

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H00642

研究課題名（和文）室温作動のメタン化反応場で拓く産業排出CO₂の革新的資源化プロセスの学理と実理研究課題名（英文）Theory and practice of an innovative reaction process for recovering resource from industrial emissions CO₂, which is developed by a novel methanation system operated at a room temperature

研究代表者

福原 長寿（Fukuhara, Choji）

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：30199260

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 28,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、産業プロセス排出CO₂ガスの大量処理を目的に、高速ガス供給時のメタン化特性やドライ改質特性、合成ガスからの固体炭素の捕集を調査した。また、室温域で作動するオートメタネーションの学術的な発現要因を解明し、工業的な利用性について調べた。スパイラル形構造体触媒(Ni/CeO₂、Ru/CeO₂)で構築した大型反応システムは、高速で高効率なCO₂処理機能を示した。オートメタネーション現象はMIEの序列が関与しており、特にCeO₂触媒でその効果が顕著であった。ドライ改質場(Ni系構造体触媒)と固体炭素捕集場(Fe系構造体触媒)の組み合わせシステムで、約36%の固体炭素捕集に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

COP会議で温室効果ガスの削減目標値が定まった現在、産業プロセスから排出されるCO₂ガスの処理とその有効利用の技術開発は重要である。本研究の推進によって、スパイラル形構造体触媒で構成した触媒反応システムは、かなりの高速条件で原料ガスを処理し、CO₂を高い効率でCH₄に変換することが明らかとなった。また、生成CH₄と未反応CO₂によるドライ改質反応で合成ガスを製造しつつ、COの不均化反応で固体炭素を約36%（供給したCO₂に対して）捕集する技術を開発することに成功した。得られた成果は、CO₂処理を大量かつ経済的に実施する新規な触媒反応プロセスの開拓につながり、実施の意義が明確となった。

研究成果の概要（英文）：In this study, performance of CO₂ methanation, methane dry reforming and solid carbon capture from synthesis gas under high velocity of gas feed were investigated for the treatment of large volumes of CO₂ gas emitted from industrial processes. In addition, the scientific factors of auto-methanation phenomena, which can operate in the room temperature, were elucidated, and its industrial applicability was investigated. A large-scale reaction system constructed with spiral-type structured catalysts (Ni/CeO₂ and Ru/CeO₂) showed fast and efficient CO₂ processing capability. The auto-methanation phenomenon was influenced by the order of minimum ignition energy (MIE), and such effect was particularly pronounced on the CeO₂ catalyst. A combining system of dry reforming (Ni-structured catalyst) and solid carbon capture (Fe-structured catalyst) succeeded in collecting ca. 36% solid carbon from CO₂ gas.

研究分野：化学工学

キーワード：CCU 温室効果ガス メタネーション ドライ改質反応 固体炭素捕集 構造体触媒システム

1. 研究開始当初の背景

産業プロセスから排出される CO₂ を主とする温室効果ガスの削減技術の開発が世界的に求められている。COP26 会議で我国は、2030 年までに 2013 年度比で 46% の CO₂ 排出削減 (削減量: 約 6 億 400 万 t)、2050 年までにネットゼロ排出を約束した。そのための技術として、現在は CCS(carbon capture and storage) と CCU(carbon capture and utilization) の技術が提案されている。しかし、CCS 技術の場合、地下貯留場所の確保と貯留量の制限が課題であり、また貯留状況の安全性を確認するため長期間に亘るモニタリングが必要がある。加えて、もし貯留した CO₂ の漏洩事故が発生した場合にはその回収手段を講じなければならないが、その方策は現在のところ提案されていない。一方、CCU 技術は排出 CO₂ を有用な資源に変換して活用するため、CCS 技術にはない産業分野への展開性を有している。CCU 技術は、今後の脱炭素化社会の構築に寄与する重要な技術になる。

研究代表者は、CCU 技術として、CO₂ の水素還元処理でメタン(資源として利用)に変換するメタネーション反応 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) や、合成ガスの製造を目的としたドライ改質反応 ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) に関する触媒反応プロセスの開発に従事してきた。いずれの反応場においても、反応原料の大量処理と大きな熱エネルギーの移動を伴う触媒反応場に対応するべく、低い圧力損失と高い伝熱性を有する構造体触媒反応システムで構築することに成功している。図 1 は、構造体触媒システムと通常の触媒充填システムの特性比較であり、構造体システムの規則正しいチャンネル空間がもたらす流れの整流性と金属製支持体による反応場の高い伝熱性が、充填システムで原料ガスを大量処理した際に発生する圧力損失の増大や熱エネルギー制御の困難さを大きく軽減する。

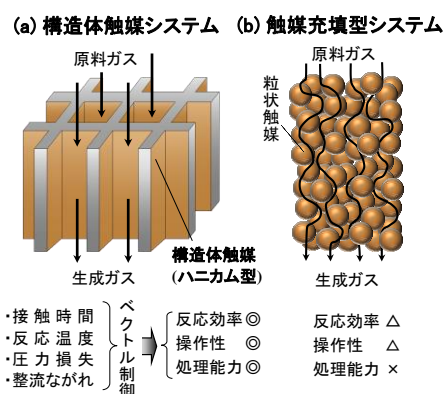


Fig.1 (a) 構造体触媒システムと (b) 触媒充填システムの概略と特長

2. 研究の目的

上記の研究背景から、本研究では、産業プロセスから排出される CO₂ ガスの削減とその物質変換による有効活用を目的に、CO₂ のメタン化反応によるメタン製造、製造 CH₄ のドライ改質による合成ガス製造、そして合成ガスからの固体炭素の捕集(炭素回収)を図る新規な触媒反応プロセスの構築を実施した。特に、通常は外部からの高温熱エネルギーが必要となるメタン化反応を室温域(外部加熱なし)で作動させることに注力し、その発現要因や発現制御に関する学理と実理について検討した。また、合成ガスから固体炭素を高効率で捕集することも試みた。室温域でのメタン化反応の起動/作動は世界で初めてのことであり、加えて CH₄ 製造後の変換プロセスを構造体触媒システムで構築することも皆無である。研究推進で得られる成果と知見をもとに、世界のオンリーワン技術を開拓することを本研究では目的とした。採用の触媒システムは、産業プロセスからの排ガス処理を想定した原料ガスの大量処理と効率的な熱エネルギーの制御が可能である構造体触媒反応システムである。

3. 研究の方法

(1) ラボスケールレベルの構造体触媒反応システム

図 2 は、構築したラボスケールレベルの大型構造体触媒反応装置である。装置は二連式の触媒反応場を有しており、図では市販のガソリン燃焼発電機からの排ガス処理時のセッティング状況である。原料ガスは、発電機排ガスに限らず、圧縮ボンベから目的ガスをマスフローコントローラーで定量制御して供給できる。メタン化反応時の原料ガスは CO₂:H₂:N₂=1:2~4:バランス、ドライ改質時の原料ガスは CH₄:CO₂:N₂=1:1.3:バランスであり、トータルのガス供給量は 100~5,000mL/min である。なお、二連式反応場に供給するガスの予備加熱は行わず、室温域のガス温度のまま反応場に供給している。



① 反応電気炉(2連式) ② ガス混合器 ③ サーマルマスフロー
④ 電気制御系 ⑤ コールドトラップ ⑥ マイクロガスクロマトグラフ
⑦ 湿式ガスメーター ⑧ 冷却水循環装置 ⑨ 水分除去フィルタ
⑩ ガソリン燃焼発電機 ⑪ 水素&酸素発生器 ⑫ ガスボンベ類

Fig.2 構築したラボスケールの大型構造体触媒反応システム

(2) 構造体触媒の形状

反応装置に設置した触媒は、主としてスパイラル形構造体触媒を用いた。基材はアルミニウム板 (JIS A1100P) を 7mm×50mm に切断し、それをひねりの加工処理を施したものである。この基材上へのメタン化反応のために調製した Ni/CeO₂ 成分や Ru/CeO₂ 成分を wash coat 法で付着さ

せた。初めに、Ni 試薬や Ru 試薬と CeO₂ 担体(JRC-CEO-2、触媒学会参照触媒委員会)を用い、蒸発乾固法 (evaporation to dryness) によって粒状の Ni/CeO₂ 成分や Ru/CeO₂ 成分を調製した。各金属成分の担持量は 10wt%である。その後、調製した触媒成分を細かく乳鉢で粉碎し、それを懸濁したスラリー液を作成した。このスラリー液のなかにスパイラル基材を浸漬し、冷風乾燥することでスパイラル形構造体触媒を調製した。触媒の付着量は 25~300mg で変化した。また、メタン化反応の室温作動に関する学理の調査では、粒状触媒(Ru/CeO₂, Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂, Ru/SiO₂)を用いた。ドライ改質反応では、無電解めっきで調製した Ni/Al₂O₃ 系構造体触媒を用いた。

4. 研究成果

(1) 室温作動のメタン化反応に関する学理の解明

通常メタン化反応の場合、反応場に約 200°C以上の熱エネルギーの供給が必要となる。しかし、産業プロセス排ガスのように原料ガス中に O₂ ガスが共存した場合、メタン化反応が室温域でも作動するオートメタネーション現象を代表者は発見しており、その現象について調査した。

図3は、四種類の Ru 系粒状触媒による酸素共存下(5vol%)のメタン化反応を、設定温度が(a),(d)室温域、(b),(e)50°C、(c),(f)75°Cで実施したときの、反応開始からの CO₂ 転化率と O₂ 転化率の時間変化である。75°Cでは全ての触媒上でメタン化反応の転化率が急激に上昇して反応起動が確認されるが、50°Cでは Ru/CeO₂, Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂ は起動するものの、Ru/SiO₂ では起動しなかった。また、O₂ の転化率(燃焼率)もそれに対応した傾向である。一方、室温域では Ru/CeO₂ のみが迅速に起動し、他の触媒上では反応は起動しなかった。O₂ 燃焼も Ru/CeO₂ のみで迅速に起こっている。オートメタネーション現象の発現である。Ru/CeO₂ 触媒のこのようなメタン化反応に対する優位性は、構造体触媒化した場合でも確認できており、この触媒の社会実装性の高さが判明した。

また、Ru/CeO₂, Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂ の各触媒を用いて、原料ガスである CO₂ と H₂、O₂ の供給順の変化がオートメタネーション現象に及ぼす影響を調査したところ、Ru/Al₂O₃ と Ru/ZrO₂ 触媒では供給順によって起動時間に 2~3 分間の時間遅れが発生したが、Ru/CeO₂ 触媒ではほとんど遅れがなく、原料ガスの供給と同時にメタン化反応が起動することが判明した。これらの結果から、CeO₂ 担体の物性特性が O₂ 共存下のメタン化反応に重要なポイントであることが判明した。

図4は、Ru/CeO₂, Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂ の各触媒を *in situ* 状態で水素還元した後の XPS スペクトルである。図から、ZrO₂ 担体と Al₂O₃ 担体には Zr 4 価と Al 3 価のスペクトルが確認されるのに対して、CeO₂ 担体では 4 価と 3 価が混在することがわかる。すなわち、CeO₂ 担体上には酸素原子の欠陥サイト(V_O)が存在し、Ce³⁺-V_O-Ce³⁺の構造サイトを形成していることが判明した。CeO₂ 担体の場合、このような欠陥サイトは他の氧化物担体よりも形成されやすいことが報告されている。他の物性情報とも考え合わせることで、この酸素欠陥サイトが H₂-O₂ の燃焼反応の活性サイトとなり、迅速な H₂-O₂ 燃焼の実施とその後のメタン化反応の起動に大きく貢献することが判明した。

なお、Ru/CeO₂, Ru/Al₂O₃, Ru/ZrO₂ 触媒上の CO₂ 吸着挙動に関する TPD 測定を実施したところ、Ru/CeO₂ 触媒では CO₂ の大きな脱離ピークが 200~300°Cに確認された。この温度域は O₂ 非共存下の通常メタン化反応が起動する領域であり、他の触

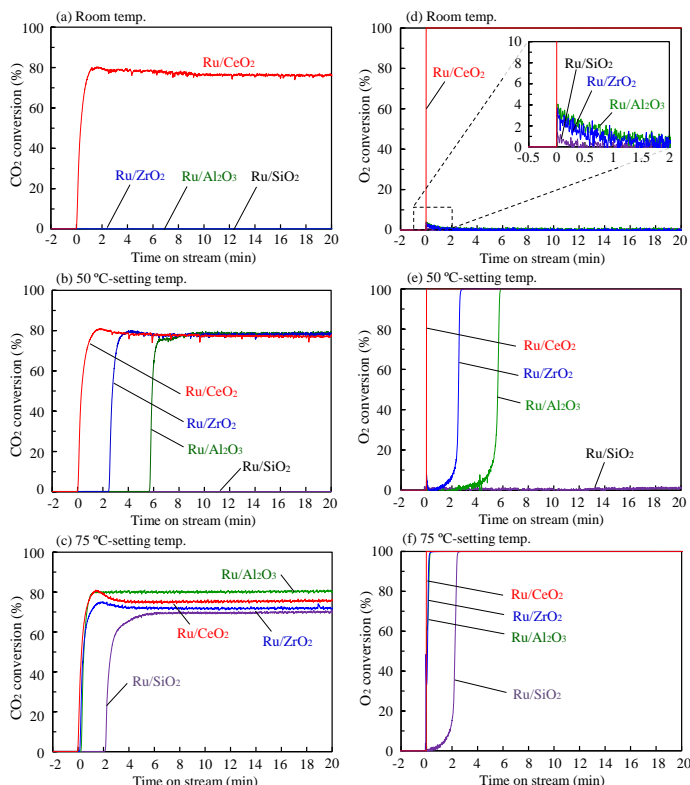


Fig.3 各 Ru 系触媒を用いた O₂ 共存下のメタン化反応における反応起動のダイナミック特性 (CO₂:H₂:O₂:N₂=10:50:5:35, ガス量: 400ml/min)

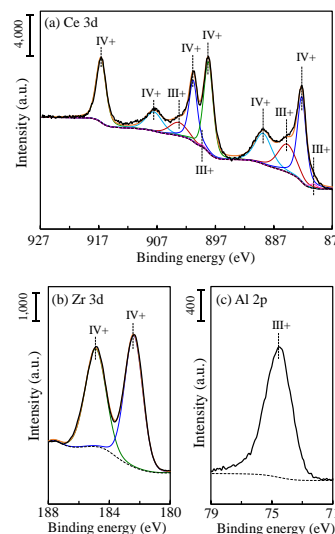


Fig.4 各 Ru 系触媒の *in situ* XPS スペクトルプロファイル (a) Ce 3d, (b) Zr 3d, (c) Al 2p

媒よりも低温で起動するこの触媒の反応特性との関連性が裏付けられた。

このような室温域でのメタン化反応のスタートと高いCH₄収量の要因は、優先的かつ迅速なH₂燃焼の開始とCH₄ガスの不燃が考えられる。図5は、可燃性ガスの燃焼傾向を示す最小着火エネルギー(MIE)の序列である。MIEは、可燃性混合ガスの着火に必要なエネルギーの最小値であり、混合ガスがもつエネルギーがこのMIEより大きいと着火する。H₂-O₂混合ガスのMIEは、CH₄-O₂混合ガスより約1桁小さく、H₂燃焼がCH₄燃焼よりも優先的に進行する。そのため、オートメタネーションでは供給H₂ガスの燃焼反応が迅速に進行し、反応場の熱エネルギーが上昇してメタン化反応が活性化されたのである。そして、CH₄が生成してもその時点ではO₂消費が完了しているため、CH₄燃焼は起こらない。このH₂とCH₄の燃焼傾向は、研究代表者も実験で確認した。ただ、オートメタネーション現象の発現にはMIE以外の要因も少なからず関与していると考えられ、この現象の学理に関する解明調査を今後も継続していく。

そして、このような迅速なO₂の消費は、酸化による触媒機能の失活を誘発しないこととなる。そのため、オートメタネーション特性は120時間以上の連続試験や、複数回の起動&停止を繰り返すDSS試験でも、その反応特性に変化はなかった。先に示したように、オートメタネーション現象はRu/CeO₂触媒以外にもZrO₂やAl₂O₃を担体としたRu系触媒でも発現することから、触媒選択の幅をもたらす。このことは、本現象には工業的な展開性があることを示唆している。

(2) 室温作動のメタン化反応の実理特性—産業プロセスからの実排出ガスの処理

本研究で構築した構造体触媒システム採用の処理プロセスによる実排出ガスの処理能力について、その実施例を次に示す。

図6は、小型発電機(0.9 kW, 無鉛ガソリン, 空冷4サイクル50 c.c.)からの排ガスを原料とし、図2に示したラボレベルのメタン化装置で処理した結果である。2連式の装置では、左側の第一段反応器にNi/CeO₂成分を塗布したスパイラル形構造体触媒(11 mm幅×150 mm、3本、全触媒量1 g)を、右側の第二段反応器にはRu/CeO₂成分を塗布したスパイラル形構造体触媒(11 mm幅×150 mm、3本、全触媒量1 g)を設置した。小型発電機の定常運転時の排ガス量は約22 L/minであり、その排ガス組成はCO₂:CO:N₂=11:5:84 vol% (炭化水素HC:240 ppm)である。発電機からの排ガス中にはかなりのCO成分が含まれ、また未燃焼の炭化水素もある。この排ガス2.5 L/minを分岐し、H₂:2.4 L/minとO₂:240 ml/minを追加供給してメタン化特性を評価した。このときの排ガス供給のS.V.は5,600 h⁻¹であり、触媒と供給ガスとの接触時間は0.6秒以下的高速状態である。またこの図では、エンジン排ガス中のCOとCO₂の物質流量(initial carbon)を基準とし、メタン化処理後における残存COとCO₂の割合を設定温度ごとに示している。生成メタンの収率も図中に示した。

図から、設定温度150°Cと200°Cでは排ガス中のCOとCO₂が転化率85~95%の高い効率(トータル分)で削減され、そしてCH₄に変換している。100°Cでも約70%の削減率である。そして、外部加熱のない室温域でも約70%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(室温域)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COの削減率が大きく、CO酸化が優先的に進行している。O₂を共供給するメタン化反応の特長である。また、CH₄収量は各設定温度とも高く、室温域でも約17 L-CH₄/hであった。生成メタンの燃焼もなく、製作した構造体触媒反応システムは、高速で高効率な処理機能が要求される工業プロセスからの排ガス処理を可能としていることが判断された。

このような高速処理を通常の触媒充填型反応システムで実施した場合、大量の発熱エネルギーの発生による熱暴走が予測される。しかし、伝熱性のよい構造体触媒システムではそれがなく、触媒反応場の圧力損失も小さいので、発電機排ガス量の

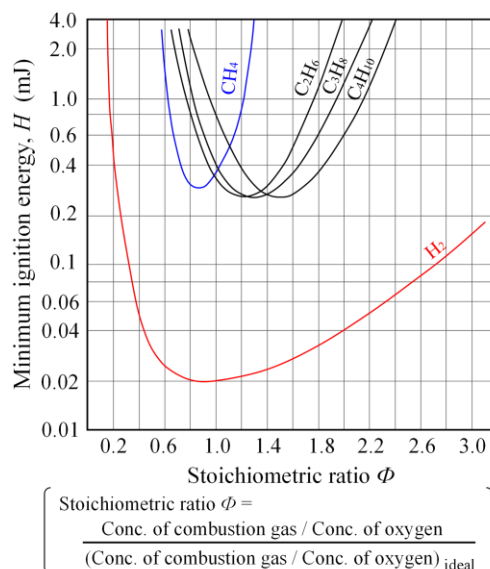


Fig.5 可燃性混合ガスの最小着火エネルギー (Minimum ignition energy, MIE)

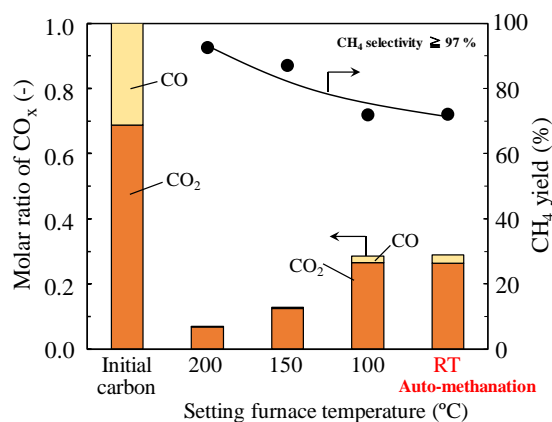


Fig.6 小型発電機からの実排ガス処理の実施例 (排ガスは未処理で加熱せずそのまま供給)

急変などの負荷変動にもレスポンス性のよい迅速な応答が可能である。なお、原料中に含まれる未燃焼の炭化水素(燃料の燃え残り)は共存 O_2 によって燃焼しており、触媒被毒の懸念が払拭された。このことは、 O_2 共存のメタン化反応の別の利点でもある。

(3) 変換ガスからの固体炭素の捕集

排ガスからの CO_2 を CH_4 に変換した後、 CH_4 を燃料ガスとして都市ガス導管に注入して利用することが一般的に考えられている。しかし、せっかくエクセルギーを高めて資源にした CH_4 である。研究代表者は、 CH_4 を CO_2 でドライ改質して合成ガスを製造する際、この反応が炭素析出を起こしやすいことに着目し、合成ガスを製造しつつ同時に固体炭素を捕集する新規な触媒反応システムの構築を実施した。

開発した触媒反応システムの概要を示す。反応システムは、メタン化後のガスを原料として、前段のメタンのドライ改質反応場(DRM)と後段の固体炭素の捕集場から構成されている。そして、前段のドライ改質場には炭素析出に対する耐性が高い Ni/Al_2O_3 系構造体触媒(プレートフィン形、無電解ニッケルめっきで調製)を、後段の炭素捕集場には円筒形の構造体触媒(内壁面上に Fe_3O_4 成分を析出)を設置した。試験操作は、最初の1時間でドライ改質反応の安定性を確認し、その後両段の間に敷設した三方バルブを切替えることで、合成ガスを炭素捕集場に流した。8時間後に再び三方バルブを切替え、ドライ改質場にのみ原料ガスを流し、改質場の触媒劣化の有無を確認した。

図7は、この反応システムの試験結果の一例である。最初の1時間は高く安定したドライ改質特性($700^\circ C$)であり、用いた Ni/Al_2O_3 系構造体触媒の改質性能の高さが伺える。その後、三方バルブを切替えることで CO_2 転化率は大きく低下した。この現象は、炭素捕集場 ($470^\circ C$) において、 $2CO \rightarrow C + CO_2$ の不均化反応が起こるためである。事実、生成ガスの組成変化の図から、バルブ切替え後には CO が大きく減少し、代わりに CO_2 が増加している。そして、8時間後に再びバルブを切替えると、ドライ改質の活性は初期活性にもどっている。このことは、本システムにおける触媒劣化がないことを示唆する。無電解めっきで調製した Ni/Al_2O_3 系構造体触媒のドライ改質反応に対する高い安定性が確認できる。

このときの炭素捕集場にキャッチされた固体炭素の様子が図8である。捕集場全体にわたって固体炭素が密に捕集されている。このときの炭素捕集率(=捕集Cの物質質量(mol/h)÷供給した CO_2 と CH_4 の全物質質量(mol/h))は約36%とかなりの量である。捕集炭素は薬さじを使って基材から簡単に掻き出した。そして、炭素捕集後の合成ガスは Fischer-Tropsch 合成に適した組成比: $H_2/CO=2$ であった。開発した反応システムは、安定で理想的な合成ガスの製造と連続的な固体炭素捕集を可能にするものである。また、合成ガス製造後に逆シフト反応装置の敷設を必要とせず、 $H_2/CO=2$ とすることができるプロセスである。加えて、 CH_4 の直接分解によって固体炭素の捕集と水素製造を図る研究が進められているが、この場合では $900 \sim 1200^\circ C$ 程度の高温度熱エネルギーの加熱が必要である。今回開発した固体炭素の大量捕集と化学原料となる合成ガス製造を同時に図ることができる触媒反応システムは、このように $470^\circ C$ 程度の低温度で炭素が捕集できる点が魅力である。

また今回の研究では、捕集温度の変化が捕集特性に及ぼす影響も検討している。その結果、低温側で捕集するほど炭素の捕集量が増加することがわかった。一方、高温側で捕集する場合にはその捕集量がやや少なくなるものの、捕集した固体炭素にはカーボンナノチューブ状のものが多いことが TEM 観察から判明した。つまり、ナノチューブ機能材としての利用が考えられる固体炭素が捕集できた。捕集量の向上はもとより、今後は機能性材料となる捕集炭素の利活用について研究推進を図ることで、この技術の展開性がより高まるものと考えられる。

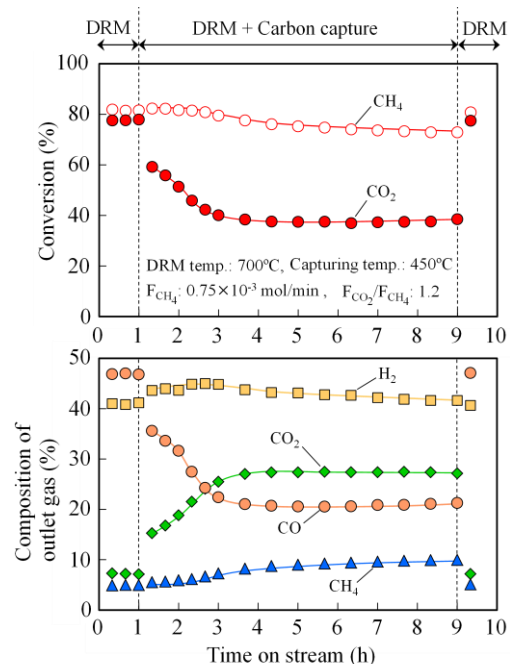


Fig.7 固体炭素捕集システムの DRM 特性とガス組成

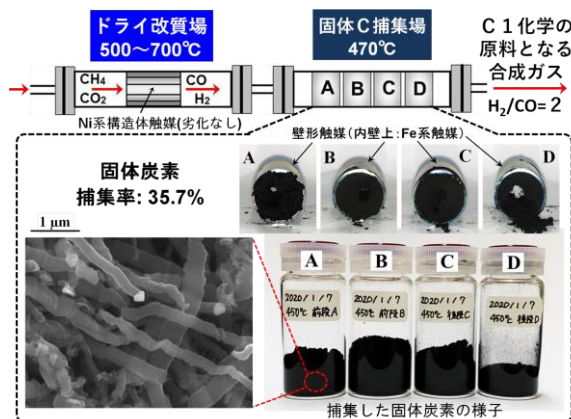


Fig.8 捕集した固体炭素の様子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計22件（うち査読付論文 22件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 15件）

1. 著者名 福原長寿	4. 巻 99/4
2. 論文標題 Basics of Catalytic Reaction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Plasma Fusion Research	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Md. Shameem Hossain, Hiroshi Akama, Priyanka Verma, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara	4. 巻 56/1
2. 論文標題 Effect of twist angle in spiral-type Ru/CeO ₂ catalysts on CO ₂ auto-methanation performance	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ryo Watanabe, Fumiya Karasawa, Chikamasa Yokoyama, Choji Fukuhara et al.	4. 巻 13
2. 論文標題 High stable Fe/CeO ₂ catalyst for the reverse water gas shift reaction in the presence of H ₂ S	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 11525 ~ 11529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Verma Priyanka, Mori Kohsuke, Kuwahara Yasutaka, Manzoli Maela, Morandi Sara, Fukuhara Choji, Raja Robert, Yamashita Hiromi	4. 巻 15
2. 論文標題 Amine Functionalization Within Hierarchically Porous Zeotype Framework for Plasmonic Catalysis over PdAu Nanoparticles	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 e202201182-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.202201182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 P. A. Aung, P. Nantapong, R. Rattanaamonkulchai, R. Watanabe, C. Fukuhara, S. Ratchahat et al.	4. 巻 47
2. 論文標題 Effect of CoMo metal loading on H ₂ and CNTs production from biogas by integrative process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 41444 ~ 41460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2022.05.216	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 WATANABE Ryo, HIRATA Nozomu, YODA Yuta, FUKUHARA Choji	4. 巻 65
2. 論文標題 Dehydrogenation of Lower Alkanes Using H ₂ S	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 50 ~ 57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.65.50	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Watanabe Ryo, Yokoyama Chikamasa, Miyagi Yuichi, Kayaki Shota, Ohshio Nobuyasu, Fukuhara Choji	4. 巻 630
2. 論文標題 Synthesis of C ₄ - and C ₅ -olefins by novel alkane dehydrogenation with H ₂ S co-feeding	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 118442 ~ 118442
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2021.118442	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 福原長寿	4. 巻 64
2. 論文標題 CH ₄ のドライ改質と固体炭素の捕集で拓くCO ₂ 資源化プロセス	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 触媒 (Catalysts and Catalysis)	6. 最初と最後の頁 9 ~ 14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kludpantanapan Thunyathon, Nantapong Paveenuch, Rattanaamonkulchai Raminda, Srifa Atthapon, Koo-Amornpattana Wanida, Chaiwat Weerawut, Sakdaronnarong Chularat, Charinpanitkul Tawatchai, Assabumrungrat Suttichai, Wongsakulphasatch Suwimol, Sudoh Masao, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji, Ratchahat Sakhon	4. 巻 46
2. 論文標題 Simultaneous production of hydrogen and carbon nanotubes from biogas: On the effect of Ce addition to CoMo/MgO catalyst	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 38175 ~ 38190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2021.09.068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Jomjaree Thapanee, Sintuya Paweenut, Srifa Atthapon, Koo-amornpattana Wanida, Kiatphuengporn Sirapassorn, Assabumrungrat Suttichai, Sudoh Masao, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji, Ratchahat Sakhon	4. 巻 375
2. 論文標題 Catalytic performance of Ni catalysts supported on CeO ₂ with different morphologies for low-temperature CO ₂ methanation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 234 ~ 244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.08.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Uttamaprakrom Walairat, Reubroycharoen Prasert, Charoensiritanasin Pornmanas, Tatiyapantarak Jidapa, Srifa Atthapon, Koo-Amornpattana Wanida, Chaiwat Weerawut, Sakdaronnarong Chularat, Sudoh Masao, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji, Ratchahat Sakhon	4. 巻 9
2. 論文標題 Development of Ni-Ce/Al-MCM-41 catalysts prepared from natural kaolin for CO ₂ methanation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Environmental Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 106150 ~ 106150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jece.2021.106150	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 福原長寿	4. 巻 85
2. 論文標題 触媒反応プロセスのスケールアップ：気固系リアクターを例に	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化学工学	6. 最初と最後の頁 271 ~ 274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 福原長寿	4. 巻 44
2. 論文標題 常温作動のメタン化技術で拓くCO ₂ ガスの資源化と固体炭素化	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 PETROTECH	6. 最初と最後の頁 322 ~ 326
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Aimdate Kritchakorn, Srifa Atthapon, Koo-amornpattana Wanida, Sakdaronnarong Chularat, Klysubun Wantana, Kiatphuengporn Sirapassorn, Assabumrungrat Suttichai, Wongsakulphasatch Suwimol, Kaveevivitchai Watchareeya, Sudoh Masao, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji, Ratchahat Sakhon	4. 巻 6
2. 論文標題 Natural Kaolin-Based Ni Catalysts for CO ₂ Methanation: On the Effect of Ce Enhancement and Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 13779 ~ 13794
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c01231	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Ratchahat Sakhon, Surathitimethakul Sethanat, Thamungkit Anyanee, Mala Phanatchakorn, Sudoh Masao, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji, Chen Season S., Wu Kevin C.-W., Charinpanitkul Tawatchai	4. 巻 121
2. 論文標題 Catalytic performance of Ni/CeO ₂ catalysts prepared from different routes for CO ₂ methanation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers	6. 最初と最後の頁 184 ~ 196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jtice.2021.04.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Ma Jiaojiao, Yamamoto Yuki, Su Chang, Badhulika Sushmee, Fukuhara Choji, Kong Chang Yi	4. 巻 386
2. 論文標題 One-pot microwave-assisted synthesis of porous reduced graphene oxide as an electrode material for high capacitance supercapacitor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 138439 ~ 138439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2021.138439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fukuhara Choji, Matsui Yoshito, Tanebayashi Masaki, Watanabe Ryo	4. 巻 5
2. 論文標題 A novel catalytic reaction system capturing solid carbon from greenhouse gas, combined with dry reforming of methane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal Advances	6. 最初と最後の頁 100057
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2020.100057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Miura Kazuya, Kimata Fumikazu, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji	4. 巻 704
2. 論文標題 Theoretical study of the oxygen adsorption energy for the supported Pt cluster, focused on the electronic metal-support interaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 121747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2020.121747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toyama Y., Miyake K., Shu Y., Moroto K., Ma J., Zheng T., Tanaka S., Nishiyama N., Fukuhara C., Kong C.Y.	4. 巻 17
2. 論文標題 Solvent-free synthesis of Fe/N doped hierarchal porous carbon as an ideal electrocatalyst for oxygen reduction reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Today Energy	6. 最初と最後の頁 100444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtener.2020.100444	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Moroto Koki, Miyake Koji, Shu Yasuhiro, Toyama Yuya, Ma Jiaojiao, Tanaka Shunsuke, Nishiyama Norikazu, Fukuhara Choji, Kong Chang Yi	4. 巻 45
2. 論文標題 Fabrication of NiS _x /C with a tuned S/Ni molar ratio using Ni ²⁺ ions and Amberlyst for hydrogen evolution reaction (HER)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 24567
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.06.043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hirata Nozomu, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji	4. 巻 282
2. 論文標題 Performance characteristics of auto-methanation using Ru/CeO ₂ catalyst, autonomously proceeding at room temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Fuel	6. 最初と最後の頁 118619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuel.2020.118619	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Dwiratna Bralin, Hirao Kazuaki, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji	4. 巻 53
2. 論文標題 High Performance of a Structured Ni-Based Catalyst for Autothermal Dry Reforming of Methane	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 304 ~ 312
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1252/jcej.20we062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 16件)

1. 発表者名 Choji Fukuhara, Tomoya Taniguchi, Kentaro Uchida, Hiroshi Akama, Ryo Watanabe
2. 発表標題 Process intensification of CO ₂ transformation by auto-methanation using structured catalyst system
3. 学会等名 ICEC2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi Akama, Kentaro Uchida, Ryo Watanabe, Yoshiumi Kohno, Choji Fukuhara
2. 発表標題 Exergy evaluation of CO ₂ methanation by spiral-type structured catalyst aimed for high-flow rate treatment of industrial exhaust gas
3. 学会等名 ICEC2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Priyanka VERMA, Kohsuke MORI, Yasutaka KUWAHARA, Maela MANZOLI, Robert RAJA, Choji FUKUHARA and Hiromi YAMASHITA
2. 発表標題 CO2 methanation under the oxygen co-existence condition using spiral-type structured catalyst and its exergy
3. 学会等名 ICEC2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Priyanka VERMA, Yasutaka KUWAHARA, Kohsuke MORI, Ryo WATANABE, Choji FUKUHARA and Hiromi YAMASHITA
2. 発表標題 Plasmon chemistry of silver metal nanoparticles inconjunction with single site Ti-oxide species
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo WATANABE, Yuta YODA, Yoshiumi KOHNO, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 Effect of support species on performance of Fe-based catalysts for propane dehydrogenation with co-feeding of H2S
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Choji FUKUHARA, Masaki TANEYASHI, Shuza HATANO, Tomoya TANIGUCHI, Hiroshi AKAMA, Ryo WATANABE
2. 発表標題 A novel catalytic reaction system capturing solid carbon from greenhouse gas emitted from industrial process
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Arisa KUROSAKI, Chikamasa YOKOYAMA, Ryo WATANABE, Yuichi MIYAGI, Syota KAYAGI, Nobuyasu OHSHIO, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 Effect of co-feeding hydrogen sulfide on dehydrogenation of C4, C5 alkane over transition metalbased catalysts
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroshi AKAMA, Tomoya TANIGUCHI, Ryo WATANABE, Yoshiumi KOHNO, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 CO2 methanation under the oxygen co-existence condition using spiral-type structured catalysts and its exergy evaluation
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shuzo HATANO, Masaki TANEYASHI, Ryo WATANABE, Yoshiumi KOHNO, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 A powerful catalyst for high-speed processing of CH4 dry reforming: spiral-type Ni-based- structured catalyst
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hosea-Adinata DJAJAKIRANA, Masaki TANEYASHI, Ryo WATANABE, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 Construction of a novel hydrogen production system with a combination of methane steam reforming and solid carbon capture
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke TAKAHASHI, Masaki TANEYASHI, Yoshito MATSUI, Ryo WATANABE, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 Methane dry reforming process for solid carbon capture from CO ₂ : Enhancement of carbon capture rate
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ren OZAKI, Nozomu HIRATA, Ryo WATANABE, Choji FUKUHARA
2. 発表標題 Effect of support species on auto- methanation performance of Ru-based catalyst
3. 学会等名 TOCAT9 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Choji Fukuhara, Yoshito Matsui, Masaki Tanebayashi, Ryo Watanabe
2. 発表標題 Process Intensification of synthesis-Gas Production System Combining with Carbon Capturing Process
3. 学会等名 26th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 26) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Choji Fukuhara
2. 発表標題 Innovative Chemical Reaction System Contributing to Reduction and Utilization of Greenhouse Gas
3. 学会等名 17th Taiwan-Japan Joint Symposium on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaki Tanebayashi, Shuzo Hatano, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara
2. 発表標題 Novel methane-dry-reforming process with solid carbon capture
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Choji Fukuhara, Asuka Kamiyama, Mikito Itoh, Ryo Watanabe
2. 発表標題 Process Intensification (PI) of Transforming CO ₂ by Auto-Methanation with Structured Catalyst System
3. 学会等名 The XXIV International Conference on Chemical Reactors (CR-24) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福原長寿
2. 発表標題 産業プロセス排出CO ₂ ガスからの合成ガス製造と固体C捕集で拓くCO ₂ の資源化技術
3. 学会等名 化学工学会関西大会2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福原長寿
2. 発表標題 触媒反応工学と常温作動のメタン化技術が拓くCO ₂ 資源化プロセスの強化(PI)
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Choji Fukuhara
2. 発表標題 Innovative Chemical Reaction System Contributing to Issue of CO2 Reduction and Utilization
3. 学会等名 日本化学会化学系学協会東北大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計7件

1. 著者名 山下弘巳、福岡淳、田中庸裕、関根泰、福原長寿、その他12名	4. 発行年 2023年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 544
3. 書名 触媒総合事典	

1. 著者名 福原長寿	4. 発行年 2023年
2. 出版社 三恵社	5. 総ページ数 171
3. 書名 最近の化学工学71 カーボンニュートラルに貢献する触媒・反応工学	

1. 著者名 福原長寿	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 215
3. 書名 カーボンニュートラルに向けた水素製造・P2Gと関連技術の最新動向	

1. 著者名 福原長寿	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 351
3. 書名 カーボンニュートラルを目指す最新の触媒技術	

1. 著者名 渡部 綾、福原長寿（他の著者数53名）	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 344
3. 書名 有機ハイドライド・アンモニアの合成と利用プロセス	

1. 著者名 福原長寿（他の著者数41名）	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 351
3. 書名 カーボンニュートラルを目指す最新の触媒技術	

1. 著者名 湯川英明、富永健一、河村直人、宮岡祐樹、市川貴之、福原長寿、中村潤児、今井裕之、今村和馬、兼賀量一、尾西尚弥、川波肇、姫田雄一郎、本倉健、眞中雄一、藤原哲晶、落合文吾、遠藤剛、白川誠司、富重圭一（他の著者数56名）	4. 発行年 2020年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 375
3. 書名 脱石油に向けたCO2資源化技術 - 化学・生物プロセスを中心に -	

〔出願〕 計8件

産業財産権の名称 一酸化炭素を含むガスを製造する方法、及び反応装置	発明者 福原長寿、渡部 綾	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2023-027464	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 一酸化炭素及び水素を含む混合ガスを製造する方法、固体炭素を捕集する方法、及び気相反応装置	発明者 福原長寿, 渡部 綾, 赤間 弘	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-172638	出願年 2022年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 製造システム及びメタンの製造方法	発明者 福原長寿, 渡部 綾, 赤間 弘	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-132034	出願年 2022年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 メタンを製造する方法、及び製造システム	発明者 福原長寿, 渡部 綾, 赤間 弘	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2020/033257	出願年 2022年	国内・外国の別 外国
産業財産権の名称 水素製造方法、及び、水素製造装置	発明者 阿部英樹, 西村 睦, 大倉尚子, 福原長 寿, 渡部 綾	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-176567	出願年 2021年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 一酸化炭素及び水素を含む混合ガスを製造する方法、固体炭素を捕集する方法、及び気相反応装置	発明者 福原長寿, 渡部 綾, 赤間 弘	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-176303	出願年 2021年	国内・外国の別 国内
産業財産権の名称 オレフィンの製造方法	発明者 福原長寿, 渡部 綾, 宮城裕一, 大塩敦保	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2021/36772	出願年 2021年	国内・外国の別 外国
産業財産権の名称 固体炭素捕集用触媒、固体炭素捕集装置、固体炭素を捕集する方法、及び反応システム	発明者 福原長寿	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-087256	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

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	河野 芳海 (Kohno Yoshiumi) (50334959)	静岡大学・工学部・准教授 (13801)	触媒プロセスの構築と評価

6. 研究組織（つづき）

	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	武田 和宏 (Takeda Kazuhiro) (60274502)	静岡大学・工学部・准教授 (13801)	触媒システムの性能評価とLCA解析
研究分担者	立川 雄也 (Tachikawa Yuya) (70587857)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	触媒プロセスの経済性評価と性能評価
研究分担者	渡部 綾 (Watanabe Ryo) (80548884)	静岡大学・工学部・准教授 (13801)	触媒プロセスの構築と評価
研究分担者	小倉 鉄平 (Ogura Teppei) (90552000)	関西学院大学・工学部・教授 (34504)	触媒システムの解析と特性予測

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