

# マイクロ波プラズマを用いたアンモニア合成についての研究

Study of Ammonia Synthesis by Microwave Plasma

## 1. はじめに

近年、日本においては、太陽光、風力など自然現象を基にした再生可能エネルギーの発電量が増加している。しかしながら、再生可能エネルギーの多くは、天候および季節による変動が著しく、電力貯蔵そのものが難しいことから、需要と供給のバランスを取ることが困難である。また、電気事業者へ売電する場合においても、地域による発電量の偏りが著しいことから、電気事業者の需給調整能力を超え、系統電圧が変動するなどの問題が懸念されている<sup>(1)</sup>。

このような背景から、再生可能エネルギーを何らかの貯蔵媒体に転換し、輸送および貯蔵しようという試みがなされている。従来、貯蔵媒体としては水素を利用することが検討されてきたが、水素は液化しにくい、爆発の危険性があるなど、いくつかの課題がある。そこで、貯蔵媒体としてアンモニアを使用することが提案されている<sup>(2)</sup>。表1に水素とアンモニアの物性を示す。水素よりも液化しやすく、液体アンモニアは液体水素よりも体積水素密度が高いため、貯蔵媒体として優れていることがわかる。一方、アンモニアは毒性および腐食性があるが、工業的には日常的に扱われている物質であり、水素より可燃範囲が狭いため燃えにくく安全性が高い特長がある。

現在、アンモニアはハーバー・ボッシュ法を用いて製造されている。ハーバー・ボッシュ法は100年以上前に開発されており、改良の余地がほとんどないほど精錬された合成法である。しかし、原料に天然ガスを使用することから、化石燃料に依存しない社会を目指すためには、窒素と水素もしくは水からアンモニアを合成する新しい合成方法が必要である。また、再生可能エネルギーは密度が低く、時間変化による影響が著しいことから、再生可能エネルギーを用いてアンモニアを合成する場合は、ハーバー・ボッシュ法の合成プラントより小型で取扱が容易な合成法が必要とされることが考えられる<sup>(3)</sup>。

そこで本研究では、マイクロ波プラズマを用いて水素と窒素からアンモニアを合成することを試みた。マイクロ波プラズマは非平衡プラズマの一つで、原子核やイオン等の重粒子は常温であるが、電子のみが高エネルギー状態となっているプラズマである。そのため、すべての粒子を高エネルギー化する熱プラズマと比較して、少ないエネルギーでプラズマ生成でき、高エネルギーの電子によって水素と窒素からアンモニアを合成することができる。既往の研究ではマイクロ波とマグネシアなどの触媒を用いて回分

式で合成する方法<sup>(4)</sup>、プラズマで窒素と二酸化炭素から一酸化窒素と一酸化炭素を合成し、さらに触媒を用いてアンモニアを合成する方法<sup>(5)</sup>などが提案されている。本研究では、より効率的にアンモニアを合成するために、マイクロ波プラズマを用いて、水素と窒素を直接反応させて、アンモニアを連続的に合成するプロセスの研究を行った。

## 2. 実験装置

実験装置はマイクロ波を発生させるマイクロ波発生装置、反応管(石英製、内径45 mm、長さ750 mm)、系内を減圧する真空ポンプ、隔膜式真空計およびアンモニアを吸収するガス洗浄瓶から構成される。実験装置概略を図1に示す。

マイクロ波発生装置から照射された2.45 GHzのマイクロ波は、キャビティ内に設置した反応管内にプラズマを生成する。実験に使用したキャビティにはマイクロ波を照射する照射口が4つ設けてある。これは照射口を増やすことで体積の大きいプラズマを生成するためである。今回は比較のためにアルミ板で照射口を3つ塞いで1つの照射口での実験もあわせて実施した。なお、マイクロ波はオートチューナにより反射波がなくなるよう自動で調節される。

反応中の圧力は反応管後部に設置した隔膜式真空計で測定した。隔膜式真空計を用いることで圧力測定対象の気体組成にかかわらず正確な圧力を測定することができる。

アンモニアは非常に水に溶けやすい物質であるため、反応管内で生成したアンモニアは真空ポンプ後に設置したガス洗浄瓶で水に吸収して回収する。実験に用いた装置の主な仕様を表2に示す。

表1 水素とアンモニアの物性比較表

	水素	アンモニア
沸点	-253 °C	-33 °C
体積水素密度	71 kg/m <sup>3</sup> (-253 °C、液体)	107 kg/m <sup>3</sup> (20 °C、1MPa、液体)
有害性	なし	劇物
危険性	可燃性・引火性物質	腐食性物質
可燃範囲 (空气中)	4-75 vol%	16-25 vol%

※電力事業部 環境エネルギー技術部 プラントシステムG

### 3. 実験方法

#### 3.1 プラズマ生成

実験には水素を使用することから、安全のためにまず装置内を減圧して空気を除去し、そこに窒素を投入することで装置内を窒素で置換することから開始する。窒素置換後、反応管内を 500 Pa 程度に減圧した後、マイクロ波を照射し反応管内に窒素プラズマを生成する。圧力および窒素流量を調整後、プラズマが安定したことを確認し、投入する気体を窒素から窒素と水素の混合ガスに切り替える。アンモニア合成に使用する窒素水素混合ガスは窒素 90%、水素 10% の割合で事前に高压ボンベ内で混合したものを用いた。

投入する混合ガスの流量は標準状態で 0.25 L/min で一定として実験を行った。また、アンモニア合成に与える圧力とマイクロ波出力の影響を調査するために、圧力は 150-600 Pa に、マイクロ波出力は 500-1000 W にそれぞれ変化させて実験を行った。

反応管内に投入された混合ガスは、プラズマ中で反応し、アンモニアが生成する。アンモニア合成中の反応管の外観写真を図 2 に示す。窒素のみのプラズマは橙色であるが、水素と窒素を反応管に投入して反応させるとプラズマの色は桃色に変化する。

#### 3.2 アンモニア分析

アンモニアは水に非常によく溶ける物質であるため、真空ポンプ後に設置したガス洗浄瓶を用いて回収することができる。ガス洗浄瓶の吸収液には JIS K 0099 を参考に 5 g/L のほう酸溶液を 400 mL 使用した。事前の実験で、ガス洗浄瓶に反応後の気体を 30 分間隔で 10 分間通し、この気体中に含まれるアンモニアを回収したところ、2 時間経過後から単位時間あたりに回収されるアンモニア量は概ね一定となった。そこで、アンモニア合成率を調査する場合には、条件を変化させてから 2 時間経過後にサンプリングすることとした。

アンモニアの分析はキャピラリー電気泳動装置(アジレント・テクノロジー製 G1600AX)を用いた。キャピラリー電気泳動法でのアンモニア分析は JIS 規格では規定されていない。そこで、キャピラリー電気泳動法でのアンモニア分析精度を確認するために、外部分析機関での JIS K 0099 を用いたイオンクロマトグラフによる分析とクロスチェックを行った。その差は ±5% 以内であり、キャピラリー電気泳動法による分析でも問題ないと判断した。なお、分析は同一試料を 3 回測定し、その平均値を分析値とした。また、ガス洗浄瓶は 2 個直列に設置しアンモニアを吸収したが、後段のガス洗浄瓶で回収されるアンモニア量は前段の 3% 以下と微量であり、分析誤差の方が大きいと判断したため、今回は前段で回収されたアンモニア量をアンモニア合成量とした。

表 2 実験装置の構成機器仕様

装置名	項目	仕様
マイクロ波発振器	発振方式	マグネトロン
	発振周波数	2455 ± 20 MHz
	出力範囲	0-1000 W
真空ポンプ	排気能力	162 L/min
隔膜式真空計	測定範囲	0-133 kPa

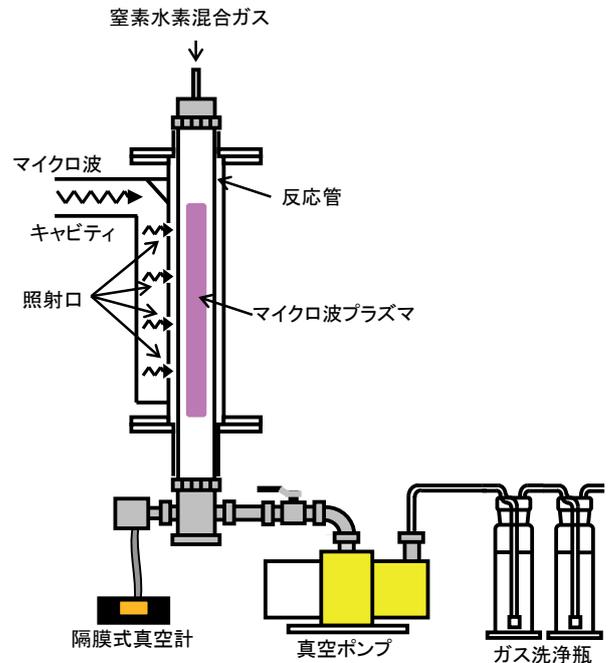


図 1 実験装置概略図



図 2 アンモニア合成中の反応管外観写真

### 3.3 プラズマの分光分析

ラジカル(活性で反応性の高い、短寿命の中間化学種の総称)のスペクトルを分光器で測定することで、プラズマを分析することができる。スペクトルとは光の周波数ごとの発光強度を示したもので、波長でラジカルの種類を、発光強度でラジカルの量を知ることができる。今回は分光器(日本分光製 ファインポリクロメータMK-300)を用いて可視光領域(200-830 nm)のラジカルの発光強度を測定した。測定時の分光器の設定は、露光時間を0.01秒として0.9秒隔で100回積算とした。

キャビティには図2のように外部から分光計測ができるように観察窓を設けてある。この観察窓の図3の位置、0-10の合計11ヶ所で分光計測を実施した。マイクロ波照射口の中心位置は75mm間隔であり、測定点2、4、6、8が照射口の正面、測定点3、5、7が照射口と照射口の中央となる。

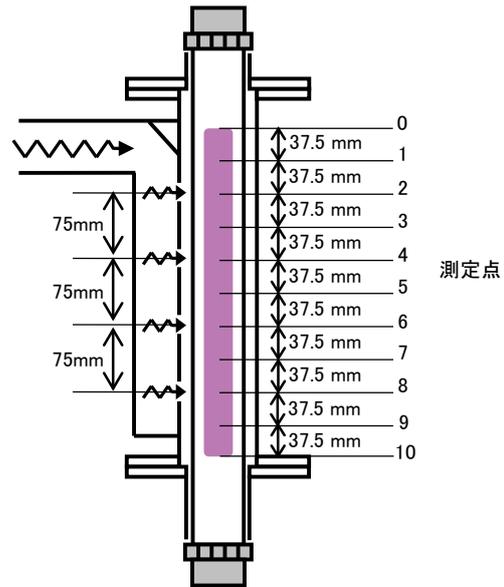


図3 分光器での測定位置概略図

## 4. 実験結果

### 4.1 アンモニア合成領域

分光器を用いて発光領域の調査を行った。窒素とアンモニアによる発光は、337 nmの窒素分子の発光と、336 nmのNHラジカルの発光があることが事前の文献調査で明らかであった<sup>(6)(7)</sup>。そこで、330-338 nmの領域でスペクトルを測定した。測定条件は圧力150 Paでマイクロ波出力は500W、測定位置は図3の2の位置である。測定結果を図4に示す。窒素のみでプラズマを生成した場合は337 nmで発光のピークが計測され、窒素と水素の混合ガスでプラズマを生成した場合は、336 nmと337 nmで発光のピークが見られた。336 nmの発光のピークはNHラジカルによるものであると考えられるため、本装置でマイクロ波プラズマによって、窒素と水素を結合させてアンモニアの前段階物質であるNHラジカルを合成できることが明らかとなった。

次に、反応管へのマイクロ波照射方法によるプラズマの変化を調査した。今回製作したキャビティには照射口が4個設けてある。マイクロ波発信器から照射されたマイクロ波を、4個の照射口から概ね4等分して広い範囲にマイクロ波を照射した場合と、下から3個をアルミ板で塞ぎ、1番上の照射口の1つのみを使用しマイクロ波を集中させた場合の変化を調査した。今回はプラズマ中でのアンモニア合成を調査しているため、前述のNHラジカルが反応管内でどのように分布しているかを調べるのが目的である。測定結果を図5に示す。照射口1つの場合も4つの場合も測定条件は圧力150 Paでマイクロ波出力は同じ500Wである。しかし、照射口1つの場合は発光強度が強いが反応領域が装置の上部200 mmの範囲であり、照射口4つの場合は、発光強度は弱いが反応器全体で反応している。照射口の数を変えることで同じマイクロ波出力でも、反応量と反応範囲を制御できることが明らかとなった。

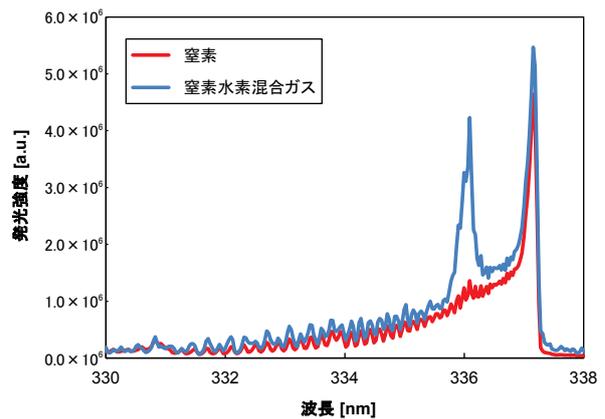


図4 窒素分子およびNHラジカルの発光強度

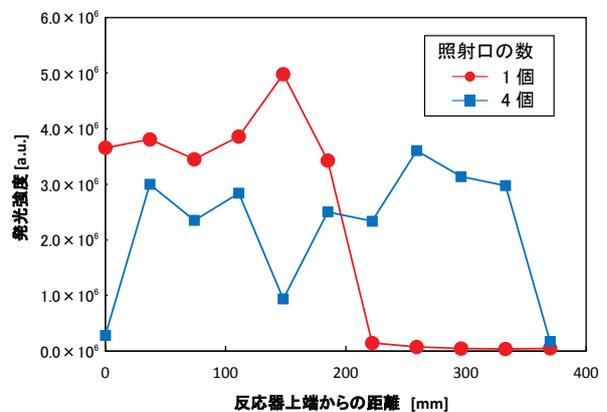


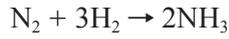
図5 NHラジカルの発光強度分布

## 4.2 アンモニア合成率と必要エネルギー

アンモニアを合成する条件を変化させた場合、アンモニア合成率と合成に必要なエネルギーがどのように変化するか調査した。

### (1) アンモニア合成率

窒素と水素からのアンモニア合成は以下の化学式で表すことができる。



窒素と水素が当量反応するには、窒素の3倍の量の水素が必要である。今回の実験では安全のため水素を10%としたため、完全に反応したとすると水素が先になくなり、窒素が余ることになる。そこで今回は実験に使用した水素がどの程度アンモニアに変換されたかを示す、水素基準のアンモニア合成率で反応を評価した。

マイクロ波出力を500Wで一定とし、圧力を変化させた場合のアンモニア合成率を図6に示す。圧力が低下するとアンモニア合成率が高くなる。一般に低圧の方がプラズマの電離度が大きくなり、より多くの分子がプラズマ化するため、合成率が向上したと考えられる。また、4個の照射口を使用した方が1個の照射口を使用した場合よりアンモニア合成率が高い。今回の実験装置の場合には狭い範囲に強いプラズマを生成するよりも、広い範囲にプラズマを生成することを優先した方が良いことが判明した。

次に圧力を150 Paで一定とし、マイクロ波出力を変化させた場合の結果を図7に示す。マイクロ波出力を大きくするとアンモニア合成率は大きくなる傾向にあるが、その効果は小さい。単純に投入するマイクロ波を強くすれば合成率が向上するわけではないことが明らかとなった。

### (2) アンモニア合成の必要エネルギー

アンモニア合成にどの程度のエネルギーが必要かを、マイクロ波出力から計算した。マイクロ波出力を500Wで一定とし、圧力を変化させて、アンモニア1gを合成するのにどれだけのマイクロ波エネルギーが必要かを計算した結果を図8に示す。圧力を低下させると少ないエネルギーでアンモニアを合成できる。これは前述のようにプラズマの電離度が大きくなったためと考えられる。また、照射口の数の影響は低圧になるほど小さくなる。今回は実験を行っていないが150 Pa以下では差はなくなる可能性がある。しかし、反応管内をより低い圧力に保つためには大きな排気能力を持つ設備が必要になるため、実用化を目指す場合には費用対効果を検討する必要がある。

圧力を150 Paで一定とし、マイクロ波出力を変化させた場合のアンモニア合成に必要なエネルギーを図9に示す。マイクロ波出力を大きくするとアンモニア合成率が高くなり、より多くのアンモニアを合成できるが、単位重量あたりに必要なエネルギーは多くなる結果となった。

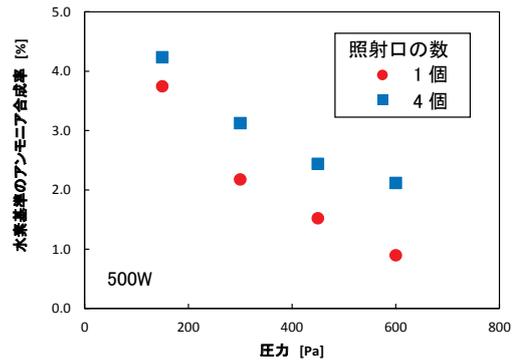


図6 アンモニア合成率の圧力依存性

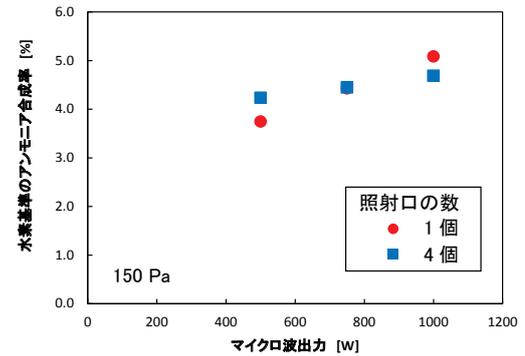


図7 アンモニア合成率のマイクロ波出力依存性

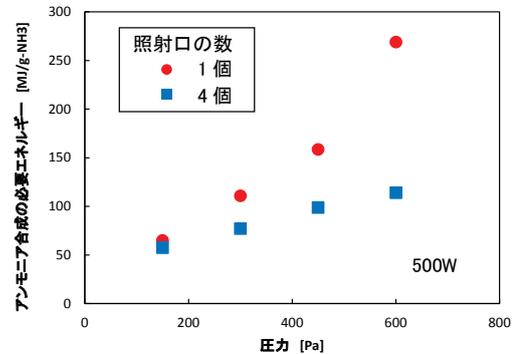


図8 必要エネルギーの圧力依存性

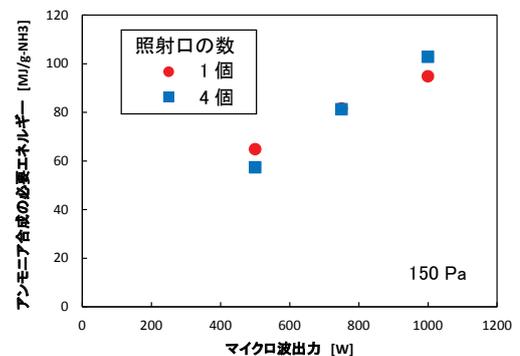


図9 必要エネルギーのマイクロ波出力依存性

## 5. まとめ

マイクロ波プラズマを用いて窒素と水素から直接アンモニアを合成することを検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 窒素と水素の混合ガスにマイクロ波を照射してプラズマを生成し、アンモニアを合成することができる。
- 分光器を用いてアンモニア合成中のプラズマのスペクトルを計測し、NHラジカルを検出することができた。
- NHラジカルの発光強度の分布を測定することで、反応領域を調査し、照射口の数を変化させることでプラズマの強弱と反応範囲を制御できることが明らかとなった。
- 圧力を低く、投入するマイクロ波のエネルギーを大きくすることでアンモニア合成率を大きくすることができる。
- 投入するマイクロ波エネルギーを大きくするとより多くのアンモニアを合成できるが、単位重量あたりの合成に必要なエネルギーは増加する。
- マイクロ波出力を基準に今回の実験で最も効率が良い条件でアンモニアの合成に必要なエネルギーは52 MJ/g-NH<sub>3</sub>であった。ハーバー・ボッシュ法の窒素と水素からアンモニアを合成するのに必要なエネルギーは1.48 kJ/g-NH<sub>3</sub>程度とされており、実用化のためには合成率向上が必要である。

## 6. 今後について

今回提案したマイクロ波プラズマでのアンモニア合成は、ハーバー・ボッシュ法と比較して多くのエネルギーを必要とするため、実用化には合成率の向上が課題である。効率的に合成するためには、まずプラズマになりにくい窒素をプラズマにする手段が必要と考えられる。最近ではプラズマと触媒の相互作用を利用した研究も進められており<sup>(8)</sup>、窒素のプラズマ化に有効な触媒を開発できれば、アンモニア合成率を向上できる可能性がある。

化石燃料を使用しないアンモニアの合成は社会システムを大きく変革できる可能性があり、今後、社会的なニーズが高まるのではないかと考えている。

## 参考文献

- (1) 石井：「次世代送配電系統制御」電気学会誌 vol.132 No.10(2012)
- (2) 小島、市川：「アンモニアを利用したグリーン水素キャリア」水素エネルギーシステム vol.36 No.4(2011)
- (3) 秋鹿：「再生可能エネルギーによるアンモニア合成プロセスの課題と展望」化学工学会 第45回秋季大会要旨集(2013)

- (4) 杉山、野村：「プラズマを使った化学合成」日本金属学会会報 vol.27 No.10(1988)
- (5) 中島、桜井、亀山：「TUATハイブリッドサイクルによる肥料用アンモニア水の製造に関する研究」化学工学会 第45回秋季大会要旨集(2013)
- (6) 河西、木島、清水、佐野、早川、杉田、長谷川、関谷、中込、相澤、Foo：「アルミ合金自動車部品耐久性向上のための高密度プラズマ窒化技術開発(第2報)」山梨県工業技術センター研究報告 No.25(2011)
- (7) 原田、広畑、藤田、日野、山科：「プラズマプロセスによるSiの表面窒化」北海道大学工学部研究報告 No.178(1996)
- (8) 金、寺本、根本、尾形：「低温プラズマによる触媒の低温活性化と促進効果」化学工学 vol.78 No.7(2014)