

氏名（本籍）	早川 幸男（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第525号
学位授与日付	平成29年3月25日
専攻	環境エネルギーシステム工学専攻
学位論文題目	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 <sub>x</sub> treatment and hydrogen production device by atmospheric pressure plasma)
学位論文審査委員	(主査) 教授 杉浦 隆 (副査) 教授 板谷 義紀 教授 神原 信志

### 論文内容の要旨

昨今の環境問題への関心の高まりにより NO<sub>x</sub> 排出規制が地方自治体レベルで強化されてきている。そのため、中小規模の燃焼設備においても、順次排煙脱硝技術の導入が余儀なくされている。しかしながら、大規模な燃焼設備において一般的な選択的触媒脱硝法（Selective Catalytic Reduction : SCR）の導入はコスト、設置面積の点から難航している。選択的無触媒脱硝法（Selective Non-Catalytic Reduction : SNCR）は触媒を必要とせず導入コストも低いので様々な NO<sub>x</sub> 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。その課題を解消する方法として、プラズマ技術を用いて脱硝剤である NH<sub>3</sub> を励起する手法が研究されているが技術の確立は未だなされていない。

また、エネルギー分野において NH<sub>3</sub> は水素キャリアとしても注目を集めている。現状、NH<sub>3</sub> 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て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<sub>3</sub> 励起・分解技術を応用すれば NH<sub>3</sub> から迅速に H<sub>2</sub> を得る技術を開発できる可能性は非常に高いといえる。

第1に、NO<sub>x</sub> による環境問題に関して、NO<sub>x</sub> 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に向けた動向を調査し、水素キャリアとしての NH<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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に、大気圧プラズマにより改質した NH<sub>3</sub> ガスを用いた脱硝実験と改質 NH<sub>3</sub> ガスのガス組成測定を行った。その結果、改質 NH<sub>3</sub> ガスの化学組成は H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> および未反応 NH<sub>3</sub> が主成分であることが分かった。特に NH<sub>3</sub> から H<sub>2</sub> への転換率は 82–91% と高い選択性を示すことが分かった。改質 NH<sub>3</sub> ガスを用いた SNCR 実験においては、改質 NH<sub>3</sub> ガスを用いることで Temperature window を 150 °C 程度低温側へシフトできることが分かった。そして、NH<sub>3</sub> 改質ガスのガス組成を模擬したガスを用いて SNCR 実験を行った結果、Temperature window の低温化は NH<sub>3</sub> 改質によって得られた H<sub>2</sub> が寄与していることが分かった。また、実験で得られた結果を基に脱硝反応の素反応シミュレーションを行い、改質 NH<sub>3</sub> 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、改質 NH<sub>3</sub> ガスを用いた脱硝反応は二段階にわたり進行することが判明した。まずプラズマ流内において NH<sub>3</sub> が改質されて H<sub>2</sub> 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 NH<sub>3</sub> および H<sub>2</sub> 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り、最終生成物として N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O を生成することが判明した。

第3に、プラズマリアクターを用いて NH<sub>3</sub> の脱水素実験を行い、原料ガス中の NH<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> からの H<sub>2</sub> 製造特性を調査した。その結果、NH<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 転換率 96.3 % を得た。また、最大 H<sub>2</sub> 生成流量においては原料ガス流量 2.0 L/min, 印加電圧 15.0 kV において 0.25 L/h であった。NH<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 転換率 14.0 % となり、NH<sub>3</sub> 濃度 0.5 % の結果と比較して、大幅に H<sub>2</sub> 転換率が低下することが判明した。

H<sub>2</sub> 転換率が大きく減少した要因はNH<sub>3</sub>濃度が高くなったことでプラズマ点灯に必要な電圧が高くなったため、NH<sub>3</sub>が再生成する反応が進行したためと考えた。また、最大 H<sub>2</sub> 生成流量に関しては原料ガス流量 2.0 L/min, 印加電圧 22.0 kV において 4.37 L/h であった。

第 4 に、NH<sub>3</sub> の再生成反応を抑制するために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（以下 PMR）を用いて H<sub>2</sub> の分離実験および NH<sub>3</sub> 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。その結果、PMR の水素分離特性に関して、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。これは水素分離膜の通常運転時における分離性能に匹敵する。また、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 ( $P_{IN,H_2}^{0.5} - P_{OUT,H_2}^{0.5}$ ) に依存するということが分かった。PMR を用いた水素製造実験に関しては、NH<sub>3</sub> 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ることに成功した。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分かった。

第 5 に、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<sub>3</sub> 分解反応の反応メカニズムの解明を行った結果、低濃度 NH<sub>3</sub> 条件では NH<sub>3</sub> が大気圧プラズマにより NH<sub>2</sub> 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 NH<sub>3</sub> と反応し、H<sub>2</sub> を生成することが分かった。一方、高濃度 NH<sub>3</sub> 条件においても、同様のメカニズムで H<sub>2</sub> が生成するが、滞留時間が長くなると NH<sub>3</sub> 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、滞留時間の制御が高濃度 NH<sub>3</sub> 条件下における水素転換率向上のブレイクスルーファクターになりうることが示唆された。

以上の結果より、SNCR の低温化ならびに NH<sub>3</sub> からの水素製造に関して、大気圧プラズマによる NH<sub>3</sub> 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。

### 論文審査結果の要旨

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により NH<sub>3</sub> を励起・分解させた改質 NH<sub>3</sub> ガスを用いることで SNCR における Temperature window の低温化技術を確認した。さらに、その NH<sub>3</sub> の励起・分解技術を応用・拡張して、NH<sub>3</sub> から連続的に高純度水素を迅速に製造する技術を確認した。

SNCR により Temperature window の低温化技術開発について、反応機構を詳細に解明し、実用化装置の設計が可能なレベルまで研究を進めた。さらに、この技術から派生した NH<sub>3</sub> のプラズマ分解技術を拡張し、燃料電池用の高純度 H<sub>2</sub> 製造デバイス開発へと発展させた。この反応系においても反応機構を詳細に解明し、装置設計が可能なレベルまで到達した。

このように、本論文は有用な知見を数多く見出しており、新規性、有用性の点で優れていると評価できることから、学位審査委員会は、審査の結果、この論文を学位論文に値するもの判定した。

### 最終試験結果の要旨

学位審査委員会は、提出論文の基礎となる発表論文（査読付き論文 3 編）の内容を確認し、平成 29 年 2 月 20 日に開催された学位論文公聴会における論文提出者との質疑応答と口頭試問などに基づいて審査を行い、最終試験に合格と判定した。

---

発表論文（論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ）

発表論文（学位論文に直接関係するもの）

1) Y. Hayakawa, Y. Inoue, A. Takeyama, S. Kambara: Reaction Mechanism of De-NO<sub>x</sub> by Activated Ammonia Generated by Dielectric Barrier Discharge, Int. J. Plasma Env. Sci. & Tech., Vol. 10, No. 1, pp.20-23.

2) S. Kambara, Y. Hayakawa, Y. Inoue, T. Miura: Hydrogen Production from Ammonia Using Plasma Membrane Reactor, J. Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Vol. 4, No.2, pp.193-202.

3) Y. Hayakawa, S. Kambara, T. Miura: NH<sub>3</sub> reforming by DBD using a H<sub>2</sub> permeable membrane, Proceedings of the 68th Gaseous Electronics Conference, CD-ROM No.KW1.00003, 2 pages.