

A3-10

窒素資源の循環に貢献する

燃焼排ガスからの新規アンモニア合成法の開発

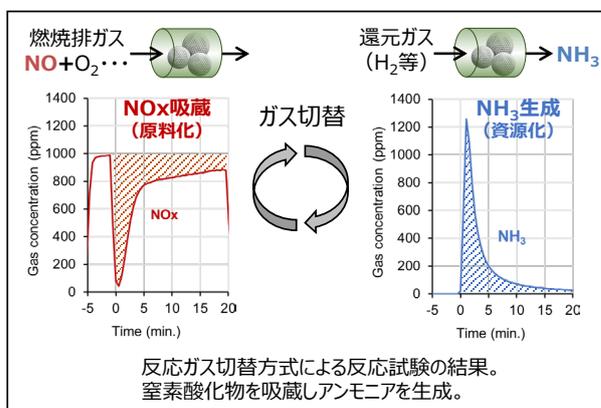
○富田 衷子・若林 隆太郎・木村 辰雄（産総研）

空気中窒素（ N_2 ）からアンモニア（ NH_3 ）を合成するためには大きなエネルギーが必要である。他方、希薄だが、高温燃焼により労せずして生成した窒素酸化物（ NO_x ）を化学原料として利用できれば、 NH_3 の合成に必要なエネルギーは削減できる。本研究では、 NO_x を回収するプロセスと回収した NO_x を NH_3 に変換するプロセスを分離することで、 NH_3 を選択的に合成することに成功したので、その成果を紹介する¹⁾。

NO_x 回収と NH_3 合成を一つの材料で実現するため、両親媒性有機分子が自己集合する性質を利用して合成したメソポーラスアルミナ（以下 mAl_2O_3 ）を触媒担体として活用し、触媒成分（白金、Pt）と吸蔵成分（アルカリ土類金属種）を複合化した。ただし、Pt源（例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ）を含浸担持する過程でメソポーラス構造が崩壊してしまうため、Pt源を内包する mAl_2O_3 の前駆物質は一段階で合成した²⁾。両親媒性有機分子を含む mAl_2O_3 の前駆物質はアルミナ源に $Al(Osec-Bu)_3$ を用いて調製した前駆溶液をスプレードライすることで粉体として回収するため、この前駆溶液にPt源を添加することでPt源を含む mAl_2O_3 前駆物質を合成した。メソポーラス構造を保持したままアルミナ骨格を十分に結晶化させるために $850^\circ C$ で焼成した。吸蔵成分として、例えば、バリウム（Ba）種を導入する場合は、酢酸バリウム（ $(CH_3COO)_2Ba$ ）水溶液を含浸、乾燥、 $500^\circ C$ で焼成してナノ複合触媒を調製した。材料組成は「 $10Ba/1Pt@100mAl_2O_3$ 」のように表記するが、Ba種、Pt触媒、 mAl_2O_3 の重量比が10/1/100であることを示している。

燃焼排ガスを想定したガスと水素を含む還元ガスを交互に触媒材料に導入する改良型 NO_x 吸蔵還元反応は以下の通りに実施した。ナノ複合触媒（100 mg）を石英製反応管に充填し、反応温度は $200 \sim 300^\circ C$ の温度域に設定した。 NO_x 吸蔵は燃焼排ガスを想定したガス（1000 ppm $NO + 10\% O_2, N_2$ バランス、 100 ml min^{-1} ）を導入供給、その温度のまま1% H_2 （ N_2 バランス、 100 ml min^{-1} ）に切り替え、回収した NO_x の NH_3 化を実施した。

$10Ba/1Pt@100mAl_2O_3$ を使用した場合の反応試験の結果を模式図に示す。 $NO/O_2/N_2$ を供給すると NO はPt上で NO_2 に酸化された後に $Ba(NO_3)_2$ として吸蔵され、同じ温度のまま H_2/N_2 に切り替えると NH_3 と H_2O が生成した。副生物として懸念された N_2O の生成はなく、反応温度が $250^\circ C$ の場合、回収した NO_x からの NH_3 化率は80%程度、 H_2 濃度を5%にすると90%程度に達した。以上、反応ガス切り替え方式を採用した改良型 NO_x 吸蔵還元反応を実施した結果、 NO_x を化学原料化、或いは循環利用するための可能性を見出すことができた。



1) A. Tomita, R. Wakabayashi, T. Kimura, *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, *13*, 2927.

2) R. Wakabayashi, A. Tomita, T. Kimura, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 6706.

PROFILE

富田 衷子（産業技術総合研究所 材料・化学領域 極限機能材料研究部門 主任研究員）

愛知教育大学卒業、名古屋大学大学院人間情報学研究科 博士課程修了。産業技術総合研究所 博士研究員を経て2004年に入所。専門は無機材料化学、現在は、窒素資源を循環利用するための触媒反応の設計に従事している。貴金属担持触媒の構造制御による反応活性の向上や触媒反応の分光学的その場観察による反応機構解明に取り組むことで、触媒材料の性能向上を目指している。