

(株)神戸製鋼所 中央研究所 ○竹中芳通 足永武彦 金子伝太郎  
機械研究所 嶋崎勝乗 曾我一哉 宇都宮 啓

## 1 緒言

酸化鉄や金属鉄がメタンの分解反応や改質反応に対して触媒効果をもつことはすでによく知られている。<sup>1)</sup>本報では還元鉄のメタン改質に対する触媒効果に注目し、実験的に検討を行なったので報告する。

## 2 実験方法

実験試料として、高品位工業用ペレットを固定層還元試験炉でH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O混合ガスでFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeOおよびFeの段階まで還元したものを使用した。この試料に対して以下の実験を行なった。

(1) CH<sub>4</sub> 改質速度の測定：上記試料を5~10 meshに粉碎したものの約20 mlを石英ガラス製反応管に充てんし、種々の組成のCH<sub>4</sub>-CO-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>混合ガスを通過させ、ガス分析を行ないCH<sub>4</sub> 転化率を測定した。CH<sub>4</sub> 改質温度範囲は800~950℃とし、S.V. 値は500~600 hr<sup>-1</sup>とした。

(2) 還元鉄の再酸化および炭素析出の限界の調査：還元鉄上でCH<sub>4</sub>をH<sub>2</sub>OあるいはCO<sub>2</sub>により改質させる場合、酸化性ガス(H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>)による還元鉄の再酸化と、CH<sub>4</sub>の直接分解による炭素析出の可能性があり触媒作用を阻害する恐れがある。これらの影響を調査するため、還元鉄ペレット4個をバスケットに入れて反応管内につらし、種々の組成のCH<sub>4</sub>-CO-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O混合ガスにさらし、重量変化を測定した。

温度：850~950℃ ガス組成：(H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>+CO)=30/70~100/0, CH<sub>4</sub>/(H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>)=1~2

ガス流量：5 l/min

## 3 実験結果とその検討

まずFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO, Fe各酸化鉄段階の試料によりCH<sub>4</sub>の改質実験を行なった結果、図1に示すようにFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~FeOではCH<sub>4</sub>の転化率は20%以下であるのに対し、Fe上では95%を越えており、触媒活性が高いことがわかった。

図2より (H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>)/(H<sub>2</sub>+CO)の値は平衡上、金属鉄が安定な領域にあることが望ましく、酸化性ガスの割合が高すぎると金属鉄が再酸化し、触媒活性の低下をまねくことが明らかである。なお上記ガス組成の範囲では炭素析出はまったくみられなかった。

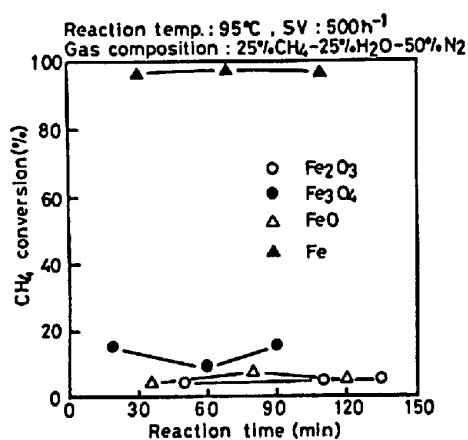


図1 各酸化鉄上でのCH<sub>4</sub>改質率

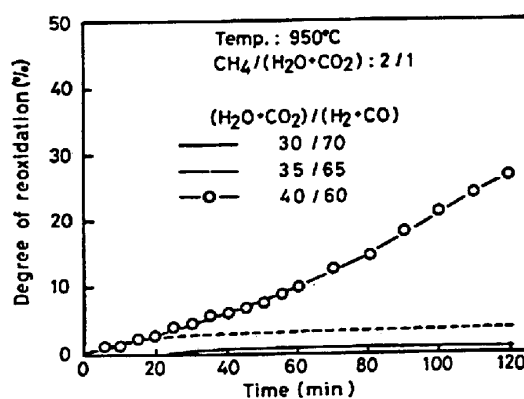


図2 再酸化曲線におよぼす酸化性ガス成分の影響