地球環境科学（第９回）
水素利用を核とした低質エネルギーの高質化再利用

岡 崎　健
機械制御システム専攻
（機械科学科）

2011年1月6日（木）

エクセルギーとは？

ある物質（系）が、周囲の大気環境と平衡に
達するまでに取り出し得る最大有効仕事

エクセルギー

$$\varepsilon = (H - H_0) - T_0 (S - S_0)$$

流動系では、大気環境（25℃、1気圧）を基準とすると、
取り出し得るギブス自由エネルギーはエクセルギーと等価

$$|\Delta G| = G - G_0 = (H - H_0) - T_0 (S - S_0) = \varepsilon$$

（ ギブスの自由エネルギー ： $G = H - TS$ ）

エネルギーの質とは？

ある物質が周囲の大気環境と平衡に達するまでに、
その物質の保有するエネルギーのうちどのくらいの
割合の有効仕事を取り出し得るか

エクセルギー率

$$\eta = \frac{\text{物質の持つエクセルギー（}\varepsilon\text{）}}{\text{物質の持つエネルギー（}H - H_0\text{）}}$$

$$= \frac{|\Delta G|}{|\Delta H|}$$

= どれくらいの高温を発生できるか
［ エネルギーの質 ］

炭化水素系燃料のエネルギーの質

メタンの完全燃焼反応式（発熱反応）

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O\ (l)$$

$\Delta_f H^0$:	-74.9	0	-393.5	-285.8
$\Delta_f G^0$:	-50.8	0	-394.4	-237.1

(kJ/mol)　　*（標準物質： C, H_2, O_2, N_2, (S) ）*

$\Delta H = (-393.5-285.8\times2) - (-74.9) = -890.2\ (= -H_h)$

$\Delta G = (-394.4-237.1\times2) - (-50.8) = -817.8$

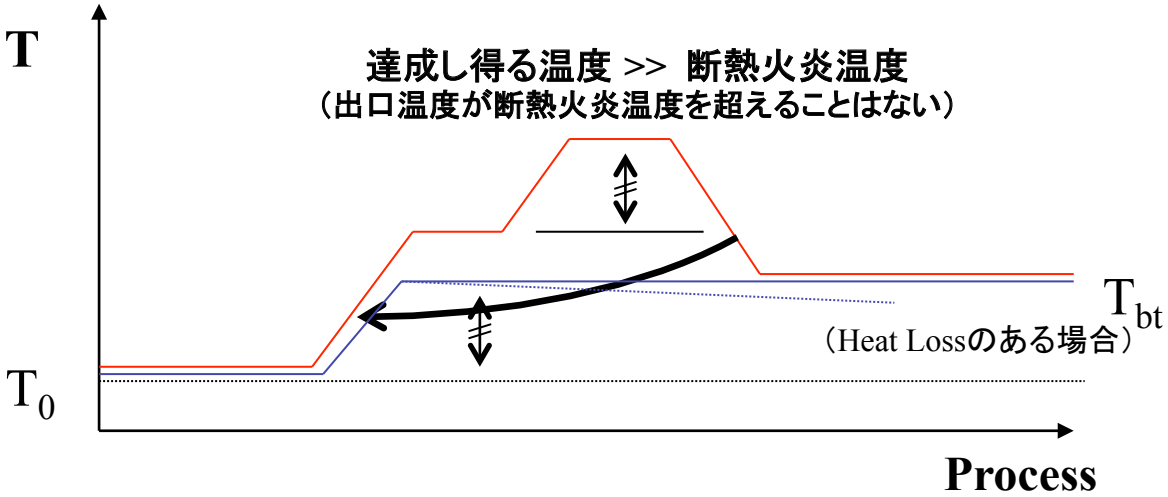
メタンのエクセルギー率

$\Delta G / \Delta H = (-817.8)/(-890.2) = 0.92 = 92\ \%$

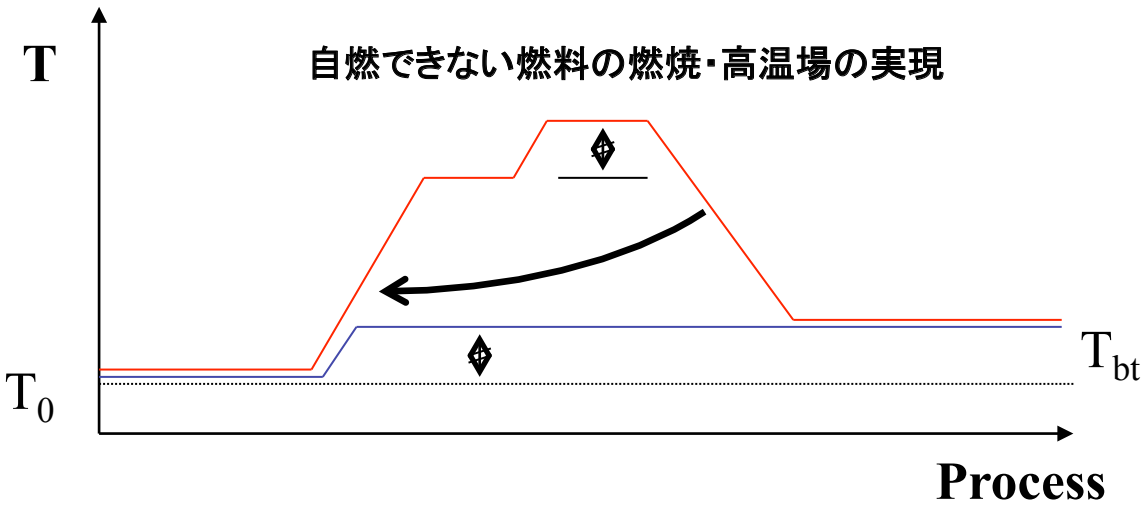
メタノール：　96 %

水　　素　：　83 %（あらゆる燃料の中で最もエネルギーの質が低い）

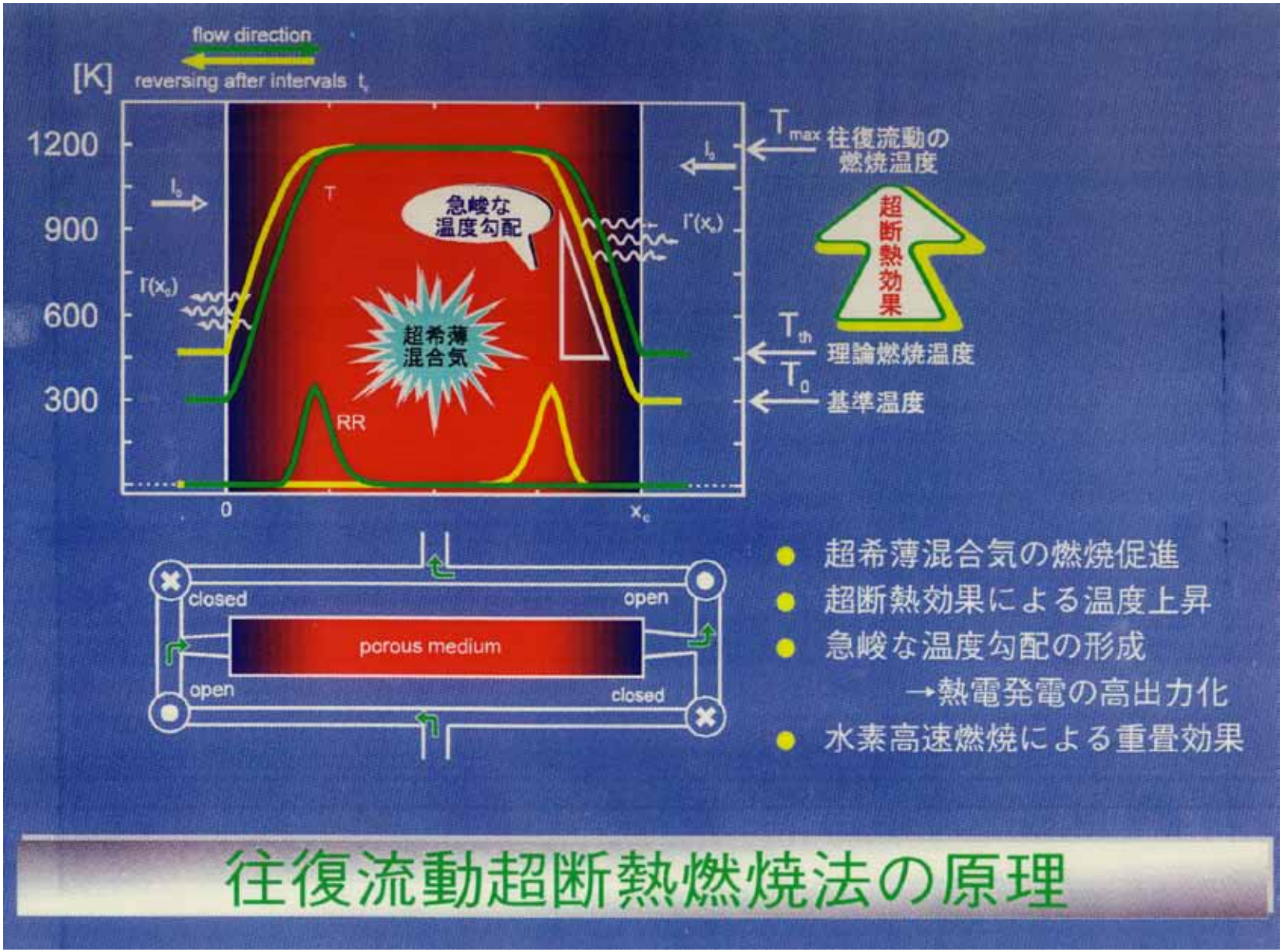
燃焼により達し得る温度



（a） 熱再循環（熱再生）燃焼の概念図



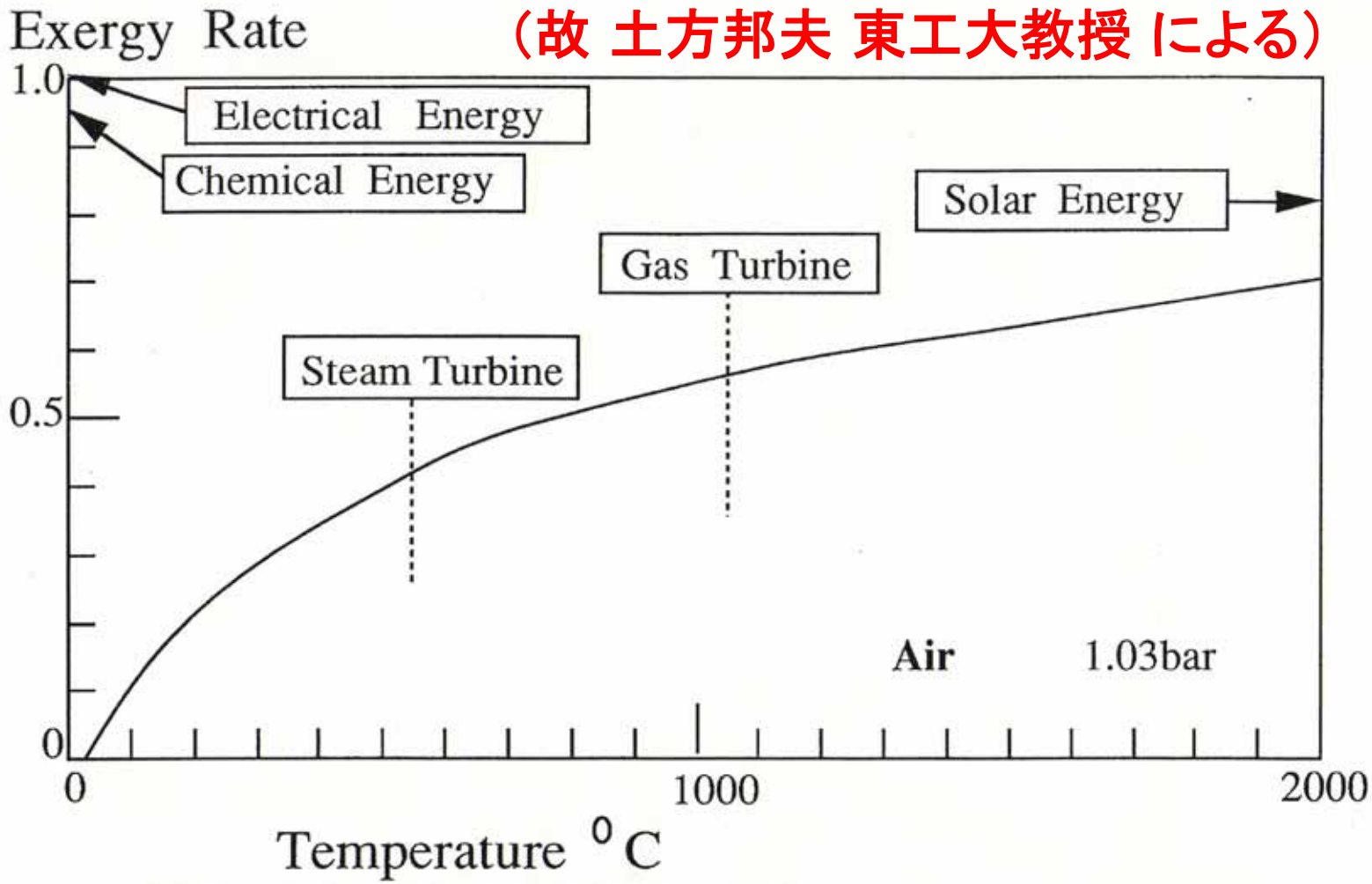
（b） 極低発熱量燃料の熱再循環燃焼



（越後亮三 東工大名誉教授による）

エクセルギー率から見たエネルギーの質

（故 土方邦夫 東工大教授 による）



Energy quality (exergy rate) against temperature

炭化水素系燃料の水蒸気改質 (1)

メタンの水蒸気改質反応式（吸熱反応）

$$CH_4 + 2H_2O(l) = CO_2 + 4H_2$$

$\Delta_f H^0$:	-74.9	-285.8	-393.5	0
$\Delta_f G^0$:	-50.8	-237.1	-394.4	0

(kJ/mol)　　*（標準物質： C, H_2, O_2, N_2, (S) ）*

ΔH = (-393.5) - (-74.9-285.8×2) = 253.0

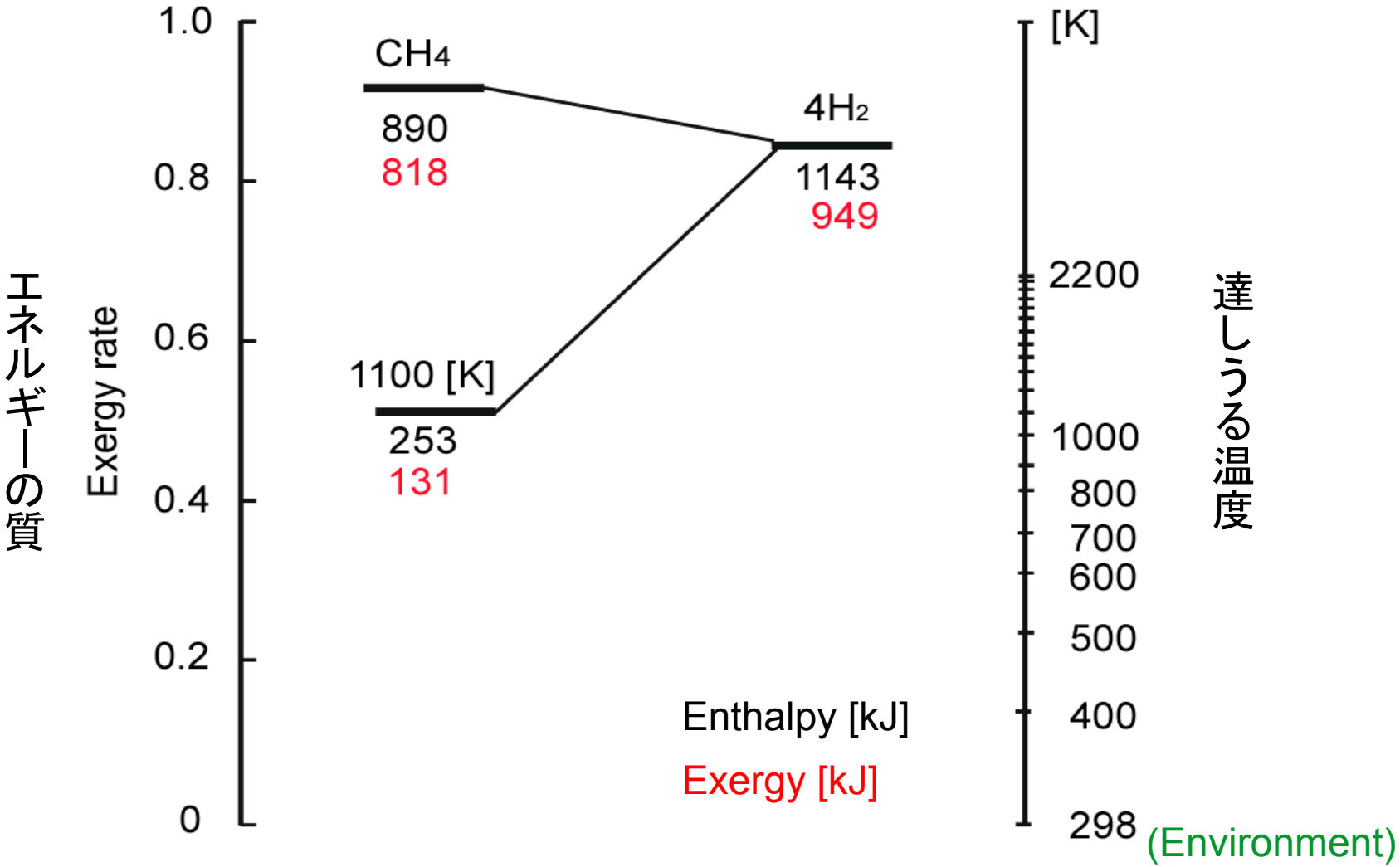
ΔG = (-394.4) - (-50.8-237.1×2) = 130.6

$\Delta G/\Delta H$ = 130.6/253.0 = 0.52 = 52 % (800℃)

メタンの水蒸気改質にはエクセルギー率52%以上の熱が必要

メタノールの水蒸気改質： 6 % (90℃) （後述）

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$$

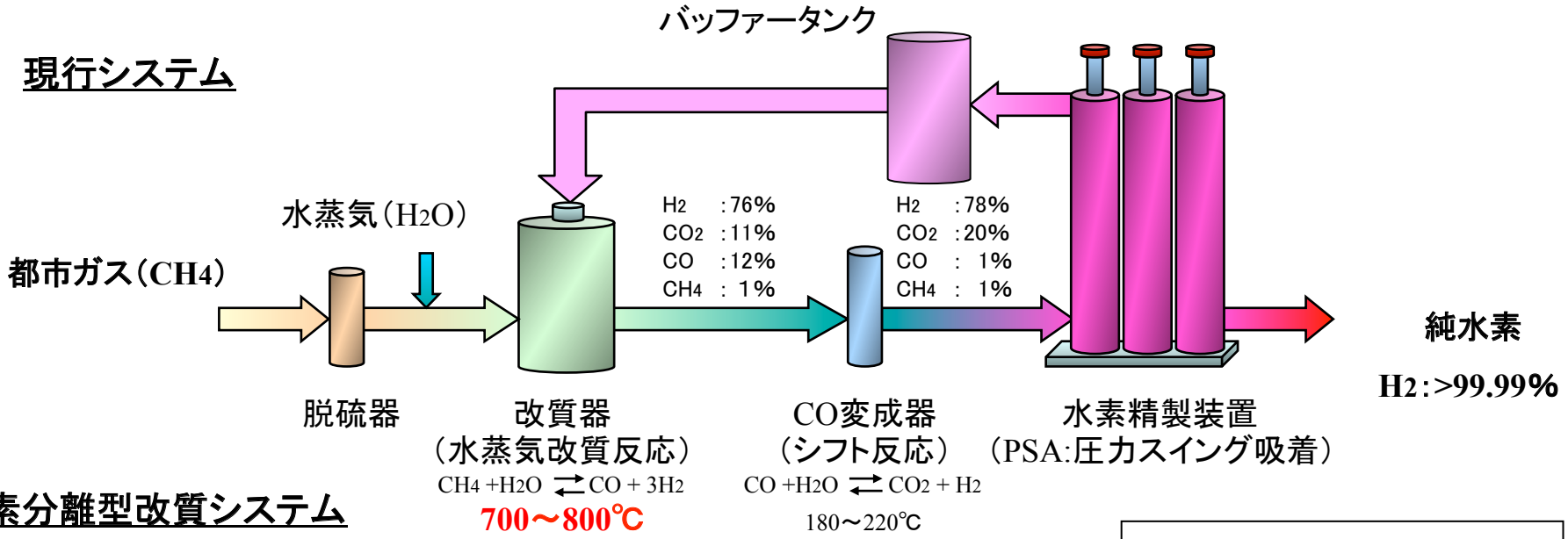


中温排熱の高付加価値化再利用

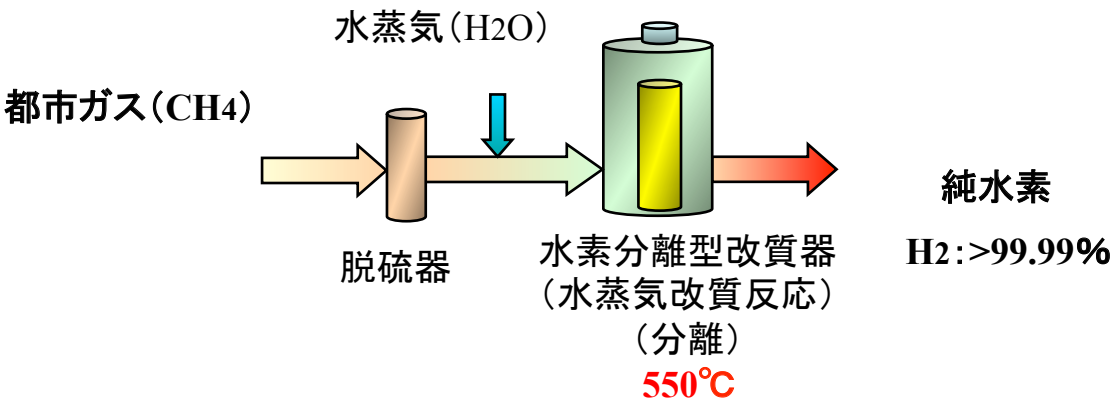
都市ガスからの水素製造の低温化（800℃ → 550℃）

都市ガスからの純水素製造

現行システム



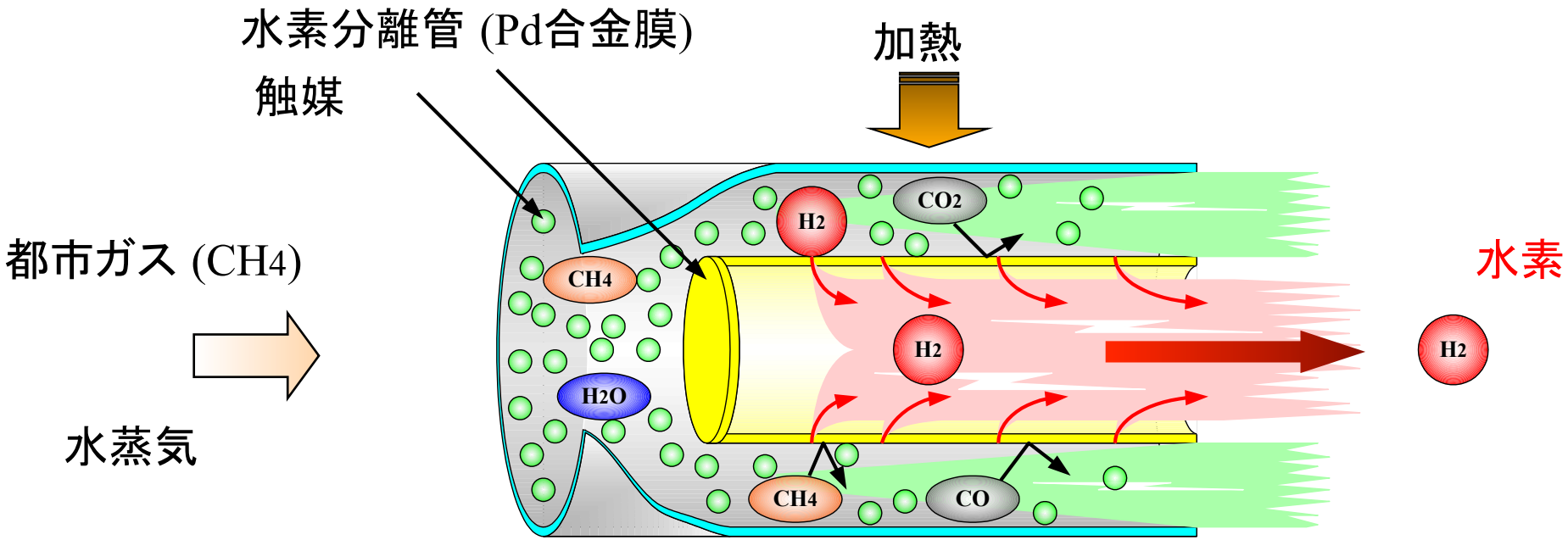
水素分離型改質システム



- コンパクト
- シンプル
- 高効率

エネルギー・フロンティア TOKYO GAS

水素分離型改質器の原理



水蒸気改質反応

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

分離

CO変成反応

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

分離

オンサイト水素製造での処理は？

炭化水素系燃料の水蒸気改質 (2)

メタノールの水蒸気改質反応式（吸熱反応）

$$CH_3OH(l) + H_2O(l) = CO_2 + 3H_2$$

$\Delta_f H^0$:	-238.6	-285.8	-393.5	0
$\Delta_f G^0$:	-165.5	-237.1	-394.4	0

(kJ/mol)　　*（標準物質： C, H_2, O_2, N_2, (S)）*

ΔH = (-393.5) - (-238.6-285.8) = 130.9

ΔG = (-394.4) - (-165.5-237.1) = 8.2

$\Delta G / \Delta H$ = 8.2/130.9 = 0.06 = 6 % (90℃)

メタノールの水蒸気改質では

エクセルギー率6%(90℃)程度の低温廃熱が

水素の化学エネルギー（エクセルギー率83%）に取り込まれる

メタノールの水蒸気改質による低質廃熱のエクセルギー増進

$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2$$

Heat value:

727 kJ/mol → 286 x 3 = 858 kJ/mol

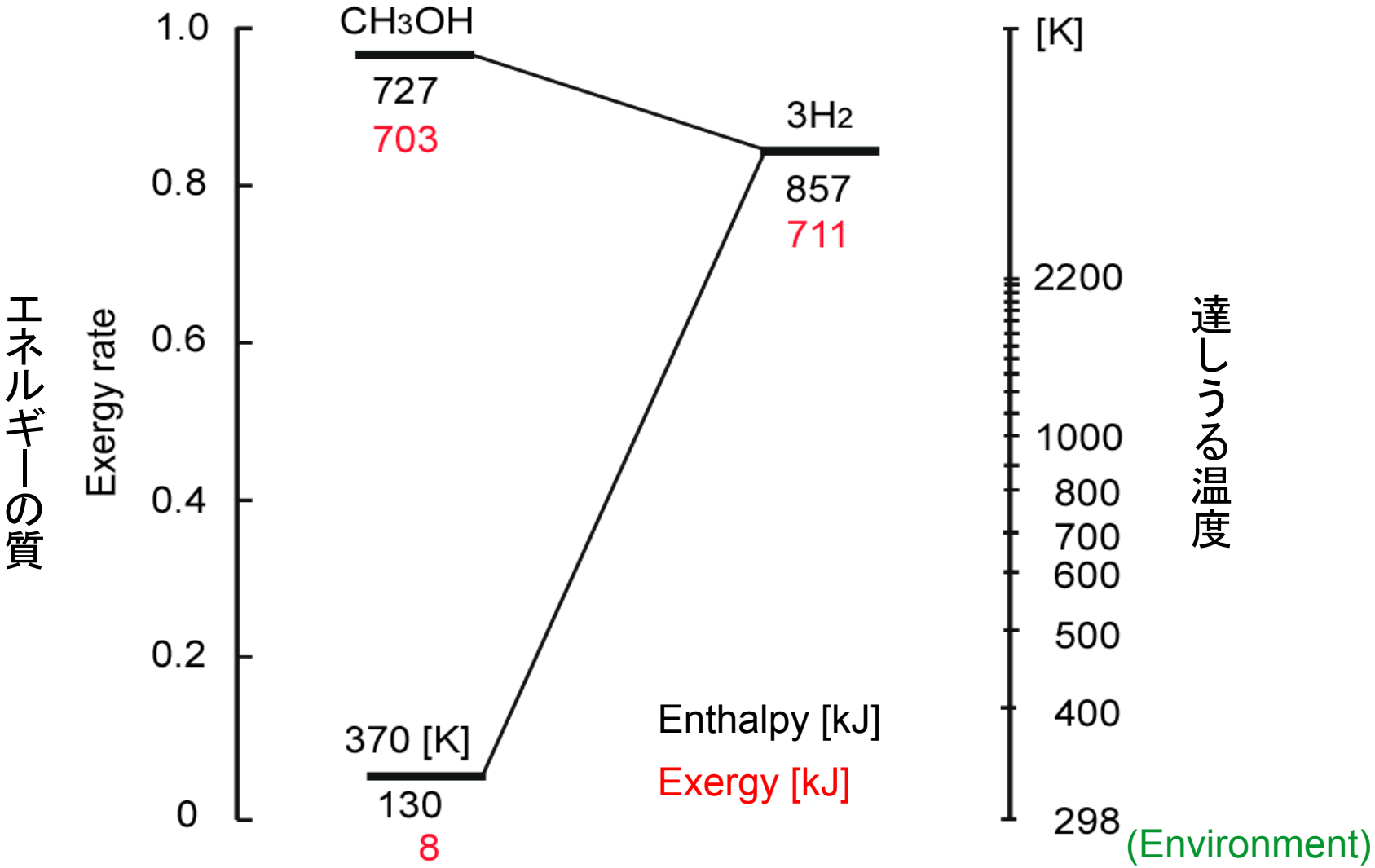
↑ Exergy enhancement

Low quality thermal energy

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 6\ \%$$

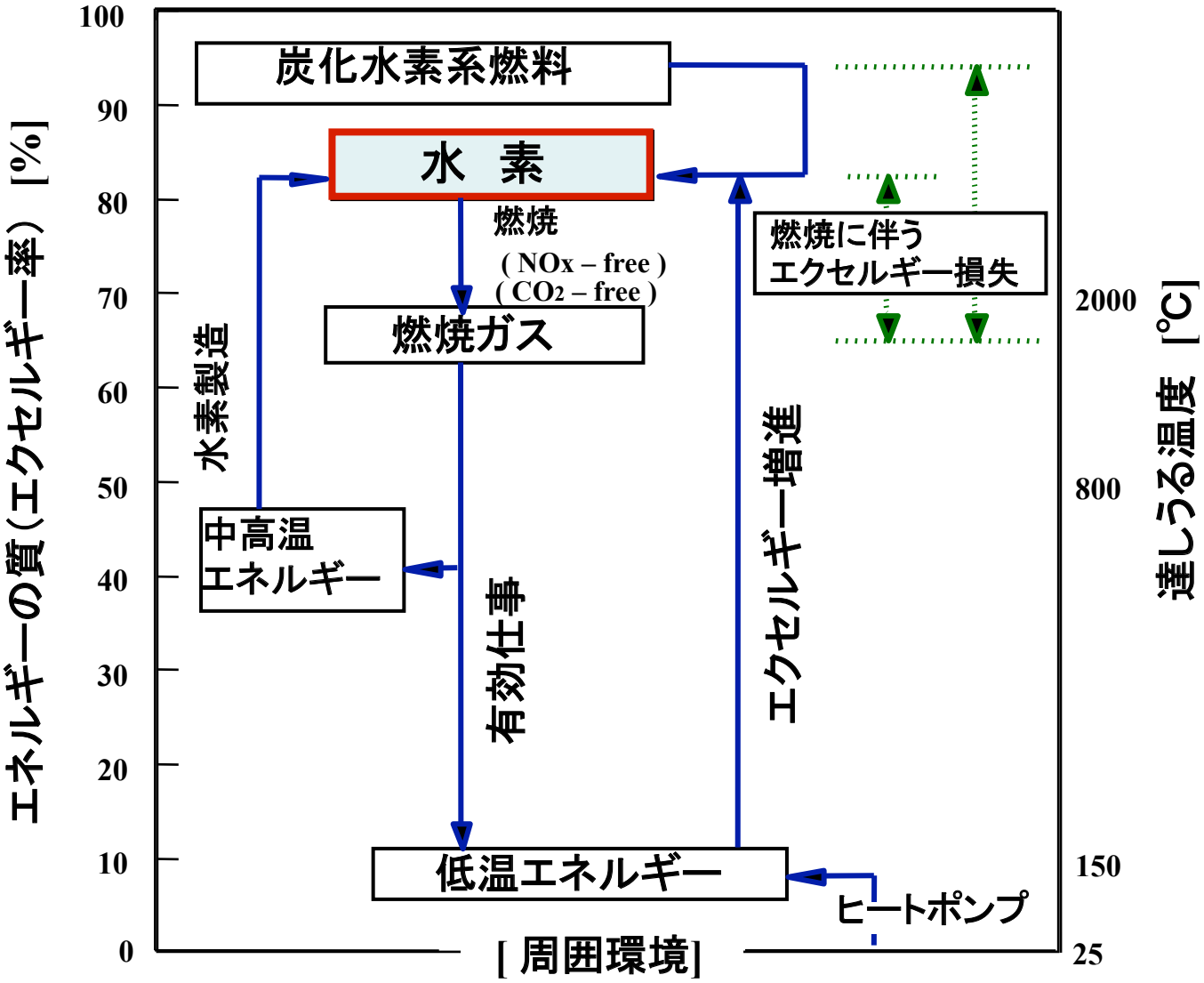
(corresponding to 90 ℃)

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$$

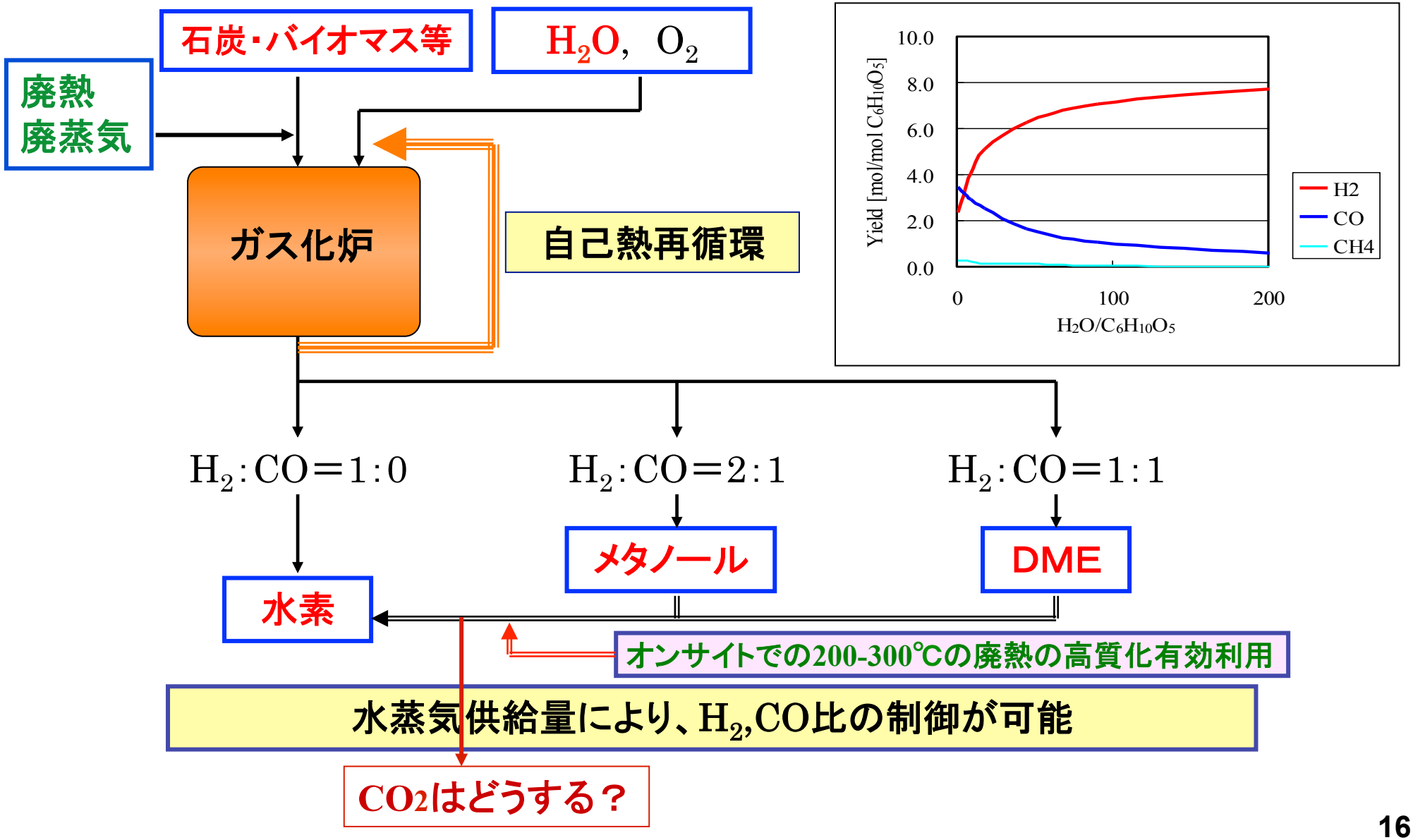


低温排熱の高付加価値化再利用

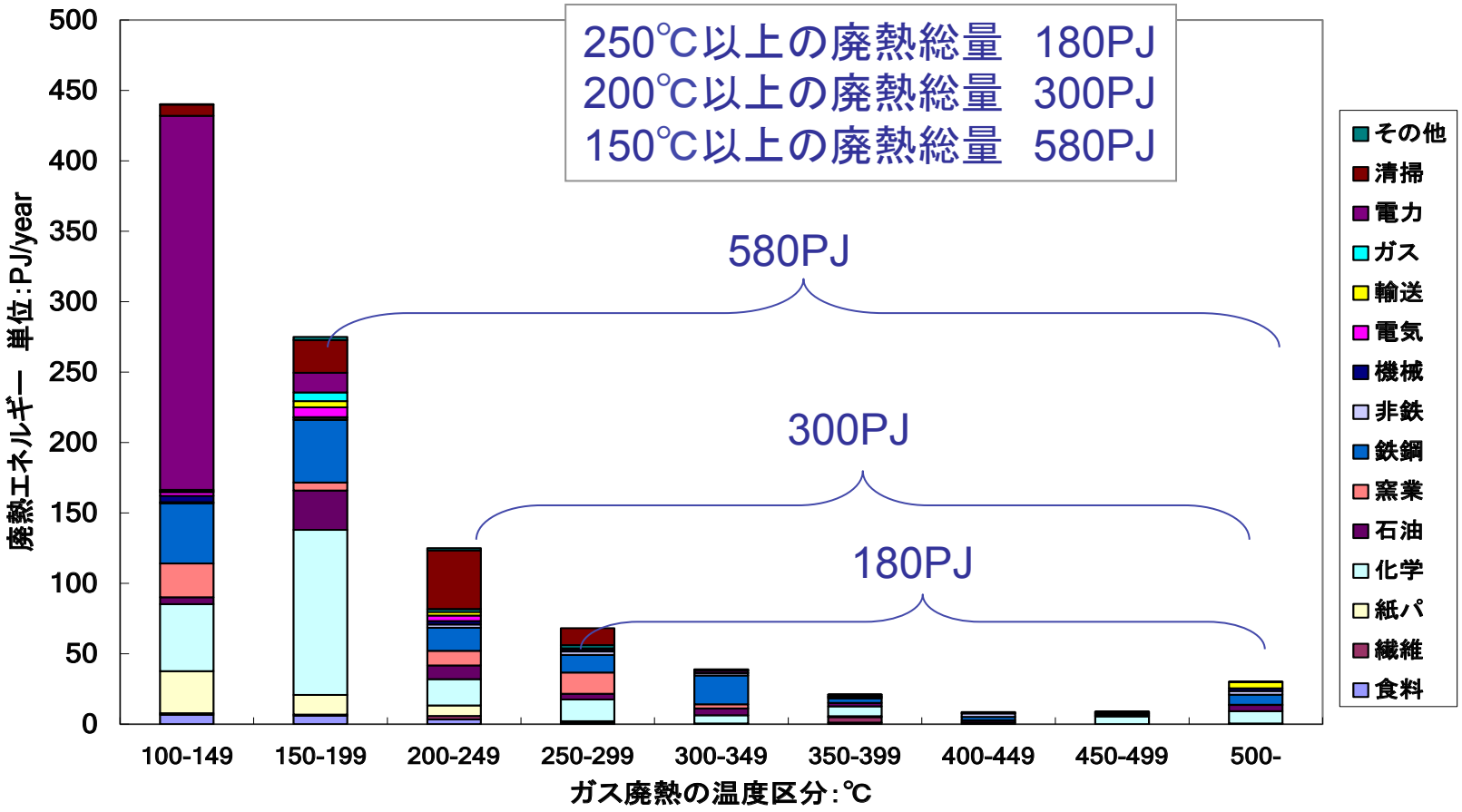
水素を中間エネルギーキャリアとした中低温廃熱の高質化再利用



低温廃熱の高質化有効利用を組み込んだマルチパス水素利用システム



産業廃熱



(P: Peta, $\times 10^{15}$)

低温で起きる吸熱反応の利用により、多くの廃熱の再利用を目指す

炭化水素系燃料の水蒸気改質反応

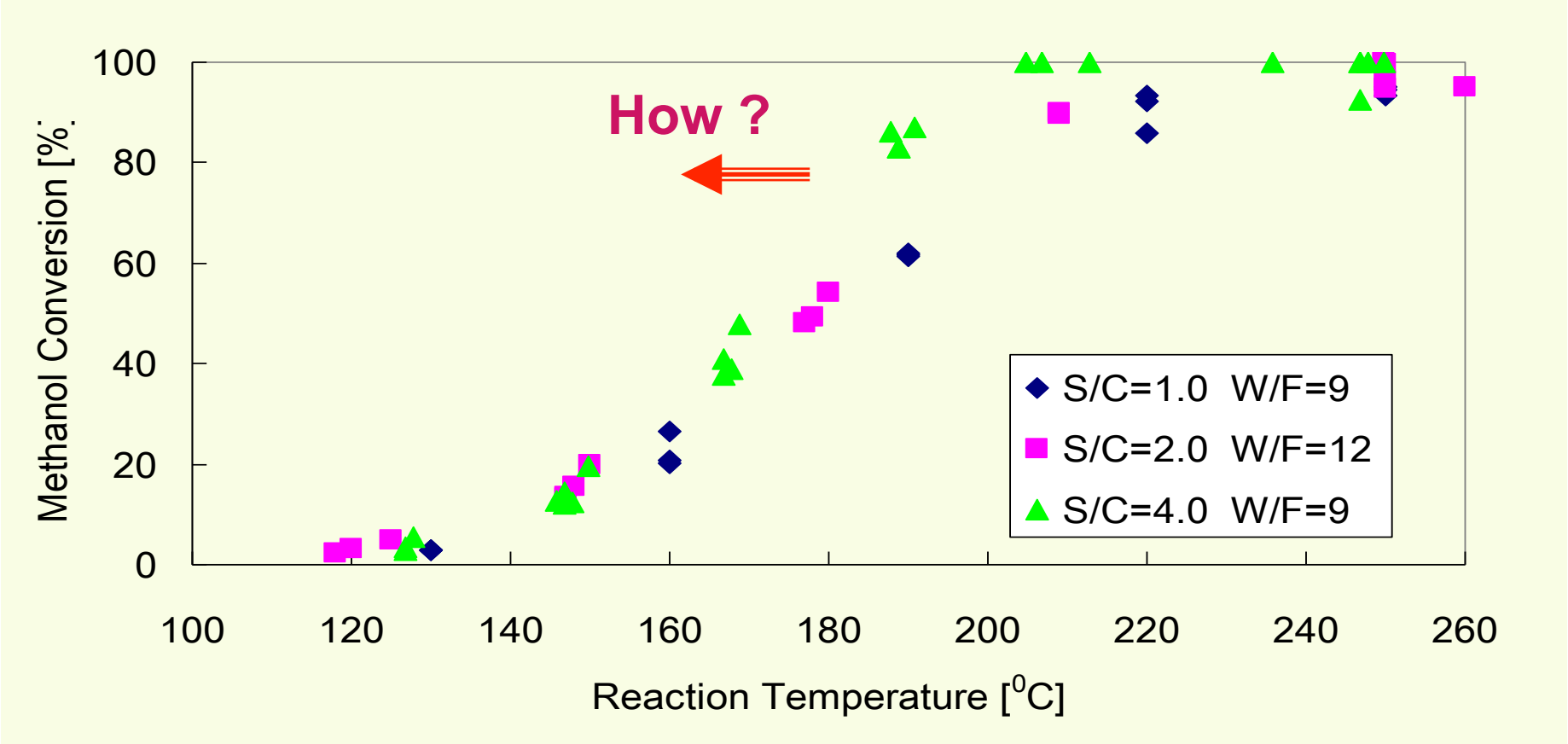
Reaction	Excergy Rate (%)	Temperature (K/℃)
$CH_3OH+H_2O \rightarrow CO_2+3H_2$ (Methanol)	6.3	364 / 91
$CH_3OCH_3+3H_2O \rightarrow 2CO_2+6H_2$ (DME)	14.0	400 / 127
$CH_4+2H_2O \rightarrow CO_2+4H_2$ (Methane)	51.6	1106 / 833
$C_2H_5OH+3H_2O \rightarrow 2CO_2+6H_2$ (Ethanol)	30.4	592 / 319
$C_2H_6+4H_2O \rightarrow 2CO_2+7H_2$ (Ethane)	43.8	860 / 587
$C_2H_4+4H_2O \rightarrow 2CO_2+6H_2$ (Ethylene)	30.2	589 / 316
$C_3H_8+6H_2O \rightarrow 6CO_2+10H_2$ (Propane)	41.3	799 / 526

中低温廃熱の適用に適しているのは
◎メタノールの水蒸気改質反応
○DME（ジメチルエーテル）
の水蒸気改質反応

改質温度の低温化により
廃熱の適用量の増大へ

S/C

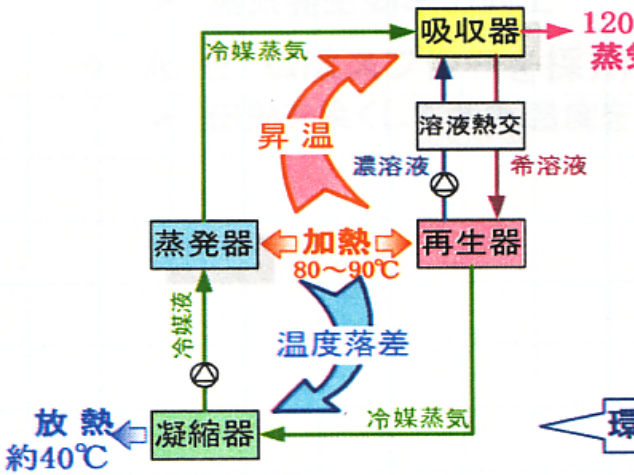
S/C：Steam-Carbon(CH_3OH)比[-]
W/F：Weight (Catalyst)/Flow [g/(mol/hr)]



高いS/Cにおいて、高転化率を確認 ⟷ 高いS/Cは水素の収量的に不利

吸収ヒートポンプを利用して、温水から蒸気を製造

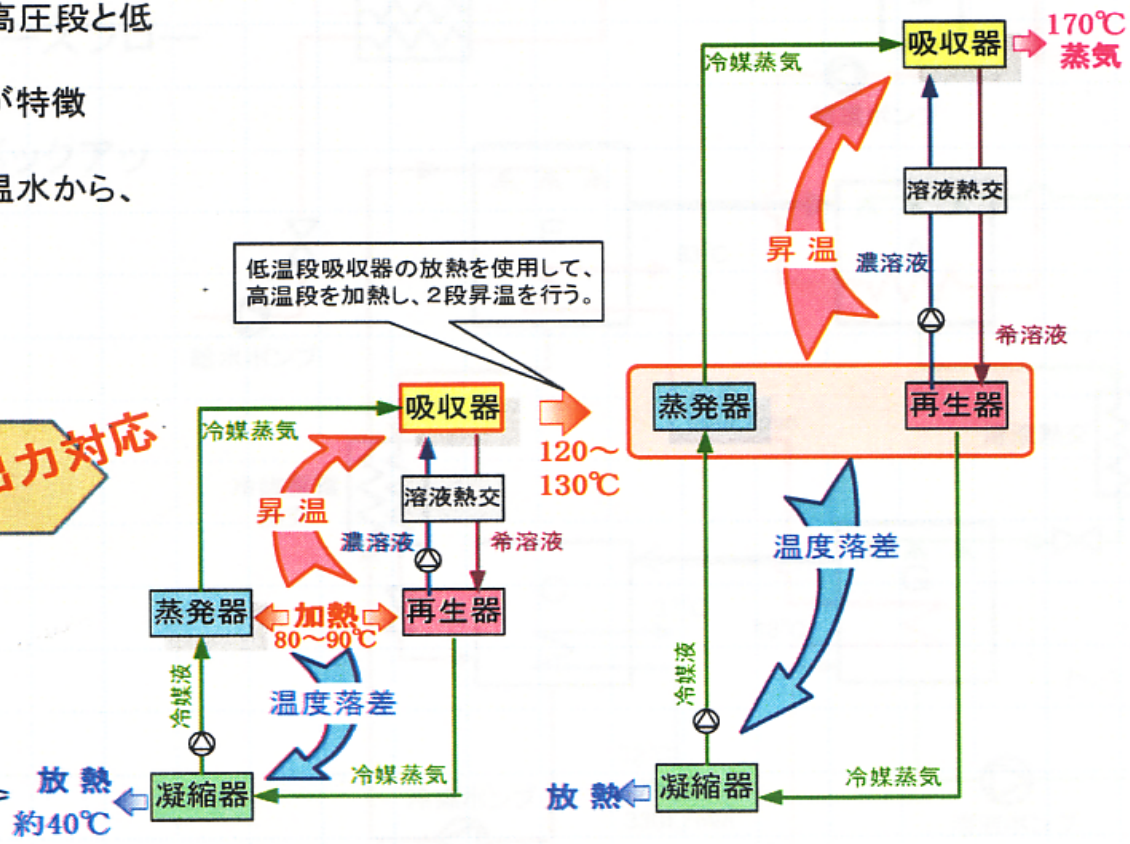
- ✧ 80～90℃の温水を熱源にして、高温を製造するためには、**昇温型の吸収式ヒートポンプ サイクル**を使用する。
  - ➢ 昇温型吸収ヒートポンプは、吸収冷凍機の高圧段と低圧段が入れ替わったもの
  - ➢ 排熱そのものを駆動源として昇温できるのが特徴
    - ● 消費電力は微小(補機類)
  - ➢ 単段の吸収ヒートポンプでは、80～90℃の温水から、約120℃の蒸気を発生できる
- ✧ **2段昇温の吸収式ヒートポンプ** により、80～90℃の温水から、約170℃の蒸気を発生できる



昇温型 吸収ヒートポンプ

高温出力対応

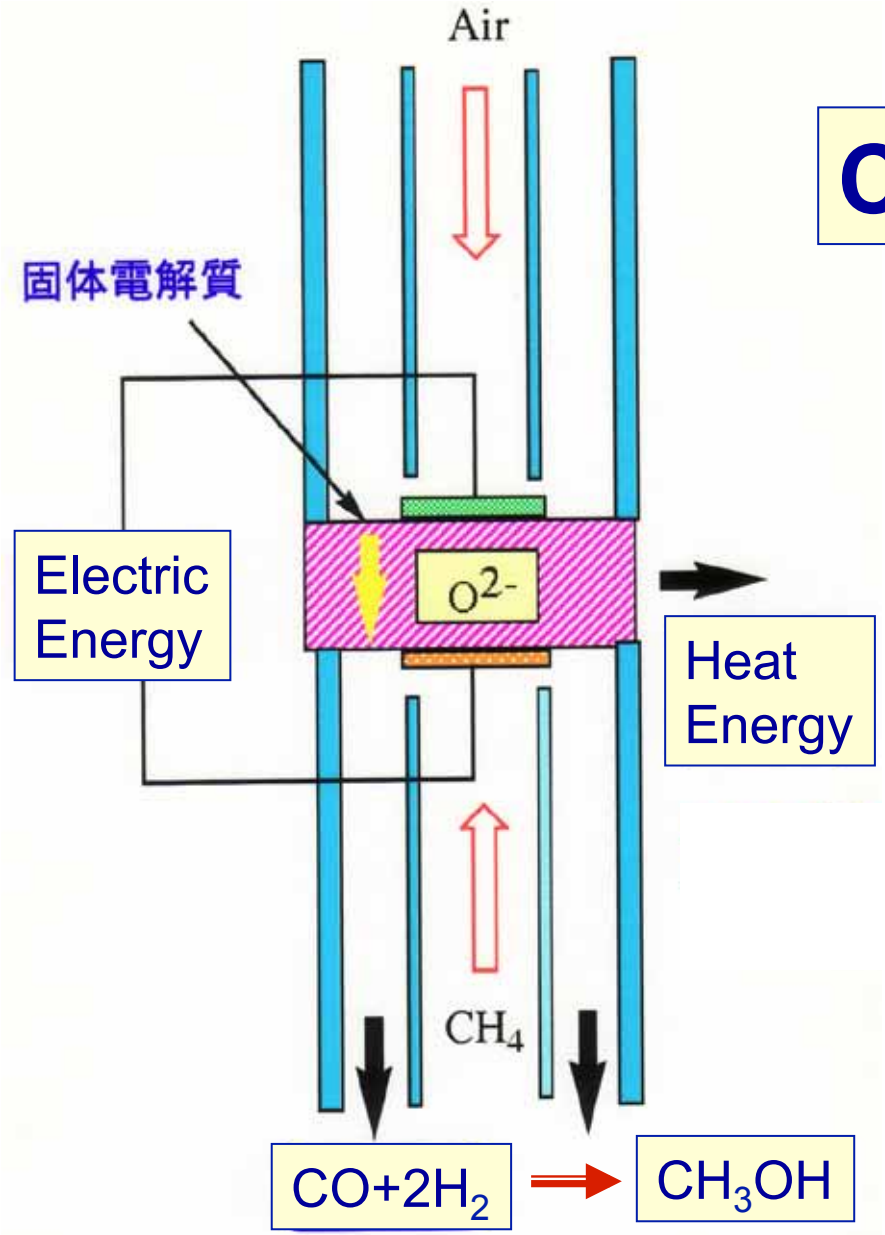
環境温度



2段昇温の吸収ヒートポンプ

メタンの部分酸化と組み合わせた燃料電池

（九大 石原達己教授による）



$$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2$$

ΔH = -21.7 *kJ/mol* at 1000℃

ΔG = -273.2 *kJ/mol*

発熱反応であるにもかかわらず、発熱量より10倍以上も大きい自由エネルギーを電力に変換できる。

＜熱・電力・物質の併産＞

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

($\Delta G<0$, $\Delta H<0$)

外界から$\Delta Q = T\Delta S$ (> 0)を通して供給された熱を自由エネルギーとして放出

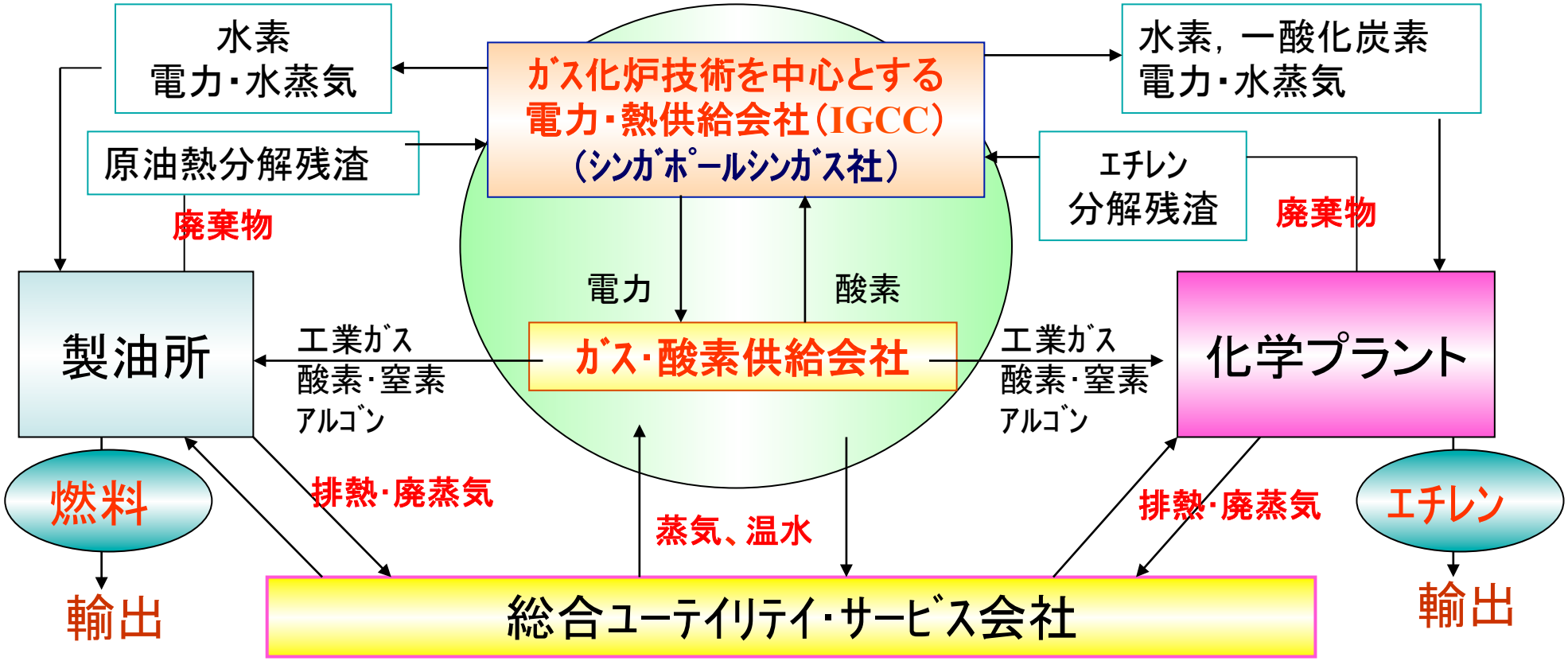
省エネルギー・高度エネルギー利用のパラダイムシフト

高質から低質へカスケード利用　＋　排熱利用
（高温から低温へ）

↓

中低質エネルギー・物質を高質化再利用
（低温から高温へ、異業種連携）
〔熱 - 化学（物質）- 電気、マルチパスエネルギーシステム〕

産業結合による新規製造形態の形成



石油系エネルギー技術を核としたコプロ事例

ｼﾝｶﾞﾎﾟｰﾙ・ｼﾞｭﾛﾝ島のｴﾈﾙｷﾞｰ・ﾕｰﾃｲﾘﾃｲ・ﾊﾌﾞ

（エクセルギー増進の概念は導入されていない）

持続可能社会への現実的な中間シナリオの構築と複合化システム技術開発

水素の高度利用を核とした複合化システム技術開発
（インターフェイス、量的・速度論的マッチング）
（産業間連携、コプロダクション）

個別技術開発
- 製造
- 輸送
- 貯蔵
- 利用

それぞれの高効率化だけではなく、システムとしての高度化が、水素だからこそできる大きなブレークスルーを生む

再生可能エネルギー導入促進

化石燃料からの水素製造とCO_2回収・隔離の統合
（総合的地球温暖化対策）
（高効率化だけではCO_2削減は限界）

水素の多角的機能を活用した
中低質エネルギーの高質化再利用
（エクセルギー増進）

2010−2020年頃の実現に向けて、今から技術開発の行動を起こすべき