

膜型反応器を用いる 高効率水素製造技術の開発

2007年8月21日

東京ガス(株) 技術研究所
水素システムチーム 白崎義則

発表内容

(1)原理・特徴・開発経過

(2)NEDO「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業」('00～'04)での取り組み

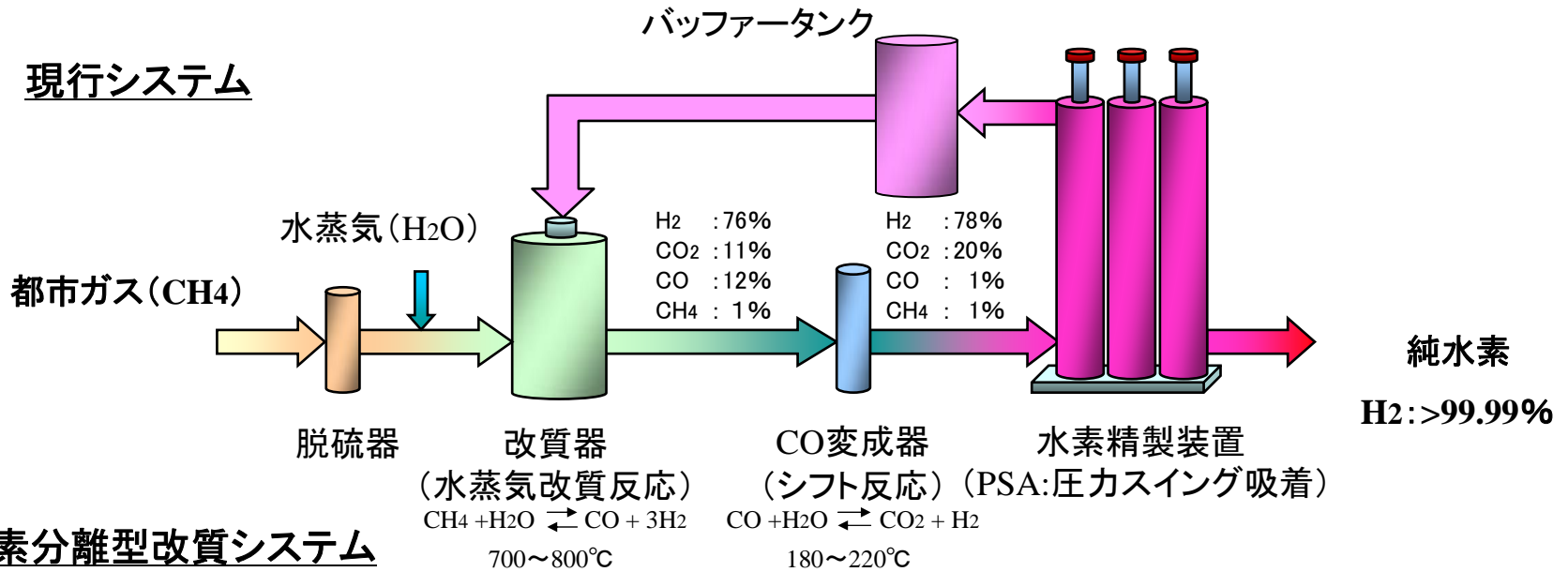
- ・ 20Nm³/h級リフォーマーの開発
- ・ 40Nm³/h級リフォーマーの開発

(3)NEDO「水素安全利用等基盤技術開発事業」('05～'07)での取り組み

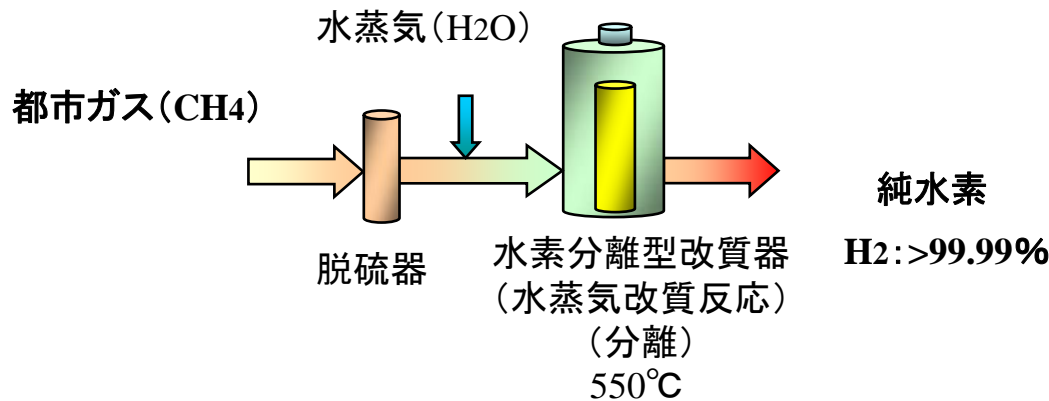
- ・ 水素分離型リフォーマーシステムの開発

都市ガスからの水素製造

現行システム

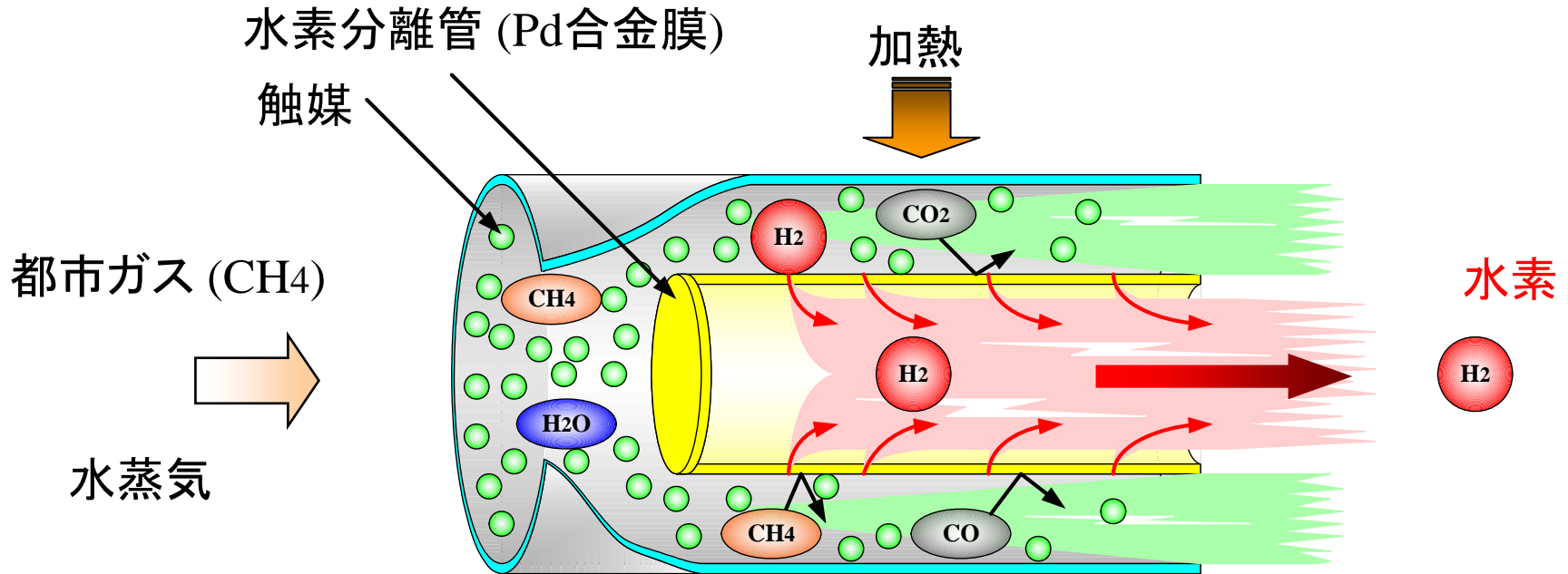


水素分離型改質システム

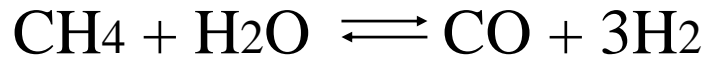


- コンパクト
- シンプル
- 高効率

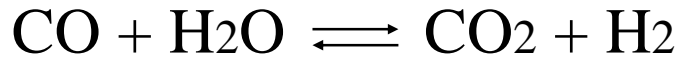
水素分離型改質器の原理



水蒸気改質反応



CO変成反応

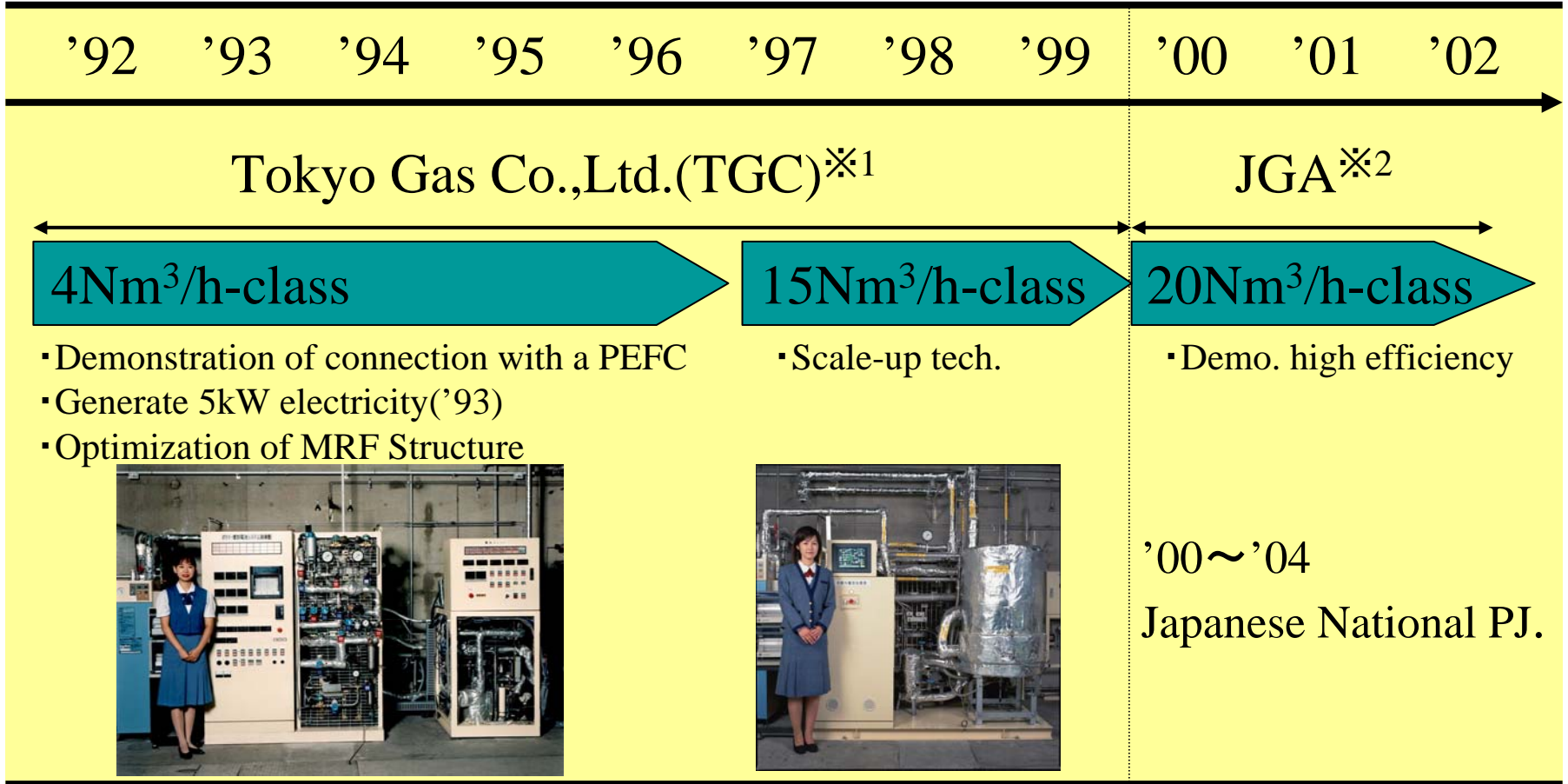


分離

分離

- ・コンパクト
- ・シンプル
- ・高効率

開発経過

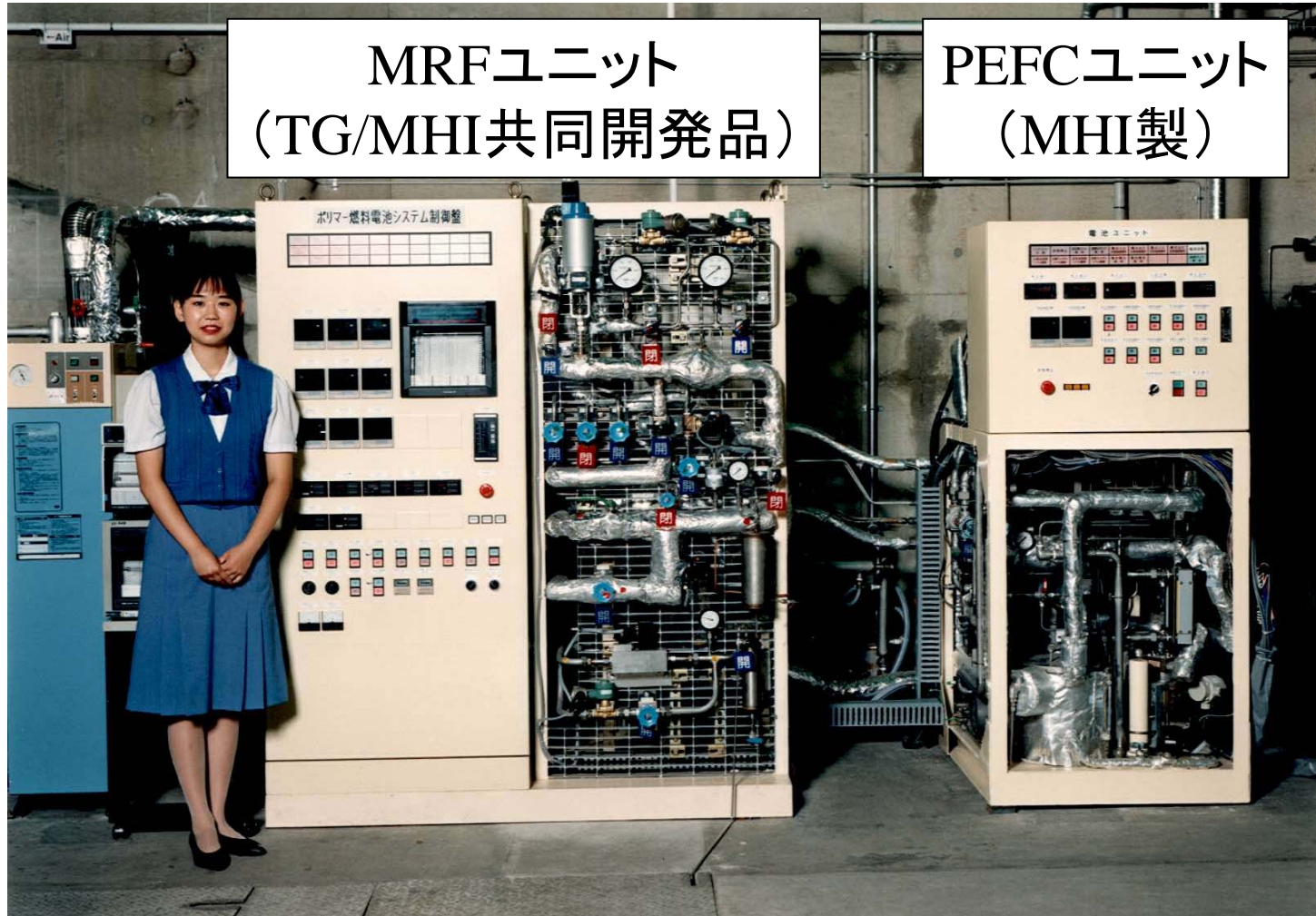


※1 Collaboration with Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

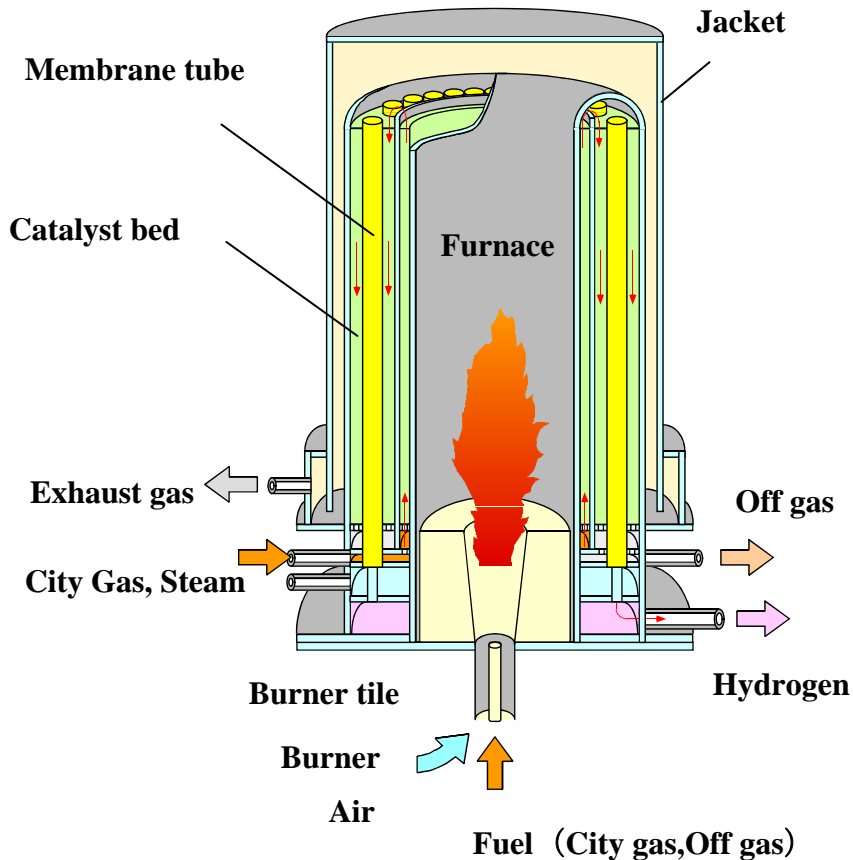
※2 TGC is one of the members of The Japan Gas Association(JGA).

 エネルギー・フロンティア
TOKYO GAS

4Nm³/h級水素分離型改質器と5kW級PEFCスタックとの連結試験(1993)



水素分離型改質器の基本構造



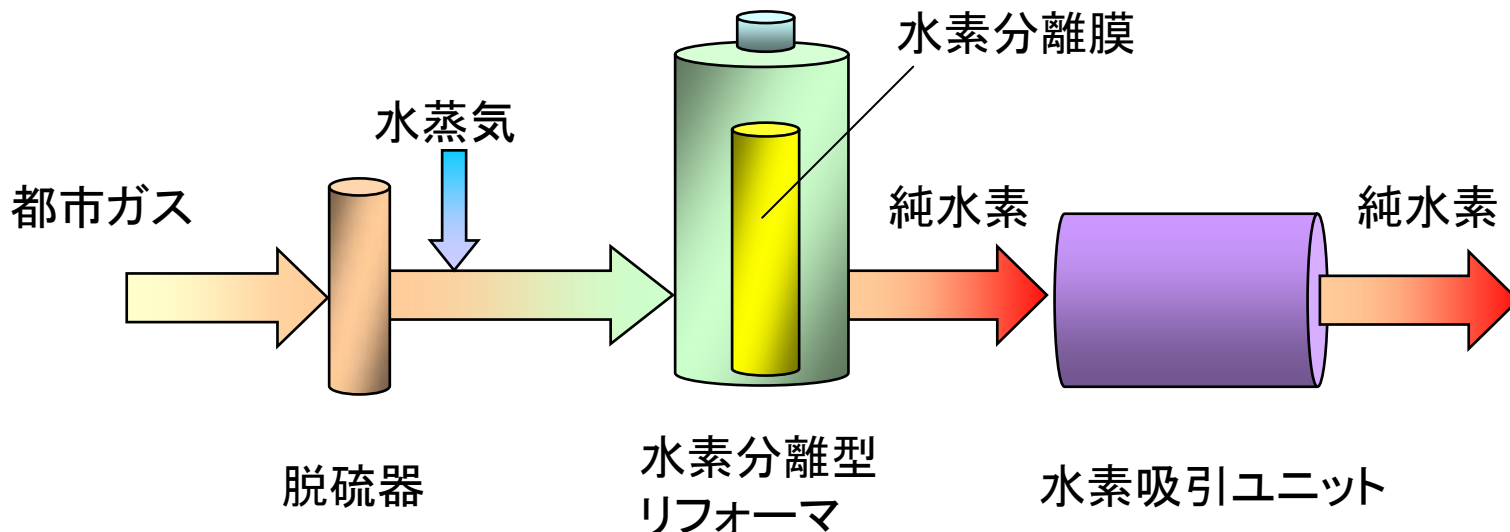
Membrane reformer No.	No.2.- R	No.3
Furnace diameter	283 mm	472 mm
Catalyst bed height	454 mm	652 mm
width	40 mm	42 mm
Jacket diameter	407 mm	630 mm
height	778 mm	970 mm
Membrane tube number	36	96
length	300 mm	462 mm
Hydrogen Production rate	4 Nm ³ /h	14 Nm ³ /h
Purity	99.99%	99.999%
A period of operation	'96~'98	'99~

国プロ事業概要

固体高分子形燃料電池システム技術開発事業((社)日本ガス協会受託)

- 水素燃料電池自動車に水素を供給するステーションを含む種々の純水素製造装置として水素分離型リフォーマシステムが有効であることを検証すること

目標:水素製造量 >40 Nm³/h, 純度>99.99%, 効率>70%



事業計画

目標: 水素製造量 >40 Nm³/h, 純度 >99.99%, 効率 >70%

2000

2001

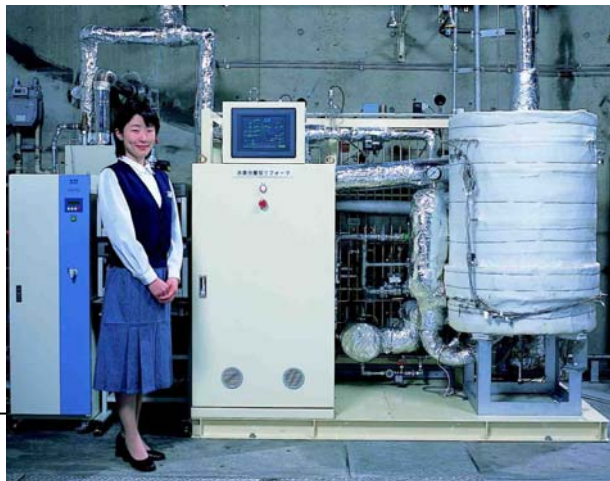
2002

2003

2004

高効率化技術開発

- ・20Nm³/h試作機設計・製作・試験
- ・水素吸引ユニット要素試験
- ・膜モジュール製造技術開発



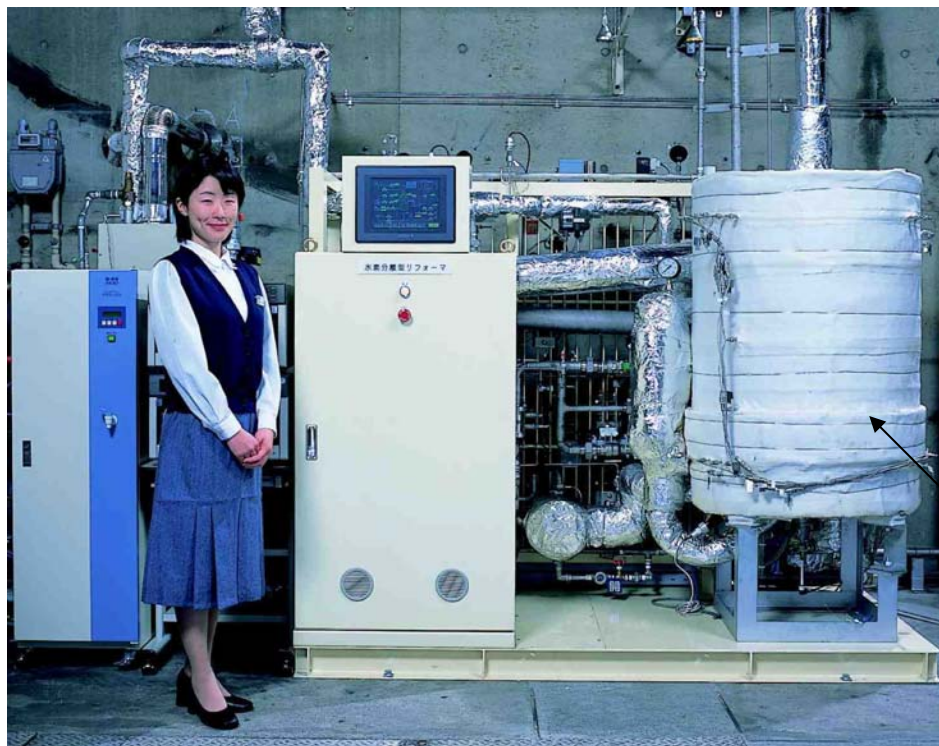
40Nm³/h級試験機の開発

- ・設計・製作・試験
- ・膜モジュール製造技術開発

水素純度5N、水素製造効率70%を確認。

H14年度までの成果

20Nm³/h級試験機の設計・製作・試験



- 水素製造量: 21.5Nm³/h
- 水素純度: 99.999%
- 水素製造効率: 70.3%
- 運転時間: 1630h

の実績

Φ630mm × 970mm^H

20Nm³/h級水素分離型リフォーマ

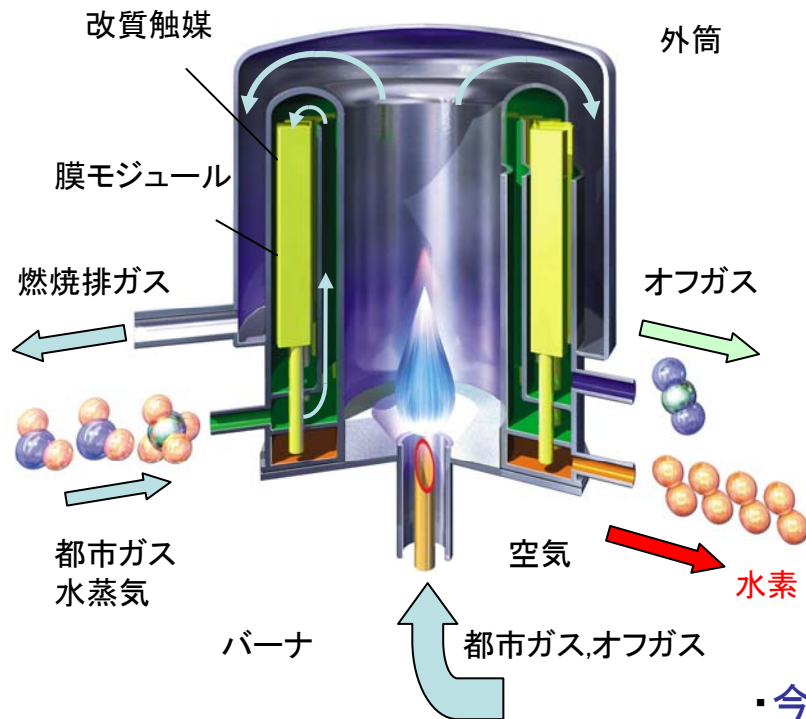
20Nm³/h級水素分離型リフォーマスキッド

幅2050mm × 奥行き1200mm × 高さ1650mm

リフォーマ構造の変更

円筒単管式

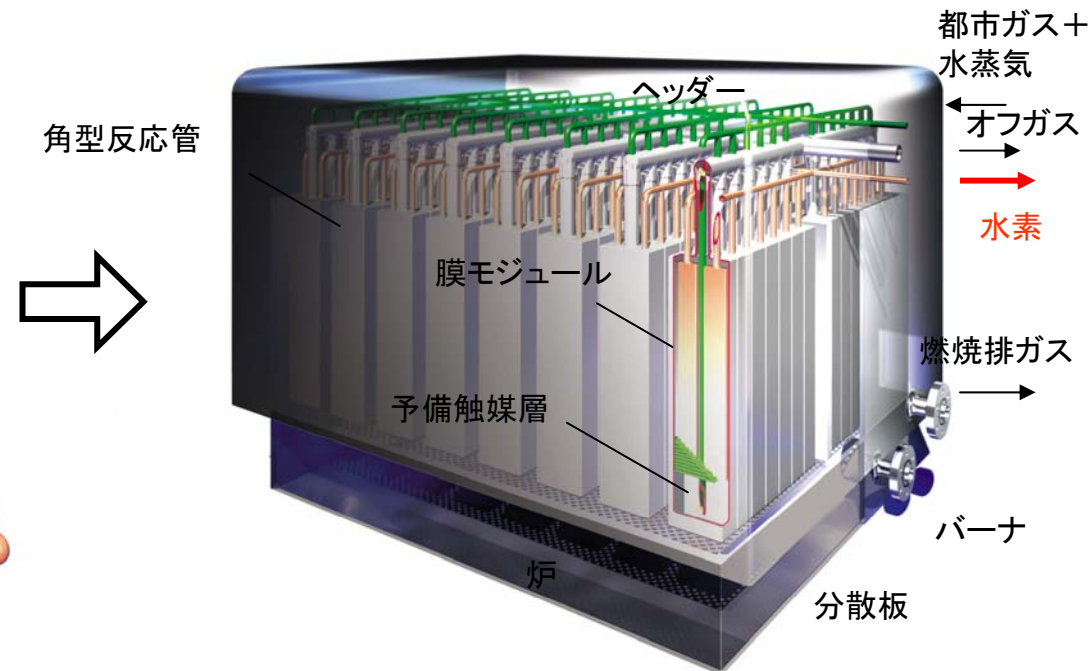
720 mm ϕ × 1000 mm^H (保温材込み)



20Nm³/h機

角型多管式

幅1200mm × 奥行き750mm × 高さ1350mm (保温材込み)

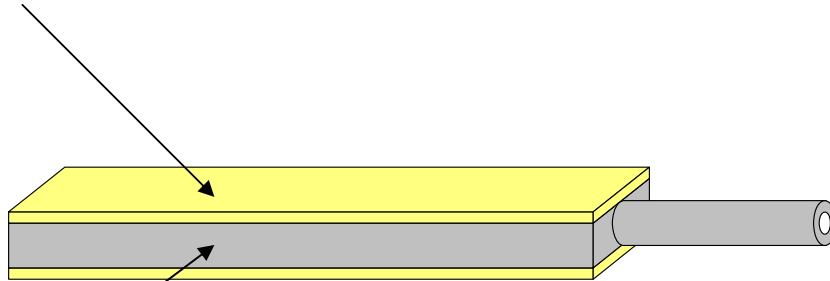


- ・今後の大容量化も考慮し、スケールアップしやすい構造とする。
 - ・膜モジュール交換可能な構造とする。
- (単管式→多管式)

40Nm³/h機

水素分離膜モジュールの形状

透過膜(材質: Pd合金)

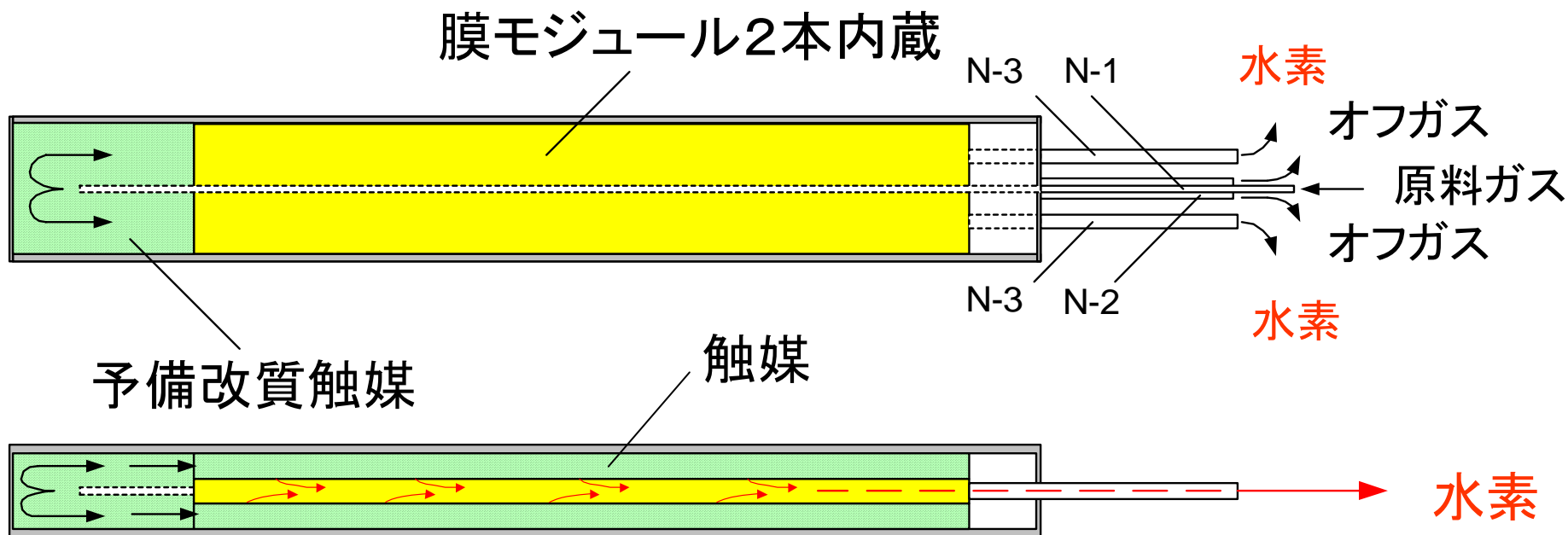


ステンレス製支持体



- ・膜厚: $20 \mu\text{m}$ 以下
- ・平板型: 幅40 × 長さ460 × 厚さ8mm

反応管構造



幅86mm × 高さ25mm × 長さ615 mm

反応管外観と改質性能



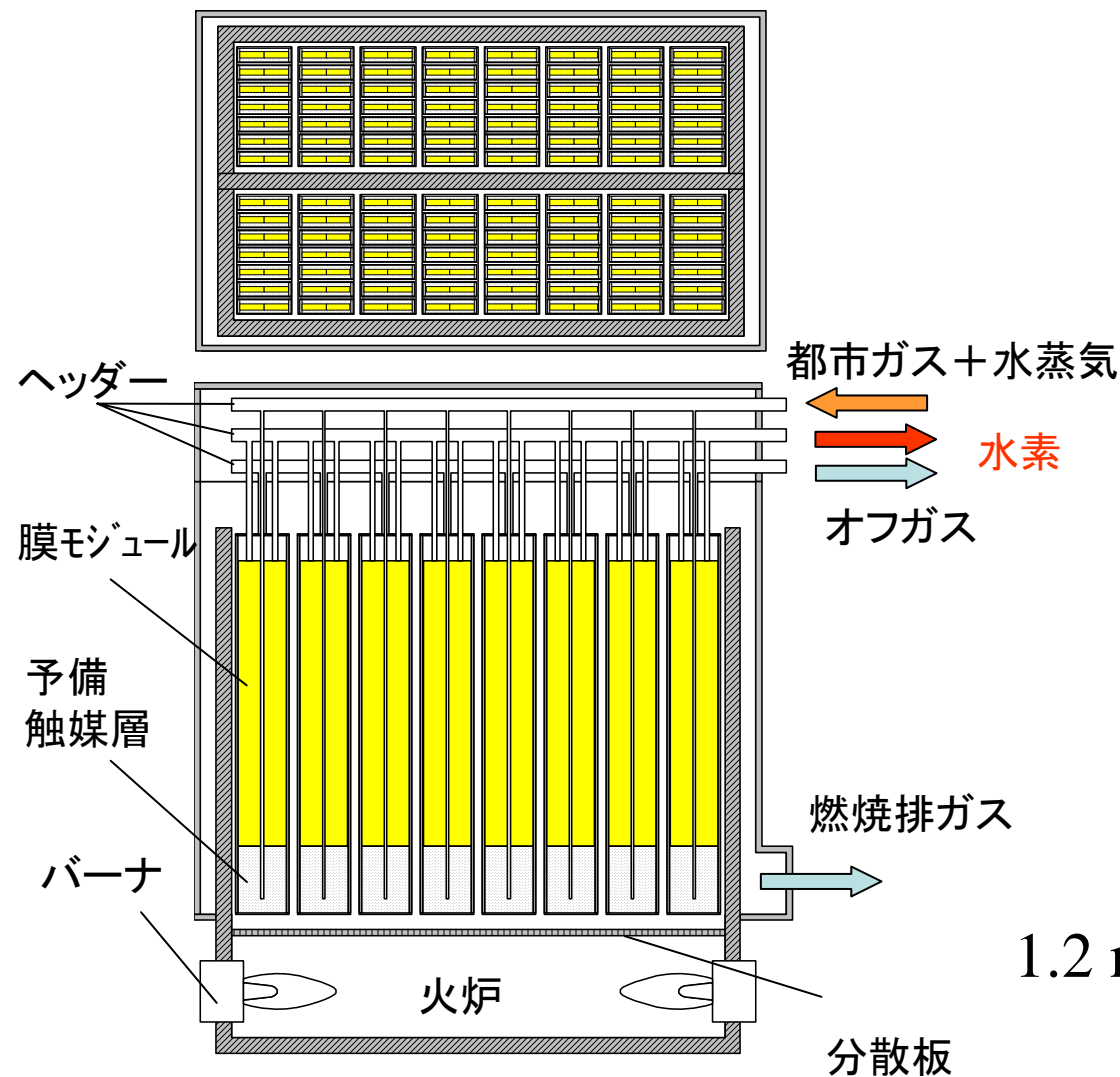
水素 オフガス 原料ガス 水素

膜モジュール2本内臓

改質性能(反応管1本当たり)

13A供給量	94.6 NL/h
温度	550°C
S/C	3.0
圧力(1次側/2次側)	0.9 MPa/0.04 MPa
発生水素量	0.39 Nm ³ /h

40Nm³/h級試験機概略構造と外観



角型反応管112本
(膜モジュール2本内蔵)

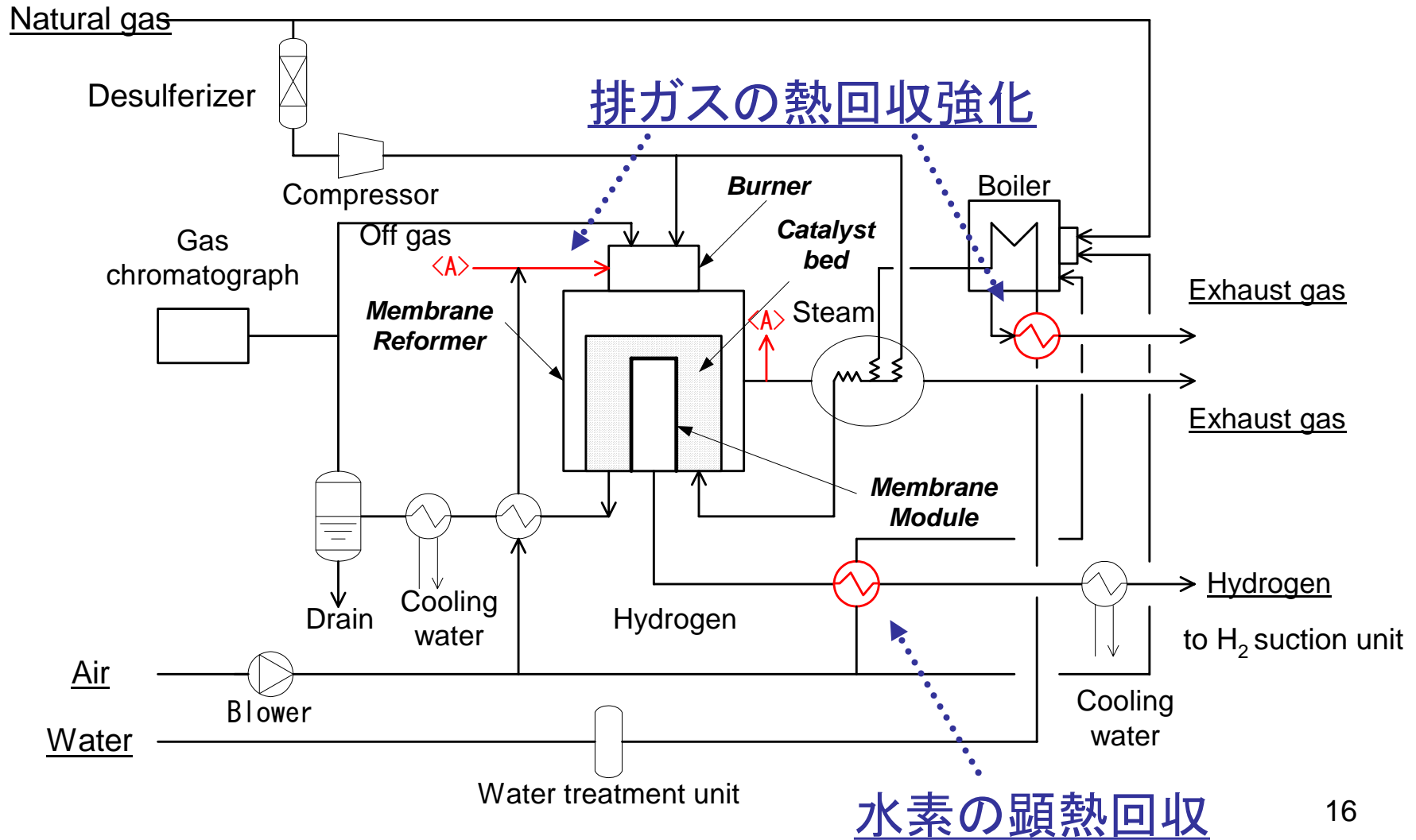


膜モジュール(合計224本)

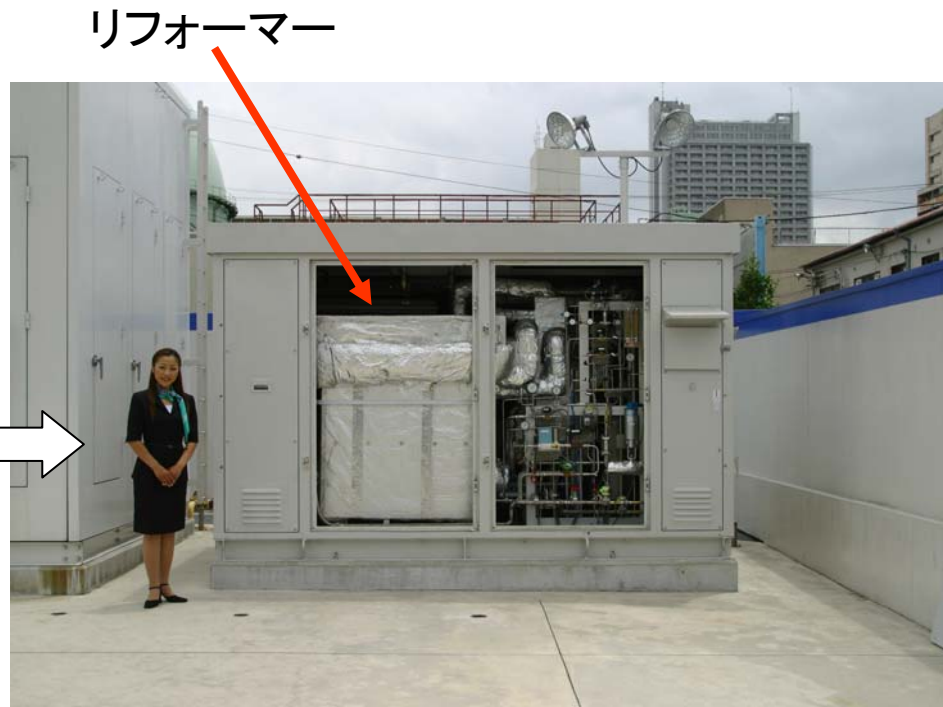
1.2 mW x 0.75 mD x 1.35 mH
(保温材込み)

40Nm³/h級試験機システムフロー

設計効率80%



40 Nm³/h級試験機ユニット外観

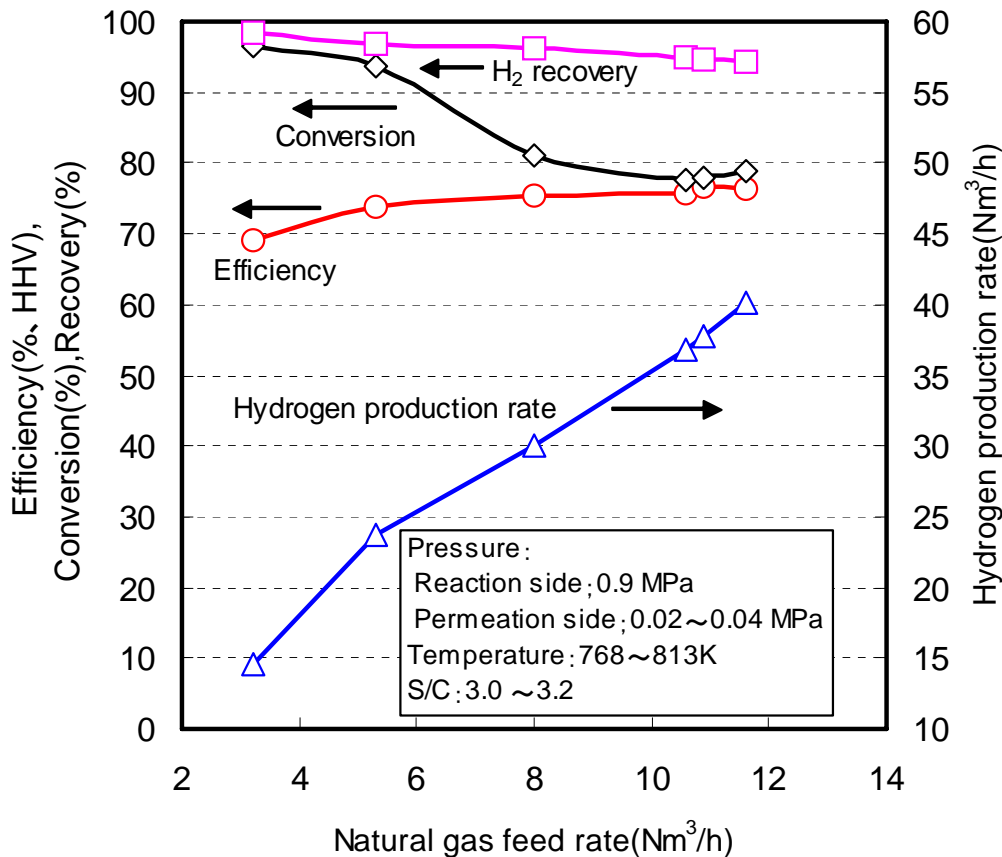


水素分離型リフォーマー試験機(右側)と
従来型PSA方式水素製造装置(左側)

Size: 幅3.56 m, 奥行き2.56 m, 高さ2.30 m

従来PSA方式の1/3の大きさ

40Nm³/h級リフォーマ性能曲線



・水素製造効率 (%)

$$\frac{\text{製造水素流量} \times \text{水素発熱量}}{\text{原燃料13A流量} \times \text{13A発熱量} + \text{補機電力}} \times 100$$

・水素回収率 (%)

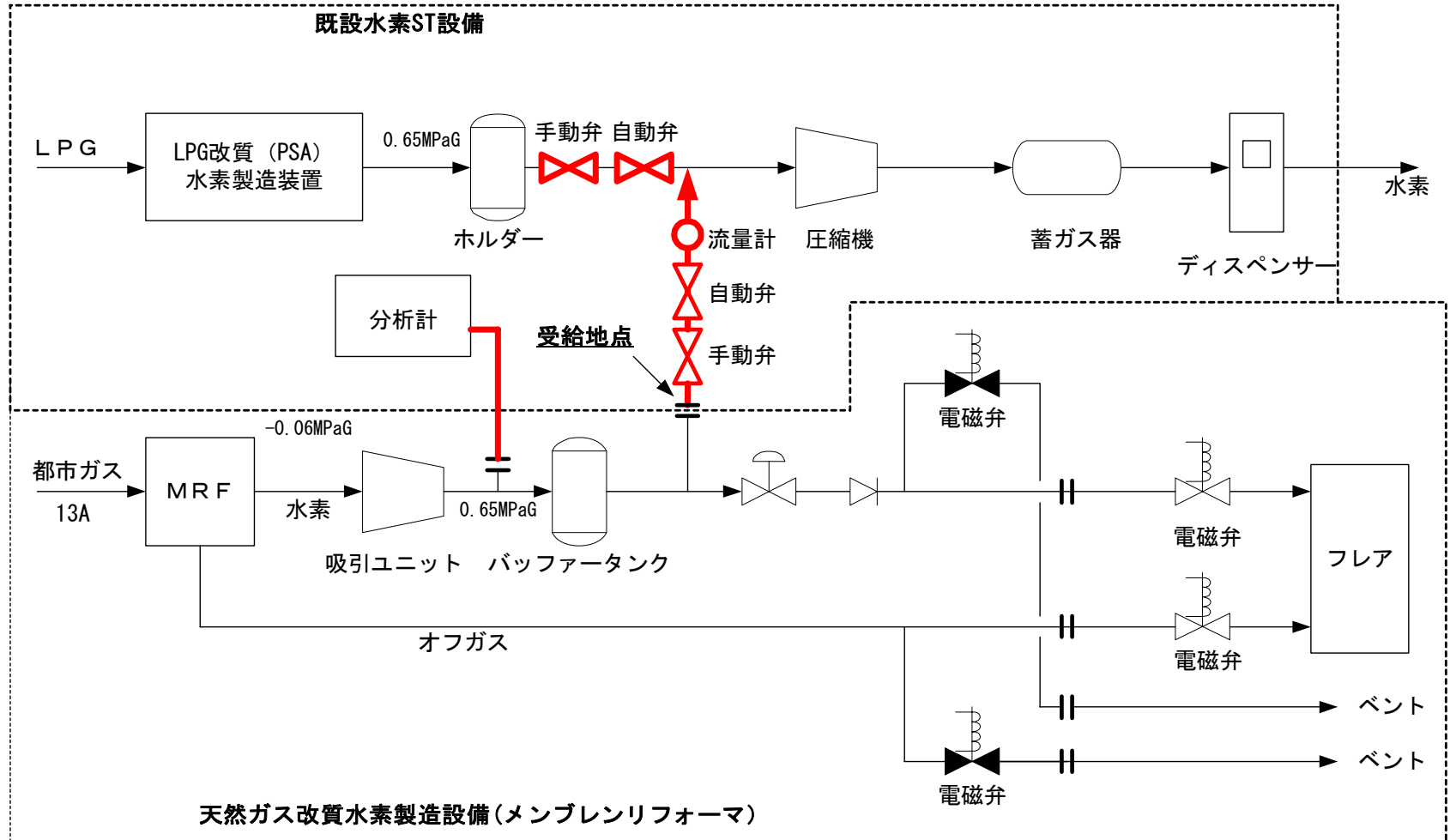
$$\frac{\text{製造水素流量}}{\text{改質ガス流量} \times \text{改質ガス中水素濃度} + \text{製造水素流量}} \times 100$$

水素STへの接続・FCVへの水素供給

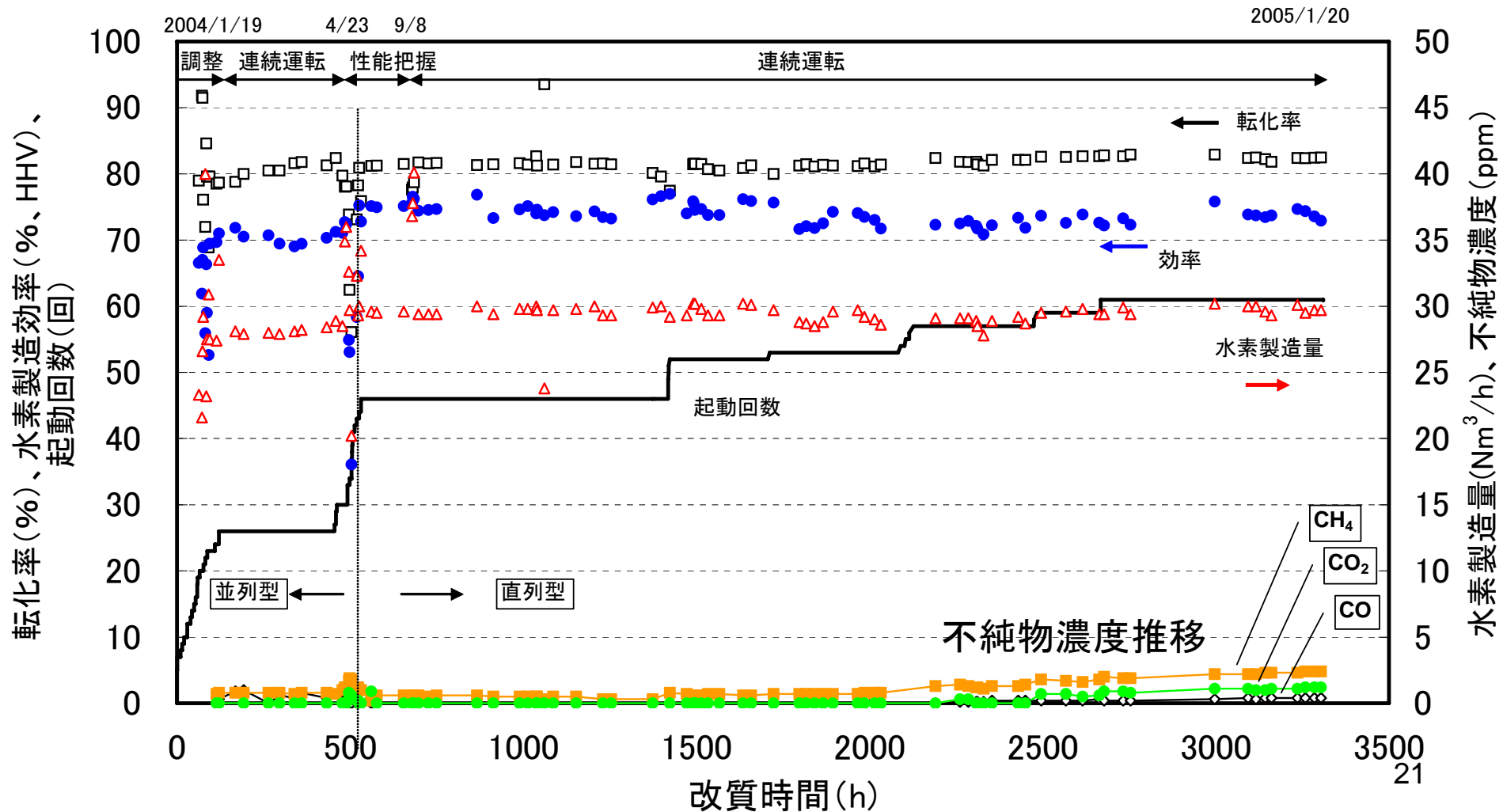


- MRFをJHFC千住水素STへ接続
- 2台のFCV(F-CELL, FCHV)へ充填

MRF→STへの接続



40 Nm³/h級試驗機耐久性評估



(2)NEDO「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業」(’00～’04)まとめ

目 標	成果概要
①水素製造量 40 Nm ³ /h以上	①水素製造量 40.1 Nm³/h
②製品水素純度 99.99%以上	②製品水素純度 99.999%
③水素製造エネルギー効率 70%以上	③水素製造エネルギー効率 76.2% @0.03 MPa (71.6% @0.74 MPa)
④水素燃料電池自動車に水素を供給するステーションを含む種々の純水素製造装置として水素分離型リフォーマシステムが有効であることを検証すること	④運転試験で副生する水素をJHFC千住水素ステーション設備を通じ、 水素燃料電池自動車に供給した

今後の展開

化石燃料からの水素製造の切り札として、さらなる高効率化、耐久性向上、低コスト化を目指した実用化開発を加速

MRF実用化への今後の課題

- システム最適化

メンブレンリフォーマによる非平衡型改質システムでは、80%以上の効率が期待できるが、そのためには、リフォーマの形状や、全体のシステムの最適化を行い、一層のコンパクト化を計る必要が有る。

- 膜の長寿命化

現在、開発されているパラジウム合金膜での実績は3000hであり、今後さらに長寿命化及び、かつ多数回の起動停止に耐えるものを開発する必要がある。

- 膜の低コスト化

パラジウムは貴金属であり高価であるため、この低コスト化を計る為には、合金化、高強度化、薄膜化等の改良や、代替材料の開発がさらに必要である。

水素分離型リフォーマー開発 国プロ

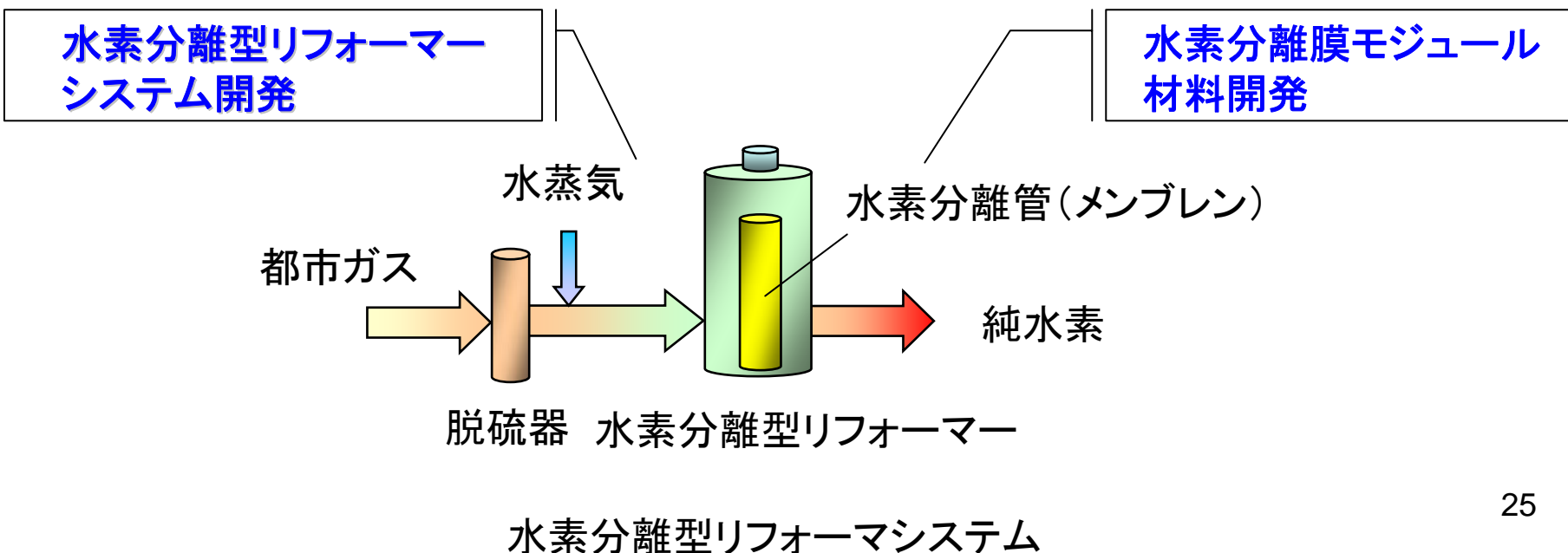
開発経過とスケジュール

2000~2004	2005	2006	2007
<p data-bbox="64 511 618 725">固体高分子形燃料電池システム化技術開発事業</p> <ul data-bbox="41 801 637 1300" style="list-style-type: none"> ・水素製造量：40.1 Nm³/h ・製品水素純度：99.999% ・効率：76.2% ・起動回数：61回 ・運転時間：3,310時間 ・JHFC千住水素ステーション設備を通じ、燃料電池自動車に水素を供給 	<p data-bbox="687 501 1843 725">水素安全利用等基盤技術開発 ～高効率水素製造メンブレン技術の開発～</p> <p data-bbox="710 772 1852 868">水素分離型リフォーマーシステム開発</p> <ul data-bbox="763 911 1719 1025" style="list-style-type: none"> ・効率80%以上の40Nm³/hシステムの開発 ・Pd系水素分離膜の耐久性向上の研究 <p data-bbox="710 1082 1852 1178">水素分離膜モジュール材料開発</p> <ul data-bbox="763 1215 1487 1325" style="list-style-type: none"> ・触媒一体化モジュールの開発 ・非Pd系水素分離膜材料の開発 		

水素安全利用等基盤技術開発

高効率水素製造メンブレン技術の開発の概要

改質技術として重要な水素分離型リフォーマーシステムの高効率化、耐久性向上、コスト低減を通じた実用化技術の早期完成を目指し、H17年度～H19年度においてシステムエンジニアリング技術高度化開発、および耐久性向上、コスト低減に資する材料・部品レベルの要素技術研究開発を実施。



研究開発テーマと担当

大分類	研究テーマ	担当 ()内は再委託先
水素分離型 リフォーマー システム開 発	<u>水素分離型リフォーマーシステムの 開発</u>	東京ガス(株)・三菱重工業(株)
	水素分離膜の耐久性の研究	三菱重工業(株)
水素分離膜 モジュール 材料開発	触媒一体化モジュールの開発	日本特殊陶業(株)・東京ガス(株) (岐阜大学)
	高性能水素分離複合箔の開発	石川島播磨重工業(株)
	複相型合金箔を使用した水素透過 モジュールの開発	(株)日本製鋼所 (北見工業大学)
	金属ガラス・ナノ結晶材料を用いた 高性能メンブレンの開発	福田金属箔粉工業(株) (東北大学金属材料研究所)
	高性能メンブレン材料の試験評価	東京ガス(株) (東北大学、 宇都宮大学、名古屋大学)

事業全体の開発目標

水素分離型リフォーマーシステム開発

総合効率:80%以上(HHVベース、製品水素圧力0.03 MPa時)
(製品水素圧力0.74 MPa時の総合効率としては75%以上)

- 水素製造量:40Nm³/h以上
- 水素純度:99.99vol%(4N)以上

水素分離膜モジュール材料開発

- 水素透過性能: Pd系材料の2倍以上 = **水素透過量30cc/min/cm²以上**
- 製品水素純度: **99.99vol%(4N)以上**
- 耐久性: 耐久性評価に関わる共通試験条件における試験後も、**水素透過性能および製品水素純度に関する共通目標を維持すること**。さらにPd系については、耐久試験範囲内において水素透過量の低下がないこと
- モジュールコスト: **水素透過能力1Nm³/hあたり5万円以下**

水素分離型リフォーマーシステムの開発スケジュール

事業項目	H17年度	H18年度	H19年度
1. リフォーマシステムの構築 (MHI)	[Progress bar spanning H17 and H18]		
2. 高効率リフォーマの開発 (MHI) (1) 反応管の設計・試作 (2) 反応管構造の適正化 (3) リフォーマ構造の適正化	[Progress bars for (1) in H17, (2) in H17-H18, (3) in H18-H19]		
3. 性能評価用膜モジュールの製作 (1) 膜モジュールの解体調査 (MHI) (2) 膜モジュールの性能検証 (TG)	[Progress bars for (1) in H17, (2) in H17-H18]		
4. 水素分離型リフォーマシステムの性能検証 (1) 水素分離型リフォーマの設計・製作 (MHI) (2) 性能検証 (TG)	[Progress bars for (1) in H18-H19, (2) in H19]		

※1 水素分離膜の耐久性の研究(サブテーマⅡ)で得られた成果を逐次反映

総合80%以上実証

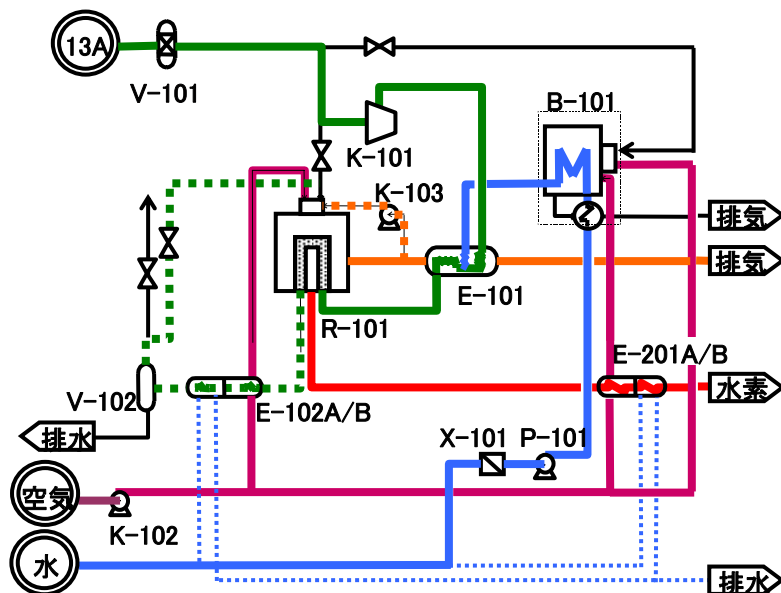
水素分離型リフォーマーシステムの開発 ～リフォーマーシステムの構築～

前事業システム(40Nm³/h級試験機)の性能解析を行い、以下の対策により総合効率80%を達成する見通しが得られた。

＜効率向上対策(抜粋)＞

- ①ボイラ効率の向上(あるいは低S/C化)(ボイラ燃料:対前回設計値の91%)
- ②補機(13A圧縮機等)動力の低減(対前回実績値の88.5%)
- ③放熱量の低減(対前回設計値の55.3%)

・排ガス循環のための高温ファン小型化、保温施工強化等



- V-101: 脱硫器
- V-102: 気液分離器
- K-101: 13A圧縮機
- K-102: 燃焼用空気ファン
- K-103: 循環ブロウ
- P-101: 給水ポンプ
- R-101: リフォーマー
- E-101: プロセスガス加熱器
- E-102A: 空気予熱器A
- E-102B: オフガス冷却器
- E-201A: 空気予熱器B
- E-201B: 水素冷却器
- X-101: 水処理装置
- B-101: ボイラ

水素分離型リフォーマーシステムの開発 ～高効率リフォーマの開発～

反応管1本(水素分離膜モジュール2本組込)を用いた水素分離・改質試験を実施し、計画したシステムの条件にて所定の性能(水素製造量)を得られることを把握した。これを基にリフォーマーに搭載する反応管本数を設定した。

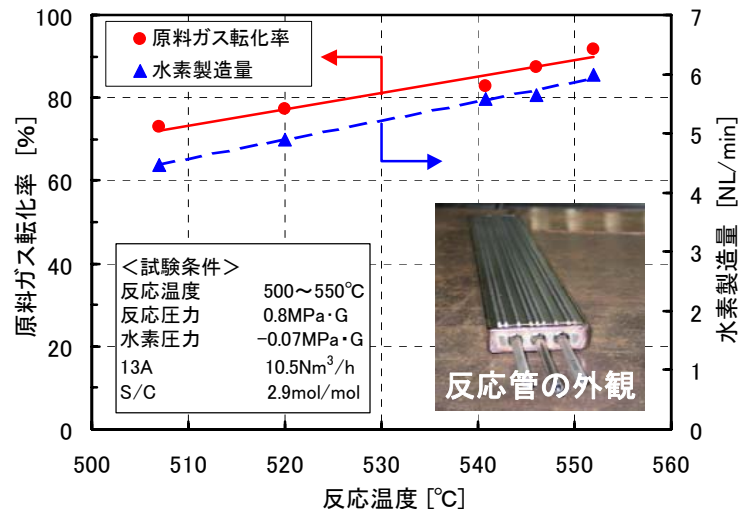


図1 水素分離・改質試験結果(反応管1本)

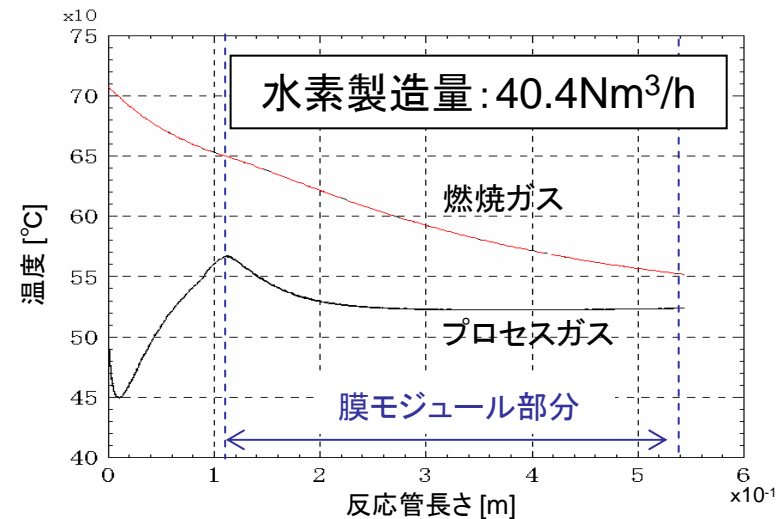


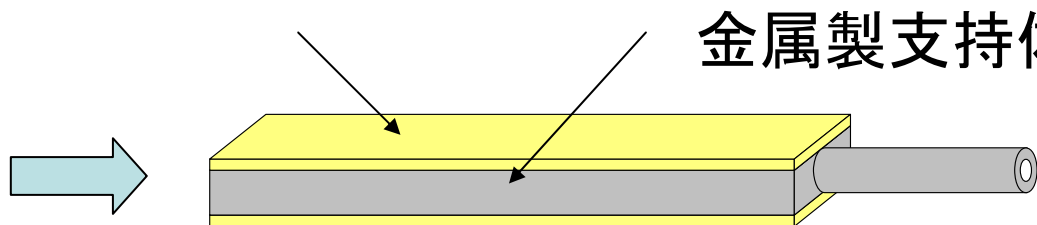
図2 水素分離型リフォーマの性能シミュレーション結果(反応管128本)

水素分離型リフォーマーシステムの開発 40Nm³/h級試験機ユニット 解体調査



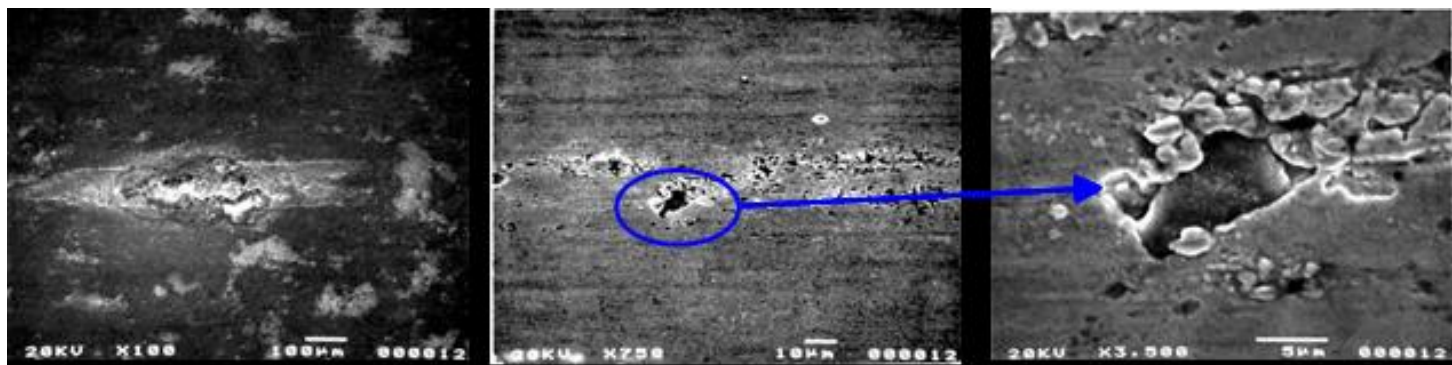
透過膜(材質: Pd合金)

金属製支持体



水素分離膜モジュールの形状

- ・膜厚: 20 μ m以下
- ・平板型: 幅40 × 長さ460 × 厚さ8mm



膜モジュールのリーク箇所のSEM像

⇒ 高純度化を実施

水素分離膜の耐久性の研究 ～コールドクルーシブルによる高純度化～

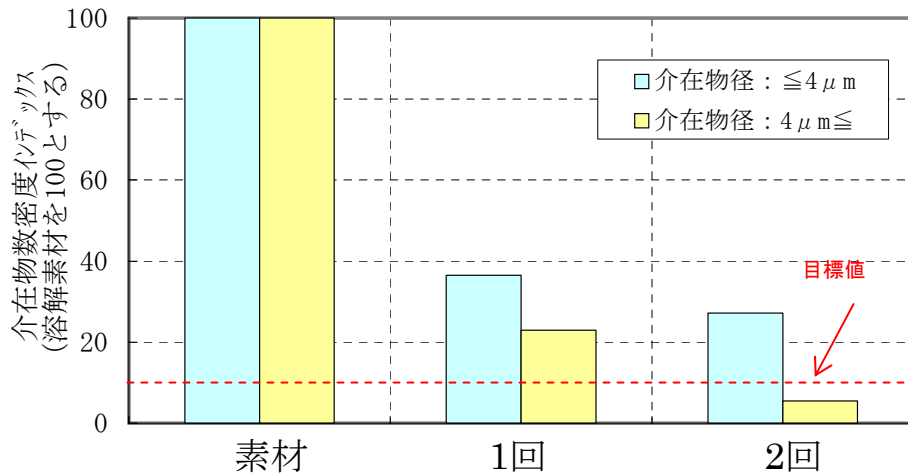
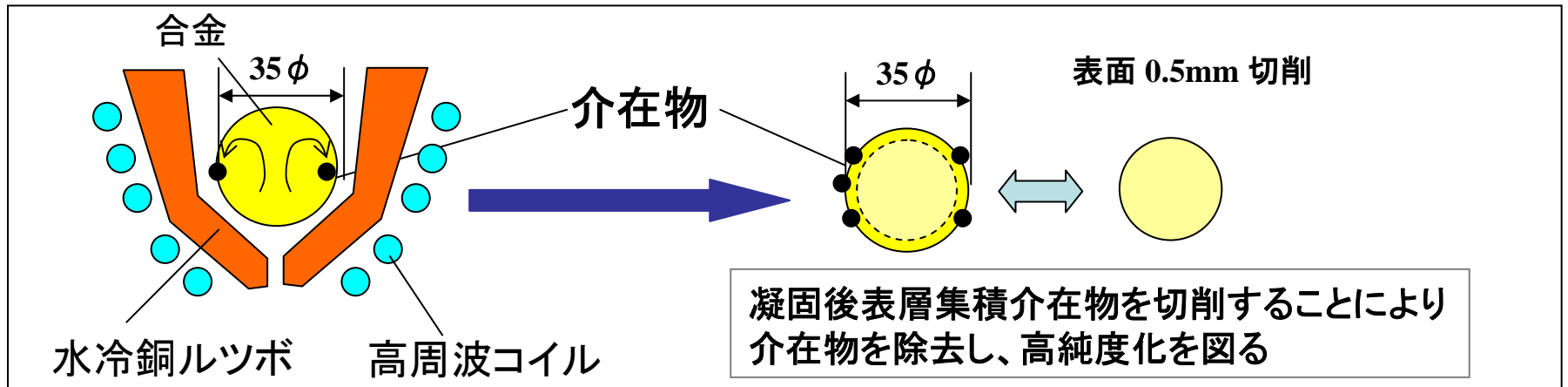


図1 介在物数密度測定結果

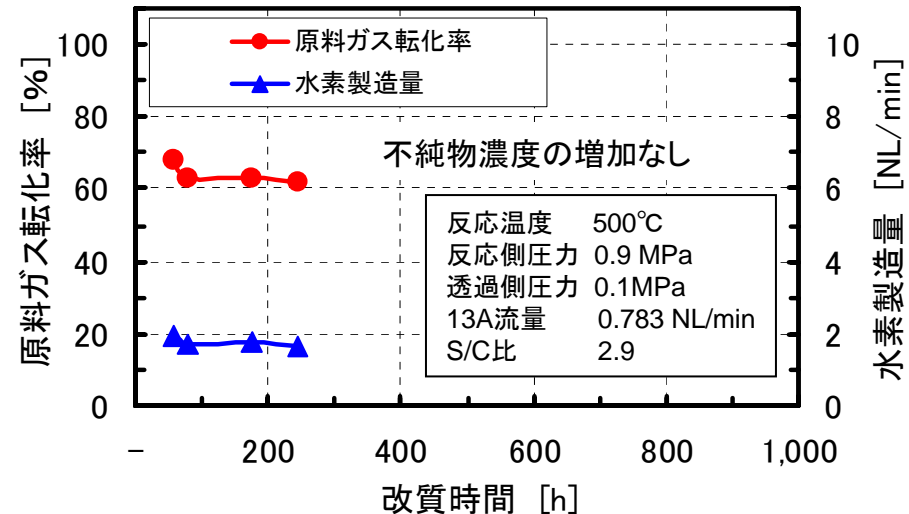


図2 改良膜モジュールの性能検証³²

水素分離型リフォーマーシステムの開発 今後の予定

- ・ 40Nm³/h級システムの製作、運転試験により性能を検証。(2007年度後半)
- ・ Pd合金を高純度化した水素分離膜モジュールの製作と耐久性向上の検証

謝 辞

- ・ 「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業」における水素分離型リフォーマーの開発については、NEDOの委託に基づき、(社)日本ガス協会として実施したものである。
 - ・ 「水素安全利用等基盤技術開発事業」における水素分離型リフォーマーの開発については、三菱重工業(株)殿と共同で、NEDOの委託に基づき実施したものである。
- 関係各位に謝意を表します。