

学 位 論 文 の 要 旨

Kinetic Study of Denitrification and Hydrogen Production from NH₃/H₂O over Ni-loaded Catalysts (Ni 担持触媒を用いた NH₃/H₂O からの脱窒水素製造の速度論的研究)

氏 名 熱海 良輔 印

【要約】

水素キャリアとしての利用が期待できるアンモニアを、安価・高効率に水素へ変換するためには、Ni 触媒の開発が不可欠である。アンモニア分解を目的とした Ni 触媒の開発は、流通式固定層反応器を用いて幅広く行われてきたが、触媒層内での物質・熱移動の解析はほとんど行われてこなかった。本論文では、Ni/SiO₂ 触媒を用いてラボスケール固定層の速度論解析、温度分布解析を行い、アンモニア分解に伴う温度分布と反応速度の関係を観察した。また細孔内における物質移動が触媒活性に与える影響を評価した。

また、高い活性を持つアンモニア分解 Ni 触媒の、アンモニアによる水素エネルギーシステム以外での適用について議論した。現在、肥料としてアンモニアの形態で大量に固定化されたアンモニアが、環境における富栄養化を引き起こしているという問題がある。本論文では排水処理におけるアンモニア態窒素の処理に注目し、排水中のアンモニア態窒素を Ni 触媒により熱化学的に脱窒・水素製造を行うプロセスを提案した。

第 2 章では、まず、流通式固定層反応器における温度分布が触媒反応速度に与える影響を評価した。固定層反応器は一般に伝熱が悪く、アンモニア分解反応に伴って形成される局所的な層内温度低下によってアンモニア転化率が減少してしまう可能性がある。Ni/SiO₂ 触媒の活性を、種々の層高、流速、反応温度で評価し、層内温度分布を推算した。層内温度分布の挙動から、Ni 触媒において局所的な温度低下がアンモニア転化率の低下を引き起こすことが分かった。また層内温度分布が無視できる実験条件を探索し、高流速・低層高において層内温度がほぼ一定になる条件を明らかにした。

第 3 章では、種々の多孔質 SiO₂ 担体を用いて、触媒細孔における物質移動が活性に与える影響を評価した。細孔径が約 14nm の触媒では、それ以上の細孔を持つ触媒に比べて活性化エネルギーの低下が観察できた。この触媒における Knudsen 数 (Kn^{-1}) を評価したところ、 $Kn^{-1} < 0.1$ となる条件で活性化エネルギーが大きく減少する傾向が観察できた。これは物質移動抵抗により見かけの活性化エネルギーが低下したためであると考察した。

第4章では、第2章で明らかにした温度分布の影響が無視できる実験条件において、種々のセラミック担体におけるNi触媒への担体効果を評価した。この結果、Ni/Al₂O₃触媒が高い担体効果を持つことを明らかにした。また、担体の高い比表面積と塩基性がNi触媒の活性を上昇させることを確認した。第5章では、高い触媒性能を持つNi/Al₂O₃を用いて、加湿アンモニアにおけるアンモニア転化率を評価した。水蒸気共存下では、純アンモニアの分解試験と比較してNi/Al₂O₃でのアンモニア転化率が低下することが分かった。また、共存水蒸気濃度と反応温度が与える影響を観察し、触媒失活メカニズムの解明を試みた。種々の実験条件および熱力学平衡計算の結果は、Ni表面へのOH基の吸着とNiAl₂O₄の生成が触媒失活の原因であることを示唆した。

第6章では、共存水蒸気下でのアンモニア完全分解を目的として、第4章で用いた種々の触媒における共存水蒸気下での担体効果を評価した。SiO₂担体では触媒失活が最も小さく、実施したアンモニア供給条件では923K以上の反応温度でアンモニアを完全分解した。

【Abstract】

This thesis evaluated the kinetics of Ni-loaded catalysts under the conditions where uniform temperature distribution can be assumed, and estimated the influences of pore diffusion regime on kinetics of Ni catalysts. The obtained insights in this thesis should be useful to design the NH₃ decomposition reactor and its catalysts. Furthermore, to demonstrate the hydrogen production and denitrification from ammonium-nitrogen in wastewater, NH₃ decomposition behavior with co-existing steam was observed. The experimental results show that -OH adsorption and the formation of complex oxides of Ni with support material may decrease the NH₃ decomposition rate. Exploring the most active catalysts, it is found that SiO₂ has the highest support effects, and wet-NH₃ via Ni/SiO₂ was decomposed perfectly below 150 mL min⁻¹ g_{cat}⁻¹ at 923 K.

In Chapter 2 and 3 the heat and mass transfer in the catalyst bed and kinetics were figured out. In Chapter 2, dry-NH₃ decomposition via Ni/SiO₂ catalysts was conducted with various gas velocity to investigate the effects of temperature distribution in the bed. Although kinetics constants, k for $> 80,000 \text{ h}^{-1}$ was almost constant, those for $< 80,000 \text{ h}^{-1}$ decreased as gas velocity decreased. From the numerical calculations it is concluded that the cold spot formation with lower gas velocity decreases the total conversion of catalysts bed. At more than $80,000 \text{ h}^{-1}$ of the gas velocity, the variation of the temperature distribution for $T_r = 973 \text{ K}$ was less than $\pm 10 \text{ K}$, and those below 923 K was less than $\pm 5 \text{ K}$: in these conditions the influences can be eliminated to evaluate certain kinetic constants.

In Chapter 3, diffusion regime in Ni/SiO₂ with different mean pore diameter were evaluated. The mean pore diameter was varied from 7.7 to 34.8 nm. From the evaluation of Knudsen number for pore

diffusion and kinetics for Ni/SiO₂ catalysts, it is found that, above 923 K, the catalytic activities Ni/SiO₂ with 7.7 nm of mean pore diameter increased due to strong diffusion resistance derived from Knudsen diffusion.

In Chapter 4, the support effects of various ceramic particles were investigated in the view point of kinetics of dry-NH₃ decomposition. From the results of NH₃ conversion change against NH₃ gas hourly space velocity (GHSV), support effects for NH₃ decomposition were ranked in the order of γ -Al₂O₃ > MgO = La₂O₃ = ZrO₂ > TiO₂ (rutile form) > SiO₂ > TiO₂ (anatase form) > Mordenite with the temperatures ranged from 773 to 973 K. It is considered that γ -Al₂O₃ has the most effective support due to its high basicity. On the other hand, mordenite decreased activity of Ni because it was a solid base.

Previous chapter showed that Ni/ γ -Al₂O₃ is the most active catalysts for dry-NH₃ decomposition. Thus, in Chapter 5, decomposition of wet-NH₃ with 0.8 kPa of steam partial pressure via this catalyst was conducted. Although steam deactivation was observed, the results showed verifying the partial but stable decomposition of wet-NH₃ decomposition was succeeded. From the XRD analysis and thermochemical equilibrium calculations, it is considered that diffusion of Ni and O atoms into γ -Al₂O₃ phase and NiAl₂O₄ formation decreased the conversion over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst.

In Chapter 6, to achieve the perfect decomposition of wet-NH₃, the most effective catalyst for wet-NH₃ decomposition was explored. It was found that SiO₂ support could inhibit the steam deactivation. Ni/SiO₂ catalyst can decompose wet-NH₃ perfectly at 923 K and 150 mL min⁻¹ g_{cat}⁻¹ of NH₃ flow rate. The kinetic study for dry- and wet-NH₃ via Ni/SiO₂ decomposition was carried out. The frequency factor of wet-NH₃ decomposition was lower than that of dry-NH₃. This is because of the adsorption of hydroxyl group. The activation energy of wet-NH₃ decomposition was also lower than that of dry-NH₃. Adsorption of hydroxyl group was occurred preferentially on the outer surface, and it is considered that contribution of Ni nanoparticles in inmost pore for NH₃ decomposition should increase. The diffusion resistance in pore decreased the apparent activation energy along with adsorption of -OH.