

D342

大気圧非平衡プラズマによる燃料電池水素オフガスの酸化特性
 Characteristics of Hydrogen Oxidation by Atmospheric Non-equilibrium Plasma

栗山 諒二^{1*}・ 神原 信志¹・ 刑部 友敬²・ 古谷野 文香¹・ 行村 建³・ 守富 寛¹

KURIYAMA, Ryoji¹, KAMBARA, Shinji^{1*}, OSAKABE, Tomotaka², KOYANO, Ayaka¹, YUKIMURA, Ken³, MORITOMI, Hiroshi¹

¹ 岐阜大学 大学院工学研究科 環境エネルギーシステム専攻 〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1
 Gifu University, Energy & Renewable Energy System, 1-1, Yanagido, Gifu, 501-1193, Japan

² 小島プレス工業株式会社 〒471-8588 豊田市下市場町 3-30
 Kojima Press Industry Co., Ltd., 3-30 Shimoichibacyo, Thyota, Aichi 471-8588, Japan

³ 同志社大学 工学部 〒610-0394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3
 Doshisha University, 1-3, Tatara, Kyo-tanabe, Kyoto, 610-0394, Japan

1. 緒言

自動車交通に関わるエネルギー・環境問題の解決の一助として、水素を利用する燃料電池自動車(FCV)の普及が期待されている。FCVに用いられる固体高分子形燃料電池(PEFC)は水素を過剰に供給し、再循環させることにより発電効率を高めているが、運転中、この水素循環系に窒素や水などが混入し水素濃度を低下させてしまうため、ときどき不純物を含んだ水素を排出する必要がある。この排出ガス(水素オフガスという)の水素濃度は 90 vol%を超えるため、安全とコストの観点から適切な処理方法が求められる[1]。

本研究では、誘電体バリア放電による大気圧非平衡プラズマに水素と酸素を通過させ、水素を安全に酸化処理する装置の開発を目的としている。前報では模擬ガスに H₂/O₂/Ar を用いた時の水素の酸化挙動とその酸化メカニズムについて検討した[2]。本報では、実際の水素オフガスの組成である H₂/O₂/N₂ 混合ガスを用いた時の水素酸化の基本特性および NO の生成特性を調べることを目的として、印加電圧、繰り返し数(周波数)、ガス温度、ガス流量、当量比をパラメータとして実験を行った結果を報告する。

2. 水素燃焼実験

2.1. 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。反応器は石英製円筒二重管構造である。内管内側には SUS 製の高電圧電極、外管外周には SUS 製の接地電極を配置してある。外管と内管の間隙(ギャップ長)は 1.5 mm である。大気圧非平衡プラズマは高周波電源を用いて発生させた。水素オフガスの模擬ガスとして、本研究では水素、酸素、窒素の混合ガスを用いた。それぞれのガスの流量を各マスフローコントローラにより調整し、ガスブレンダーで混合した後、反応器のギャップ部に供給した。反応器後部から排出される処理ガスは K 熱電対により温度を測定し、シリカゲルで除湿した後、高速ガスクロマトグラフにより水素および酸素濃度を、NOx 計により NO の濃度を分析した。

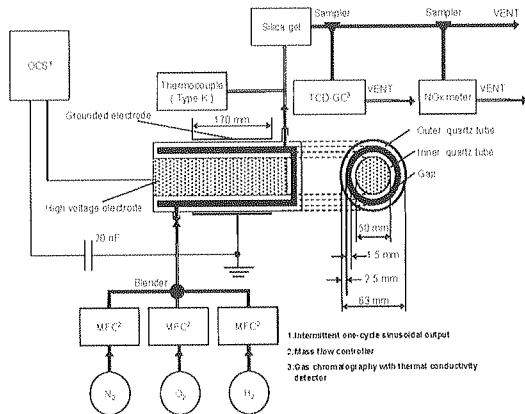


Fig.1 Experimental setup for hydrogen oxidation using dielectric barrier discharge plasma.

2.2. 実験条件

実験条件を Table 1 に示す。条件 I では、印加電圧、周波数、模擬ガス総流量(すなわち滞留時間)と排ガス温度を変化させて、水素転換率または NO 生成挙動に及ぼす影響を調べた。印加電圧と周波数の変化により、投入電力も変化するが、その値の範囲も Table 1 に示した。

条件 II では、他の条件を固定して酸素濃度(すなわち当量比φ)の影響を調べた。

Table 1 Experimental conditions

実験条件		I	II
印加電圧, V _{PP}	[kV]	25, 30, 32	30
周波数, f _R	[kHz]	7, 10, 15	10
電力, P	[kW]	0.26 - 0.68	0.47 - 0.52
ガス温度	[°C]	25 - 80	25 - 80
総流量(窒素バランス), F ₀	[l/min]	4, 8, 12	8
滞留時間	[s]	0.19 - 0.67	0.28 - 0.33
水素濃度	[vol%]	2	2
酸素濃度	[vol%]	1	20, 4, 2, 1, 0.5
当量比, φ	[-]	1	0.05, 0.25, 0.5, 1, 2

3. 実験結果

3.1. 水素酸化特性

Fig.2 に条件 I での処理時間に対する処理ガスの水素、酸素濃度および処理ガス温度、NO 濃度の変化を示す。処理時間の経過とともに処理ガス温度は上昇し、それに対応するように水素と酸素濃度が減少した。処理ガス温度が 45 °C のとき水素転換率は 70%、ガス温度が 80 °C のとき水素転換率は 96% であった。可燃範囲での空気中の水素発火温度は 572 °C であるが、大気圧非平衡プラズマを用いることにより、低温で水素を処理できることがわかった。

一方で、大気圧非平衡プラズマの水素の酸化処理において、混合ガス中の N₂ と O₂ を起因とする一酸化窒素(NO)が生成することがわかった。NO の生成挙動は特異であり、プラズマ点灯直後、NO 濃度は急激に上昇し、その後一定を保った後、徐々に減少する様子が見られた。Fig.2 の条件では、最大 NO 濃度は 106 ppm であった。

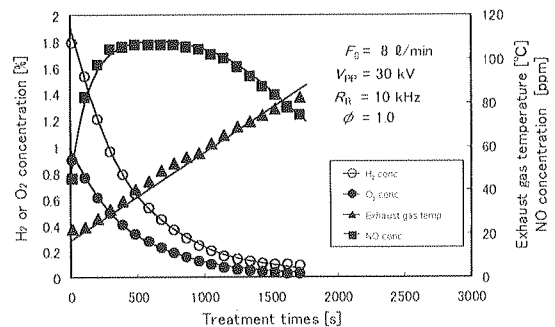


Fig.2 Fundamental characteristics of hydrogen oxidation in an atmospheric non-equilibrium plasma.

3.2. エネルギー密度の影響

ここではすべての結果を示さないが、水素転換率及びNO生成量は、ガス温度、印加電圧、繰返し数、ガス滞留時間に影響される。これらの影響を一般的に整理するために、単位ガス体積あたりに与えられたエネルギーを意味するエネルギー密度を次式で定義した。 P は投入電力[kW]、 V は反応器のギャップ体積[cm³]、 θ は温度補正した反応器内ガス滞留時間 [s]である。

$$E_p = \frac{1000 \cdot P}{V} \times \theta \quad (1)$$

Fig.3に条件Iでのエネルギー密度と水素転換率の関係を示す。Fig.4にはエネルギー密度とNO濃度の関係を、それぞれ排ガス温度をパラメータとして示す。エネルギー密度および排ガス温度の増加とともに水素転換率は上昇する傾向にあるが (Fig.3)、これはガスが受けとるエネルギーが増加することにより、プラズマ中での酸素及び水素分子の解離や電離反応が進み、ラジカル反応による酸化反応がより進行したものと考えられる。また、温度が高いほど酸化反応速度が増した結果と考えられる。Fig.3において、エネルギー密度が3.0 J/cm³、排ガス温度が60℃のときに90%の水素転換率を得た。

Fig.4では、エネルギー密度3.0-4.0 J/cm³付近で濃度が極大になるNO生成挙動がみられること、排ガス温度が低い場合にNO濃度は高くなること、エネルギー密度2.0 J/cm³付近ではどのような排ガス温度でもNO濃度は80ppmになることがわかる。現在のところ、このような傾向を説明することはできないが、他の窒素酸化物(NO₂, N₂O)も測定し、今後その支配因子を探索する予定である。

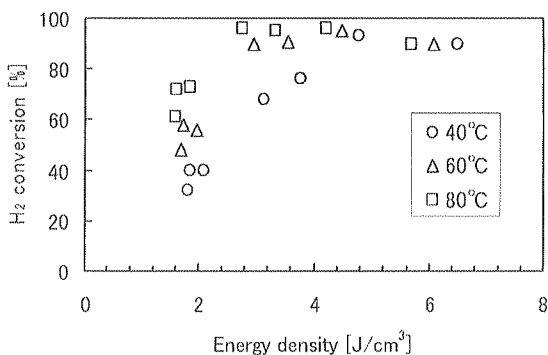


Fig.3 Relation between the energy density and hydrogen conversion at $\phi = 1$ at various exhaust gas temperature.

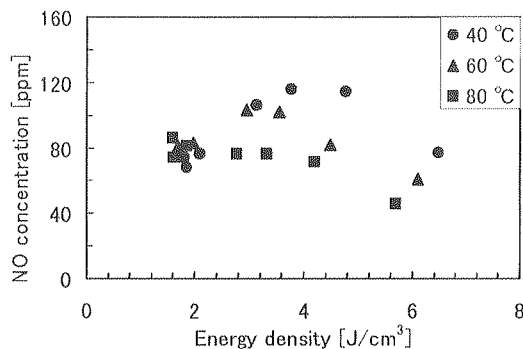


Fig.4 Relation between the energy density and NO concentration at $\phi = 1$ at various exhaust gas temperature.

3.3. 当量比の影響

前報[2]によると、水素転換率は、以上のパラメータのほか当量比にも大きく影響される。Fig.5に、条件IIでの当量比と水素転換率の関係を、Fig.6に当量比とNO生成濃度との関係を、それぞれ排ガス温度をパラメータとして示す。

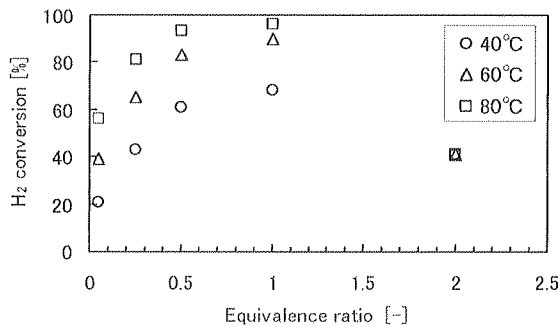


Fig.5 Effect of equivalence ratio on hydrogen conversion at various exhaust gas temperature.

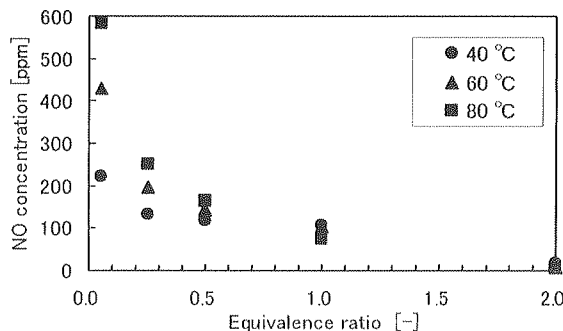


Fig.6 Effect of equivalence ratio on NO concentration at various exhaust gas temperature.

Fig.5より、当量比 $\phi=1.0$ において最大の水素転換効率が得られることがわかった。通常の燃焼反応では酸素が過剰である $\phi < 1.0$ の領域で酸素の拡散混合により燃焼は進むが、プラズマを用いた水素酸化反応においては、過剰な酸素を投入することにより水素・酸素分子が受け取るエネルギーが少なくなり、酸化に関わるラジカル反応が進まなくなったものと思われる。 $\phi=1.0$ 、排ガス温度80℃のとき最大で96%の水素転換率を得た。

Fig.6では、諸条件が一定の時、NO生成濃度は当量比に支配されることがわかる。当量比の増加に伴いNO生成濃度は抑制された。これは、酸素濃度が低いほど窒素との反応が抑制されるためである。 $\phi=2.0$ 、排ガス温度が80℃のときNO濃度は5ppmであった。

4. 結言

H₂/O₂/N₂混合ガスを用いて、大気圧非平衡プラズマによる水素酸化処理実験を行った。水素転換率は、印加電圧、周波数、ガス滞留時間、排ガス温度、当量比の増加にともない増加した。印加電圧、ガス滞留時間および周波数の影響は、エネルギー密度を用いることにより整理することができた。また、水素転換率は当量比が低い(酸素過剰)と低くなり、 $\phi=1.0$ の時に最大水素転換率96%が得られた。

一方、H₂/O₂/N₂混合ガスでの水素酸化処理では、一酸化窒素が生成する。当量比の増加にともない、NO生成濃度は減少した。すなわち、当量比を制御することによってNO生成も抑制できる。

大気圧非平衡プラズマにより水素オフガスを無触媒で安全に高効率に酸化処理できることがわかった。

参考文献 1. Mitsuishi, H., Zidousyagijutu (in Japanese) 27-7: 287-292 (2005) 2. 刑部友敬, 神原信志, 栗山諒二, 古谷野文香, 行村 建, 守富寛, 日本燃焼学会誌, 50(152), 136-144, 2008.

[謝辞] 本研究は財団法人東海産業技術振興財団による助成を受けて行われた。ここに謝意を表す。

*Tel&FAX 058-293-2581 kambara@gifu-u.ac.jp