

# 論文内容要旨 (和文)

平成29年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 小林 慶祐



論文題目 一酸化窒素を用いたアンモニア合成の触媒反応機構に関する基礎的研究

$\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ などの反応性窒素は大気汚染や富栄養化といった環境問題の原因物質として知られている。近年、これらの反応性窒素の環境中への蓄積が問題視されている。 $\text{NO}_x$ は特に火力発電所で化石燃料を燃焼させた際などに生成するが、 $\text{NH}_3$ 選択還元法( $\text{NH}_3$ -SCR)という脱硝技術によって  $\text{N}_2$ へ還元される。この技術では、 $\text{NO}_x$ を含んだ排ガス中に  $\text{NH}_3$ 水を添加することで  $\text{N}_2$ へ還元する。しかしながら、わずかな  $\text{NO}_x$ は環境中へ排出されることになる。濃度としては低いが多量の排ガスが排出されるため積算量は多くなり、環境中への蓄積の原因の一つとなる。環境中に排出される  $\text{NO}_x$ を低減するために技術的な面で考えられる方法は、脱硝性能の向上であるが、エネルギーを消費して  $\text{N}_2$ を生成しているために最低限のシステムであることが経済的に合理的であるため  $\text{NO}_x$ の完全浄化は達成されない。本研究では、この脱硝技術に対して  $\text{NO}$ を  $\text{NH}_3$ のような有価物へ転換し利用することで技術開発の優位性があるのではないかと考えた。この方法では、 $\text{NO}$ が原料とみなされるため、 $\text{NO}$ 生成量が増加する高温燃焼条件が可能となる。それにより熱効率が向上し、単位量当たりの燃焼から得られるエネルギーが向上し  $\text{CO}_2$ 排出量の削減にもつながる。このような考え方は、近年生まれたものであり研究例は少ない。そのため、様々な方法で  $\text{NO}$ を原料とした有価物への転換の提案が望まれる。本研究では、 $\text{NO}$ からの  $\text{NH}_3$ 合成方法として高い  $\text{NH}_3$ 選択性が報告されている  $\text{H}_2\text{O}$ 存在下での  $\text{CO}$ を還元剤とした反応( $\text{NO-CO-H}_2\text{O}$ 反応)に注目し、 $\text{NO-CO-H}_2\text{O}$ 反応に対して既報の触媒( $\text{Pt/TiO}_2$ )よりも低温( $200^\circ\text{C}$ 未満)で100%近い  $\text{NO}$ 転化率および高い  $\text{NH}_3$ を示す触媒開発のための触媒特性や物性における基礎的知見を得ることを目的とした。

第2章では、 $\text{NO-CO-H}_2\text{O}$ 反応に対してどのような触媒が低温で高い  $\text{NO}$ 転化率を示し、かつ高い  $\text{NH}_3$ 選択率が得られるのか系統的には探索されていなかった。そこで貴金属触媒成分( $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Ru}$ )と担体( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ )を用いた触媒を調製し、 $\text{NO}$ 転化率が低温でも高く、かつ高い  $\text{NH}_3$ 選択率を示す触媒を明らかにした。結果として、 $\text{Pt/TiO}_2$ 触媒( $\text{TiO}_2$ はアナターゼとルチル型の混合物)が  $200^\circ\text{C}$ で92%の  $\text{NO}$ 転化率を示し、かつ  $\text{NH}_3$ 選択率が96%を示したことから  $\text{NO}$ を用いた  $\text{NH}_3$ 合成触媒として評価した触媒の中では最も適当であると考えた。

第3章では  $200^\circ\text{C}$ で100%近い  $\text{NO}$ 転化率かつ高い  $\text{NH}_3$ 転化率を示す触媒を開発のための知見を得るために第2章で評価した  $\text{Pt/TiO}_2$ に注目した。 $\text{TiO}_2$ は、アナターゼ型とルチル型の安定な結晶構造を持ちそれぞれを担体とした触媒で触媒特性が異なることが報告されていることから種々の  $\text{TiO}_2$ を用いて調製した  $\text{Pt/TiO}_2$ 触媒を用いて  $\text{NO-CO-H}_2\text{O}$ 反応における  $\text{NO}$ 転化率および  $\text{NH}_3$ の選択率、さらにキャラクタリゼーションによって物理的・化学的性質との相関を明らかにした。活性試験の結果から、低温で高い  $\text{NO}$ 転化率を示す触媒と低い  $\text{NO}$ 転化率を示す触媒の違い、低温で高い  $\text{NO}$ 転化率を示す触媒同士で高転化率領域での挙動の違いが明らかになった。キャラクタリゼーションの結果、 $\text{NO}$ 転化率

が高くなることと結晶構造とは相関がなく、Pt 粒子径が小さいことと相関があることが示唆された。しかしながら、活性が高い 2 種の触媒について、 $T_{50}$  から NO 転化率が 100% となるまでの挙動の違いを Pt 粒子径との相関では説明できないため、さらに、キャラクターゼーションを行った。H<sub>2</sub>-TPR によって TiO<sub>2</sub> 上の Pt の性状に差異は認められず、TiO<sub>2</sub> の違いによって引き起こされているものと考えられた。反応次数の算出および NO-CO-H<sub>2</sub>O 反応中の DRIFT 測定によって NH<sub>3</sub> 生成の H 供給源として H<sub>2</sub>O 分子に加えて formate 種が作用することが示唆された。

第 4 章では、原料ガス中へ添加した不純物の触媒活性への影響を明らかにするために 3 章で NO 転化率の高かった Pt/TiO<sub>2</sub> 触媒 2 種を用いて NO-CO-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> 反応および NO-CO-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> 反応を行い、NO 転化率および NH<sub>3</sub> 選択率を評価した。O<sub>2</sub> 添加の影響は、H 源の濃度低下をもたらした NO からの NH<sub>3</sub> 転化率の低下に現れた。また、H<sub>2</sub> 添加の影響は H<sub>2</sub> 添加なしと比較して 300 °C 以下で NO 転化率の向上に現れた。転化した NO が何に転換したのかを明らかにするために生成濃度を解析したところ、H<sub>2</sub>/CO 比が高い場合には NH<sub>3</sub> と N<sub>2</sub>O が増加していることが明らかになった。このことから、H<sub>2</sub> の添加は NO 転化率の向上をもたらすが、同時に副生成物である N<sub>2</sub>O を増加させることにつながるということがわかった。

第 5 章では本研究の総括および今後の課題について述べた。

# 論文内容要旨 (英文)

平成29年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 小林 慶祐



論 文 題 目 Fundamental study in catalysis of ammonia synthesis from nitrogen monoxide reduction

Recently, accumulation of the reactive nitrogen such as  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , in the environment has been regarded as a problem. Especially,  $\text{NO}_x$  emitted from thermal plant is reduced to  $\text{N}_2$  by a  $\text{NH}_3$  selective reduction technique. That is,  $\text{NH}_3$  is used as a reductant. However, a small amount of  $\text{NO}_x$  is released in environment. I thought that  $\text{NO}_x$  can be converted not to  $\text{N}_2$  but valuable material, according to the reaction with reductants, and then, I focused on the catalytic conversion of  $\text{NO}$  to  $\text{NH}_3$ . To find the effective catalysts for this reaction, catalytic activity and physical and chemical properties of catalysts were measured and the reaction mechanism was investigated.

In Chapter 2, the screening of the catalyst for  $\text{NO-CO-H}_2\text{O}$  reaction was carried out. Catalysts prepared by using precious metal components (Pt, Rh, Pd, Ir, Ru) and support ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) was prepared. Catalytic activity of these catalysts was evaluated. As a result, Pt/ $\text{TiO}_2$  catalyst showed high  $\text{NO}$  conversion and high  $\text{NH}_3$  selectivity for the reaction.

In Chapter 3, in order to clarify the reaction mechanism, catalytic activities and the physical and chemical properties of Pt/ $\text{TiO}_2$  catalysts were evaluated. Various characterizations, such as X-ray diffraction,  $\text{N}_2$  adsorption, Transmission electron microscope,  $\text{H}_2$ -temperature programmed reduction, Temperature programmed desorption, DRIFTS were carried out. As a result, catalytic activity was relative with Pt particle size, that is, small Pt particle size contributed to high  $\text{NO}$  conversion. The results of activity test and DRIFT measurement suggest that formate species were involved in the reaction as a hydrogen supplier, and the behavior of the formate formation were influenced on the low temperature catalytic activity.

In Chapter 4, the effect of impurity ( $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$ ) in the  $\text{NO-CO-H}_2\text{O}$  reaction was investigated. Catalytic activity under various conditions were measured over Pt/ $\text{TiO}_2$  catalyst.  $\text{NH}_3$  selectivity was decreased by  $\text{O}_2$  addition. On the other hand,  $\text{H}_2$  addition influenced to increasing of  $\text{NO}$  conversion though  $\text{N}_2\text{O}$  formation increased and  $\text{NH}_3$  selectivity decreased below  $200^\circ\text{C}$ .

In Chapter 5, summarizes this thesis and describes future plan.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和02年02月07日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 松田 圭悟

副査 倉田 忠弘

副査 臼杵 毅

副査 宍戸 昌広

副査 難波 哲哉



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	物質化学工学専攻	氏名	小林 慶祐
論文題目	一酸化窒素を用いたアンモニア合成の触媒反応機構に関する基礎的研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和02年01月22日～ 令和02年02月07日
論文公聴会	令和02年02月07日	場所	工学部4-214教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和02年02月07日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>燃焼工程等で生成される窒素酸化物は、光化学スモッグや酸性雨の原因となることから環境負荷低減のため、多くのエネルギーを投入して脱硝技術により窒素へ還元し大気放散されている。それゆえ、窒素を資源として捉え高機能物質へ変換する技術開発に注目が集まっている。本学位論文は、この課題解決のために一酸化窒素をアンモニアに変換するための触媒反応に着目し、その触媒設計に関する方法論についてまとめられており、全5章から構成されている。</p> <p>第1章では既往の研究と本論文の目的がまとめられている。第2章では、アンモニア合成触媒として白金族(Pt, Ir, Pd, Ru, Rh)の活性金属に、また触媒担体として酸化物(TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO)の組み合わせ提案しており、この材料を用いた反応活性試験から得られた知見が述べられている。第3章では、触媒担体の物理的・化学的性質が反応特性に及ぼす影響について検討がなされており、反応速度と担体種との関係について述べられている。第4章では、窒素酸化物からアンモニアを工業生産することを想定し、燃料の部分酸化等による還元反応がおこることを想定し、微量成分がアンモニア合成反応に及ぼす影響について述べている。第5章ではこれらが総括され、一酸化窒素からアンモニアを合成するための触媒設計に関する方法論が示されている。本論文では、窒素酸化物からアンモニアを合成するための触媒材料を提案し、実験およびモデルから詳細な反応工学的検討がなされており、提案された材料のアンモニア合成性能を明らかにしているだけでなく、その材料の合成指針に関するメカニズムについても考察がなされており、新しい方法論を確立している。</p> <p>本研究の成果は、2報の査読付き英文学術論文に掲載済みであり、2件の国際会議発表がなされている。本学位論文は、学位論文審査基準を満たしており、上記5名から構成される課程博士論文審査委員会は本論文の工学的価値が高いことを認め、合格と判定した。本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。</p>			
最終試験の結果の要旨			
最終試験は、質疑応答と口頭試問を通じて、学位論文に関連する内容および当該専攻分野の内容について実施した。その結果、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。			