

PJ302

水蒸気プラズマを用いた水素製造デバイスの開発

Development of steam plasma device for hydrogen production

○学 徳永 憲哉^{*1}, 正 早川 幸男^{*1}正 神原 信志^{*1}Kenya TOKUNAGA^{*1}, Yukio HAYAKAWA^{*1},
and Shinji KAMBARA^{*1}^{*1} 岐阜大学 Gifu University

The hydrogen conversion from saturated steam was investigated using an atmospheric plasma reactor. The steam concentration was varied by water temperature control, the steam feed rate was changed by the flow rate of argon gas as carrier gas. The applied voltage of the dielectric barrier discharge was also changed at the ranges of 7–11 kV. At the low steam concentration, the stable plasma was observed: the highest H₂ conversion from steam was attained to 86.7 % at the Ar flow rate of 0.1 L/min. This is first observation of steam decomposition by dielectric barrier discharge.

Key Words : Hydrogen, Atmospheric plasma, Steam, Hydrogen conversion, H₂O

1. 緒 言

CO₂を排出しない水素製造法はエネルギーシステムのCO₂排出量低減に大きく寄与する。現状、CO₂フリー水素製造法として太陽光による発電電力を用いて水電解法で水素を製造する技術があるが、水電解法の電力消費量の面で課題があり、革新的な高効率CO₂フリー水素製造法が求められている¹⁾。我々はこれまで、アンモニアをプラズマで分解する水素製造法の開発を行ってきた²⁾。誘電体バリア放電で発生するプラズマは電子温度が高く、少ない消費電力でガス状の水（水蒸気）を分解し、水素を生成できる可能性があると考えた。本研究は、その第一歩として水蒸気プラズマの生成法および水素の生成挙動について検討したものである。

2. 実験装置および実験方法

実験装置は、アルゴンガス供給系、温度調節器付き水バブリング装置、高電圧パルス電源、プラズマリアクター（PR）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、ギャップ間には1方向から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。

キャリアガスとして、プラズマが点灯しやすいアルゴンガスを用いた。流量はマスフローメーター（ALICAT製）を用いてバルブで0.1–1.0 L/minの間で調節し、水バブリング装置を通過させて、飽和水蒸気とともにリアクターに供給した。一定時間プラズマを発生させ、プラズマリアクター出口の水素濃度を測定した。水素濃度分析計としてオンラインの熱伝導式ガス濃度計（株式会社チノー製）を用い、分解後の水素濃度を測定した。実験条件はTable 1に示したとおりである。

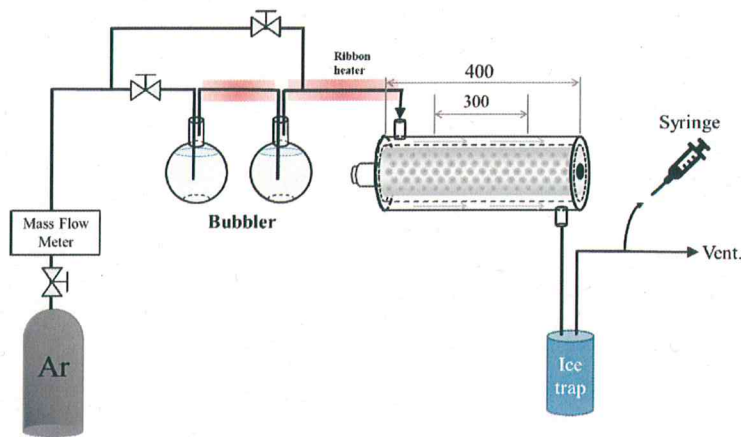


Fig. 1 Experimental setup for hydrogen production.

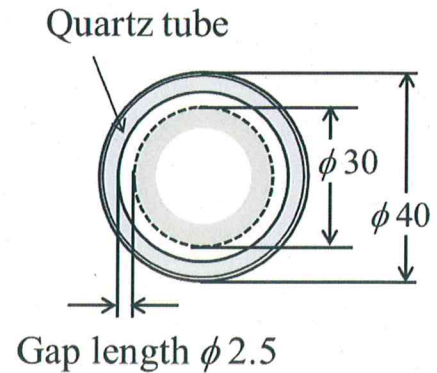


Fig. 2 Cross-sectional view of plasma reactor.

Table 1 Experimental conditions.

Repetition rate, R_R	[kHz]	10
Applied voltage, V_{PP}	[kV]	0 — 11
Gap length	[mm]	2.5
Bubbler temperature	[°C]	40 — 70

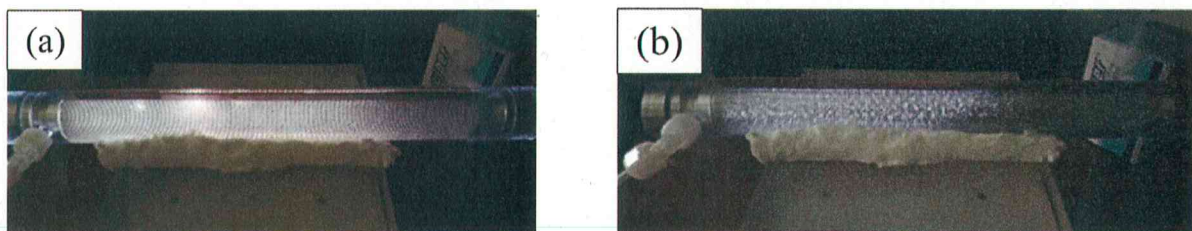
3. 実験結果および考察

3・1 水蒸気プラズマの発生法

一般に大気圧プラズマは常温でガス状態の物質を励起させ、分解や酸化反応を促進するために用いられる。水蒸気をプラズマ化した研究はこれまでになく、プラズマの新しい研究分野である。

室温のプラズマリアクターに水蒸気を流すと、当然水蒸気は結露しプラズマの発生を阻害する。一方、プラズマを点灯し連続運転を行うと、ジュール熱によりプラズマリアクターは加熱され200°C程度となる。そこで、まずプラズマリアクターにアルゴンのみを流してプラズマを点灯し、リアクター表面温度を100°C以上にしたのち、アルゴンガスを温度制御した水に通過させ、飽和水蒸気をプラズマリアクターに供給した。

Fig.3 (a)は Ar ガスのみの大気圧プラズマ、(b)は飽和水蒸気を含んだ Ar ガスの大気圧プラズマの点灯の様子である。どちらも印加電圧等については同じ条件でプラズマを点灯させた。(a)と(b)を比較すると、(b)のプラズマの方が明らかに点灯範囲が狭くなり、水蒸気はプラズマ化しにくいガスであると言える。

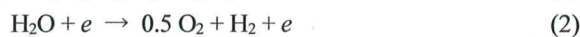
Fig. 3 The image of Ar plasma(a) and steam plasma(b) ($P=70$ W $R_R=10$ kHz $V_{PP}=\text{optimum}$).

3・2 水蒸気濃度と水素転換率

Fig.4 は Ar ガス流量 1.0 L/min において水の温度を変化させた時の水蒸気から水素への転換率を示した図である。パラメータは印加電圧である。参考のために 40℃から 70℃の飽和水蒸気圧を Table 2 に示す。

飽和水蒸気がリアクターに供給されたとして水素転換率 Y_{H_2} [%] を次式(1), (2)より算出した。

$$Y_{H_2} [\%] = [H_2]_{out} / [H_2]_{sto} \times 100 \quad (1)$$



$[H_2]_{out}$ は出口水素濃度[%], $[H_2]_{sto}$ は(2)の当量における水素濃度[%]である。

Fig.4 からわかるように、水の温度が高いほど（供給水蒸気量が多いほど）水素転換率は低くなった。これは供給水蒸気量が多いほどプラズマ点灯範囲が縮小する現象がみられたことから、単位体積あたりの水蒸気に衝突する電子エネルギー e が減少したことが原因であると推定される。Ar ガス流量 1.0 L/min において最も高い水素転換率を示したのは、水の温度が 40℃、印加電圧が 7—8 kV の時で 59.9%であった。

一方、印加電圧が高い時の方が水素転換率が低くなった。印加電圧を高くすると単位体積あたりの水蒸気に衝突する電子エネルギー e が増加するため水素転換率も増加すると予想していたが、結果は逆であった。この原因としては、ある電圧を超えると式(2)の逆反応（水素酸化反応）が起こるためと推定している。このような逆反応現象は、過去に行ったアンモニアのプラズマ分解においても観測された³⁾。

Table 2 Saturated water vapor pressure

Temperature [°C]	Pressure [kPa]
40	7.375
50	12.335
60	19.92
70	31.162

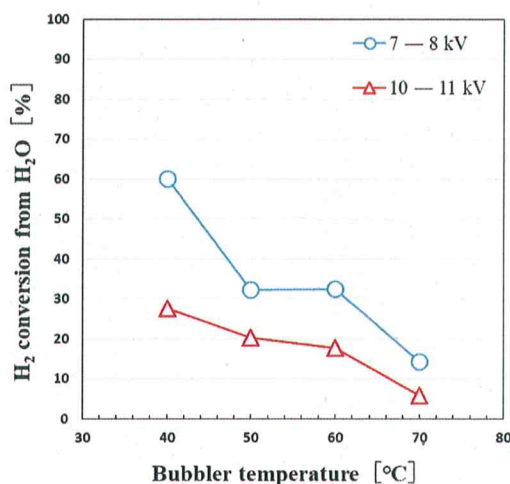


Fig. 4 The effect of bubbler temperature on hydrogen conversion.

3・3 供給 Ar ガス流量と水素転換率

Fig.5(a), (b)はそれぞれ、水の温度が 40℃の時と 70℃の時の Ar ガス流量に対する水素転換率の変化である。印加電圧が高い場合と低い場合について示してある。

Fig.5(a)において加電圧が低い場合 Ar ガス流量が増加すると水素転換率は減少した。これはリアクター内のガス滞留時間が短くなり、式(2)の反応率が低下したと考えられる。印加電圧が高い場合は、式(2)の逆反応の割合

が影響し、単純な変化を示さなかったと考えられる。Fig.5(a)では、Ar ガス流量 0.1 L/min において印加電圧が 7—8 kV の時に最も高い水素転換率 86.7%を示した。

Fig.5(b)の条件では Ar ガス流量が増加すると水素転換率は減少した。ガス滞留時間とプラズマ点灯範囲、単位体積あたりの水蒸気に衝突する電子エネルギー e が影響したと考えられる。

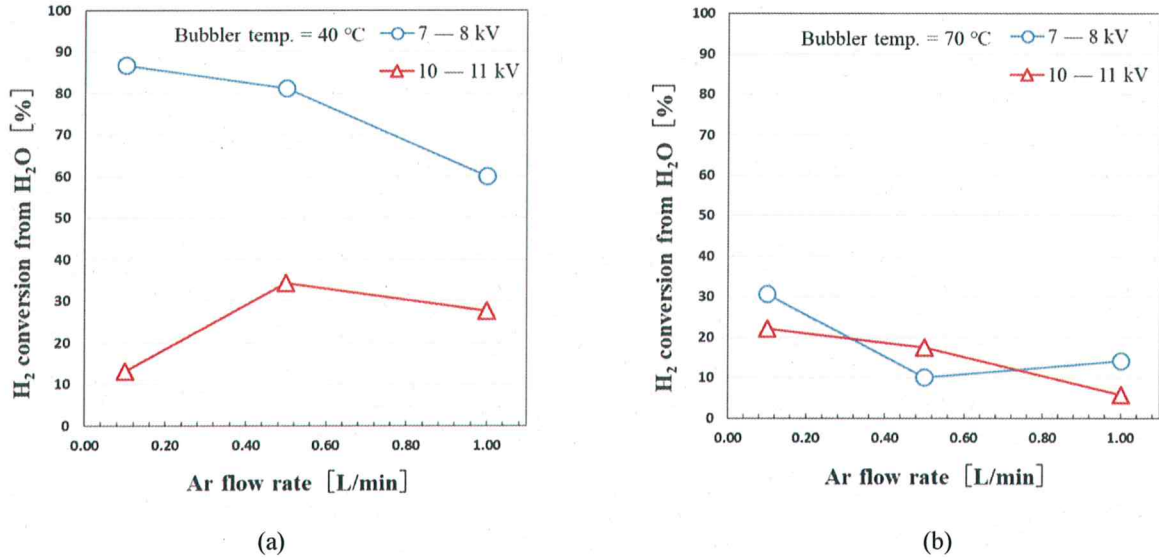


Fig. 5 The effect of Ar flow rate on hydrogen conversion. (a): temperature = 40°C, (b): temperature = 70°C

4. 結 語

大気圧プラズマで水蒸気を放電分解し、水素を生成する実験を試みた。水蒸気濃度はプラズマ生成に大きく影響し、水蒸気濃度が高いほどプラズマ生成範囲は縮小した。水蒸気濃度が低い条件、かつ印加電圧が低い条件で最大の水素転換率が得られた。これより、リアクターの容積に対し、最適な水蒸気量と印加電圧が存在するものと考えられる。

文 献

- 1) 水電解技術の現状と課題, 光島重徳, 松津幸一, 水素エネルギーシステム, 36(1), 2011.
- 2) Hydrogen production system combined with a catalytic reactor and a plasma membrane reactor from ammonia, Y. Hayakawa, T. Miura, K. Shizuya, S. Wakazono, K. Tokunaga, S. Kambara, Int. J. Hydrogen Energy, 44, pp.9987-9993, 2019.
- 3) プラズマと分離膜による水素製造, 神原信志, 早川幸男, 三浦友規, 水素エネルギー, 44(1), pp.15-19, 2019.