

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-175820

(P2016-175820A)

(43) 公開日 平成28年10月6日(2016.10.6)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
CO1C	1/02	(2006.01)	CO1C	1/02	A	2G084
H05H	1/24	(2006.01)	CO1C	1/02	D	
			H05H	1/24		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2015-59333 (P2015-59333)
 (22) 出願日 平成27年3月23日 (2015. 3. 23)

(71) 出願人 000125370
 学校法人東京理科大学
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (72) 発明者 寺島 千晶
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内
 (72) 発明者 本多 楓
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内
 (72) 発明者 藤嶋 昭
 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

最終頁に続く

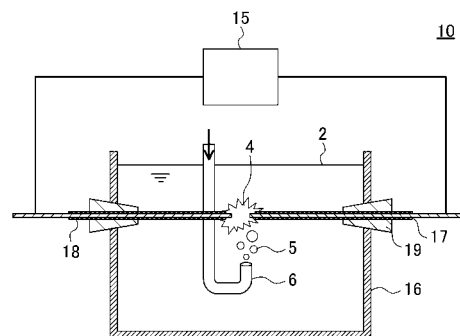
(54) 【発明の名称】 アンモニアの製造方法及び化合物製造装置

(57) 【要約】

【課題】 水素を原料として用いることなく常温・常圧下に従来法よりも高い反応効率でアンモニアを製造する方法及びかかる方法に用いることができる化合物製造装置を提供すること。

【解決手段】 窒素含有ガスが存在する水中においてプラズマを発生させること、を含む、アンモニアの製造方法。水中においてプラズマを発生させる水中プラズマ発生部、及び、気体を前記水中に導入する気体導入部を含む、化合物製造装置。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

窒素含有ガスが存在する水中においてプラズマを発生させること、を含む、アンモニアの製造方法。

【請求項 2】

前記窒素含有ガスは、前記水中に気泡として存在している及び/又は溶解している、請求項 1 記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 3】

前記窒素含有ガスは、前記水中のプラズマ発生領域に気泡として存在している、請求項 1 又は 2 記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 4】

前記窒素含有ガスは、窒素ガス又は大気である、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載のアンモニアの製造方法。

【請求項 5】

水中においてプラズマを発生する水中プラズマ発生部、及び、
気体を前記水中に導入する気体導入部
を含む、化合物製造装置。

【請求項 6】

前記気体導入部は、前記水中のプラズマ発生領域又はその直下に開口を有する、請求項 5 記載の化合物製造装置。

【請求項 7】

前記水中において、前記気体導入部により前記気体を導入するとともに、直流パルス電圧を印加して前記プラズマを発生させる制御部を更に備える、請求項 5 又は 6 記載の化合物製造装置。

【請求項 8】

更に、アンモニア回収部を備える、請求項 5 ~ 7 の何れか 1 項記載の化合物製造装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、アンモニアの製造方法及び化合物製造装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、アンモニアの合成には、ハーバー・ボッシュ法が用いられてきた。この方法では、500・100気圧程度という高温・高圧の条件下に窒素と水素とからアンモニアを合成する。従って、高温・高圧に耐えうる装置材料、装置設計が必要である。そこで、常温・常圧で合成する方法として、真空プラズマ技術を用いて窒素と水素とをプラズマ化してアンモニアに変換する方法が提案されている。

【0003】

しかしながら、水素は危険で高価であるばかりか、その製造のために天然ガス等の化石燃料を使うので、二酸化炭素の排出による環境負荷が問題となる。そこで、水素に代り水を原料として用いる方法として、大気圧プラズマを用いる方法が提案されている（例えば、特許文献 1 ~ 特許文献 4）。

【0004】

例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 には、窒素ガスを含むガスの大気圧プラズマを水に作用させることによりアンモニアを合成する方法が記載されている。また、特許文献 3 には、窒素ガスを含む大気圧プラズマを有機溶媒に照射して水素原子を化学結合から解離させ、アンモニアを生成する方法が記載されている。また、特許文献 4 には、大気圧プラズマを作用させて尿素水を分解させることによりアンモニアを生成する方法が記載されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2010-132469号公報

【特許文献2】特開平4-130013号公報

【特許文献3】特開2005-139052号公報

【特許文献4】特開2006-144631号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、大気圧プラズマを水に作用させる方法では、大気圧プラズマを水面に照射するので、反応場が水面に限定されてしまい、アンモニアの生成率が低いという問題がある。その上、大気圧プラズマは、それ自体プラズマ密度が低く反応性に乏しい。また、大気圧下でプラズマを発生させるために大量の窒素ガスを導入する必要があり、窒素の消費量が毎分30リットル程度と莫大である。尿素を分解する方法では、アンモニアとともに炭酸ガスも発生するので、環境に負荷をかけるという問題もある。

10

【0007】

本発明は、従来技術における上記問題に鑑み、水素を原料として用いることなく常温・常圧下に従来法よりも高い反応効率でアンモニアを製造する方法及びかかる方法に用いることができる化合物製造装置の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

本発明者らは、窒素含有ガスが存在する水中においてプラズマを発生させる水中プラズマを用いることにより、生じる水素ラジカル等の活性種と窒素(N_2)とが、反応場の周囲が水に囲まれたいわば閉鎖系内で効率良く反応してアンモニアを生成することを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものである。

【0009】

[1] 窒素含有ガスが存在する水中においてプラズマを発生させること、を含む、アンモニアの製造方法。

[2] 上記窒素含有ガスは、上記水中に気泡として存在している及び/又は溶解している、[1]記載のアンモニアの製造方法。

30

[3] 上記窒素含有ガスは、上記水中のプラズマ発生領域に気泡として存在している、[1]又は[2]記載のアンモニアの製造方法。

[4] 窒素含有ガスは、窒素ガス又は大気である、[1]～[3]の何れか1項記載のアンモニアの製造方法。

【0010】

[5] 水中においてプラズマを発生させる水中プラズマ発生部、及び、気体を前記水中に導入する気体導入部を含む、化合物製造装置。

[6] 上記気体導入部は、上記水中のプラズマ発生領域又はその直下に開口を有する、[5]記載の化合物製造装置。

40

[7] 上記水中において、上記気体導入部により上記気体を導入するとともに、直流パルス電圧を印加して上記プラズマを発生させる制御部を更に備える、[5]又は[6]記載の化合物製造装置。

[8] 更に、アンモニア回収部を備える、[5]～[7]の何れか1項記載の化合物製造装置。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、水素を原料として用いることなく常温・常圧下に従来法よりも高い反応効率でアンモニアを製造する方法及びかかる方法に用いることができる化合物製造装置を提供することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】アンモニアの製造に用いる水中プラズマ発生装置の一例を示す模式図である。

【図2】アンモニアの製造に利用する水中プラズマによる反応場の構成を例示した模式図である。

【図3】本発明の化合物製造装置の一例を示す模式図である。

【図4】実施例において処理時間毎にアンモニアの生成量に応じてインドフェノール法により呈色させた試料の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

10

<アンモニアの製造方法>

本発明の第一の態様であるアンモニアの製造方法は、窒素含有ガスが存在する水中においてプラズマを発生させることを含む。

【0014】

本発明のアンモニアの製造方法では、水中において発生させるプラズマを利用する。本明細書において、以下、水中で発生させたプラズマを単に「水中プラズマ」ということがある。この水中プラズマは、典型的には、水中に浸漬した電極対にマイクロ波や高周波を印加することで水中に生じる気相内に形成することができ、通常気相中（典型的には、減圧ないしは大気圧中）で発生される大気圧プラズマ、窒素ガスプラズマ等の気相プラズマとは異なる物理的及び化学的性質を示す。

20

【0015】

本発明において、窒素含有ガスを含む水中において水中プラズマが発生されるため、水中プラズマにより発生されるラジカルや電子及び正又は負の電位を有するイオン等の活性種が窒素含有ガスに作用することによりアンモニアを製造することができる。活性種としては、典型的には、水中の水分子が分解されて生成する、水素イオン、水酸化物イオン、酸素イオン、水素ラジカル、酸素ラジカル及びヒドロキシラジカル等が考えられ、なかでも、寿命が比較的長く、周囲に拡散して窒素含有ガスとの反応率が高い点で、水素ラジカルが主に作用するものと考えられる。本発明は、窒素含有ガスに含まれる窒素に水中プラズマを作用することにより、常温、常圧の環境において、高収率で簡便なアンモニアの製造方法を提供することができる。

30

【0016】

本明細書において、「水」とは、後述のように、窒素含有ガスが溶解しているものであってもよく、また、電解質が溶解しているものであってもよく、純水でなくてもよい。本発明において、水は、例えば、イオン交換水、純水等を用いて調製することができる。

【0017】

本発明のアンモニアの製造方法において、窒素含有ガスは、窒素(N_2)を含有する気体であれば特に限定されず、例えば、窒素(N_2)ガス、大気等が挙げられる。アンモニアの効率的製造、高収率による製造の観点では窒素ガスを用いることが好ましい。製造コスト低減の観点では大気も好適に用いることができる。

【0018】

40

本発明において、窒素含有ガスは、水中に溶解していてもよいし、系外から導入される気泡として水中に存在していてもよいし、これらの両方であってもよい。アンモニアの効率的製造、高収率による製造の観点では、系外から導入される気泡として水中に存在させることが好ましく、該気泡を水中プラズマと接触するように存在させることがより好ましい。また、アンモニアを連続的に製造する観点では、系外から導入される気泡として水中に存在させることが好ましく、かかる系外からの窒素含有ガスの導入は連続的に行うことがより好ましい。窒素含有ガスを導入する水中には予め窒素含有ガスを溶解しておいてもよい。

【0019】

系外から導入される窒素含有ガスは、その気泡が水中のプラズマ発生領域に存在するよ

50

うに導入することが好ましい。このような位置に導入すると、窒素含有ガスをプラズマに直接接触させることができるので、窒素 (N_2) を効率的にアンモニア化することができ、また、プラズマを安定して発生させやすい。

【0020】

水中の1つのプラズマ発生領域に対して系外から導入する窒素含有ガスの供給量としては特に限定されないが、例えば、1～10000 mL/分であり、好ましくは5～1000 mL/分であり、より好ましくは10～500 mL/分である。本発明においては、窒素含有ガスを効率的に水中プラズマと反応させることによりアンモニアを高収率で製造することができるので、従来の大気圧プラズマを用いるアンモニア製造方法に比べ、アンモニア製造量の割に上記のように有意に少量の窒素含有ガスを供給することで足りる。

10

【0021】

窒素含有ガスを水に溶解する場合、水への溶解はプラズマ発生前に行うことができ、例えば、窒素含有ガスを水中でバブリングすることにより、微小な泡として水中に溶け込ませることができる。水の体積に対し、該水に溶解させる窒素含有ガスの量としては特に限定されないが、例えば、2.5～25000 mL/Lであり、好ましくは12.5～2500 mL/Lであり、より好ましくは25～1250 mL/Lである。窒素含有ガスを水に溶解する本発明の態様は、例えばバッチ処理でアンモニアを製造する場合に適する。

【0022】

窒素含有ガスを溶解した水を用いる場合、水中プラズマとの接触により、溶解した窒素含有ガスが消費されるので、プラズマ発生領域及びその近傍において、水中に溶解している窒素含有ガスが低濃度化する。そこで、プラズマ発生領域に窒素含有ガスを補充するため、溶解している窒素含有ガスを攪拌、還流等により水中に分散させることが好ましい。

20

【0023】

ここで、窒素含有ガスの反応の場となる水中プラズマは、水中の電極間にマイクロ波や高周波を印加して発生された気体(気相)の中に、当該気体を構成する分子を部分的ないしは完全に電離させることで、形成することができる。つまり、水中プラズマにおいては、プラズマ相を取り囲む気相は更に液相に取り囲まれており、プラズマを構成する上述のイオン、電子及びラジカル等の活性種は制限された気相中において自由に運動し得る状態である。そのため、解放された気相中に発生される気相プラズマ(典型的には、大気圧プラズマ、低圧プラズマ等)とは異なる物理的及び化学的性質を示す。

30

【0024】

例えば、気相プラズマは、気体の温度を上げて行った際にこの気体を構成する中性分子が電離してプラズマ化することで発生する。このとき、固体・液体・気体間の相転移とは異なり気体からプラズマへの転移は徐々に起こるため、構成分子のごく一部が電離した電離度が非常に低い状態でも十分にプラズマであり得る。これに対し水中プラズマは、典型的には、まず水中での放電により当該水がジュール加熱により気化されて気相を形成し、更にこの気相においてプラズマが発生することで形成される。すなわち、水中プラズマは、プラズマという高エネルギー状態が水中(すなわち凝縮相)に閉じ込められており、閉鎖系の物理が実現するとともに、解放されない高密度なプラズマ反応場が形成されているといえる。

40

【0025】

また、出発材料としての窒素含有ガスは、水中プラズマ処理においては液相を介して供給される。すなわち、本発明では、窒素含有ガスは反応場に比較的高密度で効率的に供給される。従って、本発明の製造方法においては、窒素含有ガスのアンモニア化を高効率で行うことができ、アンモニアを生産性良く形成することができる。

【0026】

水中プラズマは、電極間にかかる電位差の違い等によって、雷のような火花放電、コロナ放電、グロー放電、アーク放電等に分類される。火花放電が継続的に流れるとグロー放電あるいはアーク放電となる。ここで、水中で発生されるグロー放電プラズマは、その他の水中プラズマに対して、更に異なる特徴を有している。例えば、アーク放電プラズマは

50

粒子密度が高く、イオンや中性粒子の温度が電子温度とほぼ等しい局所熱平衡状態にある熱プラズマである。これに対し、グロー放電プラズマは、電子温度は高いがイオンや中性粒子の温度が低い非平衡状態にある低温プラズマである。また、コロナ放電では連続的なプラズマの発生は難しいことに加え、水の分解により水素ラジカルとともに酸化性のヒドロキシラジカルが比較的多く形成されるという特徴がある。これに対し、グロー放電プラズマではプラズマの持つエネルギーが高く、酸化性のヒドロキシラジカルが更に分解されて還元性の水素ラジカルが多く生成される。すなわち、グロー放電プラズマによると、窒素含有ガスのアンモニア化がより効率的に行われることとなる。このことから、本発明では、水中プラズマとしてグロー放電プラズマを発生させることを好ましい形態としている。

10

【0027】

水中のグロー放電プラズマは、水中に配置した電極間に高周波数の電圧を印加することで発生させることができる。かかる構成によると、電極間に発生するジュール熱により液相中に発生される気相の内部に、グロー放電プラズマを定常的に発生させることができる。すなわち、液相/気相/プラズマ相の界面が安定に形成され、プラズマ相で発生された活性種が気相を介して気液界面に供給されるため、液相に含まれる窒素含有ガスのアンモニア化を高効率で行うことが可能となる。また、非平衡な低温プラズマを発生させるため、より少ないエネルギーで安定的にアンモニアの製造を図ることができる。

【0028】

かかるグロー放電プラズマは、サブマイクロ秒のパルス幅の電圧を、高い繰り返し周波数で印加することにより、比較的安定して発生可能である。そのため、プラズマ相を囲む液体の膨張・圧縮運動とプラズマ相とは連動しつつ安定な状態が長時間（例えば、2時間以上）維持され得る。そのため、例えば、水中プラズマにおいては、電極間に発生される気相はその一部が浮力により電極間から浮上して液表面に到達することがあり得るものの、その大部分は電極間に一定の大きさの気相として定常的に維持される。従って、水中プラズマにおいてはプラズマの発生状態を定常的にコントロールすることができる。本発明のアンモニアの製造方法では、このような制御されたプラズマを利用することを好ましい形態としており、より効率的にアンモニアを製造することができる。発生したプラズマがグロー放電プラズマであるかどうかは、例えば、プラズマ発光分光分析等により求められるタウンゼント第2係数が0.0005~0.005の範囲にあることで確認することができる。

20

30

【0029】

プラズマを安定的に発生させるためには、水を5℃以上30℃以下の温度に保持するのが好ましい。かかる温度範囲であると、プラズマ発生に伴う水の温度上昇、延いては水の蒸発及び沸騰を抑えることができ、安定した状態の水中プラズマを発生させることができる。従って、より効率良く安定した条件でアンモニアの製造を図ることができる。また、プラズマの発生による電極の消耗や、プラズマの不安定状態を招きにくい傾向にある。例えば、水の温度を25℃以下（例えば、20℃以下、好ましくは15℃以下）に保つことで、プラズマ反応場が安定した状態となり得、窒素含有ガスのアンモニア化を好適に行うことができる。ここで、水を例えば15℃以下に保つ手段としては特に制限はなく、各種の冷却機構を利用することができる。かかる冷却機構としては、スターラー、フィン等の攪拌手段、恒温水槽等の恒温器、冷却ガス、冷却水等を環流させる循環（還流）冷却手段等が例示される。これらの冷却機構は、2種以上を組み合わせる用いても良い。なお、水の温度保持と、水中プラズマによる連続的な処理とを両立させるために、当該水は循環（還流）させておくのもよい。

40

【0030】

また、安定した水中プラズマをより少ないエネルギーで安定的に発生させるためには、水の電気伝導度を10 μ S/cm~1000 μ S/cmの範囲に調整しておいてもよい。かかる構成によると、窒素含有ガスを含む水中で水中プラズマを発生させるのに必要な電力量を抑えることができ、より安定した状態の水中プラズマを発生させることができる。

50

従って、より効率良く安定した条件でアンモニアの製造を図ることができる。

電気伝導度の調整は、例えば、電解質を水に溶解させることにより行うことができる。

【0031】

電解質としては、水の電気伝導度を高くすることができる化合物であれば特に限定されず、典型的には陽イオンと陰イオンとに解離し得る化合物等が挙げられる。陽イオンとしては、特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属；マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の遷移金属；亜鉛等の第12族元素；アルミニウム等の第13族元素；等の金属元素の陽イオン等が挙げられる。陰イオンとしては、特に限定されず、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン；リン酸イオン、リン酸一水素イオン、リン酸二水素イオン等のリン酸系イオン；硫酸イオンや炭酸イオン等が挙げられる。なかでも、陽イオン供与体としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、アルカリ金属がより好ましく、ナトリウム、カリウムが更に好ましく、カリウムが特に好ましい。陰イオンとしてはハロゲン化物イオンが好ましく、塩化物イオン、ヨウ化物イオンがより好ましく、塩化物イオンが特に好ましい。電解質としては、なかでも、塩化カリウム、塩化ナトリウム等が好ましく、塩化カリウムが特に好ましい。

10

【0032】

本発明では、プラズマ相中でのヒドロキシラジカルの発生を抑えるために、塩化カリウムを用いるのが好適である。本発明において、窒素のアンモニアへの変換は、代表的には、水中プラズマによる還元作用により達成されると考えられる。そのため、各種の電解質の中でも塩化カリウムを用いることで、プラズマ発生時に強い酸化力を有するヒドロキシラジカルの生成を抑制することができ、窒素の還元によるアンモニアの生成効率をより高めることができる。電気伝導度が $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上であると、水中プラズマの発生に要する電力を抑えることができ、好適にプラズマを発生しやすい。また、電気伝導度が $1000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であると、プラズマ発生のために電極間に投入した電力がイオン電流として消費されることが殆どなく、定常的にプラズマを発生させることが容易である傾向にある。電気伝導度は、 $10\mu\text{S}/\text{cm}\sim 1000\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度とするのが好ましく、更には、 $50\mu\text{S}/\text{cm}\sim 500\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度とするのが好ましい。

20

【0033】

以上の水中プラズマは、詳細なプラズマ発生条件や、窒素含有ガスの量等にもよるため一概には言えないものの、例えば、所望のアンモニア生産量に応じて、10分以上、典型的には1時間以上を目安に発生させるのが良い。例えば、窒素含有ガス量に応じてかかる水中プラズマによる処理を、具体的には、1時間程度以上、3時間程度以上、5時間以上、更に限定的には10時間以上、15時間以上等と調整することが例示される。勿論、連続的にアンモニアを製造する場合は、この限りでない。

30

【0034】

本発明において、水を循環させながら上記プラズマを発生させてもよい。

かかる構成によると、水中に窒素含有ガスを高分散させることができ、またかかる高分散状態を比較的安定して維持することができ、プラズマと窒素含有ガスとの接触効率を高めることができる。加えて、水の温度を所定の温度に容易に維持することができ、安定した状態の水中プラズマを発生させることができる。

40

また、水、例えば、予め窒素含有ガスを溶解させた水を連続的に反応系に供給しながら水中プラズマを発生させてもよい。これにより、アンモニアを連続的に製造することができる。更に好ましくは、予め窒素含有ガスを溶解させた水を連続的に反応系に供給しながら、窒素ガスをプラズマ発生領域に気泡として供給し、水中プラズマを発生させることで、より一層アンモニアを連続的に製造することができる。

【0035】

本発明において、プラズマは、水中で線状電極間にパルス幅が $0.1\mu\text{s}\sim 5\mu\text{s}$ で、周波数が $10^3\text{Hz}\sim 10^5\text{Hz}$ の直流パルス電圧を印加することで発生させるものであってよい。

50

かかる構成によると、ジュール熱により水中に発生する気泡を水面に向かって浮上させることなく、水中に安定した状態で維持することができ、かかる気泡中に安定した状態でプラズマを発生させることも可能となる。これにより、より効率よく安定した状態でアンモニアを製造することが可能となる。

【0036】

かかる水中プラズマにより生成したアンモニアは、かかる水溶液（流体）のまま使用に供してもよいし、例えば適切な手段により水溶液からアンモニアを回収して用いるようにしてもよい。かかるアンモニアの回収は、適宜公知の手法を利用して行えばよい。

【0037】

以下、本発明のアンモニアの製造方法について、水中プラズマを反応場としてアンモニアを生成する観点で、より詳細に説明する。

【0038】

図1は、水2中で水中プラズマ4を発生させるための水中プラズマ発生装置10の概略を示す図である。この図の例において、出発原料としての窒素含有ガスが溶解していてもよい水2は、容器11に入れられるとともに、かかる容器11から液送ポンプ13等により循環路14内を所定の流速で循環されている。また、この図の例において、水2を貯留する容器11は恒温槽12中に配置されており、水2の温度が所定の温度を超えて高くなる場合に水2はかかる恒温槽12により冷却され、水2の温度が所定の温度よりも低くなる場合には水2はかかる恒温槽12により加熱され、所定の温度範囲に維持され得る。また、循環路14の途中には、プラズマ発生部16が設けられている。

【0039】

かかるプラズマ発生部16には、また、プラズマ4を発生させるための一对の電極17が所定の間隔を以て水2中に配設されており、例えば水密を保持するゴム栓19等を介してプラズマ発生部16に保持されている。電極17は、外部電源15に接続されており、この外部電源15から所定の条件のパルス電圧が一对の電極17間に印加される。これによって、電極17の間に、定常的に水中においてプラズマ4を発生させることができる。本明細書において、かかるプラズマ4を発生する領域を「プラズマ発生領域」ということがあり、また、かかる水中におけるプラズマ4を発生するプラズマ発生部16を「水中プラズマ発生部」ということがある。

【0040】

電極17としては、例えば、平板状電極や線状電極及びその組み合わせ等の様々な形態であってよく、その材質についても特に制限はない。例えば、鉄(Fe)、金(Au)、タングステン(W)、白金(Pt)等の電極であり得る。この実施形態においては、タングステン製で、電界を局所的に集中させることが可能な線状(針状)電極17を用いている。かかる電極17は、電界集中を妨げる余分な電流を抑えるために、好適には先端部(例えば、0.1~2mm程度)のみが露出されており、残りの部分は絶縁材18等により絶縁されている。絶縁材18は、例えばガラスあるいはアルミナやジルコニア等のセラミックスであることが例示される。かかる装置10において、水中プラズマ4を発生させるためのパルス電圧の印加条件は、水2及び窒素含有ガスの量等の条件、更には装置10の構成条件等にもよるものの、例えば、電圧(二次電圧)を約500~4000V程度とし、パルス幅が約0.1~5μs程度のパルス電流を、繰り返し周波数約10³Hz~10⁵Hz程度となる範囲印加することが例示される。

【0041】

そして、水中プラズマ発生装置10によって水2中に上記のパルス電圧を印加することで、水中プラズマ4が形成される。水中プラズマ発生装置10により発生されるプラズマ反応場は、例えば、図2に示したような構成となる。すなわち、水(液相)2中に気相3が形成され、この気相3中に水中プラズマ(プラズマ相)4が形成されている。このプラズマ反応場は、電極17間に定常的に維持されている。かかるプラズマ反応場では、プラズマ相4から液相2に向かって、高いエネルギーを有した電子、イオン、ラジカル等の活性種が供給される。一方、液相2から気相3及びプラズマ相4に向けては、液相2を構成

10

20

30

40

50

する水が供給され得る。そしてこれらは、主として液相 2 と気相 3 の界面において接触（衝突）する。とりわけ、水から発生される水素ラジカル、水素イオン、ヒドロキシラジカル等は反応性が高く、特に水素ラジカルが窒素含有ガスと接触することで、アンモニアを発生すると考えられる。なお、図 2 では理解を容易にするために、液相 2 と気相 3、気相 3 とプラズマ相 4 の間の各界面が略球状に明確に形成されたような様子を示しているが、かかる界面は必ずしも明確に形成されることに限定されない。例えば、気相 3 とプラズマ相 4 の間の界面に臨界的なものがなく、かかる界面は空間的な広がりを持っていても良い。

【 0 0 4 2 】

生成したアンモニアは、通常、水中プラズマの発生に用いた水中に溶解しているアンモニア水として回収することができ、例えば、プラズマ発生部 1 6 の水中に開口を有する管等（図示せず）により、必要に応じポンプ（図示せず）を用いて、系外に取り出し回収することができる。また、生成したアンモニアは、系内の条件によっては気体として回収することもでき、例えば、プラズマ発生部 1 6 の水面の上の空間に開口を有する管等（図示せず）により、アンモニアガスとして系外に取り出し回収することができる。アンモニア水又はアンモニアガスの回収方法としては特に限定されず、例えば、既存の方法を用いることができる。

10

【 0 0 4 3 】

以上の構成によると、例えば、水中プラズマの作用によって、水中に存在させた窒素含有ガスからアンモニアが製造される。なお、かかる水中プラズマは、例えば、常温（典型的には、25℃）、常圧（典型的には、1 atm）において安定して発生させることができる。従って、かかるアンモニアの製造方法は、特に特殊な装置や機構等を要することなく、低コストで簡便に実施することができる。

20

【 0 0 4 4 】

以上、好適な実施形態に基づきアンモニアの製造方法について説明したが、かかる製造方法はこの例に限定されず、適宜に態様を変化して行うことができる。例えば、水中プラズマの発生に際しては、必ずしもタングステンからなる針状電極を用いる必要はなく、例えば、低インダクタンスの誘導コイルにより水中プラズマを発生するようにしてもよい。更に、水中プラズマは、グロー放電プラズマによるものに限定されず、例えば、水中でのアーク放電プラズマ等を利用して実施してもよい。また、窒素含有ガスが溶解していてもよい水 2 を始めからプラズマ発生部 1 6 に入れて循環させず、従って、容器 1 1、恒温槽 1 2、液送ポンプ 1 3 及び循環路 1 4 を含む水を循環するための装置を用いず又は含まない態様であってもよい。

30

【 0 0 4 5 】

水中プラズマ 4 は、一つの装置 1 0 において一箇所で発生させるものに限定されず、窒素含有ガスが存在する水中の複数の箇所で発生させても良い。例えば、プラズマ発生部 1 6 が複数備えられた装置 1 0 や、一つのプラズマ発生部 1 6 に複数対の電極 1 7 が備えられた装置 1 0 を用いる等して、プラズマ反応場を拡大させるようにしてもよい。

【 0 0 4 6 】

また、プラズマ発生部 1 6 における水中に、電極に代えて誘電体ペレット、水銀、アルゴン、窒素等のマイクロ波で励起するガスを封入した合成石英製アンブル等のマイクロ波受信部材を装入してもよく、通常、マイクロ波を印加することにより、誘電体ペレット等のマイクロ波受信部材の表面からプラズマを生じさせることもできる。誘電体ペレットは、特に限定されないが、例えば、アースに接続した SUS 等の金網を設けて該金網内に装入してもよい。誘電体ペレットには、例えば、チタニア、チタン酸バリウム、アルミナ等の誘電率が高い材料を用いることができる。

40

【 0 0 4 7 】

以上の例示において、水中プラズマの発生条件は、水や装置等の条件に応じて適宜調節することができる。

【 0 0 4 8 】

50

以上のように、本発明のアンモニアの製造方法は、水の中でプラズマを発生させているので、常温・常圧での反応が成り立ち、そこで発生したプラズマは水に閉じ込められているため、水素源の水に取り囲まれており凝縮相場が形成されている。このため反応性は非常に高く、用いた水の体積に対するアンモニアの生成量を例えば30mg/L以上、好ましくは100mg/L以上にすることができ、上限値は特に限定されないが、例えば30000mg/L以下、10000mg/L以下であってもよい。また、プラズマの発生は電極間に発泡した気相の絶縁破壊によるものであり、窒素ガスの導入はアンモニア源になる程度の少量で十分である。

【0049】

本発明のアンモニアの製造方法は、水を水素源として、大気のほぼ8割を占める窒素からアンモニアへの変換技術である。これは、エネルギー貯蔵用化学品への変換を意味し、科学的にも工業的にも大変意義がある。また、持ち運びが安全なアンモニア水として獲得できることも大きな利点である。本発明において、窒素はボンベや産業用窒素発生装置等から供給されてもよいし、大気をそのまま用いてもよい。また、本発明の反応系にハーバー・ボッシュ法で使われているような二重促進触媒を投入すれば、さらなる高効率生産も期待される。二重促進触媒としては例えば国際公開第2012/077658号記載のものを用いることができる。また、安全な形で運搬したアンモニア水は、利用される場において、例えば、特開2009-67651号公報記載の技術等によって、アンモニアを水から分離することも可能である。

【0050】

<化合物製造装置>

本発明の第二の態様である化合物製造装置は、水中においてプラズマを発生させる水中プラズマ発生部、及び、気体を該水中に導入する気体導入部を含む。

本発明の化合物製造装置は、上述の本発明の第一の態様であるアンモニアの製造方法の好適な態様を実現することができる。すなわち、本発明の化合物製造装置は、気体導入部を用いて上述の窒素含有ガスを上記水中に導入することにより、本発明のアンモニアの製造方法を好適に実施することができる。該化合物製造装置は、特に、本発明のアンモニアの製造方法において、窒素含有ガスを水中に気泡として存在させる態様に好適である。

【0051】

本発明の化合物製造装置において、気体導入部としては、水中プラズマ発生部に存在する水の中に系外から気体を導入することができるものであれば特に限定されないが、例えば、導管、パプリング管、マイクロバブル発生器等が挙げられ、導管が好ましい。気体導入部は、水中プラズマの発生を阻害しない材質であれば特に限定されず、例えば、少なくとも水中に位置する部分がSUS等のステンレス製等であるものが好ましい。

【0052】

気体導入部は、好ましくは水中のプラズマ発生領域又はその直下に開口を有する。かかる構造により、系外から導入する窒素含有ガス等の気体の気泡を水中のプラズマ発生領域に存在させることができ、これにより、窒素含有ガス等の気体を水中プラズマに直接作用させることができるので、化合物を製造する反応効率を高くすることができ、また、プラズマの安定した発生を容易にする。例えば、気体として窒素含有ガスを用いる場合、水中のプラズマ発生領域に窒素含有ガスを導入して水中プラズマを直接作用させることができるので、窒素(N_2)をアンモニアに効率的に変換することができ、また、プラズマの安定した発生を容易にする。

【0053】

本発明の化合物製造装置は、水中において、気体導入部により気体を導入するとともに、直流パルス電圧を印加してプラズマを発生させる制御部を更に備えるものであることが好ましい。これにより、水中に導入した気体にプラズマを作用させることができる。かかる制御部としては、例えば、気体導入部により気体を水中に導入する制御部と、直流パルス電圧を印加してプラズマを発生させる制御部とが別個に作動するものであってもよいし、連動して作動するものであってもよい。

【 0 0 5 4 】

本発明の化合物製造装置は、更に、アンモニア回収部を備えるものであってもよい。気体として窒素含有ガスを用いる場合、上述の本発明のアンモニアの製造方法により、アンモニアを製造することができる。アンモニア回収部は、生成するアンモニアを回収することができるものであれば特に限定されず、例えば、常法によるアンモニア回収手段であってよい。アンモニア回収部は、例えば、水中プラズマ発生部 16 の水中に開口を有する管等であってよく、必要に応じ更にポンプ、アンモニア水からアンモニアを分離回収する機構であってよい。

【 0 0 5 5 】

本発明の化合物製造装置を図 3 の模式図を用いて説明する。図 3 の模式図は、本発明の化合物製造装置を構成する一単位を示すものともいえるが、一実施態様を示すにすぎず、本発明の化合物製造装置はこれに限定されるものではない。

10

【 0 0 5 6 】

図 3 の模式図は、図 1 の模式図における水中プラズマ発生装置 10 をプラズマ発生部 16 を中心に示すものである。例えば、水を循環する場合、図 1 の模式図に示す容器 11、恒温槽 12、液送ポンプ 13 及び循環路 14 を含む水を循環するための循環部を備えてもよい。

【 0 0 5 7 】

図 3 の模式図において、プラズマ発生部 16 には、プラズマ 4 を発生させるための一対の電極 17 が所定の間隔をもって水 2 中に配設されており、例えば水密を保持するゴム栓 19 等を介して水中プラズマ発生部 16 に保持されている。電極 17 は、外部電源 15 に接続されており、この外部電源 15 から所定の条件のパルス電圧が一対の電極 17 間に印加される。これによって、電極 17 の間に、定常的に水中プラズマ 4 を発生させることができる。電極 17 は、プラズマの効率的な発生のため、好適には先端部のみが露出されており、残りの部分は絶縁材 18 等により絶縁されている。これらは図 1 の模式図について上述したとおりである。

20

【 0 0 5 8 】

そして、気体を水 2 中に導入する気体導入部 6 が水中プラズマ発生部 16 に配設される。好ましくは、図 3 の模式図に示すように、プラズマ 4 発生領域又はその直下に気体導入部 6 の開口を配設する。これにより、系外から導入する窒素含有ガス等の気体が気泡 5 となって、プラズマ 4 発生領域に直接存在することを可能にする。

30

【 0 0 5 9 】

図 3 の模式図には、1 つの水中プラズマ発生部 16 に 1 対の電極 17 と 1 つのプラズマ 4 発生領域と 1 つの気体導入部 6 のみを代表例として表すが、本発明の化合物製造装置はかかる構成に限られるものではなく、例えば、2 対以上の電極、2 以上のプラズマ発生領域、2 以上の気体導入部を備えるものであってもよい。

【 0 0 6 0 】

本発明の化合物製造装置は、以上のように、常温・常圧での反応が可能な水中プラズマを利用する装置であるので、装置設計を簡略化することができ、また、水中プラズマの発生には通常パルス電源を用いるので、必要な電力量を極力抑えることができる。また、本発明の化合物製造装置は、従来の水中プラズマ発生部に、基本的には気体導入部を追加するだけで、系外から導入する気体と水中プラズマとの作用を可能にし、好適には上述の本発明のアンモニア製造方法を簡便に実施することを可能にするものである。

40

【 実施例 】

【 0 0 6 1 】

次に、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【 0 0 6 2 】

[実施例 1] アンモニアの合成

液中パルスプラズマ発生用電源（型式 M P P - H V 0 4、栗田製作所社製）を用いて、

50

水中プラズマ処理を行った。ガラス製容器に直径が1 mmのタングステンロッドを二本対向させ、その直下から窒素ガスを導入できるようにした反応器を準備した。この反応器に導電率（電気伝導度）が300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となるように調整した塩化カリウム水溶液を400 mL入れ、窒素ガスの流量を200 mL/分に設定し、ガス出口のステンレス管を電極間直下に固定した。電極間の距離が0.5 mmになるように調整し、電極先端に電界を集中させ効率よくプラズマを発生させるため、外径2 mm、内径1 mmのセラミック製絶縁管で電極を被覆した。プラズマの発生条件は周波数20 kHz、パルス幅2 μs 、電圧2 kVとした。

【0063】

水中プラズマ処理後の溶液に含まれるアンモニアの測定はインドフェノール法を用いた。インドフェノール法とはアンモニアからインドフェノール青色素を合成し、紫外可視分光光度計にて635 nmの吸光度を測定する方法である。このインドフェノール青を用いて濃度の異なるアンモニアから検量線を作成し、溶液の濃度を算出した。インドフェノール法による青色の呈色の程度を処理時間0（水中プラズマ処理なし）、1時間、3時間、8時間及び15時間において採取した試料についてそれぞれ図4の(a)～(e)の写真に示す。図4に示すように、プラズマ処理時間とともに青色が増すことから、水中プラズマ処理時間に応じてアンモニアの生成量が増すことがわかった。15時間処理した溶液の濃度は124 mg/Lとなり、単位時間あたりの生成量は2.9 mg/hであった。

10

【符号の説明】

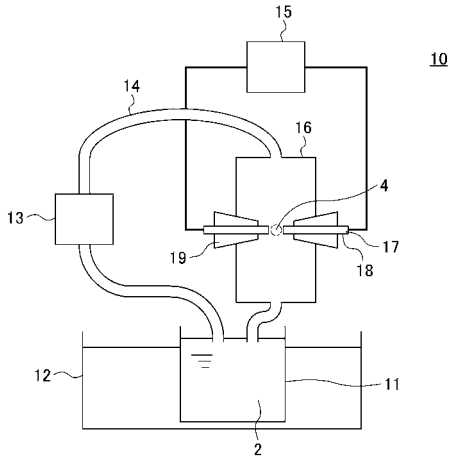
【0064】

- 2 水（液相）
- 3 気相
- 4 水中プラズマ（プラズマ相）
- 5 気泡（窒素含有ガス、気体）
- 6 導管（気体導入部）
- 10 水中プラズマ発生装置
- 11 容器
- 12 恒温槽
- 13 液送ポンプ
- 14 循環路
- 15 外部電源
- 16 プラズマ発生部
- 17 電極
- 18 絶縁材
- 19 栓

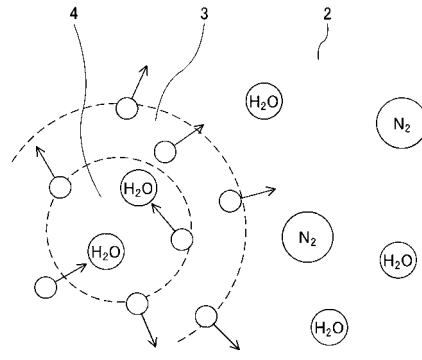
20

30

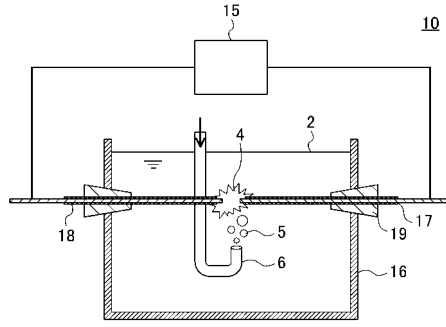
【 図 1 】



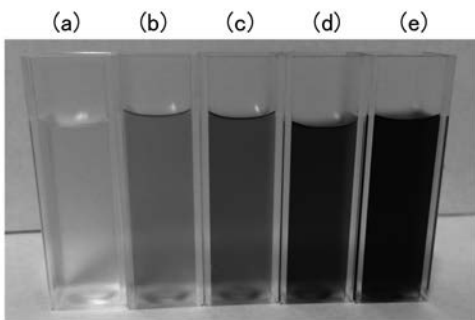
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 中田 一弥

東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

(72)発明者 湯浅 真

東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

(72)発明者 近藤 剛史

東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

Fターム(参考) 2G084 AA26 BB36 CC02 CC08 CC21 CC23 CC35 DD11 DD12 DD14
DD22 DD25 DD66 FF11 FF19 HH14 HH20 HH36 HH42