

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15378

研究課題名（和文）プラズマメンブレンリアクターにおけるゼオライトによる水素精製促進メカニズムの解明

研究課題名（英文）Mechanism of hydrogen purification enhancement by zeolite in plasma membrane reactors

研究代表者

早川 幸男（Hayakawa, Yukio）

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：40799946

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：水素キャリアであるNH₃を触媒熱分解した混合ガスから高純度な水素を精製可能なデバイスとして、プラズマメンブレンリアクター（PMR）を開発してきた。PMRはプラズマ放電部にゼオライトを充填することで水素分離性能を向上させることが可能だが、そのメカニズムは解明されていない。本研究ではPMRに充填されたゼオライトの役割を解明することを目的とした。結果として、PMRの放電時にゼオライト表面に沿って表面放電が発生し、プラズマ状態を安定化する役割を担うことが明らかになった。また、ゼオライト表面でプロトンリレー現象が起こり、水素分離膜近傍のプロトン濃度が高くなることで水素分離が促進されている可能性も示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

小規模な施設でアンモニアを燃料として利用する場合、アンモニアを水素に転換し、燃料電池へ供給することで発電を行うのが一般的である。しかし、既存技術ではアンモニアから得られる水素には低濃度のアンモニアが混入しており、燃料電池破損の原因となる。

プラズマメンブレンリアクターはアンモニア分解ガスから効率的かつ純度の高い水素を得られる技術であり、ゼオライト充填時のメカニズムが明らかになることでアンモニアを起点とした発電システムの構築をより現実的なレベルに引き上げることが可能になる。また、大気圧プラズマと水素分離膜を組み合わせた反応場は他に類さない先進的な学術的特色を有する。

研究成果の概要（英文）：A plasma membrane reactor (PMR) has been developed as a device that can purify high-purity hydrogen from a mixed gas in which NH₃, a hydrogen carrier, is catalytically pyrolyzed. However, the mechanism has not been clarified. This study aimed to elucidate the role of zeolite packed in PMR. As a result, it was clarified that creepage discharge occurs on the zeolite surface during PMR discharge and plays a role in stabilizing the plasma state. It was also suggested that the proton relay phenomenon occurs on the zeolite surface, which may enhance hydrogen separation by increasing the proton concentration in the vicinity of the hydrogen separation membrane.

研究分野：化学工学

キーワード：アンモニア 水素製造 大気圧プラズマ 脱炭素 カーボンニュートラル 水素分離膜

様式 C - 19 , F - 19 - 1 , Z - 19 (共通)

1 . 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会を実現するうえの課題として、水素の輸送・貯蔵におけるエネルギーロスがある。その問題を解決するために水素キャリアである NH_3 を利用して水素を貯蔵・輸送するケミカルストレージが有用であり、エネルギー消費地にて脱水素して燃料電池にて発電を行う水素キャリアエネルギーシステムが提案されている。このシステムでは、オンサイトで NH_3 から燃料電池用高純度水素を製造できる小型反応器の開発が重要となる。当研究室では NH_3 の脱水素と水素分離精製が同時に出来る革新的な水素製造反応器を開発してきた。革新的な水素製造反応器とは、図 1 に示すプラズマメンブレンリアクター (PMR) である。円筒型の水素分離膜モジュールを中心に、石英管 ($\phi 50 \text{ mm}$)、接地電極を二重に配置している。 NH_3 や H_2 をギャップ部に流し水素分離膜に 10 - 20 kV の交流パルス電圧を印加すると放電分解により生成した H ラジカルが水素分離膜を透過して高純度 H_2 を得ることができる。図 2 には、これまでに解明した PMR 反応場における NH_3 放電分解、水素生成、H ラジカル生成、H ラジカル吸着・透過・精製の一連のメカニズムを示す。PMR は、水素分子から H ラジカルを多量に生成することで水素分離膜での H 透過量が増加するため、常温・低圧で高純度水素が得られることを特長とする。最近、ギャップ部に絶縁性固体粒子を充填すると、水素精製流量が向上することを発見した。ゼオライト充填による水素分離性能向上のメカニズムはいまだ解明されておらず、ゼオライトの有無やゼオライトの種類によって水素精製流量が異なる要因および反応メカニズムが解明できれば、自立型燃料電池発電機を構成できる 500 L/h の目標水素製造量を達成できる可能性が高い。

2 . 研究の目的

本研究は、PMR 内におけるゼオライトの役割に関する仮説を立て、それらを実験的に検証していくことで、ゼオライトを充填した PMR 内における水素精製メカニズムを完全に解明する。そして、そのメカニズムに基づく水素精製装置を構成するためのブレイクスルーとなる知見を得ることを目的とする。

3 . 研究の方法

3 . 1 ゼオライト表面で生じる沿面放電と水素分離性能向上の相関性調査

図 3 に PMR による水素精製試験の実験装置概要を示した。実験装置は試料ガス供給系、PMR、高電圧パルス電源、水素ガス透過用減圧ポンプ、ガス分析系から構成されている。試料ガスにはアンモニア分解ガスを模擬した混合ガス (H_2 75% , N_2 25%) を使用した。PMR による水素精製は印加電圧、供給ガス圧力、透過ガス圧力を調整することで実施された。今回の実験では 6 種の異なるゼオライトを PMR に充填して、ゼオライト種ごとの水素透過性能の比較を行った。表 1 には実験条件をまとめて示した。ゼオライト種ごとの水素分離性能は精製水素ガスの水素濃度と生成水素流量を計測することで評価した。今回、プラズマ反応場にゼオライトを充填することでプラズマ放電時にゼオライト表面にて微小な沿面放電が発生することが予測される。沿面放電が起こると僅かながらジュール熱により周辺のガス温度が上昇する事を利用して、プラズマ点灯時の PMR 表面温度をサーモグラフィカメラで計測することで沿面放電発生の有無を調査した。

3 . 2 ゼオライトの触媒効果による NH_3 分解促進効果確認

ゼオライトを充填したプラズマリアクター (分離膜なし) を使用して、プラズマ反応場にてゼオライトが NH_3 分解触媒として作用する事を確認する。比較として NH_3 分解触媒である $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

触媒を充填した実験も行い、ゼオライトと比較を行う。図4にはNH₃分解実験の装置概要を示した。装置は試料ガス供給系、プラズマリアクター、水素濃度計から構成されている。実験はプラズマリアクター(充填物なし)、プラズマリアクター(ゼオライト充填)、プラズマリアクター(Ru/Al₂O₃充填)を用いて行い、出口ガス中の水素濃度を測定することで水素転換率を計算し、各実験条件におけるNH₃分解性能を評価した。

4. 研究成果

4.1 ゼオライト種ごとの水素分離性能比較および沿面放電の発生評価

図5にPMR内に種々のゼオライトを充填した結果を示した。結果として、どのゼオライトを充填しても飛躍的に水素分離性能が向上することが確認された。特にゼオライトAを充填したPMRでは192L/hの水素を混合ガスから分離することに成功した。

ゼオライト充填時の水素分離性能の向上はゼオライト表面での沿面放電が影響を与えていると考えて、プラズマ点灯時のPMR表面温度を測定することで沿面放電の発生を確認した。図6にプラズマ放電時のPMR表面温度をサーモカメラで測定した結果を示した。ゼオライト種ごとのPMR表面温度はゼオライトAが一番低い値を示したが、ほとんど差異はなかった。沿面放電の状態を評価するためにPMRへの投入電力の計測を行った結果を図7に示した。図7はリサーチ図と呼ばれるもので、横軸に印加電圧[kV]、縦軸に放電場における電荷の移動量[μC]を示しており、菱形の図形の面積がパルス放電時のプラズマリアクターへの投入電力量を示している。各条件における投入電力量は同じ印加電圧において、ゼオライトなし(24.3W) > ゼオライトA(21.8W) > ゼオライトF(20.0W)という結果を得た。ここでゼオライトの有無で比較した場合、同じ印加電圧であるのにゼオライトを充填していないPMRでは投入電力量、PMR表面温度がともに高いのに対して、ゼオライト充填したPMRは投入電力量、PMR表面温度は共に低い。この結果より、ゼオライトを充填していないPMRでは投入電力がプラズマ放電だけではなくジュール熱に変換される割合が大きいことが考えられる。一方で、ゼオライトを充填したPMRではジュール熱の発生が軽減されていることより、ゼオライト表面で沿面放電が起こり、安定した放電状態を形成できていることが示唆された。さらにゼオライト種による違いを見ると水素透過性能が高いゼオライトAでは投入電力量に比してPMRの表面温度は低い値を示しており、他のゼオライト種と比較してより安定した放電状態を形成できているといえる。これらの結果より、ゼオライトを充填することでPMR内の放電状態が安定することで、PMRの水素分離性能が向上している可能性が示唆された。

4.2 NH₃放電分解時のゼオライトの触媒効果

図8にゼオライトAを充填したPMRによるNH₃放電分解実験の結果を示した。比較として、ゼオライトなしおよび還元触媒(Ru/Al₂O₃)を充填した結果も記載した。PMRにゼオライトAを充填するとわずかに水素転換率が向上することを確認した(ゼオライトなし:26% ゼオライトA充填:33%)。この水素転換率の向上はゼオライト表面で発生している沿面放電によってNH₃の放電分解が促進されたことに起因していると考えている。また、PMR内部に還元触媒を充填した際の結果として、大きく水素転換率が向上することが確認された。これは放電時に発生したジュール熱により還元触媒が活性化し、NH₃が触媒熱分解されたことが原因と考えられる。

4.3 ゼオライト性状とPMRの水素分離性能向上の相関性調査

表2に本研究で使用したゼオライトの各種物理性状を示した。これらの結果と水素分離性能

の相関性を検討すると、Si/Al 比と水素分離能の間にわずかに相関関係が確認された（図9）。Si/Al 比が最も低い Zeolite A（Si/Al 比=2.2）をプラズマメンブレンリアクター（PMR）内に充填した際に最も高い水素分離能を示したことである。一般的にゼオライトのイオン交換容量はゼオライトの単位格子内に含有される Al 原子数に比例することが報告されている。今回使用したゼオライトは結晶格子内にイオンは H 原子であり、Si/Al 比の小さいサンプルほどその H 原子内包容量が大きくなる。そのため、Si/Al 比が小さいサンプルほど PMR による放電水素分離を行った際にゼオライト表面でプロトン輸送現象が起こり、分離膜近傍のプロトン濃度が高くなり、水素分離性能が向上したことが以上の結果より推測される。

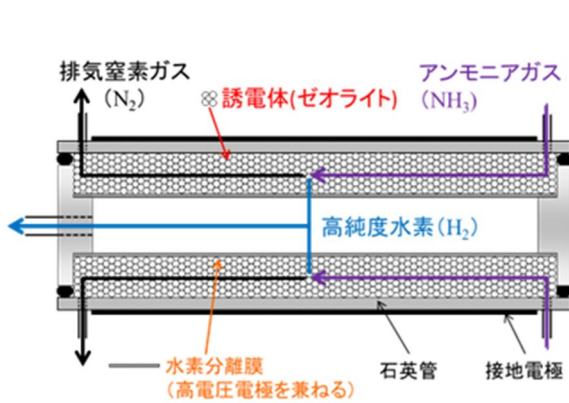


図1 プラズマメンブレンリアクター概要

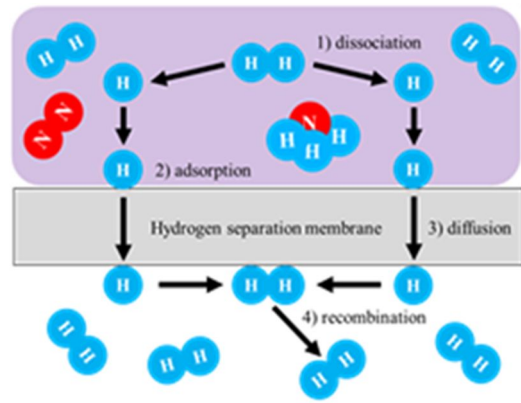


図2 PMR の水素透過メカニズム

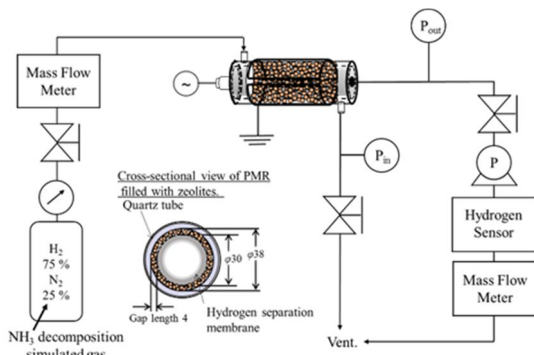


図3 PMR による水素分離試験装置 概要

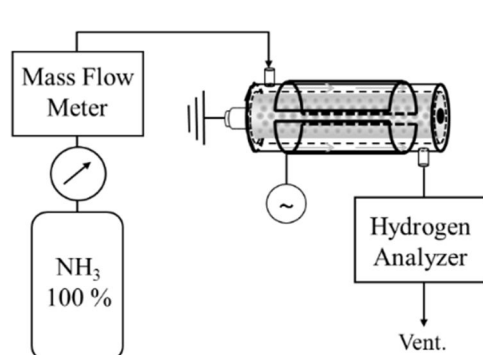


図4 PMR による NH₃ 放電分解装置概要

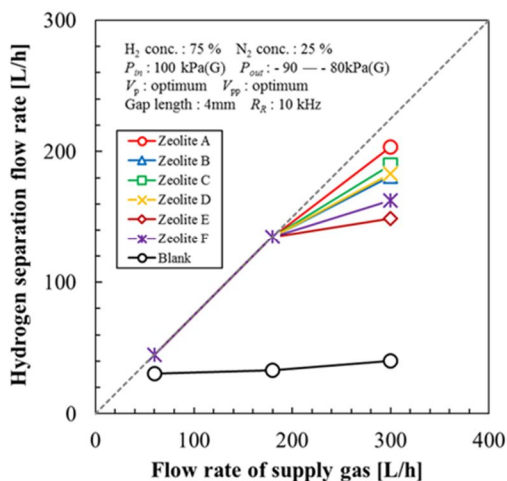


図5 ゼオライト充填 PMR の水素分離性能

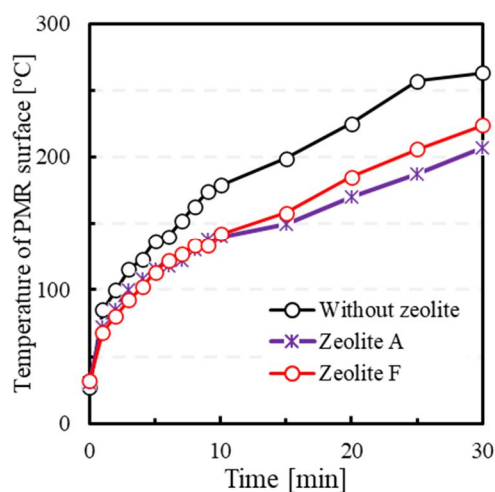


図6 プラズマ点灯時の PMR 表面温度

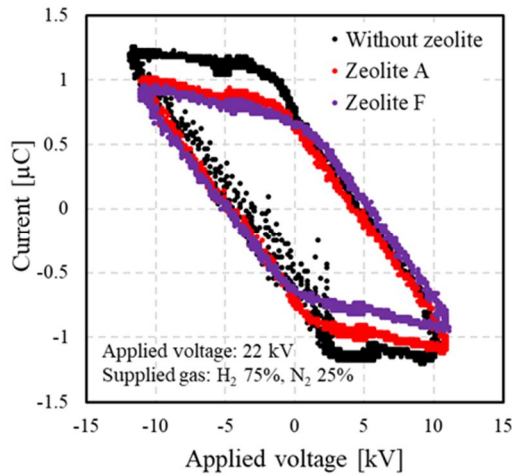


図7 PMR への投入電力量比較

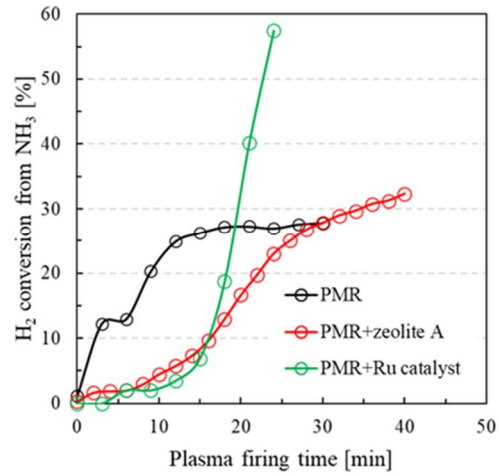


図8 ゼオライト充填 PMR の NH3 分解特性

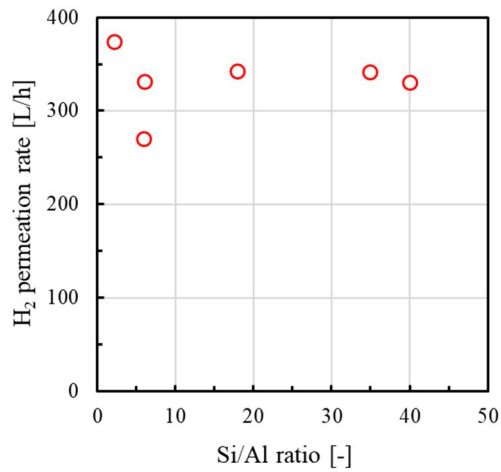


図9 各種ゼオライトを充填した際の水素透過流量と Si/Al 比の相関性

表1 PMR による水素分離実験条件

Conditions of H ₂ separation by the PMR filled with zeolite		
H ₂ concentration of supply gas	%	75.0
Gas flow rate of supply gas	L/h	60 — 420
Supplied side pressure, P_{in}	kPa(G)	100
Permeable side pressure, P_{out}	kPa(G)	- 90 — - 80
Repetition rate of power-supply, R_R	kHz	10
Power supply voltage, V_p	V	100 — 120
Applied voltage, V_{pp}	kV	13 — 25
Gap length inside the PMR	mm	4

表2 使用したゼオライトの物理性状

Sample	Crystal form [-]	Pore size []	Particle size [mm]	Si/Al ratio [-]
A	Type X	9.0	1.5	2.2
B	Beta	6.5	1.5	40.0
C	ZSM-5	5.8	1.5	40.0
D	Mordenite	7.0	1.5	18.0
E	Type L	8.0	1.2	6.1
F	Type Y	9.0	1.5	6.0

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hayakawa Yukio, Kambara Shinji, Miura Tomonori	4. 巻 45
2. 論文標題 Hydrogen production from ammonia by the plasma membrane reactor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 32082 ~ 32088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.08.178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 El-Shafie Mostafa, Kambara Shinji, Hayakawa Yukio	4. 巻 -
2. 論文標題 Energy and exergy analysis of hydrogen production from ammonia decomposition systems using non-thermal plasma	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.08.249	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 El-Shafie Mostafa, Kambara Shinji, Hayakawa Yukio	4. 巻 35
2. 論文標題 Performance evaluation of hydrogen permeation through pd/cu membrane at different plasma system conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 South African Journal of Chemical Engineering	6. 最初と最後の頁 118 ~ 125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sajce.2020.09.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 El-Shafie Mostafa, Kambara Shinji, Hayakawa Yukio	4. 巻 47
2. 論文標題 Comparative study on the numerical simulation of hydrogen separation through palladium and palladium?copper membranes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 22819 ~ 22831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2022.05.094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yukio Hayakawa
2. 発表標題 H2 production characteristics from NH3 by plate-type plasma reactor
3. 学会等名 The 12th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 蟹江拓未
2. 発表標題 大気圧プラズマによるアンモニア燃焼用ガスのプレトリートメント
3. 学会等名 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Yukio Hayakawa
2. 発表標題 Verification of H2 Purification Enhancement Effect of Zeolite Filled the PMR
3. 学会等名 ISPlasma2023 (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------