

# 地球環境にやさしい社会のために、 化石燃料から再生可能エネルギーへ —アンモニア合成を例にして—

化学工学は、化学反応に関する研究成果を用いて、  
大きな社会的課題を解決する上で重要な役割を果たしてきた。

これからも解決しなければいけない地球環境に関する課題が山積みである。

化学工学を学ぶことは大きな社会貢献を果たせる人間になることである。  
あなたの人生のミッションを見つけて、化学工学技術者として、夢を叶えてほしい。

平成26年7月12日



TAT 国立大学法人  
東京農工大学  
2014年 東京農工大学は大学創立140年

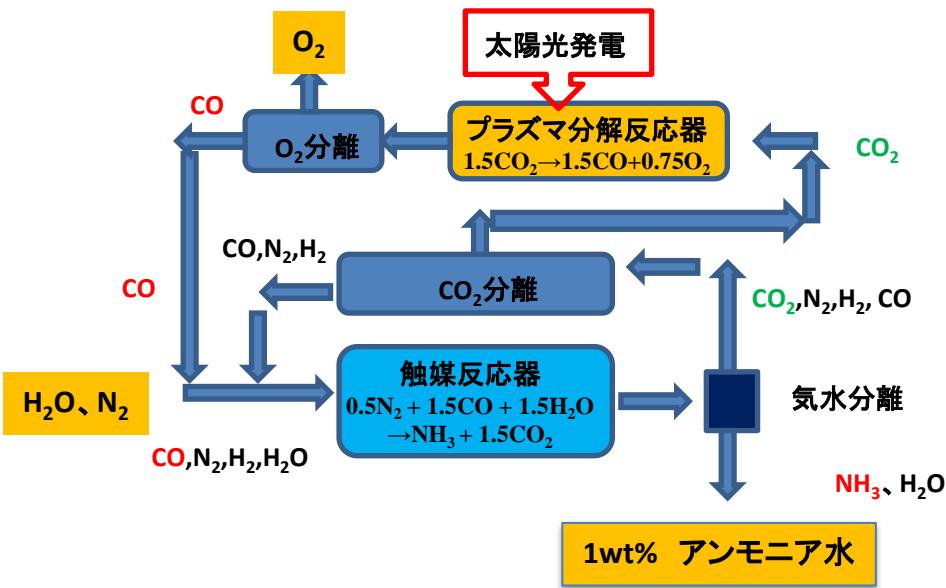
東京農工大学 工学部 化学システム工学科教授  
亀山秀雄



Kame-Yama Lab.

# 太陽と水と空気と土からのイノベーションを創生する研究開発例

## 太陽と水と空気からアンモニア肥料製造技術



## 太陽と水と土から生み出すエタノール燃料利用技術



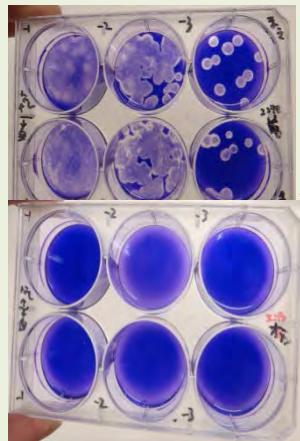
## 太陽と水と空気から生み出すオゾン水による無農薬殺菌消毒技術

### マイクロナノバブルオゾン水発生装置

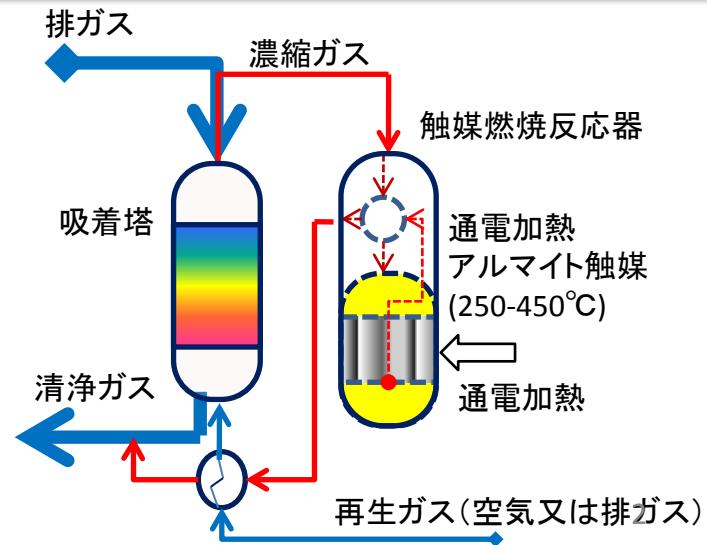


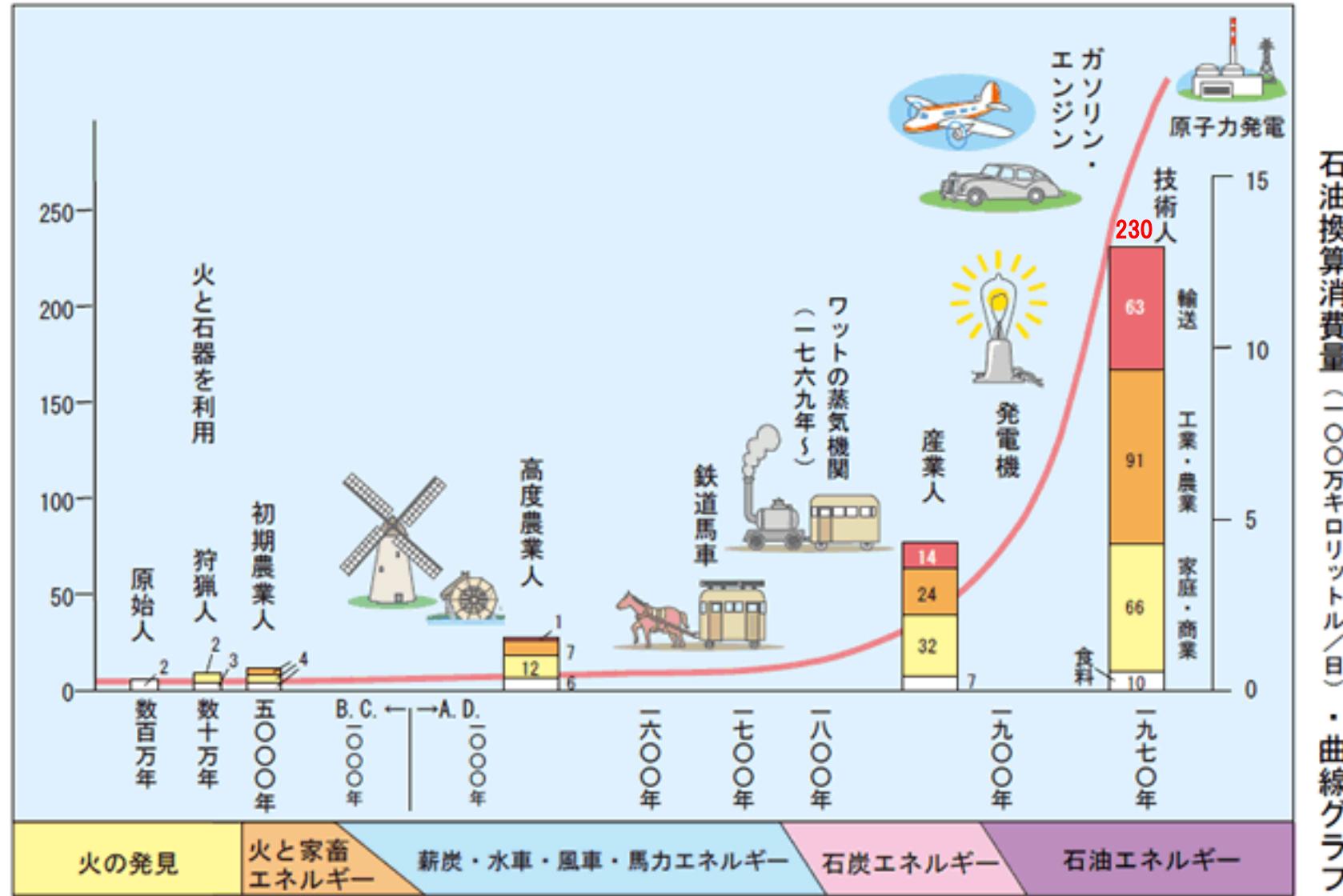
殺菌効果 死滅率: 100%

微生物	オゾン水濃度
牛エンテロウィルス	1.4 (ppm)
牛ヘルペスウィルス	0.8
モネラエンテリディティス類	4.8



## 太陽と水と土から生み出す廃材活性炭使用の排ガス浄化技術





原始人 百万年前の東アフリカ、食料のみ。

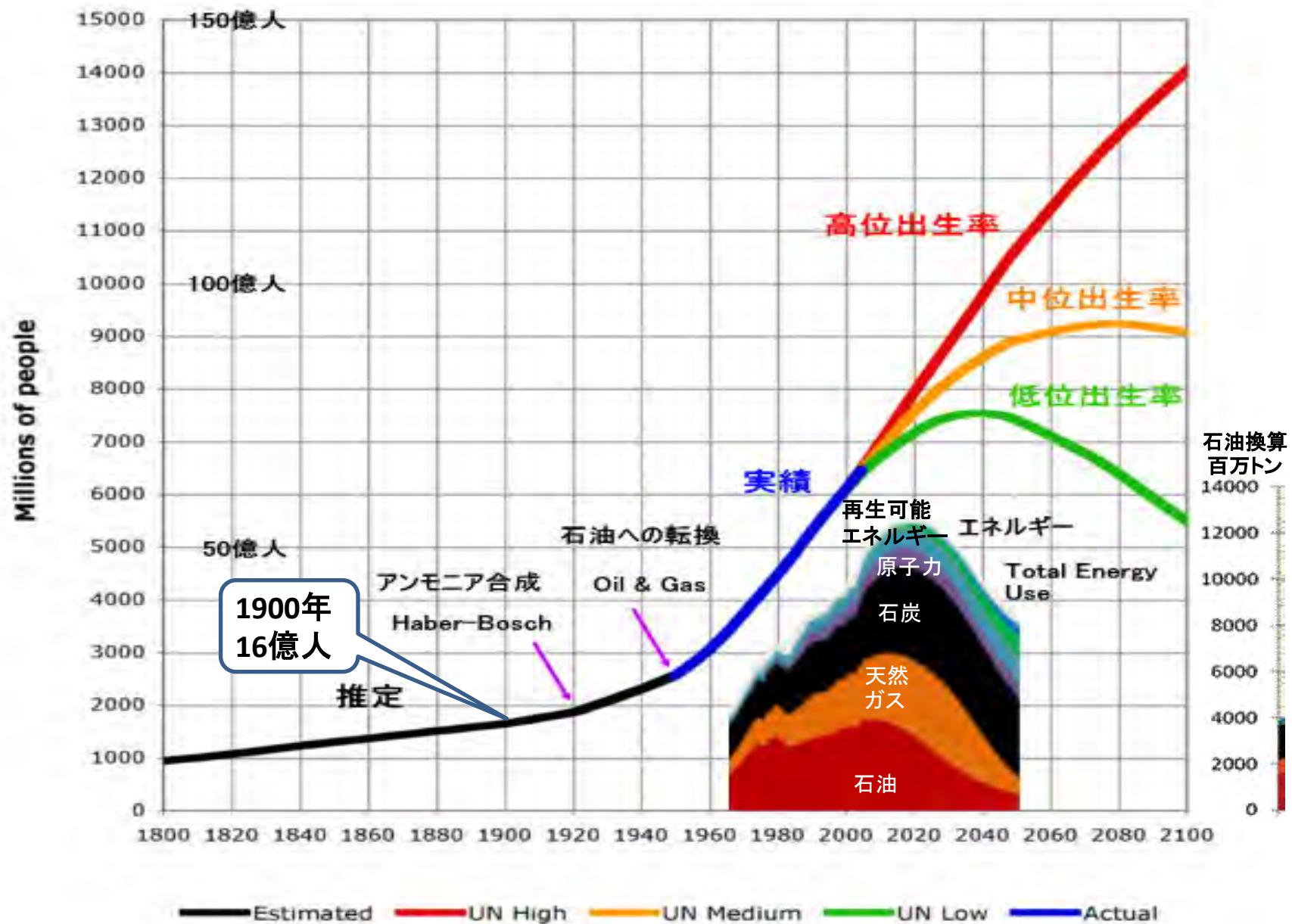
**狩獵人** 十万年前のヨーロッパ、暖房と料理に薪を燃やした。

**初期農業人** B.C.5000年の肥沃三角州地帯、穀物を栽培し家畜のエネルギーを使った。

高度農業人 1400年の北西ヨーロッパ、暖房用石炭・水力・風力を使い、家畜を輸送に利用した。

産業人 1875年のイギリス、蒸気機関を使用していた。  
技術人 1970年のアメリカ、電力を使用、食料は家庭用を含む。

出典：総合研究開発機構「エネルギーを考える」



産油量と人口の関係のグラフ

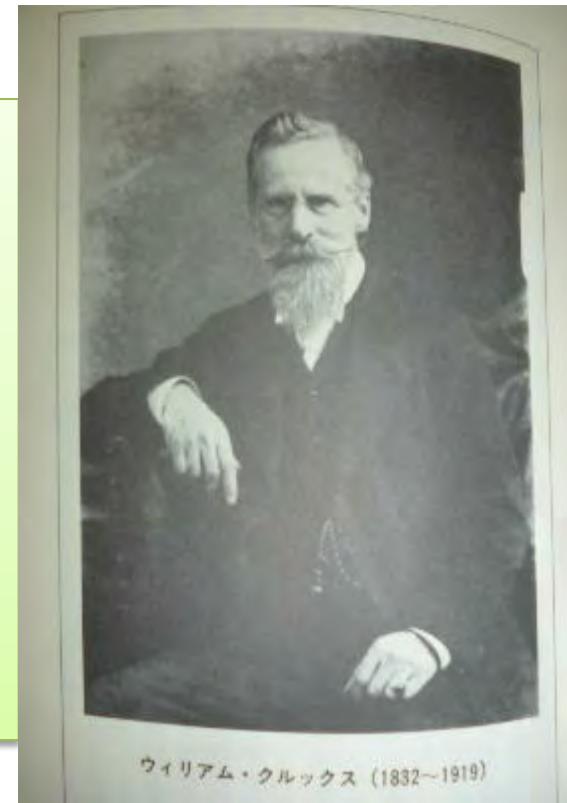
出典: Paul Chefurka "World Energy to 2050"

# アンモニア合成の歴史的背景

William Crookesの英國學術協会会長  
就任演説

(Nature, , 1898, , 58, Sept.8, 438--448)

「人口増加に伴う食糧の欠乏が世界で危機的状況に達する。これを解決するために窒素肥料の供給、すなわち空気中の窒素ガスの固定化を実現することが化学者・応用化学者の責務である」

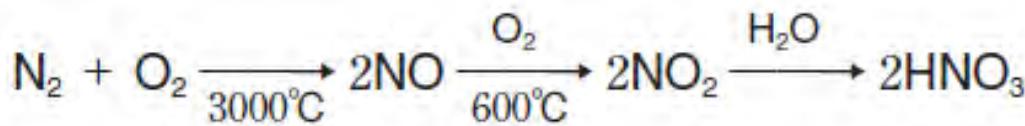


ウィリアム・クルックス (1832~1919)

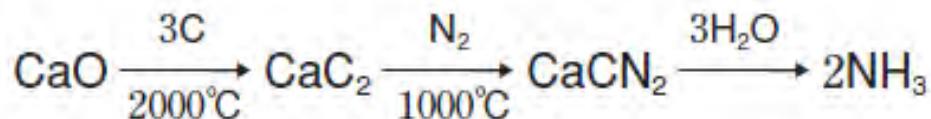
10数年の間に3つの空中窒素固定法、すなわち高電圧放電法、石灰窒素法、ハーバー・ボッシュ法が相次いで工業化された。この中で最後発のハーバー・ボッシュ法がアンモニア製造の主流を占めることになる。

# 3つの空中窒素固定法

高電圧放電法(1905年, ビルケランド・アイデ法)



石灰窒素法(1906年, フランク・カロ法)

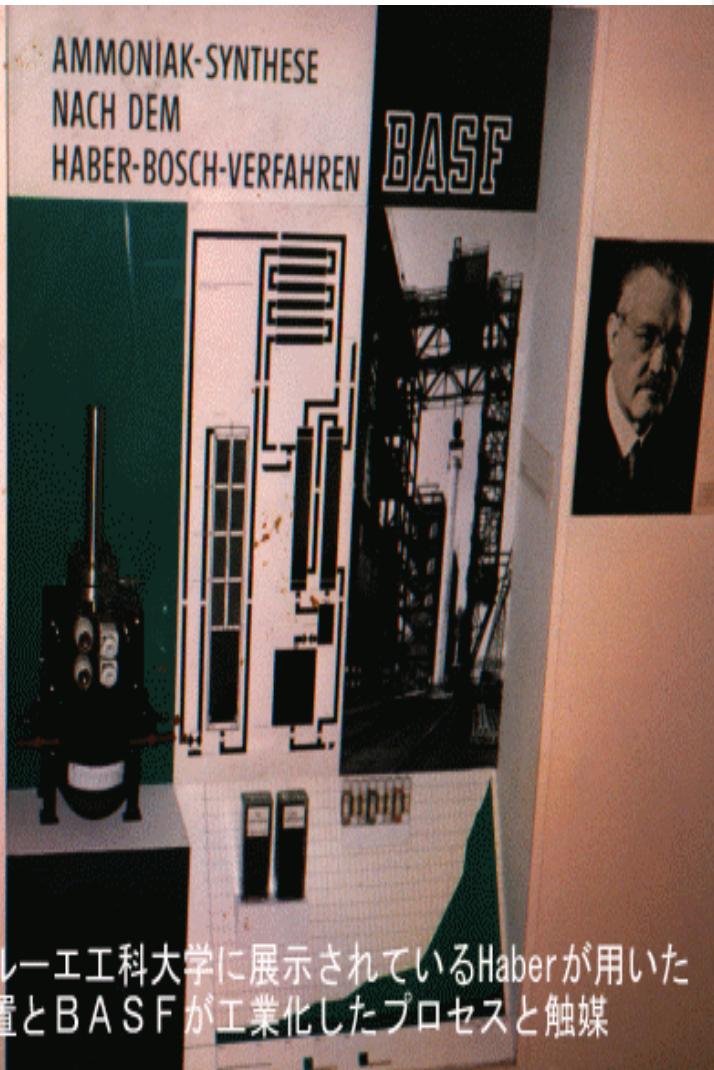


アンモニア直接合成法(1913年, ハーバー・ボッシュ法)

200気圧、500°C



# ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成法が工業化されて100年



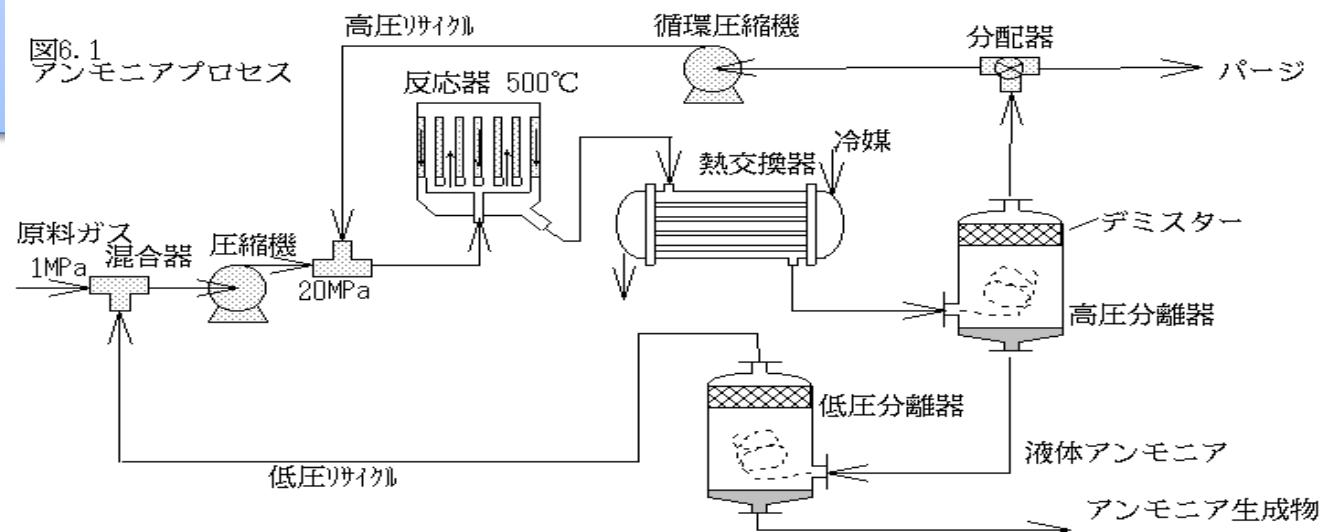
ドイツ・カールスルーエ工科大学に展示されているHaberが用いたアンモニア合成装置とBASFが工業化したプロセスと触媒

- ドイツカールスルーエ工科大学のハーバー教授が実験室的に成功、BASF社の技術者のボッシュが身命を賭して工業化に努力した結果、1913年9月9日、日産30t(10t／日×3基)年産8700t、世界初のアンモニア合成功場は運転を開始し、翌1914年フル生産になった。(200気圧、500°C)
- ハーバーは1918年、ボッシュは1931年、それぞれノーベル賞に輝いている。
- その後の石油化学工業に代表される連続合成、大量生産という20世紀の化学工業技術はアンモニア合成から始まったのである。
- 今日、世界では1年に約1.7億トンのアンモニアが生産され、うち8割が肥料となり食料の安定供給を支えている。プラント規模も日産2000tクラスが稼働している。

日本人、田丸節郎は1908年から研究に参加。平衡計算に必要な反応熱や比熱の正確な測定を行った。

# 工業化のために解決しなくてはならなかつた問題

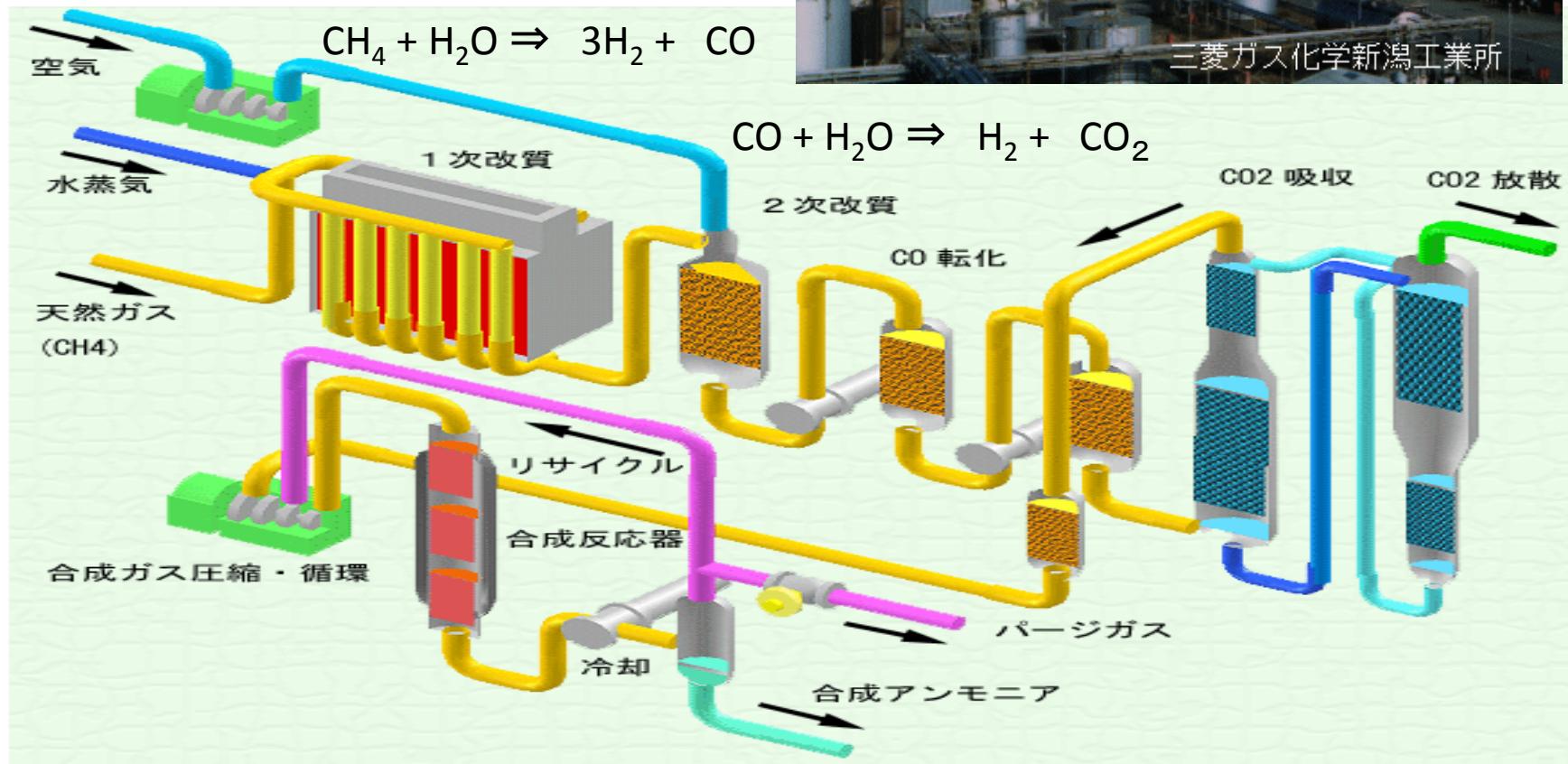
- 触媒の探求: 2500種の各種金属触媒を実際に検討した。合成試験を6500回おこない、安価な鉄系触媒を開発した。
- 高温・高圧(200気圧)の反応管: 高温・高圧下で水素は鉄中に進入し、炭素と反応してメタンを生成した。この脱炭素作用により鑄鉄の反応管が脆くなり、圧力に耐えられなくなる。これは反応管の内側を軟鉄、外側を普通鋼として克服した。
- 高圧圧縮機の開発
- 原料ガス製造および精製: 石炭から水性ガスをつくり、水素を得た。水性ガス中のCOを分離するために、初期には液化分離法、後に高温CO転化と炭酸ガス分離法を開発した。
- プロセス制御

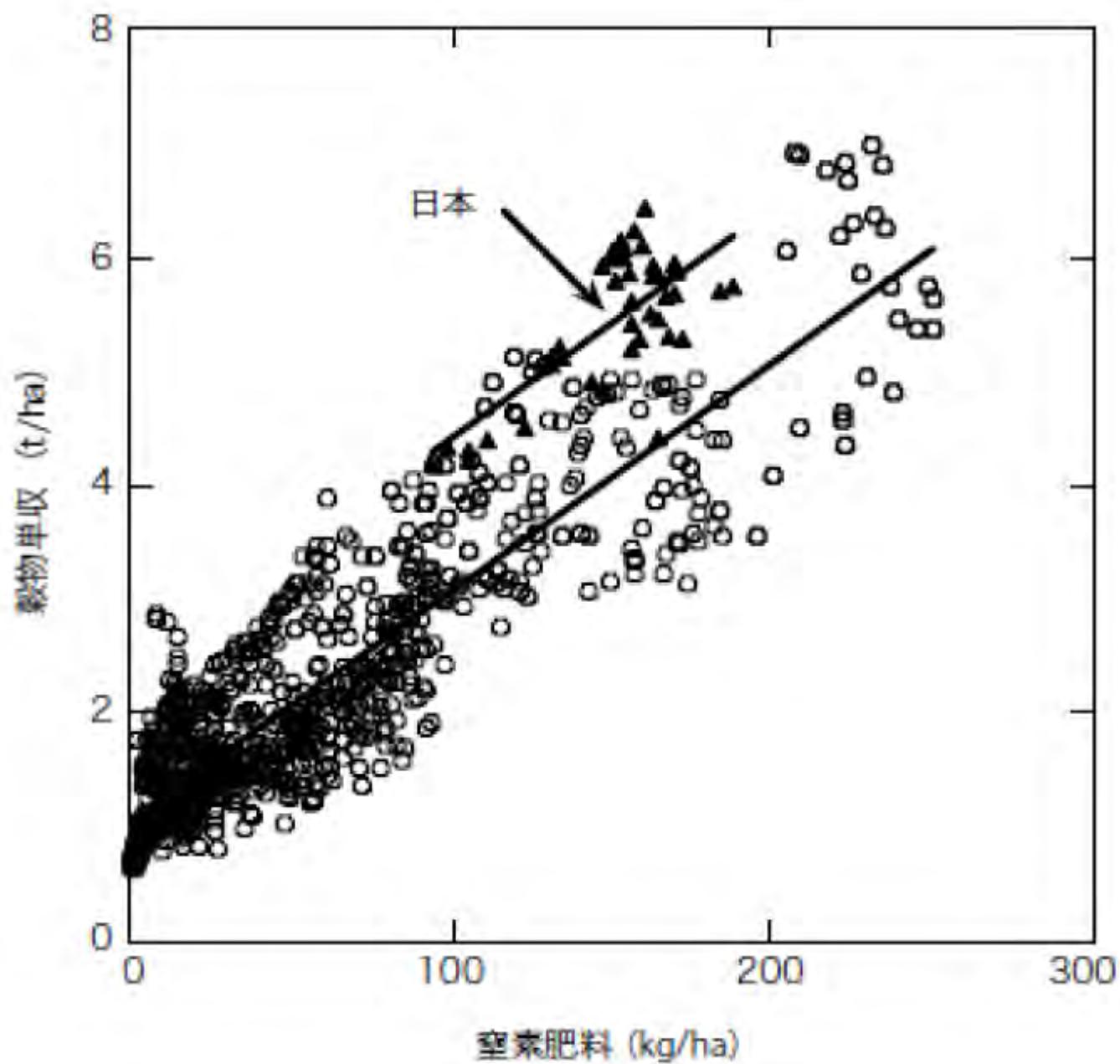


現在は、化学工学の学問の成果により天然ガスを原料に、日産2000トンから3000トン規模の大型プラントでアンモニアが合成されている。

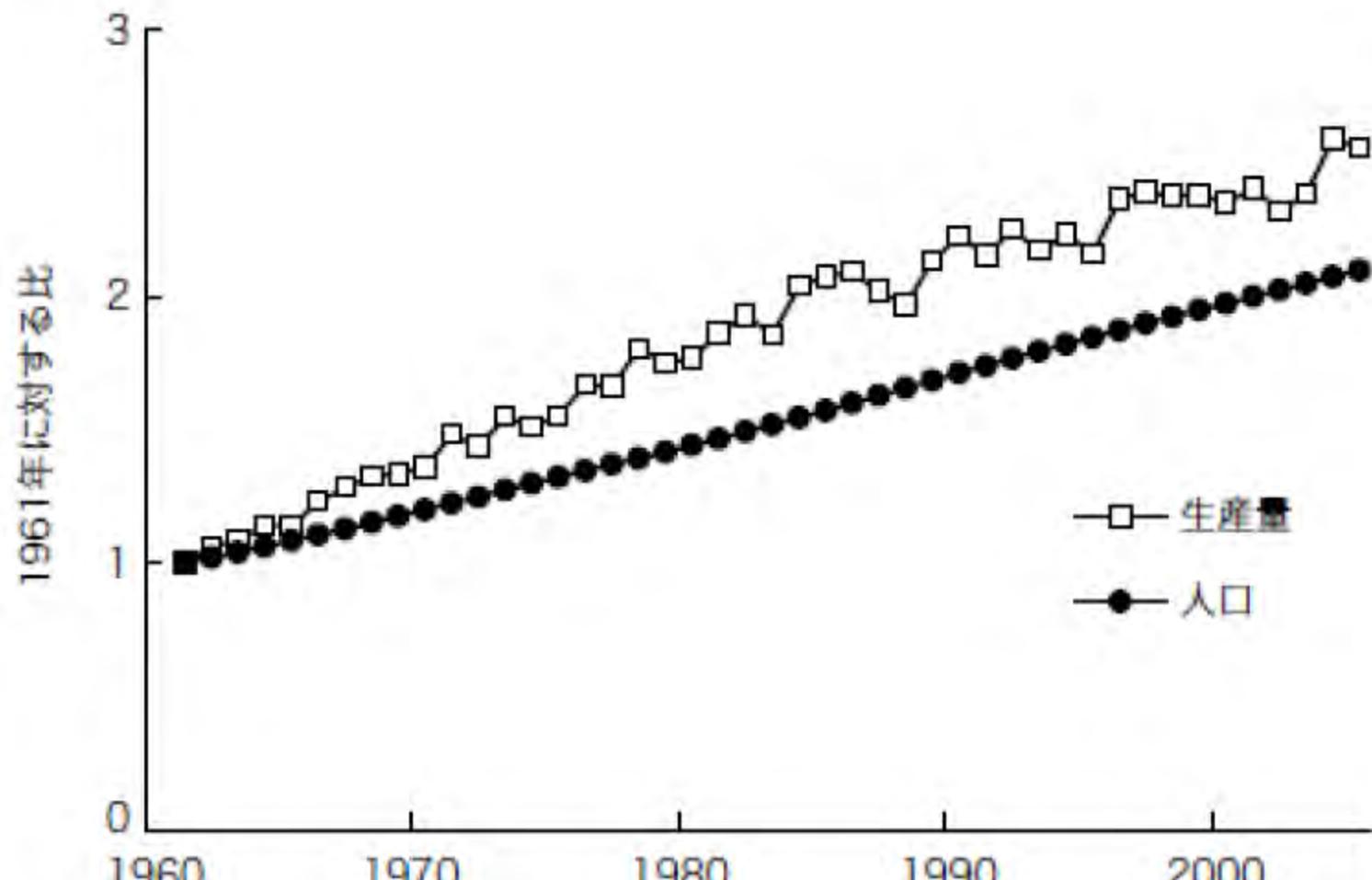


三菱ガス化学新潟工業所

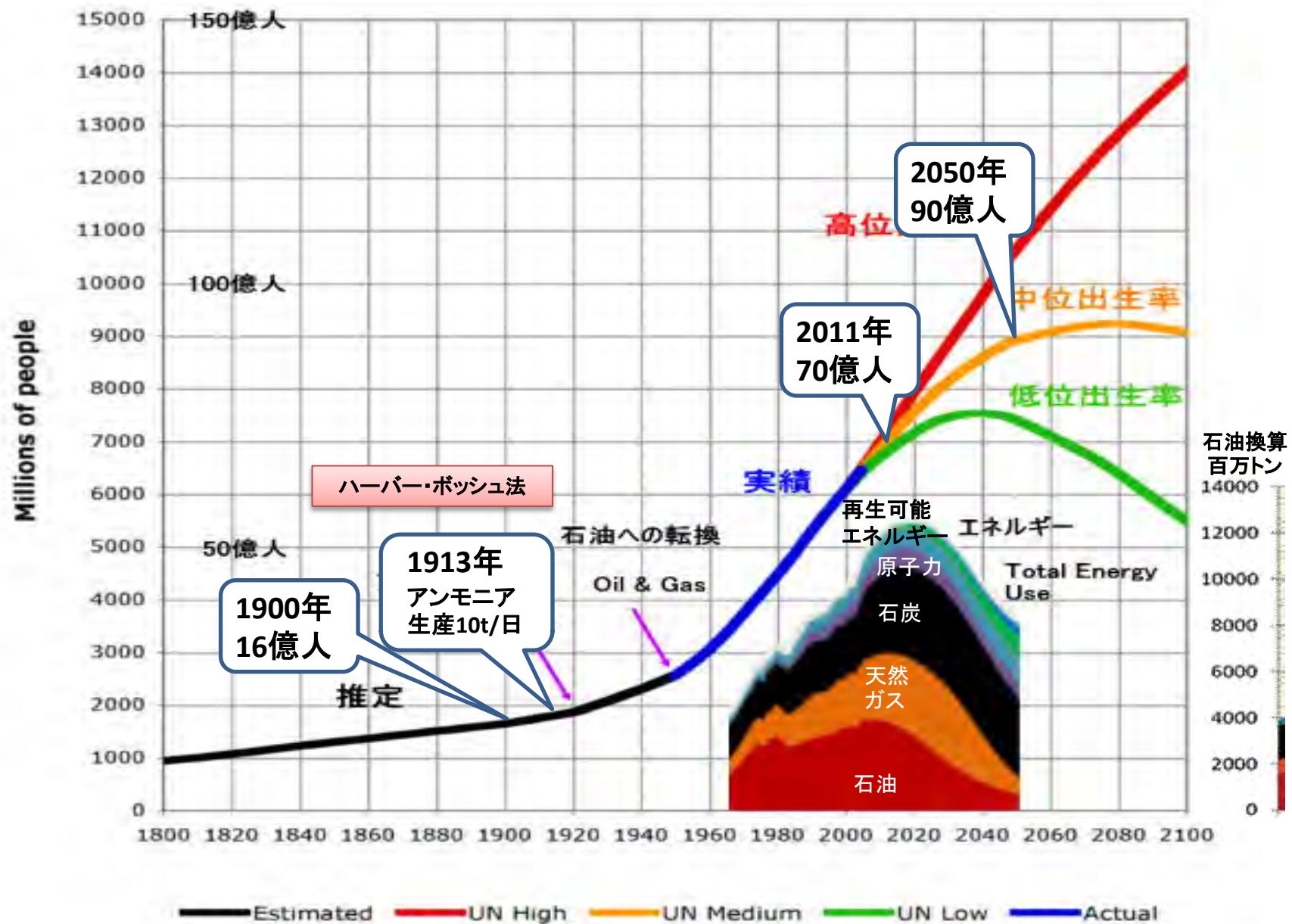




引用：川島博之「世界の食料生産とバイオマスエネルギー」より



引用：川島博之「世界の食料生産とバイオマスエネルギー」より



産油量と人口の関係のグラフ

出典: Paul Chefurka "World Energy to 2050"

# 社会的背景

国際的な食糧不足

肥料を用いた農作物の増産

アンモニア  
の需要増加

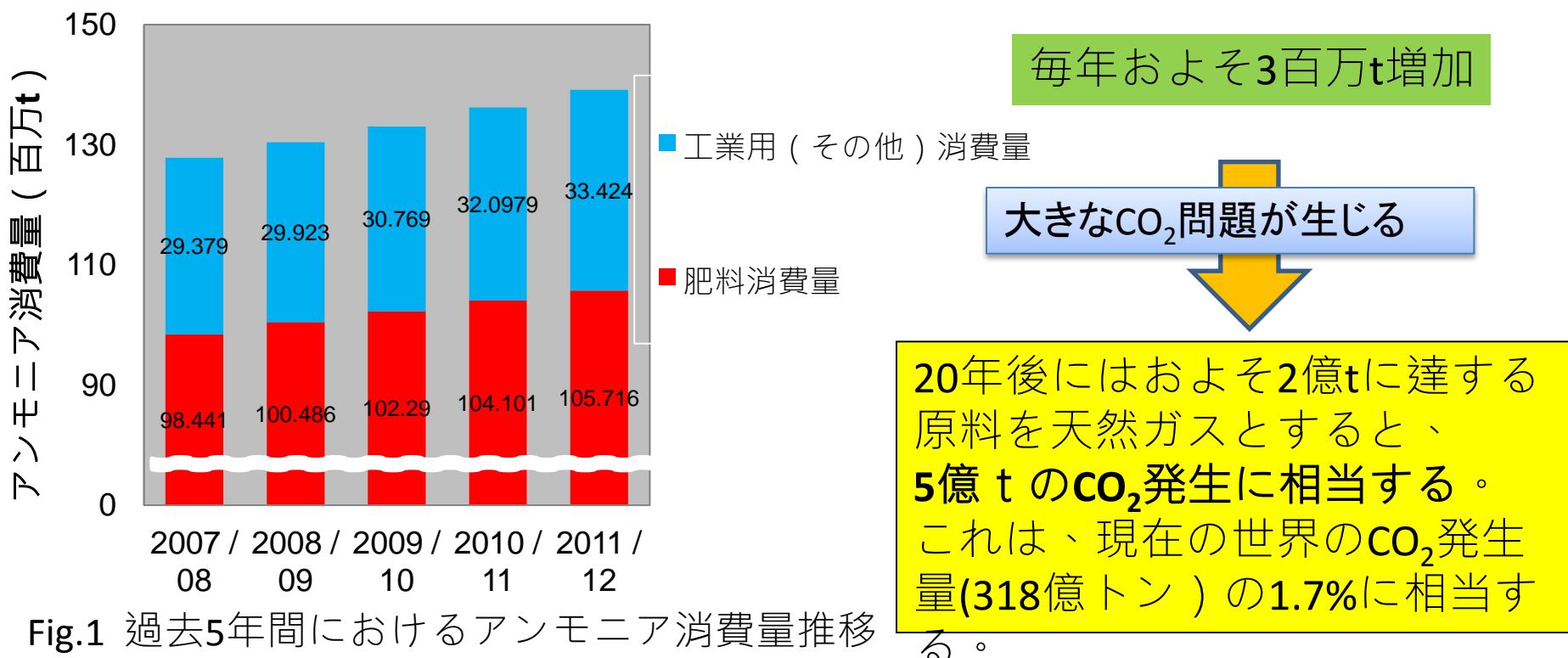


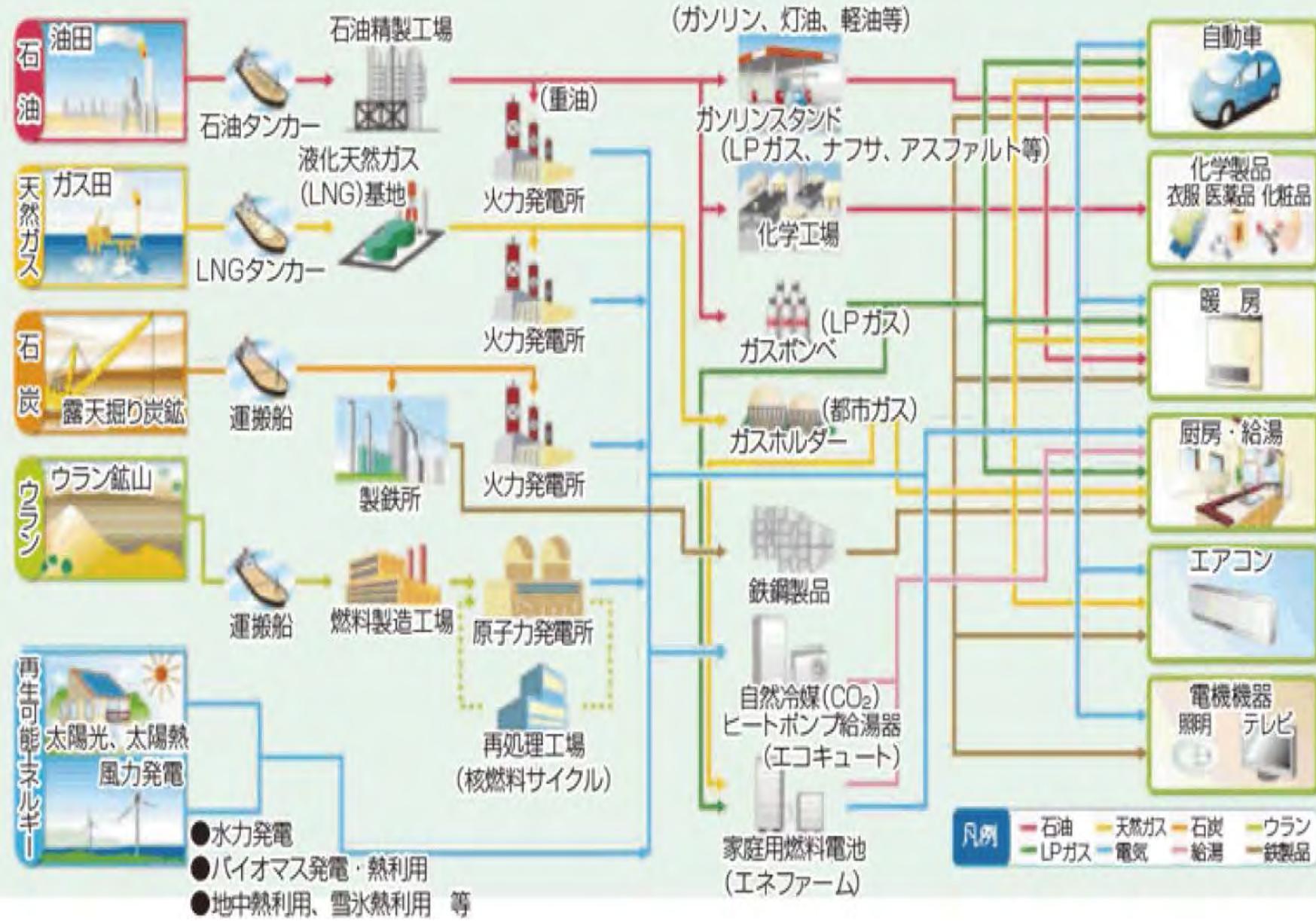
Fig.1 過去5年間におけるアンモニア消費量推移

出典：国連食糧農業機関

「Current world fertilizer trends and outlook to 2011/12」

# エネルギー資源の供給過程と利用形態

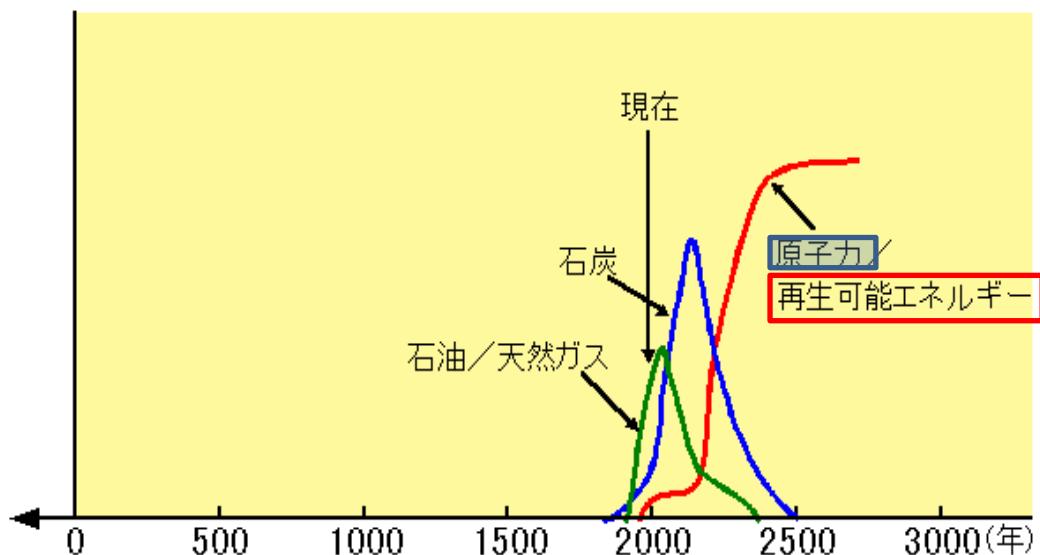
エネルギー白書2013



# エネルギー資源の供給過程と利用形態

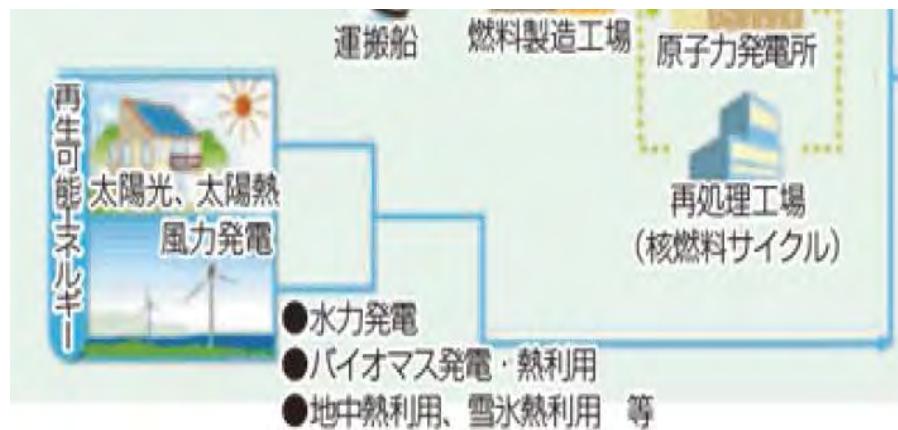
エネルギー白書2013

エネルギー



## 図 一瞬としての化石エネルギー時代

[出典]電力中央研究所(編): 次世代エネルギー構想－このままでは資源が枯渇する－、  
電力新報社(1998年10月) p.43



42.0年

60.4年

122年

100年



1兆2,580億  
バーレル



185兆m<sup>3</sup>

石油

(2008年末)

天然ガス

(2008年末)



8,260億トン

石炭

(2008年末)



547万トン

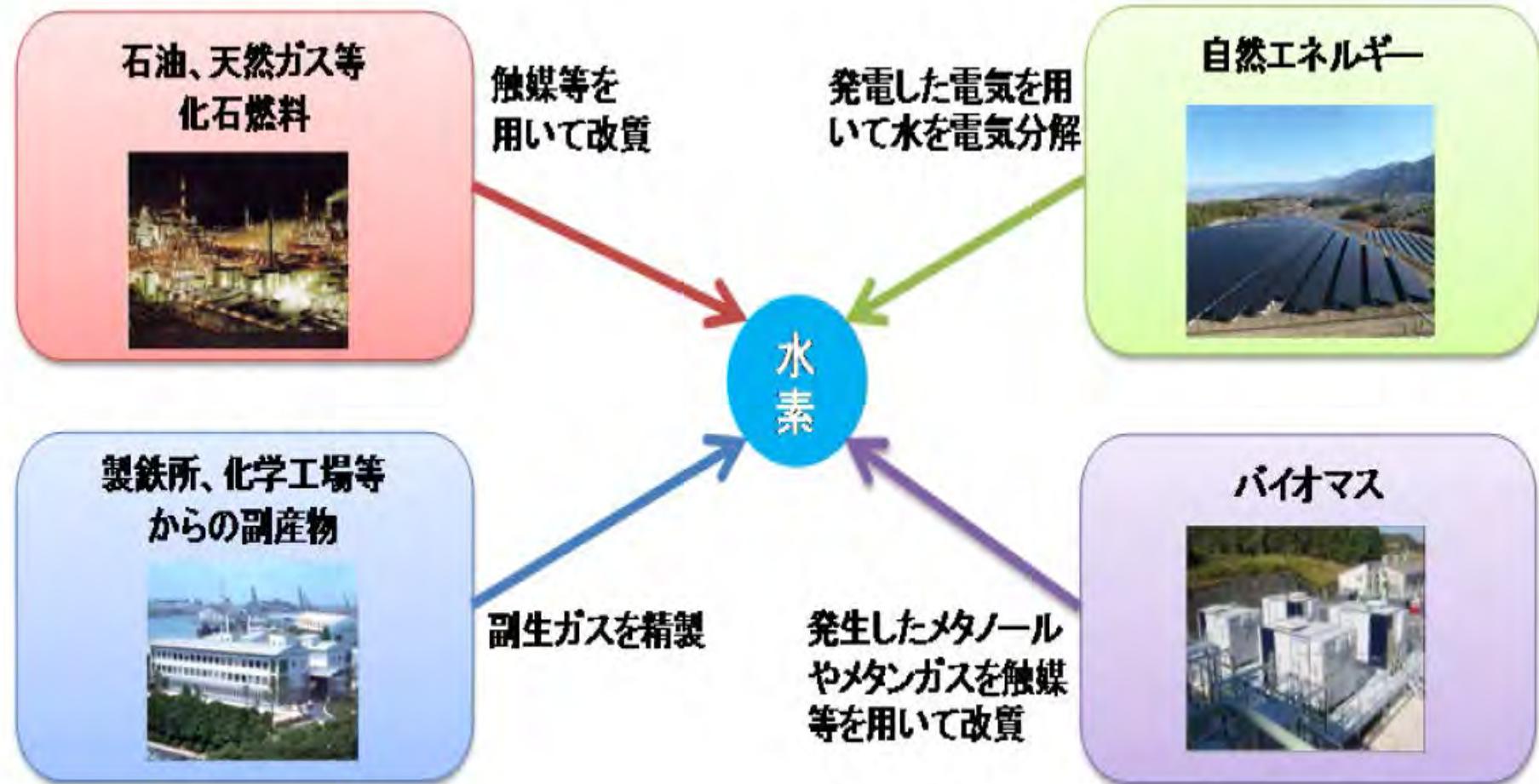
ウラン

(2007年1月)

●石油、天然ガス、石炭可採年数＝確認可採埋蔵量／年間生産量

●ウラン可採年数＝確認可採埋蔵量／年間消費量

出典：資源エネルギー庁「原子力2010」



[出典] 資源エネルギー庁作成

図 水素の様々な製造方法

現在

実用化段階

将来

### 工業プロセス利用



石油精製



光ファイバー製造

### 宇宙



ロケット燃料

### 輸送



燃料電池自動車  
(FCV)

### 民生用



家庭用燃料電池  
(エネファーム)

### 発電



水素発電  
業務・産業用燃料電池

### 民生用



ポータブル  
燃料電池

### 特殊用途



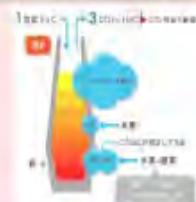
調査用潜水艇  
潜水艦 等

### 各種補助電源



冷凍トラック  
特殊車両 等

### 工業プロセス利用



水素還元製鉄

### 輸送



業務用車両  
(燃料電池バス、フォークリフト)



水素燃料船  
燃料電池船



燃料電池スクーター  
燃料電池鉄道車両

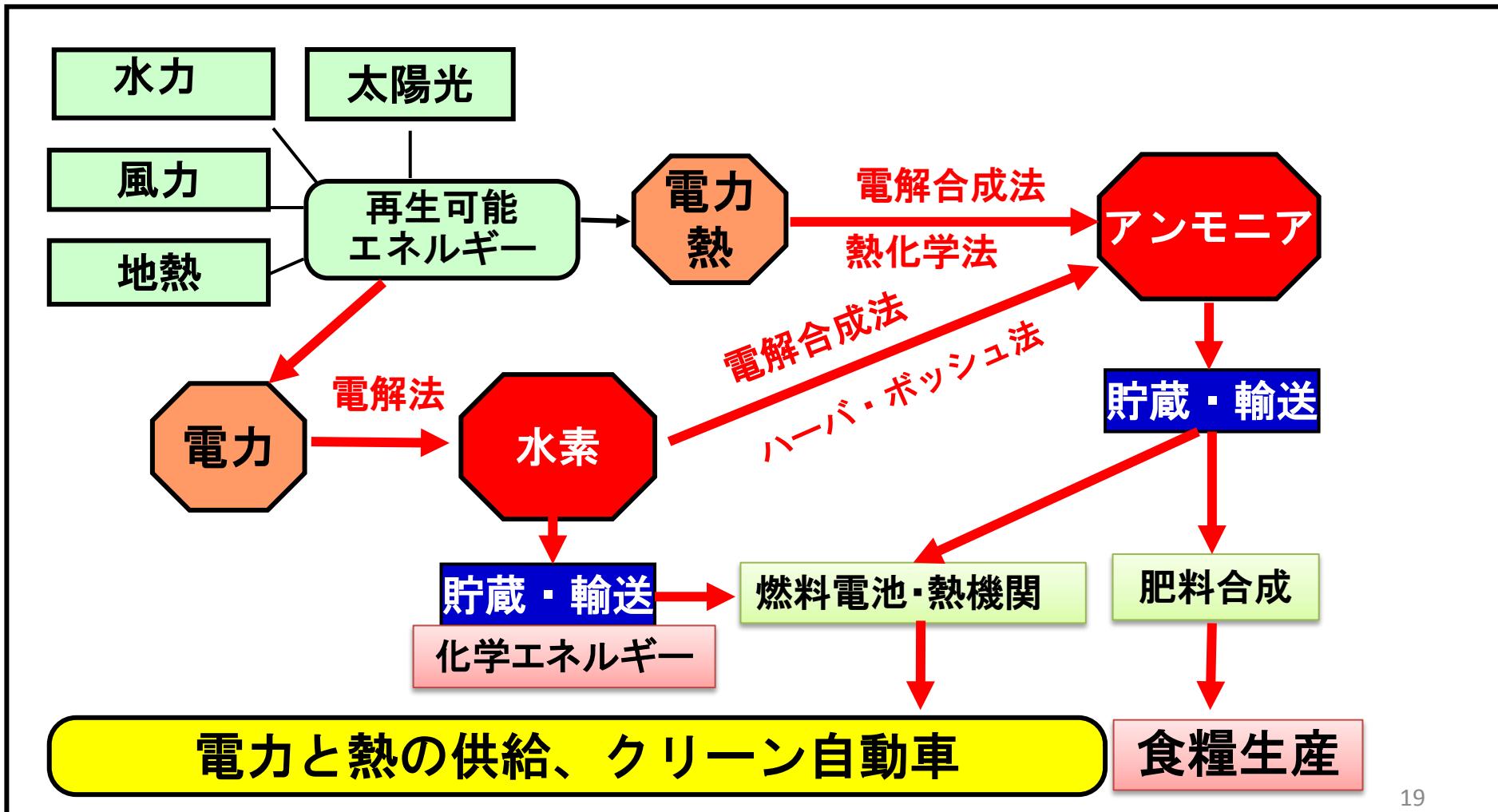
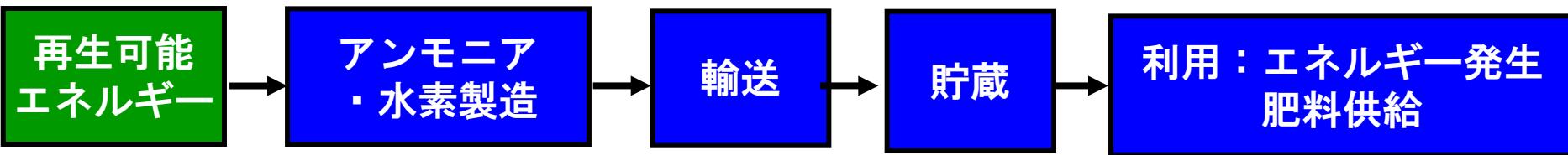


水素ジェット飛行機  
燃料電池飛行機

[出典] 各種資料より資源エネルギー庁作成

図 水素利用技術の適用可能性

# 再生可能エネルギーを用いたアンモニア・水素エネルギーシステム



# まとめると

## ■アンモニア需要の増加

人口増加による  
食糧生産増



肥料

クリーンエネルギー  
の需要増加



水素キャリア



## ■既存の合成法に課題(ハーバー・ボッシュ法)

化石燃料を原料



資源の枯渇

温室効果ガス



持続性のあるアンモニア合成法が必要となる

# 農工大の研究戦略

TUATハイブリッドサイクル

TUAT熱化学ISNサイクル

太陽光発電



太陽  
エネルギー

空気

N<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>O

水

農業用のアンモニア水製造  
100kg／日の小型プラント

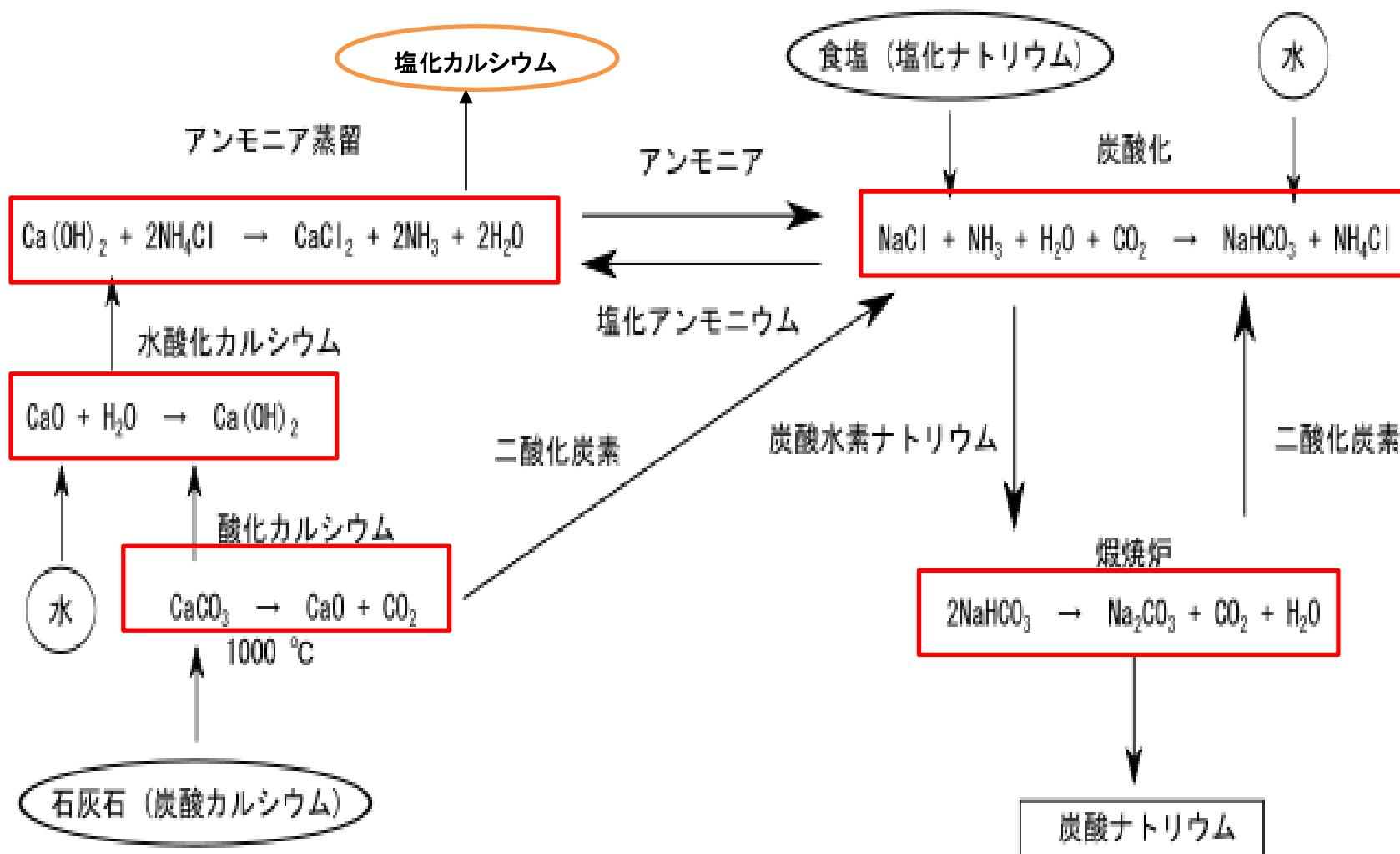
海外からのエネルギーキャリアー用アンモニア製造  
100トン/日の大型プラント

アンモニア



1段反応では反応が進まないため、他段の反応に分ける。⇒ 热化学サイクル

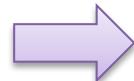
熱化学サイクルの事例：1861年にベルギーの化学者エルネスト・ソルベーが考案したことが「ソルベー法」の名称の由来であり、1867年に実用化された。原料としてアンモニアを用いることから、アンモニアソーダ法とも呼ばれる。



# 提案している熱化学サイクル ISNサイクル

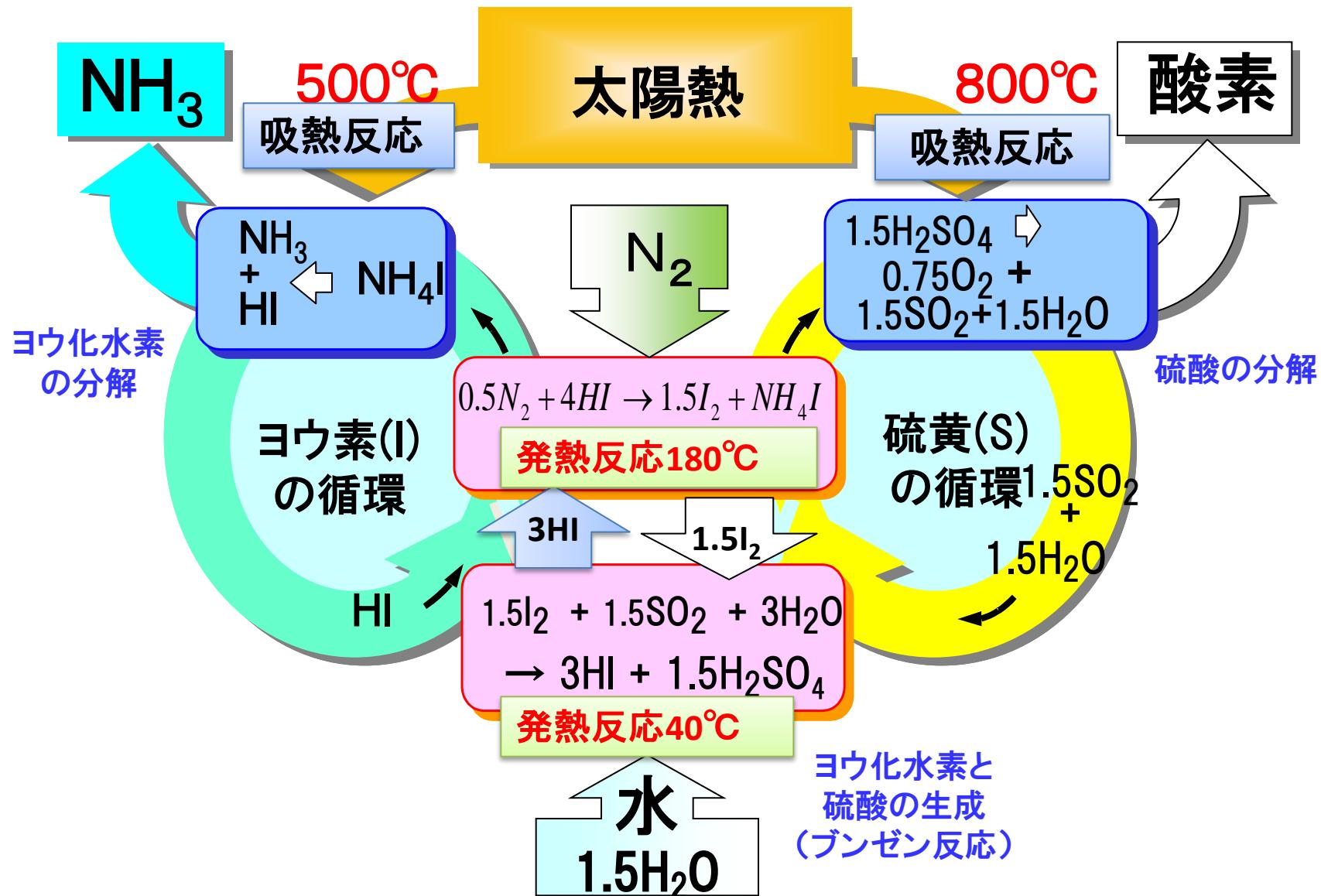
反応番号	反応式	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta G$ [kJ/mol]	T [°C]
1-1	$0.5N_2 + 4HI \rightarrow 1.5I_2 + NH_4I$	-307	-119	25
1-2	$NH_4I \rightarrow HI + NH_3$	170	-30	500
1-3	$0.5SO_2 + H_2O + 0.5I_2 \rightarrow 0.5H_2SO_4 + HI$	54	44	25
1-4	$H_2SO_4 \rightarrow 0.5O_2 + H_2O + SO_2$	204	-8	700
全体	$0.5N_2 + 1.5H_2O \rightarrow NH_3 + 0.75O_2$	181	327	25

反応1-2、1-3、1-4は反応進行が確認されている。1-3,1-4はISサイクルの一部



1-1の反応が過去になく、実験により $NH_4I$ の生成を確認

# 熱化学サイクルによるアンモニア製造



# 地産地消の肥料用の熱化学サイクルを用いたアンモニア合成

Table.1 アンモニア合成TUATハイブリッドサイクルMARK II

番号	反応式	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta G$ [kJ/mol]	T [°C]
2-1	プラズマ反応 $1.5\text{CO}_2 \rightarrow 1.5\text{CO} + 0.75\text{O}_2$	424.5	385.8	25
2-2	熱化学触媒反応 $0.5\text{N}_2 + 1.5\text{CO} + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + 1.5\text{CO}_2$	-107.7	-59.3	25
全体	$0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.75\text{O}_2 + \text{NH}_3$	316.8	326.5	25

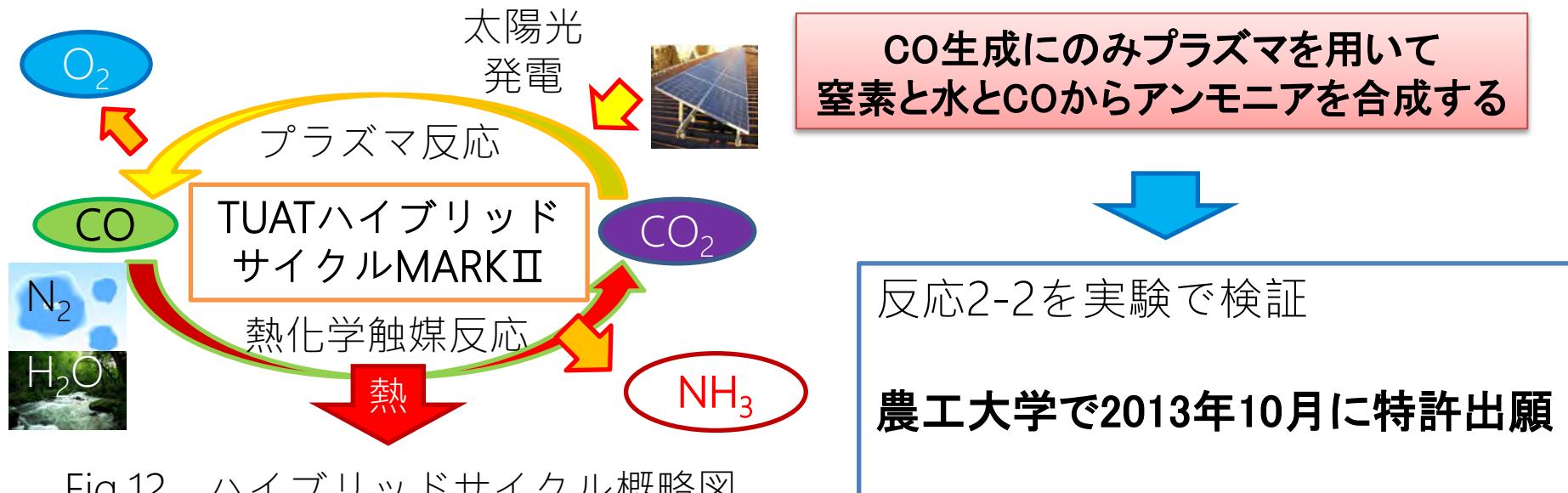
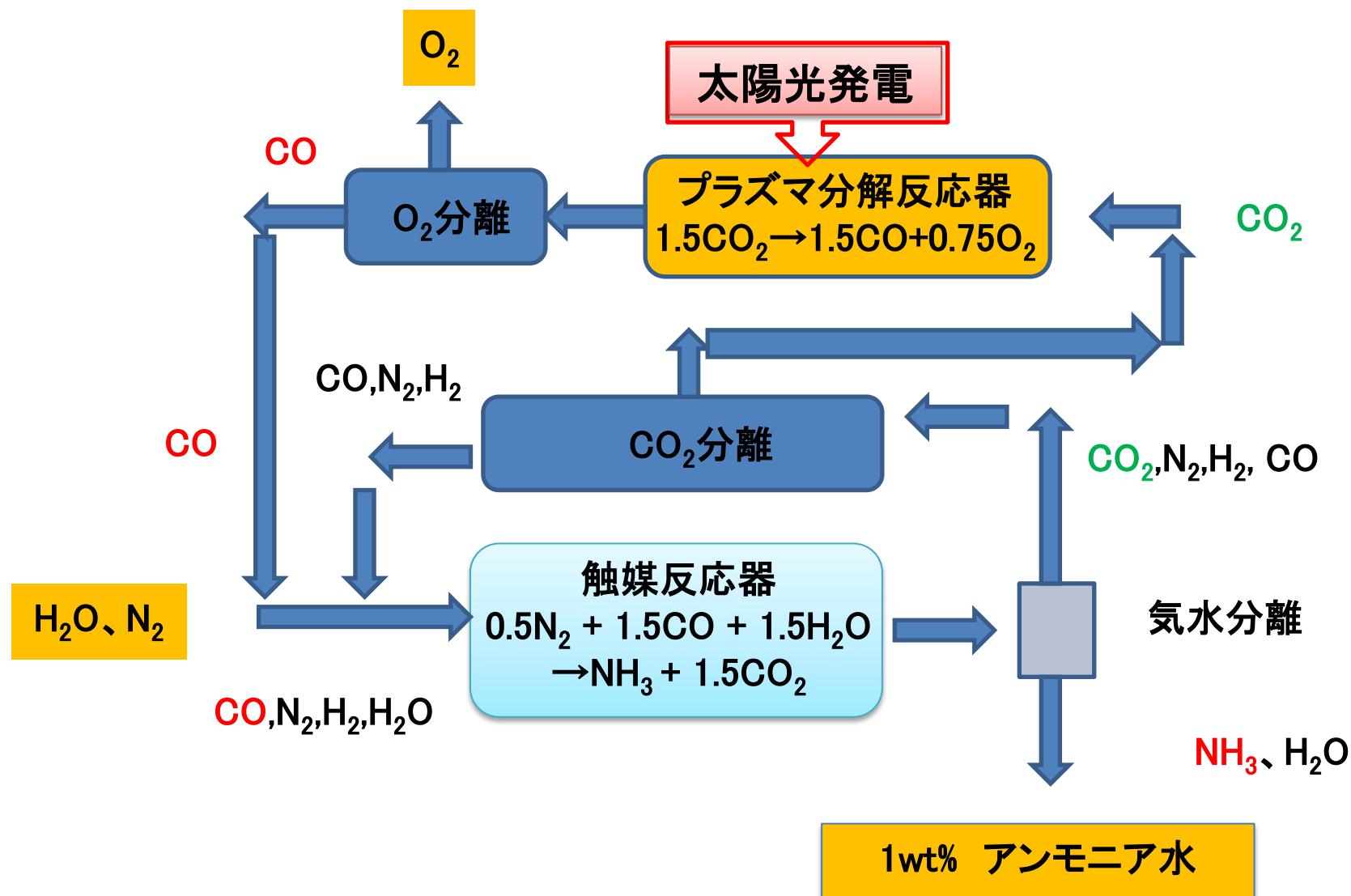


Fig.12 ハイブリッドサイクル概略図



# 地産地消のイメージ



Fig.2 東京農工大学 植物工場概念図



Fig.3 東京農工大学 植物工場

太陽パネルの電力を用いて1%のアンモニア水を生産、供給

化石燃料発生地域用  
大型アンモニアプラント



化石エネルギーの消費とCO<sub>2</sub>発生



地産地消農業地域設置用  
小型アンモニア水製造装置

販売、必要な濃度の窒素肥料を生産

太陽エネルギーの利用



Fig.4 集中型アンモニア供給

Fig.5 分散型アンモニア供給

# 肥料としてのアンモニア水

表1 アンモニア水の濃度と小麦の発芽率

N%	砂を用いた場合		土壌を用いた場合	
	直接播種	5分覆土播種		
3.0	0	0	0	
2.0	0	0	0	
1.5	0	0	0	
1.0	0	0	100	
0.7	0	0	—	
0.5	0	0	—	
0.3	0	48	98	
0.1	0	96	—	
0.06	0	66	—	
0.05	100	96	—	
0.04	96	—	—	

1%にて肥料効果を發揮

Fig. 濃度ごとのアンモニア水の肥料効果

出典: 石塚善明; 肥料としてのアンモニア水に就って(1950)

実験室で得られているデータ

反応ガス流量 170 mL/minにて2764 ppm

1 %のアンモニア水を小型実験装置で1.95 mL/h 製造出来ている

小麥は農林 29 號, 1鉢6本立とし, 管理は常法に従つた。アンモニア水の濃度は安全な所として0.5% N を用いた。種子は5月19日發芽したが發芽時の障害は全くなく, 硫安, 安水共に良好なる發芽をなした。8月7日收穫し, 調査の結果は第3表及第1圖の如くである。

第3表 小麥收量調査  
(1ポット當り全量, 2個のポット平均)

	草丈(cm)	アンモニア區			硫安區		
		0.1	0.3	0.6	0.1	0.3	0.6
分蘖數		35	43	55	38	43	51
穗數		13	19	26	13	19	23
全量(g)		38	71	93	37	76	84
葉莖重		23	44	55	23	49	50
穗重		15	27	38	14	27	44
子實重		9	17	27	9	15	31

# 実験方法—アンモニア生成反応—

Table.3 実験条件

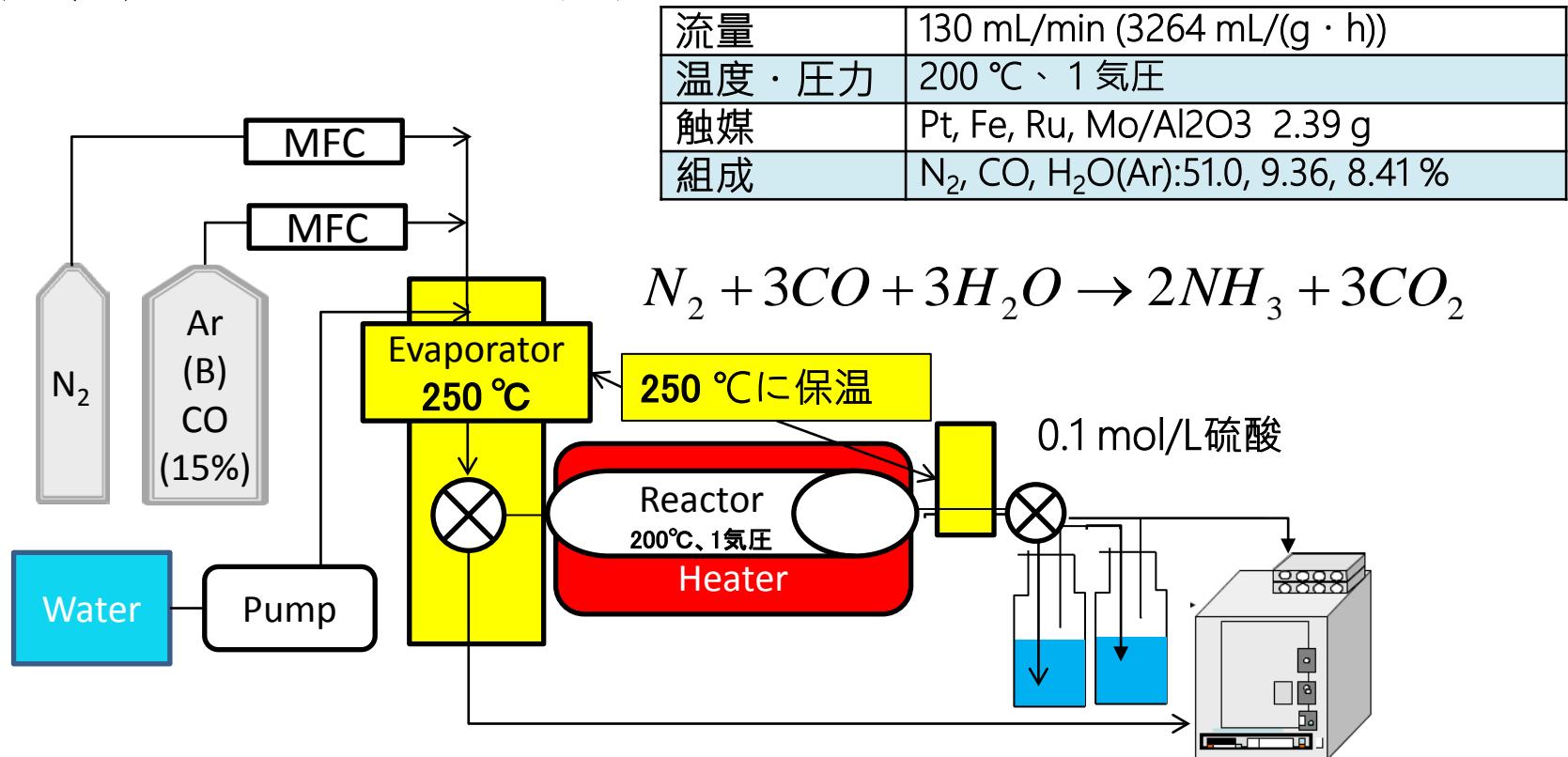


Fig.13 アンモニア生成反応実験装置概略図

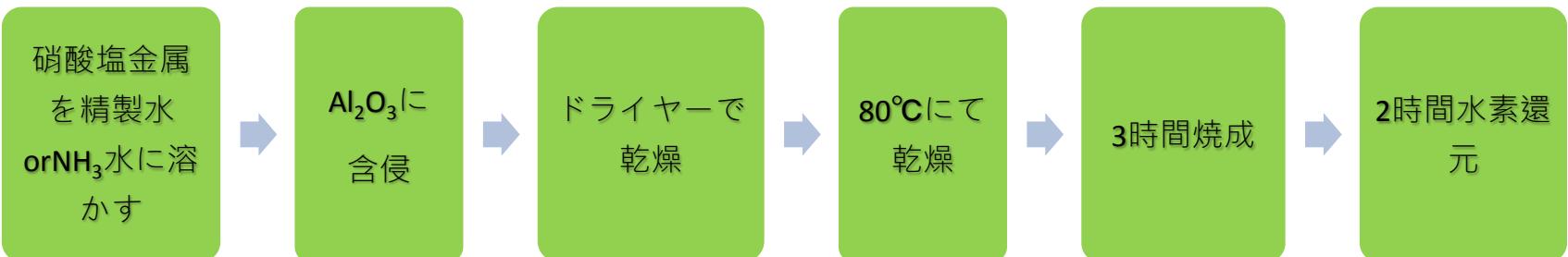


Fig.14 触媒作成方法

# 実験結果

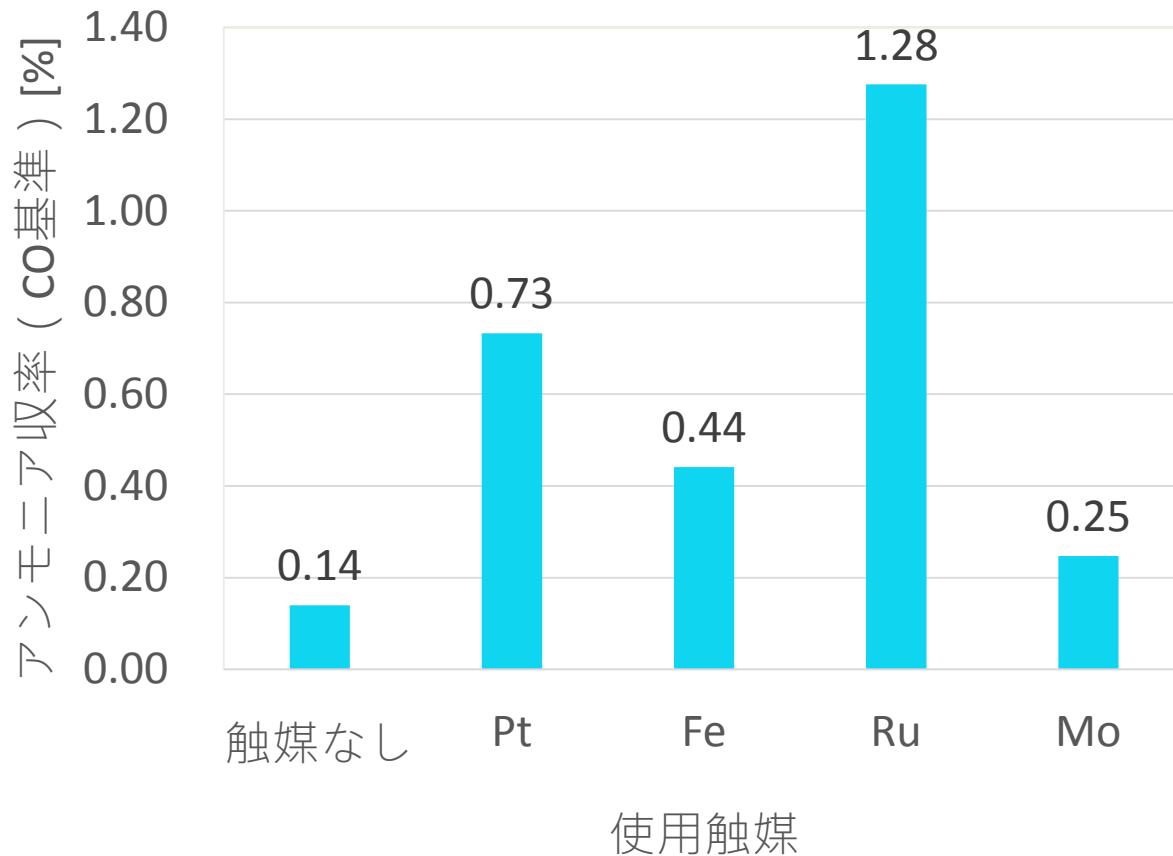
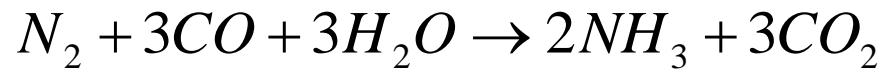
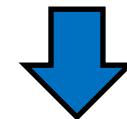


Fig.5 触媒ごとのアンモニア収率

Ru触媒が最も高い活性を示した

収率向上には反応率を上げることが不可欠



- ・組成、温度の変更
- ・第2成分の検討
- ・加圧

# 現在の実験データからのエネルギー使用量の計算

Table.11 実験データ

CO放電エネルギー原単位 [g/kWh]	N <sub>2</sub> モル量 [mmol/h]	COモル量 [mmol/h]	NH <sub>3</sub> 収率 [%]
11.0 農工大の実験値	183	38.8	0.2 農工大の実験値
140 理論値に水電解効率を掛けたもの			80% 平衡収率

Table.12 アンモニア生成量

	アンモニア生成量 [g/kWh]	エネルギー原単位 [kWh/g]
農工大の現在の実験値	0.06	—
目標値	177	5.7
ハーバー・ボッシュ法 ( 電気分解からの水素 )	80.5	12.4
ハーバー・ボッシュ法 ( 天然ガスからの水素 )	127	7.9

理論値通りにいけば既存法よりも省エネルギーでのアンモニア合成が可能

# 小型窒素肥料製造装置

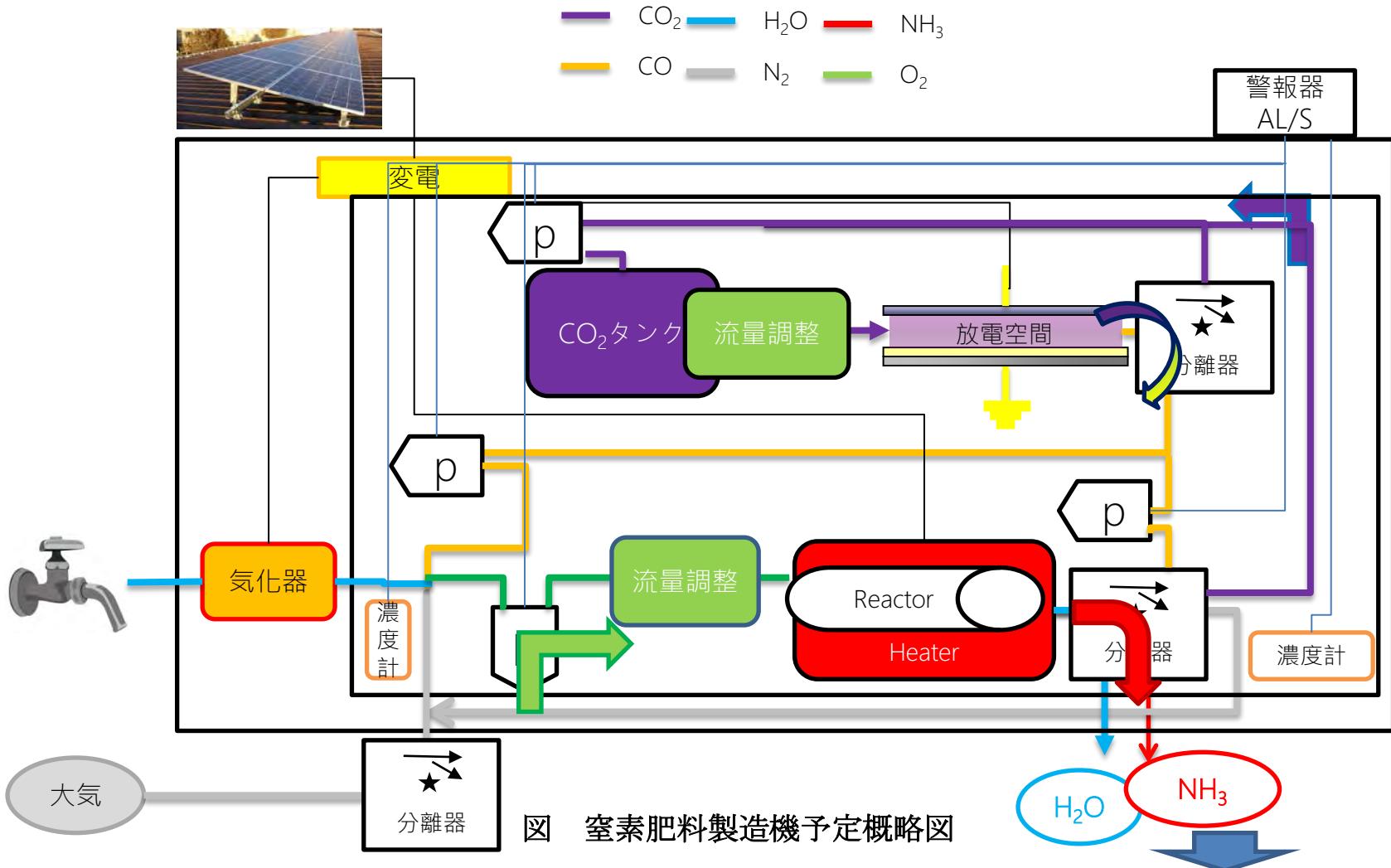
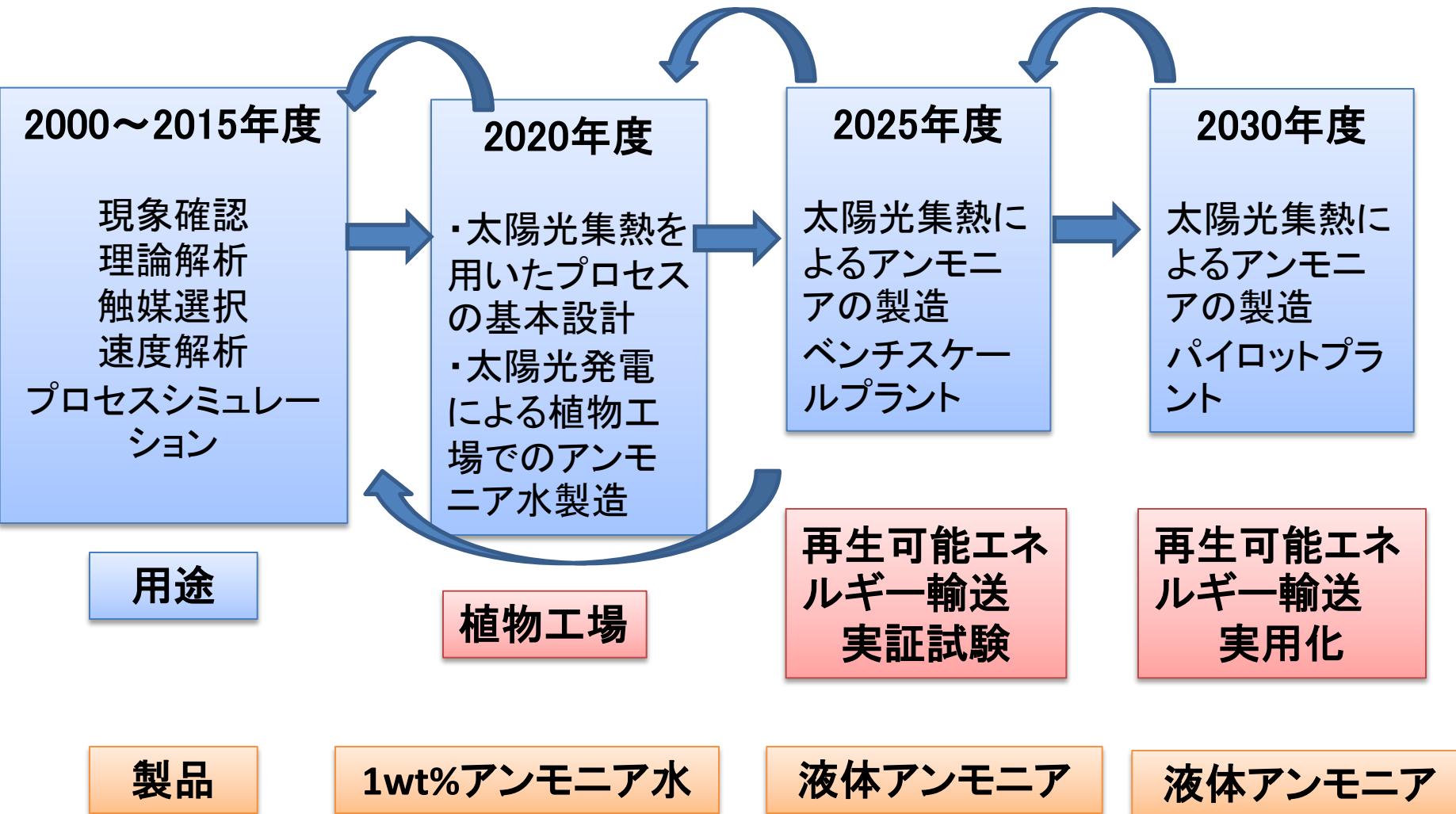


図 窒素肥料製造機予定概略図

COとCO<sub>2</sub>はサイクルし、N<sub>2</sub>と水を消費してアンモニア水を精製

肥料として活用

# 太陽と空気と水からのアンモニア製造技術の開発の流れ



ご静聴ありがとうございます。



Kame-Yama Lab.

東京農工大学工学部  
化学システム工学科