

## 特別寄稿 1

# 触媒の酸化熱を利用したアンモニアの酸化分解による水素製造プロセスのコールドスタート

大分大学 工学部応用化学科 准教授 ながおか かつとし  
永岡 勝俊

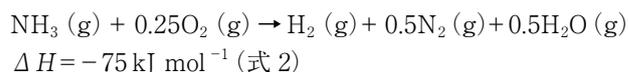
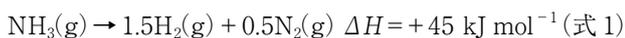


## 1. まえがき

1913年にハーバーとボッシュがアンモニア合成プロセスを工業化して以来、人類は人工的に化学肥料を合成することが可能となった<sup>1,2)</sup>。20世紀には衛生状態の改善、医療の発達などに起因する人口爆発が起こり、それに伴い食料需要が大きく増加したが、人類は人工肥料を用いて食料を育てることで飢餓から免れている<sup>3)</sup>。現在、世界人口72億人のうちの約40%が人工アンモニアの恩恵を享受している。

一方、21世紀になりアンモニアは人類をエネルギー危機から救うものと期待されている<sup>4,5)</sup>。これはアンモニアが以下のような特徴を持ち、エネルギーキャリア、水素キャリアとして適しているためである。(1)水素含有率が17.6wt%と非常に高い。(2)エネルギー密度が $12.8\text{GJm}^{-3}$ と非常に高い。(3)室温(25℃)において、少しの加圧(1.0MPa)で液化が可能である。(4)分子中に炭素原子を含まないため、アンモニアの合成・分解時に二酸化炭素を発生しない。(5)アンモニアの貯蔵・輸送インフラは既に確立されている。そして、これらのアンモニアの特性を活かし、新しい再生可能エネルギー貯蔵・輸送システムの構築が期待されている<sup>4,5)</sup>。これは、先ず太陽光や水力などの再生可能エネルギーが豊富な国で、水から水素を製造し、この水素と大気中の約80%を占める窒素との反応によりアンモニアを製造する。そして、このアンモニアを圧縮液化し日本に輸送した後に、再び分解して水素を取り出し、エンジンなどの内燃機関、あるいは燃料電池により動力や電力に変換するというものである。このようなシステムを構築する上でのキーテクノロジーの一つは、外部エネルギー(熱)の供給なしにいつでも瞬時に起動し、高速で水素を製造可能なアンモニア分解プロセスを構築することである。

従来のアンモニア直接分解(式1)は吸熱反応である。そのため、装置の起動時に触媒層を常温から400℃以上に加熱する必要があり、スイッチオンしてから水素生成までに時間と外部加熱を要するという問題がある。また、同様の理由によって、反応中に常に触媒を外部から加熱する必要がある。



これに対し、我々は反応ガスに酸素を共存させた内部発熱型の $\text{NH}_3$ 酸化分解(式2)に着目するとともに、触媒の自発的な発熱により触媒層をアンモニア燃焼の開始温度まで急速に加熱することでアンモニアの酸化分解を常温から無加熱・瞬時に駆動可能な“常温駆動プロセス”の構築について検討した(図1)。なお、このプロセスでは還元した触媒が酸化される際の自己発熱を利用するため、Redox(酸化還元)能を持つ担体に金属ナノ粒子を担持した触媒を用いた。

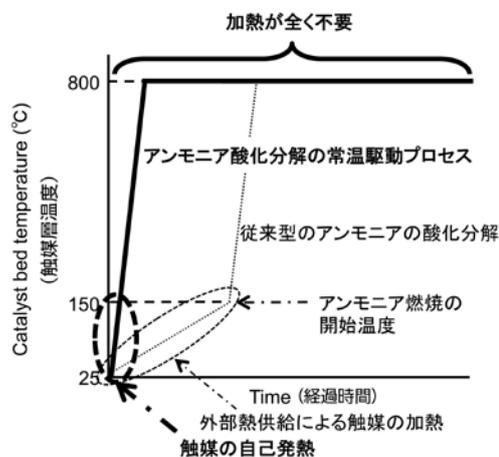


図1 アンモニア酸化分解の常温駆動プロセスでの起動時間とエネルギー供給のダイアグラム

$\text{Ru/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ を用いたアンモニアの酸化分解の常温駆動プロセスのスキームを図2に示す。先ず、水素処理によって触媒を $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-x}$ と $\text{Ru}^0$ へと還元する。次に常温で、アンモニアと酸素を含む反応ガスを触媒に供給すると、それぞれが $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と $\text{RuO}_2$ に酸化され大きな発熱が得られる。この発生した熱が触媒をアンモニアの酸化分解の開始温度まで加熱できればアンモニアの酸化分解が始まり、触媒は反応温度まで瞬時に加熱され、以降は無加熱で反応が進行する。さらに、このとき触媒層の温度が十分に高温であると、反応中に生成した $\text{H}_2$ によ

て触媒は *in situ* (その反応雰囲気下) で  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x}$  と  $Ru^0$  へと還元される。そのため停止時に、触媒が酸素に触れることなく常温まで放冷されれば、2<sup>nd</sup> サイクル以降では水素処理無しで常温駆動の繰り返しが可能となると考えられる。なお、このプロセスは我々が見出した触媒の酸化による自己発熱を利用して炭化水素の酸化的改質反応を常温から駆動するという新規概念を発展させたものである<sup>6-9)</sup>。本研究では Ru 担持量の異なる  $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  を用い常温駆動の可否を調べるとともに、Ru 担持量が常温駆動プロセスのキーファクターに及ぼす影響について検討した。

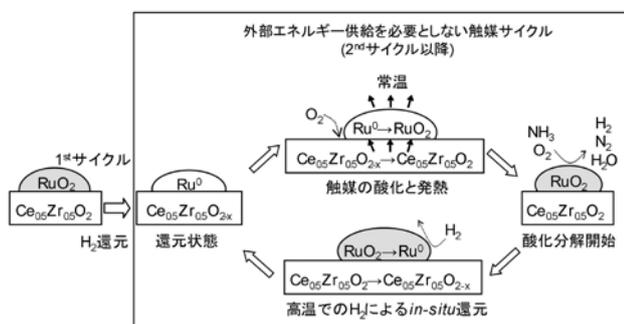


図2  $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  を用いたアンモニアの酸化分解の常温駆動プロセス

## 2. 実験

$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  は逆均一沈殿法により調製した。その後、以下に示す含浸法により Ru (0.1, 0.5, 1, 2.5, 5 wt%) を  $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  に担持した。まず Ru 前駆体である  $Ru_3(CO)_{12}$  を THF (テトラヒドロフラン) に溶解し、 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  粉末を加えて 12h 攪拌した。その後、ロータリーエバポレーターで減圧乾固して THF を除き、70℃で一晩乾燥させ、最後に 350℃、5h、He 雰囲気中で加熱処理することで Ru 前駆体の配位子を除去した。

アンモニア酸化分解の常温駆動実験には、固定床流通式反応装置を用いた。0.2g の触媒を石英製反応管に充填し、水素流通下、常温 (~25℃) で 1h 処理した後に、300℃で 0.5h、He パージすることで触媒上に吸着した水素を除去した。その後、触媒層温度が常温になるまで He 流通下で放冷し、アンモニア吸着熱の寄与を排除するために  $NH_3$  を触媒層に供給した。その後、断熱条件下、常温で反応ガス ( $NH_3/O_2/He=150/37.5/20.8 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $SV=62.5 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) を供給した。なお、反応ガス供給開始後、電気炉による加熱はせず、無加熱状態で活性を測定した。生成ガスは GC-TCD (熱伝導度検出式ガスクロマトグラフィ)、オンラインの MS (質量分析計) により分析した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ を用いたアンモニア酸化分解の常温駆動

まず、5wt%  $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  での常温駆動実験の結果を図3に示す。反応ガス供給開始後、触媒層の入口温度は急激に上昇し、10秒という短時間で 500℃に到達した。このとき同時にオンラインの MS で水素の発生が検出され、発熱反応のアンモニアの酸化分解 (式2) が無加熱で瞬時に常温から駆動されたことが明らかとなった。また、触媒層入口が出口よりも高温であったことから、触媒層の入口側と出口側ではアンモニアの燃焼反応 (式3) とアンモニアの直接分解反応 (式1) がそれぞれ進行することが分かった。

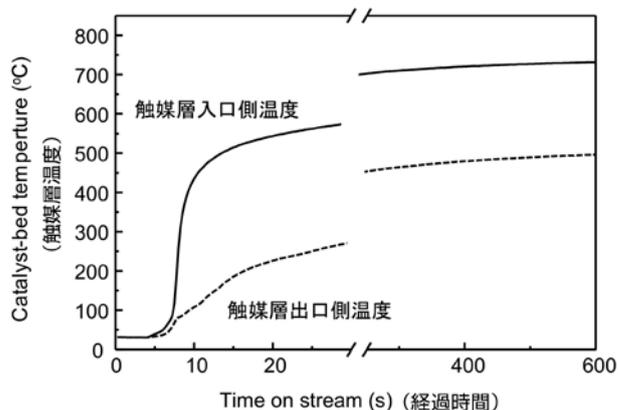
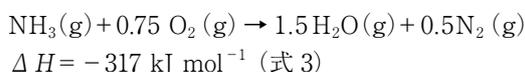


図3 5 wt%  $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  でのアンモニアの酸化分解の常温駆動における触媒層の温度とガス生成の経時変化

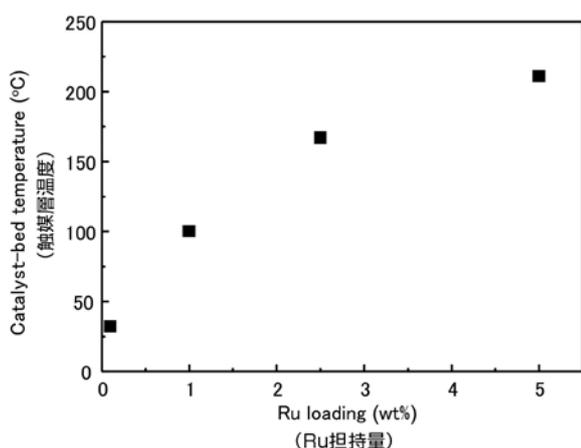
次に、Ru 担持量の異なる  $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  を用いて、常温での水素処理後に  $NH_3$  酸化分解の常温駆動実験を行ったときの反応ガス供給開始から 30 分後の活性測定の結果を表1に示す。Ru 担持量が 1~5 wt% の場合は常温駆動が可能であり、酸素の転化率は 100%、アンモニア転化率は 93% 以上の値を示した。また、水素収率については、この反応ではアンモニア中の水素の一部が水になるため、67% が最高収率となるが、それに近い 61% 以上の値が得られた。一方、Ru 担持量が 0.1 wt% では常温での水素還元後にアンモニアの酸化分解を常温から駆動させることはできなかった。そこで、次に Ru の担持量が常温駆動のキーファクターに及ぼす影響について検討することにした。

表 1 反応ガス供給 30分後における Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 触媒の活性

Ru loading (Ru担持量) (wt%)	Conversion (%) (転化率)		Yield (%) (収率)
	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
5	96	100	63
2.5	94	100	61
1	93	100	61
0.1	0	0	0

### 3. 2 Ru 担持量がアンモニア酸化分解のキーファクターに及ぼす影響

アンモニアの酸化分解の常温駆動は、触媒の自発酸化にともなう発熱によって、触媒層の温度がアンモニアの酸化分解の開始温度を上回ることによって可能になると考えられる。そこで、まず常温還元後の触媒に常温で酸素を供給した際の触媒層の到達温度を、触媒層に挿入した熱電対を用いて測定した(図 4)。その結果、Ru 担持量が 0.1 wt% から 5wt% に増加するとともに触媒層の到達温度が 32℃ から 210℃ へと上昇することが分かった。これは、Ru 担持量の増加にともない Ru の RuO<sub>2</sub> への酸化による発熱量が増加したことの他に、Ru からスピルオーバーする H 原子が増加したことにより Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> の還元・酸化による発熱が増加したためと推察している。

図 4 常温還元後の触媒に O<sub>2</sub>/Ar を供給したときの触媒層の到達温度

次にアンモニアを流通したまま触媒層を一定温度に加熱し、そこに酸素を供給し、アンモニア燃焼の開始による触媒層温度の急激な上昇をモニターすることで、アンモニア燃焼の開始温度を決定した(図 5)。その結果、Ru 担持量を 0.1wt% から 1wt% に増加すると、アンモニア燃焼の開始温度が 240℃ から 100℃ へと劇的に低温化することが明らかとなった。一方、さらに Ru 担持量を 5wt% ま

で増加するとアンモニアの燃焼開始温度は緩やかに 60℃ まで低温化することが分かった。Ru 担持量の増加にともないアンモニア燃焼の活性点である表面 Ru 数が増加し、低温でも十分な発熱が得られアンモニア燃焼が始まったと考えられる。

以上の結果より、Ru の担持量が 1wt% から 5wt% では、常温還元後に酸化されたときの触媒層到達温度が NH<sub>3</sub> 燃焼の開始温度を上回るために常温駆動が可能であったことが明らかとなった。一方、Ru 担持量が 0.1wt% の場合には、触媒層の到達温度が NH<sub>3</sub> 燃焼の開始温度を下回るため、常温駆動に至らなかったといえる。

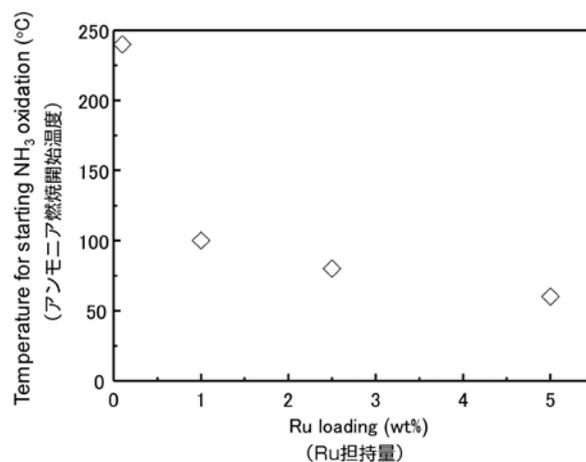


図 5 Ru 担持量がアンモニア燃焼の開始温度に及ぼす影響

### 3. 3 アンモニア酸化分解の繰り返し常温駆動

次に 5wt% Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> を用いて、常温駆動の繰り返しを試みた(図 6)。まず、常温還元後に常温で触媒に反応ガスを供給したところ、図 3 で示したように速やかに触媒層温度が上昇し、常温駆動が可能であることが分かった(1<sup>st</sup> サイクル)。そこで、30分後に GC で生成ガス濃度を分析した後に、反応ガスを Ar に切り替え触媒層を室温まで放冷し、触媒にアンモニアを流通しアンモニアの吸着による発熱を取り除いた。続いて、水素還元をせずに、常温で触媒に反応ガスを供給したところ、水素が生成し常温駆動が可能であることが分かった(2<sup>nd</sup> サイクル)。このことは反応中に生成した水素によって触媒が *in situ* で還元され、その酸化による発熱で常温駆動が可能になったことを示している。さらに同様のバッチ、反応を繰り返したところ、5 サイクルまでの常温駆動が可能であり、高い酸素、アンモニア転化率、水素収率が得られ、一切の加熱処理を必要とせずに繰り返しの起動と停止が可能なアンモニア酸化分解による水素製造プロセスの構築に成功したといえる。

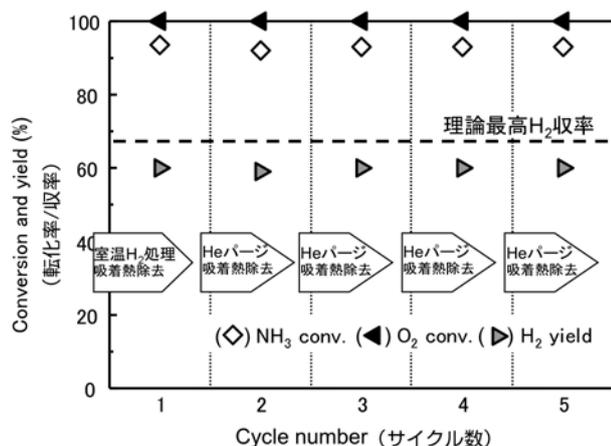


図6 1 wt %Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>でのアンモニアの酸化分解の常温駆動における転化率、収率のサイクル特性

#### 4. おわりに

Ru/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>を用いることで、一切の加熱処理なしで、起動と停止の繰り返しが可能なアンモニア酸化分解による水素製造プロセスの構築に成功した。Ruの担持量は1wt%以上が必要であり、このとき、触媒の酸化による発熱で触媒層の温度がアンモニア燃焼の開始温度まで上昇するために、アンモニア分解の常温駆動が可能となることが明らかとなった。

本反応プロセスの特長は起動時に外部からのエネルギー供給を全く必要としないこと、起動が非常に高速であること、起動・停止の繰り返しが短時間に行えることである。そのため燃料電池と組み合わせることで、起動と停止が繰り返される自立型の燃料電池システムなどへの応用が期待される。また、このプロセスでは反応ガス供給開始後、瞬時に高温のガスを発生できるため、種々の急速発熱を必要とする機器のヒーターとして応用することも可能であろう。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の2013年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

#### — 参考文献 —

- 1) Mittasch, A., and Frankenburg, W.; Adv. Catal. 2, 81 (1950).
- 2) Haber, L. F.; The chemical industry, 1900-1930: international growth and technological change. (Clarendon Press, 1971).
- 3) Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice. (Springer US, 1991).
- 4) Schüth, F., Palkovits, R., Schlögl, R., and Su, D. S.; Energy Environ. Sci. 5, 6278 (2012).

- 5) Hayashi, F., Toda, Y., Kanie, Y., Kitano, M., Inoue Y., Yokoyama, T., Hara, and M., Hosono, H.; Chem. Sci. 4, 3124 (2013).
- 6) Nagaoka, K., Sato, K., Fukuda, S., Nakashiki, S., Nishiguchi, H., Lercher, J. A., and Takita, Y.; Chem. Mater. 20, 4176 (2008).
- 7) Nagaoka, K., Sato, K., Fukuda, S., Nishiguchi, H., and Takita, Y.; ChemSusChem 2, 1032 (2009).
- 8) Nagaoka, K., Sato, K., and Takita, Y.; J. Catal. 287, 86 (2012).
- 9) Sato, K., Adachi, K., Takita, Y., and Nagaoka, K.; ChemCatChem 6, 784 (2014).