

メタンケミストリー触媒の開発動向

アイシーラボ 室井高城

1. はじめに

日本の石油化学は石油から液体燃料を製造する際に副生するナフサを原料として発展してきた。石油価格は生産地が偏っているため乱高下しているが、長期的には\$50から\$70/bblに高騰することが予想されている。一方、天然ガス(メタン)は石油の数倍の埋蔵量があり燃料や化学品原料として用いることによりCO₂を大幅に削減することができる。メタンを原料とした最新の触媒プロセス動向を述べる。

1. メタン原料

人類は既に約1兆バレルの石油を消費してしまった。新たな油田の発見は乏しく2020年までにオイルピークが来ると予想されている。更に異常気象など近年世界的にCO₂による地球温暖化が深刻な問題となってきた。天然ガスの埋蔵量は石油換算で4.8兆バレルある。シェールガスに数%含有するエタンは米国では、ほぼ100%エチレンに転換され安価なエチレン誘導体として世界市場に登場する。今後、メタンは石油の約1/4の価格で推移すると推定されてお

り石炭、石油に比べ同一発熱量で最もCO₂の生成は少ない。液体燃料の需要は2040年までにOECDでは10%減少するが、新興国では車の保有台数が急速に増加するため世界全体では3,800 BPDから7,000BPDへ約80%増加すると予想されている。日本のガソリン需要は2013年3,771万kLから2030年には最大2,100万kLの57%に激減すると予想されている(Fig.1)。それに伴いガソリンの副産物であるナフサの生産量は1,135万トンに減少するので、国内のナフサからは168万トン/年のエチレンと142万トン/年のプロピレン、24.2万トン/年のブタジエンしか製造できないことになってしまう。石油化学原料は従来のような輸送燃料の副産物であるナフサに頼ることは困難となりつつある。

百万kL原油換算

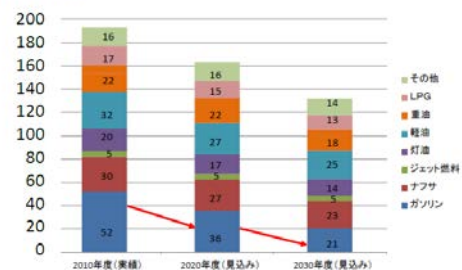


Fig.1 日本の燃料需要予測 1)

メタンは安定であるためメタンを化学品に転換するには 1) 改質による合成ガスの利用 2) 合成ガスを用いたメタノールの利用研究が行われてきたが、3)メタンの直接化学品への転換が必要である。メタンケミストリーを進展させないと日本は、将来実現されなければならない 2050 年頃(34 年後)の再生可能エネルギーを用いた水素社会が来るまで生き残れないことになる恐れがある。

2. メタンの改質

アンモニアやメタノールは天然ガスの水蒸気改質によって得られる合成ガスが原料として用いられている。合成ガスの製造には CO₂を用いたドライリフォーミングが開発されているが、CO/H₂=1/2 の合成ガスを得るには理論的にはメタンは CO₂ の 3mol 倍必要で吸熱反応熱をメタンの燃焼で補う熱量を計算すると CO₂ 1mol にメタンが約 8mol 必要となる。それでも CO₂ を削減するのにメタンを用いることはできる。

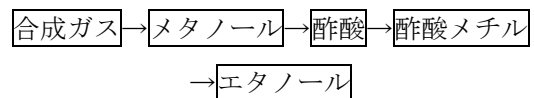
超高 SV(GHSV100 万 h⁻¹)で RhSm/Al₂O₃ などの触媒で部分酸化(CPOX)すると合成ガス(CO/2H₂)が容易に得られる。発熱が有効に利用できればコンパクトな合成ガス製造プロセスとなる。LNG を原料とした C1 ケミストリーの新たな出発手段となり得る。

1,500°C の高温で、無触媒で部分酸化するとアセチレンが得られる。アセチレンの収率は約 30%であるが、副生成ガスは CO/H₂ であるので化学品原料として用いる

ことができる。BASF はこの方法で 1,4-BG を製造している。

3. C1 ケミストリー

合成ガスから FT 合成による液体燃料の製造が行われるようになった。Ru/meso-ZSM-5 を用いると C₅-C₁₁ パラフィンが 80%で得られイソパラフィンの選択率が高い($i/n=2.7/1$)。メタノール合成触媒とのハイブリッド触媒 (Cu/Al₂O₃+Pd/β-ゼオライト)では C₄ パラフィンを 90%以上の収率で得ることができる。合成ガスからエタノールの直接合成では前段 RhMn/SiO₂ と後段 CuZn/SiO₂ 触媒が試験されている。BP は合成ガスからメタノールを得、Rh により気相でカルボニル化により酢酸を合成し、Cu で酢酸メチルの水素化分解を行うエタノール合成プロセスを開発し BP SaaBre プロセスと名付けた。²⁾



中国では宇部興産の開発したシュウ酸ジメチル経由の EG の製造プラントが相次いで建設されている。合成ガスからの化学品の製造ではエタノール, EG, 酢酸, 酢エチ, 酢ビなどの含酸素化合物の合成が有利である。

4. メタノールケミストリー

中国では既に大連化学物理研究所や UOP の開発した MTO プロセスと Lurgi 社の開発した MTP (Methanol to Propylene)が相次い

で稼働を始めている。中国では石炭原料のメタノールが用いられているが、米国では BASF がメタン合成ガスのメタノールをから MTP によりプロピレン 47.5 万トン/年プラントをテキサス州に建設すると発表した。中国はメタノールを大量に輸入するため大規模メタノール製造工場の建設を米国で進めているが、中国科学院 (CAS) と BP は、米国西海岸で現地企業との合弁で巨大なメタノールプラントを建設し、中国の大連でエチレン・プロピレン (MTO) 100 万トン/年を製造する計画を打ち出している。更に中国大連化学物理研究所はメタノールから *p*-キシレンの流動層による製造プロセスを開発し工業化した。触媒は Ag/ZSM-5 又は ZnP/ZSM-5 だと思われる。ZnP/ZSM-5 では Xylene 収率 24% で *p*-Xylene の選択率は 89.4% である。³⁾

Celanese 社はメタノールのカルボニレーションによって得られる酢酸の還元によるエタノールプラントを米国の Texas, 続いて中国の南京に建設した。酢酸転化率 24%, エタノール選択率 92%, 酢酸エチルは生成しない酢酸のエタノールへの還元触媒は Pt-Sn/CaSiO₃ が開示されている。⁴⁾

メタノールの脱水により得られる DME から MOR を用い気相でカルボニレーションすると酢酸メチルが得られる。酢酸メチルは水素化分解によりエタノールとメタノールが生成する。

5. メタンケミストリー

メタンの直接酸化によるメタノールの収率は低い。酸化剤に過酸化水素を用いると Cu-Fe/ZSM-5 により転化率 10%, 選択率 90% のメタノールが得られる。

N₂O を用いると Fe/ZSM-5 により転化率 60~80mol%, 選択率 80~95 % のメタノールが得られる。

Olah はメタンを酸化して得られるホルムアルデヒドからギ酸メチルを経由したメタノール合成法を提案している。メタンの酸化二量化ではナノ触媒が開発され米国の Siluria 社において 2015 年パイロットプラントが稼働を始めた。触媒はバクテリアの殻形状を用いて調製されたナノワイヤー触媒 (20%Mg5%NaLa₂O₃) で活性が高く Bulk の触媒と比べて約 200°C 低温で反応が可能で CH₄/O₂=5.5, 650°C, メタン転化率 20%, C₂ 選択率 60% であるが反応層をシリーズにつなぎ反応層の間から膜分離でエチレンを分離し同時に反応熱を利用して経済性を高め 30 数% の C₂ を得ている。最終的に液体燃料の合成を目的としている。実験室では電界紡糸によって得られる La₂O₃CeO₂ ナノファイバー触媒が 520~230°C において転化率 40%, C₂+ 選択率 55%, 収率 22 % を示している。⁵⁾ メタンとハロゲンからハロゲン化メチルが合成されるが、ハロゲン化メチル経路によるプロピレン又はガソリンの製造研究が行われている。ZSM-5 が検討されている。副生するハロゲンのリサイクルが課題である。メタンと軽質オレフィンから Ag/ZSM-5 により増炭反応が生じる

ことが馬場に見つけられている。軽質オレフィンにメタンの捕集材として用い増炭化合物を熱分解しオレフィンとしてリサイクルさせれば、メタンからオレフィンを合成するプロセスに成り得る。大連化学物理研究所の Wang らによって見つけられたメタンの Mo/ZSM-5 による脱水素環化によるベンゼンと水素の製造では Mo は Mo₂C となり活性を示す。産総研の張戦国らは触媒に析出するカーボン質は高温水素で再生できることを見つけ連続流動層のベンチプラントを稼働させている。大連化学物理研究所は石英と Fe メタロシリケートを空气中 1,700 °C で溶融して得られる Fe/SiO₂ (BET<1m²/g)を用い 1020°C で CH₄ 転化率 32%, 選択率エチレン 52%, ナフタレン 25%, ベンゼン 22%を得ている。60h では劣化はなくカーボンの析出は認められていない。⁶⁾

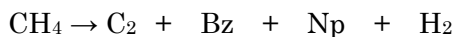


Fig.2 にメタンから誘導される化学品原料を示す。

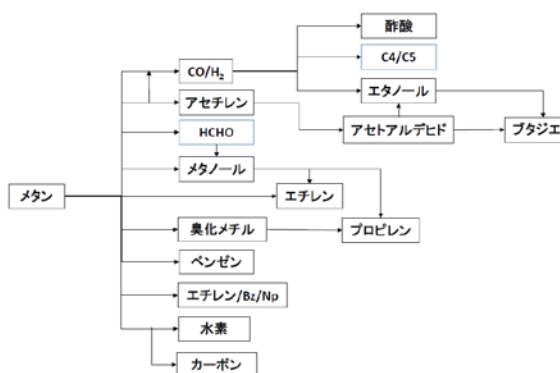
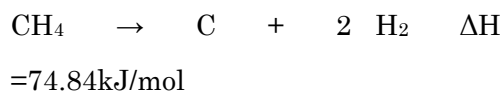


Fig.2 メタンケミストリー

6. メタン分解による水素製造

メタンを分解することにより水素を製造することができる。吸熱反応でカーボンを副生するが、LNG は大量に輸送されていて液体水素の輸送のような課題はない。また副生カーボン海底に埋設しても地殻変動による噴出のリスクはない。



参考資料

- 1) 資源・燃料の安定供給の課題と今後の対応, H24.6.19. 資源エネルギー庁資源・燃料部
- 2) US2011/0004034A1BP
- 3) Jingui Zhang, Weizhong Qian,* Chuiyan Kong, and Fei Wei, ACS Catal. 2015, 5, 2982-2988
- 4) USP 786389 Celanese
- 5) Daniel Noon, Anusorn Seubsai, Selim Senkan, ChemCtChem, 2013, 5, 146-149
- 6) Xiaoguang Guo, et al. Science Vol. 344 May 9, 2014