

燃料電池水素オフガスの無触媒酸化処理装置の開発

神原 信志

Shinji Kambara

■ 岐阜大学大学院工学研究科 准教授 工学博士 ■

1. はじめに

自動車交通にかかわるエネルギー・環境問題の解決手段の1つとして、水素を利用する燃料電池自動車（FCV）の普及に期待が高まっている。FCVの研究開発は積極的に行なわれており、わが国では2005年度にFCVのリース販売が開始されるまでに至った。しかし、FCVの本格的普及においては、水素に対する十分な安全対策が必要であり、いくつかの課題が残されている。

FCVに用いられる固体高分子形燃料電池では、水素を過剰に供給しそれを再循環することで水素利用率と発電効率を高めているが、水素再循環系に混入する窒素や水などの不純物を除去するために、時々それらを系外に排出しなければならない。この排ガスは水素オフガスと呼ばれ、その水素濃度は90%を超えることもある。水素の爆発範囲は4-75%(空气中)と非常に広いため、FCVにおいては水素オフガスの適切な処理が必要とされる¹⁾。

水素オフガス処理の既存技術は、空気希釈により水素の爆発下限濃度以下まで薄めて排気する方法が主流である²⁾。しかしこの方法では、FCVの普及が広まりオフガス量が大幅に増加した場合、地下ガレージなどの半密閉空間で局部的に爆発範囲内になることも考えられ、必ずしも安全とはいえない。一方、触媒燃焼により水素を完全に酸化除去する方法も開発されているが³⁾、白金触媒が難点となる。FCVは1台あたり約100gの白金を使用するといわれるが、数万トンしかない白金可採埋蔵量を考えると、白金触媒に頼らない水素オフガス処理法を開発しなければならない。

本稿では、水素オフガスの新しい処理方法として、大気圧非平衡プラズマによる無触媒の水素酸化法およびその酸化特性を紹介する。この方法では、水素オフガスをプラズマに通過させた時に生じる水素ラジカルや酸素ラジカルなどが酸化反応を迅速に進められると思われる。まず、ラジカルの反応性やその生成法について解説し、その後、大気圧非平衡プラズマ反応器での水素酸化特性について紹介する。

2. ラジカルの反応性

一般に、反応活性の高い原子または分子をラジカルというが、正確には性質の異なる2種類のラジカルがある。1つは「励起」された高いエネルギー状態にある原子・分子であるが、このラジカルは発光して基底状態にもどるか、または電離に寄与したりし、どちらにしても極短時間のうちに消滅するため化学反応の制御に用いることは困難である。

もう1つは、例えば気相中の分子が熱や光などの作用で「解離」し、不対電子をもった状態となった原子・分子である。例えば、一酸化窒素(NO)の解離エネルギーは6.5 eVであるから、NOに627.2 kJ/molのエネルギーを与えればN原子(Nラジカル)とO原子(Oラジカル)に解離する。このような不対電子をもつラジカルは電子的に基底状態であり、反応相手の原子・分子と衝突しない限り消滅しないため化学反応に寄与することになる⁴⁾。

通常、化学反応を進行させるには活性化エネルギーが必要であり、吸熱反応では大きな熱量を与えなければならない。そのエネルギーを低減するために一般に触媒が用いられる。それに対し、ラジカルが関与する反応(ラジ

カル反応)では活性化エネルギーが非常に小さく、ラジカルが反応相手に衝突することで容易に反応が起こる。すなわち、少ないエネルギーでラジカルをつくり、かつラジカル反応を制御できれば、低コスト・高効率の反応装置の開発が可能となる。

3. ラジカルの生成法

ラジカルをつくりだすには、基本的に分子が解離するだけの大きなエネルギーを与えなければならない。例えば前述の NO 分子を熱的に N と O に完全に解離させようとする、10000°C もの温度が必要となる。しかしながら、電子エネルギーで励起された分子や原子が衝突を繰り返すことによっても「解離」が起こり、この現象を利用することにより低エネルギーでラジカルを生成することができる。その電子エネルギーは、マイクロ波や電子ビーム、放電などを利用することによって与えることができる。

放電によって電子エネルギーの高い状態のプラズマをつくり、プラズマ中でラジカル反応を行う方法は、様々な分野で研究開発が行われている⁵⁾。なかでも大気圧非平衡プラズマ(低温プラズマともいう)は、常圧で操作可能なこと、構造が簡単で材質も特別ではないこと、電子温度は高いがガス温度はあまり上昇しないため水冷を必要としないことなどから反応器として有利な特性をもつ。

大気圧非平衡プラズマは、一对の電極間に誘電体をはさみ交流電圧を印加することによって簡単につくりだすことができ、この放電形態を誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge: DBD)という。

4. 水素酸化反応装置

DBDで大気圧非平衡プラズマを生成させる方法は種々あり、無声放電や沿面放電、パックドベッド放電、トレンチ型放電と呼ばれるもの等種々あるが⁶⁾、ここでは無声放電によるDBDリアクターについて述べる。

図1に水素酸化実験に用いた二重円管型のDBDリアクターを示す。二重管の材質は石英ガラスであり、これが誘電体(絶縁体)の役割を果たす。内管の内側にはSUS製の高電圧電極が差し込まれ、外管の外側には、接地電極として同じくSUS製の板が巻きつけられた構造となっている。

二重管のすきま(ギャップという)に反応ガスを流して、高電圧電極に交流電圧を印加するとプラズマが生成する。プラズマ点灯の電圧は、ギャップ長さやガス種によって異なるが、例えば1.5 mmのギャップにアルゴンガスを流した場合、4 kV程度でプラズマが点灯する。

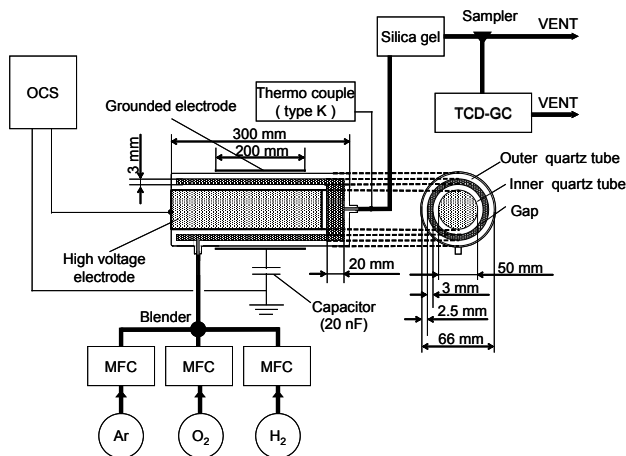


図1 大気圧プラズマ水素酸化実験装置の概要

図2は、本研究で用いた高周波電源のパルス波形である。印加電圧 V_{pp} は正負のピーク間電圧である。また、 T_0 は波形保持時間、 T_1 はパルス間隔である。繰返し数(周波数) R_R は、 T_1 の逆数となる。この電源は T_0 が極めて短時間であることを特長としており、図2では $T_0 = 10 \mu s$ である。我々は、 T_0 が短いことによって反応に有効な種々のラジカルを効率的に生成できると考えている。

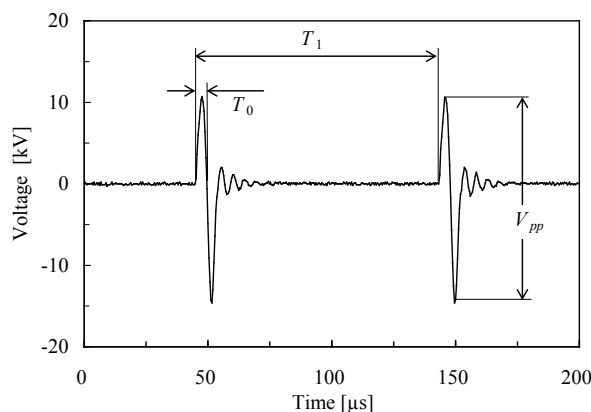


図2 高周波電源の波形例

図1のDBDリアクターを用いて図2に示したパルス電圧を印加した時、プラズマの電子エネルギーは10.6 eV、電子温度は約82000 K

に達し、様々な種類の分子を解離させるに十分なエネルギーをもつことになる。反応ガスとして水素と酸素を流した場合、 $H_2 + e \rightarrow H + H$, $O_2 + e \rightarrow O + O$ に解離し、水素酸化反応は迅速に起こるようになる⁷⁾。このようなDBDリアクターでの水素酸化特性を次に詳細に述べる。

5. DBD リアクターでの水素酸化特性

実験条件を表1に示す。この実験では、水素オフガスの模擬ガスとして、水素、酸素、アルゴンの混合ガスを用いた。それぞれの標準ガスの流量を各マスフローコントローラにより調節し、ガスブレンダーで混合した後、反応器ギャップ部に供給した。模擬ガス中の水素濃度は2.0%一定、酸素濃度は0.5–19.8%に変化させた。反応器後部から排出される処理後のガスは、K熱電対により温度を測定し、シリカゲルで除湿した後、サンプラー付き高速ガスクロマトグラフにより水素および酸素濃度を測定した。

表1 水素酸化処理の実験条件

Experimental condition	I	II
Hydrogen concentration [vol%]	2.0	2.0
Oxygen concentration [vol%]	19.8	0.5, 1, 2, 19.8
Total gas flow rate, F_0 [l/min]*	4, 8, 12	8
Residence time [sec]	0.43 - 1.61	0.68
Exhaust gas temperature [°C]	25 - 100	25 - 100
Equivalence ratio, ϕ [-]	0.05	0.05, 0.5, 1, 2
Voltage, V_{pp} [kV]	31.0	31.0
Repetition rate, R_R [Hz]	7, 10, 15	7, 10, 15
Discharge power, P [kW]	0.24 - 0.74	0.24 - 0.85

*Standard conditions for temperature of 293K and pressure of 0.1 MPa

表1条件I・IIともに印加電圧 $V_{pp} = 31$ kV一定のもと、繰返し数 $R_R = 7, 10, 15$ kHzと変化させた。このときの反応器への投入電力 P は0.24–0.85 kWである。

水素転換率 X_h は次式で定義した。水素希薄条件である当量比 $\phi \leq 1$ のときは(1)式を、水素過濃条件である当量比 $\phi > 1$ の場合は(2)式を用いて、入口水素および酸素濃度 $[H_2]_{in}$, $[O_2]_{in}$ と出口水素および酸素濃度 $[H_2]_{out}$, $[O_2]_{out}$ より X_h を算出した。

$$X_h = \frac{[H_2]_{in} - [H_2]_{out}}{[H_2]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_h = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} \times 100 \quad (2)$$

図3に水素転換率に及ぼす排ガス温度および繰返し数 R_R の影響を示す。排ガス温度の増加にともない水素転換率が増加すること、 R_R の増加により同じ排ガス温度でも水素転換率が増加することがわかった。 R_R の増加は反応器への投入電力 P の増加を意味するため、図4では投入電力 P に対する水素転換率の変化を排ガス温度をパラメータとして示した。投入電力の増加が水素転換率を増加させることが明確にわかる。これは、投入電力の増加により水素ラジカルや酸素ラジカルの生成量が増加し、それらが酸化反応の進行に寄与した結果であると考えられる。

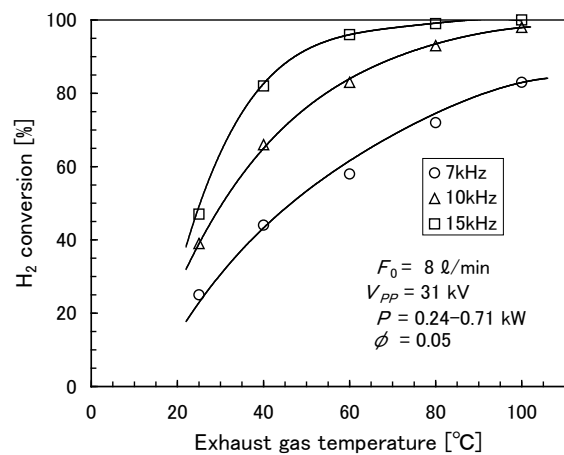


図3 水素転換率に及ぼす排ガス温度と繰返し数の影響

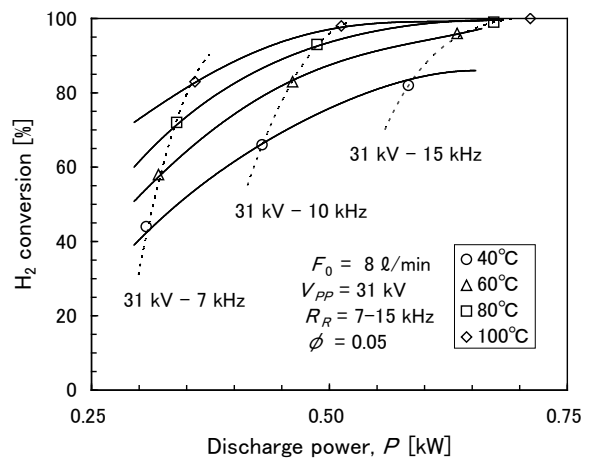


図4 水素転換率に及ぼす投入電力と排ガス温度の影響

次に、 $F_0 = 4, 8, 12$ l/minに変化させ、排ガ

ス温度 80°Cにおいて、反応器内ガス滞留時間 θ を 0.5–1.4 s としたときの水素転換率の変化を投入電力をパラメータとして **図 5** に示す。水素転換率は θ の増加にしたがって次第に増加し、 $\theta = 1.4$ s では投入電力 0.45 kW で水素転換率 100%を得た。

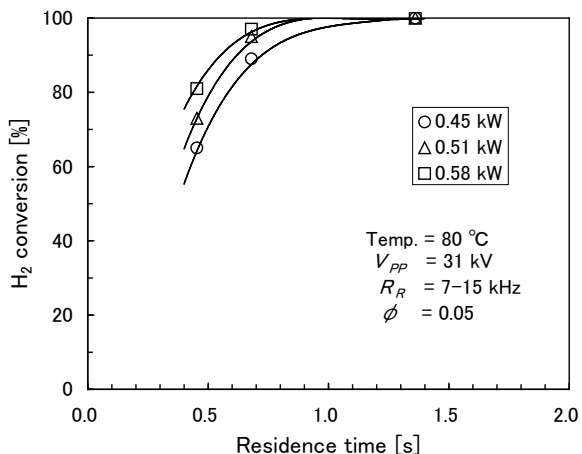


図 5 水素転換率に及ぼす滞留時間の影響

図 6 には、当量比を 0.05–2.0 に変化させた時の水素転換率の変化を、排ガス温度に対してプロットした。当量比を 0.5 以上とすることで排ガス温度 60°C で水素転換率 99%以上が得られた。実際の FCV 水素オフガスの温度は 80°C 程度であり、また空気を自由に混合できることを考えれば、当量比を 0.5–1.0 に設定することで、オフガスを加熱することなく高い水素転換率を得ることができると思われる。

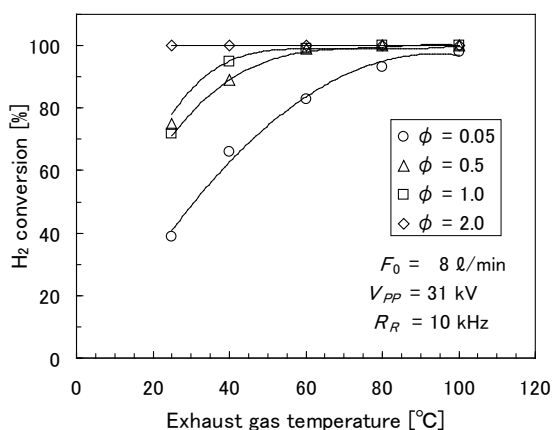


図 6 水素転換率に及ぼす当量比の影響

以上に示した実験結果により、DBD を用いて、実際の FCV 水素オフガス温度 (80°C) 付

近の低温で水素を酸化処理できること、また、投入電力、ガス滞留時間、当量比の増加により水素転換率は増加するという特性が明らかとなった。これらの水素酸化特性をより一般的に理解するために、ガス滞留時間と投入電力の影響を含む因子であるエネルギー密度 E_p [J/cm^3] によって実験結果を整理した。 E_p は単位ガス体積あたりに与えられるエネルギーとして(3)式で定義する。ここで、 P は投入電力 [kW]、 V は DBD 領域の反応器体積 [cm^3]、 θ は DBD 領域における温度補正した模擬ガスの反応器内滞留時間 [s] である。

$$E_p = \frac{1000P}{V} \times \theta \quad (3)$$

当量比 0.05 の時のエネルギー密度と水素転換率の関係を排ガス温度をパラメータとして **図 7** に示す。当量比および排ガス温度が一定のもとでは、ガス滞留時間と投入電力の影響はエネルギー密度で一般的に整理でき、この特性が水素酸化処理装置の設計指針となることがわかった。当量比 0.05、排ガス温度 80°C の時、 $E_p = 4.4 \text{ J}/\text{cm}^3$ とすれば水素転換率 100% が得られる。

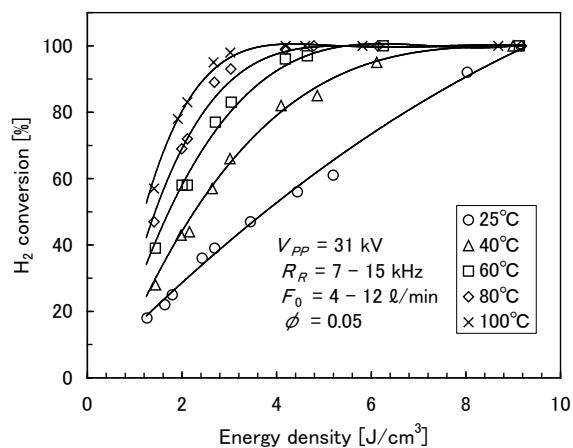


図 7 エネルギー密度と水素転換率の関係

6. おわりに

FCV 水素オフガスを無触媒で安全・安価に処理する水素酸化装置の開発を目的として、DBDリアクターにおける水素酸化特性を調べた。水素濃度 2.0 vol%, 印加電圧 31 kV 一定のもと、ガス温度 (25–100°C)、当量比 ($\phi=0.05$ –2.0)、ガス滞留時間 ($\theta=0.43$ –1.61 s)、繰

返し数 ($R_R=7-15$ kHz) が水素転換率に及ぼす影響を明らかにした。DBDリアクターを用いることによって排ガス温度 100°C 以下の低温で水素を酸化でき、例えば当量比 0.05、排ガス温度 80°C の時、エネルギー密度 4.4 J/cm^3 で水素転換率 100% が得られた。水素転換率は、ガス温度、当量比、ガス滞留時間、繰返し数の増加によって増加する。ガス滞留時間と繰返し数の影響は、エネルギー密度によって整理することができた。

最後に本リアクターの実用性を簡単に検討する。出力 90 kWh の乗用 FCV 水素オフガスの排出パターンと排出量 (約 0.2 l を 20 秒間隔で排出) を考えると、例えば 10 l 程度の水素ガスタンクを介し、10 分間に 10 秒程度の作動間隔で例えば多めの 1.0 kW の投入電力により水素を DBD リアクターで処理すると仮定すれば、たかだか 16.7 Wh の消費電力 (出力の 0.02%) で水素オフガスを処理でき、その意義は十分あると試算できる。また、DBD は起動・停止・負荷応答性に優れており、FCV 水素オフガスの処理には有利である。DBD リアクターによる FCV 水素オフガスの水素処理は、十分実用化の可能性があると評価できよう。

謝辞

本稿で紹介した研究にあたって、財団法人東海産業技術振興財団による助成を受けて行われた。ここに記し謝意を表する。

参考文献

- 1) Mitsuishi, H., *Jidousya-gijyutsu*, **27**, 287-292 (2005).
- 2) Toyota Motor Co., Ltd., *Tokkyo Kokai Koho*, 2005-108805 (2005).
- 3) Nissan Motor Co., Ltd., *Tokkyo Kokai Koho*, 2005-174702 (2005).
- 4) 定方, 川崎, 化学工学, **54**(9), 635 (1990).
- 5) 水野, 静電気学会誌, **19**(4), 289 (1995).
- 6) Chang, J. C., 応用物理, **69**(3), 268 (2000).
- 7) 刑部, 神原, 栗山, 古谷野, 行村, 守富, 日本燃焼学会誌, **50**(152), 136-144, 2008.