



### 3. 触媒基礎

#### 3. Basics of Catalytic Reaction

福原長寿

FUKUHARA Choji

静岡大学 学術院 工学領域

(原稿受付：2022年11月19日)

本章では、触媒反応機構や触媒活性サイトと担体の役割などの触媒化学に関する情報をもとに、どのように触媒反応システムを構築するかに焦点をあてて説明する。特に、プラズマと触媒との融合システムにおいてポイントになると考えられる、反応場の熱エネルギーの効率的な制御と利用について紹介する。取り上げる反応は、著者が発見した酸素共存下のオートメタネーションであり、物質移動と熱移動にすぐれた構造体触媒システムを用いて大きな発熱エネルギー場を制御する事例を解説する。また、その構造体触媒システムをラボレベルにスケールアップする際のポイント事項や実際に構築したシステムの例についても紹介する。

#### Keywords:

catalysis, reaction mechanism, support, active site, heat energy, decarbonization, CCU, auto-methanation

#### 3.1 はじめに

目的の化学反応に対してすぐれた性能を発揮する触媒材料を開発し、それを用いて工業的な触媒反応装置を設計する場合、触媒化学と触媒反応工学の両知識が必要となる。触媒化学は、ミクロな視点から触媒活性サイトの設計や触媒担体の役割の解明、触媒反応機構の推定を取り扱う。一方、触媒反応工学はマクロな視点からシステム設計のための反応速度の定量的な評価、物質移動や熱移動を考慮した反応装置の設計、そして反応条件の最適化と装置評価を取り扱う。

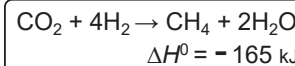
本講座では、プラズマと触媒との融合型反応システムが話題の一つになるが、触媒化学の基本事項はもちろんのこと、対象システムを具体的に構築するための触媒反応工学に関する諸事項を把握しておくことは、プラズマと触媒のシナジー効果を狙った触媒反応場設計で大切である。

本章では、触媒化学に簡単に触れつつ、主として触媒システムを構築するための触媒反応工学について、昨今の脱炭素化とカーボンニュートラル (CN) に貢献する反応として注目される、CO<sub>2</sub>のメタネーションを例にして概説する。

#### 3.2 触媒化学

CO<sub>2</sub>のメタネーション (CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O, ΔH<sup>0</sup> = -165 kJ/mol, 大きな発熱反応) は (図1), 20世紀初頭に Paul Sabatier が取り組んだ反応である。その後、アメリカ航空宇宙局 (NASA) や日本の宇宙航空研究開発機構 (JAXA) が国際宇宙ステーション (ISS) 活動や惑

#### CO<sub>2</sub>のメタネーション (Sabatier反応, 大きな発熱)



#### <特長>

- 1) メタン資源の製造  
→ 都市ガスとして利用  
→ 余剰電力の貯蔵 = Power to Gas
- 2) 温室効果CO<sub>2</sub>ガスの削減反応
- 3) 宇宙ステーションや惑星探査活動における根幹的反応 (NASA, JAXA)

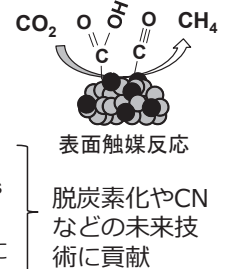


図1 メタネーション：CO<sub>2</sub>からCH<sub>4</sub>資源へ。

星探査活動における根幹的な化学反応として取り上げている。他方、近年ではこの反応は温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>を削減し、エネルギー資源となるCH<sub>4</sub>を獲得する反応として着目されている。欧州での大型プロジェクトをはじめ、我国でも2030年CO<sub>2</sub>の46%削減や2050年CO<sub>2</sub>排出ゼロ宣言に向けた商業レベルを意図した社会実装反応器の開発が活発化してきた。

#### 3.2.1 反応機構

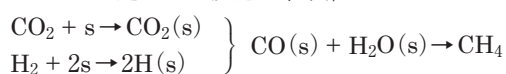
CO<sub>2</sub>のメタネーションに対しては、NiやRu成分を酸化物担体に担持した固体触媒が高い活性を示すことが報告されている[1]。一般に固体触媒上の反応機構はLangmuir-Hinshelwood (L-H) 機構やEley-Rideal (E-R) 機構が知られているが、CO<sub>2</sub>のメタネーションにおけるNiやRuの担持金属触媒上ではL-H機構で反応が進行する。その場合、以下の二つの反応ルートが提唱されている。

author's e-mail: fukuhara.choji@shizuoka.ac.jp

〈ルート1：ギ酸塩の生成を經由〉 (s：吸着サイト)



〈ルート2：逆シフト反応を經由〉



CO<sub>2</sub>からCH<sub>4</sub>への変換がどちらのルートを経て進行するかは、使用する固体触媒材料の物性（表面積、活性サイトの特性、表面構造、酸塩基性など）が影響する。各種測定機器による物性測定や、着目分子の表面上での挙動観察（赤外分光光度計によるin-situ測定や同位体測定など）が反応ルート推定の手段となるが、いずれにしても求められるのは、少ない熱エネルギーでもCO<sub>2</sub>の物質変換速度が速く、かつCOなどを副生しない触媒である。

### 3.2.2 活性サイト・担体の役割

L-H機構でメタネーションが進行するとき、最初の過程はCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の活性サイトへの吸着である。H<sub>2</sub>は金属成分上に、CO<sub>2</sub>は担体上に吸着するのが一般的であり、そのため金属表面積や担体表面積が大きい固体触媒ほど多くの反応分子を吸着して高い触媒機能を発揮することになる。著者は、金属種としてNiとRuが、担体としてCeO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がすぐれたメタネーション特性を示すことを報告している[1]。特に、Ruの場合はその表面上にCO<sub>2</sub>も吸着するので、メタネーション活性はNiよりも高い。Ruと同じ貴金属種であるPdやRh、PtもCO<sub>2</sub>の変換機能を発揮するが、これらの貴金属ではCOの副生が多い。先の反応ルート2における中間体CO種の生成が優先的であり、金属の電子的因子の違いなどが影響している。

担持金属触媒における担体の役割は、①金属の分散性制御、②触媒機能のアシスト、③耐熱性の付与、④機械的強度の付与、などである。微粒子の金属を担体上に高分散状態で保持し、高い金属表面積を確保することは担体の役割①である。CeO<sub>2</sub>やZrO<sub>2</sub>がメタネーションに対して高い活性を示した一因は、CeO<sub>2</sub>は酸素空孔点を多く保有し、このサイトでCO<sub>2</sub>吸着が促進してギ酸塩種が生成しやすいことが関係している[1]。一方、ZrO<sub>2</sub>の場合は表面上に表面水酸基を生成しやすいことが考えられる[2]。これらは担体の役割②である。また、金属単独で高温に長時間さらされた場合、金属の表面拡散や体拡散による凝集や焼結が起こるので、耐熱性の高い酸化物上に金属を微粒子状で担持することで防止する。担体の役割③である。そして、工業レベルの反応装置では固体触媒を数kg～数トンのレベルで装置内に充填するが、加重による触媒の圧壊や変形を防ぐことは酸化物担体の役割④である。

### 3.2.3 反応熱エネルギー

化学反応に伴う反応熱 ( $\Delta H^0$ ) の影響は、反応場の温度が一定となるように触媒層の状態や反応条件を調整するならば考慮しなくてもよい。しかし、メタネーションのような大きな発熱エネルギーを伴う反応の場合、あるいはプラズマと触媒を組み合わせたシステムの場合、反応

による熱エネルギーの影響は無視できない。加えて、反応システムを小型からラボレベル以上にスケールアップするならば、その影響はより大きくなる。小型リアクターによる触媒評価では、この点を意識した実験実施が求められる。これは、原料や生成物の物質移動についても同様である。

小型リアクターでの試験結果を大型リアクターで反映させるためには、熱エネルギーの変化や物質移動の変化を正しく考慮した触媒反応場の設計が求められる。次節でそのことについて説明する。

## 3.3 触媒反応工学

触媒化学における固体触媒の性能評価では、円管形の触媒充填型反応器が小型リアクターとして汎用される。反応器の容積は100 ml以下、触媒量はgレベル以下である。

今、この小型リアクターをラボリアクターにスケールアップすることを想定し、反応器体積を1 mlから1 Lに増加させるとする。例えば、半径を10倍に、反応器長さを10倍にする場合である。小型リアクターとラボリアクターの反応ガスの滞在時間を同じにするためには、基本的に1000倍のガス体積で原料を供給することになるが、ここで注意が必要である。すなわち、100倍の断面積の増加と1000倍のガス体積の増加からガスの線速度は10倍に増える。そのため、供給ガスのRe数（定義式は表1を参照）は100倍（管直径が代表径のとき）になるので、例えば小型リアクターにおいてRe = 100の層流状態で評価した触媒性能が、ラボリアクターではRe = 10,000の乱流状態となる。層流状態と乱流状態では物質拡散と伝熱状態が違うため、性能評価が異なってくる。

また、円管形の触媒充填型反応器では、外部との熱エネルギーの交換を反応器の側壁面を介して行うため、大きな熱エネルギーの移動が伴う場合、スケールアップ時は熱の制御に注意が必要である。すなわち、触媒層体積を1 mlから1 Lにスケールアップするとき、10倍の半径と10倍の反応器長さにする事で反応器の側壁面の面積は100倍に増える。しかし、触媒反応場の体積が1000倍に増加するので、反応の進行に係わる熱エネルギーの移動は1000倍となる。結局のところ熱伝達速度は1/10倍となり、メタネーションのような大きな発熱を伴う場合は熱除去の速度が追いつかず、スケールアップしたリアクター内にホットスポットが発生する。単純な幾何学的相似のスケールアップでは対応できないことがわかる。

### 3.3.1 反応器のスケールアップの法則と方法

先の二つの例は、触媒反応器内の物質移動や熱移動に関した変化（以下、モード・パターンの変化と称す）で引き起こされる問題である。反応器のスケールアップでは、このモード・パターンの変化に留意した設計が大切である。

工業装置のスケールアップについては、山口の成書[3]が詳しく解説している。その中で、一般的に広く受け入れられているスケールアップ則[4]として、以下が挙げられる。

1) せん断速度が一定

$$u/L = \text{constant} \quad (\text{層流の場合})$$

2) 単位体積あたりの所要動力が一定

$$\rho u^2/L^3 = \text{constant} \quad (\text{乱流の場合})$$

3) 滞留時間が一定

$$L/u = \text{constant}$$

ここで、 $u$ は速度、 $L$ は代表長さ、 $\rho$ は流体密度である。工業装置の形状や操作条件に応じて、1)~3)の項目に留意しながらスケールアップすることになる。

そして、触媒反応器のスケールアップにおいては、器内の物質移動と熱移動のモード・パターンを無次元数などから把握することが大切である。表1に触媒反応器に係わる無次元数を、表2には反応器内における物質移動と熱移動に係わる無次元数を示した。

また、粒子状の固体触媒を充填した反応器の場合、粒子表面上の境膜内の移動特性も重要であり、それに係わる無次元数を表3に示した。

触媒反応器における反応物の濃度や器内温度の挙動は、反応に係わる物質収支式と熱収支式、運動量収支式を連立させ、その解によって表現することになる。このとき、表1~3にあげた無次元数（対象系によってはその他の無次元数も必要）を使ってそれぞれの収支式を整理することで、実験室レベルからのスケールアップ時においても、そのモード・パターンが整合するように設計することができる。

なお、各収支式に係わる化学反応項はその精度が重要であり、高精度な反応速度式の採用はスケールアップ時の適切な予測につながる。

### 3.3.2 物質と熱の収支式による特性予測

大きな熱エネルギーの移動を伴う反応を触媒反応器で行なう場合、その特性をシミュレーションによって予測し、課題点を反応システムのスケールアップに反映する。

シミュレーションの例を次に示す。図2は、円管形の触媒充填反応器（8 mmφ × 100 mm長）でメチルシクロヘキサン（MCH）の脱水素反応（ $C_7H_{14} \rightarrow C_7H_8 + 3H_2$ ,  $\Delta H^0 = 205 \text{ kJ/mol}$ ）を実施したときの反応率と器内温度分布のシミュレーション結果である[5]。反応に係わる物質収支式と熱収支式を連立させた数値解で表現している。入口温度と壁面温度は300℃で一定、ガス流速は100~400 ml/min（Re数：30~120）である。ガス流速100 ml/min（Re = 30）では出口転化率がほぼ100%となっているにもかかわらず、入口付近にコールドスポットが発生していることが器内温度の等高線図からわかる。これは、MCHの脱水素反応が大きな吸熱を伴う反応であることに起因する。そして、このコールドスポットはガス流速の増加に伴って出口方向に発達していき、流速400 ml/min（Re = 120）で器内温度は設定温度300℃から大きく低下した熱供給不足の状態となっている。ガス処理量の増加に対して熱供給が追いつかず、出口転化率は低下している。反応器のスケールアップにおいては、触媒反応場の伝熱性を高めて、反応条件の変化に対応す

表1 物質移動と熱移動の把握に係わる無次元数。

無次元数	表現するモード・パターン
レイノルズ数	
$Re = \frac{du\rho}{\mu}$ ... 慣性力/粘性力	流動パターン
ペクレ数	
$Pe = \frac{\mu L}{D}$ ... 拡散流速/物質移動流速	濃度パターン
$Pe = \frac{\mu L}{\alpha}$ ... 拡散流速/熱移動流速	伝熱パターン
チーレ数	
$Th = R\sqrt{\frac{k}{D}}$ ... 反応速度/物質移動流速	濃度パターン
ダンケラー数	
$Da = k\tau$ ... 反応速度/滞在時間	濃度パターン

$d$ : 代表径,  $u$ : 速度,  $\rho$ : 密度,  $D$ : 拡散係数,  $\alpha$ : 熱拡散係数,  $\mu$ : 粘度,  $L$ : 触媒層長,  $k$ : 速度定数,  $R$ : 触媒径,  $\tau$ : 滞在時間

表2 移動に係わる無次元数。

無次元数	表現する移動特性
シュミット数	
$Sc = \frac{v}{D}$	運動量拡散/物質拡散
プラントル数	
$Pr = \frac{v}{\alpha}$	運動量拡散/熱拡散
ルイス数	
$Le = \frac{\alpha}{D}$	熱拡散/物質拡散

$v$ : 運動量拡散係数,  $D$ : 拡散係数,  $\alpha$ : 熱拡散係数

表3 境膜内移動に係わる無次元数。

無次元数	表現する境膜内の移動特性
シャーウッド数	
$Sh = \frac{L}{\delta_m}$	代表長さ/物質移動の境膜厚み
ヌセルト数	
$Nu = \frac{L}{\delta_h}$	代表長さ/熱移動の境膜厚み

$L$ : 代表長さ,  $\delta_m$ : 物質移動厚み,  $\delta_h$ : 熱移動厚み

る工夫が必要となることがわかる。

また、図3は円管形の触媒充填反応器（8 mmφ × 100 mm長）によるCO<sub>2</sub>のメタネーションのシミュレーションである[5]。入口と壁面温度は300℃で一定とし、ガス流速は100~400 ml/min（Re数：40~160）とした。大きな発熱を伴うメタネーションでは、ガス流速で多少の違いがあるものの、入口付近における反応の立ち上がりも速く、出口ではいずれの条件も約90%の転化率である。入口付近での速い反応の立ち上がりに対応して、この領域ではホットスポットが形成されていることが等高線図からわかる。そして、ガス流速の増加によってこのホットスポットは後方に成長していく様子も伺える。メタネーションでは、設定温度を数℃上げただけでホットスポッ



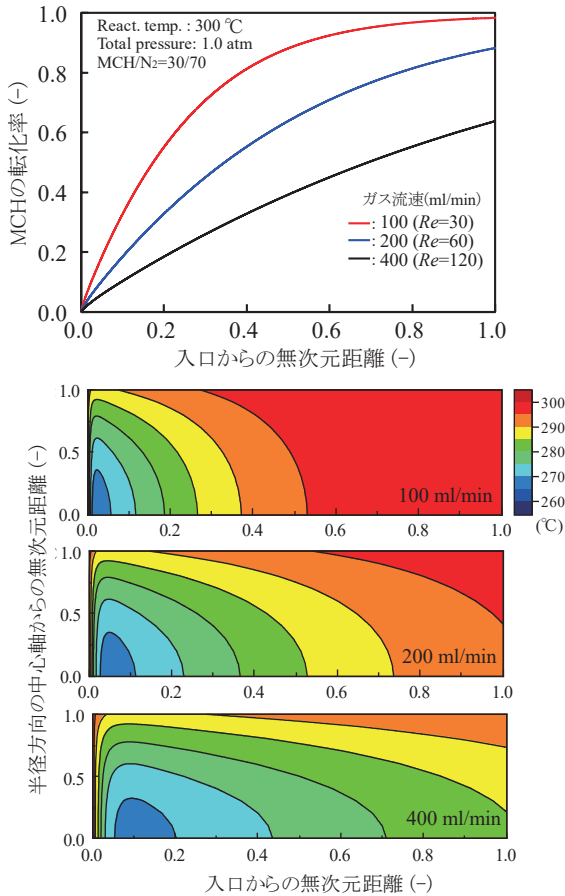


図2 円管形反応器によるMCH脱水素のシミュレーション。

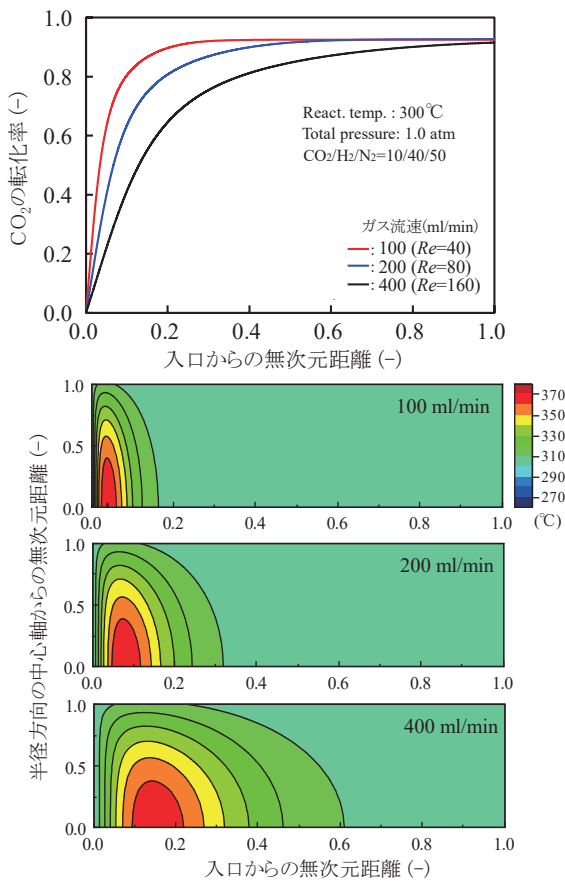


図3 円管形反応器によるメタン化反応のシミュレーション。

トの温度が入口付近で700℃近くまで上昇することもシミュレーションから予測されている[6]。大きな発熱エネルギーを伴う反応の制御を適切に実施するためには、反応場の熱エネルギー除去の工夫は重要である。

このように、小型リアクター内の物質と熱移動に関する課題点を予測し、設計しようとする反応システムのスケールアップ時にその解決を図る工夫を施すことになる。

### 3.3.3 構造体触媒によるプロセス強化 (PI)

反応場の効率的な熱移動の実現と物質移動の促進を図る機能性触媒として、著者は図4に示すハニカム形の構造体触媒を開発している。触媒は、アルミニウム製フィン(径18φ×45~50mm長、セル密度100 cpsi)であり、ストレートな流路をもつPlain形、流路を短く切断して積層したStacked形、そしてその積層間に空間を設けたSegment形の構造様式をもつ。図5には、その構造体触媒によるメタネーション特性を示した。フィン上にWash coat法で創製した触媒成分はNi/CeO<sub>2</sub> (Ni量10 wt%)であり、通常含浸操作で調製した。図5(a)では、Stacked形構造体触媒のガス供給速度の変化によるメタネーション特性を、触媒充填システム(粒状のNi/CeO<sub>2</sub>触媒と工業

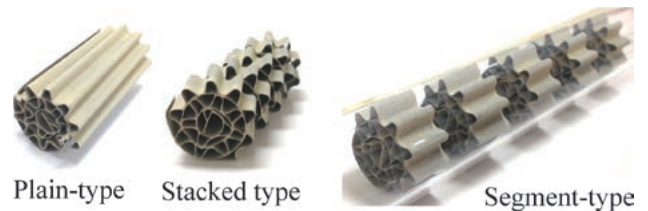


図4 開発した異なる構造様式のハニカム形触媒。

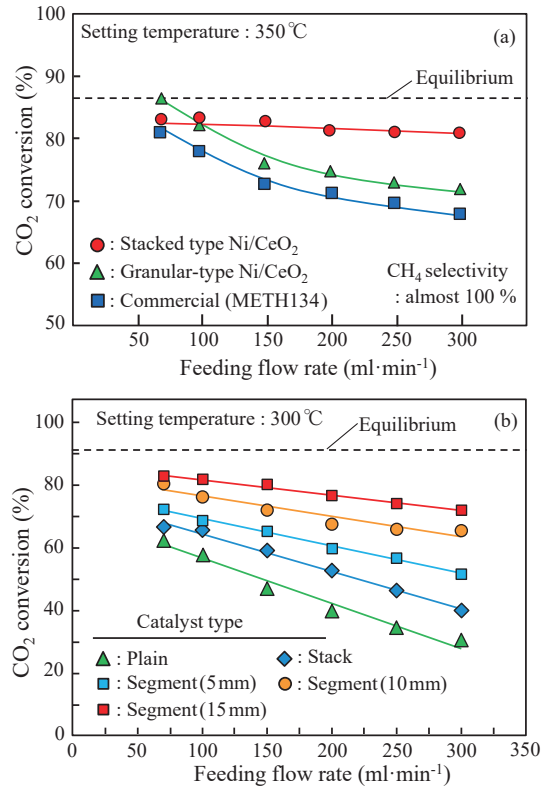


図5 構造体触媒によるメタネーション特性：(a)粒状触媒と工業触媒との比較、(b)構造様式の違いによる比較。

用メタン化触媒、触媒300 mgを径8 mmφの円筒管に充填)と同じ反応条件で比較しており、図5 (b)では構造体触媒の構造様式の違いで比較している。なお、図5 (b)のSegment形触媒では積層部の空間を5~15 mmで変化した。図5 (a)から、粒状の工業用触媒と粒状Ni/CeO<sub>2</sub>触媒は原料ガスの供給速度の増加によって反応率は低下しており、一般的に予測される挙動を示した。一方、構造体触媒では、ガス供給速度が増加しても反応率の低下は小さく、実験範囲ではほぼ一定の値であった。供給速度300 ml/min (ガス線速度: 40.8 mm/s, ガス接触時間: 約1 sec) でもメタネーション活性は高い。この活性維持の要因は、構造体触媒による物質移動と熱移動の促進が影響している。

また図5 (b)から、触媒の構造様式の違いはメタン化活性に大きく影響し、Segment形>Stacked形>Plain形の序列、及びSegment形触媒では積層部の空間距離が長い方が高い性能を与えることがわかる。このときの構造体触媒内における物質移動と熱移動に関するパラメータを評価した。すなわち、図6に示す熱収支式から導出した総括伝熱係数(U)と、構造体触媒内の物質収支(Film modelを仮定)と境界条件から導出した総括物質移動係数



① 第一段反応器 ② 第二段反応器 ③ 小型発電機(50 c.c.)

図8 発電機排気ガスのメタン化処理装置 (ラボスケール)。



図9 メタン化装置内に設置したスパイラル形構造体触媒。

Heat balance (balanced at inlet and outlet parts)

$$UA_c(\Delta T_m) = \sum_i(\dot{n}_{i,in}\bar{H}_{i,in}) - \sum_i(\dot{n}_{i,out}\bar{H}_{i,out}) + \dot{n}_{CO_2,in}X \sum_i(S_i(\Delta H_i))$$

$A_c$ : apparent surface area       $(\Delta T)_m$ : logarithmic mean temperature difference  
 $\bar{H}$ : molar specific heat capacity  
 $(\Delta H)$ : reaction enthalpy       $X$ : conversion  
 $\dot{n}$ : molar per unit time       $U$ : overall heat transfer coefficient  
 $S$ : selectivity

---

Mass balance (based on film theory)

$F_c C_z - F_c(C_z + dC_z) - K C_z \cdot \pi d_h(z - (z + dz)) = 0$

Boundary condition:  $C_z = C_0$  at  $z = 0$   
 $C_z = C_{out}$  at  $z = L$

Overall mass transfer coefficient:

$$K = -\frac{F_c}{\pi d_h L} \ln(C_{out}/C_0) = -\frac{F_c}{A_c} \ln(1 - X)$$

$A_c$ : apparent surface area       $K$ : overall mass transfer coefficient  
 $C$ : concentration       $L$ : length of reaction part  
 $d_h$ : hydraulic diameter       $X$ : conversion  
 $F_c$ : flow rate of reactant       $z$ : flow direction position

図6 総括伝熱係数と総括物質移動係数の推算。

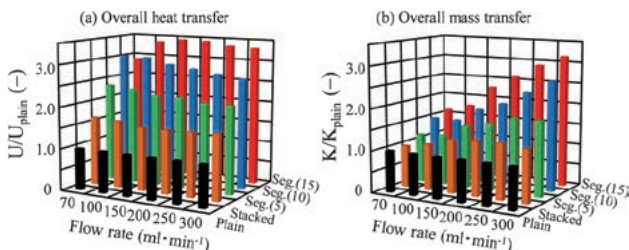


図7 各構造体触媒の(a)伝熱係数と(b)物質移動の比較。

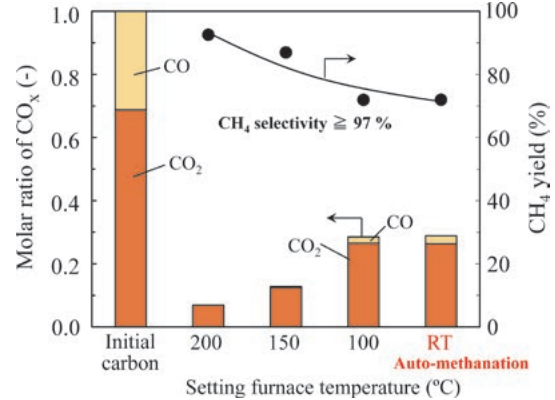


図10 発電機排気ガスのメタネーション処理特性。

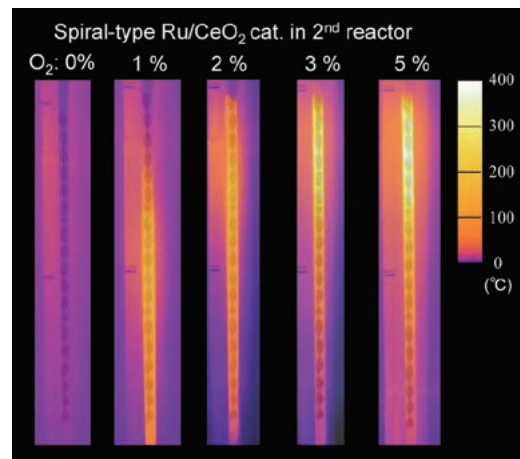


図11 室温作動のメタネーション反応場の温度状態(赤外線カメラ)。



( $K$ ) で評価した。図7は、図5(b)のデータと反応器内温度分布の実測値をもとに推算した $U$ と $K$ について、Plain形触媒を基準値として示したものである。図から、 $U$ と $K$ のいずれのパラメータも構造様式で異なることや、メタネーション活性の序列と対応するように、Segment形>Stacked形>Plain形、そしてSegment形でも積層部の空間距離が長い方が高い $U$ と $K$ の値を与えることがわかる。構造体触媒の構造様式の違いは、メタネーション活性を左右する重要なパラメータである。これまでの触媒反応を主とした変換場に、物質・熱移動促進の機能を加えることで、変換プロセスの強化となることが理解できる。

### 3.3.4 ラボスケールのメタネーション装置

ラボスケール装置の例を次に示す。昨今の脱炭素とCNにより、産業プロセス排出 $\text{CO}_2$ ガスをメタネーションによって資源化することが注目されている。一般的には排出ガス中の $\text{CO}_2$ をアミン系溶液で分離・濃縮するプロセスが提案されるが、排ガスを脱硫・脱硝後にも $\text{O}_2$ や $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ が混在したままメタン変換できれば、 $\text{CO}_2$ の分離・濃縮装置は不要となり処理設備のプロセス強化になる。しかし、原料の $\text{H}_2$ や生成する $\text{CH}_4$ は $\text{O}_2$ の存在で燃焼するので、 $\text{O}_2$ 共存のメタネーションは意味のないものとこれまで考えられてきた。触媒の酸化による失活もある。

ところが著者は、 $\text{O}_2$ 共存下のメタネーションでは共存 $\text{O}_2$ がむしろ触媒活性を促進し( $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ の燃焼エネルギーによる反応の加速)、生成する $\text{CH}_4$ も燃焼せず、加えて外部加熱のない室温域でも反応が効率的に進行すること(オートメタネーション現象)を発見した。そしてこの場合、すぐれた伝熱性と低い圧力損失をもつ構造体触媒の特長が生きてくることを報告している[7]。

図8は構築したラボスケールの排ガス処理用メタネーション装置である。装置は、二連式リアクター内に構造体触媒(スパイラル形、11 mm幅×450 mm長、 $\text{Ni}/\text{CeO}_2$ と $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 成分をAl基板上に付着、図9)が設置してある。この装置で、市販の小型発電機(0.9 kW、空冷4サイクル50 c.c., ガソリン燃料)からの排ガス2.5 L/min( $\text{CO}_2$ : $\text{CO}$ : $\text{N}_2$  = 11 : 5 : 84 vol%, 未燃の炭化水素300 ppm)と $\text{H}_2$ : 2.4 L/min,  $\text{O}_2$ : 240 ml/min (4.7 vol%) を供給してメタネーションを実施した。

図10はその結果である。図では、エンジン排ガス中の $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ の物質流量(initial carbon)を基準とし、処理後における残存 $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ の割合を各設定温度で示した。生成 $\text{CH}_4$ の収率も示した。この実験におけるガス供給の空間速度(Space velocity: S.V.)は $5,600 \text{ h}^{-1}$ であり、触媒と供給ガスの接触時間は0.6秒以下の高速状態である。通常の触媒充填型反応器では、圧力損失の増大と除熱の点から反応場の制御が難しい条件である。しかし、スパイラル形構造体触媒を装備した本装置は、設定温度150℃と200℃で排ガス中の $\text{CO}$ と $\text{CO}_2$ が85~95%の高い効率(トータル分)で削減され、 $\text{CH}_4$ に変換している。100℃でも約70%の削減率である。そして、外部加熱のない室温域(RT)でもこの削減率はほぼ変わっていない。オートメタネーション状態において、排出ガス成分を高い割合で削減し

ていることがわかる。加えて、いずれの温度でも $\text{CO}$ の削減率が大きく、 $\text{CO}$ 酸化が優先的に進行している。 $\text{O}_2$ を共供給するメタネーションの特長である。また、 $\text{CH}_4$ 収率は各設定温度とも高く、室温域でも約17 L- $\text{CH}_4$ /hであった。生成 $\text{CH}_4$ の燃焼もない。いずれの条件でも反応は暴走することなく、高い性能で機能した。

また図11は、室温域で作動するオートメタネーションにおいて、ガス量5 L/min ( $\text{CO}_2$ : $\text{H}_2$ : $\text{O}_2$ : $\text{N}_2$  = 8.6 : 33.5-41.5 : 1-5 : 44.9 vol%) 中の $\text{O}_2$ 量を変えたときのスパイラル形 $\text{Ru}/\text{CeO}_2$ 触媒(第二段反応器内)の温度状態を赤外線カメラで観察した結果である。 $\text{O}_2$ 供給により反応場の温度が上昇し、高い $\text{O}_2$ 濃度ほど入口付近でメタネーションが進行している。しかし、5 vol%- $\text{O}_2$ でも最大の温度上昇は約400℃であり、大きな発熱を伴う反応系が制御されている。高い伝熱性と低い圧力損失をもつ構造体触媒を装備した本装置は、大きな熱移動と原料の大量処理を伴う反応のスケールアップにおいて、その物質変換機能が十分に発揮されている。

なお、 $\text{O}_2$ 共存下で生成 $\text{CH}_4$ が燃焼しない要因の一つとして、可燃性ガスの最小着火エネルギー(Minimum Ignition Energy, MIE)の序列[8]が考えられた。すなわち、 $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ 混合ガスの最小着火エネルギーは、 $\text{CH}_4$ - $\text{O}_2$ 混合ガスのそれよりも約一桁小さく、排ガス中の酸素濃度が今回のような場合では、反応器入口で $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ 燃焼が迅速に起動・完了して熱エネルギーが発生する。そして、 $\text{CH}_4$ が生成する時点では $\text{O}_2$ は消費されているので、 $\text{CH}_4$ 燃焼や触媒の酸化は回避されるのである。このような逐次的な反応進行は、反応場の流れの整流性と低圧損性の確保が重要であり、この点でも構造体触媒システムはその特長を発揮している。

### 3.4 おわりに

本章では気固系触媒反応器の設計を題材として、基本となる触媒化学の概念を簡単に述べ、次に触媒反応工学に基づく反応システムのスケールアップに関するポイントを概説した。また、反応場の効率的な熱制御技術の一つとして構造体触媒システムを取り上げ、そのラボレベル装置の実例を示した。プラズマと触媒とのシナジー効果を取り入れた反応場の設計などにおいて、本触媒システム例をご参考いただければたいへんに幸いである。

昨今の環境保全・環境負荷軽減の問題に鑑み、化学的な触媒作用と物理的な機能を融合させた物質変換システムの開拓は、資源・エネルギー創製の展開に貢献することが期待できる。その場合、これまでとは異なる観点での設計が必要となろうが、触媒化学と反応工学的対処法をベースとすることは基本である。今後もこの分野の学術的知見を集積し、新たな魅力が展開することを期待したい。

## 参考文献

- [1] C. Fukuhara *et al.*, Chem. Eng. Sci. **219**, 115589 (2020).; Fuel **282**, 118619 (2020).
- [2] A. Igarashi *et al.*, J. Jpn. Petrol. Inst. **35**, 490-493 (1992).
- [3] 山口由紀夫：スケールアップの化学工学（丸善出版, 2019）.
- [4] 定方正毅：燃料協会誌 **64**, 312 (1985).
- [5] 福原長寿：化学工学会第84年会, PE337 (2019).
- [6] D. Schlereth and O. Hinrichsen, Chem. Eng. Res. Des. **92**, 702 (2014).
- [7] C. Fukuhara *et al.*, Chem. Lett. **48**, 441 (2019).
- [8] B. Lewis and G.V. Elbe, *Flames and Explosions of Gases* (Academic Press, New York, 1961).



ふくはら ちようじ  
福原長寿

静岡大学 学術院 工学領域 教授, 学位：博士（工学, 東北大学）, 専門：触媒化学, 反応工学. SDGsの目標達成, COP26約東草案の実現, 2050年までのCO<sub>2</sub>排出ゼロ宣言など, 物質変換プロセスが果たすべき役割の重要性が増してきました. 触媒とプラズマを組み合わせた特殊反応場は, この目標達成に向けた大きな技術を提供すると考えており, 皆様方からの忌憚ないご意見を頂戴できますと幸いです.