

プラズマリアクターは石英製円筒二重管構造となっており、外筒外径 45 mm、内筒外径 38 mm、長さ 490 mm である。両円筒の隙間（ギャップ長）は 1.5 mm で、ここにアルゴン希釈のアンモニアガスを流す。プラズマはこのギャップ内で接地電極の長さ（360 mm）の間で発生する。

大気圧プラズマは、図 2 に示す電圧波形をもつ澤藤電機製高電圧パルス電源を用いて、誘電体バリア放電により発生させた。この電源は波形保持時間（T0）が 10 μs 極めて短い特長をもつ。パルス周波数（1/T1）は 10 kHz 一定とした。また、印加電圧 V_{pp} は、正ピーク-負ピーク間の電圧で定義した。

本実験では、アンモニア濃度 0.5% のガスを用い、流量を 0.2-0.8 L/min の範囲で、印加電圧を 3-15 kV の範囲で変化させ、アンモニア分解率と水素収率、および生成ガス化学種の変化を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1. アンモニアの分解挙動

図 3 に印加電圧に対する NH₃ 分解率の変化を NH₃/Ar ガス流量をパラメータとして示す。NH₃ 分解率 D_{NH_3} [%] は次式で求めた。

$$D_{NH_3} = ([NH_3]_I - [NH_3]_O) / [NH_3]_I \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $[NH_3]_I$ はプラズマリアクター入口の NH₃ 初期濃度 [ppm]、 $[NH_3]_O$ はプラズマリアクター出口の NH₃ 濃度 [ppm] である。

図からわかるように、NH₃ 分解率は、印加電圧の増加とガス流量の減少にともなって増加した。NH₃ の結合エンタルピーは 450 kJ·mol⁻¹ であるが、プラズマの電子エネルギー e によりそれ以上のエンタルピーが与えられることで NH₃ が分解すると考えられる。印加電圧の増加とガス流量の減少は、単位モル、単位時間にアンモニアガスが受ける電子エネルギー [kJ·mol⁻¹·s⁻¹] を増加させるため、NH₃ 分解率が増加したと説明できる。ガス流量 0.2 L·min⁻¹、印加電圧 15 kV で NH₃ は完全に分解した。この時の投入電力は 52 W であり、1 kWh あたり製造できる水素、すなわち水素製造のエネルギー効率は、14.2 mol-H₂/kWh であった。

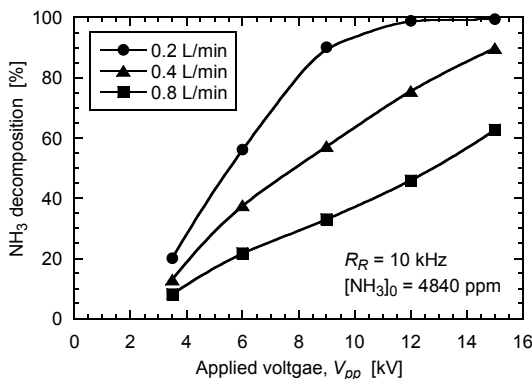


Fig.3 Variation in NH₃ decomposition with V_{pp} and ammonia flow rates.

3.2. アンモニア分解生成物の組成

図 4 に、NH₃/Ar 流量 0.2 L·min⁻¹ の時のプラズマリアクター出口ガスの化学組成 (NH₃, H₂, N₂) を印加電圧毎に示した。図 3 から予想できるように、印加電圧の増加にともない NH₃ の割合は減少し、H₂ と N₂ の割合は増加する。物質収支 (100% の点線ライン) は 100-106% であり入出のバランスはとれている。したがって、NH₃ をプラズマで分解した時の組成は、残留 NH₃, H₂, N₂ であると言える。

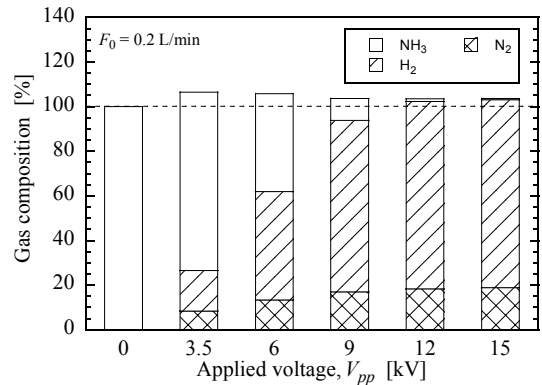
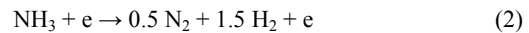


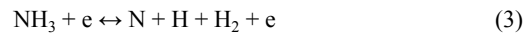
Fig.4 Gas composition at plasma reactor exit at various applied voltages.

3.3. エネルギー効率の向上

ここで、プラズマ内での反応を考えると、量論的には、



素反応としては、



があげられる。

N-H 結合エネルギーから考えると、印加電圧 5 kV 程度で量論式(2)に近似することが期待されるが、H₂ の生成による(3)式右向き反応速度の低下やアンモニアの再生成反応(6)により水素収率は低下する。したがって、水素製造のエネルギー効率を改善するには、生成した H₂ を反応系外に迅速に排出し、反応(3)の速度を低下させず、かつ反応(6)をできるだけ抑制する必要がある。

そこで、プラズマ反応器の高電圧電極に水素分離膜（パラジウムからなる金属膜）を適用し、プラズマ内で生成した H₂ が速やかに反応系外に排出されるプラズマ反応器を製作した（図 5）。このプラズマリアクターを用いたところ、印加電圧 9.0 kV、アンモニア流量 0.8 L/min で水素収率 100% が得られ、水素製造エネルギー効率 73.6 mol-H₂/kWh を達成した。

今後、水素分離膜の高性能化とリアクターの最適化（ギャップ長、ガス滞留時間、パルス周波数、圧力）を行い、エネルギー効率のさらなる向上を目指す。

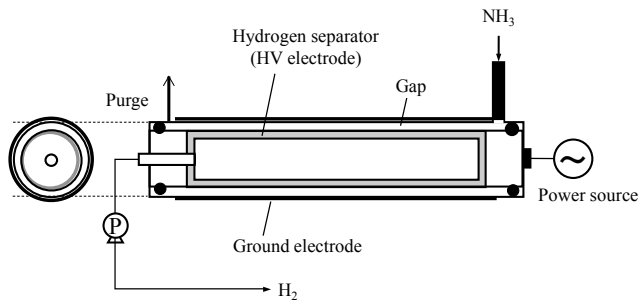


Fig.5 An improved plasma reactor having high energy efficiency for hydrogen production from ammonia gas.

5. 結言

水素社会の普及には、アンモニアなどの水素リッチな物質を水素キャリアとして輸送・貯蔵し、水素を消費する直前で水素を製造する技術の開発が極めて有効である。本研究では、常温常圧かつ無触媒でアンモニアから水素を高効率に製造するオンデマンドデバイスの開発を目的とした。

本報では、印加電圧およびアンモニア流量を変化させ、水素収率とそのエネルギー効率を調べた。アンモニアガス流量 $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 、印加電圧 15 kV で NH_3 は完全に分解し、水素収率 100% を得た。この時のエネルギー効率は、 $14.2 \text{ mol}\text{-H}_2/\text{kWh}$ であった。

エネルギー効率改善のために、パラジウム合金膜を高電圧電極とした新しいプラズマリアクターを提案した。このリアクターのエネルギー効率は $73.6 \text{ mol}\text{-H}_2/\text{kWh}$ であった。

文 献

- (1) 岡田治, 日本エネルギー学会誌, 85, 499-509 (2006).