

CO₂からのメタン合成触媒プロセスの開発Development of a Catalytic Process for the Synthesis of Methane from CO₂荒井 貴博*
Takahiro ARAI中尾 憲治
Kenji NAKAO大橋 亜珠香
Asuka OHHASHI三宅 章太
Shota MIYAKE

抄 録

サバティエ反応を用いた二酸化炭素 (CO₂) からのメタン合成触媒プロセスとして、前段に高温反応、後段に低温反応を配置した多段反応プロセスを想定し、各反応条件に適した触媒を検討した。高温条件では NiMgO 系固溶体触媒が高い触媒活性と触媒耐久性を示し、再生処理による触媒性能回復が可能であった。一方、低温条件では Ru-Ni/CeO₂ 触媒が高活性を示し、低濃度 CO₂ 条件下における触媒の長寿命化を確認した。

Abstract

A multi-stage catalytic process for carbon dioxide (CO₂) methanation via the Sabatier reaction was proposed, which a high-temperature reactor is followed by a low-temperature reactor, and suitable catalysts for each reaction condition were investigated. Under high-temperature conditions, NiMgO solid-solution catalysts exhibited high catalytic activity and stability, and the catalytic activity could be recovered by regeneration treatment. On the other hand, under low-temperature conditions, Ru-Ni/CeO₂ catalysts showed high catalytic activity, and operated without significant deactivation under low CO₂ concentration conditions.

1. 緒 言

日本製鉄(株)が目指すカーボンニュートラル鉄鋼生産プロセスの実現のためには、大型電炉での高級鋼製造、水素による還元鉄製造、高炉水素還元の3つの超革新的技術の開発・実装による複線的アプローチに加え、これら技術において操業安定性を確保するために最小限必要となる石炭使用に起因するCO₂排出量をオフセット可能な、CO₂の有価化・固定化技術 (CCUS, Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) の開発も重要である¹⁾。このような背景のもと、日本製鉄では各種 CCUS 技術の開発に取り組んできた。中でも回収したCO₂を別の有用な化成品へと変換するCCU技術 (Carbon dioxide Capture and Utilization) については、製鉄事業を通じて培ってきた触媒技術を基盤として、基礎化学品、ポリマー原料、燃料など、さまざまな有用化成品の合成に向けた触媒プロセスの開発を進めてきた²⁾。こうした取り組みの一環として、本研究では、CO₂からのメタン合成触媒プロセスに着目した。メタンは都市ガス原料の主成分であり、主に燃料として利用される重要な化

品である。特に、CO₂を原料として合成したメタンを燃焼、利用した際に排出されるCO₂は、もともと回収されたCO₂であるため、大気中CO₂濃度の増加には寄与しない。このことから、CO₂から合成されたメタンはカーボンニュートラルな燃料として近年注目を集めている³⁾。また、メタンは水素キャリアの1つとしても注目されている。水素キャリアの中でもメタンは輸送・貯蔵技術や水素への変換技術が既に確立されているほか、既存インフラを活用することが可能なことに加え、都市ガスの代替燃料として直接利用可能であるという利点を有する⁴⁾。これらの特徴から、メタンは有望な水素キャリアとしても注目されている。メタンをCO₂と水素から合成する技術はメタネーションと呼ばれ、現在、実用化に向けて開発が進められているメタネーション技術として、サバティエ反応、ハイブリッドサバティエ、PEMCO₂還元、SOEC共電解などが挙げられる⁵⁾。中でもサバティエ反応によるCO₂メタネーションは、反応式(1)で表される反応であり、



20世紀初頭に Paul Sabatier が Ni を触媒としてこの反応が

* 先端技術研究所 環境基盤研究部 CCUS 技術研究室 研究第一課 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

進行することを報告したことに由来する技術である。本技術は他のメタネーション技術に比べ歴史が長いことから技術開発レベルが高く、1995年に東北大学およびカナデビア(株)が実証を行ったのを皮切りに⁶⁾大型化を目的とした実証試験が継続して行われており、比較的早期に大規模商用化されることが期待される技術である。サバティエ反応によるメタネーションは下記特徴があることから、一般的には低温での反応プロセスが検討されてきた。

- 発熱反応であるため、低温の方がCO₂の平衡転化率が高くなり、メタン高収率が期待される。
- 触媒活性点での反応熱発生による熱劣化(活性金属のシントリング)の進行を抑制でき、触媒長寿命化が期待される。

低温でサバティエ反応を進行させるためには、反応熱による発熱を抜熱することが必須であることから、Shell & Tube型やPlate型と呼ばれる冷媒との熱交換機能を有した等温反応器が用いられる。一方で、等温反応器は冷媒との熱交換の必要性から単純な大型化が難しい。そのため、大規模なメタン合成では、等温反応器に比べて構造が比較的単純な断熱反応器を用いたメタネーションプロセスがCAPAX/OPEX等経済性の観点から有利との報告もなされている⁷⁾。断熱反応器を用いた場合、反応熱による発熱が抜熱されないことから、比較的高温での反応プロセスとなるが、高温反応プロセスは発生する熱が高温であることから低温反応プロセスに比べて熱回収効率が高く、結果としてプロセス全体のエネルギー効率が高くなりやすいという利点もある。このように、大規模なメタン合成においては、経済性の観点から断熱反応器を用いた高温反応プロセスが有利と考えられる一方で、前述した化学平衡の制約があることから、高温反応プロセスのみで高収率でメタンを得ることが難しい。以上のことから、大規模に高収率でメタンを合成するプロセスには、前段に高温反応プロセスを、後段に低温反応プロセスを組み合わせること(図1)が有効であると考えられる。前段の高温反応器にて投入CO₂の大部分をメタンに変換し、後段の低温反応器にて残った少量のCO₂をメタンに変換することで、設備費用安価化とメタンの高収率合成が両立できると考えられる。

この高温と低温を組み合わせたCO₂メタネーションプロセスは、その反応温度帯や原料条件の違いから、それぞれの反応プロセスに必要な触媒に求められる性能が下記の通り異なり、それぞれの条件に適した性能を有する触媒を開発することが重要である。

- 高温：長時間安定的にメタンを得られる、高温耐久性の高い触媒
- 低温：低濃度CO₂から高収率でメタンを得られる、CO₂メタネーション活性の高い触媒

そこで本研究では、サバティエ反応を用いたCO₂からのメタン合成触媒プロセスの開発を目的として、前段に高温

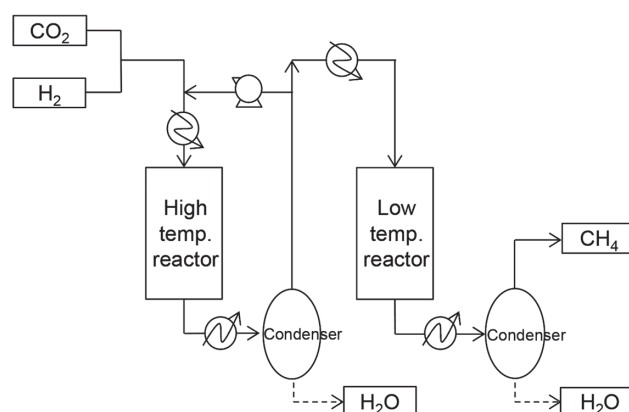


図1 CO₂からのメタン合成触媒プロセスフロー概略図
Process flow diagram of the CO₂ methanation reaction

反応プロセス、後段に低温反応プロセスを配置した多段反応プロセスを想定し、高温および低温それぞれの反応条件に適した触媒について検討を行った結果を報告する。

2. 本 論

2.1 触媒調製方法

高温反応プロセス用触媒として、NiMgO/Al₂O₃触媒およびNiMgO/CeO₂/Al₂O₃触媒を共沈法により調製した。Ni(NO₃)₂·6H₂O(関東化学(株))、Mg(NO₃)₂·6H₂O(富士フィルム和光(株))およびCe(NO₃)₃·6H₂O(富士フィルム和光純薬(株))の水溶液を用いて沈殿を得た後、Al₂O₃ゾルとともに水に加えて分散させた後、ロータリーエバポレーターを用いて攪拌しながら水を蒸発させることで、乾燥沈殿物を得た。回収した沈殿物を坩堝に移し、マッフル炉を用いて空気中にて120℃で5h乾燥後、900℃で5h焼成することで触媒を得た。NiMgO/Al₂O₃およびNiMgO/CeO₂/Al₂O₃は、Ni担持量が20wt%となるよう調製し、触媒全体の組成は金属元素のモル比率でNi:Mg:Al=0.18:0.31:0.51、Ni:Mg:Ce:Al=0.19:0.25:0.02:0.54となるよう調製した。

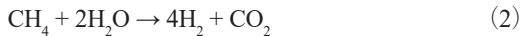
低温反応プロセス用触媒として、Ni/CeO₂触媒を含浸法により調製した。担体にはCeO₂(触媒学会参照触媒JRC-CEO-2)を用い、Ni前駆体にはNi(NO₃)₂·6H₂O(富士フィルム和光純薬)を用いた。Ni硝酸塩を溶解した水溶液をCeO₂粉末に80℃で含浸し、100℃で12h乾燥後、空気中で600℃、3h焼成して触媒を得た。Ni担持量は10wt%および20wt%とした。Ruを添加したRu-Ni/CeO₂触媒は、共含浸法および逐次含浸法にて調製した。Ru源としてRu(NO)(NO₃)₃溶液(Strem Chemicals)を用い、前述のNi硝酸塩とともに蒸留水に溶解させてCeO₂粉末に80℃で共含浸するか、CeO₂粉末に80℃でNi硝酸塩水溶液、Ru(NO)(NO₃)₃溶液の順で逐次含浸したのち、Ni/CeO₂と同条件で乾燥、焼成して触媒を得た。Ni担持量は10wt%および20wt%、Ru担持量は、0.5、1、2wt%とした。

2.2 試験方法

反応評価は固定床流通式反応装置を用いて行った。反応管には内径 6mm、外径 8mm の表面をカロライズ処理した SUS316L 管を用い、250～500 μ m に粒度調整した触媒と希釈用 SiO₂ を混合して充填し、入口ガス温度を反応温度として制御した。また、触媒層下流に接する形で熱電対を挿入し、触媒層出口ガス温度も測定した。反応器出口側には反応圧力を一定に保持するための背圧弁を設置し、反応は 0.5MPa に加圧して実施した。反応には内部標準物質として N₂ を 5vol% 混合した CO₂ と H₂ の混合ガスおよび CO₂, H₂ および CH₄ の混合ガスを用いた。ガス組成は体積比率で CO₂:H₂:N₂=19:76:5 および CO₂:H₂:CH₄:N₂=5:20:70:5 とした。各種ガスはマスフローコントローラで任意の流量で制御した。反応後ガス濃度をオンラインの TCD 付きガスクロマトグラフで分析し、CO₂ 転化率を計算した。触媒は反応前に N₂ で希釈した 20vol% H₂ の流通下で、常圧にて所定温度で加熱することで還元した。

2.3 高温反応プロセス用触媒

高温反応プロセス用触媒にて重要となる性能は、高温での長時間の安定的な触媒活性である。日本製鉄ではこれまで、高温反応でのメタンやタール等の炭化水素改質反応の研究を行っており、それら研究の中で NiMgO 系固溶体触媒を開発してきた⁸⁻¹⁴⁾。このうちメタンの水蒸気改質反応は



反応式 (2), (3) で表される反応であり、中でも反応式 (2) はサバティエ反応の逆反応である。そのため、この NiMgO 系固溶体触媒が高温でのサバティエ反応においても有効であると考えた。また、この NiMgO 系固溶体触媒は、還元により Ni 微粒子が触媒表面に形成し、長時間の反応により Ni 微粒子のシンタリングが進行した場合でも、再酸化することによって元の NiMgO 固溶体に戻り、その後再び還元することによって再度 Ni 微粒子が表面に形成する、触媒再生可能という特徴を有する (図 2)。そのため、高温でのサバティエ反応に使用することでシンタリングにより触媒性能が劣化したとしても、再生処理により触媒性能を回復させることが可能であると考えられる。よって、NiMgO 系固溶体触媒の高温でのサバティエ反応メタネーションへの適用を検討した。

初めに、NiMgO 系固溶体触媒の高温における触媒活性を評価するため、反応温度依存性を評価した (図 3)。反応には CO₂, H₂, N₂ の混合ガスを用い、全投入ガススペースのガス空間速度 (SV) は 20000h⁻¹ に設定した。NiMgO/Al₂O₃ 触媒を用いた場合、CO₂ 転化率は 250℃では 14%程度と低転化率であったが、温度の上昇とともに転化率が向上し、400℃にて平衡転化率まで到達し、それ以上の温度においても平衡転化率と同等の転化率を発現した。NiMgO/CeO₂/

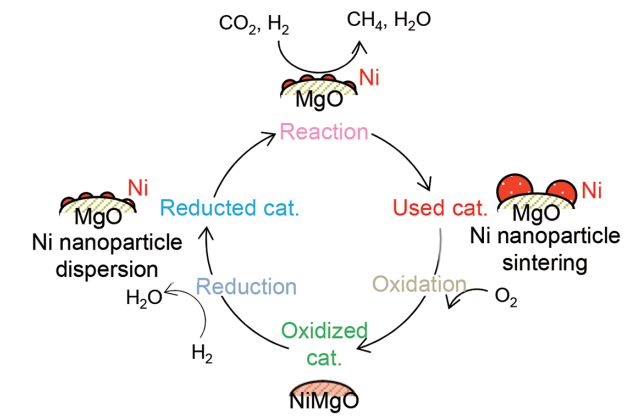


図 2 NiMgO 系固溶体触媒の触媒再生モデル
Model scheme of the catalyst regeneration for NiMgO solid-solution catalyst

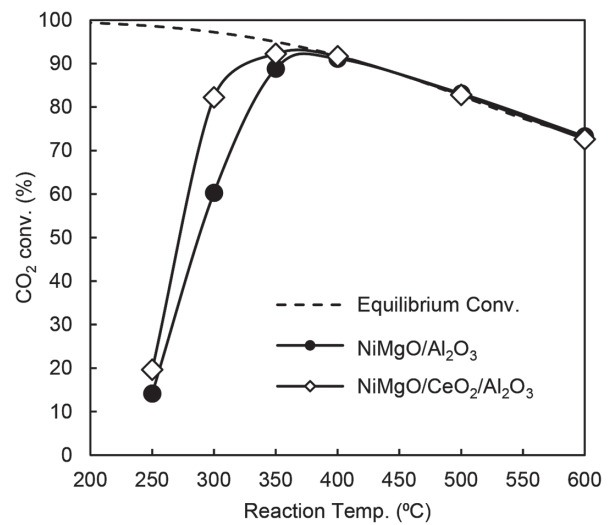


図 3 NiMgO/Al₂O₃ および NiMgO/CeO₂/Al₂O₃ を用いた CO₂ メタネーション反応温度依存性
Temperature dependence of CO₂ methanation reaction over NiMgO/Al₂O₃ and NiMgO/CeO₂/Al₂O₃
Reaction conditions: catalyst (30mg), SiO₂ (120mg), mixed gas flow (9.4 NmL min⁻¹, H₂:CO₂:N₂=76:19:5), 0.5MPa.

Al₂O₃ を用いた場合も同様の傾向であったが、より低温から高い CO₂ メタネーション活性を示した。このように 400℃以上の反応温度でのメタネーションにおいて、本触媒が高い触媒活性を有することが示された。

続いて、触媒耐久性を評価するため 500℃にて長時間触媒耐久性試験を実施した (図 4)。反応による触媒劣化を短時間で確認するべく、前節の試験条件からガス量を 50 倍に増加させ、SV を 1000000h⁻¹ とした加速条件にて試験を行った。どちらの触媒も、反応初期 CO₂ 転化率は 71%を示し、時間とともに転化率はやや低下するものの、152h や 172h の間、66%以上の CO₂ 転化率を維持した。実機での想定 SV は約 5000h⁻¹ であることから、本試験の SV 条件は実機の約 200 倍相当である。このことから、両触媒ともに実機で 30000h 相当以上の期間、大きな触媒劣化なく使用できる可能性があることが示された。このように、高温

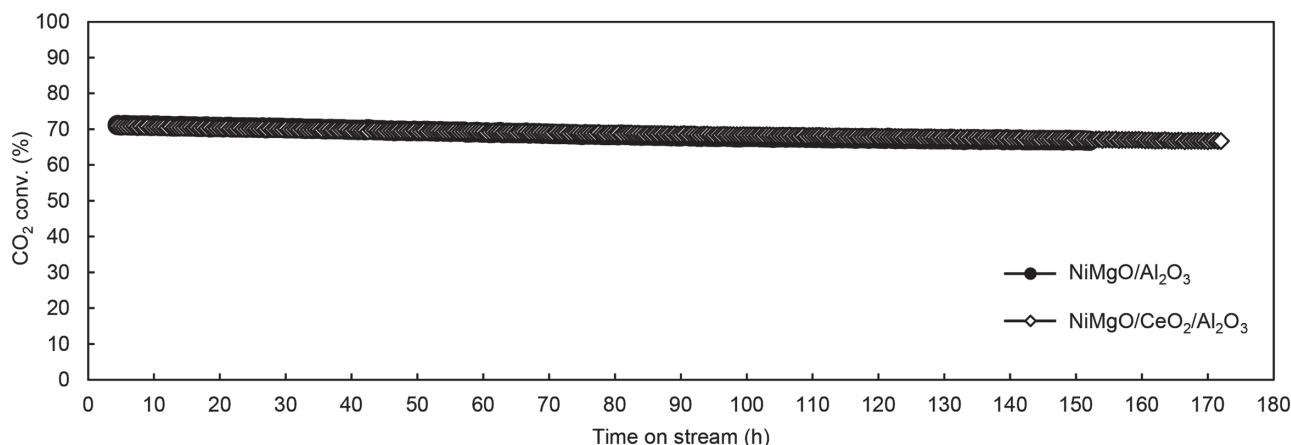


図4 NiMgO/Al₂O₃ および NiMgO/CeO₂/Al₂O₃ を用いた CO₂ メタネーション反応経時変化

Time course of the CO₂ methanation reaction over NiMgO/Al₂O₃ and NiMgO/CeO₂/Al₂O₃

Reaction conditions: catalyst (30mg), SiO₂ (120mg), mixed gas flow (471 NmLmin⁻¹, H₂:CO₂:N₂=76:19:5), 0.5MPa at 500°C.

でのサバティエ反応メタネーションに有効であることが示された NiMgO 系固溶体触媒は、前述したように、再酸化-還元処理により Ni 粒子を再度微粒子化可能であり、高温・長時間での反応による Ni 粒子のシタリングにより劣化した触媒を再生可能であるという特徴を有する。本反応系においても再酸化-還元処理により同様に劣化した触媒活性を再生できるか検討を行った(図5)。再生処理は反応後、触媒を反応管から取り出さずにそのまま空気流通下で 750°C、5h 焼成の後、20%H₂/N₂ 流通下で 800°C、0.5h 還元することで行った。

Fresh 触媒は 72h の反応により CO₂ 転化率が低下し、最終的に CO₂ 転化率 66% となった。その後、1 回再生処理を行うことで CO₂ 転化率 70% まで上昇し、触媒の再生処理によりメタネーション活性が回復することを確認した。また 2 回目の再生処理においても同様の CO₂ 転化率の上昇がみられた。一方、Fresh 触媒と再生後触媒の初期活性を比較してみると、CO₂ 転化率は 71% → 70% → 69% と低下していき、再生処理を行う毎に反応初期活性が低下した。このように、再生処理を行う毎に初期活性は低下していくものの、長時間の反応による Ni 種のシタリングにより低下したメタネーション活性は再生処理により回復可能であることが確認できた。以上より、NiMgO 系固溶体触媒は 400°C 以上の高温条件において高い反応性と触媒耐久性を有し、さらに、長時間の使用に伴い低下したメタネーション活性も再酸化-還元処理により回復させることが可能であることから、高温 CO₂ メタネーション反応における NiMgO 系固溶体触媒の優位性を確認した。

2.4 低温反応プロセス用触媒

低温反応プロセス用触媒にて重要となる性能は、低濃度 CO₂ から高収率で CH₄ を得られるような、高い CO₂ メタネーション活性である。前述の通り、化学平衡上、反応温

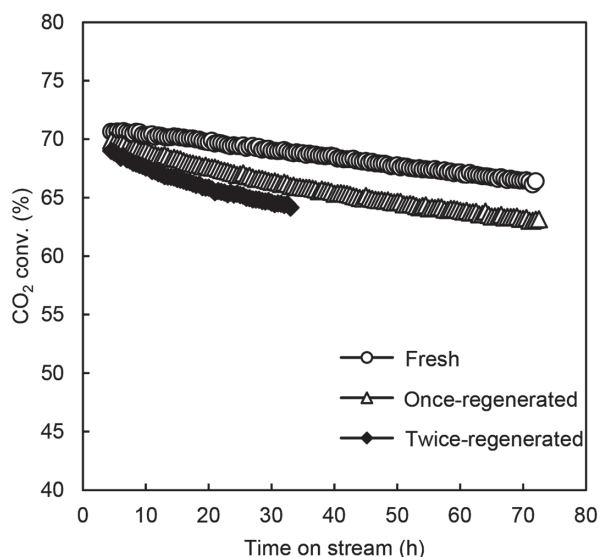


図5 CO₂ メタネーション反応における NiMgO/CeO₂/Al₂O₃ の触媒再利用性評価

Catalyst reusability evaluation of NiMgO/CeO₂/Al₂O₃ in the CO₂ methanation

Reaction conditions: catalyst (30mg), SiO₂ (120mg), mixed gas flow (471 NmLmin⁻¹, H₂:CO₂:N₂=76:19:5), 0.5MPa at 500°C for 33 or 72h.

Regeneration conditions: calcined under flowing air at 750°C for 5h, followed by reduction at 800°C for 0.5h under 20% H₂/N₂ flow.

度が低温のほうが高い収率でメタンを得られることから、可能な限り低温にて活性が高い触媒が求められる。Tada, S. らの報告によれば、担体に CeO₂ を用いた Ni 触媒が低温で高い CO₂ メタネーション活性を有すると報告されている¹⁵⁾。そのため、Ni/CeO₂ 触媒をベースに、低温高活性な触媒を検討した。初めに、Ni/CeO₂ 触媒を用いた反応温度依存性を検討した(図6)。反応には CO₂, H₂, N₂ の混合ガスを用い、全投入ガススペースの SV は 20000h⁻¹ に設定した。Ni 担持量を 10wt% とした Ni/CeO₂ 触媒を用いた結果、230°C という低温からメタネーション反応の進行がみられた

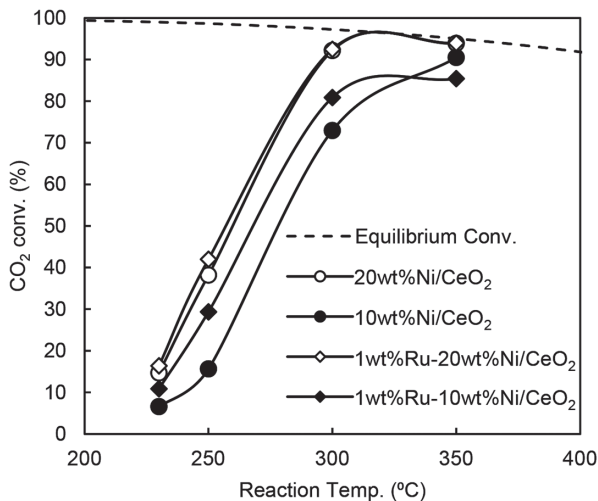


図6 Ni/CeO₂ および Ru-Ni/CeO₂ を用いた CO₂ メタネーション反応温度依存性

Temperature dependence of CO₂ methanation reaction over Ni/CeO₂ and Ru-Ni/CeO₂

Reaction conditions: catalyst (30 mg), SiO₂ (120 mg), mixed gas flow (9.4 NmL min⁻¹, H₂:CO₂:N₂=76:19:5), 0.5 MPa.

ものの CO₂ 転化率が 7% と低く、また 350 °C まで温度を上げて CO₂ 転化率が平衡値に到達しなかった。そのため、反応速度の向上を狙い、Ni 担持量を 20 wt% に増加させた Ni/CeO₂ 触媒を用いて反応を行ったところ、230 °C での転化率が 15% まで向上し、また 350 °C にて CO₂ 転化率が平衡に到達するなど、触媒活性の向上がみられた。Yutong, P. らの報告によれば、Ni/CeO₂ に少量の Ru を添加することによって低温メタネーション活性が向上する¹⁰⁾と報告されている。

そのため、さらなる活性向上を狙い、Ru を Ni/CeO₂ に 1 wt% 添加した Ru-Ni/CeO₂ 触媒を共含浸法にて調製し、反応に供した。結果、Ru の添加により転化率の向上がみられ、これら 4 種触媒の 230 °C における CO₂ 転化率の序列は 1 wt% Ru-20 wt% Ni/CeO₂ > 20 wt% Ni/CeO₂ > 1 wt% Ru-10 wt% Ni/CeO₂ > 10 wt% Ni/CeO₂ の順序となり、1 wt% Ru-20 wt% Ni/CeO₂ が低温で最も高い触媒活性を示した。次に、高い触媒活性を示した 1 wt% Ru-20 wt% Ni/CeO₂ 触媒の添加 Ru 量最適化を検討した (図 7)。20 wt% Ni/CeO₂ 触媒に Ru を 0.5, 1, 2 wt% 添加した Ru-Ni/CeO₂ 触媒を用いて同様に試験を行ったところ、Ru 添加量が過剰でも不足でも CO₂ 転化率は低下し、Ru 添加量を 1 wt% とした触媒が最も高い CO₂ 転化率を示した。また、触媒調製法による Ru-Ni/CeO₂ 触媒の反応性の差異を確認するため、共含浸法および逐次含浸法により調製した Ru-Ni/CeO₂ 触媒を用いて試験を行ったところ、CO₂ 転化率に差異がみられ、共含浸法にて調製した Ru-Ni/CeO₂ 触媒の方が高い CO₂ 転化率を示した。以上より、低温での CO₂ メタネーション反応において、共含浸法にて調製した 1 wt% Ru-20 wt% Ni/CeO₂ が高い触媒活性を示すことが示された。続いて、触媒耐久性を確認

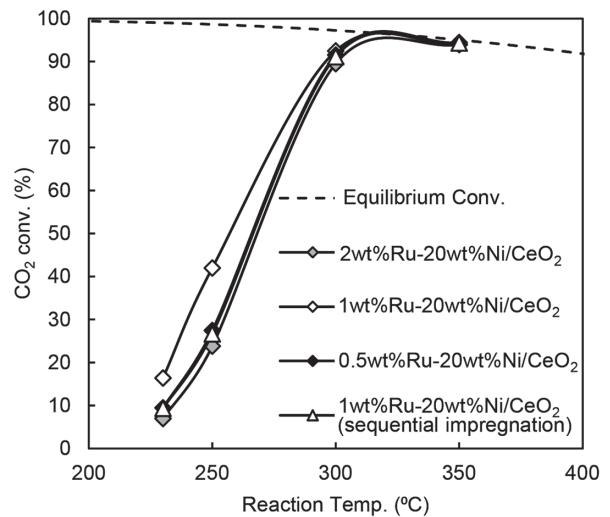


図7 Ru-Ni/CeO₂ を用いた CO₂ メタネーション反応温度依存性

Temperature dependence of CO₂ methanation reaction over Ru-Ni/CeO₂

Reaction conditions: catalyst (30 mg), SiO₂ (120 mg), mixed gas flow (9.4 NmL min⁻¹, H₂:CO₂:N₂=76:19:5), 0.5 MPa.

するために、230 °C にて、前節の試験条件からガス流通量を増加させ、SV を 1000000 h⁻¹ とした加速条件にて試験を行った (図 8)。反応には Ni 担持量を 10 wt% および 20 wt% とした Ni/CeO₂ 触媒と、それらに Ru を 1 wt% 添加した Ru-Ni/CeO₂ 触媒の計 4 触媒を用いた。本試験条件では、大流量の反応ガス供給により CO₂ メタネーション反応が急激に進行した結果、反応発熱により触媒層が加熱され、結果として触媒層出口ガス温度が 400 °C 程度まで上昇した。このことから、いずれの触媒でも反応初期での CO₂ 転化率が 70% 前後と、低 SV 条件よりも高い CO₂ 転化率を示した。10 wt% Ni/CeO₂ 触媒では、反応開始後初期から劣化が始まり、18 h 程度から急激に活性を失った。これに対し、Ni 担持量を増加させた 20 wt% Ni/CeO₂ では、急激な活性低下は 107 h 程度にて生じ、触媒の長寿命化が確認された。Ru の添加によっても触媒寿命の延長効果が確認され、中でも 1 wt% Ru-20 wt% Ni/CeO₂ 触媒が最も失活までの時間が長く、111 h まで触媒寿命を延ばすことができた。本試験の SV 条件は、実機における SV 条件の約 200 倍相当であることから、実機にて 22200 h 相当の触媒寿命を有すると推測される。このように、今回試験した Ni/CeO₂ 触媒および Ru-Ni/CeO₂ 触媒は、低温でのサバティエ反応メタネーションに高い反応性を示し、急激な触媒失活がみられる欠点はあるものの、1 wt% Ru-20 wt% Ni/CeO₂ を用いることで実機 22200 h 相当の触媒寿命を有することが示された。一方で今回想定するメタン合成プロセスにおいて、低温反応プロセスは高温反応プロセスの後段に配置されることから、高温反応プロセスにより CO₂ の大部分がメタンに変換された状態で低温反応プロセスに供給される。そのため、想定メタネーションプロセスを模擬し、低濃度 CO₂ ガスを原料

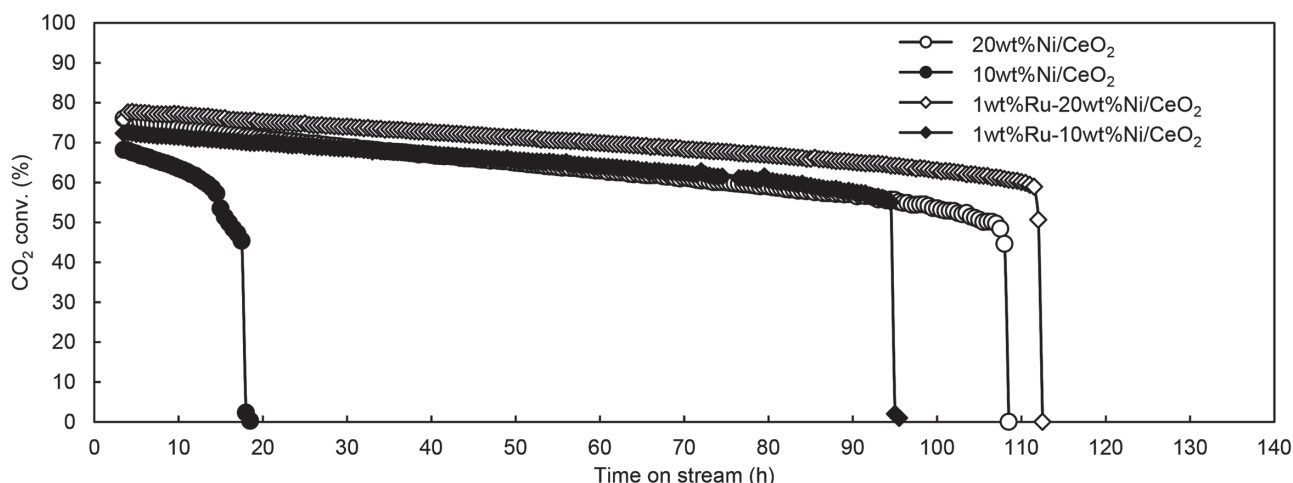


図8 Ni/CeO₂ および Ru-Ni/CeO₂ を用いた CO₂ メタネーション反応経時変化

Time course of the CO₂ methanation reaction over Ni/CeO₂ and Ru-Ni/CeO₂

Reaction conditions: catalyst (30mg), SiO₂ (120mg), mixed gas flow (471 NmLmin⁻¹, H₂:CO₂:N₂=76:19:5), 0.5 MPa at 230°C.

として 1 wt%Ru-20wt%Ni/CeO₂ の触媒活性を評価した。反応ガス組成は H₂:CO₂:CH₄:N₂=20:5:70:5 とした。これは前段の高温反応プロセスの CO₂ 転化率が約 92% 相当である前提での湧きガス組成である。反応温度は、前節の温度依存性の結果より、反応が平衡に到達したと考えられる 310°C に設定し、ガス流量を変化させることで SV を 50000 ~ 1000000 h⁻¹ まで変化させ、CO₂ 転化率を確認した(図 9)。高 SV 条件では、CO₂ メタネーション反応進行による発熱による触媒層温度の上昇がみられており、また平衡転化率は温度によって変化することから、影響を正しく評価するべく、横軸を触媒層出口ガス温度としてプロットを行い、各点の設定 SV 値を図中に記載した。結果、SV=50000 ~ 100000 h⁻¹ の条件において CO₂ 転化率は平衡まで到達し、それ以上では平衡転化率よりも低くなった。しかしながら、SV=1000000 h⁻¹ の高 SV 条件であっても CO₂ 転化率 72% と高い触媒活性を示しており、加えて実機での想定 SV は約 5000 h⁻¹ であることから、実機の 20 倍相当の SV 条件であっても平衡転化率を達成でき、高い CO₂ メタネーション活性を有することが示された。

最後に、低濃度 CO₂ を原料とした CO₂ メタネーション反応における Ru-Ni/CeO₂ 触媒の耐久性を評価するため、長時間試験を実施した。加速条件とするため、SV を想定実機の約 200 倍である 1000000 h⁻¹ に設定し、反応温度 300°C で試験を行った(図 10)。試験中、触媒層出口ガス温度は約 320°C で推移し、ほぼ一定であった。結果、反応初期の CO₂ 転化率は 65% を示し、反応時間の経過とともに徐々に低下したものの、高濃度 CO₂ を原料とした場合にみられた急激な活性低下は 174h までの試験期間においては確認されなかった。本試験におけるガス流通条件は実機の約 200 倍に相当するため、本結果は実機で約 34800h の運転期間において、触媒が大きな失活を伴わずに使用可能であるこ

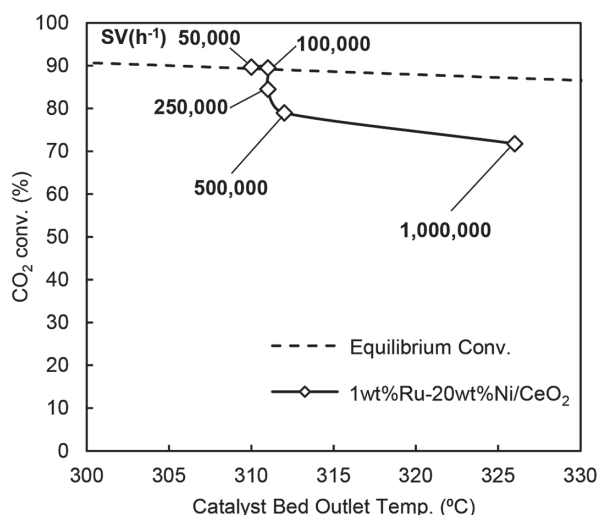


図9 Ru-Ni/CeO₂ を用いた低濃度 CO₂ からの CO₂ メタネーション反応空間速度依存性

Space velocity dependence of CO₂ methanation from low-concentration CO₂ methanation over Ru-Ni/CeO₂
Reaction conditions: catalyst (25 mg), SiO₂ (100 mg), mixed gas flow (7.1-353 NmL min⁻¹, H₂:CO₂:CH₄:N₂=20:5:70:5), 0.5 MPa.

とを示唆している。触媒が失活しなかった要因は現時点では明らかではないが、低濃度 CO₂ を原料とすることで反応に関与する CO₂ 量が低減され、結果として触媒回転数が低下したことが触媒の長寿命化に寄与した可能性が考えられる。このように、Ru-Ni/CeO₂ は低温域において高い CO₂ メタネーション活性を示す一方、長時間使用時に急激な活性低下を生じる課題を有するが、高温反応プロセスの後段に配置される低温反応プロセス用触媒として適用し、高温反応プロセスから未反応のまま供給される少量の CO₂ を反応させる使用形態とすることで、触媒失活の問題を回避できる可能性が示された。

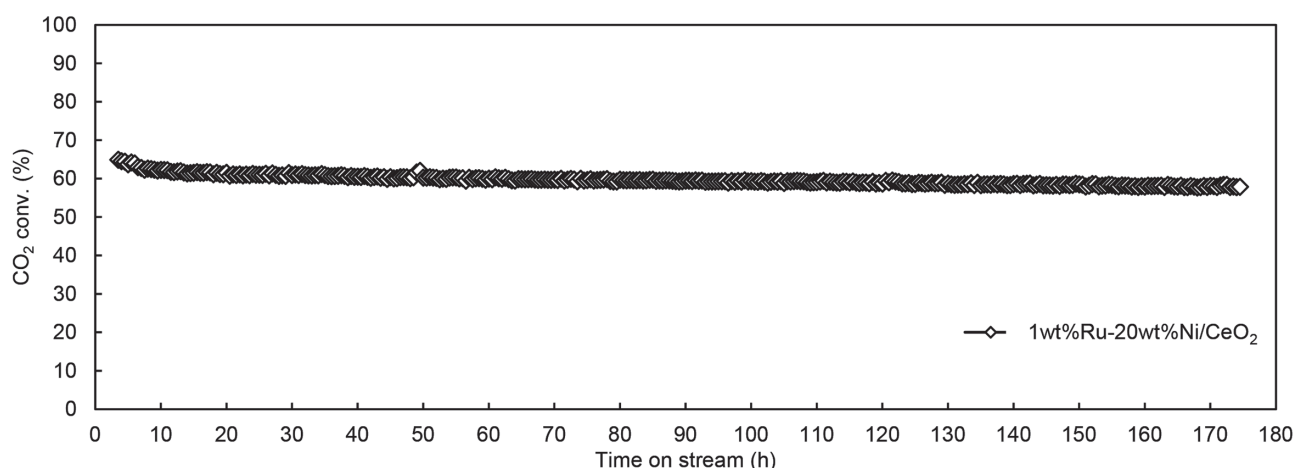


図 10 Ru-Ni/CeO₂ を用いた低濃度 CO₂ からの CO₂ メタネーション経時変化

Time course of the CO₂ methanation reaction from low-concentration CO₂ over Ru-Ni/CeO₂

Reaction conditions: catalyst (25 mg), SiO₂ (100 mg), mixed gas flow (7.1-353 NmL min⁻¹, H₂:CO₂:CH₄:N₂=20:5:70:5), 0.5 MPa.

3. 結 言

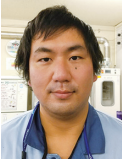
サバティエ反応による CO₂ からのメタン合成触媒プロセスとして、前段に高温反応プロセス、後段に低温反応プロセスを配置した多段反応プロセスを想定し、それぞれの条件に適した触媒の検討を行った。結果、高温条件では NiMgO 系固溶体触媒が高い触媒活性と優れた触媒耐久性を示すとともに、再生処理によって劣化した触媒性能の回復が可能であることが明らかとなった。一方、低温条件においては Ru-Ni/CeO₂ 触媒が高い触媒活性を示したが、長時間での使用により触媒失活が生じることが確認された。しかしながら、導入 CO₂ 濃度を低濃度化することで触媒の長寿命化が可能であり、多段反応プロセスにおいて想定される後段反応器用触媒としては高い整合性を有すると考えられる。今後は、プロセスのスケールアップ検討およびさらなる触媒改良を進め、CO₂ からのメタン合成触媒プロセスの実用化を目指す。

謝 辞

本稿で紹介した低温反応プロセス用触媒の開発については、北海道大学 菊地隆司教授との共同研究により開発したものである。この場を借りて、多大なご指導、協力を頂いたことに深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 日本製鉄(株)：日本製鉄カーボンニュートラルビジョン 2050, <https://www.nipponsteel.com/carbon-neutral/zerocarbon.html>
- 2) 鈴木公仁：日本製鉄技報. (417), 45 (2021)
- 3) 日本ガス協会：ガスビジョン 2050, <https://www.gas.or.jp/gas-life/vision/>
- 4) 経済産業省：水素社会実現に向けた社会実装モデルについて. 2021年8月
- 5) 日本ガス協会：アクションプラン 2030, <https://www.gas.or.jp/gas-life/vision/>
- 6) カナデピア(株)：第14回メタネーション推進官民協議会資料. 6-6, 2025
- 7) 若山樹 ほか：日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす. 103 (1), 57 (2024)
- 8) 藤本健一郎 ほか：新日鉄技報. (391), 201 (2011)
- 9) 日本特許出願公告 特許 4767738. 2011年9月7日
- 11) 日本特許出願公告 特許 4897112. 2012年3月14日
- 12) 日本特許出願公告 特許 5494135. 2014年5月14日
- 13) 日本特許出願公告 特許 5659532. 2015年1月28日
- 14) 日本特許出願公告 特許 5659536. 2015年1月28日
- 15) Tada, S. et al.: Int. J. Hydrogen Energy. 37 (7), 5527 (2012)
- 16) Yutong, P. et al.: Ind. Eng. Chem. Res. 62 (10), 4344 (2023)



荒井貴博 Takahiro ARAI
先端技術研究所 環境基盤研究部
CCUS技術研究室 研究第一課 主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



大橋亜珠香 Asuka OHHASHI
日鉄エンジニアリング(株)
技術開発研究所 カーボンリサイクル技術室
マネージャー



中尾憲治 Kenji NAKAO
先端技術研究所 環境基盤研究部
CCUS技術研究室 研究第一課長
博士(工学)



三宅章太 Shota MIYAKE
日鉄エンジニアリング(株)
技術開発研究所 カーボンリサイクル技術室