

プラズマメンブレンリアクターによる水素生成特性

Hydrogen production characteristics by plasma membrane reactor

○正 早川 幸男^{*1}, 学 静谷 公汰^{*1}

正 神原 信志^{*1}, 三浦 友規^{*2}

Yukio HAYAKAWA^{*1}, Kouta SHIZUYA^{*2},
Shinji KAMBARA^{*1} and Tomonori MIURA^{*2}

^{*1} 岐阜大学 Gifu University

^{*2} 澤藤電機株式会社 SAWAFUJI ELECTRIC CO.,LTD.

The plasma membrane reactor (PMR) has been developed to produce hydrogen from ammonia, which are used in the hydrogen carrier energy systems. In commercial use, more hydrogen production efficiency is desired. An innovative plasma membrane reactor (flat plate type PMR) with the flow channel has been developed to solve the drawbacks of the cylindrical plasma membrane reactor. In this paper, NH₃ decomposition characteristics of the flat plate type PMR were investigated as first experiment. Though the residence time of ammonia gas is very short in the flat plate type PMR, the plasma firing state is stable than that of the cylindrical PMR, and the power consumption is also very low. The maximum NH₃ decomposition rate was attained 26.1 % at NH₃ gas flow rate of 0.3 L/min, NH₃ concentration of 0.498 %, and applied voltage of 15 kV. The energy efficiency of hydrogen production was improved.

Key Words : Ammonia, Hydrogen, Atmospheric plasma, Hydrogen separation membrane, Dielectric barrier discharge

1. 緒 言

高いエネルギー密度を持ち、水素含有率が高い化学物質（例えばアンモニア）をケミカルストレージとして利用して水素を貯蔵・輸送し、エネルギー消費地で脱水素して燃料電池で発電する水素キャリアエネルギーシステムが提案されている⁽¹⁾⁽²⁾。数ある水素キャリアの中でもアンモニアは、輸送・貯蔵・水素への改質が容易で、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、水素キャリアの中で最もエネルギー密度（kWh/kg vs. kWh/m³）が高いという利点を有しており注目を集めている。しかしながら、このシステムでは、エネルギー消費地でアンモニアから脱水素して燃料電池（PEFC）用の高純度水素を製造する工程が必要となる。

既存の脱水素技術には、ルテニウムなどを分解触媒として 400 °C 以上の温度下で水素を生成する触媒熱分解法があり、国内外で積極的に研究が行われている⁽³⁾。しかし、未反応アンモニアが ppm オーダーで残留し PEFC 用の水素として適さないという本質的な課題がある。

我々は、アンモニアから脱水素する技術として大気圧プラズマと水素分離膜を組み合わせた円筒型プラズマメンブレンリアクター（以下、PMR という）を開発してきた。円筒型 PMR はアンモニアをプラズマで分解して水素を生成する工程と、生成した水素を分離する工程を 1 つの反応器で行える新規の反応器であり、高純度水素を連続的に得ることに成功した。しかしながら、濃度 100% のアンモニアガスはプラズマ化しにくいガス種のため、アンモニア供給流量を増すとプラズマの点灯領域が狭くなり、水素生成流量が減少するという課題があることがわかった⁽⁴⁾。その課題を解決するために“流路付平板型 PMR”の開発を行った。流路付平板型 PMR は円筒型 PMR と比べて、ガス流れを一様に出来て、誘電体間ギャップ長を短くすることも構造上容易であるので、アンモニア流量を増加させてもプラズマを安定的に形成させることができると考えた⁽⁵⁾。

本報では、流路付平板型 PMR で低濃度 NH₃ 分解—水素製造実験を初めて行なった結果を述べる。

2. 実験装置および実験方法

図 1 に示した実験装置で流路付平板型 PMR による低濃度アンモニア分解実験を行った。実験装置は、ガス供給系、高電圧パルス電源、流路付平板型 PMR、ガス分析計で構成される。また、実験条件は表 1 にまとめた。試料ガスにはアルゴン希釈のアンモニアガスを用いて、ガス供給系においてニードルバルブとマスフローメーター (ALICAT MS-10SLPM) でガス流量を調整し、流路付平板型 PMR に供給した。流路付平板型 PMR は Fig. 2 に示したように、2 枚の支持板 (ポリカーボネート製)、接地電極、2 枚の流路付誘電体層、水素分離膜層、ガスケットから構成されている。接地電極には SUS メッシュ (53 mm×53 mm) を用いた。流路付誘電体層には幅 1mm、深さ 1mm のアンモニアガス流路を持たせているので、ガスが偏流することなく流れるため、均一なプラズマ流が形成される。水素分離膜 (田中貴金属㈱製) は膜厚 20 μm の Pd-40%Cu 合金膜である。また、水素分離膜は、プラズマ反応器の高電圧電極も兼ねている。高電圧パルス電源 (澤藤電機(株)製) を用いて、誘電体バリア放電 (Dielectric barrier discharge: DBD) により誘電体層にあるアンモニアガス流路内で大気圧プラズマを発生させた。アンモニアガス流路内で大気圧プラズマにより分解されたガスは後端にあるガス分析計 (SICK GMS800) で連続的にガス中の NH_3 濃度を測定した。この実験では生成した H_2 の分離作業は行っていない。

供給ガス流量と平板型 PMR への印加電圧を変化させて、 NH_3 分解率に及ぼす種々のパラメータの影響を調べ、円筒型 PMR で得られた結果と比較した。

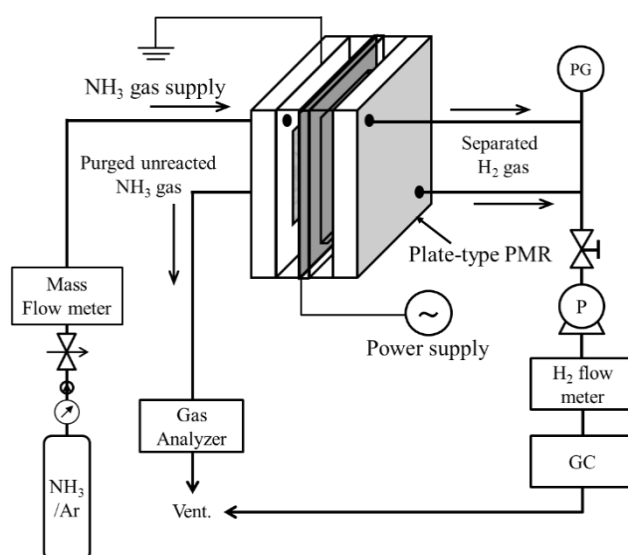


Fig. 1 Experimental setup for NH_3 decomposition by plate-type PMR.

Table 1 Experimental condition for NH_3 decomposition by plate-type PMR.

Plasma conditions	Unit	Value
Repetition rate, R_R	[kHz]	10
Applied voltage, V_{pp}	[kV]	0—15
Power consumption	[W]	58—75
Gas conditions	Unit	Value
NH_3 concentration (diluted by Ar)	[%]	0.498
Flow rate of NH_3/Ar , F_0	[L/min]	0.3—1.0

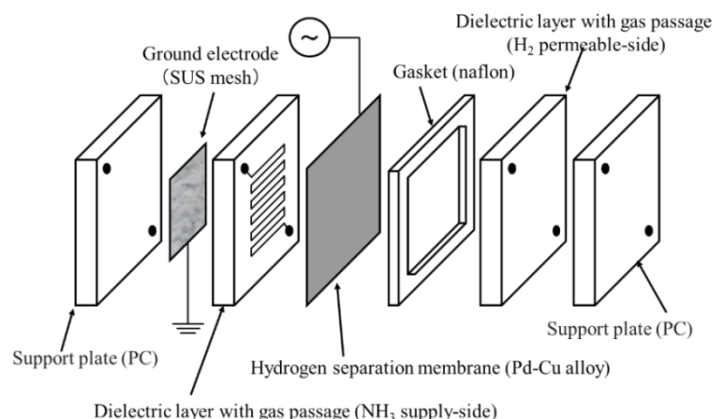


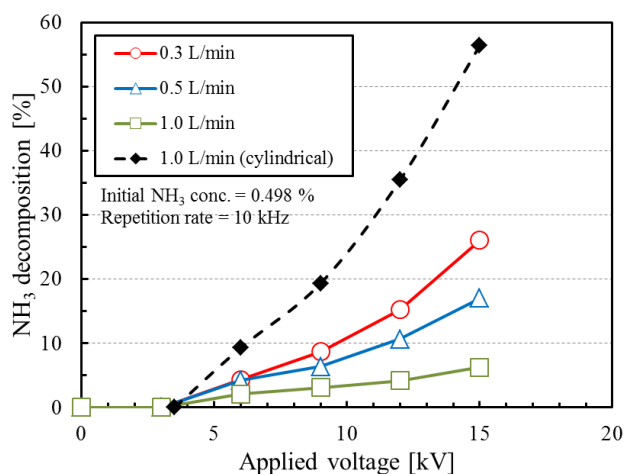
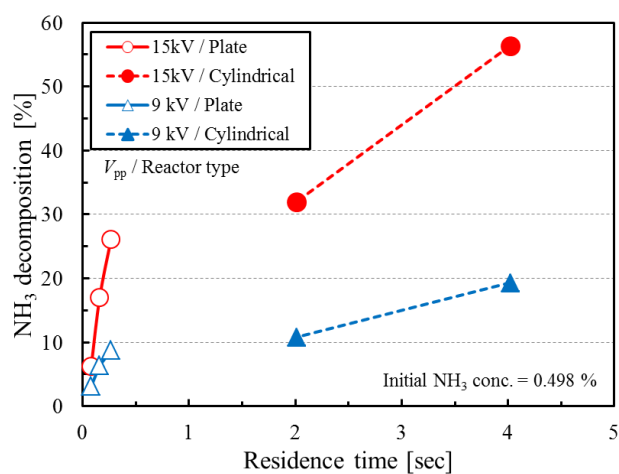
Fig. 2 The overview of flat plate type PMR with gas flow channel.

3. 実験結果および考察

3・1 平板型 PMR による低濃度 NH₃ 分解実験

平板型 PMR による低濃度 NH₃ 分解実験の結果を図 3 に示す. 印加電圧をパラメータとして NH₃ 分解率の変化を供給ガス流量ごとにプロットした. 比較として, 水素分離膜を組み込んでいない円筒型プラズマリアクター (以下, 円筒型 PR という) による低濃度 NH₃ 分解実験結果もプロットした. 印加電圧の上昇およびアンモニア流量の減少 (滞留時間の増加) に伴い, NH₃ 分解率は増加した. この傾向は円筒型 PMR による NH₃ の分解実験と同様の傾向である. 供給ガス流量 0.3 L/min, 印加電圧 15 kV の条件において, NH₃ 分解率は最大で 26.1 % に達した. 円筒型 PR の結果と単純に比較すると平板型 PMR での NH₃ 分解率は非常に低い結果となったが, これは平板型 PMR におけるガス滞留時間が PR に比較して非常に短いためである.

そこで, 平板型と円筒型の性能を比較するために, 図 4 にガス滞留時間に対する NH₃ 分解率の変化を印加電圧をパラメータとしてプロットした. 平板型 PMR と円筒型 PR では, ガス滞留時間のオーダーが大きく異なり, それぞれ 2.01~4.02 sec, 0.08~0.26 sec の範囲である. 平板型 PMR では, 印加電圧 15 kV, 滞留時間 0.26 sec の非常に短い滞留時間で NH₃ 分解率 26.1% が得られた. これに対し, 円筒型 PR では滞留時間 2.01 sec (15 kV) で NH₃ 分解率 31% であったことから, 平板型 PMR での NH₃ 分解効率は明らかに高く, 円筒型 PR に比較して優位性が認められた. また, 平板型 PMR の消費電力は円筒型 PR に比較して極めて低く, エネルギー効率の面でも優位性がある.

Fig. 3 NH₃ decomposition characteristics of plate type PMRFig. 4 Relation between gas residence time and NH₃ decomposition in flat plate type and cylindrical type.

この理由として考えられることは、大気圧プラズマの安定性である。平板型 PMR では、流路を設けているためアンモニアガスが偏流することなく流れ、かつプラズマは安定的に生成するのに対し、円筒型 PR では、ギャップ内を重力の影響によりアンモニアが偏流するため、プラズマ形成は一様とならないことが観察されている。これより、平板型 PMR では、投入電力が効率良くプラズマ生成に使われ、その電子エネルギーによりアンモニアが効率良く分解されたと考えられる。

4. 結 言

アンモニアから効率良く水素を得るために、平行平板型のプラズマメンブレンリアクター (PMR) を新たに開発した。平板にはアンモニアの流路が設けられており、平板と平板の間に高電圧電極を兼ねる水素分離膜を挟み込む構造である。本報で平板型 PMR のアンモニア分解特性を初めて報告する。

平板型 PMR による低濃度 NH₃ 分解実験では供給ガス流量 0.3 L/min, 印加電圧 15 kV にて最大 NH₃ 分解率 26.1 % を得た。平板型 PMR の NH₃ 分解効率は、滞留時間で比較すると円筒型 PR よりも明らかに高く、また、消費電力も平板型 PMR は低かった。これは平板型 PMR のプラズマ安定性が優れることに起因すると考察した。

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, “エネルギーキャリアとしてのアンモニアの現状と将来展望”, 日本エネルギー学会誌, Vol. 93, No. 5 (2014), pp.348-385.
- (3) 江口浩一, “水素キャリアにかかわる触媒技術の新展開 エネルギー媒体としての水素キャリアの現状”, 触媒, Vol. 57, No. 1(2015), pp.2-7.
- (4) S. Kambara, Y. Hayakawa, Y. Inoue, T. Miura, “Hydrogen Production from Ammonia Using a Plasma Membrane Reactor”, J. Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Vol. 4, No. 2 (2016), pp.193-202.
- (5) 行村 建, “放電プラズマ工学”, オーム社 (2008), pp.32-33.