

古河電工と北海道大学は、家畜のふん尿から得られる二酸化炭素とメタンから金属触媒（ラムネ触媒[®]）を用い、貯蔵・輸送の容易なグリーンLPガス生成技術を開発した。得られたLPガスは、災害時のエネルギーとして使用することもできる。2030年までに、年間1千トンを製造する技術確立を目指す。

企業名	古河電工 古河電気工業株式会社		
事業分野	情報通信ソリューション、エネルギーインフラ、自動車部品・電池、電装エレクトロニクス材料、機能製品の各事業分野において多岐にわたる製品を展開している。		
所在地	〒100-8322 東京都千代田区大手町2丁目6番4号（常盤橋タワー）		
T E L	03-6281-8500	U R L	https://www.furukawa.co.jp/
資本金	69,395百万円	在籍者数	50,867名（連結）

【本技術の概要】

古河電気工業株式会社は、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共同研究を進め、金属触媒（ラムネ触媒[®]）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開発に成功した。この技術を用い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のエネルギーとして用いることができる他、災害時用のエネルギーとしても利用できる。グリーンLPガスの合成技術では、生成率50C-mol%以上となる合成技術を確立し、2030年までに、グリーンLPガスを年間1,000トン製造する技術の実証を目指す予定である。

【背景】

同社は、「古河電工グループビジョン2030」において、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た。その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。CO₂を炭素資源と捉え、そのキーワードとして「酪農/畜産」と「自然災害」とした。

<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、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。農業/酪農と廃棄物から出るメタンガスは、そのまま放出すれば温室効果ガスだが、回収しエネルギーとして有効活用ができる。

<自然災害>

古くから生活に根付いているLPガスは東日本大震災において、貯蔵輸送が容易で分散自立が可能なことから他のインフラに比較して最も早く復旧した。その高いレジリエンス（強靱性）を評価された実績があった（図1）。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だけでなく災害対策にも貢献でき、また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可能性を持っている。

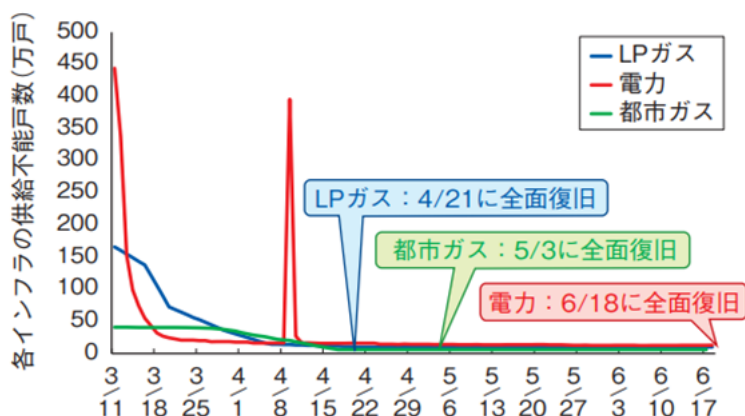


図1. 東日本大震災時のインフラ復旧

引用先：<https://www.furukawa.co.jp/rd/review/fj141/O2.html>

【基本原理】

同社のLPガス製造プロセスは、家畜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（メタン約60%、二酸化炭素約40%含有）を原料に、ドライリフォーミング反応^(注1)により合成ガスを作る2段階プロセスで構成される（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った。

（注1）反応式は $CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO$ であらわされる。温室効果ガスを利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）が活性を示すといわれている。

引用先：<https://www.furukawa.co.jp/rd/review/fj141/O2.html>

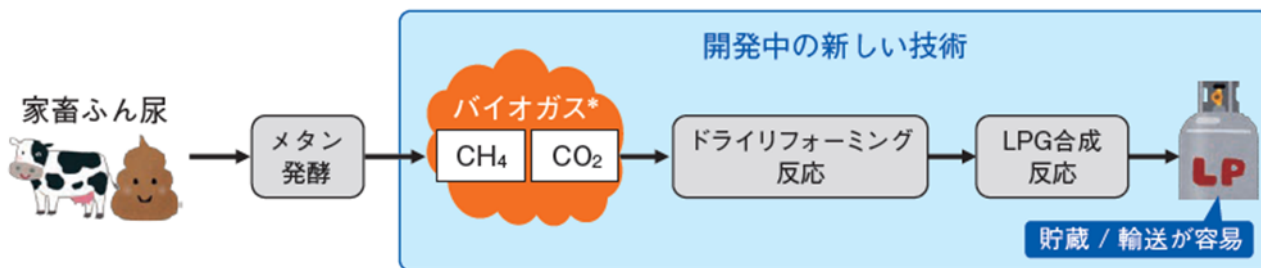


図2. 家畜ふん尿 LP ガスを製造するプロセス（概要）

引用先：<https://www.furukawa.co.jp/rd/review/fj141/O2.html>

【触媒の開発】

一般的に、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が、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）が反応中に発生する。また、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した。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、触媒を短期間で交換・再生しなければならない問題が発生した（図3）。

【新規構造触媒の開発】

これら触媒の課題を解決するため、同社と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）は、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ラムネ触媒[®]（注2）と称する新規構造触媒を共同開発した（図4）。ラムネ触媒[®]の特長は、①小さな細孔を持つ多孔質材料の中に金属粒子を包接すること、②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った。

（注2）同社は、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。

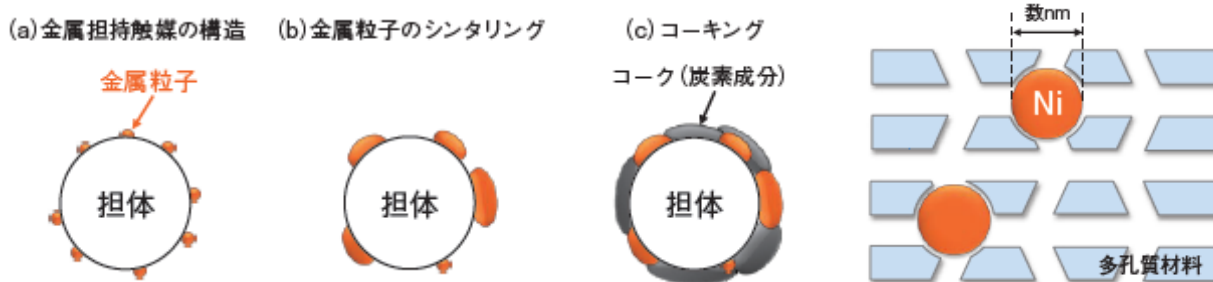


図 3. 担持触媒の構造、金属粒子のシンタリング、コーキングのイメージ図

図 4. ラムネ触媒[®]の構造（イメージ）

引用先：<https://www.furukawa.co.jp/rd/review/fj141/O2.html>

【ラムネ触媒[®]の構造分析】

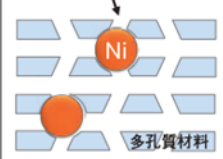

同社は開発したラムネ触媒[®]の試作を行い、その構造分析を行った。試作触媒の断面を切り出し、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型蛍光 X 線分光法（EDX）を用いて断面元素分析を行い、透過電子顕微鏡（TEM）を用いて断面観察を行った。断面元素分析の結果、触媒内部から Ni 元素が検出された。撮影した断面 TEM 画像を用い、Ni 粒子を任意に 100 個以上選択し、それぞれの粒径を測定して最頻度粒径を算出した。その結果、この試作触媒に含まれるニッケルの最頻度粒子径はおよそ 4 nm であることを確認した。しかし、TEM では原理的に試料中の局所的な情報しか得ることができないので、触媒全体に含まれる 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 粒子の観察をした。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、近似で 2～3nm 粒径を得た。

【ラムネ触媒[®]の触媒性能】

ラムネ触媒[®]を用いたドライリフォーミング反応試験を行った結果、反応後の触媒の評価結果を表 1 に示した。比較品である 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。この結果から、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持っており、良好な触媒活性と寿命を両立していることを確認した。

なお、1 段目のドライリフォーミング反応の結果のみを示したが、2 段目の反応についても同社で開発中の触媒が良好な特性を得ることを確認した。

表 1. ドライリフォーミング反応後触媒の分析結果

		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)

引用先：<https://www.furukawa.co.jp/rd/review/fj141/O2.html>

【グリーンLP ガスが地域社会へ貢献】

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。また、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寄与できることから、地域社会の自立に貢献する。



図5. グリーンLP ガスが創出する新しい地域社会

引用先：<https://www.furukawa.co.jp/rd/theme/O1lpgas.html>

【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ため、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ができれば、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）にもなる。一般社会に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れば、一般住民に寄り添った先進的な技術と考えられる。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ものと考え、本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。

専門家による目利きコメント

取り扱いが容易な LP ガスをバイオガスから生成する合成燃料として注目される技術で、災害時の BCP 対応にも役立つことが期待できる。グリーン LP ガスサプライチェーンの中で、既存の流通網を活用することも重要であり、合成燃料の課題である低コスト化実現にも貢献すると思われる。

お問い合わせ

古河電気工業株式会社

お問合せ窓口

E-mail: fec.fws-sales@furukawaelectric.com