

# 水素分離型リフォーマーの開発

- 耐久性向上への取組みについて -

東京ガス株式会社  
技術研究所

黒川 英人

# 本日の内容

- はじめに
  - ・水素分離型リフォーマー (MRF) の概要
  - ・東京ガスにおけるMRF開発
- 40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステムの開発
  - ・40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステムの概要
  - ・膜モジュールの耐久性
  - ・システム長期運転試験
  - ・CO<sub>2</sub>回収デモンストレーション
- 触媒一体化 (MOC) モジュールの開発
  - ・MOCモジュールの特長
  - ・MOCモジュールの耐久性向上
- まとめと今後の予定

# 水素分離型リフォーマーの特長

## ● 水素分離型リフォーマー (MRF) とは

膜分離を利用した水素製造方式であり、次世代のオンサイト改質水素製造装置として期待されている。従来方式と比較して、**高効率**かつ**コンパクト**という特長がある。



千住水素ステーション



40Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステム

千住水素ステーションの一角にて、実証試験中

# 水素分離型リフォーマーの意義

水素分離型リフォーマーの**高効率**かつ**コンパクト**という特長は、水素ステーションを普及拡大させるうえで、大きな意義を持つ。

## 1) 高効率

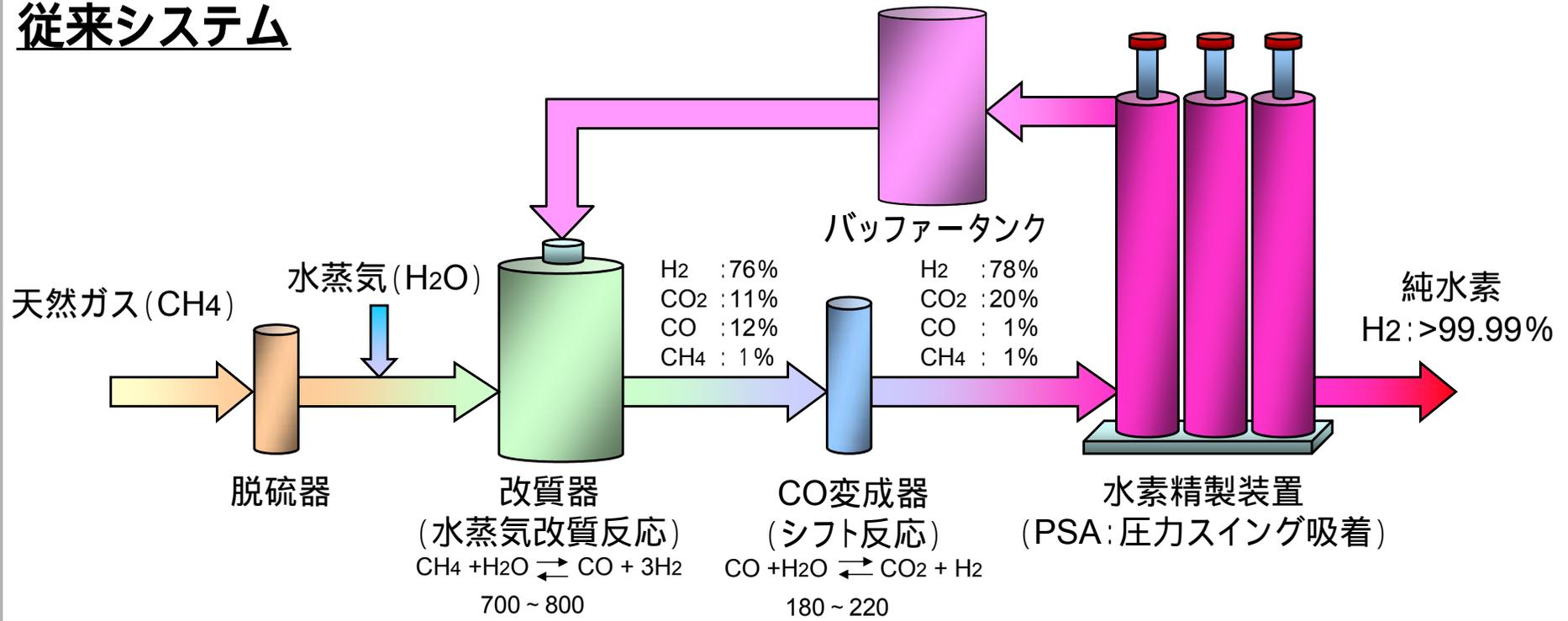
FCVが、ガソリン車(ガソリンハイブリッド車)に対して、エネルギー効率およびCO<sub>2</sub>排出の観点で明らかな優位性を持つためには、40%以上の総合効率が求められる。これを実現するには、オンサイト水素製造の場合には、**水素製造効率は80%以上が必要**である。しかしながら、従来方式(PSA方式)の一般的な水素製造装置では、**現状の水素製造効率は70%程度**しかない。

## 2) コンパクト

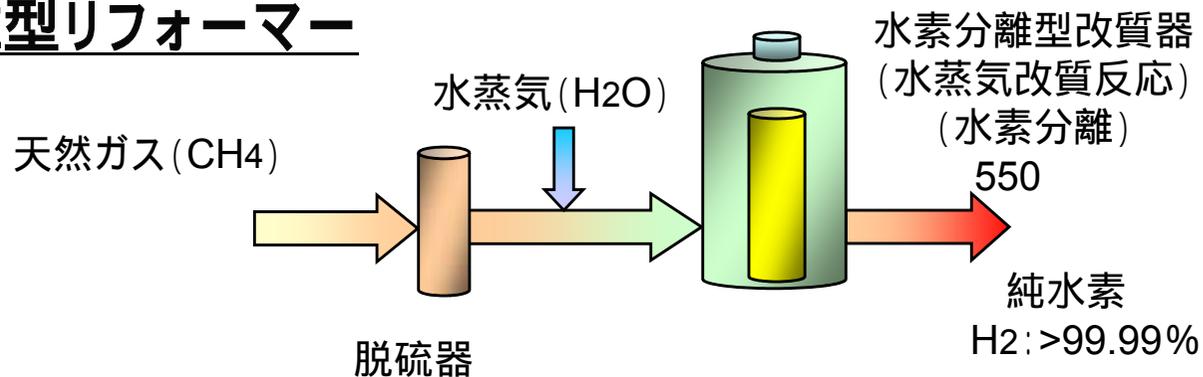
水素ステーションは都市部から普及していくと考えられるが、都市部のほとんどの水素ステーションにおいて、広い敷地確保は困難であり、オンサイト方式の水素ステーションでは、**水素製造装置の大幅な小型化が必要**である。

# システム構成

## 従来システム



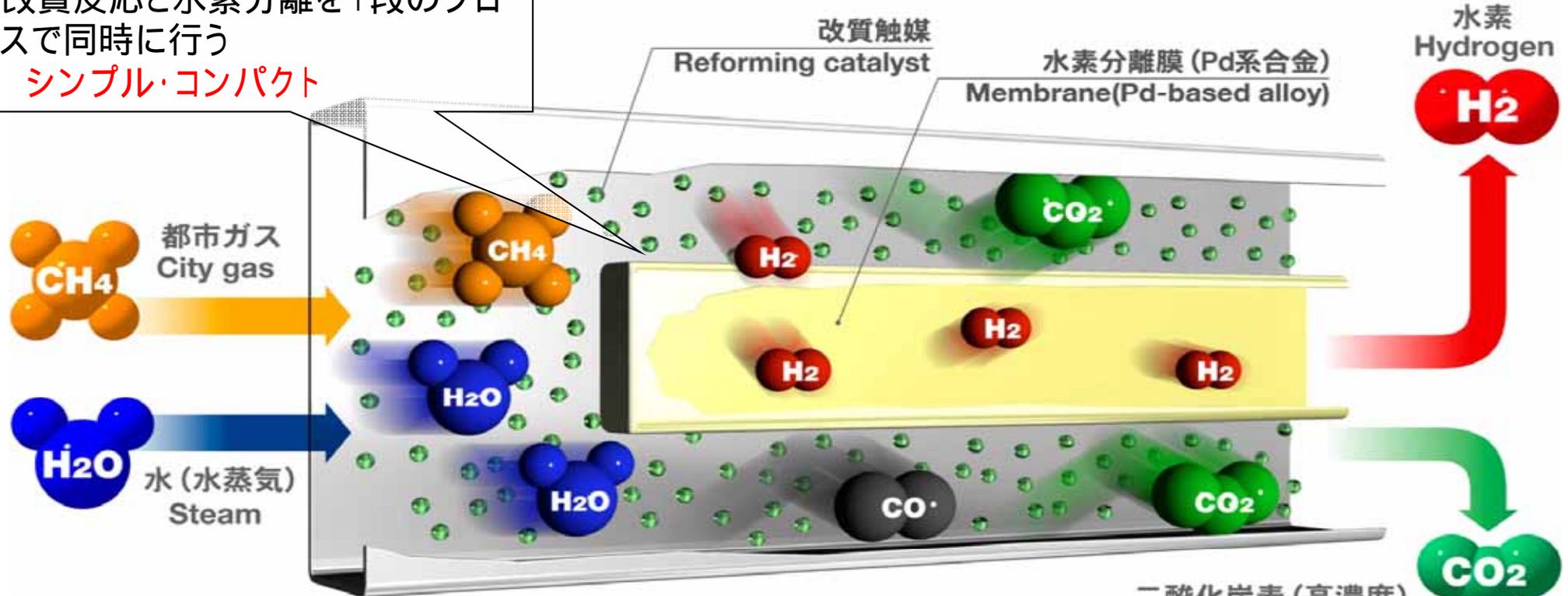
## 水素分離型リフォーマー



- ・高効率
- ・コンパクト

# 水素分離型リフォーマーの原理

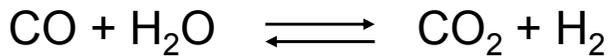
改質反応と水素分離を1段のプロセスで同時に行う  
シンプル・コンパクト



## 【水蒸気改質反応】



## 【シフト反応】



分離

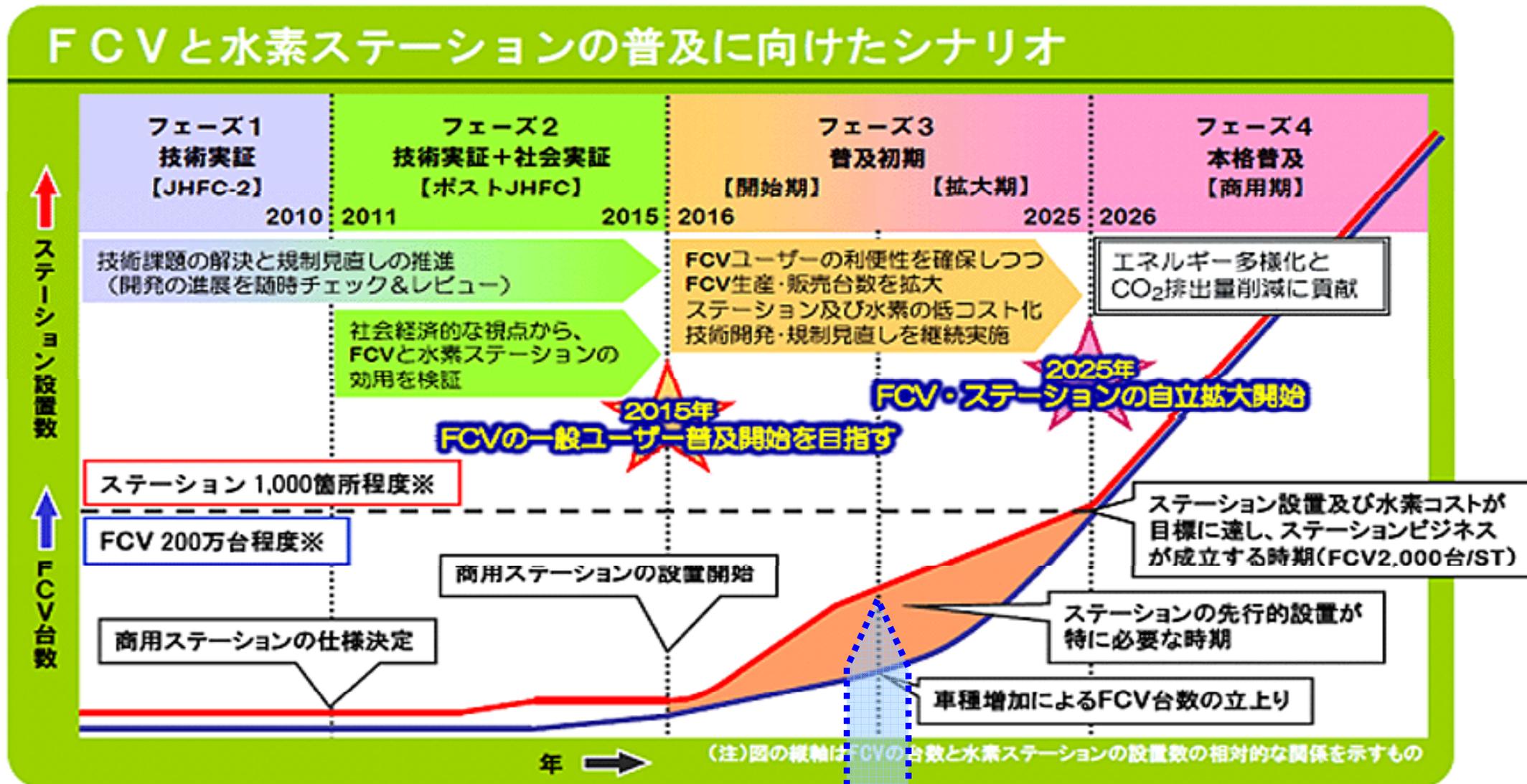
分離

二酸化炭素 (高濃度)  
Carbon dioxide (high concentration)

反応促進による  
オフガス中CO<sub>2</sub>の高濃度化  
CO<sub>2</sub>分離回収が容易

水素分離により平衡を崩し、反応促進  
反応温度低温化(800 → 550 ) 高効率

# 水素分離型リフォーマーの実用化イメージ



※前提条件:FCVユーザーのメリット(価格・利便性等)が確保されて、順調に普及が進んだ場合

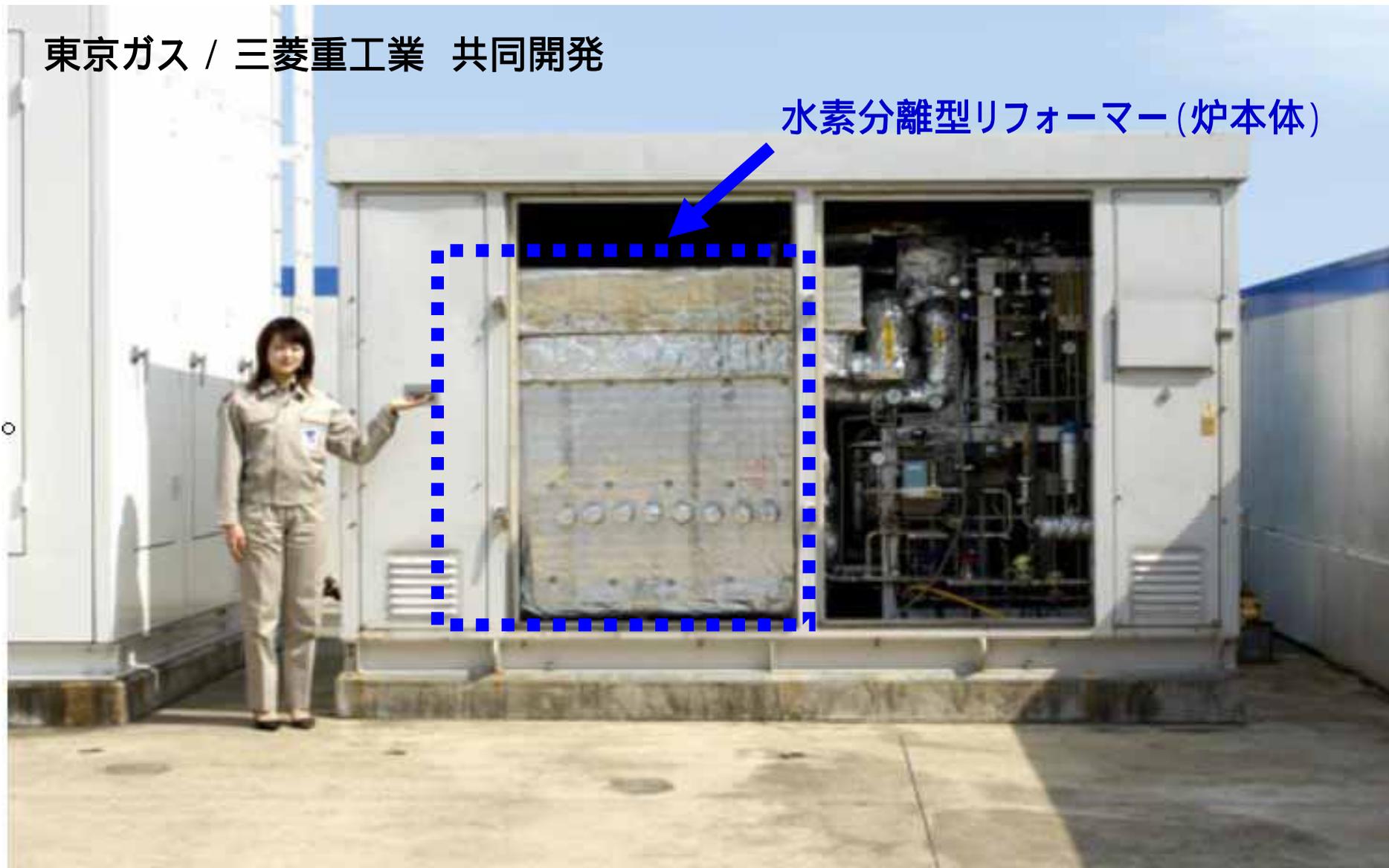
Ref. FCCJ

FCVの普及拡大期(2020年頃~)の水素ステーション用水素製造装置として実用化を目指している。

# 40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステムの外観

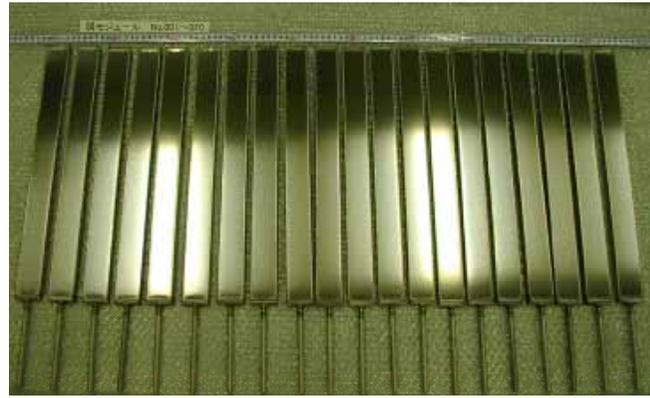
東京ガス / 三菱重工業 共同開発

水素分離型リフォーマー (炉本体)



サイズ: 3.56 m (W) x 2.56 m (D) x 2.30 m (H)

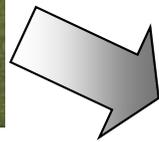
# 40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFの構成



膜モジュール

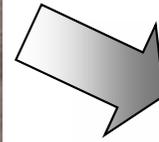
40 mmW x 460 mmL x 10 mmH

- ・材料: Pd系合金
- ・膜厚: < 20 μm
- ・支持体: ステンレススチール

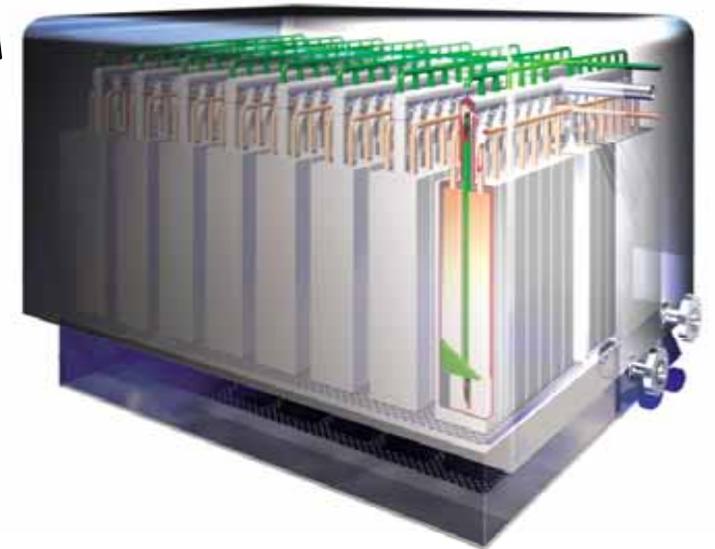


反応管

膜モジュール x 2本  
+ 改質触媒

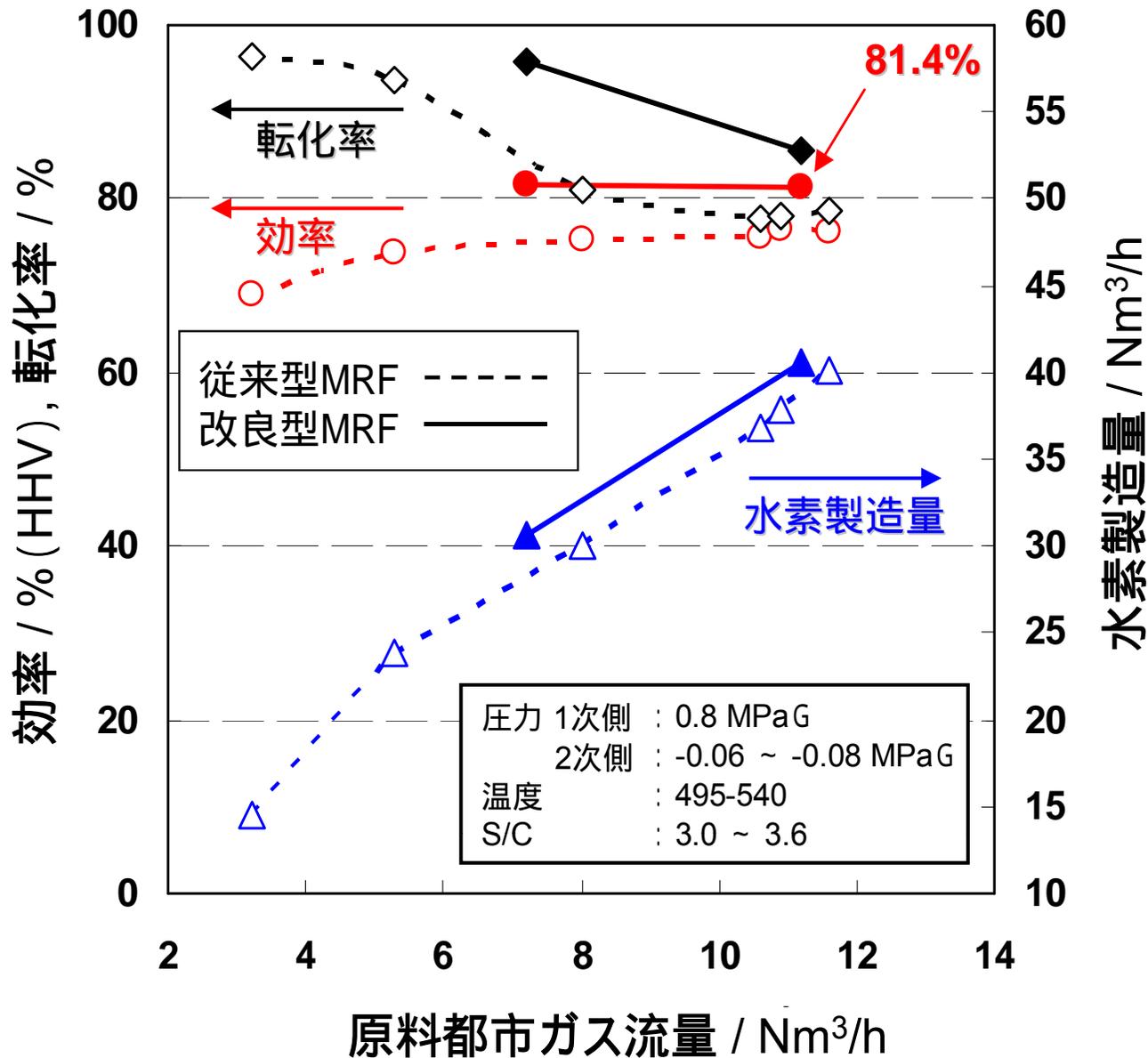


反応管ユニット x 16ユニット  
= 反応管 128本  
= 膜モジュール 256本



40 Nm<sup>3</sup>/h級MRF

# 40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステムの性能



従来型MRF : 2003年製作、定格効率76.2%HHV 改良型MRF : 2007年製作、定格効率81.4%HHV

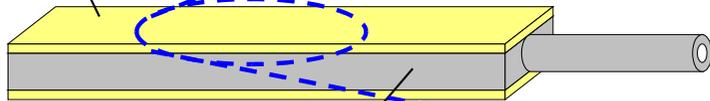
# 膜の高純度化による耐久性向上

初期の40 Nm<sup>3</sup>/h級MRF (FY2003)では、改質3310時間でリークが発生した。

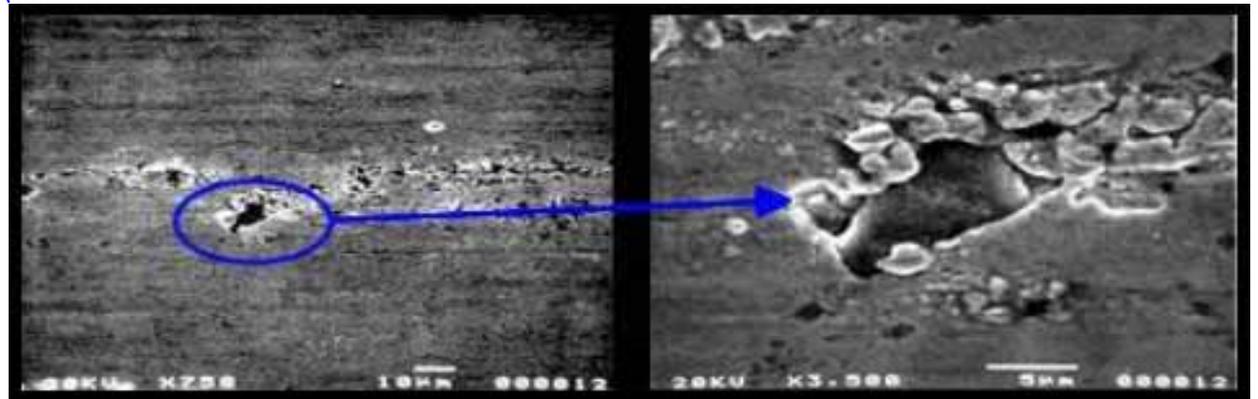


Pd合金膜中に含まれるSi,Al等の介在物を起点に割れが発生

Pd合金膜



支持体 (ステンレススチール)



従来品膜モジュールのリーク箇所  
のSEM像  
(40Nm<sup>3</sup>/h機にて3310時間運転試験後)



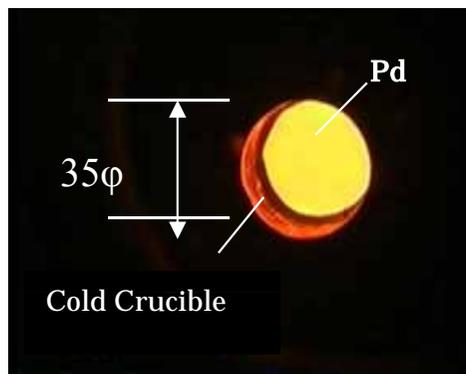
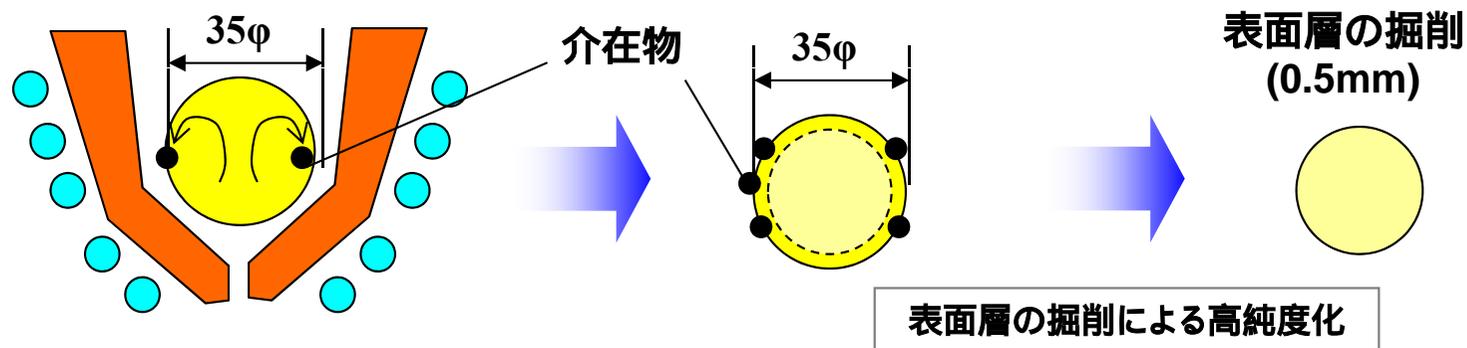
原料を高純度化することで、膜中の介在物を低減した改良膜モジュールを製作し、耐久試験を実施した。

# 膜の高純度化による耐久性向上

## ● コールドクルーシブル法

雰囲気制御されたチャンバ内で、高融点でかつ活性な金属の無汚染溶解が可能な方法

- ・内部より表面への流動と介在物の衝突合体が促進される作用によって内部の介在物削減が促進される
- ・浮揚溶解のため不純物は溶解前素材以上になる可能性は無い



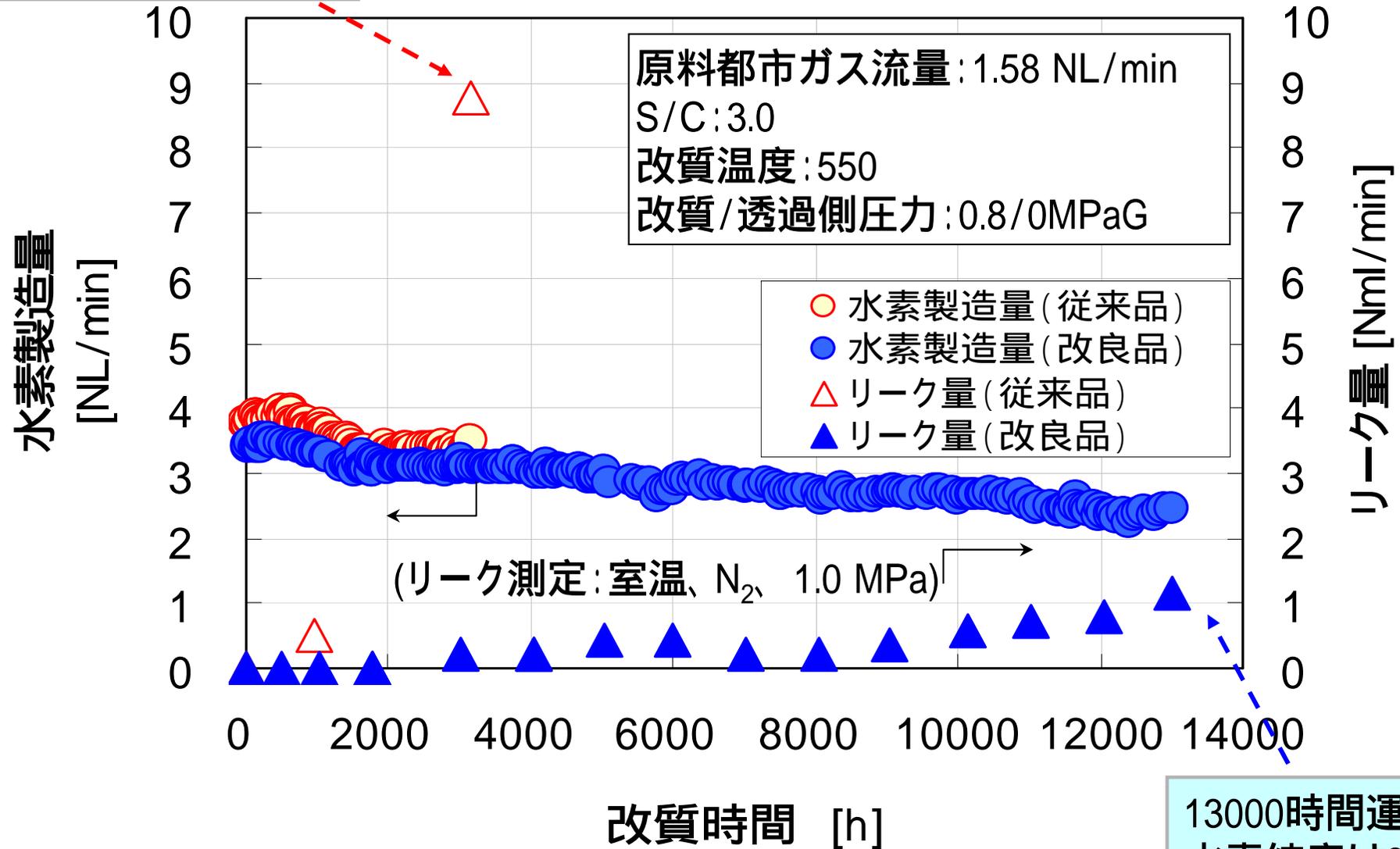
**Pd合金の不純物濃度**  
Si: 50ppm, Ca: 40ppm,  
Mg: 10ppm, Al: 10ppm



**1回処理後のPd合金の不純物濃度**  
Si: 10ppm, Ca: 10ppm,  
Mg: 5ppm, Al: 5ppm  
介在物濃度:  
**未処理の20-30%以下に低減**

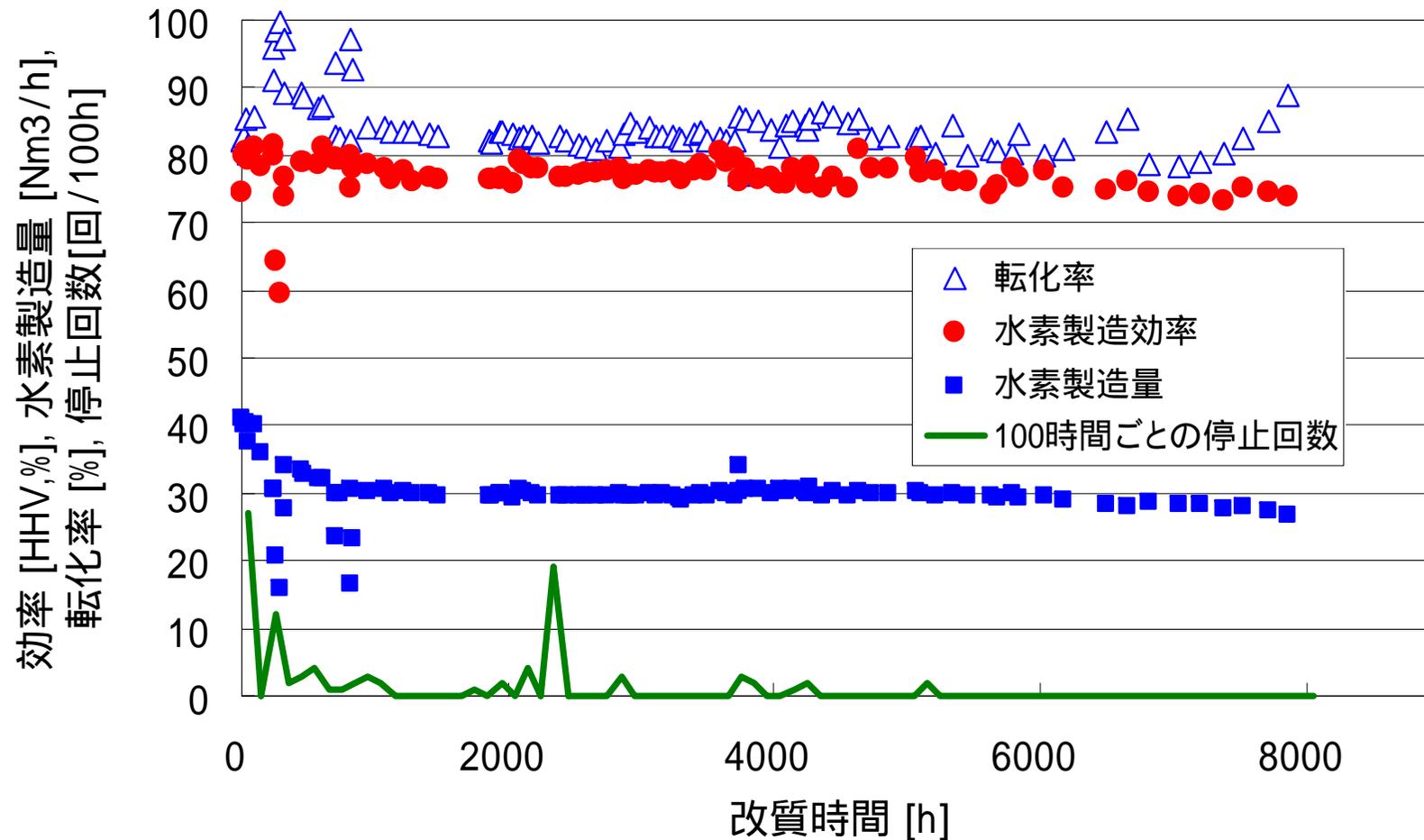
# 膜モジュール連続改質耐久試験結果

3000時間で  
水素純度は99.99%を下回る



13000時間運転後の  
水素純度は99.9968%

## システム長期運転試験結果



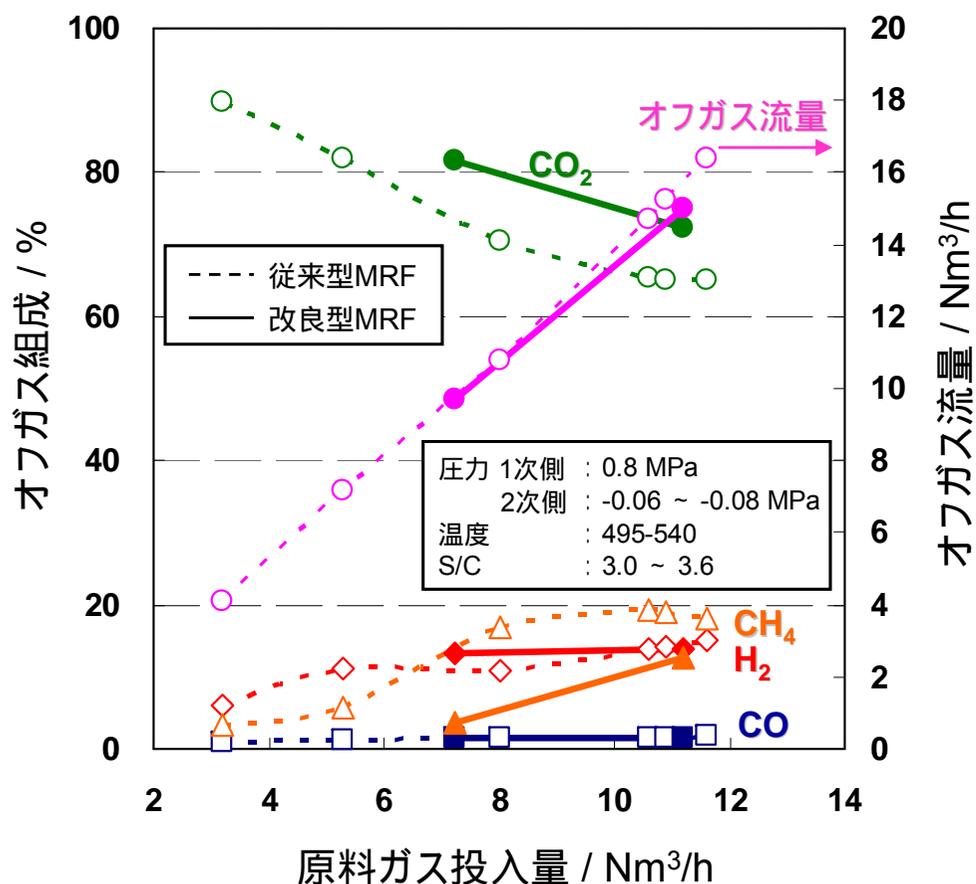
- 総改質時間: 8164 h、起動回数: 97 回
- システムの8000時間以上の運転を達成
- 補機類の不具合対応の結果、5200h以降は停止無し

MRFにおけるCO<sub>2</sub>回収

MRFには、CO<sub>2</sub>回収が比較的容易という特長もある



CO<sub>2</sub>回収により、CO<sub>2</sub>排出量削減に、より一層貢献できるようになる



MRF システムの改良により  
オフガス中のCO<sub>2</sub>濃度も向上している。

定格運転時における  
オフガス中CO<sub>2</sub>濃度は

65.2%      72.2%

# CO<sub>2</sub>分離回収装置外観

40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステム

CO<sub>2</sub>分離回収装置



MRFシステムとCO<sub>2</sub>分離回収装置

40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステム: 3.6 m W, 2.6 m D, 2.3 m H

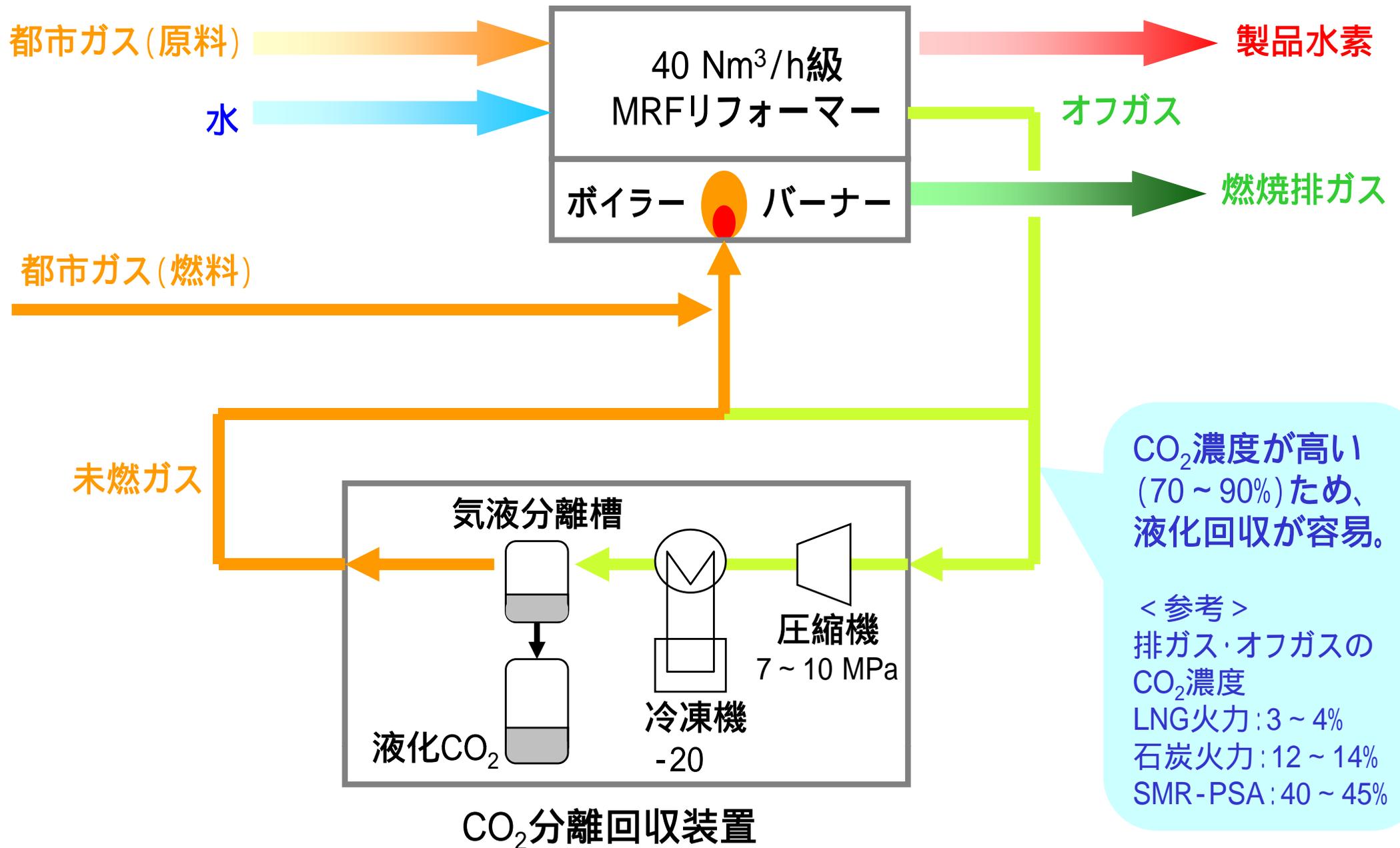
CO<sub>2</sub>分離回収装置: 2.1 m W, 1.5 m D, 2.3 m H

除湿塔 圧縮機 冷凍機



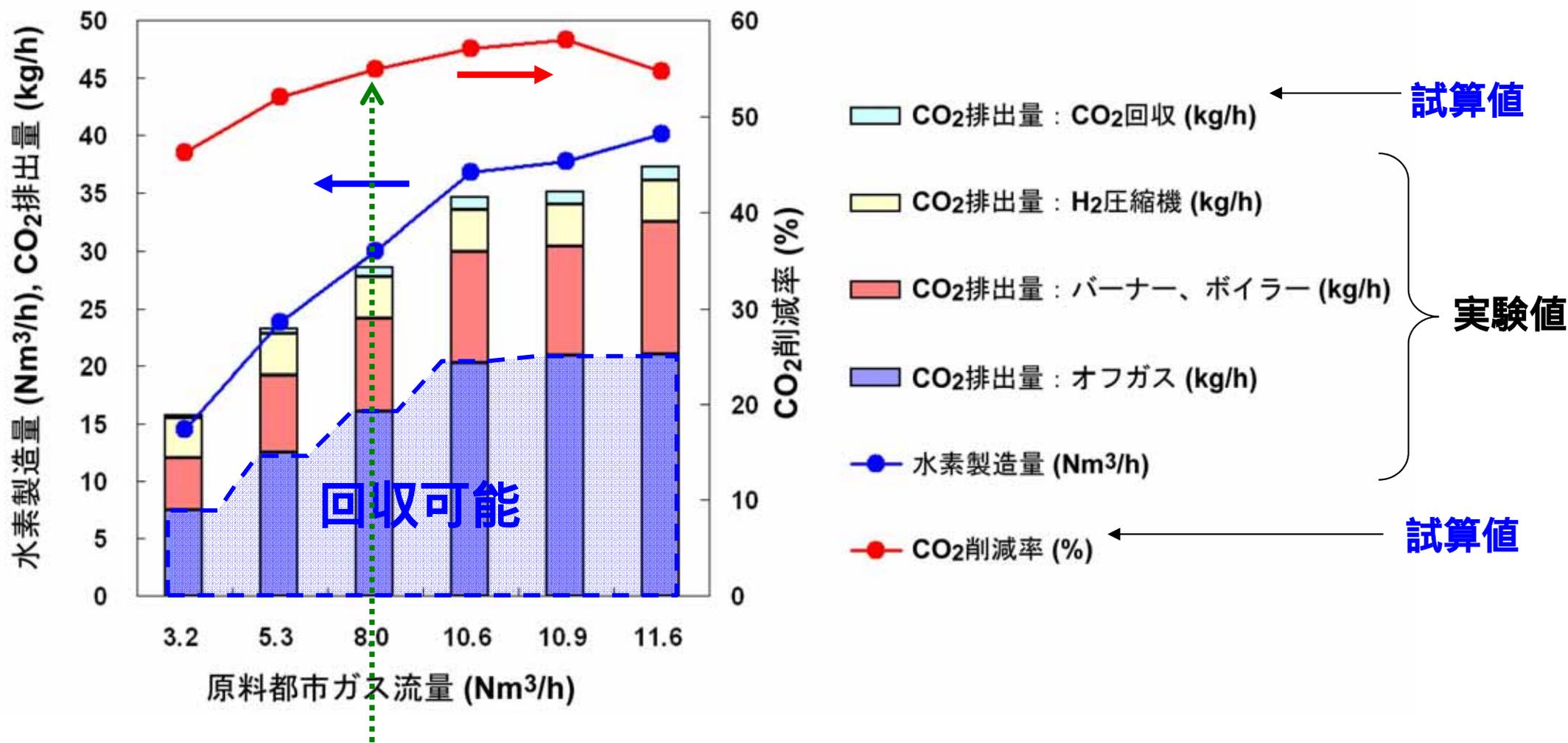
CO<sub>2</sub>分離回収装置

# CO<sub>2</sub>分離回収フロー



# CO<sub>2</sub>削減率試算結果

オフガス中のCO<sub>2</sub>は全量回収可能として、CO<sub>2</sub>削減率を試算



75%負荷時のCO<sub>2</sub>削減率(計算値)は55%

CO<sub>2</sub>削減率実験結果

		MRF 75%出力 (単独運転)	MRF 75%出力 + CO <sub>2</sub> 回収 (実験値より計算)
投入 エネルギー	都市ガス (MJ/kg-H <sub>2</sub> )	168.5	168.5
	電力 (MJ/kg-H <sub>2</sub> )	6.6	13.6
水素製造量 (Nm <sup>3</sup> /h)		30.6	30.6
総合効率 (% , HHV) <sup>1</sup>		81.7	78.6
CO <sub>2</sub> 排出量 (kg/h) <sup>2</sup>		25.1	12.6 <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub> 削減率 (%)		-	50

1 総合効率は水素吸引圧縮ユニットの電力含まず

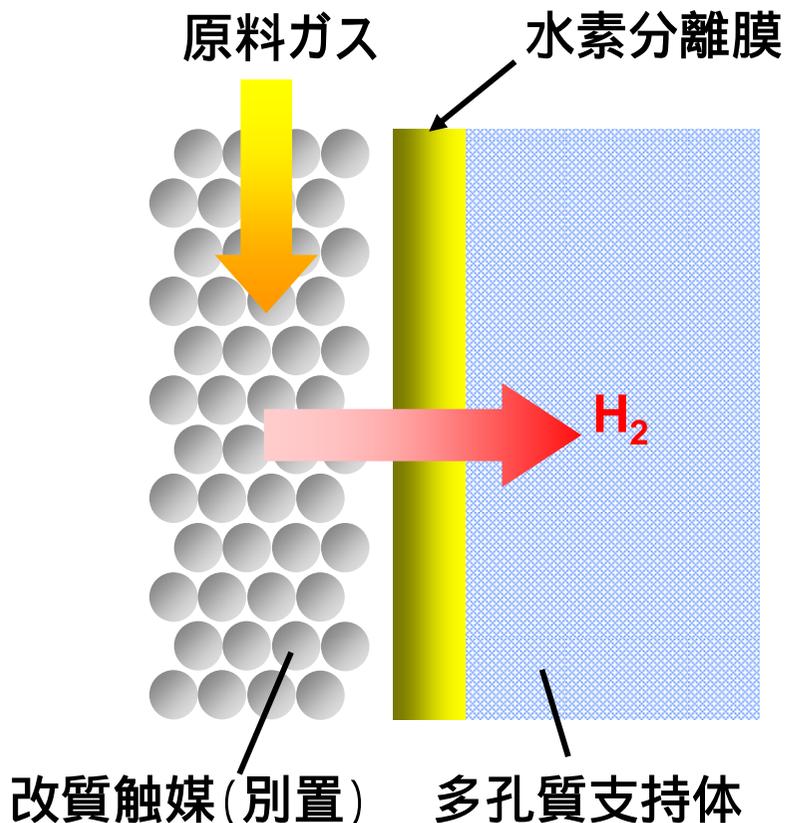
2 燃料のCO<sub>2</sub>排出原単位: 2.29kg/Nm<sup>3</sup>(東京ガス) 電力のCO<sub>2</sub>原単位: 0.332 kg/kWh(東京電力2008年)を使用

3 実証試験ではオフガス中のCO<sub>2</sub>の91.5%回収

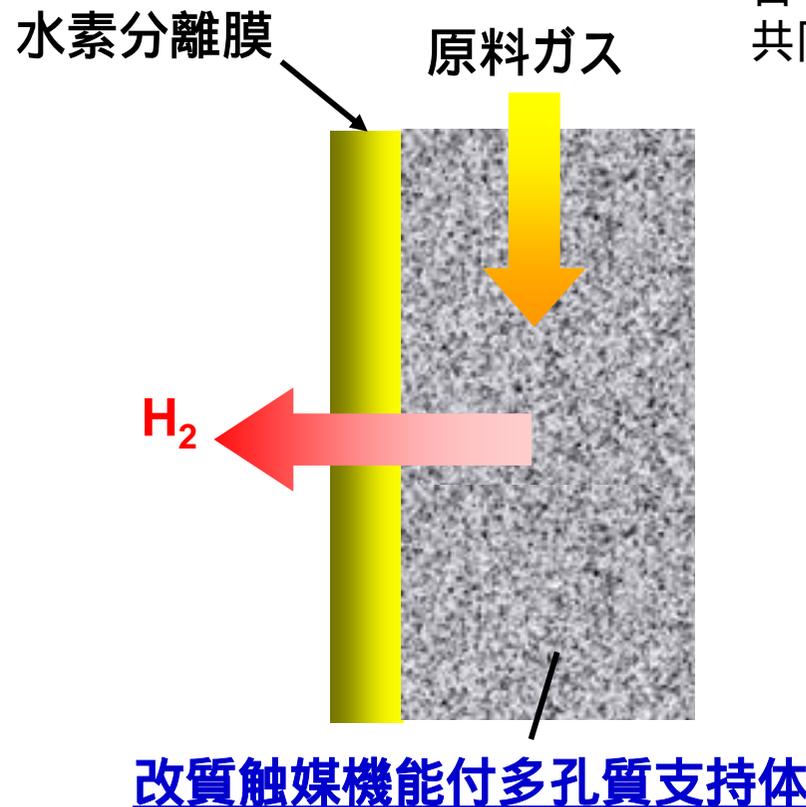
- 水素製造時に発生する**総CO<sub>2</sub>排出量の50%**を回収可能であることを確認
- CO<sub>2</sub>分離回収に伴うエネルギー損失は**わずか3%**

# 触媒一体化 (MOC) モジュールのコンセプト

## 従来の膜モジュール



## MOCモジュール

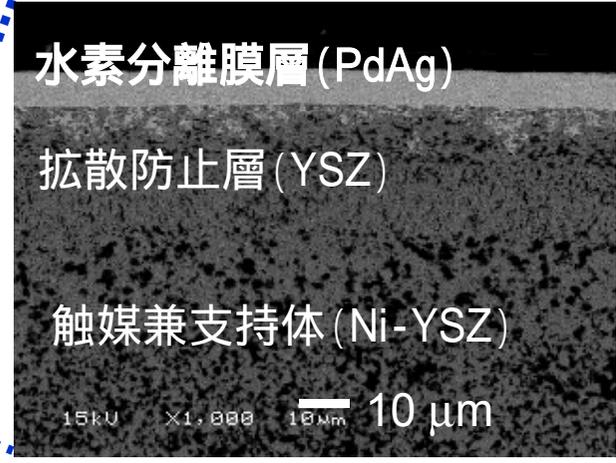
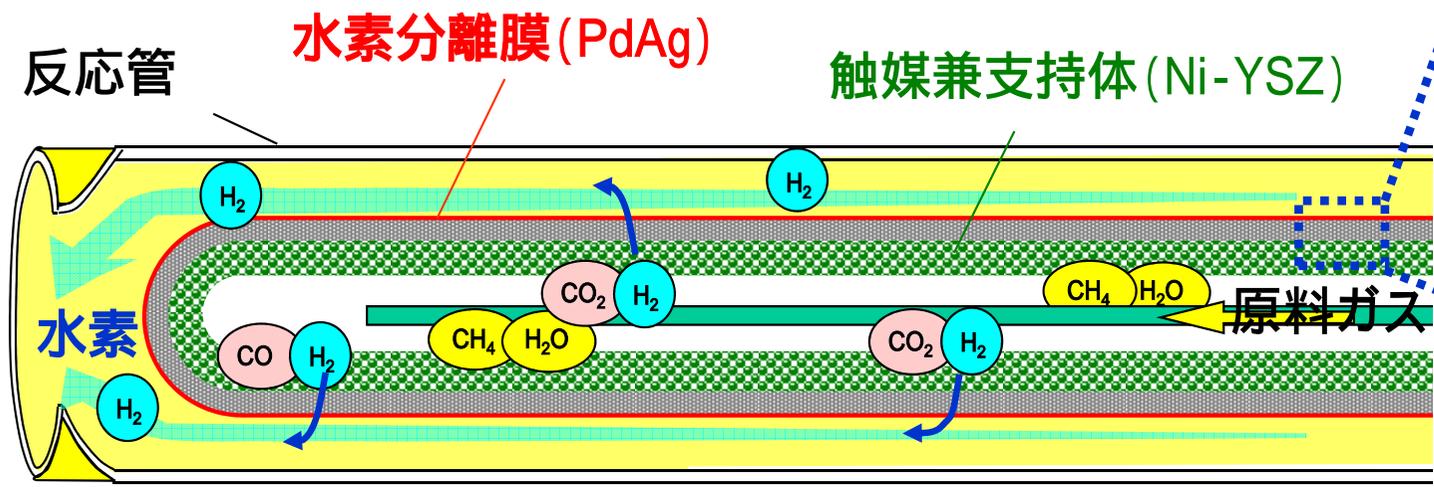


東京ガス/  
日本特殊陶業  
共同開発

## MOCモジュールの特長

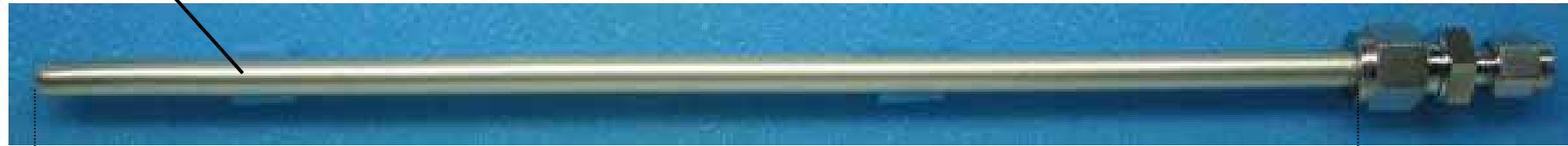
- 別途触媒を配置する必要がなくなり、水素製造装置の**小型化**が可能。
- 製造プロセス(後述)が量産に適しているため、**低コスト化**が期待できる。

# MOCモジュールの模式図・外観



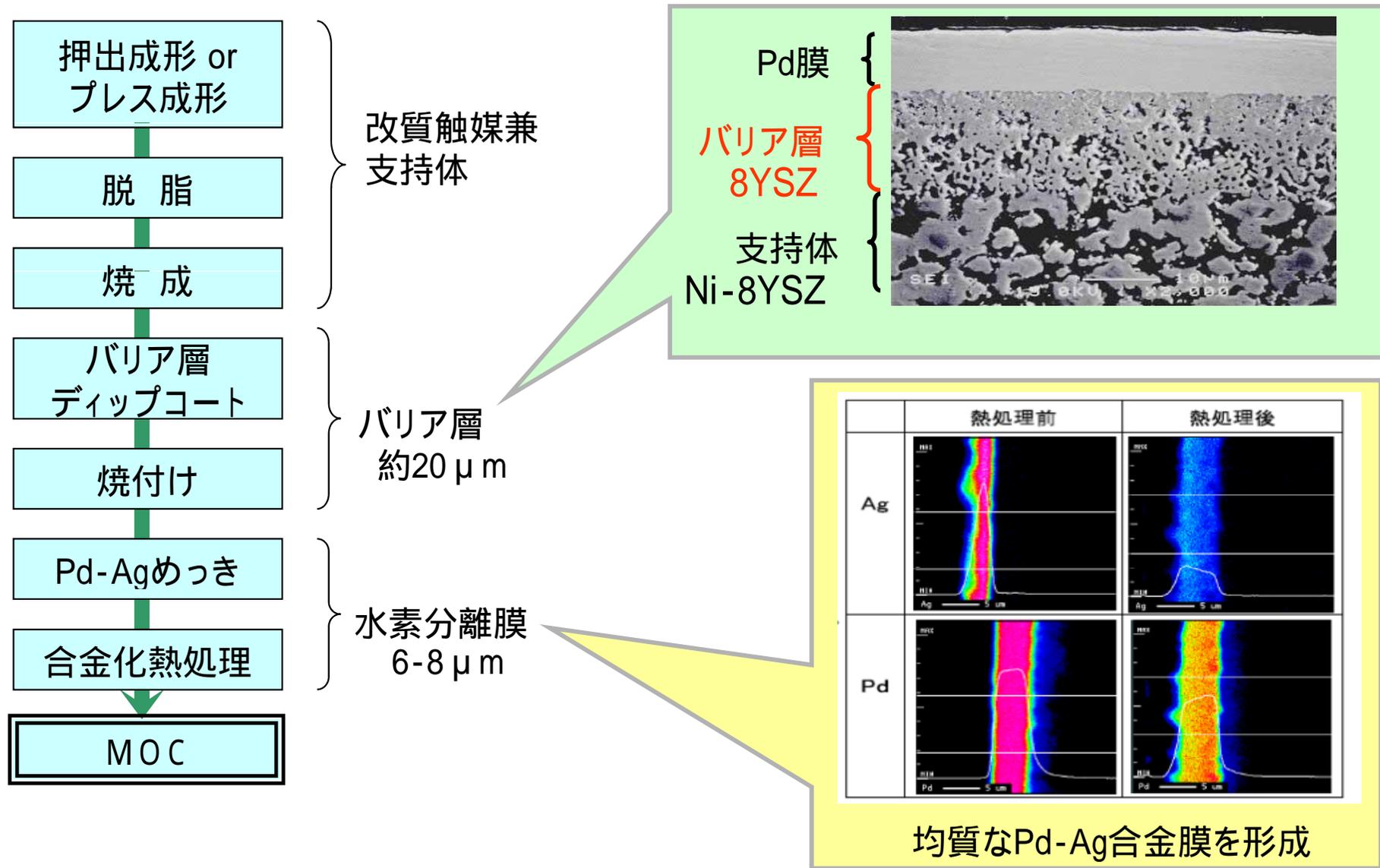
断面SEM画像

O.D. 10 mm



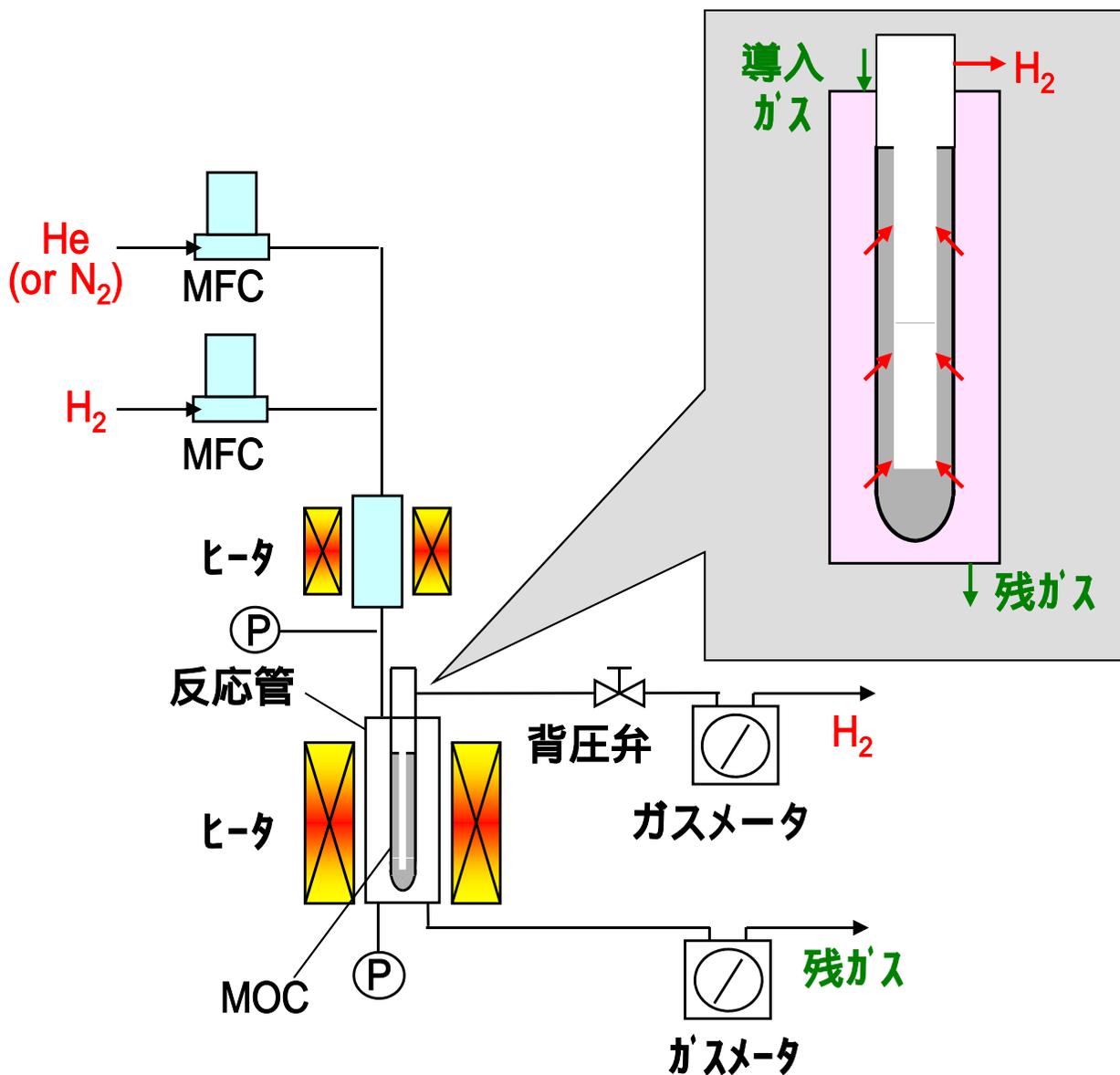
300 mm

# MOCモジュールの製造プロセス



量産化に適した製造プロセスである

# 水素透過耐久試験セットアップ



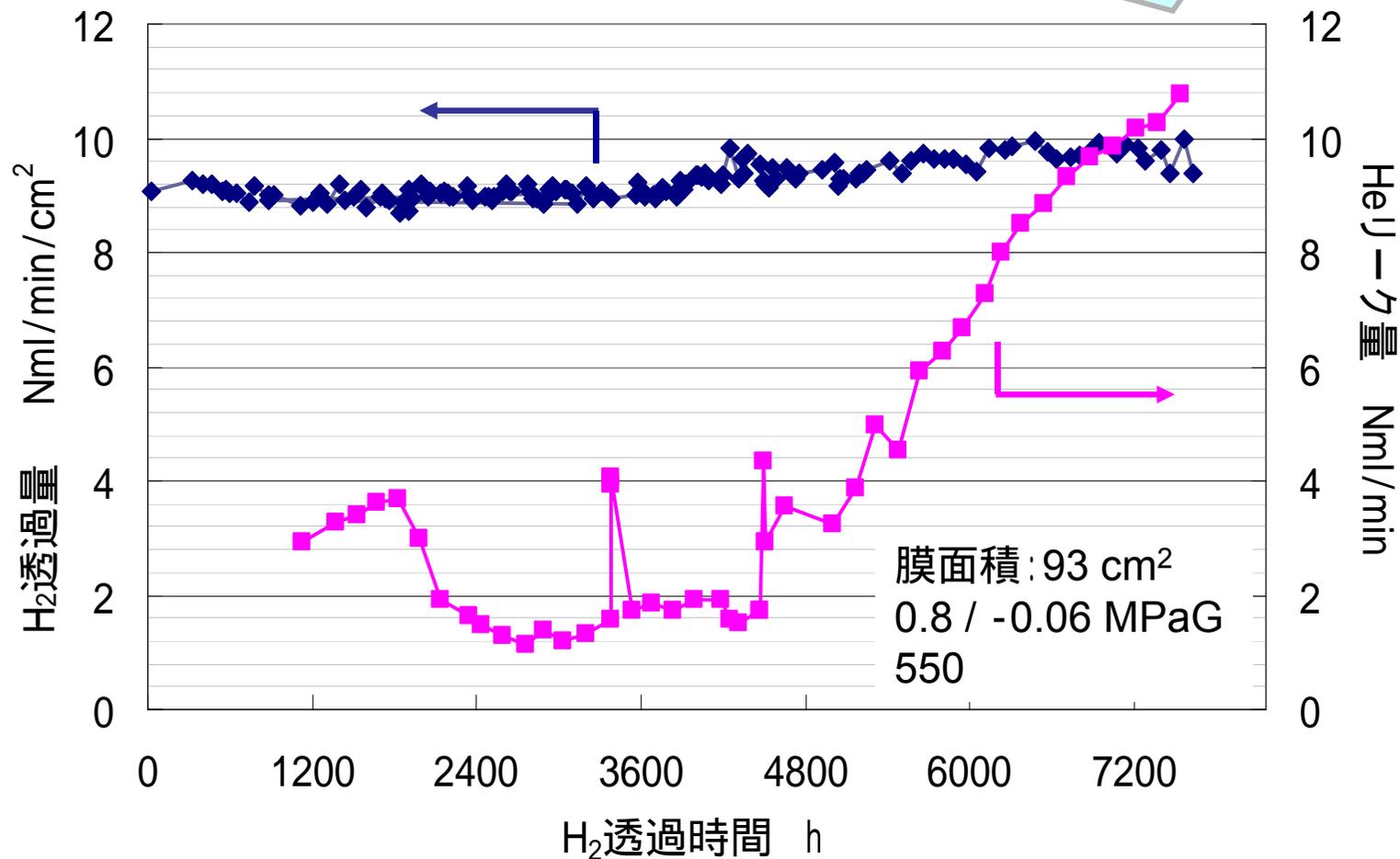
連続水素透過試験を行い、水素透過性能の経時変化を測定した。同時に、定期的にヘリウムリークテストを行い、耐リーク性能を測定した。

- 1) 水素透過量を改質時と同等にする
- 2) 膜剥離のリスクを排除する

目的から水素・ヘリウム(または窒素)混合ガスを用いて、外→内方向への透過を行っている。

# 水素透過耐久試験結果

8000時間弱の水素透過においても、  
水素透過性能の低下はないことを確認した。

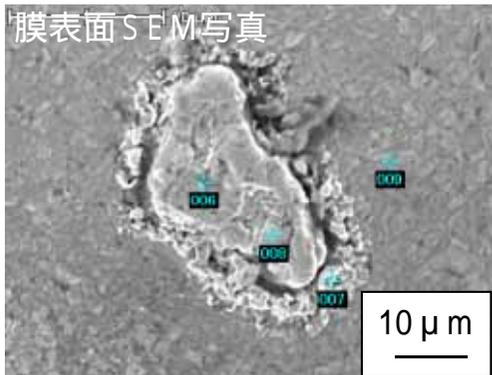
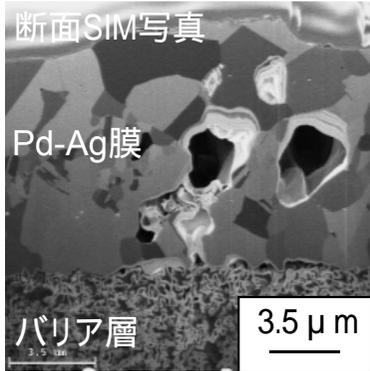


ただし、  
リークは増大した。

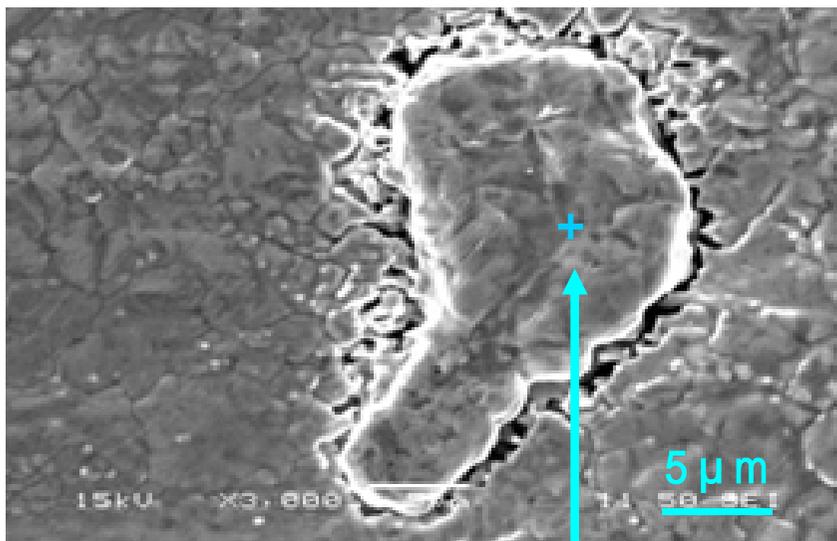
# リークの原因と対策 1/2



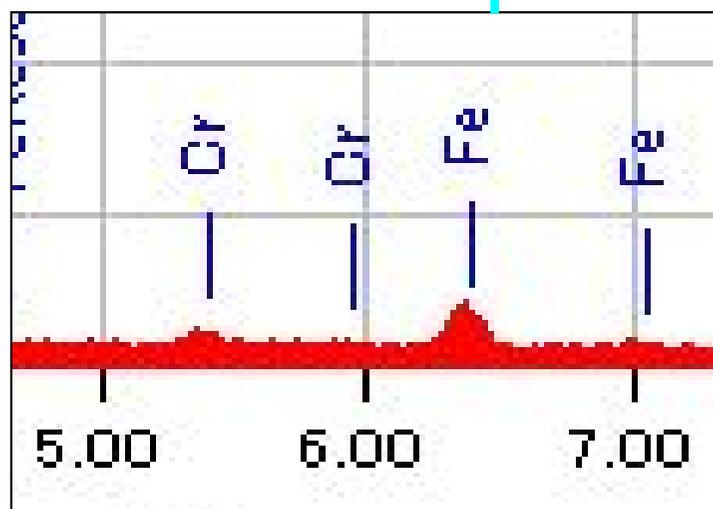
767 時間 連続改質後のモジュールの水中リーク試験の様子

<p>リーク箇所 写真</p>	<p>膜表面SEM写真</p> 	<p>断面SIM写真</p> 	<p>接合部実体写真</p> 
<p>リーク発生 原因</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 運転中にFe系異物が膜に付着すると、Pdと拡散速度の違いにより、カーケンダルポイドを生じる(後述)。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• めっき膜形成中に膜中に空孔が生じたり、基板との密着性が甘いと、運転中に膜剥離等でリークに至る。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 運転中もしくは起動・停止中に接合部のシールが甘くなり、運転前にはないリークが生じることがある。</li> </ul>
<p>リーク対策 方法</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 反応管内面をめっきし、Fe系異物の飛来を防止する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• めっき条件を改善し、健全な膜の形成と、めっき膜の密着性を改善する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 接合部のグラファイトフェルールにガラスを併用し、シールする。</li> </ul>

## リークの原因と対策 2/2



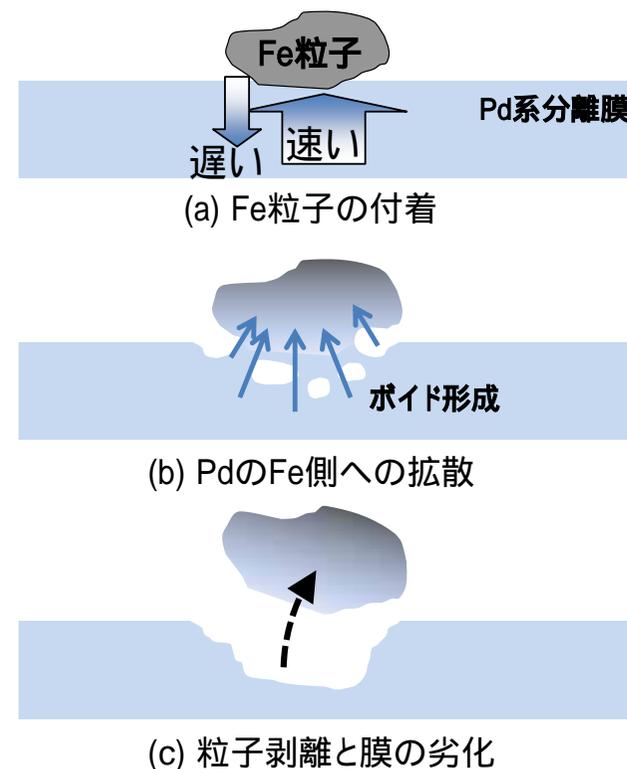
膜に付着した異物のSEM画像



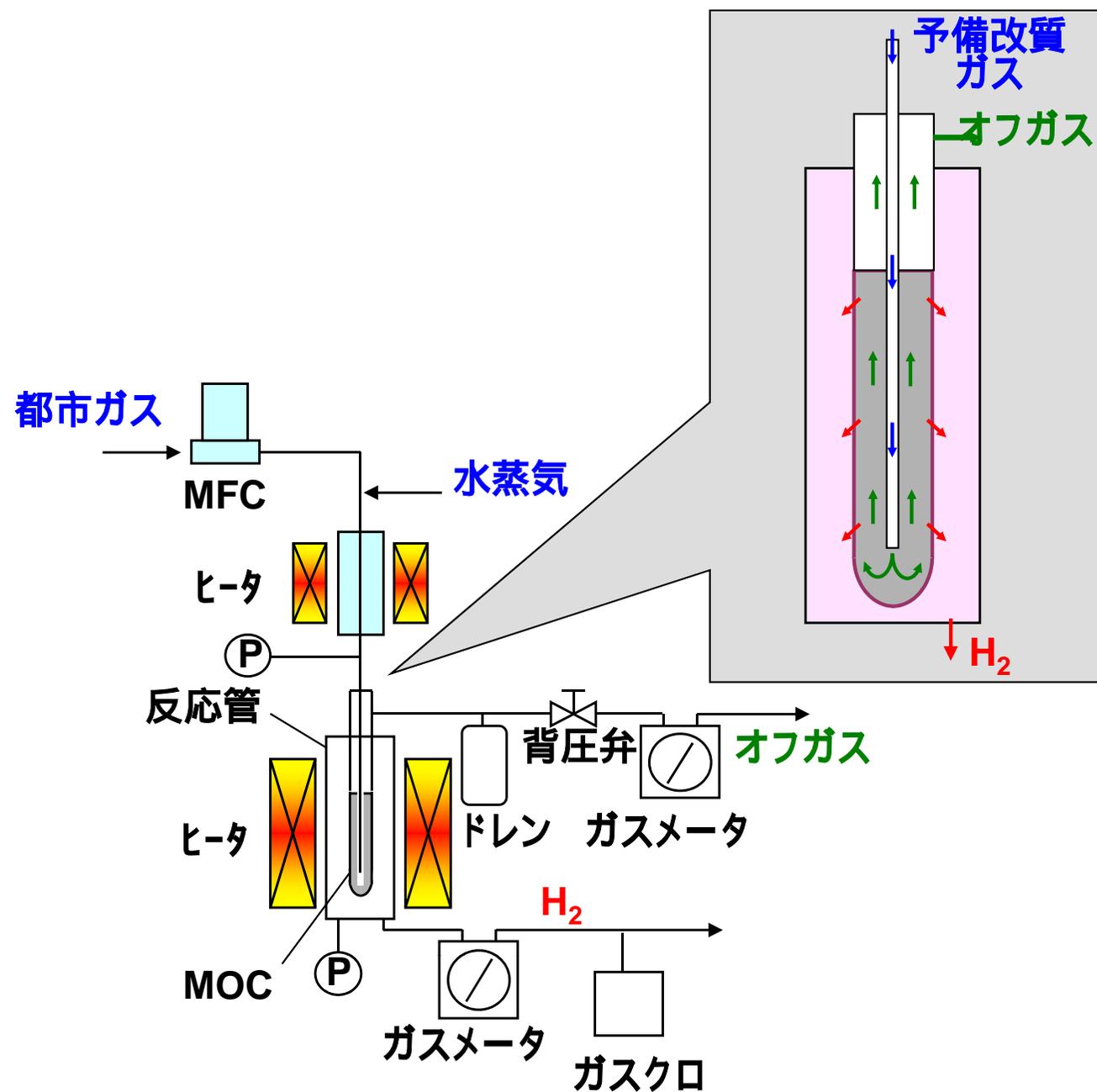
異物のEDS分析結果

## 異物が付着し、リークに至る機構

反応管に由来するFe系異物が膜に付着すると、Pdとの間で相互拡散が生じる。このとき、Feに対するPdの拡散速度の方が、Pdに対するFeの拡散速度よりも早いため、界面に空洞(カーケンダルポイド)が生じる。



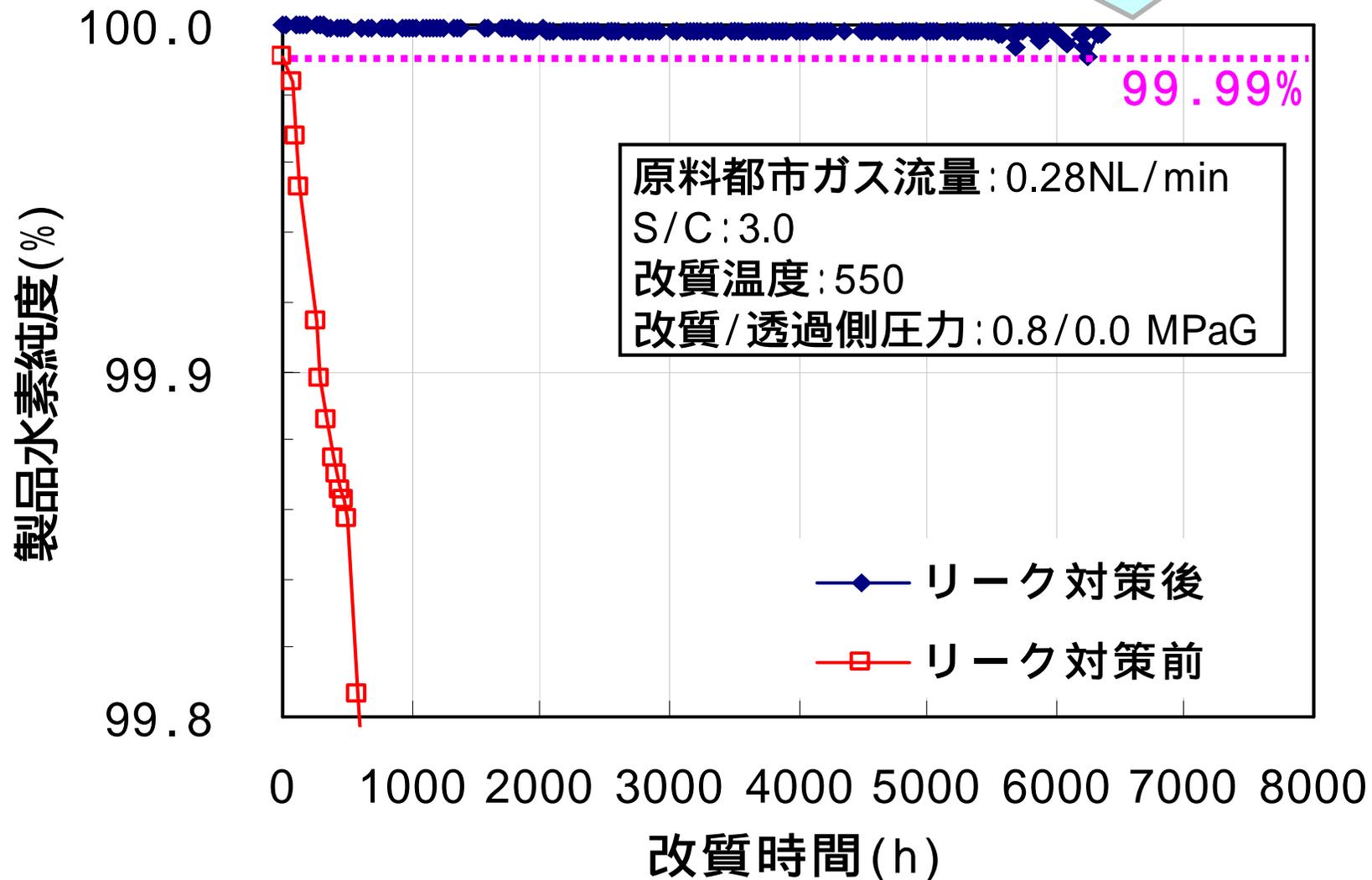
# 改質耐久試験セットアップ



都市ガス(脱硫済み)を水蒸気改質したガスを、内挿管を通じてモジュール内部に導入し、内外透過で連続改質を行った。途中、製品水素純度を測定することで、耐リーク性能を評価した。

# 改質耐久試験結果

リーク対策の効果は顕著であった。



# まとめと今後の予定

- 40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステムを開発し、水素分離膜モジュールの耐久性(13000時間)と、システムの安定性(> 8000時間)を実証した。
  - 40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステムにCO<sub>2</sub>分離回収装置を組み合わせることにより、わずか3%ポイントのエネルギーロスで、水素製造に関わるCO<sub>2</sub>排出量を50%削減できることを実証した。
  - 低コスト化が見込めるMOCモジュールを開発し、リークに対する耐久性を改善(> 6000時間)した。
- 
- 高耐久化・低コスト化をさらにすすめて、燃料電池自動車の本格普及期までに、水素分離型リフォーマーを実用化する。

# 謝辞

MRFの開発は、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発/水素製造機器要素技術に関する研究開発 / 水素分離型リフォーマーの高耐久化・低コスト化研究開発」の一環として、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)殿の委託を受けて実施したものです。

40 Nm<sup>3</sup>/h級MRFシステムの開発は、三菱重工業株式会社殿と東京ガスが共同で実施したものです。

MOCの開発は、日本特殊陶業株式会社殿と東京ガスが共同で実施したものです。

上記の関係者の皆様に対し、謝意を表します。



ご清聴ありがとうございました。