

<b>グリーン水素モデル社会システムの実現に関する包括的研究</b>	
<b>題目</b>	<b>SG 化処理技術と水素精製機能を有した吸蔵装置の製作</b>
<b>著者</b>	早稲田大学 勝田正文、古澤宏一郎、中村拓貴、藤縄剛史 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 TEL:03-5286-3251

## 1. 研究目的

本研究では水素吸蔵合金(以下 MH)を用いた水素貯蔵精製システムの最適設計および各種条件による性能特性を解明し、有効熱伝導率向上や微粉化の防止などの MH が抱える問題に有効なシリコンゴム化処理技術と無電解銅めっき法を用いた合金による熱・物質移動への影響について実験および解析を行い、水素貯蔵容器への適用可能性について検証する。

## 2. 研究開発項目及び研究成果

### 2.1 SG 化 MH と CuMH の製作

#### (1) シリコンゴム化 MH (SGMH)

SGMH はテクノバンクの協力の基に行い、作製条件はシリコンの種類と量、乾燥温度、合金粒径として検討した。シリコンの種類は合金膨張による破壊を防ぐため硬化度の低いセメダイン株式会社の SR-1-9030G を採用した。シリコン量は水素吸蔵量及び活性化難度の点から 9:1 とした。

SGMH の作製は次の手順で行った。合金 ( $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ )、シリコン、シンナーを質量比 9:1:1 で混合し、十分攪拌した後、整形する。24 時間以上大気温度にて合金の表面が硬くなるまで乾燥を行う。最後に乾燥炉を用い徐々に昇温し、 $100^{\circ}\text{C}$  でさらに 1 時間以上乾燥させる。

#### (2) マイクロカプセル化 MH

はじめに、エッジング処理液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) を用い、合金表面をエッジングする。次に、水洗いをし、合金に付着したエッジング処理液を洗い流す。最後に合金を銅浴に浸し、メッキ処理を施す。上村工業株式会社からのサンプル液により試作評価を行った結果、均一にメッキ処理を施すこと、浴温度の制御、銅膜厚の制御、合金表面積が大きいこと、一度にメッキできる量が少ないなどの問題があり、最終的に清川メッキ株式会社へマイクロカプセル化 MH の作成を依頼した。

#### 2.1.1 基礎物性計測

まず初めに数値計算に必要となる  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  の合金単体、CuMH、SGMH についての密度比熱の基礎物性測定を行い、結果を表 3-2-1 に示す。次に合金の最も重要な物性である PCT に関しては合金単体と CuMH、SGMH を測定し、測定結果から、運転方法や理論最大吸蔵量を求め、またそれぞれの PCT の比較を行うと、CuMH と SGMH は MH 以外の成分が含まれていることにより  $\alpha + \beta$  相が短くなるが最大水素吸蔵割合は変化しないことがわかった。さらに実験から求めた PCT から Van't Hoff 式を用いて、定量化を図り、合金の反応熱が  $36.0\text{kJ/molH}_2$  となった。伝熱促進体としての銅めっき法は、5.88wt% ではあまり効果はないが、16.36wt% では、表面処理

本研究は、平成 17 年度環境省地球温暖化対策技術開発事業「グリーン水素モデル社会システムの実現に関する包括的研究」の研究資金によって行われました

を施していない合金と比較して有効熱伝導率が 480%上昇した。銅めっき法による Cu コーティングは、銅の被覆率が多くなるにつれ熱伝導率が上昇し、水素化速度が上がるが、銅割合分だけ吸蔵量が低下してしまう。

表 1 The Measured Value of Heat Capacity and Density

	LaNi <sub>4.7</sub> Al <sub>0.3</sub>	SGMH	CuMH
Density g/cm <sup>3</sup>	8.05	4.14	8.10
Specific heat J/(kgK)	426	486	394

### 2.1.2 水素精製実験

廃シリコン・廃アルミ・バイオマスから発生する各種水素ガスに含まれる不純成分として、窒素・メタン・一酸化炭素・アンモニアがあり、これらの成分を含む模擬ガスを用いて精製実験を行った。このときの模擬ガスは G 水素 PJ での想定される成分・濃度とした。これらの精製結果において水素ガス中における不純ガス濃度についてまとめたものを表 2 に示す。

表 2 The Result of Purification Experiment  
(Impurity Gas Concentration)

	Before Purification	After Purification
N <sub>2</sub>	2% and 20%	under 10ppm
CH <sub>4</sub>	2% and 20%	under 10ppm
CO	100ppm	under 10ppm
NH <sub>3</sub>	200ppm	50ppm

この結果、窒素・メタン・一酸化炭素において、目標である水素濃度 99.999%、またアンモニアに関しても、99.995%を達成することが出来た。これより一段階で高い性能で精製が出来ることを見出し、本精製装置の有効性および精製と貯蔵機能を持つことを確認した。しかし、一酸化炭素において、シリコンゴム合金と加工していない合金単体ともに被毒の影響を受けてしまい、10 回繰り返し実験において、約 50%の放出水素量の低下と反応速度の低下が見られた。次に不純ガスとして窒素を用いて水素濃度 98%、80%、50%を使用した場合の精製結果を表 3 に示す。この時、使用水素量は吸蔵時に使用した水素量、精製水素量は目標である水素濃度 99.999%になった時の水素量であり、吸蔵率は (放出水素量)/(使用水素量)、精製率は(精製水素量)/(使用水素量)を示している。これより吸蔵時における水素濃度が高いほど、放出水素量・吸蔵率・精製率ともに高いことがわかった。

表 3 The Result of Purification Experiment  
using Nitrogen-containing Hydrogen

Hydrogen Concentration %	98	80	50
Quantity of Hydrogen Use NL	216	211	123
Quantity of Dehydride Hydrogen NL	138	117	60
Quantity of Purification Hydrogen NL	73	52	0
Coefficient of Hydride %	64	55	49
Coefficient of Purification %	34	25	0

## 2.2 MHまたはSG化処理技術を応用した水素精製・貯蔵・輸送技術

### 2.2.1 研究目的

本研究では水素吸蔵合金(以下 MH)を用いた水素貯蔵精製システムにおける水素精製貯蔵容器の最適設計および各種条件による性能特性を解明し、熱・物質移動への影響について実験および解析を行い、水素貯蔵容器への適用可能性について検証する。また将来、製作する合金量 100kg の水素精製・貯蔵容器に向けての 10kg プロトタイプの最適設計を行うことを目的とする。

### 2.2.2 反応容器の最適設計

#### (1)概要

現在用いている合金量 1kg の規模の反応容器から 10kg のプロトタイプ、来年度後半に製作予定の 100kg の実機を製作するにあたり、熱交換器性能・コストなどの理由から現在、用いている二重管式熱交換器とセルチューブ型熱交換器を候補として挙げ、熱交換性能の予測および比較を行う。また低圧水素からの水素貯蔵・精製するにあたり、供給圧が 0.9MPa と低いために粉体層による圧力損失のため、長くできない。そこで、限られた長さの中で、反応容器の径を大きくすることが、反応容器の本数を少なくし、コストを低く抑えるためのポイントとなる。そこで数値計算により、合金層平均温度を求め、これまでの実験より得られた合金層平均温度と比較し、吸蔵・放出における性能評価並びに管径を大きくすることによる影響を調べる。計算は反応容器の半径方向について数値計算によって熱の拡散方程式を解いた。

#### (2)モデルの設定

現在、精製・貯蔵で用いている二重管式熱交換器の容器詳細図とコントロールボリュームを図 1 に示す。内管とブライン間は強制熱伝達として、熱伝達率を算出した。境界条件として、最も外側のステンレス管表面は断熱とした。

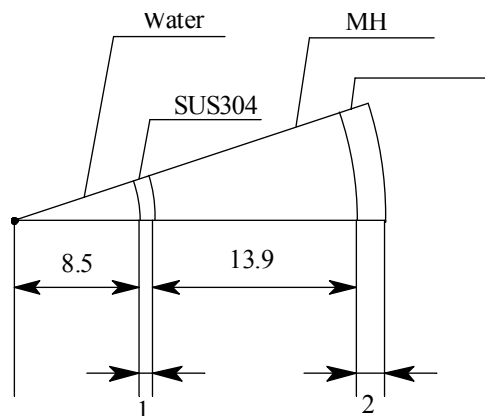


図 1 Control Volume of Double Pipe Heat Exchanger

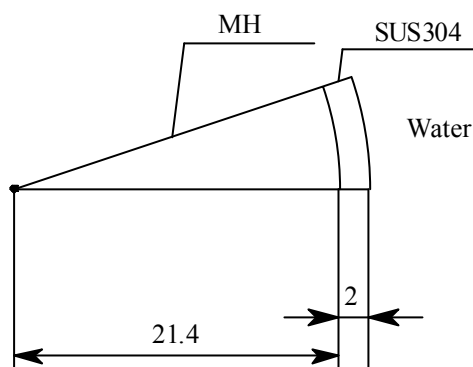


図 2 Control Volume of Double Shell and Tube Exchanger

またセルチューブ型熱交換器については、現在使用している二重管式熱交換器と断面積を一定として、セルチューブ型熱交換器の径を求めた。これより求めたコントロールボリュームを図 2 に示す。合金左端は断熱条件として、管表面とブライン間は強制熱伝達として、二重管式と同じ熱伝達率を用いる。

本研究は、平成 17 年度環境省地球温暖化対策技術開発事業「グリーン水素モデル社会システムの実現に関する包括的研究」の研究資金によって行われました

## (3) 実験結果との比較

現在、用いている二重管型反応器における実験値とシミュレーションとの比較を行った。その結果を図3に示し、実験結果と高い整合性を示すことができ、本シミュレーションの有効性を得ることが出来た。

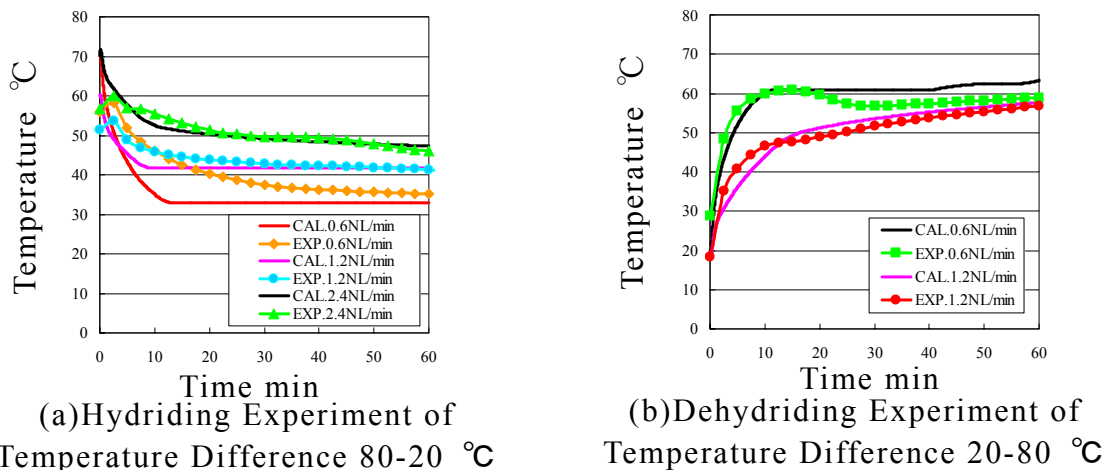


図3 Comparison between Experimental and Calculated Results

## (4) 詳細設計

次に二重管型反応容器とシェルアンドチューブ型反応容器の伝熱性能の比較を行った。シミュレーション条件として吸蔵時において、水素流量 0.6NL/min と 1.2NL/min で数値計算を行った。その結果、シェルアンドチューブ型のほうが若干、伝熱性能が優れており、また構造からスケールアップに関しても有利なことからプロトタイプ的设计にはシェルアンドチューブ型反応容器を採用した。

そこで、合金量 10kg 一定、反応容器長さを 1.0m とし、合金層断面積を計算する。そしてシミュレーションを用いて現在の反応容器の伝熱性能をプロトタイプも有するときの合金層の有効熱伝導率を求める。

この結果、現在、精製実験によって 99.999% 以上に精製可能な反応容器の伝熱性能と同様かそれ以上の性能を有するためには合金層の有効熱伝導率が 1.2W/(m・K) 以上必要ということがわかった。そこで、一昨年度、本研究室が定量化した伝熱促進体による有効熱伝導率の式を用いて、伝熱促進体の混入量を求め、プロトタイプの詳細設計を表4に示す。このときに選定した伝熱促進体はコスト、性能から銅線を選択した。

表4 Prototype Reaction Container Outline

Length m	1.0
Diameter m	0.578
Mass Fraction of Copper wt%	0.5
MH Weight kg	10