

流路付きプラズマメンブレンリアクターの開発

Development of plasma membrane reactor with flow channels

○学 金山 治樹^{*1}, 正 早川 幸男^{*1}
正 神原 信志^{*1}, 三浦 友規^{*2}
Haruki KANAYAMA^{*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

A new plasma reactor for hydrogen production from ammonia, micro plasma membrane reactor (MPMR), has been developed to improve energy efficiency of ammonia decomposition. The MPMR consists of a flat plate with a flow channel and a hydrogen separation membrane. As first observation of the MPMR, the plasma state and the hydrogen separation rate were investigated. The flow channel was contributed to the plasma stability, and the rate of hydrogen separation was occurred efficiently at 180 °C, which was lower temperature than the hydrogen separation membrane without plasma.

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

1. 結 言

水素エネルギー社会の構築において、水素輸送におけるエネルギーロスは課題の1つである。この課題解決のために、水素キャリアで貯蔵・輸送し、オンサイトで水素を製造する方法が提案されている¹⁾。アンモニアは、分子中に水素を17.8 wt%含み、カーボンフリーであるという利点があり、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新規デバイスの開発が求められている。

アンモニアから効率的に高純度水素を製造するため、これまで、大気圧プラズマと水素分離膜を組み合わせた円筒型プラズマメンブレンリアクターを開発してきた³⁾。本研究は、これまでの研究成果をもとにさらに効率が良く、安価で小型のプラズマメンブレンリアクターの開発を目的としている。水素分離膜を特に加工せずに用いることができる平板型プラズマメンブレンリアクターを設計・製作し、その水素分離特性および低濃度アンモニア分解特性を調べた。

2. 実験装置および実験方法

新しく開発したプラズマメンブレンリアクターは図1(a)に示す構造である⁴⁾。図1(a)の上から順に、高電圧電極(SUS316メッシュ、縦30 mm、横30 mm)、石英ガラス製誘電体(縦70 mm、横70 mm、厚さ2 mm)、SUS316製流路付平板(幅1 mm、深さ1 mm、全長1010 mmのサーペンタイン状の溝)、接地電極(縦70 mm、横70 mm、厚さ3 mm)、Pd-40%Cu合金の水素分離膜(厚さ20 μm)、SUS316製水素分離膜支持板(縦50 mm、横50 mm、厚さ3 mm)、スパーサー(SUS316製、縦50 mm、横50 mm、厚さ3 mm)、水素出口金属板(SUS316、縦100 mm、横100 mm、厚さ12.5 mm)で構成されている。

図1(b)はプラズマ点灯状態が観察できるように作成した別の装置でのプラズマ点灯状態の写真である。NH₃ガスは1 mm幅の流路を流れ、プラズマはこの流路に沿って均一に発生する様子が見られる。このように、プラズマは非常に狭い空間に発生するため、このリアクターをマイクロプラズマメンブレンリアクター(MPMR)と呼ぶ

ことにする。流路全体にプラズマを発生させるには、高電圧電極（図 1(b)）の大きさと配置が重要であった。プラズマにより NH_3 が分解され H ラジカルを生成すると、水素分離膜を透過して高純度水素を生成する。

本研究では、アンモニアから水素を製造する前段階の実験として、MPMR の水素透過特性と低濃度アンモニアの分解特性を調べた。実験装置（図 2）は、MPMR、MPMR の温度調節用のホットプレート、誘引ポンプ（防爆型真空ポンプ）、マスフローコントローラー（HORIBA SEC-E450）、ガス供給系、高電圧パルス電源、水素ガス分析計で構成されている（図 1）。100% H_2 を MPMR に流し、MPMR 本体の温度を調節した後プラズマを発生させて、水素透過流量を調べた。表 1 には印加電圧、周波数、実験時間、温度変化範囲、誘引ポンプ入口のガス圧力の条件を示した。

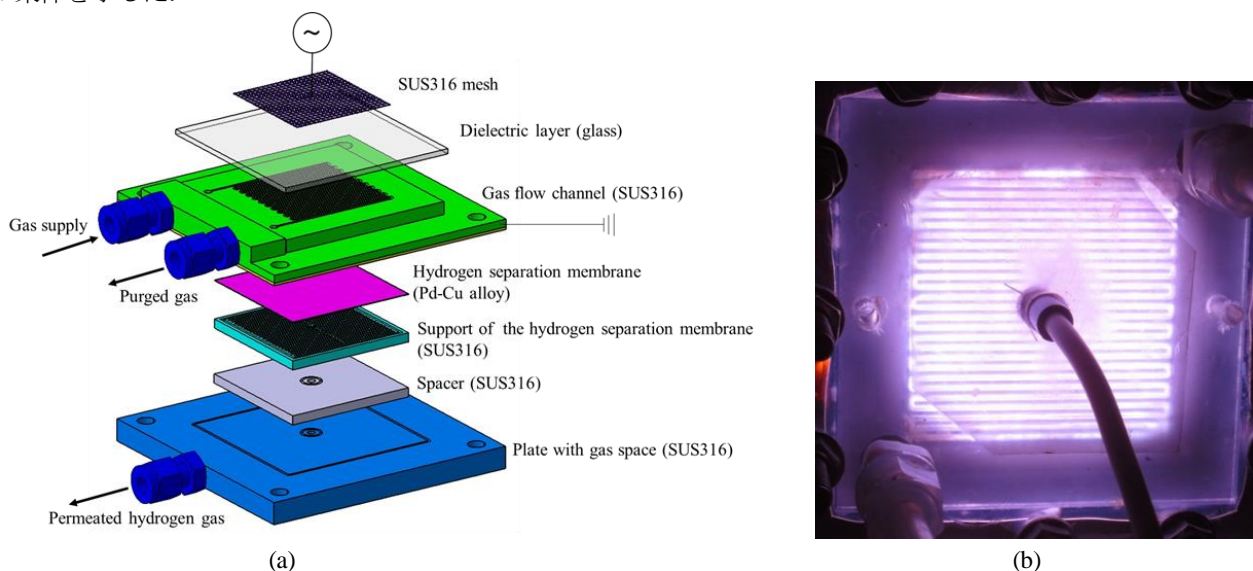


Fig. 1 Configuration of micro plasma membrane reactor (a) and its plasma firing state (b).

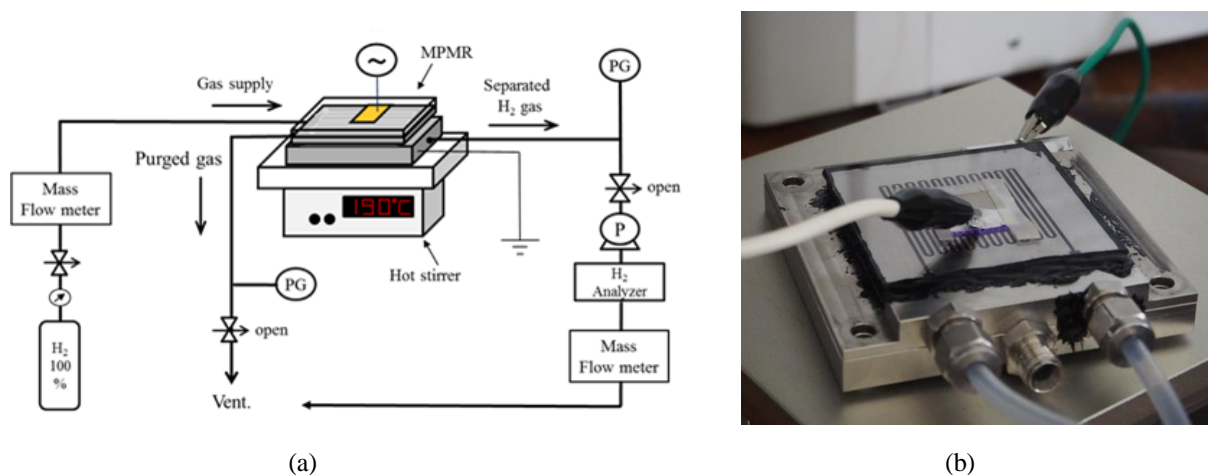


Fig. 2 Experimental setup for hydrogen separation by plasma membrane reactor (a) and its photograph (b).

Table 1 Experimental conditions.

Repetition rate, R_R	[kHz]	10
Applied voltage	[kV]	10 — 14
time	[min.]	30
Hydrogen separation membrane temperature	[°C]	25 — 180
Decompression amount on permeable side, D_p	[kPa(G)]	- 95

3. 実験結果および考察

3・1 プラズマの有無による水素透過特性の違い

図3は、水素導入後の経過時間に対する水素分離膜出口での水素検知強度の変化をMPMR本体温度をパラメータとして示した図である。水素流量は0.1 L/minであり、水素分離膜入口-出口の差圧は95 kPa、本体温度は25-180°Cに変化させた。

図3(a)はプラズマを点灯しないときの水素検知強度の変化である。一般に、Pd-Cu合金膜での水素透過は、温度と差圧がドライビングフォースであり、温度と差圧が高いほど水素が透過する。ここでは差圧は一定のため、温度上昇につれて水素検知強度が上昇する挙動が見られる。時間に対して水素検知強度が変化するのは、少ない水素流量に対する水素センサーの応答遅れに起因しており、本実験においては、30 min経過後の水素検知強度を水素分離膜の特性（水素回収率）としてプラズマ有無による水素透過特性の比較を行なう。

プラズマ点灯時の水素透過特性を図3(b)に示す。印加電圧10, 14 kV、温度25, 140, 180°Cの条件を示した。図3(a)と比較すると明らかなように、プラズマを点灯した場合、水素透過性能は明らかに増加することがわかる。また印加電圧を高くしてプラズマ密度を増すと水素透過性能は増加することもわかる。

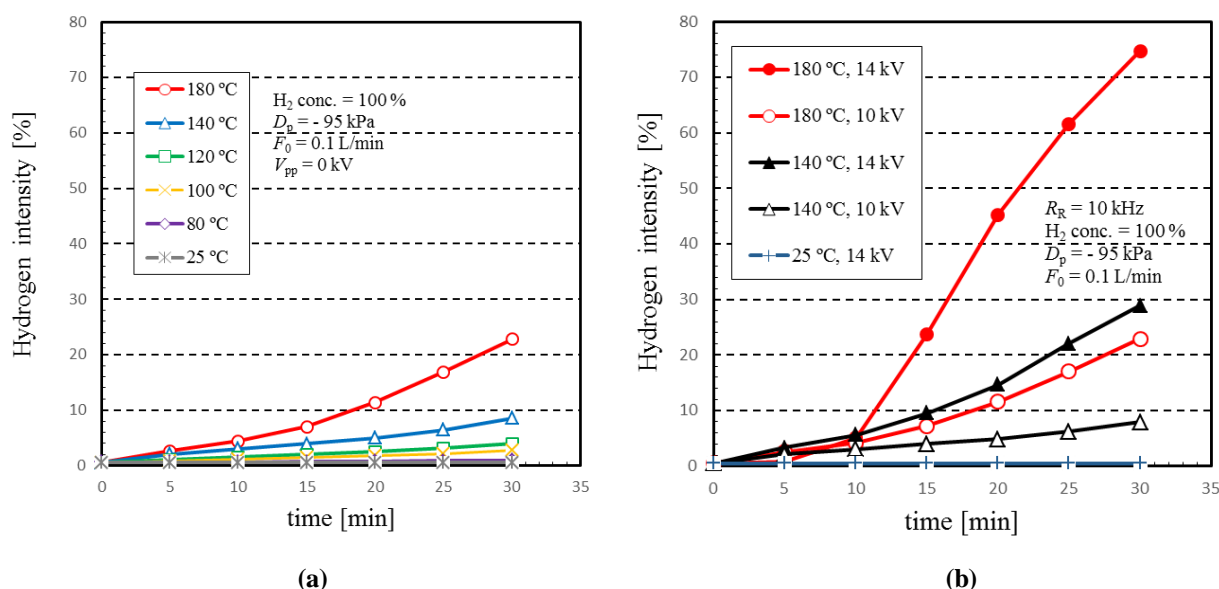


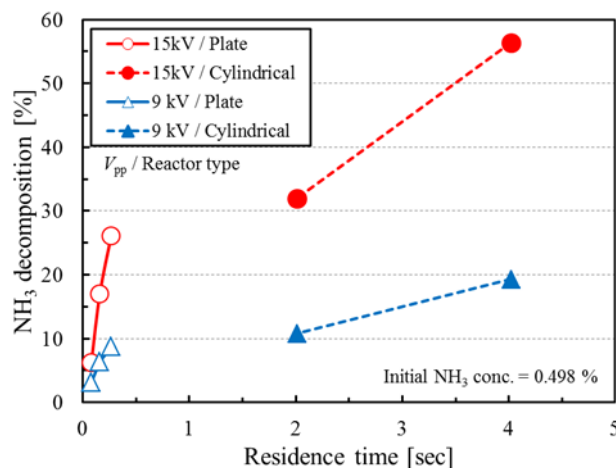
Fig. 3 Effects of reactor temperature and applied voltage on hydrogen recovery as hydrogen intensity.

(a) without plasma, (b) with plasma (b)

3・2 平板型 PMR による低濃度 NH₃ 分解実験

MPMRによる低濃度NH₃ (0.5%) 分解実験の結果を図4に示す。印加電圧をパラメータとしてNH₃分解率の変化をガス滞留時間に対してプロットした。比較として円筒型プラズマリアクターでの低濃度NH₃分解実験⁵⁾の結果もプロットした。印加電圧およびガス滞留時間の増加に伴いNH₃分解率は増加し、この傾向はMPMRと円筒型プラズマリアクターは同様の傾向にある。ただし、MPMRと円筒型PRではガス滞留時間は大きく異なり、それぞれ0.1~0.3 sec, 2~4 secの範囲である。MPMRでは、印加電圧15 kV、滞留時間0.3 secでNH₃分解率26.1%が得られた。これに対し、円筒型PRでは滞留時間2 sec (15 kV) でNH₃分解率31%であったことから、MPMRでのNH₃分解特性は円筒型PRに比較して優位である。

この理由はプラズマの安定性にある。MPMRでは、流路を設けているためアンモニアガスが偏流することなく流れ、かつプラズマは安定的に生成するのに対し、円筒型PRでは重力の影響によりアンモニアが偏流するため、プラズマは一様とならないことが観察されている。これより、平板型PMRでは、投入電力が効率良くプラズマ生成に使われ、その電子エネルギーによりアンモニアが効率良く分解されたと考えられる。

Fig.4 Comparison of NH₃ decomposition between MPMR and PR.

4. 結 語

小型、高効率、安価な水素製造装置の開発を目的に、平板型のマイクロプラズマメンブレンリアクター (MPMR) を設計・製作し、その水素透過特性と低濃度 NH₃ 分解特性について調べた。MPMR の水素透過特性は良好であり、プラズマを用いない場合よりも顕著に透過率が増加した。MPMR はガス滞留時間が極めて短いにもかかわらず、低濃度 NH₃ 分解率は 26.1% となり、円筒型プラズマリアクターよりも優位であると評価された。

文 献

- 1) 日本における気候変動による将来影響の報告と今後の課題について(2006)
- 2) エネルギー貯蔵輸送方法およびエネルギーキャリアシステム, 神原信志, 菱沼宜是, 三浦友則, 特許第 6095203 号
- 3) Hydrogen Production from Ammonia Using a Plasma Membrane Reactor, S. Kambara, Y. Hayakawa, Y. Inoue, T. Miura, J. Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 4(2), pp.193-202, 2016.
- 4) 水素生成装置および水素生成装置を備えた燃料電池システム, 神原信志, 三浦友則, 増井芽, 特許第 6150142 号
- 5) 静谷 公汰, 早川 幸男, 神原 信志, 三浦 友規, 日本機械学会第 27 回環境工学総合シンポジウム講演論文集, No.304, (2017).