

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。

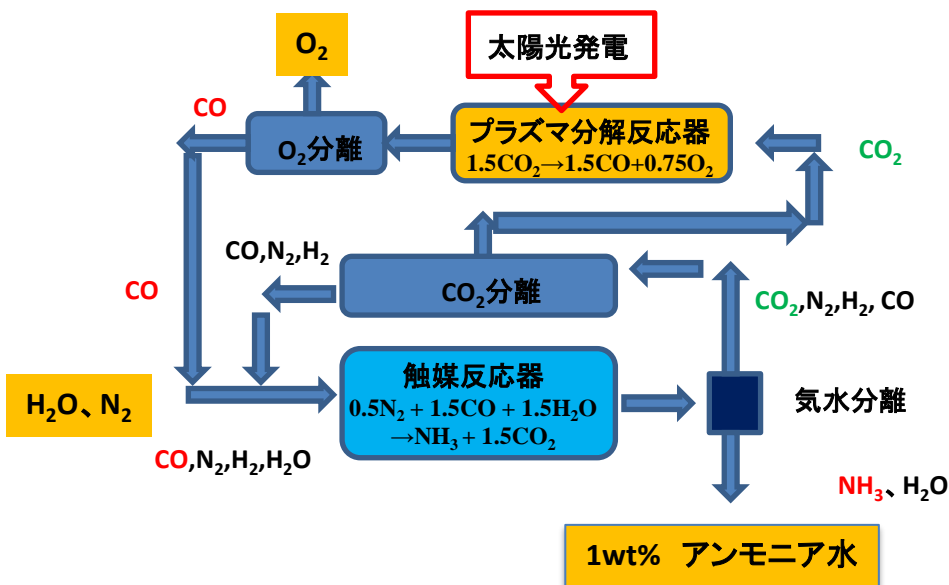
平成26年7月12日

東京農工大学 工学部 化学システム工学科教授
亀山秀雄



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

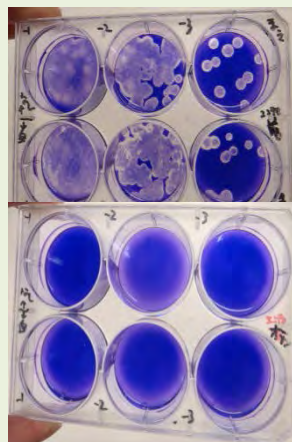
太陽と水と土から生み出す廃材活性炭使用の排ガス浄化技術

マイクロナノバブルオゾン水 発生装置

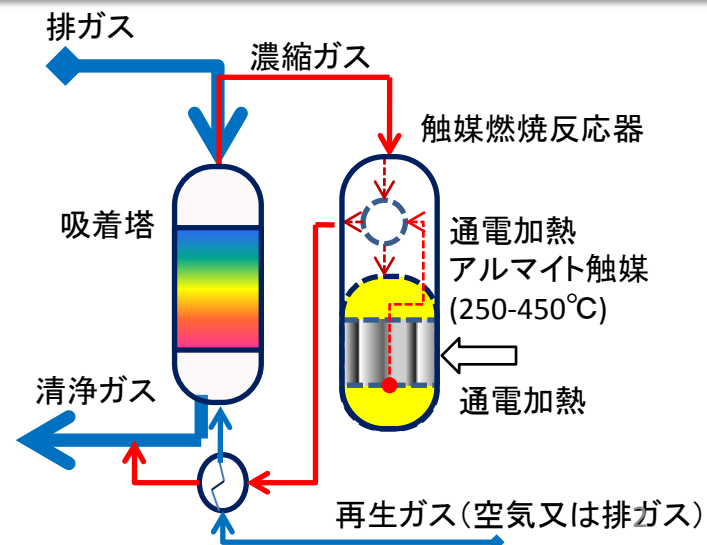


殺菌效果 死滅率:100%

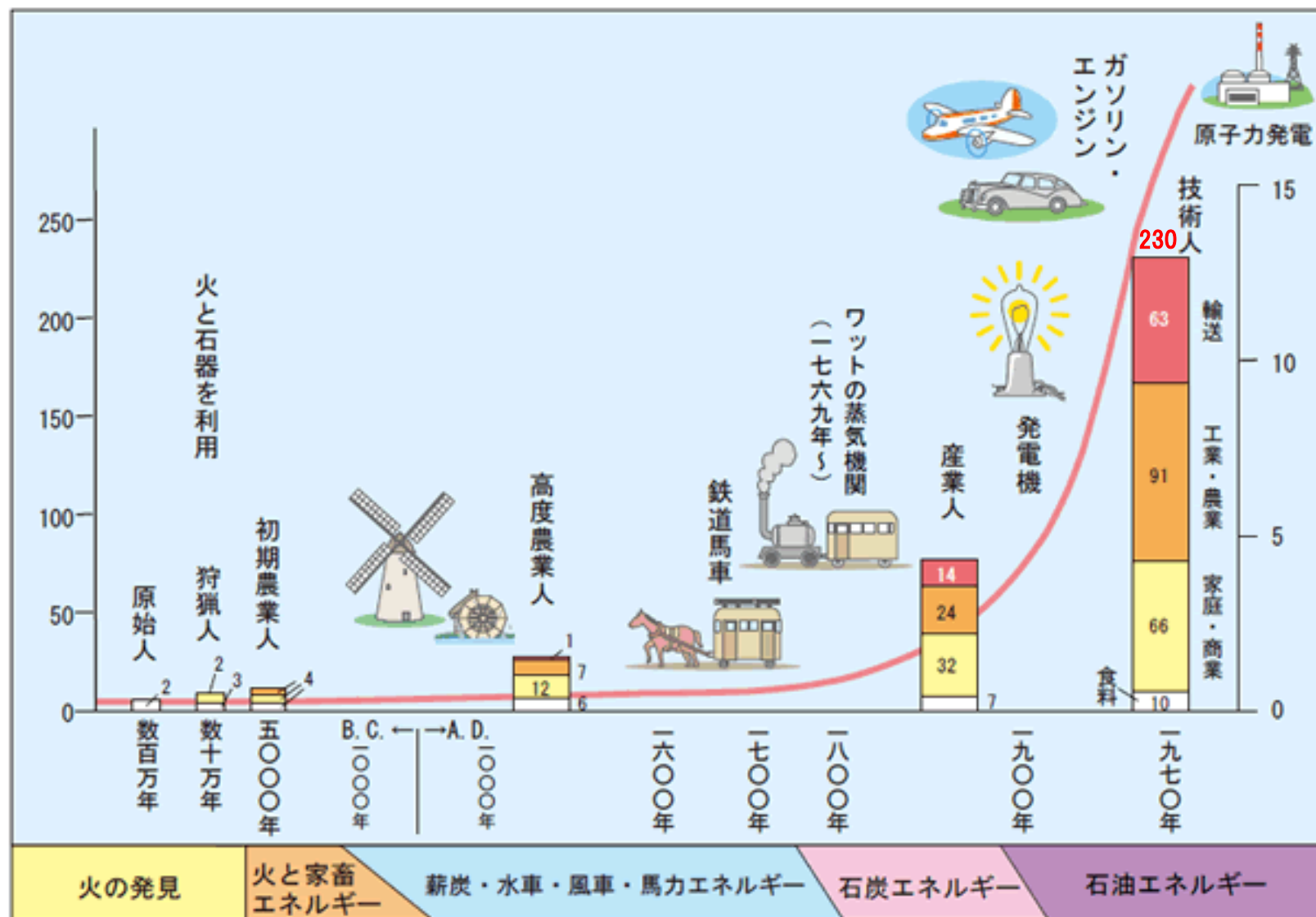
微生物	オゾン濃度
牛エンテロウィルス	1.4 (ppm)
牛ヘルペスウィルス	0.8
モネラエンテリディティス類	4.8



無
オゾン
処理
有



一人当たり消費量（二〇〇〇キロカロリー／日）・棒グラフ

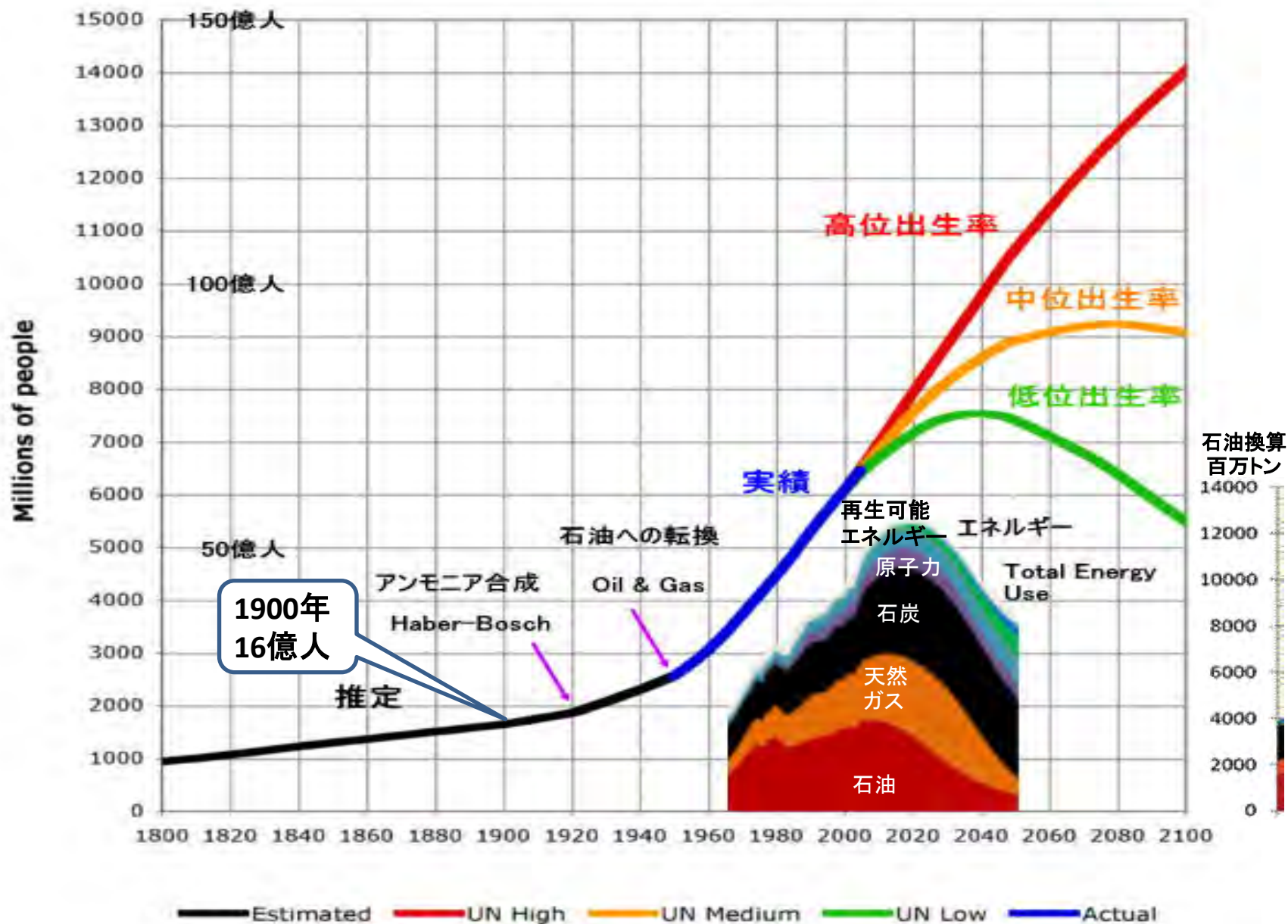


石油換算消費量（二〇〇万キロリットル／日）・曲線グラフ

原始人 百万年前の東アフリカ、食料のみ。
 狩猟人 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、食料は家畜用を含む。

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

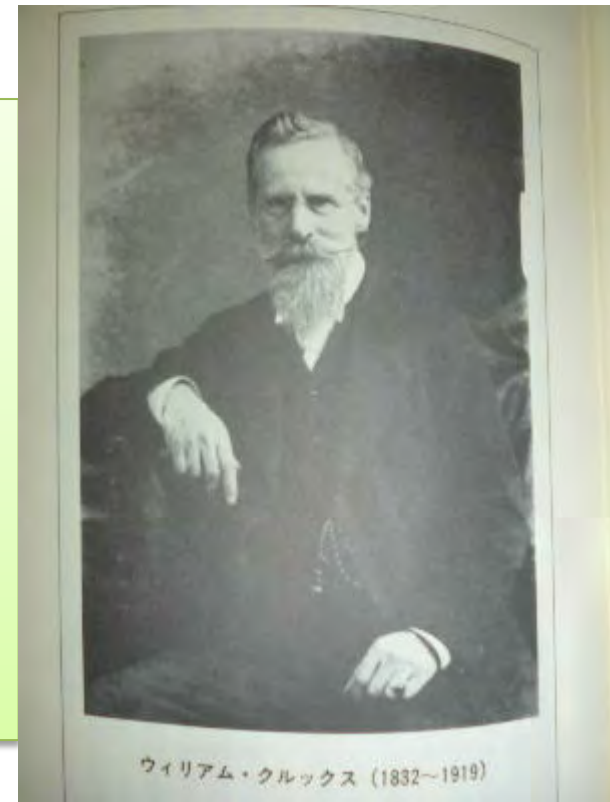
出典: Paul Chefurka "World Energy to 2050"

アンモニア合成の歴史的背景

William Crookesの英国学術協会会長
就任演説

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

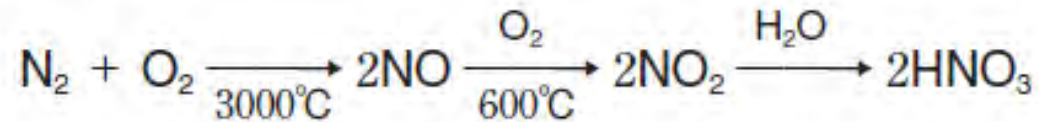
「人口増加に伴う食糧の欠乏が世界で危機的状況に達する。これを解決するために窒素肥料の供給、すなわち空気中の窒素ガスの固定化を実現することが化学者・応用化学者の責務である」



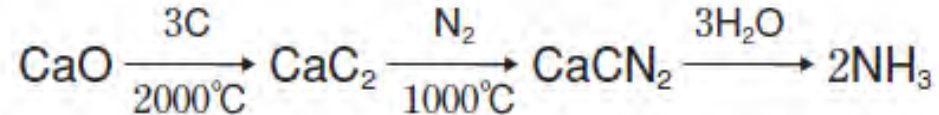
10 数年の間に3つの空中窒素固定法, すなわち高電圧放電法, 石灰窒素法, ハーバー・ボッシュ法が相次いで工業化された。この中で最後発のハーバー・ボッシュ法がアンモニア製造の主流を占めることになる。

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℃



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

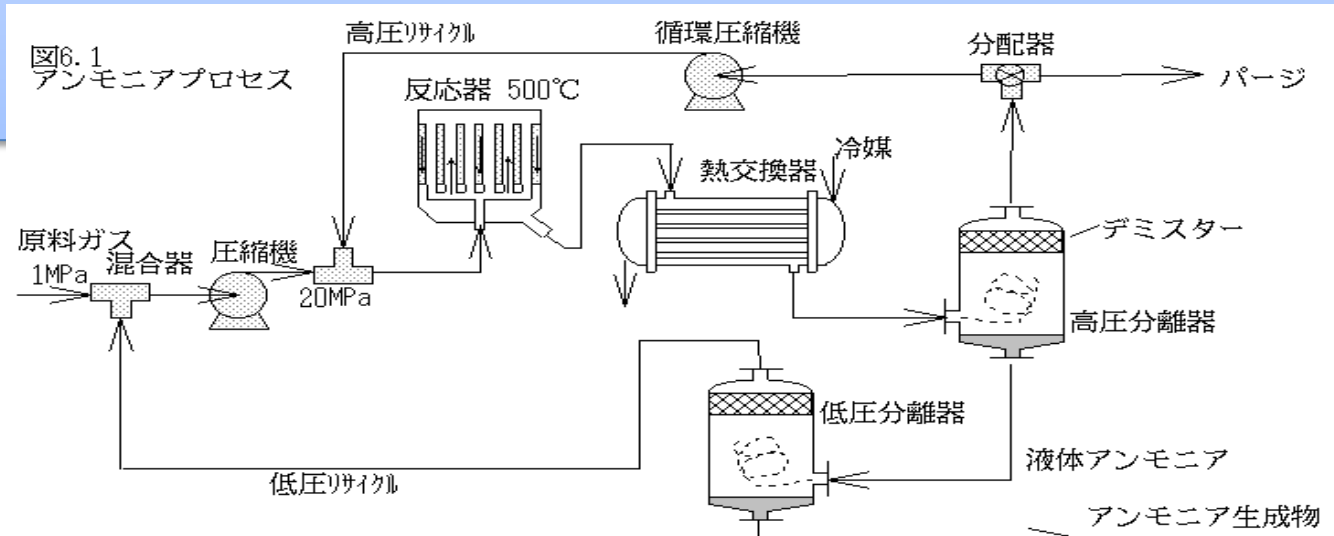


- ドイツカールスルーエ工科大学のハーバー教授が実験室的に成功、BASF社の技術者のボッシュが身命を賭して工業化に努力した結果、1913年9月9日、日産30 t (10 t / 日 × 3 基) 年産8700 t、世界初のアンモニア合成工場は運転を開始し、翌1914年フル生産になった。(200気圧、500°C)
- ハーバーは1918年、ボッシュは1931年、それぞれノーベル賞に輝いている。
- その後の石油化学工業に代表される連続合成、大量生産という20世紀の化学工業技術はアンモニア合成から始まったのである。
- 今日、世界では1年に約1.7億トンのアンモニアが生産され、うち8割が肥料となり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

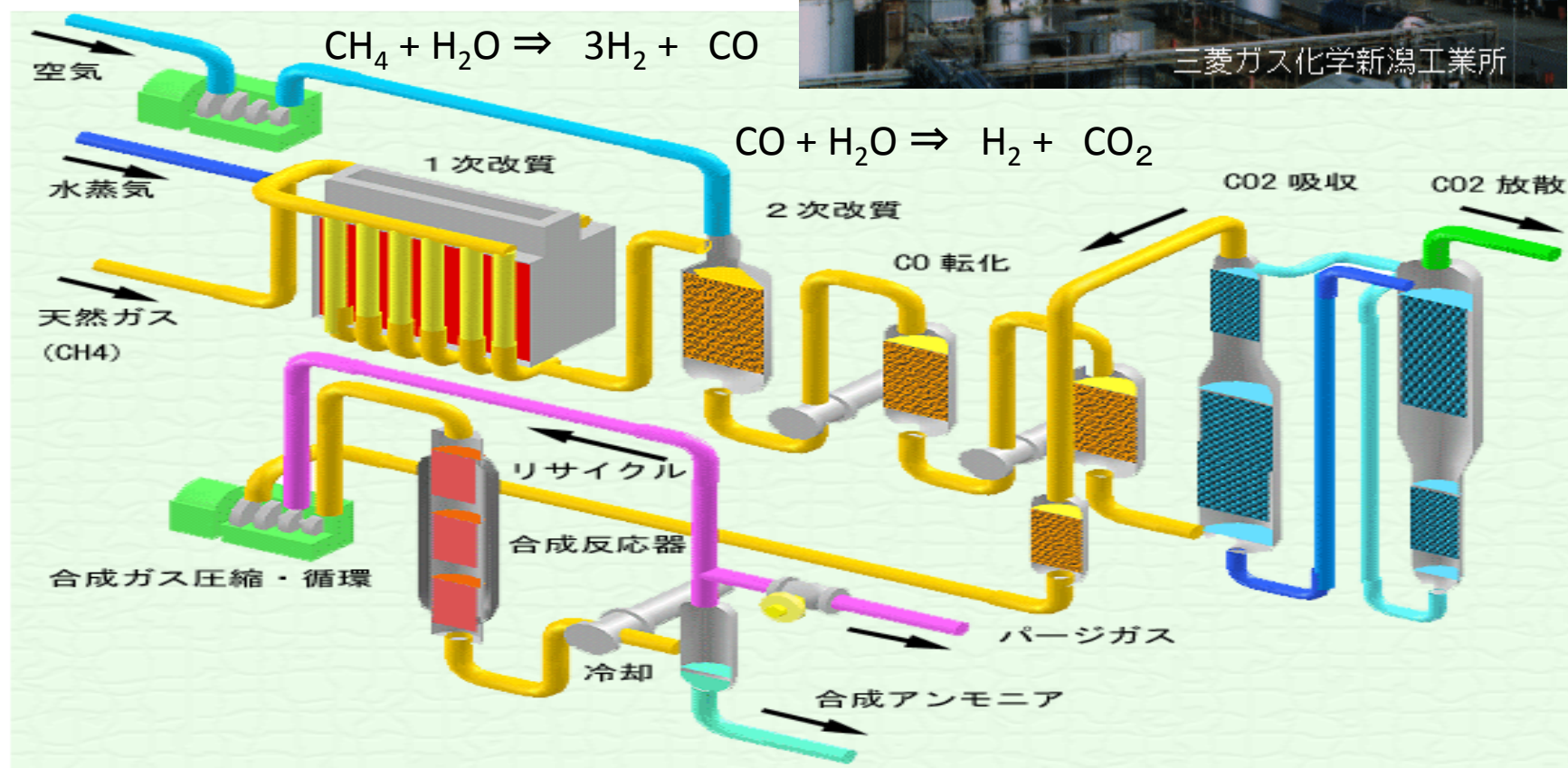
日本人、田丸節郎は1908年から研究に参加。平衡計算に必要な反応熱や比熱の正確な測定を行った。

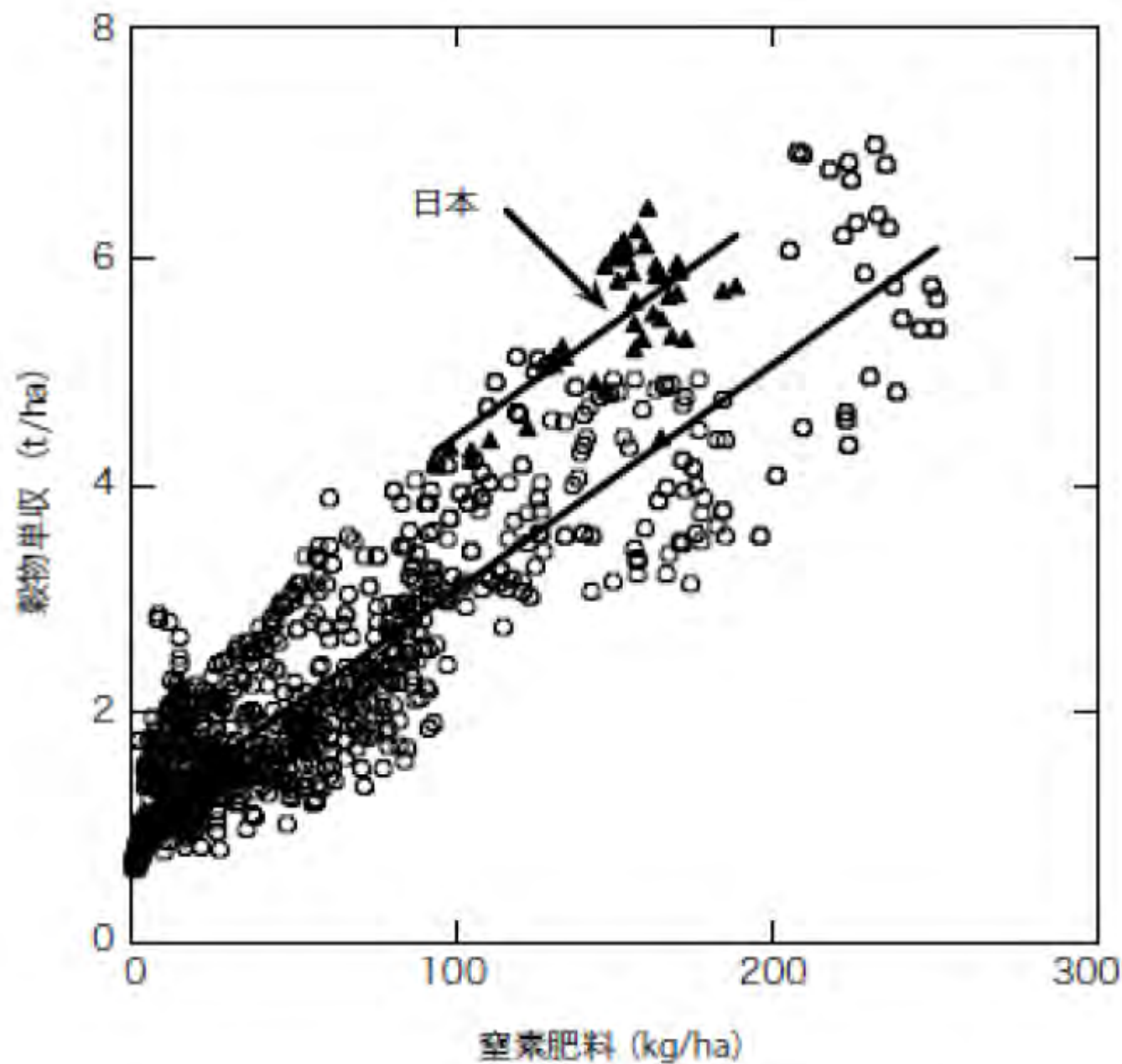
工業化のために解決しなくてはならなかった問題

1. 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。
2. **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、外側を普通鋼とすることで克服した。
3. **高圧圧縮機**の開発
4. **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。
5. **プロセス制御**

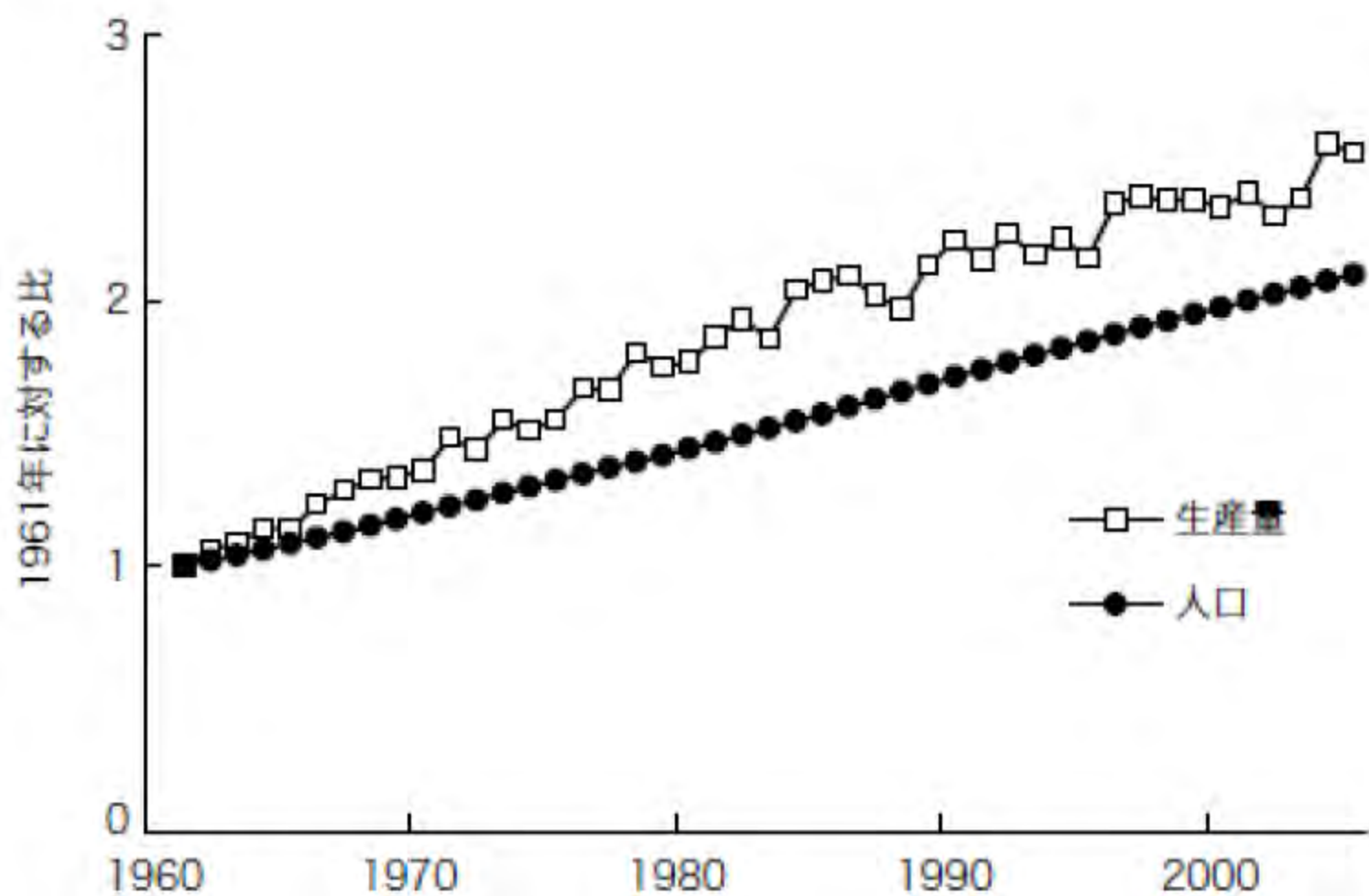


現在は、化学工学の学問の成果により天然ガスを原料に、日産2000トンから3000トン規模の大型プラントでアンモニアが合成されている。

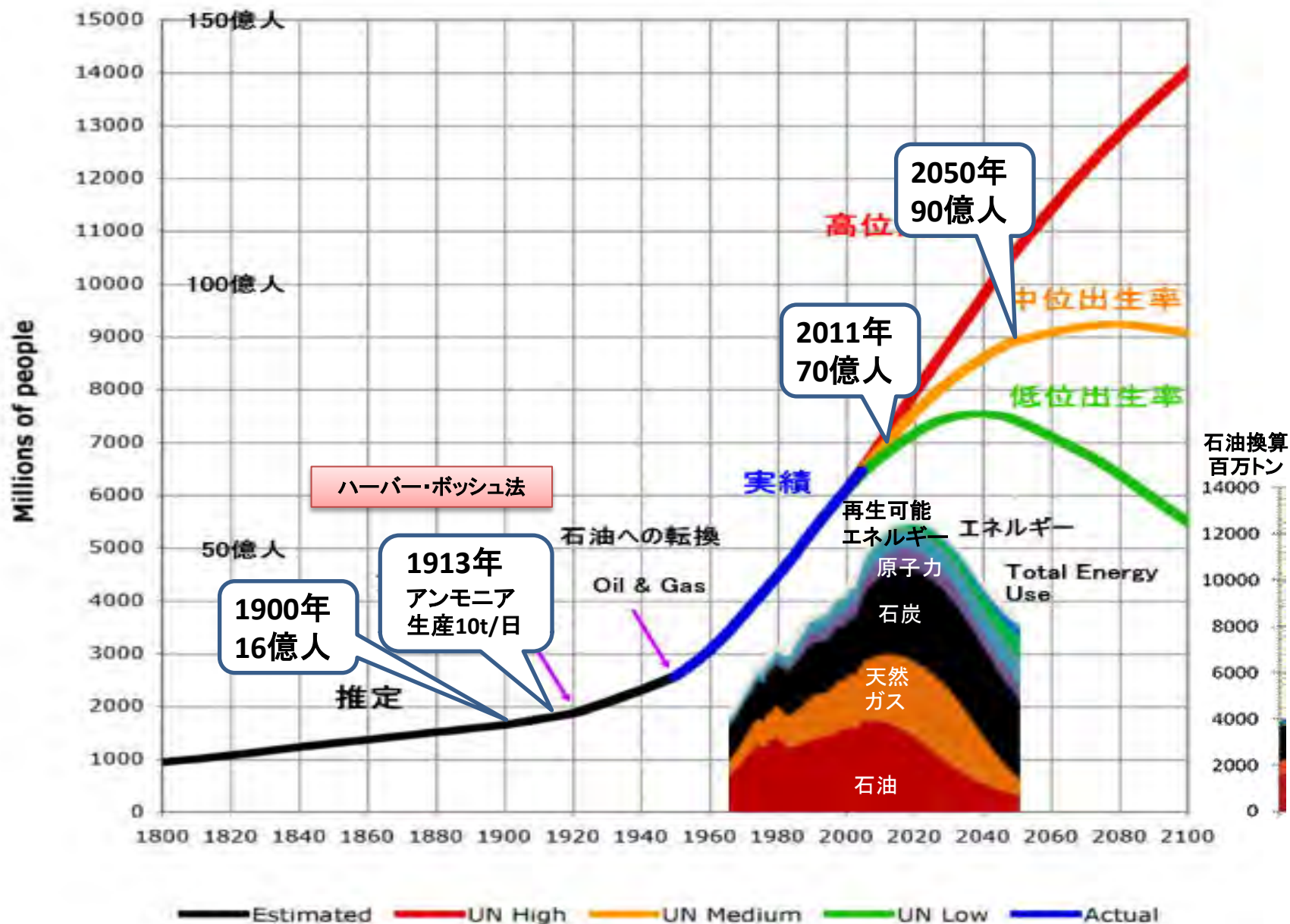




引用：川島博之「世界の食料生産とバイオマスエネルギー」より



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

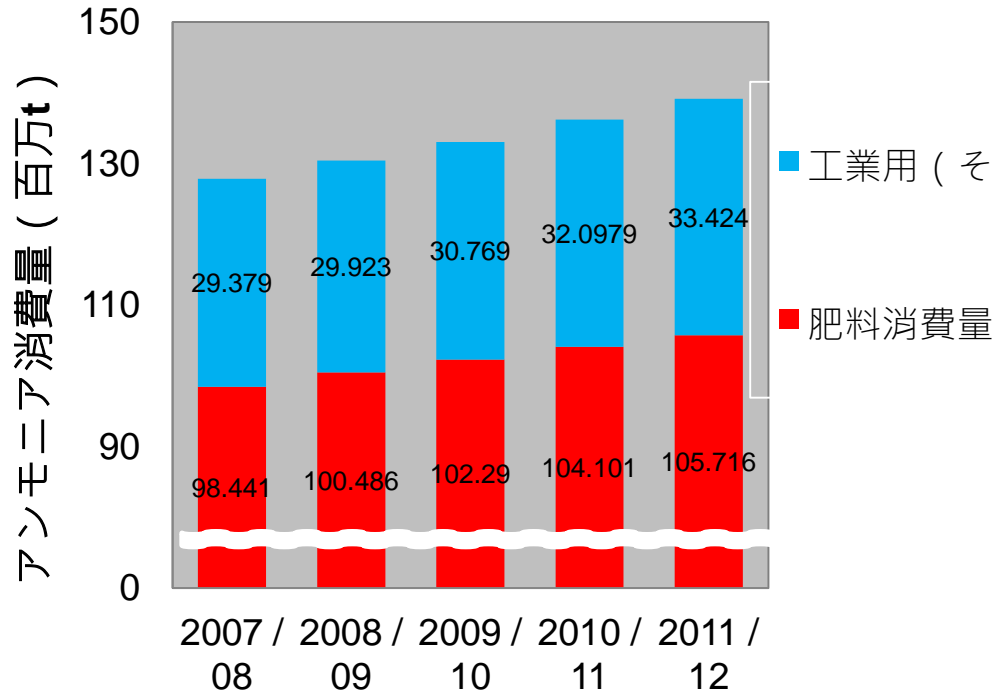
出典: Paul Chefurka "World Energy to 2050"

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



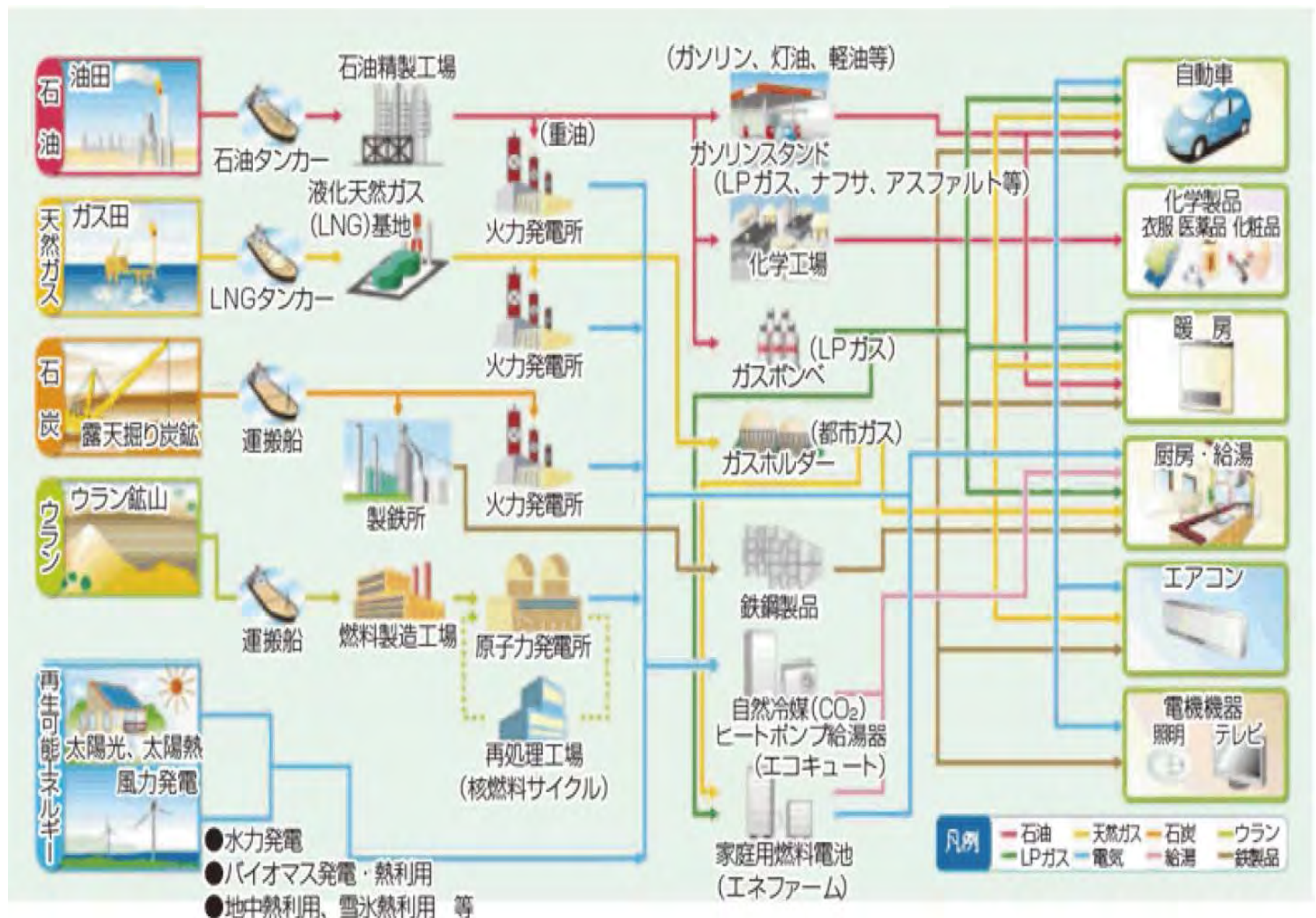
毎年およそ3百万t増加

大きなCO₂問題が生じる

20年後にはおよそ2億tに達する原料を天然ガスとすると、**5億tのCO₂発生に相当する**。
これは、現在の世界のCO₂発生量(318億トン)の**1.7%**に相当する。

Fig.1 過去5年間に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」



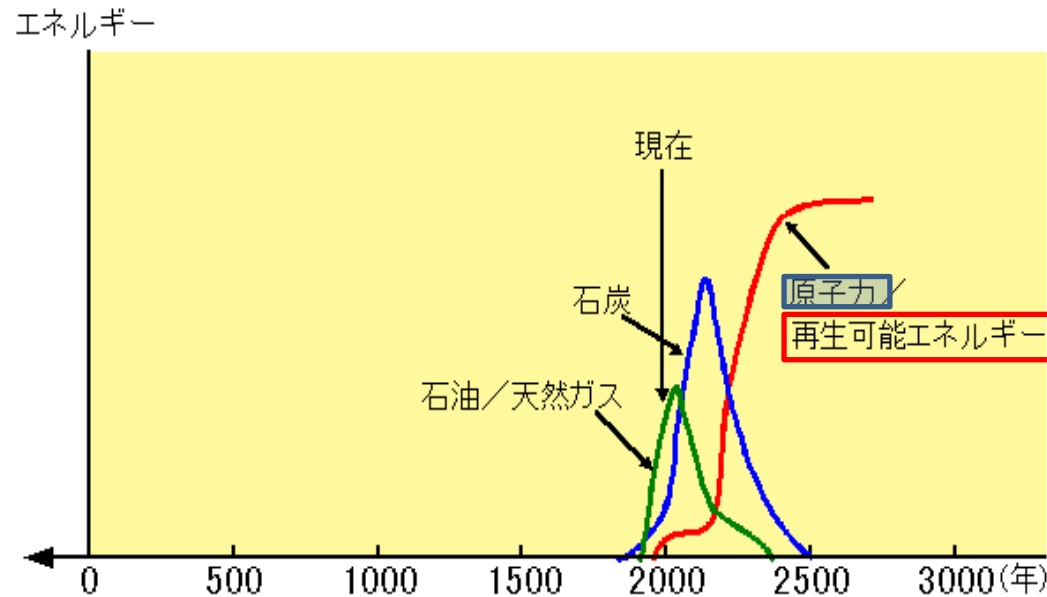
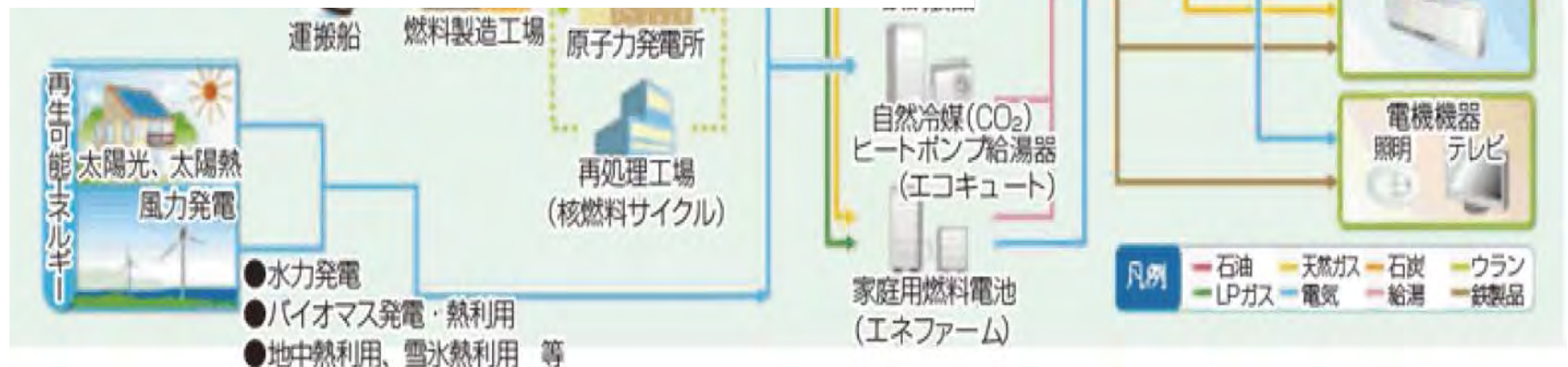


図 一瞬としての化石エネルギー時代

[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





●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」



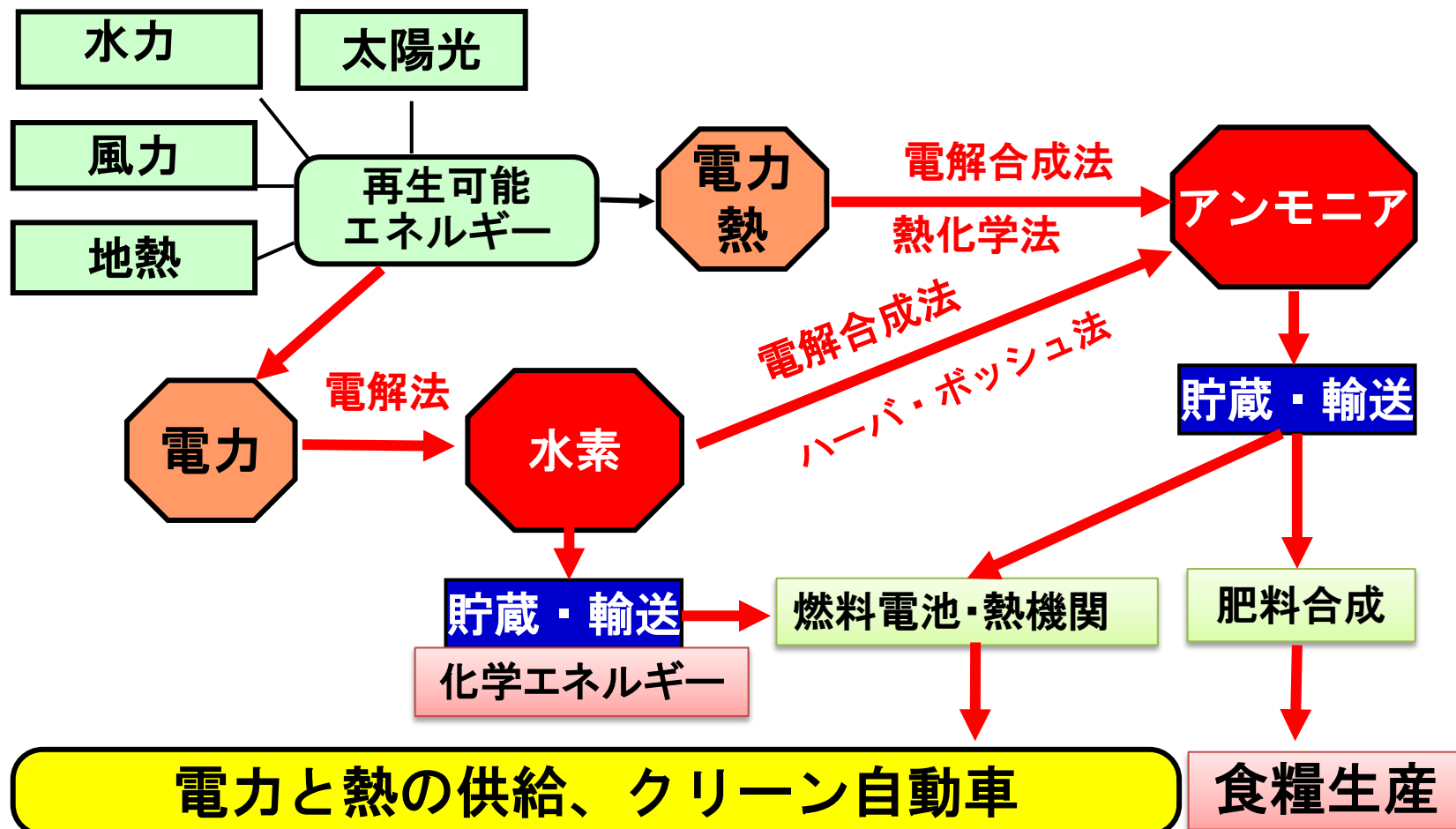
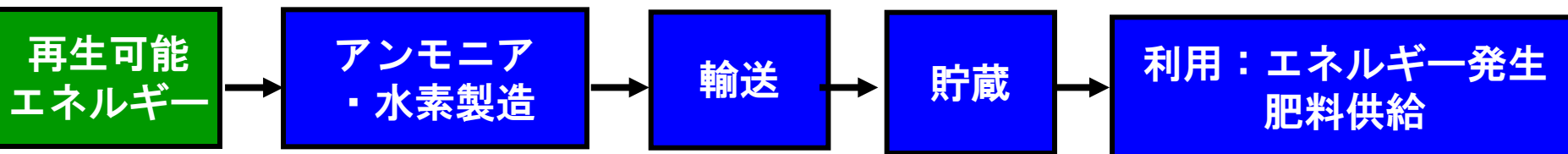
〔出典〕 資源エネルギー庁作成

図 水素の様々な製造方法



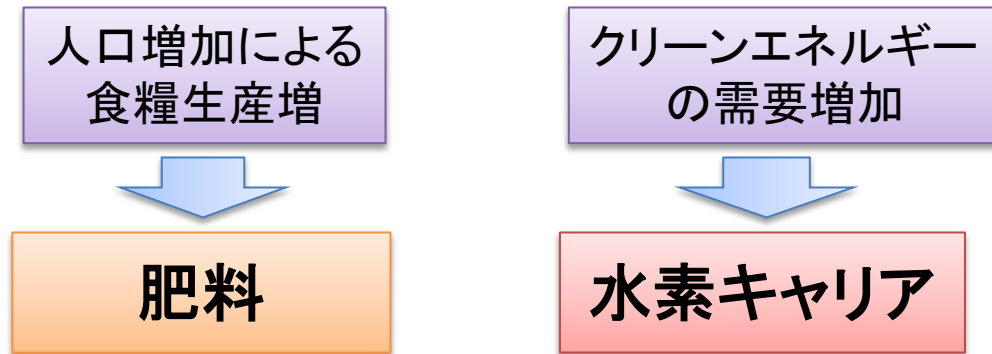
図 水素利用技術の適用可能性

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



■既存の合成法に課題（ハーバー・ボッシュ法）



持続性のあるアンモニア合成法が必要となる

TUATハイブリッドサイクル

農工大の研究戦略

TUAT熱化学ISNサイクル

太陽光発電



太陽
エネルギー



太陽熱集熱
800℃

空気

N₂

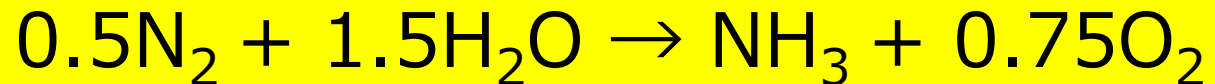
H₂O

水

農業用のアンモニア水製造
100kg／日の小型プラント

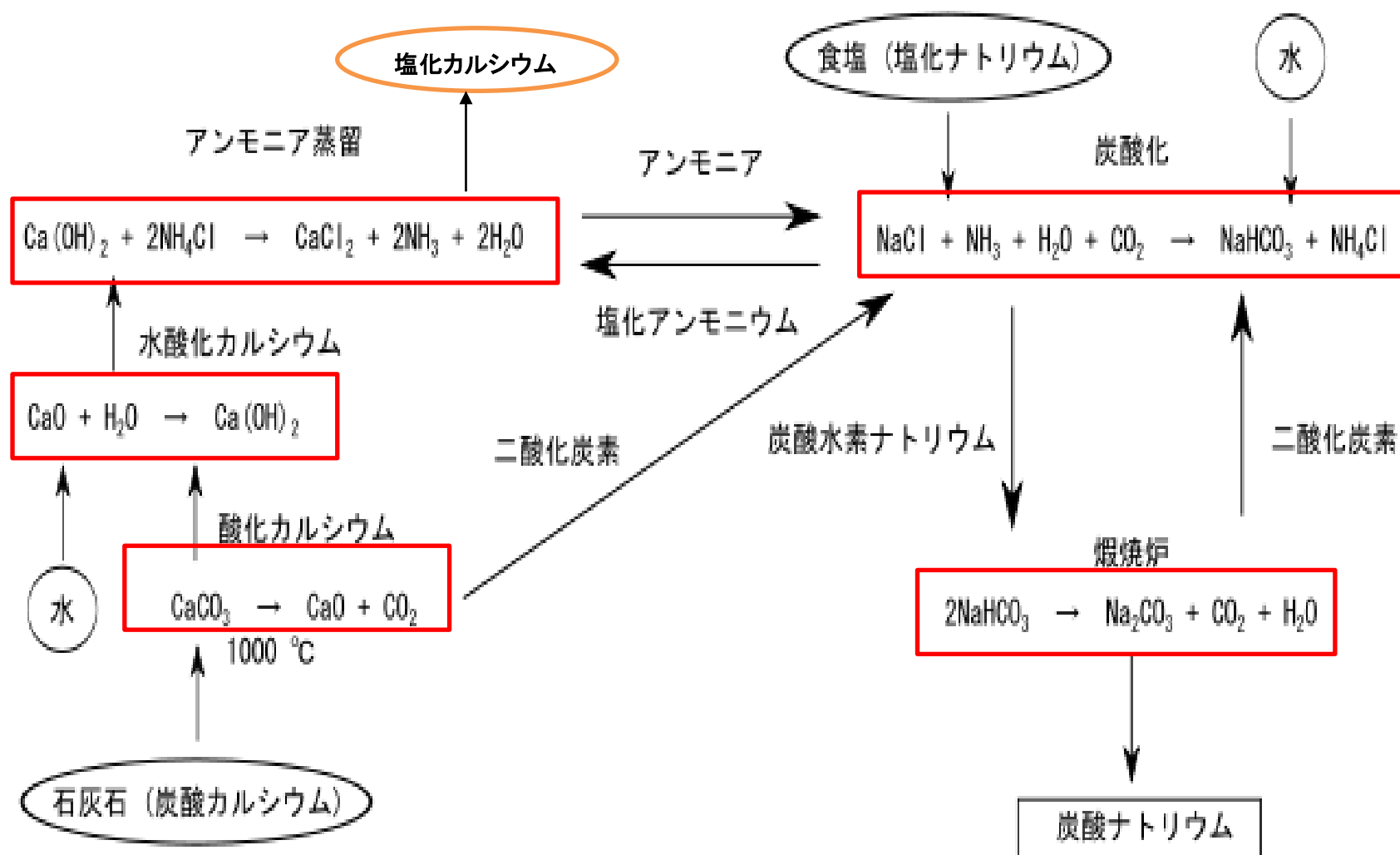
アンモニア

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



1段反応では反応が進まないため、他段の反応に分ける。⇒ 熱化学サイクル

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・ソルベが考案したことがソルベ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

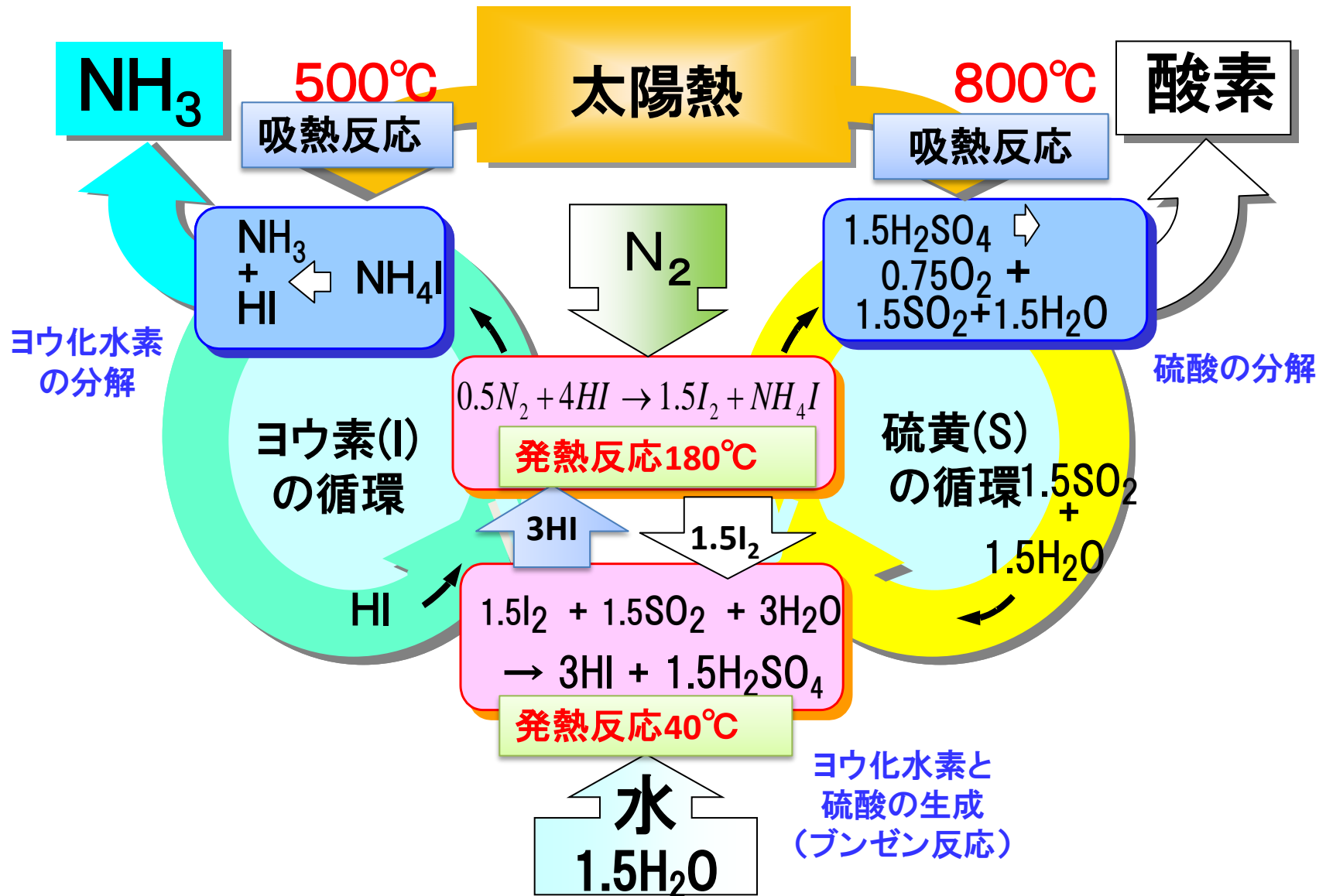
反応 番号	反応式	ΔH [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]	T [°C]
1-1	$0.5N_2 + 4HI \rightarrow 1.5I_2 + NH_4I$	-307	-119	25
1-2	$NH_4I \rightarrow HI + NH_3$	170	-30	500
1-3	$0.5SO_2 + H_2O + 0.5I_2 \rightarrow 0.5H_2SO_4 + HI$	54	44	25
1-4	$H_2SO_4 \rightarrow 0.5O_2 + H_2O + SO_2$	204	-8	700
全体	$0.5N_2 + 1.5H_2O \rightarrow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

番号	反応式	ΔH [kJ/mol]	ΔG [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

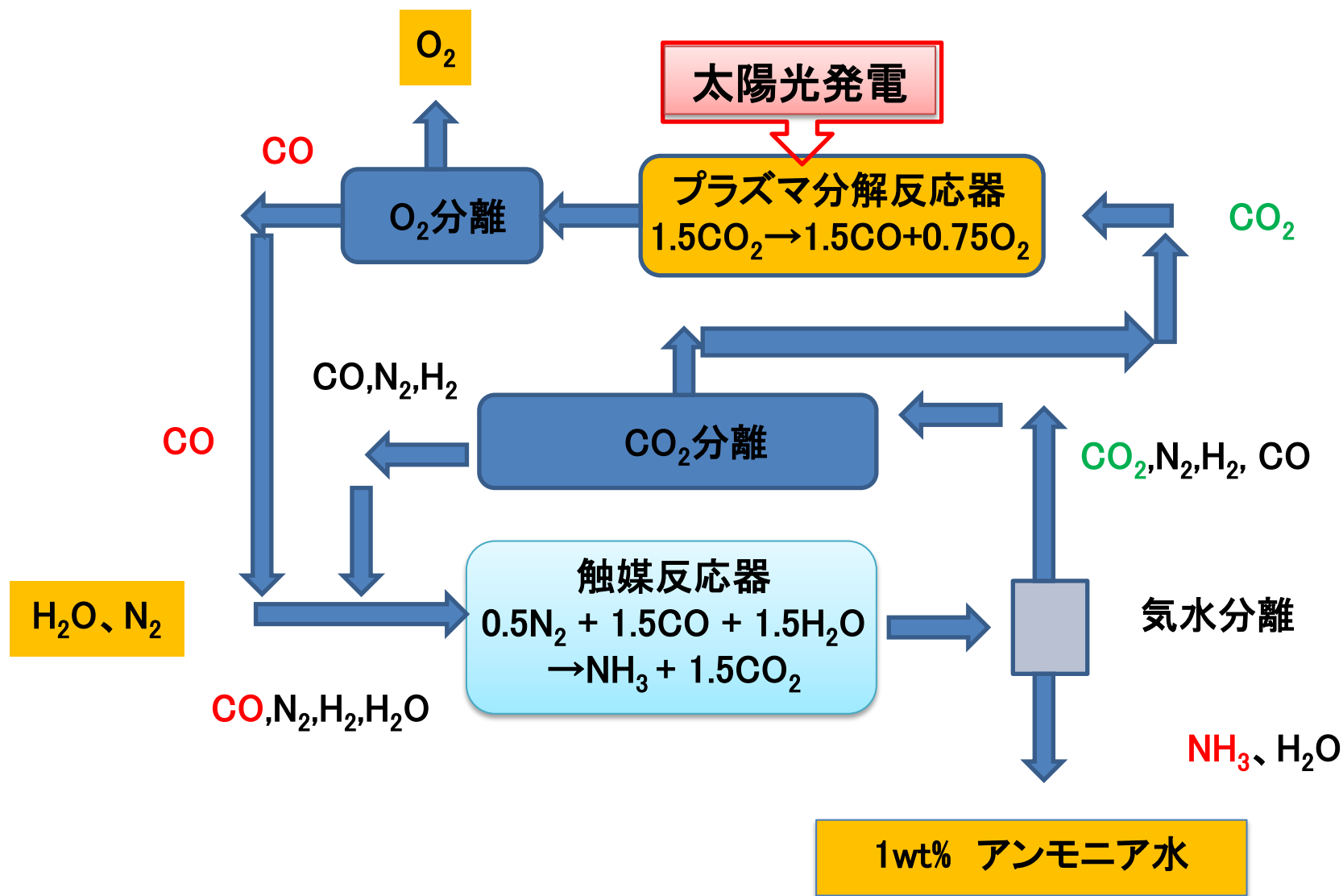


CO生成にのみプラズマを用いて窒素と水とCOからアンモニアを合成する

反応2-2を実験で検証

農工大学で2013年10月に特許出願

Fig.12 ハイブリッドサイクル概略図



地産地消のイメージ

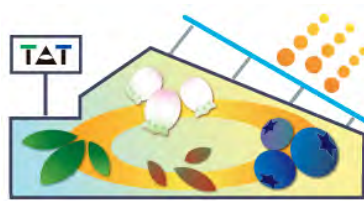


Fig.2 東京農工大学 植物工場概念図



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CO₂発生



Fig.4 集中型アンモニア供給

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.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	—	—

小麦は農林 29 號, 1 鉢 6 本立とし, 管理は常法に従った。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 日発芽したが発芽時の障害は全くなく, 硫安, 安水共に良好なる発芽をなした。8 月 7 日収穫し, 調査の結果は第 3 表及第 1 圖の如くである。

第 3 表 小麦収量調査
(1 ポット當り全量, 2 個のポット平均)

		アンモニア區			硫 安 區		
		0.1	0.3	0.6	0.1	0.3	0.6
草 丈(cm)		101	105	95	100	108	105
分 蘖 數		35	43	55	38	43	51
穂 數		13	19	26	13	19	28
全 量(g)		38	71	93	37	76	84
葉 莖 重		23	44	55	23	49	50
穂 重		15	27	38	14	27	44
子 實 重		9	17	27	9	15	31

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

実験方法—アンモニア生成反応—

Table.3 実験条件

流量	130 mL/min (3264 mL/(g · h))
温度・圧力	200 °C、1 気圧
触媒	Pt, Fe, Ru, Mo/Al ₂ O ₃ 2.39 g
組成	N ₂ , CO, H ₂ O(Ar):51.0, 9.36, 8.41 %

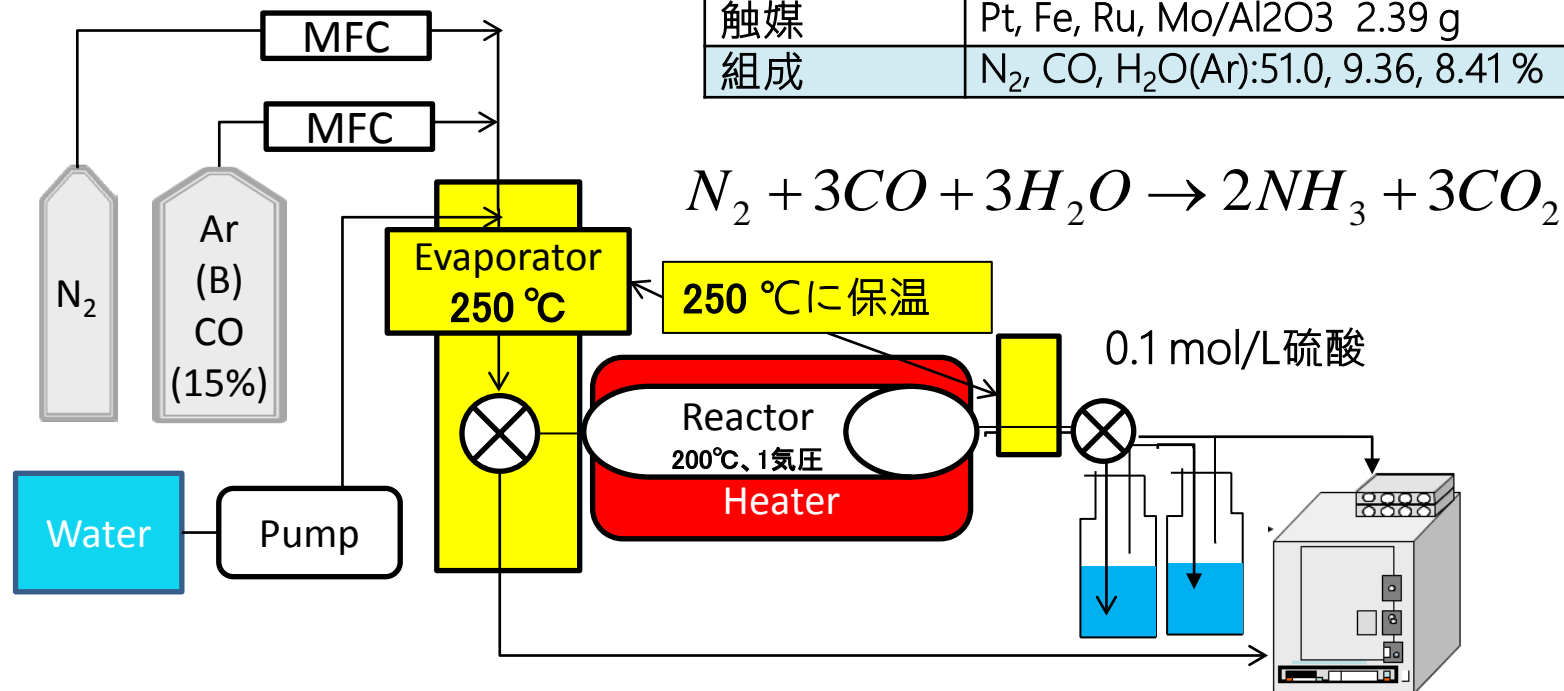


Fig.13 アンモニア生成反応実験装置概略図

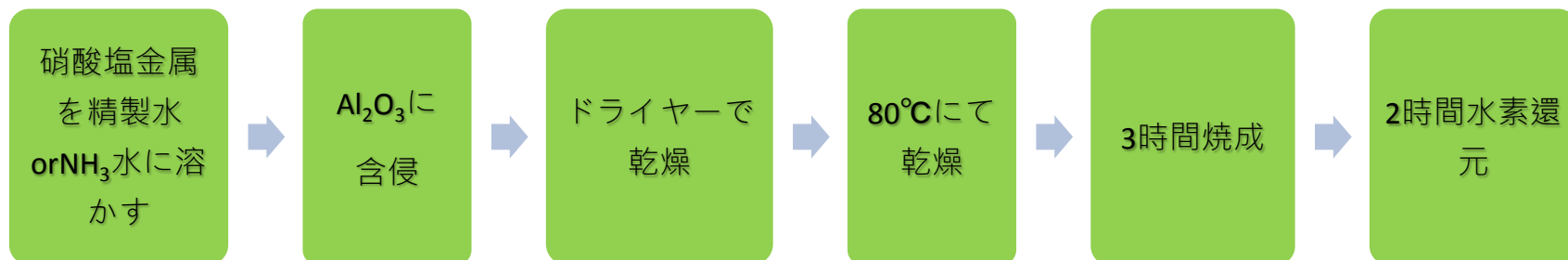
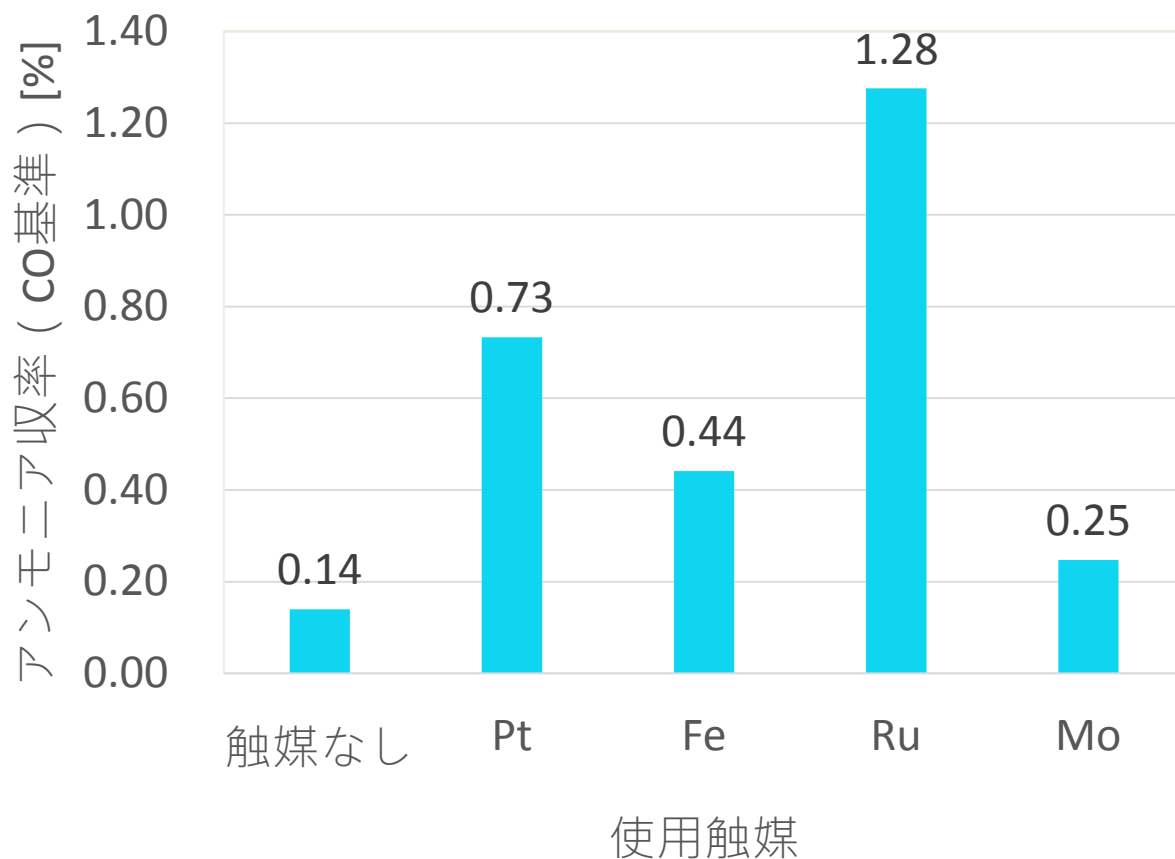
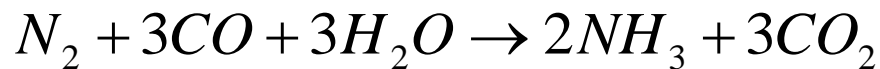


Fig.14 触媒作成方法

実験結果



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

Fig.5 触媒ごとのアンモニア収率

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 ₂ モル量 [mmol/h]	COモル量 [mmol/h]	NH ₃ 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

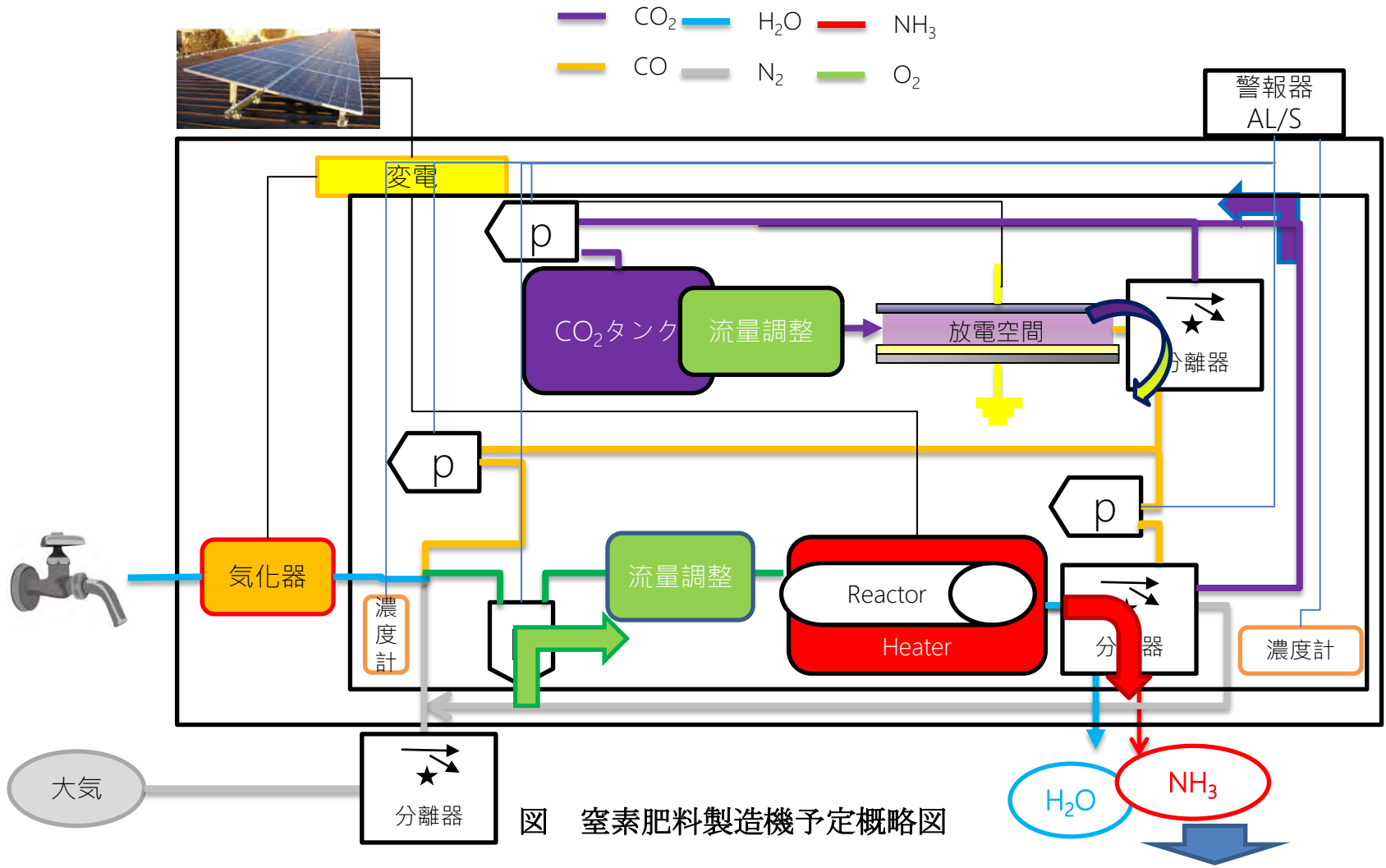
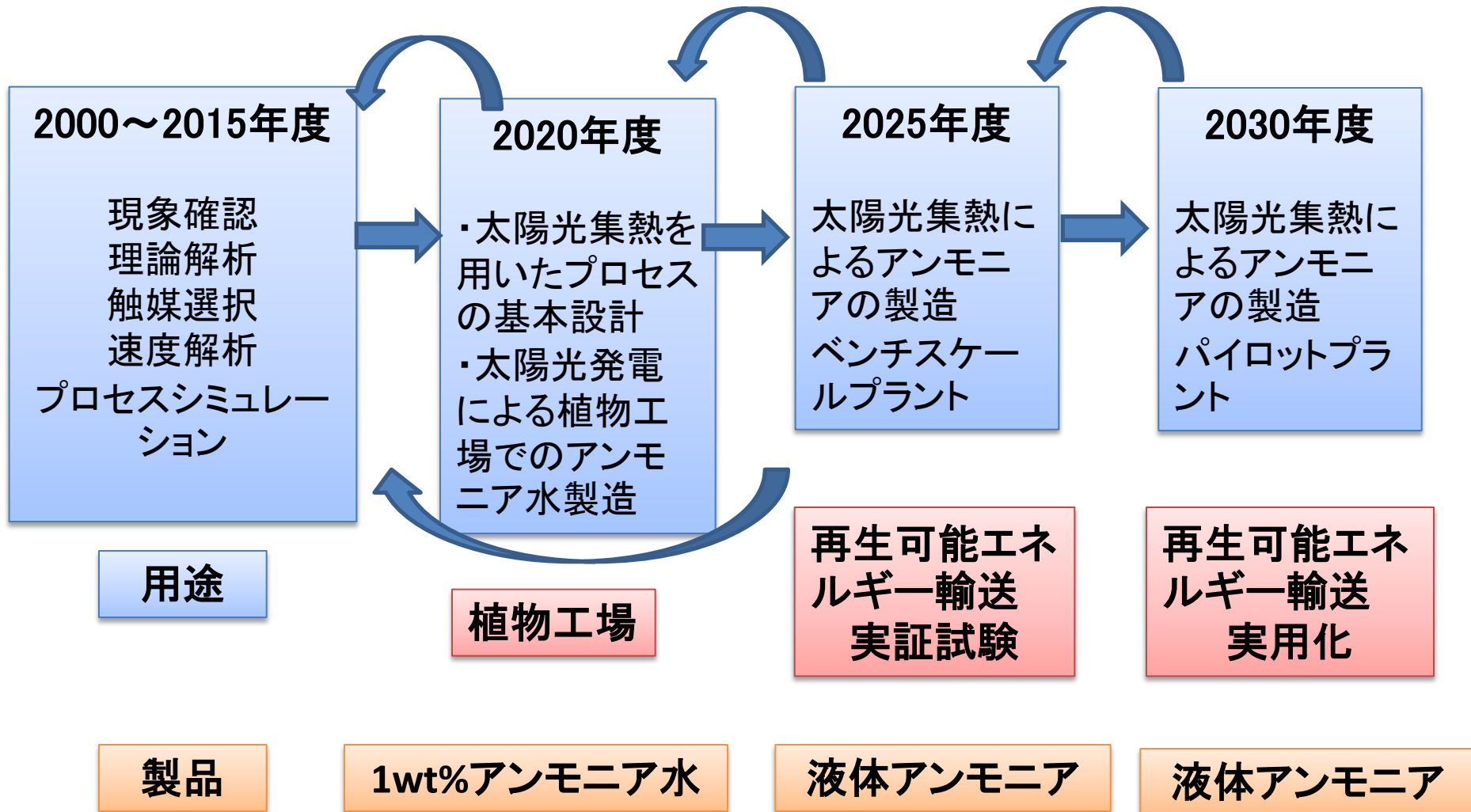


図 窒素肥料製造機予定概略図

COとCO₂はサイクルし、N₂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