

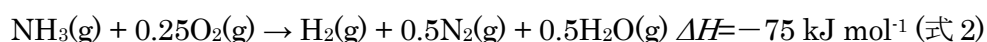
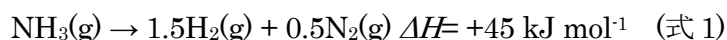
コークス炉ガス中のアンモニアを水素リソースとして利用するための 機能性触媒開発

名古屋大学 大学院工学研究科 永岡 勝俊

1. 緒言

製鉄所構内でのコークスの製造過程ではアンモニアが生成している。例えば、日本の鉄鋼業での石炭輸入量は 6500 万トン/年であり、石炭 100 kg にアンモニアは 0.2~0.4 kg 含まれているため、年間のアンモニア生成量は 13~26 万トンにのぼり、水素に換算すると 3~6 万トンである。これは、燃料電池自動車(FCV)が 1 年に必要とする水素量の 30~60 万台分に相当し、2025 年の普及目標 20 万台を十分に賄える量である。そこで、本研究では、コークス炉ガス中のアンモニアを水素リソースとしてとらえ、このアンモニアから水素を効率的に取り出すための触媒を開発することを着想した。なお、アンモニアは分子中に C 元素を含まず、燃焼時に CO₂ を排出しないため、2020 年 10 月に菅前首相が所信表明演説で 2050 年までに脱炭素社会を構築するという声明を出して以来、非常に注目を集めている物質である。

アンモニアは水素貯蔵密度が高く、室温で圧縮することで容易に液化するという特徴を持ち、水素キャリアとして有望視されている。そのため、近年、アンモニアを分解し水素を製造するための触媒プロセスの開発が活発に行われている。単純なアンモニアの直接分解反応(式 1)は吸熱反応であり、アンモニアを完全に分解するには 400°C という温度が必要であり、常に外部から触媒への熱供給を必要とする。また、同様の理由により、スイッチオンの後に、触媒を 400°C まで加熱し水素を取り出すまでには長時間を要し、その間、触媒を加熱するためのエネルギーを浪費するという問題があり、FCV への水素供給プロセスには適していない。これに対して、本研究では室温でアンモニアと少量の空気を流通するだけで、瞬時にアンモニアが分解され水素を製造することが可能な触媒プロセスの構築を目的としており、上記の問題を根本的に解決することを目指すものである。これまでに、我々は RuO₂/γ-Al₂O₃ 触媒へのアンモニアの吸着熱^[1]や還元した Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 触媒での酸化熱^[2]といった触媒の自己発熱を利用して触媒層を内部から急速に加熱することで、アンモニアの酸化分解反応(式 2)による水素製造を瞬時に起動させ、高速で水素を製造することに成功した。そしてこれらをアンモニア酸化分解の常温起動プロセスと名付けた。



本研究では、まず Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 触媒の常温起動メカニズムを詳細に検討した。次に、Ru には高温で O₂ と接触すると酸化され揮発性の RuO₄ を生成するという懸念があるため、他の貴金属あるいは安価な非貴金属を活性種とする Ru 代替触媒の開発によってこの

問題を解決することを試みた。なお触媒担体としては、これまでに優れた還元性と酸化性を持ち、自己発熱担体に適していることを見出している $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ を用いた。

2. 実験方法

2. 1 触媒の調製

まず、硝酸セリウムとオキシ硝酸ジルコニウムをそれぞれイオン交換水に溶解させた後、これらを混合して一晩攪拌した。続いて、これをアンモニア水に滴下して水酸化物として沈殿させた後、静置、吸引ろ過、洗浄の工程を数回繰り返し、得られた沈殿物を一晩乾燥させた。その後、 700°C で5 h 焼成することで $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 担体を得た。

種々の金属の担持には含浸法を用い、担体に1~20 wt%の金属を担持した。

2. 2 触媒活性の評価

活性測定には Fig. 1 の常圧固定床流通式反応装置を用いた。0.1~0.2 g の触媒を石英製反応管に充填し、水素流通下、室温 ($\sim 25^\circ\text{C}$) で1 h 処理した後に、 300°C で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、触媒層温度が室温になるまで He 流

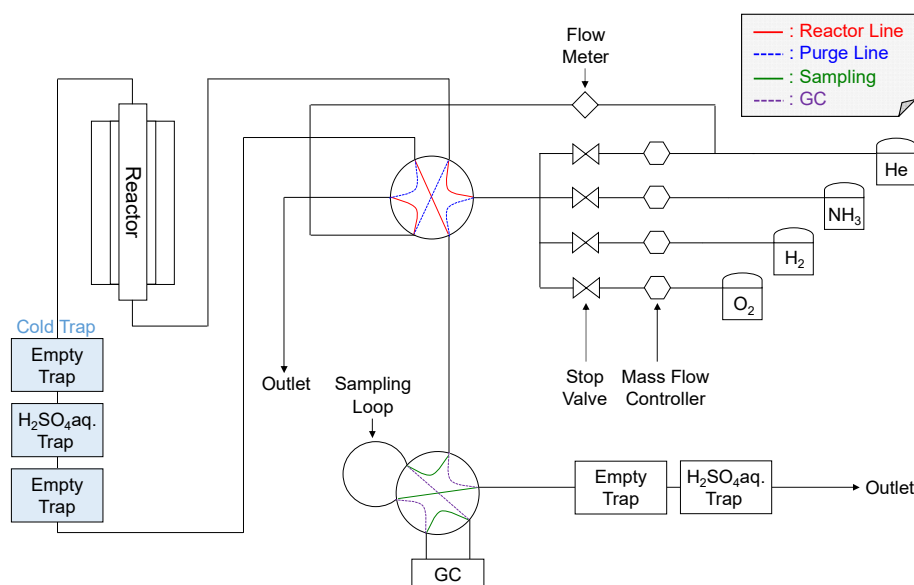


Fig. 1 アンモニア酸化解反応の常温起動実験装置

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一旦アンモニアを触媒層に供給した。その後、疑似断熱条件下、室温で反応ガス($\text{NH}_3/\text{O}_2/\text{He} = 150/37.5/20.8 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{SV} = 62.5 \text{ L h}^{-1} \text{ g}^{-1}$)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 とオンラインの質量分析計(MS)により分析した。

3. 結果と考察

3. 1 Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂でのアンモニア酸化分解反応の常温起動機構の解明

Fig. 2 に 1wt% Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ を用いて行った常温起動実験の結果を示す. 反応ガスの供給開始後, 触媒層入口の温度は 30 s 程度で 500°C 以上まで急激に上昇した. このとき同時に MS で水素の生成も見られ, 発熱のアンモニア酸化分解反応(式 2)が無加熱・瞬時に室温から起動されたことが明らかとなった. なお, 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それぞれアンモニアの燃焼反応(式 3)とアンモニアの直接分解(式 1)が進行したことが分かった. 反応は 30 min 後までに定常となり, このときの NH₃ 転化率は 96%, H₂ 収率は 63% であって, 平衡値である 67% に近い値が得られた. なお, 起動時, 定常運転時ともに NO_x の生成は見られなかった.

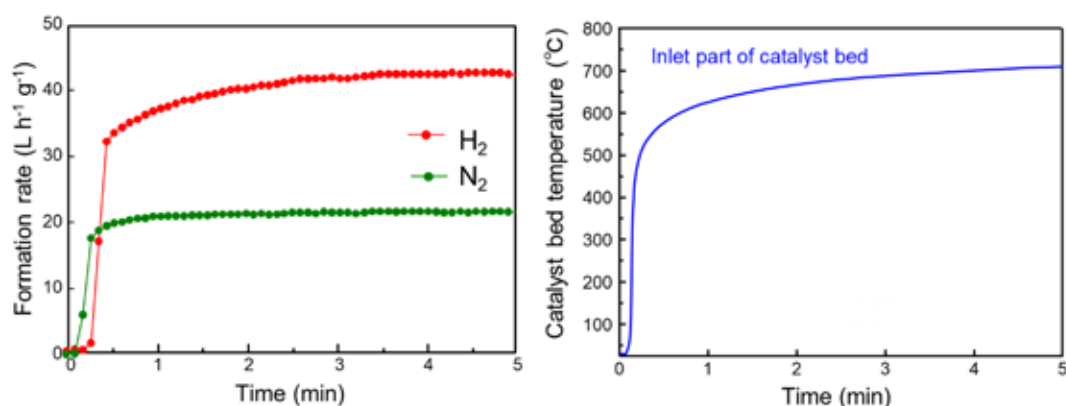
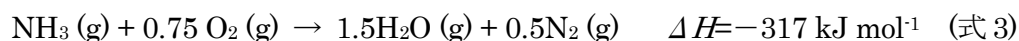


Fig. 2 1wt% Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂での常温起動時の水素および窒素生成速度(a)と触媒層温度(b) (文献[2]より引用して再構成)

次に常温起動のメカニズムを明らかにするための検討を行った. まず, 室温水素処理後の触媒に, 室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(Fig.3). その結果, 触媒層の温度は酸素供給開始後 8 s で 100°C まで上昇することが分かった. なお, 還元後の触媒に O₂ をパルスして触媒への O₂ の吸収量を測定したところ, 室温での水素処理によって, RuO₂ はほぼ完全に Ru⁰ に還元されていること, Ce⁴⁺ の約 15% が Ce³⁺ に還元されていることが明らかとなった.

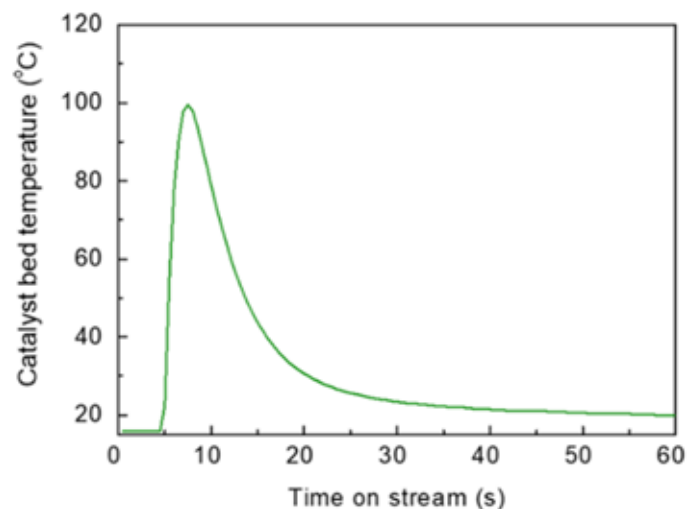


Fig. 3 室温で水素処理した後の 1wt% Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ に室温で O₂/He を供給したときの触媒層の温度変化 (文献[2]より引用して再構成)

次に Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ でのアンモニア燃焼反応の開始温度を見積もった。室温での水素処理後の Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ に、90°C で O₂/He を 5 min 供給した後に NH₃ を加えたところ、触媒層の温度はやや上昇したものの、30 s 後には 90°C に戻った (Fig. 4)。一方、この触媒に 100°C で O₂/He を 5 min 供給した後に NH₃ を加えたところ、触媒層の温度が急激に上昇し、アンモニアの酸化分解反応が始まった。これらの結果から、Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ のアンモニア燃焼反応の開始温度は 100°C であることが分かった。

これらの結果から、室温水素処理後の Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ では、室温で反応ガスを供給すると Ru⁰ と Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x} が酸化され、触媒層の温度がアンモニア燃焼反応の開始温度まで到達し、アンモニアの酸化分解反応が室温から起動されることが明らかとなった。

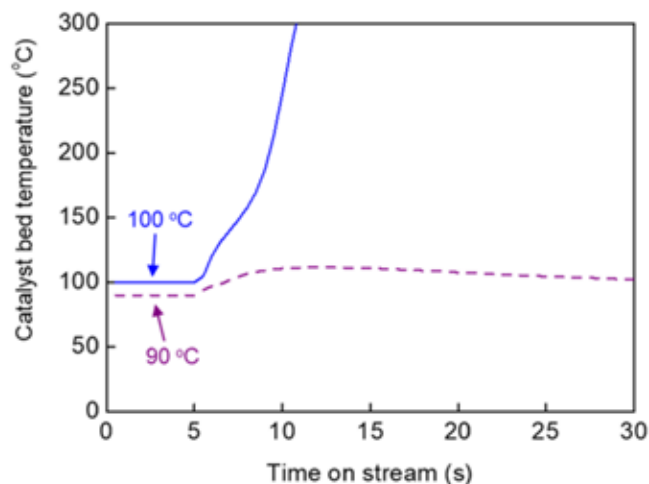


Fig. 4 O_2/He 流通下で NH_3 を供給したときの $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ の触媒層温度の経時変化 (文献[2]より引用して再構成)

アンモニアの酸化分解が始まると 30 min 後には定常状態に達するが、このとき触媒層の温度は $500^{\circ}C$ 以上であったため、反応の停止時に触媒を酸素に触れないようにすれば、2nd サイクルは水素処理なしでの常温起動が可能になると考えた。そこで、実際に 1wt% $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ を用いて、常温起動の繰り返しを試みた(Fig. 5)。まず、室温での水素処理

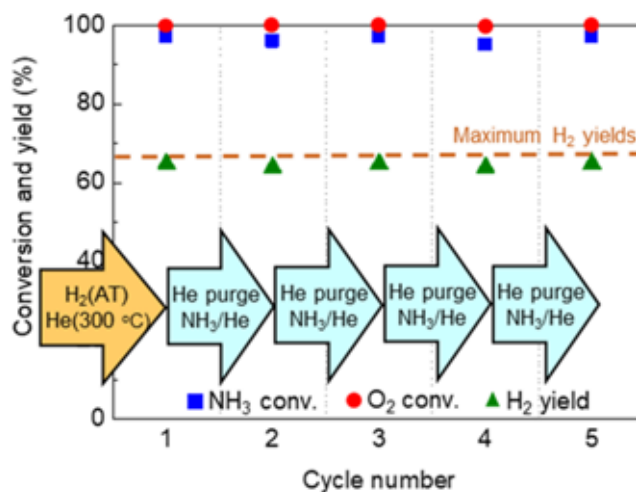


Fig. 5 $Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ での繰り返し常温起動 (文献[2]より引用して再構成)

後に室温で触媒に反応ガスを供給したところ、Fig. 2 で示したように速やかに触媒層温度が上昇し、アンモニアの酸化分解反応が室温から起動された (1st サイクル)。そこで、30 min 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、

水素処理をせずに、室温で触媒に反応ガスを供給したところ、速やかに水素が生成し、水素処理無しでの常温起動が可能であることが分かった (2nd 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起動が可能になったことを示している. さらに同様のパージと反応ガスの供給操作を繰り返したところ、5th サイクルまでの常温起動が可能であり、常に高い O₂ と NH₃ の転化率、H₂ 収率が得られた. 以上の結果から、一切の加熱処理を必要とせずに起動と停止の繰り返しが可能なアンモニアの酸化分解反応による水素製造プロセスの構築に成功したといえる.

これらの結果を元に、Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ を用いたアンモニアの酸化分解の常温起動プロセスのスキームを提案する(Fig. 6). 先ず、室温での水素処理によって触媒を Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x} と Ru⁰ へと還元する. 次に室温で、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 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ と RuO₂ に酸化され大きな発熱が得られる. この発生した熱が触

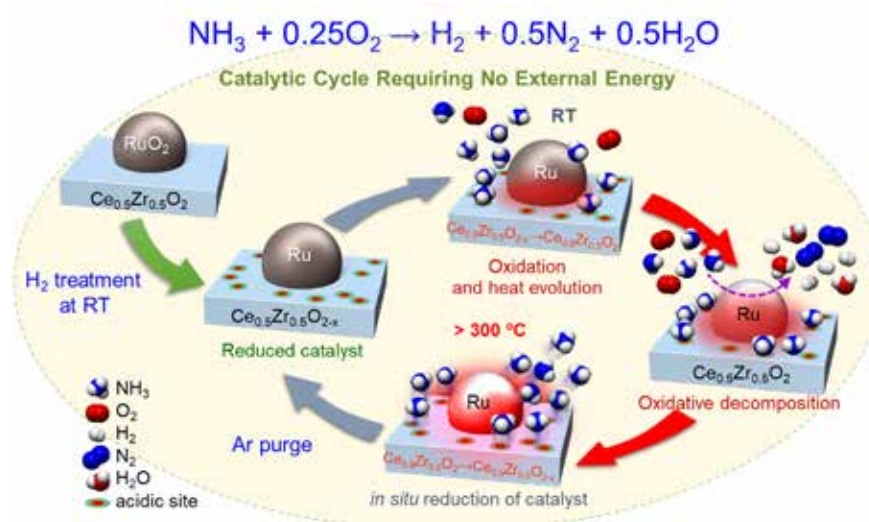


Fig. 6 Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 触媒での常温起動プロセススキーム

媒をアンモニアの酸化分解反応の開始温度まで加熱することでアンモニアの酸化分解反応が始まり、その後、触媒が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ため、反応中に生成した H₂ によって触媒は *in situ* で Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x} と Ru⁰ 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ることで、2nd サイクル以降では水素処理無しで常温起動の繰り返しが可能となる.

3. 2 アンモニア酸化分解用非 Ru 系触媒の開発

3. 2. 1 貴金属系触媒

ここでは、貴金属量を 1wt%とする触媒を調製して以降の検討に用いた。まず、アンモニアと酸素の混合ガス流通下での昇温反応実験によって、それぞれの触媒でのアンモニア燃焼反応の開始温度(横軸)とその後のアンモニア酸化分解反応の定常状態での NH₃ 転化率を調べた(Fig. 7)。まず、アンモニア燃焼反応の開始温度については Ru < Rh < Ir < Pt < Pd < Ag の順であり、Ru 以外では Rh と Ir を用いると低温からアンモニアを燃焼することが可能であった。続いて、活性については Rh > Ru > Ir > Pt > Pd > Ag の順であり、Ru 以外では Rh と Ir が高い活性を示した。以上の結果から、アンモニア燃焼開始温度が低く、定常活性の高い Rh と Ir が Ru の代替金属として有力な候補であることが分かった。

そこで、1 wt% Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂、および Ir/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ を用いて繰り返し常温起動の検討

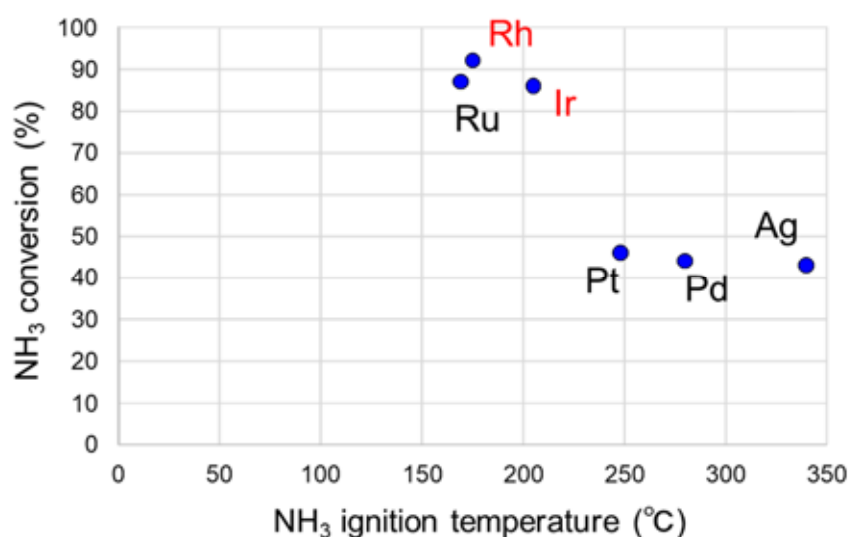


Fig. 7 1 wt% 貴金属触媒のアンモニア燃焼開始温度と定常状態での活性

を行った。その結果、Fig. 8, Fig. 9 に示すように、いずれの触媒についても、室温での水素処理後、さらに He パージ後と少なくとも 5th サイクルまでの繰り返し常温起動が可能であることが明らかとなった。なお、NH₃ と O₂ の転化率、H₂ 収率は Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ の方が高い値を示した。これらの触媒では 1wt% Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (Fig. 6) と同様のメカニズムで常温起動が起きていると考えられる。

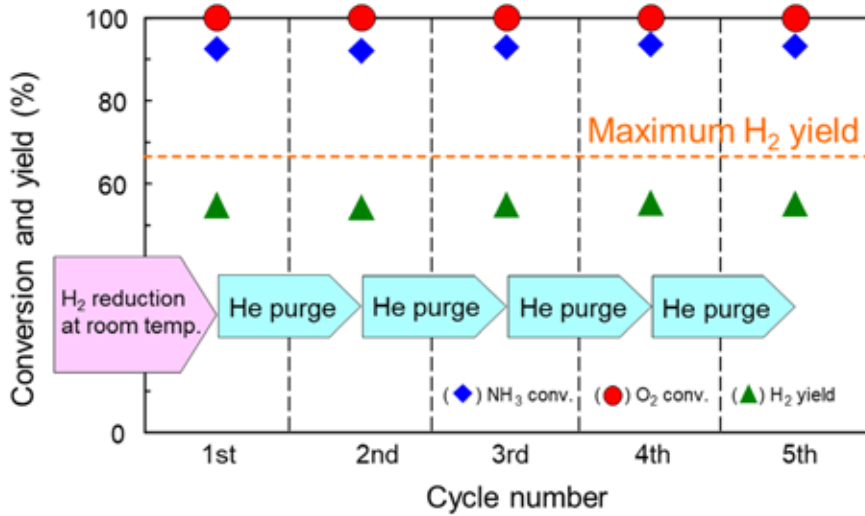


Fig. 8 1 wt% Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂での繰り返し常温起動

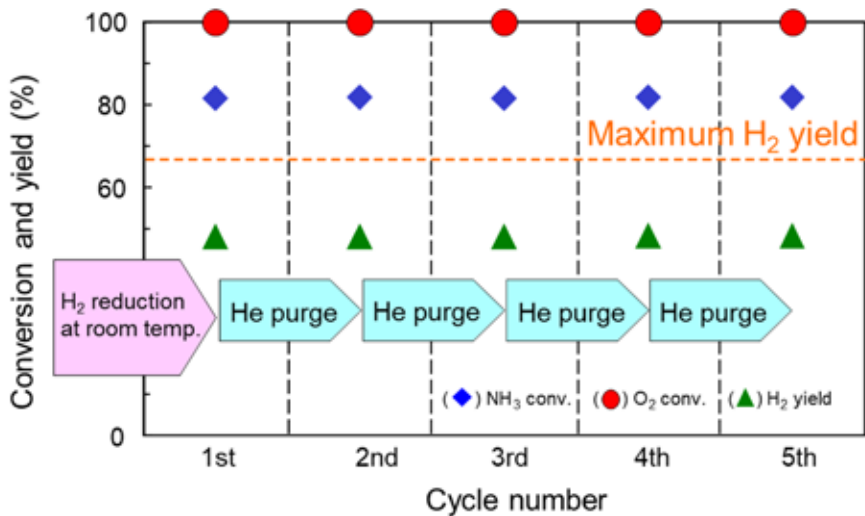


Fig. 9 1wt% Ir/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂での繰り返し常温起動

3. 2. 2 非貴金属系触媒

ここでは、非貴金属の担持量を 20 wt%とした触媒を調製し以降の検討に用いた。まず、アンモニアと酸素の混合ガス流通下での昇温反応実験によって、それぞれの触媒でのアンモニア燃焼反応の開始温度(横軸)とその後のアンモニア酸化分解の定常状態での NH₃ 転化率を調べた(Fig. 10)。まず、アンモニア燃焼反応の開始温度については Mn, Cr, Co, Cu を用いると 225°C以下の低温からアンモニアを燃焼することが可能であることが分かった。

続いて、活性については Re, Ni, Fe, Co を用いると 80%以上の NH₃ 転化率が得られることが分かった。以上の結果から、アンモニア燃焼開始温度が低く、定常活性の高い Co が Ru の代替金属として有力な候補であることが分かった。

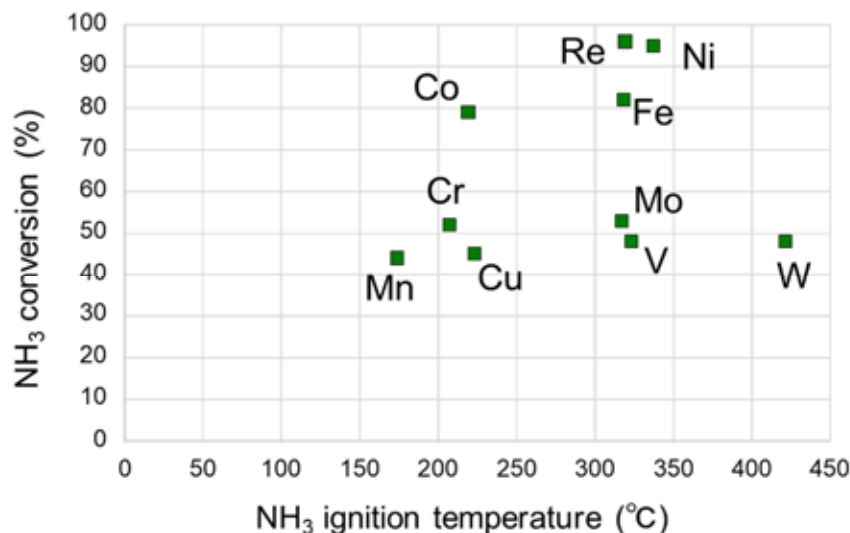


Fig. 10 20 wt%非金属触媒のアンモニア燃焼開始温度と定常状態での活性

そこで、20 wt% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 触媒を用いて、常温起動実験を行った。しかしながら、1st サイクルから、アンモニア酸化分解を常温で起動することはできなかった。これは、室温での水素処理によって還元された触媒を、酸化熱によって触媒をアンモニア燃焼の開始温度まで発熱させることができなかったためである。

4. まとめ

本研究では、コークス炉ガス中のアンモニアを水素リソースとしてとらえ、このアンモニアから水素を効率的に取り出すための触媒を開発することに取り組んだ。まず、室温水素処理後の Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ に室温でアンモニアと酸素の混合ガスを供給するだけで無加熱・瞬時にアンモニアの酸化分解反応による水素製造が起動されるメカニズムについて検討した。その結果、室温での水素処理によって、RuO₂ と Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 担体が部分的に還元され、反応ガスを供給すると、これらが酸化されることで触媒が発熱し、触媒層がアンモニア燃焼反応の開始温度まで到達することで、アンモニアの酸化分解反応が起動されることが明らかとなった。次に、これらの知見を用いて、反応中に酸化され昇華することが懸念される Ru の代替化について検討した結果、Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ と Ir/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ を見出した。さらに、活性貴金属の非貴金属化にも取り組んだ。残念ながら、この目的は達成できなかったが、今後、非貴金属と微量貴金属のバイメタリック触媒を用いることで、安価で現実的な触媒を開発できるという展望が拓けた。

将来的に、このプロセスをコークス炉ガス中のアンモニアからの水素製造へ応用することで、日本のみならず、世界規模で CO₂ 排出量を削減でき、鉄鋼業界が水素社会の実現を牽引することになると期待される。また、本研究の成果によって、20 世紀には人類を食糧危機から救ったアンモニアが 21 世紀には人類を地球温暖化の危機から救うことになるという夢を持って、今後も研究を継続する予定である。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2019 年度技術研究助成の支援によって行われました。ここに記して謝意を表します。

外部発表

- T. Matsunaga, S. Matsumoto, R. Tasaki, Y. Ogura, T. Eboshi, Y. Takeishi, K. Honda, K. Sato, K. Nagaoka, Oxidation of Ru/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-x} at ambient temperature as a trigger for carbon-free H₂ production by ammonia oxidative decomposition, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8 (2020) 13369-13376.
- 永岡勝俊, グリーン水素の利用に向けたアンモニア合成・分解触媒の開発, 石油学会東海支部第 10 回東海支部講演会, Zoom Webinar によるオンライン開催 2021.9.9.
- Katsutoshi Nagaoka, H₂ generation from NH₃ triggered at atmospheric temperature using oxide supported ruthenium catalyst, *Pacificchem* 2021, 17, December 2021, Online.

参考文献

- [1] K. Nagaoka, T. Eboshi, Y. Takeishi, R. Tasaki, K. Honda, K. Imamura, K. Sato, *Sci. Adv.* 2017, 3, e1602747.
- [2] T. Matsunaga, S. Matsumoto, R. Tasaki, Y. Ogura, T. Eboshi, Y. Takeishi, K. Honda, K. Sato, K. Nagaoka, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8, 13369-13376.