

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5068191号
(P5068191)

(45) 発行日 平成24年11月7日 (2012. 11. 7)

(24) 登録日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)

(51) Int. Cl.	F I
FO2M 27/04 (2006.01)	FO2M 27/04 D
FO2M 27/02 (2006.01)	FO2M 27/02 F
CO1B 3/38 (2006.01)	CO1B 3/38
BO1J 19/08 (2006.01)	BO1J 19/08 E
BO1J 23/755 (2006.01)	BO1J 23/74 321A
請求項の数 15 (全 20 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2008-33409 (P2008-33409)	(73) 特許権者	000004064
(22) 出願日	平成20年2月14日 (2008. 2. 14)		日本碍子株式会社
(65) 公開番号	特開2009-191739 (P2009-191739A)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(43) 公開日	平成21年8月27日 (2009. 8. 27)	(74) 代理人	100088616
審査請求日	平成22年11月19日 (2010. 11. 19)		弁理士 渡邊 一平
		(72) 発明者	榊田 昌明
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	高橋 道夫
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		(72) 発明者	水野 洋
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
			日本碍子株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プラズマ反応器、及びプラズマ反応装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導体を埋設したセラミックス誘電体で形成されて互いに対向して間隙を隔てて配置された一対の平板電極で構成され、一対の前記平板電極間に電圧を印加することにより前記平板電極間を放電部としてプラズマを発生させ前記放電部に流通する第一のガスを反応させるプラズマ反応部と、

そのプラズマ反応部に隣接して積層されて一体として形成され、第二のガスを流通させることにより前記第二のガスの熱を前記プラズマ反応部に付与して前記第一のガスの反応を促進させる熱付与ガス流通部と、

を備えるプラズマ反応器。

【請求項 2】

前記平板電極のプラズマ発生側表面に触媒が担持されている請求項 1 に記載のプラズマ反応器。

【請求項 3】

前記熱付与ガス流通部の流通するガスと接する面に触媒が担持されている請求項 1 または 2 に記載のプラズマ反応器。

【請求項 4】

前記触媒が、貴金属、アルミニウム、ニッケル、ジルコニウム、チタン、セリウム、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、スズ、鉄、ニオブ、マグネシウム、ランタン、サマリウム、ビスマス、及びバリウムからなる群から選択された少なくとも一種の元素を含有する物

質からなるものである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のプラズマ反応器。

【請求項 5】

前記触媒の前記貴金属が、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、インジウム、銀及び金からなる群より選択された少なくとも一種の元素を含有する物質からなるものである請求項 4 に記載のプラズマ反応器。

【請求項 6】

前記第一のガスの流通方向と、前記第二のガスの流通方向は、それぞれが前記プラズマ反応部と前記熱付与ガス流通部の積層方向に直交するように、前記プラズマ反応部のガス導入口及びガス排出口、前記熱付与ガス流通部のガス導入口及びガス排出口が形成された請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のプラズマ反応器。

10

【請求項 7】

前記プラズマ反応部における前記第一のガスの流通方向と、前記熱付与ガス流通部における前記第二のガスの流通方向とが、互いに直交するように、前記プラズマ反応部の前記第一のガスの流通経路、前記第二のガスの流通経路が形成された請求項 6 に記載のプラズマ反応器。

【請求項 8】

前記プラズマ反応部の前記ガス導入口と前記ガス排出口とが、前記積層方向に直交する方向における一方の端面側と他方の端面側に形成された請求項 7 に記載のプラズマ反応器。

【請求項 9】

20

前記プラズマ反応部の前記ガス導入口と前記ガス排出口とが、共に前記積層方向に直交する方向における一方の端面側に形成された請求項 7 に記載のプラズマ反応器。

【請求項 10】

前記積層方向に直交する方向における一方の端面側に、前記プラズマ反応部の前記ガス導入口及び前記熱付与ガス流通部の前記ガス排出口が形成され、

前記積層方向の直交する方向における他方の端面側に、前記プラズマ反応部の前記ガス排出口及び前記熱付与ガス流通部の前記ガス導入口が形成され、

さらに、前記プラズマ反応部の前記ガス導入口と前記熱付与ガス流通部の前記ガス導入口とが対向する位置に、

前記プラズマ反応部の前記ガス排出口と前記熱付与ガス流通部の前記ガス排出口とが対向する位置に形成された請求項 6 に記載のプラズマ反応器。

30

【請求項 11】

前記プラズマ反応部と前記熱付与ガス流通部が、交互に複数積層され一体で構成された請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のプラズマ反応器。

【請求項 12】

一対の前記平板電極の一方の前記平板電極の、前記間隙とは反対面側に前記第一のガスを導入して流通させるガス導入流通部が設けられ、

前記平板電極には、前記ガス導入流通部に面した前記平板電極の前記反対面から前記間隙側の面へと貫通する複数の貫通孔が形成され、

前記貫通孔は、前記導体に設けられた導体貫通孔の部位に前記導体貫通孔よりも径が小さく形成されており、

40

前記ガス導入流通部から前記貫通孔を流通させて前記平板電極間に前記第一のガスを導入し、前記平板電極間に電圧を印加することによって前記平板電極間を放電部としてプラズマを発生させる請求項 6 に記載のプラズマ反応器。

【請求項 13】

前記ガス導入流通部の前記プラズマ反応部とは反対側に、前記第二のガスを流通させるための熱付与ガス流通部が、さらに隣接して積層されて一体として形成された請求項 12 に記載のプラズマ反応器。

【請求項 14】

前記セラミックス誘電体に埋設された前記導体は、前記平板電極の端面まで延出されて

50

端子が形成されており、複数の前記平板電極の前記端子が一体として形成された請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のプラズマ反応器。

【請求項 15】

請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載のプラズマ反応器と、パルス半値幅を 1 マイクロ秒以下に制御できるパルス電源とを組み合わせたプラズマ反応装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一对の平板電極間にガスを導入し、プラズマを発生させてガスを反応させるプラズマ反応部と熱付与ガス流通部を備えた一体型のプラズマ反応器、及びプラズマ反応装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

一对の平板電極間に誘電体を配置し高電圧の交流、あるいは周期パルス電圧をかけることにより、無声放電が発生し、これによりできるプラズマ場では活性種、ラジカル、イオンが生成され、気体の反応、分解を促進することが知られており、これをエンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガスに含まれる有害成分の除去に利用できることが知られている。

【0003】

一方、炭化水素系燃料と空気とを混合し、それらを触媒を用いて改質し、水素を含む改質ガスを内燃機関に供給する技術が知られている（特許文献 1～3 参照）。水素を含む改質ガスを利用することにより、内燃機関における燃焼を促進させ、排気ガスを低減させることができる。

20

【0004】

【特許文献 1】特開 2006-265008 号公報

【特許文献 2】米国特許第 7, 131, 264 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 7, 240, 483 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、触媒を用いてガスを処理する場合、触媒を活性化するために、処理ガスの温度を 800～900℃に加熱する必要がある。このように温度が高いと触媒が早期に劣化し、耐熱性の高い高価な貴金属触媒を大量に必要とする。

30

【0006】

そこで、プラズマ反応や触媒反応等を利用して、より効率よくガスを製造する技術が求められている。本発明の課題は、プラズマを利用して効率よくガスを処理することができるプラズマ反応器、及びプラズマ反応装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、セラミックス誘電体で形成された一对の平板電極で構成され、プラズマを発生させ流通するガスを反応させるプラズマ反応部に、第二のガスを流通させることによりその熱をプラズマ反応部に付与して、ガスの反応を促進させる熱付与ガス流通部を隣接して設けた一体型の構成とすることにより、上記課題を解決しうることを見出した。すなわち、本発明によれば、以下のプラズマ反応器、及びプラズマ反応装置が提供される。

40

【0008】

[1] 導体を埋設したセラミックス誘電体で形成されて互いに対向して間隙を隔てて配置された一对の平板電極で構成され、一对の前記平板電極間に電圧を印加することにより前記平板電極間を放電部としてプラズマを発生させ前記放電部に流通する第一のガスを反応させるプラズマ反応部と、そのプラズマ反応部に隣接して積層されて一体として形成され、第二のガスを流通させることにより前記第二のガスの熱を前記プラズマ反応部に付与して前記第一のガスの反応を促進させる熱付与ガス流通部と、を備えるプラズマ反応器。

50

【0009】

〔2〕 前記平板電極のプラズマ発生側表面に触媒が担持されている前記〔1〕に記載のプラズマ反応器。

【0010】

〔3〕 前記熱付与ガス流通部の流通するガスと接する面に触媒が担持されている前記〔1〕または〔2〕に記載のプラズマ反応器。

【0011】

〔4〕 前記触媒が、貴金属、アルミニウム、ニッケル、ジルコニウム、チタン、セリウム、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、スズ、鉄、ニオブ、マグネシウム、ランタン、サマリウム、ビスマス、及びバリウムからなる群から選択された少なくとも一種の元素を含有する物質からなるものである前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のプラズマ反応器。

10

【0012】

〔5〕 前記触媒の前記貴金属が、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、インジウム、銀及び金からなる群より選択された少なくとも一種の元素を含有する物質からなるものである前記〔4〕に記載のプラズマ反応器。

【0013】

〔6〕 前記第一のガスの流通方向と、前記第二のガスの流通方向は、それぞれが前記プラズマ反応部と前記熱付与ガス流通部の積層方向に直交するように、前記プラズマ反応部のガス導入口及びガス排出口、前記熱付与ガス流通部のガス導入口及びガス排出口が形成された前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のプラズマ反応器。

20

【0014】

〔7〕 前記プラズマ反応部における前記第一のガスの流通方向と、前記熱付与ガス流通部における前記第二のガスの流通方向とが、互いに直交するように、前記プラズマ反応部の前記第一のガスの流通経路、前記第二のガスの流通経路が形成された前記〔6〕に記載のプラズマ反応器。

【0015】

〔8〕 前記プラズマ反応部の前記ガス導入口と前記ガス排出口とが、前記積層方向に直交する方向における一方の端面側と他方の端面側に形成された前記〔7〕に記載のプラズマ反応器。

【0016】

30

〔9〕 前記プラズマ反応部の前記ガス導入口と前記ガス排出口とが、共に前記積層方向に直交する方向における一方の端面側に形成された前記〔7〕に記載のプラズマ反応器。

【0017】

〔10〕 前記積層方向に直交する方向における一方の端面側に、前記プラズマ反応部の前記ガス導入口及び前記熱付与ガス流通部の前記ガス排出口が形成され、前記積層方向の直交する方向における他方の端面側に、前記プラズマ反応部の前記ガス排出口及び前記熱付与ガス流通部の前記ガス導入口が形成され、さらに、前記プラズマ反応部の前記ガス導入口と前記熱付与ガス流通部の前記ガス導入口とが対向する位置に、前記プラズマ反応部の前記ガス排出口と前記熱付与ガス流通部の前記ガス排出口とが対向する位置に形成された前記〔6〕に記載のプラズマ反応器。

40

【0018】

〔11〕 前記プラズマ反応部と前記熱付与ガス流通部が、交互に複数積層され一体で構成された前記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のプラズマ反応器。

【0019】

〔12〕 一対の前記平板電極の一方の前記平板電極の、前記間隙とは反対面側に前記第一のガスを導入して流通させるガス導入流通部が設けられ、前記平板電極には、前記ガス導入流通部に面した前記平板電極の前記反対面から前記間隙側の面へと貫通する複数の貫通孔が形成され、前記貫通孔は、前記導体に設けられた導体貫通孔の部位に前記導体貫通孔よりも径が小さく形成されており、前記ガス導入流通部から前記貫通孔を流通させて前記平板電極間に前記第一のガスを導入し、前記平板電極間に電圧を印加することによって

50

前記平板電極間を放電部としてプラズマを発生させる前記〔６〕に記載のプラズマ反応器。

【００２０】

〔１３〕 前記ガス導入流通部の前記プラズマ反応部とは反対側に、前記第二のガスを流通させるための熱付与ガス流通部が、さらに隣接して積層されて一体として形成された前記〔１２〕に記載のプラズマ反応器。

【００２１】

〔１４〕 前記セラミックス誘電体に埋設された前記導体は、前記平板電極の端面まで延出されて端子が形成されており、複数の前記平板電極の前記端子が一体として形成された前記〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載のプラズマ反応器。

10

【００２２】

〔１５〕 前記〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載のプラズマ反応器と、パルス半値幅を１マイクロ秒以下に制御できるパルス電源とを組み合わせたプラズマ反応装置。

【発明の効果】

【００２３】

プラズマによって第一のガスを反応させるプラズマ反応部に隣接して、第二のガスを流通させる熱付与ガス流通部を一体として積層形成することにより、第二のガスの熱をプラズマ反応部に付与して第一のガスの反応を促進させることができる。プラズマ反応部と熱付与ガス流通部とが一体として形成されているため、小型化が可能であり、熱伝達性や保温性を高めることができる。積層構造で、熱交換器と改質器を一体化した構造としているため、熱効率を向上させることができる。導体を埋設したセラミックス誘電体で形成された平板電極を積層した構造とすることにより、バリア放電によるプラズマでラジカルを生成し、触媒反応とプラズマ反応を複合化し、改質反応を低温化させることができる。また、反応器を一体型の構造にしたことで、配管への取り付けが容易になり、耐振動性に対する信頼性が向上する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【００２４】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

30

【００２５】

（実施形態１）

図１～図３に本発明の実施形態１のプラズマ反応器を示す。図１は、斜視図であり、図２は、分解図、図３は、一部拡大断面図である。

【００２６】

プラズマ反応器１は、導体３を埋設したセラミックス誘電体４で形成されて互いに対向して間隙を隔てて配置された一対の平板電極２で構成され、一対の平板電極２間に電圧を印加することにより平板電極２間を放電部１１としてプラズマを発生させ放電部１１に流通する第一のガスを反応させるプラズマ反応部１０と、そのプラズマ反応部１０に隣接して積層されて一体として形成され、第二のガスを流通させることにより第二のガスの熱をプラズマ反応部１０に付与して第一のガスの反応を促進させる熱付与ガス流通部２０と、を備える。プラズマ反応部１０と熱付与ガス流通部２０が、交互に複数積層されている。

40

【００２７】

プラズマ反応部１０及び熱付与ガス流通部２０は、セラミックス誘電体４が間隙を形成して積層されており、間隙が第一のガス、第二のガスの流通経路とされている。そして、プラズマ反応部１０の平板電極２のプラズマ発生側表面に触媒が担持されていることが好ましい。第一のガスの流通方向と、第二のガスの流通方向は、それぞれがプラズマ反応部１０と熱付与ガス流通部２０の積層方向に直交するように、プラズマ反応部１０のガス導入口１０ａ及びガス排出口１０ｂ、熱付与ガス流通部２０のガス導入口２０ａ及びガス排出口２０ｂが形成されている。また、プラズマ反応部１０における第一のガスの流通方向

50

と、熱付与ガス流通部 20 における第二のガスの流通方向とが、互いに直交するように、プラズマ反応部 10 の第一のガスの流通経路、第二のガスの流通経路が形成されている。さらに、プラズマ反応部 10 のガス導入口 10 a とガス排出口 10 b とが、積層方向に直交する方向における一方の端面側と他方の端面側に形成されている。

【0028】

プラズマ反応器 1 は、セラミックスの平板電極（基本電極）2 の一体焼結体からなる。平板電極 2 を構成するセラミックス誘電体 4 は、誘電率の高い材料を主成分とすることが好ましく、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素、ムライト、コーゼライト、スピネル、チタン-バリウム系酸化物、マグネシウム-カルシウム-チタン系酸化物、バリウム-チタン-亜鉛系酸化物、窒化珪素、窒化アルミニウム等を好適に用いることができる。これらの材料の中から、被処理流体の各成分の反応に適した強さのプラズマを発生させるのに適した材料を適宜選択し、それぞれを組み合わせることで平板電極 2 とすることが好ましい。また、耐熱衝撃性にも優れた材料を主成分とすることによって、プラズマ発生電極を高温条件下においても運用することが可能となる。

10

【0029】

積層前の平板電極（基本電極）2 は、セラミックスの成形体、脱脂体、仮焼体のような一体の被焼成体を焼結処理することによって得られた焼結体であることを意味する。基体の製造方法は特に限定されない。このような基体は、例えばグリーンシート積層法によって製造可能である。すなわち、セラミックス粉末をプレス成形する際に、埋設電極を構成する金属板や金属箔を埋設しておき、次いで焼結することができる。

20

【0030】

埋設電極（導体 3）の対象となる金属は、導電性の高い金属が好ましく、例えば、鉄、金、銀、銅、チタン、アルミニウム、ニッケル、クロム、タングステン、モリブデン、からなる群から選ばれる少なくとも一種の成分を含む金属、又は合金を好適に挙げることができる。電極は、セラミックスグリーンシート上にペーストを塗布することで形成することもできる。この場合の塗工方法としては、スクリーン印刷、カレンダーロール印刷、ディップ法、蒸着、物理的气相成長法など、任意の塗工方法を利用可能である。電極を塗工法によって形成する場合には、前記した各種金属あるいは合金の粉末を、有機バインダー及び溶剤（テルピネオール等）と混合して導体ペーストを作製し、次いでこの導体ペーストをセラミックスグリーンシート上に塗工する。

30

【0031】

基体を製造する際、セラミックスグリーンシートの成形方法は特に限定されず、ドクターブレード法、カレンダー法、印刷法、ロールコータ、めっき法など、あらゆる手段を利用することができる。また、グリーンシートの原料粉末としては、上述した各種のセラミックス粉末や、ガラス等の粉末を利用できる。この際、焼結助剤として、酸化ケイ素、カルシア、チタニア、マグネシア、ジルコニアを例示できる。焼結助剤は、セラミックス粉末 100 重量部に対して、3～10 重量部添加することが好ましい。セラミックススラリー中には、公知の分散剤、可塑剤、有機溶媒を添加することができる。

【0032】

粉末プレス成形でも基体を作ることができ、埋設する電極にメッシュ金属や金属箔を用いた場合は、ホットプレス法で電極を埋設した焼結体を得ることができる。成形助剤を適時選ぶことにより、押出成形でも基体の成形体を作製できる。押出成形体表面に、溶媒を適時選定することにより、導電膜成分となる金属ペーストを印刷などで電極として形成することができる。

40

【0033】

本発明のプラズマ反応器 1 は、熱交換器一体型積層ハイブリッド反応器である。熱交換器一体型積層ハイブリッド反応器とは、プラズマによって処理をする第一のガスと、第一のガスの処理を効率化するために熱を付与する第二のガスの流通経路がそれぞれ独立に形成され、それらが積層されて一体形成されており、第一のガスのガス導入口 10 a 及びガス排出口 10 b、更に、第二のガスのガス導入口 20 a 及びガス排出口 20 b が形成され

50

た構造体である。

【0034】

また、セラミックス誘電体4に埋設された導体3は、平板電極2の端面まで延出されて端子5が形成され、プラズマ反応部10と熱付与ガス流通部20が、交互に複数積層されているため、複数の平板電極2の端子5が一体として形成されている。このため、同時に多くのガスを流通させて処理することが可能である。

【0035】

各ガスを通過させることから、第一のガスのガス導入口10aからガス排出口10bへの第一ガスの流通経路と、第二のガスのガス導入口20aからガス排出口20bへの第二ガスの流通経路とがそれぞれが独立しており、これらのガスが混合しないように、図4に示すように、第一のガスのガス導入口10a、ガス排出口10b、第二のガスのガス導入口20a、ガス排出口20bに接続された配管32が分離、十分にシールドされている。ガスを通過させる必要から各配管32は中空形状であることが必要であるが、配管32の形状について他の制限はなく、例えば、円筒状、角筒状等の構造のものを用いることができる。プラズマ反応器1の用途により適宜サイズを決定すればよい。

【0036】

プラズマ反応器1の外側容器30、接続する配管32を含めて構成する材質は特に限定されないが、外側容器30については、加工性が良好な金属（例えば、ステンレス等）で構成することが好ましい。また、短絡を防止する必要から、容器30内の電極設置部分（端子5の近傍）等については、絶縁性材料で構成されていることが好ましい。絶縁性材料としては、セラミックスを好適に用いることができる。セラミックスとしては、例えば、アルミナ、ジルコニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、サイアロン、ムライト、シリカ、コーゼライト等を用いることが好ましい。特に、プラズマ反応器1の用途によって、絶縁性材料は適宜選択した方がより好ましい。例えば、絶縁性や遮熱性、熱応力の低減あるいは、触媒活性の観点から低熱容量性に主点を置くのであればコーゼライト等であり、コーゼライト等ほど絶縁性と遮熱性はないが強度を持たせることに主点を置くのであればアルミナ等、伝熱性やさらなる構造体としての信頼性に主点を置くのであれば窒化珪素等になる。また、前記絶縁性材料以外に、絶縁性のあるマットを用いることもできる。例えば、ムライト繊維のマット（商品名：マフテックOBM、三菱化学産資（株）製）を挙げることができる。

【0037】

プラズマ反応部10を形成する平板電極2のプラズマ発生側表面には、触媒が担持されていることが好ましい。また、熱付与ガス流通部20のガスの流通経路の流通するガスと接する面にも、触媒が担持されていることが好ましい。触媒は熱付与ガスと触媒作用し、その触媒作用が吸熱反応でない物質であれば特に制限なく使用することができる。特に、前記作用が発熱反応である物質を使用することがより好ましい。例えば、貴金属（白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、インジウム、銀、金等）、アルミニウム、ニッケル、ジルコニウム、チタン、セリウム、コバルト、マンガン、亜鉛、銅、スズ、鉄、ニオブ、マグネシウム、ランタン、サマリウム、ビスマス、及びバリウムからなる群より選択された少なくとも一種の元素を含有する物質を挙げることができる。前記元素を含有する物質としては、金属単体、金属酸化物、それ以外の化合物（塩化物、硫酸塩等）等の各種形態が含まれる。これらの物質は一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。触媒はガスが通過する反応器の壁面に担持されていることが好ましく、反応効率の向上を図ることができる。また、粒状触媒が充填されるパッキドベッド方式と異なり、ガスの通路となるセルの空間が十分確保されており、ガスの通過を妨げることが少ない。また、触媒成分が担持されているため、触媒間の熱伝達も良好である。尚、触媒は担体微粒子に担持された触媒コート微粒子の状態で平板電極2のプラズマ発生側表面や熱付与ガス流通部20のガスの流通経路の流通するガスと接する面に担持されていることが好ましい。このような形態は、被改質ガスの触媒に対する反応効率を高めるという利点がある。担体微粒子としては、例えば、セラミックス粉末を用いることができる。セラミックスの種

類は特に限定されないが、例えば、金属酸化物、特にシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、ゼオライト、モルデナイト、シリカアルミナ、金属シリケート、コーゼライト等の粉末を好適に用いることができる。これらのセラミックスは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。このような触媒コート微粒子をハニカム電極の隔壁にコーティングすることにより、担持させることができる。

【0038】

これらの粉末の平均粒子径は0.01～50 μm であることが好ましく、0.1～20 μm であることが更に好ましい。平均粒子径を0.01 μm 未満とすると、触媒が担体微粒子の表面に担持され難くなるおそれがある。一方、50 μm を超えると、触媒コート微粒子が剥離し易くなるおそれがある。

10

【0039】

触媒コート微粒子は、例えば、担体微粒子となるセラミックス粉末に触媒成分を含む水溶液を含浸させた後、乾燥し、焼成することにより得ることができる。この触媒コート微粒子に分散媒（水等）、その他の添加剤を加えてコーティング液（スラリー）を調製し、このスラリーをコーティングすることによって触媒を担持することができる。

【0040】

担体微粒子に対する触媒の質量比率は、0.1～20質量％であることが好ましく、1～10質量％であることが更に好ましい。触媒の質量比率を0.1質量％未満とすると、改質反応が進行し難いおそれがある。一方、20質量％を超えると、触媒が均一に分散されずに互いに凝集し易くなるために、担体微粒子に均一に担持され難くなる。従って、20質量％を超える量の触媒を加えても、その量に見合った触媒添加効果を得られず、改質反応が促進されないおそれがある。

20

【0041】

触媒の担持量としては、0.05～70 g/Lであることが好ましく、0.1～40 g/Lであることが更に好ましい。担持量を0.05 g/L未満とすると、触媒作用が発現し難いおそれがある。一方、70 g/Lを超えると、プラズマ反応器の製造コストが上昇するおそれがある。

【0042】

プラズマ反応部10のプラズマ発生側の表面に、触媒が担持されていることから、第一のガスを反応させるために、バリア放電によるプラズマでラジカルを生成し、触媒反応とプラズマ反応を複合化し、改質反応を低温化させることができる。これにより、反応温度の低温化による触媒劣化の抑制、プラズマとの複合化による触媒量の低減、貴金属触媒の低減による安価システムとして用途の拡大等の効果が得られる。

30

【0043】

以上のように製造されたプラズマ反応器の端子5にパルス電源31を接続し（図4参照）、パルス電源31によって電圧を印加して、第一のガスをプラズマによって処理する。パルス電源31とは、一対の電極に対してパルス電圧を印加する電源である。周期的に電圧が加えられる電源であれば用いることができる。中でも、（a）ピーク電圧が1 kV以上で、かつ1秒当たりのパルス数が1以上のパルス波形、（b）ピーク電圧が1 kV以上で、かつ周波数が1以上の交流電圧波形、（c）電圧が1 kV以上の直流波形、又は、（d）これらのいずれかを重畳してなる電圧波形、を供給することができる電源であることが好ましい。そして、ピーク電圧1～20 kVの電源であることが好ましく、ピーク電圧が5～10 kVの電源を用いることが更に好ましい。パルス幅は、半値幅で1マイクロ秒以下であることが好ましい。このような電源としては、例えば、静電誘導型サイリスタ（SIサイリスタ）を用い、誘導エネルギー蓄積回路の高電圧パルス電源（日本ガイシ社製）等を挙げることができる。そして、第一のガスを処理する際に、第二のガスの熱により、第一のガスの反応を促進することができる。

40

【0044】

本発明の熱交換器一体型積層ハイブリッド反応器を使用して水素の生成を行う場合、改質用の燃料は、水素含有ガスを発生しうるものであれば特に制限はされず、例えば、炭化

50

水素系化合物（例えば、メタン、プロパン、ブタン、ヘプタン、ヘキサン等の軽質炭化水素、イソオクタン、ガソリン、灯油、ナフサ等の石油系炭化水素）やアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール）を使用できる。また、それらの混合物を用いることもできる。また、改質方法は、酸素を用いる部分改質、水を用いる水蒸気改質、酸素、水を用いるオートサーマル等の何れの改質方法にも適する。

【0045】

本発明のプラズマ反応器1は、小型であり、例えば、自動車等に設置し、燃料の一部（燃料添加ガス）を第一ガス、排ガスを第二ガスとして導入し、排ガスの熱により反応を促進して、燃料を改質することができる。

10

【0046】

（実施形態2）

図5及び図6を用いて、実施形態2のプラズマ反応器1について説明する。実施形態1と同様に、プラズマ反応部10と熱付与ガス流通部20とが積層されて一体として形成されている。そして、第一のガスの流通方向と、第二のガスの流通方向は、積層方向に直交するように形成され、第一のガスの流通方向と、第二のガスの流通方向とが、互いに直交するように、第一のガスの流通経路、第二のガスの流通経路が形成されている。

【0047】

しかしながら、実施形態2では、プラズマ反応部10のガス導入口10aとガス排出口10bとが、共に積層方向に直交する方向における一方の端面側に形成されている。また、平板電極2に電圧を印加するために、パルス電極31を接続するための端子5は、プラズマ反応部10のガス導入口10aとガス排出口10bが形成された端面側と反対側の端面側に形成されている。このように、絶縁性を保てる距離を持たせて、一つの端面側に端子5を形成することにより、端子部がガス流れと別な構成面に設置できることから、外部からの冷却を十分確保できるため、端子部の耐熱性に対する信頼性を確保することができる。さらに、ガス流れを別な面に設けることができるため、気密性を保ちやすく、反応器をコンパクトに構成できる。

20

【0048】

図6に示すように、プラズマ反応部10のガス導入口10aとガス排出口10bとが、同じ端面側に形成され、第一のガスの流通経路は、積層方向に垂直な面内にて規制部材18によって蛇行するように形成されている。このため、プラズマ反応部10内にて、第一のガスの流通経路が長くなり、十分に処理しやすくなっている。一方、第二のガスの流通経路は、実施形態1と同様に、一方の端面側から他方の端面側へと、直線的に流通するように形成されている。

30

【0049】

（実施形態3）

図7～図9を用いて、実施形態3のプラズマ反応器1について説明する。積層方向に直交する方向における一方の端面側に、プラズマ反応部10のガス導入口10a及び熱付与ガス流通部20のガス排出口20bが形成され、積層方向の直交する方向における他方の端面側に、プラズマ反応部10のガス排出口10b及び熱付与ガス流通部20のガス導入口20aが形成されている。さらに、プラズマ反応部10のガス導入口10aと熱付与ガス流通部20のガス導入口20aとが対向する位置に、プラズマ反応部10のガス排出口10bと熱付与ガス流通部20のガス排出口20bとが対向する位置に形成されている。つまり、第一のガスと第二のガスは、それぞれの平面内にて対角線上に流通するように構成されており、異なった階層にて交差するように流通するように流通経路が形成されている。また、負荷側電極5aと、接地側電極5bとの端子5が、それぞれ反対側の端面に形成されている。

40

【0050】

（実施形態4）

図10～12を用いて、実施形態4のプラズマ反応器1を示す。実施形態4のプラズマ

50

反応器 1 は、一対の平板電極 2 の一方の平板電極 2 の、間隙とは反対側面に第一のガスを導入して流通させるガス導入流通部 2 1 が設けられ、平板電極 2 には、ガス導入流通部 2 1 に面した平板電極 2 の反対側から間隙側の面へと貫通する複数の貫通孔 1 5 が形成されている。そして、ガス導入流通部 2 1 のプラズマ反応部 1 0 とは反対側に、第二のガスを流通させるための熱付与ガス流通部 2 0 が、さらに隣接して積層されて一体として形成されている。ガス導入流通部 2 1 から貫通孔 1 5 を流通させて平板電極 2 間に第一のガスを導入し、平板電極 2 間に電圧を印加することによって平板電極 2 間を放電部 1 1 としてプラズマを発生させる。

【0051】

より具体的には、プラズマ反応器 1 は、板状のセラミックス誘電体 4 と、セラミックス誘電体 4 の内部に配設された導体 3 とから形成され、互いに対向して所定の間隙を隔てて積層されてなる複数の板状の平板電極 2 である第一電極 2 a と第二電極 2 b を有する。第一電極 2 a と第二電極 2 b との間隙は、0.05～50mm、好ましくは、0.1～10mm である。平板電極 2 である第一電極 2 a、第二電極 2 b が支持部 7 によって間隙を隔てて保持されて、放電部 1 1 が形成されている。支持部 7 と平板電極 2 は、一体で成形、焼成されていることが好ましい。また、第一電極 2 a の、平板電極 2 a、2 b 間の間隙とは反対側の面側に、支持部 7 によって間隙を隔てて保持された隔壁板 9 を備え、支持部 7 及び隔壁板 9 によってガス導入流通部 2 1 が形成されている。ガス導入流通部 2 1 に支持部 7、隔壁板 9 がさらに積層されて、熱付与ガス流通部 2 0 が形成されている。また、プラズマ反応部 1 0 の第二電極 2 b に隣接して、支持部 7、隔壁板 9 が積層され、熱付与流通部 2 0 が形成されている。隔壁板 9、第一電極 2 a、第二電極 2 b が支持部 7 を介して間隙を有する状態で、閉鎖部 1 7 も併せて、一体として焼成されていることが全破損を回避するためにさらに好ましい。

【0052】

また、第一電極 2 a には、ガス導入流通部 2 1 に面した面から間隙側の面へと貫通する複数の貫通孔 1 5 が形成されている。貫通孔 1 5 は、平板電極 2 に少なくともガス流通方向に並んで形成されている。また、セラミックス誘電体 4 に形成された貫通孔 1 5 は、図 1 2 に示す貫通孔 1 5 近傍の拡大断面図のように、セラミックス誘電体 4 の内部に配設された導体 3 の貫通孔である導体貫通孔 3 h よりも径が小さく形成され、導体の絶縁破壊を抑えることができる。ガス導入流通部 2 1 は、ガスの導入側とガス流通方向において反対側端部が閉鎖部 1 7 とされている。放電部 1 1 は、ガス導入流通部 2 1 の導入側と反対端部の閉鎖部 1 7 側が開口部とされてガスを排出する。すなわち、ガス導入流通部 2 1 から貫通孔 1 5 を流通させて平板電極 2 a、2 b 間にガスを導入し、平板電極 2 a、2 b 間に電圧を印加することによって平板電極 2 a、2 b 間を放電部 1 1 としてプラズマを発生させることができる。

【0053】

貫通孔（以下、導体 3 の導体貫通孔 3 h と区別を明確にするため、電極貫通孔ということがある）1 5 の位置、数、大きさは任意に決定することができるが、等間隔に規則的に配置することが好ましい。また導体 3 の外周面積に対する電極貫通孔 1 5 の総面積の割合は、1%以上で50%以下が好ましく、2%以上30%以下がさらに好ましい。1%未満では、ガス背圧が高く、供給ガス量が少なくなり、十分な反応が得られない。50%より大きくなると、放電面積が小さくなり、反応効率が悪くなる。さらに導体 3 の外周面積に対する、導体貫通孔 3 h 部以外の放電有効部の割合は、30%以上で、98%以下が好ましく、50%以上で、90%以下がさらに好ましい。30%より小さいと、放電部 1 1 の総面積が確保できず、反応効率が悪くなる。98%より大きくなると、電極貫通孔 1 5 部を1%以上確保した場合に絶縁破壊を抑えることが困難になる。

【0054】

電極貫通孔 1 5 と導体貫通孔 3 h は同心上に配置することが好ましいが、十分な絶縁距離が確保できていれば、必ずしも同心上になくともよい。電極貫通孔径は導体貫通孔径より小さく設定することが必要で、用いるセラミックス材料の絶縁破壊強度によるが、直径

差が0.5mm以上設けることが好ましく、1mm以上であることが、さらに好ましい。直径差が0.5mm以下では、絶縁破壊を起こす場合がある。電極貫通孔径は、0.1mmから10mmが好ましく、1mmから5mmがさらに好ましい。電極貫通孔径が0.1mmより小さいと、十分なガス供給ができない。10mmより大きいと、放電面積が小さくなり、反応効率をあげることができない。

【0055】

平板電極2を構成する導体3の厚さとしては、導体3と基材との密着性確保の理由から、0.001~0.1mmであることが好ましく、さらに、0.005~0.05mmであることが好ましい。

【0056】

以上の構成により、ガス導入流通部21から第一のガスを導入し、放電部11にて反応させることができる。貫通孔15がガス流通方向に並んで形成されているため、未反応のガスを放電部11に分散して導入することができ、効率よくガスを処理することができる。

【実施例】

【0057】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0058】

(実施例1)

(1) アルミナ平板電極（基本電極）の作製：

93%アルミナ(Al_2O_3)原料を用い、成形助剤、可塑剤等を添加し、焼成後の厚さが0.25mmとなるアルミナテープを作製した。得られたテープから、幅50mm、長さ60mmのアルミナ平板を基本電極とし、タングステンペーストで幅48mm、長さ45mm、厚さ10 μm の導体膜（導体3）を印刷し、積層一体型の平板電極を作製した。例えば、図2に示すように、端子5までの引き出し部5aも併せて印刷した。印刷したアルミナテープと同じテープ素材を加熱加圧接合し、0.5mm厚さのアルミナ平板電極（平板電極2）を得た。

【0059】

(2) クロスフロー型熱交換器一体型スルーフロー型反応器（実施形態1）の作製：

支持部7は厚さ0.25mmのアルミナテープを4枚積層し、放電空間1mmを得るようにした。図1~図3に示すように、これらの支持部7をアルミナ平板電極に設置して2経路のガス流通経路を設け、加熱加圧接合し、プラズマ反応部10、高温ガス流通部（熱付与ガス流通部20）を有するクロスフロー型熱交換器とスルーフロー型反応器を一体化したアルミナ成形体を得た。この成形体を1500℃で焼成し、実施形態1（図1~図3）と同様の一体型の反応器を得た。

【0060】

(実施例2)

クロスフロー型熱交換器一体型触媒担持スルーフロー型反応器（実施形態1）の作製：

硝酸ニッケル($Ni(NO_3)_2$)水溶液に微粉アルミナ（比表面積107m²/g）を含浸させ、120℃乾燥後、大気中550℃で3時間焼成して、アルミナに対してニッケル(Ni)を20質量%含有するNi/アルミナ粉末を得た。これにアルミナゾルと水を加えた後、硝酸溶液でpH4に調整してスラリーを得た。前記スラリーに前記反応器を浸漬させ、120℃乾燥後、窒素雰囲気中550℃で1時間焼成を経て、図1~図3に示したクロスフロー型熱交換器一体型触媒担持スルーフロー型反応器を作製した。この時、反応器に担持したNi量は30g/Lとした。

【0061】

(実施例3)

(1) コージェライト平板電極（基本電極）の作製：

平均粒径2 μm に調整したコージェライトで、焼成後の厚さが0.25mmとなるコー

10

20

30

40

50

ジェライトテープを作製した。得られたテープから、幅50mm、長さ60mmのコージェライト平板を基本電極とし、モリブデンペーストで幅48mm、長さ45mm、厚さ10 μ mの導体膜を印刷し、積層一体型の平板電極を作製した。図8に示すような端子5までの引き出し部も併せて印刷した。印刷したコージェライトテープと同じテープ素材を加熱加圧接合し、0.5mm厚さのコージェライト平板電極を得た。

【0062】

(2) カウンターフロー型熱交換器一体型スルーフロー型反応器（実施形態3）の作製：

支持部7は厚さ0.25mmのコージェライトテープを4枚積層し、放電空間1mmを得るようにした。図7～図9に示すように、これらの支持部7をコージェライト平板電極に設置して2経路のガス流通経路を設け、加熱加圧接合し、プラズマ反応部、高温ガス流通部（熱付与ガス流通部20）を有するカウンターフロー型熱交換器とスルーフロー型反応器を一体化したコージェライト成形体を得た。この成形体を1400℃で焼成し、実施形態3（図7～図9）と同様の一体型の反応器を得た。

10

【0063】

（実施例4）

(1) カウンターフロー型熱交換器一体型触媒担持スルーフロー型反応器（実施形態3）の作製：

硝酸ニッケル（Ni（NO₃）₂）溶液に微粉アルミナ（比表面積107m²/g）を含浸させ、120℃乾燥後、大気中550℃で3時間焼成して、アルミナに対してニッケル（Ni）を20質量%含有するNi/アルミナ粉末を得た。これにアルミナゾルと水を加えた後、硝酸溶液でpH4に調整してスラリーを得た。前記スラリーに前記反応器を浸漬させ、120℃乾燥後、窒素雰囲気中550℃で1時間焼成を経て、実施形態3（図7～図9）と同様のカウンターフロー型熱交換器一体型触媒担持スルーフロー型反応器を作製した。この時、反応器に担持したNi量は30g/Lとした。

20

【0064】

（実施例5）

(1) 窒化珪素平板電極（基本電極）の作製：

比表面積2～5m²/gに制御された窒化珪素（Si₃N₄）原料に5質量%MgOと5質量%Y₂O₃を添加して、焼成後の厚さが0.25mmとなる窒化珪素テープを作製した。得られたテープから、幅50mm、長さ60mmの窒化珪素平板を基本電極とし、モリブデンペーストで幅48mm、長さ45mm、厚さ10 μ mの導体膜を印刷し、積層一体型の平板電極を作製した。図10に示すような端子5までの引き出し部も併せて印刷した。印刷した窒化珪素テープと同じテープ素材を加熱加圧接合し、0.5mm厚さの窒化珪素平板電極を得た。

30

【0065】

(2) クロスフロー型熱交換器一体型ウォーフロー型反応器（実施形態4）の作製：

支持部は厚さ0.25mmの窒化珪素テープを4枚積層し、放電空間1mmを得るようにした。図に示すように、これらの支持部を窒化珪素平板電極に設置して2経路のガス流通経路を設け、加熱加圧接合し、プラズマ反応部、高温ガス流通部を有するクロスフロー型熱交換器とスルーフロー型反応器を一体化した窒化珪素成形体を得た。この成形体を1800℃で焼成し、実施形態4（図10～図12）と同様の一体型の反応器を得た。

40

【0066】

（実施例6）

クロスフロー型熱交換器一体型触媒担持ウォーフロー型反応器（実施形態4）の作製：硝酸ニッケル（Ni（NO₃）₂）溶液に微粉アルミナ（比表面積107m²/g）を含浸させ、120℃乾燥後、大気中550℃で3時間焼成して、アルミナに対してニッケル（Ni）を20質量%含有するNi/アルミナ粉末を得た。これにアルミナゾルと水を加えた後、硝酸溶液でpH4に調整してスラリーを得た。前記スラリーに前記反応器を浸漬させ、120℃乾燥後、窒素雰囲気中550℃で1時間焼成を経て、実施形態4（図10～図12）と同様のクロスフロー型熱交換器一体型触媒担持ウォーフロー型反応器を作製

50

した。この時、反応器に担持したNi量は30 g/Lとした。

【0067】

(実施例7)

クロスフロー型熱交換器一体型スルーフロー型反応器(実施形態1)の作製:

実施例1では絶縁材料にアルミナを用いたが、実施例1と同一のサイズ、構造で絶縁材料にコージェライトを用いた反応器を作製した。具体的には、支持部7は厚さ0.25 mmのコージェライトを4枚積層し、放電空間1 mmを得るようにした。図1～図3に示すように、これらの支持部7をコージェライト平板電極に設置して2経路のガス流通経路を設け、加熱加圧接合し、プラズマ反応部10、高温ガス流通部(熱付与ガス流通部20)を有するクロスフロー型熱交換器とスルーフロー型反応器を一体化したコージェライト成形体を得た。この成形体を1400℃で焼成し、実施形態1(図1～図3)と同様の一体型の反応器を得た。

【0068】

(炭化水素の改質試験)

実施例1～4、7に示す熱交換器一体型積層ハイブリッド反応器、及び実施例5～6に示す熱交換器一体型触媒担持積層ハイブリッド反応器を用いて炭化水素の改質試験を行った。この時、炭化水素にはイソオクタン($i-C_8H_{18}$)を用いた。改質方法は、 $i-C_8H_{18}$ の部分酸化反応である。 $i-C_8H_{18}$ は液体のため、予め反応器に導入するガスを290℃に加熱し、その中に高圧マイクロフィーダー(古江サイエンス(株)製JP-H型)を使って規定量の $i-C_8H_{18}$ を注入、気化させた。燃料添加モデルガスは、 $i-C_8H_{18}$: 2000 ppm、 O_2 : 8000 ppm、残部 N_2 ガスで構成されるものを使用し、各反応器の燃料添加ガス用配管側へ導入した。この時、燃料添加モデルガスの空間速度(SV)は各反応器のプラズマ発生空間に対して10万 h^{-1} とした。一方、排ガスにはモデルガスとして空気を用い、予め600℃加熱して、反応器の排ガス用配管側へ導入した。この時、空気の空間速度(SV)は各反応器の排ガス通路空間に対して10万 h^{-1} とした。

【0069】

前記燃料添加モデルガスを各反応器に導入し、排出されるガス中の H_2 量をTCD(熱伝導検出器)を備えたガスクロマトグラフィー(GC、ジーエルサイエンス(株)製GC3200、キャリアーガスにアルゴンガス使用)で測定し、 H_2 生成率を算出した。また、排出されるモデルガス中のエンタン(C_2H_6)量は、GCのキャリアーガスにヘリウムガス使用して測定した。 C_2H_6 は副生成物に該当する。これらの測定では、予め濃度既知の混合標準ガス(H_2 、 C_2H_6)を用いた。尚、プラズマを発生させるためのパルス電源の条件は、繰返し周期3 kHzとし、ピーク電圧4.5 kVを電極間に引加した。併せて、触媒担持無し反応器を用いて、同一条件で水素生成実験を行った。なお、 H_2 収率は、以下の式1を用いた。

$$H_2 \text{ 収率 } (\%) = H_2 \text{ 発生量 (ppm)} / \text{モデルガス中の } i-C_8H_{18} \text{ 量 (ppm)} \times 9 \quad (\text{式1})$$

【0070】

(比較例1～3)

熱交換器機能の有無の比較:

排ガス通路(熱付与ガス流通部20)を有せず、燃料添加ガス通路及び改質ガス通路(プラズマ反応部10)のみを有する実施例1～3に類似の積層反応器を作製し、実施例と同一条件で $i-C_8H_{18}$ の改質試験を行った。実施例1(電極構成材料、絶縁性材料:アルミナ)に対応の反応器が比較例1(電極構成材料、絶縁性材料:アルミナ)、実施例3(電極構成材料、絶縁性材料:コージェライト)に対応の反応器が比較例2(電極構成材料、絶縁性材料:コージェライト)、実施例5(電極構成材料、絶縁性材料:窒化珪素)に対応の反応器が比較例3(電極構成材料、絶縁性材料:窒化珪素)である。尚、比較例1～3反応器のプラズマ発生空間の体積は、実施例1、3、5の反応器と同じとした。この時、排ガスを反応器へ導入する代わりに、電気炉の中に反応器を設置した。電気炉の

加熱温度は、反応器から排出された改質ガスの温度が本実施例と同じになるように設定した。

【0071】

(比較例4～6)

触媒担持の有無の比較：

比較例1～3の積層反応器に実施例と同様の手法で、20質量%Ni／Al₂O₃触媒を担持した。この時、反応器に担持したNi量は、実施例と同じ30g／Lとした。これらの反応器を比較例1～3と同一条件でi-C₈H₁₈の改質試験を行った。

【0072】

(比較例7)

プラズマ反応器を構成する材質比較：

電極構成材料、絶縁性材料の材質の違いによる性能を比べるために、比較例1と同一サイズ、同一構造で材質にコーゼライトを用いたプラズマ反応器(比較例7)を作製し、実施例と同一条件でi-C₈H₁₈の改質試験を行った。

【0073】

(比較例8)

プラズマ反応器一体型構造の比較：

また、排ガス通路(熱付与ガス流通部20)を有するが、焼成による一体型の構造ではなく、単に平板電極(基本電極)を積み上げて固定した実施例1と同一サイズ、同一構造、同一材料のプラズマ反応器(比較例8)を作製し、実施例と同一条件でi-C₈H₁₈の改質試験を行った。

【0074】

(結果)

表1に実施例1～7、表2に比較例1～8で生成した改質ガスの測定結果を示す。なお、表1、2に示すC₂H₆濃度比は、実施例1のC₂H₆濃度を1(基準)としている。

【0075】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
H ₂ (%)	31	43	28	39	26	32	37
C ₂ H ₆ 濃度比	1	0.4	1.1	0.7	1.4	0.9	0.8

【0076】

10

20

30

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
H ₂ (%)	15	14	11	21	19	16	18	21
C ₂ H ₆ 濃度比	2.1	2.4	3.0	1.6	1.7	1.9	1.7	1.6

10

20

30

【0077】

実施例 1、3、5 と実施例 2、4、6 では、プラズマ放電と触媒を組み合わせた実施例 2、4、6 の方が、プラズマ放電のみとした実施例 1、3、5 と比べて高い水素生成率を示した。また、C₂H₆ などの副生成物であるについても実施例 2、4、6 の方が実施例より 1、3、5 も生成量が少なくなった。比較例 1～3 と比較例 4～6 の場合でもプラズマ放電と触媒を組み合わせた方が水素生成率は高く、C₂H₆ などの副生成物が少なくなることが認められた。これらの結果から、プラズマ放電と触媒を組み合わせることで効率的に i-C₈H₁₈ から水素生成することがわかった。

40

【0078】

実施例 1、3、5 と比較例 1～3 を比べると、実施例 1、3、5 の方が、水素生成率が高く、C₂H₆ などの副生成物が抑制されていることがわかった。このことから、排ガスを反応器に通す熱交換器一体型の方が、排ガスの熱を効率的に反応に寄与させることができ、比較例に示す外部からの加熱と比較して高い水素生成率を示したと考えられる。

50

【0079】

実施例1、実施例7と比較例1、比較例7を比べると、実施例7の方が、実施例1より同一条件では水素生成率が高く、アルミナより遮熱性が高いコーゼライトをプラズマ反応器の絶縁材料に用いた方がより好ましいことがわかった。一方、比較例7は比較例1と比べて水素生成率は若干高くなるが、実施例1と比べて水素生成率は低く、本発明のプラズマ反応器の方がより高い水素生成を示すことがわかった。

【0080】

実施例1と比較例8を比べると、プラズマ反応器に熱交換機能が共に付与されたものであっても比較例8の方が、実施例1より同一条件では水素生成率が低く、 C_2H_6 濃度比が高いことがわかった。これは、単に平板電極（基本電極）を積み重ねただけでは反応器の熱効率が低く、反応効率が低いことを示しており、本発明のように一体型の構造にすることで反応器の熱効率が高まり、水素生成率を高めることができるといえる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明のプラズマ反応器は、炭化水素系化合物やアルコール類の改質反応、特に水素生成反応に好適に用いることができる。そして、長期間にわたって安定的に大量の改質ガスを供給することができるので、自動車の排ガスを熱付与として利用する車載用燃料改質器等の用途にも好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】本発明の実施形態1のプラズマ反応器を示す斜視図である。

【図2】本発明の実施形態1のプラズマ反応器を示す分解図である。

【図3】本発明の実施形態1のプラズマ反応器の断面図である。

【図4】プラズマ反応器の配管の一実施形態を示す模式図である。

【図5】本発明の実施形態2のプラズマ反応器を示す斜視図である。

【図6】本発明の実施形態2のプラズマ反応器を示す分解図である。

【図7】本発明の実施形態3のプラズマ反応器を示す斜視図である。

【図8】本発明の実施形態3のプラズマ反応器を示す分解図である。

【図9】本発明の実施形態3のプラズマ反応器の断面図である。

【図10】本発明の実施形態4のプラズマ反応器を示す分解図である。

【図11A】本発明の実施形態4のプラズマ反応器をガス流通方向に垂直な平面で切断した断面図である。

【図11B】本発明の実施形態4のプラズマ反応器をガス流通方向に沿った平面で切断した断面図である。

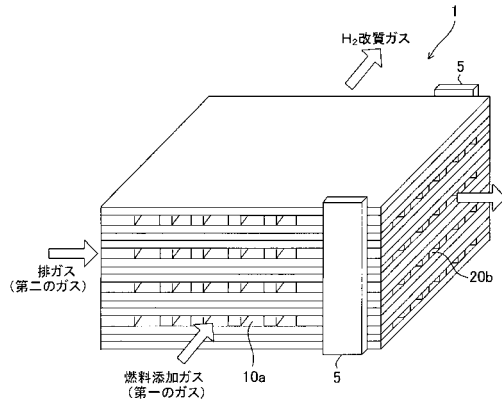
【図12】貫通孔近傍の拡大断面図である。

【符号の説明】

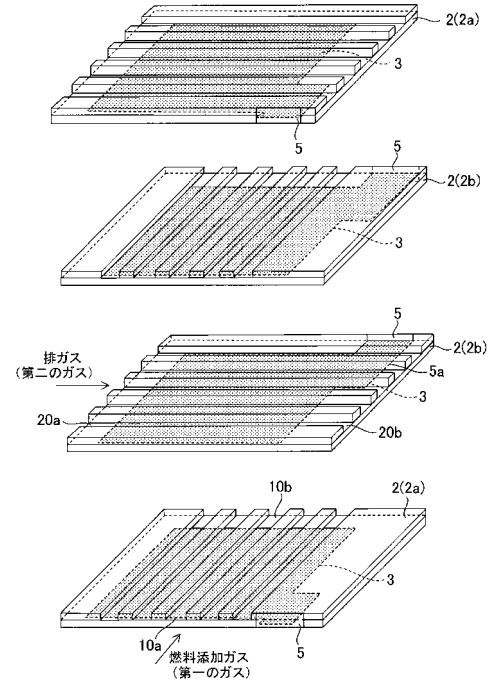
【0083】

1：プラズマ反応器、2：平板電極、2a：第一電極、2b：第二電極、3：導体、4：セラミックス誘電体、5：端子、7：支持部、9：隔壁板、10：プラズマ反応部、10a：（プラズマ反応部の）ガス導入口、10b：（プラズマ反応部の）ガス排出口、11：放電部、15：貫通孔、17：閉鎖部、18：規制部材、20：熱付与ガス流通部、20a：（熱付与ガス流通部の）ガス導入口、20b：（熱付与ガス流通部の）ガス排出口、21：ガス導入流通部、30：外側容器、31：パルス電源、32：配管。

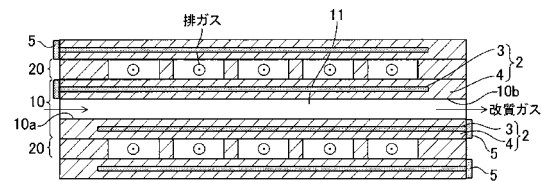
【図 1】



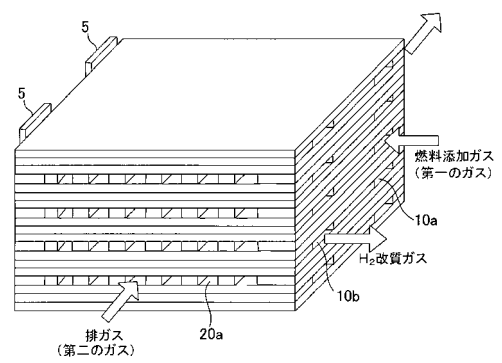
【図 2】



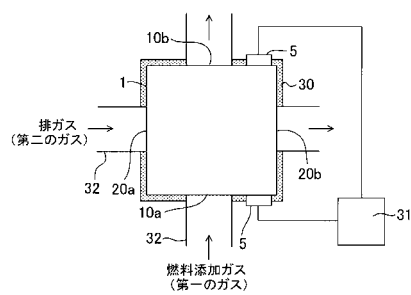
【図 3】



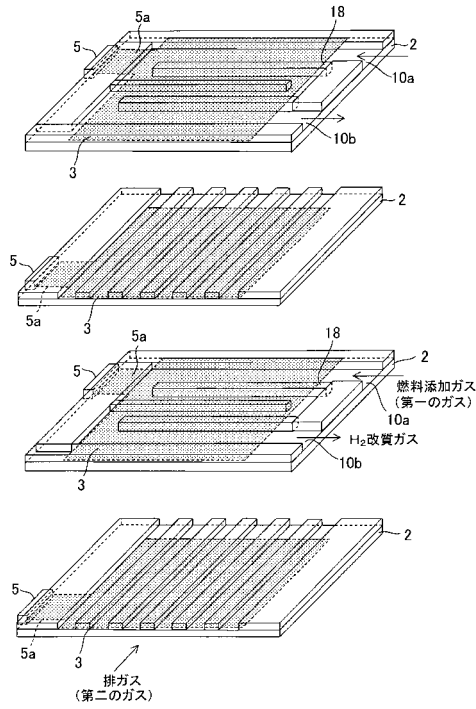
【図 5】



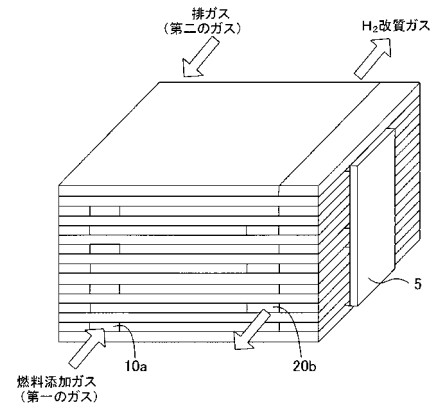
【図 4】



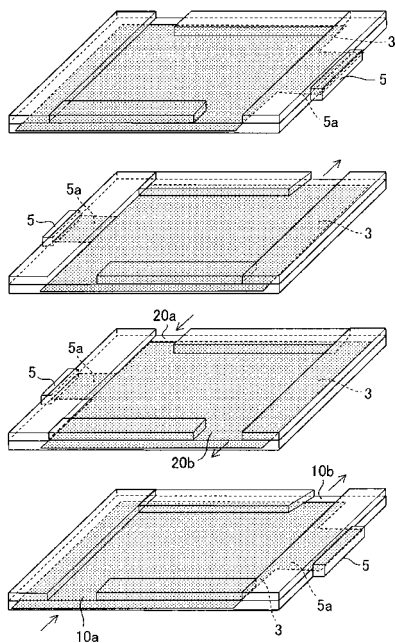
【図 6】



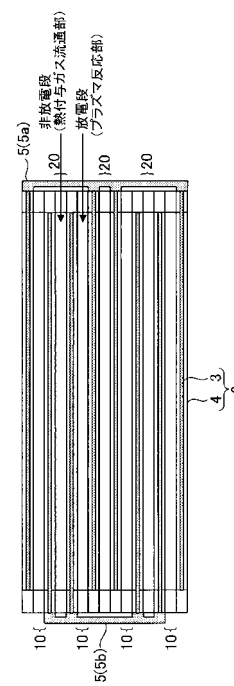
【図 7】



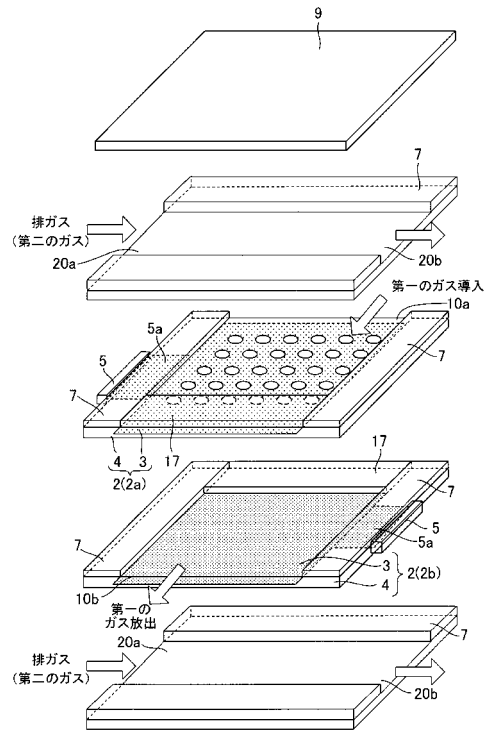
【図 8】



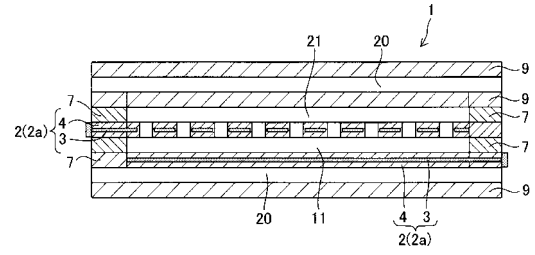
【図 9】



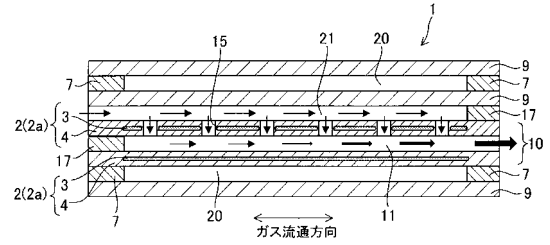
【図 10】



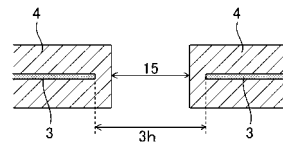
【図 11 A】



【図 11 B】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 H 1/24 (2006.01) H 0 5 H 1/24
 F 0 1 N 3/08 (2006.01) F 0 1 N 3/08 C

審査官 出口 昌哉

(56)参考文献 特開2007-216193 (JP, A)
 特開平06-264732 (JP, A)
 実開昭57-134566 (JP, U)
 特開平02-238293 (JP, A)
 特開2006-185715 (JP, A)
 特開2006-265008 (JP, A)
 米国特許第7240483 (US, B2)
 米国特許第7131264 (US, B2)
 特開2005-203362 (JP, A)
 国際公開第2005/001250 (WO, A1)
 特開2007-258090 (JP, A)
 特開2005-123034 (JP, A)
 特開2005-268129 (JP, A)
 特開2007-144244 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 F 0 2 M 27/02 - 27/04
 B 0 1 J 19/08
 B 0 1 J 23/755
 C 0 1 B 3/38
 H 0 5 H 1/24
 F 0 1 N 3/08