

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

「持続可能社会に必要なアンモニア燃料について」

1. アンモニア燃料研究コンソーシアムの 必要性

水素が燃料電池の燃料として展望され、燃料電池自動車のための水素ステーションなどインフラ整備が試行されている。水素を貯蔵したり、運搬したりするために耐圧容器、金属ハイドライドの利用など、問題は多い。メタノールや有機ハイドライドなどが研究されているが、アンモニアに対する研究が少なかった。最近、少しずつ、その必要性が認識されてきている。アイオワ州で 2004 年より毎年、10 月にアンモニア燃料の国際会議が開催されていると言う。この 10 年間に、燃料電池へアンモニアを使う例の報告なども見受けられる。日本のアンモニア研究の歴史は深く、これらの成果を次世代へつなげる意味でも、アンモニア燃料の研究コンソーシアムがあってしかるべきではないか？

アンモニア合成、分解は研究し尽くされた、と考えるかもしれない。現在の巨大アンモニアプロセス用合成触媒については、高度な発達を遂げている。しかし今後得られる水素源は天然ガスばかりとは限らない。自然エネルギーからの電気分解、バイオマス、低品位化石資源からの水素が、小規模

で、遠隔地で得られるが、貯蔵できずに困る場合もあろう。小規模、低圧でのアンモニア合成技術の需要が起こり、これまでとは違った触媒やプロセスが最適となる可能性もある。さらに、新しい貯蔵法が必要かもしれない。分解プロセスも、排熱利用など低温で可能な触媒開発が求められるかもしれない。

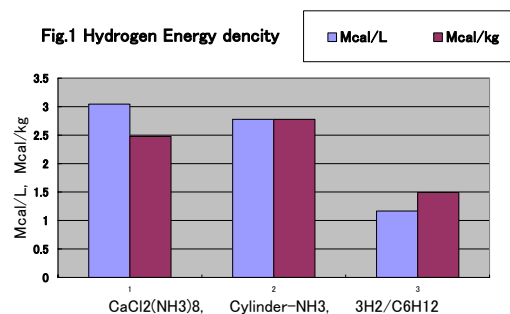
2. アンモニア貯蔵法研究の活性化

合成、分解反応については別途論ずるとして、このレポートでは、著者の関わってきた貯蔵法について、主として述べたい。太陽光、風力、水力、潮力などの自然エネルギーを電力へ変換する技術が向上し、経済的となれば、地球上のほとんどの場所でエネルギーが生産できる。それを貯蔵するには化学物質へ変換しなければならない。電気分解して得た水素と空気中の窒素からアンモニアへ変換し、需要先へ輸送して水素へ分解して利用することは最も合理的であるが、アンモニアの貯蔵技術が発達していない。東工大により、ハロゲン化カルシウムを主体とした新しい貯蔵材料の特性が研究されており、極めて高いアンモニア保有率を持ち、常温常圧にてアンモニアを吸蔵、放出できることを示している。アンモ

ニアがエネルギー媒体として見直され始めた時代に、これを実用的技術とすることは極めて重要である。この材料の特徴を以下に示し、新しいエネルギー貯蔵法として研究が展開されるきっかけとしたい。

水素は、燃料電池による高いエネルギー変換効率から、将来最も重要な2次エネルギー源と言われる。特に需要と供給のミスマッチの大きい風力発電、太陽光発電の余剰エネルギー貯蔵媒体としても意義は大きい。水素の発熱量は重量当りでは高いが、容積当りでは、例えばプロパン（22.4 kcal/L）等と比較し非常に低く（2.57 kcal/L）、輸送貯蔵の問題は大きい。そこで、容積あたり水素含有率の高い状態で水素を貯蔵できれば、輸送の経済性が成立つとして、改良型圧力水素ガスボンベ（20 g/L）、水素吸蔵合金（30 g/L）、カーボンナノチューブ（15 g/L）、有機ハイドライド（80 g/L）等の各種水素貯蔵・輸送の技術検討がなされている。

この中で有機ハイドライド（シクロヘキサンの脱水素利用など）は水素含有密度（75mol%、7.1wt%）が高いとして期待されるが、脱水素反応選択率が100%に達しないため、繰り返し利用で貯蔵材の1部が消失し続ける問題、副生成物処理問題等が欠点である。これに対し、水素含有密度（75mol%、17.6wt%）が高く、合成分解の選択率が100%であるアンモニアを水素供給媒体とする考えも日米欧であがっている。



水素エネルギー密度という観点から、有機ハイドライドの代表としてシクロヘキサンと、アンモニアの単位体積あたり、単位重量あたりのエネルギー密度を比較してみる（図1）。アンモニアの場合には液体で鉄容器に入っているとして、アンモニアの1.6倍を容器重量として加えてある。この図から、アンモニア（中央）は、有機ハイドライド（右側）よりはるかに高いエネルギー密度を持つことが分かる。

このように（水素から容易に合成できる）アンモニアは潜在的に有利な水素保有物質であるが、これを分解してその水素をエネルギー源として利用しようとする研究は少なかった。アンモニア合成の触媒開発は日本が国際的に研究を先導してきた。産業排熱を利用できる分解触媒の研究も近年、活発になっている。これらの触媒やそこでの反応速度データを使えば、新しい条件でのアンモニア合成、分解のプロセス設計も出来る。アンモニア利用の研究開発が進まなかった最大の理由はアンモニアの毒性と考えられる。

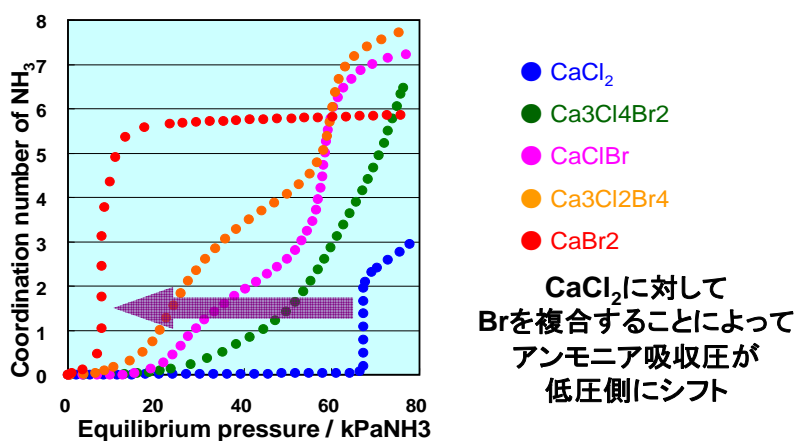
この問題に対し、東工大では、アンモニアを安全に取り扱うべくアンモニアの吸蔵、分離材の研究が続けられてきた。アンモニアがCa、Mgなどのハロゲン化合物と安定な錯塩を作ることは古くから知られているが、こ

れをアンモニアの吸蔵材料として使う試みは多くない。吸着剤と比べ、多量に吸収するが、単一化合物を使うと、吸収が強すぎたり、弱すぎたりする。東工大で、多量のアンモニアを常圧付近で容易に吸収、脱離するために吸蔵材をどのように合成すればよいかが見出された。(C. Y. Liu and K. Aika, Ind. Eng. Chem. Res., 43 [22], 6994-7000 (2004). Ibid., 43 [23], 7484-7491 (2004). など)。ここでは、陽イオンでなく、陰イオンを複合することにより、アンモニアの吸蔵放出圧力を制御できることが鍵である。図2に、 CaCl_2 - CaBr_2 混合系吸蔵材に対するアンモニ

ア吸収・放出の挙動を示す。これらの吸収量はゼオライトなどの吸着剤による単位重量あたりの吸収量より数十倍高い。

これまでの研究結果の1部を図2に示す。横軸はアンモニア圧、縦軸は吸収量(アンミン錯体配位数で表示)である。各点の測定は擬平衡になるべく約15分費やしている。単分子では2, 6, 8配位構造が安定なため、吸収曲線はあたかも階段状となる。陰イオンを混合すると、この安定性や変化速度が遅くなるためか、階段状が崩れてくる。動的な吸収放出挙動を数値で明らかにすることにより、この材料の実用化設計が可能となる。

Fig.2 陰イオン複合(CaCl_2 - CaBr_2)のアンモニア吸収挙動



3. 実用化への課題

これまで本アンモニア吸蔵材の研究はすべて平衡(近く)まで達して得られたデータによるものであった。実際にこの原理を実用化するためには、カルシウム混合ハライドがアンモニアを吸蔵・放出する速度データを得る必要がある。気体-固体反応の動的進行機構を分子レベル、ナノサイズレベルで解明することも必要である。これらのデータが得ら

れば、充填放出が実用的に可能な材料形態を設計できる。さらに、貯蔵・輸送に関連する容器、装備の提案も進めることができよう。

ゼオライト、活性炭などがアンモニアを吸着する多孔質材料として知られているが、吸着量が少なく、しかも、強く吸着しすぎて、脱離に高温を要する。これらは微量アンモニア吸着除去のために使われるものであり、貯蔵には適さない。これに対し、本

材料を用いると、常温では高圧ポンペで貯蔵されるアンモニアを常圧以下で安全に貯蔵できる。ポンプでアンモニアを脱離、放出させることができる(図2に後述)。また、本材料が経済的輸送に適するためには高い水素エネルギー含有率が求められるが、図1に示すように、従来の高圧容器入りアンモニア(中央)と常圧で貯蔵できる本材料(例; $\text{CaCl}_2\cdot 8\text{NH}_3$) (左端)の単位体積あたり、単位重量あたりの燃焼熱密度はほぼ同等であることが分かる。

「アンモニアによる水素の貯蔵 - 輸送の可能性」について言及した提案は近年、徐々に増えているが、ほとんどが現行の技術を利用することを前提としたものであり、新材料の提案はない。上述したごとくアルカリ土類ハライドのアンミン錯体生成に関して平衡論的な研究は(東工大以外にも)あるが、速度論的な研究がほとんどない。欧州において塩化マグネシウムへのアンモニア吸蔵の研究があるが、体系的な検討のみである。

このようにアルカリ土類ハロゲン化合物を利用したアンモニア吸蔵システムは、重量比及び体積比の水素貯蔵能力が有機ハイドライド系等よりも高く、作動温度範囲が適当で、且つ高圧ポンペ等を使用することなく、有毒な NH_3 を安全且つ経済的に充填・貯蔵・輸送・放出をすることが期待できる。太陽光発電、風力発電に加え、原子力発電からの水素、また、鉄鋼業界、石油業界、化学業界等からの余剰水素をアンモニアに変えて、貯蔵、輸送することが拡大し、時空を越えてのエネルギーの使用合理化に道を拓く。エネルギー媒体のみならず、固定発生源(火力発電所) NO_x 除去、ディーゼル NO_x 除去技術として、尿素 SCR に代わる無水アンモニア SCR へも利用される可能性がある。

アンモニアに関する、合成、分解、貯蔵に関する研究が、持続可能な社会に向けてこれまでとは違った観点から、さらに研究されていくことを願って筆を置きます。

秋鹿研一

(放送大学東京世田谷学習センター)