

窒素／水蒸気混合大気圧直流グロー放電によるアンモニア合成

Synthesis of ammonia using atmospheric-pressure direct current glow discharge
with mixture of nitrogen and water vapor

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、重要な化学物質であり、その合成には 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]。この方法には大規模な設備が必要なため、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り、触媒を用いた合成技術が注目されている[2]。気液界面プラズマを利用した合成法が存在し、水と空気から比較的効率よくアンモニアが合成できることが報告されている[3]。著者らも液体電極を用いた大気圧グロー放電によるアンモニア合成について検証してきた[4]。液体の極性が合成量に与える影響が大きく、原因を気液界面の作用によるものと考えていたが、気相中の水蒸気量がアンモニア合成に影響するという報告がある[5]。そこで本研究では、液体極性の違いによる合成量変化の原因としての水分子の可能性を検証することを目的とした。液体電極を用いず金属メッシュを電極として使い、プラズマ周辺ガスの加湿によるアンモニア合成量の変化を調べた。

【実験方法】

Fig.1 に実験装置を示す。内径 500 μ m 金属のノズル電極と金属メッシュ電極の間に直流電圧を印加し放電を形成した。電極間距離は 1mm とした。実験は密閉容器内で行い、ノズルから He ガスを流量 200sccm でメッシュに垂直に噴射した。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量 3.00L/min で流した。メッシュには SUS304 の 200mesh を使い、電源部陰極側と接続した。ノズルは陽極側と接続し、電流が 5.0mA となるよう電極間に電圧をかけ、放電を起こした。容器からの排気中のアンモニア濃度を測定した。測定には、アンモニアと硫酸の中和による呈色反応を原理とする検知管式気体測定器を用いた。また、四重極質量分析計(QMS)を用いて、放電前の排気に含まれる水分子濃度を測定した。

【実験結果及び考察】

Fig.2 にメッシュ電極を用いた際、N₂ ガスを加湿した場合としない場合それぞれの排気中アンモニア濃度を示す。いずれの時間でも N₂ ガスを加湿した場合の方がしてない場合の 2 倍程度のアンモニアが検出された。これは、N₂ ガスを加湿したことによるプラズマ周辺の水分子量の増加がアンモニア合成に寄与したことが原因であると推定される。液体電極を用いた放電においても同様に水分子による寄与が起こることが予想される。また、液体陰極では液体陽極以上の液滴が気相に向かって放出することが知られていることから[6]、液体電極の極性による合成量変化の一因は気相中の水

分子密度の変化であると考えられることができる。これまでプラズマによるアンモニア合成において重要な要因は気液界面の存在であると考えられてきたが、気相中の水分子の存在がより重要である可能性がこの実験によって示唆された。放電前の気相中の水分子濃度は、加湿ありでは 2.14vol%、加湿なしでは 0.37vol%であった。

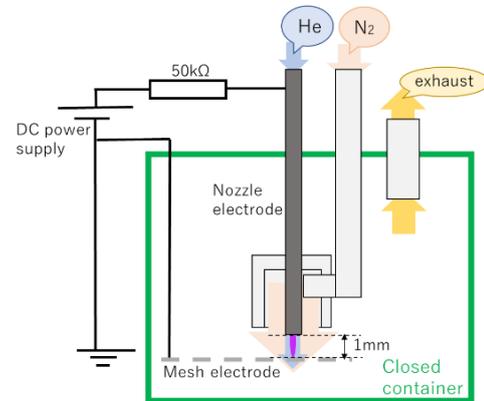


Fig. 1 Experimental apparatus

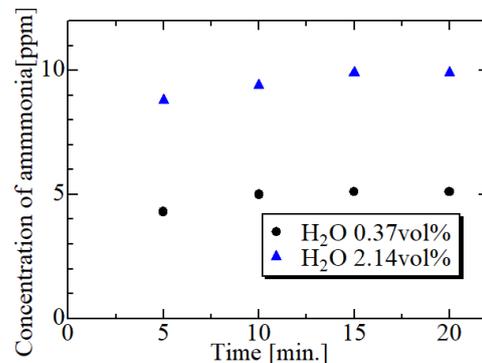


Fig. 2 Contribution of humidification to amount of ammonia synthesis

【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).
- [4] 今井, 白井, 佐々木 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会
- [5] Y. Dorbanev et al., ACS Sustainable Chem. Eng. 8, 2996 (2020)
- [6] N. Shirai, et al., Plasma Sources Sci. Technol. 29, 025007 (2020)