

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 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：2013～2015

課題番号：25420152

研究課題名(和文)多孔質の機能を活用した可撓性パッシブ水素生成器の開発

研究課題名(英文) Development of a reactor for passive production of hydrogen using a packed bed of porous material particles

研究代表者

奥山 邦人 (Okuyama, Kunito)

横浜国立大学・工学(系)研究科(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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：触媒を担持した多孔質粒子の充填層(可撓性反応器)の下端から液体メタノールを含浸させた反応管の上部に熱を加えると、蒸発により増進された毛管力による上向き定常流が誘起され、乾燥部において反応により水素を含む合成ガスが生成し、上端から流出することを、理論計算及び実験により確認した。結果として、提案したパッシブ型水素生成反応器の有効性が確認され、反応器設計の指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Passive production of synthetic gas from liquid methanol using a packed bed of porous material particles supporting catalyst has been investigated. Heating of the upper portion of a vertical tube in which the porous particles are packed and the bottom is dipped to liquid methanol causes steady, upward fluid flow due to capillary action enhanced by evaporation. The synthetic gas is produced due to the catalytic reaction in the dried region and then flows out of the top end of the tube. The length of the dried region is compared with the prediction of the theoretical model. The reaction yield and energy utilization efficiency are examined. The effectiveness of the proposed passive reactor has been confirmed.

研究分野：熱工学

キーワード：多孔質 水素 パッシブ 反応器 廃熱利用 熱工学

1. 研究開始当初の背景

工場における廃熱を回収し、エネルギーの利用効率を向上させようとする場合、廃熱回収の工程や設備の組み込みによる複雑化やコスト増、本来の製造工程や製品の品質への影響のリスクから、廃熱回収そのものを逡巡する場合が少なくない。既存の設備や工程に影響を与えることなく、またできるだけ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。

一方、メタノールなど液体燃料の反応により、工場の廃熱レベル(約 150~200°C)の温度で水素を得るプロセスが注目されている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。通常、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、水素を迅速かつ安定して生成するための原料供給や加熱量の制御が複雑となる。これら機器の機能を簡単な構造体に一体化し、シンプルな制御で水素を効率よく迅速に発生させることのできる方法が切望されている。

ここで、図1に示すような多孔質層からなるパッシブ型の反応器を考える。これは基本的に単一の反応管に触媒を担持した多孔質粒子を充填しただけのもので、管の下端を液体メタノールに浸し、上部を加熱すると、毛管力により吸い上げられた液が蒸発して乾燥域が形成し、式(1)の分解反応により合成ガスが生成して上端から流出するものと考えられる。充填層内の液体含有率の減少により増進された毛管力により液が供給され続けるため、連続的に生成ガスが得られる。すなわち、この反応器では、毛管液供給力、層内熱伝達、触媒機能により、外部からの熱のみにより(無動力で)、液体原料の供給、予熱、蒸発、過熱、反応のすべてが進行し、水素を含むガスを生成することができる。充填層であるため反応器の形状は任意(可撓性)で、熱源となるプロセス配管・機器等に密着設置することで、設備を改修することなく、回収した熱のみにより水素を生成できる。

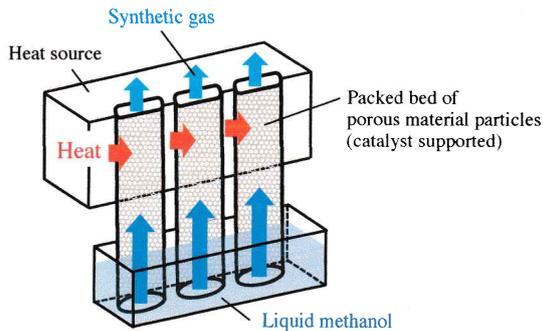
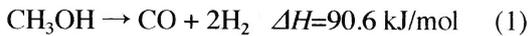


図1 液体メタノールから水素を含むガスを生成する受動型反応器の概念図

2. 研究の目的

液体原料から水素を含む気体を生じる反応が連続的に進行するには、充填層上部に乾燥域が形成され、上方に向かって気液が定期的に流れ、乾燥域内が反応温度に達する必要がある。そこで、本研究では、式(1)のメタノールの分解反応系について、先ず充填層内の乾燥域や定常流が生じる反応管長さや加熱量条件についてモデル計算によって調べる。次に実験を行って乾燥域の生成と気体の生成速度や組成などを調べることにより本反応器の基本的特性を明らかにする。そして効率よく水素を生成するための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) 加熱充填層内の流動と乾燥域発生条件に関する理論解析

図2に示すような下端を液体原料に浸した長さ L (m)、断面積 A_c (m²)の管内多孔質粒子充填層の上端から長さ x_h (m)の区間を側面から加熱量 Q (W)で一様に加熱する系を考える。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)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、下方からの液の引き込みと上方へ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、気液二相流域、乾燥域が形成される。このとき、上端から下方への距離 x 、気相圧力 p_g 、液相圧力 p_l 、毛

$$\frac{dp_v}{dx} - \frac{dp_l}{dx} = \frac{dp_c}{dx} \quad (2)$$

$$\frac{dp_v}{dx} = \frac{\mu_v u_v}{K(1-s)^3}, \quad \frac{dp_l}{dx} = \frac{\mu_l u_l}{Ks^3} + \rho_l g \quad (3)$$

$$u_v = \frac{Q\{(x_h - x)/x_h\}}{A_c \rho_v h_{fg}}, \quad u_l = \frac{Q\{(x - x_d)/x_h\}}{A_c \rho_l h_{fg}} \quad (4)$$

$$\frac{p_c}{\sigma} \left(\frac{K}{\varphi} \right)^{1/2} = f(s) \quad (5)$$

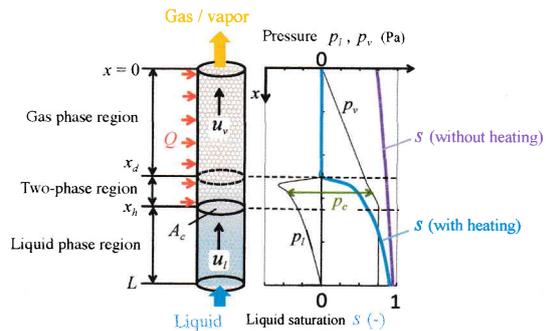


図2 充填層反応器のモデルと加熱による液体飽和度分布の変化

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(固相以外の空間の液体含有率) s 、乾燥域下端位置 x_d 、表面張力 σ 、気孔率 ϕ とすると、力学的釣り合いから式(2)~(3)が⁽⁶⁾、またエネルギー収支から式(4)が導かれる(ただし同式は $x > x_d$ の範囲に適用)。式(5)は p_c の s に対する変化を無次元関数 $f(s)$ で表したもので⁽⁶⁾、実験に用いた粒子の充填層下端から液体を含浸させて形成される非加熱状態の s の高さ方向分布の実測値から多項式近似により求めた。

与えられた管長 L 、管断面積 A_c 、加熱量 Q に対し、式(2)~(5)を、境界条件: $p_c(x=0)=p_{\infty}$ 、 $p_c(x=L)=p_{\infty}$ のもとで数値計算により解き、 p_v 、 p_l 、 p_c 及び s の x による変化を求めた。

図3(a)に、内径 $d=5.6$ mm、長さ $L=0.12$ m、加熱区間長 $x_h=3$ cm、加熱量 $Q=1.8$ W における計算結果の例を示す。充填層の特性値は実験に用いたアルミナ多孔質粒子 AC-11 (住化アルケム製) における実測値、 $K=9.05 \times 10^{-12}(\text{m}^2)$ 、 $\phi=0.66$ とした。 p_l は特に、蒸発による s の減少が著しい加熱区間において、流動に伴う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 は蒸気が流動している加熱区間において摩擦損失により圧力が減少している。いずれにしても、加熱により層内の s が減少し、より増進された毛管力により気液の上方への流れが生じうることを表している。図の計算条件においては、上端から加熱区間の約 50% の範囲で $s=0$ 、すなわち乾燥領域が形成され、乾燥域長さは図3(b)に示すように加熱量の増加とともに増加す

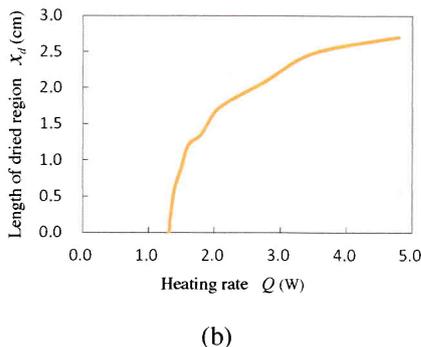
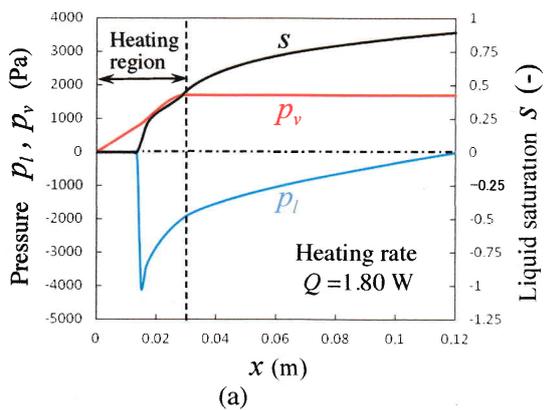


図3 (a) 充填層加熱時の液相、気相圧力及び液体飽和度の管長さ方向分布、(b) 乾燥領域長さの加熱量による変化

る。この区間を流れる蒸気は側面からの加熱により次第に温度が上昇し、反応温度に達すれば、蒸気とともに反応生成物が上端より流出するものと考えられる。

(2) 実験装置及び実験方法

図4に実験装置を示す。多孔質粒子 AC-11、主成分: アルミナ、平均粒径 0.1mm) 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 5.6mm、長さ 12cm のパイレックスガラス管に充填し、上端から 3cm の区間に線径 0.4mm のカンタルヒータ線を巻き、管全体をセラミックウール断熱層(厚さ 7.5cm)で覆った後、下端を液体メタノールに浸して十分含浸させ、ヒータを通電加熱する。加熱部出口直後の蒸気温度 T_{c1} 、加熱部中央の充填層内温度 T_{c2} 、加熱部直下の充填層内の温度 T_{c3} をそれぞれ直径 0.1mm の極細熱電対により測定し、定常状態になった後、管上端から流出する気体を凝縮器で冷却し、未反応メタノールを液体として回収し、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。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、液体メタノール中で捕集して、その組成を TCD 型ガスクロマトグラフで分析した。

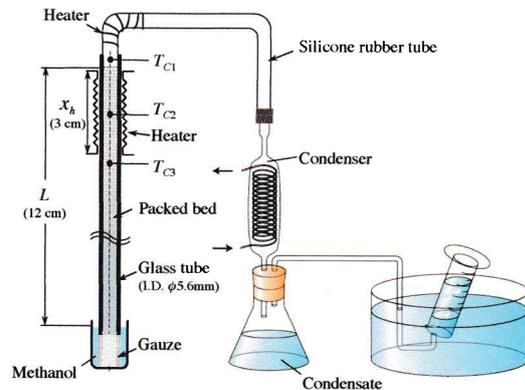


図4 実験装置

4. 研究成果

図5に、加熱量を段階的に増加させた際の、(a)各部の温度とメタノール蒸気速度、(b) 各部の温度と非凝縮性ガスの生成速度、(c) 非凝縮性ガスの成分の分析結果を示す。蒸気生成速度は加熱量の増加とともに増加し、加熱量が 4.4W を超えると加熱区間各部の温度はいずれもメタノールの飽和温度(63.5°C)を大きく超え、加熱区間全体に乾燥域が広がっていることがわかる。また充填層内の温度が反応温度に達すると非凝縮性ガスが発生し始め、温度の上昇とともにガス発生速度は増加した。このとき加熱量に関わらず水素と一酸化炭素が式(1)の反応の化学量論比にほぼ等しい割合で生成した。

ヒータで加えられた熱 Q は、液体の顕熱

$Q_{s,l}$ 、蒸発潜熱 Q_{ev} 、蒸気の顕熱 $Q_{s,v}$ 、反応熱 Q_r 、及び周囲への放熱ロスに消費される。 Q に対する $(Q_{s,l} + Q_{ev} + Q_{s,v} + Q_r)$ の割合として表されるエネルギー利用効率 η 及びメタノールの蒸発速度に対する反応速度の割合で表される反応収率 y を、図 6 に示す。反応時に約 37% のエネルギー効率が得られているが、反応収率はわずかに 1% 程度であった。

理論モデルによる乾燥領域長さの計算結果を示した前出の図 3(b) では、約 1.3W 以上の加熱量で乾燥域が上端から下端に向けて広がる。実験では加熱量 $Q=4.4W$ で乾燥域が形成し始めているが、エネルギー効率(約 37%)を考慮すると、実験においても計算とほぼ同程度の実効加熱量で乾燥域が形成し始めていることがわかる。

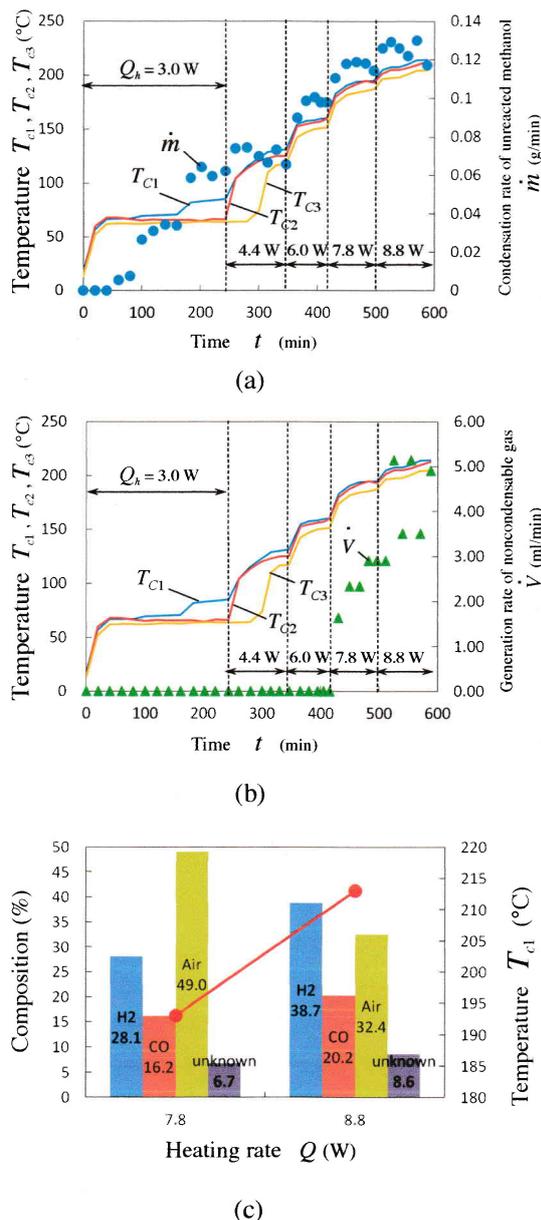


図 5 (a) 加熱量を階段状に徐々に増加させた際の試験部の局所温度、蒸気生成速度、(b) 非凝縮性ガスの生成速度、(c) 生成ガスの組成

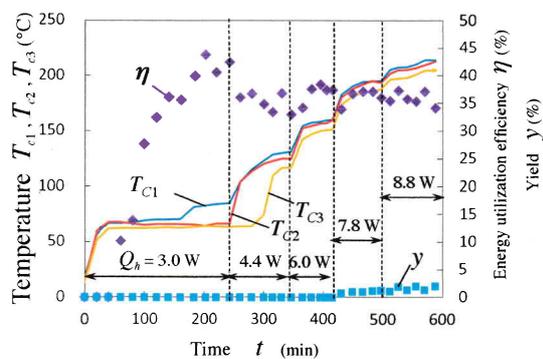


図 6 エネルギー利用効率と反応収率

反応収率を増加させるには蒸発速度を低く保ちつつ反応速度を増加させる必要があり、流動と重力による圧力損失が毛管力を超えない範囲で加熱区間の長さを長くすると、毛管力を損なうことなく摩擦損失の小さい多孔質粒子を選ぶなどの方法が考えられる。

以上、多孔質粒子充填層で構成され(形状は基本的に任意の可撓性)熱源からの熱のみにより液体メタノールから水素を含む気体を生成する反応器について検討を行い、得られた結果をまとめると、

1. 反応器上部の加熱に伴う液体含有率の減少によって増進された毛管力により、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定常的な流れが生じる反応器長さや加熱量条件が存在していることを理論モデル計算により示した。

2. 1. の理論計算により設定した反応器寸法及び加熱条件により実験を行った結果、加熱量の増加により蒸発速度が増加するとともに反応器上部に乾燥域が形成し、その状態で下端から上端への気液の流れが定常的に生じることを確認した。

3. 乾燥域の温度が反応に適した温度まで上昇すると、触媒の作用によりメタノールの分解反応組成に近い割合の水素と一酸化炭素が生成することを実験により確認した。

以上により、本提案の反応器の成立性が示され、基本的特性が明らかとなり、反応器設計のための基本的指針が得られた。

本提案の液体原料から水素を得る反応器は、より多くの水素が得られるメタノールの水蒸気改質反応や、最近、水素エネルギーの輸送媒体として研究が進んでいる有機ハイドライドからの水素の脱離など、多様な系に適用可能と考えられ、今後発展が期待される。

<引用文献>

- (1) 吉田邦夫, エクセルギー工学, 共立出版(1999), p.114.
- (2) エネルギー技術情報センター編, メタノー

ル発電技術(1997), pp.31-32, エネルギー総合工学研究所.

- (3)中垣隆雄, 化学反応による排熱回収で高効率発電 -化学再生発電による天然ガスの高度利用-, 電気学会誌, Vol.134, No.3 (2014), pp.156-160.
- (4)吉村佳人, ケミカル物質を用いたエネルギー輸送技術, 日本機械学会誌, Vol.97, No.912 (1994), pp.941-943.
- (5)Shiizaki, S., Kameyama, H. and Nagashima, I., Energy performance analysis of heat transport system using methanol decomposition and synthesis, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.34, No.11 (2001), pp.1449-1454.
- (6)Udell, K.S., Heat transfer in porous media considering phase change and capillarity -the heat pipe effect, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol.28, No.2(1985), pp.485-495.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計1件)

- ①奥山邦人, 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パッシブ生成, 第53回日本伝熱シンポジウム, 2016年5月26日, 大阪府立国際会議場。

6. 研究組織

(1)研究代表者

奥山 邦人 (OKUYAMA KUNITO)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号: 60204153

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし