

高価な触媒を使わず常圧のアンモニア合成に成功

～化学肥料の合成や、アンモニアによる水素貯蔵・輸送などの低コスト化に期待～

配布日時：平成 29 年 9 月 28 日 14 時

国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)

概要

1. NIMS は、化学肥料などの原料で、常圧での合成には高価な触媒が必要だったアンモニアを、安価な液体ナトリウムに窒素と水素の混合ガスを通すだけで合成する反応を発見しました。アンモニア合成の低コスト化につながる技術として期待されます。

2. アンモニアは、化学肥料などの原料として年間 1 億 7 千万トン以上が合成されています。また、次世代エネルギーとして期待される水素は、アンモニアに変換することで安全に貯蔵・輸送できるため、将来的な需要の増加も見込まれています。その量産には、約 100 年前に工業化されたハーバー・ボッシュ法が現在も使われており、窒素と水素を 200～400 気圧の高圧下で反応させています。近年、より安価な合成を目指し、常圧での合成法が活発に研究されていますが、ルテニウムなど高価な触媒が必要であったり、アンモニア合成までの過程で様々な化合物に変換する必要があるなどの課題がありました。

3. 今回、NIMS の研究チームは、安価なナトリウムを液体にして、窒素と水素の混合ガスを泡状に供給するだけのシンプルな方法で、常圧で微量のアンモニアが合成されることを確認しました (図 1)。ナトリウムは、アンモニア合成に必要な窒素原子間の強い結合を解離できると考えられていましたが、低温では水素と反応してしまいます。そこで、500°C 以上の高温で液体にして水素との反応を抑えることで窒素が解離され、その窒素が水素と反応し、アンモニアが合成されたと考えられます。

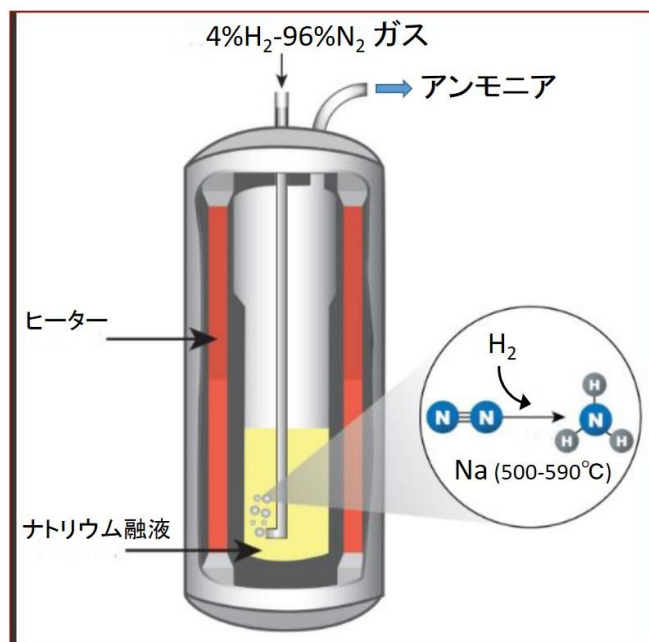


図1. 液体ナトリウム中でアンモニアが合成されるイメージ図。

4. 今回発見した、安価なナトリウムを使った常圧でのアンモニア合成反応を実用化できれば、装置の小型化と合成の低コスト化が実現できます。現在はまだ効率が低いですが、今後、窒素・水素混合ガスの気泡内部の圧力を高くするなど、効率を高くする検証実験を行う予定です。

5. 本研究は、機能性材料研究拠点 超高压グループの川村史朗主任研究員を中心とするメンバーによって行われました。本研究成果は、Scientific Reports 誌の 2017 年 9 月 14 日発行号にてオンライン版で掲載されています。

研究の背景

CO₂ 無排出燃料や水素輸送用キャリアとしてアンモニア利用の期待が増加する中、液体ナトリウムがアンモニア合成に利用可能であるか確認するための検証実験を行いました。

- ・ 2030 年を目標に、太陽光発電による発電コストが現行の火力発電を下回ることを目標に精力的に研究が行われていますが、太陽光発電は不安定電源であるため、発電コストの低減を実現したとしても、発電した電力を燃料化することが課題となっています。最もシンプルな答えとして、太陽光発電によって発生した電力によって水から水素を取り出すことで燃料化は可能であるものの、水素は液化が困難であるため、大量貯蔵に不向きという問題があります。
- ・ 水素からアンモニアへ高効率に変換可能になれば、不安定電源である太陽光発電から発生したエネルギーのアンモニア燃料化によって、CO₂ 無排出の火力発電が実現することが期待されています。2014 年には産業技術総合研究所によって、アンモニア専焼発電実験に成功していますが、最大のネックとなっているのは、水素-窒素混合ガスをアンモニアに変換するためには、200~400 気圧の高圧が必要であるため（ハーバー・ボッシュ法）、合成コストが一定以下に下がらない点です。これらの問題解決のために高効率なアンモニア合成法の開発が望まれています。

研究内容と成果

機能性材料研究拠点 超高压グループの川村史朗主任研究員らは、アンモニア合成の新たな手法開発のために、液体ナトリウムが利用出来る可能性を発見しました。

- ・ これまで一般的に、アンモニア合成用触媒としては仕事関数を出来るだけ小さくするような材料の開発が行われてきましたが、開発対象は固体触媒に限られていました。仕事関数とは、電子の放出のしやすさの指標であり、値が小さいほど窒素分子を解離しやすいため、アンモニア合成に有利と考えられています。本研究では、金属ナトリウムの仕事関数が小さいことに着目しました。低温のナトリウムは水素化物を形成しやすいため、高温で金属ナトリウムを液化しこの中に窒素-水素原料ガスをバブリングした点に特色があります。
- ・ 今回、原理確認実験として約 500℃の液体金属ナトリウム中に水素-窒素混合ガスを通過させた結果、大気圧下で微量のアンモニアの生成を確認しました。金属ナトリウムは安価であるという利点の他に、水や酸素を吸着しやすいことから、生成するアンモニアは従来以上に高純度であることが期待できます。
- ・ また、シンプルな装置構造であるため、大規模なプラントを必要としないアンモニア合成への応用も期待されます。
- ・ 従来の手法を再検討し、アンモニア合成において液体金属を利用するという取り組みによって発見された成果です。

今後の展開

現在生産されるアンモニアの約 85%は化学肥料用途に使用されており、アンモニア合成が存在しなければ食料供給の限界によって世界人口は 10 億人を超えていないとも言われています。一方で、人類が消費するエネルギーの約 1%はアンモニア合成に使用されていると言われる程、合成には大量のエネルギーが注ぎ込まれています。

今後、原料ガスがアンモニアに変換される際の溶融ナトリウムの働きを原理的に解明する必要があります。原理確認と同時に、今回得られた変換効率では実用用途には至らないため、大容量のナトリウム容器中に水素-窒素原料ガスを微細バブルとして供給するといった改善を施すことで、どこまで合成効率を上昇させることが出来るか検証実験を行います。

掲載論文

題目 : Synthesis of ammonia using sodium melt

著者 : Fumio Kawamura, and Takashi Taniguchi

雑誌 : Scientific Reports

掲載日時 : 2017年9月14日

用語解説

(1) ハーバー・ボッシュ法

1906年にフリッツ・ハーバーとカール・ボッシュによって発明されたアンモニア合成法。現在もアンモニア合成法の主流となっている。

(2)水素輸送用キャリア

水素はアンモニアと同様に燃焼時にCO₂を排出しないことから次世代エネルギーとして期待されているが、液化が困難であるため輸送や貯蔵のために他の形態に変換することが望まれる。水素の輸送を容易にするために化学的に変換された形態。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 超高压グループ

主任研究員 川村史朗 (かわむらふみお)

E-mail: KAWAMURA.Fumio@nims.go.jp

TEL: 029-860-4428

URL: <http://www.nims.go.jp/high-pressure/>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp