論文特集「エネルギー変換の化学と技術」

(日本化学会誌, 1988, (8), p.1134~1140)

© 1988 The Chemical Society of Japan

電気・光エネルギーを用いる二酸化炭素および
メタンの高付加価値物質への転換

(1988年2月19日受理)

小倉 興太郎

化学的に不活性な CO_2 と CH_4 を電気および光エネルギーを用いて付加価値の高い物質への転換を試みた。 CO_2 は均一系触媒と電極メディエーターによってメタノールに転換することができた。触媒活性なメディエーターは Everit 塩, ポルフィリン金属錯体, キノン系化合物であった。この還元は均一系触媒によって CO_2 を捕捉して電氣的活性種に転換し電極メディエーターから電子を受け取るプロセスによって進行する。 CH_4 は水蒸気存在における光酸化反応によってホルムアルデヒド, メタノール, ギ酸, 酢酸 (過酢酸を含む) に転換することができた。 CH_4 の転化反応は水の光分解によって生成したヒドロキシルラジカルや水素原子との反応によって活性された。この転化反応速度は CH_4 と水のモル比, 空気の供給速度, 反応ガスの循環速度などに依存した。

1 緒 言

現在, 石油は供給過剰の状態にあり, 逆石油ショック時代といわれている。しかし, これは一時的現象にすぎず, 長期的視野に立つならば埋蔵量には限度があり, 石油供給の不安な時代がくることは確実である¹⁾。エネルギー資源としての石油の供給不安は, 当然有機化学の炭素源としての供給を困窮なものにする。将来の世界人口の増加や生活水準の向上などを考えると, 有機化学製品の原料を石油から他の化石系炭素源やバイオマス系炭素源に転換しなければならないであろう。この意味において, 現在そのほとんどを燃料として使用し, 一部では放棄している天然ガスの炭素資源としての重要性は, 今後ますます増大するであろう。石炭は通常 20~30% の灰分を含んでいるので, 環境問題との関連において制約があり, 広範な利用は望めないであろう。

天然ガスの主成分であるメタンは反応性に乏しく, 間接的なものを含めてその利用は限定されている。直接的利用は, シアン化水素, 二硫化炭素, 塩化メチルなどの製造の原料にすぎない。メタンの化学的利用の大半は, 複数のステップを経由するものである。すなわち, 不均一系触媒の存在下で高温 (約 850°C)・高圧 (約 40 kg $\cdot$ cm $^{-2}$) の条件でメタンを水蒸気改質法によって合成ガスに転化する。合成ガスは高温, 高圧の条件でメタノール製造やアンモニア合成用の水素製造の原料として用いられる。このような間接的プロセスではエネルギー消費も大きく天然ガスの化学工業原料としての利用は限定される。

一方, 化石燃料の燃焼によって大気中の CO_2 濃度は増加の一途をたどっている。このため大気の温室効果を増大させて, 将来

気候の変化に重大な影響を与えるであろうと警告されている²⁾。 CO_2 を化学的に利用することは CO_2 の大気への放出を低減させるばかりでなく炭素資源の新しい開発にも有効である。しかし, 現在 CO_2 の化学原料としての用途は炭酸飲料や炭酸塩の製造などごく一部にかぎられている。

CO_2 と CH_4 はそれぞれ炭素原子のもっとも酸化された状態と もっとも還元された状態である。このままの状態では反応性に乏しく化学的利用は限定される。しかし, これらの化合物を中間状態にある含酸素 C_1 化合物に転化できれば付加価値は飛躍的に増大する。メタノールやホルムアルデヒドはそのような化合物であるが, これらは化学工業製品の中間原料として重要である。著者らの研究室においては CO_2 を還元することによって, また CH_4 を酸化することによってそれぞれ付加価値の高い物質への転換を試みている。 CO_2 の還元は均一系触媒を用いる接触電気化学プロセスによって^{3)~6)}, また CH_4 の酸化は水蒸気存在における化学反応を用いることにより行なっている^{7)~9)}。本論文においてはさらに広範な条件における CO_2 と CH_4 の高付加価値の物質への転化についての結果を報告する。

2) 田中政之, 化学と工業, 40, 903(1987).

3) K. Ogura, M. Takagi, *J. Electroanal. Chem.*, 206, 209 (1986).4) K. Ogura, K. Takamagari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1519.5) K. Ogura, H. Uchida, *ibid.*, 1987, 1377.6) K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2749(1987).7) K. Ogura, M. Kataoka, *J. Mol. Catal.*, 43, 371(1988).8) K. Ogura, N. Emura, *ibid.*, 45, 319(1988).9) K. Ogura, C. T. Migita, M. Fujita, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 印刷中.

山口大学工学部工業化学科, 755 宇部市常盤台

1) 山崎豊彦, 化学と工業, 41, 2(1988); 十市 勉, 化学と工業, 41, 5(1988).

2 実 験

2.1 電気化学的反応系

CO₂の還元は均一系触媒の存在において電極メディエーターを用いる接触電気化学的手法によって行なった。電極メディエーターは Everit[®] 塩 (以下, ES と略記する), 種々のテトラフェニルボルフィリン金属錯体 (以下, MTPP と略記する), キノン系化合物のインジゴ (C₁₆H₁₀N₂O₂) である。ES の白金電極への修飾はプルシアンブルーの電解還元によって行なった¹⁰⁾。析出した ES の平均量は $2.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。使用したボルフィリン金属錯体は Fe^{III}TPP, Fe^{III}TPP, Co^{III}TPP, Ni^{III}TPP, および Cr^{III}TPP である。まず, ボルフィリン金属錯体をクロロホルムに溶解し, この溶液の一定量を塩酸溶液中で超音波洗浄した白板上に滴下し風乾によって修飾膜を作成した。このようにして得られたボルフィリン金属錯体の平均量は $3.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。インジゴの白金電極への固定はインジゴのペースト膜を被覆することによって行なった。ペースト膜はインジゴとグラファイト粉末を 1:10 の重量比で混合しメタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体を含むエチルセロソルブ溶液 (2%) を加えることによって調製した。

触媒溶液は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の KCl 溶液に種々の金属錯体とメタノールを溶解して作成した。金属錯体としてはベンタシアノクア鉄(II)酸塩 (Na₅[Fe(CN)₅(H₂O)]) と (1-ニトロソ-2-ナフトール-3,6-ジスルホナト)コバルト(II)塩 ([CoC₁₀H₄(NO)·(OH)(SO₃)₂]) であり, 通常の方法で合成した。触媒溶液は容積 1 dm^3 の貯液槽に入れ CO₂ を通じて飽和溶液とした。CO₂ は 99.7% (岩谷(株)) の純度である。

CO₂ を飽和した触媒溶液を 40 cm^3 または 100 cm^3 の容積の電解槽に移す。上記の方法で修飾した白金板を試料極として対極には未修飾の白金板を用いた。電解槽のカソード室とアノード室は陽イオン交換膜で仕切った。一定時間電解後カソード室に生成したメタノール量は下記の方法で定量した。定電位電解および電位走査実験に使用した装置はポテンショスタット (日亜計器, NP-G1000), 関数発生器 (日亜計器, K-3 T), X-Y 記録計 (渡辺測器, W-X 4400), クーロメーター (日亜計器, N-CR 564) である。

2.2 光化学的反応系

図1は本実験において用いた光反応系である。この図において, 1: 反応管, 2: 温度計, 3: 低圧水銀ランプ, 4: ガス貯蔵槽, 5: マノメーター, 6: ペンタンスラッシュトラップ (-130°C), 7: 水冷式コンデンサー, 8: 溶液貯蔵槽, 9: 圧力調整タンク, 10: 循環ポンプ, 11: 流量計, 12: 水蒸気流入口, 13: CH₄ 流入口, 14: 空気流入口, 15: 真空系である。反応管は $\phi 9 \text{ cm} \times 90 \text{ cm}$ であり, 光源は 100 W 低圧水銀ランプである。生成物と水蒸気はまず水冷式コンデンサーで冷却し, 凝結しないガスはさらにペンタンスラッシュトラップに通した。排出ガスは循環ポンプによってふたたび反応管に供給した。反応管の圧力は圧力調整タンクの水面を調整することにより常に大気圧にたもった。反応終了後ペンタンスラッシュトラップを室温にもどした。このさい発生するガスはあらかじめ真空にしたフラスコに貯えた。実験は

Fig.1 Schematic diagram of photochemical reaction system

1: reaction chamber, 2: thermometer, 3: low-pressure mercury lamp, 4: gas reservoir, 5: manometer, 6: pentane slush trap, 7: water-cooled condenser, 8: solution reservoir, 9: pressure-adjusting tank containing NaCl-saturated solution, 10: pump, 11: flow meter, 12: water vapor inlet, 13: methane inlet, 14: air inlet, 15: to vacuum pump

反応系を CH₄ で完全に置換した後点灯し, 空気を一定流速で系内に供給することによって行なった。また, 反応ガスの循環速度は $0.5 \sim 7 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ である。使用した CH₄ の純度は 99.2% (製鉄化学) で, 不純物として CO₂ (0.5%), N₂ (0.2%) および O₂ (500 ppm) が含まれている。

2.3 生成物の分析方法

CO₂ 還元において生成したメタノールの定量はガスクロマトグラフ (日本電子, JES-1000) およびスチームクロマトグラフ (大倉理研, 103 FSSC) によって行なった。ガスクロマトグラフ用の試料はつぎの方法で採取した: (1) 水溶液試料の一定量を真空系に連結したセルに入れる, (2) 1 Torr , 70°C の条件で水溶液試料を蒸発する, (3) 窒素ガスをセルに導入して常圧にもどしたのちマイクロシリンジで一定量を採取する。充填剤にはポラパック Q を, 検出器には TCD を用いた。電解中アノード室に移ったメタノールおよび CO₂ の導入によりカソード室から飛散してトラップ (水を含む) で捕集されたメタノールはポラパック R を充填剤とし FID を検出器とするスチームクロマトグラフによって定量した。

CH₄ の光化学的酸化によって得られた生成物はアルコール, ケトン, エステル, アルデヒド, 酸, 炭化水素, 水素, CO₂ などであった。気相中のメタン, メタノール, エタノール, ギ酸メチル, アセトン, アセトアルデヒドはガスクロマトグラフ (充填剤, ポラパック Q; 検出器, FID) によって定量した。水素, エタン, CO₂ の定量は TCD-ガスクロマトグラフによって行なった。液相中のアルコール, ケトン, エステルの定量はスチームクロマトグラフ (充填剤, ポラパック R; 検出器, FID) によって, またギ酸, 酢酸, 過酸化水素は高速液体クロマトグラフ (充填剤, GL-C 610 H; 検出器, UV) によって定量した。空気の添加量が多い条件では過酢酸も生成した。しかし, 使用した充填剤では過酢酸は酢酸と同じ保持時間を示し, 分離できなかったため, 酢酸と過酢酸の和を求めた。過酢酸の存在はイオンクロマトグラフ (横河, IC-100 型) および化学分析によ

10) K. Itaya, H. Akahoshi, S. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1489 (1982).

で確認した。ホルムアルデヒドはクロモトロブ酸を用いる吸光度法(分光光度計: 日立 100-50 型ダブルビーム)によって定量した。

3 結果と考察

3.1 CO₂ の接触電気化学的還元

CO₂ のメタノールへの還元は均一系触媒と電極メディエーターを用いる接触電気化学的プロセスによって行なった。この反応系を模式的に描いたものが図2である。

この図において CO₂ は均一系触媒 (M) によって捕捉され、電子を受け取ることで化学種 (M₀) に転換される。M₀ の M_R への還元は電極メディエーターの還元体 (Red) の酸化体 (Ox) への酸化反応によって引き起こされる。M_R は最終的には CH₃OH ともとの均一系触媒となる。電極メディエーターの酸化体は電気化学的に還元され活性なメディエーターにもどる。

均一系触媒としては種々の金属錯体とメタノールの系を用いた。CO₂ の生成物であるメタノールを触媒としているので反応機構の解析には炭素の同位体をトレーサーとして用いる必要がある。¹³CO₂ を均一系触媒のもとで電極メディエーターを用いて還元し、その電解液の ¹³C-NMR スペクトルを測定したところ ¹³CH₃OH (52.1 ppm) と H¹³COOCH₃ (163.3 ppm) の存在が確認された。この結果から図3に示す CO₂ の還元機構を提案した。

この機構において CO₂ のメタノールへの還元はギ酸メチルを経由する。ギ酸メチルの存在は赤外吸収スペクトル (1090, 1180 cm⁻¹) からも確認されている。

図4には Co^{II}TPP で修飾した電極の各条件における電流-電

Fig. 2 Schematic representation of the electrode/mediator/homogeneous catalyst system for the reduction of CO₂

Fig. 3 Reaction schemes for the reduction of CO₂

Fig. 4 Current-potential curves of the Co(II)TPP-modified electrode at a potential scan rate of 10 mV·s⁻¹ in 0.1 mol·dm⁻³ KCl solution of pH 3.5 saturated with N₂ or CO₂

a) with N₂, b) with CO₂, c) containing 15 mmol·dm⁻³ (1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonato)cobalt(II) and 20 mmol·dm⁻³ CH₃OH with N₂, d) same as in c) but under CO₂

位曲線である。均一系触媒が存在しないとき N₂ を飽和した溶液および CO₂ を飽和した溶液中における分極曲線がそれぞれ曲線 (a) と (b) である。N₂ を飽和した触媒溶液と CO₂ を飽和した溶液中における分極曲線はそれぞれ (c) と (d) である。この図から明らかなように CO₂ の還元電流は均一系触媒の存在においてかなり増大している。同様の結果は他のポルフィリン金属錯体をメディエーターとする電極においても観察された。

種々のポルフィリン金属錯体で修飾した電極を用いて CO₂ を定電位還元して得られた結果が表1である。均一系触媒としては (1-ニトロソ-2-ナフトール-3,6-ジスルホナト)コバルト(II) とメタノールを用いた。未修飾の電極においてはメタノールの生成はない。各ポルフィリン金属錯体は CO₂ の還元においてメディエーターとして働くが、Co^{II}TPP の存在においてメタノールの収量は最大である。メタノール生成の電流効率は -0.5 V(vs. SCE) で 10~15% であるが、-1.3 V(vs. SCE) では水素発生のために 1.5% 程度に低下している。

図5は電極メディエーターとしてインジゴおよび ES を用いたときの生成メタノール量を反応時間に対してプロットしたものである。CO₂ はペンタシアノアーク鉄(II)酸塩とメタノールを含む触媒溶液に飽和しているが、気相相を CO₂ で置換した場合と窒素で置換した場合について実験した。図から明らかなようにメタノール収量はインジゴよりも ES を用いた方が大きい。また、気相中に CO₂ が飽和している方がメタノール生成に有利である。この条件におけるメタノール生成の電流効率に注目すると表2に示すようにメディエーターによる影響はほとんど見られない。これはインジゴ修飾電極においてメタノール生成と通過電流量がともに小さいためである。インジゴ修飾電極においては大きな負の電位 (< -0.8 V vs. SCE) で電解するとメディエーターが脱落する傾向があった。このため白金表面が露出し CO₂ の還元にはいたらなかった。しかし ES の場合にはこのような傾向は見られず

Table 1 The values of methanol concentration, electric charge (Q), and current efficiency (η) obtained with various modified electrodes^{a)}

Mediator	Potential/ SCE	Q/C	$[MeOH]/$ $mmol \cdot dm^{-3}$	$\eta/\%$
Fe ^{III} TPP	-0.5	45.12	0.095	12.2
	-0.9	96.22	0.179	10.8
	-1.3	593.0	0.153	1.5
Co ^{II} TPP	-0.5	52.13	0.136	15.1
	-0.9	104.0	0.245	13.6
	-1.3	798.7	0.199	1.4
Ni ^{II} TPP	-0.5	39.77	0.099	14.4
	-0.9	85.15	0.214	14.0
	-1.3	630.0	0.183	1.7
Cr ^{III} TPPCl	-0.5	25.78	0.052	11.6
	-0.9	64.39	0.091	8.2
	-1.3	391.0	0.039	0.6
Fe ^{III} TPPCl	-0.5	45.72	0.081	10.3
	-0.9	100.4	0.192	11.1
	-1.3	552.5	0.170	1.8
Pt	-0.5	43.27	(-0.001)	—
	-0.9	74.11	(-0.004)	—
	-1.3	714.4	(-0.005)	—

a) Catalyst solutions (100 dm³, pH 3.5) were CO₂-saturated 0.1 mol·dm⁻³ KCl solutions containing 15 mmol·dm⁻³ (1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonato)cobalt(II) and 20 mmol·dm⁻³ methanol. Anolyte, N₂-saturated 0.1 mol·dm⁻³ K₂SO₄ (pH 3.5); reaction time, 5 h.

Fig. 5 Methanol formation as a function of electrolysis time with the mediated electrodes: (●, ○), ES; (▲, △), indigo

The catholyte was the CO₂-saturated KCl solution containing 10 mmol·dm⁻³ Na₂[Fe(CN)₅(H₂O)] and 15 mmol·dm⁻³ CH₃OH. The electrolysis was performed in an atmosphere of CO₂ (●, ▲) and N₂ (○, △)

Table 2 Results of the concentration of methanol produced, the electric charge passed (Q), and the current efficiency (η)^{a)}

Mediator	Electrolysis time/h	Q/C	$[Methanol]/$ $mmol \cdot dm^{-3}$	$\eta/\%$
ES	1	1.72	0.035	47.1
	2	3.46	0.082	56.3
	3	5.37	0.130	56.1
	4	6.43	0.144	51.9
	5	7.06	0.172	54.8
	7	10.04	0.207	47.8
	9	11.50	0.225	45.3
Indigo	1	0.97	0.017	40.6
	2	1.65	0.050	70.2
	3	2.60	0.074	59.1
	4	3.27	0.081	57.4
	5	3.92	0.104	61.4
	7	5.57	0.125	52.0
	9	8.47	0.136	37.2

a) Catalyst solution (40 cm³, pH 3.5), CO₂-saturated 0.1 mol·dm⁻³ containing 10 mmol·dm⁻³ Na₂[Fe(CN)₅(H₂O)] and 15 mmol·dm⁻³ CH₃OH; electrolysis potential, -0.7 V vs. SCE; surface area of platinum substrate, 4.2 cm²

CO₂ の還元は大きな負の電位においても可能であった。

3.2 CH₄ の光化学的酸化

CH₄ は化学的はかなり不活性であるが光化学反応を利用することによって塩素化合物¹¹⁾や含酸素化合物⁷⁾に転化することができる。含酸素化合物への転化は水蒸気存在においてメタンを光酸化することによって達成できる。これは水の光分解によって生成するヒドロキシルラジカルとメタンの反応によって一連の生成物を生じるプロセスである。水は低圧水銀ランプから放射される 185 nm の光によって分解する^{12)~14)}。

ヒドロキシルラジカルはメタンとの反応によってメタノールを生成し、水素原子はメタンから水素を引き抜きメチルラジカルの生成に寄与する。この光酸化プロセスはエタンにも適用されエタノールの直接生成が見いだされている¹⁵⁾。

本論文においてはメタンの光酸化を空気供給速度、反応ガス循環速度、メタンと水のモル比などをパラメーターとして広範な条件で実験した。図 6 は生成量と反応ガスの循環速度の関係を示したものである。実験はメタンと水のモル比 $n(CH_4)/n(H_2O)$ を 7×10^{-3} の条件で行なった。ここで n はメタンまたは水のモル数である。この条件における主生成物はホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸、CO₂ である。生成物のうちホルムアルデヒドが最高の収率を示している。この生成量は循環速度の上昇とともに増大しているが 3 dm³·min⁻¹ 以上の循環速度においてはほぼ一定となった。この傾向はメタノール生成においても同様である。こ

- 11) K. Ogura, K. Takamagari, *Nature*, **319**, 308(1986).
- 12) J. R. McNesby, I. Tanaka, H. Okabe, *J. Chem. Phys.*, **36**, 605(1962).
- 13) N. Getoff, G. O. Schenck, *Photochem. Photobiol.*, **8**, 167(1968).
- 14) J. P. Simons, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1287(1984).
- 15) K. Ogura, H. Arima, *Chem. Lett.*, 1988, 311.

Fig. 6 Relationship between the product amounts and the rate of gas circulation

Reaction time, 3 h; temperature, 100°C; injection rate of air, 50 ml·min⁻¹; $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$, 7×10^{-3}
 (●): HCHO, (○): CH₃OH, (△): CO₂, (▲): HCOOH

の条件では C₂ 以上の含酸素化合物の生成は 20 μmol 以下であった。

図 7 には $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ が図 6 の場合に比較して 10 倍大きい値 (7.8×10^{-2}) の条件における生成物の収量と循環速度の関係を示している。この条件における結果は図 6 とはかなり異なっ

Fig. 7 Relationship between the product amounts and the injection rate of air

Reaction time, 3 h; temperature, 100°C; $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$, 7.8×10^{-2} ; rate of gas circulation, 0.5 dm³·min⁻¹
 (●): HCHO, (○): CH₃OH, (△): CO₂, (▲): HCOOH, (□): CH₃COOH + CH₃COOOH

Fig. 8 Relationship between the product amounts and the molar ratio ($M = n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$) of methane and evaporated water

(●): HCHO, (○): CH₃OH, (△): HCOOH, (▲): CO₂

おり、主生成物としてホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸、CO₂ のほかに酢酸と過酢酸が生成している。この酸は循環速度が小さいときにはほとんど無視できる程度であるが、30 dm³·min⁻¹ 以上において急増している。メタノール生成量は循環速度の小さいときには速度とともに増加するが 50 ml·min⁻¹ で最大となり次第に減少している。

収量と $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ の関係をプロットしたのが図 8 である。ホルムアルデヒドとメタノールの収量は $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ が増大すると急減している。このことは水蒸気量が多いほどメタンの光酸化が有利に進行することを示唆している。つまり、水の光分解によって生成するヒドロキシルラジカルあるいは水素原子の濃度が高いほどメタンの転化反応を促進する。しかし、ギ酸および CO₂ の生成量は $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ の値によって大きな影響を受けない。

メタンの転化率および生成物の収量は表 3 に示されている。この実験では $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ を約 7×10^{-2} とし空気供給速度を

Table 3 Products (mmol) obtained in the photolysis of methane and water^{a)}

Injection rate of air	5	30	50	70	100
			(cm ³ ·min ⁻¹)		
CH ₃ OH	6.5	13.6	14.8	8.8	8.2
C ₂ H ₅ OH	0.5	0.3	0.1	—	—
CH ₃ COCH ₃	0.2	—	—	—	—
HCOOH	0.4	1.9	3.8	3.7	3.5
CH ₃ COOH + CH ₃ COOOH	1.0	0.4	34.0	35.0	48.5
HCHO	0.7	8.1	9.8	12.3	14.5
C ₂ H ₆	8.7	1.1	0.2	—	—
CO ₂	2.0	10.5	7.8	3.2	4.8
H ₂ O ₂	0.5	5.7	25.7	22.4	45.2
Conversion of methane/%	3.6	8.0	23.1	21.2	27.9

a) Reaction time, 3 h; temperature, 100°C; $n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$, 7.8×10^{-2} .

パラメーターとした。ホルムアルデヒド、メタノール、酢酸と過酢酸のほかに空気量の少ないときアセトンとエタンの生成が、また空気量の多いときには過酸化水素の生成が見られる。生成物のすべてについての反応機構はまだ解明されていないが、一部の生成物についてはつぎのように考えることができる。メタノール生成はメタンとヒドロキシルラジカルの反応による。

(1) 式および(2)式によって生成した水素原子はメタンからの水素引き抜き反応に関与する。

メチルラジカルは酸素によってホルムアルデヒドに酸化される。

エタンの生成はメチルラジカルのカップリング反応による。

エタノールは酸素の光化学反応によって生成した酸素原子によるエタンの酸化反応によるつぎの経路がもっとも妥当であると考えられる。

エタノールはさらに酢酸と過酢酸に酸化される。

また、過酸化水素はつぎの反応によって生成するものと考えられる。

現在、スピントラップ法を用いる ESR 法によって反応中間体の検出を行なっているが $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ や $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$ の存在を確認している。

4 結 論

CO_2 と CH_4 は化学的に不活性であるので、高温、高圧という過酷な条件においても化学工業原料としての用途は多くない。本論文においては CO_2 と CH_4 を電気または光エネルギーを用いて常温常圧に近い条件で付加価値の高い物質に転化することを目的とした。

(1) CO_2 は均一系触媒の存在において電極メディエーターを用いてメタノールに転化することができた。

(2) CO_2 の接触電気化学的還元には有効なメディエーターは Everit 塩、ポルフィリン金属錯体、キノン系化合物などであった。

(3) CH_4 は水との光酸化反応によって含酸素化合物に転化することができた。主生成物はホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸、酢酸(過酢酸を含む)などである。

(4) CH_4 酸化における生成物の収量は CH_4 と水のモル比、空気の供給速度、反応ガスの循環速度などに依存した。

Special Articles on Chemistry and Technology of Energy Conversion

Conversion of Carbon Dioxide and Methane into More Valuable Compounds Using Electric Energy and Photoenergy

Kotaro OGURA

Department of Applied Chemistry, Yamaguchi University; Tokiwadai,
Ube-shi 755 Japan

The concentration of carbon dioxide in the atmosphere continues to increase with an increase of fossil fuel consumption. Methane is the dominant ingredient of natural gas, and is produced more widely throughout the world than crude oil. However, these gases are too inert to be used as raw materials for the chemical industry.

In the present study, an investigation has been made to convert CO_2 and CH_4 into more valuable compounds by using electric energy and photoenergy. CO_2 has been electrochemically reduced to methanol in the presence of homogeneous catalysts with a mediated electrode.

The surface-confined compounds capable of functioning as a mediator were Everitt's salt, metal porphyrins, and quinones. Methane has been converted into oxygen-containing compounds by photochemical reactions. Irradiation to gas mixtures of methane, water, and air with a low-pressure mercury lamp gave formaldehyde, methanol and acids as major products. The selectivity of this reaction was dependent on the molar ratio of methane to water vapor, the feeding rate of air and the rate of gas circulation. The methane conversion is initiated by the hydroxyl radical and hydrogen atom which are formed by photolysis of water vapor. The hydroxyl radical reacts with methane to produce methanol, and the hydrogen atom abstracts a hydrogen atom from methane to give a methyl radical. Further reactions of the methyl radical with methane and/or methanol yield species of higher order.