

# 常圧低温アンモニア生成法の開発

神原 信志

Shinji Kambara

■ 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 ■

## 1. はじめに

再生可能エネルギーの普及拡大には、余剰電力や発電電力を貯留するシステムが必要とされる。すなわち、電力を高いエネルギー密度をもつ化学物質に変換して貯蔵し(ケミカルストレージ)、それをエネルギー消費地に輸送し、必要に応じて電力に変換して利用する水素キャリアストレージシステムである。例えば、余剰電力を利用して水電解により水素を得た後、アンモニアに変換し貯留するシステムがあげられる<sup>1)</sup>。この場合、マイルドな反応条件(常圧・低温)でアンモニアを効率よく合成することが求められるため、熔融塩電気化学プロセスによる常圧アンモニア合成法<sup>2)</sup>や、あるいは温和な条件でアンモニア合成が可能な触媒開発<sup>3,4)</sup>といった研究アプローチがなされている。

一方で筆者らは、排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を硝酸に変換し、硝酸をアンモニアに還元して水素キャリアとするエネルギーシステムを最近提案している<sup>5)</sup>。図1にその概要を示す。種々の燃焼プロセスから排出される $\text{NO}_x$ を硝酸に転換する反応器①、硝酸をアンモニアに還元する反応器②、アンモニアから脱水素する反応器③によりシステムは構成される。このシステムでは、硝酸水溶液あるいは液化アンモニアが水素キャリアとなる。

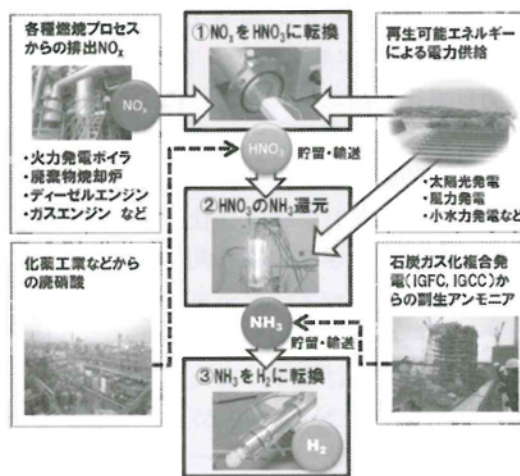


図1  $\text{NO}_x$  を出発物質とするエネルギー貯蔵・輸送・利用システムの概要

反応に必要な電力を再生可能エネルギーから得ることで、電力を硝酸およびアンモニアとしてケミカルストレージすることができる。また、化学工業プロセスなどから排出される廃硝酸を利用したり、石炭ガス化複合発電(IGCC)で副生するアンモニアを利用することもできる。

反応器①については、 $\text{NO}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  を含む排ガスに波長 172 nm の真空紫外光を照射すると、常温常圧下の光気相反応により、 $\text{NO}_x$  が硝酸に転換することを見いだしている<sup>5)</sup>。また、反応器③については、プラズマ膜レンリアクターによって、 $\text{NH}_3$  から高純度

H<sub>2</sub>を得る反応法を開発している<sup>6)</sup>。

硝酸をアンモニアに還元する反応器②については、常圧・低温の2つの反応系を考える。1つは硝酸そのものを還元剤で還元してNH<sub>3</sub>を生成する方法であり、もう1つは水素を還元剤として還元触媒を用いてNH<sub>3</sub>を生成する方法である(ここで使用する水素は、再生可能エネルギーから得る)。本報では、これらのアンモニア生成法についての現況を紹介する。

## 2. アルミニウムによるNH<sub>3</sub>生成

硝酸からNH<sub>3</sub>を生成する反応については、水処理分野においてアルミナや鉄、銅、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛、銀など、種々の金属を触媒または還元剤として用いた結果が報告されている<sup>7)</sup>。ここでは新たにアルミニウムを用いたNH<sub>3</sub>生成法について紹介する。

実験装置は極めて単純である。容量1.0Lのビーカーに濃度2000ppmの硝酸溶液500mLを入れKOHでpHを12.0に調整した後(金属が溶解しないための前処理)、アルミニウム粉3.0gを入れホットスターラーで液温を100℃まで加熱して反応挙動を調べた。1時間ごとに溶液をサンプリングし、イオン分析装置でNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン濃度を測定した。

図2に反応時間に対するNH<sub>4</sub><sup>+</sup>収率(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>からNH<sub>4</sub><sup>+</sup>への転換率)の変化を示す。比較としてAlの代わりにCuまたはNiそれぞれ3.0gを加えた時の結果も示した。Alでは反応時間1時間でNH<sub>4</sub><sup>+</sup>収率14.4%が得られたが、CuやNiではほとんどNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を得ることができなかった。これよりCuやNiを単に硝酸に加えても硝酸を直接還元する触媒として作用しないことがわかった。

次に、Alと一緒にCuおよびNiを加えた時の結果を図3に示す。Al単体に比較してAl+CuおよびAl+Niの場合NH<sub>4</sub><sup>+</sup>収率は増加し、両者の収率は同程度で約25%であった。

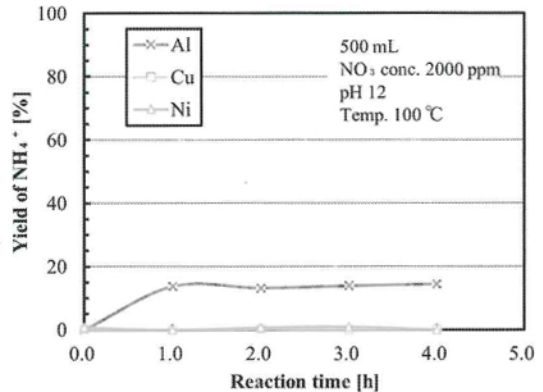


図2 Al, Cu, Niと硝酸の反応によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>生成

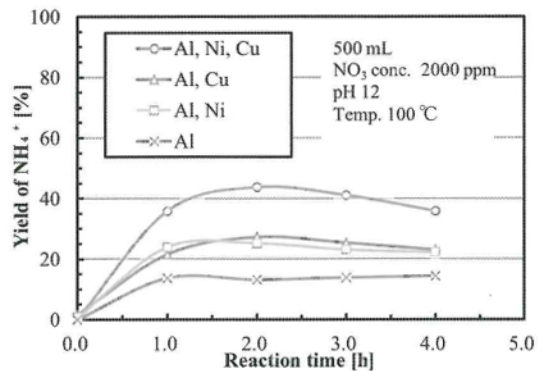
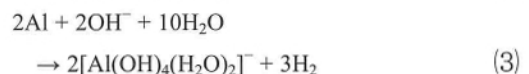
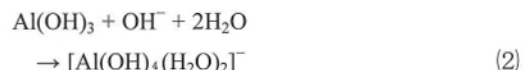
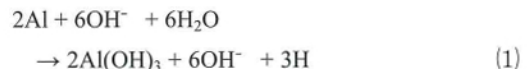


図3 Alを基剤としてCu, Niを触媒としたときのアンモニアイオンの生成挙動

さらにAl+Cu+Niの場合では最大収率43.8%を得た。図2と図3より、Alは硝酸溶液中で水素を発生させる役割をもち、このときCuまたはNiが還元触媒となってNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を生成する反応メカニズムであることが予想された<sup>8)</sup>。すなわち、



ここでAlはH<sub>2</sub>の供給源として作用するため、反応によってAl(OH)<sub>3</sub>に転換して消費されることからNH<sub>3</sub>生成には常にAlの供給が必要となる。これは、製造コストの観点では不利である。そこで次に再生可能エネルギーで製造したH<sub>2</sub>を硝酸の還元剤として用い、触媒還元反応によりNH<sub>3</sub>を生成する反応法を試した。

### 3. 水素と触媒による常圧低温NH<sub>3</sub>生成

濃度 200 ppm の硝酸溶液に濃度 100% の水素 0.5 L/min をバブリングさせながら、Ni 1.0 g を還元触媒としてNH<sub>3</sub>生成挙動を調べた。溶液のpHはNiが溶解しない程度(pH=8.0)にKOHで調整した。反応温度は40~80℃に変化させた(図4)。

反応温度60℃のとき、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>収率は反応時間とともに徐々に増加し、4時間で最大収率78.4%を得た。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>収率は反応温度に極めて敏感であり40℃および80℃では非常に低い収率であった。この理由は現在のところ定量的に明らかでないが、反応式(4)によるN<sub>2</sub>生成と式(5)によるNH<sub>3</sub>生成の反応が競合することが要因ではないかと考えている。

一方、最大収率を得るまでに4時間もの時間を要するのは、反応(5)が触媒下の気液反応であり、反応速度が非常に遅いためと考えられる。

図5は反応温度を60℃としてNi触媒の量を変化させたときのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>収率の変化である。Ni触媒量を増加させるほど反応速度が速くなり、より短時間で高いNH<sub>4</sub><sup>+</sup>収率が得られる傾向が得られたが、最大収率が飛躍的に増加することはなかった。これは触媒量が増加しても反応式(4)と(5)の競合反応においてNH<sub>3</sub>生成反応が優勢になるとは限らないことが要因として考えられる。さらに、触媒量に応じて最適な反応温度が存在することも考えられる。

本反応法はマイルドな反応条件かつ単純な

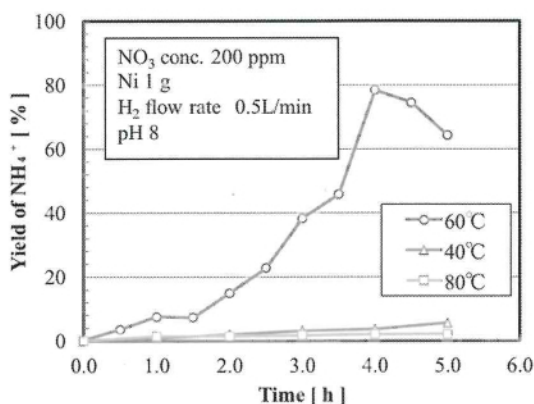


図4 水素とNi触媒によるNH<sub>3</sub>生成

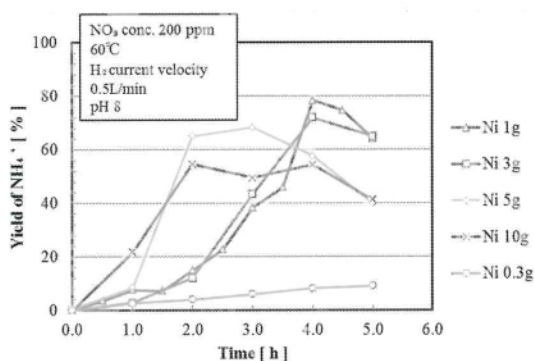


図5 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>収率に及ぼすNi触媒量の影響

反応系であるため、反応速度の制御法を確立できれば実用性は期待できる。

### 4. 水酸化チタンによる常圧低温NH<sub>3</sub>生成

最後により強力な還元剤「水酸化チタン」を用いて反応速度と収率の向上を試みた。

図6に実験装置を示す。紫外線発生装置(低圧水銀ランプまたはエキシマランプ)をビーカー中央に配置した光反応器に冷却器(NH<sub>3</sub>トラップ)と捕集液を接続した簡単な構造の反応器である。ここで用いる還元剤は塩化チタンTiCl<sub>3</sub>を原料として生成する水酸化チタンTi(OH)<sub>3</sub>である。水酸化チタンは光触媒効果が期待できることから、アンモニア生成に及ぼす紫外線照射の影響も調べた。

この反応系においては、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(6)



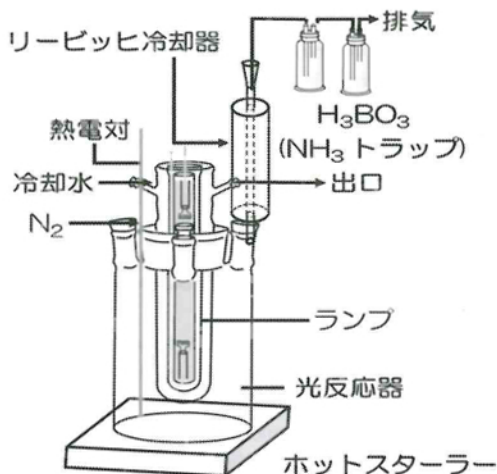


図6 水酸化チタンによるNH<sub>3</sub>生成装置

と、硝酸イオンを水酸化チタンで還元してアンモニアを生成する反応(7)が起これると考えられる。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て(7)の反応速度を高め、硝酸還元反応率を向上させるものと期待される。

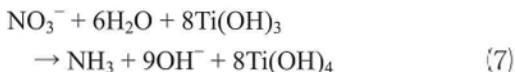


図7は、926 ppmの硝酸溶液にNaOHおよびTiCl<sub>3</sub>をNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対して当量混合し、反応温度100℃とした時の反応時間に対するNH<sub>3</sub>収率の変化である。反応時間30分で収率は一定に達しており、水素を用いた触媒還元法よりも反応速度が速いことがわかる。照射した光の波長は、低圧水銀ランプの場合245 nm、エキシマランプの場合308 nmである。Tiは245 nmよりも308 nmの波長の吸収率が高いこと、またエキシマランプの方が光エネルギーが高いことから、エキシマランプを照射した方が光触媒効果が高く、最大収率49.8%であった。

この反応系でさらに高い収率を得るには、還元剤Ti(OH)<sub>3</sub>の量を増加させれば良い。図8はTiCl<sub>3</sub>をNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対して当量から3当量まで変化させたときのNH<sub>3</sub>収率の変化である。反応温度100℃、反応時間4時間である。

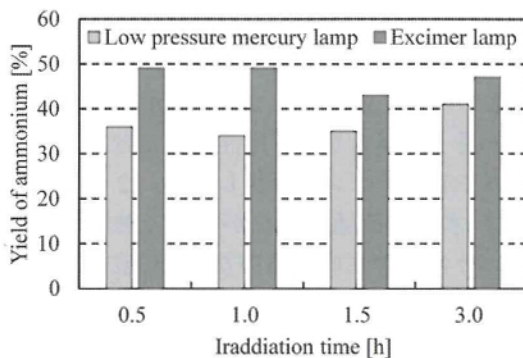


図7 NH<sub>3</sub>生成に及ぼす光触媒反応の効果

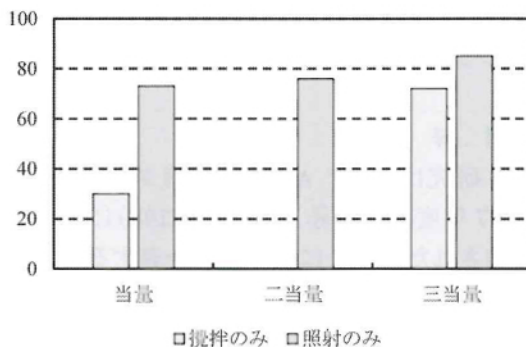


図8 NH<sub>3</sub>収率に及ぼす還元剤量の影響

エキシマランプを照射した場合としない場合(攪拌のみ)についての結果を示したが、TiCl<sub>3</sub>を増加させると収率は増加し、3当量では紫外線照射時に最大収率82.2%を得た。

当量条件において紫外線の照射の有無は収率に大きく影響するが、3当量の場合、その差は小さくなった。これは式(7)の反応速度がTi(OH)<sub>3</sub>濃度に大きく依存していることを示している。

## 5. おわりに

本稿ではアンモニアの常圧低温生成法として、硝酸を原料とする還元反応について3つの実験結果を紹介した。1つ目はアルミニウム粉を還元剤H<sub>2</sub>の発生源に用いNi/Cuを還元触媒とするアンモニア生成法であり、2つ目は硝酸に水素を流通させながらNiを還元触媒とする反応系である。3つ目は、より強い還元剤である水酸化チタンを用い、光触媒



としての効果も相乗しながら高い収率を得ることを目的に行なった反応系である。

3つの常圧低温アンモニア生成法はそれぞれ一長一短があり、実用性としてはアルミニウムや塩化チタンを消費しない、2つ目の反応法(水素を流通させながら還元触媒によりアンモニアを生成する方法)が有望である。この反応系では最大収率78.4%と比較的高い収率が得られているが、反応速度が遅いことが欠点である。今後、硝酸から生成する $N_2$ と $H_2$ の競合反応の制御条件を明らかにし、新しい水素キャリアストレージシステムの確立につなげたい。

#### 謝 辞

本研究は、JST A-STEP 探索タイプ(平成26-27年度課題番号AS262Z00719L)によって実施された。ここに記し謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) R. Lan, John T.S. Irvine, Shanwen Tao, Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, pp.1482-1494 (2012).
- 2) 伊藤靖彦, アンモニアエコノミーと常圧アンモニア電解合成, 水素エネルギーシステ, **36**(4), pp.27-33 (2011).
- 3) S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, and Y. Nishibayashi, Catalytic Transformation of Dinitrogen into Ammonia and Hydrazine by Iron-Dinitrogen Complexes Bearing Pincer Ligand, *Nature Communications*, **7**, 12181 (2016).
- 4) M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S-W Kim, M. Hara, H. Hosono, Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store, *Nature Chemistry*, **4**, pp.934-940 (2012).
- 5) 神原信志, 菱沼宣是, 三浦友規, 窒素酸化物を出発物質とする水素エネルギーキャリアシステムの提案, 日本エネルギー学会大会講演要旨集, **24**, pp.304-305 (2015).
- 6) 神原信志, 常温無触媒の脱硝・脱水銀光反応器の開発, 環境浄化技術, **14**(5), pp.66-71 (2015).
- 7) J. Choi, B. Batchelor, C. Won, J. Chung, Nitrate reduction by green rusts modified with trace metals, *Chemosphere*, **86**, pp.860-865(2012).
- 8) A. Mabuchi, S. Kambara, Ammonia Production by  $HNO_3$  Generated from  $NO_x$ , SDEWES2016.0578, pp.1-8 (2016).

