

終 了 報 告 書

S I P (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「熱利用水素製造」

研究題目「熱化学 ISN サイクル」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成28年3月31日

研究担当者： 桜井 誠

所属研究機関：東京農工大学

目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標と平成27年度末マイルストーン	8
3. 研究開発実施内容	
3-1. 触媒開発	9
3-2. 装置開発とプロセス評価	12
3-3. まとめ	15
3-4. 今後の課題	15
3-5. 参加者	15
4. 外部発表実績	16
5. 特許出願実績	16
6. 参考文献	16

図表一覧

表1 ハーバーボッシュ法と ISN サイクル法の比較

表2 反応に伴う触媒比表面積の変化

図1 アンモニアエコノミーのイメージ図

図2 太陽熱利用型アンモニア製造システムの構成

図3 触媒金属の活性への影響

図4 白金担持量の活性への影響

図5 原料水素源の活性への影響

図6 触媒の前処理の活性への影響

図7 活性炭含有窒素の反応への影響

図8 2塔式サイクル切り替え方法の概念

図9 水蒸気流入による耐久性への影響

図10 ISN サイクルのプロセスフリーシート

1. 本研究の目的

化石燃料の枯渇リスク、地球温暖化に対する懸念等の問題を解決するために、二酸化炭素を発生しない再生可能エネルギー(太陽熱・光、地熱、風力等)を高効率的に利用する社会へと移行することが期待されている。再生可能エネルギーは、エネルギー密度が低い上に自然を相手にするため、時間的な変動が大きく扱いにくいといった課題を有している。これらの再生可能エネルギーの中で太陽熱や風力を利用した水素製造コストは他の再生可能エネルギーに比べて経済的になることが報告されている(Jeffrey Ralph Bartels, A feasibility study of implementing an Ammonia Economy, <http://lib.dr.iastate.edu/etd/11132>)。

再生可能エネルギーの中で、究極の持続可能な一次エネルギー源は無尽蔵な太陽エネルギーである。地球に吸収される太陽光エネルギーの量は人類が消費している1次エネルギー量の約1万倍も大きい。(<http://www.iaea.or.jp/publish/kihou/26-4/05.html>)。アンモニアをエネルギーキャリアとして利用する社会(アンモニアエコノミー、図1)を構築するためには、この太陽熱からのCO₂フリーの水素を利用したアンモニア(グリーンアンモニア)製造技術開発が必要である。太陽光を集熱システムによって集熱し、この熱を蓄熱して熱化学法あるいは水蒸気電解法により、水素を24時間連続製造する。水素の製造効率は温度が高いほど向上するものの、24時間連続運転するためには650 °C 対応の蓄熱材が必要となる。また、集熱システムや水素製造システムの構造材料を汎用材料であるステンレススチールとするために、供給される熱の温度はその耐熱温度(650 °C)となる。実際の水素製造では熱交換によって集熱システムの熱が利用されるため温度が下がり600 °C 以下で利用されることが想定される。

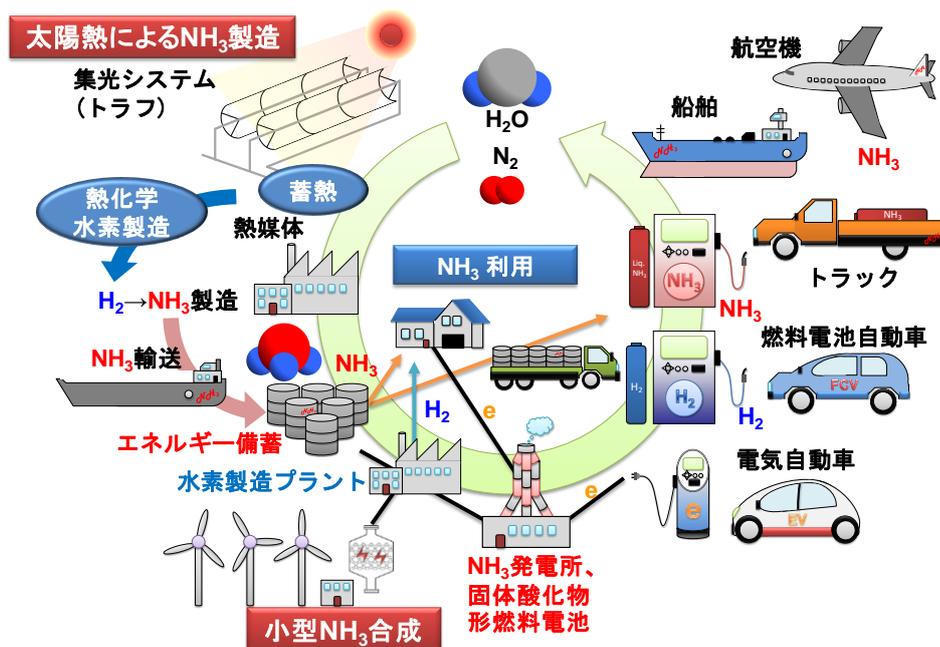


図1 アンモニアエコノミーのイメージ図

太陽熱から製造された水素は、アンモニアに変換された後に消費地に輸送される（アンモニアプラントのスケール：2000 トン/日）。アンモニアタンカーは一般に冷却船である。液体アンモニアの沸点は-33.3 °C と液化天然ガス (-161 °C) に比べ高いため、船体構造や材料は液化天然ガス (LNG) 船ほど厳しくない。消費地まで運ばれたアンモニアはエネルギーセキュリティーのために一部備蓄される。アンモニアは「水素キャリア」として直接、或いは水素製造プラントで水素に変換された後、家庭の燃料電池用燃料、燃焼用燃料として供給される。家庭用分散型発電では、電気と熱を一緒に利用することが容易で、エネルギー効率が格段に上がる。家庭の燃料電池としては固体高分子形燃料電池 (PEMFC) や固体酸化物形燃料電池 (SOFC) が考えられる。貯蔵・輸送が容易なアンモニアは水素ステーションまで運ばれ水素に変換されて燃料電池車用燃料としても使用される。これにより、水素の輸送コストが大幅に削減され燃料電池自動車の普及を促進できる。アンモニアは燃焼しても二酸化炭素を発生しないため、「エネルギーキャリア」として大規模発電等に利用される。大規模発電所で電気を作る現在の集中型発電に対し、特に固体酸化物形燃料電池(SOFC)は 60%を超える電気エネルギー変換効率を有し、分散型で火力代替発電としてのアンモニアを用いた SOFC が利用される。トラック、船舶、航空機等の大型移動体は燃料電池を用いた駆動が困難なため、アンモニアは二酸化炭素フリー燃料として内燃機関で利用される。アンモニアは、悪臭防止法に基づく特定悪臭物質のひとつであり、毒物および劇物取締法においても劇物に指定されているため、アンモニアがエネルギーキャリアとしてこれらの内燃機関や発電で利用される際には、安全性を確保するため厳重な管理下で取り扱われるものと考えられる。

現在、アンモニア合成に必要な水素の製造は主に天然ガスや石炭等の化石燃料の水蒸気改質によって行われている。世界のアンモニアの製造量は約1億5000万トン/年であり、中国、インド、ロシア、アメリカ、トリニダードトバコ等で生産されている。その生産量の80%は肥料の原料として利用されている。主に天然ガスの水蒸気改質により生産された水素はアンモニアに変換されて海外から国内に輸入されている。無水アンモニアの輸入価格は30円～50円/kg (2010～2011(H22-23)) である。アンモニア1kg中に水素は2Nm³含まれるため、水素の価格に換算すると15円～25円/水素1Nm³となる。国内においては、水素は主に天然ガスの水蒸気改質により生産されていてその製造コストは30円/水素1Nm³である (2010年(H22年)のNEDO燃料電池・水素技術開発ロードマップ2010 <http://www.nedo.go.jp/content/100086292.pdf>)。つまり、海外の天然ガスの生産地でアンモニアを製造して国内に輸入する方が、天然ガスを国内に輸入してから水素を製造するよりも低コストとなる。また、2012年(H24年)の第20回次世代エネルギー産業会議において、水素の陸揚配送まで含めた水素の末端コストが60円/Nm³と報告されている。このように、貯蔵・輸送まで含めるとアンモニアのコストは水素に比べ低くエネルギーキャリアとして優位であることがわかる。

前述したようにアンモニアの原料である水素の製造には現在化石燃料を使用しており、二酸化炭素の発生を伴っている。従って、これを太陽熱や風力等の再生可能エネルギー

由来の水素に転換し、それを用いてアンモニア製造を行う CO₂ の発生しないクリーンなシステムが必要である。

本研究開発課題は、太陽熱エネルギーを用いた熱化学法や水蒸気電解により、アンモニアの原料となる水素の製造並びに新規のアンモニア合成の要素技術を確認することである。そのために、膜分離新 IS プロセス、熱化学 ISN サイクル、新水蒸気電解の研究開発を行う。水の熱化学分解で水素を製造する IS プロセスは、これまで約 900 °C の高温熱を供給できる原子炉（高温ガス炉）を対象として研究開発が行われてきた。これを太陽熱（約 650 °C）で利用するためには高温ガス炉よりもかなり低い温度域（600 °C）で反応を促進する必要がある、膜分離新 IS プロセスでは、分離膜、低温高活性触媒、スチールパイプ系の耐食材料などの要素技術を開発する。熱化学 ISN サイクルでは、IS プロセスを基礎として水と窒素から直接アンモニアを合成するための要素技術、新水蒸気電解では、電解質にプロトン伝導性酸化物を使用した電解要素技術を開発する。

研究開発の過程で段階的にその規模の拡大、技術の向上をはかる。最終的に 650 °C 以下の太陽熱を中心とした再生可能エネルギーを利用して水素を生産することにより、現在の化石燃料を原料とするアンモニア製造プラントと同規模である 2000 トン-NH₃/日のアンモニア製造プラントの開発に必要な要素技術の確立を目指す。

国内エネルギー消費量の 25%をアンモニア燃焼火力発電で賄うには、2000 トン-NH₃/日のプラントが約 340 か所、国内エネルギー消費量の 80%では約 1100 か所必要となる。図 2 に太陽熱アンモニア製造システムを示す。蓄熱機能を備えることで 24 時間の安定的なアンモニア製造が可能になる。太陽電池システムでは電力貯蔵が高価であり、大規模化が困難である。これに対し、太陽熱システムは、熱を比較的安価に利用可能であり、また比較的容易にスケールアップができ大量貯蔵が可能であることが利点である。製造したアンモニアは水素より低圧、常温付近で高密度貯蔵が可能であり、輸送効率が良い。その点でこのプラントは海外設置し、アンモニアに変換後輸入するというシステムが想定される。

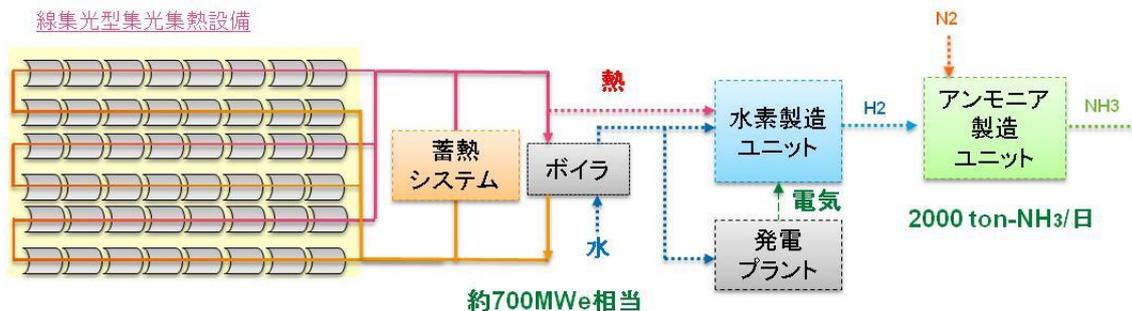
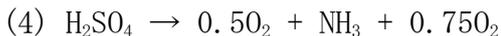
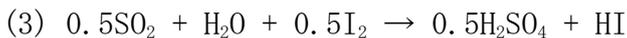
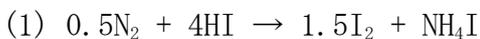


図 2 太陽熱利用型アンモニア製造システムの構成

2018年度(H30年度)には600℃水素製造システムの要素技術を開発し、そのシステムを設計する。その後、太陽熱の集熱システムと組み合わせた水素製造システム実証機(500 kWe)の製作・設置・実験を行い、実験結果を要素技術、システム改良に反映させながら段階的にその規模の拡大、技術の向上をはかる。2025年頃には100 MWeクラスの集熱、水素製造実用プラントの運転を開始する。2025年以降プラントの更なるスケールアップをはかり、2030年頃には1 GWeクラスの集熱、水素製造実用プラントの運転を開始しCO₂フリーのアンモニアを2000トン/日生産する。この太陽熱利用アンモニア製造システムを2030年以降、年間20基ずつ建設することで、2080年には日本が消費するエネルギーの80%以上がアンモニアで供給できることが期待できる。太陽熱や風力から製造されたアンモニアは、燃料電池自動車用水素ステーションの水素キャリア、家庭用燃料電池、火力発電代替用固体酸化物形燃料電池(SOFC)、ガスタービン発電機、エンジンのエネルギーキャリアとして利用される。なお、太陽熱によるコスト競争力のある水素製造法が実用化されるまでは、中小ガス田の安価な天然ガスを用いて製造した水素が利用されるものと考えられる。

チーム全体の提案課題は、アンモニアをエネルギーキャリアとして利用するために太陽熱エネルギーからアンモニア・水素を合成する様々な技術を提案し、太陽熱を用いたアンモニア合成技術確立を目的としているが、本研究では、その中の太陽と水と空気から直接アンモニアを合成する前述した新熱化学ISNサイクルについて研究を行う。

ISNサイクルは以下に示す4段の反応から構成されている。



従来のハーバーボッシュ法と比較して、新ISNサイクルによるアンモニア合成プロセスの課題をみるために、両方法を比較したのが表1である。

表1 ハーバーボッシュ法と ISN サイクル法の比較

	区別	特徴	目標	課題
既存 合成 法	<p>ハーバーボッシュ法 天然ガスからのアンモニア製造のエネルギー原単位 29.8MJ/kg 太陽発電からの電解水素を用いた場合のエネルギー原単位 44.6MJ/kg</p>	<p>①化石燃料から水素を使用 ②鉄系触媒存在下で高温高压 (400-600℃、200-400気圧)</p>	<p>①低温、低圧化 ②省エネルギー ③脱CO2発生</p>	<p>高温高压にするために多くのエネルギーが必要なだけでなく、化石燃料から水素を取り出すためにもエネルギーが必要です。 2030年にはアンモニア需要がおよそ2億tに達する。原料を天然ガスとすると、5億tのCO₂発生に相当する。 これは、現在の世界のCO₂発生量の1.7%に相当する。</p>
ISN プロ セス	<p>新熱化学プロセス ISサイクルのエネルギー変換効率予測 53.5%~ 76.6% (JAERI-Research2002-039)をもとにISNサイクルのエネルギー変換効率を50%から60%に変化させた場合のアンモニア製造のエネルギー原単位 50% 50.6 MJ/kg 55% 46.0 MJ/kg 60% 42.1 MJ/kg</p>	<p>①太陽エネルギーからの650℃レベルの高温熱をエネルギー源として、水と空気からの窒素を原料として20気圧以下の低圧で4段の熱化学反応サイクルでアンモニアを合成する ②4段の構成反応のうち、硫酸の分解反応とヨウ化水素と硫酸の生成反応（ブンゼン反応）はISサイクル（3段反応）として高温工学試験研究炉からの800℃の熱を利用した水素製造プロセスとして10年以上の研究実績がある。ISサイクルは2004年に35l/hの閉サイクル運転に成功している。 ③ISNアンモニア合成サイクルは、ISサイクルのHIの分解による水素製造反応を2段に分けて、アンモニア製造反応に置き換えた4段反応である。 ④窒素とヨウ化水素の反応条件は、1~5気圧、100℃~250℃と温和な条件で進行する。 ⑤ヨウ化アンモニウムの分解も500℃以下常圧と太陽集光熱の温度以下の温和な条件で進行する。</p>	<p>①硫酸の熱分解温度を650℃レベルで行える触媒の開発。 ②窒素とヨウ化水素からヨウ化アンモニウムを合成する反応について、2015年までに100時間の耐久性（劣化率1%以内）と現状の反応速度の10倍の速度を有する触媒を開発する。 ③同反応について2017年までに1000時間の耐久性（劣化率1%以内）と現状の反応速度の100倍の速度を有する触媒を開発する。 ④未反応のHI、生成物I₂と、NH₄Iの分離方法の確立。 ⑤HIとNH₃の分離方法の確立</p>	<p>①ISサイクルでの硫酸分解の実験は800℃の熱源を想定していたが、太陽エネルギーを集熱する場合を想定して650℃の熱源で反応が進行する触媒の開発。 ②窒素とヨウ化水素からのヨウ化アンモニウムへの平衡転化率が180℃、1気圧で15%であるのに対して、実験値は最大で5%であり、使用している触媒のTOF（ターンオーバー数）が3.5x10⁻⁵s⁻¹であり、従来触媒の2.0 x 10⁻² s⁻¹に比較して約600分の一と遅い。実用を考えると2030年の最終目標を2000倍と設定し、当面2017年度の目標を1000倍とする。</p>

これらのことを踏まえて、ISN サイクルプロセスに課せられた課題を解決し、実用化できるようにするために、本研究では研究開発をプロジェクト&プログラムマネジメントの手法を用いて行う。

想定する開発プログラム：海外の再生可能エネルギーを運ぶエネルギーキャリアとしてアンモニアを、太陽集熱パネルで得られる 600℃から 800℃の熱エネルギーを活用して熱化学 ISN サイクルにより水と空気から製造するプロセスについて、5 年後に実証レベルに到達することを目指す。

プログラム達成のために解決すべき課題：

本研究では、向こう 5 年間で実証実験レベルに到達し、実用化の目処をつけることになる。そのためには、触媒、反応装置、プロセス評価それぞれについて検討を進めていく必要がある。

①IS サイクルでの硫酸分解の実験は当初は 800℃の熱源を想定していたが、太陽エネルギーを集熱する場合を想定して 650℃の熱源で反応が進行する触媒の開発が必要となる。②窒素とヨウ化水素からのヨウ化アンモニウムへの平衡転化率が 180℃、1 気圧で 15%であるのに対して、実験値は最大で 5%であり、使用している触媒の TOF（ターンオーバー数）が $3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であり、従来触媒の $2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ に比較して約 600 分の一と遅い。実用化の目処をつけることを考え、H30 年度における反応速度の目標を現状の 1000 倍とし、耐久性の目標についてはサイクル運転で 20,000 時間とする。

このうち、②の課題が本研究の主要な課題である。それを解決するために次のプロジェクトを設けることにした。

課題解決プロジェクト：開発プログラムの達成に必要な課題をプロジェクトとして位置づけて開発を行う。課題解決プロジェクトは優先順位順に次の 3 つである。

- ① 触媒開発プロジェクト、
- ② 装置開発プロジェクト、
- ③ プロセス開発プロジェクト

以下、各課題プロジェクトの概要を述べる。

① 触媒開発プロジェクト

平成 26 年～30 年度にかけて実用化の目処をつけるための反応性および耐久性の向上を目指すことを開発項目とし、触媒種と担体の選択および触媒反応速度式決定を行う。

触媒種と担体の選択では、カーボンを主成分とする担体を用いて、Ru、Pt、Pd、Fe、Ni、K 等の単成分または複合成分を担持して評価を行う。

評価項目としては、選択性、反応機構、反応速度、耐久性、量産化可能性、生産コスト等が挙げられる。

触媒反応速度式決定では、反応(1)の触媒反応と反応(2)の分解反応について、反応速度式を H27 年度までに表示方法を決定する。

② 装置開発プロジェクト

平成 26 年度～平成 30 年度で実験室規模での反応(1)と(2)の連続運転装置を設計運転することを目指し、生成物分離方法の検討、反応器様式についての検討、反応シミュレーションの検討、反応器の最適化を開発項目として、サイクル運転方式の検討を実施する。

評価項目としては、連続反応器様式の選択、運転条件の選定、反応器のエネルギー変換効率、装置材料、製造コスト等が挙げられる。

③ プロセス開発プロジェクト

平成 26 年度～平成 30 年度で反応(1)と(2)の 2 段反応プロセスの設計、ISN サイクル全体プロセスの設計、ISN サイクルのエネルギー評価を開発項目として、プロセスの評価検討を実施する。

ISN サイクルの一部は熱化学 IS プロセスの構成反応を利用しているため、反応(1)と(2)の 2 段反応のサイクルの評価に加え、IS グループと連携して IS プロセスとの連結性の評価検討やプロセス全体のエネルギー評価を実施する。

今回のアプローチの新規性、独創性、競争性について

- ①ハーバーボッシュ法に変わる熱化学 ISN サイクルを提案したこと。
- ②長年開発が行われ実証的なデータが得られている IS サイクルの一部を取り込み、新たな開発反応が 2 つであり、熱力学的に可能な反応であること。
- ③プロセス熱効率として水電解法とハーバーボッシュ法を組み合わせたプロセスのアンモニア製造のエネルギー原単位が 44.6MJ/kg であるのに対して、ISN サイクルは、ISN サイクルのエネルギー変換効率を 50%から 60%に変化させた場合のアンモニア製造のエネルギー原単位 50% 50.6 MJ/kg、55% 46.0 MJ/kg 60% 42.1 MJ/kg と予想され、競争力が期待できる。
- ④研究開発にプロジェクト&プログラムマネジメントを導入して、研究を 3 つのプロジェクト分けて行い、全体統合にプログラムマネジメントを適用していること。

課題解決にあたっての阻害要因

反応にハロゲンガス (HI) を使用するため、実験の安全面での注意が必要であり、実験者並びに同室の研究者に対して健康面での十分な配慮が必要である。これらのことを十分に配慮して行うために、予算や設備面での不足が危惧されるとともに、実験者の確保も困難が予想される。

2. 研究開発目標と平成 27 年度末マイルストーン

研究開発期間終了時の研究開発目標は以下の通りである。

H30 年度（最終年度）末までに達成する目標：

- 目標 1. 触媒開発：反応速度 1000 倍 耐久性；サイクル運転シミュレーションで 20,000 時間
- 目標 2. 装置開発：反応(1)と反応(2)を行う連続サイクル運転の最適化。
- 目標 3. プロセス評価：プロセスシミュレータによる ISN サイクルプロセス設計およびアンモニア合成効率 20%以上のプロセスフローの提案

平成 27 年度末のマイルストーンは以下の通りである。

- 目標 1. 触媒開発：反応速度 100 倍 耐久性；連続反応で 500 時間
- 目標 2. 装置開発：反応(1)の反応と再生のサイクル運転法の検討、セラミック膜分離装置の検討
- 目標 3. プロセス評価： ISN サイクル全体プロセスの物質収支提案

そして期間全体に対する計画は以下の通りである。

H26 年度：反応(1) ($0.5\text{N}_2 + 4\text{HI} \rightarrow 1.5\text{I}_2 + \text{NH}_4\text{I}$)について、ヨウ化アンモニウムへの平衡転化率が 180°C 、1 気圧で 15%であるのに対して、実験値は最大で 5%、単位時間当たりのターンオーバー数 (TOF) が $3.5 \times 10^{-5} / \text{s}$ であり通常の触媒の $1/600$ である。カーボンを担体として Ru や Pt 等の貴金属系・Fe 等の卑金属系触媒を担持し耐久性を有する触媒を開発する。生成物 I_2 と、 NH_4I の分離方法を提案する。反応(1)と(2)の 2 段反応プロセスの設計を行う。

H27 年度：反応(2) ($\text{NH}_4\text{I} \rightarrow \text{HI} + \text{NH}_3$)について検証実験を行い、その結果をもとにセラミック膜による HI と NH_3 の分離回収方法を検討する。反応(1)で触媒失活の原因はヨウ素が触媒に付着するためと考えられる。反応速度向上と耐久性の観点から Pt/C 系触媒を開発する。反応(1)の反応と再生のサイクルのプロセス検討を行う。ISN サイクル全体プロセスの物質収支を検討する。

H28 年度：反応(2) ($\text{NH}_4\text{I} \rightarrow \text{HI} + \text{NH}_3$)について検証実験を行い、前年度の結果をもとにセラミック膜による HI と NH_3 の分離回収実験を行う。前年度の結果を踏まえて、反応(1)で目標を達成できる触媒活性と耐久性を有する触媒を開発する。プロセスシミュレータを用いて反応(1)の反応と再生のサイクル運転の最適化の検討を行う。ISN サイクル全体プロセスの検討を行う。

H29 年度：触媒を改良し、高耐久性で、反応速度が大きな触媒を開発する。これまでにプロセス検討に基づき、反応(1)の反応と再生を行う触媒充填層反応器を作成し、反応(2)を行う膜分離反応器を連結した連続サイクル実験を行う。ISN サイクル全体プロセス設計の最適化を検討する。

H30 年度：触媒を改良し、高耐久性で、反応速度が大きな触媒を開発する。反応(1)の反応と再生を行う触媒充填層反応器と反応(2)を行う膜分離反応器を連結した連続サイクル運転の最適化を行う。ASPEN PLUS プロセスシミュレータを使用して、アンモニア製造のプロセスフローを提案する。

3. 研究実施内容

3-1. 触媒開発

反応(1)についての実験的検討において、以前は、反応原料としてヨウ化水素酸を蒸発させてものを利用していましたが、ドライなヨウ化水素ガスを導入できるように装置の改良を行ったので、実験的検討については、ドライなヨウ化水素ガスを用いて行った。反応に用いる触媒種について、鉄(Fe)、ルテニウム(Ru)、白金(Pt)について比較した結果、図3に示すような結果が得られ、Ptを用いることで極めて高い活性を示すことが分かった。

さらに、白金担持量を0.04wt%とその3倍(0.12 wt%)に増やしたものについて活性の比較を行った。その結果、図4に示すような結果が得られた。反応初期(7min)においてPt 0.04wt%で基準値となる反応速度の289倍、0.12wt%で基準値となる反応速度の120倍のTOFを達成した。したがって、初期の反応速度においては設定したマイルストーンの目標値を達成することができた。しかし、反応速度は時間の経過とともに大きく低下してしまい、反応速度が時間に対して一次に低下すると仮定すれば、基準値の100倍の反応速度を維持できる時間は、0.04wt%で45 min、0.12wt%で17.5 minであった。耐久性については目標値を大きく下回っており、今後は耐久性の向上が大きな課題として残った。

反応初期においては、Pt触媒により非常に高い活性が得られたので、その原因を考察するために、反応に関与する水素源を変えた実験を実施した。具体的には反応原料として水素を流した場合とヨウ化水素を流した場合について活性の比較を行った。図5に結果を示すようにヨウ化水素を用いた場合の方が活性が高くなることがわかり、反応場に存在するヨウ素が活性に影響している可能性があることが示唆された。

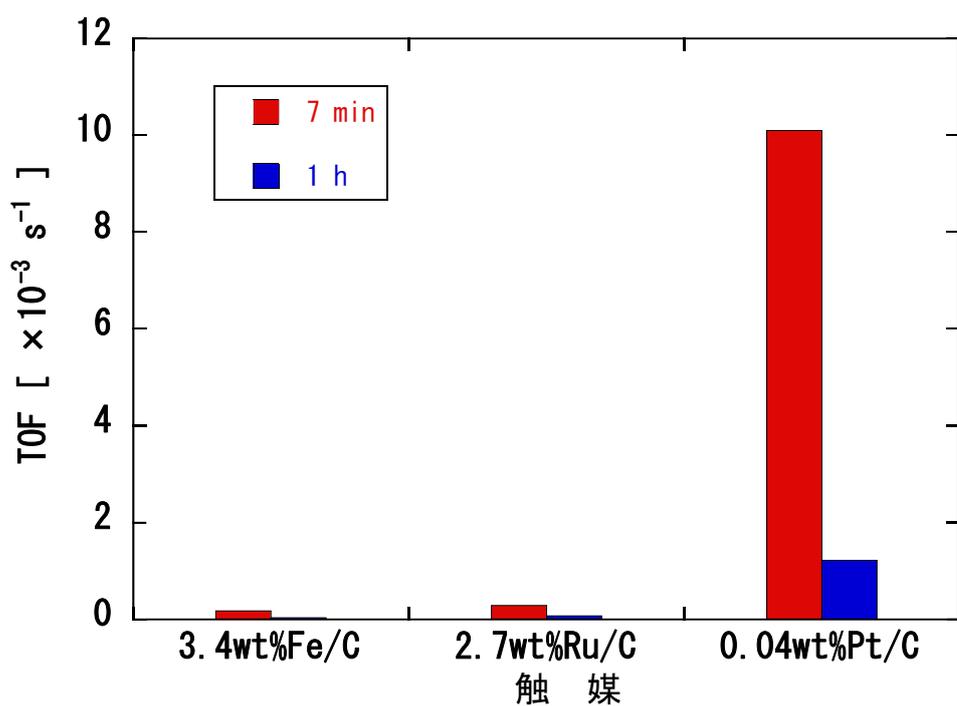


図3 触媒金属の活性への影響

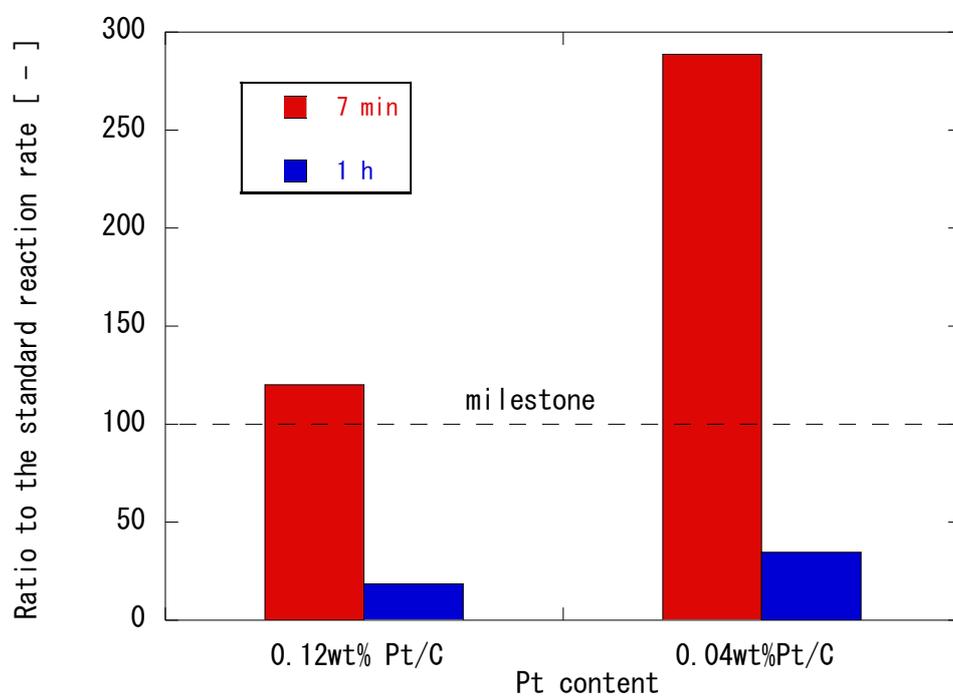


図4 白金担持量の活性への影響

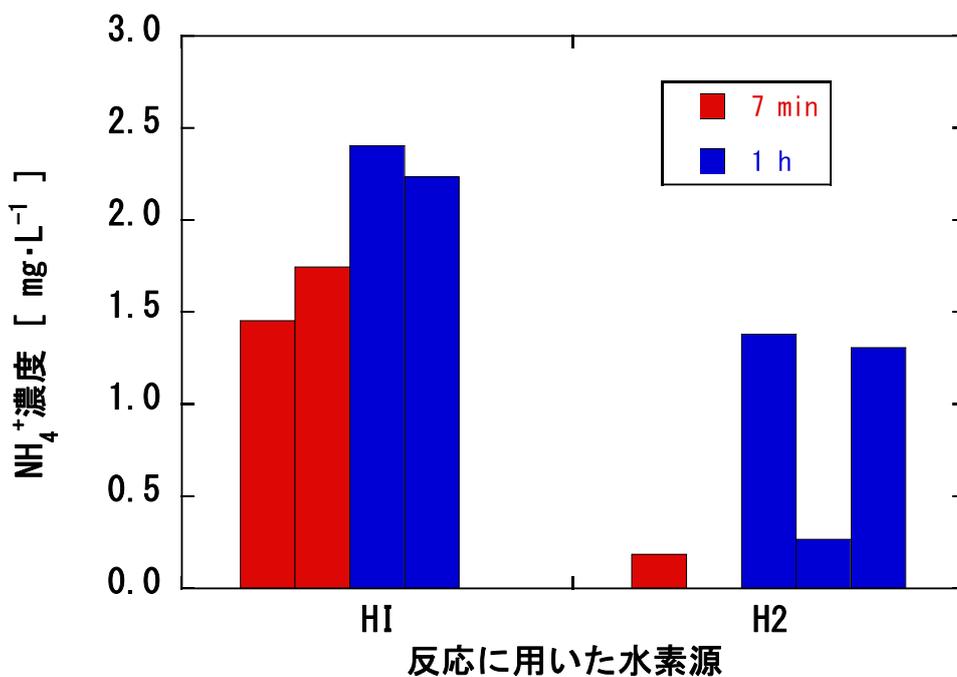


図5 原料水素源の活性への影響

この点についてさらに詳細に調べるために、白金触媒をヨウ化水素ガスとヨウ化水素酸で前処理して活性試験を行ったところ、図6に示すように、前処理をしないものに比べて前処理をしたものの方が活性が高くなることがわかった。ISN サイクルの反応(1)において触媒に Pt を用いて反応性が大きく向上する原因に反応場に存在するヨウ素が大きく影響しているものと考えられる。

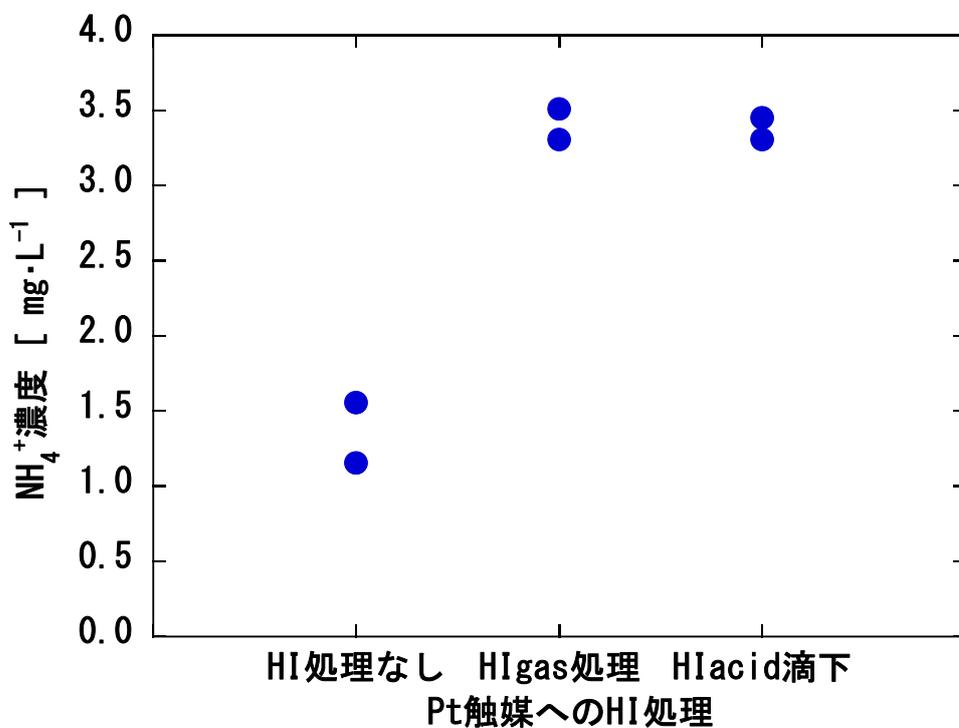


図6 触媒の前処理の活性への影響

しかし、一方で担体である活性炭に含まれる窒素源が反応に関与している可能性考えられたため、その点を調べるために活性炭に白金を担持させた触媒と担体の活性炭のみによるもので活性の比較を行った。その結果、図7に示すように、白金を担持していないものでは大幅に活性が低下することがわかった。今後は、外部から導入した窒素の反応への関与をより具体的に調べる必要があるが、活性炭に含まれる窒素の反応性にヨウ素が影響を及ぼしているわけではないことは明らかになった。

3-2. 装置開発とプロセス評価

反応(1)では反応の進行とともに触媒表面に固体の反応生成物(ヨウ化アンモニウム)が堆積する可能性があり、このことが耐久性が低い原因として考えられる。この問題を解決するためにはヨウ化アンモニウムの除去による触媒の再生が必要である。この触媒再生を行う反応様式として図8に示すような、2塔の充填層を反応塔と再生塔に分けて、一定時間で反応ガスと再生ガスを入れ替えとともに、再生塔で反応(2)を進行させるような反応様式を提案した。

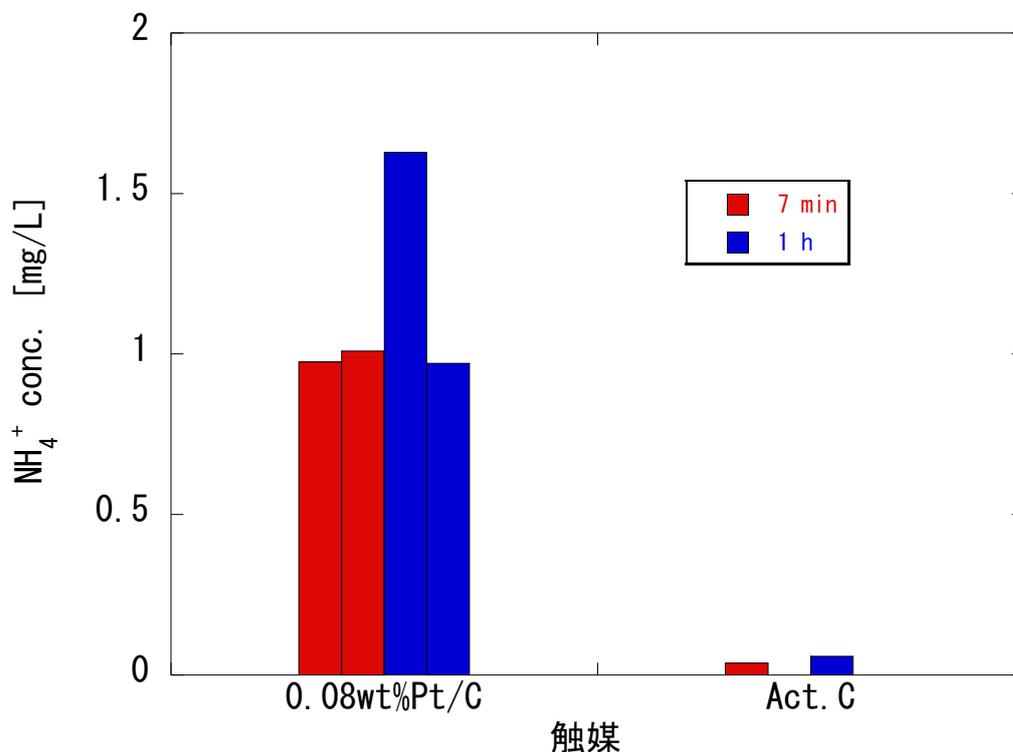


図7 活性炭含有窒素の反応への影響

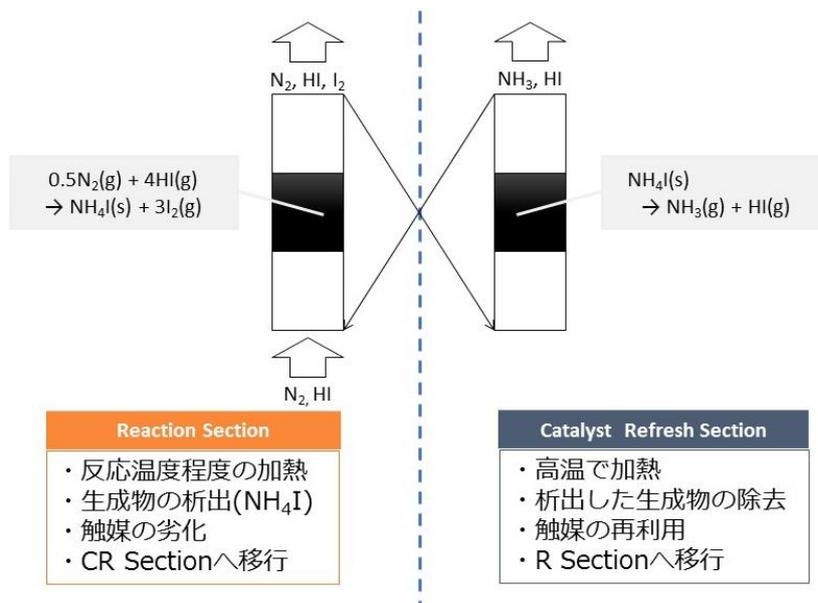


図8 2塔式サイクル切り替え方法の概念

この様式を実際に導入するためにはヨウ化アンモニウムの除去を実験的に検討する必要があり、まずは高温雰囲気下におくことで触媒に付着したヨウ化アンモニウムが除去できるかを検討した。その結果、650°C、30分では除去できないことがわかった。

そこで、次に反応ガスに水蒸気を導入することによるヨウ化アンモニウムの除去の可能性を検討した。この方法でも、触媒表面からのヨウ化アンモニウムの除去には大きな効果は見られなかったが、反応の耐久性については水蒸気混入によりわずかではあるが向上することがわかった。そこで、サイクル切り替えのタイミングの検討のため水蒸気流入量を変化させ、それぞれの流入量に対する劣化速度を導出した。その結果を図9に示す。水蒸気の流入量が大きくなるとわずかではあるが劣化速度が低下し、水蒸気を1 ml/min 流すことで7min 後に対する1h 後の劣化速度が4.5%程度抑制されることがわかった。

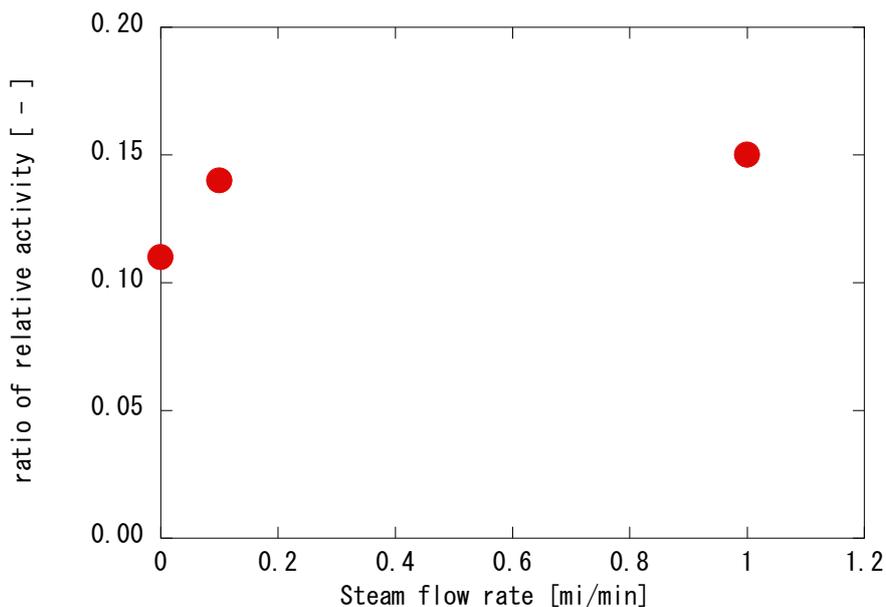


図9 水蒸気流入による耐久性への影響

さらに、反応性の経時的な低下についての原因を考察するために、触媒の構造変化の解析を行った。表2に結果を示すように、反応により触媒の比表面積が大きく減少することがわかった。また、同じ表に示したように、この減少が水蒸気の導入により緩和されるかどうかを検討した結果、水蒸気流入による、反応後の比表面積の低下に対する抑制効果はほとんど見られなかった。比表面積の減少は生成物のヨウ化アンモニウムの触媒表面への析出が主要因であると考えられ、ヨウ化アンモニウムの触媒表面からの除去は現在の水蒸気流入条件では劣化速度は幾分緩和されるが、耐久性の向上という観点ではまだ十分ではないことが明らかになった。

表2 反応に伴う触媒比表面積の変化

catalysts	surface area [m ² /g]		
	fresh	test	test(steam)
0.12 wt% Pt	1147	726	630

装置開発については、膜分離装置の検討は行えなかったが、プロセスの中に膜分離ユニットを組み込んだフローシートをプロセスシミュレータの Aspen Plus を用いて作成した。図10に作成したフローシートを示す。この中の反応 S1、S2、S5、S6 が膜分離ユニットである。今後は実際にどのような膜が使用できるのか等について検討し、実際の分離性能のデータにもとづく定常シミュレーションの各パラメータの決定を進め、シミュレーションによる検討が行えるようにする必要がある。

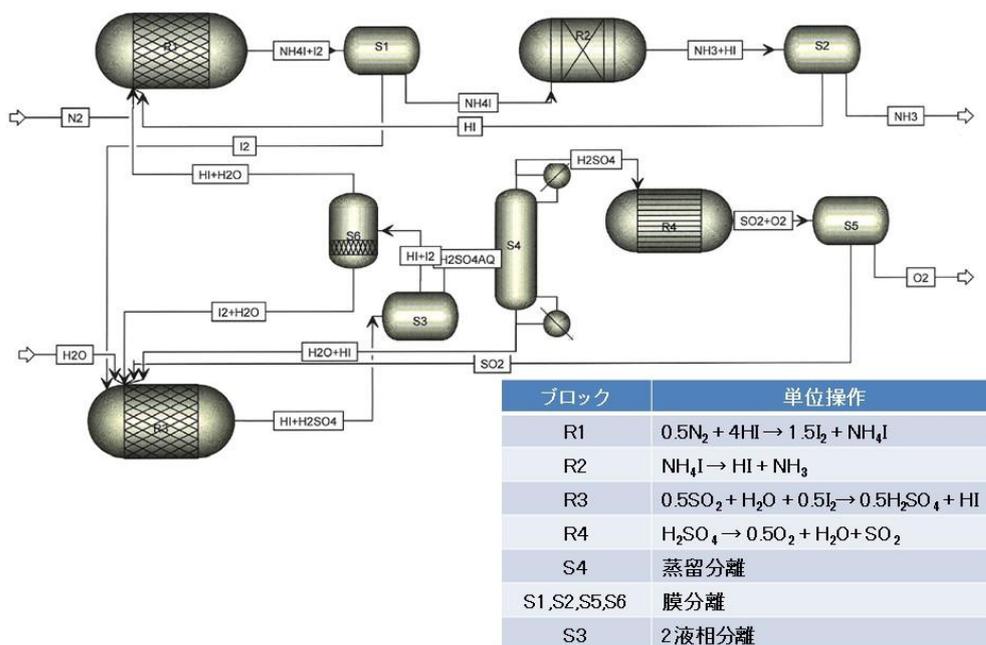


図10 ISN サイクルのプロセスフローシート

3-3. まとめ

4段の反応から構成される熱化学 ISN サイクルについて、ヨウ化アンモニウムの生成反応について検討を行い、活性炭を担体として白金を触媒として用いることにより、高い反応性を得ることができ、反応初期においては従来の反応速度の100倍という年度開発目標の値を大きく超える反応速度を得ることができた。また、この反応性の向上には反応場にヨウ素が存在していることが大きな影響を及ぼしている可能性があることも明らかになった。しかし、この高い反応性は反応の時間とともに低下してしまい、耐久性については年度開発目標を達成することができなかった。

反応性低下の主要因は固体反応生成物のヨウ化アンモニウムの触媒表面への付着によるためと考えられ、触媒を再生するプロセスを併用した2塔式の反応進行様式を提案した。そして生成物のヨウ化アンモニウムの触媒面からの除去方法について実験的に検討した。その結果、反応ガスに水蒸気を導入することによりわずかであるが耐久性が向上することがわかった。反応にともなう触媒の構造変化を解析した結果、反応により表面積が大きく低下することがわかり、この低下は反応ガスへの水蒸気の流入によってもほとんど緩和されないことがわかった。

反応性生物を膜分離装置により分離することを想定した、プロセスフローシートをプロセスシミュレータを用いて作成した。

3-4. 今後の課題

白金を触媒に用いることで反応性が向上し、ヨウ素の存在が大きな影響を及ぼしていることがわかったが、より反応性向上について明確なものとするためには、外部から導入された窒素によりヨウ化アンモニウムが生成されていることを実験的に明確にすることが重要である。今後は窒素同位体を用いた検討が必要であると考えられる。

また、反応初期に得られた高い反応性を如何に長時間維持し高い耐久性を持たせるかが非常に重要な課題である。今回検討した水蒸気流入による除去方法では不十分であるので、今後触媒構造の工夫、あるいは分離法の抜本的な見直しが必要であると考えられる。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 0件

<査読なし(総説等含む)> 0件

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内0件、海外0件

<口頭発表> 国内0件、海外0件

<ポスター発表> 国内1件、海外1件

(1) 江田有希、桜井誠、亀山秀雄；第34回水素エネルギー協会大会、「熱化学サイクルを利用したアンモニア製造」、平成26年11月25日、東京大学 生産技術研究所

(2) Yuki EDA, Tran THAN OHONG, Hideo KAMEYAMA and Makoto SAKURAI, The Synthesis of Ammonia from Water and Nitrogen via the Thermochemical ISN Cycle, 6th World Hydrogen Technologies Convention (WHTC 2015), 2015年10月13日, Sydney (2015)

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内0件、海外0件

(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) 特許 5660493 「アンモニアの合成法」登録日平成 26 年 12 月 12 日(2014.12.12)