

特別寄稿 2

シリカ系触媒膜によるアンモニアからのCO_xフリー水素製造

広島大学 大学院工学研究科
博士課程

Li Gang
李 剛



広島大学 大学院工学研究院
教授

つる としのり
都留 稔了



1. はじめに

アンモニア (NH₃) は水素含有率 18wt% を有し、分解後は無毒で非温室効果ガスである窒素と水素を生成する、優れた水素の貯蔵・輸送燃料である。しかしながら、アンモニアを水素貯蔵・輸送媒体として用いるためには、アンモニアを効率的に分解し、生成した水素と窒素から水素を選択分離するプロセスの確立が必要不可欠である。

本研究では、アモルファスシリカ膜による水素分離とアンモニア分解触媒を一体化した触媒膜を創製し、膜型反応器を用いたアンモニア分解による水素製造プロセスを提案する。¹⁾ 水素のみを引き抜くことで、水素精製を行うだけでなく、平衡反応をシフトすることが可能となり、より低温での反応が実現でき、コンパクトで高効率な CO_x フリー水素製造プロセスが実現できることが期待される。ここでは、我々の研究コンセプトおよび進捗状況を紹介したい。

2. 水素キャリアーとしてのアンモニア

NH₃ は圧縮することによって室温、1 MPa 以下で液化する。表 1²⁾ に NH₃、有機ハイドライド、液体および圧縮水素の特性を示すように、NH₃ の水素貯蔵量はメチルシクロヘキサンの 2 倍以上を示す。また、液体 NH₃ の体積水素密度は液体水素 (7kg/100L) や圧縮水素に比べても 50% 以上も高い。さらに、NH₃ の水素放出に伴うエンタルピー変化は 30 kJ/mol 程度であり、有機ハイドライドと比べると半分程度、従来の水素吸蔵合金 (30-34kJ/molH₂) と同等であり、水素放出するために投入するエネルギーは小さくなる。分解後は 100% の選択率で水素と非温室効果ガスである窒素に変換される点は、メタノールや有機ハイドライドと比べて優れた特性である。以上より、水素キャリアーとして、極めて有望であると考えられる。

世界の NH₃ 製造量は約 1 億 5000 万トン/年であり、世界的にも最大のバルク化学品のひとつである。その 80% は肥料の原料として使用されている。NH₃ の価格は 420 ドル/トン (2010 年) であり、NH₃ に含まれる水素の価格に換算すると約 20 円/水素 1Nm³ となる。²⁾ 米国では Iowa Energy Center (IEC)³⁾ で NH₃ のエネルギー源としても利用が活発に検討されており、Ammonia Fuel Association (NH₃FA)⁴⁾ も組織化されている。NH₃ を燃料として利用する国際会議 (NH₃ Alternative Fuel Conference)⁵⁾ も毎年開催されている。アンモニアの輸送は、海上では船、地上ではタンクローリーで行われているが、米国では液体アンモニアのパイプラインが 5000km にわたって敷設されている。アンモニアは汎用バルク化学製品であり、これまでに製造・貯蔵・輸送などにおいて安全にハンドリングできる技術的蓄積がある。しかしながら、毒性ガスであり、さらに独特の刺激臭が、水素キャリアーとしての利用拡大のネックになっているが、微量なリークも容易に検知できるメリットもある。現在では、アンモニア貯蔵のために、金属アンモニア錯体、吸着剤などの開発が活発に行われつつある。

NH₃ 合成はハーバー・ボッシュ法により、鉄系触媒を用い 673 ~ 873K、20 ~ 40MPa で製造されている (N₂+3H₂ → 2NH₃)。アンモニア合成触媒および合成プロセスに関して、これまでに日本は国際的に研究開発を先導してきた。NH₃ から水素を得るには、ハーバーボッシュ法の逆反応を行えばよいわけであるが、その報告例は比較的少ない。図 1 に NH₃ 分離反応の平衡反応率を示すように、NH₃ 分解の場合は、合成とは逆に低圧・高温ほど平衡論的には有利である。オンサイトでの水素製造や排熱利用可能なように、NH₃ の低温下での分解に関する触媒開発に関する研究も活性化している。現状では、十分な反応速度を有するために 400℃ 程度以上で評価されており、触媒として

表 1 水素貯蔵材料の諸特性

	アンモニア	メタノール	液体水素	圧縮水素 70MPa	デカリン (C ₁₀ H ₁₈)	メチルシクロヘキサン (C ₇ H ₁₄)
密度 [g/cm ³]	0.68	0.79	0.07	0.039	0.90	0.77
H ₂ (wt%)	17.6	12.5	100.0	100	7.3	6.2
水素密度 [kg-H ₂ /m ³]	120.0	98.8	70.0	39	70.7	47.3
水素放出のエンタルピー変化 [kJ/H ₂ -mol]	30.8	-	0.9	-	65.3	59.4

Ruが最も活性であり、KOH助触媒、カーボンナノチューブ担体が最も活性が高いと報告されている。⁶⁾

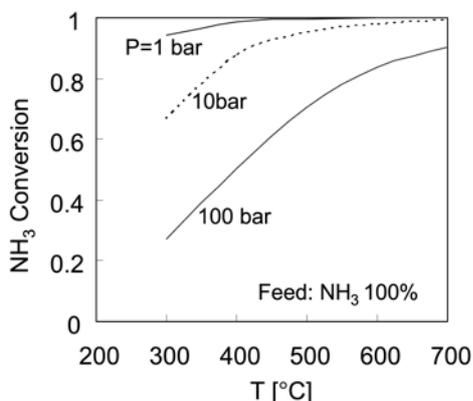


図1 NH₃分解の平衡反応

3. シリカ分離膜および触媒膜について

アモルファスシリカは珪素と酸素からなる3次元網目構造からなり、そのネットワークには3-4Åの微小な分子間隙を有し、分子サイズの最も小さな水素のみがそのシリカネットワークを膜透過できる。さらに、この水素分離膜にアンモニア分解触媒を付与することで、水素分離性と触媒反応活性を一体化した触媒膜を創製し、メンブレンリアクターを用いたアンモニア分解による水素製造プロセスに応用する(図2)。水素のみを引き抜くことで平衡反応をシフトすることが可能となり、より低温での反応が実現できるだけでなく、水素精製を同時に行うことが可能となり、コンパクトで高効率なCO₂フリー水素製造プロセスが実現できることが期待される。

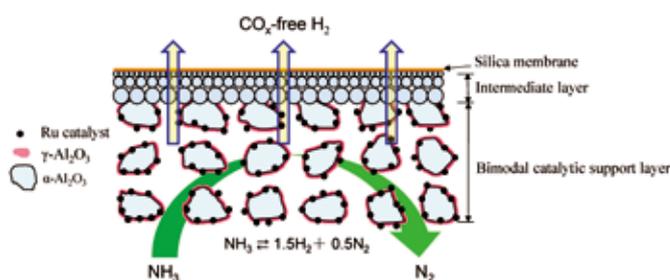


図2 触媒膜によるNH₃からの水素製造

4. 実験

4.1. シリカ触媒膜の作製

α -Al₂O₃支持管(細孔径1 μ m:外径10mm、内径8mm、膜長10cm)に、ペーマイトゾル(日産化学)を含浸担持・焼成することでメソ多孔体である γ -Al₂O₃を担持し、さらに1.5wt% Ru(NO)(NO₃)₃溶液に含浸担持・焼成することで、Ru/ γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃構造を有するバイモーダル

触媒膜支持体を作製した。さらに、管外側にSiO₂ZrO₂中間層を形成した後に、水素分離性を有するシリカ膜を550°C焼成・製膜した。⁷⁾

4.2. 気体透過性および反応特性評価

単成分気体透過率は、膜外側を加圧し、大気圧に保たれた膜透過側への透過速度を石鹼膜流量計により測定した。NH₃透過率は、膜外側にNH₃を供給し、膜内側にスイープガスを流すことで、測定した。

触媒反応特性評価として、バイモーダル触媒膜支持体を500°Cで還元した後にNH₃を10ccmで供給することで、バイモーダル構造を有するRu/ γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃、および α -Al₂O₃に直接Ru(NO)(NO₃)₃を担持することで調製したRu/ α -Al₂O₃モノモーダル触媒膜支持体の触媒特性の評価を行った。^{8,9)}さらに、水素分離層を有するバイモーダル触媒膜では、スイープガスとしてArを膜外側に100ccm供給することで引き抜き反応を行った。

5. 結果と考察

5.1. 単成分ガス透過特性の分子径依存性

図3に製膜したシリカ膜の断面SEM像を示す。 α -Al₂O₃支持管に、トップ層としてSiO₂膜がSiO₂ZrO₂中間層の上にコーティングされている。トップ層の厚みは数100nm以下で薄膜形成されている。図4にシリカ膜の単成分ガス透過率の動的分子径依存性を示すように、分子径の大きな気体分子の透過率は急激に低下した。本研究で用いたSiO₂-2膜はシャープな分離性能を示し、水素透過率10⁻⁶mol/(m²s Pa)およびH₂/N₂透過率比700倍程度を示した。¹⁾また、水素とアンモニアの選択性に関しては水素透過性を示し、H₂/NH₃透過率比は200倍であった。気体分子のサイズとして、吸着や膜分離法では動的分子径が汎用されており、BreckはHe=NH₃(0.26nm) < H₂(0.289nm) < N₂(0.364nm)と報告している。¹⁰⁾しかしながら、作製した全てのシリカ膜の透過率は、He > H₂ > NH₃ > N₂を示した。我々はこれまでにNH₃合成システムへのシリカ膜の適用可能性を検討し、高温においては膜とNH₃の相互作用が小さくなり、分子ふるいが支配的な分離機構となり、水素はNH₃よりも高透過性を示すこと、NH₃分子径として0.326nm程度が妥当であることを報告した。¹¹⁾同様の傾向を水蒸気でも確認しており、動的分子径はHe(0.26nm) < H₂O(0.265nm) < H₂(0.289nm) < N₂(0.364nm)にもかかわらず、シリカ膜の透過率はHe > H₂ > H₂Oであり、H₂O分子径として0.2995nmあるいは0.317nmが示唆された。¹²⁾NH₃やH₂Oなどの極性分子の分子サイズについては、今後検討の余地があることは明らかである。

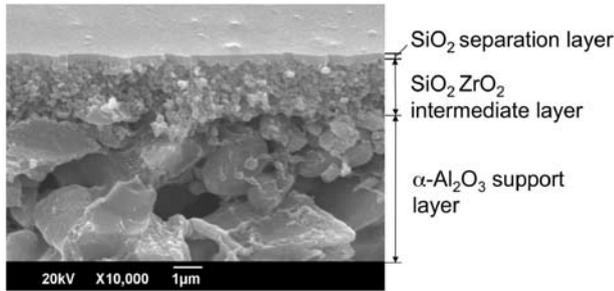


図3 シリカ膜の断面 SEM 像

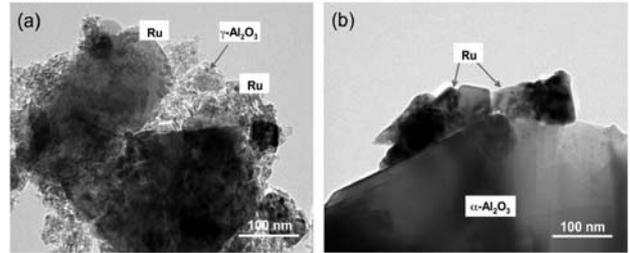


図6 モノモーダル(左)およびバイモーダル触媒膜のTEM像¹⁾

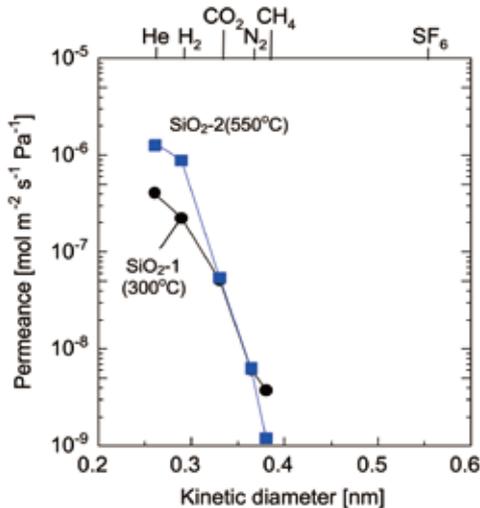


図4 単成分気体透過率の動的分子径依存性

5. 2. バイモーダル触媒構造の評価

図5に、モノモーダルおよびバイモーダル触媒膜支持体でのNH₃反応率の経時変化を示す。¹⁾モノモーダル触媒の反応率は28%から22%に徐々に低下した。Ru担持量は両触媒とも33mgでほぼ同量にもかかわらず、バイモーダル触媒は高い反応率と経時的安定性を示した。これは図6にモノモーダル触媒層とバイモーダル触媒層のTEM像を示すように、バイモーダル触媒ではメソ多孔体であるγ-Al₂O₃を担持したのちに、Ruを含浸担持したためにRuが高分散されたからと考えられる。バイモーダル構造の特徴である“マクロ孔での高ガス拡散性とメソ孔での高触媒分散性”^{1,8)}が確認された。

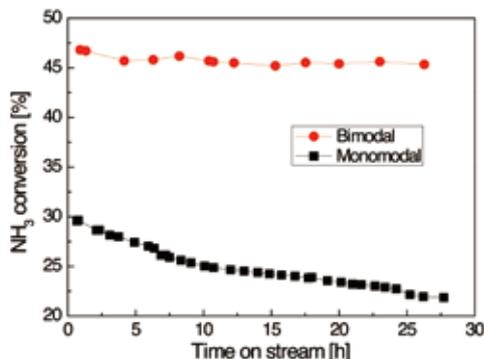


図5 モノモーダルおよびバイモーダル触媒でのNH₃反応率の経時変化 (NH₃供給量 10mL/min, 450°C)¹⁾

5. 3. NH₃分解による水素製造の触媒膜型反応

触媒膜支持体にSiO₂分離層を形成することで触媒膜を作製した。その管内側にNH₃を供給し、外側にスイープガスを流すことで、NH₃触媒膜型反応での引き抜き実験を行なった。図7にNH₃反応率および生成水素量の経時変化を示す。スイープガスを流さない場合は、膜透過側に水素は観測されず、非透過側から7mL/minの水素生成が測定され、これはNH₃反応率45%に相当する。平衡論的には95%以上の反応率を示すはずであるが、低温では反応速度が遅い、平衡反応率には達していない。反応開始後250minでスイープガスを供給し始めると、NH₃反応率は95%までにも向上した。スイープガスを流すことで、膜透過側の水素分圧を低下させ、水素透過が促進したために、NH₃分解反応が促進したと考えられる。500minでスイープガスを停止したところ、引き抜き前とほぼ同等の反応率と水素生成量を示した。以上のように、安定な反応率および水素生成速度を示し、触媒活性には経時的劣化は観察されなかった。

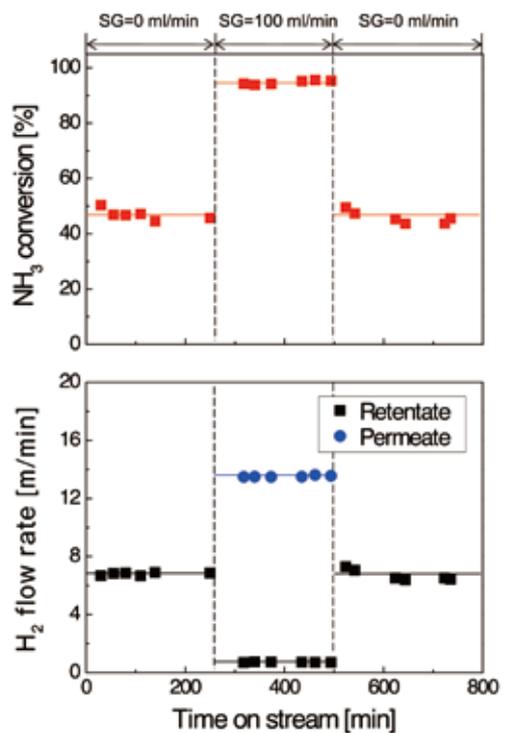


図7 バイモーダル触媒膜を用いたNH₃分解の膜型反応の経時変化 (NH₃供給:10mL/min, スイープガス(SG):0→100→0mL/min, 450°C)¹⁾

水素を引き抜くことで平衡反応をシフトすることが可能となり、より低温での反応が実現できるだけでなく、水素生成を同時に行うことが可能であることを明らかとした。

5. 4. 触媒膜型反応シミュレーション

膜型反応シミュレーションにより引き抜き効果の定量的な評価を行った。アンモニア分解反応のために用いた膜反応モデル^{8,9,13)}は、これまでにメタン水蒸気改質反応で用いたモデルと同様に、①膜供給および透過側においてプラグフロー流れ、②反応器は等温系、③供給側・膜透過側ともに圧力損失は無視小、④触媒反応は膜供給側の触媒充填層のみで起こる、を仮定した。

並流流れの膜反応器において、供給側および透過側の成分*i*のモル流量 F_i 、 Q_i は、次式で表される。

供給側 (反応側)

$$\frac{dF_i}{dz} = \nu_i R_i w_{cat} - sP_i(x_i p_h - y_i p_l)$$

透過側

$$\frac{dQ_i}{dz} = sP_i(x_i p_h - y_i p_l)$$

ここで、 R_i および ν_i は、触媒反応における反応速度式および成分*i*の量論係数を表す。 P_i は気体透過係数、 p_h 、 p_l 、 x_i 、 y_i をそれぞれ膜供給側、透過側の全圧、および成分*i*のモル分率とする。 w_{cat} 、 s は膜単位長さあたりの触媒量 (あるいは体積) および膜面積である。NH₃分解速度式にはいくつかの速度式が提案されているが、ここでは最も汎用されている Temkin-Pyzhev 式^{14,15)}を用いた。

$$R = k \left[\left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta - \frac{P_{N_2}^2}{K_{eq}^2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{1-\beta} \right]$$

k は反応速度係数、 β は係数 (一定) である。

以上の微分方程式を所定の初期条件で解くことで、膜型反応のシミュレーションが可能である。ここで装置定数 s 、実測値 P_i を用い、膜単位長さあたりの触媒量 w_{cat} をフィッティングパラメーターとして求めた計算線を図7に示す。図8にはNH₃分解率の温度依存性を、実験値とともに示す。引き抜き前、および引き抜き後の反応率の計算線は、実験値とよく一致している。パラメータとして求めた w_{cat} も実験値とほぼ同等の値を示したことから、本モデルの妥当性が確認される。NH₃分解反応は吸熱反応であり、引き抜きによって低温領域での反応率が大幅に向上した。反応率が大幅に向上した理由は、アンモニア分解反応機構によると考えられる。Temkin-Pyzhev 式から分かるように、NH₃分解反応において、生成した水素は触媒に吸着し、分解反応を阻害すると考えられている。^{14,15)}したがって、選択的に水素を引き抜くことによって、系内の水素分圧を低く抑えることが可能になったため、分解速度が大幅

に向上したためと考えられる。膜型反応器の特徴として、平衡シフトによる反応温度の低温化がよく言及されているが、NH₃分解に関しては分解反応速度の向上への寄与が大きいものと考えられる。

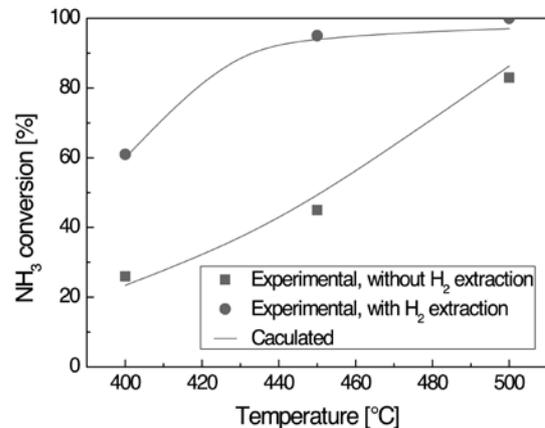


図8 NH₃分解率の温度依存性 (NH₃供給: 10mL/min, スイープガス (SG): 100mL/min)

6. おわりに

水素キャリアーとしてアンモニアに着目し、アンモニアから水素を効率的に得る手法として、水素選択透過型膜型反応器を提案した。アンモニア分解触媒として、分離膜支持体をバイモーダル構造としてRuを担持し、モノモーダル構造よりも高い触媒活性と安定性を示すことを明らかとした。水素分離膜としてシリカ膜を作製し、アンモニアよりも水素選択透過性を示すことを明らかとした。さらに、水素引き抜きによって、アンモニア分解反応率が大幅に向上することを明らかとした。

広島大学では水素プロジェクト研究センターが組織化されており、将来の水素エネルギーシステム構築を目指し、水素機能材料 (水素製造、貯蔵・輸送、利用に関する材料) について、学内の研究者が協力しながら研究を進めている。水素プロジェクト研究センターではアンモニアの将来性に着目しており、2011年化学工学会秋季大会ではシンポジウム「アンモニアを用いたCO₂フリーエネルギーキャリアシステムの将来展望」を企画し、エネルギー媒体としてのアンモニアの利用可能性について議論した。

今後、水素キャリアーとしてのアンモニアに関して、合成、分解・精製、貯蔵に関する研究が、一層進展することを期待したい。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の2009年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

- 引用文献 -

- 1) G. Li, M. Kanezashi, T. Tsuru, Highly enhanced ammonia decomposition in a bimodal catalytic membrane reactor for CO_x free hydrogen production, *Catalysis Communications*, in press
- 2) 小島由継, 市川貴之, 化学工学会秋季大会要旨集, アンモニアを用いた水素輸送, L305 (2011)
- 3) <http://www.energy.iastate.edu/>
- 4) <http://www.nh3fuelassociation.org/>
- 5) <http://www.ammoniafuelnetwork.org/index.html>
- 6) S.F. Yin, B.Q. Xu, X.P. Zhou, C.T. Au, A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications, *Applied Catalysis A: General* 277 (2004) 1-9
- 7) M. Kanezashi, T. Shioda, T. Gunji, T. Tsuru, Gas permeation properties of silica membranes with uniform pore sizes derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane, *AIChE J.*, DOI 10.1002/aic.12716, in press.
- 8) T. Tsuru, H. Shintani, T. Yoshioka, M. Asaeda, A bimodal catalytic membrane having a porous hydrogen-permselective silica layer and a bimodal catalytic support: Preparation and its application to steam reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 302 (2006) 78-85.
- 9) T. Tsuru, T. Morita, H. Shintani, T. Yoshioka, M. Asaeda, Membrane Reactor Performance of Steam Reforming of Methane Using Hydrogen-Permselective Catalytic SiO₂ Membranes, *J. Membr. Sci.*, 316 (2008) 53-62.
- 10) D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley: New York: 1974.
- 11) M. Kanezashi, A. Yamamoto, T. Yoshioka, T. Tsuru, Characteristics of Ammonia Permeation Through Porous Silica Membranes, *AIChE J.*, 56 (2010) 1204-1212.
- 12) T. Tsuru, R. Igi, M. Kanezashi, T. Yoshioka, S. Fujisaki, Y. Iwamoto, Permeation Properties of Hydrogen and Water Vapor Through Porous Silica Membranes at High Temperatures, *AIChE J.*, 57 (2011) 618-629
- 13) T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, M. Asaeda, Methane Steam Reforming by Microporous Catalytic Membrane Reactors, *AIChE J.*, 50 (2004) 2794-2805.
- 14) V. Prasad, A. M. Karim, A. Arya, and D. G. Vlachos, Assessment of Overall Rate Expressions and Multiscale, Microkinetic Model Uniqueness via Experimental Data Injection: Ammonia Decomposition on Ru/ γ -Al₂O₃ for Hydrogen Production *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 5255-5265.
- 15) W. Zheng, J. Zhang, H. Xu, W. Li, NH₃ Decomposition Kinetics on Supported Ru Clusters: Morphology and Particle Size Effect, *Catal Lett*, 119 (2007) 311-318.