

1-10 窒素酸化物から得た硝酸のアンモニアへの転換法の探索

(岐阜大学・工学研究科) ○馬淵 天悠美, 早川 幸男, 神原 信志

Ammonia production from nitric acid generated from NOx

○Ayumi MABUCHI, Yukio HAYAKAWA, Shinji KAMBARA (Gifu University)

SUMMARY

The efficient ammonia synthesis at a low temperature and an atmospheric pressure are desired to storage hydrogen generated by excess solar power. Ammonia production from nitric acid (HNO_3) may be an alternative technique for hydrogen storage. Reaction characteristics of reduction of HNO_3 using hydrogen with metal catalysts was investigated in this study. Ammonia production using Ni catalyst and hydrogen gas bubbles was examined at atmospheric pressure at the temperature of $60\text{ }^\circ\text{C}$. A 78.4 % yield was obtained at reaction time of 4 hours. The amount of the Ni catalyst strongly affected the yield of NH_4^+ .

[1] 緒言

石炭火力発電ボイラや焼却炉などにおいては、燃焼によって窒素酸化物(NO_x)が発生する。 NO_x は排出基準が設けられ厳しく規制されている。我々は、これまで光反応による新しい脱硝法—すなわち NO_x を硝酸に転換する研究開発を行ってきた。

一方、水素エネルギー社会の構築においては、再生可能エネルギーから製造した水素を貯留するための技術が切望されている。水素貯留法の1案として、水素キャリアであるアンモニアがあげられる。しかし、水素からアンモニアを製造するプロセスは高温高压下での反応であり、小規模のアンモニア製造には適さない。そこで、マイルドな反応条件の下、 NO_x から得た硝酸を水素で還元することでアンモニアを得る反応に着目した(Fig.1)。

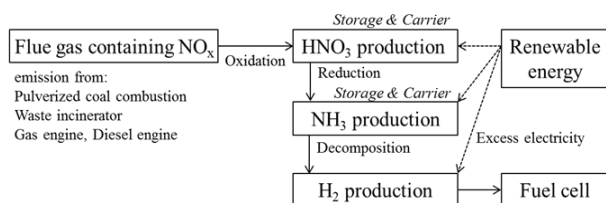


Fig. 1 Proposed energy storage and carrier system

本研究では、低温・常圧の条件下で硝酸を水素とともに触媒下で反応させて、 NH_4^+ を生成する反応について調べた。原料である硝酸に関しては、化学工場から排出される廃硝酸も想定した。こうした廃液

に含まれる硝酸イオンは発がん性が危惧されており、 NH_4^+ として回収することで安全な処理法への確立にも貢献する。

[2] 実験

Fig. 2 に実験装置図を、実験条件を Table 1 に示す。

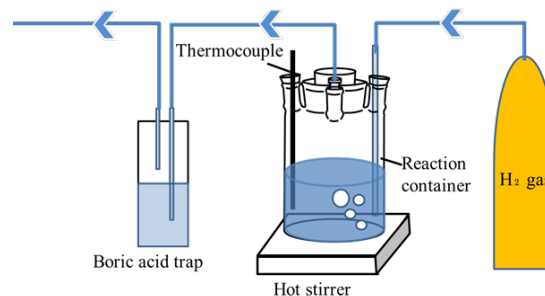


Fig. 2 Experimental apparatus using metal catalysts and hydrogen gas

水中の硝酸または硝酸イオンの還元について、アルミナやPd-Cu/TiO₂を利用した研究¹⁾やゼロ価鉄を還元に用いた研究、CuとFeを同時に用いて還元を行った研究⁵⁾、Feイオンを用いて還元を行った研究⁶⁾、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀、バリウムを触媒として用いた研究結果が報告されている⁷⁾。本研究では、触媒としてNiを使用した。水酸化カリウムは濃度0.1Mの溶液を予め作成しておく。反応器に硝酸159 μL と水酸化カリウム溶液1.7mLを測りとり、蒸留水で反応液が500mL

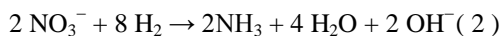
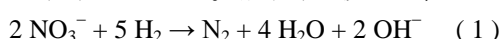
になるよう調整した。反応容器をホットスターラーに設置し触媒として粉末状のNiを1g添加した。水素ガスを0.5L/minで溶液に吹き込み、ホットスターラーで60℃加熱・攪拌を行った。NH₄⁺が気体として溶液から出て行く可能性を考慮し出口にホウ酸トラップを設置した。一定時間ごとに反応溶液中またホウ酸トラップのNH₄⁺濃度をイオンクロマトグラフィーで測定した。

Table 1 Experimental condition for reduction using metal catalysts and hydrogen gas

NO ₃ ⁻ concentration [ppm]	200
HNO ₃ addition [μL]	159
KOH addition [mL]	1.7
Reaction temperature [°C]	60
Reaction time [h]	0.0–5.0
Solution volume [mL]	500
Metal catalyst [g]	1.0
Hydrogen flow rate [L/min]	0.5

[3] 結果と考察

実験結果を Fig. 3 に示す。NH₄⁺の収率は最大で78.4% (4h) であった。溶液中の反応は、



と考えられる。ホウ酸トラップも同様にイオンクロマトグラフィーで測定を行ったが、アンモニアは検出されなかった。従って (2) 式により生成されたNH₃はNH₄⁺として反応溶液内に溶存していると考えた。比較としてNiを添加せず60℃加熱のみを条件にしたものとNiを1g添加し加熱を行わない実験を試みたがNH₄⁺は得られなかった。この結果から反応に触媒と温度が必要であることがわかる

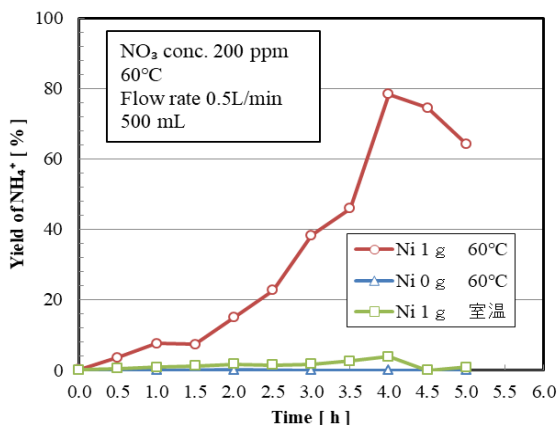


Fig. 3 Ammonia production using Ni catalyst and hydrogen gas at 60 °C.

Fig. 4 に Ni 触媒の量を 1 g から 3g, 5 g, 10 g に変更して行った同様にを行った実験の結果を示す。

NH₄⁺最大収率は 3 g の時 71.9 % (4h) Ni 5g の時 68.3 % (3h), Ni 10 g の時 54.3 % (4h) であった。Ni 触媒量 3 g と 5 g は NH₄⁺収率に大きな違いは現れなかった。一方 5 g, 10 g にすることで最大 NH₄⁺収率は 10 % 程度減少するが NH₄⁺生成反応は早い段階から現れている。従って Ni 触媒量を増やすことで NH₄⁺生成反応を早めることができることがわかる。

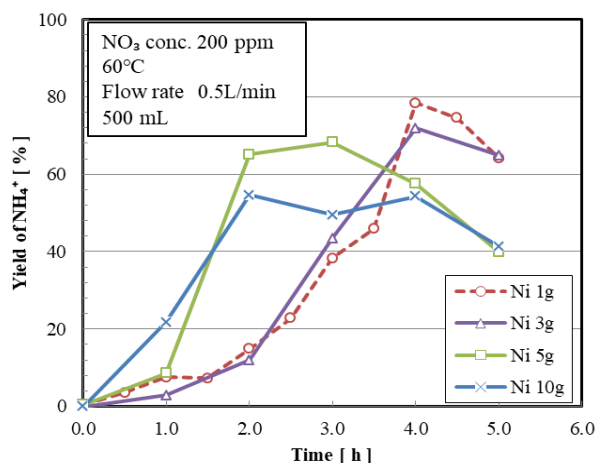


Fig. 4 Effect of the amount of Ni catalyst on the yield

[4] 結言

燃焼プロセスから排出されるNO_xを光反応によって硝酸に転換し、その硝酸を用いてNH₄⁺に還元する方法を提案した。本研究では常圧・低温条件で硝酸からNH₄⁺を生成する方法を調べた。硝酸を水酸化カリウムで中和した溶液を蒸留水で調製した後、触媒としてNiを加え、60℃に加熱しながら水素を吹き込んだ。NH₄⁺の最大収率はNi触媒を1g添加したときは78.4% (4h) であった。またNi触媒量を増やすことでNH₄⁺生成反応を速めることができる。

【引用文献】

- 1) Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water Najah wehbe, Mira jaafar, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann, Sylvain Miachon, Eric Puzenat, Nolven Guihaume Applied Catalysis A: General 368 (2009) 1–8
- 5) The chemical reduction of nitrate in aqueous solution James C. Fanning Coordination Chemistry Reviews 199 (2000) 159–179
- 6) EFFECT OF pH ON THE REDUCTION OF ITRITE IN WATER BY METALLIC IRON HONG-YING HU, NAOHIRO GOTO and KOICHI FUJIE
- 7) Nitrate reduction by green rusts modified with trace metals Jeongyun Choi, Bill Batchelor, Chanhee Won, Jinwook Chung Chemosphere 86 (2012) 860–865