

勇払産天然ガスからクリーン水素とカーボンナノウイスカーを製造する新技術確立のための基盤研究

多田 旭男 [北見工業大学化学システム工学科/教授]
岡崎 文保 [北見工業大学化学システム工学科/助教授]
小野 信市 [(株)日本製鋼所 室蘭研究所/所長]
伊藤 秀明 [(株)日本製鋼所 室蘭研究所/主任研究員]
中村 諭 [(株)日本製鋼所 室蘭研究所/研究員]
宮木 隆彰 [(株)日本製鋼所 室蘭研究所/研究員]

背景・目的

天然ガスはそれ自体、環境に優しい燃料として需要が高まっているだけでなく、さらに究極のクリーン燃料である水素原料として注目されている。天然ガスから水素を製造する代表的方法は水蒸気改質法であるが、多量の二酸化炭素を放出する、熱供給量が多い、燃料電池に有害なCOを含むなどの問題点がある。他方、天然ガス(メタン)を直接、水素と炭素に分解する方法には上記の問題点はない。しかも、この炭素はカーボンナノウイスカーなので、需要が多い。したがって、メタン直接分解法の基盤研究・応用研究は極めて重要である。そこで本研究では、メタン直接分解触媒の性能を更に向上させるとともに、水素から未反応メタンを高効率分離できる特殊金属材料を研究する。

内容・方法

- ①触媒の調製、反応管閉塞対策、触媒再生:触媒金属はニッケルに絞り、触媒前駆体の種類、担持方法、及び活性化方法を検討する。反応器内が炭素で満たされると反応管が閉塞し水素製造を継続できなくなる。この問題は、横置きした反応管内の触媒層上部に通気用空間を確保する、閉塞しないモノリス触媒を開発使用する方法で解決する。触媒再生は、定期的に反応器内で炭素を燃焼除去する、反応容器全体を交換し触媒再生処理装置で一括処理する方法で行う。
- ②活性及び炭素物性の評価:固定床流通型反応装置を用い、触媒層にメタンを流し、200～800℃の反応温度で反応を行い、反応管流出ガス組成及び触媒層蓄積炭素量を分析することによって触媒性能を評価する。さらに炭素の形態・構造をSEM、XRD、ラマン分光法等で観察し、また触媒金属の化学状態をXPSで検討する。
- ③未反応メタン、水素の高効率分離:水素吸蔵合金に水素を吸わせることによって未反応メタンから水素を分離する実験を行う。水素吸蔵合金として $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ 合金を使用する。

結果・成果

- ①触媒の調製、反応管閉塞対策、触媒再生:無担持触媒前駆体として見た場合、硝酸ニッケルはそれ自体を乾燥、熱分解後に水素還元しなければ活性を発現しないが、酢酸ニッケル

は乾燥後、メタン中で加熱するだけで活性を発現することを見いだした。又、このような差違は担持触媒においても見られた。硝酸塩を酸化物に熱分解する工程、酸化物を金属に水素還元する工程が不要な酢酸ニッケルの有利性は工業化の際、重要である。炭素による反応管閉塞は横置きした反応管内の触媒層上部に通気用空間を確保することで解決することがわかった。さらにニッケルの担体として3次元網目構造を持つアルミナ系セラミックモノリスを使用すると、生成する炭素粒子が上記モノリスの骨格中に均等に取り込まれる結果、このモノリスが相似的に膨張し、網目のサイズも広がるため、触媒の空孔閉塞が起こらず、反応器内が炭素粒子で完全に満たされるまで反応を継続できた。しかもこの方法には反応管を縦置きできる利点もある。反応器内が炭素で満たされた段階で、炭素—触媒混合物を系外に取り出して硝酸水溶液中で粉碎、攪拌するとニッケルを溶出回収できることがわかった。さらに、炭素粒子を反応器内で燃焼させてその熱を反応熱に利用するとともに触媒を再生する方法を試みた結果、反応管底に灰として残った触媒は1回目とほぼ同じ活性を示したので、この触媒再生方法も選択肢のひとつになる。

- ②炭素の構造・物性評価:メタン直接分解で生成する炭素粒子はグラファイト質炭素とアモルファス質炭素から構成されるナノファイバーであり、導電性を有し、電磁波を吸収することが明らかになった。
- ③未反応メタン、水素の高効率分離:水素分離手段として水素吸蔵合金の適用可能性を明らかにするため、水素と各種ガスとの混合ガスを用い、その水素吸放出に及ぼす影響を検討した。 $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ 合金に対して、水素吸放出特性に対する窒素、メタン、 CO_2 の影響を調査した結果、窒素、メタン、 CO_2 のいずれのガスにおいても混合比の増大にともない水素吸収速度が遅くなるが、水素吸蔵量の減少はもたらさないことが判明した。特に CO_2 含有ガスの場合には窒素、メタンと比べて水素吸収速度の低下が大きいことが確認できた。一方、混合ガス中での水素放出も混合比の増大にともない放出速度が低下したが、その程度は小さかった。以上の結果から、メタンの存在により水素吸収速度は低下するものの、30分程度の水素吸収時間で十分な水素吸放出量が確保可能であり、実用上、問題なく水素の選択吸収・分離回収が行なえることが明らかになった。また CO_2 が混在する場合には水素吸収反応速度の低下が著しいため、メタン原料をバイオガスに求める場合には、 CO_2 をあらかじめ分離しておく必要があることも判明した。

今後の展望

固定床流通型反応装置を使用しても反応管閉塞を起こさずに所定時間、メタン直接分解反応を継続する技術を確認できた。今後は、中型反応装置を試作して長時間運転を行い、新たな技術的諸課題を抽出したい。コストダウン対策として、無回収型触媒例えば鉄触媒の研究も開始する。未反応メタンと水素の分離に、水素吸蔵合金が有効であったので、今後は分離装置の設計・試作、試験・改良を行う段階に進みたい。炭素粒子は電磁波反射・吸収材料として有望である。

メタン直接分解反応を、バイオガスコージェネシステムに応用すると、大気中 CO_2 を固体炭素として固定化するシステムを開発できそうである。