

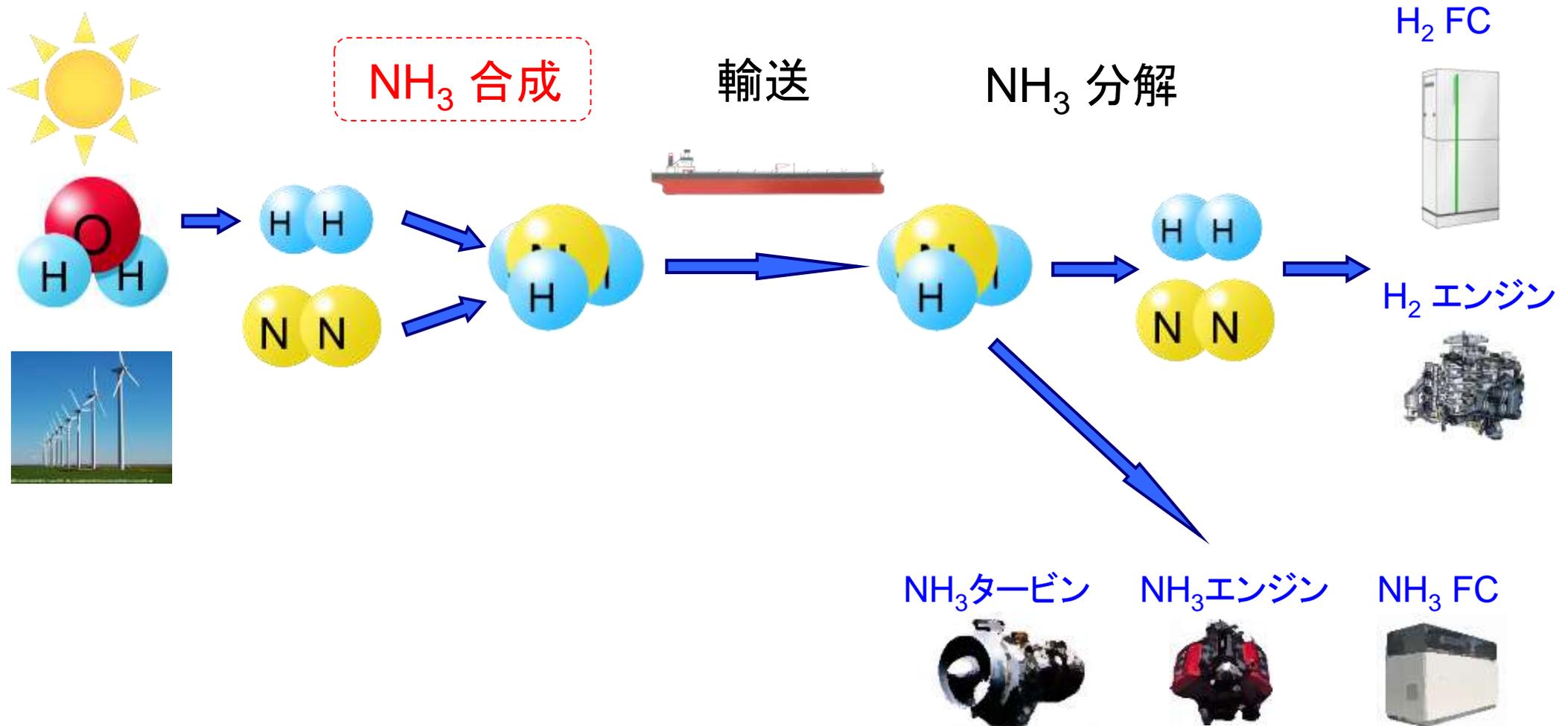
アンモニア合成用 複合希土類酸化物担持金属触媒の開発

名古屋大学 大学院工学研究科 化学システム工学専攻
教授 永岡 勝俊

2019年10月18日

低炭素社会の実現を目指して

アンモニアをキャリアとする 再生可能エネルギー貯蔵・輸送システム



アンモニアエネルギーキャリアの実現

- 100年の実績のあるハーバーボッシュ(HB)法を凌駕するアンモニア合成法の実現
- HB法(500 °C, 30~50 MPa)より温和な条件での合成触媒
- 温和な条件でもHB用Fe触媒と同等の合成速度が得られる触媒
- オンデマンド型のコンパクトな合成システム

新技術の特徴・従来技術との比較

小規模オンデマンドプラントで求められる触媒性能

- ・ 温和な条件 (300~400 °C、1~10 MPa) で活性が高い
- ・ 水素被毒の緩和により、圧力とともに活性が向上する
- ・ 負荷変動 (毎日の起動・停止の繰り返しなど) に対する応答性に優れる
- ・ グローブボックスを用いずに、大気中で容易に調製できる

	HB用 Fe触媒	従来型 Ru触媒	H研 Ru触媒	永岡研 Ru触媒
温和な条件での活性	500 °C 30~50 MPa ×	△	◎	300~400 °C 1~10 MPa ◎
水素被毒の緩和	○	×	◎	◎
負荷変動への対応	1 week ×	○	△?	1 h ◎
取り扱いの容易さ	○	○	×	◎

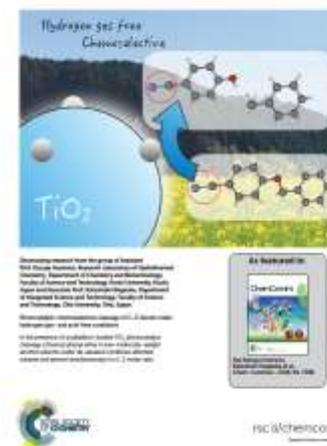
物理化学、表面化学に基づき、 エネルギー問題、環境問題の解決につながる触媒プロセスの開発

炭化水素改質のコールドスタート

光触媒によるバイオマスの高機能化

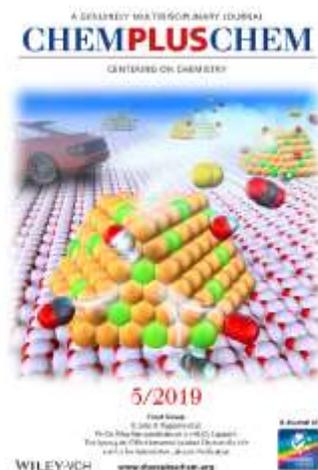


ChemCatChem, 6 (2014) 784. *ChemSusChem*, 2 (2009) 1032.



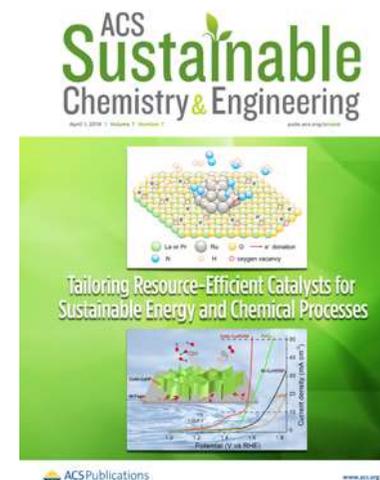
Chem. Commun., 54 (2018) 7298.

自動車排ガス浄化



ChemPlusChem, 84 (2019) 447.

アンモニア合成

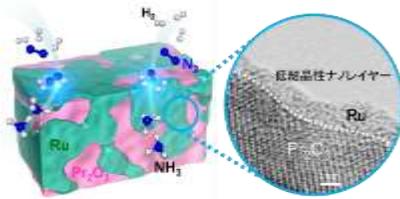


ACS Sustainable Chem. Eng., 6 (2018) 17258. etc.

新技術の概要

永岡研第1世代触媒 (Ru/Pr₂O₃)

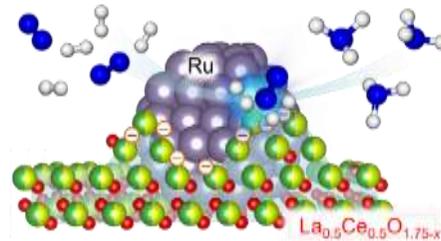
(2016年 大分大-JST共同プレスリリース)



Chem. Sci., 8 (2017) 674.

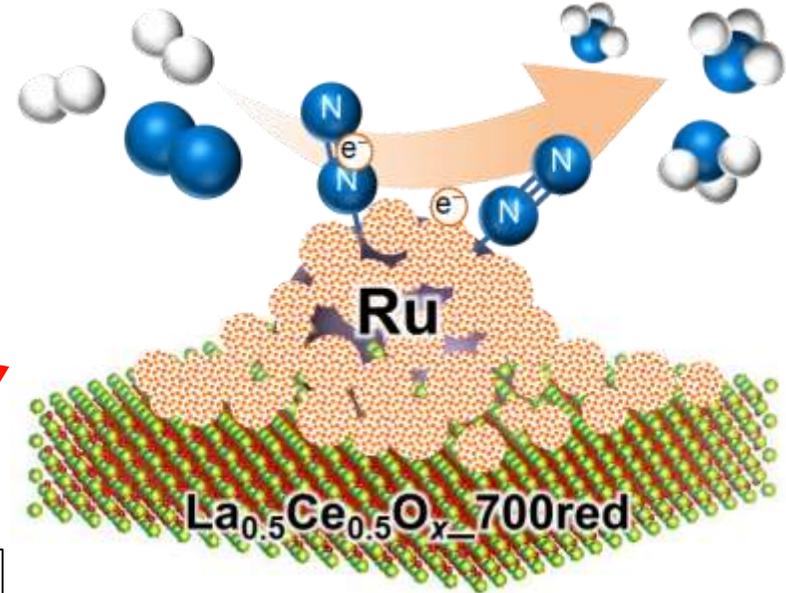
永岡研第2世代触媒 (Ru/La_{0.5}Ce_{0.5}O_x)

(2018年 大分大-JST共同プレスリリース)



Chem. Sci., 9 (2018) 2230.

永岡研第3世代Ru触媒 (Ru/Ba_{0.1}La_{0.45}Ce_{0.45}O_y)



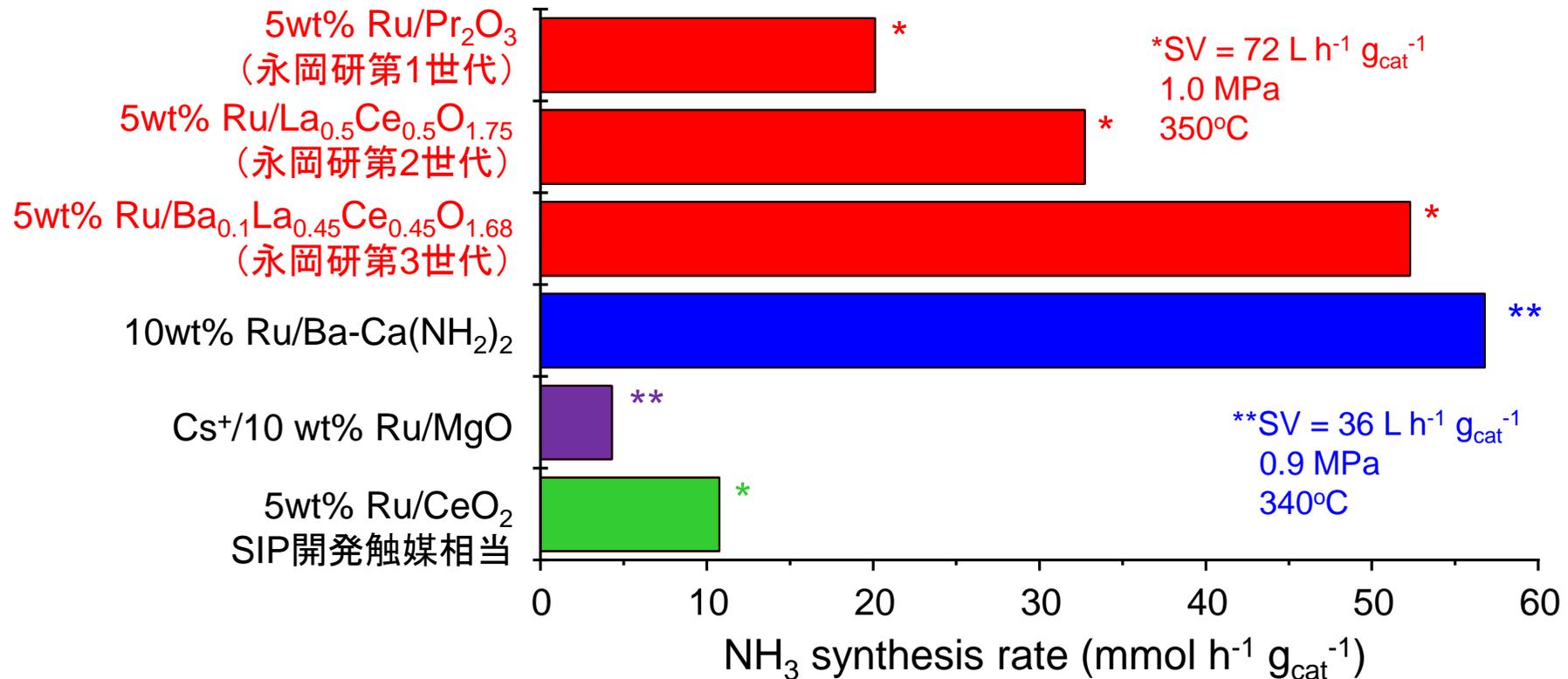
ChemRxiv,
doi.org/10.26434/chemrxiv.7763657.v1
(プレプリントサーバーで公開済)

第3世代触媒の独創性:

- ✓ 電子供与性の強い酸化物でRuナノ粒子を抱合することで、高い活性を実現
- ✓ 水素被毒が無いいため、反応圧とともに活性が大きく向上
- ✓ 大気中で安定なため、製造・取り扱いが容易

新技術の特徴・従来技術との比較

- 既報Ru触媒との比較 -



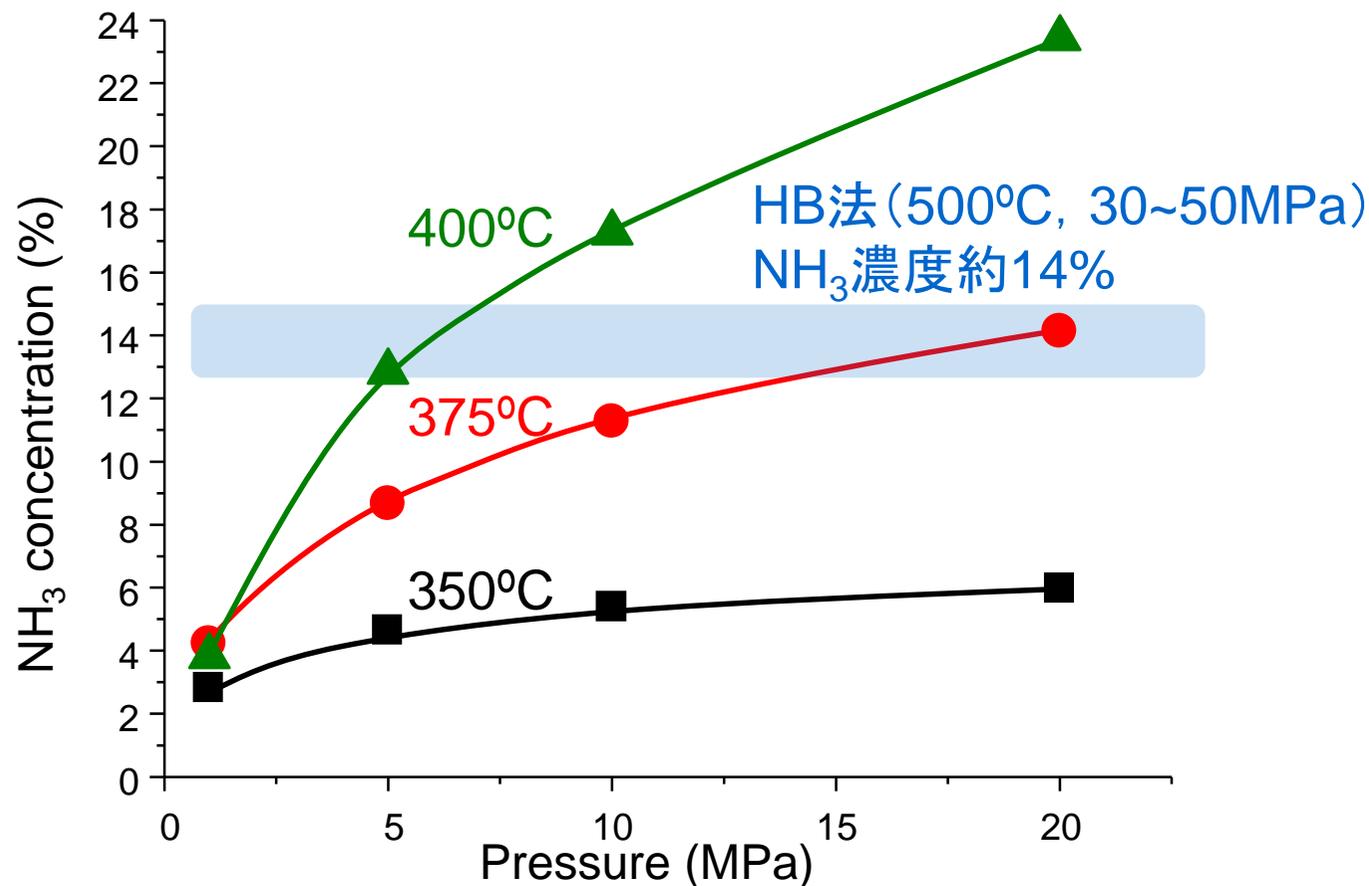
第3世代触媒の優位性

- 某社SIP開発触媒より高活性
- Ru担持量を考慮するとRu/Ba-Ca(NH₂)₂と同レベルの活性
- 大気中で安定なため製造、取り扱いが容易

新技術の特徴・従来技術との比較

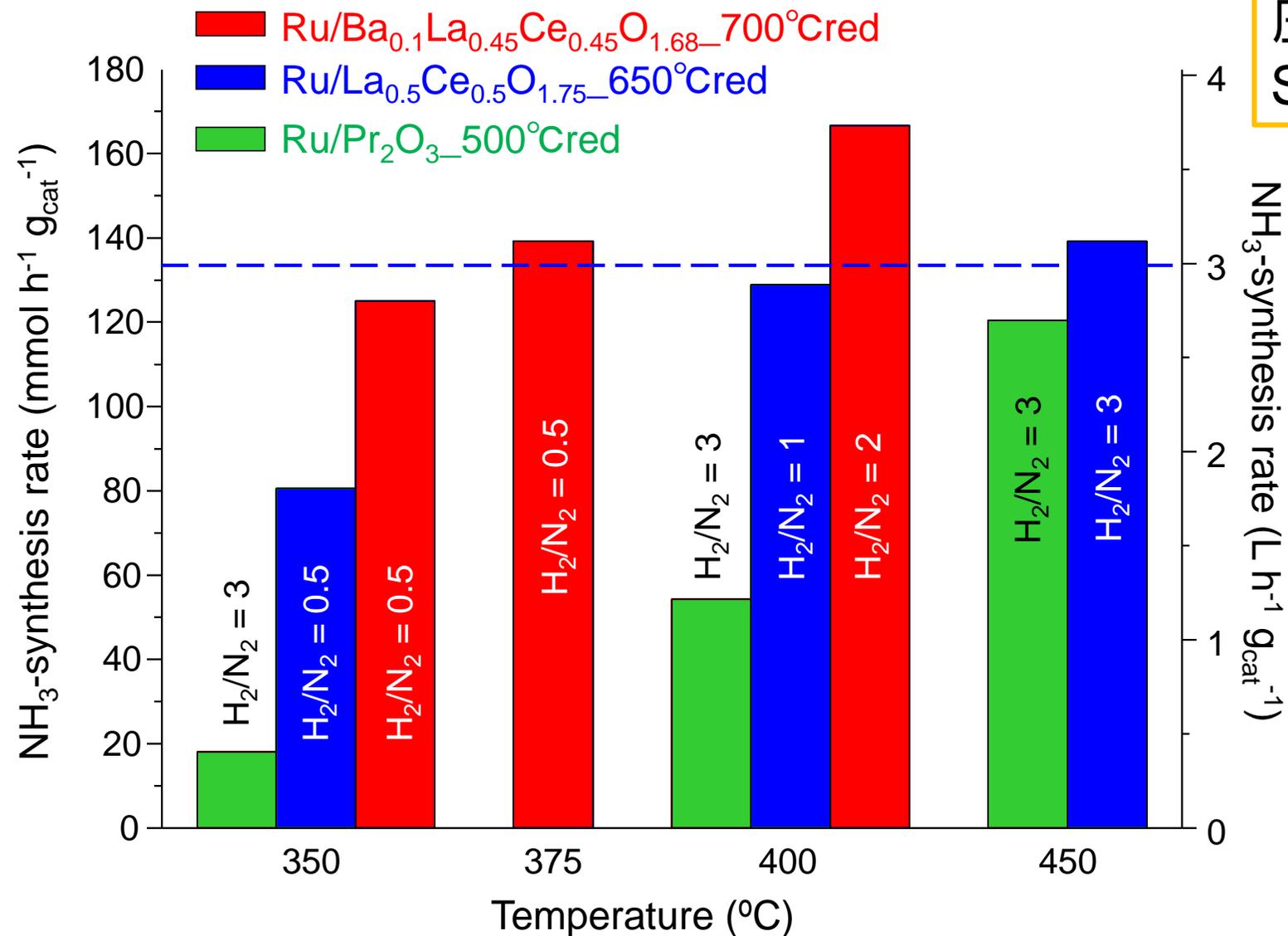
- HB用Fe触媒との比較 -

永岡研究室第1世代触媒のパフォーマンス(シミュレーション)



第1世代触媒でも低温・低圧でHB相当のアンモニア合成能力を示す

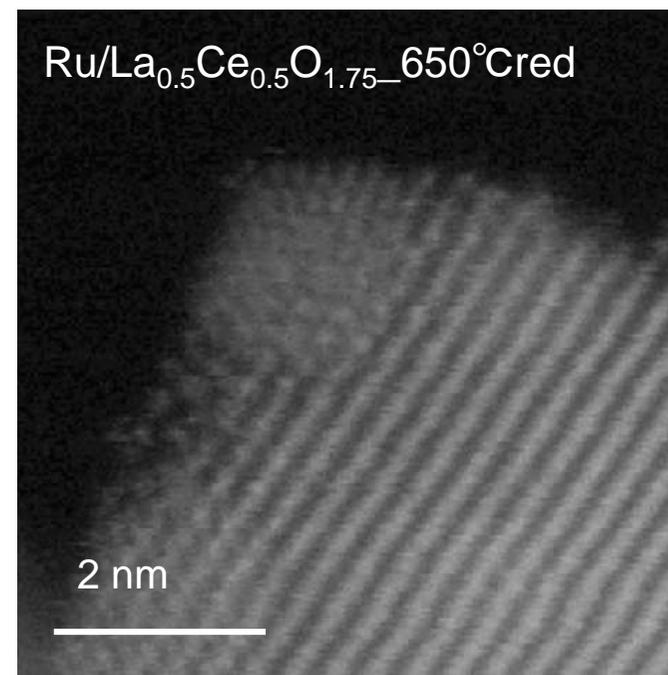
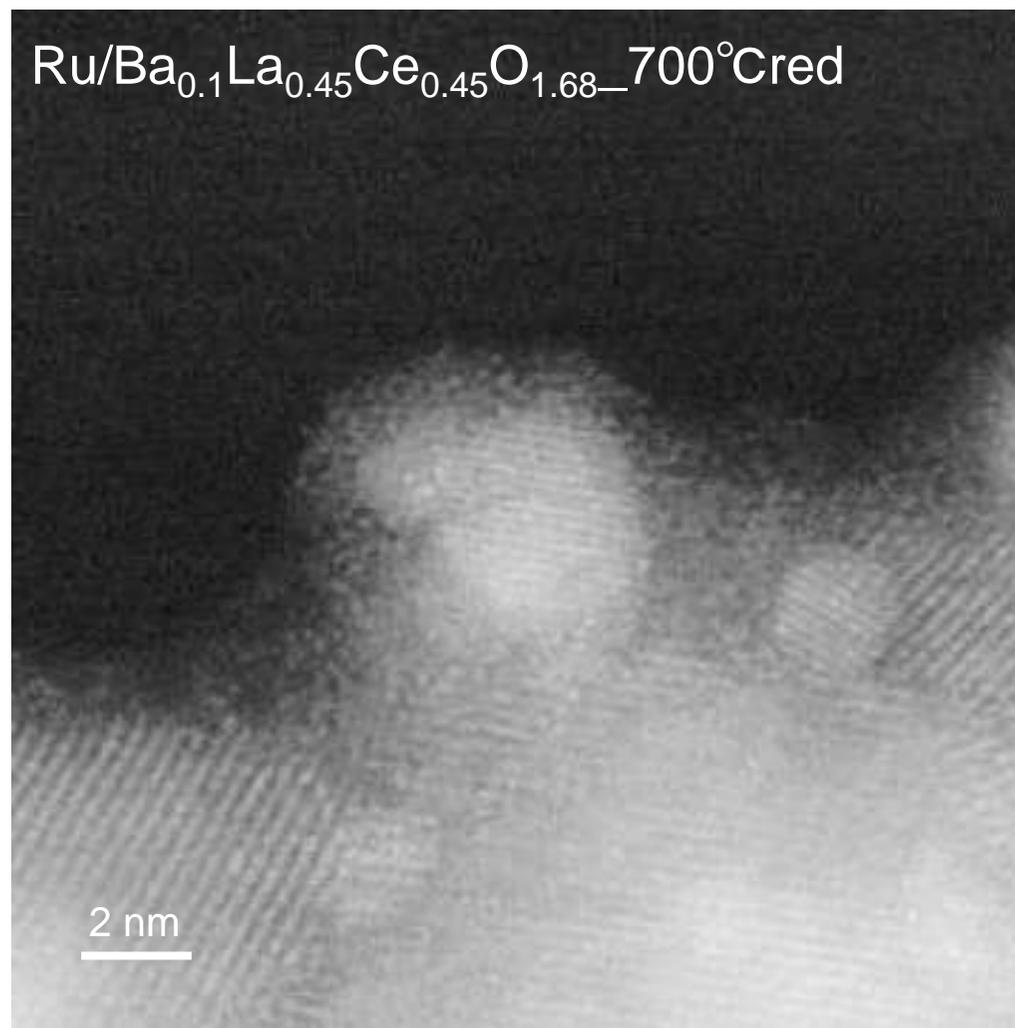
- H₂/N₂比の影響 -



圧力: 3.0 MPa,
SV: 72 L h⁻¹ g_{cat}⁻¹

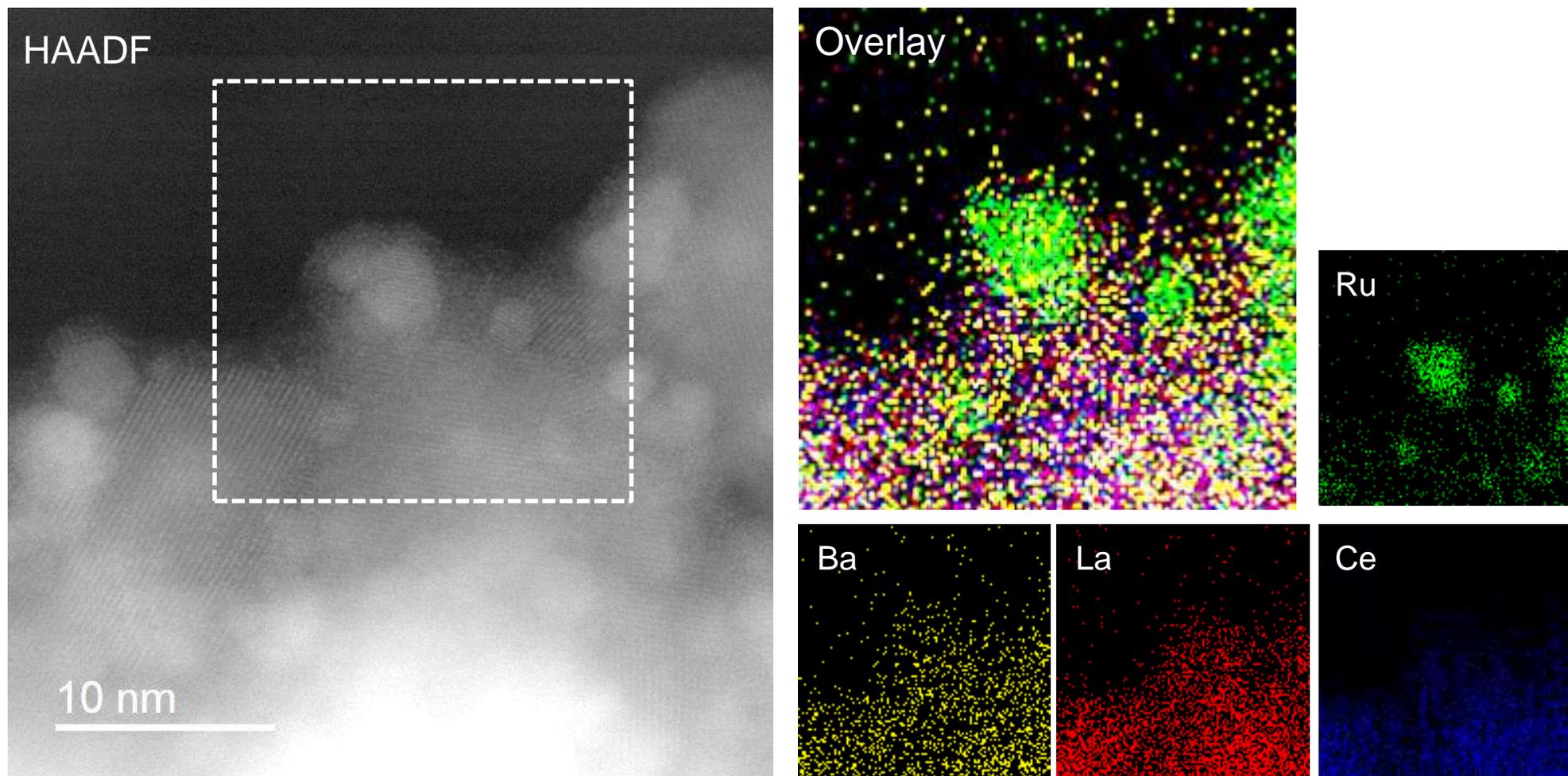
実用化上の目標: 10 tの触媒でNH₃生産量20万t/年
→ 3.0 L h⁻¹g_{cat}⁻¹

700°C還元後Ru/Ba_{0.1}La_{0.45}Ce_{0.45}O_{1.68}での表面観察 (STEM-EDX、大気非暴露)



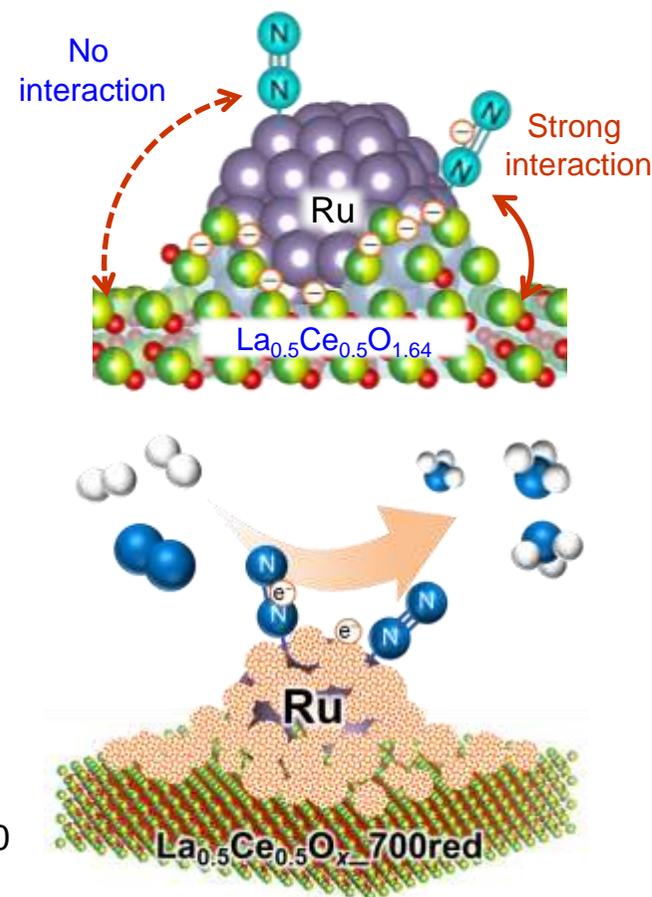
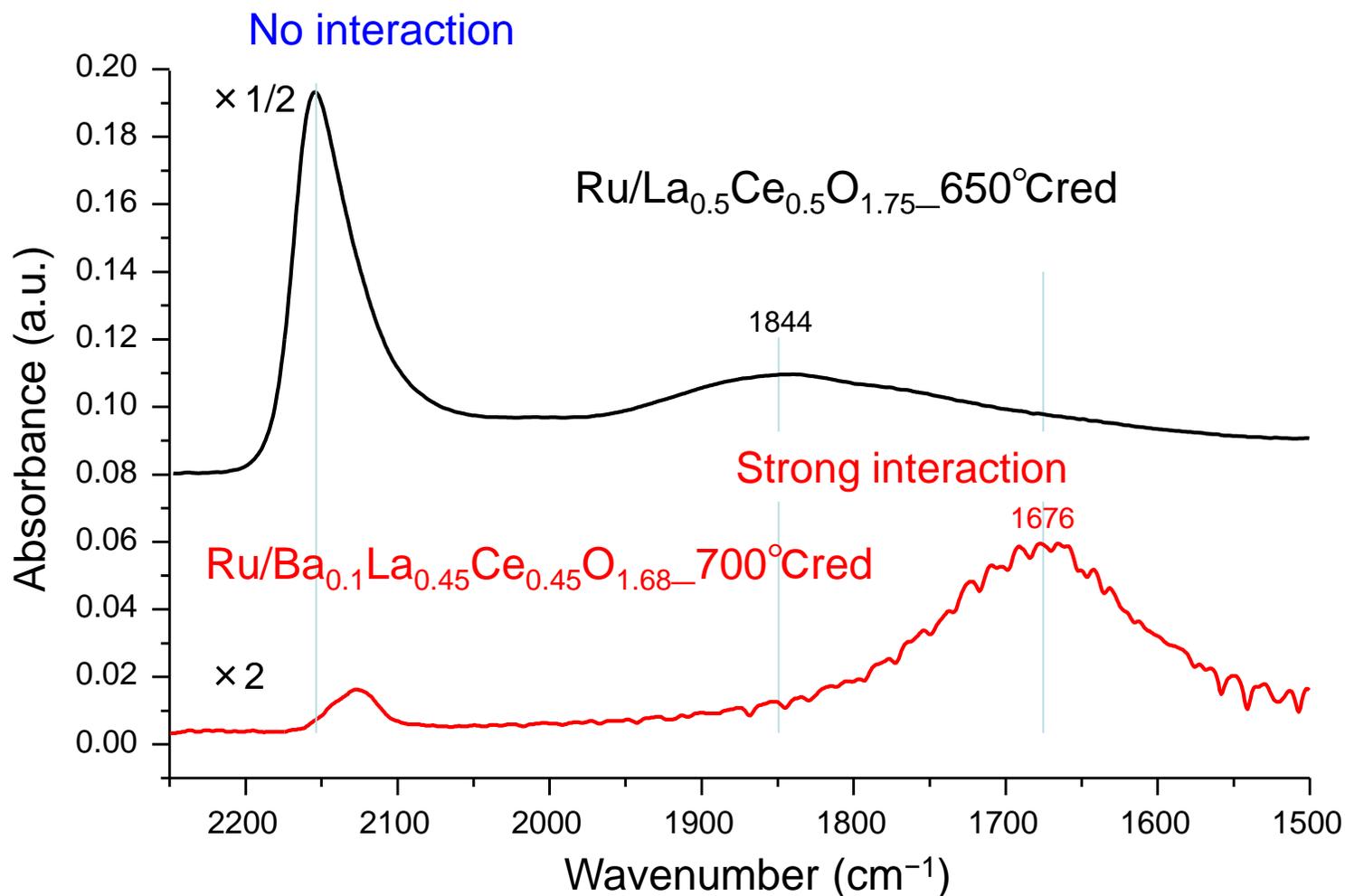
- ▶ Ru粒子上に低結晶性の破片が堆積し、Ru粒子表面の大部分を被覆
- ▶ Baを含まない触媒より、Ru表面が覆われている割合が多い

700°C還元後Ru/Ba_{0.1}La_{0.45}Ce_{0.45}O_{1.68}での表面観察 (STEM-EDX, 大気非暴露)



- ▶ Ru上に堆積した物質には、Ba、La、Ceが含まれる。

N₂吸着後のFT-IRスペクトル@室温



 Oxygen Deficient Composite Oxide (including Ba²⁺, Ce³⁺, and La³⁺)



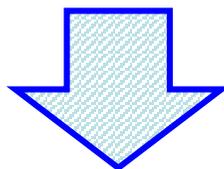
▶ 低波数側のピークのみを観測

▶ ピークがRu/La_{0.5}Ce_{0.5}O_{1.75}より低波数側にシフト

→ 全ての表面露出RuがBa-Ce-La-Oと接触し、電子供与を強く受けている

まとめ

- ▶ $\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.45}\text{Ce}_{0.45}\text{O}_{1.68}$ 担体からの強い電子供与により窒素分子の吸着解離が促進され、非常に高いアンモニア合成速度が得られる。



希土類元素を主とする酸化物担体を用い、還元時の動的
作用を利用し、担体に強い電子供与性を発現させること
で、窒素還元を高活性なRuサイトを創出できる。

実用化に向けた課題

- 現在、ラボスケールで20万 $t_{\text{NH}_3}/10t_{\text{cat}}$ ・年のアンモニア合成速度が得られる触媒を開発済み。
- 開発触媒では、水素被毒が緩和されているため、圧力上昇とともにアンモニア合成速度が向上する。
- 今後、さらなる高活性化、Ru使用量の低減に取り組む。
- 一方、スケールアップ時の性能が未確認である。また、工業化を志向した触媒調製法の最適化も必要である。

企業への期待

- 触媒のさらなる高活性化、Ru使用量の低減については、触媒組成の最適化により克服できると考えている。
- 高圧(1~10 MPa)のベンチ実験が可能な企業との共同研究を希望。
- 共同で国プロに応募し、大型の研究資金を獲得することで、実用化を目指したい。
- また、再生可能エネルギーの利活用、エネルギーキャリア事業への展開を考えている企業、触媒製造業には、本技術の導入が有効と思われる。

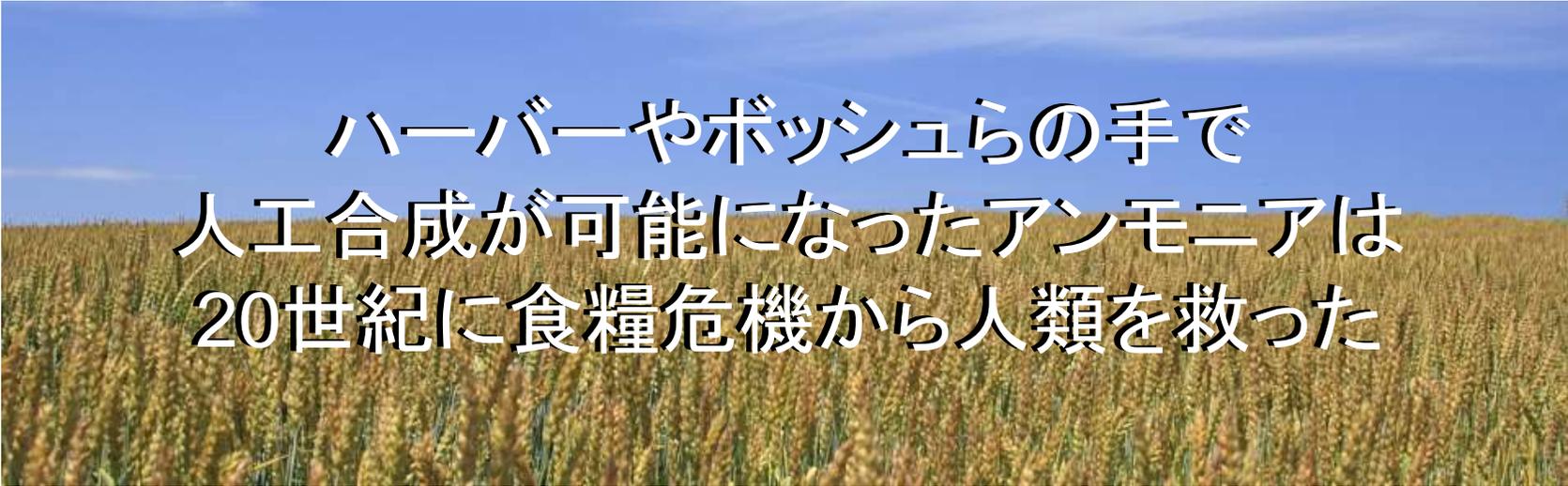
本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : アンモニア合成触媒とその製造方法
国際出願番号 : PCT/JP2016/054941
国際公開番号 : WO2016/133213
出願人 : JST
発明者 : 永岡勝俊、今村和也、佐藤勝俊
- 発明の名称 : 複合酸化物、金属担持物及びアンモニア合成触媒
国際出願番号 : PCT/JP2018/034515
国際公開番号 : WO2019/059190
出願人 : JST
発明者 : 永岡勝俊、小倉優太、佐藤勝俊
- 発明の名称 : 複合酸化物、金属担持物及びアンモニア合成触媒
国際出願番号 : PCT/JP2019/018225
国際公開番号 : 未公開
出願人 : JST
発明者 : 永岡勝俊、小倉優太、佐藤勝俊

産学連携の実績

- 2019年- A社と共同研究実施
 - 2018年- B社と共同研究実施
 - 2018年- C社と共同研究実施
 - 2016年- D社と共同研究実施
 - 2016年-2017年 E社と共同研究実施
 - 2011年-2018年 F社と共同研究実施
- その他9社と共同研究の経験あり。

アンモニアによって再び人類の未来を切り拓く



ハーバーやボッシュらの手で
人工合成が可能になったアンモニアは
20世紀に食糧危機から人類を救った



そのアンモニアが21世紀には
エネルギー危機から人類を救うことになる
という夢を持っている

お問い合わせ先

名古屋大学

学術研究・産学官連携推進本部

企画・プロジェクト推進グループ

リサーチ・アドミニストレーター

渡邊 真由美

TEL 052-747 - 6786

FAX 052-747 - 6796

e-mail watanabe.mayumi@aip.nagoya-u.ac.jp