## 公開用

# 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27年8月1日~平成31年3月31日 研究担当者 : 稲津晃司 所属研究機関:沼津工業高等専門学校

#### 目次

1.	本研究	この目的・	••••	• • •	••	•••	• • •	•	••	••	•	•	• •	•	•	•	•	•	1
2.	研究開	発目標と	マイルフ	、トーン	/••	•••		•	•••	•••	•	•		•	•	•	•	•	3
3.	研究開	発実施内	容・・・		••	•••		•	••	••	•	•		•	•	•	•	•	5
3 –	-1.	既往の商	用鉄系魚	虫媒との	)比較	: DS	S 運轉	伝で	の活	性	••	•	•	• •	•	•	•	•	<b>5</b>
3 –	2.	セリア含	有混合酸	酸化物担	時ル	テニウ	ケム魚	₩,	り活	性・	•	•	••	•	•	•	•	• '	7
3 –	-3.	共存水蒸	気の影響	§•••	• •	• • •	•••	•	••	•••	•	•	••	•	•	•	•	• ;	8
3 –	-4.	低水素分	·圧下での	)アンモ	ニアイ	合成0	D速度	を論け	り検	討·	•	•	••	•	•	•	•	• {	9
3 -	- 5.	マグネシ	アーセリ	ア系複	合酸化	的担	持ル	テニ	ウノ	、触	媒σ	調	製	法の	の清	5性	ŧ∽	< 0	)
		影響・・	• • • •	•••	• •	•••	•••	•	••	•••	•	•	••	•	•	•	•	•	10
3 –	-6.	マグネシ	オフェラ	ライト担	持ル	テニウ	ケム魚	•媒⊘	り調	製と	活	生	••	•	•	•	•	•	14
3 –	-7.	活性炭担	持ルテニ	ニウム触	虫媒の調	調製活	もの権	討	••	•••	•	•	••	•	•	•	•	•	18
3 –	- 8.	ハーバー	・ボッシ	/ュプロ	1セス)	用商業	美鉄系	系触如	巣の	中圧	活	生	••	•	•	•	•	• (	21
3 –	-9.	担体炭素	の選定・	•••	•••	•••	•••	•	••	•••	•	•	•••	•	•	•	•	• (	23
3 –	10.	活性化処	理温度0	)触媒泪	「性への	の影響	₩ · ·	•	••	•••	•	•	•••	•	•	•	•	• (	23
3 -	11.	Cs-Ru/H	G15-119	)触媒0	)活性	• •		•	••	• •	•	•	•••	•	•	•	•	•	24
3 –	12.	ルテニウ	ム担持量	量の触媒	「活性・	への暑	ジ響・	•	••	•••	•	•	••	•	•	•	•	• (	25
3 –	13.	セシウム	促進剤量	量の触媒	【活性】	およて	ド安定	Ē性∽	<b>へ</b> の;	影響	<u>.</u>	•	••	•	•	•	•	•	26
3 -	-14.	まとめ・			• •	• • •		•	••	• •	•	•	••	•	•	•	•	• [	28
3 –	15.	今後の課	題・・・	•••	••	•••	•••	•	••	••	•	•	••	•	•	•	•	• :	29
4.	外部発	表実績	• • • •	•••	•••	••	••	••	•••	•	••	•	•	•	• •	•	•	3	0
5	怯鈼井	「 「 留 宇 結																2	Δ
υ.	-Ц Ц ГЧ.	柳紫大惊																0	0
6.	参考文	、献・・・	• • • •	•••	••	•••	• • •	•	••	••	•	•	••	•	•	•	•	•	31

#### 図表一覧

- 図1 低温・低圧条件におけるセリア担持ルテニウム触媒と二重促進鉄触媒の活 性.
- 図2 低温・低圧条件におけるセリア担持ルテニウム触媒と二重促進鉄触媒の相対 活性の経時変化
- 図3 セリア担持ルテニウム触媒と二重促進鉄触媒の相対活性の経時変化.
- 図4 Cs-Ru/AC 触媒の DSS 想定運転での活性変動
- 図5 セリア含有混合酸化物担持 Ru の活性
- 図6 セシウム促進マグネシア担持触媒とセリア担持触媒の調製条件の活性への影

響

- 図7 水蒸気流通時のルテニウム触媒のアンモニア合成活性の経時変化
- 図8 異なる水素/窒素比の反応ガス流通時のルテニウム触媒のアンモニア合成活性
- 図9 共沈法とクエン酸法で調製した CeO<sub>2</sub>-MgO の元素マッピング
- 図10 共沈法とクエン酸法で調製した CeO2 担体の XRD パターン
- 図11 共沈法とクエン酸法で調製した担体を用いた触媒のアンモニア合成活性
- 図12 異なる焼成温度で調製したクエン酸法の担体を用いた触媒のアンモニア合成 活性
- 図13 クエン酸法にて異なる元素比で調製した Fe2MgO4 担体の XRD パターン
- 図14 クエン酸法にて異なる元素比で調製した Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>担体の細孔径.
- 図15 鉄-マグネシウム比で調製した  $Fe_2MgO_4$  担体の結晶子径.
- 図16  $Fe_2MgO_4(Fe/Mg=1)$ の元素マッピング.
- 図17 Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>(Fe/Mg=1)の粒子イメージ.
- 図18 Ru/Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>の Fe/Mg 混合比による活性の差異.
- 図19 混合比 Fe/Mg=2の Ru/Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>のアンモニア合成前後の XRD パターン.
- 図20 共沈法およびクエン酸法で調製したマグネシオフェライト(Fe/Mg=1)
- 図21 活性化処理での昇温過程.
- 図22 AC 担体の水素未処理または異なる処理温度による触媒活性の差異.
- 図23 硝酸ルテニウムの担持方法の触媒活性への影響.
- 図24 有機溶媒フリーCs-Ru/AC 触媒上でのアンモニア合成における水素転化率の 全圧依存性.
- 図25 商用鉄系触媒のアンモニア合成活性.
- 図26 商用鉄系触媒上でのアンモニア合成における水素転化率の反応全圧および反応ガスの水素/窒素比依存性
- 図27 異なる活性炭を担体とした2.4Cs-10wt%Ru/AC 触媒のアンモニア合成活性と 物性
- 図28 段階昇温活性化における最高温度の触媒活性への影響
- 図29 Cs-Ru/H 触媒上でのアンモニア合成での水素転化率.
- 図30 Cs-Ru/H 触媒のアンモニア合成活性.
- 図31 ルテニウム担持量の異なる触媒の活性.
- 図32 セシウム促進剤量の異なる Cs-Ru/H の TG 試験における担体活性炭の重量減 少
- 図33 Cs-Ru/H 触媒のアンモニア合成反応条件における出口ガス中メタン濃度およびアンモニア濃度の反応温度依存性.
- 図34 本研究で見出された炭素担持ルテニウムに推測される促進剤効果
- 表1 種々のルテニウム触媒の水素反応次数
- 表 2 各 Fe/Mg 混合比の 1%Ru/Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>のシェラー法から見積もった結晶子径.

#### 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。 このような事態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)の導入が地球温暖化抑制に対し て有効な方策たりえることが示されてきている。[1]

再生可能エネルギーによる発電の導入は CO<sub>2</sub> 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る。太陽光や太陽熱の利用が可能な高い日射量の地域は、中東・北アフリ カ、オーストラリア、アメリカ西海岸、アジア内陸部であり、日本の直達日射量は低い。[2]また、風 力発電に適した平均風速の高い地域は、地上では南米パタゴニア、中央アジアや高地などに限られて いる。[3]日本国内で風況のよい地域は、北海道・東北に限られている。

世界的に偏在する再生可能エネルギーの日本国内での利用には、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。再生可能 エネルギーを水素やアンモニアなどのエネルギーキャリアへ転換することで、電力では困難な長距離 輸送と長期貯蔵が可能になる。これにより、地域偏在の克服だけではなく、需給変動に合わせた再生 可能エネルギーの供給システムが実現できる。

しかしながら、再生可能エネルギーからのエネルギーキャリア製造を実現するためには、再生可能 エネルギーからの発電コスト削減のみならず、水電解や熱化学法などによる水素転換、さらにはアン モニア等のエネルギーキャリアへの転換のための技術の確立、低コスト化が必須となる。

これに対して、化石燃料は、安価なエネルギー源である一方、CO2の大量排出の元凶となっている ため、今後の利用に際しては、発電効率の大幅な改善や CCS との組み合わせによる CO2排出量削減 が必須となる。しかし、国内での大規模 CCS の普及による CO2排出量削減は難しいと考えられるた め、化石燃料の利用は、海外で発生する CO2を CCS などで回収して水素やアンモニアへ変換するス キームが必要となる。このスキームは、技術面でもコスト面でも比較的ハードルが低く、再生可能エ ネルギー利用よりも早期の商業化が期待できる。

現在、検討されている水素キャリアの中でも、アンモニアは、水素質量含有率が17.8 mass%と非 常に高い。アンモニアは、また、常圧で-33℃以下に冷却、あるいは20℃で0.86 MPa 以上に加圧す ることで容易に液化できるため、輸送が容易である。現状でも、年間約1280 万トンのアンモニアが 貿易で世界を流通しており、液化アンモニアの製造・輸送・取扱技術は商業規模ですでに確立されて いる。[4] さらにエネルギーキャリアとしてのアンモニアの社会導入にあたっては、本研究で開発す るアンモニア製造技術だけではなく、アンモニア利用技術の確立も必須であるが、同プログラム内で 精力的に開発が進められ成果があげられている。それでもなお、再生可能エネルギーや化石燃料から の CO<sub>2</sub> フリー水素を用いたアンモニアチェーンの中核はアンモニア合成プロセス開発であり、本研究 ではこのプロセスのための触媒開発を行う。

再生可能エネルギー由来の CO2 フリー水素を使用したアンモニア合成は、小規模ではアンモニア

製造コストが高くなるという課題がある。例えば、再生可能エネルギー源として、国内風力を考えた 場合、大規模な風力発電所でも現状では 50~70 MW の出力である。40 MW の風力発電所において 設備利用率 20%とした場合、発電した電力で製造できるアンモニア量は 20 ton/day となり、非常に 小規模なアンモニア製造プラントとなる。このケースでの概略のコストを当チームにて試算した結果、 製造されるアンモニアの価格は 1 ton あたり 10 万円以上となり、近年のアンモニア価格である 1 ton あたり 3~5 万円に比べて非常に高価なものとなる。[4] より低コストで CO<sub>2</sub> フリーアンモニアを製 造するためには、再生可能エネルギー由来の水素(電力) コストの削減あるいは化石燃料由来の安価 な CO<sub>2</sub> フリー水素の利用、ならびにプラントのスケールメリットを活かすための生産量の増大を目 指す必要がある。現実的な価格でアンモニアを製造するためには、少なくとも 200~300 ton/day 規 模の生産量を必要とする。200 ton/day のアンモニアを風力発電からのエネルギーで生産する場合、 出力 320 MW (利用率 25%)の大型ウインドファームが必要となり、再生可能エネルギー供給の観点 からアンモニア製造プラントの大型化には限界がある。一方で、化石資源からの水素製造は、すでに 工業的に大規模で行われており、CCS や EOR が可能であれば水素供給量に大きな制約はない。

現在の工業的な Haber–Bosch 法による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 2,000~3,000 ton/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 14~30 MPa、370~510℃と高温・高圧条件となっており、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、既存の鉄系触媒と高活性なルテニウム系触媒を組み合わせることで反応圧力を 9 MPa 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。

これに対し、再生可能エネルギーを活用したアンモニア製造では、原料となる水素は水電解、窒素 は空気のPSA分離や深冷分離法により製造するため、原料ガスの圧力が低くなることが課題となる。 この原料ガスを、従来法同様の鉄系触媒を用いるアンモニア合成反応の圧力にまで引き上げることは、 原料ガスの圧縮動力が増大する課題を生じる。一方、動力削減のために反応圧を下げると、化学平衡 の制約によりアンモニア生成が進まなくなるため、反応温度を下げて化学平衡の制約を緩和する必要 がある。このため、低温で高活性な触媒が求められる。

Haber-Bosch 法では鉄系の触媒が用いられているが、本研究ではより低圧で反応活性を有するル テニウム系触媒を中心に、これらの触媒を活用した新たな合成プロセスを開発する。低温・低圧でよ り高い活性が発現する触媒の開発に向けて、触媒の電子供与性がアンモニア合成に必要な因子であ ることをベースとしながら、電子供与性の向上に寄与する金属および担体の複合化について検討を 行う。また、新規材料を触媒成分もしくは触媒担体として使用することで高性能化を図る。目標とす るアンモニア合成プロセスの規模は、経済性の見込める 200~1,000 ton/day を目標とする。 よって本研究では、反応圧力を 5~8 MPa、低温での触媒活性の指標として、反応温度 400°C 以下、 反応圧力 5 MPa の条件で水素転化率 24%を SV 6,000 h<sup>-1</sup>で達成することを目標とする。

特に当機関では、産業技術総合研究所および日揮触媒化成株式会社とともに、工業製造可能な調製 方法でルテニウム系アンモニア合成触媒の開発・評価を実施する。現在までに商用利用されているア ンモニア合成用ルテニウム触媒は部分的にグラファイト化した炭素担体を用いたものとされている が、活性の安定性等に問題が指摘されている。この問題の原因の一つには、促進剤(セシウム)の作 用機序に無孔質炭素表面から促進剤の金属セシウムが蒸発して活性成分であるルテニウム粒子上に 沈着すること、すなわち、促進剤が担体(触媒)から散逸して再沈着することで機能を発現している ことが含まれていることがあげられる。この場合、蒸散した促進剤の一部は触媒に再沈着することな く失われたり、凝集することで促進剤としての機能を失ったり、大きく低下する可能性が低くない。 本開発にあたっては、炭素系担体の細孔構造の制御を中心とする調製法の改良によりこのような促 進剤に逸失がない安定した触媒を工業製造可能な方法で調製することを目指す。担当3機関間で各 試験や分析に適した装置ごとに、また試験時間や分析工数に応じてより効果的に試験結果を得るこ とができるように分担するとともに緊密に連絡を取り、議論して計画を推進する。

当機関ではこれまでに、窒素と水素からの触媒アンモニア合成において活性炭担体を高温で水素処 理することにより、出発材料によらず高い活性を示すこと、これが水素処理による表面官能基の水素 化分解による除去だけでなく、炭素担体の適度なメタン化による細孔構造の形成にあることを見出 している[5]。一方、合成ガス中の共存水蒸気によりバリウム系促進剤は、可逆的水和で水酸化バリウ ムとなって機能低下(触媒活性低下)をもたらすことを明らかにしている。[6]よって、本開発で想 定するプロセスは共存物質として水蒸気が想定されることからバリウム系以外の促進剤を採用する べきであると考えられる。一方でセシウム系促進剤では活性形態に水酸化セシウムが含まれること から水蒸気共存下でも有効に機能することを明らかにしている。[7]この水蒸気非共存時に有望とさ れた触媒について、工業製造可能な条件を調製法に取り入れ、その調製方法が活性に与える影響を反 応圧と反応温度を変化させたアンモニア合成試験結果から検討する。特に、アンモニア合成プロセス の実証試験に使用する炭素担持触媒について、低温・低圧化を目指した活性向上と、寿命や安定性向 上のための開発・評価を実施する。

2. 研究開発目標とマイルストーン

平成 27 年度:触媒の高活性化・低コスト化を図るためのラボスケールアンモニア合成活性評価装置の整備と触媒活性試験を行う。装置が整備されたのちに実施する触媒についての検討は、活性試験を基にして担体および促進剤について探索する。この検討で得られた有望な触媒について、動力学的データを基に速度論的な解析を行い、実証試験で用いる反応器を設計するための基礎的データを取得する。

マイルストーン:反応圧力 3MPa 以下,反応温度 400℃以下、SV3,000/h 以上で転化率 10%以上 相当となる(ラボ試験で得られた反応速度式を用いた推算による)アンモニア合成触媒の開発と常圧 から 3MPa 以下の反応全圧で 5%以下の水蒸気共存時のアンモニア合成活性評価

3

平成 28 年度:開発対象プラント規模が大きくなったことに対応できるよう、より高活性かつ低コ スト触媒を見出すべく、アンモニア合成触媒の改良を検討する。具体的には、圧力、ガス組成、共存 ガス(主にアンモニア)、空間速度を変化させて活性評価を行う。活性評価が良好な触媒について、細 孔構造やルテニウム粒径等の物理的特性と担持されるルテニウムと担体および促進剤との相互作用 について化学的特性を把握して設計指針を得て、触媒の改良を行う。また、日揮触媒化成での大量合 成との連携において必要な触媒調製条件を詳細に検討し、調製条件の確立を行う。

マイルストーン:反応圧力 5 MPa、反応温度 400℃、SV3,000/h 以上で転化率 24%以上相当となる(ラボ試験で得られた反応速度式を用いた推算による)アンモニア合成触媒の開発、実証試験で用いる触媒レシピの策定.

平成 29 年度:活性炭等炭素系担体を用いた触媒について、工業製造可能な調製法を取りつつ、担体の種類、処理方法、活性成分担持方法、活性化法を検討する。圧力、ガス組成、あるいは空間速度を変化させた場合の活性評価を触媒の構造解析をあわせて実施し、触媒性能の向上に向けた触媒調製法を確立する。有望な改良触媒のいくつかについて寿命試験を実施する。

マイルストーン:反応圧力 5 MPa、反応温度 400℃、SV6,000/h で転化率 24%以上相当となる(ラ ボ試験で得られた反応速度式を用いた推算による)アンモニア合成触媒の開発。

平成 30 年度:プロセスから要求されるアンモニア合成活性を持ち、かつ工業的に可能な調製法を 確立した触媒について、ラボスケールでの検討から推算される触媒寿命を実用可能レベルに近づけ るための触媒の改良を行う。また、実証試験の結果も反映してアンモニア合成触媒の改良を検討する。 実証試験で得られた触媒試験結果とラボスケールで得られた結果を比較し、さらなる触媒性能の改 良を行うと共に、スケールアップ(商業装置)に向けたプロセスデーターの取得に協力する。

マイルストーン:実証試験装置での条件(反応圧力 5 MPa、反応温度 400℃以下、SV6,000/h 以上)で転化率 24%以上相当となる(ラボ試験で得られた反応速度式を用いた推算による)活性を有するとともにプロセスの変動による影響に対応したアンモニア合成触媒の開発

このようにして、本研究で新たに開発するアンモニア合成プロセスに対し、他の事業で開発され ている技術やすでに実用化されている技術を組み合わせたトータルのプロセスに用いることができ る触媒について検討・設計を行い、反応圧力 5~8 MPa、400℃で高い反応速度を実現できる触媒の 開発を行う。低温での触媒活性の指標として、反応温度 400℃、反応圧力 5 MPa の条件で水素転化 率 24%を SV 6,000/h で達成することを目標とし、本事業終了後に商業装置へのスケールアップへ と移行することを可能とする。

4

3. 研究実施内容

3-1. 既往の商用鉄系触媒との比較: DSS 運転での活性

本開発システムでのアンモニア合成に用いる触媒の選定あるいは開発においては、長期に渡りハー バー・ボッシュ法で使用されてきた実績のある鉄系触媒との比較は、新規触媒の開発の必要性を確認 する上で必須となる.そこで、本開発システムでのアンモニア合成の重要な条件となる「低圧・低 温」におけるアンモニア合成活性について、商用鉄系触媒と開発ルテニウム系触媒で比較した.この 際、反応条件での定常活性が重要であるだけでなく、中小規模でかつ再生可能エネルギーを用いる水 素供給を受けることに起因する頻繁な運転開始(Dairy Start-up & Shut-down, DSS)と停止に対応で きるよう、活性の立ち上がりも極めて重要となる.

図1に反応温度 400℃,反応全圧 0.25 MPa,流通反応ガス 75%水素+25%窒素(SV 12,000 以下,60 mL min<sup>-1</sup>)における触媒量比活性の経時変化を示す.ルテニウム触媒としては、本研究開始までに候補 触媒としてあげられているセリア担持ルテニウム触媒(担持量 3 wt%)を用い、商用鉄系触媒(HB 用 鉄系触媒)は代表的な二重促進鉄触媒を用いた.活性はセリア担持ルテニウム触媒が定常活性で 10 倍 以上高く、定常反応温度に到達した時点で活性も定常値を示した.一方、鉄系触媒は活性が低いだけで はなく、図 2 に示すように定常反応温度までの昇温完了後も活性は安定しておらず、実用プロセスで活 性化に長時間を要するとされること[8]と対応する結果が得られたと言える.この様子は図 3 に示すよう に反応圧をより高くした場合においても同様であった.



図1 低温・低圧条件におけるセリア担持ルテニウム触媒と二重促進鉄触媒の活性.
 加熱還元前処理後,室温まで放冷し,反応ガス流通開始時点をTOSの0とする.
 反応条件,400℃,0.25 MPa,75%水素+25%窒素(SV 12,000以下,60 mL min<sup>-1</sup>)

さらに、ルテニウム触媒の DSS 運転における安定性を確かめるべく、室温と反応温度の間での昇降温 操作を繰り返した試験を実施したところ、極めて良好な活性の立ち上がりと繰り返し時の活性安定性 を確認することができた.(図 4)



図2 低温・低圧条件におけるセリア担持ルテニウム触媒と二重促進鉄触媒の相対活 性の経時変化.加熱還元前処理後,室温まで放冷し,反応ガス流通開始時点を TOSの0とする.反応条件,400℃,0.25 MPa,75%水素+25%窒素.



図 3 セリア担持ルテニウム触媒と二重促進鉄触媒の相対活性の経時変化. 加熱還元前処理後,室温まで放冷し,反応ガス流通開始時点を TOS の 0 とする. 反応条件, 375℃, 2.5 MPa, 75%水素+25%窒素(SV 9,000/h 以下, 60 mL min<sup>-1</sup>)





3-2. セリア含有混合酸化物担持ルテニウム触媒の活性

チーム内で候補触媒とされているセリア担持ルテニウム触媒の活性をさらに向上させるべく,改良 を検討した.具体的には低比表面積であることと還元処理による担体結晶子および担持ルテニウムの シンタリングによる活性変動の懸念があるセリアを別の金属酸化物とナノスケールで混合することに より,担体としての性質を改善することを検討した.混合酸化物は複数種類の金属硝酸塩水溶液への アンモニア水滴下による共沈法により調製した.図5に示したように種々の添加金属を検討したとこ ろ,マグネシアとの混合酸化物が良好な活性を示すことが明らかとなった.



図 5 セリア含有混合酸化物担持 Ru の活性. 315℃, 75%水素+25%窒素 (SV 12,000/h)

一方,ことなる金属酸化物担体を用いた場合には,触媒調製条件および活性化条件の影響が一様でなく,システム運転条件での活性についての最適化を図るように触媒の担体,ルテニウム前駆体,活性化方法を最適化する必要があることも明らかとなった.(図 6)



図 6 セシウム促進マグネシア担持触媒(左)とセリア担持触媒(右)の調製条件の活性への影響 前駆体 a, アセチルアセトナトルテニウム(III); c,トリルテニウムドデカカルボニル, n,硝酸ルテニウム

3-3. 共存水蒸気の影響

反応ガス中の水蒸気は、触媒の活性点を被覆するだけでなく、担体や促進剤と反応して活性を阻害しう る.例えば、ルテニウム系アンモニア合成触媒の有効な促進剤の一つである BaO を用いた場合、BaO は水との反応で Ba(OH)<sup>2</sup>となり、促進効果が損なわれて活性が低下する[7].本研究では、これを避け るために作用形態のひとつが水酸化物であるセシウム促進剤を用い、担体の異なるルテニウム触媒のア ンモニア合成活性に水蒸気が与える影響を調べた.水蒸気共存下の反応では、MgO および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 触媒はいずれも反応ガス流通 4 h 程度で失活した.一方、AC 担持触媒は水蒸気供給開始直後に活性が 低下したが、初期活性の 30%程度で安定した活性を示した(図 7).



図7. 水蒸気流通時のルテニウム触媒のアンモニア合成活性の経時変化. 623 K, 0.2 MPa, *p*<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.01 MPa. ○, Cs-Ru/AC; ◆, Cs-Ru/MgO; △, Cs-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3-4. 低水素分圧下でのアンモニア合成の速度論的検討

金属ルテニウム上では窒素の吸着より水素の吸着が強いとされている.一方で,ルテニウム触媒上 での吸着種の安定性は,促進剤や担体の種類によって大きく異なることが報告されており,担持ルテ ニウム量,促進剤とルテニウムの比によっても競争吸着の相対速度が変化すると予想される.セシウ ム促進活性炭担持触媒の最高活性は,反応ガスの水素/窒素比が量論比の3.0よりも低い値の場合に観 測された.このことから,触媒が水素によって被毒すること示唆される.また,水蒸気共存により最 高活性時の水素/窒素比はより小さくなり(図8),共存水蒸気の有無によって水素被毒が変化する傾向 が得られた.



図8異なる水素/窒素比の反応ガス流通時のルテニウム触媒のアンモニア合成活性

そこで、ヘリウムをバランスガスに用い、反応全圧と窒素分圧を一定にして水素分圧を変えた活性試験を行うことで、異なる温度、水蒸気分圧下における水素の反応次数を取得した.523 Kから573 Kの範囲で、反応温度が異なっても水素反応次数はほぼ一定の-0.78 を示した.この値は既往の触媒よりも小さく(表1)、ある水素分圧まではアンモニア合成速度が逆相関した結果と矛盾しない.このことはまた、本研究のAC 担持ルテニウム触媒が低水素分圧下でのアンモニア合成には既往の触媒よりも適していることも示している.また、水蒸気共存下で水素反応次数はわずかに小さくなったことは、水の触媒表面の被覆や促進剤の状態変化により、水素吸着が影響されることを示唆する.

		H <sub>2</sub> O			
Catalyst	Temperat	partial	$H_2$		
	ure (K)	pressure	order		
		(MPa)			
Cs-Ru/AC	523	0	-0.78		
	548	0	-0.77		
	573	0	-0.79		
	588	0	-0.69		
	588	0.01	-0.77		
	623	0.01	-0.84		
Ru powder [7]	598	0	-0.72		
Cs-Ru/MgO [7]	548	0	-0.43		
Fe-K <sub>2</sub> O- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [7]	673	0	1.41		

表1 種々のルテニウム触媒の水素反応次数

3-5. マグネシア-セリア系複合酸化物担持ルテニウム触媒が活性に及ぼす影響

担持金属触媒担体の機能は、高価な触媒活性を持つ物質を広げてのせる土台の役割を持つ物質とい う古典的役割から、現在は成形性、比表面積の増加、金属微粒子の固定・隔離、希釈効果、金属微粒 子と担体の相互作用のような多面的な役割を持っており、アンモニア合成用ルテニウム触媒について も担体にはこれらの機能が期待され、探索されてきた. セリアはルテニウム粒子と強く相互作用する こと(SMSI: strong metal-support interaction)によりルテニウムの化学状態を修飾することによる活 性増大への寄与が大きい有望な金属酸化物担体である. [8]その一方で、セリアは成形性と高比表面積 化に課題がある. 担体の成形性は触媒をプロセスから要請される形状、機械的強度を保持する点で重 要であり、比表面積の増大は、担持ルテニウム粒子の固定・隔離による活性成分の移動やシンタリン グを抑制するほか、担体との化学的相互作用の増進をもたらしうる.

本研究では、セリアと成形性および高比表面積化に有効であり、かつアンモニア合成用ルテニウム 触媒の有効な担体とされているマグネシアを複合酸化物担体としての調製する方法について、一般的 な共沈法とクエン酸法に着目し、検討した.

共沈法は,沈殿法の一種であり,触媒金属成分を含む溶液に沈殿剤を添加する際に,沈殿成分のイ オン濃度の積が溶解度積より高くなったときに沈殿核が生成し,核成長が進むことで沈殿が生成す る.複合酸化物を得ることは容易であるが,沈殿段階での組成の均一性に問題がある.塩基性水溶液 を滴下すると,その滴下液の中心は塩基性であるが,金属源を含む水溶液と接触している混合域では pH に勾配が生じている.この勾配が生じている混合域で沈殿が生じて混合していくため,その混合状 態で pH が変動しやすい.それによって,実際の沈殿生成時には pH むらがある.このため,溶解度積 が異なるイオンで沈殿させると沈殿する量が各金属源で異なり,不均一な沈殿が生じる.

クエン酸法は前述した共沈法同様,混合酸化物担体を調製するのに適している方法である.ゲル状 沈殿の粒子径は結晶沈殿のものよりも均一で,複数の金属源を混ぜると均一性の高い酸化物を得るこ とが可能である.複数の金属アルコキシドの混合溶液を加水分解してゲル化する方法はゾル-ゲル法と もいわれ、非晶質の合成を指向した、高比表面積も必要とする固体触媒の調製に適した方法である.

具体的な担体および触媒の調製は以下のようにして行った.すなわち,共沈法では所定の Mg/Ce 比 になるように硝酸セリウム六水和物と硝酸マグネシウム六水和物を入れた水溶液を用意した.この溶 液を撹拌しながら、5%アンモニア水をゆっくり滴下した.pH 11<になるまで滴下し、その後 8~12 h 程度撹拌した. 懸濁液を遠沈管に入れ, 10000 rpm 4℃ で遠心分離をし, デカンテーションで上澄み を除去した. 沈殿物が入った遠沈管に超純水をいれ, 10000 rpm 4℃で再度遠心分離をし, デカンテ ーションで上澄みを除去した.残った沈殿物をシャローベッドに敷き,100°Cの乾燥器内に8h以上放 置した.乾燥した生成物をマッフル炉にて 500°C で 6h 焼成した.また,クエン酸法では次のように 担体を調製した.まず,クエン酸-エチレングリコール水溶液を次のように調製した.所定量(金属塩に 対して5倍;金属濃度0.1 mol/Lでクエン酸量を金属量の5倍)のクエン酸を蒸留水に完全に溶解させ た. 溶液にエチレングリコール(溶液1Lあたり0.056L)を加えた. この溶液に金属硝酸塩を少しずつ 加えて溶解した.なお,クエン酸-エチレングリコール溶液に溶けにくい場合は,60~70°C程度で加 熱した. 調製したゲルをクエン酸-エチレングリコール金属塩溶液を各元素成分の量論比で混合し溶液 を調製し,80°C で加熱撹拌したのちに,水分を蒸発させ,金属有機錯塩を含むゾルを作った.このゾ ルを 200°C, 500°C でそれぞれ空気中,5時間,2 段階で焼成した (2°C min<sup>-1</sup>). 室温まで放冷し,乳 鉢で軽く粉砕した後,空気中 5℃ min<sup>-1</sup>で 650 あるいは 850℃ で 5 h 焼成した.以上のようにして得 られた担体の SEM-EDS 観察結果を図 9 に示す.



図9. 共沈法(左)とクエン酸法(右)で調製した CeO<sub>2</sub>-MgO の元素マッピング. 測定条件:BES, 40 Pa, 加速電圧 15 kV, 積算回数 5 回

元素マッピング像は一例で、すべての粒子がこうなっているとはいえないが、図9に示すようにク エン酸法で調製した試料の方が共沈法でのものよりも均一な混合状態にある.マグネシムと酸素のマ ッピングに偏りがあるのは、マグネシウム量が多いためにマグネシアの分布が一様になりづらいこと などが考えられる.

次に得られた担体の粉末 X 線回折(XRD)パターンを図10に示す.この結果から共沈法では CeO<sub>2</sub>と比較して一定のピークの差異がある.クエン酸法では広角でピーク位置の差異が増大してい る.固溶体では広角でピーク位置に差異が生じることから,クエン酸法で調製した担体は固溶体を形 成している可能性が示唆される.



図10. 共沈法とクエン酸法で調製した CeO2 担体の XRD パターン.

共沈法あるいはクエン酸法で調製した担体にルテニウムを次のように担持し,触媒として調製した.ナス型フラスコもしくはセパラブルフラスコにトリルテニウムドデカカルボニル(Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>)のルテニウム成分が担体分の重量の1%分になるように量り取り入れた.テトラヒドラフラン(THF)を少量入れ、トリルテニウムドデカカルボニルを溶かし、その後 THF をさらに加えた.THF 溶液に担体を入れた.撹拌を6時間程度撹拌し、その後一晩静置した.エバポレーターを使いナス型フラスコ内のTHF を除去した.湯浴(35–50°C)にナス型フラスコかセパラブルフラスコをつけ、0.03 MPa になるまでポンプで減圧した.減圧の際は突沸しないようにゆっくりと減圧した.固体だけになったら、湯浴を40–55°C、ポンプを締め切りにして 30 min 程度そのままにした.固体をスパチュラなどで取り出し、重量を測定した.ダマがあった場合はメノウ乳鉢で力を入れずに細かくした.石英ウールをつめたガラス管に固体を入れ、加熱装置にセットした.ガラス管内に窒素を流した.予め設定したプログラムで 400°C で 4 h 程度加熱した.

これらの触媒について、アンモニア合成活性を比較したところ、図11および図12に示したよう にクエン酸法で調製した触媒の方が、また焼成温度が低い方が高い活性を示した.これはクエン酸法 で調製した担体がより安定した化学組成であり、かつ焼成温度が低い方が高い比表面積となっている ためと考えられる.



図11. 共沈法とクエン酸法で調製した担体を用いた触媒のアンモニア合成活性
 条件:触媒床温度 350°C, 全圧 0.12 MPa, pH2/pN2=1, SV 9000 h<sup>-1</sup>



焼成温度 /°C

図12.異なる焼成温度で調製したクエン酸法の担体を用いた触媒のアンモニア合成活性
 条件:触媒床温度 350°C,全圧 0.12 MPa, pH2/pN2=3, SV 9000 h<sup>-1</sup>

3-6. マグネシオフェライト担持ルテニウム触媒の調製

クエン酸法が担体調製法として有用であることが確認できたため、鉄とマグネシウムの酸化物の混 合担体について、鉄触媒とルテニウム触媒の優れた特長を併せ持つ新規触媒系の構築を期待して検討 を行った.クエン酸法にて、異なる元素比(Fe/Mg)で調製した生成物は、Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>であることが XRD パターン(図13)から同定された. Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>の元素比である Fe/Mg=2/1 のときは Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>のみ生 成するが、この元素比以外では、余剰の元素の酸化物が生成することがわかる.



図13. クエン酸法にて異なる元素比で調製した Fe2MgO4 担体の XRD パターン

この調製時の鉄—マグネシウム比が異なるものについての BET 比表面積を図14に示す.マグネシウム量が多いときに高比表面積となるのはマグネシアの混合によると考えられる.



図14. クエン酸法にて異なる元素比で調製した Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>担体の細孔径. Fe/Mg = 0: クエン酸法調 MgO.



図15. 鉄ーマグネシウム比で調製した  $Fe_2MgO_4$ 担体の結晶子径. Fe/Mg = 0: クエン酸法調 MgO.

さらにこれらについて、シェラー法により見積もった結晶子径(図15)および SEM-EDS マッピン グ(図16)からは量論比でない場合にはマグネシオフェライトとマグネシアが図17のように混合 している様子が推測される.



図16. Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>(Fe/Mg=1)の元素マッピング BES, 30 Pa, 加速電圧 15 kV, 積算回数 5 回

図17. Fe2MgO4の粒子イメージ.

このようなマグネシオフェライトにルテニウムを担持した触媒のアンモニア合成活性は図18に示 すようにマグネシオフェライトの量論比通りが最も高くなる,すなわち,マグネシオフェライトの方 がマグネシアとの混合担体よりもよりよい担体であることが示された.興味深いことに,これらの触 媒のアンモニア合成反応前後のXRDパターン(図19)から,マグネシオフェライト担体中の鉄はア ンモニア合成反応条件下で鉄に還元されており,ルテニウム触媒とともにアンモニア合成活性に寄与 しうる触媒系であることがわかった.さらにこのアンモニア合成反応中に還元されて生じた鉄は調製 時の鉄-マグネシウム比によらず観測され,その結晶子径(表2)から量論比で調製したマグネシオフ ェライトから生じた鉄が最も大きくなっていた.



図18. Ru/Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>の Fe/Mg 混合比による活性の差異. 反応温度: 350°C, *p*<sub>H2</sub>/*p*<sub>N2</sub>=3, GHSV 約 12,000, 全圧: 0.1 MPa ~ 1 MPa.



図19. 混合比 Fe/Mg=2の1%Ru/Fe<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>のアンモニア合成前後の XRD パターン.

表2 各 Fe/Mg 混合比の 1%Ru/Fe2MgO4の

Fe/Mg	結晶子径 / nm	
1	16.0	
2	27.1	
3	22.4	

シェラー法から見積もった結晶子径

マグネシオフェライト担持触媒でのセシウム促進剤の効果を確かめるために異なる調製方法で得た マグネシオフェライトを担体として触媒について,アンモニア合成活性をセシウム促進剤の有無の点 で検討した.(図20)



図20. 共沈法およびクエン酸法で調製したマグネシオフェライト(Fe/Mg=1) 担持ルテニウム触媒へのセシウムによるアンモニア合成活性

興味深いことに、マグネシオフェライトを共沈法で調製した場合、多くのアンモニア合成用ルテニ ウム触媒とは異なり、セシウム促進剤の添加で活性は低下してしまった.他方、クエン酸法で調製し たマグネシオフェライトを用いた触媒では、セシウム促進剤の添加によって活性が上昇した.クエン 酸法で調製した担体は、セシウム促進剤の電子供与の作用を妨げることなく、活性に寄与し、共沈法 の場合はその逆である.このことは冒頭に記したように担体の組成や構造の違いがアンモニア合成用 ルテニウム触媒の場合、いかに重要であるということを再認識させるものであるといえる. 3-7.活性炭担持ルテニウム触媒の調製法の検討

上述したようなアンモニア合成用ルテニウム触媒の特異的な化学修飾敏感性を示す別の例として, 活性炭(AC)担持ルテニウム(Ru)触媒(Ru/AC)にはアンモニア合成活性は見られないということがある. これは活性炭(AC)表面上に存在する-SH, -COOH などの官能基が Ru から電子を奪うためであると され,化合物として電気陰性度の低い水酸化セシウム(CsOH)を促進剤として追加担持することで,は じめて触媒活性を示す.しかし,多量の表面官能基が残存している場合,活性はあまり高くない.こ のため,ヘリウムなどの不活性ガスまたは水素流通で高温加熱処理により,AC 表面上の官能基を除去 することが高活性触媒を得るために行われてきた.[8]

また,アンモニア合成において,Ru触媒は加圧すると水素が窒素吸着を阻む程度が著しく増し(水素 被毒),活性上昇が鈍化する傾向がある((1)式).

$$r_{\rm Ru} = k p_{\rm N_2} (p_{\rm H_2})^{-0.5}$$
 (1)

r<sub>Ru</sub>:ルテニウム上でのアンモニア合成速度

k :反応速度定数,  $p_{N_2}$  : 窒素分圧,  $p_{H_2}$  : 水素分圧

しかし, Ru/AC 触媒は高い比表面積を有し,また Ru 表面で吸着水素が AC に流れるスピルオーバーが起こることで水素被毒は一定解消され,圧力増加に伴う活性上昇は鈍化しにくいことから本開発での極めて有力な候補触媒となる.その一方で,ホットスポット発生時の反応ガス中の水素がルテニウム触媒により過度に活性化され AC 担体のメタン化が懸念されることが問題として本質的に残る. このようなことからメタン化を抑止するような温度制御が重要となる.[8]

本研究では、長所と短所がある Ru/AC 触媒について、工業製造過程で許容できる温度で水素処理した担体、有機溶媒系を使用せずに担持可能なルテニウム前駆体、非硝酸塩の促進剤前駆体を用いて<u>高</u> 活性な触媒を調製することを目的とし、この調製法が触媒活性に与える影響を調査し、Ru 前駆体の調 製担持量を調整することでの触媒調製の簡略化の可能性についても検討した。

セシウム促進活性炭担持ルテニウム触媒(Cs-Ru/AC)は次のように調製した. すなわち,水素処理した AC を純水に加え,撹拌しながら AC に対して所定の Ru 重量パーセント(wt%)となるよう硝酸ルテニウム,ニトロシル硫酸ルテニウム,あるいはトリアセチルアセトナトルテニウム溶液を静かに加えた. 1h以上撹拌した後,蒸発乾固し,得られた試料をガラス管に充填し,窒素流通下,400℃で4h加熱し,活性炭担持ルテニウム触媒(Ru/AC)を得た. ついで,所定の Cs/Ru 比(mol/mol)になるようなセシウム前駆体水溶液に Ru/AC を加え,撹拌加熱後,蒸発乾固した.

活性測定に先立つ活性化の過程は,過度なACのメタン化による不可逆的な触媒の劣化を防ぐため,また適度なルテニウムー促進剤配置を得るべく[9],図21に示すような段階昇温過程を用いた.

このようにして得られた触媒について,まず活性炭の水素処理温度の活性への影響を調べた結果は 図22に示す通りとなり,極めて興味深いことに錯体前駆体から有機溶媒系で調製した場合と硝酸塩 —水溶液系で調製した触媒では活性炭の前処理温度が活性に及ぼす影響が異なった.すなわち,今回 検討したルテニウムの硝酸塩—水溶液系では従来好ましいとされてきた 900℃の高温処理した活性炭よ りも460℃程度の温度で処理をした活性炭の方がより高い活性を与える結果となった.未処理活性炭を 担体に用いた場合には最も活性が低かったことから,適度な表面官能基の残存が本系に好ましいとい える.





 $p_{\rm H2}/p_{\rm N2}=3.$ 

ついで、セシウム促進剤を工業製造の観点からは好ましくない硝酸セシウムから炭酸セシウムに変更 して同じルテニウム担持量、同じセシウム/ルテニウム比(2.4)で調製した触媒の活性を調査したとこ ろ、炭酸セシウムを促進剤前駆体とした触媒の方がむしろ高い活性を示した.硝酸塩は炭酸塩に比べ、低温から速やかに水素化分解されることから従来から用いられてきたが、今回の系では、残存する表面官能基との関連があると思われる.しかしながら詳細は不明であり、今後検討する予定である.

さらに、従来は高いルテニウム担持量にする場合にはシンタリング等による分散度の低下を回避する ために触媒調製は少量のルテニウムを段階的に含浸担持してきたが、今回、この担持回数を減じるこ とが活性低下なしに可能であるかどうかを調べるために異なるルテニウム担持過程で調製した触媒の アンモニア合成活性を調べた.(図23)



図23. 硝酸ルテニウムの担持方法の触媒活性への影響. 触媒 Cs·Ru/AC,全圧 1.0 MPa,反応温度 350℃,SV = 1.00×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>, *p*<sub>H2</sub>/*p*<sub>N2</sub> = 3.

予想通り,1回の含浸当たりのルテニウム量が少ない方が,おそらくは高い分散度に由来して,高い活性を示した.しかしながら,工程数を半分にしても活性低下は数%程度と深刻なものではなかった.今後,調製時のルテニウム前駆体溶液の濃度を調整する等して,最少工程数で高活性が得られる 条件を探索する.

最後に、以上の検討から得られた触媒について、目標とする反応条件での活性を知るべく、高圧でのアンモニア合成活性測定を行った、結果は図24に示す通り、反応温度400℃、GHSV約3,000、反応量論比の供給ガス組成において、反応圧力10MPa、まで活性は圧依存性を示す勾配の低下なく、アンモニア合成速度が伸び続けるものとなった.8MPaにおいても水素転化率30%以上となるマイルストーンを大きく上回るものとなった.



3-8. ハーバー・ボッシュプロセス用商業鉄系触媒の中圧活性

本開発で検討するアンモニア合成プロセスのアンモニア生産量が,20~200 MTPD 程度から200~ 1,000 MTPD に引き上げた場合,現行の工業アンモニア合成プロセスであるハーバー・ボッシュプロ セスでの条件に近くなった[8].このことより,現行プロセス用いられている商用触媒に対する優位性 をもつ触媒の開発がより強く求められる.そこで,商用触媒でも温和な条件で高い活性を示すとされ ている鉄系触媒について,本開発で想定している運転条件での活性を調査した.

鉄系触媒の活性は,活性化を混合ガス(3H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>)の大気圧流通下, 460℃ まで 0.1~0.5℃ min<sup>-1</sup> での昇温還元により行い,その後,反応圧 5.0 MPa,反応温度 310~380℃,GHSV 約 3,000~ 30,000 h<sup>-1</sup>,反応ガス水素/窒素比 1~3 として測定した.GHSV 約 30,000 h<sup>-1</sup>での活性試験結果を図 2 5 に示す.

GHSV36,000 h-1の高 SV 条件では、いずれの条件でも反応温度が高くなると右肩上がりで活性は向上した.興味深いことに、この GHSV が高い条件に限るのかもしれないが、活性は反応ガスの水素/窒素比(以下 H/N 比)には大きく依存せず、また、量論組成の H/N 比 3 での反応よりも同 2 の活性の方がわずかながらも高くなり、反応条件が穏和な反応条件では、一般的に言われる傾向と異なる活性挙動が見られたと言える.本開発プロセスの想定反応温度とする 380℃においては、異なる H/N 比での水素転化率が、H/N = 3、2、1 でそれぞれ、5.7%、6.7%、8.1%となり、本開発の目標値 24%には遠く及ばないものであった.



図25. 商用鉄系触媒のアンモニア合成活性. GHSV 36,000 h<sup>-1</sup>, 触媒量 1.0 g, 反応全圧 5.0 MPa.

一方,マイルストーンで設定している GHSV は 6,000 h<sup>-1</sup> であり,この条件で水素転化率を異なる反応全圧で取得した.活性化条件は上述と同様である.反応全圧が 5.0 MPa から 8.0 MPa まで高くなると水素転化率も高くなった.また,図26に示したように活性の H/N 比への依存性が小さいこともあり,H/N 比が小さいときに水素転化率は高くなった.それでも今回の試験条件で得られた最高水素転化率は、8 MPa,H/N 比1における 23.0%であり,商用鉄系触媒では本開発プロセスの条件で目標とする水素転化率(すなわちアンモニア合成量)を達成することができないことが示された.このことより,これまでに検討しているルテニウム触媒の開発の必然性が明らかにすることができた.



図26. 商用鉄系触媒上でのアンモニア合成における水素転化率の 反応全圧および反応ガスの水素/窒素比依存性.

#### 3-9. 担体炭素の選定

3-8までで使用していた炭素は供給可能な最大サイズが1mm径の球状であったため,実用はもと より,実証プラントの反応管に充填するには小さい.このため,プラントに実装できるサイズの商用 炭素を担体に用いた触媒を調製し,最適担体を見出すべく,包括的に検討を実施した.図27に異な る種類の炭素を担体としたセシウム促進ルテニウム触媒(以下Cs-Ru/C)の活性および種々物性を示 す.用いた炭素担体は市販H,H2,X,C,およびG,Sである.今回,Cs-Ru/AC触媒は,H29年度 までに見出した知見に従い,次のように調製した.すなわち,窒素処理および水素処理を行った活性 炭を,担体に対して所定のルテニウム重量比となるよう調製したルテニウム前駆体溶液に加え,10 min程度静置したあと,突沸しないよう振とうしながら蒸発乾固した.得られた試料をガラス管に充 填し,窒素流通下,所定温度で所定時間加熱し,ルテニウム前駆体を分解して炭素担持ルテニウム触 媒(Ru/C)を得た.ルテニウムの担持は,数回に分けて蒸発乾固と前駆体の分解を行った.得られた 炭素担持ルテニウム触媒(Ru/C)を,所定のセシウム/ルテニウム物質量比となるよう調製したセシウ ム前駆体溶液に加え,10min程度静置したあと,突沸しないよう振とうしながら蒸発乾固し,90°C の乾燥器で4h程度乾燥して促進ルテニウム触媒(aCs-10%Ru/AC,a:Cs/Ru物質量比)を得た.



図27. 異なる活性炭を担体とした 2.4Cs-10 wt%Ru/C 触媒のアンモニア合成活性と物性. 反応温度 400°C,反応圧 1.0 MPa, SV = 5.4~7.7×10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, *p*<sub>H2</sub>/*p*<sub>N2</sub> = 3.

最大の触媒活性が得られた担体 H は、比較的大きい細孔径と中程度の圧壊強度をもつものであり、 これらがルテニウムの良好な分散担持と段階昇温活性化における適度なメタン化を誘起し、活性点形 成に寄与したと考えられる.このスクリーニング結果から、H を担体として選定した.

3-10.活性化処理温度の触媒活性への影響

担体の種類が異なると最適な活性化条件は変わりうる[7].そこで,担体として選出した炭素 H について, Cs-Ru/C の段階昇温活性化における最高温度の最適化を行った.はじめに 400°C までの段階

昇温活性化を行い、350°C、 $p_{H2}/p_{N2}$ =3で活性を測定、次いで450°C、4h水素のみで追加の活性化処理を行い、再び350°C、 $p_{H2}/p_{N2}$ =3で活性を測定、500°Cおよび550°Cでの活性化処理と活性測定も同様に繰り返して行った.

400°C,450°C,500°C,550°C での活性化処理後の触媒活性を比較すると、このHを担体とした触 媒についての段階昇温活性化の最高温度は450°C が最適であるといえる(図28).このような活性化 温度による触媒活性の差異は、担体活性炭のメタン化の程度の違いによる活性点形成の差異によるも のと考えられる.このことより、段階昇温活性化の最高温度は450°Cとした.



図28. 段階昇温活性化における最高温度の触媒活性への影響. 触媒 2.4Cs<sup>-</sup>10%Ru/AC, 担体活性炭の窒素処理温度 500°C, 反応温度 350°C, 圧力 1.0 MPaG, *p*<sub>H2</sub>/*p*<sub>N2</sub> = 3, SV = 6.7×10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

#### 3-11. Cs-Ru/H 触媒の活性

担体として、これまでと異なる H を選定したが、活性化条件をはじめとする触媒調製条件が異な るのと同様に、活性挙動も変わりうる. そこで H を担体とした触媒について、Cs-Ru/AC の活性挙動 を検討した. 図29に異なる H/N 比および反応全圧における水素転化率を反応温度 380°C および 400°C で検討した結果を示す. これまでに用いてきた球状炭素に比べて担体 H は、かさ密度が小さ く、同一触媒量での体積が大きくなる. このことが反映され、球状活性炭に比べると同一 GHSV での 水素転化率はやや低くなった. しかし、それでも反応全圧 5 MPa、380°C で水素転化率はマイルスト ーンとした 24%を上回る値を示した. 一方、Cs-Ru/H の最大活性は、380°C、H/N 比 1 で得られ、高 い反応温度では活性の H/N 比依存性が変化した(図30)、これは図29に示した水素転化率につい ての結果にも現れた. このことより反応温度は 380°C 以下とすることが好ましいことが分かった.



 $GHSV = 6.0 \times 10^3 h^{-1}$ .





3-12. ルテニウム担持量の触媒活性への影響

Cs-Ru/ACにおいてルテニウムは貴金属であり、安価ではないため触媒の製造においてその使用量は 少ない方が望ましい. ルテニウム担持量の触媒活性への影響を調べるため、2.4Cs-10%Ru/ACを基準 として、セシウム促進剤量と担体活性炭の重量比(Cs/AC 重量比)が同一になるようにルテニウム担 持量が異なる触媒(3.0Cs-8%Ru/C, 4.0Cs-6%Ru/C)を調製し、活性試験を行った. 触媒調製におけ るルテニウム担持は担体活性炭に対して2wt%ずつ逐次行った.

ルテニウム担持量の異なる 3 つの触媒の活性は、2.4Cs-10%Ru/AC が最も高く、他 2 つはいずれも 低くなった(図 3 1). 触媒活性の点からは、最適なルテニウム担持量は 8 wt%から 10 wt%のあい だ、あるいは 10 wt%以上であることが示唆される. 試料の量の制約からここでは 2.4Cs-10%Ru/C の

Cs/AC 重量比を基準としたが,前述したようにルテニウム担持量 10 wt%の場合の最適セシウム量は Cs/Ru = 4.2 付近であるため,その際の Cs/AC 重量比で再度ルテニウム担持量についての検討を行う べきである.



3-13. セシウム促進剤量の触媒活性および安定性への影響

炭素担体の種類,ルテニウム担持量の他に触媒活性への影響因子にはセシウム促進剤量がある. – 方,Cs-Ru/炭素系触媒ではアンモニア合成反応中にルテニウム上で活性化された水素が解離吸着窒素 ではなく,担体炭素と反応してメタンを生成する反応が併発することが知られている[2].このメタン 化は,触媒を不可逆的に変化させるため,実用上は最小化すべきものである.今回,セシウム添加量 がこのメタン化へ影響するかどうかを検討した.メタン化の評価には熱重量・示差熱分析装置(日立ハ イテクサイエンス,TG/DTA7200)を用い,以下のようにして行った.すなわち,調製した触媒につ いて,段階昇温活性化および反応温度相当での担体活性炭のメタン化の程度を評価するため,示差熱 熱重量同時測定装置にてTG試験を行った.アルミナ製のパンを用いて,リファレンス試料(α-アル ミナ)と触媒をそれぞれ約15 mgとした.流通ガスは75% H<sub>2</sub>/Ar (250 mL min<sup>-1</sup>)とし,段階昇温 活性化を模した温度プログラムに加えて,反応温度相当の350℃で90 hの恒温保持を行った.得られ たTG試験データから,次のように担体活性炭のメタン化による減少量を調べた.*a*Cs-10%Ru/AC に ついて,120℃で乾燥後の触媒組成を,担体活性炭(AC),酸化ルテニウム(RuO<sub>2</sub>),炭酸セシウム (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)と仮定する.このとき,AC の重量(*w*Ac,120 [g])に対するRuO<sub>2</sub>とCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の重量はそれ ぞれ,

$$w_{\text{RuO2}} = \frac{10}{100} w_{\text{AC},120} \times \frac{101.07 + 32.00}{101.07} = 0.1316 \dots \times w_{\text{AC},120} \text{ [g]}$$
$$w_{\text{Cs2CO3}} = \frac{10}{100} w_{\text{AC},120} \times \frac{325.82}{101.07} \times \frac{1}{2} \times a = 0.1611 \dots \times a \times w_{\text{AC},120} \text{ [g]}$$

よって、120°C での乾燥後の AC の重量は、触媒重量を wcat として、

$$W_{AC,120} = \frac{100}{(1+0.1316+0.1611\times a)} \times W_{cat} [g]$$

となる. 続いて、315°C までの加熱によって、RuO<sub>2</sub>の金属ルテニウムへの還元(RuO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Ru + 2H<sub>2</sub>O)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の水酸化セシウムへの分解(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Cs<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>;Cs<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  2CsOH)が起こると仮定して、それぞれの変化に伴う重量減少の理論値は、以下のように算出できる.

$$\Delta w_{\rm Ru} = \frac{10}{100} \quad w_{\rm AC,120} \times \frac{32.00}{101.07} = 0.03166 \dots \times \quad w_{\rm AC,120} \ [g]$$
  
$$\Delta w_{\rm Cs} = \frac{10}{100} \quad w_{\rm AC,120} \times \frac{13}{101.07} \times a = 0.01286 \dots \times a \times \quad w_{\rm AC,120} \ [g]$$

120°C から 450°C までの段階昇温活性化での触媒の重量減少から上記の $\Delta w_{Ru} \ge \Delta w_{Cs}$ を差し引いた残 りが AC のメタン化による重量減少となる. これと  $w_{AC,120}$ より, 450°C での活性化処理後の AC の重 量  $w_{AC,450}$ を算出できる. 段階昇温活性化後, 350°C, 1.5 h の恒温保持での重量減少を AC のメタン化 によるものとして,  $w_{AC,450}$ に対する割合をメタン化の評価に用いた.

結果を図9に示す.セシウム促進剤量が増加すると,担体活性炭の重量減少が緩和され,メタン化の 抑制を示唆している.これは、セシウムによるルテニウムの被覆で担体活性炭へのスピルオーバー水 素が減少すること、セシウムによる担体活性炭の被覆でメタン化されうる露出表面が減少すること, によるものであると考えられる.





1.5 h の恒温保持での重量減少の割合(流通ガス 10%H<sub>2</sub>/Ar, 250 mL min<sup>-1</sup>).

さらに、このような担体の重量減少を高圧アンモニア合成条件下で観測したところ、反応温度が上 昇した場合に出口ガス中のメタン濃度の上昇が見られ、それは生成アンモニア濃度の増加よりも顕著 であった(図33).このことは、メタン化反応の活性化エネルギーがアンモニア合成反応の活性化エ ネルギーよりも大きいことを示唆し、実際、同条件でのアレニウスプロットに基づく見かけの活性化 エネルギーは、メタン化反応およびアンモニア生成反応について、それぞれ、約200 kJ/mol および 100kJ/mol とメタン化反応はアンモニア生成反応の2倍の大きさの活性化エネルギーであった.



図33. Cs-Ru/H 触媒のアンモニア合成反応条件における出口ガス中メタン
 濃度およびアンモニア濃度の反応温度依存性.反応全圧 5.0 MPa,
 pH2/pN2 = 3, SV = 6.0×10 h<sup>-1</sup>

3-14. まとめ

既往の商用ハーバー・ボッシュプロセス用鉄触媒との比較により,低圧・低温かつ運転の開始と停止を繰り返すことが想定される開発システムにおけるアンモニア合成においてはルテニウム触媒を用いることが必須であることが示された.また,金属酸化物担体としてはセリア含有混合酸化物,特にマグネシアとの混合酸化物担体がセリア単独で担体とした場合よりも高い活性を示すことからシステムに用いる候補触媒の1つであることを見出した.さらに,炭素系担体に担持した触媒は高い活性を示すだけでなく,水蒸気の影響が金属酸化物担体よりも軽微であることも明らかとなり,加えてアンモニア合成の速度論に水素分圧が有意に影響することもわかった.

また,セリア担体の性能向上を目指したマグネシアとの複合担体の調製法の改良の検討,鉄とルテ ニウムの特長を併せ持つ新規触媒系としてのマグネシオフェライト担持触媒の検討,および有機溶媒 も硝酸セシウムも使用しないルテニウム触媒の調製法の確立に資する知見の集積,さらには活性炭担 体の水素処理温度低下の可能性を検討した.

それぞれの検討で興味深い知見が得られたが、特筆すべき成果は、有機溶媒を使用しない系で調製 したセシウム促進活性炭担持ルテニウム触媒が、10 MPa までの全圧に対する直線的な活性増大を示 し、Ru 触媒の高圧活性挙動改善に寄与する可能性を示唆したことである. この触媒は既往のルテニウ ム触媒触媒の活性を完全に凌駕する活性を示すものであることが明らかとなった.また,異なる Ru 前 駆体の調製時担持量での工程でも活性が維持され、水素処理温度は工業触媒製造可能温度まで下げて も、触媒活性は遜色なく、むしろ高くなることを示したことも今後の工業触媒製造については重要な 前進となる知見を得たといえる.よって、工業触媒として使用できる炭素担体を選定し、その触媒調 製条件の最適化を行うとともに、活性挙動を検討し、これらが開発プロセスに用いるアンモニア合成 触媒として,現行商用鉄系触媒に十分な優位性を有することを明らかとしたといえる.本研究では, それぞれの検討で興味深い知見が得られたが,選定した炭素担体を用いて調製した促進ルテニウム触 媒が、低いかさ密度を有するために同一 GHSV での活性評価では不利になるにもかかわらず、マイル ストーン水素転化率を達成していること、触媒重量当たりのアンモニア合成活性では、既往のルテニ ウム触媒触媒([9],[10],[11])の活性を完全に凌駕する活性を示すものであることが明らかとなった. この触媒の優れた性能は、図34に示すような「Long-range」での促進剤作用が高い活性を与えてい ると推測される.また,異なる Ru 担持量の触媒を調製する工程でも活性が維持され,担体の前処理温 度を含め、工業触媒製造可能温度(460℃以下)でも、触媒活性は遜色なく、むしろ高くなることを示し たことは重要な前進となる知見を得たといえる、一方で、本開発触媒は、アンモニア合成条件下で担 体活性炭のメタン化による重量減少が無視できない程度に見られたことは今度の改善が必須なことで もあった.



多孔質炭素担体への促進剤充填による安定化と「Long range interaction」による促進効果の増進

図34.本研究で見出された炭素担持ルテニウムに推測される促進剤効果

3-15. 今後の課題

今年度の見出した活性炭担持ルテニウム触媒の調製法は従来の調製法に比べ,工業製造としての実 現が格段に容易なものであるが,担体に使用する活性炭の前処理について,より穏和な条件が望まれ る. 今後は、中小規模から商業的に成立が見込める中規模の合成プロセスとなる、反応圧 8 MPaと、 反応温度 400°C以下での活性を損ねることなく活性炭の前処理と触媒の活性化がどこまで簡便にできる かを明らかにすることが重要な課題となる. さらに、この場合、安定した活性を示す触媒であること も必須の要請となり、これに応えるための検討は、高圧反応試験装置を活用してこれらの触媒性能を 詳細に実施することができる. 見出した炭素担持ルテニウム触媒の調製法は工業製造としての実現が 可能なものであり、活性についても開発目標を達成する触媒を得ることができる. 一方で、実用を見 据えた場合には担体のメタン化による遺失を更に低減する必要がある. 今後は、開発目標である中小 規模から商業的に成立が見込める中規模の合成プロセス、なわち、反応圧 8 MPa、反応温度 400℃以 下で十分な活性を示しつつ、長期に渡りプロセスでの使用が可能な寿命をもつ触媒への改良が重要な 課題となる. さらに、この場合、長期にわたり安定した活性を示す触媒であること以外にも担体活性 炭のメタン化に伴う触媒成分の揮散等がないことが必須の要請となり、これに応えるための検討は、 高圧反応試験装置を用いた試験に際して、反応中および反応後の触媒の分析を加えて実施する.

4. 外部発表実績 (1)論文発表 <査読付き> なし

<査読なし(総説等含む)> なし

(2)学会、展示会等発表 <ポスター発表> 国内1件

 Kentaro Akiyama, Taiyo Mori, Koji Inazu (NIT, Numazu College), Effects of ruthenium precursor, support, and activation process on ammonia synthesis activity of supported ruthenium catalysts under high reaction pressure, 日本化学会 第96春季年 会,同志社大学,平成28年3月25日

(3) プレス発表 なし
(4) マスメディア等取材による公表 なし
5. 特許出願実績 なし

6. 参考文献

[1] "Energy Technology Perspective 2015", IEA, 2016.

- [2] "Global Potential of Concentrating Solar Power", SolarPaces Conference Berlin, September 2009.
- [3] "Global Wind Atlas", http://globalwindatlas.com/datasets.html
- [4] アンモニアの需給および輸入価格の現状について、日本エネルギー経済研究所、2015.
- [5] H. S. Zeng, K. Inazu, and K. Aika, *Catal. Lett.*, **76**, 193-199(2001).
- [6] H. S. Zeng, K. Inazu, and K. Aika, J. Catal., 211, 33-41 (2002).
- [7] 森 大洋, 福井慧賀, 辻井明日香, 稲津晃司, 第 116 回触媒討論会, P-058, 2015 年 9 月.
- [8] 秋鹿研一, ペトロテック, 36, 271-277 (2013).
- [9] K. Aika, M. Kumasaka, T. Oma, O. Kato, H. Matsuda, N. Watanabe, K. Yazaki, A. Ozaki, T. Onishi. Appl. Catal., 28, 57-68 (1986).
- [10] R. Kojima and K. Aika. Appl. Catal., 218, 121-128 (2001).
- [11] M. Kitano, S. Kanbara, Y. Inoue, N. Kuganathan, P. Sushko, T.Yokoyama, M. Hara, and H. Hosono. *Nat. Commun.*, 6:6731 (2015).