

未来社会創造事業 探索加速型
「地球規模課題である低炭素社会の実現」領域
終了報告書(探索研究期間)

令和3年度
研究開発終了報告書

平成29年度採択研究開発代表者

[研究開発代表者名：関根 泰]

[早稲田大学 先進理工学研究科・教授]

[研究開発課題名：電場中での低温オンデマンド省エネルギーアンモニア合成]

実施期間：平成29年11月1日～令和4年3月31日

§ 1. 研究実施体制

(1)「早稲田大学関根研」グループ(早稲田大学先進理工学研究科)

① 研究開発代表者:関根 泰 (早稲田大学先進理工学研究科、教授)

② 研究項目

- ・電場アンモニア合成のための触媒の高性能化と消費電力の低減
- ・電場アンモニア合成のための非貴金属系触媒の開発
- ・電場反応メカニズムの解明

(2)「日本触媒」グループ(株式会社日本触媒)

① 主たる共同研究者:小野 博信 (株式会社日本触媒 事業創出本部 研究センター 第1研究グループ、グループリーダー)

② 研究項目

- ・加圧ベンチ反応器の設計・作製
- ・電場アンモニア合成プロセスの基礎データの取得

(3)「日揮グローバル」グループ(日揮グローバル株式会社)

① 主たる共同研究者:甲斐 元崇 (日揮グローバル株式会社、O&Gカンパニー、エンジニアリングソリューションズセンター、技術研究所、担当マネージャー)

② 研究項目

- ・再生可能エネルギーからのアンモニア製造を目指したダイナミックシミュレーション
- ・電場アンモニア合成プロセスの検討

§ 2. 研究実施の概要

早稲田大関根研グループでは、触媒に電場を印加し反応を促進する非在来型のプロセス(電場触媒反応)に着目した。触媒に電場を印加することで、触媒担体の表面上でプロトンが伝導し、このプロトンが活性金属に吸着した安定分子の結合(N≡N、C-H など)の解離を促進することが明らかになっている。電場 NH₃ 合成については、プロトンと N₂ の反応により N₂H 中間体が形成され、これを介して N≡N の解離が促進されることが知られている。ここで、この N₂H 中間体の生成は担体表面のプロトンの反応性に支配される。そこで、ペロブスカイト型酸化物を担体として用い、その組成を変化させ表面プロトンの反応性を制御することで、電場 NH₃ 合成能の高い触媒の開発を目指し検討を行った。Sr_{1-x}Ba_xZrO₃ ペロブスカイト担体の組成比変化が電場 NH₃ 合成に与える影響について検討を行った。反応速度解析の結果、0.00≤x≤0.50 ではx=0.125 で反応速度が極大、0.50≤x≤1.00 では、Ba²⁺量の増加に伴い反応速度が向上する挙動が観測された。次に、DFT 計算と IR 測定により、各担体上での水素吸着能や Ru の電子状態を評価した。結果、SrZrO₃ への Ba²⁺微量ドーピングにより担体への水素原子の吸着エネルギーが減少(反応性が向上)、また Ba²⁺量の増加に伴い、特にx≥0.75において Ru 表面が電子リッチになり中間体安定化に寄与することが確認され、これらの因子によって反応速度が決定することが解明された。本検討より、担体の組成変化によって担体表面の水素や担持金属の状態を制御できることが明らかになっ

た。また今年度新たにリン化鉄が優れた触媒性能を示すことも見出した。

日本触媒グループでは、加圧ベンチ反応器を開発した。前年度に選定した電極部品の耐圧試験を行い、加圧ベンチ反応器に使用可能であることを見出した。設計圧力 10 MPa の加圧ベンチ反応器を設計し、2021 年 3 月に作製完了し、7 MPa での高圧電場反応評価を完了した。この際に加圧によって期待される圧力を上げた効果が確認された。また、反応速度式を作成して、温度・SV・電力を変化した反応結果を推算可能とした。これらの成果により、電場アンモニア合成法の高圧化によるエネルギー効率の改善と、プロセス設計の基礎となる技術の確立を達成した。

日揮グローバルグループでは、変動性再生可能エネルギーを用いた CO₂フリーアンモニア合成プロセスの検討を担当した。再生可能エネルギーを用いた水の電気分解により生成され、アンモニア生産の原料となる水素は、時間帯や季節によって生産量が刻々と変動する。そのため変動再エネから安定したアンモニア生産を達成するために、水素生産量の変動は、上流設備を過剰に保有することや、アンモニアプラントの運転負荷を変動させることにより吸収し平準化する必要がある。そこで、アンモニアプラントが現実的に追従可能な負荷変動速度や制約を、ダイナミックシミュレーションを行うことにより明らかにした。さらに日本触媒の試験装置・データを基にシミュレーションを行って、変動を前提とした環境でのアンモニア合成における効率向上の可能性を示した。