

7-90-7 燃料電池排水素の酸化処理装置の開発

(岐阜大) ○古谷野文香, 栗山諒二, 神原信志, 隈部和弘, 守富 寛

Development of oxidation system for hydrogen off-gas from fuel cells

○Ayaka KOYANO, Ryouji KURIYAMA, Shinji KAMBARA, Kazuhiro KUMABE,
Hiroshi MORITOMI(Gifu University)

SYNOPSIS

The removal device of hydrogen in off-gas from fuel cells is desired to be safely processed. In the present research, simulated off-gas mixed with hydrogen, oxygen, and nitrogen gases was directly removed in an intermittent dielectric barrier discharge (DBD). A hydrogen oxidation rate of approximately 100% was obtained at a consume power of 1.2 kW for a gas temperature of 80°C. However, nitrogen oxide (NO) was formed as by-products when oxygen concentration in the model gas was increased. NO formation during hydrogen oxidation was investigated. It found that NO was not formed under high equivalence ratio. Their reaction mechanism was elucidated by elementary reaction simulation of H/N/O systems.

1. 緒言

自動車交通にかかわるエネルギー・環境問題の解決手段の1つとして、水素を利用する燃料電池自動車(FCV)の普及に期待が高まっている。FCV に用いられる固体高分子形燃料電池(PEFC)では、水素を過剰に供給し、それを再循環することで水素利用率と発電効率を高めているが、水素再循環系内に混入する窒素などの不純物を除去するために、それらを系外に排出する必要がある。この排ガスは水素オフガスと呼ばれ、水素濃度は 90 vol%を超えることもあり、FCV においては水素オフガスの処理が必要とされる。

我々は、これまで誘電体バリア放電(DBD)による水素を酸化処理する方法について検討してきた^{1,2)}。

本報告では、実際の水素オフガス組成である H₂/O₂/N₂ の混合気体を用いて、様々なパラメーターが水素転換率や副生成物に及ぼす影響について実験と計算解析を行い検討した。

2. 実験装置および実験方法

Fig.1 に実験装置図を示す。反応器は円筒二重管型構造の石英管である。内側には高電圧電極、外側には接地電極を配置した。内管と外管との隙間(gap 長)は 1.5 mm である。供給ガスは、H₂/O₂/N₂ の混合気体とし、N₂ をベースガスとした。熱電対を用いて反応管出口でガス温度を測定し、マイクロ GC で H₂、O₂ 濃度を測定した。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。

実験条件を Table 1 に示す。Condition I では当量比を固定して水素酸化の基本特性を調べ、Condition II では当量比を変化させ、その影響を調べた。

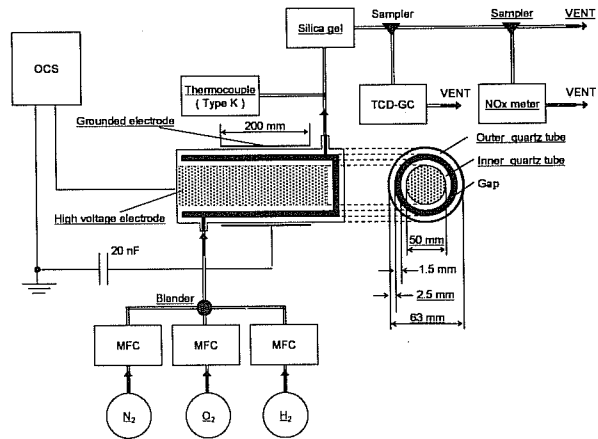


Fig.1 Experimental setup of the DBD reactor.

Table 1 Experimental conditions.

Condition		I	II
Voltage, V_{pp}	[kV]	30	30
Frequency, R_R	[kHz]	10	10
Discharged Power, P	[kW]	0.47 - 0.52	0.47 - 0.52
Gas Temperature	[°C]	25 - 80	25 - 80
Total gas flow rate(N ₂ balance)	[ℓ/min]	8	8
Residence time	[s]	0.28 - 0.33	0.28 - 0.33
H ₂ concentration	[vol%]	2	2
O ₂ concentration	[vol%]	1	20, 2.0, 1.0, 0.5
Equivalence ratio, ϕ	[-]	1	0.05, 0.5, 1.0, 2.0

3. 実験結果

3.1 水素酸化の基本特性

Fig.2 は、Condition I のときの処理時間に対する水素、酸素および一酸化窒素の濃度、ガス温度、水素転換率の変化である。処理時間 1700 s、ガス温度 80°C

で 2.0 vol% の水素は 0.09 % になり (水素転換率 $X_h = 96\%$)、DBD により低温で水素の酸化が可能であることがわかった。また、副生成物として NO が生成し、最大濃度 106 ppm となった。

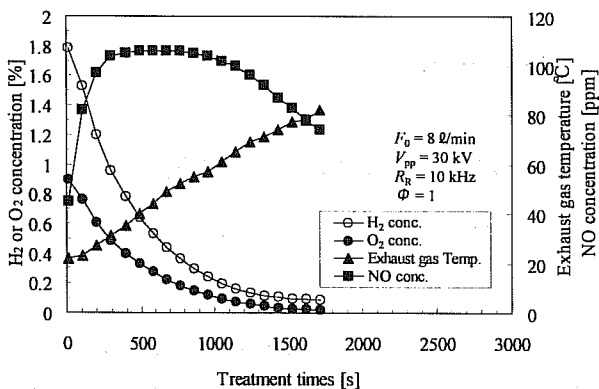


Fig.2 Fundamental characteristics of hydrogen oxidation.

3.2 当量比の影響

Fig.3 は、Condition II におけるガス温度 80°C の時の当量比に対する水素転換率及び NO、 N_2O 生成濃度の変化を示した。当量比の増加にともない水素転換率は増加し、NO、 N_2O 生成濃度は減少した。 $\phi = 2.0$ では NO 濃度は 5 ppm、 N_2O 濃度は 9 ppm となった。

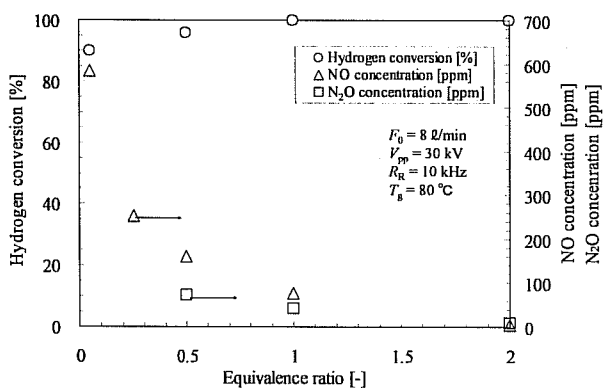


Fig.3 Effect of equivalence ratio in experiment.

4. 素反応解析

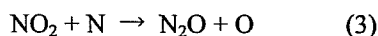
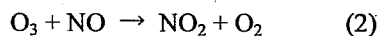
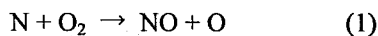
4.1 素反応式と計算方法

幸い水素酸化と NO 生成・消滅に関する速度論的研究は多く行われている。ここでは、水素酸化について Li らのメカニズム³⁾、NO 生成・消滅について Glarborg のメカニズム⁴⁾、そして DBD 内で生成する O_3 の反応式⁵⁾を組み込んで素反応解析を行った。計算には、汎用の化学反応解析ソフトウェアである CHEMKIN-PRO を使用した。H、O、N ラジカルの濃度は、Penetrante ら⁶⁾による G-Value (100eV あたりに生成するラジカルの個数)により推算した。

4.2 解析結果

Fig.4 に $F_0 = 8 \text{ l/min}$ 、 $P = 900 \text{ W}$ 、 $T_g = 500^\circ\text{C}$ における当量比に対する水素転換率及び NO、 N_2O 生成濃度

の変化を示す。NO、 N_2O の生成について実験結果 (Fig.3) 計算結果は同じ傾向を示すことがわかった。感度解析によって、主要な反応メカニズムを調べると以下の素反応が NO、 N_2O の生成に重要であることが明らかとなった。



当量比が高い場合、酸素不足雰囲気であるため、(1) 式の O_2 が少なくなり NO の生成が抑制される。また同時に O_3 の生成も減少するため、(2)、(3) 式による N_2O 生成も抑制されたと考えられる。

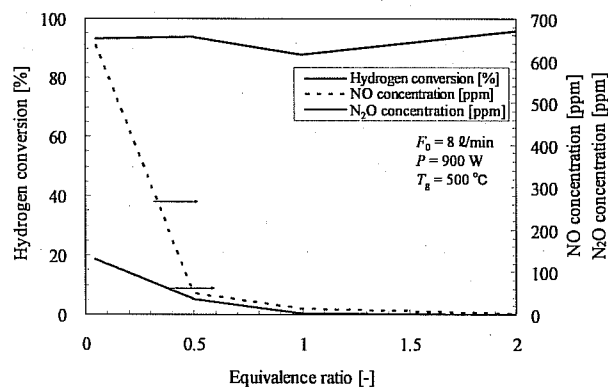


Fig.4 Effect of equivalence ratio in simulation.

5. 結言

大気圧非平衡プラズマによる水素酸化の挙動を $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 混合ガスを用いて調べた。その結果、低温での水素酸化が可能であることが分かった。また、当量比が高い条件では水素転換率が増加し NO_x 生成濃度が低下した。水素酸化メカニズム、NO 生成メカニズム、オゾン酸化メカニズムを組み合わせることにより、以上の現象を説明することができた。

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。

参考文献

- 1) 刑部, 神原, 栗山, 古谷野, 行村, 守富, *日本燃焼学会誌*, 50, 136-144 (2008).
- 2) S. Kambara, R. Kuriyama, T. Osakabe, K. Yukimura, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 6792-6799 (2008).
- 3) J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, F. Dryer, *Int. J. Chem. Kinetics*, 36, 566-575 (2004).
- 4) P. Glarborg, M. U. Alzueta, K. Dsm-Johansen, J. A. Miller: *Combust Flame* 115 (1998).
- 5) A. M. Starik and N. S. Titova, *Technical Physics*, 46, 929-940 (2001).
- 6) Penetrante, B. M., *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, Springer-Verlag, berlin GDR, 65-89(1993).