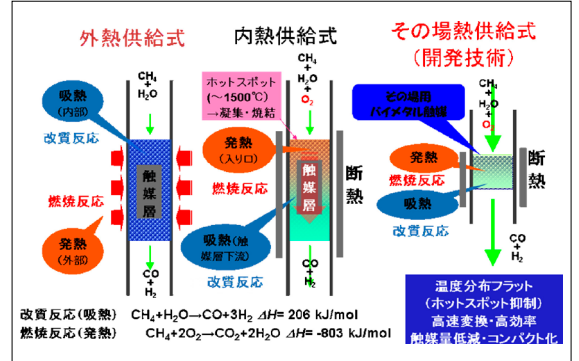


天然ガスから合成ガスに改質する高性能触媒を開発 プラントの高速・高効率化により改質装置を1/4に大幅小型化

天然ガスから内部熱供給式改質^(注1)によって合成ガスを製造する際には、反応の高速化にともないNi（ニッケル）の触媒層にホットスポット^(注2)が生成されます。それにより、これまでは触媒微粒子が凝集して焼結するため、触媒機能が劣化することがありました。本研究ではこの問題を回避できるバイメタル^(注3)微粒子の新規触媒を開発し、「その場熱供給式」の合成ガス製造装置を開発する技術を確認しました。

- 新規開発の合成ガス製造技術により、天然ガスからの低環境負荷での液体燃料（メタノール、ジメチルエーテル等）の製造工程を効率化することができます。
- 新規触媒は、発熱反応と吸熱反応を同一反応場で進行させることで、ホットスポットの生成を抑制し、反応の高速化が実現できるとともに、貴金属類の使用量を減らすことができます。
- 装置を小型化し、触媒の使用量を低減できるため、高効率化および省エネルギー化が期待できます。



競合技術への強み

	改質反応器の大きさ	合成ガスの製造効率	触媒の製造コスト
(1) 外部熱供給式 (既存技術)	大 (2)より10倍以上大きい	△ 体積当たりの生産性が低い	安い Niを主成分とする
(2) 内部熱供給式 (既存技術)	中 8m×15m×2基	△ ホットスポットが発生しやすいため、反応ガスを高速で流せず、装置が大きくなる	高い ホットスポット生成抑制のためにPtなどの貴金属が不可欠
(3) その場熱供給式 (本技術)	小 4m×9m×1基	○ ホットスポットが発生しづらいため、小型化が可能にし、生産性が高い	安い Niを主成分とし、PtやPd（パラジウム）を微量含むバイメタル触媒を使用

▲合成ガス製造技術の比較

①設備の大幅な小型化

天然ガスから合成ガスへの反応が内部で起こる改質反応器（ATR）のサイズと比較すると、内部熱供給式は8m×15m×2基ですが、その場熱供給式では4m×9m×1基と、およそ「1/4の規模」になると見込まれます。

②製造効率の向上

内部熱供給式では、触媒層に通じるガスを高速化するとホットスポットが発生するため、ゆっくり流さなければなりません。開発した新規触媒はホットスポットが生成しにくく「高速変換と製造効率の向上」を実現します。

③劇的なコストダウンの実現

ホットスポット抑制機能を持つ触媒としては、これまでPt（白金）などの貴金属が使われていましたが、本研究ではごく微量の貴金属で表面修飾したNi触媒が、従来の貴金属触媒に匹敵する高いホットスポット抑制機能を示すことを解明。貴金属使用量の低減により、劇的なコストダウンに成功しました。

ここがポイント

Ni触媒の表面に極微量のPt（白金）を含ませただけでホットスポットの生成を抑制できることが判明しました。Niの1/100程度のPtを含ませた時、ホットスポット抑制効果は最も高くなりました。また、この触媒の調製法によって触媒性能に大きな差が出ることも解明しました。

具体的には、極めて微量のPtでも逐次的に担持させることで、Ni微粒子の表面部分のみの修飾が可能となり、微粒子表面にPt-Ni合金相が効率良く形成できることが分かりました。このPtによる表面修飾によってNiの還元性および耐酸化性が向上します。このNiの耐酸化性の向上の結果、本改質反応のように酸化的環境での水蒸気改質反応で、酸素が多い触媒層の入り口付近でもNiが酸化されることなく金属状態を維持し、触媒として機能を維持できるようになりました。また「その場熱供給式」ではメタン自身

の燃焼反応と同時に改質反応が進行するため、燃焼反応で生じた熱が効率的に吸熱反応へと直接供給され、生産効率が高まるとともに、ホットスポットの生成が抑制されるものと考えられます。また同様な効果が、Ni触媒表面にPd（パラジウム）を極微量含浸させて、修飾したバイメタル触媒でも確認されています。

ブレイクスルーへの道のり

2000年：それまで行ってきたメタン改質触媒研究を踏まえ、酸素を触媒層に導入する酸化的改質触媒研究をスタート。当初は触媒層温度分布測定を熱電対で行い、触媒としては単独金属の特性を評価する研究をしていた。

2001年：天然ガスから液体燃料を製造するGTL（Gas to Liquid）プロセスでは、合成ガス製造法が外熱式の水蒸気改質からオートサーマル改質（ATR^(注4)）にシフトしつつあった。合成ガス製造法のさらなる高効率化のため、触媒層へ酸素を供給し、燃焼熱を直接改質反応へ供給する「その場熱供給型」の酸化的水蒸気改質反応を検討。ここで生じるホットスポット生成の問題を回避するために新たな触媒を開発する必要が生じ、単独金属触媒の特性評価を踏まえたバイメタル触媒の設計に関する研究をスタート。この研究コンセプトに対して、石油公団技術交流調査事業より支援を受ける。

2002年：連携企業として千代田化工建設株式会社との共同研究がスタート。触媒層温度分布測定を赤外線サーモグラフィで行う研究を開始。手間のかかる熱電対^(注5)での温度分布測定から、より精密で正確な触媒特性評価が可能となる。

2004年：Pt-Niバイメタル系触媒の調製法検討の中から、有力な触媒の設計指針を得る。この成果はPtの使用量低減に貢献した。

2005年：それまでの研究成果をベースに産業技術研究助成に応募して採択される。特に、触媒設計技術の確立と機構解明のために、微粒子構造解析という観点から奥村先生および宮尾先生との共同研究を実施。

2006年：X線吸収微細構造分析法（EXAFS）と電子顕微鏡観察を併用した触媒の構造解析結果にもとづき、洗練されたバイメタル構造の構築を実現する。またPtのみでなく、より安価なPd（パラジウム）を用いたバイメタル触媒の開発にも成功。

2007年：バイメタル触媒が、実用条件の圧力領域でも炭素析出耐性を持つ触媒であることを確認。

■サクセス・キー

ホットスポットを所与の問題とらえていた従来の観念から脱却し「ガスを速く流してもホットスポットが発生しにくい触媒を開発しよう」と着想した

ことが、最大の成功の鍵と言えます。

また、新しいバイメタル微粒子の触媒を開発する段階では、基礎としてNiやPtなどそれぞれの金属の研究を地道に積み重ねていたことで、Niを基材としてPtの特性を活かす触媒というアイデアが浮かびました。

■ネクスト・ストーリー

これまでGTLプロセス^(注6)をターゲットに、天然ガスから合成ガスを製造する際に有効となる触媒に関する研究を進めてきました。しかし、本研究で見出された成果は、他の炭化水素を原料とする酸化的改質反応にも適用できる可能性をもっています。例えば燃料電池用酸素の製造には、原料として都市ガスやガソリン、メタノール、灯油など、様々な炭化水素を用いることが想定されているため、本研究で開発された「その場熱供給式用バイメタル触媒」を用いることで、高効率化を図ることが期待できます。現在行っている研究をスケールアップできれば、こうした方向への展開も可能になると考えています。

(注1) 改質 (reforming) とは、狭義ではガソリンの炭化水素の構造を変え、とくにオクタン価を改善することを指す。一般には石油や天然ガスなどに水や酸素などを作用させて、分子構造を変化させることを言う。熱による場合は熱改質、水蒸気を作用させる場合は水蒸気改質という。ここでは特にメタンに水を作用させて、水素とCOを得ることを指す。

(注2) ホットスポットとは、周囲に比べて高温になっている部分のこと。

(注3) バイメタル (bimetal) とは、2種類の異なる金属によって構成される材料のこと。

(注4) ATR：供給される燃料の一部を酸化させ、得られた熱で残りの燃料の水蒸気改質を行うことにより、外部からの熱供給なしで改質する方式（内部熱供給式）。

(注5) 熱電対：熱起電力の異なる2種の純金属または合金でつくられた線の先端を溶接し、温度を測定するセンサ。最近では各種のサーミスター（熱感感性抵抗体）が用いられるため、おもに300℃以上の高温測定に使われることが多い。測定する温度範囲によって金属の組み合わせを変える必要がある。

(注6) 天然ガスを一酸化炭素と水素に分解後、分子構造を組み替えて液体燃料などを作る製造プロセスのこと。

