

常圧低温アンモニア合成法の開発

(岐阜大) ○(学)馬淵天悠美・(正)神原信志*

1. 緒言

再生可能エネルギー（太陽光・風力発電など）の普及をさらに加速するには、発電した電力を高いエネルギー密度をもつ化学物質（例えばアンモニア）に変換して貯蔵・輸送し、エネルギー消費地で電力に変換して利用するエネルギーキャリアシステムの構築が有効である。

本研究では、窒素酸化物由来の硝酸をアンモニア合成の原料とする斬新なアイデアのもと、硝酸イオンを低温常圧で還元してアンモニアを合成する反応法を探索することを目的としている。本報告では、 HNO_3 を強力な還元剤である $\text{Ti}(\text{OH})_3$ と反応させて、 NH_4^+ に還元する反応を考案し、その検証を行なった。

2. 実験方法

実験装置 (Fig.1) は、光反応器、紫外線発生装置 (低圧水銀ランプまたはエキシマランプ)、冷却器、アンモニア捕集液からなる。 HNO_3 および還元剤 (TiCl_3)、水酸化反応のための NaOH 水溶液 ($\text{pH} = 4$) を光反応器に仕込み反応させる。Table 1に反応溶液の組成詳細を示す。

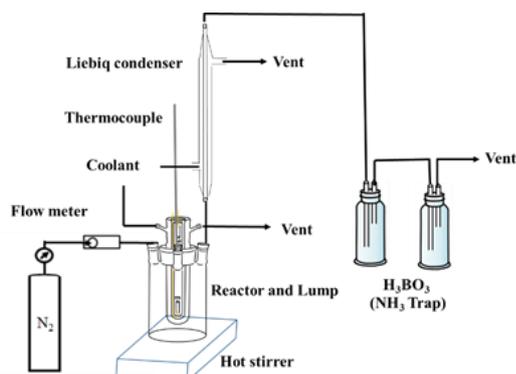


Fig.1 Experimental setup for HNO_3 reduction

Table 1 Reaction conditions

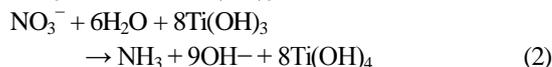
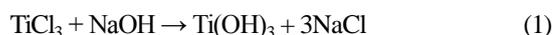
HNO_3 Concentration	[ppm]	926
Distilled water	[mL]	55.759
HNO_3 amount	[μL]	111.8
NaOH amount	[mL]	36.765
TiCl_3 amount	[mL]	7.365
Reaction temperature	[$^\circ\text{C}$]	100
Agitating speed	[rpm]	600
Heating time	[h]	0.5, 1.0, 1.5, 3.0
Reaction volume	[ml]	100
Carrier gas	[-]	N_2

UV 照射実験では、 N_2 雰囲気下で、 HNO_3 水溶液と TiCl_3 溶液および NaOH 水溶液を混ぜてから UV を照射した。加熱実験では、 N_2 雰囲気下で 100°C の HNO_3 お

よび NaOH 水溶液に TiCl_3 を加えた。加熱および UV 照射実験は、 N_2 雰囲気下で、 100°C の HNO_3 および NaOH 水溶液に TiCl_3 を加えてから UV 照射した。また、比較として加熱も UV 照射も行わない Blank 実験を行った。

生成した NH_3 は TiCl_3 を投入後0.5 h 刻みに測定を行い3.0 h まで測定を行った、反応液を濾過した後、反応液中の NH_4^+ 濃度をイオンクロマトグラフィーで測定した。

この反応系では、硝酸の還元剤となる水酸化チタンを反応器内で合成する反応 (1) と、硝酸イオンを水酸化チタンで還元し、アンモニアを生成する反応 (2) が起こる。また、生成した水酸化チタンは紫外線の照射により、光触媒として作用し、硝酸還元反応率を高める。



3. 実験結果

反応時間0.5 h における、各種反応条件の NH_4^+ 収率の結果を Fig. 2に示す。308 nm の UV 照射において最も高い NH_4^+ 収率49%を得た。続いて、加熱 (47%)、加熱および254 nm の UV 照射 (43%)、254 nm の UV 照射 (36%) の順で NH_4^+ 収率が低下することがわかる。Blank 実験の結果は29%であった。また、各実験に反応時間の影響は見られなかった。308 nm ランプは254 nm ランプよりも光子エネルギーが高いため、 TiCl_3 が光をより多く吸収し、効率的に電子を放出したため、 NH_4^+ 収率が高かったと考えられる。

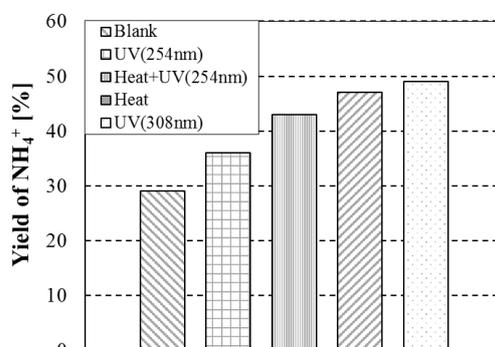


Fig.2 NH_4^+ yield for various conditions

5. 結言

各種反応条件において硝酸を還元し NH_4^+ を得ることができた。攪拌のみでは NH_4^+ 収率は最低の29%であったが、攪拌および308 nm UV 照射において、その収率は最大49%まで増加した。

*kamura@gifu-u.ac.jp