

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2020～2022
課題番号：20H01891
研究課題名(和文) プラズマ反応器の圧力スイングと放電周期・ガス吸排気周期の同期によるアンモニア合成

研究課題名(英文) Ammonia synthesis by pressure swing in plasma reactor

研究代表者
森 伸介 (Mori, Shinsuke)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：80345389
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,400,000円

研究成果の概要(和文)：圧力スイングプラズマ反応器を作製しアンモニア合成実験を実施した。その結果、圧力を一定値に保った実験では0.23g-NH₃/kWhが最大のエネルギー効率であったが、0.39 g-NH₃/kWh というエネルギー効率が、0.8～2.3 bar の圧力スイングの条件で得られた。圧力スイングシステムでは、プラズマ入力パワーの増加とともにアンモニア生成量は飽和し、逆に、プラズマ投入電力を減少させても、生成されるアンモニア量は大きく減少しなかった。その結果、2.0g-NH₃/kWhという最高のエネルギー効率は、0.4～1.2barの圧力スイングシステムで試験した最小プラズマ投入電力条件で得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、圧力スイングをさせながらプラズマ中でアンモニア合成をすることで、アンモニアの合成速度およびアンモニア合成のエネルギー効率が大幅に向上することが示された。また、その反応メカニズムについて、推論を行った。これらの結果は、プラズマを利用しない反応システムに対しても応用される研究成果であり、触媒を用いた反応システムに対しても応用できる可能性が示唆されており、また、アンモニア以外の反応システムに対して適応することも可能であることから、本研究成果の学術的意義および社会的意義は大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：A pressure swing plasma reactor was fabricated and ammonia synthesis experiments were conducted. As a result, an energy efficiency of 0.39 g-NH₃/kWh was obtained under pressure swing conditions of 0.8 to 2.3 bar, while the maximum energy efficiency was 0.23 g-NH₃/kWh in the experiment where the pressure was kept at a constant value. In the pressure swing system, the amount of ammonia produced saturated with increasing plasma input power, and conversely, the amount of ammonia produced did not decrease significantly with decreasing plasma input power. As a result, the highest energy efficiency of 2.0 g-NH₃/kWh was obtained at the lowest plasma input power conditions tested in the 0.4 to 1.2 bar pressure swing system. We conclude that the reason for the improvement in ammonia synthesis efficiency in the pressure swing method is attributed to the promotion of products or intermediate desorption from active sites during depressurization during low pressure period in pressure swing cycles.

研究分野：Plasma chemistry

キーワード：Ammonia synthesis Plasma chemistry Pressure swing Non-thermal plasma

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、プラズマを利用したアンモニア合成反応は、再生可能エネルギー由来の余剰電力の利用先として注目を浴びているが、学術的にも速度論と平衡論の最適条件が真逆となるジレンマを有する興味深い反応系である。即ち、窒素・水素を原料とするアンモニア合成反応は、総括として発熱反応であるため、反応転化率を上げるためには低温での反応が平衡論からは有利となる。しかし、律速段階となる窒素分子の固い三重結合を切るためには高温での反応が速度論的には有利となる。このような反応温度に現れるジレンマ（速度論的に高温が有利であるが平衡論的に低温が有利）がアンモニア合成プロセスを複雑にしており、まさに非熱プラズマの「低いガス温度と高い反応性」という特性が有効に活用できる反応系である。

一方、圧力条件について考えた場合、アンモニア合成反応はモル数の減少する反応系であるため、平衡論的には高压での反応が有利となる。ところが、「反応中間体」である窒素原子や水素原子を生成する反応や、原料である炭化水素や水から「中間原料」である水素分子を生成する反応は、平衡論的には低压での反応が有利となる。更には圧力条件を速度論的に考えた場合、高压で放電を行うとプラズマのバルク部分である陽光柱領域などでは電子エネルギーが低く抑えられてしまうため、窒素分子の解離には低压が有利となる。また、シース領域の電子エネルギーに大きな変化はないがその領域は収縮し、放電領域は局所的となり非熱プラズマを生成すること自体が困難となる。したがって、非熱プラズマを用いたアンモニア合成では低压での操作が必要であり速度論的にも低压が有利となる。このように、非熱プラズマを用いた化学合成プロセスの反応圧力に現れるジレンマ（速度論的に高压が有利であるが平衡論的に低压が有利）を、変動操作によって克服することが本研究課題の核心をなす学術的な意義である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、平衡論的には高压が有利であるが、速度論的には低压が有利という、圧力条件にジレンマを抱えたアンモニア合成という反応系において、高速に圧力スイングを行うことでこのジレンマを克服し、アンモニア合成の高効率化を図ることである。即ち、低压プラズマ中の高エネルギー電子によって励起・解離された窒素分子を、触媒層に対して急速に圧縮し熱力学的に有利な条件でアンモニアの合成を行う。また、圧力スイングを行うことは、触媒表面での吸脱着を促進することにつながる。圧縮過程では触媒表面上への吸着を促進し、膨張過程では触媒からの脱離を促進する効果が期待できるので、圧縮過程でのみプラズマを生成させ原料の分解と触媒への吸着を促進し、膨張過程では放電を停止することで脱離してくるアンモニアの再分解を抑制することが望ましい。そこで、本研究では、圧力スイングの効果を最大限に引き出すために、圧力スイング周期と放電周期およびガス吸排気の周期をシンクロさせることで高度な制御を行う合成反応プロセスの開発を目指す。非熱プラズマを用いたアンモニア合成に関する研究は既に数多くの報告があり、現在も精力的に研究が推進されている。しかし、圧力の変動操作を行ったという報告例は無い。また、アンモニア合成以外の研究領域に関しても、平衡論的には高压が有利であるが、速度論的には低压が有利という、圧力にジレンマを抱えた反応プロセスは、例えば原料である化石燃料から合成ガスを中間原料として経過する多くの化学プロセスなど、アンモニア合成以外にも数多くあるにもかかわらず、プラズマを圧力スイングして合成反応を行ったという報告例は無く、学術的独自性と創造性が高く、また発展性の高い新しい学問領域である。

3. 研究の方法

本研究では、市販のダイヤフラムポンプ (APN-110KV-1、IWAKI) を圧力スイングリアクタとして改造し、ポンプヘッドに設置した沿面放電電極を用いて N₂-H₂ プラズマを生成する反応器と、圧縮比を高めるためにポリカーボネートのブロックから切削加工によって作製したシリンダーブロックと、アルミニウム製のピストンによって作製したプラズマ反応器の 2 種類を利用した。以下の結果では、ダイヤフラム型の反応器によって得られた実験結果について述べる。リアクターの圧縮比は約 3、ダイヤフラムの直径は約 74mm であった。圧力スイング周波数は約 25Hz で、圧力計でモニターした。表面放電は、SiO₂ 誘電体板 (30mm × 30mm × 0.5mm) に取り付けられた櫛形の高電圧銅電極を用いて発生させた。高電圧電極は、一次電源で制御される高電圧トランス (最大交流電圧 : 11kV、周波数 : 18kHz) に接続された。誘電体板の反対側は接地電極で覆われ、接地電極をリアクター壁と誘電体板で挟むことでリアクター壁に取り付けられた。誘電体板の櫛形電極の端部近傍に表面放電を発生させた。図 1 と図 2 は、それぞれ実験セットアップと電極配置の概略図である。窒素と水素の供給量はマスフローコントローラー (3660 型、KOFLOC) で制御した。この研究を通して、窒素と水素の混合ガスの総流量は 20sccm とした。N₂ と H₂ の比率は 1:3 に固定した。反応生成物は、反応器の出口に設置した液体窒素コールドトラップを使って回収した。反応生成ガス中のアンモニアは、4 mmol/L のメタンスルホン酸水溶液中にバブリングすることで回収し、合成後、HPLC (High-Performance-Liquid-Chromatography, 高

速液体クロマトグラフィー) を用いて分析を行った。分析で用いた HPLC はポンプ(PU-4180, JASCO), カラム(IC YS-50, Shodex), カラムオープン(CO-4061, JASCO), 紫外可視光検出器(UV-4075, JASCO), 電気伝導度検出器(CD-200, Shodex) からなる。溶離液には 4 mmol/L のメタンスルホン酸水溶液を用いた。アンモニアはメタンスルホン酸水溶液に溶解し、アンモニウムイオン NH_4^+ として存在しているため、紫外線可視光検出器では検出できず電気伝導度検出器のみを分析の対象とした。濃度既知のアンモニア水溶液を HPLC で測定し、それにより得られた検量線をもとにアンモニアの合成量を特定した。標準液には 0.2 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ のアンモニア標準液(Wako) を 100/1100 倍に希釈したものをを用いた。希釈液には HPLC の溶離液を用いた。プラズマで消費されるエネルギーはリサーチ図形を用いて計算した。ダイアフラムポンプで消費されるエネルギーは、システムのスケールアップによって低減できると考え、今回の計算では省略した。

4. 研究成果

まず、一定圧力条件下でのアンモニア合成実験を行い、圧力をスイングした場合とアンモニア合成効率を比較した。圧力を 0.4 bar 以下に下げると、micro discharge が強くなりすぎて火花放電の発生を避けることができなくなるが、micro discharge の数と強度は圧力の低下とともに増加した。定圧システムの結果では、最低圧力条件下で、最高のアンモニア生成率とエネルギー効率が得られた。低圧力条件は、電子衝突反応による窒素分子の解離には動力学的に好ましいが、アンモニア合成には熱力学的には不利である。このことから、この反応システムが熱力学的に支配されたものではなく、より動力学的に制御された条件であったことを明らかにしている。定圧システムと圧力スイングシステムを比較すると、興味深いことに、圧力スイングシステムでは、圧力スイング範囲が定圧システムでテストした圧力範囲内であったにもかかわらず、定圧システムよりも高いアンモニア生成率とエネルギー効率が得られた。その結果、最高のアンモニア生成率とエネルギー効率は、圧力スイングシステムによって達成された。

本研究では、ダイアフラムのポンプ運動により圧力スイングを実現した。圧力スイングの間、ダイアフラムのポンプ作用によりガスの混合が促進され、アンモニア合成の反応とそのエネルギー効率が高まったと考えられる。したがって、圧力スイングシステムによって高いエネルギー効率が達成された理由は、圧力スイング効果ではなく、ガス混合効果に起因する可能性がある。このことを検証するために、圧力スイングプラズマ反応器の入口バルブと出口バルブを外して圧力スイングを回避し、一定圧力下でガスの混合のみを促進する反応器を用いた追加実験を行った。この実験から、一定の圧力条件下ではガス混合の有無に依らず、実験誤差の範囲内でアンモニア生成率が変化しないことが確認された。したがって、混合の影響は無視でき、圧力スイングが高いエネルギー効率を達成する要因であると結論付けることができた。

図 1-4 は、アンモニア生成速度とエネルギー効率のプラズマ投入電力依存性を示している。これらの実験では、プラズマ入力電力を制御するために、プラズマ電力供給にパルスモードを導入した。パルスのオンタイムとオフタイムの比率を制御することにより、プラズマ入力電力を制御した。パルス周波数は、放電パルスと圧力変動の同期を避けるために、圧力変動の周波数よりもはるかに高い値に設定した。定圧システムでは、プラズマ入力パワーが増加するにつれてアンモニア生成量は直線的に増加した。しかし興味深いことに、圧力スイングシステムでは、プラズマ入力パワーの増加とともにアンモニア生成量は飽和した。この結果を説明するために以下の反応メカニズムを推論した。まず、この研究では、意図的に触媒を利用しなかった。本研究で電極に使用した銅と石英の触媒活性は限定的かもしれないが、銅と石英が触媒として機能することが報告されている(Aihara et al.)。したがって、電極表面にはある程度の活性サイトが存在すると考えることができる。しかし、定圧系では、この活性サイトはすぐに飽和してしまう。一方で、圧力スイングシステムでは、減圧時に脱離が促進されるため、圧力スイングサイクルの終了ごとに活性サイトが解放され、さらに次のサイクルでは新鮮な活性サイトでアンモニア生成が促進される。しかし、プラズマ投入電力を増加させていくと、圧力スイングの 1 サイクルで生成される活性種の数が増えすぎてしまうため、その結果、圧力スイングモードにおいても有効利用される活性サイト数が相対的に減少してしまうことになる。その結果、プラズマ投入電力をさらに増加させても、アンモニア生成量の増加には効果的ではなく、圧力スイングの効果が相対的に表れにくくなったものと考えられる。この推測は、今後の研究でさらに検証されるべきである。

最後に、表 1 に示すように、本研究で得られたエネルギー効率を文献データと比較した。この表では、2g/kWh を超えるエネルギー効率を報告した研究を列挙している。放電によるアンモニア合成の先駆的研究は、1929 年に Brewer らによって行われた。彼らの研究では、3Torr という比較的低い圧力でグロー放電を用いて、6.2g/kWh という極めて高いエネルギー効率が得られた。これは放電管が液体空気中で冷却され、低圧放電で生成したアンモニアが直ちに放電管に拡散して放電管表面で凍結し、不可逆的に反応が非常に効率よく進行したためである。この値は長い間更新されていなかったが、最近になってようやく、表 1 に示すように、充填層型誘電体バリア放電(DBD)システムに活性触媒を組み合わせることによって、この値が更新された。この表から、プラズマアンモニア合成プロセスの高いエネルギー効率を達成するためには、活性触媒との組み合わせが極めて重要であることがわかる。前述したように、本研究では触媒を積極的に利用していないが、圧

カスイングと活性触媒を組み合わせることで、さらなるエネルギー効率の向上が期待できる。

Table 1 Summary of plasma ammonia synthesis studies with high energy efficiency

Discharge type	Catalyst/ Support	Electrode (High voltage/ Ground)	H ₂ /N ₂ feed ratio	Feed rate [sccm]	Energy efficiency [g/kWh]	Reference
Glow discharge	None	Al rod/ Al rod	3	Batch	6.2	Brewer <i>et al.</i> , 1929
DBD (Packed bed)	Ru-Cs/ MWCNT	Quartz tube/ SUS rod	3	4000	2.2	Peng <i>et al.</i> , 2016
DBD (Packed bed)	Cu wool	Cu wool/ Quartz tube	1	100	3.3	Aihara, <i>et al.</i> , 2016
DBD (Packed bed)	Ru-Mg/ Al ₂ O ₃	SUS rod/ Quartz tube	4	2000	35.7	Kim <i>et al.</i> , 2017
DBD (Packed bed)	MgCl ₂	Quartz tube/ SUS rod	1	4000	20.5	Peng <i>et al.</i> , 2019
DBD (Packed bed)	Alkaline γ-Al ₂ O ₃	SUS rod/ Quartz tube	3	100	6.58	Zhu <i>et al.</i> , 2020
DBD (Surface discharge)	None	Quartz plate/ Cu film	3	20	0.39	This study
DBD with P-swing (Surface discharge)	None	Quartz plate/ Cu film	3	20	2.0	This study

本研究を通して以下の結論が得られた。まず、N₂-H₂ 表面放電を用いてアンモニアを合成する圧カスイングプラズマ反応器を製作した。定圧方式と圧カスイング方式によるアンモニア合成プロセスのエネルギー効率を比較した。定圧システムでは、0.5~2.5bar の圧力範囲で実験を行った結果、最低圧の 0.5bar において 0.23g-NH₃/kWh の最高効率を得られた。一方、圧カスイングシステムでは、0.39 g-NH₃/kWh という最高のエネルギー効率が、0.8~2.3 bar の圧カスイング範囲の条件で得られた。さらに、圧カスイング中のアンモニア合成に対するガスミキシングの影響も調査した。圧カスイングを伴わないミキシングのみの追加実験では、アンモニア合成効率はミキシングなしの場合と同じ値であったことから、圧カスイングシステムでは混合の影響は無視することができ、圧力をスイングさせたことが圧カスイングシステムにおいて高いエネルギー効率が達成された主な理由であると結論づけられた。また、アンモニア生成効率のプラズマ投入電力依存性も調べた。定圧システムでは、生成されるアンモニア量はプラズマ入力パワーの増加とともに直線的に増加した。しかし興味深いことに、圧カスイングシステムでは、プラズマ入力パワーの増加とともにアンモニア生成量は飽和し、逆に、プラズマ投入電力を減少させても、生成されるアンモニア量は大きく減少しなかった。その結果、2.0g-NH₃/kWh という最高のエネルギー効率は、0.4~1.2bar の圧カスイングシステムで試験した最小プラズマ投入電力条件で得られた。圧カスイングシステムでのみ飽和現象が観察された理由を次のように考察した。即ち、圧カスイングシステムの場合、減圧時に脱離が促進されるため、圧カスイングサイクルの終了ごとに電極表面の活性サイトが放出され、さらに次のサイクルでは新鮮な活性サイトでアンモニア生成が促進された。しかし、プラズマ投入電力が増加し、圧カスイングの 1 サイクルで発生する活性種の数が活性サイトの量を超えると、活性サイトが飽和し、プラズマ投入電力をさらに増加させてもアンモニアの生成量は増加しなかった。この推測は、さらなる研究によって詳細に検証されるべきである。従って、圧カスイングシステムでアンモニア合成効率が向上した理由は、圧カスイングサイクルにおける低圧期間中のプラズマ分解が促進されたという理由ではなく、減圧中に生成物や中間体の活性サイトからの脱離が促進されたことに起因すると結論付けた。本研究では触媒を積極的に利用していないが、圧カスイングと活性触媒を組み合わせることで、さらなるエネルギー効率の向上が期待できる。

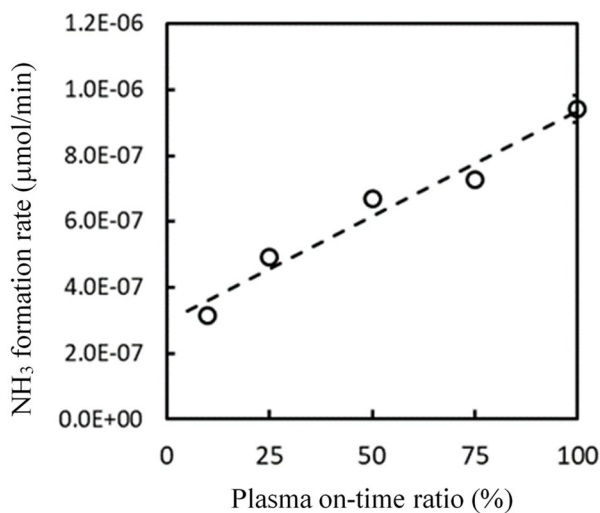


Fig. 1 Ammonia formation rate by the constant pressure system at 1.2 bar for various plasma on-time ratios (Plasma input power was 4.0 W for 100% plasma on-time ratio)

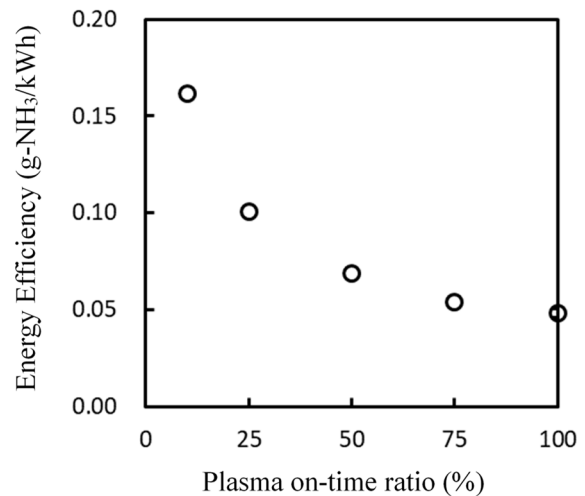


Fig. 2 Energy efficiency of ammonia synthesis process by the constant pressure system at 1.2 bar for various plasma on-time ratios (Plasma input power was 4.0 W for 100% plasma on-time ratio)

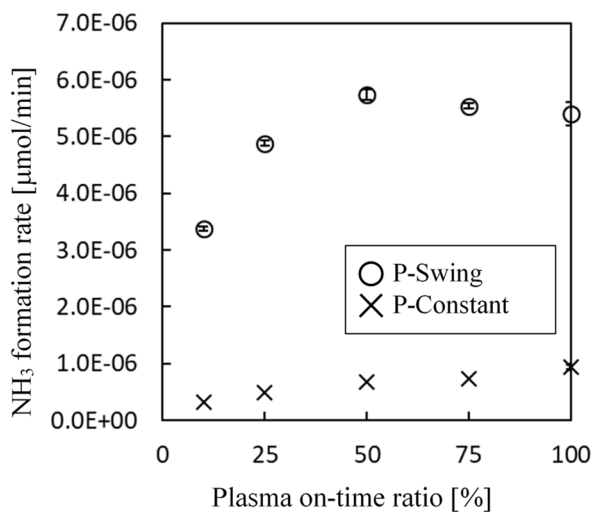


Fig. 3 Ammonia formation rate by the pressure swing system between 0.4 and 1.2 bar for various plasma on-time ratios (Plasma input power was 3.6 W for 100% plasma on-time ratio)

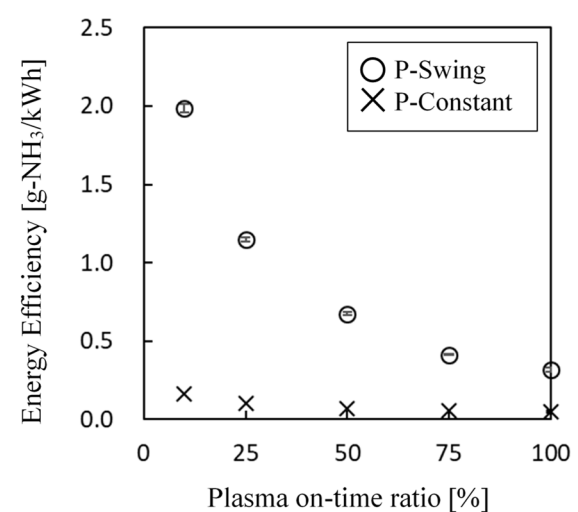


Fig. 4 Energy efficiency of ammonia synthesis process by the pressure swing system between 0.4 and 1.2 bar for various plasma on-time ratios (Plasma input power was 3.6 W for 100% plasma on-time ratio)

参考文献

- Aihara, K., M. Akiyama, T. Deguchi, M. Tanaka, R. Hagiwara, and M. Iwamoto; "Remarkable Catalysis of a Wool-like Copper Electrode for NH₃ Synthesis from N₂ and H₂ in Non-thermal Atmospheric Plasma," *Chem. Commun.*, **52**, 13560–13563 (2016)
- Brewer, A. K. and J. Westhaver; "The Synthesis of Ammonia in the Glow Discharge," *J. Phys. Chem.*, **33**, 883–895 (1929)
- Kim, H.-H., Y. Teramoto, A. Ogata, H. Takagi, and T. Nanba; "Atmospheric-pressure Nonthermal Plasma Synthesis of Ammonia over Ruthenium Catalysts," *Plasma Process Polym.*, **14**, e1600157 (2017)
- Peng, P., Y. Li, Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, and R. Ruan; "Atmospheric Pressure Ammonia Synthesis Using Non-thermal Plasma Assisted Catalysis," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **36**, 1201–1210 (2016)
- Peng P., P. Chen, M. Addy, Y. Cheng, E. Anderson, N. Zhou, C. Schiappacasse, Y. Zhang, D. Chen, R. Hatzenbeller, Y. Liu, and R. Ruan; "Atmospheric Plasma-Assisted Ammonia Synthesis Enhanced via Synergistic Catalytic Absorption," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 100–104 (2019)
- Zhu, X., X. Hu, X. Wu, Y. Cai, H. Zhang, and X. Tu; "Ammonia Synthesis over γ -Al₂O₃ Pellets in a Packed-bed Dielectric Barrier Discharge Reactor," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 164002 (2020)
- Shinsuke Mori, Yuuki Takanami, Yuya Fujimoto, Shoma Sato. "Ammonia Synthesis by Pressure Swing of N₂-H₂ Nonthermal Plasma", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **53**, 498-503 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 森 伸介	4. 巻 44
2. 論文標題 プラズマの圧カスイングを用いたアンモニア合成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ペトロテック	6. 最初と最後の頁 742-746
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mori Shinsuke, Takanami Yuki, Fujimoto Yuya, Sato Shoma	4. 巻 53
2. 論文標題 Ammonia Synthesis by Pressure Swing of N_2 ? H_2 Nonthermal Plasma	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 498 ~ 503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/jcej.19we208	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 森 伸介、里 彰真
2. 発表標題 N ₂ -H ₂ プラズマの圧カスイングと放電・ガス吸排気周期との同期によるアンモニア合成
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西澤 諒、森 伸介
2. 発表標題 アンモニア合成反応における触媒とプラズマの相乗効果に関する研究
3. 学会等名 化学工学会 第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shinsuke Mori, Yuya Fujimoto, Shoma Sato
2. 発表標題 Ammonia synthesis by synchronizing the pressure swing of N ₂ -H ₂ plasma with the discharge timing and gas intake/exhaust cycles
3. 学会等名 25th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC25)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関