

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23656601

研究課題名（和文） 熱化学反応サイクルを利用した水と窒素からのアンモニア製造法に関する研究

研究課題名（英文） The study on ammonia production method from water and nitrogen by a thermochemical reaction cycle

研究代表者

亀山 秀雄 (KAMEYAMA HIDEO)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10114448

研究成果の概要（和文）：

(1) $0.5\text{N}_2 + 4\text{HI} \rightarrow 1.5\text{I}_2 + \text{NH}_4\text{I}$ (120℃、発熱)の反応は 25℃で $\Delta G < 0$ から熱化学的には常温で反応が進行すると考えられる。今回は 180℃でオートクレーブで実験を行った。反応液は、吸光度法とイオン電極法の2種類でアンモニウムイオンの評価を行った。NH₄⁺濃度 [mg/L]としてそれぞれ 3.60 と 3.96 の値が得られた。この値は、転化率として考えた場合、平衡値の 15mol%に対して 0.31mol%と低い値であるため、触媒が必要であることが分かった。これにより、アンモニアの生成が確認されたので、各種の触媒の活性評価を行った。Ru、Pt、Rh では Ru が最も高い活性を示し、Ru を3種類の担体に担持して行った実験では、Al₂O₃、ZrO₂、Ta₂O₅、SiO₂は無触媒と比べ、1.5~2倍程度の転化率が得られ Al₂O₃への担持が最も高い結果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

The experiment was done in the batch device using the autoclave. We tested it at 180 degrees Celsius this time. The formation rates of NH₄I from the nitrogen HI increased every time. A value of 3.60 and 3.96 was provided each as NH₄⁺ density [mg/L]. But this values showed the 0.31mol% of conversion of N₂ in comparison with the equilibrium level of 15mol%. This results showed that a catalyst was necessary for this reaction. We showed the activity that Ru was the highest activity in Ru, Pt, the Rh. Reaction rate of the degree to double 1.5~2 in comparison with no catalyst was provided. By the experiment of three kinds of supporting materials, in Al₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂ the supporting material of Al₂O₃ was proved to be the highest reaction rate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：アンモニア合成、熱化学サイクル、反応実験、アンモニア生成の確認、化学平衡、触媒探索、窒素とヨウ化水素の反応、ヨウ化アンモニウム

1. 研究開始当初の背景

今後、2050年までに人口が100億人を超えることが予想され、そのための食料生産の急

増が必要となり、肥料の原料に使用されるアンモニア増産が必然となる。しかし、現在の化石燃料からの水素を原料とするアンモニ

ア製造方法では、多量の CO₂ の発生が伴うため、低炭素循環型社会構築には逆行することになる。本研究は、アンモニアの原料を化石燃料に依存しない方法で作る方法を考案し（特願 2009-282775）、それを実験的に検証する。

2. 研究の目的

提案は、次の 4 つの常圧反応から構成される熱化学サイクルである。(1) $0.5N_2 + 4HI \rightarrow 1.5I_2 + NH_4I$ (120°C、発熱)、(2) $NH_4I \rightarrow HI + NH_3$ (500°C、吸熱)、(3) $1.5SO_2 + 3H_2O + 1.5I_2 \rightarrow 1.5H_2SO_4 + 3HI$ (40°C、吸熱)、(4) $1.5H_2SO_4 \rightarrow 0.75O_2 + 1.5H_2O + 1.5SO_2$ (800°C、吸熱) この吸熱反応の 800°C の熱源に日本で開発中の高温ガス炉の原子力の熱エネルギーを利用するため、全く CO₂ の発生を伴わないアンモニア製造法である。反応 (2) ~ (4) は、文献により反応に進行が確認されているが、反応 (1) は、文献には記載されておらず、予備実験で微量のアンモニアの生成が確認されたので、本研究で反応確認や最適な反応条件や触媒を実験的に検証する。

3. 研究の方法

反応実験とプロセス設計によるエネルギー評価を行うことを目的として下記の 4 項目を実施する。

- (1) 反応 $0.5N_2 + 4HI \rightarrow 1.5I_2 + NH_4I$ の実験を硝子製オートクレーブで室温から 130°C までの温度で圧力 1atm~10atm の範囲で反応試験を行い、反応の視覚的観察と生成物のサンプリング分析を回分式反応で行い、反応速度式を算出する。
- (2) 他の 3 つの反応についての実験データを文献から調べる。
- (3) ASPEN PLUS プロセスシミュレーターを使用して、反応プロセスの評価を行う。
- (4) 得られたデータをもとに、新しいアンモニア合成法として TUAT-ISN サイクルの実現可能性評価を行う。

4. 研究成果

1) 測定法に関する報告

(1) イオン電極の温度による差異

以前の報告会において、イオン電極法において測定する際に測定している NH₄⁺濃度が液体の温度に左右される可能性が示唆された。そこで今回 25~30°C と変化させた時に濃度がどのように変化するかの実験を行った。

Fig. 1 に示した結果より、温度を上げれば濃度が下がり、温度を下げると濃度が上がる傾向にあることが判明した。回分実験において

は残っている HI 酸を中和する際に中和熱が発生し、測定する溶液温度が上昇してしまう。そこで今後は中和後、十分に冷却を行い、測定することとした。

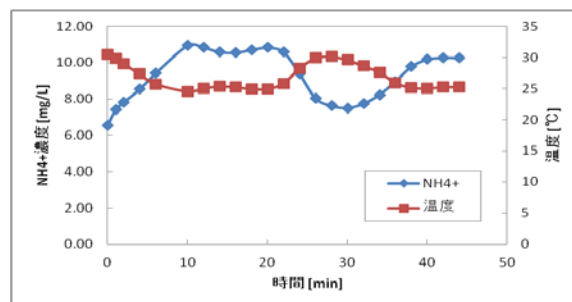


Fig. 1 温度と濃度の挙動 (Non 3 h)

(2) 吸光度法による NH₄⁺測定

回分実験において得られる溶液は様々な不純物が混じっており、正しく NH₄⁺を測定出来ているか不明であった。そこで今回は液中の NH₄⁺を測定する方法として吸光度による測定法を報告する。Fig. 2 に両者の測定法の概略図と手順を示した。これより先は吸光度法を用いてイオン電極で測定している NH₄⁺は真か否かを検討していく。Fig. 3 に吸光度法を用いる際に使う検量線を示す。

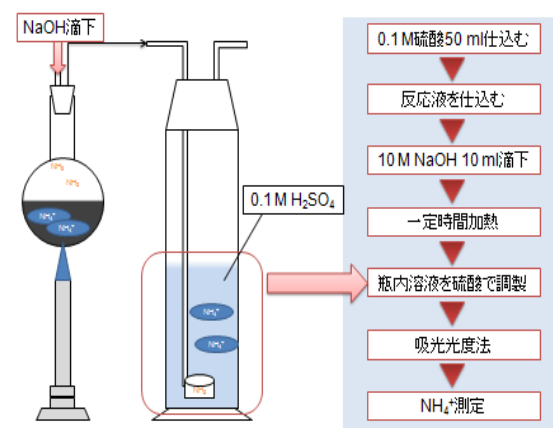


Fig. 2 実験装置図および実験フロー図

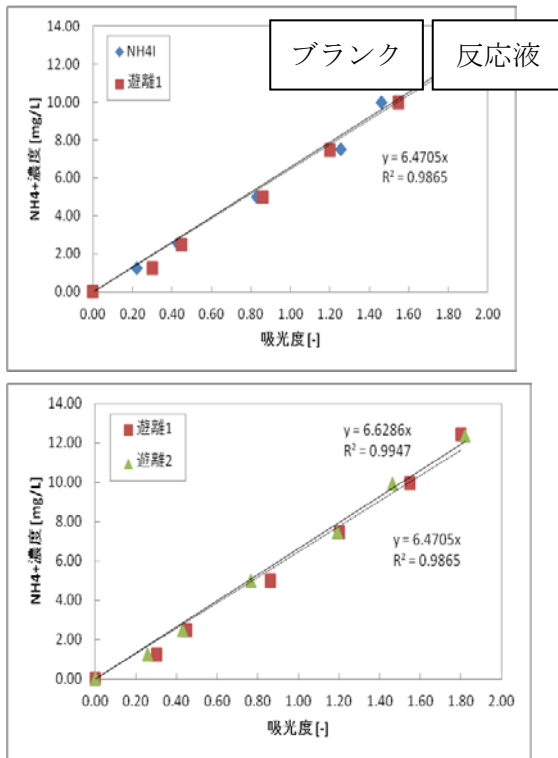


Fig. 3 検量線

2) 回分実験に関する報告

1-1の検証実験を行うために Fig. 4 に示す装置を用いて実験を行っている。

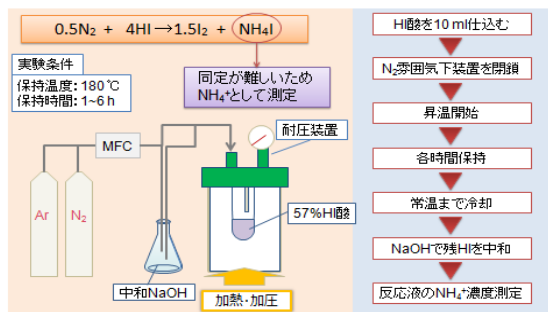


Fig. 4 回分式実験装置図

(1) 吸光度法による NH₄⁺の確認

Fig. 5 は吸光度法を用いて反応液を測定した結果を示す。反応液のものが青く発色していることから溶液中に NH₄⁺が存在していることが分かった。また、Table. 1 からほぼ同量の NH₄⁺濃度を測定していることからイオン電極を用いて測定した値は反応液中の NH₄⁺濃度であると考えられる。

Table. 1 3.5 hにおける NH₄⁺濃度

測定法	吸光度法	イオン電極法
NH ₄ ⁺ 濃度 [mg/L]	3.603	3.962

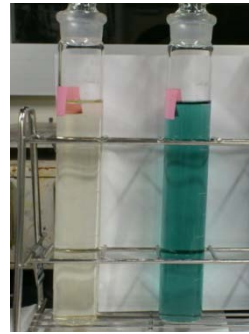


Fig. 5 吸光度測定

(2) 触媒実験結果

Fig. 6 はイオン電極を用いて各時間保持したものを測定した結果である。Ru 触媒を用いることで転化率が上がっている。担体による違いは明確には現れていない。

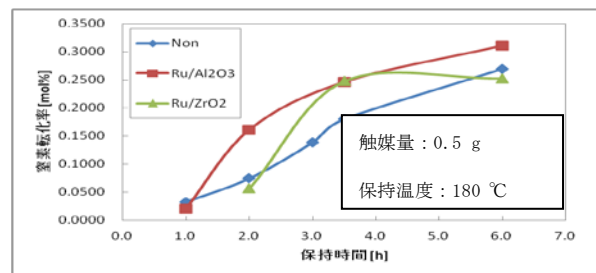


Fig. 6 経時変化

3) 流通実験に関する報告

回分実験により本実験系で NH₄⁺が得られることが判明した。そこで流通実験において反応速度の解析や触媒解析を行うため Fig. 7 に示す装置を用いて実験を行っている。

(1) 吸光度法による NH₄⁺の確認

Fig. 8 は石英砂を詰め実験を行い、吸光度法にて NH₄⁺を測定したものである。反応管のものが青く発色していることから溶液中に反応管中に NH₄⁺が存在していることが分かった。また、Table. 1 からほぼ同量の NH₄⁺濃度を測

定していることからイオン電極を用いて測定した値は反応液中の NH_4^+ 濃度であると考えられる。

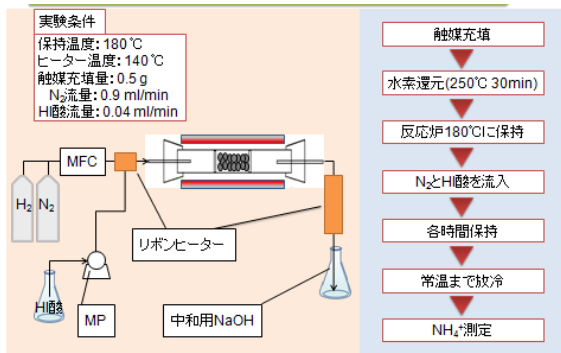


Fig. 7 流通実験装置



Fig. 8 流通系吸光度(石英砂 0.50 g, N_2 :0.9 ml/min)

(2) 触媒の効果

Fig. 9 から石英砂と Ru を用いたものを比較すると得られる NH_4^+ が増加している。また、以前回分系において Rh の効果が無いことが示唆されたが Fig. 10 より、流通系でも触媒を用いていない時よりも Rh 触媒の時の方が低い濃度となった。今後は他触媒 (Pt 等) の比較もしていく。

(3) N_2 流速の違い

Fig. 9 から N_2 の流速を 4.5 ml/min (石英砂の時の 5 倍) に上げると NH_4^+ 濃度が下がっていることが分かる。これは本反応系の反応速度

が低いためであると考えられる。このことからなるべく低い流速で反応を行っていくことが濃度を上げることになると考えられる。

(4) 担体の比較

Fig. 9 から Al_2O_3 と ZrO_2 および SiO_2 の三種類の担体について比較すると Al_2O_3 が多く反応していると言える。

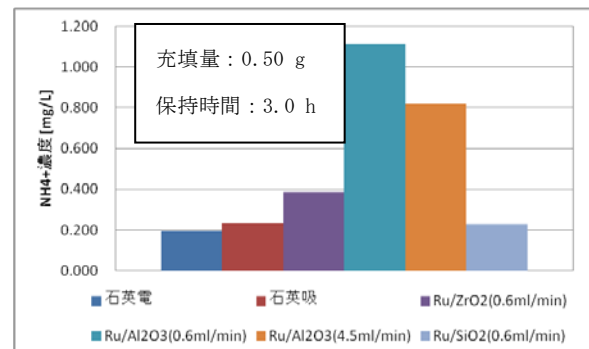


Fig. 9 各条件による NH_4^+ 濃度

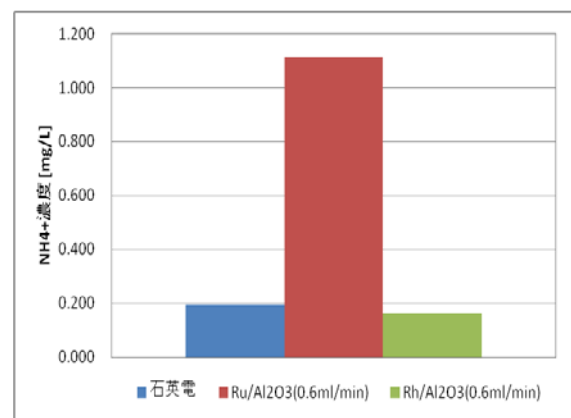
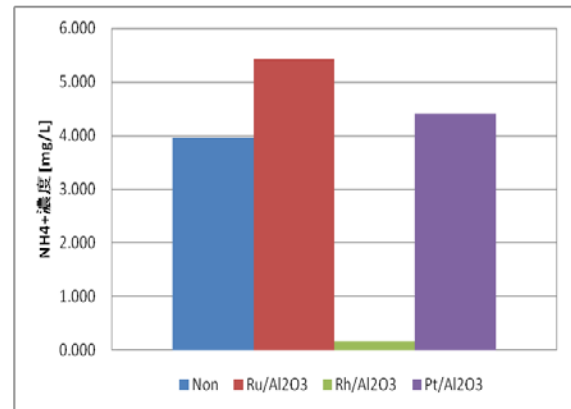


Fig. 10 Batch式(左)とPFR式(右)における触媒の違い

(5) 反応速度解析

得られたデータを用いて反応速度の解析を行った。

Table. 2 計算条件

N ₂ 流量 [ml/min]	HI酸流 量 [ml/min]	経時 時間 [h]	温 度 [°C]	触媒 量 [g]	NH ₄ ⁺ 濃 度 [mg/L]	NH ₄ I量 [μmol]
0.6	0.04	3	180	0.500 0	1.024 0	5.78

1) 流量の算出

以下、それぞれのモル流量を算出した。

$$N_2: F_{A0} = \frac{N_2 \text{ 流量} \times P}{R \times T} = 4.09 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$$

$$HI: F_{B0} = HI \text{ 酸流量} \times \text{モル濃度} \\ = 5.07 \times 10^{-6} \text{ mol/s}$$

また、出口のN₂モル流量を、生成物の生成速度の差と仮定して計算を行う。

$$\text{生成速度 } F_C = \frac{NH_4I \text{ 生成量}}{\text{経時時間}} \\ = 5.44 \times 10^{-10} \text{ mol/s}$$

$$F_A = F_{A0} - 2F_B = 4.077 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$$

2) 反応率の算出

以下のように各モル分率を算出する。ここで生成物が微量のため、各流量の和 F_t は F_{t0} と同じと仮定した。

$$y_{A0} = \frac{F_{A0}}{F_{A0} + F_{B0}} = 7.47 \times 10^{-2} \quad y_A$$

$$= \frac{F_A}{F_{A0} + F_{B0}} = 7.45 \times 10^{-2}$$

$$x_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} = 2.66 \times 10^{-3}$$

3) C_{A0} 及び空間速度の算出

$$\text{全体積流量} = N_2 \text{ 流量} + HI \text{ 酸流量} \times \frac{\text{質量\%}}{\text{比重}}$$

$$= 1.02 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$C_{A0} = \frac{F_{A0}}{\text{全体積流量}} \times \frac{273.15 + 180}{273.15 + 25}$$

$$= 26.3 \text{ mol/m}^3$$

$$\text{触媒体積} = \pi \left(\frac{0.010}{2} \right)^2 \times 0.017$$

$$= 1.34 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\text{空間速度} = \frac{\text{全体積流量}}{\text{触媒充填体積}}$$

$$= 7.66 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$= 27.6 \text{ h}^{-1}$$

なお、空間速度はノルマル状態で算出した。

4) 反応速度係数の算出

2) より反応率が5%よりも低いことから微分反応器とみなして解析を行う。

$$-r_A = k C_A^n C_B^m = C_{A0} \Delta x_A / \tau$$

部分反応器内の平反応速度は反応器入口と出口の平均反応率とみなせることから、以下の式が導ける。

k

$$= \frac{\Delta x_A / \tau}{C_{A0}^{n+m-1}} \times \left(\frac{1 + \epsilon_A \Delta x_A / 2}{\frac{T_0}{T}} \right)^{n+m}$$

$$\times \frac{1}{(1 - \Delta x_A / 2)^n (\theta_B - (b/a) \times \Delta x_A / 2)^m}$$

以上より、上式を用いて反応速度定数 k の計算を行う。未確定の n 及び m の値を定めるため、180 °C 1 h のデータを用い、両者の誤差のなるべく小さくなるように n と m を変化させた結果 n=4, m=2 となった。

Table. 3 反応速度定数

経時時間 [h]	NH ₄ ⁺ 濃度 [mg/L]	反応速度定数 k [mol ⁻⁵ /m ⁻¹⁷ ・s ⁻⁵]
1	0.8089	2.53 × 10 ⁻¹⁴
3	1.0240	1.06 × 10 ⁻¹⁴
平均値	-	1.79 × 10 ⁻¹⁴

5) アレニウスプロット

4) まですで得られた結果を用いてアレニウスプロットを取り、活性化エネルギーを算出した。Table. 4 に用いるデータを Fig. 11 にグラフを示す。

以上より、活性化エネルギーは 3.29×10^4 J/mol、頻度因子は $1.09 \times 10^{-10} \text{ mol}^{-5}/\text{m}^{-17} \cdot \text{s}^{-5}$ と算出された。

Table. 4 計算条件

温度	時間	NH ₄ ⁺ 濃度	反応速度定数
160	2.0	0.6826	1.21×10^{-14}
180	Ave	-	1.79×10^{-14}
200	2.0	0.9715	2.68×10^{-14}
220	2.0	1.0390	3.52×10^{-14}

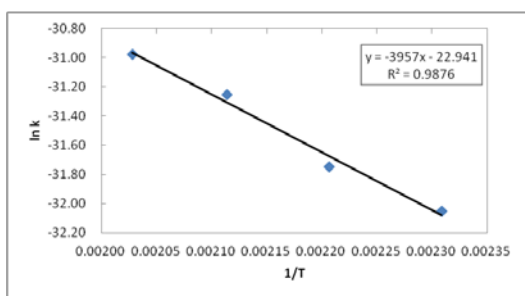


Fig. 11 アレニウスプロット

6) 触媒の再利用

使用した触媒の再利用が可能かを検討するために今回は Ru/Al₂O₃ の NH₃ 吸着を Fig. 12 に示すように TPD にて調べた。最も高いピークが出ている温度は 264 °C の点である。Table 5 に示すように一回目と二回目の挙動が変わっていることから一度高温に晒すと触媒の構造が変わってしまう可能性が示唆される。また、XRD から強酸である HI 酸を流通させたことで活性点が破壊されている可能性があり、耐久性を鑑みるならば腐食されない担体を用いる必要がある。

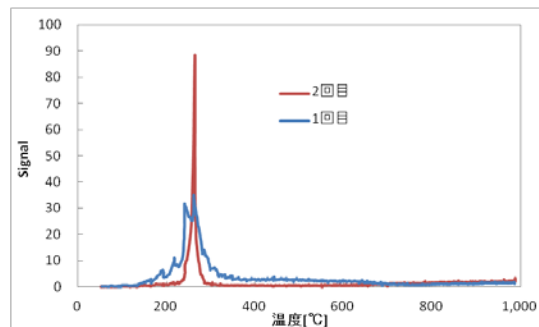


Fig. 12 TPD 結果

Table. 5 吸着量

	積分値
一回目	19585.07
二回目	14235.12

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件) 査読有

(1) 亀山秀雄、他 5 名、“熱化学サイクルによる水素製造とアンモニア製造の現状—IS サイクルと ISN サイクルの紹介—”、水素エネルギーシステム、Vol. 37 (1), pp. 3-10 (2012)

[学会発表] (計 2 件)

(1) 亀山秀雄、“アンモニア利用技術の全体展望 (招待講演)”、化学工学会第 43 回秋季大会、2011/9/16 (名古屋工業大学)

(2) 福井 友亮, 桜井 誠, 亀山 秀雄、“熱化学サイクルを利用したアンモニアの製造”、化学工学会第 43 回秋季大会、2011/9/16 (名古屋工業大学)

[その他]

ホームページ等

http://www.tuat.ac.jp/~kameyama/main_frame_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀山 秀雄 (KAMEYAMA HIDEO)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：1 0 1 1 4 4 4 8

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし