

令和元年6月12日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06110

研究課題名(和文) 複合多孔質粒子層を用いたパッシブ水素生成器の開発

研究課題名(英文) Passive production of hydrogen using a packed bed of combined porous catalyst particles

研究代表者

奥山 邦人 (OKUYAMA, Kunito)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60204153

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質の多様な機能を利用して、熱源からの熱のみにより、液体燃料から水素を発生させるパッシブプロセスにおいて、燃料の予熱、気化、反応の各過程に適した物性の異なる多孔質粒子を反応器内に積層配置することにより、液体予熱域、蒸発域、反応域(乾燥域)の3領域が形成し、液体と蒸気が安定して流れるための条件を、3領域それぞれにおける流体の力学的視点(圧力損失と毛管力との釣り合い)から実験・理論的に明らかにし、各要素プロセスの制御性とプロセス全体の効率を向上させ、水素を効率よく生成するための、充填層内の熱流体現象の解明を行い、反応器設計の指針を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の提案プロセスは、加熱蒸発により増進される毛管力により多孔質粒子充填層触媒反応器内に誘起される原料供給と生成物排出の流れを利用して、液体燃料から水素をパッシブに発生させるものであり、予熱域、蒸発域、反応域に適した粒子を用いることにより、制御性や効率に優れたプロセスを構築でき、加えて反応器の可撓性により既設設備に密着設置でき、廃熱を水素生成用燃料の加熱、蒸発、反応に利用できる。得られた水素は炉などの燃料に添加してトータルの燃料消費量を抑制することができ、また燃料電池等の燃料に用いてエネルギー変換効率向上に資することも可能である(化学再生に資する)。

研究成果の概要(英文)：The passive production of synthesis gas from liquid methanol using a packed bed of combined porous material particles supporting a catalyst is investigated. Heating of the upper portion of a vertical tube packed with the porous particles while the bottom is immersed in liquid methanol causes upward fluid flow due to capillary action enhanced by evaporation. The emergence of a dry region and a resulting increase in temperature can produce synthesis gas due to catalytic reaction, which then flows out of the top end of the tube.

The proposed process has been validated by theoretical analysis and experiment. The application of porous particles that are appropriate for each of pre-heating, evaporation and dried regions has been shown to be effective for the efficient production of synthetic gas. The factors that characterize the process and affect the the efficiency of the process have been revealed.

研究分野：熱工学

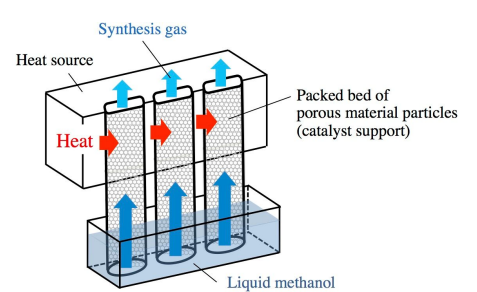
キーワード：熱工学 多孔質粒子層 液体燃料 水素生成 パッシブプロセス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

産業プロセス等の廃熱を回収し、エネルギーの利用効率を向上させようとする場合、回収工程の組み込みによる複雑化やコスト増、また本工程や製品品質へのリスクから、既存の設備や工程に影響を与えることなく、経済的で簡易な設備の設置により、付加価値の高いエネルギー媒体である電気や水素を効率よく生成する方法が求められている。

廃熱回収の手法として、メタノールなどの液体燃料から廃熱レベルの比較的低い温度(約150~200)で水素を得るプロセスが注目されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。通常、液体原料供給ポンプ、蒸発器、蒸気過熱器、触媒反応器といった複数の機器が必要となり、原料供給速度や加熱量などの制御が複雑となる。機器の機能を簡単な構造に一体化し、シンプルな制御で水素を効率よく発生させる方法が望まれている。

いま、のような触媒を担持した多孔質粒子を充填した反応管の下端を液体燃料に浸し、上部側面を加熱する系を考える。液が蒸発して乾燥が生じると温度が上昇し、反応により水素を含む合成ガスが発生して上端から流出し、蒸発した分の液体は増進された毛管力により下端から吸収(供給)され、流れは持続する。反応器は形状等の制約を受けない可撓性のため既存設備に容易に設置可能である。

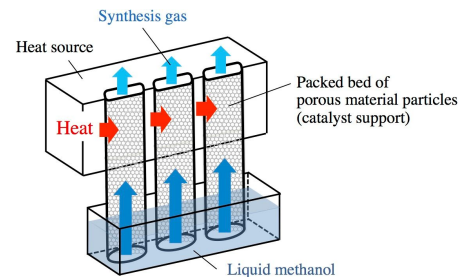


図1 多孔質粒子充填層反応器

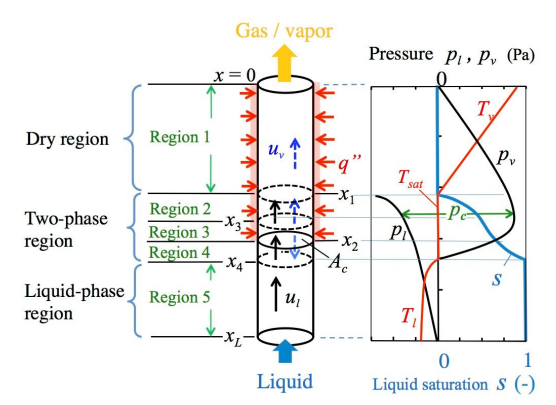
誘起された上向き気液流の圧力損失に抗するだけの毛管力が維持されれば、上向きの安定した流れが生じるが、加熱量の増加とともに、乾燥域が拡がり蒸発域の長さは減少するため、蒸発量は減少し、反応域温度が過剰に上昇してしまう可能性があり、また加熱量が小さいと乾燥域が形成せず生成した蒸気は未反応のまま流出してしまう。加熱量に応じた蒸発量を保ちつつ、安定した乾燥域の形成と反応温度への上昇が得られるような設計の指針が求められている。

2. 研究の目的

本研究課題は、上述のような多孔質粒子充填層における液供給機能と触媒機能を活用し、熱源からの熱のみにより液体燃料の予熱、気化、反応を一つの反応器で進行させ、効率よく水素を得ようとする無動力のパッシブプロセスに関するもので、燃料の予熱、蒸発、反応のプロセスそれぞれに適した異なる物性の多孔質粒子を積層設置することにより(以下、「複合多孔質粒子充填層」と呼ぶ)、プロセスの制御性と効率を向上させ、熱源の熱のみから効率よく水素を得るための、充填層内の熱流体現象の解明と反応器設計の指針を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1)理論解析

側面加熱により誘起される反応器内の流れと流量、圧力分布、温度分布を予測するため、に示すような多孔質粒子(触媒担持)を充填した円管型反応器の理論解析を行った。下端を液体メタノールに浸した長さ x_L 、断面積 A_c の管内多孔質粒子充填層の上端($x=0$)から管に沿った長さ x_2 の区間を側面から熱流束 q'' で一様に加熱する(加熱量 Q (W) = $q''l_p x_2$, (l_p は管周長))。加熱前に毛管力により吸収された液体は重力とバランスした含有率(液体飽和度 s)の分布を高さ方向にもっているが、加熱蒸発により局所の含有率が減少すると毛管力が増進され、下端からの液の引き込みと上端からの蒸気の押し出し流れが誘起される。液体飽和度が減少しゼロとなる領域が現れ始めると、層内には下方から順に、液相域、気液二相域、乾燥域が形成される。加熱区間で発生した蒸気は圧力上昇とともに上方と下方に流れ、高温の上方に流れる蒸気は $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2$ の反応を生じ、上端から流出する。下方への蒸気流は下方から来る液に接触して凝縮し合流する。凝縮により生成する熱は下方から上昇してくる液体の予熱に消費される。気液の有無と流れの方向により5領域、すなわち領域1($0 < x < x_1$):加熱区間の乾燥域(蒸気流は上向き)、領域2($x_1 < x < x_3$):加熱区間の気液二相域(蒸気流は上向き)、領域3($x_3 < x < x_2$):加熱区間の二相域(蒸気流は下向き)、領域4($x_2 < x < x_4$):加熱区間の二相域(蒸気流は下向き)、領域5($x_4 < x < x_L$):液相域(液流は上向き)が形成される。

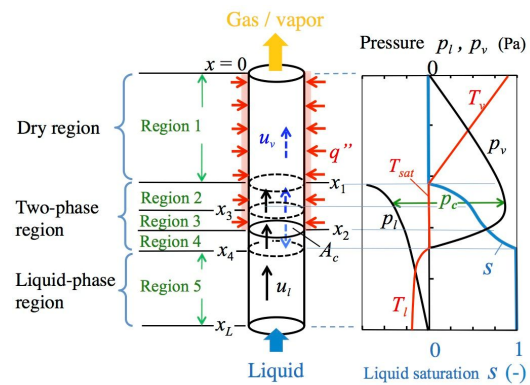


図2 理論解析モデル

充填層内の相変化を伴う流体流れと熱移動の解析を単純化するため、以下の仮定を行う。

1. 気液流における粘性力による圧力降下はDarcyの法則によって記述される。
2. 流体と固体の局所の温度及び圧力は x 軸に垂直な断面内で等しくまた一様である。
3. 気液二相域における温度勾配は小さく、この領域における顕熱輸送は無視できる。
4. 蒸気の凝縮は領域4と領域5の境界でのみ生じる。

このとき上端から下方への距離を x , 気相圧力 p_v , 液相圧力 p_l , 毛管圧力 p_c , 気相空筒速度 u_v , 液相空筒速度 u_l , 透過係数 K , 液体飽和度 s (固相以外の空間のうち細孔間で結合のない(流動性のない)液体を除いた空間において液相が占める部分の体積分率), 乾燥域下端位置 x_1 , 表面張力, 気孔率 ϕ とすると, 力学的釣り合いから式(1)が導かれる。

$$\frac{dp_v}{dx} = \frac{v_v \dot{m}_v}{KK_r A_c}, \quad \frac{dp_l}{dx} = \frac{v_l \dot{m}_l}{KK_r A_c} + \rho_l g, \quad (1a), (1b)$$

$$K_{rv} = (1-s)^3, \quad K_{rl} = s^3, \quad (2a), (2b)$$

ここで \dot{m}_v , \dot{m}_l は, それぞれ, 蒸気, 液の質量流量(上向き流れを正とする)を表し, 例えば領域2では, エネルギー収支から式(3)のように表され,

$$\dot{m}_v = q'' l_p (x_3 - x) / h_{fg}, \quad \dot{m}_l = q'' l_p (x - x_1) / h_{fg}, \quad (3a), (3b)$$

v_v, v_l は蒸気と液の動粘度, K は多孔質粒子充填層の透過係数, K_{rv}, K_{rl} は気相, 液相の相対透過係数で, 式(2)⁽⁴⁾に表されるような s の変数, h_{fg} は蒸発潜熱を表す。

局所 x における p_v は界面張力のため p_l より大きく, 毛管圧力 p_c は式(4)で表される。

$$p_c(x) = p_v(x) - p_l(x) \quad (4)$$

p_c は流体の界面張力に比例し, 粒子間または粒子内に形成されるメニスカスの実効半径に逆比例する。 p_c は s の関数で, 実験に用いた粒子の充填層の下端から液体メタノールを含浸させた際の, 非加熱状態の s の高さ方向分布(定常)の実測値から, 無次元毛管圧力 $(p_c/\sigma)\sqrt{(K/\phi)}$ と s との関係⁽⁵⁾(σ : 流体の界面張力, ϕ : 充填層の空隙率)として, 式(5)のように多項式近似により表現した。

$$\frac{p_c}{\sigma} \left(\frac{K}{\phi} \right)^{1/2} = f(s) = as^3 + bs^2 + cs + d \quad (5)$$

液相域, 気液二相域, 乾燥域内の温度分布は, それぞれ x 方向の微小区間におけるエネルギー収支から算出した。反応速度定数はアレニウス式に従うとした。

(2) 実験装置及び実験方法

理論解析と対応する条件で実験を行った。図3に実験装置を示す。多孔質粒子(住化アルケム(株)製 AC-11, 主成分: アルミナ, 平均粒径 100 μm , 複合粒子系の場合, AC-11 の他に AC-12R, 平均粒径 170 μm を使用)に塩化白金酸溶液を含浸させ, 乾燥後, 水素還元して白金を担持させ, 内径 5.6mm, 長さ 120 mm の耐熱ガラス管に充填し(吸着した空気中の水分を乾燥器で除去してから充填), 上端から 30 mm(または 80 mm)の区間にカンタルヒータ線を巻き, 管全体を厚さ 50 mm のセラミックウール断熱材で覆った後,

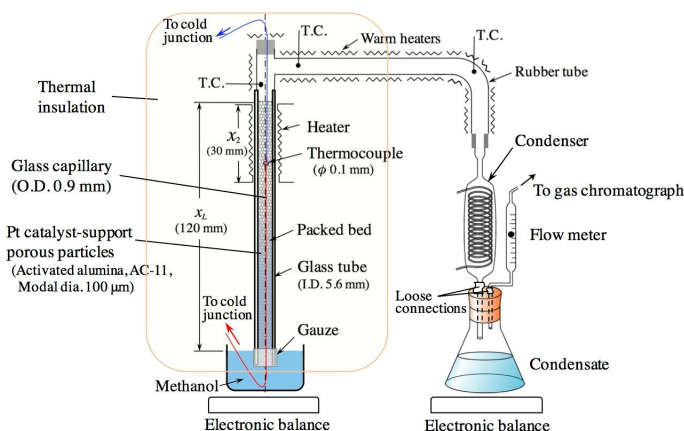


図3 実験装置

厚さ 125 mm 発泡樹脂製断熱材の円筒内に設置し, 管の下端をメタノール液に浸して十分含浸させ, ヒータを通电加熱する。充填層には内径 0.52 mm のガラス毛細管を上下に貫通挿入し, 極細熱電対(直径 0.1mm)の温接点を毛細管内で上下させることにより層内高さ方向の温度分布を測定する。充填層上端から流出する気体を凝縮器で冷却して未反応メタノールを回収し, その重量変化から未反応メタノール蒸気の生成速度を算出する。非凝縮性ガスの生成速度は浮子式流量計で計測し, 組成は TCD 型ガスクロマトグラフで分析した。

4. 研究成果

(1) 理論モデルによる解析結果と考察

図4に, 内径 $d = 5.6$ mm, 充填層長 $x_L = 120$ mm, 加熱区間長 $x_2 = 30$ mm における, 乾燥域 $x_1 = 0$ (乾燥域なし), $x_1 = 1, 10, 20, 25$ mm となる加熱量5条件の計算結果(液体飽和度 s , 液相圧力 p_l , 気相圧力 p_v , 毛管圧力 p_c , 液相温度 T_l , 気相温度 T_v , 反応収率 y の充填層上端からの距離 x による変化)を示す。充填層の特性値はアルミナ多孔質粒子 AC-11(実験に使用)の実測値($K = 9.05 \times 10^{-12} (\text{m}^2)$, $\phi = 0.66$)とした(単一粒子充填層に相当)。蒸発による s の減少が著しい加熱区間において p_l は摩擦損失により流れ方向(下方から上方)に向かって著しく減少し, p_v は蒸気が上方に流れる加熱区間では上方に, 下方に流れる加熱区間下部では下方に向かって減少する。計算結果は, 加熱により s が減少し, 増進された毛管力により気液の上方への定常的な流れが生じうることを表している。また加熱量の増加とともに乾燥域が層上端から下方に拡がり, 乾燥域温度が

上昇して反応温度に達し、反応収率 y が顕著に増加することがわかる。ただし、乾燥域の拡がりと共に蒸発区間長が減少するので蒸気生成速度は減少し、気液の流量も減少する。

図5には、反応に寄与する乾燥・昇温区間ができるだけ長くなるよう、加熱区間長を $x_2 = 80$ mmとした場合の計算結果を示す。 $x_2 = 30$ mmの場合に比べ、圧力損失の大きい蒸気流区間（乾燥区間）が長くなるため加熱量が小さくなり、少ない流量で大きな反応収率を得ることができる。しかし、流量を得ようとして加熱量を増加させると、圧力損失が毛管力を上回るようになり、上向きの流れは維持できなくなる。大きな流量においても液体と蒸気の下端から上端に向かう安定した流れが保たれるには、加熱により液体飽和度が減少しても毛管力が発揮できる蒸発域が維持されること、充填層の透過係数が大きいこと、予熱域、蒸発域、乾燥域それぞれ圧力損失ができる限り小さいことが重要である。

そこで、液体予熱域と蒸発域に大きな毛管力が得られる小さい粒子を充填し、反応域には透過係数が大きく毛管力の小さい粒子を用いた複合型粒子充填層からなる反応器を考える。図6に、加熱区間に平均粒子径がAC-11の約2倍のアルミナ多孔質粒子AC-12R ($K = 22.08 \times 10^{-12} \text{ m}^2$)を充填した場合の計算結果を示す。管内径、充填層長、加熱区間長は図5と同一で、下方55 mmはAC-11、上方65 mmの区間はAC-12Rを充填したものとする。なお、実験における温度分布の測定結果(加熱長80 mm)から、加熱区間に液予熱区間が一部入り込むものと仮定した。加熱量を増加させると、AC-12Rの区間は図5のAC-11単一粒子層の場合に比べ液体飽和度が速やかに減少し乾燥していくが、加熱区間内のAC-11の充填域(65 mm $< x < 80$ mm)では液が保持され蒸発が維持される。乾燥域の温度 T_v は加熱量の増加と共に顕著に上昇し、反応収率 y は単一粒子層の場合よりも大きな加熱量に対しても顕著に増加する。

図7に、加熱量 Q_h に対する蒸気生成速度 m_v を示す。単一粒子層では加熱量の増加と共に m_v は急激に減少するが、複合粒子層では、乾燥域長がAC-12Rの充填区間にほぼ等しくなる加熱量範囲において蒸気流れの圧力損失が小さく抑えられることから、加熱量に応じて m_v が増加し、大きな流量においても反応器内の安定した流れが誘起できることがわかる。

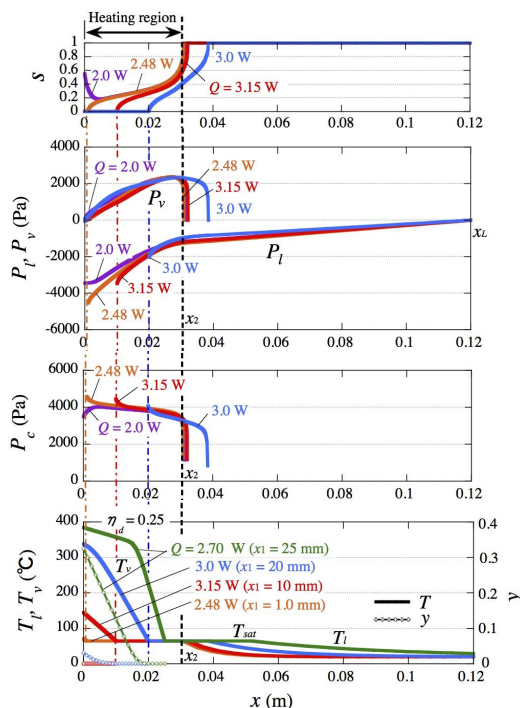


図4 単一粒子充填層における解析結果($x_2 = 30$ mm)

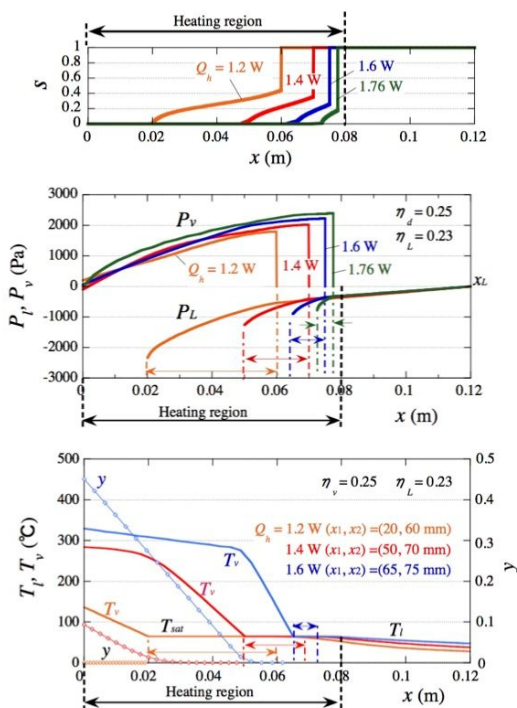


図5 単一粒子充填層における解析結果($x_2 = 80$ mm)

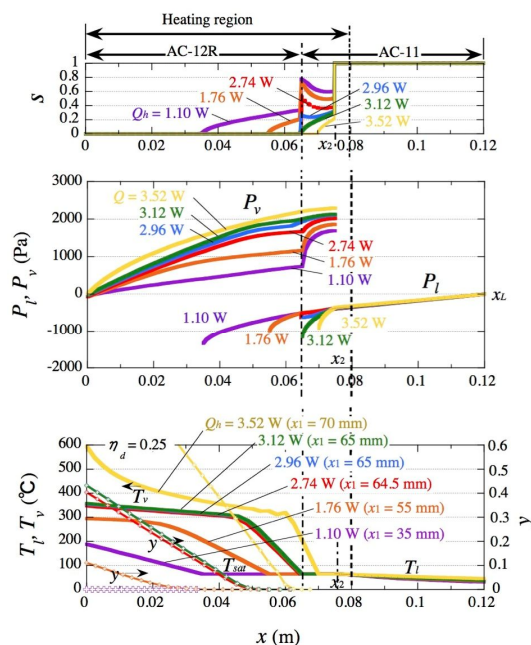


図6 複合粒子充填層における解析結果($x_2 = 80$ mm)

(2) 実験結果と考察

加熱区間長 $x_2 = 30$ mmの場合に加熱量 Q_h を段階的に増加させた際の単一粒子(AC-11)充填層における鉛直方向温度分布を図8(a)に示す。飽和温度を参照することにより乾燥域、二相域、液相域が明瞭に判別できる。各領域の境界位置は図8(b)にも示されている。加熱量を増加させていくと乾燥域が上端から加熱部内部(下方)に拡がり、二相域(蒸発域)の範囲が次第に狭くなり、蒸気生成速度も(図8(b)に併記)減少していくことがわかる。加熱量が増える場合、二相域が加熱区間をはずれ下方に移動しているが、管内軸方向に生じた温度勾配により加熱区間から下方に熱が拡散し、充填層の実効加熱区間長が増加したためと考えられる。定性的には理論モデルによる計算(図4)と同様の温度分布と加熱量による変化の傾向が見られた。加熱量が2.05 W以上では加熱区間内が反応に必要な

150 °Cに達している。図8(b)には非凝縮ガス生成速度も示している。非凝縮ガスには反応のほぼ量論比の H_2 と CO が合計約42%含まれていたが、蒸気生成速度とガス発生速度から計算される反応収率は僅か1%程度であった。これは、理論計算(2.31 W)より小さな加熱量(熱損失による熱効率を考慮した値は約0.84 W)で乾燥域が形成し始め、加熱区間全域に拡がった状態でも乾燥域の温度が理論計算より低くなったためと考えられる。乾燥域が形成する加熱量条件の計算と実験のこのような相違は、毛管圧力 p_c と液体飽和度 s の関係が計算で用いたものと実際に加熱実験を行った場合とで一致していないことが考えられる。計算で用いた p_c と s の関係は乾燥した充填層の下端を液体に浸し、重力と毛管力が静的に平衡する状態から得たものであるが、加熱系では充填層全体に液が含まれた状態から蒸発により s が減少すること、また気液の流動による摩擦圧力損失が生じ、気液の流路や分布が異なることが考えられる。

理論解析と同様、加熱量を増加させた場合でも加熱区間(80 mm)内の蒸発が担保されるよう、管の上端から60 mmには圧力損失、毛管力ともに小さい大きな粒子(AC-12R)を、また下側60 mmには大きな毛管力が得られる小さい粒子(AC-11)を充填した複合粒子充填層を用いて実験を行った。

その結果、加熱区間内のAC-11の領域は加熱量を増加させた場合でも乾燥することなく蒸発を生じ続け、加熱量増加による蒸気生成速度の減少が抑制されるなど、理論解析と同様の効果が観察された。また毛管力の小さいAC-12Rの領域における乾燥域の拡がりやAC-11単一充填層の場合よりやや抑制される加熱量範囲があることなども解析と同様の傾向であった。

反応収率に関しては、加熱量の増加とともに顕著に増加することが複合粒子層の場合について確認された。反応収率が増加するには乾燥域の反応温度への上昇が重要であるが、触媒層の温度上昇は、加熱量だけでなく、充填層加熱管から周囲への放熱ロスが顕著に影響していること、また放熱ロスの抑制(断熱の改善)が複合粒子層の反応器としての有効性を向上させることが理論計算及び実験より明らかとなった。

(3) 結論

触媒を担持した多孔質粒子の充填層を用いて液体メタノールから蒸発過程を介して反応により水素を含む気体を生成するプロセスについて、理論モデル解析及び実験を行い、充填層を側面から加熱することにより、乾燥域を形成した状態で下端から上端に向かう液体と蒸気の流れが誘起され、乾燥域が反応温度に達し生成ガスが連続的に発生して流出すること、また反応を生じる乾燥域に毛管力が小さく透過係数の大きな粒子を用いた複合粒子充填層を構成することにより、乾燥域の過剰な拡がりを抑制しつつ加熱量に応じた流量の増加と高い反応収率が得られることを理論的に示し、また実験を通じて提案した方法の有効性を確認することにより、反応器設計のための基本的指針を得た。

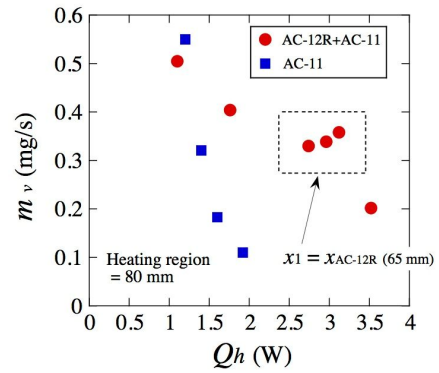


図7 加熱量と蒸気生成速度の関係

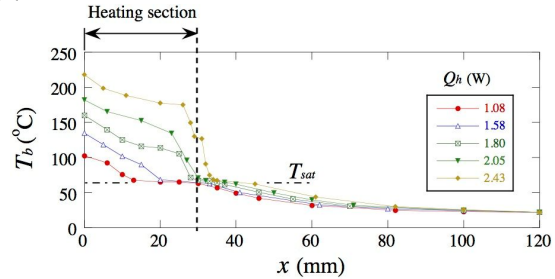


図8(a) 加熱時の充填層内鉛直方向温度分布

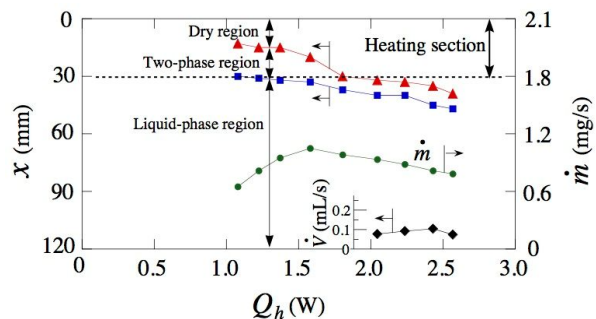


図8(b) 蒸発域、二相域、液相域長と蒸気生成速度

< 引用文献 >

- (1) K. Hijikata, Proc. IEA Int. Conf. Technol. Responses to Global Environ. Challenges, (1991), 359.
- (2) T. Nakagaki, et al., Proc. 5th Int. Conf. on Energy Sustainability (ES2011), (2011), 1.
- (3) S. Shiizaki, et al., J. Chem. Eng. Japan, 34 (2001), 1449.
- (4) K.S. Udell, Int. J. Heat Mass Transf., 28-2 (1985), 485.
- (5) M.C. Leverett, AIME Transactions, 142 (1941), 152.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

K. Okuyama, K. Ichimi, M. Takazawa, A. Natori, M. Tanaka,
Passive production of synthesis gas from liquid methanol using a packed bed of porous material particles, Int. J. Heat and Mass Transfer, 128 (2019), pp.1017-1025. (査読有)
(doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.020)

[学会発表] (計 2 件)

- (1) K. Okuyama, et al., On the onset of drying of a liquid-containing porous medium subjected to a high surface heat flux, 10th Int. Conf. on boiling and condensation heat transfer, (2018), Nagasaki.
- (2) 奥山邦人, 触媒充填層における毛管力を利用したメタノールからの水素生成, 日本機械学会熱工学コンファレンス2018(富山).