

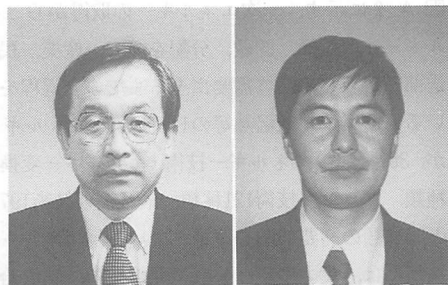
## ■ 展望・解説 ■

# 熱拡散効果を利用した メタンのカップリング反応

The Coupling Reaction of Methane  
by Using Thermal Diffusion Effect

山口 達明\*・鈴木 信市\*\*

Tatsuaki Yamaguchi Shinichi Suzuki



## 1. はじめに

触媒を充填した反応管に反応物を導入する通常の流通反応方式によると、生成物は何度も触媒表面に接触して出口から出てくることになる。その結果、生成物がさらに反応して選択率が低下したり、もとの原料に戻り転化率が低下したりすることが多い。したがって、触媒反応により高収率で目的生成物を得るためには、原料が目的生成物に転換するのと同じ条件下で、目的生成物とその触媒と接触しても全く反応しないものを捜さなければならないことになる。生成物の方が原料よりも反応性に富むようなケースでは、そのような触媒を見いだすことは非常に困難である。このような表面反応の場合、逆反応あるいは逐次反応を抑止するには、生成物が活性な表面に再び戻ってこないようにすればよい。その手段の一つとして、温度勾配を付した反応場において熱拡散効果 (Thermal Diffusion Effect) を利用して分離・反応を行なう試みがなされており、それらについて以下に解説する。

## 2. 熱拡散効果とは

「熱拡散」という呼び方は、厳密な定義によると内部エネルギーとしての熱そのものの移動を表すが、一般的には温度勾配による物質の移動差を利用した分離・反応操作の意味で用いられている。本稿においても、そのような温度拡散あるいは温度差拡散の意味で「熱拡散」という言葉を用いることとする。

熱拡散効果<sup>1)</sup>とは、ひと口で言うと、急な温度勾配がつけられた系に混合物を導入すると、一般に軽くて小さい低分子量の物質は高温側へ、重くて大きい高分

子量の物質は低温側へ集まる現象を利用した分離効果のことである。濃度勾配あるいは密度勾配のある系における通常の拡散に対して、温度勾配系における物質移動に関する熱拡散は馴染みが薄いと思われるので以下簡単に説明を加える。

熱拡散効果は、1856年にLudwig<sup>2)</sup>、さらに1879年にSoret<sup>3)</sup>によって、いずれも溶液に関して最初に見いだされ、Soret効果と呼ばれることもある。気相における現象は、1911年Enskog<sup>4)</sup>、1916年Chapman<sup>5)</sup>によって見いだされ、気体分子運動論によって理論的に説明された。さらに、固相における熱拡散現象<sup>6)</sup>も1920年代に発見された。

熱拡散現象の起こる機構を運動量の移動過程に着目して考えると次のようになる。拡散現象が観察されるということは、ある分子の移動方向がある方向に片寄っていることを意味している。いま、温度勾配系において、高温部で加熱されて大きな運動量を持つ軽い分子が低温部方向に飛んでいき、低温部方向からきた重い分子に衝突したりすると、軽い分子から重い分子へと運動量の移動が起こり、軽い分子は移動方向が逆転する。一方、高温部から飛んでくるのが重い場合には、低温部からの重い分子に衝突しても大きな運動量のためにそのままの方向に移動を続けることができる。このようにして軽い分子の方が高温部へ戻され、相対的に重い分子は低温部の方に分布する結果となる (図-1)。

もし、直方体の容器の上部を加熱して高温部とし、底部を冷却して低温部としたとすると、垂直方向の温度勾配によって熱拡散が起こり、混合気体中の軽い分子が上部に、重い分子が底部に集まるようになる。しかし、このように濃度勾配が生ずると、これを均一状態に引き戻そうとする通常の拡散が起こり、両者の均衡による定常状態が成立するため、分離効果はそれほど高くはならない (図-2)。

\* 千葉工業大学工学部工業化学科教授

〒275 習志野市津田沼 2-17-1

\*\* 石油公団 石油開発技術センター開発技術研究室室長代理

〒261 千葉市美浜区浜田 1-2-2

ところが、容器を立てて垂直あるいは傾斜させて水平方向に温度勾配を付けると、高温部付近の流体は密度が小さくなるので上昇しはじめ、図-3のように対流が起こることによって軽い分子は上方に運ばれ、逆に重い分子は下方に運ばれる。このように熱拡散と対流

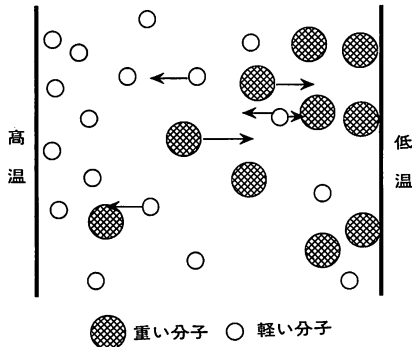


図-1 熱拡散現象

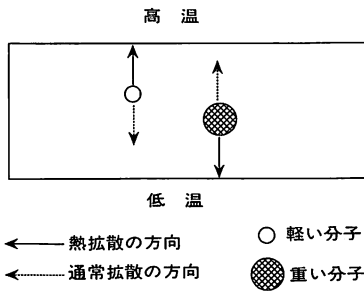


図-2 上下方向に温度勾配を持つ場合の熱拡散

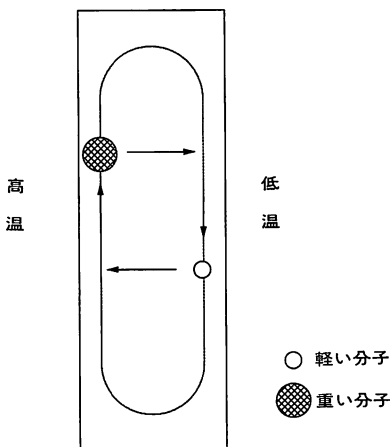


図-3 左右方向に温度勾配を持たせた場合の熱拡散

の両効果を組み合わせることによって分離効果が著しく向上することが見いだされた。

### 3. 熱拡散効果を利用した分離操作

1938年, Clusius, Dickelによって発明された熱拡散分離管を図-4に示す<sup>7)</sup>。その構造は、直径0.8cm、長さ1mのガラス管の中心に発熱体として径0.3mmのニクロム線(あるいはタングステン線など)を張り、外側を水冷するものである。発熱体が高温部、水冷された管内壁が低温部となり、管内に導入された混合気体が分離される。管頂部のガス溜りによって、分離が進んでも上部の濃度があまり変わらないようになっている。

この分離管は、最初は空気中の酸素と窒素の分離に適用されたが<sup>7)</sup>、その後塩素<sup>8)</sup>、キセノン<sup>9)</sup>、クリプトン<sup>10)</sup>などのガス状同位体の分離にも応用されている。また、理論的取り扱い<sup>11)</sup>も進められ、実験結果とよく一致することが示されている<sup>12,13,14)</sup>。

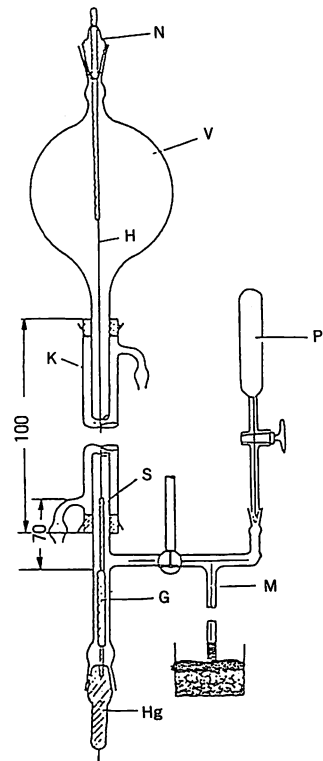


図-4 Clusius-Dickelによる熱拡散分離管 (1938)

## 4. 熱拡散効果を利用した反応操作

### 4.1 発熱体表面反応に関する先駆的研究

1906年, Langmuirは「高温における水蒸気と二酸化炭素の分解」と題する論文を発表した<sup>15)</sup>。これが、その後General Electric研究所における彼の吸着気体に関する一連の研究の先駆けとなった。装置は、図-5のように、先に示した熱拡散分離管と同じ構造である。

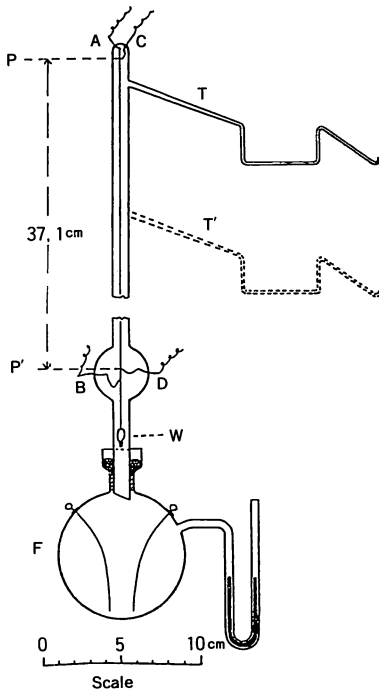


図-5 Langmuirが水蒸気/二酸化炭素の分解に用いた反応装置 (1906)

水の分解に関する実験について述べると、内径0.9cmのガラス管の中心部に径0.006cmの白金線を張り、図のP~P'間にかかる電圧を精密に計って白金線の温度を求め、下部のフラスコで発生した水蒸気を白熱した白金線に接触させて熱分解する。生成ガスは管上部のT字管より取り出し分析する。

Langmuirの実験結果で重要なことは、この装置によれば、非常に素早く化学平衡が達成することである。例えば、水蒸気の流量が $33\text{cm}^3/\text{s}$ （これは水 $1.1\text{g}/\text{min}$ 、線速度 $52\text{cm}/\text{s}$ に相当する）のとき白金線表面 $0.7\text{cm}^2$ あたり1秒で平衡に達する計算となる。このことは白熱した白金線の表面に衝突した水分子が素早く分解すると共に、生成した $\text{O}_2$ と $\text{H}_2$ が直ちに表面か

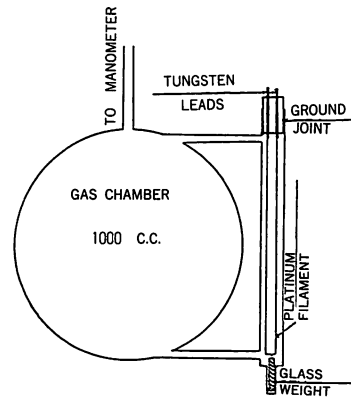


図-6 Hinshelwoodが酸化窒素の熱分解反応に用いた反応装置 (1926)

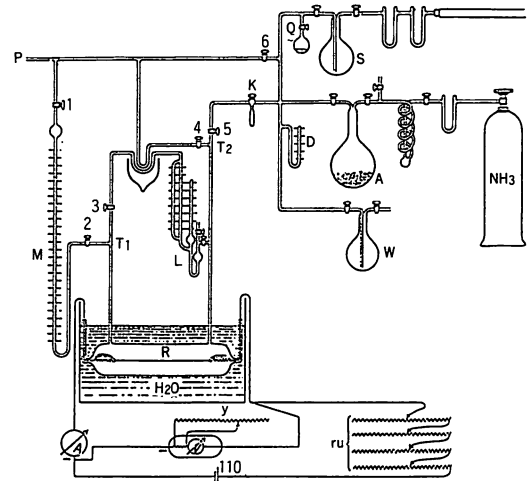


図-7 Schwabがアンモニアの分解反応に用いた反応装置 (1929)

ら脱離するためと説明されている。Clusius等の分離管が知られる30年以上も前の話であるから熱拡散効果によるとは言及されていないが、この効果によって $\text{O}_2$ と $\text{H}_2$ が反応部から分離されて再結合が抑制されたため早く平衡になったものと考えられる。

このほか、Hinshelwoodらによって、図-6のようにU字型にした白金線表面による酸化窒素の熱分解反応が<sup>16)</sup>、Schwabらによって、図-7のように横に張った白金線を用いるアンモニアの分解反応<sup>17)</sup>などの研究が報告されている。これらの実験も均一な温度の系ではなく、温度勾配のある反応系と見るべきであって、求められた反応速度あるいは化学平衡に関する実験値には、熱拡散や対流の効果の影響が含まれていると考

えられる。

#### 4.2 熱拡散反応管に関する広田の研究

熱拡散効果を炭化水素の反応に利用することは、当時満鉄中央試験所所員であった広田鋼蔵によってはじめて行われた。

広田の最初の成果はメタンの熱重合に関するものであった<sup>18)</sup>。径0.2mm、長さ90cmのタングステン線を図-8のような熱拡散反応管に取り付け1100~1300℃に電熱し、下部ガス入口よりメタンを0.7~5.5l/hrの流速で導入する。油状の重合物は凝縮して反応管内壁を伝って受器にたまり、上部ガス出口からは未反応メタンと共に水素が得られる。メタンの転化率は発熱体温度・流速によって大きく影響を受けるが、最高90%で油状物収率58wt% (0.4g/1メタン)、生成ガス中の水素濃度95vol%の結果を得ている。この油状物収率は、1928年のFischerに始まったメタンを軽質油に転換しようとするそれまでの研究結果に比べて格段と高い値であった。従来法に比べて熱拡散反応管の有利な点については次のように指摘されている。

- (1) 発熱体表面で生成する遊離基と水素が熱拡散効果によって自動的に分離されるため、それらの再結合や遊離基の分解が起こりにくくなる。
- (2) 遊離基どうしの重合は比較的低温領域で起こり、しかも低温部へ移動しつつ下降するため生成物の分解が防止される。

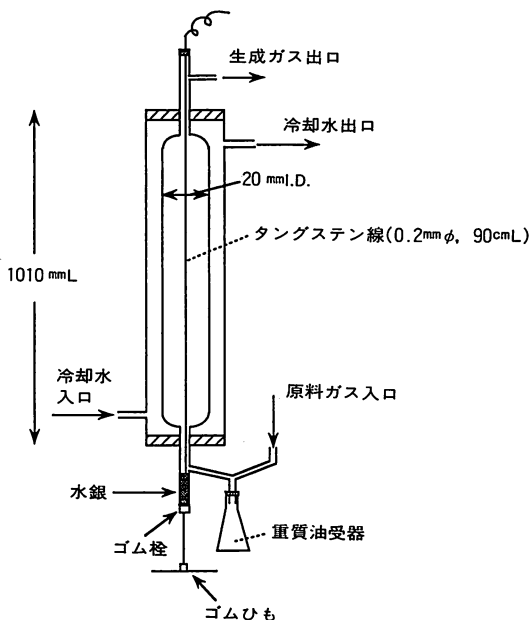


図-8 広田がメタン熱重合反応に用いた熱拡散反応器 (1941)

- (3) 熱拡散と対流の共同効果による分離作用が働くため、生成水素は優先的に上方に集まり、未反応メタンは下方に還流されて接触時間が増す。

メタン以外にも、700~1000℃に加熱したタングステン線あるいは炭素棒を発熱体とする熱拡散反応管を用いて、上方よりアセチレンを導入し、熱重合させ、いずれの発熱体でもほぼ同様の高収率 (90~100%) で油状物を得ている。また、発熱体に関しては、タングステン線の場合、長時間使用すると表面に炭素質の析出が認められ、電気抵抗が低下するのに対して、炭素棒の場合にはほとんど変化がなかったと報告されている<sup>19)</sup>。また、ニクロム線を用いた場合には、炭素質の析出が起こり、同じ熱反応でも発熱体の材料によって作用が異なることが明らかにされた<sup>20)</sup>。

一方、エチレンの熱重合に関する検討も行われている。通常、等温反応管を用いたエチレンの熱重合反応では、約800℃で油状物の収量は最高となり、それ以上の温度では分解反応が起こりメタンなどのガスと炭素質が生成するのに対して、熱拡散反応管を用いた場合には、1000℃以上という高温の条件でも熱拡散効果により高収率で油状物が得られることが見いだされた<sup>21)</sup>。

このほか、水素中微量含まれる有機硫黄分の脱硫<sup>22)</sup>、硫化水素の分解<sup>23)</sup>が検討されている。特筆すべきことは、硫化水素の分解において発熱体表面に触媒を担持して反応促進に成功していることである。すなわち、石英パイプヒーターの表面に硫化クロム、硫化コバルトなどを塗布し500℃に加熱すると、4時間後に硫化水素の40%が分解され、熱拡散反応管の上端から96%の濃度の水素が得られている。無触媒の場合、この反応温度では事実上反応が進行せず、熱力学的計算による平衡水素濃度は500℃では0.6%に過ぎない。上記の実験結果は、熱拡散効果により平衡移動が起こり、さらに水素の分離濃縮作用が働いたものと解釈することができる。

#### 4.3 熱拡散反応に関する最近の研究

##### 4.3.1 メタンの脱水素的カップリング反応

前節で述べたように、広田は、縦型の熱拡散反応管の下部よりメタンを導入することによって、高収率で油状物を得ることに成功した。彼らの研究の動機は、戦争に備えるために、石油以外の炭化水素資源から、液体燃料を得るための安価な方法を開発することにあつたのであろう。その後、第二次世界大戦も終了し、石油および石油製品が容易に入手できるようになった

め、広田の研究は忘れられていった。ところが、近年になって、比較的少量に存在する天然ガスの有効利用技術の開発が求められてきた。1987年、筆者らは、天然ガス転換技術の研究を開始し、まず広田らの行った実験を追試していたが、その時に、メタンを上部より導入し下降流とすると、発熱体温度1200℃、線流速3.8 m/hの場合には油状物が全く生成せず、その代わりエチレンが90%以上の選択率で得られることを見いだした<sup>24)</sup>。筆者らは、熱拡散反応管を用いて、メタンを油状物ではなくC<sub>2</sub>化合物に転換する脱水素カップリング反応の研究を行うこととし、下記のように種々の操作因子の反応に与える影響の検討を行っている。

(1) メタン導入方向および流速の影響

下降流および上昇流の結果については、すでに述べたとおりであるが、さらに、同じ熱拡散反応管を横置きにして反応させたところ、上昇流の場合と下降流の場合の中間的な結果が得られ、エチレンのほかに油状物(主成分はナフタレン)もかなりの収率で生成することが判明した<sup>25)</sup>。

これらの三つのメタンの流れ方向によるメタン転化率、C<sub>2</sub>選択率の温度変化を図-9に示す。

また、上昇流と下降流のそれぞれの場合において、流速がメタン転化率と生成物に与える影響を検討した結果を図-10に示す<sup>26)</sup>。線速度が8 m/h以下では、上昇流の場合には、流速の増加に伴いメタン転化率は下がりC<sub>2</sub>選択率は上がるが、下降流の場合には、C<sub>2</sub>選択率はメタン転化率が極大となる流速に対して最大値

を示した。

メタンの流れ方向およびそれぞれの流速の反応結果に対する影響の違いについては、図-11に示したような熱拡散および対流の効果によって説明される。すなわち、上昇流の場合には、(a)のように反応によって生じた水素が熱拡散効果によって発熱体のまわりに集まり、対流効果によって上昇し、その後メタンが流れ込んでさらに反応するため、反応管中に存在するメタンの接触効率が向上することによりメタン転化率が高くなる。C<sub>2</sub>生成物もメタンと共に回り込んで再度発熱体に接触し、さらに重合が進んで油状物となるためC<sub>2</sub>選択率は低下する。流速を速くすると、発熱体近傍のガスの流れは単純に速くなり、メタンの滞留時間が短くなる結果、メタン転化率は低下し、C<sub>2</sub>生成物は、アセチレンを経由して芳香族化合物となる前に反応系外に排出される割合が多くなると考えられる。

これに対して、下降流の場合には、(b)のように熱拡散効果により発熱体のまわりを覆った生成水素がスムーズに除去されず、ある程度の流速までは発熱体近傍の水素濃度が流速の増加に伴い高くなり、メタンの発熱体に対する接触効率の低下および生成物のメタンへの逆反応の進行<sup>27)</sup>によりメタン転化率が低下する、一方、水素による希釈効果によりC<sub>2</sub>化合物の脱水素反応および重合反応が抑制され、C<sub>2</sub>選択率が高くなると考えられる。

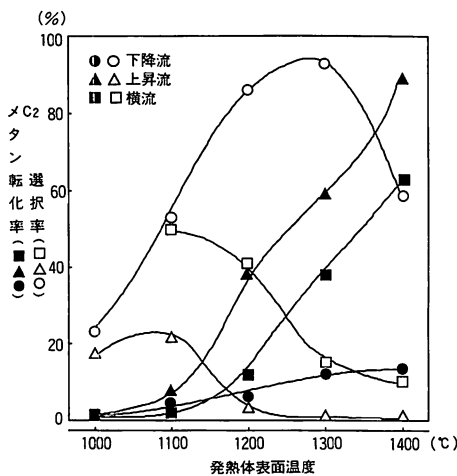


図-9 導入ガス方向の影響  
 カラム：内径20mm、長さ1000mm  
 発熱体：タングステン（径0.5mm、長さ700mm）  
 流速：3.8m/h

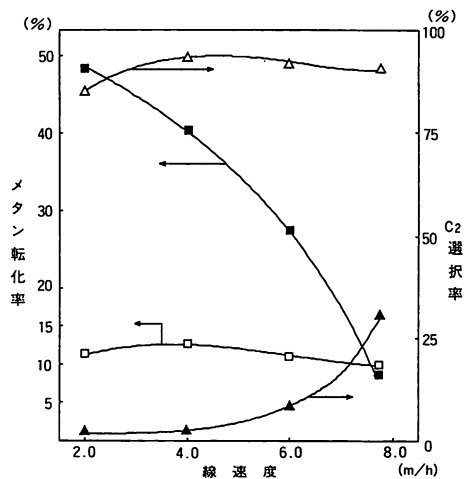
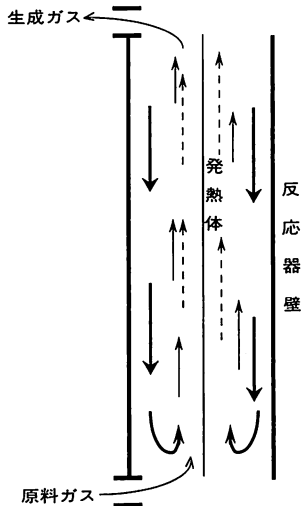
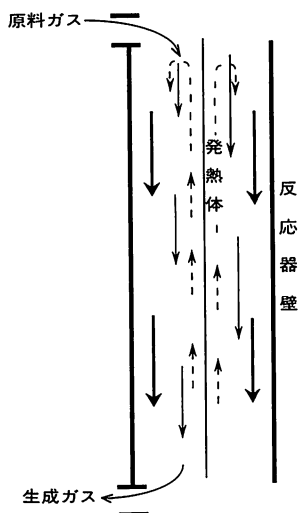


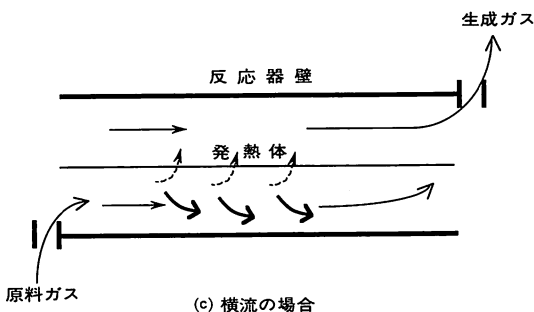
図-10 流速の影響  
 上昇流（1200℃） 下降流（1300℃）  
 ■：メタン転化率 □：メタン転化率  
 ▲：C<sub>2</sub>選択率 △：C<sub>2</sub>選択率  
 カラム：内径20mm、長さ1000mm  
 発熱体：タングステン（径0.5mm、長さ700mm）



(a) 上昇流の場合



(b) 下降流の場合



(c) 横流の場合

← --- 水素を主とする流れ  
 ← — C<sub>2</sub>炭化水素を主とする流れ

図-11 熱拡散反応管による熱拡散及び対流の効果

また、反応管を横にすると、(c)のように対流効果が顕著になって生成した水素やC<sub>2</sub>化合物が直ちに上方に排除されるため、発熱体のまわりの水素濃度が低下し、メタンやC<sub>2</sub>化合物が下方より回り込んで発熱体と接触し易くなるものと考えられる。

(2) 生成物分離補集の影響

以上のように、発熱体の近傍に形成される水素の層が、熱拡散反応管の特色ある反応結果の要因と考えられる。そこで、図-12のように縦型反応管の発熱体の

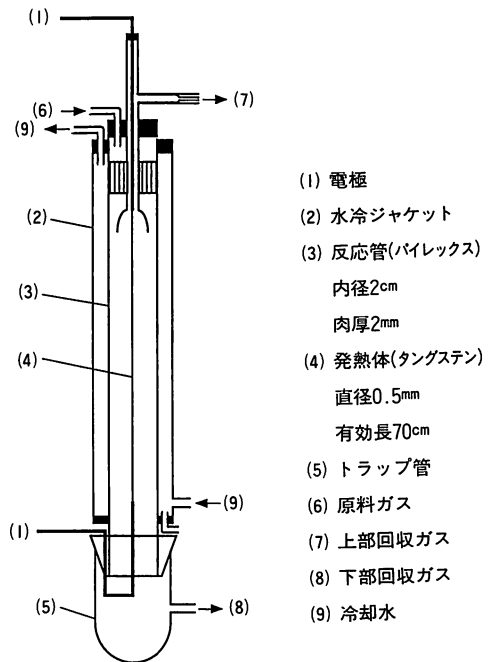
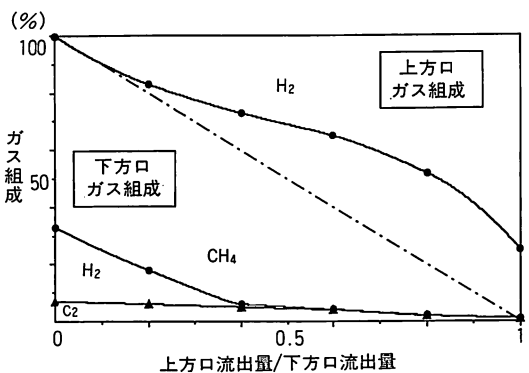


図-12 生成物分離補集を行なう熱拡散反応装置



発熱体温度：1300℃  
 カラム：内径20mm、長さ800mm  
 発熱体：タングステン（径0.5mm、長さ700mm）  
 流速：3.82m/h下降流

図-13 生成物分離補集の影響

表 1 発熱体表面温度のC<sub>2</sub>選択率への影響

流れ方向	C <sub>2</sub> 選択率 (%)	発熱体表面温度 °C				
		1000	1100	1200	1300	1400
下降流	(C <sub>2</sub> 収率)	(0.3)	(2.1)	(5.8)	(12.1)	(9.0)
	エタン	69.2	14.4	6.5	3.9	2.2
	エチレン	30.8	85.6	93.5	46.8	37.9
	アセチレン	0.0	0.0	0.0	49.3	59.9
上昇流	(C <sub>2</sub> 収率)	(0.4)	(1.7)	(1.7)	(1.7)	---
	エタン	55.6	128.0	7.2	5.1	---
	エチレン	44.4	87.2	92.8	51.6	---
	アセチレン	0.0	0.0	0.0	44.3	---
横流	(C <sub>2</sub> 収率)	---	(0.6)	(6.5)	(7.1)	(9.0)
	エタン	---	33.3	3.9	3.6	2.3
	エチレン	---	66.7	96.1	58.8	33.7
	アセチレン	---	0.0	0.0	37.6	64.0

カラム：内径20mm，長さ1000mm 発熱体：タングステン（径0.5mm，長さ700mm）流速：3.8m/h

真上にラップ管を取り付けて上部ガス出口とし、発熱体の周りに集まる水素を分離捕集することを試みた<sup>29)</sup>。反応管上部よりメタンを導入し、束にした細管を通過させて整流してから発熱体に接触させ、下部出口からのガスの容積に対する上部ガスの割合をいくつか変えて実験した結果が図-13である。反応後のガスを上部出口からのみ流出させると、上昇流の場合と同様、メタン転化率は向上し生成物はほとんど油状物となった。上部ガス流出量を約25%に制限して下部からも流出させたところ、C<sub>2</sub>化合物は専ら下部ガスから検出され、また、水素は上部ガス中約65vol%に濃縮される結果が得られた。

(3) 発熱体温度の影響

発熱体表面温度によるC<sub>2</sub>化合物の組成の違いを表1に示した<sup>29)</sup>。線速度が3.8m/hで下降流の条件においては、1000°Cではエタンが主であり、1100~1300°Cではエチレンの選択率が高く、アセチレンは1300°Cか

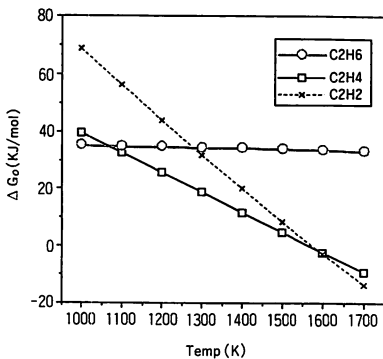
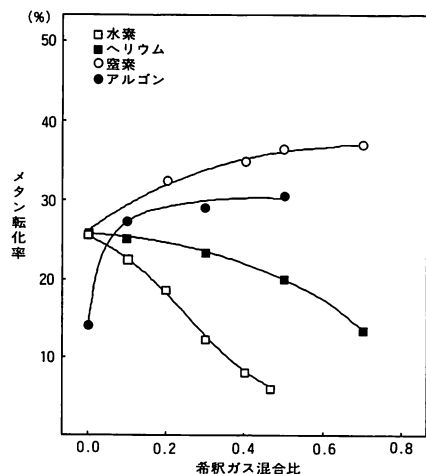


図-14 メタンの脱水素的カップリング反応によるC<sub>2</sub>化合物の標準生成エネルギーΔG<sub>0</sub>の温度変化

ら生成して1400°Cでは主生成物となる。メタンの脱水素的カップリング反応によるエタン、エチレン、アセチレンの標準自由エネルギー変化ΔG<sub>0</sub>の温度変化の計算値を図-14に示す。本反応は非平衡条件の反応生成物が連続的に反応していく反応であるが、温度が高くなれば主生成物がエタン、エチレン、アセチレンの順に変化していくという傾向は各生成物のΔG<sub>0</sub>の温度変化の計算値による傾向との対応が見られる。

(4) 希釈ガスの影響

水素、ヘリウム、窒素、アルゴンにメタンを混合して、熱拡散反応管を用いてメタンの熱分解反応を行わせた結果を図-15に示す<sup>30)</sup>。メタンより分子量の小さ



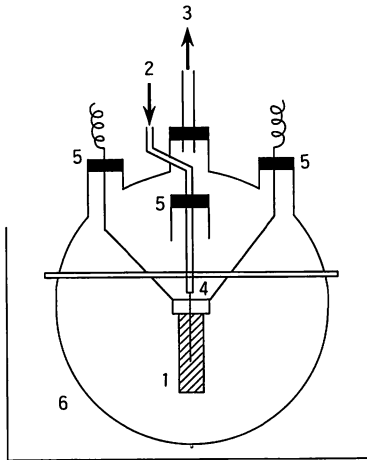
発熱体温度：●：1200°C，○，□，■：1300°C。  
カラム：内径20mm，長さ800mm  
発熱体：タングステン（径0.5mm，長さ400mm）×2本  
流速：7.6m/h上昇流

図-15 希釈ガスの影響

表2 反応器形状の影響

	流速 ml/min	転化率 %	選択率 (%)			
			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Oil
フラスコ型反応器 (0.5L)	5	5.9	68.1	15.0	16.9	none
フラスコ型反応器 (1.0L)	10	5.3	63.6	7.4	29.0	none
Clusius-Dickel型反応器*	10	40.5	0.9	38.0	none	59.2

\* Clusius-Dickel型反応器：内径20mm，長さ500mm 発熱体：温度1080℃，炭化硅素（径10mm，長さ50mm）



1. 発熱体, 2. メタン, 3. ガス状生成物, 4. マイクロシリンジ, 5. シリコンゴム, 6. 冷却水

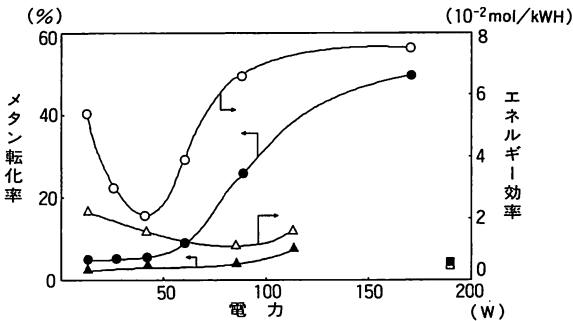
図-16 フラスコ型反応器

窒素を混合した場合には、混合比の増加に伴いメタン転化率は増加している。

メタンの脱水素カップリング反応は、メタンを水素以外の気体で希釈すれば、平衡論的には、メタンの分圧が低下し反応が進行するため、メタンの転化率は増加するはずである。ところが、熱拡散反応管を用いて、希釈したメタンにより熱分解反応を行わせると、転化率が希釈ガスの種類により異なる結果となった。これは、次のように解釈できる。すなわち、メタンより分子量の小さいヘリウムのような希釈ガスの場合には、熱拡散効果により発熱体近傍に水素と共に希釈ガスが濃縮され、発熱体近傍でメタン転化率を増加させるが、反応管中のメタンの接触効率を低下させるため、全体としてはメタン転化率を減少させる。さらに、水素希釈の場合には、発熱体近傍での水素濃度の増加により転化率は低下し、さらに接触時間の低下により、ヘリウムの場合以上にメタン転化率が低下すると考えられる。これに対して、メタンより分子量の大きい希釈ガスを用いた場合には、低温の反応壁近傍に希釈ガスが濃縮されることによりメタン分子がこの部分から追い出され、その結果、メタンの接触効率が向上しメタン転化率が増加すると考えられる。

(5) 反応器形状の影響

熱拡散効果は、高温部と低温部の距離が短く温度勾配の大きいほど、すなわち、Clusius-Dickel型反応管においては、径が細いほど顕著に現われると考えられる。しかしながら、径が小さいと分離のもう一方の要因である対流がうまく起こらなくなる。また、Clusius-Dickel型反応管でなくても、温度勾配があれば、その形状により規定される熱拡散効果と対流効果により、効果的な反応器となる可能性がある。このような試みは、図-16のようなフラスコを用いた反応器を用いて検討された。結果を表2に示す<sup>3)</sup>。フラスコ型反応器の実験条件とClusius-Dickel型反応管のそれとは、種々の点で違っており、両者の単純な比較は出来ないが、C<sub>2</sub>化合物のみが生成し、C<sub>2</sub>化合物の中でも



メタン転化率(反応器壁：ステンレス(●), 銀鍍被覆(▲), ガラス(■))  
エネルギー効率(反応器壁：ステンレス(○), 銀鍍被覆(△), ガラス(□))  
カラム：内径20mm, 長さ250mm  
発熱体：タングステン (径0.5mm, 長さ200mm)  
流速：1.9m/h上昇流

図-17 反応器材料の影響

い水素やヘリウムを混合した場合と、分子量の大きいアルゴンや窒素を混合した場合は、異なる反応結果が得られる。すなわち、水素の場合には、メタンに対する混合比の増加に伴いメタン転化率は大きく低下し、ヘリウムの場合には、混合比の増加に伴いメタン転化率はゆるやかに低下する。これに対して、アルゴンや



表3 二酸化炭素によるメタンの改質反応における生成ガスの組成分析結果

CO <sub>2</sub> 比 mol%	出口ガス濃度 (mol%)					
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	Oil
0	0.2	5.7	0.2	none	none	19.4
20	0.2	2.4	0.2	23.0	2.8	none
30	0.4	0.7	0.4	28.5	7.6	none
40	0.4	3.1	0.4	29.4	5.1	none
50	0.6	4.1	0.6	28.9	8.2	none
80	0.3	4.4	0.3	28.0	12.0	none

カラム：内径20mm，長さ800mm

発熱体：温度1300℃，タングステン（径0.5mm，長さ400mm）X2本

流速：7.6m/h 上昇流

エタンの選択率が非常に高いという興味ある結果が得られている。

#### (6) 反応器材料の影響

電気エネルギーで発熱体を加熱するという反応方式は，導入したエネルギーの大部分が発熱体を加熱することに使われずに光エネルギーとして失われてしまい，非効率的であり，実用面からは問題が多いと考えられる。

そこで，発熱体より照射される光エネルギーの損失を防ぐため，Clusius-Dickel型ガラス反応管の外側を銀鏡被覆したもの，またはステンレス管を用いてメタンの熱反応を行わせた。結果を図-17に示す<sup>32)</sup>。ここで，エネルギー効率の指標としては，メタン転化率を電気エネルギーで割った値を用いている。エネルギー効率は，銀鏡被覆やステンレス管の使用により上昇することが分かった。また，生成物の選択性についても，本条件下では，炭素析出はほとんど見られない。本反応のエネルギー効率が高くなった原因としては，発熱体より照射される光エネルギーが反応に利用されたためと考えられる。

#### 4.3.2 二酸化炭素によるメタンの改質反応

反応性のない希釈ガスの場合と同様に，共存ガスに反応性のある酸素や二酸化炭素を用いた場合にも，原料ガスと反応生成物を効果的に分離することのできる熱拡散反応管では，通常の反応管により得られる反応結果とは異なった結果が得られる。

二酸化炭素によるメタンの改質反応 ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 - 247.4 \text{kJ/mol}$ ) は，メタンの水蒸気改質反応 ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} (1) \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2 - 250.2 \text{kJ/mol}$ ) に比べて生産されるCOの量が多く，CO<sub>2</sub>の低減化にも応用できる反応である。

この反応は1940年代より研究されており，Ni，Ru，Rh等の金属が触媒活性を示すことは知られているが，炭素析出による触媒の劣化が著しいので，その対策が

検討されている<sup>33)</sup>。

この反応を熱拡散反応管で行うと，メタンの転化率は二酸化炭素の濃度比が大きくなるほど増大し，反応生成物として，従来より問題となっていたコークや油状物質の生成が抑制された<sup>34)</sup> (表3)。最近，Gesserらも同様の結論に達している<sup>35)</sup>。

## 5. おわりに

本論文では，熱拡散効果について説明し，熱拡散効果を利用した分離および反応操作を，過去の研究の歴史に従い振り返った。また，最新の研究の事例として，メタンの転換反応への応用を，筆者らの研究を中心に紹介した。熱拡散効果については，化学工学的見地からの研究も行われている<sup>36)</sup>が，ここでは割愛した。また，熱拡散反応管によるエチレンの熱的反応<sup>37)</sup>，芳香族化合物のカップリング反応<sup>38)</sup>についても研究が行なわれているが，別の機会に紹介したい。

反応と分離とを同時に達成する熱拡散反応は，従来の方法では実現できなかった反応制御を，安価で単純な装置により実現できる可能性をもっている。このような特徴ある熱拡散効果を利用した反応操作は，炭化水素の脱水素熱分解反応だけではなく，種々の気固相反応に応用できると考えられる。

## 引用文献

### 1) 熱拡散現象に関する解説

- 広田鋼蔵，“熱拡散とその関連現象” 応用電気研究所報 2, 1 (1950).
- 広田鋼蔵，“分子間力と熱拡散効果” 化学と工業 3, 117 (1950).
- Jost, W., “Thermal Diffusion” Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Chap. XII, 489, (1952), Academic Press, N. Y..
- Grew, K. E., Ibbes, T. L., “Thermal Diffusion in Gases”, (1952), Cambridge University Press.
- Vasaru, G., “Thermal Diffusion Column: Theory

- and Practice with Particular Emphasis on Isotope Separation", Veb. D. Verlag, (1969).
- 2) Ludwing, Wien. Akad. Ber., 20, 539 (1856).
  - 3) Soret, Arch. Geneva., 3, 48 (1879); *ibid.*, Ann. Chim. Phys., 22, 293 (1881).
  - 4) Enskog, Physik. Z., 12, 56, *ibid.*, 538 (1911).
  - 5) Chapman, S., Proc. Roy. Soc. (London), A93, 1 (1916); *ibid.*, Phil. Trans., A217, 157 (1917).
  - 6) Ballay, Compt. Rend., 186, 232 (1926).
  - 7) Clusius, K. and Dickel, G., Naturwissenschaften, 26, 546 (1938); *ibid.*, Z. Physik. Chem., B44, 397 (1939).
  - 8) Clusius, K. and Dickel, G., Naturwissenschaften, 27, 487 (1939); *ibid.*, Z. Physik. Chem., B44, 451 (1939).
  - 9) Groth, Naturwissenschaften, 27, 261 (1939).
  - 10) Groth, et. al., Naturwissenschaften, 28, 47 (1940).
  - 11) Furry, et. al., Phys. Rev., 55, 1083 (1939).
  - 12) Niel, Phys. Rev., 57, 30 (1940).
  - 13) Fleischmann, Physik. Z., 41, 14 (1940).
  - 14) Taylor, T. I., et. al., J. Chem. Phys., 8, 843 (1940).
  - 15) Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc., 28, 10 (1906).
  - 16) Green and Hinshelwood, J. Chem. Soc., 128, 1709 (1926).
  - 17) Schwab, G. M. and Schmidt, H., Z. Physik. Chem., B 3, 337 (1929).
  - 18) Hirota, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 16, 274 (1941); 広田綱蔵, 日本化学会誌, 62, 392 (1941).
  - 19) Kimura, O. and Hilota, K., Bull. Chem. Soc. Japan, 18, 13, 45, 273 (1943); 広田綱蔵, 電気化学, 14, 43 (1946).
  - 20) 木村修, 広田綱蔵, 増永貢, 工業化学雑誌, 46, 894 (1943).
  - 21) 広田綱蔵, 小黒一男, 日本化学会誌, 64, 1097, 64, 1178 (1943).
  - 22) 広田綱蔵, 工業化学雑誌, 44, 1045 (1941), 日本化学会誌, 63, 228 (1943).
  - 23) 西沢恒幸, 田中良樹, 広田綱蔵, 日本化学会誌, 7, 929, (1977).
  - 24) 山口達明, 斎藤千秋, 炭素資源の化学的利用に関する研究発表講演会予稿集, p. 26 (1987); 山口達明, 門田晃, 斎藤千秋, 日化第56春季年会講演予稿集II, p. 955 (1988).
  - 25) 山口達明, 石油学会第30回研究発表会, (1988).
  - 26) Yamaguchi, T., Kadota, A. and Saito, C., Chemistry Letters, 681 (1988); Yamaguchi, T. and Saito, C., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 2649 (1988).
  - 27) Billaud, F., Broutin, P., Busson, C. and Gueret, C., Rev. Inst. Fr. Pet., 48, 115 (1993).
  - 28) Yamaguchi, T., Cui, X. and Gao, Z., 石油学会誌, 35, 292 (1992).
  - 29) Yamaguchi, T., Preprint of Bicentenary Catalysis Conference 1/2 September (1988), Sydney.
  - 30) 山口達明, 金口剛, 岩城真吾, Chemistry Express, 6, 245 (1991).
  - 31) 岩城真吾, 山口達明, Chemistry Express, 6, 293 (1991).
  - 32) 山口達明, 岩城真吾, Chemistry Express, 6, 359 (1991).
  - 33) 服部 忠, "触媒反応を中心にしたCO<sub>2</sub>の再利用技術", ファインセラミックスセンター研究発表会予稿集, 1, (1993).
  - 34) Kawakami, S., Kanaguchi, T., Tagami, H., Nakada, M. and Yamaguchi, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 3434 (1992).
  - 35) Gesser, H. D., Hunter, N. R., Shigapov, A. N. and Januati, V., Preprint in San Diego, California at the American Chemical Society Meeting in March, (1994).
  - 36) Kokugan, T. and Tetsuka, K., J. Chem. Eng. Jpn., 13, 41 (1980).
  - 37) Takagi, Y., Aoyagi, T., Yoshida, T., Yada, S., Yamaguchi, T., Esumi, Y. and Tanaka, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 274 (1992).
  - 38) Kawasaki, S., Gao, Z., Nakada, M. and Yamaguchi, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 586 (1992).

協賛行事ごあんない

## 「第19回触媒燃焼に関するシンポジウム」について

【主催】 触媒燃焼研究会, 触媒学会

【協賛】 石油学会, 電気化学協会他

【日時】 平成7年6月2日(金) 13:30~16:50

【会場】 上智大学中央図書館L-921

(東京都千代田区紀尾井町7-1)

【参加費】 会員 5,000円, 学生1,000円等

【連絡先】 九州大学大学院総合理工学研究科

材料開発工学専攻 荒井弘通

〒816 福岡県春日市春日公園6-1

Tel 092-573-9611 内線 310

Fax 092-573-0342