

令和2年8月14日

世界初、自己触媒機能付き金属触媒反応器を 3D プリント技術で作製

～高温・高圧反応可能、プラントを劇的に小型化～

富山大学学術研究部工学系椿範立教授らは、レーザー加工と3Dプリンターを用いて、高温・高圧の過酷な条件下でも使用可能な「自己触媒機能付き金属触媒反応器」の作製に世界で初めて成功しました。

多くの化学工業プラントには多量の担持触媒（注1）を充填した高温・高圧型の大型反応器が用いられていますが、触媒・設備の低コスト化、小型化、省エネルギー化に向けて、反応プロセスや設備の革新が求められています。椿教授が率いる研究グループは、レーザー溶融噴射技術を用いた高融点金属の3Dプリント技術を活用し、精密にコントロールされた微細構造を有する金属反応器の作製に成功しました。次いで、内面を化学処理することにより微細金属表面に触媒機能を付与し、「自己触媒機能付き金属触媒反応器」の創出に至りました。この反応器は、従来の触媒反応器と同様、高温・高圧条件下でも使用可能です。

この技術を用いると、反応管内にかさ高い担持触媒を充填する必要がなくなり、多くの触媒反応器を小型化でき、設備投資・触媒コストの低減につながります。さらに、プラント自体を劇的にコンパクト化することで、従来技術ではスペース的に難しかった洋上生産・車両・船舶上での生産にも展開できます。

応用反応例として、二酸化炭素の水素化から液体炭化水素燃料の合成、メタンと二酸化炭素の改質反応（注2）などの高温・高圧条件下での反応において、高い活性と長い触媒寿命を実証しました。また、日本が世界をリードしている海底メタンハイドレート（注3）の利用において、洋上液体合成燃料の高速生産を含め、幅広い応用範囲が期待できます。

本研究は、国立研究開発法人 物質・材料研究機構（NIMS） 彭 小波 研究員、富山大学 楊 国輝 准教授と共同で行ったものです。

本研究成果は、2020 年 8 月 14 日午後 6 時（日本時間）に英国科学誌「Nature Communications」のオンライン速報版で公開されます。

本研究成果は、科学技術振興機構（JST） 未来社会創造事業 探索加速型「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域（運営総括：橋本 和仁）の研究開発課題「二酸化炭素からの新しい Gas-to-Liquid 触媒技術（研究開発代表者：椿 範立）」の一環として行われました。

なお、本技術は富山大学らによって特許出願されました（出願番号：特願 2020-93320）。

<研究の背景と経緯>

石油、化学、薬品合成工業では高温・高圧型大型プラントによる大量生産が一般的な製造プロセスであり、巨大な金属反応管内に大量の触媒粒子が充填された大型触媒反応器がその心臓部となります。これらプラントの規模および設備投資額は極めて大きく、合成燃料製造プラントの中には一基当たり1千億円を超えるものもあり、触媒コストも莫大な額となります。さらに、このようなプラントはエネルギー消費量が大きいため、二酸化炭素の削減も大きな課題となっています。また、海洋や陸上に偏在する有用資源を採掘しその場で活用する際には洋上・車上・船上プラントが必要となりますが、これらの場所では使用できる空間とエネルギーが限られているため、従来の巨大反応プラントが設置できないという難点がありました。

このように、製造プラントの小型化・省エネ化に向けたプロセス革新が、石油・化学・薬品合成工業における今後の大きな課題となっています。

3D プリント技術は、3次元データを基にして立体の造形物を作製する技術であり、コンピュータープログラムの制御と各種加熱液化噴射技術によって多彩な三次元製品が作り出されます。本技術は、バイオ、人工臓器製造などの医学分野、薬品製造、建築、自動車、衣類・食品を含む日常生活品において適用範囲を迅速に拡大し、インパクトの大きな立体造形技術として製造革命を起こしています。

3D プリンターの原料としては、高分子、液晶、コロイド生体分子（たんぱく質、DNA など）といったソフトマター（Soft matter）（注4）が用いられますが、近年は各種金属を原料とした「金属 3D プリンター」も注目されています。従来の金属加工

に比べて形状の自由度が広いことや製作にかかる工数が少ないなどのメリットを訴求点にして、複雑形状の機械部品などへの展開が図られています。

しかし、これまでに化学工業分野における 3D プリント技術の活用例はほとんどありませんでした。研究例としては、合成樹脂を 3D プリンターで成形した後に高温加熱処理を施し炭素体あるいはケイ素体に変換し、その表面に金属触媒成分を担持するという触媒調製法にとどまっています。また、化学反応器への活用例もありますが、反応器内には従来通り触媒粒子を充填する必要がありました。

<研究の内容>

椿教授は、化学プラントの心臓部にあたる触媒には金属成分が多いことに着目し、微細な空間構造を有する反応管を金属 3D プリント技術で作製し、その表面に触媒機能を付与できれば、自己触媒機能付き金属触媒反応管が作製できると考えて研究に着手しました。

レーザー溶融噴射とコンピュータープログラム制御を併用し、各種ステンレス、金属、合金を原料にして、スパイナル構造、モノリス構造（多数の細管並列）など多彩な空間構造を持った 3D 金属反応管を作製しました（図 1）。次いで、これらに化学処理や酸化・還元処理を施すことによって、内部の微細金属表面に触媒活性点を作り出すことに成功しました（図 2）。この金属反応管は、内表面がそのまま触媒として使用できるため、従来方式であるかさ高い担持触媒の充填は不要であり、反応器自体が劇的に小型化されました。また、本反応管では熱伝導率の高い金属を介して熱が直接やりとりできるため、シリカ、アルミナ、ゼオライトなどの多孔質粒子を用いた担持触媒の場合とは異なり、熱媒体による加熱もしくは除熱を効率よく行うことができます。従って、触媒反応の熱制御も極めて容易となりました。

得られた自己触媒機能付き金属触媒反応器を直接高圧配管につなぎ、高温・高圧ガスや液体の原料を流せば運転が開始されるため、現場での操作は非常に簡便となります。また、生産規模に合わせて、使用する反応管の本数と長さをその場で設定することもできます（図 3）。

実際の応用例として、鉄製 3D 触媒反応管を用いた二酸化炭素と水素からガソリン・軽油の高速連続合成（反応条件：10 気圧、300 度）、ニッケル製 3D 触媒反応管を用いた二酸化炭素と天然ガスからの合成ガス（注 5）の迅速連続生産（反応条件：1 気圧、800 度）、さらには、コバルト製あるいは鉄製 3D 触媒反応管を使った合成ガスからのガソリン・軽油の高速製造（反応条件：10～20 気圧、220～300 度）などの高

温・高圧触媒反応において、従来技術に匹敵する反応性が実証されました。

<今後の展開>

巨大石油、化学工場のダウンサイズ化（コンパクト化、モバイル化）への応用が可能であり、製薬、バイオ反応まで広い範囲での展開が期待できます。例えば海底メタンハイドレートを使って洋上生産する合成液体燃料プラントにも応用でき、海底天然ガス、メタンハイドレートを洋上で各種エネルギー製品、化学製品まで生産できます。二酸化炭素あるいはバイオマスから液体燃料、化学品への合成反応の小型化と低コスト化も実現できます。

<参考図>

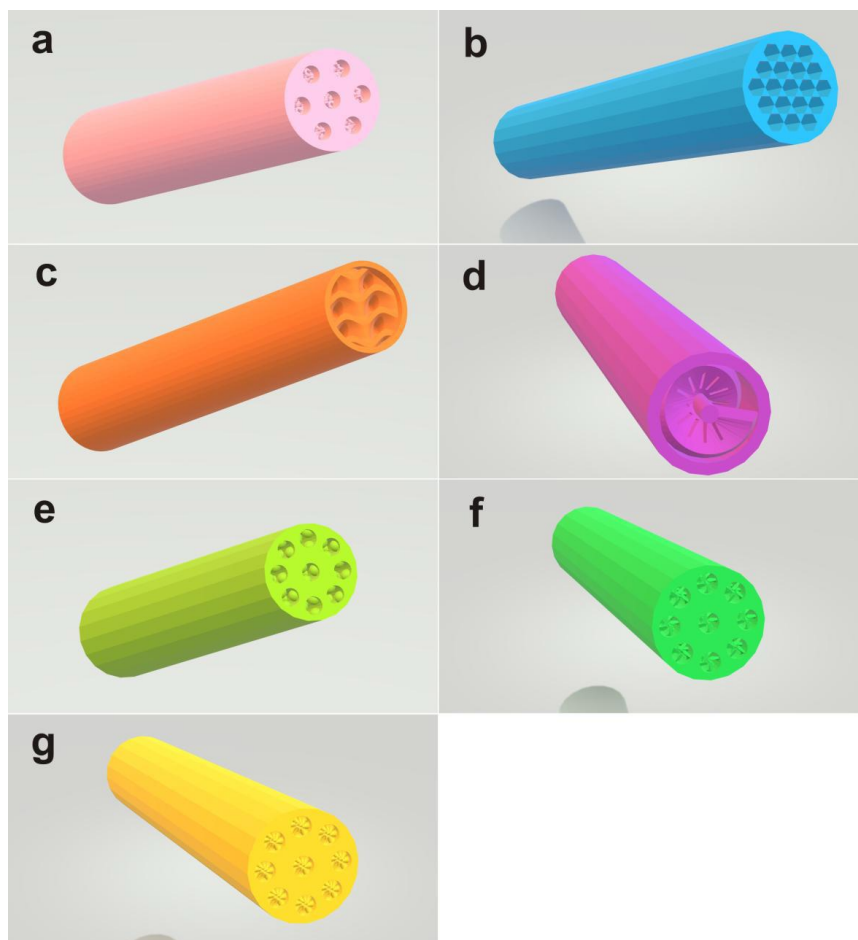


図1 各種内部形状を有する多管式3D金属反応管（a：トンネル内部に網状、b：六角形トンネル、c：トンネル内部に曲面、d：らせんトンネル、e：トンネル内部に半球、f：トンネル内部に板、g：トンネル内部に円錐）。

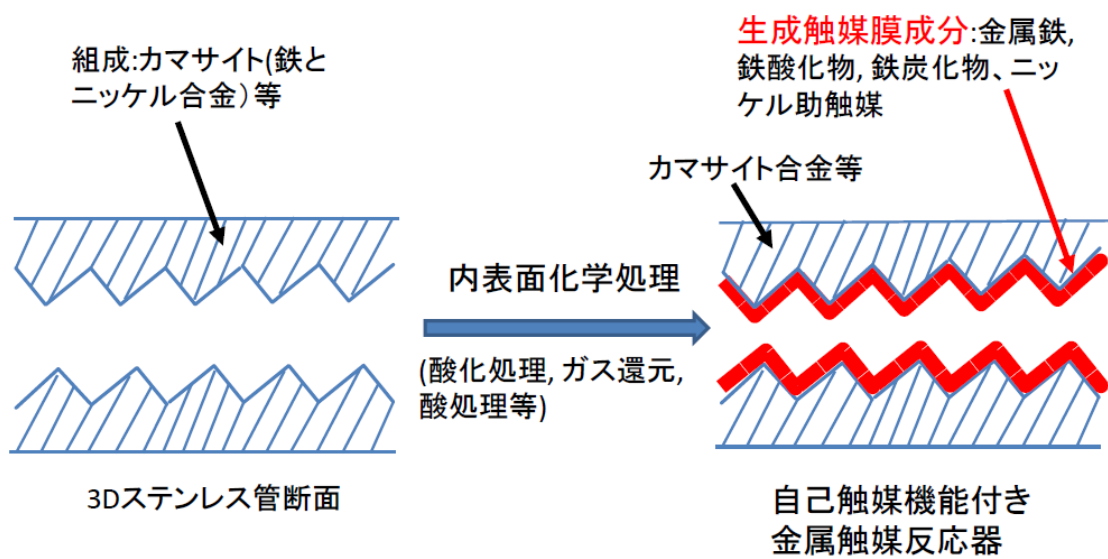


図2 自己触媒機能付き金属触媒反応管の作製プロセス。3D 金属反応管の内表面に化学処理を施すことにより触媒機能を付与することができる。従来とは異なり、反応管への触媒粒子の充填が不要となる。

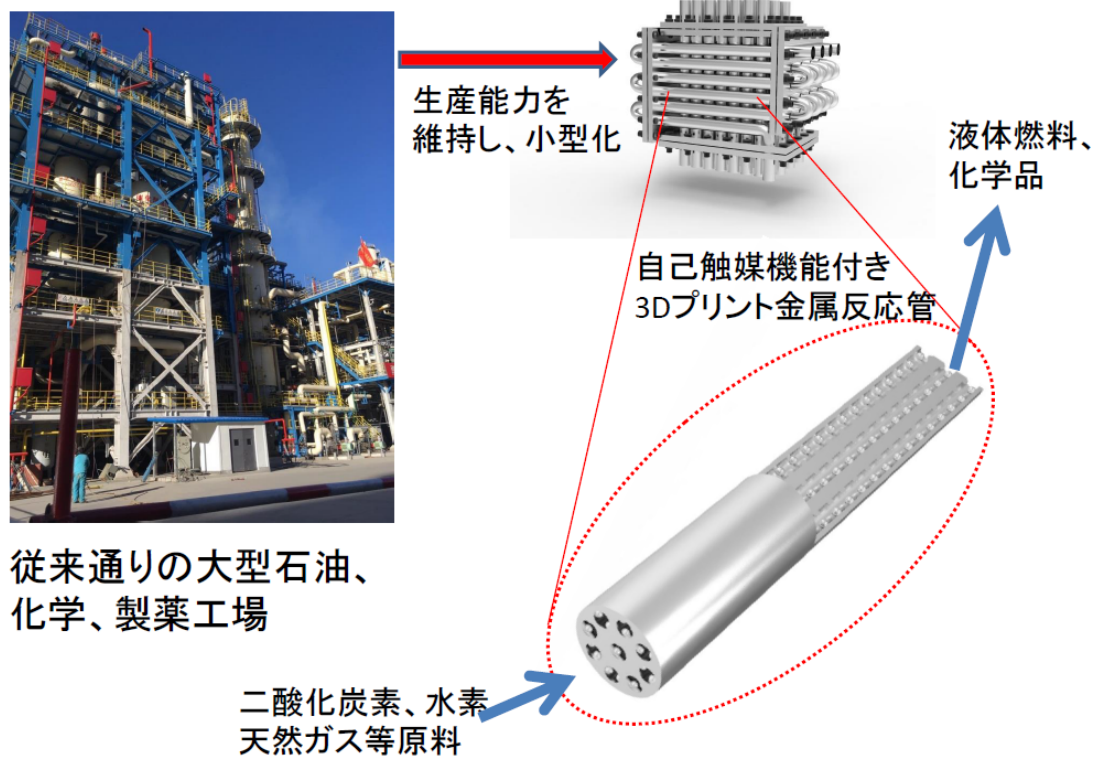


図3 巨大プラントを劇的に小型化できる自己触媒機能付き3D プリント金属反応管

<用語解説>

注1) 担持触媒

シリカやアルミナなどの不活性な多孔質担体物質上に、微粒子状の金属などが担持された触媒。工業プロセスでは、担持触媒を反応管に充填したものが金属触媒反応器として使用される。

注2) メタンと二酸化炭素の改質反応

二つの温室効果ガスであるメタンと二酸化炭素から合成ガスを製造する触媒反応である。合成ガスは上述の通り、多くの化学製品・燃料に展開されている。

注3) メタンハイドレート

海底噴出される天然ガス（ほとんどメタン成分）が海水と形成したメタンの水和物である。燃える氷と呼ばれている。全世界の埋蔵量が石油より多い。日本が世界初でメタンハイドレートの商業採掘に成功した。

注4) ソフトマター (Soft matter)

高分子、液晶、コロイド（エマルジョン 例：乳液、乳剤、ゾルなど）、生体膜、生体分子（蛋白質、DNA など）などの柔らかい物質の総称。

注5) 合成ガス

合成ガスは一酸化炭素と水素の混合ガスであり、天然ガス（シェールガス、メタンハイドレートを含む）、バイオマス、石炭、可燃性ゴミ、重質油などから簡単に製造できる。国内外の石油、石炭、化学メーカー各社が、各種触媒を用いて、合成ガスから合成軽油など石油代替燃料およびアルコール、オレフィンなど基礎化学品を製造している。

<論文タイトル>

“Metal 3D Printing Technology for Functional Integration of Catalytic System”

(触媒システムの機能集積を実現する金属 3D プリント技術)

DOI:10.1038/s41467-020-17941-8



<お問い合わせ先>

<研究に関すること>

椿 範立 (ツバキ ノリタツ)

富山大学 学術研究部工学系 教授

Tel : 076-445-6846 Fax : 076-445-6846

E-mail : tsubaki[at]eng.u-toyama.ac.jp

<JST事業に関すること>

大矢 克 (オオヤ マサル)

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部

Tel : 03-3512-3543 Fax : 03-3512-3533

E-mail : alca[at]jst.go.jp

<報道担当>

富山大学 総務部 総務・広報課

Tel : 076-445-6028 Fax : 076-445-6063

E-mail : kouhou[at]u-toyama.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho[at]jst.go.jp