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「分散型エネルギー利用のための合成システム開発」

研究題目「アンモニア吸蔵材の開発」

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: 劉 醇一所属研究機関: 千葉大学

目次

- 1. 本研究の目的
- 2. 研究開発目標と平成27年度末マイルストーン
- 3. 研究開発実施内容
- 3-1. 高圧 NH3 ガス対応型熱天秤の概要と実験方法
- 3-2. 単体粉末試料 CaBr₂, CaCl₂, NaBH₄の反応特性
- 3-3. 複合ハロゲン化物 CaClBr の反応特性
- 3-4. CaBr2 成型体の反応特性
- 3-5. まとめ
- 3-6. 今後の課題
- 3-7. 参加者
- 4. 外部発表実績
- 5. 特許出願実績
- 6. 参考文献
- 図表一覧
- 図1. 高圧腐食性ガス対応型熱天秤装置の外観
- 図2. 高圧腐食性ガス対応型熱天秤装置の配管構成
- 図3. CaBr₂1mol あたりの NH₃配位数
- 図4. CaCl₂1mol あたりの NH₃ 配位数
- 図5. 各サンプル 1kg あたりの NH₃ 吸蔵・放出速度(1min 換算)の比較
- 図6. CaBr₂のNH₃吸蔵および放出サイクルのヒステリシス
- 図7. CaCl₂のNH₃吸蔵および放出サイクルのヒステリシス
- 図8. CaClBr1mol あたりのNH3配位数
- 図9. CaClBr 1kg あたりの NH₃ 吸蔵・放出速度(1min 換算)の比較
- 図10. CaClBrのNH₃吸蔵および放出サイクルのヒステリシス
- 図11. CaBr2 成型体試料のNH3 吸蔵放出(3 サイクル)前後の形状
- 図12. CaBr2成型体のNH3吸蔵・放出速度
- 図13. CaBr2 成型体試料と粉末試料のNH3 吸蔵・放出速度の比較
- 表1. NaBH₄1mol あたりの NH₃配位数の測定結果
- 表2. NH3 吸蔵候補材料(粉末 50mg)における NH3 吸蔵・放出速度のまとめ

1. 本研究の目的

再生可能エネルギーを利用してエネルギーキャリアとなるアンモニアを製造するために は、従来法であるハーバー・ボッシュ法(HB法)のような大型プロセスとは異なる小型か つ分散型のアンモニア製造技術の開発が必要である.

ここで新たに開発するアンモニア合成プロセスには,エネルギー入力の変動への対応, アンモニア合成反応器・アンモニア分離器の小型化,プロセス全体におけるエネルギーの 高効率化が求められる.このような新しいアンモニア合成プロセスでは,新しいアンモニ ア合成技術となるプラズマを用いたアンモニア合成触媒,HB法に比べて低い圧力でアンモ ニア合成活性を持つ新しいアンモニア合成触媒,アンモニアの深冷分離に代わる新しいア ンモニア分離貯蔵技術が要素技術となる.

本研究は、深冷分離法に代わる新しいアンモニア分離貯蔵技術として、固体材料金属ハ ロゲン化物やゼオライト等をベースとするアンモニア吸蔵材を新たに開発し、そのアンモ ニア吸蔵量に関するデータ、アンモニア吸蔵・放出速度に関するデータ、反応エンタルピ ー等の熱力学的データを取得することを目的とする.

2. 研究開発目標と平成 27 年度末マイルストーン

本開発チーム内の他機関にて開発実施される新規アンモニア合成触媒を用いたアンモニ ア合成法を用いてアンモニアを合成した際の出口アンモニア濃度・圧力・温度に対応した アンモニア吸蔵材を開発し、アンモニア吸蔵材を用いたアンモニア分離濃縮プロセスを開 発する.東工大千葉大 は、吸蔵・放出速度およびアンモニア吸蔵・放出の際の物質移動特 性に重点を置く.広島大学と協調して、濃縮分離プロセスに最適な材料開発を行う.その 中でも、前段にある通り、材料開発のネックになると予想されるアンモニア放出速度をマ イルストーンとして進捗度合いを測る.最終的には、プロセス検討結果から要求されるア ンモニア放出条件範囲において、アンモニア吸蔵材 1kg 当たり 17g-NH₃/min 以上となるア ンモニア吸蔵材の探索・開発を行う.

H27 年度末マイルストーン:アンモニア吸蔵材 1kg 当たり 5g-NH₃/min 以上となるアンモニア吸蔵材の探索・開発.ただし放出条件は,吸蔵材ごとに吸蔵放出特性とプロセス設計の観点から設定した条件とする.

3. 研究開発実施内容

3-1. 高圧 NH₃ ガス対応型熱天秤の概要と実験方法

NH3 吸蔵候補材料(CaBr2, CaCl2, CaClBr, NaBH4:粉末,各 50mg)について,吸蔵過 程における吸蔵速度(g-NH3/kg-sample/min),又は,放出過程における放出速度 (g-NH3/kg-sample/min)を評価するために,図1,2に示す高圧腐食性ガス対応型熱天秤を用 いて,吸蔵過程または放出過程における試料の重量変化を計測した.高圧腐食性ガス対応 型熱天秤は,天秤部と試料セル部が完全に隔てられており,高圧のNH3 ガスを試料セル部 に封入することができ,NH3 吸蔵放出過程における試料の重量変化を連続的に計測するこ とができる.NH3 は常時,NH3 ガス導入部にあるタンク内にて液体の状態で保管する.吸 蔵・放出時の反応条件に応じて,タンクが浸されているエタノール温度を制御することに より,タンクから NH3 を所定の圧力で蒸発させ,NH3 ガスを試料セルへ導入することがで きる.本研究では,試料セルを含む装置全体のNH3 圧を 100~500kPa の範囲で設定した. また,熱天秤内のNH3 ガス温度は,試料セルを覆うフランジタンクに取り付けられている 電熱ヒータを制御することにより,20~220℃の範囲で設定した.

NH₃吸蔵候補材料(CaBr₂, CaCl₂, CaClBr, NaBH₄)は,NH₃吸蔵・放出実験を際には, 前処理として真空ポンプによる脱気と伝熱ヒータによる加熱を行うことにより,候補材料 に付着している水和物等の水分を取り除いてから試験を実施した.



図1 高圧腐食性ガス対応型熱天秤装置の外観



図2 高圧腐食性ガス対応型熱天秤装置の配管構成

3-2. 単体粉末試料 CaBr₂, CaCl₂, NaBH₄の反応特性

3-2-1. 試料調製

単体粉末試料 CaBr₂, CaCl₂, NaBH₄の調製には,以下の試薬を用いた. 臭化カルシウム n 水和物(Aldrich) 塩化カルシウム 2 水和物(和光純薬, 99.9%) 水素化ホウ素ナトリウム(Aldrich, 99.9%) 以下の実験を行う前には,前処理として所定温度で排気処理を行い,無水物を得た.

3-2-2. 各試料の熱力学的特性(温度,圧力と配位数の関係)

NH₃ ガス温度を 20→140[°]Cの範囲で一定のもと、NH₃ 圧を 100→500kPa (100kPa 刻みで増加),又は 500→100kPa (100kPa 刻みで減少)の範囲で変化させたときの、CaBr₂の 1mol あたりの NH₃配位数をプロットした結果を図 3(a),(b)に示す.図中の実線は、熱力学デー タから算出した、CaBr₂に対する NH₃配位数と NH₃ 平衡圧力を意味している^[1].例えば反応系(2,1)の実線は、以下の反応の平衡条件を示し、NH₃配位数が 2 と 1 の境界の NH₃ 平衡 圧力を表している.

$CaBr_2 \cdot 2NH_3 \Leftrightarrow CaBr_2 \cdot NH_3 + NH_3$

上記に示した温度範囲では、CaBr2のNH3配位数は、その温度条件に応じて、2配位、6 配位、8配位となる.本研究において、金属ハロゲン化物がアンモニアを吸蔵することに よって生成する金属ハロゲン化物アンミン錯体は、金属イオンにハロゲンとアンモニアが 配位した構造をとる場合が多いことから、金属ハロゲン化物に対するアンモニアの付加数 を便宜的に配位数として表記しているが、構造未決定の化合物もあるため、厳密に n 配位 であるとは限らない.

温度一定, 圧力上昇プロセスのもとでは, CaBr₂の6配位の領域は, 熱力学データから算 出した NH₃配位数の領域に比べて, 低温度へシフトする傾向があることがわかった. 一方 で, 温度一定, 圧力降下プロセスのもとでは, CaBr₂の2配位の領域は, 熱力学データから 算出した NH₃配位数の領域と精度良く一致していることが確認できた.



図3 CaBr₂の1molあたりのNH₃配位数



次に、NH₃ 圧を 100, 300, 400, 500kPa で一定のもと、NH₃ ガス温度を 20→160℃に上昇、 又は 160→20℃に下降させたときの、CaCl₂の 1mol あたりの NH₃ 配位数をプロットした結 果を図 4 に示す. 図中の実線は、熱力学データから算出した、CaCl₂に関する NH₃ 配位数 と NH₃ 平衡圧力を意味している^[1]. 例えば、反応系 (1,0)の実線は、NH₃配位数が 1 と 0 の境界の NH₃ 平衡圧力を表している. 上記に示した温度範囲では、CaCl₂の NH₃ 配位数は、 その温度条件に応じて、1 配位、2 配位、4 配位、8 配位となる. NH₃ 圧が 400, 500kPa 一定 の場合は、温度上昇プロセス又は降下プロセスに関係なく、NH₃ 配位数が 2 と 8 の領域が 現れた. 上記に示した CaBr₂とは異なり、温度上昇又は降下プロセスによる NH₃配位数の ヒステリシスは観測されなかった. NH₃ ガス温度 60℃では、熱力学データから想定される NH₃ 配位数 4 の領域は観測されなかった. NH₃ 圧が 100, 200kPa 一定下では、温度上昇プロ セス又は降下プロセスに関係なく、NH₃配位数が 2 と 4 の領域が観測された.



図4 CaCl₂の1molあたりのNH₃配位数 (圧力一定,温度変化(60→160[°]C,又は160→60[°]C))

NH₃ 圧を 300, 400, 500kPa で一定のもと, NH₃ ガス温度を $60 \rightarrow 160^{\circ}$ Cに上昇, 又は $160 \rightarrow 60^{\circ}$ Cに下降させたときの, NaBH₄の 1mol あたりの NH₃配位数を表 1 に示す. NH₃ 圧 300kPa 一定, NH₃ ガス温度 $60 \rightarrow 160^{\circ}$ Cまたは $160 \rightarrow 60^{\circ}$ Cの範囲において, NH₃の吸蔵お よび放出は確認されなかった. 一方で, NH₃圧 400, 500kPa 一定では, NH₃ガス温度 $60 \rightarrow 160^{\circ}$ C に上昇させることにより, NH₃配位数は $0 \rightarrow 2$ に増加し, NH₃ガス温度を $160 \rightarrow 60^{\circ}$ Cに戻す ことにより, NH₃配位数は $2 \rightarrow 0$ となることがわかった.

表 1 NaBH₄の 1mol あたりの NH₃配位数の測定結果 (NH₃圧一定, NH₃ガス温度を 60° C \rightarrow 160^{\circ}, 160^{\circ} \rightarrow 60^{\circ}変化させた場合)

	NH₃温度 60℃	NH₃温度 160℃		
NH3圧 300kPa	0NH3	0NH3		
400kPa	2NH3	0NH3		
300kPa	2NH ₃ 0NH ₃			

3-2-3. アンモニア吸蔵, 放出速度

CaBr₂, CaCl₂, NaBH₄の NH₃ 圧を 300, 400, 500kPa で一定のもとで, NH₃ ガス温度を 60→160℃に上昇させたときの NH₃吸蔵速度 (g-NH₃/kg-sample/min) 及び, NH₃ ガス温度を 160→60℃に下降させたときの NH₃ 放出速度 (g-NH₃/kg-sample/min) を評価した結果を図 5(a), (b)に示す. ただし, NaBH₄ と CaCl₂ は NH₃ 圧 300kPa, NH₃ ガス温度 60⇔160℃の範囲 では, NH₃ 吸蔵, 放出は一切進行しなかった.

CaBr₂はNH₃ 圧 300kPa において,NH₃吸蔵速度 45 (g-NH₃/kg-CaBr₂/min)以上,500kPa においては,NH₃ 吸蔵速度 60 (g-NH₃/kg-CaBr₂/min)以上を達成した.一方で,CaBr₂のNH₃放出速度に関しては,NH₃ 圧 300-500kPa の範囲では,40 (g-NH₃/kg-CaBr₂/min)であった.

CaCl₂に関して, NH₃ 圧 400kPa における NH₃ 吸蔵速度は, およそ 3.23 (g-NH₃/kg- CaCl₂/min) であり, 500kPa における NH₃ 吸蔵速度は, 8.41 (g-NH₃/kg- CaCl₂/min) 程度であった.

NaBH₄ に関して, NH₃ 圧 400kPa における NH₃ 吸蔵速度は, およそ 40 (g-NH₃/kg-NaBH₄/min) 程度であったが, 500kPa における NH₃ 吸蔵速度は, およそ2倍近く増加する 傾向を示した. しかしながら, NH₃ 放出速度に関しては, NH₃ 圧 400-500kPa の範囲で 140 (g-NH₃/kg- NaBH₄/min) であった.



図5 各サンプル1kgあたりのNH₃吸蔵・放出速度(1min換算)の比較

3-2-4. 吸蔵放出サイクルにおけるヒステリシス

NH₃ 圧を 100, 200, 300, 400, 500kPa で一定のもと, NH₃ ガス温度を 20→160℃に上昇 させたときの (NH₃ 放出時の) CaBr₂の 1mol あたりの NH₃ 配位数の変化について, 各温度 に対して整理した結果を図 6 に示す. 同様に, NH₃ 圧を 100, 200, 300, 400, 500kPa で 一定のもと, NH₃ ガス温度を 160→20℃に下降させたときの (NH₃ 吸蔵時の) CaBr₂の 1mol あたりの NH₃ 配位数の変化について, 各温度に対して整理した結果を図 6 に示す. ただし, NH₃ ガス温度の平均上昇速度 (20→60℃) は 12.0℃/min, (60→160℃) では 4.3℃/min, 平 均降下速度 (160→60℃) では-3.9℃/min, (60→20℃) -0.6℃/min である.

各 NH₃ 圧において, NH₃ ガス温度 160℃における NH₃ 配位数は 2 であった. NH₃ 圧が 200, 300, 400, 500kPa の場合は, NH₃ ガス温度を 160→20℃に下降させた場合, NH₃ 配位数は 2→8 となった. NH₃ 圧 100kPa では, NH₃ ガス温度 20℃において NH₃ 配位数は 6 であった. また, NH₃ 圧が低くなるほど, 吸蔵開始温度は低温側にシフトすることがわかった. NH₃ 圧 500kPa では, 吸蔵開始温度は 140℃であるのに対して, NH₃ 圧 100kPa では, 吸蔵開始温度 は 80℃まで低温側にシフトすることが確認できた. その結果, NH₃ 圧 100kPa では, NH₃ 配位数が 8 に到達できなかったものと考えられる. 一方で, NH₃ ガス温度を 20→160℃に 上昇させた場合, NH₃ 圧が 200, 300, 400, 500kPa では, NH₃ 配位数は 8→2 となった. NH₃ 圧 100kPa では, NH₃ 面積 NH₃ 運行 NH₃ 近 200, 300, 400, 500kPa では, NH₃ 配位数は 8→2 となった. NH₃ 圧 100kPa では, NH₃ ブス温度を 20→160℃に

図 6 から, NH₃ ガス温度と NH₃ 配位数の関係(軌跡)は, NH₃ 吸蔵過程と放出過程で異なる(ヒステリシスを有する)ことがわかった. NH₃ 配位数が 0~6 の範囲では, NH₃ 吸蔵 過程の軌跡は, NH₃ 放出過程の軌跡を低温度側に約 40K シフトした形状を有している. 一 方で, NH₃ 配位数が 6~8 の範囲における NH₃ 吸蔵過程の軌跡と NH₃ 放出過程の軌跡は, 温 度シフトだけでなく, 勾配(NH₃ 配位数/温度)も異なっていた. NH₃ 配位数が 0~6 の範囲

(60~160℃の NH₃ ガス温度領域に相当)では、NH₃ ガス温度の上昇速度や降下速度は、 4.3℃/min と-3.9℃/min となり、その絶対値はほぼ等しくなるのに対して、NH₃ 配位数が 6~8 の範囲 (20~60℃の NH₃ ガス温度領域に相当)では、NH₃ ガス温度の上昇速度や降下速度 は、12.0℃/min と-0.6℃/min となり、その絶対値は 20 倍異なる. つまり、NH₃ 配位数が 6~8 の範囲の NH₃ 吸蔵過程と NH₃ 放出過程の勾配の差異は、NH₃ ガス温度の上昇速度や降下速 度の絶対値が 20 倍異なることに起因しているものと考えられる. NH₃ ガス温度の上昇速度 や降下速度の絶対値が、概ね等しい場合には、NH₃ 吸蔵過程と NH₃ 放出過程の勾配は等し くなる (NH₃配位数が 0~6 の領域に該当). したがって、勾配は、NH₃ ガス温度の上昇速度 又は降下速度の絶対値が大きくなるにつれて小さくなる. 吸蔵や放出に十分な時間を費や すことができる NH₃ ガス温度の上昇速度や降下速度の絶対値が小さい場合には、勾配は 90° に漸近することが予想される. 一方で、温度シフトが生じる要因は、NH₃ 圧が大きくなる につれて、吸蔵や放出が加速するためであると考えられる. 図 6 から明らかなように、温 度シフト量は、NH₃ 圧に比例した.



図6 CaBr₂のNH₃吸蔵及び放出サイクルのヒステリシス

NH₃ 圧を 100, 200, 300, 400, 500kPa で一定のもと, NH₃ ガス温度を 20→160℃に上昇させ たときの (NH₃ 放出時の) CaCl₂の 1mol あたりの NH₃ 配位数の変化について, 各温度に対 して整理した結果を図 7 に示す. 同様に, NH₃ 圧を 100, 200, 300, 400, 500kPa で一定のも と, NH₃ ガス温度を 160→20℃に下降させたときの (NH₃ 吸蔵時の) CaCl₂の 1mol あたり の NH₃ 配位数の変化についても, 各温度に対して整理した結果を図 7 に示す. ただし, NH₃ ガス温度の平均上昇速度 (20→60℃) は 12.0℃/min, (60→160℃) は 4.3℃/min, 平均降下 速度 (160→60℃) は-3.9℃/min, (60→20℃) は-0.6℃/min である.

各 NH₃ 圧において, NH₃ ガス温度 160°Cにおける NH₃ 配位数は 2 であった. NH₃ ガス温 度を 160→20°Cに下降させた場合 (NH₃ 吸蔵過程), NH₃ 配位数は 2→8 となった. また, NH₃ 圧が低くなるほど, 吸蔵開始温度は低温側にシフトすることがわかった. NH₃ 圧 500kPa では, 吸蔵開始温度は 70°Cであるのに対して, NH₃ 圧 100kPa では, 吸蔵開始温度は 30°C まで低温側にシフトすることが確認できた. 一方で, NH₃ ガス温度を 20→160°Cに上昇さ せた場合, 各 NH₃ 圧において, NH₃ 配位数は 8→2 となった.

図 7 から、CaBr₂と同様に、NH₃ガス温度と NH₃配位数の関係は、NH₃吸蔵過程と放出 過程で異なる(ヒステリシスを有する)ことがわかった.NH₃吸蔵過程の軌跡は、NH₃放 出過程の軌跡を低温度側にシフトし、且つ、勾配(NH₃配位数/温度)を大きくした形状を 有している.NH₃吸蔵過程と NH₃放出過程で勾配が異なる要因は、NH₃吸蔵過程における NH₃ガス温度の降下速度-3.9℃/min の絶対値と、NH₃放出過程における NH₃ガス温度の上 昇速度 12.0℃/min の差が大きいためであると考えられる.一方で、温度シフトが生じる要 因は、CaBr₂と同様に、NH₃圧が大きくなるにつれて、吸蔵や放出が加速するためであると 考えられる.図7から明らかなように、温度シフト量は、NH₃圧に比例した.



図7 CaCl₂のNH₃吸蔵及び放出サイクルのヒステリシス

3-3. 複合ハロゲン化物 CaClBr の反応特性

3-3-1. 試料調製

過去の研究で CaCl₂-CaBr₂系複合ハロゲン化物固溶体は,その組成によってアンモニア 吸蔵・放出挙動を制御可能であることが示唆されている^{[2][3]}.本研究では,前節までに示し た CaBr₂のアンモニア吸蔵放出挙動を変化させることを目的として CaClBr を合成しその反 応性について検討した.

複合ハロゲン化物 CaClBr は,既報^[2]に沿って合成した. 試料の原料として以下の試薬を 用いた.

臭化カルシウム n 水和物 (Aldrich)

塩化カルシウム2水和物(和光純薬, 99.9%)

以下の実験を行う前には、前処理として所定温度で排気処理を行い、無水物を得た.

3-3-2. 各試料の熱力学的特性(温度,圧力と配位数の関係)

NH₃ガス温度を 20→160[°]Cの範囲で一定のもと, NH₃圧を 100→500kPa (100kPa 刻みで上 昇させた),又は 500→100kPa(100kPa 刻みで下降させた)に変化させたときの CaClBr の 1mol あたりの NH3 配位数をプロットした結果を図 8(a), (b)に示す. 図中の実線と破線は, それぞれ熱力学データから算出した CaBr2 と CaCl2 に関する NH3 配位数と NH3 平衡圧力を 意味している^[1]. また, 図中の NH₃配位数は, CaBr₂ と CaCl₂ に関する NH₃配位数から推定 した CaClBr の NH3 配位数である. CaClBr の NH3 配位数は, CaBr2 と CaCl2 の NH3 配位数 を1:1 で足し合わせることにより推定した.その結果, CaClBr の NH3 配位数は,温度条件 に応じて、2NH₃、4NH₃、5NH₃、7NH₃、8NH₃となる. CaClBrの7NH₃配位数の領域は、圧 力上昇プロセス, 圧力降下プロセスに関係なく観測されなかった. これは, CaBr2の反応系 (8,6)の平衡圧曲線と、CaCl2の反応系(8,4)の平衡圧曲線の間隔が極端に狭いために、 本実験条件(7NH3配位数の領域に対応する実験条件は,NH3圧 400kPa,NH3ガス温度 60℃ の一条件である)では観測されなかったと考えられる、したがって、本実験で観測された NH3 配位数は、2NH3、4NH3、5NH3、8NH3の4種類である.NH3 配位数2と4の領域は、 圧力上昇プロセス、圧力降下プロセスに関係なく、熱力学データから算出した領域に一致 していることがわかる.また,NH3配位数8と5の領域は、両プロセスともに、高温側に 僅かに広がる傾向を示した. 特に, その傾向は, 圧力上昇プロセスにおいて顕著に表れた.

CaClBr の NH₃配位数は, CaBr₂ と CaCl₂に関する NH₃配位数の足し合わせにより評価で きることがわかった.この結果は, CaClBr に対するアンモニア吸蔵は, CaCl₂ アンミン錯 体の生成と CaBr₂ アンミン錯体の生成が独立して進行していることを示唆している.本実 験では NH₃配位数 7 の領域は現れなかったが,これは, NH₃配位数 7 の領域が狭隘である ために,本実験方法ではその領域を正確に捉えることが出来なかったためであると推察で きる.









3-3-3. アンモニア吸蔵, 放出速度

CaClBr を NH₃ 圧を 300, 400, 500kPa で一定のもとで, NH₃ ガス温度を 60→160℃に上 昇させたときの NH₃ 吸蔵速度 (g-NH₃/kg-CaClBr/min) 及び, NH₃ ガス温度を 160→60℃に 下降させたときの NH₃ 放出速度 (g-NH₃/kg-CaClBr/min) を評価した結果を図 9(a), (b)に示 す. CaClBr の NH₃ 吸蔵速度は, NH₃ 圧 300kPa において, 4.31 (g-NH₃/kg-CaClBr/min), 400kPa において 17.58 (g-NH₃/kg-CaClBr/min), 500kPa において 20.30 (g-NH₃/kg- CaClBr/min) で あった. 上記に示した他のサンプル同様に, NH₃ 圧の増加に比例して, NH₃ 吸蔵速度は増 加する傾向を示すが, 500kPa における NH₃ 吸蔵速度は, CaBr₂の NH₃ 吸蔵速度の 1/3 程度 であった. 一方で, NH₃ 放出速度に関しては, NH₃ 圧 300-500kPa の範囲では, 35 (g-NH₃/kg-CaClBr/min) 程度であり, CaBr₂ との NH₃ 放出速度 (40 g-NH₃/kg-CaBr₂/min 程度) と同等 であることがわかった.



図9 CaClBr1kgあたりのNH3吸蔵・放出速度(1min換算)の比較

3-3-4. 吸蔵放出サイクルにおけるヒステリシス

NH₃ 圧を 100, 200, 300, 400, 500kPa で一定のもと, NH₃ ガス温度を 20→160℃に上昇 させたときの (NH₃ 放出時の) CaClBr の 1mol あたりの NH₃ 配位数の変化について, 各温 度に対して整理した結果を図 10 に示す. 同様に, NH₃ 圧を 100, 200, 300, 400, 500kPa で一定のもと, NH₃ ガス温度を 160→20℃に下降させたときの (NH₃ 吸蔵時の) CaClBr の 1mol あたりの NH₃ 配位数の変化について, 各温度に対して整理した結果をあわせて図 10 に示す. ただし, NH₃ ガス温度の平均上昇速度 (20→60℃) は 12.0℃/min, (60→160℃) は 4.3℃/min, 平均降下速度 (160→60℃) は-3.9℃/min, (60→20℃) は-0.6℃/min である.

各 NH₃ 圧において, NH₃ ガス温度 160℃における NH₃ 配位数は 2 であった. NH₃ ガス温 度を 160→20℃に下降させた場合 (NH₃ 吸蔵過程), NH₃ 配位数は 2→8 となった. また,

NH₃ 圧が低くなるほど,吸蔵開始温度は低温側にシフトすることがわかった. NH₃ 圧 500kPa では,吸蔵開始温度は 120°Cであるのに対して,NH₃ 圧 100kPa では,吸蔵開始温度は 80°C まで低温側にシフトすることが確認できた.一方で,NH₃ ガス温度を 20→160°Cに上昇させた場合,各 NH₃ 圧において,NH₃ 配位数は 8→2 となった.

先に示した CaBr₂, CaCl₂の場合と同様に,NH₃ ガス温度とNH₃配位数との関係は,NH₃ 吸蔵過程と放出過程で異なる(ヒステリシスを有する)ことがわかった.CaBr₂,CaCl₂の ヒステリシスの要因は,温度シフトと勾配(NH₃ 配位数/温度)変化であったが,CaClBr の場合は,その二つの要因に加えて,変曲点の増加であることが考えられる.すなわち,NH₃ 吸蔵過程では,変曲点は1点(NH₃配位数が4のとき)であったが,一方でNH₃放出 過程では,変曲点は2点(NH₃配位数が40とき)であった.しかしながら,図8で 示したように,CaClBr の実験で観測されたNH₃配位数は,2,4,5,8の4種類であるの で,NH₃ 吸蔵過程では,NH₃配位数が5の境界を通過するときのNH₃ ガス温度範囲は30~60°C であるので,NH₃ ガス温度の平均降下速度は-0.6°C/min である.一方で,NH₃ 放出過程において,NH₃ 配位数が5の境界を通過するときのNH₃ ガス温度範囲は 60~110°C であるので,NH₃ ガス温度が非常に緩やかであるために,勾配(NH₃ 配位数/温度)が90°に 漸近するため,NH₃配位数が4から5に変化する緩やかな変曲点を捉えることが出来なか ったと考えられる.



図10 CaClBrのNH₃吸蔵及び放出サイクルのヒステリシス

3-4. CaBr2 成型体の反応特性

3-4-1. アンモニア吸蔵, 放出速度

CaBr₂成型体(70mg と 210mg)は、CaBr₂粉末試料を真空脱気した後、油圧プレス機を 用いて 20MPa 加圧(10min)することにより仮の成型体を作製し、ハンマーで砕くことに より 70mg と 210mg の CaBr₂成型体を作製した.作製した試料成型体をセル内に収め、NH₃ 吸蔵(NH₃ ガス温度:60℃,NH₃ 圧:300kPa)と NH₃放出(NH₃ ガス温度:160℃,NH₃ 圧:300kPa)を3サイクル連続で行った.試験前後の試料の様子を図 11(a),(b)に示す.

NH₃ 圧を 300,kPa で一定のもとで,NH₃ ガス温度を 60°C (NH₃ 配位数 6) →160°C (NH₃ 配位数 2) に上昇させたときの NH₃ 吸蔵速度 (g-NH₃/kg-CaBr₂/min) 及び,NH₃ ガス温度を 160→60°Cに下降させたときの NH₃ 放出速度 (g-NH₃/kg-CaBr₂/min) を評価した結果を図 12(a)に示す.また,そのときの NH₃ 配位数の経時変化を図 12(b)に示す.成型体試料重量 が 70mg の場合,NH₃ 吸蔵速度は 27.15 g-NH₃/kg-CaBr₂/min であったが,成型体試料重量が 210mg の場合では,NH₃ 吸蔵速度は 18.27 g-NH₃/kg-CaBr₂/min に減少した.NH₃ 放出速度に 関しても,成型体試料重量が 70mg から 210mg に増加することにより,28.08→14.58 g-NH₃/kg-CaBr₂/min に半減した.また,70mg と 210mg の成型体試料の場合,それぞれの NH₃ 吸蔵速度と NH₃ 放出速度がほぼ等しくなった.成型体の場合,NH₃ 吸蔵や放出の際の 試料の体積膨張・縮小の割合に制限を受けるため,結果的に NH₃ 吸蔵速度と NH₃ 放出速度 が等しくなったと考えられる.



試験前 (70mg)



NH₃吸蔵・放出 (3サイクル)後



(210mg)



NH₃吸蔵・放出 (3サイクル)後

(a) CaBr₂成型体試料70mg
 (b) CaBr₂成型体試料210mg
 図11 CaBr₂成型体試料のNH₃吸蔵放出(3サイクル)前後の形状





3-4-2. 粉末試料との比較

CaBr₂成型体試料と CaBr₂粉末試料の NH₃吸蔵速度と NH₃放出速度を比較した結果を図 13 に示す.成型体試料と粉末試料の NH₃吸蔵プロセス ($0 \rightarrow 6$ NH₃) における速度を比較し た場合,210mg 以下の試料では,粉末試料の NH₃吸蔵速度は成型体試料の NH₃吸蔵速度の 1.5 倍程度速くなることがわかった.また,NH₃吸蔵プロセス ($2 \rightarrow 6$ NH₃) の場合において も,粉末試料の NH₃吸蔵速度は,成型体試料の NH₃吸蔵速度の 1.5 倍程度速くなることが わかった.同様に,成型体試料と粉末試料の NH₃放出プロセス ($6 \rightarrow 2$ NH₃) における速度 を比較した場合,粉末試料の NH₃放出速度は,成型体試料の NH₃放出速度の 2 倍程度速く なることがわかった.

また,実験結果を指数関数で近似し外挿することにより,粉末試料 1000mg の場合における NH₃ 吸蔵速度 (0→6NH₃) は,20 g-NH₃/kg-CaBr₂/min,粉末試料 2000mg の場合における NH₃ 吸蔵速度 (0→6NH₃) は,15 g-NH₃/kg-CaBr₂/min と推定することができる.



図13 CaBr2成型体試料と粉末試料のアンモニア吸蔵・放出速度の比較 (温度スイング60℃[吸蔵]⇔160℃[放出], 300kPa一定)

3-5. まとめ

NH₃吸蔵候補材料(CaBr₂, CaCl₂, CaClBr, NaBH₄:粉末,各 50mg)について,吸蔵過程(160→60℃, 300~500kPa 範囲で一定),における吸蔵速度,放出過程(60→160℃, 300~500kPa 範囲で一定)における放出速度について実験的に評価を行った.

得られた各吸蔵候補材料の吸蔵・放出速度を整理した結果を表2に示す.上記のNH₃吸 蔵・放出条件下で,CaBr₂の吸蔵速度と放出速度は共に40g-NH₃/kg-sample/min以上あり, 本候補材料の中において,非常に優れている吸蔵材料と言える.NaBH₄は,NH₃ E 300kPa 一定下,NH₃ガス温度160→60[°]Cの吸蔵条件では,NH₃を一切吸蔵しなかったが,NH₃ E 500kPa 一定下では,CaBr₂よりも速い吸蔵速度72.7g-NH₃/kg-sample/minを達成した.更に, 500kPa 一定下 NH₃ガス温度60→160[°]Cの放出条件では,放出速度136.0g-NH₃/kg-sample/min を達成した.一方でCaCl₂に関しては,NH₃ E 300kPa 一定下,NH₃ガス温度160→60[°]Cの 吸蔵条件ではNH₃を一切吸蔵せず,またNH₃ E 500kPa 一定下においても,吸蔵速度は 8.4g-NH₃/kg-sample/minであった.そのため,CaBr₂とCaCl₂を1:1 モルで合成したCaClBr においても,NH₃ E 300kPa 一定下,NH₃ガス温度160→60[°]Cの吸蔵条件では,吸蔵速度は 4.3g-NH₃/kg-sample/min 程であった.NH₃ Eが 500kPa 一定下においては,20.3 g-NH₃/kg-sample/min 程であり,CaBr₂単体の吸蔵速度の約半分程度であった.

これらの結果をふまえて CaBr2 の成型体試料(試料重量 70mg, 210mg)を作製し,上記 と同様の試験を行った結果,成型体試料の吸蔵速度は,粉末試料の吸蔵速度の 2/3 程度で あったわかった.また,成型体試料の放出速度は,粉末試料の吸蔵速度の 1/2 程度であり, 圧縮成型による物質移動速度(固体材料中のアンモニアの移動速度)の減少が確かめられ た.

以上の結果を総括すると、今回検討を行ったアンモニア吸蔵・放出条件において、最適な吸蔵材料は CaBr₂ であると結論付けられる.

	CaBr ₂	CaCl ₂	CaClBr	NaBH ₄
NH3吸蔵速度				
(g-NH ₃ /kg-sample/min)				
(160→60°C, 300kPa)	47.3	吸蔵なし	4.3	吸蔵なし
	(2→6NH ₃)	(-)	(2→8NH ₃)	(-)
(160→60°C, 500kPa)	60.7	8.4	20.3	72.7
	(2→6NH ₃)	(2→8NH ₃)	(2→8NH ₃)	$(0\rightarrow 2NH_3)$
NH3放出速度				
(g-NH ₃ /kg-sample/min)				
(60→160°C, 300kPa)	42.6	放出なし	34.9	放出なし
	(6NH ₃ →2)	(-)	(8NH ₃ →2)	(-)
(60→160°C, 500kPa)	43.2	35.6	33.3	136.0
	(6NH ₃ →2)	$(8NH_3 \rightarrow 2)$	(8NH ₃ →2)	(2 NH ₃ →0)

表2 NH₃吸蔵候補材料(粉末 50mg)における NH₃吸蔵・放出速度のまとめ

3-6. 今後の課題

本研究では、小型アンモニア合成プロセス(アンモニア生産量 20t/day を想定)にふおいて、新たなアンモニア分離法として提案されているアンモニア吸蔵法に用いるアンモニア 吸蔵材として、金属ハロゲン化物(CaCl₂, CaBr₂)、複合金属ハロゲン化物(CaClBr)、水 素化ホウ素化合物(NaBH₄)のアンモニア吸蔵・放出挙動に関する検討を行った.

金属ハロゲン化物系材料においては、アンモニア吸蔵操作と放出操作との間で、ヒステ リシスが存在することから、これらの操作をより理想的に行うためには材料中の物質移動、 熱伝達を迅速に行うための工夫が必要であることが示唆された.また、本研究では CaBr2 圧縮成型体を作製し、アンモニア吸蔵・放出速度について粉末試料との比較検討を行った 結果、成型体試料のアンモニア吸蔵・放出速度は粉末試料よりも小さく、圧縮成型による 物質移動(材料中のアンモニア移動速度)への影響が大きいことがわかった.これらの課 題を解決するためには、材料成型体(ペレット)の多孔化、炭素系材料等の伝熱促進材の 複合化等を行い、本研究と同様の熱力学的検討や速度論的検討を行う必要がある.

一方,水素化ホウ素化合物については,アンモニア吸蔵・放出による反応熱が金属ハロ ゲン化物と比べて小さいことが指摘されており,アンモニア吸蔵材からのアンモニア放出 のための熱エネルギーを,アンモニア合成反応における排熱から供給することを想定する と,金属ハロゲン化物よりも有利な材料であるが,今回検討を行ったアンモニア吸蔵・放 出条件においてはアンモニア吸収・放出速度が遅く,水素化ホウ素化合物がより有効に利 用できる反応条件,すなわち NH₃ 圧が高い条件でアンモニア吸蔵分離ができるような反応 条件が有利であり,アンモニア合成をより高圧で行う,またはアンモニア合成反応の転化 率が高い条件でアンモニア合成を行う等のプロセス設計を行う必要がある.

今回検討を行ったアンモニア吸蔵材のうち、CaBr2は目標としたアンモニア吸蔵・放出速 度を達成するものであったが、プロセスの小型化、コストの低減、プロセス全体の省エネ ルギー化を図るためには、より迅速なアンモニア吸蔵・放出が可能となるような材料設計 が必要であるとともに、アンモニア吸蔵・放出を行う反応器の設計においても、反応器/ 材料間の熱伝達を迅速に行うための装置設計が必要である。例えば、気固反応系のケミカ ルヒートポンプ等の知見を応用する等、材料設計に関する化学的な検討だけでなく、装置 設計に関する熱工学的(機械工学的)検討を行う必要がある。

18

4.外部発表実績
(1)論文発表
< 査読付き> 0件 (投稿準備中)
< 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

<ロ頭発表> 国内1件、海外0件 角田大樹・劉 醇一・加藤之貴、「金属ハロゲン化物のアンモニア吸蔵・放出挙動」、化 学工学会第46回秋季大会、2014/8/17発表 <ポスター発表> 国内0件、海外0件

<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] C.Y. Liu, K. Aika, "Ammonia Absorption on Alkaline Earth Halides as Ammonia Separation and Storage Procedure," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 123-131 (2004).

[2] C.Y. Liu, K. Aika, "Ammonia Absorption into Alkaline Earth Metal Halide Mixtures as an Ammonia Storage Material." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7484-7491 (2004).

[3] C.Y. Liu, K. Aika, "Effect of the Cl/Br Molar Ratio of a CaCl2-CaBr2 Mixture Used as an an Ammonia Storage Material." *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 6994-7000 (2004).