

光アシスト型熱自立現象を活用した温室効果 CO₂ ガスのメタン変換システムの創製

静岡大学学術院 工学領域 化学バイオ工学系列

渡部 綾

1. はじめに

地球温暖化の進行に伴い、気候変動の影響が深刻化している。異常気象の頻発、海面上昇、生態系の変化などが顕在化し、人々の生活や経済に重大な影響を及ぼしている。このような状況下で、温室効果ガスの削減が喫緊の課題とされ、特に二酸化炭素 (CO₂) の排出抑制および有効利用に向けた技術開発が求められている。

CO₂ メタン化は、この課題に対する有望な解決策の一つとして注目されている。本反応では、CO₂ と水素 (H₂) を反応させてメタン (CH₄) を生成し、既存の都市ガスインフラを活用したカーボンリサイクルの実現が期待される¹⁻³⁾。特に、再生可能エネルギー由来の H₂ を用いることで、CO₂ 削減とエネルギー貯蔵の両立が可能となる。しかし、従来の CO₂ メタン化プロセスは比較的高温を必要とし、エネルギー消費が大きい点が課題となっている。この課題を克服するため、光エネルギーを活用し、ごく僅かなエネルギーで駆動可能な CO₂ メタン化技術の開発を進めた。従来法と比べて大幅なエネルギー削減が可能となり、CO₂ の効率的な変換プロセスの確立につながる。さらに、カーボンリサイクルの高効率化を通じて、低環境負荷なエネルギーシステムの構築に貢献する技術として期待される。

2. 課題

本研究は、温室効果ガスである CO₂ を高効率にメタン化し、持続可能な物質変換システムを構築することを目的とする。この研究の特徴は、反応を駆動するためのエネルギー供給方法に革新をもたらす点であり、必要最小限のエネルギーで高い変換効率を実現することにある。CO₂ を CH₄ に変換するためには、エネルギー供給の最適化が不可欠であり、本研究ではその効率を最大化することを課題とする。特に、将来的な光エネルギー利用を見据え、反応を駆動するために必要なエネルギー量を定量的に評価し、最適なエネルギー供給方法を明確にする。具体的には、電気加熱による触媒活性化を用いて、反応に必要なエネルギーを最小限に抑えるとともに、その効率を向上させる技術基盤を確立することを目指している。

3. 触媒調製と反応装置

3. 1. メタン化用触媒の調製

Ru/CeO₂ 粉末触媒を含浸法によって調製した。調製手順は次の通りである。はじめに、担体である CeO₂ を蒸留水で懸濁し、吸引瓶に投入した後、攪拌しながら吸引脱気処理を行なった。

その後、活性成分である Ru の前駆体である $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ を測り取り、吸引瓶に投入し、攪拌を行なった。攪拌後、溶液を蒸発皿に移し、蒸発乾固法によって粒状の粉末を得た。得られた粉末を焼成炉にて焼成し、金属成分を 10 wt% 担持した Ru/CeO_2 触媒の粉末を得た。調製した Ru/CeO_2 触媒の組成を示す。

3. 2. 構造体触媒の調製

スパイラル形構造体触媒の基材には金属多孔体を用いた。基材を時計回りに 2 回転させ、スパイラル形状にしたものを、スパイラル形構造体触媒の基材とした。このスパイラル形基材を、 NaOH 水溶液に浸漬させて脱脂処理を行ない、その後に基材を蒸留水で洗浄した。続いて、あらかじめ調製していた触媒の粉末を、乳鉢でよくすりつぶした後、蒸留水に投入して、触媒スラリーを調製した。このスラリーに、スパイラル形基材を浸漬し、一定速度で引き揚げて乾燥させる工程を繰り返し、スパイラル形基板上に触媒層を形成させた。以上の工程により、スパイラル形構造体触媒を調製した。

3. 3. 反応装置の概要

本研究では、反応装置として縦型の常圧流通式反応装置を用いた。反応装置の概略は以下のようである。反応管は内径 11 mm、外径 13 mm、長さ 750 mm の石英管を用いている。調製した Ru/CeO_2 スパイラル形構造体触媒を反応管中央に設置し、反応管の周囲には断熱材を設置した。触媒の周囲には 5 本の熱電対を固定し、データロガーを用いて触媒層温度の測定を行なった。触媒出口ガスに含まれている水は、冷却装置によって冷却されたコールドトラップを通すことで回収し、出口ガスの分析は、オンラインガスクロマトグラフを用いて行なった。

4. メタン化特性の評価

4. 1. 通電加熱によるメタン化反応特性

はじめに、銅線を接続したスパイラル形構造体触媒を反応管に設置し、100 mL/min の窒素流通下で電気炉により外部加熱を行ない、200°C まで昇温させた。その後、ガスを水素に切り替え、1 時間の水素還元処理を行なった。還元処理後、反応器を開けて触媒層温度を室温まで低下させ、再度反応器を閉じ、ガス量を $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 10/40/50$ (vol%)、Total flow = 1.0 L/min に設定した条件で通電加熱によるメタン化反応を開始した。図 1 に、供給電力を 6W から 2W ずつ増加させた際の CO_2 転化率を示している。メタン化反応は 10W で駆動し、転化率は 84% に達した。

図 2 は、メタン化で反応が駆動した後に供給電力を 10W から 1W ずつ減少させた際の CO_2 転化率である。出力を徐々に低下させると駆動に必要な 10 W 以下の出力でも CO_2 転化率は 80% 以上を維持した。メタン化反応は発熱量が大きく、反応管周囲の断熱材により生成した発熱エネルギーを効率的に活用できたため、3W の投入電力でもメタン化反応を維持できることが明らかとなった。

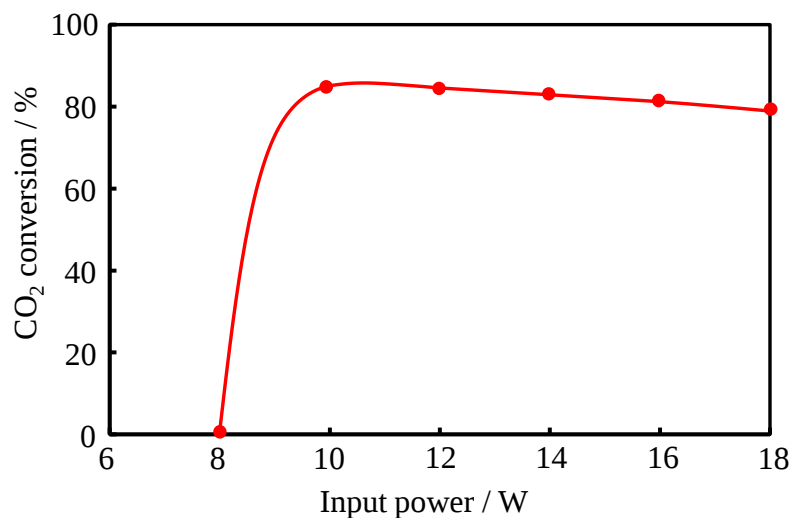


図 1 電力と CO₂転化率の関係（電力増加試験）

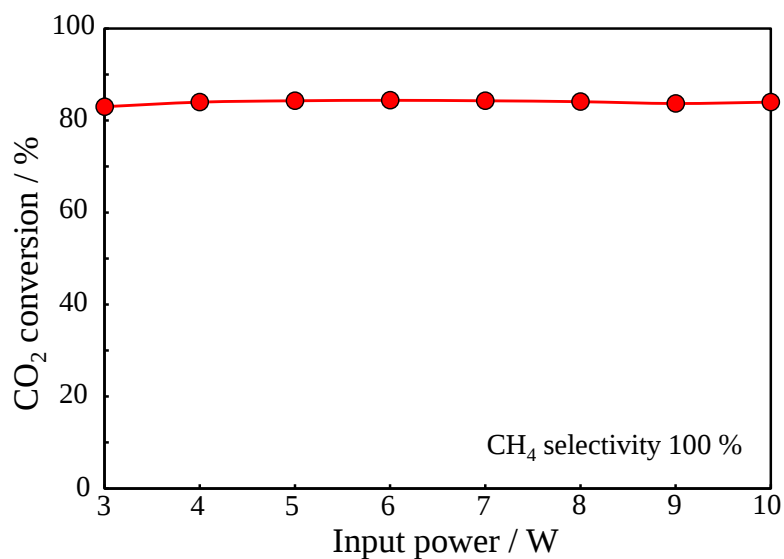


図 2 電力と CO₂転化率の関係（電力減少試験）

4. 2. 通電加熱によるメタン化反応に及ぼすツイスト角度

図 3 は、スパイラル形触媒におけるツイスト角度の変化（0°～1080°）がメタン化特性に及ぼす影響を示したものである。ツイスト角度が大きくなると、CO₂ 転化率が向上する傾向が見られ、特に 1080°においては低出力から高出力にわたり、最も高い転化率を記録した。これは、触媒表面で生じる旋回流れの強さが、CO₂ の転化を促進し、メタン化反応の効率を向上させるためであると推測される。スパイラル形状によって生じる流れが、ガス分子と触媒表面との接触を促進し、反応促進に寄与したことが推測された。また、ツイスト角度が大きくなることで流れの乱れが増し、物質移動だけでなく熱移動も大きく向上して、メタン化特性が促進したことが示唆される。

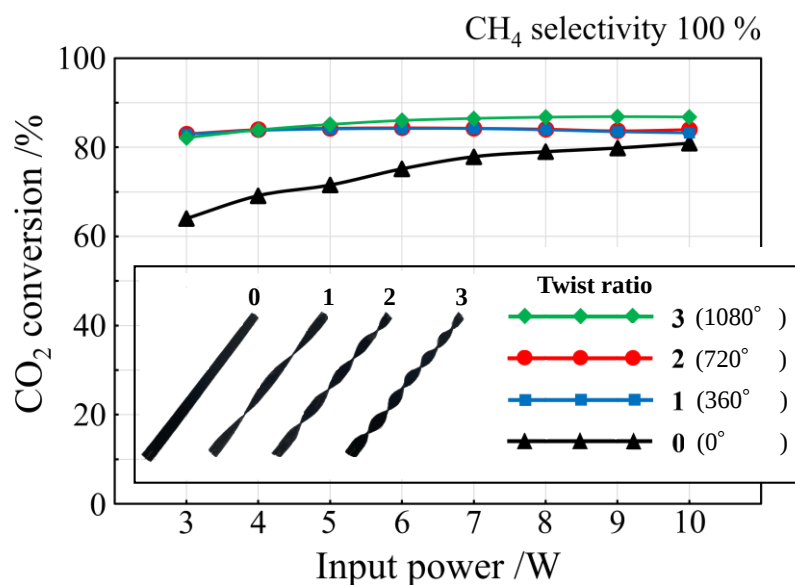


図3 スパイラル形触媒のツイスト比がCO₂転化率に及ぼす影響

図4は、通電式メタン化反応を比較的長時間にわたって実施した結果である。投入電力を5Wに固定し、反応時間を50時間とし、反応特性を評価した。反応初期において、わずかな転化率の低下が確認されたが、それ以降はほぼ一定の性能を維持しており、長時間にわたって安定したメタン化反応が進行したことがわかった。この安定性は、触媒層の効率的な加熱と、反応系全体での均一な温度分布に起因するものと考えられる。反応場の平均温度は350℃で一定であり、これは基材の良好な通電特性により均一な温度分布が確保されていたことを示唆している。さらに、スパイラル形状によって生じる旋回流れが、ガスの拡散を促進し、触媒層の下流側においても高い温度が維持されることも重要なポイントと考えられる。

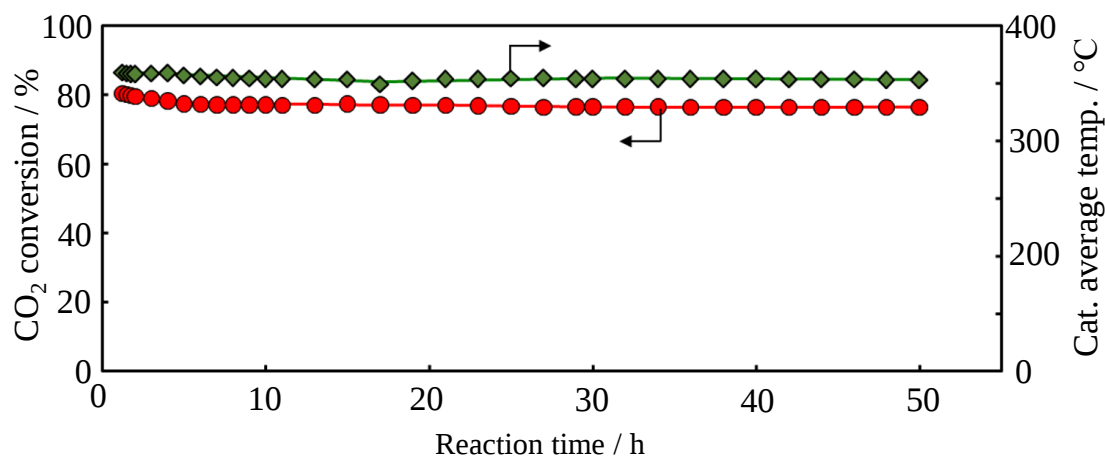


図4 長く安定なメタン化特性（微小電力投入）

図5は、耐久試験前後の触媒表面状態をSEMで観察した結果を示している。試験前後で触媒表面に顕著な変化は見られず、触媒の構造が維持されていることが確認された。この結果から、Ru/CeO₂触媒は通電加熱式のメタン化反応において高い耐久性を示し、長期間使用しても

性能の低下がないことが示された。触媒表面の安定性が保たれていることから、この触媒は厳しい反応条件下でも高い性能を維持することが可能であると考えられる。

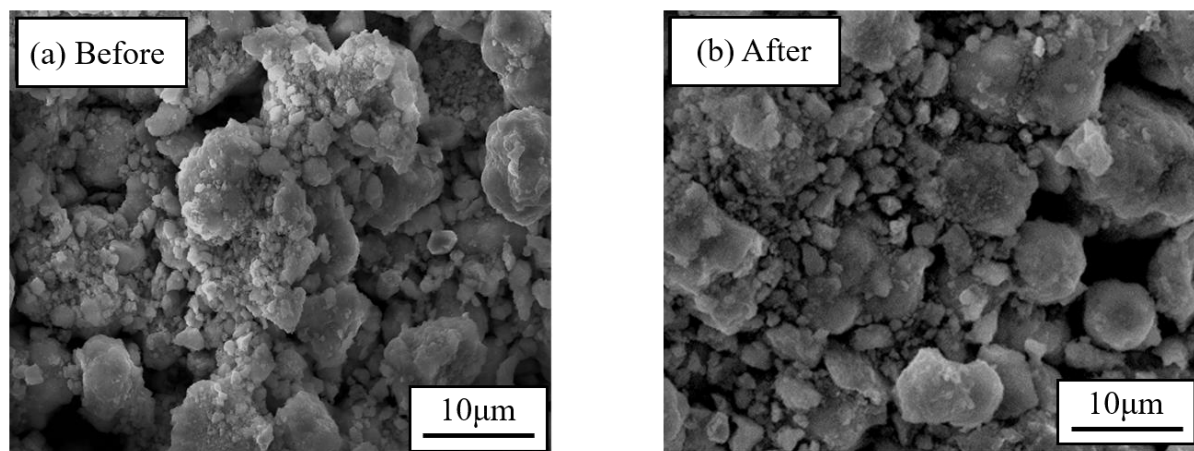


図5 50h 反応の反応前後の SEM 像 ((a) 反応前, (b) 反応後)

4. 3. エネルギー効率性の評価

生成物である CH_4 の有効エクセルギー率を算出し、各加熱方式の違いによるメタン化反応のエネルギー効率を評価した。エクセルギーとは、系のエネルギーから取り出すことができる最大の仕事を指す。図 6 は、電気炉加熱方式と通電加熱による触媒の加熱方式の違いはエクセルギー効率に及ぼす影響を示している。なお、電気炉加熱によるメタン化反応において、80%の CO_2 転化率が得られる条件は設定温度が 220°C の場合であったため、その際に必要なエネルギーを計算に利用している。両者の生成メタンの有効エクセルギー率は、通電加熱方式が電気炉加熱方式と比較して約 2 倍の 61% を示している。通電加熱によるメタン化反応は、触媒層を直接加熱する方式であり、高いエネルギー効率を示したことが推測される。

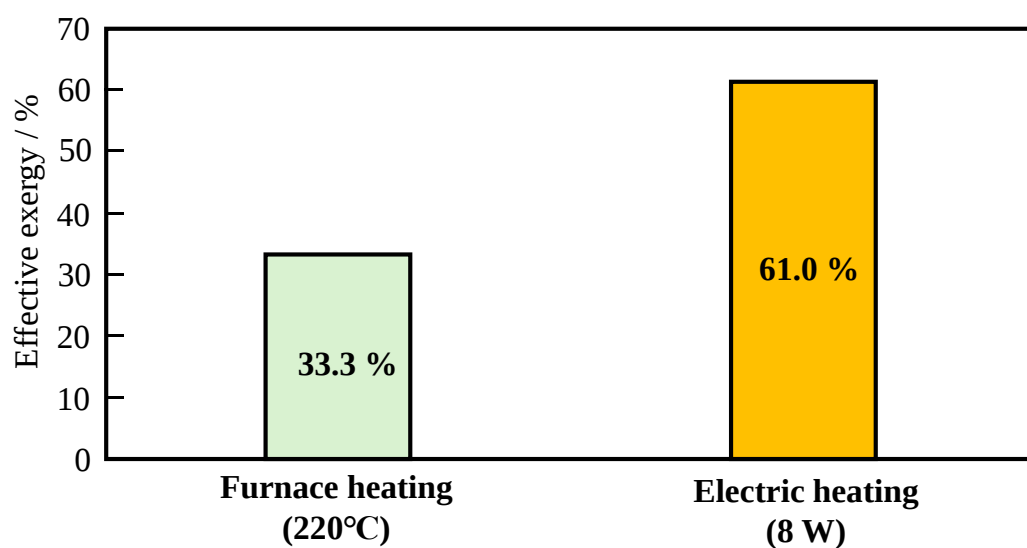


図6 加熱方式の違いがエクセルギー効率に及ぼす影響

5. まとめ

地球温暖化対策として、CO₂メタン化反応が注目されているが、従来の反応では高温が必要であり、エネルギー消費が課題である。本研究では、通電加熱を活用した高効率メタン化反応の開発を目指し、スパイラル形触媒を用いた実験を実施した。

スパイラル形触媒の通電加熱によるメタン化反応を検討した。供給電力 10W で CO₂転化率 84%を達成し、その後電力を低下させても転化率は 80%以上を維持した。さらに、反応熱と断熱効果により、3W の投入電力でもメタン化反応を持続できることが確認された。また、ツイスト角度が大きいほど CO₂転化率が向上し、特に 1080°では最も高い転化率を記録した。これは旋回流れによるガスと触媒の接触の最適化に起因すると考えられる。さらに、5W の固定電力で 50 時間の耐久試験を実施したところ、転化率の低下はほぼ見られず、触媒構造の安定性も維持されていた。エネルギー効率評価では、通電加熱によるメタン化の有効エクセルギー率が 61.0%と算出され、電気炉加熱と比較して約 2 倍の効率を示した。これは、通電加熱が触媒層のみを加熱するため、エネルギー利用効率が向上したためである。

これらの結果により、通電加熱を活用したメタン化プロセスは、低エネルギー消費で高効率な CO₂変換を実現する有望な手法であることが示された。さらに、得られた効率的なシステムにより、ごく僅かなエネルギーでメタン化反応を駆動できることが確認され、将来的には光エネルギーを利用したさらなる効率化が期待できる。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2023 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) Fukuhara, C. and Watanabe R., et al., " Auto-methanation of Carbon Dioxide: A Novel Route for Transforming CO₂ over Ni-based Catalyst," *Chem. Lett.*, vol. 48, pp. 196, 2019.
- 2) Fukuhara, C. and Watanabe R., et al., " Auto-methanation Performance of Structured Ni-type Catalyst for CO₂ Transformation," *Chem. Lett.*, vol. 48, pp. 441, 2019.
- 3) Fukuhara, C. and Watanabe R., et al., " Auto-methanation for transition-metal catalysts loaded on various oxide supports: A novel route for CO₂ transformation at room-temperature and atmospheric pressure," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 219, p. 115589, 2020.

研究テーマ 光アシスト型熱自立現象を活用した温室効果 CO₂ ガスのメタン変換システムの創製

所属・研究者名 静岡大学学術院 工学領域 化学バイオ工学系列 准教授 渡部綾

[目的] 電力を直接投入した低エネルギー駆動型 CO₂メタン化技術を開発し、将来的な光エネルギー駆動の可能性を検証する。

研究概要[内容] CO₂のメタン化反応における高効率な触媒システムの開発を行なう。特に、反応のエネルギー供給方法の最適化に焦点を当て、CO₂を効率的にメタンへ転換するための新しい物質変換システムを開発する。

[成果] 通電加熱により 10W で CO₂転化率 84%を達成し、3W でも反応維持が可能であることを見出した。また、基材のツイスト角が大きいほど転化率が向上し、さらに微小電力 (5W) で 50 時間の連続運転 (下図) を達成した。

