

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03419

研究課題名（和文）膜反応器を用いた複合化反応システムによる二酸化炭素資源化反応の高効率化

研究課題名（英文）Increasing efficiency of carbon dioxide recycling reaction using integrated reaction system by membrane reactor

研究代表者

上宮 成之 (Uemiyu, Shigeyuki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：60221800

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：再生可能エネルギー由来のアンモニアを水素に再転換しCO₂と反応させてメタンを製造する複合化反応プロセスに、物質移動と熱移動を効果的に実施できるメンブレンリアクターを適用することを試みた。メンブレンリアクターでの反応条件に適した触媒開発を行い、NH₃分解にはRu/Ba/ -Al₂O₃が、CO₂メタン化にはRu/ZrO₂が高活性を示すことを見いだした。実験と並行して反応モデルを作成しシミュレーション解析を実施したところ、高活性なNH₃分解触媒および水素透過膜の開発が、このシステムの効率化を目指す上で重要な課題であることを示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球温暖化対策としてCO₂の資源化（カーボンリサイクル）には、従来にない高効率な化学プロセスが必要と言える。高効率化の一つの試みが、反応を分離・精製さらには加熱や冷却などの単位操作と組み合わせによる集積化であり、単にプロセスの簡略化のみではなく、既存の化学プロセスではなしえなかった相乗効果が期待できる。再生可能エネルギー由来のアンモニアを水素に再転換しCO₂と反応させてメタンを製造する複合化反応プロセスに適した触媒を開発し、反応のシミュレーション解析により高活性なNH₃分解触媒および水素透過膜の開発がシステムの効率化を目指す上で重要な課題であることを示すことができた。

研究成果の概要（英文）：The application of a membrane reactor capable of effective mass transfer and heat transfer to the combined reaction process of converting ammonia derived from renewable energy into hydrogen and reacting it with CO₂ to produce methane was investigated. As catalysts suitable for reaction conditions in the membrane reactor, Ru/Ba/ -Al₂O₃ and Ru/ZrO₂ were developed for NH₃ decomposition and CO₂ methanation, respectively. Simulation analysis was carried out with creating a reaction model in parallel with the experiments for the membrane reactor. It was found that the development of a highly active NH₃ decomposition catalyst and superior hydrogen-permeable membrane are the most important issues in aiming to improve the efficiency of combined reaction process using a hydrogen-permeable membrane reactor.

研究分野：化学工学、反応・分離工学

キーワード：メンブレンリアクター プロセス強化 二酸化炭素 アンモニア 水素 メタン化 反応シミュレーション カーボンサイクル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の長期的な目標として 2050 年に CO₂ 排出量の 80% 減を目指すことが掲げられている。80% 減は現在研究開発している技術の延長線上で到達可能ではない値であり、目的達成にはこれまでにない革新的な技術開発が必要とされていた。発電や運輸などで使用するエネルギーを全量再生可能エネルギーに変換しても、有機系化学品やプラスチックなどの有機系材料、さらには食料などでは炭素を必要とし、それらの廃棄・焼却時には必然的に CO₂ が発生する。80% 減を達成するためには CO₂ の資源化が必要であり、再生可能エネルギーから得た水素等を用いて CO₂ 発生を極限にまで抑えて高効率に転換しなくてはならない。このような背景のもと、CO₂ の資源化には従来にない高効率な化学プロセスが必要と考えた。高効率化の一つの試みが、反応を分離・精製、さらには加熱や冷却などの単位操作と組み合わせによる集積化であり、単にプロセスの簡略化のみではなく、既存の化学プロセスではなしえなかった相乗効果が期待できると考えた。とりわけ、膜反応器において膜を隔てて異なる反応(例えば、水素化反応と脱水素反応)を集積化して、反応で生成した物質および熱を別の反応で効率よく使用する複合化反応システムについて基礎研究の段階であり、学術的にも興味深い研究課題と考えた。

2. 研究の目的

プロセスの集積化を、再生可能エネルギーから製造した水素をアンモニアに転換して貯槽・輸送し、アンモニアから再転換した水素を CO₂ と反応させてメタンやメタノールを高効率に製造するプロセスに適用することを試みた。膜による反応分離を活用した複合化反応システムを用いれば、反応分離による反応促進、さらには迅速な伝熱が実現できると期待した。対象とする複合化反応は、(1) アンモニア分解反応と二酸化炭素のメタン化反応の組み合わせ、(2) アンモニア分解反応と二酸化炭素からのメタノール合成を経由したジメチルエーテル合成の組み合わせとした。(3) アンモニア分解反応と二酸化炭素のメタン化反応の複合化については、実験と並行して反応モデルを作成し、反応結果をシミュレーションすることとした。そのため、アンモニア分解および CO₂ メタネーションを対象に、それぞれの反応速度、Pd/多孔質アルミナ複合膜の水素透過速度を求めて、シミュレーションに必要な各速度式を得ることも実施した。

3. 研究の方法

(1) アンモニア分解反応と二酸化炭素のメタン化の複合化

塩基性金属酸化物を添加した触媒担体として、共沈法により添加した ZrO₂ 系担体と、蒸発乾固法により添加した Al₂O₃ 系担体を作製した。触媒組成は M₁(x)M₂(y)ZrO₂ 及び M₃(z)/Al₂O₃ で表し、M₁, M₂, M₃ は添加した金属酸化物名を、x, y, z は添加量(wt%)を示す。含浸法を用い各担体へ Ru を 0.5 wt% 担持した。塩基性の物性評価は CO₂-TPD 等を行った。反応は、固定層流通式反応器を用い、反応前に触媒を 873 K で水素還元した。アンモニア分解では反応温度 673 K、CO₂ メタン化は反応温度 573 K で触媒活性を評価した。

Pd/ α -Al₂O₃ 複合膜 (膜厚: 20 μ m) を二重管式膜反応器内に設置し、反応温度 623 K で実施した。触媒充填量は管状膜外側で 10 g、内側で

1.45 g と異なる。反応物の供給方法を Fig. 1 に示すが、既報の触媒活性との比較では図中 Type-A、各反応の最適な配置の検討は Type-B、NH₃ 転化率を 100% と仮定した反応は Type-C で実施した。

(2) アンモニア分解反応と二酸化炭素からのジメチルエーテル合成の複合化

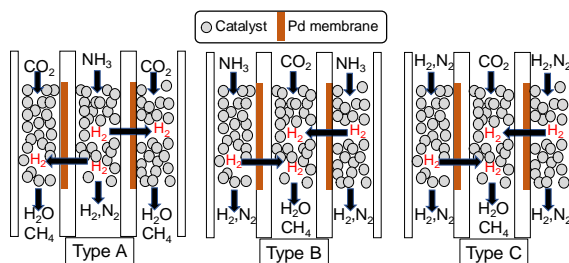


Fig. 1 Combined reaction process using membrane reactor

H₂ と CO₂ からのメタノール合成には銅系触媒を、メタノールからの DME 合成には固体酸である アルミナを使用した。ここではこれらの二種類の触媒を混合して使用し、混合比はこれまでの研究結果を参考に銅：アルミナ = 2:1 とした。ここでの複合化反応はアンモニア転化率 100% 条件とし、アンモニアが H₂ と N₂ に完全分解したときの組成ガスを所定の流量でアンモニアの代わりに供給して、反応温度 473 K と 523 K で複合化反応を実施した。

(3) アンモニア分解反応と二酸化炭素のメタン化反応の複合化のシミュレーション

シミュレーション用ソフトとして Flex PDE(ver.7.20)を使用した。一次元モデルで解析したため、半径方向の物質や温度の分布はないとした。また、反応は定常状態であるとし、主反応以外は起きないとした。ここでは、外径 11 mm、内径 7 mm の Pd/ α -Al₂O₃ 複合膜を設置した二重管式膜反応器（内径 21 mm、外径 25 mm）を想定し(Fig. 2 Type A)、膜長および触媒層の高さを Z = 80 mm とした。また、触媒重量は(1)での複合膜実験と同じ管状膜外側を 10 g、内側を 1.5 g とし、NH₃ 流量を 40 ml-stp/min、CO₂ 流量を 15 ml-stp/min、温度を 673 K とした。物質収支式・熱収支式および水素透過の式として下記の式を用いた。熱移動モデルを Fig. 2 Type B に図示した。

$$\frac{dF_{NH_3}}{dx} = A_{in}\rho_{cat}(-r_{NH_3})$$

$$\frac{dF_{H_2(in)}}{dx} = 1.5A_{in}\rho_{cat}(r_{NH_3}) - Qi$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dx} = A_{out}\rho_{cat}(-r_{CO_2})$$

$$\frac{dF_{H_2(out)}}{dx} = 4A_{out}\rho_{cat}(-r_{CO_2}) + Qi$$

$$(F_{NH_3}C_{pm,NH_3} + F_{H_2}C_{pm,H_2} + F_{N_2}C_{pm,N_2})\frac{dT_{gn}}{dx} = A_{out}\rho_{cat}(-r_{NH_3})(\Delta H_{R,T}) + U_1MA_1(T_{gc} - T_{gn}) + U_2MA_2(T_{g0} - T_{gn})$$

$$(F_{CO_2}C_{pm,CO_2} + F_{H_2}C_{pm,H_2} + F_{CH_4}C_{pm,CH_4} + F_{H_2O}C_{pm,H_2O})\frac{dT_{gc}}{dx} = A_{in}\rho_{cat}(-r_{CO_2})(\Delta H_{R,T}) + U_1MA_1(T_{gn} - T_{gc}) + C_{pm,H_2}Qi(T_{gn} - T_{gc})$$

$$Qi = J \times MA_1 \times (P_{H_2(high)}^{0.5} - P_{H_2(low)}^{0.5})$$

ここで、A は in を膜内側・out を膜外側の断面積、MA₁ は単位長さ当たりの膜面積、MA₂ は単位長さあたりの反応器壁面の面積、Qi は単位長さ当たりの水素流束、U は総括熱伝達係数、J は水素透過流束を示す。反応速度式は NH₃ 分解、CO₂ メタン化それぞれ広く知られている Temkin-Phyzev 式¹⁾、Lunde and Kester 式²⁾を使用した。

$$-r_{NH_3} = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} P_{NH_3}^\alpha P_{H_2}^\beta$$

$$-r_{CO_2} = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \{P_{CO_2}^n P_{H_2}^{4n} - (P_{CH_4}^n P_{H_2O}^{2n} / K_{eq}(T)^n)\}$$

また、反応次数はこれまでの実験結果と既報での値を参考に、 $\alpha = 1.410$ 、 $\beta = -1.176$ 、 $n = 0.8^3)$ とした。

これらを条件として各反応の速度定数、Pd 膜の水素透過流束、総括熱伝達係数を変更し、このシステムの高効率化に必要な開発課題の決定と、CO₂ メタン化側の触媒を下方に x mm 配置を移動したときの影響についても検討した(Fig. 2 Type C)。

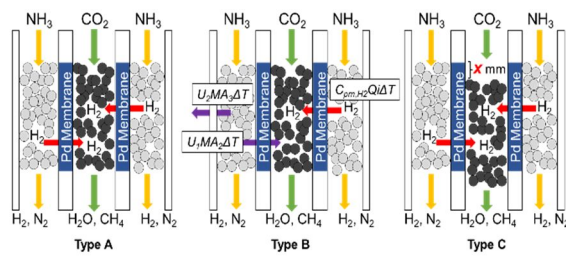


Fig. 2 Simulation models of combined reaction process using membrane reactor

4. 研究成果

(1) アンモニア分解反応と二酸化炭素のメタン化の複合化

CO₂-TPDにより各触媒の全塩基量を測定し、NH₃分解とCO₂メタン化に及ぼす影響について検討した。その結果をFig. 3に示す。NH₃分解で高い活性を示した触媒はRu/Ba(1)/γ-Al₂O₃であった。他の触媒より塩基量が多く、これがNH₃分解の律速段階である窒素の脱離²⁾を促進したと考えられる。一方、CO₂メタン化で高い

活性を示した触媒はRu/ZrO₂であった。塩基性金属酸化物を添加した触媒が高活性を示すという報告例³⁾があったが、触媒の塩基性より活性に関与する重要な物性があることが示唆された。

既往の研究⁴⁾と開発した触媒活性の比較をTable 1中A*とAで示す。開発した触媒を用いることで、各反応の転化率が向上した。また、NH₃分解側のH₂生成速度およびCO₂メタン化側のH₂反応速度の向上により、H₂分圧差が大きくなり、H₂除去効率が向上したと考えた。

複合反応プロセスのさらなる高効率化のために、各反応の実施場所の入れ替えを行った。その理由は、Fig. 3に示した各触媒のNH₃転化率がCO₂転化率より低いこと、現状の膜反応器の最大触媒充填量は環状路内(外側)の方が管内(内側)より多いこと等である。したがって、NH₃分解を環状路内でCO₂メタン化を管内で実施した方が、プロセス全体が高効率になると考えた。その結果をTable 1中Bに示す。NH₃分解は触媒充填量が増加したことでNH₃転化率が向上した。一方、CO₂メタン化は触媒充填量が減少したにも関わらず、CO₂転化率が向上した。この結果から、CO₂メタン化触媒の反応速度はNH₃分解触媒の反応速度に比べ十分に速いと考えた。

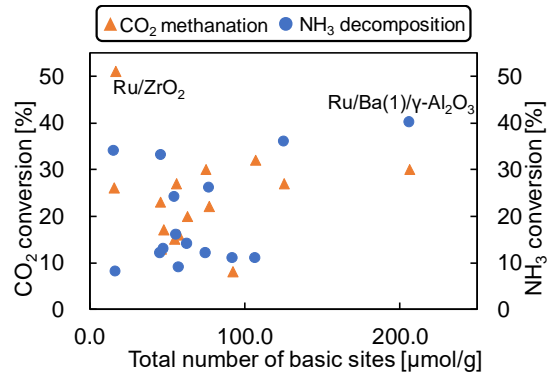


Fig. 3 CO₂ and NH₃ conversion as a function of total number of basic sites

Table 1 Results of combined reactions in each condition

	Type	A*	A	B	C
	External	CO ₂	CO ₂	NH ₃	H ₂ + N ₂
Feed	Internal	NH ₃	NH ₃	CO ₂	CO ₂
NH ₃ conversion [%]		52.6	57.1	69.7	(100)
CO ₂ conversion [%]		37.1	44.0	54.2	77.8
CH ₄ selectivity [%]		98.4	98.9	98.3	98.5
H ₂ removal rate [%]		83.8	87.8	86.4	87.1
Permeation H ₂ efficiency [%]		87.6	90.9	88.6	89.3

Type A* : **Previous study**⁴⁾, Type A : **This study** (developed catalysts),

Type B : Change of reaction configuration,

Type C : Simulated case of 100% conversion of NH₃

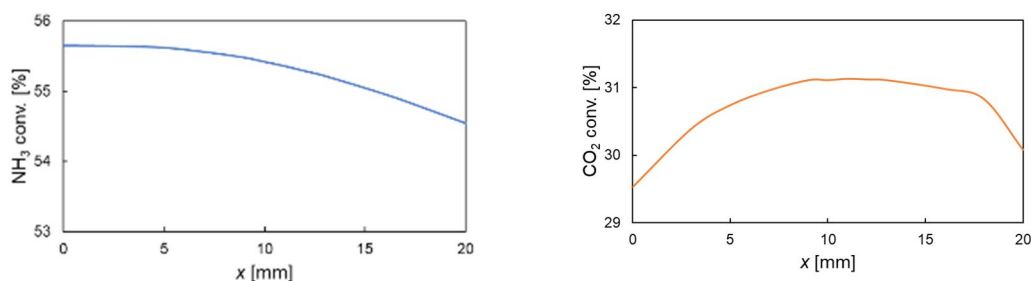


Fig. 4 Effect of configuration of catalyst bed on NH₃ and CO₂ conversions

CO₂ 転化率をさらに向上するには H₂ 生成量を増加する必要があると考えた。そこで H₂ 供給量が増加した際の反応を検討するため、NH₃ の転化率が 100 % と仮定して、NH₃ 分解側に生成物量論比の純 H₂ および N₂ ガスを供給した。結果を Table 1 中 C に示す。H₂ 供給量が増加したことで Pd 膜を透過する H₂ 量が増加し、CO₂ 転化率が向上した。透過 H₂ の反応率は低下していないことから、現状の反応条件において CO₂ メタン化用の触媒活性は十分に高いことが示唆された

(2) アンモニア分解反応と二酸化炭素からのジメチルエーテル合成の複合化

メタノール合成は常圧で熱力学平衡的に反応が進行しづらく、CO₂ メタン化と比べると圧倒的に不利である。メタノールから DME を合成することにより平衡が生成物側に有利となると考えたが、メタノール+DME の収率は < 0.01% であったため、さらなる検討は行わなかった。

(3) アンモニア分解反応と二酸化炭素のメタン化反応の複合化のシミュレーション

触媒活性試験から、NH₃ 分解は $E_A = 60.5 \text{ kJ/mol}$ 、 $k_0 = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol/g/s/Pa}^{a+b}$ 、CO₂ メタン化側は $E_A = 100.4 \text{ kJ/mol}$ 、 $k_0 = 1.35 \times 10^{-16} \text{ mol/g/s/Pa}^{5n}$ が得られた。決定した反応速度式を用いてシミュレーションを行い、CO₂ メタン化の転化率を算出しシステムの高効率化を評価することにした。

CO₂ メタン化側の触媒を下方に $x \text{ mm}$ 配置を移動したときの影響を Fig. 4 に示す。この結果から、配置を 9-13 mm 移動したときが最も CO₂ 転化率が向上した。CO₂ メタン化触媒層（高さ 80 mm）に対して 1/8 程度移動することが現装置で最も高い効率化をもたらした。さらに移動すると、NH₃ 転化率が顕著に低下したことから、H₂ 生成量が減少したために CO₂ 転化率が低下したと考えた。NH₃ 転化率が低下した原因としては、層を移動させた区間で CO₂ メタン化が起きず H₂ 分圧差が小さくなり、NH₃ 分解側から H₂ が引き抜かれにくくなったからと推測した。

各反応の速度定数 k 、Pd 膜の H₂ パーミアンス J 、総括熱伝達係数 U それぞれを a 倍した際の CO₂ 転化率（パラメータの感度分析）を Fig. 5 に示す。この結果から NH₃ 分解の速度定数と膜の H₂ パーミアンスを変更したときが、最も CO₂ 転化率向上への影響が大きかった。この結果は、水素生成量および水素透過量が少ないため、現状では CO₂ 転化率が低いことを示唆している。したがって、高活性な NH₃ 分解触媒および水素透過膜の開発が、複合化反応システムの効率化を目指す上で重要な課題となることが分かった。また、いずれのパラメーターも a を変化させても CO₂ 転化率が向上しにくくなる地点があるが、そこに到達した時点でそのパラメーターの性能は充分であり、他のパラメーターが律速になると考えた。

以上のことから、NH₃ 分解には Ru(0.5 wt%)/Ba(1)/ γ -Al₂O₃ が、CO₂ メタン化には Ru(0.5 wt%)/ZrO₂ が高活性で市販触媒より優れた性能を示すことがわかった。これら触媒を複合化反応プロセスに用いたところ、プロセス性能は大きく向上した。使用した反応装置では CO₂ メタン化触媒を触媒層高さに対して 1/8 程度の長さをガス出口方向に移動することで最も高い効率を得られた。さらには、優れた NH₃ 分解触媒および水素透過膜の開発が、このシステムの効率化を目指す上で一番重要な課題であることを明らかにした。

文献

- 1) M. Temkin *et al.*, *Acta Physicochim. URSS*, **12**, 327-356 (1940)
- 2) P. Lunde *et al.*, *J. Catal.*, **30**, 423-429 (1973)
- 3) H. Ohya *et al.*, *J. Membrane Science*, **131**, 237-247 (1997)
- 4) M. Miyamoto *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 10154-10160 (2014)

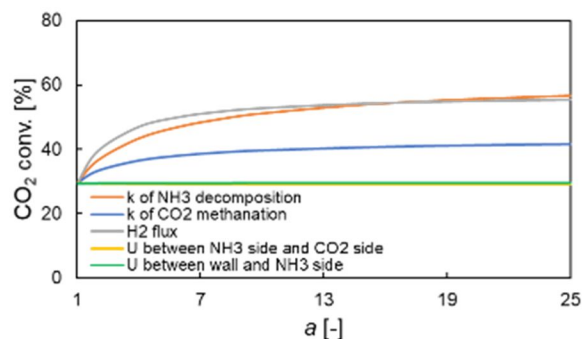


Fig. 5 Sensitivity analysis of various parameters

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 後藤 遼、林 優斗、Arif Gunawan、宮本 学、近江靖則、上宮成之
2. 発表標題 膜反応器を用いたNH ₃ 分解とCO ₂ メタン化の複合化反応システムとその1D-モデル解析
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Uemiya, A. Hamajima, M. Miyamoto, Y. Oumi
2. 発表標題 Combined reaction system of NH ₃ decomposition and CO ₂ methanation using hydrogen-permeable membrane reactor
3. 学会等名 14th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (ICCMR14) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Uemiya, A. Hamajima, M. Miyamoto, Y. Oumi
2. 発表標題 Hydrogen-permeable membrane reactor applicable to combined reaction system of NH ₃ decomposition and CO ₂ methanation
3. 学会等名 18th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Candra, A. Hamajima, S. Kato, Y. Oumi, M. Miyamoto, S. Uemiya
2. 発表標題 Effect of Membrane Permeability on the Performance of Dry Reforming of Methane Using Hydrogen Permeable Membrane Reactor
3. 学会等名 18th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 濱島 亮、宮本 学、近江靖則、上宮成之
2. 発表標題 アンモニア分解とCO2メタン化の膜反応器型 複合反応システムのための触媒の検討
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上宮成之、濱島 亮、高柳良基、加藤聡一朗、近江靖則、宮本 学
2. 発表標題 水素分離型メンブレンリアクターを用いたメタンドライリフォーミングによる合成ガス製造
3. 学会等名 石油学会第48回石油・石油化学討論会講演
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeyuki Uemiya, Akira Hamajima, Yoshiki Takayanagi, Soichiro Kato, Manabu Miyamoto, Yasunori Oumi
2. 発表標題 Effect of Catalytic Activity on the Performance of Dry Reforming of Methane Using Hydrogen-permeable Membrane Reactor
3. 学会等名 6th International Workshop on Process Intensification (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 上宮成之、共同執筆	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 146-149
3. 書名 水素の製造、輸送・貯蔵技術と材料開発 事例集：第5章第5節 パラジウム系水素分離膜の高性能化技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

触媒・分離工学 上宮・宮本研究室
<https://www1.gifu-u.ac.jp/~chemeng/index.html>
触媒・分離工学 上宮・宮本研究室
<https://www1.gifu-u.ac.jp/~chemeng/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	宮本 学 (Miyamoto Manabu) (60538180)	岐阜大学・工学部・准教授 (13701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------