

第 125 回定例研究会 資料IV

1/21

WHEC17報告 水素製造関連のトピックス

2008.7.8 HESS第125回定例研究会
安田 勇
東京ガス(株)技術研究所




エネルギー・フロンティア
TOKYO GAS

2/21

WHEC17概要

- 開催期間: 2008/6/15-19
- 開催場所: Brisbane Convention and Exhibition Center
- 参加登録者数: 692(44カ国)
- 発表件数: 429(オーラル180+ポスター249)
- サテライトミーティング: ISO/TC197総会、IEA/HIA総会、IPHEワークショップ
- 次回開催予定: 2010/5/16-21, @Essen

エネルギー・フロンティア
TOKYO GAS

3/21

カテゴリ別発表件数

		オーラル	ポスター
国際・国内プログラム		17	3
ビジョン・政策		14	7
製造関連	化石燃料からの水素製造	13	36
	水からの水素製造(電解含む)	21	32
	バイオマスからの水素製造	13	27
	原子力水素	6	4
	CCS	0	3
インフラ・車両	水素インフラ・安全性	14	9
	水素輸送・貯蔵	20	42
	水素駆動車両	8	15
燃料電池関連		24	56
その他		19	12

エネルギー・フロンティア
TOKYO GAS

4/21

太陽光利用水素製造 Solargas™ (CSIRO)




Fig. 1 The solar tower facility (left) and receiver assembly (right)

- 2004年から500kW級の集光システムを用いた太陽光改質プロジェクトを実施。
- 現在200kW級改質器を準備中。この規模の太陽光改質システムを5基建設し、得られた合成ガスで発電し、電力を地元へ供給するプロジェクトも並行している。
- 集光部温度は1000℃以上になる。低温改質プロセスが利用できれば、集光システムの設計要件が大幅に緩和されることから、メンブレンリフォーマー技術に関心を持っている。

エネルギー・フロンティア
TOKYO GAS

5/21

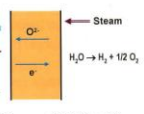
酸素透過膜を用いた水分解による天然ガスおよびバイオrenewable液体燃料の改質 (ANL) 1/3

Reforming of Fuels via Water Splitting using OTM

$$CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

$$C_2H_5OH + 1/2 O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2$$

$$O_2 \rightarrow 1/2 O_2 + 2e^-$$



Steam

$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$$

-Fuel is reformed using oxygen that is formed by water splitting and transported by the membrane.

-H₂ is produced on both sides of the membrane.

Predominant products of ethanol reforming: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, H₂O

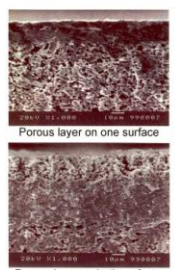
- No electrical circuitry/power supply
- Non-galvanic
- Single material (no electrodes)

Argonne
©EPSC June 15-19, 2008

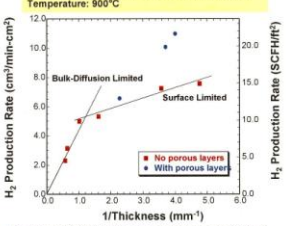
酸素透過膜を用いた水分解による天然ガスおよびバイオrenewable液体燃料の改質 (ANL) 2/3

6/21

Fabricating Thinner OTMs to Enhance Hydrogen Production Rate



Membranes: SF62
Gases: 80% H₂/Balance He // N₂(49% H₂O)
Flow Rates: 150 cc/min, Gas Pressures: Ambient
Temperature: 900°C



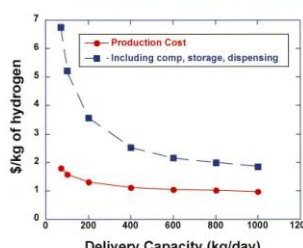
• Reducing OTM thickness increases hydrogen production rate, but porous layers are needed to overcome limitations from surface reaction kinetics.

Argonne

酸素透過膜を用いた水分解による天然ガスおよびバイオrenewable液体燃料の改質 (ANL) 3/3

7/21

Hydrogen Cost vs. Station Capacity (Reforming of NG using OTM via Water Splitting)



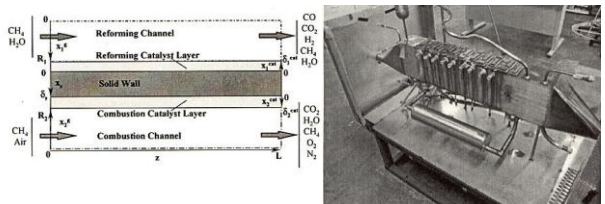
Station Size (kg/day)	Production Cost (\$/kg)	Total Cost (\$/kg)
70	1.79	6.76
100	1.58	5.23
200	1.31	3.58
400	1.13	2.54
600	1.05	2.16
800	1.01	2.00
1000	0.98	1.85

Analysis done by Jerry Gillette @ Argonne

Argonne

プリント基板熱交換器型反応器を用いた14barでの水素製造 (シドニー大学/Optint社)

8/21

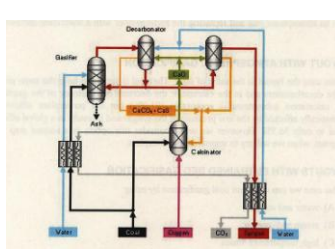


- 15層の反応器、16層の触媒燃焼器、23層の熱交換器からなるプレート型改質器
- 水素製造能力は70kg/day、600時間の試験実績。
- 構造体はNi-Fe-Cr合金 (800H) で構成。
- 反応器容積あたりの水素製造能力は0.148 Nm³/s/m³で、在来のSMR反応器 (0.011 Nm³/s/m³) よりも10倍以上大きい。→非常にコンパクト

TOKYO GAS

ZECOMIX: 炭酸ガス固定付石炭ガス化発電システム (伊カッシーノ大学)

9/21



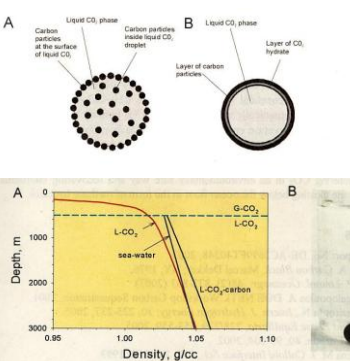
- 基本システム (左図) の発電効率は44.5%(HHV)。システム構成が複雑なので代案を検討。
- 常圧システムにするが、転換部門の効率損失は小さいが、発電効率は36.5%にまで低下する。
- ガス化炉とCO₂吸収器とを一体化することでシステム構成はかなりシンプルになる。
- ガス化炉を酸素・スチーム吹きとすることで、発電効率は47.2%に向上する。

Fig. 1: Gasification and calcination layout in the reference ZECOMIX plant

TOKYO GAS

環境適合性のよいCO₂隔離における炭素の役割 (中央フロリダ大学)

10/21

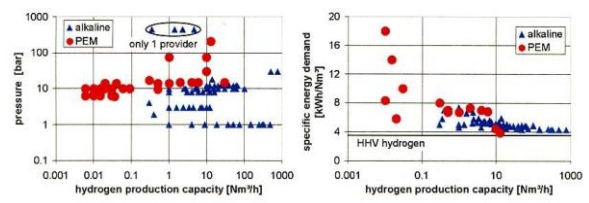


- 海洋隔離において炭素微粉末と液化CO₂を混合することにより、液化CO₂を安定化するコンセプト。
- 炭素微粉末は液化CO₂の表面に凝集し(左上図A)、これが触媒作用を持つとCO₂ハイドレート層が形成される(左上図B)。
- CO₂の海水への溶出速度が1/2.7に低下するとの試算。
- 水深500m程度でも炭素微粉末複合液化CO₂は海水よりも密度が大きくなり、沈降する。
- シリコンオイルを用いた実験で複合体が1年以上安定に存在することを確認(左下図B)。

TOKYO GAS

分散水素製造向けの水電解 (ユーリッヒ研究所)

11/21



- 市販されているアルカリ型およびPEM型水電解の特徴を整理。アルカリ型は大容量で圧力は30bar以下、PEM型は小容量で高圧 (10~200bar) が多い。効率は当然ながら容量が大きい方が高くなっている。
- 今後、システム構成がよりシンプルで高効率が期待されるPEM型の開発進展が望まれる。一体型の可逆燃料電池システムにも興味もたれる。

TOKYO GAS

12/21 水蒸気電解による高温・高効率水素製造 (European Institute For Energy Research (Germany)他)

Cell voltage [V]

Electrolyser mode Fuel cell mode

1.48V at -3.59 A/cm²

78 vol.% H₂O/22 vol.% H₂ 950°C

50 vol.% H₂/50 vol.% O₂ 850°C

50 vol.% H₂/50 vol.% H₂

i [A/cm²]

- 有効面積100cm²の単セルでは1.48V @ 3.6A/cm²という優れた性能が得られている。
- 有効面積250cm²の5セルスタックで3,500時間に及ぶ耐久試験を実施。はじめの2,000時間は50%H₂-H₂Oで運転し、14%/1,000hrの劣化率、その後30%H₂-H₂Oで運転し、6%/1,000hrの劣化率となった。
- 電力コストを5 euro-cent/kWhとした場合、水素製造コストは2 Euro/kgとの見積。

TOKYO GAS

13/21 欧州における初期市場を見出すための水素需要と供給能力のマッピング (Planet GbR (Germany))

H₂ Production Sites and H₂&FC Demo sites in Europe

Legend: Demo Sites (1, 2, 3), H₂ Production Sites (4, 7)

- 欧州の余剰水素は20~100億m³/yrと見積もられる。
- 実証サイトは水素製造拠点に近いところに位置している例が多い。→今後実証規模が大きくなり、初期市場形成につながる事が期待される。
- 総延長1,600kmの水素パイプライン網(15のネットワークに区分される)の活用も期待される。
- 圧縮水素輸送は2006年時点でも年間4.26億m³程度。液体水素は、欧州全体の製造能力が20 t/d程度なので、まだマイナーな役割にとどまっている。

TOKYO GAS

14/21 石炭ガス化における水素分離の経済性モデリング (豪ヴィクトリア大学他)

Model boundary

Gasifier Syngas cooler Membrane plant

1300°C 400°C

40% H₂ 60% CO₂

CO₂ rich gas (1-30bar)

H₂ rich gas (1-30bar)

Steam out Water in

- 水素製造能力は250MW、ガス化ガス組成は40% H₂-CO₂、ガス化ガス圧力は30bar、水素分離膜は高温作動(400°C)シリカ系、その価格は2,000 USD/m²を想定。
- 膜総面積は100m²、水素分離管は直径10mm、長さ1,000mm、水素透過率は5E-7 mol/m²/s/Pa(PdAg)は2.2E-6程度)。分離管を4シリーズ配置したものを並列に組み合わせる構成とする。
- 水素分離プラントコストは約20百万ドルと見積もられ、その40%程度が膜のコスト。O&M費は年間4百万ドルと見積もられ、その2/3程度が膜交換(3年ごとの交換を想定)のコスト。

TOKYO GAS

15/21 GHG排出のないメタンからの水素製造法の環境フィジビリティ (Univ. Rav Juan Carlos, Spain)

Emissions of CO₂ (kg/Nm³ H₂)

SR SR+CCS AP 40% MP 70%

SR: 水蒸気改質
AP: 自己触媒熱分解
MP: 金属触媒熱分解

- メタンの熱分解プロセス(生成炭素を自己触媒とする方法および金属触媒を用いる方法)と水蒸気改質およびCCS付水蒸気改質について、ライフサイクルベースのCO₂排出量を比較した。
- 熱分解プロセスで転化率が50%を超えると、CCS付水蒸気改質よりもライフサイクルCO₂排出量が少なくなる。→生成炭素の利用法、エネルギー効率(利用率)、コストが課題

TOKYO GAS

16/21 メンブレンリフォーマーの開発 (東京ガス/三菱重工) 1/3

Tokyo Gas / Mitsubishi Heavy Industries

50Nm³/h-class conventional system based on SMR-PSA

40Nm³/h-class membrane reformer system

Membrane reformer

Size: 3.56 m W, 2.56 m D, 2.30 m H (outdoor installation)

The Volume of 40Nm³/h membrane reformer system is only 1/3 of the conventional SMR-PSA system

TOKYO GAS

17/21 メンブレンリフォーマーの開発 (東京ガス/三菱重工) 2/3

Efficiency (HHV, Conversion) (%)

Hydrogen production rate (Nm³/h)

Natural gas feed rate (Nm³/h)

Conversion 81.4%

Efficiency

Previous Improved

H₂ production rate

Pressure: Reaction side: 0.8 MPaG Permeation side: -0.05~-0.08 MPaG Temperature: 495~540°C SIC: 3.0~3.2

- The efficiency of the system was 81.4% (HHV) @ 0.03 MPa (75.0% (HHV) @ 0.73 MPa)
- The efficiency was over 80% at even lower natural gas feed rate.
- The conversion was much higher than the previous system.

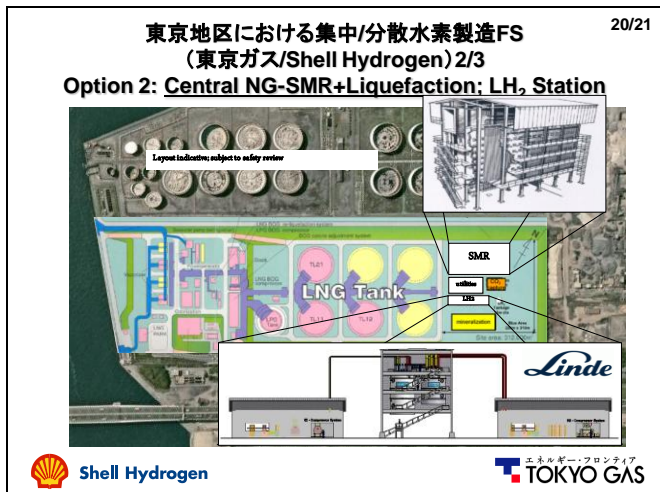
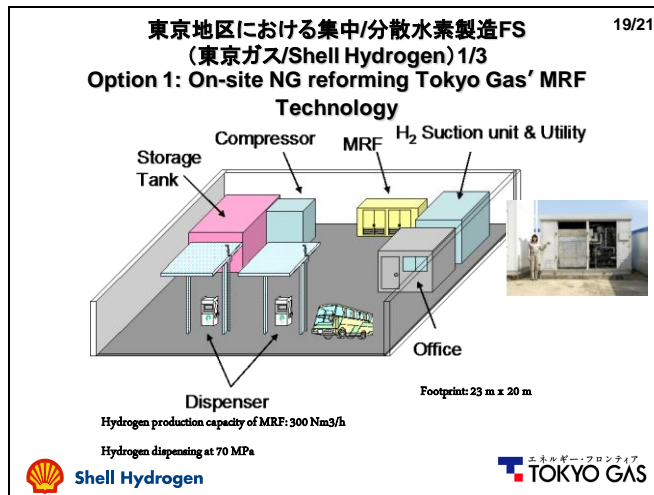
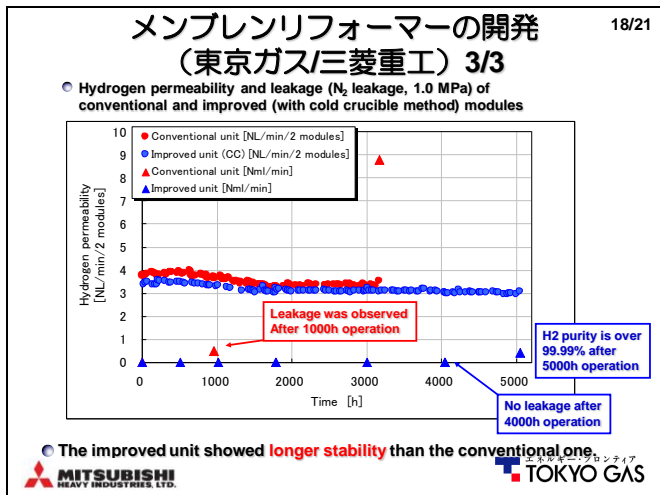
Targets (NEDO PJ FY2005~2007)

- Energy efficiency: 80.0% (HHV) @ 0.03 MPa (75.0% (HHV) @ 0.74 MPa)
- Hydrogen production rate: 40 Nm³/h
- Product hydrogen purity: 99.99% (4N)

Achievements

- 81.4% (HHV) @ 0.03 MPa (75.0% (HHV) @ 0.74 MPa)
- 40.5 Nm³/h
- 99.999% (5N)

TOKYO GAS



東京地区における集中/分散水素製造FS (東京ガス/Shell Hydrogen) 2/3

21/21

Summary of Key Estimates

		Distributed production	Central production w/o capture	Central production w/ capture
Energy consumption	Fuels (MJ/kg)	150.4	193.2	274.5
	Electricity (MJ/kg)	33.4	14.9	6.2
Overall efficiency (% HHV)		77.3	68.2	50.6
CO ₂ emission (kg/kg)		11.57	11.60	5.43
H ₂ supply cost (\$/kg)		5.84	5.58	6.51

Shell Hydrogen TOKYO GAS