

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04212

研究課題名（和文）多孔質粒子層を用いたパッシブ水素生成器のスケールアップ手法の開発

研究課題名（英文）Method for the scale-up of an apparatus for passive production of hydrogen from liquid fuel using a packed bed of porous 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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：多孔質の機能を活用して、熱源からの熱のみにより、液体燃料から水素を連続発生させるパッシブプロセスにおいて、処理量の増大とともに必要な多孔質層厚さが大きくなると、乾燥域（反応域）に比べ温度の著しく低い液相域や気液二相域が上部の乾燥域内部に入り込み、反応収率が大きく低下することが想定される。本研究では、層径の増大により二次元分布が顕著となる過程を基礎的実験により把握し、併せて現象に即した物理モデルに基づく検討を行うことにより、プロセス効率を低下させることなくスケールアップするための設計の指針を得ることを目的として研究を行った。

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、既存の機器・設備等に密着設置でき、機器の廃熱を燃料の加熱・蒸発・反応に利用できる。燃料電池などの燃料の改質、燃焼に伴うエクセルギー損失の低減、廃熱による水素生産、エネルギー変換器の化学再生すなわち一種の化学増熱による高効率化など、エネルギー技術の発展に寄与するものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The passive production of synthesis gas from liquid methanol using a packed bed of porous particles supporting a catalyst is investigated. Heating of an upper side wall of the packed tube while the bottom is immersed in liquid methanol causes upward fluid flow due to capillary action enhanced by evaporation and produces the gas. When the flow rate is set to a large one, the diameter of the bed increases, resulting in the low-temperature liquid region entering the core of the upper, high-temperature dry region, which causes a significantly low reaction yield. This two-dimensional effect associated with the bed diameter is identified based on the experiment, and the design guidelines for the scale-up without deterioration in the process efficiency has been proposed based on the physical modeling of the phenomenon.

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 スケールアップ

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

触媒を担持した多孔質粒子充填管の下端をメタノールに浸して液を含浸させ、上部側面を加熱して乾燥域が形成した後、温度が約 200°C に達すると、分解反応により合成ガス ( $H_2$  と  $CO$  の混合ガス) が生成して上端から流出するようになる。原料液は加熱蒸発により増進された毛管力により下端から吸収され、ガスは連続して生成する。この反応器は、液相域 (予熱域)、気液二相域 (蒸気生成域)、乾燥域 (うち高温部は反応域) の 3 領域が管軸に沿って形成し、原料供給から反応までのすべてが外部からの熱のみにより進行し、水素を含むガスを生成する (毛管力による液の引込みと生成ガスの押し出しによる、図 1(A))。反応器形状は任意で、既存の機器や設備を改修することなく密着設置することで回収熱のみにより水素を生産することができる<sup>(1)</sup>。

このような炭化水素燃料の分解反応や水蒸気改質反応は、燃料電池の燃料の改質、燃焼に伴うエクセルギー損失の低減、廃熱による水素生産、内燃機関・ガスタービン・燃料電池等などの化学再生 (Chemical recuperation)、すなわち燃料の高いエクセルギー率を利用した一種の化学増熱による高効率化、エネルギーの貯蔵・輸送など、エネルギー技術の発展に寄与すると考えられる<sup>(2)-(4)</sup>。

しかし上述の反応器は、機器の規模 (燃料処理量) の増大とともに必要な管径や多孔質層厚さが増加すると、熱が層内部まで浸透し難く、乾燥域に比べ著しく温度の低い液相域や気液二相域が上部の反応区間の奥まで入り込んだ二次元分布となり (図 1(B))、反応収率の大きな低下が予想される。層内部で相変化を生じる場合、通常の気相反応器のような単相流に対するスケールアップの考え方を適用することはできない。

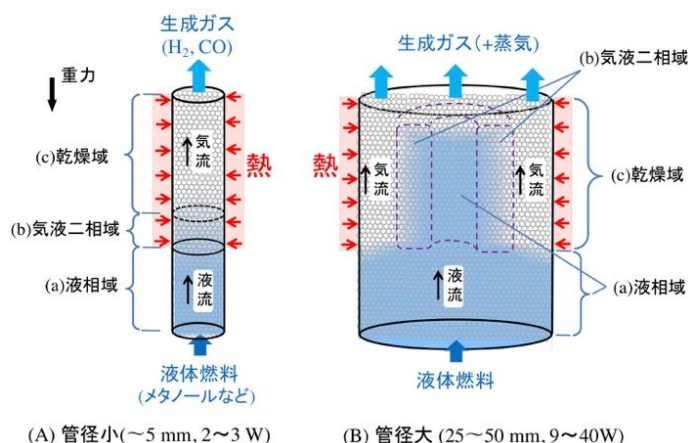


図 1 毛管力を利用した充填層反応管

### 2. 研究の目的

本研究はこのような気液二相共存型充填層反応器について、層径の増大により二次元分布が顕著となる過程を基礎的実験により把握し、併せて現象に即した物理モデルに基づく検討を行うことにより、プロセス効率を低下させることなくスケールアップするための設計の指針を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

図 2 に実験装置を示す。多孔質粒子 AC-11 (住友化学製活性アルミナ、平均粒径 0.12 mm) 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た後、内径 24.8 mm、長さ 300 mm のステンレス鋼製薄肉円管の下端から 120 mm まで充填する (空隙率 68.4%、透過係数  $9.05 \times 10^{-12} \text{ mm}^2$ 、層上下端に粒子固定治具を設置)。管径は本研究代表者がこれまでの研究で扱ってきた 5.6 mm の 4.4 倍 (断面積は 19.6 倍) である。充填層上端の上下 80 mm 全長 160 mm にわたり管外面に絶縁層を設けヒータ線を巻き、管全体をガラスウールで覆い、その周囲を厚さ 125 mm の発泡スチロールで断熱する。充填管の下端をメタノール液に浸し十分含浸させた後、ヒータ線を直流で通電加熱する。充填層内温度は、(1)管中心軸上 ( $r = 0 \text{ mm}$ )、(2)中心軸から半径方向 5.0 mm、(3)中心軸から半径方向 10.0 mm の位置にそれぞれ鉛直方向に外径 1.0 mm のテフロン管 (内径 0.5 mm) 設置し、直径 0.1

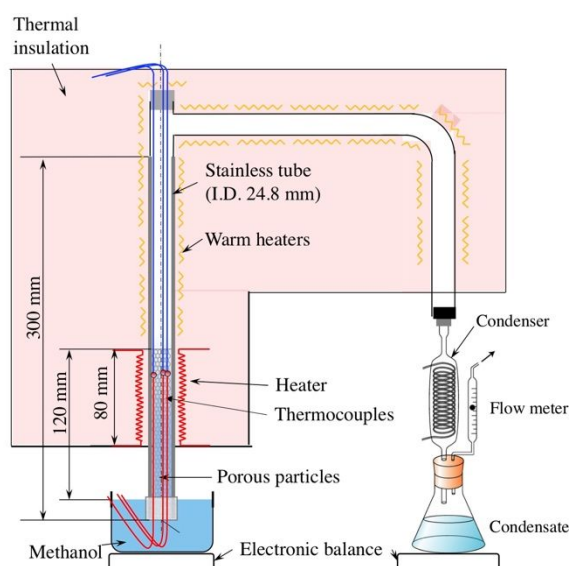


図 2 実験装置

mm のクロメル-アルメル熱電対を挿入して温接点を反応器外から上下に移動させることにより測定した。吸引側ピーカーの重量変化と充填層上端から流出する気体のうち凝縮器で回収した液体の重量変化をそれぞれ電子天秤で測定し、液吸引速度と未反応蒸気の生成速度を算出する。また非凝縮性ガスの生成速度を浮き子式流量計で計測し、組成は生成ガスをメタノール液中で捕集して TCD 型ガスクロマトグラフにより分析した。

また理論モデルにより充填層内の液相域、気液二相域、乾燥域の形成状態を解析し、特に気液二相域における液体飽和度（空間体積に占める液体の体積割合）の半径方向分布について調べ、乾燥開始箇所や開始条件の乾燥域（高温部は反応域）の温度分布への影響について考察した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 充填層内の温度分布と流量の特性

充填層内の中心軸方向の温度分布（定常状態）と流量の時間変化をそれぞれ図 3、図 4 に示す。 $x$  は層上端から下向きの座標を表す。下端から上方に向かって、液相域（ $T < T_{sat}$ （飽和温度 64.7 °C））、気液二相域（ $T = T_{sat}$ ）、乾燥域（ $T > T_{sat}$ ）が形成しているのがわかる。加熱量の僅かな増加（8.03 → 9.03 W）とともに乾燥域が下方に大きく広がり、二相域長さの減少とともに液吸引速度が減少する。これらの傾向は管径が小さい 5.6 mm の場合と同様であった。

一方、下端から乾燥開始点までの高さは管壁付近（ $r = 10.0$  mm）より中心軸側（ $r = 0, 5.0$  mm）の方が高く、二相域が乾燥域内部（コア部）に 10 mm 程度侵入しているのがわかる。図 5 に示す半径方向温度分布を見ると、乾燥開始後、半径方向に顕著な温度分布が見られるが、上端に近づくほど分布は減少（半径方向の温度差が減少）している。乾燥した充填層内の蒸気流を一樣熱流束で加熱した際の発達した温度分布は、一般に式(1)で表され、図 3 から軸方向温度勾配を読み取って同式に代入すると管壁と中心の温度差は約 8 K と計算される（温度分布を図 5 中に点線で表示）。

$$T_x(r) - T_x(0) = \frac{c_{pv} \dot{m}_v}{k_{ef} \pi d^2} \frac{dT_x}{dx} r^2 \quad (1)$$

ここで、 $c_{pv}$ : 気体の定圧比熱(J/(kg·K)),  $\dot{m}_v$ : 気体の質量流量(kg/s),  $k_{ef}$ : 充填層の実効熱伝導率(W/(m·K)),  $d$ : 管内径(m),  $r$ : 半径方向座標(m)を表す。本実験では、管壁と中心の温度差は乾燥開始点直上の  $x=50$  mm の位置で約 57 K, 上端（ $x=0$  mm）においても 16 K の温度差があり、このような半径方向の大きな温度分布は乾燥域が加熱管壁から層内部に広がる影響によるものと考えられる。なお、乾燥域では 200 以上になると  $x$  軸方向の温度上昇が緩やかになり（図 3）、半径方向温度差も顕著に減少しているが（図 5）、反応速度は温度により指数関数状に増加することから、反応による吸熱の影響と考えられる。

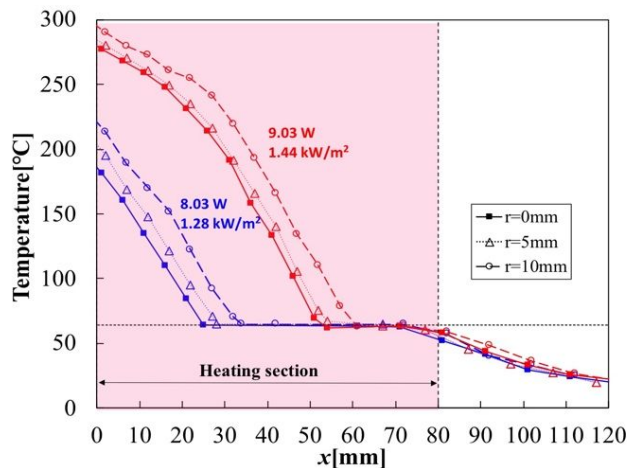


図 3 充填層内温度分布（管軸方向）

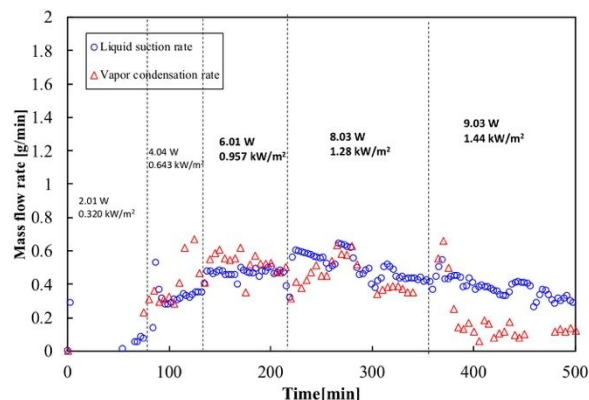


図 4 液吸引速度と凝縮液回収速度

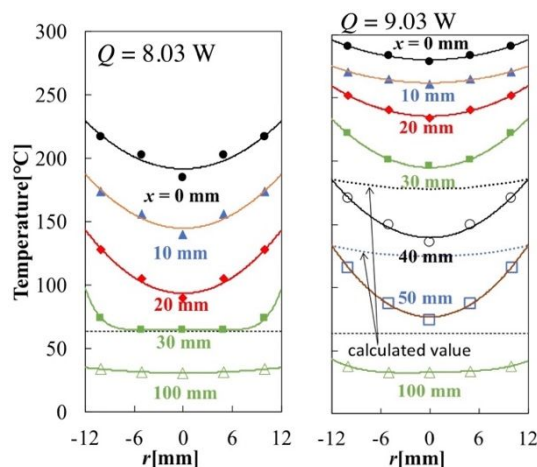


図 5 充填層内温度分布（半径方向）

液の流入速度とガスの生成速度から算出される反応収率は加熱量 9.03 W のとき 17.2%であったが、測定された温度から式(2)と(3)を用いて収率  $y$  を計算 ( $x$  方向に積分)すると、管壁付近は 20.2%、中心軸は 10.1%となった。

$$\dot{r} = a \cdot \exp(-E / (RT)) P_{CH_3OH} (x) \quad (2)$$

$$dy / dx = (M_{CH_3OH} A_c / \dot{m}_l) \dot{r} \quad (3)$$

ここで、 $\dot{r}$ :反応速度(mol/(m<sup>3</sup>s)),  $a$ :頻度因子(mol/(m<sup>3</sup>s·Pa)),  $E$ :活性化エネルギー(J/mol),  $R$ :気体定数(J/(mol·K)),  $P_{CH_3OH}$ :メタノール分圧(Pa),  $M_{CH_3OH}$ :メタノールの分子量(g/mol),  $A_c$ :管断面積(m<sup>2</sup>),  $\dot{m}_l$ :液体メタノールの質量流量(kg/s)をそれぞれ表す。結果から、充填層上端付近は反応により温度分布は緩和される傾向があるものの、二相域の(乾燥域への)侵入とそれにより生じる乾燥域内の温度分布のため、収率はやはり低下しているものと考えられる。

### (2)乾燥域コア部への二相域の侵入の深さについて

管径を増加させた場合、流体の質量流束を細径管の場合と等しいとすると、加熱量  $Q$ (W)は層径  $d$  の 2 乗で増加させる必要がある。管断面積の増加した分だけ原料の処理速度(同時に反応物生成速度)が増加する。一方、加熱流束は、 $q''=Q/(\pi dL)$ ゆえ、層径に比例して増加させることになる。二相域では加熱される管内面で蒸発が生じ、加熱流束が大きいほど蒸発のため加熱面に向かう液体の流れの速度が大きくなり、充填層内液体飽和度  $s$  の半径方向分布がより顕著になる、つまり充填層直径が大きいほど半径方向に分布がつきやすくなると考えられる。

そこで加熱により誘起される半径方向の流動をモデルにより解析し、乾燥発生時の液体飽和度  $s$  の半径方向変化を調べた。このとき加熱面(管側面)で発生した蒸気は管断面全域にわたり直上の乾燥域に流れるものとみなし、半径方向には液の流動のみを考えることとした。

充填層内の毛管力  $p_c$  と気液圧力の関係:  $p_c = p_v - p_l$ , Darcy の式:  $dp_l / dy = -v_l \dot{m}_l / (Ks^3)$ , 毛管圧力と液体飽和度の関係<sup>(5),(6)</sup>:  $p_c = f(s) \cdot \sigma / (K / \phi)^{1/2}$ ,  $f(s) = 3as^3 + 2bs^2 + cs + d$ , 半径方向質量流束  $\dot{m}_l$  に関する物質収支式:  $\dot{m}_l = R / (R - y) \cdot q'' / h_{fg}$  から、乾燥開始時の熱流束  $q''_{dry}$  と半径方向の液体飽和度の関係は次式で表される。

$$\frac{dy}{ds} = - \left( \frac{\sigma}{\sqrt{K/\phi}} \frac{df}{ds} \right) / \left( \frac{v_l}{Ks^3} \frac{R}{R-y} \frac{q''}{h_{fg}} \right) \quad (4)$$

ここで、 $p_v$ :蒸気の圧力(Pa),  $p_l$ :液体の圧力(Pa),  $y$ :管内面からの垂直方向距離(=R-r),  $R$ :層半径(m),  $v_l$ :液体の動粘度(m<sup>2</sup>/s),  $K$ :充填層の透過係数(m<sup>2</sup>),  $\sigma$ :表面張力(N/m),  $\phi$ :充填層の気孔率,  $h_{fg}$ :蒸発潜熱(J/kg)である。同式を管壁から充填層中心軸に向かって積分することで乾燥が生成し始める( $s=0$ )ときの液体飽和度の半径方向分布を算出した。実験の熱流束値(管径 24.8 mm)を基準とした液体飽和度分布の計算結果を図 6 に示す。実験における放熱口を考慮し、加熱量の 48%が充填層に伝達されるとした。液体飽和度は管壁付近で急減しているものの、層断面のほぼ全域にわたり 0.1~0.2 程度に保たれている。乾燥直前の低い液体飽和度であっても毛管圧力により管壁に向かう強い流れが誘起され、液に濡れた状態が断面内に行き渡り、直径が大きい場合であっても図 1(B)のような液体飽和度が高く 1 に近い部分が乾燥域のコア部に深く入り込んだ状態は形成されにくいものと考えられる。解析結果は実験結果の傾向と概ね一致している。

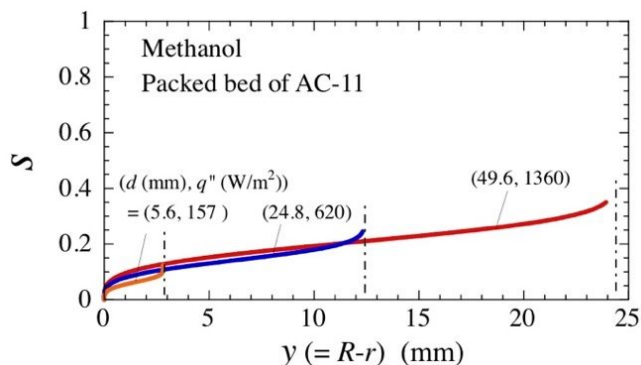


図 6 乾燥開始時の液体飽和度(半径方向)

### (3)まとめ

充填層直径を 5.6 mm から 24.8 mm (流量は 19.6 倍)に増加(スケールアップ)させた場合においても、層径が小さい場合と同様に管軸方向に液相、二相、乾燥の 3 領域が形成するが、二相域が乾燥域コア部に深く入り込んだ状態にはなりにくいものの、乾燥開始高さが管壁付近と充填層内コア部で異なることにより、乾燥域内部に半径方向の温度分布が引き起こされ、吸熱反応により緩和されつつも、反応収率は管壁付近と中心部とで顕著な相違を生じることがわかった。

充填層径が大きい場合も収率を低下させることなく反応生成物を得るには、例えば、[乾燥

域]と[気液二相域 / 液相域]間にスペースを設ける方法や乾燥域に粒径の大きい多孔質粒子を充填する複合粒子層とする方法などにより、予め毛管力によって液体が乾燥域内に入り込まないようにすることが、スケールアップのための手法として考えられる。この方法は、加熱量の増加に対し蒸気生成量に関わる気液二相域の区間長さが減少するといった問題も生じなくなること、また乾燥域と液を含んだ領域が加熱前から分離される（乾燥域の形成拡大のプロセスが省略される）ので加熱開始後の応答性の観点からも望ましいといえる。

< 引用文献 >

- (1) K. Okuyama, et al., *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 128 (2019), pp.1017-1025.  
([doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.020](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.020))
- (2) K. Hijikata, *Proc. IEA Int. Conf. Technol. Responses to Global Environ. Challenges*, (1991), 359.
- (3) T. Nakagaki, et al., *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Energy Sustainability (ES2011)*, (2011), 1.
- (4) S. Shiizaki, et al., *J. Chem. Eng. Japan*, 34 (2001), 1449.
- (5) M.C. Leverett, *AIME Transactions*, 142 (1941), 152.
- (6) K.S. Udell, *Int. J. Heat Mass Transf.*, 28-2 (1985), 485.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小野瀬寛人, 奥山邦人
2. 発表標題 多孔質粒子充填層を用いた液体メタノールからの水素の生成における層直径の影響
3. 学会等名 日本混相流学会 混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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