

令和 6 年 6 月 15 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18317

研究課題名（和文）温室効果ガスからの固体C捕集でCOP21約束草案に貢献する革新触媒プロセスの開拓

研究課題名（英文）Development of innovative catalyst process contributing to the promise of COP21 for solid carbon capture from green house gas

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） 20,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、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、産業プロセス排出CO<sub>2</sub>ガスの大量処理を目的とした。スパイラル形構造体触媒（Ni/CeO<sub>2</sub>、Ru/CeO<sub>2</sub>）で構築した大型反応システムは、高速で高効率なCO<sub>2</sub>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CeO<sub>2</sub>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。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。

研究成果の学術的意義や社会的意義

産業プロセスから排出されるCO<sub>2</sub>ガスの処理とその有効活用の技術開発は、我が国がCOP会議で約束宣言した削減目標値の達成に貢献する。本研究の推進から、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、高速条件下（1.0秒以下）でも原料ガスを効率的に処理し、CO<sub>2</sub>を効率的にCH<sub>4</sub>に変換することが明らかとなった。また、生成CH<sub>4</sub>と未反応CO<sub>2</sub>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CO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub>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る。意義ある成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：In this study, performance of CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> gas emitted from industrial processes. A large-scale reaction system constructed with spiral-type structured catalysts (Ni/CeO<sub>2</sub> and Ru/CeO<sub>2</sub>) showed fast and efficient CO<sub>2</sub> processing capability. The auto-methanation phenomenon was influenced by the order of minimum ignition energy (MIE), and such effect was particularly pronounced on the CeO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> gas. In addition, the scientific factors of auto-methanation phenomena, which can operate in the room temperature, were elucidated, and its industrial applicability was investigated.

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

国連気候変動枠組条約第26回締約国会議(COP26、2021年英国)で我国は、2030年までに2013年度比で46%のCO<sub>2</sub>排出削減(削減量:約6億400万t)と、2050年までにCO<sub>2</sub>ネットゼロ排出を約束宣言した。膨大な処理量ではあるが、産業プロセスから排出されるCO<sub>2</sub>を中心にその削減技術の開発が世界的に求められている。現在提案されているそのための技術として、一つはCCS(carbon capture and storage)ともう一つはCCU(carbon capture and utilization)の技術が提案されている。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CO<sub>2</sub>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ず、しかしその方策は現在のところ提案されていない。一方、CCU技術は排出されたCO<sub>2</sub>を有用な資源物質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と考えられ、その研究実施には意義がある。ポイントは投入エネルギーを少なくしつつも、有用物の生産量とその効率性を高めることである。

研究代表者は、CCU技術の一つとして、CO<sub>2</sub>を水素で還元処理することでメタン(資源として利用)に変換するメタネーション反応(CO<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O)や、合成ガス(C1化学の原料ガス)の製造を目的としたドライ改質反応(CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>→2CO+2H<sub>2</sub>)に関した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。

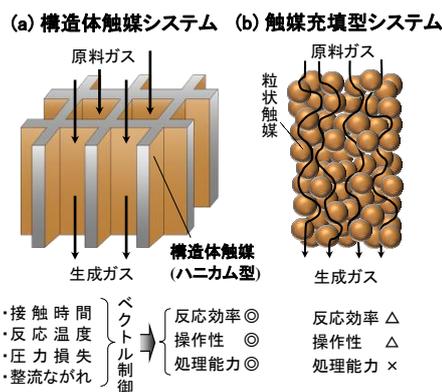


Fig.1 (a) 構造体触媒システムと (b) 触媒充填システムの概略と特長

### 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CO<sub>2</sub>ガスの削減とその物質変換による有効活用を目的に、CO<sub>2</sub>のメタン化反応によるメタン製造、製造CH<sub>4</sub>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本研究では実施した。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)で作動させる現象を活用し、消費電力の少ないCO<sub>2</sub>処理技術の開発とその工業的な展開性について検討した。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CH<sub>4</sub>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。本研究の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の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、市販のガソリン燃焼式発電機(50c.c.)からの実排ガスを処理する。装置への供給ガスは、発電機排ガスに限らず、各反応器入口には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CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:2~4:バランス、ドライ改質時の原料ガスはCH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:1.3:バランスであり、トータルガス供給量は100~5,000mL/minである。なお、二連式反応場に供給するガスの予加熱は行なわず、室温域のガス温度のまま反応場に供給している。



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/CeO<sub>2</sub> 成分や Ru/CeO<sub>2</sub> 成分を wash coat 法で付着させた。初めに、Ni 試薬や Ru 試薬と CeO<sub>2</sub> 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/CeO<sub>2</sub> 成分や Ru/CeO<sub>2</sub> 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。ドライ改質反応用の構造体触媒は、スパイラル状に加工したステンレス基板 (SUS304) 上に無電解めっきで調製した Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系構造体触媒を用いた。この触媒はドライ改質反応に対して高い炭素析出の耐性を示すことが明らかになっている。

## 4. 研究成果

### (1) 産業プロセスからの実排出ガスの処理特性：小型発電機からの排ガス処理

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の実施例を次に示す。

図3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、構築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/CeO<sub>2</sub> 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/CeO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>:CO:N<sub>2</sub>=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、H<sub>2</sub>: 2.4 L/min と O<sub>2</sub>: 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<sup>-1</sup> であり、触媒と供給ガスとの接触時間は 0.6 秒以下の高速処理状態である。またこの図では、エンジン排ガス中の CO と CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> の割合を設定温度ごとに示している。また、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 CO<sub>2</sub> が転化率 85~95% の高い効率 (トータル分) で削減され、そして CH<sub>4</sub> 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。O<sub>2</sub> を共供給するメタン化反応の特長である。また、CH<sub>4</sub> 収量は各設定温度とも高く、室温域でも約 17 L-CH<sub>4</sub>/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反応場の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できないことが大きなメリットである。そして、触媒反応場の圧力損失も小さいので、発電機排ガス量の急変などの負荷変動に対して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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 共存のメタン化反応の別の利点でもある。

図4は、このときの第一段反応場と第二段反応場における場内温度の実測データである。トータ

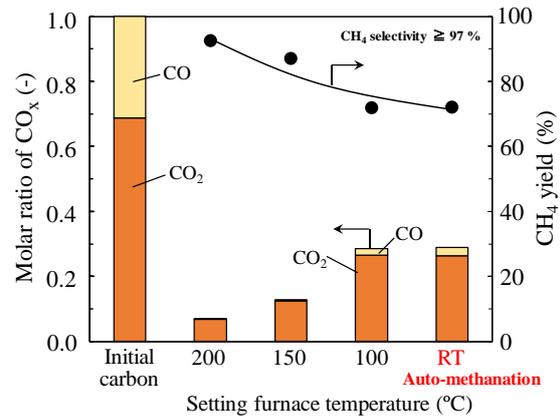


Fig.3 小型発電機からの実排ガス処理の実施例 (排ガスは未処理で加熱せずそのまま供給)

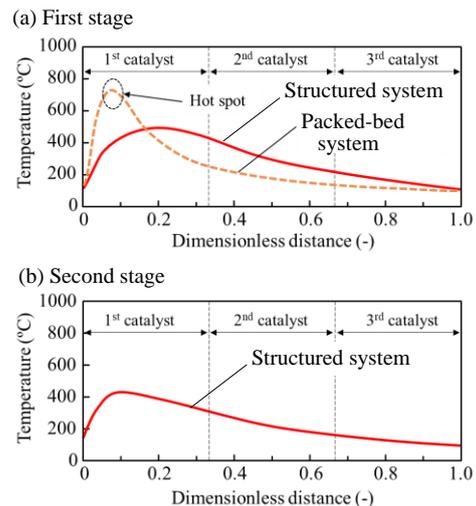


Fig.4 各反応場における温度分布

ルの原料ガス量は 5.3L/min の高速条件であり、測定は赤外線カメラによる直接測定である。オートメタネーション状態では外部加熱の必要がなく、電気炉をオープンにしたままで操作できるため、このような場の温度測定が可能である。また図中には、同じような高速メタン化条件における触媒充填型システムの温度分布も示した。

図から、第一段反応器内の最高発熱域は入口から約 20% のところであり、温度は 430~440°C である。そして、入口から出口に向けて全体的にマイルドな発熱状態を示している。第二反応器内も同様に、約 10% で 410~420°C の最高温度を示し、全体的にマイルドな分布である。一方、充填型システムでは入口から約 10% のところで約 700°C の温度を示し、またその後は急激に温度が低下する、スパイク状の温度分布である。このような高い発熱温度帯の発生と急激な温度の変化は、メタン化反応の触媒成分である Ni や Ru 成分のシンタリングや昇華現象を加速し、反応システムの暴走や停止を引き起こす要因となる。構造体触媒システムではそのような急激な温度プロファイルは観察されず、最高温度も Ni や Ru 成分にダメージを与えることなく、全体的に良好な発熱状態である。熱交換性に優れた特性を示す構造体触媒システムの利点が発揮されていることがわかる。

図5は、構築した大型ラボスケール装置による排ガス処理のDSS(Daily start up and shut down)運転特性である。実験は5日間にわたり、DSS 操作前に触媒の H<sub>2</sub> 還元処理を一度施した後は再起動時の H<sub>2</sub> 還元処理は施していない。また、外部加熱なしのオートメタネーション状態である。

図から、第一段反応場も第二段反応場も安定した CO<sub>2</sub> 転化率を示しており、製作したメタン化装置の連続的な排ガス処理機能を示唆している。使用した発電機の変動性は強いものの、その影響が現れていない。変動性に迅速に追従する変換特性を示している。そして、各実験日毎に装置を停止 (shut down) し、再起動(restart up)したときに着目すると、前日の処理機能とほぼ同様の転化率を示し、触媒の劣化が見られない。再度の H<sub>2</sub> 還元処理を実施せずとも十分な処理力を維持している。開発した構造体触媒の良好な DSS 運転機能が伺える。

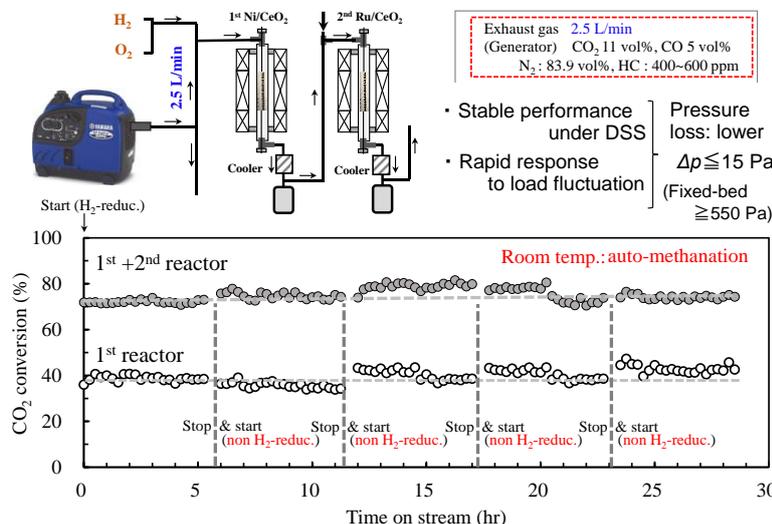


Fig.5 構築したラボスケールのメタン化装置による DSS 運転特性

## (2) 室温作動のメタン化反応の発現要因

このような室温域でのメタン化反応の実施と高い CH<sub>4</sub> 収量の要因は、優先的かつ迅速な H<sub>2</sub> 燃焼の開始と CH<sub>4</sub> ガスの不燃が考えられる。

図6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。H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 混合ガスの MIE は、CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 混合ガスより約 1 桁小さく、H<sub>2</sub> 燃焼が CH<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub> 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、CH<sub>4</sub> が生成してもその時点では O<sub>2</sub> 消費が完了しているため、CH<sub>4</sub> 燃焼は起こらない。この H<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の燃焼傾向は、著者も実験から確認した。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ることから、この現象の学理に関する解明調査は今後も継続していく必要がある。

そして、このような迅速な O<sub>2</sub> 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/CeO<sub>2</sub> 触媒以外にも ZrO<sub>2</sub> や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体とした Ru 系触媒でも発現することから、触

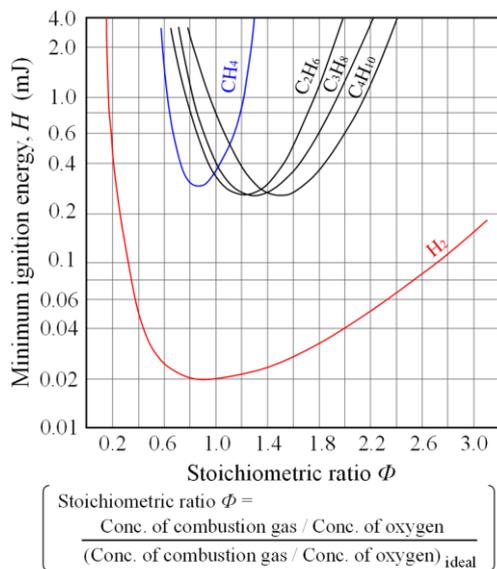


Fig.6 可燃性混合ガスの最小着火エネルギー (Minimum ignition energy, MIE)

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。

### (3) 変換ガスからの固体炭素の捕集

排ガスからの  $\text{CO}_2$  を  $\text{CH}_4$  に変換した後、 $\text{CH}_4$  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  $\text{CH}_4$  である。研究代表者は、 $\text{CH}_4$  を  $\text{CO}_2$  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  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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 ( $700^\circ\text{C}$ ) であり、用いた  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{CO}_2$  転化率は大きく低下した。この現象は、炭素捕集場 ( $470^\circ\text{C}$ ) において、 $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  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  $\text{CO}$  が大きく減少し、代わりに  $\text{CO}_2$  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  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{CO}_2$  と  $\text{CH}_4$  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せた。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:  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$  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、 $\text{H}_2/\text{CO} = 2$  とすることができるプロセスである。加えて、 $\text{CH}_4$  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  $900 \sim 1200^\circ\text{C}$  程度の高温度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  $470^\circ\text{C}$  程度の低温度で炭素が捕集できる点が魅力であると考えられる。

また、捕集温度の変化が捕集特性に及ぼす影響について検討したところ、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$  の低温側で捕集した場合には捕集炭素の量が增加した。一方、 $600 \sim 800^\circ\text{C}$  の高温側で捕集した場合にはその捕集量がやや少なくなるものの、捕集炭素にはファイバー状やナノチューブ状のものが多く、TEM 観察から判明した。ファイバー状やナノチューブ状炭素は機能材としての利用が考えられることから、捕集炭素の新しい利用性の展開が示唆された。今後は炭素の捕集量の向上を図ることはもとより、機能性材料としての捕集炭素の工業的な展開性について検討する必要がある。産業プロセスからの排  $\text{CO}_2$  ガス利用を図る技術の開発に大きく貢献することとなり、COP 会議の約束草案の実現に寄与する。

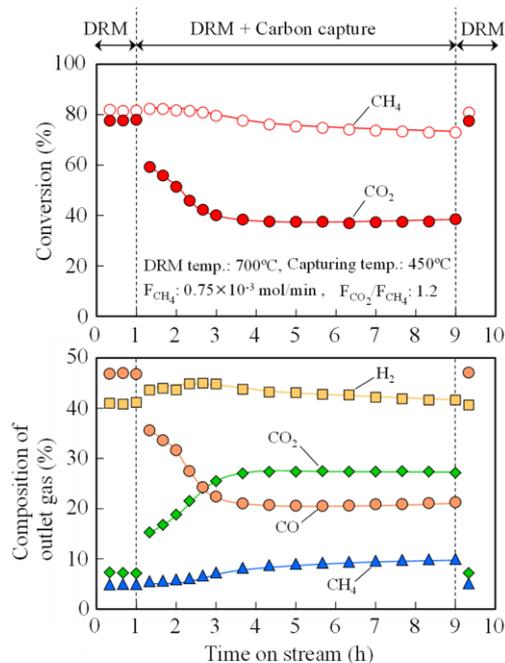


Fig.7 固体炭素捕集システムの DRM 特性とガス組成

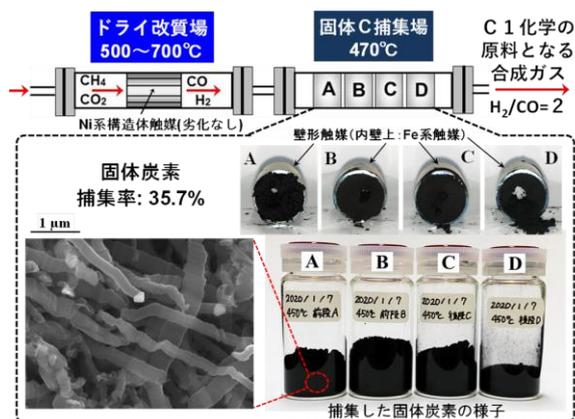


Fig.8 捕集した固体炭素の様子と SEM 像

## 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 7件 / うちオープンアクセス 11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 <sub>2</sub> catalysts on CO <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> catalyst for the reverse water gas shift reaction in the presence of H <sub>2</sub> 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 WATANABE Ryo, HIRATA Nozomu, YODA Yuta, FUKUHARA Choji	4. 巻 65
2. 論文標題 Dehydrogenation of Lower Alkanes Using H2S	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 C4- and C5-olefins by novel alkane dehydrogenation with H2S 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 CH4のドライ改質と固体炭素の捕集で拓くCO2資源化プロセス	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 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 Kludpantapan Thunyathon, Nantapong Paveenuch, Rattanaamonkulchai Raminda, Srika 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 Jonjaree 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 <sub>2</sub> with different morphologies for low-temperature CO <sub>2</sub> 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 Uttamprakrom 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> catalysts prepared from different routes for CO <sub>2</sub> 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

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 3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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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 CO <sub>2</sub> 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 H <sub>2</sub> S
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 <sub>2</sub> : 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 <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> ガスからの合成ガス製造と固体C捕集で拓くCO <sub>2</sub> 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

〔図書〕 計6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38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	

〔出願〕 計7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，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

〔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)	触媒反応プロセスの構築と評価
研究分担者	渡部 綾  (Watanabe Ryo)  (80548884)	静岡大学・工学部・准教授   (13801)	触媒作用の解析と特性評価
研究分担者	小林 正樹  (Kobayashi Masaki)  (90312678)	八戸工業大学・大学院工学研究科・教授   (31103)	触媒反応プロセスの構築と評価

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