

研究成果報告書

| | | |
|------------|-----|-------|
| 所属機関 | 職名 | 氏名 |
| 東京都市大学 工学部 | 准教授 | 江場 宏美 |

研究テーマ

スクラップ鉄を用いる常温・常圧アンモニア合成

研究報告

1. 研究の背景と目的

現在、アンモニアはハーバー・ボッシュ法により合成されているが、高温・高圧を要することや、原料として水素 H_2 が必要で、 H_2 もまた化石燃料等より合成しなければ得られないことから、エネルギー多消費型で高コストであること、そして二酸化炭素を副生する反応であることが問題とされている。そのため、温和な条件下でのアンモニア合成、さらには水と空気からのアンモニア合成が現代化学の大きな課題となっている。アンモニアは現在、水素貯蔵物質としても期待が高まっており、エネルギー源としても重要度が増している。

われわれの研究室ではこれまで、金属鉄と炭酸水との反応による水素生成反応($Fe+H_2CO_3\rightarrow FeCO_3+H_2$)について検討してきた。この反応系では、二酸化炭素(炭酸水)の作用によりスクラップ鉄を用いて常温・常圧下で水を分解して水素を製造できる。この反応の際に有臭の副生物が生じていることが確認され、アンモニアが含まれていることがわかった。そこで本研究では、常温・常圧下でアンモニアを水と窒素から合成する反応の可能性について検討することとした。アンモニア合成に関する他の多くの報告では電気エネルギーの供給等を要するが、この系では、反応の材料として鉄(スクラップ鉄)を用い、二酸化炭素(炭酸水)を加えて常温で攪拌するだけでアンモニア生成が確認される。その基本的な現象と反応機構の解明および、アンモニア生成の効率化のための基礎的な検討を進めることが本研究の目的である。

2. 研究成果及び考察

本反応系では窒素源を添加しなくてもアンモニアの生成が確認されており、鉄粉末表面に吸着している窒素分子が窒素源になっていると予想された。そこでまずガス吸着量測定装置を用いて原料鉄表面への窒素の吸着を行った。ガス吸着量測定装置は、固体試料表面に気体分子を吸着させることで試料の比表面積、細孔分布等の測定を行う装置である。300℃のヘリウム雰囲気下で前処理を行なったあと比表面積を求めつつ、鉄粉へ窒素分子の吸着処理を施した。この試料と比較するため、鉄粉にヘリウム雰囲気下で前処理のみ施した鉄粉および、全く何の処理もしていない鉄粉を用意した。

これらの鉄粉試料を原料として、アンモニア生成実験を行った。それぞれ140mLの反応容器に鉄粉2.0gと炭酸水5mLを入れ、一気圧の二酸化炭素雰囲気にして50℃、2000rpmの条件で攪拌した。そして気相中の二酸化炭素濃度と液相中のアンモニア濃度を、ガスクロマトグラフにより一定時間おきに分析した。

結果を図1に示す。本反応系では常温付近の常圧下で確かにアンモニアが生成していることが確認でき、時間経過とともに二酸化炭素濃度が低下していき、これに対応してアンモニア濃度が増加していくことがわかる。このとき図中には示していないが、水素濃度は80%程度まで上昇する。アンモニアの濃度の時間変化は、二酸化炭素や水素のそれとは違って上下動があり滑らかでない。このようなデータになってしまった第一の理由としては、アンモニアのガスクロマトグラフによる分析感度が十分ではないためと考えている。アンモニアの濃度が低いことに加えて、ガスクロマトグラフの測定条件やその最適化が不十分であるため、測定値には常にばらつきが見られ、再現性は良好ではなかった。今後引き続きアンモニア測定の精度向上を進めて行く必要がある。

測定上の課題は残るものの、今回の実験により鉄粉の前処理の有無によってアンモニア生成量に差が生じることが確認された。窒素吸着処理を施した場合に最終的なアンモニア生成量が最も高くなり、未処理の場合に最も生成量が低くなった。よって、鉄粉表面に吸着した窒素がアンモニア生成に寄与している可能性が高いことがわかった。しかしヘリウム雰囲気下で前処理のみを行ったもの、つまり窒素吸着処理をしていない鉄粉を用いた時にも、窒素吸着処理後のものと同じくらいアンモニア生成量が高くなっている。これはおそらく、前処理をすることで不純物を取り除かれた結果、その後空気

に曝したときに空気中の窒素が吸着しやすくなり、これらの吸着窒素がアンモニア生成に寄与したものと考察している。未処理のものは表面に付着している不純物が窒素吸着を妨げたり、アンモニア生成反応を阻害する働きをしたりしている可能性が考えられ、このため、アンモニア生成量が明らかに少なくなったと考えられる。よって、吸着不純物を前処理によって取り除くことが重要であることがわかった。

つづいて、窒素吸着処理後の鉄粉について、ガス吸着量測定装置による窒素吸着量を算出し、アンモニア生成量との対応を調べた。その結果、鉄粉表面に吸着している窒素の全量より算出される当量よりも多くのアンモニアが生成しているという計算結果となった。すなわち、鉄表面に吸着している窒素以外に窒素供給源が存在している可能性がある。窒素は鉄中に固溶することが知られているので、おそらくそれらが窒素供給源になっているものと考察している。吸着窒素や固溶窒素の量とアンモニア生成量との量的な関係性の解釈については、今後アンモニアの定量精度を向上させ、より正確な測定結果を基に検討していく必要がある。

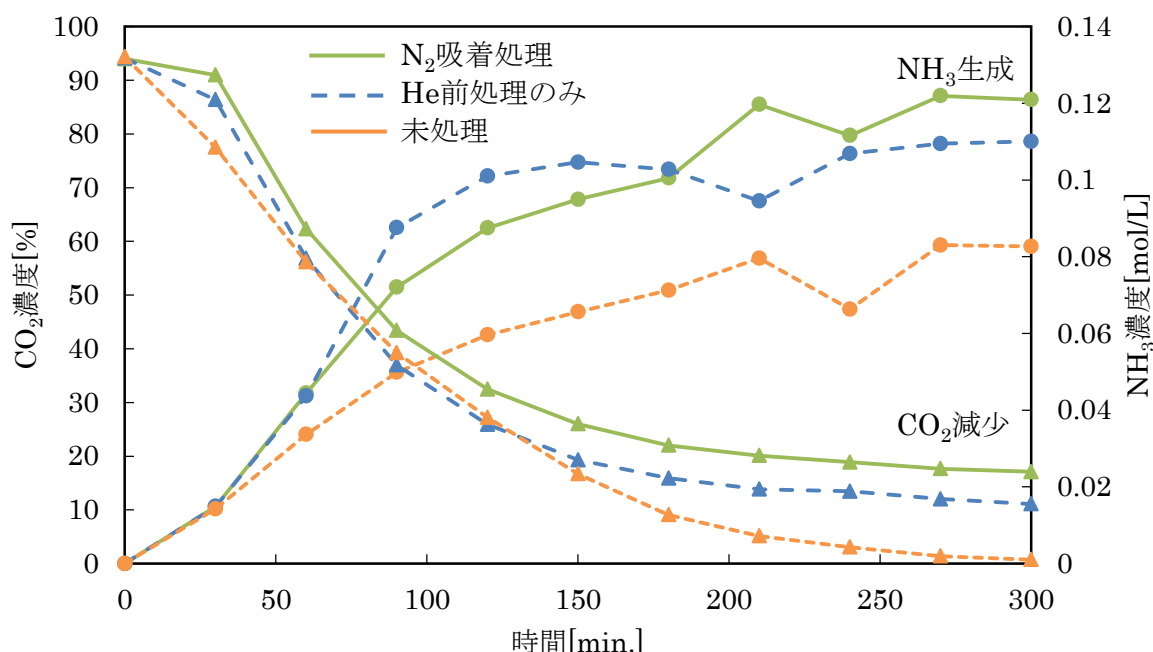


図1. 鉄粉と炭酸水との反応における水相中アンモニア濃度と気相中二酸化炭素濃度の時間変化

3. 将来展望

本研究では常温付近の50℃、常圧下においてアンモニア生成を確認し、このとき原料の鉄粉を不活性ガス雰囲気中で処理することでアンモニア生成量を増加させることができた。この反応系では、鉄粉表面に吸着した窒素が窒素供給源となってアンモニア生成したと考察している。ただ、ガス吸着量測定装置によるガス分子の吸着は物理吸着と考えられる一方で、アンモニアを生成するには窒素分子が解離し原子として吸着する必要があり、すなわち化学吸着をしなければならないことや、反応前の鉄粉表面には酸化被膜が形成されているため、その被膜が取れるまでの過程など、現時点では詳細には明らかとなっていない点があるため、今後引き続き解析を進めていく必要がある。

鉄が触媒となってアンモニア合成が進む反応はハーバー・ボッシュ法そのものであり古くからよく知られているが、本研究では常温・常圧下でアンモニアを生成できるという特徴がある。これは水から水素が生成する場をつくり、そこに窒素を導入することでアンモニア生成のパスができたためと考えられる。よって、今後窒素の供給方法を工夫し供給量を増やしていくことで、アンモニア生成量の増加が期待できる。窒素は鉄中に固溶することが知られており、そのような窒素も本反応に関与していると考察している。よって今後は、表面吸着窒素量および鉄中への窒素の固溶量と、アンモニア生成量との関係性の確認を進め、詳細な反応機構の解明をめざすとともに、窒素供給量を向上させてアンモニア生成量を増加させていく予定である。高濃度のアンモニアが得られ、アンモニア製造法として利用価値を見いだせるような見通しを立てていきたい。

なお現状で、アンモニア定量精度が良好ではないという問題が残っている。ガスクロマトグラフ装置の調整や改良、測定条件の検討を進めて精度向上を図ったり、別のアンモニア分析法も取り入れたりしていく予定である。アンモニア生成量の再現性を確認し、各種反応条件下でのアンモニア生成量依存性を系統的に調べていくことで、アンモニア生成反応を改良していく予定である。

4. 研究発表

本研究の内容をメインとするものではないが、関連するものとして次の発表を行った。
山口貴弘、松田拓也、大山仁、江場宏美；「鉄の酸化反応を用いる水分解水素生成における炭酸の作用と反応促進」、第35回水素エネルギー協会大会、2015年12月3日、船堀
引き続き、学会発表や論文執筆を準備中である。