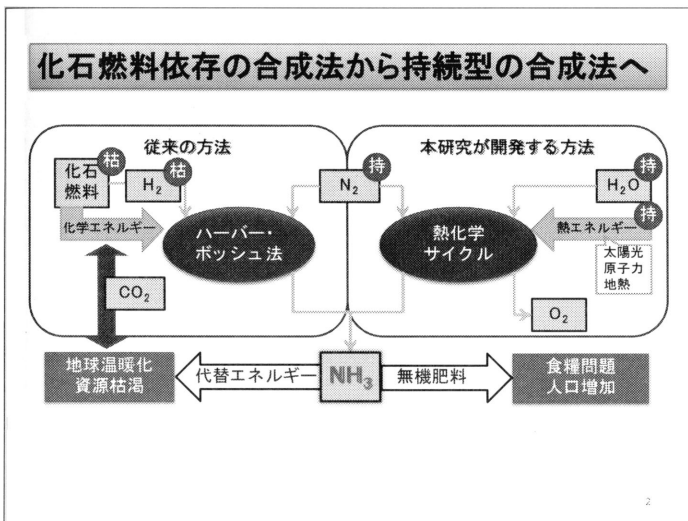


第 134 回定例研究会 資料 2

平成23年2月24日HESS第134回定例研究会発表資料

熱化学サイクルによる水と空気からのアンモニア製造法

東京農工大学大学院
応用化学専攻
亀山秀雄
増田明之 (H21卒論)・福井 友亮 (H22卒論)



1. 熱化学サイクル

単一の反応
 $0.5N_2 + 1.5H_2O \rightarrow NH_3 + 0.75O_2$
 $\Delta_r G = 339 \text{ kJ/mol} > 0$

△G分の仕事を加える必要 × 熱エネルギー

熱化学サイクル

吸熱反応
 $3A + 1.5H_2O \rightarrow 3HA + 0.75O_2$ $\Delta G_{高温} < 0$

発熱反応
 $0.5N_2 + 3HA \rightarrow NH_3 + 3A$ $\Delta G_{低温} < 0$

反応を複数に分ける

2. 探索理論

アンモニア到達経路

熱化サイクル → NO_x → 還元サイクル → NH₃

最少反応数 r=2 → 反応探索の方向性 → 6反応サイクル型に分類 (窒素固定反応基準)

Type3サイクル型 例

- $0.5N_2 + 3HA \rightarrow NH_3 + 3A$
- $3A + 1.5H_2O \rightarrow 3HA + 0.75O_2$

反応サイクルが成立する条件 (r=2)

反応1: $\Delta G_{低温} < 0 \times \Delta G_{高温} > \alpha$

α: 反応2が自発的に進行するために反応1確保しなければならない ΔG

r = 2 のとき
 $\alpha = \Delta G_{NH_3, 高温} \approx 350 \text{ kJ mol}^{-1}$

TAT

3. 探索対象物質選択

探索指針 反応サイクルTypeごとに物質を当てはめ、熱力学的可能性を判断

探索対象物質の選択

▶ 経済性・安全性の観点から実用的でない物質を予め排除

STEP1 構成元素の選択

探索対象元素: 22種
 H, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Fe, Cu, Zn, Br, Y, Sn, I

除外項目: 希ガス, 放射性元素, 有毒性重金属, アメタル類, 貴金属

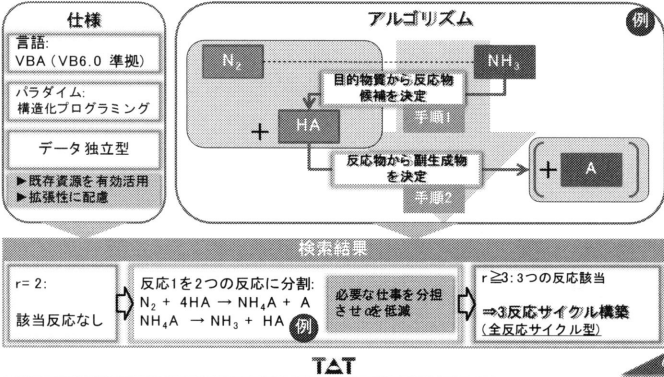
STEP2 物質の選択

MALT掲載物質 4931個 (各相を種々に掲載) → 除外項目 (有機物, 爆発性物質, 水和物) → MALT掲載物質 640種 (各相を種々に掲載)

TAT

4. 計算機による検索

意義 反応探索速度の向上させかつ組み合わせの漏れを防ぎ探索の効率化



検索結果

Type3サイクル例

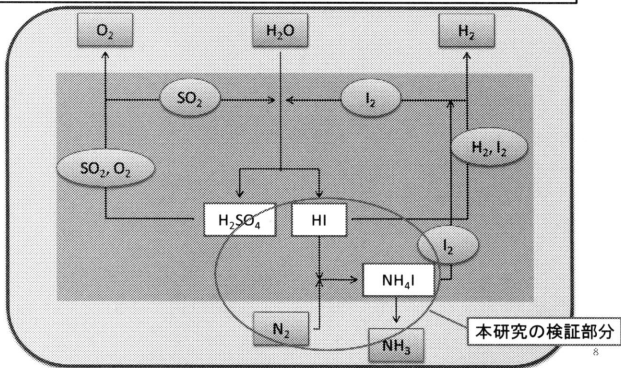
No	反応式	ΔH / kJmol ⁻¹	ΔG / kJmol ⁻¹	T / °C
1.	$0.5N_2 + 3HI \rightarrow NH_3 + 1.5I_2$ ΔG > 0	-307	-119	25
2.	$1.5I_2 + 1.5H_2O \rightarrow 3HA + 0.75O_2$ ΔG > 0	170	-30	500
3.	$0.5SO_2 + H_2O + 0.5I_2 \rightarrow 0.5H_2SO_4 + HI$	54	44	25
4.	$H_2SO_4 \rightarrow 0.5O_2 + H_2O + SO_2$	204	-8	700

Type3-1の検証

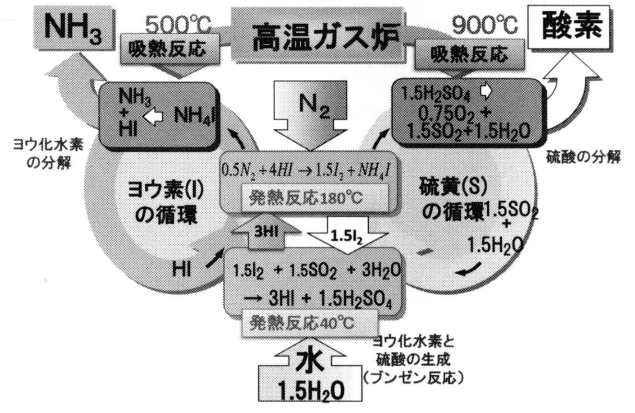
- 反応2: 文献によりサポート
- 反応3,4: ISサイクルの一部を採用 (水素製造サイクルの一つ)
- 反応1の反応を確認 ⇒ 候補サイクル完成

ISサイクルとの融合

- 本研究が進めているHIサイクルとISサイクルを融合
- 燃料としての水素と肥料としてのアンモニアを得ることが可能



熱化学サイクルによるアンモニア製造



実験結果 - イオン電極測定法 -

実験条件
 保持温度: 180°C
 保持時間: 1~12 h
 触媒: なし

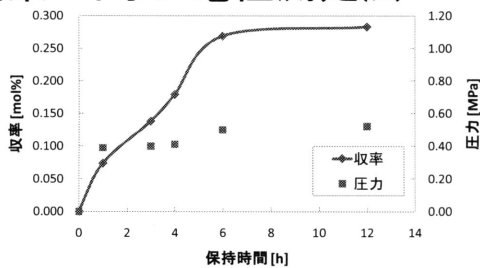


Fig.7 取率及び圧力の経時変化

$$\text{取率} = \frac{0.5 \times NH_4I [mol]}{\text{反応前の} N_2 [mol]} \times 100$$

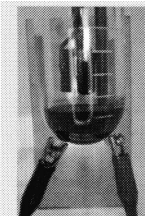


Fig.6 反応液

- 保持時間6hでほぼ横ばいになる
- 3hの取率を基に、触媒の効果を検討する

実験結果 - 圧力による比較 -

Table 1 反応量比較 (mmol)

	時間[h]	温度 [°C]	圧力 [MPa]	NH ₄ I量 [mg]	反応率 [mol%]
N ₂	1.0	180	0.39	1.3085	0.0736
	3.0	180	0.40	2.4542	0.1381
	4.0	180	0.40	3.1805	0.1790
	6.0	180	0.50	4.7845	0.2692
	12.0	180	0.52	5.0325	0.2832
N ₂ (加圧)	1.0	177	0.93	1.3028	0.0733

- 圧力に関する影響は少なく、時間により緩やかに反応が進んでいく
- 触媒の検討が必要