

液体電極を用いた大気圧直流グロー放電による アンモニア合成の窒素シースガス流量依存性

Influence of nitrogen sheath gas flow rate on synthesis of ammonia

using atmospheric-pressure direct current glow discharge with a liquid electrode

北大工 ○今井拓哉, 白井直機, 佐々木浩一

Hokkaido Univ. ○T. Imai, N. Shirai, K. Sasaki

E-mail: imai@athena.qe.eng.hokudai.ac.jp

【はじめに】

アンモニアは、化学工業において基本的な窒素源として用いられ、硝酸などの基礎化学品や窒素肥料の原料となる重要な化学物質である。アンモニアの合成法にはここ 100 年間以上ハーバーボッシュ法が主に用いられてきた[1]。しかし、ハーバーボッシュ法を用いたアンモニア合成には高温・高圧の条件や原料となる物質の生成工程などが必要であり、設備が大規模になる。そのため、現地生産や小規模生産に対応できる合成法への需要がある。現在触媒を用いた合成技術が注目され[2]、プラズマ液体界面を利用した合成法[3]も報告されている。本研究では、著者らがこれまで行ってきた液体電極を用いた大気圧直流グロー放電によるアンモニア合成について検証し、合成条件を明らかにしたうえで、気相部の分光計測により生成メカニズムを明らかにすることを目的とする。

【実験方法】

Fig.1 に実験装置に示す。内径 500 μ m 金属のノズル電極と液体電極間に直流電圧を印加し放電を形成し、実験は全て大気中で行った。電極間距離は 3mm とした。ノズルからヘリウムを流量 200sccm で液面に垂直に噴射する。ノズルの周りに出口径 5mm のガイドを設置し、N₂ のシールドガスを流した。液体には水道水を用い、白金線を介して電源部と接続されている。電流が 10.0mA となるよう電極間に電圧をかけることで、検水 5mL に 5 分間プラズマを照射した。N₂ 流量を 0~500mL/min の間で 100mL/min ずつ変化させながら液体が陽極の場合と陰極の場合とでそれぞれ実験を行い、実験後の検水のアンモニウムイオン濃度を測定した。測定にはインドフェノール青吸光度法を用いた。

【実験結果及び考察】

Fig.2 に液体電極放電によって合成されたアンモニウムイオンの窒素流量依存性を示す。液体が陰極の場合では窒素流量 0mL/min において 0.46mg/L のアンモニアが合成され、窒素ガス流量の増加に伴いアンモニア生成量も増加した。これは、プラズマ周辺の窒素の流量が増加することで、プラズマに取り込まれる窒素量が増加し、周辺空気中の酸素の影響がより小さくなるためと推定される。一般に空気中で大気圧プラズマが生成される際には窒素酸化物が生成されることが知られているが、酸素の減少により窒素がアンモニア合成に寄与したものと予想される。また極性を液体陽極放電と

した場合にはアンモニア合成量は大きく減少した。このことから液体陰極放電時には正イオン照射により界面で水分子の解離が生じ、放電部で励起された窒素との反応でアンモニアが合成されたものと考えられる。

放電部でどのように窒素原子や NH 類が合成されるかについてはレーザー誘起蛍光法で評価するが、それらについては講演で報告する。

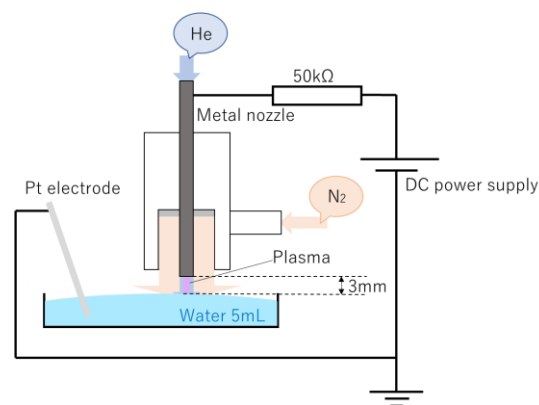


Fig. 1 Experimental apparatus

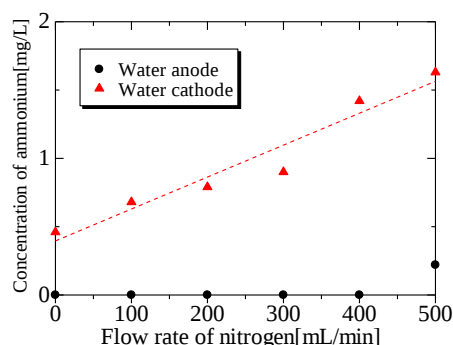


Fig. 2 Dependence of N₂ flow rate on amount of ammonia synthesis

【参考文献】

- [1] トーマス・ヘイガー, 『大気を変える錬金術』, みすず書房 (2017).
- [2] C. J. H. Jacobsen et al., J. Mol. Catal. A: Chemical 163 19 (2000)
- [3] T. Sakakura et al., Green Chem., 20, 627 (2018).