

大気圧非平衡プラズマによる水素燃焼特性とその反応メカニズム

神原 信志 古谷野 文香* 栗山 諒二(岐阜大学)

刑部 友敬 (小島プレス工業) 行村 建(同志社大学) 守富 寛(岐阜大学)

Hydrogen Oxidation in H₂/O₂/N₂ Gas Mixture by Intermittent Dielectric Barrier Discharge at an Atmospheric Pressure

Shinji KAMBARA, Ayaka KOYANO*, Ryoji KURIYAMA, (Gifu University),

Tomotaka OSAKABE, (Kojima Press Kogyo Co),

Ken YUKIMURA, (Doshisya University), Hiroshi MORITOMI, (Gifu University)

The removal of hydrogen in off-gas from fuel cells is desired to be safely processed. In the present research, simulated molecular hydrogen gas mixed with oxygen and nitrogen gases is directly removed in an intermittent dielectric barrier discharge (DBD). It is found that hydrogen is oxidized even in a temperature lower than 100 °C. A hydrogen conversion rate of approximately 100% (98.8%) is obtained at a consumed power of 1.23kW for a gas temperature of 80 °C. The oxidation mechanism of hydrogen is investigated using chemical kinetics for 19 elementary reactions.

キーワード：誘電体バリア放電，水素酸化，ラジカル反応，燃料電池

(Keywords: Dielectric barrier discharge, hydrogen oxidation, radical reactions, fuel cells)

1. 緒言

近年の交通輸送手段のエネルギー源は、完全に石油に依存し、それは NO_x や温室効果ガス排出、エネルギーの高騰や枯渇といった環境・エネルギー問題の一因となっている[1]。これらの問題の解決の一案として、ハイブリット自動車(PEHV)や燃料電池自動車(FCV)の開発および普及が期待されている。FCV は、ここ数十年活発に研究が進められているが、製造コストの低減や水素燃料の貯蔵および供給、そして燃料電池から排出される水素オフガスの処理といった問題が残されている[2, 3]。FCV に用いられる固体高分子形燃料電池 (PEFC) では、水素を過剰に供給し、それを再循環することで水素利用効率と発電効率を高めているが、水素再循環系内に混入する窒素や水などの不純物を除去するために、時々、それらを系外に排出しなければならない。この排ガスは水素オフガスと呼ばれ、その水素濃度は 90 vol% を超える。水素の爆発範囲は 4–75% (空気中) と非常に広いので、FCV においては水素オフガスの適切な処理が必要とされる。

水素オフガスの処理方法として、触媒燃焼による方法[4]、空気との希釈[5,6]、バーナーを用いた水素燃焼[7]などが研究されている。しかしながら、白金触媒を使った水素燃焼方法はコストの面から効率的ではなく、希釈方法は爆発の

リスクを持っていると考えられる。そこで、本研究では、新しい水素オフガスの処理方法として、大気圧非平衡プラズマを用いた無触媒の水素酸化法を提案する。この方法は、装置が簡単であることや触媒を使わないことからコスト面で有効な方法と考えられる。

本研究の目的は、大気圧非平衡プラズマによる水素酸化の基礎特性を効果的な方法を確立することである。その第一段階として、ここではまず初めに、H₂/O₂/N₂の混合気体の酸化特性を調べ、次に温度、周波数、印加電圧が水素酸化率に及ぼす影響を調べた。また、H/Oの元素からなる 19 の素反応式を用いたシミュレーションにより、反応経路の考察を行った。

2. 装置および実験方法

Fig.1 に実験装置の概略を示す。反応器は長さ 300 mm の円筒二重管構造の石英管である。内側の石英管には、高電圧電極(直径 50 mm, 長さ 275 mm)を挿入してある。また、外側石英管には接地電極(厚さ 0.2 mm, 長さ 200 mm)を配置した。内管と外管との隙間(ギャップ長)は 1.5 mm である。供給ガスは、マスフローコントローラーとガスブレンダーを用いて H₂, O₂, N₂ をそれぞれ 2.0 vol%, 19.5 vol%, 78.5 vol% として実験を行った。混合ガス流量は、4 l/min とした。大気圧非平衡プラズマは、高周波電源(ハイデン研究所製、

PHF-2KL)を用いて発生させた。

Fig.2に、高周波電源(OCS)の正弦波2波からなる2周期のパルス波形を示す。測定には高電圧プローブ(Tektronix社製, P6015A)とオシロスコープ(Tektronix社製・TDS3034B)を用いた。印加電圧 V_{pp} は、波形のピーク・ピークで定義した。 T_0 は波形保持時間、 T_1 はパルス間隔である。周波数 R_R は T_1 の逆数とした。

実験条件をTable 1に示す。Condition Iでは、印加電圧、周波数、プラズマで消費される電力を変えることによって水素酸化の基本的な特性を調べた。Condition 2では、電力を0.2, 0.3, 0.6, 0.9 kWにそれぞれ固定して、水素酸化率に及ぼす消費電力の影響を調査した。水素が酸化された割合を定義する水素転換率は、次式で表される。

$$X_h, \% = \frac{[H_2]_i - [H_2]_o}{[H_2]_i} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $[H_2]_i$ は入口の水素濃度、 $[H_2]_o$ は出口の水素濃度である。

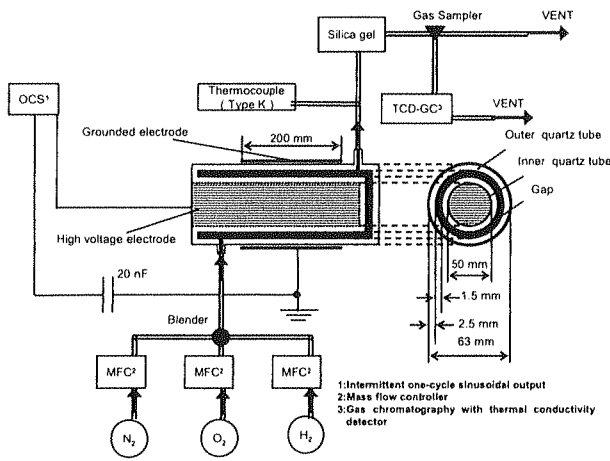


図1 実験装置

Fig. 1 Experimental setup of the DBD reactor.

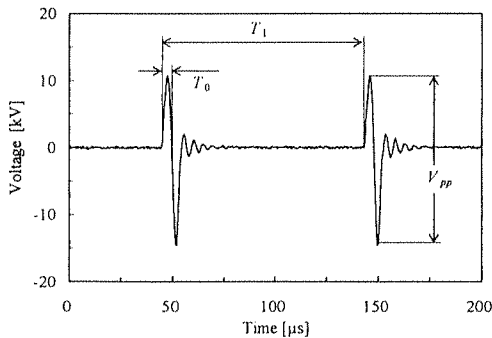


図2 高周波電源の電圧波形

Fig. 2 Waveform of voltage of the OCS. ($N_2 = 4 \text{ l/min}$, $V_{pp} = 25 \text{ kV}$, $1/T_1 = R_R = 10 \text{ kHz}$, $T_0 = 10 \text{ μs}$).

表1 実験条件

Condition	V_{pp} [kV]	R_R [kHz]	P [kW]
I	17.5, 30, 37.5	7, 10, 15	0.05 - 1.23
	30	2.1 - 7.8	0.2
II	30	4.7 - 14.4	0.3
	30, 32.5, 35	7.4 - 33.6	0.6
	30	15.9 - 49.6	0.9

3. 実験結果

〈3.1〉水素酸化の基本特性

Fig.3に、 $R_R = 10 \text{ kHz}$, $V_{pp} = 37.5 \text{ kV}$ としたとき(投入電力は0.85 kW)の処理時間 t に対する排ガス中の水素および酸素の濃度、ガス温度、水素転換率を示す。2.0%の水素濃度は、880 sで約0.03%になり、これは $X_h = 98.5\%$ の水素転換率に相当する。Fig.3より、大気圧非平衡プラズマは水素の酸化反応を促進させるということが言える。

一般に、大気圧非平衡プラズマの温度上昇は、わずかであるとされているが、今回の実験では処理時間に対し比例的に上昇していることが分かる。これは、今回使用した高周波電源の特性により、高電圧電極に発生したジュール熱が石英ガラスや排ガスに伝熱したためであると考えられる。このガス温度の上昇は、水素転換率に大きく影響しているように見える。そこで、次に水素転換率に対するガス温度の影響を調べた。

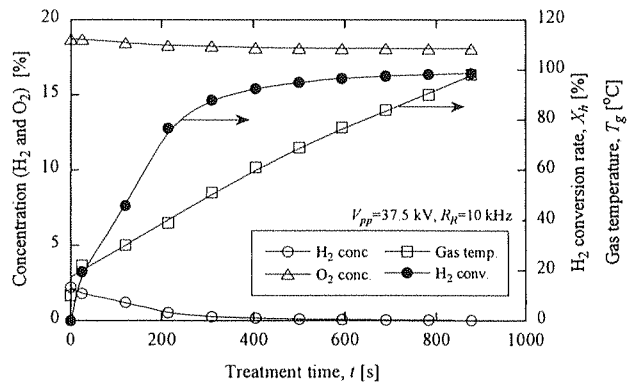


図3 大気圧非平衡プラズマによる水素酸化特性

Fig.3 Fundamental characteristics of hydrogen oxidation in direct treatment by the DBD.

〈3.2〉排ガス温度および周波数の影響

Fig 4に $V_{pp} = 30 \text{ kV}$, $R_R = 7, 10, 15 \text{ kHz}$ のときのガス温度に対する水素転換率の変化を示す。これより、ガス温度および周波数が増加すると水素転換率も増加することが分かった。周波数15 kHzのとき、温度60℃以上では、十分な水素転換率が得られている。特に、空気中での水素の着火温度が572℃であることを考えると、大気圧非平衡プラズマでは、非常に低温での水素酸化が可能であることが

分かる。

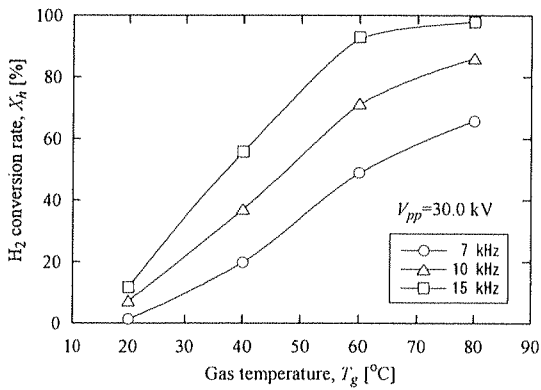


図4 水素転換率に及ぼすガス温度と周波数の影響
Fig. 4 Effect of gas temperature on hydrogen conversion rate for various R_R settings at $V_{pp} = 30.0$ kV.

〈3.3〉印加電圧の影響

Fig. 5に $R_R = 15$ kHzの時の印加電圧に対する水素転換率の変化をガス温度をパラメータとして示す。この図から、印加電圧を上げると水素転換率も上がるが、その増加特性はガス温度によって異なることが分かる。ガス温度が低い時、例えば20℃の場合、 V_{pp} を増加させても水素転換率はあまり増加しないが、ガス温度が高くなるにつれて V_{pp} の水素転換率への影響は大きくなる。この図より、大気圧非平衡プラズマによる直接的な水素酸化処理には、少なくとも40℃程度のガス温度が必要であることがわかる。

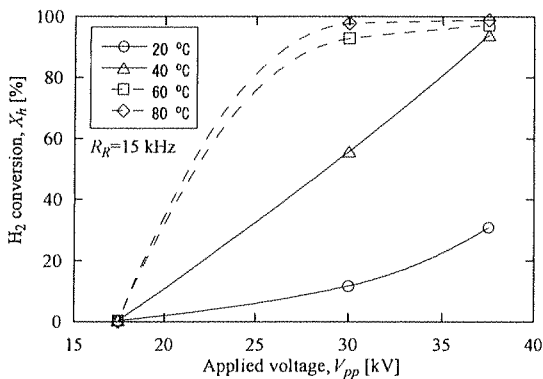


図5 印加電圧に対する水素転換率
Fig. 5 Effect of applied voltage on hydrogen conversion rate at different gas temperatures at $R_R = 15$ kHz.

〈3.4〉投入電力による整理

Fig 6に、Table 1に示したすべての実験条件に対する水素転換率のデータを投入電力（プラズマ反応器に投入した電力。電源本体の消費電力は除く）で整理した結果をガス温度をパラメータとして示す。印加電圧と周波数が異なる

すべてのデータは、ガス温度ごとに投入電力で整理できることがわかる。したがって、本実験における水素転換率は投入電力とガス温度によって決定されると言える。

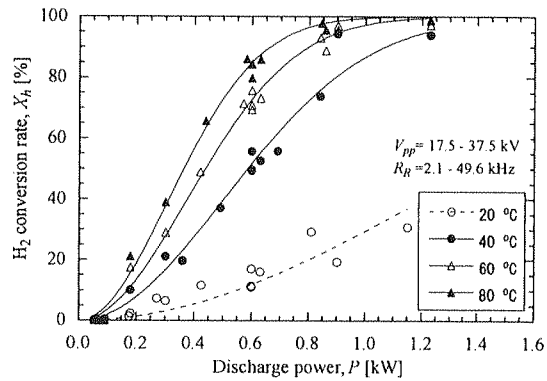


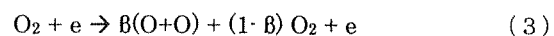
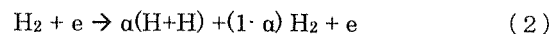
図6 消費電力に対する水素転換率
Fig. 6 Hydrogen conversion rate at different gas temperatures as a function of the discharge power.

4. 反応メカニズム

大気圧非平衡プラズマによる水素の直接処理法の最適化や実用化のためには、水素酸化の反応メカニズムを解明することが重要である。ここでは、いくつかの仮定をおいて、本実験系における素反応メカニズムを考察した。

〈4.1〉反応計算条件

水素燃料燃焼における水素酸化の速度論的研究は多く行われている[8-14]。Muellerら[11]は、Yetterら[9]によって研究された基本的な水素燃焼メカニズムを拡張し、さらに最近Liら[13]が幅広い酸化条件に適用できるように改良した。そのメカニズムは、Table 2に示されるように19の素反応式からなっている。ここでは、Liらの水素燃焼メカニズムを用いて素反応計算を行った。素反応計算には反応解析ソフトであるDARS-BASIC [16]を用い、CHEMKIN database[17,18]の熱化学反応、輸送データを使用した。反応器のモデルは、完全混合反応器(PSR)を用いて、初期条件に水素及び酸素ラジカルの濃度を与えた。しかし、これらの濃度は実験からは分からないため、プラズマによる水素、酸素ラジカルの生成割合を以下のように仮定した。



ここで、 α は水素ラジカルの生成割合、 B は酸素ラジカルの生成割合である。反応解析では、 α および B を0.0-0.3の範囲で、また温度を20-120℃の範囲で変えて計算し、それぞれの影響について考察した。

〈4.2〉計算結果

Fig 7にガス温度60℃のときの α 、 B に対する水素転換率の変化を示す。 $\alpha=0$ の時(A-C)、水素転換率は B の増加にともなって急激に増加することが素反応シミュレーション

ンによって明らかとなった。また α の増加も水素転換率の増加に寄与するが (A・B), 酸素ラジカル生成割合である β の方が貢献度は大きいことがわかる。また, このシミュレーション結果は, ガス温度 60 °C という低い温度でも, 酸素ラジカルあるいは水素ラジカルが生成することによって水素酸化反応が進行するということが反応速度論的に示されている。

Fig. 6 と Fig. 7 を比較すると, 投入電力の増加は, 酸素ラジカルの生成に寄与しているものと考えられる。

表 2 水素燃焼メカニズム

Table 2 Hydrogen combustion mechanism of Li et al. [17] in the form $k = AT^n \exp(-E/RT)$. Units are cm, moles, s, cal, and K.

No.	Reaction	A	n	E
R1	$H + O_2 = O + OH$	3.547×10^{15}	-0.406	16599
R2	$O + H_2 = H + OH$	0.508×10^{05}	2.67	6290
R3	$H_2 + OH = H_2O + H$	0.216×10^{09}	1.51	3430
R4	$O + H_2O = OH + OH$	2.970×10^{06}	2.02	13400
R5	$H_2 + M = H + H + M^*$	4.577×10^{19}	-1.40	104380
R6	$O + O + M = O_2 + M^*$	6.465×10^{15}	-0.50	0
R7	$O + H + M = OH + M^*$	4.714×10^{18}	-1.00	0
R8	$H + OH + M = H_2O + M^*$	3.800×10^{22}	-2.00	0
R9	$H + O_2 + M = HO_2 + M^*$	1.475×10^{12}	0.60	0
		k_{∞}		
		k_0	-1.72	5248
R10	$HO_2 + H = H_2 + O_2$	1.660×10^{13}	0.0	823
R11	$HO_2 + H = OH + OH$	7.079×10^{13}	0.0	295
R12	$HO_2 + O = O_2 + OH$	0.325×10^{14}	0.0	0
R13	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$	2.890×10^{13}	0.0	-497
R14	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	4.200×10^{14}	0.0	11982
		k_{∞}		
		k_0		
R15	$H_2O_2 + M = OH + OH + M^*$	1.300×10^{11}	0.0	-1629.3
		k_{∞}	0.0	48430
		k_0	0.0	45500
R16	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	0.241×10^{14}	0.0	3970
R17	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	0.482×10^{14}	0.0	7950
R18	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	9.550×10^{06}	2.0	3970
R19	$H_2O_2 + OH = HO_2 + H_2O$	1.000×10^{12}	0.0	0
		k_{∞}		
		k_0		
			0.0	9557

^a Third body enhancement factors: $H_2 = 2.5$, $H_2O = 12$.

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

^c Third body enhancement factors: $H_2 = 2.5$, $H_2O = 11$, Troe parameter: 0.5

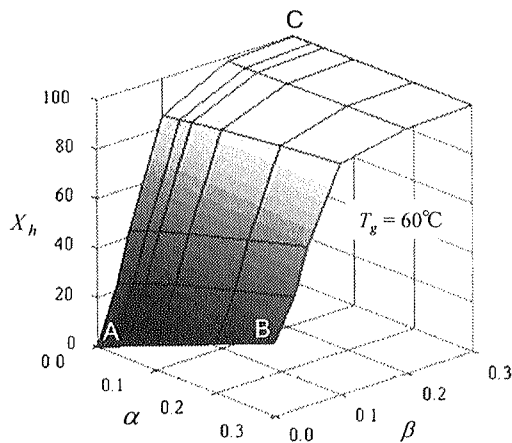


図 7 温度 60 °C の時の α , β に対する水素転換率
Fig. 7 Contribution of fraction of H- and O-radicals to hydrogen conversion rate at the gas temperature of 60 °C. (α : fraction of H-radical, β : fraction of O-radical).

(4.3) 反応経路

Fig 8 は, ガス温度 60 °C で $\alpha=0.0$, $\beta=0.3$ のときの酸素ラジカルに着目したリアクションフローダイアグラムである。この図の四角の中の値は, 次の新しい化学種を生成するために消費された割合であり, 円の中の値は前駆体からの化学種の割合を示している。例えば, OHラジカルは, 38.4 %の HO_2 ラジカルと 61.6 %のOラジカルから生成され, また, そのOHラジカルの 77.2 %が O_2 に, 21.0 %が H_2O を生成するために消費されることを示す。最終生成物である H_2O は, 57.7 %の HO_2 と 42.3 %のOHから生成される。このことは, 大気圧非平衡プラズマ内での水素酸化反応が Table 2 中R3 とR13 の素反応が主な反応経路であることを示している。

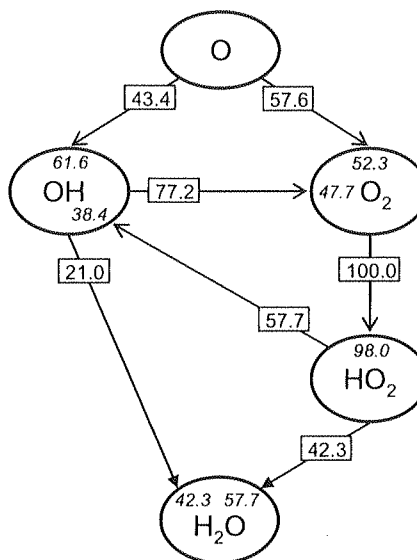


図 8 リアクションフローダイアグラム

Fig. 8 A reaction flow diagram for O radical in hydrogen oxidation at $\beta=0.3$ at the gas temperature of 60 °C.

5. 結言

燃料電池自動車から排出される水素オフガスを安全にそして安価に処理するために, 大気圧非平衡プラズマによる水素酸化直接処理の特性を調べた。この方法では, 100 °C 以下の低温での水素酸化が可能であり, この温度は空気中での水素の着火温度と比べてかなり低い。印加電圧, 周波数, ガス温度の増加に伴って水素転換率は増加し, そして, これらの特性は投入電力に関係があることが分かった。投入電力が 1.23 kW で温度 80 °C のとき, 水素転換率は約 100 % (98.8 %) を得た。

大気圧非平衡プラズマ中での水素及び酸素ラジカルの生成量を仮定して, Liらの水素燃焼メカニズムによって実験結果を考察し, 反応経路, またキーラジカル種の考察を行った。水素酸化のキーラジカルは酸素ラジカルであり, 重要な反応経路はOH, HO_2 ラジカルを経由する反応であることが分かった。

文 献

- 1) Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks 1990-2004, USEPA #430-R-06-002 (2006) 2-24.
- 2) J. Romm: *Energy Policy* **34** (2006) 2609-2614.
- 3) S. Kawatsu: *J. of Jpn. Inst. of Energy* **82** (2003) 180-184 [in Japanese].
- 4) Sanyo Electric Co.: Ltd., *Tokkyo Kokai Koho*, 5-14460 (1991) [in Japanese].
- 5) Toyota Motor Co. Ltd.: *Tokkyo Kokai Koho*, 2005-108805 (2005) [in Japanese].
- 6) Honda Motor Co. Ltd.: *Tokkyo Kokai Koho*, 2005-116255 (2005) [in Japanese].
- 7) Sanyo Electric Co. Ltd.: *Tokkyo Kokai Koho*, 10-162849 (1998) [in Japanese].
- 8) J. A. Miller, C. T. Bowman: *Prog. Energy Combust. Sci.* **15** (1989) 287-338.
- 9) R.A. Yetter, F.L. Dryer, H. Rabitz: *Combust. Sci. Tech.* **79** (1991) 97-128.
- 10) J. Warnatz, R. W. Dibble, U. Mass: *Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation* (1996) Springer-Verlag, New York.
- 11) M. A. Mueller, T. J. Kim, R. A. Yetter, F. L. Dryer: *Int. J. Chem. Kinetics* **31** (1999) 113-125.
- 12) GRI-3.0, Gas Research Institute (1999) http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
- 13) J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, F. L. Dryer: *Int. J. Chem. Kinetics* **36** (2004) 566-575.
- 14) M. O'Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie, W. J. Pitz, C. K. Westbrook: *Int. J. Chem. Kinetics* **36** (2004) 603-622.
- 15) M. A. Mueller, T. J. Kim, R. A. Yetter, F. L. Dryer: *Int. J. Chem. Kinetics* **31** (1999) 113-125.
- 16) DigAnaRSLLC(2007)<http://www.diganars.com/index.html>.
- 17) R.J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller: *Sandia report*, SAND87-8215B (1996).
- 18) R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin, J. A. Miller: *Sandia report*, SAND87-8246 (1996).

原稿受付日

平成 19 年 11 月 21 日