

題名	二酸化炭素からメタン等を合成する触媒及びシステムに関する研究		
実施者	東海国立大学法人 名古屋大学	期間	2022/4~2023/3

### 課題

#### <取り組んだ課題>

- ①リサイクル料金低減（ASRの削減、処理費低減等）
- ②自動車の新素材、新技術採用へのリサイクル対応（軽量化、電動化等）

#### <目的>

自動車シュレッダーダスト（Automobile Shredder Residue: ASR）のリサイクルのため、サーマルリサイクル時の焼却排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>を樹脂原料化することを目指し、CO<sub>2</sub>のメタネーション反応によって得られるメタンをエタンに変換する有価物化プロセス(図1)の開発を行う。

#### <課題>

- ①メタネーション触媒反応速度向上の検討
- ②ASRから排出される二酸化炭素を利用したメタン化のプロセスシミュレーション
- ③ASRから排出される二酸化炭素を利用したオレフィン化のプロセスシミュレーション

#### <取組体制>

名古屋大学 未来社会創造機構  
 教授 則永 行庸  
 特任講師 中村 真季  
 博士1年生 島田 大輝

日産自動車総合研究所  
 白鳥一幸、伊藤淳二、戸田貴子

#### <取り組み>

- ① CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>Oへの高選択率・高転換率触媒の開発
- ② CO<sub>2</sub>のメタン化（CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O）における反応方法の検討
- ③ メタンからエタン（エチレン）への反応方法の検討

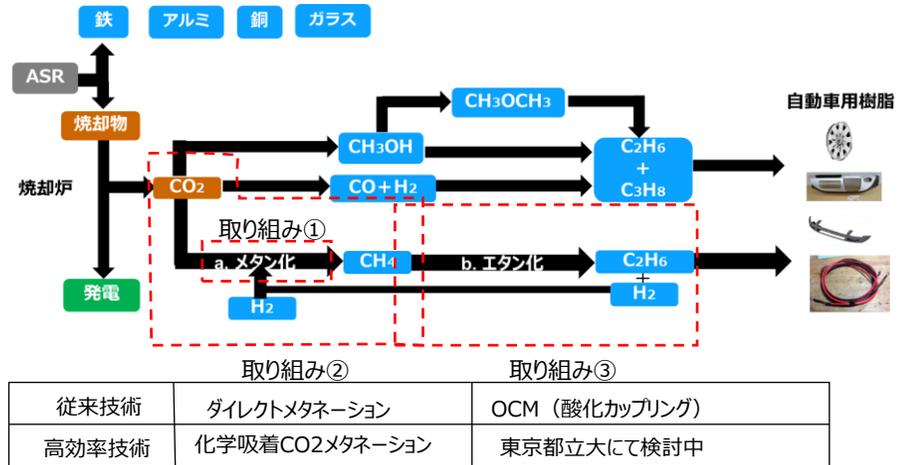


図1 ASR焼却排ガスの有価物化プロセス

#### 取り組み① :

#### CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>Oへの高選択率・高転換率触媒の開発

CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:4の量論比でメタネーション反応の実験を行ったところ、2%Ni-2%Co/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒がCO<sub>2</sub>転換率・CH<sub>4</sub>選択率が高活性であった（図2）。また反応熱により高温に触媒がさらされると、メタンの選択率が下がる傾向があることに対し、Coを用いた複合金属では高温域においてもメタンの選択率をさがらなかった。

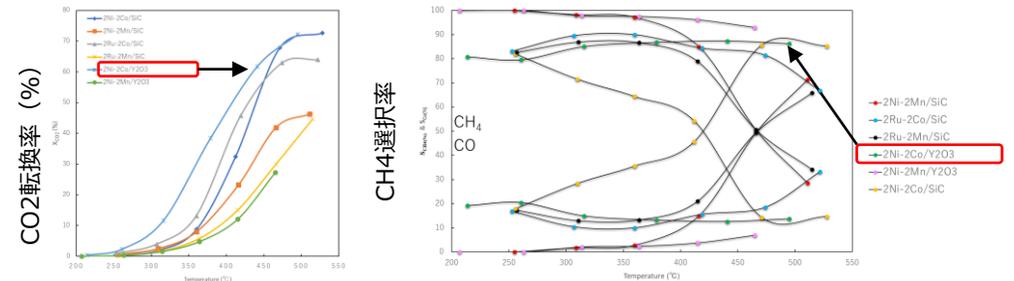


図2 メタネーション反応結果

題名	二酸化炭素からメタン等を合成する触媒及びシステムに関する研究		
実施者	東海国立大学法人 名古屋大学	期間	2022/4~2023/3

**結果**

**取り組み②：  
CO<sub>2</sub>のメタン化 (CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O) における  
反応方法の検討**

反応方法を以下の様に直接行う方法と、化学吸収させて行う方法を検討した。ダイレクトメタネーションのCH<sub>4</sub>の収率は40.7%，CO<sub>2</sub>化学吸収メタネーションのCH<sub>4</sub>の収率は88.3%となった。(図3、図4は概略図、図5、図6は検討図)ダイレクトメタネーション(断熱型反応器)において、反応器のコストは低く、反応器設計の最適化として、反応器を多段化することで、ΔTの縮小や平衡転化率の向上を図れる可能性を示唆した。触媒は160℃以上で反応開始し、ピーク温度の700℃付近までの耐熱性の高い触媒が求められる。またダイレクトメタネーションをShell & Tube型反応器で設計する場合、プラントのコストは断熱型よりも高くなるが、触媒に求められる機能はCO<sub>2</sub>化学吸収メタネーションと同様で触媒への負荷はやや緩和される。

一方CO<sub>2</sub>化学吸収メタネーション(Shell & Tube型反応器)において、CO<sub>2</sub>吸収塔など前処理装置が必要となるため最もコストが高くなる。しかし触媒については、反応温度が中低温領域になるため、律速は化学平衡ではなく反応速度となる。CO<sub>2</sub>の高転化率を達成するにはこの中低温領域での高活性な触媒が求められる。断熱型反応器の触媒に比べると、温度的にマイルドになる分、開発のハードルは低い。



図3\_ダイレクトメタネーションシミュレーションシステム概略図

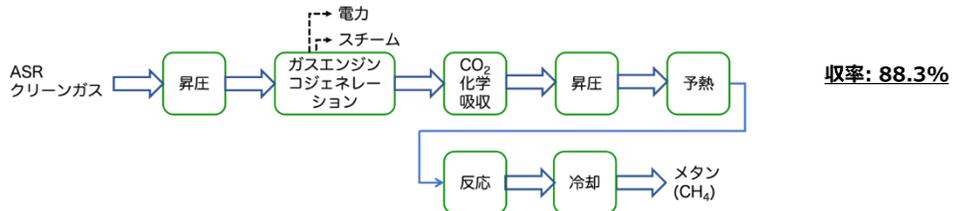


図4\_化学吸着CO<sub>2</sub>メタネーションシミュレーションシステム概略図

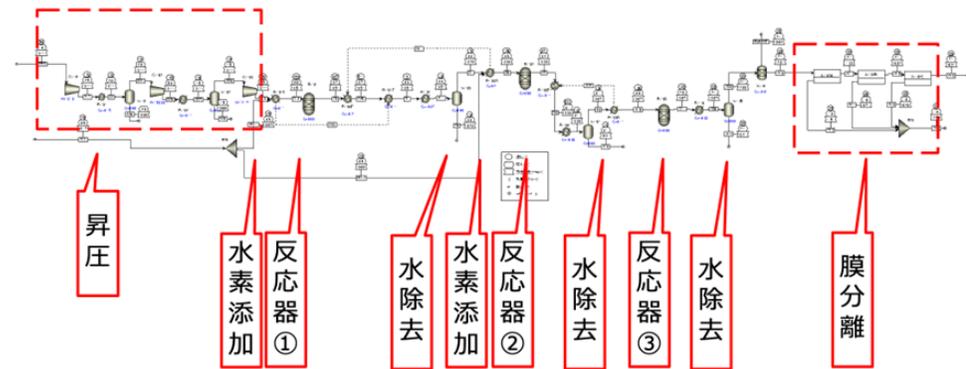


図5\_ダイレクトメタネーションシミュレーションシステム

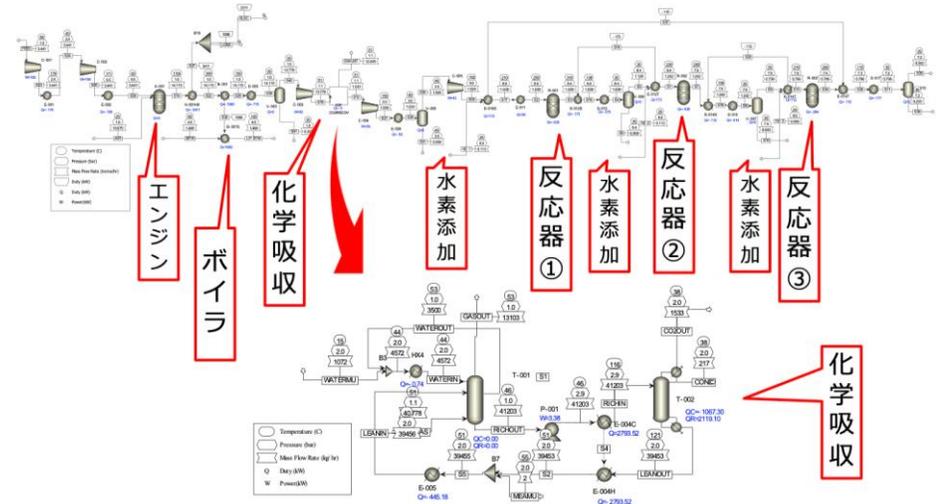


図6\_化学吸着CO<sub>2</sub>メタネーションシミュレーションシステム

題名	二酸化炭素からメタン等を合成する触媒及びシステムに関する研究		
実施者	東海国立大学法人 名古屋大学	期間	2022/4~2023/3

## 結果

### 取り組み③： メタンからエタン（エチレン）への反応方法の検討

ASRから排出される6-8%の二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）をメタン(CH<sub>4</sub>)に転換し、その後CH<sub>4</sub>と酸素(O<sub>2</sub>)を高温で反応をさせるメタン酸化カップリング(OCM: Oxidative Coupling of Methane)を経てオレフィンを生成するプロセスを構築した。OCMのプロセスシミュレーションの概略図を図7に、系統構成を図8に示す。これはV. Spallinaら（2017）の報告を参考にプロセスを設計、シミュレーションを実施した。

OCM, CO<sub>2</sub> remove, セパレータユニットを経て、最終的にC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のモル分率は3.2%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のモル分率2.1%となった。反応器温度を800℃, 850℃, 870℃の場合、高温であるほどC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のモル分率は高い結果を得た(図9)。しかし、現状のプロセスフローではC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>への転換効率は低く、生成ガスのリサイクルを含むプロセスの改善が必要である。

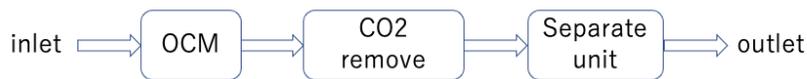


図7\_OCMにおけるシミュレーションシステムの概略図

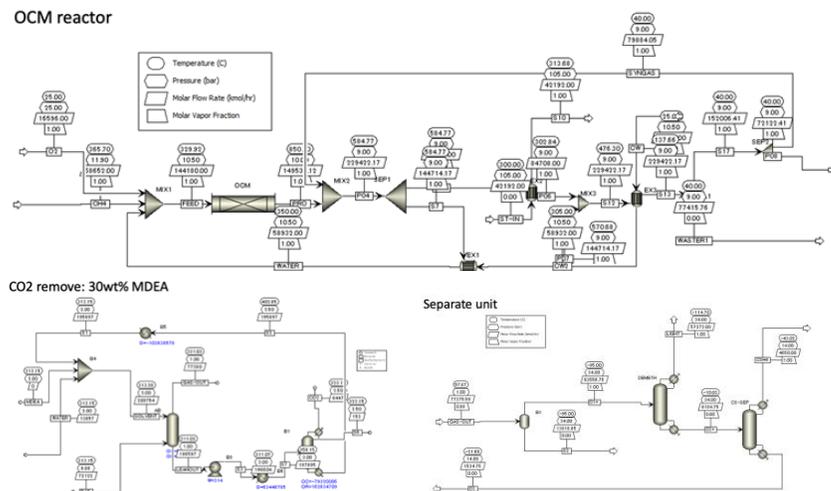


図8\_OCMにおけるシミュレーションシステムの概略図

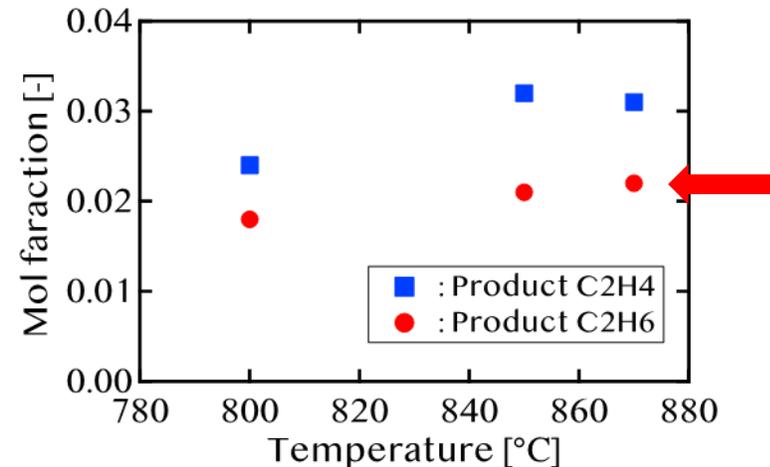


図9\_反応温度と生成モル分率

### <将来の展望>

自動車シュレッダーダスト（Automobile Shredder Residue: ASR）のリサイクルのため、サーマルリサイクル時の焼却排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>をメタネーション反応によってメタンとし、得られたメタンをエタンに変換することで自動車に使用する樹脂原料作成技術の開発

### 次年度以降の取り組み

- 東京都立大：  
メタンをエタンに変換する有価物化プロセスの量子効率およびエタン選択率の向上
- 名古屋大：  
シミュレーションによる最適プロセス提案およびコスト試算

### 最終的なアウトプット（2024年3月）

自動車シュレッダーダスト（Automobile Shredder Residue: ASR）のリサイクルのため、サーマルリサイクル時の焼却排ガスに含まれるCO<sub>2</sub>を樹脂原料化するためのプロセス提案。