

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)

学位取得年月 2024年9月

横山 公一

主査	荻 崇	教授
副査	定金 正洋	教授
	金指 正言	教授
	平野 知之	助教

目次

1. 序論	1
1.1 CO ₂ メタネーション反応器の開発経緯.....	13
1.2 金属酸化物触媒の開発経緯	16
1.3 検討対象の触媒の選択	17
1.4 本研究の目的と課題	18
1.5 引用文献	19
2. CO ₂ メタネーション用触媒反応器の反応および温度特性.....	23
2.1 緒言	23
2.2 実験方法および実験条件	25
2.2.1 調製方法	25
2.2.2 管式反応器を用いた実験装置	29
2.2.3 クロスフロー型反応器を用いた実験装置	31
2.3 実験結果および考察	35
2.3.1 調製触媒の評価結果	35
2.3.2 二重管式反応器による試験結果	38
2.3.3 クロスフロー型反応器による試験結果	53
2.4 結言	60
2.5 引用文献	61
3. 管内表面触媒コーティング反応器の特性評価と CO ₂ メタネーションへの適用	63
3.1 緒言	63
3.2 実験方法	64
3.2.1 反応器の形状	64
3.2.2 反応器内ガス流路への触媒コーティング	67
3.2.3 触媒コーティングした反応管の評価方法	69
3.2.4 触媒コーティングした反応管の性能評価方法	69
3.2.5 粒状触媒を充填した反応管の性能評価方法	72
3.3 実験結果および考察	76

3.3.1 コーティング用触媒粉末の破碎条件	76
3.3.2 コーティング処理後の触媒層の性状	78
3.3.3 担持量を増加した反応管の状態	81
3.3.4 反応管の触媒形態と CO ₂ 転換率及び反応管内の温度分布の関係...	82
3.3.5 触媒コーティング層と粒状触媒の物性及び組成の比較	85
3.4 結言	87
3.5 引用文献	89
4. 多段反応器による CO ₂ メタネーションプロセス	90
4.1 緒言	90
4.2 生成物に要求される仕様と製造プロセス	92
4.2.1 CO ₂ メタネーション生成物の必要条件	92
4.2.2 対象とするガス精製プロセス	92
4.3 実験装置及び条件	95
4.3.1 一段反応器の実験条件	95
4.3.2 二段反応器の実験条件	96
4.3.3 ガス精製装置の実験条件	98
4.4 実験結果及び考察	99
4.4.1 一段反応器の検討結果	99
4.4.2 二段目反応器の検討結果	104
4.4.3 酸化触媒によるガス精製条件の検討	114
4.5 結言	116
4.6 引用文献	117
5. 結論	119
5.1 結果の総括	119
5.2 今後の課題	121
謝辞	122

1. 序論

大気中の CO₂ 濃度の上昇に伴う気候変動については、1997 年の第 3 回気候変動枠組条約締約国会議（COP3）で採択された京都議定書¹⁾により、CO₂ 換算の温暖化ガス平均年間排出量の目標値が設定された。日本は、2008 から 2012 年の間の CO₂ 換算の温暖化ガス平均年間排出量を、1990 年の排出量の 94%以下に削減することが求められていた¹⁾。さらに、2015 年の第 21 回気候変動枠組条約締約国会議（COP21）で採択されたパリ協定²⁾により、日本は 2030 年度には、2013 年度の温室効果ガス年間排出量から 26%削減することが求められている。

製鉄所、発電所や化学プラント等の固定排出源から排出した CO₂ については地下の帯水層 DSA(Deep Saline Aquifer)への貯留を行うことも検討されており³⁾、**Fig. 1-1** に示すように、排ガスからの分離・回収プロセスも含めて CCS(Carbon Capture and Storage)と呼ばれている。

CCS で回収した CO₂ の利用を目指す CCU(Carbon Capture and Utilization)としては、**Fig. 1-2** に示すような溶接やドライアイス等の直接的な利用に加え、既に米国やカナダで実施されている回収した CO₂ を油層に注入し原油の生産量を増進させる EOR(Enhanced Oil Recovery)が既に行われている⁴⁾。近年はそれらに加え、オレフィン類やベンゼン、ポリカーボネート等の化学品の合成、e-fuel と呼ばれる合成燃料やメタン、メタノールなどの燃料合成及び回収した CO₂ による鉱物の炭酸塩化（鉱物化）などの CO₂ 利用法が検討されている⁴⁾。

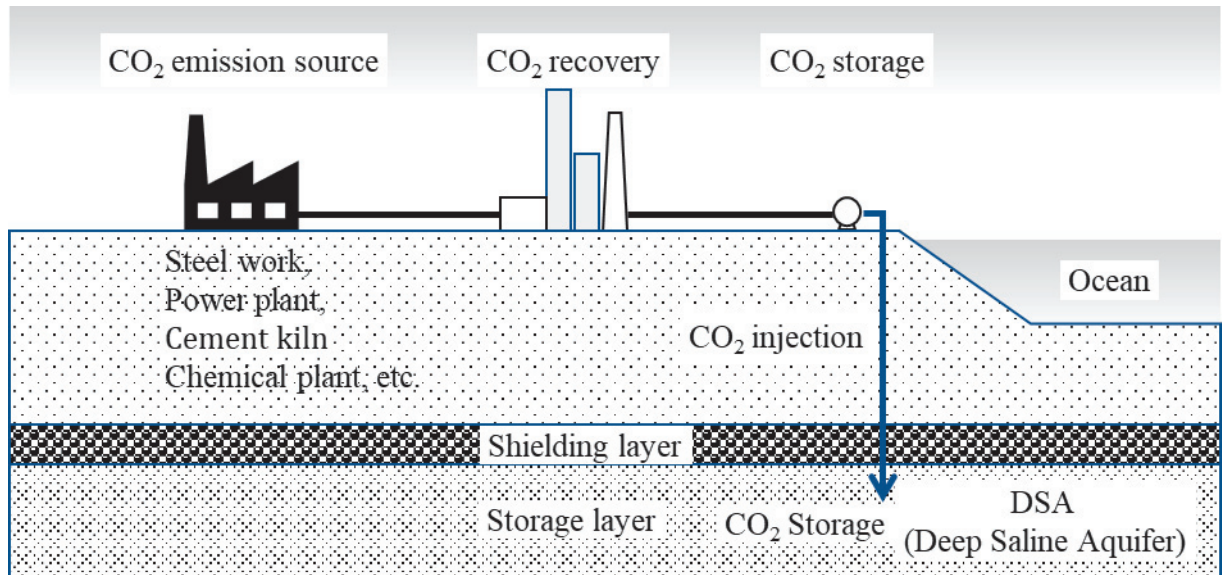


Fig. 1-1 CCS process overview (Based on reference 3))

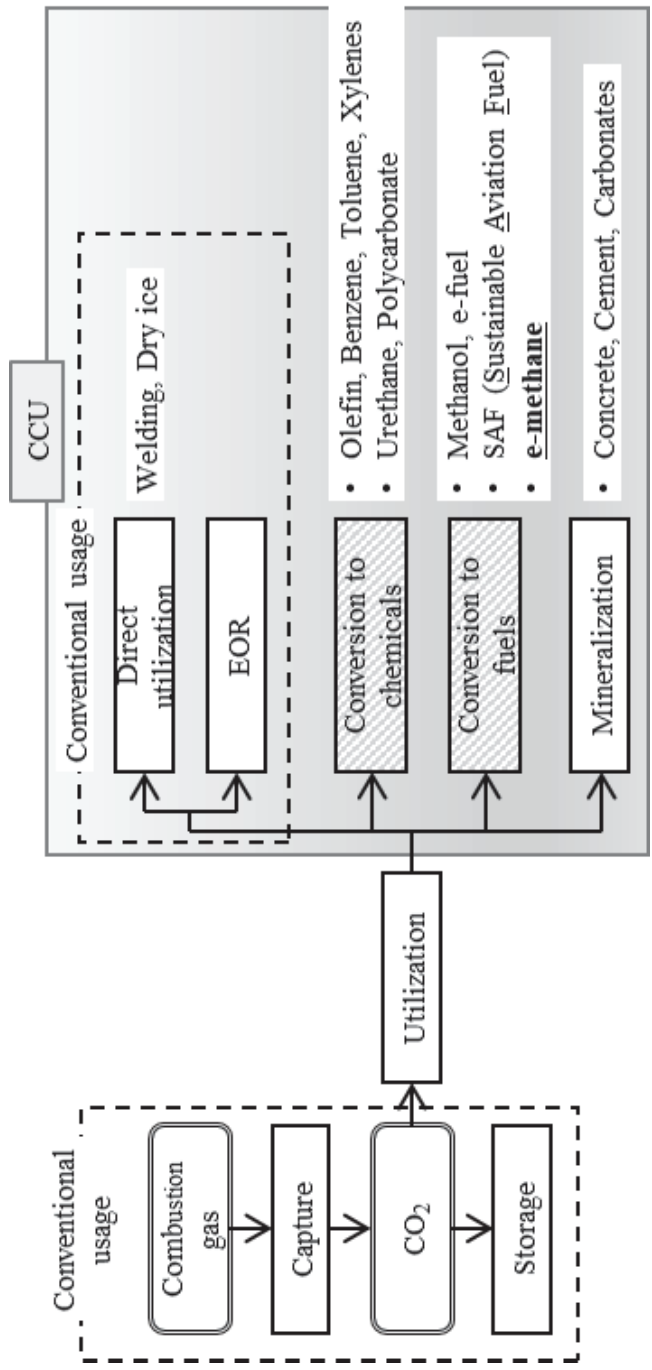
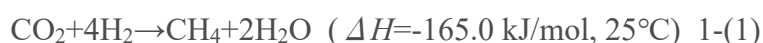


Fig. 1-2 Specific details of CCU (Based on reference 4))

前記の CCU のうち、排ガス回収により得られた CO₂ を燃料に変換する技術の一つとして、CO₂ メタネーション技術が知られている。この中でも、日本ガス協会が e-methane と呼ぶ合成メタン⁵⁾の製造プロセスは、将来的には水分解で生じた電解水素 (H₂) と上述の CO₂ を原料とし、メタン (CH₄) を生成することを目標としたものである。

これらはいずれも Sabatier 反応式 Eq. 1-(1) に基づくもので、CO₂ と H₂ から CH₄ と水蒸気 (H₂O) を生成する発熱反応を利用している。



例えば、この技術の水電解及び SOFC (Solid Oxide Fuel Cell、固体酸化物形燃料電池) と組み合わせる⁶⁾ことにより、**Fig. 1-3** に示すような CO₂ を系外に排出しない発電システムが原理的には可能となる。文献によると、風力発電と組み合わせ、水電解で生成した H₂ を用いた CO₂ メタネーションは技術、環境及び経済の観点で、実用性が高いという評価を受けている⁷⁾。この反応自体は 19 世紀末から 20 世紀初頭にかけて発見されたものであるが、1990 年代以降、後述するように貴金属ではない Ni 及び Zr 含有金属を酸化した触媒⁸⁾、Ni 担持 ZrO₂ 系触媒^{9), 10)}、Ni を担持した Al₂O₃ 系や CeO₂ 系の触媒の開発により CO₂ の CH₄ への転換率 (CO₂ 転換率) が飛躍的に改善された^{11), 12), 13), 14)}。

既往の研究で報告されているパイロット試験装置には、**Fig. 1-4** に示すような二重管式反応管¹⁴⁾や **Fig. 1-5** に示す管状反応器内のアルミ製フィンに触媒成分をコーティングした円筒のハニカム状触媒を充填した反応器¹⁵⁾が見られる。

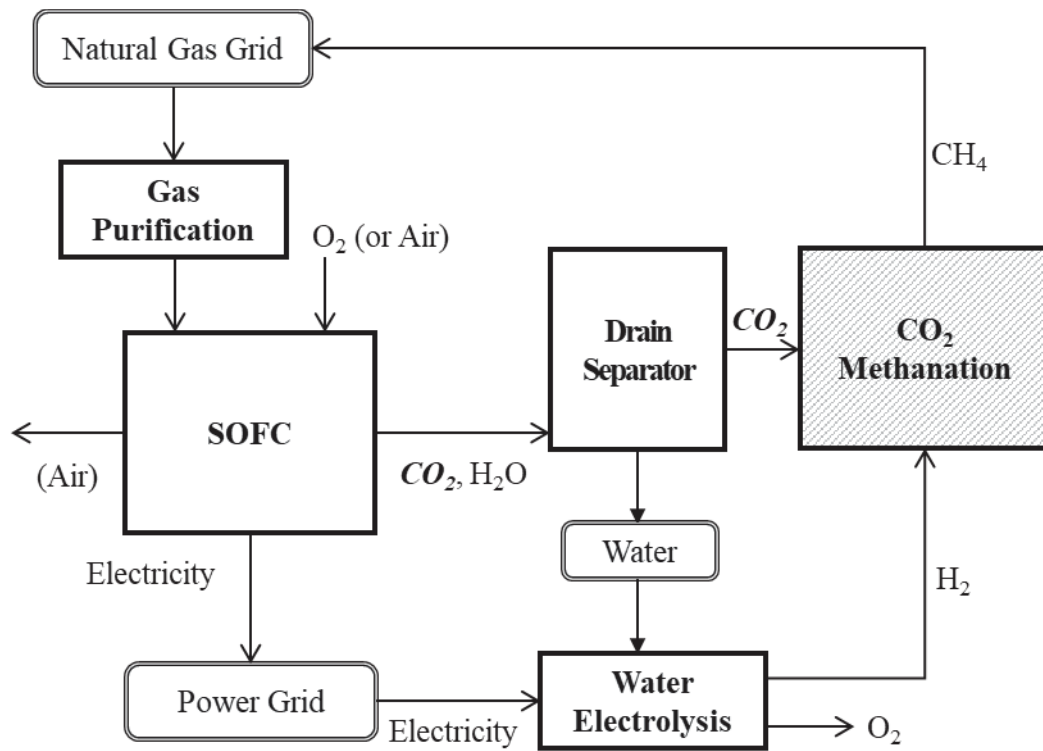


Fig. 1-3 An example of power generation system combining CO₂ methanation, water electrolysis and SOFC (based on reference 6))

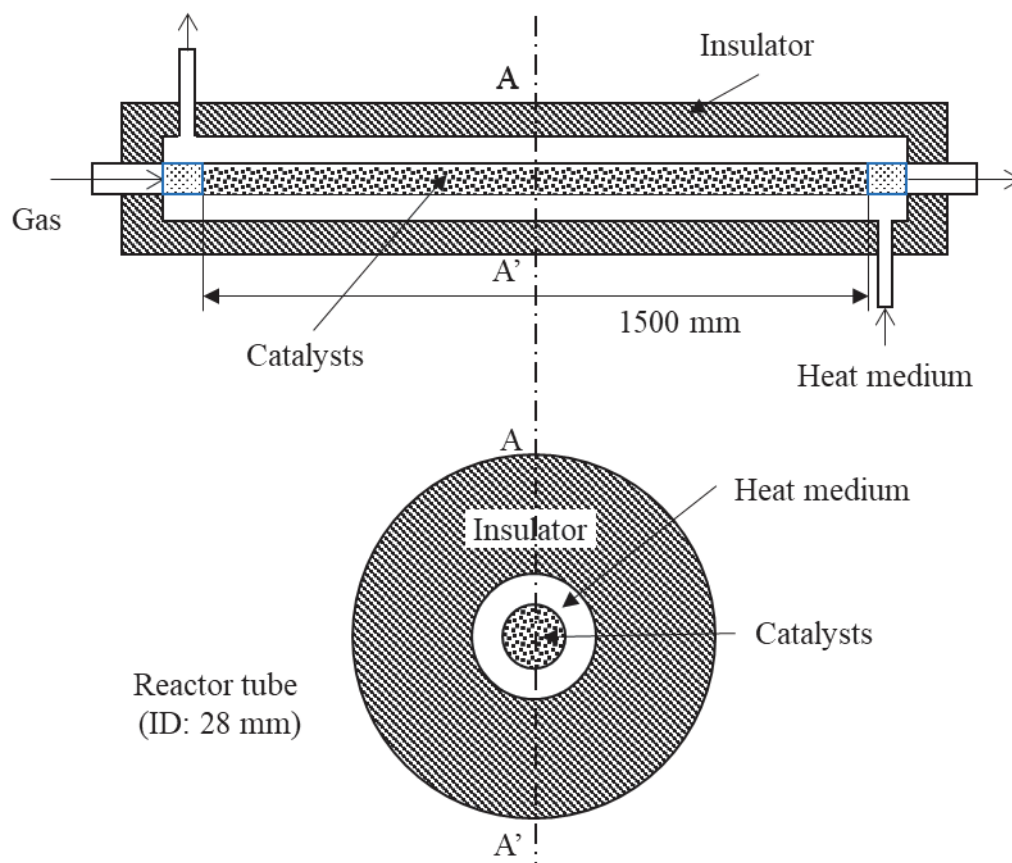


Fig. 1-4 Double tube reactor (Based on the reference 14))

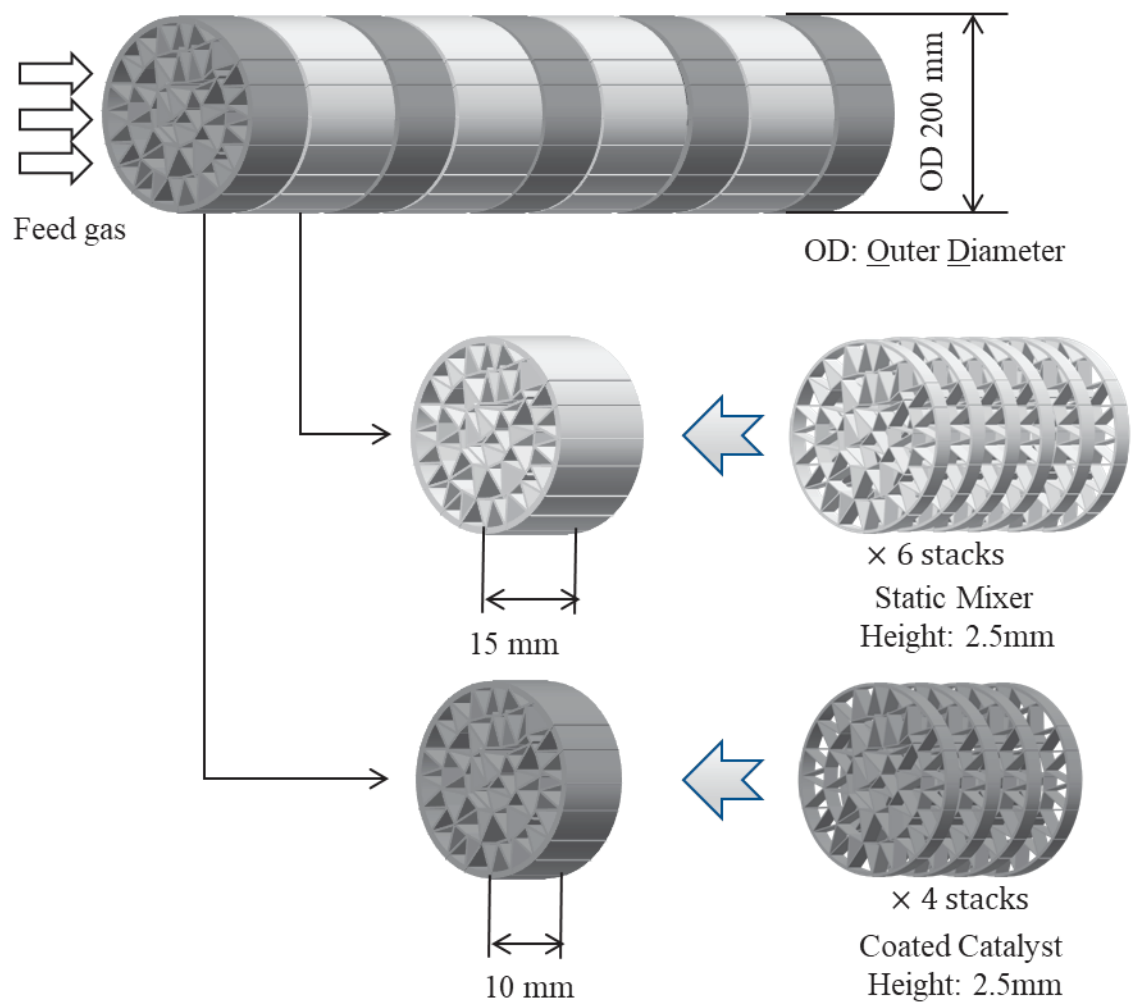


Fig. 1-5 Multi-stacked catalyst (Based on reference 15))

これら2つの先行研究では、いずれも原料ガスが触媒充填層を通過する際、反応初期過程で触媒充填層の温度が急激に上昇することが問題として指摘されている。特にガス量の多いパイロット装置では **Fig. 1-6** に示すように、この温度上昇が約 400°C以上に達し、反応速度が向上するという利点もあるものの、顕著に高温化し、触媒の高温劣化が問題になる可能性が生じている¹⁴⁾。また、Ratchahat 等の反応器¹⁵⁾では、温度上昇を抑える目的であろうと思われるが、フィン状の基材に触媒成分をコーティングすることで触媒層を薄くしている。その結果、壁面部と中央部の温度差 (Tc-Tw) は **Fig. 1-7(b)** のように抑えられているとのことであるが、中央部の温度は設定温度に比べると、**Fig. 1-7(a)** に示すように 140°C前後上昇している。なお、CO₂ メタネーションは宇宙船内の水分量を保持するための H₂O 生成法としても検討が行われている¹⁶⁾が、その場合は、3次元形状のマイクロリアクタと 220°Cで必要な性能を得られる触媒が組み合わされている。

このような高温部分が存在する場合と均温化した場合の問題点を **Fig. 1-8** と **Table 1-1** に示す。引用文献¹⁴⁾に記されているように、短時間であればメタン化の反応速度が改善される面もあると思われるが、長期間高温に晒されることにより、触媒のシンタリングが加速され、その結果、実際にメタン化反応を起こす高温部分がガス下流側に移動することが推測される。その場合、反応器内のシンタリングした不活性部以外の触媒充填部分の長さが短くなるため、反応器の空間速度 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)の値が増大し、反応器の CO₂ 転換率は低下すると推測される。そこで、本研究ではまず、温度分布を抑制する方策の検討方向を明確にするため、今までの CO₂ メタネーション用反応器の開発経緯を調査することとした。また、反応器と併せて触媒の開発経緯も調査し、反応器とどう組み合わせるのか課題を明確化することとした。

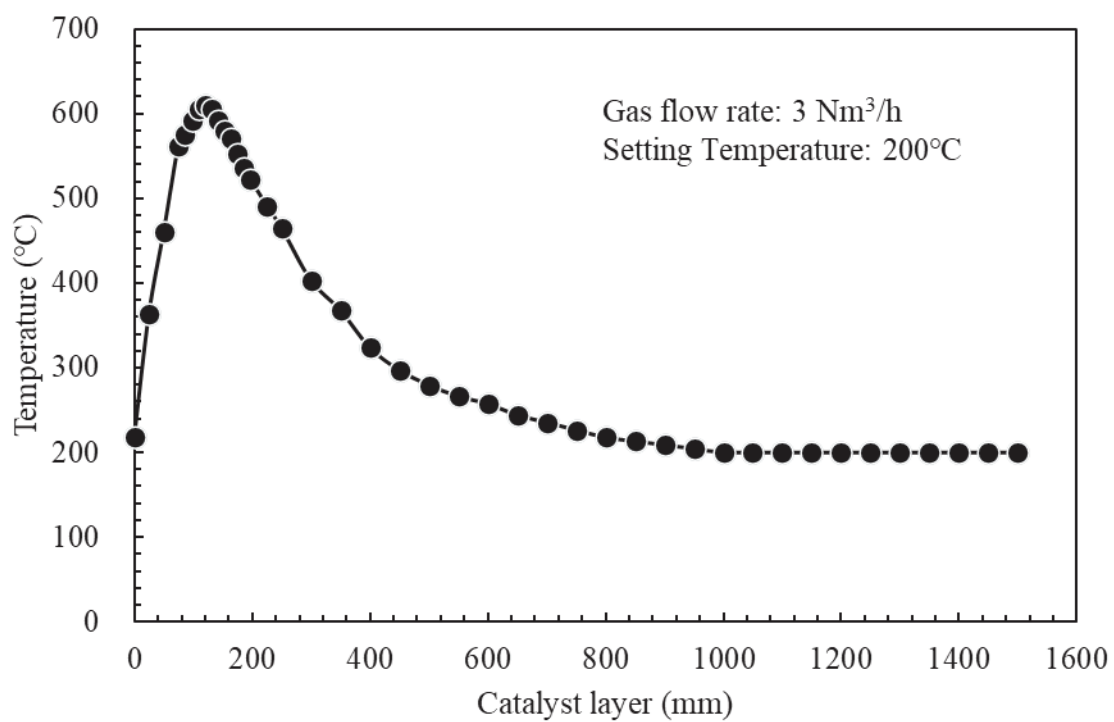
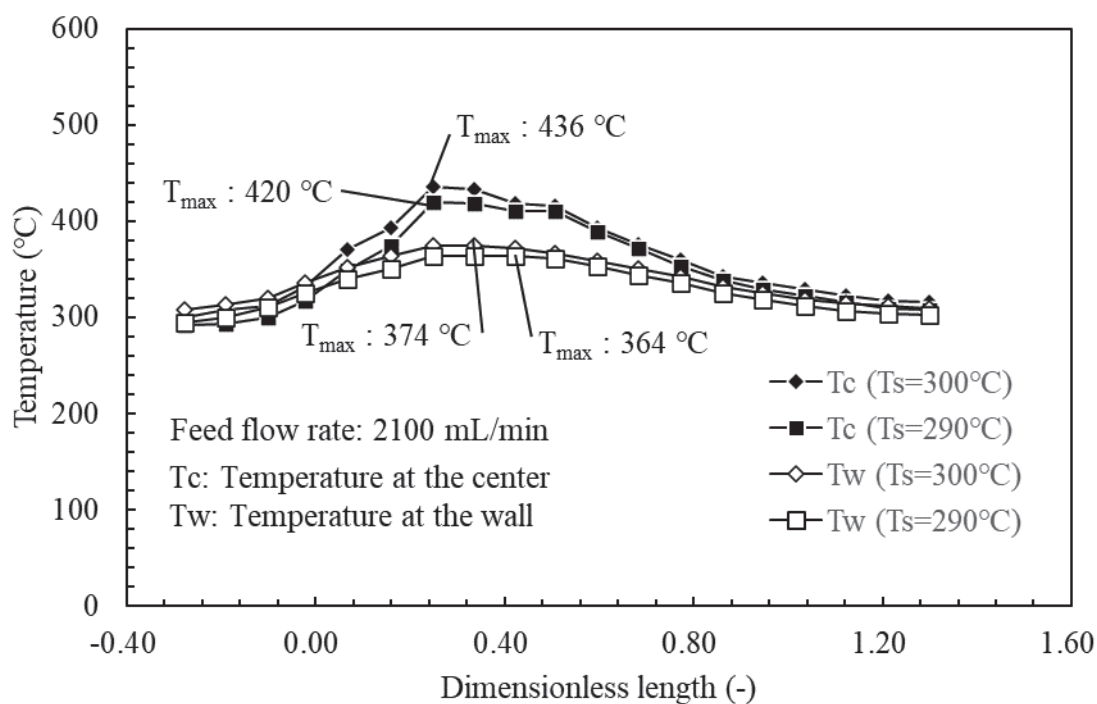
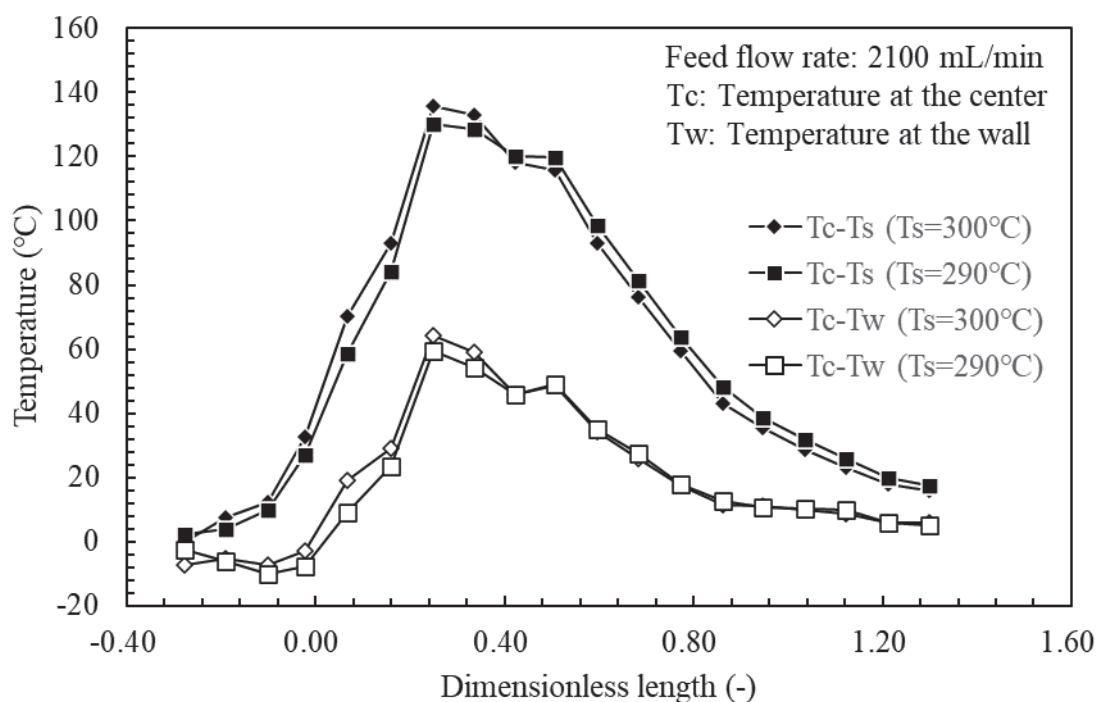


Fig. 1-6 Temperature distribution in the catalytic packed bed in gas flow direction of tubular reactor (Based on reference 14))



(a) Temperature distribution in the center and on the wall surface



(b) Temperature difference between the center and the wall

Fig. 1-7 Temperature distribution in the direction of gas flow in reaction tube
(Based on reference 15))

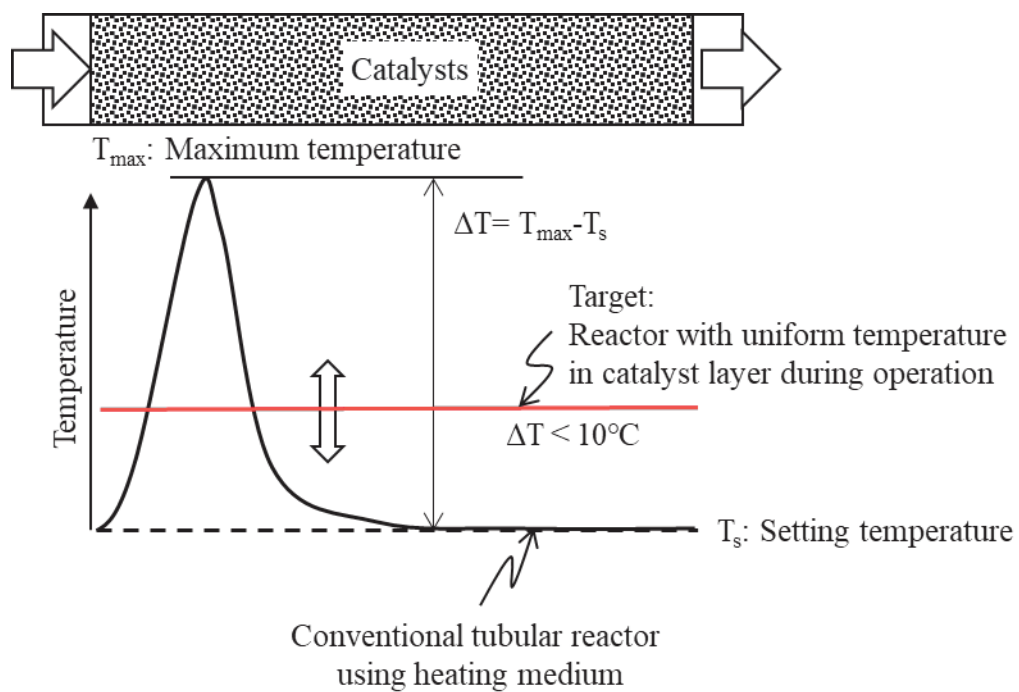


Fig. 1-8 Current and target temperature distributions for tubular reactor

Table 1-1 Advantages and disadvantages of reactors with hot spots and reactors with isothermal catalysts

Type of reactor	Advantages	Disadvantage
Reactor with heat spots due to exothermic reactions	Improvement of the reaction rate up to a certain temperature	Decrease of the amount of active catalyst by sintering
		Increase of GHSV due to decrease of active catalyst quantity
		Performance degradation due to increase of GHSV
Reactor with nearly isothermally controlled internal catalyst temperature	Reactor performance can be adjusted by controlling the set temperature	Adjustment of the set temperature is necessary to maintain the prescribed performance
	Difficult to cause local degradation of catalyst performance by sintering	

1.1 CO₂ メタネーション反応器の開発経緯

CO₂ メタネーションは、19 世紀末から 20 世紀初頭にかけて Paul Sabatier によって発見され、Sabatier 反応として知られている¹⁷⁾。Sabatier は NiO を還元した Ni 金属を触媒として用い、CO 又は CO₂ と H₂ から CH₄ を合成できることを発見した¹⁷⁾。Ni 金属を触媒とする反応器の改良研究は、1980 年代に、温度分布の抑制・均温化を図り、原料ガスが流れる Al 管の内壁面に Ni 金属を電解メッキした反応管まで到達した。井上らは、まず CO メタネーションの検討において上記の反応管の効果を検討後、CO₂ メタネーションにおいても同様の効果を確認している^{18), 19)}。実際のプロセスとしては、1950 年代以降、石炭を原料とする SNG 製造プロセスにおける固定床断熱反応器を使用したメタン化プロセス²⁰⁾やナフサの低温水蒸気改質を用いたプロセス²¹⁾が開発された。これらのプロセスはいずれも CO と H₂ から CH₄ を生成するため Ni 触媒を充填した反応器を用い、式 1-(2)の発熱反応で CH₄ と水蒸気を生成する



なお生成ガス中の CO₂ は不純物として除去される。これらのメタン合成の触媒反応器はいずれも **Fig. 1-9** に示すような反応熱により反応温度を一定迄昇温させる断熱型反応器であった。

この反応器は触媒の劣化とともに反応ゾーンがガス後流側にシフトし、触媒層を突き抜けない限り、生成ガス組成は熱力学的に決まる平衡組成を保つことが出来る。一般的には、CO₂ メタネーションと比較すると CO メタネーション反応は炭素が析出しやすいことが知られており²⁰⁾、炭素析出による触媒の失活や強度低下も知られており²⁰⁾、炭素の析出を抑える反応器の運転条件の制御が重要である²⁰⁾。

一方、2000 年代になると、CH₄ と CO₂ を主成分とするバイオガス又は CO₂ と H₂ からメタン合成するプロセスによるパイロット試験が開始された²⁰⁾。その際、用いられた反応器²²⁾は多管式反応器を基にしており、触媒を充填した反応管に挿入した *displace tube* と呼ばれる管により、ガス入口側の触媒層を薄くする構造になっている。また、前記反応器は異なる温度で動作する 2 つの溶融塩回路によって加熱されており、入口側を出口側より高温、出口側を熱力学的平衡組

成を考慮した温度に調整できる²²⁾。近年は、CO₂ メタネーション装置において、触媒層の熱伝達を改善することにより、触媒の性能低下防止を図っており²⁰⁾、前記の多管式反応器に代わって、マイクロチャンネル反応器²³⁾やプレート熱交換器状のもの^{20), 24), 25)}が検討されている。その他の方式としては、触媒量当たりの比表面積を改善するためハニカム状に成型した触媒を用いたり¹⁵⁾、やマイクロチャンネル反応器の触媒をコーティングすることにより、より薄板化する方法^{26), 27)}が試みられている。

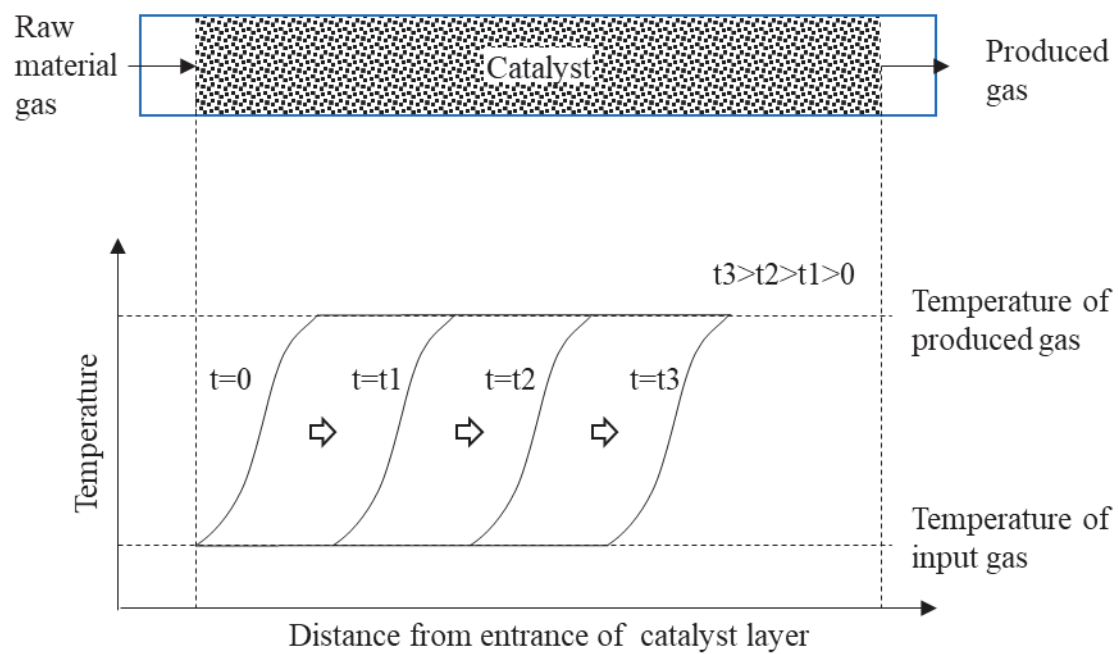


Fig. 1-9 Temperature distribution of adiabatic reactor

1.2 金属酸化物触媒の開発経緯

前節で述べたように、当初は触媒として Ni 金属を用いる方法も検討されていたが、概説論文²⁸⁾によると近年、Sabatier 反応及び Fischer-Tropsch 反应用触媒として Ni-Fe 系の触媒も研究開発されているものの、CO₂ メタネーション用としては、Rh, Pd, Ni 及び Ru の金属又は酸化物を Al、Ti、Zr、Ce などの金属酸化物に担持した触媒が主流である。

このうち、Ru は CO₂ メタネーション用としては最も活性な触媒の 1 つとされている²⁸⁾が、触媒活性と CH₄ に対する選択性は、金属相の分散、担体の種類、および修飾剤/促進剤の添加に大きく依存すると言われており²⁸⁾、担体となる酸化物としては TiO₂ や CeO₂ が用いられた例が見られる²⁸⁾。Pd については、研究例が少ないものの、飯塚ら²⁹⁾が Pd/ γ -Al₂O₃ 触媒により、SV=5000 h⁻¹、300°C で 86% の CO₂ 転換率を得ており、併せて γ -Al₂O₃ 担体を用いた場合、300 から 400°C での活性序列は Rh>Pd>Ni>Pt となることを示していた²⁹⁾。また、Rh についても実用化への研究例は比較的少ないものの、TiO₂ を担体とすると CH₄ 生成反応選択性が高くなるメカニズム解明について検討が行われている³⁰⁾。

一方、Ni は CH₄ 生成効率が比較的高いにもかかわらず、白金族の Rh, Pd 又は Ru と比較すると単位重量当たりでは安価であるため、前述の白金族金属に比べて広く検討されている²⁸⁾。そこでは、担体として Al₂O₃、ゼオライト、SiO₂、CeO₂、ZrO₂ 及び Ce-ZrO₂ が用いられている²⁸⁾。

このうち Ni/Al₂O₃ については、Al₂O₃ 担体は CH₄ 化活性は示さないものの活発に CO₂ 吸着することが示され、吸着 CO₂ の逆スピルオーバーにより単位 Ni 表面当たりの CH₄ 生成量が増加することも明らかになった¹²⁾。さらに、高比表面積なナノメソポーラス γ -Al₂O₃ を担体とした場合について、Ni 濃度が 10 から 25 wt% の範囲で検討が行われ、CO₂ のメタン化反応において、Ni 濃度が 20 wt% の触媒が 200 から 350°C の範囲で最も高い活性と安定性を示すことが明らかにされた³¹⁾。

Al₂O₃ 以外の担体としては、ZrO₂ や CeO₂ を用いた研究で高い CO₂ 転換率を得た触媒が開発されている^{9), 10)}。このうち、ZrO₂ 担体は当初、Ni-Zr アモルファス合金触媒として開発されていたが、その酸化物である Ni/t-ZrO₂ 触媒が 200 から 300°C で最大 100% 近い CO₂ 転換率を示すことが確認された⁹⁾。この研究に基づ

き、正方晶の ZrO_2 の安定化のために他の酸化物を添加する研究が行われ、例えば Sm や CaO の添加が効果的であることが明らかになっている^{32), 33)}

Ni 触媒を CeO_2 に担持した場合の CO_2 転換率を、他の酸化物 (ZrO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 及び TiO_2) を担体とした場合と比較すると、 CeO_2 担体が最も優れていることが福原らにより報告されている¹³⁾。

1.3 検討対象の触媒の選択

前節で述べたように、2000 年代以降の研究開発により^{31), 9), 32), 33), 13)}、 Ni を触媒成分とした触媒は、適切な金属酸化物担体を用いることにより、白金族金属を触媒成分とし金属酸化物を担体とした触媒と同等以上の CO_2 転換率を示す結果も報告されているので、本研究では Ni 系触媒を用いることとした。選定理由としては、上記の CO_2 転換性能の高さに加え、**Table 1-2** に示すように Ni の単位重量当たりの価格は Rh 、 Pd 及び Ru の 1/8500 から 1/650 と廉価であり、触媒交換を行う場合には経済面でも優れている点及び、 Ru は不明であるが白金族の産出国が特定国（南アフリカ (Pt , Pd , Rh)、ロシア (Pd)) に偏っている³⁴⁾点も考慮した。

Table 1-2 Prices of metals that are catalyst components
(Based on average price data for April 2024)

	Pd	Rh	Ru	Ni	Unit
Average Price (March, 2024)	5019	24975	1905	2.89	¥/g
Relative price based on equal weight Ni	1737	8642	659	1	-

Ni price is based on the price list of Tajima Steel Co., Ltd.

Prices of Pd, Rh and Ru are based on the precious metal market prices of Tanaka Kikinzoku Kogyo Co., Ltd.

1.4 本研究の目的と課題

本研究の目的は、**e-methane** を製造し、製造ガスを天然ガスグリッドに戻すことが可能でありかつ、連続運転によるパイロット試験が可能となる CO_2 メタネーション装置を対象とし、その設計が可能となるよう触媒と反応装置の構成及び仕様の明確化及び装置の運転条件と性能の関係を把握することである。そこで、反応装置設計に資するデータを得るためには、以下の二点が課題と考えた。

(1) 触媒の反応特性及び温度特性を評価する

(2) 反応器の均温化条件を見出す

まず課題(1)について、具体的には次章で述べる Ni を金属酸化物に担持した 5 種類の触媒に対し、反応ガスと熱媒を対向に流す二重管式反応器を用い、使用条件と反応温度特性との関係を明らかにする。粒状触媒層をその狭隘な流路に分割するタイプの反応器を想定し、触媒を充填する反応器内径を可能な限り小さくし、触媒層の比表面積を最大化した場合の層内の温度分布や CO_2 転換率を評価する。

次に、課題(2)については、高さ方向を二重管式反応器と同等に狭隘にした上、触媒層を幅方向に拡大かつ上下 2 面から放熱できるように触媒層を分割することで、伝熱的に有利になるよう改良した反応器として、クロスフロー型反応器^{35), 36)}を試作した。この反応器には、二重管式反応器の実験において CO_2 転換率が他の触媒と遜色なく、ピーク温度が最も低かった触媒を対象とした。そして、触媒層内のピーク温度をどれだけ低減できるか、つまり温度上昇の抑制効果を調べた。

1.5 引用文献

- 1) Ministry of Foreign Affairs, "Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change" (in Japanese), (1997)
https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/treaty/pdfs/t_020413.pdf (Last access: 2024.05.26)
- 2) Ministry of Foreign Affairs, "Paris Agreement" (in Japanese), (2015)
<https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/000197312.pdf> (Last access: 2024.05.26)
- 3) Agency for Natural Resource and Energy, "About CCUS" (in Japanese), (2017)
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/ccus.html>
- 4) Ministry of Economy, Trade and Industry, "Carbon recycling roadmap" (in Japanese), (2023)
https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/carbon_recycle_rm/pdf/2023_0623_03.pdf (Last access: 2024.5.28)
- 5) Japan Gas Association, "Whats is "e-methanation"?",
<https://www.gas.or.jp/en/gastainable/e-methane/> (Last access: 2024.5.31)
- 6) Reytier, M., I. N. Le Borgne, G. Roux, U.S. Patent No. 10,608,271 (2020)
- 7) Choe, C., B. Lee, A. Kim, S. Cheona, H. Lim, "Comprehensive assessment of CO₂ methanation: which H₂ production pathway is practicable for green methane production in terms of technical, economic, and environmental aspects?", *Green Chem.*, **23**, 9502–9514 (2021)
- 8) Yamasaki, M., H. Habazaki, T. Yoshida, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, M. Komori, K. Shimamura, "Compositional dependence of the CO₂ methanation activity of Ni/ZrO₂ catalysts prepared from amorphous Ni-Zr alloy precursors", *Applied Catalysis A: General*, **163**, 187-197 (1997)
- 9) Yamasaki, M., H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya and K. Hashimoto, "Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni-Zr alloys", *Catalysis Communications*, **7**, 24–28 (2006)
- 10) Takano, H., Y. Kirihata, K. Izumiya, N. Kumagai, H. Habazaki and K. Hashimoto, "Highly active Ni/Y-doped ZrO₂ catalysts for CO₂ methanation", *Applied Surface Science*, **388**, 653–66 (2016)

- 11) Muroyama, H., Tsuda, Y., Asakoshi, T., Masitah, H., Okanishi, T. Matsui, T. and K. Eguchi, "Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides", *Journal of Catalysis*, **343**, 178–184 (2016)
- 12) Aksoylu, A. E., A. N. Akin, Z. İ. Önsan and D. L. Trimm, "Structure/activity relationships in coprecipitated nickel- alumina catalysts using CO₂ adsorption and methanation", *Applied Catalysis A: General*, **145**, 185- 193 (1996)
- 13) Fukuhara, C., K. Hayakawa, Y. Suzuki, W. Kawasaki and R. Watanabe, "A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources", *Applied Catalysis A: General*, **532**, 12–18 (2017)
- 14) Takano, H., " Research on Development of Ni/ZrO₂ Catalyst for Methane Conversion of Carbon Dioxide" (in Japanese), Hokkaido University, theses (doctoral), (2016)
- 15) Ratchahat, S., M. Sudoh, Y. Suzuki, W. Kawasaki, R. Watanabe and C. Fukuhara, "Development of a powerful CO₂ methanation process using a structured Ni/CeO₂ catalyst", *Journal of CO₂ Utilization*, **24**, 210–219 (2018)
- 16) Nakajima, H., A. Shima, M. Inoue, T. Abe, H. Matsumoto, O. S. Mendoza-Hernandez, Y. Sone, "Three-Dimensional Numerical Modeling of a Low-Temperature Sabatier Reactor for a Tandem System of CO₂ Methanation and Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis", *Electrochemistry*, **90**, p. 067008 (2022)
- 17) Tsuzuki, Y., "Paul Sabatier (1854~1941) – His Life and Works" (in Japanese), *Kagaku Kyoiku*, **20**, 501-504 (1972)
- 18) Inoue, H. and M. Funakoshi, "Methane synthesis from carbon monoxide in a tube wall reactor" (in Japanese), *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, **5**, 609-615 (1979)
- 19) Inoue, H. and M. Funakoshi, "Kinetics of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide", *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 602-610 (1984)
- 20) Ducamp, J., A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechte, F. Garin, P. Turek, "Statu quo on CO₂ methanation: A review", *Comptes Rendus. Chimie*, **21**, 427-469 (2018)
- 21) Matsuda, S., H. Kawagoe, H. Matsushima, K. Uematsu, "Process for Production of Substitute Natural Gas" (in Japanese), *Hitachi Hyoron*, **66**, 825-830 (1984)

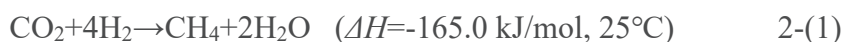
- 22) Lehr, M., J. Dachs, F. Egner, R. Bank, B. Stürmer, V. Frick, M. Specht, U.S. Patent No. 8,961,909 (2015)
- 23) Men, Y., G. Kolb, R. Zapf, V. Hessel, H. Loewe, "Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor—Primary screening and impact of gas additives", *Catalysis Today*, **125**, 81-87 (2007)
- 24) Kolb, G., "Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **65**, 1-44 (2013)
- 25) Huynh, H. L., Z. Yu, "CO₂ Methanation on Hydrotalcite - Derived Catalysts and Structured Reactors: A Review", *Energy Technology*, **8**, 1901475 (2020)
- 26) Danaci, S., L. Protasova, J. Lefevre, I. Bedel, R. Guilet, P. Marty, "Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalysts", *Catalysis Today*, **273**, 234-243 (2016)
- 27) Liu, Z., B. Chu, X. Zhai, Y. Jin, Y. Cheng, "Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor", *Fuel*, **95**, 599-605 (2012)
- 28) Frontera, P., A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, "Supported catalysts for CO₂ methanation: a review. Catalysts", **7**, 59 (2017)
- 29) Iizuka, H., S. Ichikawa, E. Ando, R. Hase, "Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide on Group VIII Metals", *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, **19**, 870-877 (1993)
- 30) Ma, S., W. Song, B. Liu, H. Zheng, J. Deng, W. Zhong, J. Liu, X. Q. Gong, Z. Zhao, "Elucidation of the high CO₂ reduction selectivity of isolated Rh supported on TiO₂: a DFT study", *Catalysis Science & Technology*, **6**, 6128-6136 (2016)
- 31) Rahmani, S., M. Rezaei, F. Meshkani, "Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 1346-1352 (2014)
- 32) Takano, H., K. Izumiya, N. Kumagai, K. Hashimoto, "The effect of heat treatment on the performance of the Ni/(Zr-Sm oxide) catalysts for carbon dioxide methanation", *Applied Surface Science*, **257**, 8171-8176 (2011)

- 33) Takano, H., H. Shinomiya, K. Izumiya, N. Kumagai, H. Habazaki, K. Hashimoto, "CO₂ methanation of Ni catalysts supported on tetragonal ZrO₂ doped with Ca²⁺ and Ni²⁺ ions", International Journal of Hydrogen Energy, **40**, 8347-8355 (2015)
- 34) JOGMEC, Mineral source material flow 2022 (in Japanese) (2024)
https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2024/03/material_flow2022_PGM.pdf (Last access: 2024.5.13)
- 35) Yokoyama, K., G. Sasaki, M. Kiyosawa, K. Sato, T. Hirano, T. Ogi, "Characteristics of Reaction and Temperature in Catalytic Reactors for CO₂ Methanation", KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU, **49**, 28-37 (2023)
- 36) Yokoyama, K., G. Sasaki, T. Tanioka, "An apparatus for heat exchange between fluids and process for its production", Japanese Patent No. 7389686 (P7389686) (2021)

2. CO₂メタネーション用触媒反応器の反応および温度特性

2.1 緒言

排ガスより回収した CO₂ を利用し、燃料やプラスチックを合成する CCU (Carbon Capture and Utilization)の一つとして、余剰電力を用いた水分解で生じた電解水素(H₂)と CO₂を原料とし、メタン(CH₄)化する CO₂メタネーション技術が知られている。これは Sabatier 反応式 Eq. 2-(1)に基づくもので、CO₂と H₂から CH₄と水蒸気(H₂O)を生成する発熱反応を利用している。

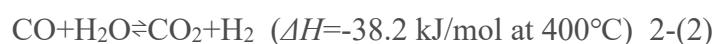


この反応自体は 19 世紀末に発見されたものであるが、貴金属ではない Ni と Zr を含有した金属を酸化した触媒¹⁾および Ni 担持 ZrO₂系触媒の開発^{2),3)}により CO₂からのメタン生成率が飛躍的に改善された。並行して、Niを担持した Al₂O₃系や CeO₂系の触媒を含め種々の研究がなされてきた^{4),5),6),7)}。

触媒評価装置に着目すると、既往の研究で報告されているパイロット試験装置は、粒状触媒を充填し、原料ガスがその充填層中を通過する際、Eq. 2-(1)の反応が進展する内側管状反応管と当該反応管の外部を流通する熱媒液体の保持用配管から成る二重管式反応管が用いられている⁷⁾。また Ratchahat 等⁸⁾は、管状反応器内にアルミ製フィンに触媒成分をコーティングした円筒状ハニカム状触媒を充填している。これら 2 つの先行研究では、いずれも原料ガスが触媒充填層を通過する際、反応初期過程で触媒充填層の温度が急激に上昇することが問題として指摘されている。特にガス量の多いパイロット装置ではこの温度上昇が約 450°Cに達し、顕著になっている⁷⁾。また、Ratchahat 等の反応器⁸⁾では、温度上昇を抑える目的であろうと思われるが、コーティングすることで触媒層を薄くしている。それでも温度上昇は 150°Cに達している。

この反応初期過程の温度上昇特性を明らかにする目的で、文献⁴⁾では種々の触媒について反応温度と CO₂転換率または CH₄生成率との関係が評価されている。この文献では、10%CO₂-40%H₂-50%N₂ 混合ガスを原料とすることおよび空塔速度 20 から 30 (m³ kg⁻¹h⁻¹)で実験することで反応熱による触媒温度上昇の影響を最小に抑えており、ガス温度と触媒温度の乖離は無視できると推測される。

7種の触媒が検討され、いずれも温度 200℃では、CO₂転換率や CH₄生成率はほぼゼロである。ところが、触媒種により程度の差はあるが、250℃から 300℃の温度域で転換率や生成率が急激に上昇後、温度が 350℃になると、触媒種によっては水性ガスシフト反応(WGSR : Water Gas Shift Reaction)Eq. 2-(2)の逆反応により CO₂が H₂で還元され、生成する CO の生成率が最大約 2%に達し、CO₂転換率およびCH₄生成率はいずれも低下傾向を示す⁴⁾。そして温度が400℃になると、気相はその温度における化学的平衡状態となる。なお、WGSR の逆反応は、吸熱反応である。



以上の文献⁴⁾の実験結果を、文献⁷⁾のパイロット装置の触媒層内の温度変化に適用した場合、ガス入口側からの反応管内の触媒層とガスの状態は以下のような過程を経ていると推測される。

- (i) 反応管内部に充填された粒状触媒はガス温度が 200℃以上の領域で Sabatier 反応を生起、その反応熱により触媒層の温度およびガス温度が上昇、
- (ii) 温度上昇にともない触媒の Sabatier 反応速度も上昇、その結果、触媒層とガスの温度が加速的に上昇、
- (iii) 反応の進展によりガス中 CO₂ および H₂ 濃度が低下、ガス温度が 350℃以上になると、WGSR 逆反応も発生し、反応熱の発生量減少、
- (iv) 温度が熱媒温度と同等まで低下、ガス中 CO₂、H₂、CH₄ および H₂O 濃度が化学平衡状態になり反応停止。

先行研究を振り返ると、触媒に関する情報も断片的であり、反応器の構造や操作パラメータの多いことと相まって系統的な評価が難しいのが事情である。

そこで本研究では、反応装置設計に資するデータを得るため、以下の 2 点を目的とすることとした。

- (1) 触媒の反応特性および温度特性を評価する
- (2) 反応器の均温化条件を見出す

まず目的(1)について、具体的には次章で述べる 5 種類の触媒に対し、反応ガスと熱媒を対向に流す二重管式反応器を用い、使用条件と反応温度特性との関係を明らかにする。粒状触媒層をその狭隘な流路に分割するタイプの反応器を

想定し、触媒を充填する反応器内径を可能な限り小さくし、触媒層の比表面積を最大化した場合の層内の温度分布や CO₂ 転換率を評価する。

次に、上記(2)の目的のため、高さ方向を二重管式反応器と同等に狭隘にしたうえ、触媒層を幅方向に拡大かつ上下 2 面から放熱できるように触媒層を分割することで、伝熱的に有利になるよう改良した反応器として、クロスフロー型反応器⁹⁾を試作した。この反応器には、二重管式反応器の実験において CO₂ 転換率が他の触媒と遜色なく、ピーク温度が最も低かった触媒を対象とした。そして、触媒層内のピーク温度をどれだけ低減できるか、つまり温度上昇の抑制効果を調べた。

2.2 実験方法および実験条件

2.2.1 調製方法

本研究で使用した CO₂ メタネーション用触媒の仕様を **Table 2-1** に示す。市販されている METH®134 および 135(Clariant 社製)は粒径 3 から 6 mm の粒状触媒であるが、今回は、メノウ乳鉢で破碎後、通過径 2 mm と 1 mm のふるいをを用い、分級後、実験に供した。この触媒サイズは、使用する反応管(内径 8 mm)と熱電対用管(外径 3 mm)と隙間(2.5 mm)を考慮し決定した。Ni/Y-ZrO₂ 触媒は、文献^{3), 15)}を参考に調製した。まずオキシ硝酸ジルコニウム、硝酸イットリウム(富士フィルム和光製試薬、純度 99.9%)および硝酸ニッケル(富士フィルム和光製試薬、純度 99.9%)をいずれも水溶液化したものを混合した。次に、通風乾燥した混合物を 650°C で 3 h 焼成した後、メノウ乳鉢で最大粒径が 1 mm 以下となるように破碎し粉末を得た。また、Ni/CeO₂ 触媒についても、既往の文献⁶⁾に基づいて調製した。まず、原料から酸化セリウム粉末(最大粒径 1 mm 以下)を作り、次いで、酸化セリウム粉末と硝酸ニッケルの水溶液とよく混合した後、乾燥し、600°C で 3 h 焼成する。得られた焼成物をメノウ乳鉢で最大粒径 1 mm 以下となるように破碎し粉末を得た。なお、今回、NiO 濃度の影響を確認するため、文献値よりも高 NiO 条件(NiO 濃度 30.0%)を追加している。

得られた 2 種類の粉末の内、Ni/Y-ZrO₂ については XRF(蛍光 X 線分析、リガク製 ZSX PrimusII)による各元素比の確認と BET 法(Micromeritics 社製、窒素ガス使用、1 点法)による比表面積の測定に加えて、XRD(X 線回折、リガク製 UltimaIV)により、(1)NiO と Y 安定化 ZrO₂ が生成されていることと(2)Y₂O₃ の回

折ピークが生じていないことを確認した。次に、得られた Ni/Y-ZrO₂ 粉末と Ni/CeO₂ 粉末から粒径 1 から 2 mm の触媒を造粒した。今回は、少量のサンプルを製作するため、触媒の焼成によって除去される有機結合剤と樹脂を触媒粉末とメノウ乳鉢で混錬するが、その際に混錬しやすくなるように水を適宜添加する。得られたペースト状物を押し出し治具で直径約 1.5 mm の麺状に押し出し、軟らかいうちにナイロン糸で長さ約 20 mm に切断し、乾燥・焼成後、先述の METH®134 と同様、ふるいにより粒径が 1 から 2 mm の範囲になるよう分級した。

Table 2-1 Catalyst compositions of samples and their preparation conditions

Sample name	Manufacturer /Reference	Composition	NiO [weight%]
METH®134	Clariant	Ni/Al ₂ O ₃	21.5
METH®135	Clariant	Ni/Al ₂ O ₃	39.6
Ni/Y-ZrO ₂	Reference 3)	Ni/Y-ZrO ₂	45.9
Ni/CeO ₂	Reference 6)	Ni/CeO ₂	12.7 or 30.0

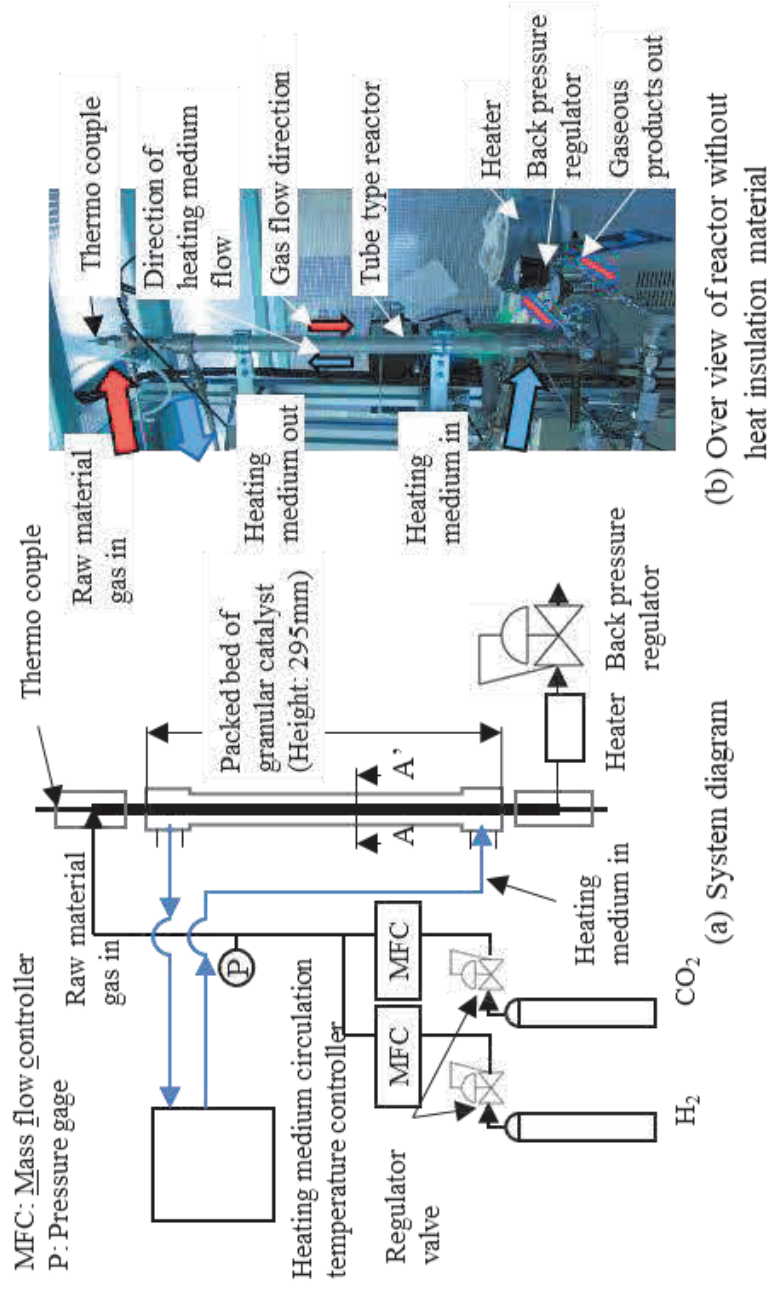


Fig. 2-1 Tube type reactor

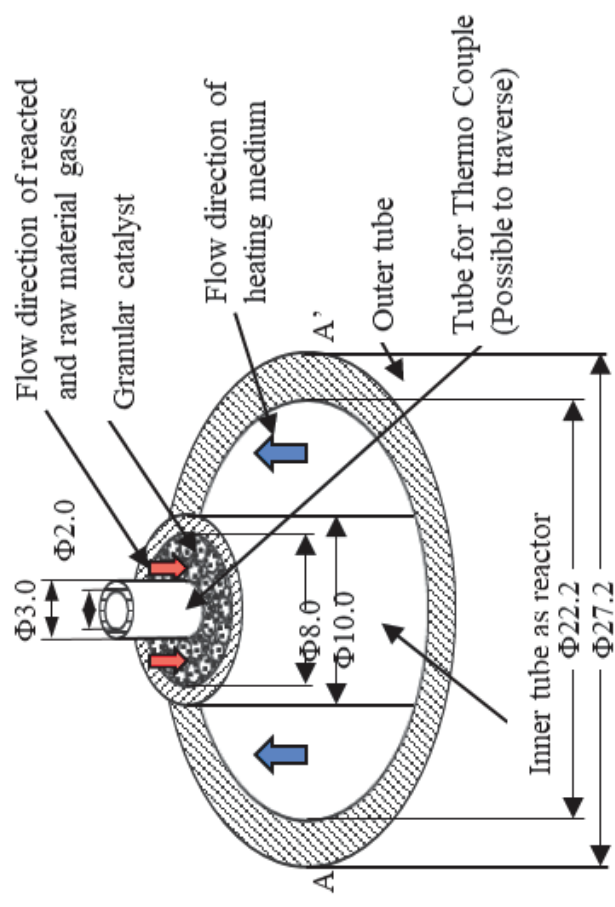


Fig. 2-2 Detail of A-A' cross section of tube type reactor in Fig. 2-1(a)

2.2.2 管式反応器を用いた実験装置

Fig 2-1 に本研究で用いた二重管式反応器を示す。外側の管体(以下、外管)と内側の反応管(以下、内管)の寸法および詳細構造は **Fig. 2-2** に示す。

本装置は、触媒を粒径 1 から 2 mm となるよう破碎・分級することにより、通ガス可能な範囲で内管の内径を最小化した。内管の比表面積 S_v (=管内側表面積/内容積)を算出した結果、本装置の S_v は $582(\text{m}^{-1})$ となる。文献の装置は内管の板厚が不明であるが最大値(板厚=0)でも S_v は 111 から $143 (\text{m}^{-1})$ であり、本研究の内管の比表面積は 4.1 から 5.2 倍大きい。なお、**Fig. 2-2** に示すように、内管の中央に触媒層の温度を測定するためのシース熱電対(K 型)のための細管がありガス流れ方向の内管中央部の温度分布を測定することが可能である。一方、外管と内管の空隙部には、ガス流れ方向と逆方向に熱媒(松村石油製バーレルサーム 400)を流し、内管の加熱・冷却を行った。**Fig. 2-1** に示すように、熱媒の温度制御および流量調整は熱媒循環装置(レイケン製 KCOII-4018HHa)を用いた。また、内管のガス圧力の調整には背圧弁(TESCOM 製 44-2363-24-009、最高定格圧力：1.72 MPa、最高使用温度：200°C)を用いた。ガスの分析は、 H_2 と生成ガス中の CO 、 CO_2 、 CH_4 については 2 種類のガスクロマトグラフ装置(H_2 用：島津製作所製 GC-8A、生成ガス用：GL サイエンス製 GC-4000)で、原料ガス中の CO_2 濃度については CO_2 モニタ(日本サーモ製 model4300)で分析を行った。生成ガスについては、ガス中の水蒸気を 5°C で冷却し、ドレインとして分離・除去後、分析を実施した。主な試験条件を **Table 2-2(a)** および **(b)** に示す。なお、触媒充填後、測定を行う前に、少量の水素ガス(100 mL/min)による触媒(Ni)の還元が必要であり⁴⁾、今回は設定温度 300°C で 6 h、還元処理を行った。なお、GHSV が $5000(\text{h}^{-1})$ で熱媒設定温度 300°C の条件での出口ガス中 CO 濃度は、乾燥生成ガス中の他の成分(CH_4 、 H_2 、 CO_2)の濃度と比較すると無視できる範囲(最大 234 ppmv、最小 55 ppmv)と確認した上で、後述の実験を実施した。

Table 2-2 Experiment conditions by using tube type reactor

(a) Setting conditions of reactor and catalyst types

Sample name	METH® 134	METH® 135	Ni /Y-ZrO ₂	Ni(12.7%) /CeO ₂	Ni(30%) /CeO ₂
NiO [weight%]	21.5	39.6	45.9	12.7	30
Amount of catalyst [g]	9.37	9.3	12.46	12.45	11.52
Length of catalyst bed [mm]			295		
Apparent density of catalyst bed [$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$]	735	730	978	977	904
Gas Pressure [MPa]			0.10, 0.50		
Setting temperature of heating medium [°C]			180, 200, 230, 260, 280, 300		

(b) Gas flow conditions of raw material gas

GHSV [h^{-1}]	5000	10000	15000
Gas flow rate [NL/min]	1.06	2.12	3.18
LV [Nm/min]	24.6	49.2	73.8
H ₂ /CO ₂ mole ratio[-]		3.0, 3.5, 4.0	

2.2.3 クロスフロー型反応器を用いた実験装置

Fig. 2-3 にクロスフロー型反応器の形状(**Fig. 2-3(a)**)および内部構造(**Fig. 2-3(b)** および **(c)**)を示す。熱媒とガスの流路が交互に直角に交差するような形状になっている。この反応器は、三菱重工業で付加製造(AM ; Additive Manufacturing) 法により、ニッケルクロム鉄合金を材料として製作した。前項の二重管式反応器と熱媒循環装置、ガス供給装置および背圧弁を上記両実験装置で共用した。この装置のガス流路断面は幅 60 mm、高さ 3 mm、長さは 62 mm であり、この高さ方向が狭隘な平坦扁平なガス流路に触媒が充填される。なお、この流路の S_v は $700 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ となる。反応器の比表面積を考慮すると、前項の二重管反応器と同等以上の放熱特性を有すると推測される。この装置における実験開始前、反応器に触媒を充填した状態および反応器の触媒充填層へのシース熱電対(シース外径 0.5 mm, K 型)の設置状態を **Fig. 2-4** に示す。ガス流路(全 9 個)は流路断面の幅方向が水平になるように積層されており、流路には触媒が充填されている。熱電対は奇数段のガス流路のガス入口から 31 mm の中央部に加え、5 段目はガス入口と出口から 5 mm の位置の計 7 カ所に設置した。主な試験条件は **Table 2-3** に示す。この装置においても前項の装置と同じ方法でガスの分析を行った。

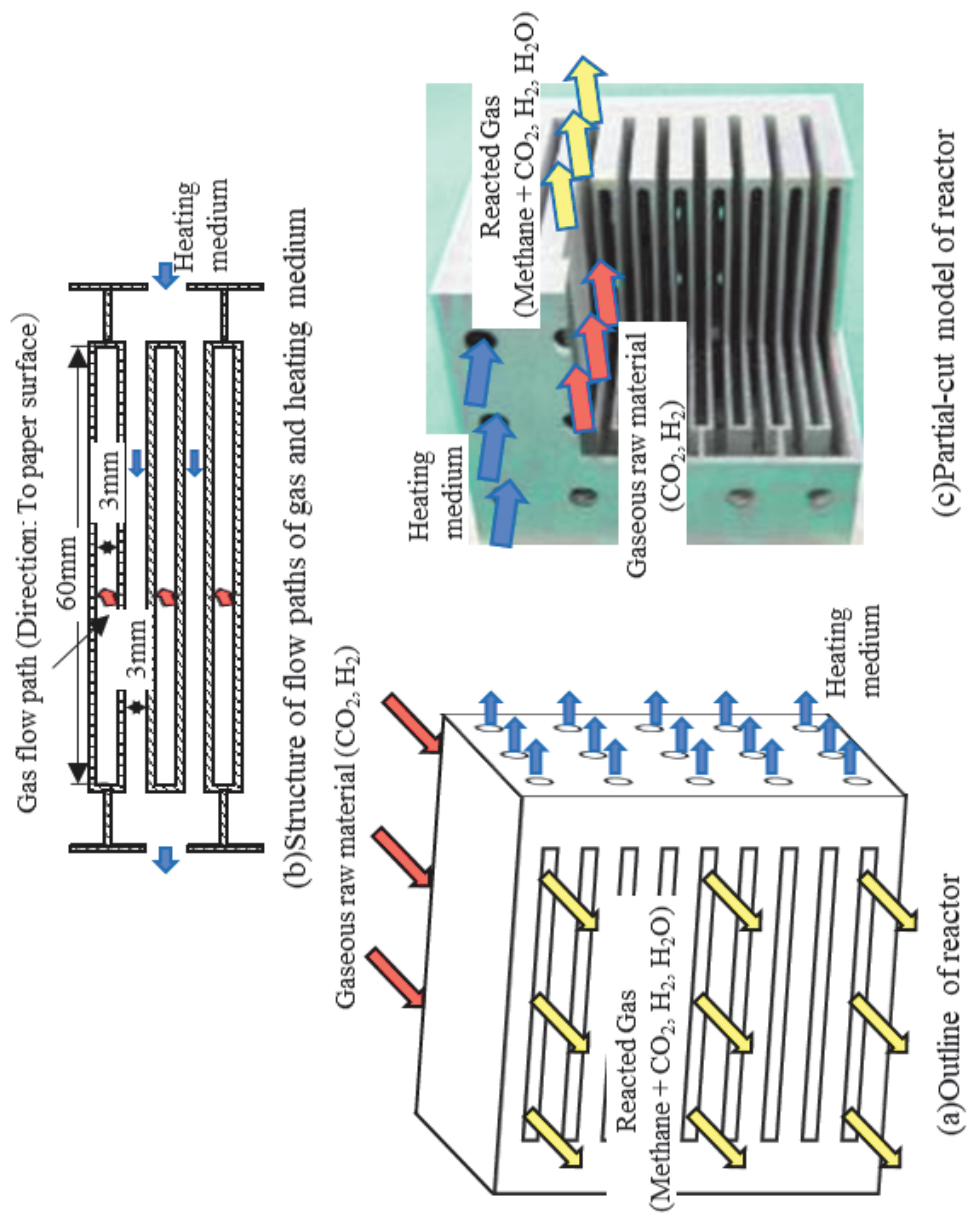


Fig. 2-3 Crossflow reactor (made of Ni-based Alloy)

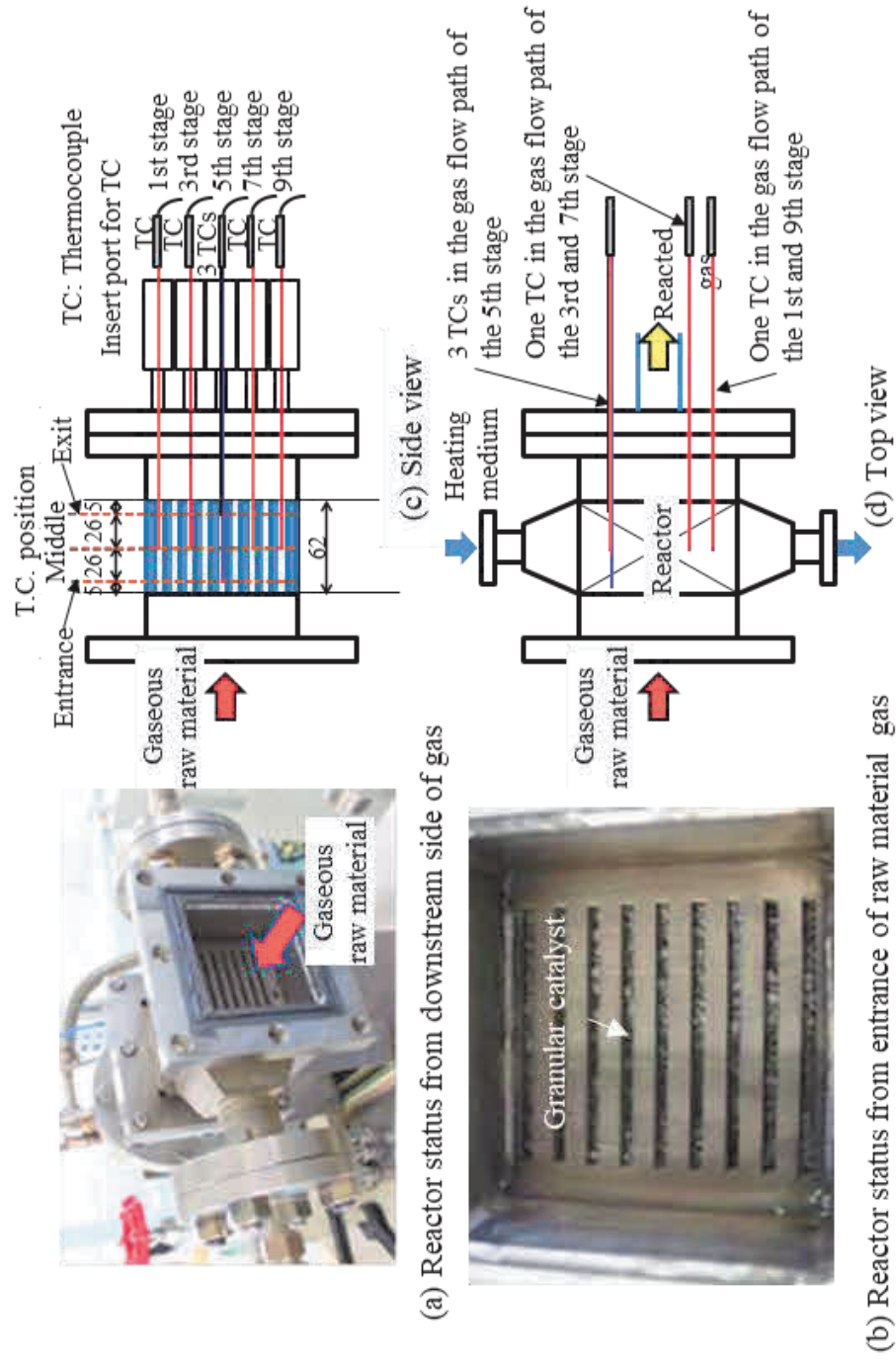


Fig. 2-4 Status of the crossflow reactor

Table 2-3 Experiment conditions by using crossflow reactor

(a) Setting conditions of reactor and catalyst types

Sample name	METH@134
Ni [weight%]	16.9
Amount of catalyst [g]	61
Length of catalyst bed [mm]	62
Apparent density of catalyst bed [$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$]	607
Gas Pressure [MPa]	0.10
Setting temperature of heating medium [$^{\circ}\text{C}$]	260, 280, 300

(b) Gas flow conditions of raw material gas

GHSV [h^{-1}]	6173	4630	3086
Gas flow rate [NL/min]	10.0	7.5	5.0
LV [Nm/min]	6.17	4.63	3.09
H_2/CO_2 mole ratio	3.5, 4.0, 4.5, 5.0		

2.3 実験結果および考察

2.3.1 調製触媒の評価結果

Table 2-4 に Ni/Y-ZrO₂ 触媒の XRF 分析結果を示す。原材料の添加量から算出した原子比(A)と実測値(B)を比較すると、Y-ZrO₂ 自体の組成は前記の文献³⁾にしたがい、Y/Zr モル比=1/2 に近い値になっていた。他方、Ni/(Ni+Y+Zr)モル比については、測定値 0.576 が所期の値 0.500 より大きくなっていた。本論文では XRF による実測値の NiO 濃度を用いることとした。

次に、焼成後の Ni/Y-ZrO₂ 粉末の XRD 回折結果を **Fig. 2-5** に示す。Y₂O₃ のピークが出現すべき回折角 $2\theta=29^\circ$ 近傍には検出可能なピークはないことを確認した。併せて、立方晶の Y-ZrO₂ のピークと NiO のピークも認められた。以上の結果から、イットリウム酸化物がジルコニウム酸化物に固溶した複合酸化物である Y-ZrO₂ が生成していることが確認された。

次に、調製した触媒に加え、Al₂O₃ 系担体に Ni を担持した触媒(METH®134)の物性を分析し、これらの触媒の見掛け密度および比表面積の測定結果を **Table 2-5** に示す。今回調製した 2 種の触媒の比表面積を BET 法により測定した結果、本調製触媒の比表面積は METH®134 のそれに比べ低い値であった。

Table 2-4 Catalyst compositions of calcined Ni/Y-ZrO₂ powder by XRF

(a) Molar ratio of metal elements

Metal element	Molar ratio of metal element		
	Estimation from amount of raw materials (A)	Measured value (B)	B/A
Ni	1.000	1.358	1.358
Y	0.333	0.351	1.054
Zr	0.666	0.649	0.974
Ni/(Ni+Y+Zr)	0.500	0.576	1.151

(b) Composition of the Oxide

Oxide	Concentration of oxides (wt%)	
	Estimation from amount of raw materials	Measured value
NiO	38.4	45.9
Y-ZrO ₂	61.6	54.1

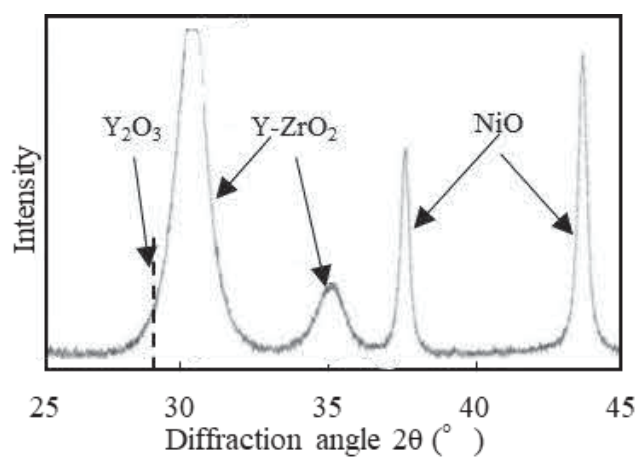


Fig. 2-5 XRD intensity for calcined Ni-Y-Zr oxides powder

Table 2-5 Physical characteristics of catalysts

Catalyst	Volume (mL)	Amount of Catalyst (g)	Apparent density (kg/m ³)	Specific surface area (m ² /g)
METH®134	21.6	18.92	876	95.9
Ni/Y-ZrO ₂	6.40	6.505	1016	35.2
Ni/CeO ₂	6.90	5.970	865	60.8

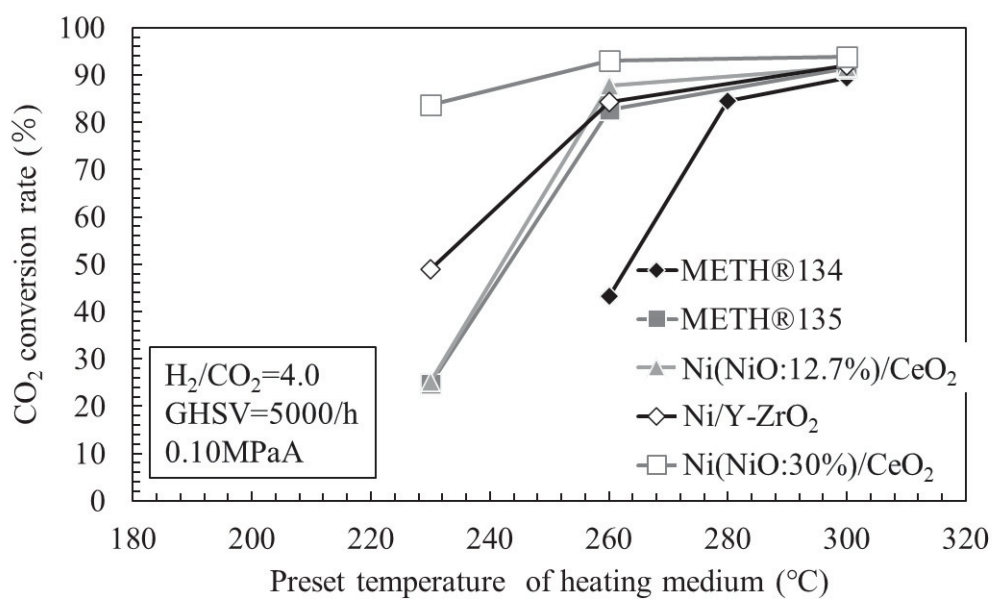
2.3.2 二重管式反応器による試験結果

2.3.2.1 熱媒設定温度と CO₂ 転換率の関係

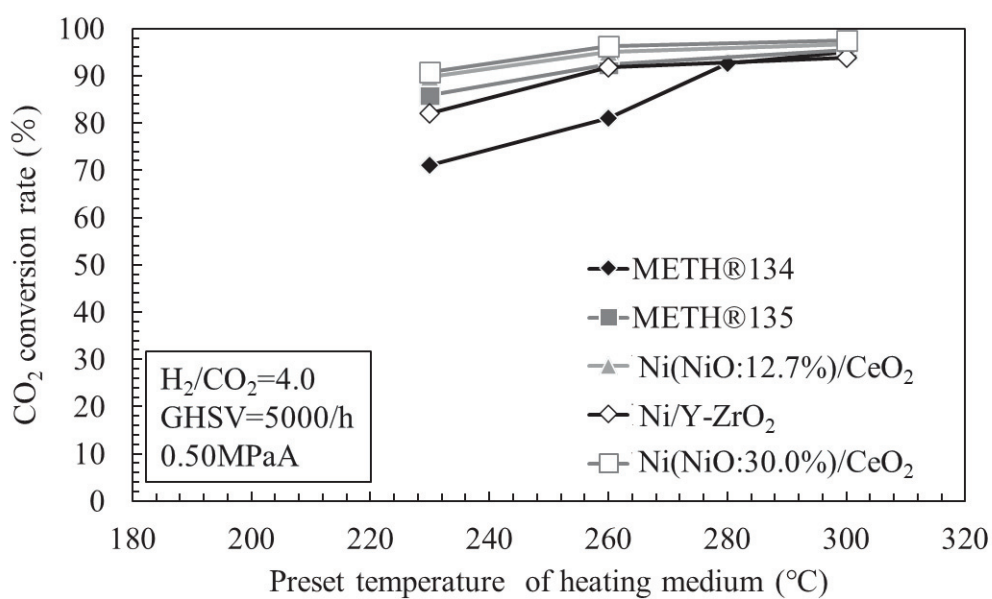
Fig. 2-6(a)に、反応器内圧力が大気圧に近い 0.10 MPa、供給ガス中の H₂/CO₂ モル比=4.0、空間速度 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)=5000 (h⁻¹)の条件における熱媒設定温度と CO₂ 転換率の変化を触媒種ごとに比較した。各触媒の反応器内での実験条件は Table 2-2(a)の通りである。ここで、CO₂ 転換率 η_{CO_2} は反応器出口の CO₂、CO および CH₄ 流量(それぞれ Q_{CO_2} 、 Q_{CO} および Q_{CH_4} と表す)により Eq. 2-(3)のように定義される。

$$\eta_{CO_2} = [1 - Q_{CO_2} / (Q_{CO_2} + Q_{CO} + Q_{CH_4})] \quad 2-(3)$$

反応容器内圧力 0.10 MPa(以下、常圧という)における CO₂ 転換率を触媒ごとに比較すると、METH®134(NiO 濃度 : 21.5%)の転換率は、METH®135(NiO 濃度 : 39.6%)に比べ設定温度 280°C以下の温度域で急激に低下している。また、METH®135 と Ni(12.7%)/CeO₂(NiO 濃度 : 12.7%)の CO₂ 転換率はよく似た温度特性を示している。これらと Ni/Y-ZrO₂(NiO 濃度 : 45.9%)の CO₂ 転換率も 260°C以上では METH®135 と Ni(12.7%)/CeO₂ の二つの触媒とよく似た温度特性を示すが、230°Cではより高い転換率となっている。一方、Ni(30.0%)/CeO₂ (NiO 濃度 : 30.0%)は、設定温度が 230°Cから 300°Cまでの温度領域において、他の触媒に比べて高い CO₂ 転換率を示した。このように、230°Cにおいて、触媒組成の差異により、CO₂ 転換率に序列が生じる原因としては、以下のような 2 つの事由が併存するためであると考えられる。まず、1 つ目は担体の種類による。CeO₂ 担体の場合、Al₂O₃ 系の担体よりも CO₂ 吸着量が多く、Ni/CeO₂ 触媒では CO₂ から CO への還元と CO メタネーションにより高転換率を示す¹¹⁾ものと考えられる。一方、Y-ZrO₂ を担体とする場合、反応時に CO を検知できないことから、吸着された CO₂ は二座炭酸塩から二座ギ酸塩へ転換すると推測した報告³⁾がある。いずれの酸化物担体においても、Al₂O₃系担体より CO₂吸着量が多いため、高 CO₂ 転換率を示したと推測される。2 つ目の要因は NiO 濃度である。Ni 金属はそれ自体で Sabatier 反応の触媒として知られており、同じ担体酸化物上であれば、NiO 濃度が高いほど原料ガスとの接触頻度が上昇するので、CO₂ 転換率が高くなる。



(a) Pressure=0.10 MPa



(b) Pressure=0.50 MPa

Fig. 2-6 Relationship between CO₂ conversion rate and preset temperature of heating medium

2.3.2.2 反応器内圧力と CO₂ 転換率の関係

反応器の圧力を 0.50 MPa に加圧した場合(以下、加圧条件という)の熱媒設定温度と各触媒の CO₂ 転換率の関係を Fig. 2-6(b)に示す。GHSV や H₂/CO₂ モル比は常圧時(Fig. 2-6(a))と同一条件である。すべての触媒において、同じ熱媒設定温度下では、加圧により CO₂ 転換率が向上した。温度と圧力の影響をより詳細に比較するため、設定温度が 230°C, 260°C および 300°C の 3 条件において、Fig. 2-6(b)の 5 種の触媒の常圧時と加圧時の CO₂ 転換率の変化を Fig. 2-7 に示す。

設定温度 300°C の場合、全触媒の CO₂ 転換率が 90% 以上と比較的高い性能を示した。特に、METH®134 や METH®135 などの Al₂O₃ 系担体の触媒の低温での CO₂ 転換率は著しく向上した。Ni/Y-ZrO₂ (NiO 濃度 : 45.9%) および Ni(30.0%)/CeO₂ (NiO 濃度 : 30.0%) は、同じ設定温度における常圧条件と加圧条件の CO₂ 転換率の差が他の触媒より少ないという特徴も確認された。上述した結果が得られた要因としては、次のように考えられる。まず、設定温度が一定の場合、加圧による触媒担体へのガス吸着量の変化が少ない範囲では経験的に、Freundlich の吸着等温式で近似できることが知られている。今回、触媒担体酸化物の CO₂ 吸着量は加圧により増加すると考えられる。担体の吸着増大によりいずれの触媒も高転換率化したと推測される。実験前に触媒中の NiO を予め水素で還元しないと Sabatier 反応は起こらないことから、反応点は酸化物担体上の Ni と考えられ、反応点の濃度は NiO 濃度とともに増大すると推測できる。よって、同一温度・圧力の場合、同じ担体で比較すれば、NiO 濃度の高い触媒ほど CO₂ 転換率は高い傾向と推測される。

そこで、Fig. 2-7 に基づき、設定温度毎の転換率におよぼす圧力の影響を比較すると、GHSV=5000 (h⁻¹)、設定温度 230°C の場合、常圧条件では、触媒間の転換率の差(最大 83.7%)は顕著であるが、加圧条件では、触媒間の転換率の差は最大 19.7% まで縮小している。この際、NiO 濃度が高い Ni/Y-ZrO₂ (NiO 濃度 : 45.9%) 触媒の転換率変化が Ni(12.7%)/CeO₂ (NiO 濃度 : 12.7%)、METH®134 (NiO 濃度 : 21.5%) および METH®135 (NiO 濃度 : 39.6%) よりも少ないことから、これらの触媒の転換率上昇は、主に前述の圧力変化による CO₂ 吸着量増加に起因すると推測される。設定温度が 260°C の場合、常圧条件での転換率の差(最大 49.8%)が加圧条件では 15.3% に縮小しているが、METH®134 以外の 4 種の触媒で比較すると、常圧条件での転換率の差(最大 10.3%)は加圧条件で 4.4% に縮小

していた。この 4 種の触媒では設定温度により反応速度が上昇し、Ni 反応点数の影響が 230°C の場合より弱まったと推測される。ただし、高圧力化による転換率の差異縮小が観察されるので、CO₂ 吸着量の増加の影響は在ると推測される。設定温度 300°C の場合、触媒間の転換率の差は常圧条件でも加圧条件でも最大 4.4% であったが、転換率自体はより高い値を示した。このことは、CO₂ 吸着量の増加の影響はあると推測されるが、CO₂ 転換率が 100% 近傍に上昇したため、影響が顕著に表れなくなっていると考ええる。

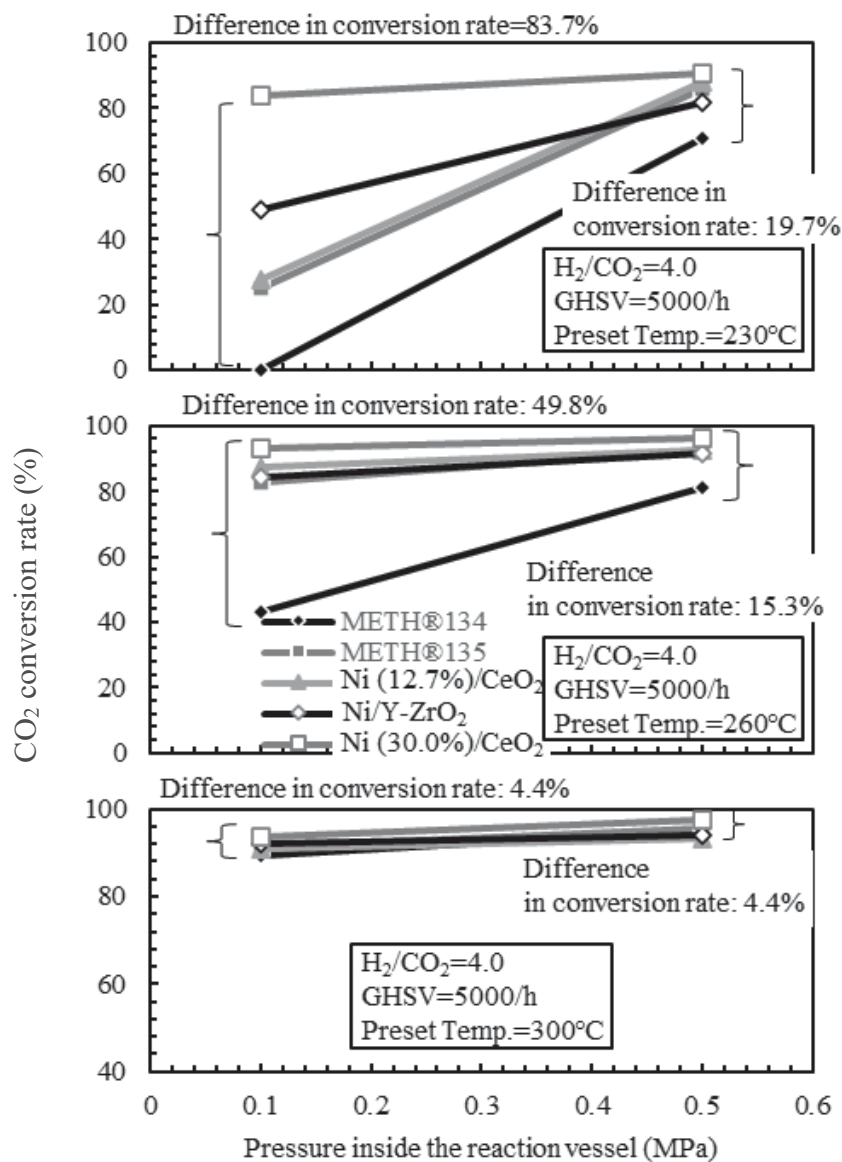
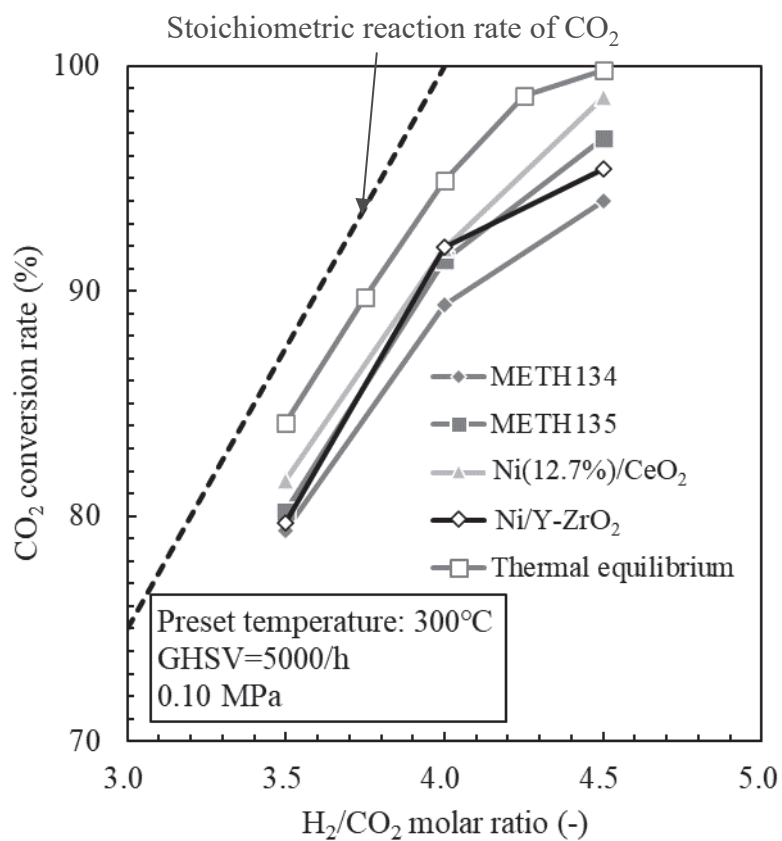


Fig. 2-7 Dependence of pressure on CO₂ conversion characteristics at the same set temperature for each catalyst

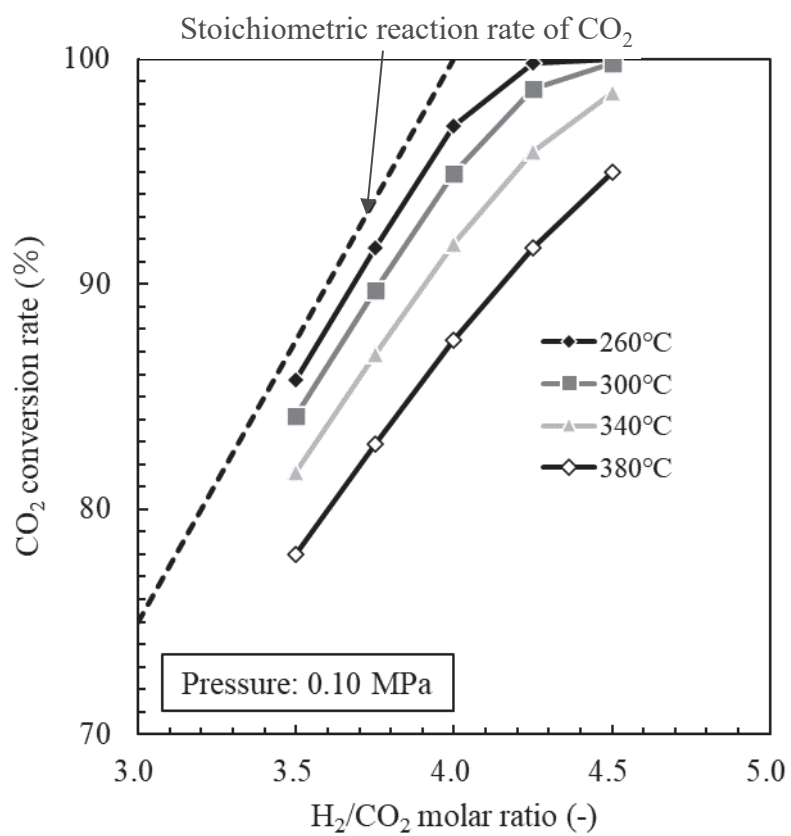
2.3.2.3 H₂/CO₂ モル比特性と CO₂ 転換率の関係

次に、H₂/CO₂ モル比特性が CO₂ 転換率におよぼす影響を常圧条件において確認した。**Fig. 2-8(a)**に H₂/CO₂ モル比に対する 4 種の触媒の CO₂ 転換率の実測値と熱平衡状態の計算値を示す。実験条件は、GHSV=5000 (h⁻¹)、設定温度 300°C である。熱平衡組成の計算は Outokumpu 社の計算ソフト(HSC Chemistry 5.11)を用い、分子種としては後述のガス分析結果に基づき、いずれも気体の CO₂、H₂、CH₄、H₂O および CO の 5 種を想定した。同じ H₂/CO₂ モル比の場合、Sabatier 反応式 Eq. 2-(1)に基づく化学量論的な CO₂ 反応率と比較すると、いずれの触媒の CO₂ 転換率も低い。しかし、同じ H₂/CO₂ モル比の場合、熱平衡状態の計算値も実測値よりは高いものの、化学量論値よりは低いことがわかる。ここで、**Fig. 2-8(b)**に圧力が 0.10 MPa 一定で、温度を 260°C から 380°C まで変化させた場合における、平衡組成計算値から算出した CO₂ 転換率を示す。この温度範囲では、同じ H₂/CO₂ モル比の場合、高温になるほど転換率は低下している。加えて、温度 300°C 一定で、**Fig. 2-8(c)**に圧力を 0.03 から 1.00 MPa まで変化させた場合の平衡組成からの CO₂ 転換率の計算値を示す。この範囲では、同じ H₂/CO₂ モル比の場合、圧力が高いほど化学量論的な転換率に近づくことがわかる。

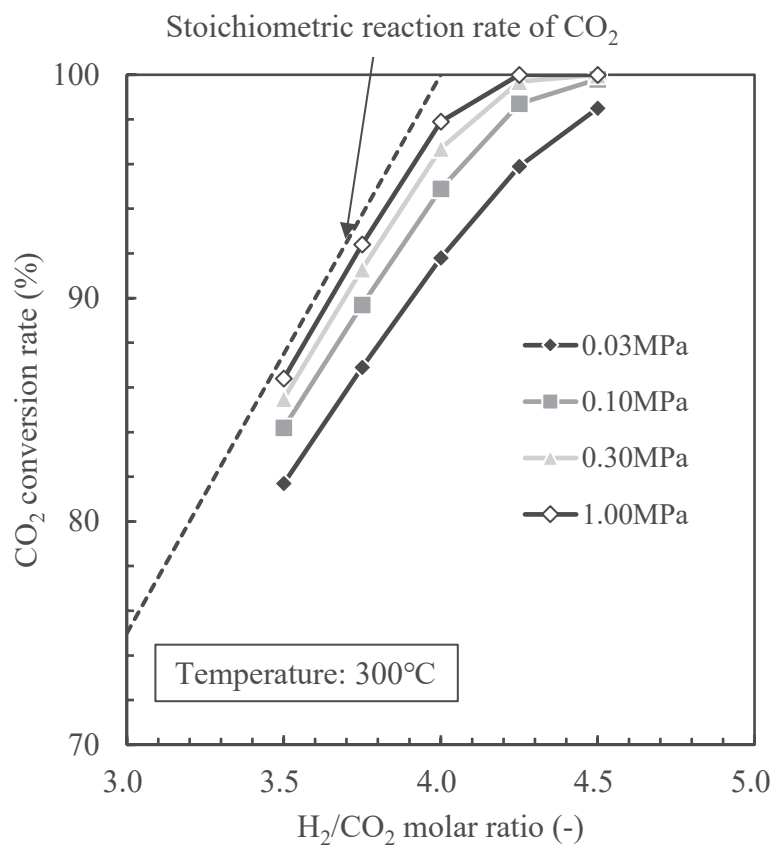
以上の検討に加え、この原因を確認するために反応器の出口ガスしかし組成を測定した結果を **Fig. 2-9** に示す。反応器の下流ガス中の H₂/CO₂ モル比は、常圧条件および加圧条件のいずれも 4.0 よりも低くなっていた。CO 濃度が低いことから、Sabatier 反応の逆反応によると推察される CO₂ および H₂ の比は 4.0 になるはずであるが、特に加圧条件ではモル比が 2.0 以下の場合がある。これについては、Sabatier 反応以外の H₂ による NiO および触媒担体酸化物の還元反応も考えられる。現時点では原因がはっきりしないため今後の課題としたい。



(a) Calculated values at thermal equilibrium and experimental values



(b) Calculated values for different temperatures at 0.10 MPa



(c) Calculated values for different pressure at 300°C

Fig. 2-8 Relation between CO₂ conversion rate and molar ratio of H₂/CO₂

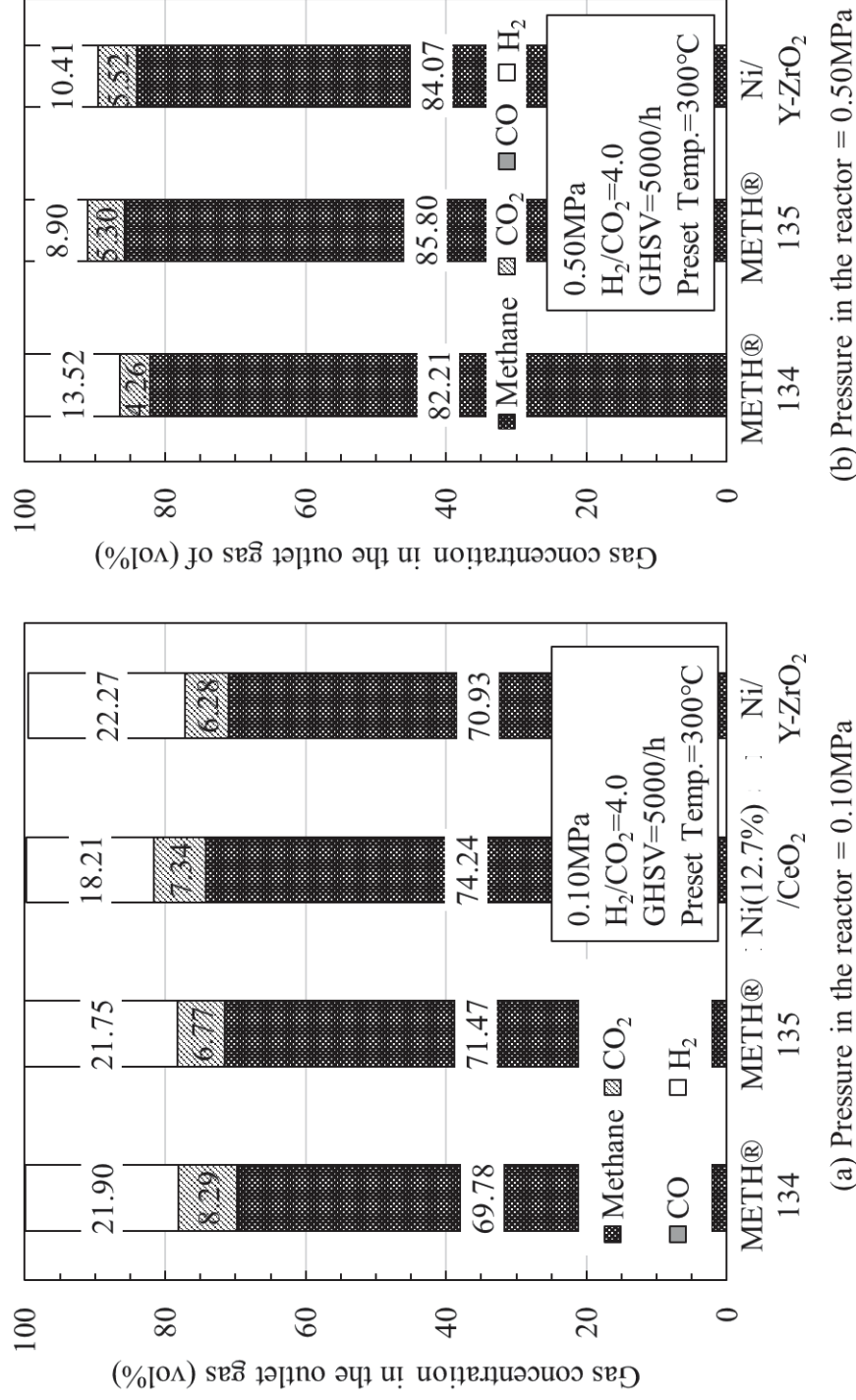


Fig. 2-9 Gas component species and concentration of each gas at the outlet of the reactor

2.3.2.4 入口ガス流量 GHSV と CO₂ 転換率の関係

熱媒設定温度 300°C、供給ガス中の H₂/CO₂ モル比=4.0 および反応器内が常圧条件における GHSV と CO₂ 転換率の関係を **Fig 2-10** に示す。GHSV が 5000 (h⁻¹) から 15000 (h⁻¹) に増加すると、CO₂ 転換率が低下する傾向は明らかである。同じ反応器で原料ガス流量が 3 倍に増加した場合、いずれの触媒のケースにおいても、転換率は最大で 10%程度低下することを示している。

以上の結果より、たとえば、METH®135 を触媒として用い、300°Cで H₂/CO₂ モル比=4.0, CO₂ 転換率=98%の装置の運転条件について、(1)一段の反応器で CO₂ 転換率を改善するため、GHSV 条件をより低い値に設定した場合と (2)GHSV 条件は維持し、反応器を二段とした上で、2.3.2.3 目で検討したように、第二反応器の入口ガス中の未反応 H₂/CO₂ モル比=4.0 となるように水素を添加する場合とを比較検討した。

Fig. 2-10 によれば、常圧条件で GHSV が 15000 (h⁻¹)の場合、反応器の CO₂ 転換率は 86.0%となる。反応器出口ガスを二段目反応器に供給する際、入口ガス中の H₂/CO₂ モル比=4.0 となるよう H₂ 濃度を厳密に制御すれば、二段目出口でのトータルの CO₂ 転換率は 98.0%と推算され、目標を満足できると推測される。一方、GHSV が 5000 (h⁻¹)未満の場合、CO₂ 転換率が GHSV の一次関数で外挿出来たと仮定した場合、GHSV を 0 近傍まで低減しても転換率は 95%程度と推定されるので、二段反応装置にする方が容易に CO₂ 転換率を改善できると推測される。

Fig. 2-6(a)および(b)に示した常圧時と 0.50 MPa 加圧時の CO₂ 転換率の温度特性を考慮した場合、加圧条件にすることで CO₂ 転換率の向上が期待されるので、加圧条件での GHSV 特性を用いれば、より高い GHSV 条件において高 CO₂ 転換率の装置を得ることが可能になると考えられる。

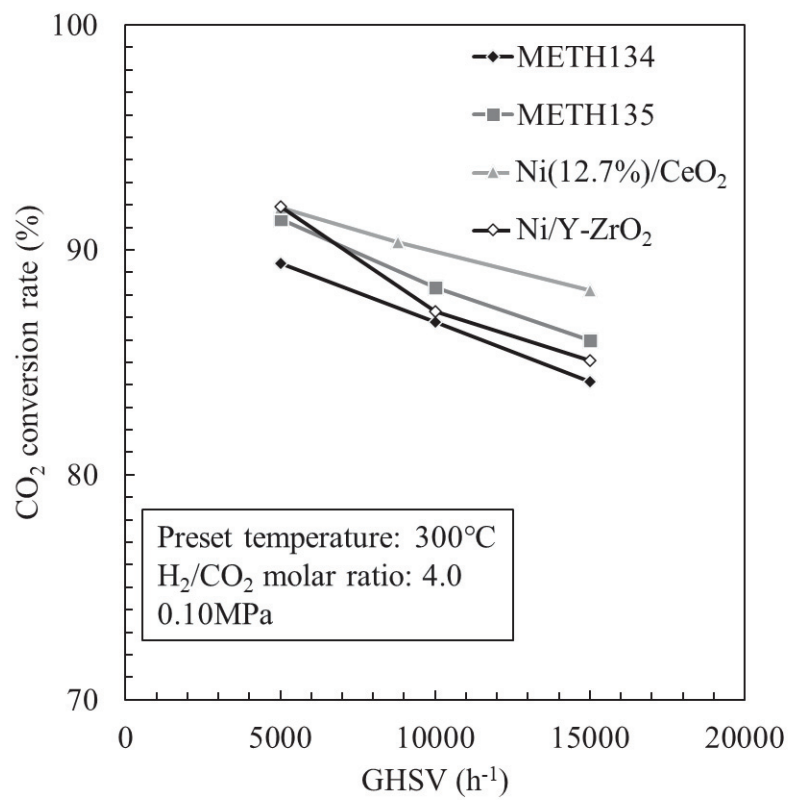


Fig. 2-10 Relation between CO₂ conversion rate and GHSV of raw gases

2.3.2.5 設定温度と二重管式反応器内の温度分布の関係

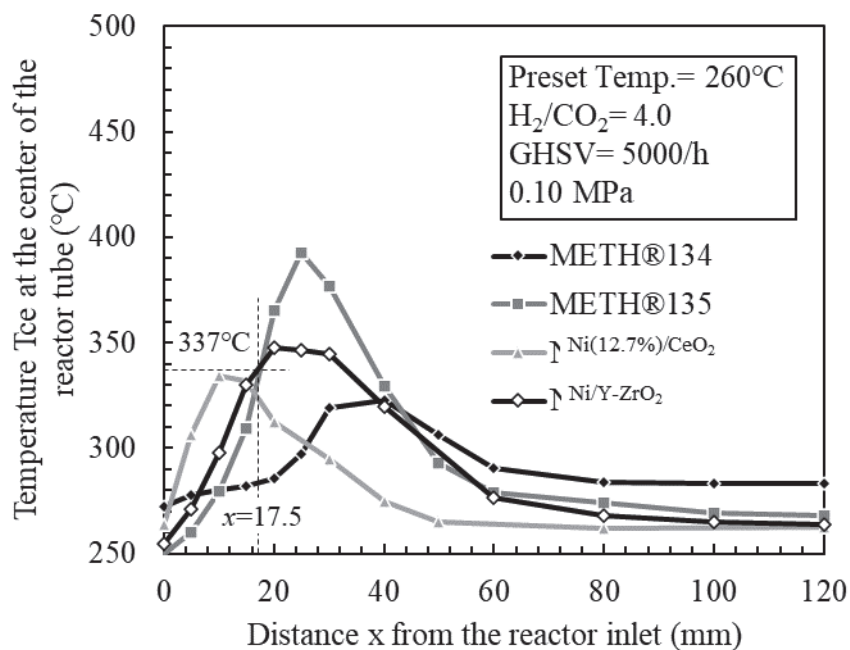
各粒状触媒を充填した反応器中心温度 T_{ce} の分布を測定した結果を **Fig. 2-11** に示す。反応器入口を $x=0$ mm と設定し、5 mm 間隔で T_{ce} を測定した。パラメータは熱媒設定温度であり、300 および 260°C である。熱媒設定温度よりも高い温度は Sabatier 反応の発熱によると考え、触媒による差異を検討した。熱媒設定温度 300°C および 260°C のいずれにおいても、より高いピーク測定温度を示した触媒は、METH®135 > Ni/Y-ZrO₂ > Ni(12.7%)/CeO₂ > METH®134 の順番であった。ただし、ピーク測定温度を示した x の値は触媒によって異なり、設定温度 300°C の場合は $x=10$ から 30 mm の範囲、260°C においては $x=10$ から 40 mm の範囲であった。ここで、いずれの設定温度においても、Ni(12.7%)/CeO₂ は CO₂ 転換率が 4 種の触媒の中で最も高かったにもかかわらず、METH®135 や Ni/Y-ZrO₂ 触媒よりも最高発熱温度は低い値であった。さらに、いずれの設定温度においても、Ni(12.7%)/CeO₂ 触媒の発熱温度のピークとなる反応器入口からの距離が他の 3 種の触媒と比較して最も小さいことが判明した。

Fig. 2-11 の反応器中心軸上の触媒温度分布カーブにもパターンの違いが表れており、他の触媒は反応器内で温度が徐々に温度勾配が急峻になるように昇温後温度勾配が低下し、ピーク温度を形成後温度が低下するパターンであるが、Ni(12.7%)/CeO₂ 触媒のみ反応器入口近傍で最も急峻に昇温し温度勾配が最高値となった後、温度勾配の低下なしに温度低下するパターンを示す。この結果から、触媒の温度が 260°C から 300°C の温度範囲において、Ni(12.7%)/CeO₂ 触媒の Sabatier 反応速度が大きいと、反応熱によりさらに急激にメタン生成反応が進むが、原料となる CO₂ や H₂ 濃度も急激に低下するという現象が推測される。この結果から Ni(12.7%)/CeO₂ 触媒は METH®135 に次いで発熱ピークの傾きが大きく、Sabatier 反応が起きている位置は最も反応器の入り口側であるので、この温度域での Sabatier 反応速度は 4 種の触媒中最も大きいと推測される。

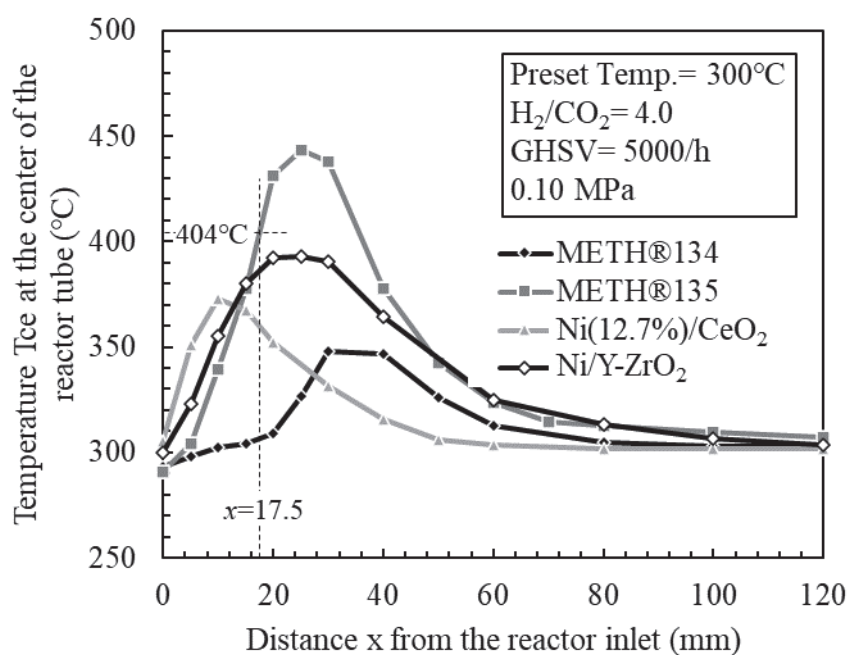
各設定温度で最大勾配を示す位置と触媒温度は、METH®135 触媒の場合、いずれも $x=17.5$ mm の位置で、設定温度 260°C の条件では触媒温度 337°C、設定温度 300°C では触媒温度 404°C と考えられる。なお、Ni/Y-ZrO₂ 触媒は反応器入口により近い x で METH®135 触媒に似た温度勾配の変化を示しているため、同様に熱媒設定温度が 300°C より高い条件では、反応器入口近傍で Sabatier 反応が急激に進むことが推測される。METH®134 触媒は以上の 3 種類の触媒とは異なり、

ピーク温度が熱媒設定温度より 50°C程度高くなるのみで、ピーク温度の位置も反応器入口から 40 mm 離れていた。常圧条件、 H_2/CO_2 モル比が 4.0 および $\text{GHSV}=5000 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ の条件下で、Fig. 2-6(a)に示すように METH®134 触媒の CO_2 転換率は 260°Cでは他の 3 種の触媒より約 40%低い、Table 2-5 によると 300°Cでは転換率の差は約 2%まで縮小する。 CO_2 転換率が同等でも、METH®134 触媒を用いた場合、設定温度 300°Cにおける触媒のピーク温度を、他の触媒よりも 25°Cから 95°C低減できることを明らかにした。加えて、前項までの今回の試験において、出口ガス中の CO は比較的低濃度であり、触媒表面への炭素の析出が目視による表面観察では皆無であったことも確認された。以上の結果から、反応した CO_2 はおおむね水蒸気と CH_4 に転換されたと見なせることも確認することができた。

よって、次項では、反応器の比表面積は同等で、熱媒で定温化された反応管内壁に接触する触媒層の厚みを二重管式反応器の 8 mm から 3 mm に薄くしたクロスフロー型反応器を用い、METH®134 触媒のピーク温度をどの程度低減できるか検討することとした。



(a) Preset temperature= 260°C



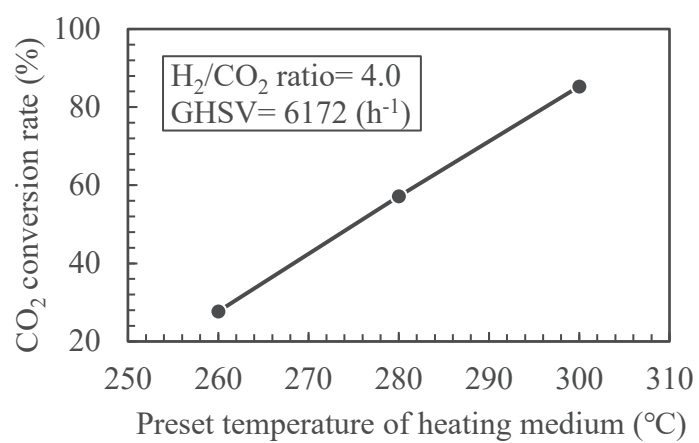
(b) Preset temperature= 300°C

Fig. 2-11 Relationship between temperature at the center of the reactor tube and distance from the reactor inlet

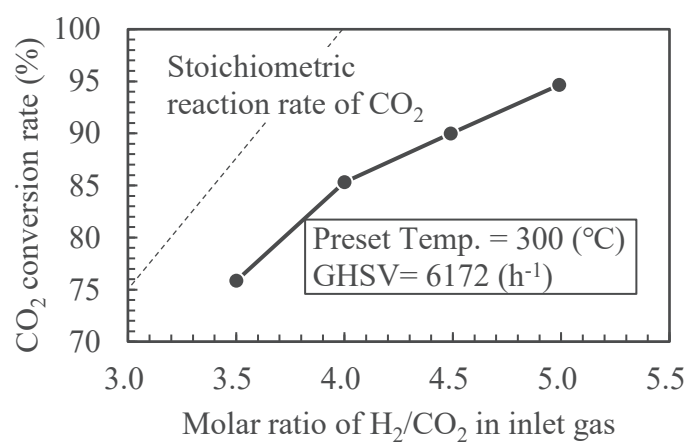
2.3.3 クロスフロー型反応器による試験結果

2.3.3.1 CO₂ 転換率におよぼす効果

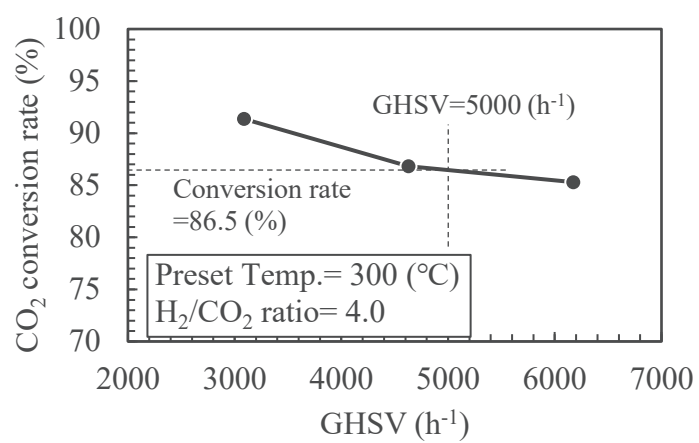
反応器の熱媒設定温度、反応器入口ガス中の H₂/CO₂ モル比および空間速度 GHSV の影響について、2.2.3 項で示した Table 2-3(a)および(b)に示す条件で実験を行った。この実験では常圧条件で熱媒設定温度は 300°C, H₂/CO₂ モル比は 4.0、そして GHSV は 6172 (h⁻¹)をそれぞれ標準的な設定条件とした。ガス条件と温度条件をパラメータとした CO₂ 転換率の変化を Fig. 2-12 に示す。Fig. 2-12(a)は前記の条件中の設定温度を 260°C, 280°Cおよび 300°Cとした場合、(b)は H₂/CO₂ モル比を 3.5, 4.0, 4.5 および 5.0 と変えた場合、そして(c)は空間速度 GHSV を 3086 (h⁻¹)、4630 (h⁻¹)および 6172 (h⁻¹)とした場合の CO₂ 転換率の変化をそれぞれ示している。この実験結果を、GHSV は異なるものの、前項で検討した METH®134 触媒を充填した二重管式反応器のデータと比較した。設定温度と CO₂ 転換率との相関について、2.3.2.1 目の Fig. 2-6(a)に示した二重管式反応器の場合と Fig. 2-12(a)を比較すると、設定温度が 300°C, 280°Cおよび 260°Cの場合、CO₂ 転換率は 4.1%、27.5%および 15.6%、二重管式反応器よりもクロスフロー型反応器の CO₂ 転換率が低かった。Fig. 2-12(b)に示す H₂/CO₂ モル比と CO₂ 転換率の関係についても、2.3.2.3 目の Fig. 2-8 に示した二重管式反応器の場合と比較すると、H₂/CO₂ モル比が 3.5 から 5.0 のいずれの条件でも、Fig. 2-12(b)の図中に破線で示す Sabatier 反応式 Eq. 2-(1)にしたがった化学量論的な CO₂ 転換率よりも実測値が低い。これは Fig. 2-8 と同様である。Fig. 2-12(c)に示す CO₂ 転換率と GHSV の関係も 2.3.2.3 目の Fig. 2-10 で示した二重管式反応器の場合と比較すると、GHSV の値が大きいほど転換率が低下する傾向は同様であった。この関係から、GHSV=5000 (h⁻¹)の条件におけるクロスフロー型反応器の CO₂ 転換率を概算すると 86.5%となり、Fig. 2-12 における二重管式反応器の測定値よりも 2.9%低かった。



(a) Effects of preset temperature



(b) Effects of molar ratio of H₂/CO₂



(c) Effects of space velocity

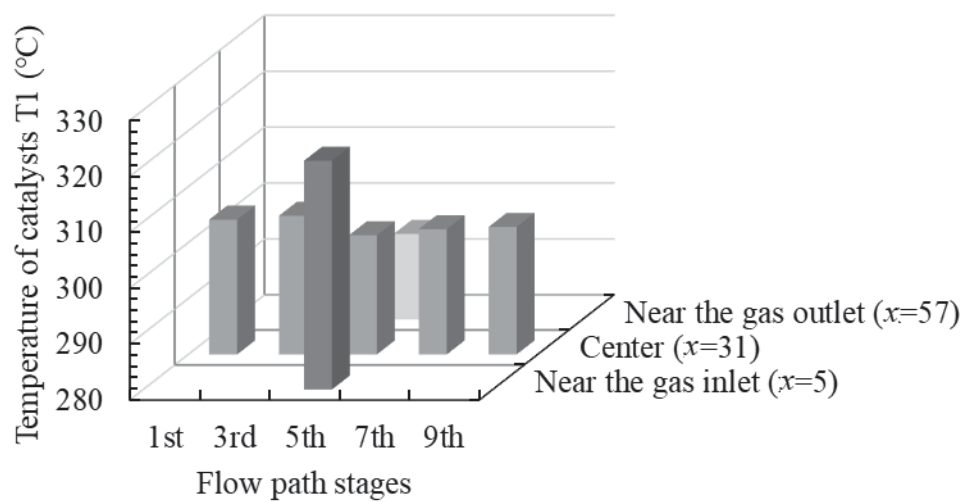
Fig. 2-12 Effects of preset temperature, H₂/CO₂ ratio and space velocity on the CO₂ conversion rate of the crossflow reactor

2.3.3.2 反応器内の温度分布への効果

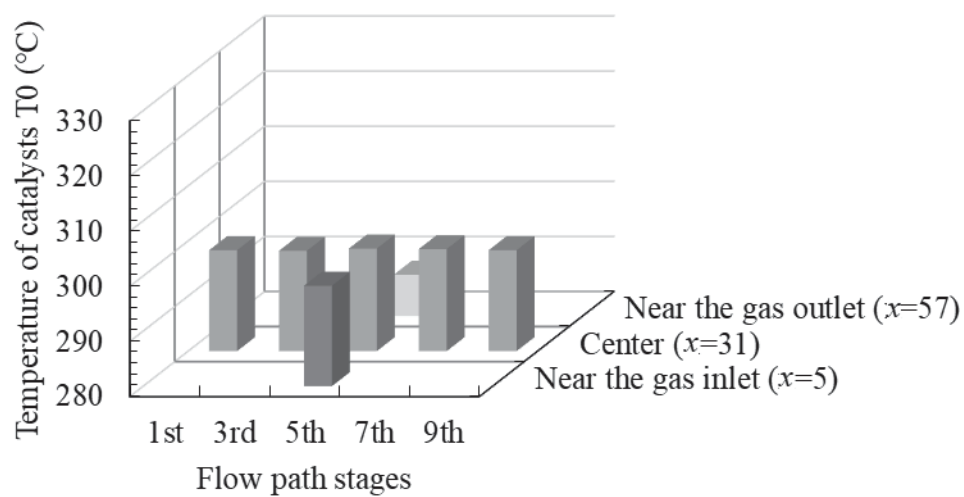
上記のような特性のクロスフロー型反応器において、前記の標準的な設定条件の触媒層温度分布を **Fig. 2-13(a)**に示す。比較のため、Sabatier反応の影響がない N_2 ガス流通条件における触媒層の温度分布も **Fig. 2-13(b)**に示す。

Fig. 2-13(b)によれば、5 層目流路の反応器出口から 5 mm の位置で温度が 288°Cと他より低いが、その他の反応器各部の温度は 298°Cから 299°Cとほぼ均温であった。**Fig. 2-13(c)**と反応器内各部における **Fig. 2-13(a)**と**(b)**における温度測定値の差をしめす。なお、**Fig. 2-13** のデータ値の内訳は **Table 2-6** に示す。5 層目流路の入口から 5 mm の位置で Sabatier 反応により 22.7°C、他の位置で 2.7°C から 7.8°C の温度上昇が見られた。測温点の間隔が二重管式反応器より大きい 26 mm であるため断定するのは早計だが、前項の二重管式反応器では、反応器入口から約 40 mm の位置で約 48°C 温度が上昇したのに対し、このクロスフロー型反応器では温度上昇はより低く抑えられた。実施した実験範囲において、クロスフロー型反応器の所期の効果は見出したといえる。

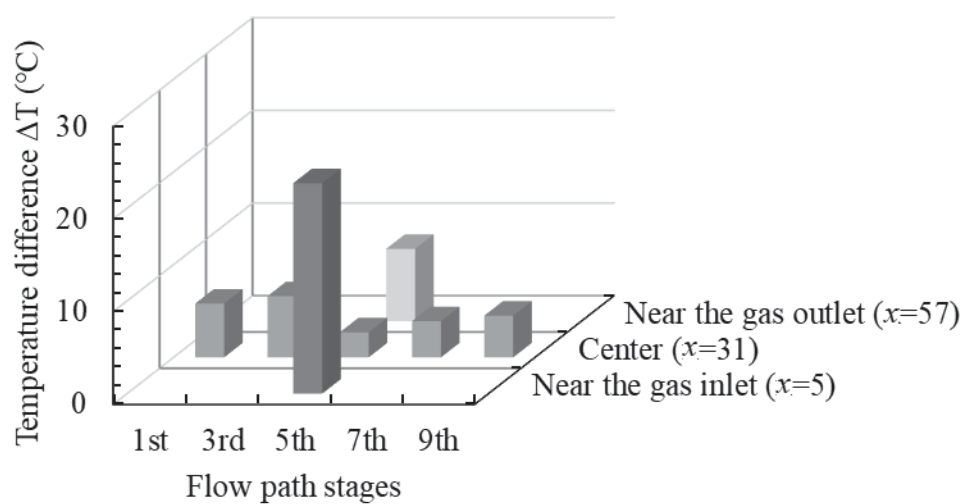
先述の対向二重管式反応器は熱媒と反応ガス流が対向方向であるため、熱交換的には有利であるが、この反応器を実用機規模までスケールアップするには、多くの課題が予想される。クロスフロー式は熱交換器の方式としては対向式より劣るが、同形状のエレメントの積層によりスケールアップできるという特長を有する。またクロスフロー式反応器のガス流路断面の高さと幅を調整することにより、断面積は一定で触媒充填層高を薄くすることができるため、触媒層内部からの放熱が容易になることも期待できる。



(a) GHSV= 6173h^{-1} , $\text{H}_2/\text{CO}_2=4.0$, Preset temperature= 300°C



(b) GHSV= 6173h^{-1} , N_2 gas only, Preset temperature= 300°C



(c) Distribution of temperature difference ΔT on the position in the reactor

Fig. 2-13 Temperature distribution of METH®134 catalyst in the crossflow reactor

Table 2-6 Temperature distribution of catalyst in the reactor
(a) GHSV= 6173 h⁻¹, H₂/CO₂= 4.0, Preset temperature= 300°C

Position	Flow path stages				
	1st	3rd	5th	7th	9th
Near the gas inlet (x=5)			320.9		
Center (x=31)	304.1	304.8	301.3	302.4	302.8
Near the gas outlet (x=57)			295.3		

(b) GHSV= 6173 h⁻¹, N₂ gas only, Preset temperature= 300°C

Position	Flow path stages				
	1st	3rd	5th	7th	9th
Near the gas inlet (x=5)			298.2		
Center (x=31)	298.3	298.2	298.6	298.5	298.3
Near the gas outlet (x=57)			287.5		

(c) Distribution of temperature difference ΔT

Position	Flow path stages				
	1st	3rd	5th	7th	9th
Near the gas inlet (x=5)			22.7		
Center (x=31)	5.8	6.6	2.7	3.9	4.5
Near the gas outlet (x=57)			7.8		

2.4 結言

今回の研究で得られた結果をまとめると以下のようなになる。

(1) 今回検討した Ni/Y-ZrO₂、Ni(12.7%)/CeO₂、Ni(30.0%)/CeO₂、METH®134 および METH®135 の 5 種類の諸特性を二重管式反応器で比較した結果としては、以下の 3 点が挙げられる。

1-1) 触媒担体が同種の場合、NiO 濃度の高い触媒が高い CO₂ 転換率を示した。

1-2) Ni(30.0%)/CeO₂ は、高 NiO 濃度の他触媒より低温活性が高い傾向があった。

1-3) 二重管式反応器中心部の触媒ピーク温度の上昇は最大 143°C であり、ピーク温度上昇の抑制は不十分と言える。

(2) 次いで、容器内の触媒厚さを 3 mm と薄くしたクロスフロー型反応器とピーク温度の上昇が最も小さかった METH®134 触媒を用い以下の結果を得た。

2-1) 最大ピーク温度の上昇は 23°C 以下であり、二重管式反応器における同触媒の温度上昇 48°C と比較し大幅に低減できた。

2-2) 触媒層高を薄くすることにより、触媒層温度の急激な上昇を抑止できうることが推測された。

今後は、これらの実験結果に基づいて、必要な触媒性能を満足させたいうえで、より触媒層を薄くできるような反応器の検討を行っていく予定である。

2.5 引用文献

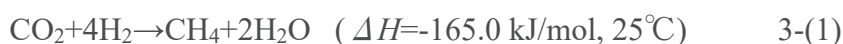
- 1) Yamasaki, M., H. Habazaki, T. Yoshida, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, M. Komori and K. Shimamura; “Compositional dependence of the CO₂ methanation activity of Ni/ZrO₂ catalysts prepared from amorphous Ni-Zr alloy precursors,” *Appl. Catal. A*, 163, 187–197 (1997)
- 2) Yamasaki, M., H. Habazaki, K. Asami, K. Izumiya and K. Hashimoto; “Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni–Zr alloys,” *Catal. Commun.*, 7, 24–28 (2006)
- 3) Takano, H., Y. Kirihata, K. Izumiya, N. Kumagai, H. Habazaki and K. Hashimoto; “Highly active Ni/Y-doped ZrO₂ catalysts for CO₂ methanation,” *Appl. Surf. Sci.*, 388, 653–663 (2016)
- 4) Muroyama, H., Y. Tsuda, T. Asakoshi, H. Masitah, T. Okanishi, T. Matsui and K. Eguchi; “Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides,” *J. Catal.*, 343, 178–184 (2016)
- 5) Aksoylu, A. E., A. N. Akin, Z. İ. Önsan and D. L. Trimm; “Structure/activity relationships in coprecipitated nickel- alumina catalysts using CO₂ adsorption and methanation,” *Appl. Catal. A*, 145, 185–193 (1996)
- 6) Fukuhara, C., K. Hayakawa, Y. Suzuki, W. Kawasaki and R. Watanabe; “A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources,” *Appl. Catal. A*, 532, 12–18 (2017)
- 7) Hitachi Zosen Corporation; “Hydrogen conversion to methane by using catalyst having high activity for methanation” (FY2014-FY2018), Advancement of Hydrogen Technologies and Utilization Project, NEDO, Final Report, 19 (2018) <https://seika.nedo.go.jp/pmg/PMG01B/PMG01BG02>
- 8) Ratchahat, S., M. Sudoh, Y. Suzuki, W. Kawasaki, R. Watanabe and C. Fukuhara; “Development of a powerful CO₂ methanation process using a structured Ni/CeO₂ catalyst,” *J. CO₂ Util.*, 24, 210–219 (2018)
- 9) Yokoyama, K., G. Sasaki and T. Tanioka; “A device that can exchange heat between two types of fluids and its manufacturing method” (in Japanese), Japanese Patent Disclosure, 2021-143791 (2021)

- 10) Takano, H.; “Studies and development on Ni/Y-ZrO₂ catalyst for CO₂ methanation” (in Japanese), doctoral theses, Hokkaido University (2016)
- 11) Tada, S., T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda and R. Kikuchi; “Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures,” J. Hydrogen Energy, 37, 5527–5531 (2012)

3. 管内表面触媒コーティング反応器の特性評価と CO₂ メタネーションへの適用

3.1 緒言

近年、大気中の二酸化炭素濃度の上昇に伴う温暖化が社会の維持に関わる根本的な問題となっているのは周知の通りである。火力発電所のような大規模な発生源からの二酸化炭素の分離・回収及び貯留（CCS）技術は従来から報道されてきた。そのため、その回収された二酸化炭素の有効利用を含む技術の検討（CCUS）が盛んになっている^{1), 2), 3)}。CCUS に関する取り組みの一つとして、回収した二酸化炭素と水の電解で製造した水素を原料とし、Eq. 3-(1)で示される Sabatier 反応でメタンを合成する CO₂ メタネーションも含まれている^{2), 3)}。



CO₂ メタネーションの反応装置では、Eq. 3-(1)に従い二酸化炭素とその 4 倍のモル数の水素が供給されると、一定の温度に加熱された反応器でメタンとその 2 倍のモル数の水とメタンの生成量に比例した反応熱が生成し、この反応熱の徐熱が必要となる。従来のパイロット規模の装置では粒状触媒を二重管式反応器の内管に充填し、周囲を熱媒により除熱するための温度制御手法が採用されている^{3), 4), 5), 6), 7)}。この方法では報告書に記載されているように、メタネーション原料濃度が高い反応器入口で急激に反応が進行するが、使用する触媒は金属に比べ比較的熱伝導率の低いセラミック粒子であるため、反応器外周の熱媒まで反応熱を十分放熱できず、局所的に 400°C 以上温度上昇した過熱部位を生じるといった問題があった。横山らは、反応器構造をマイクロチャネル型⁴⁾の粒子充填型とすることで、1 から 2 mm の粒子から構成される粒状触媒充填層の厚みを薄くし、反応熱発生による特定部位の温度の急上昇を抑制できることを明らかにした⁶⁾。この結果は、触媒の形態すなわち触媒粉末層の厚さといった仕様を変更するのみで、発生した反応熱による過剰な温度上昇を解消できる足掛りを与えるものである。

そこで、本研究では、触媒層の厚みをさらに薄くするために、マイクロチャネル反応器の円管内面に 100 ミクロン以下の触媒粉末スラリをコーティングす

る手法を検討した。具体的には、金属反応管（担体）を触媒粉末のスラリに浸漬後、0.5 MPa前後の圧縮空気を適切な流量で吹き付けることにより余剰な触媒粉末スラリを除去（以下、エアブローという）するスラリコーティング法により、薄い触媒粉末のコーティング層を反応面として形成させた。その際、金属酸化物を主成分とする触媒粉末層（酸化アルミナ担体）は一般に金属からなる反応管（担体物質、鉄を主成分とする金属）との線膨張係数が異なるため、加熱・冷却に伴い金属と金属酸化物の接合部分から剥離欠落しやすいという問題点に伴う。これを解決するため、担体となる基材をAM（Additive Manufacturing, 付加製造）法により多孔質金属層（吸水率（吸水量/基材乾燥重量）：約 9%）からなる内表面を有する管状体として成形した。つまり、この金属粒子の多孔質層の空隙にスラリ化した触媒粉末やコロイダルシリカを浸透させ、空隙への侵入により触媒粉末層と基材となる管状体との機械的結合力を高め、触媒粉末層の剥離を防止し安定に保持させるという目論見で実験を実施した。

本報では、以上のようなコーティング触媒粉末層の加工プロセスをスラリ調製時の粉碎条件も含めて述べる。また触媒粉末層の表面状態の観察及び組成分析の結果を報告する。さらに、このような触媒粉末層の薄膜化による熱媒への放熱促進の効果を示し、CO₂ 転換率として CO₂ メタネーション性能についても言及する。

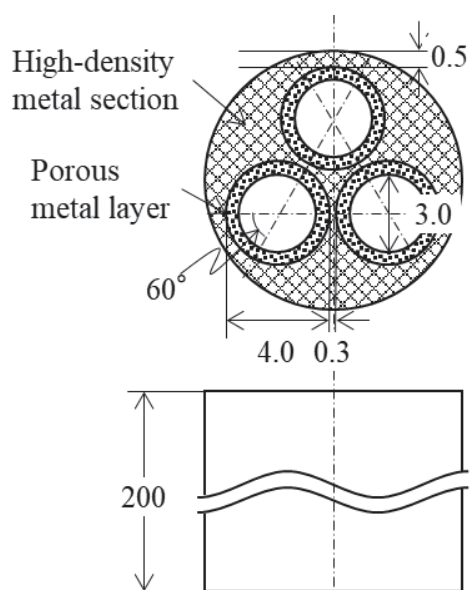
3.2 実験方法

3.2.1 反応器の形状

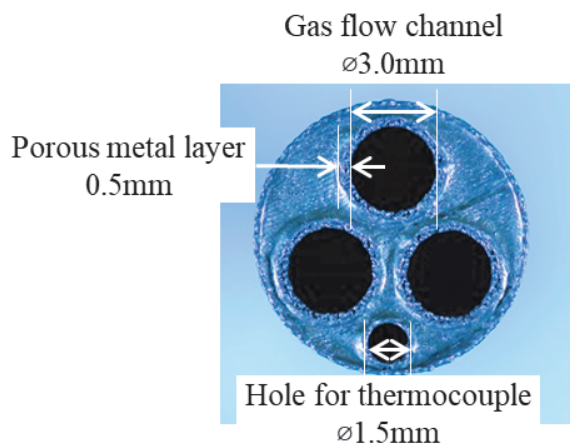
今回使用した管状の触媒反応器の形状と写真を **Fig. 3-1** に示す。反応器は外径 10 mm、長さ 200 mm の円筒状で、ニッケルクロム鉄合金を材料とし AM 法により製作した⁸⁾。

Fig. 3-1(a)及び(b)に示すように、直径 3.0 mm のガス流路用孔 3 つと直径 1.5 mm の熱電対用孔 1 つが円柱状の反応器内を貫通している。ガス流路内表面は厚さ 0.5 mm の多孔状金属層で覆われた構造になっている。一方、反応器のその他の部分は、付加製造法による製作時にレーザーで溶融した緻密な金属で形成されている。この金属製反応器の円筒状ガス流路の内表面を触媒担体とし、次節で説明する触媒コーティング方法により、内表面上に触媒層を形成させた。

次に当該反応器を、Fig. 3-1(c)の(ii)に示すように、SUS304 の裸管 2 本（外径：10 mm，内径：8 mm，長さ：200 mm と 140 mm）と継手（Swagelok 社製，材質：SUS316）で接続し，全長 540 mm の反応管とした。この反応管を Fig. 3-1(c)の(i)に示すような外径 27.2 mm の熱媒流路用配管内に組み込み，熱媒（松村石油製バーレルサーム 400）で加熱可能な二重管式反応器とした。この際，熱媒と反応ガスの流れ方向が対向流になるよう設定した。

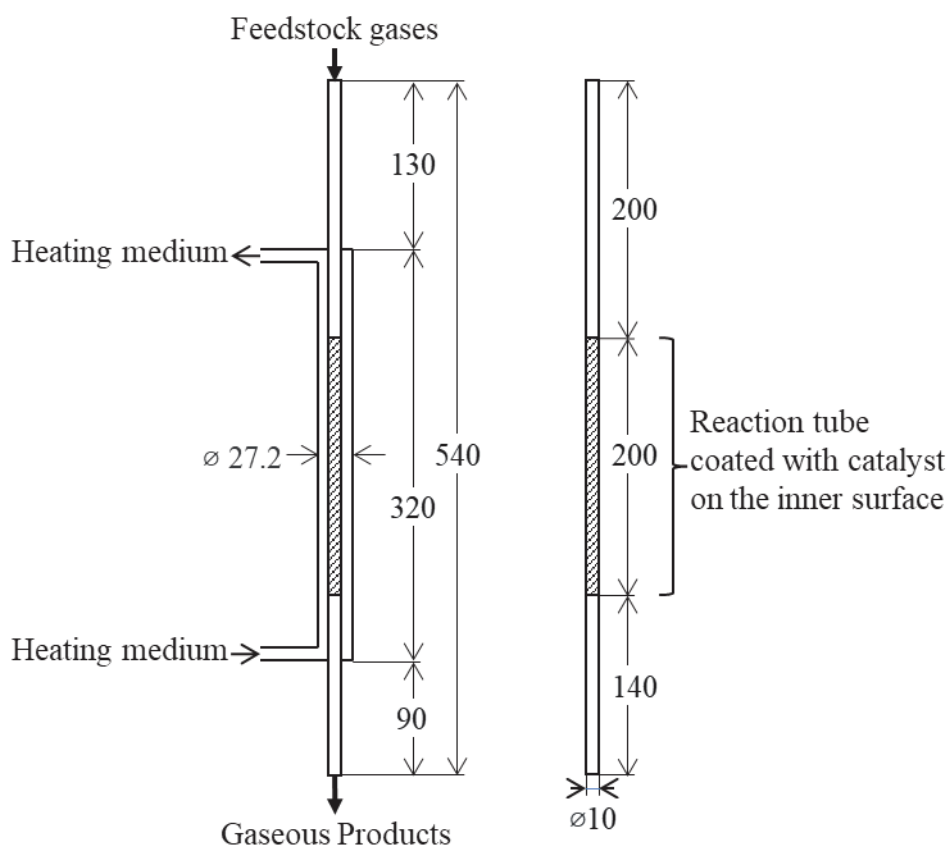


(a) Geometrical shape of the reaction tube



Outer diameter of reaction tube: 10mm

(b) Actual reaction tube cross section



(i) Structure of Tubular Reactor

(ii) Reaction tube

(c) Tubular reactor with catalyst coated inner surface

Fig. 3-1 Tubular reactor with reaction tube fabricated by AM method

3.2.2 反応器内ガス流路への触媒コーティング

触媒コーティングの手順を以下の手順で行った。まず、AM 法で製作した反応管を、水でスラリ化した触媒粉末に 30 秒間浸漬し、反応管をスラリから取り出し、余剰物をエアブローで除去した。次に、当該反応管を 150℃で 30 分間乾燥した後、スラリ浸漬前と乾燥後の反応管重量の増加量から触媒担持量を算出した。その際、触媒担持量が目標量以上の場合は次の焼成工程へ進み、目標未満の場合、反応管を上記スラリに浸漬する工程から再処理した。

焼成工程において、目標量以上触媒をコーティングした反応管をマッフル炉により 500℃で 2 時間加熱した後、最終工程として、再度、スラリ浸漬前と焼成後の反応管重量の差異から触媒担持量を確認する。

原料の触媒としては、酸化アルミニウムを主成分とする担体に酸化ニッケル（公称濃度：45 wt%）を担持した市販の粒状触媒 METH®135（Clariant 社製、粒径 3～6 mm）を用いた。この粒状触媒をハンマーミル（吉田製作所製）で粉末状に粉碎後、スラリ化しコーティングに使用した。粒状触媒を粉末化する際、ハンマーミルでの処理回数と性状の関係については、粉末状に破碎した粒状触媒について、イオン交換水を分散媒とし、その粒径分布の差異をレーザー回折式測定器（マルバーン社製マスターサイザー3000 型）で評価し、粒径が 1 mm を超える粗粒がなくなるような破碎回数を確認した。

今回の触媒粉末スラリの組成を **Table 3-1** に示す。Table 3-1(a)は担持量が 33 g/m² の場合の触媒用スラリの性状を表す。焼成後の触媒層の充填密度を改善するために、触媒層の強度を改善するフィラーとして、二酸化チタン粉末（石原産業製 CR-50）とコロイド状シリカ（日産化学，N タイプ）を加えている。一方，Table 3-1(b)は担持量が 254 g/m² とする触媒のサンプル製作用スラリの性状を示すものである。この触媒は複数回のコーティングにより調整した。フィラーとしては上述のコロイド状シリカを添加したのみである。

シリカや二酸化チタンを触媒の担体として選択した理由としては、文献⁹⁾によれば、これらの金属酸化物が CO₂ メタネーション触媒の担体として検討されており、触媒毒とはならないと推察されるためである。加えて、これらの酸化物単体での CO₂ 転換率がほぼゼロであることを確認した上、使用した。二酸化チタン（粒径約 250 nm）はコロイダルシリカ（粒径約 10 nm）よりも粒径が 10 倍以上大きいため、触媒粉末の濃度が低いスラリで触媒の代わりに添加した。

これらのスラリーを、長さ 200 mm の反応管内表面に浸漬する以下に記す方法により、反応器の内表面上に触媒層を担持した。まず、反応管をスラリーに 30 秒間浸漬した後、エアブローにより、スラリーの液切りを行い、150℃で 30 分乾燥した。触媒付着量が所定量以上であることを確認後、500℃で 2 時間焼成し、供試反応管とした。

Table 3-1 Composition of catalyst slurry and its post-fired catalyst

(a) Catalyst loading 33 g/m²

Item	Weight percentages (wt%)	
	Actual initial value	After firing at 500°C (Estimated value)
Water soluble binder	5.6	-
Colloidal silica	44.9	32.3
METH®135	13.2	47.4
TiO ₂	5.6	20.3
Water	30.7	-
Total	100.0	100.0

(b) Catalyst loading 254 g/m²

Item	Weight percentages (wt%)	
	Actual initial value	After firing at 500°C (Estimated value)
Water soluble binder	4.6	-
Colloidal silica	16.2	10.0
METH®135	29.2	90.0
Water	50.0	-
Total	100.0	100.0

3.2.3 触媒コーティングした反応管の評価方法

反応管への触媒層の付着状態を観察するため、200 mm 長さの反応管を、100 mm 長さの反応管 2 本にバンドソーで切断、更にその両端部 10 mm ずつ計 4 個を切り出した。このサンプルを、1 つの流路が直径方向に二分するように切断した。

上記した 2 種の触媒コーティングした反応管に加え、触媒コーティング無しの反応管内面すなわち初期の触媒担体について、走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 像、反射電子 (BSE: Backscattered Electron) 像及びエネルギー分散型 X 線分光 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 分析 (以上、日立ハイテク社製 S-3400N 電子顕微鏡+EDAX 社製 EDX 装置) により、触媒層及び担体の表面状態を観察した。この内、BSE 像は表面組成の均一状態の観察に用いた。一方、EDX 分析により組成自体の観察も行った。

粒状触媒及び掻き取ったコーティング触媒の物性については、比表面積は BET 法 (Micromeritics 社製、窒素ガス使用、1 点法) で評価を行った。

3.2.4 触媒コーティングした反応管の性能評価方法

触媒のコーティングした反応管の CO₂ 変換率の評価装置を **Fig. 3-2** に、評価の際の主な実験条件を **Table 3-2** に示す。この実験装置では熱媒 (松村石油製バーレルサーム 400) を用い、熱媒循環装置 (レイケン製 KCOII-4018HHa) で熱媒温度と循環流量を調整した。また、反応管内のガス圧力の調整には背圧弁 (TESCOM 製 44-2363-24-009, 最高定格圧力:1.72 MPa, 最高使用温度:200℃) を用いた。原料ガス中の H₂ と生成ガス中の CO, CO₂, CH₄ については 2 種類のガスクロマトグラフ装置 (H₂ 用: 島津製作所製 GC-8A, 生成ガス用: GL サイエンス製 GC-4000) で、原料ガス中の CO₂ 濃度については CO₂ モニタ (日本サーモ製 model4300) で分析を行った。

なお、生成ガスについては、反応器出口から背圧弁までは結露を防ぐため、100℃以上となるよう加熱・保温した後ガスを 5℃に水冷、水蒸気をドレインとして分離・除去した後、分析を実施した。今回の実験は、ガス圧は絶対圧で 0.5 MPa、熱媒の設定温度は 300℃を標準条件として実験を行った。

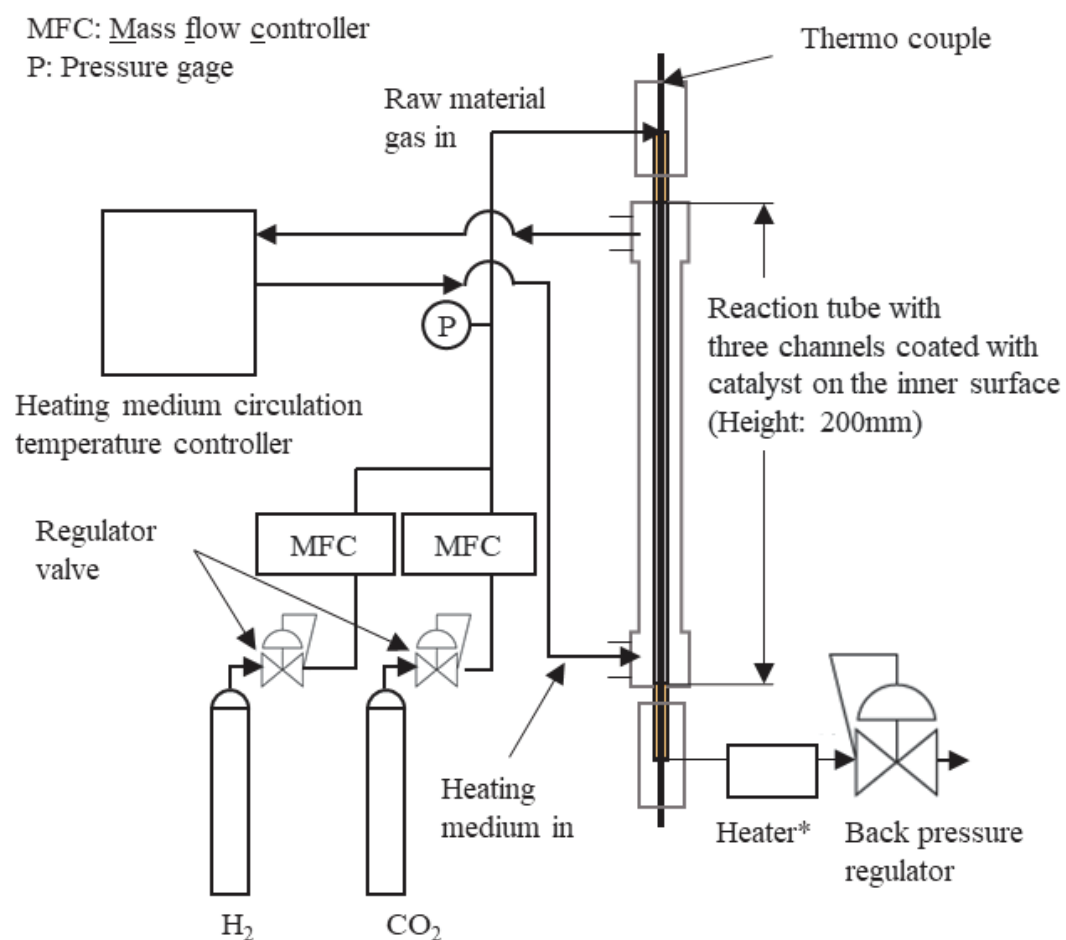


Fig. 3-2 Evaluation equipment for CO₂ conversion by catalytic reaction

Table 3-2 Conditions for evaluation of catalytic reactor

Catalyst type	METH®135
Catalyst loading [g/m^2]	216, 248, 291
Length of preheating section [mm]	90
Length of coated catalyst [mm]	200
Inner diameter of reaction tube [mm]	3.0
Number of reaction tubes	3
GHSV [/h]	17,952
H_2/CO_2 molar ratio	4.0
Gas Pressure [MPa]	0.5
Setting temperature of heating medium [$^{\circ}\text{C}$]	300

3.2.5 粒状触媒を充填した反応管の性能評価方法

触媒をコーティングした反応管と従来の粒状触媒を充填した反応管との性能を比較するため、粒状の METH®135 触媒と α アルミナ粒子を混合後、充填した管状反応器（外径：10 mm，内径：8 mm）を用いた。反応管の構造を **Fig. 3-3**，触媒とアルミナ粒子の個数と重量を **Table 3-3** に示す。なお，触媒充填前に反応管の中央に細管（外径：3 mm，内径：2 mm）が挿入されており，シース熱電対により，反応管中央部のガス流れ方向の温度分布を測定した。

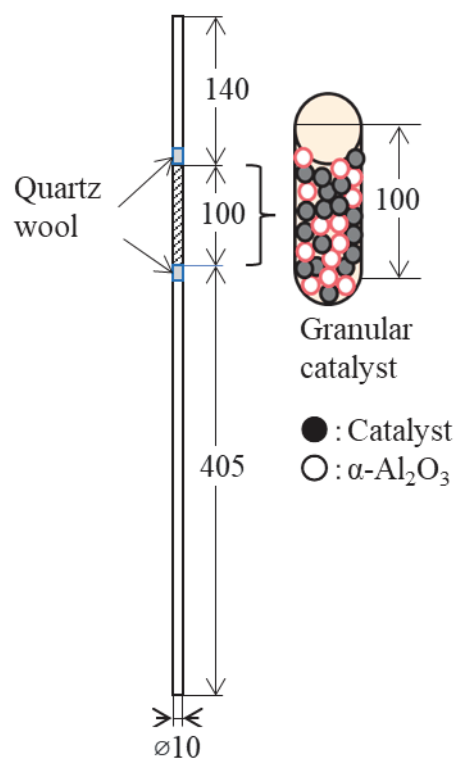


Fig. 3-3 Tube reactor packed with granular catalyst

Table 3-3 Specifications of catalyst packing layer

Item	Value	Unit
METH®135	1.20	g
	126	numbers
α - Al_2O_3	4.00	g
	240	numbers

粒状触媒は粒径 1.0 から 2.0 mm のものを篩で分級した。α アルミナ粒子は粒径 2 mm のものを用いた。触媒と α アルミナは球状でその粒径はそれぞれ 1.5 mm 及び 2.0 mm と仮定、空塔速度 GHSV が 17,953 h⁻¹ の場合、粒状触媒の反応器の触媒量及び単位面積速度（AV 値）を Table 3-4(a)に示す。なお、AV 値の定義を Eq. 3-(2)に示す。

$$AV \text{ 値 } \left(\frac{m}{hr} \right) = \frac{\text{ガス流量 } \left(\frac{Nm^3}{hr} \right)}{\text{触媒層の見掛けのガス接触表面積 } (m^2)} \quad 3-(2)$$

コーティング触媒の反応管での試験条件は Table 3-4(b)に示すが、触媒部分の長さ 200 mm で、GHSV は粒状触媒と同一の 17,953 h⁻¹ である。AV 値については、粒状触媒の反応管のほうがコーティング触媒のものより大きい値となった。これは、GHSV が 17,953 h⁻¹ の場合、ガス流量がほぼ等量なので、粒状触媒を用いた反応管は、触媒の見掛けのガス接触面積が小さいことを意味する。ここで、今回作製した触媒をコーティングした反応管内の Re 数を以下の方法で推算した。H₂/CO₂ モル比=4.0 で 300°C、0.50 MPa における水素と二酸化炭素の混合ガスの物性値は、物性推算プログラム S T E P（山陽技術振興会製）による計算値を用いた。得られた動粘性係数から、AM 反応容器内ガスの Re 数は 101 となり、層流であると推測された。その場合、未反応の原料ガスが反応することなく管内を通過することも考えられる。そこで、触媒をコーティングした反応管のガス接触面積を粒状触媒充填層よりも約 6 倍大きく設定し、CO₂ 転換率を比較することとした。

GHSV について、常圧ではあるが文献[4]の Table 1 によると、Ni 触媒を用いた CO₂ メタネーション装置では、GHSV が 2,400 から 20,000 h⁻¹ の範囲で運転されていることがわかった。また、Ru 触媒を用いたものではあるが文献[10]の反応器では GHSV が凡そ 500 から 2,000 h⁻¹ の範囲で検討されていた。しかし、本研究では、装置の小型化を目指しているため、GHSV が比較的大きな条件での性能検討を行うこととした。

Table 3-4 Operating conditions for catalytic reactors

(a) Length of catalyst layer =100 mm

Catalyst type	Gas flow rate (NL/h)	GHSV (h ⁻¹)	Mass of catalyst (g)	AV (m/h)	Amount of coated catalyst (g/m ²)
Granular	76.1	17,953	1.20	85.5	-

(b) Length of catalyst layer =200 mm

Catalyst type	Gas flow rate (NL/h)	GHSV (h ⁻¹)	Mass of catalyst (g)	AV (m/h)	Amount of coated catalyst (g/m ²)
Coating on inner surface of tube	77.6	17,953	1.65	13.7	291

3.3 実験結果および考察

3.3.1 コーティング用触媒粉末の破碎条件

コーティング前の粒状触媒をハンマーミルで 1 回及び 2 回破碎処理した場合の粒度分布（頻度分布と累積分布）及びメジアン径（ d_{50} ）の値を **Fig. 3-4** に示す。

粒度の頻度分布のグラフ **Fig. 3-4(a)**から、METH®135 触媒は二回破碎することにより、粒径 $100\ \mu\text{m}$ から $1\ \text{mm}$ 近傍の粗い粒子（**Fig. 3-4(a)**の破線の楕円部分参照）の割合が減少し、粒径 1 から $10\ \mu\text{m}$ の粒子の割合が増加している。**Fig. 3-4(b)**に示すメジアン径の値も 1 回破碎後の $17\ \mu\text{m}$ から 2 回破碎後には $12\ \mu\text{m}$ に変化している。以上の評価結果に基づき、コーティングに使用する METH®135 粒状触媒については、ハンマーミルで二回破碎することとした。これにより、粒径 1 から $10\ \mu\text{m}$ の粒子の割合が増え、粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒が無くなり、スラリー化した際に粗粒の沈殿物の生成を抑制できると考えた。

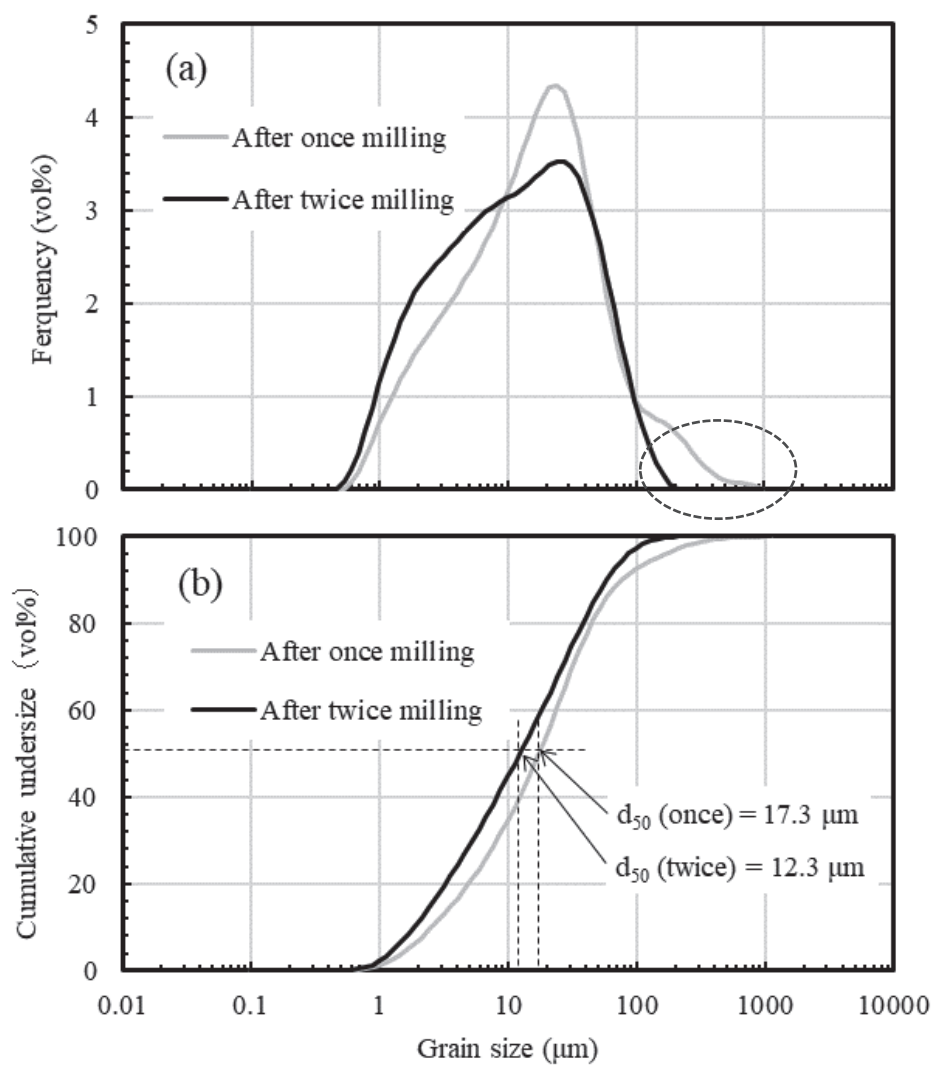


Fig. 3-4 Size distributions of catalytic particles

(a: frequency distributions b: cumulative distributions and median diameter)

3.3.2 コーティング処理後の触媒層の性状

触媒コーティング無しの反応管内表面の観察結果を **Fig. 3-5** に示す。また、触媒付着量 33 g/m^2 の反応管内表面の観察結果と **Fig. 3-6** に示す。

触媒コーティングしていない反応管の内面における成分の偏在を BSE 像で観察しても、孔径が 50 から数 $100 \text{ }\mu\text{m}$ のマクロポア以外の部分はほぼ単一色に近い。実際に、**Fig. 3-5(a)**及び**(b)**の p1 部分における元素に関して EDX 定性分析した結果を **Fig. 3-5(c)**に示すが、AM 法で反応管を制作する際の原料である鉄、ニッケル及びクロムが主成分となっていることがわかる。

一方、**Fig. 3-6(a)**の触媒付着量 33 g/m^2 の反応管内面の SEM 像を **Fig. 3-5(a)**と比較すると、孔径 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 以上のマクロポアが無くなっている。ただし **Fig. 3-6(b)**の触媒コーティングした反応管内表面には、p2 の領域に比べて明るいコントラストの p3 のような箇所が所々にあることが分かる。

上記の現象は、触媒層の一部がコーティング不足となっており、基材が露出していることが推測される。この場合、触媒性能は AV 値に反比例して向上すると仮定すると、AV 値は前述のように Eq. 3-(2)で定義されるので、見掛けのガス接触表面積が実際はより低い値であることになる。

触媒担体の露出による実効ガス接触表面積の低下を防ぐために、複数回コーティングを繰り返すことで、触媒担持量を増加させた反応管の状態を次節で検討した。

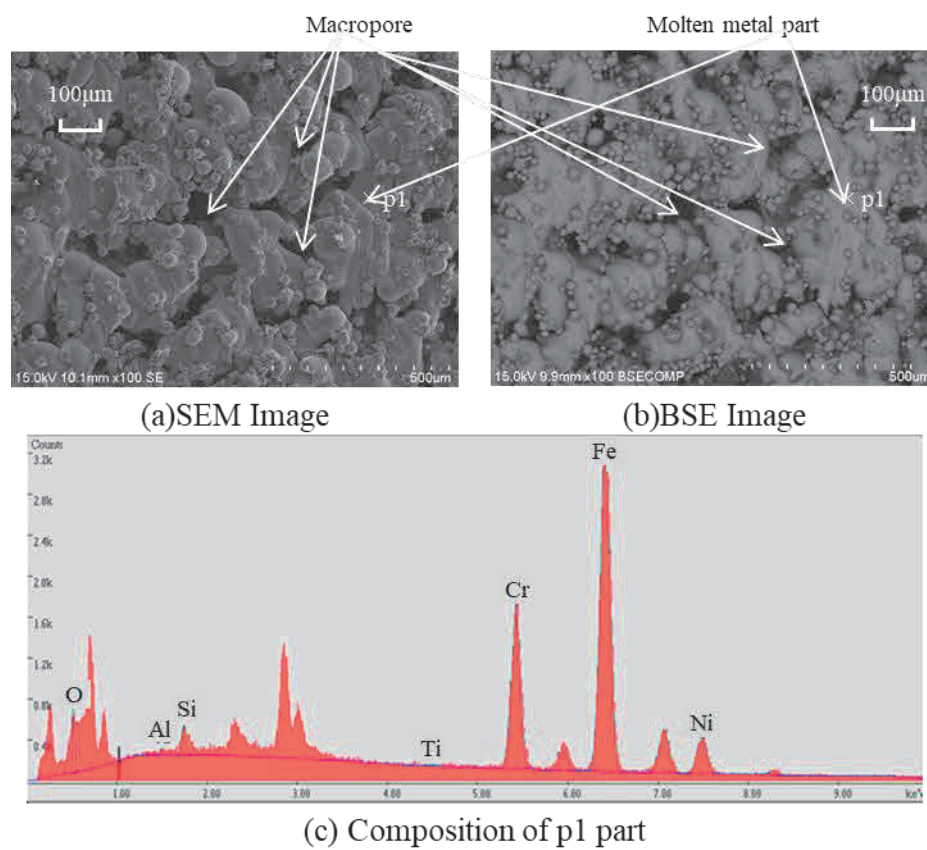


Fig. 3-5 Surface states of porous metal layer (before coating)

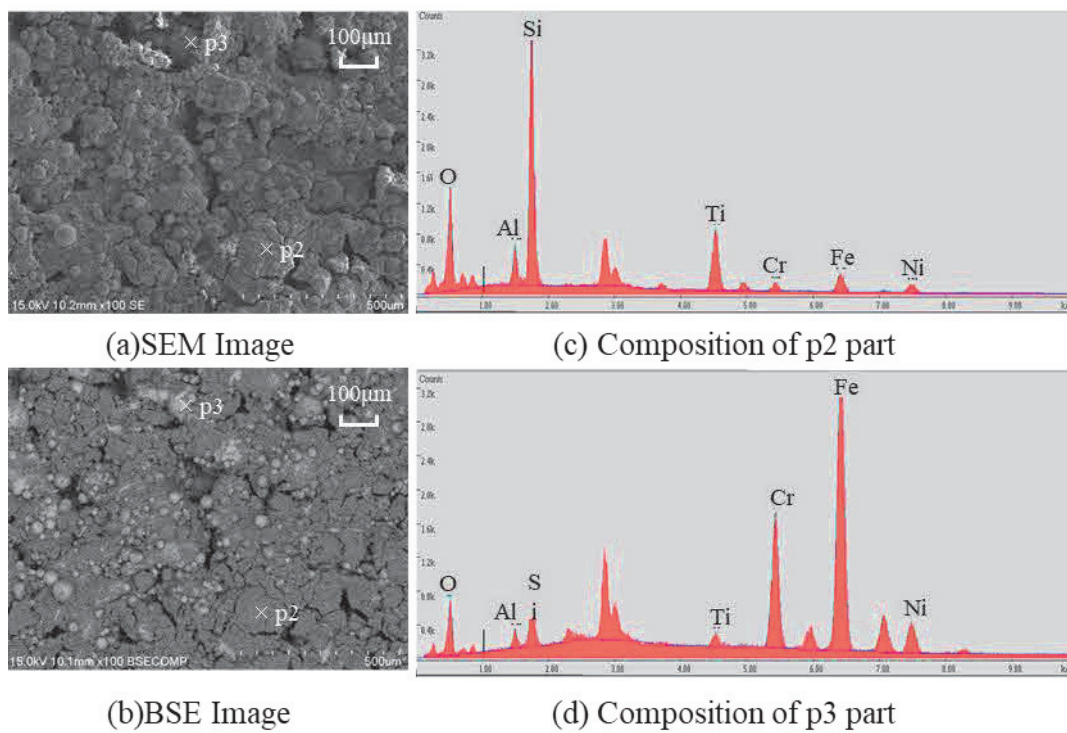


Fig. 3-6 Surface states of catalyst coated on porous metal layer

3.3.3 担持量を増加した反応管の状態

複数回の触媒コーティングにより担持量を 254 g/m^2 に増加させたサンプルについて、前節と同様に反応管内面の評価を行った。その際、上述のように触媒コーティングした反応管から 4 箇所切り出し、触媒層の付着状況の差異を確認した。結果を **Fig. 3-7** に示す。4 箇所のサンプルは SEM 像，BSE 像及び EDX の分析結果もほぼ同様であり，概ね均一な外観及び組成を示していると認められる。BSE 像において，Fig. 3-5(b)のようなコントラストが明るい領域は上記の視野近傍には存在せず，観察した限り，複数回触媒をコーティングした本反応管（Table 3-1(b)参照）は，内表面が触媒層で覆われたものと推測できる。

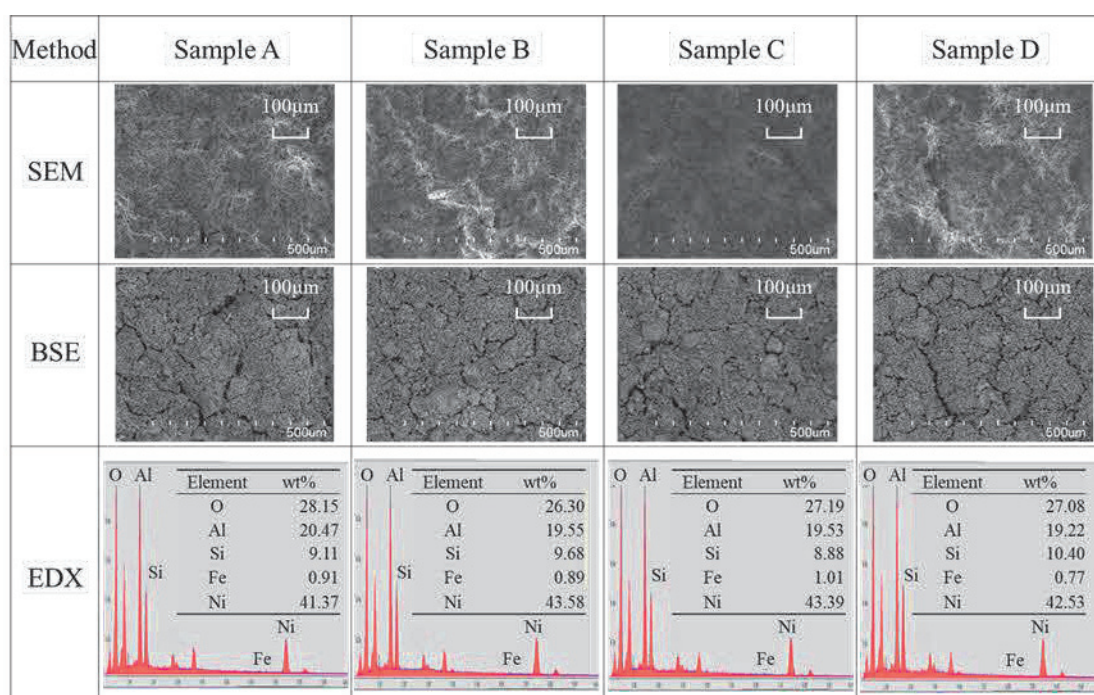


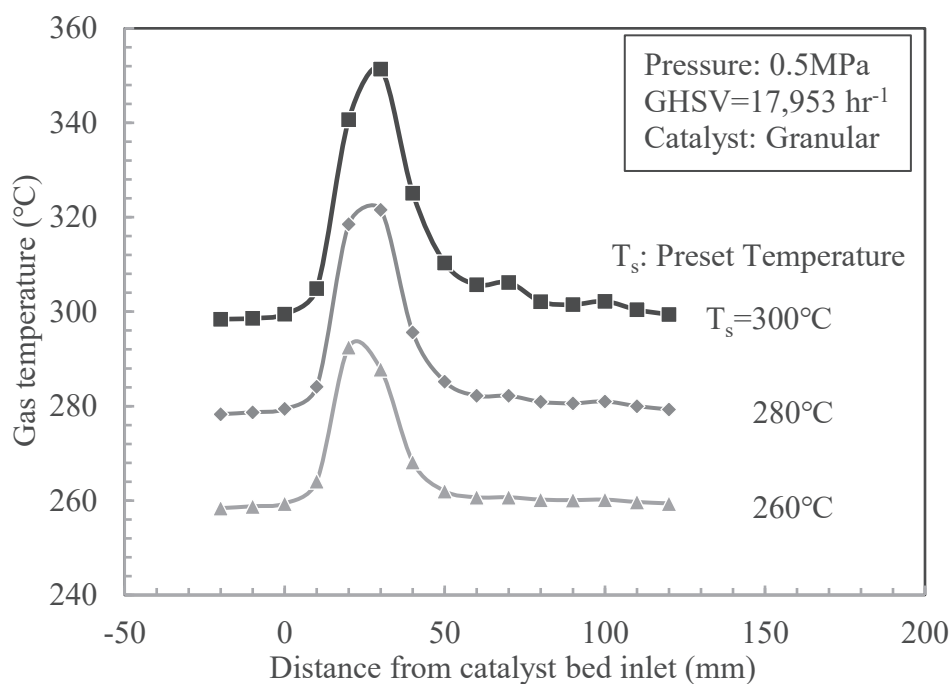
Fig. 3-7 Surface states and composition of catalyst coated on porous metal layers after several coatings at different locations

3.3.4 反応管の触媒形態と CO₂ 転換率及び反応管内の温度分布の関係

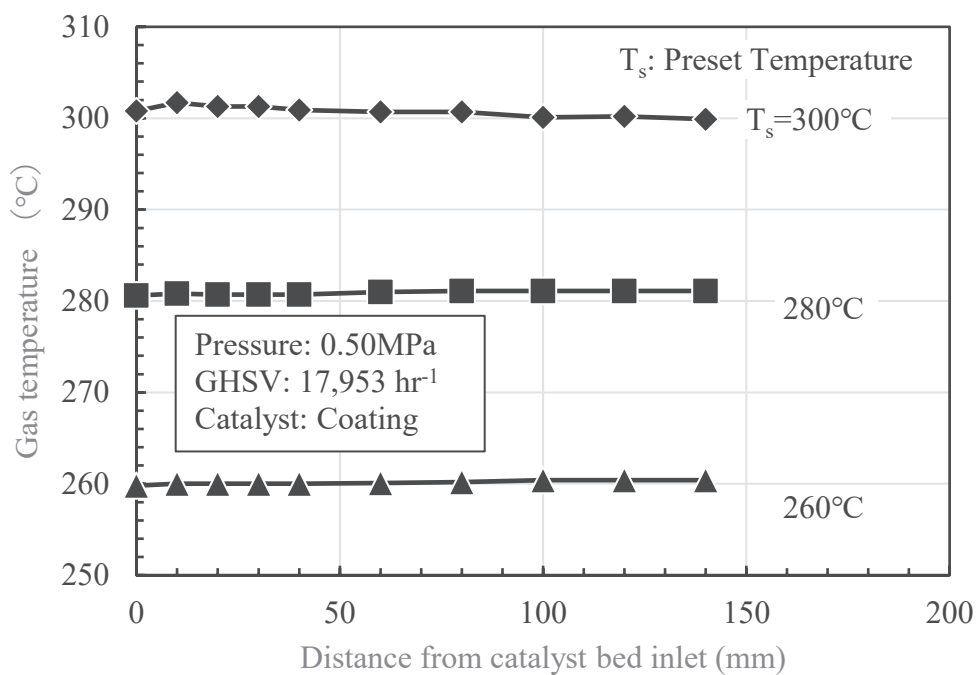
熱媒の設定温度 T_s は従来型反応管では 260, 280 及び 300°C の 3 条件で比較した。共通条件が GHSV=17953 h⁻¹ 及び圧力 0.50 MPa である粒状触媒を用いた従来型反応管と触媒コーティング反応管（触媒量：291 g/m²）内のガス流れ方向の温度分布の測定結果を Fig. 3-8 に、CO₂ 転換率の結果を Fig. 3-9 にそれぞれ示す。Fig. 3-8(a)によると、粒状触媒反応管では設定温度 260°C の場合、設定温度からの温度上昇が最大約 30°C であるが、同等の CO₂ 転換率である設定温度 300°C の触媒コーティング反応管は、Fig. 3-8(b) に示すように設定温度+最大 1.7°C の温度上昇であり、触媒コーティング反応管の反応温度均一化への効果が確認された。

Fig. 3-9 に示した GHSV が 17,953 h⁻¹ の場合の CO₂ 転換率と温度の関係において、同じ GHSV の場合に、温度として熱媒の設定温度と触媒層の最高温度とによる関係の差異を比較した。

触媒コーティングした反応器には触媒担持量の増加による明らかな性能上昇が見られる。最高温度が 290 から 310°C のデータを見る限り、担持量が 291 g/m² の場合でも、同じ最高温度の粒状触媒反応器よりも CO₂ 転換率はやや低めである。しかし、触媒コーティング反応器は反応器内の温度分布が均一なので、設定温度を 300°C よりも高くすることで CO₂ 転換率を調整可能と推測される。

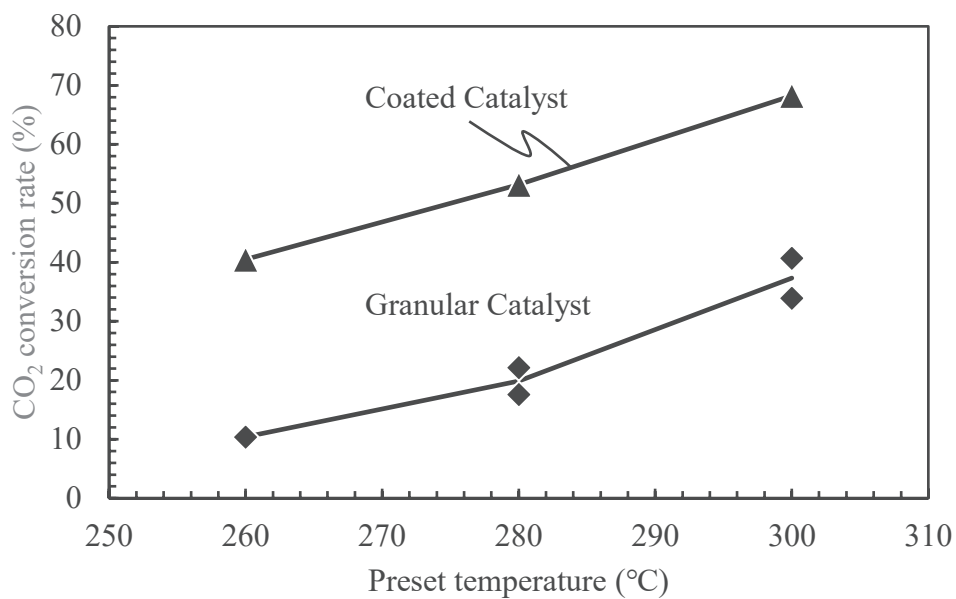


(a) Granular catalyst reactor

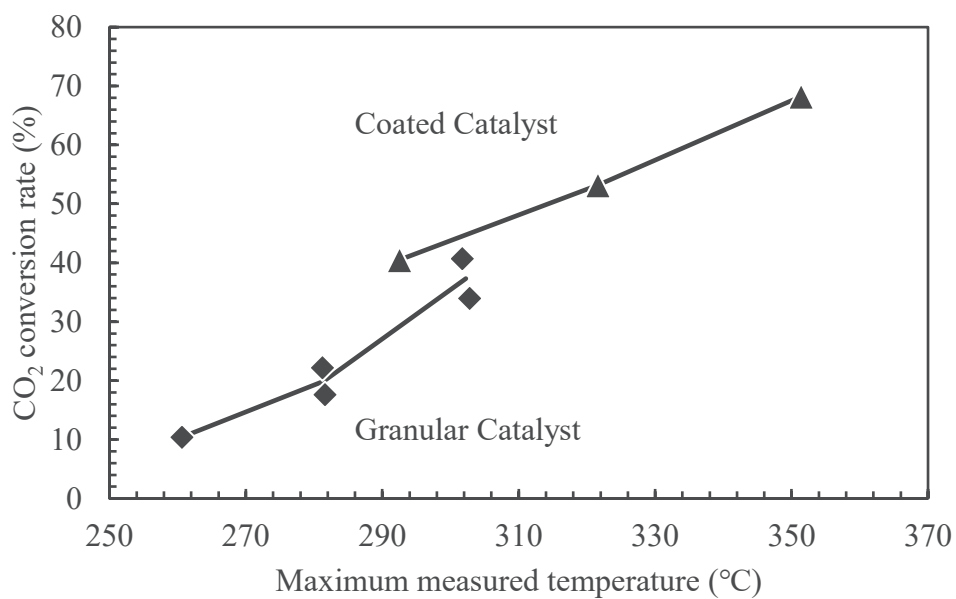


(b) Coating catalyst reactor

Fig. 3-8 Temperature distributions along gas flow direction



(a) Relationship between preset temperature and CO₂ conversion



(b) Relationship between maximum measured temperature and CO₂ conversion

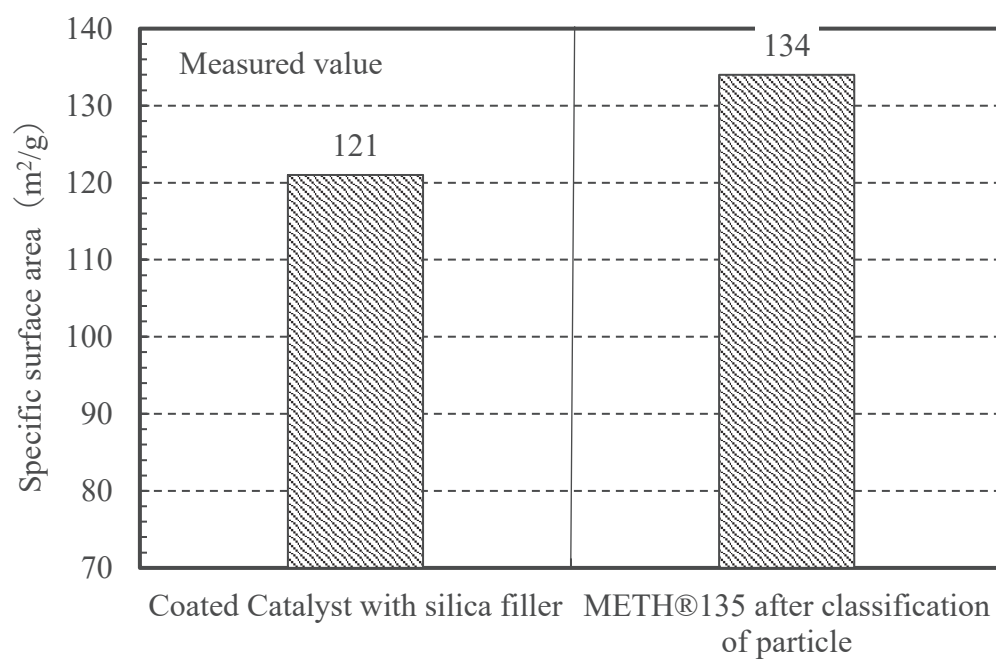
Fig. 3-9 Comparison of CO₂ conversion using granular catalyst-filled or catalyst-coated reactors under the same GHSV condition

3.3.5 触媒コーティング層と粒状触媒の物性及び組成の比較

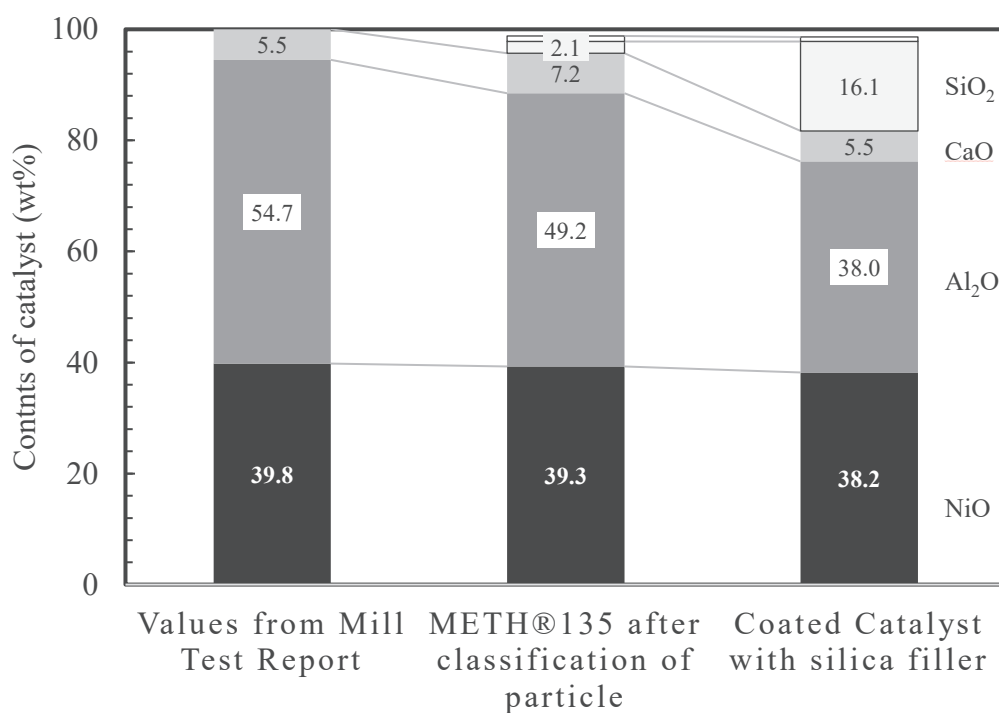
今回観察したコーティング触媒と粒状触媒の比表面積と EDX による表面組成の測定結果を **Fig. 3-10** に示す。

市販粒状触媒とコーティングした触媒層の比表面積の測定値を Fig. 3-10(a)に示す。コーティングした触媒層の比表面積は粒状触媒よりも 10%低下していた。次に、市販粒状触媒のミルシート記載の組成と市販粒状触媒及びコーティングで形成された触媒粉末層の EDX 分析結果をそれぞれ Fig. 3-10(b)に比較し示す。シリカフィラーの影響で触媒成分である Ni 及びその他の成分濃度が粒状触媒よりも低下していた。

以上の評価結果から、前節の検討において、触媒部分の最高温度が同等でも、触媒コーティング反応器の CO₂ 転換率が粒状触媒反応器よりやや低い値を示した原因の中に、上述の触媒コーティング粉末層での比表面積と触媒濃度の低下が含まれると考える。



(a) Specific surface area of catalysts



(b) Analysis results of catalyst surface

Fig. 3-10 Surface content analysis and specific surface area of coated and granular catalysts

3.4 結言

本研究で得られた結論をまとめると以下のようなになる。

- (1) 今回，AM 技術により内表面を多孔質金属層として製作した反応管を担体とし，スラリ化した触媒粉末を複数回スラリコートすることにより，剥離しない付着強度を有する触媒粉末層を形成した。触媒粉末層において，反応管ガス流路の閉塞無く 291 g/m^2 まで担持量を増加できることも分かった。
- (2) 上記と同じ組成の触媒粉末のスラリを用い，同一法で調製した触媒担持量が 254 g/m^2 の反応管の内表面の観察によれば，粉末層の剥離やスラリ中の気泡による担体の金属面露出も観察範囲には無く，内表面は全面的に触媒粉末層で覆われていると推測された。
- (3) 粒状触媒反応管では設定温度 260°C の場合，設定温度からの温度上昇が最大約 30°C となったのに対し，同等の CO_2 転換率である設定温度 300°C の触媒コーティング反応管では設定温度+最大 1.7°C の温度上昇であった。温度上昇は抑制され，コーティングによる触媒粉末層薄膜化の反応温度均一化への効果が確認された。
- (4) 触媒粉末のスラリに添加したシリカフィラーは，触媒粉末層の見掛けの比表面積を低下させる。この影響は CO_2 転換率の低下として現れる。

Nomenclature

ΔH : enthalpy of reaction in Eq. (1) [kJ/mol]

T_s : preset temperature [°C]

GHSV : gas hourly space velocity [h^{-1}]

AV : area velocity [m/h]

d_{50} : median particle size [μm]

Subscript

3.5 引用文献

- 1) Ministry of Economy, Trade and Industry, Carbon Recycling Technology Roadmap (in Japanese), (2019)
- 2) Sano, F., T. Nagata, K. Akimoto, "Role of Hydrogen and Synthetic Methane under Long-term Scenarios toward Carbon Neutrality" (in Japanese), Journal of Japan Society of Energy and Resources, 1, **42**, 38-49 (2020)
- 3) Schaaf, T., J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh, A. Orth, "Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system", Energy, Sustainability and Society, 2, **4**, 1-14 (2014)
- 4) Huynh, H. L., and Z. Yu, "CO₂ Methanation on Hydrotalcite-Derived Catalysts and Structured Reactors: A Review", Energy Technol, **8** (2020) 1901475
- 5) Grubera, M., P. Weinbrechta, L. Biffara, S. Hartha, D. Trimisa, J. Brabandtb, O. Posdziechb, R. Blumentritt, "Power-to-Gas through thermal integration of high-temperature steam electrolysis and carbon dioxide methanation - Experimental results", Fuel Processing Technology, **181**, 61–74 (2018)
- 6) Yokoyama, K., G. Sasaki, M. Kiyosawa, K. Sato, T. Hirano, T. Ogi, "Characteristics of reaction and temperature in catalytic reactors for CO₂ methanation" (in Japanese), KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU, 2, **49**, 28-37 (2023)
- 7) Takano, H., "Studies and development on Ni/Y-ZrO₂ catalyst for CO₂ methanation" (in Japanese), doctoral theses, Hokkaido University (2016)
- 8) Yokoyama, K., M. Kiyosawa, H. Tanigawa, K. Ikemoto, Japanese published unexamined patent application No. P2022-95370A, 2022-06-28 (in Japanese).
- 9) Frontera, P., A. Macario, M. Ferraro and P. Antonucci, "Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review", Catalysts, 7, 59 (2017)
- 10) Gallandat, N., R. Mutschler, V. Vernay, H. Yang, A. Züttel, "Experimental performance investigation of a 2 kW methanation reactor", Sustainable Energy Fuels, 2, 1101–1110 (2018)

4. 多段反応器による CO₂ メタネーションプロセス

4.1 緒言

地球温暖化の抑制のため 2015 年に結ばれたパリ協定において、温室効果ガスの排出を全体としてゼロとするカーボンニュートラルが唱えられた¹⁾。温室効果ガスの中で最も排出量の多い CO₂ の削減手段の一つとして、燃焼排ガスからの CO₂ の回収、貯留及び利用などが検討されている²⁾。この中でも水電解で生成した H₂ を用いた CO₂ メタネーションは技術、環境及び経済の観点で、実用性が高いという評価を受けている³⁾。これらの CO₂ メタネーションの中でも、著者らは、特に都市ガスの配管網（グリッド）に供給可能な高純度メタンガスを得るための製造プロセスに着目した。従来の検討では主に高純度な H₂ 及び CO₂ による一段反応器での Sabatier 反応（Eq. 4-(1)）について各種の検討が行われてきた^{4), 5), 6), 7)}。



上述の検討において、一段反応器により CO₂ 転換率が 90%以上になる条件は見出されている⁴⁾ものの、さらなる CO₂ 転換率の向上が求められている。

ここで、著者が式 4-(1)の生成物の化学量論的組成を CO₂ 転換率が 98%において推算したところ、水蒸気を除く生成物ガス中の CH₄ 濃度は 90.7%であり、未反応の CO₂ と H₂ 濃度はそれぞれ 1.7%及び 7.4%と見込まれた。この未反応の CO₂ や H₂ 濃度が高くなると生成物を都市ガスに混合した際に熱量低下が問題になると予測される。また、上記推算に含まれていない副反応により CO が生成すると、生成物が漏出した場合の安全性まで問題になると考えられる。実際、既にバイオガスを精製したメタンを都市ガスグリッドに供給する場合は、後述する Table 4-1 のような生成ガス組成の基準が決められており、95%以上の CH₄ 濃度が求められている。

そこで、本論文では、まず、従来の一段反応器の運転条件の最適化により都市ガスグリッドに供給可能な生成ガスを得ることが可能か否かを検討した結果について述べる。さらに、高濃度な CH₄ と未反応ガス（CO₂ 及び H₂）を CO₂ 転換する二段目反応器の反応特性を明らかにすることを目的とする。加えて、生

成物中の CO や H₂ などの濃度を低減するための精製についても検討し、生成物を都市ガスグリッドに供給する装置としてのプロセスの成立性を確認する。

Table 4-1 Target values for gaseous product

Item		Target value	Standard
Gauge pressure / Temperature		~0.9 MPa/35 °C	-
Gas composition	CH ₄	≥ 95 vol%	DVGW G262
	CO	< 30 ppm	MAK
	CO ₂	≤ 5 vol%	DVGW G262
	H ₂	< 2 vol%	DIN EN 16723-2

4.2 生成物に要求される仕様と製造プロセス

4.2.1 CO₂ メタネーション生成物の必要条件

本研究では、最終的なガス生成物の組成の目標として、CO についてはドイツ研究振興協会（DFG）の安全規制の最大許容濃度（MAK）を用いた。それ以外のガス成分は、ドイツの DVGW (Deutscher Verein des Gas-und Wasserfaches) 及びドイツ工業規格（Deutsche Industrie-Norm）に準拠した値⁸⁾を用いた。これは、ドイツでは、既にバイオガスを精製したメタンを都市ガスグリッドに供給しており、その公的な規格を用いたものである^{8), 9)}。Table 4-1 に示すこれらを本研究における目標値とした。

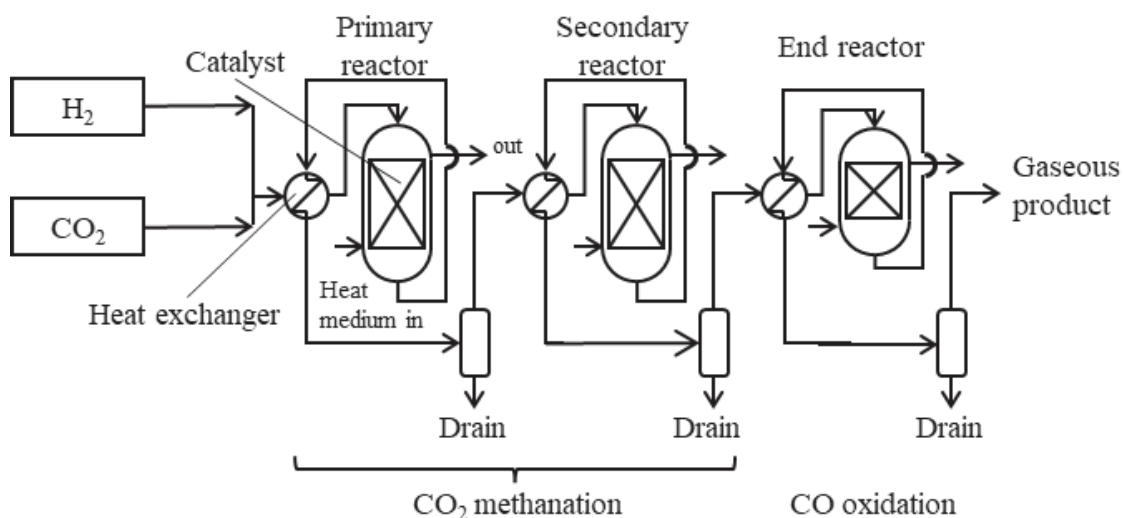


Fig. 4-1 Highly purified CO₂ methanation system

4.2.2 対象とするガス精製プロセス

今回、検討する反応プロセスを **Fig. 4-1** に示す。本プロセスは CO₂ と H₂ を原料とし、三段の反応器からなっている。反応器はいずれも一定温度で供給される熱媒により加熱され、各段の出口反応ガス中の水蒸気は冷却されてドレインとして回収する。ガス入口側の一段または二段は CO₂ メタネーション用の反応器であり、最終段は生成物の精製用の反応器を想定した。

この内、CO₂ メタネーション反応器の構成は従来、プロセスシミュレーションの文献¹⁰⁾で検討されていたものと同様である。先述のように、今回の検討ではまず、一段反応器でガス条件（空塔速度（GHSV）や面積速度（AV））を調整することにより、生成ガス濃度の目標到達が可能か検討し、二段反応器とした場合と比較する。その場合、水蒸気をドレインとして回収後の二段目出口生成物中の CO₂ 濃度が 5 vol%以下となるように、メタネーション反応器のトータルの CO₂ 転換率は 95 vol%以上となる反応プロセスの成立性を実証する。

一方、ガス精製用の反応器は、微量の O₂ を供給し、生成物である CH₄ 濃度低下を抑制しつつ、目標濃度以上の CO や H₂ を酸化除去することを目的としている。そして、最終的には Table 4-1 の条件を達成可能な運転条件を明確にする。

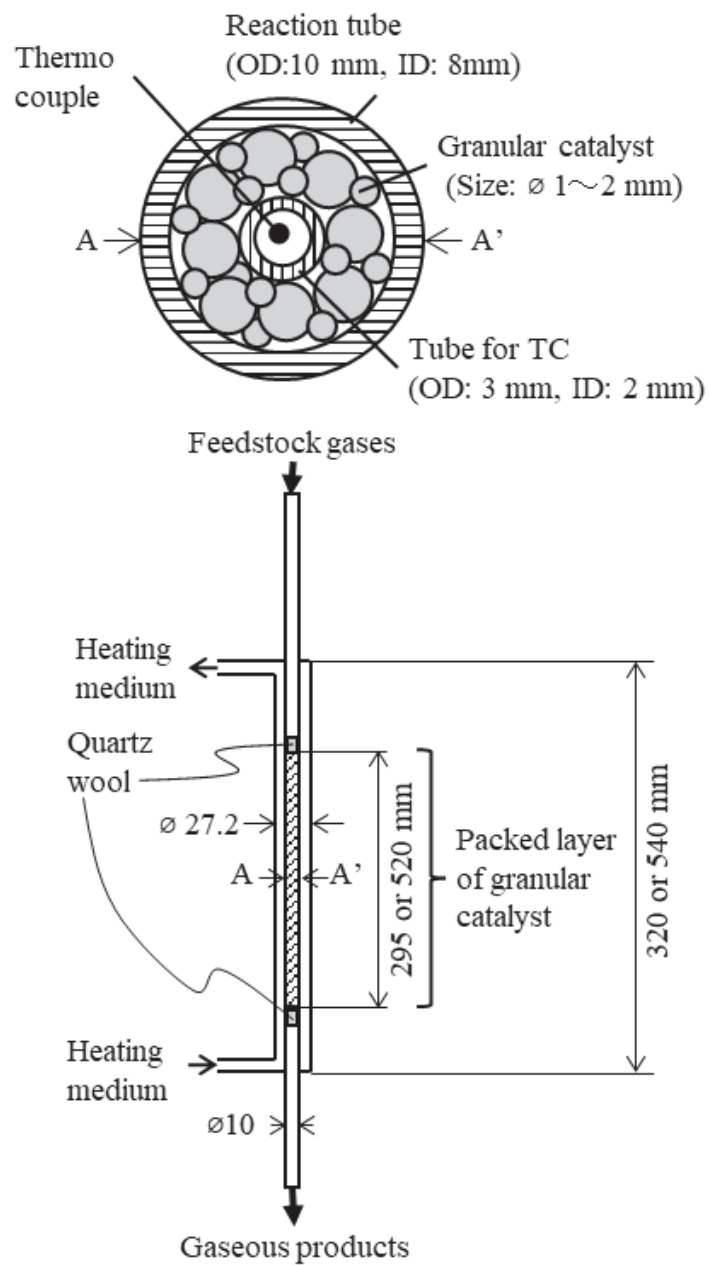


Fig. 4-2 Experimental tubular reactor

4.3 実験装置及び条件

4.3.1 一段反応器の実験条件

CO₂ メタネーション用の反応器として用いた二重管式反応器を **Fig. 4-2** に示す。CO₂ メタネーションの検討には、市販の粒状触媒 METH®134 (Clariant 社製) を破碎後篩で分級、粒径 1 から 2 mm のものを充填 (詳細は文献⁷⁾を参照) した。実験条件は **Table 4-2** に示す。

Table 4-2 Experimental conditions of primary reactor

Catalyst type	METH®134			
Amount of catalyst (g)	9.37		18.91	
Length of packed layer (mm)	295		520	
Gas flow rate (NL/min)	1.06	3.74	5.62	1.12
GHSV (h ⁻¹)	5000	10000	15000	3000
LV (Nm/min)	24.6	86.7	130.0	26.0
H ₂ /CO ₂ mol ratio	4.0			
Setting Temperature (°C)	300			
Pressure (MPa)	Atmospheric Pressure, 0.50			

実験装置は、Fig. 4-2 に示す反応器、ガス供給装置、熱媒加熱装置、ガスヒータ及び背圧調製装置が組み合わされている。生成ガスは 5°C の水で冷却後、2 種のガスクロマトグラフ分析装置（H₂ 用: 島津製作所製 GC-A、生成ガス用: GL サイエンス製 GC-4000）で定量分析した。なお、原料ガス中の CO₂ 濃度は CO₂ モニタ（日本サーモ製 model 4300）で、H₂ 濃度は上述のガスクロマトグラフ装置で分析した。

なお、触媒充填後、測定前に少量の水素ガス（100 mL/min）による触媒（Ni）の還元が不可欠¹¹⁾であることが知られており、今回はいずれの実験においても設定温度 300°C で 6 時間還元処理を行った。

4.3.2 二段反応器の実験条件

二段反応器の場合の一段目及び二段目反応器の運転条件を Table 4-3(a)及び(b)に示す。二段目反応器の入口ガス組成を明確にするため、Fig. 4-2 の実験装置を用い、Table 4-3(a)に示す運転条件で熱媒の設定温度 230 から 300°C における CO₂ 転換率と水分以外のガス組成を分析した。そこで、第一段目の反応器の目標性能を安定的に達成可能な CO₂ 転換率 93% と仮定し、二段目反応器の CO 以外の入口ガスは Eq. 4-(1) から求める化学量論組成をとした。CO 濃度は 500 ppm、標準的な装置の空間速度を 5000 h⁻¹、圧力を 0.5 MPa とし、二段目反応器の CO₂ 転換率の温度特性の評価及び生成ガス中の組成確認を行った。

Table 4-3 Experimental conditions of two stage process

(a) Primary reactor

Catalyst type	METH®134
Length of packed layer (mm)	295
Gas flow rate (NL/min)	1.06
GHSV (h ⁻¹)	5000
LV (Nm/min)	24.6
H ₂ /CO ₂ mol ratio	4.0
Setting Temperature (°C)	230~300
Pressure (MPa)	0.50

(b) Secondary reactor

Catalyst type	METH®135		
Amount of catalyst (g)	10.2		
Length of packed layer (mm)	295		
Gas flow rate (NL/min)	0.424	0.742	1.06
GHSV (h ⁻¹)	2000	3500	5000
LV (Nm/min)	9.8	17.2	24.6
H ₂ /CO ₂ mol ratio	3.4~4.2		
Inlet gas composition	H ₂	19.3~22.6 vol%	
	CO ₂	5.36~5.59 vol%	
	CH ₄	72.0~75.1 vol%	
	CO	499~528 ppm	
Setting Temperature (°C)	230, 250, 260, 280, 300		
Pressure (MPa)	0.50		

二段目反応器の触媒としては、文献⁷⁾においても、広い温度範囲で高い CO₂ 転換率を示した市販粒状触媒 METH®135 (Clariant 社製) を破碎後、粒径 1 から 2 mm に篩で分級したものをを用いた。その際の実験条件をまとめて Table 3(b) に示す。なお、実験装置は 2.1 節記載と同一のものをを用いた。

4.3.3 ガス精製装置の実験条件

実験装置は Fig. 4-2 に示した管状反応器を用いた。実験条件は Table 4-4 に示す。一酸化炭素選択酸化 (PROX: Preferred Oxidation) 触媒である TSSA-5 (田中貴金属製) をを用いた。実験は H₂、CO、CO₂ 及び CH₄ からなる混合ガスに微量の O₂ を N₂ ベースの混合ガス (O₂ 濃度: 11.99%) として添加し、反応器に供給した。

Table 4-4 Experimental conditions for gas purification reactor

Catalyst	PROX (TSSA-5, Particle size 2 mm)
Amount of Catalyst (g)	17.5
Length of packed layer (mm)	445
Gas flow rate (NL/min)	1.61
GHSV (h ⁻¹)	5000
LV (Nm/min)	37
O ₂ /CO molar ratio (-)	0.50~10
Preset temperature (°C)	100
Pressure (MPa)	0.10, 0.50
Gas composition at reactor inlet	H ₂ : 4~6 vol%
	CO ₂ : 1.5~1.6 vol%
	CH ₄ : 92~95 vol%
	CO: 850~1400 ppm

4.4 実験結果及び考察

4.4.1 一段反応器の検討結果

水蒸気を除く生成物が CO_2 、 CO 及び CH_4 である場合、本論文では CO_2 転換率 η を反応器出口の生成物流量（それぞれ Q_{CO_2} 、 Q_{CO} 及び Q_{CH_4} と表す）により Eq. 4-(2) のように定義する。

$$\eta = 1 - Q_{\text{CO}_2} / (Q_{\text{CO}_2} + Q_{\text{CO}} + Q_{\text{CH}_4}) \quad 4-(2)$$

まず、一段反応器で CO_2 転換率がどこまで改善可能か確認するための検討を行った。空間速度（GHSV (Gas Hourly Space Velocity)）をパラメータとした実験結果を **Fig. 4-3** に示す。

CO_2 転換率は GHSV が一定の場合、常圧よりも 0.5 MPa の加圧条件の方が高くなる傾向がある。これは、**Fig. 4-3** に示した温度 300°C、圧力 1.0 atm 及び 0.5 MPa の熱平衡組成の計算結果の傾向と一致する。同一圧力の場合、GHSV が 5000 h^{-1} より大きくなると GHSV 値に比例して転換率は低くなる傾向が見られた。GHSV を 3000 h^{-1} にするため、反応管長を 295 mm から 520 mm に変えたところ、常圧では転換率が 89.4% から 91.4% に改善された。一方、0.5 MPa の加圧条件では転換率は 95.1% から 95.6% とわずかな改善が見られただけであった。

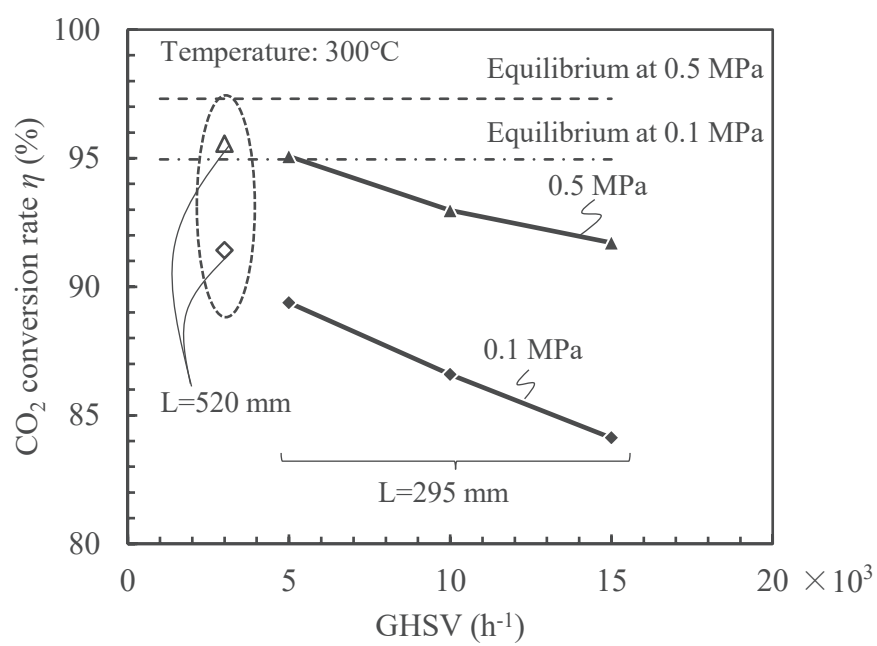


Fig. 4-3 Relationship between superficial velocity of tubular reactors and CO₂ conversion rate

この CO₂ 転換率が 95.6% の場合、Eq. 4-(1) における CH₄ 及び未反応 CO₂ 及び H₂ からなる乾燥生成物の化学量論的組成を算出すると、CH₄ 濃度が 81.3%、CO₂ 濃度が 3.7%、H₂ 濃度が 15.0% と推測される。このことから、一段反応器の GHSV を最適化しても、緒言でも述べた通り、生成ガス中の CH₄ 濃度は Table 4-1 の目標値である 95% には未達の約 80% 程度になると推測され、生成ガス中の CH₄ 濃度が不十分である問題点は解消できないと判断した。よって、次節では、Fig. 4-1 に示した二段反応装置を選択し、主に二段目反応器の生成物組成について検討を行うこととした。

そこで、二段目反応器の特性の検討に先立ち、二段目反応器の入口ガス組成を明確にするため、Fig. 4-2 の実験装置を用い、熱媒の設定温度 230 から 300℃ における CO₂ 転換率と水分以外のガス組成を分析した。実験結果を Fig. 4-4 に示し、一段目反応器の CO₂ 転換率の設定温度依存性を Fig. 4-4(a) に示す。温度 300℃ で転換率は 95.1% であったが、280℃ 以下では転換率は低下し 93% 未満になる。ここで、H₂/CO₂ モル比が 4.0、ガス中成分として H₂、CO₂、CO、H₂O 及び CH₄ を想定した場合の熱平衡組成から改善し得る CO₂ 転換率の最大値を Fig. 4-4(a) に示す。計算には Outokumpu 社のソフト (HSC Chemistry 5.11) を用いた。計算の条件を Table 4-5 に示す。

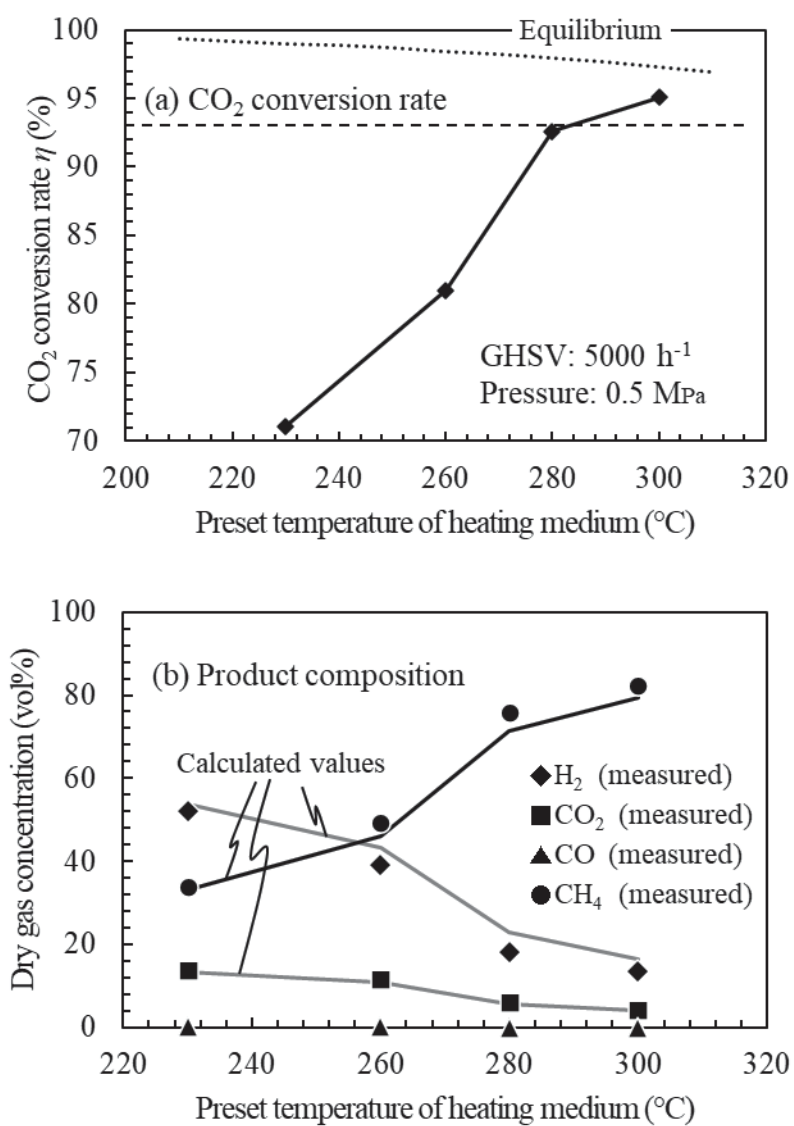


Fig. 4-4 CO₂ conversion rate and product composition of primary reactor

Table 4-5 Calculation conditions

Species (phase)	Initial amount	
	kmol	%
CH ₄ (g)	-	-
CO (g)	-	-
CO ₂ (g)	20	20
H ₂ (g)	80	80
H ₂ O (g)	-	-
Temperature range (°C)	200~300	
Number of steps	11	
Equilibrium pressure (MPa)	0.50	

Fig. 4-4(a) より、温度が高いほど平衡組成から推測した CO₂ 転換率は低下することが予想されることから、一段反応器による CO₂ 転換率のこれ以上の改善は困難であると言える。

次に実験時、水以外の生成ガス組成と CO₂ 転換率の関係を Fig. 4-4(b) に示す。なお、各 CO₂ 転換率における CO 以外の成分について Sabatier 反応式 Eq. 4-(1) に基づく化学量論的な推算値も併せて示している。この結果から、生成物中の CH₄、H₂ 及び CO₂ 濃度については、CO₂ 転換率を用いて Sabatier 反応式から推算した値と実測値が概ね近似した値を示すことが確認された。なお、Fig. 4-4(b) 図中の乾燥生成ガス中 CO 濃度の実測値は 56 から 412 ppm であった。

4.4.2 二段目反応器の検討結果

4.4.2.1 CO₂ 転換率の温度特性と生成ガス組成

GHSV が 5000 h⁻¹ の条件における二段目反応器 CO₂ 転換率 η と熱媒の設定温度との関係を **Fig. 4-5(a)** に、1 段目反応器 (η は 93%) と組み合わせたトータルの CO₂ 転換率を Fig. 4-5(b) に示す。広い設定温度 (250 から 300°C) で反応器のトータル転換率は 98% 以上の値を示した。

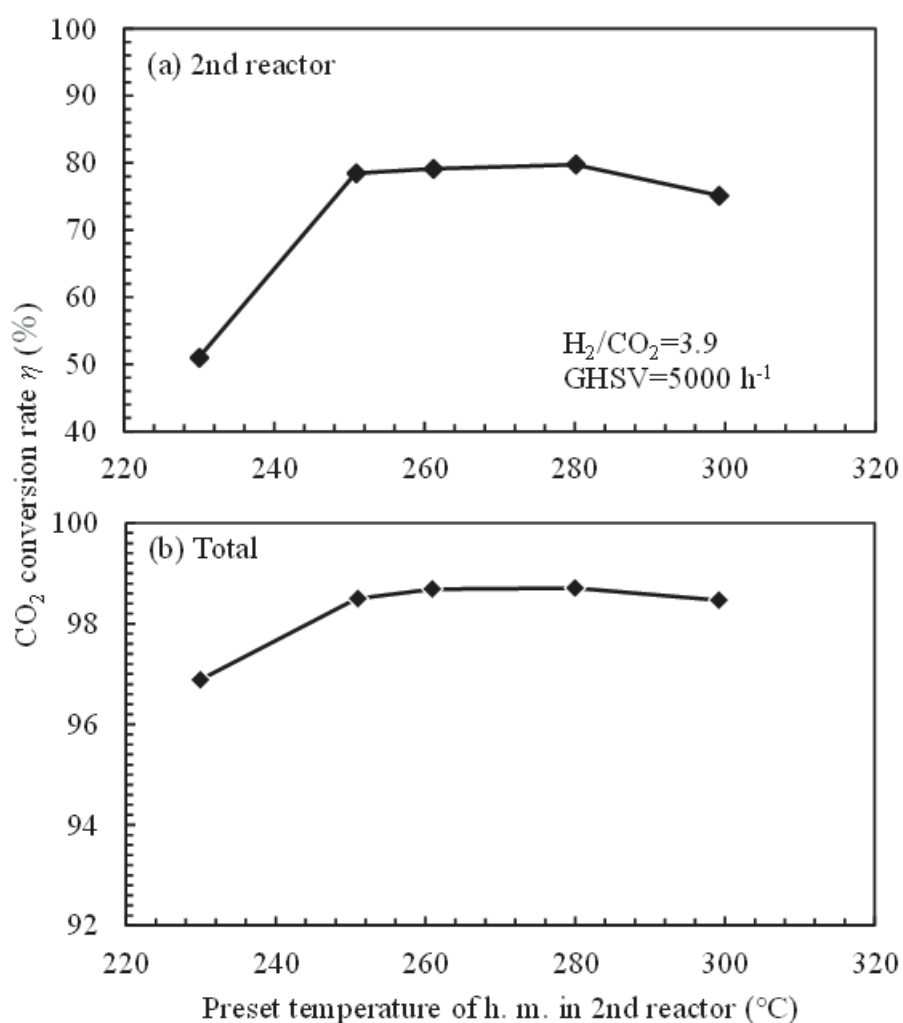


Fig. 4-5 Relationship between CO₂ conversion rate and preset temperature of heating medium

(a) 2nd reactor, (b) Total

上記運転条件における水分を除いた生成ガス中の未反応 CO_2 及び H_2 濃度と熱媒設定温度の関係を **Fig. 4-6(a)**に、 CH_4 及び CO 濃度と設定温度の関係を **Fig. 4-6(b)**にそれぞれ示す。

生成ガス中の未反応 CO_2 濃度は設定温度が 230 から 300°Cの範囲で目標値（5%未満）を満足した。一方、同じく未反応 H_2 濃度は 260 及び 280°Cにおいてのみ目標値（2%未満）を達成した（以上、**Fig. 4-6(a)**参照）。

反応生成物である CH_4 濃度は設定温度 260°C以上で目標の 96%を超える値を示した。同じく反応生成物である CO 濃度は、250 から 280°Cの範囲で目標値（30 ppm 未満）となった。

以上の実験結果から、一段目反応器（ CO_2 転換率 93%）から供給される反応ガス中の H_2/CO_2 モル比が 3.9 の場合、二段目反応器の空間速度 GHSV が 5000 h^{-1} の条件で設定温度 260 から 280°Cの条件であれば、**Table 4-1** の目標値に達することが可能であった。

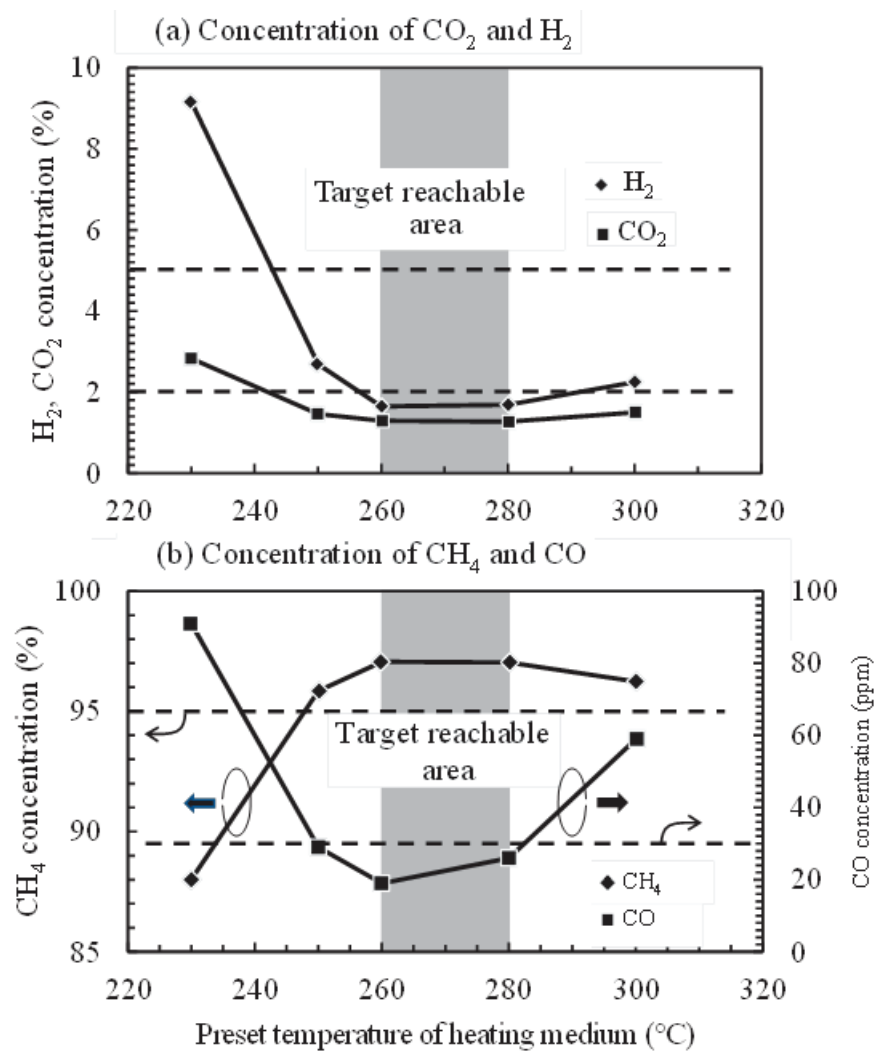


Fig. 4-6 Relationship between outlet gas composition and preset temperature in the second reactor

(a) Concentration of CO_2 and H_2

(b) Concentration of CH_4 and CO

上記検討結果の中で、Fig. 4-1 の一段目反応器出口の水分除去条件が及ぼす二段目反応器生成ガス中の CH_4 濃度の影響について熱力学的に平衡な組成の計算結果と比較した。計算には前述のソフト (HSC Chemistry 5.11) を用いた。

一段目反応器出口からの供給ガス成分の中で、 CH_4 , CO_2 及び H_2 の濃度は、 CO_2 転換率が 93% の場合の Eq. 4-(1) の化学量論組成値 (乾燥ガス中の CH_4 : 72.66%, CO_2 : 5.47%, H_2 : 22.88%) とした。一方、供給ガス中の水分は、ガス温度 5, 20 及び 100 °C における飽和蒸気圧及び水分除去しない場合の 4 条件について変化させ、得られた平衡状態の乾燥生成ガス中 CH_4 濃度を比較した。計算結果を Fig. 4-7 に示す。

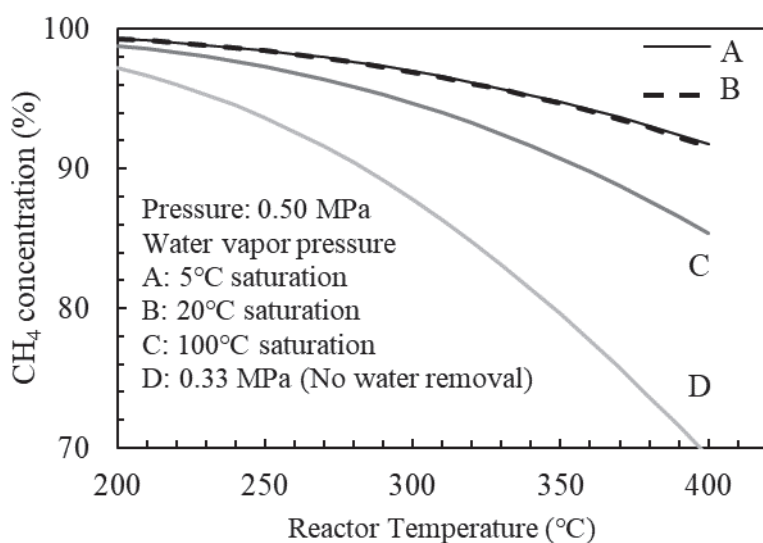


Fig. 4-7 Effect of moisture in source gas on thermal equilibrium CH_4 concentration in products gas

第一段目生成ガスの水蒸気圧をそれぞれ 5°Cと 20°C飽和まで水分除去した場合、CH₄の平衡濃度の計算値は、対象範囲の温度において同等であるが、100°C飽和及び水分除去なしの濃度計算値と比較すると明らかに高い。従来、シミュレーションによる検討^{10), 12), 13), 14)}はあったが、今回の検討から、5°Cの冷却水で水を凝縮させた後、供給ガスとした Fig. 4-6 の二段目反応器の出口ガス中の CH₄濃度が Fig. 4-1 の反応器出口より高濃度だったのは、水分除去の効果が含まれていると推測できる

4.4.2.2 各設定温度における二段目反応器内の温度分布

Sabatier 反応熱の影響を確認するため、4.4.2.1 目における試験中の反応器の中心軸上の温度分布を測定した。結果を **Fig. 4-8** に示す。

設定温度より高いピーク部分の温度変化最大 13°C であった。圧力が異なるものの、本研究と同様の装置による一段目反応器のピーク部分の温度変化最大約 $150^{\circ}\text{C}^{7)}$ と比較すると、大幅に温度上昇を抑制することができた。これは反応器入口の CO_2 と H_2 の濃度が 25% 前後と文献の条件より希薄であることが一因と推測する。

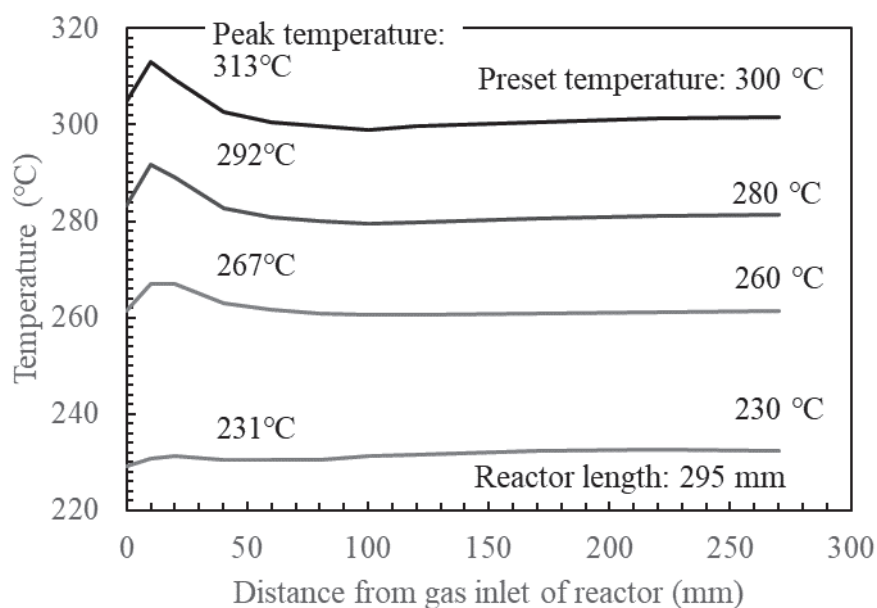


Fig. 4-8 Temperature distribution in the gas flow direction along the central axis of the reaction tube

4.4.2.3 二段目反応器における H_2/CO_2 モル比の影響

次により広い設定条件で目標の生成物組成が得られるように、設定温度 300°C における CO_2 転換率や生成物の組成に及ぼす影響を検討した。二段目反応器の GHSV が 5000 h^{-1} 、圧力 0.50 MPa における H_2/CO_2 モル比と CO_2 転換率との関係を **Fig. 4-9** に示す。 H_2/CO_2 モル比を前節で検討した 3.9 から 3.5 まで下げても、転換率約 98% を維持できることが判明した。

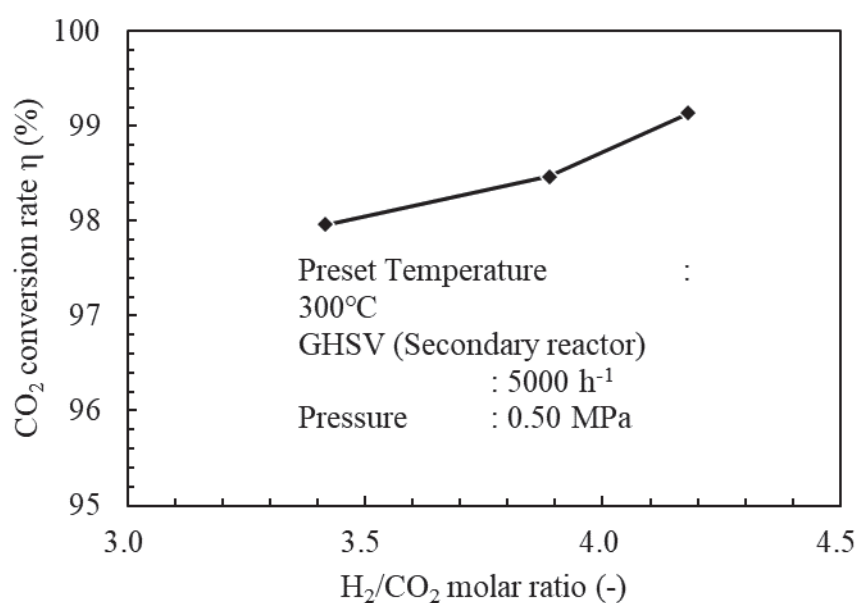


Fig. 4-9 Total performance of two stage reactors

一方、生成物の組成の内、未反応 CO_2 や H_2 の濃度と H_2/CO_2 モル比との関係を **Fig. 4-10(a)**に、 CH_4 及び CO 濃度と H_2/CO_2 モル比との関係を **Fig. 4-10(b)**にそれぞれ示す。

今回の実験条件では、二段目反応器出口の未反応 CO_2 濃度は全て目標値（5%未満）を満足したが、 H_2 濃度は H_2/CO_2 モル比が 3.4 の場合のみ目標（2%未満）を達成できた。同様に、 CH_4 濃度は全ての測定で 95%以上の目標を満足したが、高 H_2/CO_2 モル比化により、 CO 濃度が低下する傾向は判明したものの、設定温度 300°Cでは、目標（30 ppm 未満）を満足できなかった。

二段目反応器における CO 濃度の推移を確認するため、二段目反応器出口での CO 減少量と入口供給 CO 量の比より CO 転換率を算出し、 H_2/CO_2 モル比との関係を **Fig. 4-11** に示す。二段目反応器では CO の 85%以上が反応除去されていることが確認できた。

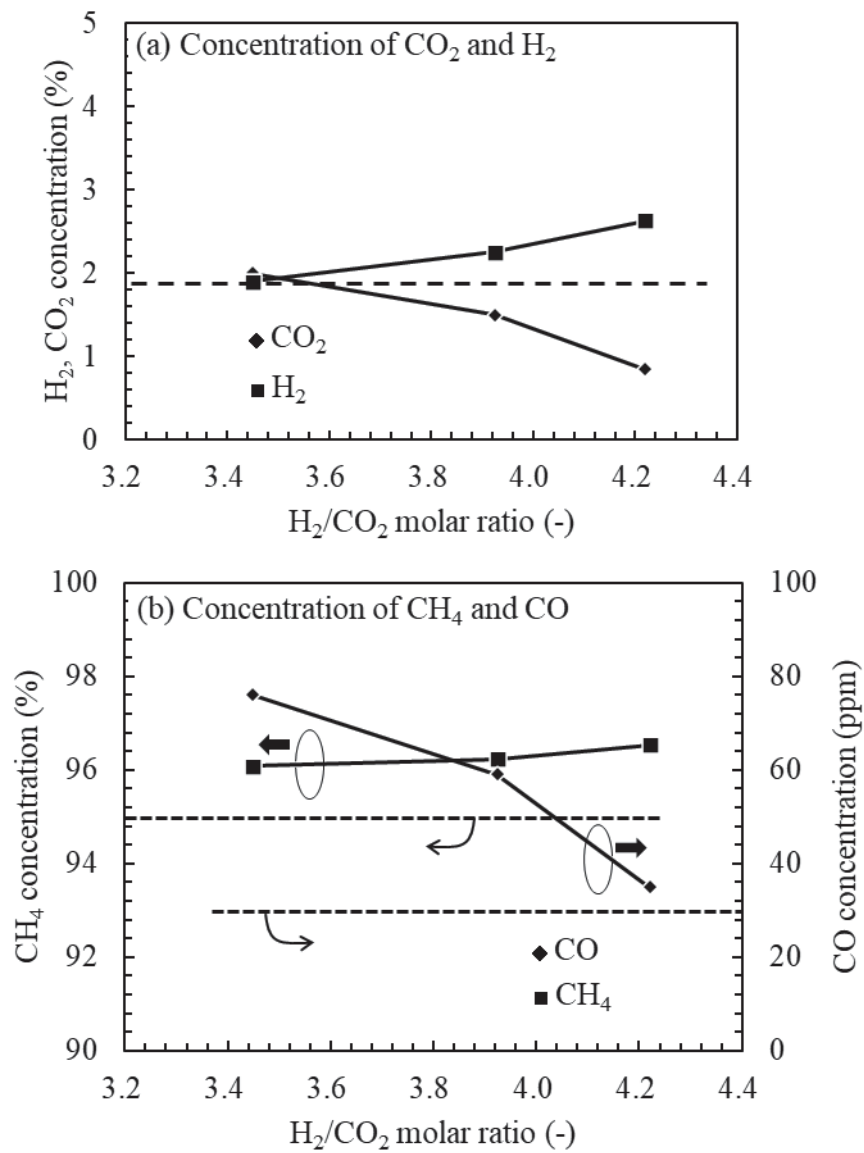


Fig. 4-10 Relationship between outlet gas composition and
H₂/CO₂ molar ratio in the second reactor

(a) Concentration of CO₂ and H₂

(b) Concentration of CH₄ and CO

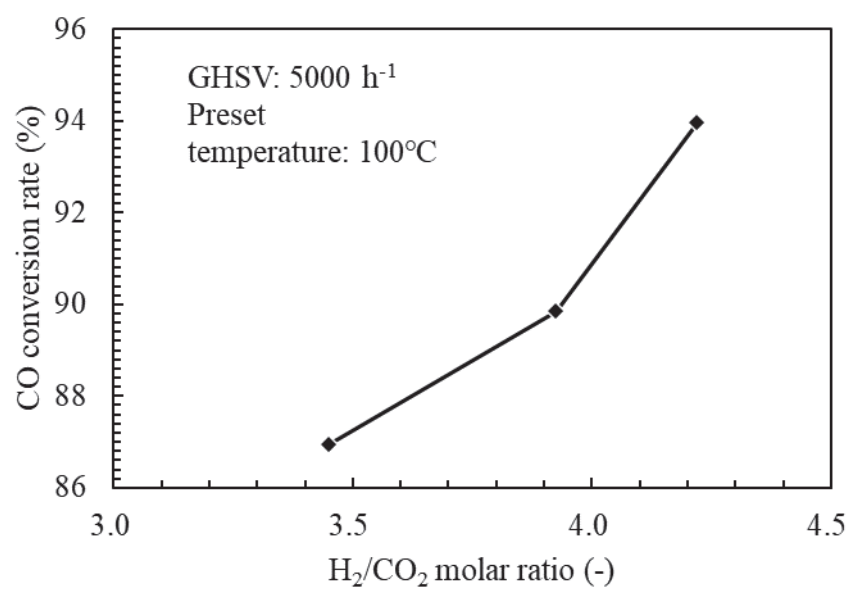


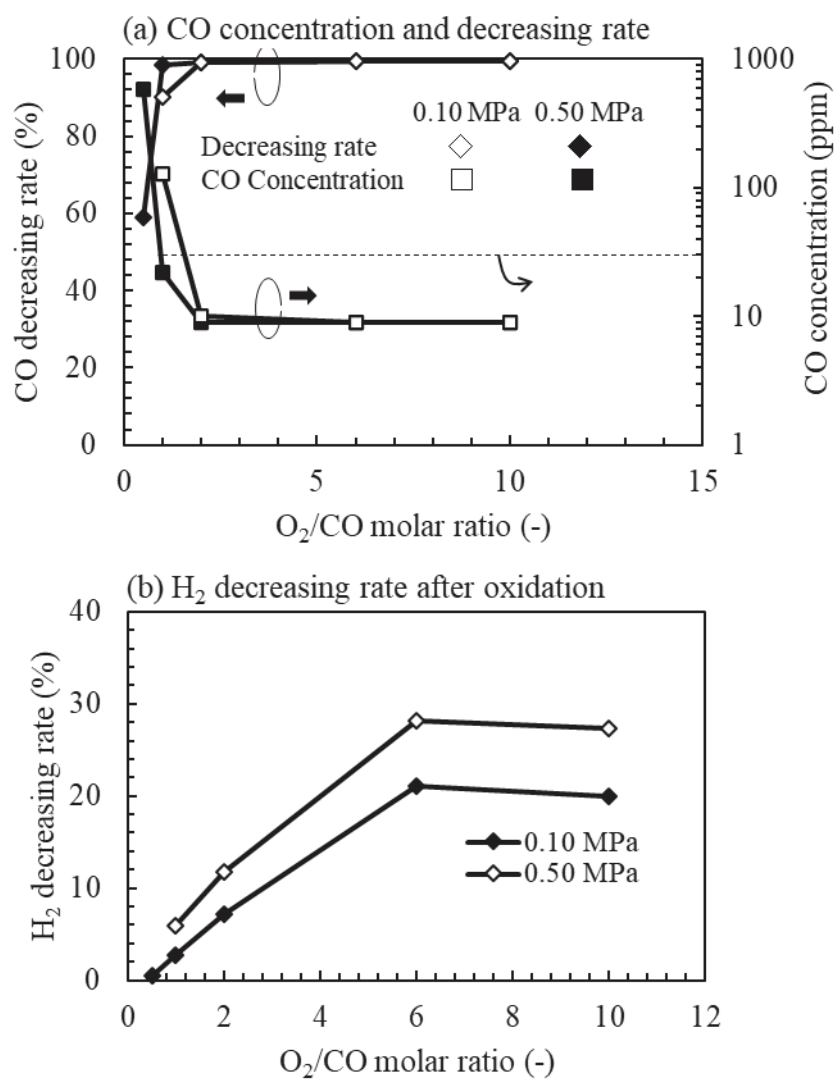
Fig. 4-11 Relationship between CO conversion rate and H₂/CO₂ molar ratio in the second reactor

4.4.3 酸化触媒によるガス精製条件の検討

前節までの検討により、一段目反応器の CO_2 転換率が 93%以上、二段目反応器の設定温度が 260°C から 280°C の範囲であれば、Table 4-1 に示した生成ガス組成の目標値を満足することが判明した。しかし、 H_2 及び CO 濃度については目標との差異が少なく、触媒如何では容易に基準値以上に変化する可能性もある。そこで、酸化触媒を用いて CO を選択的に酸化・除去するガス精製についても性能を明確化することとした。

4.4.3.1 O_2 添加量と CO 、 H_2 及び CH_4 濃度との関係

O_2 添加量と CO 、 H_2 及び CH_4 の低減率及び濃度との関係を Fig. 4-12 に示す。



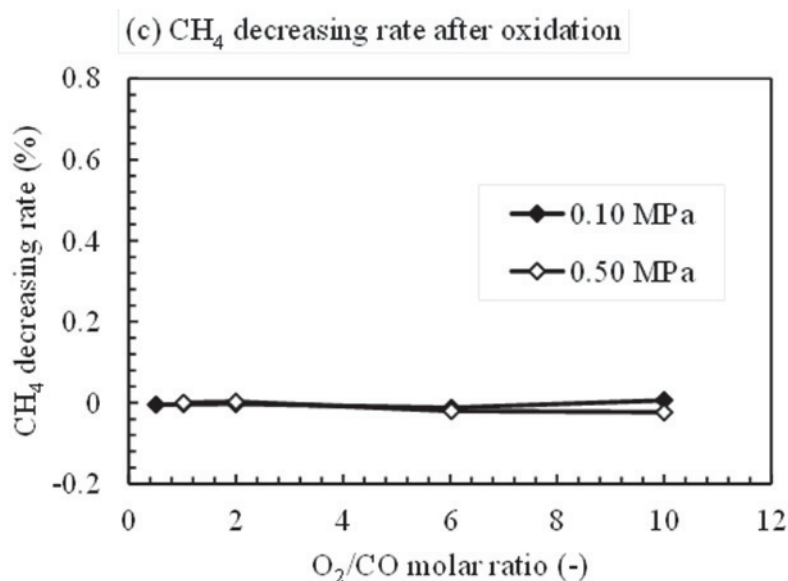


Fig. 4-12 Relationship between O₂ addition conditions and changes in gas composition after oxidation treatment

今回、O₂ 添加量のパラメータとして、O₂/CO モル比を用いた。ここで、今回評価に用いた低減率 (%) は酸化反応前後のガス種 x の流量をそれぞれ x_0 、 x_1 とすると $100\{1-(x_1/x_0)\}$ で定義される。

Fig. 4-12(a)に設定温度が 100°C、GHSV が 5000 h⁻¹ の条件における O₂/CO モル比と CO 低減率及び CO 濃度との関係を示す。圧力が 0.10 及び 0.50 MPa いずれの条件においても、O₂/CO モル比が 2 以上になると、ガス中 CO 濃度が目標値である 30 ppm を大きく下回り、10 ppm 未満まで低減できることが判明した。その際の CO 低減率は 99%以上であった。

次に、H₂ 低減率を Fig. 4-12(b)に示す。H₂ 低減率は CO に比べ低く、最大値は圧力 0.10 MPa の場合は約 20%、0.50 MPa の場合は約 30%であった。また、O₂/CO モル比が 6 から 10 の範囲では、H₂ 低減率は上記の最大値前後で大きな変化はないが、O₂/CO モル比が 6 未満の場合、モル比に比例して H₂ 低減率が上昇する傾向が見られた。今回の検討の範囲（供給ガス中 H₂ 濃度が 4 から 6%）では、CO 低減率は顕著であるが、H₂ 濃度を最大で約 1 vol%低下させる程度の酸化能力であることが分った。

最後に、Fig. 4-12(c)に CH₄ 低減率を示す。O₂/CO モル比を最大 10 まで変化させても CH₄ の酸化分解は検知されないことを確認した。

4.5 結言

多段反応器による CO₂ メタネーションを検討し以下の結論を得た。

- (1) 粒状触媒を充填した反応器を用いる CO₂ メタネーション反応において CH₄ を生成する場合、一段反応器では空間速度を調整し反応器の圧力を 0.50 MPa まで昇圧しても、CO₂ 転換率は 95.6%が限界であることを実験的に示した。
- (2) CO₂ 転換率の改善を図るため反応器の二段化を試みた。その場合、一段目反応器で生じる水分を除去し、一段目反応器出口の H₂/CO₂ モル比を 3.9、CO₂ 転換率 93%として条件設定し、二段目反応器の生成ガス組成を分析した結果、二段目反応器の設定温度を 260 から 280°Cとすることにより、ドイツの天然ガスグリッドの組成基準を満足する生成物が得られた。また、PROX 触媒反応器を最終段の反応器として用いることで、より広い運転条件で CH₄ 濃度 95%以上を維持しながら CO 濃度を 10 ppm 以下まで低減することが可能になった。

以上の結果から、本研究で提案した多段化の手法により、都市ガスグリッドに供給可能な CO₂ メタネーションシステムとして成立する見通しを得ることができた。

4.6 引用文献

- 1) Suda, T., "Challenges toward 2050 Carbon Neutrality in Fossil Fuel Utilization Process" (in Japanese), *Journal of Smart Processing*, **11**(1), 4-10 (2022)
- 2) EPA, "Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2021", EPA report, (2023)
<https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2021>
- 3) Choe, C., B. Lee, A. Kim, S. Cheona, H. Lim, "Comprehensive assessment of CO₂ methanation: which H₂ production pathway is practicable for green methane production in terms of technical, economic, and environmental aspects?", *Green Chem.*, **23**, 9502–9514 (2021)
- 4) Takano, H., "Studies and development on Ni/Y-ZrO₂ catalyst for CO₂ methanation" (in Japanese), doctoral theses, Hokkaido University (2016)
- 5) Fukuhara, C., K. Hayakawa, Y. Suzuki, W. Kawasaki and R. Watanabe, "A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources", *Applied Catalysis A: General*, **532**, 12–18 (2017)
- 6) Gallandat, N., R. Mutschler, V. Vernay, H. Yang, Andreas Züttel, "Experimental performance investigation of a 2 kW methanation reactor", *Sustainable Energy Fuels*, **2**, 1101–1110 (2018)
- 7) Yokoyama, K., G. Sasaki, M. Kiyosawa, K. Sato, T. Hirano, T. Ogi, "Characteristics of Reaction and Temperature in Catalytic Reactors for CO₂ Methanation" (in Japanese), *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, **49**(2), 28-37 (2023)
- 8) Neubert, M. F., "Catalytic methanation for small-and mid-scale SNG production", doctoral theses, Friedrich-Alexander-Universitaet Erlangen-Nuernberg (2020)
- 9) Persson, M., O. Jönsson, A. Wellinger, "Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid injection", *IEA Bioenergy task*, **37**, 1-34 (2006)
- 10) Vega Puga, E., G. Moumin, N. C. Neumann, M. Roeb, A. Ardone, C. Sattler, "Holistic View on Synthetic Natural Gas Production: A Technical, Economic and Environmental Analysis", *Energies*, **15**(5), 1608 (2022)

- 11) Muroyama, H., Tsuda, Y., Asakoshi, T., Masitah, H., Okanishi, T. Matsui, T. and K. Eguchi, "Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides", *Journal of Catalysis*, **343**, 178–184 (2016)
- 12) Rönsch, S., J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, "Review on methanation – From fundamentals to current projects", *Fuel*, **166**, 276-296 (2016)
- 13) Koytsoumpa, E. I., S. Karellas, "Equilibrium and kinetic aspects for catalytic methanation focusing on CO₂ derived Substitute Natural Gas (SNG) ", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **94**, 536-550 (2018)
- 14) Lee, W. J., C. Li, H. Prajitno, J. Yoo, J. Patel, Y. Yang, S. Lim, "Recent trend in thermal catalytic low temperature CO₂ methanation: A critical review", *Catalysis Today*, **368**, 2–19 (2021)

5. 結論

5.1 結果の総括

本研究で得られた成果は以下のように総括される。まず最初に、以下の二点を課題と考え第二章で検討を行った。

- a) 触媒の反応特性及び温度特性を評価する
- b) 反応器の均温化条件を見出す

その結果、触媒の反応特性及び反応温度については、Ni/Y-ZrO₂、Ni(12.7%)/CeO₂、Ni(30.0%)/CeO₂、市販の Ni/Al₂O₃ 系触媒である METH®134 及び METH®135 の 5 種類の諸特性を二重管式反応器で比較した。結果としては、以下の 3 点が挙げられる。

- (1) 触媒担体が同種の場合、NiO 濃度の高い触媒が高い CO₂ 転換率を示した。
- (2) Ni(30.0%)/CeO₂ は、高 NiO 濃度他触媒より低温活性が高い傾向があった。
- (3) 二重管式反応器中心部の触媒ピーク温度の上昇は最大 143℃であり、ピーク温度上昇の抑制は不十分と言える。

引き続き第二章では、容器内の触媒厚さを 3 mm と薄くしたクロスフロー型反応器と上記の検討でピーク温度の上昇が最も小さかった METH®134 触媒を用い、以下の結果を得た。

- (4) 最大ピーク温度の上昇は 23℃以下であり、二重管式反応器における同触媒の温度上昇 48℃と比較し大幅に低減できた。
- (5) 触媒層高を薄くすることにより、触媒層温度の急激な上昇を抑止できうる事が推測された。

そこで、第三章において触媒層高（厚み）を数百 μ m 以下に抑えることが可能となる反応管内面のガス流路表面に触媒コーティング層を形成する方法で、反応管内温度の均温化を検討し、以下のような結果を得た。

- (6) AM 技術により内表面を多孔質金属層として製作した反応管を担体とし、スラリ化した触媒粉末を複数回スラリコートすることにより、剥離しない付

着強度を有する触媒粉末層を形成した。触媒粉末層において、反応管ガス流路の閉塞なく 291 g/m^2 まで担持量を増加できることもわかった。

- (7) 上記と同じ組成の触媒粉末のスラリを用い、同一法で調製した触媒担持量が 254 g/m^2 の反応管の内表面の観察によれば、粉末層の剥離やスラリ中の気泡による担体の金属面露出も観察範囲にはなく、内表面は全面的に触媒粉末層で覆われていると推測された。
- (8) 粒状触媒反応管では設定温度 260°C の場合、設定温度からの温度上昇が最大約 30°C となったのに対し、同等の CO_2 転換率である設定温度 300°C の触媒コーティング反応管では設定温度+最大 1.7°C の温度上昇であった。温度上昇は抑制され、コーティングによる触媒粉末層薄膜化の反応温度均一化への効果が確認された。
- (9) 触媒粉末のスラリに添加したシリカフィラーは、触媒粉末層の見掛けの比表面積を低下させる。この影響は CO_2 転換率の低下として現れる。

次に、第四章において、第三章までで検討した反応器や触媒を用いた多段反応器による CO_2 メタネーションを検討し以下の結論を得た。

- (10) 粒状触媒を充填した反応器を用いる CO_2 メタネーション反応において CH_4 を生成する場合、一段反応器では空間速度を調整し反応器の圧力を 0.50 MPa まで昇圧しても、 CO_2 転換率は 95.6% が限界であることを実験的に示した。
- (11) CO_2 転換率の改善を図るため反応器の二段化を試みた。その場合、一段目反応器で生じる水分を除去し、一段目反応器出口の H_2/CO_2 モル比を 3.9 、 CO_2 転換率 93% として条件設定し、二段目反応器の生成ガス組成を分析した結果、二段目反応器の設定温度を 260 から 280°C とすることにより、ドイツの天然ガスグリッドの組成基準を満足する生成物が得られた。また、PROX 触媒反応器を最終段の反応器として用いることで、より広い運転条件で CH_4 濃度 95% 以上を維持しながら CO 濃度を 10 ppm 以下まで低減することが可能になった。

以上の成果から、本研究で提案した多段化の手法により、 CO_2 と H_2 を原料とし、都市ガスグリッドに供給可能な CO 濃度が十分に低い CH_4 を製造可能な CO_2

メタネーションシステムを設計する技術が得られ、これらの結果に基づくパイロット試験規模（CO₂ 供給量: 最大 5.5 Nm³/h）の装置を試設計することが可能になった。

5.2 今後の課題

本研究に基づくパイロット装置を製作した場合、次のような課題を明確にする必要があると考えられる。

- (1) 本研究の第四章により、第一段及び第二段の反応器に市販の粒状触媒を充填した管状反応器を用い、第三段反応器の CO 酸化触媒と組み合わせることにより、ドイツの天然ガスグリットへの供給条件を初期に満足し得ることは確認できた。しかし、長時間の連続運転に基づく各段の触媒の耐久性は不明である。
- (2) 本研究の第三章において、管状反応器の内壁に適量な触媒量のコーティングを行うことで、金属よりも低熱伝導率である触媒層の厚みを抑え、反応熱の速やかな熱媒への回収は可能になり、触媒反応器の中心軸上の温度を設定温度と同程度まで低減可能であることを示した。しかし、この触媒コーティング反応器により、第四章で述べた一段目反応器に必要な CO₂ 転換性能を達成可能な運転条件を明確化することは達成されていない。ホットスポットを有する粒状触媒反応器よりも、触媒コーティング反応器の熱媒温度を高く設定すること及び、反応器内のより高圧化により達成可能と推測されるが、運転条件の実証が必要である。

謝辞

筆者を大学院生として受け入れていただき、在学中の三年間絶えず御指導、御鞭撻を賜りました広島大学大学院先進理工系科学研究科化学工学コースの荻崇教授に、心より厚く御礼申し上げます。荻崇教授には、実験結果の多面的な見方、研究結果を論文化するに際してのキーポイントの考え方から論文の適切な表現まで、基礎より御指導を頂きました。あわせて、荻崇教授には主査としてご助言を賜りました。改めて、深く感謝いたします。

広島大学大学院先進理工系科学研究科応用化学コースの定金正洋教授、同じく化学工学コースの金指正言教授及び平野知之助教には副査として御助言を賜りました。心より感謝申し上げます。

本研究にあたり、研究方針や実施内容に御助言・御指導を頂いた三菱重工業株式会社の清澤正志氏に深謝申し上げます。本研究の実験及び実験結果の検討・解析を共に遂行した三菱重工業株式会社の佐々木郷紀氏に深く御礼申し上げます。二人の協力がなければ、本研究の進展は叶いませんでした。

入学のきっかけを作っていただき、また本研究論文執筆にあたり、論文の内容討議や推敲に全面的に御助言・御指導いただいた元広島大学大学院先進理工系科学研究科機械工学プログラム客員教授の佐藤一教博士に深く御礼申し上げます。

最後に、大学院の三年間にわたり激励してくれた家族、妻、娘及び息子達の陰の貢献が筆者を支えたことに感謝の意を伝えたいと思います。