高圧水素容器への急速水素充てん中の伝熱特性*

門出 政則^{*1}, 光武 雄^{—*2}
Peter WOODFIELD^{*3}, 丸山 晋^{—*4}

Characteristics of Heat Transfer and Temperature Increase of Hydrogen during Filling at High Pressure

Masanori MONDE^{*5}, Yuhichi MITSUTAKE,
Peter WOODFIELD and Shinichi MARUYAMA

^{*5} Department Mechanical Engineering, Saga University,
1 Honjo-machi, Saga-shi, Saga, 840-8502 Japan

An experiment has been made to measure the rise in temperature of a gas during filling a tank at high pressure. The experimental condition is that filling gases are Nitrogen and Hydrogen at a pressure of 5 to 35 MPa and at a filling mass of $G=45$ to 324 g/min for Hydrogen. The temperatures are measured either horizontally or vertically at five positions in the tank. It is found that heat loss transferred from compressed gas to the tank wall has a significant effect on the rise in the filled gas temperature. The heat transfer coefficient is estimated after the end of filling and is about $\alpha_h=270$ W/(m²K) for the Hydrogen at 35 MPa. A theoretically procedure is proposed to calculate the temperature increase of the gas on a basis of assumption that the gas temperature in the tank is uniform at any time, and the heat transfer coefficient is given. The calculation shows that the temperature is in reasonable agreement with the measured temperatures by assuming $\alpha_h=500$ W/(m²K) during the filling of hydrogen at 35 MPa, although the estimated heat loss after the end of filling becomes larger than the actual one.

Key Words: Hydrogen Filling, Measurement of Temperature Increase, Storage of Hydrogen, High Pressure

1. は じ め に

水素は、高いエクセルギー効率をもっていることから 2 次エネルギーとして最近注目されているのみならず、燃料電池の普及につれて広く利用されることが期待されている。特に、エネルギー効率の改善や都市の大気環境保全という観点から燃料電池自動車 (FCV: Fuel Cell Vehicle) の普及が図られ、公道での実証試験も行われているという状況下にあつて、燃料である水素の貯蔵方式として目下高圧水素貯蔵が主流となっている。燃料貯蔵タンクにはアルミニウムライナー・カーボン FRP 複合容器やプラスチックライナー・カーボン FRP 複合容器などが使用されている。

しかし、これらの素材は、温度が高くなると脆化するため、水素充てん時の水素温度の上昇と容器温度の上昇が容器の安全設計上大きな問題となる。

最近、実規模タンクを用いた 35 MPa 水素充てん中の水素の温度や容器への外気温の変化に対する測定結果が報告⁽¹⁾されているが、熱工学の視点からの検討が

十分なされているとは言い難い。一方、窒素充てん中の窒素温度の変化について、伝熱工学的視点からの検討⁽²⁾が行われているが、気体を理想気体として取り扱っている。そして、窒素と容器との熱伝達率として、充てん終了時で 31.4 W/(m²K) 程度の値を推奨している。

本研究では、35 MPa 以下の水素を試験容器に急速充てんしたときの容器内の水素温度の測定および容器壁の温度を測定した結果およびそれらの変化から水素から容器壁への伝熱量について気体と固体の連成問題であるという観点から検討した結果を報告する。更に、充てん中の水素の温度と容器の温度を推定するための簡易方法を提案する。

主 要 記 号

A	: タンク内表面積
h_a	: 充てんされる気体のエンタルピー
G	: 充てん質量流量
m	: タンク内の質量 (充てん量)
p	: 圧力
q_w	: 表面熱流束
R	: 気体定数
T	: 温度
T_g	: 気体の温度

* 原稿受付 2005 年 7 月 13 日。

^{*1} フェロー, 佐賀大学理工学部 (〒840-8502 佐賀市本庄町 1)。

^{*2} 正員, 佐賀大学理工学部。

^{*3} 佐賀大学博士特別研究員。

^{*4} (財) エンジニアリング振興協会 (〒105-0003 東京都港区西新橋 1-4-6)。

E-mail: monde@me.saga-u.ac.jp

T_w	: 表面温度
t	: 時間
u	: 気体の内部エネルギー
V	: タンク容積
w	: 流速
Z	: 圧縮係数
α_h	: 熱伝達率
ρ	: 密度

2. 実験装置と実験方法

2.1 実験装置 図1は、本実験装置の全体図を示す。また、図2は水素貯蔵タンク（材質：ステンレス）と温度測定点を示す。水素の貯蔵タンクへの供給は、10 MPa 以下については水素カードルタンクから、また 35 MPa については実際の水素ステーションから直接供給された。また、水素との比較のために、窒素ガスによる充填も 10 MPa 以下で行われている。接続部の管径は、 $\phi 10$ mm である。

貯蔵タンクは、 $\phi 93.7 \times 200$ mm ($V = 1.38$ L) で、供給側の容量と比較して無視できる体積となっている。この結果、水素供給側の体積は、無限の容量、すなわち供給される水素の圧力や温度は一定と見なすことができる。

容器壁への伝熱量を定性的に把握するために、断熱材を容器内円筒部に設置するという実験も行った。

2.2 測定方法と水素の充てんについて 充てん中の容器内の温度は、図2に示されるように中心軸上に 37 mm 間隔で設置あるいは半径方向に 10 mm 間隔で設置された5本の熱電対によって測定されている。鉛直方向と半径方向の温度の測定は、それぞれ別個に行われている。本実験で使用した熱電対は、シース径 1 mm (素線径 0.1 mm) で、風洞での検定試験では、空気の流れが 3.5 m/s のとき、約 5 秒後に熱電対の指示温度は、気体の温度の 0.86 の指示となった。ところで、熱電対の応答の早さは、熱伝達率の大きさに依存し、流体側の流れ（流速や流路形状）の状況が同じ場合には、気体の動粘性係数と熱伝達率に支配される。そして、流れが層流の場合、概略 $\alpha_{H_2}/\alpha_{air} = 2.68$ となり、空気温度の測定と比較して水素に対する熱電対の指示温度はより早く応答することが期待される。このような状況を考慮すると、熱電対の指示温度は、数秒の時間遅れとなっていると考えられる。また、充てん中の圧力変化は動ひずみ計を用いて測定されている。温度変化と圧力変化はサンプリング時間 0.1 秒で行われている。測定開始時刻は、弁の

開放時刻となっている。圧力については、時間の遅れは無視できるが、温度については熱電対の応答遅れのほかに気体の流入の遅れがある。

供給流量の大まかな調整は、弁の開度によって行った。正確な充てん量は、 $m(t) = \rho(p(t), T(t))V$ で、密度は、充てん中の圧力と温度（系内の平均温度）から実在気体の式を用いて推定した。なお、実在気体のデータベースとして文献[3,4]を利用した。また、流入速度は、 $w = dm(t)/dt/(\rho_0 S)$ (S : 供給管断面積、 ρ_0 : 充てん水素の容器入口での密度) から推定した。図3は、充てん圧力 40 MPa から水素を充てんしたときの流速の変化を示す。図3に示されるように、水素充てん中の容器入り口速度は、充てん開始直後かなり大きい流入速度となっているが、急激に減少している。これは、圧力差の減少と圧力上昇に伴う密度の増大によるものである。また、容器内では水素の急激な膨張と充てん水素による圧縮仕事が生じている。

Fig.1 Schematic diagram of whole experimental apparatus

Fig.2 Main part of experimental apparatus

Fig.3 Inlet velocity change during filling of H₂

2.3 実験方法 容器内の気体を水素のみにするために数回バージを繰り返し、その後容器内の状態を周囲と同じ圧力（大気圧）と温度に保つ。供給側のバルブを所定の開度に設定し、水素の供給を開始する。開始と同時に、温度や圧力の測定を行う。充てん圧が所定の圧力に達すると実験を終了する。なお、水素ステーションからの供給（40 MPa）では、ステーション側で一定流量となるように水素の供給量を制御しながら供給した。カードルからの供給は3種類の弁開度（13.3, 50, 99 %）で行い、そのときの供給流量は弁開度で調整されている。表1に実験条件をまとめておく。

Table 1 Experimental condition

Pressure MPa	5 — 10		5 — 35	
Gas	H ₂ and N ₂		H ₂	
Arrangement of thermocouples	vertical	radial	vertical	Radial
Gas flowrate g/min	H ₂ : 174 — 330 N ₂ : 438 — 1290		50, 80, 180	

3. 実験結果

3.1 充てん中の温度と圧力変化 本実験で測定された充てん中の温度と圧力変化の例を図4から図10に示す。図4—6は、10 MPa以下の低圧充てんでカードルからの充てんとなっている。一方、図7—10は、水素ステーションによる35 MPaの高圧充てんとなっている。なお図中には、充てん量と流入速度も同時に示されている。

図4, 5から充てんは数秒以内で終了している。タンク内の水素温度は充てん開始直後から急激に上昇しているが、充てん終了後温度降下が始まっている。これは、充てんに伴う圧縮仕事で内部エネルギーに変換されている間は気体の温度上昇となっているが、終

Fig.4 Change in temperature at lateral position and pressure during filling of H₂ at pressure of 5 MPa without insulator Fig.5 Change in temperature at radial position and pressure during filling of H₂ at pressure of 5 MPa without insulator Fig.6 Change in temperature at radial position and pressure during filling of N₂ at pressure of 5 MPa without insulator

了後は、気体から容器への熱伝達によって気体の内部エネルギーが減少し、温度が降下する。ところで、温度変化の様子は鉛直方向と半径方向で大きく異なっている。すなわち、鉛直方向の温度は流れの方向に熱電対位置 TC1-3 の順で高くなっているが TC4, 5 では、ほぼ同じ温度変化となっている。そして、鉛直方向の温度差は、充てん終了後の温度降下中においてもそのままの状態に推移しながら徐々に同じ温度に漸近して

いる。一方、半径方向の温度は、壁面に近いほど多少高くなる傾向が見られるが、最終的にはほぼ同じ値となっている。特に、充てん終了後では、半径方向には温度分布が殆ど現れていない。この結果、タンク内の気体の温度はある程度成層を保ちながら温度変化していると考えられる。そして、この成層化は、充てんされる水素の温度が容器内の水素温度より低くかつ圧力が高いこと、更に流入速度が急激に減少しているためによるものと推察される。

図6は、水素の充てんと同じ弁開度でかつ同じ充てん圧力で窒素ガスを充てんしたときの温度と圧力の変化を示す。

図4、6の比較から、窒素の充てんは水素と比較してかなり緩やかな圧力上昇となっている。これは、分子量が14倍大きくなるので管路抵抗がおおきくなるためである。しかし、充てん終了時の上昇温度は、いずれの場合もほぼ同じで、約60℃となっている。また、鉛直方向の温度分布も水素の場合と同じ傾向を示しているが、温度降下は水素と比較して緩やかな温度降下となっている。この相違は、気体とタンク壁間の熱伝達の相違によるものである（詳細は4章で検討）。

また、充てんで昇温された気体から容器に熱は伝わるが、5 MPaの充てんでは容器壁面の温度（TC6の温度）はほんの少しの上昇に止まっている。これは、気体の熱容量に比較して固体の熱容量が非常に大きいためである。

3.2 35 MPa 充てんでの温度と圧力の変化 図7、8は、35 MPaで水素を充てんしたときの鉛直方向と半径方向の温度分布を示す。2種類の充てん速度での結果が例示されている。

図7から、充てん速度が大きくなると容器内の水素の温度はより高くなることが分かる。また、温度の上昇は、 $G = 45, 170$ g/min いずれの場合も水素の供給孔に最も近い位置の温度が最小で、流れの方向に従って高くなっている。この傾向は、5 MPaの充てんと同じである。しかし、充てん開始数秒後に大きな温度変動が現れている。特に、 $G = 170$ g/minでは、充てん終了まで続いている。一方、 $G = 45$ g/minでは供給孔から遠い位置ほど温度変動は早く治まるが、近い位置の温度（TC5）は、充てん終了まで続いている。これは、密度の大きい水素が減速されながら（図3参照）供給孔から充てんされることから供給された水素が上方まで到達できなくなる。この結果、滑らかな温度変化となっていてところでは上部の水素温度がより高くなっている、すなわちより密度の小さい水素が滞留し

Fig.7 Change in temperature at lateral position and pressure during filling of H_2 at pressure of 35 MPa without insulator

(a) $G = 45$ g/min (b) $G = 170$ g/min

Fig.8 Change in temperature at radial position and pressure during filling of H_2 at pressure of 35 MPa without insulator

(a) $G = 52$ g/min (b) $G = 170$ g/min

ていることになることから安定な温度成層化がなされていると考えられる。

図8から、半径方向の温度分布は、壁面に近いほど温度が高くなっている傾向が $G = 52 \text{ g/min}$ で見られるが、 $G = 170 \text{ g/min}$ ではそれほど顕著ではない。これは、 $G = 170 \text{ g/min}$ では、流速が大きいために容器内に循環流が形成され、それによって温度の均質化が生じたものと考えられる。また、充てん終了後、 $G = 52, 170 \text{ g/min}$ のいずれの場合も、半径方向の温度分布がほとんどなくなっている。

図7、8の温度変化から充てん終了後の冷却（水素から容器への伝熱）過程は、温度成層化された状態で生じていると推測される。

3.3 断熱材の影響 図9は、容器内の円筒部に3 mm ゴム板を断熱材として張り付けて水素を充てんしたときの温度変化の例である。

図9から鉛直方向と半径方向の温度変化の特性は断熱材がない場合とほぼ同様な傾向となっているが、各点の温度は、断熱材のないときの温度よりも約 20°C 上昇している。また、充てん後の冷却過程での温度降下も断熱材のないときと比較してかなり緩やかになっている。これらは、断熱材の顕著な効果のためである。

充てん中の水素の温度は、充てん中の伝熱に大きく依存していることが、断熱材の効果から明らかである。

3.4 容器壁への伝熱量 充てんされた水素からタンク壁への伝熱量は、5 MPa の充てんでは僅かな温度上昇であったが、35 MPa、 $G = 170 \text{ g/min}$ では、図9に示されるように水素の圧縮仕事も非常に大きくなり、水素の温度もかなり上昇した。その結果、伝熱量も大きくなり、壁面の温度も図7に示されるように多少上昇していることが分かる。

3.5 重力の影響 図10は、5 MPa の水素を下向き（供給孔を上部に設置）に供給したときの温度変化を示す。温度の上昇幅は、いずれの場合も約 50°C でほぼ一致している。また、鉛直方向の温度分布も供給孔から遠ざかるにつれて上昇している。しかし、充てん終了後の温度分布は、温度の逆転が生じている。これは、温度が低く、密度の高い水素が上部に滞在しているために対流が発生したためである。温度の逆転後は、温度分布が成層化され、緩やかな冷却となっている。図10と4を比較すると、充てん終了後の冷却速度は、供給孔が上にある方がより早く冷却されている。これは、対流の発生によって熱伝達の促進効果が生じたためである。

4. 温度推定の簡易方法

Fig.9 Change in temperature during filling of H_2 at pressure of 35 MPa with insulator

(a) lateral position (b) radial position

Fig. 10 Change in temperature during filling of H_2 from the top of tank at pressure of 5 MPa without insulator

水素充てん中の容器内の水素は、鉛直方向に温度分布を持ちかつ容器内に対流している。その対流の大きさは、充てん速度や密度の変化に強く支配される。この結果、充てん中の水素の温度は、気体と固体の連成問題でかつ非常に複雑な非定常現象となる。

そこで、本実験では容器内の温度は鉛直方向に分布しているけれども、簡易的に容器内の水素を集中定数系（容器内の状態が一樣）として取り扱い、充てん中の水素の平均温度と容器の温度について検討する。

4.1 支配方程式 水素充てん中の水素に対するエネルギー式は、次式となる。

$$\frac{dQ}{dt} + \dot{M}h_a = \frac{d}{dt}(mu(p, T_g)) \quad (1)$$

初期温度は、タンク内で様な温度とする。

$$T_g|_{t=0} = T_0 \quad (2)$$

質量保存則は、

$$\dot{M} = dm/dt \quad (3)$$

で、初期質量は、

$$m|_{t=0} = V\rho_0 \quad (4)$$

となる。また、タンク内の質量を密度で表すと、

$$m = V\rho(p, T_g) \quad (5)$$

実在気体の状態方程式を適用すると充てん中のタンク内の水素密度は、

$$\rho(p, T_g) = p/Z(p, T_g)RT_g \quad (6)$$

となる。

式(1)の熱移動の項 dQ/dt は、一般に $dQ/dt = \alpha_h A(T_w - T_g)$ となる。熱伝達率 α_h は、気体の熱伝導率と流れの状態の関数で、測定によって与えられる。また、 T_w は、気体と固体との連成問題で固体内の熱伝導方程式の解⁽⁵⁾から決定される。なお、 $T_w(t)$ が、時間の関数となる場合には、Duhamel の定理（重ね合わせの原理）あるいはラプラス変換を利用して解く⁽⁵⁾ことになる。

ところで、もし、熱伝達率 α_h が既知であるなら、未知の物理量、水素の圧力 $p(t)$ 、温度 $T_g(t)$ 、密度 $\rho(t)$ 、充てん量 $m(t)$ あるいは容器の表面温度 $T_w(t)$ のいずれか 1 つの値が与えられると、これらの関係式から残りの値が全て決定される。

例えば、図 4-10 に示されるように、圧力が時間と共に直線的に上昇する場合、その関係式は、

$$p = p_0 + ((p_f - p_0)/t_f)t \quad (7)$$

となる。ここで、 p_0 は初期圧力、 p_f は最終圧力、 t_f は充てん終了時間である。

もし、熱伝達率 α_h が与えられると、温度 $T_g(t)$ 、充てん量 $m(t)$ と温度 $T_w(t)$ は、式(1),(5),(6)と非定常熱伝導の解との同時連立方程式の解として与えられる。解は、式(6)の圧縮係数や積分形で与えられる熱伝導解などのため陽に与えることが困難であることから数値計算によって求められる。

4.2 熱伝達率の推定 熱伝達率の推定は、以下の事情から充てん終了後の気体の温度降下に注目することにした。(1) 充てん中、気体に圧縮仕事によるエネルギーの供給がある。(2) 充てん中、温度が大きく

脈動している。(3) 充てん終了後、気体の温度は一樣に降下し、この温度降下は、気体が冷却されていることのみによる。冷却中の温度変化は、容器内の気体を集中定数系であると仮定すると、次式となる。

$$T_g - T_{wo} = Ce^{-(\alpha_h A/mc_v)t} \quad (8)$$

ここで、 T_g は、測定温度の算術平均温度、 T_{wo} は、容器壁面温度、 A は表面積である。測定温度 (TC6) は、図 4-10 に示されるように 1-2 °C 上昇しているが推定された温度 T_{wo} が水素の温度変化と比較してかなり小さいことから、ここでは充てん終了時の温度（一定）で、代表することにした。なお、逆問題解の解析から、壁面温度は、充てん終了時の温度よりもほんの少し高くなっていることから、実際の温度差は、 $(T_g - T_{wo})$ の値よりも小さく、 $(T_g - T_{wo}) < 5$ °C では 10 % 以上の誤差となる。

図 11 は、式(8)を用いて 35 MPa で水素充てん後の冷却中の温度変化を整理した図である。図 11 中の破線は最小自乗法で求めた直線である。そして、この直線の勾配が、 $-\alpha_h A/mc_v$ と等しいことから、熱伝達率 α_h を求めることができる。

表 2 は、いろいろな充てん条件に対して熱伝達率を推定した結果である。なお、質量流量については表 2 に示される流量範囲で、3 種類の異なる流量で測定が行われたが、 α_h の値は、あまり変化しなかったため、表 2 に示されるように整理した。

Fig.11 Temperature difference between averaged and wall temperatures with time

Table 2 Heat transfer coefficient at various condition

P MPa		Mass flow rate g/min	α_h W/m ² /K
5	H ₂	168 - 276	86.4 - 97.4
	N ₂	456 - 1296	43.0 - 47.0
10	H ₂	240 - 324	143.1 - 154.5
	N ₂	732 - 996	38.9 - 44.7
35	H ₂	45 - 170	269.7 - 279.2

表2から、熱伝達率は異なる充てん流量に対してほぼ同じ値となっているのは、充てん終了後で流れの影響が徐々に小さくなって行く状況で測定されているためと考えられる。従って、充てん中で容器内に流れがある状況下の熱伝達率は、ここで得られた熱伝達率よりも当然大きい値となる。

表2から水素の熱伝達率は、充てん圧力が大きくなると熱伝達率が增大することが明らかになった。

ところで、島本⁽²⁾は、 N_2 の充てん中の熱伝達率として $\alpha_h = 31.4 \text{ W/m}^2/\text{K}$ を推奨しているが、この値は本測定結果と比較して多少小さめの値となっている。

4.3 充てん水素の温度変化の推定 熱伝達率の値は、35 MPaでの水素充てんでは少なくとも $270 \text{ W/m}^2/\text{K}$ 以上となることが分かった。そこで、1例として熱伝達率 $\alpha_h = 250$ と $500 \text{ W/m}^2/\text{K}$ と仮定したときの充てん水素の温度変化と容器の温度変化の計算結果を図12に示す。

図12から、 $\alpha_h = 500 \text{ W/m}^2/\text{K}$ で推定された温度は、充てん中に測定された温度のほぼ平均的な値となっているが、一方充てん後の温度変化については推定温度の降下の方が大きくなっていることが分かる。逆に、 $\alpha_h = 250 \text{ W/m}^2/\text{K}$ とすると、推定温度は、測定値よりもかなり高い値となっている。一方、容器の表面温度はいずれの場合でも大きな相違は見られない。これは、十分な厚さの固体の熱容量が、気体の熱量と比較して非常に大きいことによるものである。従って、固体側から見ると、固体の熱容量は気体よりも一般に十分大きい熱容量を持っているから、気体の温度変動は、固体温度にとって微小な影響しか及ぼしていない。この結果、固体の温度を推定する上では、気体の温度変動を無視した集中定数系として充てん中の伝熱特性を把握しても、設計上重大な問題とならないと思われる。なお、アルミニウム・カーボン FRP 複合容器などの相対的に熱容量が小さい容器では、温度の上昇が顕著になる可能性がある。容器と充てん水素の温度上昇は、最終的には、充てん時に外部よりなされた仕事が両者の内部エネルギー増加、すなわち温度上昇として保存されることになる。

5. まとめ

高圧気体のタンクへの急速充てん中の気体温度を測定し、その特性を明らかにした。また、この温度変化が気体とタンクとの熱的連成問題であるという視点からモデルを提案した。提案されたモデルは、集中定数系で行われているが、気体の平均温度や容器の温度を

推定するのに十分な精度であることおよびモデルの妥当性が検証された。

Fig.12 Comparison between estimated and measured temperatures

($G = 80 \text{ g/min}$, 35 MPa and without insulator)

おわりに、本研究は新エネルギー・産業技術開発機構からの受託研究として行われた。また、本研究を推進するに当たって、太陽日酸株式会社の白根義和氏と久野敏明氏の協力を得た。ここに記して感謝する。

文 献

- (1) Kakihara, K. et al., Research on automobile, 26-6(2004) 295-298.
- (2) Shimamoto, I., High Pressure Gas., 14-8, (1977) 1-6.
- (3) Perry, R. H., et al., Perry's Chemical Engineering Handbook (7th ed.), Mc Graw-Hill 2-245
- (4) Lee, B., I. And Kesler, M. G., AIChE J. 21-3, (1975), 510-527.
- (5) Carslaw, H. S. and Jeager, J. C., Conduction of Heat in solid, Oxford Univ. press, (1959).