

## 【研究成果の要約】

氏名	山本 剛
1. 研究題目	マイクロ波プラズマを用いた小型アンモニア合成装置の開発
2. 研究内容	<p>アンモニア(NH<sub>3</sub>)は、人類が最も多く生産する化学薬品の一つであり、主に合成肥料の原料、合成繊維や樹脂の原料として消費されている。近年では、カーボンフリーであること、液化しやすく貯蔵や運搬が容易であることから水素キャリアとして注目を浴びるとともに、石炭火力発電所の混焼用燃料として利用されはじめている。NH<sub>3</sub>は、現在、高温高压という過酷な条件、かつ大規模なプラントを必要とするハーバー・ボッシュ法により合成され、その収率は20~30%程度である。これに対し、地球温暖化の問題からカーボンフリーのNH<sub>3</sub>の需要が高まっており、必要な場所で必要な需要量の生産、再生可能エネルギーの利用に適した温和な条件下での生産を可能とする中小規模の分散型アンモニア合成プロセスの開発が望まれている。そこで本研究では、家庭用電子レンジと同等の低エネルギーで運用可能な減圧タイプのマイクロ波プラズマを用い、小型アンモニア合成装置の開発を試みる。</p> <p>はじめに、高さ54 mmの一般的なマイクロ波導波管を用い、窒素(N<sub>2</sub>)と水素(H<sub>2</sub>)からNH<sub>3</sub>合成を試みた。その結果、Fig. 1に示す発光スペクトルからNHラジカルの合成が確認されたが、最終的にNH<sub>3</sub>は合成されなかった。次に、高さ460 mmの拡大型マイクロ波導波管を用いてNH<sub>3</sub>合成を試みた。その結果、同じマイクロ波出力でもプラズマ形成領域を大きくすることでNH<sub>3</sub>が合成された。小さな導波管では、NH<sub>3</sub>の基となるNHラジカルができるものの、NHからNH<sub>2</sub>、そしてNH<sub>3</sub>へと反応が進むことなく、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に戻ったと考えられる。一方、大きな導波管では、生成されたNHラジカルからNH<sub>2</sub>、そしてNH<sub>3</sub>へと反応が進みNH<sub>3</sub>が合成された。これは、プラズマ形成領域を大きくすることで、プラズマ中の滞在時間が長くなり、それに伴ってNH<sub>3</sub>への反応が進んだためと考えられる。</p> <p>以上の結果をベースとして、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の比率、供給ガス総流量、圧力、マイクロ波出力、石英管内径が、アンモニア合成に及ぼす影響について検討した。下記にその結果の一部を示す。なお、石英管は長さ1000 mm、内径Φ34 mmのものとΦ50 mmのものを使用した。</p>

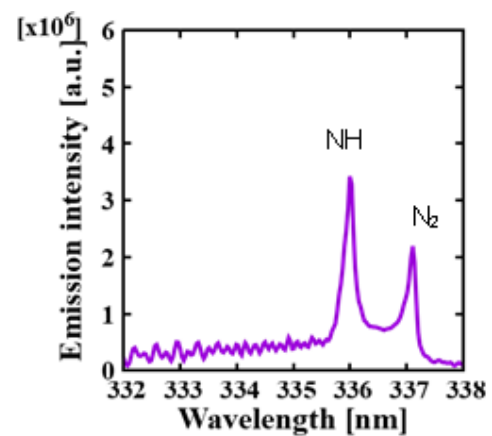


Fig. 1 発光スペクトル

## 3. 研究成果

内径Φ50 mmの石英管を用い、マイクロ波出力1000 W、圧力0.3 kPa、供給ガス総流量1.2 L/minにおいて、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の比率の影響を調査した結果、供給するN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>が1:1の時にNH<sub>3</sub>合成速度が最も高くなり、21,360 μmol/hを示した。NH<sub>3</sub>は基本的に触媒を用いて合成されるが、本法では触媒を用いることなくNH<sub>3</sub>が合成され高い合成速度を示した。また、本法は圧力の影響を受けやすいことから、NH<sub>3</sub>合成に及ぼす圧力の影響を調査した。その結果NH<sub>3</sub>合成速度は圧力の上昇とともに急激に減少した(Fig. 2)。これは、圧力が低いほどプラズマ中の滞在時間が長くなり、NH<sub>3</sub>合成が促進されたためと考えられる。

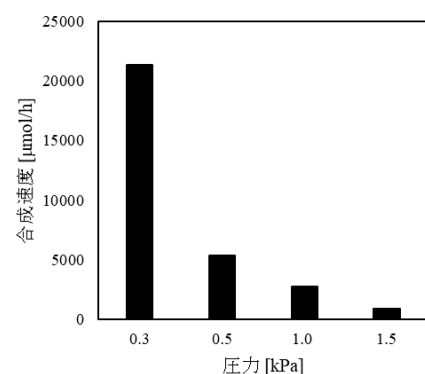


Fig. 2 圧力の影響

## 【研究成果の概要】

氏名	山本 剛
1. 研究題目	マイクロ波プラズマを用いた小型アンモニア合成装置の開発

## 【緒言】

アンモニア(NH<sub>3</sub>)は、人類が最も多く生産する化学薬品の一つであり、主に合成肥料の原料、合成繊維や樹脂の原料として消費されている。近年では、カーボンフリーであること、液化しやすく貯蔵や運搬が容易であることから水素キャリアとして注目を浴びるとともに、石炭火力発電所の混焼用燃料として利用されはじめている。NH<sub>3</sub>は、現在、高温高圧という過酷な条件、かつ大規模なプラントを必要とするハーバー・ボッシュ法により合成され、その収率は20~30%程度である。これに対し、地球温暖化の問題からカーボンフリーのNH<sub>3</sub>の需要が高まっており、必要な場所で必要な需要量の生産、再生可能エネルギーの利用に適した温和な条件下での生産を可能とする中小規模の分散型アンモニア合成プロセスの開発が望まれている。このような要求を満たすため、新たなNH<sub>3</sub>合成法として、非平衡プラズマの一種である誘電体バリア放電(DBD)と触媒を組み合わせた手法が開発されている。しかしながら、これらの手法では最新の論文においてもNH<sub>3</sub>収率は1%に満たず[1,2]、将来の実用化が見通せない状況である。そこで本研究では、家庭用電子レンジと同等の低エネルギーで運用可能、かつDBDよりも安定したプラズマである減圧タイプのマイクロ波プラズマを用い、小型アンモニア合成装置の開発を試みる。

## 【実験装置および方法】

Fig. 1に実験装置概略図を、Table 1に実験条件を示す。実験装置は主にマイクロ波発振機、チューナー、導波管、マスフローコントローラー、ミキサー、石英製反応管、真空ポンプ、圧力計から構成される。石英管内を真空ポンプにより減圧し、十分混合された窒素(N<sub>2</sub>)と水素(H<sub>2</sub>)を連続的に流通させ、そこにマイクロ波を照射することでプラズマを形成しNH<sub>3</sub>を合成する。実験は、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の比率、総流量、圧力、マイクロ波出力をパラメーターとして行う。生成ガス量をガスメーターにより測定するとともに、生成されたアンモニアを水中にトラップし、中和滴定によりアンモニア合成量を測定する。今回使用するマイクロ波導波管はマイクロ波の照射口が4つのタイプのものであり、照射口とその中間地点において分光器による測定を実施する。なお、石英反応管は内径Φ34 mm、長さ1000 mmのもの、内径Φ50 mm、長さ

1000 mmのもの、内径Φ34 mm、長さ200 mmと内径Φ50 mm、長さ800mmの石英管を接続した長さ1000 mmものを使用する。さらに、プラズマを強くし反応を促進するため活性アルミナを石英管内に入れて実験を行う。

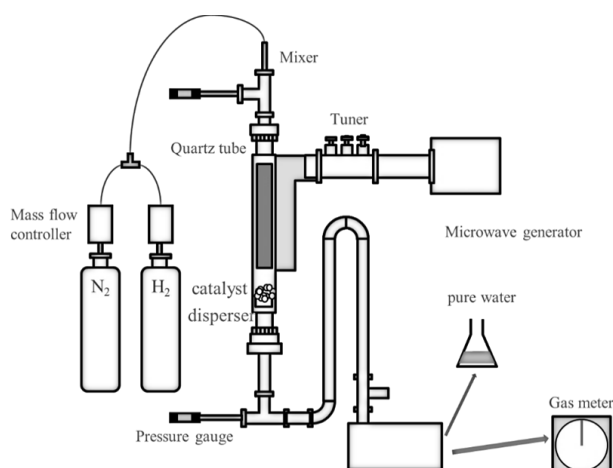


Fig. 1 実験装置概略図

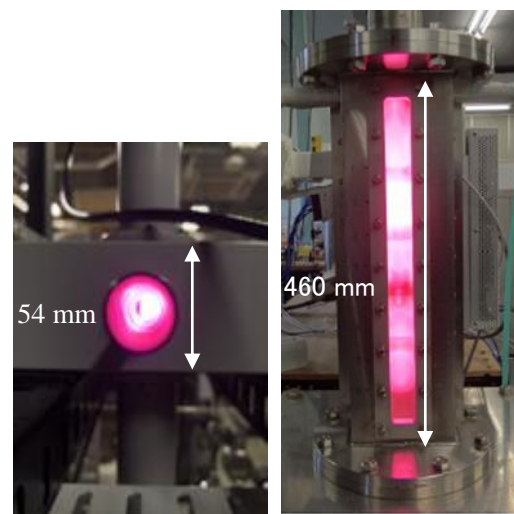
Table 1 実験条件

マイクロ波出力	500~1000 W
圧力	0.3~1.5 kPa
供給ガス総流量	0.8~1.6 L/min
N <sub>2</sub> :H <sub>2</sub>	1:3~3:1
充填粒子	活性アルミナ

## 【結果と考察】

著者らは、これまで減圧タイプのマイクロ波プラズマを用いたプラズマ支援燃焼に関する研究を実施してきた[3-5]。これらの結果から、減圧タイプのマイクロ波プラズマは非常に優れた反応促進効果を有することが示されたため、本法によるアンモニア合成を試みた。はじめに、Fig. 2(a)に示す高さ54 mmの一般的なマイクロ波導波管を用いて  $\text{NH}_3$  合成を試みた。この小さな導波管を用いた場合、Fig. 3 に示す発光スペクトルにおいて  $\text{NH}$  ラジカルが検出されるものの、フェルールフタレイン水溶液が変色するほどの  $\text{NH}_3$  は合成されなかった。次に、プラズマ中の滞在時間を長くすれば  $\text{NH}_3$  が合成されるのではないかと考え、Fig. 2(b)に示す高さ460 mmの拡大型マイクロ波導波管を用いて  $\text{NH}_3$  合成を試みた。その結果、同じマイクロ波出力でもプラズマ形成領域を大きくすることでフェルールフタレイン水溶液が変色し  $\text{NH}_3$  が合成された。小さな導波管では、 $\text{NH}_3$  の基となる  $\text{NH}$  ラジカルができるが、 $\text{NH}$  から  $\text{NH}_2$ 、そして  $\text{NH}_3$  へと反応が進むことなく、 $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  に戻ったと考えられる。一方、大きな導波管では、 $\text{NH}$  ラジカルから  $\text{NH}_2$ 、そして  $\text{NH}_3$  へと反応が進み  $\text{NH}_3$  が合成された。これは、プラズマ形成領域を大きくすることで、プラズマ中の滞在時間が長くなり、それに伴って  $\text{NH}_3$  の合成反応が進んだと考えられる。これ以降の実験は、拡大型マイクロ波導波管を用いて実施した。

上記において  $\text{NH}_3$  が合成された大きな導波管および内径  $\Phi 50$  mm、長さ 1000 mm の石英製反応管を用い、マイクロ波出力 1000 W、圧力 0.3 kPa、供給ガス総流量 1.2 L/min において、 $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  の比率が  $\text{NH}_3$  合成に及ぼす影響について調査した。結果を Fig. 4 に示す。 $\text{NH}_3$  は N と H が 1:3 の割合で結合している化合物であるが、本法では供給する  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  の比率が 1:1 の時にアンモニア合成速度が最も高くなり、21,360  $\mu\text{mol/h}$  を示した。 $\text{NH}_3$  は基本的に触媒を用いて合成されるが、本法では触媒を用いることなく  $\text{NH}_3$  が合成され高い合成速度を示した。Nature Chemistryに掲載された  $\text{NH}_3$  合成速度が、12,117  $\mu\text{mol/gh}$  (単位触媒重量あたりの合成速度)[6]であることを踏まえると、本法は非常に優れた  $\text{NH}_3$  合成手法と言える。一方、減圧タイプのマイクロ波プラズマは圧力の影響を受けやすいことから、 $\text{NH}_3$  合成に及ぼす圧力の影響を調査した。実験条件は、マイクロ波出力 1000 W、供給ガス総流量 1.2 L/min、 $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  の比率 1:1 である。結果を Fig. 5 に示す。アンモニア合成速度は圧力の上昇とともに急激に減少したことから、本法では圧力が低いほどアンモニア合成速度が高くなることが示された。マイクロ波プラズマは圧力が低いほど大きく強く形成され、圧力の上昇とともにプラズマの形成領域が小さくなる。そのため、圧力が低いほどプラズマ中の滞在時間が長くなり、それに伴って  $\text{NH}_3$  合成が促進されたと考えられる。



(a) プラズマ-小 (b) プラズマ-大

Fig. 2  $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$  プラズマ

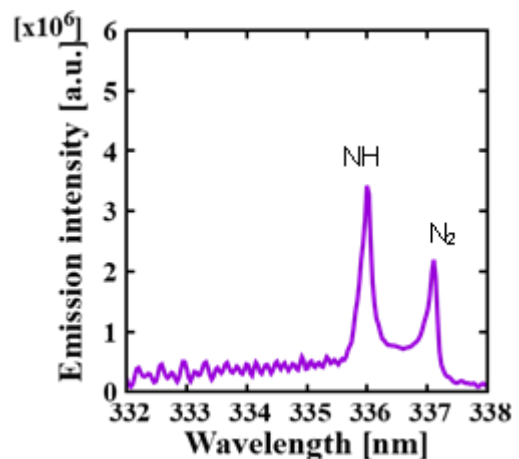


Fig. 3 発光スペクトル

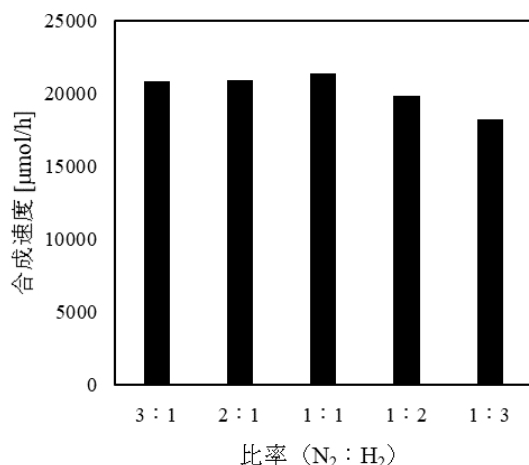


Fig. 4 N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の比率の及ぼす影響

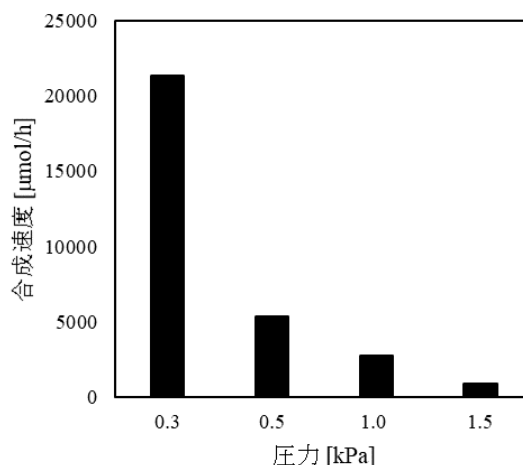


Fig. 5 圧力の影響

次に、内径Φ34 mm、長さ800 mmと内径Φ50 mm、長さ200 mmの石英管を接続した長さ1000 mmの石英管内に活性アルミナを充填し、活性アルミナの影響について調査した。石英管内に活性アルミナを置くための台のみを置いた場合、その上にアルミナを1.5 cm および 12 cm 充填した場合、また比較のため、ブランクの場合の結果をFig. 6に示す。なお、活性アルミナを充填すると圧力が上昇することから、Fig. 6 はすべて圧力 1.0 kPa の結果である。アルミナを 1.5 cm 充填した場合、粒子近傍にプラズマが形成されることはなく、目視ではプラズマにほとんど変化は見られなかった。その結果、1.5 cm 充填した場合は、台のみの場合と比べてわずかにアンモニア合成速度が上昇したものの、NH<sub>3</sub> 合成に大きな影響を与えなかった。一方、アルミナを 12 cm 充填した場合、Fig. 7に示す写真のように、粒子間にもプラズマが形成されて光を放っていることが分かる。本実験で使用している減圧タイプのマイクロ波プラズマは、気体をプラズマ化しているため、粒子を充填すると空隙が小さくなりプラズマができにくくなる。しかし、本実験で用いた活性アルミナの場合には、粒子間の空隙にプラズマが形成され、強い光を放っている。その結果、圧力が 1.0 kPa と高くなっているにも関わらず、アンモニア合成速度は非常に高く 40,500 μmol/h を示した。なお、圧力が 1.2 kPa の条件では、アンモニア合成速度は 54,084 μmol/h まで上昇した。

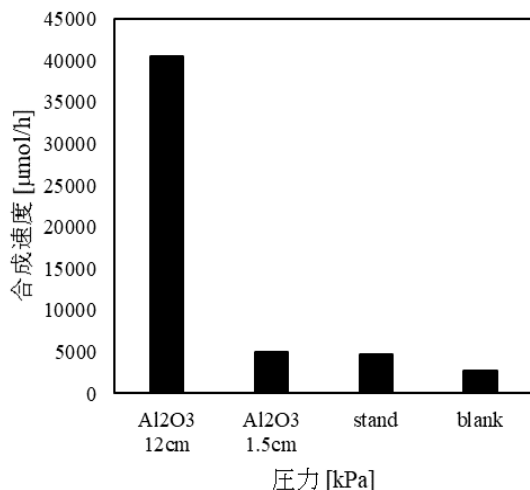


Fig. 6 活性アルミナ充填の影響



Fig. 7 活性アルミナ充填プラズマ

まだ確証は得られていないが、活性アルミナ間の空隙にプラズマが形成された要因について考察する。今回用いた活性アルミナは直径 4~6 mm の球体であり、他の同サイズの粒子を充填した場合には粒子間にプラズマが形成されることはほとんどない。本実験で使用した活性アルミナ間の空隙にプラズマが形成されたのは、活性アルミナが電子供与体として働き、アルミナから供与された電子がプラズマの形成を助長したためであると考えられる。活性アルミナが電子供与体として働き、圧力が高いにも関わらず強いプラズマが形成されると、プラズマの効果により活性の高いラジカルが多く生成され、また圧力が高くなることで分子間の接触確率が上昇し、アンモニア合成反応が促進されたと考えられる。今後は、活性アルミナ以外の電子供与体として働く、という仮説を立証するとともに、そのメカニズムを解明していく予定である。また、活性アルミナ充填の効果を利用するとともに、触媒を併用することで、さらなるアンモニア合成速度の向上を目指す。

### 【結言】

本研究では、減圧タイプのマイクロ波プラズマを用いた小型アンモニア合成装置の開発を目指して研究を遂行した。その結果、アンモニアは一般的に触媒を用いて合成されるが、本法では触媒を使用することなく、21,360  $\mu\text{mol/h}$  というアンモニア合成速度が達成された。また、石英製反応管内に活性アルミナを充填すると、活性アルミナ間の空隙にも強いプラズマが形成されてアンモニア合成速度がさらに上昇し、最大値 54,084  $\mu\text{mol/h}$  を示した。今後は、活性アルミナを用いた場合のメカニズムを解明するとともに、触媒を併用することでさらなるアンモニア合成速度の向上を目指す。

### 【文献】

- [1] J.A. Andersen, et al., Chem. Eng. J., 457 (2023) 141294.
- [2] T.A.B.J. van Raak, et al., Chem. Eng. J., 455 (2023) 140691.
- [3] T. Yamamoto, et al., Energy & Fuels, 35 (2021) 4203–4211.
- [4] T. Yamamoto, et al., Energy & Fuels, 30 (2016) 3495–3501.
- [5] T. Yamamoto, et al., Energy & Fuels, 27 (2013) 2283–2289.
- [6] M. Kitano et al., Nature Chemistry, 4 (2012) 934–940.