

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01894

研究課題名(和文) 産業排出CO₂ガスの高度で高効率な資源変換を図る革新型触媒反応システムの開拓研究課題名(英文) Development of structured novel reaction system that effectively transform CO₂ being exhausted from an industrial process

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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で得られた第一の成果は、エネルギーキャリアであるメチルシクロヘキサン(MCH)の脱水素反応に対してPt/TiO₂触媒が優れた性能を示すことを見出し、新しい触媒系を開拓したことである。第二の成果は、CO₂のメタネーション反応に対してNi/CeO₂構造体触媒の構造様式を変えることで、反応場の熱制御を行ないつつ大量で迅速なCO₂処理を可能にしたことである。第三の成果は、MCHの脱水素反応とメタネーションを組み合わせた複合系触媒反応システムの特性予測に成功し、反応工学の新指針を得たことである。この三つの成果は、再生可能エネルギー利用型の新規な触媒反応システムの設計に資するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低炭素社会の実現に向けて、再生可能エネルギー由来のクリーンな資源を用いてCO₂の削減とその資源化と活用が求められている。本研究で得られた成果は、再エネ由来の水素キャリアから製造する水素を原料とし、産業プロセスから排出されるCO₂の削減とそのメタン資源化を図る新しい触媒反応システムの提案につながるものである。それゆえ、得られた成果は今後の水素化社会と低炭素社会の構築に向けた技術開拓に貢献することが十分に期待できる。また、MCH脱水素反応やメタネーション反応に対して新しい触媒系と反応系が確立できたことは、当該分野における学術的活性化を促進する。

研究成果の概要(英文)：The meaningful result obtained in this study is to find that the Pt/TiO₂ catalyst exhibits excellent performance for methylcyclohexane (MCH) dehydrogenation, which is an energy carrier. Namely, the new catalyst system was found. Another important result is achievement of successfully treating a large amount of CO₂ by modifying the morphology of the Ni/CeO₂ structured catalyst for CO₂ methanation, while effectively controlling the reaction heat energy. The third result is that this study succeeded in predicting the characteristics of a novel catalytic reaction system combining MCH dehydrogenation and CO₂ methanation, and obtained a new guideline for chemical reaction engineering. These three results will contribute to the design of new catalytic reaction systems in the utilization field of renewable energy.

研究分野：触媒反応工学

キーワード：構造体触媒 膜分離 メチルシクロヘキサン メタン化反応 水素 反応システム

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスによる地球環境の変化が顕在化してきた現在、産業プロセスから排出される CO₂ ガスを削減して資源にする技術の開拓が望まれている。特に、火力発電所などの工業プラントから排出される大量な CO₂ の削減とその資源化利用を実現する触媒反応プロセスの開拓は、社会的な要請が高い。その際、太陽光や風力などの再生可能エネルギー由来のクリーンな資源が活用できれば、地球環境にとって負荷の少ない、やさしい触媒プロセスとなる。

研究代表者は、CO₂ を水素で還元してメタンに変換する、メタネーション反応に関するプロセス開発に着目してきた。加えて、メチルヘキサン (MCH) の脱水素反応に関する研究開発の情報も収集してきた。メチルシクロヘキサンは、太陽光や風力エネルギーによる水の電気分解で得られる水素を、効率的かつ安全に運ぶエネルギーキャリアとして有望視されている。

2. 研究の目的

本研究では、上記の研究当初の背景を勘案し、メチルシクロヘキサンの脱水素反応により生成する水素と、産業プロセスから排出される CO₂ を反応させ、資源となる CH₄ をメタネーション反応で製造する新しい物質変換プロセスを開拓する。このとき、産業プロセスからは大量の CO₂ ガスが排出され、空間速度 (S.V.) は 100,000 h⁻¹ 以上の高速となることが考えられる。そのため、通常の触媒反応器に汎用される触媒充填型システムでは対応できない。

そこで本研究では、物質移動性と伝熱性にすぐれた構造体触媒反応システムを採用して、研究開発を進めた。構造体触媒反応システムは、化学反応場への熱供給や熱除去が伝導伝熱で行なわれるため効率的であり、また圧力損失が小さいことから物質移動の促進と流れの整流性が確保できる。物質変換システムにプラスの効果をもたらすことがこの反応システムでは予測できる。また、本研究ではメチルヘキサンの脱水素反応と CO₂ のメタネーション反応の組み合わせシステムの実際的な利用を想定し、両反応を膜を介して同時に進行させる複合型触媒システムの特性についても検討を加えた。

3. 研究の方法

研究目的を達成するための最大ポイントは、① メチルヘキサンの脱水素反応を 350°C 以下の低温で効率的に実施する触媒の創製と、② CO₂ から CH₄ への物質変換を大量かつ高流速下で実現するメタン化用触媒の創製である。本研究では、いずれの反応に対しても構造体触媒システムを採用するため、その触媒調製と反応特性の評価を以下のように実施した。また、両反応を組み合わせた複合型触媒システムの特性を数値シミュレーションによって評価した。

(1) MCH の脱水素反応用構造体触媒の調製とその特性評価

構造体触媒の調製は、アルミニウム基材 (JIS-A1100P-H24, 5mm 幅×50mm 長) をスパイラル形に加工して用いた。最初に、基材の表面を酸性水溶液と塩基性水溶液によって洗浄し、その後微小径に整粒した Pt/TiO₂ 成分を懸濁した溶液を調整し、wash coat 法によって付着した。Wash coat の懸濁液に用いた Pt/TiO₂ 成分は、TiO₂ 上へ Pt 成分を吸着法で付着した触媒である。Pt 源はヘキサクロロ白金 (IV) 酸であり、担体 TiO₂ は触媒学会提供の参照触媒の JRC-TIO-7 (BET 比表面積: 270 m²/g-cat) である。Wash coat 後のスパイラル形触媒は、室温で一日以上乾燥してから反応試験に使用した。図 1 は、今回調製した MCH 脱水素用ハニカム形触媒である。触媒成分が均質に付着していることがわかる。



図 1 スパイラル形 Pt/TiO₂ 触媒

調製した構造体触媒の MCH 脱水素反応の特性は、常圧流通式反応装置 (円筒形単一管, 内径 8mm φ) を用いて調べた。反応前に触媒の水素還元処理 (350°C, 30min) を行ない、その後メチルシクロヘキサンを空間速度 (LHSV): 4h⁻¹ で供給して実験した。反応温度は 330~370°C であり、出口ガスの成分は TCD 型ガスクロマトグラフで分析した。また、転化率と生成物の選択率は炭素基準で算出した。

(2) メタネーション用構造体触媒の調製とその特性評価

ハニカム基材は、アルミニウム基材 (JIS-A1100P-H24, 5mm 幅×50mm 長) をスパイラル形に加工したものや、アルミニウム製ハニカムフィン (18mm φ×45mm, セル密度 100cps) を用いた。初めに、基材表面を酸性水溶液と塩基性水溶液で洗浄&活性化処理し、その後 Ni/CeO₂ 成分を含むスラリー溶液に各基材を浸漬した。Ni/CeO₂ のスラリー溶液は、担体 CeO₂ (触媒学会提供 CEO-2) に 10wt% のニッケル成分を蒸発乾固法で担持し、それを乳鉢で充分にすり潰して溶媒中に懸濁したものである。スラリー溶液に浸漬後は基材を冷風乾燥した。この浸漬と乾燥の工程を所定の触媒担持量 (50mg) になるまで繰り返した。図 2 は調製したメタネーション用ハニカム形触媒の概観である。基材表面上には均一で強固に Ni/CeO₂ 触媒成分が付着しており、反応後の観察でも触媒成分の脱落は見られなかった。この触媒の BET 比表面積は 93 m²/g であった。

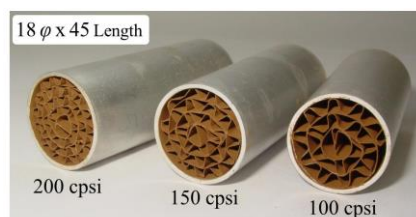


図 2 ハニカム形 Ni/CeO₂ 触媒

この触媒のメタネーション反応特性は、常圧流通式

反応装置で評価した。反応前に水素還元処理 (500°C, 昇温 1h, 保持 1h) した後, $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{O}_2=10:50:5\text{vol}\%$ (窒素バランス) の原料ガスを 400ml/min で供給した。電気炉の設定温度を反応温度と定義し, 室温~400°C で変化させた。出口ガスの成分は TCD 型ガスクロマトグラフで分析し, 転化率と生成物の選択率を炭素基準で算出した。

(3) 脱水素/水素化の複合型触媒システムの特性予測

図3は, MCH 脱水素反応とメタネーション反応の複合型触媒システムの解析に用いた反応場の概略である。反応システムは, Pd-Ag 膜を内部に設置した二重円筒管型反応器であり, 内側 (Channel#1) では CO_2 メタン化反応が, 外側 (Channel#2) では MCH の脱水素反応が同時に進行する。Channel#1 と Channel#2 の触媒充填密度は 1200 kg m^{-3} であり, 反応器は内管 8 mm, 外管 16 mm, 触媒層長さとも Pd-Ag 膜長さはともに 100 mm である。反応温度は 300°C, 内側 Channel#1 の供給量は 100 ml/min ($\text{CO}_2/\text{N}_2=20/80$), 外側 Channel#2 の供給量は 300 ml/min ($\text{MCH}/\text{N}_2=30/70$ or $\text{H}_2/\text{N}_2=80/20$) とした。

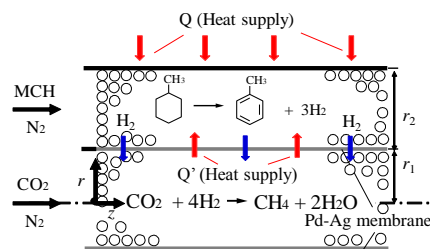


図3 解析した複合型触媒システム

解析シミュレーターは, 各流路内の物質収支と熱収支に基づき連立させた現象論方程式を数値法によって求めるものである。また, MCH 脱水素とメタネーションのそれぞれの反応速度式は文献報告^{1,2)}のものを使用した。

4. 研究成果

(1) MCH の脱水素反応用構造体触媒の調製とその特性評価

図4に, Pt 吸着法により調製した Pt/TiO₂ 触媒 (粒状) の MCH 脱水素特性を Pt/Al₂O₃ 触媒 (粒状) と比較して示した。脱水素反応に対する TiO₂ 担体のプラス効果が明確に表れており, 高い脱水素活性の実現と長い触媒寿命の達成に成功した。また, 脱水素反応に付随する炭素析出現象も抑制された。この要因として, TiO₂ 担体と Pt 成分の間に発現する SMSI 効果 (strong metal-support interaction) が考えられた。すなわち, 反応前の水素還元処理で TiO₂ 成分の一部が Pt 粒子上にデコレーション構造を形成し, 活性サイトとなる Pt と TiO₂ の界面域が増加したこと, 及び Pt の電子リッチな状態の維持による生成物トルエンの脱離促進と炭素析出の抑制である。Pt/TiO₂ 触媒が高い性能を示したことは, この分野の学術的展開を拓ける一因となる。

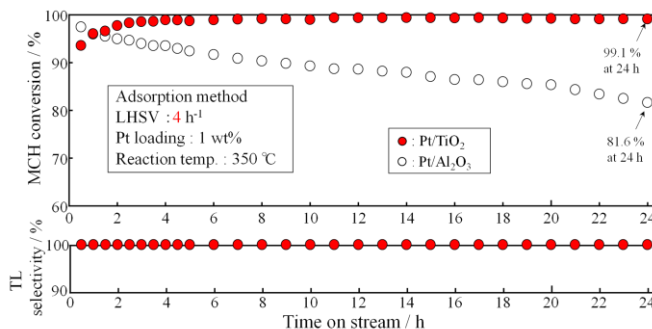


図4 調製した Pt/TiO₂ 触媒の MCH 脱水素反応特性

図5は, 同じ LHSV : 4 h⁻¹ の条件でさらに長時間に及ぶ経時変化試験の結果である。触媒は, Pt (1wt%) と Re (0.5wt%) をやはり吸着法で TiO₂ 担体に調製した Pt-Re/TiO₂ 触媒である。この図から, 高い脱水素活性とトルエン選択性を 200h の長い時間で維持することがわかった。実用化においてこのように長く安定した触媒特性は, プロセスの長期運転に有利である。図6と図7は, Pt/TiO₂

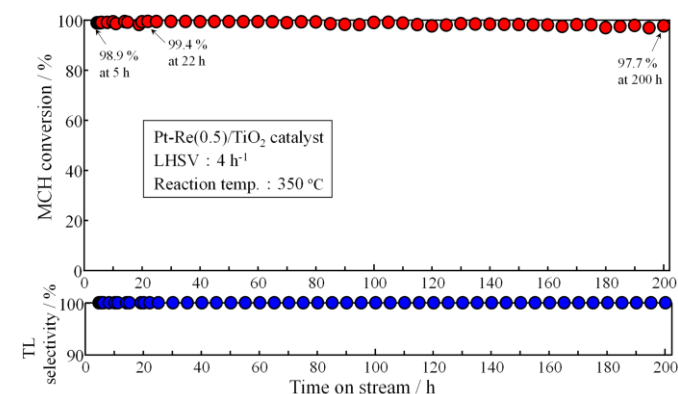


図5 Pt-Re/TiO₂ 触媒の MCH 脱水素反応の長期耐久性

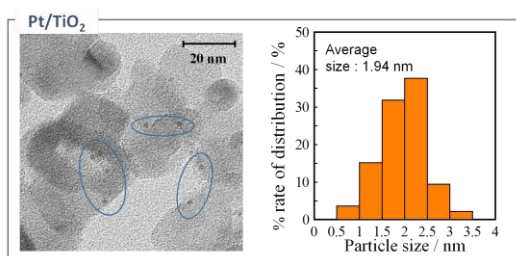


図6 Pt/TiO₂ 触媒の反応 5h 後の TEM 像

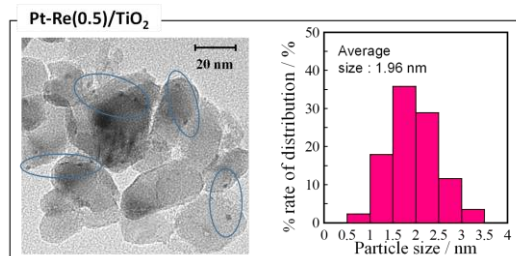


図7 Pt-Re/TiO₂ 触媒の反応 5h 後の TEM 像

触媒と Pt-Re/TiO₂ 触媒の反応開始 5 h 後の TEM 像と Pt 粒子径の分布である。両図から、TiO₂ 上の Pt 粒子は nm オーダーであり、吸着法による Pt 担持が小さい金属粒径を付与することがわかる。また、Ce 成分の担持について EDX を併用した TEM 観察で実施したが、Pt よりもさらに小さい粒子径で担持されていることが考えられ、Ce 成分の分析の難しさが示唆された。

図 8 は、スパイラル形 Pt/TiO₂ 触媒による低温活性の評価試験の結果である。反応は LHSV : 4h⁻¹ で 300℃ からスタートし、途中で 10℃ ずつ上昇させた。構造体触媒の伝熱性に良好さは 300℃ の低温においても高い MCH 脱水素活性を与え、またトルエン選択性も高い。そして、10℃ の温度上昇を付与することで、図 5 で示した耐久性 200h を 320℃ のより低い温度で達成することに成功した。今後、Re 添加のスパイラル形触媒を調製し、その長期性能評価を行なうことで、より実用性のある MCH 脱水素用構造体触媒の創製が可能である。

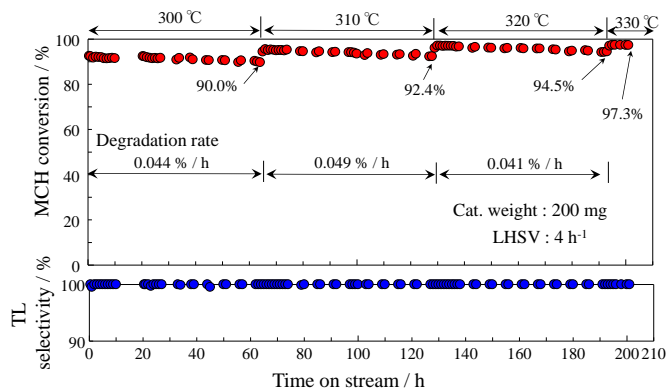


図 8 スパイラル形 Pt/TiO₂ 触媒の MCH 脱水素の低温活性

(2) メタネーション用構造体触媒の調製とその特性評価

図 9 に、基材の形状変化がハニカム形 Ni/CeO₂ 触媒のメタン化反応特性に及ぼす影響を調査した結果を示す。今回用いた構造体触媒の形状は、図 10 に示した、(a) 直線通路の plain-type、(b) 10mm 長のハニカム基材をフィンの位相がずれるように積層した stacked type、そして (c) 積層時に間隔 (gap) を 5~15mm に設けて配

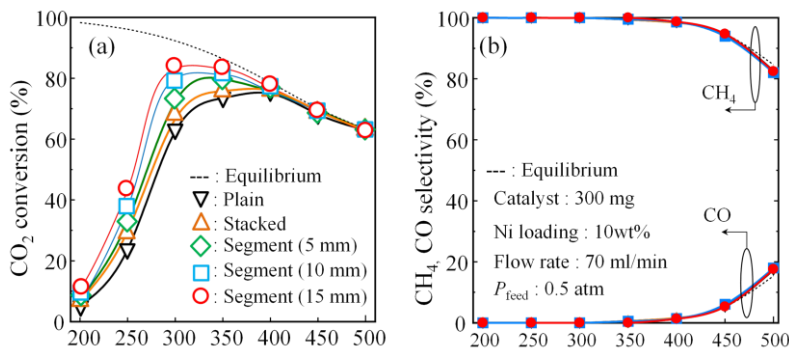


図 9 ハニカム形 Ni/CeO₂ 触媒のメタン化特性：形状変化の影響

置した segment-type、の各構造体基材であるメタン化反応特性を示した。この図から、基本形状である plain-type 触媒と比較して、200~400℃ の温度において stacked type 触媒や segment-type 触媒のメタン化活性が大きく向上していることがわかる。特に、segment-type 触媒の活性向上は大きく、その中でも積層の間隔 (gap) が大きいほうが高い活性を示している。Gap 長 15mm の segment-type 触媒では、plain-type 触媒よりも約 20% も高い活性が 250℃ と 300℃ で得られており、温度 300℃ では平衡転化率にかなり近い。メタン化機能の低温化が図られている。この活性向上の要因としては、ハニカム触媒層内における原料ガス流れの乱れがもたらす物質拡散の促進や、伝熱性の向上などが考えられる。

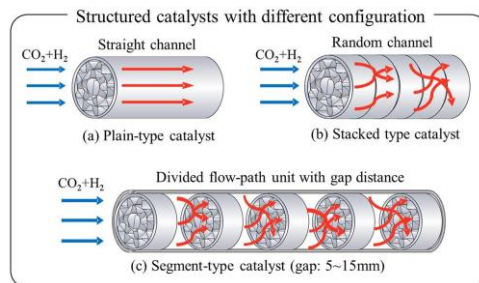


図 10 触媒の構造様式

図 11 は、各種の構造体触媒において、原料ガスの供給量の変化がメタン化活性に及ぼす影響を示したものである。Plain-type 触媒では原料供給量の速さの増加によってメタン化活性は当然減少しており、供給量 70ml/min から 300ml/min の変化でおよそ 30% 程度の活性低下が見られる。しかし、その流量増加による活性低下の程度は、ハニカム触媒の構造形状を変えることで少なくなっている。具体的には、活性低下の序列は plain-type 触媒 > stacked type 触媒 > segment-type 触媒であり、segment-type 触媒での活性低下が最も少ない。Gap 長 15mm の segment-type 触媒の活性低下は特に小さく、流量 70ml/min の 82% から 300ml/min では 75% であり、10% 未満の低下である。300ml/min 流量時の原料ガス

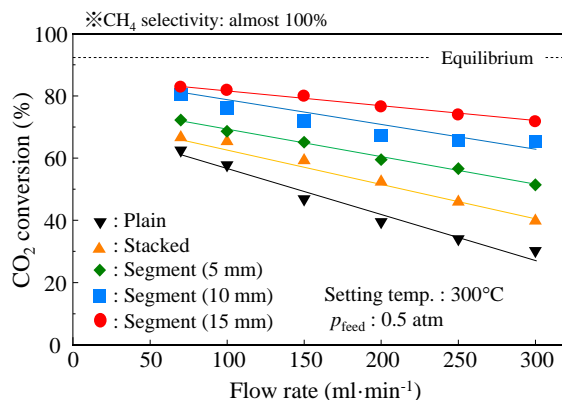


図 11 原料ガス流速の変化と構造様式との関係

の線速度は約 40mm/sec であり、この segment-type のハニカム触媒は比較的迅速に大量の原料を処理する機能をもつことが示唆された。

図 12 は、本構造体触媒を工業的に適用することを想定し、原料ガス ($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 0.12 : 0.88$, 原料分圧 1.0atm) を最大 3,000ml/min で供給したときのメタン化活性である。触媒は、Ni/CeO₂ 成分 300mg を付着した multi-stacked segment-type 触媒 (図中に表示) である。反応温度 250 ~ 285°C では原料供給量の増加で活性が低下する当然の結果が得られている。しかし、温度 288 ~ 300°C では供給量 1,000ml/min 程度までは活性が低下するものの、それ以降の供給量ではむしろ活性が向上している。流量 3,000ml/min ではほぼ平衡転化率に近いメタン化活性が得られている。この興味深い現象は、触媒層における “moderate hot-spot” の発生が関与していることが、数値シミュレーションによる理論的検討から報告されている³⁾が、実験的に観察されたのは世界でも初めてのことである。すなわち、メタン化反応のような大きな発熱を伴う反応では、発熱エネルギーの蓄積で触媒層の温度が上昇するが、通常の充填型システムではその蓄熱エネルギーが効率的に除去されず、過剰なホットスポットの発生や触媒層の失活、反応システムの暴走につながる。一方、構造体触媒システムの良好な伝熱性は、発生した蓄熱エネルギーによる過剰な温度上昇を回避して温和なホットスポットを形成し、その形成が活性をむしろ向上することになる。事実、反応温度 300°C で原料供給量 3,000ml/min における multi-stacked segment-type 触媒層内の最高上昇温度は約 470°C であり、Ni 金属のタンマン温度 691°C (金属の体拡散が顕著になる温度 = 焼結の発生温度) よりも十分に低い温度であった。構造体触媒システムの良好な伝熱性をもたらす大きな利点である。また、3,000ml/min での原料ガスと触媒層との接触時間は 0.3sec 未満であり、かなり高速なメタン化処理能力を multi-stacked segment-type 触媒層は有する。なお、このときの触媒層内の圧力損失の増加 Δp は 15Pa 以下であり、かなり小さいことを確認した。

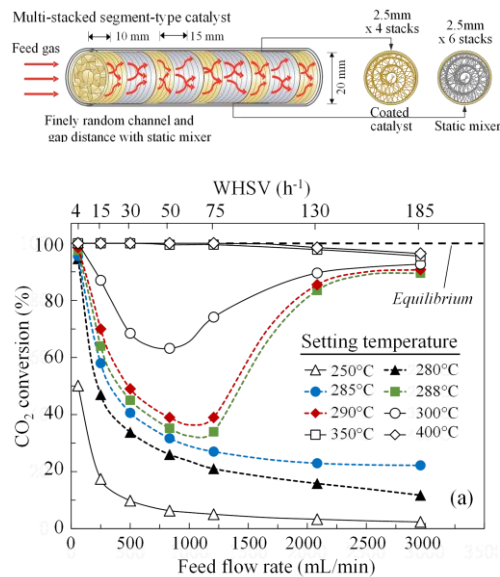


図 12 Multi-stacked 構造体触媒の性能様

図 13 は、内側 Channel#1 の CO_2 転化率と温度分布の管断面平均を、入口からの無次元距離で示したものである。実線は外側 Channel#2 に MCH を供給して発熱と吸熱反応を組み合わせた場合であり、破線は外側 Channel#2 に MCH を供給せずに水素のみ ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 90/10$) を流した結果である。図から、水素のみの供給では Pd 膜を通過した H_2 により CO_2 のメタン化反応が入口で迅速に起こり、距離約 20% からほぼ 100% に近い転化率とそれに伴う入口付近の急激な温度上昇が確認できる。一方、MCH を供給して脱水素反応を併発した場合は、入口付近の急激な温度上昇は見られず、また温度の上昇幅も小さいことがわかる。転化率の上昇も緩やかな上昇曲線を描いている。運転負荷の小さい反応状態が発現した。

(3) 脱水素/水素化の複合型触媒システムの特性予測

図 14 は、内側 Channel#1 の CO_2 転化率と温度分布の管断面平均を、入口からの無次元距離で示したものである。実線は外側 Channel#2 に MCH を供給して発熱と吸熱反応を組み合わせた場合であり、破線は外側 Channel#2 に MCH を供給せずに水素のみ ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 90/10$) を流した結果である。図から、水素のみの供給では Pd 膜を通過した H_2 により CO_2 のメタン化反応が入口で迅速に起こり、距離約 20% からほぼ 100% に近い転化率とそれに伴う入口付近の急激な温度上昇が確認できる。一方、MCH を供給して脱水素反応を併発した場合は、入口付近の急激な温度上昇は見られず、また温度の上昇幅も小さいことがわかる。転化率の上昇も緩やかな上昇曲線を描いている。運転負荷の小さい反応状態が発現した。

図 14 は、 CO_2 メタン化と MCH 脱水素との組み合わせシステムにおける温度分布の等高線図である。内側 Channel#1 ではホットスポットが、外側 Channel#2 ではコールドスポットの形成が見られるが、設定温度 300°C よりもあまり大きな温度差ではない。膜を介した水素化と脱水素反応の組み合わせで発熱エネルギーと吸熱エネルギーの良好な相互利用が図れている。

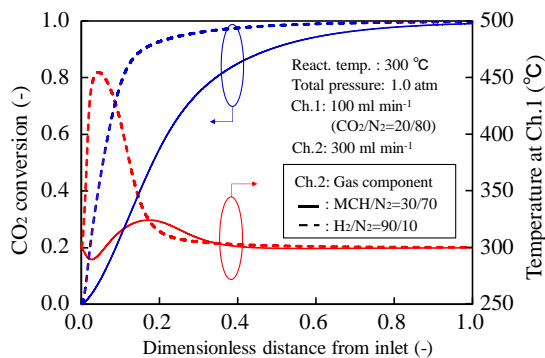


図 13 複合型触媒システムの反応特性

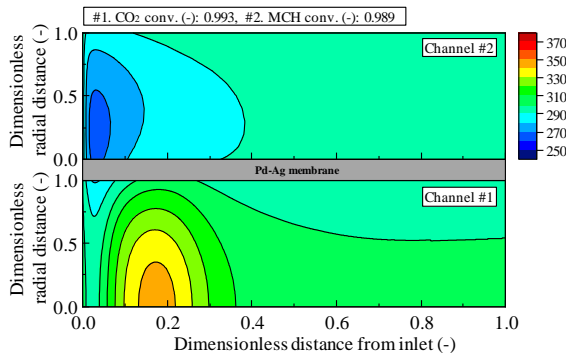


図 14 システム内温度の等高線図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 15件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukuhara Choji, Ratchahat Sakhon, Suzuki Yuji, Sudoh Masao, Watanabe Ryo	4. 巻 48
2. 論文標題 Auto-methanation of Carbon Dioxide: A Novel Route for Transforming CO ₂ over Ni-based Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 196 ~ 199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180894	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 該当する
1. 著者名 福原長寿	4. 巻 61
2. 論文標題 物質・熱移動の促進による触媒反応場のプロセス強化 (P I)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 9 ~ 15
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 Kazuya Miura, Fumikazu Kimata, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara	4. 巻 16
2. 論文標題 DFT study for supported Pt catalysts focusing on the chemical potential	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 209 ~ 213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2018.209	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 S.Ratchahat, M.Sudoh, Y.Suzuki, W.Kawasaki, R.Watanabe, C.Fukuhara	4. 巻 24
2. 論文標題 Development of a powerful CO ₂ methanation process using a structured Ni/CeO ₂ catalyst	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of CO ₂ Utilization	6. 最初と最後の頁 210-219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.01.004	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 Y.Kohno, T.Taguchi, M.Shibata, Y.Tomita, C.Fukuhara, Y.Maeda	4. 巻 116C
2. 論文標題 An easy and effective method for the intercalation of hydrophobic natural dye into organo-montmorillonite for improved photostability carbon capture	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics and Chemistry of Solids	6. 最初と最後の頁 168-173
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.01.027	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 W.Kawasaki, K.Hidenori, S. Ratchahat, R.Watanabe, C.Fukuhara	4. 巻 22
2. 論文標題 Development of a novel synthesis-gas production system combining with carbon capture	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of CO2 Utilization	6. 最初と最後の頁 91-96
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.021	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 R.Watanabe, N.Hirata, C.Fukuhara	4. 巻 60(5)
2. 論文標題 Active species of sulfated metal oxide catalyst for propane dehydrogenation	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 223-231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1627/jpi.60.223	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 42(2)
2. 論文標題 水素の製造と利用のための構造体触媒反応システム	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 水素エネルギーシステム	6. 最初と最後の頁 76-82
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 Miura Kazuya, Kimata Fumikazu, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji	4. 巻 52
2. 論文標題 Theoretical Analysis of Activation Energy of Hydrocarbon Oxidation Reaction Using Supported Pt Catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 536 ~ 544
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1252/jcej.18we315	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 Fukuhara Choji, Ratchahat Sakhon, Kamiyama Asuka, Sudoh Masao, Watanabe Ryo	4. 巻 48
2. 論文標題 Auto-methanation Performance of Structured Ni-type Catalyst for CO2 Transformation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 441 ~ 444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190025	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 該当する

1. 著者名 Ohashi Tomokazu, Someya Sae, Mori Yoshihiko, Asakawa Tetsuo, Hanaya Makoto, Oguri Motohiro, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji	4. 巻 589
2. 論文標題 Deactivation factor of CuCl2-KCl/Al2O3 catalyst for ethylene oxychlorination in a commercial-scale plant	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117205 ~ 117205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2019.117205	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 Watanabe Ryo, Hirata Nozomu, Miura Kazuya, Yoda Yuta, Fushimi Yuya, Fukuhara Choji	4. 巻 587
2. 論文標題 Formation of active species for propane dehydrogenation with hydrogen sulfide co-feeding over transition metal catalyst	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 117238 ~ 117238
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2019.117238	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 Shoji Shusaku, Peng Xiaobo, Yamaguchi Akira, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji, Cho Yohei, Yamamoto Tomokazu, Matsumura Syo, Yu Min-Wen, Ishii Satoshi, Fujita Takeshi, Abe Hideki, Miyauchi Masahiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Catalysis	6. 最初と最後の頁 148 ~ 153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41929-019-0419-z	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 Miura Kazuya, Watanabe Ryo, Fukuhara Choji	4. 巻 696
2. 論文標題 Theoretical study of oxygen adsorption energy on supported metal cluster using d-band center theory and HSAB concept	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 121601 ~ 121601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2020.121601	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 Fukuhara Choji, Kamiyama Asuka, Itoh Mikito, Hirata Nozomu, Ratchahat Sakhon, Sudoh Masao, Watanabe Ryo	4. 巻 219
2. 論文標題 Auto-methanation for transition-metal catalysts loaded on various oxide supports: A novel route for CO ₂ transformation at room-temperature and atmospheric pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 115589 ~ 115589
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ces.2020.115589	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 -

〔学会発表〕 計22件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 22件)

1. 発表者名 Choji Fukuhara, Ryo Watanabe, Sakhon Ratchahat, Masao Sudoh
2. 発表標題 A powerful CO ₂ methanation reactor with Ni/CeO ₂ structured catalyst: estimation of mass and heat transfer profiles
3. 学会等名 23rd International Conference on Chemical Reactors (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nozomu Hirata, Yuya Fushimi, Yoshiumi Kohno, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara
2. 発表標題 Co-feeding effect of H ₂ S on propane dehydrogenation performance of transition metal (Fe, Co, Ni) catalysts
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryo Watanabe, Kengo Tajima, Yuya Fushimi, Nozomu Hirata, Choji Fukuhara
2. 発表標題 Alkali promotion of iron oxide based catalyst for water gas shift reaction
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Choji Fukuhara, Ryo Watanabe, Kota Matsuzawa, Mio Yokoe, Kenji Asaoka, Hidekiyo Suyama, Shuichiro Suzuki
2. 発表標題 A structured nickel-based catalyst with high performance and tolerance to coke deposition in naphthalene steam reforming for biomass-gasification process
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaki Kawase, Kimihito Suzuki, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara
2. 発表標題 Development of honeycomb-type Ru-based catalyst for NH ₃ decomposition, with mass processing ability of raw materials
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshito Matsui, Wataru Kawasaki, Ryo Watanabe, Yoshiumi Kohno, Choji Fukuhara
2. 発表標題 Development of a novel catalytic reaction system consisting of dry reforming and carbon capture parts
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sakhon Ratchahat, Masao Sudoh, Yuji Suzuki, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara
2. 発表標題 Advantage of structured catalyst system for CO ₂ methanation under extremely high flow rate
3. 学会等名 The 25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Choji Fukuhara, Yuji Suzuki, Ryo Watanabe, Masao Sudoh, Sakhon Ratchahat
2. 発表標題 Estimation of heat and mass transfer of structured catalyst system for CO ₂ methanation
3. 学会等名 The 25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Choji Fukuhara
2. 発表標題 Advanced catalytic reforming system contributing to hydrogen production
3. 学会等名 SCEJ 83rd Annual Meeting, International Symposium(K-4) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S.Ratchahat, M.Sudoh, Y.Suzuki, R.Watanabe, C.Fukuhara
2. 発表標題 Investigation of CO ₂ methanation performance over a structured catalyst system under fluctuating reaction condition
3. 学会等名 The 47th Petroleum-Petrochemistry Symposium of JPI (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Choji Fukuhara
2. 発表標題 Innovative chemical reaction system contributing to issue of energy and environment
3. 学会等名 The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S.Ratchahat, M.Sudoh, Y.Suzuki, R.Watanabe, C.Fukuhara
2. 発表標題 Development of honeycomb-type CO ₂ methanation reactor with advantage of heat and mass transfers
3. 学会等名 The 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K.Hirao, W.Kawasaki, Y.Kohno, R.Watanabe, C.Fukuhara
2. 発表標題 Auto-thermal reforming property of Ni-based structured catalyst for dry reforming of methane
3. 学会等名 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2017年

1 . 発表者名 N.Hirata, R.Watanabe, A.Maezawa, Y.Kohno, C.Fukuhara
2 . 発表標題 Sulfation treatment to transition metal oxide on propane dehydrogenation property
3 . 学会等名 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 R.Watanabe, K.Tajima, N.Hirata, Y.Kohno, C.Fukuhara
2 . 発表標題 Effect of alkali metal addition to iron oxide structured catalyst for water gas shift property
3 . 学会等名 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 K.Watanabe, Y.Bandai, R.Watanabe, Y.Kohno, C.Fukuhara
2 . 発表標題 IR observation in methylcyclohexane dehydrogenation over Pt/TiO ₂ and Pt/Al ₂ O ₃ catalysts
3 . 学会等名 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 Choji Fukuhara, Sakhon Ratchahat, Masao Sudoh, Ryo Watanabe
2 . 発表標題 Auto-methanation of carbon dioxide with oxidation: a novel route for CO ₂ transformation over supported metal catalyst
3 . 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Sakhon Ratchahat, Yuji Suzuki, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara
2 . 発表標題 Structured Ni/CeO ₂ catalyst with high tolerant towards fluctuated operation of CO ₂ methanation
3 . 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Choji Fukuhara, Sakhon Ratchahat, Asuka Kamiyama, Masao Sudoh, Ryo Watanabe
2 . 発表標題 Auto-methanation of carbon dioxide: a novel route for CO ₂ transformation over Ni-based catalyst
3 . 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Ryo Watanabe, Yuta Yoda, Nozomu Hirata, Choji Fukuhara
2 . 発表標題 Effect of co-supplying H ₂ S on propane dehydrogenation performance of Fe-based catalyst
3 . 学会等名 The 8th Asia-Pacific Congress on Catalysis (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Choji Fukuhara, Ryo Watanabe, Sakhon Ratchahat, Asuka Kamiyama, Masao Sudoh
2 . 発表標題 Auto-methanation over structured Ni-type catalyst for process intensification of carbon dioxide transformation
3 . 学会等名 6th european conference on environmental applications of advanced oxidation processes (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Choji Fukuhara, Sakhon Ratchahat, Yuji Suzuki, Masao Sudoh, Ryo Watanabe
2. 発表標題 Auto-methanation of carbon dioxide over Ni-based catalyst: a novel route for CO2 transformation with oxidation
3. 学会等名 6th european conference on environmental applications of advanced oxidation processes (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

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	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-159398	出願年 2018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	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-160190号	出願年 2019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)	
研究分担者	渡部 綾 (Watanabe Ryo) (80548884)	静岡大学・工学部・准教授 (13801)	