

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	3-3-5. メタンの部分酸化2 ホルムアルデヒドの合成

概要（200字以内）

メタン-酸素系での部分酸化による、ホルムアルデヒド・メタノールの合成は、シンプルケミストリーに有効な技術である。過去の報告事例は反応圧力・触媒の有無・気相添加剤の有無により大きく分類できる（図）。メタン転化率 10%でのホルムアルデヒド等の選択率が 70%以上が工業化への分岐点と言われているが、現在は基礎研究段階であり、今後の応用研究・プラント実証研究が期待される。

	無触媒反応	触媒反応	気相添加剤混合
高圧	◎	◎	○
常圧（低圧）	△	◎	○

（報告数：◎>○>△）

メタン部分酸化反応の分類

現状と最前線

現在、ホルムアルデヒドはメタノール酸化で製造されており、メタノールは工業的には合成ガスを経由する多段反応で製造されている。国内需要はメタノール約 200 万ト/年、ホルムアルデヒド（ホルマリンの形態で）約 100 万ト/年であるが、全量輸入に頼っている。また、近年の原油高に連動する形でメタノールの国際市況が上昇しており、トン当たり 2002 年度で \$130 レベルであったものが 2006 年度には \$350 レベルに上昇した。

メタン-酸素から 1 段でホルムアルデヒド等を合成するメタン部分酸化反応は、シンプルケミストリー・省エネルギーが達成できる技術として世界各国で研究されている。メタン転化率に対するホルムアルデヒド等の選択率を図に示すが、反応が進むにつれ逐次酸化による CO_x 生成が急増し、選択率が低下する。コマーシャルターゲットはメタン転化率 10%で選択率 70%以上の領域である。

メタン部分酸化反応は、古くは 1932 年 Newitts らによる報告があるが、特に 1980 年代以降の報告が多い。1988 年に Gesser らが無触媒高圧反応で 451°C、50atm でメタン転化率 9.5%、選択率 76%という高収率を報告しているが、1993 年の Foulds らや 1994 年の Casey らが再現性が確認できないなどの報告もあり、現在も議論が続いているところである。

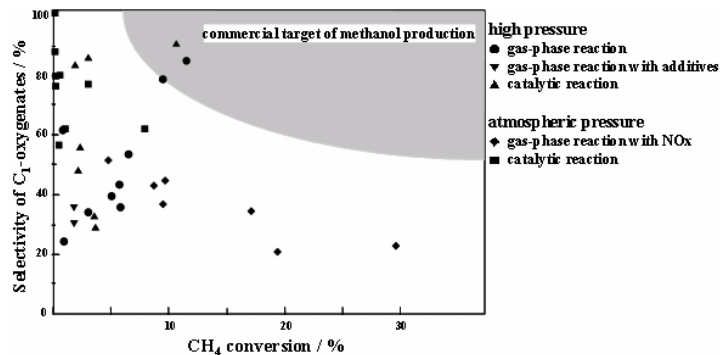


図 メタン酸化におけるターゲットと報告例

一方、触媒反応ではメタン転化率1%前後での反応性を考察し、反応機構や活性種を検討する研究が多く、収率増大に関する報告が少なかったが、2000年に上野らが常圧触媒反応としてシリカ担持モリブド珪酸触媒を用いると600°Cでメタン転化率20%、ホルムアルデヒド選択率90%という高収率の結果を報告している。また、気相添加剤の混合での反応としてはNO_xの添加により反応が促進されることが知られており、1994年にIrustaらがメタン転化率9.7%でホルムアルデヒド等選択率41%、1999年にTengらがメタン転化率10%でホルムアルデヒド等選択率が70%以上となることを報告している。

また、工業プラントの例としては、ロシアでの高圧気相反応による5-10MPa、380-480°Cの条件下でのメタノール1万トンの生産、あるいはルーマニアでのNO_x添加常圧気相反応による200トンのホルムアルデヒド等生産プラントがあるが、いずれも選択率が低い領域での運転である。

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

この20年で工業化の分岐点と言われているメタン転化率10%、ホルムアルデヒド等選択率70%以上を達成したとする報告が数件出されている。10年前はメタノール価格が低く、安定していたため、次のステージへ進む研究はなかった。近年のメタノール価格の高騰、あるいは原料多様化、天然ガスシフトの国策を背景としたミゼットプラント、パイロットプラントへ向けての実用化研究が課題である。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

10年後にはエネルギーセキュリティの面からの天然ガス利用技術として合成ガスを経由するGTL（ガス・トゥ・リキッド）、DME（ジメチルエーテル）製造技術が確立されてきていると考えられる。多様な原料オプションを持つ意味でのコマーシャルプラントへ向けたメタン部分酸化反応に対する各技術のフェージビリティスタディーが必要である。

キーワード

メタン・ホルムアルデヒド・メタノール・部分酸化反応

(執筆者：竹本 哲也)