



# メタネーション

広島大学 自然科学研究支援開発センター  
齊間 等

1



## 目次

- (1) 日本のエネルギーにおけるメタンの位置づけ
- (2) メタンの構造と特性
- (3) 天然ガスと都市ガス
- (4) なぜ、メタネーション？
- (5) メタネーション反応機構と触媒
- (6) メタネーション・プロセスの開発状況
- (7) アンモニアメタネーション

2



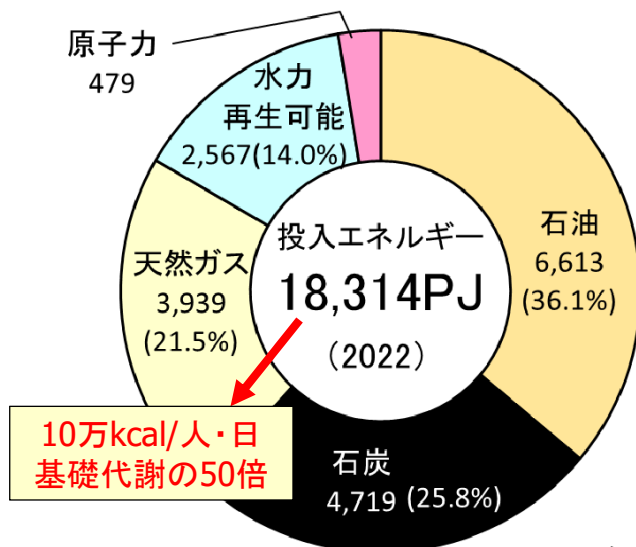
# (1) 日本のエネルギーにおける メタンの位置づけ



## 日本のエネルギー消費量

☆日本全体で 18,314PJを投入(消費)

- ・天然ガス(メタン)は20%強を占める重要なエネルギー  
(7,200万トン, 約1,000億m<sup>3</sup>)



10<sup>3</sup>:k(キロ), 千  
 10<sup>6</sup>:M(メガ), 100万  
 10<sup>9</sup>:G(ギガ), 10億  
 10<sup>12</sup>:T(テラ), 1兆  
 10<sup>15</sup>:P(ペタ), 千兆  
 10<sup>18</sup>:E(エクサ), 100京

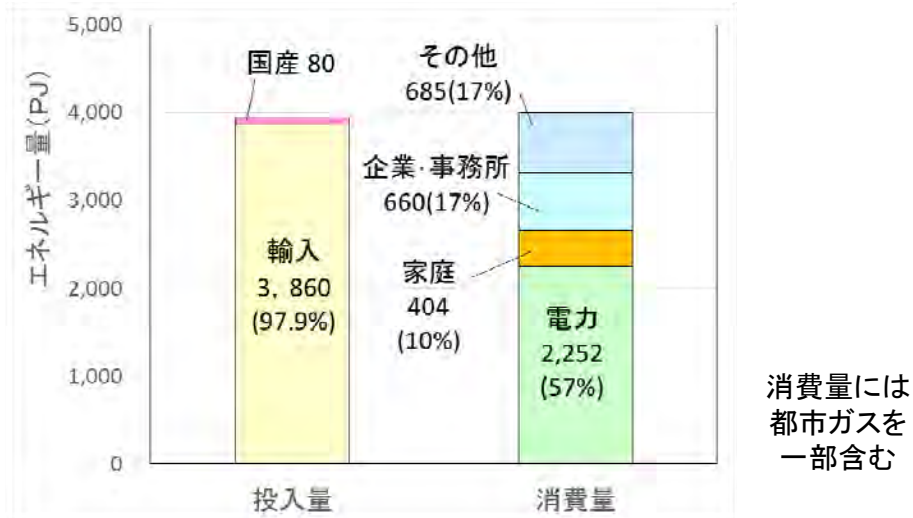


## 天然ガスの消費先

☆天然ガスはほとんどが輸入(国内:新潟, 千葉, 北海道)

☆火力発電での使用が約6割を占める

(東京電力LNG輸入量:2,300万トン>東京ガスLNG輸入量:1,290万トン)



2024年度エネルギー白書より作成

5



## (2) メタンの構造と特性

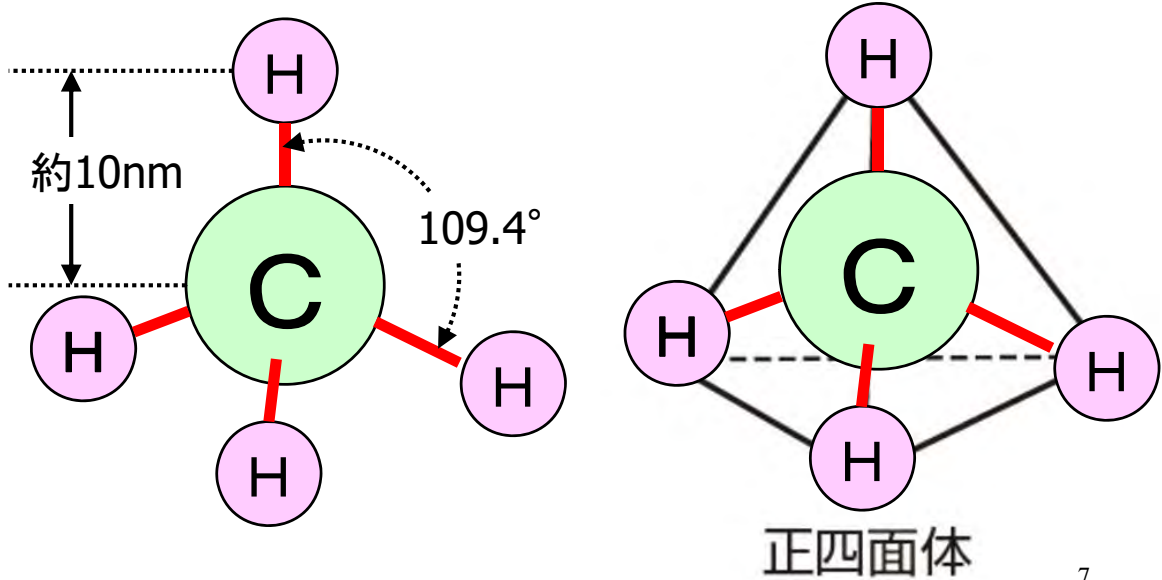
6



## メタンの分子構造

☆四つの水素が正四面体を形成する整った構造

・化学的に安定(生成しやすく、壊れにくい)



7



## メタンの性質

	CH <sub>4</sub>	(備考)
分子量	16.0	
沸点(°C)	-162°C	土星大気表面:-185°C
融点(°C)	-183°C	天王星地表面:-214°C
低位発熱量	36 MJ/Nm <sup>3</sup>	(8,600kcal/Nm <sup>3</sup> )
爆発範囲	5~15%	意外と燃えにくい
ガス比重	0.56	空気(1.0)より軽い
温暖化係数	28	CO <sub>2</sub> (1.0)より温室効果大

8

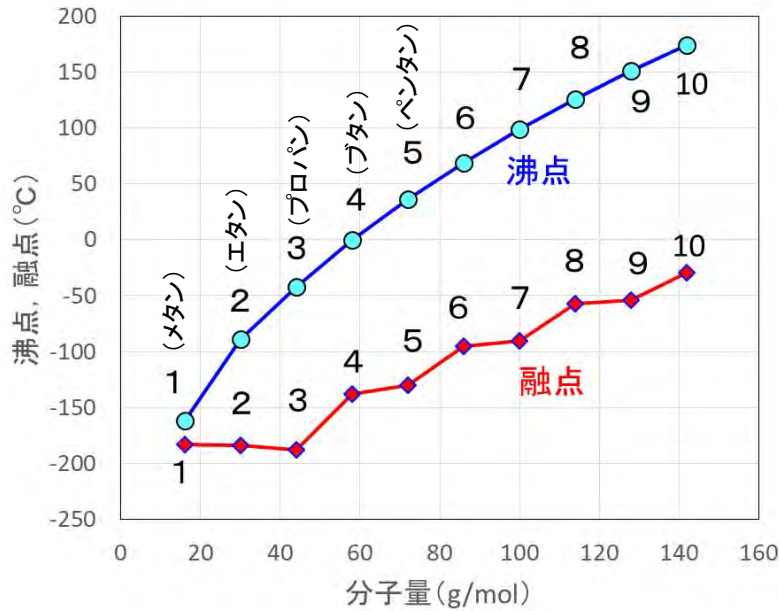


## 炭化水素の沸点と融点

☆沸点: 重さ(分子量)が主な要因

☆融点: 対称性のよい物質は、融点が高い

水: 分子量18 → 沸点: 100°C, 融点: 0°C とっても異常な物質)



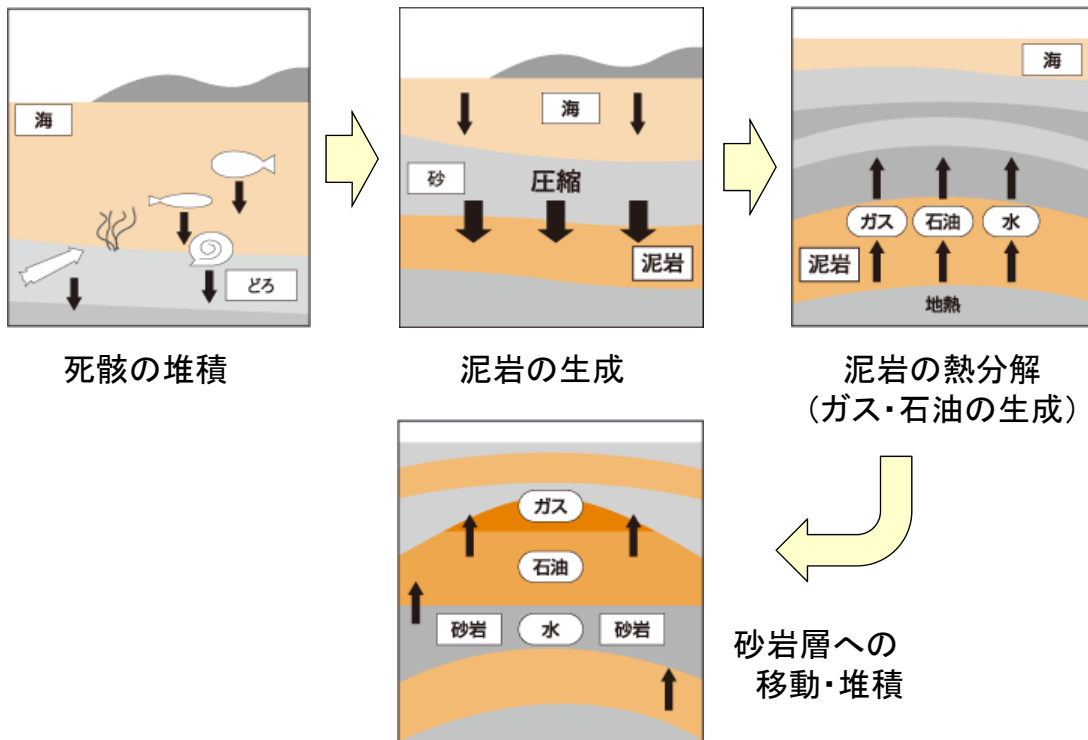
9



## (3) 天然ガスと都市ガス



## 天然ガスの生成過程



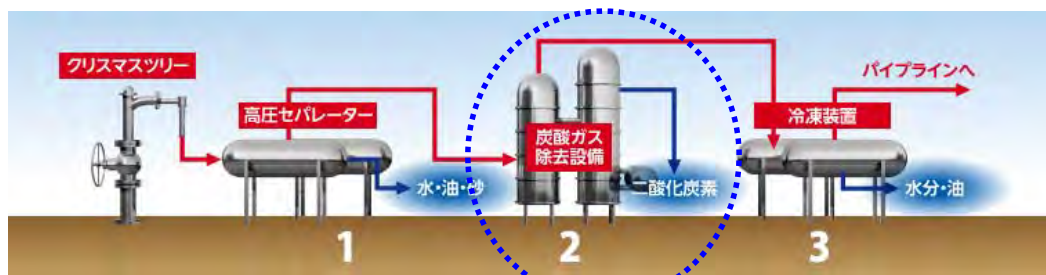
東京ガスHP [https://www.tokyo-gas.co.jp/network/kids/genzai/g1\\_1.html](https://www.tokyo-gas.co.jp/network/kids/genzai/g1_1.html) より作成



## 天然ガスの成分

☆ 天然ガスの平均的成分 (イメージ)  
 メタン: 60%, 二酸化炭素: 40%

水や二酸化炭素を徹底的に除去: 冷凍機内での凍結防止  
 → LNGは、ほぼ純粋なメタンだけで構成されている



井戸元では二酸化炭素を排出

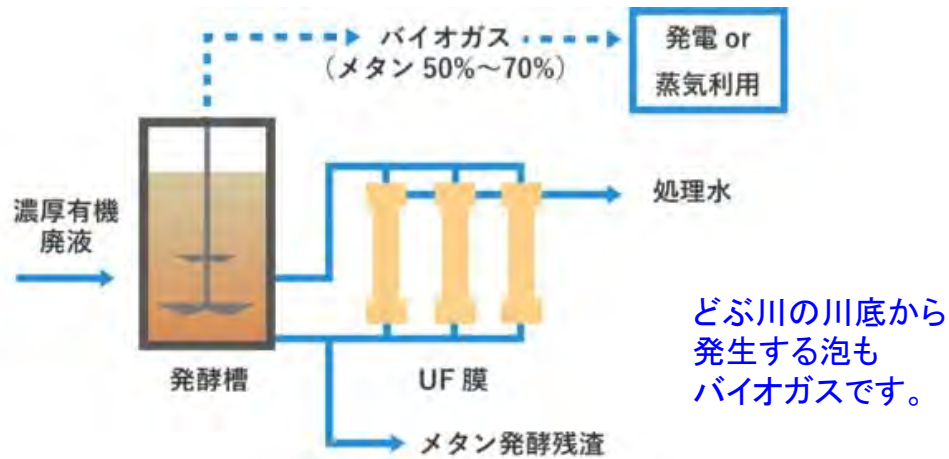
INPEX HP <https://www.inpex.co.jp/museum/03/contents03.html> より作成



## バイオガス

### ☆ 排水処理の嫌気発酵

有機物を発酵により分解し、メタンと二酸化炭素に変換



住友重機械エンバィロンメント HP [https://www.shiev.shi.co.jp/business/waste\\_water/an/index.html](https://www.shiev.shi.co.jp/business/waste_water/an/index.html) より作成

13



## 天然ガスと都市ガス

### ☆ 都市ガスの低位発熱量

45MJ/m<sup>3</sup>

### ☆ 天然ガス(メタン)の低位発熱量

36MJ/m<sup>3</sup>

メタネーション:  
メタンのみが生成

### ☆ 都市ガスの成分例

	メタン	エタン	プロパン	ブタン
組成	89.6%	5.6%	3.4%	1.4%

14



## (4)なぜ、メタネーション？

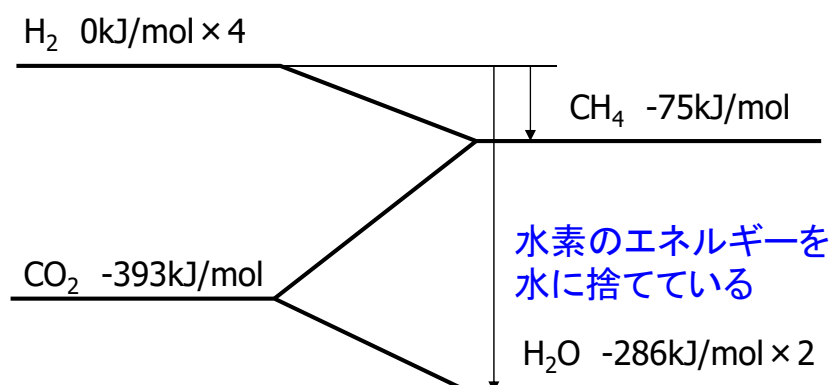
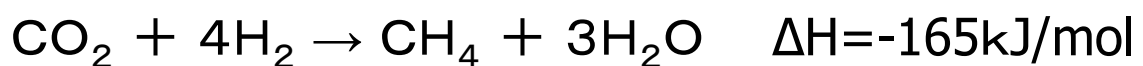
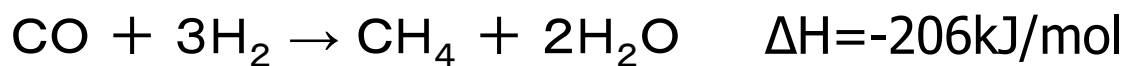
15



### メタネーションのエネルギーバランス

☆COおよびCO<sub>2</sub>のメタン化反応

いずれも大きな発熱反応=エネルギーの損失



16



## なぜメタン？

### ☆水素とメタンの比較

- ・水素: 燃えやす過ぎる → 取り扱いが面倒  
体積当たりの発熱量が低い  
→ メタンの方が燃料として有利  
(インフラが既に整っている)

	水素	メタン
爆発範囲	4～75%	5～15%
最小発火エネルギー	0.02mJ	0.28mJ
低位発熱量	10MJ/Nm <sup>3</sup>	36MJ/Nm <sup>3</sup>

17



## (5) メタネーション反応機構と触媒

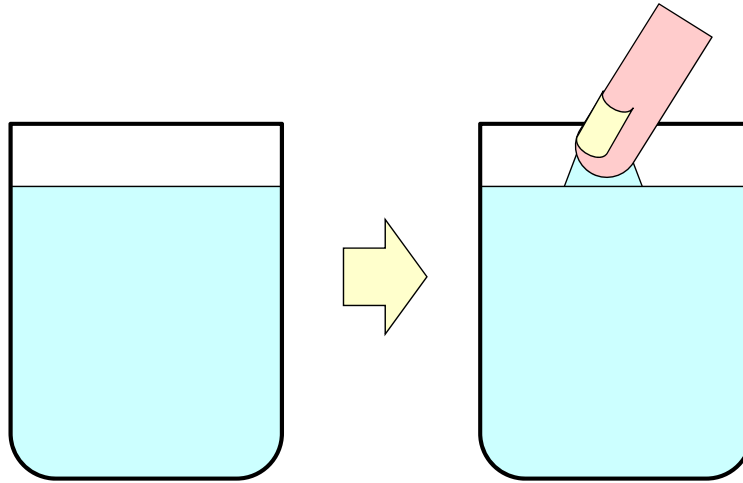
18



## 触媒の基礎知識

☆表面張力で、水がくっつく → どうして？

(チョコちゃんに叱られましょう！)

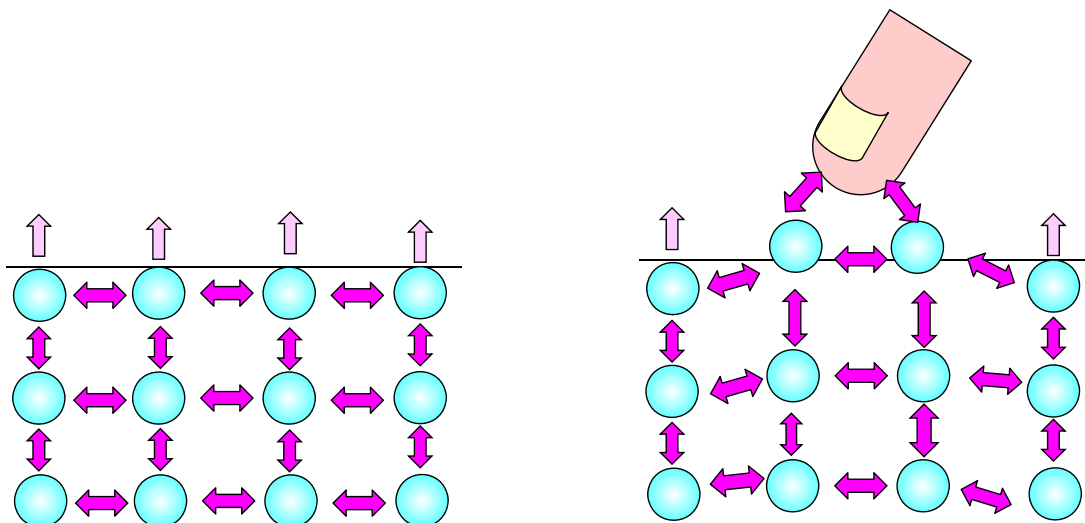


19



## 物質の表面の状態

- ・水の表面は、引き合う相手がいない
- ・くっつける相手が居れば、ひっぱり合う → 表面張力

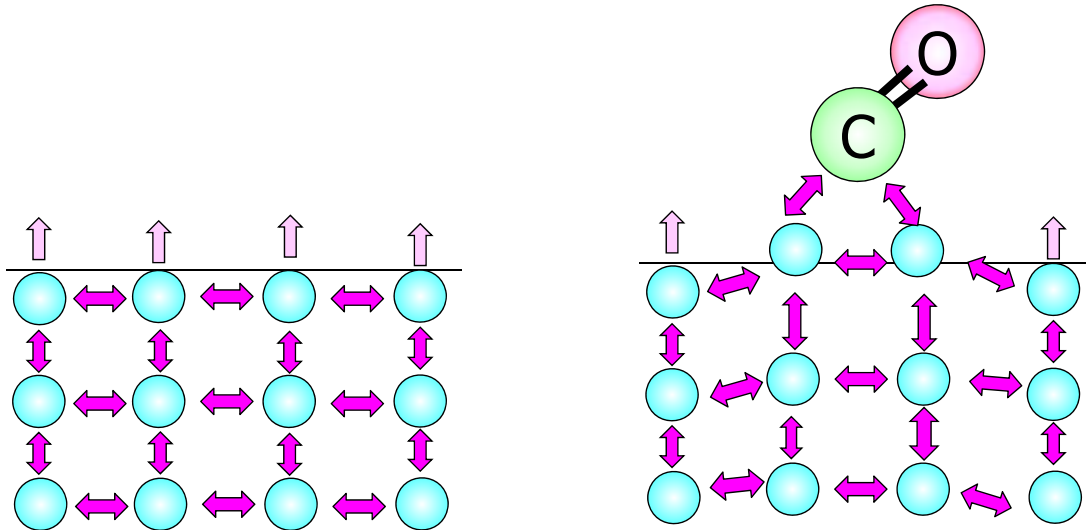


20



## 物質の表面の状態

- ・水の表面は、引き合う相手がいない
- ・くっつける相手が居れば、ひっぱり合う → 表面張力



21



## 二酸化炭素について

二酸化炭素って...

- ☆ 実にややこしい物質です。
- ☆ まさに怪人二十面相
- ☆ 固体(ドライアイス)から、いきなりガスに変化
- ☆ 直線状だったり、グニャグニャ曲がったり...

と言う事で、ここからは面倒なことが多いので、  
覚悟して聞いて下さい

22



## 二酸化炭素の性質

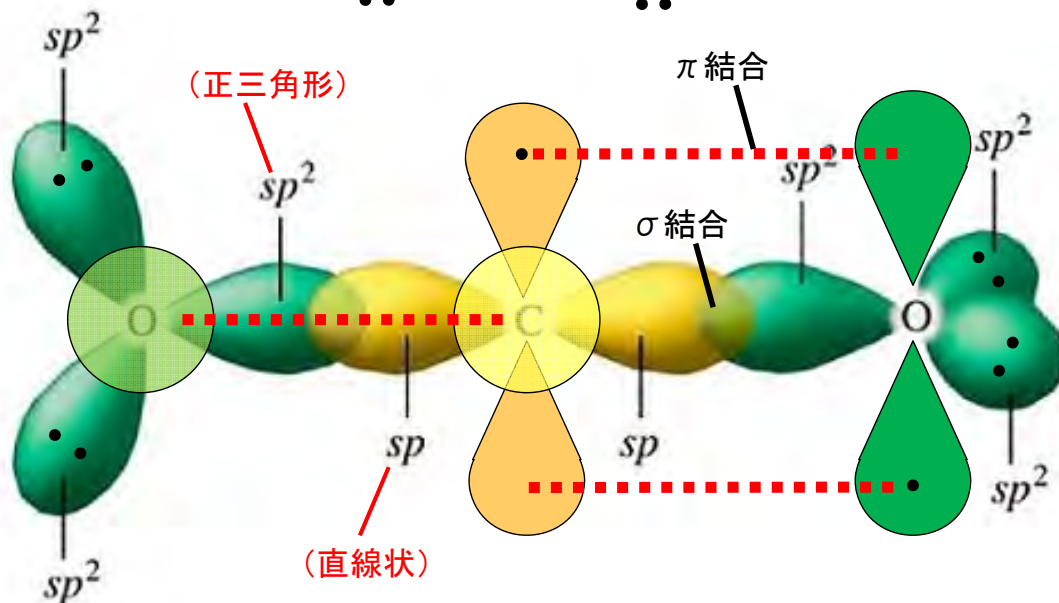
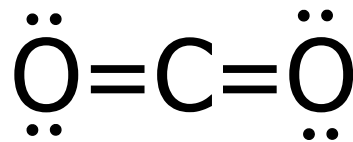
☆二次元では極性が無い，三次元では強い極性がある

分子量	44.0g/mol
色・臭い	無色無臭
水溶液	酸性
水への溶解度 (20°C, 1atm)	0.88cc/cc (1.7mg/cc)
双極子モーメント	0(無極性)
<b>四重極子モーメント</b>	<b>0.65</b>

非常に大きい  
 $N_2: 0.27$   
 $CO: 0.34$



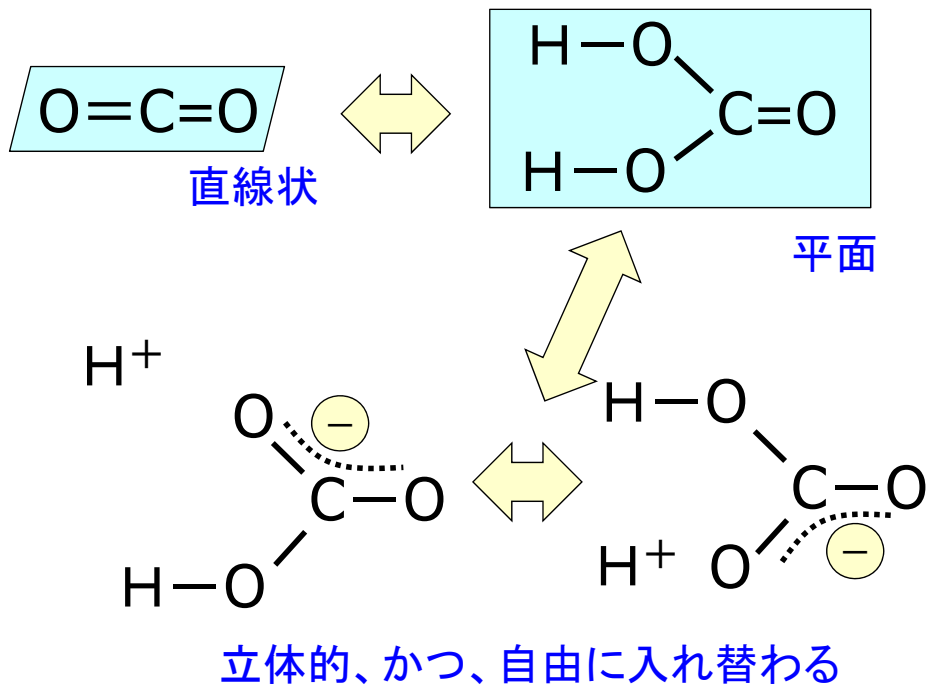
## 二酸化炭素の構造





## 二酸化炭素の性質

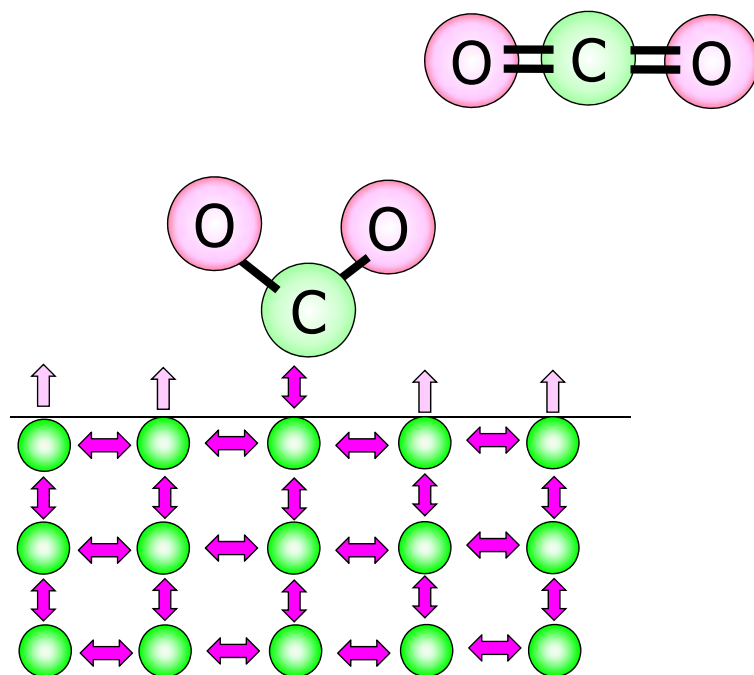
・二酸化炭素は、実に奇妙な物質である



25



## 二酸化炭素の水素化過程イメージ

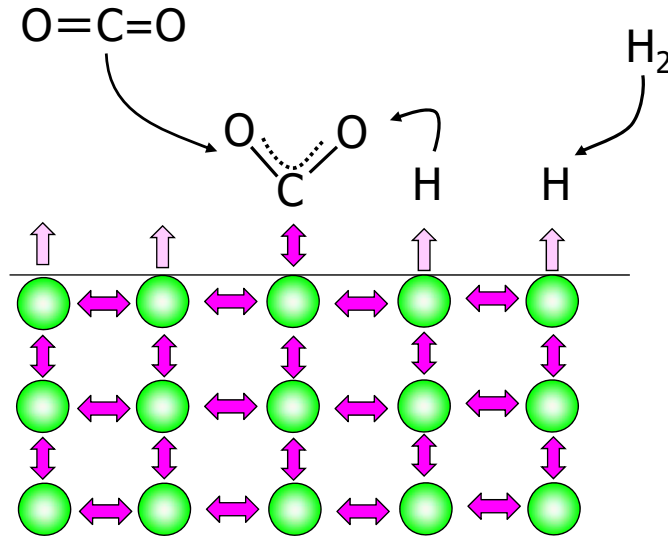


26



## 二酸化炭素の水素化過程イメージ

- ・二酸化炭素：表面で四重極開裂を生じ、強く吸着
- ・表面で解離した水素原子と反応 → 還元される  
(酸素を奪われる)

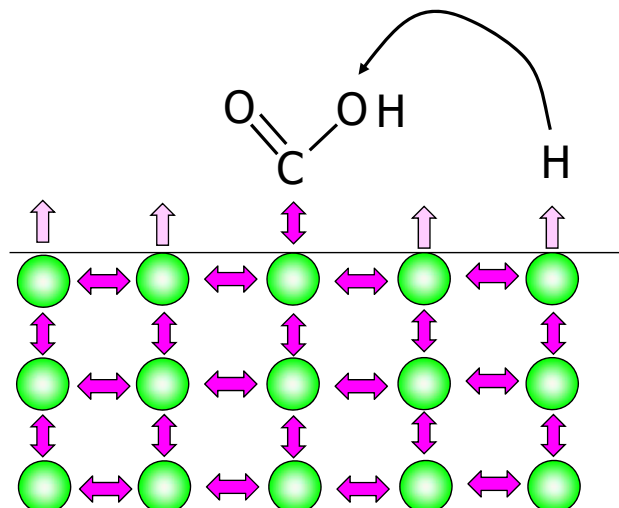


27



## 二酸化炭素の水素化過程イメージ

- ・二酸化炭素：表面で四重極開裂を生じ、強く吸着
- ・表面で解離した水素原子と反応 → 還元される  
(酸素を奪われる)

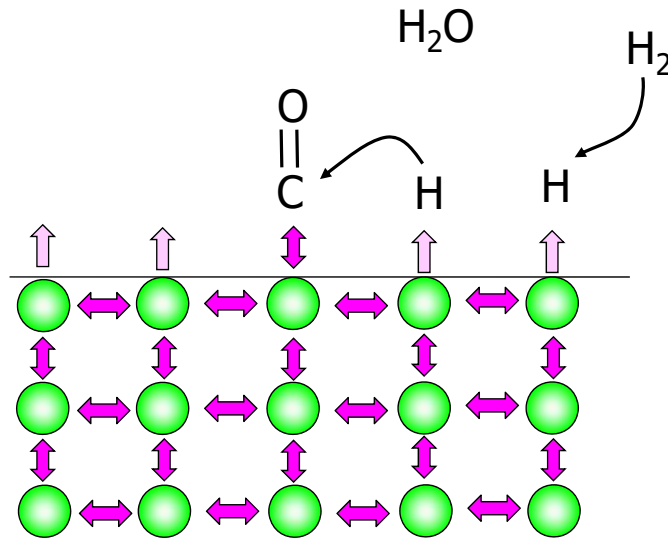


28



## 二酸化炭素の水素化過程イメージ

- ・二酸化炭素：表面で四重極開裂を生じ、強く吸着
- ・表面で解離した水素原子と反応 → 還元される  
(酸素を奪われる)

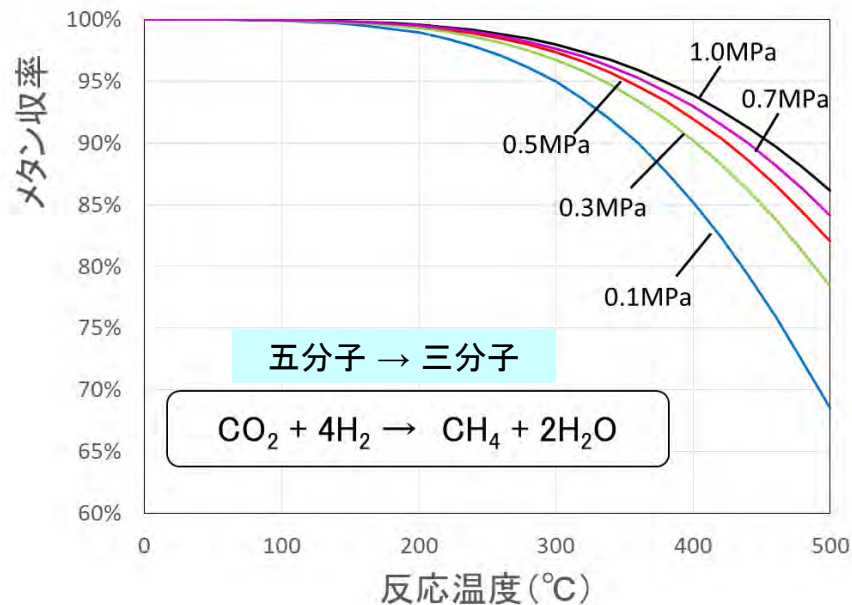


29



## メタネーションの化学平衡

- ・低温・加圧が有利 ← 発熱反応, 体積の減少する反応
- ・300~400°Cで活性な触媒 ⇒ 低圧でメタン収率 ≥ 90%

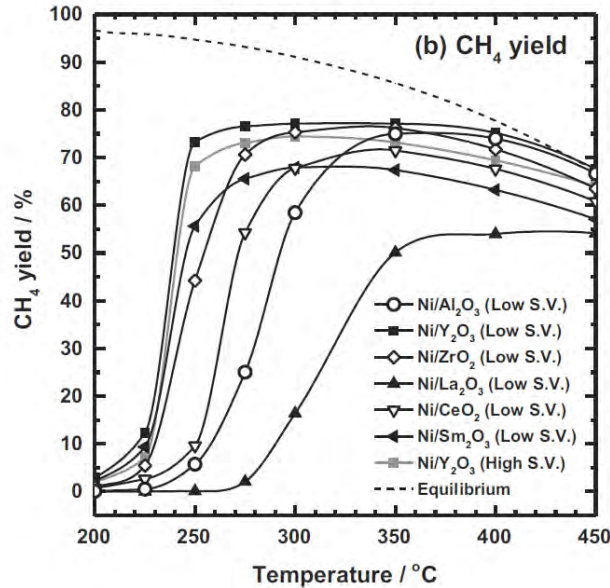


30



## 二酸化炭素のメタネーション用触媒

- 担持Ni触媒が活性が高い
- 担体種(主に金属酸化物)によって、活性が異なる



常圧  
CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 10:40:50  
SV = 20,000L/kg·h

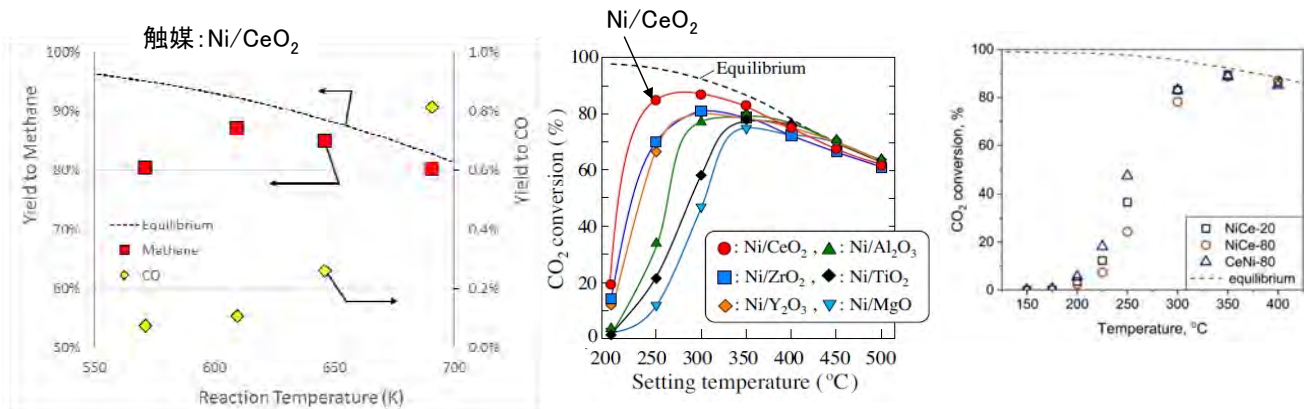
H.Muroyama et al., J. Catal., 343 (2016) 178-184

31



## 二酸化炭素のメタネーション用触媒

- ☆近年は、酸化セリウム(セリア)担持Ni触媒が主流  
(同じ酸化セリウムでも、製造法や処理方法により活性が異なる)



左: H. Saima, et al., J. Chem. Eng. Japan, 56 (2023) <https://doi.org/10.1080/00219592.2023.2248176>

中: C. Fukuhara, et al., Applied Catal. A General, 532, 12 (2017)

右: K. Fujiwara, et al., J. Japan Petro. Inst., 64(5) 261 (2021)

32



## (6) プロセスの開発状況

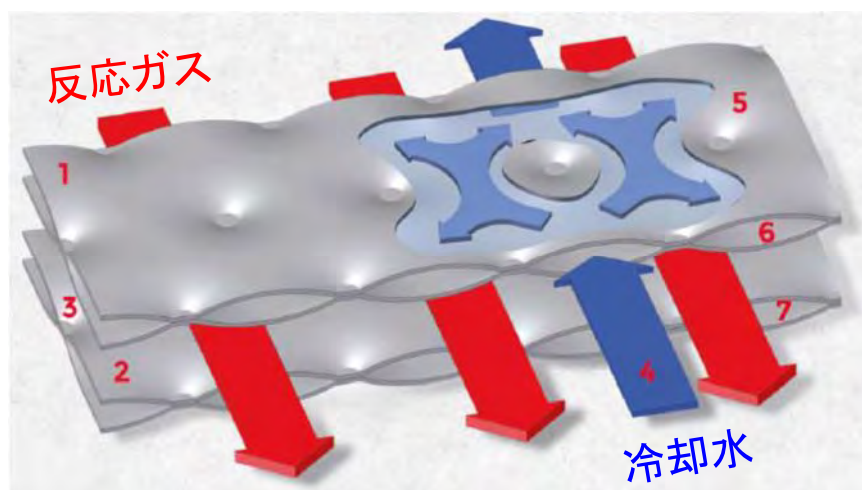
33



### 初期のメタネーション反応器

☆プレート型反応器 (8m<sup>3</sup>/hr)

大量の熱を奪うために、特殊なプレート型反応器を使用  
→ 構造が複雑な上、エネルギーを熱として捨てている



34





## (7) アンモニアメタネーション

37



### アンモニアメタネーション

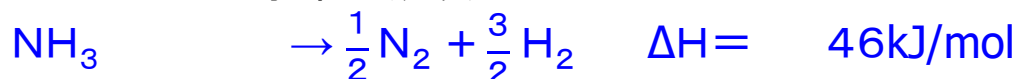
#### << アンモニアメタネーションの検討 >>

- ・水素による炭酸ガスのメタネーション



大きな発熱反応：反応システムの制御(冷却)，高温で不利

- ・アンモニアからの水素生成反応



吸熱反応：生成水素の約10%のエネルギー投入が必要

- ・アンモニアメタネーション

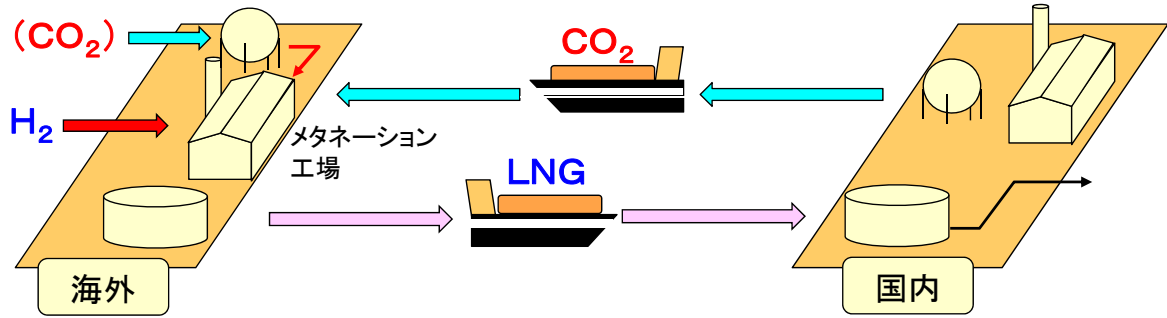


僅かな発熱反応：反応システムの制御容易，エネルギー投入不要

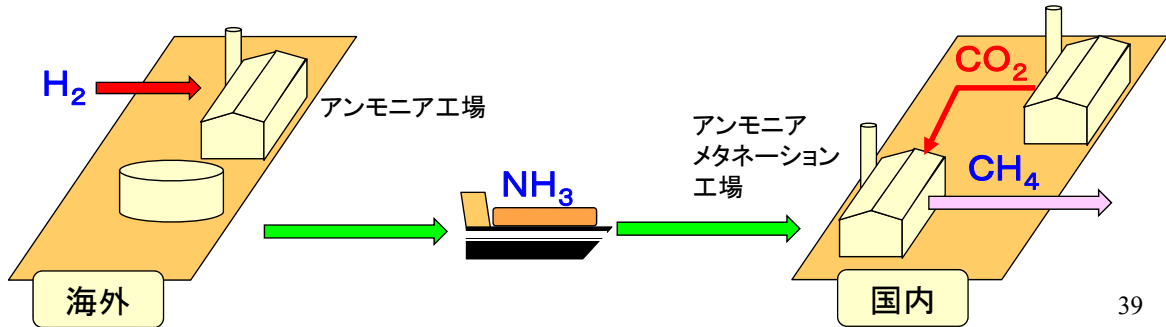


## アンモニアメタネーションの実用イメージ

・水素によるCO<sub>2</sub>からのメタン合成 (CO<sub>2</sub>海外輸出)



・アンモニアメタネーション(CO<sub>2</sub>国内移送)



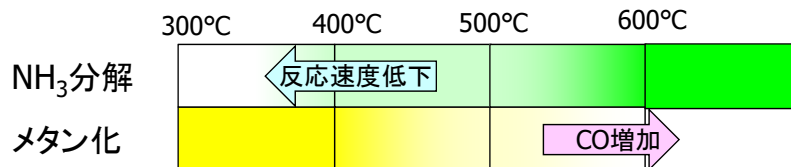
39



## アンモニアメタネーションの課題

<< 課題 >>

・NH<sub>3</sub>分解とメタン化反応に有効なハイブリッド触媒の開発



<< キーポイント >>

低温でも、高活性なNH<sub>3</sub>分解触媒の開発

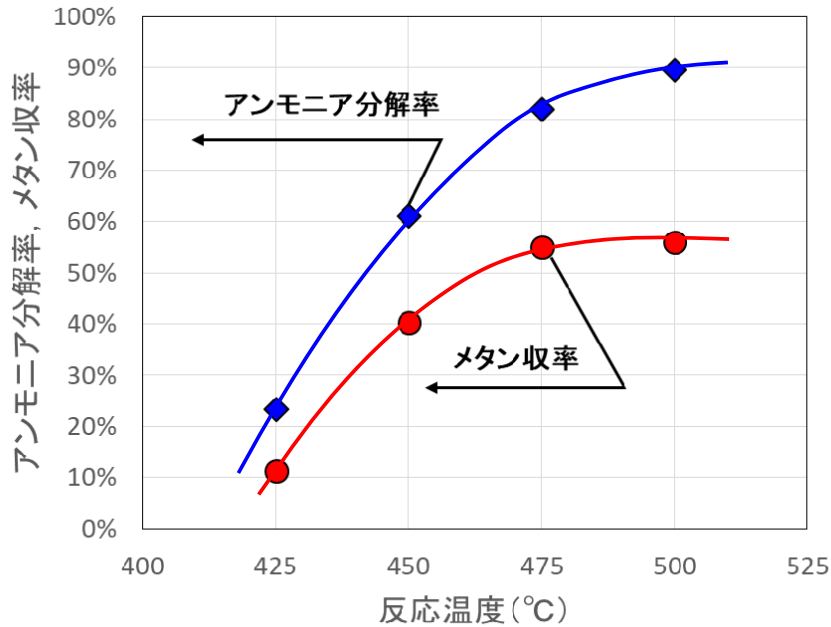
40



## アンモニアメタネーション(常圧)

・常圧においても、高いメタン収率が得られた

NH<sub>3</sub>分解率とメタン収率が乖離→サバティエ反応が律速



反応条件：  
 常圧  
 CO<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>=3:8  
 W/F=14g·hr/mol

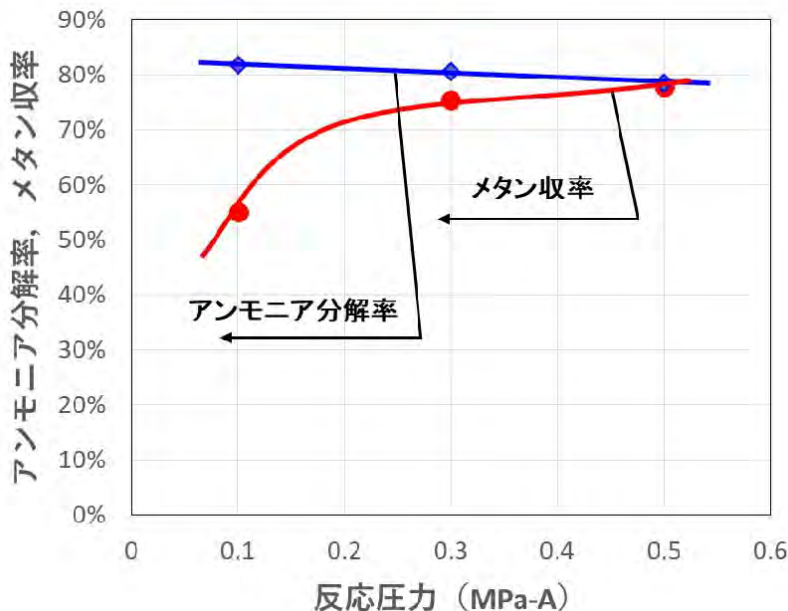
41



## アンモニアメタネーション(加圧)

《 加圧の効果 》

- ・NH<sub>3</sub>分解率はあまり低下せず
- ・メタン収率：大幅に増加→0.5MPaにて80%まで向上



反応条件：  
 475°C  
 CO<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub>=3:8  
 W/F=14g·hr/mol

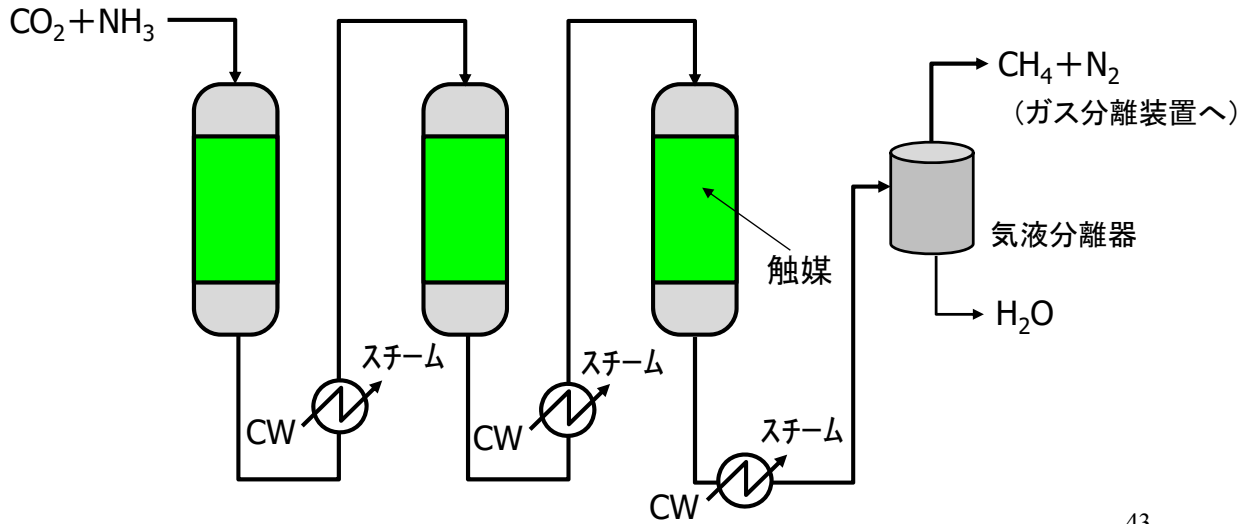
42



## 想定プロセスフロー

### ☆アンモニアメタネーションの想定プロセスフロー

- ・断熱反応器で容易に対応可能
- ・ガス希釈や未反応ガスのリサイクルも不要



43



以 上

44