

4-2-4 プラズマメンブレンリアクター (PMR) の水素製造量

増量法の検討

(岐阜大学院・自然科学技術研究科) ○若園慎太郎, 早川幸男, 神原信志, 三浦友規

Increase in hydrogen production rate by plasma membrane reactor (PMR)

○Shintaro WAKAZONO, Yukio HAYAKAWA, Shinji KAMBARA (Graduate School of Engineering, Gifu University), Tomonori MIURA (Sawafuji Electric Co., Ltd.)

SUMMARY

An efficient device for hydrogen production from ammonia has been developed, which is an original pulsed plasma reactor with a hydrogen separation membrane. For commercial uses, an increase in hydrogen production rate of the plasma membrane is desired; therefore, a packed bed plasma reactor was developed in this study. Effects of dielectric particles on the hydrogen permeation rate were investigated for six different types of zeolite. The hydrogen permeation flow rate was significantly increased by the packed zeolite, because the stability of the plasma was strongly improved by the packed zeolite. It found that SA-600 zeolite had the best activity for an increase in hydrogen permeation rate.

[1] 緒言

低炭素社会の構築には持続可能な水素エネルギーシステムが必要とされるが、水素の運搬・貯蔵に課題がある。液化アンモニアは、輸送・貯蔵法が確立していること、分子内に炭素を含まないため水素製造時に二酸化炭素を排出しないこと、重量基準のエネルギー密度 (kWh/kg) と体積基準のエネルギー密度 (kWh/m³) がともに化石燃料並みに高いことから、水素キャリアとして有望な物質のひとつである¹⁾。

アンモニアから純水素を製造する新規デバイスとして、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)を開発してきた²⁾。PMRを燃料電池に接続したシステムを自立型とするためには、PMRの水素製造能力500 L/hが必要である。本報告では、PMRの水素製造量増量法として誘電体粒子(ゼオライト)をプラズマ発生部に充填する方法を試みた。種々のゼオライトが水素透過に及ぼす影響を調べた。

[2] 実験

実験装置は、試料ガス供給系、高電圧パルス電源、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込んだ高電圧電極が挿

入されている円筒二重管構造となっている。石英管と電極間の隙間(ギャップ長)は4 mmである。接地電極(SUS316パンチングメタル)は石英管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(ギャップ部)で発生する。

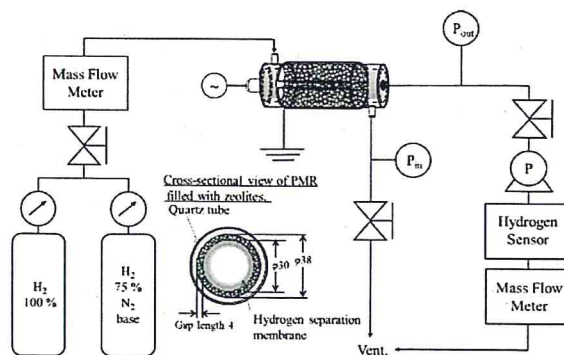


Fig. 1 Experimental setup of hydrogen production by the plasma membrane reactor (PMR).

PMRギャップ部にゼオライトを充填した。Table 2に、充填した6種類のゼオライト(東ソー株式会社製)について、細孔径、粒径、およびシリカ/アルミナ比を示す。

Table 2 Characteristics of zeolite used.

Type	Series	Crystal form	Pore size [Å]	Diameter [mm]	Si/Al ratio [mol/mol]
SA-600A	F-9	Type X	9	1.5	2~2.5
940HOD1A	HSZ-900	Beta	6.5	1.5	40
840HOD1A	HSZ-800	ZSM-5	5.8	1.5	40
640HOD1A	HSZ-600	Mordenite	7	1.5	18
500KODAC	HSZ-500	Type L	8	1.2	6.1
330HUD1A	HSZ-300	Type Y	9	1.5	6

実験用モデルガスとして、水素ガス、およびアンモニア分解後のガスを模擬した窒素希釈の75%水素ガスを用いた。ガス供給系は、ニードルバルブとマスフローメーター (ALICAT MS-10SLPM) で流量を調整した。PMRは澤藤電機株式会社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。供給側圧力 (P_{in}) と水素透過側圧力 (P_{out}) をニードルバルブおよび真空ポンプ (KNF N840) を用いて調整した。

[3] 結果と考察

Fig. 3は水素ガスをPMRに供給し、プラズマを点灯した時の供給ガス流量に対する水素透過流量の変化を、ゼオライト種類をパラメータにして示した図である。比較のため、何も充填していない状態 (Blank) のデータも示してある。対角線は水素分離膜の分離効率100%を示している。

Blankでは、供給水素流量を増加させても水素透過流量は微量しか増えない。供給水素流量が増すとPMRギャップ内での水素流速が増してプラズマ点灯位置が後流側に移動し、プラズマ点灯長さが短くなるのが目視観察できた。プラズマは水素分離膜の分離効率向上に大きな役割を果たすため²⁾、プラズマ点灯長さの変化が、水素分離膜の分離効率低下の原因であると考えた。

ギャップ部に誘電体粒子を充填すると内部電場が強くなり、ストリーマの伝播速度が大きくなるためプラズマ状態が安定化する³⁾。そこでPMRギャップ部にゼオライトを充填したところ、プラズマの点灯範囲が明らかに増加することが確認できた。詳細に観察すると、ゼオライトの粒子-粒子間の空間および粒子表面で微細なプラズマが発生し、安定的なプラズマ状態となっていた。

Fig.3から明らかなように、ゼオライトを充填した場合、水素透過流量は大幅に増加した。また、ゼオライトの種類によってその水素透過流量は異なることがわかった。SA-600Aが最も高い水素透過流量を示し、330HUD1Aは6種のゼオライトのなかで最も低かった。

ゼオライト種類が水素分離効率に影響及ぼす要因を明らかにするため、SA-600Aと330HUD1Aの粒子表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、2つのゼオライトの表面状態は明らかに異なっており、SA-600Aの方が凹凸が多かった。ストリーマは固体表面に沿って伝播する傾向があることから⁴⁾、330HUD1AよりもSA-600Aの表面上でより多くの水素分子、電子およびラジカルが生成し、水素透過流量が増加したと推定した。

[4] 結言

PMRの水素製造量増量法として誘電体粒子 (ゼオライト) を充填する方法を試みた。また、ゼオライトの種類が水素透過に及ぼす影響を調べた。ゼオライトを充填することで水素透過流量が大幅に増加した。増加した要因として、プラズマ点灯状態の安定、およびゼオライト間のプラズマ点灯によるエネルギー密度の増加が考えられる。

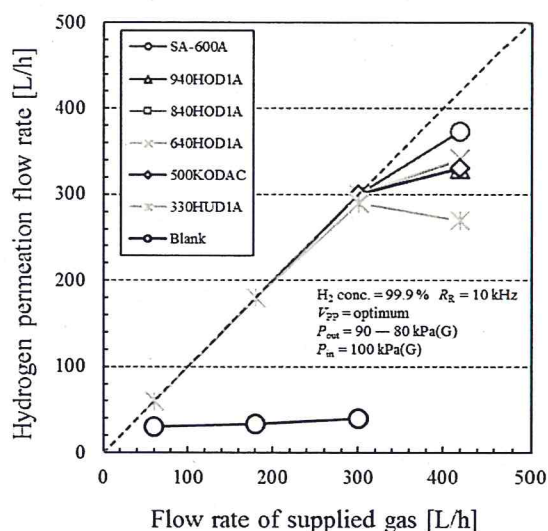


Fig. 3 Effect of packed zeolite on hydrogen permeation flow. (H_2 conc. = 99.9%)

引用文献

- Green Jr. L., Int. J. Hydrogen Energy, 7, 355-359 (1982).
- Y. Hayakawa, T. Miura, K. Shizuya, S. Wakazono, K. Tokunaga, S. Kambara, Int. J. Hydrogen Energy, 44, 9987-9993, (2019).
- Muhammad, F. M.; Xindi, F.; Wenjing, L.; Yanjun, L.; Yawar, A.; Hongtao, W.; Muhammad, T. A., J. Cleaner Production 174 670-677 (2018).
- Wen-Jun, L.; Hong-Ping, F.; Jian, L.; Feng, Z.; Jing-Xin, L.; Yu-Quan, J.; J. Electrostatics 69, 206-213(2011).