

7-4-3 大気圧プラズマによるメタン改質水素生成特性

(岐阜大) ○今枝知也, 神原信志, 隈部和弘, 守富 寛
(小島プレス工業) 刑部友敬

Hydrogen Production by Methane Reforming Using Atmospheric Plasma

○Masanori ABE, Yuji WATANABE, Shinji KAMBARA, Kazuhiro KUMABE,
Hiroshi MORITOMI (Gifu University)

SYNOPSIS

Methane reforming with carbon dioxide using an intermittent dielectric barrier discharge (DBD) with a one-cycle sinusoidal-wave power source has been studied to investigate the energy efficiency of hydrogen production. In this reaction system, CH₄ decomposition rate in the DBD was strongly increased with increasing energy density. While the selectivity of hydrogen production was slight changes. H₂ production was mainly controlled by CH₄ decomposition, therefore advantages of radical chain reaction by the DBD was not found. Key reactions of Methane reforming in the DBD were discussed.

1. 緒言

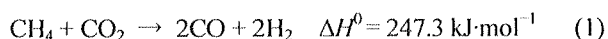
自動車交通にかかわるエネルギー・環境問題の解決手段として、水素を利用する燃料電池自動車 (FCV) の普及に期待が高まっている。FCV に用いられる固体高分子形燃料電池 (PEFC) の出力密度 (燃料電池スタック単位体積あたりの出力, kW/L) は、ガソリンエンジンのそれを超えつつあり¹⁾、積極的な開発がなされている。

FCV の車両効率率は 38%程度と見積もられ、ガソリン車の 16%、ガソリンハイブリット車 (HV) の 30%よりも効率は良い。しかし、ガソリンの燃料効率が 88%なのに対し、水素のそれは 58%と極めて低く、総合効率 (燃料効率×車両効率) で比較すると HV 26.4%に対し、FCV 22.0%と分が悪くなる¹⁾。したがって、水素の高効率製造法の開発は、FCV 普及へのもう一つの鍵でもある。

我々はこれまで大気圧非平衡プラズマを用いて高効率に脱硝反応を行う方法²⁾や水素を酸化処理する方法³⁾を開発してきた。この方法では、反応ガスをプラズマに通過させた時に生じる種々のラジカル反応により、化学平衡の制約をこえた反応が期待でき⁴⁾、水素製造への応用が考えられる。

本研究では、いくつかの水素製造方法 (スチームリフォーミング、メタノール水蒸気改質、メタン部分酸化、メタン二酸化炭素改質など) のうち、プラズマプロセスに適する水素生成反応法を開発する。

本報では、まずエンタルピーが大きい反応系であるメタン二酸化炭素改質 (次式) について、大気圧プラズマでの水素生成特性を調べ、反応経路を推定した。



2. 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。反応器は長さ 540 mm の石英製円筒二重管構造である。内管内側には高電圧電極 (SUS 製, 直径 34 mm, 長さ 540 mm) を挿入し、外管外周に接地電極 (SUS 製, 厚さ 0.2 mm, 長さ 500 mm) を配置した。外管と内管の隙間 (ギャップ長) は 1.5 mm である。

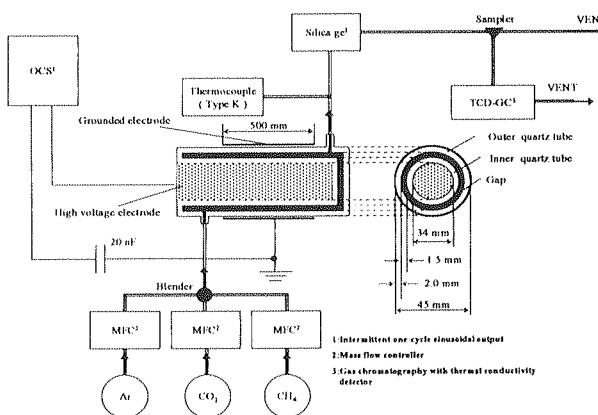


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

大気圧プラズマ (Dielectric Barrier Discharge: DBD) は高周波パルス電源 (ハイデン研究所製 PHF-2K) を用いて発生させた。本実験では印加電圧 V_{pp} を 20-25 kV, 周波数 f_R を 5-15 kHz に変化させた。

メタン、二酸化炭素、アルゴンの標準ガスをそれぞれ各マスフローコントローラ (KOFLOC 製 MODEL3660) により調節し、ガスブレンダーで混合した後、反応管に供給した。混合ガス中のメタン、二酸化炭素濃度はともに 5.0 vol% で固定とした。混合ガスの総流量は 1-6 L/min に変化させた。反応管後部から排出される反応後のガス組成は、高速ガスクロマトグラフ (日本タイラン製 M200, 検出器 TCD) によりメタン、

二酸化炭素、水素および一酸化炭素を 90 秒間隔で分析した。

3. 実験結果

3.1. DBD によるメタン分解特性

Fig.2 は、反応器に 5 vol%-CH₄(Ar balance)を供給した時の CH₄分解率と H₂ 選択率をエネルギー密度に対してプロットした図である。H₂ 選択率は、CH₄ + e → C + 2H₂として定義した。また、エネルギー密度とは、ガス 1 cm³あたりに印加された電気エネルギーである。

CH₄の解離エネルギー18.03 eVに対して投入した電子エネルギーは小さいため(3-4 eV程度)、CH₄分解率は20-50%程度であった。エネルギー密度が増加するほどCH₄分解率は増加したが、H₂選択率には大きな変化はなかった。H₂選択率が50%前後であることから、プラズマ内CH₄分解反応は(2)が主であると考えられる。

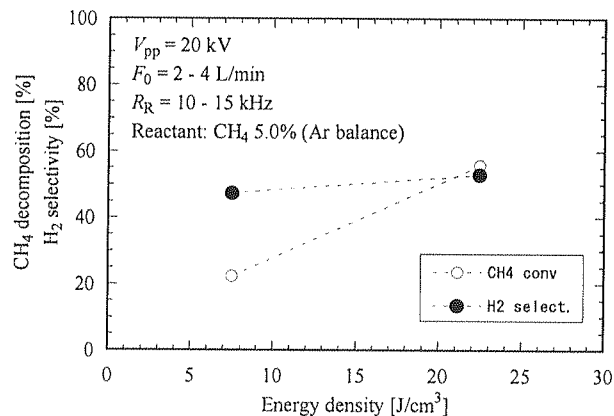
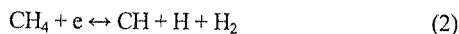


Fig.2 CH₄ decomposition by DBD.

3.2. メタン改質反応の特性

Fig.3 に、CH₄+CO₂混合ガスをプラズマ処理した時のCH₄転換率とH₂選択率を全実験条件について示す。両者はエネルギー密度と良い相関を示し、エネルギー密度が反応の支配的なパラメータであることがわかる。

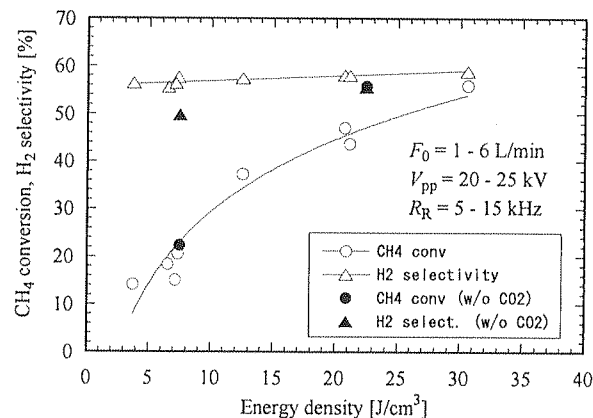


Fig.3 Production of H₂ in CH₄ - CO₂ reforming using DBD.

Fig.3にはFig.2で得られたデータもプロットしたが、Fig.3のCH₄転換率はその値と同等か低い結果となった。すなわち、

CH₄の転換は、混合ガスであっても(2)式の反応が支配的である。一方、H₂選択率はFig.2の条件よりも増加しており、(3)の反応に加え、以下の反応が起こっている可能性がある。



これらの反応が起こるとCOの生成が進むことになるが、Fig.4に示すように実験結果からもCO生成量の増加が確認された。尚、Fig.4中■プロットは、CO₂のみのプラズマ分解(4)式の結果であり、混合ガスでのCO生成濃度がこの値より大きいことは(5)と(6)の反応の可能性を意味している。

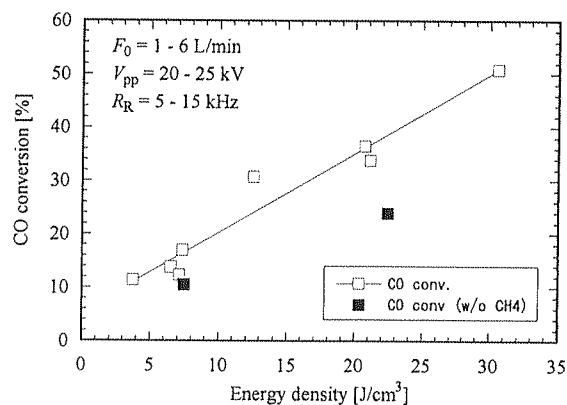


Fig.4 Variation of CO conversion in CH₄-CO₂ reforming

4. 結言

DBDによるCH₄-CO₂改質反応では、H₂は主に(2)式のCH₄のプラズマ分解反応から生成することがわかった。エネルギー密度が増加するほどCH₄転換率は増加するものの、(5)(6)式の反応の寄与は小さく、H₂選択率は微増するだけである。

CH₄の解離エネルギーは非常に大きく、CH₄転換率がエネルギー密度にほぼ依存する本反応系は、プラズマ利用プロセスには必ずしも適当ではないと考えられる。

プラズマ反応プロセスにおいては、ラジカル連鎖反応を利用することにより飛躍的にエネルギー効率を高めることが可能となる³⁾。今後、CH₄の改質反応におけるO, OH, Hラジカル等による連鎖反応により、高効率に水素を製造できる反応系を探索する。

参考文献

- 1) 中村徳彦, 富士通デン技報 40,3-7 (2002).
- 2) S. Kambara, Y. Kumano, H. Moritomi, I. Nagao, K. Yamamoto, K. Yukimura, T. Maruyama, *Jpn.J.Appl.Phys.*,44,Part I,1427-1430 (2005).
- 3) S. Kambara, R. Kuriyama, T. Osakabe, K.Yukimura, *Int.J.Hydrogen Energy*, 33, 6792-6799 (2008).
- 4) T. Nozaki, K. Okazaki, *J. Jpn. Inst. Energy*, 84, 462-467 (2005).