

## 論文

### 触媒酸化法によるメタンからの水素の回収

細川 智康・原 正憲・渡辺 国昭

富山大学・水素同位体機能研究センター

〒930-8555 富山市五福3190

### Hydrogen Recovery from Methane by Catalytic Oxidation

Tomoyasu HOSOKAWA, Masanori HARA, Kuniaki WATANABE

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

( Received February 1, 1999; accepted March 15, 1999)

#### Abstract

The recovery of hydrogen from methane by catalytic oxidation was studied over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at 673 to 873 K and loading concentration ratios from [O<sub>2</sub>] / [CH<sub>4</sub>] 0.5 to 2.0. Complete oxidation, CH<sub>4</sub> + 2 O<sub>2</sub> ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, took place for reactant mixtures having [O<sub>2</sub>] / [CH<sub>4</sub>] = 1.0, irrespective of reaction temperature. Hydrogen production through partial oxidation, CH<sub>4</sub> + 1/2 O<sub>2</sub> ⇌ CO + 2 H<sub>2</sub>, predominate throughout complete oxidation for reactant gas mixtures having [O<sub>2</sub>] / [CH<sub>4</sub>] ≤ 1.0. Adsorbed species such as H<sub>(a)</sub>, O<sub>(a)</sub>, CO<sub>(a)</sub>, and OH<sub>(a)</sub> were shown essential as reaction intermediates for both the complete and partial oxidation.

## 1. 緒言

人口増加や生活様式の変化によるエネルギー需要の増大から、将来のエネルギー供給の不足が大きな問題になっている。また環境破壊、地球温暖化の問題から環境に影響の少ないエネルギー源が望まれ、新しいエネルギーシステムの研究が多く行われている。その一つとして核融合炉システムを中心とした水素エネルギーシステムがあり、地球環境に影響の少ない無限のエネルギーを得る方法として期待されている<sup>1)</sup>。

核融合炉システムは、水素同位体である重水素と三重水素（トリチウム）を燃料として用いる。燃料の一つであるトリチウムは放射性物質である。このために大量のトリチウムの使用における安全確保及び有効利用の観点より、核融合炉で発生する排気ガス中に含まれるトリチウム化合物の除去、及びトリチウムの回収は重要な検討課題である。これまで核融合炉より排出される排気ガス中からのトリチウム回収法として、Getter法が研究されてきた<sup>2)</sup>。これはUやZr系の合金などをGetter材として用い、炉内で発生するトリチウム化合物をGetter材表面で分解し、吸収する方法である。しかし、Getter材は排気ガス中に含まれる物質の水素以外の成分も吸収してしまい、回収能力を失う。一方、触媒反応によるトリチウム化合物の分解または酸化法では、触媒自身は反応の前後で変わらない。トリチウムを触媒法により回収できるならばGetter法に比べ保守管理が容易であると考えられる。以上のことより炭化水素から水素を回収する技術は今後ますます重要となる。

本研究ではメタン燃焼触媒としてよく用いられる<sup>3)</sup> Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、メタンと酸素の混合比を制御することによって、メタンからの水素同位体の回収を検討した。さらに試料ガスとしてCD<sub>4</sub>を用いてHとDにおける同位体効果も検討した。

## 2. 試料及び実験操作

### 2. 1 触媒・ガス

触媒として日揮ユニバーサル社製のPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。これはパラジウムをアルミナに5wt%担持した直径1.5mmの粒状のもので、アルミナにパラジウムを析出後乾燥させ、723Kで空气中で酸化処理をし、次いで30%の水素を含む窒素雰囲気中で723Kで還元処理したものである。反応ガスにCH<sub>4</sub>(99.99%以上、日本酸素社製)、CD<sub>4</sub>(99%、Matheson製)及びO<sub>2</sub>(99.99%、日本酸素社製)を使用した。

### 2. 2 実験装置

Fig. 1に使用した装置の概略図を示す。装置はステンレス製真空チャンバーに冷陰極電離真空計、圧力計及び四重極質量分析計を装備したものである。排気にはオイルロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、スパッタイオンポンプを用いた。圧力計としてMKSバラトロン<sup>4)</sup>の10Torr用(Model 622A11TBE)及び1000Torr用(Model 622A13TBE)測定子を使用した。また用いた四重極質量分析計はBALZERS製 QMG064である。メタンと酸素の混合ガスを導入す

る反応容器の容積は $628\text{cm}^3$ であり、反応管は石英製である。触媒の加熱は電気炉により行い、反応管の外側に取り付けたアルメロクロメル熱電対を用いて温度制御を行なった。温度制御用の調節器にCHINO社製MODEL SUを用いた。

### 2. 3 操作

0.15gのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を反応管に入れて室温で真空排気後、活性化処理として773Kで90分間真空加熱を行った。なお一連の実験で触媒は同じものを交換することなく使用した。このため毎回測定前に活性化処理を行なった。その後、反応容器にメタンと酸素の混合ガスを導入した。反応容器へのガスの導入は二通りの条件とした。一つは混合ガスの全圧変化をみるためにメタンと酸素の混合ガスの全圧を50Torrとして混合比を1 : 2から

2 : 1の範囲で変えた。他は酸素分圧依存性を調べるためにCH<sub>4</sub>あるいはCD<sub>4</sub>の分圧を25Torrで一定として、メタンと酸素の混合比を2 : 1から1 : 2で導入した。次いで室温から昇温速度0.33K/sで加熱し、573Kから873Kの温度範囲で保持してメタンの触媒酸化反応を行なった。反応中のガス組成の変化を知るために質量分析測定を行なった。その際、リークバルブにより反応ガスを真空チャンバーに $2.5 \times 10^{-7}$  Torrで連続的に分取した。なお本実験装置のメインチャンバーの残留圧は通常 $1.2 \times 10^{-8}$  Torr以下である。

### 2. 4 四重極質量分析計の感度校正

質量分析計はガス種により感度が異なるためマススペクトルよりガス組成を求める際には、ガス種の感度係数を知る必要がある。様々な濃度の混合ガスを作成し、そのマススペクトルを測定して各ピークの強度比より感度係数を求めた。求められた感度係数を酸素で規格化した。本実験で使用した質量分析計の酸素(O<sub>2</sub><sup>+</sup>)に対する種々のガス種の感度係数の値をTable.1に示す。この感度係数は質量分析計のみから決まる値ではなく排気に用いたポンプの種類により影響をうける。このため感度係数は本装置固有のものである。CH<sub>4</sub><sup>+</sup>のマスピークは16であるがO<sub>2</sub>のフラグメントピークと重なるため、CH<sub>3</sub><sup>+</sup>の質量数15のピークについて行なった。なお、H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>の感度係数はCH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub>=1(25Torr) : 2(50Torr)で導入してCH<sub>4</sub>の燃焼を行なった時、CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>O以外の生成物がみられないことから、CH<sub>4</sub>+2O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>Oの完

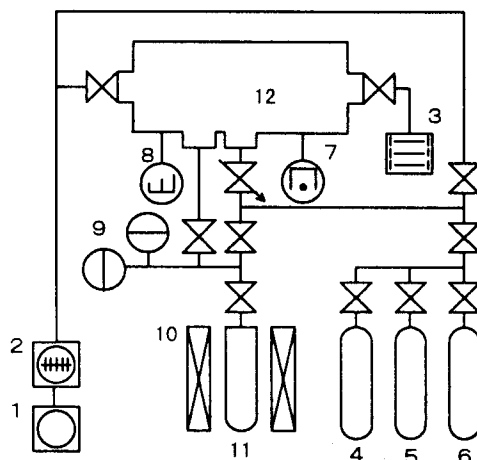


Fig.1 Schematic diagram of the vacuum equipment

- |                                   |                   |
|-----------------------------------|-------------------|
| 1 : Rotary pump                   | 10 : Heater       |
| 2 : Turbo-molecular pump          | 11 : Quartz tube  |
| 3 : Sputter ion pump              | 12 : Main Chamber |
| 4 : CH <sub>4</sub> cylinder      |                   |
| 5 : CD <sub>4</sub> cylinder      |                   |
| 6 : O <sub>2</sub> cylinder       |                   |
| 7 : Ionization vacuum gauge       |                   |
| 8 : Quadrupole mass spectrometer  |                   |
| 9 : Diaphragm gauge(MKS baratron) |                   |

全酸化がおこなわれているものとし、生成物のCO<sub>2</sub>の値から調整した。以後に示す質量分析測定の結果は、Table.1の感度係数を用いてガス組成に直したものである。

Table.1 Relative sensitivities of mass peaks for relevant gasses.

H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	HD <sup>+</sup>	D <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	CD <sub>4</sub> <sup>+</sup>	CO <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
6.54	4.05	3.3	0.96	0.5	1.44	2	1	0.86

### 3. 結果

#### 3. 1 CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>触媒反応

導入ガスの全圧を50Torrとした場合の、773Kにおける全圧の経時変化をFig.2に示す。混合ガスの比がCH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:2の場合には時間とともに全圧が減少し、測定開始後約225分で約45Torrの定常値に達した。混合ガス比をCH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2:1及び1:1とした場合には全圧は時間とともに増大し、測定開始後約175分でほぼ70Torrの定常に達した。以上の結果は酸素濃度が高い場合と低い場合で反応の種類が異なることを示唆している。

圧力が増大する場合と減少する場合の反応生成物を質量分析計で測定した。Fig.3はメタンを25Torrで一定とし酸素分圧を変化させた場合の、773Kにおける反応を測定した一例である。上段のグラフは全圧の変化を、下段はガス組成の経時変化を示している。Fig.3aはCH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1(25Torr):

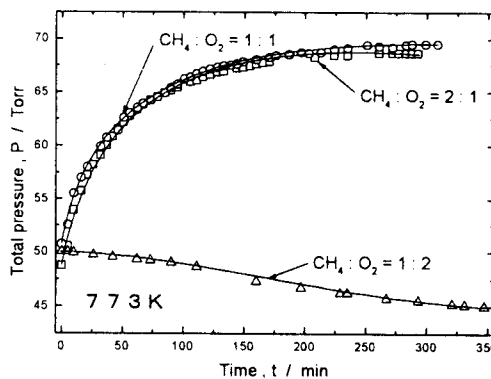
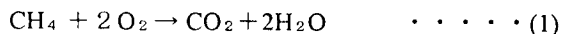


Fig.2 Influence of reactant composition for total pressure on methane oxidation.

2(50Torr)の結果で全圧は時間とともに減少し、約380分後にはメタン及び酸素はすべて反応に消費された。生成物としてCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oのみがみられ、



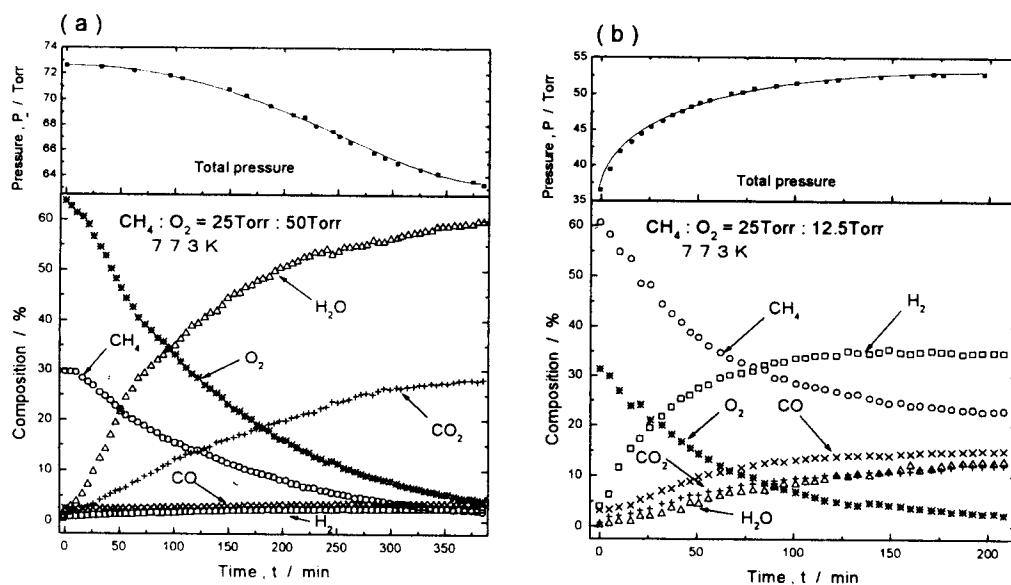
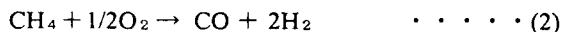


Fig.3 Product composition dependence on reactant composition with catalytic oxidation at 773K.

Table.2 Pressure change during oxidation reaction of methane on various conditions.

Temperature (K)	Initial partial $\text{CH}_4$ pressure (Torr)	Initial partial $\text{O}_2$ pressure (Torr)	Initial total pressure (Torr)	Final total pressure (Torr)	Final partial $\text{H}_2$ pressure (Torr)
873	33.3	16.7	50.0	90.0	48.6
	25.0	25.0	50.0	76.1	26.3
	16.7	33.3	50.0	45.0	0.0
	25.0	12.5	37.5	67.9	37.3
	25.0	25.0	50.0	76.1	25.5
	25.0	50.0	75.0	56.4	0.0
773	33.3	16.7	50.0	68.0	23.8
	25.0	25.0	50.0	69.5	18.6
	16.7	33.3	50.0	45.0	0.0
	25.0	12.5	37.5	52.8	18.4
	25.0	25.0	50.0	69.5	18.6
	25.0	50.0	75.0	63.3	0.0
673	33.3	16.7	50.0	54.0	8.1
	25.0	25.0	50.0	53.9	5.3
	16.7	33.3	50.0	45.0	0.0
	25.0	12.5	37.5	42.2	6.1
	25.0	25.0	50.0	53.9	7.3
	25.0	50.0	75.0	63.9	0.0

の完全燃焼の反応がおきていた。一方, Fig.3bは $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2(25\text{Torr}) : 1(12.5\text{Torr})$ の場合で全圧は増加した。測定開始後150分で酸素分圧がほぼ0になるとともにメタンは定常に達した。この場合にはFig.3aでみられなかった $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ が多く生成した。質量分析の結果は



の部分酸化の反応が主に起きているが, その他の反応の寄与も考えられる。この点については後に考察する。

これらの一連の測定で得られた反応温度, ガス導入圧, 最終全圧及び水素分圧の関係をTable.2に示す。導入比が $\text{O}_2/\text{CH}_4 \leq 1$ の場合には673K以上の温度で部分酸化が進行し, 水素が生成した。導入比が同じ条件では反応温度が高いほど水素の発生量が多い。他方,  $[\text{O}_2]/[\text{CH}_4] > 1$ の場合にはいずれの温度においても水素は生成せず(1)式の完全酸化の反応が起きることがわかった。(1)の反応では圧力の減少が起こり得ないが, Fig.3aにおいては全圧減少がみられる。この原因として水の蒸気圧が関係していると考えられる。室温30°Cにおいて水の蒸気圧は31.8Torrである<sup>4)</sup>。本実験の $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1(25\text{Torr}) : 2(50\text{Torr})$ で完全酸化が起こった場合, 水の分圧は50Torrに達する。Fig.3aでは水の生成が室温30°Cでの水の蒸気圧が31.8Torrを超えたために, 水蒸気の凝縮が起こり圧力の減少が起きたものと考えられる。また, 室温30°Cでの水の蒸気圧のみを考えるならば最終全圧は56.8Torrとなるが, 773Kで反応容器の触媒を加熱しているために加熱している部分の水の蒸気圧は高く, 最終全圧は63.3Torrとなったと考えられる。

メタンの酸化反応に対する触媒の影響を調べるために触媒のない状態で測定を行った。反応温度773Kまでの無触媒の測定ではメタン酸化の反応が進行しなかった。次に $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2(25\text{Torr}) : 1(12.5\text{Torr})$ で反応温度873Kの場合には, 反応ガスである酸素が半減するのに要した時間は約200分で, 触媒を用いた場合の約50分に比べると4倍の時間であった。この無触媒の反応では水素の生成がほとんどみられず, 主として完全酸化反応が進行した。また, 反応温度973Kにおいて全圧はわずかに増大した。この時の最終生成物の割合は $\text{H}_2\text{O} : \text{CO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2 = 9 : 2 : 2 : 1$ であり, 水素の生成は触媒を用いた場合に比べ少ない。以上のことから水素の生成には触媒反応が寄与していることが明らかとなった。

### 3. 2 $\text{CD}_4 + \text{O}_2$ 触媒反応

$\text{CD}_4$ を用いてメタン触媒酸化の同位体効果を測定した。Fig.4に $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1(25\text{Torr}) : 1(25\text{Torr})$ と $\text{CD}_4 : \text{O}_2 = 1(25\text{Torr}) : 1(25\text{Torr})$ の条件での全圧とガス組成の経時変化を示す。Fig.4の上段グラフの縦軸は全圧の値を表わし, 下段は組成を示す。 $\text{CD}_4$ の場合には $\text{CD}_4$ と $\text{D}_2\text{O}$ のマスピークが重なるために $\text{CD}_4$ と $\text{D}_2\text{O}$ を分離して測定できない。このためFig.4bでは20のマスピークは $\text{CD}_4$ の感度係数を用いて処理した。まず到達全圧を比べると,  $\text{CH}_4$ の69.5Torrに対し $\text{CD}_4$ では60Torrと後者の方が少ない。前者のガス組成に関しては $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{CO}$ で, 完全酸化反応の(1)式が優先していることを示している。 $\text{CD}_4$ を用いた場合生成した $\text{D}_2\text{O}$ の量は評価できないが, それ以外の生成物の生成量は $\text{D}_2 > \text{CO}_2 > \text{CO}$ であった。また, 水素( $\text{H}_2$ ,

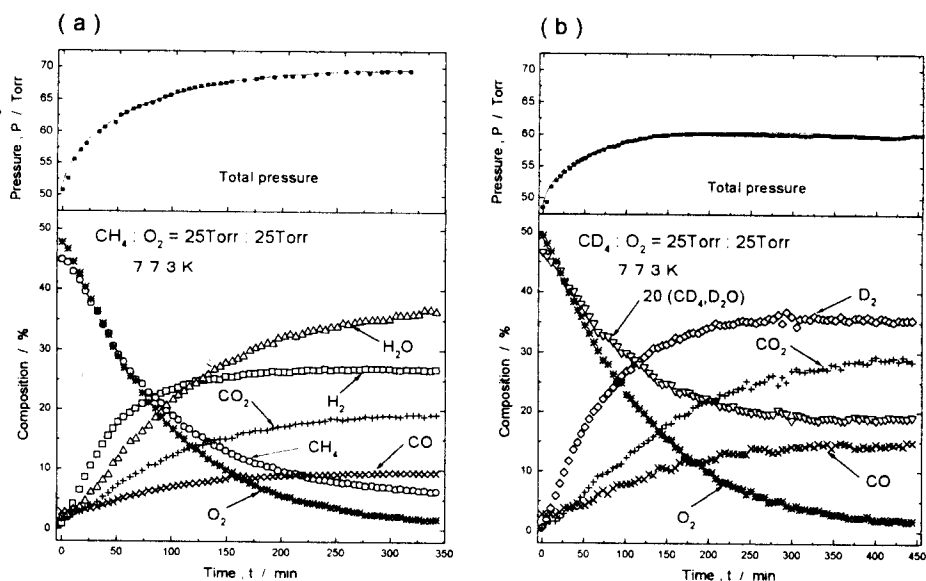


Fig.4 Products composition dependence on isotope effect with catalytic oxidation at 773K.

D<sub>2</sub>)は他の生成物よりも早く、CH<sub>4</sub>の反応でH<sub>2</sub>は測定開始後150分で定常に達し、CD<sub>4</sub>の反応でD<sub>2</sub>は約200分で定常に達することが知られた。水素が定常に達した後、水(H<sub>2</sub>O)の生成量が定常に達した。

#### 4. 考察

##### 4. 1 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> 触媒反応

メタンの触媒酸化の生成物の量が平衡計算により評価できるかを検討した。Fig.5に773Kでメタンを25Torr一定圧としてCH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:2から2:1まで反応させた時のCH<sub>4</sub>の消費量に対するO<sub>2</sub>の消費量の時間変化を示す。

CH<sub>4</sub>に対するO<sub>2</sub>の消費量はいずれの場合も反応中変わらなかった。ガスの導入比がCH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:2の場合は $[\Delta O_2]/[\Delta CH_4]$ が2であり、CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=1:1で導入した場合は $[\Delta O_2]/[\Delta CH_4]$ が1.2、CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2:1では $[\Delta O_2]/[\Delta CH_4]$ が0.8で反応した。CH<sub>4</sub>に対するO<sub>2</sub>の消費量と反応生成物の組成よりいくつかの全反応を予想し分子の自由エネルギー<sup>5)</sup>からその時の反応式の自由エネルギー変化を計算した。その結果をTable.3に示す。予想した全反応式はガスの導入比がCH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=

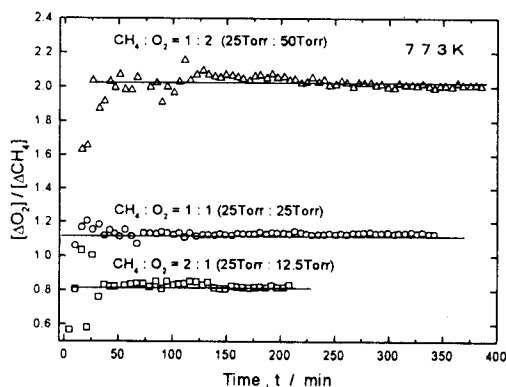


Fig.5 Time course of reaction ratio of  $\frac{\Delta O_2}{\Delta CH_4}$  at 773K.

1 : 2 の時は(a)の式であり, CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 1 : 1 の時は(b), (c), CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 2 : 1 の時は(d), (e)である.

Table.3 Temperature dependence of Gibbs free energy on various reactions.

Symbol	Reaction formula	CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub>	- Δ G (kJ)		
			673 (K)	773 (K)	873 (K)
(a)	CH <sub>4</sub> + 2 O <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	1 : 2	8 0 0	8 0 0	8 0 0
(b)	CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> ⇌ CO + H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	1 : 1	3 6 6	3 8 0	3 9 4
(c)	CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub>	1 : 1	3 8 1	3 9 1	4 0 1
(d)	CH <sub>4</sub> + 3/2 O <sub>2</sub> ⇌ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	1 : 1.5	5 9 0	5 9 5	6 0 0
(e)	CH <sub>4</sub> + 1/2 O <sub>2</sub> ⇌ CO + 2 H <sub>2</sub>	2 : 1	1 5 6	1 7 5	1 9 4

Fig.6に、反応温度773Kでの反応終了時のガス組成変化を示す。縦軸はガス組成、横軸はガス導入時の[O<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>]を示し、白点が実測値、黒点がTable.3の予想式と自由エネルギーを用いて平衡計算を行なった計算値である。Fig.6aにはCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの組成、Fig.6bにはCO、H<sub>2</sub>の組成を示している。ガス導入時の[O<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>]が0.5及び2の時は実測値と計算値がよい一致を示したが、[O<sub>2</sub>]/[CH<sub>4</sub>]が1の時に良い一致は得られなかった。即ち、部分酸化あるいは完全酸化のみが起こるような反応条件で計算値とよい一致がみられる。両酸化反応が起こる条件では一致しなかった。この原因としては、擬平衡などの他の因子が関係しているものと思われる。

メタン触媒酸化の反応機構を検討した。これまでCH<sub>4</sub>触媒酸化においてPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面でのHCHO(ホルムアルデヒド)の生成が確認されているが、気相中の生成物として検出されていない<sup>6)</sup>。本研究においても気相中のHCHOは検出されなかったが、反応中間体として関与しているものと考え、以下の反応機構を仮定した。

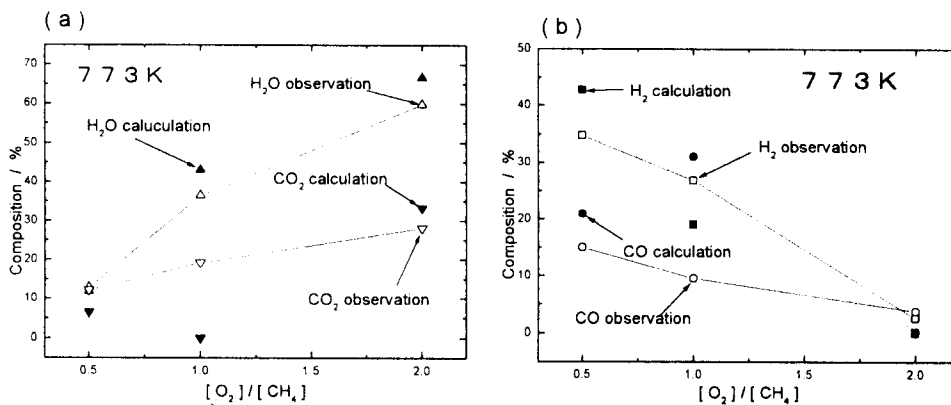
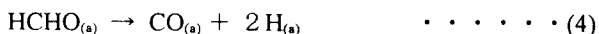
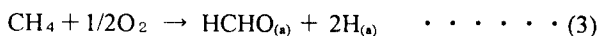


Fig.6 Comparison between observation and thermodynamic calculations.





なお、添え字の(a)は吸着状態を示す。(3)式はPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面でのHCHO生成反応であり、(4)式は生成したHCHOが分解する反応を示す。(5)式は酸素分子が触媒表面に解離吸着する反応である。触媒表面のCO<sub>(a)</sub>とH<sub>(a)</sub>が吸着酸素と反応しO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oで脱離する反応が(6)、(7)、(8)式である。また、CO及びH<sub>2</sub>として脱離する反応が(9)、(10)式である。

以下にこの仮定した反応機構により実験結果を考察する。導入した反応ガスの酸素濃度が高い場合には生成物は反応温度に依存せずH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>であった(Fig.3a)。これは(4)、(5)、(6)、(7)、(8)式で説明できる。酸素濃度が高い場合は触媒上のO<sub>(a)</sub>が多いために(4)までの反応で生成したH<sub>(a)</sub>とCO<sub>(a)</sub>が触媒表面上のO<sub>(a)</sub>と反応しH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>が生成し、これらが脱離するためである。他方、導入したガスの酸素濃度が低い場合には、反応温度により反応生成物の組成が変わった(Table.2)。高い反応温度ではH<sub>(a)</sub>とCO<sub>(a)</sub>が触媒上に存在する時間が短いためにO<sub>(a)</sub>と反応する確率が低く(9)、(10)式によりH<sub>2</sub>とCOの生成が多くなると考えられる。一方、低温では高温に比べてH<sub>(a)</sub>とCO<sub>(a)</sub>が触媒表面上に長時間存在するため、吸着酸素と反応する確率が高くなることよりH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>の生成が多くなることによる。即ち、この機構により、CH<sub>4</sub>の触媒酸化におけるCH<sub>4</sub>の消費量の温度依存性、酸素濃度依存性及び、生成物の違いを説明できる。

#### 4. 2 CD<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>触媒反応と同位体効果

CD<sub>4</sub>とCH<sub>4</sub>の触媒酸化における大きな違いは最終全圧の違いである。CH<sub>4</sub>を用いた実験結果から全圧の違いは生成物の組成が関係していることが分っている。従って、CH<sub>4</sub>とCD<sub>4</sub>では生成物の組成が違うことが考えられる。D<sub>2</sub>Oの量がはっきり特定できないため、反応が定常に達した時の他の生成物の量より比較検討した。その結果をFig.7に示す。定常に達した時の[Q<sub>2</sub>]/[CO] (Q=H, D)を縦軸、[CO<sub>2</sub>]/[CO]を横軸にとった。図のように[CO<sub>2</sub>]/[CO]は、反応系に導入されたCQ<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>の比が同じであれば、CH<sub>4</sub>、CD<sub>4</sub>ともにほぼ同じ値を示した。しかし[Q<sub>2</sub>]/[CO]は、CH<sub>4</sub>に比べCD<sub>4</sub>で小さな値となった。これは生成したD<sub>2</sub>がH<sub>2</sub>に比べ少ないことを示している。即ち、重水素では(7)、(8)の反応が軽水素に比べ起こりやすいことを示唆する。(7)、(8)の反応確率はD<sub>(a)</sub>が触媒表面に存在する時間に依存すると考えられることから、軽水素に比べ重水素は触媒表面から脱離しにくいと考えられる。実際H<sub>2</sub>に比べD<sub>2</sub>は定常に達するまでの反応時間が長かった(Fig.4)。これはH<sub>(a)</sub>に比べD<sub>(a)</sub>が脱離しにくいことを反映していると思われる。即ち、生成物組成の同位体効果は触媒表面からの水素同位体の脱離の活性化エネルギーに起因することが考えられる。また、CH<sub>4</sub>とCD<sub>4</sub>の触媒表面への

吸着能の違いが寄与している可能性もある。CH<sub>4</sub>に比べCD<sub>4</sub>の吸着能が小さいと仮定すると、触媒表面の吸着酸素量はCD<sub>4</sub>を用いた場合には、CH<sub>4</sub>を用いた時より高くなると想定される。即ち、酸素と反応する確率が大きくなり(6)、(7)、(8)の反応が起こりやすくなる。このためD<sub>(a)</sub>はO<sub>(a)</sub>と反応しD<sub>2</sub>Oを生成しやすくなると説明できる。しかし、(6)、(8)の式を反映する[CO<sub>2</sub>]/[CO]の比はCH<sub>4</sub>とCD<sub>4</sub>で変わらないことからCH<sub>4</sub>とCD<sub>4</sub>の吸着能の違いによるのは考えにくい。よってCH<sub>4</sub>とCD<sub>4</sub>の反応での水素の生成の違いは先に述べたH<sub>(a)</sub>とD<sub>(a)</sub>の脱離の活性化エネルギーの違いが原因であると考えられる。

メタンから水素を効率よく回収するためには、強すぎる酸素吸着能をもたず、水素同位体が脱離しやすい触媒を設計する必要がある。

## 5. まとめ

メタン-酸素の混合割合及び反応温度を最適化することにより、メタンから水素の回収ができることが分かった。その反応機構は触媒上で生成したH<sub>(a)</sub>、CO<sub>(a)</sub>とO<sub>(a)</sub>との反応確率に支配される。

CH<sub>4</sub>とCD<sub>4</sub>での同位体効果に関しては、CD<sub>4</sub>ではCH<sub>4</sub>に比べ水素(D<sub>2</sub>)の生成率は少なく、水(D<sub>2</sub>O)になりやすいことが分かった。これは重水素は軽水素に比べ触媒表面から脱離しにくいいため、吸着酸素で酸化される確率が高いことによるものと考えられる。

本研究の結果によりメタンが含有する水素を水の生成を起こさず水素分子のみを回収するには酸素とメタンの濃度比が[O<sub>2</sub>]/[CQ<sub>4</sub>] ≤ 0.5で、反応温度が高いことが望ましいことが明らかとなった。さらに、強すぎる酸素及び水素の吸着能を持たない触媒を設計することにより、効率よく炭化水素から水素を回収できることが推察される。

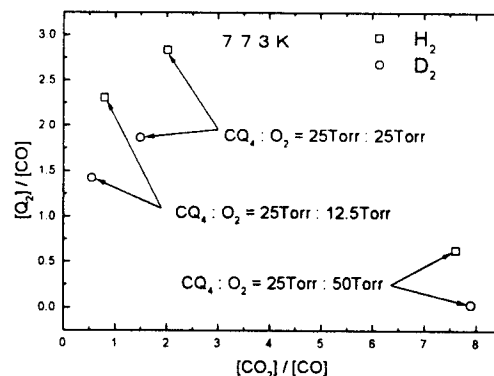


Fig.7 Isotope dependence on product ratio. CQ<sub>4</sub> denotes CH<sub>4</sub> or CD<sub>4</sub>.

**参 考 文 献**

- 1) 太田時男 : 水素エネルギー最先端技術
- 2) M.MATUYAMA, E.MOTOHASI, W.M.SHU and K.WATANABE : Ann. Rept. Hydrogen Isot. Res. Ctr., Toyama Univ., 17, 73(1997)
- 3) 諸岡良彦 : 石油学会誌, 16, 596(1973)
- 4) O.C.Bridgeman, E.W.Aldrich, J.Heat Transfer, 86, 279(1964)
- 5) CRC Press, inc. : CRC Handbook of Chemistry and Physics 76th Edition, 5-50-5-69(1995-1996)
- 6) Se H.Oh, Patricia J.Mithell, Robert M.Siewert : Journal of Catalysis, 132, 287-301(1991)
- 7) プラズマ・核融合学会誌, 第73巻増刊, p260(1997)