

アンモニアエコノミーと常圧アンモニア電解合成

伊藤 靖彦

同志社大学エネルギー変換研究センター

〒610-0321京田辺市多々羅都谷1-3

The Ammonia Economy and a Novel Electrolytic Ammonia Synthesis Process under Atmospheric Pressure

Yasuhiko ITO

Energy Conversion Research Center, Doshisha University

1-3 Miyakodani, Tatara, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan

Abstract: An ammonia-based economy has many advantages for the future low carbon society. The ammonia economy is also helpful to avoid a critical food shortage caused by the rapid population increase in the world. However, an absolute precondition for the ammonia based economy, is the creation and development of novel ammonia synthesis processes. The conventional Haber-Bosch process, in which natural gas is used as a hydrogen source, unavoidably emits CO₂. Against the above background, a novel electrolytic process for direct ammonia synthesis from water and nitrogen under atmospheric pressure has been proposed and is currently being developed for practical application by the author and his collaborators. Experimental investigations using a prototype cell reveal that the novel electrolytic method requires lower energy than ammonia synthesis by a combination of water electrolysis and the Haber-Bosch process. This paper describes various aspects of the future ammonia industry and presents an overview of the type of economy in which ammonia would be the base of the energy system.

Keywords: ammonia economy, low carbon society, water electrolysis, novel electrolytic process, molten salt

1. はじめに

「低炭素社会への移行」に向けた世界の潮流が、政治・経済・社会・科学技術のあらゆる領域で大きく広がってきており、化石燃料に依存しない新たなエネルギーシステムの実現が求められている。また、原子力への依存度を可能な限り減らして安心・安全を図りたいとする社会の趨勢を真摯に受けとめなければならない。このような課題に応えるためには、太陽エネルギーを始めとする「再生可能エネルギー」を最大限有効に活用できるエネルギーシステムの枠組みを探索していく必要がある。一方、世界の人口は2011年11月1日（日本時間）に70億を超え

たが、今後も増加し続け、100億を超える時期も近いと思われる。増加の一途をたどる人類の生命、生活を維持するためには、食糧の増産が不可欠となるが、そのためには肥料の確保が必要である。特に窒素肥料については、アンモニアの増産が強く望まれる。これらの背景、認識のもとに、本稿では、アンモニアをキーマテリアルとする「アンモニアエコノミー」が重要な役割を担う近未来社会の描像を示すとともに、その基盤となりうる新規なアンモニア合成法について述べる。

2. アンモニアの用途

アンモニアは、肥料としての重要な役割を担っており、農産物を通じて、人類の生存、持続的発展に多大の貢献をしている。また、種々の工業製品の原料としても大きな需要があり、全世界では年間約1億5,000万トン、日本だけでも年間約150万トンが生産されている。加えて、今後フロン代替用熱媒体としての需要の伸びが予想される。さらに、排ガス脱硝用の還元剤としての需要もますます伸びていくものと思われる。排ガス脱硝用の還元剤としての需要については、表1.に示すとおり、船舶からのNOx 排出規制が厳しくなる状況に鑑みて、ますます増加するものと予想される。一方、近い将来の「アンモニアエネルギーシステム」における用途が注目される。これらの展開の可能性も含め、主なアンモニアの用途を図1.にまとめておく。

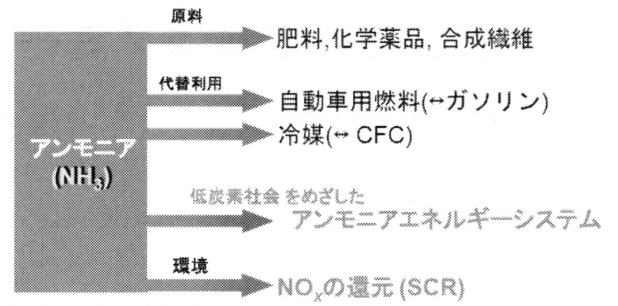


図1. アンモニアの用途

表1. 船舶からのNOx 排出規制の概要

船舶からのNOxの排出量	
日本国内のNOx排出量(約200万t/年)の 30%以上	
2008年 国際海事機関(IMO)	
新造船を対象とした新たなNOx規制採択	
↓義務付け	
2015年までに	現行の 15%削減
2016年以降は	現行の 80%削減
(特定の規制海域に限定)	
新造船規制	
130kWを超えるディーゼルエンジンを搭載する	
全ての船舶に適用	
日本国内で 550隻/年、世界全体で 3000隻/年	
NOx規制試算例	
(2010年)	(2016年以降)
17g/kWh	→ 3.4g/kWh

3. アンモニアエネルギーシステム

「低炭素社会への移行」をめざして、エネルギー媒体として水素を利用する「水素エネルギーシステム」の開発が行なわれている。現在は、近未来を視野に、石油や天然ガスから製造した水素を用いるエネルギーシステムの実現に向けて技術開発・システム開発・インフラ整備が進められているが、CO₂の排出規制が厳しくなる一方、当面は化石燃料の枯渇についての心配は少ないものの、石油や天然ガスの価格が急激に上昇しつつあり、西暦2030年あるいはもっと早い時期に太陽光発電による電力価格を上回るのではないかと予測もでている。その時点で、太陽エネルギーなどの再生可能エネルギーに軸足を移した「真の意味での水素エネルギーシステム」への期待が一層高まり、脱化石燃料への転換期を迎えることになる[1-2]。しかし、水素製造および水素利用技術については近年めざましい進歩を遂げているものの、残念ながら、水素貯蔵・輸送技術に関しては、水素キャリアとして何を選択するのか、未だその方針が定まって

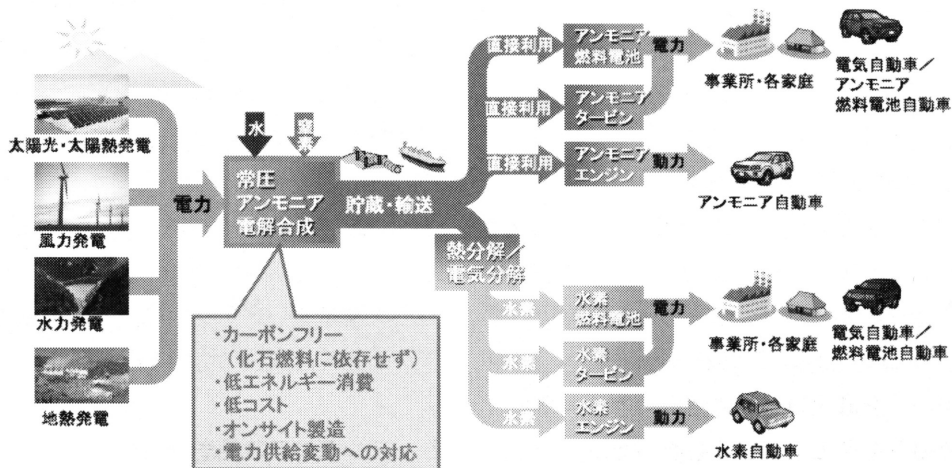


図2. アンモニアを用いたエネルギーシステム (アンモニアエネルギーシステム)

いないのが現状である。このような状況のもとで筆者らは、種々の水素キャリア候補物質の中で、アンモニアが最も有力な選択肢であると考えている。水素キャリアとしてのアンモニアには、水素含有量が多い、貯蔵が容易、水素の取りだしが容易、適用範囲が広い、炭素を含まないので CO₂を排出しない、触媒毒としての CO の影響がない、肥料としての実績が豊富（ハンドリング技術が確立している）、安全管理や医療法が確立している、一世紀にわたる経験と最適化から、製造、輸送、貯蔵の各プロセスがよく理解され、把握されているなど、多くの利点がある。このような理由から筆者らは、アンモニアをエネルギー媒体として利用するシステムを従来の「水素エネルギーシステム」と区別して、「アンモニアエネルギーシステム」と呼ぶことにしている。その概念を、後述の「水と窒素からの常圧アンモニア電解合成法」が大きな役割を果たすことを前提に、図2.に示しておく。なお、バイオマスや石炭などからのアンモニア製造までを視野に入れた「広義のアンモニアエネルギーシステム」も考えられるが、図2.ではあえて「狭義のアンモニアエネルギーシステム」の例示に留めてある。また、アンモニアエンジンについては、実際にはアンモニアと水素などの混合ガスが使われることになろうが、詳細な説明は割愛する。

4. エネルギーの貯蔵・輸送媒体としてみたアンモニアの問題点

上述のように、アンモニアはエネルギーの貯蔵・輸送媒体として極めて多くの魅力的な特長を持っているが、今のところ、エネルギー媒体として活用すべきであるとの認識はそれほど深まっていない。その理由としては、まず人体への影響や発火と爆発に対する不安感など、安全性の問題があげられるが、その点については、幾つかの国際的に有力な機関の報告を見てもそれほど恐れることはないという結論になっている[2]。むしろ最大の理由は、アンモニアの合成、および利用末端での直接・間接的なエネルギー変換の際のエネルギー損失が大きいと考えられているところにある。この懸念を払拭することができれば、有力なエネルギー媒体として見直されることになるものと思われる。参考までに、人体への影響などについて簡単に述べておく。一般的に、空気中に約 5ppm のアンモニアが拡がってくると、人間はニオイを

感じる。そして、個人差はあるが、20ppm くらいでイライラする。米国政府の組織である「産業衛生専門家会議 (ACGIH)」は、1日8時間、1週間40時間のアンモニアにさらされた労働を仮定した場合の許容値は25ppm であるとしている。それよりも1/5くらいの濃度になってくると自然に感知して対応できるので、むしろ人間にとっては好都合なのではないかという説もある。また、デンマークのリソ国立研究所の評価報告書では、安全性について、

- * 他の燃料と比べて人体への影響は大きい可燃性は低い
- * 総合的に見て、現在使用されている燃料と危険度は変わらない
- * 安全な取り扱いについて豊富な知見、経験があるとしている。

5. アンモニア合成法の改良と新プロセス開発の試み

このようにアンモニアは、古くから知られて一般的に使用されてきた物質であるうえ、環境・エネルギー問題の解決に大きな役割を果たしうる機能物質としても期待されるが、その製造法は依然として100年に近い歴史をもつハーバー・ボッシュ法に頼っている。しかし、現行のハーバー・ボッシュ法は、天然ガスを原料としていることから、地球温暖化ガスの代表例とされる CO₂ の生成が不可避であり、「低炭素社会への移行」という方向性とは相容れないものである。また、現行のハーバー・ボッシュ法は、高温・高圧合成であることから、必要な場所（オンサイト）で必要な時に必要な量だけ（オンデマンド）手軽に製造することができない。より安価で安全・簡便な製造法が望まれる。このような背景から、有効な触媒を開発して低温・低圧での合成を可能にする試みや、バイオマスからの製造なども考えられている。その中で、低温・低圧合成の試みは、すでにルテニウム触媒を用いてKellogg社で実用化されている[3]。また、電気化学反応によれば常圧での合成も可能との観点から、幾つかのアプローチがなされている[4-6]。さらに、光触媒反応[7]、ニトロゲナーゼなどの酵素反応や窒素錯体を利用した合成法[8]も検討されているが、原理的には可能で興味深い反応ではあるものの、現段階では、まだ大量生産に適用できる方法ではない。

6. 熔融塩電気化学プロセスによる常圧アンモニア合成

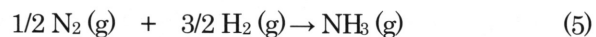
以上のような歴史、社会的ニーズ、将来への展望を踏まえて筆者らは、新規な方法として、熔融塩を電解質に用いた「常圧アンモニア電解合成法」を提案し、実用化に向けた研究に取り組んでいる[1-2],[9-14]。以下にその内容の一端について述べる。筆者らは、熔融塩化物を電解質に用い、ガス拡散型電極を用いると、窒素ガスが



なる反応式に従って容易に N^{3-} イオンに還元されることをすでに報告している[15]。この反応を利用すると、図3にその原理を模式的に示したプロセスにより、常圧で、電気エネルギー消費の少ない条件で容易にアンモニアが合成できる[9],[16]。例えば、熔融 LiCl-KCl を電解質に用い、窒素ガスを供給したガス拡散型電極を陰極にして電解すると、式(1)に従って N^{3-} イオンが生成する。このとき、裏側から水素ガスを供給したガス拡散型電極あるいは水素透過膜電極を陽極に用いると、例えば以下の式(2)~(4)に従って、アンモニア (NH_3)が生成する。



すなわち、全電解反応は、式(1)~(4)の和として、次の式(5)で示される。



この反応の標準理論電解電圧は、600K で0.05V と計算され、極めて小さい電圧で反応が進行することが期待できる。従って、この反応によれば、従来のハーバー・ボッシュ法と比較して格段に低コスト・低エネルギー消費でのアンモニア製造が可能になる。さらに、「小規模分散型の常圧アンモニア合成装置」により、必要な場所で必要なときに必要量だけ生産することも可能になる。実験で得られたアンモニア生成の平衡電位、分極特性、電流効率等々のデータに基づいて本プロセスのプラント化に向けた電力原単位と電力コストについての試算をしてみると、本プロセスの優位性が大きくクローズアップされる[9]。この方法のもう一つの特長は、アンモニアが陽極での反応で生成するため、得られたガス中のアンモニアの濃度が高いことである。例えば、電極背面から供給された水素ガスが定量的にアンモニアに変換され、かつ副反応としての窒素ガス発生 ($\text{N}^{3-} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3\text{e}^-$) が無視できる程度であるとすると、理論的には100% に

近い濃度も可能である。これに対してハーバー・ボッシュ法の場合には、濃度が30% 以上のアンモニアを生成させることは極めて困難であり、100% のアンモニアを得ようとすれば、その過程でさらに余分の工程とエネルギーが必要になる。

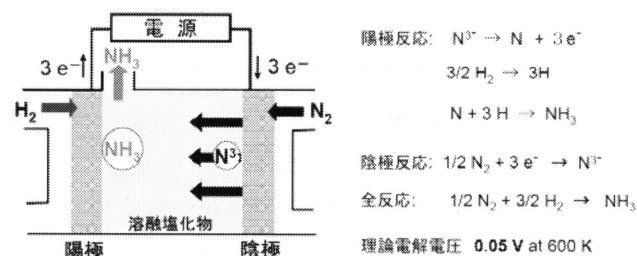


図3. 常圧アンモニア電解合成の原理

7. 水と窒素からの直接常圧アンモニア電解合成

前節で述べた常圧アンモニア電解合成法は、従来のハーバー・ボッシュ法に替わり得る優れた方法といえる。しかし、ハーバー・ボッシュ法、前節の常圧アンモニア電解合成法のいずれの場合にも、アンモニア合成の全コストに占める、原料としての水素のコスト比率は高く、食塩電解工業で得られる水素を原料に用いるなどの工夫によって一つの活路は開けるかも知れないが、それだけでは根本的な解決にはならないと思われる。原料水素のコスト低減は両法を通じて共通の課題である。また、水素を化石燃料の改質で得る場合には、これを原料として合成したアンモニアは、水素エネルギーシステムの特長、すなわち CO_2 生成量削減への貢献という視点からは、その役割を十分には果たさないことになる。そこで筆者らは、図4.にその原理を示すような、水と窒素から直接アンモニアを合成するプロセスを提案し、実験によってその可能性を明らかにしてきた[17-20]。このプロセスの概略を以下に反応式(6)~(9) で示す。

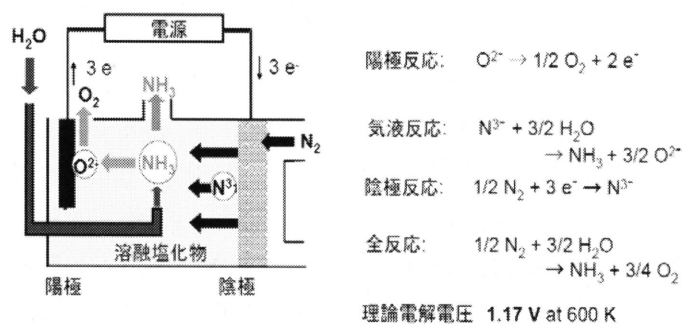
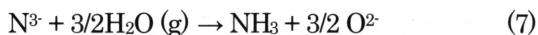


図4. 水と窒素からの直接アンモニア電解合成の原理

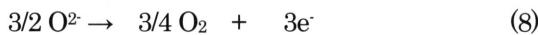
陰極での窒素還元反応：



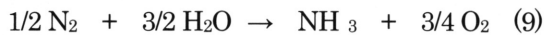
熔融塩中での化学反応：



陽極での酸素発生反応：



全反応：



全反応 ((9) 式) の理論電解電圧は、600K における標準ギブス自由エネルギー変化を用いて計算すると1.17V となる。(7) 式の化学反応を経由しない後述の「発展型電解装置」[9]が実現すれば、この理論電解電圧によって常圧下でアンモニアを合成できることになる。現在の反応様式・装置構造でも、比較的簡便であるため装置の小型化ができ、オンサイト・オンデマンドでのアンモニア製造が可能である。(6)~(9)を経由する反応様式・装置構造のものを「基本型電解槽」とすると、その実現に至るための課題は、

- (1)高性能窒素ガス陰極の開発
- (2)不溶性酸素発生陽極の開発
- (3)水蒸気と窒化物イオンからのアンモニア生成反応の定量的把握と反応装置の開発
- (4)耐食性構造材料の開発

に集約されるが、項目(3)についての検討結果[20]を始め、これらに関わる一連の研究で得られた知見に基づいて、同志社大学発ベンチャー「アイ・エムセップ株式会社」では、図5.にその概要を示す「基本型電解槽」のプロトタイプセルを組み立て、連続電解を行ない、端子電圧2.5V 以下での電解でアンモニアを90%以上の収率で製造

することにすでに成功している[21]。また、電解装置の構造や運転条件の改良により、端子電圧2.0Vでの連続電解が可能であるとの見通しも得ている。さらに、図6.に示すような「発展型電解槽」により、端子電圧1.5V での連続電解も可能になるとしている。

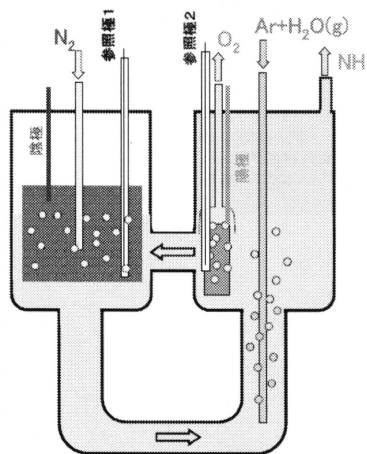


図5. 試作セルの模式図

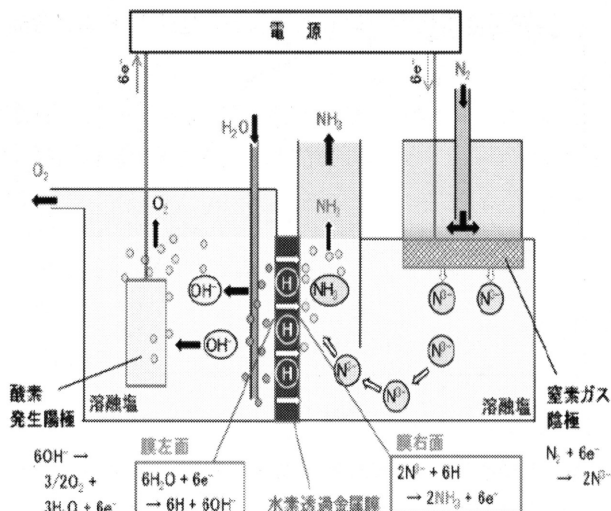


図6. 発展型電解槽の原理の一例

8. 本合成法の将来展望

以上の研究結果に基づいて、本合成法と他のアンモニア合成法とを、エネルギー消費の観点から比較した結果を表3.に示す。本合成法の優位性が認められ、その実用化への期待が一段と高まる。また、エネルギー貯蔵・輸送媒体に本合成法によって製造されたアンモニアが利用された場合のCO₂ 排出の削減効果について、アイ・エムセップ株式会社では、図7.のように試算している[22]。現行のハーバー・ボッシュ法では、食糧の増産(窒素肥料としてのアンモニアの増産)とCO₂ の削減は、二律背反になる厄介な課題であるが、本合成法の実現・普及によって、その課題は容易に解決できることになる。

表3. 種々のアンモニア合成法のエネルギー消費

投入エネルギー形態	エネルギー消費 GJ/t-NH ₃			合計	備考
	水素製造	窒素製造	アンモニア合成		
ハーバー・ボッシュ	天然ガス	→	→	30~35	現行平均
	天然ガス	→	→	28	現行トップ
電力	31.2	0.46	1.48	33.2	(i) WE-NETベース
電力	→	→	43.2	43.2	(ii) Ganleyベース
電力	31.2	→	1.43	32.7	(iii) Gosnellベース
電解合成	電力	→	0.46	42.6	2.5V※1
	電力	→	0.46	34.1	2.0V※1
	電力	→	0.46	25.5	1.5V※2

※1 基本型セル、※2 発展型セル

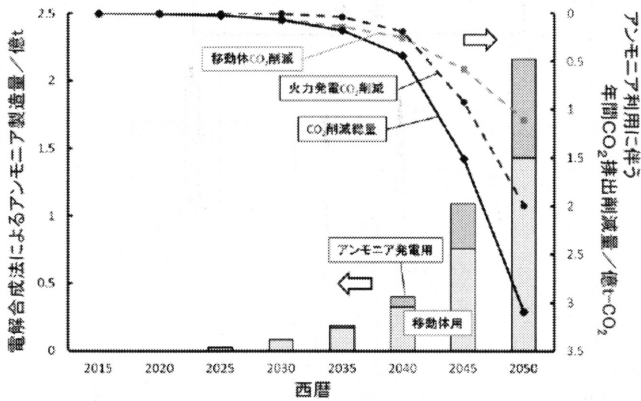


図7. エネルギー貯蔵・輸送媒体としてアンモニアが利用された場合の CO₂ 排出の削減効果 (国内)

この試算では、アンモニア燃料による火力発電を従来の火力発電代替にするなど、思い切った方策も取り入れているが、これくらいの発想をしないと、わが国が世界に公約している CO₂ 排出の削減量のレベルをクリアすることはできない。以上の一連の検討結果を踏まえて、「アンモニアエコノミー」が重要な役割を担う社会の描像を、「アンモニアエネルギーシステム」の視点から捉えると、図8.のようになる。

さらに、アイエムセップ株式会社では、食糧問題への対応や環境問題への対応など、様々な視点も取り入れ、アンモニア生産量の推移を図9.のように予測している。本電解合成法が2020年から市場に参入した場合を想定し、2030年を過ぎるあたりから本電解合成法の占める比

率が高まり、2050年頃にはほぼ全てのアンモニア製造が本電解合成法で行われているとのシナリオを描いている。これで行うべく、わが国が世界に向かって発信している CO₂ 排出削減目標との整合が達成されることになると考えている。

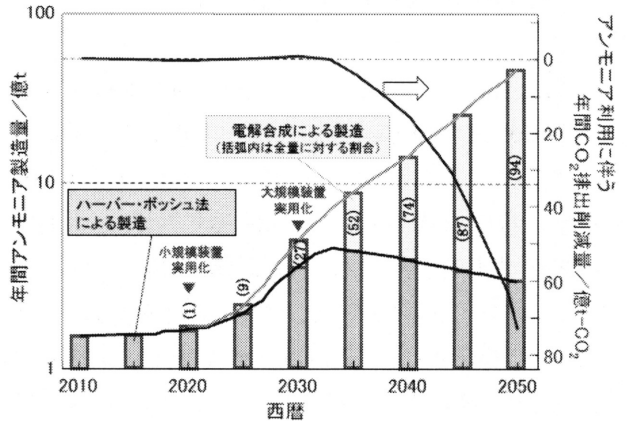


図9. アンモニアの生産量の推移予測 (世界)

9. おわりに

以上、古くから地球上に存在し、人類の生存、持続的発展に不可欠な物質であるアンモニアが、一方で、近い将来、環境・エネルギー問題の解決に大きな役割を果たす可能性が高いとの期待を述べた。エネルギーエコノミーの歴史を展望するとき、黎明期から現在に至るまで、その中心的な役割の担い手としてバイオマス、化石燃料、原子力などが登場してきた。そして今、エネルギー媒体

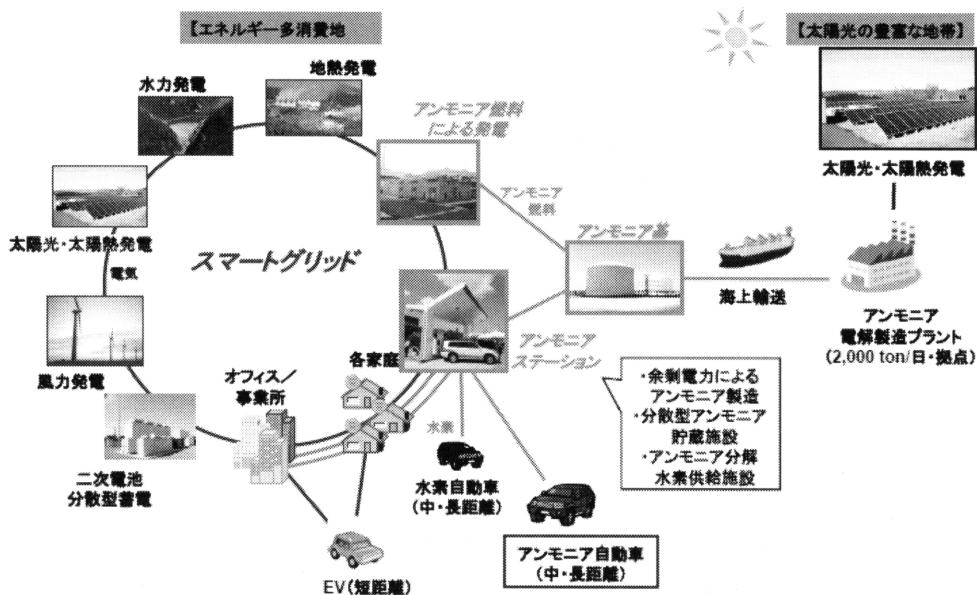


図8. アンモニアエネルギーシステムの概略

としてのアンモニアに大きな期待がかかっている。ここで、エネルギー媒体としてのアンモニアについては、その製造から利用に至る過程において、窒素循環サイクルへの影響が極めて小さいことも強調しておきたい。アンモニアが環境・エネルギー分野を始め、様々な領域でますます重要な役割を担っていく「アンモニアエコノミー」のネットワークが広がり、早い時期に社会に根付いていくことが期待される。

参考文献

1. 伊藤靖彦, 電池技術, Vol.23 (2011)(印刷中)
2. 伊藤靖彦, OHM 9月号 (オーム社) 261 (2009)
3. <http://www.mwkl.co.uk/pdf/KAAPplus.pdf>
4. N. Furuya and H.Yoshiba, *J. Electroanal. Chem.*, **291**, 269 (1990)
5. A. Tsuneto, A. Kudo and T. Sakata, *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 183 (1994)
6. G. Marnellos and M. Stoukides, *Science*, **282**, 98 (1998)
7. K.T.Ranjit, T.K.Varadarahan, B.Viswanathan, *J. Photochem. and Photobiology A : Chem.* **96**, 181 (1996)
8. 西林仁昭, 化学, 66 (No.7), 18 (2011)
9. 伊藤靖彦, 溶融塩および高温化学, **46**, 97 (2003)
10. 伊藤靖彦, *Electrochemistry*, **68**, 1024 (2000)
11. 伊藤靖彦, *Electrochemistry*, **73**, 545 (2005)
12. 伊藤靖彦, *Electrochemistry*, **75**, 550 (2007)
13. 伊藤靖彦編著, 「溶融塩の応用エネルギー・環境技術への展開, アイピーシー (2003)
14. 伊藤靖彦編著, 「溶融塩の科学」, アイピーシー (2005)
15. T. Goto and Y. Ito, *Electrochim. Acta*, **43**, 3379 (1998)
16. T. Murakami, T. Nishikiori, T. Nohira and Y. Ito, *J. Amer. Chem. Soc.*, **125**, 334 (2003)
17. Y. Ito and T. Goto, Proc. 32nd Intersociety Energy Conversion Conference, **2**, 787 (1997)
18. 伊藤靖彦, 後藤琢也, 溶融塩および高温化学, **41**, 137 (1998)
19. T. Murakami, T. Nohira, T.Goto, Y.Ogata and Y. Ito, *Electrochimica Acta*, **50**, 5423 (2005)
20. 池隅太郎, 吉本明史, 錦織徳二郎, 芹澤信幸, 竹井勝仁, 伊藤靖彦, 第29回水素エネルギー協会大会予稿集 pp.17-19 (2009年12月,東京)
21. NEDO 平成21年度エコイノベーション推進事業調査委託成果報告書「常圧アンモニア電解合成とアンモニアエコノミー」 (アイ'エムセップ株式会社)
22. アイ'エムセップ株式会社ホームページ<http://www.imsep.co.jp>