

二酸化炭素からのメタンガス合成

広島大学

先進機能物質研究センター

特任助教 宮岡 裕樹

● プレゼン技術の概要

低炭素社会実現のために、新たな燃料合成技術が求められている。本技術では、二酸化炭素を原料ガスとして用いて、天然ガスの主成分として知られるメタンガスを合成するものである。

● 従来技術・競合技術との比較

水素ガスと一酸化炭素を原料として、合成ガスを生成する技術は広く知られているが、二酸化炭素を用いた合成燃料の生産技術はこれまであまり考えられていない。

● プレゼン技術の特徴

- ・二酸化炭素からのメタンガス合成
- ・低炭素社会実現
- ・メカノケミカル反応を用いた合成燃料

● 想定される用途

- ・エネルギー輸送
- ・二酸化炭素の固定化
- ・エネルギー貯蔵

二酸化炭素からのメタンガス合成

広島大学 先進機能物質研究センター
特任助教 宮岡 裕樹
准教授 市川 貴之
教授 小島 由継

- 研究背景
- 新技術のコンセプト
- 新技術の基となる研究成果・技術
- 従来技術とその問題点
- 新技術の特徴・従来技術との比較
- 想定される業界
- 実用化に向けた課題
- 企業への期待

研究背景

化石燃料の消費にともなう

二酸化炭素濃度の上昇

化石燃料資源の枯渇



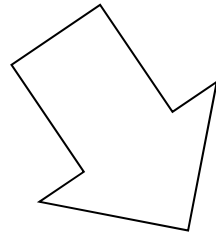
現在～近未来

環境問題



将来

エネルギー問題

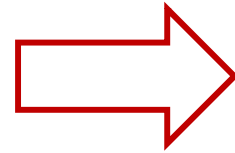


2020年までに温室効果ガス排出量を
25%削減(1990年比)

研究背景

経済発展をともなって**2020年までに25%削減**するために

1. 省エネ型ライフスタイル
2. **自然エネルギー利用**
3. 排出枠の取引



変動する自然エネルギー
を現状のライフスタイルに
取り込むことは困難

現状の電気エネルギー・化石燃料利用社会から



電気エネルギー・**水素エネルギー利用社会へ**

(大量貯蔵・長距離運搬が可能)

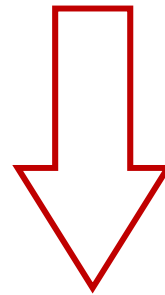
研究背景

水素エネルギー利用社会実現に向けて

1. 燃料電池利用技術の確立
2. **水素貯蔵・輸送技術の確立**
3. 水素安全利用技術の確立

- **インフラの建設**
- **水素製造法**
- **水素輸送法**

早期実現困難？



化石燃料系の合成燃料をつくることはできないか？

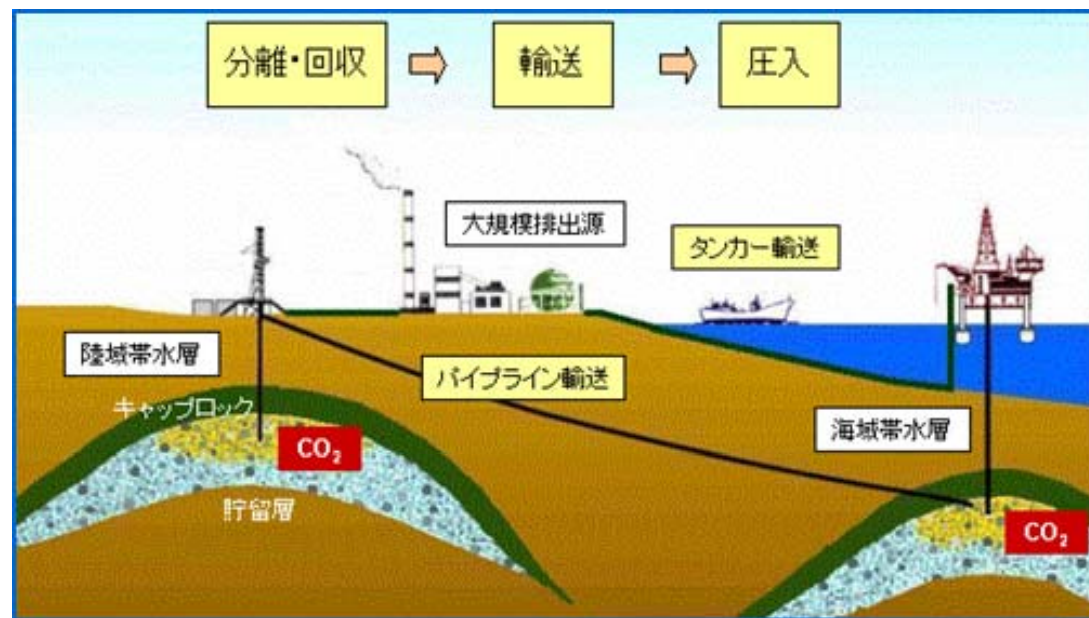
研究背景

経済発展をともなって**2020年までに25%削減**するために

4. 二酸化炭素分離・貯留(CCS)

二酸化炭素分離技術は確立されているが、貯留は

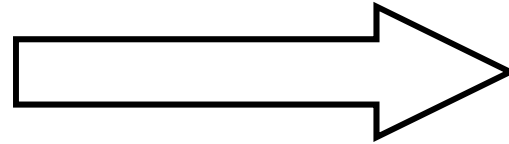
1. 海洋投棄
(ロンドン条約により禁止)
2. 油田・ガス田の穴
3. 海底下の地底
(日本では現実的だが...)



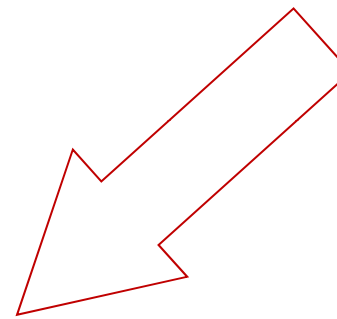
研究背景

自然エネルギー

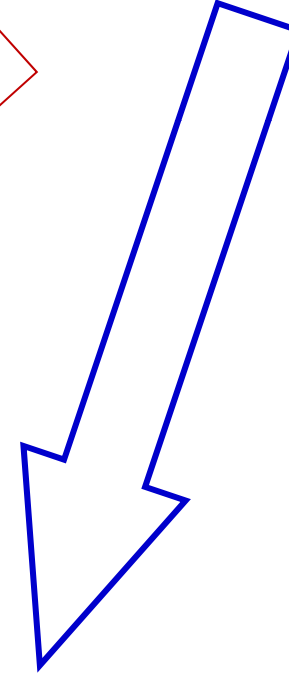
- 水力
- 風力
- 太陽光
- 太陽熱
- 潮力
- 地熱



水素・電力



水素利用社会？



合成燃料としての炭化水素(化石燃料)利用社会

(天然ガス仕様車の市場はすでに存在)

の実現は可能か？

新技術のコンセプト

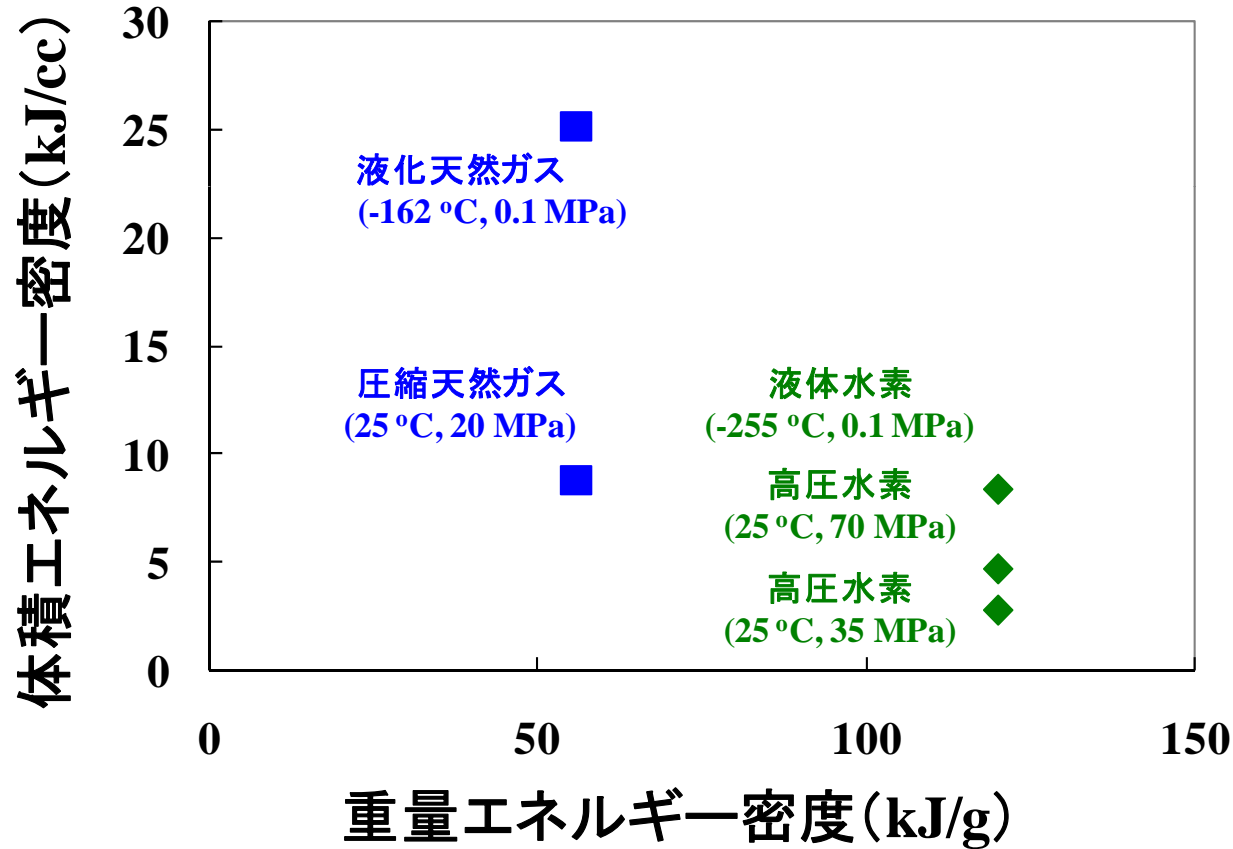


$M = \text{Li, Na, K}$

金属水素化物(MH)と二酸化炭素(CO_2)から天然ガスの主成分であるメタン(CH_4)を合成

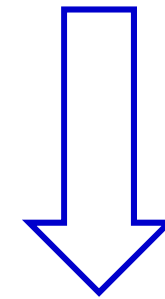
社会システムの大きな変革を伴わない
自然エネルギー利用社会を実現

新技術のコンセプト



圧縮水素: 超低温が必要
(-255°C)

液体水素: 超高压が必要
(700気圧)

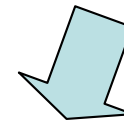
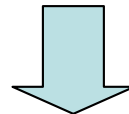


体積当たりの
エネルギー密度で
「水素」を凌ぐ

新技術の基となる研究成果・技術

ナノ複合材料合成技術の確立

水素化物 A + 水素化物 B + 触媒 + ...
プロトン系の水素 $H^{\delta+}$ + プロタイド系の水素 $H^{\delta-}$ 遷移金属
酸化物
塩化物



Planetary



Vibrating



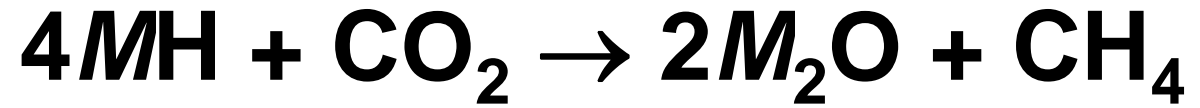
Freezer

最大圧力
(30MPa)
最高温度
(300°C)

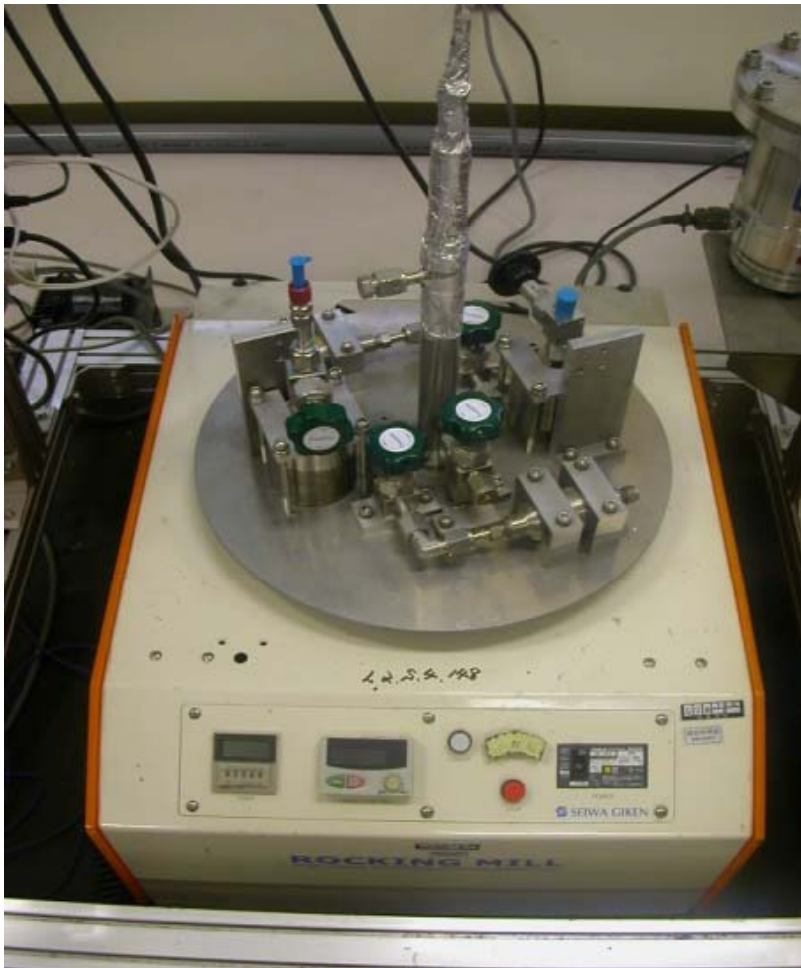
最大圧力
(1MPa)
最高温度
(-196°C)

極限反応(メカノケミカル法)により
ナノ複合水素貯蔵物質を作製

新技術の基となる研究成果・技術



$M = \text{Li, Na, K}$

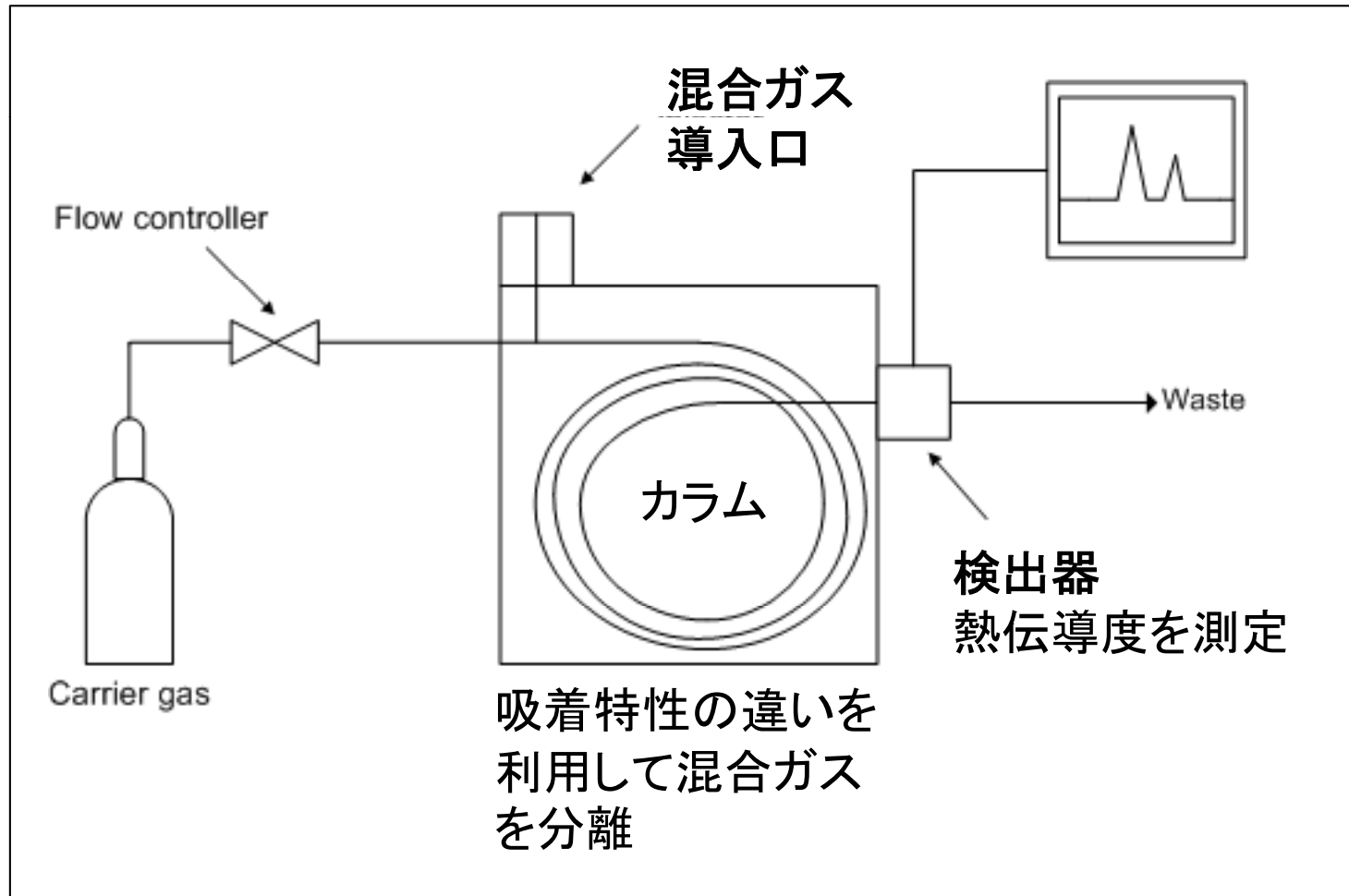


ボールミリング装置

1. MH をボールミリング処理により活性化して, CO_2 との反応性を評価
2. MH と CO_2 を容器に入れて, ボールミリング処理することにより反応性を評価(メカノケミカル反応)

新技術の基となる研究成果・技術

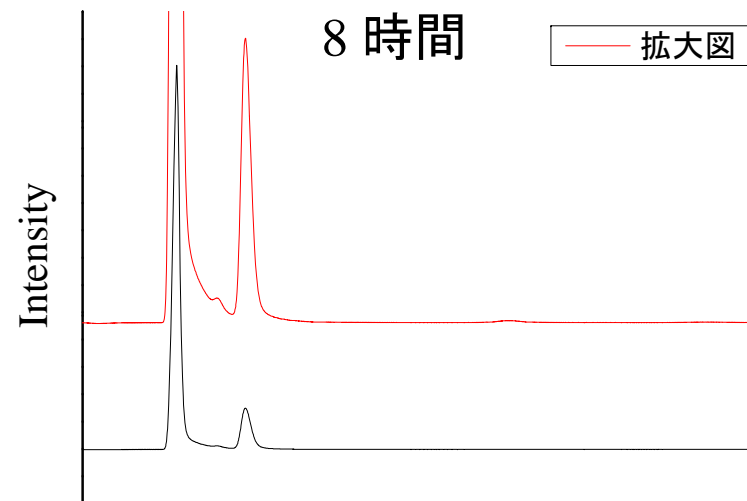
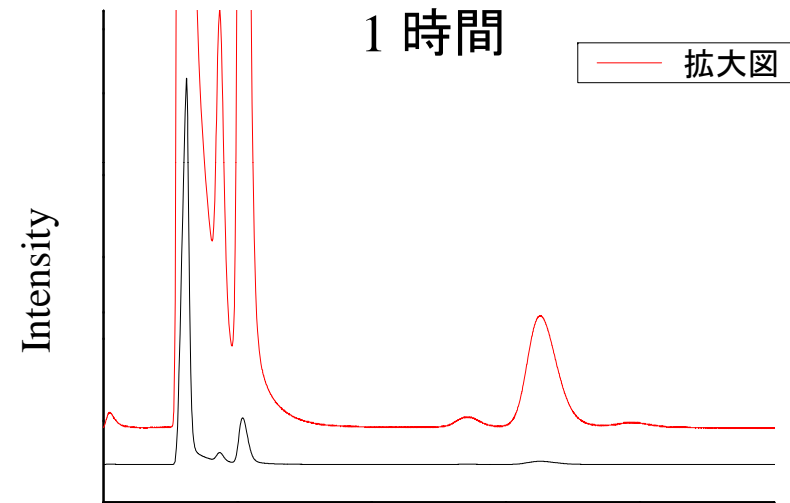
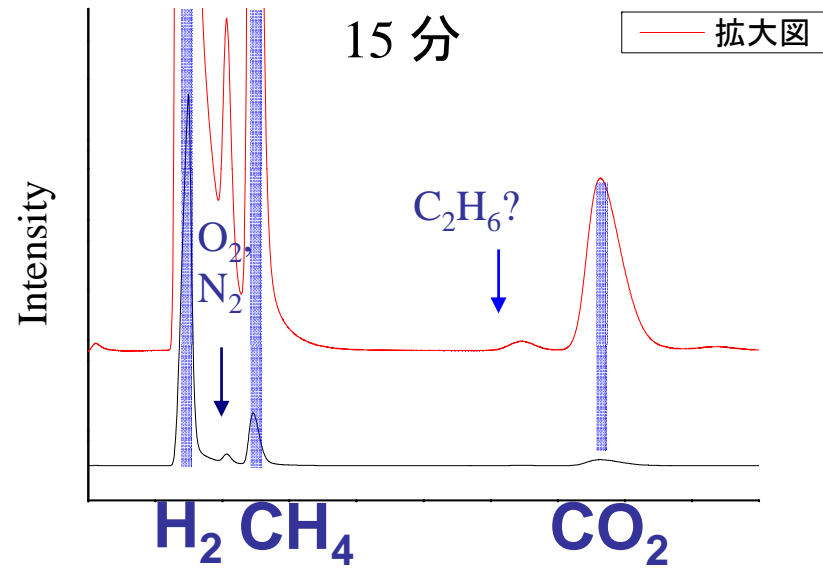
反応ガスの評価方法(ガスクロマトグラフィー)



CO₂, CH₄, その他のガスを定量評価

新技術の基となる研究成果・技術

各設定時間LiHをミリング処理した後CO₂と反応



1. 反応後にメタン(CH₄)と水素(H₂)が発生
2. ミリング処理時間が長いほど、残存するCO₂量が減少

新技術の基となる研究成果・技術

	Time	P (MPa)	Wt. (mg)	s/g	H ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	CH ₄ /H ₂
LiH	15min	1	300	3.735	35.8	12.0	8.3	33.6
	1h	0.1	300	37.35	77.7	16.0	0	20.6
	1h	1	300	3.735	25.7	11.5	4.6	44.7
	8h	1	300	3.735	43.7	18.0	0	41.4

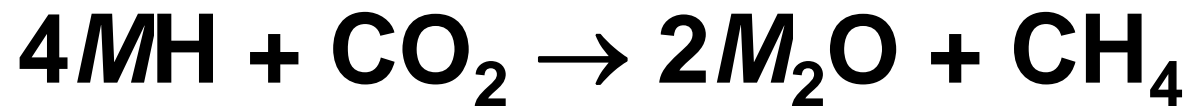
- ほぼ全量の二酸化炭素(CO₂)が水素(H₂)あるいはメタン(CH₄)に変換
- 長時間ミリングで活性化するほど, 反応性が高い
- 導入時のCO₂圧力が低いほどH₂の生成量が増加

新技術の基となる研究成果・技術

	Time	P (MPa)	wt. (mg)	s/g	H ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	CH ₄ /H ₂
NaH	15min	1	300	1.245	52.0	0.4	37.5	0.7
	1h	0.1	300	12.45	85.9	0	0	0
	1h	1	300	1.245	47.1	0.3	26.8	0.5
	1h	5	300	0.249	4.0	0.4	85.2	9.1
	8h	1	300	1.245	51.4	0.8	20.2	1.5

- LiHの場合と比較して, CH₄の生成割合が低い
- 導入時のCO₂圧力が低いほど, LiHの場合と同様に反応性が高く, H₂の生成量が増加

新技術の基となる研究成果・技術



$M = \text{Li, Na, K}$

100%ではないが、

CO₂からCH₄が合成可能であることを確認

予想される副反応



触媒等で反応パスを制御する必要がある

従来技術とその問題点

化石燃料を原料としない**炭素系合成燃料**として、

1. 発酵技術を利用したバイオマス燃料
(バイオマスエタノール)
2. FT(フィッシャー・トロプシュ)反応により
COと水素から炭化水素を合成

問題点

バイオマス資源を日本の1次エネルギー量
に換算した場合、高々10%程度でしかない

従来技術とその問題点

二酸化炭素を原料とした合成燃料として、

メタン発酵技術を利用した燃料合成

問題点

発酵に長時間(数10～数100年)を要する

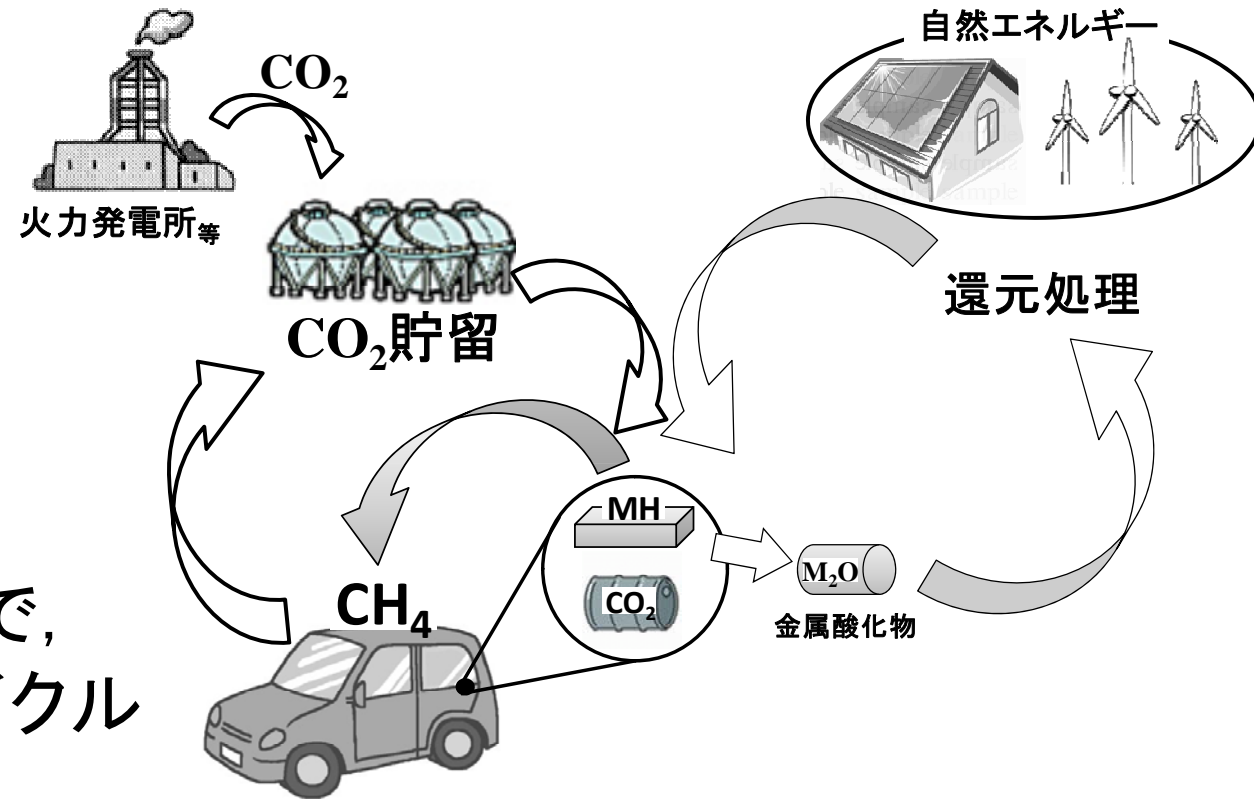
新技術の特徴・従来技術との比較

- 現在の技術で分離されたCO₂の使用方法として、地下貯留では無く天然ガスの主成分であるメタン(CH₄)へと変換可能である。
- 本技術の適用により、CO₂の削減だけでなく、市場で消費されている天然ガス(メタン)、すなわちエネルギーへと変換することにより、カーボンニュートラルのエネルギー利用が可能となる。

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、 CO_2 の排出が局在化されている、天然ガス改質水素製造所や、今後施設数増加が予想される石炭火力発電所に、 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ 変換工場を併設すると効果的である。

- 日照条件の良い砂漠や風況の良い地域で得られる自然エネルギーを用いて CH_4 を製造し、2次エネルギーとしての「天然ガス」を輸入することで、自然エネルギー利用のサイクルを確立すると効果的である。



想定される業界

- 利用者・対象

CO₂排出が局在している工場を有する, 石炭火力発電所や水素製造所を有する会社

- 市場規模

天然ガス市場および石油市場に置き換わり得る
→都市部(都市ガス網)および数千万台規模の自動車市場に密接に関係

実用化に向けた課題

- 現在, MH と CO_2 の反応で CH_4 が生成しうることが、明らかにになっているが、反応率をさらに向上する必要がある。
- 反応後に生成する副生成物である酸化物 (M_2O)を如何に還元するかという課題が残っている。(熔融塩電解で還元可能?)
- 輸送のために、生成した CH_4 を高効率に圧縮あるいは液化する技術を確立する必要がある。

企業への期待

- 未解決の酸化物還元については、自然エネルギーを利用した熔融塩電解の技術で解決するものと思われる。
- 二酸化炭素の分離技術を持つ企業との共同研究を希望。
- また、CCSを具体的に実施しようと考えている企業、自然エネルギー利用分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : メタンの製造方法
- 出願番号 : 特願2009-132997
- 出願人 : 広島大学
- 発明者 : 小島由継、市川貴之

お問い合わせ先

広島大学

- 先進機能物質研究センター 市川 貴之
TEL 082-424-5744
FAX 082-424-5744
e-mail tichi@hiroshima-u.ac.jp