

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 18 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289279

研究課題名(和文) C1系小分子の高速+高効率な物質変換&資源化を図るハニカム構造体触媒反応場の創製

研究課題名(英文) Development of honeycomb-structured catalyst system for rapidly and effectively transforming C1-based moleculars

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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：CO₂などのC1系小分子の高速で高効率な物質変換を目的に、水素によるメタン化反応のための構造体触媒反応システムを構築した。また、生成するCH₄のドライ改質用構造体触媒システムや、CH₄を分解してH₂と炭素材を製造する構造体触媒システムを構築した。各反応用の構造体触媒は、Wash coat法やゾル-ゲル法と無電解めっきの組み合わせ法で調製したNi系触媒をベースとした。触媒活性と触媒寿命の観点から、各反応に対していずれの構造体触媒とも高い触媒機能性を発揮することがわかった。そして、構築した各触媒反応システムはC1系小分子を有用なエネルギー資源や炭素資源に高度に変換するシステムであることもわかった。

研究成果の概要(英文)：In order to rapidly and effectively transform C1-type small molecule such as CO₂, a structured reaction system for methanation was constructed. Furthermore, the structured reaction systems were constructed for dry-reforming CH₄ and for decomposing CH₄ to hydrogen and carbon. The structured catalysts for various reactions were based on the nickel-type catalyst, which were prepared using wash-coat method and using the combination technique of sol-gel method and electroless plating. From the viewpoints of catalyst activity and catalyst life, the prepared catalysts indicated a high performance for each reaction. It was concluded that the constructed catalyst systems had a powerful performance to produce an energy source from C1-type molecular.

研究分野：工学

キーワード：構造体触媒 金属ハニカム 水蒸気改質 メタネーション ドライ改質 CO₂変換 水素製造 合成ガス製造

1. 研究開始当初の背景

CO₂などの温室効果ガスによる環境変化が実感される現在、地球環境保全を図る積極的な技術開拓が必要である。特に、産業プロセス（火力発電所や製鉄プラントなど）から排出されるCO₂やCOの削減、ならびにその資源化利用に関する技術開拓が望まれている。その場合、プロセス内の排熱エネルギーと適切な触媒を使い、CO₂やCOなどのC1系小分子をエクセルギー的価値の高い物質へ速い速度で化学変換できれば、排出CO₂やCOの削減技術の開発、ならびに対象プロセスの強化（P I技術）につながる。触媒変換速度の速いCO₂やCOのメタン化反応（CO₂/CO+7H₂→2CH₄+3H₂O）は、その削減技術とP I技術の一つとして利用できる。

2. 研究の目的

本研究では、鉄鋼プロセスにおけるCO₂やCO排ガスとプロセス内の高品位な排熱エネルギー、及び副生水素（約180億m³/年）の利用を題材とし、(1)メタン化反応（CO₂/CO+7H₂→2CH₄+3H₂O）を空間速度（S.V.）100,000h⁻¹以上の高速で機能するハニカム型構造体触媒の創製と、(2)メタンと二酸化炭素のドライ改質反応（CO₂+CH₄→2CO+2H₂，ドライリフォーミング）による合成ガス製造場となるハニカム型構造体触媒を創製、(3)生成メタンの直接分解（CH₄→C+2H₂）による高純度な水素製造場、及び炭素捕集場となるハニカム型構造体触媒を創製する。そして、創製したこれら構造体触媒をもとに、メタン化後のCH₄-ドライリフォーミング+炭素捕集の連続性のある触媒反応システムを組むことで、CO₂/COガスの削減とCH₄/H₂/有用合成物（高エクセルギー物質）への資源化を可能にする資源創生型の触媒変換システムを構築する。また、システム内に捕集した炭素の物性についても検討するものである。

3. 研究の方法

研究目的を達成するための最大のポイントは、①CO₂やCOからCH₄への物質変換反応を大量かつ高流速下で実現する触媒の創製、②ドライリフォーミングやメタン分解において析出炭素による触媒失活や反応場の閉塞がない触媒の開発と触媒反応システムの構築、の二つの項目である。この課題達成を図るべく、本研究では“化学的機能性と物理的機能性を併せもつハニカム型構造体触媒及び構造体触媒反応システム”を採用した。各反応用のハニカム型構造体触媒の調製方法は、次の通りである。

(1) メタン化用ハニカム型構造体触媒の調製とその特性評価

ハニカム基材は、アルミニウム製ハニカムフィン（18mmφ×45mm，セル密度100cps）を用いた。初めに、基材表面をNaOH水溶液とHCl水溶液で洗浄・活性化処理を施し、そ

の後Ni/CeO₂成分を含むスラリー溶液に基材を浸漬した。Ni/CeO₂のスラリー溶液は、担体CeO₂（触媒学会提供CE0-2）に10wt%のニッケル成分を蒸発乾固法で担持し、それを乳鉢で十分にすり潰して溶媒中に懸濁したものである。浸漬後は基材を冷風乾燥し、この浸漬と乾燥の工程を所定の触媒担持量（50mg～640mg）になるまで繰り返した。図1は今回調製したメタン化用のハニカム型構造体触媒の様子である。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などは見られなかった。

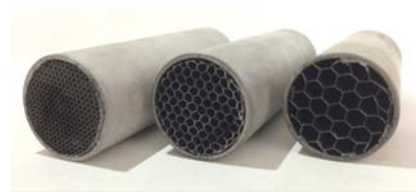


Fig.1 メタン化用構造体触媒の概観

調製したハニカム型構造体触媒のCO₂のメタン化特性の評価は、常圧流通式反応装置で評価した。反応前に500℃（昇温1h，保持2h）で水素還元処理を行なった後、原料ガスであるCO₂:H₂:He（モル比）=1:4:5を、ガス流量：70～300ml/minで供給した。反応温度は200～500℃とした。触媒の正味体積基準の空間速度S.V.は14,000～240,000h⁻¹である。

(2) ドライ改質用及びメタン分解用ハニカム型構造体触媒の調製とその特性評価

ハニカム基材には、フェライト系のステンレス製ハニカムフィン（18mmφ×45mm，セル密度100cps）を用いた。この基材表面にアルミニウムゾルを均一に塗布し、800℃で焼成した。表面上にγ-アルミナ層を形成した後、無電解めっきでニッケル成分を基材上に付着した。すなわち、Pd-Snの交互めっきでPd核を析出した後、Niめっき浴（NiCl₂，CH₃COONa，還元剤：水素化ホウ素ナトリウム）に所定の時間浸してニッケル成分をフィン表面上に析出した。

調製したメタルハニカム型構造体触媒の様子を図2に示す。フィン表面上には粒径30～150nmのニッケル粒子が均一に析出している。基材との付着強度も強く、反応後の触媒成分の脱落は極めて少なかった。また、フィン断面の観察とそのEDXによる元素分析の結果から、触媒層の厚みは約7μmであることや基材表面上には高い密着性で触媒成分が付着していることがわかった。

この触媒のメタンのドライ改質特性と分解特性は、メタン化特性評価と同様に常圧流通式反応装置で評価した。反応前に600℃（昇温1h，保持1h）で水素還元処理を行なった後、ドライ改質反応ではCH₄：5.0×10⁻³mol/minとCO₂：5.0×10⁻³mol/minをCO₂/CH₄：1で、かつ原料分圧：0.8atm（窒素希釈）で供給してドライ改質反応を行なった。反応温度は550～

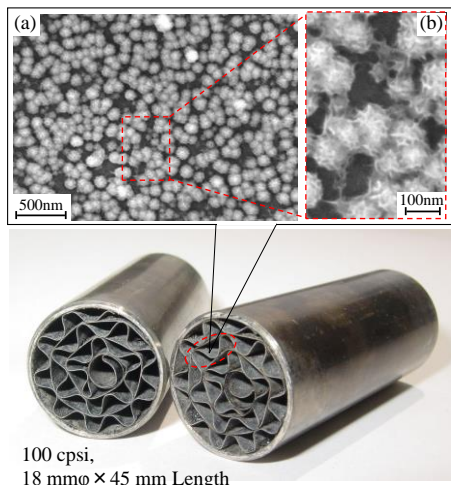


Fig.2 ドライ改質と分解用構造体触媒

700°Cとした。メタン分解では、 CH_4 : $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ で供給し、反応温度 : 500~650°Cとした。触媒の正味体積基準の空間速度 S. V. は、ドライ改質とメタン分解ともに $14,000 \sim 100,000 \text{ h}^{-1}$ とした。

(3) 連結型のハニカム構造体触媒システムの構築と評価

メタン化用構造体触媒や CO_2 のドライ改質用構造体触媒を用いて連結型の構造体触媒反応システムを構築した。図3はその一例である。 CO_2 のドライ改質場と、そこから得られる改質ガスからの炭素資源の回収を図る連結型の反応システムである。前段の反応場でドライ改質反応を、後段の反応場で炭素捕集を図るシステムである。ドライ改質場にはハニカム型 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を設置し、 CH_4 : $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$, CO_2 : $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$, CO_2/CH_4 : 0.5–2.0, 原料分圧 : 0.8 atm (窒素希釈) の条件で原料ガスを供給した。温度は700°Cで一定とした。一方、炭素資源の捕集場には中空のステンレス管を設置し、温度

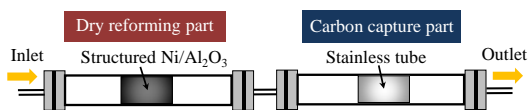


Fig.3 連結型の構造体触媒反応システム

550~700°Cとした。このシステムで得られる改質ガスの組成や捕集炭素の重量、炭素材としての物性などを測定した。

4. 研究成果

4.1 メタン化用構造体触媒の創製

4.1.1 最適な触媒成分の調査

初めに、構造体化するための高活性なメタン化用触媒成分について検討した。その結果、担体種の違い (CeO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) はメタン化特性に大きく影響しており、特に低温側での活性の違いが大きいことがわかった。なかでも、 Ni/CeO_2 触媒が最も高い性能を示し、次いで Ni/ZrO_2 触媒であった。メタンへの選択性はいずれの触媒でも平衡組成に沿った

高い値を示したが、やはり Ni/CeO_2 触媒は最もよい選択性を示した。

この担体種の違いによるメタン化特性の異なりは、担体種の塩基性に由来することが推論された。一般に、 CO_2 のメタン化反応機構は、 CO_2 の逆シフト反応と続く CO のメタン化反応で進行するとされている。この場合、反応の第一段階は CO_2 分子の触媒表面への吸着過程である。マイルドな塩基性をもつ CeO_2 担体は、酸性 CO_2 分子を多数吸着すると同時に、担体との結合力がそれほど大きくないので、第二段階の逆シフト反応進行が順調に推移するものと考えられた。

この考察を裏付けるデータを採取するべく、 CO_2 -TPD 測定を行なった。その結果、 CeO_2 担体上への CO_2 吸着量はかなり多く、しかも 100°C 近辺の低温側から脱離しており、吸着力はそれほど強くないことがわかった。また、 ZrO_2 担体上へは CeO_2 に次ぐ CO_2 吸着量を示し、低温側からの脱離もスムーズであった。この CO_2 -TPD の序列結果は、メタン化活性の序列と対応しており、担体表面の塩基性が活性と相関していることが示唆された。

4.1.2 メタン化用構造体触媒

前節で得られた結果をもとに、 Ni/CeO_2 触媒をベースとしたハニカム型構造体触媒を調製し、そのメタン化特性を調査した。実験では、ハニカムチャンネルがストレート形である plain-type と、ストレートチャンネルを5等分に短く分割し、それを連続体として積層した stacked type を用いた。その結果、創製した plain-type のハニカム触媒は、粒状触媒で得られたメタン化特性を再現し、350°C 以上での高い活性とほぼ平衡組成に沿った選択性を示していることがわかった。また、300°C 以下でもメタン化活性は高かった。ただし、粒状触媒で得られた 250~300°C の活性に比べてこの低温域での構造体触媒の活性は若干低かった。これは、粒状触媒の特性評価ではメタン化反応に伴う発熱エネルギーが反応場に蓄積し、実際の反応場の温度が設定温度よりも高いためと考えられた。一方、構造体触媒では 350°C 以上のメタン化活性はほぼ平衡転化率となっていた。発熱エネルギーの除熱が構造体触媒では効率的に進行していることを予測させた。このことは、当初想定していたメタン化反応における構造体触媒のメリットを具体的に表すものであり、本研究テーマの健全性を示すものである。なお、原料供給量を変化した実験から、温度 350°C, S. V. $240,000 \text{ h}^{-1}$ の厳しい条件下でも平衡転化率に近い CO_2 転化率を示すことがわかった。この構造体触媒の原料処理能力の高さがこの結果より伺えた。

4.1.3 Ni/CeO_2 系構造体触媒の寿命

実際の触媒利用を想定した場合、触媒劣化の少ない長い寿命確保がポイントとなる。そこで、創製した Ni/CeO_2 系構造体触媒の経時

変化特性について調査した。反応温度 350°C、原料混合ガスの供給量 70ml/min の条件で 124 時間の Life 試験を行なったところ、この触媒は約 80% の平衡転化率（メタン選択率はほぼ 100%）を 124 時間において維持することがわかった。工業的な数千～数万時間の Life 試験ではないが、実験室レベルでの経時変化としては長い触媒寿命を予測させる結果であり、工業レベルでの使用が期待された。

また、Life 試験の反応前と反応後の構造体触媒表面の SEM 観察から、反応前の触媒粒子の様子は 124 時間後においても明確な違いが見られなかった。構造体触媒の BET 比表面積は、反応前は 93 m²/g であり、反応後は 80 m²/g に低下していた。そのため、触媒の経時劣化が予測されたが、反応開始 6 時間の BET 比表面積を調べたところ 82 m²/g であった。このことは、反応開始から短い時間では粒子形状の変化があるものの、それ以降では触媒表面の形態変化は少なく、反応性が安定していることを示唆していた。創製した Ni/CeO₂ 系構造体触媒の長期安定性が予測できる。

4.2 ドライ改質用ハニカム構造体触媒創製

4.2.1 無電解めっきで調製した Ni の特性

メタンのドライ改質における一般的な課題として、この反応では触媒上に炭素質が析出しやすく、顕著な触媒失活につながる可能性がある。今回調製した Ni/Al₂O₃ 系ハニカム触媒のドライ改質特性を評価する際にはその課題点に留意した評価を実施した。その際、反応試験に供した構造体触媒の試料は、ハニカム基材上に析出させた Ni/Al₂O₃ 触媒成分を強制的に剥離し、それを粒子状に成形・分級した。比較として、同じ反応条件下における市販の工業用ニッケル系触媒（クラリアント触媒工業、METH134）のドライ改質も評価した。その結果、工業用触媒の場合、650°C と 700°C における活性劣化が激しく、特に 700°C ではおよそ 40 分後に反応管が閉塞した。試験後の触媒表面には炭素質の析出が明確に見られた。通常の Ni 系触媒によるドライ改質の問題点が再確認された。一方、今回調製した Ni/Al₂O₃ 系触媒では、活性は工業用触媒と遜色のないほど高い値を示し、しかも各反応温度において顕著な活性劣化は観察されなかった。160 分以降に反応温度を 550°C に再び戻しても、活性はスタート時のままであった。反応後の触媒表面の目視観察では、炭素質の顕著な析出は見られなかった。Ni を主とする触媒であるにもかかわらず、ドライ改質反応に対してこのような高い炭素質析出耐性を示すことは、興味深い結果である。

この炭素質析出耐性の要因について、反応後の Ni/Al₂O₃ 系触媒におけるニッケル元素の電子状態を XPS 測定から調べた。その結果、工業用触媒のニッケルが還元状態の強い金属 Ni であったのに対し、調製した Ni/Al₂O₃ 系触媒ではカチオニックな Ni であることがわかった。電子欠乏性が強い状態、つまり還元力

の弱いニッケルであることは、その上での CH_x 種から炭素質への還元反応を進めにくいと考えられる。このことが高い炭素質析出耐性を示した要因であると考えられた。

4.2.2 Ni/Al₂O₃ 構造体触媒のドライ改質特性

ハニカム型構造体の形状で調製した Ni/Al₂O₃ 系触媒のドライ改質特性について、工業用触媒（METH134 を微粉碎化し、それをフィン基材上に wash coat 法により付着）と比較しつつ、調査した。工業用触媒は、構造体化することで充填形で用いた場合よりも活性劣化が少なかった。このことは、フィン基材の規則的なチャンネル空間が、触媒上の析出炭素による劣化挙動を軽減していることを示唆している。一方、Ni/Al₂O₃ 系構造体触媒は、粒状形の場合と同様にいずれの反応温度においても触媒活性は安定していた。反応後の触媒表面の目視観察からも顕著な炭素質の析出は見られなかった。

4.2.3 Ni/Al₂O₃ 構造体触媒の経時変化

調製した Ni/Al₂O₃ 系構造体触媒のドライ改質特性の経時変化について、同じ反応条件下で粒状工業用触媒と比較した。その結果、工業用触媒では活性の経時劣化が明確であり、開始から 30 時間後にはおよそ 20% が低下した。一方、Ni/Al₂O₃ 系構造体触媒ではそのような顕著な劣化は見られず、30 時間後も活性を維持した。生成物の選択性にも特に大きな変化はなく、安定したドライ改質特性を示した。このときの各触媒の 30 時間後の表面の様子を SEM 観察したところ、両触媒上には炭素質の析出が見られたが、その析出の様子が異なっていた。すなわち、工業用ニッケル触媒上には粒子径の大きな炭素が多数観察されたが、構造体触媒上の炭素は粒径が小さくそろったウィスカー状炭素であった。ラマン分析から両触媒の炭素質の結晶性を比較したところ、ID/IG 比が工業用触媒の 0.91 に対して構造体触媒では 0.99 であった。無電解めっきで調製した Ni/Al₂O₃ 系構造体触媒上には結晶性の劣る炭素ウィスカー、すなわち反応性に富む炭素が析出していることが明らかとなった。析出炭素量が少ないことと関係していることが考えられた。

4.3 メタン分解用構造体触媒の創製

Ni/Al₂O₃ 系構造体触媒のメタン分解特性を通常の場合で調製した粒状 Pd-Ni/SiO₂ 触媒、及び Ni/SiO₂ 触媒と比較して調査した。その結果、含浸操作で調製した触媒の場合、反応開始当初はメタン分解活性が高いものの、約 2 時間ほどで劣化が確認され、Ni/SiO₂ 触媒では 4 時間後に、Pd-Ni/SiO₂ 触媒では約 6 時間後において活性がほとんど失われた。メタン分解による炭素質析出によって活性サイトが被覆されてしまうことが予測された。一方、無電解めっきで調製した Ni/Al₂O₃ 系構造体触媒では、やはり析出炭素によって活性

の劣化は見られたものの、それほど大きな活性劣化ではなく、徐々に低下した。ハニカム構造体の利点と無電解めっきによる触媒調製の特長が発揮していることが考えられた。

なお、Ni/Al₂O₃系構造体触媒は活性劣化後に水蒸気をマイルドな条件で流すことで、ほぼ初期活性に回復することを確認した。

4.4 連結型ハニカム構造体触媒システムの構築と評価

最後の検討項目として、連結型ハニカム構造体触媒システムを構築し、その動作特性について検討した。具体的には、ドライ改質用構造体触媒システムを前段とし、後段に中空ステンレス管を装備した炭素捕集場の連結システムを構築した。前段部のNi/Al₂O₃系構造体触媒のドライ改質特性に及ぼす原料CO₂/CH₄比の影響を調べつつ、後段部において捕集される炭素の質量%を調査した。なお、質量%は供給原料中の全炭素量を基準として計算した。その結果、Ni/Al₂O₃系構造体触媒のドライ改質活性はCO₂/CH₄比で影響を受けており、0.8以下のCO₂/CH₄比では活性劣化が顕著であった。しかし、CO₂/CH₄比が1.0ではその劣化の程度は小さく、特に1.2以上になるとほぼ劣化が見られなかった。4.2.2節でも述べたが、無電解めっきで調製したNi/Al₂O₃系構造体触媒は炭素析出耐性が高い触媒であることが改めて判断できた。このときの炭素捕集量は、CO₂/CH₄比が0.8のときが最大5.3%の値を示したが、CO₂/CH₄比1.0または1.2においても約3%の捕集量であり、最大ではないにしても炭素の捕集には効果があることがわかった。加えて、CO₂/CH₄比が1.2のときには前段のドライ改質の劣化挙動はほとんどないことから、操作条件の最適化を図ることで、システムの触媒劣化を回避しながら、炭素の捕集を実現する新規な反応システムの設計が可能であることが示唆された。

また、捕集した炭素の物性測定から、CO₂/CH₄比や温度、原料供給量を制御することでナノファイバー状やナノロッド状のカーボンウィスカーの創製が可能であることもわかった。連結型触媒反応システムの応用展開の新たな分野になることが考えられた。

以上のことより、本課題の実施により構造体触媒で構築した新たな触媒反応システムは、通常の反応場よりもかなり有利な反応システムであり、魅力ある展開の可能性を開くことができた。すなわち、本研究で意図した当初の目的が達成されたものと判断される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

① C. Fukuhara, K. Yamamoto, Y. Makiyama, W. Kawasaki, R. Watanabe, A metal-honeycomb-type structured catalyst for steam reforming of methane: Effect of preparation condition change

on reforming performance, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, vol.492, 190-200, 2015. doi:10.1016/j.apcata.2014.11.040

② S. Nagatake, T. Higo, S. Ogo, Y. Sugiura, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Sekine, Dehydrogenation of methylcyclohexane over Pt/TiO₂ catalyst, *Catalysis Letters*, 査読有, vol.146, 54-60, 2015.

doi:10.1007/s10562-015-1623-3

③ R. Watanabe, Y. Saito, C. Fukuhara, Enhancement of ethylbenzene dehydrogenation of perovskite-type BaZrO₃ catalyst by a small amount of Fe substitution in the B-site, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 査読有, vol. 404-405, 57-64(2015).

dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.04010

④ R. Watanabe, W. Kawasaki, M. Xiaojun, C. Fukuhara, High tolerance to coke deposition in methane steam reforming for yttria stabilized zirconia catalyst supported Ni by electroless plating, *Chemistry Letters*, 査読有, vol.44, 82-84(2015).

doi:10.1246/cl.140838

⑤ R. Watanabe, Y. Saito, C. Fukuhara, Dehydrogenation of ethylbenzene over zirconium-based perovskite-type catalyst of AZrO₃ (A: Ca, Sr, Ba), *Applied Catalysis A: General*, 査読有, vol.482, 344-351(2014).

dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.012

⑥ R. Watanabe, Y. Fujita, T. Tagawa, K. Yamamoto, T. Furusawa, C. Fukuhara, Pd-supporting LaCoO₃ catalyst with structured configuration for water gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, vol.477, 75-82 (2014).

dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.005

⑦ Y. Kohno, S. Asai, M. Shibata, C. Fukuhara, Y. Maeda, Y. Tomita, K. Kobayashi, Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite, *J. Physics and Chemistry of Solids*, 査読有, vol.75, 945-950 (2014).

dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2014.04.010

⑧ C. Fukuhara, R. Hyodo, K. Yamamoto, K. Masuda, R. Watanabe, A novel nickel-based catalyst for methane dry reforming: A metal honeycomb-type catalyst prepared by sol-gel method and electroless plating, *Applied Catalysis A: General*, 査読有, vol.468, 18-25(2013).

dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.024

⑨ C. Fukuhara, Y. Makiyama, K. Yamamoto, R. Watanabe, A combination of electroless plating and sol-gel methods as a novel technique for preparing a honeycomb-type-structured catalyst, *Chemistry Letters*, 査読有, vol.42, 416-418 (2013).

doi:10.1246/cl.2013.416

〔学会発表〕(計15件)

① C. Fukuhara, Hydrothermal synthesis of

structure-type iron oxide catalyst for water gas shift reaction, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015*, Dec. 16. 2015, Honolulu, USA.

② C. Fukuhara, Effect of preparation condition change of Ni/Al₂O₃ structured catalyst on CO₂ dry-reforming performance, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015*, Dec. 16. 2015, Honolulu, USA.

③ C. Fukuhara, A novel platinum-based catalyst for methylcyclohexane dehydrogenation in hydrogen storage and utilization technology, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015*, Dec. 16. 2015, Honolulu, USA.

④ C. Fukuhara, Characterization of a novel Ni/YSZ catalyst with strong tolerance to carbon deposition for direct internal reforming (DIR)-SOFC, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015*, Dec. 16. 2015, Honolulu, USA.

⑤ C. Fukuhara, A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst for CO₂ methanation to transform greenhouse gas into useful resources, *The Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE)*, Sep. 30. 2015, Melbourne, Australia.

⑥ C. Fukuhara, Iron oxide-type structured catalyst for water gas shift reaction, *The Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE)*, Sep. 30. 2015, Melbourne, Australia.

⑦ C. Fukuhara, A metal-honeycomb-type catalyst for methane dry reforming: effect of preparation condition change on reforming performance, *13th International Conference on Carbon Dioxide Utilization*, June 7. 2015, National University of Singapore, Singapore.

⑧ C. Fukuhara, A nickel-based-honeycomb-type catalyst for dry reforming of methane, *23th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE23)*, Sep. 10. 2014, Bangkok Convention Centre, Thailand.

⑨ C. Fukuhara, Positive effect of oxidation treatment on methane dry reforming performance of Ni-based structured catalyst, *7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology*, June 2. 2014, Kyoto, Japan.

⑩ C. Fukuhara, Directly methane decomposition over Ni-based structured catalyst and effect of silica-coating, *7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology*, June 2. 2014, Kyoto, Japan.

⑪ C. Fukuhara, A metal-honeycomb-structured catalyst for methane dry reforming, *International Conference on Hydrogen Production ICH2P-2014*, Feb. 4. 2014, Kyushu University, Fukuoka.

⑫ C. Fukuhara, Methane reforming over Ni/Al₂O₃ structured catalyst: effect of nickel deposition condition on performance, *International Conference on Hydrogen*

Production ICH2P-2014, Feb. 4. 2014, Kyushu University, Fukuoka.

⑬ C. Fukuhara, High performance of Fe-substituted BaZrO₃ catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene with steam, *11th European Congress on Catalysis*, Sep. 4. 2013, Lyon Convention Center, France.

⑭ C. Fukuhara, A novel catalyst for CH₄ dry reforming : a Ni-based honeycomb catalyst prepared by a combination technique of electroless plating and sol-gel methods, *11th European Congress on Catalysis*, Sep. 4. 2013, Lyon Convention Center, France.

⑮ C. Fukuhara, Pd-supported LaCoO₃ catalyst with configuration for water-gas shift reaction, *11th European Congress on Catalysis*, Sep. 4. 2013, Lyon Convention Center, France.

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 触媒構造体及びその製造方法, 並びに水素発生装置

発明者: 福原長寿

権利者: 静岡大学

種類: 特願

番号: 2015-42438

出願年月日: 2015. 3. 4.

国内外の別: 国内

名称: 有機ハイドライド用脱水素触媒及びその製造方法

発明者: 福原長寿

権利者: 静岡大学

種類: 特願

番号: 2015-42436

出願年月日: 2015. 3. 4.

国内外の別: 国内

[その他]

○新聞報道 (計2件)

“CO₂, 1秒で燃料ガスに”, 日本経済新聞, 福原長寿, 2015. 6. 8.

“CO₂手軽に産業利用”, 日本産業新聞, 福原長寿, 2016. 3. 16.

6. 研究組織

(1) 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: 3 0 1 9 9 2 6 0

(2) 研究分担者

河野 芳海 (KOHNO YOSHIMI)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 8 0 3 3 4 9 5 9

渡部 綾 (RYO WATANABE)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号: 8 0 5 4 8 8 8 4