

持続可能な燃料としてのアンモニア

雑 賀 高^{*1}

Ammonia as a Sustainable Fuel

Takashi SAIKA^{*1}

Abstract

The idea of using ammonia as a hydrogen carrier or alternative fuel has been discussed for over 80 years, but has received less attention than reforming hydrocarbon fuels due to toxicity and odor. Despite these drawbacks, ammonia is an attractive hydrogen source because of the large amount of hydrogen that can be extracted per unit mass. Ammonia has the potential to become an energy source for vehicles (internal combustion engines and fuel cells) as well as for stationary use if safety management and the design of small storage containers are performed. Hydrogen production from ammonia shows the same energy density and energy cost as methanol, and has the advantage of no CO₂ emission during hydrogen production. In this paper, the author will discuss the technology for using ammonia as a sustainable fuel.

Keywords: Ammonia, Hydrogen, Sustainable energy, Exergy

1. はじめに

水素キャリアあるいは代替燃料としてのアンモニアのアイデアは 80 年以上も議論されてきたが、毒性と悪臭のために炭化水素系燃料の改質に比べて注目されてこなかった。これらの欠点にもかかわらず、取り出せる単位質量あたりの水素量が大きく、アンモニアは魅力的な水素供給源である。

2017 年 7 月には科学技術振興機構 (JST) が「グリーンアンモニアコンソーシアム」¹⁾を設立し、CO₂ フリー燃料としてのアンモニアの供給から利用までのアンモニア・バリューチェーン形成に向けて、研究開発ならびに社会実装に向けた取り組みを検討し始めた。地球温暖化防止への関心が高まるにつれ、現実的な解決方法として、CO₂ フリーの水素キャリア燃料としての可能性が見えてきた。本稿ではアンモニアの燃料としての可能性と今後の展望についてこれまでの研究成果をまとめた。

2. カーボンフリーのアンモニアの製造と輸送

水素は単位質量あたりのエネルギー密度が高い上に、

炭素原子を含んでいないので、温室効果ガスを排出しないというメリットがある。しかし、単位体積当たりのエネルギー密度が低いので、気体の場合は少なくとも 35 MPa 程度に高圧縮するか、あるいは液化する必要がある。液化するためには -253°C まで冷却する必要がある。エネルギーコストがかかる。

2.1. カーボンフリー・アンモニアの製造

図 1 はグリーンアンモニアコンソーシアムによるカーボンフリー・アンモニアの導入概念図である²⁾。再生可能エネルギーから製造されたアンモニア（グリーンアンモニア）は、天然ガスや石炭を原料としたアンモニア（グレーアンモニア）より現時点では価格が高い。炭化水素からのアンモニア製造では CO₂ が排出される。ライフサイクル全体での脱炭素化を図るためには、天然ガスや石炭を原料として開発・製造段階で排出される CO₂ をカーボンリサイクルや CCS (Carbon dioxide Capture and Storage: 二酸化炭素分離回収・貯留) や原油を効率的に回収するための手法である EOR (Enhanced Oil Recovery: 原油増進回収技術) によって回収して、アンモニア（ブルーアンモニア）とすることが必要である。

2.2 アンモニアの特性

アンモニアは刺激臭を持った無色の気体で、表 1 に示すように水に溶解しやすい。

^{*1} 工学院大学教育支援機構特任教授

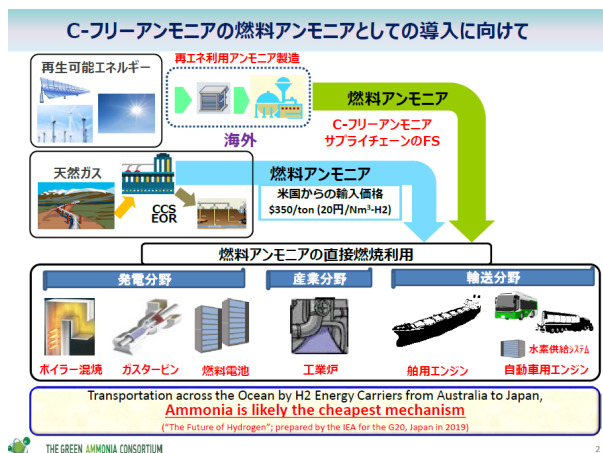


図1 カーボン・フリーの燃料アンモニアの導入

表1 アンモニアの物性値

分子式	NH ₃
気体密度	0.688 kg/m ³ (20°C)
液体密度	0.680 kg/L (20°C)
液化圧力	846 kPa (20°C)
エネルギー密度	18.49 kJ/kg (20°C)
溶解度	90 g (100 mL of water at 0°C)

アンモニアは全世界で約1億8千万トンが生産されており、その約8割が肥料用である。無水ガスや水溶液として土壌へ供給されるほか、硝酸塩、硫酸塩、ニリン酸塩などの原料にもなっている。また、工業用にはプラスチック、火薬類、硝酸、尿素、ヒドラジン、殺虫剤、洗剤などの原料でもある。

水素含有率はメタノールが12.6 wt%であるのに対して17.8 wt%と高く、20°C、0.846 MPaで液化するので、輸送・貯蔵が容易であり、LPGと同等の技術を用いることができる。また、加熱のみで水素が得られるので分解が容易であり、非炭化水素系であるため分解時にCO₂が排出しないなどのメリットがある。

一方、アンモニアは有毒ガスであり、人体に対しての許容値は25 ppmである（米国政府衛生学会議(ACGIH)）。分解した水素を高分子電解質膜型燃料電池(PEMFC)の燃料として使用することができるが、PEFC内にアンモニア濃度が13ppm以上流れ込むと、1時間後に出力低下を引き起こすことがわかっている³⁾。

3. 液体アンモニアの形で再生可能エネルギーを輸送するための可能な経路

図2は再生可能エネルギーを液体アンモニアの形で定置用および自動車用のエネルギー媒体として利用するた

めの可能な経路を示している。アンモニアをPEMFCで使用するためには、触媒で水素と窒素に分解しなければならない。生成される水素は99.99%を超える純度でなければならない。一方、固体酸化型燃料電池(SOFC)は動作温度が高いため、装置内で改質反応を行うことができ、アンモニアを直接供給することができる⁴⁾。また、液体アンモニアを内燃機関（ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなど）に供給する際には、軽油やガソリンなどを添加し、着火温度や燃焼速度の改善を図る必要がある。

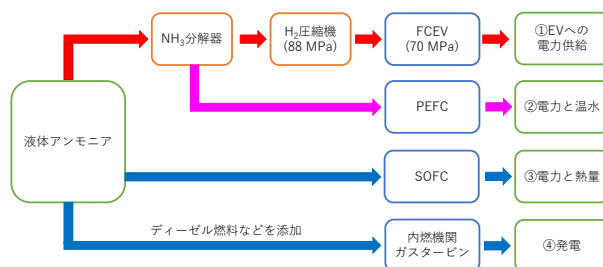


図2 液体アンモニアの定置用および自動車用の可能な経路

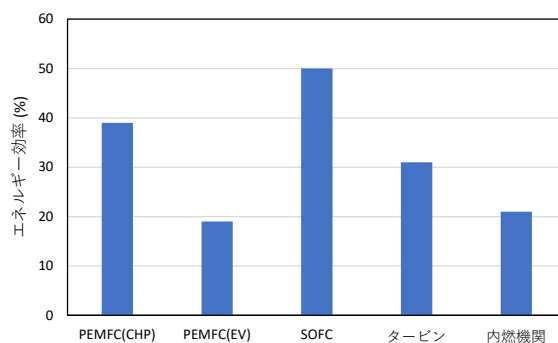


図3 アンモニアのさまざまな最終用途の効率の比較

図3は図2に示した各装置の最良の場合のエネルギー効率を示している⁵⁾。PEMFCとSOFCでは発電と合わせて熱も使用する場合の正味熱電併給効率(CHP: net combined heat and power efficiency)を示している。

3.1 燃料電池車両で使用する高純度の水素生成

図2①の燃料電池車両(FCEV)では、生成される水素はPEMFCで使用するために99.99%を超える純度でなければならない。アンモニアが最終用途サイトに輸送された後、500°Cの触媒上で分解され、続いて金属膜反応器を介して水素分離が行われる。アンモニア分解器で考慮されるエネルギー損失には、触媒床での水素への分解、膜反応器を介した水素の回収、残留物から回収されるエネルギー（分解されていないアンモニアと透過されていない水素）、および分解器温度(500°C)から燃料電池温度(70°C)まで冷却中に回収される熱エネルギーな

どが考えられる。

アンモニア分解に必要な正味エネルギーは、膜反応器で分解されたアンモニアから 85% の水素が回収されるとすると、アンモニア分解装置全体の効率 76% に相当と推定される。FCEV でグリーンアンモニアから得られる正味の電力は、この値にアンモニア分解装置、水素圧縮機、および EV の効率を乗じることで推定できる。図 3 に示すように、この値は 19% と推定される。

3.2 燃料電池を介した定置用途のアンモニア利用

(1) 低温型燃料電池を介した定置用途

図 2 ②に示す低温型燃料電池では、分解器からの残留物は分解器の熱需要を満たすために利用され、燃料電池からの全熱出力は住宅用などに使用される。水素は圧縮を必要とせず、アンモニア分解器から直接利用されることに注意する。図 3 に示すように、この経路の正味熱電併給効率 (CHP) は 39% である。

(2) 高温型燃料電池を介した定置用途

動作温度が 700~1000°C の固体酸化物型燃料電池 (SOFC) などの高温型燃料電池では、アンモニア分解が燃料電池スタック内に熱的に統合される可能性がある。図 2 ③に示すように、アンモニア分解装置や膜ガス分離反応器は必要なく、アンモニア分解は SOFC 内で起こると考えられる⁴⁾。これにより、別個のアンモニア分解装置と水素分離装置に関連する損失を削減できる可能性がある。この場合、SOFC スタックによって熱が供給され、アンモニアが蒸発し、アンモニアが燃料電池の温度まで加熱・分解され、熱効率が低下する代わりに発電効率が向上すると考えられる。したがって、アンモニアのエネルギー含有量は、アンモニア中の水素含有量と同等であると想定される。

SOFC での利用率を考慮すると、このルートの正味の CHP 効率は 50% である (図 3)。大規模なプラントでは、蒸気ボトムリングサイクルを使用して、電気エネルギー出力をさらに高めることができる。

3.3 タービンおよび内燃機関でのアンモニア燃焼

図 2 ④に示すように、アンモニアの燃焼は内燃機関またはガスタービンで行われる。しかし、着火温度が高く火炎速度が遅いため、解決すべき技術的課題がいくつか残っている。アンモニアは、燃焼プロセスを開始するために、内燃機関で他の燃料 (ディーゼル燃料、ケロシン、メタノールなど) と組み合わせて使用されることがよくある。燃料としてアンモニアを使用する場合、内燃機関の排気中の NO_x 排出量は、アンモニアとディーゼル燃料の比率に応じて変化する。ディーゼル燃料の割合が増加 (アンモニアの割合は減少) するにつれて NO_x 排出量

は減少するが、燃料混合物の主成分としてアンモニアを使用する目的が弱くなってしまう。

排気中のアンモニアも排気触媒の被毒につながる可能性がある。内燃機関でのアンモニア燃焼の効率は 35~40% に達する可能性があるが、コンバインドサイクル・アンモニアガスタービンでは、はるかに高い効率 (55~60%) を達成できる。内燃機関の場合、効率は 21% になる可能性があるが、コンバインドサイクルガスタービンでのアンモニアの燃焼の場合、効率は使用される水素生成システムに応じて、入力再生可能エネルギーの 31% (電力) に達する可能性がある。(図 3)。

4. 燃料としてのアンモニアの導入

4.1 燃料として必要な特性

アンモニアは表 2 に示すように他の燃料と比べて、着火エネルギーが大きく、層流燃焼速度が極めて小さい⁶⁾。したがって、内燃機関などに適用する際には燃焼特性を改善する必要がある。

たとえば、アンモニアの一部を分解し、生成した水素を混入する方法が考えられる。図 4 はアンモニアに水素を混合した場合の層流燃焼速度 S_L (cm/s) を示している⁷⁾。横軸は燃料に占める水素の体積割合である。水素割合が 0.5 前後で炭化水素系燃料と同等の燃焼速度が得られる。

表 2 燃料の燃焼特性の比較

燃料種	最小着火エネルギー (mJ)	層流燃焼速度 (cm/s)	高位発熱量	
			(MJ/m ³)	(MJ/kg)
NH ₃	8.0	8	17.0	22.5
H ₂	0.02	346	12.8	141.8
CH ₄	0.29	43	39.8	55.5
C ₃ H ₈	0.26	47	99.1	50.4

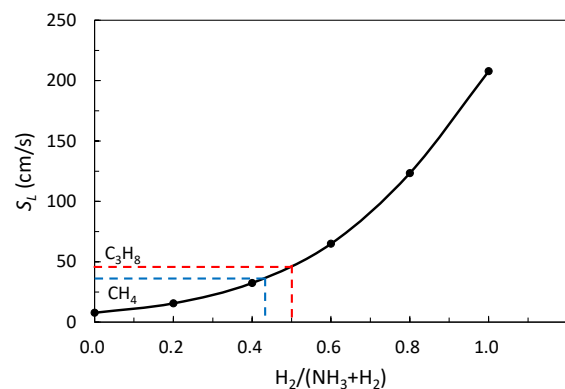


図 4 アンモニア・水素混合燃料の層流燃焼速度 ($\phi = 1$)

4.2 燃料としてのアンモニアの特徴

アンモニアと他の燃料の比較を表3に示す。アンモニアの発熱量 (HHV) は 22.5 MJ/kg であり、メタノールやエタノールに近い値であるので、内燃機関や燃料電池用の代替燃料としての可能性を持っている。標準状態 (25°C , 101.3 kPa) における密度は 0.7016 kg/m^3 であるが、 25°C のもとで 1 MPa まで加圧すれば、 603 kg/m^3 となり、あるいは 101.3 kPa のもとで冷却すれば、 680 kg/m^3 となる。この時、アンモニアは純水素より非常に高いエネルギー密度を得ることができる。

表3 アンモニアと他の燃料との比較

燃料	充填圧力 (MPa)	密度 (kg/m^3)	高位発熱量 (MJ/kg)	高位発熱量 (GJ/m^3)
ガソリン	0.1	736	46.7	34.4
CNG	25.0	188	42.5	10.4
LPG	1.4	388	48.9	19.0
メタノール	0.1	786	14.3	11.2
圧縮水素	70.0	57	142.0	8.1
アンモニア	1.0	603	22.5	13.6

発熱量ベースで、体積あたりのエネルギー密度は、 70 MPa の圧縮水素が 8.1 GJ/m^3 であるのに対して、 1 MPa の圧縮アンモニアが 13.6 GJ/m^3 、低温貯蔵のアンモニアが 14.4 GJ/m^3 と高い。圧縮水素が同じエネルギー密度になるためには、 136 MPa の圧力が要求される。液体燃料の水素含有率を考えると、水素キャリアとしてのアンモニアは他の燃料と同等の可能性がある。

燃料としてのアンモニアの特徴をまとめると、以下に示すように多くの有利な特徴を持っている。

- 水素含有率が高く、炭素を含有しない。
- 貯蔵が容易である。
- 水素を取り出しやすい。
- 一酸化炭素を排出しないので、低温作動の燃料電池の触媒を被毒しない。(微量のアンモニアが残留している場合、燃料電池を被毒する。)
- 化学肥料の原料として用いられているので、アンモニアを取り扱う経験が豊富にある。
- 安全性と医学的な取扱い方法が文書化されている。
- 生産、貯蔵、輸送の方法が確立している。
- アンモニアからの水素製造のコストは、水素を液化する場合より小さい。
- アンモニアの物性値はプロパンに近いので、LPGと同様に取扱うことができる。

アンモニアは 20°C , 0.86 MPa で液化するので、貯蔵・輸送が簡単である。液化圧力は LPG とほぼ同等である。また、アンモニアは水への溶解性が高く、 20°C の水に 33.1 wt\% の無水アンモニアを吸収することができる。アンモニアはガソリンより 4.4 倍高い蒸発潜熱を持っているので、冷凍機の冷媒としても用いられている。

アンモニアは銅、亜鉛、およびそれらの合金を腐食することが知られている。しかし、鉄、鋼、アルミニウムは、アンモニアによって腐食されない。ゴムとプラスチックは、影響を受ける可能性があるので、通常アンモニアの取扱いでは避けられている。

4.3 アンモニア燃焼の利用技術

液体無水アンモニアの最初の利用は、1943 年にベルギーで路線バスのディーゼル燃料として行われた。当時は戦時中であつたので、1942 年 10 月にディーゼル燃料が供給できなくなることがバスの運営当局に知らされた。当局の技術者はディーゼル燃料の代替燃料について検討し、LPG を入手しようとしたが、発熱量の低い圧縮石炭ガスまたは発生炉ガスしか選択肢がなかった。

とうとう 11 月にはディーゼル燃料の供給が停止され、バスの運行ができなくなった。そこで、石炭ガスにアンモニアを混焼させるシステムを開発し、バスに搭載した。1943 年 4 月に運行を開始して以来、3 路線を運行する 8 台のバスが数万マイルをカバーし、予定どおりに出発および到着し、ベルギーの一般市民にとって重要な公共サービスを復活させることができた。図5に示すようにバスの前部にアンモニアタンクを、上部には石炭ガスボンベを搭載している⁸⁾。



図5 アンモニア・石炭ガス燃料バス（ベルギー）1943 年 4 月

このシステムはガザモ (Gazamo) プロセスとして知られている⁸⁾。図6は、移動式内燃機関に適用されるガザモの原理を示している。水素を約 50% 含む石炭ガス

は、空気とアンモニアの混合気の着火を促進するために使用される。ベルギー政府の規制に従って、20 MPa の動作圧力用に製造された金属製のボンベに貯蔵される。

LPG を使用する車両とアンモニアを燃料とする車両に必要な気化熱には大きな違いがある。同じ量の熱エネルギーをエンジンに供給する場合、LPG と比較して蒸発潜熱が大きいので、約 4.8 倍の熱量をアンモニアの気化器に供給しなければならない。

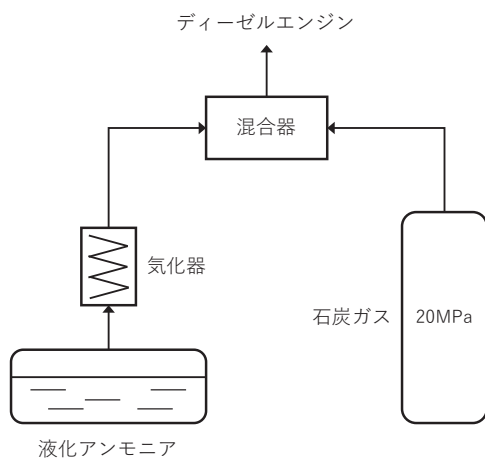


図6 ガザモ（Gazamo）プロセス

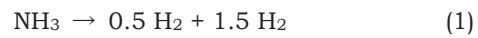
4.4 アンモニア・水素混焼エンジンシステム

水素は燃焼速度の値が大きく、最小点火エネルギーの値が小さいので、自動車用燃料とした場合、吸気系への逆火が起りやすい。また、自発点火にいたる誘導時間が短いので、燃焼室内でのエンドガスの自発火によるノッキングが発生しやすい。これに対して、アンモニアは最小点火エネルギーが大きく、層流燃焼速度が極めて小さい。これらの燃焼特性の相違に着目して、図7に示すように、アンモニアの一部を熱分解して得られる水素とアンモニアとの混合燃料をエンジンに供給する方法がある⁹⁾。

アンモニアからの水素生成は吸熱反応であるので、分解アンモニアの発熱量は 21.5 MJ/kg となり、14.4%の発熱量が増加する。エンジン用燃料として考えた場合、分解反応に必要な熱量としてエンジンの排気熱を供給すれば、廃熱を回収する効果も期待でき、燃料経済性の観点からも自然である。

アンモニアとガソリンなどの炭化水素系燃料との燃焼特性を比べて特筆すべきことは、アンモニアの最速層流燃焼速度が 1.5 cm/s と遅いことと最小点火エネルギーが 8.0 mJ と大きいことである。ここに火花点火機関の燃料としてアンモニアを用いるときの問題点がある。こ

れを解決するため、式 (1) の分解反応を行い、アンモニアから得られた水素を利用して、点火特性の改善と必要な燃焼速度の確保を実現しようとするわけである。



4.5 アンモニア分解・燃料電池車両システム

燃料電池自動車にアンモニア分解システムを搭載することも考えられる。車載用部品を含めたシステムの全体図を図7に示す¹⁰⁾。まず家庭用電源などの外部電源によりアンモニア分解器の温度を 800°C に設定する。温度を保つだけならば多くの電力を必要としないので、昇温後は外部電源を外し、バッテリーの電力をインバータで昇圧し分解器の温度を保つことにする。アンモニアから得た水素で燃料電池を稼動し、その電力をバッテリーに充電する。バッテリーはモーターを動かすものと充電するものの2組を搭載する。一方は燃料電池からバッテリーに充電し、もう一方は走行中にモーターを動かすバッテリーで、適宜切り替える。その繰り返しを行うことで、長時間の走行が可能となる。また、燃料電池で発電した電力を直接モーターに送ると、アクセルの負荷加減によって水素量を変化させなければならず、アクセルの応答遅れが発生してしまう。しかし、バッテリーに充電してからモーターを作動させることにより、この水素燃料電池自動車の短所を補うことができる。

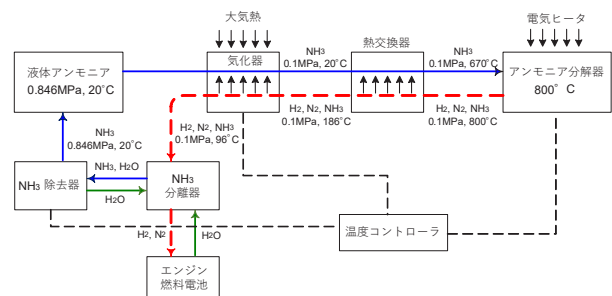


図7 車載用アンモニア分解水素生成システム

5. エクセルギー解析を用いた燃料の検討

アンモニアの燃料としての特性をエネルギー効率の面から検討してきたが、ここではエクセルギー解析を用いて、他の燃料との比較検討を行う。

5.1 燃料のエクセルギー

質量あたりの燃料エネルギーは、燃料の発熱量 (HHV) から与えられる。燃料の体積エネルギーは、HHV に密度を掛けることによって求められる。一方、燃料の体積エクセルギーは、発熱量だけでなく、タンク圧力と環境との間の圧力差による仕事を実行する燃料能力も考慮する

必要があるので、エクセルギーを用いて検討する。

表3に示す HHV からエクセルギー e (GJ/m³) を推定する。エクセルギーには物理的エクセルギー e_{ph} および化学的エクセルギー e_{ch} の両方が含まれている。

$$e = e_{ph} + e_{ch} \quad (2)$$

ここで、物理エクセルギーは、環境に関して熱力学的平衡に達するために燃料が実行できる最大の理想的な仕事を表し、式 (3) で与えられる。

$$e_{ph} = h - h_0 + T_0 (s - s_0) \quad (3)$$

h は比エンタルピー、 T は絶対温度、 s は比エントロピー、添字 0 は環境状態を表す。化学的エクセルギーは、式 (4) のように、環境に関して化学的平衡に到達するために燃料が実行できる最大の仕事を表す。

$$e_{ch} = \mu_0 - \mu_{00} \quad (4)$$

μ_0 は、環境に対して化学的非平衡にあるが、それと熱力学的に平衡にある（すなわち、環境と同じ圧力 P_0 と温度 T_0 を持つ）燃料の化学ポテンシャルを表し、 μ_{00} は環境と化学平衡に達した後の燃料の化学ポテンシャルである。

燃料エクセルギーの比較を図8に示す。自動車のように燃料タンク（ボンベ）そのものを移動しなければならない場合には、タンクの体積が小さい方がよい。その点ではガソリンの単位体積当たりのエクセルギーが最も高く、CO₂を排出しなければ、自動車用燃料として最適であることがわかる。やはり、気体燃料より液体燃料の方が移動体には有利であり、水素と CNG は気体であり、アンモニアは液体燃料であるので、エクセルギーが LPG と同程度に高くなっている。

5.2 アンモニア燃料電池のエクセルギー解析

アンモニア燃料電池のエクセルギー解析の計算結果の一例を図9に示す¹¹⁾。アンモニアは水素に分解され、燃料電池に供給することができ、熱はバーナのみから分解器に供給されるとしている。ここで、縦軸のエクセルギー率は当初のアンモニアのエクセルギーを 100% としている。分解器でバーナからエクセルギーを得て、水素に分解し、燃料電池で発電し、電力となって自動車のモーターに供給される。最終的にモーターでのエクセルギー率は 80% 程度となる。

エクセルギー率が全エネルギーに対するエクセルギーの割合であるのに対して、エクセルギー効率は理論エクセルギーに対する実際のエクセルギーの割合を表しており、この値が高い方がエネルギーを有効に活用できていることになる。

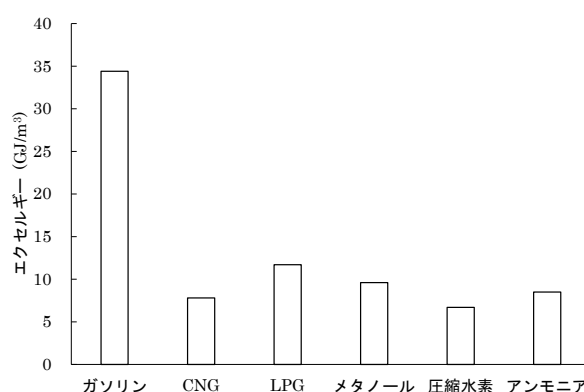


図8 燃料エクセルギーの比較

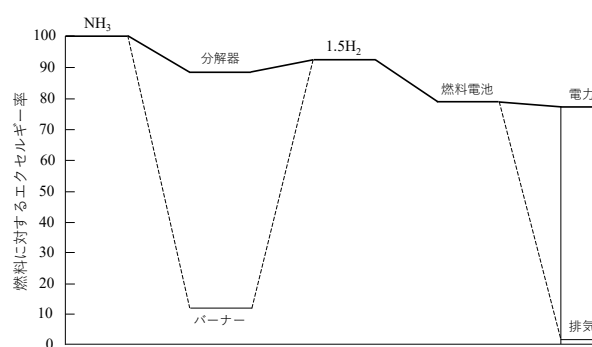


図9 アンモニアFCシステムのエクセルギーフロー

この例の場合の燃料電池のエクセルギー効率は 0.966 と計算され、エクセルギー損失は 2.35 kJ であった。計算にモーター効率と回路効率を考慮しても、エクセルギー効率は 0.783、エクセルギー損失は 45.7 kJ であった。燃料電池のエクセルギー効率はギブスエネルギーから求められるので、燃料電池のエクセルギー効率は内燃機関のエクセルギー効率よりも高かった。燃料電池の過電圧の抵抗は、実際には燃料電池の高負荷領域における出力を急速に低下させることがわかった。

6. まとめ

エネルギーがカーボンフリーシステムに対応するために、アンモニアが新しい役割を担うことが期待される。アンモニアは、安全管理と小型貯蔵容器の設計を行えば、定置用のみならず、車両用（内燃機関および燃料電池）のエネルギー源となる可能性がある。また、アンモニアからの水素生成はメタノールと同等のエネルギー密度とエネルギーコストを示しており、水素生成時には CO₂ を排出しないというメリットがあるが、アンモニアの製造方法が現在のグレーアンモニアから、ブルーアンモニア、さらにグリーンアンモニアへと進展していき、コスト面でも競争できるようになる必要がある。

参考文献

- 1) <https://www.jst.go.jp/osirase/20170725/index.html>
- 2) https://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/nenryo_anmonia/pdf/001_05_00.pdf
- 3) Uribe et al., “Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance”, Journal of the Electrochemical Society, vol.149, no.3, pp. 293-296, 2002.
- 4) Zhijian Wan et al., “Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells”, Energy Conversion and Management vol.228, no.113729, pp 1-18, 2021.
- 5) S. Giddey et al., “Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media”, ACS Sustainable Chemistry Engineering, no.5, pp.10231-10239, 2017.
- 6) 神原信志, “燃料および水素キャリアとしてのアンモニア利用技術”, 自動車技術, 76 巻 12 号, pp. 28-33, Dec. 2022.
- 7) Ichikawa A. et al., “Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/hydrogen/air premixed flames at elevated pressures”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.40, Issue 30, pp. 9570-9578, August 2015.
- 8) Kroch E., Ammonia - a fuel for motor buses, Journal of Institute of Petroleum, no.31, pp.214-223, 1945.
- 9) 雑賀 高, “アンモニア燃料クリーンエンジンシステムの研究”, 日本エネルギー学会誌, 79 巻 6 号, pp.530-538, 2000.
- 10) Takashi Saika et al., “Study of Hydrogen Supply System with Ammonia Fuel”, JSME International Journal, Series B, vol.49, no.1, pp.78-83, June 2006.
- 11) 雑賀 高, “自動車のエクセルギー解析—エネルギーの有効活用をはかる—”, コロナ社, 2018.

