

マイクロ波照射と構造体触媒の連成反応場を利用した 革新的 CO₂メタン化システムの開発

八戸工業大学工学部工学科生命環境科学コース
小林正樹

1. はじめに

世界的な喫緊課題となっている地球温暖化の解決に向け、化石燃料の使用を削減し、原因物質である CO₂の排出を抑制することが求められている。将来的には、再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解による水素、いわゆるグリーン水素を使用する社会の構築によりこれを達成することが目標とされているが、コスト的な課題からそこに至るまでにはもうしばらく時間が必要である。

CO₂の排出削減のためには、火力発電所や製鉄所など各事業プロセスの高効率化や自動車など移動排出源の燃費向上などは必須であるが、排出抑制だけでなく、排出した CO₂を利用または貯留することで正味の排出量をゼロとするカーボンニュートラルの考えも叫ばれている。この実現のために期待される一手法として、(1)式に示す CO₂のメタネーションがある。この反応はサバティエ反応として 100 年ほど前に開発され、通常、300 °C~500 °C程度の加熱下、触媒を介して進行する¹⁾。



この反応に関して、(2)式に示す、原料ガスに O₂が共存した酸化雰囲気下でのメタン化が見出されている^{2,3)}。



「オートメタネーション」と呼称される(2)式の反応においては、O₂は触媒毒として作用せず、H₂と優先的に反応して発熱を生じる。この発熱がメタン化反応を促進することで、条件次第でより少ない加熱量あるいは外部から全く熱を加えなくともメタネーションが進行する。

外部加熱を必要としないプロセスは反応部を直接目視することができ、運転・管理上のアドバンテージがある。その観点からすると、加熱方法としては従来型のヒーター加熱よりもマイクロ波加熱プロセスがより適当と思われる。さらに、マイクロ波加熱には、急速・均一加熱、温度制御の高速応答性などの利点もあり、加熱手法としての期待が大きい。

本研究では、このメタネーションの加熱法として、従来型のヒーター加熱をマイクロ波照射による加熱に代替したプロセスについて検討を行った。

1. 実験方法

1.1 原料ガス

供給した原料ガスは CO_2 、 H_2 、 O_2 および N_2 の四成分であり、 CO_2 割合は実際の産業プロセスにおける排出組成に近い 10 vol% で固定した。これに、(2)式の化学量論に従って H_2 、 O_2 (0 ~ 5 vol%)、そして分析上の標準物質として N_2 を供給し、総流量が 400 mL/min となるよう調整した。

1. 2 触媒反応層

触媒は、含浸法により調製した Ru/CeO₂ 触媒 (Ru : 10wt%)⁴⁾ を使用した。触媒反応層として、従来型の充填型粒状触媒層およびスパイラル型の基板上に触媒を担持した構造型触媒層の二つを用いて検討を行った。

1. 2. 1 充填型粒状触媒反応層

粒状の Ru/CeO₂ 触媒 (粒径 250~500 μm) 300 mg に、マイクロ波吸収熱媒体として活性炭 (粒径 250~500 μm) 400 mg を混合し、内径 8 mm の石英管に充填した (図 1)。メタネーション実施前に 200 °C で 1h、50 mL/min の水素によりこの触媒層の還元処理を行った。



図 1 充填型粒状触媒反応層

1. 2. 2 スパイラル型触媒反応層

図 1 に示した、従来、触媒反応層として用いられている充填型粒状触媒反応層は、 CO_2 のメタン化に際し、次のような不利があると考えられる。

- ・ 圧力損失が大きく、単位時間当たりの処理量を大きくできない。
- ・ 反応熱が蓄積されやすく、反応層が高温になることで触媒劣化が進行しやすい⁵⁾。
- ・ 充填層内部の触媒にはマイクロ波が到達しにくい。

産業活動で排出される CO_2 は大量であるため、上述の課題のうち前者二つは CO_2 メタネーションによるカーボンニュートラル化を進める上で極めて重要な課題となる。この解決を図るべく、触媒反応層としてスパイラル状に変形した Al 基板表面に微粉状 Ru/CeO₂ 触媒を担持したものを検討した (図 2)。

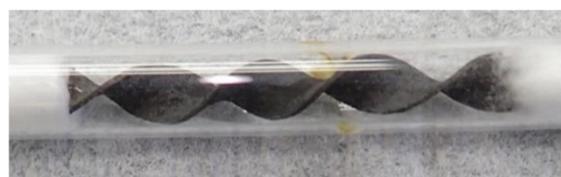


図 2 スパイラル型触媒反応層

図2に示すスパイラル型触媒反応層においては、その物理的形狀から圧力損失は小さく大流量化が可能で、かつ物質移動や熱移動が促進されやすいことから温度上昇による触媒劣化も抑制される。かつ、触媒成分がすべて基板表面に積層されていることから、マイクロ波照射を効率的に受けることができる。

図2のスパイラル型触媒は、次のように用意した⁴⁾。長さ50 mm、幅7 mm、厚さ1 mmのAl基板に720°のらせん状ひねりを加えたのち、NaOH水溶液で脱脂洗浄し、塩酸で粗面化を施した。このAl基板に微粉状のRu/CeO₂触媒をウォッシュコート法により150 mg担持させ、内径8 mmの石英管に設置した。また、メタン化反応に供する前に200 °Cで1h、50 mL/minの条件で水素還元による賦活化を行った。

1.3 マイクロ波照射

マイクロ波の照射は、図3に示すキャビティー型装置（四国計測工業株式会社製）により行った。マイクロ波照射はマルチモードであり、所定の一定出力を増減することなく連続的に照射した。



図3 マイクロ波照射装置

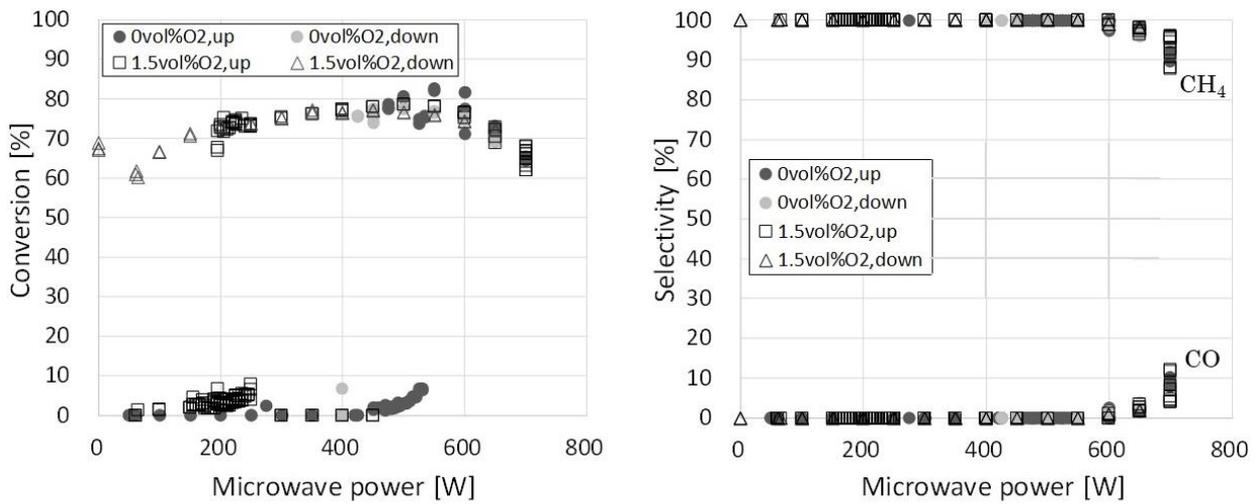
2. マイクロ波加熱によるCO₂のメタネーション

2.1 充填型粒状触媒反応層によるメタネーション

粒状のRu/CeO₂触媒を充填した反応層による結果を図4に示す。図中の凡例におけるup、downはそれぞれ、マイクロ波出力の増大過程、同じく減少過程の結果であることを示している。

図4(a)はCO₂の転化率であり、0 vol%O₂の場合、マイクロ波照射出力を上げていくと出力500 Wを超えたあたりでCO₂転化率が急激に増大していることがわかる。この時の転化率は75%程度であり、さらに出力を増大させていくと転化率は減少傾向を示した。次いで、メタン化反応が生じている状態からマイクロ波出力を減少させていくと、出力増大時にはほぼ反応が生じていない400 W付近まで高い転化率が維持され、その後急激に減少した。つまり、CO₂転化率はマイクロ波照射出力に対してヒステリシス挙動を示した。これは、(1)式の反応が発熱反応であるため、その生成熱が反応を促進した結果と考えられる。1.5 vol%O₂の条件では、O₂が共存することに伴うH₂の燃焼熱が生じるため、メタン化はより小さなマイクロ波出力で起動し、O₂がない場合と同様にヒステリシス挙動が観察された。

図4(b)は、転化したCO₂に占めるCH₄またはCOの生成割合、すなわち選択率を示している。なお、本反応による生成物はCH₄、COのみであった。これより、マイクロ波出力550 W程度まではCH₄選択率がほぼ100%であることがわかる。それ以上の出力になるとCH₄選択率は減少し始め、代わってCO



(a) マイクロ波照射出力とCO₂転化率

(b) マイクロ波照射出力とCH₄/CO選択率

図4 充填型粒状触媒反応層によるメタネーション結果

が生成し始めた。これは、(3)式の逆水性ガスシフト反応が生じた結果であると考えられる。この反応は吸熱反応であることから高温域で有利となる。



ちなみに、充填型粒状触媒反応層を用いた従来型の通常加熱によるメタネーションにおいても今回の結果と同様、同等なヒステリシス挙動および転化率、選択率が観察されている³⁾。

2.2 スパイラル型触媒反応層によるメタネーション

前節の充填型粒状触媒反応層に代えてスパイラル型触媒反応層によるマイクロ波照射メタネーションを試みた。しかし、この場合にはマイクロ波吸収の不足に起因する熱量不足が原因と思われ、メタン化の進行は観察されなかった。

これを受け、マイクロ波吸収媒体として微粉状の活性炭を Ru/CeO₂ 触媒と質量比 1:1 で混合し、それをウォッシュコート法でスパイラル型 Al 基板表面に 150 mg 担持させた反応層でメタネーションを試みたが、ここでもメタン化は観察されなかった。今回のように少量の活性炭では、メタン化に必要な熱量を生じるにはマイクロ波吸収が十分でなかった可能性がある。

そこで、上述の活性炭含有 Ru/CeO₂ 触媒を担持したスパイラル型触媒のすぐ前段に、さらに活性炭粒子層 (粒径 250~500μm) 1 g を設置した (図 5)。これがマイクロ波を吸収して高温となることで通過する原料ガスが加熱され、メタン化が進行することを狙ったが、これにおいてもメタン化は観察されなかった。この反応層構成においては 5 vol%O₂ の場合、活性炭が O₂ または CO₂ と反応することで CO₂ および CO が生成したと思われた。また、O₂ なしの条件では活性炭と CO₂ の反応によりやや多量の CO 生成が観察された。これらの反応後には、充填した活性炭層に明らかな空隙が生じており、前述の反応で活性炭 C が消費されたことが強く推測された。炭素 C と CO₂ がマイクロ波加熱により反応して CO を生成するこの過程⁹⁾は、通常加熱を用いる場合より簡便な可能性があり、合成ガス製造プロセス等の観点からも興味あるところである。



図5 スパイラル型触媒および前段の活性炭層

いずれにしても、CO₂のメタネーションにおいて炭素Cを単純にマイクロ波吸収熱媒体とするのはあまり適当ではないと思われた。

そこで、スパイラル型Al基板にはRu/CeO₂触媒150mgのみを担持させ、その前段のマイクロ波吸収層を、活性炭よりもマイクロ波吸収は劣るがより低活性なSiC（粒径125μm）1gに変更した。

図6に、このSiC層を設置したスパイラル型触媒反応層による結果を示す。図中の注釈におけるup、downはそれぞれ、図4と同じくマイクロ波出力の増大過程、減少過程を示している。本系は、現在検討を進めているところであり、まだ十分なデータが得られていないが、マイクロ波出力100WでCO₂転化率約75%、CH₄選択率100%を達成しており、従来型加熱によるメタネーションや前述のマイクロ波加熱による充填型粒状触媒反応層の結果と同等な結果が得られている。また、マイクロ波出力を増大させた時と減少させた時のヒステリシス挙動や、高出力域での選択率の傾向についても同様である。

しかし、ここでは原料ガス中O₂を5vol%としており、燃焼で消費されるH₂もその分多量となる。H₂はCO₂メタネーションの還元剤であるからその消費は可能な限り少ないことが望ましい。効率的なメタネーションプロセスの構築に向け、一層の検討が必要である。

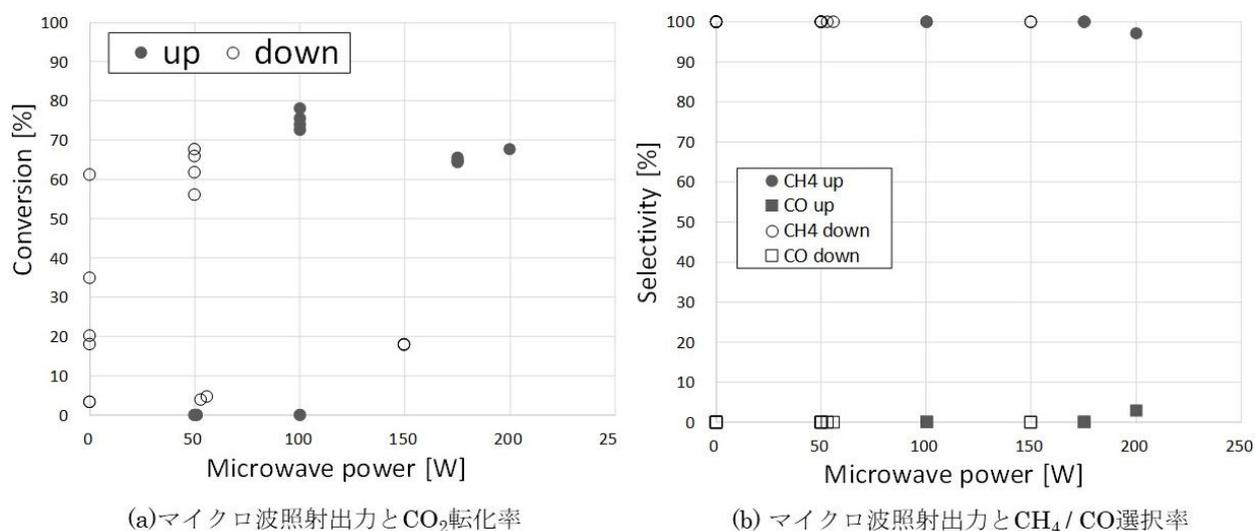


図6 スパイラル型触媒反応層によるメタネーション結果

3. まとめ

マイクロ波加熱化学反応においては非熱的効果が見出されている例もあるが、今回の検討においてはそれに該当すると思われる事象を観察することはできていない。しかし、産業排出CO₂の処理プロセスは大量処理が求められ、かつ耐久性も重要となる。本研究で検討したスパイラル型触媒は、その物理的形狀から大流量化に適しており、また生成熱の拡散も速やかであるため触媒の熱劣化を抑制できる。また、スパイラル型触媒の形状はマイクロ波照射の反射伝播特性と非常に相性が良いと思われ、前述の移

動現象論的メリットと合わせて CO₂ 処理化学プロセスとしての可能性に期待ができる。今後もその利点を発展させていきたいと考えている。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、共同研究者の八戸工業大学柴田幸司教授ならびに北九州市立大学片山裕美講師にご協力を頂きました。また、静岡大学工学部福原長寿教授からは触媒の提供および調製法に関して多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Patrizia Frontera, Anastasia Macario, Marco Ferraro and PierLuigi Antonucci, *Catalysts*, **7**(2), 59(2017)
- 2) Choji Fukuhara, Sakhon Ratchahat, Asuka Kamiyama, Masao Sudoh, Ryo Watanabe, *Chemistry Letters*, **48**, pp. 441-444(2019)
- 3) Nozomu Hirata, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, *Fuel*, **282**, 118619(2020)
- 4) Md. Shameem Hossain, Hiroshi Akama, Priyanka Verma, Ryo Watanabe and Choji Fukuhara, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **56**, 2182628(2023)
- 5) Antonio Di Nardo, Giorgio Calchetti, Claudia Bassano, Paolo Deiana, “CO₂ methanation in a shell and tube reactor CFD simulations: high temperatures mitigation analysis”, *Chemical Engineering Science*, **246**, 116871(2021)
- 6) 宮越昭彦、石丸裕也、長谷川 舞、吉谷志都岐、小寺史浩、*JEMEA Journal*, **5**, pp. 29-37(2021)