

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/013652 A1

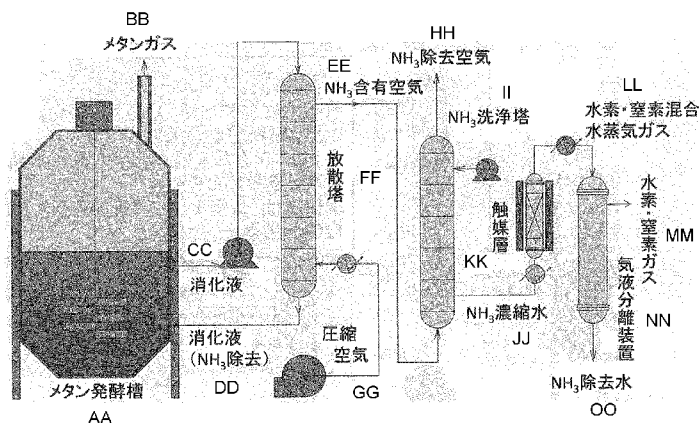
- (51) 国際特許分類:
C01B 3/04 (2006.01) **B01J 23/70** (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) **C02F 1/20** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071095
- (22) 国際出願日: 2015年7月24日(24.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-150927 2014年7月24日(24.07.2014) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野田 玲治(NODA, Reiji); 〒3718510 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP). 熱海 良輔(ATSUMI, RYOSUKE); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 倉本 浩司(KURAMOTO, Koji); 〒3058569 茨城県つくば市小野川1-6-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN FROM AMMONIA NITROGEN-CONTAINING WASTE BY AMMONIA DECOMPOSITION

(54) 発明の名称: アンモニア態窒素含有廃棄物からのアンモニア分解水素製造方法



- | | | | |
|----|---|----|---|
| AA | Methane fermentation tank | II | NH ₃ cleaning tower |
| BB | Methane gas | JJ | NH ₃ concentrated water |
| CC | Digested liquid | KK | Catalyst layer |
| DD | Digested liquid (NH ₃ removal) | LL | Hydrogen/nitrogen mixed water vapor gas |
| EE | NH ₃ -containing air | MM | Hydrogen/nitrogen gas |
| FF | Stripping tower | NN | Gas-liquid separator |
| GG | Compressed air | OO | NH ₃ -removed water |
| HH | NH ₃ -removed air | | |

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing hydrogen by decomposing ammonia for the purpose of providing a method for effectively utilizing waste that contains ammonia nitrogen and taking a hydrogen energy out of ammonia water. This method for producing hydrogen by ammonia decomposition comprises: a separation step for separating ammonia from waste that contains ammonia nitrogen; a concentration step for obtaining ammonia water by concentrating the ammonia separated in the separation step; and an ammonia decomposition step for decomposing the ammonia water into hydrogen and nitrogen by spraying the ammonia water on a catalyst layer.

(57) 要約: 本発明は、アンモニア態窒素を含む廃棄物を有効利用し、アンモニア水から水素エネルギーを取り出す方法を提供するために、アンモニアを分解して水素を製造する方法であって、アンモニア態窒素を含む廃棄物からアンモニアを分離する分離工程、前記分離工程で分離したアンモニアを濃縮してアンモニア水を得る濃縮工程、前記アンモニア水を触媒層に噴霧して水素と窒素に分解するアンモニア分解

工程、を含む、アンモニア分解水素製造方法を提供する。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

アンモニア態窒素含有廃棄物からのアンモニア分解水素製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アンモニア態窒素含有廃棄物からのアンモニア分解水素製造方法に関する。

背景技術

[0002] アンモニア態窒素を含む廃棄物として、メタン発酵消化液や、生活排水、工業排水などがある。メタン発酵消化液に含まれるアンモニア態窒素の含有量が3,000ppm以上になると、メタン発酵が停止してしまう。この対策として、メタン発酵消化液を希釈する方法が採用されているが、希釈水を加えることで発酵槽容積が増大するという問題がある。また、放散塔を用いてアンモニア態窒素をアンモニアガスとして取り出し、アンモニアガスを硫酸溶液により硫化アンモニウムとして回収し、肥料として利用する方法もあるが、土壌の窒素過多が問題となるわが国において、肥料への利用以外に技術開発が行われていないのが現状である。また、生活排水や工業排水は活性汚泥法により処理されているが、この方法では曝気槽及び脱窒槽が必要となり、脱窒槽へは脱窒菌の活動に必要な炭化水素等の燃料を投入する必要がある。このように、従来の方法では、発酵槽サイズや土壌の窒素過多が問題となり、脱窒におけるエネルギーの投入も問題となる。

近年、燃料電池車の市場が立ち上がり、今後、出荷台数が急激に伸びると、保有台数に比例して、水素燃料の需要も高まることが期待される。石油燃料とは異なり、水素製造市場は、今後、発展していくことが予想される。

アンモニアは分子構造中に水素を含み、水素源として利用可能な物質であり、例えば、純アンモニアガスを分解して水素エネルギーを取り出すことが提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-279442号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、アンモニア態窒素を含む廃棄物を有効利用し、アンモニア水から水素エネルギーを取り出す方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] これまで、アンモニアに水蒸気が混合すると、触媒は一般に水蒸気酸化やOH基による金属表面の被覆によって触媒金属が失活するため、アンモニア水を水素と酸素に分解し水素エネルギーを取り出すことは不可能であると考えられていた。本発明者らは、鋭意検討の結果、アンモニア態窒素を含む廃棄物からアンモニアを分離し、濃縮したアンモニア水を特定の触媒粒子からなる触媒層に直接噴霧して、アンモニア水を水素と窒素に分解し、水素を製造できることに想到した。

[0006] すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] アンモニアを分解して水素を製造する方法であって、
アンモニア態窒素を含む廃棄物からアンモニアを分離する分離工程、
前記分離工程で分離したアンモニアを濃縮してアンモニア水を得る濃縮工程、
前記アンモニア水を触媒層に噴霧して水素と窒素に分解するアンモニア分解工程、
を含む、アンモニア分解水素製造方法。

[2] 前記アンモニア分解工程は、多孔質セラミック粒子または高比表面積を有する炭素材料に金属ナノ粒子を担持した触媒粒子が設けられた触媒反応器内で行う、[1]記載のアンモニア分解水素製造方法。

[3] 前記多孔質セラミック粒子は、アルミナ、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、ジルコニア、酸化ランタン及びセリアからなる群から選ばれる少

なくとも1種を含む、[2]記載のアンモニア分解水素製造方法。

[4] 前記多孔質セラミック粒子はアルミナ及び／又はシリカである、[3]記載のアンモニア分解水素製造方法。

[5] 前記金属ナノ粒子は、ルテニウム、鉄及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[2]～[4]のいずれかに記載のアンモニア分解水素製造方法。

[6] 前記金属ナノ粒子はニッケル及び／又はルテニウムである、[5]記載のアンモニア分解水素製造方法。

[7] 前記アンモニア水は10wt%以上のアンモニア水である、[1]～[6]のいずれかに記載のアンモニア分解水素製造方法。

[8] アンモニア分解工程における触媒反応器内の温度が250℃～700℃である、[1]～[7]のいずれかに記載のアンモニア分解水素製造方法。

[9] 前記アンモニア態窒素を含む廃棄物はメタン発酵消化液である、[1]～[8]のいずれかに記載のアンモニア分解水素製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明により、アンモニア態窒素を含む廃棄物から水素エネルギーを得ることができる廃棄物処理技術が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の、アンモニア水分解水素製造方法の概要を示す図である。

[図2]NASA-CEAによるアンモニア水の分解の熱力学平衡計算結果を示すグラフである。

[図3]純アンモニア又はアンモニア水のNi/SiO₂触媒を用いた分解反応におけるアンモニア転化率を示すグラフである。

[図4]本発明のアンモニア水分解水素製造方法の、Ni/SiO₂触媒を用いた分解反応における、反応温度、流量がアンモニア転化率に及ぼす影響を示すグラフである。

[図5]本発明のアンモニア水分解水素製造方法の、Ru/Al₂O₃触媒を用い

た分解反応における、反応温度、流量がアンモニア転化率に及ぼす影響を示すグラフである。

[図6]本発明のアンモニア水分解水素製造方法の、流量とアンモニア転化率の関係を示すグラフである。

[図7]Ni/SiO₂触媒を用いた固定層又は流動層反応器による、反応温度873Kでの分解反応におけるアンモニア転化率を示すグラフである。

[図8]Ni/SiO₂触媒を用いた固定層又は流動層反応器による、反応温度923Kでの分解反応におけるアンモニア転化率を示すグラフである。

[図9]Ni/SiO₂触媒を用いた固定層又は流動層反応器による、反応温度973Kでの分解反応におけるアンモニア転化率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は本明細書に明示的または黙示的に記載された実施形態に限定されるものではない。

[0010] 本発明は、アンモニア態窒素を含む廃棄物からアンモニアを分離する分離工程、前記分離工程で分離したアンモニアを濃縮してアンモニア水を得る濃縮工程、前記アンモニア水を触媒層に噴霧して、水素と窒素に分解するアンモニア分解工程を含む。本発明のアンモニア水分解水素製造方法の概要を図1に示す。

[0011] 本発明のアンモニア態窒素を含む廃棄物としては、再生可能エネルギー利用及び触媒層への反応熱供給の観点から、メタン発酵槽で発酵された消化液が好ましい。メタン発酵槽で発酵される排水としては、下水汚泥、し尿、家畜ふん尿や食品廃棄物などが挙げられる。これら含水率の高いバイオマスはメタン発酵槽で発酵され、メタンガスとともに原料とほぼ同量の消化液（水性廃棄物）が生成される。この水性廃棄物は、アンモニア態窒素を含む。本発明においては、発酵槽容積抑制の観点から、メタン発酵槽で発酵される排水は畜産廃棄物が好ましい。

[0012] 本発明の分離工程では、例えば、アンモニア態窒素を含む水性廃棄物を、

メタン発酵槽から放散塔に導入し、放散塔で圧縮空気と混合し、放散塔内において水性廃棄物中のアンモニア分を放散することで水性廃棄物からアンモニアを分離し、アンモニア含有空気としてアンモニア洗浄塔に送る。アンモニア除去後の水性廃棄物は、メタン発酵槽に戻される。また、放散塔での分離は液状であれば可能であるので、アンモニア態窒素を含む固形廃棄物を液状にして、分離工程に供することもできる。

[0013] 本発明の濃縮工程では、前記分離工程で分離されアンモニア洗浄塔に送られたアンモニア含有空気が、アンモニア洗浄塔で洗浄され、アンモニア濃縮水（以下、アンモニア水という）が生成され、アンモニア水とアンモニアを除去した空気とに分離される。

[0014] 本発明のアンモニア分解工程では、前記濃縮工程で生成されたアンモニア水がアンモニア洗浄塔から導管を通じて触媒層が設けられた触媒反応器に送られ、触媒反応器内に送られたアンモニア水は触媒層に直接噴霧される。そして、アンモニア水は分解され、水素・窒素混合水蒸気ガスが得られる。

[0015] 本発明のアンモニア水分解水素製造方法のアンモニア分解工程における、アンモニア分解反応について、 $\text{NH}_3 : 20 \text{ mol } \%$ 、 $\text{H}_2\text{O} : 80 \text{ mol } \%$ の初期条件から、熱力学平衡計算により平衡組成を計算した。熱力学平衡計算には、S. Gordon and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," NASA Reference Publication 1311 (1996)に記載されている、NASA-CEAを用いた。結果を図2に示す。NASA-CEAの結果から、本発明のアンモニア水分解水素製造方法のアンモニア分解工程では、 *H 、 HNO 、 HNO_2 、 HO_2 、 H_2O_2 、 *N 、 *NH 、 NH_2 、 NH_2OH 、 *NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2H_2 、 NH_2NO_2 、 N_2H_4 、 N_2O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 、 N_3 、 N_3H 、 *O 、 *OH 、 *O_2 、 O_3 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ は熱力学的に生成しないことがわかった。

[0016] 本発明のアンモニア分解工程に用いる触媒反応器は、管型反応器（連続）、連続槽型反応器を用いることができる。触媒層は、流通式固定層としてもよいし、流動層（反応器）としてもよい。触媒反応器の素材としては、ステンレスなどが挙げられ、SUS316が好ましい。また、メタン発酵プロセスで発生するメタンガスを部分燃焼した際に生じる燃焼ガスの熱交換で加熱して反応温度を制御することが好ましい。流動層反応器を用いる場合、アンモニア流量が大きくなっても、高いアンモニア転化率を達成することができる。

反応器内の反応温度は、触媒層に設けたCHINO製のK熱電対により測定することができる。反応温度は、アンモニア転化率の観点から、250℃以上が好ましく、500℃以上がより好ましい。また、700℃以下が好ましく、650℃以下がより好ましい。

反応器内の圧力は、アンモニア分解の平衡の観点からは、低圧になるほど有利である。一方、減圧するためには動力を要する。そのため、本実施形態においては、反応器内の圧力は大気圧程度の圧力が好ましい。

一般に、固定層反応器に比べ流動層反応器のほうが性能は低くなるといわれているが、本発明においては、流動層反応器を用いても、低い処理温度で高いアンモニア転化率を達成することができる。そのメカニズムの詳細は明らかではないが、流動層反応器は粉体の触媒が攪拌されることにより加熱器からの熱供給が促進されるため、反応容器全体に効率的に加熱器から供給される熱をいきわたらせることができること、反応容器内でのアンモニアの滞留時間などが寄与していると推測される。装置を大型化する場合、流動層反応器を採用することで、より低い温度で高いアンモニア転化率を達成できることが予想される。

[0017] 本発明の触媒層は触媒粒子の層からなり、触媒反応器内の中央部などに設けることができる。本発明では、前記濃縮工程が行われたアンモニア洗浄塔から導管を通じて導入されたアンモニア水を、触媒層に直接噴霧することで、アンモニアを水素と窒素に分解する。アンモニア水の噴霧方法としては、

触媒に直接噴霧できればよく、ネブライザまたは二流体ノズルなどにより、マイクロメートルオーダーの液滴として触媒層に噴霧する方法が挙げられる。

本発明においてアンモニア水は、触媒活性の観点、処理効率の観点から、アンモニア濃度が10wt%以上であるアンモニア水が好ましく、20wt%以上がより好ましく、飽和アンモニア水を用いることが特に好ましい。

本発明においては、アンモニア水を触媒層に直接噴霧することで、アンモニア水は分解され、水素・窒素混合水蒸気ガスが得られる。アンモニアの飽和水溶液を直接噴霧する場合、373Kにおいて、水蒸気濃度が80wt%になる。

本発明において、水蒸気濃度が高くなると、触媒の活性は低下する傾向にあるが、水蒸気濃度が25wt%～80wt%までは、活性低下割合は一定であり、一定のアンモニアの転化率を達成することが可能であることを見出した。これは、触媒粒子において、水蒸気酸化による失活、または、競合吸着が起き、他方でアンモニア分解反応由来の水素による触媒還元反応も同時に起こるため、両者の酸化還元反応がバランスがとれた状態が維持されるものであることによるものと推察する。

触媒反応器内には、キャリアガスとして、不活性なArガスなどを流してもよい。ガス流量は、反応効率の観点から、触媒充填量あたりのアンモニアガス流量が $100\text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ 以上が好ましく、 $250\text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ 以上がより好ましい。また、 $500\text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ 以下が好ましく、 $300\text{ ml} / (\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ 以下がより好ましい。なお、気体の供給量は、ノルマル表記による気体流量を表した単位であり、0℃、1atm（大気圧）の状態（基準状態）における気体の流量を表す。

[0018] 本発明の触媒層を構成する触媒粒子としては、アンモニア水を分解できるものであれば特に限定されないが、多孔質セラミック粒子または高比表面積を有する炭素材料に、金属ナノ粒子を担持した触媒粒子が好ましい。触媒金属粒子の粒径は小さい程触媒活性が高いため、アンモニア分解反応速度の観

点から、50 nm以下が好ましく、10 nm以下がより好ましい。触媒金属粒子の粒径の下限は特に限定されないが、通常は、5 nm以上である。また、金属が担持された触媒粒子の大きさは μm のオーダーであり、粒子径は篩を用いて測定することができる。担持する金属は特に限定されないが、触媒粒子全体の2 wt %以上が好ましく、5 wt %以上がより好ましく、10 wt %以上が特に好ましい。また、触媒粒子全体の50 wt %以下が好ましく、40 wt %以下がより好ましい。

[0019] 多孔質セラミック粒子としては特に限定されないが、アルミナ、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、ジルコニア、酸化ランタン及びセリアからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、アルミナ及び／又はシリカがより好ましい。多孔質セラミック粒子としては、例えば、ゾルゲル法によって作製して用いることもできるし、市販されている和光純薬社製活性アルミナなどを用いることもできる。

[0020] 高比表面積を有する炭素材料とは、いわゆる活性炭やカーボンナノチューブであり、高比表面積を持つものであれば特に限定されないが、比表面積は、BET法により測定することができ、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。市販の炭素材料を用いることができ、例えば、和光純薬社製、多層カーボンナノチューブが挙げられる。

[0021] 金属ナノ粒子としては、アンモニアを水素と酸素に分解できるものであれば特に限定されないが、アンモニア分解反応活性の観点から、ルテニウム、鉄及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、ニッケル及び／又はルテニウムがより好ましい。上記元素は、単独で用いてもよく、2種以上を複合化して用いてもよい。担持体である多孔質セラミック粒子をアルミナとし、金属ナノ粒子としてルテニウムを担持した場合、特に高い触媒活性を示し、好ましい。また、担持体である多孔質セラミック粒子をシリカとし、金属ナノ粒子としてニッケルを担持した場合、水蒸気導入前後での活性がほとんど低下しない。また、担持体である多孔質セラミック粒子をアルミナとし、金属ナノ粒子としてニッケルを担持した場合、流

動層反応器でより高いアンモニア転化率を得ることができる。

金属ナノ粒子の粒径は、50 nm以下が好ましく、10 nm以下がより好ましい。担持する金属ナノ粒子の粒子径は、X線回折を用いて、Scherrer式により算出することができる。

[0022] 本発明の触媒粒子は、通常の方法を用いて作製することができ、特に制限されないが、湿式含浸法、共沈法などが挙げられる。

以下に、湿式含浸法によるNi / Al₂O₃触媒の調製方法を述べる。まず、硝酸ニッケル六水和物 (Ni (NO₃) · 6 H₂O) を前駆体として、10 wt %のNiが担持されるようにする。次に、触媒金属と担体の混合物を700℃で2時間Arガス流通下で焼成し、その後、700℃で1時間、H₂ガス流通下で還元処理を行うことにより、Ni / Al₂O₃触媒が得られる。

触媒の表面構造は、X線回折 (XRD) により解析することができる。

[0023] 上記触媒粒子は、一定の形に成形して使用することができる。成形体の形状は、顆粒状、ペレット状、リング状、ハニカム状などが挙げられる。また、ハニカム等のモノリス、リング状、球状等に成形された構造体表面に上記触媒粒子を被覆した状態で使用してもよい。

実施例

[0024] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0025] <水蒸気が触媒活性に及ぼす影響>

反応温度を873 K、流量 (図3において、Fと表記する) を750 ml / (min · g_{cat}) に固定し、5種の触媒のアンモニア転化率を調べた。触媒層を設けた触媒反応器 (固定層反応器) 内に、純アンモニアを30分間導入し、アンモニア転化率を測定した。続いて、純アンモニアに代えて飽和アンモニア水溶液からの水素製造を模擬するため、アンモニア20 wt %、水蒸気80 wt %を導入し、アンモニア分解を行い、転化率を測定した。触媒は、ニッケルを酸化ランタンに担持した触媒粒子 (Ni / LaO₃)、ニッケルをγ-アルミナに担持した触媒粒子 (Ni / Al₂O₃)、ニッケルをシリ

かに担持した触媒粒子 (Ni / SiO_2)、ニッケルを酸化チタン (ルチル) に担持した触媒粒子、ニッケルをジルコニアに担持した触媒粒子 (Ni / ZrO_2) を用いた。結果を図3に示す。

図3より、純アンモニアの分解ではアルミナや酸化ランタンのように固体塩基担体で高活性を示していたが、アンモニア水からの分解ではシリカのような中性担体が高活性であることがわかる。特に、 Ni / SiO_2 触媒は水蒸気導入前後での活性がほとんど低下しておらず、アンモニア水から純アンモニアの分解と同程度の高いアンモニア転化率を達成できることがわかる。

[0026] <反応温度、流量がアンモニア転化率に及ぼす影響>

反応温度、流量を変化させ、アンモニアの分解（以下、アンモニア転化率という。）に及ぼす影響を検討した。

(1) ニッケル／シリカ触媒

飽和アンモニア水溶液からの水素製造を模擬するため、触媒層を設けた触媒反応器（固定層反応器）内に、アンモニア20wt%、水蒸気80wt%を導入し、アンモニア分解を行った。触媒は、10wt%のニッケルをシリカに担持した触媒粒子 (Ni / SiO_2) を用いた。

反応温度が873K (600℃)、923K (650℃)、973K (700℃) の各温度で、また、流量（図4において、Fと表記する）が150～1500ml / (min · g_{cat}) の条件下での、アンモニア転化率を測定した。また、参考として、873K (600℃) 及び923K (650℃) における純アンモニアからのアンモニア転化率も測定した。結果を図4に示す。

図4から、 Ni / SiO_2 触媒は、高流量より低流量のほうが高いアンモニア転化率を示すことがわかる。また、高温のほうが高いアンモニア転化率を示すことがわかる。 Ni / SiO_2 触媒は低流量、923K以上でアンモニア水を完全分解可能であることがわかる。973Kでは、完全分解可能な流量が923Kより広範囲であることがわかる。

(2) ルテニウム／アルミナ触媒

飽和アンモニア水溶液からの水素製造を模擬するため、触媒層を設けた触媒反応器（固定層反応器）内に、アンモニア 20 wt %、水蒸気 80 wt % を導入し、アンモニア分解を行った。触媒は、1 wt % のルテニウムを γ - Al_2O_3 に担持した触媒粒子 ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) を用いた。

反応温度が 773 K (500°C)、873 K (600°C)、973 K (700°C) の各温度で、また、流量が 750~1500 ml / (min · g_{cat}) の条件下での、アンモニア転化率を測定した。結果を図 5 に示す。

図 5 に示されるように、アンモニア転化率は反応温度 873 K (600°C) のときに一番高かった。また、アンモニア流量を増加させると、アンモニア転化率が低下する傾向を示した。これは、触媒粒子において、水蒸気酸化による失活、または、競合吸着が起きるためと推察する。

[0027] <流量とアンモニア転化率との関係>

反応温度を 873 K (600°C) に固定し、アンモニア流量を変化させ、アンモニア転化率を調べた。飽和アンモニア水溶液からの水素製造を模擬するため、触媒層を設けた触媒反応器（固定層反応器）内に、アンモニア 20 wt %、水蒸気 80 wt % を導入し、アンモニア分解を行った。触媒は、1 wt % のルテニウムを γ - Al_2O_3 に担持した触媒粒子を用いた。結果を図 6 に示す。

図 6 からは、600°C においては、触媒層重量あたりに供給するアンモニア流量が小さいほど、アンモニア転化率が高いことがわかった。また、ルテニウムを担持したアルミナ触媒粒子を用いることにより、Ni/SiO₂ 触媒より低い反応温度においてアンモニアを完全に分解できることを見出した。

これらの実験結果から、流量と反応温度を制御することで、本発明のアンモニア分解水素製造方法により、水素と窒素に完全分解できることが示された。

このように、本発明のアンモニア分解水素製造方法により、アンモニア態窒素を含有する廃棄物からアンモニア分解と水素製造とを行うこと、すなわち、廃棄物処理と、アンモニア水から水素エネルギーを取り出すことができ

る。

[0028] <参考例>

固定層反応器と流動層反応器を用い、反応温度 873 K (600℃)、923 K (650℃)、973 K (700℃) の条件下、アンモニア流量を変化させ、アンモニア転化率を調べた。触媒は、10 wt % のニッケルをシリカに担持した触媒粒子 (Ni / SiO₂) を用いた。結果を図 7 ~ 9 に示す。

図 7 に示されるように、アンモニア流量 700 ml / (min · g_{cat}) 以上の流量でアンモニアを完全分解するためには、固定層反応器では 650℃ 以上の高温とする必要があるが、流動層反応器を用いることで、同じ Ni / SiO₂ 触媒であっても、600℃ という低温でアンモニアを完全分解できることがわかった。また、図 8 及び図 9 から、973 K では同程度のアンモニア転化率を示すが、923 K では固定層のアンモニア転化率が流量の増加にほぼ反比例したのに対し、流動層反応器ではほぼ 100% で一定であったことがわかる。

産業上の利用可能性

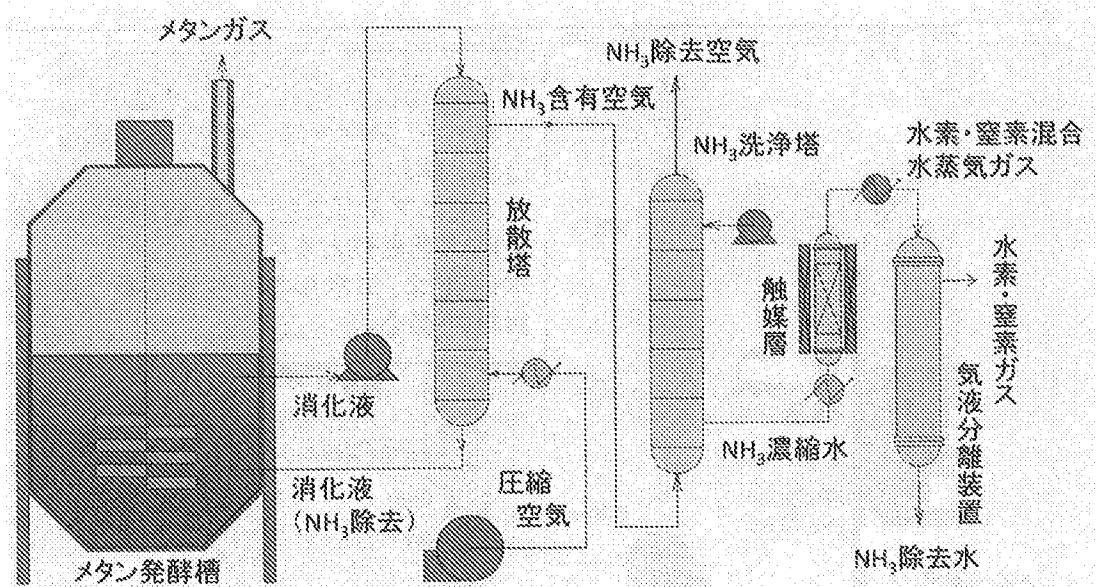
[0029] 本発明の水素製造方法により、畜産排水（し尿等）、工業排水、発酵消化液などのアンモニア態窒素を含む廃棄物から得られるアンモニア水から簡便に水素を得ることができる方法が提供される。特に、バイオマスからのエネルギー変換プロセスとして産業上非常に有用である。

請求の範囲

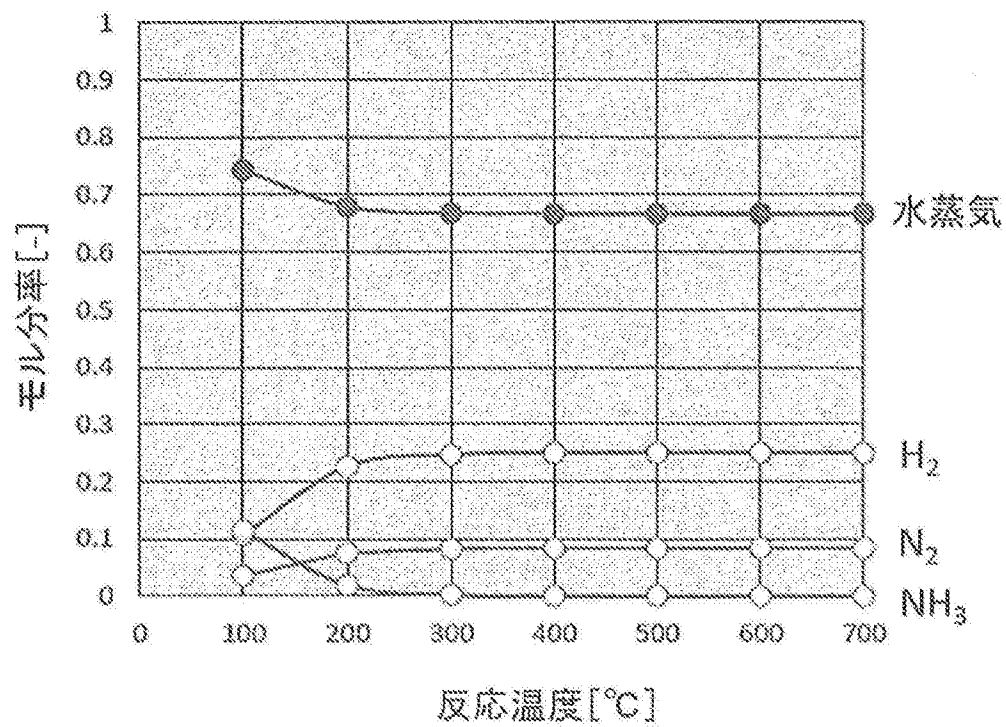
- [請求項1] アンモニアを分解して水素を製造する方法であって、
 アンモニア態窒素を含む廃棄物からアンモニアを分離する分離工程、
 、
 前記分離工程で分離したアンモニアを濃縮してアンモニア水を得る濃縮工程、
 前記アンモニア水を触媒層に噴霧して水素と窒素に分解するアンモニア分解工程、
 を含む、アンモニア分解水素製造方法。
- [請求項2] 前記アンモニア分解工程は、多孔質セラミック粒子または高比表面積を有する炭素材料に金属ナノ粒子を担持した触媒粒子が設けられた触媒反応器内で行う、請求項1記載のアンモニア分解水素製造方法。
- [請求項3] 前記多孔質セラミック粒子は、アルミナ、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、ジルコニア、酸化ランタン及びセリアからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項2記載のアンモニア分解水素製造方法。
- [請求項4] 前記多孔質セラミック粒子はアルミナ及び／又はシリカである、請求項3記載のアンモニア分解水素製造方法。
- [請求項5] 前記金属ナノ粒子は、ルテニウム、鉄及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項2～4の何れか1項に記載のアンモニア分解水素製造方法。
- [請求項6] 前記金属ナノ粒子はニッケル及び／又はルテニウムである、請求項5記載のアンモニア分解水素製造方法。
- [請求項7] 前記アンモニア水は10wt%以上のアンモニア水である、請求項1～6のいずれか1項に記載のアンモニア分解水素製造方法。
- [請求項8] アンモニア分解工程における触媒反応器内の温度が250℃～700℃である、請求項1～7のいずれか1項に記載のアンモニア分解水素製造方法。

[請求項9] 前記アンモニア態窒素を含む廃棄物はメタン発酵消化液である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のアンモニア分解水素製造方法。

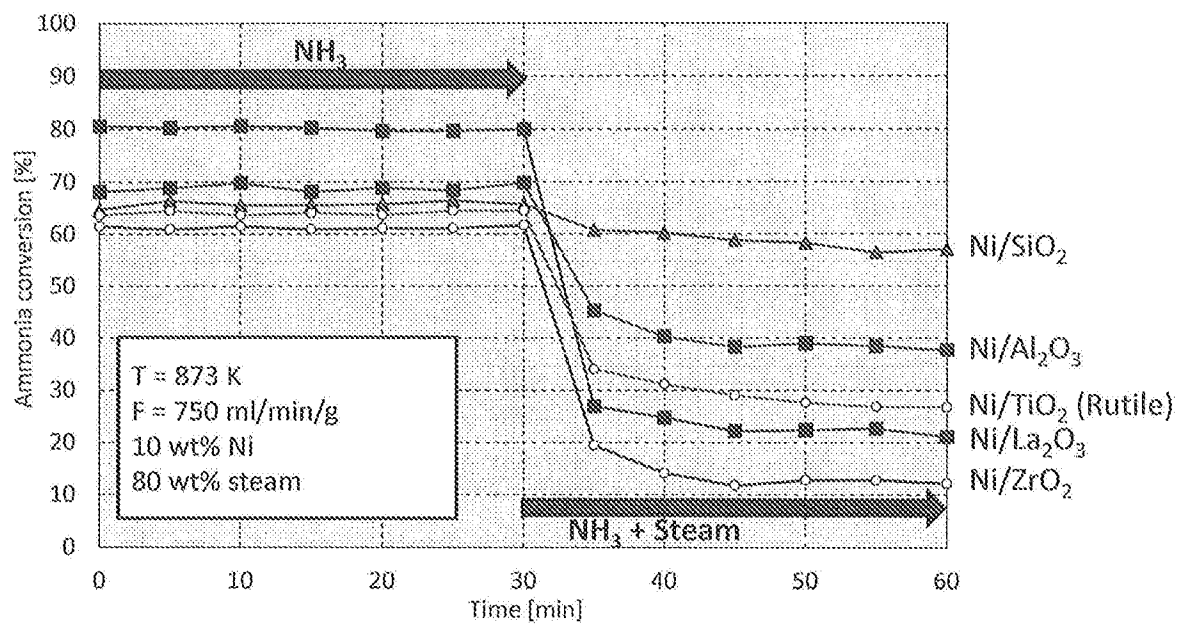
[図1]



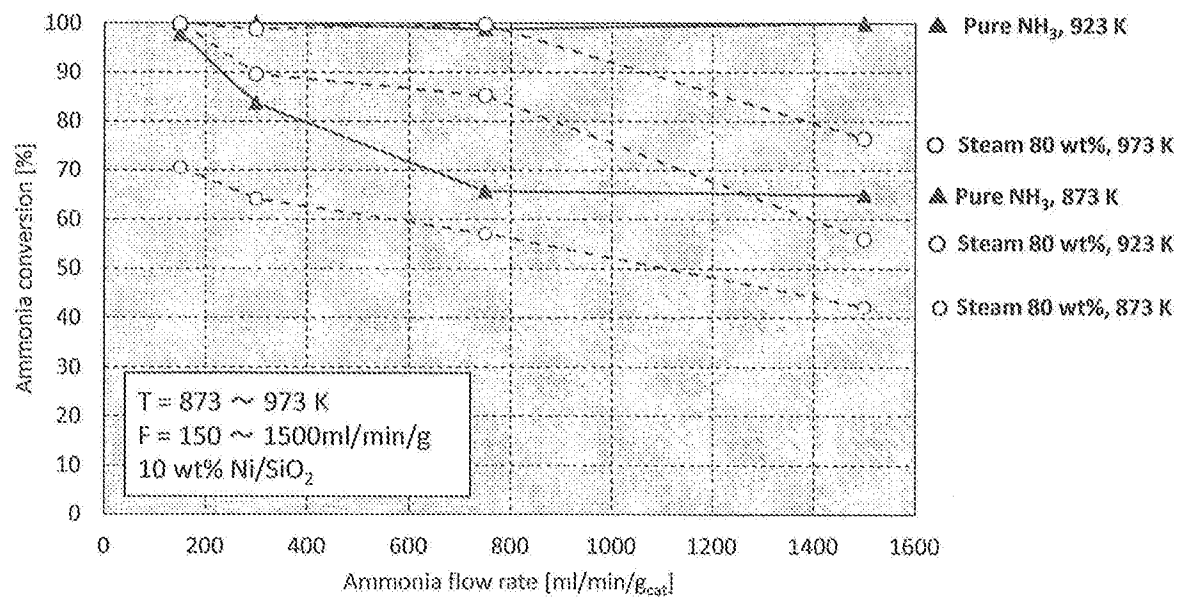
[図2]



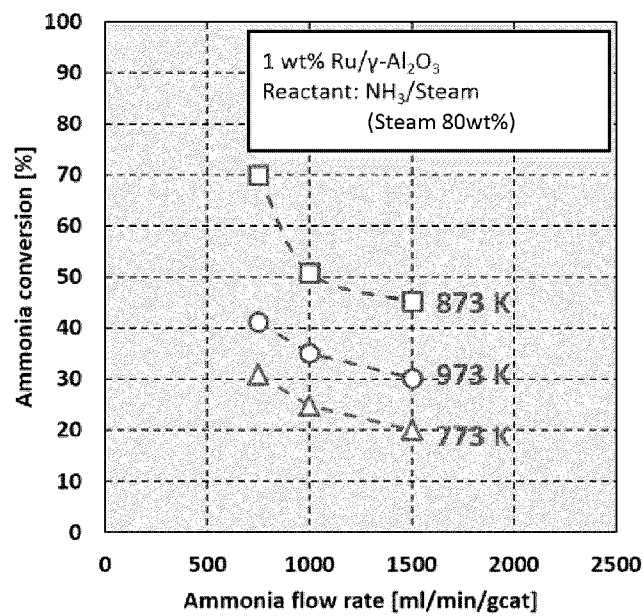
[図3]



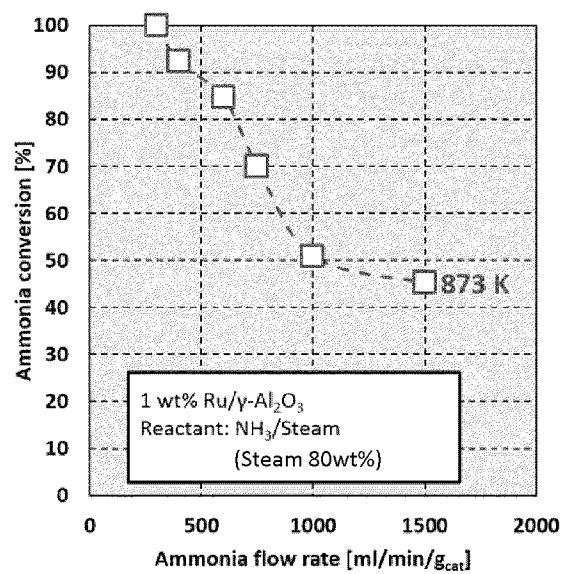
[図4]



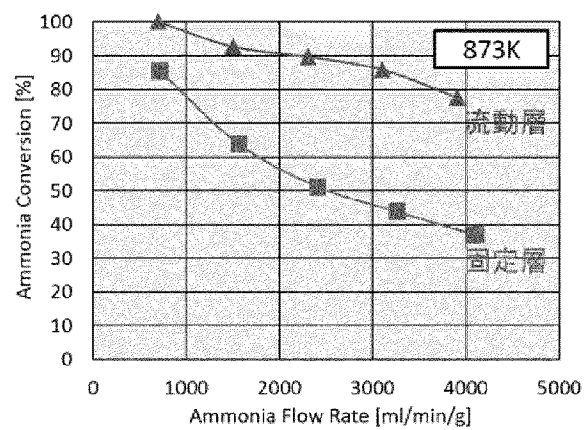
[図5]



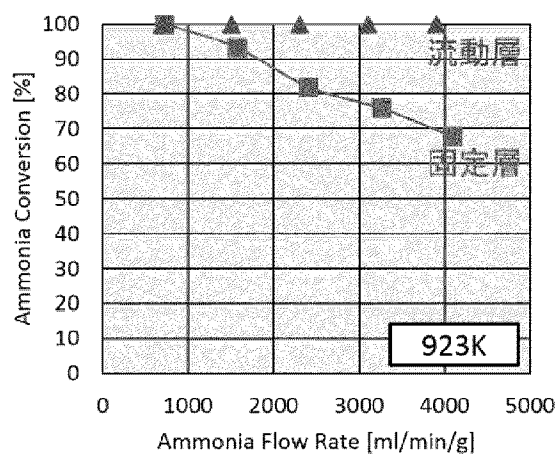
[図6]



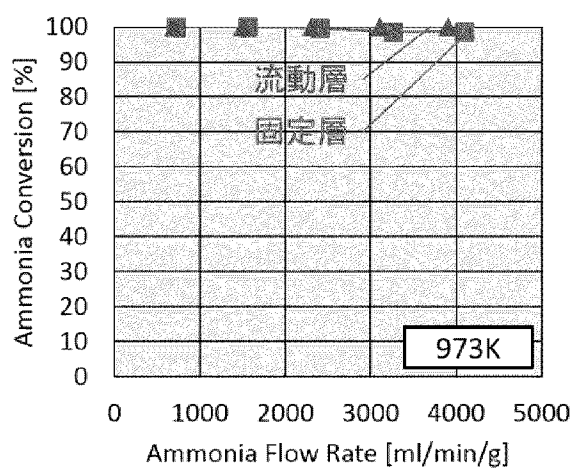
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B3/04(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/70(2006.01)i, C02F1/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B3/00-6/34, B01J21/00-38/74, C02F1/20-1/26, C02F1/30-1/38, C02F11/00-11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-195454 A (Nippon Glass Co., Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), abstract; claims; paragraphs [0001], [0004], [0006] to [0023]; fig. 1 (Family: none)	1-9
Y	JP 2004-307326 A (Nippon Glass Co., Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), abstract; claims; paragraphs [0001], [0006] to [0011], [0014] to [0024], [0026]; fig. 1 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 September 2015 (14.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071095

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-11373 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), claims; paragraphs [0001] to [0002], [0004] to [0006], [0008], [0024], [0026], [0028]; preparation examples 1 to 15; table 1; paragraphs [0056] to [0060] & US 2013/0058862 A1 & WO 2011/125653 A1 & EP 2554257 A1 & CN 102858452 A & KR 10-2013-0062902 A	1-9
Y	JP 2004-303482 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), abstract; claims; paragraphs [0021] to [0033], [0036] to [0037], [0047], [0067] to [0072] (Family: none)	9
A	JP 2014-111517 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 19 June 2014 (19.06.2014), entire text & WO 2014/073576 A1	1-9
A	JP 2013-237045 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 8-84910 A (Japan Pionics Co., Ltd.), 02 April 1996 (02.04.1996), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B3/04(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/70(2006.01)i, C02F1/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B3/00-6/34, B01J21/00-38/74, C02F1/20-1/26, C02F1/30-1/38, C02F11/00-11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-195454 A（日本硝子株式会社）2004.07.15, 【要約】、【特許請求の範囲】、【0001】、【0004】、【0006】～【0023】、【図1】（ファミリーなし）	1 - 9
Y	JP 2004-307326 A（日本硝子株式会社）2004.11.04, 【要約】、【特許請求の範囲】、【0001】、【0006】～【0011】、【0014】～【0024】、【0026】、【図1】（ファミリーなし）	1 - 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-11373 A (株式会社日本触媒) 2012.01.19, 【特許請求の範囲】、【0001】～【0002】、【0004】～【0006】、【0008】、【0024】、【0026】、【0028】、製造例1～15, 【表1】、【0056】～【0060】 & US 2013/0058862 A1 & WO 2011/125653 A1 & EP 2554257 A1 & CN 102858452 A & KR 10-2013-0062902 A	1－9
Y	JP 2004-303482 A (三井造船株式会社) 2004.10.28, 【要約】、【特許請求の範囲】、【0021】～【0033】、【0036】～【0037】、【0047】、【0067】～【0072】 (ファミリーなし)	9
A	JP 2014-111517 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2014.06.19, 全文 & WO 2014/073576 A1	1－9
A	JP 2013-237045 A (株式会社日本触媒) 2013.11.28, 全文 (ファミリーなし)	1－9
A	JP 8-84910 A (日本パイオニクス株式会社) 1996.04.02, 全文 (ファミリーなし)	1－9