終 了 報 告 書

SIP (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「CO₂ フリー水素利用アンモニア製造・貯蔵・輸送関連 技術の開発」

研究題目「アンモニア合成触媒の開発・評価」

研究開発期間:平成26年7月1日~平成31年3月31日

研究担当者:高木 英行

所属研究機関:国立研究開発法人 産業技術総合研究所

目次

1. 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	}
2. 研究開発目標とマイルストーン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	}
3. 研究開発実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	Į
4. 外部発表実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・33	}
5. 特許出願実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・37	7
6. 参考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	37
図表一覧 図1. Ru/Cs/Mg0 による NH ₃ 合成条件に対する活性マッピング 図2. Ru/Cs/Mg0 の SV 1,200 h ⁻¹ 、H ₂ /N ₂ 比3 におけるアンモニア合成活性の圧力依存性 図3. Ru/Cs/Mg0 の H ₂ -TPD プロファイル 図4. Ru/Mg0 への金属添加による活性への影響 図5. 種々の方法で調製した 1wt% Ru/Mg0-CeO ₂ のアンモニア合成活性 図6. 前処理回数と air 暴露による 400℃におけるアンモニア合成活性の影響 図7. 3wt% Ru/CeO ₂ 活性の NH ₃ 合成反応条件に対する影響(空時収量) 図8. Ru/CeO ₂ 活性の圧力依存性 図9. 適用 CSTR モデルの概略図 図10. 操作圧力と頻度因子の関係 図11. Temkin 式モデルによる Ru/CeO ₂ の活性試験データ解析プロット 図12. Temkin 式モデルによる Ru/Cs/Mg0 の活性試験データ解析プロット	
図 13. 表面 NHx 種が NH3合成に関与するモデルを用いた Ru/CeO2の活性試験データ解析 プロット	
図 14. 1wt% Ru/CeO ₂ における CO パルス吸着プロファイルの前処理条件の影響 図 15. 1wt% Ru/CeO ₂ おける CO パルス吸着量と NH ₃ 生成量の相関 図 16. 窒素吸着等温線 (77 K) 図 17. 各触媒の XRD パターン	
図 18. (a)Cs-Ru/AC、(b)Cs-Ru/MPC-1500、(c)Cs-Ru/MPC-1800、(d)Cs-Ru/MPC-2100 の TEM 画像	

- 図 19. 各触媒の反応温度に対する活性変化
- 図 20. アンモニア合成後の(a) Cs-Ru/AC、(b) Cs-Ru/MPC-1500、(c) Cs-Ru/MPC-1800、(d) Cs-Ru/MPC-2100の TEM 画像
- 図 21. アンモニア合成後の各触媒の XRD パターン
- 図 22. 水素気流下での Cs-Ru/MPC-1500 および Cs-Ru/AC の 300-500℃における TPD プロファイル (m/Z=15)
- 図 23. 実証試験装置設置前
- 図 24. 実証試験装置完成検査審査後
- 図 25. 実証試験装置避雷針設置後
- 図 26. NH₃ サプライチェーンからの CO₂ 排出量
- 図 27. NH3発電・石炭専焼発電からの CO2排出量
- 図 28. LH を用いた水素発電の CO₂ 排出量
- 図 29. MCH を用いた水素発電の CO₂排出量
- 図 30. NH₃ サプライチェーンの CO₂ 排出量(運用のみ)
- 図 31. NH3 混焼・専焼発電の CO2 排出量
- 図32. 分析対象とした発電技術からのライフサイクルCO₂排出量
- 図 33. 石炭専焼・バイオマス混焼・NH₃ 混焼発電からの ライフサイクル CO₂ 排出量
- 図 34. TOP サプライチェーンの CO₂ 排出量内訳
- 表 1. 常圧における Ru/CeO2 上での速度論パラメータ
- 表2. 操作条件ならびに適用パラメータ値
- 表3. 各炭素材料の細孔構造パラメータ
- 表 4. 各触媒の活性および Ru 粒子サイズ
- 表 5. 発電所の前提条件
- 表 6. 水素エネルギーキャリア・化石燃料の前提条件
- 表 7. 発電所の前提条件
- 表 8. 海外再エネ発電の CO₂排出原単位

1. 本研究の目的

世界のエネルギー消費量は、将来的な人口増加や生活水準の向上により大幅な増大が見込まれている。一次エネルギーとして従来の化石燃料(石油・石炭・天然ガス)への依存が続く場合には、CO2発生量の増加とそれに伴う地球温暖化、さらにはこれに起因する各種被害の増加が懸念されている。こうした課題を回避するためには CO2 排出量の削減が急務であり、再生可能エネルギー(太陽光・太 陽熱・風力など)や Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) の導入が必要とされている。再生可能エネルギーによる発電の導入拡大が CO2 排出量削減策として期待されているが、地域的な偏在が大きな課題の一つであり、世界的に偏在の大きな再生可能エネルギーを国内で利用するためには、海外の適地で再生可能エネルギーを化学物質に変換し日本に輸送して利用する、「エネルギーキャリア」の導入が必須となる。

「CO₂フリー水素利用アンモニア製造・貯蔵・輸送関連技術の開発」では、海外でCO₂フリーアンモニアを製造しこれを国内に輸送して発電等に使用するCO₂フリーアンモニアサプライチェーンの商業実装を目指し、技術開発および各種検討を行うことを目的とする。この中で、産業技術総合研究所では、「再生可能エネルギーからのアンモニア製造プロセス開発」として、「アンモニア合成触媒の開発・評価」および「アンモニア合成実証試験」を担当する。また、「アンモニアを中心とした実用化調査およびLCA」の中で、ライフサイクルアセスメント(LCA)の観点からの評価を行う。

2. 研究開発目標とマイルストーン

本研究で取り組む各課題の研究開発目標とマイルストーンを下記に示す。

1) アンモニア合成触媒の開発・評価

低圧で反応活性を有するルテニウム (Ru) 系触媒を中心にしながら研究開発を進める。目標とする反応圧力を 5~8 MPa とし、400℃でも高い反応速度を実現できる触媒の開発を行う。実証試験にむけて、触媒開発は基礎的なものではなく、エンジニアリングに必要な触媒活性データの取得と実証に向けた触媒の工業製法の確立に重点を置く。一方で、実証試験に使用する触媒候補の選定後も触媒の詳細な分析をもとに改良を継続し、実証試験で搭載する触媒で最良のものを得る。

2) アンモニア合成実証試験

日揮株式会社と共に実証試験を実施し、スケールアップに必要なエンジニアリングデータを取得する。 実証試験においてアンモニア合成反応器全体としての性能評価を行うとともに、各種条件でのアンモニ ア合成触媒の活性評価・寿命評価、ならびに再生可能エネルギーを想定したアンモニア合成システムの 処理能力を変化させる試験を実施する。

3) アンモニアを中心としたエネルギーキャリアの実用化調査と LCA

エネルギーキャリアを用いた発電技術に着目し、それらのライフサイクル全体からの CO₂ 排出量を既存の発電技術と比較することによって、発電部門でエネルギーキャリアを利用することによる低炭素化の可能性を検討する。

3. 研究実施内容

3-1. アンモニア合成触媒の開発・評価

現在の工業的な Haber-Bosch(HB)アンモニア製造法では、天然ガスから、水蒸気改質あるいは部分酸化、ガス精製により原料となる水素と窒素の混合ガスを製造している。現状の大型アンモニア合成プラントは 2,000~3,000ton/day 程度の規模の場合が多く、アンモニア合成反応器の圧力・温度はそれぞれ 14~30MPa、370~510℃と高温・高圧条件となっていることから、設備コストがかさむ大きな要因となっている。このため、アンモニア製造プロセスの主要ライセンサーの一つである KBR 社では、既存のFe 系触媒と高活性な Ru 系触媒を組み合わせることで反応圧力を 90 bar まで低減した KAAP プロセスを開発し、すでに商業化している。反応圧力を下げることで、合成ガス製造セクションからアンモニア合成セクションへ昇圧する際のコンプレッサーの段数を削減することができるとともに、反応器をはじめとする各種機器の重量削減による設備コストの削減が可能になる。またコンプレッサー動力の削減による運転コストの削減にも繋がることから、差別化技術として適用拡大を図っている。

本事業の目標の一つである再生可能エネルギーからの水素を原料としたアンモニア合成の場合、水電解による原料水素製造が想定され、得られる水素の圧力が数 bar 程度と非常に低いことから、HB 法の条件まで昇圧する場合は、原料ガスの圧縮比がさらに大きくなり多段のコンプレッサーと動力が必要となる。これを避けるには反応圧力を下げることが望ましいが、平衡転化率が下がる問題が生じる。これを補うためには、反応温度を下げる方策が考えられるが、同時に反応速度が小さくなる。このため、本事業では、従来法よりも低温・低圧で高い活性を有する触媒の開発に取り組んだ。

3-1-1. 金属酸化物担体を利用した触媒の開発と評価

本項では、アンモニア合成活性が高いと報告されている Ru/MgO 触媒の改良から、実証試験に使用した Ru/CeO₂ まで広く触媒探索を行った。プロジェクトの目標である CO_2 フリーアンモニア合成を達成するために必要な再生可能エネルギー水素を原料とした場合、(1) 水電解によって製造される常温・常圧の水素を利用すること、(2) 再生可能エネルギーの変動性に追随した変動水素供給に対応することが必要である。これらを考慮した上で最大限のアンモニア製造を可能にするためには、加圧条件ではあるが、HB 法よりも低い温度・圧力で、かつ水素の変動供給に対応する様々な反応条件で活性を示す触媒を開発する必要がある。本項で検討した触媒は、温度、圧力、空間速度(SV)、 H_2/N_2 比を変化させた条件での反応活性を評価し、特に温度は 400 C以下、圧力は 10 MPa 以下での活性に焦点をおいて行った。

3-1-1-1. Ru/MgO 系触媒の開発と評価

3-1-1-1-1. Ru/Cs/MgO 触媒

秋鹿ら始め多数の研究者が検討を行ってきた Ru/Cs/MgO 触媒について活性評価を行った。Ru/Cs/MgO 触媒は、MgO (Merch)を Ru (NO₃) $_3$ 硝酸水溶液で含浸し、300°C、10% $_{12}$ 中-1 時間処理した後、CsNO $_3$ 水溶液で含浸および 300°C、10% $_{12}$ 中-1 時間処理して調製した。活性試験に採用した条件は、温度 325~425°C、圧力 0~2.5MPaG、 $_{12}$ N $_2$ 比 0.25-4、SV 1,200-9,000 $_{12}$ とした。これらの条件における活性マッピングを**図1**に示す。縦軸は空時収量(STY-kg/kg/h)を示している。この結果から、最大 NH $_3$ 生成が得られた条件は 425°C、2.5 MPa、 $_{12}$ N $_2$ 比1 ($_{12}$:N $_2$ =5:5)、SV = 9,000 $_{12}$ となった。この活性マッピング結果から、水素供給変動が起こった場合でも高い NH $_3$ 合成活性が得られる領域は、375~425°C、1.5~

2. 5MPaG、 H_2/N_2 比 1. 5 以下での条件操作が好ましいことが分かった。Ru 触媒は一般に水素に対する相互作用が強く、高 H_2/N_2 比や高圧になるほど活性が低下することが示唆されている。

図2に、図1の活性マッピングから得られた、SV 1,200 h⁻¹、H₂/N₂比3の条件で325℃および400℃における圧力依存性を示す。325℃では 2.5MPaG 以下で横ばいもしくは高圧につれて活性が低下する傾向がみられたのに対して、400℃では測定範囲で合成活性が圧力に対して単調に増加した。この結果から、高温になるほど水素による阻害が弱まることが示唆された。図2の結果を踏まえて、水素と Ru との相互作用の温度依存を確認するために、H₂-TPD 測定を行った結果を図3に示す。Ru/Cs/Mg0のH₂-TPDプロファイルから H₂は100℃付近と500℃以上で脱離することが分かった。この結果から、H₂と Ru の相互作用だけでは400℃における反応活性を説明できないことが示唆された。400℃付近の触媒表面には吸着Hだけでなく生成物としてのNH₃などが共存する。そこで、H₂-TPDを600ppm NH₃共存下で行ったところ、H₂脱離ピークが150-300℃の範囲に現れ、H₂脱離はNH₃の共存によって促進されることが分かった。この結果から、生成するNH₃が H₂脱離を促進し、空きサイトを形成に寄与することが示唆された。

図1の活性マッピング測定使用後の Ru/Cs/Mg0 を ICP による担持量分析を行ったところ、Cs 担持量が 3.9 wt%から 0.8 wt%まで低減していることがわかるとともに、触媒下流の反応管壁に析出物を確認した。 この析出物は Cs であり、本触媒が耐久性の観点からも実証試験に用いることは困難と判断した。

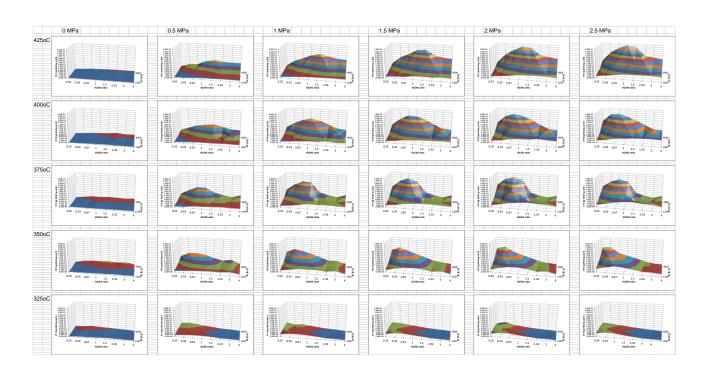
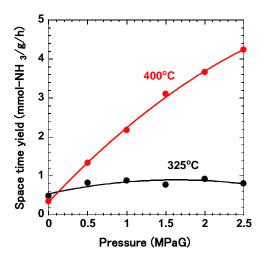


図1.Ru/Cs/MgO による NH₃合成条件に対する活性マッピング



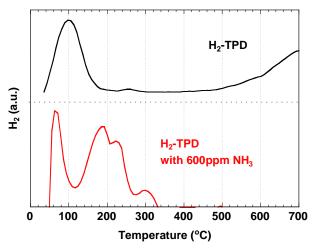


図 2. Ru/Cs/Mg0 の SV 1,200 h^{-1} 、 H_2/N_2 比 3 におけるアンモニア合成活性 の圧力依存性

図3. Ru/Cs/Mg0のH₂-TPDプロファイル

3-1-1-1-2. Mg0 ベース混合酸化物担体担持 Ru 触媒

MgO 担体への助触媒添加、は Cs をはじめアルカリ金属やアルカリ土類金属などが有効であると報告さ れている。これは、塩基性を示す担体材料は電子供与性を示す材料であり、Ru への電子供与から N2 の解 離を促進すると考えられているからである。ここでは、MgO への金属添加について、Cs などの流出を最 小限に抑えて添加物効果を調べるために、MgO との混合酸化物を調製して Ru 担持量 1wt%で検討を行っ た。混合酸化物は NH₃ 水による共沈法、沈殿を生成しない組み合わせについては蒸発乾固法によって混 合酸化物を調製した。Mg と添加金属は Mg/M=5(mo1/mo1)とし、貴金属との混合酸化物に限り Mg/M 比を 大幅に増加させた。図4に、周期律表に従って MgO との混合酸化物担体を用いた場合の活性を示す。こ れらの触媒の活性評価は、常圧固定床流通反応装置において H2/N2 比3の条件で温度依存性を測定した。 図中の赤の元素は未添加と比べてピークが低温化かつ活性が向上した元素、黄色の元素は同じピーク温 度で活性が向上した元素、緑はピークの高温シフトした元素、青はピークが現れず単調増加した元素、 白は全く活性を示さなくなった元素である。表面担持によって添加促進効果を示す Cs や Ba は MgO との 混合酸化物にすることで低い活性となった。ピークの低温化を招く高活性化は Li、Sr ならびにいくつ かの希土類元素であり、特に Ce との混合酸化物化による活性向上が顕著であった。Ru/MgO と同じく 450℃付近でピークを示して Ru/MgO よりも高い活性を示した金属は Ca、Sc、Y ならびに希土類元素であ った。アルカリ金属で促進効果を示したのは Li のみであり、他のアルカリ金属添加は活性を低下させ ることが分かった。遷移金属元素から右側にある元素は Rh を除いて活性低下もしくは活性消失を引き 起こした。このことから、MgO との混合酸化物として有効な元素は Li、Rh、アルカリ土類と希土類元素 の一部であることが示唆された。

上述の検討をふまえて、 $MgO-CeO_2$ 混合酸化物系に着目して検討を行った。 $MgO-CeO_2$ は、共沈法(CP)、物理混合(PM)、 CeO_2 担持法(Imp)の3種類の方法で調製した。 $Ru(NO_3)_3$ 溶液を用いて、含浸法により1wt%になるように行った。試料は、乾燥後、 $300^{\circ}C-10\%H_2-1h$ で焼成を行った。

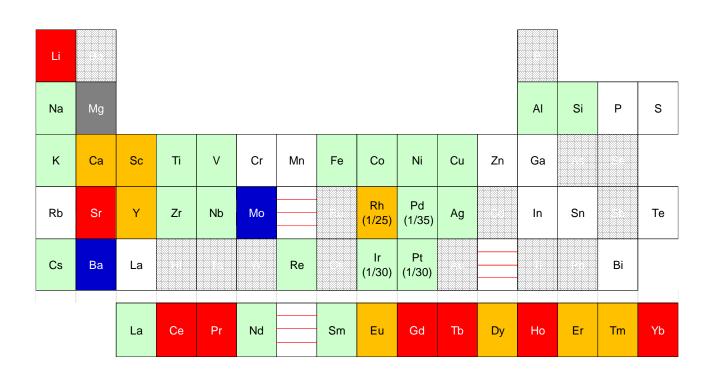


図4. Ru/MgOへの金属添加による活性への影響

図5に、これらの Ru/Mg0- CeO_2 触媒における常圧でアンモニア合成活性を測定した結果を示す。触媒は 0.2g を反応管に充填し、流量 80m1/min、 H_2/N_2 比 3 の条件で行った。測定前に、反応ガス流通下 600° C-30min 保持した前処理を行った後、 600° Cから降温しながら各設定温度で 1 時間保持した後に NH_3 生成濃度を測定した。 50° C間隔で測定した場合、活性序列は共沈(CP)> CeO_2 担持(Imp)>物理混合(PM)となり、CP と Imp は比較的近い活性を示した。一方で、 100° C間隔で測定した場合、活性序列は同じであっても全ての触媒で 50° C間隔よりも活性が低くなった。特に、Imp が顕著な低下を示した。これらの結果は、前処理後に触媒が経験した雰囲気の履歴がその後の活性に顕著に影響することが示唆された。

雰囲気履歴の影響を検討するために、これらの Ru/MgO-CeO₂ 触媒について前処理→400℃活性評価→前処理を5回繰り返した際の活性を図6に示す。前処理後400℃へ降温して活性を測定した場合、図5の結果と異なり CeO₂ 担持(Imp)が高い活性を示した。400℃反応と前処理を5回繰り返した後の活性は、CPと Imp がほぼ同等の活性となった。このことから、Ru/MgO-CeO₂ は調製法によっても雰囲気履歴の影響に違いがあり、図5において高活性であった共沈(CP)の調製法でも雰囲気履歴によって大きく活性が変わることが分かった。実証試験での触媒操作において、触媒が空気に触れる可能性を考慮し、前処理後に空気暴露した場合の影響を検討した。CP ならびに Imp については、air 暴露しても再度の還元で、1回目の還元よりも高い活性を示すことから還元の回数(もしくは時間)に依存していると考えられる。一方で、物理混合(PM)は、air 暴露後の還元によって5回還元よりも活性が高くなることが分かった。

最も活性が高かった $Ru/MgO-CeO_2(CP)$ は、 $MgO-CeO_2$ の分散状態に活性が影響されることも確認しており、実用を考慮した場合、分散状態の違いに起因する活性のばらつきは望ましくないため、 $Ru/MgO-CeO_2$ を実証試験候補には選定しなかった。

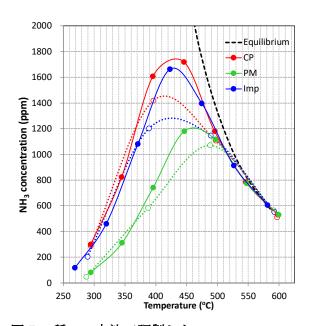


図 5. 種々の方法で調製した 1wt% Ru/MgO-CeO₂のアンモニア合成活性

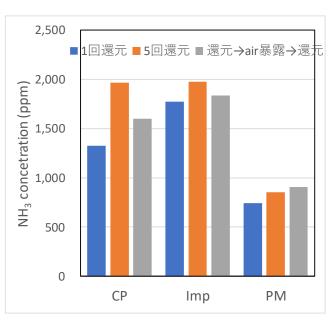


図 6. 前処理回数と air 暴露による 400℃ におけるアンモニア合成活性の影響

3-1-1-2. Ru/CeO2触媒の開発と評価

Ru/CeO₂ は、秋鹿らによって比較的高い活性が得られることが報告されており、本事業では、Ru/CeO₂ の触媒特性について評価を行った。市販の CeO₂ を担体として用い、Ru を含浸担持した。乾燥後 10%H₂中,300℃,1 時間焼成した。触媒の活性試験は、固定床流通反応装置で行った。触媒量 1.7g、原料ガス流量 100, 200, 400 ml/min(空間速度(SV) = 3,000, 6,000, 12,000 h⁻¹ 相当)、反応温度 325-425℃、ゲージ圧力 0-2.5 MPa、原料ガス組成 H₂/N₂ = 0.25-4 で行い、反応条件に対する NH₃ 合成活性のマッピングを行った結果を**図7** に示す。最大の活性が得られた条件は、375℃、2.5 MPa、SV 12,000 h⁻¹、H₂/N₂比1 の時であった。この活性マッピング結果から、水素供給変動が起こった場合でも高い NH₃ 合成活性が得られる領域は、375-425℃、1.5~2.5MPaG,H₂/N₂比1~3 での条件操作が好ましいことが分かった。特筆すべき点として、Ru/CeO₂ は活性マッピング試験中に適宜測定した基準条件での比活性変化を測定した際に、総測定時間 380 時間内で活性の低下はなく、むしろわずかな上昇傾向を示した。この活性の上昇は CeO₂ の還元度が進行したためであると推察している。次に、10MPaG 以下の HB 法よりも低圧の領域における圧力依存性を H₂/N₂比 3、SV 3,000 h⁻¹ において測定し、**図8** にその結果に示した。400℃における活性の圧力依存性では、圧力の増加にともなって活性は増加し、10MPaG までピークは現れなかった。比較のための上述の適切温度範囲よりも低い 350℃における圧力依存性を測定したところ、5MPaG 以上で活性が低下することがわかった。

 Ru/CeO_2 は、目的条件範囲において圧力に対するピークが現れないこと、適切 H_2/N_2 比が高い領域にあること、ならびに数百時間の使用に際して活性低下がないことから、 Ru/CeO_2 がより好ましい触媒であり、実証試験に使用する触媒として選定した。

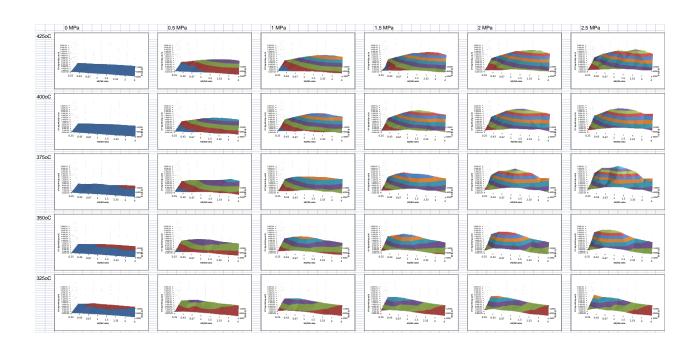


図7. 3wt% Ru/CeO2活性の NH3合成反応条件に対する影響(空時収量)

上述の圧力依存性において 10 MPaG まで単調に増加することを考慮し、常圧における反応次数の測定をおこない、結果を**表 1** に列挙する。 H_2 の反応次数が測定条件において正の値を示した。このことから本触媒は水素に対する被毒が少ない触媒であると考えられる。 N_2 に対する反応次数は 1 よりも小さかった。アンモニア合成において N_2 解離が律速段階であることを考慮すると、 N_2 の反応次数が 1 ではないことは興味深い点である。そこで活性化エネルギーを 10 MPaG までの各圧力で測定したところ、活性化エネルギーは 5 MPaG 以上でほぼ一定になるものの、0-4 MPaG の範囲では 2-3 MPaG 付近で最大をとることがわかった。これは反応機構が変化しているのではなく、種々のその反応速度の変化ならびに前節に u/Cs/MgO の解釈で示した生成 NH_3 の反応に及ぼす影響が大きくなったために、反応全体の平均値である

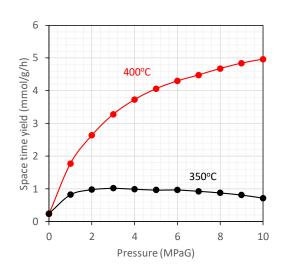


図8. Ru/CeO2活性の圧力依存性

表 1. 常圧における Ru/CeO₂上での 速度論パラメータ

	H ₂		N ₂	NH ₃
Temp (°C)	$H_2/N_2 > 3$	$H_2/N_2 < 3$		
400	0.3	0.83	0.37	-2.1
325	0.04	0.55	0.46	-1.3

べき乗の反応次数や見かけの活性化エネルギーに影響を与えたものと考えられる。NH₃の反応次数は大きな負の値を示したが、これはアンモニア分解反応がアンモニア生成に対して大きな影響を与えることから、触媒の改良が必要となる点であると考えられる。

高圧条件下における Ru 系触媒上のアンモニア生成挙動の動的解析を実施した。上述のように、高圧活性試験装置を用いた SV 3,000 h^{-1} 、 H_2/N_2 比 3 の条件下での Ru/CeO₂ 触媒の活性試験において、反応操作温度 400 ℃と 350 ℃との間に、高圧領域での圧力増加に伴う NH₃ 合成活性の傾向に差異が見られた。 400℃と高温条件では 10 MPaG までの圧力増加に伴う活性低下は見られず、 H_2 被毒の影響が軽減された条件領域であると考えられた。 そこで、下記の水素の消費に係る反応速度式中の頻度因子 k_0 の推算を行った。

$$-r = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_N^l p_H^m p_A^n$$
 式1

分圧 Pの下付き文字 N、H、A はそれぞれ窒素、水素、アンモニアを表す。

頻度因子 k_0 の推算方法については、前述の触媒活性試験における反応器への触媒充填量が微量であることを考慮して、n 個の完全混合槽型反応器(Continuous Stirred Tank Reactor Model; CSTR)の連結によって表現される反応器モデル(**図9**)を適用した。CSTR モデル適用においては、全体の反応器出口における水素の転化率 X_f を n 等分したモデルに基づく次式を満たす k_0 を、GRG(Generalized Reduced Gradient)非線形ソルバー(Microsoft Excel)を用いて探索した。

$$\frac{W}{F_0} = \left(\frac{X_{\rm f}}{n}\right) \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{k_0 \exp(-E/RT) p_N^l p_{\rm H}^m p_{\rm A}^n} \right]$$
 $\ddagger 2$

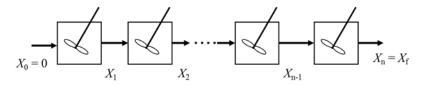


図 9. 適用 CSTR モデルの概略図

表 2 に示す充填触媒量 W、水素供給モル流量 E0、そして各種パラメータ値(活性化エネルギー E0 ならびに分圧の次数 E1, E2 が E3 に示す。 を8 とした場合の、E4 の 結果の一例を図 E3 に示す。

表2. 操作条件ならびに適用パラメータ値

W[kg]	F ₀ [mol/min]	E [kJ/mol]	<i>l</i> [-]	m [-]	n[-]
3.66×10^{-3}	3.66×10^{-7}	81.0	0.37	0.30	-2.1

図 10 に示されるように、操作圧力 P の増加に伴って頻度因子 k_0 の推算値が非線形的に増加する傾向が見られた。表 2 の反応次数 I, m, n は常圧下の活性試験データの解析結果であることを考慮すると、P の増加に伴う k_0 の推算値の非線形的増加は、操作圧力が触媒表面上の水素の吸脱着に及ぼす影響が圧力増加とともに変化していることが推察された。 Ru/CeO_2 を用いた高圧条件下でのアンモニア合成の速度論解析データに着目すると、 $H_2/N_2 > 3$ の操作領域では、水素の反応次数が圧力の増加とともに正から負へ変化する挙動が見られた。圧力の増加とともに H_2 被毒の影響が大きくなると考えられる一方で NH_3 収量が増加する傾向が見られているので、反応律速段階や水素とその他化学種の触媒表面上の被覆量のバランスという視点に基づく活性マッピングデータの解析を実施した。

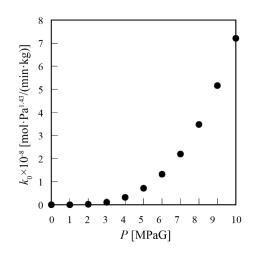


図 10. 操作圧力と頻度因子の関係

解析においては、 Ru/CeO_2 も高温高圧条件下では反応挙動が Fe 系触媒の挙動に近くなるのではないかと考え、まず Langmuir-Hinshelwood 機構 (以下 LH 機構)に基づく Temkin 式を採用した。水素被毒が比較的強いという特徴を考慮することで被覆率の仮定として $\theta_H+\theta_N+\theta_a=1$ とし、以下の素反応過程に基づく速度論解析を行った。

$$N_2 + * \rightleftharpoons 2N_{ad}$$
 (i)

$$H_2 + * \rightleftharpoons 2H_{ad}$$
 (ii)

$$N_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons NH_{ad} + *$$
 (iii)

$$NH_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons NH_{2ad} + *$$
 (iv)

$$NH_{2ad} + H_{ad} \rightleftharpoons NH_3 + 2*$$
 (v)

ここで、*は空きサイトを表す。反応律速段階を上記(i)の N_2 解離反応とした際の、 NH_3 の生成過程を考慮した NH_3 生成速度rは式(3)となり、前述の被覆率の仮定を考慮することで式(4)が導出される。

$$r = k_1 p_N \theta_H^2 - k_2 \theta_N^2$$
 式3

$$r = \frac{k_1[p_N - p_A^2/(K_p^2 p_H^3)]}{[1 + (K_H p_H)^{0.5} + K_Q p_A p_H^{-1.5}]^2}$$

ここで下付 H, N, A, θ はそれぞれ水素、窒素、アンモニア、空きサイトを表し、 K_0 , $K_$

式4を

$$\left[\frac{p_N - p_A^2 / \left(K_p^2 p_H^3\right)}{r}\right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{k_1}} + \sqrt{\frac{K_H}{k_1}} p_H^{0.5} + \left(\frac{K_a}{\sqrt{k_1}}\right) p_A p_H^{-1.5}$$

と変形し、縦軸に左辺(y)、横軸に $p_1^{0.5}$ ならびに p_A $p_1^{-1.5}$ を目盛り、同じ温度で得られた種々の圧力における活性データのプロットについてその直線性を調べることで、Temkin 式モデルの適用性を検討した。反応温度 400° の場合の解析プロットの一例を**図 11** に示す。式(5) の右辺第 2 項の $p_1^{0.5}$ に対しては直線性の y の単調増加傾向が見られたが、式(5) の右辺第 3 項の p_A $p_1^{-1.5}$ に対しては圧力 4 MPa 付近を変曲点とする非線形性の傾向が見られた。

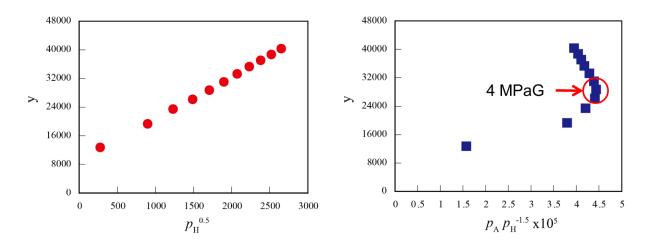


図 11. Temkin 式モデルによる Ru/CeO2 の活性試験データ解析プロット

Ru 系触媒表面上の化学種吸着による反応抑制挙動について、圧力増加の影響を、他の希土類酸化物の担体と比較検討するために、Ru/Cs/Mg0 の活性試験データ(温度: 400° C, H_2/N_2 比:3.0, 圧力:0-2.5 MPaG, SV: $1200 \, h^{-1}$) を式(5)に基づいて解析した。**図 12** に示されるように、 $p_i^{0.5}$ ならびに $p_A \, p_h^{-1.5}$ に対して y の増加に直線性が見られること、図 12 の縦軸の切片が正であることから、Aika によるレビュー [2] 同様、反応結果が Temkin 式モデルによってよく説明されていることが認められた。

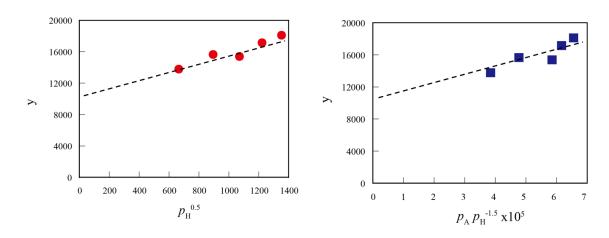


図 12. Temkin 式モデルによる Ru/Cs/MgO の活性試験データ解析プロット

また、反応温度 325℃の場合(H_2/N_2 比: 3.0,圧力: 0-2.5 MPaG, SV: 1200 h^{-1})の活性試験データの解析プロットと比較したところ、 $p_1^{0.5}$ と $p_Ap_H^{-1.5}$ の変化にともなう y の変化量の傾きについて 325℃の方が大きい傾向が見られた。このことは H_2 の分圧変化に対する影響が 325℃では顕著に表れることを示していると考えられる。また、 $p_Ap_H^{-1.5}$ に対するプロットについては、325℃の場合、 $p_Ap_H^{-1.5}$ の増加に対して y が直線的に減少する傾向が見られた。325℃では、 NH_3 生成量も少なく NH_3 分圧による影響が顕著に表れないために H_2 分圧の影響が顕著に見られたのに対して、400℃では、 NH_3 生成量が多いだけでなく、 H_2 分圧が大きくても阻害効果が小さいことを示していると考えられた。そこで、 H_2 による阻害効果が小さいのは、前項で述べたように Ru/Cs/Mg0 における H_2 -TPD で示した生成 NH_3 が H_2 脱離を促進することによる空きサイトの増加が 1 つの理由であると考えられた。

Ru/Cs/MgO の活性試験データの解析結果と比較検討することで、図 10 および図 11 左中の 4 MPaG 以上の高圧領域に見られた非線形挙動は、Ru/CeO₂上の反応では単に NH₃生成過程を速度式に考慮するだけでは足りず、他の触媒表面上のダイナミクスも考慮すべきであることを示唆していると考えられた。例えば、頻度因子は通常活性サイト数と相関があるものと考えることで、図 10 より高圧領域下における活性サイト数の増加の可能性を前述の速度論解析手法を用いて検討した。

既往の研究^[3]において、Fe 系触媒であっても助触媒の種類によっては式 5 の適用性が低く、NHx 基の吸着を仮定したモデルや表面反応を反応律速段階と仮定したモデルの適用性が高いという知見が報告されている。そこで、NH3生成過程において中間体である NHx 種の寄与が大きくなり、活性サイト数の増加は見かけ上、表面中間体種の寄与によるものと仮定することで、前述の Temkin 式モデルとは異なる形式の LH 型反応速度式を採用し、活性マッピングデータの解析を実施した。本解析においては、 N_2 三重結合エネルギーは 947~kJ/mo1 であり、触媒作用による活性化エネルギー低減がなされても非常に大きなエネルギーが必要であることから、見かけの速度論パラメータが変化しても NH_3 合成における律速段階は N_2 解離と考えた。一方、表面中間体種の NH_3 生成速度への寄与を仮定することで、被覆率の収支式は $\theta_{H}+\theta_{NHX}+\theta_a=1$ とした。例えば、NHx 種を吸着 NH_2 として LH 機構モデルに基づく反応速度式を導出すると、式 4 とは分母が異なる式 6 が得られる。

$$r = \frac{k_1 [p_N - p_A^2 / (K_p^2 p_H^3)]}{[1 + (K_H p_H)^{0.5} + K_a' p_A p_H^{-0.5}]^2}$$

前述同様、式 6 を変形した式 7 を用いて、反応温度 400℃における Ru/CeO₂ の活性試験データを解析した結果の一例を**図 13** に示す。

$$\left[\frac{p_N - p_A^2 / \left(K_p^2 p_H^3\right)}{r}\right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{k_1}} + \sqrt{\frac{K_H}{k_1}} p_H^{0.5} + \left(\frac{K_a'}{\sqrt{k_1}}\right) p_A p_H^{-0.5}$$
 \Rightarrow 7

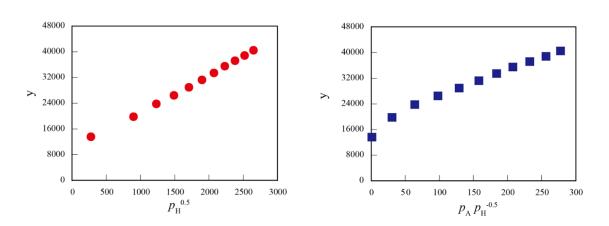


図 13. 表面 NHx 種が NH₃ 合成に関与するモデルを用いた Ru/CeO₂ の 活性試験データ解析プロット

図 12 と比較して、 $p_{APH}^{-0.5}$ に対する y の変化に増加かつ線形性の傾向が見られたことから、中間体 NH_2 種の表面の占有率を考慮するモデルが活性測定結果の解釈には合致することが示唆された。

以上の速度論解析の結果から、Ru/CeO₂を用いた NH₃ 合成反応器開発を効率よく行うためのプロセス方程式の構築おいては、生成 NH₃ および中間体である表面 NHx 種が NH₃ 合成にも関与するモデルを検討する必要があるという有用な知見が得られた。また、高圧領域下でさらに高活性な Ru 系触媒の探索・開発については、今後、高圧条件下でキャラクタリゼーションによる、前述の活性サイト増加の仮説検証が必要であると考えられる。

 Ru/CeO_2 の改良に資するために、 Ru/CeO_2 の物性について検討を行った。比表面積の異なる CeO_2 を用いて 9 種の Ru 前駆体で Ru を担持し、常圧でアンモニア合成活性試験を行った。その結果、Ru (acac) $_3$ が どの CeO_2 を用いても比較的高い活性を示すことを除いて、序列が一致することはなく、全く規則性が見いだせなかった。また、比表面積が近い CeO_2 を用いた場合でも序列は異なった。言い換えれば、使用する CeO_2 と Ru 前駆体の組み合わせは一元的には言えず、 Ru/CeO_2 は用いる材料に応じて詳細に最適化をする必要がある。

触媒の最適化は必要であるが、高活性なアンモニア合成触媒に共通の物性があると考え、COパルス吸着を行った(図14)。前処理還元温度を変えてCOパルスを行った場合、CO吸着量が全く異なり、高温

還元した場合に Ru 担持量から推算される理論 CO 吸着量の 2 倍以上の吸着量が得られた。これは CeO₂ への CO 吸着によるものと考えられ、一般に金属と担体の相互作用の強さを示すスピルオーバー現象と捉えられているものと考えられる。ここで採用した高温還元条件は、活性試験の前処理と同じ温度であり、反応中に出現する触媒表面は、前処理によって Ru-CeO₂ 相互作用が強められた表面であることが示唆された。そこで、各種 Ru 前駆体を用いて CeO₂ に担持した触媒について CO パルス吸着測定を行い、CO 吸着量/Ru 比と常圧での 350°C での NH₃ 生成速度とのプロットを取った(図 15)。Ru 前駆体として Ru (dpm) 3 と Ru₃ (CO) $_{12}$ を除いて、Ru 前駆体を変えた場合の CO/Ru 比が高くなり相互作用が強い状態が得られる Ru 前駆体を用いた方が高いアンモニア合成性能を示すことが分かった。反応条件と同じ表面状態を得られた状況で Ru と CeO₂ の相互作用の強さがアンモニア合成活性に必要な因子であることが示唆された。

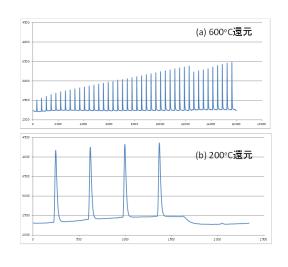


図 14. 1wt% Ru/CeO₂ における CO パルス 吸着プロファイルの前処理条件の影響

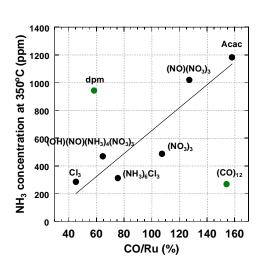


図 15. 1wt% Ru/CeO₂ おける CO パルス 吸着量と NH₃ 生成量の相関

3-1-2. 炭素担体を利用した触媒の開発と評価

従来の炭素担体 Ru 触媒はアンモニア合成と同時に Ru 上で解離した水素と担体である炭素がメタン化することで、触媒が減耗することが課題であった。一方、メタン化を抑制するために不活性気流下で炭素材料を高温熱処理することにより、炭素材料を黒鉛化し、メタン化を抑制できることが報告されている。しかし、炭素担体の黒鉛化に伴い細孔(特にミクロ孔)が閉塞し、Ru ナノ粒子の分散が阻害される。そこで、高温熱処理後も高比表面積を維持したメソポーラスカーボン(MPC)を担体とする Ru 触媒を調製し、触媒の評価、活性試験、メタン化特性について検討した。

3-1-2-1. 熱処理メソポーラスカーボンの細孔特性

炭素担体として、東洋炭素社製メソポーラスカーボン(製品名: CNove1*)について、1500、1800、2100℃で熱処理した MPC を用いた。また、比較として大阪ガスケミカル社製の活性炭(製品名: HG15-119)を用いた。活性炭は表面官能基を除去するために、予め水素気流下 500℃で 3 時間加熱したものを使用した。各炭素材料を MPC-1500、MPC-1800、MPC-2100、AC と表記する。**図 16** に各炭素材料の 77K における窒素

吸着等温線を示す。MPC の等温線では吸着側と脱離側の吸着量が一致しない大きなヒステリシスループを確認できる。この結果は MPC が細孔径 2-50nm のメソ孔を多量に有することを示している。メソ孔は、物質の拡散においても重要な役割を果たすことから、高 SV 条件においてより高い活性が発現することが期待できる。一方、AC の等温線はヒステリシスループがほぼ見られず、主に細孔径が 2nm 以下のミクロ孔を有することがわかる。また、窒素吸着等温線の解析により得られた各炭素材料の細孔構造パラメータを表3に示す。加熱温度の上昇に伴い、MPC の比表面積および細孔容量が減少していることが確認できる。この結果は高温加熱により、炭素材料の結晶性が向上に伴い細孔が閉塞したためである。また、各 MPC のメソ孔容量が全細孔容量の8割以上を占めることからも主にメソ孔を有していることを確認できる。

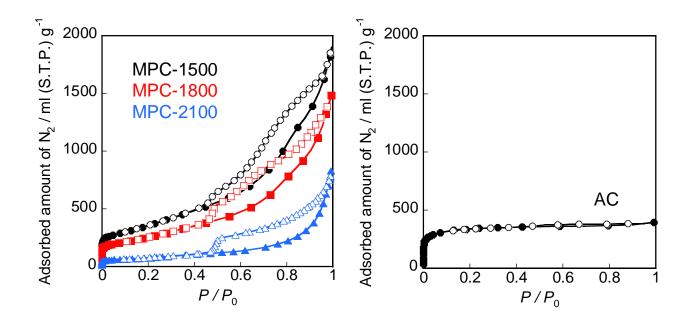


図 16. 窒素吸着等温線(77 K)

表3. 各炭素材料の細孔構造パラメータ

炭素材料	BET 比表面積	全細孔容量	ミクロ孔容量	メソ孔容量
火条竹杆	/ $\mathrm{m}^2~\mathrm{g}^{ ext{-}1}$	/ $ml\ g^{ ext{-}1}$	$/ \ ml \ g^{-1}$	/ ml g ⁻¹
MPC-1500	1180	2.94	0.55	2.39
MPC-1800	930	2.29	0.37	1.92
MPC-2100	270	1.28	0.11	1.17
AC	1260	0.62	0.51	0.11

3-1-2-2. 炭素材料担体 Ru 触媒の調製

Ru 担持は、ニトロシル硝酸ルテニウム (Ru (NO) (NO₃)₃)溶液 (水:エタノール = 1:1) に各炭素担体を分散させる含浸法を用いて行った。Ru 担持量は担体の重量に対し 10wt%とし、担持後、窒素雰囲気下で400%で焼成した。さらに助触媒となる Cs の前駆体として炭酸セシウム (Cs₂CO₃)を使用し、Cs₂CO₃溶液にRu 担持後の担体を分散させ、担持した Ru に対して、モル比 (Cs_{mo1}/Ru_{mo1})が 2.5 となるように担持した。以降、金属を担持した試料を Cs-Ru/炭素材料担体と表記する (例えば MPC-1500 に Cs および Ru を担持した触媒の場合、Cs-Ru/MPC-1500 と表記する)。

調製した触媒の活性評価は固定床流通反応装置で行った。調製した触媒を石英反応管に充填し、活性化処理として水素気流下 450 $^{\circ}$ $^{\circ}$

3-1-2-3. Ru 担持状態の検討

図17 に Ru および Cs を担持した各触媒の XRD パターンを示す。各触媒で確認できる 2θ =26° および 44° 付近の回折ピークは炭素の積層構造に起因する。特に MPC の熱処理温度が高くなるにつれ、 2θ =26° のピーク強度が増加し、より鋭くなっていることから、高温熱処理により炭素の積層構造が発達していることを示している。また、Cs-Ru/MPC-2100 触媒の回折パターンにのみ RuO₂ に帰属されるピークが確認できる。この結果は表 3 に示すように MPC-2100 の比表面積が他の炭素材料に比べ小さいために Ru の分散が阻害され、他の触媒に比べ粒子サイズが増加したためだと考えられる。

Ru の粒子サイズを確認するために TEM 観察を行った結果を**図 18** に示す。Cs-Ru/AC、Cs-Ru/MPC-1500、Cs-Ru/MPC-1800 の Ru 粒子サイズはそれぞれ 1.6±0.4、1.9±0.6、2.1±0.4nm であり、それぞれ 2nm 前後のナノ粒子が分散しているのに対し、Cs-Ru/MPC-2100 では 3.2±0.8nm と他の触媒よりも粒子サイズが大きい。この結果は XRD の結果と一致する。

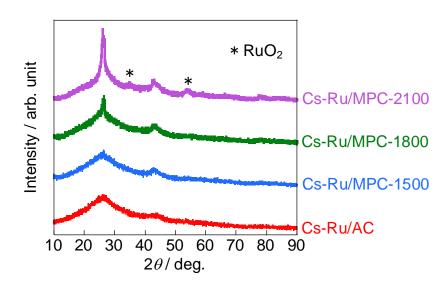


図 17. 各触媒の XRD パターン

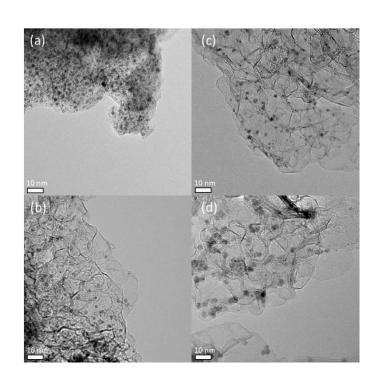


図 18. (a) Cs-Ru/AC、(b) Cs-Ru/MPC-1500、(c) Cs-Ru/MPC-1800、(d) Cs-Ru/MPC-2100 の TEM 画像

3-1-2-4. アンモニア合成

図 19 に各触媒の反応温度に対するアンモニア合成活性の変化を示す。反応は温度 280-450℃、圧力 0.99MPa、 H_2/N_2 比=3、 $SV=9,000h^{-1}$ の条件で行った。比較として Ru のみ担持した MPC-1800 (Ru/MPC-1800) および Cs のみ担持した MPC-1800 (Cs/MPC-1800) の活性試験の結果も示す。 Ru/MPC-1800 触媒では 450 程度からアンモニアの合成を確認でき、510 ℃で最大活性を示すのに対し、Cs/MPC-1800 ℃ではどの温度でも活性を示さなかった。一方、Ru および Cs を担持した触媒は低温 (360-410 ℃) で最大活性を示した。この結果から Ru が活性点となり Cs から Ru への電子供与により N=N 結合の解離を促進していることが示唆される。また、AC を担体とする触媒に比べ、MPC を担体とする触媒がさらに低温で高い活性を発現し、Cs-Ru/MPC-1800 触媒が最も高い活性を示すことがわかった。

MPC 担体と AC 担体触媒の活性の違いについて検討するため、アンモニア合成前後の触媒の TEM 観察を行った。図 20 にアンモニア合成前後の各触媒の TEM 画像を示す。MPC を担体とする触媒では Ru 粒子サイズの変化は確認できないのに対し、Cs-Ru/AC では $10\,\mathrm{nm}$ 以上の大きなナノ粒子が確認できる。また、アンモニア合成後の各触媒の XRD パターン(図 21) から、Cs-Ru/AC の回折パターンにのみ Ru (0) に帰属される鋭いピークが確認でき、アンモニア合成後の Ru 粒子サイズが著しく増加していることが明らかになった。さらに表 4 に TEM 観察と CO 吸着により算出した Ru 粒子サイズを示す。CO 吸着では前処理として水素気流下で $450\,\mathrm{^{\circ}C}$ -2 時間活性化処理を行った。MPC 担体触媒では各手法で決定した粒子サイズがほぼ一致しているのに対し、Cs-Ru/AC では CO 吸着により算出した粒子サイズが大きいことがわかった。以上の結果から水素による活性化過程で AC 担体上の Ru ナノ粒子がシンタリングしていることが示唆さ

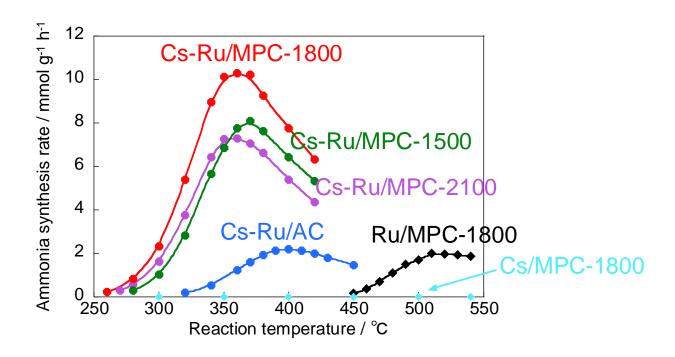


図 19. 各触媒の反応温度に対する活性変化

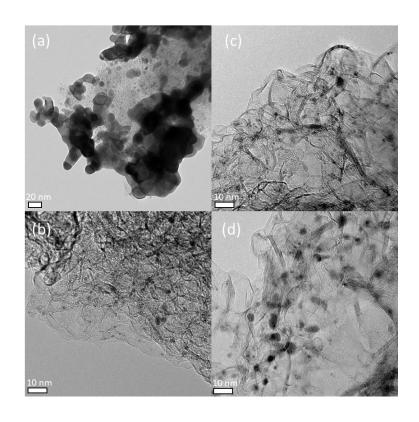


図 20. アンモニア合成後の(a) Cs-Ru/AC、(b) Cs-Ru/MPC-1500、(c) Cs-Ru/MPC-1800、(d) Cs-Ru/MPC-2100の TEM 画像

れる。担体のメタン化に伴い Ru がシンタリングすることが報告されている^[4]。そこで水素還元中のメタンの生成挙動を、TPD 測定を用いて調査した。**図 22** に示すように、Cs-Ru/MPC-1500 では約 400℃からメタンを生成するのに対し、Cs/Ru/AC では<300 ℃の低温領域からメタンの生成が確認された。以上の結果から、MPC 担体触媒は AC に比べ、メタン生成量が少なく、活性化後でさえ小さな Ru ナノ粒子が存在するため、低温で高い活性が発現することが示唆される。

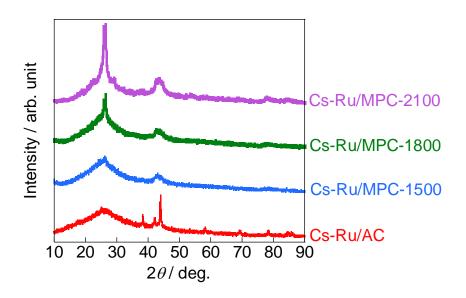


図 21. アンモニア合成後の各触媒の XRD パターン

表4. 各触媒の活性および Ru 粒子サイズ

Kirth Helds	最大活性	Ru 粒子サイズ / nm		Cs 濃度
触媒 	/ mmol $g^{-1} h^{-1}$	TEM	CO 吸着	/ µmol m ⁻²
Cs-Ru/MPC-1500	8.1 (370 °C)	1.9 ± 0.6	2.5	2.2
Cs-Ru/MPC-1800	10.2 (360 °C)	2.1 ± 0.4	2.4	3.5
Cs-Ru/MPC-2100	7.3 (360 °C)	3.2 ± 0.8	3.7	13
Cs-Ru/AC	2.2 (400 °C)	1.6 ± 0.4	5.8	3.0

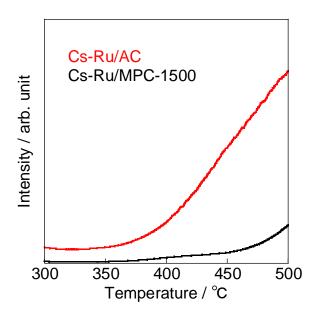


図 22. 水素気流下での Cs-Ru/MPC-1500 および Cs-Ru/AC の 300-500 ℃における TPD プロファイル (m/Z=15)

一方で、Cs-Ru/MPC-1800 触媒が他の MPC 担体触媒に比べ高い活性を示す要因については、不明な点が多い。可能性として、 \mathbf{a} に示すように Cs-Ru/MPC-2100 触媒の Ru ナノ粒子サイズは他の MPC 担体触媒に比べ大きく、活性サイト数が少ないために活性が低いことが考えられる。また、Cs-Ru/MPC-1500 触媒の Ru 粒子サイズは Cs-Ru/MPC-1800 触媒でほぼ同じであるが、単位面積当たりの Cs 量は他の触媒に比べ小さいことから、Cs から Ru への電子供与性が他の触媒に比べ小さいことが、活性低下の要因である可能性がある。すなわち、アンモニア合成に適した Ru 粒子サイズや Cs-Ru 相互作用の存在が示唆される。MPC 担体の違いによる活性の違いについては今後 in situ DRIFT や in situ XAFS 測定を用いて検討する必要がある。

3-2. アンモニア合成の実証試験

実証試験装置の建設を、日揮株式会社の協力の下、平成27年度~平成29年度にかけて行った。 各年度で行った作業概要は、以下のとおりである。

平成27年度 プロセス基本設計ならびに長納期物品調達

平成28年度 プロセス詳細および長納期物品設計ならびに機器物品調達

平成29年度 長納期物品調達ならびに実証試験装置建設

平成28年度内に設計が終了し、平成29年3月に高圧ガス保安法に従った建設許可を受理、実証試験装置建設を着工した。本実証設備は第一種高圧ガス製造設備とユーティリティ設備に分かれており、高圧ガス製造設備部分は同SIP-エネルギーキャリア事業で進められているアンモニアガスタービン設備に隣接して建設、ユーティリティ設備は高圧ガス製造設備から道を挟んだ反対側に設置した。



図 23. 実証試験装置設置前

平成30年1月に、第一種高圧ガス製造設備完成検査に合格し、高圧アンモニア合成実証実験を開始した。しばらくの試験運転の後、平成30年3月に液体アンモニアの初留を得た。



図 24. 実証試験装置完成検査審査後

平成30年3月から、Ru/CeO₂触媒を充填し、アンモニア合成運転を行った。その後、8月に福島再生可能エネルギー研究所の太陽光発電電力から製造したCO₂フリー水素を原料としたアンモニア製造に成功した。製造したアンモニアは、アンモニアガスタービン燃料として用いて48kWの発電に成功した。これら一連の再エネ水素製造・貯蔵・発電をアンモニアで行ったのは世界初である。

11月より Ru/Cs/C 触媒による実証実験を行った。また、これらの実証実験の合間に避雷針設置等の安全装置の追加設置工事を行った(図 25)。上記の実証試験中に装置に重大な故障や問題は起こらず、順調に実証試験を進めることができた。



図 25. 実証試験装置避雷針設置後

3-3. アンモニアを中心としたエネルギーキャリアの実用化調査

水素は様々な一次エネルギーから製造でき、その製造段階で CCS 技術や再生可能エネルギー技術を活用することで「カーボンフリー」なエネルギーキャリアとして位置付けることができる。2017 年 12 月に策定した水素基本戦略^[5]では、国際的な水素サプライチェーンの実現のために、液化水素 (LH) だけでなく、メチルシクロヘキサン (MCH)、アンモニア (NH₃) やメタンなどの、水素の貯蔵・輸送の低コスト化に寄与するエネルギーキャリアの活用可能性について言及されている。また 2018 年 7 月に閣議決定された第 5 次エネルギー基本計画^[6]では、安価な海外資源を利用するために、効率的な水素の輸送・貯蔵を可能とする水素エネルギーキャリア技術開発の必要性が盛り込まれた。この水素エネルギーキャリアを利用するためには、様々な一次エネルギーから水素エネルギーキャリアを製造し、エネルギー変換や貯蔵・輸送を経て最終的に利用されるまでのサプライチェーンを構築する必要がある。このサプライチェーン全体にはエネルギーやその他の資源が投入されるため、ライフサイクルアセスメント (LCA)の観点からはサプライチェーンを捉えると、水素エネルギーキャリアの利用は環境排出物の排出を伴うことになる。従って、水素エネルギーキャリア利用による低炭素化を目指すためには、低炭素サプライチェーンの構築が必要不可欠である。

産総研安全科学研究部門では、水素エネルギーキャリアのサプライチェーンの低炭素化に向けた研究開発上の課題を抽出するために、文献調査によって収集したサプライチェーンに含まれるそれぞれのプロセスデータと、弊部門で開発を行っている LCA データベース IDEA (Inventory Database for Environmental Analysis) [7]を用いて、水素エネルギーキャリアのライフサイクル評価を行ってきている。水素エネルギーキャリアが利用可能な分野のうち、発電分野は将来的に低炭素化を推進することが求められているばかりでなく、水素エネルギーキャリア需要を飛躍的に増加させる可能性があり、それらに対応するための大規模な水素サプライチェーンが構築されることによってコストが低下することにも期待されている。そこで本分析では各種水素エネルギーキャリアを用いた発電技術に着目し、それらのライフサイクル全体からの CO_2 排出量を既存の発電技術と比較することによって、発電部門で水素エネルギーキャリアを利用することによる低炭素化の可能性を検討する。まず3-3-1では NH₃ 発電を対象として、その運用(エネルギー・物質フロー)と設備(プラント建設やインフラ整備)に伴うライフサイクル CO_2 排出量を算出した。次に3-3-2では、各種水素エネルギーキャリアを用いた発電技術の運用に伴うライフサイクル CO_2 排出量を算出した。3-3-3では、石炭火力発電の低炭素化に向けて、既に商用化されているバイオマス混焼発電と NH₃ 発電に対する環境特性を把握するため、NH₃ 発電およびバイオマス混焼発電の運用に伴うライフサイクル CO_2 排出量を評価した。

3-3-1. NH₃発電のライフサイクル CO_2 排出量

3-3-1-1. 分析の前提条件

- 評価範囲は、発電および燃料サプライチェーンの運用と設備とした。
- ・ 表 5 に示すように、本分析では石炭火力への NH₃ 混焼発電および、NH₃ 専焼発電を対象とした。また 比較対象として、石炭専焼発電と二酸化炭素回収貯留 (CCS) 付き石炭専焼発電を選択した。
- NH₃は、天然ガス (NG-1: CCS なし、NG-2: 原料由来の CO₂ 全量と、補助ボイラー・改質器煙道ガスからの CO₂の 90%を CCS で回収、生産規模はいずれも 1850[t-NH₃/day]) [8] および、太陽光発電 (PV)、
 蓄熱槽付き集光型太陽熱発電 (CSP) を用いた再エネ水電解水素 (生産規模はいずれも 460[t-

NH₃/day]) ^[9]を原料として製造することを想定した。天然ガスからの NH₃ 製造のインベントリには 想定したプロセスに対するプロセスシミュレータの結果を、また再エネからの NH₃ 製造のインベントリには、別途実施したコスト分析^[9]の前提条件を用いた。PV・CSP のインベントリには、それぞれ文献^{[10], [11]}の値を用いた。

- ・ 製造した NH₃ はプラントに隣接する施設で貯蔵された後、タンカーで日本まで輸送される。荷揚げされたアンモニアは貯蔵された後、パイプラインで 50km 国内輸送して発電所で再ガス化され、発電用燃料として用いられる。したがって、揚地貯蔵、国内輸送に必要な電力は系統から供給するが、再ガス化用電力は分析対象とする発電所から供給されるものと考えた。
- ・ 石炭サプライチェーンおよび発電所への入力データには、文献^[10]を用いた。
- ・ 石炭火力における発電後 CCS への入力データには、文献 $^{[12]}$ を用いた。また NH_3 製造プロセスでの CCS (NG-2) には CO_2 分離回収が不要であるため、入力データとして文献 $^{[12]}$ の CO_2 パイプライン輸送、 CO_2 貯留のみを考慮した。
- ・ 水素サプライチェーンを構成するプロセスiへの投入物jの投入量を $x_{i,j}$ 、投入物jの CO_2 排出原単位を e_i とすると、サプライチェーンからの CO_2 排出量Eは次式で求めることができる。

$$E = \sum_{i,j} (x_{i,j} \times e_j)$$
 $\sharp 8$

本分析で用いる IDEA の地理的有効範囲は日本であるため、国内プロセスへの投入物の e_j は IDEA の値をそのまま用いることができる。しかし、海外における e_j を得ることができなかったため、海外プロセスへの投入物については、投入物jが非エネルギーの場合は日本国内への投入と同じ IDEA の値を、投入物jが電力の場合は IEA 統計 $^{[13]}$ の発電部門における化石燃料燃焼起因の CO_2 を、投入物jが燃料の場合はその燃料の直接 CO_2 排出係数を用いた。

・ NH_3 サプライチェーンの設備に伴う CO_2 排出量は、コスト分析の結果 $^{[9]}$ をデフレータで調整した上で、 2011 年産業連関表による CO_2 原単位 $^{[14]}$ を乗じて算出した。

	NH3混焼	NH3専焼	石炭専焼
NH3混焼率 (HHV基準)	20%		
容量 [MW]	1,000	1,000	1,000
設備利用率	70%	70%	70%
発電効率 (HHV)	39.6%	53%	39.6%
所内率	5.06%	2.08%	5.06% (CCS付36.9%)
発電CCS			CO2回収/液化・ 船舶輸送・ 貯留層圧入

表5. 発電所の前提条件

3-3-1-2. 分析結果

図 26 に、 NH_3 サプライチェーン (天然ガス・再エネからの NH_3 から、発電所手前で再ガス化するまで) からの CO_2 排出量を示す。NG-1 に対する削減率は、NG-2、PV、CSP でそれぞれ 83%、36%、48%である。

NG-2 で、CCS の運用・設備に伴う排出量の寄与はほとんどないことがわかる。PV および CSP で、「再エネ→NH₃製造(運用)」の値が最も大きい。これは、再エネ水素からの NH₃合成プロセスで、原料ガスの反応器前圧縮機および、製造された NH₃を冷却する冷凍機の圧縮機動力源として天然ガスの投入が必要なためである。一方で、全体に対する設備分の寄与は、NG-1 は 2%、NG-2 は 13%に対し、PV は 44%、CSP は 33%と、再エネ起源のサプライチェーンで設備分の寄与が高い。これは、再エネ設備からの排出量が多いことに加え、PV については日照がある時間内に必要な水電解水素を作るための大型水電解装置と、その水素を貯蔵するためのタンクが必要になるためである。

また**図 27** に、 NH_3 混焼・専焼発電からの CO_2 排出量と、石炭専焼・CCS 付き石炭専焼発電からの排出量を示す。石炭専焼発電に対する NH_3 混焼発電の削減率は、NG-1 は 2%、NG-2 は 17%、PV は 8%、CSP は 10% であるのに対し、 NH_3 専焼発電ではそれぞれ 35%、89%、58%、66%となる。

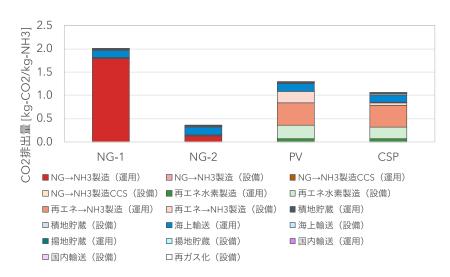


図 26. NH₃ サプライチェーンからの CO₂ 排出量

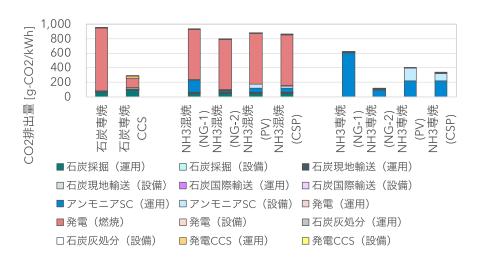


図 27. NH₃ 発電・石炭専焼発電からの CO₂ 排出量

3-3-2. 水素エネルギーキャリアを用いた発電技術のライフサイクル CO_2 排出量 3-3-2-1. 分析の前提条件

- ・ 評価範囲は、発電および燃料サプライチェーンの運用とした。
- ・ 分析対象とする水素エネルギーキャリアは、LH、MCH、NH₃とした。また比較対象とする既存発電用 燃料として、石炭、LNG を選択した。いずれの水素エネルギーキャリア・化石燃料も、すべて海外 から輸入するものとした。
- ・ 表6に水素エネルギーキャリアおよび化石燃料の前提条件を示した。LH、MCH サプライチェーンを 構成するプロセスへの投入インベントリデータは、すべて文献調査によって収集した。
- ・ NH_3 は、3-3-2で設定した NH_3 サプライチェーンの条件を用いる。
- ・ LH および MCH で輸入した水素は、水素専焼発電に用いる。また NH3 は、化石燃料への混焼および、NH3 専焼発電を想定する。表7に発電所の前提条件を示した。NH3 混焼発電および既存火力発電については、発電後の CO2 に対する CCS 技術(国内 CCS)の適用を考慮した。
- ・ 3-3-2 と同様に、 CO_2 排出量は式8によって算出した。
- ・ 本分析では、水素エネルギーキャリアの運用のみに着目したが、再エネ水素起源の水素エネルギーキャリアについては、再エネ発電施設は再エネ水素専用に新たに整備するものと考え、文献^[10]で想定されている再エネ発電設備の構成素材製造、建設、輸送に伴う CO₂ も考慮した。表8に、式(1)を用いて算出した、それぞれの水素製造国における再エネ電力の CO₂ 排出原単位を示した。ここで、設備の耐用年数は30年間、設備利用率は風力発電35%、太陽光発電20%とした。
- ・ LHと MCH を日本で荷揚げした後のプロセス (LH、MCH、トルエンの貯蔵および MCH の脱水素) は、 すべて水素発電所の敷地内に配置され、必要となる電力は発電所の所内率を高めることによって水 素発電から供給されるものとした。

表 6. 水素エネルギーキャリア・化石燃料の前提条件

	輸入国	水素源・原料	CCSオプション
	オーストラリア (AUS) 日本まで片道10,000km	再エネ水電解 (風力・太陽光)	
LH MCH	ノルウェー (NOR) 日本まで片道20,000km	再エネ水電解 (風力)	
	アラブ首長国連邦 (UAE) 日本まで片道12,000km	再エネ水電解 (太陽光)	
NH3	アラブ首長国連邦 (UAE) 日本まで片道12,000km	天然ガス	プロセスCCS: CO2パイプライン輸送・ 貯留層圧入
	日本& C 7 恒 12,000 K III	再エネ水電解 (太陽光・太陽熱)	
石炭	日本の2016年度実績値		発電CCS:
LNG	日本の2016年度実績値		CO2回収/液化・船舶輸送・ 貯留層圧入

表 7. 発電所の前提条件

	水素発電	石炭火力	LNG火力	NH3発電	石炭火力	LNG火力
	H2専焼	NH3混焼	NH3混焼	NH3専焼	石炭専焼	LNG専焼
NH3混焼率		20%	20%			
容量[MW] ^[10]	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
設備利用率[10]	70%	70%	70%	70%	70%	70%
発電効率 ^[10] (HHV)	51.3% [15]	39.6%	53%	53%	39.6%	53%
所内率 ^[10] (括弧内は国内 CCS付の場合 ^[12])	2.08%	5.06% (36.9%)	2.08% (12.4%)	2.08%	5.06% (36.9%)	2.08% (12.4%)
国内CCS オプション ^[12]	なし	CO2回収/液化・ 船舶輸送・貯留層圧入		なし	CO2回収 船舶輸送・	

表 8. 海外再エネ発電の CO₂ 排出原単位

水素エネキャリ	[g-CO2/kWh]	AUS	NOR	UAE
LH / MCH	陸上風力40MW ^[10]	12.1	12.2	
LH / MCH / NH3	太陽光10MW [10]	39.2		39.2

3-3-2-2. 分析結果

図28、図29に、LHおよびMCHを水素エネルギーキャリアとした、輸入水素発電のライフサイクルCO2排出量を示す。図中で、Base は海外プロセスに投入される電力を系統電力としたケース、LC は海外プロセスに投入される電力を再エネ水素製造と同じ再エネ電力を利用して低炭素化を図ったケースの結果を示す。LH サプライチェーンでは水素液化に大量の電力が必要となるため、系統電力のCO2排出原単位が高いオーストラリア、UAE での系統電力を再エネ電力に代替することによる CO2削減効果が大きいことがわかる。一方で、MCH サプライチェーンでは海外プロセスへの電力投入が少ないが、脱水素プロセスからの CO2排出量の寄与が高いことがわかる。その原因としては、MCH からの脱水素反応に大量の熱が必要であること、また想定しているプロセスへの電力投入量が大きいことが挙げられる。脱水素反応に必要な熱量は3.1MJ/Nm³-H2であり、これは水素そのものの発熱量の35%にも相当する。そのため、低炭素化を図るためにわざわざ輸入してきた水素の燃焼によって熱を得ることは考えにくく、また発電所ではそもそも廃熱が余るような設計を行わないため、近傍に余剰排熱があるようなプラントがない限りは燃料の燃焼によって必要熱量を得る必要があると考えられる。図29では脱水素用熱源をC重油の燃焼によって得るものとしているが、これを仮に都市ガスの燃焼に代替すると、脱水素プロセスからのCO2排出量は21%削減される。また、脱水素プロセスへの電力投入によって所内率が低下する効果も大きいため、水素精製や昇圧用電力の省エネ化も重要になると考えられる。

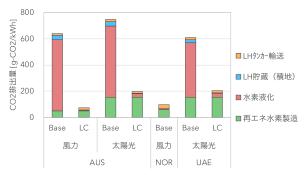




図28. LHを用いた水素発電のCO2排出量

図29. MCHを用いた水素発電のCO2排出量

また図 30 に、 NH_3 サプライチェーンからの CO_2 排出量を示した。図 30 は、図 26 から設備分の排出量を除いたものであり(再エネ水素製造除く)、NG-2、PV、CSP の NG-1 に対する削減率はそれぞれ 85%、49%、52%である。また図 31 に、 NH_3 発電のライフサイクル CO_2 排出量を示した。図 30 で、 NH_3 サプライチェーンの CO_2 排出量は運用のみを考慮すると PV と CSP で大差がないため、図 31 では PV 起源 NH_3 を石炭・LNG に混焼した結果のみ示した。石炭および LNG に対して NH_3 を 20% 混焼することによりライフサイクル CO_2 排出量は削減できることが確認できるが、 NH_3 専焼による大幅な CO_2 削減を求める場合には、海外 CCS の適用が必須となることがわかる。

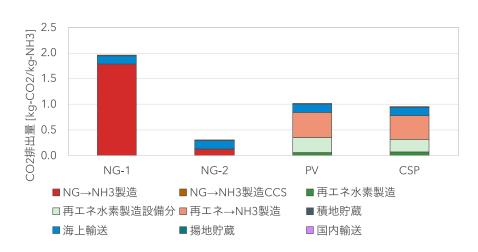


図 30. NH₃ サプライチェーンの CO₂ 排出量(運用のみ)

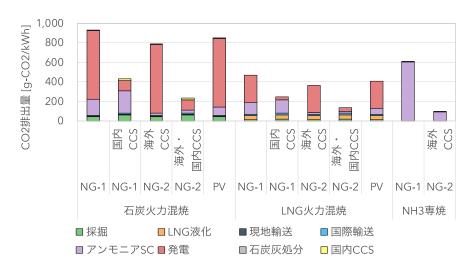


図 31. NH₃ 混焼・専焼発電の CO₂ 排出量

さらに図32 に、LH、MCHによる水素専焼発電、NH3 混焼・専焼発電と、既存火力のライフサイクル CO_2 排出量の比較を示す。図中の LH と MCH の結果は、海外プロセスへの電力投入を再エネ水素製造と同じ再エネ電力を用いた LC ケースの結果であり、また水素専焼発電の結果のエラーバーは、文献調査によって得られたプロセスデータの違いによる不確実性を、平均値に対する最大値・最小値の幅で示したものである。海外再エネ水素を用いた水素専焼発電は、石炭火力よりは低炭素になるが、LNG 火力および国内 CCS 付き石炭火力に対しては選択する水素エネルギーキャリアおよびサプライチェーンによって結果が変わることがわかる。一方で、NH3 混焼・専焼発電は石炭火力よりは低炭素になるが、天然ガス起源の NH_3 は、NG-2 で海外 CCS と組み合わせないと、LNG 火力より排出量が大きくなる可能性がある。一方で、天然ガス起源等の排出量となる可能性があることがわかる。

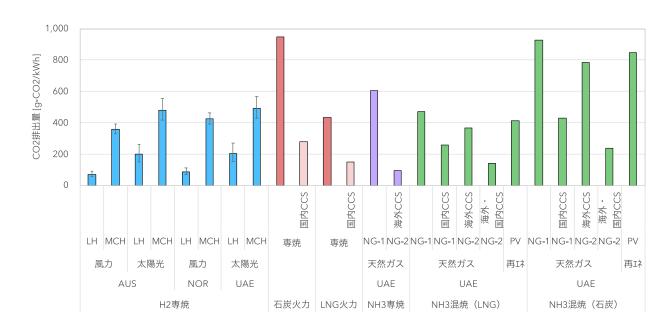


図32. 分析対象とした発電技術からのライフサイクルCO2排出量

3-3-3. NH₃ 発電およびバイオマス混焼発電のライフサイクル CO_2 排出量 3-3-3-1. 分析の前提条件

- ・ 評価範囲は、発電および燃料サプライチェーンの運用とした。
- ・ 評価にあたる前提条件は、一般財団法人石炭エネルギーセンターが担当している「石炭火力へのアンモニア混焼とバイオマス混焼の比較調査」に準じて設定した。
- ・ バイオマスおよび NH₃ は、石炭火力に HHV 基準でともに 20%混焼するものとした。発電所の前提条件は文献^[10]に基づき、容量 1,000MW、設備利用率 70%、発電効率 (HHV) 39.6%、所内率 2.08%とした。これらは石炭専焼、バイオマス混焼、NH₃ 混焼に共通である。
- ・ バイオマスはカナダから(片道輸送距離 7,600km)、 NH_3 はカタールから(片道輸送距離 12,000km、原料は天然ガス)、石炭はオーストラリアから(片道輸送距離 7,333km $^{[10]}$)輸入するものとした。
- ・ バイオマスは、カナダで伐採した原料を現地プラントまで輸送して TOP (Torrefied pellet、半炭 化ペレット)を製造し、積出港まで鉄道輸送した後に船舶で日本まで輸送するものとした。
- ・ バイオマス原料伐採・粉砕、現地プラントまでのトラック輸送、TOP 製造に必要となる原料・エネルギー投入量は、文献 [16],[17]の値を用いた。3-3-2と同様に、これらの投入量から CO₂排出量は式8によって算出した。

3-3-3-2. 分析結果

図33 に、石炭専焼、バイオマス混焼および、NHa 混焼発電からのライフサイクル CO2 排出量を示す。NHa は、3-3-2で設定した NG-1 (CCS なし)、NG-2 (CCS あり)の両プロセスを引用しているが、ここでは、本節の条件設定に合わせて算出し直しているため、石炭専焼、NHa 混焼発電からの排出量は図27に示した結果とは異なることに留意されたい。石炭専焼に対する削減率は、バイオマス混焼 14%、NHa (NG-1) 混焼 2%、NHa (NG-2) 混焼 17%であり、バイオマス混焼は製造プロセスで CCS を組み合わせない NHa 製造プロセス (NG-1) に対しては CO2 排出量での優位性があるが、CCS を組み合わせた NHa 製造プロセス (NG-2) と比べると若干 CO2 排出量は増える。図 34 に、TOP サプライチェーンの CO2 排出量内訳を示した。TOP 製造プロセスが排出量全体の 68%を占めており、このうちチップの乾燥と半炭化に投入される天然ガスに起因する排出量が 62%に相当する。バイオマス混焼発電は、今後の半炭化プロセスの最適化や低炭素ユーティリティの選択によって CO2 排出量をより削減できる見込みはあるが、本分析ではアンモニア混焼発電は CCS を適用することによって、ライフサイクル CO2 排出量の観点でバイオマス混焼発電と同等となる試算となった。一方で、本分析ではバイオマス資源は持続可能な森林からの原料調達を前提として、育林、土地改変に伴う GHG 排出を考慮していないが、供給制約、認証変更などによりその前提の適用に困難が生じる可能性がある。その際の CO2 排出量増加への影響は大きいことが想定されるため、バイオマス資源の供給ポテンシャルや今後の認証制度の動向に注視する必要がある。

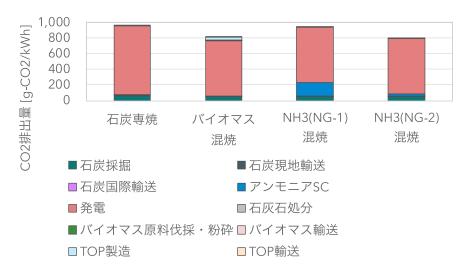


図33. 石炭専焼・バイオマス混焼・NH3 混焼発電からのライフサイクル CO2排出量

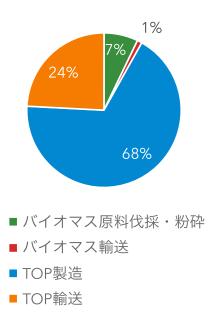


図 34. TOP サプライチェーンの CO2 排出量内訳

3-4. まとめ

「アンモニア合成触媒の開発・評価」では、酸化物担持 Ru 触媒について、Ru/MgO 触媒の改良および Ru/CeO₂ の開発を行い、本研究開発事業の実証試験に使用する触媒として Ru/CeO₂ を選定した。Ru/CeO₂ 触媒について、反応温度 325-425°C、ゲージ圧力 0-2.5 MPa、原料ガス組成 H_2/N_2 = 0.25-4 で、反応条件に対する NH_3 合成活性のマッピングを行った。また、高圧条件下における Ru 系触媒上のアンモニア生成挙動の動的解析を行うとともに、触媒の改良に取り組んだ。さらに、炭素担体を用いた触媒について、MPC を担体とする触媒が、AC を担体とする触媒に比べ低温で高い活性を発現することを見い出した。特に Cs-Ru/MPC-1800 触媒が高い活性を発現することを明らかにし、炭素材料担体の表面状態や細孔構造が活性に影響することを示唆する結果を得た。

「アンモニア合成の実証試験」において、福島再生可能エネルギー研究所敷地内への実証試験装置の建設を行い、順調に稼働することを確認した。

「アンモニアを中心としたエネルギーキャリアの実用化調査」について、各種水素エネルギーキャリアを用いた発電技術に着目し、それらのライフサイクル全体からの CO_2 排出量を既存の発電技術と比較することによって、発電部門で水素エネルギーキャリアを利用することによる低炭素化の可能性を検討し、再エネからの NH_3 製造を除いて設備起因の CO_2 排出量の寄与は高くないことを示した。また、それぞれの水素エネルギーキャリアを用いたサプライチェーンの低炭素化のためには、LH は液化電力の低炭素化が、MCH は脱水素プロセスの低炭素化が必須であり、 NH_3 サプライチェーンは再エネ水素起源よりも天然ガスを原料として海外 CCS 技術を組み合わせた方が低炭素となる可能性があることを明らかにした。さらに、 NH_3 製造プロセスに CCS を組み合わせることによって、アンモニア混焼発電はバイオマス混焼発電とほぼ同等のライフサイクル CO_2 排出量となることを示した。

3-5. 今後の課題

「アンモニア合成触媒の開発・評価」については、低温・低圧での更なる活性向上ならびに広い反応 条件で高活性を保持する触媒の改良に向けて、研究開発の継続が必要である。本研究開発において、高 い活性を有する触媒を見出すことはできたが、触媒の改良に向けては、活性発現機構解明に関する研究 も非常に重要である。

「アンモニア合成の実証試験」において、建設した実証試験装置は、その後も、順調に稼働している。 極めて有益な装置であることから、新たな事業等により、更なる成果に繋がることが期待できる。

「アンモニアを中心としたエネルギーキャリアの実用化調査」では、手法の確立も含めて有益な知見を得ることができたが、本研究開発での検討は、それぞれの水素エネルギーキャリアの持つ一側面にのみ着目したものであり、社会実装を行っていくためには、コストやテクノロジーレディネスレベル、社会的受容性、エネルギーシステム全体の中での位置づけなどを総合的に踏まえて、適材適所な水素エネルギーキャリアの配置を考えていく必要がある。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 1件

1) M. Nishi, S.-Y. Chen, H. Takagi, A Mesoporous Carbon-Supported and Cs-promoted Ru Catalyst with Enhanced Activity and Stability for Sustainable Ammonia Synthesis, ChemCatChem, 10, 3411-3414 (2018).

<査読なし(総説等含む)> 1件

1) 古谷博秀、産総研再生可能エネルギー研究センターにおける水素への取り組みと最新状況、水素エネルギーシステム、平成30年3月31日

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内17件

- 1) 高木英行、水素エネルギーを取り巻く状況と技術開発動向、水素エネルギー協会第 150 回定例研究会、東京、平成 28 年 5 月 30 日.
- 2) 辻村拓、水素キャリア製造・利用技術、平成28年度福島再生可能エネルギー研究所 研究成果報告会、郡山、平成28年5月31日.
- 3) 難波哲哉、再生可能エネルギーを利用する水素キャリア技術の最前線、RE2016 AIST-FREA セッション、横浜、平成 28 年 7 月 1 日.
- 4) 高木英行、水素エネルギーに関する技術開発動向と産業技術総合研究所での取組、北海道水素地域づくりプラットフォーム 平成28年度第2回会合、札幌、平成28年11月29日.
- 5) 難波哲哉、スス燃焼 Ag 触媒と再生可能エネルギー利用触媒、平成 28 年度 触媒学会つくば地区講演会、つくば、平成 28 年 12 月 1 日.
- 6) 高木英行、水素・エネルギーキャリアの技術開発動向と産業技術総合研究所での取組、公益社団法 人 新化学技術推進協会(JACI) エネルギー・資源技術部会 エネルギー分科会 講演会、東京、平成 29年1月26日.
- 7) 松本秀行、水素エネルギーに関する技術開発動向と福島再生可能エネルギー研究所における水素 キャリア製造・利用技術研究、日本学術振興会プロセスシステム工学第 143 委員会第 211 回委員会・ 平成 29 年度第 2 回研究会、東京、平成 29 年 7 月 21 日.
- 8) 高木英行、水素・燃料電池関連分野に関する技術開発動向、平成29年度水素・燃料電池分野先行技術活用セミナー、山梨、平成29年10月18日.
- 9) 辻村拓、再生可能エネルギーと水素関連技術、技術情報セミナー 再生可能(自然)エネルギーを用いたアンモニア及び水素製造・利用に関する技術開発、東京、平成29年10月17日.
- 10) 難波哲哉、再生可能エネルギー水素からのアンモニア製造、福島、第 108 回 SOFC 研究会、平成 29 年 10 月 31 日.
- 11) 難波哲哉、Hydrogenation and dehydrogenation catalysts for hydrogen carrier system、日中環境触媒ワークショップ、茨城、平成 29 年 12 月 5 日.

- 12) 松本秀行、複雑な不均一系触媒反応プロセスシステム強化のためのモデリング・シミュレーション、プロセスシステム工学第143委員会(日本学術振興会)、東京、平成29年12月8日.
- 13) 難波哲哉、再生可能エネルギー貯蔵のための水素キャリア触媒反応、第6回元素戦略に基づいた環境調和型触媒創製に関する研究会、愛知、平成30年1月19日.
- 14) 難波哲哉、再エネ水素の貯蔵を目的としたアンモニ合成触媒実証試験、平成 30 年度産総研福島再生可能エネルギー研究所研究成果報告会、郡山、平成 30 年 5 月 29 日.
- 15) 難波哲哉、再生可能エネルギー水素貯蔵のためのアンモニア合成、日本エネルギー学会関西支部・ 石油学会関西支部合同 第25回関西支部セミナー、大阪、平成30年10月19日.
- 16) 高木英行、水素・エネルギーキャリア技術に関する産業技術総合研究所での取組み、日本エネルギー経済研究所研究会、東京、平成30年11月8日.
- 17) 高木英行、水素エネルギーに関する技術開発動向と産業技術総合研究所での取組、人工光合成化 学プロセス技術研究組合、東京、平成 30 年 12 月 17 日.

<口頭発表> 国内5件、海外3件

- 1) 西政康、陳仕元、高木英行、アンモニア合成用 Ru 触媒における熱処理メソポーラスカーボン担体の 影響、第44回炭素材料学会年会、群馬、平成29年12月6日.
- 2) Rahat JAVAID、難波哲哉、Influence of reaction conditions on ammonia synthesis activity of Ru catalysts、THE 7th WORLD HYDROGEN TECHNOLOGY CONVENTION、チェコ プラハ、平成 29 年 7 月 9 日.
- 3) 松本秀行、Rahat JAVAID、難波哲哉、Influence of H2/N2 ratio on dynamic behavior of ammonia production on Ru catalyst under low pressure condition、2017 AIChE Annual Meeting、米国 ミネアポリス、平成29年10月29日.
- 4) 工藤祐揮、北川直美、小澤暁人、Life cycle CO₂ reduction effect of using ammonia as power generation fuel、22nd World Hydrogen Energy Conference、ブラジル リオデジャネイロ、平成30年6月17日.
- 5) 工藤祐揮、Life Cycle Assessment of Power Plants Using Hydrogen Energy Carriers、The 13th Biennial International Conference on EcoBalance、東京、平成 30 年 10 月 9 日.
- 6) 松本秀行、Rahat JAVAID、眞中雄一、石井美香、難波哲哉、Analysis of influence of operating pressure on dynamic behavior of ammonia production over ruthenium catalyst under high pressure condition、NH3 energy conference、米国 ピッツバーグ、平成30年10月29日.
- 7) 西政康、陳仕元、高木英行、アンモニア合成用 Ru 触媒における熱処理メソポーラスカーボン担体の 細孔特性と Ru 粒子サイズの影響、第 45 回炭素材料学会年会、愛知、平成 30 年 12 月 6 日.
- 8) 工藤祐輝、小澤暁人、北川直美、村松良二、アンモニア発電のライフサイクル CO2 排出量評価、第 14 回日本 LCA 学会研究発表会、福岡、平成 31 年 3 月 5 日.

<ポスター発表> 国内 10 件、海外 6 件

- 1) J. Rahat (産総研)、Mg-Transition Metal Mixed Oxide as a Ru Catalyst Support for Ammonia Synthesis, 第 96 回日本化学会春季年会、同志社大学、2016 年 3 月 25 日.
- 2) J. Rahat, Effect of Electronegativity of Support on Activity of Ru Catalyst for Ammonia

Synthesis、平成28年度福島再生可能エネルギー研究所研究成果報告会、郡山、平成28年5月31日.

- 3) J. Rahat、難波哲哉、Optimization of reaction conditions for ammonia synthesis using Ru/Cs/MgO catalyst、WHEC(World Hydrogen Energy Conference)2016、サラゴサ・スペイン、平成28年6月13日
- 4) J. Rahat、難波哲哉、Effects of Ru precursor and Mg-transition metal mixed oxide supports on ammonia synthesis、16th International Congress on Catalysis、中国·北京、平成28年7月3日.
- 5) J. Rahat、難波哲哉、A STUDY OF THE EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON AMMONIA SYNTHESIS USING Ru/CeO2 CATALYST、13th International Conference on Nanostructured Materials、カナダ・ケベックシティー、平成28年8月7日.
- 6) 平良有紗(筑波大)、高木英行(産総研)、望月剛久(産総研)、西政康(産総研)、 陳仕元(産総研)、花田信子(筑波大)、石田政義(筑波大)、アンモニア合成用 Ru 触媒における担体お よび助触媒の影響、第36回 HESS 大会、東京、平成29年11月28日.
- 7) J. Rahat、難波哲哉、Ru/Cs/MgO 触媒上でのアンモニア合成反応における反応条件の影響、第 119 回触媒討論会、東京、平成 29 年 3 月 10 日.
- 8) 西政康、平良有紗 (筑波大)、高木英行、Effect of carbon structure on Ru catalyst for ammonia synthesis、Carbon2017,豪州 メルボルン、平成29年7月23日.
- 9) Rahat JAVIAD、難波哲哉、Influence of reaction conditions on activity of Cs-Ru/MgO catalyst for ammonia synthesis、EuropaCAT2017、イタリア、平成29年8月27日.
- 10) Rahat JAVIAD、難波哲哉、A comprehensive study on the behavior of Ru catalyst for ammonia synthesis、日中環境触媒ワークショップ、茨城、平成29年12月5日.
- 11) Rahat JAVAID、難波哲哉、Catalytic efficiency of MgO-CeO₂ mixed oxide supported Ru catalyst for ammonia synthesis at different reaction conditions、第 121 回触媒討論会、東京、平成 30 年 3 月 9 日.
- 12) Rahat JAVAID、難波哲哉、Critical impact of hydrogen concentration in reactant feed on activity of Ru/MgO-CeO2 catalyst for ammonia synthesis at various temperature and pressure conditions、Hypothesis XIII、シンガポール、平成 30 年 7 月 24 日.
- 13) Rahat JAVAID、松本秀行、難波哲哉、Influence of reaction conditions on catalytic ammonia synthesis using Ru/MgO-CeO2 prepared by different methods、TOCAT 8、横浜、平成 30 年 8 月 5 日.
- 14) 西政康、望月剛久、陳仕元、高木英行、新規アンモニア合成プロセスのための触媒開発、エネルギー技術シンポジウム 2018、東京、平成 30 年 12 月 4 日.
- 15) Rahat JAVAID、難波哲哉、MgFe₂O₄ supported Ru catalysts: highly active with chlorine containing precursors for ammonia synthesis、第 123 回触媒討論会、大阪、平成 31 年 3 月 8 日.
- 16) 永田祐希、小林慶祐、Rahat JAVAID、難波哲哉、Ru/CeO $_2$ のアンモニア合成反応における還元特性の影響、第 123 回触媒討論会、大阪、平成 31 年 3 月 8 日.

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内1件

1) 高木英行、水素エネルギーに関する技術開発動向と産総研での取組、東京工業大学グローバル水素エネルギーコンソーシアム 2016 年度第1回ワークショップ、東京、平成 28 年 6 月 16 日.

(3) プレス発表

平成30年5月28日、産業技術総合研究所、日揮株式会社、再生可能エネルギーの特徴に対応した新規 アンモニア合成触媒を開発するとともに、本触媒を用いた実証試験装置によるアンモニア製造実証試験 を本格的に開始した。

(4) マスメディア等取材による公表

- ●日刊工業、2018年5月28日「低温低圧で合成 アンモニア 産総研が触媒」
- ●化学工業日報、2018 年 10 月 22 日「再エネ由来水素でアンモニア 日揮・産総研が発電成功」

5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	特願2017-140063	アンモニア合成触媒	平成29年7月19日	国立研究開発法人産業技
				術総合研究所
2	特願2018-49745	アンモニア合成触媒	平成30年3月16日	国立研究開発法人産業技
				術総合研究所
3	PCT/JP2018/026953	アンモニア合成触媒	平成30年7月18日	国立研究開発法人産業技
				術総合研究所

6. 参考文献

- [1] S. E. Siporin and R. J. Davis, "Use of kinetic models to explore the role of base promoters on Ru/MgO ammonia synthesis catalysts," Journal of Catalysis, 225, 359-368 (2004)
- [2] K. Aika, "Role of alkali promoter in ammonia synthesis over ruthenium catalysts Effect on reaction mechanism," Catalysis Today, **286**, 14-20 (2017)
- [3] 久保田宏, 進藤益男, "鉄触媒によるアンモニア合成反応の速度表式," 化学工学, **23** [4], 242 -249 (1959)
- [4] P. G. Tsyrul' nikov, K. N. Iost, N. B. Shitova, V. L. Temerev, Catal. Ind. 8, 341-347 (2016).
- [5] 再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議;水素基本戦略, (2017.12).
- [6] 資源エネルギー庁; エネルギー基本計画, (2018.8).
- [7] 国立研究開発法人産業技術総合研究所; IDEA (Inventory Database for Environmental Analysis), http://idea-lca.jp/ja/
- [8] 工藤祐揮ほか;水素エネルギーキャリアを用いた発電技術のライフサイクル CO2 排出量評価,第35回エネルギーシステム・環境・経済コンファレンス研究発表会,(2019.1).
- [9] Kazutaka Hiraoka et Al.; Potential of Low Carbon Ammonia as Fuel for Power Generation, Proceedings of Nitrogen + Syngas 2019, (2019.3).
- [10] 一般財団法人電力中央研究所;日本における発電技術のライフサイクル CO2 排出量総合評価,総

合報告: Y06, (2016.7).

- [11] Sullivan J.L. et. Al; Life-Cycle Analysis Results of Geothermal Systems in Comparison to Other Power Systems, ANL/ESD/10-5, (2010.8).
- [12] 一般財団法人電力中央研究所;日本における CCS 付き石炭火力発電のライフサイクルアセスメント (その2)-太陽光発電、地熱発電との環境影響比較評価-,研究報告: V13021, (2014.5).
- [13] International Energy Agency; CO2 Emissions from Fuel Combustion 2016.
- [14] 国立環境研究所;産業連関表による環境負荷原単位データブック(3EID), http://www.cger.nies.go.jp/publications/report/d031/jpn/index_j.htm.
- [15] Paolo Chiesa et al.; Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 127(1) (2005), pp. 73-80.
- [16] Tsalidis G.A. et. Al.; Life cycle assessment of direct co-firing of torrefied and/or pelletised woody biomass with coal in The Netherlands, Journal of Cleaner Production, 81, 168-177, (2014).
- [17] AIEL Italian Agroforestry Energy Association; Wood Fuels Handbook (2009.4).