

水素分離膜を電極とする大気圧プラズマによるアンモニア改質

Ammonia reforming by DBD with a hydrogen permeable membrane

○学 早川 幸男 (岐阜大)
正 三浦 友規 (澤藤電機)

正 神原 信志 (岐阜大)

Yukio HAYAKAWA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu

Shinji KAMBARA, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu

Tomonori MIURA, Sawafuji Electric Co., LTD., 3 Nittahayakawacho, Ota, Gunma

Ammonia is a hydrogen storage material that may solve several problems related to hydrogen transportation and storage in the hydrogen economy. Catalytic thermal decomposition is a promising technique for producing hydrogen from hydrogen, however treatment of unreacted ammonia is a critical issue for fuel cell use. We investigated atmospheric plasma decomposition as a new hydrogen production device. We observed that molecular ammonia was rapidly decomposed by electron energy in the plasma and was converted into molecular hydrogen. The hydrogen production was increased by the ammonia concentration, but hydrogen conversion was only 16 %. To improve these problems, a new high voltage electrode was developed, which was equipped with a hydrogen separation membrane. Hydrogen conversion was drastically increased to 0.3 L/min at a NH₃ flow rate of 1.0 L/min by the high voltage electrode with a hydrogen separation membrane.

Key Words: Ammonia, Hydrogen, Atmospheric plasma, Hydrogen separation membrane, Dielectric barrier discharge

1. 緒言

昨今、気候システムの温暖化には疑う余地がなく、この気候変動を抑制するには、温室効果ガス排出量の大幅かつ持続的な削減が必要である¹⁾。そのため、ゼロ・エミッションを利点としている再生可能エネルギーや原子力発電に注目が集まっている。近年、我が国のエネルギー事情は、従来の化石燃料を使用した火力発電の割合が減少していき、非化石燃料由来のエネルギー割合が増加している傾向であった²⁾。しかし、2011年の東京電力福島第1原発事故により、脱原発へと方針転換を余儀なくされた。再生可能エネルギーに関しては、気象条件による発電量の変動、エネルギー効率の低さから、我が国において普及は進行していないのが現状である³⁾。再生可能エネルギーの普及、および地球温暖化の進行を抑制するためには、水素エネルギー社会の構築が鍵となる。

水素は、多様な資源から製造できるだけでなく、燃料電池の燃料として用いることで発電することも可能であり、使用時には水のみ排出するためクリーンなエネルギーであると言える。さらには電力と比べて送電ロスが少ないことから、エネルギーの遠距離輸送・貯蔵が可能である。ゆえに、再生可能エネルギーで得た電力を用いて水素を製造し、その水素を必要に応じて輸送・貯蔵・発電することで、再生可能エネルギーのデメリットを補うことが可能になると考えられている。

しかしながら、水素エネルギー社会実現のボトルネックとなるのが、水素の輸送・貯蔵におけるエネルギーロスにある⁴⁾。このエネルギーロスを無くすには、水素ではなく水素を含んだ物質(水素キャリア)で輸送・貯蔵し、水素を消費する直前で水素を製造する新規デバイスが必要である。水素キャリアの1つであるNH₃は、輸送・貯蔵・水素への改質が容易で、分子内に炭素を含まないことから二酸化炭素を排出せず、水素キャリアの中で最もエネルギー密度が高いという利点を有しており注目を集めている⁵⁾。したがって、NH₃を用いた安価で高効率な水素製造デバイスの開発が求められている。

本研究では、大気圧プラズマを使用してNH₃を分解し、低温・無触媒で水素を製造する新規デバイスの開発を目的としている。

2. 実験装置および実験方法

2.1 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、ガス分析計で構成されている(Fig.1)。分析計は、H₂およびN₂測定用としてキャピラリーTCDガスクロマトグラフィー(Agilent 3000A, GC)、NH₃の検知用として四重極形質量分析計(SRS Inc., QMS200)を用いた。NH₃ガスをプラズマリアクター内へと流し込み、プラズマを発生させることでNH₃を分解した。その後、出口生成ガス中のH₂濃度、N₂濃度をGC、NH₃濃度に関してはQMSを用いて測定した。

プラズマリアクターでは、澤藤電機製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。プラズマリアクターは石英製円筒二重管構造であり、外筒外径45 mm(厚さt=2 mm)、内筒外径38 mm(t=2)、長さ490 mmの石英管であり、ギャップ長1.5 mmである。ギャップ間には2方向からNH₃ガスを供給する。NH₃は、ガスブレンダー付きマスフローコントローラー(KOFLOC GB-3C)で流量を調整し、プラズマリアクターのギャップ部に供給した。高電圧電極(SUS316)は内筒石英管に挿入し、接地電極(SUS316パンチングメタル)は外筒周囲に巻き付けた。接地電極の長さは360 mmであり、プラズマはこの間で発生する。

3. 実験結果および考察

3.1 大気圧プラズマによるNH₃分解特性

Fig.2にNH₃/Ar濃度0.5%での印加電圧に対するH₂転換率の変化を、NH₃/Arガス流量をパラメータとして示す。なお、H₂転換率C_{H2} [%]は次式より算出した。

$$C_{H_2} [\%] = [H_2] / ([NH_3] \times 0.5) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

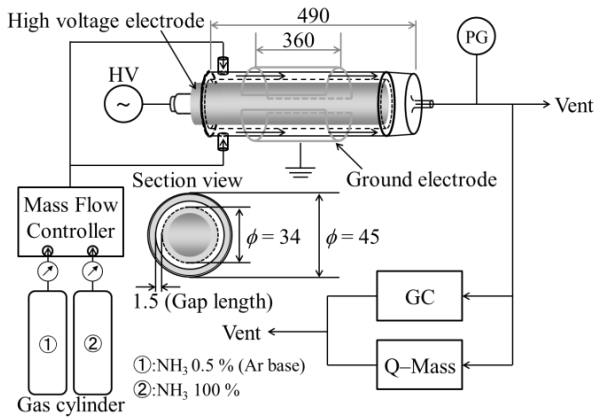


Fig.1 Experimental setup for hydrogen production.

ここで、 $[H_2]$ はプラズマリアクター出口での H_2 濃度[ppm]、 $[NH_3]_0$ は初期 NH_3 濃度[ppm]である。

Fig.2 より、 H_2 転換率は印加電圧の増加とガス流量の減少とともに増加した。 NH_3 の結合エンタルピーが 450 kJ/mol であることから、熱分解プロセスにおいて触媒（ルテニウムやニッケル）を使用した場合、600~800 °C の高温が必要だと報告されている⁶⁻⁸⁾。本研究では、プラズマの電子エネルギーにより、400 °C の高温を必要とせず NH_3 の N-H 間の結合が解離して H_2 が生成したと考えられる。また、ガス流量 0.2 L/min, 印加電圧 15 kV の条件で H_2 転換率が 100% を達したことで、同条件で報告された NH_3 分解率 100% の結果と組み合わせると、この条件では NH_3 は電子エネルギーにより、 H_2 および N_2 まで完全に分解されたとも考えられる⁹⁾。

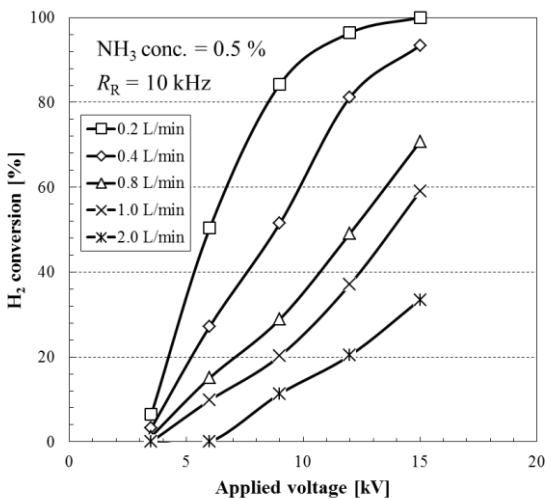


Fig.2 Effects of applied voltage and gas flow rates on H_2 conversion.

ここで、水素生成特性に着目して、本研究における水素生成時のエネルギー効率（プラズマに投入される電力あたりの水素生成量で換算） $[mol-H_2/kWh]$ について検討することにする。

Fig.3 に、 NH_3/Ar 濃度 0.5% での滞留エネルギー密度に対する水素生成エネルギー効率の変化を、 NH_3/Ar ガス流量をパラメータとして示す。なお、滞留エネルギー密度 $E_p[J/cm^3]$ は次式より算出した。

$$E_p[J/cm^3] = (1000 \times P)/V \times \theta \quad \text{Eq. 2}$$

ここで、 P は投入電力[kW]、 V はプラズマリアクターの体積 $[cm^3]$ 、 θ はリアクター内でのガスの滞留時間[s]である。

Fig.3 より、水素生成エネルギー効率は全条件において最大値を超えた後徐々に減少するという特徴的な傾向が明らかになった。この結果より、高い滞留エネルギー密度側において、逆反応の進行により水素生成を阻害する可能性がある」と推測した。

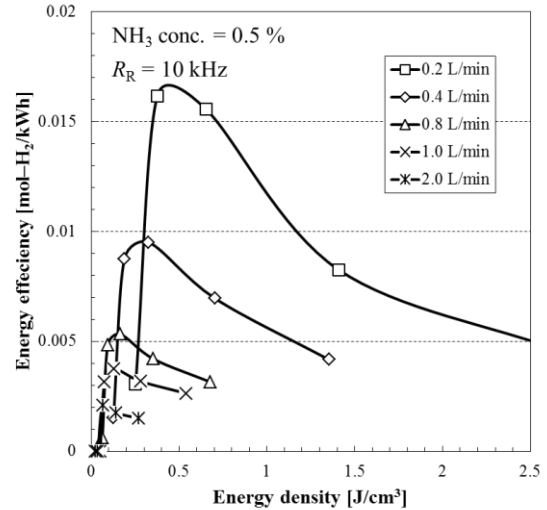


Fig.3 Effects of energy density and gas flow rates on H_2 energy efficiency.

Fig.4 に、 NH_3/Ar ガス流量 0.8 L/min 時におけるプラズマリアクターの出口ガス成分組成の変化を、印加電圧をパラメータとして示す。Fig.4 から予想できるように、印加電圧を増加させることで NH_3 の割合は減少していき、 H_2 と N_2 の割合は増加していく。また、全条件において、分解後の物質収支はほぼ 100% を示している。ゆえに、分解後の主要な成分は、 H_2 、 N_2 、およびプラズマで分解されなかった未反応 NH_3 である。未反応 NH_3 に関しては、Fig.3 で推測した逆反応の進行により残存したものだ」と考えられる。

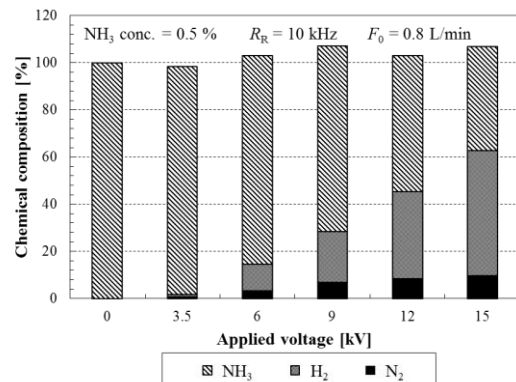


Fig.4 Chemical composition of decomposed NH_3 at the plasma reactor exit.

以上の実験結果より「 NH_3 は大気圧プラズマにより、最終的に H_2 と N_2 に分解した」、「水素生成時のエネルギー効率は、最大値を超えた後、逆反応の進行により徐々に減

少しした」ことが明らかになった。この2つの結果より、NH₃分解メカニズムは、低い印加電圧側と高い印加電圧側でメカニズムが異なると考えられる。

低い印加電圧側では、NH₃はプラズマの電子エネルギーにより、Nラジカル、Hラジカルまで分解され、それぞれのラジカルは中間体を介してN₂、H₂を生成するのが主反応で起こる。高い印加電圧側では、電子エネルギーの高さが原因で生成したN₂、H₂が再びラジカル化を起し、1つのNラジカルと3つのHラジカルが反応してNH₃を生成する逆反応が主反応で起こる。ここまでの実験結果および推定されたメカニズムより、本研究は二酸化炭素を排出せず低温・無触媒で水素を製造するデバイスとして期待できると我々は考えた。

ここからは、水素製造デバイスとして評価するべく、水素生成流量についても調査することにする。

Fig.5に、NH₃/Arガス濃度0.5%での滞留エネルギー密度に対するH₂生成流量の変化を、NH₃/Arガス流量をパラメータとして示す。なお、H₂生成流量P_{H2}[L/min]は次式より算出した。

$$P_{H_2} [L/min] = [H_2]/100 \times F_0 \quad \text{Eq. 3}$$

ここで、[H₂]はEq.1同様の変数で、F₀はNH₃/Arガス流量[L/min]のことである。

Fig.5より、H₂生成流量は滞留エネルギー密度（印加電圧）およびガス流量の増加にともなって増加した。Fig.2でのH₂転換率の結果とは逆の傾向を示したことから、H₂生成流量には単位時間当たりのNH₃投入量が関係していることが考えられる。水素製造デバイスとして、燃料電池に不純物を含んでいないH₂を生成するだけでなく、どれだけ多くのH₂を生成できるかが大変重要な課題になってくる。ここで明らかになった、H₂生成流量とNH₃投入量の相関性から、NH₃投入量に関係しているNH₃ガス濃度を100%まで変化させた時の水素生成特性に及ぼす影響について次章で述べる。

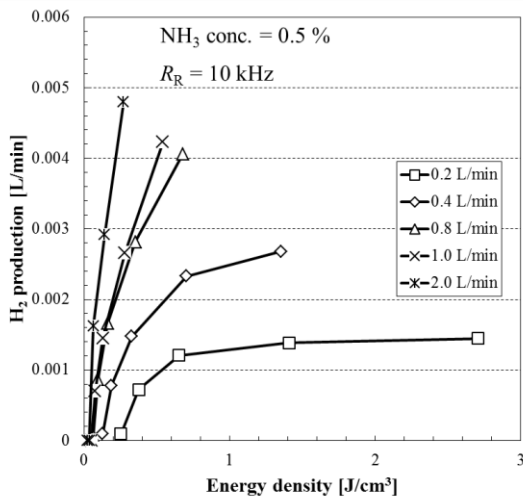


Fig.5 Effects of energy density and gas flow rates on H₂ production.

3.2 水素生成特性に対する初期NH₃濃度の影響

Fig.6に、H₂生成流量におけるNH₃/Arガス濃度0.5%時の実験結果とNH₃ガス濃度100%時の実験結果を比較した

ものを示す。Fig.6より、NH₃ガス濃度を100%まで増加させたことで、H₂生成流量は約15倍向上したことが明らかになった。この結果より、NH₃ガス濃度とH₂生成流量においても相関性が存在していると考えられる。

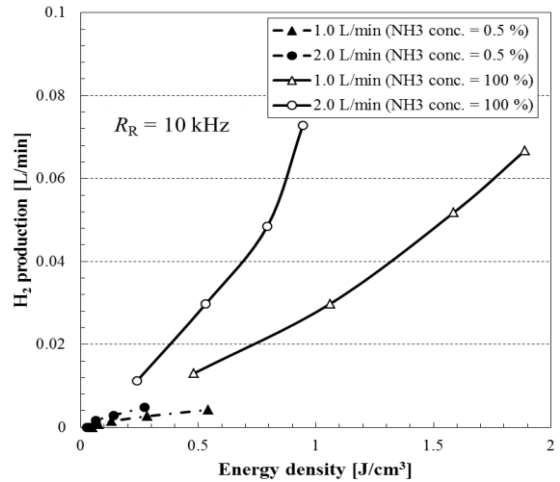


Fig.6 Comparison between low and high concentrations of NH₃ on H₂ production.

Fig.7に、NH₃濃度100%のガスを用いた際の消費電力に対するH₂転換率の変化を、NH₃ガス流量をパラメータとして示す。ここで、消費電力はプラズマへの投入電力と電源自体の待機電力を含むものとする。Fig.2において、NH₃/Arガス濃度0.5%時では最大H₂転換率100%に達したものの、Fig.7よりNH₃ガス濃度100%時には最大H₂転換率約16%と低下してしまった。ゆえに、H₂に転換されなかった未反応NH₃がより多く残存していることが分かる。NH₃濃度100%のガスを使用した実験では、消費電力をパラメータとして使用しているが、印加電圧で言えば18.0-22.0 kVに相当する。そのため、高い印加電圧に設定していることから、推定したNH₃分解メカニズムよりNH₃を生成する逆反応が進行していることが原因ではないかと考えられる。

この結果より明らかになった未反応NH₃の処理、および生成H₂の純度を向上させるべく、水素分離膜を使用することで逆反応の抑制を試みた。

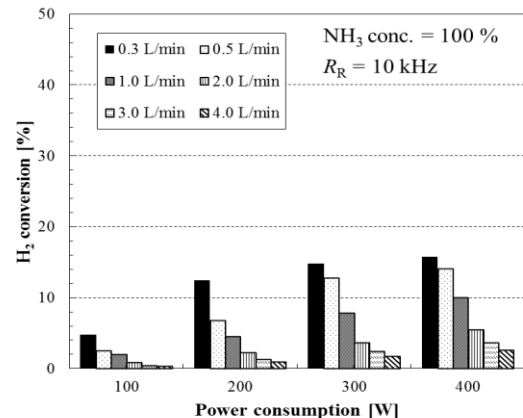


Fig.7 Effects of power consumption and gas flow rates on H₂ conversion.

3.3 水素分離膜を用いた高純度水素の連続製造実験

はじめに、本デバイスに水素分離膜を搭載する意義について説明する。従来の NH₃ 熱分解プロセスにおいて、触媒を使用する場合には NH₃ から H 原子までの分解、および分離膜上への H 原子の吸着には 400 °C という高温条件が必要だと報告されている¹⁰⁾。一方、本デバイスで採用しているプラズマ分解プロセスでは、NH₃ を前法より低温・無触媒で H ラジカルにまで分解することが可能である。そこで、本デバイスの高電圧電極に水素分離膜を搭載した際、Fig.8 に記載されている (1) ~ (4) の反応が進行することで水素透過が行われると考えられる。

- (1) プラズマによる NH₃ 分解
- (2) 膜表面への H ラジカル吸着
- (3) H ラジカルの膜内透過
- (4) H ラジカル同士の再結合

推定したメカニズムより、我々は本デバイスでは水素分離膜への熱を必要とせず水素を分離できるのではないかと推測した。

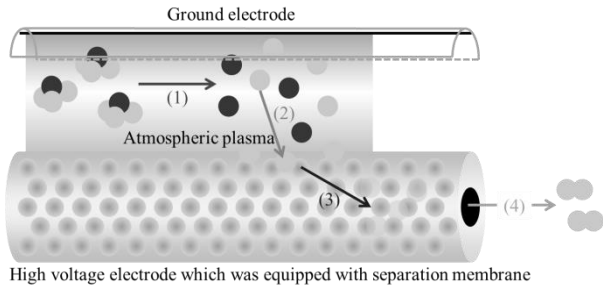


Fig.8 Mechanism of hydrogen separation in a plasma reactor with a separation membrane.

Fig.9 に、H₂ 生成流量における分離膜搭載試験と大気圧プラズマのみでの NH₃ 分解試験時の実験結果を比較したものを示す。Fig.9 より、本デバイスの高電圧電極に水素分離膜を搭載したことで、室温・無触媒で高純度水素の連続製造が可能であることが明らかになった。また、大気圧プラズマのみでの NH₃ 分解試験結果と比べて、H₂ 生成流量の向上が実現できた。分離膜搭載試験において、透過後ガスの純度測定に GC およびイオンクロマトグラフを用いたことで、生成 H₂ の純度はほぼ 100%に近い値であることが判明した。

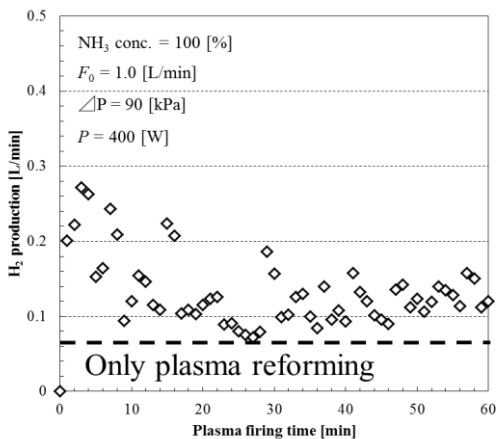


Fig.9 Comparison between plasma reforming using separation membrane and only plasma reforming on H₂ production.

4. 結言

本研究では、大気圧プラズマを用いて NH₃ を分解し、低温・無触媒で水素を製造する新規デバイスの開発を目的とし、大気圧プラズマを用いた NH₃ 分解による水素製造実験および NH₃ 分解メカニズム解明、水素分離膜を用いた高純度水素の連続製造実験を行った。

混合ガス中の NH₃ 濃度 0.5 % において、ガス流量 0.2 L/min, 印加電圧 15 kV の条件で最大 H₂ 転換率 100 % を達成し、大気圧プラズマの電子エネルギーにより常温で H₂ の製造が可能であることが明らかになった。水素生成時のエネルギー効率は、全条件において最大値を超えた後（高いエネルギー密度側において）、逆反応の進行により徐々に減少する傾向を示した。また、NH₃ 分解ガスの主な化学種は H₂, N₂, 未反応 NH₃ であることが判明した。これらの結果から、大気圧プラズマによる NH₃ 分解メカニズムは、低い印加電圧側と高い印加電圧側で異なると考えられた。

混合ガス中の NH₃ 濃度を 100% まで上げると、H₂ 生成流量は向上したものの、逆反応の進行により H₂ 転換率は 16 % まで低下し未反応 NH₃ が多く残存することが明らかになった。逆反応を抑制するために、本デバイスの高電圧電極に水素分離膜を搭載した。その結果、分離膜搭載前と比べて逆反応の進行を抑制でき、H₂ 生成流量を向上させることに成功した。以上より、大気圧プラズマを用いることで常温・無触媒での高純度水素の連続製造が可能であると考えられる。

参考文献

- (1) 佐藤和宏, J. Jpn. Inst. of Energy, 87, 1031- 1035 (2008).
- (2) NEDO エネルギー白書 (2013)
- (3) 資源エネルギー庁 NEDO 再生可能エネルギー技術白書第 2 版
- (4) 岡田治, J. Jpn. Inst. of Energy, 85, 499- 509 (2006).
- (5) 小島由継, J. Jpn. Inst. of Energy, 93, 378- 385 (2014).
- (6) 小島由継, 市川貴之, J. Hydrogen. Energy Systems Society of Japan, 35, 19- 24 (2010).
- (7) 雑賀高, 野原徹男, 石松真司, 特開 2005-145748 号.
- (8) 雑賀高, 野原徹男, 乙黒昌也, 特許 2009- 35458 号.
- (9) 神原信志, 武山彰宏, 増井芽, 三浦友規, 菱沼宣是, 第 23 回環境工学シンポジウム, 131, 2013 7.10- 7.12, 東京.
- (10) 川越貴史, 本田恭子, 伊吹恵美, 河野まなみ, 西口宏泰, 永岡勝俊, 滝田祐作, 佐藤勝俊, 第 30 回水素エネルギー協会大会予稿集, 1- 4 (2010).