

本庄・早稲田地区でのグリーン水素モデル社会の構築に関する研究 (水素吸蔵合金法による水素精製法および貯蔵システムの構築)

勝田正文 (早大), 納富信 (早大)
中村拓貴 (早大院), 狹田晃司 (早大院)
石川敬祐 (早大), 渡部拓司 (早大)

Research on Construction of Green Hydrogen Model Society in Honjo-Waseda (The Construction of Hydrogen Storage and Purification System by Using Metal Hydride)

Masafumi KATSUTA, Makoto NHOTOMI, Takuki NAKAMURA,
Koji HASADA, Keisuke ISHIKAWA, Takuji WATANABE
Waseda University, School of Science and Engineering, 3-4-1, Ohkubo, Shinjuku-ku,
Tokyo, 169-8555

In this research, the hydrogen refinement process made from the aluminum dross by using metal hydride has been developing as the part of Green Hydrogen Project supported by the ministry of environment. At the first stage of this research, the real gas generated from aluminum dross was analyzed to understand the influence of the toxic gas on MH. Based on the gas analysis, it was supposed that the two stage MH reaction processes consisting of the refinement and storing was suitable for real hydrogen gas generated from aluminum dross.

In addition, to eliminate large pressure drop accompanied with previous vertical reaction container orientation, the experiment of horizontal orientation was made.

Finally, the refinement and storing experiments were performed and the possibility of real application was discussed.

Key Words: LaNi_{4.7}Al_{0.3}, Metal Hydride(MH), Hydrogen Storage, Purification, Poisoning

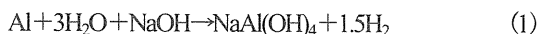
1. 緒 言

本研究は「本庄・早稲田地区でのグリーン水素モデル社会の構築」(以下G水素PJ)における、水素の精製・貯蔵・供給システムの最適設計を担っている。G水素PJでは廃シリコン、廃アルミ、バイオマスから発生させる水素ガス(以下G水素)を用いた燃料電池による大規模分散型エネルギーシステムの構築を目指す。

小型燃料電池は一般に低圧力、高純度の水素を必要とされるため、高純度の水素精製技術が求められている。水素吸蔵合金(以下MH)法は低圧力域、常温付近温度、広範囲の水素濃度において精製可能である、といったメリットがある。本研究では廃アルミ由来のG水素を対象とし、MH法を用いた精製・貯蔵システムの開発を目的とする。

2. 研究方法

2・1 G水素の分析 廃アルミをアルカリと反応させると以下の式に基づいて水素が生成する。



この時、どのような副生物が生成しているか把握するため、またMH法の精製能力を把握するためにも、発生ガスの分析を行った。

2・2 精製用MHの選定 廃アルミ由来のG水素に対する耐被毒性能の高いMHを選定するため、LaNi_{4.7}Al_{0.3}, MmNiMnCo, LaMmNiMnCoAlの3種に対し実験を行った。ただし、ガス製造過程において水封槽といった装置が組み込まれているため、MHに悪影響を及ぼす水分が飽和水蒸気量分含まれると考えられる。そのため前処理として脱水を行ったG水素を使用した吸蔵放出サイクル実験を行い、その積算放出量を比較することで耐被毒性能の把握を行う。

2・3 MH法による水素精製実験 工業用水素に窒素を混合させた模擬ガス、およびG水素を使用した精製実験を行うことで、MHの精製能力を検証した。精製運転時の吸蔵過程では、フロー運転を採用している。この特徴とし

て吸蔵終了時は反応容器内に導入ガス雰囲気を満たされる。これを真空ポンプにより強制的にパージを行う運転を導入した。この影響を検証するため、パージ時間をパラメータとして、ガス分析およびパージ量を積算放出量から算出した。

2・4 燃料電池耐久試験 MH 法により精製された G 水素の適合性を検証するため、燃料電池への水素供給試験を行った。燃料電池の劣化等の影響を考慮するため、同時に工業用水素 (G1) を使用した燃料電池への水素供給実験も行う。100 時間供給を続けた際の電圧値の比較を行うことで適合性を検証した。

2・5 水素貯蔵実験 貯蔵用 MH として、同プロジェクトにて北海道大学で開発が進められている活性化フリー MH である $Ti_{1.15}Fe$ 、および $Ti_{1.15}FeO_{0.024}$ を用いて貯蔵実験を行った。インゴット状態の MH を粉砕・分級し (0.1mm~3mm)、反応容器へ充填を行った。この反応容器を使用し、G 水素 PJ での実証試験として低温吸着法により精製された G 水素を貯蔵し、各低圧用モビリティへ供給を行った。

3. 研究成果

3・1 G 水素の分析 分析の結果を表 1 に示す。表 1 から廃アルミ由来の G 水素には多くの不純ガスが含まれている。特に S に関しては、MH が被毒し、吸蔵量が大きく低下してしまうことが分かっているため、前処理の段階で水分と合わせて取り除いておく必要がある。

Table 1 Result of Analysis

Component		Almidoros Origine GH ₂	*ISO Standard
N ₂	ppm	0.20%	100
O ₂	ppm	400	5
CO	ppm	0.2	0.2
CO ₂	ppm	120	10
CH ₄	ppm	2400	**2
Total S	ppm	>4	0.004
NH ₃	ppm	3.0	.01

※ISO 基準=ISO TC 197 WG12

※※メタン濃度で表記した基準値はTotalhydrocarbon

3・2 精製用 MH の選定 合金を 10g 充填した小型容器 (SUS316) を使用した G 水素吸蔵放出サイクル実験の結果を図 1 に示す。参考に脱水を行わずに実験をした昨年度のデータも掲載する。純水素を使用した場合の放出量が x 軸 0 におけるプロットとなっている (基準放出量)。またプロットが塗りつぶされた箇所はフラッシングの検証を行うため、真空脱気や高圧水素 (1MPa) での吸蔵などを行った箇所である。

図 1 の結果から $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ がサイクルを重ねても基準放出量の 7 割以上の放出量を維持しており、G 水素に対し、

他の MH よりも耐被毒性能が高いことが分かった。この結果を受け、精製用 MH として $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ を採用した。

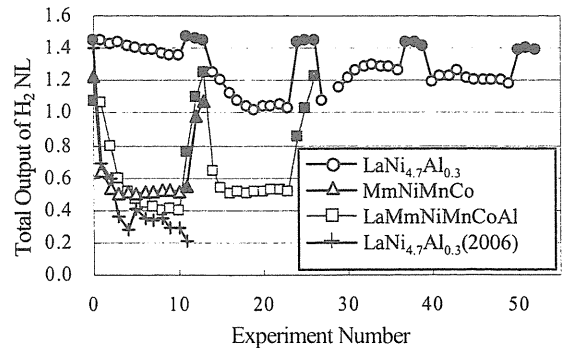


Fig.1 Dehydrogenating Experimental Results

3・3 反応速度の向上 精製を行う際に、製造ガスの発生時間に限りがある。そこで、反応時間の短縮を狙い、合金層の伝熱促進および反応容器の熱交換性能向上を図った。具体的には外部熱交換型容器を基本とし、伝熱促進体として図 2 に示すブラシ型の炭素繊維を混入させた容器 (CF 混入外部熱交換型反応容器)、外部と内部に 8Path-1/4inch の熱交換器を導入した容器 (外内部熱交換型反応容器) を使用した。

それぞれの反応容器に対し、吸蔵時間を 2 時間と固定し純水素を使用した吸蔵実験を行い、吸蔵速度の比較を行った。結果を図 3 に示す。図 3 から伝熱促進による反応時間短縮の効果が確認できた。また、外内部熱交換型反応容器が最も早く吸蔵していることが分かる。この結果を受け、精製には外内部熱交換型反応容器、貯蔵には CF 混入外部熱交換型反応容器を使用した。

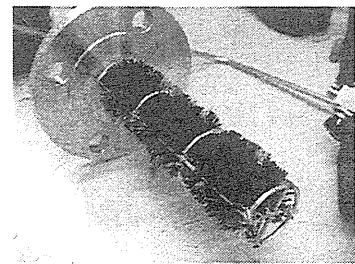


Fig.2 Brush Type Carbon Fiber

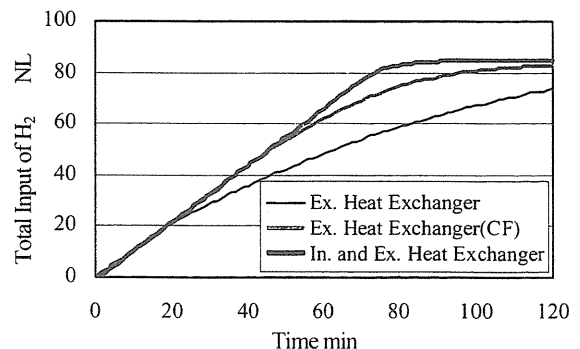


Fig.3 Total Input of H₂

3・4 MH 法による水素精製実験 それぞれの反応容器に関し、2%の窒素を混合させた模擬ガスを使用し、水素精製実験を行った。結果を図4に示す。なお、図4ではx軸に放出時間、y軸に水素濃度にとった。

図4から外内部熱交換型反応容器は他の反応容器に比べ精製能力が劣っていることが確認された。外内部熱交換型反応容器を用いて精製を達成するために、運転方法の改善を行い、図5に示す真空パージ運転を考案した。

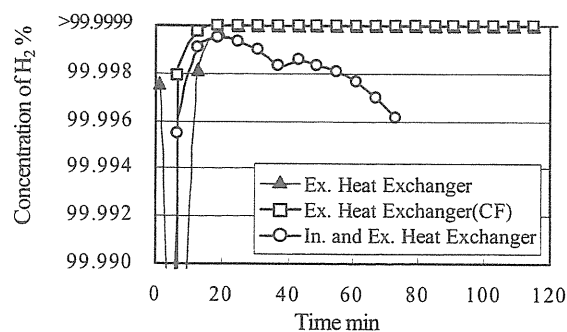


Fig.4 Concentration of H₂

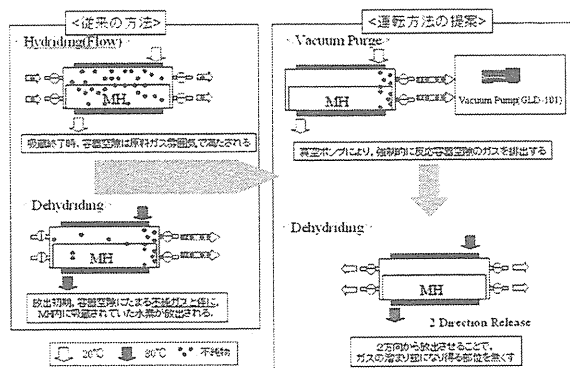


Fig.5 Operation of Purification

図6にパージ時間をパラメータとした精製実験の結果を示す。図6のグラフはx軸に積算放出量、y軸に窒素濃度とした。また、バッチ運転にて目一杯吸蔵させた状態を基準とし、パージ時間ごとの積算放出量の結果を図7に示す。

図6から、パージ時間を86秒とした際に、放出開始直後から本研究室で使用しているガスクロマトグラフの下限值である窒素濃度 1ppm 以下を確認した。また図7からパージ時間を長くした場合、積算放出量の低下は起こらないことがわかる。これは水素の放出が吸熱反応であるためだと考えられる。これらの結果を受け、最適なパージ時間を選ぶことで、反応容器は十分な精製能力を発揮することが可能であると分かった。また、模擬ガスに関しては高純度水素精製を達成することができた。

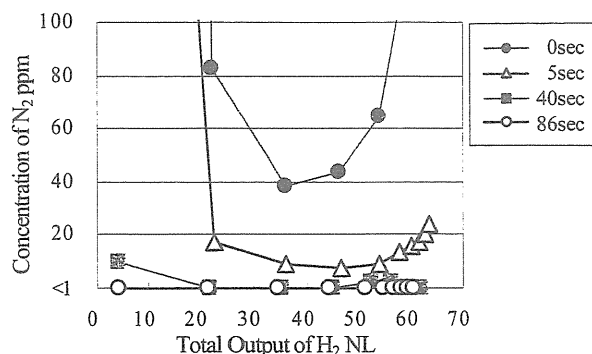


Fig.6 Concentration of N₂

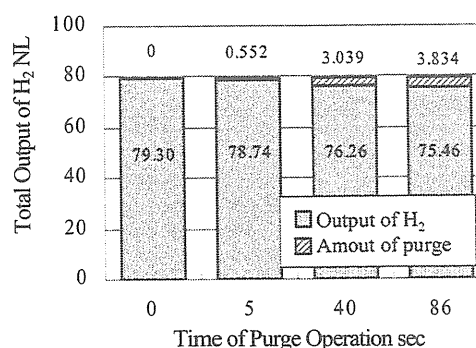


Fig.7 Total Output of H₂

この結果を受け、6kg 級反応容器への大型化を図り、G 水素の精製実験を実施した。精製に使用した発生ガスは表1のガスを使用した。表2に前処理後のガス及び精製後のガス分析の結果を示す。

Table 2 Result of Analysis

Component	Premeasured GH ₂ ppm	MH Method H ₂ ppm	※ISO Standard ppm
N ₂	190	8	100
O ₂	240	180	5
CO	<0.1	<0.1	0.2
CO ₂	63	<0.1	10
CH ₄	460	0.2	※※2
Total S	0.02	0.03	0.004
NH ₃	<0.02	<0.02	.01

※ISO 基準-ISO TC 197 WG12

※※メタン濃度と表記した基準値はTotal hydrocarbon

表2に結果において、O₂及びTotal Sが抜け切れていないことが確認された。O₂に関しては吸蔵の際にMH表面に吸着した物が、放出の際に水素とともに出てくるためであると考えられる。Total Sに関しては、MHの被毒の原因となるため、前処理の段階で取り除く必要がある。本実験で用いた脱硫剤の性能に限界があるため、より高性能な脱硫剤(ppb オーダーで除去可能なもの)を使用していくことで対応していく必要があると考えられる。

3・5 燃料電池耐久試験 3・4で得られたMH法により精製したG水素に関し、燃料電池への適合性を検証するため発電試験を実施した。G水素PJの求められる評価基準として工業用水素と比較運転を行い、100時間運転の電圧経時測定にて、その低下率が10%未満であることが必要である。詳細な実験手順を図8に示す。

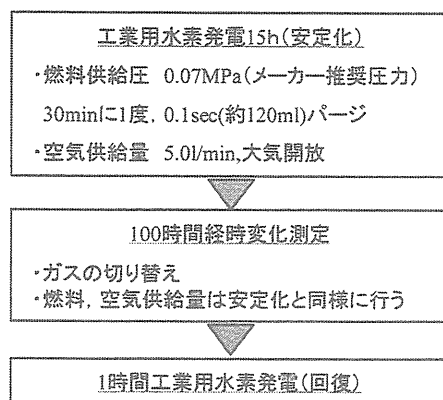


Fig.8 Procedure of Fuel Cell Endurance Test

実験結果は、工業用純水素での劣化の影響（発電試験結果）を取り除き整理を行った。データを図9に示す。また、燃料電池が被毒した場合にその被毒の種類を特定するため、100時間経過後に工業用水素に切り替え、1時間の運転を行った。切り替え付近を拡大したデータを図10に示す。

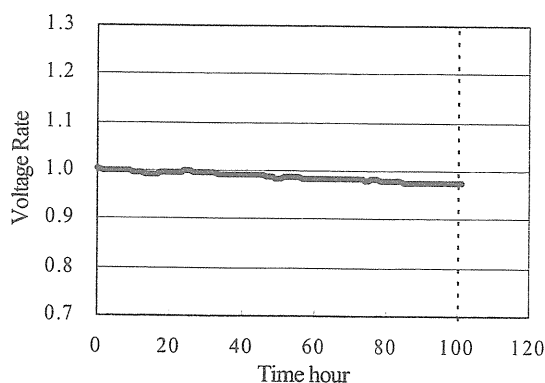


Fig.9 Result of Fuel Cell Endurance Test

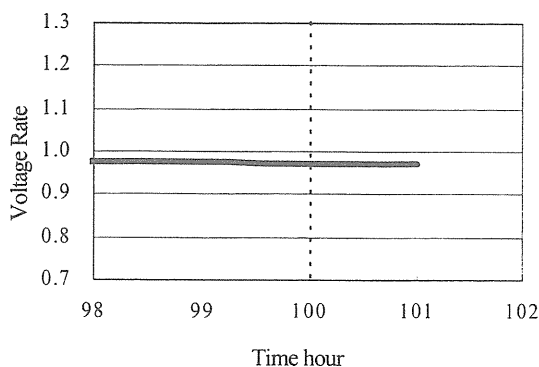


Fig.10 Result of Fuel Cell Endurance Test

図9からMH法による精製水素を使用した結果、2.6%の電圧低下に抑えられ、G水素PJの評価基準を達成した。また、図10から100時間経過後の工業用水素での運転において、電圧の回復は確認されなかった。このことから、不可逆性の被毒であると判断できる。この原因として表2のガス分析で検出されているS分だと考えられる。

3・6 水素貯蔵実験 図11にTi_{1.15}Feを使用した貯蔵実験の結果を示す。図11から低温吸着法により精製されたG水素での吸蔵放出実験で工業用水素を使用した際とほぼ同等の性能を発揮することができた。また、この貯蔵した水素は実証期間中にモビリティ側に供給を行った。

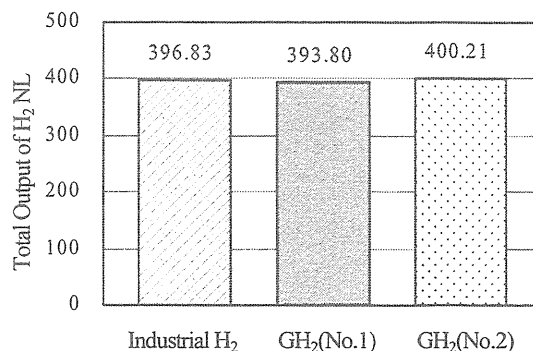


Fig.11 Total Input of H₂

4. 結 語

廃アルミ由来のG水素のガス分析を行った結果、多種多様な不純物が含まれていることを確認した。

各MHに対してG水素を使用した吸蔵放出サイクル実験を行った結果、LaNi_{4.7}Al_{0.3}を精製用MHとして選定した。

また窒素を混入させた模擬ガスに関し、高純度水素(6N)の精製を達成することができた。

G水素をMH法にて精製したガスを用いた燃料電池供給試験において、電圧低下が2.6%に抑えられた。

実証試験にG水素を低温吸着法により精製されたガスを用いて貯蔵運転を行い、低圧モビリティ側へ水素を供給した。

文 献

- (1) 平成15,16年度Nedo報告書－自動車用固体高分子形燃料電池システム普及基盤整備
- (2) 田村英雄監修、水素吸蔵合金－基礎から最先端技術まで－、1998

謝辞

本研究開発は環境省「地球温暖化対策技術対策事業（本庄・早稲田地域でのG水素モデル社会の構築）」の補助を受け、産学官の連携事業として行っている。多大なるご協力を賜った関係者各位に厚く御礼申し上げます。