

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「分散型エネルギー利用のため合成システム開発」

研究題目「アンモニア濃縮分離システムの開発」

研究開発期間：平成26年9月1日～平成28年3月31日

研究担当者：河内 浩康

所属研究機関：株式会社豊田自動織機

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. 研究実施内容
 - 1) 吸蔵材の選定と予備評価
 - (1) 機能整理と候補選定
 - (2) 基本構成の検討と予備評価
 - 2) システム検討と評価装置の構築
 - (1) システム検討と目標値の設定
 - (2) 流通系評価装置の構築
 - 3) 原理確認用試作機の設計と評価
 - (1) 設計
 - (2) 吸蔵放出特性の評価、温度依存性
 - (3) 繰返し安定性の確認
 - 4) 研究開発のまとめと今後の課題
 - (1) まとめ
 - (2) 今後の課題
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 風力発電および天然ガスからの小規模アンモニア合成フロー
- 図 2 アンモニア吸蔵材を用いた濃縮分離システムイメージ
- 表 1 吸蔵材候補ラフスクリーニング結果
- 図 3 各種金属ハロゲン化物の圧力平衡温度曲線
- 図 4 成型体外観
- 図 5 予備評価装置の概要
 - a) 実験系イメージ
 - b) 反応容器外観
- 図 6 予備評価結果
- 図 7 吸蔵材を用いた濃縮分離の作動イメージ
- 表 2 システムの目標と前提条件
- 図 8 流通系評価装置
 - a) 構成
 - b) 外観
- 図 9 プレート型熱交換の構成
- 表 3 試作機的主要仕様
- 図 10 流体解析結果
- 図 11 アンモニア吸蔵特性
- 図 12 アンモニア放出特性
- 図 13 放出時間と必要エネルギーの温度依存性
- 図 14 アンモニア吸蔵特性の繰返し評価結果
- 図 15 アンモニア放出特性の繰返し評価結果

1. 本研究の目的

風力発電を中心とした再生可能エネルギーや、海外の安価な中小ガス田からの水素を利用する分散型エネルギー活用による小規模（20ton/day）、コンパクトで低コストのアンモニア合成プロセス（図1）では、エネルギー効率を高めるためプロセス条件を低温・低圧化することが求められる。アンモニア合成プロセスにおいては、従来の Haber - Bosch 法では鉄系の触媒が用いられているが、本プロセスではより低温で反応活性を示すルテニウム系を中心に用いる。合成反応器においては平衡制約から、反応条件を低圧・低温化すると1パスの転化率が低下し、リサイクルガス量が増加する。したがって、低圧の反応生成ガスから効率的にアンモニアを分離回収する技術が必要不可欠となる。そこで本研究ではアンモニアの分離技術として吸蔵材を使用した濃縮分離システム技術を確立する。（図2）

吸蔵材を用いた分離システムの開発は、コンパクトで低消費エネルギーとするために、高密度なアンモニア吸蔵材の選定、合成塔の剰余熱を有効に活用できる最適な伝熱設計が不可欠となる。これら要素技術の確立に向け研究開発を進め、5年後の平成30年度に実証装置用（30kg/day）の濃縮分離システムのデータ取得を目指し、材料の選定から着手し、材料性能評価と改良、スケールアップ試作評価を進める

2. 研究開発目標と平成27年度末マイルストーン

低圧の合成反応ガスからアンモニアを分離するためには、適切なアンモニア吸蔵材料の選定と、短時間での吸蔵、脱離を可能にする分離装置の設計が重要である。吸蔵材料としては、化学的な吸着形態をとる無機金属塩やイオン液体などがある。また物理的な吸着形態をとる活性炭なども候補としてあげられる。これらの材料群の吸着平衡特性や吸蔵密度に関して、文献等を中心とした調査を行いリスト化し、プロセス的な観点も考慮し、総合的に判断して候補となる吸蔵材を絞込む。

並行して候補吸蔵材をどのような構成で分離装置に組み込んで分離回収させるかを検討し、材料と分離装置の基本構成を仮決めする。基本構成が成立しうるかについて簡易な実験系にて予備評価を実施する。

また、アンモニア合成のプロセス条件に合わせて、濃縮分離部のシステム構想を行い、必要吸蔵量、吸蔵時間、脱離時間等の目標性能を設定する。

基本構成での成立可能性を確認後、実動作を模擬した条件で、より詳細に性能評価を行う為、ガス流通式の評価環境の構築と、評価用の実験機の設計、試作を実施する。これらを使用して、吸蔵特性と放出特性を評価して、目標とする性能を満たすことが確認できれば、アンモニア吸蔵材を用いた濃縮分離システムが原理上成立すると判断する。またアンモニアの吸蔵と放出を繰り返しても、安定な性能が得られるかについても確認を行うと共に、実用化に向けた課題の洗出しを実施する。

平成27年度マイルストーン

- ・吸蔵材成型体の吸蔵・放出特性の評価（原理確認）
- ・5回以上の吸蔵・放出繰返し操作において、破過曲線に大きな変化のない成型方法の開発

3. 研究実施内容

3-1) 吸蔵材の選定と予備評価

(1) 機能整理と候補選定

アンモニア濃縮分離システムに適用するアンモニア吸脱着可能な材料のラフスクリーニングに先だって、システム性能を決定付ける材料特性として、吸着熱 (ΔH)、吸蔵・脱離温度、容積比 (単位量のアンモニアを吸着するために必要な体格比)、反応選択性の5項目を必要機能として選定した。これらの項目について、各種文献検索により調査を実施した。金属ハロゲン化物系およびイオン液体系は比較的目標性能に近い素性を示し、候補となり得ることが分かった (表 1)。一方、ゼオライトは体格が金属ハロゲン化物の約 100 倍となり本システムのねらいである“コンパクト”に反し、また活性炭は吸着形態が物理吸着であり反応選択性が低いため、それぞれ適さないと判断した。

候補となり得る金属ハロゲン化物系材料とイオン液体系材料の二者を比較すると、前者の方が体格を約 5 分の 1 と小型化でき、また、流通量も多くコストの面でも有利である。従って、前者の金属ハロゲン化物系物質を候補群として絞込み、その中で想定プロセス条件に近い物性を有する材料探索を実施した。文献等から温度と平衡圧について個々のデータを収集し、クラペイロンクラジウス式 (下記) により近似し、圧力平衡温度曲線を作成した (図 3)。

$$\ln P = -\Delta H / RT + \Delta S / R \quad P: \text{圧力、} T: \text{温度、} \Delta H: \text{反応熱、} \Delta S: \text{エントロピー変化、} R: \text{気体常数}$$

分散型アンモニア合成プラントにおける濃縮分離装置の想定条件は、吸蔵時は $\sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度、アンモニア分圧 300kPa 程度、放出時は $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度で同 $100\sim 500\text{kPa}$ 程度である。作成した各種吸蔵材の圧力平衡温度曲線の中から、吸蔵時の温度、圧力条件と放出時の温度、圧力条件のおよそ中間付近に圧力平衡温度曲線を有し、かつ ΔH も約 45kJ/mol と比較的小さい金属ハロゲン化物を候補材として選定した。

(2) 基本構成の検討と予備評価

金属ハロゲン化物は固体であり、通常は粉体状である。粉体をそのまま用いると、空隙率が大きく分離装置の体格が大きくなってしまう上、装置下流に材料粉体が流出してしまう可能性がある。そこで粉体を圧縮成型しコンパクト化し装置内に保持固定することとした。加えてアンモニア放出時は熱エネルギーを外部から加える必要があるため、材料に接する面の一部は伝熱可能な構造とする必要もある。

従って、金属ハロゲン化物を用いたアンモニア濃縮吸蔵装置の基本構成としては、圧縮成型した材料を容器内に保持しつつ、保持面の一部から伝熱可能な形状を有する構造とした。

金属ハロゲン化物の成型体作成に向け、油圧式プレス機と金属製金型を用いて、プレス圧力の条件検討を実施した。時間を 2 分に固定し、面圧条件を変えて成型体の性状を確認したところ、 330MPa 以上の面圧で成型体端部の欠けも無く、評価容器への充填も問題ないことが分かった (図 4)。成型プロセスとしては、安全を見て、さらにプラス 100MPa 程度加えた 450MPa を圧力条件として決定した。

成型体状態での金属ハロゲン化物のアンモニア吸蔵・放出に関する検討例はほとんど無いため、前述の基本構成での作動の予備評価を実施した。尚、予備評価は、閉鎖系評価装置にて実施した。アンモニア雰囲気下に十分な時間放置してアンモニアを一旦吸蔵させた後、温度を上げて行きアンモニア放出に由来する挙動が見られるか検証した。実験は、図5記載の反応容器に金属ハロゲン化物の成型体を充填し、以下の条件手順で実施した。

- ① 露点-40℃以下の乾燥大気下で金属ハロゲン化物の成型体を作製し、ステンレス製反応容器に充填する。
- ② 閉鎖系評価装置にセットし、真空ポンプにて容器内部の空気を除去する。
- ③ ガス導入孔よりアンモニアを供給し吸蔵反応をさせ、アンモニア和物化する。
- ④ 外部ヒータにより成型体温度を60℃、100kPaに調整する。
- ⑤ アンモニア圧力100kPaに合わせた別の容器を接続し、バルブ開と同時にヒータにより150℃（ねらい）に加熱し、材料温度と圧力の推移を計測する。

図6に評価結果を示す。容器外部のヒータより加熱し、110℃程度まで昇温すると一旦温度上昇がゆるやかになる。しばらくして約130℃を境に上昇に転じ、やがてねらいの温度に近い約150℃となった。アンモニアの放出は吸熱反応であるため、放出反応開始から放出終了まではアンモニア放出にエネルギーの多くが使われるため、温度上昇がゆるやかな区間が続く、放出が終了すると共に温度上昇の勾配が高くなると考えられる。本予備評価の結果より、成型体の状態であってもアンモニアを吸蔵・放出することが示唆され、アンモニア吸蔵材料による濃縮分離のコンセプトに実現可能性があることを確認できた。

3-2) システム検討と評価装置の構築

(1) システムの構想検討と目標値の設定

アンモニア吸蔵材を用いた濃縮分離システムの機能は、アンモニアを含有するガスを流通させその中からアンモニアを吸蔵すること、および吸蔵後は外部からの熱エネルギーによりアンモニアを放出させることである。これら機能を確保した上で、装置体格がコンパクトでかつ省エネルギーである必要がある。

分離塔は、上流合成塔から絶えず流入するガスからアンモニアを吸蔵しつつ、放出工程も同時平行で行う必要がある。さらに、放出工程は熱エネルギー投入により昇温させるが、次の吸蔵工程を開始するまでの間に冷却しておく必要がある。すなわち放出工程後に冷却の為の準備工程が必要となることから、「吸蔵」、「放出」、「準備」の各工程を3つ分離塔で順次まかなう構成とした（図7）。分離システムの大きさは想定しているアンモニアプラントの生産規模（20ton/day）を鑑みて暫定5m³/塔とした。サイクルタイムは、合成塔にて生成されるアンモニアの量（mol/h r）と、分離塔の塔数より設定した。

吸蔵工程におけるすり抜けアンモニア量の許容値は、プラント全体の合成収率を鑑みて10%とした。尚、すり抜けとは、入口から流入するアンモニアのうち、吸蔵されことなく下流に流出してしまうことを意味し、出口アンモニア量/入口アンモニア量で値を定義する。すり抜け量が許容上限の10%を下回っている区間の吸蔵量の積算量が、実質的に利用可能な吸蔵量となる。吸蔵破過まで吸蔵した総吸蔵量に対する、利用可能な吸蔵量

の割合を有効吸蔵率として定義し、80%を目標とした。アンモニア放出時の熱源温度は、合成塔からの剰余熱をスチームにて移送することを考慮して最大200℃想定とした。

本研究における前提条件および目標値を表2に示す。

尚、これらの目標値は合成塔の反応条件や、プロセス全体の最適化によって適宜、見直して修正される。

(2) 流通系評価装置の構築

前述の予備評価で使用した実験装置は、放出されたアンモニアによる圧力増を補正する調圧機能は備わっていないため圧力条件が一定となっていない、およびガス流通系になっていないため吸蔵評価が出来ないという課題がある。これらを改良し、より詳しく評価確認を行う為の専用評価装置を構築した。図8に装置の構成フローおよび装置写真を示す。供試体である試作機の上流部から、所定濃度のアンモニア含有ガスを所定の温度、流量、圧力で供給できるよう、流量計、加温器、調整機構を設けた。アンモニアに対するバランスガスは窒素とした。

試作機下流部は、調圧機構、アンモニア濃度計測器、流量計測器を設置し、吸蔵性能計測時はアンモニア濃度計を、放出試験は流量計を使用する構成とした。計測に必要なアンモニアの濃度レンジは0～数十%と広く、市販のアンモニア濃度計で適用可能な機種は無いため、質量分析計をアンモニア検出用に調整し計測安定性を確保することで実現した。また、放出時のアンモニア量の計測にはドラム式積算型流量計を選定し、必要とする精度を確保した。放出時に必要な熱供給源として、高温熱媒を循環できるようにサーキュレータを設置し、流量と入出の温度を計測することで熱の出入りを計測できる構成とした。実際の合成プラントではスチームを想定しているが、本評価装置では比較的簡便に実現できる高耐熱性の液媒を選定した。

3-3) 原理確認用試作機の設計と評価

(1) 設計

アンモニア吸蔵材を用いた濃縮分離システムの原理確認は、「アンモニアを含有するガスを流通させた状態でアンモニアを吸蔵させる」および「外部から熱エネルギーを投入して、アンモニアを放出させる」の2つの機能を評価する必要がある、専用の小型試作機を設計した。これらの機能実現には、ガス流通性と熱交換性を確保する必要がある、その実現のためにプレート型熱交換の基本構成(図9)を採用した。基本構成部の体格を商用想定での1/5000相当の1Lになるようにし、成型体の出し入れが出来るよう、上下流にフランジを設ける構成とした。表3に主要諸元を記す。

吸蔵材を充填する部位と、吸蔵材と熱媒を熱交換させる為の伝熱フィンからなる本体部分(以下、コア部分)について、設計の考え方について述べる。

コア部分は、吸蔵材成型体を充填する空間と、熱交換の為の伝熱フィンと、これらを保持する外部筐体からなる。吸蔵材充填空間と伝熱フィンの比率は、アンモニア放出に必要な熱量と伝熱性を考慮して決定した。より具体的には、熱媒の入口温度とアンモニア吸蔵材との温度差および、熱媒～フィン～吸蔵材の熱抵抗から熱出力を計算し、放出時間内に

積算熱量が必要熱量を上回るようパラメータスタディを繰り返して決定した。伝熱フィン
は市販仕様の中から選定した。

熱媒は5段からなる流路に分岐して流すが、その流量均一性については流体解析を行い
中央値に対し±5%以内になるよう設計した（図10）。

（2）吸蔵放出特性の評価、温度依存性

試作機の性能評価を前述の流通系評価装置にて実施した。吸蔵特性の評価は、実プロセス
のアンモニア分圧300kPa、およびスケール換算した流量条件とした。結果を図11
に示す。この図より、アンモニア導入後、直ちに吸蔵が始まり、およそ20分間は、すり
抜け10%以下の低い水準を保持し、その後、緩やかにすり抜け量が増加し、やがて吸蔵
破過する挙動が確認された。すり抜け10%以下の区間内に吸蔵されたアンモニア量は、
破過までに吸蔵された総吸蔵量77gの72%に相当し、目標の有効吸蔵率80%に近い
性能が得られた。80%の実現には、アンモニアを含む合成ガスと吸蔵材との接触確率が
上がるようガス流路を改良することにより実現可能である。尚、実験から得られた総吸蔵
量は充填した吸蔵材の量から計算される理論吸蔵量の97%であり、ほぼねらい通りの量
を吸蔵したことが確認できた。

放出特性の評価は、出口側の圧力を400kPaに設定し175℃に加温した熱媒を試作
筐体に注入して実施した。図12に結果を示す。試験開始後まもなくして最大流量を示し、
目標とする30分間で放出が終了した。放出試験における総放出量は先述の総吸蔵量より
も2%強多いが、計測装置の精度を考慮すると、ほぼ一致したと判断でき吸蔵量の全量が
放出量されたことになる。

以上より、吸蔵材を用いたアンモニア濃縮分離が原理上成立することが確認できた。

吸蔵材によるアンモニアの濃縮分離は、吸蔵時の温度は常温レベルの冷却で済むが、放
出時には熱エネルギーを投入する必要があるため、エネルギー効率の観点で放出条件の最
適化は重要である。そこで、熱媒の温度を変えて放出特性を計測し、放出に必要な時間と
エネルギーについて整理した（図13）。放出時間は有効吸蔵率目標を80%と置いている
ことから、80%に相当する量のアンモニアを放出するまでの時間を放出時間と定義した。

図13より熱媒の温度を上げると時間は徐々に短くなるが、これはアンモニア脱離の反
応速度が増すためであり、目標とする30分間で放出を終了させるためには150℃以上が
必要である。投入エネルギーは熱媒温度が175℃から200℃程度の間で低くなる傾向
がみられた。今回評価した吸蔵材料の400kPaにおける平衡温度は125℃であること
から、熱源温度は吸蔵材の平衡温度を基準として、プラス50～75℃とすることが最適
であるという指針が得られた。

（3）繰返し安定性の確認

アンモニアの吸蔵と放出を繰返し行うことにより、吸蔵、放出性能の劣化がないかの確
認を実施した。性能評価用試験装置を用いた確認のため、繰返し回数は5回とし、初期劣
化有無の確認に留めた。図14に吸蔵試験を、図15に放出試験をそれぞれ繰り返したと
きの挙動を重ねて示す。吸蔵、放出共に5回繰返しを行っても、性能はほぼ一定で、また
回数と共に変化する傾向も認められなく初期の大きな劣化モードは無いことを確認した。

尚、実際のプラントでは1年間で約6万回の吸蔵放出が繰り返される為、実用化に向けて別途、信頼性の確認は必要である。

3-4) 研究開発のまとめと今後の課題

(1) まとめ

アンモニア吸蔵材料を使用した濃縮分離装置の原理確認機の設計・試作、およびガス流通系で吸蔵・放出特性を評価可能な専用の評価設備を構築し、アンモニアの吸蔵と放出の実験結果から、濃縮分離が原理上成立することを確認した。

また、アンモニア放出特性の温度依存性を調査し、時間とエネルギーを考慮した最適条件に関する指針を導いた。

(2) 今後の課題

アンモニア吸蔵材として金属ハロゲン化物を候補材料として使用し検証確認を実施したが、アンモニア生産量あたりの消費エネルギー ($\text{GJ}/\text{ton-NH}_3$) をより低くする為には、放出時に必要な熱エネルギーを下げる必要があり、吸着熱 (ΔH) のより低い材料の適用が期待される。また、分離塔の最適設計による吸蔵・放出の基本性能の向上、年単位の繰返し稼動を想定した信頼性の確認が課題である。

4. 外部発表実績

4-1) 論文発表

<査読付き>

なし

<査読なし(総説等含む)>

なし

4-2) 学会、展示会等発表

<招待講演>

なし

<口頭発表>

なし

<ポスター発表>

なし

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等>

国内2件

SIP「エネルギーキャリア」公開シンポジウム

(平成27年7月2日)

SIP-NEDO エネルギーキャリア研究開発に関する情報意見交換会

(平成27年9月30日)

4-3) プレス発表

なし

4－4) マスメディア等取材による公表
なし

5. 特許出願実績

下記 2 件を国内出願実施

出願 1 :

出願番号 : 2016-009076

発明の名称 : アンモニア合成装置、及びアンモニア合成方法

出願年月日 : 平成 2 8 年 1 月 2 0 日

出願 2 :

出願番号 : 2016-028191

発明の名称 : アンモニア分離装置

出願年月日 : 平成 2 8 年 2 月 1 7 日

6. 参考文献

- 1) International critical tables of numerical data, physics, chemistry and Technology by Washburn, Edward W.1st ed. New York : Published for the National Research Council by McGraw-Hill, 1926-1933.
- 2) J. Bedia et al. / Separation and Purification Technology 95 (2012) 188–195
- 3) Ramus Z.Sorensen et al. /J.Am.Chem.Soc.2008,130,8660-8668
- 4) Yasuki Hirota et al./Journal of Japan Society of Energy and Resources,Vol.29,No.3 2008

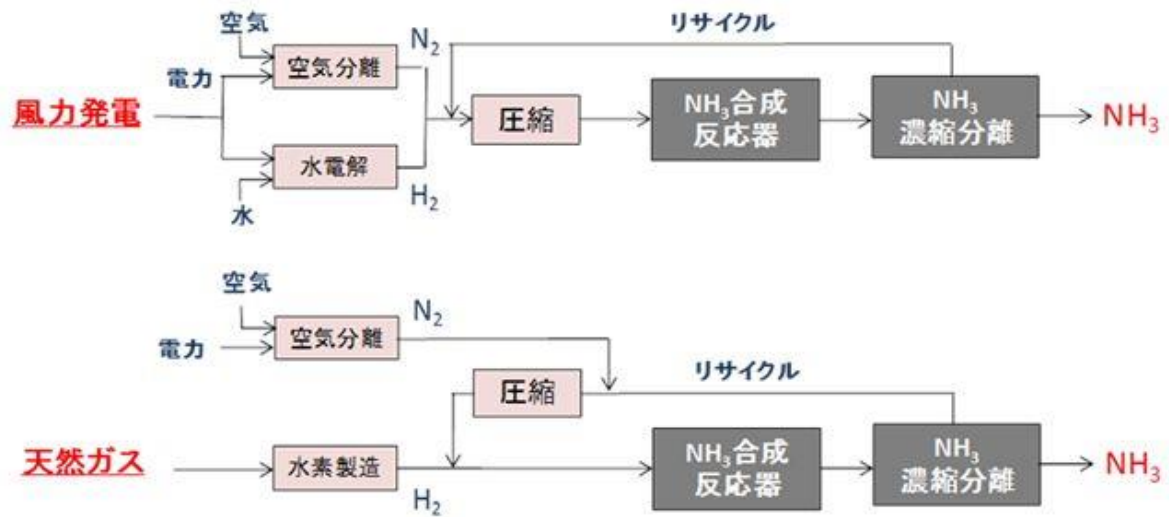


図1 風力発電および天然ガスからの小規模アンモニア合成フロー

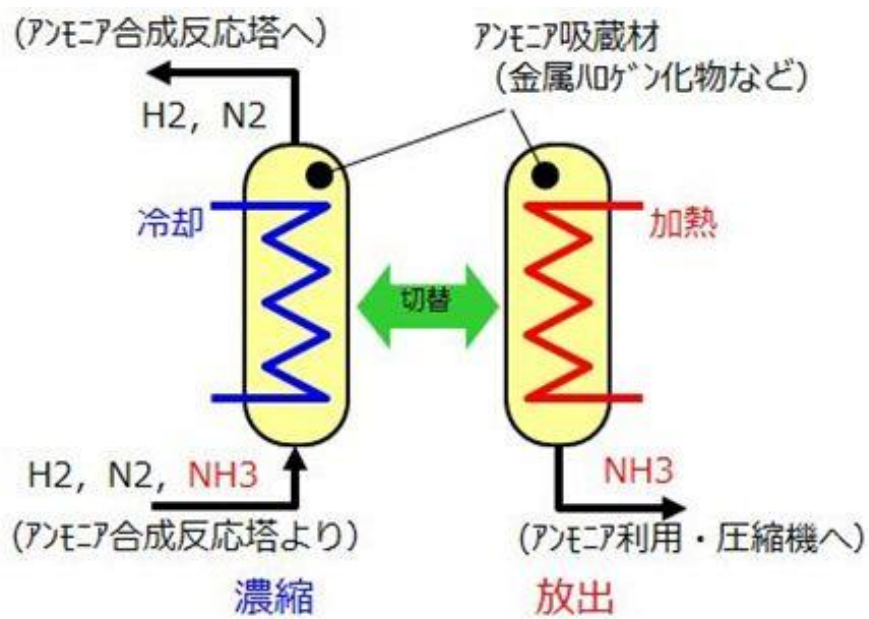


図2 アンモニア吸蔵材を用いた濃縮分離システムイメージ

表 1 吸蔵材候補ラフスクリーニング結果

材料系		ΔH [kJ/mol]	吸蔵温度 [°C]	脱着温度 [°C]	容積比 (※1) [-]	選択性 ($\text{NH}_3\text{-H}_2$)
理想		30 以下	60°C 以上	250°C 以下	(※4)	○
本開発内目標		40 以下	60°C 以上	250°C 以下	(※4)	○
金属ハロゲン化物	MgCl ₂	40~46 (※1)	約100°C	約200°C	1	○
	CaCl ₂		約50°C	約120°C	1	○
	CaBr ₂		約80°C	約150°C	1.2(※3)	○
イオン液体 [MTEOA][MeOSO ₃]		31	室温 (加圧)	室温 (減圧)	5	○
ゼオライト [ZSM5]		140	室温	400°C	117	○
活性炭 [スーパ-活性炭]		~ 20	室温 (加圧)	室温 (減圧)	4	×

※1：MgCl₂を使用したときの材料体格を1としたときの相対値。小さい方が分離塔を小型化可能となる。

※2：金属ハロゲン化物の一般的な数値

※3：推定値

※4：吸脱着速度と合わせ実用的装置規模に収まること

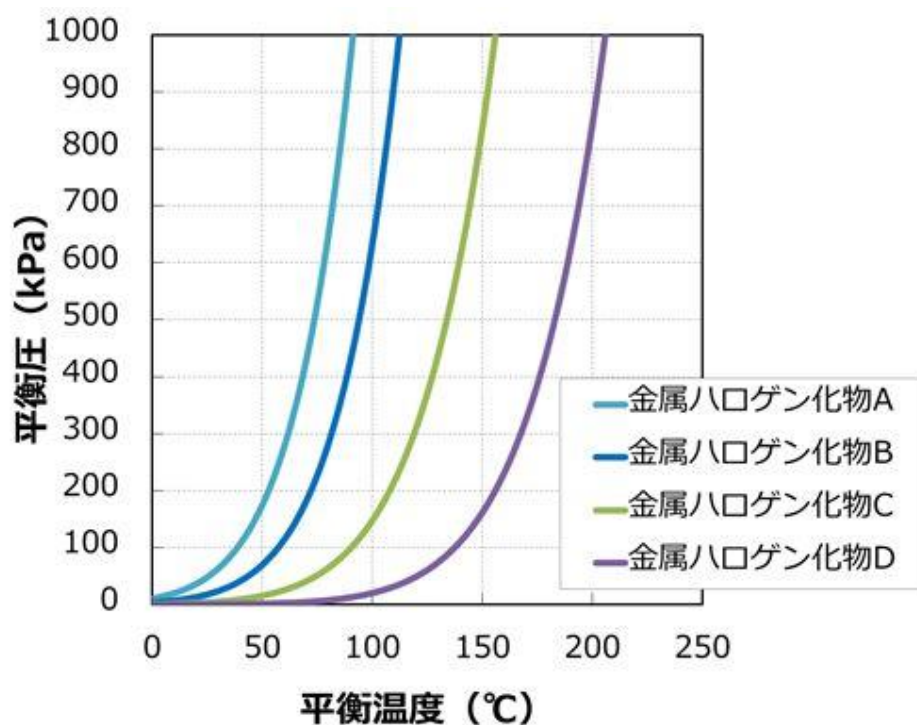


図 3 各種金属ハロゲン化物の圧力平衡温度曲線

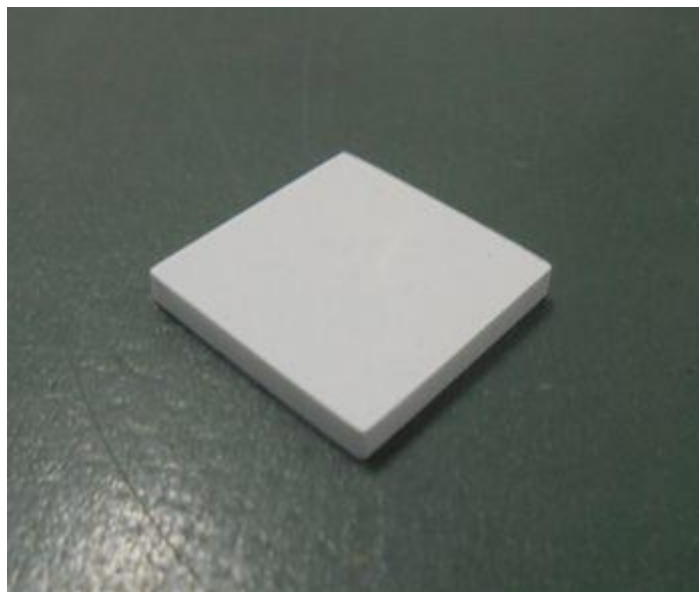


図4 成型体外観

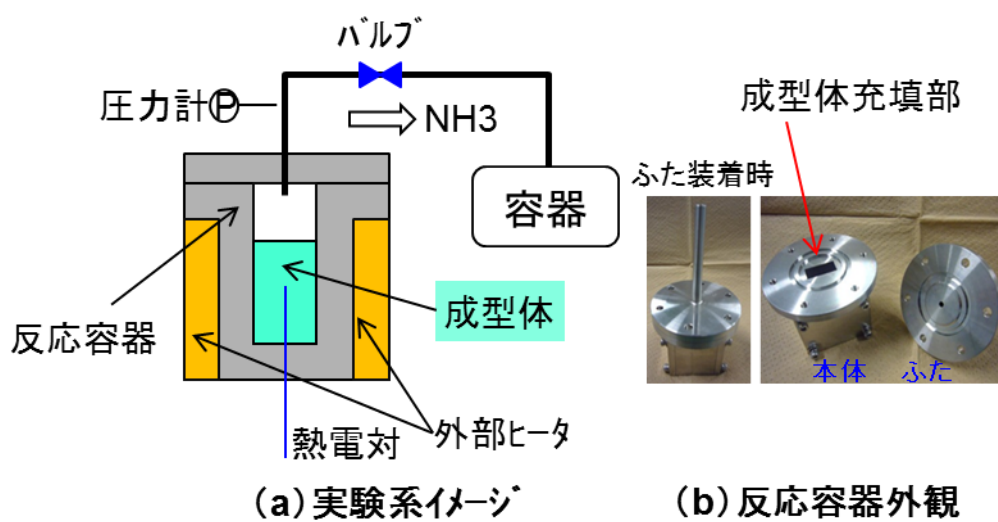


図5 予備評価装置の概要 a) 実験系イメージ、b) 反応容器外観

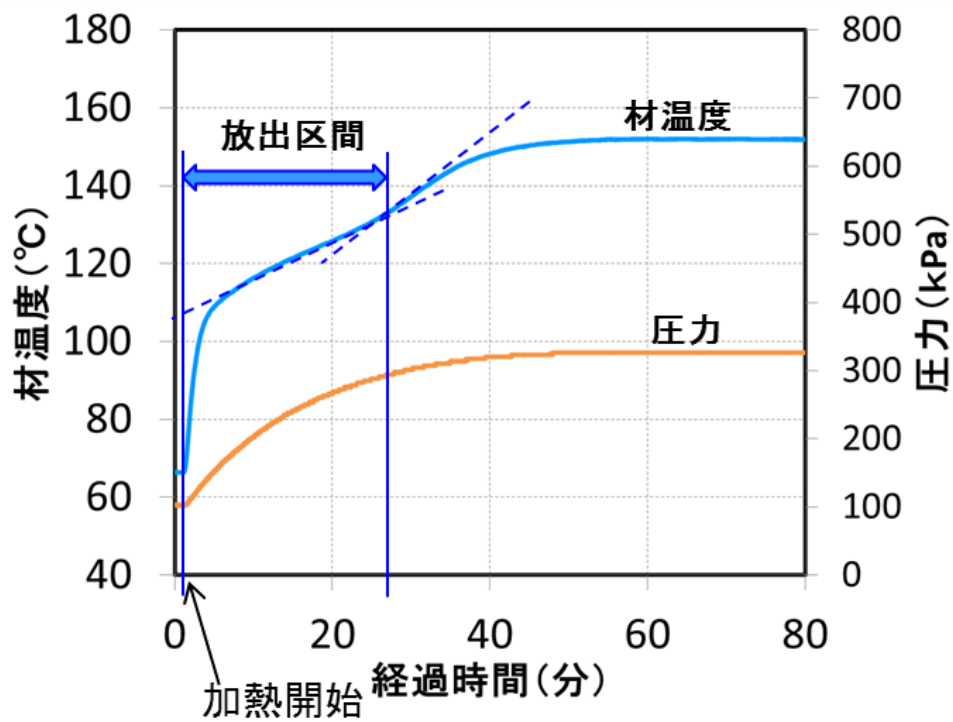


図6 予備評価結果

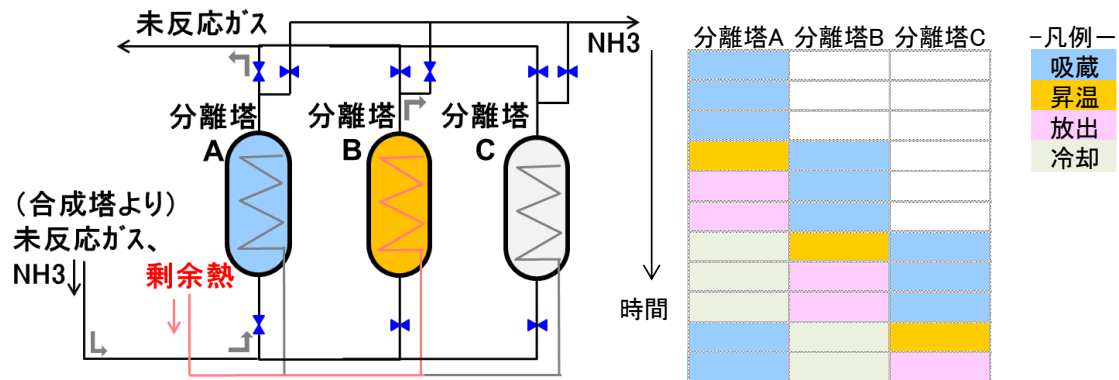


図7 吸蔵材を用いた濃縮分離の作動イメージ

表2 システムの目標と前提条件

項目		目標仕様	前提条件・備考等
基本諸元	分離塔の大きさ	5m ³ (1塔あたり)	・生産規模(20t/day)より設定 ・吸蔵材料、熱交換部、筐体含む
	分離塔の数	3塔	吸蔵、放出(昇温含)、冷却の3工程を 3つの塔でまかなう
吸蔵性能	すり抜け量	10%以下	入口NH ₃ 量に対する出口NH ₃ の割合
	有効吸蔵率	80%以上	すり抜け許容値10%までの間の吸蔵割合
放出性能	放出時間	30分以内	熱源温度200℃以下
繰返し	吸蔵および放出	5回以上※	吸蔵および放出特性の変化の有無で初期 劣化なきことを確認する

※H27年度の実施目標



(a) 装置構成



(b) 外観

図8 流通系評価装置 (a)構成、(b)外観

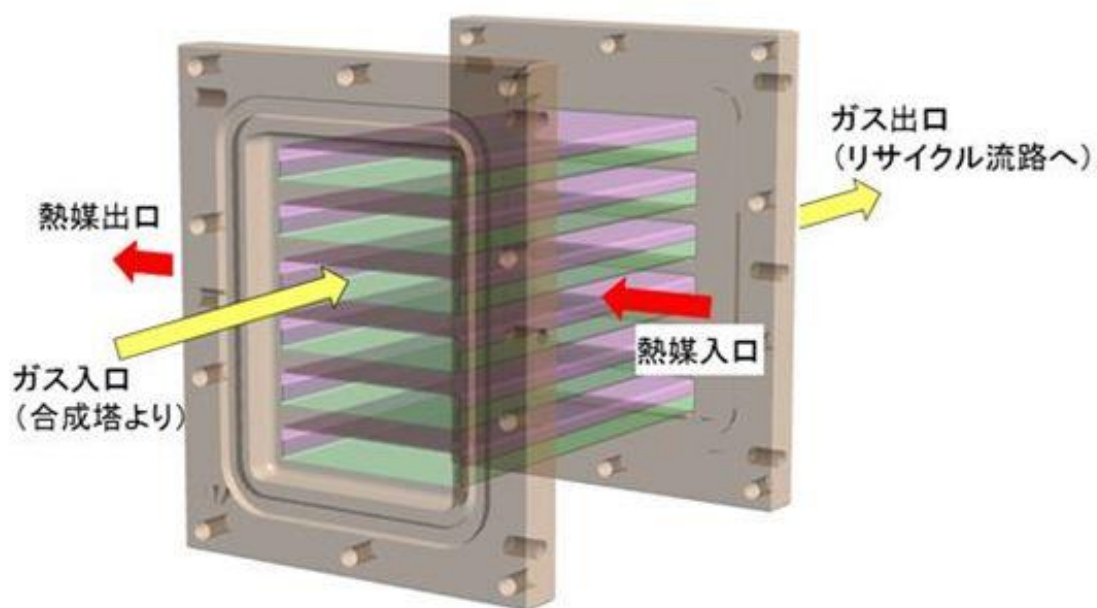


図9 プレート型熱交換の構成

表3 試作機の主な仕様

項 目	仕 様
材質	ステンレス
吸蔵材部段数	4段
吸蔵材部寸法(1段)	約120mm x 約70mm x 約15mm
熱媒流路段数	5段
流路部寸法(1段)	約120mm x 約70mm x 約5mm
体積(コア部分)	1L
重量(コア部分)	2.5kg

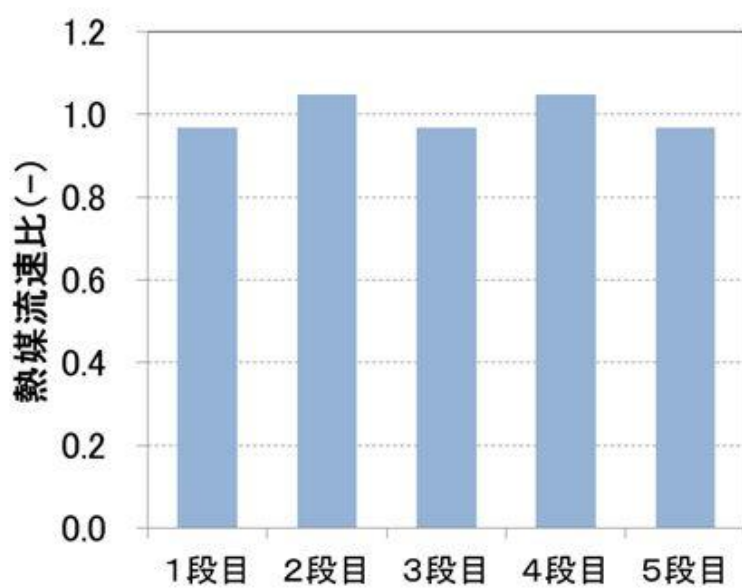


図 1 0 流体解析結果（熱媒流速比）

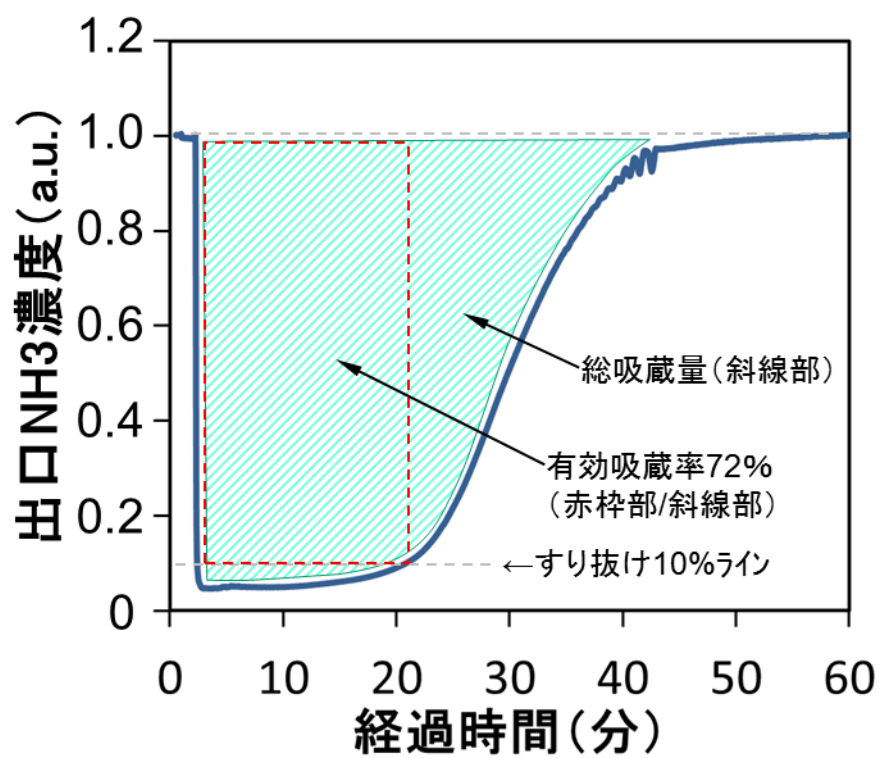


図 1 1 アンモニア吸蔵特性

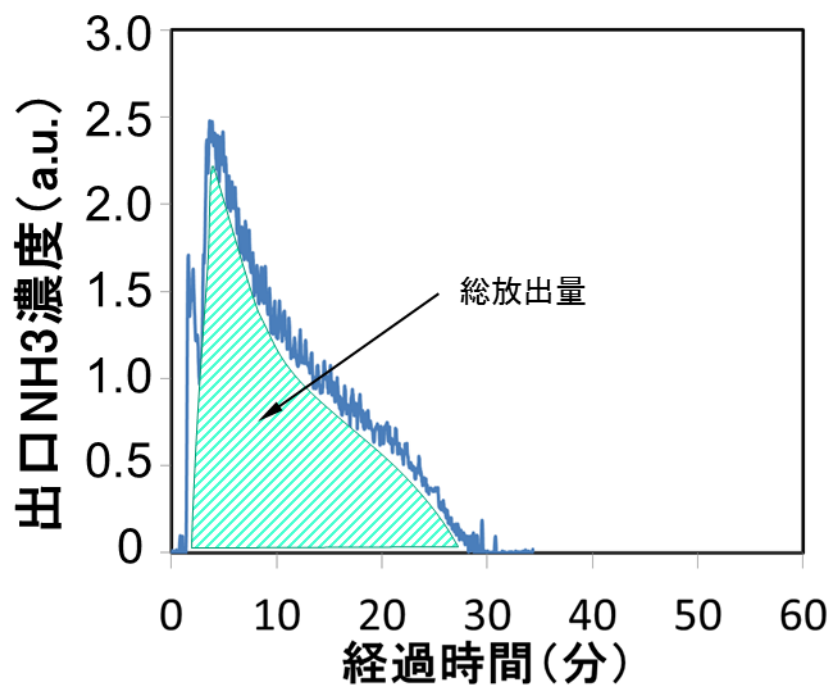


図 1 2 アンモニア放出特性

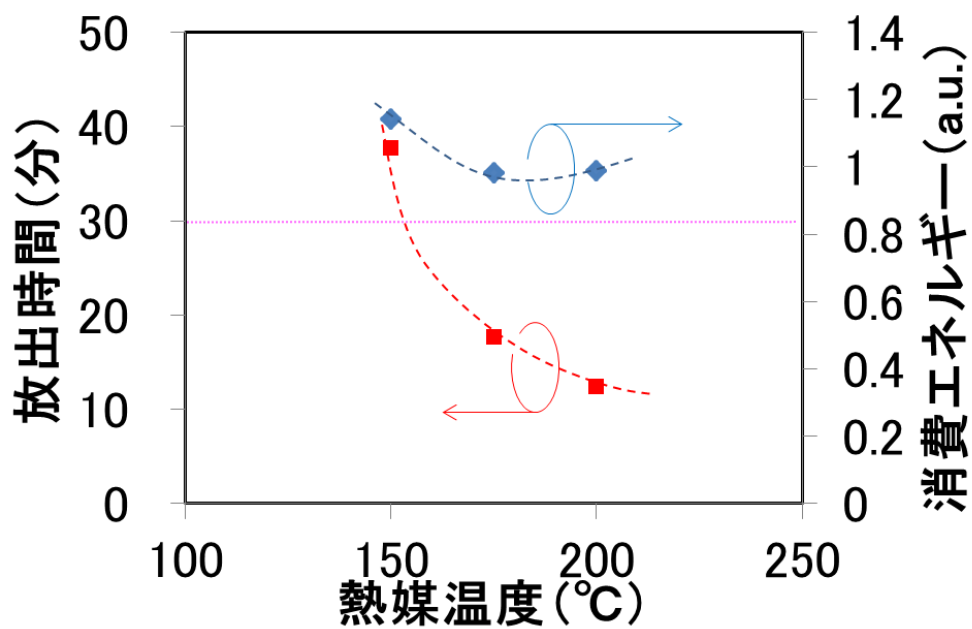


図 1 3 放出時間と必要エネルギーの温度依存性

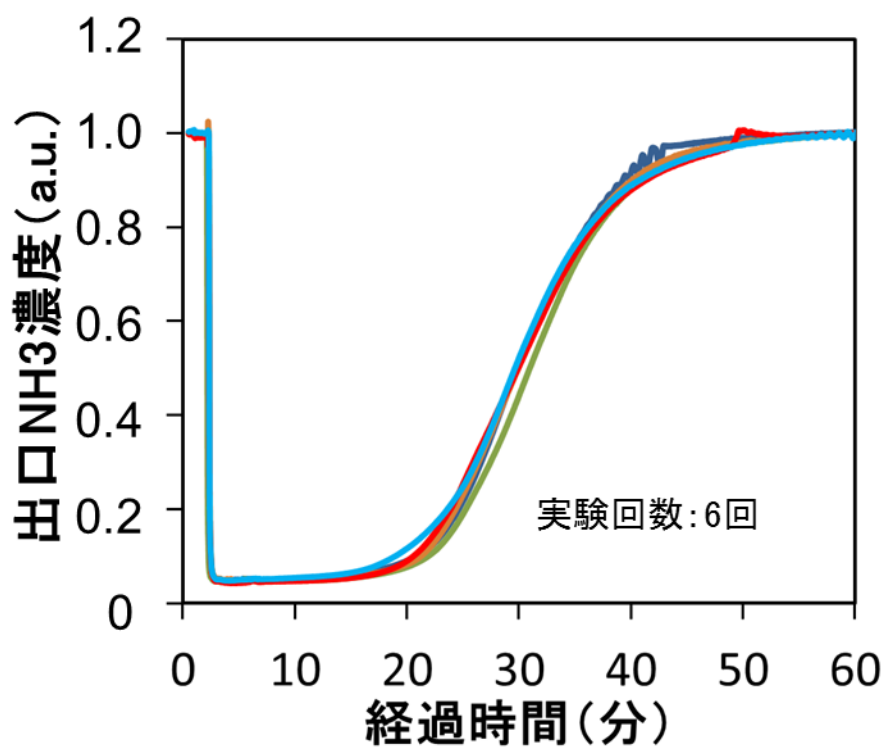


図 1 4 アンモニア吸蔵特性の繰返し評価結果

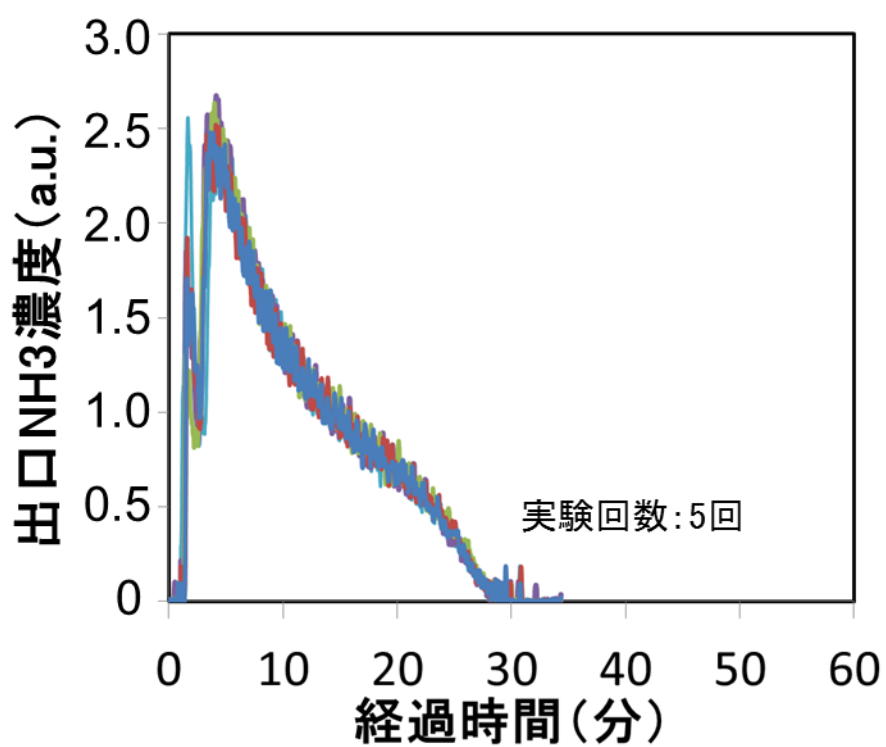


図 1 5 アンモニア放出特性の繰返し評価結果