

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステイナブルテクノロジー

大項目	3. 資源・エネルギー
中項目	3-3. 資源化
小項目	3-3-4. メタンの部分酸化 1 合成ガスの製造

概要（200字以内）	
<p>メタンの部分酸化は、合成ガス製造のみならず合成ガスを経由するクリーン液体燃料製造の観点からも注目されている。最近では、水蒸気改質、二酸化炭素改質と組み合わせた酸化的改質についても盛んに研究されている。Ni系、貴金属系 (Ru, Rh が中心) 触媒について検討例が多い。貴金属使用量の低減、触媒活性の向上とともに炭素析出の抑制が重要な検討課題である。また、反応熱の効率的な利用を可能とする反応器の設計が求められている。</p>	
現状と最前線	
<p>メタンを主成分とする天然ガスを原料として製造される合成ガスは、有用な化学原料である。特に最近では、天然ガスのクリーン性とその有効利用の観点から天然ガスから液体燃料を合成する GTL (Gas to liquid) 技術が注目されている。GTL プロセスは、合成ガスを製造するプロセスと合成ガスから液体燃料を合成するプロセスに大別され、現行では、GTL プロセスの総建設費の 60% 程度を合成ガス製造プロセス関連の建設費が占めており、エネルギー消費量にする割合も高いことからそのコスト低減・省エネルギー化が切望されている。このような背景からメタンの改質による合成ガス製造技術の改良は非常に重要な課題となっている。</p> <p>メタンからの合成ガス製造技術として水蒸気改質 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$)、部分酸化 ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$)、二酸化炭素改質 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) がある。水蒸気改質および二酸化炭素改質は、大きな吸熱反応であり外熱式多管反応器が用いられ、平衡の制約から反応は高温で行われる。部分酸化は、不可逆な発熱反応であり理想的に反応が進行すれば外部からの熱供給を必要としない省エネルギー型のプロセスの構築が可能である。しかし、部分酸化反応は、Rh 等の貴金属を担持したモノリス触媒等の例外はあるものの一般的な触媒上では、まず、完全酸化が進行し、続いて水蒸気改質および二酸化炭素改質が進行する二段階機構で進行していると考えられている。二段階機構で反応が進行する場合、触媒層の入口付近で燃焼反応が進行し局所的な著しい発熱 (ホットスポット) が生成する。また、酸素が消費された触媒層後段で</p>	

改質反応がゆっくり進行するために触媒層は大きな温度勾配を持つ。従って、酸素の濃度勾配による酸化還元雰囲気変動とホットスポット生成による温度勾配に耐久性を備え、後段の改質活性に高い活性を示す触媒の構築が重要な検討課題である。完全酸化によって生じた反応熱を効率よく改質反応で利用できればプロセス全体の効率を向上が可能となる。このような観点から、オートサーマル改質に関する検討も行われている。

部分酸化では、炭素析出の抑制が重要な課題となっている。貴金属系担持触媒が有効であることが報告されているが、資源の有効利用やコストの観点から使用量の低減が求められている。より汎用性のある Ni 系担持触媒では、炭素析出が著しく、その抑制が不可欠である。炭素析出の抑制については、(1) 担持する金属粒子の微粒子化、(2) 硫黄やアルカリ金属またはアルカリ土類金属などの塩基性酸化物の微量添加、(3) 担体の格子酸素の利用、(4) 貴金属の微量添加等が有効であると提案されており、それぞれ検討が進められている。

ホットスポットの生成の抑制についても微量の貴金属の添加が有効であることが報告されている。さらに完全酸化反応で生じる反応熱の有効利用の観点から断熱型の反応器の構築等が試みられており、反応器の設計についても欧米の企業を中心に検討が進められている。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

高い炭素析出抑制能を具備する触媒の設計・構築に不可欠な炭素析出機構の解明

高圧反応条件下においても高い炭素析出抑制能を備えた担持金属触媒の設計・構築。特に貴金属を使用せず安価な金属 (Ni 等) を用いた触媒の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

外部からの熱供給を必要としない省エネルギー且つ小型の合成ガス製造プロセスの構築およびこれを利用したメタン等の炭化水素を原料とするクリーン液体燃料製造プロセスの構築

キーワード

天然ガス・合成ガス・水素・液体燃料化・クリーンエネルギー

(執筆者：宍戸 哲也)