

終了報告書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「プロセス基盤技術」

研究題目「アンモニア分解用メンブレンリアクターの研究開発とプロセス
検討」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成27年3月31日
研究担当者：佐藤剛史
所属研究機関：宇都宮大学

目次

1. 本研究の目的
2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン
3. 研究開発実施内容
 - 3-1. NH₃ 低温分解触媒候補の選定
 - 3-2. メンブレンリアクター製作と性能試験
 - 3-3. 解析モデルの作成と目標達成に必要な Pd 膜性能の検討
 - 3-4. まとめ
 - 3-5. 今後の課題
4. 外部発表実績
5. 特許出願実績
6. 参考文献

図表一覧

- 図1. 触媒調製フローシート (含浸法, 溶液還元法)
- 図2. 触媒調製フローシート (含浸法, アンモニア水洗浄法)
- 図3. 異なる方法で調製した触媒 F の NH₃ 分解特性 : (1) 含浸法, (2) 溶液還元法, (3) NH₃ 水洗浄法
- 図4. 溶液還元法で調製した触媒 A における SV の影響
- 図5. NH₃ 平衡転化率と温度・圧力の関係
- 図6. メンブレンリアクターによる NH₃ 分解実験装置
- 図7. NH₃ 転化率の圧力、供給ガス流量依存性(400 °C)
- 図8. 解析モデルの概略
- 図9. 透過側出口 NH₃ 0.1 ppm 達成時の NH₃ 流量と分離係数の関係
- 図10. 二段法による水素回収
- 図11. NH₃ 吸着における破過曲線(50 °C)

表1. 2011年以降のアンモニア接触分解触媒に関する既往の研究リスト

表2. 各担体 A を用いて調製した触媒 A の NH₃ 分解特性と価格比較表

1. 本研究の目的

再生可能エネルギーを社会に導入するうえで、アンモニアや有機ヒドライドといった水素キャリアによる再生可能エネルギーの輸送・貯蔵システムの構築は非常に重要である。そのシステムでは、再生可能エネルギーから水素を製造し、さらに水素キャリア（アンモニアあるいは有機ヒドライド）を製造する。水素キャリアを輸送、貯蔵し、需要サイトで脱水素反応により水素を取り出す。アンモニアを水素キャリアとした場合は、発生する N_2 は大気に放散する。

このシステムの中で、脱水素工程や水素精製工程はキーテクノロジーの1つであり、その低エネルギー化、低コスト化、コンパクト化は再生可能エネルギー社会構築に向けての大きな技術課題の一つである。本研究開発で創出される金属系水素分離膜やそれを用いたメンブレンリアクターを適用することで、大幅な設備のコンパクト化や反応温度の低温化、それに基づく低コスト化が実現可能となり、燃料電池自動車(FCV)、燃料電池(コジェネレーション)、水素エンジン、化学プラントへの水素供給など、水素キャリアの適用先拡大に貢献することができるであろう。また、海外からの再生可能エネルギー由来の水素導入プロセスへも本技術が適用できるので、本研究開発は石油・石炭・天然ガスといった化石燃料由来のエネルギー使用量の低減を促進し、二酸化炭素の排出低減による地球温暖化防止にも貢献できるものと考えられる。水素ステーションや中小規模発電設備、オフィスビルなどの中小規模燃料電池システムに組み込んだ形態での普及が想定され、水素エネルギー社会の中で本技術は中小の分散型水素供給システムを構成する主要技術として幅広く普及するものと考えられる。

高純度の水素として精製する手段として既存の方法がいくつか存在する。PSA（圧力スイング吸着）法は、純度を高めることは出来るが、それに伴い分離時に廃棄する H_2 ガスの量が増加し回収率が低下するので結果としてエネルギー効率が悪くなる。液化法は、高純度水素は得られるものの、冷却のエネルギーコストが高く中小規模用としては不向きである。また、高分子膜法は、耐熱性・耐溶剤性が低く、分離および水素生成反応条件下での使用は不可能である。これに対して、金属系水素分離膜を用いた分離法は、それらの弱点が無い新たな高純度水素精製法として期待される。

低炭素社会実現に資するべく、化学系水素キャリアからの脱水素反応工程の省エネ化（低炭素化）と分散型水素供給装置のコンパクト化のために、分離膜技術によるプロセス転換を図ることを目的として、本技術開発を推進していく。ここでは、特に高い純度が要求される燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle、FCV）仕様の水素供給を目標に膜分離・反応プロセスの研究開発を行う。現在の脱水素反応技術は、脱水素反応器、気液分離器、水素精製装置から成る3段プロセスである。この既存技術に対し、高い分離性能と耐熱性・耐久性を示す水素分離膜、さらにこの水素分離膜を用いたメンブレンリアクターを開発することができれば、低エネルギー化、低コスト化、コンパクト化されたプロセスの実現が果たされるであろう。

本研究開発によって創出されるのは、高い分離性能を示す金属系水素分離膜を組み込んだメンブレンリアクターである。また、メンブレンリアクター開発を強力にバックアップするための、水素分離膜・メンブレンリアクターの評価手法およびプロセス設計の指針が得られる。

最終的には、基本膜モジュール製作とシステム設計を終えて実証化への準備を整える。次の段階としては、さらなるメンブレンリアクターの大型化に伴って生じる装置設計や反応熱供給方法などの技術課題の抽出と解決を行った上で、実プロセスを想定した大型装置を用いた長期耐久性などの実証化試験を行うことで、水素ステーションや中規模発電設備、オフィスビルなどの中規模燃料電池システムに組み込んだ形態の水素製造装置としての実用化が期待できる。

本機関では、FCV 仕様の水素を供給するために、水素分離膜を組み込んだメンブレンリアクターを用い、アンモニアから反応分離による反応促進原理（脱平衡効果あるいは速度論加速効果）によって、既存方式に比べて低温で効率良く水素を分離回収する反応分離プロセスの開発を目指す。また、プロセス設計の立場からアンモニア分解反応器出口ガスから水素を回収する膜分離・精製プロセス、あるいはメンブレンリアクターを用いたプロセス評価を行い、FCV 用水素供給のための最適プロセスの設計・提案も行う。研究開発項目として、「アンモニア分解メンブレンリアクターの研究開発」、「膜・メンブレンリアクターのプロセス検討」の2つを挙げて行う。

まず、アンモニア分解メンブレンリアクターの研究開発について説明する。メンブレンリアクターでのアンモニア分解では、触媒層での物質移動・触媒上での反応・膜の透過に加え、主に吸熱反応に伴う熱移動も生じる複雑なシステムである。また、生成した水素は常に反応器から分離されるため、アンモニア分解反応場の水素濃度は常に低い状態に保たれる。このようなシステムの最適化を図るには、目標値を明確にした上で、実験・解析の両面から得られる情報を互いにフィードバックさせての開発が重要である。ここでは、メンブレンリアクターの水素回収率の向上に影響を及ぼす触媒機能・装置形式・操作因子の最適化を行う。さらに、脱平衡効果あるいは速度論加速効果についても学理的立場より反応機構を解析して明らかにすることを目指す。

そのために、初めに NH_3 用メンブレンリアクターの試作と基本性能評価のための以下の項目に取り組む。

- NH_3 低温分解触媒候補の選定

アンモニア分解触媒として独自触媒(触媒 A, 触媒 B, 触媒 C, 触媒 D 等) および既知触媒(触媒 E, 触媒 F)を調製し、メンブレンリアクターの操作条件である温度域(350~450 °C)での活性評価と比較を行い、触媒の活性序列を明確化して、3 種を選別する。

- メンブレンリアクター製作と性能試験

水素分離膜であるパラジウム膜（単管膜）を組み込んだ 450 °C以下で操作可能なメンブレンリアクターを製作する。既存の触媒（ $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ：市販品）を用い、アンモニア分解反応試験を温度 350°C~450°Cにて行う。実際に水素分離を行った際の転化率向上の実証

を行う。

膜・メンブレンリアクターのプロセス検討について説明する。膜分離・メンブレンリアクターのプロセス検討では、①分解反応後段の水素分離を想定した膜分離プロセスと②メンブレンリアクターを用いたプロセスの2つを検討する。目標水素純度と水素回収率を達成するための技術課題を抽出し、分離膜開発やメンブレンリアクター開発へフィードバックすることで研究開発の方向性を明確にする。

そのために、初めに解析モデルの作成と目標達成に必要な Pd 膜性能の検討に取り組む。ここでは、脱水素反応後段の水素分離を想定した膜分離プロセス、メンブレンリアクターを用いたプロセスの2つについて解析モデルを作成し、目標達成に必要な Pd 膜の性能を求める。これを元に、膜開発やプロセス解析の方向性を提示する。

2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン

ここでは「アンモニア分解メンブレンリアクターの研究開発」、「膜・メンブレンリアクターのプロセス検討」の2項目に関する最終的な目標について説明する。

アンモニア分解メンブレンリアクターの研究開発では、パラジウム膜を用いたメンブレンリアクター（単管膜）によるアンモニア分解の反応分離試験において、350℃～450℃にて回収水素純度 99.99%、回収率 70%を達成する反応分離・精製プロセスを提案していることとする。

膜・メンブレンリアクターのプロセス検討では、回収水素純度 99.99%、回収率 90%以上で、NH₃系で残留窒素 100 ppm 以下、残留アンモニア 0.1ppm 以下の FCV 用水素分離・精製プロセスの設計、回収水素純度 99.99%、回収率 70%以上で、NH₃系で残留窒素 100 ppm 以下、残留アンモニア 0.1ppm 以下の FCV 用反応分離・精製プロセスの設計が完了していることとする。

そのための研究開発計画として、①アンモニア分解メンブレンリアクターの研究開発、②膜・メンブレンリアクターのプロセス検討の2項目について平成26年度末での判断基準（マイルストーン）を以下のように設けた。

・アンモニア分解メンブレンリアクターの研究開発

既存の触媒や独自触媒のアンモニア分解活性を相対評価し、低温で高活性を示す NH₃ 分解触媒を2～3種類選定している。また、メンブレンリアクターを製作し、それを用いた 350℃～450℃におけるアンモニア分解試験において、水素分離の効果によるアンモニア転化率向上を実証している。

・膜・メンブレンリアクターのプロセス検討

脱水素反応後段の水素分離を想定した膜分離プロセス、メンブレンリアクターを用いたプロセスの2つについて、解析モデルが作成されている。

3. 研究実施内容

3-1. NH₃ 低温分解触媒候補の選定

伊藤ら^[1]は、独自に調製した触媒を充填し、水素透過 Pd 膜を挿入したメンブレンリアクターを用いてアンモニア分解反応を行った結果、(1) 律速段階が解離吸着した N 原子の再結合脱離である、(2) 高純度の水素を回収可能である、および(3) 450°C において水素の選択透過効果が現れる点を見出した。一方、先行研究(論文化していない)では、メンブレンリアクター操作温度を 350°C とした場合、水素透過速度 > アンモニア分解速度であるもの、アンモニア分解速度が小さく水素分離効果を十分に発揮できていないことが分かっている。このような背景において、研究開発目標である「350~450°C の操作温度において回収水素濃度 99.99%、水素回収率 70%」を達成するためには、350~400°C の低温領域において十分なアンモニア分解活性を示す新たな触媒を開発する必要がある。そこで、本研究ではまず低温(350°C~400°C)においてアンモニア分解反応を行っている既往の研究について調査した結果を表 1 にまとめる。なお、2011 年以前の研究では低温で十分なアンモニア分解活性を示す触媒が開発されていないこと、および酸化的分解は水素回収率が低下するので、本表には加えていない。

表より、低温でのアンモニア分解反応に対して貴金属が必要である点、開発した触媒単独で 350°C, SV=3000 mL-NH₃/h.g-cat の条件において NH₃ 分解率 50~90%を達成している点や、市販触媒を用いても水素透過膜を挿入することで低温でのアンモニア分解特性に改

表 1 2011 年以降のアンモニア接触分解触媒に関する既往の研究リスト*

触媒	水素透過膜	反応条件	NH ₃ 分解率	研究機関	文献番号
Cs-Ru/Pr ₆ O ₁₁	なし	SV=3000 ml/h.g-cat	70% (350°C)	大分大学	[2]
Ru/Cs ₂ O/Pr ₆ O ₁₁	なし	SV=3000 ml/h.g-cat	93% (350°C)	大分大学	[3]
K-Ru/Al ₂ O ₃	なし	SV=3000 ml/h.g-cat	82% (350°C)	日立造船	[4]
Ru/C ₁₂ A ₇	なし	SV=3000 ml/h.g-cat	52% (350°C)	東京工業大学	[5]
Ru/Al ₂ O ₃	Pd-Ag膜	W/F=3733 g-cat.min/mol-NH ₃	40% (350°C) 80% (400°C)	JFEスチール	[6]
Ru/Al ₂ O ₃	シリカ膜	NH ₃ : 10 mL/min	84% (400°C)	広島大学	[7]
Ni/La ₂ O ₃	なし	SV=6000 L/kg-cat.h	79% (550°C)	京都大学 日本触媒	[8]

*2011 年以前に 350°C において十分なアンモニア分解活性を示す触媒の報告はない

善が見られる点分かる。つまり、低温アンモニア分解用に開発した触媒を水素透過膜と一体型したメンブレンリアクターへ利用すれば、低温における性能は更に向上することが容易に予想される。ここで、既報の触媒に関して注目すると、350°Cでの分解特性は顕著であるが、(a) 担体に希少金属を用いている、あるいは担体調製に多段階プロセスを要する、(b) 第三成分を添加し、触媒調製手順が複雑になる、(c) アンモニア分解反応直前に触媒の水素還元処理が必要である点などの課題も見出せる。そこで、本研究では担体に一般的な金属酸化物あるいは非金属酸化物を用い、かつ第三成分添加なしでも SV=3000 mL-NH₃/h. g-cat, T=350°C の条件で NH₃ 分解率 70~90%を達成し、簡便な触媒調製方法で金属を担体上に担持することで水素還元処理を不要とする触媒を開発することとした。

図 1 に本研究で用いた触媒調製方法の 1 例を示す。触媒 E を調製する際に、従来の含浸法(青囲)あるいは溶液還元法(緑囲)を用いた場合のフローシートである。まず、球状担体 E を乳鉢で粉碎・微粉化し、金属前駆体溶液へ含浸後、蒸発乾固→乾燥→整粒→Ar 処理(500°C)→水素還元を経て(含浸法)調製した試料を触媒 E-(1)とした。一方、粉碎・微粉化→金属前駆体に含浸後、NaBH₄ を投入して溶液還元を行い、乾燥→整粒→Ar 処理(500°C)→水素還元を経て(溶液還元法)調製した試料を触媒 E-(2)とした。同様に、担体を担体 A, 担体 B, 担体 C, 担体 D とした場合も 2 種類調製した。なお、水素還元処理の有無の影響を検討する場合には、最後の水素還元処理を施すか行わないかで区別し、「水素還元あり」と「水素還元なし」の表記とする。また、担体 F に関しては球状成形品のまま利用し、図 1 に示した含浸法および溶液還元法以外に、アンモニア水洗浄法(図 2)も行い、3 種類の触媒調製法によるアンモニア分解特性の変化を検討した。

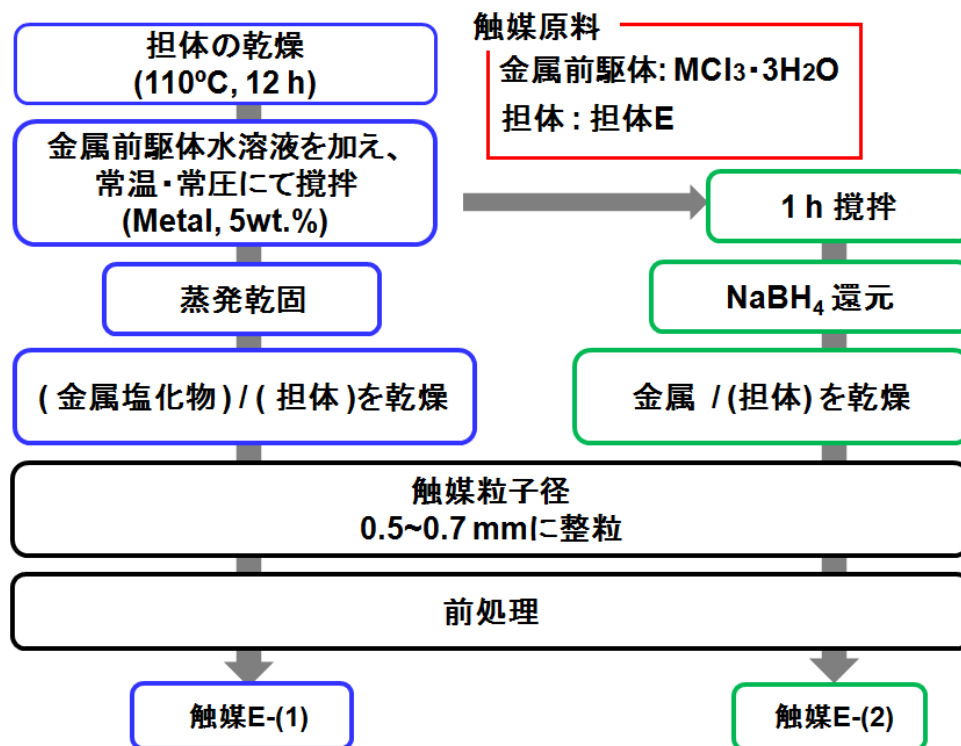


図 1 触媒調製フローシート (含浸法, 溶液還元法)

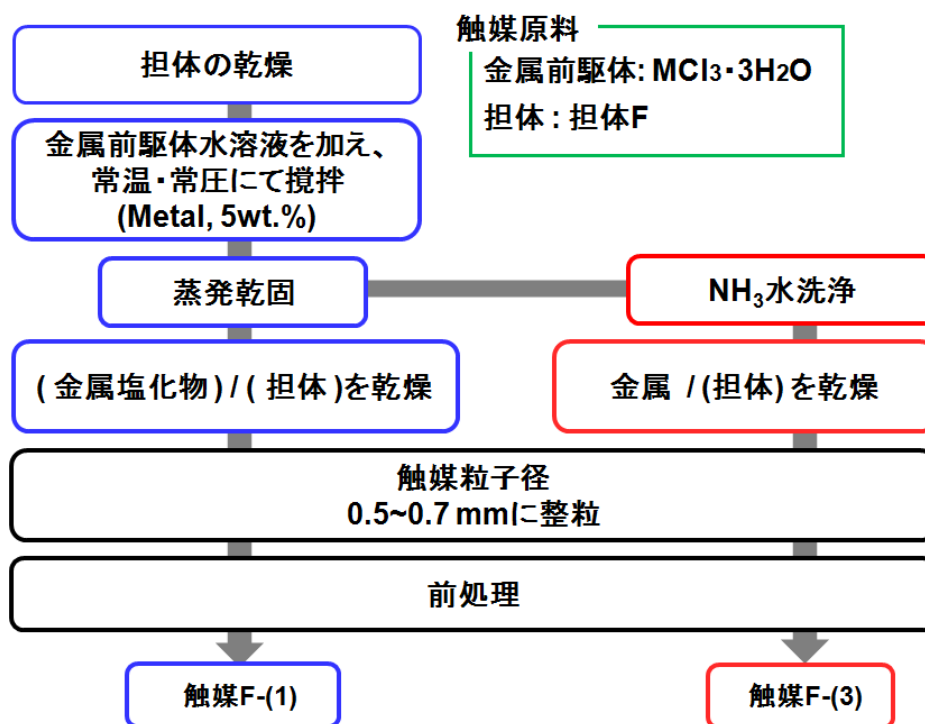


図2 触媒調製フローシート (含浸法, アンモニア水洗浄法)

NH_3 分解反応は、常圧固定床流通式反応装置を用い、反応条件は触媒量(0.1~0.3 g), NH_3 濃度(100%), NH_3 供給速度(8.5~87.3 mL/min; GHSV=1700~52300 mL- NH_3 /h.g-cat), 反応温度(350あるいは400°C、または300~700°C)のいずれかを採用し、出口ガス中の H_2 , N_2 濃度を GC-TCD で分析・定量し、残りを未反応 NH_3 と想定して NH_3 分解率を算出した。触媒の物性評価は XRF 測定(金属担持量, Cl 残存量の評価), BET 表面積(触媒表面積の評価)、および TEM 観察(金属平均粒子径の算出および金属粒子形状の確認)を行った。

まず、含浸法あるいは溶液還元法で調製した触媒 E の NH_3 分解特性(反応条件: T=400°C, GHSV=1700 mL- NH_3 /h.g-cat)を検討した結果、溶液還元法で調製した触媒が NH_3 分解率 93%を示すのに対し、含浸法で調製した触媒は NH_3 分解率 0%と大幅に異なる分解特性を示した。この結果を考察するため、両試料の XRF 測定を行った結果、金属前駆体由来 Cl の残存量に大幅な差があり、溶液還元法で調製した触媒では 0.04 wt.%と非常に少ないことが分かった。また、金属担持量においても、溶液還元法で調製した触媒の方が十分な担持量であることが分かった。その他の詳細な物性評価は行っていないが、XRF 測定結果より NH_3 分解特性の差は Cl 残存量と金属担持量に関係すると推察される。そこで、他の担体(A, B, C, D)に関しても2種類の調製方法で触媒を作製し、 NH_3 分解反応へ適用し、XRF 測定結果と共に考察を行うこととした。

全ての触媒において溶液還元法で調製した試料に含まれる Cl 量が顕著に減少し(XRF 測定結果)、 NH_3 分解率が大幅に向上することが分かった。また、いずれの調製方法においてもほぼ同様の金属担持量であったことから、Cl 残存量が NH_3 分解率へ与える影響が

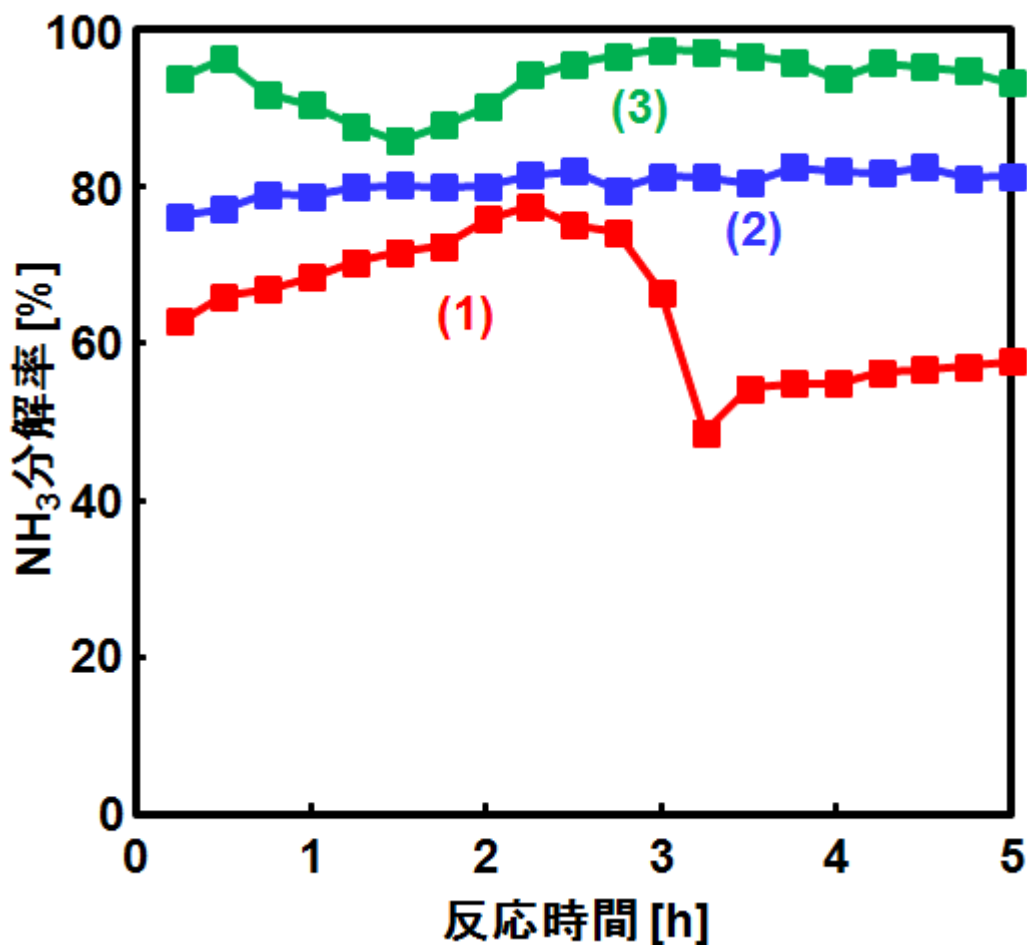


図3 異なる方法で調製した触媒FのNH₃分解特性：
 (1) 含浸法, (2) 溶液還元法, (3) NH₃水洗浄法

多大であることが分かった。一方、3種類の方法で調製した触媒FのNH₃分解特性を検討した結果(図3, 反応条件: T=400°C, GHSV=1700 mL-NH₃/h.g-cat)、NH₃水洗浄法(90%) > 溶液還元法(80%) > 含浸法(49-78%)の序列となった。含浸法で調製した触媒におけるNH₃分解特性の不安定さを考察するため、XRF測定を行った結果、Cl残存が不安定な挙動の原因と推察される点、および溶液還元法あるいはNH₃水洗浄法ではCl残存量が大幅に減少することが分かった。また、十分な金属担持量を確保している「NH₃水洗浄法」が最良の分解特性を示したことから、触媒Fの最良な触媒調製法をNH₃水洗浄法と定めた。

以上の結果から、各触媒の最良な調製方法が定まったので、反応温度の影響を検討することとした。いずれの触媒も反応温度を上昇させることでNH₃分解率は向上したが、本研究の目的である低温領域(300~400°C)でのNH₃分解率に着目すると、溶液還元法で調製した触媒A, 触媒B, 触媒Cは市販品(Ru/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃)や独自触媒(触媒E, 触媒F)よりも高い分解活性を示すことが分かった。特に、350°Cでは触媒A(80%) > 触媒C(75%) > 触

媒 B (69%) > 触媒 E (42%) = 触媒 F (44%) > 市販 Ru/Al₂O₃ (36%) > 市販 Ni/Al₂O₃ (4%)の
 序列であった。この結果より、触媒 A, 触媒 B, 触媒 C を低温分解触媒候補として選定し
 た(平成 26 年末マイルストーン達成)。

ここで選定した触媒に対し NH₃ 供給速度(GHSV)の影響を検討することとした。その一
 例として触媒 A において SV の影響を検討した結果を図 4 に示す。GHSV は触媒充填量、
 NH₃ 供給量、反応管径を変更して 1700 から 22740 mL-NH₃/h.g-cat の範囲に設定し、反応
 温度 350°C において NH₃ 分解特性を調査した。その結果、GHSV の増加に伴い、NH₃ 分
 解率が減少することを確認した一方で、GHSV=3000 mL-NH₃/h.g-cat の条件下においても
 NH₃ 分解率 70%以上を達成することが分かった。つまり、一般的な金属酸化物を担体とし
 て用いても、触媒調製段階で溶液還元法を適用すれば、既報に匹敵する分解活性を発現可
 能であることを見出した。同様に、触媒 C に対して検討した結果、同触媒も T=350°C,
 GHSV=3000 mL-NH₃/h.g-cat の条件下で NH₃ 分解率 70%以上を達成することを確認した。
 しかしながら、触媒 B は T=400°C において 70%以上(GHSV=3000 mL-NH₃/h.g-cat)を達成
 する結果となった。これ以降、今までの結果で良好であった触媒 A と触媒 C に着目する

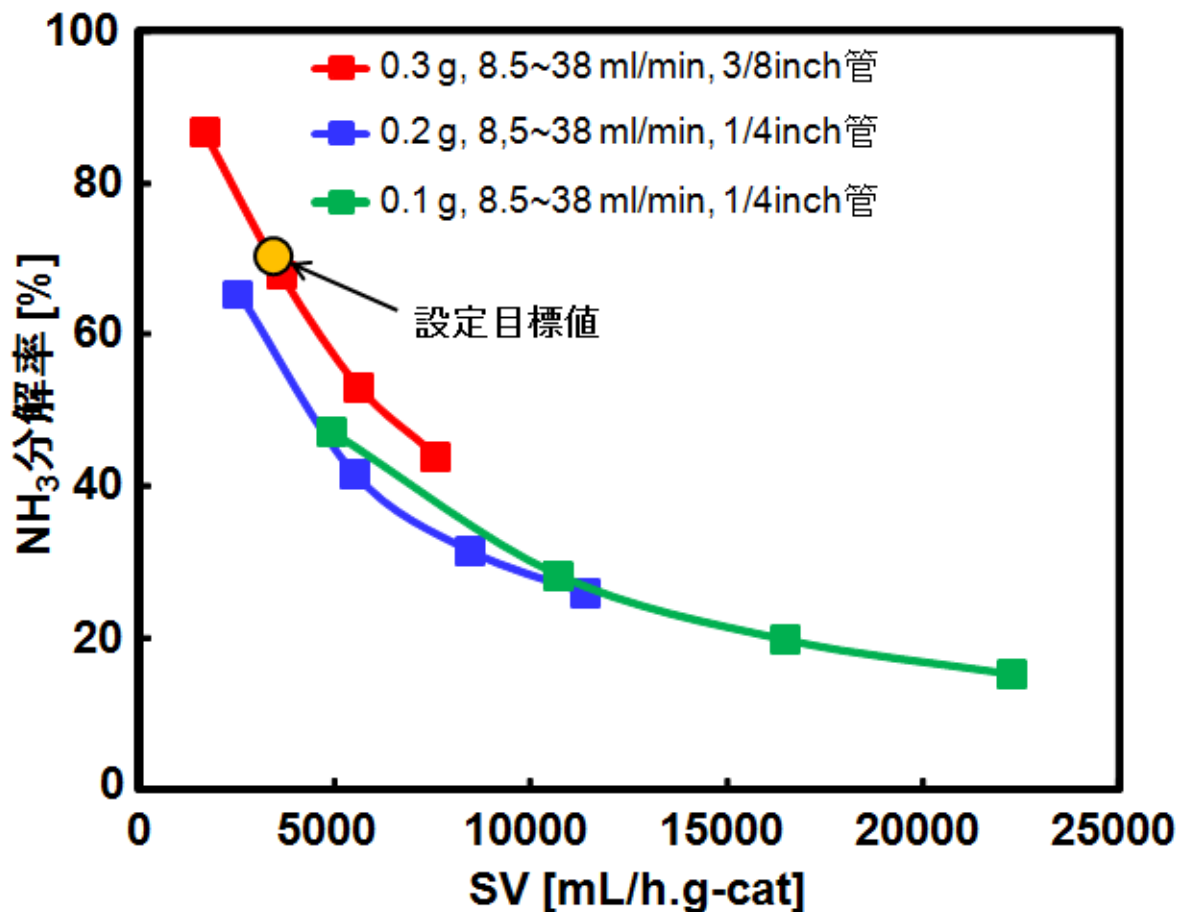


図 4 溶液還元法で調製した触媒 A における SV の影響

表 2 各担体 A を用いて調製した触媒 A の NH₃ 分解特性と価格比較表

種類	(1)	(2)	(3)	(4)
価格 [円] ^{*1)}	25,000	3,000	2,500	2,500
NH ₃ 分解率 [%] ^{*2)}	80	87	35	65

*1) 担体(100 g 当たり)の価格

*2) NH₃ 分解反応：SV=1700 mL-NH₃/h.g-cat, 100% NH₃, T=350°C

こととした。

ここで、各段階の触媒 A を TEM 観察し、各写真において金属粒子 300 個の粒子径を見積もり、平均粒子径を算出した結果、NaBH₄還元処理後で 3.8 nm であるのに対し、H₂還元後で 10.8 nm, 反応後(300~700°C)で 8.8 nm, 反応後(350°C, SV 変更)で 5 nm であった。つまり、H₂還元処理によって金属粒子は肥大化し、反応中に NH₃分解で生じた水素によって再分散化することが示唆された。この結果を受けて、水素還元処理なしで NH₃分解反応が進行することが望ましいと考え、触媒 C における還元処理有無の影響を検討することとした。また、表 2 に様々な担体 A を用いて調製した触媒の NH₃分解特性と価格比較表を示す。従来用いていた(1)よりも価格が約 1/10 である(2)を担体として用いても十分な NH₃分解特性を示すことが分かった。すなわち、触媒調製コストの低下に成功したといえる。

最後に、触媒 C における水素還元処理の有無の影響について検討した結果より、NH₃分解率は、水素還元なし > 水素還元あり、となることが分かった。これは溶液還元法で調製した時点で金属を形成しており、水素還元による活性化が不要であることを示唆する。すなわち、NH₃分解反応で生じた水素を触媒の活性化処理へ利用する必要がなく、プロセス全体のコストを低下させ、水素回収率の低下を抑制することが可能で、非常に重要な知見と考える。

3-2. メンブレンリアクター製作と性能試験

本研究では、メンブレンリアクターを用いた NH₃分解実験を行う。NH₃は、メタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの他のキャリアよりも高い水素濃度、および容易な液化、炭素を含まない点で注目されている。図 5 に NH₃平衡転化率と温度・圧力の関係を示す。温度 350 °C (623 K)付近・圧力 1.0 MPa での平衡転化率は 80%と高く、NH₃分解による水素回収プロセスは平衡論的には妥当といえる。しかし、反応速度が遅いため、NH₃分解による水素生成は通常 600 °Cを超える高い温度で行われているのが現状であり、エネルギー効率の観点から低温化されることが望ましい。メンブレンリアクターによる反応場での水素引き抜きにより、反応速度の増大による反応の低温化と分離プロセスの簡略化が期待できる。

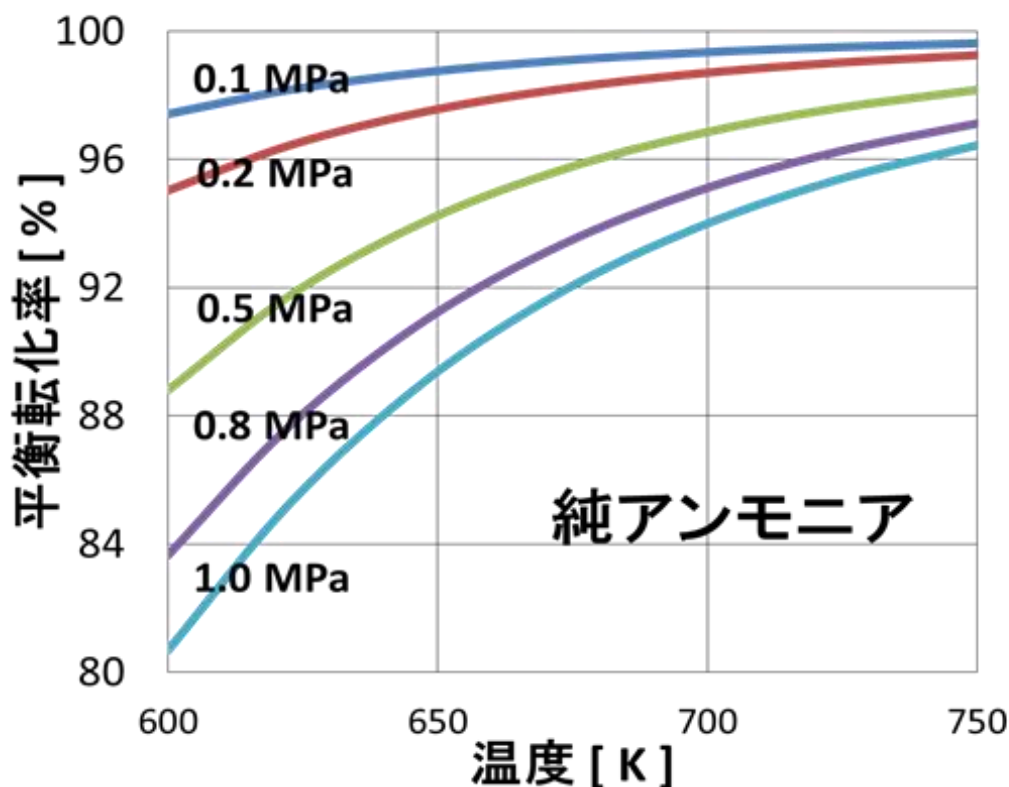


図5 NH₃ 平衡転化率と温度・圧力の関係

図6に水素透過膜を組み込んだメンブレンリアクターによるNH₃分解実験装置を示す。マスフローコントローラーにより各ガス(NH₃、アルゴン、水素、窒素)の流量を制御し、パラジウム膜を組み込んだ反応器(メンブレンリアクター)に供給した。本研究では主にNH₃とアルゴンを混合して供給した。反応器は温度制御されたエアオープン中に静置した。反応器に導入されたNH₃は分解して窒素と水素となるが、基本的に水素のみがパラジウム膜を透過する。パラジウム膜を透過しなかったガスは背圧弁を通じ排出され(未透過側)、パラジウム膜を透過したガスは別の出口から排出される(透過側)。石鹼膜流量計によりガス流量を測定し、水トラップを通して大気へ放出した。未透過ガスはGC-TCDにより定性・定量した。また、場合により反応器下流ラインを再構築し、透過側のガスもGC-TCDにて定性・定量した。

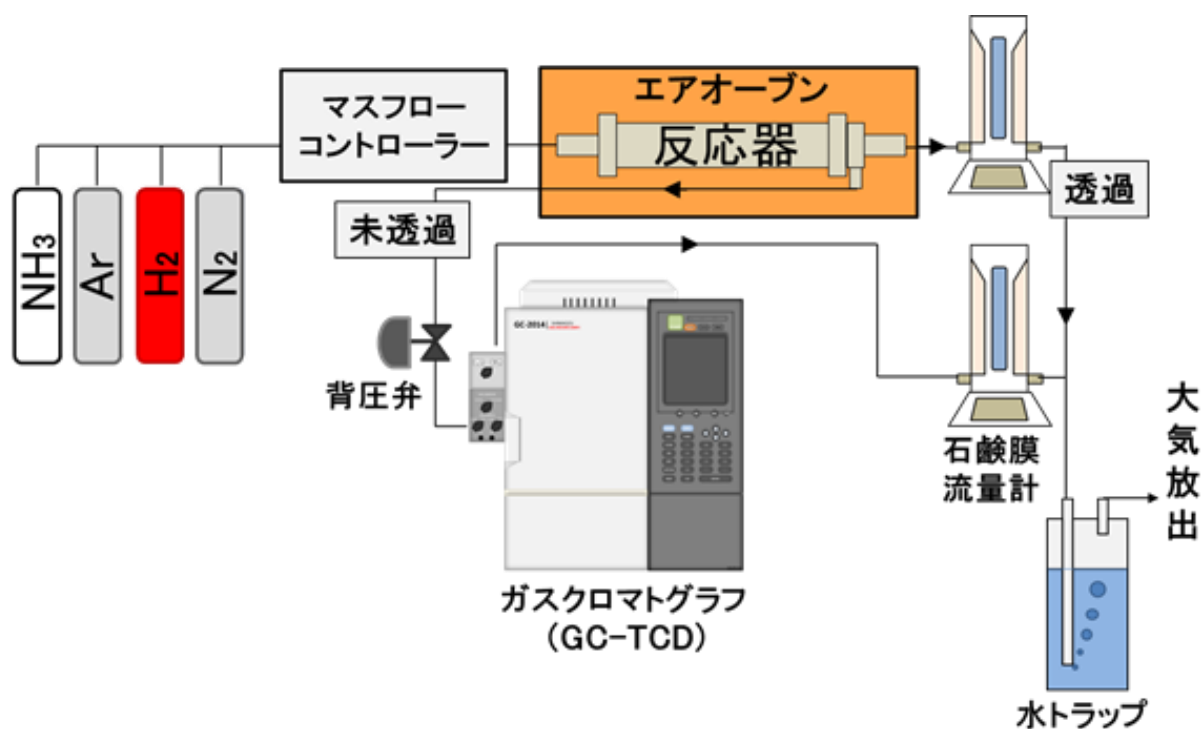


図6 メンブレンリアクターによるNH₃分解実験装置

水素透過膜として、多孔質支持体上に作成した Pd-Ag 合金膜を用いた。反応器長は約 30 cm、内径約 2cm であり、内部に長さ約 28 cm・内径約 11mm の多孔質支持体上に製膜した片側封じの Pd-Ag 合金膜が反応器中央部に挿入されている。膜厚は約 10 μ m である。反応器の中心部周囲にズードケミー社製の 2 wt% Ru/AlO₃ 触媒を所定量封入した。反応器の外側に熱電対を針金により固定し、温度をモニター可能とした。

実験に先立ち、350~400 °Cにて水素分離膜の水素透過試験を行った。その結果、温度上昇にともない水素透過係数も増大していた。これは通常のパラジウム膜と同様の傾向である。また、水素透過係数は約 10⁻⁸ [mol/(m s Pa^{0.5})] であり、既往のパラジウム膜と同程度のオーダー^[9]であることがわかった。

作成した装置を用いて NH₃ 分解反応を行った。触媒量を 25.5 g として反応温度 350 °C ~450 °C、反応圧力 300 kPa~500 kPa とした。NH₃ と Ar の流量比は 80:20 とした。図7 に、反応温度 400 °Cにおける NH₃ 転化率の圧力、供給ガス流量依存性をまとめた結果を示す。ここで、NH₃ と Ar 流量は、それぞれ 80:20, 60:15, 40:10 cc/min の3通りとした。また、メンブレンリアクターでの反応に加え、比較のために通常の実験装置とした反応も行った。図中の点線に 400 °Cでの平衡転化率の圧力依存性も示す。平衡転化率は常に 90%以上であるのに対し、全ての実験点において転化率は 90%未満である。本条件下では反応は平衡に達していないことがわかった。ここで、ガス流量と転化率の関係に着目すると、圧力に関係なく、ガス流量の減少にともない転化率は増大している。これは、ガス流量の減少により触媒との接触時間が増大したため NH₃ 分解反応が進行したことを示している。

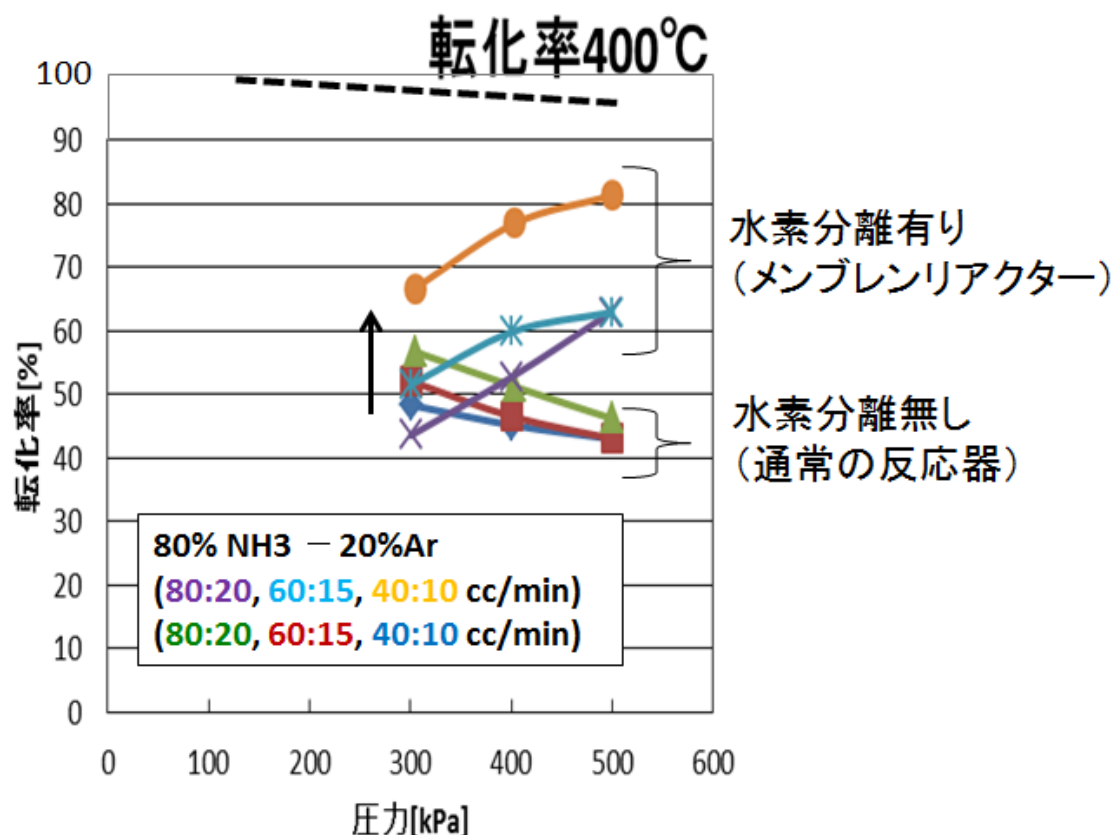


図7 NH₃ 転化率の圧力、供給ガス流量依存性(400 °C)

次に、圧力の影響について着目する。水素分離無しの通常の反応器では、圧力の増大により転化率が減少している。これは、NH₃ 分解反応が分子数増大反応であるため、高压ほど平衡が NH₃ 生成側に傾くル・シャトリエの原理に基づくものである。実際、平衡転化率も減少している。これに対し、メンブレンリアクターでは、圧力増大により転化率が大幅に増大した。一般に、水素透過流束は膜内外の水素分圧差、特にパラジウム膜の場合には水素分圧の 0.5 乗の差に比例することが知られている。高压条件となるにつれ、膜の内外の水素分圧差が大きくなり水素透過が促進される。それにより反応場からの水素引き抜きが加速されることで反応場の水素分圧が減少し、反応平衡が NH₃ 分解側に傾くために NH₃ 分解反応が促進されるものと考えられる。以上のことから、NH₃ 分解試験において、水素分離の効果による NH₃ 転化率向上が実証できた(平成 26 年度末マイルストーン達成)。

また、圧力 500 kPa における NH₃ 転化率の温度依存性に関して、メンブレンリアクターと通常の反応器の結果を比較した。450 °C での平衡転化率はほぼ 100% であるのに対し、反応形態に関係なく NH₃ 転化率はほぼ 100% であった。これは、本条件下では 450 °C の反応性が大きくほぼ平衡に到達していることを示している。反応温度 400 °C 以下では、反応実験の転化率は平衡転化率よりも低く、速度論的に議論可能な領域であることがわかつ

た。一方、反応温度 375 °C 以下では、反応形態に関係なく NH₃ 転化率はほぼ同じ値を示した。これは、低温であるために元々の反応性が低いのと、低温であるために膜の水素透過能が十分でなく、水素分離の効果がほとんど現れていないことを示している。反応温度 400 °C では通常の反応器の転化率が約 50% に対し、メンブレンリアクターの転化率は約 80% と大幅に増大した。速度論的領域にて、反応がある程度進行し、かつ水素透過量も大きい温度領域であればメンブレンリアクターの効果が顕著に現れることがわかった。

3-3. 解析モデルの作成と目標達成に必要な Pd 膜性能の検討

ここでは、水素透過膜を組み込んだメンブレンリアクターに関する解析モデルを作成した。図 8 に解析モデルの概略を示す。膜に欠陥がある場合のパラジウム複合膜を想定したモデルの構築を行った(平成 26 年末マイルストーン達成)。膜の欠陥部の割合を θ 、無欠陥部の割合を $1-\theta$ として表現し、無欠陥部では水素のみが水素分圧の平方根に比例して透過し、欠陥部の透過流れはクヌッセン流支配であるものと仮定した。

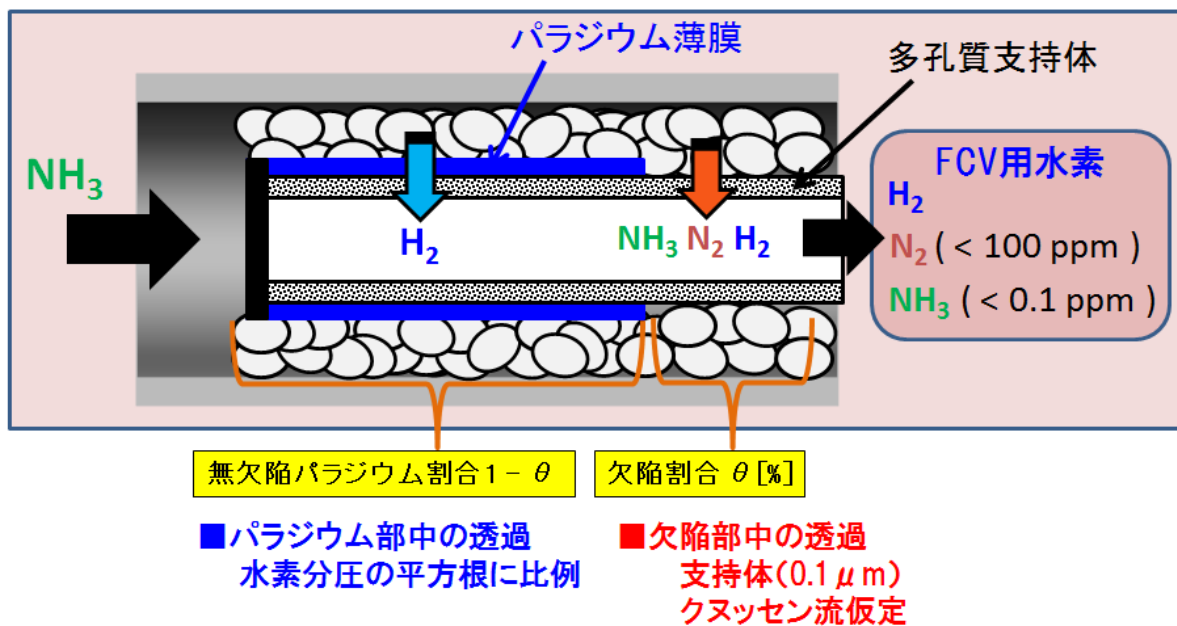


図 8 解析モデルの概略

次に、本モデルを用いた解析結果について説明する。ここで、FCV 仕様水素には <100 ppm N₂, <0.1 ppm NH₃ のスペックが要求されるため、特に NH₃ 濃度を満たす条件について着目して計算をおこなった。図 9 に、透過側出口 NH₃ 0.1 ppm 達成時の NH₃ 流量と分離係数の関係を示す。NH₃ 流量の減少により必要分離係数も減少するものの、少なくとも 10⁷ 以上であることがわかる。これは、目標の水素を得るためには分離係数が 10⁷ オーダーの極めて高性能な膜が必要であることを意味しており、メンブレンリアクター単独では目標

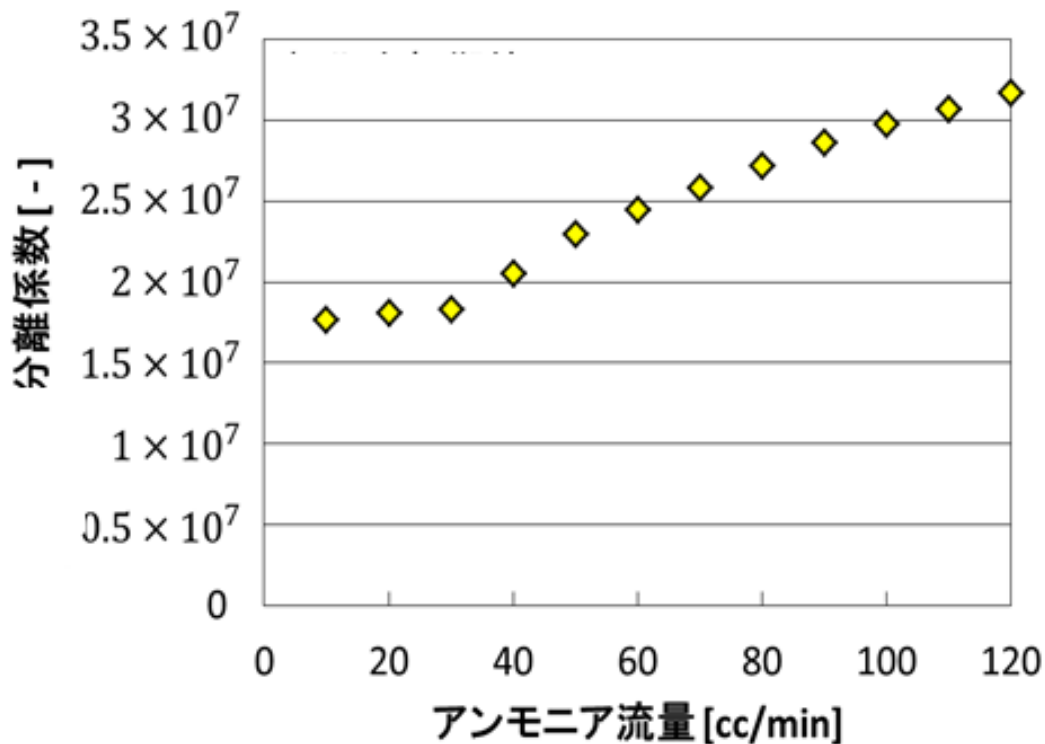


図9 透過側出口 NH₃ 0.1 ppm 達成時の NH₃ 流量と分離係数の関係

水素の提供が困難であることを示している。

そこで、メンブレンリアクターの透過側にメンブレンリアクターから触媒を除いた水素透過膜を配置し、透過気体に対して再度水素分離を行う二段法(図10)にて解析を行った。ここで、2段目の水素分離は0.01 barに減圧して行うこととした。その結果、分離係数20000の膜を用いることで、400℃にて水素転化率99.8%、水素回収率83%、残留窒素0.012 ppm、

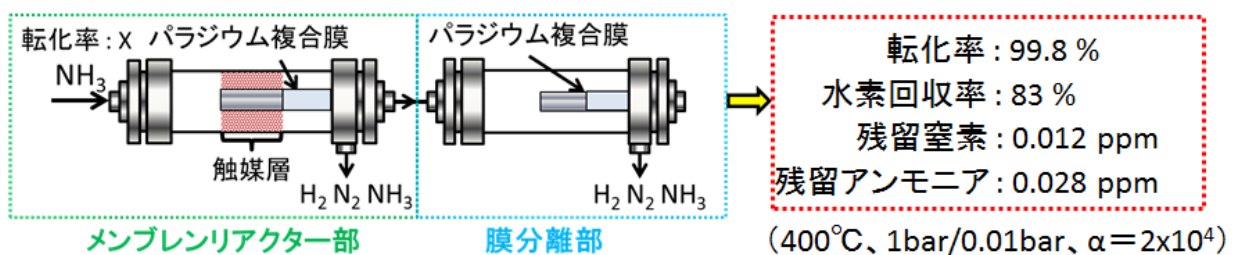


図10 二段法による水素回収

残留 NH₃ 0.028 ppm で水素回収が可能であることが明らかとなった。この結果は、分離係数が数万程度の膜があれば高純度の水素回収が可能であることを示している。

また、NH₃ 分解後のガスに含まれる微量 NH₃ 除去として、吸着法による NH₃ 除去の可能性についても検討した。H₂ 74.9%, N₂ 25%, NH₃ 0.1%の混合ガスについて、シリカゲルやゼオライトを用いた破過曲線の評価による吸着特性の評価を行った。図 11 に 50 °Cでの NH₃ 吸着における破過曲線の測定結果を示す。シリカゲルと比較してゼオライト (Molecular Sieve 5A)が比較的優れた NH₃ 吸着能を示し、ここでの吸着量は 1.7 mmol/g であることがわかった。このことは、吸着法が微量 NH₃ 除去手法の一つとなりうることを示している。

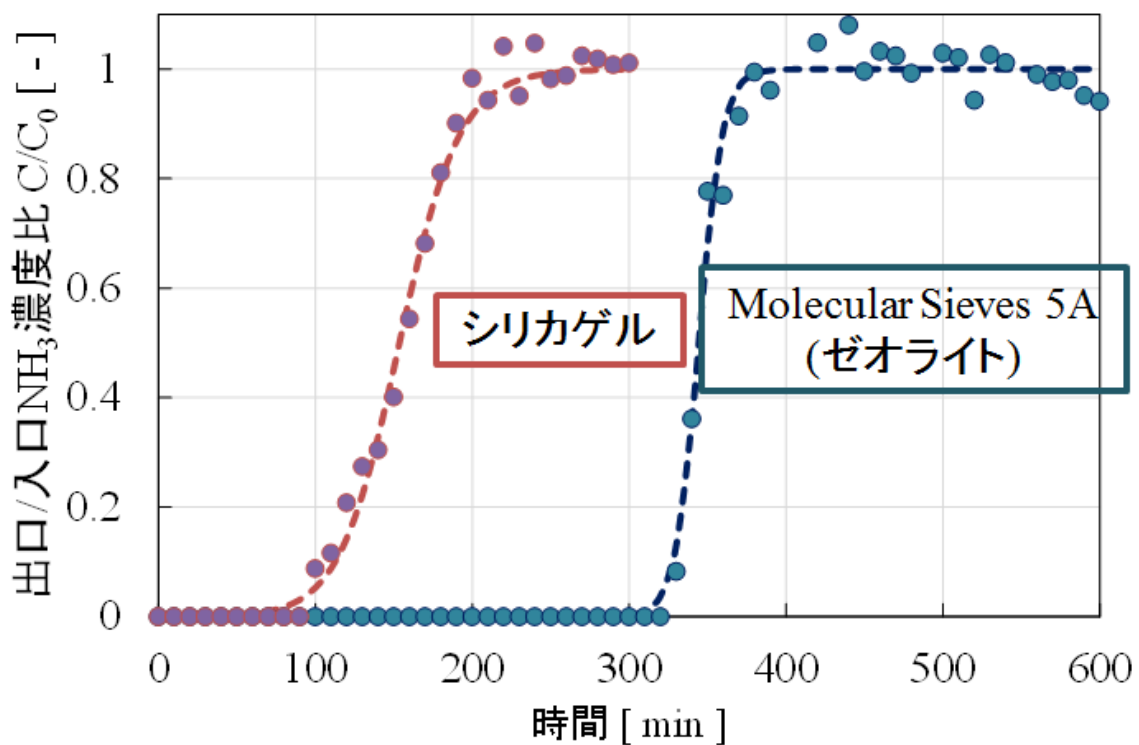


図 11 NH₃ 吸着における破過曲線(50 °C)

3-4. まとめ

低温 NH₃ 分解用触媒の開発を行った結果、金属前駆体由来 Cl の除去が重要であり、触媒 F ではアンモニア水洗浄法が、それ以外では溶液還元法が触媒調製方法として相応しいことが分かった。反応温度の影響を検討した結果、350°C での活性序列は触媒 A > 触媒 C > 触媒 B > 触媒 E = 触媒 F > 市販品となった。また、SV の影響を検討した結果、SV の

増加に伴い NH₃ 分解率は低下するが、SV=3000 mL-NH₃/h.g-cat, T=350°C で十分な活性を示す触媒 A, 触媒 B, 触媒 C を分解触媒候補とした(マイルストーン達成)。さらに、触媒 A において担体 A の種類について検討した結果、価格 1/10 の担体を用いても問題がないこと、触媒 C において水素還元処理の有無の影響を検討した結果、水素還元処理がなくても NH₃ 分解活性が発現することを見出した。

30cm 長の Pd-Ag 合金複合膜を組み込んだアンモニア分解用メンブレンリアクターを作成し、400 °Cでの分解反応試験を行った。300 kPa から 500 kPa へ反応圧を上げると、平衡転化率は微減するものの、転化率は 65%から 80%へと増加した。一方、通常の反応器では圧力増大により転化率が低下した。これは、水素分離によって反応速度の加速効果が認められたと判断される。この加速効果は反応速度と水素透過能が適度となる温度領域にて顕著であることも明らかとなった。また、同様の Pd-Ag 合金複合膜を組み込んだアンモニア分解用メンブレンリアクターでの検討を通じ、再現性が良好であることを確認することができた。

パラジウム複合膜の反応分離性能への影響をシミュレーションするために、反応分離解析の基本モデルを作成し検証を行った。その結果、パラジウム複合膜の欠陥割合を考慮した反応分離解析の基本モデルによって、膜反応器と分離器の 2 段階によって目標水素純度に到達できる膜性能を示した。さらに、アンモニア分解後の水素-窒素混合ガス中の微量アンモニアの吸着除去プロセスの可能性を検討した結果、シリカゲルと比較してゼオライトが比較的高い吸着能であることがわかった。

3-5. 今後の課題

開発した NH₃ 分解触媒は NH₃ 供給速度の影響を受けやすいことが判明しており、この点を改善する必要がある。また、メンブレンリアクターの課題として、350°C以下の低温にて NH₃ 分解活性の高い触媒を用い、低温での水素分離による反応速度の加速効果を検証しつつ、それに最適な反応器形状(触媒や膜の配置)について検討する必要がある。

さらに、膜反応器と分離器の 2 段分離において、それぞれの膜性能のさらなる最適化による膜の分離係数の最小化を行うことが必要であると考えている。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 0 件

<査読なし(総説等含む)> 0 件

(2) 学会、展示会等発表

<口頭発表> 国内 2 件、海外 0 件

伊藤 直次、菊池陽介、佐藤剛史、「管壁触媒によるアンモニア分解の速度論的検討」、第 44 回石油・石油化学討論会、旭川グランドホテル、平成 26 年 10 月 17 日

小島彩、佐藤剛史、伊藤直次、「水素・窒素・アンモニア混合ガスからの微量アンモニアの吸着除去プロセスの検討」、第 17 回化学工学会学生発表会、八戸高専、平成 27 年 3 月 7 日

<ポスター発表> 国内 0 件、海外 0 件

(3) プレス発表

なし

(4) マスメディア等取材による公表

なし

5. 特許出願実績

特許出願 2015-80470、アンモニア分解触媒、アンモニア分解触媒の製造方法、水素の製造方法及び水素の製造装置、2015 年 4 月 9 日、出願人 国立大学法人宇都宮大学

6. 参考文献

[1] N. Itoh, A. Oshima, E. Suga, T. Sato, *Catalysis Today*, 236 (2014) 70-76.

[2] 日本特許公開 2011-056488, 発明者: 永岡勝俊, 瀧田祐作, 出願機関: 国立大学法人大分大学

[3] K. Nagaoka, T. Eboshi, N. Abe, S. Miyahara, K. Honda, K. Sato, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 20731-20735.

[4] 日本特許公開 2011-078888, 発明者: 森匠磨, 日数谷進, 荒木貞夫, 出願機関: 日立造船

[5] 国際特許公開 2014-045780, 発明者: 細野秀雄, 林文隆, 横山壽治, 戸田喜丈, 原亨和, 北野政明, 出願機関: 国立大学法人東京工業大学

[6] 日本特許公開 2013-095618, 発明者: 浅沼稔, 高木克彦, 藤林晃夫, 上宮成之, 出願機関: JFE スチール株式会社

[7] G. Li, M. Kanezashi, H. R. Lee, M. Maeda, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 12105-12113.

[8] 日本特許公開 2012-0254419, 発明者: 江口浩一, 松井敏明, 室山広樹, 佐分主税, 吉宗

壮基, 一瀬麻沙美, 岡村淳志, 常木英昭, 出願機関: 国立大学法人京都大学, 日本触媒
[9] J. M. V. Castillo, T. Sato, N. Itoh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 (2015) 3582-3591.