

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 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：2018～2022

課題番号：18K03944

研究課題名(和文)多孔体表面の微細構造制御による超高温水蒸気生成の物理機構

研究課題名(英文) Physical Mechanism of superheated Steam Generation by Controlling Microstructure of Porous Surface

研究代表者

田中 美香子 (Tanaka, Mikako)

横浜国立大学・大学院工学研究院・助手

研究者番号：00467060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：多孔体表面の微細構造制御による超高温エタノール蒸気からの水素生成の物理機構を調べるために、空隙率や熱伝導率を変化させた耐熱煉瓦ブロックで多孔質試験体を構成することにより、本研究を遂行した。それぞれの無触媒の耐熱煉瓦ブロック試体の中心に孔を設け、中心部を強加熱すると加熱開始後、秒で高温エタノール水蒸気と水素を生成することができた。多孔質体中央に設けた孔の加熱によって多孔質体試験部では、界面付近のメニスカス部におけるエタノール水溶液の蒸発と過熱エタノール蒸気の生成、供給エタノール水溶液の予熱、毛管力による液の吸入、の3つの過程が同時に進行することを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果により、液供給機器を必要とせず安定したポンプ能力が常に維持できた。更に多孔質内に拡散した熱は毛管力で表面まで吸引される液の予熱に利用され、エネルギー利用効率の極めて高い水素生成装置が構成できる。孔内面付近の微少かつ多数のメニスカス部におけるエタノール水溶液の蒸発と過熱エタノール蒸気の生成に熱が使用されるのではなく、供給エタノール水溶液の予熱にばかり熱が使用されているため、水の割合が少ない方が水素生成効率が高いことが判明した。水素生成効率を上げるためには、耐熱煉瓦ブロックのアルミナ組成の比と、エタノール水溶液濃度の両方が重要であることが判明した。

研究成果の概要(英文)：To investigate the physical mechanism of hydrogen production from ultra-high temperature ethanol vapor by controlling the microstructure of the porous surface, this study was carried out by constructing porous specimens with heat-resistant brick blocks with varying porosity and thermal conductivity. When the center of each non-catalytic heat-resistant brick block specimen was perforated and heated strongly, high-temperature ethanol vapor and hydrogen were produced in the first second after the start of heating. It was confirmed that the heating of the hole in the center of the porous media caused three processes to proceed simultaneously in the porous media test section: (1) evaporation of ethanol solution and generation of superheated ethanol vapor in the meniscus near the interface, (2) preheating of the supplied ethanol solution, and (3) suction of the liquid by capillary force.

研究分野：Thermo-fluid process engineering

キーワード：多孔質 毛管力 界面反応

1. 研究開始当初の背景

殺菌、乾燥、調理、洗浄など多様な分野に対応して、コンパクトな装置で、秒単位の迅速さでの超高温水蒸気生成技術が切望されている。一般に超高温水蒸気を生成するには、蒸発器(ボイラー)と過熱器(スーパーヒータ)が必要となるため装置が複雑かつ大型になり、蒸気発生量を速やかに増減させることができないといった問題がある。従来の超高温水蒸気生成技術を凌駕し、コンパクトな装置で、秒単位の迅速さで 300°C以上の超高温水蒸気生成やエタノール分解反応を達成するには、ミクロからマクロスケールにわたる超高温水蒸気生成や界面反応メカニズムの解明と新しい制御手法の確立が要求されている。近年、自動車や家庭用のエネルギー源として、バイオマス燃料からの水素製造に注目が集まっている。植物から作られるバイオマス由来のエタノール水蒸気改質反応プロセス($C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2H_2 + CH_4 + CO_2$ 、 $C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + CO_2$)は、液体供給ポンプ、蒸発器、過熱器、触媒反応器など複数の機器から構成され、温度レベル、温度依存性、所要熱容量、伝熱形態がそれぞれ異なり、全体の加熱制御が複雑であるという問題がある。本研究者らは、図 1 に示すような液体メタノールを含浸させた触媒担持多孔質体を表面から加熱した際に内部に分離形成する気相部と液相部にそれぞれ誘起される熱流とこれに対抗する物質流を利用して、メタノール分解反応($CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO$)や水蒸気改質反応($CH_3OH + 3H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$)によりメタノールから水素を生成させるパッシブ法を提案した。ところが本装置では、多孔質体の過熱面に金属触媒を担持している。負荷変動に対する高い追従性を維持したまま、更なる小型化、単純構造、経済性のある水素生成装置が求められていた。

2. 研究の目的

最近、含水多孔体とヒータの接触具合が超高温水蒸気生成量や蒸気温度に大幅に影響を与えるという結果を得た。そこでヒータ接触部近傍の様相を観測したところ、意外な興味深い知見を得た。すなわち、

多孔体の強烈な毛管力による伝熱面への水供給があるにもかかわらず、ヒータ直下における多孔体内部は乾燥している。

ヒータ直下で発生した過熱水蒸気は、蒸気排出孔を流出する際に更に高温になっている。

含水多孔体内部を細いヒータを用いて強加熱すると、多孔体内部との接触面積が小さいので接触部の超高熱流束化を促進し、ヒータ直下の多孔質内部に乾燥領域を出現させ、それがマイクロチャンネル熱交換器として機能するため効率的に過熱されて超高温水蒸気を生成している可能性がある。なお、その他多くの超高温水蒸気生成の研究とは、単一の多孔体のみで蒸気生成するという点で本質的に異なっており、超高温水蒸気生成スピードやエネルギー利用効率も申請者らの多孔体試験体の方がはるかに高い。

そこで、本研究では、多孔体表面の微細構造制御による超高温水蒸気生成やエタノール分解などの界面反応の物理機構を明確にすることを目的とする。

3. 研究の方法

図 2 に実験装置の概略を示す。多孔質体は 3 種類用意した。1 つ目はアルミナとシリカを主成分とした耐火断熱煉瓦(JIS 規格: C1、主成分: SiO_2 54%、 Al_2O_3 42%)、2 つ目はシリカを主成分とした耐火断熱煉瓦(JIS 規格: B2、主成分: SiO_2 82%、 Al_2O_3 3%)、

3 つ目はアルミナを主成分とした多孔質体(商品名:AZPW40(アスザック(株)、主成分: Al_2O_3 100%)を用いた。C1、B2、AZPW40 多孔質体の空隙率はそれぞれ 55.6%、66.6%、33.4%である(Table1 参照)。幅 50mm、高さ 50mm、長さ 60mm の 50mm×50mm の面の中心に、直径 8mm の水平貫通孔(以下、中空部と呼ぶ)を設け、直径 0.4mm、長さ 1m のヒータ線(カンタル)をコイル状に曲げ、ばね作用により中空部内壁面に密着するよう設置後、穴の方端を閉じ、多孔質体をエタノール水溶液に含浸させ、カンタル線を直接通電加熱し発熱させることで多孔質体の加熱を行う(図 2)。エタノール水溶液(アルコール濃度 40%)の供給は、多孔質外面にガーゼを巻き、下面を含浸させることで全側面より行った。コイル両端間電位差と電流から加熱量を、K 型熱電対を用いて生成気体速度および多孔質体各部の温度を測定する。多孔質管内面から流出する気体は凝縮器により未反応エタノール水溶液を除去した後、反応により生じた非凝縮性気体の生成速度を浮子式流量計により測定し、組成を TCD 型ガスクロマトグラフにより分析した。

4 . 研究成果

C1 と B2 多孔質体は、いずれも金属触媒を担持していないにもかかわらず、加熱量 250W では加熱開始後急速に蒸気温度が約 300 まで上がり、C1 多孔質体の蒸気生成速度は 840ml/min, B2 多孔質体は 380ml/min に達し、反応が迅速に生じていることがわかる(図 3 参照)。このとき、C1 多孔質体の 250W での水素収率は 39%になった。以前本発明者らが考案した、白金触媒使用時のメタノール分解反応での水素収率は 44% であることから、金属触媒を多孔質体に一切担持していないエタノール改質反応でも同様の収率が得られることがわかった。多孔質体には高比表面積であり触媒担体として利用される Al_2O_3 が含有されている。C1 多孔質体の非凝縮気体生成速度が B2 多孔質体使用時の約 2 倍になるのは、この Al_2O_3 含有量の差に起因するものと考えられる。また、これらの多孔質体の寸法、構造を調整することにより、水素収率を更に増加させることが可能であることを確認している。

一方、 Al_2O_3 の含有量が 100% で形成される AZPW40 は、加熱量 250W では蒸気温度は約 280 まで上昇したにもかかわらず、蒸気生成速度は 6ml/min となり、C1 と B2 多孔質体の蒸気生成速度と比較するとわずか少量しか発生しなかった。この原因は以下のように考えられる(図 4 参照)。まず加熱開始後、ヒータの熱容量が小さいために短時間でヒータが高温になり、ヒータと多孔質体表面に形成された隙間領域を介して気体の熱伝導およびヒータからの熱放射により多孔質体表面へと熱が伝わる。このとき、多孔質体の熱伝導が高いと、ヒータからの熱がメインホールから多孔質体の外表面へ流れる問題が起きる。AZPW40 の熱伝導度は、C1 並びに B2 多孔質体よりも約 6 倍～10 倍近く高いことから、ヒータの熱の大部分が、多孔質体の毛管力で供給されたエタノール水溶液の予熱に使用されてしまっていると考えられる。これらの結果から、本発明で使用する多孔質体の条件として、熱伝導度が低く且つ Al_2O_3 含有量の多い多孔質体を使うことが望ましいという結果が得られた。

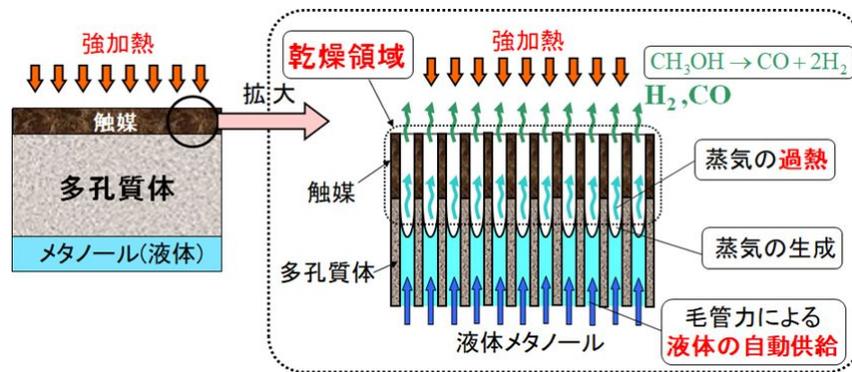


図1 多孔質体表面での急速蒸発の様子

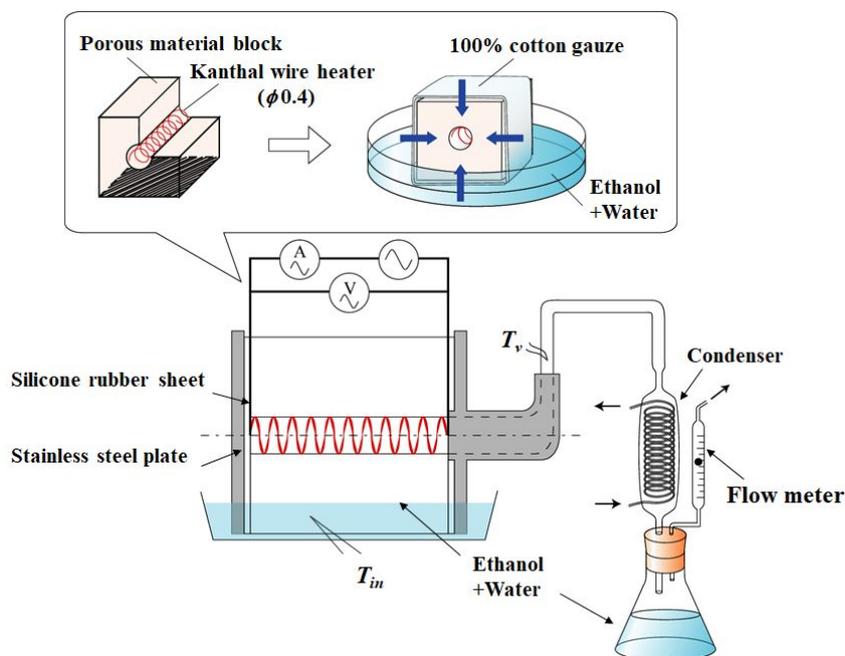


図2 実験装置概略図

Table 1 Characteristics of porous test materials.

	B2 (Isolite Insulating Products Co.,LTD)	C1 (Isolite Insulating Products Co.,LTD)	ISO-COR (Isolite Insulating Products Co.,LTD)	BAL-99 (Isolite Insulating Products Co.,LTD)	AZPW40 (Asuzac Co.,LTD)
Constitution	SiO ₂ 82% Al ₂ O ₃ 9.3%	SiO ₂ 54% Al ₂ O ₃ 42%	SiO ₂ 78% Al ₂ O ₃ 20%	SiO ₂ 99% Al ₂ O ₃ 0.4%	Al ₂ O ₃ 100%
Average pore radius [μm]	0.6	3.5	0.44	0.22	27.4
Mode radius [μm]	1.92	18.0	19.6	14.5	27.0
Porosity [%]	66.6	55.6	43.5	43.9	36.4
Effective thermal conductivity (cavities filled with air) [W/(m·K)]	0.26	0.44	0.67	1.5	2.6

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 森昌司 田中美香子	4. 巻 411
2. 論文標題 含水多孔質体を用いた迅速過熱水蒸気発生器の開発	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ボイラー研究	6. 最初と最後の頁 19-23
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Fumihisa Yokomatsu, Wilton Foga, Shoji Mori, Mikako Tanaka	4. 巻 127
2. 論文標題 On the quenching of stainless steel rods with a honeycomb porous plate on a nanoparticle deposited surface in saturated water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 International Journal of Heat and Mass Transfer (Elsevier)	6. 最初と最後の頁 507-514
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Kunito Okuyama, Kanoko Ichimi, Masato Takazawa, Asami Natori, Mikako Tanaka	4. 巻 128
2. 論文標題 Passive production of synthesis gas from liquid methanol using a packed bed of porous material particles	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Heat and Mass Transfer (Elsevier)	6. 最初と最後の頁 1017-1025
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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0件

〔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
研究分担者	森 昌司 (Mori Shoji) (10377088)	九州大学・工学研究院・教授 (17102)	

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
---------	---------