



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) メタンの特性
- (2) 天然ガスと都市ガス
- (3) なぜ、メタネーション？
- (4) メタネーション反応機構と触媒



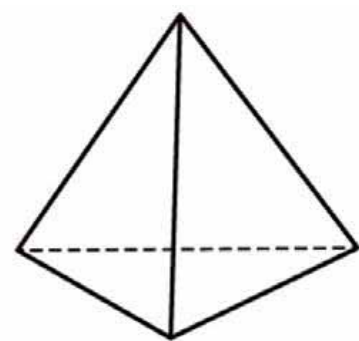
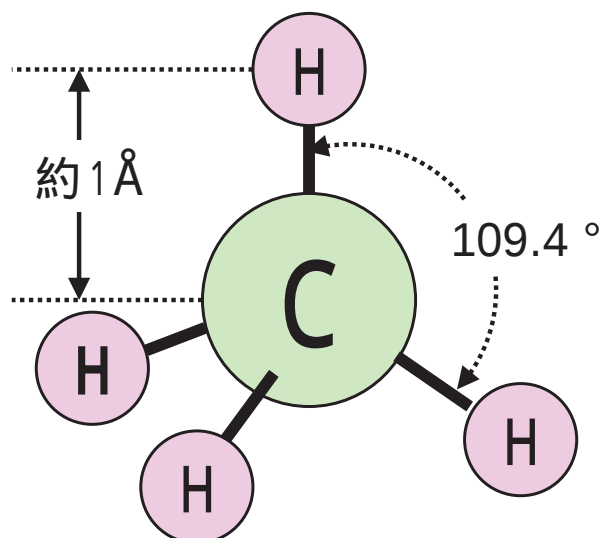
(1) メタンの特性

3



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)



正四面体

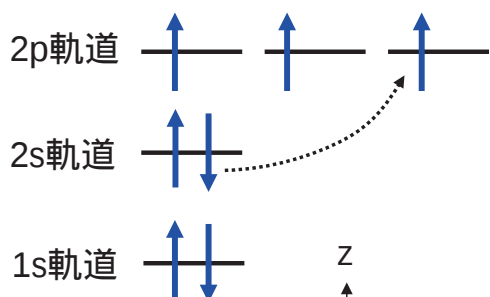
4



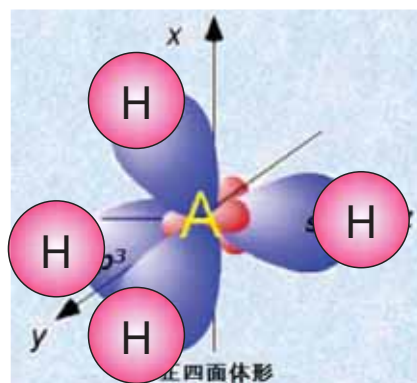
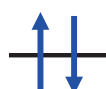
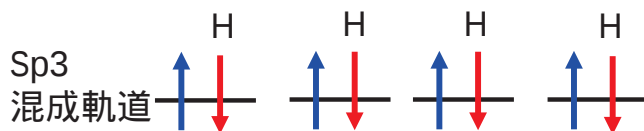
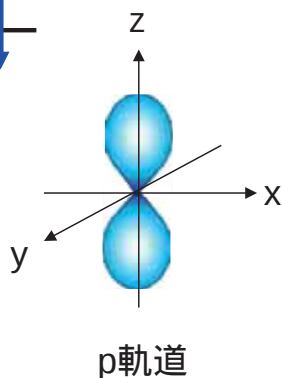
sp³混成軌道について

sp³混成軌道

・炭素: 原子番号 6 ⇒ 電子の数: 6



s軌道



メタン

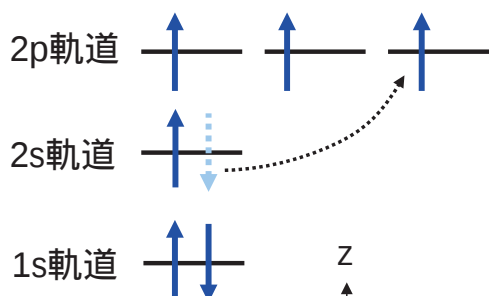
5



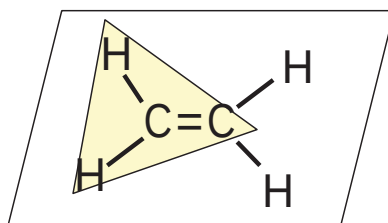
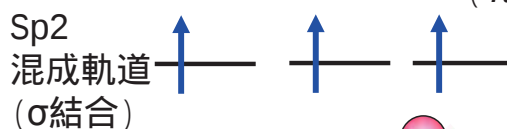
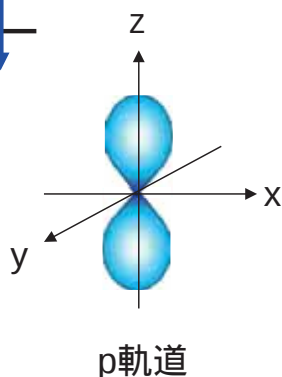
(参考) sp²混成軌道

sp²混成軌道 (正三角形)

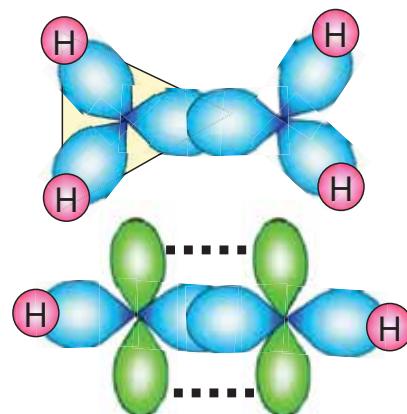
・炭素: 原子番号 6 ⇒ 電子の数: 6



s軌道



エチレン



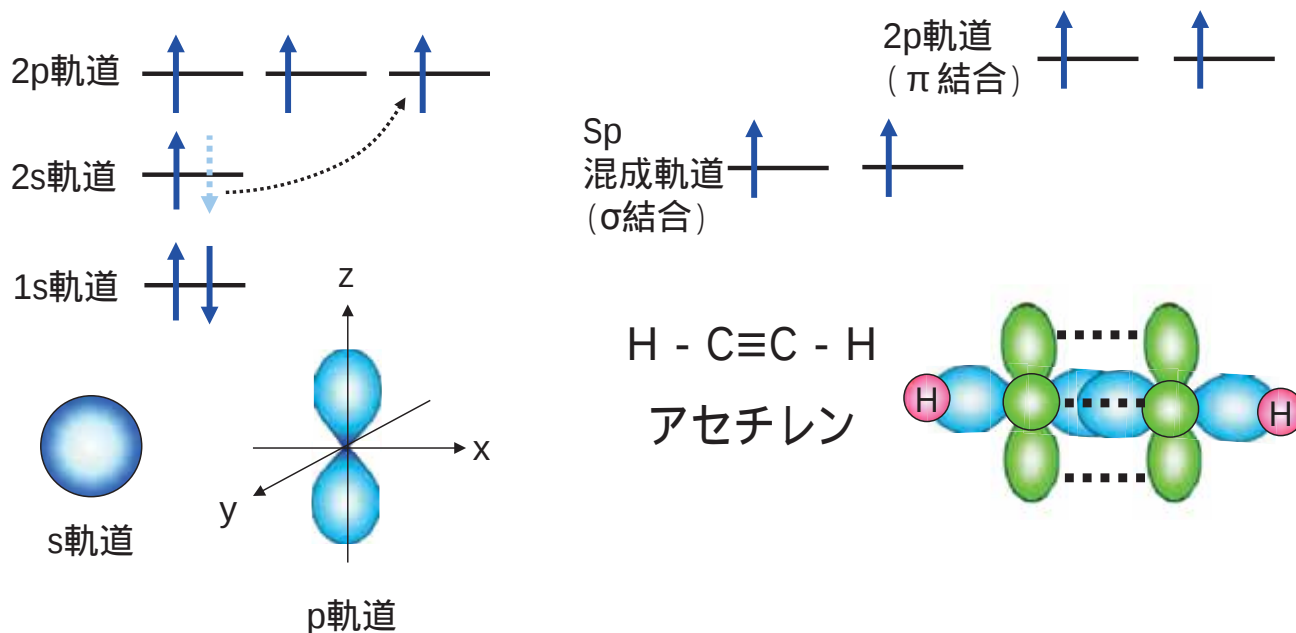
6



(参考)sp混成軌道

sp混成軌道 (直線)

・炭素: 原子番号 6 $\Rightarrow$ 電子の数: 6



7



メタンの性質

	CH ₄	(備考)
分子量	16.0	
沸点(°C)	-164°C	(109 K)
融点(°C)	-183°C	(90 K)
低位発熱量	36 MJ/Nm ³	(8,600kcal/Nm ³)
爆発範囲	5 ~ 15 %	
ガス比重	0.56	(空気 = 1)
温暖化係数	28	(CO ₂ = 1)

8

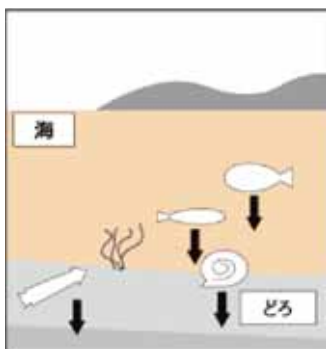


(2) 天然ガスと都市ガス

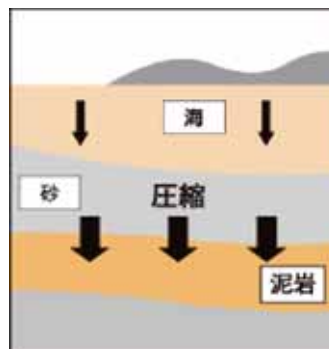
9



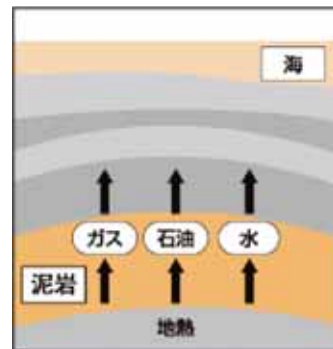
天然ガスの生成過程



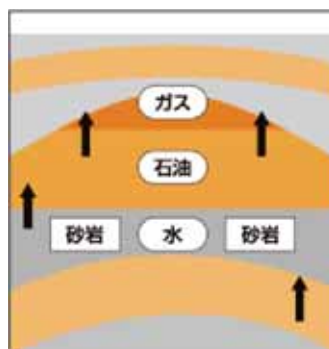
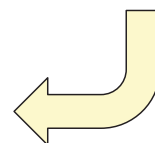
死骸の堆積



泥岩の生成



泥岩の熱分解
(ガス・石油の生成)



砂岩層への
移動・堆積

どぶ川の川底から
発生する泡も
天然ガスです。



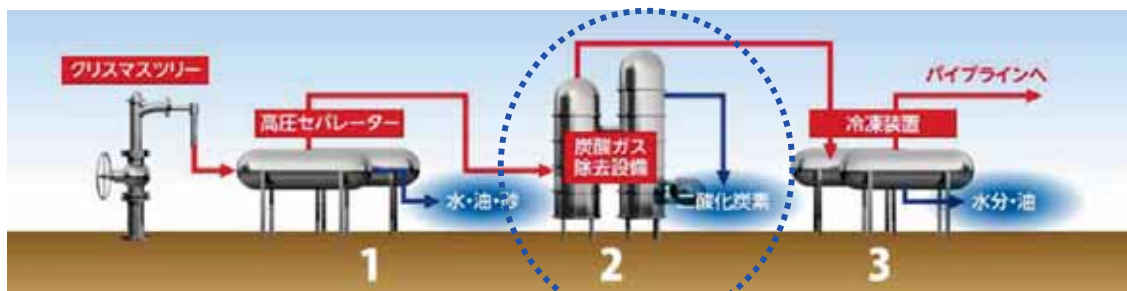
天然ガスの成分

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

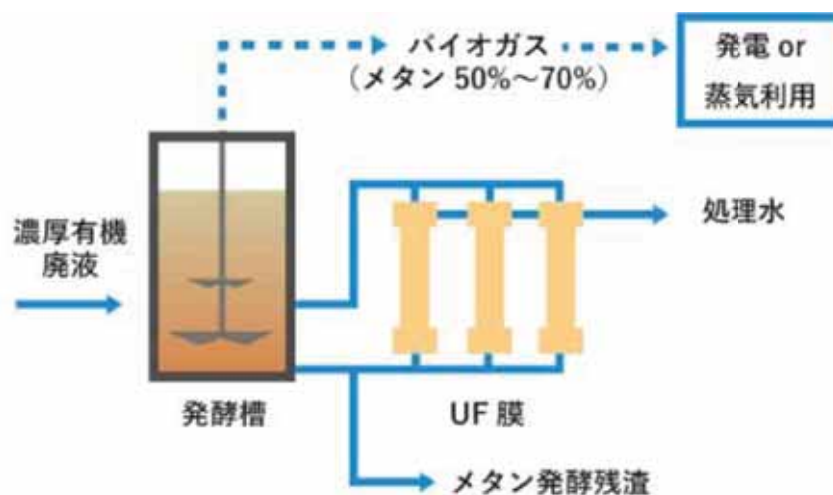
11



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



住友重機械エンバイロメント HP https://www.shiev.shi.co.jp/business/waste_water/an/index.html より作成

12



天然ガスと都市ガス

都市ガスの低位発熱量

45 MJ/m³

天然ガス(メタン)の低位発熱量

36 MJ/m³

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%

13



(3) なぜ、メタネーション？

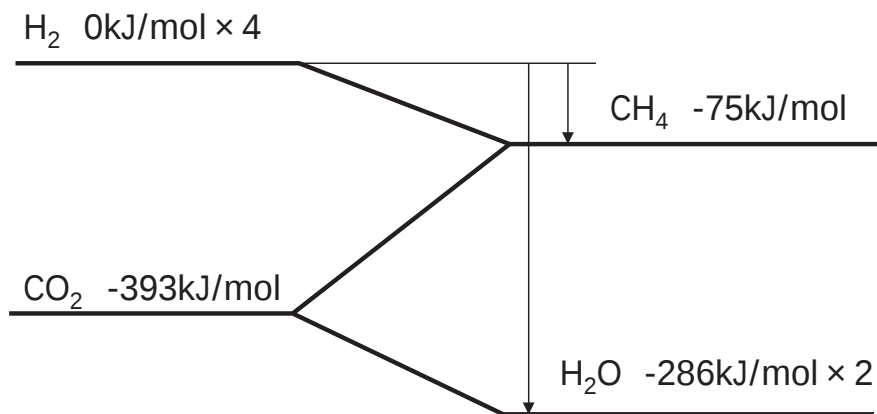
14



メタネーションのエネルギーバランス

COおよびCO₂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



15



なぜメタン？

水素とメタンの比較

- ・水素は、燃えやすい上に発熱量が低い
 - 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
低位発熱量	10 MJ/Nm ³	36 MJ/Nm ³
爆発範囲	4 ~ 75 %	5 ~ 15 %
最小発火エネルギー	0.02mJ	0.28mJ

16

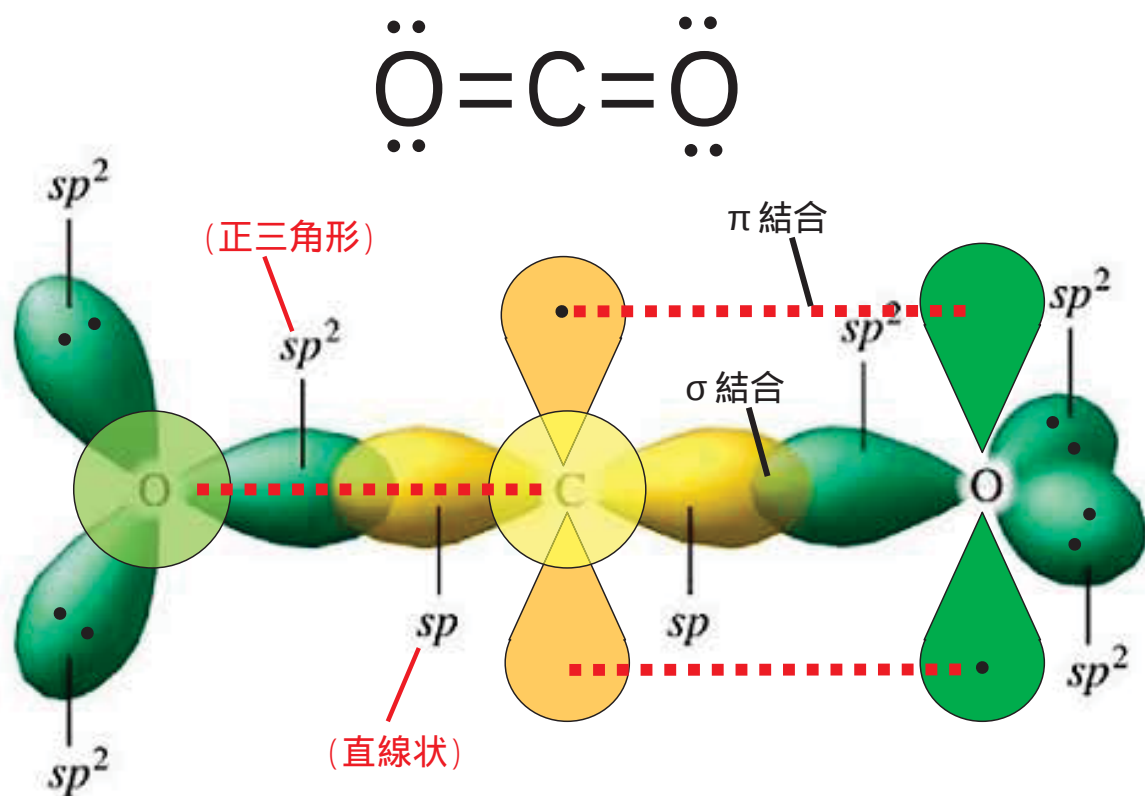


(4) メタネーション反応機構と触媒

17



二酸化炭素の構造



18

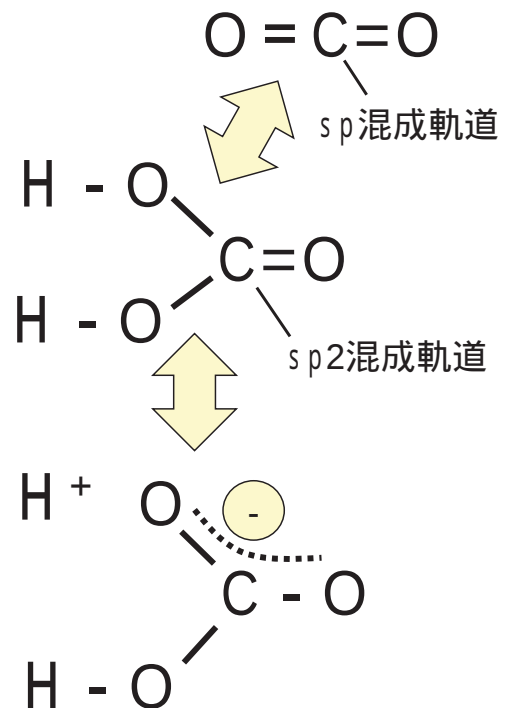
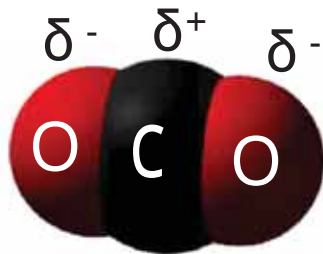


二酸化炭素の性質

- ・二酸化炭素は、実に奇妙な物質である

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
双極子モーメント	0 (無極性)
四重極子モーメント	0.65

電気陰性度
炭素: 2.55
酸素: 3.44

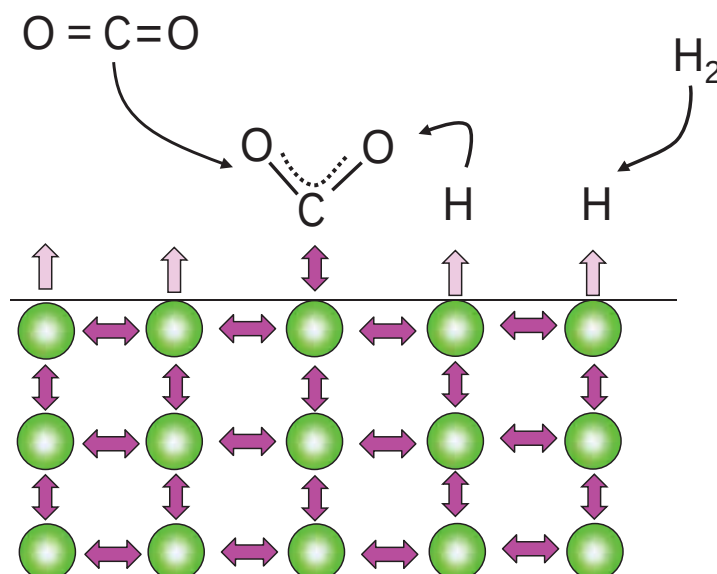


19



二酸化炭素の水素化過程イメージ

- ・物質表面は、引き合う相手を求めている (表面張力)
- ・二酸化炭素は、物質表面で四重極開裂を生じ、強く吸着
- ・金属表面で解離した水素原子と反応し、還元されていく

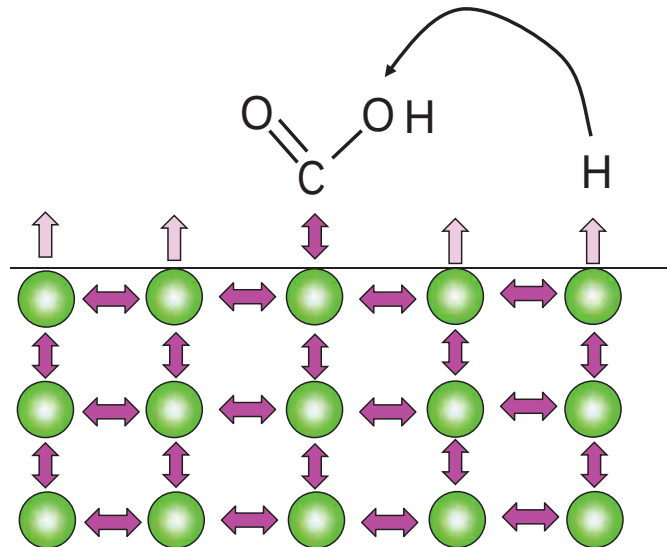


20



二酸化炭素の水素化過程イメージ

- ・物質表面は、引き合う相手を求めている(表面張力)
- ・二酸化炭素は、物質表面で四重極開裂を生じ、強く吸着
- ・金属表面で解離した水素原子と反応し、還元されていく

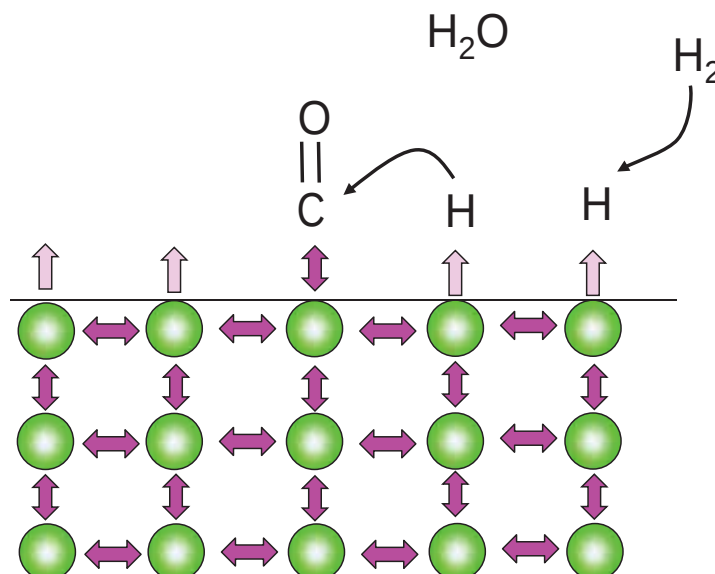


21



二酸化炭素の水素化過程イメージ

- ・物質表面は、引き合う相手を求めている(表面張力)
- ・二酸化炭素は、物質表面で四重極開裂を生じ、強く吸着
- ・金属表面で解離した水素原子と反応し、還元されていく

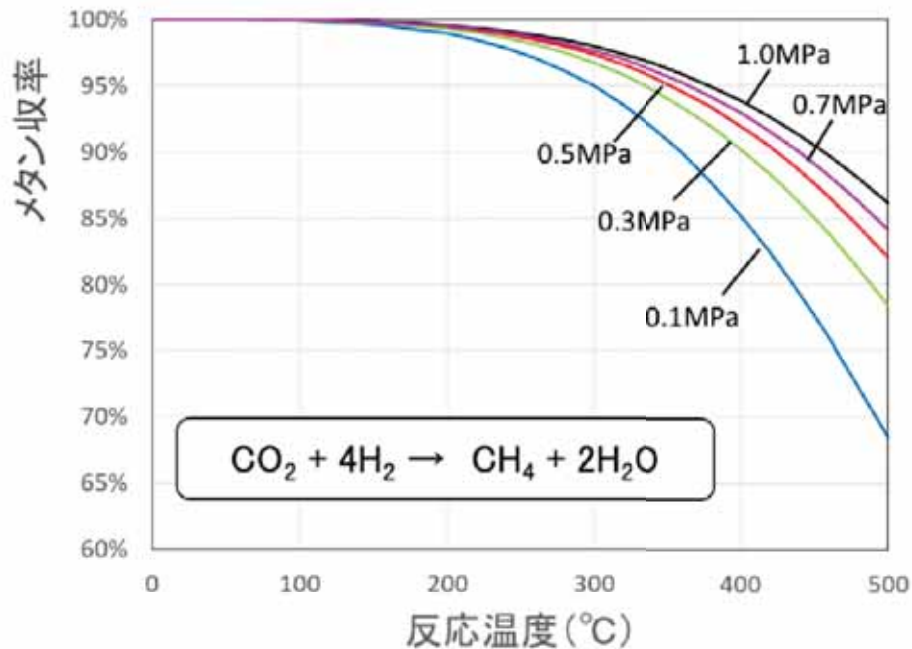


22



メタネーションの化学平衡

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

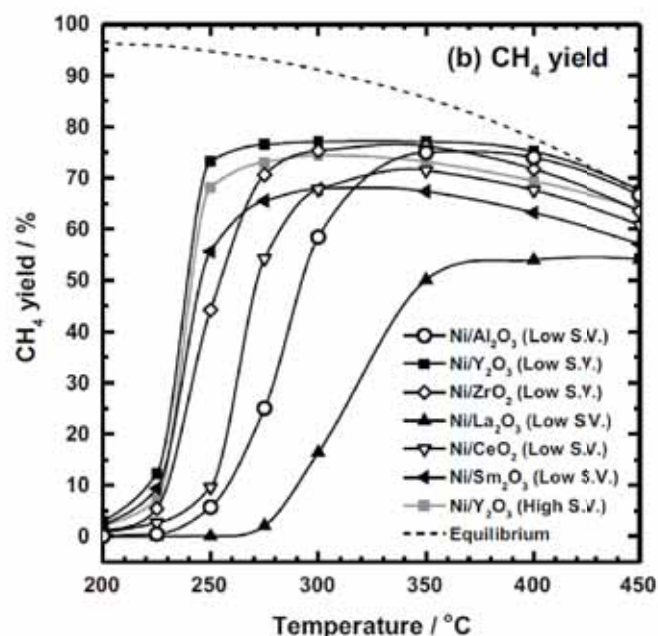


23



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



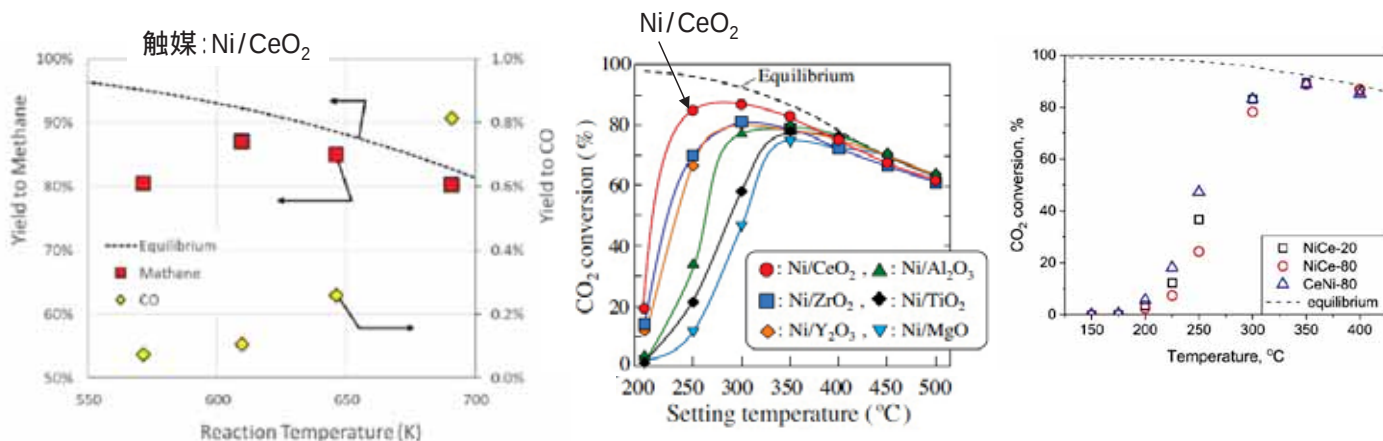
常圧
 $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{N}_2 = 10:40:50$
 $\text{SV} = 20,000\text{L/kg}\cdot\text{h}$

24



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)

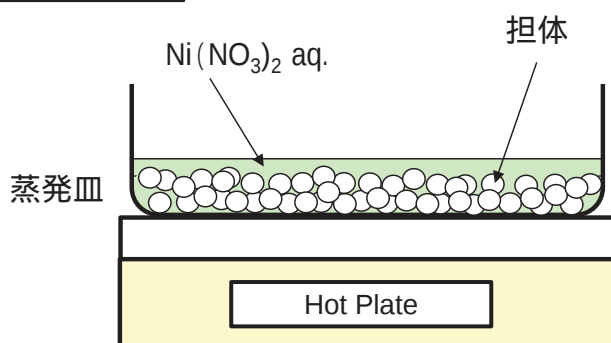
25



担持Ni触媒の調製例

含浸法

含浸・乾固



⇒ 乾燥 (110°C) …… Ni(NO₃)₂

⇒ 焼成 (500°C) …… NiO

⇒ 還元 (500°C in H₂) …… Ni

26



活性金属の高表面積化

- ・担体の比表面積: 数十 ~ 数百 m^2/g
 - 活性金属を高度に分散・小粒径化
 - 活性金属表面積の拡大

機械的強度の確保

- ・粉化や焼結等による反応器内の差圧上昇・閉塞防止
- ・商用機では、充填時に数十m落下させることもある

活性金属との相互作用による活性向上

- ・活性金属への電子供与等による触媒活性の向上