



ラムネ触媒[®]によるグリーンLPガス創出技術

Technology for Producing Green LPG with Ramune Catalyst

馬場 祐一郎 *1
Yuichiro Bamba

平野 潤也 *1
Junya Hirano

佐々木 宏和 *2
Hirokazu Sasaki

福嶋 将行 *1
Masayuki Fukushima

増田 隆夫 *3
Takao Masuda

〈概要〉

地球規模の社会課題である温室効果ガス削減に向けて北海道大学との共同研究を進めており、開発した金属触媒の固定技術を応用し、バイオガスをLPガスに変換する技術の開発に成功した。この技術を用いて、家畜のふん尿から得られる二酸化炭素とメタンから貯蔵・輸送しやすいLPガスを創出することで、一般家庭や酪農場などの産業の現場でエネルギーとして用いることができるほか、災害時用のエネルギーとしての利用も可能になる。本技術は脱炭素社会への貢献に加え、エネルギーの地産地消を促し、地域の新しい社会基盤の一助として地域循環共生圏の形成へも貢献できると考えている。

1. はじめに

当社グループは、「古河電工グループ ビジョン2030」(以下、ビジョン2030)を策定し、「地球環境を守り、安全・安心・快適な生活を実現するため、情報/エネルギー/モビリティが融合した社会基盤を創る。」に向けた取り組みを進めている。当社グループは、ビジョン2030の達成に向けて「社会課題解決型事業の創出」を収益機会のマテリアリティとして位置づけている。社会課題は様々あるが、当社グループにとっての最大の課題の一つは、脱炭素社会の実現、すなわちカーボンニュートラルへの取り組みである¹⁾。本稿ではカーボンニュートラルに関する当社の取組の中から、サステナブルテクノロジー研究所の活動について紹介する。我々は社会課題を価値に変える新たな社会基盤構築のため、先進技術を先取りする「萌芽的技術の探索」を進め、新事業の種を創出していくことをミッションとしている。その“新事業の種”の1つとして『温室効果ガスを原料にしたグリーンLPガス合成技術』の研究開発を進めている。本テーマはその設定から研究開発まで、社会課題に寄り添って進めてきた。その最新の研究進捗状況について紹介する。

2. アウトサイド・イン・アプローチによるテーマ設定

当社グループのカーボンニュートラルにおける基本的な考え方は、「自社のCO₂を出さない・減らす」「お客様と社会のCO₂を出さない・減らす」「排出されたCO₂を溜める・変える」である。当社グループでは、これまでの気候変動対策において、その目標設定、行動、透明性、リスクと機会に関する取り組みと

これらの積極的な情報開示などが高く評価され、環境情報開示を推進する気候変動国際NGOにより、「気候変動Aリスト」企業に2年連続で選定された。この取り組みを更にのばしていくために、またビジョン2030を達成するために、CO₂を有効活用する製品・サービスを開発したいと考えている。

そこで、我々はCO₂を炭素資源と捉えて再利用するカーボンリサイクルに着目した。カーボンリサイクルの技術を開発するにあたり、重要なのが「CO₂から何をつくるか?」であり、我々は様々な方の“生の声”を聴いて、『酪農/畜産』と『自然災害』という2つのキーワードを抽出した。

『酪農/畜産』

2021年に開催されたCOP26では、メタンガスが温室効果の原因の約30%を占めるとのことで注目が集まった。世界のメタン発生源のうち、半分以上が化石燃料、廃棄物、農業/酪農から発生しており、このうち最もメタン発生量が多いのは農業/酪農分野と言われている²⁾。農業/酪農と廃棄物から出るメタンガスは、放出すれば温室効果ガスだが、積極的に回収すればエネルギーとして有効活用することができる。例えば活用方法として家畜の排泄物のメタン発酵によるバイオガス発電があり、地域のエネルギー供給源として活躍している。しかし、その一方で、家畜の排泄物が集まる地域は使用電力が少なく使用しきれない、また他地域に供給したくても電力系統容量、特に送電容量が不足し、電力を供給できないことが問題になっていることを確認した。そこで我々は、バイオガスを系統の制約に制限されることなく、エネルギーとして活用できる方法を提供したいと考え、さらに考察を進めた。

『自然災害』

エネルギーを考える上ではもう一つの社会課題として「急増する自然災害」に着目した。近年、豪雨災害は100年に一度の豪雨が毎年のように発生し、その度に大きな被害をもたらしている。このような状況により、我々の暮らしに古くから根付い

*1 研究開発本部 サステナブルテクノロジー研究所 新領域育成部

*2 研究開発本部 サステナブルテクノロジー研究所 解析技術センター

*3 北海道大学 大学院工学研究院 特任教授(現 名誉教授)

ているLPガスが今、改めて、その高いレジリエンス(強靱性)を評価されている。図1に示すように、東日本大震災においても、貯蔵輸送が容易で分散自立が可能なLPガスが最も早く復旧している³⁾。そこで我々は、ふん尿からLPガスを生み出すことができれば、温室効果ガスの削減と同時に、災害対策と同時にエネルギーを地域に供給し、地域の自立に繋がられるのではないかと考えた。

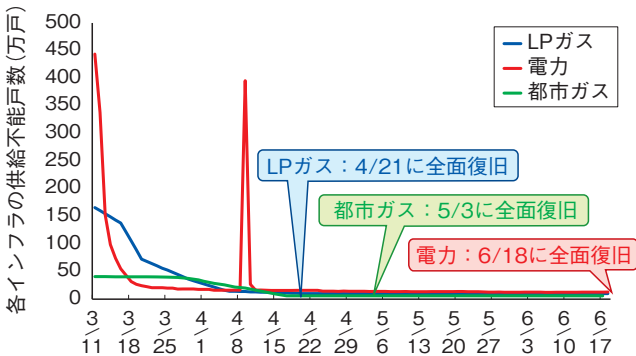


図1 災害三県における各インフラの供給不能戸数の推移 (推計含む)³⁾
Changes in the number of unsupplied units for each infrastructure in the three disaster prefectures (including estimates)³⁾.

3. CO₂ (温室効果ガス) を価値に変える ～グリーンLPガス合成技術の開発～

家畜ふん尿などの有機廃棄物のメタン発酵処理から得られるバイオガス*を原料に、ドライリフォーミング反応により合成ガスを作り、そこからLPガス合成反応を実施する2段階プロセスの開発を進めた(図2)。このプロセスを実現するためには触媒の技術課題を解決する必要がある。以下にその詳細を記す。

*バイオガスは有機系廃棄物(家畜ふん尿、紙ごみ、食品残

渣など)をメタン発酵することで得られるメタン(CH₄)と二酸化炭素の混合ガス(CH₄約60%, CO₂約40%)である。成分中のCH₄を燃料に発電することができるため、再生可能エネルギーの1つとして位置付けられている。また、バイオガス中のCO₂は不燃性ガスであるため利活用されておらず、大気に放出されている。

3.1 触媒の課題

反応の種類により課題は異なるが、触媒の課題は①触媒活性と②触媒寿命に大別することができる。一般的な触媒は活性を向上させるため、触媒活性を持つ金属粒子を担体上に高分散状態で担持させることで有効表面積を確保する方法が取られている。しかし、このような構造の触媒は、担体上で金属粒子の凝集(シンタリング)が反応中に発生し易く、加えて炭化水素を原料に利用する反応の場合、シンタリングと同時にコーキングも引き起こす。コーキングは触媒上で炭素が析出する現象で、炭化水素が触媒上で重合することで炭素の塊が形成すると考えられている。

このようなシンタリングやコーキングが生じると触媒としての有効表面積が減少するため、触媒活性が低下し、結果として触媒を短期間で交換・再生しなければならないといった問題が発生する(図3)。

3.2 新規構造触媒 ラムネ触媒の特長と評価結果

触媒のシンタリングとコーキングを解決するため、長年にわたり触媒反応工学の分野で活躍されてきた北海道大学大学院工学研究院 増田隆夫特任教授(現 名誉教授)との共創によりアイデア創出を進めた。その結果、金属粒子を多孔質材料の中に包接することでシンタリングとコーキングを抑制するアイデアを考案した(図4)。共創したアイデアは以下の2つの特長がある。

共創したアイデアの第1の特長は、小さな細孔を持つ多孔質材料の中に金属粒子を包摂することであり、第2の特長は金属粒子を多孔質材料の中で固定することでシンタリングとコーキングを防ぐことである。

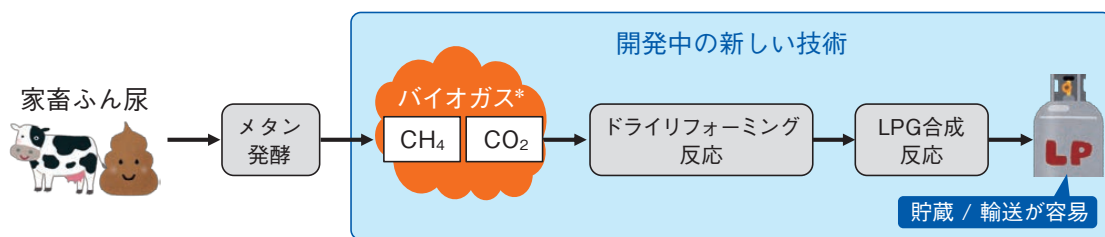


図2 家畜ふん尿LPガスを製造するプロセス(概要)
Green LPG production process from livestock manure (outline).

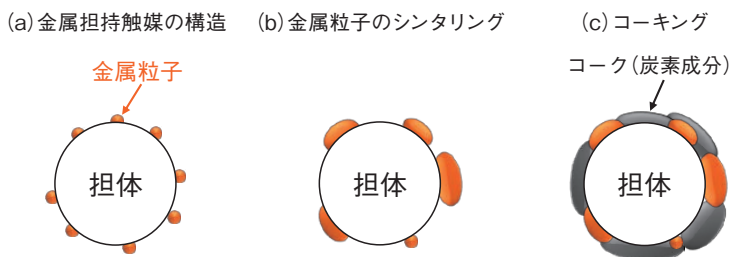


図3 担持触媒の構造、金属粒子のシンタリング、コーキングのイメージ図
Image of supported catalyst structure, metal particle sintering and coking.

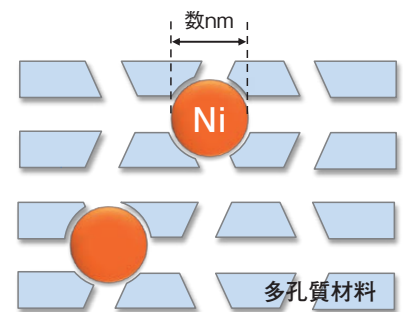


図4 ラムネ触媒の構造(イメージ)
Structure of Ramune Catalyst.

共創したアイデアの確認のため、ラムネ触媒の構造分析とラムネ触媒の触媒性能の確認を行ったので、これらについて説明する。

3.2.1 ラムネ触媒の構造分析

考案した新しい触媒の試作を行い、その構造分析を行った。試作触媒の断面を切り出し、SEM (SU8020, 日立ハイテクノロジーズ社製), EDX (X-Max, 堀場製作所製) を用いて断面元素分析を、透過電子顕微鏡 (TEM) (TITAN G2, FEI社製) を用いて断面観察を行った。

断面元素分析の結果、触媒内部からNi元素が検出された。更に、撮影した断面TEM画像を用いて、Ni粒子を任意に100個以上選択し、それぞれの粒径を測定して最頻度粒径を算出した。その結果、この試作触媒に含まれるニッケルの最頻度粒子径はおよそ4 nmであることを確認した(表1)。しかし、TEMでは原理的に試料中の局所的な情報しか得ることができず、触媒全体に含まれるNi粒子の平均情報を得るために小角X線散乱 (SAXS) を用いてNi粒子の観察を実施した。SAXSによる測定は、SPRing-8のビームラインBL19B2を用いて行った。得られたSAXSデータを粒子の電子密度が均一であると仮定してGuinier近似で粒径を算出した。その結果を表1に示す。

表1 ラムネ触媒中のNi粒子観察結果
Observation result on the Nickel particle size of Ramune Catalyst.

測定方法	断面TEM	SAXS
最頻度Ni粒子径	4 nm	2~3 nm

以上の断面元素分析, 断面TEM観察, SAXS分析の結果から、試作した触媒は考案した図4の通り、多孔質材料の内部に数nmのNi粒子が包摂された構造であることを確認した。当社ではこの新しい触媒の構造(触媒が多孔質材料内部に固定される構造)がラムネの瓶の内部にビー玉が固定されている構造に似ていることから、ラムネ触媒と名付けた。

3.2.2 ラムネ触媒の触媒性能

バイオガスからLPガスをつくる際にドライリフォーミング反応が必要になる。このドライリフォーミング反応($\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$)は温室効果ガスを利活用できるためカーボンリサイクル分野で注目されている反応の1つである。触媒としてはニッケル(Ni)が活性を示すと報告されているが、この反応はNi粒子のコーキングによる劣化が起りやすいという問題がある。

このドライリフォーミング反応について、ラムネ触媒を用いた反応試験を行った。試験結果を図5に、反応後の触媒の評価結果を表2に示す。図5と表2に示すように、比較品(Ni系)は数時間で劣化し、反応後の触媒からは多量のコークが検出された。これに対して、ラムネ触媒は100日以上安定した活性を維持し、コーク発生量も分析下限値未満であった。

以上のことから、ラムネ触媒は優れた耐シンタリング性と耐コーキング性を有しており、これにより良好な触媒活性と寿命を両立していることを確認した。

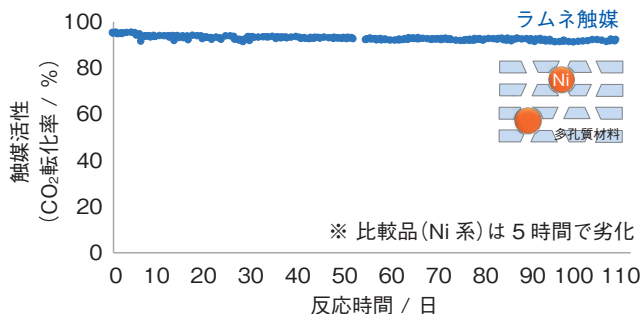


図5 ラムネ触媒のドライリフォーミング反応試験結果
Performance of the dry reforming reaction on the Ramune Catalyst in the test result.

表2 ドライリフォーミング反応後触媒の分析結果
Result of the analysis on the catalytic activity and amount of coke of Ramune Catalyst.

		ラムネ触媒	比較品 (Ni系)
分析結果	反応時間	107日	5時間
	触媒活性	(初期活性) 90%以上 (100日後) 90%以上	(初期活性) 90%以上 (5時間後) 0%
	反応後触媒のコーク発生量*	<0.3wt%	30wt%
反応後触媒の構造 (イメージ図)		<ul style="list-style-type: none"> • Ni粒径は変化なし • コークの発生なし 	<ul style="list-style-type: none"> • コークが多量に発生

* CS分析結果(炭素硫黄分析)

なお、本稿では1段目のドライリフォーミング反応の結果のみの紹介になるが、2段目の反応についても当社で開発中の触媒が良好な特性を得ることを確認している。

4. CO₂削減量

当社で開発中の触媒のラボ評価結果を元にLPガス製造量を算出することにした。1頭の乳牛から得られるLPガス量とCO₂削減量を試算した。その結果を図6に示す。

また、現在使用されているLPガスは化石燃料から得られるが、家畜ふん尿由来LPガスを石油由来LPガスで置き換えることができれば、その置き換わった分だけCO₂を削減可能と考えて、以下の式をもとにCO₂削減量を算出した。乳牛1頭分のふん尿から得られるグリーンLPガスは、年間86 kgである。ここで、LPガスは燃焼時に3倍のCO₂を排出するため、グリーンLPガスのCO₂削減量は1頭当たり年間約260 kgとなる。さらに、国内の乳牛の頭数や世界の乳牛の頭数を乗じて、国内のCO₂削減量と世界のCO₂削減量を求めたものである。

$$\text{CO}_2 \text{削減量} = \text{家畜ふん尿由来LPガス消費量} \times \text{石油由来LPガスのCO}_2 \text{排出係数 (3 kg-CO}_2 \text{/kg)}$$

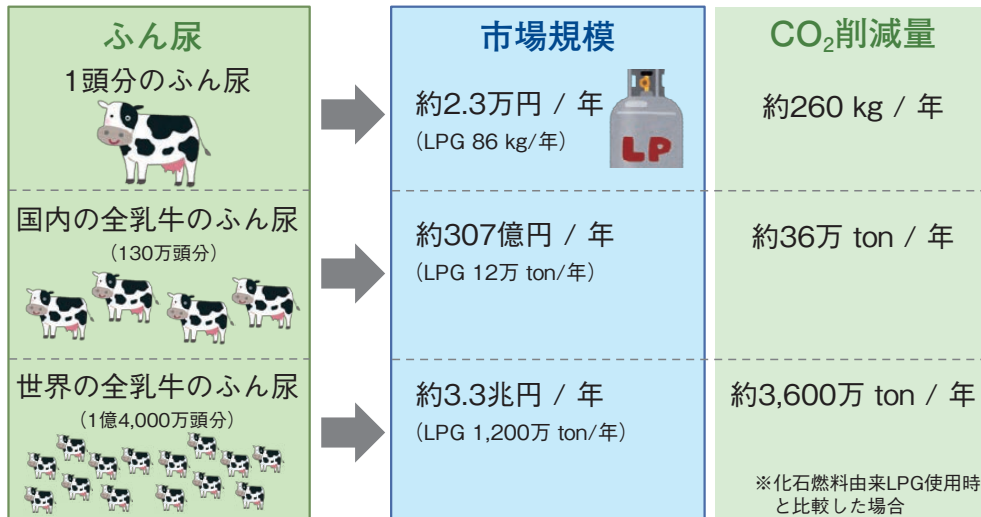


図6 市場規模とCO₂削減量
Market scale and amount of CO₂ emission reduction.

5. 本技術が社会に与える影響と社会実装計画

本技術は二酸化炭素とメタンを原料に利用するため温室効果ガスの削減が期待できる。加えて、グリーンLPガスは既存のLPGと同様に貯蔵・輸送が容易なので災害用エネルギーとしての利用、送電網の容量不足の問題の解決に貢献できる。

また、日本のLPガス供給量の大部分は輸入に依存している。

これに対し、我々の技術は国内でLPガスを創出できるため、「グリーンLPガスの地産地消」が可能となり、雇用の創出と地方創生に貢献できると考えている。そして、我々はこの産業を次世代に承継することで、「グリーンLPガスの地産地承^{*}」を目指している(図7)(表3)。

^{*}地産地承とは、地域にある自然資源や施設、技術、伝統、文化などを次世代に承継していくこと⁴⁾

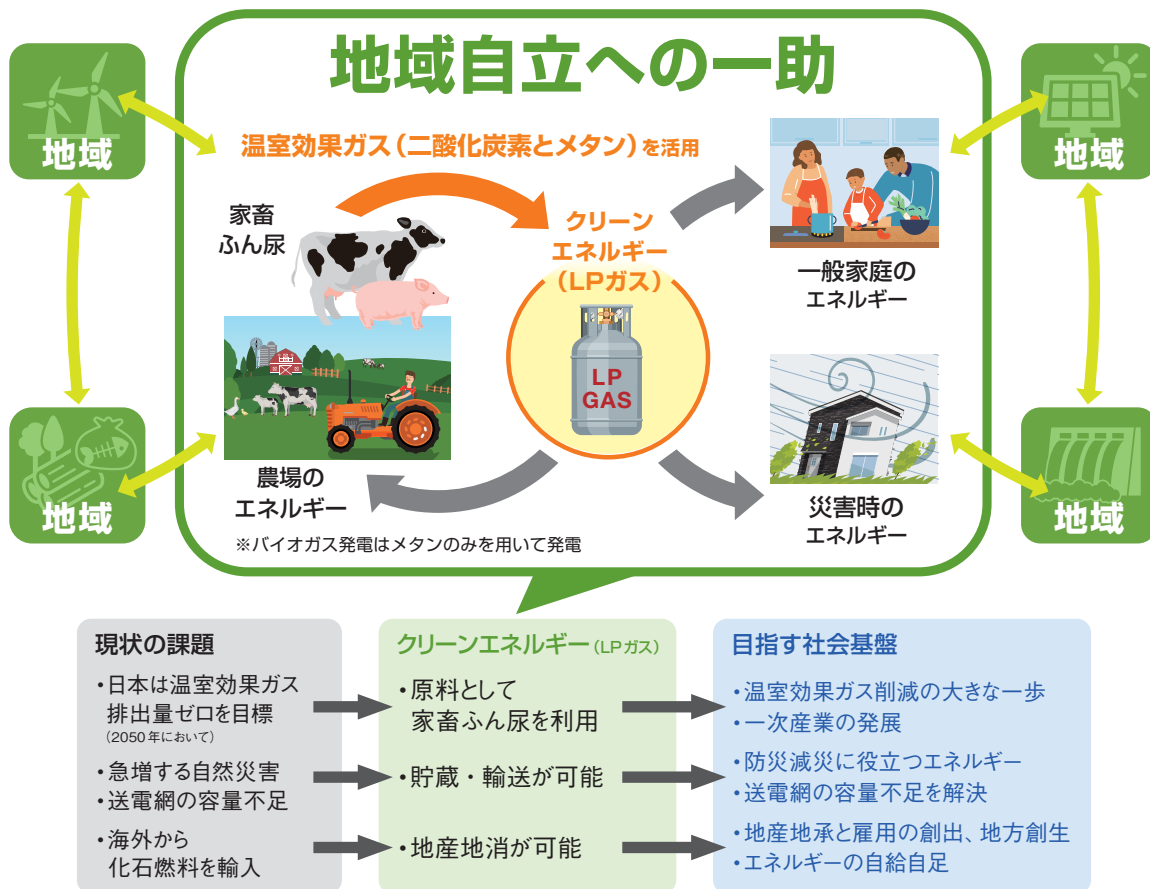
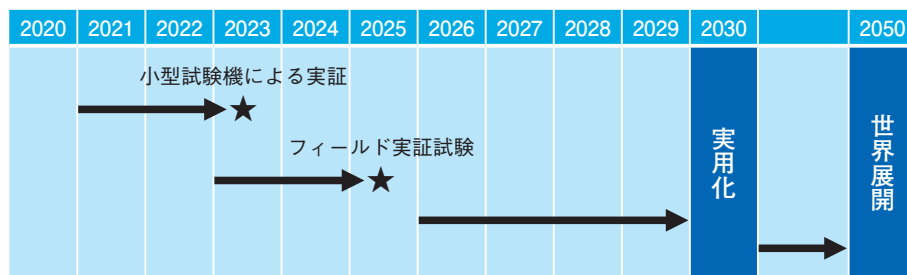


図7 グリーンLPガスが創出する新しい地域社会
New community created by our green LPG.

表3 社会実装計画
Social implementation schedule.



6. おわりに

CO₂発生量は一次エネルギー生産量と直接関係する。その一次エネルギーを化石資源の代替資源として再生可能なバイオ由来の資源を利用して生産することで、実質的なCO₂発生量を低減することができる。また、一次エネルギーを電気など二次エネルギーとして広域で移送するのではなく、簡易かつ長期に安定して分散貯蔵できれば、災害に対するBCP(事業継続計画)となる。このような観点から、一般住民が受け入れやすい一次エネルギーであるLPガスをバイオガスから生産して供給することは、一般住民に寄り添った極めて先進的かつ希少な技術と考える。この技術は天然ガスの供給設備が整っていない世界の殆どの地域に適用できる日本発進型のもものと確信しており、その実用化が切望される。そのため、当社は、この技術の実用化に向けて、バイオガスからLPガスを生産するための技術開発を継続して促進してゆく。

参考文献

- 1) 古河電工グループ統合報告書2021.
- 2) 国立研究開発法人 国際農林水産業研究センター, 292. 『グローバル・メタン・アセスメント』地球温暖化防止のためのメタン排出量削減のメリットとコスト(参照日 2022年3月17日).
<https://www.jircas.go.jp/ja/program/proc/blog/20210513>
- 3) 経済産業省「東日本大震災を踏まえた今後のLPガス安定供給の在り方に関する調査」(平成24年2月).
- 4) 日経ビジネス, 「六方よし経営」へのプロセスは越境学習から始まる(参照日 2022年3月17日).
<https://business.nikkei.com/atcl/seminar/19nv/120500136/072900528/?P=4>