

317 水素キャリア（アンモニア）からの無触媒水素製造法の開発

Development of non-catalytic hydrogen generator from molecular ammonia

○正 神原 信志 (岐阜大)
共 増井 芽 (アクトリー)
共 菅沼 宣是 (ウシオ電機)

正 武山 彰宏 (岐阜大)
共 三浦 友規 (澤藤電機)

Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Akihiro TAKEYAMA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu.
Megumi MASUI, Actree Co., Ltd., 375 Hakusan, Ishikawa.
Tomonori MIURA, Sawafuji Electric Co., Ltd., 3 Nittahayakawa-cho, Ota, Gunma.
Nobuyuki HISHINUMA, Usio Inc., 1194 Sazuchi, Bessho-cho, Himeji, Hyogo.

Non-catalytic hydrogen production from ammonia gas using a pulsed atmospheric plasma have been developed to solve the problems of hydrogen transportation and storages. Ammonia is easily decomposed by electron energy generated by plasma, which is converted to molecular hydrogen and nitrogen by global reaction; $\text{NH}_3 + e \rightarrow 0.5 \text{N}_2 + 1.5 \text{H}_2$. A hydrogen yield attained 100% at an applied voltage of 15 kV and an ammonia flow rate of 0.2 L/min. To improve the energy efficiency of hydrogen production, a plasma reactor with a hydrogen separator was proposed. As the hydrogen separator was inhibited the reverse reaction for ammonia formation ($\text{N} + 3\text{H} \rightarrow \text{NH}_3$), the hydrogen yield attained 100% at an applied voltage of 9 kV and an ammonia flow rate of 0.8 L/min..

Key Words: DBD, Plasma, Ammonia, Hydrogen generation

1. 緒言

温室効果ガス排出量を大幅削減するには、わが国の二酸化炭素排出量の約 46%を占める運輸部門と民生部門への水素エネルギー導入が鍵となる。水素エネルギー社会実現のボトルネックは、水素の輸送・貯蔵（水素の液化や圧縮など）における大きなエネルギーロスにある¹⁾。この課題解決には、アンモニアなどの水素リッチな物質を水素キャリアとして輸送・貯蔵し、水素を消費する直前で水素を製造する技術（燃料電池車ではオンボード水素製造、定置型燃料電池ではオンライン水素製造）が極めて有効である。

本研究では、常温常圧かつ無触媒でアンモニアから水素を高効率に製造するデバイスの開発を目指している。すなわち、大気圧プラズマによる電子エネルギーによってアンモニアを分解し、生成した水素を連続的に取り出す水素製造法を開発している。

本報では、大気圧プラズマの諸条件を変化させた時のアンモニア分解特性および生成ガス化学種の変化について述べる。

2. 実験装置および実験方法

図 1 に大気圧プラズマ反応器を用いた常温常圧無触媒水素製造実験装置の概要を示す。装置は、アンモニアガス供給系、高電圧パルス電源、プラズマリアクター、分析計で構成されている。分析計は、 H_2 および N_2 測定用としてキャピラリーガスクロマトグラフ (TCD), NH_3 測定用として光

音響式ガス分析計、その他化学種の検知用としてガス質量分析計を用いた。

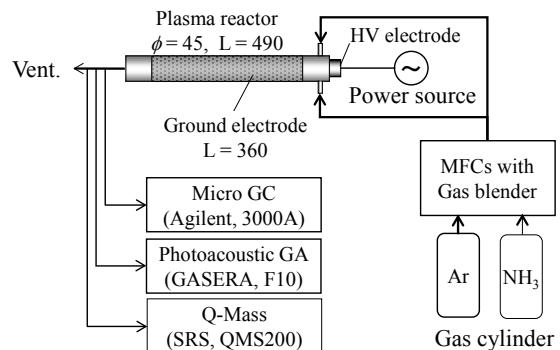


Fig.1 Experimental setup for hydrogen production.

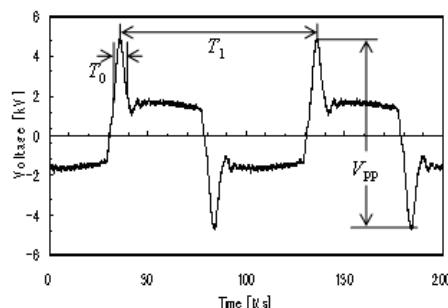


Fig.2 Waveform of applied voltage at $V_{pp}=10$ kV and $R_R=10$ k Hz

プラズマリアクターは石英製円筒二重管構造となっており、外筒外径45 mm、内筒外径38 mm、長さ490 mmである。両円筒の隙間（ギャップ長）は1.5 mmで、ここにアルゴン希釈のアンモニアガスを流す。プラズマはこのギャップ内で接地電極の長さ（360 mm）の間で発生する。

大気圧プラズマは、図2に示す電圧波形をもつ澤藤電機製高電圧パルス電源を用いて、誘電体バリア放電により発生させた。この電源は波形保持時間（T0）が10 μs極めて短い特長をもつ。パルス周波数（1/T1）は10 kHz一定とした。また、印加電圧 V_{pp} は、正ピーク-負ピーク間の電圧で定義した。

本実験では、アンモニア濃度0.5%のガスを用い、流量を0.2～0.8 L/minの範囲で、印加電圧を3～15 kVの範囲で変化させ、アンモニア分解率と水素収率、および生成ガス化学種の変化を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1. アンモニアの分解挙動

図3に印加電圧に対する NH_3 分解率の変化を NH_3/Ar ガス流量をパラメータとして示す。 NH_3 分解率 $D_{\text{NH}_3} [\%]$ は次式で求めた。

$$D_{\text{NH}_3} = ([\text{NH}_3]_I - [\text{NH}_3]_0) / [\text{NH}_3]_I \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $[\text{NH}_3]_I$ はプラズマリアクター入口の NH_3 初期濃度[ppm]、 $[\text{NH}_3]_0$ はプラズマリアクター出口の NH_3 濃度[ppm]である。

図からわかるように、 NH_3 分解率は、印加電圧の増加とガス流量の減少にともなって増加した。 NH_3 の結合エンタルピーは450 kJ/molであるが、プラズマの電子エネルギーeによりそれ以上のエンタルピーが与えられることで NH_3 が分解すると考えられる。印加電圧の増加とガス流量の減少は、単位モル、単位時間にアンモニアガスが受ける電子エネルギー[kJ/mol·s⁻¹]を増加させるため、 NH_3 分解率が増加したと説明できる。ガス流量0.2 L/min⁻¹、印加電圧15 kVで NH_3 は完全に分解した。この時の投入電力は52 Wであり、1 kWhあたり製造できる水素、すなわち水素製造のエネルギー効率は、14.2 mol-H₂/kWhであった。

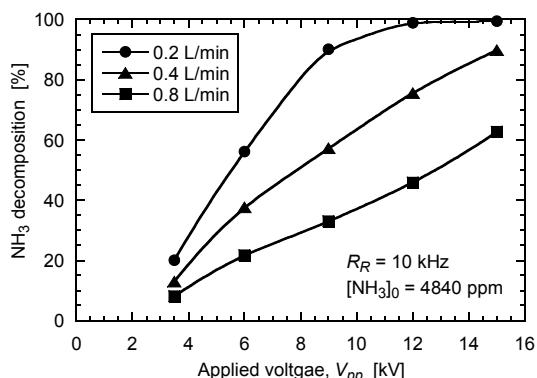


Fig.3 Variation in NH_3 decomposition with V_{pp} and ammonia flow rates.

3.2. アンモニア分解生成物の組成

図4に、 NH_3/Ar 流量0.2 L/min⁻¹の時のプラズマリアクター出口ガスの化学組成(NH_3 , H_2 , N_2)を印加電圧毎に示した。図3から予想できるように、印加電圧の増加にともない NH_3 の割合は減少し、 H_2 と N_2 の割合は増加する。物質収支(100%の点線ライン)は100～106%であり入出のバランスはとれている。したがって、 NH_3 をプラズマで分解した時の組成は、残留 NH_3 , H_2 , N_2 であると言える。

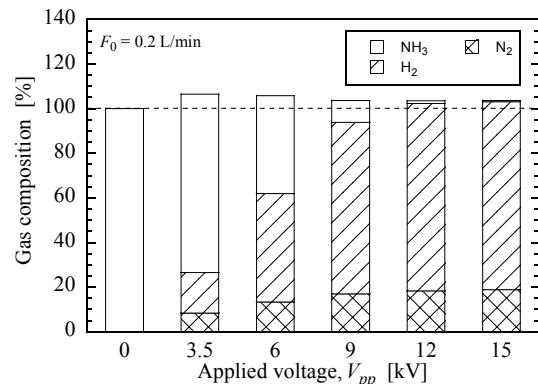
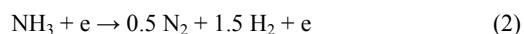


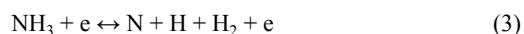
Fig.4 Gas composition at plasma reactor exit at various applied voltages.

3.3. エネルギー効率の向上

ここで、プラズマ内での反応を考えると、量論的には、



素反応としては、



があげられる。

N-H結合エネルギーから考えると、印加電圧5 kV程度で量論式(2)に近似することが期待されるが、 H_2 の生成による(3)式右向きの反応速度の低下やアンモニアの再生成反応(6)により水素収率は低下する。したがって、水素製造のエネルギー効率を改善するには、生成した H_2 を反応系外に迅速に排出し、反応(3)の速度を低下させず、かつ反応(6)をできるだけ抑制する必要がある。

そこで、プラズマ反応器の高電圧電極に水素分離膜(パラジウムからなる金属膜)を適用し、プラズマ内で生成した H_2 が速やかに反応系外に排出されるプラズマ反応器を作成した(図5)。このプラズマリアクターを用いたところ、印加電圧9.0 kV、アンモニア流量0.8 L/minで水素収率100%が得られ、水素製造エネルギー効率73.6 mol-H₂/kWhを達成した。

今後、水素分離膜の高性能化とリアクターの最適化(ギャップ長、ガス滞留時間、パルス周波数、圧力)を行い、エネルギー効率のさらなる向上を目指す。

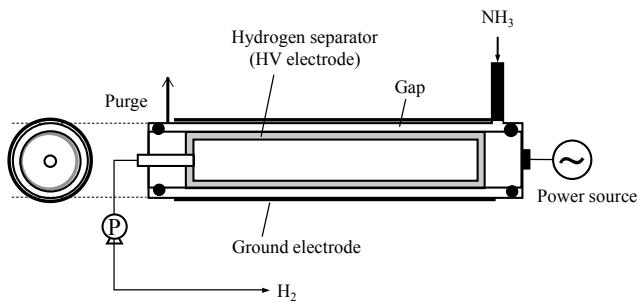


Fig.5 An improved plasma reactor having high energy efficiency for hydrogen production from ammonia gas.

5. 結言

水素社会の普及には、アンモニアなどの水素リッチな物質を水素キャリアとして輸送・貯蔵し、水素を消費する直前で水素を製造する技術の開発が極めて有効である。本研究では、常温常圧かつ無触媒でアンモニアから水素を高効率に製造するオンデマンドデバイスの開発を目的とした。

本報では、印加電圧およびアンモニア流量を変化させ、水素収率とそのエネルギー効率を調べた。アンモニアガス流量 $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、印加電圧 15 kV で NH_3 は完全に分解し、水素収率 100% を得た。この時のエネルギー効率は、 $14.2 \text{ mol-H}_2/\text{kWh}$ であった。

エネルギー効率改善のために、パラジウム合金膜を高電圧電極とした新しいプラズマリアクターを提案した。このリアクターのエネルギー効率は $73.6 \text{ mol-H}_2/\text{kWh}$ であった。

文 献

- (1) 岡田治, 日本エネルギー学会誌, 85, 499-509 (2006).