

9-2-1 アンモニアからの脱水素メカニズムの解明

(岐阜大) ○河岡瞳子, 伊神翔太, 神原信志

Mechanism of Hydrogen Generation from Ammonia by Catalytic Thermal Decomposition

○Toko KAWAOKA, Shota IKAMI, Shinji KAMBARA (ERES, Gifu University)

SUMMARY

Ammonia is a hydrogen storage material that may solve several problems related to hydrogen transportation and storage in the hydrogen economy. Catalytic thermal decomposition of ammonia is a promising technique for producing hydrogen from ammonia. Hydrogen generation characteristics were investigated by a tube reactor with and without Ni-Al₂O₃ catalyst. Elemental reaction mechanisms of gas phase and surface on catalyst were established to design a reactor of hydrogen production from ammonia based on experimental results and kinetic reaction models.

[1] 緒言

温室効果ガス排出量を大幅削減するには、わが国の二酸化炭素排出量の約46%を占める運輸部門と民生部門への水素エネルギー導入が鍵となる。水素エネルギー社会実現のボトルネックは、水素の輸送・貯蔵（水素の液化や圧縮など）における大きなエネルギーロスにある¹⁾。この課題解決には、アンモニアなどの水素リッチな物質を水素キャリアとして輸送・貯蔵し、水素を消費する直前で水素を製造する技術（燃料電池車ではオンボード水素製造、定置型燃料電池ではオンサイト水素製造）が極めて有効である。

我々はアンモニアを、触媒を用いて熱分解した後、水素分離膜を高電圧電極とした大気圧プラズマ反応器で燃料電池用の高純度水素を得るシステムを開発している。本研究では、触媒を用いたアンモニアからの脱水素反応について、素反応メカニズムを明らかにし、脱水素システムの最適設計を行なうことを目的とする。本報では、いくつかの素反応モデルを組み合わせ、アンモニアの触媒熱分解挙動を試算・検討した結果を報告する。

[2] 実験装置および条件

(2.1) 触媒熱分解実験

Fig. 1 に実験装置の概要を示す。装置は、アンモニアガス供給部、反応部、電気炉、差圧計、ガスクロマトグラフで構成されている。NH₃ ガスは、NH₃ 濃度 1.0–30% (N₂ balance)、流量 1.0–3.0 L/min に変化させ反応管に供給した。反応管は、SUS 製φ=14.7

mm および石英ガラス製φ=10.2 mm の円筒管であり、長さ 800 mm の中央部に触媒 (Ni-Al₂O₃) を石英ウールで固定した。反応温度は、300–900°C に変化させた。

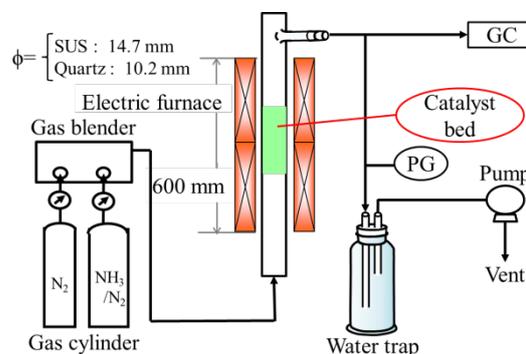


Fig. 1 Experimental setup for hydrogen product.

(2.2) 素反応シミュレーション

ソルバーとして汎用の化学反応解析ソフトウェア CHEMKIN-PRO を使用し、NH₃熱分解に関する気相反応と触媒表面反応をモデリングした。

気相反応モデルは、6つのNO_x生成・消滅反応モデル²⁻⁷⁾からNH₃分解・生成、H₂分解・生成に関する反応を抽出し、実験結果と比較し新たなモデルを構築した。触媒表面素反応はVlachosらのPt触媒によるNH₃の脱水素反応モデル⁸⁾を参考にした (Table 1)。

反応器モデルはPlug Flow Reactor (PFR)を用い、初期条件としてNH₃濃度、流量、触媒物性、温度を与え、水素転換率をシミュレーションした。

Table 1 Reaction mechanism of H₂ production from NH₃.

No.	Reaction	A	m	Ea
1	H ₂ +2PT(S) \rightleftharpoons 2H(S)	1.00E+13	0	7980
2	2H(S) \rightleftharpoons H ₂ +2PT(S)	1.00E+13	0	99540
3	N ₂ +2PT(S) \rightleftharpoons 2N(S)	1.00E+13	0	26040
4	2N(S) \rightleftharpoons N ₂ +2PT(S)	1.00E+13	0	211260
5	NH(S)+PT(S) \rightleftharpoons H(S)+N(S)	4.98E+11	0	24303
6	H(S)+N(S) \rightleftharpoons NH(S)+PT(S)	4.48E+10	0	155868
7	NH ₂ (S)+PT(S) \rightleftharpoons H(S)+NH(S)	1.00E+11	0	80029
8	H(S)+NH(S) \rightleftharpoons NH ₂ (S)+PT(S)	4.48E+10	0	73500
9	NH ₃ (S)+PT(S) \rightleftharpoons H(S)+NH ₂ (S)	1.00E+11	0	73500
10	H(S)+NH ₂ (S) \rightleftharpoons NH ₃ (S)+PT(S)	1.00E+11	0	55308
11	NH ₃ +PT(S) \rightleftharpoons NH ₃ (S)	1.00E+13	0	0
12	NH ₃ (S) \rightleftharpoons NH ₃ +PT(S)	1.00E+13	0	76258

[3] 結果および考察

(3.1) 気相反応モデルの構築

触媒脱水素反応を考察するために、まず気相反応モデルを構築した。無触媒でNH₃の熱分解脱水素実験を行ない、既存気相反応モデルでのシミュレーション結果と比較したところ、Fig.2 に示すように各モデルによってH₂生成挙動は大きく異なること、またH₂生成開始温度は1000°C付近であり、実験結果(700°C付近)に比較して非常に高い結果となることがわかった。

気相熱分解反応において支配的な反応は、以下の3つの反応であり、最終的に、Skreibergらの反応モデル³⁾をベースにこれらの反応パラメータを調整することにより気相反応モデルを構築した。

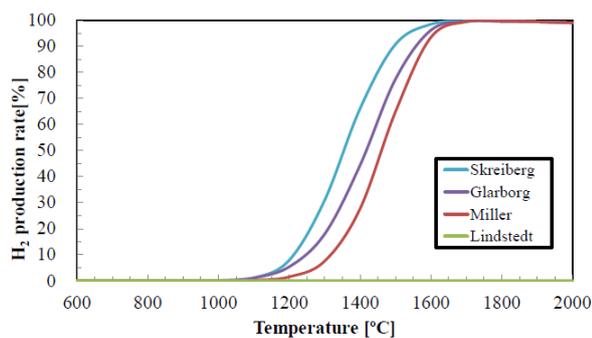
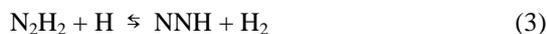


Fig.2 Simulation results of elemental reactions for 4 difference reaction models.

(3.2) 触媒表面反応モデルの構築

Fig.3 に流量 2.0L/min, 触媒使用条件における水素生成率(選択率)の実験結果をプロットで示す。H₂は400°C以下で生成され、温度上昇とともに増加、800°CではH₂生成率は93.3%に至った。

前項で構築した気相反応モデルに Vlachos らの触媒表面素反応モデル⁸⁾を追加してシミュレーションした結果を同図に実線で示す。触媒使用時のH₂生成

温度範囲を考慮すると、気相反応の寄与は極めて小さいことがわかる。

Fig.4 には触媒熱分解における主要な反応経路を示す。触媒表面で生成するH(S)が鍵となる化学種であり、NH₃からNH₂(S)およびNH(S)を生成する経路を経て、H₂を生成することがわかった。

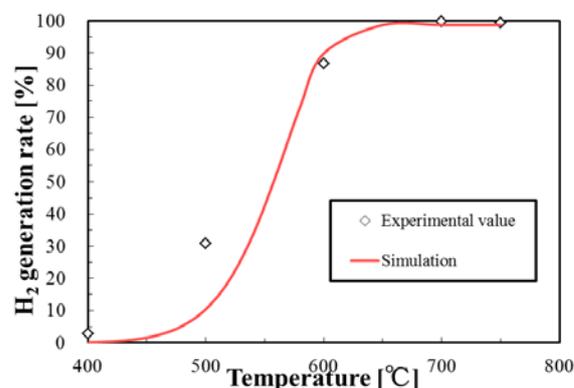


Fig.3 Experimental data and simulation result for catalytic ammonia thermal decomposition.

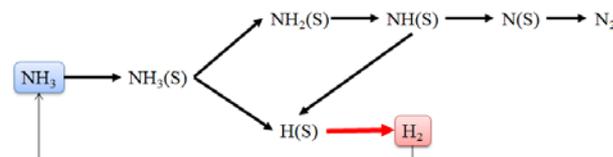


Fig.4 Dominated reaction paths

[4] 結言

アンモニアの脱水素反応について、無触媒熱分解および触媒熱分解について実験的検討と素反応モデル構築を試みた。無触媒熱分解は700°C付近から開始した。既存の素反応モデルを改良し、主要な素反応を明らかにした。

アンモニアの触媒熱分解は400°C以下で開始し、700°Cでは90%以上のH₂選択率となった。触媒熱分解には気相熱分解はほとんど寄与していない。触媒表面で生成するH(S)が鍵となる化学種であることがわかった。

【引用文献】 1)岡田治, 日本エネルギー学会誌, 85,499-509 (2006). 2)Glarborg, P. et al, Combust. Flame, 115:1-27 (1998). 3) Skreiberg, Ø. et al., Combust. Flame, 136:501-518 (2004). 4) Miller, J.A. and Bowman, C.T., Prog. Energy Combust. Sci., 15: 287-337 (1989). 5) Lindstedt, R.P. et al., Combust. Sci. Technol., 99: 253- 276 (1994). 6) Dagaut, P., Nicolle, A., Proc. Combust. Inst., 30: 1211-1218 (2005). 7) GRI Mech <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/>. 8)D. G. Vlachos et al., Ind. Eng. Chem. Res., 43, 2986-2999 (2004).