

アンモニアから 直接水素を 分離・精製する 膜分離技術の開発

Development of Membrane Technology for Direct Hydrogen Separation and Purification from Ammonia

Key-words: Membrane reactor, Hydrogen carrier, Ammonia cracking, Hydrogen separation, Vanadium, Palladium

小俣 香織・吉永 英雄・
南部 智恵

Kaori OMATA^{*1}, Hideo YOSHINAGA^{*2} and Tomonori NAMBU^{*3}
(*¹University of Yamanashi, ^{*2}TAIYO KOKO Co., Ltd., ^{*3}National Institute of Technology, Suzuka College)

1. はじめに

カーボンニュートラル社会の実現に向け、アンモニアを水素キャリアとして活用する動きは世界的に加速している。水素キャリアであるアンモニアから再び水素のみを取り出して、燃料電池等に利用するためには「アンモニアの分解」と「水素の分離・精製」の2つのステップが必要である。これら2つのステップを統合し、1つの反応器内で実施することによって、アンモニアからのコンパクトかつ高効率な水素分離を期待できる。本稿では、我々が開発に取り組んでいる「アンモニアから直接水素を分離・精製できるメンブレンリアクタ」について、アンモニア分解触媒と水素分離金属膜とを組み合わせることによって得られる効果、貴金属使用量を削減したバナジウム (V) 系水素分離膜の特性、および開発したメンブレンリアクタの性能について紹介する。

2. アンモニアから直接水素を分離・精製できるメンブレンリアクタ

図1に我々が提案しているメンブレンリアクタの模式図を示す。ガス供給側 (1次側) は二重管構造であり、アンモニア分解触媒の直後に水素分離金属膜が配置されている。1次側外管からアンモニアを供給すると、触媒上でアンモニアが水素と窒素とに分解する。生成した水素のみが水素分離金属膜によって出口側 (2次側) へと分離・精製される。未分解のアンモニア、窒素、

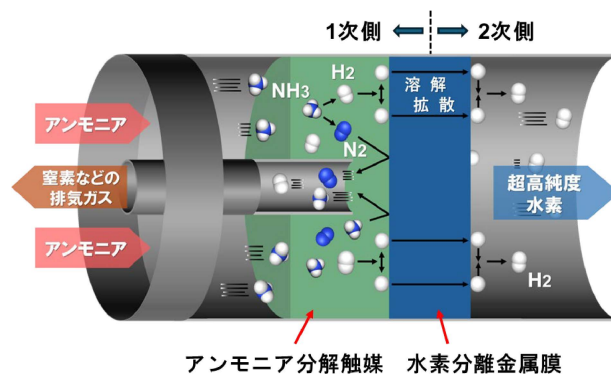


図1 アンモニア分解触媒と水素分離金属膜とを組み合わせたメンブレンリアクタの模式図

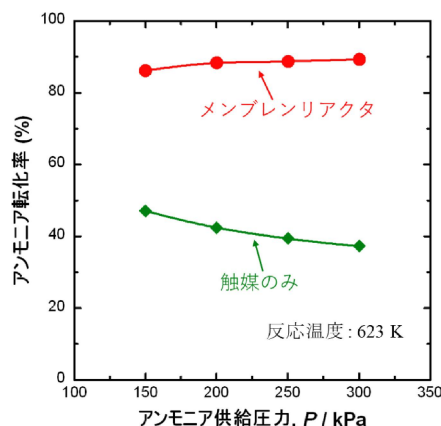


図2 アンモニア供給圧力にともなうアンモニア転化率の変化

未分離の水素は1次側内管から排出される仕組みである。このリアクタのコアとなる技術は水素分離金属膜である。水素分離金属膜は金属中に水素が溶解する現象を利用した分離膜であるため、孔を利用した分離膜に見られるような水素分離速度と純度とのトレードオフを生じない。原理上得られる水素の純度は100%である。このようにメンブレンリアクタを用いれば、1次側へアンモニアを供給するだけで2次側から超高純度の水素を得ることができる。

メンブレンリアクタ化の効果の一例として、開発したメンブレンリアクタを用いた際のアンモニア転化率を、アンモニア分解触媒のみの場合と比較して図2に示す。アンモニア供給圧力300 kPaでは、触媒のみで37%であったアンモニア転化率が、メンブレンリアクタ化することによって89%にまで向上する。これはアンモニア分解の反応場から水素が除去され、逆反応が抑制されるためである。また触媒のみでは、ルシャトリエの原理に従って、圧力の上昇に伴い転化率が低下するが、メンブレンリアクタでは逆の傾向を示す。これは、水素分離金属膜では1次側と2次側の水素分圧差が大きいほど水素分離速度が向上するので、反応

場からの水素の除去率が上がることに起因する。水素の除去率が向上するとアンモニア分解がさらに促進され、水素生成量が増大する。水素生成量の増加により、1次側水素分圧が上昇するので、水素除去率が向上する。このように、触媒と水素分離膜とが相互に高め合う現象はメンブレンリアクタの興味深い特徴の1つである。

3. パラジウム (Pd) 系水素分離膜とバナジウム (V) 系水素分離膜

アンモニア分解触媒と水素分離金属膜とを組み合わせたメンブレンリアクタに関する知見は、2000年代に入ってから報告されるようになった。Zhangらは、Ni/La-Al₂O₃触媒とPd膜とを組み合わせることで、アンモニアからワンステップでの水素製造を実現した¹⁾。その後、Ru/C触媒とPd膜²⁾、Ru/MgO触媒とPd膜³⁾、Ru/Al₂O₃チューブ触媒とPd膜⁴⁾、Ru/Al₂O₃ペレット触媒とPd膜⁵⁾など、Ru触媒とPd膜とを組み合わせたメンブレンリアクタに関する研究が精力的に行われている。リアクタの構造はさまざまであるが、いずれも水素分離膜としてPdを使用している点は共通している。Pd膜やその合金膜は最も一般的な水素分離膜であり、膜単体やメンブレンリアクタとして数多くの学術的知見が蓄積されている。ただし十分な水素分離速度を得るためには、膜厚を数十μm程度にまで薄くする必要がある。薄膜状のPd膜では自立できないため、多孔質セラミックスなどの支持体を使用するのが一般的である。スパッタリング、電解・無電解めっき法を用いてPd薄膜を製造する場合、ピンホールフリーの製膜技術が求められる。またPd膜表面に異物が付着すると、相互拡散反応によって異物周辺にガス漏れの原因になるカーケンダルポイドが形成される問題も抱えている^{6),7)}。水素分離速度と水素純度とを両立するためには、これらの課題を解決する必要がある。

金属の水素透過のしやすさは、水素透過係数という材料固有の係数で表される。Stewardが報告した各金属の水素透過係数を図3に示す⁸⁾。この図からV、Nb、Ta等の周期表5族金属はPdより高い水素透過性能を有することが読み取れる。ただしこれらの金属は一般にPdよりも延性に乏しく水素脆化しやすいため、加工や耐久性の面で問題があり、水素分離膜として用いることは困難であった。松本、湯川、南部らのグループは水素中で5族金属の破壊試験を行い、5族金属中の水素濃度H/Mが0.2を超えると延性から脆性へと遷移することを明らかにした⁹⁾。またこの知見に基づいて、別の元素との合金化や、温度・水素分圧によってH/Mが0.2を超えないように水素固溶量をコントロ

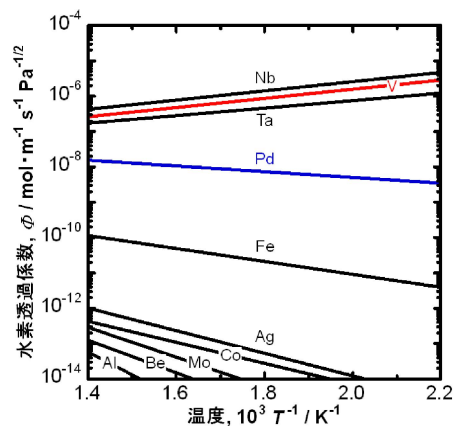


図3 純金属の水素透過係数の温度依存性

ルすることで、高い水素透過能を維持しつつ脆性破壊を回避するというアプローチを提案した¹⁰⁾。さらに太陽鋳工株式会社ならびに物質・材料研究機構(NIMS)と連携して、アンモニア分解ガスからの水素分離に最適化したV-10 mol% Fe合金膜を設計するとともに、500 L/hを超える大容量水素分離デバイスの開発に成功している¹¹⁾。V膜は水素透過性能に優れるため、数百μmの厚みで十分な性能を発揮できる。すなわち支持体を必要とせず、圧延膜をそのまま用いることが可能であり、ピンホールフリーで扱いも簡便である。膜表面の安定性向上と水素解離促進の目的で両面に数百nmのPdコーティングを必要とするものの、Pd使用量をPd膜単体のみの1/100程度にまで抑えることができる。

4. ラボスケールおよびベンチスケールメンブレンリアクタの設計開発

V系水素分離膜に関する知見を活用し、我々はV系水素分離膜とアンモニア分解触媒とを組み合わせ、図1に示すようなメンブレンリアクタの開発に着手した。まずは直径20 mm(有効直径11 mm)のV系水素分離膜をRu系のアンモニア分解触媒と組み合わせ、ラボスケールの反応器を試作した¹²⁾。その結果、図2に示すように、メンブレンリアクタ化によって、アンモニア転化率が大幅に向上することを確認した。またメンブレンリアクタで製造される水素中のアンモニアや窒素の濃度はいずれも分析機器の検出限界以下であり、FCV用燃料水素のISO規格であるアンモニア0.1 ppm、窒素100 ppm以下を達成した。さらにこのような高純度水素を安定して3000時間以上連続で製造できることを実証した。試験後の膜を分析したところ、膜の損傷や触媒成分との反応による劣化も見受けられなかった。

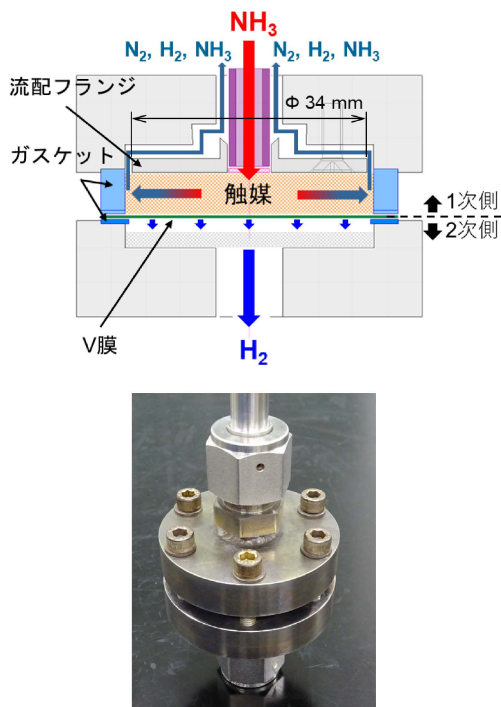


図4 メンブレンリアクタの模式図(上)と外観写真(下)

V系水素分離膜はメンブレンリアクタ化しても十分に機能することを確認できたため、実用化を見据えてベンチスケールメンブレンリアクタの設計開発を開始した¹³⁾。図4は開発したメンブレンリアクタの模式図と外観写真である。金属膜の加工の容易さやメンテナンス性を考慮して、平膜状の水素分離金属膜を搭載できる構造である。下側の外枠フランジにガスケットに挟んだ分離膜をセットする。上側のガスケットは厚みを持たせており、そこにアンモニア分解触媒を充填する。ガスケットの厚みは触媒量に応じて調節可能である。触媒層の上に円盤状の流配フランジをセットし、上側の外枠フランジを固定する。設計のポイントは、反応ガスが触媒と分離膜に十分接触するように流配フランジを設置したことである。反応ガスは流配フランジに沿って触媒層に供給され、生成された水素が2次側へと引き抜かれる。未分解のアンモニア、窒素、未分離の水素は流配フランジの側面から排出される。図5にこのメンブレンリアクタ性能を示す。図5(a)に示す水素分離効率(%)はアンモニア分解によって生成した水素のうち分離された水素の割合、図5(b)に示す水素製造効率(%)は供給したアンモニアに含まれる水素に対する分離された水素の割合である。水素分離効率はアンモニア供給圧力が大きい程向上し、300 kPaで87.5%となった。このときのアンモニア転化率は89.4%であったので、水素製造効率は78.2%である(図5(b))。このリアクタを用いて58 mL/minのアン

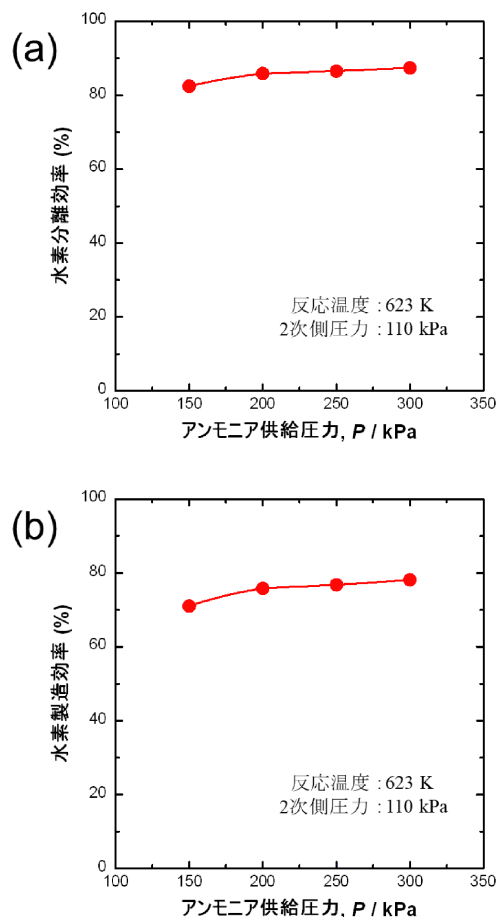


図5 メンブレンリアクタの水素分離効率(a)と水素製造効率(b)

モニアから68 mL/minの速度で水素を抽出することに成功した。図4に示すリアクタに搭載する分離膜の有効直径は34 mmであるが、現在有効直径90 mmリアクタの製作、および積層化の検討を行っている。

5. おわりに

本稿では、アンモニアから直接水素を分離・精製できるメンブレンリアクタに関する研究の動向と、V系水素分離膜を活用したメンブレンリアクタの設計開発について紹介した。アンモニアからの水素抽出において、分解と精製を単一ユニットで行うメンブレンリアクタは、プロセスの簡素化と高効率化を両立する極めて合理的なアプローチである。海外では既にPd系水素分離膜を用いたコンテナサイズのメンブレンリアクタの実証実験が進められており¹⁴⁾、学術研究から実用化に至るまでの進展速度には目を見張るものがある。我が国の国際競争力を堅持するためには、諸外国を凌駕する独自の技術基盤の確立に加え、社会実装に向けた迅速な展開が必要であろう。

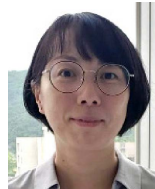
謝辞 この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP14004）の結果得られたものです。

文 献

- 1) J. Zhang, H. Xu and W. Li, *Journal of Membrane Science*, **277**, 85-93 (2006).
- 2) F. R. Garcia-Garcia, Y. H. Ma, I. Rodríguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Catalysis Communications*, **9**, 482-486 (2008).
- 3) J. Liu, X. Ju, C. Tang, L. Liu, H. Li and P. Chen, *Chemical Engineering Journal*, **388**, 124245 (2020).
- 4) N. Itoh, Y. Kikuchi, T. Furusawa and T. Sato, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 20257-20265 (2021).
- 5) V. Cechetto, L. D. Felice, J. A. Medrano, C. Makhloufi, J. Zuniga and F. Gallucci, *Fuel Processing Technology*, **216**, 106772 (2021).
- 6) A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **171**, 130-142 (1947).
- 7) M. Miyamoto, M. Tokiwa, Y. Oumi and S. Uemiya, *Journal of Alloys and Compounds*, **577**, 445-450 (2013).
- 8) S. A. Steward, *Lawrence Livermore National Laboratory Reports*, UCRL-53441 (1983).
- 9) Y. Matsumoto, H. Yukawa and T. Nambu, "Advances in hydrogen production, storage and distribution", Angelo Basile and Adolfo Iulianelli Eds., Woodhead Publishing, UK, ISBN 978-0-85709-768-2, 317-340 (2014).
- 10) H. Yukawa, T. Nambu and Y. Matsumoto, "Advances in hydrogen production, storage and distribution", Angelo Basile and Adolfo Iulianelli Eds., Woodhead Publishing, UK, ISBN 978-0-85709-768-2, 341-367 (2014).
- 11) 吉永英雄, 中川宏司, 櫻井星児, 湯川 宏, 松本佳久, 南部智憲, 西村 睦, まてりあ, **57**[1], 23-25 (2018).
- 12) K. Omata, K. Sato, K. Nagaoka, H. Yukawa, Y. Matsumoto and T. Nambu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 8372-8381 (2022).
- 13) K. Omata, H. Yoshinaga and T. Nambu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **140**, 608-616 (2025).

- 14) K. Rouwenhorst, "Ammonia cracking in H2SITE membrane reactors", Ammonia Energy Association, 2024-7-15, <https://ammoniaenergy.org/articles/ammonia-cracking-in-h2site-membrane-reactors/>, (参照 2026-01-15).

筆者紹介



小俣 香織 (おまた かおり)

山梨大学大学院総合研究部工学域物質科学系・助教。2014年北海道大学大学院総合化学院博士後期課程総合化学専攻修了。鈴鹿工業高等専門学校・助教、講師を経て、2023年より現職。専門：触媒化学

[連絡先] 〒400-8510 甲府市武田4-4-37 山梨大学大学院総合研究部

E-mail: kaori.o@yamanashi.ac.jp



吉永 英雄 (よしなが ひでお)

太陽鋳工株式会社赤穂研究所・フェロー。2003年神戸大学大学院自然科学研究科資源エネルギー科学専攻博士後期課程修了。1993年太陽鋳工株式会社入社。

[連絡先] 〒678-0232 兵庫県赤穂市中広字東沖1603-1 太陽鋳工株式会社 赤穂研究所

E-mail: Hideo_Yoshinaga@taiyokoko.co.jp



南部 智憲 (なんぶ ともりの)

鈴鹿工業高等専門学校材料工学科・教授。1994年豊橋技術科学大学大学院工学研究科修士課程生産システム工学専攻修了。同年鈴鹿工業高等専門学校材料工学科・助手。2006年博士(工学)/名古屋大学。2016年より現職。専門：金属材料

[連絡先] 〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町鈴鹿工業高等専門学校

E-mail: nanbu@mse.suzuka-ct.ac.jp