論文特集「化学における活性化の新展開」——ノート——

(日本化学会誌, 1984, (10), p.1716~1718)

© 1984 The Chemical Society of Japan

マグネシア上の水素-窒素混合気中グロー放電による
アンモニア合成

(1984 年 3 月 31 日 受理)

杉山和夫*・赤沢 潔・大島正明・三浦 弘
松田常雄・野村興雄**・大山 等**・坂本雄一**

1 緒 言

工業的に空気中の窒素を固定しアンモニアを製造する方法としては、今世紀初頭に開発された Haber 法が著名であり、現在も広く用いられている。反応は二重促進鉄触媒 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ を使用し、 400°C 、200 気圧の高温高压の条件下で行なわれている¹⁾。

常温常圧の温和な条件のもとでのアンモニア合成も従来から数多く試みられてきた。たとえばチタンやバナジウムを用いた還元遷移金属錯体²⁾や、金属フタロシアニンにアルカリ金属を添加して調製した電子供与体-受容体 (EDA) 錯体³⁾を用いた方法が報告されている。

また、アンモニアは常温低压下において、放電によって生じた窒素・水素混合プラズマ中にも見いだされる⁴⁾。そしてそのときのアンモニアの生成量は、金属製反応容器の内壁の材質の種類によって異なる⁵⁾。

最近、著者らはマグネシアや酸化カルシウムのような固体塩基性を有する難還元性金属酸化物に、窒素-水素の混合プラズマを接触させると選択的にアンモニアが生成することを見いだした。これらの酸化物は通常の熱反応によるアンモニア合成のさいには助触媒の用途で用いられるにすぎない。本報では調製法の異なるマグネシアを用いて、それらのアンモニア生成能について報告する。

2 実 験

2.1 反 応

反応装置は 160 ml の体積をもつ閉鎖系循環装置である。反応管は Pyrex ガラス製で、試料室上部に一對の電極を有している。電極材料はタングステンである。概略を図 1 に示した。電源は可変型高压直流電源を使用し、反応が定電流で進行するように電圧を調節した。原料ガスとして窒素と水素の 1:3 の混合気体を

10 Torr 導入した。マグネシア試料重量 0.8 g、放電電流 6 mA ですべての実験を行なった。反応の進行は全圧の減少で観測した。生成物は液体窒素トラップで捕集し、分析には四重極型質量分析計 (日電アネルバ社製; NAG-110) を用いた。また生成物がアンモニアだけの場合は容量法も併用して定量した。

2.2 マグネシアの調製

a) MgO(A) ; 水酸化マグネシウム (和光純薬工業; 特級) を大量のイオン交換水で洗浄し、 110°C で一昼夜乾燥した。つづいて空气中で 700°C 、3 時間焼成した。比表面積は $31.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

b) MgO(B) ; シュウ酸マグネシウム (和光純薬工業; 特級) を、 700°C 、3 時間真空加熱処理をして得た。比表面積は $165.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。いずれのマグネシアも反応管に充填したのち、 400°C 、1 時間真空 ($\sim 10^{-5}$ Torr) 排気処理をして用いた。

3 結果と考察

窒素と水素の混合ガス中で放電させてもアンモニアは生成する⁴⁾。そこで反応管の試料部になにもつめずに空試験を試みた。放電電流は 6 mA である。結果を図 2 に示した。生成物はアンモニアだけであった。全圧は直線的に減少した。反応次数は 0 次であり、宮原の報告⁶⁾とも一致した。またアンモニアの生成量は放

Fig. 1 The schematic diagram of the reaction apparatus and the reactor

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保

** 理化学研究所, 351-01 和光市大沢

1) A. Nielsen, *Catal. Rev.*, **4**, 1(1970).

2) M. E. Vol'pin, V. B. Shur, *Nature*, **209**, 1236(1966).

3) M. Sudo, M. Ichikawa, M. Soma, T. Ohnishi, K. Tamaru, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1174(1969).

4) A. K. Brewer, S. M. Westhaver, *J. Chem. Phys.*, **33**, 885(1929).

5) O. Nomura, H. Ohyama, Y. Sakamoto, *Hyomen Syori Kenkyu*, **1**, 19(1983).

6) K. Miyahara, *Chem. Lett.*, 1983, 1971.

Fig. 2 The time course of the reaction over MgO(A) and MgO(B)

Reaction conditions :

$H_2/N_2=3$, Total press.; 10 Torr, Reaction temperature ; 20°C, Sample weight ; 0.8 g, Discharge current ; 6 mA

電流に比例して増加した。

2種類のマグネシアを用いて、おのおの反応管に充填し、加熱排気処理をしたのち室温で反応を試みた。試料を充填しても放電電流 6mA で安定に放電し、試料部の温度上昇はなかった。5回のくり返し実験を行なった。2回目以降の圧減少速度が再現性よく得られるため、図2には2回目の反応結果を示した。どちらのマグネシアを用いた場合でも圧減少速度が空試験にくらべて大きくなった。MgO(A)では3.6倍、MgO(B)では8.7倍空試験よりもアンモニア生成が多い。アンモニアの生成は試料の比表面積に比例している。生成物は大部分アンモニアであったが、1回目の反応では微量のメタンが検出された。プラズマ中では炭素質と水素からメタンが生成することが知られており⁷⁾、本実験におけるメタンはマグネシアに吸着した CO_2 を炭素源として生成したと考えられる。

初回の反応では圧減少速度が2回目以降にくらべて大きく、しかも物質収支が悪い。これはマグネシアにアンモニアが吸着した

Fig. 3 The temperature programmed desorption profiles of MgO(A) used in reaction

ためと考えられる。そこで反応終了後、室温から 400°C まで反応管の温度を上昇させ、脱離物を質量分析計により調べた。結果を図3に示した。昇温速度は 10°C/min である。脱離物はアンモニアと水であった。アンモニアは 130°C を頂点とし、幅の広い大きな脱離ピークを示した。脱離が低温側で大きいことからアンモニアは大半が物理吸着していると考えられる。一方、水は低温側と高温側とに脱離が観察された。300°C 付近の高温側に脱離した水は、 CO_2 のピークが見られないことから、マグネシア中に存在する炭酸イオンの熱分解よりも、次式に示したような窒化物が生成したために生じたと考えられる。

そこで昇温脱離後の試料の ESCA スペクトルを測定した。その結果、反応前の試料には存在しなかった窒素 ($1S_{1/2}$) のピークがわずかに観測された⁸⁾。しかしこの表面に残存する窒素に水素プラズマを接触させてもアンモニアの生成が見られなかった。したがってマグネシア表面の窒素はアンモニア生成における主要な活性点ではないと考えられる。

以上のように低温においてマグネシアにプラズマ状の反応ガスを接触させることにより、アンモニア生成能が発現することがわかった。そして低温プラズマと酸化物とを組み合わせることにより、効率よくアンモニアを合成できる可能性が見いだされた。

7) G. H. Bauer, R. R. Maly, H. R. Weis, W. H. Bloss, The 4th International Conference on Ion and Plasma Assisted Techniques, Kyoto (1983)p.1397.

8) 杉山和夫, 他, 未発表データ.

Special Articles on
the Progress of Generating Active Species in Chemistry—Note—

Ammonia Synthesis by a Glow Discharge Plasma of H_2 - N_2 Mixed Gas over MgO

Kazuo SUGIYAMA*, Kiyoshi AKAZAWA, Masaaki OHSHIMA, Hiroshi MIURA,
Tsuneo MATSUDA, Okio NOMURA**, Hitoshi OHYAMA** and Yuichi SAKAMOTO**

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University ;
Shimo-ohkubo, Urawa-shi 338 Japan*

*** The Institute of Physical and Chemical Research ; Hiroawa,
Wako-shi 351-01 Japan*

Synthesis of ammonia from H_2 and N_2 was examined at room temperature under the condition of glow discharge plasma in the presence of MgO. The rate of ammonia formation was significantly improved by MgO, although MgO was catalytically inactive in thermal ammonia synthesis. The amount of ammonia formed increased correspondingly with the increase of the surface area of MgO. The presence of considerable amount of ammonia on the MgO surface was observed by temperature programmed desorption. Trace of Mg_2N_3 was detected on the MgO surface by ESCA. This was not an intermediate of the reaction, because ammonia formation was not observed by the reaction of Mg_2N_3 with hydrogen plasma.

~~~~~