

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：13701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14545

研究課題名(和文)低温無触媒水素製造法の開発

研究課題名(英文)Development of non-catalytic hydrogen production at low temperature

研究代表者

神原 信志(KAMBARA, Shinji)

岐阜大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80362177

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：アンモニアから高純度水素を効率的に製造するデバイスとして、プラズマと水素分離膜を組み合わせた独創的なプラズマメンブレンリアクター(PMR)を開発した。水素分離に及ぼすプラズマの影響、PMRによるアンモニア分解特性、プラズマ内アンモニア分解メカニズムを明らかにした。プラズマは、アンモニアからHラジカルを生成する役割と水素分離膜の透過速度を加速する役割を果たす。最終的に最大水素精製量3.2 L/minを得た。これは実用性のある性能である。プラズマ内において、アンモニアはアンモニウムイオンに変換され、それからHラジカルが生じる反応が水素製造量増加のために重要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：A device for efficiently high purity hydrogen production from ammonia, an original plasma membrane reactor (PMR) was developed, that combines plasma and hydrogen separation membrane. The influence of plasma on hydrogen separation, ammonia decomposition characteristics by PMR, ammonia decomposition mechanism in plasma were investigated. Plasma plays a role of generating H radicals from ammonia and accelerating the permeation rate on the hydrogen separation membrane. Finally, a maximum hydrogen production of 3.2 L / min was obtained, which is a practical performance. It was found that ammonia was converted to ammonium ion, and then H radicals occurred in the plasma, that is important reactions for increasing hydrogen production.

研究分野：化学工学

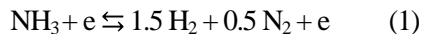
キーワード：水素製造 プラズマ 水素分離膜 アンモニア 水素キャリア

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーは発電量の変動が大きく送電線への接続に限界があること、また遠隔地に立地する場合は送電線の建設コストが見合わないといった本質的な課題があり、再生可能エネルギー普及拡大のボトルネックとなっている。この解決法として、再生可能エネルギーを蓄電池よりも高いエネルギー密度をもつ化学物質（アンモニア）に変換して貯蔵するケミカルストレージシステム、およびそれを輸送しエネルギー消費地で電力に変換して利用するエネルギーキャリアシステムが提案されている。

エネルギー消費地では、アンモニアから脱水素して燃料電池(PEFC)用の高純度水素を製造する、脱水素工程が必要となる。脱水素技術には、ルテニウムなどを分解触媒として400以上の温度下で水素を生成する触媒分解法があり、国内外で積極的に研究が行われている。しかし、加熱のための燃料が必要であること、また未分解アンモニアがppmオーダーで残留しPEFC用の水素として使用できないという問題がある。

神原らは、低温無触媒の大気圧プラズマによって、アンモニアを水素に分解できることをさきがけて示した。しかし、アンモニアの脱水素反応(式(1)右方向への反応)と同時に、生成した水素がアンモニアに転換する逆反応(式(1)左方向への反応)が起こり、水素転換率に限界があることも明らかとなった。



そこで、水素転換率を飛躍的に高めるために、生成水素を反応系外に迅速に取り出すことで逆反応を抑制する反応器を着想した。すなわち、大気圧プラズマと水素分離膜を組み合わせたプラズマメンブレンリアクターにより、アンモニアからPEFC用高純度水素を高効率に連続的に製造できる可能性がある。このような脱水素法は独創的なデバイスとして位置づけられる。

2. 研究の目的

本研究では、水素分離膜を高電圧電極とする独創的な大気圧プラズマメンブレンリアクター(PMR)を着想し、アンモニアから高純度水素を効率的に製造するデバイス開発を目的とする。PMRの水素生成機構を推定し、最適な反応条件と反応器構造を決定するレベルまで取り組む。

3. 研究の方法

図1に新たに設計・製作した実験装置を示す。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(PMR)、ガス分析計で構成される。高電圧パルス電源により誘電体バリア放電によりプラズマを発生させる。

PMRは外径42mm、厚さ2mm、長さ400mmの石英管内に水素分離膜モジュールを組み込

まれている。接地電極は石英管外筒に巻き付けた。接地電極の長さは300mmであり、プラズマは接地電極と高電圧電極の間で発生する。石英管と電極間のギャップ長は1.5mmである。

本研究ではPMRを用いて、
 (1)水素分離に及ぼすプラズマの影響
 (2)PMRによるアンモニア分解・水素製造
 (3)アンモニア分解メカニズム
 について調べた。

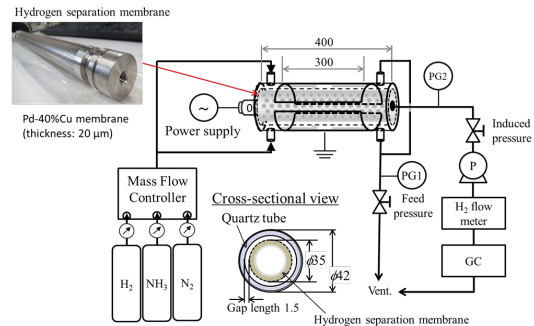


図1 プラズマメンブレンリアクター装置図

4. 研究成果

まず、水素分離に及ぼすプラズマの影響を調べた。図2は、原料ガスに99.9%水素ガスを用いて、プラズマ有無による水素透過率(回収率)の変化を分離膜モジュール温度の変化に対して調べた結果である。実験方法は、プラズマを2分間点灯している間に透過率を調べ、プラズマ消灯後に再度透過率を調べるといった操作を複数回繰り返した。プラズマの点灯によりジュール熱が発生するため、分離膜モジュール温度は徐々に上昇する。

図2からプラズマ点灯時の水素透過率はプラズマなしに比較してどの温度でも高く、プラズマが水素透過流束を増加させる効果をもっていることがわかる。特に100℃の時、プラズマ点灯時、1.7倍もの透過率となった。

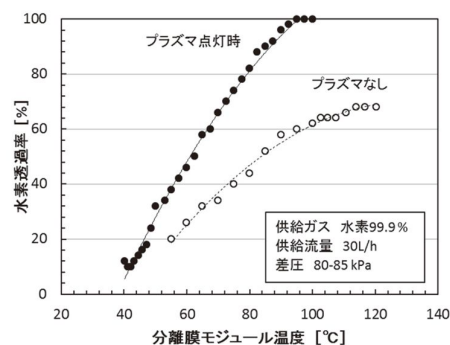


図2 水素分離に及ぼすプラズマの効果

次にPMRによるアンモニア分解・水素製造特性について調べた、図3はプラズマ消費電力(電源プラグ端)に対する水素転換率の変化を水素分離膜の有無および100%アンモニアの流量をパラメータとして示した図である。水素転換率はアンモニア流量の減少(滯

留時間の増加)および消費電力の増加にともなって増加した。また、水素分離膜を組み合わせたPMRの方が水素転換率は多い結果となった。ただし、転換率は最大で17%程度であった。

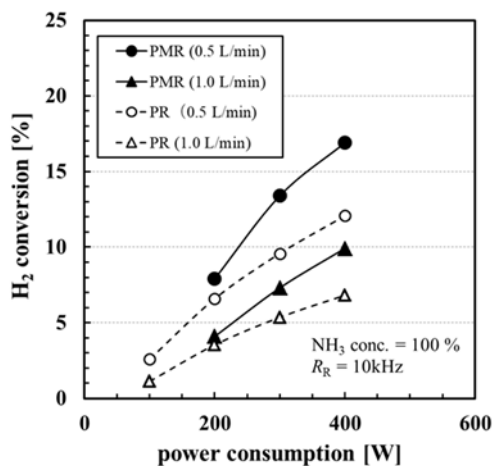


図3 プラズマメンブレンリアクターの特性

実用化にあたっては、図3の特性よりも水素転換率の増加および水素製造量の増加が求められる。そこで、PMR 前段にアンモニア分解触媒 (Ni-Al₂O₃) を設置し、PMR では1%程度の未反応アンモニアを分解するプロセスを構築し、かつPMRの反応領域にある改良を加えた(特許出願中のため、改良の詳細はここで示さないこととする)。

図4は、図1に示したPMRと改良を加えたPMRについて、アンモニアガス供給量を変化させた時の水素透過率の変化である。改良型PMRは顕著に水素透過率が増加し、水素透過率100%の時、水素精製量は2.5 L/min、最大水素精製量は3.2 L/minで水素透過率86.4%となり、実用性が飛躍的に高まった。

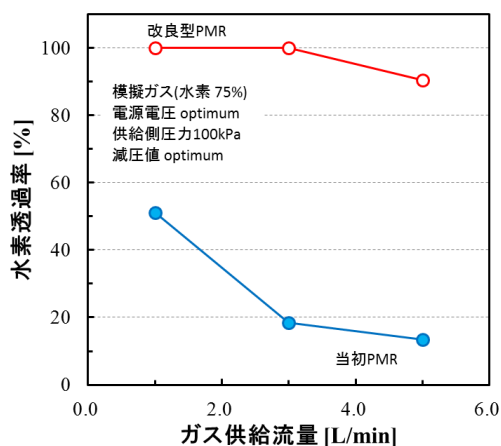


図4 改良型PMRの水素製造特性

プラズマ内でのアンモニア分解反応メカニズムを明らかにするために、素反応モデルを構築し、実験結果と比較することで反応メ

カニズムを考察した(図5)。アンモニアはプラズマの電子エネルギーによってアンモニウムイオンとなり、その後Hラジカル(解離反応)、H₂分子(再結合)の過程を経る。水素分離膜はHラジカルを透過するため、この生成濃度を増やす手段が水素製造量増加のキーポイントであることが明らかとなった。

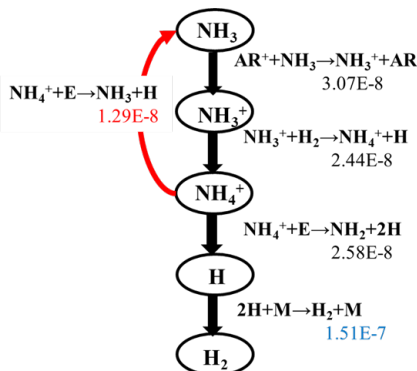


図5 プラズマ内NH₃分解メカニズム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. 大気圧プラズマを用いた大気環境保全における応用技術, 神原信志, 工業材料, 65(10), pp.31-34, 2017. 査読有.
2. アンモニアを原料とするCO₂フリー高純度水素製造装置の開発, 神原信志, 早川幸男, クリーンエネルギー, 26(12), pp.25-29, 2017. 査読無.
3. Hydrogen Production from Ammonia Using a 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. 査読有.
4. 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. 査読有.
5. 大気圧プラズマによる環境保全, 神原信志, 機械の研究, 68(8), pp.633-639, 2016. 査読有.

〔学会発表〕(計 14 件)

1. アンモニアのプラズマ分解による水素生成特性, 静谷公汰, 早川幸男, 神原信志, 三浦友規, 日本機械学会第27回環境工学総合シンポジウム講演論文集, No.304, 浜松 (2017) 査読無.
2. プラズマメンブレンリアクターによる水素生成特性, 早川幸男, 静谷公汰, 神原信志, 三浦友規, 日本機械学会第27回環境工学総合シンポジウム講演論文集, No.302, 浜松 (2017) 査読無.

3. Hydrogen production from ammonia by plasma membrane reactor, Y. Hayakawa, D. Matsunami, T. Miura, S. Kambara, International Symposium on Electrohydrodynamics 2017, No. EHD-4 (1 page), Ottawa, Canada, 2017. 査読無.
4. Development of hydrogen production device from ammonia using pulsed plasma technique, Y. Goto, S. Kambara, Y. Hayakawa, T. Miura, The 7th World Hydrogen Technology Convention, ESN-HP-P016, pp. 138-139, Prague (Czech), 2017. 査読無.
5. Performance investigation of hydrogen production from ammonia by plasma membrane reactor, S. Kambara, Y. Hayakawa, T. Miura, The 7th World Hydrogen Technology Convention, ESN-HP-P024, pp. 143, Prague (Czech), 2017. 査読無.
6. Hydrogen Production Characteristics from Ammonia by Plasma Membrane Reactor, Y. Hayakawa¹, S. Kambara, Tomonori Miura, The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, TFEC9-1498 (5 pages), Okinawa (JAPAN), 2017. 査読無.
7. REACTION MECHANISM OF AMMONIA DECOMPOSITION BY ATMOSPHERIC PLASMA, Y. Goto, Y. Hayakawa, S. Kambara, The 9th JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, TFEC9-1449 (4 pages), Okinawa (JAPAN), 2017. 査読無.
8. 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. 査読無.
9. 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. 査読無.
10. Characteristics of hydrogen generation from ammonia by plasma membrane reactor, Daiki Matsunami, Y. Hayakawa, S. Kambara, T. Miura, The 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering, S5-9 (4 pages), Yokohama (Japan), 2016. 査読無.
11. 窒素酸化物を出発物質とする水素エネルギーシステム, 神原信志, 三浦友規, 菱沼宣是, 第5回 JACI/GSC シンポジウム, B-61, 神戸(2016) 査読無.
12. 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, 石川(2016) 査読無.

13. 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, 三浦友規, 第47回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, ST-16 (2016) 査読無.
14. 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, 仙台 (2016) 査読無.

〔図書〕(計 1件)

1. プラズマ産業応用技術, 監修 大久保雅章, 神原信志, 早川幸男分担(第3章環境浄化への応用 pp.192-202) 共著者 45名, シーエムシー出版, 2017.

〔産業財産権〕

出願状況(計 5件)

名称: 水素精製装置及び水素精製方法発明者: 神原信志, 早川幸男, 三浦友則
権利者: 岐阜大学, 澤藤電機(株)
種類: 特許
番号: 特願 2018- 063816
出願年月日: 2018年3月29日
国内外の別: 国内

名称: 水素生成装置
発明者: 神原信志, 三浦友則, 池田達也
権利者: 岐阜大学, 澤藤電機(株)
種類: 特許
番号: 特願 2017-013841
出願年月日: 2017年4月28日
国内外の別: 国内

名称: 水素生成装置
発明者: 神原信志, 三浦友則, 池田達也
権利者: 岐阜大学, 澤藤電機(株)
種類: 特許
番号: 特願 2017-089365
出願年月日: 2017年4月28日
国内外の別: 国内

名称: 水素生成装置
発明者: 神原信志, 三浦友則
権利者: 岐阜大学, 澤藤電機(株)
種類: 特許
番号: 特願 2017-013841
出願年月日: 2017年1月30日
国内外の別: 国内

名称: 水素生成装置を備えた燃料電池システム
発明者: 神原信志, 三浦友則, 池田達也
権利者: 岐阜大学, 澤藤電機(株)

種類：特許
番号：特願 2017-013842
出願年月日：2017 年 1 月 30 日
国内外の別：国内

取得状況（計 2 件）

名称：水素生成装置
発明者：神原信志, 三浦友則, 池田達也
権利者：岐阜大学, 澤藤電機（株）
種類：特許
番号：特許第 6241804 号
出願年月日：2017 年 11 月 17 日
国内外の別：国内

名称：水素生成装置
発明者：神原信志, 三浦友則, 池田達也
権利者：岐阜大学, 澤藤電機（株）
種類：特許
番号：特許第 6241803 号
出願年月日：2017 年 11 月 17 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ

<http://kambara.main.jp/2research/reserch5.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神原 信志 (KAMBARA, Shinji)
岐阜大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80362177

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし