

アンモニアのプラズマ分解による水素生成特性

Hydrogen production characteristics by plasma decomposition of ammonia

○学 静谷 公汰^{*1}, 正 早川 幸男^{*1}
 正 神原 信志^{*1}, 三浦 友規^{*2}
 Kota SHIZUYA^{*1}, Yukio HAYAKAWA^{*1},
 Shinji KAMBARA^{*1} and Tomonori MIURA^{*2}
^{*1} 岐阜大学 Gifu University
^{*2} 澤藤電機 Sawafuji Electric Corporation

The spread of hydrogen energy system has been desired to solve CO₂ issues, however, there are problems that huge energy loss has got to face in storage and transport hydrogen. Hydrogen carrier such as ammonia is available for reducing the energy loss. In the hydrogen carrier system use ammonia, a hydrogen production device from ammonia is necessary. This research is focusing on ammonia decomposition using atmospheric pressure plasma. A plasma membrane reactor (PMR) has been developed for hydrogen production from ammonia. In this study, effect of gas residence time on hydrogen yield was investigated to design the efficient plasma membrane reactor. The hydrogen yield increased with an increase in the power consumption and gas residence time. hydrogen yield achieved 99.1 % at the power consumption of 400 W and the plasma firing time of 1800 sec. The same experiments were performed by a plasma reactor without the hydrogen separation membrane (PR), and the hydrogen yields were compared with the results of the PMR. The hydrogen yields of the PMR were higher than that of the PR; therefore, it found that hydrogen separation membrane play a role of acceleration of ammonia decomposition.

Key Words : Hydrogen, Ammonia, Atmospheric plasma, Hydrogen separation membrane

1. 結 言

水素エネルギー社会の構築においては、水素の製造、貯蔵輸送におけるエネルギーロスが課題である。これを解決するために、アンモニアのような水素キャリアで貯蔵・輸送し、水素を利用する時にアンモニアから水素を製造するシステムが提案されている¹⁾。中でもアンモニアは、分子中に水素を 17.8 wt% 含み、カーボンフリーであるという利点があり、水素キャリアとして注目されている²⁾。そのため、アンモニアから迅速かつ高効率に水素を製造する新規デバイスの開発が求められている。

当研究室では、大気圧プラズマを用いてプラズマ中の電子エネルギーによってアンモニアを分解し、水素製造を試みている。この場合、分解反応に加熱操作を必要とせず、迅速かつ低温でアンモニアを分解し、水素製造が可能となる。しかしながら、大気圧プラズマを用いたアンモニア分解には、水素収率が低いこと、得られる水素の純度が低いという欠点も存在する。そこで当研究室では、水素分離膜を組み込んだパルスプラズマ反応器(PMR)を開発した。本研究では、PMRを用いて効率的に水素を製造する方法の開発を目的としている。本報では、本研究におけるPMRの水素生成特性について述べる。

2. 実験装置および実験方法

実験装置は、NH₃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 (PMR)、ガス分析計で構成されている (Fig. 1)。PMRの構造は外径 42 mm (厚さ t = 2 mm)、長さ 400 mm の石英管内に水素分離膜を組み合わせた高電圧電極が挿入されている構造となっている。また、今回は水素生成特性を調べるために、水素分離膜を組み合わ

せていない高電圧電極を挿入したプラズマリアクター (PR) でも実験を行った。接地電極 (SUS316 パンチングメタル) はPR およびPMR の外筒周囲に巻き付けた。接地電極の長さは300 mm であり、プラズマは接地電極と高電圧電極の間で発生する。石英管と電極間のギャップ長は1.5 mm である。また、石英管の外径を変更することで、ギャップ長0.5 mm, 4.5 mm でも実験を行った。ギャップ間には2方向から試料ガスを供給できる構造となっている。

試料ガスにはNH₃ ガスを用いた。NH₃ は、マスフローコントローラー (HORIBA SEC-E450) で流量を調節し、PMR 内のギャップ部および、閉鎖系管内に充填させた。そしてポンプを起動させ、バルブを操作することで、閉鎖系内のガスを循環させ、一定時間プラズマを発生させることでH₂の透過およびNH₃の分解実験を行った。PMR では、澤藤電機製パルス電源を用いて、誘電体バリア放電 (DBD) により大気圧プラズマを発生させた。また、H₂透過側ガス圧力 (P_{out}) を調節することで生成したH₂ガスの分離を行った。また、分析計はH₂測定用としてキャピラリーTCD ガスクロマトグラフィー (INFICON 3000 Micro, GC) を用いており、分解後のH₂濃度を測定した。実験時の反応器内条件およびNH₃を用いた水素製造実験の条件表をTable 1 に、水素分離膜(日本精線(株)製)の仕様をTable 2 に示す。

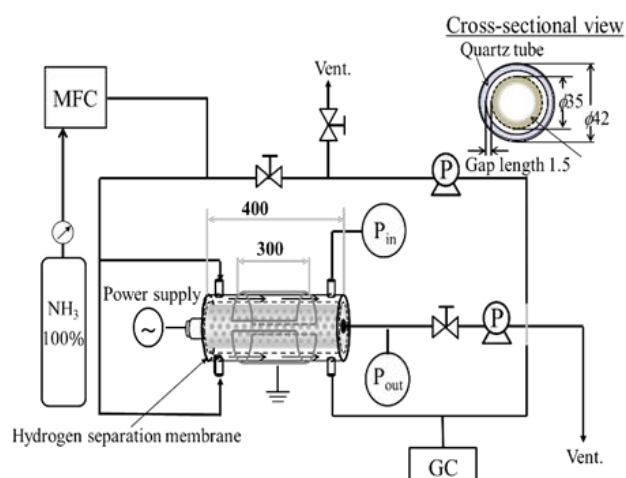


Fig. 1 Experimental setup for hydrogen production.

Table 1 Experimental conditions.

	unit	
Plasma conditions		
Repetition rate, R_R	[kHz]	10
Power consumption	[W]	100–400
Plasma firing time	[sec.]	20–1800
Pressure of supplied side, P_{in}	[kPa(G)]	0
Pressure of permeable side, P_{out}	[kPa(G)]	–80
H₂ production experiments		
Ammonia conc.	[%]	100
Flow rate	[L/min]	6.0
Gap length	[mm]	0.5, 1.5, 4.5

Table 2 Characteristics of H₂ permeable membrane.

	unit	
Composition ratio	[-]	Pd-40 wt% Cu
Thickness	[μ m]	20
Limit pressure difference	[kPa]	100

3. 実験結果および考察

3・1 PR による NH₃ 循環分解実験

Fig. 2 は PR の NH₃ 循環分解実験におけるプラズマ点灯時間に対する水素収率の変化を、消費電力をパラメータとして示した図である。ここでの水素収率 Y_{H_2} [%] は次式 (Eq. 1) より算出した。

$$Y_{H_2} [\%] = [H_2]_{out} / [H_2]_{sto} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

ここで、 $[H_2]_{out}$ は出口水素濃度 [%]、 $[H_2]_{sto}$ は理論水素濃度 [%] を示す。今回、NH₃ 濃度は 100% であるため、理論水素濃度 $[H_2]_{sto}$ は 75 とした。

Fig. 2 は PR の NH₃ 循環分解実験におけるプラズマ点灯時間に対する水素収率の変化を、消費電力をパラメータとして示した図である。

Fig. 2 より、消費電力の増加およびプラズマ点灯時間の増加にともなって水素収率が増加することが確認できた。特に、消費電力 400 W、プラズマ点灯時間 1800 sec. で水素収率 99.1% (水素濃度 74.3%) を達成した。

しかしながら、いずれの消費電力においてもプラズマ点灯時間が 600 sec. を超えたあたりからグラフの傾きが緩くなっていることがわかる。このことより、プラズマ点灯時間が増加し NH₃ 分解が進み、プラズマ反応器内の NH₃ 濃度が減少するにしたがって、NH₃ 分解効率が低下していると考えられる。

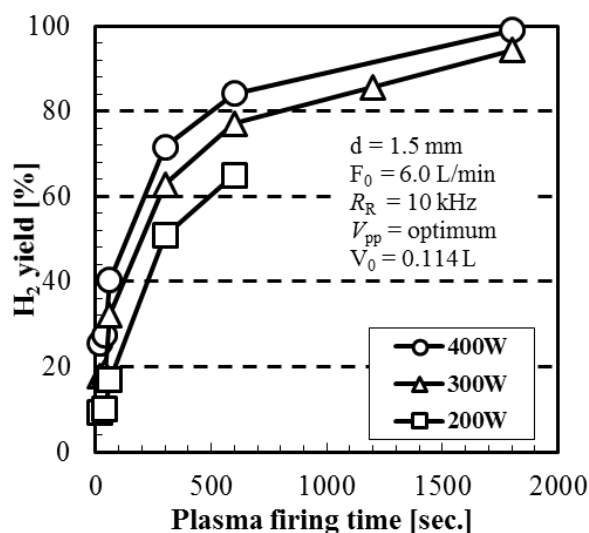


Fig. 2 The effect of plasma firing time.

3・1 PMR による NH₃ 循環分解実験

次に、PMR で NH₃ 循環分解実験を行った。Fig. 3 は NH₃ 循環分解実験におけるプラズマ点灯時間に対する水素収率の変化を、消費電力をパラメータとして示し、PMR および PR とを比較した図である。

Fig. 3 より、200 W、300 W といずれの消費電力においても、PR よりもわずかではあるが PMR の方が水素収率は高くなるという結果が得られた。この実験結果から、水素分離膜によって水素を分離し、平衡式を水素生成反応側に移動することによって水素生成反応が促進されたと考えられる。また、既往の研究により、PMR によって分離された水素はガスクロマトグラフィーによる測定から 100% に近い濃度であると報告されている³⁾。

また、反応時間が長くなるにつれて水素分離による影響が小さくなっていることが分かる。この結果より反応器内の水素濃度が高くなるにつれて、水素分離による水素生成反応は促進されにくくなると考えられる。

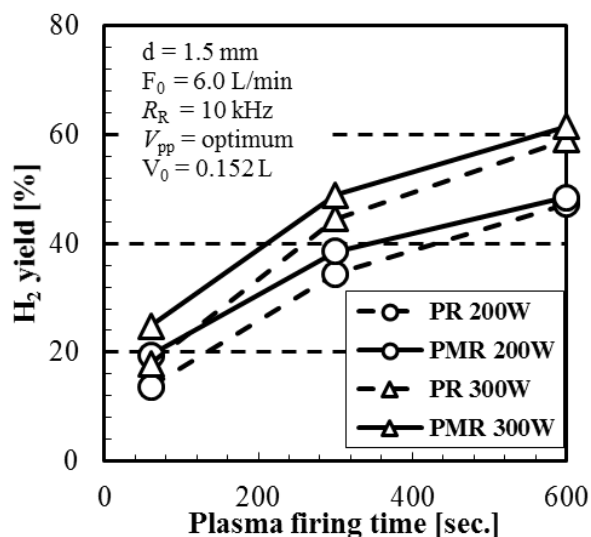


Fig. 3 The effect of hydrogen separation on hydrogen yield.

4. 結 言

本研究では、大気圧プラズマ反応器を用いてアンモニアから水素を高い収率でかつ、水素分離膜を組み合わせ高純度の水素を製造することを目的とし、プラズマ膜反応器 (PMR) 水素生成特性について調査を行った。水素収率を向上させるためにプラズマ点灯時間を増加させる NH_3 循環分解実験を行った結果、プラズマ点灯時間の増加に伴い水素収率が増加することが判明した。また、消費電力 400 W、プラズマ点灯時間 1800 sec. で水素収率 99.1 % という結果が得られた。次に水素分離を行いながら NH_3 循環分解実験を行った結果、水素を分離することで水素生成反応が促進され、水素収率がわずかではあるが向上した。

文 献

- 1) 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)エネルギーキャリア(新しいエネルギー社会の実現に向けて)研究開発計画(2016)
- 2) Kojima Y, *Jpn. Inst. of Energy*, 95, 364-370 (2016); 小島由継
- 3) The hydrogen production by plasma membrane reactor (2016); 鈴木貴大