化カップリング反応速度論

Fig. 9 は粒子状触媒及び膜触媒によるそれぞれの反応器でのメタン消失速度，及び膜反応器における C₂-選択率の温度依存性を示したものである。この粒子状触媒反応では次のような三つの異なる反応速度支配因子領域に分割できる。

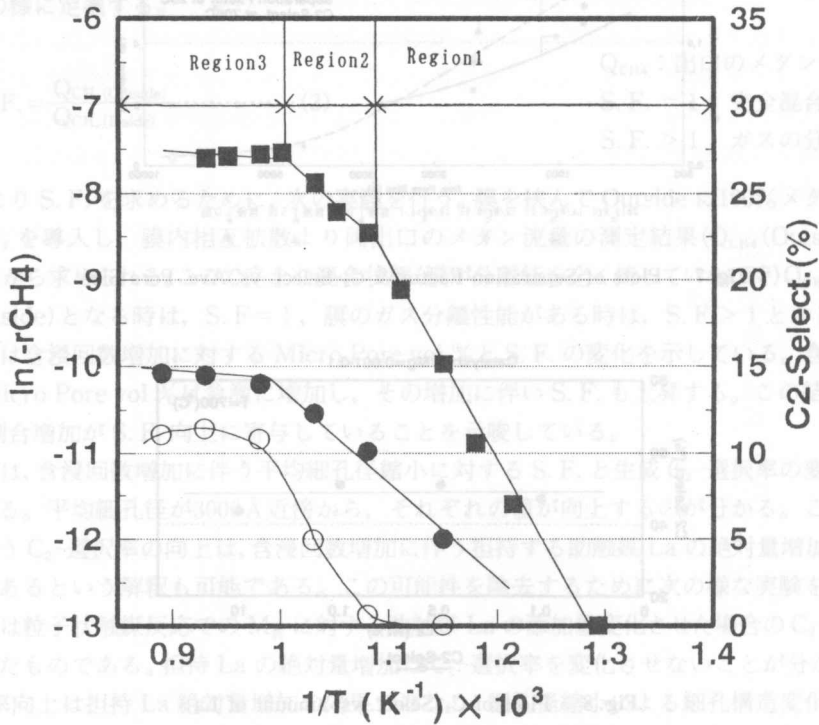
- | | | | |
|--------|-------------|-------------|----------------------------|
| 領域 I | ~600°C | : 表面反応律速領域 | E _c =200 kJ/mol |
| 領域 II | 600~800°C付近 | : 細孔内拡散律速領域 | E _d =100 kJ/mol |
| 領域 III | 800°C~ | : 外部拡散律速領域 | E _f = 数 kJ/mol |

一方膜反応器では，細孔内拡散律速領域と外部拡散律速領域の二つに分割できることが分かった。この様に膜反応器による反応では細孔内及び膜表面付近の境界膜でのガスの拡散過程が律速となっている。また，C₂-選択率は600~800°C付近の細孔内拡散律速領域において急激な上昇が見られることから，膜内細孔構造制御による C₂-選択率向上の可能性が示唆される。

Fig. 10 は細孔制御による Micro Pore の増加とメタン酸化カップリング反応成績に対する影響を調べたものである。Fig. 9 で示した，C₂-選択率の急激な上昇が見られる細孔内律速となる750°Cの反応温度域について検討したものである。この結果より，含浸回数増加に伴う膜内の Micro Pore 増加はメタン酸化カップリング反応における C₂-選択率の向上に寄与していることが示唆される。その理由の詳細はこれまでのデータでは充分説明できないが，一つの可能性として次のことが考えられる。膜反応器のガス分離性能向上は，メタン酸化カップリング反応に対して C₂-選択率向上の阻害となる過剰な気相酸素の供給抑制効果があること。ここで C₂-選択率向上は13%程度であり

4.2 膜反応器のガス分離性能

膜反応器の特性の一つにガス分離性能がある。ここでガス分離係数 (Separation Factor: S.F.) を(3)式の様に定義する。



MR_La/Mg=0.01 MR_C2-Select. PFR_La/Mg=0.01

Fig. 9 Arrhenius Plots of $\ln(-r_{CH_4})$ & $C_2\text{-Select.}$

他の旧来の充填層反応器を用いた例と比較してあまり良いものではない。例えば、本研究で行った粒子状触媒の結果では Fig. 8 から分かるように、その選択率は50%前後である。また、Choudhary²⁾らによる同触媒系での結果では、反応温度800°CにおいてLa/Mg=0.001で、そのメタン転化率は13.5%、 C_2 -選択率は66%である。更に藤元⁷⁾は我々と同様な二重管型の酸化鉛PbOをコーティングした膜反応器を用い C_2 -選択率90%以上を記録した。しかしこれは残念ながら殆ど再現性がないことが確認されているが、膜反応器を用いての選択的 C_2 生成への期待を高める効果があったと思われる。

以上のように、同様な触媒及び反応装置を用いた報告では、我々の結果より遥かに良いものであった。今回の実験において、 C_2 -選択率が他の結果に劣る理由としては(1)膜材料として酸化反応が進みやすいアルミナが主成分(Al_2O_3 : 92%)のセラミック管を用いていること、(2)細孔径縮小は1000 Å前後までしか進行せず、十分なS.F.を得られないことなどが考えられる。選択的 C_2 生成に最適と思われる細孔径にするには更なる縮小を行う必要がある。また、 C_2 生成により活性化触媒、その組み合わせを検討する必要もある。他の研究者の報告を例に挙げると、塩素化Li/MgO触媒では C_2 -選択率55.3%、 CH_4 -転化率34%(反応温度640°C)¹⁰⁾、 La_2O_3 -BaO-MgO触媒では C_2 -選択率64%、 CH_4 -転化率23%(反応温度700°C)¹¹⁾、LiZn/MgO触媒では C_2 -選択率61.8%、 CH_4 -

転化率30% (反応温度805°C)¹²⁾というように、同じMgO系触媒でも良い結果が記録されている。

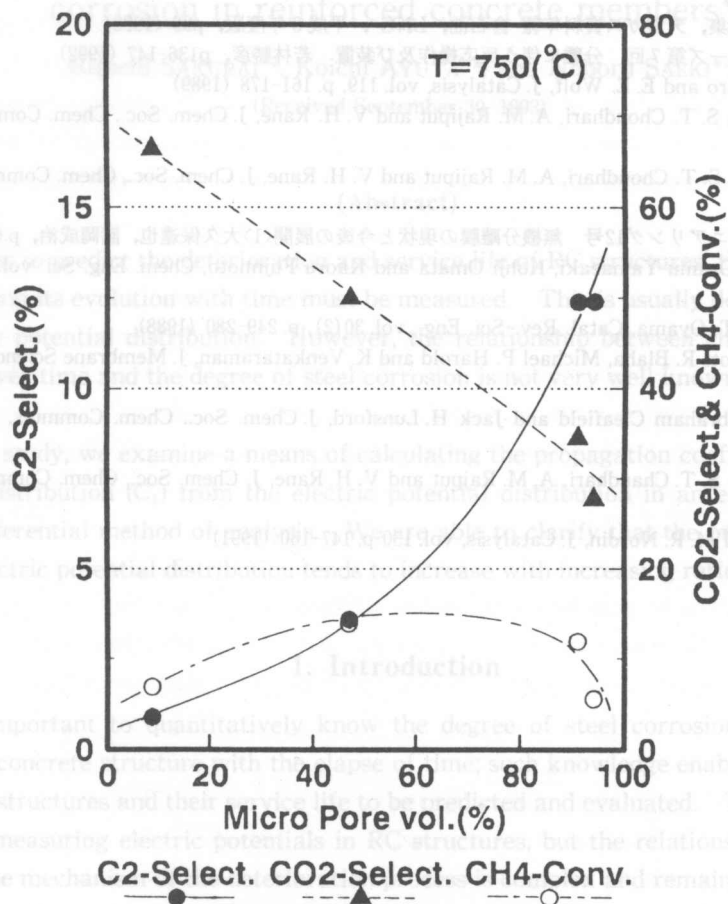


Fig. 10 Plots of C₂, CO₂-Select., CH₄-Conv. vs. Micro Pore vol. (%)

5. 結 論

含浸法により膜反応器の膜内細孔構造制御を行った結果、細孔径縮小を行うことは出来たものの、1000 Å以下の大幅な縮小は見られず限界であることが分かった。その反応特性の著しい変化の見られる3000 Åを境界に Micro Pore と Macro Pore に分割される細孔モデルを提出し、Micro Pore の割合増加がメタン酸化カップリング反応の生成 C₂-選択率向上に効果があることを示した。本膜反応器では最大 CH₄-転化率15%、C₂-選択率18%が限界であった。反応成績向上の為に更なる細孔径縮小と、より C₂ 生成反応に活性な触媒や助触媒との組み合わせを探索する必要があることを示した。

*1 Part of this report was presented at the ICA Conference on May 1990

*2 Dept. of Civil Eng. Faculty of Eng. Kyoto Institute of Technology

*3 Dept. of Civil Eng. Faculty of Eng. Hokkaido University

