

# 衝撃波を利用した水素製造技術

鈴木 実・岩崎克博・中山 剛

J F E エンジニアリング株式会社 エンジニアリング研究所

〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1

## Hydrogen Production Technology using Shock Wave

Minoru SUZUKI, Katsuhiko IWASAKI and Takashi NAKAYAMA

JFE Engineering Corporation, Engineering Research Center

1-1 Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0855

To produce hydrogen-contained gas from carbonaceous or hydro-carbon materials, such as waste plastic, heavy oil and so on, shock wave reactor was expected to enhance steam reforming with waste steam. Basic experiments were examined to using a converging-type shock wave reactor in which either nitrogen or helium was used as a driving gas instead of waste steam. The main results obtained from these experiments are as follows :  
 (1) Hydrogen-contained gas can be produced from hydro-carbon materials by using shock wave.  
 (2) Amount of produced hydrogen-contained gas strongly depends on initial gas temperature in a reactor.

**Key words** : hydrogen production, shock wave reactor, steam reforming, waste plastic

### 1. 緒 言

究極のエネルギー源として、水素が注目されている。陸上輸送分野においては、水素を燃料とする燃料電池自動車が実用段階に近づきつつある。しかしながら、現在市販されている水素の大部分がメタン、メタノール等の純燃料から製造されているため、製造コストが高だけでなく、製造過程で二酸化炭素が排出されること、将来、これらの原料である化石燃料が枯渇する宿命にあることなど、本質的な課題が残されており、化石燃料に依存しない、省エネ型の水素製造技術の開発が期待されている。

ところで、外部から直接熱を加えることなく瞬時に気体や固体の温度を高める方法として、収束衝撃波による衝撃加熱法が提案されている。これは、衝撃波を狭い場所に収束させることにより高温・高圧を得るものであり、低コストで再現性よく高温が得られるという特徴がある。表 1 に示すように、衝撃波は、既に、原爆、衝撃加工、核融合など、数多くの分野でその応用が検討され、既にその半数以上が

実用化されている [1-5]。

表 1. 衝撃波利用技術の開発実績

項目	内容	開発状況	備考
1)	1) 水素	開発中	開発中
2)	2) 水素 (メタン/メタノール)	開発中	開発中
	3) 水素	開発中	開発中
	4) 水素	開発中	開発中
	5) 水素	開発中	開発中
	6) 水素	開発中	開発中
7)	7) 水素	開発中	開発中
	8) 水素	開発中/開発中	開発中
	9) 水素	開発中/開発中	開発中
10)	10) 水素	開発中	開発中
11)	11) 水素	開発中	開発中
	12) 水素	開発中	開発中
13)	13) 水素	開発中	開発中
	14) 水素	開発中	開発中
15)	15) 水素	開発中	開発中
16)	16) 水素	開発中	開発中

本開発では、廃熱ボイラ蒸気による収束衝撃波を利用して、廃プラスチック、副生ガス等の安価な原料から水素を製造する技術を開発することを目指している。本開発の第一ステップとして、有効径320mm から成る無隔膜開口弁を備えた不活性ガス駆動式の衝撃反応装置を設計・製作し、水素の生成特性に及ぼす各種運転パラメータの影響について調べた [6]。

本報では、本提案システムの概要について述べると共に、原料としてポリエチレン、炭素、及びメタノール、駆動ガスとして窒素及びヘリウムを用いた場合の水素生成に関する基礎実験の結果について報告する。

## 2. 本提案システムの基本原理とその特徴

代表的な水素生成反応の開始温度及び反応熱の値を、表 2 に示す。

表 2.水素生成反応の開始温度及び反応熱の比較

プロセス	反応式	反応開始温度	反応熱 MJ/m <sup>3</sup> -H <sub>2</sub>
本提案システム	( C <sub>2n</sub> H <sub>4n</sub> + 2nH <sub>2</sub> O → 2nCO + 4nH <sub>2</sub> )	(620°C)	3.4
(a)天然ガス水蒸気改質	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O(g) → CO + 3H <sub>2</sub>	620°C	3.1
(b)石炭(石油)ガス化	C + H <sub>2</sub> O(g) → CO + H <sub>2</sub>	647°C	5.9
(c)水の熱分解	H <sub>2</sub> O(g) → H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub>	4036°C	10.8
(d)水の電気分解	H <sub>2</sub> O(l) → H <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub>	-	12.8

同表に示すように、本提案システム(Shock Tube型水素製造装置)で想定される反応開始温度及び反応熱の値は、他のプロセスと比較して同等又はこれより低い値に留まっており、本提案システムが消費エネルギーの少ないプロセスとなり得ることがわかる。また、本提案システムでは、廃熱ボイラ蒸気を利用すると共に、装置がコンパクトで、かつ耐火物を使用しないため、本装置を製作する際のエネルギー消費量が少なく、LCA(Life Cycle Assessment)的に評価した場合の CO<sub>2</sub> 排出量が本質的に少ないという特徴を有する。

本提案システムの実機概念図を、図 1 に示す。開口弁の両側の圧力を個別に制御し、これらの微弱的な圧力差で瞬時に開口弁が開閉できるようになっており、開口弁の下流には収束衝撃波を発生させるた

めの収束室が備えられている。駆動用高圧蒸気、原料、生成ガス、及び排ガス(生成ガス抽気後に残留した水蒸気)は、それぞれ、高速油圧サーボ機構で精密に制御された開閉弁を用いて高速で給・排気できるようになっている。

処理室内にあらかじめ大気圧相当の水蒸気を満たしておき、原料供給弁から気体又は微粒子状(液体噴霧、固体微粉)の原料を供給する。開口弁の上流に設置した蒸気供給弁を開き、開口弁前後の圧力差を発生させ、高速で開口弁が開き、高圧蒸気が収束室を経由して処理室内に超音速で流入する。その結果、原料と水蒸気との混合気が衝撃加熱され、高温・高圧下で蒸気改質反応が起こる。その直後に抽気弁をごく短時間開閉して生成ガスを捕集タンクに回収した後、排気弁から系内の残留蒸気を排気する。生成ガスは、分離装置内で不純物等を除去し、水素又は水素含有ガスとして取り出される。

なお、蒸気改質反応のための少量の水蒸気を別途供給できるのであれば、駆動ガスとして、水蒸気の代わりに窒素、ヘリウム等の高圧ガスを用いることも可能である。

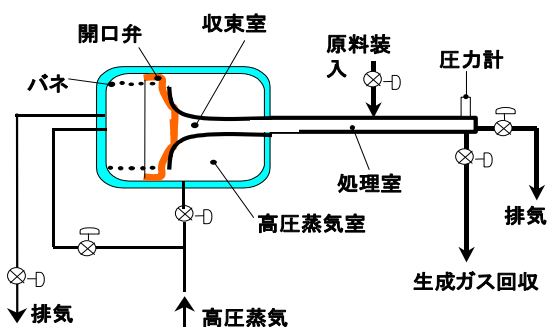


図 1 .Shock Tube 型水素製造装置の実機概念図

## 3. 実験装置及び実験方法

実験装置の外観写真を、図 2 に示す。本研究では、衝撃加熱による水素生成に関する系統的な基礎データを取得するため、駆動ガスとして窒素及びヘリウムを用いた。バッファータンク内にあらかじめ駆動ガスを充填しておき、処理室の外壁を所定の温度ま

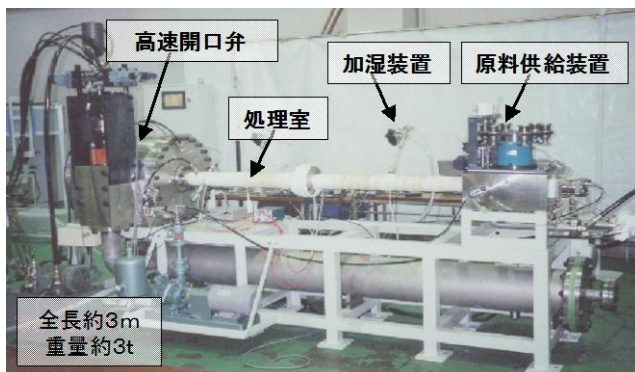


図 2.装置外観写真

で電気ヒーターで予熱したのち、処理室内に蒸気改質反応に必要な所定量の水及び原料を装填し、水が十分に蒸発した後、水封ポンプを介して処理室内の初期圧を調整した。バッファータンク内の駆動ガスは、油圧式の高速バルブを開閉することによって開口弁の上流側に所定の時間のみ供給されるようになっている。

ところで、本研究では、開発リスクを軽減するため、無隔膜開口弁を除く開閉弁(蒸気供給弁、抽気弁、及び排気弁)は全て量産されているエンジンの給気弁を適用した。なお、無隔膜開口弁の全開までの正味作動時間は、レーザー変位計による実測結果によると、約 1ms となっている。

表 3 に示すように、本研究では、実機で想定している原料、すなわち微粉炭及び廃プラスチック微粉を模擬するため、それぞれ炭素微粉及びポリエチレン微粉を用いた。また、現在、工業用水素の主な原料となっているメタノールについても、水素生成特性を調べることにした。

表 3.実験パラメータ

反応物質	C 粉 (粒径 1.5 μm) / 水、 ポリエチレン粉 (粒径 20 μm、180 μm) / 水、 メタノール
駆動ガス	窒素、ヘリウム
処理室内初期平均ガス温度	100℃～200℃

#### 4.実験結果

##### 4-1.処理室下流端での圧力波形

処理室下流端における圧力波形の測定例を、図 3 に示す。

圧力が階段状に立ち上がったのち、複数の圧力のピークがみられるものの、今回の実験の範囲内では、いずれの場合にも高圧の持続時間が少なくとも 30ms 以上となっており、一般に使用されている全長数メートル規模の衝撃波管で得られる値と比較してかなり大きな値となっている。この原因の一つとして、収束室の設置により、膨張波が処理室側に伝播しにくくなったことが考えられる。

圧力が階段状に立ち上がっているのは、開口弁が開き始める段階で軸方向に振動を繰り返すこと、開口弁と本体のシート部とのインロー部が完全に離れた段階で強い衝撃波が形成されること、処理室下流端で入射衝撃波が反射し、高圧の反射衝撃波となって上流に向かって伝播することなどによるものと考えられる。

また、複数の圧力のピークが現れたのは、開口弁が全開位置付近で軸方向に振動したこと、発生した衝撃波が流路内の両端面で反射し、気柱振動を繰り返したことなどが考えられる。後者については、本実験装置をモデル化した三次元熱流体数値解析結果からも裏付けられている [6]。

なお、今回の実験では、処理室内の到達温度の実測は行わなかったが、前述の数値解析の結果によると、衝撃波背後の最高温度の計算値は 900～1200K 程度の値となっている。

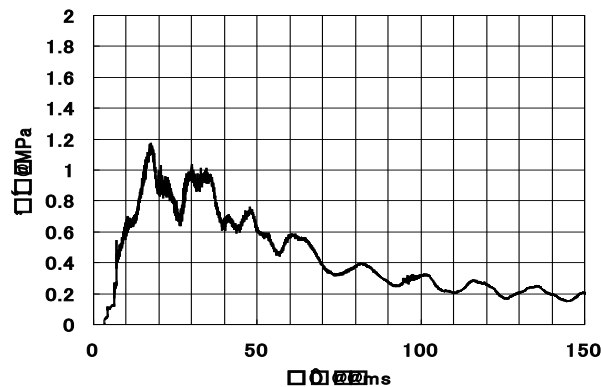


図 3.処理室下流端における圧力波形の測定例

4-2. 処理室内初期平均ガス温度の影響

原料として炭素微粉、メタノール蒸気、及びポリエチレン微粉を用いた場合の水素の反応率(処理室内の反応に直接関与した物質中の全水素原子数を、生成した水素の原子数で除した値)と処理室内初期平均ガス温度との関係を、それぞれ図4~図6に示す。

いずれの場合にも、実験データのバラツキが認められるものの、処理室内平均ガス温度の増加と共に、水素の反応率が増加傾向にある。

水素の反応率の値は、同一駆動ガスで比較すると、いずれの場合にも、メタノール蒸気>ポリエチレン微粉>炭素微粉の順に高い値を示しており、固体間では融点の低い方が、固体と液体とでは液体の方が、水素が生成しやすいことがわかる。

実験データのバラツキの原因として、収束室及び処理室内の内壁温度の分布形態が実験データ間で一部異なっていたことが考えられる。

また、駆動ガスとしてヘリウムを用いた場合の、水素の反応率の方が、窒素を用いた場合より常に高い値を示している。これは、従来の衝撃波管での運転経験と同様に、駆動ガスが軽いほど到達温度が高まるためと考えられる。

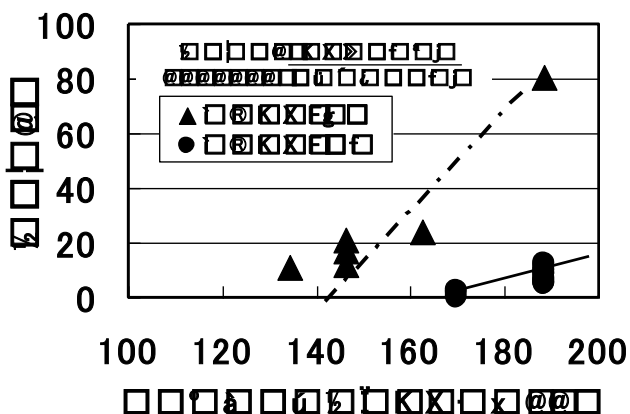


図4.炭素微粉の反応率と処理室内初期平均ガス温度との関係

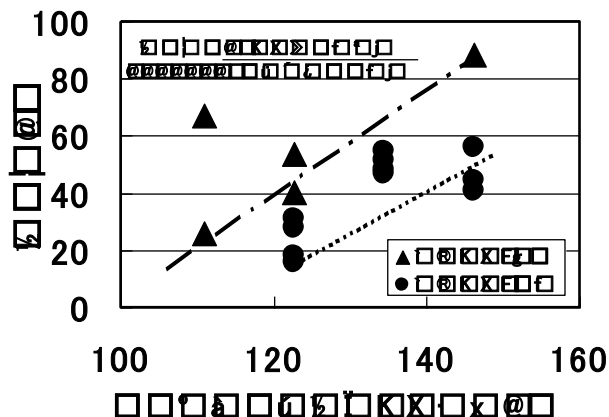


図5.メタノールの反応率と処理室内初期平均ガス温度との関係

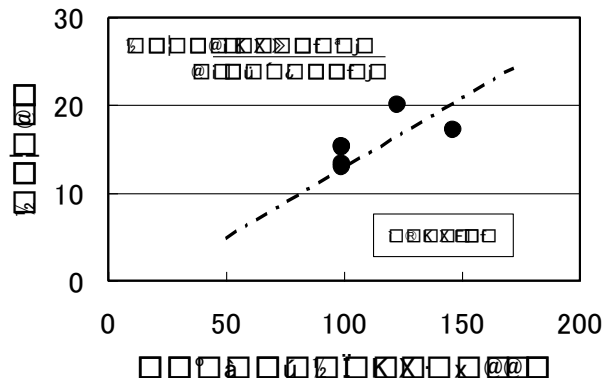


図6.ポリエチレン微粉の反応率と処理室内初期平均ガス温度との関係

4-3. 原料の平均粒径の影響

駆動ガスとして窒素を用い、処理室内初期平均ガス温度を100°Cに固定した場合のポリエチレン微粉に対する水素の反応率と平均粒径との関係を、図7に示す。

今回の実験の範囲内では、水素の反応率に対する粒径依存性は、ほとんど認められない。この原因として、ポリエチレン微粉を装填した段階で、これらの大部分が浮遊することなく処理室内の底部に堆積したこと、高温の持続時間が比較的長かったことなどが考えられるが、この問題については、さらに詳細な検討が必要と思われる。

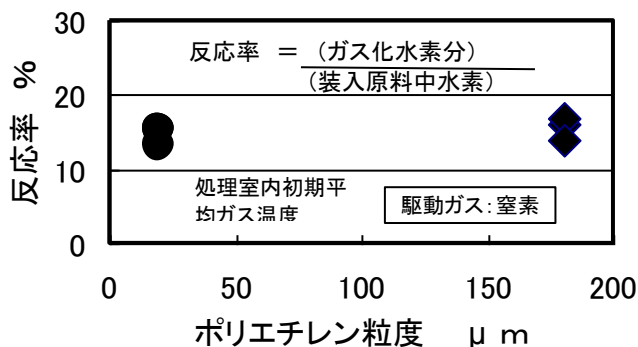


図7.ポリエチレン微粉の反応率と平均粒径との関係

### 5. まとめ

有効径 320mm から成る大型無隔膜開口弁及び収束室を備えた衝撃波管を設計・製作し、窒素及びヘリウムを駆動ガスとし、炭素微粉、ポリエチレン微粉、及びメタノール蒸気と、水蒸気との混合気を衝撃加熱した場合の水素の反応率に及ぼす処理室内の初期平均ガス温度の影響について調べた。

これまでに得られた結果を要約すると、以下のようになる。

- (1)本装置により、少なくとも 30ms 以上の高温持続時間が維持できる。
- (2)炭素微粉、ポリエチレン微粉、及びメタノール蒸気のいずれの場合にも、衝撃加熱により水素が生成する。
- (3)水素の反応率(生成率)は、メタノール蒸気>ポリエチレン微粉>炭素微粉の順に高い値を示す。
- (4)今回の実験の範囲内では、処理室内初期平均ガス温度の上昇に伴って、水素の生成量が増加する。

本研究開発は、財団法人機械システム振興協会からの補助金を受けて実施したことを記し、深く謝意を表します。

### 参考文献

- [1] 西原功修:爆縮と核融合、新テクノロジーシンポジウム前刷集(1986)、2-27、日本能率協会。
- [2] R.A.Graham and Akira B.Sawaoka:High pressure explosive processing of ceramics(1987),Trans Tech Publications Ltd.,Switzerland.
- [3] K.Terao:Detonation wave focusing,Proceedings of the international workshop on shock wave focusing(1989),123-139.
- [4] 位高訓、高山和喜、寺尾邦夫、伊藤勝宏、鈴木実:収縮するデトネーション波のシミュレーション、第 68 期全国大会講演会講演論文集(1990)、210-212、日本機械学会。
- [5] 鈴木実、本田旭:気体収束デトネーションを利用した薄板成形、まてりあ、Vol.36(1997)、473-478。
- [6] (財)機械システム振興協会(委託先:日本鋼管(株)):ショックチューブ型水素製造技術の開発に関するフィージビリティスタディ、成果報告書(2003)。