

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-8183

(P2020-8183A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
F 2 3 C 13/08 (2006.01)	F 2 3 C 13/08 Z A B	3 K O 6 5
C O 1 B 3/04 (2006.01)	C O 1 B 3/04 B	4 G 1 6 9
C O 1 B 21/02 (2006.01)	C O 1 B 21/02 A	
B O 1 J 23/72 (2006.01)	B O 1 J 23/72 M	
B O 1 J 23/42 (2006.01)	B O 1 J 23/42 M	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-127145 (P2018-127145)
 (22) 出願日 平成30年7月3日(2018.7.3)

(出願人による申告)平成25年度から平成28年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業(個人研究型(さきがけ))における、「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」に係る委託研究、産業技術強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504159235
 国立大学法人 熊本大学
 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100126664
 弁理士 鈴木 慎吾
 (74) 代理人 100188558
 弁理士 飯田 雅人
 (74) 代理人 100189337
 弁理士 宮本 龍
 (72) 発明者 日隈 聡士
 熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号
 国立大学法人熊本大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニアの燃焼方法及び水素製造方法

(57) 【要約】

【課題】要求される特性(燃焼活性、NO_x生成の抑制、N₂選択性)を備え、特に高温域でのNOの生成を抑制できるアンモニアの燃焼方法、及びアンモニアから水素を製造する水素製造方法を提供する。

【解決手段】触媒組成物として銅の酸化物、銅、白金、イリジウム及びロジウムからなる群から選ばれる1種以上を含有し、担体として Al₂O₃・SiO₂(及び はそれぞれ正の数である)、Al₂O₃・B₂O₃(及び はそれぞれ正の数である)及びAl₂O₃からなる群から選ばれる1種以上を含有する担持触媒の存在下、酸素過剰率 < 1.0の条件下で、アンモニアと酸素とを反応させる、アンモニアの燃焼方法。

【選択図】図4

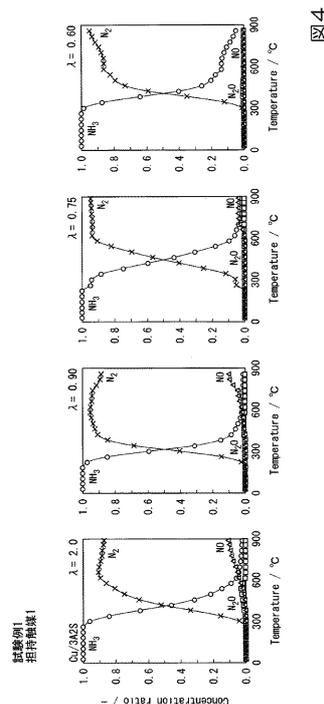


図4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させる、アンモニアの燃焼方法であって、前記触媒は、触媒組成物が担体に担持された担持体からなる担持触媒であり、前記触媒組成物は、銅の酸化物、銅、白金、イリジウム及びロジウムからなる群から選ばれる 1 種以上を含有し、

前記担体は、 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (及び はそれぞれ正の数である)、 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ (及び はそれぞれ正の数である) 及び Al_2O_3 からなる群から選ばれる 1 種以上を含有し、

アンモニアと酸素との実際の混合気空燃比 / アンモニアと酸素との理論空燃比、で表される酸素過剰率 < 1.0 の条件下で、アンモニアと酸素とを反応させる、アンモニアの燃焼方法。

10

【請求項 2】

前記触媒組成物は、さらに銀を含有する、請求項 1 に記載のアンモニアの燃焼方法。

【請求項 3】

600 ~ 900 の温度範囲で用いる、請求項 1 又は 2 に記載のアンモニアの燃焼方法。

【請求項 4】

アンモニアから水素を製造する水素製造方法であって、

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のアンモニアの燃焼方法を用いて、触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させるアンモニア燃焼工程、及び、

20

前記のアンモニアと酸素との反応により発生する熱を利用して、アンモニアを水素と窒素とに分解するアンモニア分解工程、

を有する、水素製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アンモニアの燃焼方法及び水素製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

30

現在、再生可能エネルギー社会への移行は、先進諸国に共通する重要な課題である。この課題に対し、水素 (H_2) をエネルギー源とする技術基盤の構築が求められている。

水素は、クリーンな二次エネルギーの第一候補とされる。しかし、水素自体の液化が困難であるため、水素を生成し得る貯蔵・輸送し易い液体キャリアが望まれる。

その中で、アンモニア (NH_3) は、水素密度が高い上、液化が容易であること (液化条件: 1 MPa 未満、室温) から、前記の液体キャリアとして有望視されている。

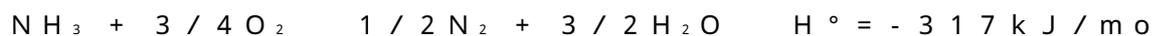
【0003】

NH_3 は、カーボンフリーなことから、石油等の代替燃料としても注目されている。 NH_3 は、オクタン価が高く、圧縮比を高められることから、本質的にコンパクトで低燃費な燃焼器への適用が可能である。

40

以下に、 NH_3 燃焼 (発熱反応) に関する反応式を示す。

【0004】



1

【0005】

上式に示すように、 NH_3 は、可燃性ガスであり、ガソリン又は軽油などの代替燃料として自動車、航空機、火力発電所、製鉄所などの内燃・外燃機関で広く利用できる可能性がある。一方、 NH_3 燃焼においては、窒素 (N_2) が生成し、加えて NO_x の生成を伴うという問題があった。

【0006】

50

かかる問題に対し、例えば、特許文献1には、セラミック触媒担体表面に、第1群金属の酸化物と第2群金属の酸化物とを担持してなるアンモニア選択酸化分解用触媒、及びこれを用いたアンモニア含有物のアンモニアの選択酸化分解方法が提案されている。

また、アンモニア燃焼用触媒として、特許文献2には、触媒A成分としてマンガン-セリウム酸化物及び触媒B成分として周期表8～11族に属する非貴金属元素の中から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含有するアンモニア選択酸化分解用触媒、及びこれを用いたアンモニア含有物のアンモニアの選択酸化分解方法が提案されている。

さらに、特許文献3には、Ru等の触媒金属と、前記触媒金属を担持しているゼオライト担体とを有するアンモニア酸化分解触媒及びこれを用いた水素製造方法が提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2000-140640号公報

【特許文献2】特開2010-240645号公報

【特許文献3】特開2016-164109号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、再生可能エネルギー社会への移行に際し、ゼロ・エミッションの実現も望まれる。かかるゼロ・エミッションの実現に向けて、特許文献1～3等で提案されている従来の触媒を用いたNH₃燃焼においては、要求される特性（燃焼活性、NO_x生成の抑制、N₂選択性）の更なる向上が必要である。

20

【0009】

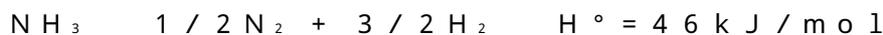
これまで本発明者らは、水素エネルギーキャリア及び石油代替燃料としてのアンモニア（NH₃）を低温から燃焼分解させ、N₂O/NO_xの生成を抑えてN₂とH₂とを選択的に生成する触媒を系統的に評価してきた。その中で、NH₃燃焼反応の完結後の高温域（約600以上）で、NO_x、特にNOが生成しやすいという問題があることを見出した。

【0010】

また、液体キャリアとしてのNH₃は、H₂とN₂とに分解する。以下に、NH₃の分解（吸熱反応）に関する反応式を示す。

30

【0011】



【0012】

上式に示すように、NH₃からH₂とN₂とへの分解は吸熱反応である。すなわち、NH₃からH₂を得るには、外部からNH₃分解に要する熱エネルギーを供給する必要がある。

【0013】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、アンモニア燃焼において、要求される特性（燃焼活性、NO_x生成の抑制、N₂選択性）を備え、特に高温域でのNOの生成を抑制できるアンモニアの燃焼方法、及びアンモニアから水素を製造する水素製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは検討の中で、アンモニアと酸素との混合比率を制御し、かつ、その雰囲気でも有効な特定の担持触媒を採用することにより、燃料としてのNH₃を低温から燃焼させていく際、NO_xの生成が抑えられ、特に高温域（約600以上）でのNOの生成が抑えられることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

50

すなわち、本発明は、触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させる、アンモニアの燃焼方法であって、前記触媒は、触媒組成物が担体に担持された担持体からなる担持触媒であり、前記触媒組成物は、銅の酸化物、銅、白金、イリジウム及びロジウムからなる群から選ばれる1種以上を含有し、前記担体は、 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ （及びはそれぞれ正の数である）、 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ （及びはそれぞれ正の数である）及び Al_2O_3 からなる群から選ばれる1種以上を含有し、アンモニアと酸素との実際の混合気の空燃比/アンモニアと酸素との理論空燃比、で表される酸素過剰率 < 1.0 の条件下で、アンモニアと酸素とを反応させることを特徴とする。

【0016】

前記触媒組成物は、さらに銀を含有することが好ましい。

10

本発明のアンモニアの燃焼方法は、 $600 \sim 900$ の温度範囲で用いることが好ましい。

【0017】

また、本発明は、アンモニアから水素を製造する水素製造方法であって、前記本発明のアンモニアの燃焼方法を用いて、触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させるアンモニア燃焼工程、及び、前記のアンモニアと酸素との反応により発生する熱を利用して、アンモニアを水素と窒素とに分解するアンモニア分解工程、を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、アンモニア燃焼において、要求される特性（燃焼活性、 NO_x 生成の抑制、 N_2 選択性）を備え、特に高温域での NO の生成を抑制できるアンモニアの燃焼方法、及びアンモニアから水素を製造する水素製造方法を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】アンモニアと酸素との反応における、酸素過剰率 に対するエンタルピー（ H° ）変化を示すグラフである。

【図2】水素製造装置の一実施形態を示す模式図である。

【図3】水素製造装置の他の実施形態を示す模式図である。

【図4】担持触媒1： $Cu / 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ （3A2S）の存在下、及び酸素過剰率 $= 2.0, 0.90, 0.75, 0.60$ の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例1）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

30

【図5】担持触媒2： Cu / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 $= 2.0, 0.90, 0.75, 0.60$ の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例2）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図6】担持触媒3： Pt / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 $= 2.0, 0.90, 0.75, 0.60$ の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例3）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

40

【図7】担持触媒4： Ir / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 $= 2.0, 0.90, 0.75, 0.60$ の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例4）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図8】担持触媒5： Rh / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 $= 2.0, 0.90, 0.75, 0.60$ の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例5）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図9】担持触媒6： $Cu / 10Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ （10A2B）の存在下、及び酸素過剰率 $= 2.0, 0.90, 0.75, 0.60$ の各条件で、アンモニアを燃焼さ

50

せた際（試験例 6）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 10】担持触媒 7： $Cu / Ag / Al_2O_3$ の存在下、及び酸素過剰率 = 2.0、0.90、0.75、0.60 の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例 7）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 11】担持触媒 8： $Cu / Pt / Al_2O_3$ の存在下、及び酸素過剰率 = 2.0、0.90、0.75、0.60 の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例 8）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 12】担持触媒 9： Cu / SiO_2 の存在下、及び酸素過剰率 = 2.0、0.90、0.75、0.60 の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例 9）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 13】担持触媒 10： Ni / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 = 0.90、0.75、0.60 の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例 10）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 14】担持触媒 11： Ru / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 = 0.90、0.75、0.60 の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例 11）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 15】担持触媒 12： Pd / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 = 0.90、0.75、0.60 の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例 12）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 16】担持触媒 13： Ag / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 = 0.90、0.75、0.60 の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例 13）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 17】担持触媒 14： Au / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 = 0.90、0.75、0.60 の各条件で、アンモニアを燃焼させた際（試験例 14）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 18】製造後（反応前）及びアンモニアと酸素との反応後の担持触媒 1～3 及び 9～11 についての X 線回折パターンをそれぞれ示す図である。

【図 19】製造後（反応前）及びアンモニアと酸素との反応後の担持触媒 4、5 及び 12～14 についての X 線回折パターンをそれぞれ示す図である。

【図 20】担持触媒 1： $Cu / 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($3A2S$) の存在下、及び酸素過剰率 = 0.9 の条件で、アンモニアの燃焼試験を 5 回繰り返した際（試験例 15）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 21】担持触媒 2： Cu / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 = 0.75 の条件で、アンモニアの燃焼試験を 5 回繰り返した際（試験例 16）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 22】担持触媒 3： Pt / Al_2O_3 の存在下、及び酸素過剰率 = 0.75 の条件で、アンモニアの燃焼試験を 5 回繰り返した際（試験例 17）の、温度に対するアンモニア濃度比、 N_2 濃度比、 N_2O 濃度比、 NO 濃度比の各変化を示すグラフである。

【図 23】製造後（反応前）及びアンモニア燃焼の 5 回繰り返し反応後の担持触媒 1～3 についての X 線回折パターンをそれぞれ示す図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0020】

(アンモニアの燃焼方法)

本発明のアンモニアの燃焼方法は、触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させる方法である。

【0021】

<触媒>

本発明における触媒は、触媒組成物が担体に担持された担持体からなる担持触媒である。

【0022】

・触媒組成物

本発明における触媒組成物は、銅の酸化物、銅、白金、イリジウム及びロジウムからなる群から選ばれる1種以上を含有する。

【0023】

銅の酸化物としては、 CuO 、 Cu_2O 、 CuAlO_2 、 CuAl_2O_4 等が挙げられる。より低い温度での触媒活性（低温活性）が高い点で、 CuO 、 CuAl_2O_4 が好ましい。

【0024】

触媒組成物に含まれる銅の酸化物、銅、白金、イリジウム及びロジウムは、それぞれ1種単独でもよいし、これらの2種以上でもよい。これらの2種以上の組合せは、特に限定されず、例えば、銅の酸化物と白金との組合せが挙げられる。

触媒組成物中、銅の酸化物、銅、白金、イリジウム及びロジウムからなる群から選ばれる1種以上の含有割合は、触媒組成物の総質量（100質量%）に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

【0025】

前記触媒組成物は、銅、白金、イリジウム及びロジウム以外の金属をさらに含有してもよい。銅、白金、イリジウム及びロジウム以外の金属を併有することで、触媒活性がより高められやすくなる。

銅、白金、イリジウム及びロジウム以外の金属としては、例えば貴金属（銀、金、パラジウム、ルテニウム、オスミウム）等が挙げられ、中でも、銀が好ましい。

触媒組成物に含まれる銅、白金、イリジウム及びロジウム以外の金属は、1種単独でもよいし2種以上でもよい。

触媒組成物が銅、白金、イリジウム及びロジウム以外の金属を含有する場合、触媒組成物中、銅、白金、イリジウム及びロジウム以外の金属の含有割合は、触媒組成物の総質量（100質量%）に対して70質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5～70質量%である。

【0026】

・担体

本発明における担体は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ （及び はそれぞれ正の数である）、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ （及び はそれぞれ正の数である）及び Al_2O_3 からなる群から選ばれる1種以上を含有する。

【0027】

・ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ について

前記の担体 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ において、及び は、それぞれモル数を示す。

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ を含有する担体を採用することで、触媒活性及び N_2 選択性が共に高められる。

/ で表されるモル比は、0.01～100が好ましく、0.1～10がより好ましく、0.5～5がさらに好ましく、1～3が特に好ましく、1.5が最も好ましい。

/ が前記の好ましい範囲内であると、触媒活性が高められやすくなり、触媒として

10

20

30

40

50

の耐熱性もより向上する。

【0028】

は、正の数であり、例えば0.01~20の範囲である。この中でも、好ましくは0.1~10であり、より好ましくは0.5~10であり、さらに好ましくは1~5であり、特に好ましくは2又は3であり、最も好ましくは3である。

は、正の数であり、例えば0.01~10の範囲である。この中でも、好ましくは0.1~5であり、より好ましくは0.5~5であり、さらに好ましくは1~3であり、特に好ましくは1又は2であり、最も好ましくは2である。

中でも、 と との組合せとしては、 が1~5であり、 が1~3である組合せが好ましい。

【0029】

・ ・ $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ について

担体に含まれる $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ は、1種単独でもよいし2種以上でもよい。その中でも、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ を含有する担体がより好ましく、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ のみからなる担体が特に好ましい。

【0030】

尚、担体を構成する Al_2O_3 及び SiO_2 はそれぞれ複数の結晶構造を取り得るが、担体としては、いかなる結晶構造を有するものも用いることができる。例えば、担体として、Mullite (ムライト) 型結晶構造体である $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ を含有するものが好適に挙げられる。

【0031】

前記の担体 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ において、及び は、それぞれモル数を示す。

$Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ を含有する担体を採用することで、低温活性及び N_2 選択性が共に高められる。

は、正の数であり、2~20が好ましく、より好ましくは2~10、特に好ましくは10である。

は、正の数であり、1~5が好ましく、より好ましくは1又は2、特に好ましくは2である。

担体に含まれる $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ は、1種単独でもよいし2種以上でもよい。その中でも、 $10Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ を含有する担体がより好ましく、 $10Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ のみからなる担体が特に好ましい。

【0032】

・ ・ Al_2O_3 について

Al_2O_3 を含有する担体を採用することで、低温活性及び N_2 選択性が共に高められる。

【0033】

担体に占める $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 、 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 及び Al_2O_3 からなる群から選ばれる1種以上の割合は、担体の総質量(100質量%)に対して50質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%でもよい。

【0034】

前記担体は、 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 、 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ 及び Al_2O_3 以外の成分(任意成分)を含有していてもよい。前記任意成分としては、例えば、ゼオライト(NaY型)、 SiO_2 、 TiO_2 (アナターゼ型)、 ZrO_2 、 CeO_2 等が挙げられる。

担体に含まれる前記任意成分は、1種単独でもよいし2種以上でもよい。

担体が前記任意成分を含有する場合、担体中、前記任意成分の含有割合は、担体の総質量(100質量%)に対して50質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

【0035】

10

20

30

40

50

本発明で用いられる触媒として好適な担持触媒を以下に挙げる。

(1) 銅の酸化物又は銅と、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 又は Al_2O_3 とからなる担持触媒；具体例として $\text{Cu} / 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cu} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu} / 10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ が挙げられる。

(2) 白金、イリジウム又はロジウムと、 Al_2O_3 とからなる担持触媒；具体例として $\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ir} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Rh} / \text{Al}_2\text{O}_3$ が挙げられる。

【0036】

前記担持触媒に占める触媒組成物の割合は、担持触媒の総質量（100質量%）に対して1～24質量%が好ましく、より好ましくは1～20質量%、さらに好ましくは1～15質量%である。

担持触媒に占める触媒組成物の割合が、前記の好ましい下限値以上であると、 NO_x の生成の抑制、及び N_2 選択性の向上の各効果が十分に得られやすくなる。一方、前記の好ましい上限値を超えても、前記の各効果は頭打ちの傾向にある。

【0037】

本発明で用いられる担持触媒の形状としては、例えばペレット状、顆粒状、ハニカム状等が挙げられる。

前記担持触媒について、その比表面積は、例えば $1 \sim 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、好ましくは $2 \sim 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、より好ましくは $5 \sim 80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり、特に好ましくは $10 \sim 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ である。

担持触媒の比表面積は、 N_2 吸着（BET）法により測定される。

【0038】

[担持触媒の製造方法]

上述した本発明で用いられる担持触媒は、担体に触媒組成物を担持させる従来公知の製造方法によって製造できる。かかる担持触媒の製造方法としては、例えば、湿式含浸法、イオン交換法、逆共沈法、ゾル-ゲル法、化学気相成長法などが挙げられ、これらの中でも、低温活性及び N_2 選択性がより良好なことから、湿式含浸法が好ましい。

【0039】

例えば湿式含浸法を用いて担持触媒を製造する場合、担体に、所定量の触媒組成物を供給する液体原料を含浸させる。例えば、触媒組成物が CuO である場合には、液体原料として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ を用い、これを担体に含浸させる方法が挙げられる。かかる含浸の後、好ましくは $300 \sim 700$ 、 $1 \sim 10$ 時間で焼成することにより、目的とする担持触媒が得られる。

【0040】

触媒組成物が担体に担持されているか否かについては、X線回折（XRD）法、蛍光X線元素分析（XRF）法、X線光電子分光（XPS）法、X線吸収微細構造（XAFS）法、可視・紫外分光法（UV-vis）、ラマン分光法又は透過型電子顕微鏡（TEM-EDX）による方法を用いて確認できる。

【0041】

上述した製造方法によれば、例えば、全体の粒子径が $10 \sim 500 \text{ nm}$ 程度の担持触媒が容易に得られる。また、担体に担持される触媒組成物の粒子径は、例えば $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ 程度である。

ここでの粒子径は、走査型透過電子顕微鏡により測定される値を意味する。

【0042】

<アンモニアと酸素との反応>

本発明におけるアンモニアと酸素との反応は、上述した触媒（担持触媒）の存在下で、かつ、アンモニアと酸素との実際の混合気の空燃比/アンモニアと酸素との理論空燃比、で表される酸素過剰率 < 1.0 の条件下で行う。

かかるアンモニアと酸素との反応（アンモニアの燃焼）は、例えば、上述した担持触媒が充填された反応器に、アンモニアと酸素とを含む供給ガス（酸素過剰率 < 1.0 ）を、前記担持触媒に接触するように通流することにより行われる。

10

20

30

40

50

供給ガスは、アンモニア及び酸素以外のガスを含んでいてもよく、例えば窒素、アルゴン等の希ガス、又は、二酸化炭素などのアンモニア燃焼に対して不活性なガスを含んでいてもよい。

【0043】

・酸素過剰率 について

酸素過剰率 は、アンモニアを燃焼するのに必要な酸素量に対する、供給されるガス中の酸素量の比率（倍率）であり、アンモニアと酸素との実際の混合気の空熱比/アンモニアと酸素との理論空燃比、で表される。完全燃焼後に酸素が余る条件では酸素過剰率が1.0以上となり、酸素が不足して不完全燃焼となる条件では酸素過剰率が1.0未満となる。

10

【0044】

図1は、アンモニアと酸素との反応における、酸素過剰率 に対するエンタルピー（ H° ）変化を示すグラフである。

【0045】

図1中、酸素過剰率 = 1の場合、供給されるガス組成は、1.0% NH_3 、0.75% O_2 、ヘリウム（He）バランスである。このときの NH_3 燃焼（発熱反応）に関する反応式を以下に示す。



$$H^\circ = -317 \text{ kJ/mol}$$

【0046】

酸素過剰率 = 0.90の場合、供給されるガス組成は、1.0% NH_3 、0.68% O_2 、ヘリウム（He）バランスである。 $H^\circ = -283 \text{ kJ/mol}$

20

酸素過剰率 = 0.75の場合、供給されるガス組成は、1.0% NH_3 、0.56% O_2 、ヘリウム（He）バランスである。 $H^\circ = -225 \text{ kJ/mol}$

【0047】

酸素過剰率 = 0.60の場合、供給されるガス組成は、1.0% NH_3 、0.45% O_2 、ヘリウム（He）バランスである。このときの NH_3 燃焼（発熱反応）に関する反応式を以下に示す。この場合の NH_3 燃焼も発熱反応であり、加えて、 NH_3 燃焼において水素も得られる。



$$H^\circ = -172 \text{ kJ/mol}$$

30

【0048】

本発明におけるアンモニアと酸素との反応は、酸素過剰率 が1.0未満の条件下で行う。酸素過剰率 は、 $0.1 < \text{酸素過剰率} < 1.0$ の条件とすることが好ましく、 $0.5 < \text{酸素過剰率} < 1.0$ の条件とすることがより好ましく、 $0.6 < \text{酸素過剰率} < 0.9$ の条件とすることがさらに好ましい。

酸素過剰率 を、前記の範囲内の条件としてアンモニアの燃焼を行うことにより、特に高温域でのNO生成を抑制することができる。

【0049】

本発明におけるアンモニアと酸素との反応は、温度（反応器内の温度）を、例えば室温（25℃付近）から900℃まで昇温させながら行う。

40

本発明のアンモニア燃焼方法は、特に高温域でのNO生成の抑制効果に優れることから、600℃～900℃の温度範囲内で用いる燃焼方法として有用である。

【0050】

反応器内を通流する供給ガスの流速は、反応スケール等を勘案して設定すればよく、例えば $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上、 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下が好ましく、 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上、 $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下がより好ましく、 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上、 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下がさらに好ましい。

【0051】

担持触媒の使用量は、流速 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ のアンモニア1.0%を含む供給ガ

50

スに対して1mg以上、1g以下が好ましく、より好ましくは10~100mgである。

【0052】

以上説明した本発明のアンモニアの燃焼方法においては、特定の担持触媒の存在下で、供給ガスの酸素過剰率を < 1.0 の条件に制御して、アンモニアと酸素とを反応させる。かかるアンモニアの燃焼方法によれば、アンモニア燃焼において、要求される特性（燃焼活性、 NO_x 生成の抑制、 N_2 選択性）を備え、特に高温域での NO の生成を抑制することができる。すなわち、アンモニア燃焼においてゼロ・エミッションを実現することができる。

【0053】

（水素製造方法）

本発明の水素製造方法は、アンモニアから水素を製造する方法である。

かかる水素製造方法は、上述した本発明のアンモニアの燃焼方法を用いて、触媒の存在下でアンモニアと酸素とを反応させるアンモニアの燃焼工程、及び、前記のアンモニアと酸素との反応により発生する熱を利用して、アンモニアを水素と窒素とに分解するアンモニア分解工程を有する。

【0054】

本発明の水素製造方法としては、例えば、以下に示す第1の実施形態、及び第2の実施形態がそれぞれ挙げられる。

以下、図面を参照しながら各実施形態について説明する。

【0055】

< 第1の実施形態 >

図2は、水素製造装置の一実施形態、いわゆる外燃型装置を示している。

図2に示す水素製造装置100は、円筒状の反応器本体110と、反応器本体110内に配置され、円筒状の反応器からなるアンモニア燃焼部120と、アンモニアが通流する流路140と、から概略構成される。

反応器本体110とアンモニア燃焼部120との間には、反応器本体110内周面に沿って設けられた支持部130が介在し、アンモニア燃焼部120を反応器本体110内に固定している。図2において、アンモニア燃焼部120の内部には、ハニカム構造化した担持触媒125が設置されている。担持触媒125には、上述した本発明のアンモニアの燃焼方法において用いられる特定の担持触媒が適用されている。

流路140は、反応器本体110外周に沿って設けられている。

【0056】

[アンモニア燃焼工程(1)]

アンモニア燃焼工程(1)の操作は、上述した本発明のアンモニアの燃焼方法を用いて行えばよい。

例えば、水素製造装置100においては、反応器本体110内に、一方の開口部112から他方の開口部114に向かって、酸素過剰率 < 1.0 となるように調整したアンモニアと空気とを供給する。これにより、アンモニア燃焼部120内を、アンモニアと空気とを含む供給ガスが担持触媒125に接触しながら通流する。この際、アンモニアと空気中の酸素とが反応（燃焼）して、窒素と水とが生成し、この生成した窒素及び水と未反応の酸素とが他方の開口部114から流出する。このアンモニアと酸素との反応、すなわちアンモニア燃焼は発熱反応であり、熱の発生を伴い、反応器本体110の開口部114側の温度が例えば900程度まで上昇する。

【0057】

[アンモニア分解工程(1)]

アンモニア分解工程(1)の操作は、アンモニア燃焼工程(1)の操作によって流路140内の温度が上昇したところで、流路140内に、反応器本体110内の供給ガスとは逆方向、すなわち反応器本体110の開口部114側から開口部112側に向かって、アンモニアを供給する。これにより、流路140内を通流するアンモニアは、前記のアンモニア燃焼により発生する熱によって加熱され、水素と窒素とに分解し、アンモニアから水

10

20

30

40

50

素が製造される。ここでは、アンモニア燃焼により発生する熱を利用し、無触媒条件でもアンモニアが分解することから、外部からの熱供給を低減して水素製造が可能である（オートサーマル状態）。

【 0 0 5 8 】

< 第 2 の実施形態 >

図 3 は、水素製造装置の他の実施形態、いわゆる内燃型装置を示している。

図 3 に示す水素製造装置 2 0 0 は、アンモニアが通流する略円筒状の流路 2 4 0 と、流路 2 4 0 内に配置された円筒状の反応器本体 2 1 0 と、反応器本体 2 1 0 内に配置され、円筒状の反応器からなるアンモニア燃焼部 2 2 0 と、から概略構成される。

流路 2 4 0 は、一方の開口部 2 4 2（円形状）に向かって狭くされている。

反応器本体 2 1 0 とアンモニア燃焼部 2 2 0 との間には、反応器本体 2 1 0 内周面に沿って設けられた支持部 2 3 0 が介在し、アンモニア燃焼部 2 2 0 を反応器本体 2 1 0 内に固定している。図 3 において、アンモニア燃焼部 2 2 0 の内部には、ハニカム構造化した担持触媒 2 2 5 が設置されている。担持触媒 2 2 5 には、上述した本発明のアンモニアの燃焼方法において用いられる特定の担持触媒が適用されている。

【 0 0 5 9 】

[アンモニア燃焼工程（ 2 ）]

アンモニア燃焼工程（ 2 ）の操作は、上述したアンモニア燃焼工程（ 1 ）の操作と同様にして行えばよい。

例えば、水素製造装置 2 0 0 においては、反応器本体 2 1 0 内に、アンモニア供給口 2 1 2 からアンモニアと、空気供給口 2 1 4 から空気とが供給される。この際、酸素過剰率 < 1 . 0 となるように調整する。これにより、アンモニア燃焼部 2 2 0 内を、アンモニアと空気とを含む供給ガスが担持触媒 2 2 5 に接触しながら通流する。この際、アンモニアと空気中の酸素とが反応（燃焼）して、窒素と水とが生成し、この生成した窒素及び水とが流路 2 4 0 の開口部 2 4 2 側へ流出する。このアンモニア燃焼は発熱反応であり、熱の発生を伴い、流路 2 4 0 の開口部 2 4 2 側の温度が例えば 9 0 0 程度まで上昇する。

【 0 0 6 0 】

[アンモニア分解工程（ 2 ）]

アンモニア分解工程（ 2 ）の操作は、例えば以下のようにして行われる。

アンモニア燃焼工程（ 2 ）の操作によって流路 2 4 0 の開口部 2 4 2 側の温度が上昇したところで、流路 2 4 0 内に、反応器本体 2 1 0 内の供給ガスと同じ方向、すなわち反応器本体 2 1 0 のアンモニア供給口 2 1 2 側から、流路 2 4 0 の開口部 2 4 2 側に向かって、予め加熱されたアンモニアが供給される。これにより、流路 2 4 0 内を通流して開口部 2 4 2 側に達したアンモニアは、前記のアンモニア燃焼により発生する熱によってさらに加熱され、水素と窒素とに分解し、アンモニアから水素が製造される。

そして、アンモニア燃焼工程（ 2 ）で生成した窒素及び水と、アンモニア分解工程（ 2 ）で生成した水素及び窒素と、が流路 2 4 0 の開口部 2 4 2 から流出する。

【 0 0 6 1 】

以上説明した本発明の水素製造方法は、アンモニア燃焼工程、及び、アンモニア分解工程、を有しており、アンモニア燃焼とアンモニア分解との 2 つの反応が組み合わされていることで、外部からの熱供給を低減して水素を製造できる（オートサーマル状態）。

かかる水素製造方法においては、本発明のアンモニアの燃焼方法における、特定の担持触媒の存在下、かつ、酸素過剰率 < 1 . 0 の条件下でアンモニアを燃焼することにより、例えばフューエル NO_x の生成量が数 ppm で、かつ、9 0 0 程度の発熱が得られ、その熱の利用によりアンモニアを分解して水素を製造することが可能である。加えて、特に、 NH_3 燃焼反応の完結後の高温域（約 6 0 0 以上）での NO の生成が抑えられる。

前記のアンモニア分解を無触媒条件とすれば、かかる水素製造方法は、気相分解反応によるものであることから、三次元の反応空間で、短時間に、大量の水素を容易に製造することができる。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

本発明の水素製造方法について、第 1 の実施形態、及び第 2 の実施形態を説明したが、かかる水素製造方法は、これらに限定されず、その他実施形態で実施することも可能である。

例えば、上述した第 1 の実施形態では、アンモニア燃焼部 1 2 0 が反応器本体 1 1 0 内に配置されていたが、これに限定されず、流路 1 4 0 内にアンモニア燃焼部 1 2 0 を配置し、アンモニアと空気とを含む供給ガスを流路 1 4 0 に通流してアンモニアを燃焼させ、アンモニアを反応器本体 1 1 0 内に供給してアンモニアを分解させるような実施形態でもよい。

また、上述した第 2 の実施形態では、アンモニア燃焼部 2 2 0 が反応器本体 2 1 0 内に配置されていたが、これに限定されず、流路 2 4 0 内にアンモニア燃焼部 2 2 0 を配置し、アンモニアと空気とを含む供給ガスを流路 2 4 0 に通流してアンモニアを燃焼させ、アンモニアを反応器本体 2 1 0 内に供給してアンモニアを分解させるような実施形態でもよい。

【 0 0 6 3 】

また、上述した図 2 又は図 3 に示す水素製造装置において、アンモニア分解工程で生成した水素が流出する先に、タービンをさらに接続した形態とし、生成した水素及び熱を利用してタービンを駆動し、発電することも可能である。この水素製造装置とタービンとを組み合わせた形態は、低温域から NH_3 を触媒燃焼可能で、かつ、高温域（特に 6 0 0 以上）での NO_x 生成を抑制することができ、 NH_3 エネルギーキャリア及び H_2 エネルギー利用システムとして有用な実施形態である。

【 実施例 】

【 0 0 6 4 】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【 0 0 6 5 】

本実施例において、アンモニア転化率、燃焼活性（ T_{10} ）、燃焼活性（ T_{90} ）、生成物選択率（ N_2 選択率、 N_2O 選択率、 NO 選択率）をそれぞれ以下のようにして求めた。

【 0 0 6 6 】

[アンモニア転化率]

アンモニア転化率は、株式会社堀場製作所製の赤外線ガス分析計 E I A - 5 1 d を用いて、非分散型赤外線吸収法により測定した。

【 0 0 6 7 】

[燃焼活性（ T_{10} ）]

上記のアンモニア転化率が 1 0 % に達した時の反応器内の温度（ ）を測定した。

【 0 0 6 8 】

[燃焼活性（ T_{90} ）]

上記のアンモニア転化率が 9 0 % に達した時の反応器内の温度（ ）を測定した。

【 0 0 6 9 】

[生成物選択率（ N_2 選択率、 N_2O 選択率、 NO 選択率、 ）]

N_2 選択率（ % ）は、株式会社島津製作所製のガスクロマトグラフィー G C - 8 A を用いて測定した。

N_2O 選択率（ % ）は、株式会社堀場製作所製の前記 V A - 3 0 1 1 を用いて、非分散型赤外線吸収法により測定した。

NO 選択率（ % ）は、株式会社堀場製作所製の赤外線ガス分析計 V A - 3 0 1 1 を用いて、非分散型赤外線吸収法により測定した。

【 0 0 7 0 】

< 担体の調製例 >

担体として $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ を、アルコキシド法によって合成した。

シリコンアルコキシド $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ をエタノールに溶解し、この溶液と水と塩

10

20

30

40

50

酸とを混合しつつ、70 で50時間の反応を行い、反応液(a)を得た。

別途、アルミニウムのリン酸塩と、イソブタノールとを混合し、95 で24時間の還流を行い、反応液(b)を得た。

次いで、反応液(a)と反応液(b)とを混合して、担体の前駆体含有液を得た。

次いで、前駆体含有液に水を加えて沈澱させ、この沈澱物を分離して乾燥(大気中、600、3時間)した。その後、さらに、各温度(1000、1200、1400)に調整した空気中で5時間の乾燥を行い、Mullite(ムライト)型結晶構造体である $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ を得た。

【0071】

その他担体として、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $10Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ をそれぞれ用意した。

10

【0072】

<担持触媒の製造例>

触媒組成物としてCu(Cuの酸化物)、Pt、Ir、Rh、Ni、Ru、Pd、Ag及びAuと、前記の担体とを用いて、湿式含浸法により、以下のようにして担持触媒1~14をそれぞれ製造した。

【0073】

(担持触媒1)

担体として $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ に、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が5.0質量%となるように $Cu(NO_3)_2$ (和光純薬社製)を含浸させて、含浸体を得た。その後、得られた含浸体を、600に調整した空気中で3時間焼成し、さらに、900に調整した空気中で100時間焼成して担持触媒1を得た。

20

【0074】

(担持触媒2)

担体を $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ から Al_2O_3 に変更したこと以外は、担持触媒1の製造方法と同様にして担持触媒2を得た。

【0075】

(担持触媒3)

担体として Al_2O_3 に、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が1.0質量%となるように $[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ (田中貴金属社製)を含浸させて、含浸体を得た。その後、得られた含浸体を、600に調整した空気中で3時間焼成し、さらに、900に調整した空気中で100時間焼成して担持触媒3を得た。

30

【0076】

(担持触媒4)

$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ (田中貴金属社製)を $IrCl_4$ (和光純薬社製)に変更し、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が1.0質量%となるように含浸させたこと以外は、担持触媒3の製造方法と同様にして担持触媒4を得た。

【0077】

(担持触媒5)

$[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ (田中貴金属社製)を $Rh(NO_3)_3$ (田中貴金属社製)に変更し、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が1.0質量%となるように含浸させたこと以外は担持触媒3の製造方法と同様にして担持触媒5を得た。

40

【0078】

(担持触媒6)

担体を $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ から $10Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ に変更したこと以外は、担持触媒1の製造方法と同様にして担持触媒6を得た。

【0079】

50

(担持触媒7)

担体として Al_2O_3 に、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が5.0質量%となるように $Cu(NO_3)_2$ (和光純薬社製)と、担持量が10質量%となるように $AgNO_3$ (和光純薬社製)とを含浸させて、含浸体を得た。その後、得られた含浸体を、600 に調整した空气中で3時間焼成し、さらに、800 に調整した空气中で100時間焼成して担持触媒7を得た。

【0080】

(担持触媒8)

担体として Al_2O_3 に、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が5.0質量%となるように $Cu(NO_3)_2$ (和光純薬社製)と、担持量が1.0質量%となるように $[Pt(NH_3)_2(NO_3)_2]$ (田中貴金属社製)とを含浸させて、含浸体を得た。その後、得られた含浸体を、600 に調整した空气中で3時間焼成し、さらに、1000 に調整した空气中で5時間焼成して担持触媒8を得た。

【0081】

(担持触媒9)

担体を $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ から SiO_2 に変更したこと以外は、担持触媒1の製造方法と同様にして担持触媒9を得た。

【0082】

(担持触媒10)

担体として Al_2O_3 に、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が5.0質量%となるように $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (和光純薬社製)を含浸させて、含浸体を得た。その後、得られた含浸体を、600 に調整した空气中で3時間焼成し、さらに、900 に調整した空气中で100時間焼成して担持触媒10を得た。

【0083】

(担持触媒11)

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (和光純薬社製)を $Ru(NO_3)_3$ (田中貴金属社製)に変更し、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が1.0質量%となるように含浸させたこと以外は、担持触媒10の製造方法と同様にして担持触媒12を得た。

【0084】

(担持触媒12)

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (和光純薬社製)を $Pd(NO_3)_2$ (和光純薬社製)に変更し、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が1.0質量%となるように含浸させたこと以外は、担持触媒10の製造方法と同様にして担持触媒12を得た。

【0085】

(担持触媒13)

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (和光純薬社製)を $AgNO_3$ (和光純薬社製)に変更し、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が10質量%となるように含浸させたこと以外は、担持触媒10の製造方法と同様にして担持触媒13を得た。

【0086】

(担持触媒14)

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (和光純薬社製)を $K[Au(CN)_2]$ (キシダ化学社製)に変更し、担持触媒の総質量(100質量%)に対して触媒組成物の担持量が1.0質量%となるように含浸させたこと以外は、担持触媒10の製造方法と同様にして担持触媒14を得た。

【0087】

各担持触媒を以下に示す。得られた担持触媒に対するキャラクタリゼーションには、X線回折法(XRD法)、XRF法及びXPS法をそれぞれ適宜用いた。

【0088】

10

20

30

40

50

担持触媒 1 : $\text{Cu} / 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 (3 \text{A} 2 \text{S})$
 担持触媒 2 : $\text{Cu} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 3 : $\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 4 : $\text{Ir} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 5 : $\text{Rh} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 6 : $\text{Cu} / 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3 (10 \text{A} 2 \text{B})$
 担持触媒 7 : $\text{Cu} / \text{Ag} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 8 : $\text{Cu} / \text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 9 : Cu / SiO_2
 担持触媒 10 : $\text{Ni} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 11 : $\text{Ru} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 12 : $\text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 13 : $\text{Ag} / \text{Al}_2\text{O}_3$
 担持触媒 14 : $\text{Au} / \text{Al}_2\text{O}_3$

10

【0089】

<アンモニアの燃焼試験(1)>

(試験例1~14)

反応器を備えた流通型反応装置を用い、各例の担持触媒がそれぞれ充填された反応器内に、アンモニア1.0%と酸素0.45%とヘリウム残部とを含む供給ガス(酸素過剰率=0.60)、アンモニア1.0%と酸素0.56%とヘリウム残部とを含む供給ガス(酸素過剰率=0.75)、アンモニア1.0%と酸素0.68%とヘリウム残部とを含む供給ガス(酸素過剰率=0.90)、アンモニア1.0%と酸素1.5%とヘリウム残部とを含む供給ガス(酸素過剰率=2.0)を、それぞれ担持触媒に接触するように通流して、各試験例に示すアンモニアの燃焼を行った。担持触媒の使用量を50mgとした。

20

アンモニアの燃焼、すなわち、アンモニアと酸素との反応は、反応器内の温度を、室温(25)から900まで、10/minで昇温させながら行った。尚、担持触媒11を用いた試験例11においては、反応器内の温度を、室温(25)から600まで、10/minで昇温させながら行った。いずれの試験例においても、反応器内を通流する供給ガスの流速を100mL・min⁻¹とした。

30

【0090】

尚、試験例1~8のアンモニアの燃焼試験は、それぞれ、本発明のアンモニアの燃焼方法を適用した実施例である。

【0091】

図4~17は、担持触媒の存在下、及びそれぞれの酸素過剰率の条件で、アンモニアを燃焼(アンモニアと酸素との反応)させた際の、温度に対するアンモニア濃度比、N₂濃度比、N₂O濃度比、NO濃度比の各変化を示すグラフである。

図4~17は、それぞれ、担持触媒1~14を用いた際の各挙動を示している。

【0092】

図4より、担持触媒1を用いた試験例1のアンモニアの燃焼試験においては、酸素過剰率=2.0の条件ではNH₃燃焼反応の完結後の約600付近からNOが生成し始めていたが、酸素過剰率=0.90の条件では、約600付近からのNO生成が抑制されていることが確認できる。加えて、酸素過剰率=0.75及び0.60の条件では、約600以上の高温域全体に渡ってNO生成が抑制されていることが確認できる。

40

【0093】

図5~11より、担持触媒2~8を用いた試験例2~8のアンモニアの燃焼試験においても、試験例1と同様、酸素過剰率=2.0の条件と比較し、酸素過剰率=0.90、0.75及び0.60の条件で、約600以上の高温域でのNO生成が抑制されていることが確認できる。

【0094】

50

図12より、担持触媒9を用いた試験例9のアンモニアの燃焼試験においては、酸素過剰率 = 2.0の条件と比較し、酸素過剰率が0.90、0.75、0.60と低い条件になると、約600以上の高温域でのNO生成が抑制される傾向が確認できる。

【0095】

図13、15～17より、担持触媒10、12～14を用いた試験例10、12～14のアンモニアの燃焼試験においても、試験例9と同様、酸素過剰率が0.90、0.75、0.60と低い条件になると、約600以上の高温域でのNO生成が抑制される傾向が確認できる。

【0096】

図14が示すように、担持触媒11を用いた試験例11のアンモニアの燃焼試験については、Ruが約600以上で揮散してしまうため、室温(25)から600までの温度範囲では用いることができるが、それ以上の高温域で用いる方法としては適さない。

10

【0097】

以下に示す表1～2は、試験例1～14の各アンモニアの燃焼試験で用いられた担持触媒；かかるアンモニアの燃焼試験の際の酸素過剰率、燃焼活性(T_{10})、燃焼活性(T_{90})、生成物選択率(N_2 選択率、 N_2O 選択率、NO選択率)をそれぞれ示している。

【0098】

表1～2中、「Phase」は、担持触媒の組成(相状態)を示す。

「Before reaction」は、製造後(反応前)のものについての組成を示している。「After reaction」は、酸素過剰率 = 0.60の条件下でのアンモニアと酸素との反応後のものについての組成を示している。

20

【0099】

担持触媒の組成(相状態)は、X線回折法(XRD法)により決定することができる。

図18～19は、製造後(反応前)及び酸素過剰率 = 0.60の条件下でのアンモニアと酸素との反応後の担持触媒1～5、9～14についてのX線回折パターンをそれぞれ示す図である。

【0100】

例えば、担持触媒1： $Cu / 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (3A2S) について、製造後(反応前)のものは、 $CuAl_2O_4$ を含有する触媒組成物が担体($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)に担持された担持体からなる。酸素過剰率 = 0.60の条件下でのアンモニアと酸素との反応後のものは、反応前と同様、 $CuAl_2O_4$ を含有する触媒組成物が担体($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)に担持された担持体からなる。

30

例えば、担持触媒2： Cu / Al_2O_3 について、製造後(反応前)のものは、 $CuAl_2O_4$ を含有する触媒組成物が担体(, $-Al_2O_3$)に担持された担持体からなる。酸素過剰率 = 0.60の条件下でのアンモニアと酸素との反応後のものは、金属Cu単体を含有する触媒組成物が担体(, $-Al_2O_3$)に担持された担持体からなる。すなわち、反応により、触媒組成物の組成が変化している。

例えば、担持触媒5： Rh / Al_2O_3 について、製造後(反応前)のものは、金属Rh単体と Rh_2O_3 とを含有する触媒組成物が担体(, $-Al_2O_3$)に担持された担持体からなる。酸素過剰率 = 0.60の条件下でのアンモニアと酸素との反応後のものは、反応前と同様である。

40

例えば、担持触媒12： Pd / Al_2O_3 について、製造後(反応前)のものは、金属Pd単体とPdOとを含有する触媒組成物が担体(, $-Al_2O_3$)に担持された担持体からなる。酸素過剰率 = 0.60の条件下でのアンモニアと酸素との反応後のものは、金属Pd単体を含有する触媒組成物が担体(, $-Al_2O_3$)に担持された担持体からなる。すなわち、反応により、触媒組成物の組成が変化している。

【0101】

【表1】

試験例	担持触媒	Phase		λ	T_{10} /°C	T_{90} /°C	Selectivity at T_{90} /°C		
		Before reaction	After reaction				N_2	N_2O	NO
試験例 1	担持触媒1 5%Cu/3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	CuAl ₂ O ₄ /3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	CuAl ₂ O ₄ /3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	0.90	251	411	>99	<1	<1
試験例 2	担持触媒2 5%Cu/Al ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄ /α, γ-Al ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄ /3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	0.90	278	443	92	5	3
試験例 3	担持触媒3 1%Pt/Al ₂ O ₃	Pt/γ-Al ₂ O ₃	Cu/α, γ-Al ₂ O ₃	0.75	241	400	99	1	<1
試験例 4	担持触媒4 1%Ir/Al ₂ O ₃	IrO ₂ /γ, θ-Al ₂ O ₃	Pt/γ, θ-Al ₂ O ₃	0.60	244	751	>99	<1	<1
試験例 5	担持触媒5 1%Rh/Al ₂ O ₃	Rh, Rh ₂ O ₃ /γ, θ-Al ₂ O ₃	Ir/γ, θ-Al ₂ O ₃	0.90	229	331	96	3	1
試験例 6	担持触媒6 5%Cu/10Al ₂ O ₃ · 2B ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄ /10Al ₂ O ₃ · 2B ₂ O ₃	Rh, Rh ₂ O ₃ /γ, θ-Al ₂ O ₃	0.75	183	286	>99	<1	<1
試験例 7	担持触媒7 5%Cu/10%Ag/Al ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄ /Ag/α, γ-Al ₂ O ₃	-	0.60	182	757	>99	<1	<1
試験例 8	担持触媒8 5%Cu/1%Pt/Al ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄ /Pt/γ-Al ₂ O ₃	-	0.90	370	447	>99	<1	<1
				0.75	287	389	>99	<1	<1
				0.60	199	407	>99	<1	<1
				0.90	433	522	87	<1	13
				0.75	415	565	96	<1	3
				0.60	330	539	>99	<1	<1
				0.90	352	579	97	2	1
				0.75	322	542	99	1	<1
				0.60	313	748	>99	<1	<1
				0.90	268	458	>99	<1	<1
				0.75	284	474	>99	<1	<1
				0.60	274	-	-	-	-
				0.90	576	769	93	<1	7
				0.75	536	785	94	<1	6
				0.60	564	-	-	-	-

【表 2】

試験例	担持触媒	Phase		λ	T_{10} /°C	T_{90} /°C	Selectivity at T_{90} /°C		
		Before reaction	After reaction				N_2	N_2O	NO
試験例 9	担持触媒9 5%Cu/SiO ₂	CuO/SiO ₂	Cu/SiO ₂	0.90 0.75 0.60	356 298 303	544 581 783	98 >99 >99	<1 <1 <1	NO 2 <1
試験例 10	担持触媒10 5%Ni/Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄ / γ -Al ₂ O ₃		0.90 0.75 0.60	576 536 564	769 785 -	93 94 -	<1 <1 -	7 6 -
試験例 11	担持触媒11 1%Ru/Al ₂ O ₃	RuO ₂ / γ -Al ₂ O ₃		0.90 0.75 0.60	296 252 243	425 395 358	92 98 >99	1 <1 <1	7 2 <1
試験例 12	担持触媒12 1%Pd/Al ₂ O ₃	Pd, PdO/ γ , θ -Al ₂ O ₃		0.90 0.75 0.60	188 182 185	309 304 664	79 92 >99	20 8 <1	<1 <1 <1
試験例 13	担持触媒13 10%Ag/Al ₂ O ₃	Ag, AgAlO ₂ / γ -Al ₂ O ₃		0.90 0.75 0.60	249 233 217	369 374 789	92 93 >99	8 7 <1	<1 <1 <1
試験例 14	担持触媒14 1%Au/Al ₂ O ₃	Au/ γ , θ -Al ₂ O ₃		0.90 0.75 0.60	456 532 545	665 753 793	94 94 >99	<1 <1 <1	6 6 <1

【0103】

表1～2に示す結果から、試験例1～8は、試験例9、10及び12～14に比べて、酸素過剰率 < 1.0の条件下でアンモニアを燃焼させる際、相対的に、燃焼活性 (T_{10}

。) 及び燃焼活性 (T_{90}) がいずれも低い値を示し、 N_2 選択率が高く、その他生成物選択率 (N_2O 選択率、 NO 選択率) が低い値であった。

【 0 1 0 4 】

表 2 に示す結果から、試験例 9 は、酸素過剰率 < 1.0 の条件下でアンモニアを燃焼させる際、アンモニア燃焼において要求される特性、特に燃焼活性の点で劣っていた。

試験例 10 及び 12 ~ 14 は、酸素過剰率 < 1.0 の条件下でアンモニアを燃焼させる際、アンモニア燃焼において要求される特性 (燃焼活性、 NO_x 生成の抑制、 N_2 選択性) の点で劣っていた。

【 0 1 0 5 】

図 4 ~ 17 及び表 1 ~ 2 より、本発明を適用したアンモニアの燃焼方法によれば、アンモニア燃焼において要求される特性 (燃焼活性、 NO_x 生成の抑制、 N_2 選択性) を十分に備え、特に高温域での NO の生成を抑制できること、が確認された。

【 0 1 0 6 】

また、試験例 2 と試験例 7 との対比から、 $Cu (CuAl_2O_4)$ に加えて、さらに Ag を含有する触媒組成物を担持させたことによって、特に、 N_2 選択率を高められ、その他生成物選択率 (N_2O 選択率、 NO 選択率) をより低く抑えられることが確認できる。

【 0 1 0 7 】

試験例 7 と試験例 13 との対比から、 Ag を含有する触媒組成物を担持させた場合 (試験例 13) では、特に、高温域での NO 生成の抑制効果及び生成物選択率 (N_2O 選択率、 NO 選択率) が不十分であったが、 Ag と Cu とを併有する触媒組成物を担持させた場合 (試験例 7) では、いずれの特性も向上していることが確認できる。

【 0 1 0 8 】

図 4 ~ 11 及び表 1 より、本発明を適用した試験例 1 ~ 8 のうち、試験例 1 のアンモニアの燃焼試験は、特に酸素過剰率 $= 0.90$ の条件下で用いることが、高温域での NO 生成の抑制効果及び要求特性 (燃焼活性、 NO_x 生成の抑制、 N_2 選択性) の点から好適である。

試験例 2、3、5 ~ 8 のアンモニアの燃焼試験は、特に酸素過剰率 $= 0.75$ の条件下で用いることが、高温域での NO 生成の抑制効果及び要求特性 (燃焼活性、 NO_x 生成の抑制、 N_2 選択性) の点から好適である。

試験例 4 のアンモニアの燃焼試験は、特に酸素過剰率 $= 0.60$ の条件下で用いることが、高温域での NO 生成の抑制効果及び要求特性 (燃焼活性、 NO_x 生成の抑制、 N_2 選択性) の点から好適である。

【 0 1 0 9 】

< アンモニアの燃焼試験 (2) ~ 繰り返し反応試験 ~ >

(試験例 15)

上記 < アンモニアの燃焼試験 (1) > において、反応器内に、アンモニア 1.0 % と酸素 0.68 % とヘリウム残部とを含む供給ガス (酸素過剰率 $= 0.90$) を、担持触媒 1 : $Cu / 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 (3A2S)$ に接触するように通流した以外は、同様にしてアンモニアの燃焼を行った。かかるアンモニアの燃焼試験を、5回繰り返して行った。

【 0 1 1 0 】

(試験例 16)

上記 < アンモニアの燃焼試験 (1) > において、反応器内に、アンモニア 1.0 % と酸素 0.56 % とヘリウム残部とを含む供給ガス (酸素過剰率 $= 0.75$) を、担持触媒 2 : Cu / Al_2O_3 に接触するように通流した以外は、同様にしてアンモニアの燃焼を行った。かかるアンモニアの燃焼試験を、5回繰り返して行った。

【 0 1 1 1 】

(試験例 17)

上記 < アンモニアの燃焼試験 (1) > において、反応器内に、アンモニア 1.0 % と酸素 0.56 % とヘリウム残部とを含む供給ガス (酸素過剰率 $= 0.75$) を、担持触媒

10

20

30

40

50

3 : Pt / Al₂O₃に接触するように通流した以外は、同様にしてアンモニアの燃焼を行った。かかるアンモニアの燃焼試験を、5回繰り返して行った。

【0112】

図20～22は、試験例15～17で、5回繰り返してアンモニアを燃焼（アンモニアと酸素との反応）させた際の、1～5回それぞれについての温度に対するアンモニア濃度比、N₂濃度比、N₂O濃度比、NO濃度比の各変化を示すグラフである。

図20は、担持触媒1を用いた際の各挙動を示している。図21は、担持触媒2を用いた際の各挙動を示している。図22は、担持触媒3を用いた際の各挙動を示している。

【0113】

以下に示す表3は、試験例15～17の各アンモニアの燃焼試験で用いられた担持触媒；かかるアンモニアの燃焼試験の際の酸素過剰率、繰り返し回数、燃焼活性（T₁₀）、燃焼活性（T₉₀）、生成物選択率（N₂選択率、N₂O選択率、NO選択率）をそれぞれ示している。

10

【0114】

表3中、「Phase」は、担持触媒の組成（相状態）を示す。

「Before reaction」は、製造後（反応前）のものについての組成を示している。「After reaction」は、それぞれの酸素過剰率の条件下でのアンモニアと酸素との反応を5回繰り返して行った後のものについての組成を示している。

【0115】

担持触媒の組成（相状態）は、X線回折法（XRD法）により決定することができる。

図23は、製造後（反応前）及びアンモニア燃焼の5回繰り返し反応後の担持触媒1～3についてのX線回折パターンをそれぞれ示す図である。

20

【0116】

試験例15における担持触媒1：Cu / 3Al₂O₃・2SiO₂について、製造後（反応前）のものは、CuAl₂O₄を含有する触媒組成物が担体（3Al₂O₃・2SiO₂）に担持された担持体からなる。酸素過剰率 = 0.90の条件下でのアンモニアと酸素との5回繰り返し反応後のものは、反応前と同様である。

試験例16における担持触媒2：Cu / Al₂O₃について、製造後（反応前）のものは、CuAl₂O₄を含有する触媒組成物が担体（ γ -Al₂O₃）に担持された担持体からなる。酸素過剰率 = 0.75の条件下でのアンモニアと酸素との5回繰り返し反応後のものは、金属Cu単体とCu₂Oとを含有する触媒組成物が担体（ γ -Al₂O₃）に担持された担持体からなる。

30

試験例17における担持触媒3：Pt / Al₂O₃について、製造後（反応前）のものは、Ptを含有する触媒組成物が担体（ γ -Al₂O₃）に担持された担持体からなる。酸素過剰率 = 0.75の条件下でのアンモニアと酸素との5回繰り返し反応後のものは、反応前と同様である。

【0117】

【表 3】

試験例	担持触媒	Phase		λ	繰り返し回数 / 回	T_{10} / °C	T_{90} / °C	Selectivity at T_{90} / °C		
		Before reaction	After reaction					N_2	N_2O	NO
試験例 15	担持触媒1 5%Cu/3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	CuAl ₂ O ₄ /3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂		0.90	1	251	411	>99	<1	<1
					2	332	517	97	3	<1
					3	284	481	>99	<1	<1
					4	318	505	98	2	<1
					5	302	520	99	1	<1
試験例 16	担持触媒2 5%Cu/Al ₂ O ₃	CuAl ₂ O ₄ /α, γ-Al ₂ O ₃		0.75	1	241	400	99	1	<1
					2	289	430	99	1	<1
					3	290	470	>99	<1	<1
					4	243	434	>99	<1	<1
					5	268	451	>99	<1	<1
試験例 17	担持触媒3 1%Pt/Al ₂ O ₃	Pt/γ-Al ₂ O ₃		0.75	1	183	286	99	<1	<1
					2	191	316	99	1	<1
					3	177	269	>99	<1	<1
					4	210	285	>99	<1	<1
					5	180	269	>99	<1	<1

【0118】

図 20 ~ 22 及び表 3 より、試験例 15 ~ 17 のアンモニアの燃焼試験においては、繰り返し反応試験を行った際でも、高温域での NO 生成の抑制効果が安定に得られていた。

また、試験例 15 ~ 17 のアンモニアの燃焼試験においては、 N_2 選択率は高い値が維持され、その他生成物選択率 (N_2O 選択率、 NO 選択率) は低い値が維持されており、燃焼活性もほぼ維持されていた。

したがって、本発明を適用したアンモニアの燃焼方法は、耐久性に優れていること、が確認された。

【産業上の利用可能性】

【0119】

アンモニアは、発熱を伴う可燃性ガスであり、ガソリン又は軽油などの代替燃料として自動車、航空機、火力発電所、製鉄所などの内燃・外燃機関で広く利用できる可能性がある。そして、このようなアンモニアを燃焼させる際に、本発明を適用することが有用であり、 NH_3 燃焼反応の完結後の高温域 (約 600 以上) で本発明を適用することが特に有用である。

10

また、アンモニアの輸送形態として、水に溶解させる場合も想定され、この場合におけるアンモニアの燃焼は、水蒸気を含んだ燃焼反応となる。そして、このような水蒸気を含んだ燃焼反応に対し、本発明を適用することが有用である。

本発明は、例えば燃料電池、ガソリン自動車、ディーゼル自動車、火力発電、化成品製造、排ガス処理、暖房等での利用が可能である。

燃料電池：本発明の水素製造方法を適用してアンモニアを水素へと分解し、得られた水素を燃料として利用して電力を取り出す。燃料電池自動車に搭載することで、オンサイトでアンモニア分解及び水素製造並びにその利用が可能になる。

20

ガソリン自動車：本発明の燃焼方法を用いてアンモニアを燃焼し、この際に発生する熱を燃焼器へ利用する。

ディーゼル自動車：ディーゼル自動車における NO_x 浄化用として用いることができる。

火力発電：本発明の燃焼方法を用いてアンモニアを燃焼し、この際に発生する熱によってタービン (主にスチームタービン) を駆動する。又は、本発明の水素製造方法を適用してアンモニアを水素へと分解し、得られた水素によってタービン (H_2 ガスタービン) を駆動する。

化成品製造：本発明の燃焼方法を用いてアンモニアを燃焼し、この際に発生する熱を、常温から 900 程度の範囲で製造される化成品製造 (エチレン製造、石油精製、天然ガスからの水素製造、重油脱硫など) へ利用する。

30

排ガス処理：微量 NH_3 の無害化方法として用いることができる。

暖房：本発明の燃焼方法を用いてアンモニアを燃焼し、この際に発生する熱を暖房に利用する。

【符号の説明】

【0120】

100 水素製造装置、110 反応器本体、120 アンモニア燃焼部、125 担持触媒、130 支持部、140 流路、200 水素製造装置、210 反応器本体、220 アンモニア燃焼部、225 担持触媒、230 支持部、240 流路。

40

【 図 1 】

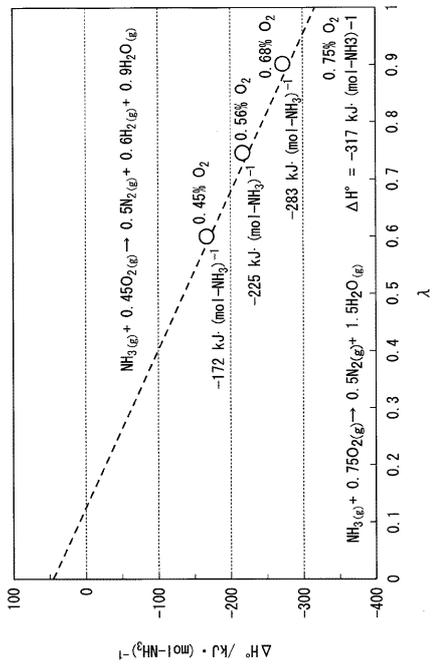


図 1

【 図 2 】

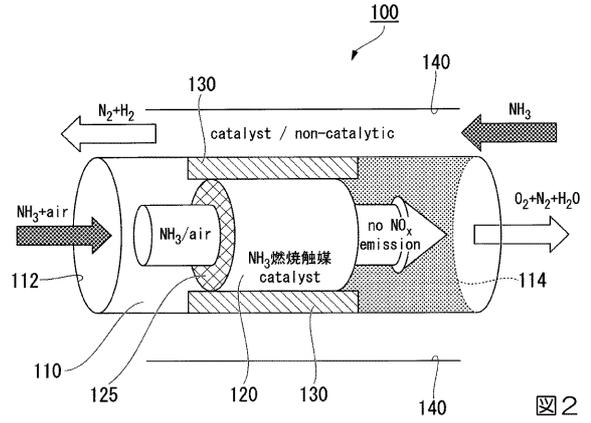


図 2

【 図 3 】

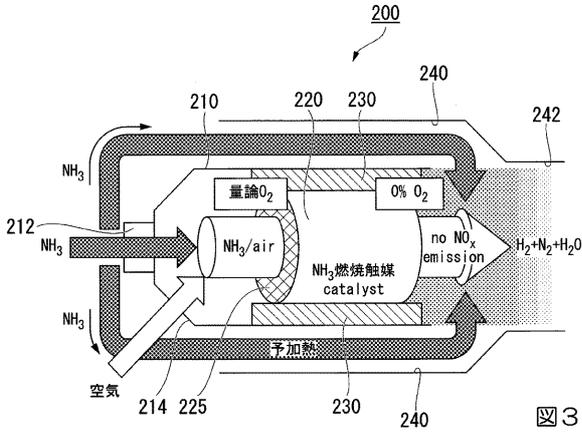


図 3

【 図 4 】

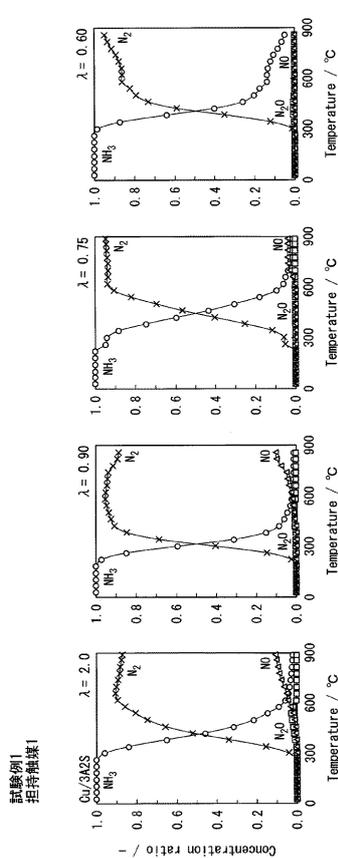


図 4

試験例1
担持触媒1

【 図 5 】

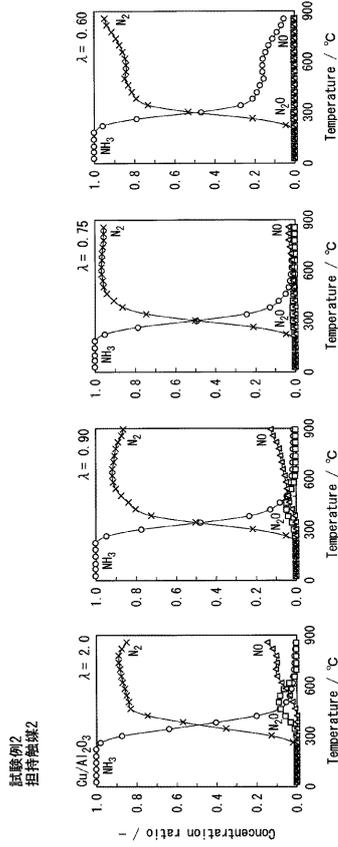


図5

【 図 6 】

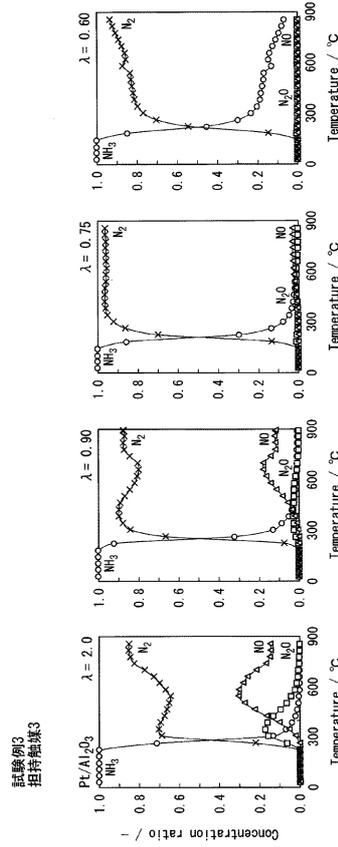


図6

【 図 7 】

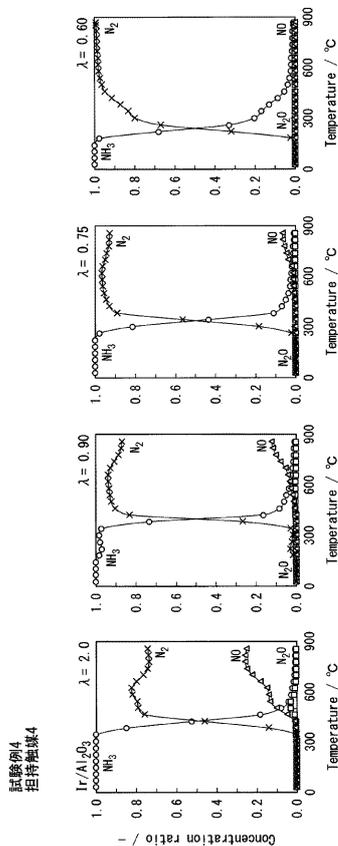


図7

【 図 8 】

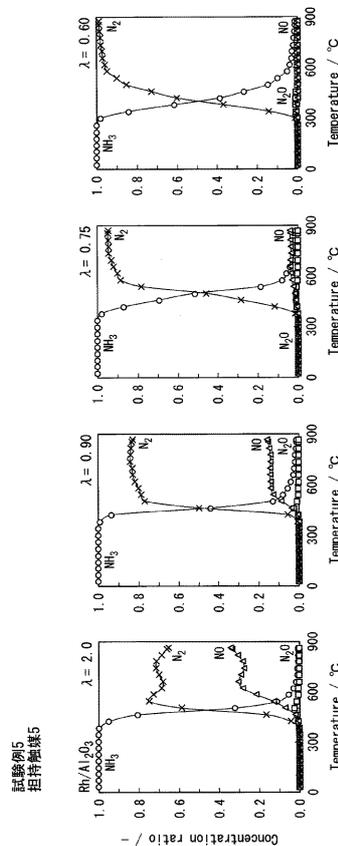


図8

【 図 9 】

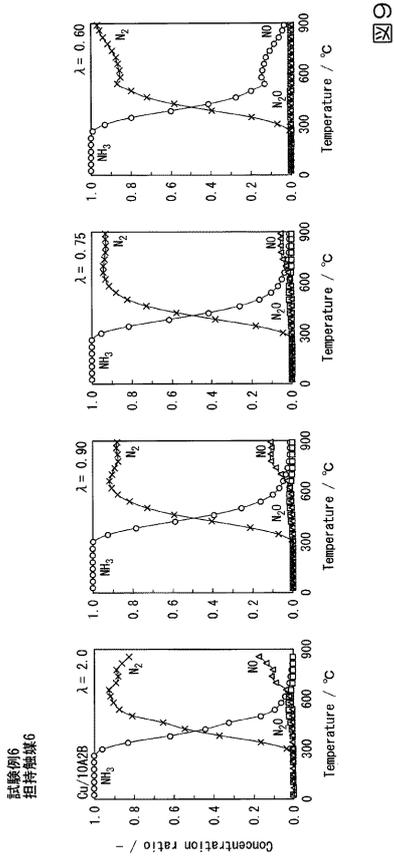


図9

【 図 10 】

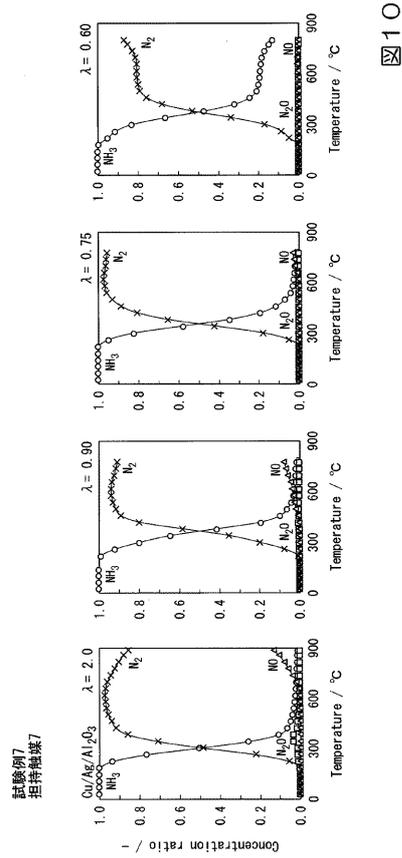


図10

【 図 11 】

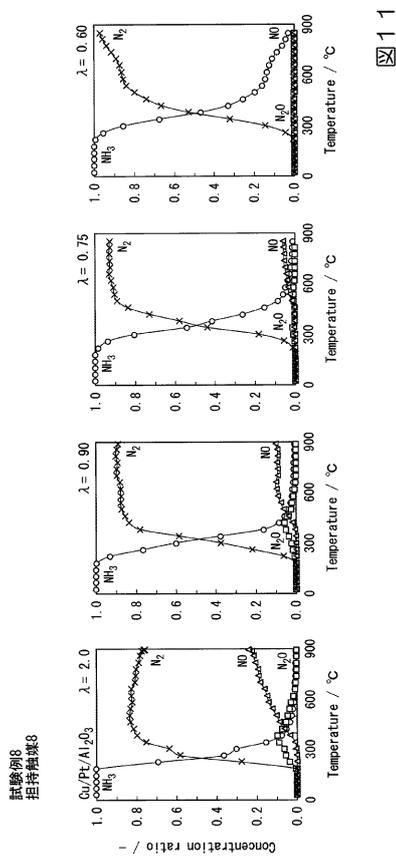


図11

【 図 12 】

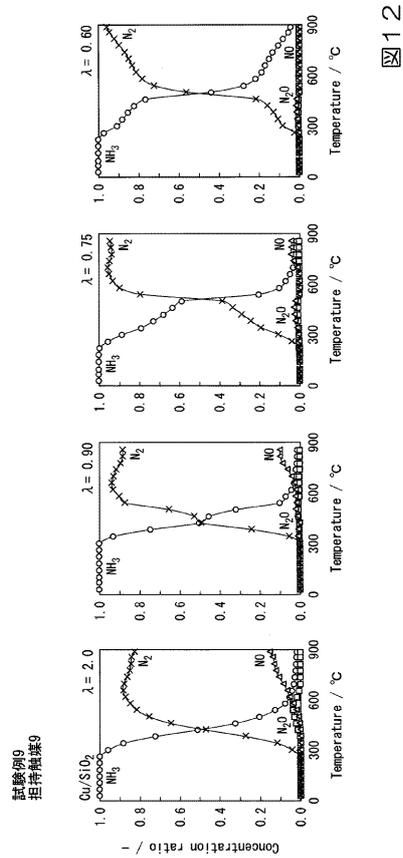


図12

【 図 1 3 】

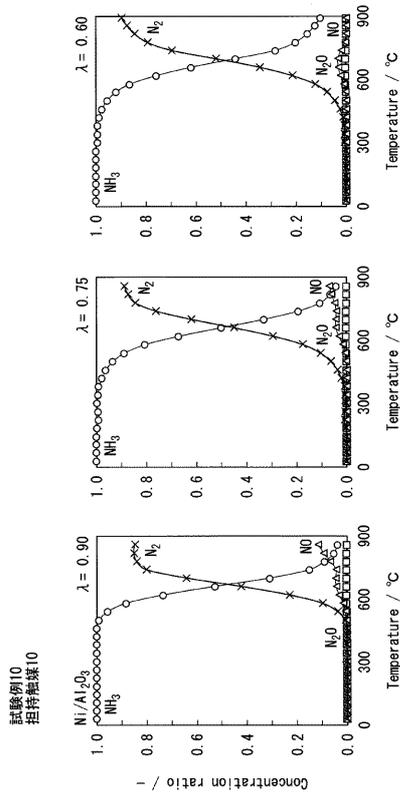


図 13

【 図 1 4 】

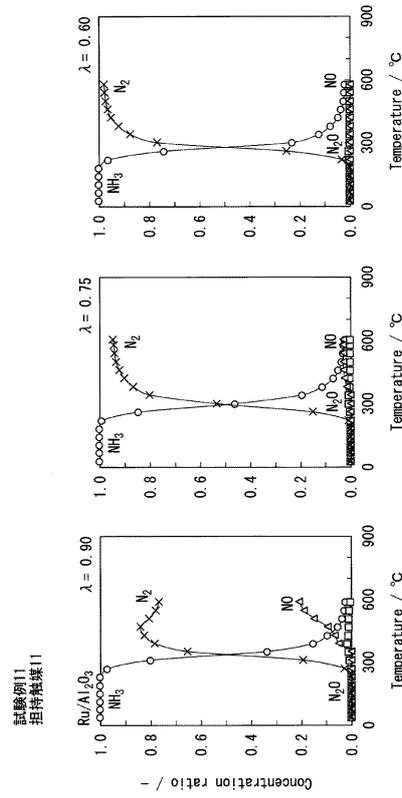


図 14

【 図 1 5 】

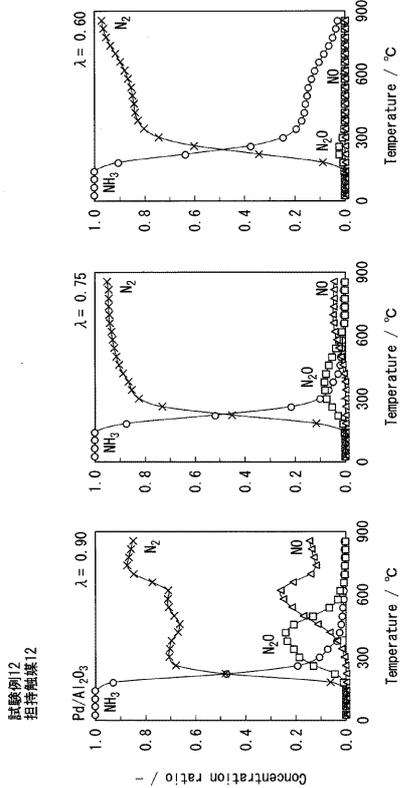


図 15

【 図 1 6 】

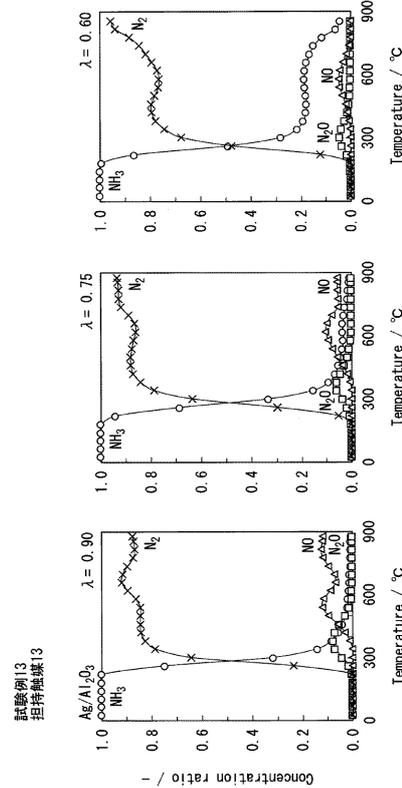


図 16

【 図 17 】

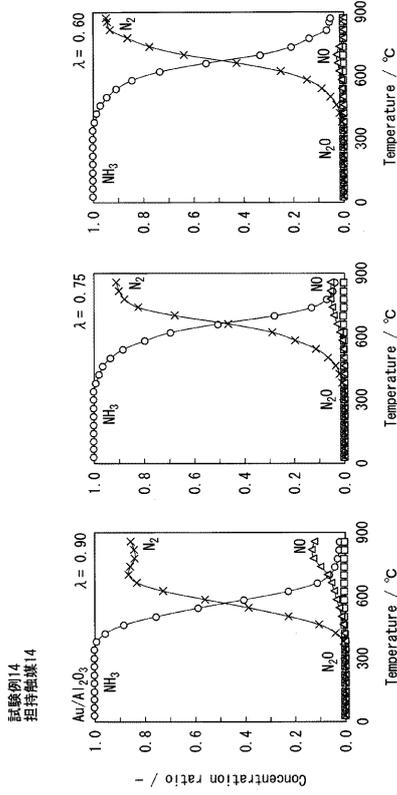


図 17

【 図 18 】

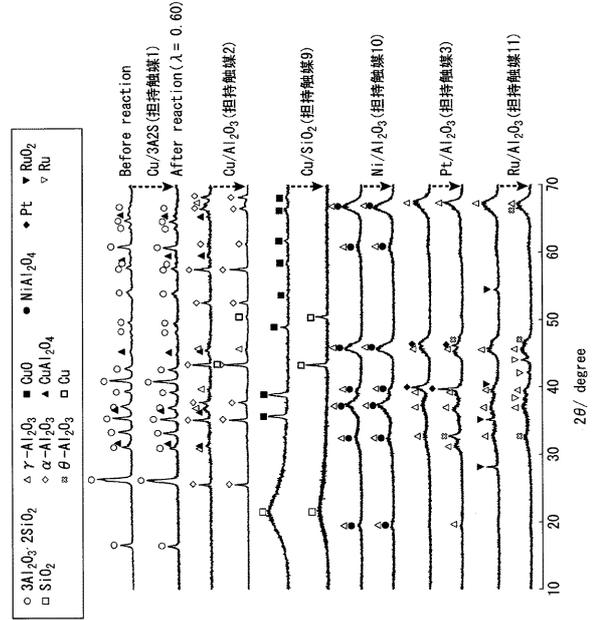


図 18

【 図 19 】

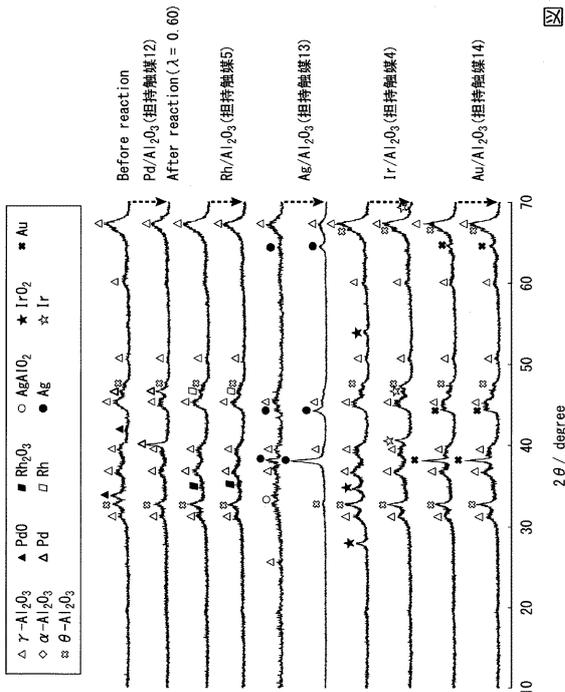


図 19

【 図 20 】

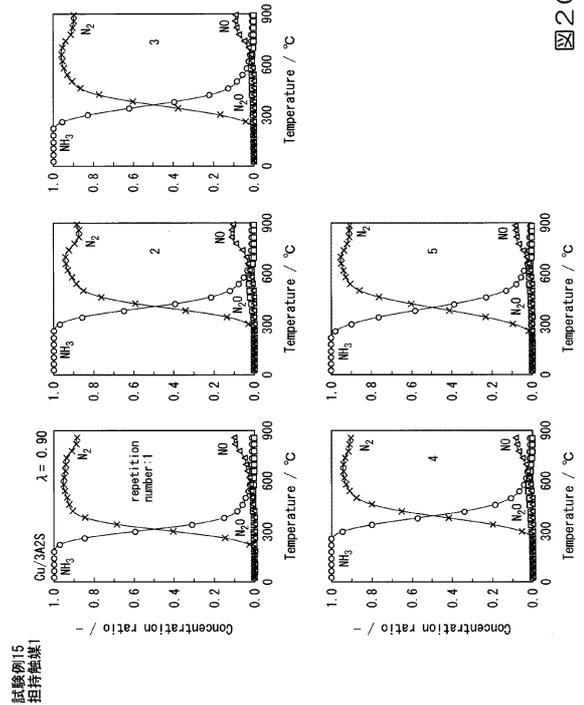
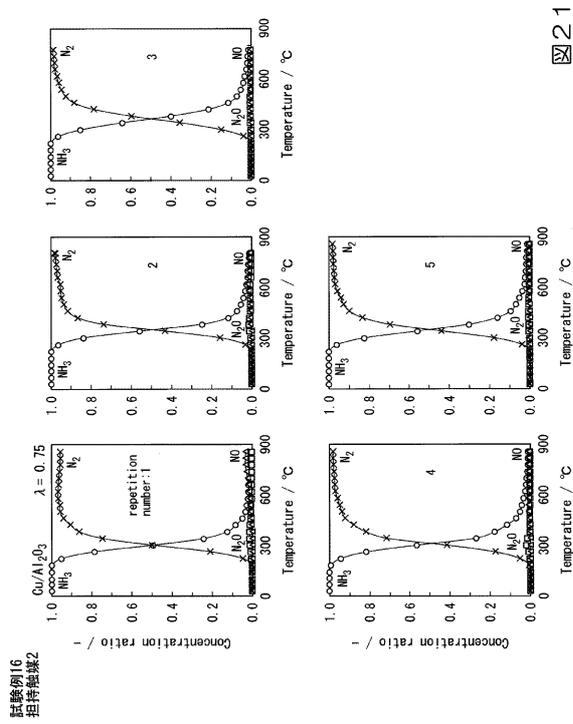


図 20

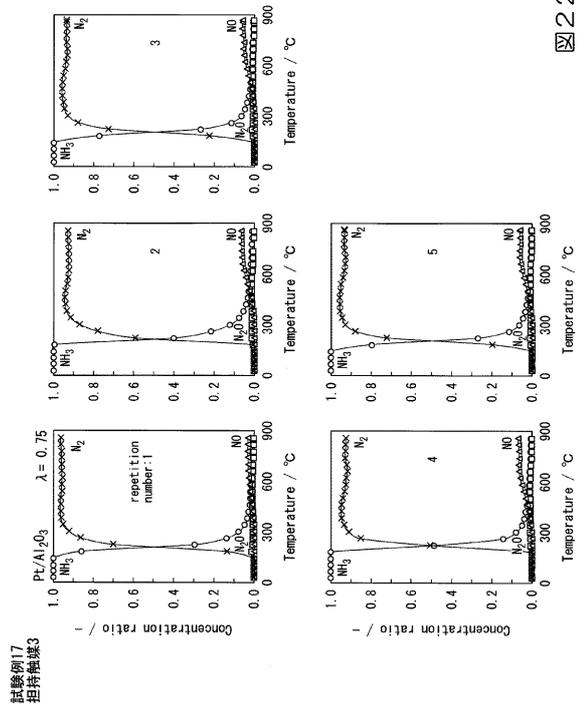
【 図 2 1 】



試験例16
担持触媒2

図 2 1

【 図 2 2 】



試験例17
担持触媒3

図 2 2

【 図 2 3 】

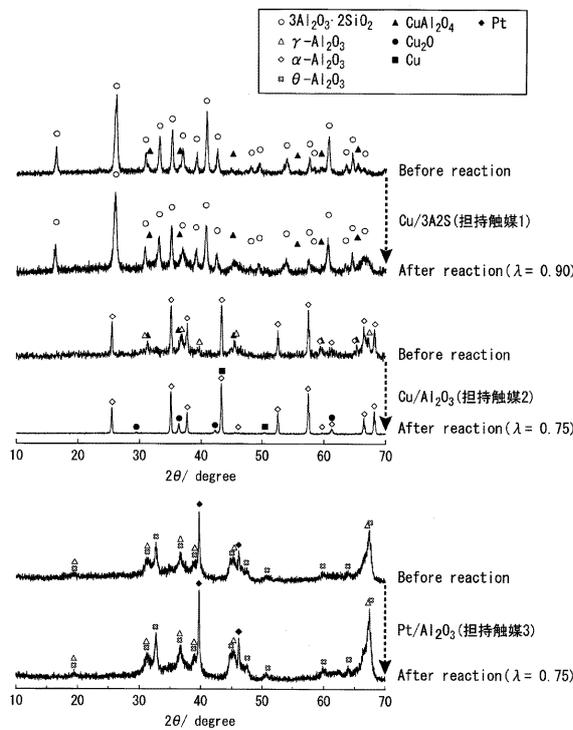


図 2 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/46 (2006.01)	B 0 1 J 23/46	M
B 0 1 J 23/89 (2006.01)	B 0 1 J 23/46	3 1 1 M
	B 0 1 J 23/89	M

(72)発明者 荒木 健人

熊本県熊本市中央区黒髪二丁目3 9 番 1 号 国立大学法人熊本大学内

(72)発明者 町田 正人

熊本県熊本市中央区黒髪二丁目3 9 番 1 号 国立大学法人熊本大学内

F ターム(参考) 3K065 TA01 TB13 TD05 TK04 TN01 TN16

4G169 AA03 BA01A BA01B BA03A BA03B BB02A BB02B BB04A BB04B BB06A
BB06B BC31A BC31B BC32A BC32B BC71A BC71B BC74A BC74B BC75A
BC75B BD03A BD03B CB81 DA06 EA01Y