メタンの酸化

元三井化学目黒研究所 牧 正 文

要旨 メタンを燐酸、硼酸、砒酸、アンチモン酸系のいわゆる酸化能力の弱い触媒を用いて常圧気相で約 600°C の温度で空気酸化してホルムアルデヒドを合成し、各触媒のホルムアルデヒド生成能力を比較した。用いた触媒の中では、砒酸鉄に金属酸化物を添加した数種の触媒を除いてホルムアルデヒドの生成能力が低いことを認めた。

メタンを酸化してホルムアルデヒドを合成するには従来種々の方法が行われているが、その工業化には種々の困難がともなっているようである。メタンを酸化してホルムアルデヒドを得るには、酸化能力の強い触媒を用いるとメタンの酸化が進みすぎて CO, CO₂ などが多量にできてしまうから、酸化能力の弱い触媒を用いて高温で反応させるのが一つの方法である。この際原料ガスの one path によるホルムアルデヒドの収率は通常きわめて低いが、CO, CO₂ などの副生ガスが少なくて変化メタンに対するホルムアルデヒド生成率が比較的高ければ、原料ガスを循環させることによつて相当量のホルムアルデヒドを得ることができる理である。酸化能力のあまり強くない触媒の一つとしていわゆる弱酸系触媒がある。これには燐酸、硼酸、砒酸、アンチモン酸系の触媒が考えられ、これに関する従来の文献に Medvedev の硼酸錫、燐酸錫、砒酸鉄についての報文があるが簡単な記載しかみられない⁽¹⁾⁽²⁾。

また安田氏の日本特許があり、内容は詳らかではないが著量のホルムアルデヒドを得たと報じている⁽³⁾。このように確実なデータが報告されていないので筆者は上記弱酸系触媒を種々調製しこれを用いて実験を行った結果、その中では砒酸鉄に金属酸化物として酸化タングステン、二酸化マンガン、酸化トリウム、五酸化バナジウムなどを添加した砒酸系触媒が比較的有效なことを見出したが、ホルムアルデヒド生成量は以下本文に記載程度のもので前記特許に報ぜられるがごとき著量のホルムアルデヒドが得られたとは考えられない。いまだ充分な実験回数による結果を得ていないが一応この種類の触媒に対する知見を得たので、ここに報告する。諸賢の御高察を仰げれば幸である。

実験方法

内径 20mm, 加熱部の長さ 250mm のシリカ製反応管に触媒を約 40cc 充填してこれを電気炉で約 600°C

に加熱し、この中にメタンと空気との混合ガスを送つてメタンの酸化をおこなわせる。反応ガスは直ちに氷冷した受器に送つて生成ホルムアルデヒドの大部分をこの中の冷却水に吸収せしめ、さらに水洗塔を通して残りのホルムアルデヒドを吸収せしめる。残部のガスは別に飽和食塩水をみたした硝子瓶に捕集して分析した。反応装置の概略は第1図のごとくである。

第1図 反応装置

原料および生成物分析法

メタン 市販メタンボンベのガスをそのまま使用
ホルムアルデヒド分析法 沃度法⁽⁴⁾ または靑化カリ法⁽⁵⁾ を用いた。メタノール分析法⁽⁶⁾ はじめ数種の実験で試験したが、メタノールは認められなかつたので、以降の実験においては省略した。ギ酸 酢酸鉛で検出をおこなつたが認められなかつた。

ガス分析法 ガス瓶にたまつたガスを次の方法および順序によつて分析した。

CO ₂	30%苛性カリ水溶液
重炭化水素	飽和臭素水に吸収後臭素ガスを上記苛性カリ液で除く
O ₂	ピロガロールアルカリ液
CO	銅アンモニア溶液
H ₂	Cu ₂ O による分別燃焼
CH ₄	爆発法

第 1 表

No.	固 態 触 媒	反応 温度 °C	ガス流速 l/hr		原 料 メタン 純 度 %	ガ ス 混合比 空気/ CH ₄	反 応 時 間 hr	HCHO 生成量 mg
			純 CH ₄ 分	空 気				
29	Fe (H ₂ PO ₄) ₂	650	30.2	13.9	77.0	0.462	0.333	24.9
20	磷酸鉄—軽石	600	47.8	20.2	77.0	0.423	1.000	62.5
47	燐タングステン酸	650	55.6	22.7	90.6	0.408	0.233	2.9
41	磷酸鉄—砒酸鉄—軽石	650	52.0	20.2	90.6	0.389	0.250	28.6
31	硼酸亜鉛	650	43.9	16.2	86.0	0.370	0.317	24.0
48	砒酸鉄—硼酸鉄—酸化トリウム	650	55.5	23.8	90.6	0.429	0.221	51.1
50	砒酸鉄—硼酸鉄—酸化モリブデン	650	57.7	23.5	90.6	0.408	0.196	22.3
51	酸化砒素—酸化アンチモン—酸化トリウム	650	52.8	31.9	90.6	0.606	0.205	10.6
22	砒 酸 鉛	600	43.3	20.2	77.0	0.467	1.030	51.5
26	砒酸アルミニウム—軽石	600	41.3	20.2	77.0	0.489	0.670	8.4
33	砒酸アルミニウム—軽石	650	49.5	19.2	90.6	0.388	0.250	7.2
44	砒酸アルミニウム—軽石	650	57.2	27.0	90.6	0.472	0.200	25.1
70	砒酸鉄—Cr ₂ O ₃ —珪藻土	650	49.9	39.7	90.6	0.798	0.167	59.8
71	砒酸鉄—Cr ₂ O ₃ —珪藻土	650	66.5	43.2	90.6	0.650	0.107	41.0
72	砒酸鉄—Cr ₂ O ₃ —珪藻土	650	40.5	48.2	90.6	1.190	0.204	40.5
73	砒酸鉄—二酸化マンガン—珪藻土	650	40.6	47.8	90.6	1.176	0.189	70.2
74	砒酸鉄—二酸化マンガン—珪藻土	600	45.2	40.8	90.6	0.905	0.175	18.9
75	砒酸鉄—五酸化バナジウム—珪藻土	650	54.8	50.5	90.6	0.922	0.142	67.5
76	砒酸鉄—酸化タングステン—珪藻土	650	53.2	49.3	90.6	0.926	0.150	80.8
77	砒酸鉄—酸化トリウム—珪藻土	650	53.8	50.1	90.6	0.930	0.150	70.0
78	砒酸鉄—酸化モリブデン—珪藻土	650	56.7	50.5	90.6	0.890	0.150	48.5
79	砒酸鉄—酸化ニッケル—珪藻土	650	56.7	51.0	90.6	0.898	0.150	63.7
80	砒酸鉄—酸化銅—珪藻土	650	54.0	49.3	90.6	0.914	0.167	36.2
81	砒酸鉄—酸化鉄—珪藻土	650	55.3	50.7	90.6	0.916	0.150	51.0
35	ピロアンチモン酸鉄	650	51.3	21.6	90.6	0.421	0.283	28.0
52	ピロアンチモン酸鉄—砒酸鉄—酸化トリウム	650	58.0	26.2	90.6	0.452	0.258	39.4
53	ピロアンチモン酸鉄—硼酸鉄—酸化トリウム	650	58.0	23.1	90.6	0.399	0.214	24.7

実 験 結 果

総括して第1表に掲げる。

触 媒 調 製 法

磷酸第1鉄 市販品を使用。

磷酸鉄—軽石 NaH₂PO₄ 水溶液に24メツシユの軽石を浸しておき、これに FeCl₃ 溶液を加えて軽石上に磷酸鉄を付着せしめ 100~130°C で乾燥する。

燐タングステン酸、硼酸亜鉛 市販品を使用。

砒酸鉄—硼酸鉄—酸化トリウム Na₂HAsO₄·7H₂O 19.5g, Na₂B₄O₇·10H₂O 23.9g, FeSO₄·7H₂O 35.0g を水溶液中で混合する。析出した沈澱を濾過しこれに硝酸トリウム 4.0g を溶解した水溶液を加えて、よく混合し濃縮、乾燥する。

酸化砒素—酸化アンチモン—酸化トリウム H₃AsO₄·½H₂O 30.2g, Sb₂O₃ 29.2g, 硝酸トリウム 5.0g を水溶液中で混合し乾燥する。さらに NO₂ が出なくなるまで焙焼する。

硼酸鉛 市販品を使用。

硼酸アルミニウム—軽石 Na₂HAsO₄ 水溶液に

5~8メツシユの軽石（鉍酸で沸騰させた後蒸溜水で酸性が感ぜられなくなるまで水洗）を加え、これに硫酸アルミニウムを加えて軽石上に沈澱を生成せしめる。（濾過後乾燥）。

砒酸鉄—Cr₂O₃—珪藻土 Na₂HAsO₄·7H₂O 52.0g, FeSO₄·7H₂O 37.0g をそれぞれ含む両水溶液を混合して砒酸鉄の沈澱をつくる。これを乾燥しこの 14.7g に Cr (NO₃)₃·9H₂O 10.0g を含む水溶液を加え混合後蒸発皿で乾涸し坩堝で 480°C で 2 時間加熱する。このようにしてできた粉末 13.7g に精製珪藻土 12.7g を加える。

砒酸鉄—二酸化マンガン—珪藻土 FeHAsO₄ 14.7g, Mn (NO₃)₂·6H₂O 7.18g をそれぞれ含む両水溶液を混合し蒸発皿で乾涸し、坩堝中で 600°C で焙焼する。この粉末 14.9g に精製珪藻土の等量を加える。

砒酸鉄—五酸化バナジウム—珪藻土 FeHAsO₄ 14.7g, NH₄VO₃ 2.94g をそれぞれ含む両水溶液を混合し濃縮後焙焼して粉末 15.6g を得る。これに等量

流出ガス組成 %							CH ₄ 10l 当 りの HCHO 生成量 mg
CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	O ₂	重炭化 水素	N ₂	
50.0	1.8	0.5	8.3	7.9	-	31.5	24.8
-	-	-	-	-	-	-	13.1
59.7	0.1	0.2	8.1	8.0	-	23.9	2.3
62.1	0.0	0.1	8.7	7.0	-	22.1	22.0
54.0	0.1	0.7	3.3	8.9	-	33.0	17.3
52.2	0.0	0.6	9.4	7.4	-	31.0	41.7
51.2	0.0	0.3	6.3	8.3	-	33.9	19.8
53.8	0.2	0.3	5.7	9.3	-	30.7	9.8
-	-	-	-	-	-	-	11.5
-	-	-	-	-	-	-	3.0
56.8	0.2	0.4	11.1	7.7	-	23.8	5.8
57.3	0.0	0.3	8.0	7.6	-	26.8	22.0
43.2	1.3	0.6	9.9	8.0	0.6	36.4	71.8
49.3	1.1	0.7	6.8	7.5	0.0	34.6	57.7
33.9	1.4	0.0	8.2	10.4	0.0	46.1	49.0
36.5	6.0	0.7	7.8	4.3	0.0	44.7	91.5
44.3	2.6	0.3	8.2	9.5	0.2	34.9	23.9
41.3	3.2	2.6	5.5	5.9	0.0	41.5	86.8
38.2	2.7	0.6	3.7	10.2	0.0	44.6	101.0
40.0	2.5	0.9	2.5	8.2	0.0	45.9	86.8
40.5	0.9	0.7	12.7	8.5	-	36.7	57.0
39.0	2.6	0.4	12.0	8.8	-	37.2	74.8
43.2	0.1	0.7	12.2	8.2	0.1	35.5	40.2
41.8	1.8	0.3	13.7	9.9	-	32.5	61.6
59.8	0.0	1.9	0.0	6.4	-	31.9	19.3
46.0	1.2	1.8	4.8	5.4	-	40.8	26.4
45.4	0.6	3.1	7.3	2.7	-	30.9	19.9

の精製珪藻土を加える。

砒酸鉄—酸化タングステン—珪藻土 FeHAsO₄ 14.7g, 3 (NH₄)₂O·7VO₃·6H₂O 6.75g をそれぞれ含む両水溶液を混合し濃縮後、坩堝中で 600°C で焙焼し 18.0g の粉末を得る。等量の精製珪藻土を加える。

砒酸鉄—酸化トリウム—珪藻土 FeHAsO₄ 14.7g, Th (NO₃)₄·4H₂O 13.8g をそれぞれ含む両水溶液を混合し蒸発皿で乾涸し坩堝中で 600°C で 1 時間焙焼して粉末 18.3g を得る。等量の精製珪藻土を加える。

砒酸鉄—酸化モリブデン—珪藻土 FeHAsO₄ 14.7g, 3 (NH₄)₂O·7MoO₃·4H₂O 4.43g を含む両水溶液を混合してこれを蒸発皿で濃縮乾涸し、坩堝中で 400~450°C に焙焼して粉末 15.8g を得る。等量の精製珪藻土を加える。

砒酸鉄—酸化ニッケル—珪藻土 FeHAsO₄ 14.7g, Ni (NO₃)₂·6H₂O 7.3g を含む両水溶液をそれぞれ混合しこれを蒸発皿で乾涸し、さらに坩堝中で NO₂ が出なくなるまで焙焼し 14.0g の粉末を得る。等量の

精製珪藻土を加える。

砒酸鉄—酸化銅—珪藻土 FeHAsO₄ 14.7g, Cu (NO₃)₂·3H₂O 6.1g をそれぞれ含む両水溶液を混合し蒸発皿で乾涸後、坩堝中で 600°C で NO₂ がでなくなるまで焙焼して粉末 14.0g を得る。等量の精製珪藻土を加える。

砒酸鉄—酸化鉄—珪藻土 FeHAsO₄ 14.7g, Fe (NO₃)₃·9H₂O 10.1g をそれぞれ含む両水溶液を混合し蒸発皿で乾涸し、さらに坩堝中で NO₂ がでなくなるまで焙焼して粉末 15.0g を得る。等量の精製珪藻土を加える。

ピロアンチモン酸鉄 K₂H₂Sb₂O₇ 水溶液に 20~24 メツシユの精製軽石を浸し、これに FeSO₄ 水溶液を加えて軽石上に沈澱を生成せしめる。

ピロアンチモン酸鉄—砒酸鉄—酸化トリウム Na₂HAsO₄·7H₂O 26.0g, FeSO₄·7H₂O 18.5g をそれぞれ含む両水溶液を混合して砒酸鉄の沈澱をつくる。別に K₂H₂Sb₂O₇·4H₂O 39g, FeSO₄·7H₂O 21.4g からアンチモン酸鉄の沈澱をつくりこの 2 沈澱を混合し、その半量に硝酸トリウム 5.0g を加え蒸発皿で乾燥する。

ピロアンチモン酸鉄—硼酸鉄—酸化トリウム K₂H₂Sb₂O₇·4H₂O 39.0g, FeSO₄·7H₂O 21.4g からアンチモン酸鉄の沈澱をつくる。別に Na₂B₄O₇·10H₂O 25.5g, FeSO₄·7H₂O 18.5g から硼酸鉄の沈澱をつくり、この 2 沈澱を混合し、これに硝酸トリウム 10.0g を含む水溶液を加え蒸発皿で濃縮乾涸し 450°C で 1.5 時間焙焼する。

結 語

磷酸、砒酸、硼酸、アンチモン酸系のいわゆる弱い酸化作用を有する触媒を 20 余種調製し、これを用いてメタンを常圧、高温で酸化してホルムアルデヒドの生成能を比較した結果、砒酸鉄に酸化タングステン、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、酸化トリウム等を添加した砒酸系触媒は用いた中では比較的活性があるが、他の触媒はあまり活性がない。比較的活性のあるものでもホルムアルデヒド生成量はそれ程大きくなく前記特許²⁾にあげられているような著量な生成は認められなかつた。

研究に際し終始御懇切なる御指導を戴いた目黒研究所前所長安田三郎氏ならびに研究発表に際し種々御配慮を与えられた副社長榎本好文氏、参与岩崎高雄氏、所長鳥居保治氏に深く感謝するとともに本研究に熱心に従事された広瀬敏男君に深謝致します。

引用文献

4/5 29 (1932).

- 1) Medvedev, *R. P.* 3,605; *C. A.*, 22, 4740 (1928).
- 2) 安田, 日本特許, 75, 778 および 75, 147.
- 3) Medvedev, *Natural Gases U. S. S. R.* No.
- 4) Romiji, *Z. Analy. Chem.*, 36, 19 (1897).
- 5) Romiji, *ibid.*, 36, 21 (1897).
- 6) Lockemann, Cronér, *ibid.*, 54, 25 (1915).

Oxidation of Methane

By Masafumi Maki

(Formerly of Meguro Institute of Chemical Research of Mitsui Chem. Ind. Co., Ltd.)

SYNOPSIS:—Formaldehyde was synthesized by catalytic oxidation of methane with air at about 600°C and at atm. press. Mild oxidation catalysts, such as phosphate, borate, arsenate and antimonate were tested. Some arsenate catalysts which composed of iron arsenate and metal oxide were relatively active and the others inactive.

石炭分析を致します

—5日以内に分析結果御通知—

当部は数年来、資源技術試験所の御援助の下に実費を以て石炭等(コークス、煉炭、その他)の分析試験を行い東京附近の他遠隔の地方よりも多数の御申込を受けております。

分析は正確と迅速(特殊の場合を除き5日以内に分析結果を御通知)を旨とし各位の御要望に応じておりますので何卒御利用を願います。

受付場所 燃料協会 東京都中央区槇町3ノ1 電話京橋(56) 3919

燃料協会普及部 川口市資源技術試験所内 電話川口 3101~3

分析試験料金規定

分析試験項目 工業分析(水分、灰分、揮発分、固定炭素)並に発熱量、硫黄

試料提出量 100 瓦以上

料 金

1. 工業分析並に発熱量測定	1 件	700円
2. 水分、灰分、揮発分の内1又は数成分測定	1 成分毎に	150円
3. 発熱量の測定(水分測定を含む)	1 件	300円
4. 2, 3 に就いては別に試料調整料を申受けます	1 件	50円
5. 硫黄分測定	1 件	250円
6. 月ぎめその他、特殊の場合は別に料金の御相談に応じます。		

昭和 28 年 4 月

燃 料 協 会 普 及 部