

高圧水素充てん中の容器内水素温度と容器壁温度特性

門出政則^{*1}, 大井手竜二^{*2}, 光武雄一^{*3}

Temperature Characteristics for Hydrogen and Wall during Filling Hydrogen into Actual Tank at High Pressure

Masanori MONDE^{*4} and Ryuji OOIDE and Yuichi MITSUTAKE

^{*4} Institute of Ocean Energy, Saga University
1 Honjo Saga, 840-8502 Japan

In a charging process of hydrogen gas at high pressure, it is required to keep its temperature lower than 85 °C due to the regulation of safety. Therefore, it is highly desirable to predict the temperature change of gas in the charging process. A model proposed by authors can predict the temperature rise during the charge of hydrogen into the tank successfully and verifies that the experimental data conducted in Powertech in Canada was predicted well.

In the present report, how several properties which are related to the filling process influence the temperature rise of hydrogen and tank wall are discussed and then these effects are described clearly.

Key Words : Hydrogen filling, Hydrogen temperature change, Storage of hydrogen, High pressure

1. 緒 言

燃料電池自動車 (FCV) 用燃料タンクとして、炭素繊維樹脂(CFRP)を用いた軽量高圧水素タンクの開発が進められている。しかし、CFRP の強度上の問題から 85°C以下に保つように法規制されている。一方、水素を高圧急速充てんするとタンク内の充てん水素温度が急上昇することから、タンク内の水素や CFRP の温度上昇を正確に推定することが求められている。最近、高野ら^(1,2)は充てん中の解析モデルを提案し、更に実測データを用いてモデルの検証を行い、モデルが妥当であることを報告している。

本研究では、提案された解析モデルを基に、充てんシステムを支配するパラメーターを抽出し、独立な支配量を決定し、主要な支配量が温度上昇に及ぼす影響について検討し、さらに、容器壁面の温度分布から容器壁面の温度特性について検討した結果について報告する。

2. 解析モデルと支配方程式

図 1 は、解析モデル図で、文献[1]で詳細に説明されているので重要な事項のみここでは説明する。

仮定 1 : 容器内の水素は十分攪拌されており、

^{*1} 佐賀大学 海洋エネルギー研究センター (845-8502 佐賀市本庄町1)

^{*2} 佐賀大学 大学院工学系研究科

^{*3} 佐賀大学 理工学部機械システム工学科

質量集中系とする。仮定 2 : 容器内表面での熱伝達は、均一で場所には依らないとしている。この仮定により、水素から容器壁への伝熱量は容易に取り扱うことができるだけでなく、1次元非定常熱伝導で近似できることになる。なお、この仮定は、ビオ数 Bi が $Bi < 0.1$ に対して適用可能となる。

解析モデルに対する支配式(1)–(10)は、次式となる。
エネルギー式 :

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

タンク内の初期温度と質量 :

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

$$m|_{t=0} = V\rho_0 \quad (3)$$

質量保存則 :

$$\dot{M} = dm/dt \quad (4)$$

容器内の水素の質量と状態方程式 :

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

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

容器壁に対する1次元熱伝導式(エネルギー式)

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = a_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} \quad i = 1, 2 \quad (7)$$

なお、 $i = 1$ は第1層 (Al ライナー)、 $i = 2$ は第2層 (CFRP) を示す。(積層数が増加するとパラメータも増える)

各エネルギー式間の接続(境界)条件は、

$$\frac{dQ}{dt} = A\alpha_1(T_{w1}(t) - T_g(t)) = \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} A, \quad x = 0 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 \\ -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} &= -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \end{aligned} \quad x = \delta_1 \quad (9)$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \alpha_2(T_{w2}(t) - T_\infty), \quad x = \delta_1 + \delta_2 \quad (10)$$

となる。

また、Al ライナーおよびCFRP 層の初期温度は、タンク内の初期温度に等しく次式とする。

$$T_1(x) = T_2(x) = T_o, \quad t = 0 \quad (11)$$

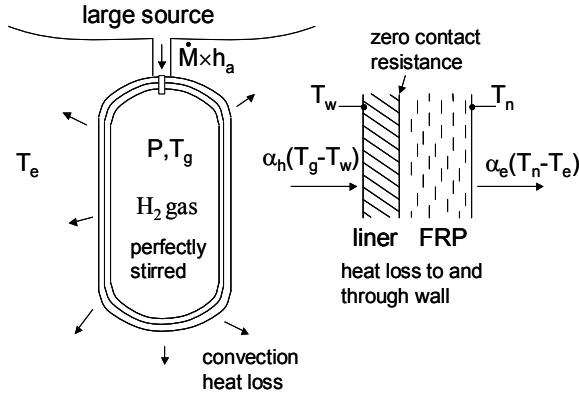


Fig. 1 Modeling and related parameters for tank

3. 支配方程式の無次元化

3・1 ライナーの特性について

FCV 搭載用高圧水素容器には、アルミ合金ライナー (Al ライナー) とプラスチックライナー (PI ライナー) の2種類がある。Al ライナーの厚さは、一般に薄いですが、PI ライナーは厚くなっている。Al とPI ライナーに対する Bi ($= \alpha_1 \delta_1 / \lambda_1$) 数を概算してみると、容器内の熱伝達率 α_1 の大きさ⁽⁴⁾が $\alpha_1 = 100 - 700 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ 程度であることが報告⁽⁴⁾されている。一方、ライナーの熱伝導率は、それぞれ $\lambda_{Al} = 200 \text{ W}/(\text{mK})$ 、 $\lambda_{PI} = 1 \text{ W}/(\text{mK})$ のオーダーであるから、Al ライナーの Bi 数は、 $Bi < 0.028$ 、一方PI ライナーの Bi 数は、 $Bi > 0.3$ となる。

従って、Al ライナーは、集中系として取り扱うことが出来るが、PI ライナーについては、集中系として取り扱うことは厳密にはできない。

3・2 Al ライナー ($Bi < 0.1$) に対する無次元支配方程式

基準となる物理量を用いて、式(1)-(10)を無次元化すると次式となる。

$$\frac{d}{d\tau} \left(\frac{p_g^*}{Z^* T_g^*} \right) = \frac{h_a}{h_a} \Pi_3 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\rho_g^* h_g^*)}{d\tau} - \Pi_5 \frac{dp_g^*}{d\tau} \\ = -\Pi_1 Bi_1 \Pi_4 (T_g^*(\tau) - T_w^*(\tau)) + \Pi_3 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\frac{dT_w^*(\tau)}{d\tau} = \Pi_2 \left\{ Bi_1 (T_g^*(\tau) - T_w^*(\tau)) + \frac{\partial T_2^*}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} \right\} \quad (14)$$

$$\frac{\partial T_2^*(\tau, \xi)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 T_2^*(\tau, \xi)}{\partial \xi^2} \quad (15)$$

$$-\frac{\partial T_2^*}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = Bi_2 (T_2^*(1, \tau) - T_\infty) \quad (16)$$

なお、無次元式の導出にあたって、導入された基準量と無次元量は、 $T^* = T/T_o$ 、 $\tau = a_2 t / \delta_2^2$ 、 $\xi = x / \delta_2$ 、 $Bi_1 = \alpha_1 \delta_1 / \lambda_1$ 、 $Bi_2 = \alpha_2 \delta_2 / \lambda_2$ 、 $\Pi_1 = A \delta_1 / V$ 、 $\Pi_2 = (\rho c \delta) / (\rho c \delta)_{Al}$ 、 $\Pi_3 = (M h_a / \rho_o V h_o) \delta_2^2 / a_2$ 、 $\Pi_4 = (\rho c)_2 T_o / \rho_o h_o$ 、 $\Pi_5 = p_o / \rho_o h_o$ である。また、エンタルピーや密度は温度と圧力の従属関数となるから、初期条件 T_o と p_o が与えられると ρ_o や h_o が既知となる。

3・3 関連する物理量の数

式(1)-(10)における物理量は、熱物性値や熱伝達率などで、合計14個ある。この14個の物理量は、式(12)-(16)に変形すると7個の独立な無次元量によって支配されていることが分かる。この結果、水素の温度やCFRP内の温度分布の解は、次式の関数形となる。

$$T_g^*(\tau) = f(\tau, Bi_1, Bi_2, \Pi_1, \Pi_2, \Pi_3, \Pi_4, \Pi_5) \quad (17)$$

$$T_2^*(\xi, \tau) = g(\xi, \tau, Bi_1, Bi_2, \Pi_1, \Pi_2, \Pi_3, \Pi_4, \Pi_5) \quad (18)$$

独立な式(12)-(15)の中の未知数は、 p^* 、 T_g^* 、 Π_3 、 T_w^* 、 T_2^* の5個で、一方独立な式は4個であることから、この5個の未知数の中の1つが任意のパラメータとして残ることから、測定などによって与える必要があ

る。なお、 Π_3 を除く無次元形数は、全て容器の形状や熱伝達率や熱物性に関連する量であるから予め与えることが可能な量である。 Π_3 は、主に充てん流量に関連する量で、操作量となっている。すなわち、この操作量はバルブの操作によって容器内の充てん時間(圧力変化)を操作することになる。また、 Π_4 、 Π_5 は、初期状態の影響を示す無次元数で、 Π_4 は、熱エネルギー比で、 Π_5 は、仕事の比となっている。

3・4 無次元数の物理的意味

7つの無次元数の中で、 Π_4 、 Π_5 は初期状態の圧力とエンタルピーを無次元化するだけの量である。一方残りの5個の無次元数は、容器の形状や熱物性、更には熱伝達率に関連する量で重要な支配因子となる。

無次元数 Bi_1 、 Bi_2 はビオ数で、容器内の水素から容器壁を通して周囲へ伝えられる熱量の影響を示す因子、 Π_2 は、熱容量比で温度の上昇に関連する因子、 Π_1 は、熱移動量と内部エネルギーの割合を示す因子、 Π_3 は、容器内のエネルギーと充填エネルギーの割合を示す因子である。従って、これらの無次元数を考慮することによって、水素や容器壁の温度変化の特性を系統的に検討することが可能となる。

4. 無次元数と解の特性

4・1 容器形状の影響

式(13)から水素の温度上昇は、容器壁への熱伝達量に大きく支配されることになる。その熱伝達量を支配する無次元量は、 $\Pi_1 Bi_1 \Pi_4$ の積となる。この無次元量の中で容器の形状に関連する量は、 Π_1 すなわち内表面積と容積比となる。容積を一定にして、 A/V 比が大きくなると表面からの熱移動がより大きくなることになる。この結果、 A/V 比の値が大きくなると水素の温度上昇がより小さくなる。

図2は、想定される車載用貯蔵タンクに対して、圧力上昇率一定で無次元量 Π_1 すなわち A/V 比を変化させたときの水素の温度上昇を整理した結果を示す。なお、図2中の $(A/V)_{\min}$ の値は、容積を一定としたときの A/V 値の最小値(球形状)を示す。

図2から、水素の温度上昇は、 A/V 比が大きくなると一様に小さくなっている。これは、前述のように容器壁からの伝熱量が相対的に増大するためである。

4・2 無次元量 Π_2 の影響

式(14)からAlライナーの温度上昇は、 Π_2 の値に比例することが分かる。図3は、 Π_2 の値を $\Pi_2 = 1.01 - 8.08$ と8倍変化させたときの一列で、 $\delta_2 =$ 一定でCFRP容器の熱容量を $\rho c = 0.6 - 4.8 \text{ MJ/m}^3\text{K}$ 変化させたときの温度上昇の変化を示す。

図3から、CFRP層の熱容量が大きくなるほど充てん水素の到達温度が小さくなることが分かる。これは、上昇した水素から伝えられる熱量がより多く容器壁に伝えられるためである。

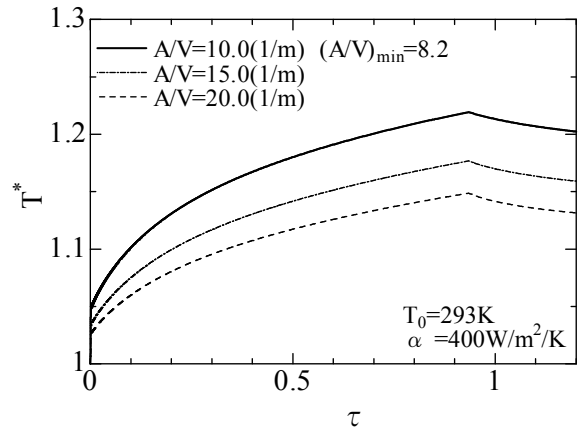


Fig.2 Effect of A/V on temperature rise at filling time

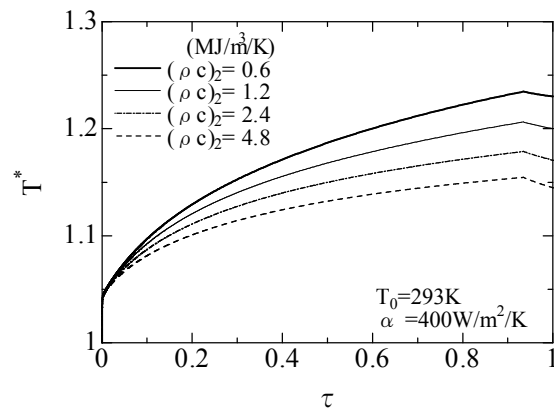


Fig.3 Effect of thermal capacity of CFRP on temperature rise

5. 対象とする容器形状と充てん条件

解析は、表1で示される容器を対象に行われた。容器はいずれもAlライナーとCFRPの複合容器となっている。計算に使用した容器壁面の物性値を表2に示す。

解析に際して、水素は一定圧力上昇率で充てんされると仮定し、充てん時間はタンクの用途を考慮し300秒とした。解析に必要なタンク内の初期温度は外気温度と同一(20℃)と仮定し、初期圧力は1MPaとした。供給水素の温度は、供給開始から終了まで変化がなく外気温度と同一で一定と仮定して取り扱われた。また、水素の熱伝達率の値は、充てん中 $500 \text{ W/m}^2\text{K}$ 、放出中 $250 \text{ W/m}^2\text{K}$ 、容器外面 $4.5 \text{ W/m}^2\text{K}$ と仮定した。なお、熱伝達率の値は充てん条件によって大きく変わ

るはずであるが、平均的な値としてこれらの値を仮定した。

Table. 1 Specifications for employed vessels

Vessel	A	B	C
Pressure / MPa	35	70	70
Volume / m ³	0.205	0.074	0.13
Area / m ²	2.33	1.118	1.32
Liner thickness/mm	4.25	5	5.25
FRP thickness/mm	17	33	43.5

Table. 2 Thermal properties for liner and CFRP

Material	Conductivity (W/(mK))	Diffusivity (m ² /s)	Specific heat (J/kgK)	Density (kg/m ³)
Al alloy	180	74.4×10 ⁻⁶	896	2700
CFRP	0.55	0.45×10 ⁻⁶	799	1530

6. 水素の温度特性

6・1 35 MPa 充てんと 70 MPa 充てんの比較

図4, 図5はそれぞれ充てん圧力 35 MPa, 70 MPa で水素が充てんされた時の解析モデルから推定された温度履歴を示す。図より、容器内の水素の温度は最初の 10 秒程度で急上昇している。それ以降も緩やかに温度は上昇し、充てん終了時刻で水素ガスの温度, Al ライナーの温度共に最高温度に達している。充てん中水素ガスと Al ライナーとの間には温度差があり、この温度差によって水素から Al ライナーに熱が移動している。充てん終了時にその温度差は約 10 °C 程度となる。

70 MPa 充てんでは、35 MPa 充てんと比較し水素の温度上昇は大きく、最高到達温度が約 120 °C と容器上限温度基準(85 °C)を大きく超えている。このことから、70 MPa 充てん時に容器内水素の温度を 85 °C 以下に維持するためには、何らかの方法で容器内の熱を奪い去るか、充てん水素をプレクールする必要がある。

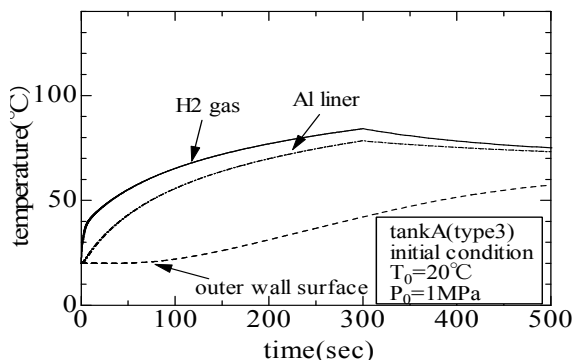


Fig. 4 Calculated temperature for filling at 35 MPa hydrogen

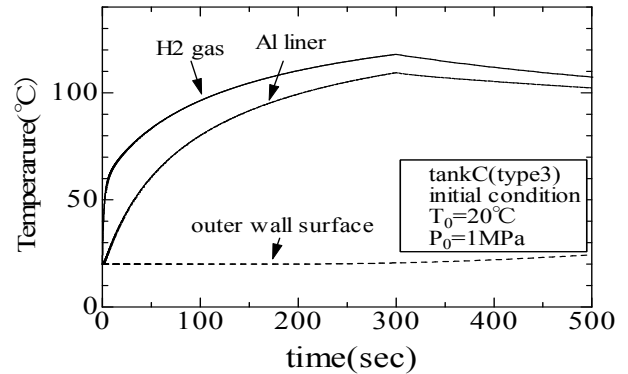


Fig. 5 Calculated temperature for filling at 70 MPa hydrogen

6・2 容器形状の影響

図6は、容器の内表面積 A と容積比 V を変化させたときの温度履歴を示す。容積を一定にして A/V の比が大きくなると、容器壁の表面積と熱容量が共に増加するため、表面からの熱移動量がより大きくなる。この結果、A/V 比の値が大きくなると水素の温度上昇がより小さくなる。

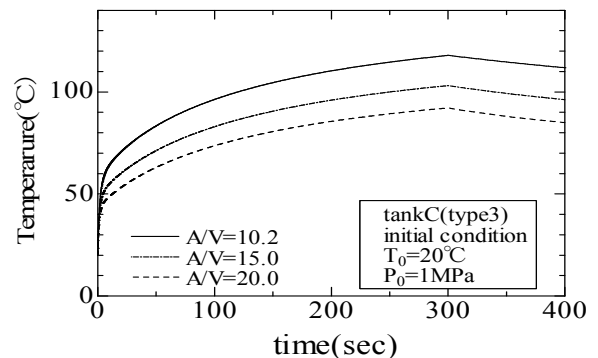


Fig. 6 Effect of A/V on temperature rise at filling time

6・3 ライナーの厚さの影響

図7は容器壁面の Al ライナーの厚さを変化させたときの温度履歴の推定結果である。Al ライナーの厚さが厚くなると、壁面の熱容量が増加する。この結果、水素から伝えられる熱量がより多く容器壁に蓄えられるため、水素の温度上昇はより小さくなる。しかしながら、ライナーの厚さを厚くすると容器の重量の増加となる。

6・4 水素充てん温度の影響

図8は、容器内の初期水素温度 (20 °C) より充てん水素の温度が低い場合、すなわちプレクールされた水素を充てんした時の水素の温度変化を示す。

図8から、充てん水素の温度が-20 °C の時に水素の最高到達温度が約 85 °C となっている。この結果、充

てん水素温度を-20℃以下にすれば85℃以下という法規制を満足することになる。

図9は、容器Cにおいて70MPa 充てん時に容器内の初期温度を0℃から40℃まで、初期圧力を1MPaから10MPaまでそれぞれ変化させたときの容器内の最高到達温度がちょうど85℃となる充てん水素温度をプロットしたものである。例えば、初期温度0℃で初期圧力10MPaの時は、13℃以下までプレクールする必要がある。

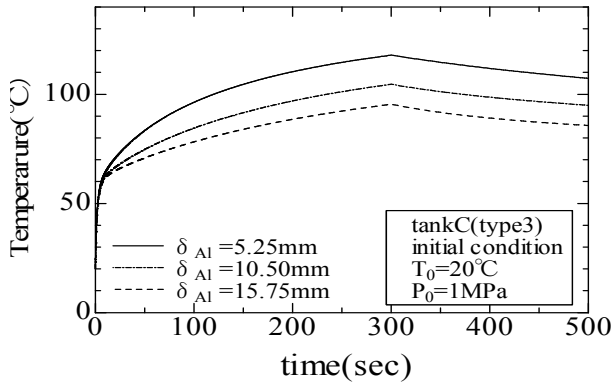


Fig. 7 Effect of Al liner thickness on temperature rise

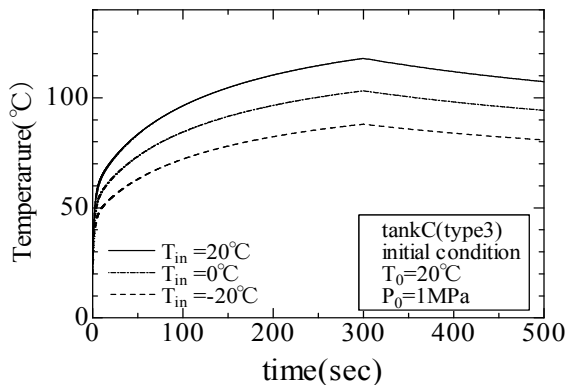


Fig. 8 Effect of pre-cooling hydrogen on temperature rise

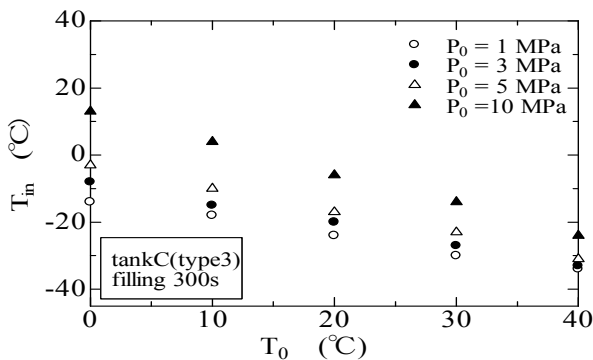


Fig. 9 Determining the maximum values of filling temperature of H₂ due to the regulation of safety at various conditions of H₂ in tank

この図9から、容器の形状と初期条件が定まると、必要な充てん水素の温度を決定することができる。

7. 流入水素のエンタルピーが変化する場合

7・1 3 bank による水素充てんモデル

この解析モデルは、流入する水素のエンタルピーが変化する場合でも解析を行うことができる。図10に3 bank による水素充てん装置の概略図を示す。タンクはそれぞれ100秒で切り替えられ、300秒で容器Bに水素が70MPaまで充てんされる。そのときの各供給容器における水素移動量の比 $\Delta m_1 : \Delta m_2 : \Delta m_3$ を0.43:0.33:0.24と仮定した。この時水素が充てんされる容器Bの圧力変化は、一定圧力上昇率となる。

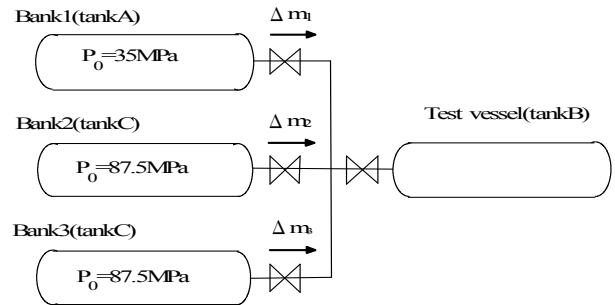


Fig. 10 Arrangement of test vessel and storage banks

7・1 供給容器内の水素の温度変化

図11は、解析モデルから推定された供給容器から試験容器に水素放出中の供給容器内の水素温度である。図11より、放出開始直後から水素の放出を止めるまで、水素の温度は急激に低下している。この急激な温度低下は、容器内の水素が膨張した結果である。

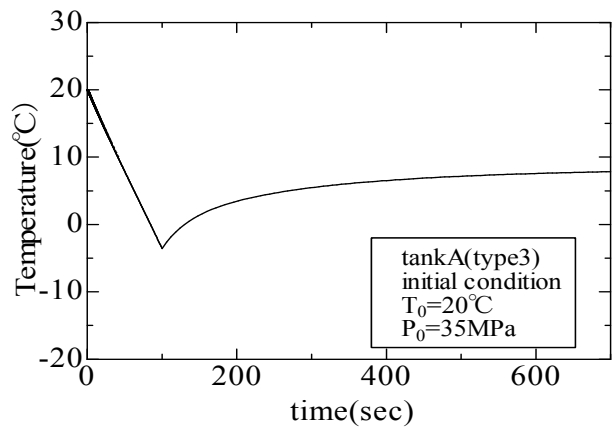


Fig.11 Temperature change of hydrogen in bank 1 during discharging

7・2 試験容器内の水素の温度変化

図 12 は、3つの供給タンクから容器 B に水素を充てんしたときの推定温度変化を示す。

図 12 より、水素充てん中に流入する水素の温度は低下しているため、エンタルピー一定 (70 MPa, 20 °C) で計算した場合と比較して、温度上昇が小さくなる。なお、解析において供給タンクと試験容器を接続する配管での熱移動が無視されている。このため、将来的には配管系での熱移動も考慮する必要がある。

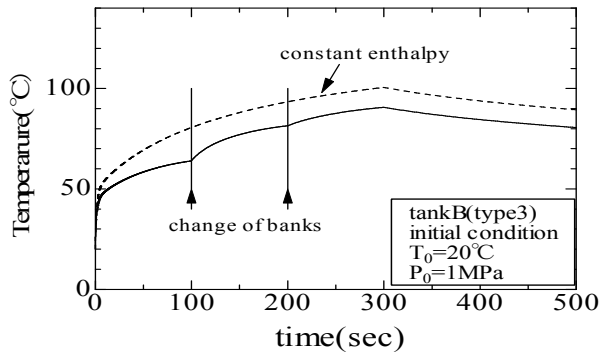


Fig. 12 Temperature change of hydrogen during charging by 3 supply banks

8. 容器壁面の温度特性

図 13, 図 14 は図 4, 5 に示される水素の温度上昇時の容器壁面の温度履歴である。図 13 より、充てん開始後 100 秒程度まで熱は容器外壁まで到達していないことが分かる。従って、外壁の熱伝達の影響も 100 秒以上経過後となる。

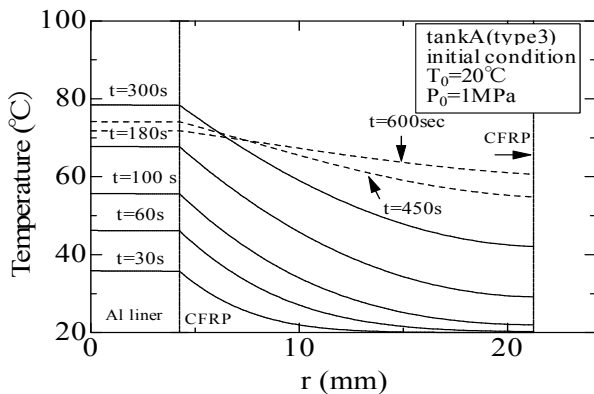


Fig. 13 Temperature distribution in the wall during charging 35 MPa hydrogen

図 14 より、CFRP の厚さが 43.5 mm もあるので温度が容器外壁まで到達する時間は約 400 秒となる。したがって、300 秒間で 70 MPa の容器に水素を充てんす

る場合には、容器外壁まで熱は浸透していないので、容器外壁の条件は完全に無視できることになる。

また、容器 A では約 600 秒でほぼ容器壁面が平衡温度に達しているのに対し、容器 C が平衡温度に達するまでに 3600 秒以上もの時間がかかる。このことから、いかに CFRP 層の熱抵抗が大きいか分かる。

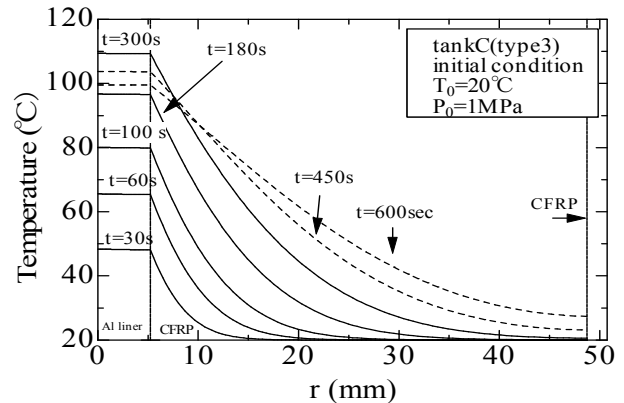


Fig. 14 Temperature distribution in the wall during charging 70 MPa hydrogen

9. まとめ

解析モデルを用いて、主要な物理量が高压水素ガス充てん中の貯蔵容器内の水素と容器壁面の温度挙動の特性に及ぼす影響を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 容器に水素を充てんするときの水素の温度上昇を支配する無次元数を明らかにした。
- (2) 水素の温度上昇は、7つの独立な無次元数によって支配され、その中の1つがは操作量となる。
- (3) 水素以外の気体に対して、状態方程式が与えられるとここで提案された関係式はそのまま適用できる。
- (4) 水素充てん中の温度上昇の基本的特性を明らかにした。

参考文献

- (1) Takano, T., et al., J. of High Pressure Institute of Japan 45-2, (2007), pp.60-69.
- (2) Takano, T., et al., J. of High Pressure Institute of Japan 45-6, (2007), pp.336-345.
- (3) Takano, T., et al., J. of High Pressure Institute of Japan 46-3, (2008), pp.138-146.
- (4) Monde, M., et al., Trans. of JSME, 72-715B, (2006), pp.738-744.