

ハイブリッドプラズマのアンモニア分解特性

Characteristics of ammonia decomposition by hybrid plasma device

○学 徳永 憲哉^{*1}, 正 早川 幸男^{*1}
 正 神原 信志^{*1}, 三浦 友規^{*2}
 Kenya TOKUNAGA^{*1}, Yukio HAYAKAWA^{*1},
 Shinji KAMBARA^{*1} and Tomonori MIURA^{*2}
^{*1} 岐阜大学 Gifu University
^{*2} 澤藤電機 Sawafuji Electric Corporation

In order to efficiently hydrogen production by decomposition of ammonia, stable plasma state is needed. A hybrid plasma device with a dielectric material such as glass wools was developed to investigate stability of plasma. Stable plasma was observed by the hybrid plasma. By using the glass wool as the dielectric material, the decomposition rate of 100% ammonia was attained to 14.5% at the flow rate of 0.5 L/min. On the other hand, the decomposition rate of the normal plasma device (no dielectric material) was 13.2% under the same conditions. More effective materials for stable plasma generation were investigated, however, the glass wool was best material for ammonia decomposition at the moment.

Key Words : Hydrogen, Ammonia, Atmospheric plasma, Hydrogen separation membrane

1. 緒 言

水素エネルギー社会の構築においては、水素の製造、貯蔵輸送におけるエネルギーロスが課題である。これを解決するために、アンモニアのような水素キャリアで貯蔵・輸送し、水素を利用する際にアンモニアから水素を製造するシステムが提案されている¹⁾。中でもアンモニアは、分子中に水素を 17.8% 含み、カーボンフリーでありという利点があり、水素キャリアとして注目されている²⁾。そのため、アンモニアから迅速かつ高効率に水素を製造するデバイスの開発が求められている。

これまで大気圧プラズマを用いてプラズマ中の電子エネルギーによってアンモニアを分解し、水素製造を試みてきた³⁾。しかし、アンモニア濃度が高くなるとプラズマ点灯電圧が高くなるとともに安定した点灯を維持することが困難となる。効率よく水素を製造するには、プラズマ点灯電圧を低くし、かつ点灯状態を安定化させる必要がある。そこで本研究では、プラズマ反応器内にグラスウール等を充填したハイブリッドプラズマでプラズマの点灯状態の変化を調べた。また、アンモニア分解率に及ぼすガス滞留時間の影響を調べた。

2. 実験装置および実験方法

実験装置は、NH₃ ガス供給系、高電圧パルス電源、プラズマリアクター (PR)、ガス分析計で構成されている (Fig. 1)。PR の構造は外径 40 mm (厚さ t = 2 mm)、長さ 400 mm の石英管内に水素分離膜を搭載した高電圧電極が挿入された円筒型構造となっている (Fig. 2)。接地電極 (銅メッシュ) は長さ 300 mm であり、PR の外筒周囲に巻き付けた。プラズマは接地電極と高電圧電極の間で発生する。石英管と電極間のギャップ長は 2.5 mm であり、そこにグラスウールを充填した。ギャップ間には 1 方向からアンモニアガスを供給する構造となっている。澤藤電機製高電圧パルス電源を用いて、誘電体バリア放電 (DBD) により大気圧プラズマを発生させた。

試料ガスには 100% NH₃ ガスを用いた。流量はマスフローメーター (ALICAT 製) を用いてバルブで 0.3 – 4.0 L/min の間で調節しリアクターに供給した。そして一定時間プラズマを発生させることで NH₃ の分解実験を行った。H₂

測定用分析計として熱伝導式ガス濃度計（株式会社チノー）を用い、分解後の H₂ 濃度を測定した。実験条件は Table 1 に示したとおりである。

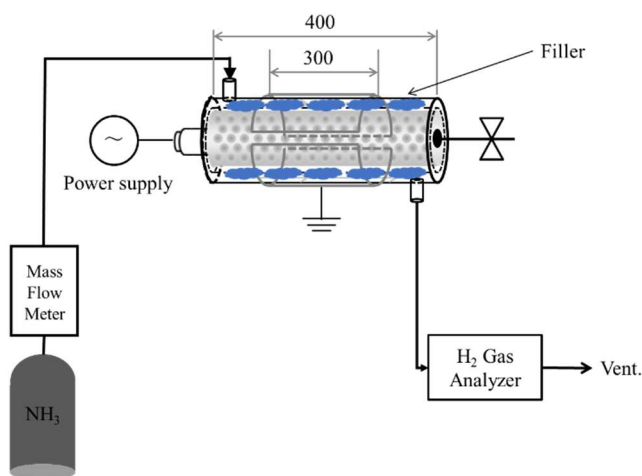


Fig. 1 Experimental setup for hydrogen production.

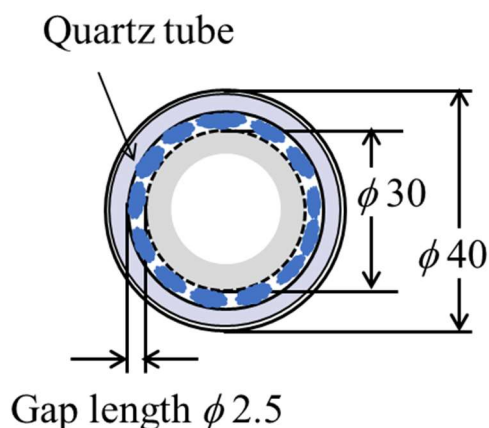


Fig. 2 Cross-sectional view of plasma reactor.

Table 1 Experimental conditions.

Repetition rate, R_R	[kHz]	10
Applied voltage, V_{pp}	[kV]	0—28
Gap length	[mm]	2.5
Power consumption, P	[W]	0—400

3. 実験結果および考察

3・1 大気圧プラズマによるアンモニアの分解

Fig.3 は 100%NH₃ ガス流量と印加電圧を変化させた時のアンモニアから水素への転換率をまとめた図である。横軸は印加電圧の変化として消費電力（電源プラグ端）で示した。

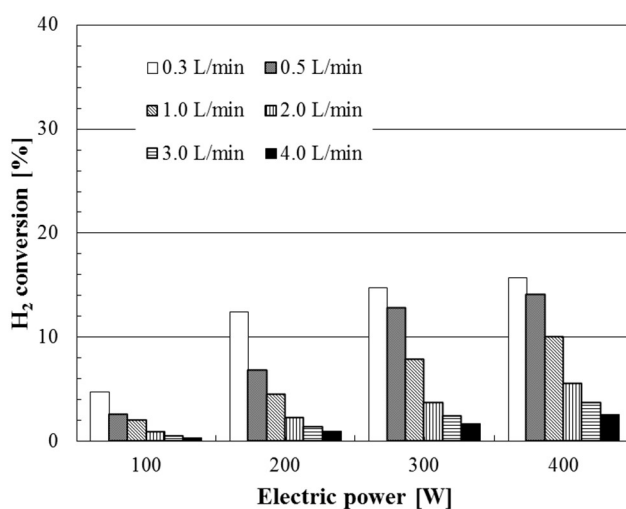
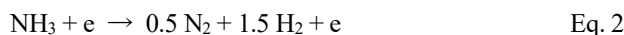


Fig.3 Effects of gas flow rates and applied voltage on hydrogen conversion.

ここで水素転換率 Y_{H_2} [%] は次式 (Eq. 1) より算出した。

$$Y_{H_2} [\%] = [H_2]_{out} / [H_2]_{sto} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$



$[H_2]_{out}$ は出口水素濃度[%], $[H_2]_{sto}$ は Eq.2 の当量反応における水素濃度[%]を示す. NH_3 濃度が 100%の時, $[H_2]_{sto}$ は 75%である.

ガス流量が少ないほど (ガス滞留時間が長いほど), また印加電圧が高いほど水素転換率は高くなるものの, その値は最大でも 16%程度であり (消費電力 400 W, 流量 0.3 L/min), 水素転換率の増大が望まれる.

プラズマの状態を観察すると, 流量が増大するほどプラズマの点灯範囲は狭まり, かつ不均一な点灯状態に変化した. これより, プラズマ状態を安定化させる工夫をリアクターに施せば水素転換率を増大できるのではないかと考えた.

3・2 ハイブリッドプラズマのプラズマ点灯状態と水素転換率

大気圧プラズマでギャップ内に触媒等を充填し, 酸化反応を加速する手法はハイブリッドプラズマとしてよく知られている⁴⁾. ギャップ内に物質を充填するとガス流れは整流され, プラズマの安定化にも寄与するものと創造できる. そこで, 強誘電体であるガラスウールをギャップ内に充填しプラズマ状態を観察した. Fig. 4 にアルゴンガスを流した時のハイブリッドプラズマの様子を示すが, プラズマは一様に形成されていることがわかる. Ar ガスを 100% NH_3 に変えても同様であり (発光が暗いため写真は割愛する), ハイブリッドプラズマとすることで水素転換率の増加が期待できる.

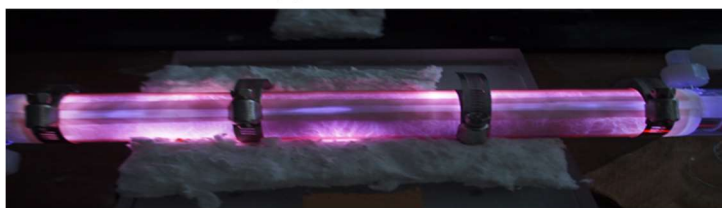


Fig. 4 The image of Ar plasma ($P=300$ W $R_R=10$ kHz $V_{PP}=\text{optimum}$).

Fig.5 はガラスウールを充填したハイブリッドプラズマの水素転換率の変化をアンモニア流量に対して示した図である. 比較としてガラスウールを充填しない (ブランク) 時のデータも示した. どの流量においてもハイブリッドプラズマの方が水素転換率が高くなった. 例えば, NH_3 流量 0.5 L/min のとき, ブランクの水素転換率が 13.2%であるのに対してガラスウールを充填した場合は 14.5%となった. これより, プラズマ状態がアンモニアの分解に影響を及ぼしていることは明らかである. しかしながら, アンモニアからの水素製造装置の性能としては未だ不十分であり, 今後, ガラスウールをアンモニア分解触媒などに変えることを考えている.

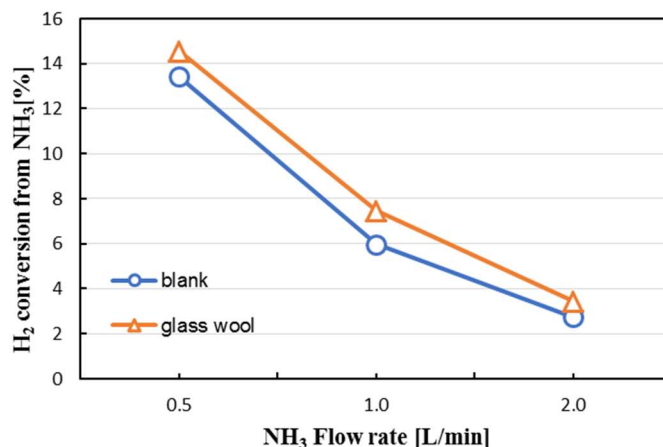


Fig. 5 The effect of glass wool on hydrogen conversion.

4. 結言

大気圧プラズマで 100%アンモニアからの水素製造において、水素転換率を向上させる手段を試行している。プラズマリアクターのギャップ内にガラスウールを充填したハイブリッドプラズマリアクターを製作し、アンモニアからの水素転換率を調べた。

ガラスウールを充填すると、プラズマ状態が安定しにくい 100%NH₃ ガスでも安定したプラズマが得られ、水素転換率はブランクよりも 1.5%程度向上した。今後、種々の充填剤を用いてデータを収集する。

文 献

- 1) G. Strickland, "Ammonia as a hydrogen energy storage medium", Proc. 5th annual thermal storage meeting, Paper 8010555-2, 10th October 1980, McLean, VA, USA.
- 2) 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)エネルギーキャリア (新しいエネルギー社会の実現に向けて), 2016.
- 3) 神原信志, 早川幸男, 増井 芽, 三浦友規, 隈部和弘, 守富 寛, 日本機械学会論文集 B 編, 78(789), pp.1038-1042, 2012.
- 4) J S Chang, 応用物理, 69(3), pp268-277 (2001).