

【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	アンモニア(NH₃)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。NH₃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NH₃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。 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(N₂)と水素(H₂)からNH₃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NH₃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NH₃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NH₃が合成された。小さな導波管では、NH₃の基となるNHラジカルができるものの、NHからNH₂、そしてNH₃へと反応が進むことなく、N₂とH₂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NH₂、そしてNH₃へと反応が進みNH₃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NH₃への反応が進んだためと考えられる。 研究初年度は、プラズマ中に活性アルミナを充填することでプラズマの形成状態が良くなり、NH₃の合成が促進されることを示してきた。本年度は、より多くのNH₃を合成することを目指し、活性アルミナの充填量および供給ガスをパラメーターとして実験を実施した。
3. 研究成果	本研究は、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、プラズマの形成領域を大きくし、プラズマ中の滞在時間を増加することでアンモニアの合成に成功した。本法では触媒を使用することなく、21,360 μmol/hというアンモニア合成速度が達成された。また、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るとともに、空隙が狭くなることで分子同士の接触確率が上昇し、最大アンモニア合成速度 52482 μmol/hを得た。なお、エネルギー効率率は0.88 g/kWh、生成ガス中のアンモニア濃度は2.45%であった。

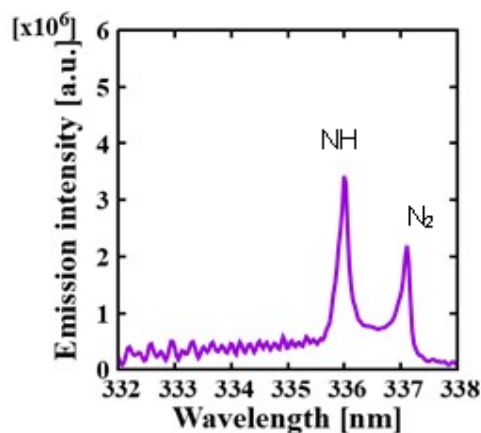


Fig. 1 発光スペクトル

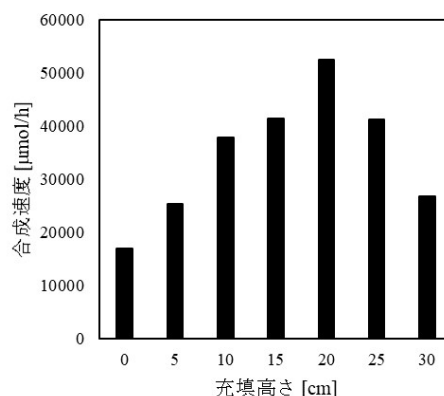


Fig.2 充填高さの影響

【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_3)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_3 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_3 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_3 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_3 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_2)と水素(H_2)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_3 を合成する。実験は、 N_2 と H_2 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 $\Phi 34$ mm、長さ1000 mmのもの、内径 $\Phi 50$ mm、長さ

1000 mmのもの、内径 $\Phi 34$ mm、長さ200 mmと内径 $\Phi 50$ 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。

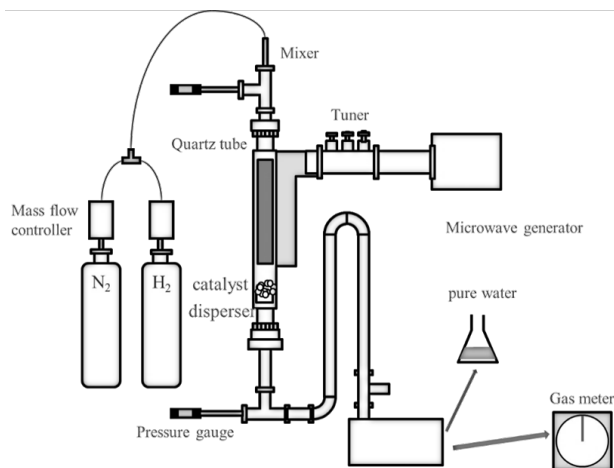


Fig. 1 実験装置概略図

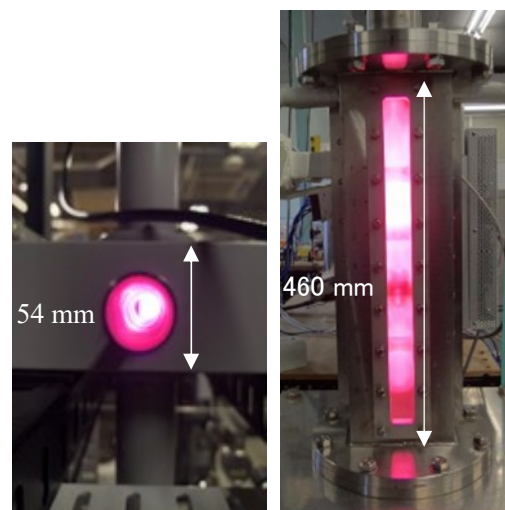
Table 1 実験条件

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
$\text{N}_2:\text{H}_2$	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 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 NH ラジカルが検出されるものの、 NH_3 は合成されなかった(フェールフタレイン水溶液は変色しなかった)。次に、プラズマ中の滞在時間を長くすれば 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 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ールフタレイン水溶液が変色し NH_3 が合成された。小さな導波管では、 NH_3 の基となる NH ラジカルができるが、 NH から NH_2 、そして NH_3 へと反応が進むことなく、 N_2 と H_2 に戻ったと考えられる。一方、大きな導波管では、 NH ラジカルから NH_2 、そして NH_3 へと反応が進み 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 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 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、 N_2 と H_2 の比率が 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。 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 N_2 と H_2 の比率が 1:1 のとき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。 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 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 NH_3 合成速度が、12,117 $\mu\text{mol/g h}$ (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 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、 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、 N_2 と 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 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 N_2 - H_2 プラズマ

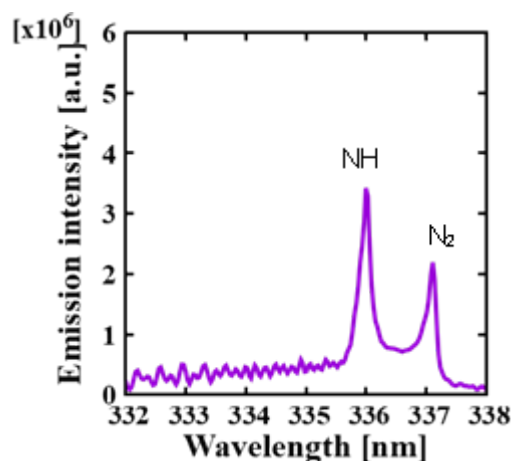


Fig. 3 発光スペクトル

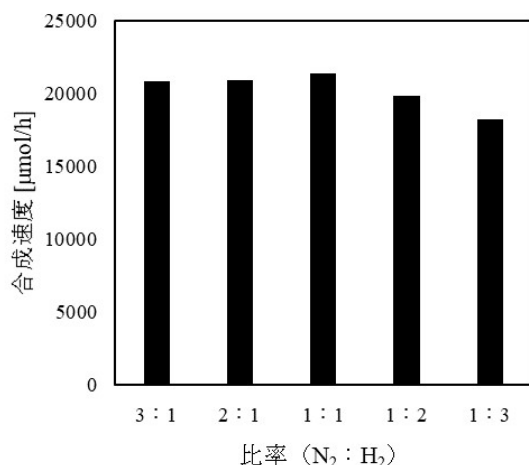


Fig. 4 N₂とH₂の比率の及ぼす影響

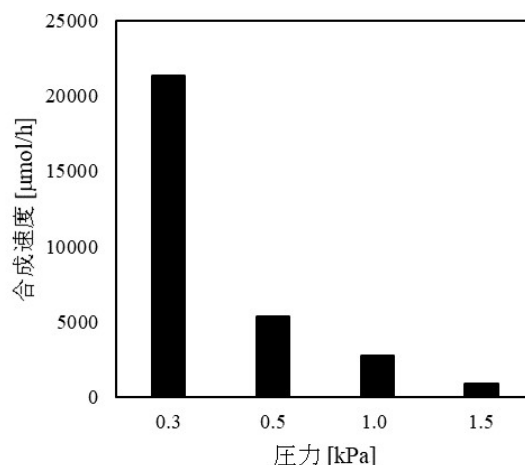


Fig. 5 圧力の影響

通常、プラズマ中に粒子を充填するとプラズマが消失してしまうが、昨年度の研究において、活性アルミナの場合にはプラズマを維持することが可能であることを示した。さらに、活性アルミナを充填することでNH₃の合成が促進されることを示してきた。本年度は、より多くのNH₃を合成することを目指し、活性アルミナの充填量および供給ガスをパラメーターとして実験を実施した。なお、指標としてNH₃合成速度を用いるが、NH₃合成においては、生成ガス中のNH₃濃度、エネルギー効率も重要な指標であり、より高いNH₃濃度、より低いエネルギー効率が求められる。

粒子を充填すると反応管内の圧力が上昇し最適な流量が変化すると予想されるため、はじめに活性アルミナを10 cm 充填し、N₂とH₂の比率を1:1に固定した状態で流量を変化させて実験を行った。結果をFig.6に示す。総流量が1.6 L/minから流量を減少させていくと、NH₃合成速度が上昇し、0.8 L/minでピークを取り、その後減少した。総流量を減少するとプラズマ中の滞在時間が長くなるため、NH₃の反応が進み合成速度が大きくなるが、一方で流量を小さくし過ぎると分子同士の接触確率が低下し、NH₃の合成が進みにくくなる。以上のことから、本装置において最も適した流量は0.8 L/minと判断した。このデータを基に、活性アルミナの充填量を変化させた実験を実施した。結果をFig.7に示す。

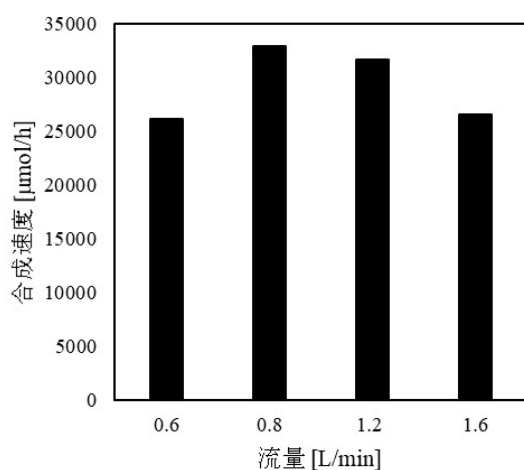


Fig.6 流量の影響

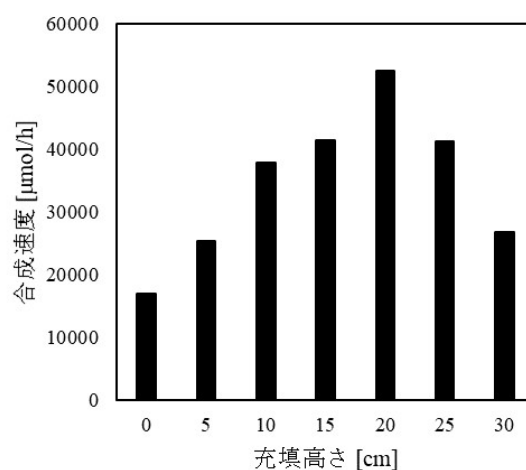


Fig.7 充填高さの影響

グラフより、活性アルミナ充填高さ 0 cm のとき、 NH_3 合成速度は $16920 \text{ } \mu\text{mol/h}$ を示し、充填高さが増加するとともに、 NH_3 合成速度が上昇した。 NH_3 合成速度は、充填高さ 20 cm のときにピークを示し、それ以上の充填高さでは NH_3 合成速度は減少した。充填高さ 20 cm のときの NH_3 合成速度は、0 cm の 3 倍以上となる $52482 \text{ } \mu\text{mol/h}$ を示した。なお、このときの生成ガス中のアンモニア濃度は 2.45%、エネルギー効率は 0.88 g/kWh である。活性アルミナ粒子を充填した場合、他の粒子と異なりプラズマが維持されるため、 NH_3 合成が進展する。さらに、粒子を充填すると空隙が狭くなり、分子の接触確率が上昇するため、より NH_3 の合成が促進される。このことから、粒子を充填していない場合に比べ、活性アルミナを充填することで大幅に NH_3 合成速度が上昇した。ただ、本装置における NH_3 合成は、圧力に大きく影響されるため、活性アルミナを充填し過ぎると、プラズマの形成状態が悪くなり、 NH_3 合成速度は減少する。

プラズマを用いたアンモニア合成の研究[7]は主に誘電体バリア放電を用いた研究が主であり、エネルギー効率はある程度高い値を維持しているが、生成ガス中の濃度は 1%に満たない。また、高周波プラズマやマイクロ波プラズマを用いた研究も何例かは実施されているが、いずれの研究においても供給ガス量が少なく、投入エネルギーが多いため、エネルギー効率がかなり低くなっている。これに対し、本研究はマイクロ波プラズマをアンモニア合成に適用し、効率的に反応を行うことで、誘電体バリア放電と同程度のエネルギー効率で生成ガス中の NH_3 濃度 2.45%を得た。

【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、プラズマの形成領域を大きくし、プラズマ中の滞在時間を増加することで、アンモニアの合成に成功した。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、 $21,360 \text{ } \mu\text{mol/h}$ 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るとともに、空隙が狭くなることで分子同士の接触確率が上昇し、最大アンモニア合成速度 $52482 \text{ } \mu\text{mol/h}$ を得た。このとき、エネルギー効率は 0.88 g/kWh 、生成ガス中のアンモニア濃度は 2.45%であり、文献と同程度のエネルギー効率で、文献よりも大幅に多いアンモニア濃度となった。

【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.
- [7] J. Zhang al., Energy Conversion and Management 293 (2023) 117482.