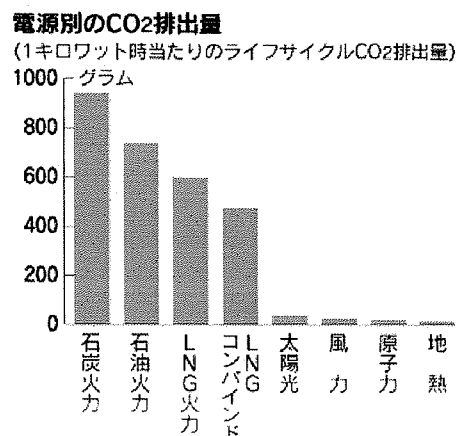


研究成果報告書

研 究 題 目		天然ガス発電により生じる排ガスの浄化触媒開発	実 施 年 度
			25 年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学異分野融合研究コア	
	氏 名	仁 科 勇 太	

1. 研究の目的・背景

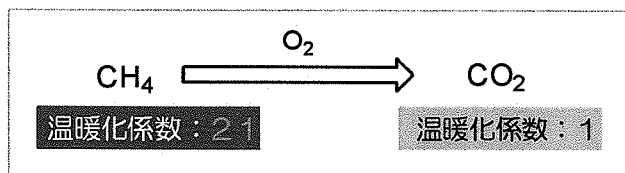
本研究事業に申請した 2011 年 10 月頃，原子力発電所事故の影響により，世界的に原子力発電の見直し機運が広がり，火力発電に使われる“天然ガス特需”が起きつつあった。石炭火力に比べコストはかさむが，二酸化炭素（CO₂）排出量が少ないため，当面の主力電力供給源に天然ガスが期待されていたためである。現在米国では，シェールガスの相次ぐ開発が進み，天然ガスの需給緩和につながっている。



地球温暖化防止のためには各種燃料起源の CO₂削減が最重要とされている。その対策施策の一つとして，石油系燃料から天然ガス(主成分メタン)への燃料転換は，排ガスのクリーンさに加え，本質的に発熱量あたりの CO₂ の削減が見込めるため，今後ますます需要拡大が見込まれている。この天然ガスを燃料とする希薄燃焼ガスエンジンは，クリーンでしかも高い熱効率を有する機関として，近年，都市型発電用エンジンとして広く世界に普及してきた。

多少古いデータではあるが，雑誌“Diesel & Gas Turbine Worldwide”によれば，世界全体で 2009 年 1 年間の単機出力 500kW 以上のガスエンジンは 1505 台，発電出力としては約 300 万 kW の受注があったとされる¹⁾。これらのエンジンが，すべて天然ガスを使用して発電効率 40% で年間 4000 時間稼働したと仮定すると，1年間に約 550 万トンの CO₂ がガスエンジンから排出されることになる。一方これらの機関の排ガス中には，機種により異なるが，一般的に 1500～2500ppm の未燃炭化水素が含まれている。

たとえばメタンの温暖化係数は 21 (100 年値)であるため，この未燃炭化水素の温暖化効果は，CO₂換算で 115～190 万トン/年²⁾(日本の CO₂総排出量の



10%に相当)となり³⁾，無視することができない量である。炭化水素は極めて安定であるため，大気中に長期間滞在する。炭化水素を酸化し CO₂に変換する触媒の開発は，地球温暖化を抑制するために，将来にわたって必要な技術である。

本研究開発は，既存の触媒と現状排ガス温度レベルでは，取り除く(酸化する)ことが困難であ



った希薄燃焼ガスエンジンの未燃炭化水素(特に、その主成分であるメタン)を、従来の排ガス温度レベルのままで取り除くことを可能とする技術であり、成功すれば当該ガスエンジンにとって画期的な触媒となる。また、未燃ガスの燃焼により上昇する排ガス温度は、単に排熱の回収増のみならず、排熱ボイラの効率向上にも寄与するため、コージェネレーションシステムを採用する企業等では省エネに対しても大きく寄与することになり燃料経済性からも開発の効果は非常に大きい。

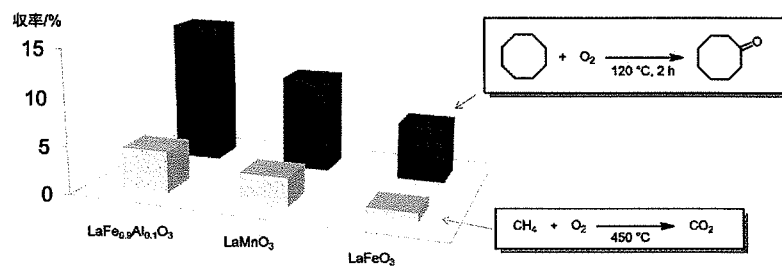
仮に日本のすべての原子力発電が中止になり、その不足する電力(約 280 TWh)の 1/3 を天然ガスで賄うと試算すると、天然ガスの使用量増加は年間数千万^トに達する⁴⁾。イタリアやドイツなど海外でも脱原発が掲げられた。太陽光・風力など再生可能エネルギーが当分コスト高であることを考えれば、少なくとも先進国ではガス発電需要が高まるのは間違いない。企業や病院の自家発電も増加すると考えられ、ガスエンジンの普及はより一般的なものになるであろう。そのガスエンジンから温暖化ガスであるメタンの排出を 1/10 以下に減らすための触媒を研究することにした。

<参考文献・脚注>

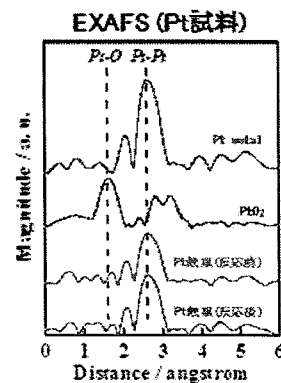
- 1) Diesel & Gas Turbine Worldwide, May 2010, p.26.
- 2) 550 万^トは、“新規”に設置されるガスエンジンが1年間に排出するCO₂量、これが毎年累積していく。未燃炭化水素も容易には分解されないため、同様に蓄積していく。
- 3) National Greenhouse Gas Inventory Report of Japan 2010, p.3.
- 4) 国際エネルギー機関(IEA)の試算では、今回の原発事故で東京電力だけでも年間 700 万^トの天然ガス供給が必要になるとみられている。

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

これまでの研究で見いだした高活性複合金属触媒を基軸にして、本試験研究では炭化水素の完全酸化（燃焼）反応を触媒する材料の加発を試みた。スクリーニングのために複数の新しい複合金属材料を作り出し、それらの触媒能を評価した。

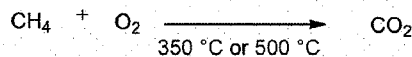
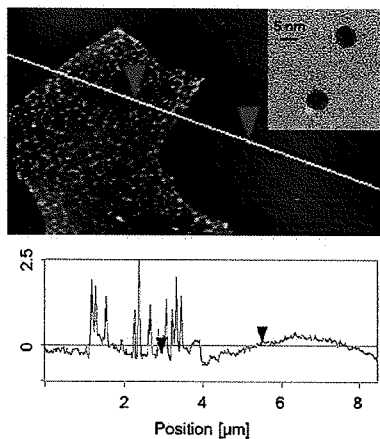


ペロブスカイト型複合金属酸化物が炭化水素（シクロオクタン）の酸化を促進することを見いだしたが、メタンの酸化を高収率で進行させることは困難であった。これに微量の白金とパラジウムを担持すると活性と耐久性が劇的に向上し、70%のメタンが除去されることがわかった。EXAFS 測定により白金の状態を解析したところ、白金は酸化されずに Pt(0)の状態を保っていることがわかった。なお、白金のみ、パラジウムのみでは活性が低下することがわかった。



ペロブスカイト型複合金属酸化物を用いる検討では、目標であるメタンの 90%除去は達成できていない。また、実ガス試験により、ペロブスカイトは排ガス（二酸化炭素、酸素、水蒸気）により分解することがわかった。そこで、別の触媒材料を探索することにした。

触媒スクリーニングをやり直した結果、パラジウムをグラフェンに固定化した触媒が 500℃で極めて高い活性を示すことがわかった。まだ実ガス試験には及んでいないため、本研究終了後も引き続き検討したい。



Catalyst	Temp.(°C)	Recovery of CH ₄ (%)
Pt/rGO	350	71
Pd/rGO		63
Rh/rGO		80
Pt/rGO	500	16
Pd/rGO		1.5 ⇐ 98.5%消費
Rh/rGO		8.2

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

前回の報告時点（平成24年11月末）で、初年度予算が15万円残っていた。これを2年目の100万円と合わせた115万円を執行した。

1. 消耗品費：試薬等（75万円を計画）

実績：有機試薬，有機溶媒，攪拌機，小型遠心分離機等，80万円

2. 旅費：学会参加費（10万円を計画）

実績：グラフェンシンポジウム参加旅費，5万円

3. 謝礼金：実験補助員（30万円を計画）

実績：実験補助，5万円×6か月

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

金属－グラフェン複合体に関しては，大学や企業からの共同研究の申し込みがあり，今後さらに発展できると考えている。特に，希薄燃焼ガスエンジンの排ガス浄化触媒としての用途以外にも，自動車排ガスの浄化や工業化学触媒への応用も視野に入れている。

Pd-グラフェン複合体に関しては，東京化成工業株式会社が上市したいと申し出てきた。構造の最適化や安定供給に向けた取り組みを行っている。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

金属－グラフェン複合体触媒について画期的な結果が得られた。平成 26 年度内に触媒討論会，日本化学会での発表を予定している。英文の学術誌にも投稿し，世界に向けて研究成果を公表する。