

博士論文

大気圧プラズマによる 無触媒脱硝および水素製造法の開発

**Development of non-catalytic DeNO_x treatment and hydrogen
production device by atmospheric pressure plasma**

平成 28 年度

岐阜大学大学院 工学研究科 博士後期課程

環境エネルギーシステム専攻

早川 幸男

目次

第1章 序論	- 1 -
1.1 NO _x による環境問題	- 1 -
1.1.1 NO _x による大気汚染	- 1 -
1.1.2 NO _x の生成機構と排出源	- 1 -
1.1.3 日本国内におけるNO _x 排出規制の現状	- 2 -
1.1.4 既存の排煙脱硝技術	- 3 -
1.1.5 SNCR性能向上に関する既往の研究	- 5 -
1.2 水素エネルギー社会の構築	- 6 -
1.2.1 水素エネルギー社会とは	- 6 -
1.2.2 既存の水素製造技術	- 7 -
1.2.3 水素キャリアへの転換	- 11 -
1.2.3.1 水素キャリアとは	- 11 -
1.2.3.2 水素キャリアの比較	- 13 -
1.2.3.3 アンモニアからの水素製造に関する既往の研究	- 14 -
1.2.3.4 大気圧プラズマを用いた技術	- 14 -
1.3 本研究の目的および論文構成	- 15 -
1.4 参考文献	- 17 -
第2章 大気圧プラズマによる改質NH ₃ インジェクション脱硝法の開発	- 20 -
2.1 緒言	- 20 -
2.2 実験装置および方法	- 21 -
2.2.1 実験装置および方法	- 21 -
2.2.2 プラズマ電源特性	- 22 -
2.3 大気圧プラズマによるNH ₃ 改質	- 23 -
2.4 励起アンモニアの化学組成と脱硝特性の関係	- 25 -
2.5 脱硝に及ぼすH ₂ の影響	- 27 -
2.6 素反応解析による脱硝シミュレーション	- 29 -
2.7 改質NH ₃ インジェクション法における脱硝メカニズム	- 30 -
2.8 結言	- 31 -
2.9 参考文献	- 32 -
第3章 大気圧プラズマによるNH ₃ からの新規水素製造デバイスの基本特性説明	- 33 -
3.1 緒言	- 33 -
3.2 実験装置および方法	- 33 -
3.3 大気圧プラズマによるNH ₃ 分解特性	- 35 -

3.4	高濃度 NH ₃ における水素生成特性	- 39 -
3.5	結言	- 43 -
3.6	参考文献	- 44 -
第4章	プラズマメンブレンリアクターによる NH ₃ からの高純度水素連続製造デバイスの開発	- 45 -
4.1	緒言	- 45 -
4.2	実験装置および実験方法	- 45 -
4.2.1	流通式反応器	- 45 -
4.2.2	バッチ式反応器	- 46 -
4.3	実験結果および考察	- 47 -
4.3.1	プラズマメンブレンリアクターの H ₂ 分離特性 (差圧の影響)	- 47 -
4.3.2	プラズマメンブレンリアクターの H ₂ 分離特性 (水素濃度の影響)	- 49 -
4.3.3	プラズマによる NH ₃ 分解特性 (バッチ式反応器)	- 50 -
4.3.4	PMR の H ₂ 生成特性	- 51 -
4.3.5	PMR の水素透過メカニズム	- 54 -
4.4	結言	- 55 -
4.5	参考文献	- 56 -
第5章	素反応解析による大気圧プラズマ下での NH ₃ 分解反応メカニズムの解明	- 57 -
5.1	緒言	- 57 -
5.2	解析方法および条件	- 57 -
5.3	プラズマ反応場における NH ₃ 分解素反応解析	- 58 -
5.3.1	最適な気相反応モデルの選定	- 58 -
5.3.2	NH ₃ 分解反応の素反応解析 (NH ₃ conc. = 0.5 %)	- 59 -
5.3.3	NH ₃ 分解反応の素反応解析 (NH ₃ conc. = 50 %, 100 %)	- 61 -
5.3.4	NH ₃ 分解反応メカニズム	- 62 -
5.4	結言	- 63 -
5.5	参考文献	- 64 -
第6章	総括	- 65 -
	本研究に係る論文および発表	- 68 -
	謝辞	- 71 -

第1章 序論

1.1 NO_xによる環境問題

1.1.1 NO_xによる大気汚染

窒素酸化物 (NO_x) は硫黄酸化物 (SO_x) や揮発性有機化合物 (VOC) などなどに代表される大気汚染を引き起こす有害な化学物質の一つである。NO_x とは一酸化窒素 (NO) や二酸化窒素 (NO₂)、亜酸化窒素 (N₂O)、無水硝酸 (N₂O₅) などの窒素酸化物の中でも大気汚染に影響を与える NO と NO₂ を総称したものである¹⁾。時として、NO_x に N₂O が含まれる場合もある。

NO_x は主として燃焼における生成物として排出されるが、そのほとんどが NO である。

そして、大気中に放出された NO の一部が酸化されて NO₂ になる。NO₂ は環境問題である光化学スモッグの原因物質の一つである。光化学スモッグとは、NO₂ が紫外線により励起されて生じる原子状酸素と大気中に放出された VOC が反応し、人体に有害なアルデヒドやペルオキシアセチルナイトレート (PAN) を生成する大気汚染である²⁾。

また、人体に直接与える影響としては、NO は血液中のヘモグロビンと結合し、酸素欠乏症を引き起こす。NO₂ は人体へ吸入すると肺水腫を伴う細気管支炎を発症する原因となる¹⁾。

1.1.2 NO_xの生成機構と排出源

燃焼における NO_x の生成機構と排出源によって分類すると (1) Thermal NO_x, (2) Prompt NO_x, (3) Fuel NO_x にの三つに大別される³⁾。

(1) Thermal NO_x

Thermal NO_x は空気中の N₂ が燃焼場において高温酸化されることによって生成されるもので、以下に示す拡大 Zeldovich 機構によって生成する NO_x が 1500 °C 以上の高温場において生成されるから Thermal NO_x と呼ばれる。



この反応機構は反応式 (1-1) により反応が開始され、NO が生成する。また、反応式 (1-1) の副生成物である N ラジカルが O₂ および OH ラジカルと反応することでさらに NO が生成するメカニズムとなっている。また、反応式 (1-1) は活性化エネルギーが極めて高く、反応速度も燃焼反応に比べて遅いため、主に火炎帯後流の高温領域で生成するのが特徴である。この Thermal NO_x の生成速度は以下のように表せる。

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k[\text{N}_2][\text{O}] \quad (1-4)$$

ここで速度定数 $k = 1.8 \times 10^{12} \exp(-38388/T)$ となり, Thermal NO_x の生成は反応温度, N₂ 濃度および O₂ 濃度に依存している⁴⁾.

(2) Prompt NO_x

Thermal NO_x と同じく空気中の N₂ を起源としながら, 火炎の背後ではなく火炎帯の中で生成する Prompt NO_x と呼ばれるものがある³⁾. その生成は炭化水素の分解過程で生ずる活性炭化水素と N₂ との間で起こり, 生成反応は下記のとおりである.



これらの反応は活性化エネルギーが Thermal NO_x のそれと比べてはるかに小さいため比較的低い温度(750 °C 程度)から生成される⁴⁾.

(3) Fuel NO_x

空気中の窒素を起源とせず, 燃料中に含まれる窒素酸化物を起源として生成する NO を Fuel NO_x と呼ぶ⁴⁾. 燃料中の窒素は主に HCN, CN, NH_i を経由して NO を形成する.

1.1.3 日本国内における NO_x 排出規制の現状

様々な燃焼反応に伴い発生する NO_x であるがゆえに, その排出源は様々である. 日本国内においても排出源ごとに NO_x 規制値が設けられている. NO_x 規制値およびそれに適応した脱硝技術を Table 1-1 にまとめた⁵⁾⁷⁾.

火力発電所における NO_x 規制値は 50 ppm 以下と厳しいものとなっており, 排煙脱硝技術としては脱硝触媒を用いる選択的触媒還元脱硝法 (Selective Catalytic Reduction : SCR) もしくは触媒を用いず熱のみによって脱硝を行う選択的無触媒還元脱硝法 (Selective Non-Catalytic Reduction : SNCR) が一般的な技術として普及している.

Table 1-1 NO_x regulations and DeNO_x techniques in Japan

NO _x 排出源	日本における NO _x 規制値		対応する脱硝設備
火力発電所	< 50 ppm		SCR or SNCR
普通乗用車(ガソリン)	< 0.08 g/km	from 2005	三元触媒
トラック(ディーゼル)	< 0.4 g/km	from 2016	SCR+DPF
廃棄物焼却炉	< 250 ppm → 50-100		未処理 → 対応策未確立
船舶(ディーゼル)	80 %削減(特定海域のみ)	from 2016	低 NO _x エンジン → 未確立

ガソリンを燃料とする普通乗用車における NO_x 規制値は 0.08 g/km 以下となっており、脱硝技術としては白金 (Pt), パラジウム (Pd) やロジウム (Rh) をもちいたを原料とした三元触媒を用いた脱硝を行っている。しかしながら、三元触媒で効率的に酸化・還元を行うためには理論空燃比を維持した運転が必要となるため、排ガス中の酸素濃度が高くなってしまいうトラック等のディーゼルエンジン排ガスには三元触媒は適応できない。そこで、現状では自動車用ディーゼルエンジン排ガスの脱硝設備としては上述の SCR と酸化触媒を搭載したディーゼル微粒子捕集フィルター (Diesel particulate filter : DPF) の併用が検討されている⁸⁾⁹⁾。

環境省が定める廃棄物焼却炉排ガスの NO_x 規制値は 250 ppm 以下であり、排煙脱硝設備を設置せずとも低 NO_x バーナーの利用や排ガス再循環法、燃焼場に水や蒸気を吹き込む低温燃焼法など燃焼方法の改善を行うことで NO_x 規制値を満たしてきた⁹⁾。しかしながら、昨今における環境問題への関心の高まりにより、都道府県および市町村単位で環境省が定めた NO_x 規制値よりも厳しい NO_x 規制値を定める例が増えてきている。その為、SCR 等の排煙脱硝設備の導入を余儀なくされつつあるが、中小規模の廃棄物焼却炉への排煙脱硝設備の導入は現状、困難である。理由は後述する。

また、船舶用ディーゼルエンジン排ガスの NO_x 規制に関しても、国際海事機関 (International Maritime Organization : IMO) が定めた海洋汚染防止条約 (MARPOL73/78) における NO_x の三次規制 (Tier III) が 2016 年から施工されている⁷⁾。その内容は特定海域において一次規制値からさらに 80 % 削減するというものであり、それに対応するために SCR などの導入が検討されている。

1.1.4 既存の排煙脱硝技術

排ガス中に含まれる NO_x の後処理技術として一般的なものは上述した SCR と SNCR である¹⁰⁾。

(1) 選択的触媒還元脱硝法 (Selective Catalytic Reduction : SCR)

Fig. 1-1 に示した SCR の概要図にあるように触媒層上流で還元剤 (NH₃) を添加された処理ガスが、適当な温度域で触媒層を通過することにより、下記に示す化学反応式により NO_x を無害な N₂ と H₂O に分解するものである¹¹⁾。



また、ガスタービンやディーゼルエンジンなどの燃焼空気比の高い排出源から出る NO₂ を 20 % 程度含んだ排ガスにおいても下記の脱硝反応が進行し、高い脱硝性能を発揮する。



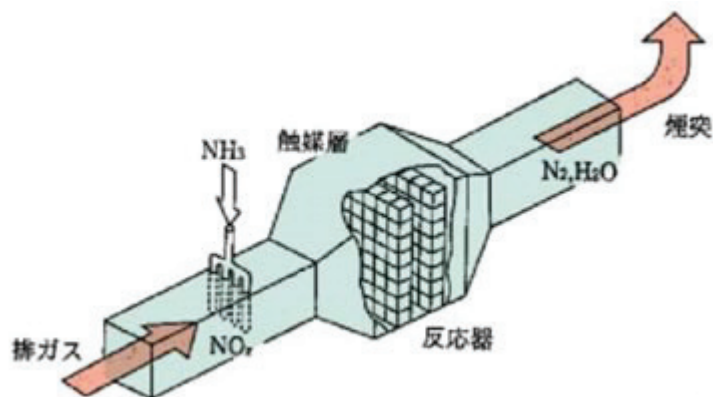


Fig. 1-1 Basic concept of NOx removal process by SCR

使用される脱硝触媒は V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 などを主成分としたハニカム状のものが一般的である。一般的な脱硝触媒性能の活性範囲は $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ であったが、近年では $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に活性を持つ低温用触媒や $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ を超える高温域に対応した触媒³⁾の開発がなされている。また、ディーゼルエンジン自動車向けに脱硝剤として尿素水を用いた尿素 SCR の開発も行われている¹²⁾。しかしながら、SCR においても解決すべき課題がいくつかある。火力発電所などの大規模な燃焼施設向けに浸透している SCR であるが、中小規模の廃棄物処理施設や船舶に適応する上で SCR の設置スペースの大きさがネックとなる。また、処理ガス中に SO_3 が含まれる場合、還元剤である NH_3 と SO_3 が下記に示す化学反応を起こし、反応生成物として硫酸水素アンモニウム ($(NH_4)HSO_4$) が生じる。その為、 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の低温度運転では $(NH_4)HSO_4$ が触媒表面に析出し、閉塞および腐食を引き起こし脱硝性能が低下してしまうという報告もある¹³⁾。また、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の高温になると NH_3 が酸化され、それに伴い NH_3 が減少し、脱硝性能は低下する。

以上の理由により、廃棄物焼却発電施設へ SCR を導入するには、アルカリ金属・酸性硫酸等による触媒劣化を避けるために、SCR 上流側に設置するバグフィルタを $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下で運転し、ダイオキシン類の除去・除塵・脱塩・脱硫を行ったあと、加熱器で再度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上に昇温してから脱硝操作を行う等の必要があり、SCR を全ての廃棄物焼却炉への排煙脱硝設備の導入するのは現状として困難であるといえる。

(2) 選択的無触媒還元脱硝法 (Selective Non-Catalytic Reduction : SNCR)

SNCR とは、触媒を使用せずに、高温排ガス中に NH_3 や尿素などの還元剤を吹き込み、 NO_x を無害な N_2 と H_2O に還元する技術である¹⁴⁾。この方法では、触媒が不要でかつ設備コストが低い利点を有するが、ガス温度 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ (焼却炉出口排ガス温度相当)、 NH_3/NO_x モル比 1.5 において脱硝率は 40 %程度と脱硝性能は低い。SNCR で高い脱硝性能を得るためには、還元剤を Temperature window と呼ばれる適正な排ガス温度域

(900–1000 °C) に吹き込むことが重要である (Fig. 1-2)¹⁵⁾. Temperature window に対して、反応場の温度が低温域側であると還元剤が反応しきれず、脱硝性能が低下して未反応 NH₃ が発生し、逆に高温域側に吹き込むと還元剤が酸化して NO_x になってしまう. 中小規模の燃焼施設では排ガス温度があまり高くないので Temperature window における十分な反応時間が取れず、十分な脱硝性能を得られない. よって、Temperature window を拡大もしくは低温側へシフトさせることができれば、SNCR は中小規模の燃焼施設に適応できる可能性は十分にあると考えられる.

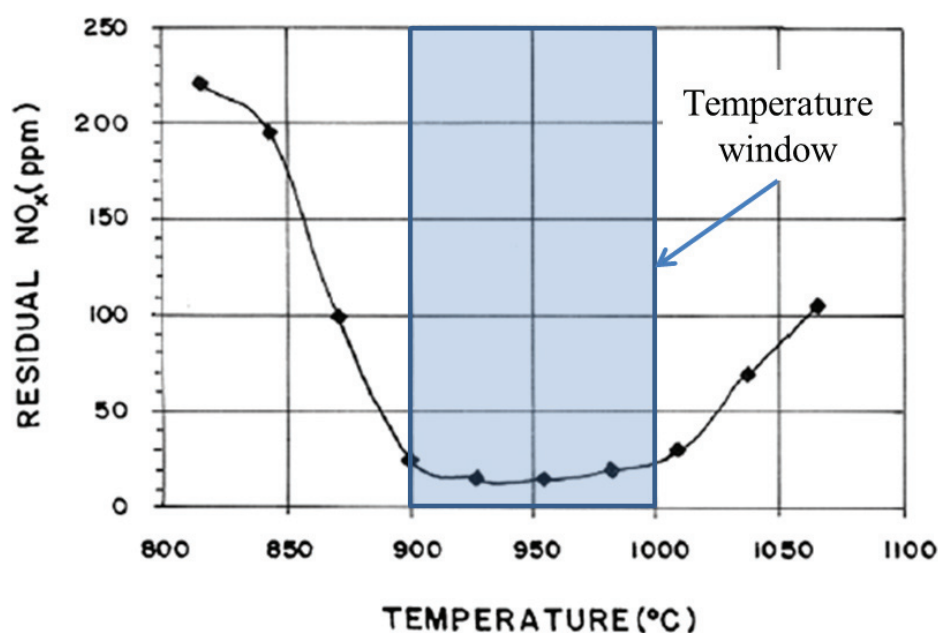


Fig. 1-2 Temperature window of SNCR process using NH₃ at molar ratio (NH₃/NO_x) = 1.5

1. 1. 5 SNCR 性能向上に関する既往の研究

SNCR の性能を向上するために様々な方向からのアプローチが試みられている. 例えば、脱硝剤である NH₃ に添加剤を混ぜることで Temperature window の低温化を試みた研究はいくつも報告されている. Lyon らは脱硝剤に H₂ を添加することで 700 °C という低温域で脱硝反応が進行することを見出した¹⁴⁾. Wenli らによっても H₂/NH₃ モル比 = 0.5, NH₃/NO_x モル比 = 1.6, 酸素濃度 0.4 % において Temperature window が 145 °C 低温側にシフトすることが報告されている¹⁶⁾. また、Azuhata らによっても H₂O₂ を添加することで OH ラジカルが生成し、脱硝反応が促進されることも示された¹⁷⁾. また、Cooper は H₂O₂ を添加し、H₂O₂/NO モル比 = 0.7, 排ガス温度 690–710 °C で脱硝率 70 % を記録したことを報告している¹⁸⁾. この他にも、Wenli らによっても CH₄ や C₂H₆ の添加や H₂O の添加¹⁹⁾, Lyon と Longwell らにより CO の添加が報告されている²⁰⁾.

この他にも脱硝剤を他の化学物質に変えて、脱硝実験を試みた報告もいくつかなされている。Salimian と Hanson らは尿素を脱硝剤として用いて脱硝試験を行っている²¹⁾。Arand らは尿素 (CO(NH₂)₂) を脱硝剤として用いて、尿素/NO_x モル比 = 0.5、排ガス温度 1015–1060 °C において脱硝率 67% という結果を得て、尿素を用いても NH₃ と同等の脱硝性能を得られることを示した²²⁾。また、Perry と Siebers は脱硝剤としてシアヌル酸 (C₃H₃N₃O₃) を用いることを提案している²³⁾。しかしながら、脱硝剤に添加物を加える方法や脱硝剤そのものを別の化学物質に変更することは、結果的に脱硝コストが上がってしまい、実用化までは至らなかった。

その後、SNCR 単体で運用するのではなく、他の技術と SNCR を組み合わせた複合型 SNCR の研究が盛んに行われた。泉と村上らにより排ガス中へオゾン吹き込むことによって NO を NO₂ へ酸化し、スクラバーで除去することが提案された²⁴⁾。オゾンの供給源としてコロナ放電による O₂ からオゾン生成する方法が採用されたが、装置の規模、コストともに見合わず実用化には至らなかった。また、NO を酸化する方法としてメタノールを排ガス中に供給することが Lyon らにより提案されている¹⁴⁾²⁰⁾。

他にも Wallace らは SNCR と SCR を組み合わせて脱硝性能とコストの面でのバランスを図っている²⁵⁾。また、Matzing らは排ガスに電子ビームを照射することでラジカル反応を誘発し NO_x、SO_x の励起・分解を検討している²⁶⁾。しかしながら、排ガス全体に電子ビームを照射するのは難しく、分解反応にも時間がかかるなど問題がある。一方で、Boyles はアーク放電により励起させたアルゴンプラズマを用いて、脱硝剤である NH₃ をラジカル化させて、排ガス中へと流し込む方法を提案した²⁷⁾。Boyle らはこの方法により、脱硝率 94% まで SNCR の性能を高めることを証明し、プラズマを補助的に用いる方法の有用性を示した。

1.2 水素エネルギー社会の構築

1.2.1 水素エネルギー社会とは

東日本大震災以降、全発電量に対する火力発電が占める割合が上昇しており、それに伴い火力発電の燃料調達コストの増加は日本経済にとって差し迫った課題である。また、火力発電比率の上昇は CO₂ 排出量の大幅な増加をもたらす、我が国の排出削減目標の後退にもつながると考えられる²⁸⁾。そのため、現在では再生可能エネルギーに一層の期待が寄せられてはいるものの、気候による発電変動制や、原子力発電の 100 分の 1 に満たないエネルギー効率など、技術的問題やコスト上の問題が存在している。この現状から、再生可能エネルギーで得た電力を水素に変換させた後、それを家庭用燃料電池や燃料電池自動車に使用することで、再生可能エネルギーのデメリットを補うだけでなく、地球環境に優しい低炭素社会の構築を行おうとする“水素エネルギー社会”の実現に向けて加速してきている。

Fig. 1-3 に示したように、日本における輸送部門と民生部門におけるエネルギー使用

量は全体の6割を占めている²⁹⁾。また、全てが化石燃料の依存していることから、この2部門において化石燃料依存体制から脱却しない限り、日本の地球温暖化を抑制することはできないだろう。前項で述べたとおり、水素は多様な供給源を持つだけでなく、半永久かつクリーンなエネルギーである点が魅力的である。1981年より、我が国では水素を燃料として使用する燃料電池の開発・実証を積極的に行ってきた。水素の利活用領域が幅広いことから、家庭用燃料電池（エネファーム）の普及や、2015年からは燃料電池自動車の販売が開始する段階まで辿り着いた。水素の利活用を拡大すれば、省エネルギー、エネルギーセキュリティの向上だけでなく、運輸部門・民生部門における温室効果ガスの排出量は大幅に削減できると考えられる。また、将来的に再生可能エネルギーから製造された水素を利用することで、我が国のエネルギー自給率向上につながるため、水素エネルギー社会の導入意義は大きいと考えられる。

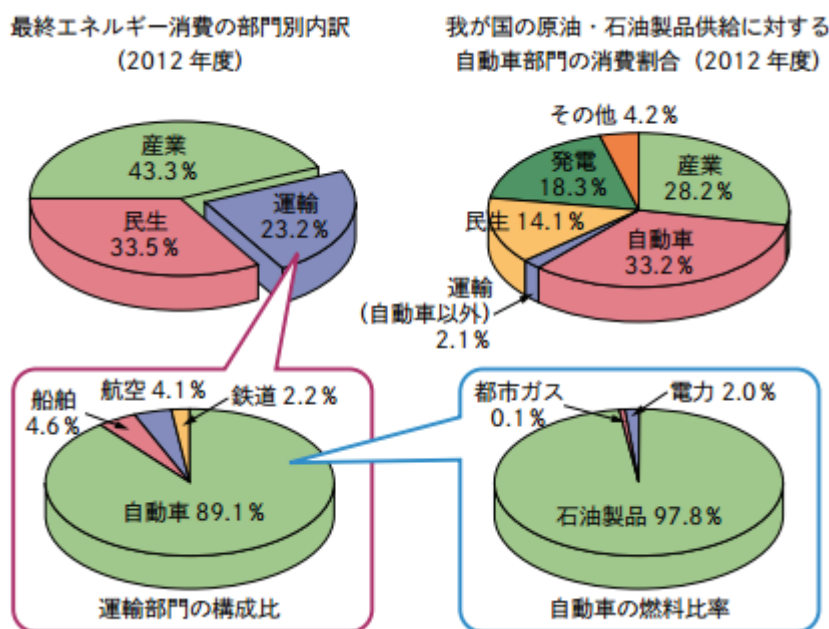


Fig. 1-3 Energy consumption of the transport sector

1.2.2 既存の水素製造技術

水素エネルギー技術は、製造段階から貯蔵・輸送、供給・利用段階と多岐にわたる。本報では、水素製造に着目し種々の水素製造プロセスについて以下の Table 1-2 にまとめる。現在、主な水素供給源は、化石燃料（天然ガス、ナフサ）の改質によって工業的に製造されているほか、製鐵所やソーダ工業からの副生水素である。将来的には、火力発電や再生可能エネルギーからの電力を用いて製造されることが期待されるほか、長期的に実現が期待されるバイオマス変換、水熱分解、光触媒、IS プロセスなどの低炭素水素製造技術が研究開発されている。

(1) 水蒸気改質法

世界では、年間 5000 万トン以上の水素が天然ガス（メタン）やナフサなどの化石燃料から製造されている²⁸⁾。種々の水素製造プロセスの中でも、天然ガスの水蒸気改質が主として工業的に実用化されており、全水素生産量の 50 %以上を占めている。水蒸気改質法は、CO や CO₂ を含む水素リッチな混合ガスを製造する改質工程と、改質ガスから不純物を取り除き純水素ガスを精製し、用途によって一定の H₂ /CO 比を持つ混合ガスを得る分離・精製工程の二つの工程から構成される。天然ガスの水蒸気改質反応は、下記に示す反応式に従い吸熱反応（ $\Delta H = -206.2 \text{ kJ/mol}$ ）であり、高温で転換率が上昇する。



工業的には、Ni 系触媒を充填した固定床反応器を燃焼バーナーにより 700–900 °C という高温に加熱する運転方法が一般的である³⁰⁾。改質反応中に触媒への炭素析出や極微量の硫黄分被毒による触媒の失活を避けるため、改質反応に必要な化学量論比より過剰に水蒸気を使用すること（水蒸気 /炭素モル比が 3.0 以上）や、改質前に脱硫工程を設けること、また新規耐硫黄被毒触媒を使用することで、改質反応の反応率を向上させている³¹⁾。改質反応で地球温暖化の原因である二酸化炭素が排出するデメリットを持つ。

(2) 部分酸化法

重質油のガス化は、下記に示す反応式のように、原料炭化水素の一部を酸素あるいは空気雰囲気下で 1100–1500 °C、圧力 2–6 MPa の反応条件で燃焼させ、その発熱により残りの炭化水素と水蒸気を改質反応させ、CO と H₂ の混合ガスを製造する方法である²⁸⁾。



部分酸化法は、触媒を必要としないため原料中の不純物による制約がほとんどなく、軽質の炭化水素のみならず石炭や重質油なども原料として用いることが可能である。この製造プロセスには、酸素製造装置が必要で水蒸気改質法に比べてコストがかかるが、無触媒条件であるため硫黄分が多い重質油や石油精製残渣を使用しても被毒する恐れが無いというメリットがある。また、H₂ /CO = 2 の合成ガスが生成するので、メタノールや FT 合成用原料ガスの製造にも適しており、最も経済的な方法として多くの注目を集めている³¹⁾。現状では、水蒸気改質法と同様に、工業的に技術が確立されているが、高温操業条件や反応時に析出する固体炭素の処理などコスト的な課題が多く存在する。

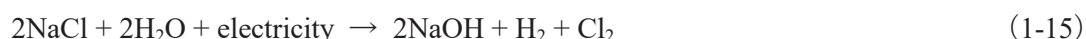
Table 1-2 Classification of hydrogen production technology.

	方法	原料	用いるエネルギー種	技術開発レベル
化石資源利用	水蒸気改質法	天然ガス	熱	実用化レベル
		LPG		
	部分酸化法	ナフサ	熱	実用化レベル
		重質油		
接触改質法	石炭	熱	実用化レベル	
	LPG			
副生ガス利用	ナフサ	熱	実用化レベル	
		石炭		
		食塩		
非化石資源利用	電気分解	水	電力	実用化レベル
	熱化学分解	水	原子力	実用化レベル
	バイオマス転換	バイオマス	太陽光	
			熱	実用化レベル
	光分解	水	太陽光	基盤研究レベル
IS プロセス	水	熱	基盤研究レベル	

(3) 各種プロセスからの副生ガス

副生水素は、多様な工業プロセスから副産物として生産される水素のことである。我が国では、製鉄所でのコークス製造プロセス、塩素や苛性ソーダ生産用の食塩電解プロセス、石油化学プロセスがある²⁹⁾。

食塩電解プロセスでは、下記に示すように塩素と苛性ソーダを生産する。現状では、9万トン（10億Nm³）程度の水素が副生している。この水素は純度が高く、すでに外販されて水素として利用されている。



製鉄所からの副生水素は、下記に示すように石炭を1000–1100℃で乾留してコークスを製造する過程で生産されるガスで、コークスオープンガス（COG）と呼ばれる。現状でCOGは鋼材の焼鈍用や熱源、発電燃料など製鉄所内で利用されており、水素を外

販する場合には代替燃料を確保する必要がある。



さらに、製油所におけるナフサ改質プロセス、エチレン合成プロセス、石油精製時の脱硫プロセスをはじめとする種々の石油化学プロセスからは、水素を主成分とするオフガスが製造される。製油所における必要量に応じて、ブタンやナフサから水蒸気改質によって製造されており、現状では外販されていないが、製造施設の容量は余剰があると言われている²⁸⁾。また、経済性やインフラ整備の関係上、オフガス中の水素は回収されてこなかったが、昨今の水素エネルギー社会への注目の高まりから新たに回収プロセスの導入が予想される。

食塩電解プロセスからの副生水素は純度が高いものの、コークス製造および石油精製プロセスにおける副生水素は純度が低いというデメリットを持っている²⁹⁾。このため、新たに水素精製装置の導入、また外販用の出荷装置など設備投資費用が発生してしまう。さらに、将来的には水素製造の低炭素化が求められるため、ソーダ電解自体はCO₂を発生しないものの、製鐵所や製油所での水素製造プロセスではCO₂が発生するため、大規模プラントの利点を生かして炭素隔離の検討も必要になってくる。

(4) バイオマス転換

バイオマスは種類が多様であるが、一般には生産系（木質類、糖質類、でんぷん類、油脂系、海藻類など）と廃棄物系（農産物系廃棄物、畜産系廃棄物、間伐材・廃木材・建設廃材、水産系廃棄物、ゴミ、下水汚泥など）に分かれる³²⁾。カーボンニュートラルの考え方から、バイオマスは地球温暖化進行を抑制するだけでなく、貯蔵の容易性、安定したエネルギー変換可能という利点があるため、近未来において最も安価な水素原料として期待できる。

バイオマスからの水素製造法には、化石資源と同様な「熱化学的ガス化プロセス」と、「生物化学的ガス化プロセス」が存在する³³⁾。前者は、バイオマスに熱をかけて熱分解、部分酸化、加水分解などの化学反応を進行させ、迅速かつ比較的完全にガス化が進行する高温ガス化プロセス、超臨界水ガス化プロセスが挙げられる。後者は、バイオマスに微生物を作用させて発酵作用によってガスへの変換を進めるものであり、長時間かつ不完全なガス化ではあるが、比較的穏和条件で実現できる利点を有し、メタン発酵プロセス、水素発酵プロセスが挙げられる。バイオマスのガス化によって生成するガスは、主に水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素を主成分とし、燃料ガスや化学原料ガスとして利用できる。

しかし、バイオマスによってはチャー（炭化物）が大量に発生し、装置内に残留してしまうためにその対応が必要となる³⁴⁾。合わせて、分離・精製技術の開発が必要である。また、バイオマスガス化技術による水素コストはバイオマスコストに依存するため、収集コストを含めたコスト低減が必要である³⁵⁾。

(5) 水の電気，熱および光分解プロセス

水素源として水を利用すれば，エネルギーとして使用した後には再び水の形で戻ることになるので，資源的制約は存在せず二酸化炭素などの発生もないので最もクリーンな水素源であると言える。ゆえに，水を原料としてクリーンな水素を大量に製造するプロセスを実現することが不可欠であると考えられている。再生可能エネルギーを利用して，水から水素を製造する主な方法としては，水の電気分解，熱分解，光分解が挙げられる²⁹⁾。水の電気分解に関して，実用化されているのはアルカリ水電解法であり，装置の構造がシンプルという利点を持つが，エネルギー効率が低く電力料金が水素製造コストに大きく影響してしまう。効率向上・コスト低減を目指して，現在，固体高分子電解質水電解法・高温水蒸気電解法の開発が進められている。水の熱分解に関して，水を熱的に水素と酸素に分解するには，水の分解反応のギブズ自由エネルギー変化が0になる温度として4000℃以上の高温が必要になる。そこで，複数以上の化学反応を組み合わせることでサイクルとし，そのサイクルで水を分解するギブズエネルギーを分担し，より低温で反応を進行させて水を分解するようにしたプロセスが水の多段熱化学分解である。一般に，多段熱化学分解サイクルにより，水を水素と酸素に分解する方法を水の熱化学分解法と呼ぶ。この反応は，吸熱反応による熱エネルギーで化学反応を進行させて水を水素と酸素に分解し，発熱反応より熱を放出するという一種の化学熱機関と見ることができる。IS サイクル³⁶⁾や UT-3 サイクル³⁷⁾など，数少ない熱化学水素製造サイクルのみが実現可能であるのが現状である。水の光分解に関して，光触媒が太陽光エネルギーを吸収すると，価電子帯にある電子が伝導帯へと遷移し，伝導帯電子と正孔を生じる。各々のポテンシャルが，水を酸化・還元できる準位にあれば，伝導帯電子は水を還元して水素を発生し，正孔は水を酸化して酸素を発生するというメカニズムである²⁹⁾。これまでに，紫外域の光に対して反応する光触媒材料は多数発見されているが，紫外線は太陽光の入射エネルギーのわずかを占めるに過ぎない。ゆえに，太陽光によって水素を効率的に生成するには，入射エネルギーの43%を占める可視光の広い波長範囲に対して応答する光触媒の開発が必要となる。そのためには，バンドギャップが可視光を吸収できるほど小さく，かつ伝導帯および価電子帯の準位が水素および酸素を発生できるレベルにあり，光触媒自身が安定という条件を満たす必要がある。近年，研究成果はいくつか挙げられているものの，水素製造への応用という観点からみると，長い反応時間を要し，エネルギー効率が低く実用化には程遠い段階である。

1.2.3 水素キャリアへの転換

1.2.3.1 水素キャリアとは

水素は，クリーンであることに加え，化石燃料だけでなく再生可能エネルギーからも製造可能でエネルギー供給源の多様化に寄与できる。ただし，以上のメリットだけでは大規模な普及は実現できなかった。事実，20年前に再生可能エネルギーから水素を製

造，輸送，貯蔵し利用する WE-NET 構想がスタートしたが，水素利用に飛躍的進展が無いのが現状である³⁸⁾．その原因の 1 つとして，前項まで述べてきた水素製造プロセスにおける課題が挙げられる．また，輸送する際に数 10 MPa 以上の高圧と極低温が必要で，貯蔵する際には長時間水素による材料脆弱化が起こらない新規材料開発が必要など，エネルギーロスが発生してしまう．ゆえに，水素を低価格であり安全かつ多量に貯蔵・輸送できる方法が存在していない．近年では，水素の代わりに貯蔵・輸送が容易な水素含有物質（水素キャリア）を再生可能エネルギーで製造し，水素を消費する直前に変換するという新たなエネルギーシステムが，水素エネルギー社会早期実現の鍵になると考えられる³⁹⁾．その水素キャリアとして，主に注目されているものとしてアンモニア，メチルシクロヘキサン（有機ヒドライド），ギ酸，メタノールが挙げられる．

(1) アンモニア

アンモニアは，17.8 wt%もの水素量を有し，水素含有物質の中では著しく大きな値を示す⁴⁰⁾．圧縮することによって，室温かつ 1 MPa 以下で容易に液化可能である．液体アンモニアの体積エネルギー密度は，液体水素の 1.5–2.2 倍であり，水素と比べて高密度にエネルギー輸送が可能である．何よりもアンモニアの持つ利点は貯蔵・輸送のノウハウが確立されている点にある．また，アンモニアは (5) 式に示すように改質することでエネルギーである水素と窒素のみが得られることから，二酸化炭素を排出しない水素キャリアとして期待できる．



しかも，アンモニアを分解して水素を放出させるのに要するエネルギーは，他の水素キャリアに比べて低く，効率的に水素に変換できる利点も持つ．しかし，原料として水素を使用するため，既存法で製造する水素よりも製造コストは上昇するものの，貯蔵・輸送工程を含めると低コストになる⁴¹⁾．

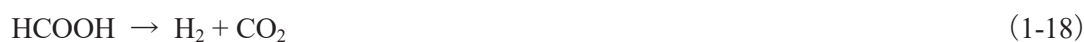
(2) メチルシクロヘキサン（有機ヒドライド）

水素化反応により水素をトルエンに固定させ，メチルシクロヘキサンとして常温・常圧条件で容易に貯蔵・輸送を行い消費時に脱水素反応によって水素を取り出す方法（有機ヒドライド法）が一般的である⁴⁰⁾．トルエンとメチルシクロヘキサンは，化学品として大型ケミカルタンカーによる大量輸送だけでなく，ローリーや鉄道貨物車両の国内輸送機器，タンクなどの大型貯蔵設備も実用化されている．ゆえに，既存流通インフラを最大限に活用することができるためスムーズな移行が期待できる⁴²⁾．加えて，−95–100 °C の広い温度範囲で液体状態を維持できるため，地球上のあらゆる環境下で溶媒が不要で，トルエンは工業溶剤やハイオクガソリン基材として大量に生産されており，普及に際しての大量調達が可能である利点を持つ．また，このプロセスは可逆反応を利用しておりリサイクル可能である．これまで，原料がともに炭化水素系化合物であるこ

とから、長期間運転により触媒上で炭素が析出するという課題が存在していた。民間企業により新規触媒の開発が成功し、課題であった炭素析出を抑制するだけでなく、長期間安定的に高純度水素を製造でき、実証段階まで到達した⁴³⁾⁻⁴⁵⁾。

(3) ギ酸・メタノール

ギ酸とメタノールは、ともに前項のメチルシクロヘキサンに比べて体積水素密度が高い。また、メタノールに関しては、工業的に水蒸気改質法が確立されており実用化の点においては有能であると考えられる⁴⁰⁾。しかし、下記の反応により、これらは水素放出時に二酸化炭素を排出してしまうため、水素製造プロセス以外にも二酸化炭素回収プロセスなどを導入しない限り、地球温暖化の進行が懸念される。



1.2.3.2 水素キャリアの比較

表 1-2 に、本報で述べた 4 種類の水素キャリアの特性についてまとめたものを示す⁴⁶⁾。

Table 1-3 Comparison of physical properties for hydrogen carriers.

		アンモニア	メチルシクロ ヘキサン	ギ酸	メタノール	液体水素
沸点	[K]	240	374	374	338	20.3
質量水素密度	[mass%]	17.8	6.16	4.38	12.1	100
体積水素密度	[kg/100L]	12.1	4.73	5.34	10.3	7.08
水素放出エンタルピー	[kJ/mol-H ₂]	67.5	67.5	31.6	43.8	0.899

ギ酸・メタノールに関しては、アンモニアに続き体積水素密度が高いという利点を有しているが、水素放出時に発生する二酸化炭素の存在やエネルギー効率の低さがネックになる。また、水素放出エンタルピーに着目してアンモニアとメチルシクロヘキサンを比較すると、アンモニアを分解して水素を放出させるのに必要なエネルギーは、水素の燃焼エネルギー (286 kJ/mol-H₂) の 10 %程度に留まる。一方、メチルシクロヘキサンの水素放出エンタルピーは、アンモニアに比べて 2 倍以上になり、水素の燃焼エネルギーの 24 %に相当する。水素放出に費やされるエネルギーの割合が多いほど水素は生成するため、アンモニアの方が有利である。また、アンモニアとメチルシクロヘキサンを再生可能エネルギーで製造すると仮定した時、メチルシクロヘキサンの製造コストはアンモニアの 100 倍になると言われている。水素エネルギー社会を実現するには、水素をいかに安価かつ多量に製造できるかが重要であるため、両観点よりアンモニアの方が水素キャリアとして有意であると考えられる。

1.2.3.3 アンモニアからの水素製造に関する既往の研究

前項の(1-17)式のように、熱のみを利用してアンモニアから水素を取り出す場合には高温が必要になる。このため、現在は触媒を使用したアンモニア改質反応が主流である⁴⁶⁾。(1-17)式の反応を現実的な反応速度で進行させるには、機械的強度が高く熱安定性に優れたアルミナ担持ニッケル触媒(Ni/Al₂O₃)が使用されてきた⁴⁷⁾。ただし、ニッケル触媒では800℃以上の分解温度が必要である。分解温度を下げるために、種々の触媒が検討され、ルテニウム触媒が最も高い触媒活性を示すことが明らかになった⁴⁸⁾。アルミナ担持ルテニウム触媒(Ru/Al₂O₃)を使用することで、アンモニアを600~900℃で分解し水素と窒素を得ることができる⁴⁹⁾。周期表上において、ルテニウム、ニッケルに近いコバルト、鉄とアンモニア分解特性について比較すると、ルテニウム>ニッケル>コバルト>鉄の順番で活性は減少する。アンモニア分解過程において、窒素脱離は律速段階であることから、これら金属触媒のアンモニア分解活性力は窒素脱離時の活性エネルギーに関係していると報告されている⁵⁰⁾。

しかし、貴金属であるルテニウム触媒はニッケル触媒に比べて100倍のコストが発生してしまう。また、オンサイトにおいて製造した水素を燃料電池に利用する際、迅速にアンモニアから水素を製造することが望まれるが、触媒による熱分解では触媒の加熱時間等で水素製造が始まるまでにある程度の時間が必要である。その為、迅速にアンモニアから水素を製造する新規プロセスの開発が望まれている。

1.2.3.4 大気圧プラズマを用いた技術

プラズマとは、物質の第4状態と呼ばれる非常にエネルギーの高い状態であり、電子と陽子に分かれている。プラズマの中では、その電子の一部のみが電界で加速されることで高いエネルギーを創成し、熱的には電子温度のみが極めて高い状態になる。そのエネルギーがガス分子に与えられることで、電離や励起、解離反応が起こり、普段では起こりえない化学平衡論の制約を越える反応が期待できる⁵¹⁾。

近年では、常温・常圧でプラズマが形成されるようになり、大気汚染物質であるVOCの分解⁵²⁾、オゾン生成特性を利用した空気洗浄機などの環境浄化分野や、材料の窒化⁵³⁾や化学蒸着反応などの材料開発分野、さらには殺菌や滅菌などの医療分野にまで応用の幅が拡大されてきている。

大気圧プラズマの中でも、本研究では誘電体バリア放電(DBD)に注目している。誘電体バリア放電とは、電極間にガラスなどの誘電体を挟み、交流電圧を印加することで空間的に局在化した過渡的な微細放電(プラズマ)を形成する放電方式のことである。誘電体によって、放電電流が急激に抑制されると同時に誘電体に蓄積した電荷が逆電界を形成するため、ガス温度はほぼ常温に留まったまま電子温度が10000℃を超える非平衡プラズマが形成され、様々な活性種を常温・常圧で形成できる⁵¹⁾。

つまり、大気圧プラズマを利用することで、外部からの熱源が不要になるだけでなく、アンモニアを無触媒かつ低温域で分解でき、水素が製造できるのではないかと考えられるが、DBDによる大気圧プラズマを用いてアンモニアを分解する研究はほとんど行われていない。

1.3. 本研究の目的および論文構成

ここまで NH_3 を用いた脱硝技術や NH_3 からの水素製造に関して言及してきた。脱硝技術に関して言えば、SNCRは触媒を必要とせず導入コストも低いので様々な NO_x 排出源に対応できる可能性を秘めた排煙脱硝技術であるが、Temperature windowによる温度的制約による技術的課題を解消せねばならない。その方法として、現在ではプラズマ技術を用いて脱硝剤である NH_3 を励起する手法が有力であり、様々な研究がなされているが誘電体バリア放電を用いて NH_3 を励起する研究は未だなされていない。また、上述したが NH_3 は現在、水素キャリアとしても注目を集めている。現状、 NH_3 から水素を製造する方法としては金属触媒を用いた熱分解が一般的であるが、燃料電池と組み合わせオンサイトで用いる場合、水素製造開始までの起動時間や得られる水素の高純度化など解決すべき問題は少なくない。大気圧プラズマにより誘起されるラジカル反応は反応速度がとても速いので、脱硝技術の開発で得られた大気圧プラズマによる NH_3 励起・分解技術を応用すれば NH_3 から迅速に H_2 を得る技術を開発できる可能性は非常に高いといえる。

そこで、本研究では誘電体バリア放電により発生させた大気圧プラズマを用いて NH_3 を励起・分解させた改質 NH_3 ガスを SNCR 内に吹き込むことで SNCR における Temperature window の低温化を狙う。また、その際に得た NH_3 の励起・分解技術を応用して、 NH_3 から連続的に高純度水素を迅速に製造する技術の確立を目標とした。上記の技術開発を目的とした本論文の構成を以下に示す。

第1章では NO_x による環境問題に関して、 NO_x 処理技術における SNCR の立ち位置や SNCR の実用性を高めるために解決すべき課題点を論じた。一方で、エネルギー分野において水素エネルギー社会実現へ向けた動向を調査し、水素キャリアとしての NH_3 の重要性を論じた。そして、その両テーマにおいて大気圧プラズマを用いた NH_3 改質の重要性を説き、現在ある技術と既往の研究例を検討することで本研究の意義を明確化した。

第2章「大気圧プラズマを用いた改質 NH_3 インジェクション脱硝法の開発」では、大気圧プラズマにより改質した NH_3 ガスを用いた脱硝実験と改質アンモニアガスのガス組成測定を行い、その結果より脱硝反応の素反応シミュレーションを行い、改質アンモニアインジェクション法における反応機構を検討・考察した結果を述べる。

第3章「大気圧プラズマを用いた NH_3 からの新規水素製造デバイスの基本特性解明」では、プラズマリアクターを用いて NH_3 の脱水素実験を行い、原料ガス中の NH_3 濃度

や滞留時間、消費電力を変化させることで、大気圧プラズマによる NH_3 からの H_2 製造特性を調査した結果を述べる。

第 4 章「プラズマメンブレンリアクターを用いた NH_3 からの高純度水素連続製造デバイスの開発」では、プラズマリアクター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) を用いて NH_3 からの脱水素実験を行い、PMR の水素分離特性と水素生成特性を調査した結果を述べる。

第 5 章「素反応解析を用いた大気圧プラズマ下での NH_3 分解反応メカニズムの解明」では、PMR の水素製造特性を高めるべく素反応解析によりプラズマ反応場における NH_3 分解反応の反応メカニズムの解明を行い、ブレイクスルーファクターの検討をした結果を述べる。

第 6 章「総括」では、本論文の成果を総括する。

1. 4. 参考文献

- 1) 中島泰知, 楠本繁子, 織田肇: 窒素酸化物による大気汚染と生体影響, 生活衛生, 17, pp. 32-43, 1973.
- 2) SPM とオキシダントの生成メカニズム, 環境省.
(<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf>)
- 3) 新井紀男, 燃焼生成物の発生と抑制技術, 1997
- 4) 新岡嵩, 河野通方, 佐藤順一, 燃焼現象の基礎, 2001.
- 5) ばいじんと NO_x の排出基準値一覧, 環境省, 2012.
- 6) 新車に対する排出ガス規制について, 国土交通省,
- 7) IMO 及び欧州における船舶燃料規制に関する最新動向, 石油エネルギー技術センター, 2013.
- 8) 日本機械学会誌, No.1061, vol. 110, pp. 308, 2007.
- 9) Journal of Society of Automotive Engineers of Japan, Vol. 59(4), pp. 128-132, 2005.
- 10) 日本のクリーンコールテクノロジー, NEDO, JCOAL, 2006.
- 11) 鈴木哲夫, 飯山敬之, 幸村明憲, 石川島播磨技報, vol. 33, 第 5 号, pp. 298-301, 1993.
- 12) 平田公信, 上野弘樹, 赤川久, 日本機械学会埼玉ブロック大会講演論文集, pp. 31-32, 2005.
- 13) 森田敦, 萩光晴, 日本マリンエンジニアリング学会第 56 回特別基金講演会予稿集, pp. 25-30, 2012.
- 14) R. K. Lyon, "Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using NH₃", US. Patent 3900554, 1975.
- 15) M. Jodal, C. Nielsen, T. Hulgaard, K. Dam-Johansen, 23rd Symposium (International) on Combustion, pp. 237-243, 1990.
- 16) Wenli, D., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K., 23rd Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 297-303, 1990.
- 17) Azuhata, S., Akimoto, H., Hishinuma, Y., AIChE Journal, Vol. 28, pp. 7-11, 1982.
- 18) Cooper, D.A., Journal of institute of Engineers, pp. 78-84, 1988.
- 19) Wenli, D., Dam-Johansen, K., Ostergaard, K., The influence of additives on selective non-catalytic reduction of nitric oxide with NH₃. ACHEMASIA, Beijing, 1989.
- 20) Lyon, R.K., Longwell, J.P., The Proceedings of NO_x Control Technology Seminar, San Francisco, CA, pp. 237-256, 1976.
- 21) Salimian, S., Hanson, R.K., Combustion Science and Technology, Vol. 23, pp. 225-230, 1980.
- 22) Arand, J.K., Palos, R., Muzio, L.J., Sotter, J.G., "Urea reduction of NO_x in combustion effluents.", US patent 4208386, Assigned to Electric Power Research Institute, Inc., Palo

- Alto, CA, 1980.
- 23) Perry, R.A., Siebers, D.L., *Nature*, Vol. 324, pp. 657–658, 1986.
 - 24) Izumi, J., Murakami, N., “Process for controlling nitrogen oxides in exhaust gases.” US Patent 4350669, Assigned to Mitsubishi Jukogyo Kabushiki Kaisha, Tokyo, Japan, 1982.
 - 25) Wallace, A., Huhmann, A. Boyle, J., Albanese, V., Fuel Tech Inc., report no. PP. 522. In: *Power-Gen ‘95*, Anaheim, CA, 1995.
 - 26) Matzing, H., *Advances in Chemical Physics*, Vol. 80, pp. 315–402, 1991.
 - 27) Boyle, J., Russell, A., Yao, S.-C., Zhou, Q., Ekmann, J., Fu, Y., Mathur, M., *Fuel*, Vol. 72, pp. 1419–1427, 1993.
 - 28) NEDO 再生可能エネルギー技術白書第2版, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 2014.
 - 29) NEDO 水素エネルギー白書, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 2015.
 - 30) Eika W. QIAN: “Advance in Production Technology of Hydrogen via Steam Reforming”, *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol. 92, pp. 1034–1040, 2013.
 - 31) C. Hulteberg: *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 3978–3992, 2012
 - 32) Joseph J. Romm (著), 本間 琢也 (翻訳), *水素は石油に代われるか*, オーム社, 2005.
 - 33) M. Yukihiko, *Journal of Hydrogen Energy Systems Society of Japan*, Vol. 29, pp. 7–12, 2004.
 - 34) 加藤貴史, 大原聖美, ”木質系バイオマス組成成分の熱分解特性”, *福岡大学工学集報*, Vol. 78, 2007.
 - 35) 社団法人日本エネルギー学会編, *バイオマスハンドブック*, オーム社, 2002.
 - 36) K. Shinji, O. Masaru, *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol. 92, pp. 1041–1045, 2013.
 - 37) S. Makoto, *Journal of Japan Institute of Energy*, Vol. 92, pp. 1046–1051, 2013.
 - 38) F. Kenzo, *Journal of Hydrogen Energy Systems Society of Japan*, Vol. 19, No. 2, 1994.
 - 39) 戦略的イノベーション創造プログラムエネルギーキャリア研究開発, 内閣府, 2014.
 - 40) K. Yoshitsugu, *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol. 93, pp. 378–385, 2014.
 - 41) Bartels, J. R., ”A feasibility study of implementing an Ammonia Economy”, *Graduate Theses and Dissertations. Paper 11132*, Iowa State University, 2008.
 - 42) O. Yoshimi, I. Kenichi, K. Norihiko, M. Tomoyuki, Y. Makoto, *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol. 93, pp. 15–20, 2014.
 - 43) O. Yoshimi, *PETROTECH*, Vol. 29, pp. 114–121, 2006.
 - 44) O. Yoshimi, *Journal of Hydrogen Energy Systems Society of Japan*, Vol. 35, pp. 19–24, 2010.

- 45) O. Yoshimi, *Journal of Fuel Cell*, Vol. 11, pp. 56–61, 2012.
- 46) K. Yoshitsugu, I. Takayuki, *Journal of Hydrogen Energy Systems Society of Japan*, Vol. 36, pp. 34–41, 2011.
- 47) S. Takashi, N. Tetsuo, I. Shinji, 特許 2005-145748 号
- 48) S. Takashi, N. Tetsuo, O. Masaya, 特許 2009-35458 号
- 49) 熱海良輔, 高木英行, 野田玲治, 中川伸好, 辻口拓也, 倉本浩司, *化学工学会第 75 回大会要旨集*, 2010.
- 50) S. F. Yin, B. Q. Xu, X. P. Zhou, C. T. Au, *Journal of Applied Catalysis*, Vol. 277, pp. 1–9, 2004.
- 51) 神原信志, *大気圧プラズマ反応工学ハンドブック*, 2013.
- 52) Osman Karatum, Marc A. Deshusses, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 294, pp. 308-315, 2016.
- 53) Ji-Hoon Park et al., *Current Applied Physics*, Vol. 16, Issue 9, pp. 1229-1235, 2016.

第2章 大気圧プラズマによる改質 NH₃ インジェクション脱硝法の開発

2.1 緒言

近年の環境問題に対する意識の高まりから、中小規模の燃焼設備でも窒素酸化物 (NO_x) の厳しい濃度規制が地域協定等で実施されるようになり、脱硝設備の設置が必要となってきた。大規模燃焼設備では選択的触媒脱硝法 (SCR) が多く用いられているが、中小規模の燃焼炉では設置面積や設備コストの面で、無触媒脱硝法 (SNCR) が望まれている。SNCR とは触媒を使用せずに脱硝剤であるアンモニアを排ガス中へ吹き込む脱硝方法である¹⁾。しかし、SNCR における反応温度範囲は 850–1175 °C (Temperature window という) の高温域にあり、中小規模の燃焼炉では反応時間を十分確保できないため、脱硝率が低下するという問題がある²⁾。その課題の解決には、Temperature window を低温側に拡大する技術が必要である。アンモニアに様々な化学物質を添加することで Temperature window を低温側に拡大できるという報告が多数されている³⁾。添加する化学物質として H₂、H₂O₂、炭化水素、CO、シアヌル酸、アルカリ塩、エステル、フェノール、カルボン酸、アルデヒド、エーテル及びアルコールなどについてはすでに研究がなされている。しかしながら、添加物を使用することで追加の安全設備が必要となるので、結果的に脱硝コストが上がってしまうため、実用的とは言えない。

そこで、SNCR において Temperature window を低温側に拡大する方法として大気圧プラズマを用いた新規 SNCR 法を着想した。誘電体バリア放電 (Dielectric Barrier Discharge : DBD) で発生させた大気圧パルスプラズマを用いた脱硝方法はこれまでも研究報告がなされている⁴⁾⁵⁾。しかしながら、今回は脱硝剤であるアンモニアガスを改質し、燃焼排ガスに吹き込む (以下、改質 NH₃ インジェクション法と呼ぶ) という新たな手法を試みた⁶⁾⁷⁾。その技術により Temperature window が低温側に 150–200 °C 拡大することを見出した⁸⁾⁹⁾。しかしながら、改質 NH₃ インジェクション法による脱硝反応機構は解明されていない。

第二章では、まず SNCR に対する改質 NH₃ インジェクション法の有用性の確認を行った。続いて、改質 NH₃ インジェクション法による脱硝反応機構を解明するために DBD パルスプラズマにより得られる改質 NH₃ ガス中の安定化学種の組成 (NH₃, H₂, N₂) を定量し、改質 NH₃ ガスの組成測定を行った。次に、改質 NH₃ ガスの模擬ガスを用いて SNCR 脱硝実験を行い、改質 NH₃ インジェクション法による実験結果と比較した。そして、最終的に脱硝反応の素反応シミュレーションを行い、改質 NH₃ インジェクション法における反応機構を考察した。

2.2 実験装置および方法

2.2.1 実験装置および方法

改質 NH₃ インジェクション脱硝法に用いた実験装置の概要を Fig. 2-1 に示した。

プラズマリアクターは石英製円筒二重管構造で、外管外径 61 mm (厚さ $t=2$ mm)、内管外径 54 mm ($t=2$ mm)、長さ 490 mm であり、ギャップ長 (外管と内管の隙間) は 1.5 mm である。高電圧電極 (SUS316) を内管内側に設置し、接地電極 (SUS316 パンチングメタル) は外管周囲に巻き付けている。

接地電極の長さは 360 mm である。ガスブレンダー付きのマスフローコントローラーで流量調整した NH₃/Ar 混合ガスをギャップ部に流し、澤藤電機製高電圧パルス電源を用いて、誘電体バリア放電により大気圧プラズマを発生させた。大気圧プラズマで改質した NH₃ をプラズマリアクター出口でサンプリングし、FT-IR (GASERA F10) で NH₃ 濃度を、ガスクロマトグラフ (Agilent 3000A) で H₂, N₂ 濃度を測定した。一方、モデルガス (NO/O₂/N₂) は内径 46 mm の石英管に供給し、電気ヒーターで 500°C に予熱した。モデルガスと改質 NH₃ は混合室で合流した後、長さ 600 mm の石英反応管内に流入する。反応管の温度を 500–800 °C に変化させ、反応後のガス組成を測定し、脱硝率の変化を調べた。ガス組成は、NO_x (HORIBA VIA510), N₂O (HORIBA VIA510), O₂ ((SHIMAZU NOA-7000) 分析計を用いて連続分析を行った。

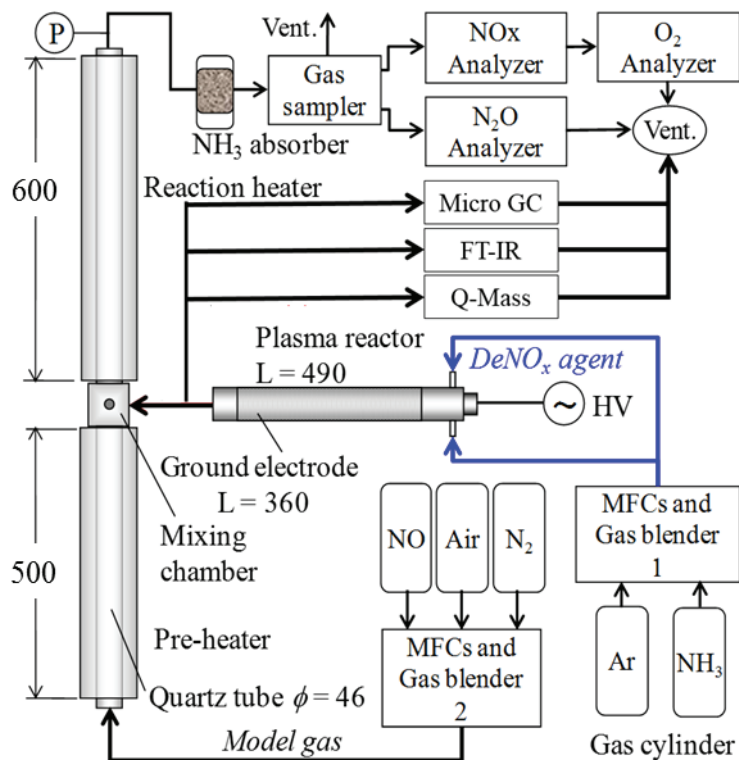


Fig. 2-1 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 2-1 Experimental conditions

For measurements of chemical compositions	
Flow rate of NH ₃ /Ar gas	0.2, 0.4, 0.8 L/min
NH ₃ concentration	4840 ppm by volume
Applied voltage	0–15 kV
For de-Nox experiments	
Flow rate of NH ₃ /Ar gas	0.8 L/min
Flow rate of model gas	2.2 L/min
NOx concentration	500 ppm by volume
NH ₃ concentration	750 ppm by volume
O ₂ concentration	8.3 % by volume
Applied voltage	0–15 kV
Reaction temperatures	500–750 °C

実験条件を Table 2-1 に示す。改質 NH₃ ガス組成測定実験では NH₃/Ar ガス流量と印加電圧を変化させて改質アンモニアの組成変化を調べた。次に、改質 NH₃ インジェクション脱硝実験では NH₃/Ar 流量、NO/O₂/N₂ 流量、酸素濃度を一定とし、印加電圧と反応温度を変化させ、脱硝率を調べた。また、模擬排ガスの予熱温度は脱硝反応が起らない 500 °C とした。プラズマ電源の周波数は 10 kHz に固定した。

2.2.2 プラズマ電源特性

ラジカルインジェクターに供給される脱硝剤は NH₃ であり、キャリアガスは低電圧でプラズマが発生する Ar を用いた。脱硝剤中の NH₃ 濃度は、キャリアガスとの分率を調整することで変化させた。プラズマを発生させる高周波電源として、正弦波 2 波からなる OCS (One-Cycle Sinusoidal) 電源 (澤藤電機社製) を用い、Fig. 2-2 に示すような正弦波のパルス電圧を一定の繰り返し周期 T_1 で印加した。 T_1 の逆数は周波数に相当する繰り返し数 RR として定義した。電源装置の特性として印加電圧の正弦波パルスは、正の半波のピーク電圧より負の半波のピークの方が大きい波形となる。このため印加電圧値は、正弦波パルス電圧の最大値と最小値の差である V_{PP} を用いた。また、波形保持時間 T_0 が極めて短い時間 (10 μ s) であり、ラジカルを効率よく生成できることを特徴としている¹⁰⁾。

波形の測定には 4ch デジタルオシロスコープ (Tektronix, TDS3034B) を用い、電圧の測定には高電圧プローブ (Tektronix, P6015A)、電流の測定には電流プローブ (Tektronix, P6021) をそれぞれ用いた。

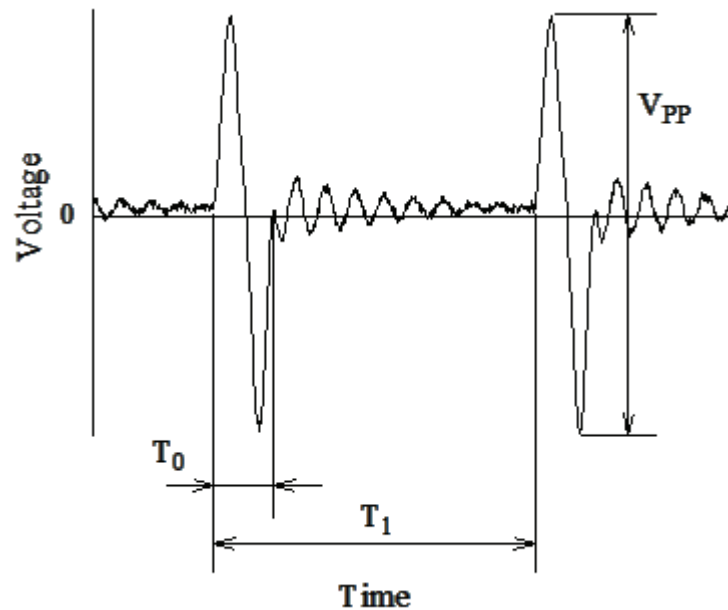


Fig. 2-2 Schematic waveform of voltage supplied from a one-cycle sinusoidal power source.

2.3 大気圧プラズマによる NH₃ 改質

Fig. 2-3 に, 印加電圧に対する NH₃ 分解率の変化を NH₃/Ar ガス流量をパラメータとして示す. NH₃ 分解率 D_{NH_3} [%]は, 次式で求めた.

$$D_{\text{NH}_3} = ([\text{NH}_3]_{\text{IN}} - [\text{NH}_3]_{\text{OUT}}) / [\text{NH}_3]_{\text{IN}} \times 100 \quad (2-1)$$

ここで, $[\text{NH}_3]_{\text{IN}}$ はプラズマリアクター入口の NH₃ 初期濃度[ppm], $[\text{NH}_3]_{\text{OUT}}$ はプラズマリアクター出口の NH₃ 濃度[ppm]である.

NH₃ 分解率は, 印加電圧の増加およびガス流量の減少にともなって増加した. NH₃ の N-H 結合エンタルピーは 450 kJ/mol であるが, プラズマの電子エネルギー e^- により

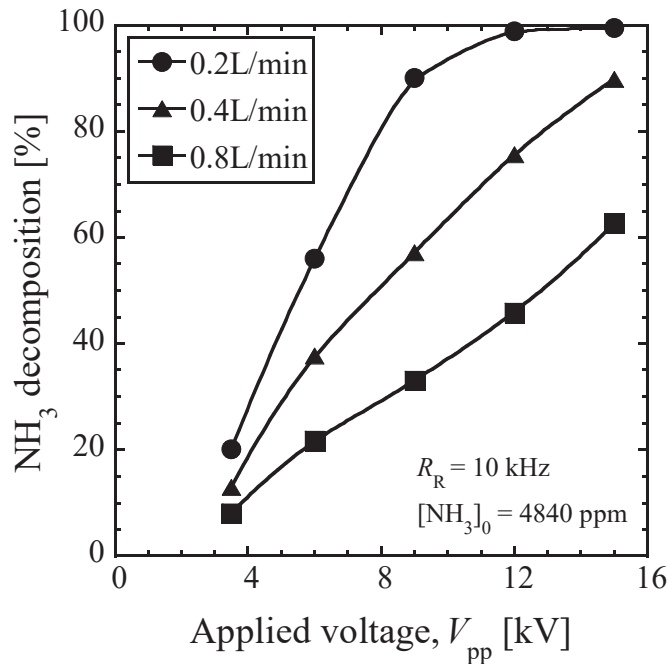


Fig. 2-3 Variation in NH₃ decomposition as functions of applied voltage and flow rate of NH₃/Ar gas.

それ以上のエンタルピーがパルス的に与えられることで式(2-2)–(2-4)の反応により NH₃ が解離すると考えられる。印加電圧の増加とガス流量の減少は、単位モル、単位時間にアンモニアガスが受ける電子エネルギー[kJ·mol⁻¹·s⁻¹]を増加させるため、NH₃ 分解率が増加したと説明できる。ガス流量 0.2 L/min, 印加電圧 15 kV で NH₃ は完全に分解した。



Fig. 2-4 は、分解した NH₃ が H₂ に転換した割合 (H₂ 転換率) をガス流量をパラメータとして印加電圧に対しプロットした図である。ここで、H₂ 転換率 C_{H2} [%]は式(2-6)の総括反応式に基づき、式(2-7)で算出した。同様に、N₂ 転換率は式(2-8)で求めた。C_{H2} は、印加電圧やガス流量が大きく変化しても 82–91%の高い転換率を示した (Fig. 2-4)。これは、式(2-2)–(2-4)で生成した H ラジカルが式(2-5)の再結合反応によって、選択的に H₂ を生成している結果であると理解できる。一方、C_{H2} は印加電圧の増加につれて徐々に減少したが、この要因を窒素転換率 C_{N2} の変化挙動から考察する。



$$C_{\text{H}_2} = [\text{H}_2]/(1.5 \times [\text{NH}_3]_{\text{IN}} \times D_{\text{NH}_3}) \quad (2-7)$$

$$C_{\text{N}_2} = [\text{N}_2]/(0.5 \times [\text{NH}_3]_{\text{IN}} \times D_{\text{NH}_3}) \quad (2-8)$$

[H₂], [N₂]はそれぞれプラズマリアクター出口で測定した H₂ 濃度[ppm], N₂ 濃度[ppm]である。

Fig. 2-5 は、印加電圧に対する N₂ 転換率 C_{N₂} の変化をガス流量をパラメータとして示した図である。C_{N₂} は、印加電圧が増加するほど、またガス流量が減少するほど比例的に増加した。印加電圧の増加とガス流量の減少は、式 (2-4) による N ラジカル生成量を増加させるため、それに伴い N₂ 転換率も増加したと考えられる。しかしながら、N₂ 転換率は 20 %以下と低く、解離した NH₃ 中の N 分 (NH₂, NH, N) のほとんどが N₂ 以外のなんらかの化合物 (N_mH_n) に転換したと考えられる。これより、印加電圧が高くなるほど N 分と H ラジカルとの反応も起こるようになり、その結果 H₂ 転換率が減少した (Fig. 2-4) と考えられる。Fig. 2-6 は、NH₃/Ar 流量 0.8 L·min⁻¹ の時のプラズマリアクター出口ガスの主な化学組成 (未反応 NH₃, H₂, N₂) を印加電圧毎に示した図である。上記の結果から予想できるように、印加電圧の増加にともない NH₃ の割合は減少し、H₂ と N₂ の割合は増加する。また、この物質収支 (100 %の点線ラインと組成割合合計の差) から、およそ 0.8–3.8%の N_mH_n 化合物が存在すると推定できる。

2.4 励起アンモニアの化学組成と脱硝特性の関係

Fig. 2-7 には、大気圧プラズマでアンモニアを励起し (流量 0.8 L/min), それをモデルガス NO/O₂/N₂ (流量 2.2 L/min) に吹き込み、反応温度を 500–750°C に変化させた時の脱硝特性を示した。どの反応温度においても脱硝率が最大となる印加電圧 (最適電圧) が存在し、反応温度が高くなるほど最適電圧は低くなった。

例えば、600 °C では最適電圧 12 kV, 750 °C では最適電圧 3.0 kV であった。Lyon ら¹⁾¹¹⁾は、SNCR において H₂ を添加すると Temperature window が約 150 °C 低温側にシフトすることを示した。また、Muzio ら¹²⁾は Lyon らと同様の結果を得たうえで、反応温度と NH₃/NO モル比の違いによって、最大脱硝率を得るために最適な H₂/NO モル比が存在することを明らかにした。Muzio らは反応温度 700 °C, NH₃/NO モル比=1.0 の時、H₂/NO モル比=2.4 で最大脱硝率 92 %を得ている。

Fig. 2-6 と Fig. 2-7 を比較すると、反応温度が低い時、例えば 600 °C で最適電圧 12 kV の時は H₂ 濃度が高い条件で最大脱硝率が得られ、また逆に反応温度が高い時は H₂ 濃度が低い条件で最大脱硝率が得られることがわかる。すなわち、反応温度の違いによって最適な H₂/NO モル比が変化する。本実験条件では、反応温度 700 °C, NH₃/NO モル比=1.5 の時、H₂/NO モル比= 0.35 で最大脱硝率 60 %を得た。

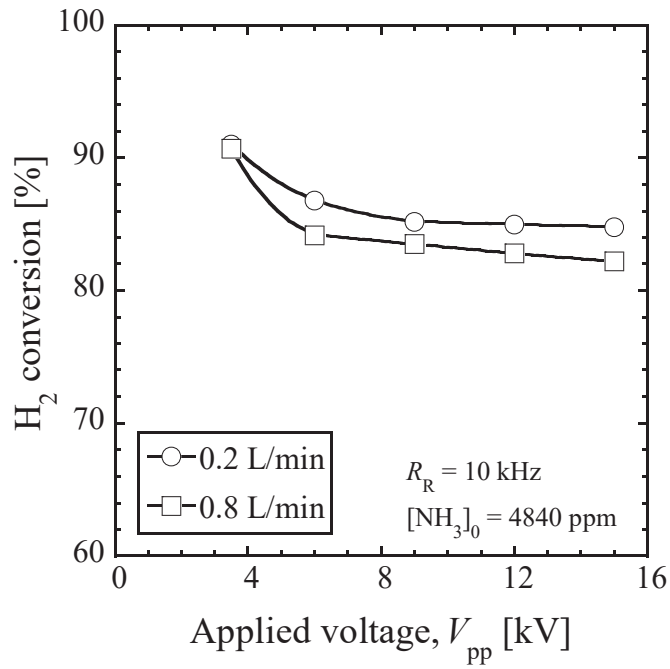


Fig. 2-4 H₂ conversion at the ranges from 3.5 to 15 kV as a parameter of flow rates of NH₃/Ar gas.

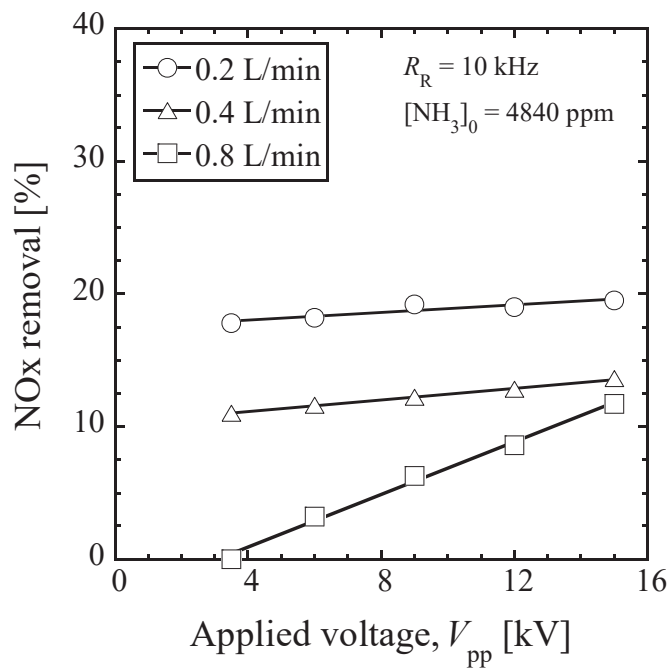


Fig. 2-5 N₂ conversion at the ranges from 3.5 to 15 kV as a parameter of flow rates of NH₃/Ar gas.

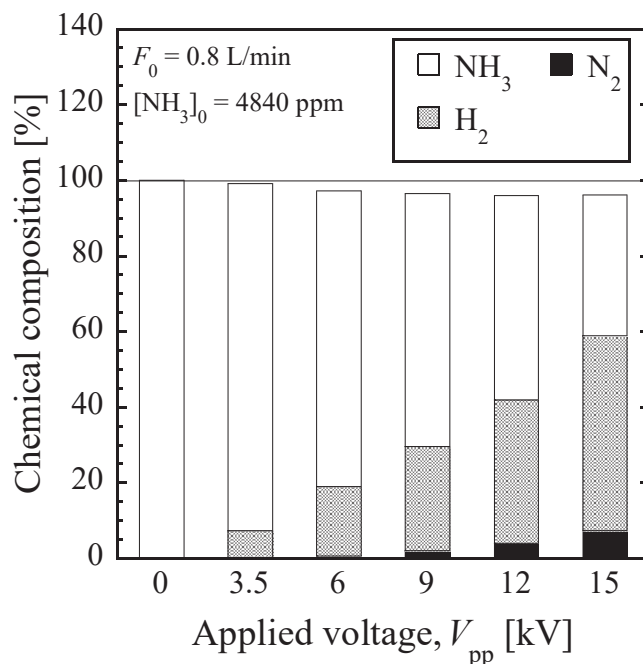


Fig. 2-6 Gas composition of reforming ammonia at the plasma reactor exit.

これらの結果は、脱硝率や H_2/NO モル比の絶対値は異なるものの、Muzio らの結果と傾向が一致するものである。これより、改質アンモニアインジェクション法において脱硝反応温度が低温側に拡大する理由は、アンモニアを大気圧プラズマで励起した時に生成する H_2 による効果であると推定できる。 H_2 が脱硝反応温度の低下に寄与する反応機構は、Muzio らによってすでに考察されている¹²⁾。

Fig. 2-8 には、ラジカルインジェクション法における最大脱硝率と最適 H_2/NO モル比を反応温度に対して示した。比較のために SNCR の脱硝率の変化も図中に示した。最適 H_2/NO モル比は、反応温度 $600-800^\circ C$ で $1.06-0$ の範囲にあり、反応温度が低くなるほど最適 H_2/NO モル比は高くなった。

2.5 脱硝に及ぼす H_2 の影響

Fig. 2-6 から、改質アンモニアの組成は主に H_2 と未反応 NH_3 であることが判明した。そこで、Fig. 2-6 で得られた組成 (NH_3+H_2) に従いボンベガスを用いて作成し（以下、改質 NH_3 模擬ガスとする）、それを模擬排ガスラインに直接吹き込んで脱硝実験を行った。

Fig. 2-9 は改質 NH_3 および改質 NH_3 模擬ガスのインジェクションによる脱硝率の変化を反応部温度 $650^\circ C$ および $750^\circ C$ について比較した図である。 NH_3 のみを吹き込んだ場合、この温度範囲では脱硝反応は起こらないが、改質 NH_3 模擬ガス ($NH_3/H_2/Ar$) を吹き込むと脱硝が起こることが判明した。すなわち、Temperature Window の低温度域拡

大には H_2 が寄与していることが明らかとなった。

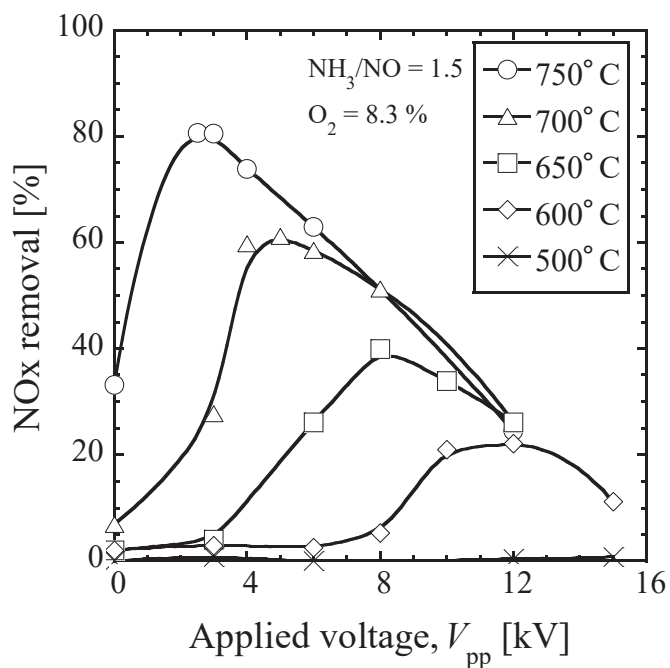


Fig. 2-7 Characteristics of NO_x removal by reforming ammonia generated by pulsed plasma.

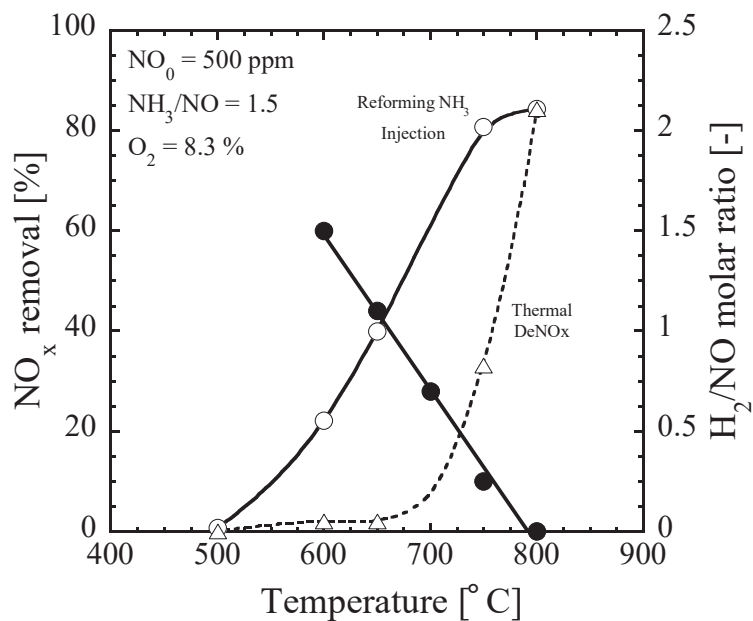


Fig. 2-8 Variation in H_2/NO ratios at maximum NO_x removal with reaction temperatures.

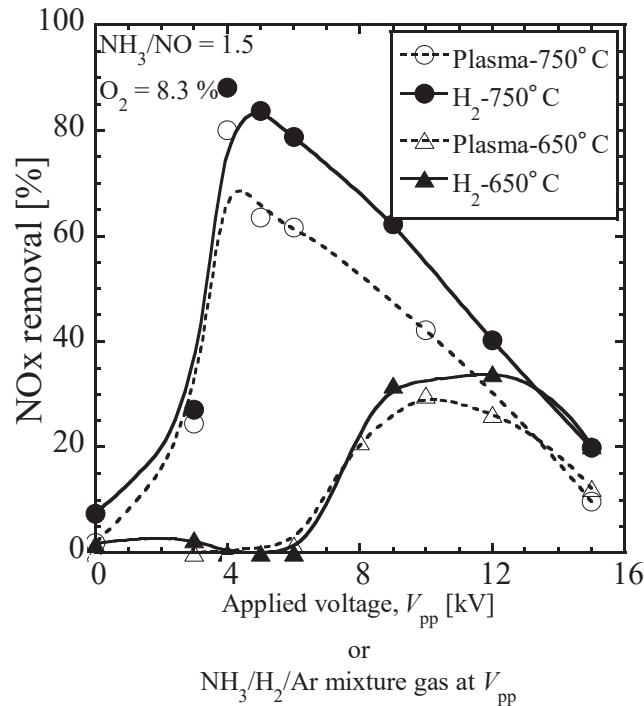


Fig.2-9 Comparison of DeNO_x performances between radical injection and DBD model gas.

2.6 素反応解析による脱硝シミュレーション

改質 NH₃ インジェクション法の反応メカニズムを解明するため、素反応シミュレーションを行った。NO に関する生成および還元メカニズムは様々なアプローチで研究したものが報告されている。今回は、窒素、酸素および水素を含む Skreiberg の化学反応速度モデルを用いて、改質アンモニアインジェクション反応について素反応計算シミュレーションを行った。シミュレーション演算には、汎用の化学反応機構解析ソフトウェアである CHEMKIN-PRO を使用した。反応器モデルにはプラグフローリアクター(PFR)を用い、初期条件として NO, N₂, O₂ (モデルガス), NH₃, H₂, Ar (改質アンモニアガス) 化学種の濃度を与えた。Table 2 に、設定した改質アンモニアガスのガス組成を印可電圧ごとに記した。

Fig. 2-10 は、脱硝計算結果を Fig. 2-7 の反応温度 750 °C の実験結果と比較したものである。計算結果はラジカルインジェクションおよび NH₃/H₂/Ar 直接投入脱硝を同じ挙動と示しており、H₂ が Temperature window の拡大に寄与していることがシミュレーションからも明らかになった。また、改質 NH₃ による脱 NO_x 反応機構は Skreiberg が構築した化学反応速度論モデル¹³⁾を用いることで反応機構の解明が可能であることが分かった。

Table 2-2 Chemical compositions of simulated reforming NH₃ gas.

V_{pp} [kV]	NH ₃ [ppm]	H ₂ [ppm]	NH ₃ /NO ratio [-]
0.0	750	0	1.50
3.5	689	82	1.38
5.0	587	206	1.17
9.0	503	310	1.01
12.0	406	427	0.81
15.0	280	579	0.56

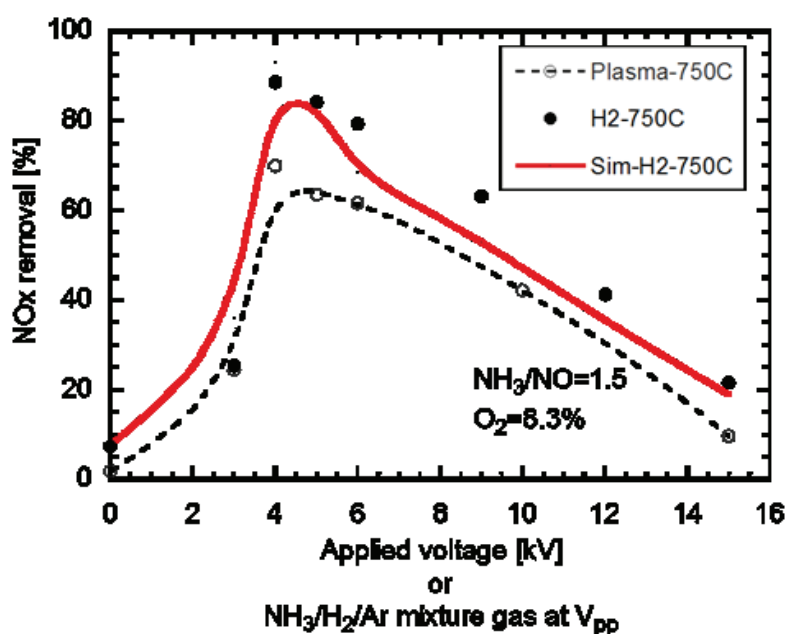


Fig. 2-10 Comparison of NO_x removal between activated ammonia injection and its simulation gas injection.

2.7 改質 NH₃ インジェクション法における脱硝メカニズム

Fig. 2-11 には素反応シミュレーションの結果から導き出された改質アンモニアインジェクション法における脱 NO_x メカニズムを示した。解析の結果、改質アンモニアインジェクションを用いた脱硝は二段階反応であることが判明した。

初めに、プラズマ流内において NH₃ が分解されて H₂ が生成する一段階目の反応が起こる。続いて、600 °C 以上の温度反応場において NH₃ および H₂ を起点として OH ラジカルおよび NH ラジカルによる脱硝反応が二段階目の反応が起こる。そして、最終生成物として N₂ と H₂O を生成することが脱硝メカニズムから判明した。

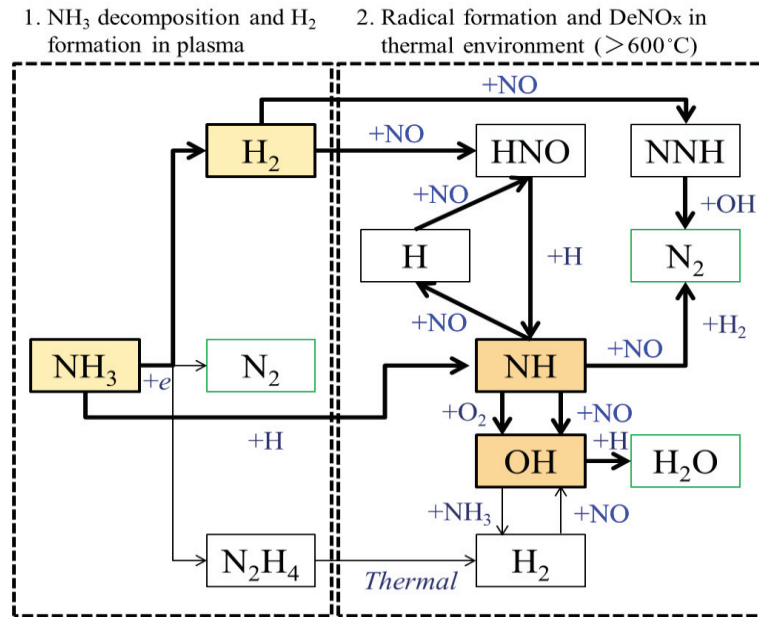


Fig. 2-11 Reaction pathways of DeNO_x in the radical injection technique.

2.8 結言

第2章では、SNCRにおける Temperature window を低温側へ拡大するために大気圧プラズマにより改質した NH₃ ガスを排ガス中に吹き込む「改質 NH₃ インジェクション法」を提案し、改質 NH₃ ガスによる脱硝メカニズムを解明するために改質 NH₃ インジェクション法による脱硝実験結果と脱硝シミュレーションを比較し、以下のことを明らかにした。

1) 改質 NH₃ の化学組成は未反応 NH₃, H₂, N₂ が主成分であり、特に H₂ 転換率は高い転換率（82–91%）であった。

2) 改質 NH₃ 脱硝実験と模擬改質 NH₃ ガスを用いた SNCR の実験結果を比較した結果、H₂ が Temperature window の低温度側への拡大に寄与していることが判明した。

3) 改質 NH₃ インジェクション脱硝法において、NH ラジカルと OH ラジカルが主因子であることが判明した。尚、主因子であるラジカルは 600 °C 以上の反応温度域で NH₃ と H₂ から生成される。

2.9 参考文献

- 1) R. K. Lyon, "Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using NH₃", US. Patent 3900554 (1975).
- 2) M. Jodal, C. Nielsen, T. Hulgaard, K. Dam-Johansen, "Pilot-scale experiments with NH₃ and urea as reductants in selective non-catalytic reduction of nitric oxide", 23rd Symp. (Int.) on Combust. (1990) pp.237–243.
- 3) M. T. Javeda, N. Irfana, B. M. Gibbs, "Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction", J. Env. Manage Vol.83 (2007) pp.251–289.
- 4) J.-S. Chang, "Recent development of plasma pollution control technology: a critical review", Sci. Tech. Adv. Materials, Vol. 2 (2001) pp. 571-576.
- 5) B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, P. H. Wallman, M. Neiger, O. Wolf; T. Hammer, S. Broer, "Pulsed corona and dielectric-barrier discharge processing of NO in N₂", App. Physics Lett., Vol. 68 (1996) pp. 3719-3721.
- 6) M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara, T. Maruyama, "NO_x removal using ammonia radicals prepared by intermittent dielectric barrier discharge at atmospheric pressure", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.40 (2001) pp.1114-1117.
- 7) S. Kambara, Y. Kumano, H. Moritomi, I. Nagao, K. Yamamoto, K. Yukimura, T. Maruyama, "Optimum Conditions for NO Reduction Using Intermittent Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44 (2005) pp. 1427-1430.
- 8) S. Kambara, Y. Kumano, K. Yukimura, "DeNO_x characteristics using two staged radical injection techniques", IEEE Trans. Dielect. Elect. Ins., Vol.16(2009), pp.778-784.
- 9) Yamamoto, K., Yukimura, K., Kambara, S., Moritomi, H., Yamashita, T., Maruyama, T., "Effect of O₂ on NO removal by ammonia radical injection using one-cycle sinusoidal power source", Thin Solid Film, Vol. 457, No. 1 (2004) pp.39-43.
- 10) I. Nagao, M. Nishida, K. Yukimura, S. Kambara, T. Maruyama, "NO_x removal using nitrogen gas activated by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure", Vacuum, Vol.65 (2002) pp.481-487.
- 11) Lyon, R.K. , Hardy, J.E. , "Discovery and development of thermal DeNO_x process" , Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol.25, No.1 (1986) pp.19–24.
- 12) Muzio L.J., Arand J.K., Teixeira D.P., "Gas phase decomposition of nitric oxide in combustion products" ,16th Symposium(International) on Combustion(1976) pp.199–208.
- 13) Skreiberg, Ø., Kilpinen, P., Glarborg, P., "Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor", Combust. Flame, Vol.136 (2002) pp.501-518.

第3章 大気圧プラズマによる NH₃ からの新規水素製造

デバイスの基本特性説明

3.1 緒言

水素は、多様な資源から製造できるだけでなく、種々の化学工業プロセス（製鐵所や製油所など）から副生されており、半永久的に利用できるエネルギーとして期待できる。また、水素は燃料電池の燃料として使用され、使用時には二酸化炭素を排出しないためクリーンなエネルギー源といえる。また、電力における送電ロスのような輸送による水素自身のロスが少ないことから、エネルギーの遠距離輸送・貯蔵が可能である。ゆえに、再生可能エネルギーで得た電力を用いて水素を製造し輸送・貯蔵することで、再生可能エネルギーのデメリットを補うことが出来る「水素エネルギー社会」の構築が実現可能になると考えられている。

しかしながら、水素エネルギー社会実現のボトルネックは、水素の輸送・貯蔵におけるエネルギーロスにある¹⁾。エネルギーロスを低減するために、水素を含む物質（水素キャリア）で輸送・貯蔵し、水素を利用する直前で脱水素するエネルギーシステムが提案されている。水素キャリアの1つであるアンモニアは、液化が容易なこと、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脱水素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)がともに化石燃料なみに高いことから、有望な物質である²⁾³⁾。アンモニアを水素キャリアとするエネルギーシステムにおいては、安価かつ高効率にアンモニアから水素を製造するデバイスの開発が必要である。

アンモニアの脱水素法として、ニッケルやルテニウムなどの触媒を用いた熱分解法が一般的であり、その触媒開発が多く研究されている⁴⁾。しかし、触媒を用いたアンモニアの脱水素には 400–600 °C 程度の温度への加熱が必要あり、水素製造開始まで長い起動時間を必要とすることが問題となっています。

大気圧プラズマは高い電子エネルギーを発生できるため、アンモニアを無触媒かつ非加熱で分解して水素を得ることができ、脱水素の手段として有望である⁵⁾。

本研究では、大気圧プラズマを使用してアンモニアを分解し、低温・無触媒で水素を製造する新規デバイスの開発を目的としている。第3章では、原料ガスのアンモニア濃度や滞留時間、消費電力を変化させることで、大気圧プラズマによるアンモニアからの水素製造特性を調査した。

3.2 実験装置および方法

Fig. 3-1 にアンモニアからの水素製造実験の実験装置概要を示した。実験装置は、NH₃ ガス供給系、高電圧パルス電源、プラズマリアクター、ガス分析系で構成されている。

原料である NH₃ ガスは、ガスブレンダー付きマスフローコントローラー (KOFLOC GB-3C) で流量を調整し、プラズマリアクターに供給した。プラズマリアクターでは、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、NH₃ を分解して H₂ を生成させた。その後、出口生成ガス中の H₂ 濃度、N₂ 濃度を GC、NH₃ 濃度に関しては QMS を用いて測定した。プラズマリアクターは石英製円筒二重管構造であり、外筒外径 45 mm (厚さ $t=2$ mm)、内筒外径 38 mm ($t=2$)、長さ 490 mm の石英管であり、ギャップ長 1.5 mm である。ギャップ間には 2 方向から NH₃ ガスを供給する。高電圧電極 (SUS316) は内筒石英管に挿入し、接地電極 (SUS316 パンチングメタル) は外筒周囲に巻き付けた。接地電極の長さは 360 mm であり、プラズマはこの間で発生する。ガス分析系は、H₂ および N₂ 測定用としてキャピラリー TCD ガスクロマトグラフィー (Agilent 3000A, GC)、NH₃ の検知用として四重極形質量分析計 (SRS Inc., QMS200) を用いた。

Table 3-1 にはアンモニアからの水素製造実験の実験条件を示した。原料のアンモニアガスは NH₃ 濃度が 0.5 % と 100 % の二種類のガスを用いた。電源周波数は 10 kHz を固定とした。NH₃ 濃度 0.5 % を用いた実験では、原料ガス流量を 0.2–2.0 L/min、印加電圧を 3.5–15.0 kV で変化させた。一方で、NH₃ 濃度 100 % を用いた実験では、原料ガス流量を 0.3–4.0 L/min、印加電圧を 18.0–22.0 kV で変化させた。また、プラズマリアクターへの投入電力はパルス 1 周期におけるリサージュ図より算出した⁶⁾。そして、プラズマ電源装置の待機電力を含んだ消費電力を同時に測定した。

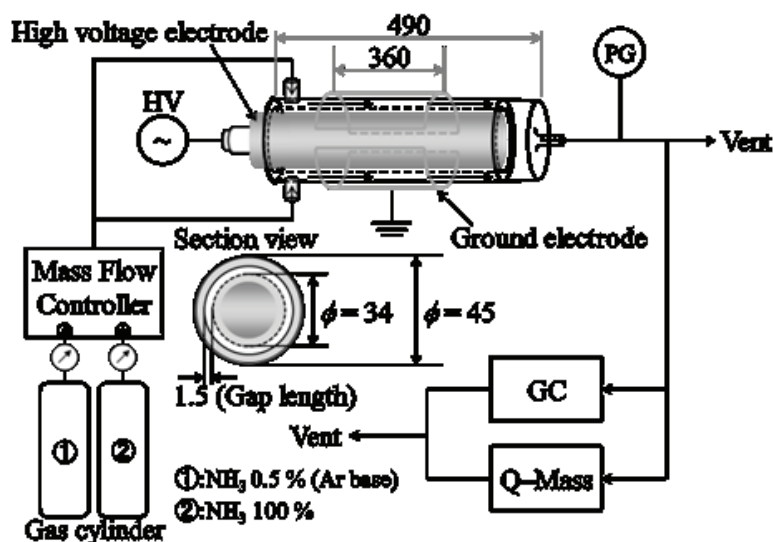


Fig. 3-1 Experimental setup for hydrogen production by plasma reactor

Table 3-1 Experimental conditions for hydrogen production by plasma reactor

NH ₃ concentration	[%]	0.5	100
Flow rate, F_0	[L/min]	0.2–2.0	0.3–4.0
Repetition rate, R_R	[kHz]	10	10
Applied voltage, V_{PP}	[kV]	3.5–15.0	18.0–22.0

3.3 大気圧プラズマによる NH₃ 分解特性

Fig. 3-2 に NH₃/Ar 濃度 0.5 %での印加電圧に対する H₂ 転換率の変化を、NH₃/Ar ガス流量をパラメータとして示す。なお、H₂ 転換率 C_{H_2} [%] は次式より算出した。

$$C_{H_2} [\%] = [H_2]/([NH_3]_{IN} \times 1.5) \times 100 \quad (3-1)$$

ここで、 $[H_2]$ はプラズマリアクター出口での H₂ 濃度[%]、 $[NH_3]_{IN}$ はプラズマリアクター入口における初期 NH₃ 濃度[%]である。また、Table 3-2 に印加電圧の変化に対するプラズマリアクターへの投入電力および電源装置の消費電力の相関をまとめた。なお、消費電力は電源装置の待機電力も含め計測を行った。

Fig. 3-2 より、H₂ 転換率は印加電圧の増加にともなって増加し、その増加率は印加電圧が増えるに伴い、減少した。一般的に、NH₃ の熱分解プロセスにおいて触媒（ルテニウムやニッケル）を使用した場合、400–600 °C の高温が必要だと報告されている⁸⁾⁻¹⁰⁾。本研究では、プラズマの電子エネルギー ϵ により、400 °C の高温を必要とせず NH₃ の N-H 間の結合が解離して H₂ が生成したと考えられる。また、ガス流量 0.2 L/min、印加電圧 15 kV の条件で H₂ 転換率が 96.3 %を達したことで、第二章で報告された NH₃ 分解率 100 %の結果と組み合わせると、この条件では NH₃ は電子エネルギーにより、H₂ および N₂ まで完全に分解されたとも考えられる⁷⁾。

また、Fig. 3-3 には反応器内のガス滞留時間に対する水素転換率の変化を示した。印加電圧 15.0 kV の条件において、滞留時間 5.0 s までは滞留時間に対して、比例的に増加している。しかし、10.0 s 以上においては水素転換率の増加が緩やかになった。

Fig. 3-2 および Fig. 3-3 より高い印加電圧もしくは長い滞留時間の時に水素転換率の増加が緩やかになる傾向が観察された。これは下記の式に示すように H ラジカルと NH₂ ラジカルによる NH₃ を再生成する逆反応が起こったと推測できる。



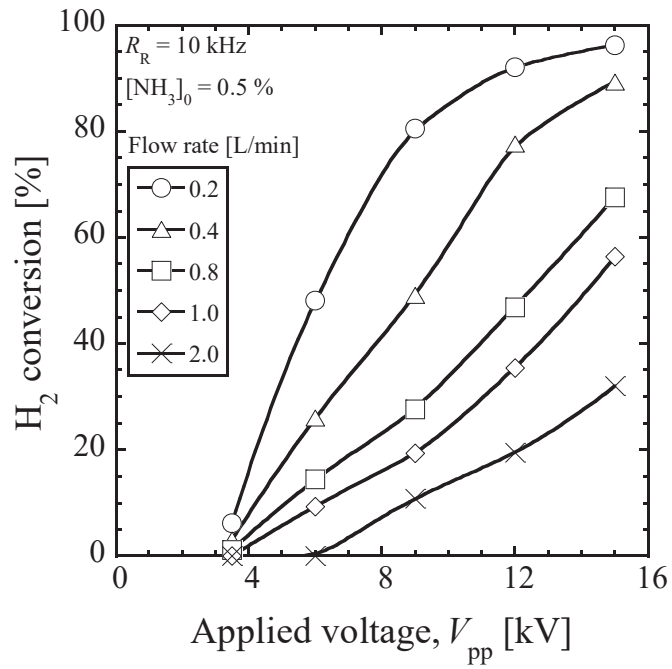


Fig. 3-2 Effects of applied voltage and gas flow rates on H₂ conversion.

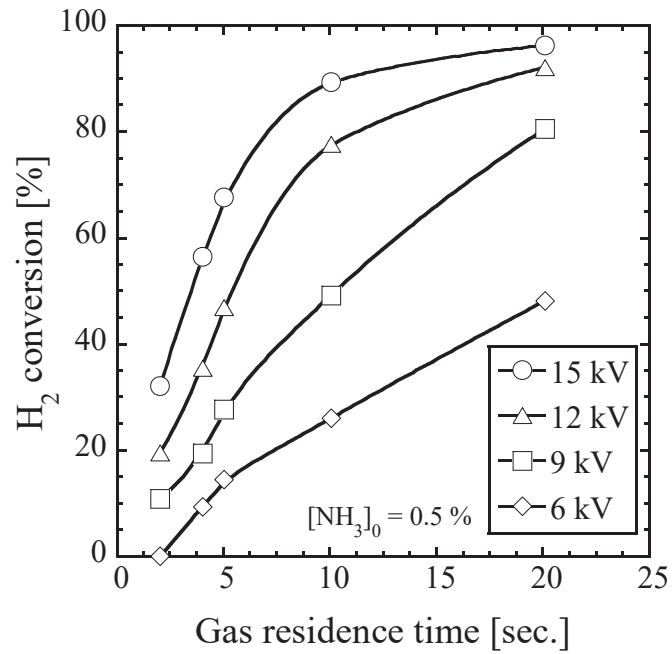


Fig. 3-3 Effect of gas residence time on hydrogen conversion as a parameter of V_{pp}

Table 3-2 Input power and power consumption of PR for 0.5% ammonia gas supply

Applied voltage, V_{PP}	[kV]	3.5	6.0	9.0	12.0	15.0
Discharge power, D_P	[W]	5.2	7.7	13.4	28.9	55.6
Power consumption, P	[W]	11.4	17.0	29.5	63.6	122.4

続いて、水素生成特性を評価するために、水素生成効率 GE [mol-H₂/kWh] という観点で検討することにする。

Fig. 3-4 に、NH₃/Ar 濃度 0.5% での滞留エネルギー密度 E_D に対する水素生成効率の変化を、NH₃/Ar ガス流量をパラメータとして示す。水素生成効率 GE および滞留エネルギー密度 E_D は下記の式に従い、算出した。

$$GE \text{ [mol-H}_2\text{/kWh]} = P_{H_2} / P \quad (3-4)$$

$$E_D \text{ [J/cm}^3\text{]} = (1000 \times D_P) / V \times \theta \quad (3-5)$$

ここで、 P_{H_2} は単位時間当たりの水素生成量 [mol-H₂/h]、 P は単位時間当たりの消費電力 [kWh]、 D_P は投入電力 [kW]、 V はプラズマリアクターの体積 [cm³]、 θ はリアクター内でのガスの滞留時間 [s] である。

Fig. 3-4 より、水素生成効率は全ての条件において最大値を超えた後徐々に減少するという特徴的な傾向が明らかになった。この結果より、高い滞留エネルギー密度側において、逆反応の進行により水素生成を阻害する可能性があるかと推測した。

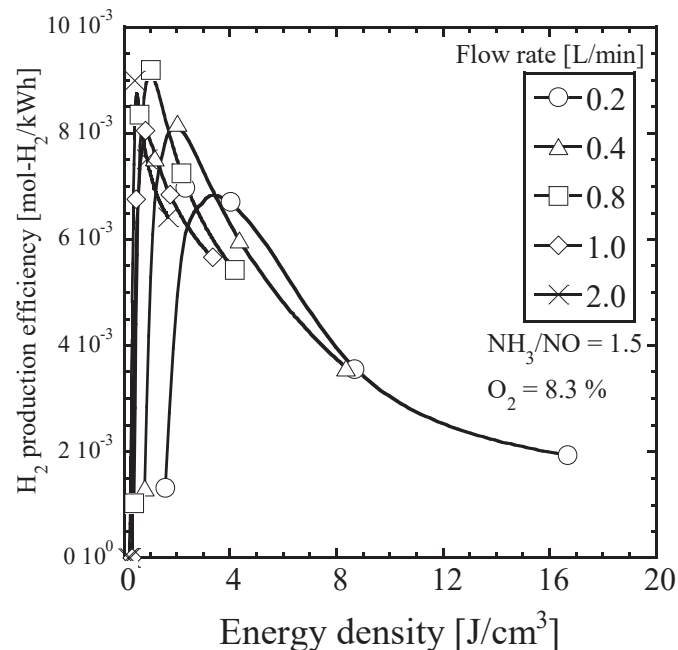


Fig. 3-4 Effects of energy density and gas flow rates for H₂ production efficiency.

また前章の Fig. 2-6 においても、印加電圧を増加させることで NH_3 の割合は減少していき、 H_2 と N_2 の割合は増加していく。また、全ての条件において、分解後の物質収支はほぼ 100 % を示している。ゆえに、分解後の主要な成分は、 H_2 、 N_2 、およびプラズマで分解されなかった未反応 NH_3 であることが判明している。未反応 NH_3 に関しては、Fig. 3-4 で推測した逆反応の進行により残存したものだと考えられる。

しかし、物質収支の結果より 2-3 % 程度の N_mH_n 化合物が生成していると推測されていた⁸⁾。そこで、その化学種を特定するために、QMS を用いて特定の質量電荷比 ($m/z = 29, 30, 32$) に着目して調査した。

Fig. 3-5 に、 NH_3/Ar ガス流量 0.8 L/min、印加電圧 15 kV 時におけるプラズマ点灯時間に対する各化学種の分圧の変化を示す。ここで注目される結果は、大気圧プラズマの点灯後に $m/z = 29$ の化学種について分圧が増加したことである。また、ここには示さないが $m/z = 29$ の分圧は印加電圧の増加に伴い増加した。一方、 $m/z = 30, 32$ の化学種に関してはほとんど変化がなかった。本来であれば、 $m/z = 29$ の化学種は準安定物質である NNH である。しかし、 NNH の半減期が短く、すぐに N_2 へ分解してしまう。また、 N_2 は、 $m/z = 28$ に主な強度を持つが、QMS 内でのフラグメンテーションにより N_2 の強度が $m/z = 29$ に出現することもすでに知られている。以上の理由と、Fig. 2-6 の結果より、 N_2 である可能性が高いと考えられ、 N_mH_n 化合物は生成していないことが分かった。

ここまでの実験結果より、大気圧プラズマにより NH_3 から高い水素転換率で H_2 を得られることが分かった。続いて、水素製造デバイスとして評価するべく、 H_2 生成流量についても調査した。Fig. 3-6 に、 NH_3/Ar ガス濃度 0.5 % を大気圧プラズマで分解した際の滞留エネルギー密度に対する H_2 生成流量の変化を、示した。

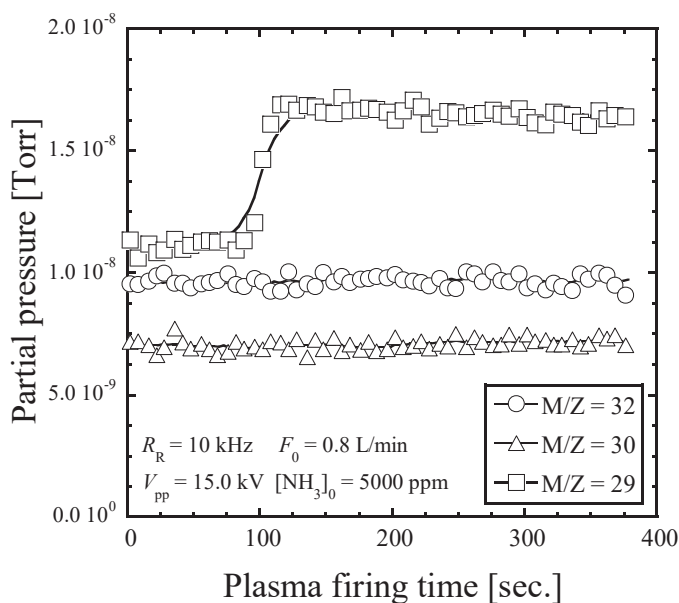


Fig. 3-5 Effect of plasma firing time on each partial pressure at the plasma reactor exit.

なお、 H_2 生成流量 F_{H_2} [L/min] は次式より算出した。

$$F_{H_2} \text{ [L/min]} = F_0 \times [H_2]_{OUT} / 100 \quad (3-6)$$

ここで、 F_0 は NH_3/Ar ガスの初期流量[L/min]、 $[H_2]_{OUT}$ は反応出口ガス中の水素濃度である。

Fig. 3-6 より、 H_2 生成流量は H_2 転換率と同様に滞留エネルギー密度（印加電圧）の増加に伴い、増加した。一方で、 H_2 生成流量はガス流量の増加にともなって増加した。この傾向は Fig. 3-2 で示された H_2 転換率の結果とは逆の傾向である。以上の結果より、 H_2 生成流量には単位時間当たりの NH_3 投入量に比例することが推測される。ここで H_2 生成流量と NH_3 投入量の相関性を調査するために、原料ガス中の NH_3 濃度 100 % の条件における水素生成特性を調査した。

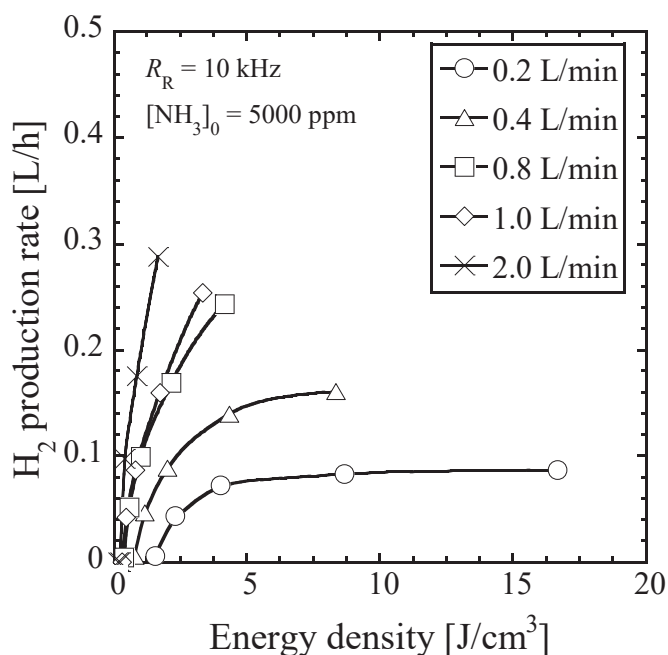


Fig. 3-6 Effects of energy density and gas flow rates for H_2 production rate.

3.4 高濃度 NH_3 における水素生成特性

NH_3 濃度 100 % ガスを用いて、水素製造実験を行った。 NH_3 濃度が高くなったことで、生成された H_2 の分圧が小さくなるので NH_3 が生成する逆反応を抑制できることが期待できる。

Fig. 3-7 に NH_3 濃度 100 % での印加電圧に対する H_2 転換率の変化を、 NH_3/Ar ガス流量をパラメータとして示す。なお、 H_2 転換率 C_{H_2} [%] は NH_3 濃度 0.5 % の時と同様に算

出した. 続いて, Fig. 3-8 には, ガス滞留時間に対する H_2 生成流量 F_{H_2} の変化を印加電圧ごとにプロットした. 原料ガス中の NH_3 濃度が高くなっているため, 下記のように再定義した.

$$F_{H_2} [\text{L/h}] = (\text{Hydrogen conversion, \%}) \times [F_{H_2}]_{\text{sto}} \times 60 \quad (3-7)$$

ここで $[F_{H_2}]_{\text{sto}}$ は式 2-6 に従って化学量論的に得られる最大水素流量とした. 例えば, NH_3 濃度 100 % ガスを 2.0 L/min 流した場合, $[F_{H_2}]_{\text{sto}}$ は 3.0 L/min となる.

また, Table 3-3 に印加電圧の変化に対するプラズマリアクターへの投入電力および電源装置の消費電力の相関をまとめた.

Fig. 3-7 より, 最大水素転換率は原料ガス流量 0.3 L/min, 印加電圧 22.0 kV の時に 14.0 % であった (Fig. 3-7) のに対し, 最大水素生成量は原料ガス流量 2.0 L/min, 印加電圧 22.0 kV の時に 8.7 L/h であった. 特に, 水素転換率に注目すると NH_3 濃度 0.5 % の結果と比較すると大きく低下した. これは原料ガス中の NH_3 濃度が 0.5 % から 100 % へ大きく上昇したことにより, プラズマ点灯に必要な印加電圧が高くなったことに起因する. プラズマ点灯電圧が高くなったことにより, 水素製造時の印加電圧が高くなり, NH_3 を生成する逆反応が促進したことにより, 水素転換率が大きく低下したと考えられる.

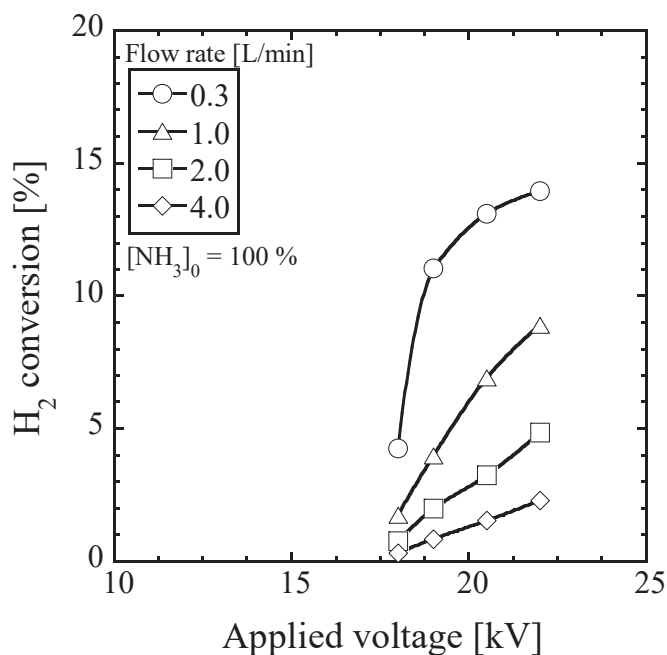


Fig. 3-7 Hydrogen conversion as a function of applied voltage for 100% ammonia gas

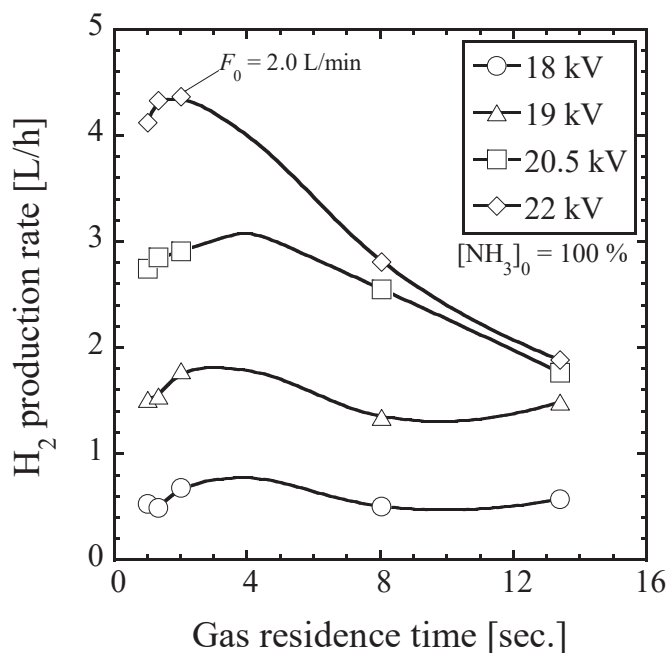


Fig. 3-8 Variation in flow rates of H₂ production with gas residence time

Table 3-3. Input power and power consumption for 100% ammonia gas supply

Applied voltage, V_{PP}	[kV]	18.0	19.0	20.5	22.0
Discharge power, D_p	[W]	46.1	105.3	163.7	212.3
Power consumption, P	[W]	100.0	200.0	300.0	400.0

しかしながら、原料ガス中の NH₃ 濃度を大きくしたことで生成水素流量は大きく向上した。Fig. 3-9 にて、消費電力に対する H₂ 生成流量を原料ガス中の NH₃ 濃度ごとにプロットした。Fig. 3-9 より、NH₃ ガス濃度 0.5 % では最大 H₂ 生成流量は 0.25 L/h であったのに対し、NH₃ ガス濃度 100 % の条件では最大 H₂ 生成流量は 4.37 L/h まで増加することが分かった。この結果より、NH₃ ガス濃度と H₂ 生成流量において相関していることが判明した。また、燃料電池に供給するのに十分な H₂ 生成量を得るには NH₃ 濃度 100 % ガスをより効率的に水素に転換する必要がある。

ここまでの実験結果より、滞留エネルギー密度によって下記に示す反応が起こっていることが推測される。滞留エネルギー密度が低い条件下では、NH₃ はプラズマの電子エネルギーにより、N ラジカル、H ラジカルまで分解され、それぞれのラジカルは中間体を介して N₂、H₂ を生成するのが主反応で起こる。また、2 つの N ラジカルと 1 つの H ラジカルで準安定物質である NNH が生成するものの、半減期の短さから N₂ と H ラジカルに分解する副反応が起こる。

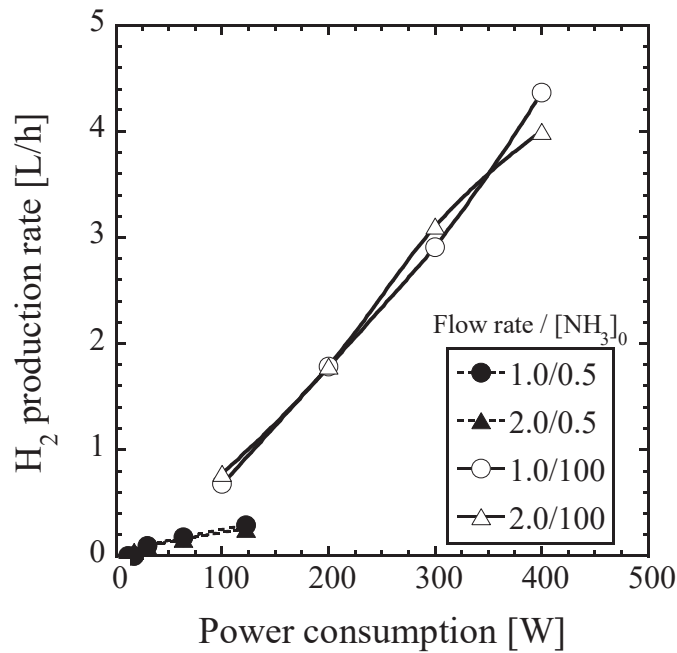


Fig. 3-9 Comparison between low and high NH₃ concentration for H₂ production.

一方で、滞留エネルギー密度が高い条件下では、電子エネルギーの高さが原因で生成した N₂, H₂ が再びラジカル化を起し、1つの N ラジカルと 3つの H ラジカルが反応して NH₃ を生成する逆反応が主反応で起こる。

そのため、高電圧で水素製造を行わなければならない NH₃ 濃度 100% の実験条件下では、H₂ 生成反応より NH₃ を生成する逆反応が主に進行していることにより水素転換率が大幅に低下していることが考えられる。PEFC 等の燃料電池へ供給する燃料ガス中の残存 NH₃ は、燃料電池の発電特性に劣化を生じさせる大きな要因であることが報告されている⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。そのため、燃料電池の燃料ガスとして供給するためには残存 NH₃ を低減しつつ、高純度の H₂ ガスを安定的に得ることが必要である。

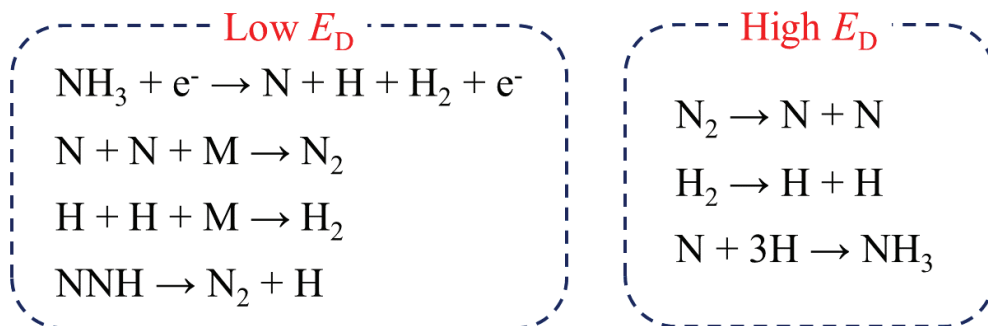


Fig. 3-10 NH₃ decomposition reaction in plasma reactor for energy density

3.5 結言

第3章では、水素キャリアであるアンモニアを大気圧プラズマにより脱水素化して水素を得ることを図り、 NH_3 濃度 0.5 %と 100 %を用いて水素製造実験を行った結果、以下のようなことが分かった。

1) NH_3 濃度 0.5 %の条件下では、原料ガス流量 0.5 L/min, 印加電圧 15.0 kVにおいて最大 H_2 転換率 96.3 %を得た。一方で、最大 H_2 生成流量は原料ガス流量 2.0 L/min, 印加電圧 15.0 kV において 0.25 L/h であった。

2) NH_3 濃度 100 %の条件下では、原料ガス流量 0.3 L/min, 印加電圧 22.0 kV において最大 H_2 転換率 14.0 %を得た。一方で、最大 H_2 生成流量は原料ガス流量 2.0 L/min, 印加電圧 22.0 kV において 4.37 L/h であった。 NH_3 濃度 0.5 %の結果と比較して、大幅に H_2 転換率が低下した。

3) 大気圧プラズマを利用した NH_3 からの水素生成反応は反応場の滞留エネルギー密度によって異なる反応を起こすことが推測された。低エネルギー密度条件下では、 NH_3 が N ラジカル, H ラジカルまで分解され、最終的に N_2 , H_2 を生成する反応が主に起こる。一方で、高エネルギー密度条件下では、 N_2 , H_2 が再びラジカル化を起こし、 NH_3 を生成する逆反応が主反応で起こる。

3.6 参考文献

- 1) Okada O., J. Jpn. Inst. of Energy, 85, pp 499–509, 2006.
- 2) Lan, R, Irvine, J. T. S. and Tao, S., Ammonia and Related Chemicals as Potential Indirect Hydrogen Storage Materials, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 37, No. 2, pp 1482-1494, 2012.
- 3) Kojima Y., J. Jpn. Inst. of Energy, 93, pp 378–385, 2014.
- 4) Di Carlo, A., Vecchione, L. and Del Prete, Z., Ammonia decomposition over commercial Ru/Al₂O₃ catalyst: An Experimental Evaluation at Different Operative Pressures and Temperatures, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 39, No. 2, pp 808-814, 2014.
- 5) Kambara, S., Hayakawa, Y., Masui, M., Miura, T., Kumabe, K. and Moritomi, H., Relation Between Chemical Composition of Dissociated Ammonia by Atmospheric Plasma And DeNO_x Characteristics, Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu (B) (in Japanese), Vol. 78, No.789, pp 1038-1042, 2012.
- 6) Nagao, I., Nishida, M., Yukimura, K., Kambara, S. and Maruyama, T., NO_x Removal Using Nitrogen Gas Activated by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure, Vacuum, Vol. 65, Nos. 3-4, pp. 481-487, 2002.
- 7) Kambara S., Takeyama. A., Masui. M., Miura. T., Hishi-numa. N., 23rd Symp. on Environmental Engineering, 131, Jul. 10- Jul. 12, 2013, Tokyo, Japan.
- 8) Kambara S., Hayakawa Y., Masui M., Miura T., Kumabe K., Moritomi H., Trans. of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B, 78, pp 1038–1042, 2012.
- 9) Matsuda Y., Yoshimura N., Imamura D., Hashimasa Y., JARI research journal, pp 1–4, 2013.
- 10) F. A. Uribe et al, J. Electrochemical Soc., 149, pp A293–A296, 2002.
- 11) R. Halseid et al, J. Power sources, 154, pp 343–350, 2006.

第4章 プラズマメンブレンリアクターによるNH₃からの高純度水素連続製造デバイスの開発

4.1 緒言

大気圧プラズマは高い電子エネルギーを発生できるため、アンモニアを無触媒で分解して水素を得ることができ、脱水素の手段として有望である。第3章では、誘電体バリア放電による大気圧プラズマを用いて、水素収率に及ぼす印加電圧、アンモニア濃度、アンモニアガス滞留時間の影響を調べてきた。印加電圧が高くアンモニア濃度が低いほど、また滞留時間が長いほど水素転換率は高くなるものの、高電圧ではアンモニアの再生成反応が起こるため、アンモニアのプラズマ分解による水素収率には限界があることを明らかにした。

そこで、プラズマ反応器と水素分離膜を組み合わせ、プラズマ反応場で迅速に水素分離を行うことでアンモニアの再生成を抑制しつつ、燃焼電池用の高純度水素を連続的に製造することを着想した。水素分離膜は、メタンやプロパンなどの水蒸気改質反応での水素収率を高めるために反応器と組み合わせた事例¹⁾²⁾はあるが、プラズマ反応場に水素分離膜を組み込んだ研究はなされていない。

第4章では、アンモニアを無触媒で分解し高純度水素を迅速に連続的に得るデバイスの開発を目的として、大気圧プラズマリアクター内に水素分離膜を組み込んだ新規デバイスの水素分離特性と水素生成特性を調べた。

4.2 実験装置および実験方法

4.2.1 流通式反応器

Fig.4-1に示す流通式反応器でH₂を用いた水素分離性能実験およびNH₃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. 4-1 断面図参照)。水素分離膜モジュール(日本精線(株)製)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 μ m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(ギャップ長という)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としてSUS316パンチングメタルを巻き付けた。接地電極の

長さは 300 mm であり，プラズマはこの長さのギャップ内で発生する．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）により大気圧プラズマを発生させた．

100% H_2 または Ar 希釈の H_2 (H_2/Ar) および 100% NH_3 を用い，ガスブレンダー付きマスフローコントローラー（KOFLOC GB-3C および HORIBA SEC-E450）で流量を調整し，PMR に供給した．PMR 入口ガス圧力 (P_{IN}) と PMR 出口ガス圧力 (P_{OUT}) を調整することで差圧を変化させ， H_2 分離および H_2 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_2 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 4-1 にまとめた．

4.2.2 バッチ式反応器

NH_3 のプラズマ分解による水素生成速度を調べるためにバッチ式流路を構成した (Fig. 4-2)．装置構成は Fig. 4-1 と同様であるが，ギャップ長 1.5 mm のリアクターを用いた．PMR ギャップ内に 100% NH_3 を充填した後，パージラインから循環ラインに切り替え，循環ポンプを用いて充填ガスを系内循環させた．また水素分離膜モジュール出口バルブを閉じて水素分離膜の効果を排除した．プラズマを点灯して NH_3 の分解を開始し，プラズマ内ガスをガスクロマトグラフのキャピラリーサンプリングシステムで採取して H_2 濃度の経時変化を測定した．

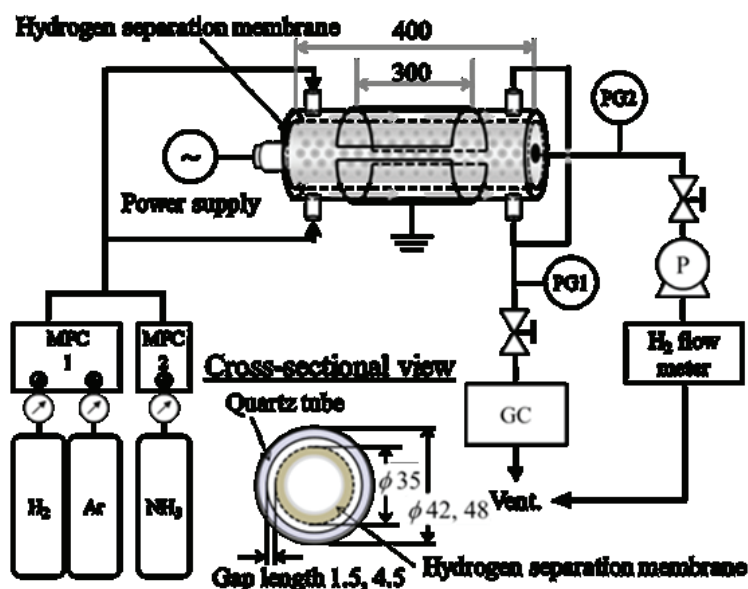


Fig. 4-1 Experimental setup for hydrogen separation and production by plasma membrane reactor.

Table 4-1 Experimental conditions

Plasma conditions		
Repetition rate, R_R	[kHz]	10
Power consumption	[W]	100–400
Pressure of supplied side, P_{IN}	[kPa(G)]	0–60
Pressure of permeable side, P_{OUT}	[kPa(G)]	–95–0
For H ₂ separation experiments		
H ₂ concentration (diluted by Ar)	[%]	10–100
Flow rate of H ₂ or H ₂ /Ar, F_0	[L/min]	0.5–2.0
For H ₂ production experiments		
Ammonia concentration	[%]	100
Flow rate of NH ₃	[L/min]	0.5–2.0
Gap length	[mm]	1.5 or 4.5

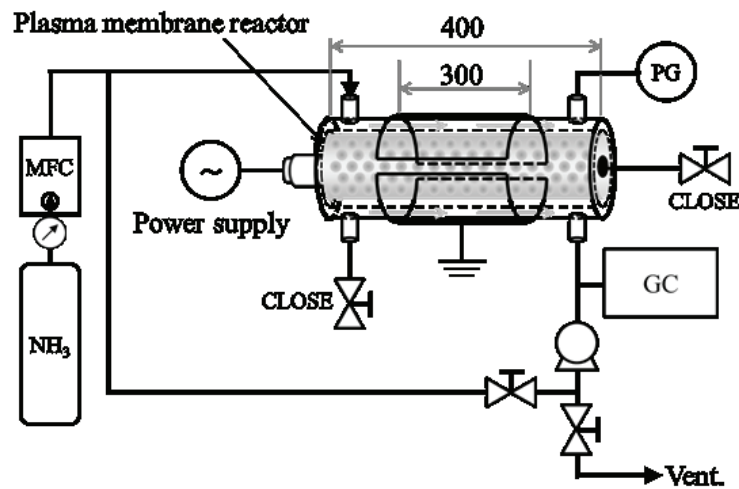


Fig. 4-2 Experimental setup for investigations of time-resolved NH₃ decomposition rate.

4.3 実験結果および考察

4.3.1 プラズマメンブレンリアクターの H₂ 分離特性（差圧の影響）

まず純水素を用いて PMR の水素分離特性を調べた. Fig. 4-1 に示した吸引ポンプ前のバルブの開閉により水素分離膜モジュール出口ガス圧力 (P_{OUT} ゲージ圧) を 0 から -90 kPa の範囲で変化させ, 一方, ボンベ 2 次圧を変化させることにより PMR 圧力 (P_{IN} ゲージ圧) 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.

$$P_{H_2} [\%] = F_{H_2} / (F_0 \times [H_2]_0) \times 100 \quad (4-1)$$

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。

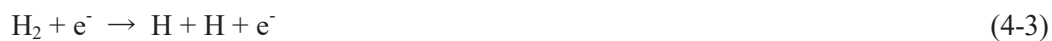
Fig. 4-3 に水素分離膜の入出差圧に対する水素透過流量の変化を P_{IN} をパラメータとして示した。 $P_{IN} = 0$ kPa に場合に注目すると P_{OUT} を減圧して差圧が大きくなるほど水素透過率は増加した。水素分離膜の水素透過性能は水素分離膜入出の水素分圧差に依存し、下記に示す Richardson の式で示される³⁾。

$$J = \phi / d \times (P_H^{0.5} - P_L^{0.5}) \quad (4-2)$$

ここで J は水素透過流束 [$\text{mol-H}_2 \cdot \text{s}^{-1}$]、 ϕ は水素透過係数 [$\text{mol-H}_2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$]、 d は水素分離膜厚 [m]である。 P_H および P_L は高圧側および低圧側の水素分圧 [Pa]である。

式 (4-2) より上述の結果を説明することができる。すなわち、 P_{OUT} の減圧により $(P_{IN}^{0.5} - P_{OUT}^{0.5})$ 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 P_{IN} の影響は、一定の P_{OUT} では P_{IN} が増加するほど $(P_{IN}^{0.5} - P_{OUT}^{0.5})$ 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 P_{IN} を 0 kPa から 20 kPa に増加させると水素透過率は減少した。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に比較して、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⁴⁾。H ラジカル濃度の低下は、後述するように (4.3.4 項) 水素透過率を減少させる。



したがって、加圧条件では $(P_{IN}^{0.5} - P_{OUT}^{0.5})$ 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。

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⁵⁾。Fig. 4-3 には、本実験で使用した水素分離膜モジュールを差圧 90 kPa、温度 450 °C の条件で膜加熱による水素透過を行った結果を併せて記した。膜加熱と PMR の結果を比較すると、 $P_{IN} = 0$ kPa の結果が膜加熱による水素透過の結果と同じ挙動を示し、供給側を加圧しなければ PMR においても十分な水素透過が行えることが明らかとなった。

本実験では水素分離膜モジュールが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する。実験終了後、迅速にモジュール端の温度を熱電対で測定したところ 201 °C であった。すなわち、PMR ではパラジウム合金製水素分離膜の温度の制約を低下できることも明らかとなった。この理由については、4.3.4

項で考察する。

4.3.2 プラズマメンブレンリアクターの H₂ 分離特性（水素濃度の影響）

次にアルゴン希釈の水素（10–80%）を用いて PMR の水素分離特性を調べた。アンモニアのプラズマ分解では、アンモニアが徐々に水素に転換し水素濃度が増加していくものと推定される。そのため、水素濃度が水素透過率に及ぼす影響を明らかにする必要がある。

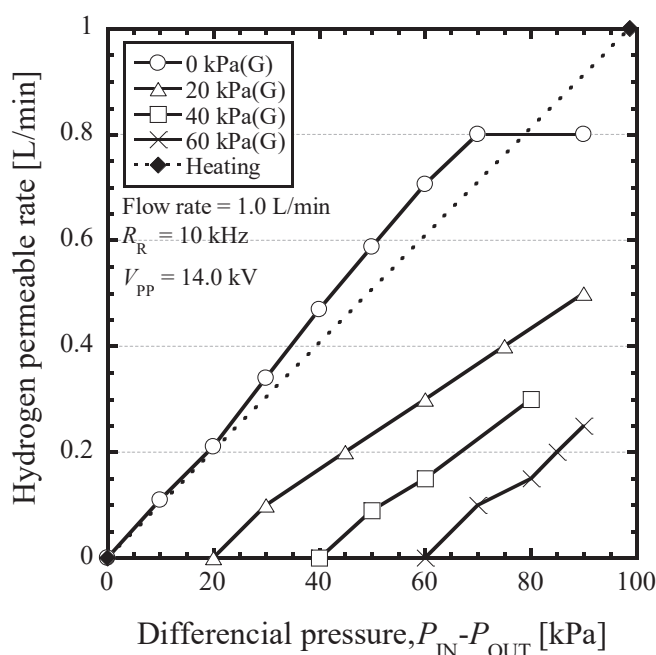


Fig. 4-3 Hydrogen separation characteristics of the plasma membrane reactor (Supplied gas:100%H₂).

Fig. 4-4 に $(P_{IN,H_2}^{0.5} - P_{OUT,H_2}^{0.5})$ に対する水素透過率の変化に関して、水素濃度をパラメータとして示した。同図には 100%H₂ のデータも示してある。ここで P_{IN,H_2} は水素ガス供給側の水素分圧、 P_{OUT,H_2} は水素透過側の水素分圧を示す。

どの水素濃度においても $(P_{IN,H_2}^{0.5} - P_{OUT,H_2}^{0.5}) > 0$ において水素透過が起こり、その条件では水素透過率が比例的に増加することが分かった。 $(P_{IN,H_2}^{0.5} - P_{OUT,H_2}^{0.5}) < 0$ の条件では水素透過は起こらなかったが、この挙動は、パラジウム合金による一般的な水素透過挙動に一致する⁶⁾。水素濃度が低下すると水素透過率は低下した。水素濃度が小さいと、たとえ差圧を大きくしても $(P_{IN,H_2}^{0.5} - P_{OUT,H_2}^{0.5})$ の値を大きくできず、十分な水素透過率を得ることができない。例えば、水素濃度 10% で差圧 90 kPa としても $(P_{IN,H_2}^{0.5} - P_{OUT,H_2}^{0.5}) = 0.67$ で水素透過率はわずか 5% 程度であった。したがって、PMR では、アンモニアを水素に迅速に分解し水素濃度を高めることが必要である。

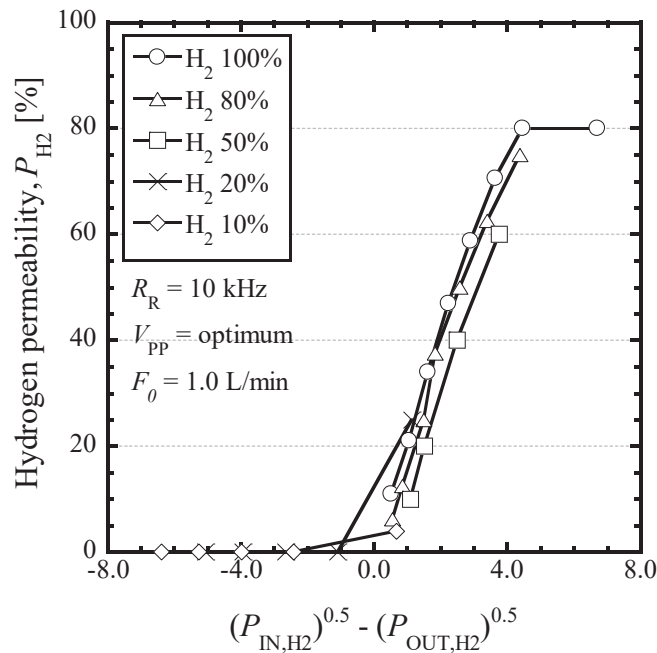


Fig. 4-4 Effect of hydrogen partial pressure on hydrogen permeability (Supplied gas:100% H_2).

4.3.3 プラズマによる NH_3 分解特性 (バッチ式反応器)

プラズマによる NH_3 分解特性を調べるために、Fig. 4-2 に示したバッチ式反応器を用いて NH_3 分解実験を行った。Fig. 4-5 にプラズマ点灯時間に対するガス中水素濃度の変化について消費電力をパラメータとして示した。プラズマ点灯開始から 60 s までは急激に水素濃度が増加し、その後緩やかな濃度の増加となった。すなわち、水素生成速度はプラズマ点灯開始直後が最も速く、プラズマ点灯時間の経過とともに徐々に遅くなる傾向を示した。これは、プラズマによる NH_3 の分解速度が NH_3 濃度に依存することを示している。消費電力が高いほど、すなわち印加電圧が高くなるほど水素濃度も増加した。これは、プラズマの電子エネルギーが高いほど NH_3 分解速度が増加することを示している。消費電力 400 W、プラズマ点灯時間 1800 s で水素濃度 74.3 % (水素転換率 99.1 %) に達した。また、消費電力 300 W、プラズマ点灯時間 20 s で水素濃度 13.4 % を得ている。以上の結果から、Fig. 4-1 の流通式反応器 ($d = 1.5$ mm) で高い NH_3 分解率を得るには、消費電力 400 W の時、20 s 程度のガス滞留時間と必要であることがわかる。

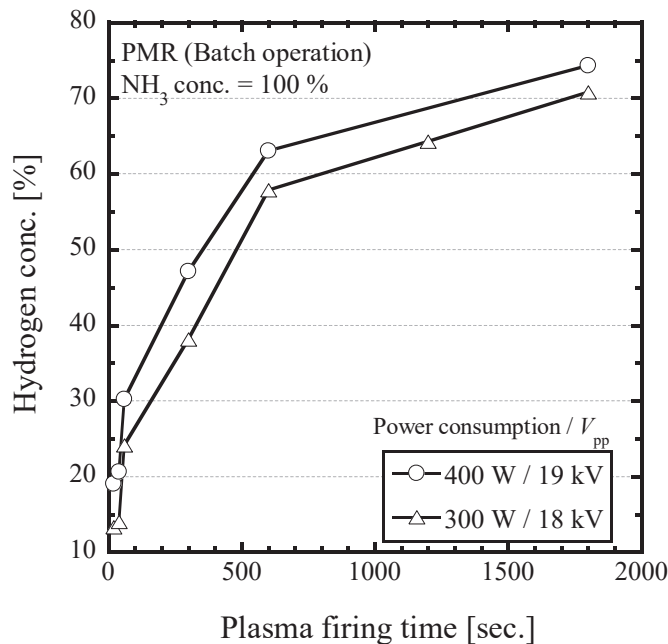


Fig. 4-5 Variation in hydrogen concentration in supplied gas (100% NH₃).

4.3.4 PMR の H₂ 生成特性

Fig. 4-1 の装置を用いて PMR に NH₃ を流通させ、水素生成実験を行った。プラズマ内ガス時間滞留時間を変化させるためにギャップ長が異なる 2 種類の PMR ($d = 1.5 \text{ mm}$ or 4.5 mm) を用いた。

Fig. 4-6 に PMR を用いた水素製造実験の結果として、電源装置の消費電力に対する水素転換率の変化を NH₃ の供給量をパラメータとして示した。比較として水素分離膜を内蔵していない既存のプラズマ反応器（以下、PR）の実験結果もプロットしてある。なお、水素転換率 C_{H_2} [%] は次式のように新たに定義した。

$$C_{\text{H}_2} = (F_0 \times [\text{H}_2]_{\text{OUT}} / 100 + F_{\text{P,H}_2}) / (F_0 \times 1.5) \times 100 \quad (4-4)$$

ここで F_0 は供給ガス流量[L/min], $[\text{H}_2]_{\text{OUT}}$ は反応器出口での水素濃度[%], $F_{\text{P,H}_2}$ は計測された透過 H₂ 流量[L/min]を示す。

PMR において透過側で得られたガスをガスクロマトグラフィーにて計測した結果、限りなく 100% に近い純度であることが確認できた。また、PR と PMR の結果を比較すると、PR を用いた実験で消費電力 400 W の時、水素転換率が 13.0% であるのに対して PMR ($d = 4.5$) では消費電力 400 W の時、水素転換率 24.4% であり 11% の向上に成功した。これは PMR 内で水素生成と水素分離が同時に起こっていることに起因すると考えられる。プラズマ反応場では下記に示す平衡反応が起こっている。

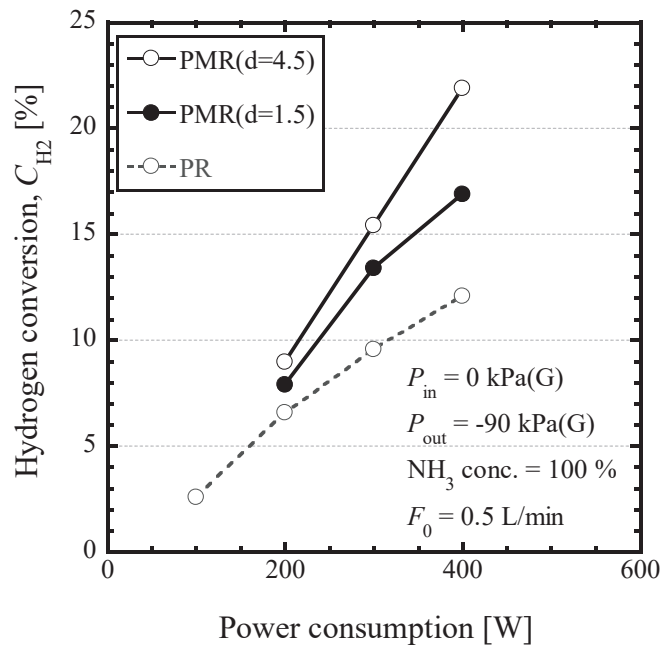
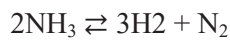


Fig. 4-6 Comparison of H₂ conversion between PMR and PR.



(4-5)

しかし、PMR 内のプラズマ反応場では、Fig. 4-3 および 4-4 の結果からも示されたように生成した水素が PMR 内に組み込まれている水素分離膜により反応場から分離される。そのため、プラズマ反応場内において式(4-5)に示す平衡反応が水素の生成反応に傾き、PMR における水素転換率が PR と比較して向上したと考えられる。

Fig. 4-7 に PMR を用いた水素製造実験における消費電力に対する水素透過流量の変化を示した。

PMR のギャップ長の違いに着目すると、PMR ($d=4.5$) では消費電力が 300 W から 400 W にかけて水素透過流量が急激に増加し、400 W において 20.0 mL/min の高純度水素を安定的に得ることが出来た。一方で、PMR ($d=1.5$) では水素透過流量の急激な増加は起こらなかった。これはギャップ長を大きくしたことで反応器体積が大きくなり、試料ガスの滞留時間が長くなったことで反応器内の水素濃度が高まったことが要因と考えられる。水素濃度の変化を Fig. 4-4 で得た $(P_{\text{IN}, \text{H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT}, \text{H}_2}^{0.5})$ という観点で比較してみる。

Fig. 4-8 には水素製造実験の各条件での $(P_{\text{IN}, \text{H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT}, \text{H}_2}^{0.5})$ に対する透過水素流量の変化を示した。グラフ中に記してある値は各プロットにおける反応器内水素濃度である。

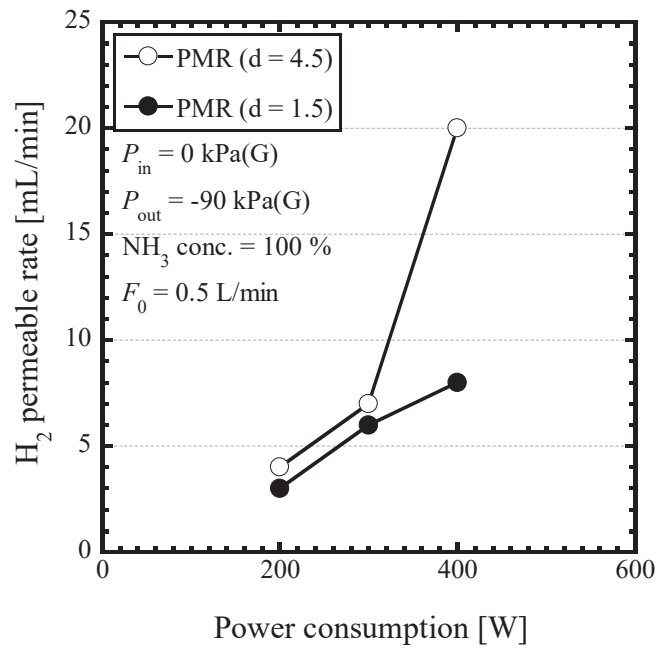


Fig. 4-7 H₂ permeable rates for H₂ production by PMR.

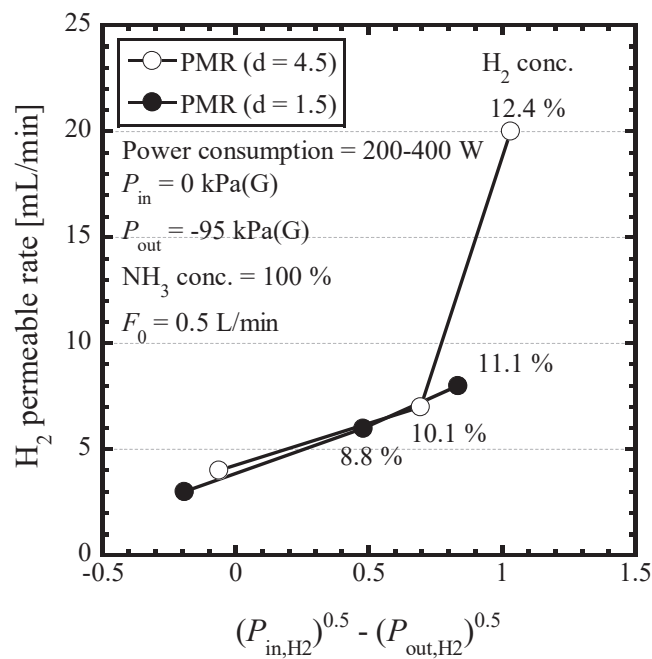


Fig. 4-8 The effect of H₂ permeable factor for H₂ production by PMR.

Fig. 4-8 より、透過水素流量は Fig. 4-4 の結果と同様に $(P_{\text{IN, H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT, H}_2}^{0.5})$ の増加とともに増えていき、PMR ($d=4.5$) において水素透過流量 20.0 mL/min の時、 $(P_{\text{IN, H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT, H}_2}^{0.5}) = 1.03$ に達することが分かった。また、Fig. 4-4 および Fig. 4-8 より水素透過流量は $(P_{\text{IN, H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT, H}_2}^{0.5})$ の増加に伴い、等比級数的に増加することが推測される。そのため、Fig. 4-7 の結果のように 1~2% の範囲で水素濃度が変動しただけでも、水素透過流量が急激に変化したと考えられる。このことから、 $(P_{\text{IN, H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT, H}_2}^{0.5}) > 1$ になる条件下では水素生成と水素分離が連鎖的に起こり、PMR による水素製造がより効率的になることが期待できる。

4.3.5 PMR の水素透過メカニズム

従来の NH_3 熱分解プロセスにおいて、水素分離膜を使用する場合には NH_3 から H 原子までの分解、および金属分離膜上への H 原子の吸着・透過には 400 °C という高温条件が必要だと報告されている⁷⁸⁾。一方、これまでの結果より本デバイスで採用しているプラズマ分解プロセスでは、 NH_3 を前方法より低温・無触媒で H ラジカルにまで分解することが可能であることが分かった。PMR を用いた高純度水素製造において、Fig. 4-9 に記載した (1) ~ (4) の反応が反応器内で進行することにより水素透過が起こると推測される。

- (1) プラズマによる NH_3 分解
- (2) 膜表面への H ラジカル吸着
- (3) H ラジカルの膜内透過
- (4) H ラジカル同士の再結合

上記メカニズムにより、PMR では水素分離膜への加熱を必要とせず水素分離を行える。

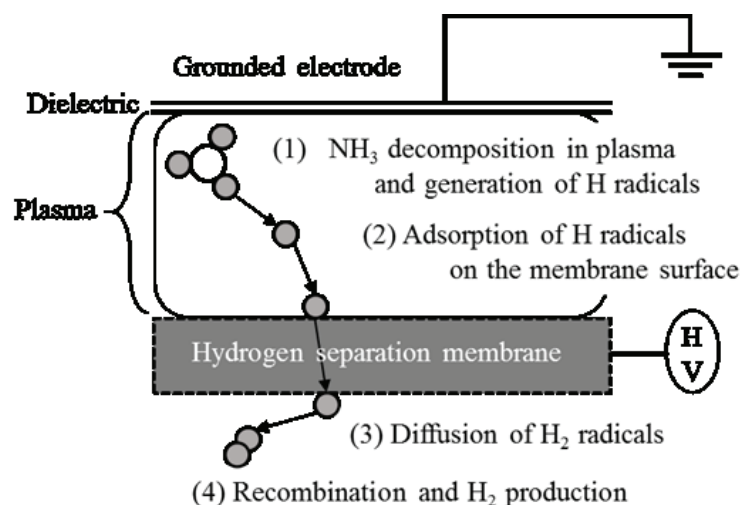


Fig. 4-9 Mechanism of H_2 production in a plasma membrane reactor.

4.4 結言

第4章では、水素分離膜を組み込んだプラズマメンブレンリアクター (PMR) を使用して、アンモニアを分解し、低温・無触媒で高純度の水素を連続的に製造する新規デバイスの開発を目的とし、PMR による水素透過特性および NH_3 の分解特性、そして燃料電池への適用を目指した PMR による高純度水素の連続製造特性を調査した結果、以下のことが判明した。

1) PMR を用いた水素透過実験に関して、大気圧プラズマ反応場において水素透過が起こることを確認した。印加電圧 14 kV、供給側加圧 0 kPa、透過側減圧-90 kPa の条件において、水素透過率 80 %を得た。さらに、供給側加圧 0 kPa での PMR の水素分離性能は分離膜を 450 °C に加熱した際の水素分離性能と同様の挙動を示した。

2) 供給水素濃度を 10 %–100 %と変化させた水素分圧変化実験において、PMR における水素透過量は水素分離膜の入出における水素分圧の 0.5 乗の差 ($P_{\text{IN, H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT, H}_2}^{0.5}$) に依存するという知見を得た。

3) PMR を用いたバッチ式 NH_3 分解実験では、プラズマ点灯時間に比例して NH_3 の分解が進むことが判明した。消費電力 400 W において 1800 秒間プラズマを点灯させると水素濃度 74.3 % (水素転換率 99.1 %) まで NH_3 を分解できた。

4) PMR を用いた水素製造実験においては、水素濃度 100 %の高純度水素を連続的に製造できることを確認した。PMR ($d = 4.5$) では NH_3 流量 0.5 L/min、消費電力 400 W の時、20.0 mL/min (水素転換率 24.4 %) の高純度水素を安定的に得られた。また、PMR を用いた水素製造実験においても ($P_{\text{IN, H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT, H}_2}^{0.5}$) が PMR 内での水素分離の指標であり、($P_{\text{IN, H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT, H}_2}^{0.5}$) > 1.0 となる条件下では等比級数的に水素分離が起こり、PMR による水素製造がより効率的になることが期待できる。

4.5 参考文献

- 1) Uemiya S., Sato N., Ando H., Matsuda T. and Kikuchi E., Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor, *Applied Catalysis*, Vol. 67, pp. 223-230, 1990.
- 2) Mohammad.A. R., John R. G., C.J. Lim, S.S.E.H. Elnashaie and Bahman G., Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 6276–6290, 2010.
- 3) Smith D. P., *Hydrogen in metals*, university of Chicago Press, 1948
- 4) Ogawa H., Kiuchi K., Saburi T. and Hukaya K., Study of low-temperature plasma excitation reaction for oxygen and inert gas system, *JAERI-Research 2001-023*.
- 5) Tsuneki T., Shirasaki Y., Yasuda I., Hydrogen permeability of palladium-copper alloy membranes, *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 70, pp. 658–661, 2006.
- 6) Lewis, F.A., "The Palladium Hydrogen System," Academic Press, London, Chap. 7, pp. 94, 1967.
- 7) Nakamura I., Fujitani T., Role of metal oxide supports in NH₃ decomposition over Ni catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 524, pp.45–49, 2016.
- 8) Yoshida H. and Masui K., Hydrogen Permeation through metal materials, *Bulletin of the Japan Institute of Metals Materia Japan*, Vol. 11, pp. 533–548, 1972.

第5章 素反応解析による大気圧プラズマ下での NH₃ 分解反応メカニズムの解明

5.1 緒言

第4章にて、プラズマリアクターと水素分離膜を組み合わせることでアンモニアから常温かつ無触媒にて高純度の水素を得ることに成功した。しかしながら、最大 H₂ 転換率は 24.4 % (NH₃ 流量 0.5 L/min, 消費電力 400 W) であった。そこで、さらなる H₂ 転換率の向上を狙うためには、プラズマ反応場における NH₃ 分解反応のメカニズムを解明し、水素転換率向上につながるブレイクスルーファクターを見出さなければならない。

プラズマ内における NH₃ の解離反応と気相反応は、G-value (100 eV あたりに解離する原子の数) による Penetrante の手法¹⁾と N-H 系での種々の素反応²⁾を組み合わせた素反応シミュレーションによって検討することができる³⁾。

第5章では、化学反応解析ソフトによりいくつかの素反応モデルを組み合わせ、アンモニアのプラズマ分解挙動を計算し、今までに得た実験結果と比較・検討することでプラズマ反応場における NH₃ 分解反応の反応メカニズムの解明を行った。

5.2 解析方法および条件

化学反応解析にあたっては、汎用化学反応解析ソフト CHEMKIN PRO を用いて行った。CHEMKIN PRO を用いて素反応解析をするには下記に示す三つの条件を設定しなければならない。

- (1) 反応器モデル : Reactor model
- (2) 実験条件 : Experimental conditions
- (3) 素反応モデル : Elementary reaction model

今回、反応器モデルおよび実験条件の設定については Table 5-1 に示した。反応器は 0 次元解析のできる Perfectly Stirred Reactor model : PSR model を用いた。原料ガス組成は NH₃ 濃度を 0.5 %, 50 %, 100 % を想定し、原料ガス流量は 0.2–2.0 L/min と変化させた。また、素反応モデルに関して、NH₃ 分解の素反応解析を行うためには表面反応モデルと気相反応モデルを設定する必要がある。今回、表面反応モデルには Bai⁴⁾らが構築した表面反応モデルを採用した。また気相反応モデルに関して、脱水素システムの最適設計を行なうには、アンモニアのプラズマ条件での脱水素反応機構が必要になる。そこで今回は Skreiberg⁵⁾, GRI⁶⁾, Miller and Bowman⁷⁾, Glassman⁸⁾ら 4 者の H/N/O 系の気相反応機構を用いて、本実験に適用可能なモデルを比較・検討した。

5.3 プラズマ反応場における NH₃ 分解素反応解析

5.3.1 最適な気相反応モデルの選定

Fig. 5-1 に気相反応モデルの違いによる印加電圧に対する H₂ 転換率の変化を示す。Glassman は印加電圧に関わらず常に高い水素転換率を示す結果となった。

Table 5-1 Simulation conditions

(1)	Reactor model			PSR model		
	Temperature		[°C]	300–600		
	Internal surface area		[cm ²]	508.0		
	Elect mole fraction		[-]	1.00E-10		
(2)	Inlet	NH ₃	[-]	1.0	0.5	0.005
	mole	N ₂	[-]	0.0	0.5	0
	fraction	Ar	[-]	0.0	0.0	0.995
	Flow rate		[L/min]	0.2–2.0		

Glassman モデルは他の 3 者のモデルと比較すると反応速度定数が大きく異なっていた。そのため H₂ 転換率も他の 3 者とは異なった傾向になったと考えられる。

一方で Glassman 以外のモデルは印加電圧の増加とともに H₂ 転換率が増加する傾向を示した。しかし、Miller and Bowman および GRI のモデルを用いた解析結果は実験結果と比較すると H₂ 転換率の上昇が緩やかであった。また、Skreiberg モデルでの解析結果は実験結果によくフィッティングした。この傾向の違いは反応モデル中に含まれている素反応数に起因するものと考えられる。各気相反応モデル中に含まれる素反応の数が Skreiberg モデルは 33 本であるのに対して、Glassman モデルが 41 本、GRI モデルが 20 本と異なっていた。また、Miller and Bowman モデルの素反応数は 32 本で Skreiberg モデルとほぼ同じ内容であったが、下記の素反応式 (5-1) のみが Miller and Bowman モデルには含まれていなかった。つまり、Skreiberg モデルが実験値にフィッティングした要因は NNH を生成する素反応式 (5-1) がモデル内に組み込まれていたためと考えられる。H₂ 生成には H ラジカルの生成が重要であり、NNH は下記の素反応式 (5-2) に示されるように H ラジカルの重要な生成元となるラジカルである。よって、式 (5-1) が含まれているため Skreiberg モデルが実験値と近い解析結果になったと考えられ、Skreiberg モデルを用いて素反応解析を行っていくのが適当であるといえる。



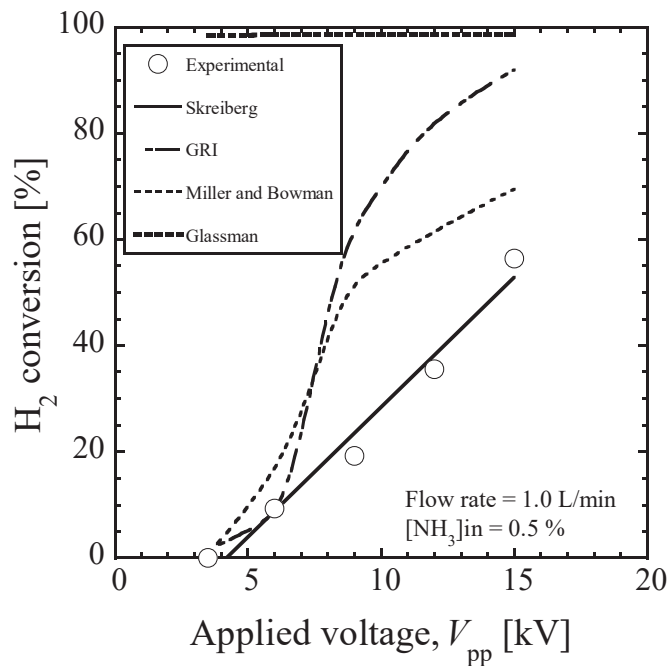


Fig. 5-1 Comparison between four gas-phase reaction models and experimental value.

5.3.2 NH₃ 分解反応の素反応解析 (NH₃ conc. = 0.5 %)

Fig. 5-2 に NH₃ 濃度 0.5 % における NH₃ 分解シミュレーション結果と実験結果の比較を示す。気相反応モデルには Skreiberg モデルを用いた。また、Fig. 5-3 には滞留時間に対する反応器出口ガス中のアンモニア濃度の変化をシミュレーションした結果を示した。シミュレーションを行った結果、H₂ 転換率は印加電圧の増加に伴って増加し、NH₃ 流量の増加に伴って減少する結果になり、実験結果と同様の挙動を示した。NH₃ の濃度変化に関しては、滞留時間が長くなるにつれて反応器出口ガス中の NH₃ 濃度は減少していった。また、水素転換率が増加するにつれて NH₃ 濃度が低下しており、[NH₃]_{in} = 0.5 % においては、NH₃ が分解され、H₂ が生成される反応が進行していることが分かった。

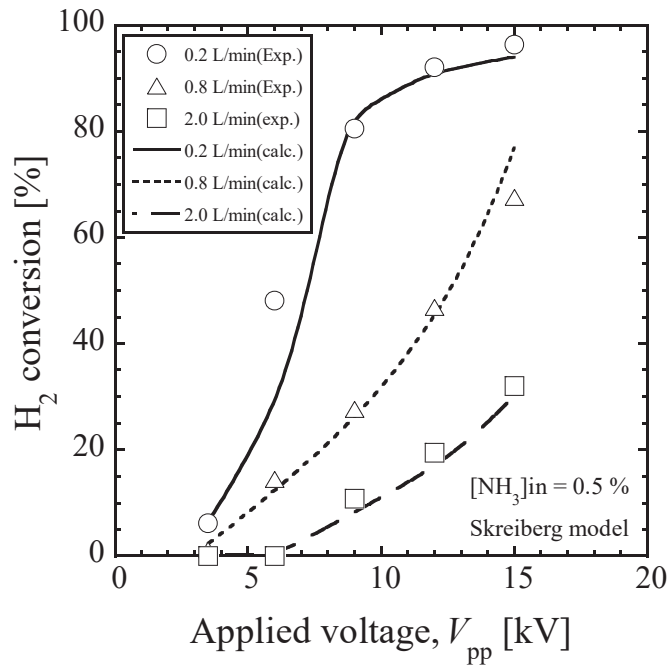


Fig. 5-2 Comparison between simulation results and experimental values ($[NH_3]_{in} = 0.5 \%$).

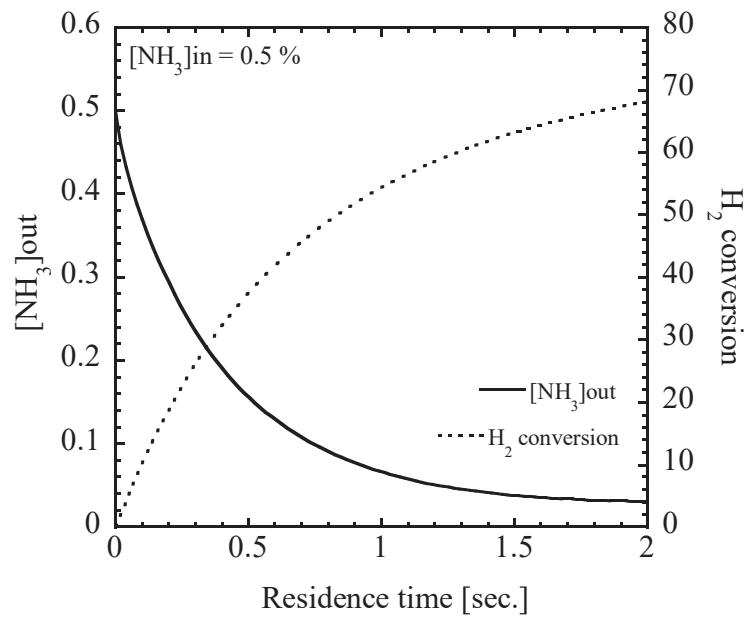


Fig. 5-3 Variation in NH₃ concentration with residence time ($[NH_3]_{in} = 0.5 \%$)

5.3.3 NH₃ 分解反応の素反応解析 (NH₃ conc. = 50 %, 100 %)

Fig. 5-4 に[NH₃]_{in} = 50 % および 100 % における NH₃ 分解シミュレーション結果と実験結果の比較を示す。また、Fig. 5-5 には滞留時間に対する反応器内のアンモニア濃度の変化をシミュレーションした結果を示した。NH₃ 分解シミュレーションに関して、[NH₃]_{in} = 50 % および 100 % の両条件でシミュレーション結果は実験値に良いフィッティングを示した。しかし、[NH₃]_{in} = 50 % における最大 H₂ 転換率 12 % であるのに対して、[NH₃]_{in} = 100 % では 9 % であった。この最大 H₂ 転換率の違いは Fig. 5-5 から推測できる。[NH₃]_{in} = 100 % の条件では、出口ガス中の NH₃ 濃度は滞留時間 0.8 s までは減少し、滞留時間 0.8 s 以上では増加するという傾向を示した。また、H₂ 転換率は出口ガス中の NH₃ 濃度の増減に合わせて、減増した。この挙動は、滞留時間が長くなることで NH₃ が再生成する逆反応が起こったためと考えられる。そして、NH₃ が再生成する逆反応により、[NH₃]_{in} = 100 % における最大 H₂ 転換率が [NH₃]_{in} = 50 % に比べて低い値になったと考えられる。

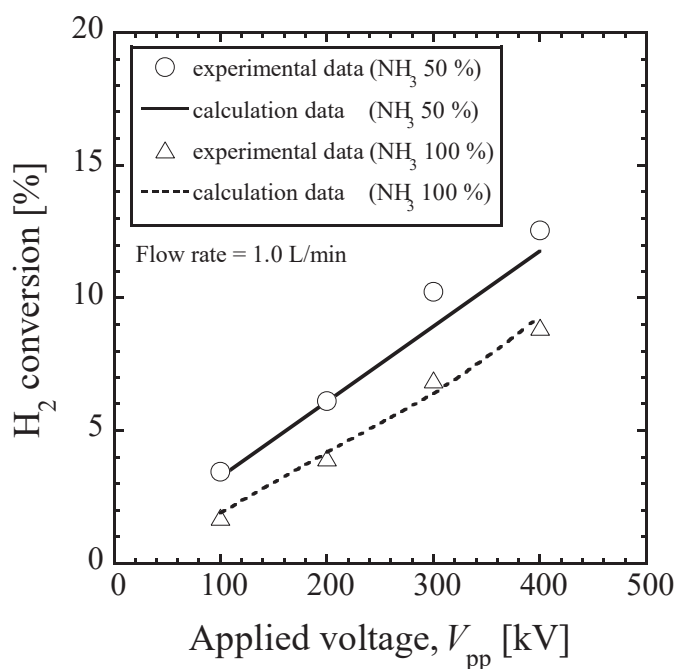


Fig. 5-4 Comparison between simulation results and experimental values ([NH₃]_{in} = 50 % and 100 %).

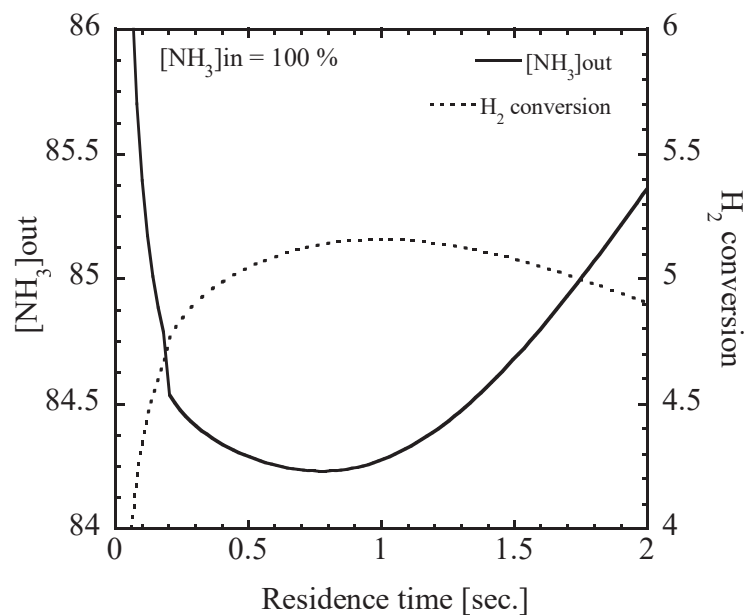


Fig. 5-5 Variation in NH₃ concentration with residence time ([NH₃]_{in} = 100 %)

5.3.4 NH₃分解反応メカニズム

ここまでの素反応解析より各 NH₃ 濃度における反応経路を解析した結果, Fig. 5-6 に示した NH₃ 分解反応メカニズムが判明した. 低濃度 NH₃ ([NH₃]_{in} = 0.5 %) において, アンモニアは大気圧プラズマによって NH₂ ラジカルと H ラジカルに分解される. そして, H ラジカルは同ラジカルもしくは NH₃ と反応し, H₂ を生成することが分かった. 一方で, 高濃度 NH₃ ([NH₃]_{in} = 100 %) においても低濃度 NH₃ と同様に NH₃ を分解して得られた H ラジカルを起点に H₂ が生成されることが分かった. しかし, 高濃度 NH₃ では滞留時間が一定以上に長くなると NH₃ を再生成する反応が起こることが分かった. つまり, 高濃度 NH₃ からの水素生成を行う場合は, 滞留時間をコントロールすることで NH₃ の再生成を抑制でき, H₂ 転換率を向上できると考えられる.

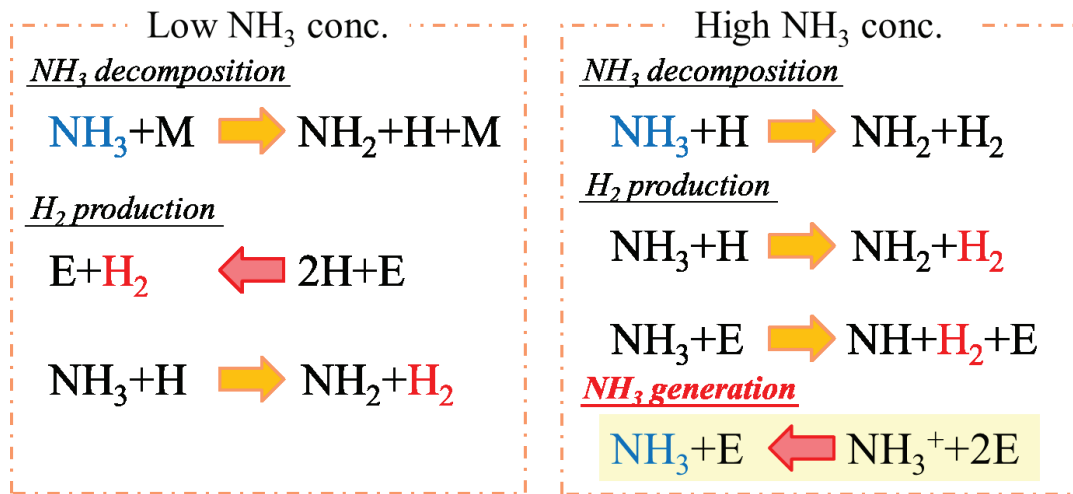


Fig. 5-6 NH₃ decomposition mechanisms by DBD plasma.

5.4 結言

第五章では、大気圧プラズマを用いた NH₃ からの H₂ 製造における H₂ 転換率を向上させるために、素反応解析を用いた NH₃ 分解反応メカニズムの解明ならびに H₂ 転換率向上におけるブレイクスルーファクターの検討を行い、その結果、以下のことが判明した。

- 1) 低濃度 NH₃ ([NH₃]in = 0.5 %) の分解反応シミュレーションに関して、ガス滞留時間の増加に伴い、出口ガス中の NH₃ 濃度が減少していき、一方で水素転換率は上昇していった。
- 2) 高濃度 NH₃ ([NH₃]in = 100 %) の分解反応シミュレーションに関して、滞留時間 0.8 s までは出口ガス中の NH₃ 濃度は減少していったが、それ以降は NH₃ が再度上昇していくという傾向を示した。また、出口ガス中の NH₃ 濃度の増減に合わせて、H₂ 転換率は減増することが分かった。
- 3) 大気圧プラズマによる NH₃ 分解反応メカニズムに関して、低濃度 NH₃ 条件では NH₃ が大気圧プラズマにより NH₂ ラジカルと H ラジカルに分解される。そして、生成した H ラジカルが同ラジカルもしくは NH₃ と反応し、H₂ を生成することが分かった。一方、高濃度 NH₃ 条件においても、同様のメカニズムで H₂ が生成するが、滞留時間が長くなると NH₃ を再生成する逆反応が進行してしまうことが判明した。つまり、高濃度 NH₃ 条件では、滞留時間をコントロールすることで NH₃ を生成する逆反応を抑制し、H₂ 転換率を向上させることが出来ると考えられる。

5.5 参考文献

- 1) Penetrante, B. M., “Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control”, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, Berlin, pp. 65-89, 1993.
- 2) Skreiberg, Ø., Kilpinen, P., Glarborg, P., “Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor”, Combustion and Flame, Vol. 136, pp. 501-518, 2004.
- 3) Kambara, S., Kumano, Y., Yukimura, K., “DeNOx Characteristics Using Two Staged Radical Injection Techniques”, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, No. 3, pp.778-784, 2009.
- 4) Bo Bai. An Experimental Study and Modeling of Transformer-Coupled Toroidal Plasma processing of Materials, 2006.
- 5) Ø. Skreiberg, P. Kilpinen, P. Glarborg: Combust.Flame, 136, pp.501-518 , 2004.
- 6) G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, V. V. Lissianski, Z. Qin, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- 7) J.A. Miller and C.T. Bowman: Prog. Energy Combust. Sci., 15, pp.287-337, 1989.
- 8) I. Glassman. Combustion. Academic Press, 3rd edition, 1996.

第6章 総括

本研究は昨今の NO_x による環境問題や水素エネルギーが抱える問題を背景として、SNCR の低温化や水素キャリアからの水素製造方法に関して様々な新技術が開発される中、両テーマにおいて鍵となる NH_3 を大気圧プラズマ技術により改質することで、SNCR の低温化および NH_3 からの水素製造を試み、それぞれの基本特性を実験的に明らかにした。

第1章では、 NO_x による環境問題に関して、 NO_x 処理技術における SNCR の立ち位置や SNCR の実用性を高めるために解決すべき課題点を論じた。一方で、エネルギー分野において水素エネルギー社会実現へ向けた動向を調査し、水素キャリアとしての NH_3 の重要性を論じた。そして、その両テーマにおいて大気圧プラズマを用いた NH_3 改質の重要性を説き、現在ある技術と既往の研究例を検討することで本研究の意義を明確化した。

第2章では、改質 NH_3 ガスを用いた SNCR の低温化実験と改質 NH_3 ガスの組成測定を行い、その結果を基に素反応シミュレーションを用いて改質 NH_3 インジェクション法における脱硝反応機構の解明を行った。第3章では、大気圧プラズマを使用してアンモニアを分解し、低温・無触媒で水素を製造する新規デバイスの開発を目的とし、原料ガスの NH_3 濃度や滞留時間、消費電力を変化させることで、大気圧プラズマによる NH_3 からの水素製造特性を調査した。第4章では、 NH_3 を無触媒で高純度水素を迅速にかつ連続的に得るデバイスの開発を目的として、大気圧プラズマリアクター内に水素分離膜を組み込んだ新規デバイスの水素分離特性と水素生成特性を調べた。第5章では、化学反応解析ソフトにより、 NH_3 のプラズマ分解挙動を計算し、今までに得た実験結果と比較・検討することでプラズマ反応場における NH_3 分解反応の反応メカニズムの解明を行った。各章の結論を以下にまとめる。

第2章 大気圧プラズマを用いた改質 NH_3 インジェクション脱硝法の開発

SNCR における **Temperature window** を低温側へ拡大するために大気圧プラズマにより改質した NH_3 ガスを排ガス中に吹き込む「改質 NH_3 インジェクション法」を提案し、改質 NH_3 ガスによる脱硝メカニズムを解明するために改質 NH_3 インジェクション法による脱硝実験結果と脱硝シミュレーションを比較し、以下のことを明らかにした。

1) 改質 NH_3 の化学組成は未反応 NH_3 , H_2 , N_2 が主成分であり、特に H_2 転換率は高い転換率 (82–91%) であった。

2) 改質 NH_3 脱硝実験と模擬改質 NH_3 ガスを用いた SNCR の実験結果を比較した結果、 H_2 が **Temperature window** の低温度側への拡大に寄与していることが判明した。

3) 改質 NH_3 インジェクション脱硝法において、 NH ラジカルと OH ラジカルが主因子であることが判明した。尚、主因子であるラジカルは 600 °C 以上の反応温度域で NH_3

と H₂ から生成される。

第3章 大気圧プラズマを用いた NH₃ からの新規水素製造デバイスの基本特性解明

水素キャリアであるアンモニアを大気圧プラズマにより脱水素化して水素を得ることを図り、NH₃ 濃度 0.5 % と 100 % を用いて水素製造実験を行った結果、以下のようなことが分かった。

1) NH₃ 濃度 0.5 % の条件下では、原料ガス流量 0.5 L/min, 印加電圧 15.0 kV において最大 H₂ 転換率 96.3 % を得た。一方で、最大 H₂ 生成流量は原料ガス流量 2.0 L/min, 印加電圧 15.0 kV において 0.25 L/h であった。

2) NH₃ 濃度 100 % の条件下では、原料ガス流量 0.3 L/min, 印加電圧 22.0 kV において最大 H₂ 転換率 14.0 % を得た。一方で、最大 H₂ 生成流量は原料ガス流量 2.0 L/min, 印加電圧 22.0 kV において 4.37 L/h であった。NH₃ 濃度 0.5 % の結果と比較して、大幅に H₂ 転換率が低下した。

3) 大気圧プラズマを利用した NH₃ からの水素生成反応は反応場の滞留エネルギー密度によって異なる反応を起こすことが推測された。低エネルギー密度条件下では、NH₃ が N ラジカル, H ラジカルまで分解され、最終的に N₂, H₂ を生成する反応が主に起こる。一方で、高エネルギー密度条件下では、N₂, H₂ が再びラジカル化を起こし、NH₃ を生成する逆反応が主反応で起こる。

第4章 プラズマメンブレンリアクターを用いた NH₃ からの高純度水素連続製造デバイスの開発

水素分離膜を組み込んだプラズマメンブレンリアクター (PMR) を使用して、アンモニアを分解し、低温・無触媒で高純度の水素を連続的に製造する新規デバイスの開発を目的とし、PMR による水素透過特性および NH₃ の分解特性、そして燃料電池への適用を目指した PMR による高純度水素の連続製造特性を調査した結果、以下のことが判明した。

1) PMR を用いた水素透過実験に関して、大気圧プラズマ反応場において水素透過が起こることを確認した。印加電圧 14 kV, 供給側加圧 0 kPa, 透過側減圧 -90 kPa の条件において、水素透過率 80 % を得た。さらに、供給側加圧 0 kPa での PMR の水素分離性能は分離膜を 450 °C に加熱した際の水素分離性能と同様の挙動を示した。

2) 供給水素濃度を 10 %–100 % と変化させた水素分圧変化実験において、PMR における水素透過量は水素分離膜の入出における水素分圧の 0.5 乗の差 ($P_{\text{IN}, \text{H}_2}^{0.5} - P_{\text{OUT}, \text{H}_2}^{0.5}$) に依存するという知見を得た。

3) PMR を用いたバッチ式 NH₃ 分解実験では、プラズマ点灯時間に比例して NH₃ の

分解が進むことが判明した。消費電力 400 W において 1800 秒間プラズマを点灯させる
と水素濃度 74.3 % (水素転換率 99.1 %) まで NH₃ を分解できた。

4) PMR を用いた水素製造実験においては、水素濃度 100 % の高純度水素を連続的に
製造できることを確認した。PMR ($d = 4.5$) では NH₃ 流量 0.5 L/min, 消費電力 400 W
の時, 20.0 mL/min (水素転換率 24.4 %) の高純度水素を安定的に得られた。また, PMR
を用いた水素製造実験においても $(P_{IN, H_2}^{0.5} - P_{OUT, H_2}^{0.5})$ が PMR 内での水素分離の指標
であり, $(P_{IN, H_2}^{0.5} - P_{OUT, H_2}^{0.5}) > 1.0$ となる条件下では等比級数的に水素分離が起こり,
PMR による水素製造がより効率的になることが期待できる。

第 5 章 素反応解析を用いた大気圧プラズマ下での NH₃ 分解反応メカニズムの解明

大気圧プラズマを用いた NH₃ からの H₂ 製造における H₂ 転換率を向上させるために,
素反応解析を用いた NH₃ 分解反応メカニズムの解明ならびに H₂ 転換率向上におけるブ
レイクスルーファクターの検討を行い, その結果, 以下のことが判明した。

1) 低濃度 NH₃ ([NH₃]in = 0.5 %) の分解反応シミュレーションに関して, ガス滞留時
間の増加に伴い, 出口ガス中の NH₃ 濃度が減少していき, 一方で水素転換率は上昇し
ていった。

2) 高濃度 NH₃ ([NH₃]in = 100 %) の分解反応シミュレーションに関して, 滞留時間
0.8 s までは出口ガス中の NH₃ 濃度は減少していったが, それ以降は NH₃ が再度上昇し
ていくという傾向を示した。また, 出口ガス中の NH₃ 濃度の増減に合わせて, H₂ 転換
率は減増することが分かった。

3) 大気圧プラズマによる NH₃ 分解反応メカニズムに関して, 低濃度 NH₃ 条件では
NH₃ が大気圧プラズマにより NH₂ ラジカルと H ラジカルに分解される。そして, 生成
した H ラジカルが同ラジカルもしくは NH₃ と反応し, H₂ を生成することが分かった。
一方, 高濃度 NH₃ 条件においても, 同様のメカニズムで H₂ が生成するが, 滞留時間が
長くなると NH₃ を再生成する逆反応が進行してしまうことが判明した。つまり, 高濃
度 NH₃ 条件では, 滞留時間をコントロールすることで NH₃ を生成する逆反応を抑制し,
H₂ 転換率を向上させることが出来ると考えられる。

以上の結果から, SNCR の低温化ならびに NH₃ からの水素製造に関して, 大気圧プラ
ズマによる NH₃ 改質技術が将来的に有望な技術であることを検証できた。本技術を実
用化するまでにはまだまだクリアにすべき課題はあるが, 電源装置の最適化や反応器の
流路改善などにより十分解決できるものであると考えられる。

本研究に係る論文および発表

原 著

1. 大気圧プラズマで励起したアンモニアの化学組成と脱硝特性の関係, 神原信志, 早川幸男, 増井 芽, 三浦友規, 隈部和弘, 守富 寛, 日本機械学会論文集 B 編, 78(789), pp.1038-1042, 2012.
2. Hydrogen production from ammonia using plasma membrane reactor, S. Kambara, Y. Hayakawa, Y. Inoue, T. Miura, J. Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, 4(2), pp.193-202, 2016.
3. Reaction mechanism of de-NO_x by activated ammonia generated by dielectric barrier discharge, Y. Hayakawa, Y. Inoue, A. Takeyama, S. Kambara, Int. J. Plasma Env. Sci. & Tech., 10(1), pp.20–23, 2016.

国際会議

1. Simultaneous NO_x/SO₂ removal by ammonia gas excited by atmospheric plasma, S. Kambara, Y. Hayakawa, M. Masui, K. Kumabe, H. Moritomi, Proc. 28th Annual Int. Conf. Pittsburgh Coal Conf., CD-ROM-A94, 3 pages, Pittsburgh (U.S.A.), 2011.
2. Hydrogen production by ammonia decomposition using pulsed plasma, Y. Inoue, Y. Hayakawa, A. Takeyama, T. Miura, S. Kambara, Int. Symp. Electro., Session 2 (USB), Naha (Japan), 2014.
3. Low temperature SNCR tests by injection of activated ammonia generated by DBD, M. Masui, Y. Hayakawa, A. Takeyama, T. Miura, S. Kambara, Int. Symp. Electro., P19 (USB), Naha (Japan), 2014.
4. Reaction mechanisms in deNO_x by activated ammonia generated by DBD, Y. Hayakawa, Y. Inoue, A. Takeyama, S. Kambara, Int. Symp. Electro., Session 4 (USB), Naha (Japan), 2014.
5. NH₃ reforming by DBD using a H₂ permeable membrane, Y. Hayakawa, S. Kambara, T. Miura, Proceedings of the 68th Gaseous Electronics Conference, CD-ROM No.KW1.00003, 2 pages, Honolulu (U.S.A), 2015.
6. Hydrogen production from ammonia as energy carrier by pulsed plasma, Y. Hayakawa, S. Kambara, T. Miura, World Engineering Conf. and Convention, Kyoto (Japan), 2015.
7. Characteristics of hydrogen permeation by pulsed plasma membrane reactor, Y. Hayakawa, D. Matsunami, S. Kambara, T. Miura and H. Tsutsumi, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, PO1-006, Nara (Japan), 2016.
8. Hydrogen permeation from ammonia by pulsed plasma membrane reactor, D.

Matsunami, Y. Hayakawa, S. Kambara, T. Miura, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, PO1-024, Nara (Japan), 2016.

9. Characteristics of hydrogen generation from ammonia by plasma membrane reactor, D. Matsunami, Y. Hayakawa, S. Kambara, and T. Miura, The 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering, S5-9 (4 pages), Yokohama (Japan), 2016.

国内学会発表

1. アンモニアラジカルインジェクションによる同時脱硫脱硝, 神原信志, 早川幸男, 増井 芽, 第 20 回日本機械学会環境工学総合シンポジウム講演論文集, pp.185-187, 2010.
2. DBD アンモニアラジカルインジェクションによる同時脱硫脱硝反応特性, 早川幸男, 神原信志, 増井 芽, 電気学会研究会資料(プラズマ研究会), pp.5-8, 2010.
3. 大気圧プラズマで励起したアンモニアガスによる同時脱硫脱硝特性. 早川幸男, 神原信志, 増井芽, 近藤光浩, 隈部和弘, 守富寛. 日本燃焼学会第 48 回燃焼シンポジウム講演論文集, pp. 224, 2010.
4. 大気圧プラズマで励起したアンモニアの酸化特性. 早川幸男, 神原信志, 増井芽, 隈部和弘, 守富寛. 日本機械学会第 21 回環境工学総合シンポジウム講演論文集, 講演 No.320, 2010.
5. アンモニアラジカルインジェクションの脱硝メカニズム. 神原信志, 早川幸男, 守富寛, 増井芽. 電気学会プラズマ研究会資料, PST-11, No.46-52, pp. 59-62, 2011.
6. ラジカルインジェクション脱硝法の脱硝メカニズム. 早川幸男, 神原信志, 増井芽, 隈部和弘, 守富寛. 化学工学会札幌大会 2011 講演要旨集, pp. 67, 2011.
7. アンモニアラジカルインジェクション脱硝法における脱硝メカニズム. 神原信志, 早川幸男, 三浦友規, 増井芽, 村田豊, 守富寛. 日本機械学会第 22 回環境工学総合シンポジウム講演論文集, 講演 No.303, 2012.
8. 水素分離膜を電極とする大気圧プラズマによるアンモニア改質, 早川幸男, 神原信志, 三浦友規, 日本機械学会動力シンポジウム, 2015.
9. 励起アンモニア低温無触媒脱硝法の開発, 神原信志, 早川幸男, 辻 陽平, 三浦友規, 増井 芽, 日本機械学会第 25 回環境工学総合シンポジウム講演論文集, No.305, 2015.
10. 水素分離膜付きプラズマリアクターの開発とアンモニアからの水素生成特性, 早川幸男, 神原信志, 三浦友規, 日本エネルギー学会大会講演要旨集, Vol.24, pp.302-303, 2015.
11. プラズマメンブレンリアクターを用いたアンモニアからの水素製造, 早川幸男, 神原信志, 三浦友規, 日本機械学会第 26 回環境工学総合シンポジウム講演論文集,

No.301, 2016.

12. プラズマメンブレンリアクターの水素生成特性, 静谷公汰, 早川幸男, 神原信志, 三浦友則, 第 47 回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, ST-16, 2016.
13. 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, 神原 信志・早川 幸男・松波 大樹・静谷 公汰・三浦 友規, 第 54 回燃焼シンポジウム講演論文集, C345, 2016.

謝辞

岐阜大学大学院 工学研究科 環境エネルギーシステム専攻で研究を行うにあたり、終始丁寧にもた暖かく研究の細部にわたり、また研究論文をまとめるためにご指導ご鞭撻を賜りました環境システム講座の神原信志教授に心からの深い感謝申し上げます。

また、本論文を審査していただいた岐阜大学大学院 工学研究科 環境エネルギーシステム専攻の杉浦隆教授ならびに板谷義紀教授におかれましては学位審査や公聴会を通じ、貴重なご助言をいただきましたこと、ここに謝意を表します。

本研究では脱硝装置および水素製造装置の開発において大気圧プラズマの技術を応用しました。大気圧プラズマ技術の導入において、澤藤電機株式会社の皆様とは深い議論をさせていただきました。特に、三浦友規氏とは各装置の開発から実用化に向けての性能向上を試みていくうえでたびたび深い議論をさせていただき、多くのご助言をいただきましたこと、ここに深くお礼申し上げます。

本研究を進めていくにあたり、多くの方々に助けられてきました。特に、本論文の3章に関して神原研究室の井上遊氏（平成26年度修士修了）の協力は不可欠でした。また、4章に関しては神原研究室の鈴木貴大氏（平成27年度修士修了）の協力は不可欠でした。さらに、5章に関しては神原研究室の修士2年河岡瞳子氏の協力が不可欠でした。その他、神原研究室の後輩の皆様方には、深謝いたします。

また、神原研究室の博士3年の武山彰宏氏には研究を共に行い議論しただけでなく、博士課程の先輩として公私にわたり様々なご助言をいただき、博士後期課程での生活がより実りあるものとなりました。改めて、深く感謝の意を表します。

今、この博士論文を書き上げて改めて思うことは、皆様のご理解ご協力がなければ、到底なしえなかったことであると痛感しております。再度、感謝の意を表します。ありがとうございました。

最後に、職を辞して博士後期課程に入学することを理解してくれ、いつも暖かく見守り、支えてくれた両親にはいくら感謝しても足りません。この場を借りて、心からの感謝を申し上げます。