

9-2-2 水素分離膜付きプラズマリアクターの開発と アンモニアからの水素生成特性

(岐阜大)○早川幸男, 神原信志, (澤藤電機)三浦友規

Ammonia reforming by DBD reactor with a hydrogen permeable membrane

○Yukio HAYAKAWA, Shinji KAMBARA(Gifu University) ,
Tomonori MIURA(SAWAFUJI Electric Co., LTD.)

SUMMARY

Ammonia reforming characteristics were investigated by atmospheric plasma decomposition as a new H₂ production device. In pulsed plasma, molecular NH₃ was rapidly decomposed by electron energy in the plasma and was converted into molecular hydrogen. The hydrogen production was increased by the NH₃ concentration, but H₂ conversion was dramatically decreased to 13.9 %, so unreacted NH₃ was existed. To improve these problems, we developed a new high voltage electrode which was equipped with a H₂ permeable membrane. At the result, this device could make high purity H₂ at low temperature.

[1] 緒言

水素エネルギー社会実現のボトルネックは、水素の輸送・貯蔵におけるエネルギーロスにある¹⁾。エネルギーロスを最小化するには、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しないという利点を有しており注目されている²⁾。

本研究では、NH₃を安価かつ高効率に水素へ転換するデバイスの開発を目的としている。本報では、バリア放電(DBD)による大気圧パルスプラズマを利用して、低温・無触媒で迅速にNH₃を分解し、高純度水素を得る新規な方法について報告する。

[2] 実験装置および実験条件

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。

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。

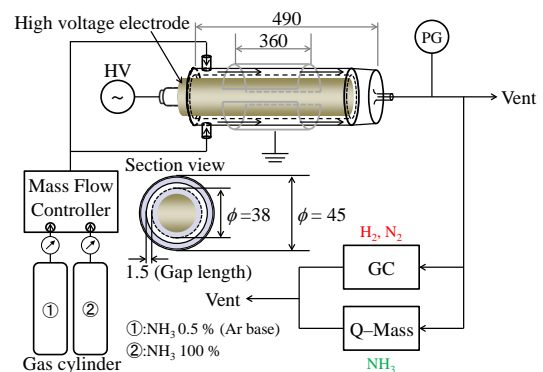


Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

[3] 結果と考察

(3.1) プラズマを用いた NH₃ 転換特性

Fig.2 は NH₃/Ar ガス濃度 0.5 % の時の印加電圧に

対する H₂ 選択率の変化を流量 (0.2–2.0 L/min) をパラメータとして示した図である。H₂ 選択率は、以下の反応をもととした。



H₂ 選択率は、印加電圧の増加とともに増加し、流量 0.2 L/min、印加電圧 15 kV で約 98% となった。大気圧プラズマはジュール熱による発熱により反応器温度は 200°C 程度になるが、この温度では NH₃ は熱分解されないため、Fig.2 の結果は電子エネルギー e による NH₃ の分解と考えると良い。しかしながらこの結果は、H₂ 流量と H₂ 濃度の観点で水素製造デバイスとして不十分である。

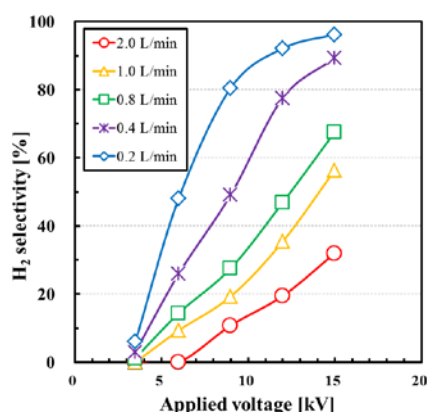


Fig.2 H₂ selectivity by plasma decomposition of NH₃.

H₂ 生成流量と H₂ 濃度を高めるための方法として、生成した H₂ を迅速に反応系外に取り出し、(1)式の右側への反応速度を増加させることが考えられる。そこで、Fig.1 の高電圧電極 (High voltage electrode) を SUS を支持体とするパラジウム合金水素分離膜とする新しいデバイス (プラズマメンブランリアクター: PMR) を考案した (Fig.3)。

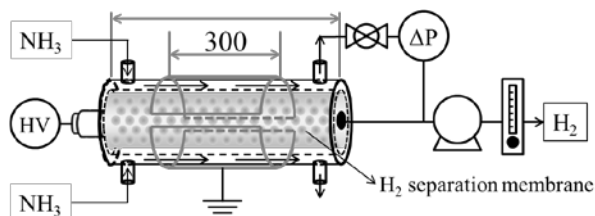


Fig.3 Configuration of plasma membrane reactor (PMR).

(3.2) PMR の水素生成特性

Fig.4 はプラズマメンブランリアクターに NH₃ 濃度 100%、流量 1.0 L/min のガスを連続的に供給し、印加電圧 20kV (電源を含んだ消費電力 400 W)、パルス周波数 10 kHz、リアクターと水素分離膜出口の差圧 ΔP = 90 kPa とした時の水素出口流量の経時変

化である。現状、ΔP を一定に保つことが難しかったため水素流量の変動が大きいが、0.1–0.3 L/min が得られた。同図には、水素分離膜を用いない時の水素流量を実線で示すが、水素分離膜の効果は明らかである。なお、得られた H₂ 純度はほぼ 100% であった。

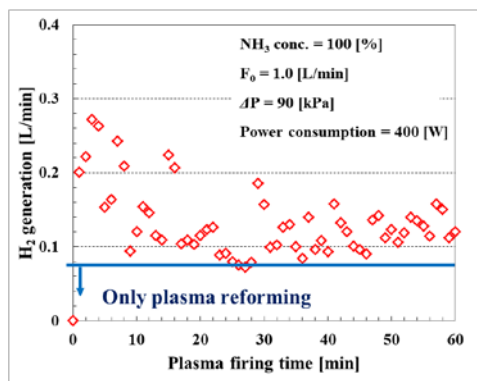


Fig.4 Comparison between plasma reforming using permeable membrane and only plasma reforming on H₂ production.

一般にパラジウム合金の水素分離膜は、水素を解離するのに 400°C 程度の温度が必要であるが、PMR では即座に水素を得ることができた。これは、プラズマの電子エネルギー e によって H が生成し、それが膜を透過した結果と考えられる (Fig.5)。このため、PMR は電源 ON ですぐに H₂ を得ることができるという特徴がある。

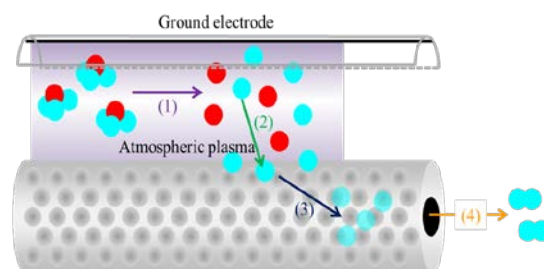


Fig.5 Mechanism of H₂ separation in PMR.

[4] 結言

大気圧プラズマの電子エネルギーにより NH₃ を分解することによって H₂ を得ることができる。パラジウム合金水素分離膜を高電圧電極とするプラズマメンブランリアクター (PMR) を考案した。PMR を用いると、得られる水素流量は向上した。

【引用文献】 1) 岡田治, J. Jpn. Inst. of Energy, 85, 499-509 (2006). 2) 小島由継, J. Jpn. Inst. of Energy, 93, 378-385 (2014). 3) 神原信志, 武山彰宏, 増井芽, 三浦友規, 菱沼宜是, 第 23 回環境工学シンポジウム, 131, 2013 7.10- 7.12, 東京.