

Fischer-Tropsch 反応に関する実験的研究と惑星科学への応用

An Experimental Study on Fischer-Tropsch Catalysis and Its Implications for Planetary Science

関根 康人[1], 紫藤 貴文[2], 杉田 精司[3], 山本 孝[2], 松井 孝典[3], 岩澤 康裕[2]

Yasuhiro Sekine[1], Takafumi Shido[2], Seiji Sugita[3], Takashi Yamamoto[2], Takafumi Matsui[4], Yasuhiro Iwasawa[2]

[1] 東大・理・地球惑星科学, [2] 東大・理・化学, [3] 東大・理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Science., Tokyo Univ., [2] Dept. of Chemistry, Tokyo Univ., [3] Earth and Planet. Sci., Univ. of Tokyo,

[4] Dept. of Earth and Planetary Phys., Univ. of Tokyo

Fischer-Tropsch 反応とは、Fe や Ni などの遷移金属表面で、CO と H₂ から CH₄ をはじめとする炭化水素が合成される触媒反応であり、主に工学的化学的目的で研究されてきた。この反応は原始太陽系星雲内や小惑星衝突直後の原始地球大気中でおきていた可能性があり、惑星大気や太陽系内における化学進化を考える上で重要である。しかしながら、これらの惑星科学上重要だと考えられる場における反応条件（圧力、H₂/CO 比）は、工業化学的に研究されてきた反応条件よりも低圧であり、また H₂/CO 比も広い範囲に及ぶ。そのため惑星科学上考えられる反応領域で、実際どのくらいの反応率で反応が起きていたのかを正確に推定することは現在できない。

そこで、本研究では Fischer-Tropsch 反応実験を惑星科学上重要であると考えられる条件（(10-4bar < P < 0.3bar)、H₂/CO 比(0.25 - 1000)）で行った。主生成物であるメタンの生成率を測定し、その圧力依存性と H₂/CO 比依存性について調べた。また Fe と Ni 触媒について低圧における性質の違いを比較した。

実験は、生成物の収率が低いことが予想されるため閉鎖系で行い、ガスの分析は GC と QMS を用いた。触媒は Fe と Ni を用い、形状は powder とした。実験手順は以下のとおりである：H₂ ガスで表面のクリーニングを行った後（0.3bar, 700K, 1.5-2 時間）、H₂ ガスを排気し（1.5-2 時間）、CO と H₂ の混合ガスを反応容器にいれ反応させた（0.5-15 時間）。本実験装置により得られたデータは、同条件で得られた過去のデータとよく一致し、また高い再現性を示す。

低圧における Fischer-Tropsch 反応実験を行った結果、Fe 触媒によるメタン生成は Ni 触媒の場合に比べ大きな圧力依存性を示すことが分かった。この両者の違いは Fe 触媒では表面における CO 不均化反応（2CO → CO₂+C* (吸着 C)）の速度が速く、Ni 触媒では表面 C の水素化反応（C*+4H* → CH₄）が速く進行しているためと考えられる。また、原始地球大気と考えられる H₂/CO 比（0.03-10）に比べ、原始太陽系星雲（～1200）で考えられる H₂/CO 比の方が、Fe 触媒によるメタン生成の圧力依存性が小さくなることも分かった。さらに、低圧になるほど触媒の poisoning（表面 C* のグラファイト化）がメタン生成率に影響を及ぼすことが分かった。

本実験結果は、原始太陽系星雲や原始地球大気における Fischer-Tropsch 反応では、Ni 触媒の反応率が Fe 触媒のそれを 2 桁以上上回ることを示している。Ni の宇宙存在度は Fe の約 1/20 なので、これまで考えられていた Fe 触媒ではなく、Ni 触媒によるメタン生成が重要であることが示唆される。