

論文の要旨

題 目: CO₂メタネーション反応器の均温化に関する基礎検討
(Basic Study on Temperature Equalization of CO₂ Methanation Reactor)

氏 名 横山 公一

H₂と排ガスから取り出したCO₂を原料とし、CH₄を製造し炭素を循環利用するいわゆるCO₂メタネーション技術が注目を集めている。この手法はSabatier反応に基づいた触媒反応器を利用するが、反応の初期過程で触媒層の温度が急上昇すること及び、反応器が大型化するとそれが顕著になることも知られている。本研究では、まず、温度上昇の抑制手法の明確化、次にその対策法の効果確認、そして最後に、天然ガスグリッドに供給可能なシステムの明確化を目的として、以下の研究を行った。

第一章 Sabatier反応は近年になり触媒の改良によりCO₂転換率の飛躍的な向上と反応温度の低温化が進み、CO₂の有効利用技術(CCUS)の一つとして検討が行われている。この中で技術的な背景として、Ni金属及び酸化物担体を用いた触媒技術の進捗及び、近年の検討で問題とされているガス入口近傍での触媒層の急激な温度上昇に対する対応を含めた反応装置としての技術課題を纏め、それらに対する本研究の目的について述べた。

第二章 まず二重管式反応器で5種類の触媒に対し、CO₂転化特性や触媒層のピーク温度に着目した反応特性の検討を行った。その結果、粒状触媒を内径8mmの管内に充填した反応器では、触媒層のピーク温度が最大143℃上昇し、抑制の必要性が再確認された。次いで、ガス流と熱媒流をクロスフローにした触媒層を3mmの反応器を試作し、管状反応器でピーク温度が最も低かった触媒(METH®134)を用いピーク温度の抑制を試みた。結果は、ピーク温度の上昇は最大23℃となり、同触媒を管状反応器に充填した場合の上昇幅48℃から半減できた。また、触媒層高を薄くすることがピーク温度抑制に有効である見通しを得ることができた。

第三章 触媒層高を薄くする手法として、ガス流路表層に触媒をコートし、その効果を2種類の管状触媒反応器(粒状触媒反応器、触媒コート反応器)における温度特性とCO₂転化率の評価により確認した。触媒コート反応器では、ベース基材を積層造形法により金属粒子の凝集体からなる円管に形成した。反応器の内面は多孔状であり、その表面に触媒層を多重コートした。粒状触媒反応器では設定温度300℃において、50℃近い温度上昇が生じたが、コート触媒反応器ではガス流れ方向にほぼ均温であった。さらに、CO₂転化率は触媒反応器の最高温度によって決まる傾向が見られた。本研究で提案された反応器は、メタン化プロセスにおける問題点である反応中の温度上昇を解決する可能性を示した。

第四章 天然ガスグリッド供給を可能とするCO₂メタネーションプロセスを多段反応器により試みた。一段目反応器出口で生じる水分を除去し、二段目反応器入口のH₂/CO₂モル比を3.9、二段目反応器の温度を260から280℃に設定することで、反応器全体のCO₂転換率は98%以上に達した。加えて、副生物であるCOを十分に酸化除去するため、最終段にPROX触媒反応器を設ける想定の実験を行った結果、CH₄生成量を維持した状態で、出口ガス組成がドイツの天然ガスグリッド供給基準を満たすことを確認した。この結果、水分除去を含む反応器の二段化と最終段ガス精製を組み合わせるシステムを用いることで、CO₂メタネーション装置の生成ガスを天然ガスグリッドに供給可能であることを示すことができた。

結言 以上の検討に基づき、天然ガスグリッドに供給可能なCO₂メタネーション装置の基本構成と運転条件を総括した。