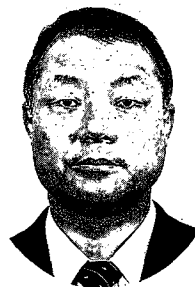


オンサイト型水電解水素酸素発生装置 (HHOG)

コンプレッサーレス高圧水素ガス発生装置の原理



宝月章彦

常務取締役
技術開発本部長
技術研究所長

まえがき

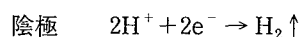
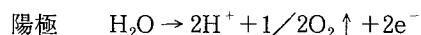
水素の需要は1991年をピークに1993年までは減少をしていたが、半導体の増産に伴って回復基調を辿っており、年間で約1億6千万³⁾m³製造されている¹⁾。半導体製造用以外の主な用途は油脂、自動車ガス、光ファイバーなどの製造用である。一方、水素は石油、石炭、水力、原子力、太陽などの一次エネルギーからの変換がし易く、またクリーンエネルギーとして地球環境保全の立場からも評価されており、将来の自動車、航空機などの燃料獲得手段としての開発も行なわれている。それは新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術計画 (WE-NET プロジェクト) や接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発に見ることができる²⁾。

水素ガスソースはソーダ電解、コークス炉ガスなどのオフガスと石油ナフサなどが主であるが、物流コストの上昇や輸送問題などがあって、水電解やメタノール分解などによるオンサイト化が進んでいる。

水素ガスを利用する場合、使用圧力が低ければオンサイト発生装置から直接供給することができるが、高圧が必要な場合と、エネルギーとして使用する場合には2570 kcal/Nm³と低いためにコンプレッサーで水素ガスを圧縮してから輸送、貯蔵して使用するのが一般的である。そこで高圧の水素ガスを得る方法として、圧力容器内で水を電気化学的に水素に分解して直接高圧水素を発生させる方法と、大気圧状態で発生させた水素をコンプレッサーを用いて機械的に昇圧する場合のエネルギーについて比較を行なってみた。

1. 水電解時の水素発生用電力

水に接する固体高分子電解質膜に直流電流を流すと次の反応が起こって陽極で酸素が、陰極で水素が発生する⁴⁾。



この時、水素を発生させるのに必要な電気量は次のFaradayの電気分解の法則から求めることができる。

$$w = I t E_q / 96485$$

ここで、w : 発生するガス量 (g), I : 電流 (A), t : 電時間 (s), E_q : 発生ガスのグラム当量とし、96485 : Faraday 定数 F (クーロン=As) である。この式より、水素 1 Nm³ を発生させるのに必要な電気量は 2393 Ah とされる。

一方、この反応の理論分解電圧は一般に次式で示される

$$E_0 = E_d^0 + (RT/2F) \ln [(P_{H_2}) \cdot (P_{O_2})^{1/2} / a_{H_2O}] \quad (1)$$

ここで、E_d⁰ : 温度Tにおける標準理論分解電圧で、水電解反応のGibbsの自由エネルギー変化とは E_d⁰ = ΔG/2 の関係にある。P_{H₂}, P_{O₂} : 水素および酸素の分圧 (atm), a_{H₂O} : 溶液中の水の活量で、溶液の水蒸気圧と純水の水蒸気圧を P_{H₂O}, P_{H₂O}⁰ とすると、a_{H₂O} = P_{H₂O} / P_{H₂O}⁰ で表わされる。純水を直接電気分解する固体高分子電解質膜の場合 P_{H₂O} = P_{H₂O}⁰ となるため、a_{H₂O} = 1 である。また、大気圧あるいは等圧で運転する場合には、水素と酸素の分圧は等しく、また、全圧 (P) より水蒸気圧を引いた値と同じになるので、P_{H₂} = P_{O₂} = P - P_{H₂O} で表わされ、(1)式は次のようになる。

$$E_0 = E_d^0 + (RT/2F) \ln (P - P_{H_2O})^{3/2} \quad (2)$$

また、標準理論分解電圧は次の近似式で与えられる。

$$E_d^0 = \Delta G / 2F \\ = 1.5184 - 1.5421 \times 10^{-3} T + 9.523 \times 10^{-5} T \cdot \ln T \\ + 9.84 \times 10^{-8} T^2 \quad (3)$$

2. 水電解時の昇圧用電力

水電解法で水素を発生させる時の操作圧力と理論分解電圧の関係は(2)式で表わされる。例えば、第1図に示す固体高分子電解質膜型の水素発生装置(HHOG)⁴⁾を、50℃、1atmで運転する場合、(3)式から $E_d^0 = 1.208$ (V)が得られる。また $P = 1$, $P_{H_2O} = 0.1218$ atm, $R = 8.31$ J/K·mol, $F = 9.6485 \times 10^4$ C/molを(2)式に入れると $E_0 = 1.205$ (V)となる。

一方、水素発生装置(HHOG)を同じ温度で100 atmの高圧で運転する場合には $E_0 = 1.304$ (V)となり、理論分解電圧は圧力を100 atm上げるのに0.1 (V)多く必要となるだけである。

この理論分解電圧は熱力学上の平衡電位であり、実際に発生を進行させるためには次式に示す陽極及び陰極の過電圧(E_x)と膜抵抗(R_m)、膜-電極間、電極-給電体間などの接触抵抗(R_c)の他に電極、給電体、端子などの電子伝導体の抵抗(R_e)のオーム損(R)との総和となり、電解電圧(E)あるいはセル電圧と呼ばれる。

$$E = E_0 + E_x + R$$

$$R = R_m + R_c + R_e$$

そして、これらの抵抗成分は圧力の影響を受けないので、理論分解電圧の増加分だけセル電圧が増加することになる。例えば、水素100 Nm³/hの発生装置に於ける1 atmから100 atmの昇圧に必要な所要動力は次のようになる。

$$\text{電流} = 100 \times 2.393 = 239.300 \text{ (A)}$$

$$\text{電力} = 239.300 \times 0.1 = 23.930 \text{ (W)} = 24 \text{ (kW)}$$

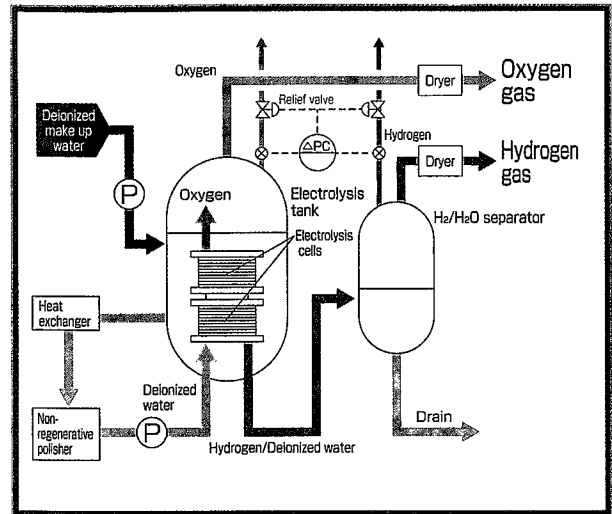
3. 機械的昇圧の場合の電力

これまで水素ガスの昇圧はコンプレッサーを用いて機械的に行なうのが一般的である。そこで、水素ガスをコンプレッサーで昇圧する時に必要な電力を次式より求めた。

$$L_s = \left\{ \frac{1}{0.612} \right\} P_s \cdot Q_s \cdot \left\{ \frac{mK}{K-1} \right\} \cdot \left\{ \left(\frac{P_d}{P_s} \right)^{\frac{K-1}{mK}} - 1 \right\} \cdot \left(\frac{1}{\eta} \right) \\ = L_{ad} \cdot \left(\frac{1}{\eta} \right)$$

ここで、 L_s : 所要動力(kW), P_s : 吸入圧力(kgf/cm²A), Q_s : ガス量(m³/min), P_d : 吐出圧力(kgf/cm²A), m : 圧縮段数, K : 断熱指数, η : 断熱効率, L_{ad} : 理論動力(kW)で表わされる。

レシプロ型コンプレッサーで、100 atmまで昇圧する場



第1図 高圧型HHOGフロー図
Fig. 1 Flow diagram of High-Pressure HHOG

合4段圧縮が一般的である。今、100 Nm³/hの水素ガスを50℃で、1 atmから100 atmに昇圧する場合の理論動力は18.2 kWとなる。小容量の場合の断熱効率を50%とすると、所要動力は36.4 kWとなる。ここでは水素の発生方法の違いによる電力差を除くため、固体高分子型水素発生装置(HHOG)から発生する水素ガスを機械的に圧縮するものとして昇圧に必要な電力のみを算出した。この結果より、機械式昇圧方式の方が電気化学的昇圧方式より約1.5倍の動力が必要となる。

むすび

圧力容器内で水を電気分解して水素を発生させ、同時に昇圧する水電解水素発生装置は次の特長を有する新しいコンセプトに基づく装置である。

- (1) コンプレッサーによる機械圧縮方式と比べ昇圧所要電力が2/3である。
- (2) 駆動部や摺動部を一切持たずに静的に昇圧が可能であるため、点検、保守、管理が容易である。
- (3) 騒音を伴わずに高圧ガスを得られる。
- (4) 安全性でも優れている。

本稿の作成に際し、大阪工業技術研究所竹中啓恭部長、当社技術開発本部三宅明子研究員、小林宏子研究員の各々のお力添えを頂きました事に深甚の謝意を表します。

[参考文献]

- 1) 95年度版ガスジオラマ, (株)ガスレビュー
- 2) NEDOパンフレット「水素利用国際クリーンエネルギー技術」
- 3) NEDOパンフレット「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化有効利用技術研究開発」
- 4) 安井信一ほか: 神鋼パンテック技報, Vol. 40, No. 1 (1996) P.1