

燃料電池自動車における高圧水素急速充てんシステムの構築

Rapid Compressed Hydrogen Filling System for Fuel Cell Vehicle

吉田 泰樹*
Yasuki YOSHIDA

山田 晃*
Akira YAMADA

斗ヶ沢 秀一*
Shuichi TOGASAWA

栗原 宏和*
Hirokazu KUWABARA

高久 晃一*
Koichi TAKAKU

縫谷 芳雄*
Yoshio NUIYA

要 旨

世界初の燃料電池乗用車(Fuel Cell Vehicle)の実用化となる Honda FCX の水素貯蔵には、天然ガス乗用車で実績のある高圧ガス方式を採用した。この高圧水素貯蔵システムの構築にあたり、アルミニウムライナ製と高密度ポリエチレン(HDPE)ライナ製の2種の高圧水素タンクによる急速充てん試験を試みた。その結果、前者の方が充てん時のガス温度上昇量が小さいことが明らかとなった。これはアルミニウムの方がHDPEよりも熱拡散率が375倍高いことに起因する。合計内容積が156.6dm³のアルミニウムライナ製の高圧水素タンクを用いた場合、初期水素圧力が1MPaから34.4MPaの充てん時に、初期温度からのガス温度上昇量 ΔT が45℃以下となる最短時間は3.6分であり、ガソリン車の給油時間とほぼ同等の結果が得られた。

ABSTRACT

A compressed gas system previously utilized in natural gas vehicles (NGV) was utilized in the Honda FCX. Rapid filling tests of the high-pressure hydrogen tanks of both Type 3 (Aluminum liner) and Type 4 (High Density Polyethylene) were carried out using compressed hydrogen gas. Type 3 tanks showed better performance. This result can be explained in terms of the difference in heat diffusion coefficient between aluminum and HDPE. The shortest filling time from 1MPa to 34.4MPa to enable a gas temperature increase (ΔT) of 45°C to be observed using Type 3 tanks with a total volume of 156.6 dm³ was found to be 3.6 min., almost the same as the refueling time of present gasoline vehicles.

1. はじめに

直接水素形FCV用の水素貯蔵方式としては、高圧ガス、液体水素、あるいは水素吸蔵合金を用いることがこれまでに提案されている^{(1), (2)}が、天然ガス乗用車で実績のある高圧ガス貯蔵方式に着目した開発を行った。車載用の軽量高圧ガスタンクとしては、ライナ材料がアルミニウムとプラスチックの2種が現存し、天然ガス自動車用規格NGV2-2000では、前者はType 3、後者はType 4と定義されている。Hondaの天然ガス乗用車(CIVIC GX)では軽量であるという特長を有するType 4タンクが採用されているが、今回の開発では急速充てんの観点に着目した。

乗用車の使い勝手上、FCVにおいても現存のガソリン車への給油時間と同等の充てん時間であることが求められる。また、SAE 燃料電池インターフェイス委員会では、充てん

*和光基礎技術研究センター

時のガス温度上限値を85℃に規定することを検討中である。高圧ガス保安法では容器の保存時における上限温度は40℃と規定されているため、充てん時のガス温度上昇量 ΔT は両者の差である45℃以下に抑えることが必要となる。

本報では、タンクへの高圧水素急速充てん時の挙動、充てん挙動のシミュレーション、実充てん水素量を検討した結果について述べる。

2. 34.4MPa 高圧水素の急速充てん試験

水素充てん所から高圧水素タンク(以下タンクと略記)への充てんシステムをFig. 1に示す。Type 3あるいはType 4タンクを2個並置し、それぞれのタンクについて試験を行った。一連の試験は外気温度下で行い、充てん速度は、タンクの手前にオリフィスを設けることにより制御した。充

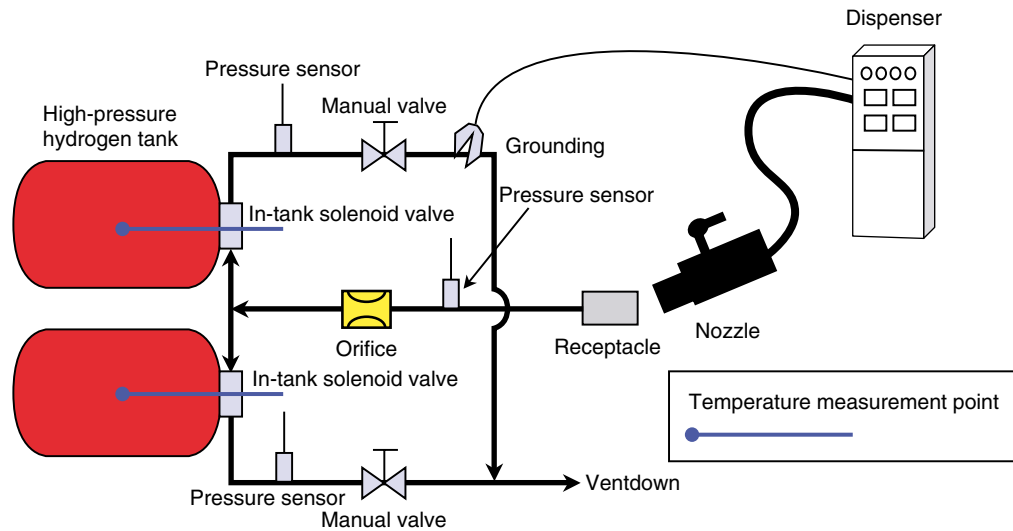
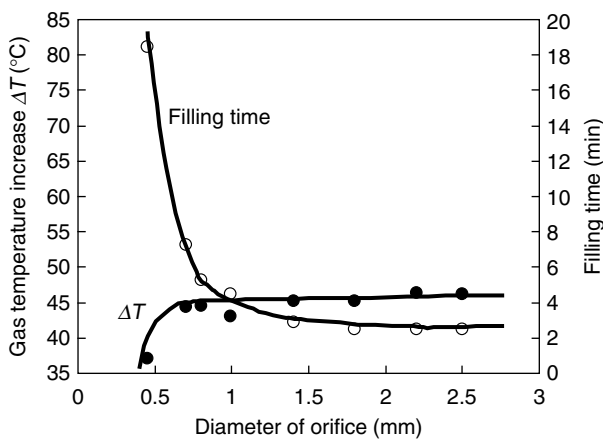
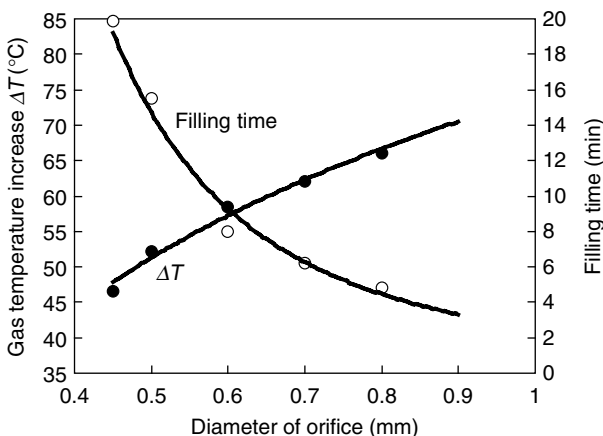


Fig. 1 Schematic illustration of high-pressure hydrogen supply system

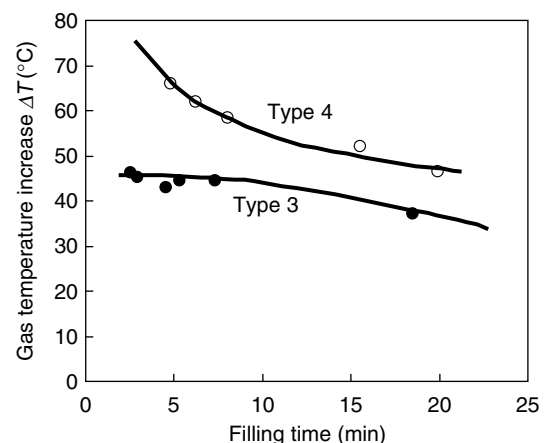
てん前のタンク内水素圧力は、1MPa(本報ではすべてゲージ圧を示す)の固定条件下で試験を行った。

Fig. 2, Fig. 3 には、Type 3 と Type 4 タンクのそれ

Fig. 2 Effect of diameter of orifice on gas temperature increase (ΔT) and filling completion time (Type 3)Fig. 3 Effect of diameter of orifice on gas temperature increase (ΔT) and filling completion time (Type 4)

ぞれにおいて、オリフィス径を変動させた時のガス温度上昇量 ΔT (以下 ΔT と略記) と充てん時間の関係を示す。Type 4 タンクは、高密度ポリエチレンライナ(以下HDPE と略記)のものを使用した。両タンクタイプともオリフィス径が大きいほど充てんに要する時間が短くなるが、 ΔT が大きくなる傾向を示した。Type 4 は、Type 3 と比較して軽量であるという特長を有するものの、充てん時間の変化に対する ΔT の変化量が多いことがわかった。一方、Type 3 の場合、オリフィス径 0.7mm 以上では充てん時間は短くなるものの、 ΔT はほとんど変化しないことが明らかとなった。

Fig. 2 と Fig. 3 の結果を基に、両タンクへの充てん時の ΔT と充てん時間との関係を整理した結果を Fig. 4 に示す。 ΔT が大きいほど充てん効率が低下することを考慮すると、Type 3 タンクの方が急速充てんに有利である。 ΔT を 45°C 以下に抑えるためには、Type 3 では5分以下の急速充てんが可能であるが、Type 4 では20分以上の低速充てんを行わなければならない。

Fig. 4 Relationship between filling time and gas temperature increase (ΔT) for Types 3 and 4 high-pressure hydrogen tanks

3. タンク内初期水素圧力が ΔT に及ぼす影響

車両においては、様々な水素残圧下で燃料補給を行うことが想定されるため、充電前の水素圧力を 0～15MPa まで変動した試験を行い、各水素残圧下でのガス温度上昇量 ΔT を調査した。本試験においては、Type 3 タンクについては径 2.5mm、Type 4 タンクについては径 0.7mm のオリフィスをそれぞれ充電ラインに設置して試験を行った。

その結果、Fig. 5 に示すように、両タンクともに、充電前のタンク内水素圧力が高いほどガス温度上昇量 ΔT は低くなる傾向を示した。充電前タンク内水素圧力の増加にともなう ΔT の変化量(勾配)は、Type 3 よりも Type 4 の方が大きいことがわかった。Type 4 の場合、後述するように HDPE の熱拡散率が低く、ポリトロブ断熱圧縮によって発生する熱量を水素ガスに蓄積する割合が高い。

このため、Type 3 よりもタンク内水素圧力、すなわち、水素ガスの熱容量の影響を大きく受けると考えられる。

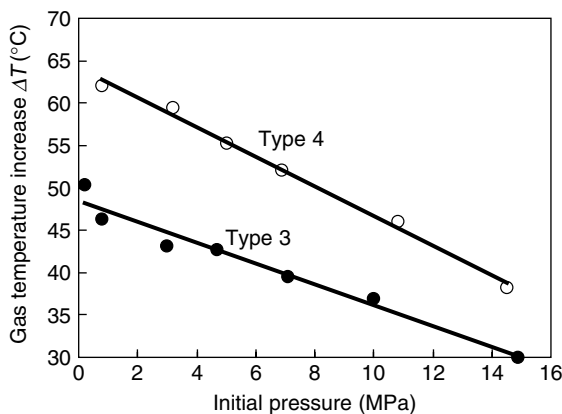


Fig. 5 Dependence of gas temperature increase (ΔT) of Types 3 and 4 high-pressure hydrogen tanks during filling on initial pressure

4. 外気温度が充電時の ΔT に及ぼす影響

前項と同様車両においては、様々な温度条件下で燃料補給を行うことが想定されるため、外気温度が充電時のガス温度上昇量 ΔT に及ぼす影響を調査した。本試験は、充電時の ΔT が大きい Type 4 についてのみ実施した。径 0.7mm のオリフィスを用いてタンク内水素圧力 1MPa の条件下で試験を行った。

外気温度 4～39°C の中で試験を行った結果、Fig. 6 に示すように、外気温度が高いほどピークガス温度も高くなる傾向を示したが、 ΔT は外気温度に依存せず一定(62°C)であることがわかった。したがって、Type 3 についても同様の結果が得られるものと推察する。

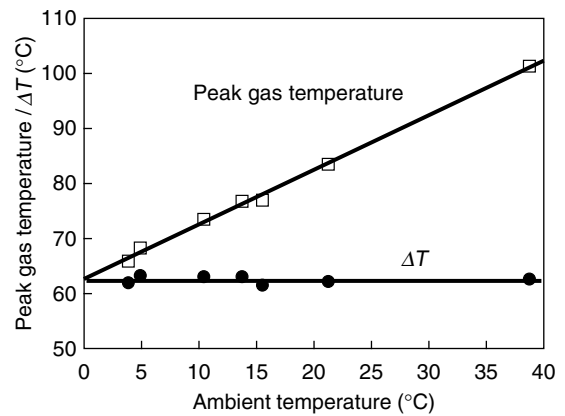


Fig. 6 Effect of ambient temperature on peak temperature and gas temperature increase (ΔT) for Type 4 high-pressure hydrogen tanks

5. Type 3 タンクへの 34.4MPa 高圧水素の充電挙動

合計の内容積が 156.6dm³ の Type 3 タンクの場合、タンク内水素圧力 1MPa から 34.4MPa までの充電において、 ΔT が 45°C 以下となる最短充電時間は約 3.6 分であることがわかった。Fig. 7 には、その時の圧力と ΔT の経時変化を示す。

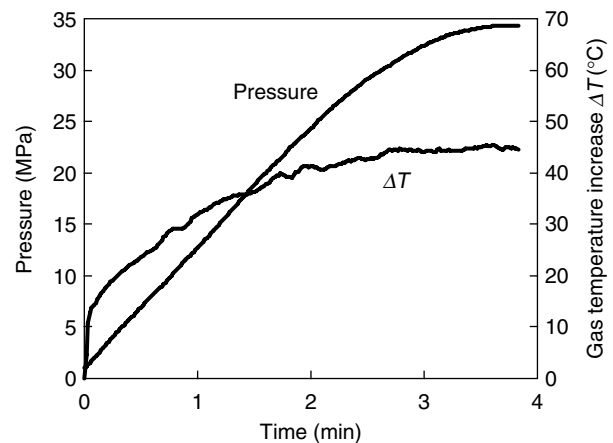


Fig. 7 Filling characteristic from 1 to 34.4 MPa using Type 3 high-pressure hydrogen tank with a total volume of 156.6 dm³

タンク内圧力は、20MPa 付近までは時間に対して直線的に増大し、その後は昇圧速度が徐々に低下する傾向を示した。このように、20MPa 付近から昇圧速度が低下するのは、充電圧力 34.4MPa に対しての臨界圧力 18MPa を越えるためである。臨界圧力は、以下の式で求められる⁽³⁾。

$$P_c = P_i \{2/(\kappa+1)\}^{\kappa/(\kappa-1)} \quad (1)$$

ここで、 P_c ：臨界圧力、 P_i ：充電元圧力、 κ ：比熱比(水素の場合、1.409)である。

また、タンク内ガス温度は、充てん初期に急激な温度上昇がみられた後、充てん時間の経過とともに温度上昇速度は低下する傾向を示した。これは、充てんにともない圧縮比が小さくなっていくこと、ガス自体の熱容量が増大すること、さらにはタンクを構成する各材質への熱拡散が起こることに起因している。

6. 充てん挙動のシミュレーション

Newhouse らは、タンクタイプ別に天然ガスの充てん試験を実施し、充てん効率を比較している。鉄製の Type 1 タンク、薄肉アルミニウムライナ(厚み:3.4mm)から構成される Type 3 タンク、HDPE ライナから構成される Type 4 タンク、ならびにナイロン 11 ライナから構成される Type 4 タンクによる試験を行っている。その結果、充てん効率は、Type 1 > HDPE Type 4 = Type 3 > ナイロン Type 4 の順であった。次に、厚肉アルミニウムライナ(厚み:5.6mm)から構成される Type 3 タンクと HDPE Type 4 タンクによる充てん試験を行っており、その結果、Type 3 の方が充てん効率が高いことを明らかにしている⁽⁴⁾。このことは、アルミニウムライナ厚みによって充てん効率変動することを示唆している。

そこで、アルミニウムライナ厚みがガス温度上昇量 ΔT に及ぼす影響をシミュレーションにより検討した。高圧水素の充てんは、タンク表面から放熱があるので、完全断熱圧縮($PV^\kappa = \text{Constant}$ (P : 圧力, V : 体積, κ : 比熱比(水素の場合, 1.409))ではない。また、タンク内の温度が変化するため、等温変化($PV = \text{Constant}$)でもない。したがって、 $PV^n = \text{Constant}$ で表されるポリトロプ変化である。そこで、ポリトロプ指数 n を求めるために、Fig. 7 の結果と Table 1 の各材質の物性値を基に非定常伝熱モデルを用いて検討した結果、 $n = 1.2$ の時に精度良く近似できることがわかった。この値を用いて、1)HDPE Type 4 タンク、2)ライナ厚み 7 mm の Type 3 タンク、3)ライナ厚み 3 mm の Type 3 タンク、4)ライナ厚み 1 mm の Type 3 タンク、の 4 種について充てん挙動のシミュレーションを行

い、その結果を基に充てん効率を算出した。シミュレーションに際しては、充てん時間は 10 分、充てん圧力は 35MPa の統一条件を採用した。その結果、Table 2 に示すように、アルミニウムライナ厚みが薄いほど ΔT が高くなり、充てん効率が低くなることがわかった。この結果は、Newhouse らの試験結果を支持するものである⁽⁴⁾。一方、ライナ厚み 3 mm および 1 mm の Type 3 タンクの充てん効率は、彼らの報告とは異なり、Type 4 よりも高い値を示した。

Table 2 Comparison of filling efficiency obtained from simulation method

	ΔT (°C)	Filling efficiency(%)
Type 4	54	86.8
Type 3 (Liner thickness : 7 mm)	40	89.9
Type 3 (Liner thickness : 3 mm)	46	88.6
Type 3 (Liner thickness : 1 mm)	51	87.5

また、水素ガス温度が最も高くなった時点でのポリトロプ圧縮により発生した熱エネルギーの水素ガス、タンク各部位および外気への配分比を Fig. 8 に示す。Type 3 タンクの場合、ライナ厚みが薄くなるほどライナの熱容量が減少し、水素ガス温度が上昇することが明らかとなった。

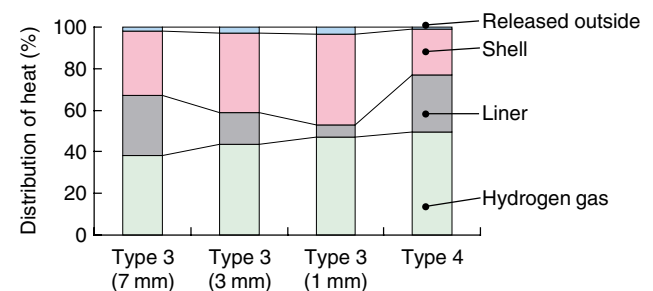


Fig. 8 Distribution of heat generated by rapid filling of compressed hydrogen gas for various types of tanks

充てん時に発生する熱量は Type 3 と Type 4 タンクでは同じであるにもかかわらず、充てん挙動に顕著な差異が認められるのは、ライナ材質の物性値に起因すると推察される。Table 1 に示すように、アルミニウムの方が HDPE よりも熱拡散率 α が 375 倍高く、充てん中に発生した熱量のうち、ライナとカーボン繊維への配分比が高くなると考えられる。その結果、水素ガス自身への熱エネルギー配分比が低くなり、充てん時の ΔT は Type 3 の方が Type 4 よりも低い値を示すと推定される。

$$\alpha = \lambda / (\rho \cdot C_p) \quad (2)$$

ここで、 α : 熱拡散率、 λ : 熱伝導率、 ρ : 密度、 C_p : 定圧比熱である。

Table 1 Mechanical properties of high-pressure hydrogen tank components

	Aluminum	HDPE	CFRP*
Density (kg m ⁻³)	2680	955	1700
Specific heat (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	0.896	2.1	0.9
Heat conductive coefficient (W m ⁻¹ K ⁻¹)	180	0.41	6.5
Heat diffusion coefficient (mm ² s ⁻¹)	74.96	0.2	4.25

*)Carbon Fiber Reinforced Plastic

7. 天然ガス(メタン)の急速充電との比較

メタンを急速充電した際には、充電初期にインタンク電磁弁中のメタンの吹き出し部付近の温度が著しく低下する。ただし、タンク内中央部のガス温度は、吹き出し部温度ほどは低下しない。その充電挙動の一例を Fig. 9 に示す。これは、充電所蓄圧器から供給された高圧のメタンが容器内部に流入する際に、ジュール・トムソン膨張(等エンタルピー変化)が起こるためである。また、充電時間約0.1分以降に流入ガス温度が上昇する傾向を示すのは、ジュール・トムソン膨張による温度低下量(吸熱量)よりも、メタンの圧縮によって生じたエネルギーによる温度上昇量(発熱量)が勝ることを示唆している。このように、高圧メタン急速充電時のガス温度の挙動は、水素の場合と大きく異なる。これは、ジュール・トムソン膨張前後における両者での温度変化量の違いに起因している。

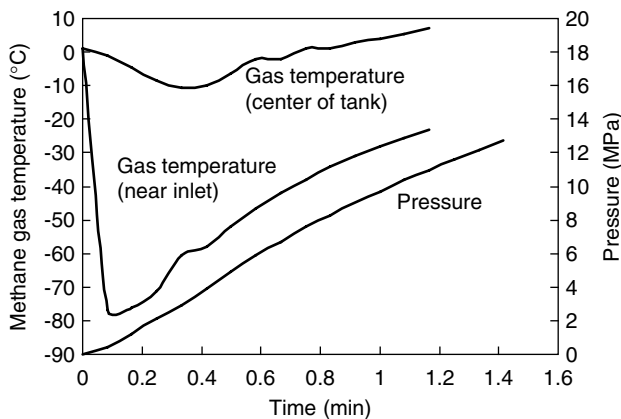


Fig. 9 Changes in gas temperature at center and near inlet of tank, and pressure with methane gas filling time

ジュール・トムソン膨張は、定常的な流れの中にある一定量の高圧気体が弁や絞りを通じて膨張することによって温度が変化する現象である。ジュール・トムソン膨張によって温度が上昇する場合と低下する場合があり、その境界となる温度は逆転温度と呼ばれる。逆転温度は気体の種類と圧力によって異なり、例えば常圧付近の空気では487°C、水素では-72°Cである。この温度以上では、弁や絞りを經由することで温度が上昇し、この温度以下では低下する。温度が低下するのは、分子間力に抗してなす仕事の分だけ内部エネルギーが減少するからである。メタンの場合、温度-エンタルピー線図⁽⁵⁾によると、例えば、温度27°Cで20MPaのメタンが1MPaまで等エンタルピー変化した場合、約80°Cの温度低下が起こる。一方、水素の場合には、温度-エンタルピー線図⁽⁵⁾によると、同じ圧力域でジュール・トムソン膨張が起こってもほとんど温度変化は生じない。このため、充電初期段階においてメタンの際に認められるような温度低下現象は起こらず、タンク内ガス温度は経時的に上昇する。

8. 充電水素質量の検討

水素は、常温・常圧下ではほぼ理想気体のように振る舞うが、低温や高圧力下では理想気体からのずれが生じる。これは分子間の相互作用に起因し、高圧になるほど分子間力距離が短くなり、斥力が増すためである。このため、同じ温度・圧力で実在気体 V と理想気体 V_{id} の体積比 $Z = V/V_{id}$ は1より大きい値となる。 Z は圧縮係数と呼ばれ、これによって実在気体の理想気体からの偏りを表すことができる。

Fig. 10 には、水素 15°Cにおける理想気体と実在気体の圧力と密度の関係を示す。圧力が約10MPa以上では、実在気体の密度は理想気体からずれが生じ、理想気体よりも低い値を示す。Fig. 11 には 34.4MPa 15°Cの水素が温度変化した時の圧力変化を示す。実在気体の水素は、理想気体の圧力-温度特性とほぼ同等の挙動を示す。

Fig. 10 と Fig. 11 の関係を基に、定格温度 15°Cでの水素充電質量および Fig. 7 の充電挙動時の実水素充電質量は、それぞれ 3.75kg, 3.32kg と求まる。したがって、充電効率率は、88.5%である。

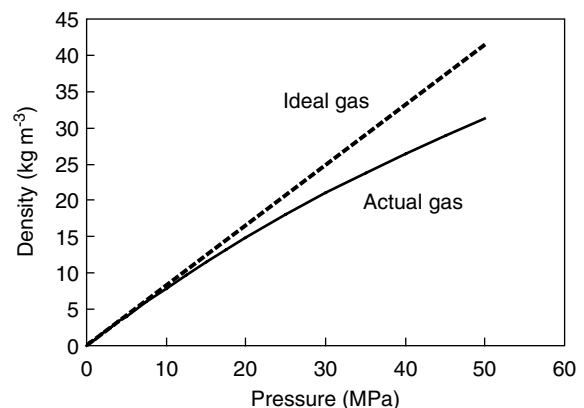


Fig. 10 Relationship between pressure and density of hydrogen gas in ideal and actual states

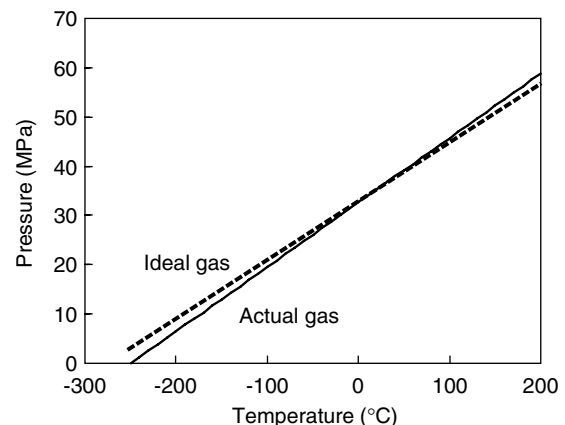


Fig. 11 Pressure-temperature property of hydrogen gas in ideal and actual states

9. まとめ

FCV用の高圧水素貯蔵システムの開発を行い、以下の知見を得た。本技術の知見は世界初の実用化となる Honda FCX に活用されている。

- (1) Type 3 と Type 4 タンクへの 34.4MPa 高圧水素の急速充てんを試みた結果、充てん時の ΔT には顕著な差異が認められ、前者の方が ΔT は小さいことが明らかとなった。これは、アルミニウムの方がHDPEよりも熱拡散率が375倍高いことに起因する。この結果から、Type 3 を採用した。
- (2) タンク内水素残圧が高いほど熱容量が増大するため、 ΔT は低くなる。また、外気温度が高いほどタンク内の最大ガス温度は高くなるが、 ΔT は一定である。
- (3) 合計内容積が 156.6dm³ の Type 3 の高圧水素タンクを用いた場合、初期水素圧力が 1MPa から 34.4MPa の充てんを行う際に、初期温度からのガス温度上昇量 ΔT が 45℃以下となる最短時間は 3.6 分であり、ガソリン車の給油時間とほぼ同等の結果である。

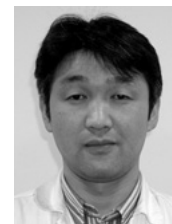
参考文献

- (1) 木村良雄：EV 用 Fuel Cell の開発，電池技術，Vol. 10，p.160-168(1998)
- (2) 蓮池 宏：クリーンエネルギー自動車レポート(第7報)，季報エネルギー総合工学，Vol.23，p. 89-99(2000)
- (3) 倉林俊雄，寺崎和郎，永井伸樹，伊藤献一：工業熱力学，朝倉書店，1985, 119p
- (4) Newhouse, N., Liss, W., : Fast Filling of NGV Fuel Containers, SAE Paper 1999-01-3739
- (5) 日本機化学会：流体の熱物性値集，丸善，1991, 547p

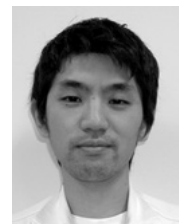
■ 著 者 ■



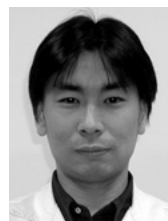
吉田 泰樹



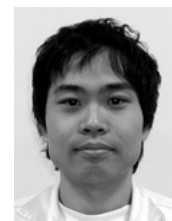
斗ヶ沢秀一



高久晃一



山田 晃



栗原宏和



縫谷芳雄