

## 301 プラズマメンブレンリアクターを用いたアンモニアからの水素製造

Hydrogen production from ammonia by plasma membrane reactor

○学 早川 幸男 (岐阜大) 正 神原 信志 (岐阜大)  
外 三浦 友規 (澤藤電機)

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

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

Tomonori MIURA, Sawafuji electric co., ltd., 3, Nittahayakawa-cho, Ota, Gunma.

Ammonia has been attracting attention as a promising hydrogen carrier to solve the transportation and storage problems in a hydrogen society. In this study, plasma membrane reactor (PMR) to produce high purity hydrogen efficiently from ammonia by combining atmospheric pressure plasma and a hydrogen separation membrane has been developed. Compared to hydrogen conversion of 13 % with the typical plasma reactor, hydrogen conversion of 21.9 % with the PMR was obtained. Further, the purity of the hydrogen obtained by transmitting the hydrogen separation membrane is about 100 % and the hydrogen supply was stable at 20 mL/min.

*Key Words: Ammonia, Hydrogen, Atmospheric plasma, Hydrogen separation membrane*

### 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である<sup>1)</sup>。このエネルギーロスを低減するため、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システムが提案されている。水素キャリアの中でもアンモニアは、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せず、エネルギー密度(kWh/kg vs. kWh/m<sup>3</sup>)が高いという利点を有しており、水素キャリアとして有望である<sup>2)</sup>。

このような水素キャリアシステムでは、アンモニアから安価で高効率に水素を製造するデバイスの開発が必要となる。我々は、大気圧プラズマを用いてアンモニアから水素を製造する新規デバイスの開発を行ってきた。これまでの研究により、プラズマ反応場にてアンモニアを分解し、水素を得ることに成功している<sup>3)</sup>。しかしながら、高電圧において、アンモニアが再生成する逆反応が起こるため、アンモニアの分解率には限界があり、純度の高い水素を得ることができないことも明らかとなった。

そこで、プラズマリアクター内の高電圧電極に水素分離膜を組み込み、反応場において水素分離を行うことでアンモニアの再生成を抑制し、高純度の水素を連続的に製造することを着想した。本報では、水素分離膜を組み込んだプラズマメンブレンリアクター(PMR)の水素分離特性、PMRを用いたNH<sub>3</sub>分解による水素生成特性について述べる。

### 2. 実験装置および実験方法

実験装置は、試料ガス供給系、高電圧パルス電源、水素分離膜を高電圧電極としたプラズマメンブレンリアクター(PMR)、ガス分析計で構成される(Fig. 1)。PMRでは、澤藤電機製パルス電源を用いて、誘電体バリア放電(Dielectric barrier discharge, DBD)により大気圧プラズマを発生させた。PMRは外径42 mmおよび48 mm(厚さt=2 mm)、長さ400 mmの石英管内に水素分離膜を内蔵した高電圧電極を挿入した構造をしている。接地電極(SUS316パンチングメタル)はPMRの外筒周囲に巻き付けた。接地電極の長さは300 mmであり、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1.5 mmと4.5 mmとなる二種類の反応管を用いた。

まず、PMRの水素分離特性を調べるために原料ガスにH<sub>2</sub>/Arガスを用いた。次にPMRの水素生成特性を調べるために原料ガスに100%NH<sub>3</sub>ガスを用いた。原料ガスは、ガスブレンダー付きマスフローコントローラー(KOFLOC GB-3CおよびHORIBA SEC-E450)で流量を調整し、PMR内のギャップ部に供給し、プラズマを発生させることでH<sub>2</sub>の透過およびNH<sub>3</sub>の分解実験を行った。実験時の反応器内条件およびH<sub>2</sub>/Ar系における水素分離実験、NH<sub>3</sub>を用いた水素製造実験の条件表をTable 1に示す。

水素分離膜(日本精線(株)製)の仕様をTable 2に示す。水素分離膜は高電圧電極の外側に溶接してあり、分離膜を通過して高電圧電極の内側へと水素を分離可能である。供給側

ガス圧力 (PG1) と水素透過側ガス圧力 (PG2) を調整することで H<sub>2</sub> の分離へ与える影響を調査した。透過した水素ガス流量はフローメーターにより計測した。また、分析計は H<sub>2</sub> 測定用としてキャピラリーTCD ガスクロマトグラフィー (INFICON GC-3000) を用いて、出口ガス中の H<sub>2</sub> 濃度を測定した。

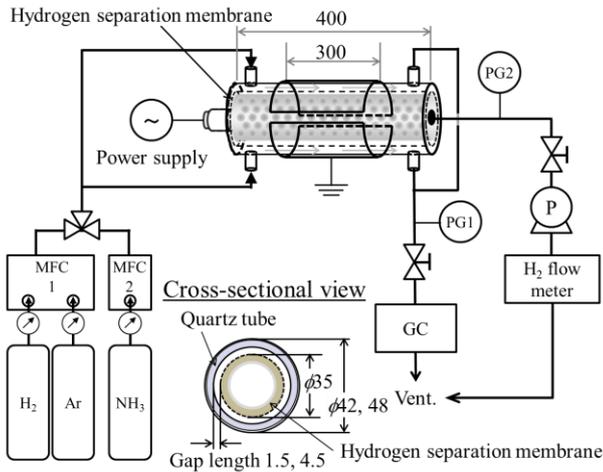


Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions.

	unit	
<b>Plasma conditions</b>		
Repetition rate, $R_R$	[kHz]	10
Power consumption	[W]	100—400
Pressure of supplied side, PG1	[kPa(G)]	0—60
Pressure of permeable side, PG2	[kPa(G)]	-90—0
<b>H<sub>2</sub> separation experiments</b>		
Hydrogen conc. (Ar base)	[%]	10—100
Flow rate	[L/min]	0.5—2.0
<b>H<sub>2</sub> production experiments</b>		
Ammonia conc.	[%]	100
Flow rate	[L/min]	0.5—2.0
Gap length	[mm]	1.5, 4.5

Table 2 Characteristics of H<sub>2</sub> permeable membrane.

	unit	
Composition ratio	[-]	Pd-40 wt%Cu
Thickness	[μm]	20
Limit pressure difference	[kPa]	100

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 PMR による H<sub>2</sub> 分解・透過特性

PMR の水素分離特性を調べるために純水素を用いた水素透過実験を行った。Fig. 2 に H<sub>2</sub> 100% ガスを用いた際の水素透

過側ガス圧力 PG2 に対する水素透過率の変化を、供給側ガス圧力 PG1 をパラメータとして示す。なお、水素透過率  $P_{H_2}$  [%] は次式より算出した。

$$P_{H_2} [\%] = F_{H_2} / (F_0 \times [H_2]_0) \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

ここで、 $F_{H_2}$  は計測された透過水素流量[L/min],  $F_0$  は供給ガス流量[L/min],  $[H_2]_0$  は供給ガス中の水素濃度[%]である。

Fig. 2 より、供給側ガス圧力 PG1 を大きくすると水素透過率が低下することが分かった。プラズマ反応場を加圧したことにより、H ラジカルの生成が阻害されたことが原因と考えられる。一方で、水素透過側圧力 PG2 を下げるにつれて、水素透過率が上昇した。

パラジウム合金などの金属を用いた水素分離膜の水素透過性能は膜内外の水素分圧に依存するという性質が報告されており、その特性は下記の Richardson の式 (Eq. 2) にて表される<sup>4)</sup>。

$$J = \phi / d \times (P_H^{0.5} - P_L^{0.5}) \quad \text{Eq. 2}$$

ここで  $J$  は水素透過流束[mol-H<sub>2</sub>/s],  $\phi$  は水素透過係数[mol-H<sub>2</sub>/m·s·Pa<sup>0.5</sup>],  $d$  は水素分離膜厚[m]を示す。また、 $P_H$  および  $P_L$  は高压側および低压側の水素分圧[Pa]である。Eq. 2 より Fig. 2 の結果を説明することができる。水素透過側圧力 PG2 は PG1 と比較して低压側なので、PG2 を小さくしていくと Richardson の式に従い、水素透過流速が増えたことにより水素透過率が上昇したと考えられる。

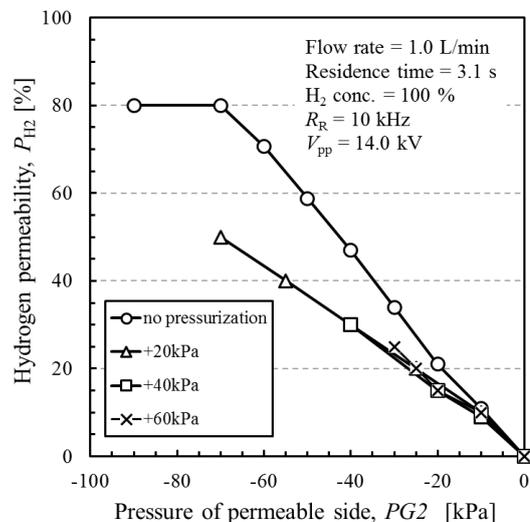


Fig. 2 Hydrogen separation characteristics of PMR for pure hydrogen supply.

一般的にパラジウム合金を材料とした水素分離膜は水素の分解、透過に 350 °C—400 °C の高温が必要であると報告されている<sup>5)</sup>。しかしながら、本研究では上記の作動温度まで反応場温度を上昇させずとも、水素透過が起こっている。この理由としてはプラズマの電子エネルギー $e^-$ により  $H_2$  間の H-H 結合を解離させ H ラジカルを得ることで水素透過が低温でも起こったと考えられる。すなわち、大気圧プラズマを用いることで、水素分離膜を加熱することなく水素透過を行えることが明らかになった。

Fig. 3 に原料ガス中の水素濃度に対する PMR の水素透過率の変化を示した。横軸は Richardson の式から  $(PG1_{H_2}^{0.5} - PG2_{H_2}^{0.5})$  とした。Fig. 3 より、 $(PG1_{H_2}^{0.5} - PG2_{H_2}^{0.5}) > 0$  において水素透過が起こり、それ以降は  $(PG1_{H_2}^{0.5} - PG2_{H_2}^{0.5})$  の値に比例して水素透過率が増加していくことが分かった。また、水素分圧が高いほど水素透過率が高いことも分かった。この挙動はパラジウム合金による水素分離時の挙動として報告されている挙動と一致するものである<sup>6)</sup>。したがって、 $(PG1_{H_2}^{0.5} - PG2_{H_2}^{0.5})$  は、PMR においても水素透過性能に関する指標になるといえる。

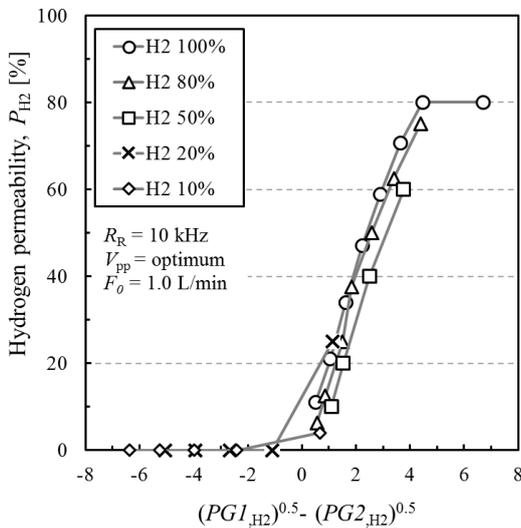


Fig. 3 The effect of hydrogen partial pressure.

### 3.2 PMR による $NH_3$ からの $H_2$ 生成特性

Fig. 4 に PMR を用いた水素製造実験の結果として、消費電力に対する水素転換率の変化を示す。比較として水素分離膜を内蔵していない既存のプラズマ反応器 (以下, PR) の実験結果もプロットしてある。PMR ( $d = 4.5$  mm) を用いることで水素転換率を 21.9 % まで向上させることに成功した。PR の結果と比較すると、およそ 9 % の向上である。この転換率の向上はプラズマ反応場において生成された水素が分離されたことにより、 $NH_3$  の分解反応が進行したためと考えられる。さらに、分離膜透過ガスをガスクロマトグラフィーで計

測したところ、ほぼ 100 % の水素ガスであることも確認できた。

Fig. 5 に PMR を用いて  $NH_3$  を分解した際の水素透過率について PMR のギャップ長をパラメータとして示した。消費電力 300 W および 400 W のプロットに関しては、その時の反応器内水素濃度を記した。PMR のギャップ長に着目すると、PMR ( $d = 4.5$  mm) において消費電力を 300 W から 400 W に上げると水素透過流量が 7 mL から 20 mL へと飛躍的に上昇した。一方で、PMR ( $d = 1.5$  mm) では、水素透過流量の飛躍的な上昇は観察されなかった。この時の反応器内水素濃度の変化をみると、PMR ( $d = 4.5$  mm) では 10.1 % から 12.4 % へ上昇したのに対して、PMR ( $d = 1.5$  mm) では 8.8 % から 11.0 % に上昇している。Fig. 3 より、分離膜内外の水素分圧が大きく影響を与えることが分かっており、水素濃度 11.0 %—12.4 % において、水素透過が飛躍的に上昇したと考えられる。

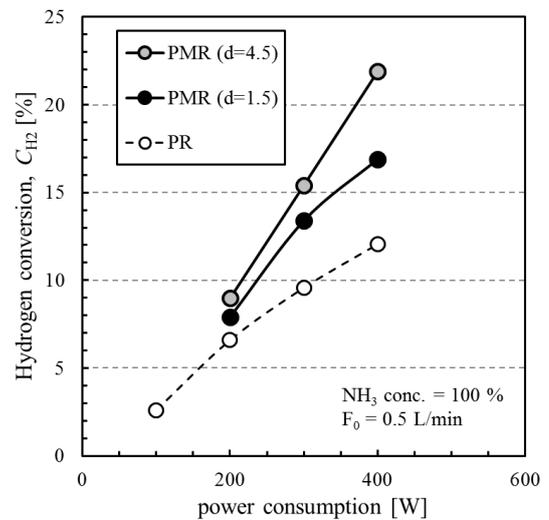


Fig. 4 Comparison of  $H_2$  conversion between PMR and PR.

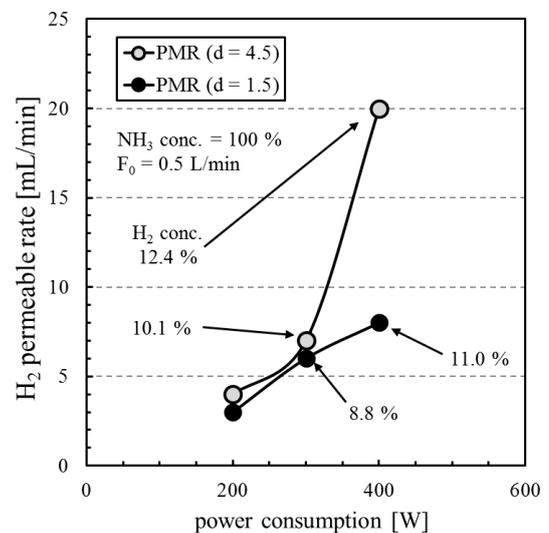


Fig. 5  $H_2$  permeable rate for  $NH_3$  decomposition by PMR

### 3.3 PMR による水素分離メカニズム

NH<sub>3</sub> 熱分解プロセスにおいて、水素分離膜を使用する場合には NH<sub>3</sub> から H 原子までの分解、および金属分離膜上への H 原子の吸着・透過には 400 °C という高温条件が必要だと報告されている<sup>7-9)</sup>。一方、Fig. 2-5 の結果より本デバイスで採用しているプラズマ分解プロセスでは、NH<sub>3</sub> を低温・無触媒で H ラジカルにまで分解することが可能であることが分かった。PMR を用いた高純度水素製造において、Fig. 6 に記載した (1) ~ (4) の反応が反応器内で進行することにより水素透過が起こると推測される。

- (1) プラズマによる NH<sub>3</sub> 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

上記メカニズムにより、PMR では水素分離膜への加熱を必要とせず水素分離を行える。

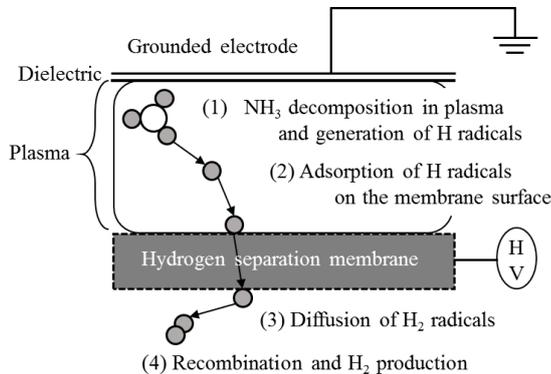


Fig. 6 Mechanism of H<sub>2</sub> separation in a plasma membrane reactor.

### 4. 結言

本研究では、アンモニアから高純度の水素を効率的に製造する新たな方法として大気圧プラズマと水素分離膜を組み合わせたプラズマメンブレンリアクター (PMR) の開発を行った。典型的なプラズマリアクターを用いた際の最大水素転換率 13 % という結果に対して、PMR を用いると水素転換率を 21.9 % まで向上させることに成功した。また、分離膜を透過させて得られた水素の純度はほぼ 100% であり、安定的に 20 mL/min の供給量を得られた。

#### 参考文献

- 1) Okada O., J. Jpn. Inst. of Energy, 85, 499- 509 (2006): 岡田治, J. Jpn. Inst. of Energy, 85, 499- 509 (2006).
- 2) Kojima Y., J. Jpn. Inst. of Energy, 93, 378- 385 (2014): 小島由継, J. Jpn. Inst. of Energy, 93, 378- 385 (2014).
- 3) Kambara S., Hayakawa Y., Masui M., Miura T., Kumabe K., Moritomi H., Trans. of the Japan Society of Mechanic

- al Engineers Series B, 78, 1038- 1042 (2012): 神原信志, 早川幸男, 増井芽, 三浦友規, 隈部和弘, 守富寛, Trans. of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B, 78, 1038-1042 (2012).
- 4) Smith, D. P., Hydrogen in metals, Chicago Press (1948)
- 5) Tsuneki T., Shirasaki Y., Yasuda I., J. Jpn. Inst. of Metals, 70, 658- 661 (2006): 常木達也, 白崎義則, 安田勇, J. Jpn. Inst. of Metals, 70, 658- 661 (2006).
- 6) Lewis, F.A., "The Palladium Hydrogen System," Academic Press, London (1967), Chap. 7, p. 94.
- 7) Heitarou Y., Kanji M., Bulletin of the Japan Institute of Metals Materia Japan, 11, 533- 548 (1972): 吉田平太郎, 増井寛二, 日本金属学会会報, 11, 533- 548 (1972):
- 8) Kawagoe T., Honda K., Ibuki M., Kawano M., Nishiguchi H., Nagaoka K., Takita Y., Sato K., Review of 30th Hydrogen Energy, 1- 4 (2010): 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).
- 9) Andrea Di Carlo, Alessandro Dell'Era, Zaccaria Del Prete, International journal of hydrogen energy, 36, 11815-11824 (2011)