

メタネーションに関する数値解析モデルの構築と リアクタ運転条件の検討への活用

賀須井直規ⁱ, 宮本裕平ⁱⁱ, 永野勝尋ⁱⁱⁱ, 山出吉伸^{iv}

Development of a Simulation Model for Methanation Process and Its Application to Analysis of Reactor Operating Conditions

Naoki KASUI, Yuhei MIYAMOTO, Katsuhiko NAGANO, Yoshinobu YAMADE

カーボンニュートラルの実現に向けて、工場等の排出ガスや大気中から分離・回収される CO₂ の有効利用として、CO₂ と H₂ からメタンを合成するメタネーションが注目を集めている。その工程の中心をなすサバティエ反応は温度依存性の強い発熱反応であり、メタネーション工程の高効率化に向けてはリアクタ内の温度の適切な制御が必要である。今回、筆者らは、COMSOL Multiphysics® (ver. 6.2) を用いてメタネーションリアクタを模擬した流体・伝熱・化学反応の連成解析モデルを構築し、その高効率化に向けた適切な運転条件の検討を実施した。当社では、今後も数値解析技術を活用して、メタネーションをはじめとする脱炭素関連技術の社会実装に向けた取組に貢献していく。

(キーワード): 脱炭素, メタネーション, サバティエ反応, 数値解析, COMSOL Multiphysics

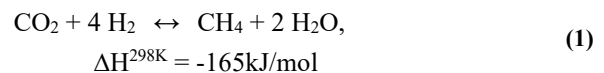
1 はじめに

温室効果ガスの増大に伴う気候変動という社会課題に対し、CO₂ の貯留および有効利用 (Carbon dioxide Capture and Utilization, CCU) を含む CO₂ 実質排出量の削減が求められている。エネルギー部門においても脱炭素化に対する社会的要請が高まっており、その実現に向けガスエネルギーの脱炭素化の取組が進んでいる。2021年6月に策定された「2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」¹⁾においてその中心のひとつに位置づけられているのが、CO₂ と H₂ からメタンを合成する「メタネーション」である。

メタネーションにより得られる合成メタンは、その燃焼時に排出される CO₂ は合成時に原料として消費される CO₂ と同量となるため、追加的な CO₂ 実質排出を伴わないエネルギー源となる²⁾。メタンは天然ガス・都市ガスの主成分であり、合成メタンはそれら

の代替として活用できる。以上のことから、メタネーションは、天然ガス・都市ガスに対する既存の設備・インフラをそのまま利用しながら、ガスエネルギーの低炭素化を実現する選択肢として注目を集めている。

メタネーションの商用化に向けた課題としては、原料 (特に H₂) を化石燃料に依存しない形で大量・安価・安定的に確保する方法・枠組みの構築のほか、需要量に応えるための設備の大規模化や、原料、触媒、運転に伴うコスト低減のための高効率化に向けたさらなる技術開発および検討が挙げられる²⁾。現在検討されているメタネーション工程の中心をなすのは、式(1)に示すサバティエ反応である。



ⁱ サイエンスソリューション部 社会インフラチーム シニアコンサルタント

ⁱⁱ サイエンスソリューション部 社会インフラチーム 上席シニアコンサルタント 博士 (理学)

ⁱⁱⁱ サイエンスソリューション部 社会インフラチーム 上席シニアコンサルタント

^{iv} サイエンスソリューション部 社会インフラチーム 次長 博士 (工学)

サバティエ反応そのものが温度依存性の強い発熱反応であるとともに、水素のモル分率が 0.15 以上かつ 800 K 以上の高温条件ではメタン分解反応が顕著となり、工程全体での CO₂ 転化率が抑制される要因となることが知られている³⁾。こうしたことから、メタネーション工程の高効率化に向けてはリアクタ内の温度の適切な制御が必要である。

稼働中のリアクタ内の温度分布を推定したり、各種の制御による効果を定量化することで適切な制御を設計したりする際に、ガス流れ中における発熱性および温度依存性の強い化学反応、およびそれらの相互作用を定量的に考慮したシミュレーションが有効な手段となる。既往研究例として、Lin *et al.*⁴⁾は、多孔質で満たされたメタネーションリアクタについて、多孔質を個別要素法 (DEM)、混合ガスを格子ボルトマン法 (LKS-LBM) で取り扱ったシミュレーションを行い、リアクタ内の温度分布について実験値の再現や高効率化のための制御戦略の検討を行っている。

こうした取組を参考に、今回、筆者らは、COMSOL Multiphysics®⁵⁾ (ver. 6.2) (以下、COMSOL) を用いてメタネーションリアクタに関する流体・伝熱・化学反応の連成解析モデルを構築し、それを用いてメタネーション工程の高効率化に向けた検討を行った。COMSOL は、異なる支配方程式に従う複数種類の物理・化学現象 (Multiphysics) の連成解析に強みをもつ有限要素法 (FEM) に基づく汎用シミュレーションソフトウェアであり、当社では長年にわたり COMSOL を使用した解析モデル構築・受託解析サービスを提供している。

本稿では、まず、既往研究での設定を参考にして解析モデルを構築し、結果の比較を通じてその妥当性を確認した。その後、構築したモデルを用いてさらに様々な運転条件下で反応効率を評価し、メタネーション工程の高効率化に向けた適切な運転条件について検討した。

2 手法

2.1 解析対象

図 1 に、解析対象とするメタネーションリアクタのレイアウトを示す。リアクタは半径 14 mm、長さ 1.5 m の円筒型で、その内部は触媒粒子 Ni/ZrO₂ からなる多孔質である。ここに CO₂, H₂ からなる原料ガスを流入させ、内部で触媒を介した反応を発生させて、CH₄, H₂O を含む流出ガスを得る。なお、3.2 節では、2.3 節に示すように、触媒粒子の一部を反応活性をもたない支持材粒子 Al₂O₃ に置き換えた状況も考える。壁面外側には定温の熱媒油を循環させ、反応により発生する熱を十分に回収 (冷却) する。今回は、壁面温度が一定に保たれているものとした。

2.2 解析モデル・解析条件

COMSOL を用いて多孔質中の流体・伝熱・化学反応の連成解析モデルを構築した。

解析モデルは、周方向の対称性を利用して、図 1 に示すように、リアクタの中心軸に沿って z 軸を配置し、z 軸を起点として半径方向に r 軸を配置した 2 次元軸対称モデルとした。そして、表 2 に示す境界条件のもとで定常解析を行った。化学反応としては反応式(1)のみを総括反応として扱った。

メッシュは、図 2 に示すとおり、入口付近および壁面付近が細くなるように、r 軸、z 軸に沿う方向にそれぞれ非等間隔に分割した。z 軸方向には 2 つの分割領域を設定した。z 方向のメッシュ分割は、3.1 節で示すように、既往研究および本事例での解析の結果として入口付近で温度や濃度の変化が特に急激であることを踏まえて設定したものである。

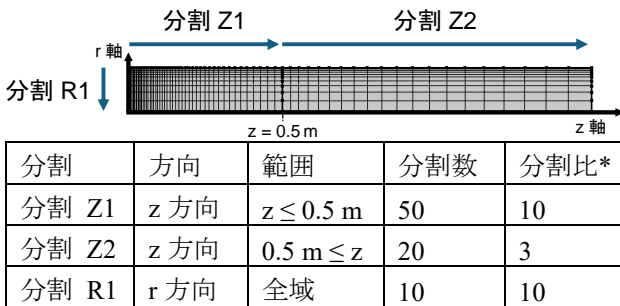
本モデル上で取り扱う COMSOL でのフィジックスイインターフェース、未知変数、支配方程式の詳細を、末尾の付録の表 3 に示す。また、ここに現れる各種の変数・パラメータを、同じく末尾の付録の表 4 に示す。なお、パラメータや反応速度式は主に既往研究⁴⁾を参照して設定した。



図 1 解析対象とするメタネーションリアクタのレイアウト

表 2 境界条件

境界	境界条件
入口	温度：473.15 [K] 流量：3 [Nm ³ /hr] 濃度：(x _{CO₂} , x _{H₂}) = (0.2, 0.8) (x はモル分率)
壁面	温度：473.15 [K] 固相とは熱伝達，ガスとは断熱
出口	温度勾配：0 [K/m] 圧力：0.6 [MPa] 濃度勾配：0 [1/m]



* 矢印の向きに沿って等比級数的に分割幅を大きくし、最大と最小の比がこの値になるようにする。

図 2 メッシュ分割

2.3 追加の解析条件

構築したモデルについて、前節までに記述した条件下で既往研究との比較を通じた妥当性の確認 (3.1 節) を行った後、反応効率やコストに鑑みた適切な運転条件の検討のための分析 (3.2 節) を実施した。

今回、具体的には、表 1 に示すとおり、運転条件に関する 2 つのパラメータ「多孔質中の触媒比率 q」と「壁面温度 T_w」の値を様々に変更した条件下で解析を行い、反応効率の指標として CO₂ 転化率 X_{CO₂} を評価した。サバティエ反応の反応速度が、触媒含有量

表 1 追加の解析条件

パラメータ	設定内容および反映方法
多孔質中の触媒比率 q	1 (多孔質が全て触媒) から 0 (多孔質が全て支持材) 付近まで 14 段階に設定した。本モデルでは単位体積当たりの反応速度は単位体積当たりの触媒含有量に比例すると仮定しており、反応速度に q をかけることで反映した。
壁面温度 T _w	473.15 K から 573.15 K まで 6 段階に設定した。境界条件における壁面の温度として反映した。

が多いほど増加すること、および高温条件で抑制されることを考慮すると、触媒を多く投入し強く冷却する (すなわち q が高く T_w が低い) ほど CO₂ 転化率 X_{CO₂} は高くなると想定される。一方、このとき材料コスト・冷却コストは増加する。どの q, T_w でどの程度の X_{CO₂} が達成されるかを定量的に分析することは、適切な運転条件の検討のための重要な情報を提供する。

ここで、CO₂ 転化率 X_{CO₂} は、流入 CO₂ 質量流束 F_{CO₂,in} と流出 CO₂ 質量流束 F_{CO₂,out} を用いて式(2)により算出するものとした。

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} \quad (2)$$

3 結果

3.1 既往研究との比較に基づくモデル妥当性の確認

まず、文献に示された既往研究における条件を可能な限り再現した設定条件において解析を行った際に同様の結果が得られるか否かの確認を通じて、モデルの妥当性を確認した。

図 3, 図 4, 図 5 に、解析結果として得られた流速の大きさ、固相温度、CO₂ 濃度 (モル分率) の分布を示す。なお、これらの図は、2 次元分布として得られた結果データを 3 次元に対称展開して表示している。流速は壁面付近で値が小さくなっている一方、CO₂ の温度や濃度については r 軸方向に対してほとんど一様な分布となった。

図 6, 図 7 に、r=0 すなわち中心軸に沿った固相温度および各化学種のモル分率の z 方向プロファイルについて、本事例での解析で得られた値と既往研究^{4,6)}で示された値を示す。ここで、固相温度に関する文献⁴⁾の値は実験において測定されたものであり、化学種濃度に関する文献⁶⁾の値は数値解析により得られたものである。

本事例と文献とで、概ね同様の傾向をもつ結果が得られた。温度は入口に近い z ≈ 0.1 m で最大約 850 K まで急激に上昇した後、壁面を介した冷却により z ≈ 0.8 m で入口と同じ 473.15 K 程度に再び低下した。濃度は入口に近い位置ほど単位長さ流下する際の変化の割合が大きく、z ≈ 0.8 m でほぼ全量が反応した。

温度、濃度ともに、文献よりも本事例のほうがより上流側の位置で変化が大きいものの、差異はわずかであり、既往研究を概ね再現できるモデルを構築できたといえる。

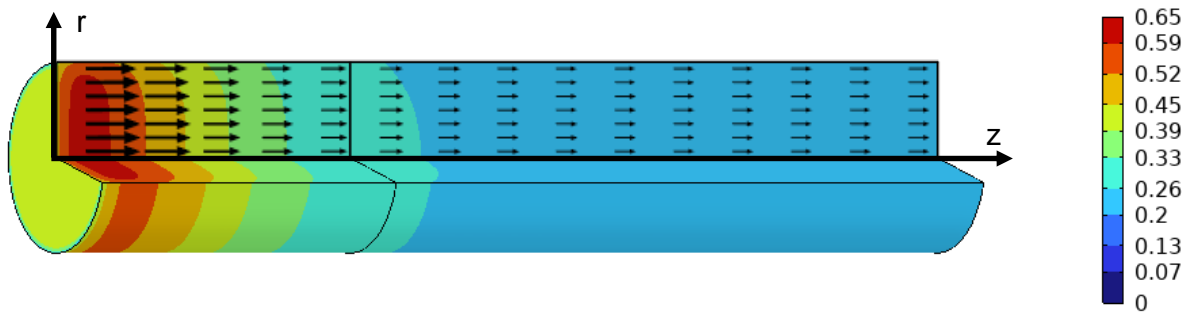


図 3 流速の大きさ分布 [m/s]

* 矢印→の向きは流速の向きに沿い、矢印→の長さは流速の大きさに比例 * r 方向に 10 倍に拡大して表示



図 4 固相温度分布 [K]

* r 方向に 10 倍に拡大して表示



図 5 CO₂ のモル分率分布 [-]

* r 方向に 10 倍に拡大して表示

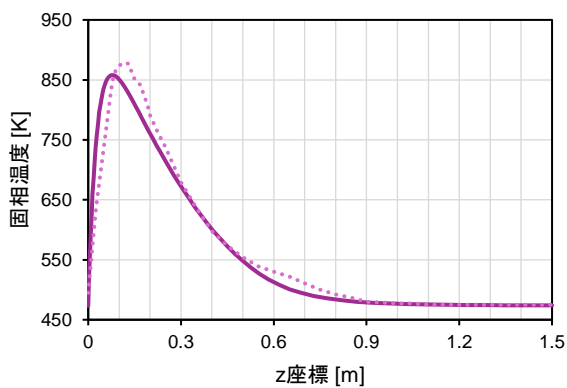


図 6 中心軸上の固相温度分布

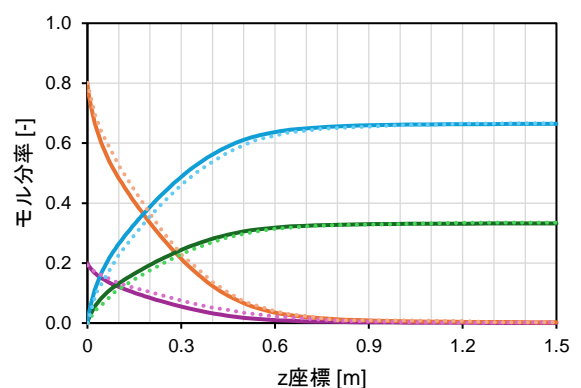


図 7 中心軸上のモル分率分布

3.2 複数の評価観点間のトレードオフを考慮した 運転条件の検討への活用

次に、多孔質中の触媒比率と壁面温度の組合せを様々に変更して解析し、**図 8** に示すように各運転条件での解析結果から得た等値線図を重ねることにより、ピーク温度、CO₂ 転化率、コスト間のトレードオフを評価した。なお、条件を多数変更して解析を行い（コストを除く）評価値を算定する操作は、COMSOLのパラメトリックスイープの機能を利用して自動で実行した。

図 8 において、右下すなわち触媒比率が高く壁面温度が低いほど CO₂ 転化率が高くなり、逆に左上ほど CO₂ 転化率が低くなっている。これは、事前に想定されたとおりに、触媒を多く投入し、かつ冷却の程度を強くするほど CO₂ 転化率が高くなることを示しているが、このとき材料コスト・冷却コストは増加することが想定される。また、**図 8** 右上付近の条件下では 800 K を超える高いピーク温度を伴う解析結果が得られており、現実には今回構築した既往研究に基づく解析モデルでは考慮できていないメタン分解反応が起こり、CO₂ 転化率はより低い値に留まることが推定される。

このような分析は、モデルの適用可能条件範囲を特定した上で、その範囲内におけるコストと CO₂ 転化率との間のトレードオフを定量的に評価することを可能にし、複数の評価観点を考慮した適切な運転条件の設計に関する意思決定を行う上で助けとなると考えられる。

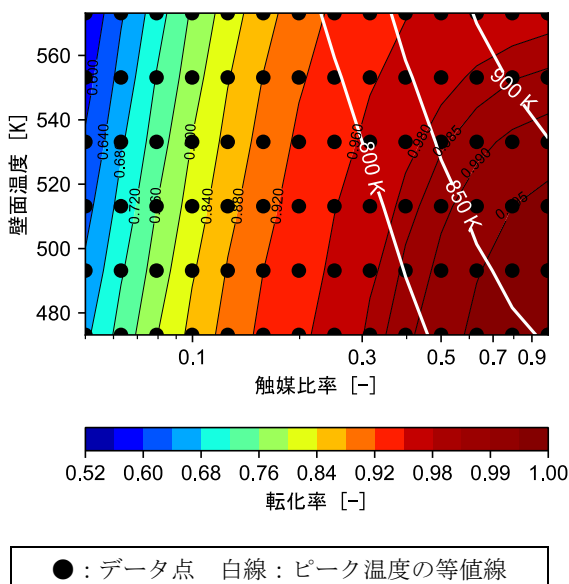


図 8 様々な触媒比率と壁面温度に対する CO₂ 転化率

4 おわりに

4.1 結論

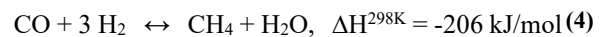
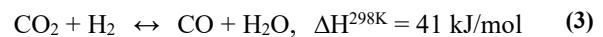
今回、メタネーション工程の効率化への活用を企図して、COMSOL を用いたメタネーションリアクタにおける多孔質中の流体・伝熱・化学反応の連成解析モデルを構築した。

構築されたモデルを用いた解析結果は既往研究において実験や解析で得られた値とよく一致し、モデルが一定の精度を持つことが確認された。

さらに、運転条件（今回は例として多孔質中の触媒比率と壁面温度の 2 項目）を様々に変更・設定して解析を実施し、得られた結果の等値線を重ねることで、モデルの適用可能条件範囲を特定した上で、その範囲内におけるコストと CO₂ 転化率との間のトレードオフを定量的に評価することができた。構築したモデルを用いたこのような分析は、複数の評価観点を考慮した適切な運転条件の設計に関する意思決定を支援することができる。

4.2 今後の展望

今後の展望として、今回のように単一の反応式(1)のみを総括反応として考えるにとどまらず、CO を介した反応もモデルに追加することで、より高精度なシミュレーションを行うことが想定される。具体的には、逆水性ガスシフト反応 (式(3)) と CO メタネーション (式(4)) を含めた解析に関する既往研究⁷⁾を参考にすることができる。



また、運転条件ごとのコストを定量化する手法を構築して組み込むことができれば、より定量的なトレードオフの評価、ひいては所望の評価観点に基づく運転条件の多目的最適化を適用することも可能となる。

当社では、今後も COMSOL 等を用いた数値解析を活用して、メタネーションをはじめとする脱炭素関連技術の社会実装に向けた取組に積極的に貢献していく。

付録：

表 3 に、本事例において取り扱った COMSOL でのフィジックスインターフェース、未知変数、支配方程式を示す。表 4 に、ここに現れる各種の変数・パラメータを示す。

表 3 取り扱う COMSOL でのフィジックスインターフェース, 未知変数, 支配方程式

フィジックス インターフェース	未知変数	支配方程式
Brinkman Equations	速度 $\mathbf{u} = \{u, v\}$ 圧力 p	$\mathbf{0} = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{K} - \left(\mu \kappa^{-1} + \frac{Q_m}{\epsilon_p^2} \right) \mathbf{u}$ $\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_m$ $\mathbf{K} = \frac{1}{\epsilon_p} \left\{ \mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right\}$ $\kappa = \frac{d_p^2}{180} \frac{\epsilon_p^3}{(1 - \epsilon_p)^2}$
Transport of Concentrated Species in Porous Media	質量分率 ω_i (従属変数として モル分率 x_i) $i \in \{\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$	$\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \omega_i = r_i(r)$ $\mathbf{j}_i = - \left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M}{M} - \rho \omega_i \sum_k D_k^m \frac{M_i}{M} \nabla x_k \right)$ $D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}^m}}$ $M = \frac{1}{\sum_i \frac{\omega_i}{M_i}}$ $x_i = \frac{M}{M_i} \omega_i$
Heat Transfer in Porous Media	気相温度 T_g , 固相温度 T_s	$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T_g + \nabla \cdot (-\epsilon_p k_g \nabla T_g) = S_b h_{sg} (T_s - T_g) + \epsilon_p Q_p(r)$ $\nabla \cdot (-\theta_s k_s \nabla T_s) = S_b h_{sg} (T_g - T_s)$ $S_b = \frac{\sqrt{2} \pi}{d_p} \quad (\text{球の最密充填を仮定})$
Chemistry	反応速度 r	$r = \beta \left(k_f \frac{K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{0.5}}{(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2} - k_r \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CH}_4}^2 p_{\text{H}_2\text{O}}}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}})^2} \right) \theta_s \rho_s$ $p_i = p x_i$ $k_j = k_{j,0} \exp \left(-\frac{E_{a,j}}{RT_g} \right), \quad j \in \{f, r\}$ $K_i = K_{i,0} \exp \left(-\frac{\Delta H_i}{RT_g} \right), \quad i \in \{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ $(\theta_s = 1 - \epsilon_p)$

緑 : COMSOL 内で自動的に値が設定される変数 青 : 値固定のパラメータ (説明は表 4 に記述)

表 4 変数およびパラメータ

記号	意味	設定値
M_i	化学種 i のモル質量 (分子量)	(COMSOL 内で自動設定)
μ	混合ガスの動粘性係数	(COMSOL 内で自動設定)
ρ	混合ガスの密度	(COMSOL 内で自動設定)
C_p	混合ガスの定圧比熱	(COMSOL 内で自動設定)
k_g	混合ガスの熱伝導率	(COMSOL 内で自動設定)
D_{ik}	混合ガス中における化学種 $i - k$ 間の Maxwell-Stefan 拡散率	(COMSOL 内で自動設定)
$r_i(r)$	反応による化学種 i の体積あたり生成速度 (反応速度 r に比例)	(COMSOL 内で自動設定)
$Q_p(r)$	反応による体積あたり発熱速度 (反応速度 r に比例)	(COMSOL 内で自動設定)
ϵ_p	多孔質内の気孔率	0.490 [-]
d_p	多孔質を構成する粒子径	3.67 [mm]
k_s	固相 (触媒 Ni/ZrO ₂ ・支持材 Al ₂ O ₃ 共通とする) の熱伝導率	1.4 [W/m/K]
h_{sg}	固相-気相間の熱伝達係数	150 [W/m ² /K]
h_w	固相-壁面間の熱伝達係数	75 [W/m ² /K]
ρ_s	固相の質量密度	1650 [kg/m ³]
β	反応速度調整パラメータ	0.02 [-]
$k_{f,0}$	(省略)	6.36×10^2 [mol/s/g-cat/MPa ^{0.5}]
$k_{r,0}$	(省略)	1.95×10^8 [mol/s/g-cat/MPa ²]
$K_{CO_2,0}$	(省略)	2.50×10^{-5} [1/MPa]
$K_{H_2O,0}$	(省略)	5.51×10^7 [1/MPa]
$E_{a,f}$	順反応の活性化エネルギー	22.77 [kJ/mol]
$E_{a,r}$	逆反応の活性化エネルギー	114.40 [kJ/mol]
ΔH_{CO_2}	反応に伴う CO ₂ のエンタルピー変化	-32.33 [kJ/mol]
ΔH_{H_2O}	反応に伴う H ₂ O のエンタルピー変化	77.61 [kJ/mol]

引用文献

- 1) 経済産業省, 2050年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略, https://www.meti.go.jp/policy/energy_environment/global_warming/ggs/index.html, (参照 2025-04-21)
- 2) 資源エネルギー庁, ガスのカーボンニュートラル化を実現する「メタネーション」技術, <https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyoo/methanation.html>, (参照 2025-04-21)
- 3) Kuvshinov G.G. et al.: Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts, *Carbon*, 36 (1998) 87-97.
- 4) Lin Y. et al.: Inhibition of temperature runaway phenomenon in the Sabatier process using bed dilution structure: LBM-DEM simulation, *AIChE J.*, 67 (2021) e17304.
- 5) COMSOL AB, Stockholm, Sweden, COMSOL Multiphysics®, www.comsol.com, (参照 2025-04-30)
- 6) 福本一生ら: カーボンニュートラルへの化学工学 (丸善出版, 2023) 157-173.
- 7) Choi et al.: Determination of Kinetic Parameters for CO₂ Methanation (Sabatier Reaction) over Ni/ZrO₂ at a Stoichiometric Feed-Gas Composition under Elevated Pressure, *Energy & Fuels*, 35 (2021), 20216-20223