

平成 30 年 9 月 20 日現在

機関番号：13201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13884

研究課題名(和文)急速圧縮急速膨張機構による水分解水素生成の検証

研究課題名(英文) Inspection of hydrogen generation from water using rapid compression and expansion machine

研究代表者

手崎 衆 (Tezaki, Atsumu)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授

研究者番号：50236965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円

研究成果の概要(和文)：水蒸気を熱分解して生じた水素取り出すために、ピストン断熱圧縮・膨張を用いる条件を理論的に検討し、それを実現する手法・装置についても検討した。分解温度として3000Kを想定すると、昇温条件としては先ず1000K程度までの予熱を行い、その後に断熱圧縮すること、また被圧縮気体として水蒸気を、比熱比の高い単原子気体到大希釈することで、圧縮比10程度の現実的な圧縮で可能となることが判った。膨張冷却時の組成変化につき詳細反応機構を用いた化学動力学計算によって検討すると、800K以下への急速な冷却によって水素を残留させることが可能であるとの結果を得た。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen generation using rapid compression and expansion of water containing gas mixture was theoretically investigated. Experimental methods to implement the concept were also discussed. High temperature such as 3000K, at which water is thermally decomposed to form hydrogen, can be achieved by adiabatic compression of rare gas based mixture with a reasonable compression ratio around 10, if the mixture is preheated to around 1000K. Chemical kinetic simulations with a detailed reaction model of H₂-O₂ system were conducted to estimate composition change upon cooling from that of equilibrium at high temperature. It was found that a rapid cooling within 0.1 ms to temperature at or below 800K is necessary to obtain residual hydrogen. This cooling rate is too fast for mechanical expansion method to realize, consequently another non-mechanical method, such as supersonic free expansion should be introduced.

研究分野：熱工学

キーワード：水素生成 熱分解 化学平衡 反応機構 断熱圧縮 急速膨張

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化抑止の観点から、全世界の化石燃料の採掘量を減少させ、再生可能エネルギーの一層の普及が求められている。再生可能エネルギーとして、太陽光を電力に変換する太陽電池と風力を電力に変換する風力発電が代表格であり、年々それらの利用が拡大している状況にはある。

太陽光と風力のいずれのエネルギー源も先ずそれらの供給が気象条件に依存して不安定であることが問題であり、またエネルギーの変換先が電力であるとその大量蓄積が困難であることもまた問題である。電力の蓄積はバッテリーによって行われ、実用化された電気自動車も徐々に普及が拡大しているが、発電所規模の電力を蓄電することは、バッテリーの能力、コストおよびバッテリー材料の資源の点から相当に困難である。現在の再生可能エネルギーの供給不安定は、既存の安定な電力源との組み合わせで既存電力を調整することで補っているが不安定電力の割合が増して来ると調整の余裕がなくなり、停電事故などのリスクが増して来る。

上記の問題点を緩和するには、再生可能エネルギーを貯蔵容易なエネルギー形態に変換する技術の開発と普及が望まれる。その媒体として有力なのは水から生成する水素である。水素生成法としてここでは太陽熱利用を想定できる高温熱分解法を取り上げる^[1]。第一の原理としては水蒸気を高温にしさえすれば化学平衡論的に水素と酸素に分離するのであるが、高温を保ちながら酸素と水素を分離する必要があり、多孔質高温材料を用いた Knudsen 拡散法が提唱され^[2]、実証実験も行われた^[3]。しかし 2000 以上の高温を必要とすることから材料の耐久性の問題などで実用化に近づくことは難しい。

現在研究の対象としては単純熱分解に代わってその改良版である金属酸化還元プロセスの研究が主流である^[4]。金属による水の還元反応と酸化金属の分解還元の 2 段階を共に熱的に行うもので、例えば 1500 程度に最高温度を下げることで、材料の選定とプロセス改善の努力が続けられているが、これも実用化を見通す段階にはない。

2. 研究の目的

本研究提案者は前節に挙げた水の単純熱分解を根本原理とするが、それを実現する手法としてこれまでにない、新奇のもの

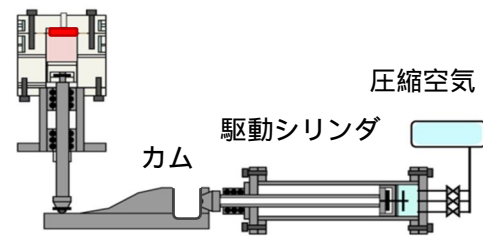


図1 急速圧縮装置

を発想するに至った。

水蒸気分解・水素生成を効率的に行わせる温度到達目標を 3000K と考える。これは容器内で定常的に保持しようとする、この温度に耐える高温材料が存在しないことから不可能である。しかし本研究は、断熱圧縮によって短時間のみ高温を生成することで容器材料の制約が格段に解消されるとの発想を得たものである。但し常温から断熱圧縮のみで目標の温度を得ようとする、非現実的な圧縮比を必要とすることになり実現困難である。本研究では圧縮前予熱に続いた断熱圧縮を行うことで常識的な、市販の内燃機関程度の圧縮比で所定の高温が得られうることに気が付いた。

本研究の目的は、上記の高温を得る手段が実現でき、水蒸気の熱分解が行われることを証明することである。そのために圧縮条件、被圧縮ガスの組成等について熱力学理論検討により定量的に最適条件を明らかにすること、その条件を実現する圧縮装置仕様・動作条件に付いて検討すること、また生成水素を取り出すためには組成凍結する急速膨張・冷却手法も必要であり、その条件についても、反応動力学手法などを用いて検討を行う。

3. 研究の方法

実験装置:

急速圧縮機の主要部を図1に示す。主シリンダの天井部には電気加熱ヒーターを備え、圧縮前のヒーター表面近傍雰囲気として 1000K まで昇温可能とする。但しシリンダ金属壁は水冷されている。シリンダ内の計測機能としては側面及びヒーター表面に多点で熱電対温度計測を行い、また長時間分解能の圧力センサを備える。

本機の動作は、電磁バルブで圧縮空気を駆動シリンダに導入すると、駆動シリンダのピストンがカムを水平に移動させる。そのカムが主シリンダのピストンを垂直に押

し上げることで充填気体を圧縮するものである。本機の特徴として、標準のカムでは圧縮を終えた時点でカムの水平部に圧縮ピストンが乗った状態で停止し、圧縮状態が保たれる。またカムの形状を変えて、圧縮後に圧縮ピストンを落とし込むようにして急速膨張をさせることもできる。圧縮比は可変であり、標準条件として12~15である。

圧縮シリンダの天井部には電気ヒーターを組み込み、圧縮前の充填気体を1000Kまで予熱することが出来る。これにより、気体の比熱比を一定とする単純計算では、比熱比1.4の空気を用いて圧縮比15で断熱圧縮すると温度比は $15^{0.4} = 2.95$ 、すなわち1000Kから2950Kに昇温できる。但しより正確には比熱比の温度依存と気体成分の熱解離を考慮した計算が必要で、この単純計算では昇温を過大評価することになる。

4. 研究成果

平衡計算による水蒸気熱解離の検討

水蒸気が熱解離して生じる成分としては、分子状の水素 H_2 、酸素 O_2 の他に原子状の水素 H 、酸素 O 、それに OH がある。温度・圧力・初期組成を指定し、これら成分の平衡組成をギブス自由エネルギーの関係から求める手法は標準的に確立されている。

その手法を用いて水蒸気の熱分解組成を計算した結果を図2, 3に示す。図2は全圧1気圧、図3は0.01気圧での結果である。両者を比較すると、水素分圧が最も高くなる温度は全圧が低いほど低下し、1気圧の3500Kに対し0.01気圧では2700Kとなる。

急速圧縮装置は圧縮前のガス圧として常圧程度が最も扱いやすく、0.1気圧以下とするのは難しくなるし、断熱性の問題も生じる。全圧は高くとも不活性ガスで希釈して水蒸気の初期分圧を下げると同様の効果が得られる。希釈ガスとして単原子気体の Ar 又は He を用いると、比熱比が高いことで断熱圧縮による昇温も非常に有利になる。

反応計算による膨張過程の検討

高温場で生じている水素を取り出すためには、高温のままフィルタリングして酸素と分離するか、急激に冷却して高温組成を凍結するかといった手段が必要である。ここでは冷却時の組成変化を反応動力学計算によって予測した。

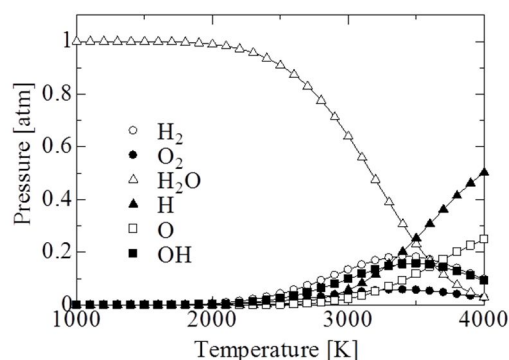


図2 水蒸気の熱分解組成(全圧1気圧)

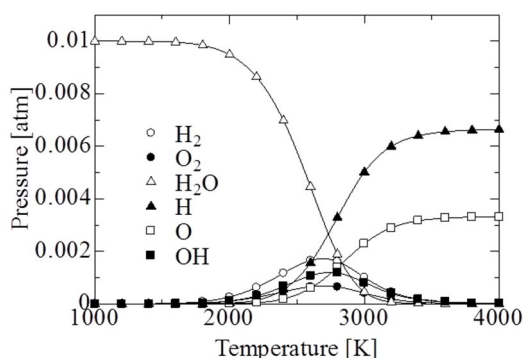
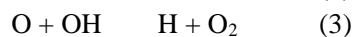
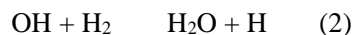


図3 水蒸気の熱分解組成(全圧0.01気圧)

図4は、温度3000Kでの平衡組成を初期組成とし、800Kで進む反応を水素燃焼の詳細反応機構を用いた反応動力学計算を行うことで、瞬間冷却の組成変化を模擬したものである。これには、初期に O と OH が減少して H と O_2 が増加する第1ステージと、 H も減少に転じて全ての不安定化学種が消滅に向かい、 H_2 と O_2 も減少するが最後に一定の残留量で組成固定に至る第2ステージがあることが判る。

第1ステージでは、次のような反応が進み、



その結果 OH と O が減少し、 H と O_2 が増加するが、 H_2 は生成反応と消費反応が概ねバランスしてほぼ一定量を保つと考えられる。

OH と O がほぼ消滅した第2ステージでは、



が主要となると考えられる。これらは水素の燃焼における連鎖反応機構と組み合わせは同一であるが、800K 以下では(4)よりも(7)が優勢となることでHは全体として減少して消滅に向かう。OとOHもやはり生成と消費の反応があるが、増減はHの挙動に追従して消滅に向かう。これら活性化学種が消滅することによってH₂とO₂の量は固定化される。

設定温度が900K以上であると、(5)よりも(4)が勝ることによって連鎖反応が活性を保ち、H₂とO₂が消滅に至る。水素H₂を残すためには、冷却温度は800K以下にする必要がある。

H₂の平衡濃度が最大値となる温度よりもさらに高温では、原子状のHとOの量が多くなるが、この条件で瞬間冷却した時、上記の反応機構によってHはH₂になるよりもH₂Oになっていく。従って、冷却後の残留H₂が最も多い条件は、熱平衡時のH₂量が最も多い条件である。

瞬間冷却によって水素を残し得ることは示されたが、それに必要な冷却時間は、常圧程度では10⁻⁴s以下である。それ以上に遅いと900K以上の途中経過温度での平衡組成に達しながら冷却することになり、水素は消滅に至る。この要求は、現在の機械的急速膨張装置で得られる冷却速度の100倍程度以上となる。水素を残留させるためには、超音速自由膨張などの新たな膨張冷却手段を検討する必要がある。

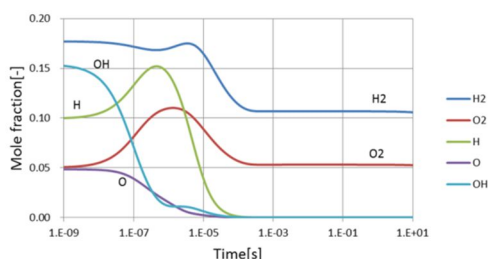


図4 3000K から 800K への瞬間冷却における組成変化。

5. 主な発表論文等

(研究代表者，研究代表者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計3件)

- [1] Mohd Adnin Bin Hamidi, Muhammad Faizzuddeen Bin Yunadi and Atsumu Tezaki, PRF and Toluene/n-Heptane Mixture Comparison in HCCI Mode Ignition Using Transient Species Measurements and Simplified Model Analysis Supported by 0-D and 3-D Simulations, 2015 JSAE/SAE Powertrains, Fuel and Lubricants International Meeting, Kyoto, 2015.
- [2] 手崎衆, 圧縮着火の中間生成物分析による燃料成分混合時の着火低温酸化反応の検討, 第54回燃焼シンポジウム, 仙台, 2016.
- [3] Muhammad Safwan Mazelan, Atsumu Tezaki, Reaction Mechanism in Low Temperature Oxidation of Blended Fuels Analyzed Through Measurements of Intermediate Species, 第54回燃焼シンポジウム, 仙台, 2016.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

手崎 衆 (Tezaki, Atsumu)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授
研究者番号: 50236965