

## アンモニアから純水素を製造するためのプラズマメンブレンリアクターの開発

## Development of plasma membrane reactor for pure hydrogen production from ammonia.

神原 信志<sup>1</sup>・早川 幸男<sup>1</sup>・松波 大樹<sup>1</sup>・静谷 公汰<sup>1</sup>・三浦 友規<sup>2</sup>KAMBARA, Shinji<sup>1</sup>, HAYAKAWA, Yukio<sup>1</sup>, MATSUNAMI, Daiki<sup>1</sup>, SHIZUTANI, Kota<sup>1</sup>, MIURA, Tomonori<sup>2</sup><sup>1</sup> 岐阜大学 環境エネルギーシステム専攻 〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1

Gifu University, Energy and Renewable Energy Systems Division, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu, 501-1193, Japan

<sup>2</sup> 澤藤電機(株) 〒501-1193 群馬県太田市新田早川町3番地

Sawafuji Electric Co., Ltd., 3, Nittahayakawa-cho, Ota, Gunma, Japan.

**Abstract:** The plasma membrane reactor (PMR) was developed to produce pure hydrogen by NH<sub>3</sub> decomposition. The PMR was consisted of a hydrogen separation membrane and dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. It was found that hydrogen separation depended on the difference pressure between supplied gas and product gas. Generally, the temperature of 450 °C for hydrogen separation by the membrane is necessary; however, the PMR can separate hydrogen at the temperature of 200 °C, which is an advantage of the PMR. Pure hydrogen production by plasma decomposition of NH<sub>3</sub> was examined for the two kinds of PMRs having different gap length and the plasma reactor without the membrane. The maximum hydrogen conversion was 24.4 % that was obtained by the PMR of 4.5 mm gap length, while that of the plasma reactor without the membrane was 13.0%.

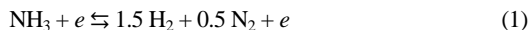
**Keywords:** Hydrogen, Plasma, Membrane reactor, Ammonia, Fuel cell

## 1. 緒言

太陽光や風力等の再生可能エネルギーは、発電量の変動が大きく送電線への接続に限界があること、また遠隔地に立地する場合は送電線の建設コストが見合わないといった本質的な課題があり、再生可能エネルギー普及拡大のボトルネックとなっている。この解決法として、再生可能エネルギーを蓄電池よりも高いエネルギー密度をもつ化学物質（アンモニア）に変換して貯蔵するケミカルストレージシステム、およびそれを輸送しエネルギー消費地で電力に変換して利用するエネルギーキャリアシステムが提案されている<sup>1,2)</sup>。

エネルギー消費地では、NH<sub>3</sub>から脱水素して燃料電池(PEFC)用の高純度水素を製造する脱水素工程が必要となる。脱水素技術には、ルテニウムなどを分解触媒として水素を生成する触媒分解法がある<sup>3)</sup>。しかし、未分解NH<sub>3</sub>がppmオーダーで残留しPEFC用の水素として使用できないという問題がある。

我々は、無触媒の大気圧プラズマによって、NH<sub>3</sub>を水素に分解できることをさきがけて示した<sup>4)</sup>。しかし、NH<sub>3</sub>の脱水素反応(式(1)右方向への反応)と同時に、生成した水素がNH<sub>3</sub>に転換する逆反応(式(1)左方向への反応)が起こり、水素転換率に限界があることも明らかとなった<sup>5)</sup>。



そこで、水素転換率を高めるために、生成水素を反応系外に迅速に取り出すことで逆反応を抑制する反応器を着想した。すなわち、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)により、NH<sub>3</sub>からPEFC用高純度水素を高効率に連続的に製造できる可能性がある。

本報では、PMRの水素分離性能およびNH<sub>3</sub>分解-水素生成特性について実験的検討を行なった。

## 2. 実験装置および条件

Fig.1に示す流通式反応器でH<sub>2</sub>を用いた水素分離性能実験およびNH<sub>3</sub>を用いた水素製造実験を行った。装置は、ガス供給系、高電圧パルス電源、プラズマメンブレンリアクター(Plasma membrane reactor: PMR)、ガスクロマトグラフで構成される。PMRは外径42 mmまたは48 mm、厚さt = 2 mm、長さ400 mmの2種の石英管内に水素分離膜モジュールを同軸に配置した構造である(Fig.1断面図参照)。水素分離膜モジュールは、円筒形の水素分離膜とその支持体およびカバー(いずれもSUS316パンチングメタル)の3層で構成されている。水素分離膜はPd-40%Cu合金であり、膜厚20 μmである。この水素分離膜モジュールは、高電圧電極を兼ねている。

石英管と高電圧電極間の隙間(ギャップ長d)は1.5 mmまたは4.5 mmである。石英管の外周には接地電極(長さ300 mm)としてSUS316パンチングメタルを巻き付けた。高電圧パル

ス電源(澤藤電機製)を用いて、誘電体バリア放電(Dielectric barrier discharge: DBD)で大気圧プラズマを発生させた。

100%H<sub>2</sub>またはAr希釈のH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>/Ar)および100%NH<sub>3</sub>を用い、ガスブレンダー付きマスフローコントローラーで流量を調整し、PMRに供給した。PMR入口ガス圧力(PG1)とPMR出口ガス圧力(PG2)を調整することで差圧を変化させ、H<sub>2</sub>分離およびH<sub>2</sub>生成量に及ぼす影響を調べた。水素分離膜モジュール出口の水素ガス流量はフローメーターにより計測した。H<sub>2</sub>濃度は、キャピラリーTCDガスクロマトグラフ(INFICON GC-3000)で測定した。実験条件をTable 1にまとめた。

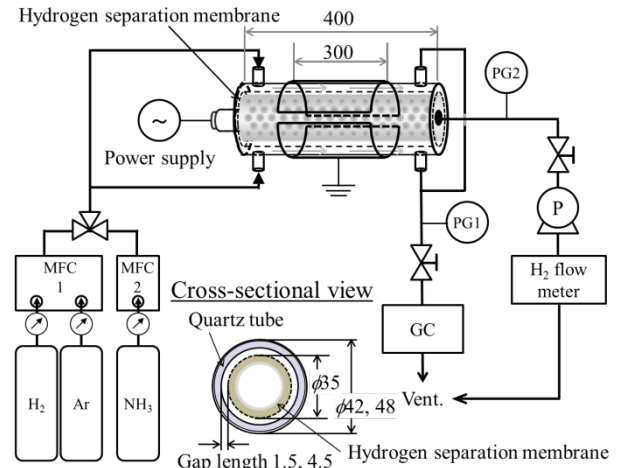


Fig. 1 A schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1 Experimental conditions

Plasma conditions		
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)]	–95–0
For H <sub>2</sub> separation experiments		
H <sub>2</sub> concentration (diluted by Ar)	[%]	10–100
Flow rate of H <sub>2</sub> , $F_0$	[L/min]	0.5–2.0
For H <sub>2</sub> production experiments		
Ammonia concentration	[%]	100
Flow rate of NH <sub>3</sub>	[L/min]	0.5–2.0

### 3. 結果および考察

#### 3.1 PMR の水素分離特性

まず純水素を用いて PMR の水素分離特性を調べた。ゲージ圧  $PG_2$  を 0 から -90 kPa の範囲で変化させ、一方、 $PG_1$  を 0 から 60 kPa に変化させて水素透過率の変化を調べた。水素透過率  $P_{H_2}$  [%] は次式で定義した。

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

ここで、 $F_{H_2}$  は水素分離膜出口での水素流量 [L/min],  $F_0$  は供給ガス流量 [L/min],  $[H_2]_0$  は供給ガス中の  $H_2$  濃度 [%] である。

Fig. 2 に  $PG_2$  に対する水素透過率の変化を  $PG_1$  をパラメータとして示した。 $PG_1 = 0$  kPa に場合に注目すると  $PG_2$  を減圧するほど水素透過率は増加した。水素分離膜の水素透過性能は水素分離膜入出水素分圧差に依存し、Richardson の式 (Eq. 2) で示される。

$$J = \phi / d \times (PH^{0.5} - PL^{0.5}) \quad (2)$$

ここで  $J$  は水素透過流束 [mol- $H_2$ /s],  $\phi$  は水素透過係数 [mol- $H_2$ /m s Pa<sup>0.5</sup>],  $d$  は水素分離膜厚 [m] である。 $PH$  および  $PL$  は高圧側および低圧側の水素分圧 [Pa] である。

(2)式より上述の結果を説明することができる。すなわち、 $PG_2$  の減圧により ( $PG_1^{0.5} - PG_2^{0.5}$ ) が増加し、水素透過率が比例的に増加したと考えられる。

一方、水素透過率に及ぼす  $PG_1$  の影響は、一定の  $PG_2$  では  $PG_1$  が増加するほど ( $PG_1^{0.5} - PG_2^{0.5}$ ) が増加するため水素透過率は増加すると考えられるが、Fig. 2 に示すように  $PG_1$  を 0 kPa から 20 kPa に増加させると水素透過率は減少した。また、20 kPa から 60 kPa の範囲では水素透過率に大きな変化はなかった。これは、プラズマ内で生成する H ラジカル濃度が関係したものと考えた。加圧プラズマは大気圧プラズマと比較して、生成する電子  $e$  の密度が低下するため、次式で生成する H ラジカル濃度も低下するものと考えられる。

したがって、加圧条件では ( $PG_1^{0.5} - PG_2^{0.5}$ ) の増加と H ラジカル濃度減少の影響により、見かけ上水素透過率に変化がなかったものと考えられる。

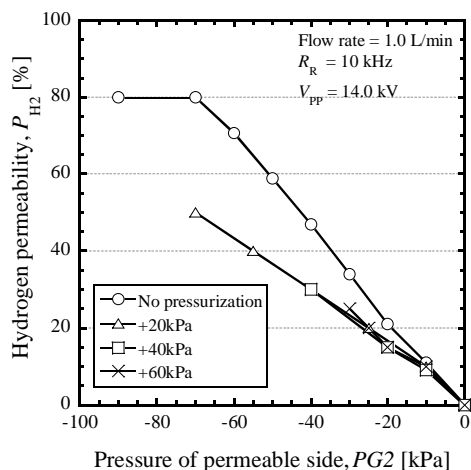


Fig. 2 Hydrogen separation characteristics of the plasma membrane reactor (Supplied gas: 100%  $H_2$ ).

ところで、パラジウム合金製の水素分離膜は、水素の分離に 350°C—450°C の温度が必要である。本実験での水素分離膜モジュールは高電圧電極を兼ねているため、ジュール熱によりモジュール全体の温度はほぼ均一に上昇し 200°C 程度であったが、これは従来の水素分離温度より極めて低い温度である。すなわち PMR は、パラジウム合金製水素分離膜の温度の制約を低減できることも明らかとなった。

#### 3.2 PMR の水素生成特性

Fig. 3 に  $d = 1.5, 4.5$  mm の PMR および  $d = 1.5$  mm の水素分離膜なしのプラズマリアクター (PR) について、消費電力に対する水素転換率の変化を示した。水素転換率  $C_{H_2}$  [%] は次式で定義した。

$$C_{H_2} = (F_0 \times [H_2]_{out} / 100 + F_{PH_2}) / (F_0 \times 1.5) \times 100 \quad (3)$$

ここで  $F_0$  は供給ガス流量 [L/min],  $[H_2]_{out}$  は反応器出口での水素濃度 [%],  $F_{PH_2}$  は計測された透過  $H_2$  流量 [L/min] である。

3 つの反応器ともに、消費電力の増加、すなわちプラズマの印加電圧の増加にともない水素転換率 ( $NH_3$  分解率) は増加した。水素分離膜のない PR は、400 W で水素転換率 13.0% であったが、PMR ( $d = 4.5$ ) では 24.4% に増加した。これは PR では (1) 式で逆反応が起こっていること、PMR では生成した  $H_2$  を水素分離膜で反応系外に取り出すことによって (1) 式の逆反応を抑制していることを示している。

PMR  $d = 1.5$  と 4.5 を比較すると、4.5 mm の方が水素転換率は高かった。100%  $NH_3$  の流量は 0.5 L/min で固定であるため、 $d = 4.5$  の反応器の方が 100%  $NH_3$  ガスのプラズマ内滞留時間が長く、それが  $NH_3$  の分解率の向上につながり、水素転換率が増加したと考えられる。

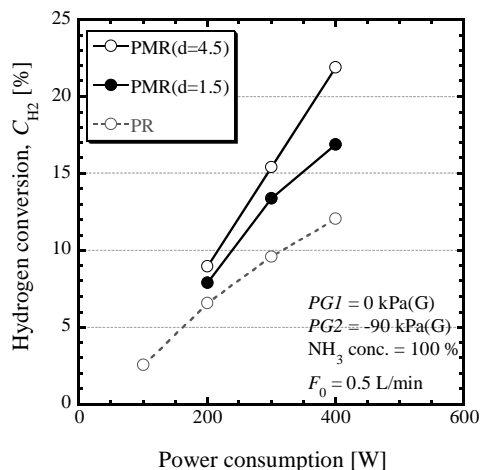


Fig. 3 Comparison of  $H_2$  conversion between the PMR and the PR.

### 4. 結言

水素キャリアの 1 つであるアンモニアから高純度水素を得るために、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を開発した。PMR の水素分離性能は差圧とともに上昇した。また水素分離の温度は 200°C 程度で従来の温度制約を受けない特長をもつことがわかった。

アンモニアのプラズマ分解による水素転換率は、ギャップ長 4.5 mm の PMR が最も高く、24.4% であった。

### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 挑戦的萌芽研究 16K14545 の助成を受けたものである。また、水素分離膜モジュールは日本精線株式会社堤氏の協力を受けた。

### 参考文献

1. 産業競争力懇談会, 太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換と利用 (2013).
2. 小島由継, 日本エネルギー学会誌, 93(5), pp.348-385 (2014).
3. 江口浩一, 触媒, 57(1), pp.2-7 (2015).
4. 神原信志ら, 日本機械学会論文集 B 編, 78(789), pp.1038-1042 (2012).
5. T. Kawaoka et al., Proc. 68th Gaseous Electronics Conference, SF1.00002, 2 pages (2015).