

構造体触媒を基軸にした温室効果ガスの資源変換に関する反応工学的研究

(静岡大院) ○福原長寿 ふくはらちようじ

1. 緒言

国連気候変動枠組条約締約国会議(COP)で宣言された約束草案(INDC)の達成に向け、温室効果ガス(Greenhouse Gas)を削減する技術の開発が急がれる。CO₂処理技術としては、CO₂を有用資源に変える CCU(Carbon Dioxide Capture and Utilization)技術が取り上げられ、産業プロセスからの排出 CO₂をメタン化反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ = -165 \text{ kJ/mol}$) で CH₄資源に変換し、都市ガスに利用する触媒反応プロセスが着目される。

社会実装化に向けたメタン化プロセスの開発では、① CO₂処理を大量に行ないつつ、② 処理時に発生する大きな発熱エネルギーの制御がポイントである。また、③ 排ガスからの CO₂の分離・濃縮操作が簡略化できればプラントに係わる経済的な削減が期待できる。

本受賞講演では、触媒機能促進の化学的要素と物質・熱移動促進の物理的要素を融合した構造体触媒反応システムが、上記①～③の項目を達成する革新的な触媒反応プロセス²⁾になることを紹介し、触媒反応工学に立脚したプロセス開発の重要性を述べる。加えて、製造 CH₄からの合成ガス(CO+H₂)の製造とその後の固体炭素捕集の連結型反応プロセス³⁾が、産業排ガスを有価な炭素資源に効率的に変換することも説明する。

2. 大きな発熱を伴う触媒反応システムの課題

反応速度が速く、大きな発熱を伴うメタン化反応を汎用の触媒充填型システムで実施する場合、発熱エネルギーの効率的な除去と温度管理は難しい。理由は、充填管内の対流伝熱による熱移動と内壁面上の境膜抵抗の存在が効率的な熱除去を妨げるためである。

図1は、円筒形の触媒充填型反応器によるメタン化反応 (Ni 系粒状触媒を充填) における器内温度分布の数値シミュレーションである³⁾。図1(a)から、入口付近でメタン化反応が急速に起こることと、設定温度のわずかな違いが反応器の安定性を左右することがわかる。すなわち、設定温度282℃では器内の温度上昇は最大310℃であるが、わずか3℃上昇させた設定温度285℃ではおよそ700℃近くまで温度が跳ね上がる。Niのタンメン温度 (590～690℃) を越えており、触媒失活や反応器の暴走につながる。このような場合、反応管径を小さくして熱除去の機能を高めようとするが、図1(b)からわかるように、管径の変化は急激な温度上昇が始まる供給ガス温度を数十℃程度変えるだけであり、いずれの管径でも管内は約700℃まで温度が上昇し、触媒機能の失活を予想させる。大きな発熱で速度が速い反応の場合、触媒充填型システムでは管内の対流伝熱と内壁面上の境膜抵抗が伝熱律速となり、このような現象が

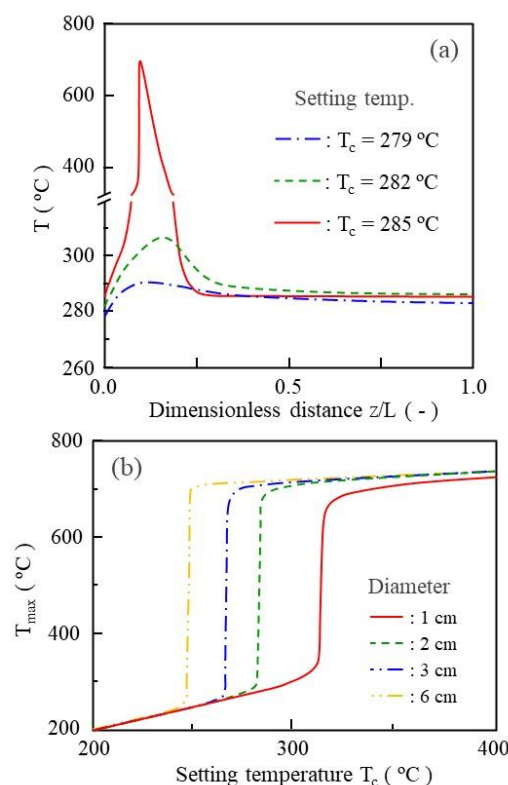


図1 触媒充填型反応器による CO₂のメタン化反応時の器内温度分布のシミュレーション(Ni 系触媒)

起こる。反応管内の伝熱効率を改善しない限り、管外部からの冷却力を強くしただけでは対応ができない。CO₂処理量が多くなるほど、この課題は顕著になる。

3. 構造体触媒反応システムの利点

触媒機能と物質・熱移動制御を融合した構造体触媒システムは、触媒充填型システムが抱える先の課題を解決する。特にスパイラル形構造体触媒は、触媒上に発生する旋回流(Swirl flow)がガス物質移動と熱移動を加速して触媒性能をより一層に高める^{2,4)}。

図2は、スパイラル形触媒の一例であるが、加工したステンレス基材やアルミニウム基材上に Wash-coat 法で触媒成分を塗布している。図3は、スパイラル形触媒に N₂ガスを供給したときの流れの CFD 解析である。基材上の流れの線速度をカラー等高線で表記した。ス



図2 スパイラル形構造体触媒

パイラル形基材を縦に中心で割った(竹割り)状態の基材表面上を見ると、ガス境膜層の厚みは流量が増加するにつれて薄くなる。触媒上での強力な旋回流れの発生は、原料ガスと触媒との接触効率を高め、また反応熱エネルギーの制御力も高める。そのことが、たとえ単位体積当たりの触媒使用量が少なくとも、反応場に高い物質変換力を付与することになる。

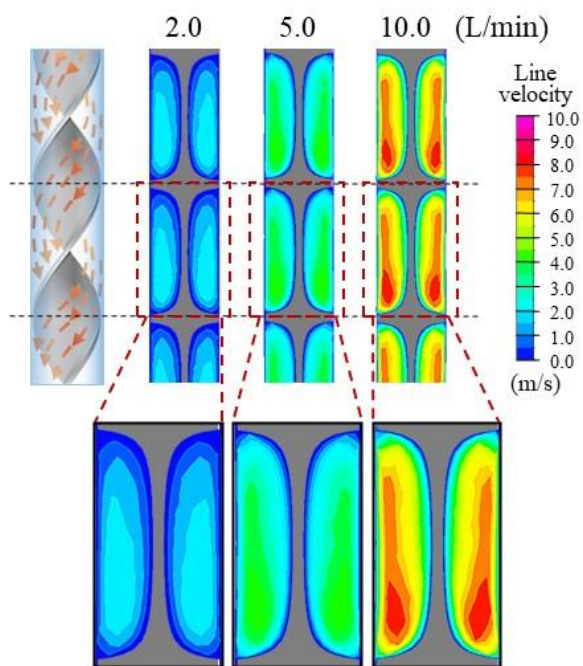


図3 スパイラル形構造体触媒上のガス流れのCFD解析(N₂ガス, 500℃)

3.1 構造体触媒システムの実排出ガスの処理力

図4は、構造体触媒システムで構築したラボレベルのメタン化装置である。装置は反応場を二つ連結した二連式反応器であり、各反応場には触媒成分(Ni/CeO₂やRu/CeO₂)を塗布したスパイラル形構造体触媒を設置した。排ガスの処理量は最大10L/minである。図は小型発電機からの排ガス処理の様子であるが、今回はセメント工場内ロータリーキルンからの実排出ガスを供給した。キルンの排ガス組成は、CO₂:CO:O₂:N₂=15.3:0.2:10.4:74.1 vol% (NO_x: 590 ppm)である。排ガス中にはかなりの酸素が含まれ、そのままの処理では触媒酸化による活性劣化や生成メタンの燃焼が一般的に懸念される。しかし、酸素共存下のメタン化反応では共存酸素がむしろ触媒活性を促進し(水素-酸素の燃焼エネルギーによる反応加速)、生成メタンは燃焼せず、外部加熱なしの室温域でもメタン化反応が進行する。Auto-methanation®現象⁹⁾の発現である。この知見をもとに、キルン実排ガス1.0 L/minにH₂: 0.83 L/minを供給してメタン化特性を評価した。二つの反応場に設置した触媒は、Ru/CeO₂成分を塗布したスパイラル形構造体触媒(11 mm 幅×150 mm, 各3本, 触媒量は各反応場とも1.0 g)である。



① 反応電気炉(2連式) ② ガス混合器 ③ サーマルマスフロー
④ 電気制御系 ⑤ コールドトラップ ⑥ マイクロガスクロマトグラフ
⑦ 湿式ガスメーター ⑧ 冷却水循環装置 ⑨ 水分除去フィルタ
⑩ ガソリン燃焼発電機 ⑪ 水素&酸素発生器 ⑫ ガスポンペ類

図4 スパイラル形構造体触媒装置のメタン化装置

図5は、得られたメタン化処理の結果である。図では、排ガス中のCO₂とCOの物質流量(Initial carbon)を基準とし、処理後(二番目反応場後)の残存CO₂とCOの割合を各設定温度で示した。生成CH₄収率も示した。図から、設定温度100~200℃では排ガス中のCO₂とCOが90~98%の高い効率(トータル分)で削減され、CH₄に変換している。いずれの場合もメタン選択率はほぼ100%であり、生成CH₄の燃焼はない。そして、外部加熱のない室温域でも約85%の高い削減率である。通常メタン化反応は約220℃以上の熱供給が必要であるが、酸素が共存したメタン化反応はこのように200℃以下の温度域で効率的に作動する。特に、外部加熱のない室温域で高い効率性を示したことは、本装置のCO₂削減プロセスとしての価値を高める。それは、反応場の加熱のために0.4~0.5kg-CO₂/kWh(排出係数)のCO₂排出が伴う電力が不要なためである。加えて、200℃以下の工場排熱も利用できる、CO₂処理システムのプロセス強化となる。

酸素共存下で生成CH₄が燃焼しない要因は、可燃性ガスの最小着火エネルギー(Minimum ignition energy, MIE)の

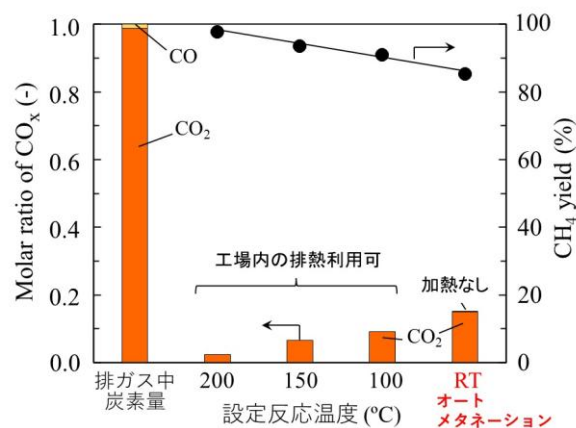


図5 セメントキルン排ガスのメタン化処理特性

序列⁷⁾が考えられる。すなわち、 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 混合ガスのMIEは $\text{CH}_4\text{-O}_2$ 混合ガスのそれよりも一桁小さく、メタン化装置に原料ガスが供給されると瞬時に $\text{H}_2\text{-O}_2$ の燃焼反応が起こり、熱エネルギーが発生する。この場合、ガス流れの整流性を確保することができる構造体触媒システムの利用は、正しく制御された燃焼状態を確保し、その後のメタン化反応へとスムーズな発熱エネルギーの供給を実現する。

3.2 構造体触媒システムの温度分布

構造体触媒反応システムによる高速メタン化処理時の温度制御特性について、図4のメタン化装置による小型発電機からの実排ガス処理から評価した。

図6は、その時の1番目と2番目反応場の実測温度である。発電機からの排ガス量は 2.5 L/min 、組成は $\text{CO}_2:\text{CO}:\text{N}_2=11:5:84\text{ vol\%}$ （炭化水素: 240 ppm ）であり、この排ガスに $\text{H}_2:2.4\text{ L/min}$ と $\text{O}_2:240\text{ mL/min}$ を追加供給して auto-methanation[®]状態で処理した。総ガス量は 5.3 L/min であり、空間速度: $5,600\text{ h}^{-1}$ 、接触時間: 0.6 秒以下の高速処理である。このときの CO_2 転化率は約72%、 CH_4 選択率は100%であり、反応に伴う発熱エネルギーによる反応場の温度上昇が予測される(図中の触媒充填型システムの温度分布はその一例)。しかし、構造体触媒システムでは1番目の反応場で約 500°C 、2番目の反応場で約 430°C の最大温度を示しつつ、ガス流れ方向にかけて全体的に大きく広がった分布である。スパイラル形触媒による旋回流れの物質・熱移動の加速効果が、高速なメタン化処理でも構造体触媒システムの特徴をより魅力的に引き出していることがわかる。

4. CO_2 を合成ガスや固体炭素に変換する触媒反応工学

CO_2 をメタン化反応で CH_4 に変換した後、燃料ガスとして燃やすことが考えられるが、結局 CO_2 が排出されることになる。それを避けるためには、 CH_4 変換プロセスと他の反応プロセスとを組み合わせ、製造した CH_4 をさらに有用な物質へと資源変換することである。例えば、メタン化反応プロセス⇒ドライ改質プロセス⇒固体炭素捕集プロセスとした連結型プロセスは、排ガス CO_2 からのカーボンリサイクルを図る新たな触媒プロセス技術を提供する⁸⁹⁾。

図7にそのリサイクルフローを示す。このプロセスでは産業排出 CO_2 を原料とし、 CH_4 以外にも有用な合成ガスや固体炭素を製造する循環プロセスとなっている。特徴的なことは、メタン化後のドライ改質工程においても CO_2 が必要となるのでメタン化プロセスは必ずしもそのフルパワー化を求めず、むしろ半分のパワーでよい。そのためメタン化反応に必要な H_2 量は量論比：

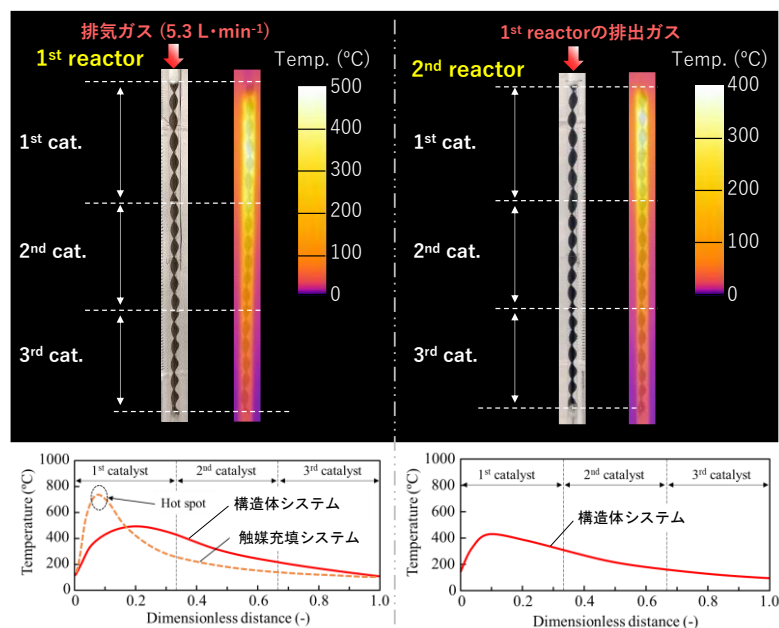


図6 排ガス(小型発電機)のメタン化処理時の器内温度分布

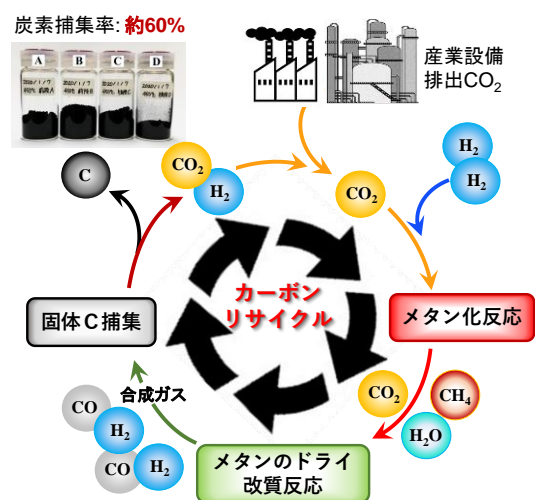


図7 排ガス CO_2 からのカーボンリサイクルを図るプロセス技術

$\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ よりも少ない量で済み、メタン化プロセスのコスト軽減につながる。また、捕集した固体炭素は機能性材料に利用できる。

図8は本概念で構築したラボレベルのカーボンリサイクル装置である。装置は、メタン化反応場⇒ドライ改質場⇒固体炭素捕集場の連結型反応プロセスであり、メタン化場(室温の auto-methanation[®])にスパイラル形構造体触媒($7\text{ mm } \phi \times 100\text{ mm}$ 長, 2本, Ru/CeO_2 触媒の総量: 1.8 g)、ドライ改質場(700°C)にスパイラル形構造体触媒($7\text{ mm } \phi \times 55\text{ mm}$ 長, 6本, Ni/CeO_2 系触媒の総量: 0.9 g)、そして固体炭素捕集場(470°C)に円筒形構造体触媒($25\text{ mm } \phi \times 50\text{ mm}$ 長, 5個, Fe 系触媒の総量: 0.5 g)を設置した。各触媒の還元処理後、模擬排ガス($\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{O}_2:\text{N}_2=20:44:74:2:4\text{ vol\%}$)を流速 2.0 L/min で供給し、各反応

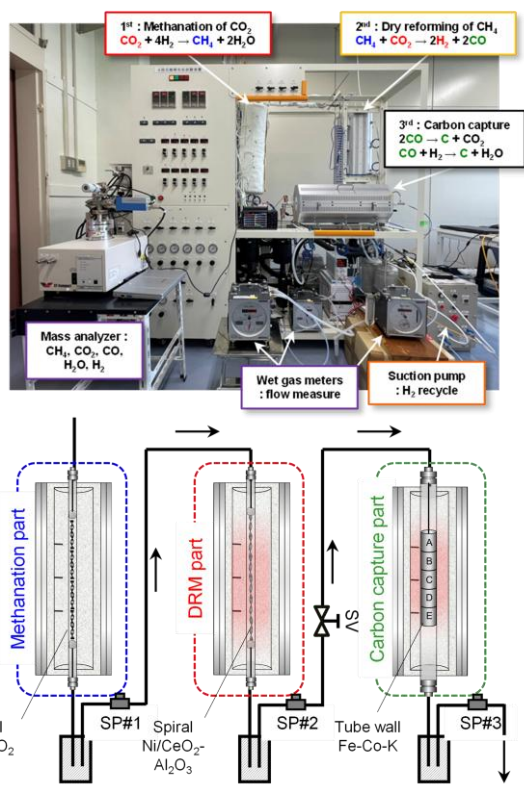


図8 カーボンリサイクルを図る連結型 CO₂処理装置

場の変換特性を評価した。

図9は、ドライ改質場のCO₂転化率について、最初の1hはメタン化場+ドライ改質場で、その後5hをメタン化場+ドライ改質場+炭素捕集場(バルブ連結)で、そして再びバルブを切り替えてメタン化場+ドライ改質場で1h実施したときの結果である。図では、メタン化場に供給する原料ガス中 H₂/CO₂比を変化させている。図から、最初の1時間は安定したドライ改質であり、捕集場と連結することでCO₂転化率は大きく低下した。これは、炭素捕集場において2CO→C+CO₂の不均化反応で固体炭素とCO₂が生成しているためである。このとき同時に CO+H₂→C+H₂Oの還元反応でも固体炭素が析出する。図10は、このときの炭素捕集率 [= 捕集 C の物質質量 (mol/h) ÷ メタン化場に供給した CO₂の物質質量 (mol/h)] である。図から、最適な H₂/CO₂は2.5~3.0であり、メタン化場への H₂供給が量論比以下で充分であることがわかる。このことは H₂使用量の削減になる。そして、捕集用 Fe 系触媒成分の最適化を図ったところ、現在では捕集率60%まで高めることに成功した。

また図11は、捕集した固体炭素の電子顕微鏡写真(捕集温度: 650°C)である。図から、捕集した固体炭素はファイバー状やナノチューブ状で形成されていることがわかり、機能性炭素材への利用などが考えられた。産業プロセスからの排出CO₂ガスを利用する新たな展開性が示唆される。

図12は、メタン化場に投入した原料ガスのエクセル

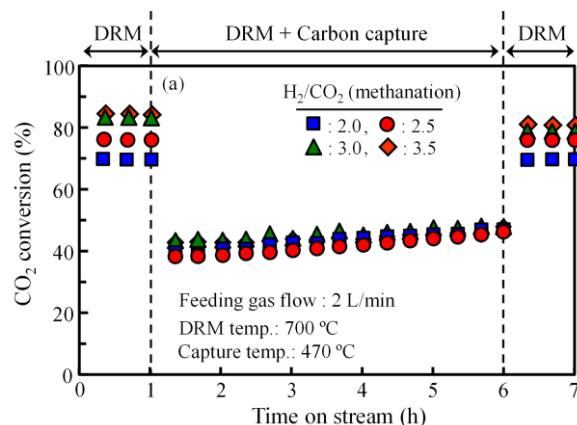


図9 連結型 CO₂処理装置のドライ改質に及ぼす H₂/CO₂比の影響

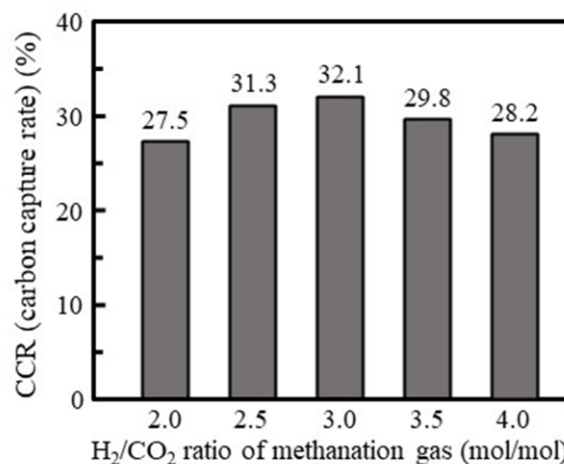


図10 連結型 CO₂処理装置の H₂/CO₂比による固体炭素捕集率の変化

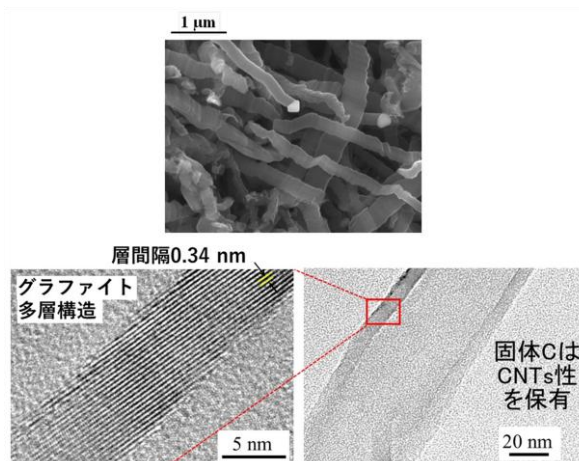


図11 捕集した固体炭素の電子顕微鏡写真(捕集: 650°C)

ギーを基準として、構築した連結型反応システムの各変換工程におけるエクセルギーの変化である。メタン化場ではいずれの H₂/CO₂比もエクセルギーがかなり減少している。メタン化反応だけでは H₂使用の影響が大

きく、CO₂変換としての単独メタン化プロセスはデメリット性が高いと判断される。しかし、ドライ改質場

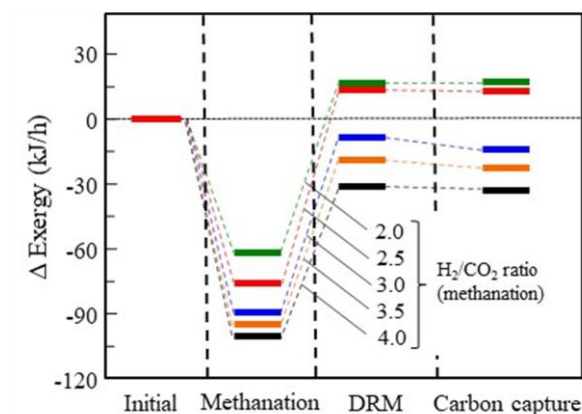


図 12 連結型 CO₂処理装置の各工程におけるエクセルギーの変化

と組み合わせると、有用な合成ガスが製造されるためにエクセルギーが回復する。特に H₂/CO₂が2.5以下では投入ガスのエクセルギー以上に回復している。固体炭素捕集場でもエクセルギー値は維持されており、産業プロセス排出のCO₂をこのような連結型反応システムで処理することのメリットが伺える。

このような一連のCO₂の資源変換を大量かつ高効率に実施するには、構造体触媒システムの優れた物質移動性と高い熱制御性の採用がキーポイントである。特に、スパイラル形触媒の反応工学的な特性(Swirl flow 効果)はその機能特性をより加速する。従来の触媒充填型反応システムでは成し得ない変換技術を提供することが考えられる。

5. 結言

大量な温室効果ガス(CO₂や CH₄など)の工業的な処理プロセスの構築では、触媒化学と反応工学の学理を融合したアプローチが重要であることを講演者の例を挙げて紹介した。一方、ここ数十年において両学理の乖離が叫ばれて久しく、触媒化学はよりミクロ(ナノ)な領域を、反応工学はよりマクロ(バルク)な領域を指向する傾向にある。今後のSDG'sの目標達成やCOP会議の約束草案の実現、そして2050年までのCO₂排出ゼロ宣言を勘案すると、この乖離領域を対象としてこれまで以上に両学理の融合化を図った触媒変換技術の開拓が求められている。今回の構造体触媒システムによるCO₂のメタン化反応やドライ改質反応、そして固体炭素捕集の技術は、そのような変換技術の一例になるものと考えている。当然、この触媒システムを実際に構築し、社会実装するまでには多くの課題解決が求められるが、2030年までの時間がない現在においてはとにかく新しい一歩を踏み出す必要があるだろう。関係の皆様方からの貴重なご意見をいただきつつ、今後の展開に反映した

いと考えている。

<謝辞>

本研究の基軸となる触媒反応工学の学理分野に導いていただいた五十嵐 哲先生(工学院大学名誉教授)に衷心より感謝を申し上げます。先生のご指導とご鞭撻によりまして、今回の石油学会賞を拝受することができた次第です。また、本研究推進においては研究室スタッフの皆様方、ならびに多くの学生諸子に多大なるご協力をいただきました。この場を借りて深く御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/carbon_recycle_rm/pdf/20230623_01.pdf
- 2) Nature, Index Energy, Solid Steps towards Carbon Capture, 20 March 2025.
- 3) D. Schlereth, O. Hinrichsen, *Chem. Eng. Res. Design*, 92, 702 (2014).
- 4) C. Fukuhara, S. Ratchahat, A. Kamiyama, M. Sudoh, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, **48/5**, 441 (2019).
- 5) M.S. Hossain, H. Akama, P. Verma, R. Watanabe, C. Fukuhara, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **56/1**, 2182628 (2023).
- 6) C. Fukuhara, S. Ratchahat, Y. Suzuki, M. Sudho, R. Watanabe, *Chem. Lett.*, **48/3**, 196 (2019).
- 7) Lewis, B., Elbe, G. V., "Flames and Explosions of Gases, 2nd ed.", 335 (1961) Academic Press New York San F. London.
- 8) C. Fukuhara, Y. Matsui, M. Tanebayashi, R. Watanabe, *Chemical Engineering Journal Advances*, **5**, 100057 (2020).
- 9) 福原, 赤間, 渡部, 石油学会第 54 回石油・石油化学討論会広島大会, **2F11** (2024).