



鉄系触媒を用いたメタン直接改質反応による SDGs への取り組み

Efforts for SDGs by Direct Methane Reforming (DMR) Reaction with Iron-Based Catalysts

河瀬 俊介¹, 河合 一誠², 松井 敏樹³

¹ 戸田工業株式会社 生産技術本部

² 同 創造本部

³ 同 事業支援推進室 副室長

Shunsuke KAWASE¹, Kazushige KAWAI², Toshiki MATSUI³

¹Production Technology Division, Toda Kogyo Corporation, JAPAN

²Research & Development Division, Toda Kogyo Corporation, JAPAN

³Deputy Department Manager, Business Coordinate Department, Toda Kogyo Corporation, JAPAN

抄 録

メタン直接改質 (DMR) 反応は、メタンを原料として鉄系触媒等の存在下で“ターコイズ水素”およびカーボンナノチューブ (CNT) 等の炭素材料を生成させるクリーンな反応であり、カーボンニュートラル社会に貢献可能なプロセスである。本稿では、我々が新規合成した高活性鉄系触媒を用いて各種 DMR 反応条件下で生成させた水素および CNT の特性について紹介する。

ABSTRACT

The Direct Methane Reforming (DMR) reaction is a clean reaction which forms “Turquoise hydrogen” and carbon materials of carbon nanotubes (CNTs) and so on using methane gas with iron-based catalysts etc., and it will be a process that can contribute to a carbon-neutral society. We will introduce the properties of hydrogen and CNTs created by various reaction conditions of DMR with the high-activity iron-based catalysts which are newly synthesized by us.

1 はじめに

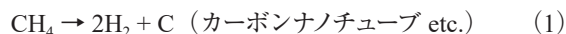
2017年12月26日に日本の「水素基本戦略」が取りまとめられ、2050年を視野に入れた水素社会実現に向けて将来目指すべき姿や目標として官民が共有すべき方向性・ビジョンが示された(再生可能

エネルギー・水素等関係閣僚会議, 2017)。その中で、水素は炭素分を含まず燃焼時に二酸化炭素 (CO₂) を排出しないという環境特性はもちろんのこと、エネルギーキャリアとして再生可能エネルギー等を貯め、運び、利用することができる特性(貯蔵性、可搬性、柔軟性)を有しており、海外の豊富な再生可

能エネルギー資源や未利用エネルギー資源、CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) 適地等を活用することが可能となるため、エネルギー資源の乏しい日本にとって、水素はエネルギー安全保障と温暖化対策の切り札となり得ると述べられている。

その水素社会の実現に向けた基本戦略の一つとして、低コストな水素利用の実現が挙げられており、海外の安価な未利用エネルギーと CCS を組み合わせ、または安価な再生可能エネルギーからの大量水素の調達を基本アプローチとしながら、2030年頃に年間30万t程度の水素の調達と30円/Nm³程度の水素コストの実現を目指し、将来的に20円/Nm³程度までコスト低減し、環境価値も含めて既存のエネルギーコストと同等のコスト競争力を実現することを目指すとしている。

現在実用化されている水素製造技術は、大きく分けて水電解、副生ガス精製、および水蒸気改質法等の改質精製の3つである(環境省, 2022)。その改質精製技術の一つにメタン直接改質(DMR: Direct Methane Reforming)法がある。DMR法は、メタンを原料としてFe, Co, Ni等の金属触媒粒子を用いて熱分解させ、水素とカーボンナノチューブ(CNT)等の固体炭素を生成するクリーンな反応((1)式)である。このDMR反応は、現在工業的に広く用いられている水蒸気改質法((2)式)と比較した場合、メタン1分子当たりの水素生成量は1/2であるものの、水素生成に伴う直接的なCO₂の発生がない、すなわちCO₂フリーな反応となり、得られる水素はターコイズ水素と呼ばれる(Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, 2020)。一方、水蒸気改質法で得られた水素は、CCS技術を用いればブルー水素、そうでなければグレー水素に位置付けられる。



また、DMR法で得られたCNTをカーボンブラック等の他炭素材料の代替として利用すれば、さらなるCO₂削減が期待できる。すなわち、DMR反応技術は、CO₂フリーのクリーンな水素製造と高機能なCNT製造の両立を可能とするSDGsおよびカーボンニュートラル実現に貢献可能な技術であると言える。本稿では、鉄系触媒によるDMR反応で得られる水素およびCNTの特性について紹介する。

2 鉄系触媒によるDMR反応メカニズム

メタン等の炭化水素を熱分解させて水素やCNTを生成させる反応においては、Fe, Co, Niの主触媒元素とAl, Si, Mg等の助触媒元素から構成された触媒等が用いられる(Colomer et al., 2001; Li et al., 2001; Shukrullah et al., 2019)。図1に主触媒となるヘマタイト(α-Fe₂O₃)粒子と、助触媒となるアルミナ(Al₂O₃)粒子を複合化して用いた場合のDMR反応メカニズムの概念図を示す。DMR触媒による水素とCNTの生成メカニズムは次のような反応を考えている(Wirth et al., 2009; 東野ら, 2009)。

- a) 助触媒であるアルミナ粒子表面上の活性点にメタン分子が吸着し、ラジカル分子(CH_x・)と水素に分解する(STEP①)。
- b) アルミナ粒子表面で生成したラジカル分子が近傍の主触媒となるヘマタイト粒子に移動し、ヘマタイト粒子はラジカル分子との反応で金属Fe粒子に還元される(STEP②)。
- c) 次いで、金属Fe粒子表面でラジカル分子が反応

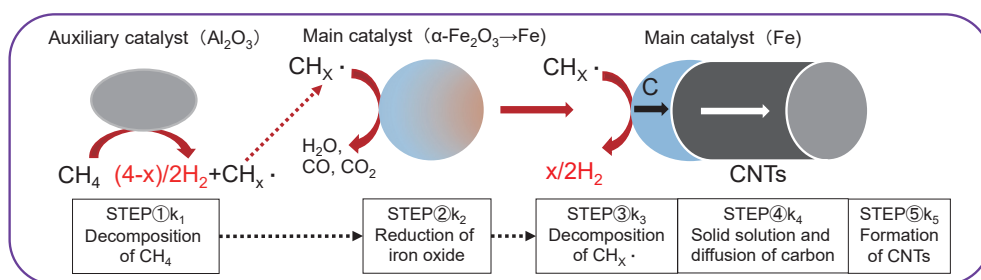


図1 ヘマタイト/アルミナ複合触媒によるDMR反応メカニズム概念図

Fig. 1 Schematic diagram of DMR reaction mechanism with α-Fe₂O₃/Al₂O₃ composite catalyst.

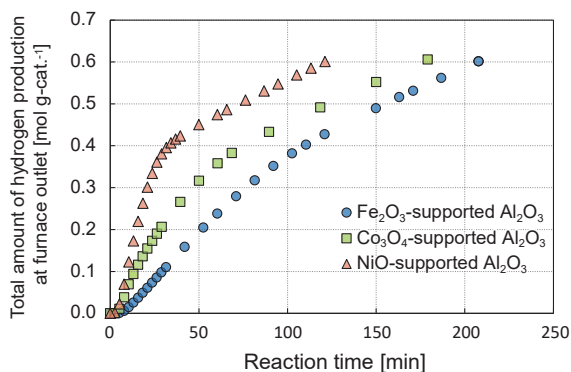


図2 各種複合触媒によるDMR反応時間と積算水素生成量の関係 (反応温度: 705°C, 原料ガス(13A)流量/触媒重量比: 0.67 L min⁻¹ g-cat.⁻¹)

Fig. 2 Relationship between DMR reaction time and total hydrogen production using various composite catalysts (Reaction temperature: 705°C, Ratio of flow rate of raw material gas (13A) to catalyst weight: 0.67 L min⁻¹ g-cat.⁻¹).

して炭素と水素を生成し (STEP ③), 生成した炭素は金属 Fe 粒子中にいったん固溶・拡散していく (STEP ④)。

- d) 金属 Fe 粒子中に固溶した炭素が過飽和状態になると金属 Fe 粒子表面から CNT として析出成長していく (STEP ⑤)。

尚, 上記反応における触媒の失活要因としては,

高温反応下のシタリングと, 金属 Fe 表面の炭化物形成が挙げられる。

3 DMR 触媒の組成設計

3.1 主触媒元素のスクリーニング

助触媒となる γ -Al₂O₃ (BET 150 m² g⁻¹) 粒子の表面に, 主触媒元素の Fe, Co, Ni の硝酸塩 (Al に対して 0.28 倍モル) を含浸させた後, 500°C, 120 min 焼成して α -Fe₂O₃, Co₃O₄ および NiO を担持させた Al₂O₃ 複合粒子を調製し, 小型バッチ式回転炉を用いて Fe, Co, Ni 触媒効果の比較を行った。これら 3 種類の複合粒子による DMR 反応時間と積算水素生成量の関係を図 2 に, 各種複合粒子を用いて得られた CNT の粉体特性を表 1 に, CNT の TEM 写真を図 3 に示す。

各主触媒元素の反応初期の水素生成速度は Ni > Co > Fe の順となり, 金属元素の易還元性との相関が見られた。Ni に関しては反応初期の水素生成量は高いものの, 時間経過に伴い顕著に生成量の低下が見られた。また, 生成した CNT については, BET 比表面積は Fe が最も大きく, 粉体抵抗に関しては Co が最も低い傾向が見られた。Ni の CNT については著しく BET が低く粉体抵抗も劣っていた。

表 1 各種複合触媒を用いて得られた CNT の特性 (積算水素生成量 0.6 mol g-cat.⁻¹ 到達時)

Table 1 Characteristics of CNTs obtained using various composite catalysts. (at total hydrogen production of 0.6 mol g-cat.⁻¹).

Characteristics	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	NiO/Al ₂ O ₃
BET specific surface area [m ² g ⁻¹]	178	166	110
Powder resistance [Ω cm (at 1 g cm ⁻³)]	0.037	0.027	0.075

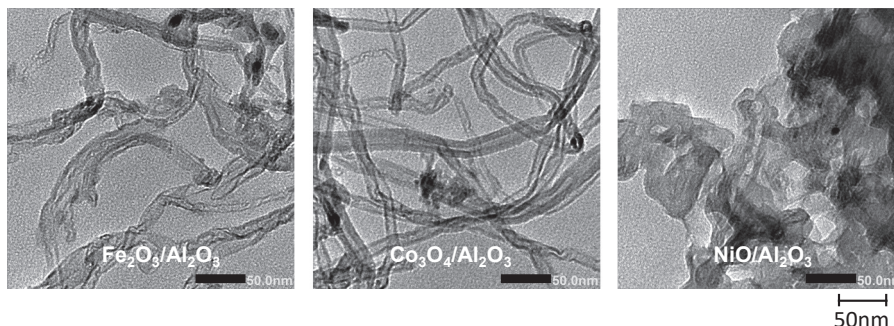


図3 各種複合触媒を用いて得られたCNTのTEM写真 (積算水素生成量 0.6 mol g-cat.⁻¹ 到達時)

Fig. 3 TEM photographs of CNTs obtained using various composite catalysts. (at total hydrogen production of 0.6 mol g-cat.⁻¹).

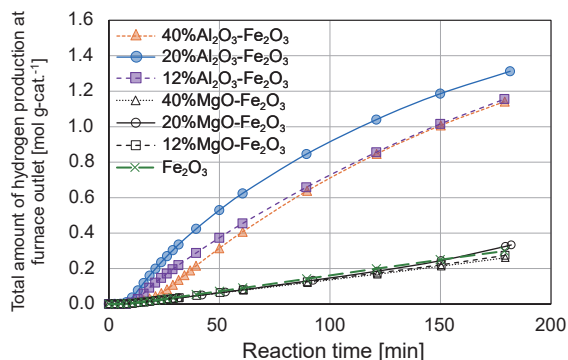


図4 各種鉄系触媒による DMR 反応時間と積算水素生成量の関係 (反応温度: 705°C, 原料ガス (13A) 流量 / 触媒重量比: 0.67 L min⁻¹ g-cat.⁻¹)

Fig. 4 Relationship between DMR reaction time and total hydrogen production using various iron-based catalysts (Reaction temperature: 705°C, Ratio of flow rate of raw material gas (13A) to catalyst weight: 0.67 L min⁻¹ g-cat.⁻¹).

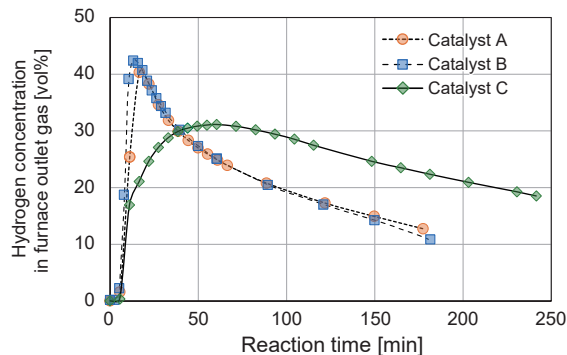


図5 各種触媒による DMR 反応時間と炉出口ガス中水素濃度の関係 (反応温度: 705°C, 原料ガス (13A) 流量 / 触媒重量比: 0.67 L min⁻¹ g-cat.⁻¹)

Fig. 5 Relationship between DMR reaction time and hydrogen concentration in furnace outlet gas using various composite catalysts (Reaction temperature: 705°C, Ratio of flow rate of raw material gas (13A) to catalyst weight: 0.67 L min⁻¹ g-cat.⁻¹).

3.2 助触媒元素のスクリーニング

主触媒となる α -FeOOH 粒子 (BET 87 m² g⁻¹) 表面に、助触媒として Al(OH)₃ または Mg(OH)₂ をそれぞれ Fe に対して 12, 20, 40 mol% を湿式反応で析出沈殿 (被覆) させた後、500°C で 120 min 焼成させることにより Al₂O₃, MgO を被覆した α -Fe₂O₃ 複合触媒を調製した。これら複合触媒を用いて小型バッチ式回転炉にて DMR 反応を行った際の反応時間と積算水素生成量の関係を図4に示す。

α -Fe₂O₃ 粒子表面に Al₂O₃ を被覆させることで水素生成量が顕著に上昇することが確認された。被覆量による反応初期の水素生成量は 20 > 12 > 40 mol% の順となり、被覆量 20% において積算水素生成量 (反応 180 min 後) が最も高い値を示した。一方、MgO の被覆については、水素濃度を高める効果は見られなかった。

3.3 触媒調製方法による反応特性への影響

DMR 触媒の高活性化を図るべく、主触媒元素 Fe と助触媒 Al との複合化方法について検討を行った。試料としては、物理混合法で調製した Co 含有酸化鉄 (α -Fe₂O₃) と Mg-Al 複合水酸化物の混合物 (触媒 A)、析出沈殿法で調製した Al 被覆酸化鉄 (α -Fe₂O₃) (触媒 B) および固溶法 (湿式合成法) で調製した Fe-Al 複合水酸化物 (触媒 C) を用いた。表2にこれら触媒の調製仕様を示す。尚、BET 比表面積は、触媒 A: 35 m² g⁻¹, 触媒 B: 83 m² g⁻¹, 触媒 C: 245 m² g⁻¹ であった。上記触媒を用いて小型バッチ式回転炉で DMR 反応を行った際の反応時間と炉出口ガス中の水素濃度の関係を図5に示す。

触媒 A と触媒 B については、反応初期の水素濃度は高いものの、時間経過に伴う著しい濃度低下が見られた。一方、触媒 C については、反応初期の

表2 各種触媒の調製仕様

Table 2 Specifications of various catalysts.

Sample name	Preparation method	Compositions	Composition molar ratio [-]
Catalyst A	Physical mixing method	Mixture of Co contained Iron oxide and Mg-Al composite hydroxide	Fe/Co/Mg/Al = 30/1/48/21
Catalyst B	Deposition-precipitation method	Al coated iron oxide	Fe/Al = 5/1
Catalyst C	Solid solution method (Wet synthesis method)	Al-Fe composite hydroxide	Fe/Al = 1/1

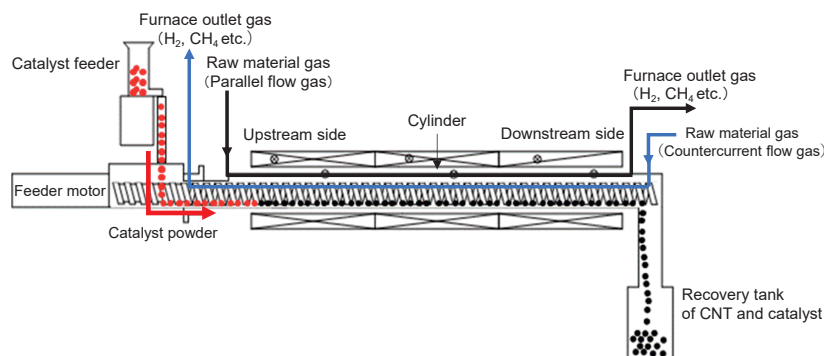


図6 小型連続式スクリーン炉の内部構造と触媒および原料ガスの流れ

Fig. 6 Internal structure and flow of catalyst and raw material gas in small continuous screw furnace.

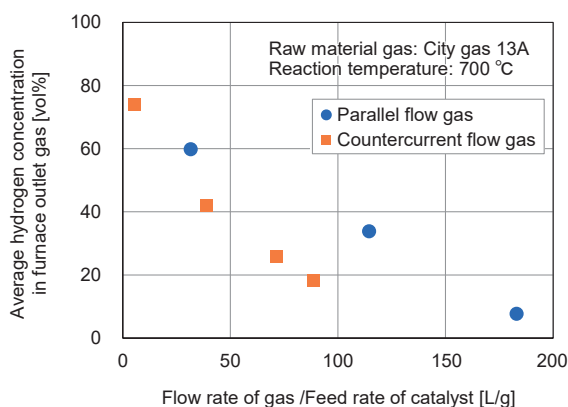


図7 原料ガス流向による原料ガス / 触媒比と炉出口ガス中水素濃度の関係

Fig. 7 Relationship between ratio of flow rate of raw material gas to feed rate of catalyst and hydrogen concentration in furnace outlet gas due to flow direction of raw material gas.

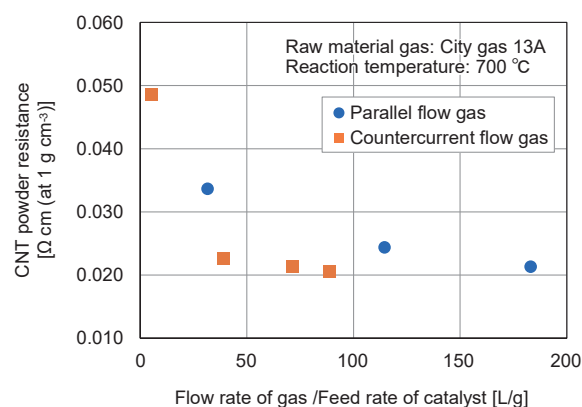


図8 原料ガス流向による原料ガス / 触媒比と生成CNTの粉体抵抗の関係

Fig. 8 Relationship between ratio of flow rate of raw material gas to feed rate of catalyst and powder resistance of generated CNTs due to flow direction of raw material gas.

水素濃度は低いものの、反応 40 min 以降は触媒 A、B に比べて高い水素濃度を維持していた。これは、触媒 C の高比表面積の効果だけではなく、Fe と Al がナノレベルで複合化されていることになり、主触媒となる金属 Fe 粒子のシタリングが Al 成分で抑制され、触媒活性の持続性が向上したものと考えている。

4 小型連続式スクリーン炉による DMR 反応仕様の検討

4.1 触媒供給量に対する原料ガス流量の比率および原料ガス流向と生成水素・CNT 特性との関係

小型連続式スクリーン炉の内部構造と触媒および原料ガスの流れを図 6 に示す。原料ガス流向による原料ガス / 触媒比（触媒供給量に対する原料ガス流量の比率）と炉出口ガス中水素濃度の関係を図 7 に、原料ガス / 触媒比と生成 CNT の粉体抵抗の関係を図 8 に示す。尚、触媒は前述の表 2 の触媒 A（Co 含有酸化鉄と Mg-Al 複合水酸化物の混合物）を用いた。

触媒供給量を増やす（原料ガス / 触媒比を小さくする）にしたがって、原料ガスの分解反応が進んで水素濃度は顕著に増加したが、一方 CNT 粉体抵抗については上がる傾向が見られた。また、ガス流向（触媒の流れに対する原料ガスの流れ方向）に関し

では、ガス並流の方がガス向流よりも水素濃度は高くなる傾向が見られたが、CNT 粉体抵抗については上がった。

4.2 ガス流向による水素濃度および CNT 粉体抵抗への影響についての考察

図 9 にガス並流およびガス向流で反応させた際の CNT の TEM 写真を示す。ガス並流時の CNT は、ガス向流時のものに比べてチューブにくびれ（結晶不連続面）が多く観察されており、このくびれの影響により CNT 粉体抵抗が高くなったものと考えられる (Oda et al., 2016)。図 10 に、小型バッチ式回転炉において都市ガスに酸化性ガスの H₂O、CO₂ を微量添加して DMR 反応させた際の生成 CNT の TEM 写真を示す。H₂O、CO₂ いずれも添加濃度が高いほど、チューブにくびれが多いものが生成している。これと同じ現象が連続炉のガス並流時においても起こっており、その微量な H₂O、CO₂ は触媒の還元と熱分解反応から生成したものと考えている。すなわち、ガス並流の場合、Co 含有酸化鉄と Mg-Al 複合水酸化物からなる触媒が反応炉上流側で金属

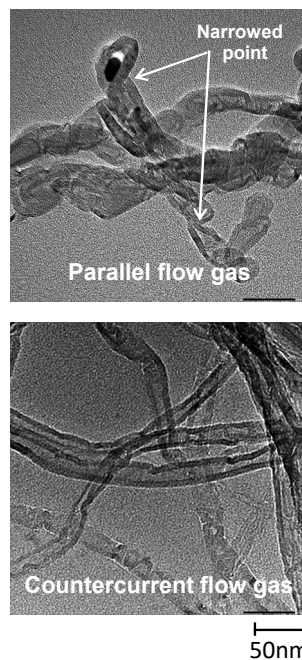


図 9 小型連続式スクリー炉を用いたガス流向による生成 CNT の TEM 写真

Fig. 9 TEM photographs of generated CNTs due to flow direction of raw material gas using small continuous screw furnace.

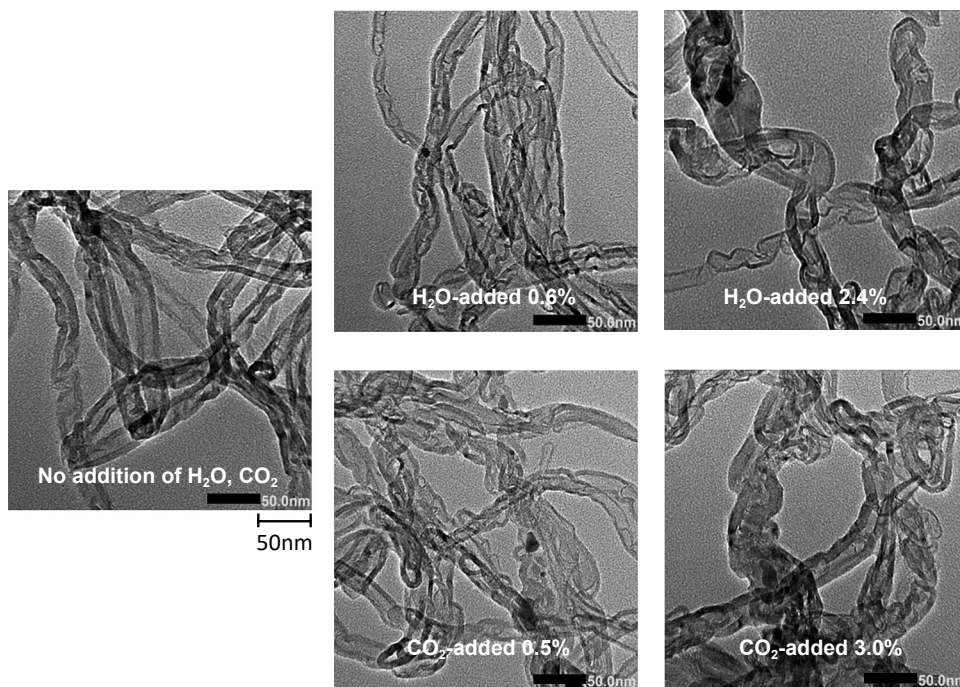


図 10 酸化性ガス添加都市ガスによる生成 CNT の TEM 写真 (反応温度：705°C，原料ガス (13A) 流量 / 触媒重量比：0.27 L min⁻¹ g-cat.⁻¹，反応時間：180 min)

Fig. 10 TEM photographs of generated CNTs by city gas with oxidized gas (Reaction temperature: 705°C, Ratio of flow rate of raw material gas (13A) to catalyst weight: 0.27 L min⁻¹ g-cat.⁻¹, Reaction time: 180 min).

Fe-Co と Mg-Al 酸化物に還元および熱分解され、その際に発生した微量の H₂O と CO₂ が反応炉下流側まで原料ガスに混入した状態で DMR 反応が進行するため、くびれの多い CNT が生成してしまう。一方、ガス向流の場合、上流側で発生した H₂O、CO₂ は下流側から流れてきた原料ガス（反応ガス）により直ちに反応炉系外に排出され、H₂O、CO₂ が混入しない状態で CNT 生成反応が進むことになる。

一方、水素濃度に関しては、ガス並流の方がガス向流に比べて高い傾向が見られたのは、原料ガス中に酸化性の H₂O、CO₂ が含まれることで、触媒表面に失活原因となる炭化物の形成がされ難くなったものと考えられる (Futaba et al., 2005; Sato et al., 2018)。

5 おわりに

DMR 法は、メタンを原料として鉄系触媒等の存在下で水素と CNT を生成するクリーンな反応技術である。著者らは、この DMR 法を用いた水素製造システムを社会実装すべく検討中である。しかしながら、この水素製造システムの FS を実施した結果、国の 2030 年水素製造コスト目標である 30 円/Nm³ 以下を達成しつつ社会実装するには、水素製造と同時に生成する CNT を高付加価値製品として市場展開し、システム全体として収益を上げる仕組みが必要であることが判った。この CNT が高付加価値製品として市場で受け入れられるには、CNT が本来有する高導電性等の優れた特長を活かす必要があるが、上述で示したように触媒組成や DMR 反応条件により CNT の品質は大きく左右され、現状では高濃度水素と高品質 CNT の関係はトレードオフとなっている。今後、DMR 反応技術を社会実装すべく高濃度水素と高品質 CNT の両立が可能な高活性触媒と DMR 反応仕様の確立を目指す。

謝辞

本稿で紹介した研究成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「水素利用等先導研究開発事業 / 炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術開発」(2021～2022 年度) の委託事業として実施したものである。関係各位に深く感謝する。

References

- Colomer J.F., Benoit J.M., Stephan C., Lefrant S., Van Tendeloo G., Nagy J.B., Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method, *Chemical Physics Letters*, 345 (2001) 11–17.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00841-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00841-7)
- Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, The national hydrogen strategy, 2020.
<https://www.bmwk.de/Redaktion/EN/Publikationen/Energie/the-national-hydrogen-strategy.html>
- Futaba D.N., Hata K., Yamada T., Mizuno K., Yumura M., Iijima S., Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis, *Physical Review Letters*, 95 (2005) 056104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.056104>
- Li Y., Kim W., Zhang Y., Rolandi M., Wang D., Dai H., Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 11424–11431.
<https://doi.org/10.1021/jp012085b>
- Oda W., Kawai K., Honda T., Okazaki S., Nagai N., Toda T., Carbon nanotube and method for manufacturing same, and lithium ion secondary battery using carbon nanotube, PCT Patent, (2016) WO/2016/076393.
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2016076393>
- Sato T., Sugime H., Noda S., CO₂-assisted growth of millimeter-tall single-wall carbon nanotube arrays and its advantage against H₂O for large-scale and uniform synthesis, *Carbon*, 136 (2018) 143–149.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.060>
- Shukrullah S., Naz M.Y., Mohamed N.M., Ibrahim K.A., Ghaffar A., AbdEl-Salam N.M., Synthesis of MWCNT forests with alumina-supported Fe₂O₃ catalyst by using a floating catalyst chemical vapor deposition technique, *Journal of Nanomaterials*, 2019 (2019) 4642859.
<https://doi.org/10.1155/2019/4642859>
- Wirth C.T., Hofmann S., Robertson J., State of the catalyst during carbon nanotube growth, *Diamond and Related Materials*, 18 (2009) 940–945.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.01.030>
- 環境省、水素サプライチェーン事業化に関する調査・報告書 (2022 年版), 2022. https://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka_saisei/lowcarbon-h2-sc/support-tool-info/PDF_Excel/support-tool_report220316.pdf
- 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議、水素基本戦略, 2017. https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/saisei_energy/pdf/hydrogen_basic_strategy.pdf
- 東野 和幸, 杉岡 正敏, 小林 隆夫, 湊 亮二郎, 丸 祐介, 笹山 容資, 大塚 雅也, 牧野 隆, 坂口 裕之, LNG ロケットエンジンのメタンコーキング特性に関する基礎研究, *室蘭工業大学紀要*, 58 (2009) 9–15.

著者紹介

**河瀬 俊介** Shunsuke KAWASE

〔経歴〕 2014年3月広島大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了。同年4月戸田工業（株）に入社し、現在に至る。

〔専門〕 化学工学。現在は、プロセス開発に携わっている。

〔連絡先〕 syunsuke_kawase@todakogyo.co.jp

**河合 一誠** Kazushige KAWAI

〔経歴〕 2013年3月に北見工業大学大学院化学システム工学専攻修士課程修了。同年4月に戸田工業（株）に入社し、現在に至る。

〔専門〕 化学工学。現在は、環境関連商品の開発に携わっている。

〔連絡先〕 kazushige_kawai@todakogyo.co.jp

**松井 敏樹** Toshiki MATSUI

〔経歴〕 1985年3月広島大学工学部第三類醗酵工学科卒業。同年4月戸田工業（株）に入社し、現在に至る。2003年9月岡山大学大学院自然科学研究科物質分子科学専攻博士後期課程修了、博士（工学）。

〔専門〕 環境工学。現在は、環境関連商品の開発に携わっている。

〔連絡先〕 Toshiki_Mtasui@todakogyo.co.jp