



社団法人「赤道で水素を作る会」

## サバティエ反応の連続化による CH<sub>4</sub> の大量生産方法

It always seems impossible until it's done. - Nelson Mandela

サバティエ反応とは H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> を高温高圧下で合成してメタン CH<sub>4</sub> を得る方法であり、1911 年にフランスのポール・サバティエにより発見されたが、CH<sub>4</sub> は天然ガスに 95% 含まれる炭化水素であり、わざわざ人工的に生成する必要がないことから実用性に乏しいとされていたが、近年の CO<sub>2</sub> 排出による環境破壊が問題とされるようになって CH<sub>4</sub> を通して CO<sub>2</sub> を循環させるこの方法 (Methanization) の実用化が研究されるようになった。

[http://www.env.go.jp/earth/ccs/ccus-kaigi/2-4\\_1\\_CCUS\\_Utilization\\_Hitz.pdf](http://www.env.go.jp/earth/ccs/ccus-kaigi/2-4_1_CCUS_Utilization_Hitz.pdf)

サバティエ反応式  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



上記の化学反応式で見るとおりサバティエ反応は特定の条件下でないかぎり、経済的には極めて不合理な方法である。

原料とする H<sub>2</sub> はもともと天然ガス CH<sub>4</sub> の水蒸気改質によって作られるものであるから、メタンガスから水素ガスを作り、それをまたメタンガスに戻すことになるからである。

しかし、もし仮に H<sub>2</sub> が自然エネルギーによる電力から得られ、かつその電力と電解に使用する水が無料であり、反応に必要な高温も無料で得られ、更に CO<sub>2</sub> が産業用施設から排出したものを回収して使えるものであり且つ大量生産を可能にする設備があれば、サバティエ反応によるメタンの生成は環境対策上大きな意味を持つ。

本発明は上記の実用化条件をクリアし、メタンガス（化石燃料とは

異なりカーボンニュートラルのグリーンメタン)を連続的に生産することを可能にするものである。

本発明は施設を赤道反流上のメガフロートに設置する。

本発明の施設は次のような構造を組み合わせたものである。

- A. CO<sub>2</sub> の取り入れ及び予熱装置
- B. H<sub>2</sub> の取り入れ及び予熱装置
- C. 表面に触媒ニッケルNiを施したプロペラ状気体攪拌装置
- D. 外部に加熱装置を施した送風管
- E. 加圧または減圧弁
- F. 冷却のための海中パイプ
- G. 空気冷却液化装置
- H. 余剰 CO<sub>2</sub> 取り出し&回収装置
- I. 余剰 H<sub>2</sub> 取り出し&回収装置
- J. CH<sub>4</sub> 冷却液化装置
- K. CH<sub>4</sub> のタンカーへの接続装置

#### A について

CO<sub>2</sub> の設備への取り入れはドライアイス運搬船または LNG タンカーに積載されたドライアスを自然気化させて余熱装置の中に組み入れられた細管を通過させて行う。与えられる圧力は 10~20hPa、余熱材温度は 400°C、そこを通る CO<sub>2</sub> の温度は 200°C~400°Cを想定する。蓄熱材としては熔融塩を用いるが従来太陽熱発電行われている KNO<sub>3</sub> (40%) - NaNO<sub>3</sub> (60%) Mix では素材をメガフロート上で製造することはコスト的に困難なので、海水蒸留の際に生じる塩分に前記 Mix を購入して数パーセント混入したものを溶解塩として使用する。

塩化ナトリウムの融解温度は 800°Cであり、この温度では溶融しないが前記 Mix を加えることでシャーベット化するので熱の移動には問

題ない。

海水の中の塩化ナトリウムその他塩分の比熱は  $0.85 \times 10^3$  と決して高くはない（大気と同程度）が蓄熱効果面でのその弱点は余熱装置を大容量化させることで補うことができる。なお、このシステムはサバティエ反応槽の熱源にも使用する。

余熱装置は蒲鉾の形状をしており、その下には断熱材を置く。

夜間などには設備からの放熱を防ぐため設備全体を断熱シートで覆えるようにする。

熱源としては太陽光の集光装置を設置するが、夜間の蓄熱温度が不足すると考えられるので、水素バーナーで燃焼した際生じる  $H_2O$  を溶融塩の中に張り巡らした細管を通すことで補うようにする。

## B. $H_2$ の取り入れ及び予熱装置

$H_2$  は電解槽で得られたものをそのまま導管で引いてサバティエ反応室の入り口に導入する。

サバティエ反応の化学式は  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$  であるから  $CO_2$  の4倍のモル数の  $H_2$  を充填しなければならないが、その加熱はサバティエ反応室で  $CO_2$  と混合する間に行われる。

## C. 表面に触媒ニッケルNを施したプロペラ状気体攪拌装置サ

バティエ反応に用いる触媒としては安価な Ni を使用する。

Ni より効率の高い触媒、たとえば  $Ru/Al_2O_3$  などが知られているが、

主として経済的側面（ルテニウムは希少貴金属であり大量に使うのには不向き）とサバティエ反応室の壁面全体に Ni をメッキして触媒面積を増やすと同時に鋼管の水素脆化を防ぐという本発明による。

本発明は大量の  $CH_4$  を連続的に生成することを目的とするものであり、すでに確立された技術に依拠した大規模なサバティエ反応室を作ることによってその目的を達成しようとするものである。

サバティエ反応室は直径 2m長さ 300m程度の円筒状の鋼管で内側からの気圧 2mPa に耐えうる強度をもつものである。

H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の混合気は秒速 3m ほどの微速でそこを通過するが、通過中により多くの Ni と接触するように網状の Ni で作ったプロペラを短い間隔で数百個設置し回転させるようにする。

この反応室を 1 秒間に通過する混合気は  $1\text{ m}^3 \times \pi \times 3\text{m/sec}$  であり与圧 2mPa を 1hPa に減圧すれば 200m<sup>3</sup>になるが、そこから熱膨張分が 500k(226°C)では約 2 倍であるから常温に戻す時には 100m<sup>3</sup>になる。得られる CH<sub>4</sub> は反応が完全に行われたとして 100m<sup>3</sup>の重さは 70 kg。

したがって 1 分間の CH<sub>4</sub> 生成量は 4200kg=4.2ton 1 時間当たり 250ton、1 日 6000ton 年間では 2,250,000ton。

同量のCO<sub>2</sub>を陸上のCO<sub>2</sub>回収で補うとすれば、CO<sub>2</sub>は 44/16 で620 万トン/年(6.2 万トンのNH<sub>3</sub>・ドライアイス交互積載タンカーとCH<sub>4</sub>・ドライアイス交互積載タンカー合計で 100 往復)

同様の設備を 10 基作れば削減効果は 6000 万トンを超える。

サバティエ反応室内は反応温度を均質に保つため下記の発明を施す。

サバティエ反応を大規模に行うため、前記の円筒状サバティエ反応室は内壁を Ni メッキで覆い、更に Ni の微粉を吹きつけたスチール管を素材とする。これはサバティエ反応の速度は H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の混合気が触媒に接触する効率に左右されるため Ni 触媒の面積を拡大するためのものである。

また、図 ( ) のように、Ni の微粉を混合気の中に散布し、床に落ちた微粉を更に散布して円筒内を循環させる。言うまでもなく、これも触媒効率を高めるためである。

微粉は立体形であるから触媒を基盤に担持した平面的形式よりも混合気への接触面積が格段に広がる。

このような方法によりすべての混合気は全長 300mの円筒を通過する 100 秒 (3m/sec) の間に CH<sub>4</sub>に合成される。

Ni 微粉は H<sub>2</sub> を吸蔵するが、吸蔵量は多くはなく、そのことで触媒能力が低下するという報告は見られない。また Ni 微粉は O<sub>2</sub> の存在下では自然発火する可能性があるが円筒内の O<sub>2</sub> は H<sub>2</sub>O の形でしか存在しないので危険はない。

#### D. 外部に加熱装置を施した送風管

ここで言う送風管とは内部で C のサバティエ反応室を内蔵する設備である。反応を潤滑に行うには送風管全体の内部を常時 200°C~400°C、20mHa に保つ必要がある。送風管に送り込まれる CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> は予熱されているが、この温度を保つには充分ではない。

全長300m直径 2m の送風管を24/365 保熱するには複数の加熱装置を用意し、例えば昼間と夜間では熱源を切り替えるといったことも必要であるし、熱効率についても考慮しなければならない。

第一の熱源は送風管の外側表面での太陽光の吸収を最大にするように 黒色無反射塗料を塗布加工する。また、周辺のソーラーパネルへの太陽光の入射を妨げないスペースにパラボラ反射鏡や凸レンズを 設置して送風管外面の温度上昇を補助する。熱源になる外面壁はアルミコーティングをしたキャンバスなどを被せられるようにして夜間の熱放出を防ぐようにする。

この熱源はフロート上のソーラーパネルで得られる電力エネルギーを流用しないで済むが、昼間であってもこの設備だけで要求される 温度を得るには不十分かと思われる。

第二の熱源はソーラーパネルで得られた電力を電気抵抗による熱エネルギーに変化させて利用する方法である。

具体的には電熱線（高温でも丈夫なニクロム線でよい）を送風管の床から数センチ上に張り巡らす。（家庭用の電熱調理器を多数並べて置いたものと考えてよい。オームの法則によりニクロム線を長くすると電圧を上げなければならないので、家庭用電熱調理器のニクロム線の長さ程度がちょうどよい。）

この電源の利点は送風管の内部温度の調整に使えることである。

第三の方法は送風管の外側の下に水素バーナーを設置し外壁を直接

熱することで内部を高熱化する方法である。外壁の熱伝導により内部の気体が熱せられるので継続的に使用すれば熱量が均質に届く利点がある。

E. 加圧または減圧弁 図形を参照のこと

F. 冷却のための海中パイプ 図形を参照のこと

G. ガス液化装置による気体冷却

送風管を通る CH<sub>4</sub> と残余の H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> は、設備 F を通じて 30°C程度に冷却されたのちにガス液化装置で最初に CO<sub>2</sub> を-70°Cで取り出し予熱タンクに回流させる。メタンは-162°Cで液化されて H<sub>2</sub> が残るのでこの部分はサバティエ反応室を加熱する水素バーナーに誘導して燃料として使用する。

なお、ガス冷却は太陽光発電による電気エネルギーで行うが、装置を24h稼働させる必要からリチウム電池を補助電源として併用する。

K. CH<sub>4</sub> のタンカーへの接続装置

本装置は前述のとおり、一日に 6000ton の CH<sub>4</sub> を生産できるが、接舷する 60,000 トン LNG タンカーに直接充填して経済的な輸送をするのには単純計算でも十日を要するので、このようなサバティエ反応室を 10 基建設し、Gで液化されたCH<sub>4</sub>を一旦海上の大規模保冷設備に蓄えてからタンカーに充填できることが好ましい。

なお、上記は反応に使用するCO<sub>2</sub>の全量を陸上からドライアイスにして運ぶことを想定しているが、これだけ大量のCO<sub>2</sub>を輸送することは現実的でない部分もあるので、不足分については大気中からのCO<sub>2</sub>取り入れ装置を稼働して補うものとする。