

2023年3月31日

## 報告書

実施期間 2022年7月28日～2023年3月31日

# 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共同研究

国立大学法人東海国立大学機構

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

# 概要

## 名称

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共同研究

## 実施期間

2022年7月28日～2023年3月31日

## 開発/調査 代表者

名古屋大学 未来社会創造機構

教授 則永 行庸

## 実施者

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

## 目的

- ① ASR から排出される二酸化炭素からメタン等を合成する触媒の開発
- ② ASR から排出される二酸化炭素からメタン等を合成するシステムの研究開発

## 実施内容

- ① オートメタネーションを目指した触媒の転換率の提示
- ② ASR 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
- ③ ASR 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

## 成果

- ① CH<sub>4</sub> 選択率が高温域でも安定した触媒による転換率の提示
- ② プロセスシミュレーションによるメタン化の経路と問題点の提示
- ③ プロセスシミュレーションによるオレフィン化の経路と問題点の提示

## 目次

### 第一章 研究の背景

自動車シュレッダーダスト(Automobile Shredder Residue: ASR)は燃焼した際に排出されるCO<sub>2</sub>(排出量 ASR1t あたり 1.2t)を有価物に変更することでカーボンニュートラルへの貢献を目指す。第一段階として ASR 排ガス中の CO<sub>2</sub> をメタンに転換、その後 CH<sub>4</sub> をエタンに転換する最適なプロセスを考案するための問題点を解決する。ASR 排ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度は 6~8%と低い。CO<sub>2</sub> と水素(H<sub>2</sub>)の反応を促進するために触媒を用いる。ASR 排ガス中には CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> 以外にも一酸化炭素(CO), CH<sub>4</sub>, 酸素(O<sub>2</sub>), 窒素(N<sub>2</sub>)が混合しているため、ASR 排ガス組成に耐えうる触媒の開発が必要となる。さらに、希薄な CO<sub>2</sub> と再エネ由来の H<sub>2</sub> のメタネーションを実施する場合のプロセス上における課題の解決が必要となる。

### 第二章 ASR から排出される二酸化炭素からメタン等を合成する触媒の開発

ASR 排ガスに対応する触媒の開発を行い、幅広い温度帯において高転換率(90%)が可能となる触媒を目指す。一般的に高い変換効率を有する反応器を設計するには、最適な熱伝達を有する触媒層が必要である。高い触媒活性と最適な熱伝達性を得るためには、触媒の活性金属と担体材料が重要となる。そのため、CO<sub>2</sub> メタネーション反応を促進するためには数多くの触媒が設計・研究されている。通常 CO<sub>2</sub> メタネーション触媒の活性成分はメソポーラス金属酸化物や金属に担体されたⅧ族繊維金属触媒 (Ni,Fe,Co,Ru,Rh 等)にて構成されている。特に Ni と Ru はこのグループの金属として非常に利用されている。Ni と Ru は還元状態の水素を効率よく解離させ、さらに金属単体に吸着した CO<sub>2</sub> と反応させることができる。Ni 系触媒は、高い固有の活性、安価、高いメタン選択性から他の金属と比較して広く研究対象として扱われていた。一方、Ru 系触媒はテイオナンでの活性や選択性に優れていることが特徴として扱われている。また、高発熱・吸熱反応では、反応器内の半径方向の温度勾配や、反応中に発生する触媒層のホットスポット現象を防ぐために、高い熱伝導率を持つ担体材料が重要である。炭化ケイ素 (SiC)、金属モノリス、カーボンなどの高熱伝導性材料は、アルミナ、シリカ、ゼオライトなどの従来のセラミック担体よりも、メタネーション反応に有望である[1, 8]。CO<sub>2</sub> メタネーションで用いられる金属酸化物担体としては、SiO<sub>2</sub> (シリカ)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ)、CeO<sub>2</sub> (セリア) が代表的である。特に CeO<sub>2</sub> は、酸化還元 (還元と酸化) の性質を持ち、還元状態から酸化状態へ、あるいは酸化状態から還元状態へ容易に移行することができる特異な性質を持っています。この特異な性質と、高い酸素輸送能力が相まって、CeO<sub>2</sub> を触媒の担体として利用することが期待されている。

Hammer らは、単結晶の表面に別の金属を添加すると、2つの金属表面の相乗効果により、その電子構造や幾何学構造が変化することを報告しています。したがって、CO<sub>2</sub>メタン化において、第二の金属をプロモーターとして用いてバイメタル触媒を形成することは、モノメタル触媒の触媒性能（低温活性や選択性）を向上させる有効な方法となり得る。しかし、その候補としてPd, Ru, Ptなどの貴金属が挙げられているが、これらの金属は高価であること、高温でのシンタリングの問題があることから、実用化には限界がある。それゆえ、低コストの金属プロモーターを探索することは、継続的な要件である。この点、Co, Fe, Mn, Cu, La, Ce, Moは、NiやRuベースの触媒の触媒活性と安定性を高めるために、第二の金属として利用した。しかしNiやRu触媒は様々な文献で研究されているが、その担持量、触媒量、促進剤の影響、CeO<sub>2</sub>やSiCでのバイメタル組み合わせの性質などはまだ十分に解明されておらず、不明な点が多いため、より詳細に検討する必要がある。本研究では、CeO<sub>2</sub>およびSiCに担持したNi-MおよびRu-M（M = Co, Mn）系バイメタル触媒に対する第二金属（M = Co, Mn）の影響を検討した。

## ① 触媒作製方法

### ① -1 材料

金属担体として、酸化セリウム(IV) (CeO<sub>2</sub>, 富士フィルム和光純薬), 炭化ケイ素 (SiC, 高純度化学研究所), 酸化イットリウム (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 富士フィルム和光純薬) を用いた。金属前駆体は、ニッケル(II) 硝酸塩六水和物 (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), ルテニウム(III) 塩化物水和物 (RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich), コバルト(II) 硝酸塩六水和物 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) 塩化マンガン(II) 四水和物 (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 富士フィルム和光純薬) を用いた。すべての化学物質は、特に明確でない限り、さらに精製することなく、受け取ったまま使用した。

## ① -2 触媒の合成

モノメタル触媒は超音波アシスト湿潤含浸法により、バイメタル触媒は超音波アシスト湿潤共含浸法により調製した(図 1)。本研究では、ニッケル (II) 硝酸塩六水和物と塩化ルテニウム (III) 水和物をベースとして用い、第二金属の添加にはコバルト (II) 硝酸塩六水和物と塩化マンガン (II) 四水和物を用いた。まず、室温にて前処理した担体 CeO と SiC を、適切な濃度の硝酸ニッケル、塩化ルテニウム、第二金属の硝酸塩または塩化物塩の金属前駆体水溶液に 30 分間含浸させた。その後、含浸させたものを、超音波発振器を用いて 30 分間超音波処理した。次に、完全な蒸発が起こるまで混合物を 80 °C、250~350rpm で 4 時間攪拌した。含浸した混合物を 110 °C で一晩乾燥させた後、最後に静止空気炉で 500 °C、加熱速度 1 °C/min で 4 時間焼成した。ニッケルおよびルテニウムの理論担持量は 2 wt.%、コバルトおよびマンガンのプロモーター担持量は 2 wt.% とした。本研究では、調製した触媒をそれぞれ xNi/support, xRu/support, xNi-yM/support, xRu-yM/support とし、x と y はバイメタル触媒における Ni, Ru, (M = Co, Mn) の wt%を示す。

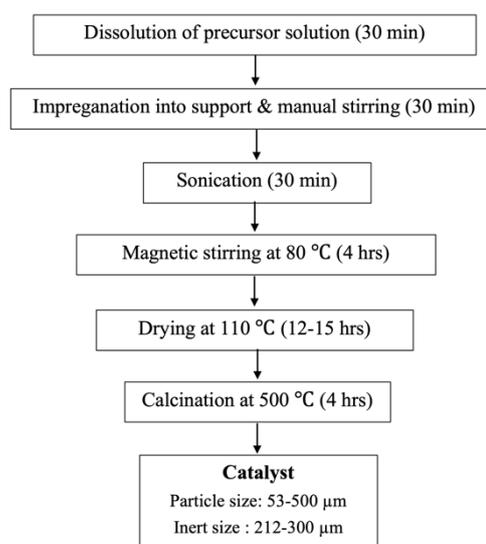


図 1 触媒作成方法

## ② 触媒活性評価方法

### ② -1 試験装置

加圧加熱条件下でメタネーション反応速度を測定するために高圧ガス流通系触媒固定床反応器を用いて実験を実施した(図 2)。表 1 に、本装置を構成する各機器の仕様をまとめる。高圧ガスは、原料と生成ガスである H<sub>2</sub> (純度 99.99%)、CO<sub>2</sub> (99.9%)、CH<sub>4</sub> (99.5%) と、反応による総モル変化を追跡するためのトレーサーガスである Ar、ページ用 N<sub>2</sub> のガスボンベを接続した。もう一つの主な生成物である水蒸気は、送液ポンプにより水を供給し、200 °C に予熱した反応器上流の気化器で蒸気として入口ガスと混合される。反応器は、中心部に焼結フィルターを付けた φ 5 mm の管型石英反応管を、加熱時均一な温度分布を有するための SUS316 製ジャケット管に挿入する縦型 2 重管である。石英管の中心部フィルターに 10 mg の触媒を石英ウールで固定し、反応器を電気炉により所定の温度に加熱することにより温度を制御する。このとき、粒径 53~500 μm の触媒を使用し、温度制御に用いた熱電対は、

SUS316 製ジャケット管の縦方向中心部の外壁にアルミナの鞘管を介して接触している。触媒層の直上および直下に設けた熱電対で反応熱による温度変化を測定する。生成した水蒸気の凝縮を防ぐために反応器下流側も加熱し、150°Cを保持する恒温槽で電氣的に制御される六方弁を切り替えることで生成ガスをサンプリングする。恒温槽内サンプリングバルブにより 1 mL の出口ガスを分析する。また、恒温槽内六方弁の上流側に設けている背圧弁により反応管内全圧の制御が可能である。生成ガス組成は 2 台のガスクロマトグラフィー（株式会社島津製作所製 GC2014）を用いて測定する。一つの GC は Sunpak-A パックドカラム（信和化工株式会社製）を用いて水蒸気生成量を、もう一つの GC は Shincarbon-ST（信和化工株式会社製）パックドカラムを用いて残りの生成ガスを測定する。図 3 に、ガスクロマトグラムの一例を示す。

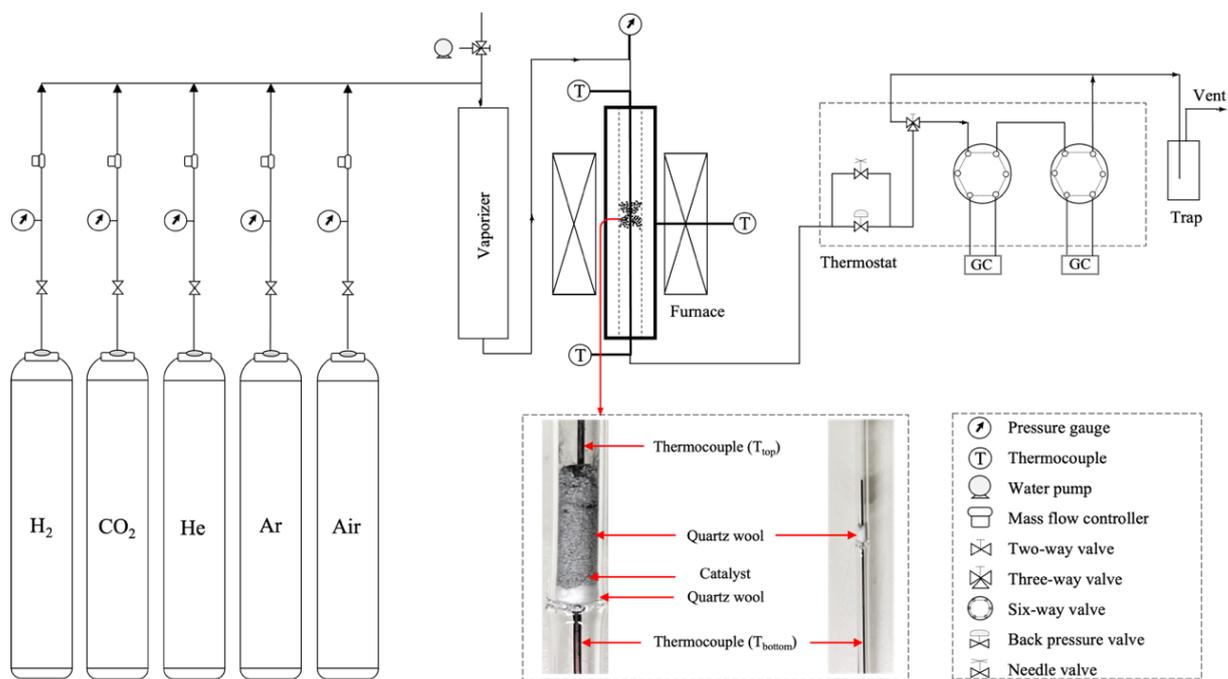


図 2 高圧ガス流通系触媒固定床反応装置（上）と概略図（下）

表 1 装置構成機器

機器名称	メーカー（型式）
気化器	大洋システム φ19×L250 SUS316 管
ジャケット管	大洋システム φ19×L500 SUS316 管
反応管	大洋システム φ12(O.D.)×L500 石英管
電気炉	アサヒ理科
マントルヒーター	大洋システム
リボンヒーター	東京技術研究所
質量流量計	ヘンミ計算尺（HM1171B10DS, HM1171B09ZS, HM1171B05FS）
送液ポンプ	日本精密化学（NP-KX-201）
熱電対	東洋熱化学（TS-2-K-1-2-1.6-B-316-150, TS-2-K-1-2-1.6-B-316-250, TS-2-K-1-2-1.6-B-316-400, TS-2-K-1-2-1.6-B-316-300）
温度調節器	キーエンス（UT150-VN-AL, UT150-AN-AL-RS）
圧力計	日新計器（50DRM2-S01N-G2-1.6Mp-SUS, 50DRM2-S01N-G2-0.4Mpa-Bs）
圧力伝送器	センシズ（JW-6200-001MP）
背圧弁	GO Regulator Inc.（BP3-1A11C5I11C）
減圧弁	ヘンミ計算尺（RD2210A4421）
電磁弁	CKD（AB41-02-3-J00B-AC100V, AB42-02-1-J00b-AC100V）
三方空気作動弁	Swagelok（SS-83XTS4-31SHT）
六方空気作動弁 （サンプリングバルブ）	Valco（A36UWE）
ストップバルブ	Swagelok（SS-41GS2A, SS-41GS2）
ニードルバルブ	Swagelok（SS-31RS4）
ガスクロマトグラフ	島津製作所（GC2014）
パッキドカラム	信和化工（Shincarbon-ST, Sunpak-A）

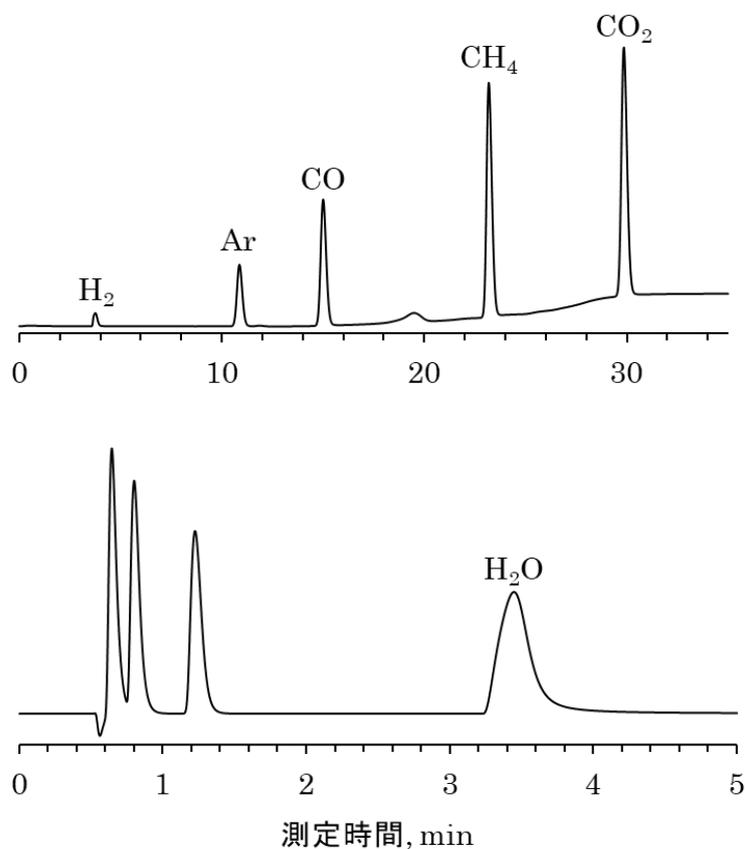


図 3 ガスクロマトグラムの一例 (炉温度 250°C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4/1 v/v)

## ②-2 試験条件

触媒性能は、大気圧で作動する固定床流通反応器で測定を実施した。反応器は、管状炉 (5 mm  $\phi$  x 300 mm 石英) 内に垂直に設置した。プログラム可能な温度コントローラーを備えた [8]。さらに、反応中温度の計測および制御をするために、2つの K 型熱電対 ( $d = 1.5$  mm) を触媒床の中央に設置した。調製した触媒の活性試験は 250 ~ 550 °C (昇温ステップ: 50 °C 毎) で実施し、各ステップ間の加熱速度は 3 °C/min でした。反応ガスを予熱し、反応中に生成する水の凝縮を避けるために、反応器後のすべての配管を 200 °C に加熱した [6]。通常、粉末状の新しい触媒 (106 ~ 500 メッシュ) 20 mg を不活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (212 ~ 300 メッシュ) 180 mg と混合して、等温固定床条件を確保し、それによってホットスポット現象を防止した。充填密度の局所的な変動によるバイパス流を防ぐために、反応器のガラスフリットは石英ウール層で固定した。触媒測定の前に、触媒を 30 vol.% H<sub>2</sub>/Ar ガス混合物 (70 mL/min) , 室温から 500 °C まで昇温速度 4 °C/min の条件下で触媒を水

素還元した。水素還元が終了後、触媒を指定の設定温度まで冷却し、CO<sub>2</sub> を 12 mL/min, H<sub>2</sub> を 51 mL/min, Ar を 7 mL/min, 合計 70 mL/min の供給ガスとし反応器に導入した。一方、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ≧ 4 の化学量論的反応物比では、Ar はマスバランス校正のための内部標準として使用される不活性バランスガスとして機能し、さらに、CO<sub>2</sub> メタン化反応（本質的に発熱性であるため）の熱暴走を防止する。反応のガス時空間速度（GHSV = 12,000 hr<sup>-1</sup>）は、触媒床の体積（0.35 cm<sup>3</sup>）と反応物の総流量（70 mL min<sup>-1</sup>）に基づいて計算した。出口ガス状生成物は、6 方弁を切り替えることにより、定常状態で 90~120 分間運転した後、35 分ごとに各温度で定量的ガスクロマトグラフシステム(GC)によってオンライン分析を行った。熱伝導率検出器 (TCD) と炎イオン化検出器 (FID) を備えた 2 台のガスクロマトグラフ (GC2014, 島津製作所) と、信和化学工業株式会社から購入した充填カラム (Sunpak-A および Shincarbon-ST) を使用した。これらの GC は CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, を検出する。CO<sub>2</sub> メタン化性能（触媒活性と安定性）は、CO<sub>2</sub> 変換率(XCO<sub>2</sub>), CH<sub>4</sub> (SCH<sub>4</sub>) および CO (SCO) に対する選択性, CH<sub>4</sub> (YCH<sub>4</sub>) の収率, および反応器入口と出口でのモル流量を使用して評価した。上述するパラメータを特徴付けるために、式を次のように定義した。

$$\text{CO}_2 \text{ Conversion } (X_{\text{CO}_2}, \%) = \frac{[\text{F}_{\text{CO}_2}]^{\text{in}} - [\text{F}_{\text{CO}_2}]^{\text{out}}}{[\text{F}_{\text{CO}_2}]^{\text{in}}} \times 100$$

$$\text{CH}_4 \text{ Selectivity } (S_{\text{CH}_4}, \%) = \frac{[\text{F}_{\text{CH}_4}]^{\text{out}}}{[\text{F}_{\text{CH}_4}]^{\text{out}} + [\text{F}_{\text{CO}}]^{\text{out}}} \times 100$$

$$\text{CO Selectivity } (S_{\text{CO}}, \%) = \frac{[\text{F}_{\text{CO}}]^{\text{out}}}{[\text{F}_{\text{CH}_4}]^{\text{out}} + [\text{F}_{\text{CO}}]^{\text{out}}} \times 100$$

$$\text{CH}_4 \text{ Yield } (Y_{\text{CH}_4}, \%) = \frac{[\text{F}_{\text{CH}_4}]^{\text{out}}}{[\text{F}_{\text{CO}_2}]^{\text{in}}} \times 100$$

さらに、TOF は、単位時間あたりの触媒活性部位のモルごとに変換された CO<sub>2</sub> のモル数を示し、各触媒の表面原子は活性部位であると予想されます。したがって、CeO<sub>2</sub> および SiC 上でサポートされる CO<sub>2</sub> 変換反応のターンオーバー頻度 (TOF) は次のように定義した。

$$\text{TOF}(\text{s}^{-1}) = X_{\text{CO}_2} \times \left(\frac{\text{F}_{\text{CO}_2}}{\text{W}_{\text{cat}}}\right) \times \left(\frac{1}{\text{N}_s}\right)$$

また、W<sub>cat</sub> は触媒の重量 (gm), N<sub>s</sub> は触媒 1g あたりの活性サイトの数 (mol gm<sup>-1</sup>) である。このほか、触媒活性の向上は、以下の式で算出した。

$$\text{Enhancement} = \frac{(\text{X}_{\text{CO}_2} \text{ achieved by bimetallic catalyst})}{(\text{X}_{\text{CO}_2} \text{ achieved by reference catalyst using the same support})}$$

結果の再現性を得るために、各触媒について実験を繰り返し、その平均値を考慮した。報告されたデータポイントの格差は、 $\pm 5\%$ の実験誤差の差で報告であった。

### ③ 触媒活性評価結果

#### Ni,Ru-monometal 触媒における、反応速度試

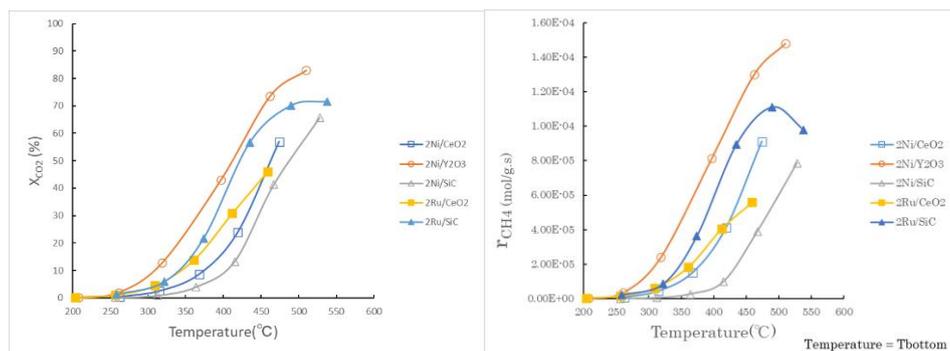


図 4 Ni および Ru 触媒における、CO<sub>2</sub> 転化率( $X_{CO_2}$ ) と CH<sub>4</sub> 反応速度( $r_{CH_4}$ ) の変化

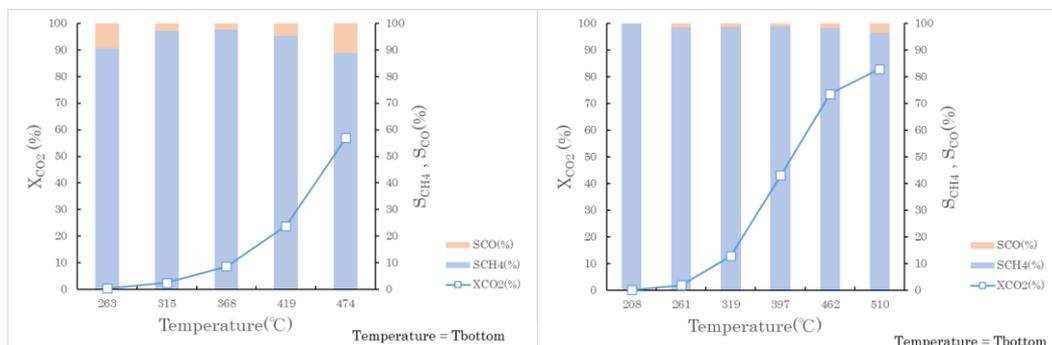


図 5 2Ni/CeO<sub>2</sub> における、CO<sub>2</sub> 転化率( $X_{CO_2}$ ) および CH<sub>4</sub> 選択率( $S_{CH_4}$ )の変化

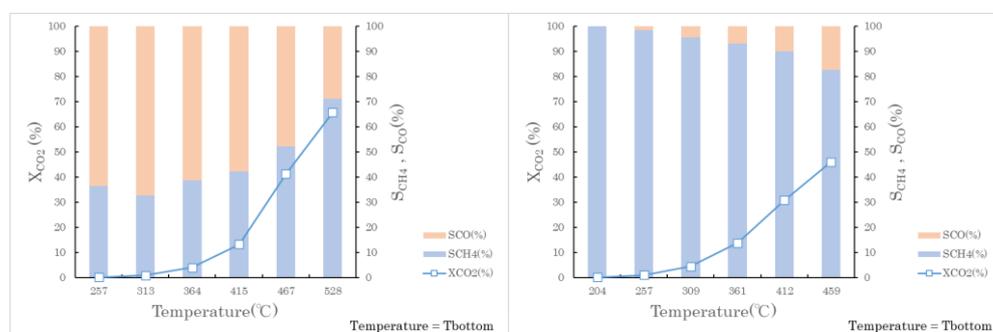


図 6 2Ni/SiC における、CO<sub>2</sub> 転化率( $X_{CO_2}$ ) および CH<sub>4</sub> 選択率( $S_{CH_4}$ )の変化

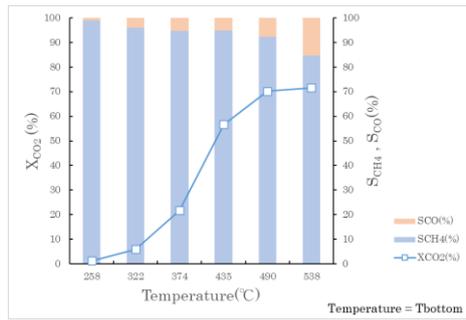


図 7 2Ru/SiC における, CO<sub>2</sub> 転化率(XCO<sub>2</sub>) および CH<sub>4</sub> 選択率(SCH<sub>4</sub>)の変化

Co,Mn および Cu 触媒における, 反応速度試験結果

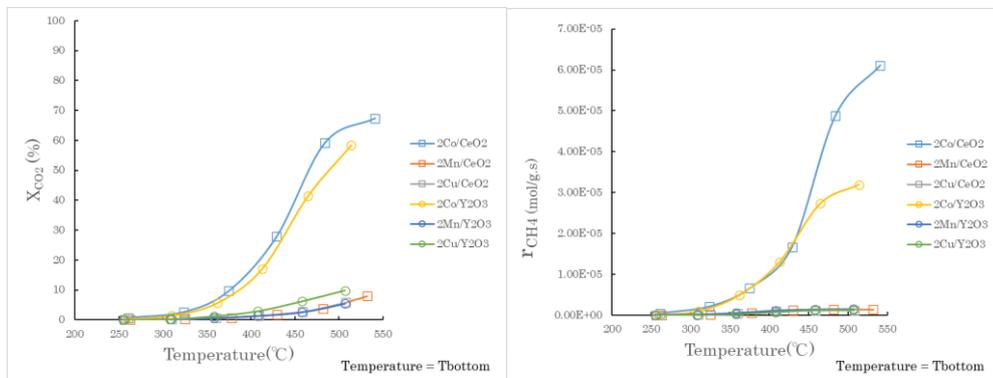


図 8 Co,Mn および Cu 触媒における, CO<sub>2</sub> 転化率(XCO<sub>2</sub>)CH<sub>4</sub> 生成速度(rCH<sub>4</sub>)の変化

Ni,Ru-bimetal 触媒における, 反応速度試験結果

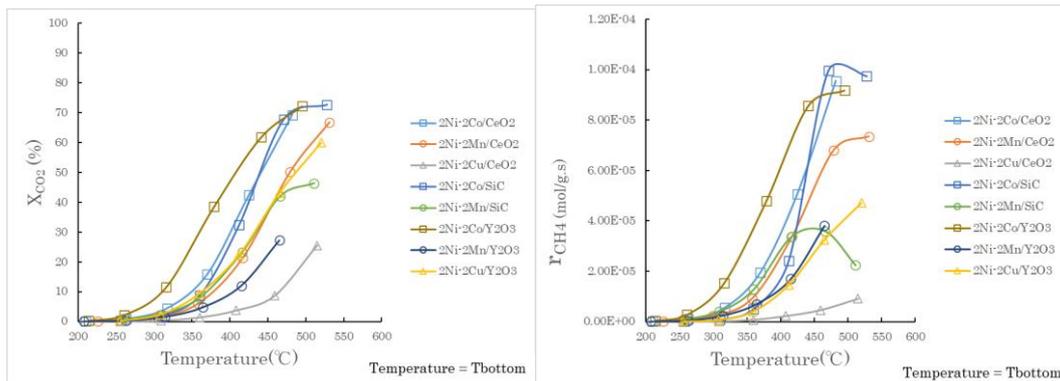


図 9 Ni-bimetallic 触媒における, CO<sub>2</sub> 転化率(XCO<sub>2</sub>) 及び CH<sub>4</sub> 反応速度(rCH<sub>4</sub>)の変化

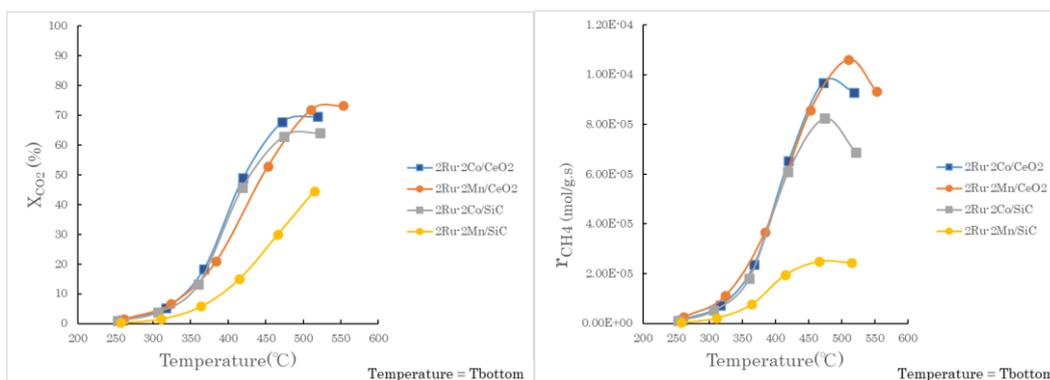


図 10 Ru-bimetallic 触媒における，CO<sub>2</sub> 転化率(X<sub>CO2</sub>) 及び CH<sub>4</sub> 反応速度(r<sub>CH4</sub>)の変化

### 触媒活性評価化から得られた転換率等のまとめ

様々な触媒を作成し 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。

ものメタル触媒では 2%Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の触媒が、またバイメタル触媒は 2%Ni-2%Co/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒が高活性であることを示唆した。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下げないことを示唆した。

## ASR 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

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>)化する場合の転換率を最大とする反応プロセスの設計を目的とする。以下、プロセスを二種類提案した。

- 1) **ダイレクトメタネーション**：ASR のクリーンガスを直接メタン化反応器へ導入し、メタネーションを実施
- 2) **化学吸収+メタネーション**：ASR のクリーンガスの CO<sub>2</sub> 濃度をコジェネエンジンをうい 98%まで上昇させたのちにメタネーションを行う

上記の 2 種類のプロセスシミュレーションから得た CH<sub>4</sub> への転換率は、ダイレクトメタネーションの場合 40.7%，化学吸収+メタネーションの場合 88.3%であった。目標の 90%へ達成させるためには化学吸収+メタネーションのプロセスが最適だが、分離膜の性能を改善することで、ダイレクトメタネーションの CH<sub>4</sub> の転換率向上の可能性を示唆した。

### (ア) プロセスシミュレーションの趣旨

ASR 処理ガスを直接メタン合成処理(ダイレクトメタネーション)した場合と、ガスエンジンコジェネレーションシステムで利用した後に排ガスから化学吸収で回収した CO<sub>2</sub> メタン合成処理(化学吸収 CO<sub>2</sub> メタネーション)した場合について、以下の項目を実施した。

- ① シミュレーションモデルの構築
- ② ケーススタディによる最適化検討
- ③ プロセスフローダイアグラムへの展開
- ④ 課題の抽出

#### ① シミュレーションモデルの構築

本研究は二つのシミュレーションを過程した。一つは ASR 処理ガスを直接メタン合成処理(ダイレクトメタネーション)した場合である。ASR のクリーンガスを昇圧し予熱、その後メタネーション反応機へ投入し反応後のガスを冷却し分離膜を用いて精製する過程である(図\*\*).

もう一方は、ガスエンジンコジェネレーションシステムで利用した後に排ガスから化学吸収で回収した CO<sub>2</sub> メタン合成処理(化学吸収 CO<sub>2</sub> メタネーション)した場合である。ASR クリーンガスを昇温し、ガスエンジンコジェネレーションに導入し排ガス中 CO<sub>2</sub> を化学吸収し濃度 98%程度まで上昇させる。その精製ガスを昇圧、予熱しメタネーション反応機へ投

入し反応後のガスを冷却し、メタンを精製する過程である(図\*\*). この時のガスエンジンコジェネレーターはガスエンジン発電の発電効率 46.5%, ガスエンジンの排気温度 395 度とした. 395°Cで供給された燃焼排ガスが排熱ボイラーで熱利用され, 150°Cで排出されるものとし, そのエンタルプ差で 60°Cのボイラー給水から 3barG の飽和水蒸気(145°C)が得られるものとして, 上記発生量を求めた.

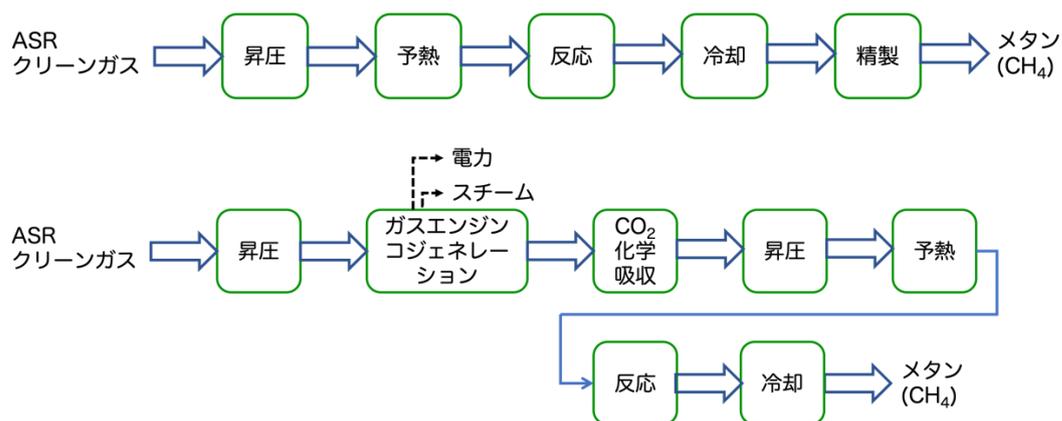


図 11 プロセスシミュレーション概略図

双方の設備規模は 1200 kg/h 処理のキルン式 ASR(Automobile Shredder Residue)からの発生ガス 3350 Nm<sup>3</sup>/h の処理を想定している. 入口のガス組成は除塵, 脱硫, 脱硝等の前処理が完了しているガスの使用を想定した (表 2, 引用: 今井他 2003 年,表 1). 圧力は大気圧, 温度は 50°Cとした.

表 2 ASR クリーンガスの組成

生成ガスの組成	mol %
H <sub>2</sub>	22.5
CO	16
CO <sub>2</sub>	7
CH <sub>4</sub>	2.5
O <sub>2</sub>	0.75
N <sub>2</sub>	51.25

## ② ケーススタディによる最適化検討

### (ア)ダイレクトメタネーション

メタネーションの反応式は Sabatier 反応のみを想定し, その反応式を以下に示す.



ダイレクトメタネーションの場合, メタン反応機入口での CO<sub>2</sub> 濃度が 7%と比較的低いため, 発熱が緩やかと想定できるため, 構造が単純で安価な断熱型反応機を採用した. 以下の

目的から反応器は3段構成とした。

- メタネーションは式(1)の通り発熱反応のため、中間での除熱
- 水素供給位置による反応制御
- 水除去による平衡のシフト

また予備検討の結果、各反応器の温度を表3に示す。

表3 ダイレクトメタネーション3段断熱型反応機の条件

ダイレクトメタネーション 3段断熱型反応器				
Case1		RX-1	RX-2	RX-3
入口温度	°C	200	180	160
出口温度	°C	686	621	465
ΔT	°C	486	441	305
入口圧力	bar	9	8.5	8
出口圧力	bar	8.5	8	7.5
H <sub>2</sub> 分割	kmol/hr	69.6	47	0
	比率	0.6	0.4	0
転化率	%	30.6 <sup>4)</sup>	69.8 <sup>4)</sup>	92.8

(イ) 化学吸収CO<sub>2</sub>メタネーション

ダイレクトメタネーションと同様に式(1)の Sabatier 反応のみを想定する。化学吸収+CO<sub>2</sub>メタネーションの場合、メタネーション反応器の入口でのCO<sub>2</sub>濃度が98%程度であり、反応発熱が甚大になると想定し除熱機能を持った低温型反応器を採用した。反応機は以下の目的で3段構成とした

- 中間での除熱
- 水素供給位置による反応制御
- 水除去による平衡のシフト

また予備検討の結果、各反応器の温度を表4に示す。

表4 ダイレクトメタネーション3段断熱型反応機の条件

Case3		RX-1	RX-2	RX-3
入口温度	°C	250	250	250
出口温度	°C	340	340	295
ΔT	°C	90	90	45
入口圧力	bar	9	8.5	8
出口圧力	bar	8.5	8	7.5
H <sub>2</sub> 分割	kmol/hr	56	56	28
	比率	0.4	0.4	0.2
転化率	%	40.2 <sup>4)</sup>	80.5 <sup>4)</sup>	99.99 <sup>4)</sup>

(ウ) プロセスシミュレーションの結果

ダイレクトメタネーション

ダイレクトメタネーションの系統構成を図 12 に示す。ASR クリーンガスを昇圧し、水素添加し反応器へ導入。メタネーション反応の反応熱と水を除去したのちに、2 段目の反応器へ導入した。同様に熱と水を除去したのちに 3 段目へ導入する。3 段目から排出されたガスも同様に熱と水分を除去する。その後、CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 分離膜を経て CH<sub>4</sub> の回収を行なった結果、その収率は 40.7%であった。その時のカーボンバランスおよび膜分離の必要膜面積を CH<sub>4</sub> 濃度別に表 5 に示す。

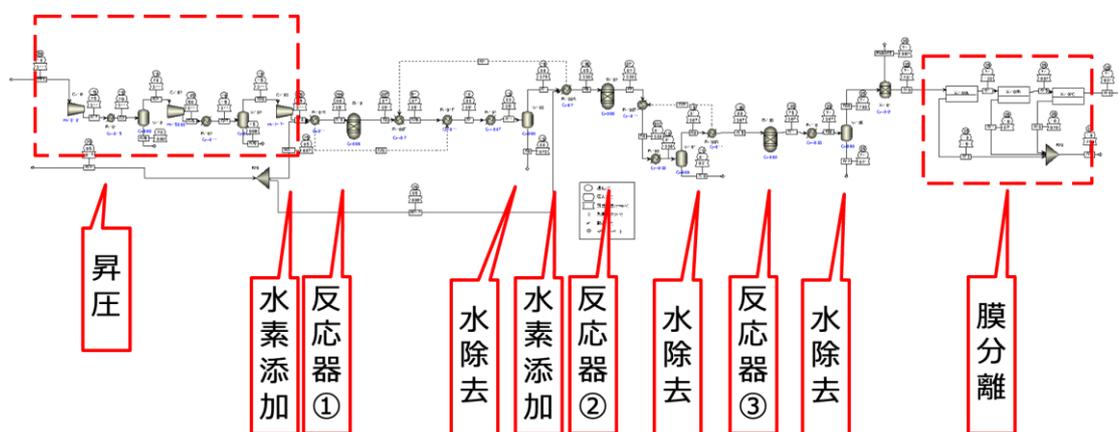


図 12 ダイレクトメタネーション系統構成

表 5 カーボンバランス及び必要膜面積

	FEED [kmol/h]	PRODUCT[kmol/h]	CH <sub>4</sub> 濃度[%]	必要膜面積[m <sup>2</sup> ]
CO	23.9	0	~50%	2124
CO <sub>2</sub>	10.5	0	50~75%	1788
CH <sub>4</sub>	3.7	17.7	75~90%	1481
TOTAL	38.1	17.7	TOTAL	5393

化学吸収+メタネーションの結果

化学吸収メタネーションの系統構成を図 13 に示す。電力バランスについて、ガスエンジンの発電量は 2311kW に対して装置内消費電力は 493 kW であったため、約 1800 kW 程度外部へ供給が可能である。スチームバランスは排熱ボイラの発生蒸気量は 1466 kg/h に対し装置内消費は 3576 kg/h(再生塔リボイラ)が必要なため、2110 kg/h(1250kW 相当)不足している。

しかし、反応器の高音の冷却負荷が 1553kW であるため、これを利用して不足分を補うことが一つの解決策として考えられる。カーボンバランスは表 6 に示す。生成された CH<sub>4</sub> から化学吸収における CO<sub>2</sub> の損失分 3.8kmol/h を引き新たに合成された CH<sub>4</sub> は 34.3 kmol/h となり収率は 88.3%となった。

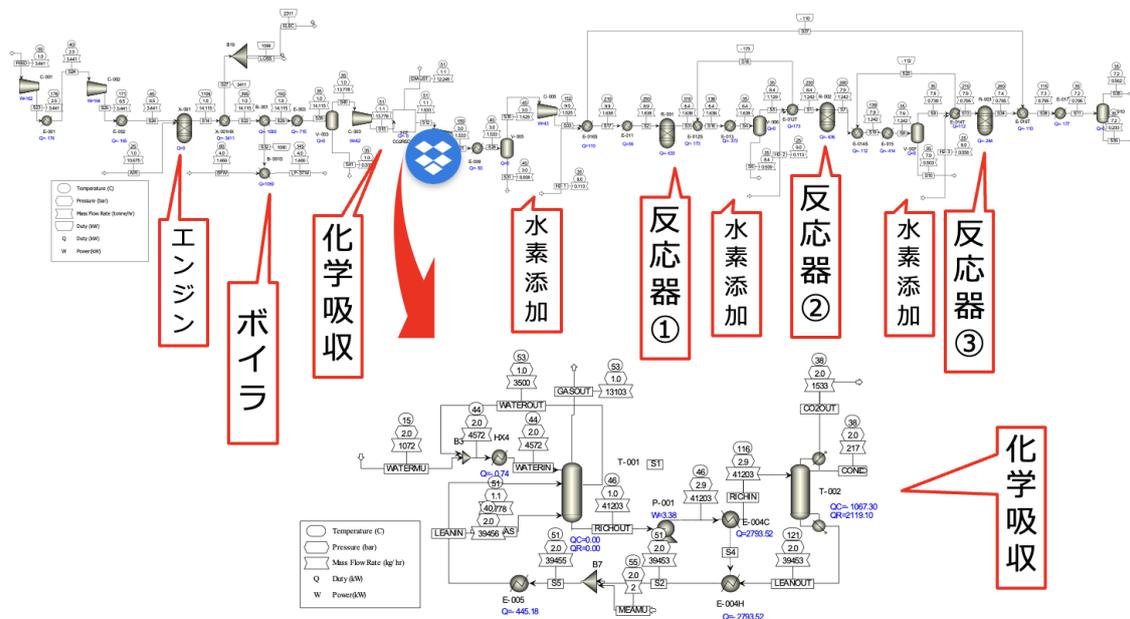


図 13 化学吸収メタネーションプロセスシミュレーション系統

表 6 カーボンバランス

	FEED [kmol/h]	PRODUCT[kmol/h]
CO	23.9	0
CO <sub>2</sub>	10.5	0
CH <sub>4</sub>	3.7	34.3
TOTAL	38.1	34.3

(エ) プロセスシミュレーションから得られた転換率・課題のまとめ

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。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、1 段半納期を増やすことで、 $\Delta T$  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に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。

### 第三章 ASR 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

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 14 に、系統構成を図 15 に示す。これは V. Spallina et. Al., 2017 を参考にプロセスシミュレーションを設計した。入口のガス組成比を CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=3:1 としそれぞれ流入しガス攪拌機で混合する。混合したガスを OCM 反応器に投入し、メタン酸化カップリングを実行する。その時の反応経路を図とした。

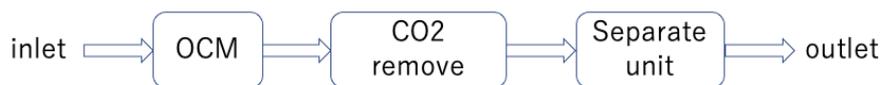


図 14 OCM プロセスシミュレーション概略図

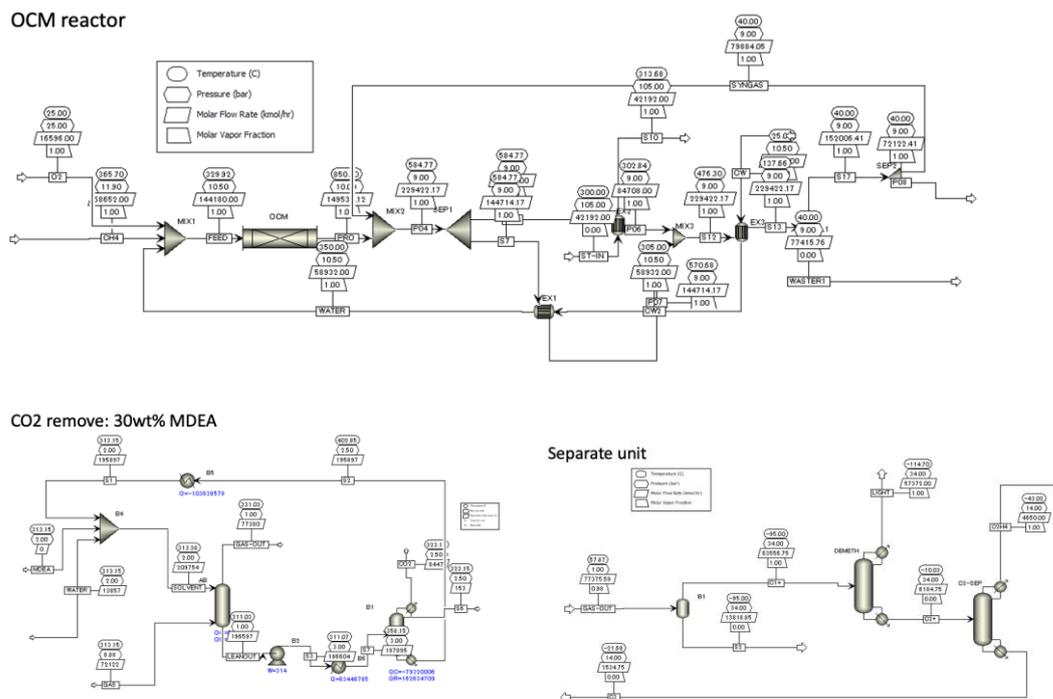


図 15 OCM プロセスシミュレーション系統構成

上記の循環なしの条件で FEED から PRODUCT までシミュレーションを実施した。その結果出口における C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> のモル分率は非常に低く C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> および C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> のモル分率は、4.6 % および 2.1 % であった。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°C, 850°C, 870°C 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 16)。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、今後プロセスの改善が必要となる結果となった。

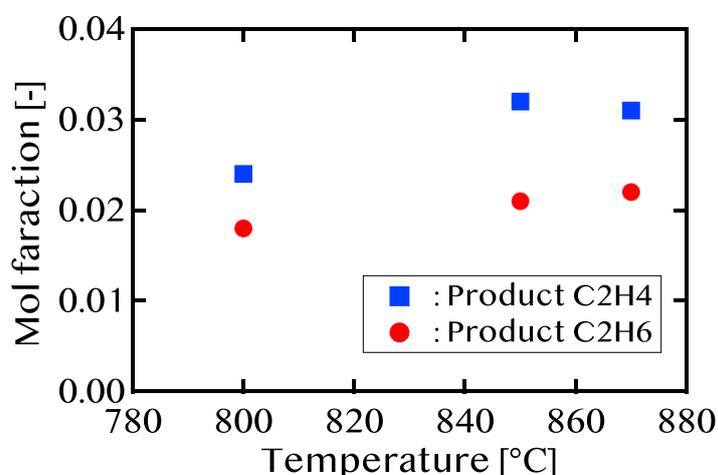


図 16 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 及び C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> の出口モル分率

#### 第四章 まとめ

メタネーションにおける触媒及び反応制御による転換率の提示（目標 90%）を目標として、触媒の調製と流通式固定床反応装置を用いた活性評価と最適反応条件の最適化を実施した。その結果 CeO<sub>2</sub> に加え熱伝導率を考慮し Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC を担体とした触媒を作製し、Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や Ni-Co/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において高い触媒活性を示すことを確認した。さらに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の維持ができることを示唆した。

出発原料を ASR 処理ガスと水素(H<sub>2</sub>)、目的物を燃料と樹脂原料とした合理的なプロセスシミュレーションのメタネーション及び酸化カップリングのプロセス設計を行なった。メタネーションでは、ダイレクトメタネーション、および化学吸収+メタネーションの2種類のプロセスシミュレーションの設計を実施した。その結果から各々のプロセスにおける特

性と改善すべき課題の抽出を実施した。また、メタンからオレフィン(エチレン( $C_2H_4$ ),エタン( $C_2H_6$ ))のプロセスシミュレーションを実施した。その結果、オレフィンの収集率が低く、分離回収にかかるコストが多い。そのため今後プロセス改良においては、酸化カップリングの触媒の改良や、酸化カップリングに代わるメタンから  $C_2H_6$  への変換方法、 $CO_2$  から直接オレフィンに変換する方法の提案、および、分離回収技術の向上が必要である。