

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05218

研究課題名(和文)バイオメタン直接改質を利用した大気中二酸化炭素固定化プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of atmospheric carbon dioxide fixation process using biomethane direct reforming

研究代表者

岡崎 文保 (Okazaki, Noriyasu)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10213927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：メタン直接改質反応は二酸化炭素が共存すると活性が発現しない。しかし、バイオメタン中には二酸化炭素が一定の割合で共存するので、メタン直接改質反応には不利である。そこで触媒の活性化を工夫したところ、鉄系触媒では二酸化炭素濃度10%までは活性を発現することが可能になった。これは膜分離などで二酸化炭素濃度を分離したガスを使用できることを意味する。

一方、ニッケル系触媒では二酸化炭素濃度40%まで活性を示し、バイオメタンを直接利用できることがわかった。また、同触媒を用いて二酸化炭素を水素でメタン化し、その後連続的にメタン直接改質反応を行う事により、二酸化炭素を固定化できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、大気中の二酸化炭素(CO₂)低減には大規模発生源を対象とする濃縮・貯留、還元資源化等が主流であるが、大気中の希薄なCO₂の固定化は難しい。一方、バイオマスを燃焼した場合はカーボンニュートラルが成り立つ。それゆえバイオメタンを利用したメタン直接改質(DMR)は、CO₂を排出せずに水素製造できるため、大気中の希薄なCO₂を固定化する事が出来る先進的な技術と言える。本成果は、触媒の活性化を工夫することにより、CO₂共存下でもDMR活性を示すこと、更にはバイオメタンを直接DMRに使用できる事を見出した。そして高濃度のCO₂は一度メタン化した後、連続してDMRにて固定化できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：The direct methane reforming reaction did not show any activity in the presence of carbon dioxide. However, the presence of carbon dioxide in biomethane at a certain ratio is disadvantageous for the direct methane reforming reaction. As a result of devising the activation of the catalyst, it became possible for the iron-based catalyst to exhibit activity up to a carbon dioxide concentration of 10%. This means that it is possible to use gas from which carbon dioxide has been separated by membrane separation or the like.

On the other hand, the nickel-based catalyst was active up to 40% carbon dioxide concentration, which means that biomethane can be used directly. In addition, it was found that carbon dioxide can be fixed by methanating carbon dioxide with hydrogen using the same catalyst and then performing a continuous direct methane reforming reaction.

研究分野：触媒化学

キーワード：メタン直接改質 バイオメタン 二酸化炭素共存 水素製造 ナノカーボン製造 二酸化炭素固定化 酸化鉄 酸化ニッケル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、大気中の二酸化炭素低減には大規模発生源を対象とする濃縮・貯留、還元資源化等が主流であるが、大気中の希薄な二酸化炭素を固定化する技術開発は進んでいない。一方、バイオマスを燃焼した場合はカーボンニュートラルが成り立つ。それゆえバイオメタンを利用したメタン直接改質は、二酸化炭素を排出せずに水素製造が可能であるため、大気中の希薄な二酸化炭素を固定化する事が出来る先進的な技術と言える。本研究では、バイオメタン中の不純物に耐性のあるメタン直接改質触媒・反応器、水素の分離法、反応後にメタン分解炭素中に分散した触媒の処理・利用法等を新たに開発し、研究期間内に実証プラント用の基礎技術を確立する。

2. 研究の目的

本研究の目的はバイオメタン直接改質の実条件下における触媒システム（触媒、反応装置、反応条件）の開発にある。当該領域では、基礎科学の観点から、メタン直接改質反応の機構・触媒の作用機構の解明、触媒の高性能化の研究が行われている。対極にバイオメタン直接改質の研究は当該研究グループで研究の方向を示すと同時に、今までの成果を新エネルギーの親環境的利用システム開発に実用化転用することができる。そこで、新規の大気中二酸化炭素固定化システム開発におけるブレイクスルーに真正面から取り組み、技術的可能性を実証する。その研究成果は他のメタン直接改質プロセスの応用分野、例えば、自動車搭載用・分散型発電装置用燃料電池に一酸化炭素フリー水素を供給する次世代水素製造装置、カーボンナノチューブの機能を代替できる安価なナノカーボン材料の製造装置、等にも適用できる。

3. 研究の方法

はじめに、触媒性能の向上と、回収技術の開発を行う。触媒金属当たりのナノカーボン生成比を高める事により、触媒コストの低減がはかれ、ナノカーボン中に残存する触媒を回収する事により、ナノカーボンの品質を向上することが出来る。また、触媒金属種の探索も行い、環境負荷の少ない金属種を検討する。触媒金属の回収、特殊触媒担体の採用による反応管閉塞回避、無担持触媒の開発、メタンで還元活性化可能な触媒の開発、高担持触媒の調製、安価な多孔質担体の検討を行う。触媒に関しては、直径が 50 nm 前後の金属粒子がこの反応に有効であるため、それを担体上に形成するには最適量を担持するのが望ましい。しかし、触媒金属 1 原子当たりの生成炭素原子数には上限があり、その上限に達したとき、反応を継続するには触媒を交換しなければならない。触媒交換回数を減らすには、できる限り多量の触媒金属を担持する必要がある。また、触媒のコストダウンも社会実装する為には重要なポイントとなるので、高金属担持触媒の調製法についても検討し、触媒の試作・評価を進める。

次にシステム全体のパフォーマンス向上を目指す。反応にバイオメタンを使用し、残存する二酸化炭素の反応への影響について詳細に検討する。さらに硫化水素、アンモニアなどの微量成分の影響、触媒金属-ナノカーボン複合体の特性解明など、以下の検討事項を中心に、3 年間の研究期間内に実証プラント設計への基礎技術を確立する。

1) 触媒金属-ナノカーボン複合体の特性解明: ナノカーボンの内部に閉じ込められた金属粒子の空気中における化学的安定性を調べる。安定な場合にはその特長を生かした用途を検討する。

2) 反応管閉塞対策: 反応方式（流動床・移動床等）の長所、短所の検討を始める。

3) 安全性・親環境性に優れた鉄系触媒の開発: メタン直接改質に対するニッケル触媒の活性は高いが、ナノカーボンの内部に閉じ込められたままでナノカーボン材料として利用された後、廃棄物の一部として環境中に放出されることを想定すると用途は限定される。ニッケルおよびその化合物は PRTR 法の指定物質だからである。したがって鉄系触媒の開発を行う。

4) 耐二酸化炭素触媒の開発: バイオメタンには二酸化炭素が 5 % 程度混入するという前提で、その影響を受けにくい触媒を開発する。実験には模擬バイオメタンを使用する。

5) 実バイオメタンの直接改質: 模擬バイオメタンを使用する実験結果を踏まえ、簡易バイオガス発生装置でつくった実バイオメタンを用いて触媒性能試験を行う。硫化水素、アンモニア、その他の微量成分の影響も考慮する。

4. 研究成果

はじめに、主に触媒性能の向上のための検討を行った。はじめに酸化鉄系触媒の調製出発原料として硝酸鉄、硫酸鉄、塩化第二鉄を用いて触媒を調製し、メタン直接改質反応 (DMR) 活性を検討した。硝酸鉄を原料とした酸化鉄を用いて、反応温度を 700、730、750 と変化させ DMR を行ったところ、反応温度 730 の活性が一番高く、鉄 1mol あたりの炭素生成量でも最高値を示した。また、置換ガスにアルゴンを用いた時とメタンを用いた場合では誘導期に差は見られなかったが、空気をを用いた時に誘導期が見られた。以上より、730 が酸化鉄における最適な反応温度であり、メタンに変わる置換ガスとしてアルゴンを用いることで反応に掛かるコストが削減可能だということが分かった。また、触媒調製原料別の酸化鉄触媒に対して DMR を行ったところ、同じ酸化鉄でも調製原料ごとに活性に差が見られた。活性の序列は硝酸鉄 > 塩化

鉄 > 硫酸鉄となった。そこで、調製したそれぞれの酸化鉄を XRD にて結晶子サイズを調べてみると、硝酸鉄 < 塩化鉄 < 硫酸鉄となっていた。したがって、結晶子サイズが小さい酸化鉄ほど水素転化率が大きくなっており、DMR 活性も大きくなることが分かった。硫酸鉄から調製した触媒の活性が低い理由を探るため、TG-DTA 分析を行ったところ、600 付近に硫酸根分解に起因する発熱ピークを観測したため、表面に残存する硫酸根が低活性の原因と考えられる。つぎにバイオメタンを想定し、メタンに二酸化炭素を共存させて行なったところ、DMR 活性は示さなかった。しかし、最初はメタンだけ流通し触媒を活性化した後、DMR 反応開始 30 min 後から二酸化炭素を添加すると、DMR 活性は大幅に向上した。また、二酸化炭素含有率を上げるに連れて DMR 活性も下がった。この時、少量の一酸化炭素と水が生成していることから、二酸化炭素量に比例して生成した副生成物の一酸化炭素と水が触媒被毒を起こすことで、二酸化炭素添加時における DMR 活性が低下したと考えられる。このことから共存ガスの添加を活性種の出現後に行なうことで、無添加時と同程度の活性を得ることができるとわかった。

次に、二酸化炭素存在下での触媒性能の向上を目指した。触媒金属当たりのナノカーボン生成比を高める事により、触媒コストの低減を図る事が出来る。メタンに二酸化炭素を共存させたモデルガスを用いて反応を行い、触媒性能とその活性化方法について検討した。二酸化炭素を始めから共存させると、DMR 活性を示さなかった。そこで、メタン流通下で触媒を活性化後、二酸化炭素を共存させると DMR は持続した。したがって、活性種を先に形成させることが重要である。鉄系触媒の場合は二酸化炭素濃度 20%以上では活性を示さなくなったが、ニッケル系触媒では二酸化炭素濃度 40%まで活性を示すことがわかった。触媒コストを考慮して、ニッケルの使用量を減らしたところ、ニッケル 1 に対して助触媒 4 の割合でも活性を維持できる結果が得られた。生成炭素は鉄系、ニッケル系共に電気抵抗は $1 \cdot \text{cm}$ 以下であり導電性材料として有用であることがわかった。SEM 観察の結果、二酸化炭素が共存するとナノカーボンの直径は細くなる傾向を示した。ナノカーボンの直径は 80nm~100nm 程度であった。次にニッケル系触媒を用いて原料ガスを北見市下水処理場より採取したバイオメタンにて反応を行った。予めメタンで活性化処理を行った触媒を用いて、バイオメタンに切り替えても反応は起きなかったが、脱硫したバイオメタンを用いると活性を示した。その値はモデルガスの実験結果とほぼ同程度であった。実際のバイオメタン中に含まれる硫化水素が触媒毒となっていると考えられる。

二酸化炭素存在下での触媒性能の向上は重要な課題であるため引き続き、メタンに二酸化炭素を共存させたモデルガスを用いて反応を行い、触媒性能とその活性化方法について検討した。触媒の活性化方法として、メタン流通下で昇温し触媒上に予め活性金属種を生成させた後、二酸化炭素を共存させると、メタン直接改質反応は長時間活性を持続した。したがって活性金属種を先に形成させることが重要である。鉄系触媒の場合は二酸化炭素濃度が 20%以上では DMR 活性を示さなくなったが、10%では DMR 活性を持続した。これは、バイオメタンから二酸化炭素を分離する場合、二酸化炭素の残存量は 10%以下にすると良い事になり、簡便な膜分離方式を採用することができ、システムの負荷を減らす事が出来る。一方、ニッケル系触媒では二酸化炭素濃度 40%まで活性を示すことがわかった。このことはバイオメタンをそのまま使用できることを意味する。ニッケル系触媒は鉄系触媒より二酸化炭素に耐性があることがわかった。そこで、北見市下水処理場より採取したバイオメタンにて反応を行った。未処理のバイオメタンでは反応しなかったが、脱硫したバイオメタンを用いると活性を示した。その値はモデルガスの実験結果とほぼ同程度であった。実際のバイオメタン中に含まれる硫化水素が触媒毒となっていると考えられる。しかし、バイオメタンを用いると、一酸化炭素が生成することがわかった。モデルガス実験では、二酸化炭素濃度が 20%を超えると一酸化炭素が生成し、水素収率が低下した。ここでメタン転化率は大きく低下しないので、生成した水素と二酸化炭素間でメタネーションが進行することが示唆された。これをヒントに二酸化炭素をメタネーション反応でメタンを生成し、その後メタン直接反応を行い、二酸化炭素の固定化を試みた。触媒は二つの反応で共用できるニッケル系触媒を使用した。化学量論量の二酸化炭素を水素を用いて 400 でメタネーション反応を行った結果、およそ 80%のメタンを生成することができ、このガスをそのまま DMR 反応装置に導入した所、二酸化炭素を効率よく固体炭素に固定化できることがわかった。今後は、反応条件や触媒の最適化を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 田甫唯那、玉井成香、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - 共存CO ₂ の影響 -
3. 学会等名 化学系学協会北海道2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩間廣一朗、近藤史隆、杉原賢一、町野彰、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - 酸化鉄 - アルミナ触媒の調製法の検討 -
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩間廣一朗、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - 酸化鉄触媒の調製法 -
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2021年夏季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 黎、岩間廣一朗、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - H ₂ O, CO ₂ 共存の影響 -
3. 学会等名 化学系学協会北海道2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島渚生、岩間廣一朗、岡崎文保
2. 発表標題 バイオメタンを用いたメタン直接改質反応
3. 学会等名 化学系学協会北海道2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 櫻井陽平、岩間廣一朗、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 –酸化鉄触媒におけるアルミナ添加効果–
3. 学会等名 化学系学協会北海道2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川村龍之介、岩間廣一朗、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 –酸化鉄系触媒の第2成分添加効果–
3. 学会等名 化学系学協会北海道2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koichiro Iwama, Noriyasu Okazaki
2. 発表標題 Direct Methane Reforming -Study of preparation method of Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ catalyst
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sho Fukushima, Noriyasu Okazaki
2. 発表標題 Methane direct reforming reaction using biomethane
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rei Sato, Koichiro Iwama, and Noriyasu Okazaki
2. 発表標題 Direct methane reforming -Effect of coexisting H ₂ O and CO ₂ -
3. 学会等名 The 9th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sho Fukushima, Koichiro Iwama, Noriyasu Okazaki
2. 発表標題 Direct Methane reforming reaction using biomethane
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Rei Satoh, Koichiro Iwama, Noriyasu Okazaki
2. 発表標題 Direct methane reforming -Effect of coexisting H ₂ O and CO ₂ -
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koichiro Iwama, Noriyasu Okazaki
2. 発表標題 Direct Methane Reforming -Preparation of Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ catalysts-
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yohei Sakurai, Noriyasu Okazaki
2. 発表標題 Direct methane reforming reaction -Alumina addition effect in iron oxide catalyst-
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 櫻井陽平、岩間廣一朗、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応－酸化鉄触媒におけるアルミナ添加効果－
3. 学会等名 石油学会長野大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島清生、岩間廣一朗、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - バイオメタンの利用 -
3. 学会等名 石油学会長野大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 黎、岩間廣一朗、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - 共存ガスの影響 -
3. 学会等名 石油学会長野大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平山竜之介、玉井成香、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - 酸化鉄触媒における助触媒効果 -
3. 学会等名 化学系学協会北海道2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩間廣一朗、玉井成香、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - 酸化鉄触媒調製法の検討 -
3. 学会等名 化学系学協会北海道2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 目黒 巧、玉井成香、岡崎文保
2. 発表標題 メタン直接改質反応 - 酸化鉄系触媒の最適化 -
3. 学会等名 化学系学協会北海道2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------