



HIROSHIMA UNIVERSITY



先進機能物質研究センター
Institute for Advanced Materials Research

コンパクトで輸送可能な アンモニアタンクの開発

~Development of compact mobile tank for ammonia~

広島大学 先進機能物質研究センター
准教授

市川 貴之

研究の背景

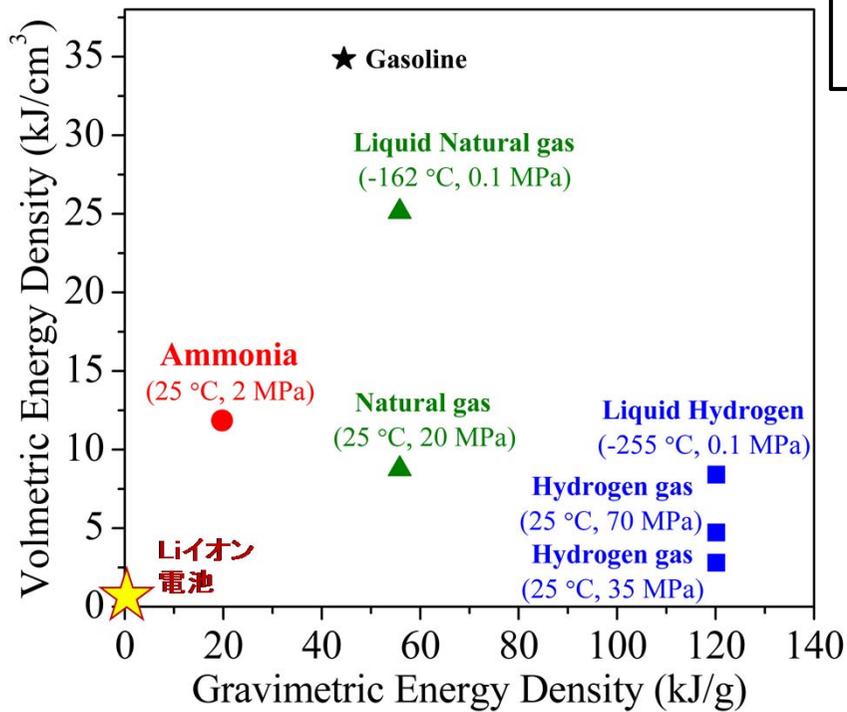
総合科学技術会議(第114回, 平成25年9月13日)
“戦略的イノベーション創造”の10課題

エネルギー分野, 課題名: エネルギーキャリア

水素の利用等による**新たなエネルギー社会を確立**するため、水素の製造、輸送、貯蔵、利用技術（水素を炭化水素、**アンモニア**等に変換して**輸送、貯蔵**する技術等も含む）の高効率化・低コスト化に資する研究開発を推進。新たなエネルギー社会の確立に向けたシナリオの検討・検証は、社会・産業全体にかかわる国家的課題であり、府省一体となった取組みが必要。

エネルギー媒体として, アンモニアに期待

アンモニアを用いた水素利用社会



空気

再生可能エネルギー



エネルギー変換



水素

ハーバー

ボッシュ法

アンモニア

水素利用



アンモニア分解

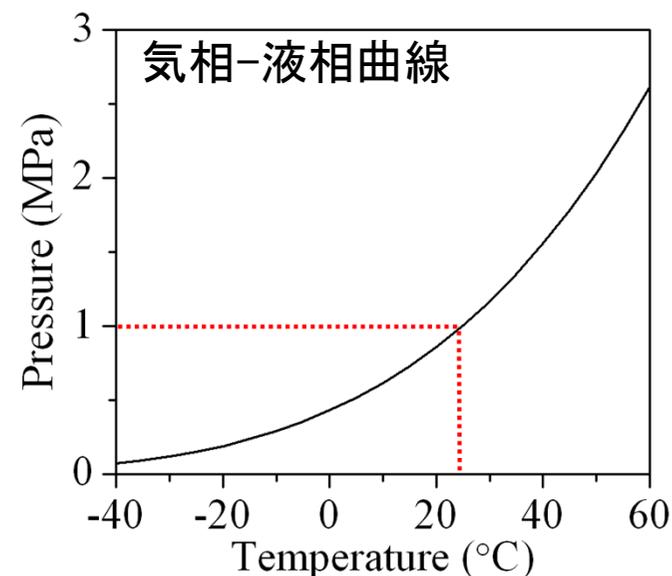
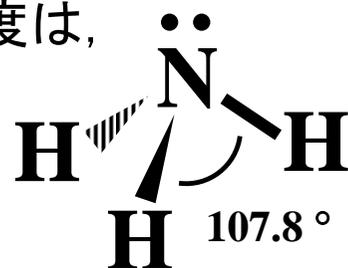


窒素



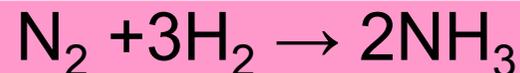
■アンモニア (NH₃)

- (1) 分子中に水素を **17.8 mass%** 含む
- (2) 液化アンモニアの体積水素密度は、
液化水素より50%大きい
- (3) **常温で容易に液化**する
沸点: -33°C
*液化: 20°C (0.857MPa)



- (4) カーボンフリー
分解で水素と窒素のみ発生
- (5) 日本国内の年間生産量
100万トン(エネルギー換算で
ガソリン消費量の約1%)
- (6) 運搬・貯蔵のインフラが確立
可燃性**劇物**、**塩基性**

ハーバーボッシュプロセス



✓ 10-25MPa, 573-823K

触媒を用いたクラッキング



✓ **>873K**

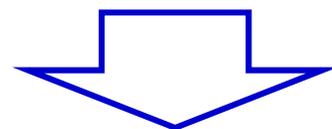
✓ Ru, T>673K, Y>50%

液体アンモニア

常温での蒸気圧が0.2MPaG以上となる液化ガスであるため、
高圧ガス保安法の適応を受ける。

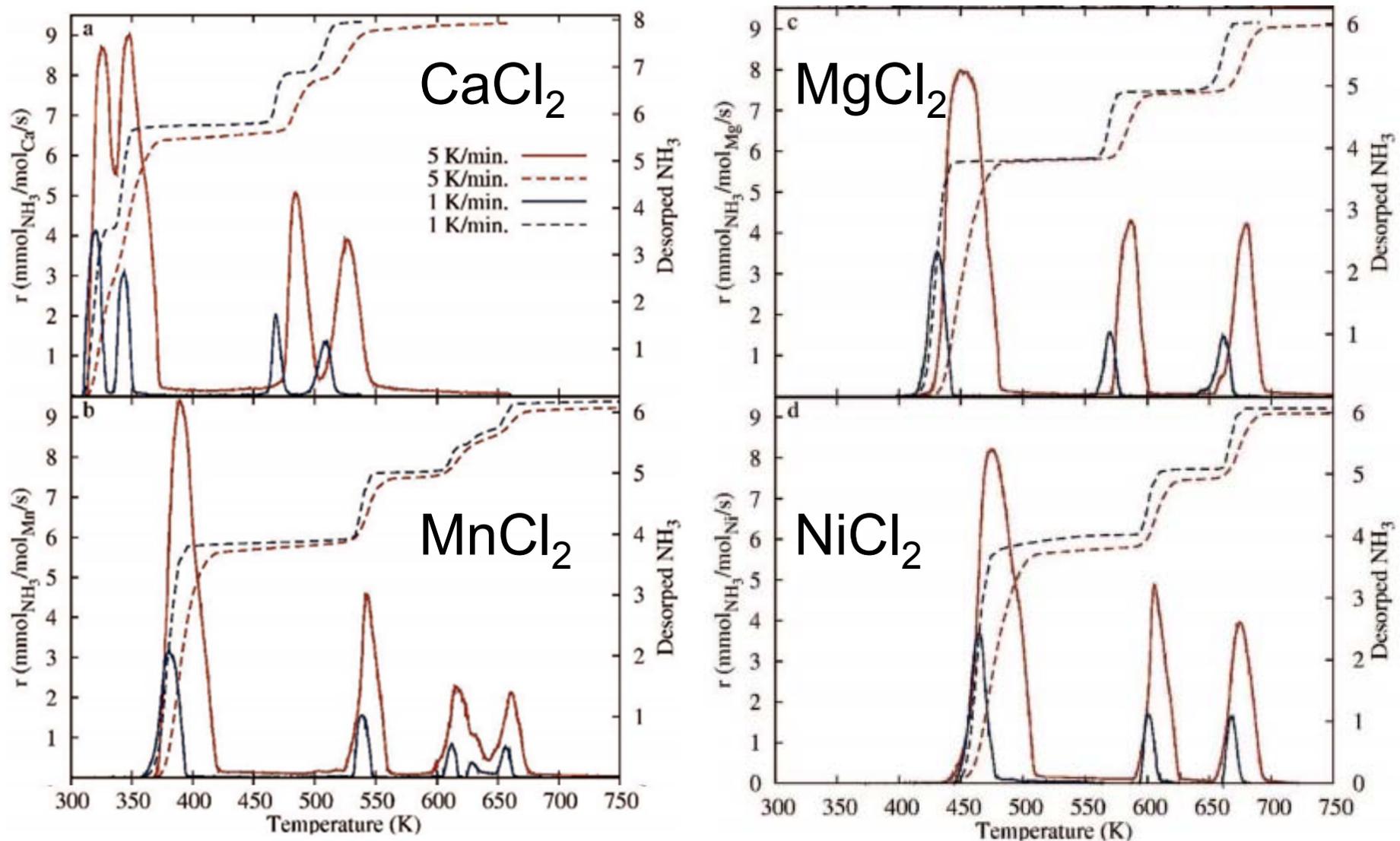


【劇物，毒物，可燃ガス】



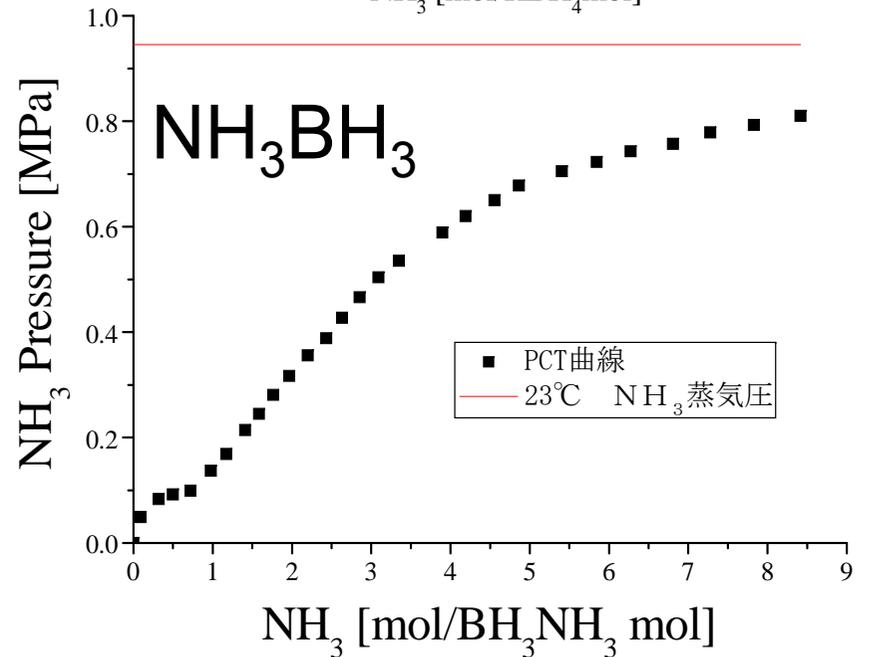
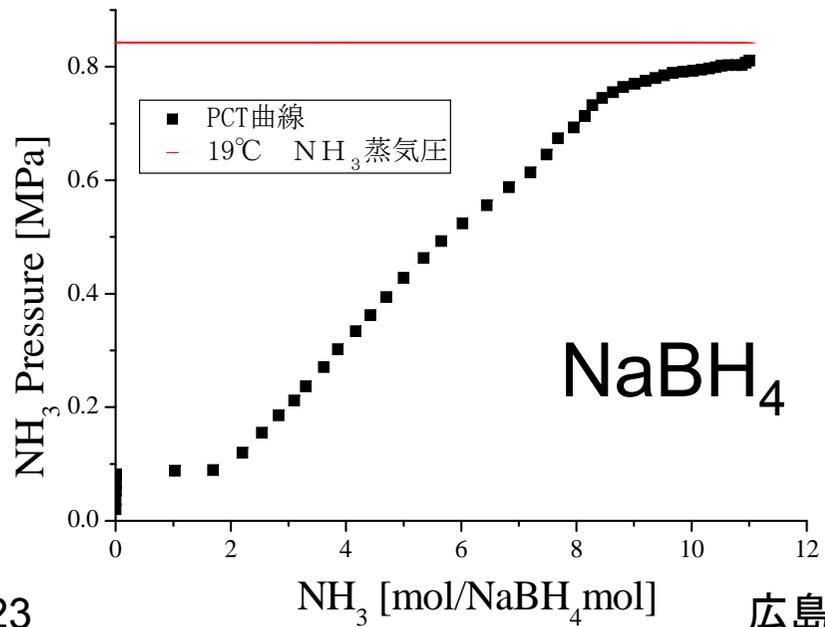
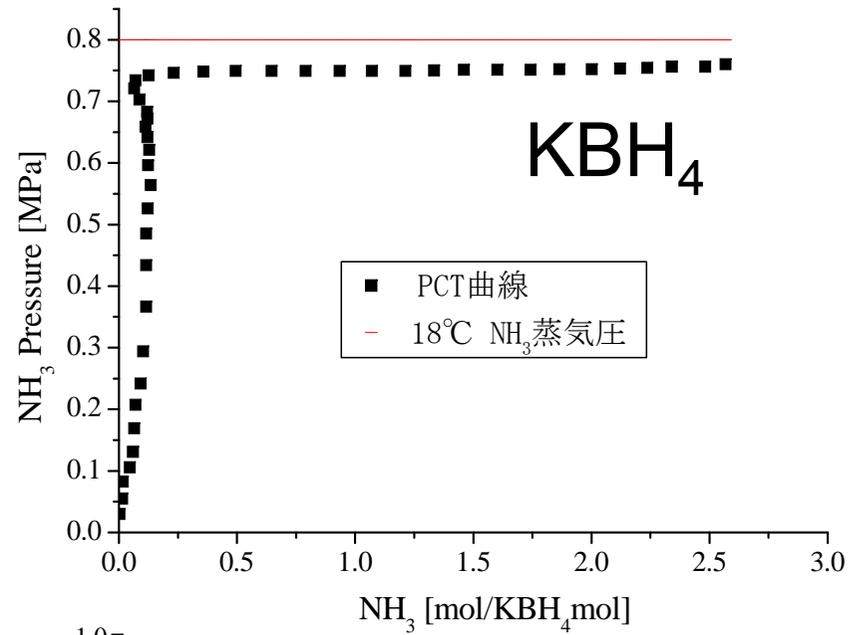
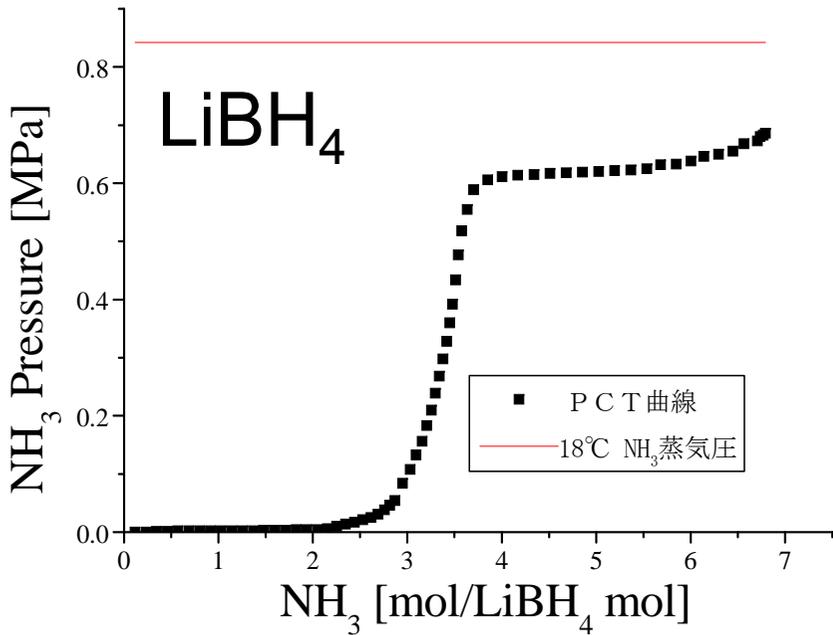
手軽に利用できるアンモニアガスの
インフラが必要！

代表的なアンモニア吸蔵材料の特性



R.Z. Sørensen, *et al.*, J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 8660–8668

その他のアンモニア吸蔵材料の特性



アンモニア利用に向けて

研究開発されるべき要素技術

- いかにしてアンモニアを安全に利用するか？

アンモニアの蒸気圧制御→アンモニア貯蔵材料の利用

- いかにして有効に利用するか？

必要な時に必要なだけアンモニアを吸蔵放出

簡易アンモニアガスインフラ



Chemtronics for Future Energy

ハイドロラボ株式会社

本体(コントローラー)



カートリッジボンベ



NH_3 : 35Nℓ用



ND_3 : 5Nℓ用

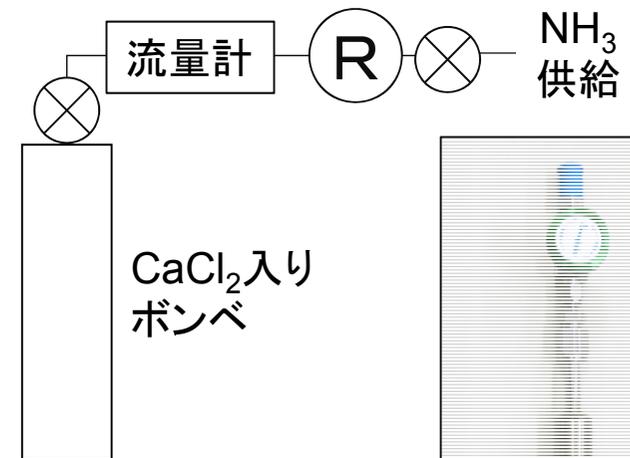
- ・AC100Vのインフラで高純度アンモニアを利用可能
- ・放出圧力 $\sim 0.5\text{MPaG}$
- ・保存時のアンモニア圧 0MPaG 以下
- ・使用後の配管内のアンモニアガスを回収可能
- ・専用カートリッジへの再充填可能

小型ポンベへのNH₃充填評価

アンモニアの充填評価

目的 ⇒ 蒸気圧が低い状態で
少ない体積に高容量にNH₃を充填する

◎実験装置



充填条件

- ・50ccのポンベを使用 (SS-4CS-TW-50 Swagelok製)
- ・NH₃を, アンミン錯体の CaCl₂(NH₃)₈ で吸蔵する
CaCl₂をポンベ内へセットし, NH₃を充填
- ・NH₃充填量は充填前後の重量差と流量計の値で評価
- ・ポンベは室温環境で放熱は行わない

充填量のCaCl₂形状依存性



A. CaCl₂パウダー

ALDRICH C4901
≥96.0%
19g

結果

NH₃充填量

8.1g (10.7ℓ)

充填率 34.8%



B. CaCl₂粒状

ALDRICH C1016
≥93.0% ≤7.0mm
19g

結果

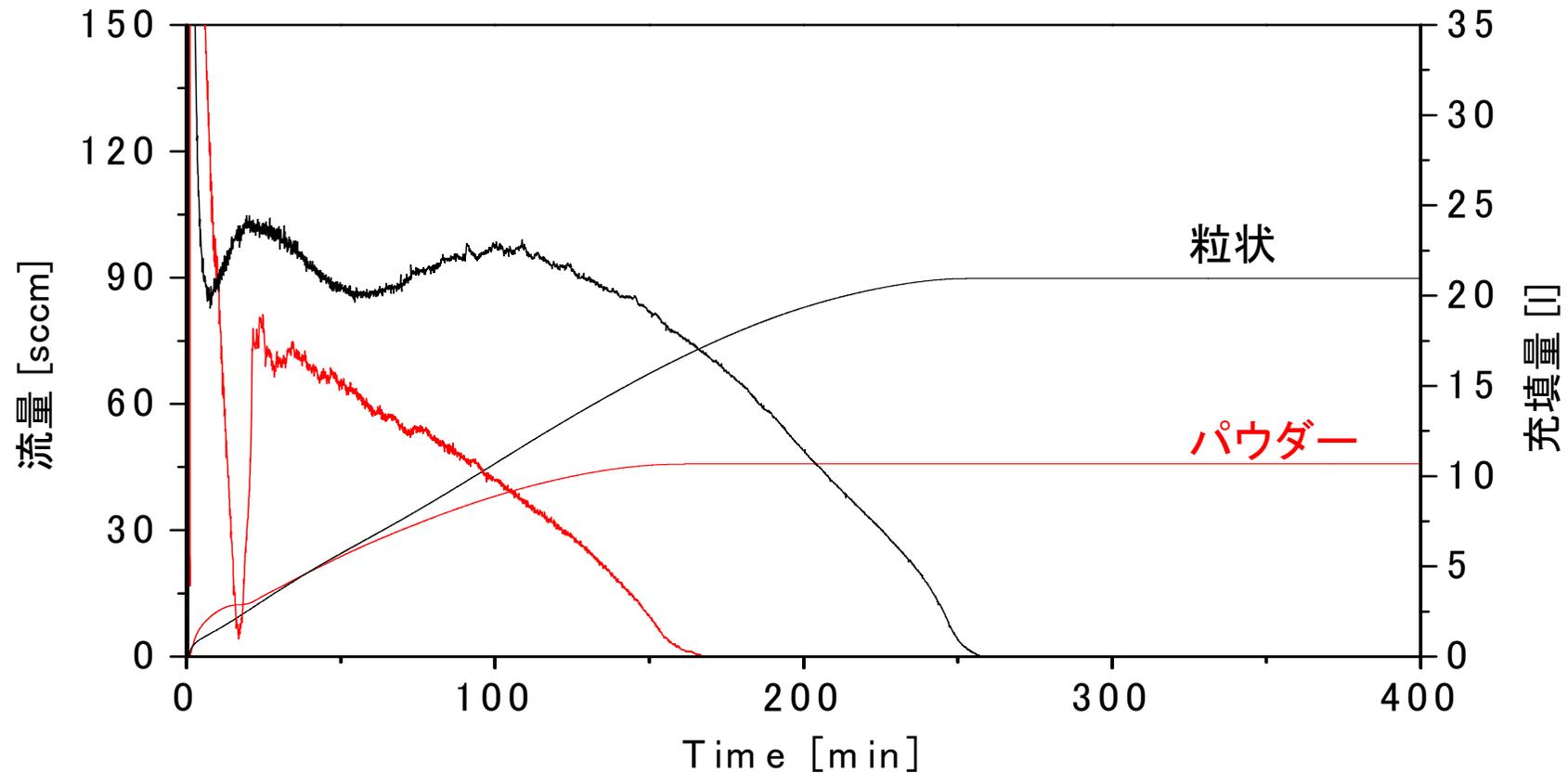
NH₃充填量

15.9g (21.0ℓ)

充填率 68.3%

充填率 = NH₃充填量 / CaCl₂(NH₃)₈のNH₃量
(CaCl₂19g ⇒ NH₃30.7ℓ)

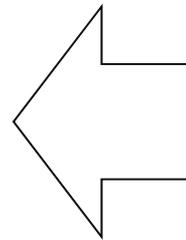
充填量のCaCl₂形状依存性



粒状のCaCl₂の方が、吸蔵特性が良い

アンモニア放出後のCaCl₂の状態

NH₃を充填後、全放出させ、ポンベに残ったCaCl₂の状態を確認



NH₃ 充填⇒放出後の
粒状CaCl₂の状態

NH₃充填前の
粒状CaCl₂の状態

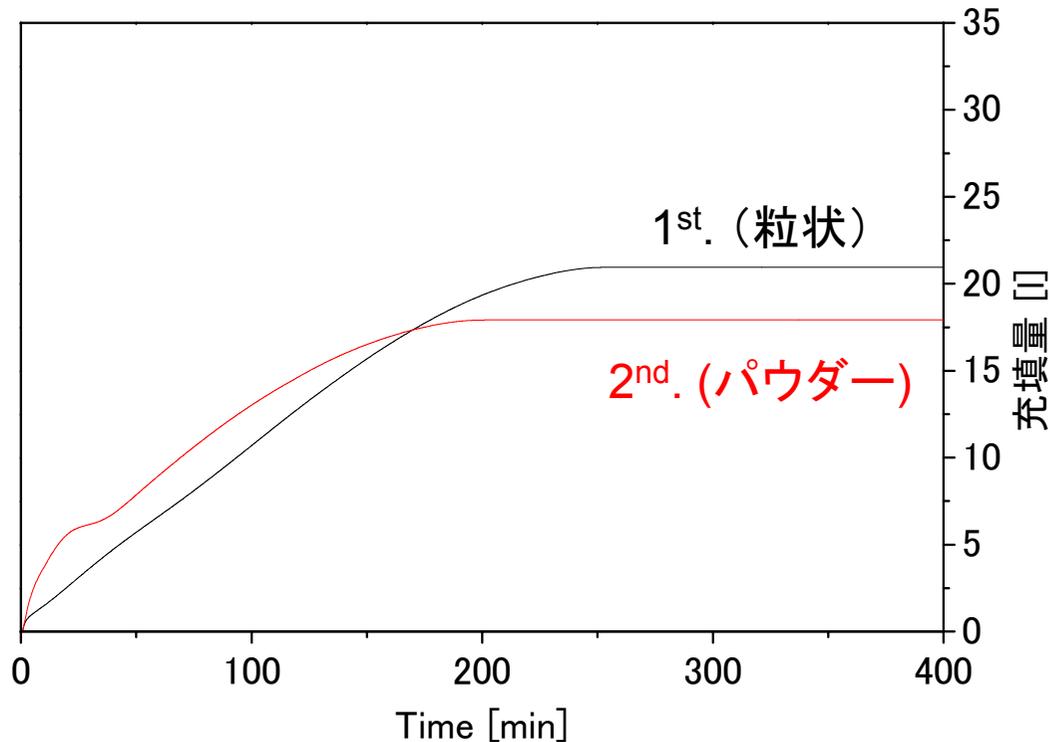
パウダー、粒状のCaCl₂ともに、充填⇒放出後は
パウダーの状態となっている。

粒状CaCl₂のNH₃吸蔵時の様子



粒状CaCl₂の繰り返し充填

粒状のCaCl₂で充填と放出を繰り返した場合



1回目の充填(粒状)

- ・NH₃充填量
15.9g (21.0ℓ)
- ・充填率 68.3%

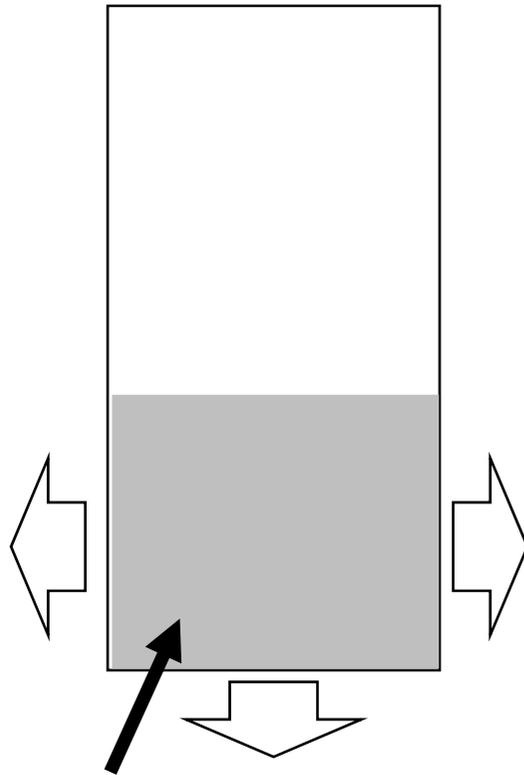
2回目の充填(パウダー)

- ・NH₃充填量
13.6g (17.9ℓ)
- ・充填率 58.4%

2回目はパウダー状になっている為、充填量が減少

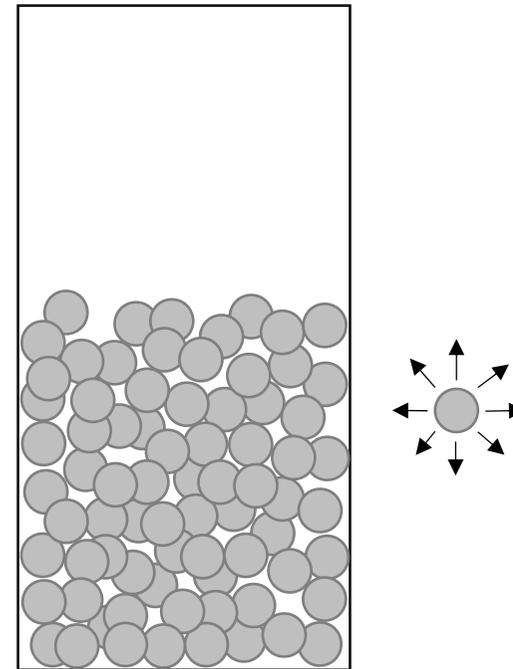
充填時のCaCl₂の状態

パウダー



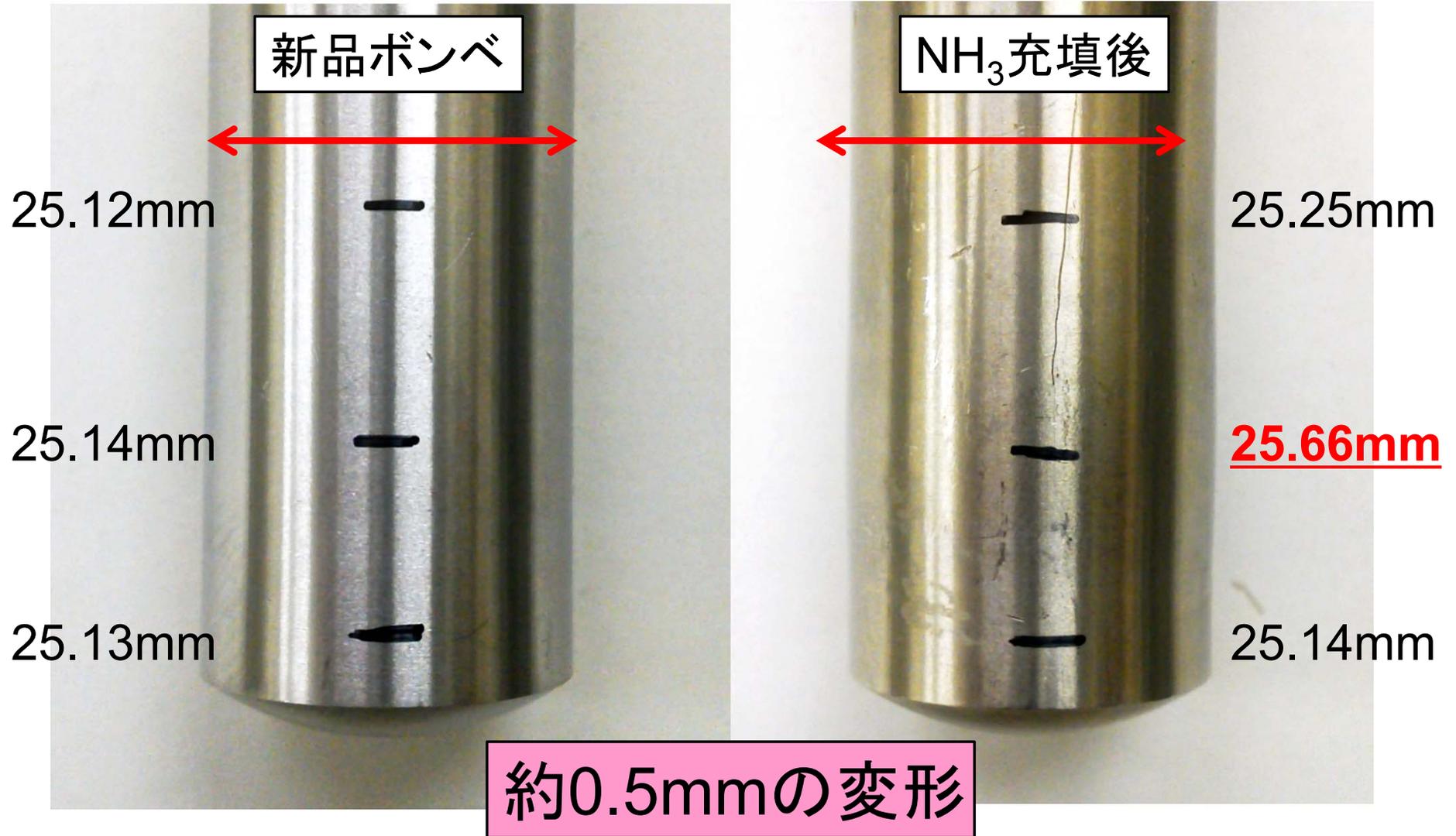
隙間がなく膨張できる
スペースがない

粒状



スペースがあり膨張できる

NH₃充填後のボンベ状態



グラファイト混合率とNH₃充填量

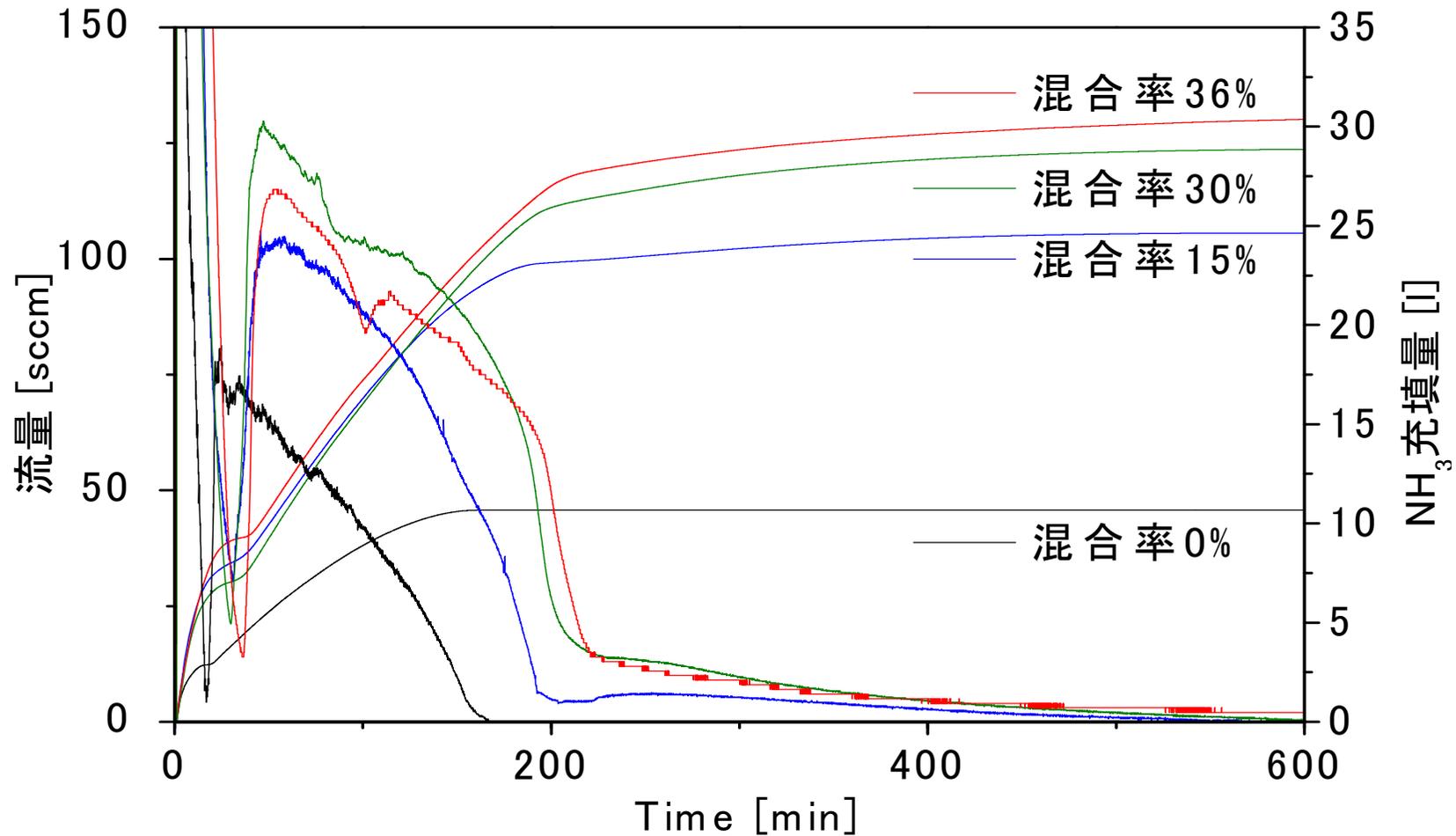
CaCl₂が膨張できるように、緩衝材の目的でCaCl₂にグラファイトを混合し、その混合率とNH₃の充填量を評価

試料

CaCl ₂ (パウダー)	ALDRICH	C4901	≥96.0%	} 乳鉢で混合し、 ポンベへセット
グラファイト(パウダー)	ALDRICH	282863	≤20μm	

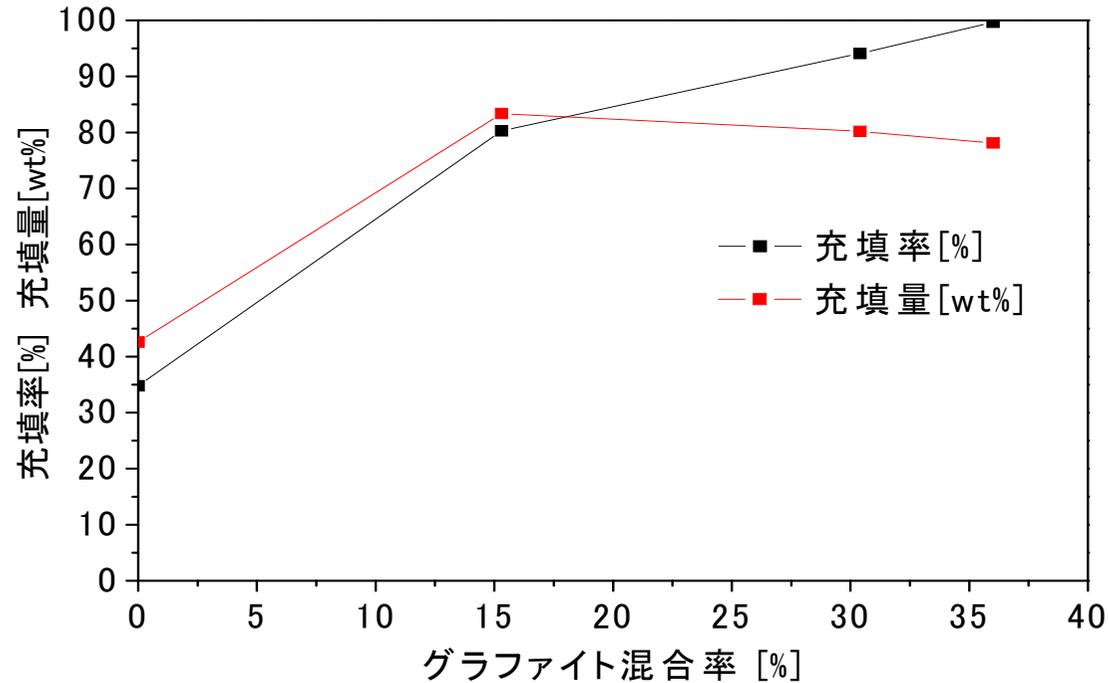
CaCl₂の量は19gで固定し、混合するグラファイト量を増やしアンモニアの充填量について評価

NH₃充填プロファイル



グラファイトの混合率により, アンモニア充填率が改善

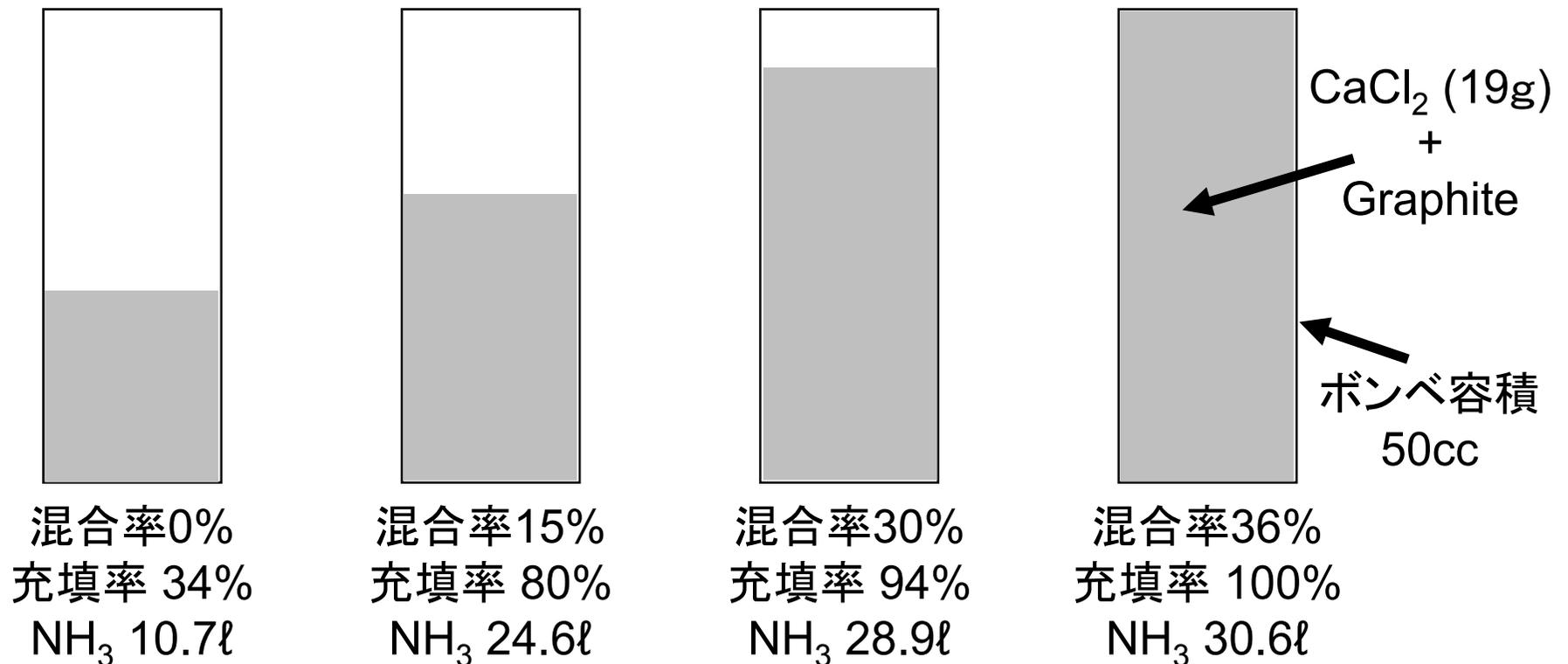
NH₃充填率とグラファイト混合率



グラファイト混合率 [%]	CaCl ₂ 量 [g]	グラファイト混合量 [g]	NH ₃ 充填量 [g]	充填量 [ℓ]	充填率 [%]	充填量 [wt%]
0.0%	19.0	0	8.1	10.7	34.8%	42.6%
15.3%		3.42	18.7	24.6	80.3%	83.4%
30.4%		8.31	21.9	28.9	94.1%	80.2%
36.0%		10.7	23.2	30.6	99.7%	78.1%

NH₃充填率とグラファイト混合率

NH₃充填前のボンベ内の試料(CaCl₂, Graphite)の状態



隙間の体積ではなく、グラファイトの混合率によって
NH₃の充填率が改善される

まとめ

研究の目的

液体アンモニアより安全・簡便にアンモニアを吸蔵放出するシステムの確立

取り扱った材料

塩化カルシウム

液体アンモニア以上に、高密度にアンモニアを吸蔵し、
液体アンモニアより低い蒸気圧で制御可能

克服すべき問題点 アンモニア吸蔵放出時の体積変化による結晶化によって生じる
アンモニア吸蔵放出速度の低下とアンモニア充填率の低下

解決方法

1. 速度低下と充填率低下の原因究明
 2. 最適な緩衝材（グラファイト）の添加量の探索
-

安全・安心・簡便なアンモニア吸蔵放出タンクシステムを確立

お問い合わせ先

広島大学

先進機能物質研究センター

准教授 市川 貴之

TEL 082-424-4315

FAX 082-424-5744

e-mail tichi@hiroshima-u.ac.jp

URL <http://home.hiroshima-u.ac.jp/hydrogen/>