

## 研究論文

## 鉄触媒を用いたメタン分解による水素製造

濱口裕昭\*1、福岡修\*2、青井昌子\*1、山口梨斉\*1

## Hydrogen Production by Methane Decomposition over Iron Catalyst

Hiroaki HAMAGUCHI\*1, Osamu FUKUOKA\*2,  
Masako AOI\*1 and Rise YAMAGUCHI\*1

Industrial Research Center\*1 Research Support Department\*2

二酸化炭素を排出しない水素の製造法としてメタン直接分解を検討した。酸化マンガンを担持した鉄触媒は触媒活性が低いのにに対して、アルミナに担持した鉄触媒は高い触媒活性を示した。アルミナ担持鉄触媒に対して反応温度 650°C~850°Cでメタン分解反応を行った結果、790°Cで見かけの活性化エネルギーが変化した。In-situ XAFS 測定を行った結果、 $\alpha$ -Fe が  $\gamma$ -Fe に変態したことが確認され、見かけの活性化エネルギーの変化は鉄の構造変化によると推察された。合金元素等の添加により鉄触媒の変態温度をコントロールすることで更なる触媒の高性能化が図れる可能性が示唆された。

## 1. はじめに

水素は使用時に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギー源として注目を集めている。水素の製造法にはいくつかの手法があるが、現在の主流は化石燃料からの水蒸気改質反応及びガスシフト反応であり、二酸化炭素を排出することが課題となっている。大規模な排出源に対しては地中、水中などへ二酸化炭素を封じ込め回収・貯蔵する技術の検討が行われているが、設備が大型となるため中小規模の排出源への適応は難しい。

メタンの直接分解は生成物が水素と固体状の炭素であり、大気中に二酸化炭素を排出しない利点がある。そこで、本研究ではメタン直接分解反応のための触媒について、触媒活性を向上するための条件について検討した。メタン直接分解に活性を示す触媒として、鉄、ニッケル、コバルト等の金属種や炭素材料が知られているが<sup>1), 2)</sup>、本研究では安価な鉄触媒を用いて、担体の影響や反応温度の影響について検討を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 触媒調製

金属鉄(powder, -325mesh 99.9+% Aldrich Chemical Company, Inc.)と金属アルミニウム(chip 99.99% ナカライテスク(株))または金属マンガン(poder 1-5 micron 99.98% A Division of New Metals & Chemicals Ltd)を1:1の重量割合で混合し、塩酸(特級 和光純薬(株))で溶解した。得られた溶液を蒸発乾固し、乳鉢で粉碎した後に600°Cで大気焼成したものを触媒として用いた。以

後、鉄とアルミニウムから作製したものを Fe-Al、鉄とマンガンを作製したものを Fe-Mn と表記する。また金属鉄をそのまま触媒として用いたもの(以後 Fe-と表記)についても検討を行った。

## 2.2 触媒のキャラクタリゼーション

各触媒のキャラクタリゼーションとして X 線回折(XRD)(Mini Flex 600 (株)リガク)、窒素吸着による比表面積測定(BELSORP-max マイクロトラック・ベル(株))、走査電子顕微鏡(SEM)(JSM-6510A 日本電子(株))による観察を行った。またメタン分解反応後の触媒についても XRD、SEM 観察を行った。メタン分解反応により生成した炭素についてはラマン分光分析(NRS-5100 日本分光(株))を行い炭素の結晶性について検討した。

## 2.3 メタン分解反応

メタン分解反応は固定相流通式反応装置(BELCAT II マイクロトラック・ベル(株))を用いた。図 1 のように触媒を二重管の底部に配置した。触媒の前処理として水素雰囲気下で 600°C、30 分還元処理を行い、He によるパージを行った後に所定の温度まで反応炉を昇温し、メタンを 25 sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)で流通させた。反応温度は 650°C~850°Cとした。反応後の出口ガスは水素およびメタンのみと仮定し、熱伝導度(TCD)検出器を用いて定量した。

## 2.4 反応中の鉄触媒の状態観察

反応中の鉄触媒の状態観察のために、その場分析 X 線吸収微細構造(in-situ XAFS)測定を行った。あいちシ

\*1 産業技術センター 化学材料室 \*2 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室(現あいちシンクロトロン光センター)

ンクロトン光センターのビームライン BL5S1 にて**図 2** のような雰囲気制御セルを用い透過法で測定した。触媒は h-BN で希釈し  $\phi 10$  mm のペレットとした。また希釈剤のみではメタン分解活性を示さないことを確認した。ヘリウム雰囲気中で目的温度まで昇温した後、水素還元し、メタンを 25 sccm、He を 300 sccm の流量で流し、反応温度 700°C および 850°C で 80 秒おきに Fe K 吸収端近傍のクイック XAFS 測定を行った。また標準試料として鉄箔 ( $\alpha$ -Fe)、ステンレス鋼 SUS304 ( $\gamma$ -Fe)、四酸化三鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、酸化鉄(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を室温で透過法にて測定した。

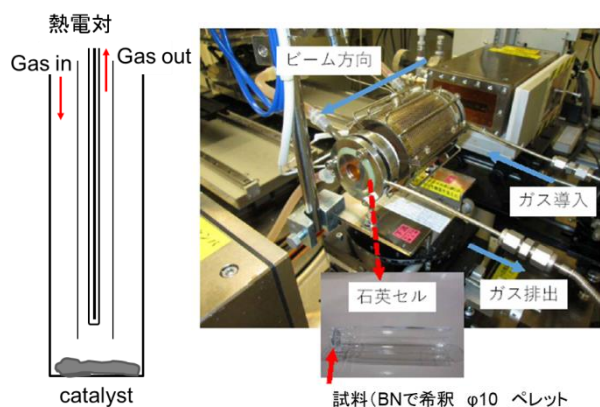


図 1 反応管

図 2 in-situ セル

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒の SEM 像及び Fe K $\alpha$  線の EDS マッピング像を**図 3** に示す。Fe-Al は複雑な構造の鉄粒子の存在が観察されたのに対し、Fe-Mn は表面が平滑な鉄粒子が観察された。BET 比表面積の測定結果は Fe-Al は  $111 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Fe-Mn は  $<0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、Fe は  $0.27 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

水素還元後の触媒の XRD 測定結果を**図 4** に示す。水素還元後、いずれの触媒も鉄は還元されて金属状態になっていることが確認され、また Al、Mn はそれぞれ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MnO の状態で存在していることが確認された。

#### 3.2 各触媒のメタン分解特性

**図 5** にそれぞれの触媒の 850°C でのメタン分解反応を行った結果を示す。触媒量は鉄量として Fe-Al 22 mg、Fe-Mn 19 mg、Fe- 17 mg である。鉄を加えていない Al、Mn のみでは水素の生成はほとんど認められなかった。反応開始直後の転化率が高く見えるのは、パージガスであるヘリウムの影響による。反応初期は Fe-Al が最も転化率が高く Fe-Mn、Fe-の転化率は低くなった。これは触媒の比表面積による影響であると考えられる。Fe-Al は反応の経過とともに転化率が著しく減少する傾

向がみられており、これは生成炭素により触媒表面が覆われた影響だと推察される。Fe-Mn も時間と共に転化率が減少しているのに対して、Fe-は時間が経過すると共に転化率が増加する傾向を示した。

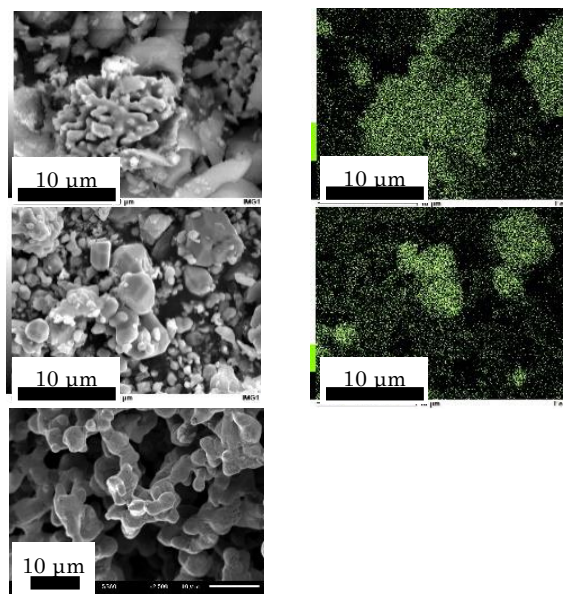


図 3 SEM 像及び Fe-K $\alpha$  の EDS マッピング像  
上 : Fe-Al 中 : Fe-Mn 下 : Fe-

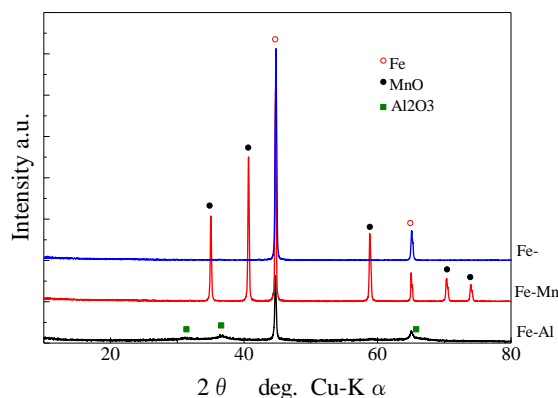


図 4 水素還元後の各触媒の XRD パターン

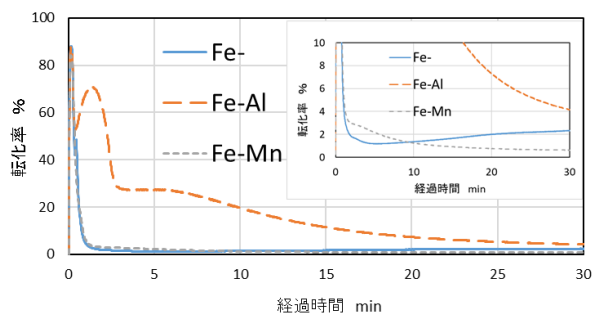


図 5 各触媒のメタン転化率 図中グラフは低転化率領域の拡大

反応後の Fe-の SEM 観察による二次電子及び反射電子像を**図 6** に示す。析出した炭素中に Fe-Al、Fe-Mn ではほとんど見られなかった、数 nm~数十 nm 程度の

鉄の微粒子が多く観察された。反応中に鉄が触媒表面から剥離、微細化されることにより反応点が増加し、転化率が減少せず増加したものと考えられる。

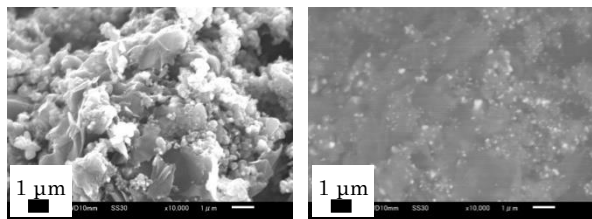


図 6 反応後の Fe- 左：二次電子像 右：反射電子像

図 7 に反応後の触媒の XRD 測定結果を示す。いずれの触媒上にも炭素の析出が確認された。Fe-Al、Fe-Mn からは  $\alpha$ -Fe と共に  $\text{Fe}_3\text{C}$  も検出された。一方、Fe-の反応後には  $\text{Fe}_3\text{C}$  はほとんど検出されず、 $\alpha$ -Fe が検出された。反応後、室温までの冷却速度はいずれの触媒もほぼ同じであり、冷却過程での相変化では説明が出来ない。つまり、このような違いが現れたことは、時間経過による触媒性能の低下と鉄の結晶状態の変化について関連がある可能性が考えられる。

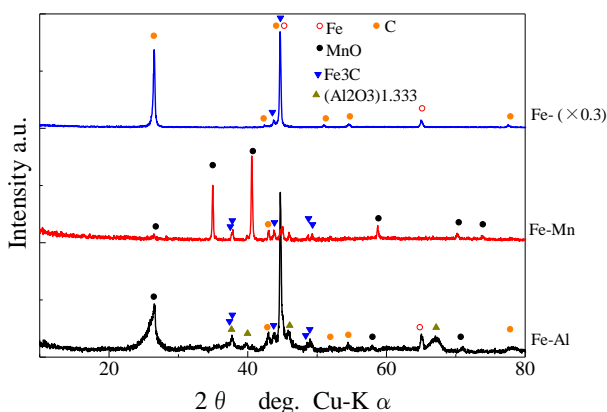


図 7 反応後の各触媒の XRD パターン

### 3.3 Fe-Al の反応温度依存性

最もメタン分解活性が高かった Fe-Al 触媒について、反応温度の影響について検討した。図 8 に各温度でのメタン分解反応の結果を示す。いずれの温度でもメタン転化率は時間とともに増加した後、減少に転じた。反応により生じた炭素は鉄中へ固溶、拡散及び鉄上へ析出する。反応初期にメタン転化率が増加することは、炭素の固溶、拡散により鉄の状態が変化することに起因すると考えられる。その後、メタン転化率が減少に転ずるのは、析出した炭素によって反応点が減少することに起因すると考えられる。反応温度が高いほど、早い段階でより多くの炭素が生成するため、短い経過時間で転化率が減少に転じた。各温度で最も高い転化率を示した値を表 1 に示す。

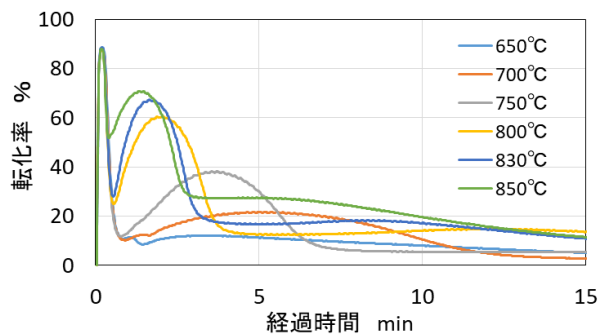


図 8 各温度での Fe-Al のメタン転化率

表 1 Fe-Al の各温度での最高メタン転化率

| 温度(°C) | 650  | 700  | 750  | 800  | 830  | 850  |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 転化率(%) | 11.9 | 21.7 | 37.9 | 60.5 | 66.9 | 70.3 |

転化率に関わらず触媒上には十分なメタンが供給されていると仮定し、最高転化率を示した時間の水素生成速度の対数を絶対温度の逆数に対して図 9 にプロットした。プロットの傾きは 790°C 付近を境に変化し、メタン分解反応の見かけの活性化エネルギーが変化していることが分かる。このことから 790°C を境に鉄の構造の変化や別の反応経路を経由していることが考えられる。

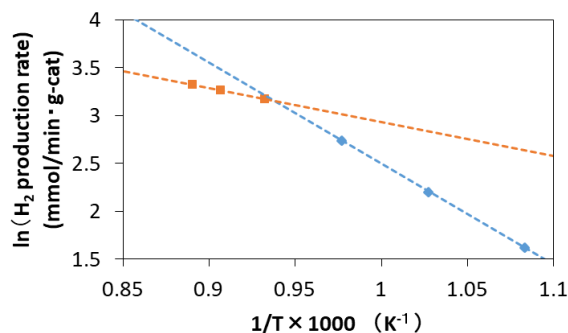


図 9 水素生成速度の対数と温度の逆数の関係

標準試料の Fe K 吸収端近傍の XAFS 測定結果(室温)を図 10 に示す。また 700°C 及び 850°C でのメタン分解時の Fe K 吸収端近傍の in-situ XAFS の結果を図 11、図 12 に示す。700°C の反応では鉄の状態が反応中にほとんど変化せず、 $\alpha$ -Fe のままであった。850°C では反応開始直後から吸収端近傍のスペクトルが変化した。これは生成炭素が鉄中を拡散し、 $\alpha$ -Fe から  $\gamma$ -Fe への変態が起きているためである。等吸収点が存在しないことより、同時に少量の  $\text{Fe}_3\text{C}$  等の炭化物の生成も起きていると考えられる。また反応後、室温での測定では再び  $\gamma$ -Fe から  $\alpha$ -Fe に戻ることも確認された。このことより 790°C で見かけの活性化エネルギーが変化したことは 790°C を境に反応中の鉄の状態が  $\alpha \rightarrow \gamma$  へと変化したためと示唆

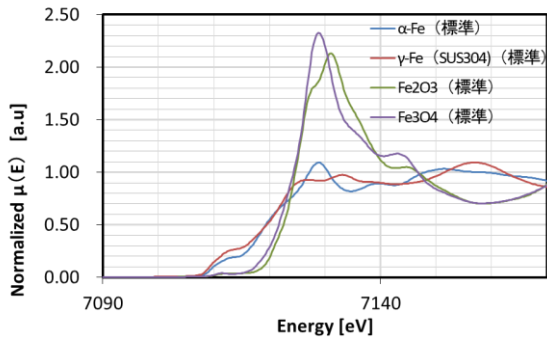


図 10 標準試料の Fe K 吸収端近傍の XANES

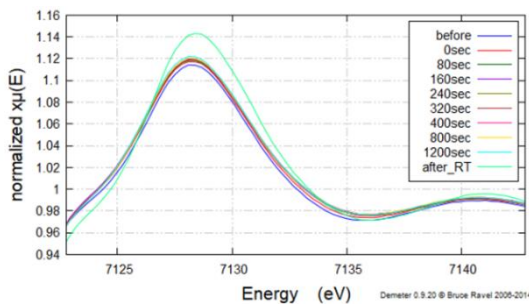
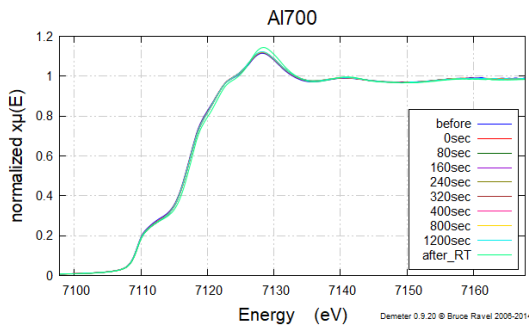


図 11 700°C の Fe K 吸収端近傍の in-situ XANES

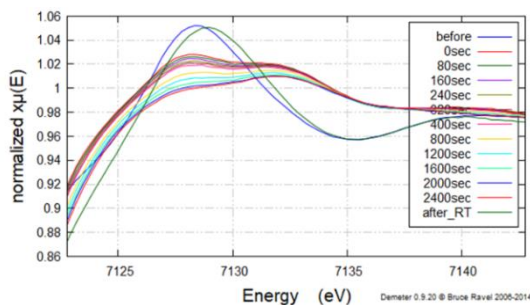
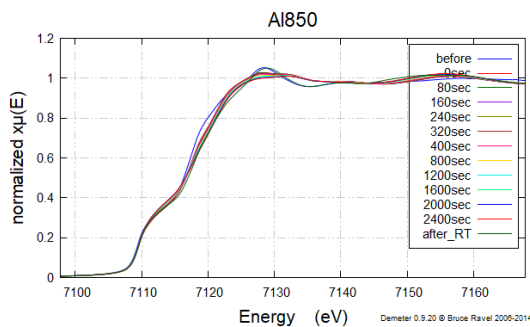


図 12 850°C の Fe K 吸収端近傍の in-situ XANES

された。見かけの活性化エネルギーが変化する温度が鉄の共析温度より高くなった原因として、鉄中に Al が固溶しており、 $\alpha$ -Fe が安定化された可能性<sup>3)</sup>や、メタン分解が吸熱反応であるため、触媒表面の実際の温度が測定温度よりも低くなっている可能性がある点などが挙げられる。鉄を他元素と合金化し変態温度を制御することで目的温度での反応を促進できる可能性が示された。

### 3.4 ラマン分光分析による生成炭素の結晶性評価

反応後の各触媒に付着している生成炭素の結晶性評価のためにラマン分光分析を行った。それぞれの触媒について測定箇所を変え 3 測定を行った。G バンドと D バンドの比率について検討したが、測定箇所により G/D 比が大きく異なる結果となった。例として Fe-Al の 800°C での測定結果を図 13 に示す。反応中の触媒は炭素の拡散、析出により時間と共に変化すること、また触媒の位置によりメタン濃度、水素濃度が異なることなどが原因となり、測定箇所により結晶性が一定していないと考えられる。

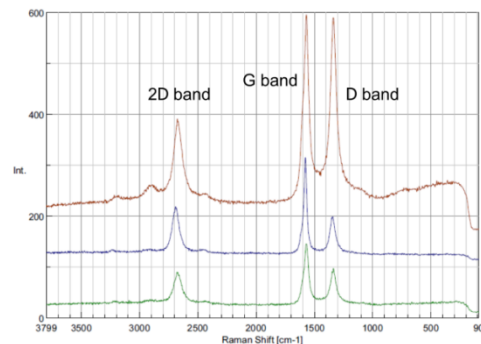


図 13 Fe-Al 800°C での生成炭素のラマン分光スペクトル

## 4. 結び

本研究の結果は、以下のとおりである。

- (1) メタン分解反応を Fe-Al、Fe-Mn、Fe-を触媒として検討した結果、Fe-Al が高い活性を示し、メタン転化率は主に表面積に依存していると考えられた。
- (2) Fe-Al、Fe-Mn は反応経過と共に活性が低下したが Fe-は鉄が微細化し反応経過と共に活性が向上した。
- (3) Fe-Al は 790°C で見かけの活性化エネルギーが変化した、それは鉄の変態によることが示唆された。

## 文献

- 1) Hazzim F. Abbas, W.M. A. Wan Daud: *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 1160(2010)
- 2) U. P. M. Ashik, W. M. A. Wan Daud, Hazzim F. Abbas: *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **44**, 221(2015)
- 3) 石田清仁, 西沢康二: 日本金属学会誌, **36**, 270(1972)