

# 酸化ランタンを基材としたメタン酸化カップリング 触媒の高活性化

阿久津 大<sup>\*</sup>, 石本 隼佑<sup>\*\*</sup>, 佐藤 裕典<sup>\*\*</sup>, 吉田 翔平<sup>\*\*</sup>, 青木 優也<sup>\*\*\*</sup>, 有谷 博文<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup> 埼玉工業大学工学部大学院工学研究科応用化学専攻

<sup>\*\*</sup> 埼玉工業大学工学部生命環境化学科

<sup>\*\*\*</sup> 埼玉工業大学工学部応用化学科

aritani@sit.ac.jp

## Development of Highly Active Catalysts Based on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Oxidative Coupling of Methane

Masaru AKUTSU<sup>\*</sup>, Shunsuke ISHIMOTO<sup>\*\*</sup>, Yusuke SATO<sup>\*\*</sup>,  
Shohei YOSHIDA<sup>\*\*</sup>, Masaya AOKI<sup>\*\*\*</sup> and Hirofumi ARITANI<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Saitama Institute of Technology

<sup>\*\*</sup> Department of Life Science & Green Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology

<sup>\*\*\*</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology

### Abstract

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts show high and durable OCM (oxidative coupling of methane) activity in CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2 - 4 as the reactants. By alkaline-sulfate modification on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the OCM activity enhanced significantly at 750-800°C. Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modification on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the most effective for enhancement of OCM activity at high concentration (Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40 wt%). La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (La/Mg=3) binary oxide supports also shows high OCM activity by Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modification. For Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> modification on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high contents (40 wt%), 25.0 % of C<sub>2</sub> yield was obtained in CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2 with durable OCM reactivity at 750°C. It suggests that formation of active lattice oxygen species on the catalysts and their reactivity onto hydrated Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possibly relate to the high and durable OCM activity under CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> atmosphere.

**Key Words:** Oxidative Coupling of Methane, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, Modification of Alkaline Sulfate

### 1. 緒言

石油資源の有効利用が資源・エネルギーの両面において科学技術分野の発展の一翼を担ってきた現代において、石油資源の将来的視野を主な基とする天然ガス（LNG: Liquefied Natural Gas）の需要の高まりが顕

在化して久しい。とくに 1990 年代以降、可採埋蔵量 230 年余と推定されている天然ガスの採掘量は飛躍的に増大し、ロシアおよびアメリカを中心にその埋蔵量の拡大も近年拡大の一途である<sup>1)</sup>。その背景には、天然ガスの主要成分であるメタン(C<sub>1</sub>)およ

び低級アルカン( $C_2 \cdot C_3$ )の有効利用技術の拡大とあわせて安定供給が可能となったことによる価格安定, および石油資源に比べての低環境負荷性が挙げられ, かつての石炭資源から石油へのシフトと同様に近年は天然ガスへのシフトが徐々に進みつつあると位置づけられる.

天然ガスが有効な資源として見直された背景には, 石油資源由来の化学工業発展における環境汚染の顕在化, およびメタン(LNG 主成分)の有効利用転換技術が深化並びに多方面に拡大されたことが一因と言える. メタンは古くから都市ガスなどの燃料資源として使用されてきたが, これは安価なガス燃料であるだけでなく, 石炭や石油を由来とする化石燃料に含まれる不純物(含窒素・硫黄成分や金属成分など)の乏しいクリーンエネルギー源としての簡便な利用が要因とも言える<sup>2)</sup>. その一方でメタンそのものの化学的安定性がゆえに, 資源としての有効利用転換技術としては石油資源由来成分と比較して格段にハードルが高く, 一般に高压ないし高温を要する転換プロセスが必須であるなど, 資源(非燃料)としての有効利用には現実的な問題をクリアせねばならない. そのためメタンなどの  $C_1$  化合物には一般に反応性に富む合成ガス( $CO+H_2$  混合ガス)への転換を経由する化学的変換プロセスが用いられ, 大規模化も含めて現代の有効利用転換を支えてきた. これらは間接 GTL (Gas To Liquid: 天然ガスの石油資源化) 法として位置づけられ, FT 合成(Fischer-Tropsch synthesis)による有機炭化水素合成, メタノール合成, DME(dimethyl ether)合成などにより現在のメタン資源化や液化利用に供されている.

同時に, エネルギー効率の観点からもメタンから合成ガスを経由しない直接有効資源への転換, いわゆる直接 GTL 法の開発<sup>3)</sup>が近年盛んに研究されてきた. これには反応に制約があるものの, 代表的なものとして

メタン酸化カップリングによる  $C_2$  炭化水素(エタンやエチレン)直接合成, メタン脱水素芳香族化によるベンゼンやナフタレン直接合成, ハイドロクロリネーション( $CH_3Cl$  合成, メタンと塩化水素との反応)などが挙げられる. いずれもメタン活性化のため一般に  $700^\circ C$  以上の高温を要するが, 簡便な有効利用転換プロセスとして高活性な触媒の開発が以前から求められてきた.

中でも, メタン酸化カップリング(OCM: oxidative coupling of methane)は最も安定かつ簡便なプロセスで, メタンとともに酸素や大気が含まれていても活性に影響が乏しいことから, とりわけメタンからのエタンおよびエチレンへの転換による容易な LNG 液化の促進に応用されるとともに, および生成  $C_2$  成分からのさらなる増炭反応による石油資源化が見込まれる. しかしながら,  $C_2$  生成物選択率の増大とメタン転化率の増大が反応条件(反応温度や  $O_2$  含有比の変化)において相反的な関係となるため, 結果的に OCM 生成物となる  $C_2$  成分の収率に限界を生じる. この OCM 収率については, これまで炭素収支 25%の壁が長らく指摘されてきた. そこで, 様々な OCM 高活性触媒の開発が展開され, 高活性条件においても一定の解釈が定着してきた.

まず, OCM 高活性触媒の代表としていわゆる固体塩基酸化物触媒が挙げられ, アルカリ土類酸化物や希土類酸化物の高活性傾向が以前より見出されており,  $Sm_2O_3$  や  $Li/MgO$  などがその代表例<sup>4,5)</sup>である. その反応機構の概要は図 1 に示すが, これら

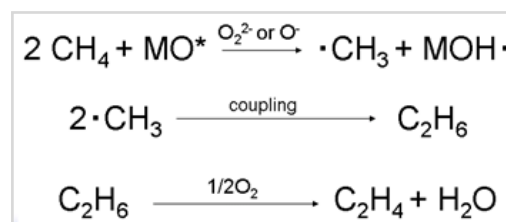


図 1 メタン酸化カップリング(OCM)反応機構の概略. メチルラジカル生成段階は主に気相反応.

表1 Cs 塩修飾 CaO 及び  $\text{La}_2\text{O}_3$  の 750°C OCM 活性.  
(Cs 修飾量 0.936 mmol/g :  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  の 15wt% 当量)

触 媒	C <sub>2</sub> 収率(%)	
	35min	185min
CaO	4.1	3.2
CsOH/CaO	9.7	10.5
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CaO	14.4	14.9
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.8	11.6
CsOH/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	3.4
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	10.1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO (La/Ca=3/1)	9.4	8.7
CsOH/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO (La/Ca=3/1)	4.0	3.8
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO (La/Ca=3/1)	17.3	17.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO (La/Ca=1/3)	3.1	3.1
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO (La/Ca=1/3)	9.9	5.8

は触媒上の酸素点をいかに不活性化してメタン燃焼を抑制し、塩基点と酸素種上で安定的にメチルラジカル（メタン由来の気相生成ラジカル）のカップリングを促進するかが鍵となることが広く認識されている。さらにその触媒表面近傍の格子酸素と気相酸素との相関性が重要であり，そこで中間種となる活性酸素種（ $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_3^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ などが提案）の形成と高活性との関係<sup>6,7)</sup>が指摘されている。またさらに微細な酸素種構造解析などを通じ，表面近傍活性酸素の適切な電子密度，および格子欠陥種の寄与<sup>8,9)</sup>なども指摘されており，現在も画一的な解釈には至っていないと言える。さらには，既存の固体塩基触媒とは異なる系として，Na-Mn-O<sub>x</sub>系触媒により既存を上回る OCM 高活性<sup>10,11)</sup>も見出されており，近年新しい展開を拓いている現状でもある。

その中で，筆者らは安価な希土類酸化物であり既存の OCM 活性触媒でもある  $\text{La}_2\text{O}_3$  へのアルカリ修飾による OCM 高活性発現を検討した結果，アルカリ硫酸塩修飾により高活性化，中でも  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  の高濃度修飾により格段に高活性化する傾向を見

出した。以下はその高活性条件の検討である。

## 2. 実験

$\text{La}_2\text{O}_3$  触媒担体は， $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 600°C 6h 焼成して得た。アルカリ硫酸塩修飾も含む各アルカリ塩の  $\text{La}_2\text{O}_3$  への修飾は，各アルカリ塩水溶液への担体含浸後乾燥，600°C 6h 焼成により得た。

OCM 反応条件については一部既報<sup>12)</sup>に示した。OCM 活性評価条件を以下簡潔に示すと，固定床流通型反応装置により各触媒 0.50 g に石英砂 1.0g を混合後ムライト製反応管に充填，反応温度 (700~800°C) と同温で  $\text{O}_2$ (10%)-He 気流(60 mL/min)中前処理後， $\text{CH}_4$ (20%)- $\text{O}_2$ (5-10%)-He 流通下定常反応を全流速 60 mL/min, SV = 7200 mL · h<sup>-1</sup> · g<sup>-1</sup> の条件で 185 min 行った。なお特記しない場合は反応時の  $\text{O}_2$  比 5.0% ( $\text{CH}_4/\text{O}_2=4$ ) を示す。反応中の各生成物は 2 台のオンライン TCD-GC (島津 GC-8A) で分析し， $\text{CH}_4$  転化率， $\text{C}_2$  選択率より炭素ベースの  $\text{C}_2$  収率を OCM 活性評価として算出した。

## 3. 結果および考察

まず，代表的固体塩基酸化物である  $\text{La}_2\text{O}_3$  および CaO を担体とした OCM 活性(750°C)を検討した結果，表 1 のように CaO および  $\text{La}_2\text{O}_3$  自体でも一定の OCM 活性を示すが，これらを複合酸化物(La/Ca=3)とすることでさらに高活性化することがわかった。さらにこれらへの Cs 塩修飾 (Cs 0.936 mmol/g-support) では，CaO ないし  $\text{La}_2\text{O}_3$  担体のみへの修飾時には CsOH に比べ  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  修飾でより高活性化する傾向が認められた。これに対し， $\text{La}_2\text{O}_3$ -CaO 複合酸化物では Cs 修飾による活性低下が顕著であったことから，これら各触媒で Cs 修飾後に形成された活性酸

表 2  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ (40wt%)修飾  $\text{La}_2\text{O}_3$  による OCM 活性の反応温度依存性。

反応温度(°C)	CH <sub>4</sub> 転化率(%)			C <sub>2</sub> 選択率(%)			C <sub>2</sub> 収率(%)		
	5min	65min	185min	5min	65min	185min	5min	65min	185min
700	17.1	17.3	16.9	65.6	64.7	64.9	11.2	11.2	11.0
750	26.9	27.5	27.5	73.3	74.0	74.2	19.7	20.3	20.4
800	27.2	27.4	26.5	61.1	52.4	49.0	16.6	14.4	13.0

表 3 Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(40wt%)修飾 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(25mol%)各複合酸化物の 750°COCM 活性の経時変化.

担体名	CH <sub>4</sub> 転化率(%)			C <sub>2</sub> -選択率(%)			C <sub>2</sub> 収率(%)		
	5min	65min	185min	5min	65min	185min	5min	65min	185min
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.9	27.5	27.5	73.3	74.0	74.2	19.7	20.3	20.4
MgO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.3	32.4	32.1	72.2	71.7	71.8	23.3	23.2	23.0
CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.0	27.9	27.0	72.4	72.5	72.8	20.3	20.2	19.7
SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.5	24.8	23.5	72.6	74.4	75.5	19.2	18.4	17.7
BaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.3	19.2	18.9	65.5	71.7	72.9	13.9	13.7	13.8

 表 4 Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(40wt%)修飾 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(25mol%)各複合酸化物の 800°COCM 活性の経時変化.

触媒	CH <sub>4</sub> 転化率(%)			C <sub>2</sub> -選択率(%)			C <sub>2</sub> 収率(%)		
	5min	65min	185min	5min	65min	185min	5min	65min	185min
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.2	27.4	26.5	61.1	52.4	49.0	16.6	14.4	13.0
MgO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.5	29.2	30.2	68.0	61.1	61.9	20.8	17.8	18.7
CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.9	29.8	29.8	68.8	64.9	61.6	20.6	19.3	18.3
SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.4	31.4	31.2	72.8	71.2	70.6	22.8	22.3	22.0
BaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.7	28.5	28.3	70.0	71.2	71.9	19.4	20.3	20.4

素種の差異が示唆された. 一方で, CsOH 修飾では一般に固体塩基性増大に寄与するのに対して, Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 修飾ではその寄与はほとんどないことから, 既存の塩基性と OCM 活性との相関性とは異なる傾向が推論された. 一般に CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 混合系のメタン酸化触媒反応では, 低温域から燃焼反応, 650~700°C以上で OCM 反応が併存する傾向にある. これを鑑み, さらに高温側での反応活性もあわせてさらに検討を行った.

その結果, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体への Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 修飾では高濃度修飾が OCM 高活性に寄与することが明らかとなった. そのため, 過剰 Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 修飾により反応管閉塞が起らない最大活性を示した 40wt%の Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 修飾で OCM 活性の反応温度依存性を確認した結果, 表 2 の通り 750°Cを C<sub>2</sub>収率の極大とした. これは高温側(800°C)では C<sub>2</sub>選択率の低下を示すこと, また CH<sub>4</sub>転化率の増大が 750°C以上で大きく変化しないことが要因として挙げられ, 800°Cでの触媒のシンタリングによる活性低下が与えたものと解釈された.

さらに, 750°Cおよび 800°Cでの OCM 活性を

種々のアルカリ土類と複合させた La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合酸化物(La 25mol%)で検討した結果(表 3・表 4), 750°Cでは MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 800°Cでは SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>での最大活性がそれぞれ認められた. とくに 750°Cではいずれの触媒でも経時失活は認められず, 800°Cにおいても Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>での C<sub>2</sub>選択性低下に伴う OCM活性の経時失活が SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの高活性触媒で認められないことが特記される. OCM 反応では反応経時に H<sub>2</sub>O が副生成するため, 一般に塩基性酸化物では反応経時にその水酸化物への転移が不可避となる. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>自体も反応後には La(OH)<sub>3</sub>相への変化が XRD でも観測されるが, OCM 活性への影響は少ない. これに対してアルカリ土類酸化物ではその影響が大であるため, 共存するアルカリ塩の寄与がその抑制とともに重要となることが既存の研究<sup>9)</sup>からも示唆されている. 従って, 上記の Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 修飾複合酸化物での活性の違いは, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への複合効果が与えた活性酸素種の差異とともに, H<sub>2</sub>O による水和後の表面近傍活性種の差異とともに高活性要因の検討を要する.

 表 5 Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(40wt%)修飾 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による OCM 活性の反応時酸素分圧依存性(750°C).

CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 組成比	CH <sub>4</sub> 転化率(%)			C <sub>2</sub> -選択率(%)			C <sub>2</sub> 収率(%)		
	5min	65min	185min	5min	65min	185min	5min	65min	185min
CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =2/1	42.5	42.7	43.0	57.7	58.0	58.0	24.5	24.8	25.0
CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =3/1	30.8	30.7	30.0	70.6	71.0	71.2	21.8	21.8	21.4
CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =4/1	26.9	27.5	27.5	73.3	74.0	74.2	19.7	20.3	20.4
CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =5/1	26.2	26.4	26.7	73.3	74.0	74.3	19.2	19.6	19.8
CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> =6/1	24.8	24.7	24.4	74.0	73.2	73.0	18.3	18.0	17.8

表 6  $\text{Cs}_2\text{SO}_4(40\text{wt}\%)$ 修飾  $\text{La}_2\text{O}_3(25\text{mol}\%)-\text{MgO}$  による OCM 活性の反応時酸素分圧依存性(750°C).

$\text{CH}_4/\text{O}_2$ 組成比	$\text{CH}_4$ 転化率(%)			$\text{C}_2$ 選択率(%)			$\text{C}_2$ 収率(%)		
	5min	65min	185min	5min	65min	185min	5min	65min	185min
$\text{CH}_4/\text{O}_2=2/1$	43.0	41.8	41.0	57.1	57.1	57.4	24.6	23.9	23.5
$\text{CH}_4/\text{O}_2=5/2$	34.6	34.2	34.3	63.2	62.9	63.0	21.9	21.5	21.6
$\text{CH}_4/\text{O}_2=3/1$	35.9	35.0	34.6	65.3	63.8	63.7	23.4	22.3	22.1
$\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$	32.3	32.4	32.1	72.2	71.7	71.8	23.3	23.2	23.0
$\text{CH}_4/\text{O}_2=5/1$	27.2	26.9	26.1	71.6	70.3	69.0	19.5	18.9	18.0

一方で、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4(40\text{wt}\%)$ 修飾  $\text{La}_2\text{O}_3$  触媒において、反応物である  $\text{CH}_4$  の分圧を一定とした場合の共存  $\text{O}_2$  分圧依存性についても検討した. 一般に OCM 反応では  $\text{O}_2$  分圧の増大に対して  $\text{CH}_4$  燃焼の進行が顕著となるため、 $\text{CH}_4$  転化率の増大と  $\text{C}_2$  選択率の低下を同時に起こす傾向にある. 表 5 の結果、転化率に対してはその傾向が明確に表れるが、対照的に  $\text{C}_2$  選択率については本触媒では  $\text{O}_2$  希薄側でほぼ一定の値を示し、わずかに  $\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1 \sim 5/1$  で極大の傾向を示した. このことは、共存  $\text{O}_2$  が必ずしも  $\text{CH}_4$  からの燃焼 ( $\text{CO}$  や  $\text{CO}_2$  への酸化) に直接寄与するのみではなく、反応時に欠損する触媒上の格子酸素を再酸化しアニールする活性にも一定の寄与を示すことが推定された. これは OCM 高活性触媒に必要な機能でもあり、 $\text{CH}_4$  燃焼を抑制し OCM 活性側に偏らせる機能を有することが明らかとなった. 結果として、本触媒では  $\text{O}_2$  分圧の増大とともに  $\text{C}_2$  収率の増大を示し、 $\text{CH}_4/\text{O}_2=2/1$  の条件における  $\text{C}_2$  収率 25.0% を最大活性として示した.

$\text{O}_2$  分圧依存性に関する同様の検討を、750°C

において最大活性を示した  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  (表 3) 担体を用いて検討を行った. その結果は表 6 に示すように、 $\text{O}_2$  分圧増大に従った  $\text{CH}_4$  転化率増大は  $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$  (表 5) 以上に高い値を示すが、 $\text{C}_2$  選択率については  $\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$  を極大とし、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$  の場合よりもやや低下する傾向が見られた. よって、 $\text{C}_2$  収率は  $\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$  および  $\text{CH}_4/\text{O}_2=2/1$  の二つの条件で高い値が認められた. この結果より、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  では共存酸素分圧  $\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$  を境として  $\text{O}_2$  高分圧側では過剰  $\text{O}_2$  が  $\text{CH}_4$  燃焼側に偏る傾向が示唆され、触媒表面近傍の欠損格子酸素再酸化が  $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$  の場合と比べやや遅いことが推論される.

さらなる検討として、これら  $\text{Cs}_2\text{SO}_4(40\text{wt}\%)$  修飾  $\text{La}_2\text{O}_3$  および  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  触媒における 800°C での活性を表 7 および表 8 にそれぞれ示す. 750°C での反応結果と比較して、 $\text{O}_2$  分圧の変化に対する  $\text{CH}_4$  転化率の増大はほぼ一律に認められるが、 $\text{C}_2$  選択性においては顕著な差異が現れることがわかる. まず  $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$  (表 7) では、 $\text{O}_2$  分圧の増大に伴い  $\text{C}_2$  選択性の経時失活

表 7  $\text{Cs}_2\text{SO}_4(40\text{wt}\%)$ 修飾  $\text{La}_2\text{O}_3$  による OCM 活性の反応時酸素分圧依存性(800°C).

$\text{CH}_4/\text{O}_2$ 組成比	$\text{CH}_4$ 転化率(%)			$\text{C}_2$ 選択率(%)			$\text{C}_2$ 収率(%)		
	5min	65min	185min	5min	65min	185min	5min	65min	185min
$\text{CH}_4/\text{O}_2=2/1$	44.9	44.7	44.6	57.7	56.2	54.8	25.9	25.1	24.5
$\text{CH}_4/\text{O}_2=3/1$	37.6	37.8	37.6	67.3	67.2	67.1	25.3	25.4	25.2
$\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$	30.4	29.7	28.6	69.9	63.9	57.1	21.2	19.0	16.3
$\text{CH}_4/\text{O}_2=5/1$	28.3	28.8	28.8	76.1	76.4	75.7	21.5	22.0	21.8
$\text{CH}_4/\text{O}_2=6/1$	25.5	26.0	26.0	75.7	75.7	74.8	19.3	19.7	19.4

表 8  $\text{Cs}_2\text{SO}_4(40\text{wt}\%)$ 修飾  $\text{La}_2\text{O}_3(25\text{mol}\%)-\text{MgO}$  による OCM 活性の反応時酸素分圧依存性(800°C).

$\text{CH}_4/\text{O}_2$ 組成比	$\text{CH}_4$ 転化率(%)			$\text{C}_2$ 選択率(%)			$\text{C}_2$ 収率(%)		
	5min	65min	185min	5min	65min	185min	5min	65min	185min
$\text{CH}_4/\text{O}_2=2/1$	45.8	46.1	44.9	57.0	52.0	54.9	26.1	23.9	24.7
$\text{CH}_4/\text{O}_2=5/2$	34.3	34.6	33.9	62.5	60.3	55.4	21.4	20.8	18.8
$\text{CH}_4/\text{O}_2=3/1$	33.4	34.7	35.7	61.1	60.6	62.5	20.4	21.0	22.3
$\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$	30.5	29.2	30.2	68.0	61.1	61.9	20.8	17.8	18.7
$\text{CH}_4/\text{O}_2=5/1$	26.0	26.8	24.9	71.7	67.0	53.2	18.6	17.9	13.2

に起因する OCM 活性のわずかな経時劣化の傾向を示す。これも考慮して、OCM 活性は  $\text{CH}_4/\text{O}_2=3/1$  の条件で極大を示し、 $\text{C}_2$  収率 25% を超える極めて高い OCM 活性が得られることがわかった。またこの触媒では  $800^\circ\text{C}$  への反応温度上昇に伴い  $\text{CH}_4$  燃焼と OCM の双方の活性が増大し、その割合が  $\text{O}_2$  分圧によって異なった結果であることが推論される。 $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (表 8) の場合でもこのような傾向は同様にみられ、 $750^\circ\text{C}$  での反応でも認められた  $\text{CH}_4/\text{O}_2=4/1$  および  $\text{CH}_4/\text{O}_2=2/1$  の二つの条件での高い OCM 活性が  $800^\circ\text{C}$  でも同様に示された。

以上の結果より、 $\text{CH}_4$  燃焼と OCM 活性が顕著に併存する  $700^\circ\text{C}$  以上の反応温度領域において、高い転化率を得た上でいかに  $\text{CH}_4$  燃焼活性を抑制し OCM 活性へ変換するか、すなわち高い酸化（燃焼）活性を抑えて弱い酸化（酸化的脱水素）を促進するかが本触媒での高活性制御因子となることが結論づけられる。

#### 4. 結論

本稿では  $\text{La}_2\text{O}_3$  系担体への  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  高濃度 (40wt%) 修飾触媒を中心にその反応条件の検討から OCM 高活性条件の検討とその因子について推論した。その結果、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$  での  $750^\circ\text{C}$  にて OCM 収率 25% が  $\text{O}_2$  高分圧側 ( $\text{CH}_4/\text{O}_2=2/1$ )、 $800^\circ\text{C}$  での 25% を超える高い OCM 収率がやや低酸素組成側 ( $\text{CH}_4/\text{O}_2=3/1$ ) で得られることを示し、その活性制御因子として  $\text{CH}_4$  燃焼活性を抑制し OCM 活性への変換が重要である点を推定した。

それでは、なぜ  $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$  が高活性を示すか、とくに本触媒での高活性点と推定できる酸素種はどこにどのような電荷で存在するか。それらも含めたいわゆるキャラクタリゼーションが現在待たれている状況である。一例として、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3$  および  $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  触媒の  $750^\circ\text{C}$  反応後の XRD パターンを図 2 に示す。明確なのは、 $\text{La}_2\text{O}_3$  の大半が  $\text{La}(\text{OH})_3$  へ水和されたこと、および 40wt% も修飾された  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  の結晶性が低いことである。よって反応経時の水和により  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  の  $\text{La}(\text{OH})_3$  相への浸透により高活性

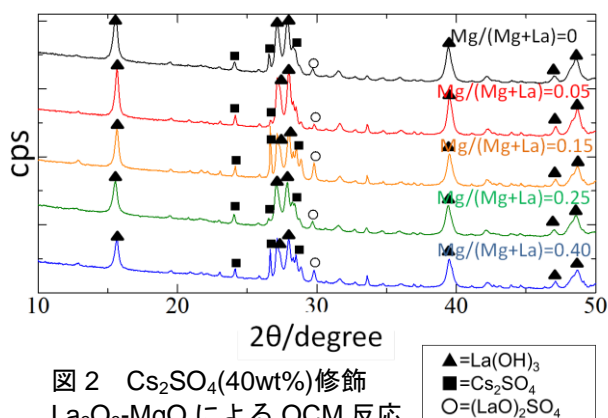


図 2  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ (40wt%)修飾  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  による OCM 反応 ( $750^\circ\text{C}$ )後の XRD パターン.

種の発現が示唆された段階と言える。

#### 参考文献

- 1) Database of International Energy Statistics, U. S. Energy Information Administration (EIA). [URL: <http://www.eia.gov/>]
- 2) 鈴木利治, 燃料協会誌 68-4 (1989) 268.
- 3) 山村正美, 日本エネルギー学会誌, 72-4 (1993) 245-251.; 山村正美, 日本エネルギー学会誌, 72-6 (1993) 442.
- 4) A. M. Maitra, *Appl. Catal. A*, 104 (1993) 1.
- 5) B. C. Enger, R. Lødeng, A. Holmen, *Appl. Catal. A*, 346 (2008) 1.
- 6) K. Aika, K. Aono, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87 (1991) 1273.
- 7) K. Otsuka, K. Jinno, *Inorg. Chim. Acta*, 121 (1986) 237.
- 8) P. Schwach, N. Hamilton, M. Eichelbaum, L. Thum, T. Lunkenbein, R. Schlögl, A. Trunschke, *J. Catal.* 329 (2015) 574.
- 9) H. Aritani, O. Fukuda, T. Yamada, T. Tanaka, S. Hasegawa, *Chem. Lett.* (2000) 66.
- 10) T. Serres, C. Aquino, C. Mirodatos, Y. Schuurman, *Appl. Catal. A*, 504 (2015) 509.
- 11) Y. T. Chua, A. Rahman Mohamed, Subhash Bhatia, *Appl. Catal. A*, 343 (2008) 142.
- 12) H. Aritani, H. Yamada, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Imamura, *J. Synchrotron Rad.*, 8-2 (2001) 59.