

## 学 位 論 文 題 名

モレキュラーシーブ存在下におけるメタンの  
放射線化学反応に関する研究

## 学位論文内容の要旨

メタンは非石油資源で、低利用資源でもあり、その化学的な利用の開拓が強く望まれている。しかし、通常の触媒反応では 300℃以下の比較的低い温度でメタンを有用有機化合物に直接変換することは極めて困難である。メタンに放射線を照射すると、炭化水素などが生成するが、これまでの研究では低級炭化水素生成の選択性が良くなく、また生成物の収量も小さい。本研究は低級炭化水素の分子径に近い一定の細孔径を有するモレキュラーシーブの存在下で、メタンを放射線照射することによって低級炭化水素を選択的に、収率良く合成することを目的として実施したものである。

モレキュラーシーブ(MS)は電子線を照射しない時にはメタンの反応に対して活性を示さないが、MS 4A(細孔径:4 Å)および 5A(5 Å)存在下において 300℃でメタンを電子線照射すると、メタンの反応に対して活性を示し、この時の主生成物は水素および C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 炭化水素であり、水素の収量が最大で、炭化水素の収量は炭素鎖が長くなるにつれて減少する。炭化水素生成の活性は MS 5A が最大で、MS 5A 存在下で生成するエタンおよびプロパンの収量は MS が存在しない時に比べてそれぞれ 3 倍および 13 倍に増大した。アルケンの収量は対応するアルカンの収量のおよそ 1/20 である。MS 4A 存在下では、C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> 炭化水素の収量はそれぞれ全炭化水素収量の 86 および 8mol%, MS 5A 存在下では 60 および 32mol%であった。このように、MS 4A 存在下では C<sub>2</sub> 炭化水素が、また MS 5A 存在下では C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> 炭化水素が選択的に、収率良く合成できることを見出した。このような、MS 存在下における低級炭化水素の選択的な生成は MS の細孔径とメタンおよび生成物の分子径の関係と良く対応しており、低級炭化水素の生成は MS の細孔内の反応によることを示した。

低級炭化水素の収量は照射温度とともに増加し、アーレニウスプロットから算出した C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> アルカン生成の見掛けの活性化エネルギーは 2~5 kcal/mol、また C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> アルケン生成の見掛けの活性化エネルギーは 10 kcal/mol であった。アルケン生成の見掛けの活性化エネルギーが MS からのアルケンの脱着エネルギーにほぼ等しいことなどから、低級炭化水素は MS の細孔内でラジカル反応によって生成し、アルケンの生成は MS からの脱着過程が律速であるが、アルカンの生成は脱着過程に無関係であることがわかった。これらの結果に基づいて、MS 存在下でのメタンの電子線照射による炭化水素の生成反応の機構を提出し、MS のない時の炭化水素の生成反応の機構との相違を明らかにした。

MS の低級炭化水素生成の活性は照射時間とともに低下する。照射後の MS は茶色に着色し、その水素流通下での電子線照射による分解から、MS 存在下ではメタンの電子線照

射によって低級炭化水素とともに含炭素固体が生成し、それが MS の表面上に沈積するために、MS の活性が照射時間とともに低下することを見出した。この含炭素固体の組成  $[C]/[H]$  は 7.0~9.8 であり、含炭素固体は非常に炭素原子に富んでいることがわかった。また、オージェ電子分光法および X 線粉末回折法による測定から、含炭素固体は無定形炭素物質からできていることを示した。これらの結果に基づいて、メタンに 75mol% の水素を添加して電子線を照射すると、含炭素固体の生成が抑制され、MS の低級炭化水素生成の活性を保持できることがわかった。一方、水は放射線照射によって脱水素反応に高活性な OH ラジカルを生成する。そこで、低級炭化水素の収量をさらに増加させるために、MS 5A 存在下でメタンに水を添加して 460°C で電子線を照射した。その結果、水を 57mol% 添加した時の  $C_2$  および  $C_3$  炭化水素の収量は水を添加しない時に比べて 2 倍に増大するとともに、照射時間によってもほとんど変わらないことを見出した。また MS の低級炭化水素生成の選択性は水の添加によっても損なわれないことがわかった。メタン流通下で照射した MS の水蒸気分解などから、水の添加による MS の低級炭化水素生成の活性低下の抑制は添加した水の放射線分解によって生成した OH ラジカルなどが含炭素固体を分解するためであることを明らかにした。この OH ラジカルはメタンとも反応して低級炭化水素の収量を増大させることがわかった。また、亜酸化窒素は放射線照射によって脱水素反応に高活性な酸素アニオンを生成する。そこで、特にアルケンの収量を増大させるために、メタンに 6mol% の亜酸化窒素を添加して 480°C で電子線を照射した。その結果、アルケンの収量が亜酸化窒素を添加しない時に比べて 2 倍に増大し、アルカンよりも優先的に生成することを見出した。

Y 型 MS はメタンの電子線照射による低級炭化水素の生成に対して活性を示すが、その活性は MS 5A よりも小さい。一方、X 型 MS はほとんど活性を示さないことを見出し、これらの結果は通常の触媒反応での MS の活性の序列とは著しく異なることを明らかにした。このような電子線照射によるメタンからの低級炭化水素の生成に対する MS の触媒活性の発現を明らかにするために、固体酸触媒として代表的であり、化学組成が MS と類似するシリカ-アルミナおよび固体酸性を有しないシリカゲル存在下でメタンを電子線照射した。その結果、シリカ-アルミナ存在下での低級炭化水素収量の増大はシリカ-アルミナの固体酸性度に依存せず、またシリカゲル存在下では炭化水素の収量が著しく増大した。これらの結果に基づいて、MS 存在下でのメタンの放射線化学反応における低級炭化水素収量の増大は MS の固体酸性度に関係であることを明らかにし、MS の低級炭化水素生成の増感作用は MS に吸収された放射線エネルギーのメタンへの移動に起因すると結論した。この増感作用には MS とメタンとの間の吸着性に関係するエネルギー移動の効率が密接に関与することがわかった。このエネルギー移動効率は MS 5A の場合に最大 3% であった。

将来、石油資源の枯渇が予想されている状況下では、石油誘導体以外の原料から基礎有機化学品を合成する方法の開発が強く望まれている中で、非石油資源で且つ低利用資源でもあるメタンから放射線を利用して低級炭化水素を選択的に効率良く直接合成できることを見出し、モレキュラーシーブがメタンの放射線化学反応の制御に有効であることを示した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 澤 村 貞 史

副 査 教 授 大 橋 弘 士

副 査 教 授 竹 澤 暢 恒

副 査 助 教 授 住 吉 孝

## 学 位 論 文 題 名

### モレキュラーシーブ存在下におけるメタンの 放射線化学反応に関する研究

石油資源の枯渇が予想されているなかで、石油誘導体以外の原料から基礎有機化学製品を合成する方法の開発が期待されている。天然ガスの主成分であるメタンは非石油資源で、低利用資源でもあり、その化学的な利用の開拓が望まれている。しかし、通常の触媒反応では 300℃以下の比較的低い温度でメタンを有用な有機化合物に直接変換することは困難である。メタンに放射線を照射すると、炭化水素などが生成するが、これまでの研究では低級炭化水素生成の選択性が良くなく、また生成物の収量も小さい。

本論文は、このような背景のもと、低級炭化水素の分子径に近い一定の細孔径を有するモレキュラーシーブの存在下で、比較的低い温度でメタンを放射線照射することによって低級炭化水素を選択的に合成し、収率を向上させることを目的としたもので、主な成果は以下の点に要約される。

(1) モレキュラーシーブ(MS)は電子線を照射しない時にはメタンの反応に対して活性を示さない。しかし、MS 4A 存在下では C<sub>2</sub> 炭化水素が、また MS 5A 存在下では C<sub>2</sub> および C<sub>3</sub> 炭化水素が選択的に合成できることを見出し、収率も向上した。このような、MS 存在下における低級炭化水素の選択的な生成は MS の細孔径とメタンおよび生成物の分子径の関係と良く対応しており、低級炭化水素の生成は MS の細孔内の反応によることを示した。

(2) 低級炭化水素収量の照射温度依存性よりアルカン、アルケン生成の見掛けの活性化エネルギーを求めている。その結果、アルケン生成の見掛けの活性化エネルギーが MS からのアルケンの脱着エネルギーにほぼ等しいことを見出し、アルケンの生成には MS からの脱着過程が律速であるのに対して、アルカンの生成は脱着過程に無関係であることを明らかにした。これらの結果から、MS 存在下でのメタンの電子線照射による炭化水素の生成反応の機構を提出した。

(3) MS の存在下では、低級炭化水素と共に含炭素固体が生成し、それが MS の表面上に沈積するために、MS の活性が照射時間とともに低下する。しかし、水素を添加することにより、含炭素固体の生成が抑制されることを見出した。また、水を添加した場合には、

新たに生成する OH ラジカルが含炭素固体を分解するため、低級炭化水素の収量の経時変化が抑制され、MS の低級炭化水素生成の活性を保持できることを示した。さらに、この OH ラジカルはメタンとも反応して低級炭化水素の収量を増大させることを明らかにした。

(4) エチレン、プロピレン等のアルケンは石油化学における重要な中間原料である。このようなアルケンの収量を増大させる方法として、亜酸化窒素の添加が有用であることを示し、亜酸化窒素を添加しないときに比べて 2 倍に増大し、アルカンよりも優先的に生成することを見出した。

(5) MS 4 A、MS 5 A のみならず、X 型および Y 型、さらにはシリカーアルミナおよびシリカゲル存在下におけるメタンの放射線化学反応を比較検討した結果、MS 存在下におけるメタンの放射線化学反応による低級炭化水素収量の増大は MS に吸収された放射線エネルギーのメタンへの移動に起因することを見出した。

これを要するに、著者はモレキュラーシーブをメタンの改質に適用する新たな放射線化学反応系を開発し、低級炭化水素の選択的合成に関する反応機構を示しており、放射線化学ならびに触媒化学、放射線工学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。