

大気圧非平衡プラズマによる水素オフガスの燃焼特性

Characteristics of Hydrogen Combustion by Atmospheric Non-equilibrium Plasma

栗山 諒二<sup>1</sup>・神原 信志<sup>1\*</sup>・刑部 友敬<sup>2</sup>・古谷野 文香<sup>1</sup>・寺富 寛<sup>1</sup>

KURIYAMA, Ryoji<sup>1</sup>, KAMBARA, Shinji<sup>1\*</sup>, OSAKABE, Tomotaka<sup>2</sup>, KOYANO, Ayaka<sup>1</sup>, YUKIMURA, Ken<sup>3</sup>, MORITOMI, Hiroshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 岐阜大学 大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻 〒501-1193 岐阜市柳戸1-1  
Gifu University, Energy & Renewable Energy System, 1-1, Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

<sup>2</sup> 小島プレス工業株式会社 〒471-8588 豊田市下市場町3-30  
Kojima Press Industry Co., Ltd., 3-30 Shimoichibacyo, Toyota, Aichi 471-8588, Japan

1. 緒言

自動車交通に関わるエネルギー・環境問題の解決の一助として、水素を利用する燃料電池自動車 (FCV) の普及が期待されている。FCV に用いられる固体高分子形燃料電池 (PEFC) は水素を過剰に供給し、再循環させることにより発電効率を高めているが、運転中、この水素循環系に窒素や水などが混入し水素濃度を低下させてしまうため、ときどき不純物を含んだ水素を排出する必要がある。この排出ガス (水素オフガスという) の水素濃度は 90 vol% を超えるため、安全とコストの観点から適切な処理方法が求められる [1]。

本研究では、誘電体バリア放電により生成した大気圧プラズマに水素を通過させた時の水素燃焼基本特性を得ることを目的として、印加電圧、繰返し数 (周波数)、ガス温度、ガス流量、当量比をパラメータとして得た結果を報告する。

2. 水素燃焼実験

2.1. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。反応器は石英製円筒二重管構造である。内管内側には SUS 製の高電圧電極、外管外周には SUS 製の接地電極を配置してある。外管と内管の隙間 (ギャップ長) は 3 mm である。大気圧非平衡プラズマは高周波電源を用いて発生させた。

水素オフガスの模擬ガスとして、本研究では水素、酸素、アルゴンの混合ガスを用いた。それぞれのガスの流量を各マスフローコントローラにより調整し、ガスブレンダーで混合した後、反応器のギャップ部に供給した。反応器後部から排出される処理ガスは K 熱電対により温度を測定し、シリカゲルで除湿した後、高速ガスクロマトグラフにより水素および酸素濃度を分析した。

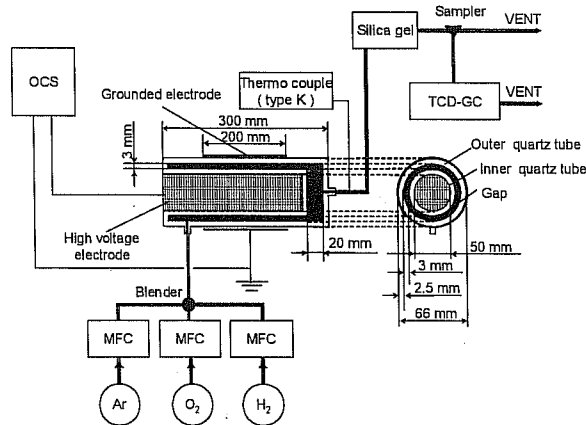


Fig.1 Experimental setup for hydrogen combustion assisted by dielectric barrier discharges plasma

2.2. 実験条件

実験条件を Table 1 に示す。条件 I では、模擬ガス流量と排ガス温度を変化させて水素転換率に及ぼす影響を、条件 II では酸素濃度、すなわち当量比  $\phi$  の影響を調べた。両条件とも  $V_{PP}=31$  kV 一定の元で

繰返し数  $R_R = 7, 10, 15$  kHz と変化させた。

Table 1 Experimental conditions

Experimental condition	I	II
Hydrogen concentration [vol%]	2	2
Oxygen concentration [vol%]	19.8	0.5, 1, 2, 4, 19.8
Total gas flow rate, $F_0$ [l/min]	4, 8, 12	8
Residence time, $\theta$ [sec]	0.43 - 1.61	0.68
Exhaust gas temperature [°C]	25 - 100	25 - 100
Equivalence ratio, $\phi$ [-]	0.05	0.05, 0.25, 0.5, 1, 2
Voltage, $V_{PP}$ [kV]	31	31
Frequency, $R_R$ [kHz]	7, 10, 15	7, 10, 15
Electric power, $P$ [kW]	0.98 - 2.96	0.98 - 3.39

\*Standard conditions for temperature of 293K and pressure of 0.1 MPa

3. 実験結果

3.1. 水素燃焼特性

Fig. 2 に条件 I での処理時間  $t$  に対する処理ガスの水素、酸素濃度および処理ガス温度、水素転換率の変化を示す。処理時間経過とともに処理ガス温度、水素転換率は上昇し、処理ガス温度が 45 °C のとき転換率は 70%、ガス温度が 100 °C のとき転換率は 98 % となった。可燃範囲での空気中での水素発火温度は 572 °C であるが、大気圧非平衡プラズマを用いることにより、低温で水素を処理できることがわかった。

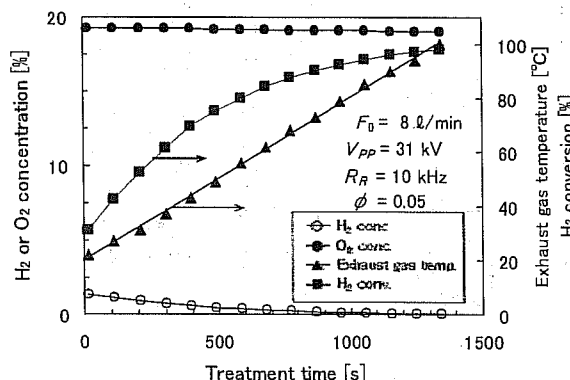


Fig.2 Fundamental characteristic of hydrogen combustion in an atmosphere non-equilibrium plasma

3.2. 当量比の影響

Fig. 3 に条件 II での水素転換率と排ガス温度の関係を当量比をパラメータとして示す。一定のガス温度では、 $\phi$  の増加により水素転換率は増加することがわかる。この条件下では処理ガス温度 60 °C 以上、 $\phi=0.5$  以上で水素を完全に燃焼できることがわかった。

3.3. エネルギー密度での整理

ここではすべての結果を示さないが、水素転換率は当量比のほか、ガス温度、印加電圧、繰返し数、ガス滞留時間に影響されることが明らかとなった。これらの影響を一般的に整理するために、単位ガス体積あたりに与えられたエネルギーを意味するエネルギー密度を

次式で定義した.

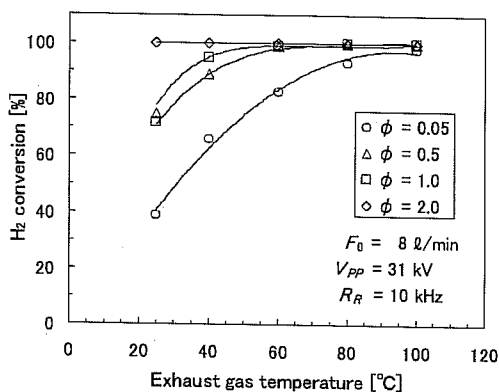


Fig.3 Effect of exhaust gas temperature and equivalence ratio on hydrogen conversion

$$E_p = \frac{1000 \cdot P}{V} \times \theta \quad (1)$$

ここで、 $P$ は投入電力[kW]、 $V$ は反応器のギャップ体積[cm<sup>3</sup>]、 $\theta$ は温度補正した反応器内滞留時間[s]である。

$\phi=0.05$ の時のエネルギー密度と水素転換率の関係を処理ガス温度をパラメータとしてFig. 4に示す。ガス滞留時間と投入電力の関係は各処理ガス温度においてエネルギー密度で整理できる。これにより、最小のエネルギー密度で水素を完全に処理するためには処理ガス温度80°C、 $E_p=19.2$  J/cm<sup>3</sup>が必要であることがわかった。

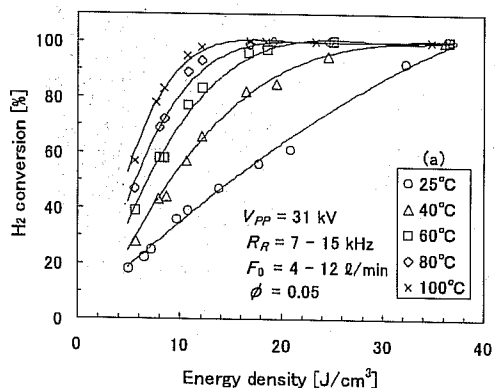


Fig.4 Influence of the energy density on hydrogen conversion at  $\phi=0.05$

本実験では水素濃度の影響や、窒素バランスでの水素燃焼特性を調べてはいないが、大気圧非平衡プラズマにより水素オフガスを無触媒で燃焼処理できる可能性が高いことがわかった。

#### 4. 度論的考察

大気圧非平衡プラズマ内での水素燃焼メカニズムの解明には更なる研究が必要であるが、幸い水素-酸素反応系における素反応メカニズムについていくつかの研究報告がされている。これらの中でLiら[2]の水素燃焼メカニズムを元に素反応計算を行い、実験結果を考察した。Liらは温度、圧力、当量比について幅広い条件で適用できる19本の素反応式とその速度定数を決定した(Table 2)。素反応計算には詳細化学反応機構解析ソフトウェア DARS-BASIC (CD-adapco JAPAN)を用いた。計算は0次元密閉型反応器を仮定し、条件IIのうち水素転換率の変化が大きい $\phi=0.05$ 及び $0.5$ の条件で行った。反応時間は $\theta=0.68$  s ( $F_0=8$  l/min)である。反応温度は25-105°Cに変化させた。

大気圧非平衡プラズマ中では水素や酸素はラジカルやイオン、又は分子の形態で存在している。計算にあたってはプラズマ中のHとOラジカル濃度を与える必要があるが、現在それらの濃度を直接測定することができない。そこで $H_2$ と $O_2$ の解離する割合 $\alpha$ を次のように定義した。

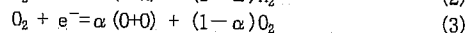
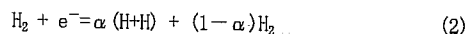


Table 2 Hydrogen combustion mechanism of Li et al. Units are cm, moles, s, cal, and K.

No.	Reaction	A	n	B
R1	$H + O_2 = O + OH$	$3.547 \times 10^{15}$	-0.406	16599
R2	$O + H_2 = H + OH$	$0.508 \times 10^{15}$	2.67	6290
R3	$H_2 + OH = H_2O + H$	$0.216 \times 10^{15}$	1.51	3430
R4	$O + H_2O = OH + OH$	$2.970 \times 10^{14}$	2.02	13400
R5	$H_2 + M = H + H + M^*$	$4.577 \times 10^{13}$	-1.4	104380
R6	$O + M = O_2 + M^*$	$6.465 \times 10^{13}$	-0.5	0
R7	$O + H + M = OH + M^*$	$4.714 \times 10^{13}$	-1	0
R8	$H + OH + M = H_2O + M^*$	$3.800 \times 10^{12}$	-2	0
R9	$H + O_2 + M = HO_2 + M^*$	$k_{\infty}$ $1.475 \times 10^{12}$	0.6	0
		$k_0$ $6.366 \times 10^{20}$	-1.72	524.8
R10	$HO_2 + H = H_2 + O_2$	$1.660 \times 10^{13}$	0	823
R11	$HO_2 + H = OH + OH$	$7.079 \times 10^{13}$	0	295
R12	$HO_2 + O = O_2 + OH$	$0.325 \times 10^{14}$	0	0
R13	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	$2.890 \times 10^{13}$	0	-497
R14	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$4.200 \times 10^{14}$	0	11982
	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$1.300 \times 10^{11}$	0	-1629.3
R15	$H_2O_2 + M = OH + OH + M^*$	$k_{\infty}$ $2.951 \times 10^{14}$	0	48430
		$k_0$ $1.202 \times 10^{17}$	0	45500
R16	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	$0.241 \times 10^{14}$	0	3970
R17	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	$0.482 \times 10^{14}$	0	7950
R18	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	$9.550 \times 10^{14}$	2	3970
R19	$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$	$1.000 \times 10^{12}$	0	0
	$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$	$5.800 \times 10^{14}$	0	9557

\* Third body enhancement factors:  $H_2=2.5$ ,  $H_2O=12$ .

† Third body enhancement factors:  $H_2=2$ ,  $H_2O=11$ ,  $O_2=7.8$ ; Troe parameter: 0.8

‡ Third body enhancement factors:  $H_2=2.5$ ,  $H_2O=11$ ; Troe parameter: 0.5

$\alpha$ を実験結果と合致するように試行錯誤により求めた結果、 $\alpha=0.1$ が得られた。Fig. 5にその計算結果(実線)と実験データを示す。反応温度上昇および当量比の増加にもない水素転換率が上昇するという傾向は両者一致しており、これらの影響は速度論的に説明ができることがわかった。低温領域での差異がみられる原因として $\alpha$ が異なる値をとるものと考えられるが、ラジカルの直接計測ができれば詳細な反応メカニズムが明らかになるものと考えられる。

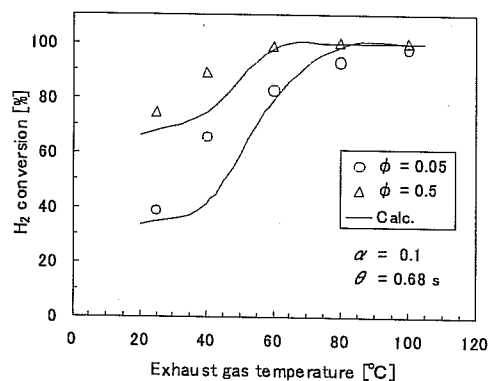


Fig.5 Comparison between results of chemical kinetics calculation for hydrogen combustion and experimental results

#### 5. 結言

大気圧非平衡プラズマによる水素燃焼は処理ガス温度、当量比、ガス滞留時間、繰り返し数の増加にもない転換効率も増加することがわかった。そして、ガス滞留時間および繰り返し数はエネルギー密度を用いることにより整理することができた。

大気圧非平衡プラズマ中での水素、酸素ラジカル生成率を仮定し、Liらの水素燃焼メカニズムにそって実験結果と考察し、実験パラメータの影響は速度論的に説明できることがわかった。

参考文献 1. Mitsuishi, H., Zidousyagijutu (in Japanese) 27-7: 287-292 (2005) 2. Li, J., Zhao, Z., Kazakov, A., Dryer, F., Int. J. Chem. Kinet. 36: 566-575 (2004)

[謝辞] 本研究は財団法人東海産業技術振興財団による助成を受けて行われた。ここに謝意を表す。

\*Tel&FAX 058-293-2581 kamura@gifu-u.ac.jp