

博士学位論文

メンブレンリアクターを適用した都市ガス
からの高効率水素製造技術に関する研究

平成 29 年 9 月

白崎 義則

目次

第1章 序論.....	1
1.1 背景.....	1
1.2 水素製造装置.....	1
1.3 本研究の目的.....	2
1.4 本論文の構成.....	2
第2章 パラジウム系合金水素分離膜の水素透過性能.....	6
2.1 緒言.....	6
2.2 パラジウム膜の水素透過原理.....	7
2.3 実験.....	9
2.4 結果と考察.....	11
2.4.1 パラジウム - 銀合金の水素透過性能.....	11
2.4.2 パラジウム二元系合金の水素透過性能.....	13
2.5 結言.....	18
第3章 メンブレンリアクター型改質器による都市ガスからの高効率水素製造技術.....	20
3.1 緒言.....	20
3.2 化石燃料の改質と水素分離型リフォーマーの原理.....	20
3.2.1 化石燃料の改質.....	20
3.2.2 都市ガスからの水素製造技術.....	25
3.2.3 水素分離型リフォーマーの原理.....	27
3.3 水素分離型リフォーマーの開発.....	30
3.3.1 40 Nm ³ /h 級水素分離型リフォーマーの基本仕様.....	30
3.3.2 水素分離膜モジュールの製作.....	32
3.3.3 反応管の構造と製作.....	34
3.3.4 40 Nm ³ /h 級水素分離型リフォーマー試験機の性能設計.....	36
3.3.5 40 Nm ³ /h 級水素分離型リフォーマー試験機の構造.....	38
3.3.6 40 Nm ³ /h 級水素分離型リフォーマー試験機用バーナ試験.....	41
3.3.7 水素吸引ユニットの仕様と製作.....	46
3.3.8 40 Nm ³ /h 級水素分離型リフォーマー試験機システムフロー.....	48
3.4 40 Nm ³ /h 級水素分離型リフォーマー試験機の性能把握試験.....	51
3.4.1 運転方法.....	51
3.4.2 試験条件.....	54
3.4.3 40 Nm ³ /h 級水素分離型リフォーマー試験機の性能把握試験結果と考察.....	55
3.4.4 反応管直列化による効率改善の検討.....	62

3.4.5	耐久性試験.....	83
3.4.6	水素ステーションにおける水素供給.....	85
3.5	水素分離型リフォーマーの耐久性向上と高効率化開発.....	88
3.5.1	40 Nm ³ /h 級試験機の解体調査.....	88
3.5.2	効率向上の検討.....	90
3.5.3	40 Nm ³ /h 級水素分離型リフォーマーの高効率化.....	92
3.5.4	反応管ユニットの長期耐久試験.....	103
3.6	水素分離型リフォーマーにおける CO ₂ 分離と回収.....	111
3.6.1	水素分離型リフォーマーのオフガス組成.....	111
3.6.2	水素分離型リフォーマーシステムにおける CO ₂ 回収方法と CO ₂ 削減量 ..	112
3.6.3	CO ₂ 分離回収実証試験	116
3.7	結 言.....	122
第 4 章	触媒一体化水素分離膜モジュールの開発と都市ガスの水蒸気改質による水素製造.....	124
4.1	緒 言.....	124
4.2	触媒一体化膜モジュールの構造.....	125
4.3	実 験.....	127
4.3.1	触媒一体化膜モジュールの調製.....	127
4.3.2	水素透過性能および改質反応試験装置.....	136
4.4	結果と考察.....	138
4.4.1	触媒一体化膜モジュールの水素透過性能.....	138
4.4.2	改質性能.....	140
4.5	結 言.....	147
第 5 章	結論.....	150

第1章 序論

1.1 背景

近年、地球環境への負荷低減や、エネルギーセキュリティーの観点から、水素エネルギーへの関心が高まっている。水素利用技術の代表的なものとして、種々の燃料電池に係わる技術開発が活発に展開されており、その中で輸送分野の CO₂ 排出量低減に向けては、走行時の CO₂ 排出がゼロとなる燃料電池自動車 (FCV) の開発が進められている。将来の普及に向けては、水素インフラの構築が必要となるが、水素ステーション用の水素製造装置としては、水素供給コストの低減と立地制約を解消するため、多様な水素原料への対応、コンパクト性、運転操作性、信頼性及び安全性に優れることが必要である。特に水素を化石燃料などの 1 次エネルギーから製造し利用する場合、1 次エネルギー採掘から水素エネルギーの利用に至るまでの全体システムのエネルギー効率が既存のエネルギーよりも優位性を持つ必要があり、水素製造工程における効率の向上が不可欠である。例として、天然ガスを改質して得る水素を燃料として燃料電池自動車を走行させる場合における資源の井戸元から車両における最終消費にいたるいわゆる Well To Wheel (WTW) 効率が、ガソリンを燃料とするハイブリッド自動車に対して格段の優位性を持つためには水素製造工程における効率を 80% 程度にまで高めることが必要とされている[1,2]。

1.2 水素製造装置

筆者らは、燃料電池自動車の市場導入・普及拡大に備え、圧力スイング吸着 (PSA) 方式を用いた純水素製造装置のこれまでの開発実績を活かし、膜型反応器[3,4]の概念を適用した高効率な水素分離型リフォーマー(改質器)の開発に取り組んできた[5,6]。従来の都市ガスを原料とする水素製造システムは、改質器、CO 変成器、PSA 水素精製システムからなるのに対して、水素分離型リフォーマーは、都市ガスの改質反応で生成した

水素を反応器内部のパラジウム系合金薄膜を使用した水素分離膜により、改質反応の場で選択的に抜き出し、高純度水素を製造するものである。水素分離型リフォーマーは化石燃料からの水素製造において最も高いエネルギー効率を提供できる最も有力かつ重要な改質技術であり、特に天然ガスを燃料とするオンサイト改質ケースは初期市場における水素供給手段として重要なオプションと位置づけられるが、今後、実用化を推進するうえでは、更なる高効率化・低コスト化・耐久性の向上が必要である。効率に関しては、これまでの開発を通じ、リフォーマー構造およびシステムの最適化等のシステムエンジニアリング技術を一段と高度化することにより、水素製造効率を 80%以上にまで向上させることが期待される。

1.3 本研究の目的

現状の水素分離型リフォーマーの水素製造能力は、膜モジュールの水素透過性能に支配され（水素透過律速）ており、膜モジュールの水素透過膜性能の向上が直接リフォーマー性能に寄与するため、高性能な膜材料あるいはモジュールが開発されれば、更なるコンパクト化、高効率化が期待される。

この方式では、システムの小型化・シンプル化・高効率化が可能となり、燃料電池自動車向け水素供給ステーションだけでなく、燃料電池コージェネ用燃料処理装置、工業用オンサイト水素製造装置など、幅広い用途向けの高性能水素製造装置として適用が期待される。本研究では、このような特長をもつ先進式の水素分離型リフォーマーの開発を目的とした。

1.4 本論文の構成

本論文は、以下の全 5 章から構成される。

第 1 章 序論

本研究の背景、水素製造装置、目的、論文の構成について述べる。

第2章 パラジウム系水素分離膜の水素透過性能

水素精製器、メンブレンリアクター等、水素を分離・精製する水素透過膜としては、パラジウム膜およびパラジウム合金膜が知られており[7,8]、合金膜は半導体製造プロセス向けに高純度水素を供給する水素精製装置として既に実用化されている[9]。

改質器のような高温反応器においては、一般的に伝熱あるいは触媒上の反応が律速になるが、水素分離型リフォーマーの場合は、膜の水素透過速度が伝熱や反応と比較して遅いため透過速度律速となる。従って、膜の水素透過速度を高めることが出来れば、単位製造能力あたりの設備コストダウンが可能となり、広範囲な水素需要に対応する商品化が期待できる。このような観点から、水素透過膜の高性能化は、水素分離型リフォーマーの実用可能性を左右する重要な課題となっている。

本章では、高い水素透過性能を有する材料開発を目的として、パラジウム-銀合金の高性能化と銀以外の金属元素を添加したパラジウム二元系合金膜について、水素分離型リフォーマーの使用温度である 450-550 °C における水素透過性能を検討した結果を述べる。

第3章 メンブレンリアクター型改質器による都市ガスからの高効率水素製造技術

メンブレンリアクター型改質器（水素分離型リフォーマー）は、都市ガスの水蒸気改質反応が起こる改質器内にパラジウム系合金薄膜を使用した水素分離膜を設置することにより、生成した水素を改質反応のその場で選択的に抜き出し、高純度水素を製造するものである。水素分離型リフォーマーは原理的に化学平衡の制約を受けないため、現在、水素ステーション等で利用されている水蒸気改質器と水素精製器（PSA）で構成される天然ガス改質型の水素製造装置と比較し、運転温度を 550 °C 程度まで大幅に下げ

ることが可能となり、システムはシンプル、高効率、コンパクトとなる。

また、水素分離型リフォーマーは、水蒸気改質反応系からの水素引き抜きによる反応促進効果により、水蒸気改質反応の最終生成物である CO₂ が水素を分離した残りの改質ガス（オフガス）中に高濃度となって排出されるため、CO₂ の分離、回収が比較的容易である特長も有している。そのため、これまで火力発電所などの大規模集中型の CO₂ 分離回収と比較して、エネルギー的、経済的に非現実的と考えられていた小規模分散型のエネルギー変換プロセスとして CO₂ 分離回収の実現可能性を有している。

本章では、40Nm³/h 級水素分離型リフォーマーシステムを製作し、基本性能把握試験および耐久性試験とその結果について述べる。また、40Nm³/h 級水素分離型リフォーマーシステムによる小規模分散型水素製造プロセスでの CO₂ 分離回収の実証試験と結果についても述べる。

第4章 触媒一体化水素分離膜モジュールの開発と都市ガスの水蒸気改質による水素製造

触媒一体化水素分離膜モジュール（MOC : Membrane on Catalyst）は、触媒機能を付与した支持体と水素透過膜が一体となった新しいコンセプトの水素分離膜モジュールであり、従来の水素分離膜モジュールのように、別途改質触媒を配置する必要がないため、水素分離型リフォーマーの更なるコンパクト化が期待できる。

本章では、触媒一体化膜モジュール（MOC : Membrane on Catalyst）を開発し、都市ガスの水蒸気改質による水素製造性能の評価と結果について述べる。

第5章 結論

本章では、メンブレンリアクターを適用した都市ガスからの高効率水素製造技術に関する研究の成果をまとめ、総括するとともに、今後の展望について述べる。

【参考文献】

- [1] 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 第Ⅱ期研究開発タスク 1 システム評価に関する調査・研究 平成 14 年度報告書、(2003)
- [2] 総合効率検討作業部会；”総合効率と GHG 排出の分析報告書”、財団法人日本自動車研究所、(2011)
- [3] 伊藤直次；“水素製造回収のための膜反応器”、膜、30(1)、p38-45 (2005)
- [4] 伊藤直次；“水素製造・貯蔵輸送と反応分離膜”、日刊工業新聞社 (2008)
- [5] 黒田健之助、小林一登、大内田信幸、太田洋州、白崎義則；“都市ガスを原料としたメンブレンリアクタ型水素発生装置”、三菱重工技報、Vol. 33、No.5、p.346-349 (1996)
- [6] 白崎義則、太田洋州、小林一登、黒田健之助；都市ガスから直接純水素を製造する水素分離型改質器の開発”、水素エネルギーシステム、Vol.22、p8-13 (1997)
- [7] Goto, R.; “Hydrogen separation and purification through selective permeation with palladium alloy membrane,” *Chemical Engineering of Japan*, **34**, p381-388 (1970)
- [8] Lewis, F. A.; “The palladium hydrogen system,” London, Academic Press (1967)
- [9] Japan Pionics Co., Ltd.; <http://www.japan-pionics.co.jp/index.html>.

第2章 パラジウム系合金水素分離膜の水素透過性能

2.1 緒言

水素精製器やメンブレンリアクター型改質器向けの水素分離膜としては、パラジウム (Pd) および Pd 合金が知られており、Pd を代表とする水素選択吸収型の金属膜は、原理的には純度 100%の水素を得ることが可能である。現状のメンブレンリアクター型改質器の水素製造能力は、改質器に組み込まれる水素分離膜の水素透過性能に支配され (水素透過律速) ており、水素分離膜の水素透過性能の向上が直接メンブレンリアクター型改質器の高効率化、コンパクト化に繋がる。これまでに、Pd、Pd-Ag、Pd-Cu および Pd-希土類合金等の水素透過性能が調査されてきているが、500 °C 以下のものが中心であり、天然ガスの水蒸気改質反応を行うメンブレンリアクター型改質器の操作温度領域である 500-600 °C でのデータは少ない。

本章では、高い水素透過性能を有する材料開発を目的として、パラジウム - 銀合金の高性能化と銀以外の金属元素を添加したパラジウム二元系合金膜について、水素分離型リフォーマーの使用温度である 450-550 °C における水素透過性能を検討する。

2.2 パラジウム膜の水素透過原理

水素が金属を透過する現象は、120年以上も前にパラジウムにおいて見出されている。金属中の水素の存在状態は古くより多くの研究がなされており、パラジウム(以下、Pd)およびその合金膜の水素透過機構については、図 2.1 に示すように、定性的に以下のよう
に考えられている[1]。

- ① 原料ガス側の水素分子が Pd 膜表面に吸着する。
- ② 水素原子への解離が起こる。この反応は吸熱反応であるため、加熱により原子状水素が容易に生成する。
- ③ 解離した水素原子から Pd が電子を奪うことにより水素イオンが生じる。
- ④ 原料ガス側の水素分圧が精製水素側の水素分圧より大きい場合は、水素の化学ポテンシャル勾配により膜中を水素イオンが拡散する。
- ⑤ 精製水素側膜表面において水素イオンと電子が再結合し原子状となる。
- ⑥ Pd の触媒能によって原子状水素は会合し水素分子となる。
- ⑦ 吸着水素分子が着脱する。

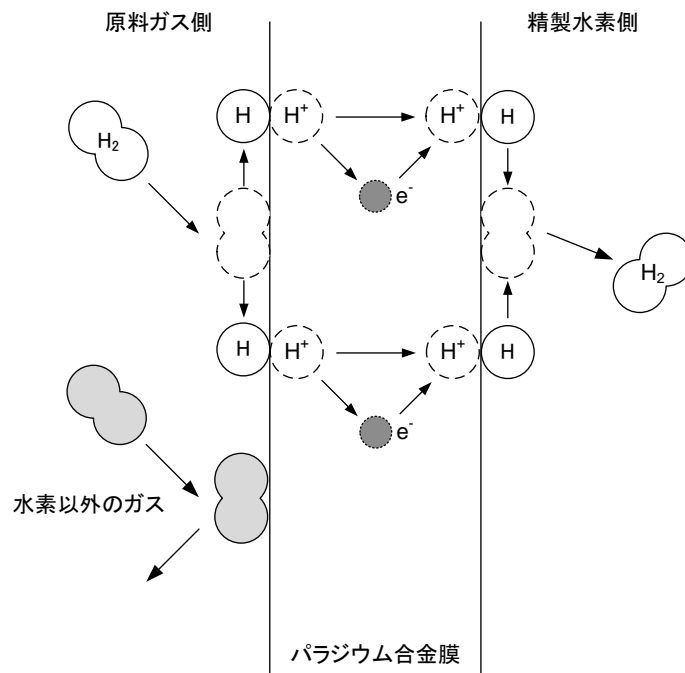


図 2.1 パラジウム膜における水素透過の原理

以上のように、Pd を代表とする水素選択吸収型の金属は、原子状に解離したうえで水素を透過させることから、原理的には純度 100%の水素を得ることが可能である。金属膜を透過する水素量は以下のようにして求められる。

フィックの第一法則によると、単位時間に面積 S 部を透過するガス量 Q は次式のように表される。

$$Q = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2-1)$$

ここで、 D は拡散係数、 dc/dx は膜の厚さ方向の点 x における水素の濃度勾配である。膜のガス供給側、透過側の界面上の水素濃度 (C_1 、 C_2) はジーベルツの法則に従う[2]。

$$C_1 = K \cdot p_1^{1/2}, \quad C_2 = K \cdot p_2^{1/2} \quad (2-2)$$

ここで、 K は溶解度係数、 p_1 および p_2 はそれぞれ膜の上流側（一次側）、下流側（二次側）の水素分圧である。式(2.2)を式(2.1)に代入する。

$$Q = D \cdot S \cdot K \cdot (p_1^{1/2} - p_2^{1/2})/d \quad (2-3)$$

ただし、 d は膜厚である。

拡散係数 D と溶解度係数 K の積を透過係数 q とすると次式が成り立つ。

$$Q = q \cdot S \cdot (p_1^{1/2} - p_2^{1/2})/d \quad (2.4)$$

ここで、 q は透過係数で金属に固有の値である。

Pd はこの透過係数 q が他の金属と比べて格段に高い。同一条件下で単位膜面積あたりの水素透過量 (Q/S) を向上させるためには、透過係数を向上させるための材料開発と膜厚を薄くするための製造技術開発との2つのアプローチが有効であることが分かる[3]。

2.3 実験

温度 650-900 K、圧力 0.1-1 MPa における水素透過膜の透過係数 q を求めるため、図 2.2 に示す試験装置を製作した。透過係数 q を算出するためには、面積 S 、膜厚 d が既知である水素透過膜を用いて、定常状態における圧力 p_1 、 p_2 および水素透過量 Q を測定すればよい。

パラジウムおよび金属元素を所定量に配合し、アルゴン雰囲気中にてアーク溶解して

パラジウム 2 元系合金のインゴットを得た。これを 100 μm の厚さまで冷間圧延し、直径が 35 mm の円盤状試料を切り出して試料とし、温度 620-870 K、圧力 0.2/0.1 MPa における水素透過膜の水素透過係数を求めた。一次側圧力は背圧弁にて、0.2 MPa に調整し、二次側圧力は 0.1 MPa として、圧力伝送器を用いて圧力を測定した。水素透過量は湿式ガスメーターを用いて測定を行った。

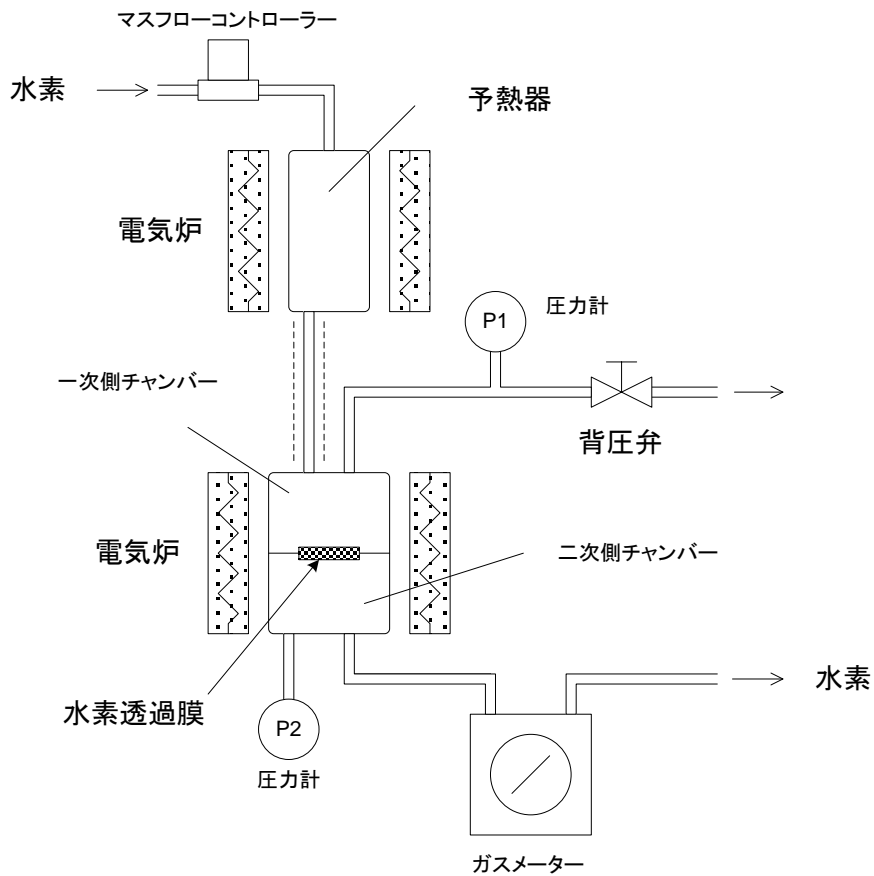


図 2.2 水素透過膜性能評価装置

2.4 結果と考察

2.4.1 パラジウム - 銀合金の水素透過性能

パラジウムよりも水素透過性能が優れていると言われている銀を 23at% 含むパラジウム合金を（以降 $\text{Pd}_{77}\text{Ag}_{23}$ ）と称す。）膜を作製し、水素透過性能を検討した。23at% という含有量は文献[4]で最適値であると報告していた数字であるが、銀の含有量がどの程度の範囲にあれば、水素透過性能において優位性を発現するのかを検討するため、銀を 10-40at% 含む合金を作製し、水素透過性能試験を行った。図 2.3 にパラジウム - 銀合金の水素透過性能を示す。この図からわかるように、銀の含有量が増加するに従って水素透過性能は増加し、銀の含有量が 20-30% の範囲で高い水素透過性能を示し、 $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ は $3.92 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ を示した。一方で、銀の含有量が 40% となると水素透過性能は低下した。

図 2.4 には、銀の含有量と格子定数、水素透過係数の関係を示す。銀の含有量が 30% までの範囲においては、銀の含有量の増加に従い、格子定数は線形に増加した。それに従い、水素透過係数も増大した。銀の含有量が 40% の時、格子定数は 30% の時より、ほぼ同等であるが、水素透過性能は低下した。このことは、Ag の含有量が増加したことにより、水素透過が阻害されることによるものと考えられる。

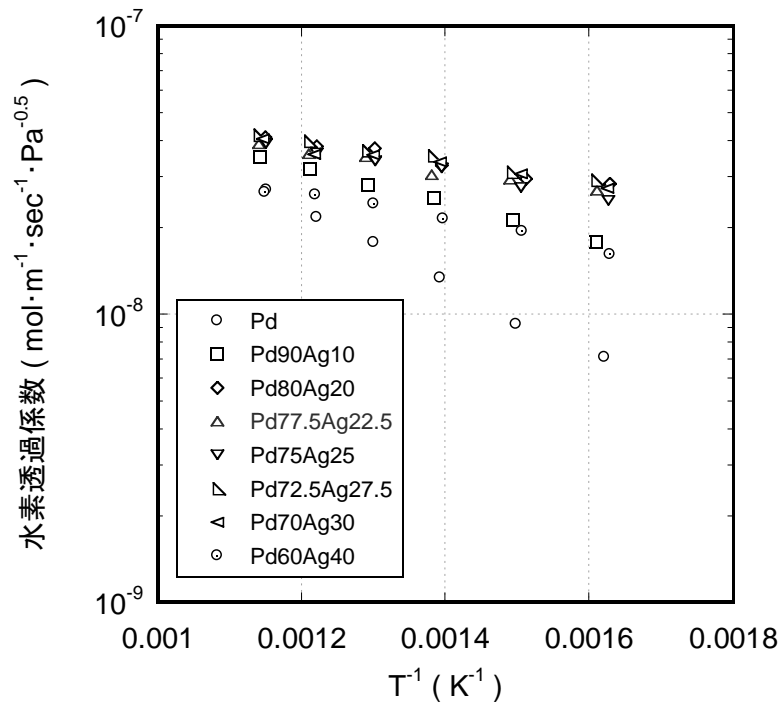


図 2.3 パラジウム - 銀合金の水素透過性能

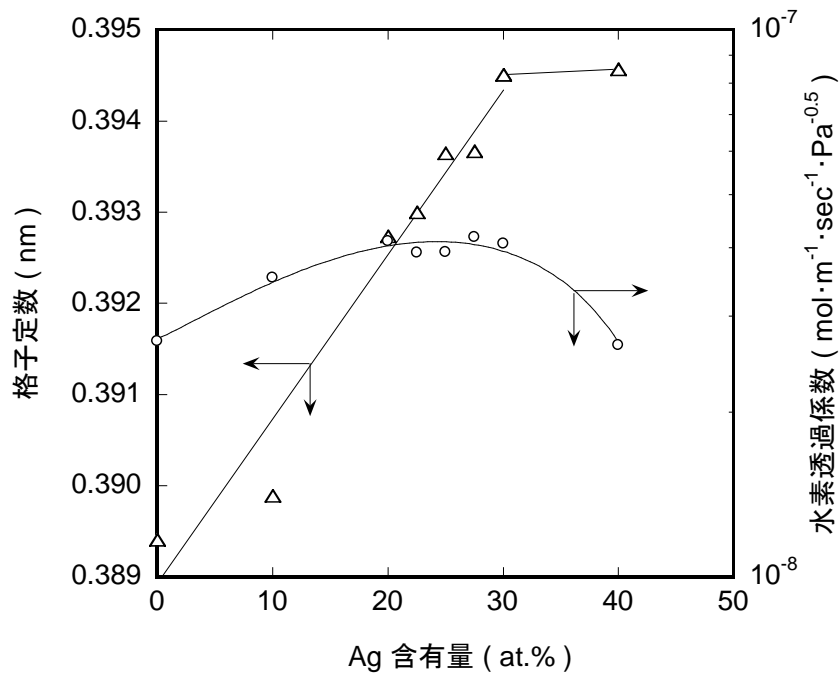


図 2.4 パラジウム - 銀合金膜における銀含有量と格子定数、水素透過係数の関係

2.4.2 パラジウム二元系合金の水素透過性能

これまでに、Pd-Ag、Pd-Cu、および Pd - 希土類合金等の種々のパラジウム合金の水素透過性能が調査されているが、特に Pd - 希土類合金については、格子定数が Pd や Pd-Ag に対して大きくなるとともに、高い水素透過性能を示すことが知られている。そこで、希土類元素を中心として、冷間圧延法による薄膜化加工によって水素透過膜として調製可能な高い水素透過性能を有するパラジウム二元系合金を探索することを目的として、周期表において第 3 族から第 12 族の範囲に属する金属元素の含有量が 8at % となるように合金化した膜の水素透過膜の水素透過性能を測定した。図 2.5 に 300-600 K までの温度における第 3 族を含有させたパラジウム合金の水素透過性能を、図 2.6 に第 8 族、第 9 族、第 10 族および第 11 族元素を含有させたパラジウム合金の水素透過性能を示す。添加元素 8at% 含有させると冷間圧延できない合金については、添加量を下げ、圧延可能な含有量で評価を行った。また、銀については図 2 に示したデータ(10at%)を使用した。図 2.5 及び図 2.6 に示した結果から、いずれの合金においても高温ほど水素透過係数が高くなることが分かった。

図 2.5 の結果から、パラジウム単体の水素透過係数 $2.68 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ と比較して、第 3 族元素を添加した合金については、いくつかの例外 (La、Pr) を除いて水素透過性能が高くなることが明らかとなった。

図 2.6 の結果から、銀と金はパラジウムの水素透過性能を向上させる効果があるが、その他の元素については水素透過性能を低下させる効果があることが明らかになった。

図 2.5、2.6 に示した元素を含む第 3 族から第 12 族の範囲に属する金属元素を含有させたパラジウムの 870 K における水素透過性能を比較した結果を図 2.7 に示す。このうち Ho を添加したパラジウム合金の水素透過係数が $7.89 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ と最も高いことが見出された。この値は Pd₇₅Ag₂₅ の水素透過性能 $3.92 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ の 2.0 倍に相当する。

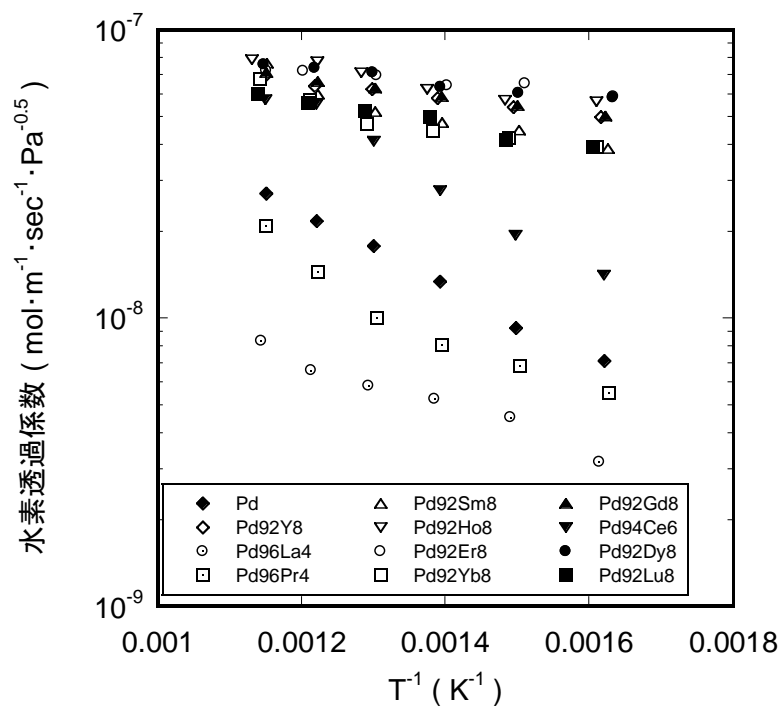


図 2.5 第 3 族元素の添加効果

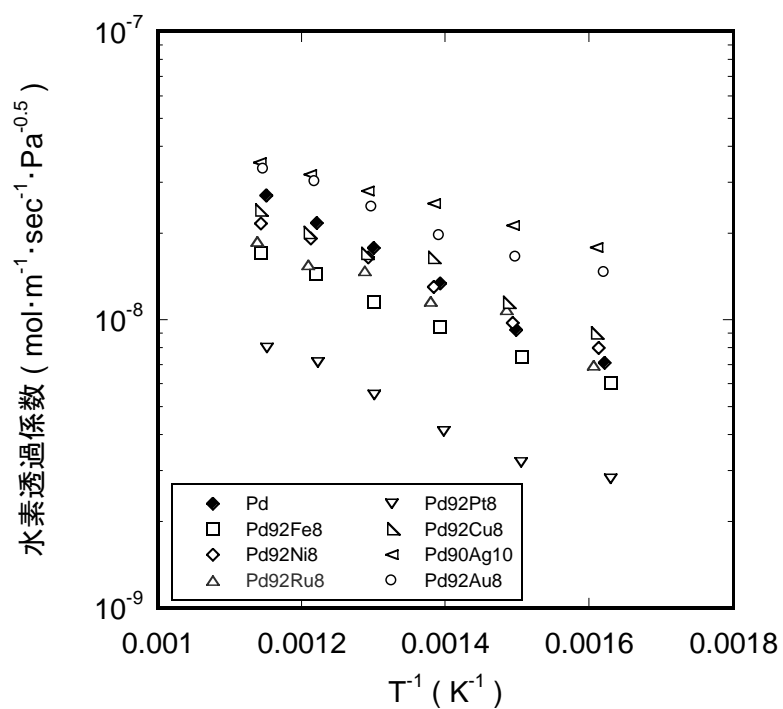


図 2.6 第 8 族、第 9 族、第 10 族および第 11 族元素の添加効果

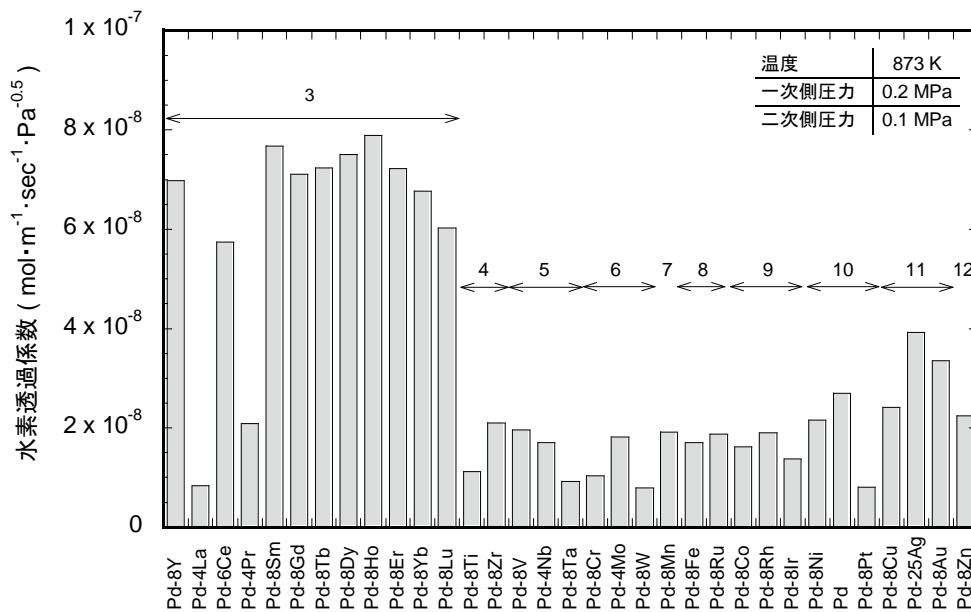


図 2.7 第 3 族-第 12 族元素の含有効果

パラジウムの水素透過性能が添加する合金によって向上したり低下したりする現象を定量的に把握するため合金の有する種々の物性値と透過係数の関係性を評価した。図 2.8 にパラジウム合金の水素透過係数と格子定数の関係を示す。格子定数はパラジウム単体が 0.389 nm、Pd-8Ho 合金が 0.394 nm で、格子定数と水素透過係数に相関があり、格子定数が大きくなると水素透過係数が大きくなるということが明らかになった[5]。

合金の結晶格子が大きくなると水素透過しやすくなる理由としては、格子が大きくなると固溶しうる水素量が増える、すなわち水素吸蔵量が増えるためである場合と、水素が通りやすくなる、すなわち合金における水素の拡散係数が増える場合が考えられるが、パラジウム中の水素の拡散は速く、格子定数の増大に伴って拡散係数が大きくなるということではなく、例えば、Pd に Ag 原子が入ると、そこで拡散が妨げられて水素拡散係数は小さくなるが、それ以上に溶解度が増加することにより水素透過係数が向上するも

のと考えられる。

次に、図 2.9 に添加元素の原子価総数と透過係数の関係を示す。パラジウム合金の添加元素の価電子の総数と水素透過係数の関係はおおよそ 6 つのグループに分類でき、水素透過性能の高いものは添加元素の原子価総数が 24 となる傾向であることが分かる[6]。

このような相関関係は、合金組成の最適化設計指針として活用できるものと考えられる。

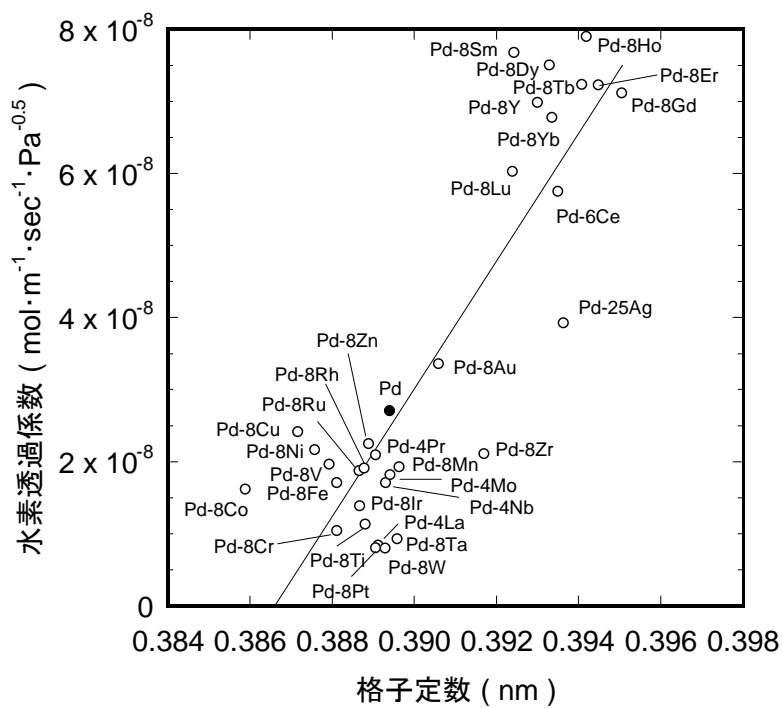


図 2.8 パラジウム 2 元系合金の格子定数と水素透過係数の関係

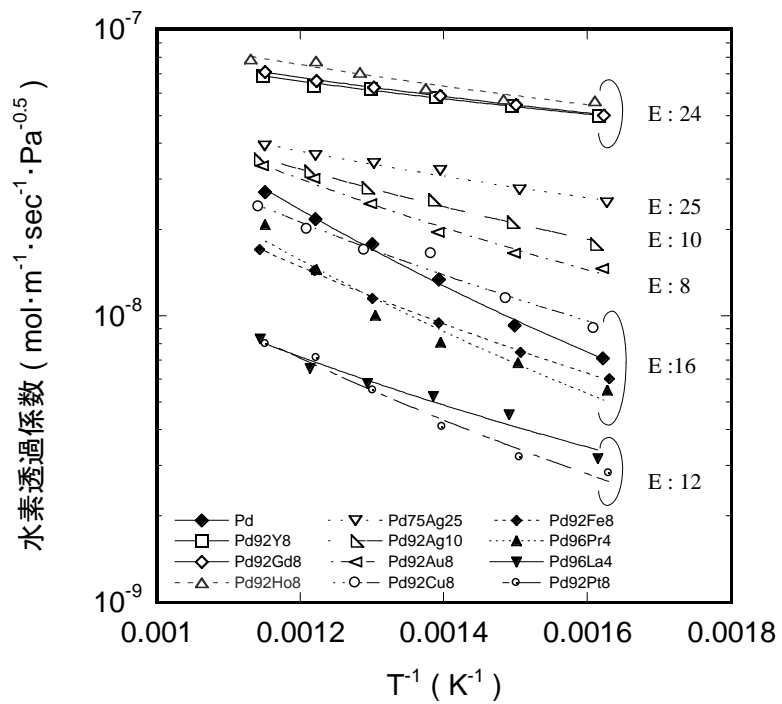


図 2.9 パラジウム 2 元系合金の添加元素の原子価と水素透過係数

2.5 結 言

水素透過係数の高いパラジウム系合金材料の開発を目的として、種々の合金について水素透過係数を評価した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) パラジウム - 銀合金における銀の含有量が 20-30at% の範囲にある合金は水素透過性能が高いことが分かった。
- 2) パラジウムに添加して水素透過性能が向上する金属元素は、第 3 族元素のうち 8at% 固溶する元素と銀、金であることが分かった。
- 3) パラジウム二元系合金において格子定数と水素透過性能との間に相関があることが分かった。
- 4) パラジウム二元系合金において、添加元素の価電子総数 24 となるものは、水素透過性能の高い傾向であることが分かった。
- 5) 種々のパラジウム二元系合金を作製し評価した結果、 $\text{Pd}_{75}\text{Ag}_{25}$ よりも水素透過性能が 2.0 倍高い水素透過膜（パラジウム - ホルミウム合金）を開発することに成功した。

本研究で見出された水素透過係数の高い合金材料を実際の水素精製器やメンブレンリアクターに適用・評価することを通じて、小型化・高効率化につながることを期待される。

【参考文献】

- [1] Lewis, F.A.; "The palladium hydrogen system," London, Academic Press, 94-117 (1967)
- [2] Sievert, A. and W. Danz; "Solubility of D₂ and H₂ in Palladium", *Z. Physik. Chem.*, 34B, 158 (1936)
- [3] Shu, J., Grandjean, B.P.A., Kaliaguine, S.; "Methane steam reforming in Asymmetric Pd-and Pd/porous SS Membrane Reactors," *Appl. Catal. A*, **119**, p305-325 (1994)
- [4] 太田時男; "水素エネルギー最先端技術"、エヌ・ティー・エス(1995)
- [5] Sakamoto Y., F. L. Chen and K. Kinari; "Permeability and diffusivity of hydrogen through Pd-Y-In (Sn, Pb) alloy membranes," *J. Alloys Comp.*, **205**, p205-210 (1994)
- [6] Sakamoto Y., F. L. Chen, M. Furukawa and M. Noguchi; "Permeability and diffusivity of hydrogen in palladium-rich Pd-Y(Gd)-Ag ternary alloys," *J. Alloys Comp.*, **185**, p191-205 (1992)

第3章 メンブレンリアクター型改質器による都市ガスからの高効率水素製造技術

3.1 緒言

天然ガス等の炭化水素を改質して水素製造する技術は、工業的に重要な技術であり、工業用オンサイト水素製造装置や、燃料電池用水素製造装置、水素ステーション用水素製造装置として広く用いられている。従来の都市ガスを原料とする水素製造システムは、改質器、CO 変成器、PSA 水素精製システムからなるのに対して、メンブレンリアクター型改質器（水素分離型リフォーマー）は、都市ガスの改質反応で生成した水素を反応器内部のパラジウム系合金薄膜を使用した水素分離膜により、改質反応のその場で選択的に抜き出し、高純度水素を製造するものである。水素分離型リフォーマーは反応場からの水素引き抜きによる反応促進により化学平衡の制約を逃れるため、従来の平衡反応型の改質器では 700-800 °C 必要であった運転温度を 550 °C 程度まで大幅に下げることが可能となる。また、従来の PSA 方式の水素製造システムと比較して、CO 変成器、水素精製器が不要となり、システムの小型化・シンプル化・高効率化が可能となる。

本報では、40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーシステムを製作し、基本性能把握試験および耐久性試験を実施したので、その結果について報告する。

3.2 化石燃料の改質と水素分離型リフォーマーの原理

3.2.1 化石燃料の改質

天然ガスや石油系燃料などの化石燃料の改質による水素製造技術は、経済性に優れ、古くから石油精製や石油化学プロセス等の大規模水素製造に利用されており、最近では、家庭用燃料電池コージェネレーションの燃料処理などの小容量なものから、工業用オンサイト水素製造や燃料電池自動車向けの水素ステーションなどの中・小規模な水素製造

等にも、広く利用されている。

化石燃料を改質して水素を取り出すには、一般的には、水蒸気や酸素を添加して、触媒上で接触分解し、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 からなる水素含有ガスを製造する方法が用いられる。代表的な改質方式として、水蒸気改質方式のほかに、部分燃焼方式、オートサーマル方式がある。改質工程で生成するガス中の CO は 10-20%程度であり、後段に CO 変成プロセスを組み込み、 CO を CO_2 に転化するとともに H_2 濃度が高められる。代表的な水素利用システムである家庭用 PEFC コージェネレーションシステムでは、都市ガス、LPG、灯油等の炭化水素系燃料に水蒸気を加え改質反応によって作り出す水素を主成分とする改質ガス (CO_2 や過剰の水蒸気を含む) を供給するのが一般的である。一方、燃料電池自動車向けの水素ステーションでは、さらにこの改質ガスを精製し純水素だけを取り出して供給される。図 3.1 に炭化水素の改質による水素製造プロセスフローを示す。

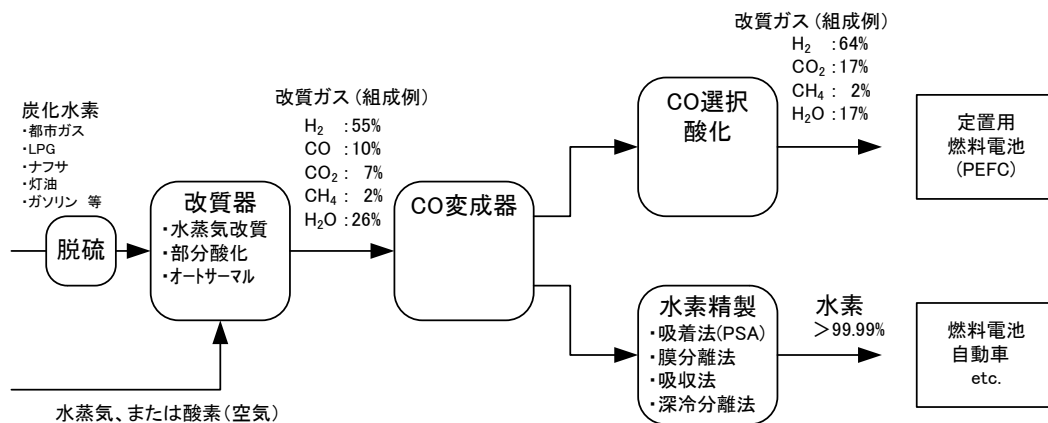
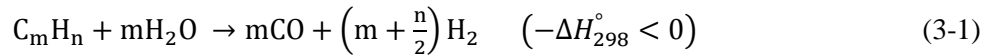


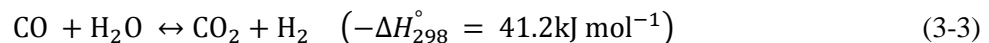
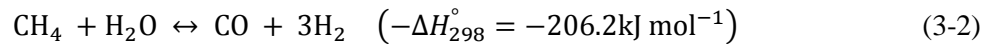
図 3.1 炭化水素の改質による水素製造プロセスフロー

(1) 水蒸気改質反応

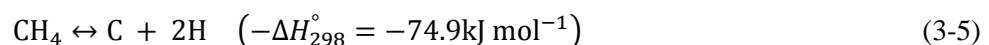
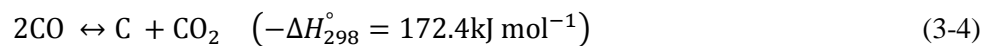
炭化水素を水蒸気と反応させる水蒸気改質反応は以下の反応式(3-1)で示される[1]。



水蒸気改質反応は吸熱反応であり、反応器に加熱部が必要となる。反応器中の熱バランスを適切に制御することにより高い効率が得られることや、生成ガス中の水素濃度を高くできる特徴がある。原料としてメタンを用いた場合の水蒸気改質反応は式(3-2)で表される。水蒸気改質反応後の最終的なガス組成は、さらに式(3-3)で示すCO変成反応(水性ガスシフト反応)を合わせた化学平衡により決まる。



水蒸気改質反応を行う場合、炭素の析出によって、触媒の活性低下や触媒の粉化が起こる可能性があるため注意が必要である。カーボンの析出は以下の式で表される。



式(3-4)では、反応温度を高く、反応圧力を低くしたほうが炭素の生成が起こりにくいが、式(3-5)では、反応温度を高く、反応圧力を低くすると、炭素が生成しやすくなる。従って、反応温度と反応圧力の制御だけで炭素の析出を防止することは熱力学的には困難である。このため、量論以上の水蒸気を加えて、式(3-2)の水蒸気改質反応と式(3-3)のCO変成反応を促進させることにより、CO₂とH₂の分圧を増加させて、炭素生成を防止する。

水蒸気改質反応の操作因子としては、触媒、反応温度、圧力、スチーム比(原料中の

炭素のモル数に対する添加水蒸気のモル数の比) が重要である。

工業的には、水蒸気改質反応には安価で高活性である Ni 系触媒が使用される。Ni 触媒は、スチーム比が低いと炭素析出を起こしやすく、また、使用前には、還元処理が必要となる。より一層の高効率化が要求される燃料電池システムでは、Ni よりも高活性であり低スチーム比で使用可能な Ru 触媒も使用されている。

原料がメタンの場合の反応温度と転化率、生成ガス中のメタン濃度、水素濃度の関係を図 3.2 に示す。水素濃度を高くするためには、反応温度を高く、圧力を低くすればよい。水蒸気改質反応は吸熱反応であり、反応温度を高くすれば、反応は右方向へ進み、 H_2 が多いガスが生成する。一般的には 700-800 °C で運転される。また、水蒸気改質反応は分子数増加反応であるため、圧力の低いほうが反応は水素の生成側に進みやすくなるが、反応器容積あたりの処理量を大きくするには、高圧の方が有利である。反応温度、圧力が一定の条件でスチーム比を増加させると、 H_2 の多いガス生成するが、過剰のスチームは、そのスチーム発生のためのエネルギーが必要となり効率の低下を招く場合があるため、これらを考慮した運転条件が設定される。

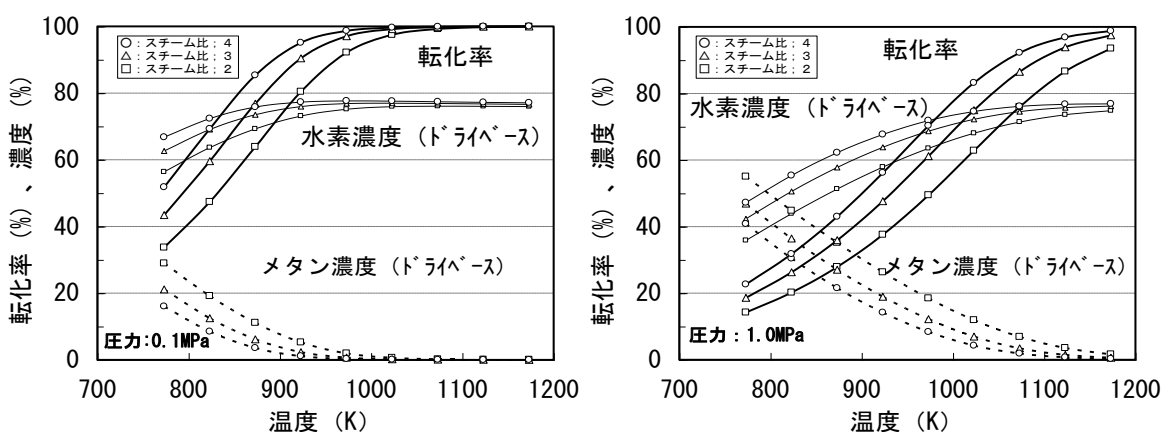
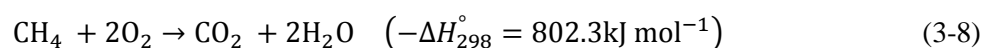
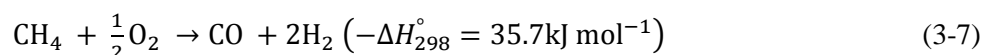
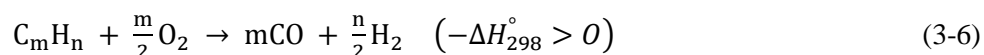


図 3.2 メタン水蒸気改質反応における反応因子の温度と転化率、生成ガス中のメタン、水素濃度の関係(左 : 0.1 MPa、右 : 1 MPa)

(2) 部分酸化反応

炭化水素を酸素または空気を用いて、不完全燃焼させる部分酸化反応は、反応式(3-6)で示される。部分酸化方式は発熱反応であり、外部加熱が不要で、所定温度に達するまでの起動時間を短縮できることが可能（起動性がよい）であるが、空気を酸素源とする場合は、窒素混入により水素濃度が低くなる。原料がメタンの場合の反応式は(3-7)、(3-8)で示され、一部の燃料は完全酸化する。



(3) 自己熱改質反応（オートサーマル）

オートサーマル方式は、部分酸化反応と水蒸気改質反応の両方により水素を生成する方式で、部分酸化方式の起動性の良さと水蒸気改質方式の効率の良さを併せようとするものである。ガス化剤として酸素を使用し、部分酸化反応を行うとともに、一部は完全酸化反応により生成した水蒸気と反応させるものである。また、外部より水蒸気を添加する場合もある。

(4) CO 変成反応（シフト反応）

水蒸気改質反応や部分酸化反応により生成した改質ガス中には、CO が含まれているため、CO 変成反応により水蒸気と反応させて水素に変える。上記式(3-3)に示した CO 変成反応は、発熱反応であり、低温であるほうが有利である。しかしながら、反応温度の低下により反応速度が低下するため、適正な温度領域で運転される。CO 変成反応は Fe-Cr 系触媒を用いて反応温度 350-450 °C で反応する高温変成反応と Cu-Zn 系触媒を用

いて 200 °C 前後で反応する低温変成反応があり、両方を組み合わせて使用するケースもある。また、最近では、高活性で予備還元操作が不要な貴金属系触媒を使用する例もある。

(5) 脱硫

都市ガスや LPG には、漏洩を容易に判定するという保安上の目的から、特有の臭気を有する硫黄化合物が数 ppm レベルで添加されている。また、石油系燃料にも硫黄成分が含まれている。このような硫黄成分がそのまま改質器へ流入すると、触媒の機能を劣化させるため、あらかじめ脱硫器で除去する必要がある。原料中に含まれる硫黄化合物は、都市ガスと石油系燃料と異なり、各種燃料に適した脱硫剤および脱硫方式が開発されている[2]。代表的な脱硫方法としては、水添脱硫方式と吸着方式がある。

3.2.2 都市ガスからの水素製造技術

現行の水素製造プロセスは、図 3.3 に示すように、水蒸気改質器、CO 変成器、水素精製装置 (PSA) により構成され、図 3.4 に示す工業用オンサイト水素製造装置としての用途や、燃料電池自動車向け水素供給ステーションに使用されている。都市ガス (13A) はメタン、エタン、プロパン、ブタンなどの炭化水素を主成分としているため、それら炭化水素は水素、一酸化炭素、二酸化炭素に分解される。改質反応は吸熱反応であり、高温ほど水素生成側に反応は進行する。首都圏における都市ガスの代表組成を表 3.1 に示す。

表 3.1 首都圏における都市ガスの代表組成と熱量

組成	(%)	CH ₄	88.5
		C ₂ H ₆	4.6
		C ₃ H ₈	5.4
		C ₄ H ₁₀	1.5
熱量	(MJ/ m ³)	46	

水蒸気改質反応は 700-800 °C で操業され、水素濃度約 70-80 % (ドライベース) の改質ガスを生成する。改質ガス中には CO が 10 % 程度含まれており、CO 変成器で 200-400 °C 程度にて CO を CO₂ に転化して 1 % 程度まで低減し、変成ガスに含まれる水素以外の成分を PSA にて吸着除去し純水素を製造するものである。

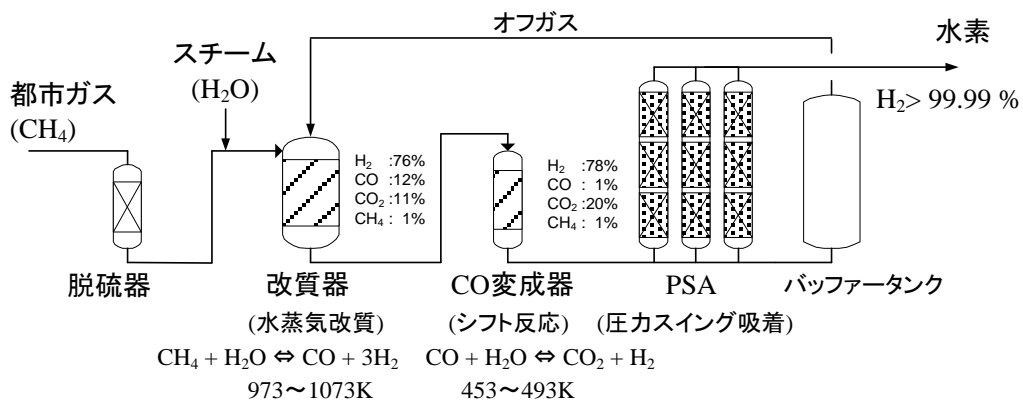


図 3.3 PSA 方式水素製造システムの構成



図 3.4 工業用オンサイト水素製造装置

(水素製造量能力 40 Nm³/h、幅 6m×奥行き 3m×高さ 3.5m)

3.2.3 水素分離型リフォーマーの原理

メンブレンリアクターの概念を適用した水素分離型リフォーマーは、都市ガスの改質反応を行う改質器中に水素を選択的に透過する水素分離膜を組み込んだもので、改質反応で生成した水素、一酸化炭素、二酸化炭素、及び未反応メタン等からなる混合ガス中から水素のみを取出すことが出来る。水素分離型リフォーマーの原理を図 3.5 に、水素分離型リフォーマーを適用した水素製造システムの構成を図 3.6 に示す。改質反応などの化学反応には反応場の条件により、それ以上反応が進行しなくなる化学平衡の壁が存在する。水素分離型リフォーマーは反応場から生成物を分離するため、化学平衡の壁を崩すことが可能である。したがって従来方式での CO 変成、水素精製工程が不要となり、シンプル・コンパクト・高効率化が可能となる。また、反応部から生成水素を抜き出すことにより反応平衡を崩し、従来は 700-800 °C 必要であった改質器の温度を 500-550 °C まで格段に低下させることができる。図 3.7 には、従来型改質器と水素分離型リフォー

マーの反応温度と平衡転化率の関係を示す。

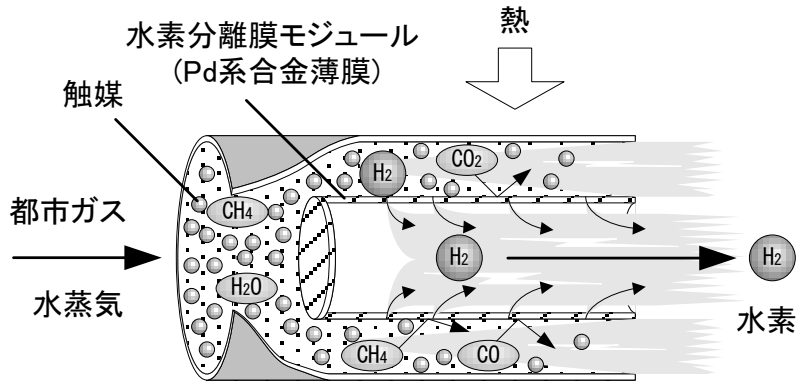


図 3.5 水素分離型リフォーマーの原理

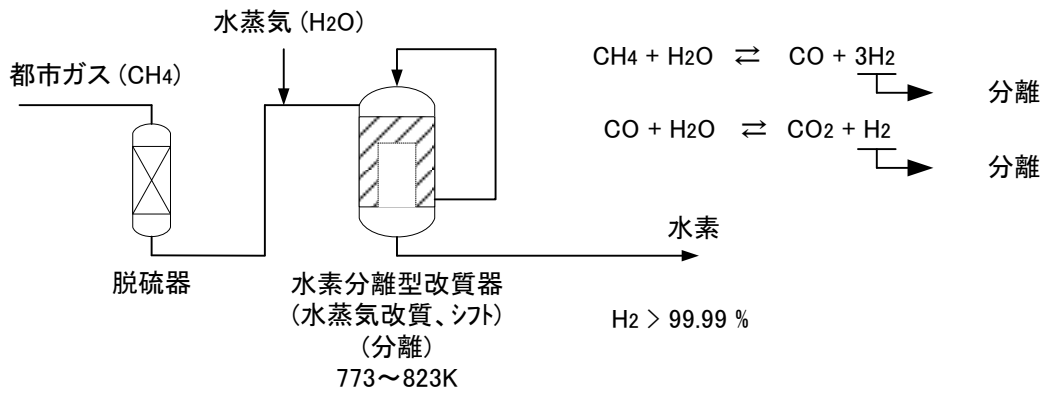


図 3.6 水素分離型リフォーマー方式水素製造システムの構成

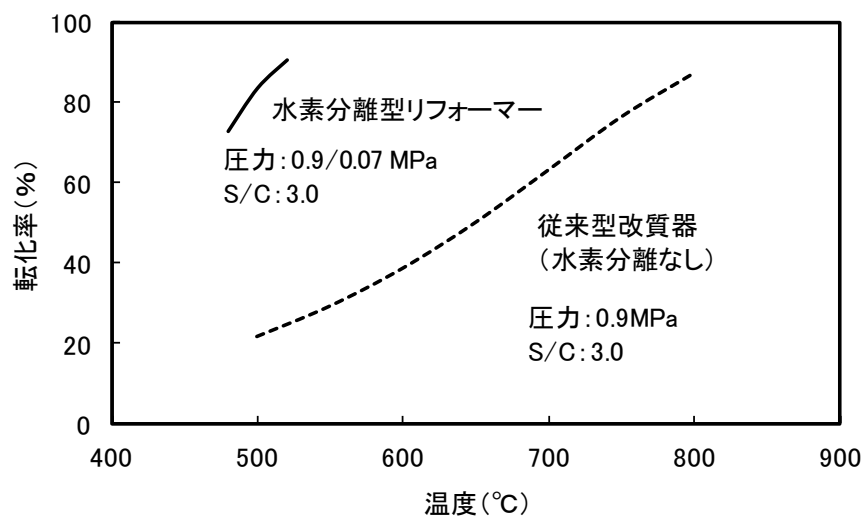


図 3.7 従来型改質器と水素分離型リフォーマーの反応温度と平衡転化率の関係

3.3 水素分離型リフォーマーの開発

3.3.1 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーの基本仕様

40Nm³/h 級水素分離型リフォーマーを適用した都市ガスからの水素製造システムを製作するにあたり、その中心となる水素分離型リフォーマーおよび構成部品である水素分離膜モジュール、触媒の基本仕様を以下のとおりとした。

(1) 40Nm³/h 級水素分離型リフォーマーの基本仕様

水素分離型リフォーマー試験機の基本仕様を表 3.2 に示す。

表 3.2 水素分離型リフォーマー試験機基本仕様

項目	仕様
型式	縦置多管角型、バーナ燃焼方式
水素発生量	40 Nm ³ /h
水素純度	99.999%(5N) 以上
発生水素圧力	0.1013 MPa 以下
反応圧力	1.07 MPa(9.9kg/cm ² G) 以下
原料都市ガス供給量	20 Nm ³ /h 以下
バーナ燃料	都市ガス ^{※1} およびオフガス ^{※2}
主要材料	SUS304
概略寸法	約縦 1,200mm × 奥行き 700mm × 高さ 1,800mm

※1 都市ガス (13A) 代表組成 CH₄ : 88.5%、C₂H₆ : 4.6%、C₃H₈ : 5.4%、C₄H₁₀ : 1.5%

※2 リフォーマーより排出される水素を取出した残りの改質ガス

(2) 水素分離型リフォーマー試験機用膜モジュールおよび触媒の仕様

膜モジュールの基本仕様を表 3.3 に、また、水素分離型リフォーマーに使用する触媒の仕様を表 3.4 に示す。水素分離型リフォーマーの水素製造量は、改質器内に組み込む膜モジュールの透過性能に依存するため、膜モジュールの大きさは所定の水素透過性能が得られる膜面積を確保し、かつ、反応器に組み込んだ場合に均一な温度分布が得られる範囲において可変とした。

表 3.3 水素分離膜モジュール基本仕様

項目	仕様
水素分離膜材質	Pd 系合金
膜厚	20 μ m 以下
膜モジュール	Pd 系合金薄膜を金属製支持体上に形成させたもの
形状	平板型 約幅 40mm × 長さ 460mm × 厚さ 8mm
改質性能 [※]	水素分離膜モジュール1本あたり水素透過量 0.2Nm ³ /h 以上

※(改質条件) 温度:550°C、S/C:3.0、反応側圧力:0.93 MPa、透過側圧力:0.1 MPa 以下

表 3.4 改質触媒の仕様

項目	仕様
触媒	水蒸気改質用 Ni 系触媒
形状	粒状(Φ2-3mm)及び成形品

これらの基本設計仕様に基づき、水素製造量 40 Nm³/h の水素分離型リフォーマー実証機を製作するための膜モジュール、反応管、改質器構造及びシステムの詳細設計および製作を行った。

3.3.2 水素分離膜モジュールの製作

水素分離膜にはパラジウム合金を使用した。パラジウム膜は水素ガスの高純度精製向けに膜厚 80-100 μm の自立膜が使用されているが、改質ガス等の混合ガス中からの水素精製においては、実用的な水素透過量を得るために薄膜化が必要である。ただし、膜が薄くなると膜自身の形状を保持するのが困難になるとともに、機械的強度が十分ではなく、膜のみでは一次側と二次側の差圧に耐えられないため、ガスが拡散可能な多孔質の支持体に膜を接合した複合化が必要となる[3]。

半導体工業等の高純度水素用の水素精製装置では、膜厚 100 μm 程度のパラジウム合金の自立膜が使用されている。菊地らは無電解めっき法を用いて膜厚 20 μm の Pd の水素透過膜の製造に成功した[4,5]。無電解めっき法は溶液中に含まれている還元剤により金属イオンを還元して析出させるめっき法であり、硬度の高い緻密な膜が得られることが知られている。菊地らは、アルミナ多孔体パイプに活性化処理を施した後、無電解めっきで Pd を形成させた。このパイプは原子炉用に開発されたフィルターで、平均細孔径 10 μm の多孔体の表面を細孔径 200nm の多孔膜が多く構造を有している。アルミナ多孔体は優れた高温材料であったが、剛性に乏しいため、改質器に適用するうえで、シール性や急激な破壊の進行の課題が懸念された。そこで、金属製の支持体を用いた水素分離膜モジュールを製作した。図 3.8 に水素分離型リフォーマーに組み込む膜モジュールの外形図を、図 3.9 には膜モジュールの外観を示す。形状は平板型であり、圧延法により得た厚さ 20 μm 以下の Pd 系合金薄膜を金属製支持体上に形成させたもので、生成した水素の一部が膜モジュールの水素分離膜を透過して膜モジュールの内側へ分離される。支持体に水素取り出しパイプを取り付けることにより、膜を透過した水素を捕集する構造とした。水素捕集管を除く膜モジュールの外形の寸法は幅 40 mm×長さ 462 mm×厚さ 8 mm である。

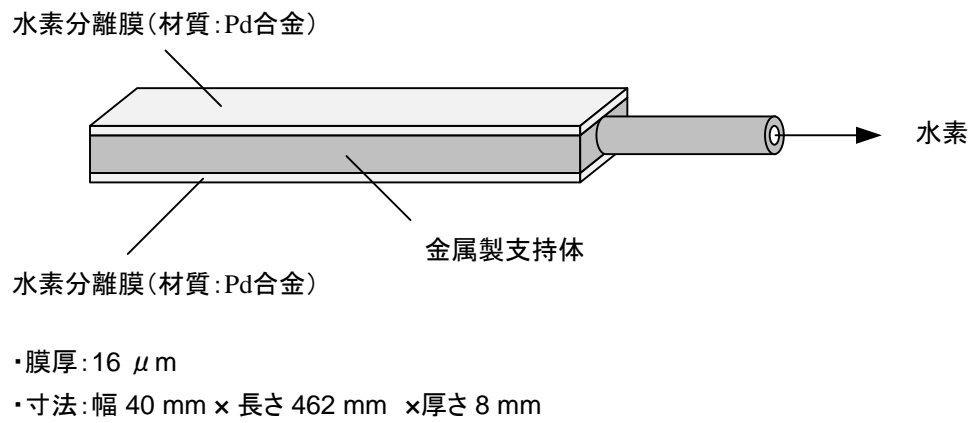


図 3.8 水素分離膜モジュールの概略構造

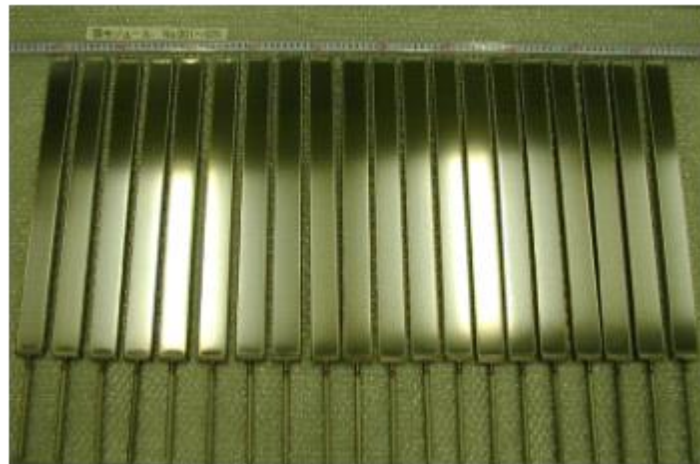


図 3.9 水素分離膜モジュールの外観 (20 本)

3.3.3 反応管の構造と製作

図 3.10 に 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーの構成単位である反応管の構造を、図 3.11 に反応管内部の写真、図 3.12 に反応管の外観写真を示す。反応管の中には 2 本の水素分離膜モジュールを内蔵してある。原料ガスは N-1 ノズルより導入する。N-1 ノズルは 2 本の膜モジュールの間を貫通し、反応管の先端まで達している。水蒸気改質触媒は 2 種類からなる。反応管の先端には、直径 2-3 mm の Ni 系の粒状改質触媒が充填されており、この触媒層に原料ガスが噴出して折り返し、ここで予備改質され膜モジュール部分を通れる。膜モジュールと反応管壁の間には膜モジュールとほぼ同じ外形寸法の Ni 系成形改質触媒が配置してあり、改質反応の進行と同時に、水素分離が進行する。成形触媒は膜モジュールと反応管壁の間隙に配置し、プロセスガスは主に膜モジュールと成形触媒の間隙を通れる。分離された水素は N-3 ノズルより捕集され、水素を引き抜いた後の残りのオフガスは N-2 ノズルより回収される。反応管外側の上面に見られるスリットは加熱用の燃焼ガス流通のための流路を形成するものである。反応管の外形寸法は幅 86 mm×長さ 615 mm×厚さ 25 mm である。

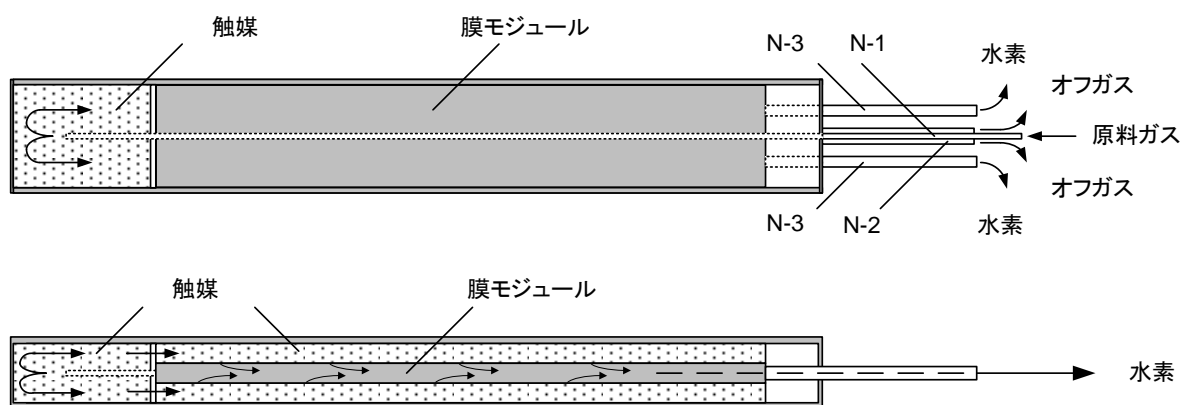


図 3.10 反応管の概略構造

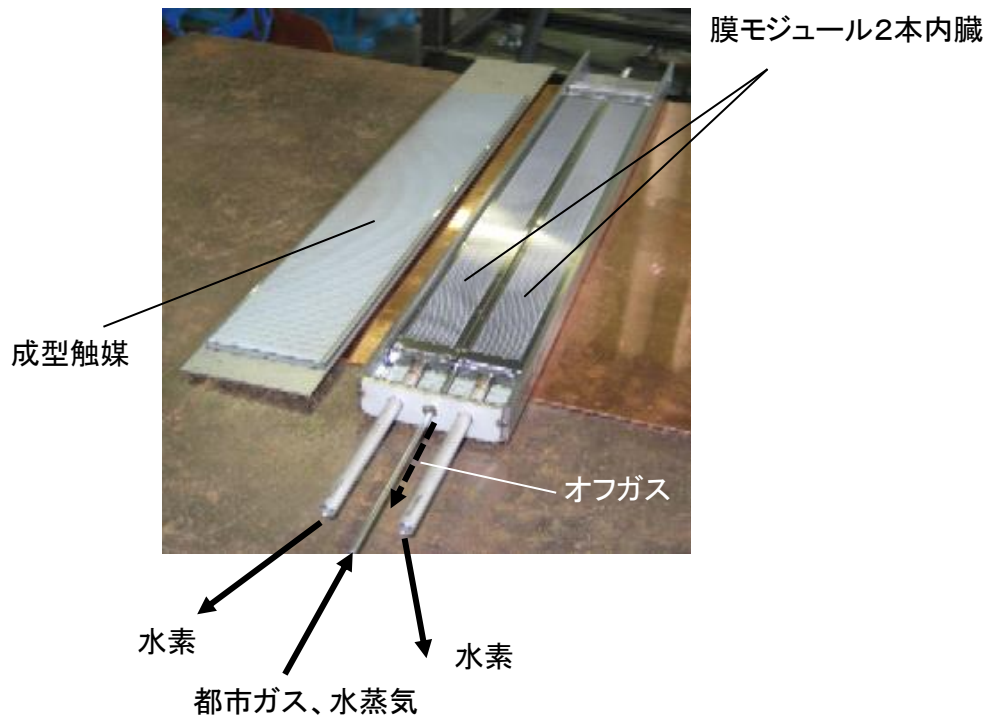


図 3.11 反応管内部の写真

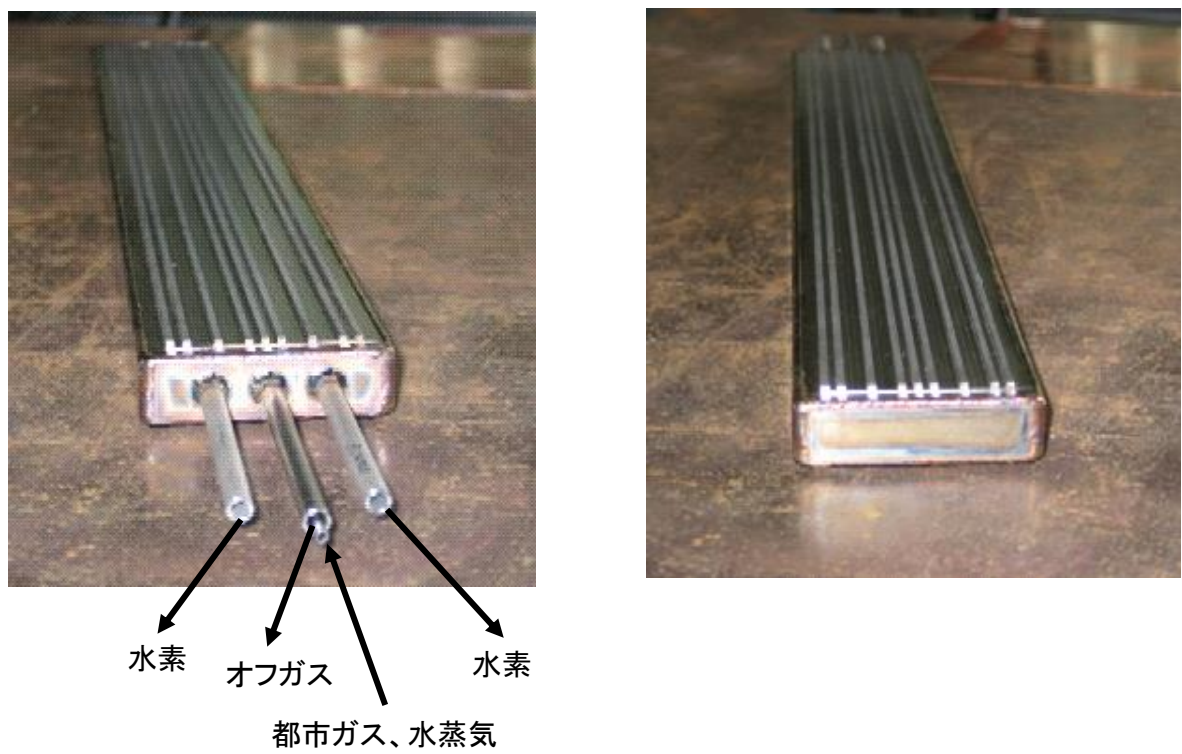


図 3.12 反応管の外観写真（写真左：上部ノズル側、写真右：底部火炉部）

3.3.4 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機の性能設計

水素分離型リフォーマー試験機の性能設計上重要な水素発生量を満足させるための膜モジュール本数を設定するため、本試験機で使用する膜モジュールを2本組み込んだ角型反応管1本を用いて改質試験を実施し、膜モジュールの水素透過性能を把握した。改質性能試験結果を表3.5に示す。このときの試験条件は、反応平均温度548℃、反応圧力0.9MPa、水素透過側圧力0.057MPaである。

表 3.5 反応管単管の改質性能

項目	単位	値
都市ガス流量	(Nm ³ /h)	0.12
S/C	(-)	3.0
反応温度	(°C)	548
反応圧力	(MPa)	0.9
透過側圧力	(MPa)	0.057
水素製造量	(Nm ³ /h)	0.42

本試験により、角型反応管1本あたりの原料都市ガス流量が0.12 Nm³/hのとき、水素透過量は0.42 Nm³/hが得られることが確認された。そこで、この反応条件で膜モジュールの本数を以下のとおり設定した。

40 Nm³/hの水素を製造するためには、 $40 \text{ (Nm}^3\text{/h)} \div 0.42 \text{ (Nm}^3\text{/h)} = 95.2$ (角型反応管の本数) より、膜モジュールの必要本数は、 $96 \text{ (本)} \times 2 = 192 \text{ (本)}$ となる。

また、このとき原料都市ガス流量は次のとおりである。 $192 \text{ (膜モジュールの本数)} \div 2$ (角型反応管あたりの膜モジュール本数) $\times 0.12 \text{ (Nm}^3\text{/h)} = 11.5 \text{ (Nm}^3\text{/h)}$

これをベースにした場合、膜モジュールは $96 \text{ (本)} \times 2 = 192 \text{ (本)}$ でよいことになる。

しかしながら本試験機では、角型多管式のリフォーマー構造を採用するため、温度分布が生じることから、設計余裕を見込み、かつ反応管の配置を考慮して膜モジュールを224本搭載することにした。設計余裕としては、設計余裕 (%) = $(224-192) / 192 \times 100 = 16.7$ (%) のように、16.7%のマーヅンを見込んだことになる。

3.3.5 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機の構造

図 3.12 に 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機の構造を、表 3.6 にリフォーマー各部の寸法を示す。リフォーマーの寸法は幅 1200mm × 奥行き 750mm × 高さ 1350mm（保温材込み）である。本リフォーマーは豎置多管式角型構造であり、本体下部に火炉を設け、火炉の長手方向の壁面にバーナを 2 基対向に配置している。火炉の上部には、水素分離膜モジュールを組み込んだ角型反応管を一定の間隔を設けて均等に配列しており、火炉で発生した高温の燃焼ガスは、反応管の間隙を上向きに流れながら反応管を加熱し、反応管上部で折り返してジャケットと支持部材の間隙を流下し排気される構造である。角型反応管 7 本で 1 組の反応管ユニットを構成し、メンテナンスのために膜モジュールをユニット単位で交換可能な構造とした。このユニットをリフォーマーに 16 個組み込み、膜モジュールは合計 224 本組み込んだ。反応管ユニットは、リフォーマー本体の支持部材に吊り下げる構造としており、熱膨張差による歪を防止している。反応管上部には、プロセスガスヘッダ、オフガスヘッダ及び水素ガスヘッダを設けており、各反応管へプロセスガスを供給し、水素及びオフガスを回収する。また、反応管ユニットを交換できるようにヘッダ間の開放が可能な構造とした。反応管とヘッダを接続する連結パイプには、フレキ管等を用い熱膨張差を吸収する構造とした。原料ガスである都市ガスはスチームと混合し、角型反応管下部の予備改質触媒層へ供給され、上向きに流れる。ここで都市ガスの一部が改質され水素、CO、CO₂ に転換される。このプロセスガスは上部の膜モジュールが設置された部分へ流入する。膜モジュール部では、プロセスガスは主に膜モジュールと成形触媒の間隙を流れる。このとき成形触媒上で改質反応が生じると同時に、発生した水素の一部が膜モジュールの水素分離膜を透過して膜モジュールの内側へ分離される。水素が分離された残りのガスは改質オフガスとして外部へ排出される。膜モジュールの内側に分離された水素は水素ヘッダを通過してリフォーマー外部に取り出される。

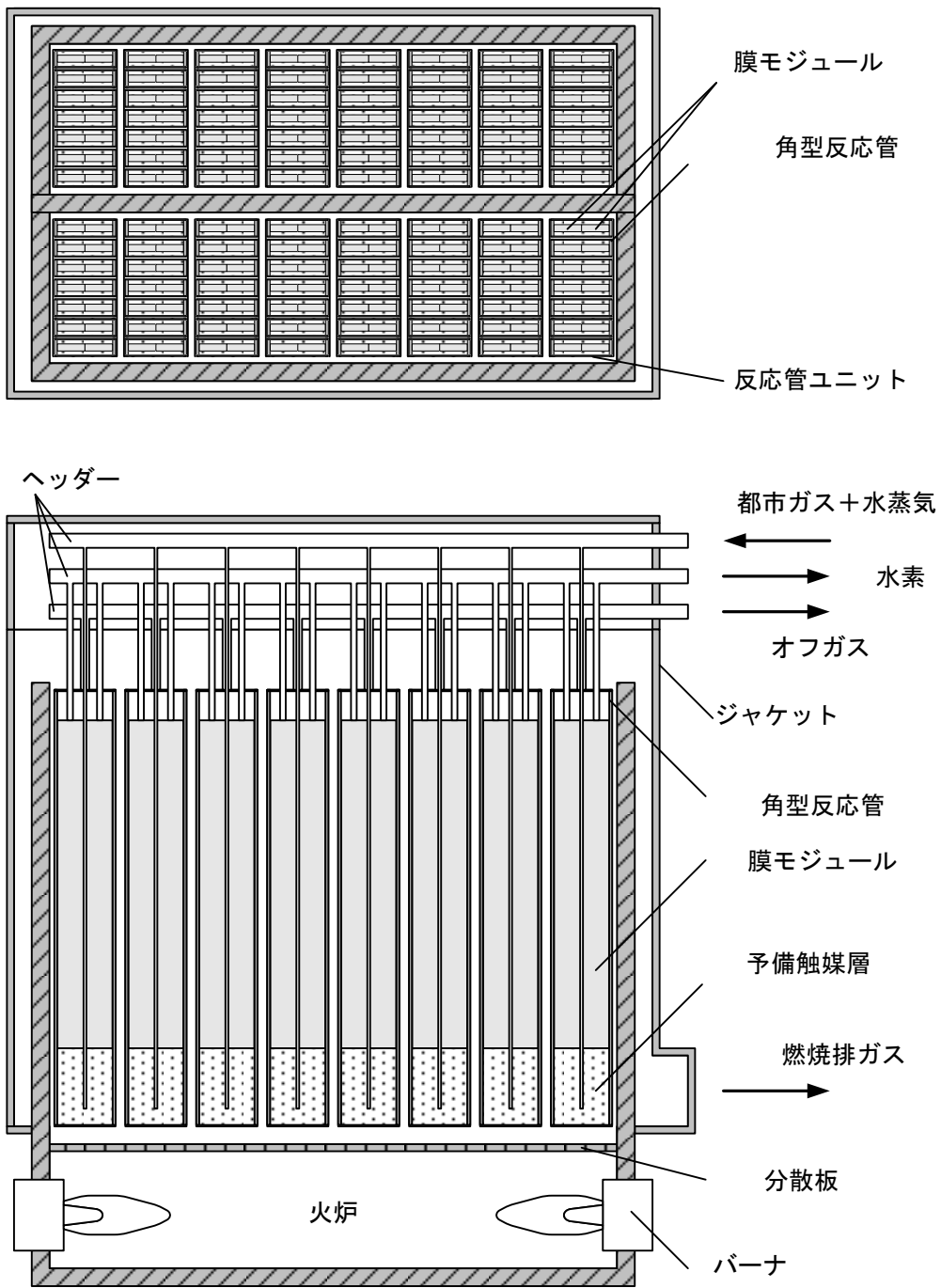


図 3.12 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機の構造

表 3.6 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機の寸法

項目		単位	寸法、本数
膜モジュール	膜厚	μm	< 20
	本数	本	224
	長さ	mm	460
	幅	mm	40
	厚さ	mm	8
反応管	長さ	mm	615
	幅	mm	86
	厚さ	mm	25
	本数	本	112
リフォーマー	幅	mm	1200
	奥行き	mm	750
	高さ	mm	1350

3.3.6 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機用バーナ試験

3.3.6.1 概要

水素分離型リフォーマーは、リフォーマーに取り付けたバーナにより、起動時は都市ガスを燃焼させ加熱昇温し、定常運転時では低カロリーな改質オフガスに燃料を切り替えて運転する。そのため、水素分離型リフォーマーに用いるバーナは、都市ガスとオフガスの2種類の燃料を安定して燃焼させる必要がある。そこで、水素分離型リフォーマー試験機用バーナとして選定したハイスピードバーナについて燃焼試験を実施し、使用可能か検討を行った。

3.3.6.2 試験方法

ハイスピードバーナは都市ガスの燃焼については実績のあるバーナであり、ここでは水素分離型リフォーマー試験機を想定した試験用模擬燃焼炉を用い、ハイスピードバーナのオフガス燃焼特性を調べた。図 3.13 にバーナ試験装置フローを、図 3.14 に試験用模擬燃焼炉概略図、図 3.15 に模擬燃焼炉外観を示す。試験に用いたオフガスは、試作機でのオフガス組成を模擬したガスを用いた。なお、実際の改質ガス中に含まれる CO、CO₂ は N₂ で代替して実施した。表 3.7 に燃料ガス性状を示す。実機では、バーナを燃焼炉に対向に2基配置する構造となっているが、ここでは、バーナ1基によるオフガスの燃焼を行い、空気比を変化させ、燃焼排ガスを分析し安定燃焼範囲を調べた。燃焼ガスの分析は排ガス分析装置（島津製作所製）を用いて組成を分析した。

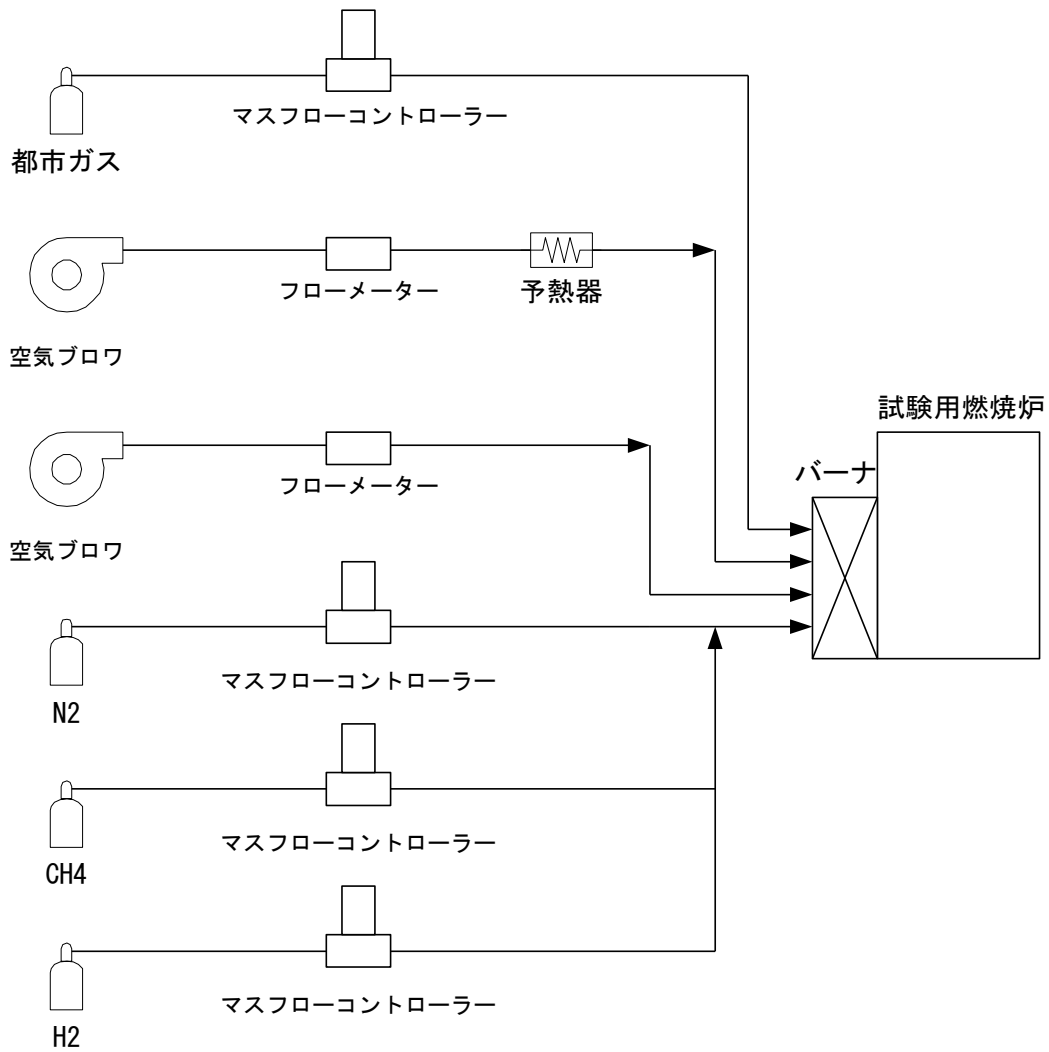


図 3.13 バーナ試験装置フロー

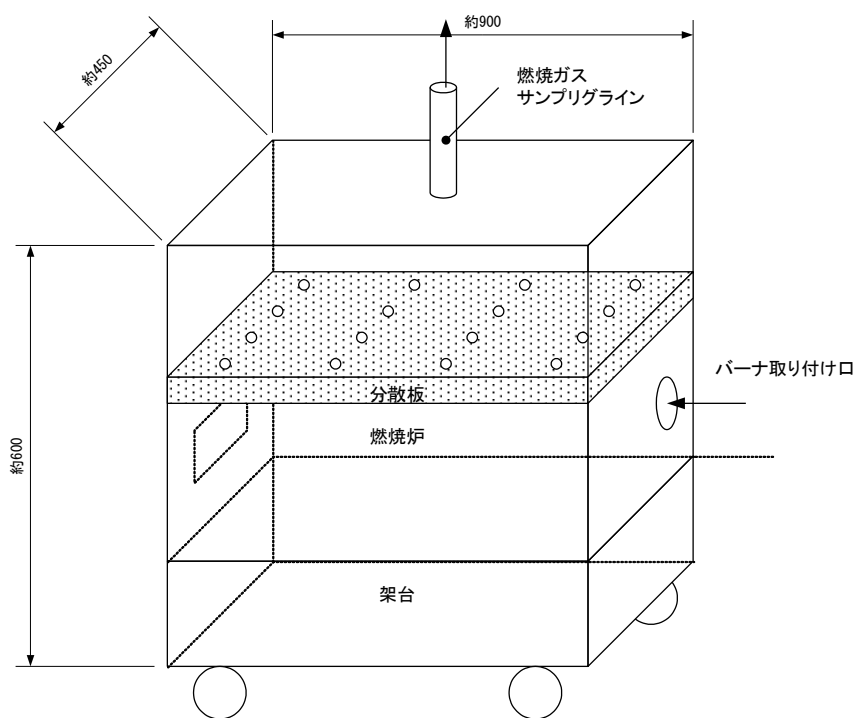


図 3.14 試験用模擬燃焼炉



図 3.15 試験用模擬燃焼炉外観

表 3.7 燃料ガス性状

		都市ガス(13A)	想定改質ガス	模擬ガス	空気
組成 (%)	H ₂	—	18.8	20	—
	CO	—	2.3	—	—
	CO ₂	—	59.5	—	—
	CH ₄	88.5	19.3	20※	—
	C ₂ H ₆	4.6	—	—	—
	C ₃ H ₈	5.4	—	—	—
	C ₄ H ₁₀	1.5	—	—	—
	O ₂	—	—	—	21.0
	N ₂	—	—	60	79.0
	H ₂ O	—	—	—	—
発熱量 (LHV)	(kcal/Nm ³)	9940	2208	2229	—
	(MJ/Nm ³)	41.6	9.2	9.3	—
温度	(°C)	常温	50	常温	常温

※試験では 13A を使用

3.3.6.3 試験結果

オフガス試験条件を表 3.8 に示す。バーナへのインプットはバーナ定格の 105 MJ/h (25000 kcal/h) となるように各ガス流量を設定し、空気比を 1.1-3.0 の間で変化させ、燃焼排ガス組成を分析した。結果を図 3.16 に示す。空気比 1.2-2.0 の範囲において、CO 濃度は 3-8 ppm であり、実機では空気予熱されることも考慮すれば、オフガスの燃焼においても使用可能と考えられる。一方で空気比 1.1 以下では、CO の発生が確認されたが、水素分離型リフォーマー試験機では空気比 1.2 での運転を想定しており、本バーナ

が使用可能であることが確認された。

表 3.8 オフガス燃焼試験条件

項目	単位	条件	
インプット	(MJ/h)	105	
	(kcal/h)	25000	
各ガス流量	H ₂	(Nm ³ /h)	2.25
	CH ₄	(Nm ³ /h)	2.25
	N ₂	(Nm ³ /h)	6.74
	空気	(Nm ³ /h)	29.4-80.3
空気比	(-)	1.1-3.0	
空気温度	(°C)	常温	

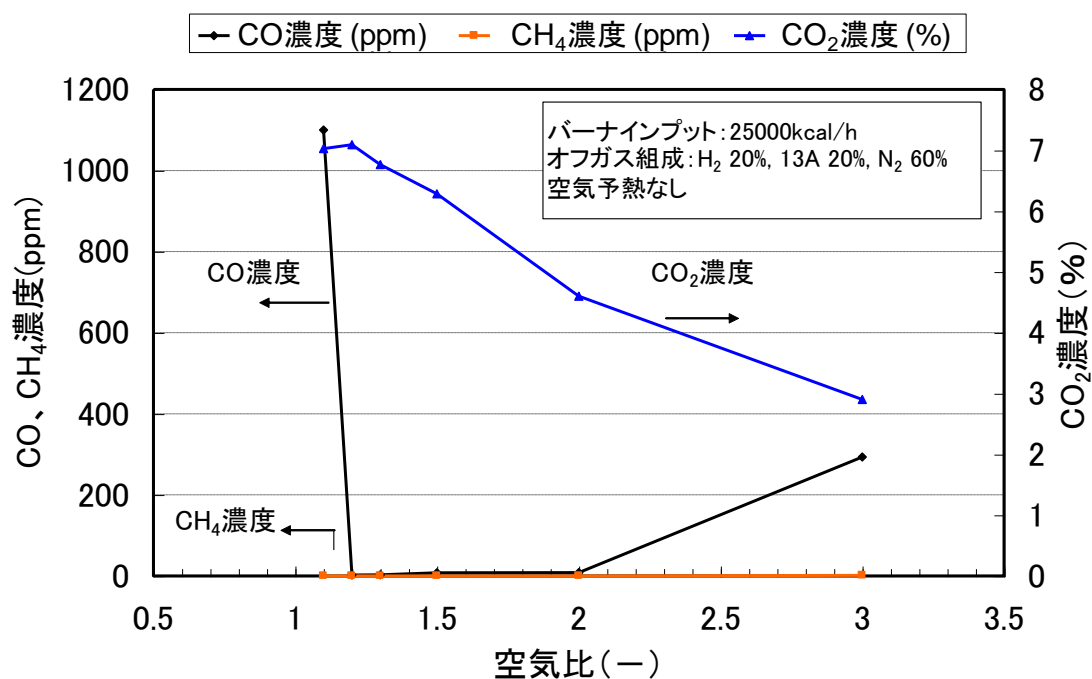


図 3.16 水素分離型リフォーマー用バーナーオフガス燃焼試験結果

3.3.7 水素吸引ユニットの仕様と製作

水素吸引ユニットは、水素分離型リフォーマーの性能把握するための場として2次側を負圧とする環境を実現するとともに、製品水素として要求される所定の圧力までの昇圧が可能な機能を有するものとして、また、実用化も視野にいれ、水素分離型リフォーマーと水素吸引ユニットを組み合わせたシステムの最適化も考慮し、機械式の吸引ポンプを採用した。図 3.17 に水素吸引ユニットの外観を、表 3.9 に水素吸引ユニットの基本仕様を示す。吸入側圧力は、水素分離型リフォーマーの性能を十分に引き出すために負圧となるように設定した。また、吐出圧力の設定は、都市ガスからの純水素システムとしてすでに実用化されている PSA 方式と比較するため、PSA 方式での製品水素圧力と同様の 0.75 MPa とした。



図 3.17 水素吸引ユニット外観（概略寸法：2250 mmW×1350 mmD×1600 mmH）

表 3.9 水素吸引ユニット仕様

水素圧縮機	型式	縦 V 型 2 筒 2 段 圧縮機 無給油 ガス 圧縮機 シリンダー：空冷、クーラー：水冷方式
	駆動法	電動機による V ベルト 減速 駆動
	容量	45–30 Nm ³ /h
	吸入圧力	0.04 MPa(abs.)
	吐出圧力	0.75 MPa(abs.)
	吸入温度	35 °C
	吐出温度	45 °C
	冷却水	30 °C×1.5 m ³ /h
	所用動力	約 11.5 kW
	回転数	880 rpm
	ストローク	100 mm
	シリンダー径	1 段：220 mm、2 段：130 mm
	回転コントロール装置	(モード1) 圧縮機吸入側圧力を検出して、吸入側圧力を一定に保つ様にモーターの回転数を制御する。 (モード2) 回転数固定
電動機	出力	15kW
	電圧	AC 200V
	電流	54.6A
	周波数	50Hz
	極数	4P
	回転速度	1500min ⁻¹
	防爆構造	d2G4
	制御方式	インバーター制御

3.3.8 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機システムフロー

図 3.18 に 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機のシステムフローを、図 3.19 に 40 Nm³/h 級試験機ユニットの外観写真を示す。原料である都市ガス（13A）は、常温吸着剤を用いた脱硫器で付臭剤を除去し、圧縮機で 1.05 MPa に昇圧し、ボイラーで発生させたスチームと混合しリフォーマーへ導入した。リフォーマーは都市ガスの燃焼により昇温起動し、水素発生開始後バーナ燃料を都市ガスからオフガスに切り換えた。リフォーマーの後段には水素吸引ユニットが設置してあり、製造した水素は常圧以下で吸引し、0.74 MPa に昇圧放出させた。本システムでは、効率向上を図り、排熱回収を強化したシステムとした。主な特徴は以下のとおりである。

- ① 製品水素の顕熱を回収し、水蒸気発生熱に使用する。
- ② ボイラーの廃熱を回収し、ボイラーの給水を予熱する。
- ③ リフォーマーからの排気ガスを再循環し、リフォーマーの加熱に用いる。

ユニットの大きさは幅 3.56 m×奥行 2.56 m×高さ 2.30 m であり、従来の PSA 方式と比較し、三分の一（容積比）の大きさとなった。ユニット内にはリフォーマーと制御盤、熱交換器類、ブロワを設置し、脱硫器、都市ガス圧縮機、水素吸引ユニットは別置きとした。水素吸引ユニットはレシプロ式 2 段型の減圧圧縮機であり、リフォーマーの後段に設置し、減圧吸引した水素を昇圧して放出することができるものである。

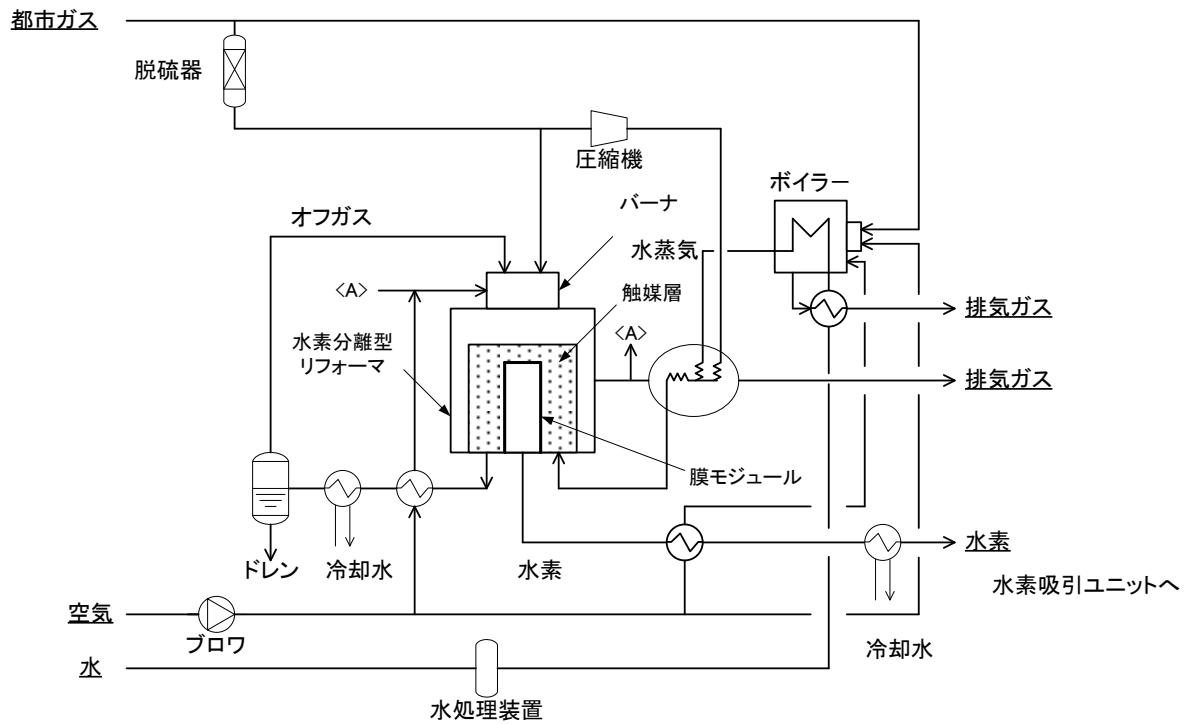


図 3.18 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機のシステムフロー図

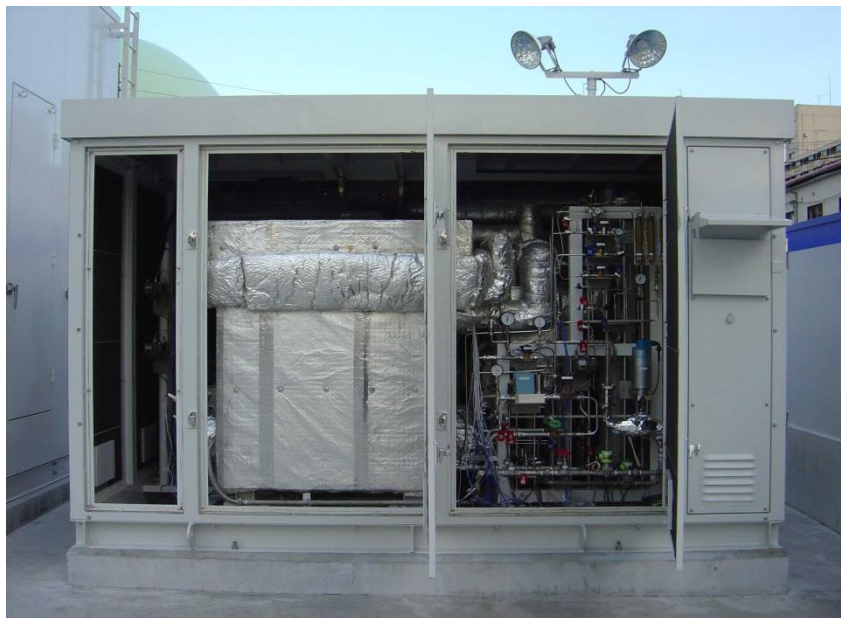


図 3.19 40Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機システムの外観

表 3.10 に 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機のシステム設計値を示す。補機類の消費電力は、ブロワ、圧縮機等の回転機器、ボイラーなどが対象であり、ここでは、20 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試作機の実績値を用いて計算した[6]。

この結果、本システム効率を計算すると約 80%となる見通しを得た。なお、システム効率は、式(3-9)の計算式により算出した。

$$\eta(\%) = \frac{F_{H_2} \times Q_{H_2}}{(F_{13A} + F_{B13A}) \times Q_{13A} + W \times 860} \times 100 \quad (3-9)$$

ここで、

η : 熱効率 (HHV ベース) (%)

F_{H_2} : 水素製造量 (Nm³/h)

Q_{H_2} : 水素発熱量 (kcal/Nm³) (=3053 kcal/Nm³)

F_{13A} : 原料都市ガス流量 (Nm³/h)

F_{B13A} : ボイラー燃料都市ガス (13A) 流量 (Nm³/h)

Q_{13A} : 都市ガス (13A) 発熱量 (kcal/Nm³) (=11000 kcal/Nm³)

W : 補機動力 (kW)

表 3.10 実証機システム設計値

項目	単位	設計値
水素製造量	(Nm ³ /h)	40
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	10.6
バーナ都市ガス流量	(Nm ³ /h)	1.1
ボイラー都市ガス流量	(Nm ³ /h)	1.7
補機類消費電力	(kWh)	4.82
システム効率	(%)	80.4

3.4 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機の性能把握試験

3.4.1 運転方法

リフォーマーは都市ガスの燃焼により昇温起動し、所定温度に到達後、原料（都市ガス）を導入した。燃焼用の空気供給にはブロワを使用した。原料である都市ガスは常温吸着剤を用いた脱硫器で付臭剤を 10 ppb 以下まで除去した後、圧縮機にて 0.97 MPa に昇圧し、ボイラーで発生させた水蒸気と混合し、リフォーマーに供給した。水素分離型リフォーマー試験機は、膜モジュールを組み込んだ反応管を 112 本組み込んだ構造であり、それぞれの反応管にはヘッダを介して原料ガスを均一に分配して供給する方式（反応管並列ケース）とした。上水は純水装置にて処理した後、ボイラーに供給した。改質反応および水素発生開始後、バーナ燃料は都市ガスからオフガスに切り換えた。オフガスは冷却して水分を凝縮除去後、バーナに供給した。燃焼排ガスの排熱は原料の予熱に使用した。水素製造量はオリフィス流量計により測定した。性能把握試験は水素吸引ユニットとの連動運転が可能となるように調整して実施した。反応器温度 495-540 °C、反応器圧力 0.9 MPa、透過側圧力 0.02-0.04 MPa、S/C 3.0-3.9 の条件において、原料負荷に対する水素製造量を確認するとともに、水素を分離した後の残りの改質オフガスの組成を TCD ガスクロにて測定し、都市ガス転化率を算出した。都市ガス転化率、水素製造効率および水素回収率は式(3-10)、(3-11)および(3-12)により算出した。水素中の不純物濃度はメタナイザー付き FID 検出器方式ガスクロマトグラフ（HITACHI 製 G-5000A、検出下限 CO : 0.5ppm、CO₂ : 0.5ppm、CH₄ : 0.1ppm）にて測定した。

$$Conversion(\%) = \frac{C_{CO} + C_{CO_2}}{C_{CO} + C_{CO_2} + C_{CH_4}} \times 100 \quad (3-10)$$

ここで、C_{CO}、C_{CO₂}、C_{CH₄} は改質ガス中の CH₄、CO、CO₂ の濃度（%）を示す。

$$Efficiency (\%) = \frac{F(H_2) \times Q(H_2)}{F(NG) \times Q(NG) + W(AUW)} \times 100 \quad (3-11)$$

ここで、F(H₂)は製品水素流量、F(NG)は原燃料都市ガス流量、Q(H₂)は水素総発熱量、Q(NG)は都市ガス総発熱量、W(AUW)は補機動力を示す。

$$Recovery(\%) = \frac{F(H_2)}{F(OG) \times C_{H_2} + F(H_2)} \times 100 \quad (3-12)$$

ここで、F(OG)はオフガス流量、C_{H₂}は改質ガス中のH₂濃度(%)を示す。

水素分離型リフォーマーの温度は、膜モジュールの先端に取り付けた熱電対により測定した。膜モジュールの熱電対取付け位置を図 3.20 に示す。熱電対は使用した反応管 112 本のうち、代表的な 8 本の膜モジュールに温度測定用の熱電対を運転時に最も高温になる膜モジュールの先端（火炉側）に取付けた。運転時の各部の温度、圧力、流量等はデータ収集装置にて自動計測した。

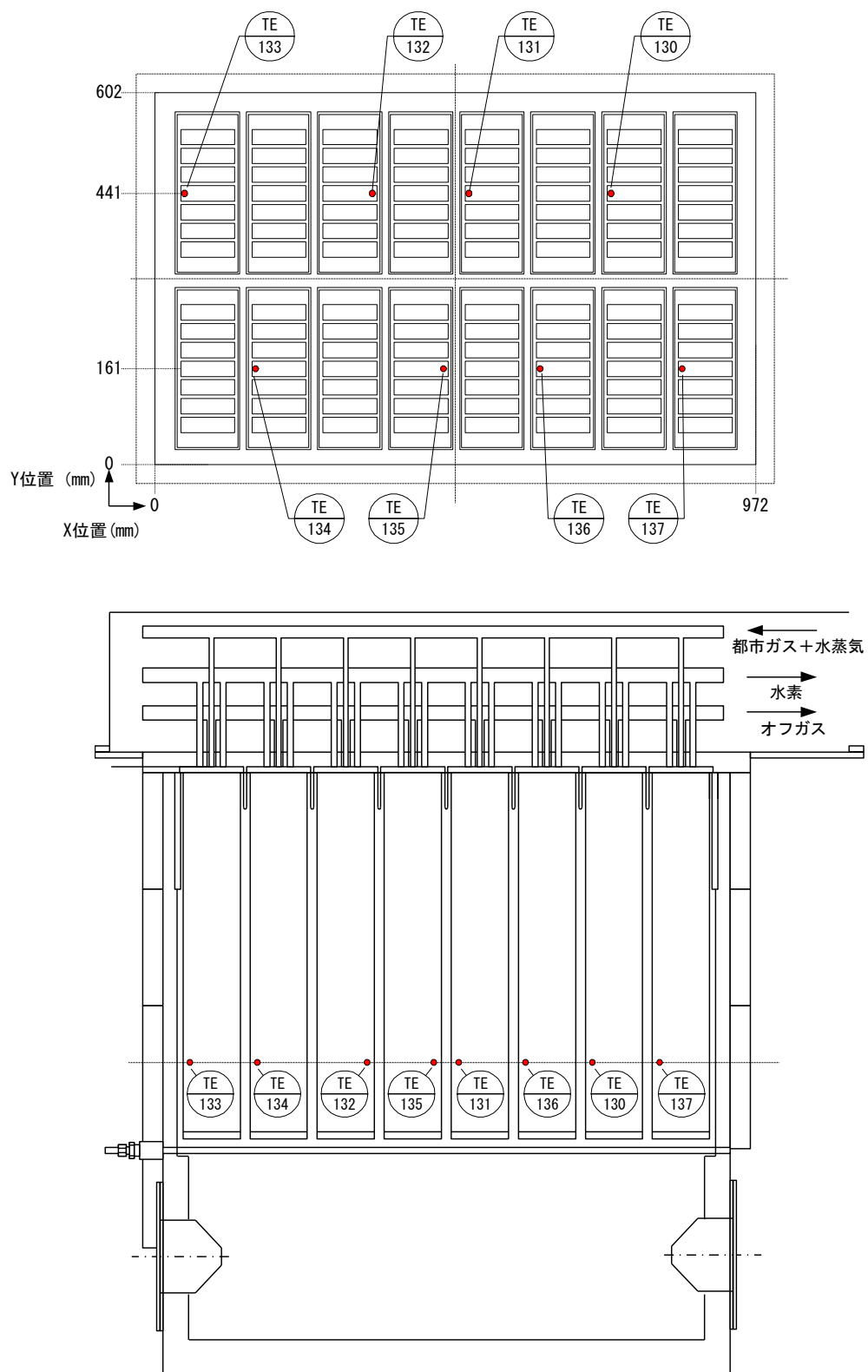


図 3.20 リフォーマー温度測定位置

3.4.2 試験条件

表 3.11 に試験条件を示す。リフォーマーの運転試験は、水素吸引ユニットを連結させ、反応温度 536-560 °C、反応圧力 0.9 MPa、S/C 3.0-3.2 の条件において、原料負荷を変化させ、オフガスの組成分析、都市ガス転化率、水素製造量、水素製造効率の測定を行った。また、性能把握試験後、連続運転を実施した。

表 3.11 運転条件

試験項目		設計	設計比較	負荷変化			連続運転
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	10.6	10	8.0	10.9	13.0	8.0
S/C	(-)	3.0	3.2	3.2	3.1	3.0	3.2
温度※	(°C)	550	550	536	551	560	536
圧力(一次側)	(MPa)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
圧力(二次側)	(MPa)	0.04	0.034	0.031	0.036	0.034	0.03

※膜モジュール平均温度

3.4.3 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機の性能把握試験結果と考察

3.4.3.1 設計点との比較試験

設計点における試験結果を表 3.12 に示す。ここでは設計原料負荷に対しての負荷 94%での運転結果を比較の対象とした。水素発生量 33.5 Nm³/h、水素純度 99.999% (5N) 以上、水素製造効率 71%であり、設計点における水素発生量 40 Nm³/h、水素製造効率 80.4%を下回る結果となった。図 3.21 に運転時の温度分布を示す。リフォーマーの温度は平均 550 °C で制御したが、最高温度は 568 °C、最低温度は 535 °C と 30 °C 以上の温度差があった。568 °C および 535 °C における平衡水素分圧はそれぞれ 0.22 MPa、0.18 MPa と計算され、低温部における水素分圧がかなり低くなることがわかる。膜モジュール中の水素透過は膜両面の水素分圧差を駆動力としているため、入口水素分圧の低下は水素発生量の低下につながる。このため、設計条件よりも大きな温度分布を生じた実運転試験においては所定の水素発生量が得られずに、水素製造効率も低下したものと考えられる。また、補機動力も設計時に比較して増大したことも、効率の低下につながった。

表 3.12 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機運転結果

試験項目		設計点	設計比較
原料負荷	(%)	100	94
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	10.6	10
S/C	(mol/c-mol)	3.0	3.2
反応側圧力	(MPa)	0.9	0.9
透過側圧力	(MPa)	0.04	0.034
バーナ燃料	(Nm ³ /h, 都市ガス)	1.1	0.18
	(Nm ³ /h, 都市ガス)	15.86	15.83
ボイラ燃料	(Nm ³ /h, 13A)	1.7	2.04
温度(平均)	(°C)	550	550
温度(最高/最低)	(°C)	550 / 550	568 / 535
オフガス組成 (dry, %)	H ₂	18.96	19.43
	CO	3.49	1.98
	CO ₂	69.08	61.41
	CH ₄	8.47	17.19
転化率	(%)	89.5	78.7
水素透過量	(Nm ³ /h)	40	33.5
不純物濃度 (ppm)	CO	-	ND
	CO ₂	-	ND
	CH ₄	-	0.8
補機動力	(kW)	4.82	11.18
効率	(%)	80.4	71.0

水素中不純物濃度は FID ガスクロにて測定(検出下限: CO、CO₂; 0.5ppm、CH₄; 0.1ppm)

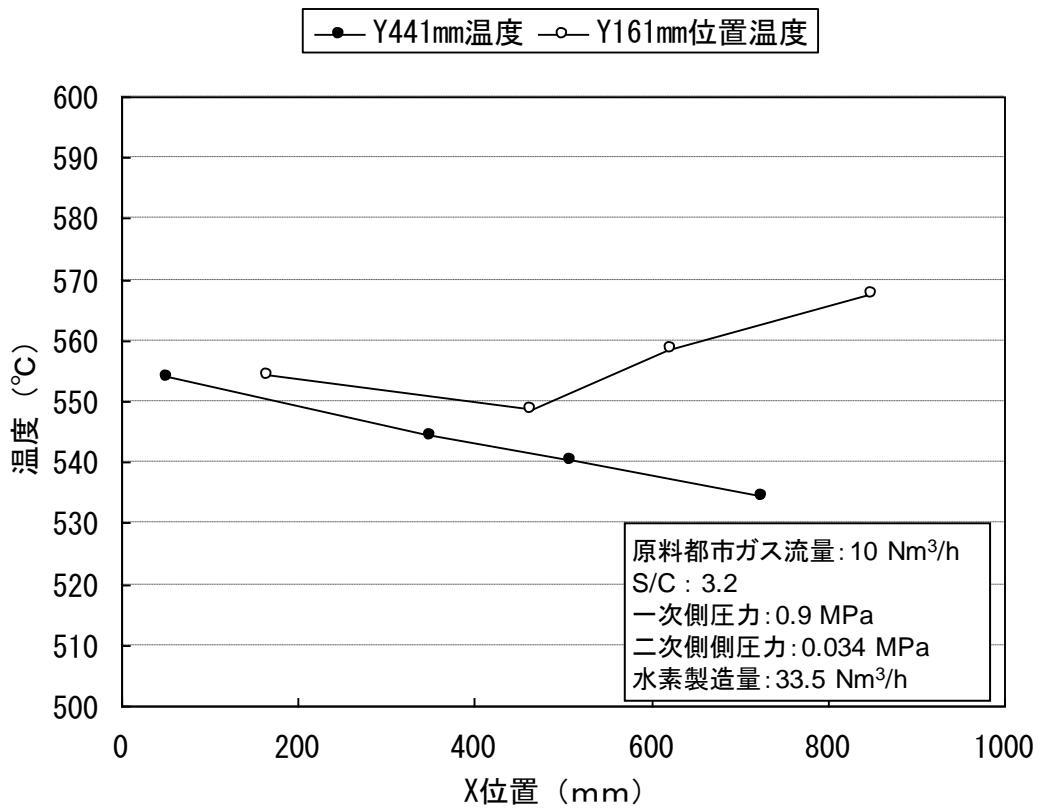
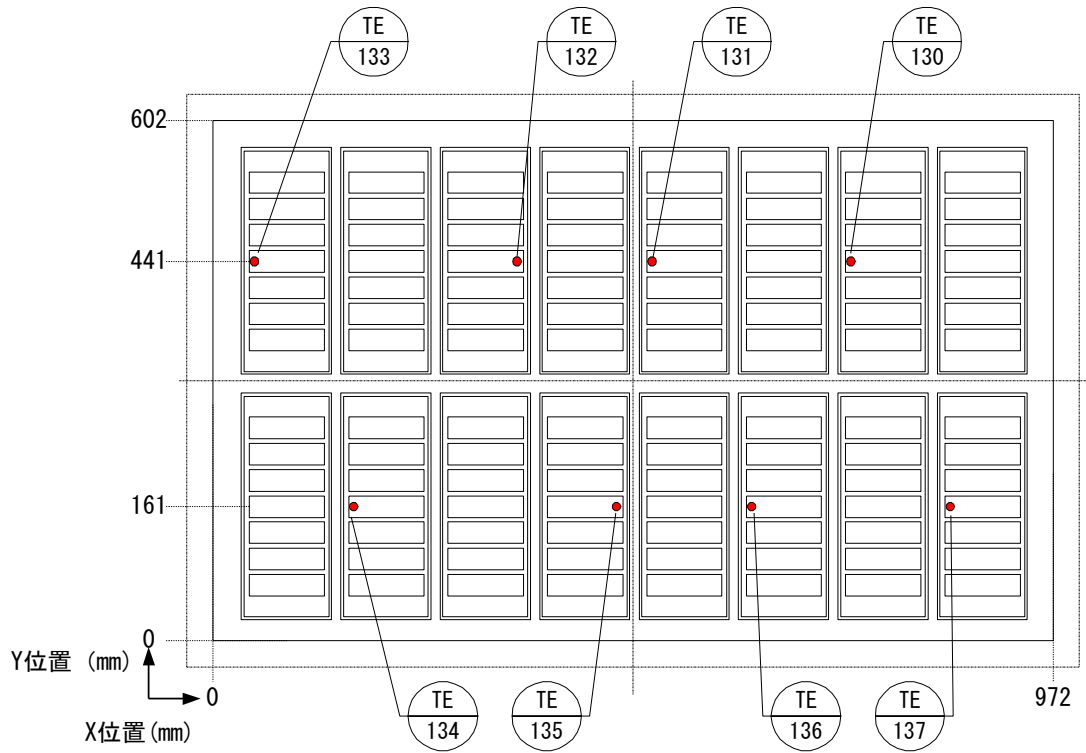


図 3.21 リフォーマー温度分布

表 3.13 に設計時と実験値の効率比較を示す。実機での補機動力が設計値の 2 倍以上となった。計画時においては、都市ガスの供給圧力を 0.6 MPa としたが、試験機の運転においては 0.1 MPa に変更したため、都市ガス圧縮機の動力が増大した。さらに循環ブローの動力やユーティリティー電力（クーリングタワー、換気扇）等により動力が増加した。補機動力の実績値に基づき、設計点の効率を修正すると 77.6% となった（表中想定 1）。補機動力の増加により設計効率は約 3 ポイントの効率低下となった。この修正設計効率をベースとして効率を 80% にするための用件を検討したところ、表中想定 2 に示すように水素製造量を 41 Nm³/h 以上にすることがわかった。このためには膜モジュール下部の温度分布を均一化し最低温度を上昇させるとともに、追い焚きする都市ガス燃料の流量を増大させ平均温度を上昇させる等の方策により、水素製造量の向上を図る必要がある。

なお、設計時は水素吸引ユニットの動力は考慮していないが、水素吸引ユニットの所用動力についても示す。吸引ユニットの動力は、5-6 ポイントの効率低下につながるため、他の補機類も含めて、動力を低減させるための対策を検討する必要がある。

表 3.13 水素製造効率の比較

項目		設計値	実験値	想定1 (設計修正)	想定2 (効率 80%)	
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	10.6	10	10.6	10.6	
燃料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	1.1	0.18	1.1	1.1	
ボイラー燃料流量	(Nm ³ /h)	1.7	2.04	1.7	1.7	
水素製造量	(Nm ³ /h)	40	33.5	40	41.2	
補機動力*	吸引ユニット 含まない	(kW)	4.82	11.18	11.18	11.18
	吸引ユニット 含む	(kW)	-	25.73	26.54	26.54
水素製造 効率 (HHV)	吸引ユニット 含まない	(%)	80.4	71.0	77.6	80.0
	吸引ユニット 含む	(%)	-	65.3	71.6	73.8

※補機：都市ガス圧縮機、空気ブロワ、ボイラ、純水装置、制御装置、ユーティリティー、水素吸引ユニット

3.4.3.2 性能把握試験

図 3.22 に改質試験結果として、都市ガス供給量に対する転化率、水素製造効率、水素製造量の関係を示し、表 3.14 に各条件での運転データ一覧を示す。都市ガス転化率については、水素分離膜を使用しない場合の平衡転化率が 28-31%であるのに対し、水素分離型リフォーマーでの試験では、いずれの負荷においても 70%以上の転化率となり、転化率の大幅な向上が観察された。これは、反応系からの水素引き抜きにより化学平衡の制約を受けることなく反応が促進されたためである。都市ガス供給量 10.9 Nm³/h の時、オフガス燃焼による運転となり、熱自立を確認した。このときの水素製造効率は 72.4%、水素製造量は 36 Nm³/h、都市ガス転化率は 78.1%であった。原料都市ガス流量を 13 Nm³/h に増加した運転において水素製造量 40 Nm³/h を確認し、このときの効率はわずかに低下し 67.9%であった。熱自立点より高負荷側ではオフガスの熱量が増加し過剰分を一部

系外へ排気する必要があるため効率が低下したものである。熱自立点より低負荷側においてはオフガスの熱量が低下するため、補助燃料として都市ガスを供給しての運転となったが、原料都市ガス流量 8.0 Nm³/h、水素製造量 28.5 Nm³/h の運転条件においても効率低下はほとんどなく、71.1%であった。いずれの場合も水素純度は 99.999 % (5N)以上、水素回収率は 90%以上であったが、①水素製造能力 40 Nm³/h 以上、②水素純度 99.99% 以上、③水素製造効率 70 % 以上を同時に達成する運転条件を見出せなかった。設計点での条件と同様に、各負荷条件においても膜モジュール部の最高温度と最低温度に 30 °C 以上の温度差があり、反応管ごとの水素発生量にばらつきが生じ、十分な水素製造量が得られなかったものと考えられる。

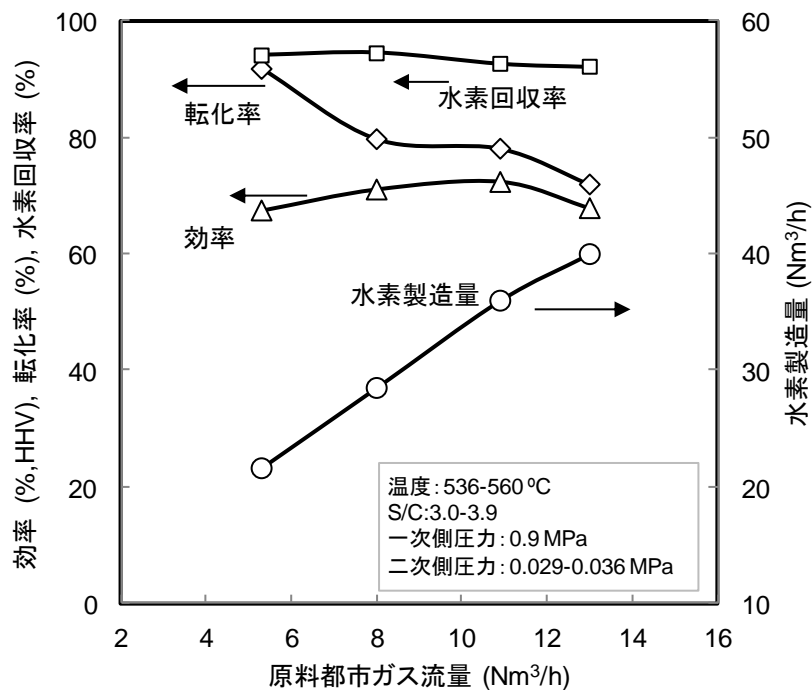


図 3.22 水素分離型リフォーマー試験機性能曲線

表 3.14 改質試験データ一覧

試験項目		負荷変化				
原料負荷	(%)	50	75	103	123	
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	5.3	8.0	10.9	13	
S/C	(mol/c-mol)	3.9	3.2	3.1	3.0	
反応圧力	(MPa)	0.9	0.9	0.9	0.9	
透過側圧力	(MPa)	0.029	0.031	0.036	0.034	
バーナ燃料	都市ガス	(Nm ³ /h)	1.17	0.53	0	3.5
	オフガス	(Nm ³ /h)	8.5	12.04	16.94	0
ボイラ燃料	(Nm ³ /h)	1.54	1.72	2.03	2.48	
温度	平均	(°C)	543	536	551	560
	最高/最低	(°C)	552/526	555/520	565/530	574/541
転化率	(%)	91.8	79.75	78.11	72	
水素製造量	(Nm ³ /h)	21.6	28.5	36	40.0	
水素回収率	(%)	94.1	94.5	92.7	92.2	
補機動力	吸引ユニット含まず	(kW)	11.22	11.25	11.16	11.21
	吸引ユニット含む	(kW)	19.88	22.44	23.18	26.57
効率	吸引ユニット含まず	(%)	67.7	71.1	72.4	67.9
	吸引ユニット含む	(%)	62.9	65.9	67.8	63.2
吸引ユニット出口水素圧力	(MPa)	0.64	0.3	0.3	0.64	

負荷 50,123%運転についてはバーナ燃料を 13A で試験を実施。効率はオフガス燃焼を想定した値。

3.4.4 反応管直列化による効率改善の検討

水素分離型リフォーマー試験機の運転の結果、設計に対して十分に性能が発揮されていないことが判明した。そこで、水素分離型リフォーマー試験機の性能を向上させるための検討を実施した。

3.4.4.1 概要

図 3.23 に反応管並列ケースと直列ケースのガス供給方法を示す。水素分離型リフォーマー試験機は、膜モジュールを組み込んだ反応管を 112 本組み込んだ構造であり、それぞれの反応管にはヘッダを介して原料ガスを均一に分配して供給する方式（反応管並列ケース）としている。これに対して、2 本の反応管を直列に連結し、一方の反応管に原料ガスを供給し、この反応管からの排出されるオフガスを原料ガスとして他方の反応管に供給する方式（反応管直列ケース）とした場合の、水素製造量の増大と温度分布の改善の可能性について検討を行うため、反応管 2 本により構成した小容量の装置にて試験を実施した。

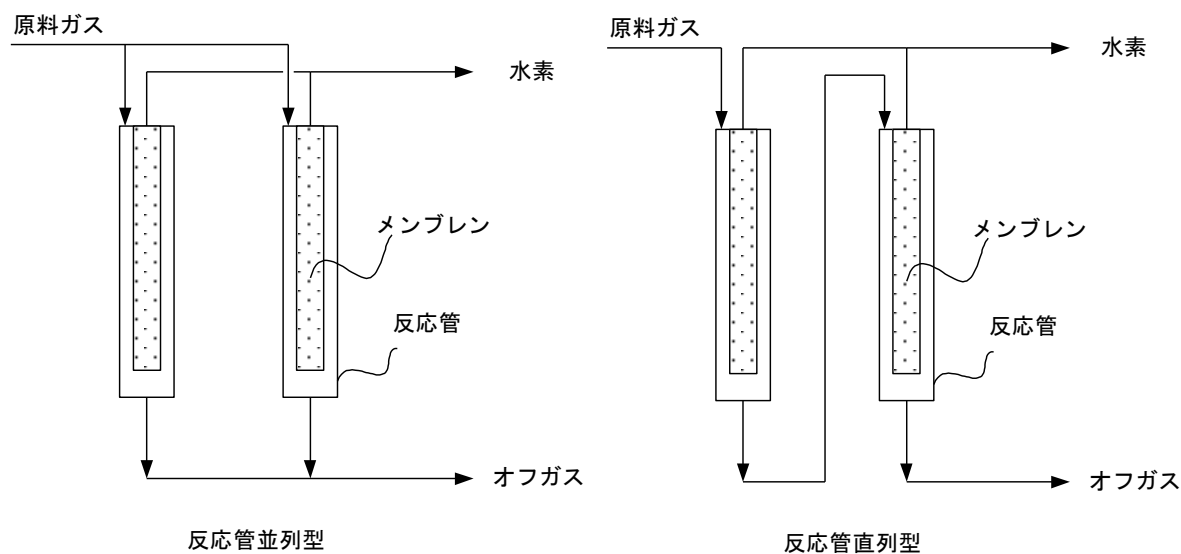


図 3.23 反応管並列ケースと直列ケース

3.4.4.2 試験装置

図 3.24 に反応管ユニットの構成図を示し、図 3.25 に反応管ユニットと温度測定位置を、図 3.26 に試験装置概略構造と装置の外観を示す。また、試験装置のフローは図 3.27 に示す。角形反応管 2 本とダミー反応管 4 本を用い、合計 6 本の反応管をユニット化し、加熱用バーナを有する試験容器にセットし試験装置を構成した。原料は 1 段目原料供給側反応管に導入し、1 段目のオフガスを 2 段目オフガス供給側反応管へ導入する。また、原料の一部をバイパスして、2 段目の反応管へ導入できるようにした。膜モジュールの側面先端付近に温度測定熱電対を設置した。

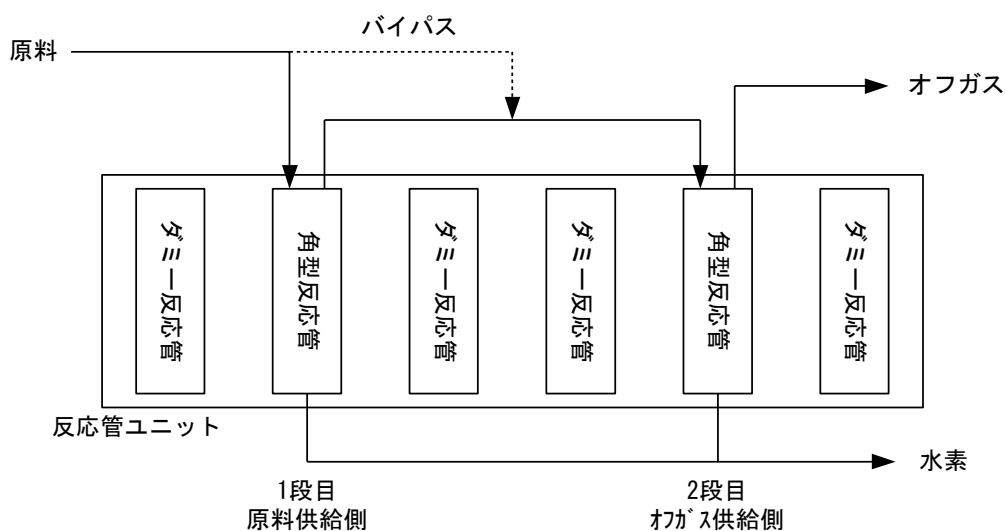


図 3.24 反応管ユニットの構成

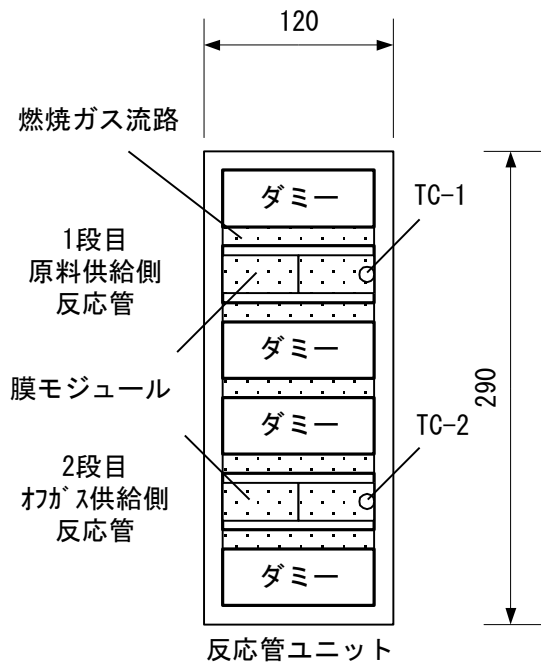
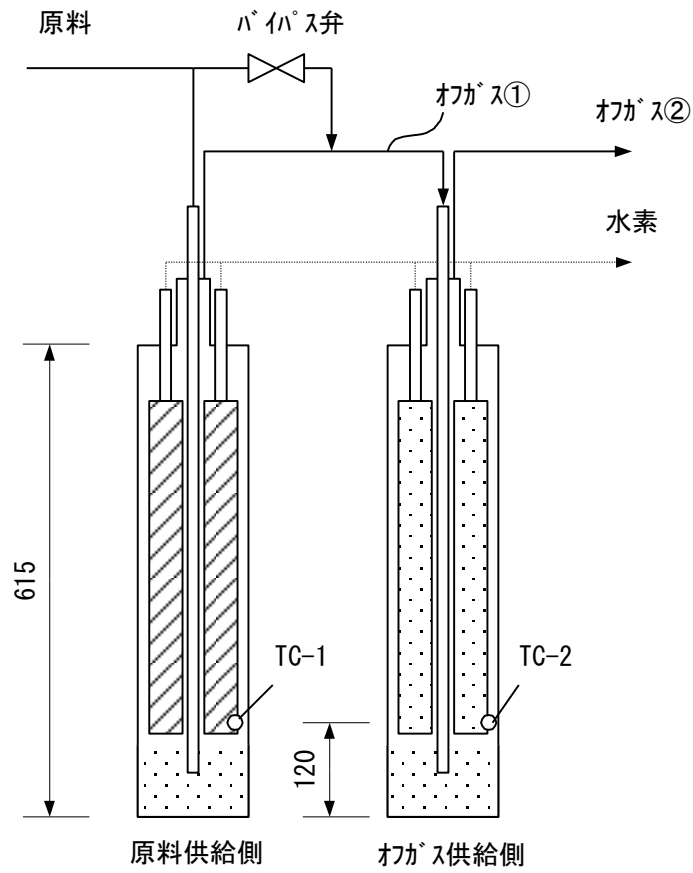


図 3.25 試験用反応管ユニットの構成と温度測定位置

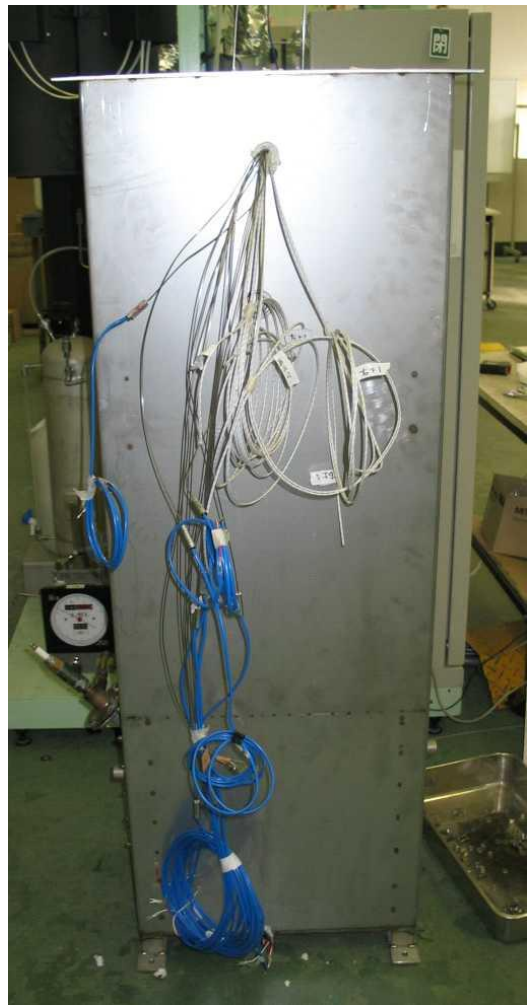
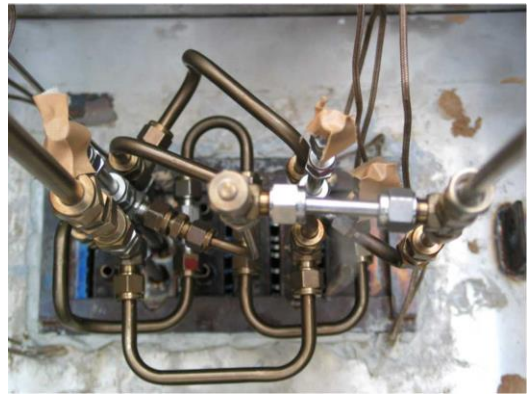
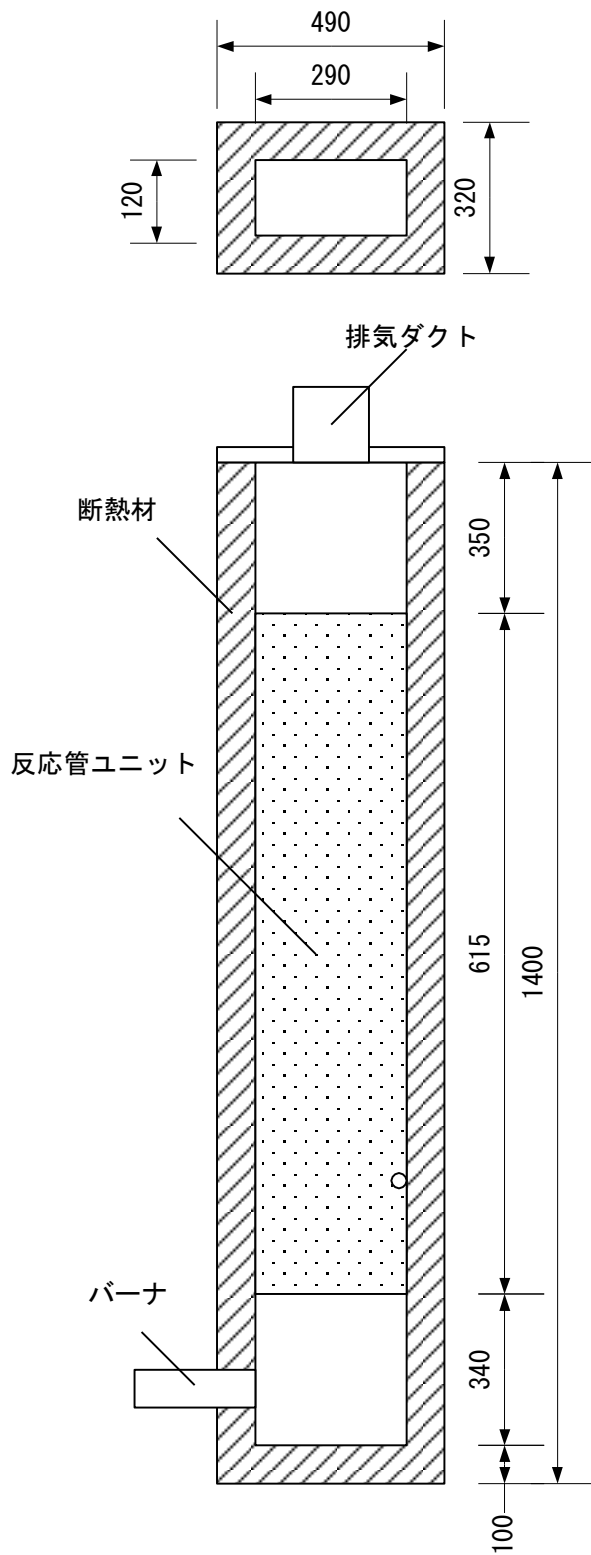


図 3.26 試験装置の概略構造と外観

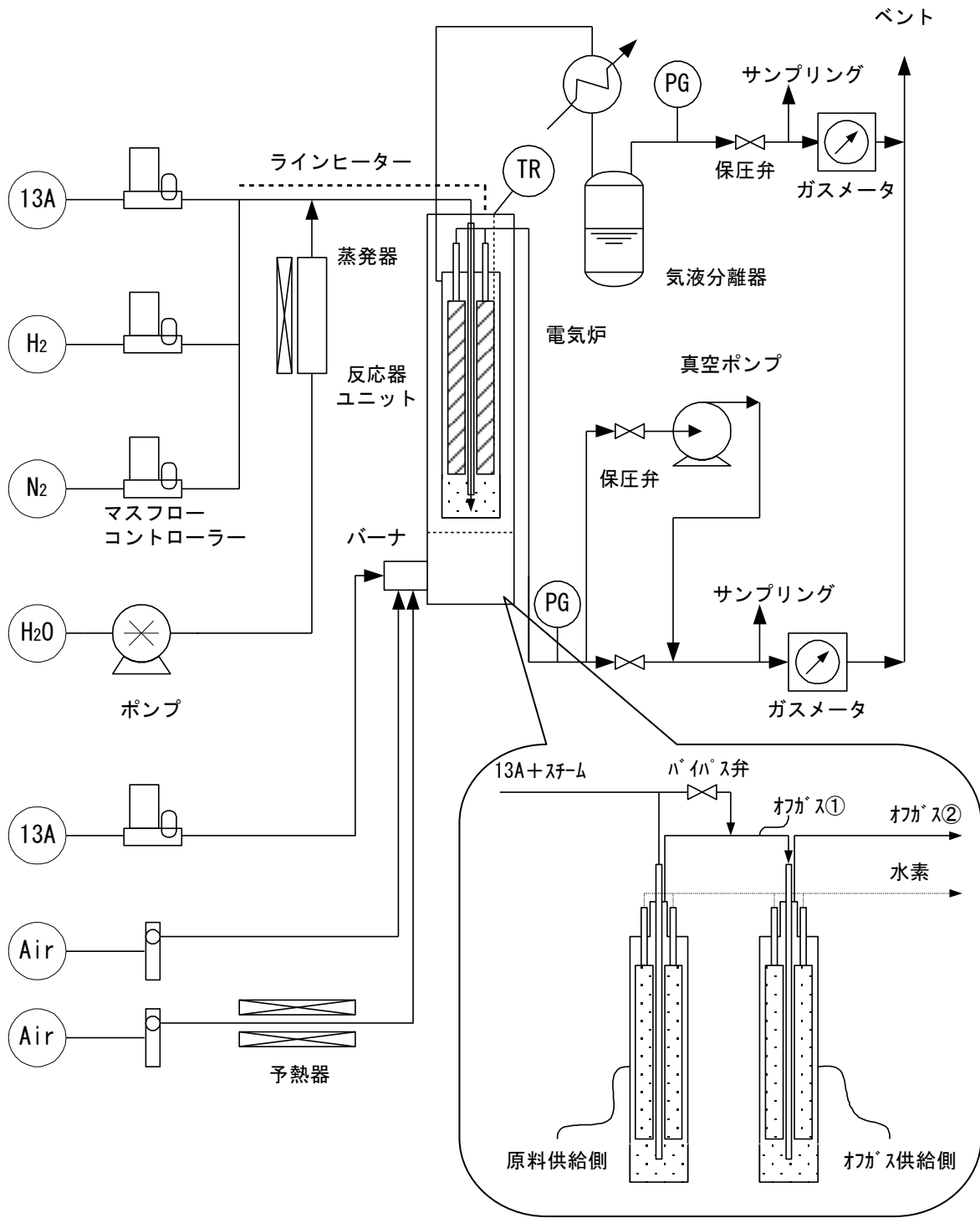


図 3.27 試験装置フロー

3.4.4.3 試験条件

試験条件を表 3.15 に示す。原料をバイパスしないケースとバイパスするケースを対象に試験を行い、水素製造量と原料供給側とオフガス供給側の反応管の温度を測定した。また、比較のために反応管を並列につないだケースも実施した。Run-1、Run-3 は膜モジュール温度の上限が 550 °C となるように燃焼ガス量を設定した場合であり、Run-2、Run-4 は実際の運転条件を模擬して炉内燃焼ガス温度を 760 °C に設定した条件とした。並列つなぎについては、比較のため Run-1 および Run-3 と同じ燃焼ガス量とした。

表 3.15 反応管直列つなぎケース試験条件

項目		単位	並列 つなぎ	バイパスなし		バイパスあり	
				Run-1	Run-2	Run-3	Run-4
プロセス圧力		MPa	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
水素透過側圧力		MPa	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
S/C		mol/c-mol	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
原料都市ガ ス流量	原料供給側 (1 段目)	NL/h	94.8	189.6	189.9	151.7	151.7
	オフガス供給側 (2 段目)	NL/h	94.8	0.0	0.0	37.9	37.9
蒸気流量	原料供給側 (1 段目)	g/h	276	552	552	441.6	441.6
	オフガス供給側 (2 段目)	g/h	276	0.0	0.0	110.4	110.4
燃焼側設定条件		—	条件 1	条件 1	条件 2	条件 1	条件 2

※燃焼側設定条件

条件 1 : 膜モジュール温度 : 550 °C、条件 2 : 炉内燃焼ガス温度設定 : 760 °C

3.4.4.4 試験結果

図 3.28 に 1 段目および 2 段目への原料分配比率に対する水素製造量、反応管の温度の関係を、表 3.16 に試験結果を示す。水素製造量は、反応管並列ケースで $32 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (反応管 112 本換算) であったので対し、反応管直列ケースでは $36 \text{ Nm}^3/\text{h}$ となり、約 10 % の水素製造量の増加が観察された。

原料ガスのバイパスを実施しない場合 (Run-1,Run-2)、膜モジュールの最高温度は 1 段目の原料供給側反応管の方が低くなり、1 段目原料供給側と 2 段目オフガス供給側との温度差は約 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ となった。原料のバイパスを実施した場合 (Run-3,Run-4)、膜モジュール最高温度差は約 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ となり、バイパスをおこなわない場合よりも小さくなった。1 段目原料供給側は、吸熱反応が進行し温度が大きく低下すると予想したが、オフガス供給側よりも若干低い程度であった。

本試験では、膜モジュールを搭載した実際の反応管と原料ガスの流れないダミー反応管により構成された反応管ユニットを使用しているため、 $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 級試験機とは伝熱形態が異なることが考えられ、更なる検討が必要であるが、反応管の直列化により水素製造量が増加し、リフォーマー性能が向上することが示唆された。そこで、高効率化検討の要素試験の結果を反映し、高効率化のための原料供給方法を変更する改造を実施した。

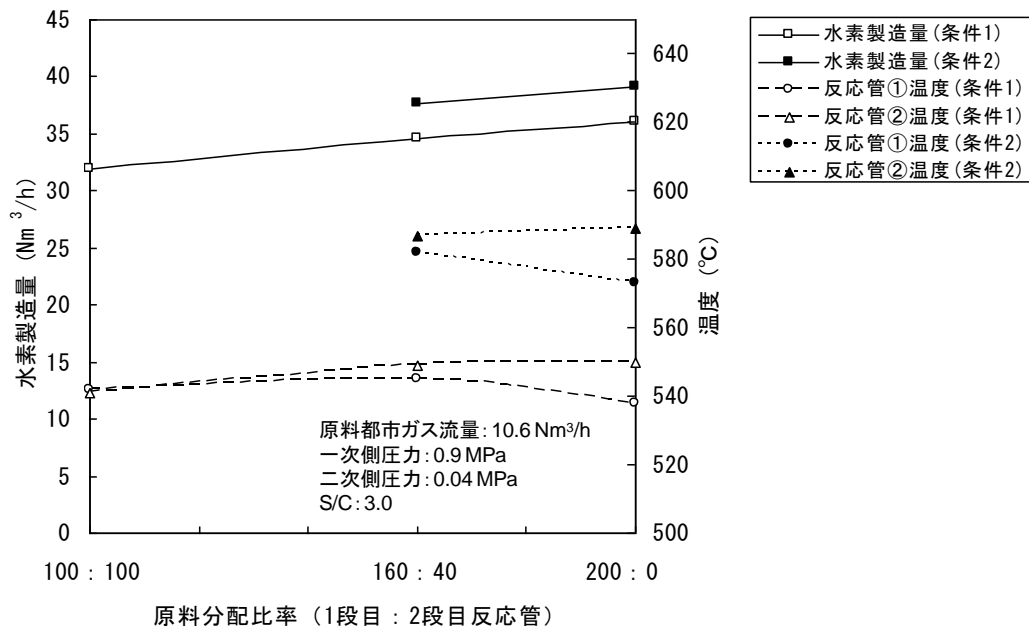


図 3.28 反応管直列化による水素製造量と膜モジュール先端温度の変化

表 3.16 試験結果

試験目的		並列	直列				
Run No.		並列 つなぎ	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4	
原料負荷分配比※ (1 段目 : 2 段目)		(%)	100 : 100	200 : 0	200 : 0	160 : 40	160 : 40
原料都市ガス 流量	1 段目	(NL/h)	94.8	189.6	189.6	151.7	151.7
	2 段目	(NL/h)	94.8	0	0	37.9	37.9
原料都市ガス 流量合計		(NL/h)	189.6	189.6	189.6	189.6	189.6
蒸気流量	1 段目	(g/h)	276	552	552	441.6	441.6
	2 段目	(g/h)	276	0	0	110.4	110.4
蒸気流量合計		(g/h)	552.0	552.0	552.0	552.0	552.0
S/C		(mol/c-mol)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
反応側圧力		(MPa)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
透過側圧力		(MPa)	0.039	0.041	0.040	0.040	0.042
燃料 13A 流量		(Nm ³ /h)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
一次空気流量		(Nm ³ /h)	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
一次空気比		(-)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
二次空気流量		(Nm ³ /h)	8.4	8.4	4.0	8.4	4.0
2 段目出口 オフガス組成 (dry,%)		H ₂	13.3	11.8	10.8	12.7	11.6
		CO	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8
		CO ₂	64.2	71.3	78.6	71.5	76.5
		CH ₄	21.7	16.1	9.8	15.1	11.0
都市ガス転化率		(%)	75.0	81.7	89.0	82.7	87.5
水素製造量		(NL/h)	570.7	643.6	697.9	617.8	671.9
(反応管 112 本換算、Nm ³ /h)			32.0	36.0	39.1	34.6	37.6
1 段目膜モジュール温度		(°C)	542	538	573	545	582
2 段目膜モジュール温度		(°C)	541	550	589	549	587

※並列つなぎの場合、1 段目反応管、2 段目反応管それぞれに 100%負荷相当の原料都市ガス(反応管 1 本あたり 94.8NL/h)を均等に供給し、オフガス、水素はそれぞれの反応管より取出した。直列の場合の原料ガスの供給方法、オフガス、水素の取出し方法は図 3.24 を参照。

3.4.4.5 反応管ユニット直列化の改造

各反応管（112本）への原料ガス均一分配供給方式（並列式）から、反応管出口ガスを次の反応管へ供給する原料ガス直列供給方式（直列式、前段→後段への2本直列化）への変更を実施した。具体的な改造は以下のとおりである。これに伴い、温度測定位置も変更した。測定位置を図3.29に示す。水素分離型リフォーマーの温度は、膜モジュールの先端に取り付けた熱電対により測定した。当初、熱電対は使用した反応管112本のうち、代表的な8本の膜モジュールに温度測定用の熱電対を設置したが、改造後は、10本とした。運転時に最も高温になる膜モジュールの先端（火炉側）に取付けた。

- ・ 16ユニットにより構成されている反応管ユニットを2段に分割し、前段8ユニットと後段8ユニットを直列に連結した。
- ・ 16ユニット各々に並列に供給するよう連結されている原料供給管を、前段8ユニットに並列に供給するように連結した。
- ・ 前段8ユニットから取出されたオフガスを、後段の8ユニットに供給するように連結した。
- ・ 16ユニット各々から並列に取出されていたオフガス排出管は、後段8ユニットから取出すようにした。

反応管直列化工事を実施するにあたり、各反応管ユニットのリークを測定した。表3.17にリーク測定結果を、交換したユニット位置を図3.30に示す。リーク量は、 N_2 を使用し、膜の1次側圧力を0.9 MPaとして、2次側へのリーク量を測定した。リークは16ユニット中、9ユニットから発生していた。このうちリークの量の大きい5ユニットを交換した。

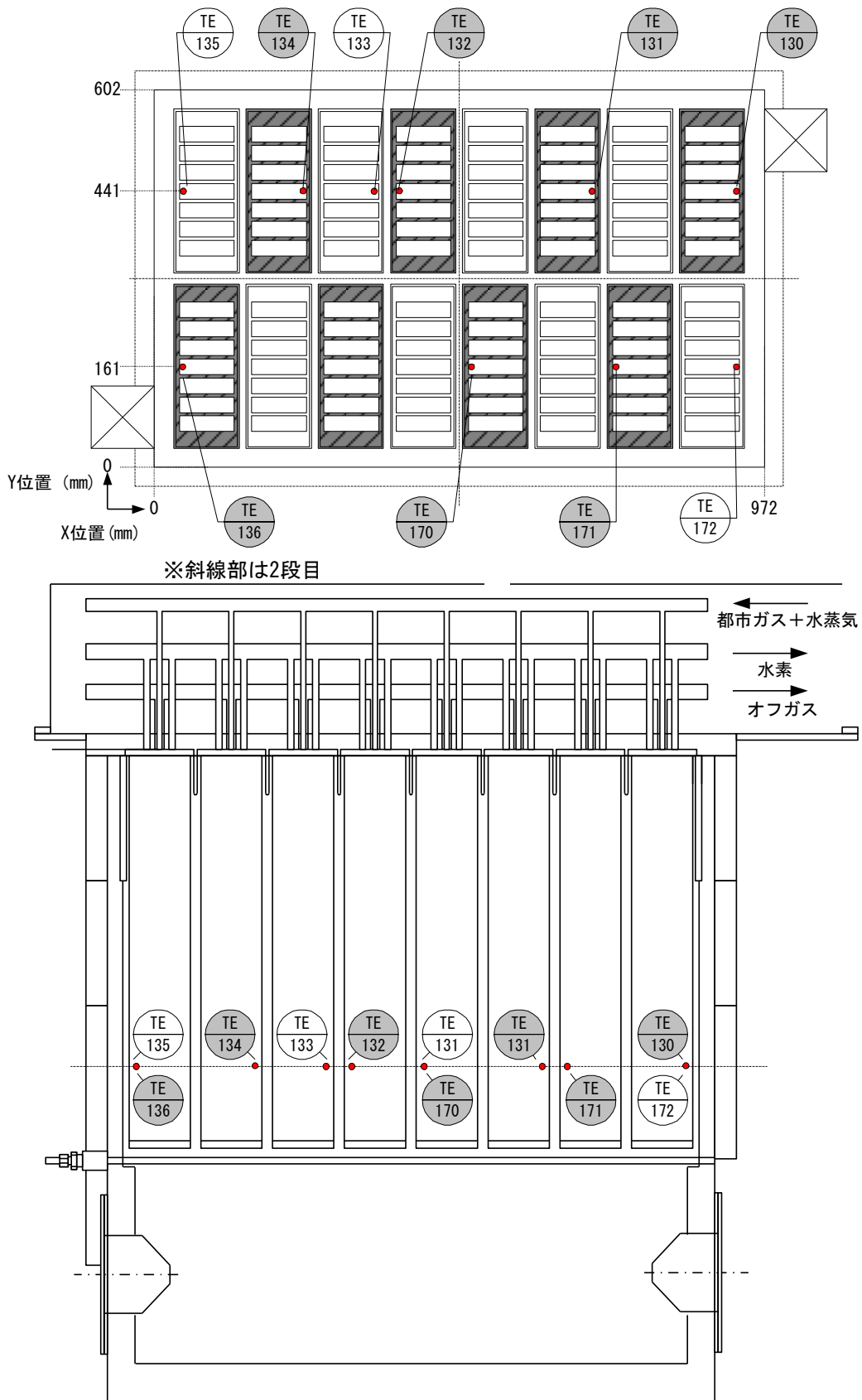


図 3.29 温度測定位置 (改造後)

表 3.17 リーク測定結果

ユニット No.	リーク量 (Ncc/min)	ユニット No.	リーク量 (Ncc/min)
A1	< 0.2	B1	8.6
A2	5.2	B2	< 0.2
A3	25.3	B3	1.3
A4	< 0.2	B4	< 0.2
A5	< 0.2	B5	< 0.2
A6	3.4	B6	< 0.2
A7	29.8	B7	0.7
A8	9.4	B8	24.7

測定条件：室温、0.9 MPa、N₂

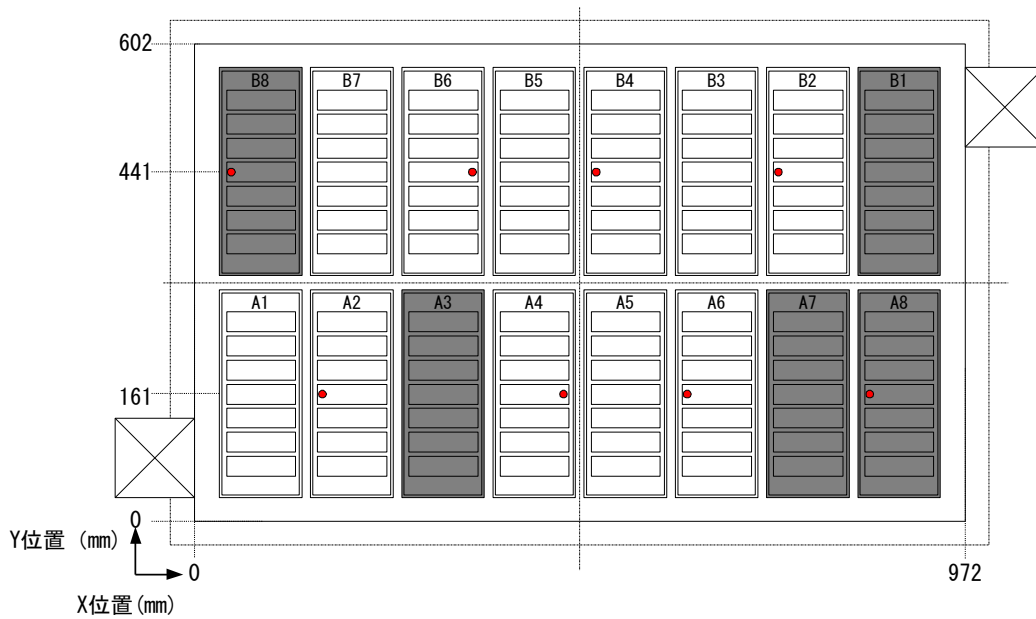


図 3.30 交換対象ユニット位置（改造前）

3.4.4.6 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機改造後の運転試験結果

改造工事終了後、水素分離型リフォーマー試験機の性能試験を実施した。

(1) 設計点における性能

設計点（負荷 100%）における試験結果を表 3.18 に示す。比較例として、改造前の結果（負荷 94%）も併せて示す。改造後、負荷 100%においては、水素発生量 36.8 Nm³/h、水素純度 99.999%以上、水素製造効率 75.6%であり、改造前の水素発生量 33.5 Nm³/h、水素製造効率 71%と比較して、水素発生量は約 3 Nm³/h 増加し、効率は約 5 ポイント向上した。反応管を直列化したことにより、ガス流速が増大し、水素分離膜表面へのガスの拡散が促進されたことにより、性能が向上したと考えられる。

図 3.31 に改造前と改造後の温度分布を示す。改造後のリフォーマーの温度は平均 534 °C であり、最高温度は 564 °C、最低温度は 503 °C で、60 °C 以上の温度差があった。改造前の平均温度は 550 °C、最高と最低の温度差は約 30 °C であるのに対して、改造後では、反応管の直列化により一段目反応管の原料供給量が増加したため吸熱量が増加し、1 段目の温度が低下したことにより、温度差が大きくなった。また、ここでは膜モジュールの上限温度を 570 °C として運転したため、これ以上の燃料の焼きこみが出来ず、温度が低下した。

このように、改造前と比較して温度分布が大きくなり、一方、平均温度についても、改造前と比較して 16 °C 低下しているにも関わらず、水素発生量、水素製造効率ともに、向上していることから、加熱方法の最適化によって、温度差を小さくし、平均温度を上昇させることにより、更なる性能向上が可能と考えられる。

表 3.18 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー機改造後の運転試験結果

		設計点	改造後	改造前
原料負荷	(%)	100	100	94
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	10.6	10.6	10
S/C	(mol/c-mol)	3.0	3.0	3.2
反応側圧力	(MPa)	0.9	0.9	0.9
透過側圧力	(MPa)	0.031	0.033	0.034
バーナ燃料	(Nm ³ /h、13A)	1.1	0	0.18
	(Nm ³ /h、オフガス)	15.86	16.9	15.83
ボイラ燃料	(Nm ³ /h、13A)	1.7	2.08	2.04
オフガス組成 (dry, %)	H ₂	18.96	13.71	19.43
	CO	3.49	1.59	1.98
	CO ₂	69.08	65.38	61.41
	CH ₄	8.47	19.32	17.19
転化率	(%)	89.5	77.6	78.7
水素中不純物 (ppm)	CO	—	ND	ND
	CO ₂	—	ND	ND
	CH ₄	—	0.6	0.8
	H ₂ O	—	24.1	18
露点	(°C)	—	-52.5	-56
温度(°C)	平均	550	534	550
	最高/最低	555/550	564/503	568/535
水素製造量	(Nm ³ /h)	40	36.8	33.5
回収率	(%)	94.5	94.8	92.1
補機動力(KW)	吸引ユニット含まず	4.82	10.62	11.8
	吸引ユニット含む	19.37	22.62	25.73
効率(%、HHV)	吸引ユニット含まず	80.4	75.6	71.0
	吸引ユニット含む	74.2	70.7	65.3
原単位 (水素 1Nm ³ あたり)	都市ガ(Nm ³ /Nm ³ -H ₂)	0.335	0.345	0.365
	電力(kWh/Nm ³ -H ₂)	0.121	0.289	0.334
	電力(kWh/Nm ³ -H ₂)	0.505	0.615	0.768
吸引ユニット出口水 素圧力	(MPa)	-	0.74	0.74

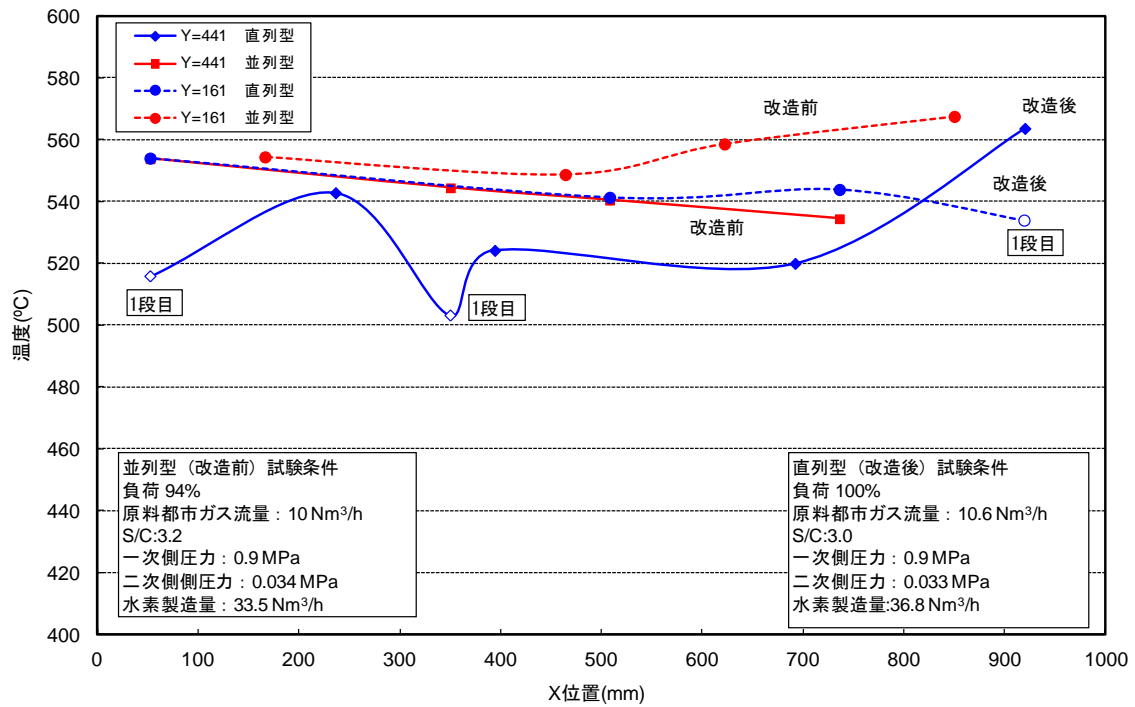
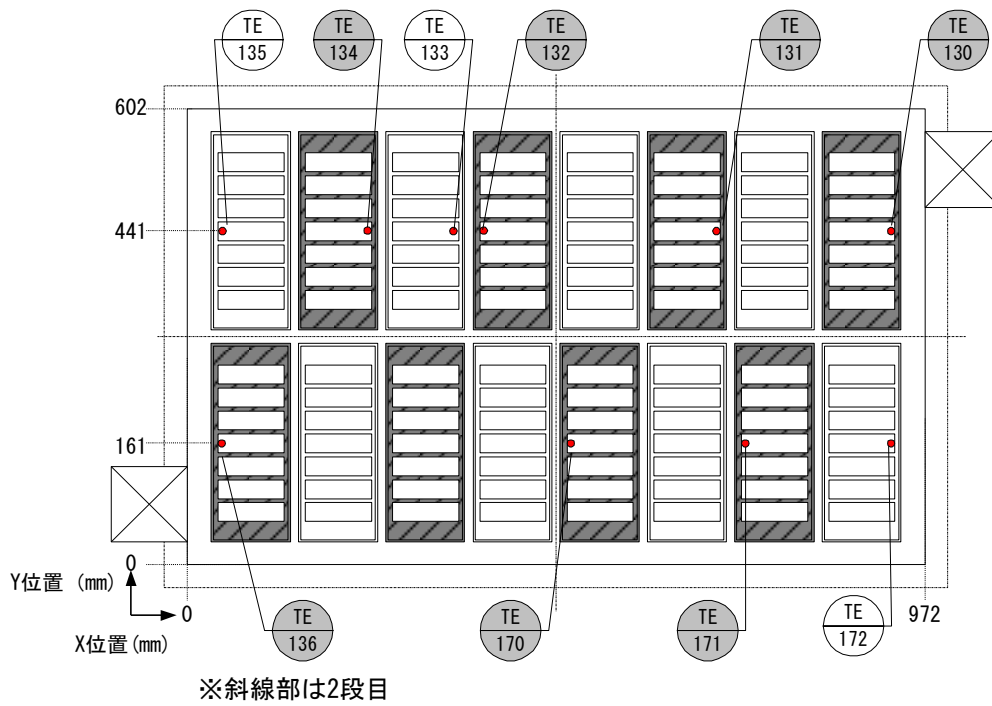


図 3.31 リフォーマー温度分布

改造前に比べ改造後の性能向上が確認されたが、設計点における水素発生量 $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、水素製造効率 80.4% を下回る結果となった。表 3.19 に計画時および改造前と改造後の実験値の効率比較を示す。改造前の補機動力の実績値に基づき、設計点の効率を修正すると 77.6% であった（表中想定 1）。初期計画時に対して、補機動力の増加により設計効率は約 3 ポイントの効率低下となったが、改造後のデータを修正効率（表中想定 1）と比較すると約 2 ポイントの効率低下となり、修正設計効率に近づけることができた。

今後、実用化を推進するにあたり更なる高効率化が必要であるが、設計効率をベースとして効率を 80% にするためには、表中想定 2 に示すように水素製造量を $41 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 以上にすることが必要である。改造後のリフォーマーの温度は平均 $534 \text{ }^\circ\text{C}$ であり、最高温度は $564 \text{ }^\circ\text{C}$ 、最低温度は $503 \text{ }^\circ\text{C}$ であり、 $564 \text{ }^\circ\text{C}$ および最低温度 $503 \text{ }^\circ\text{C}$ における平衡水素分圧はそれぞれ 0.22 MPa 、 0.15 MPa と計算され、低温部における水素分圧がかなり低くなることわかる。膜モジュール中の水素透過は膜両面の水素分圧差を駆動力としているため、入口水素分圧の低下は水素発生量の低下につながる。このため、改造前と同様に設計条件よりも大きな温度分布を生じた実運転試験においては所定の水素発生量が得られずに、水素製造効率も低下したものと考えられる。高効率化のためには、膜モジュール下部の温度分布を均一化し最低温度を上昇させること、平均温度を上昇させる等の方策により、水素製造量の向上を図る必要がある。また、吸引ユニットの所要動力により 5-6 ポイント効率が低下するため、他の補機類も含めて、動力を低減させるための対策を検討する必要がある。

表 3.19 水素製造効率の比較

		設計値	実験値 (改造前)	想定 1 (設計修正)	実験値 (改造後)	想定 2 (効率 80%)
原料都市ガス 流量	(Nm ³ /h)	10.6	10	10.6	10.6	10.6
燃料都市ガス 流量	(Nm ³ /h)	1.1	0.18	1.1	0	1.1
ボイラー都市 ガス流量	(Nm ³ /h)	1.7	2.04	1.7	2.08	1.7
水素製造量	(Nm ³ /h)	40	33.5	40	36.8	41.1
補機動力※ (kW)	吸引ユニッ トを含まず	4.82	11.18	11.18	10.62	10.62
	吸引ユニッ トを含む	19.37	25.73	26.54	22.62	22.82
水素製造効 率 (%、HHV)	吸引ユニッ トを含まず	80.4	71.0	77.6	75.6	80.0
	吸引ユニッ トを含む	74.2	65.3	71.6	70.7	75.0

※補機：都市ガス圧縮機、空気ブロワ、ボイラ、純水装置、制御装置、ユーティリテイー、水素吸引ユニット

(2) 性能把握

図 3.32 に改造前後の原料都市ガス供給量に対する水素製造効率、水素製造量を示す。都市ガス供給量 $11.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の時、水素製造量 $40.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、水素純度 99.99 % 以上、水素製造効率 76.2%であることを確認した。このときのバーナ燃料はオフガスのみで、熱自立運転となっている。原料都市ガス供給量 $10.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ より低負荷側では、転化率が高まるのに伴いオフガス熱量が低下し、オフガスのみの燃焼では、リフォーマー温度を維持できないため、都市ガスをバーナ燃料に追い焚きしての運転となった。原料都市ガス供給量 $3.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の時水素製造量は $14 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、水素製造効率は 69.1%であり、部分負荷運転時も効率を維持していることが確認された。反応管ユニット直列化改造後、すべての負荷範囲において、改造前と比較して水素発生量と効率が向上した。反応管を直列化したことにより、ガス流速が増大し、水素分離膜表面へのガスの拡散が促進されたことにより、性能が向上したと考えられる。図 3.33 には、水素分離をしない場合の従来型改質器での平衡転化率との比較を示す。従来型改質器での改質温度、圧力、S/C から算出される平衡転化率は約 20-30%程度であるのに対して、水素分離型リフォーマーでは、都市ガス供給量 $11.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 時では 78%、原料都市ガス供給量 $3.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の時の部分負荷運転時では 98%と大幅な転化率の向上が観察された。

図 3.34 に各原料負荷運転時におけるオフガスの組成を示す。表 3.20 には、比較のため、改造前と改造後の水素製造量 $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 時のデータを示す。水素分離型リフォーマーでは、反応系から水素を引く抜くことによる反応促進により、反応生成物であるオフガス中の CO_2 濃度が高くなり、負荷 30%時すなわち原料都市ガス供給量 $3.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の時では、 CO_2 濃度は 90%となった。

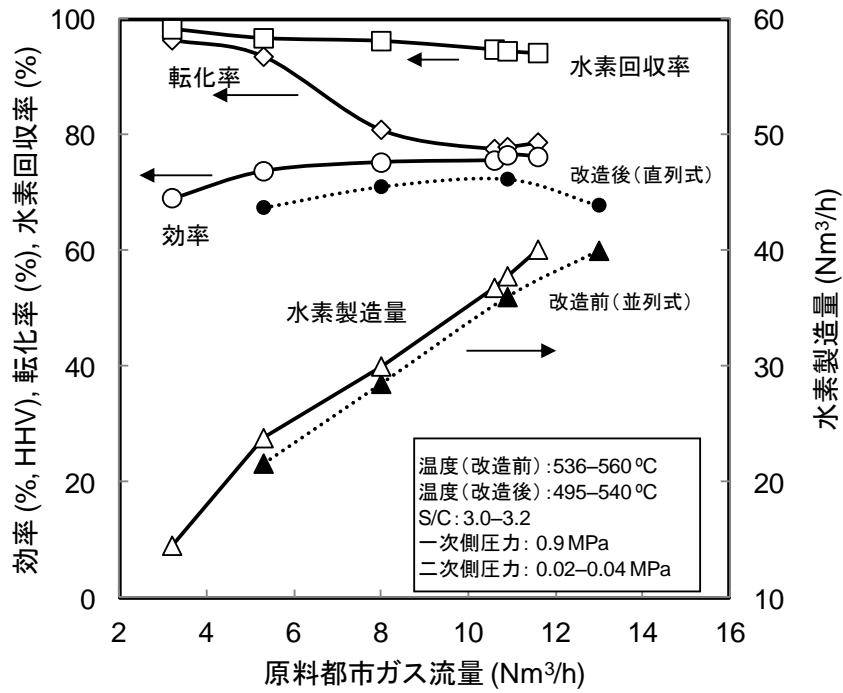


図 3.32 水素分離型リフォーマー試験機性能曲線
(反応管直列式と並列式)

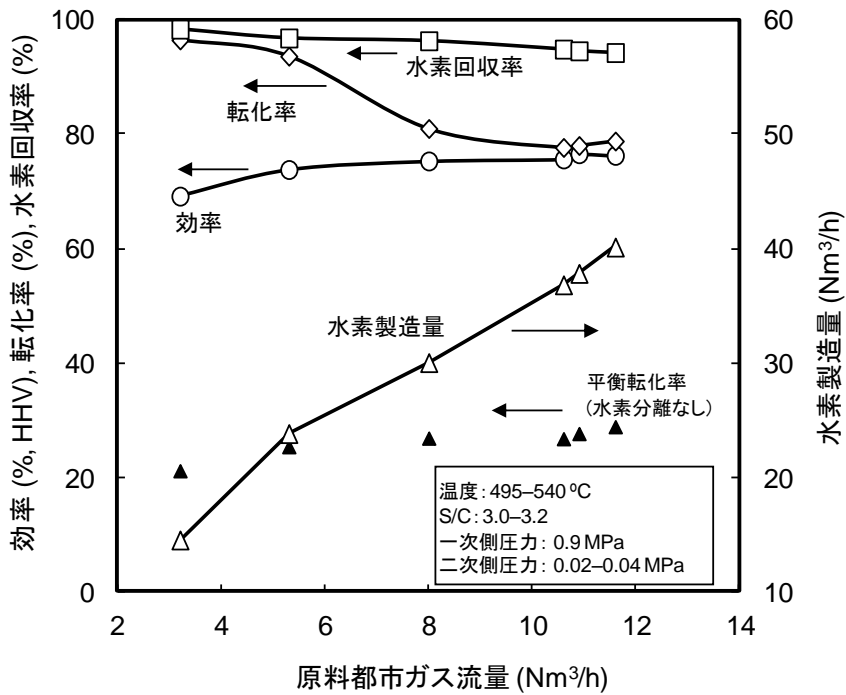


図 3.33 水素分離型リフォーマー試験機の性能と従来型改質器での平衡転化率

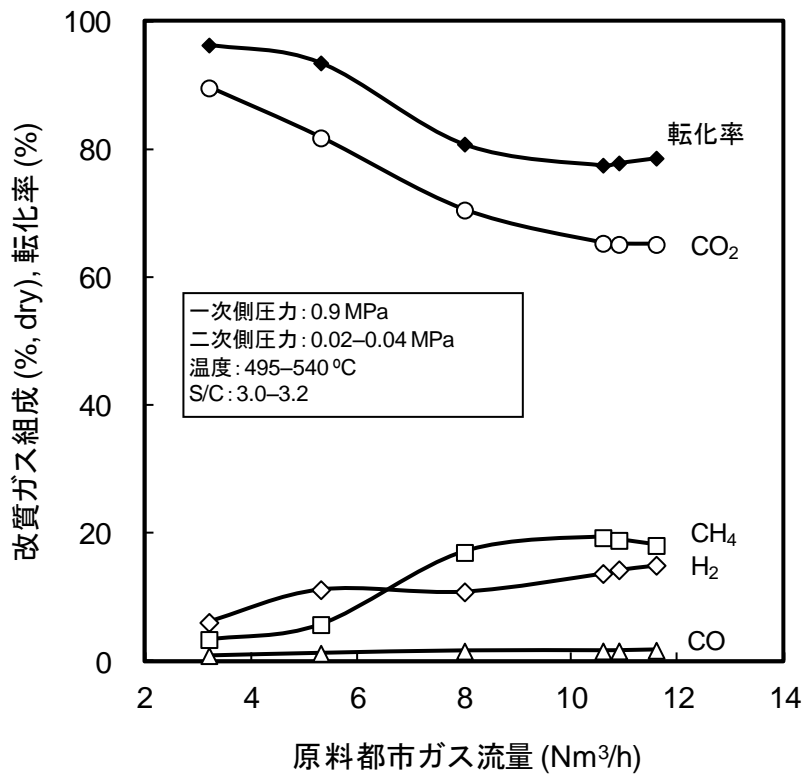


図 3.34 水素分離型リフォーマーの改質ガス組成

表 3.20 改質試験データ（改造前と改造後の比較）

原料負荷	(%)	100	109	123
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	10.6	11.6	13
S/C	(mol/c-mol)	3.0	3.2	3.0
反応圧力	(MPa)	0.9	0.9	0.9
透過側圧力	(MPa)	0.031	0.034	0.034
バーナ燃料	(Nm ³ /h、都市ガス 13A)	1.1	0	3.5
	(Nm ³ /h、オファガス)	15.86	18.2	0
ボイラ燃料	(Nm ³ /h)	1.7	2.17	2.48
オフガス組成 (dry,%)	H ₂	19.0	15.0	17.8
	CO	3.5	1.7	2.0
	CO ₂	69.1	65.2	57.2
	CH ₄	8.5	18.1	23.0
転化率	(%)	89.5	78.7	72
水素中不純物 (ppm)	CO	—	ND	未測定
	CO ₂	—	ND	未測定
	CH ₄	—	0.6	未測定
	H ₂ O	—	12	未測定
露点	°C	—	-59.5	未測定
温度 (°C)	平均	550	540	560
	最高/最低	555/550	574/507	574/541
水素製造量	(Nm ³ /h)	40.0	40.1	40.0
回収率	(%)	94.5	94.2	92.2
補機動力 (kW)	吸引ユニット含まず ^①	4.82	10.65	11.21
	吸引ユニット含む	19.37	22.85	26.57
効率(%、HHV)	吸引ユニット含まず ^①	80.4	76.2	67.9
	吸引ユニット含む	74.2	71.6	63.2
原単位 (水素 1Nm ³ あたり)	都市ガス(Nm ³ /Nm ³ -H ₂)	0.335	0.343	0.387
	電力(kWh/Nm ³ -H ₂) (吸引ユニット含まず)	0.121	0.265	0.28
	電力(kWh/Nm ³ -H ₂) (吸引ユニット含む)	0.505	0.569	0.664
吸引ユニット出口 水素圧力	(MPa)	-	0.74	0.74
備考			改造後	改造前

負荷 123 %運転についてはバーナ燃料を都市ガスで試験を実施。効率はオフガス燃焼を想定した値。
水素中不純物濃度は FID ガスクロにて測定（検出下限：CO、CO₂;0.5ppm、CH₄;0.1ppm）

3.4.5 耐久性試験

図 3.35 に水素分離型リフォーマーの改質時間に対する水素中不純物濃度の推移を示し、表 3.21 に水素中不純物濃度の分析結果例を示す。起動回数 30 回、運転時間 492 時間を経過した時点で、一部の膜モジュールからリークが発生し、水素中の不純物濃度の上昇が観察されたため、リークの発生したモジュールを交換した。このとき、反応管直列化への変更をあわせて実施した。各反応管ユニットのリーク量は、 N_2 を使用し、膜の 1 次側圧力を 0.9 MPa として、2 次側へのリーク量を測定した。リークは 16 ユニット中、9 ユニットから発生しており、このうちリークの量の大きい 5 ユニットの交換した。リークの発生したモジュールについてリーク箇所を観察したところ、膜表面に触媒の接触した痕があり、その部分に長さ 3mm 程度の亀裂が発生していた。このことから、膜表面と触媒との接触により、膜が損傷したものと考えられる。その後運転を再開し、延べ改質時間 3310 時間、起動回数 61 回の経過後も、水素純度 99.99% 以上を維持していることを確認し、運転試験を終了した。一部ユニットの交換後は、不純物濃度の増加はなく良好に稼働していたが、2100 時間経過後より不純物濃度はやや増加傾向にあり、耐久性に課題があることも明らかとなった。なお、水素中の不純物濃度については、通常はメタナイザー付き FID 検出器方式ガスクロ（検出下限 $CO: 0.5\text{ppm}$ 、 $CO_2: 0.5\text{ppm}$ 、 $CH_4: 0.1\text{ppm}$ ）にて分析したが、運転の後半では、不純物濃度の増加傾向が観察されたため、検出下限の低い PID 検出器方式ガスクロによる分析も実施した。改質時間 1200 時間経過時と比べて、3,000 時間経過後では、不純物の濃度が増加したことが確認された。なお、水分については、露点計（NS 露点計 Ex-GY 日本冶金化学工業㈱製）にて測定した。また、連続運転の途中、2 回の計画停止と 5 回のインターロック停止があった。インターロック停止については、蒸気流量計の不具合とフィルターの目詰まりによるものであり、原因を取り除き運転を再開した。ここでの運転時間は改質し、水素製造を行っている時間を示しており、昇温時間は含んでいない。

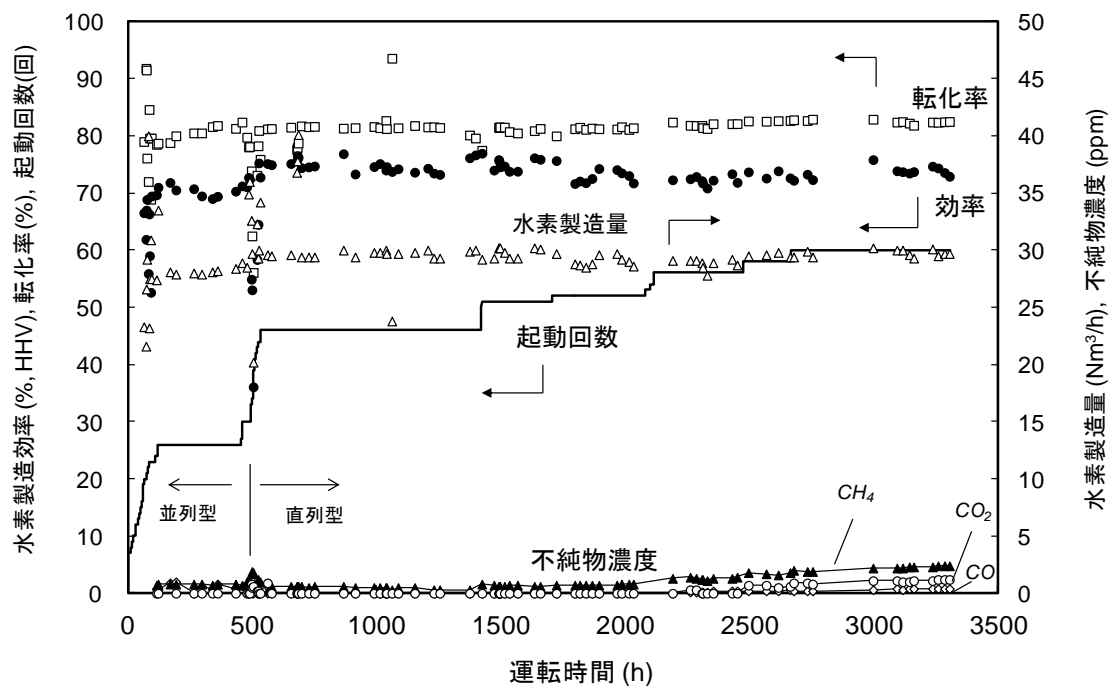


図 3.35 40 Nm³/h 級リフォーマーの運転時間と不純物濃度推移

表 3.21 水素中不純物濃度の分析結果例

延べ改質時間	(h)	1253	1374	3235	3258	3284	3304
CO	(ppm)	ND	ND	0.4	0.4	0.4	0.4
CO ₂	(ppm)	ND	ND	1.1	1.2	1.2	1.2
CH ₄	(ppm)	0.29	0.28	2.3	2.4	2.4	2.4
H ₂ O	(ppm)	1.5	1	17.3	18	18.5	15
N ₂ +O ₂	(ppm)	ND	ND	2.3	2.4	2.5	2.4

検出感度 : CO ; 0.08ppm、CO₂ ; 0.06ppm、CH₄ ; 0.04ppm、N₂+O₂ ; 0.06ppm

3.4.6 水素ステーションにおける水素供給

水素分離型リフォーマー40 Nm³/h 級試験機は、JHFC プロジェクト（水素・燃料電池実証プロジェクト（Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project））で建設・運用されている千住水素ステーションの一角に設置して運転試験を実施した。図 3.36 に千住水素ステーションの外観写真を示す。40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機（MRF）は、ステーション右奥に設置してある。試験機の左側には、千住ステーションで使用している 50 Nm³/h 級 PSA 方式の水素製造装置（PSA）が設置してあるが、水素分離型リフォーマーは PSA 方式と比較して容積は約 1/3 とコンパクトなものとなっている。

40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機より発生する水素は、通常はフレアスタックで燃焼廃棄していたが、40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機を千住ステーションに接続し、副生する水素の一部を 2 台の燃料電池自動車（ダイムラー F-CELL、トヨタ FCHV）へ充填して走行を実施した。これにより、燃料電池自動車の普及に向けての課題の一つであった水素製造部門の高効率化について大きな前進を示すことができた。



図 3.36 JHFC 千住水素ステーションと燃料電池自動車（右側トヨタ FCHV、左側 DaimlerChrysler F-Cell）

図 3.37 に接続フローを示し、表 3.22 に接続時データを示す。水素分離型リフォーマー（MRF）40 Nm³/h 級試験機から製造された水素を水素吸引ユニットで 0.64 MPaG まで昇圧し、水素 ST 側の高圧圧縮機入口へ接続し、蓄ガス器（容積 300L×40 MPaG）へ充填した。

接続中は、JHFC 千住水素ステーションで使用している連続分析計（IR 計）で不純物濃度を分析した。

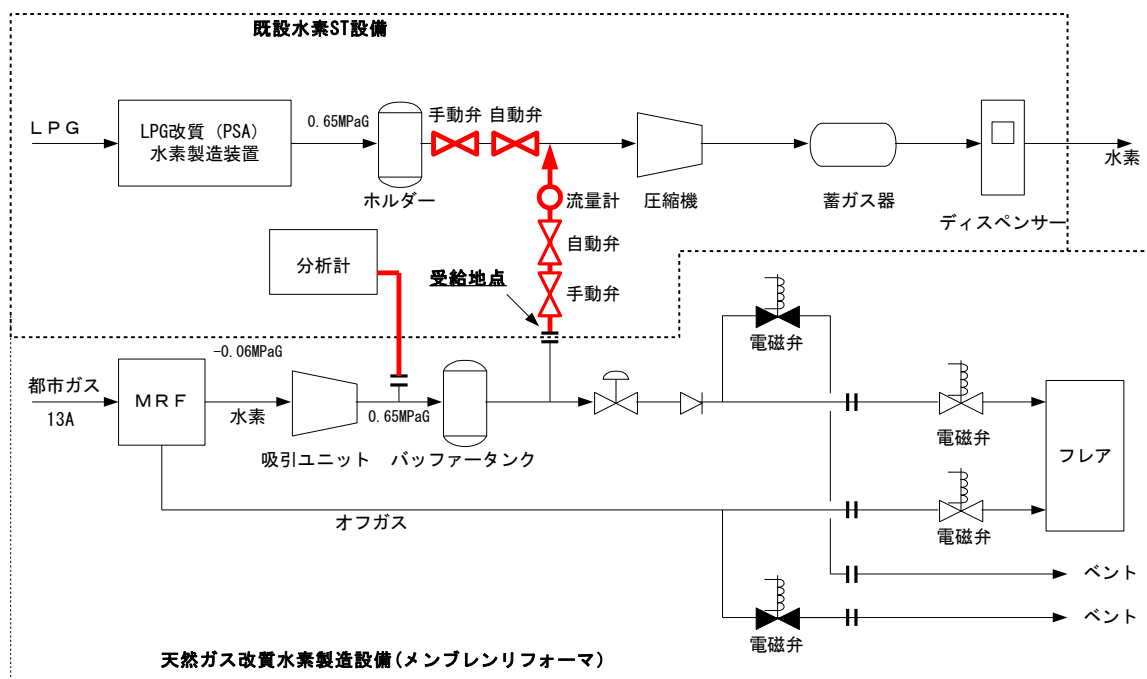


図 3.37 千住水素ステーション 40Nm³/h 級試験機 (MRF) 接続フロー図

表 3.22 40Nm³/h 級試験機千住ステーション接続試験条件

原料都市ガス流量		8.0 Nm ³ /h
S/C		3.0
リフォーマ温度(ave)		525 °C
圧力	1次側圧力	0.90 MPa
	2次側圧力	0.03 MPa
	吸引ユニット吐出圧	0.74 MPa
水素製造量		29 Nm ³ /h
水素中不純物濃度	CO	0.03-0.05ppm
	CH ₄	0.5ppm
水素製造効率 (HHV,吸引ユニット込み)		69.7%
接続時間		2 時間 44 分
充填量		78 m ³

GA-360E 型 CO/CH₄ 分析計非分散型赤外線吸収法堀場製作所製
 検出下限 : CO/CH₄ 0.01ppm

3.5 水素分離型リフォーマーの耐久性向上と高効率化開発

40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーの試験機を製作し、水素製造効率 76%の性能を確認し、①水素製造能力 40Nm³/h 以上、②水素純度 99.99%以上、③水素製造効率 70%以上を達成した。今後実用化を推進するうえでは、更なる高効率化、耐久性の向上、低コスト化に取り組む必要がある。膜の寿命については、パラジウム合金膜での運転実績は3,000時間であり、今後の実用化に向けては、少なくとも10,000時間以上の長時間運転、かつ多数回の起動停止に耐えるものを開発する必要がある。

3.5.1 40 Nm³/h 級試験機の解体調査

延べ3,300時間の運転試験を実施した40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーシステム試験機から反応管を抜き出し膜モジュールの健全性について評価した。リーク量を測定した結果、ほぼ全数(224本)の膜モジュールからリークが発生していることが分かった。図3.38に膜モジュールのリーク箇所のSEM像を示す。リーク箇所に扁平状および粒子状の付着物や、主にAl、Si等の酸化物からなる介在物が観察され、これら介在物が、水素分離膜の貫通割れの起点となることから、膜中の介在物を低減する必要があることが分かった。

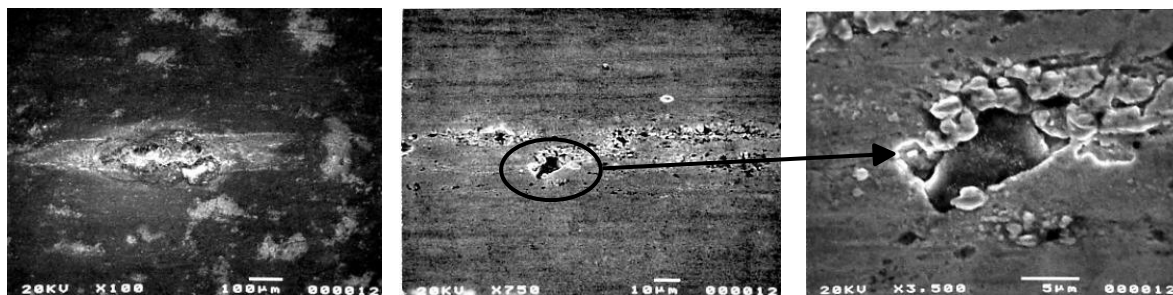


図 3.38 水素分離膜モジュールにおけるリーク箇所の SEM 像

介在物の除去法については、コールドクルーシブル溶解法による高純度化を検討した。コールドクルーシブル溶解法は、水冷式の銅製ルツボを使用し、高周波誘導によってルツボから浮上させて金属を溶かす方法で、コールドクルーシブル溶解にて表面に集積した介在物を、凝固後切削することにより、高純度化が可能となる。

これまでに、Pd 素材（不純物濃度：110 ppmw、介在物数密度：6,400 個/mm³）をコールドクルーシブル溶解し、介在物の削減に及ぼす溶解時間と溶解回数の影響について検討した。溶解時間を変化させた場合の介在物数密度を測定した結果、介在物を効果的に削減するためには最適な溶解時間があることが分かり、現状では溶解時間 5 分が最も介在物を削減できた。図 3.39 に Pd 合金の高純度化における介在物数密度測定結果を示す。5 分間溶解した後、表層 0.5 mm を切削除去したものを再度 5 分間溶解した結果、介在物はさらに減少し、代表径 4 μm 以下の介在物は素材に対して 73%、4 μm 以上では 94% 削減できた。

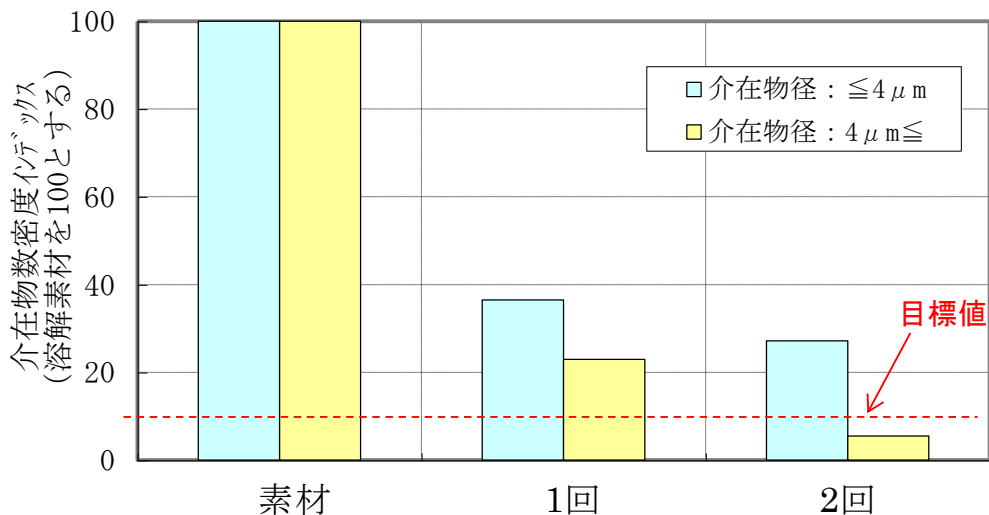


図 3.39 コールドクルーシブル溶解法によるパラジウム素材中酸化物介在物低減効果

3.5.2 効率向上の検討

都市ガス(13A)を原料とした水素分離型リフォーマーシステムについて、水素製造効率 76.2%を達成した試験機システムの性能を解析し、総合効率 80%以上を達成するためのプロセス設計と運転条件の検討を行った。表 3.23 に 40 Nm³/h 級試験機での実績値とシステム最適化後の設計値を示す。効率 80%を達成するための方策として、ボイラー効率の向上、S/C 比の低減、補機動力の低減、放熱量の低減が必要である。ボイラーについては、エコマイザー付きボイラーを採用し、放熱を低減することによる効率向上と、S/C 比を 3.2 から 2.9 とすることによるボイラー燃料の低減を図る。また、原料都市ガス流量を低減するため転化率は高く設定し、補機動力の低減については、都市ガスの圧縮機をウイング式からレシプロ式へ変更することによって、2 kW の動力低減を図った。また、リフォーマー廻りの放熱低減については、排ガス循環のための高温ガスファン的小型化と保温施工を強化することによって、11 kW から 3.6 kW に低減させる。以上の対策によって、効率 80%を達成する見通しが得られた。

表 3.23 40 Nm³/h 級試験機での実績値とシステム最適化後の設計値

項目	単位	実績値	最適化後
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	11.6	10.53
ボイラー燃料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	2.17	1.57
追焚き燃料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	0	1.05
S/C	(-)	3.0	2.9
水素製造量	(Nm ³ /h)	40.1	40.0
水素透過側圧力	(MPa)	0.04	0.03
補機動力	(kW)	10.65	8.65
放熱量 (合計)	(kW)	11.0	3.6
ボイラー効率	(%)	91.1	96.9
都市ガス転化率	(%)	77.0	88.9
効率	(%、HHV)	76.2	80.4

※吸引ユニットを含まない

設定した運転条件において所定の水素製造量及び原料ガス転化率が得られるか検証するため、リフォーマーの最小構成単位である水素分離膜モジュールを組み込んだ反応管を試作し、改質試験を実施した。図 3.40 に反応温度と転化率、水素製造量（反応管 112 本に換算）の関係を示す。試験の結果、設定した運転条件（反応温度 552 °C、反応圧力 0.9 MPa、水素圧力 0.03 MPa）において水素製造量 40.2 Nm³/h が得られることを確認した。

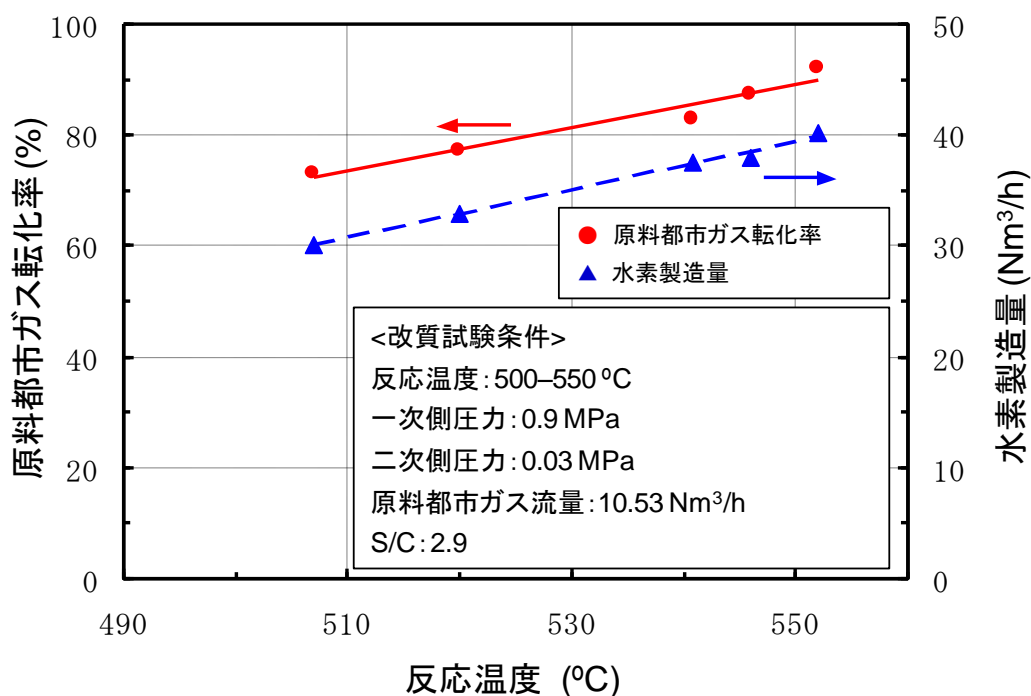


図 3.40 反応管単体試験における反応温度と水素製造量（反応管 112 本換算）

3.5.3 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーの高効率化

3.5.3.1 40Nm³/h 級水素分離型リフォーマーの改良

40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機（以下、「試験機」という）をベースとして、水素製造効率 80% 以上の達成を目指して改良を行った。図 3.41 に 40 Nm³/h 級改良機（以下、「改良機」）の外観を示す。ユニットの大きさは、試験機と同じで、幅 3.6 m×奥行き 2.6 m×高さ 2.3 m と従来の PSA 方式の約 1/3 とコンパクトなものとなっている。



図 3.41 水素分離型リフォーマーシステム改良機の外観

図 3.42 に水素分離型リフォーマー改良機の構造を示す。リフォーマー、反応管、水素分離膜モジュールの基本的な構造は、試験機と同様である。すなわち、リフォーマー本体は、縦置多管式角型構造であり、本体下部に火炉が設けられている。火炉の上部には、水素分離膜モジュールを組み込んだ角型反応管を一定の間隔を設けて均等に配列しており、火炉で発生した高温の燃焼ガスは、反応管の間隙を上向きに流れながら反応管を加熱し、反応管上部で折り返してジャケットと支持部材の間隙を流下し排気される構造である。なお、今回の改良機では、高効率化のため、以下の改造を実施した。まず、原料都市ガス流量を低減するため、転化率は高く設定した。現状の水素分離型リフォーマーの水素製造能力は、水素分離膜の水素透過速度が律速であり、転化率を高くするためには、反応温度を高温化するか、膜面積を増大させなければならない。高温化はパラジウム膜の劣化進行が加速される恐れがあるため、ここでは、膜面積を増加させた。すなわち、水素分離膜モジュールの本数を試験機では、224 本使用したが、改良機では、32 本増量し 256 本とした。試験機では、膜モジュール 2 本を含む角型反応管 7 本で 1 組の反応管ユニットを構成していたが、改良機では、反応管 8 本での反応管ユニット構成に変更し、リフォーマーは、8 列×2 列の反応管ユニットを配列した構造とした。また、本体下部に改質器を加熱するための燃焼炉があり、試験機では、炉の長手方向の壁面に 2 基のバーナを対向に取り付けていたが、改良機では、加熱用のバーナを 1 基とした。これにより、燃料供給系は 2 系統から 1 系統になり、システムおよび制御の簡素化も図った。

使用した膜モジュールは平板型であり、厚さ 20 μm 以下のパラジウム系合金薄膜を金属製支持体の両面に接合させたものである。水素捕集管を除く膜モジュールの外形の寸法は幅 40 mm×長さ 460 mm×厚さ 8 mm であり試験機と同様の形状である。ただし、全 256 本の水素分離膜モジュールのうち、耐久性の向上を図った改良膜モジュールを 1 ユニット (16 本) 設置した。

また、改質触媒については、低スチーム比での運用を可能とするため、従来の Ni 系の改質触媒から、高活性な Ru 系の改質触媒に変更した

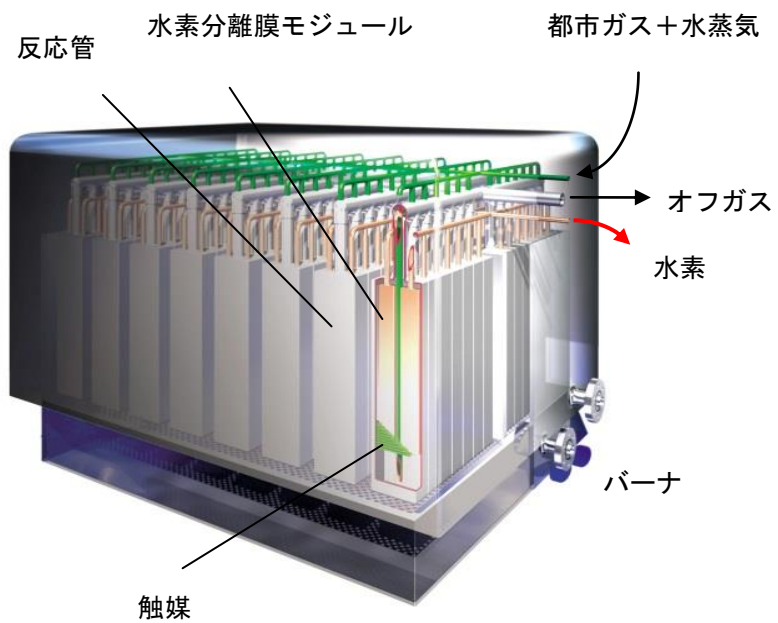


図 3.42 水素分離型リフォーマー改良機の構造

3.5.3.2 システムの改良

改良機のフローを図 3.43 に示す。試験機のシステムフローを基本とし、高効率化のため、以下の改良を実施した。

ボイラーについては、エコノマイザー付きボイラーを採用し、放熱を低減することによる効率向上と、S/C 比を 3.2 から 2.9 とすることによるボイラー燃料の低減を図るとともに、製品水素の顕熱を回収し、水蒸気発生熱に使用した。試験機では、簡易ボイラーを使用したため、燃焼が on-off 制御方式であったため、燃料ロスを低減するため、一定燃焼方式へ変更した。補機動力の低減として、都市ガスの圧縮機をウイング式からレシプロ式へ変更することによって、2 kW の動力低減を図った。リフォーマー廻りの放熱低減については、排ガス循環のための高温ガスファンの小型化と保温施工を強化した。

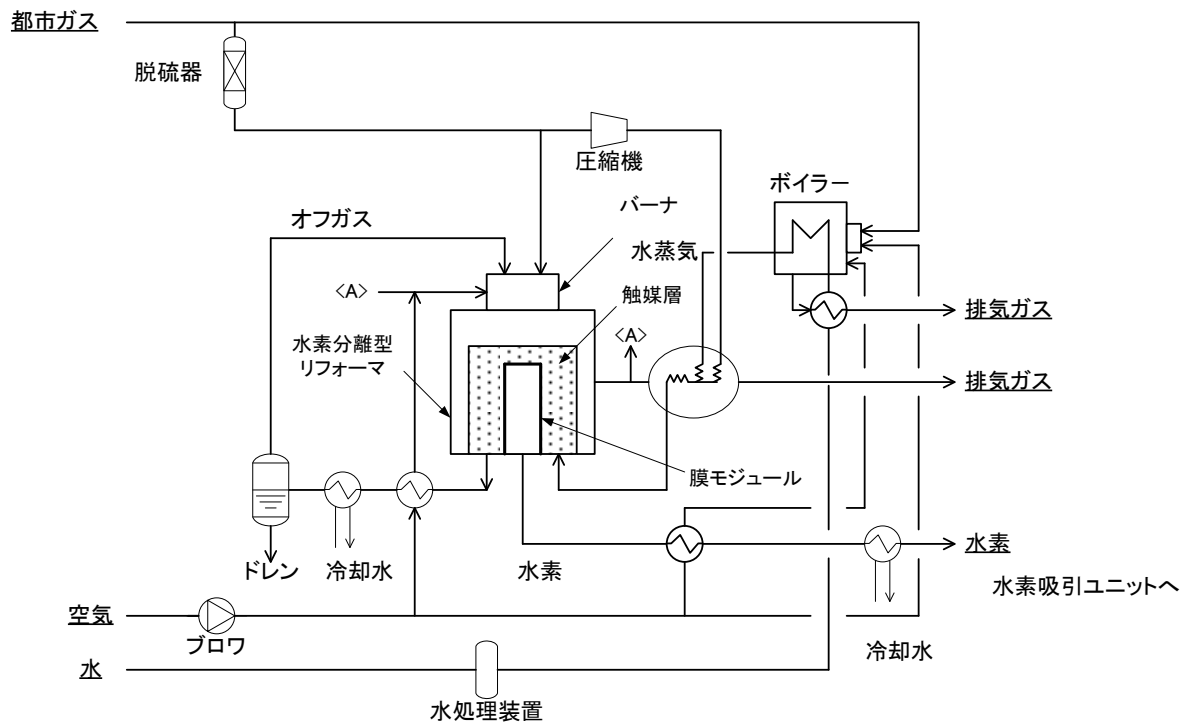


図 3.43 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー改良機システムフロー図

3.5.3.3 改良機の運転試験

改質器の運転は、試験機と同様である。まず、原料である都市ガス（13A）は、常温吸着剤を用いた脱硫器で付臭剤を除去し、コンプレッサーで 1.05 MPa に昇圧し、ボイラーで発生させたスチームと混合しリフォーマーへ導入した。リフォーマーは都市ガスの燃焼により昇温起動し、水素発生開始後バーナ燃料を都市ガスからオフガスに切り換えた。製造した水素は、リフォーマーの後段に設置した水素吸引ユニットにより常圧以下で吸引し、0.74 MPa に昇圧し放出させた。

試験は水素吸引ユニットとの連動運転が可能となるように調整し、性能把握試験を実施した。反応器温度 495-540 °C、反応器圧力 0.9 MPa、透過側圧力 0.03-0.04 MPa、S/C 2.9-3.2 の条件において、原料負荷に対する水素製造量を確認するとともに、水素を分離した後の残りの改質オフガスの組成を TCD ガスクロに測定し、転化率を算出した。水素製造効率は式(3-11)、により算出した。水素中の不純物濃度はメタナイザー付き FID 検出器方式ガスクロ（検出下限 CO : 0.5ppm、CO₂ : 0.5ppm、CH₄ : 0.1ppm）にて測定した。

3.5.3.4 40 Nm³/h 級改良機の性能

図 3.44 に水素分離型リフォーマーシステム改良機の都市ガス供給量に対する転化率、水素製造効率、水素製造量の関係を示す。比較のため、水素分離型リフォーマーシステム試験機の性能曲線も併せて示した。改良機では、原料都市ガス流量 11.18 Nm³/h の時、水素製造量は、40.5 Nm³/h、水素純度は、99.999%、水素製造効率は 81.4% であり、試験機と比較して効率は 5 ポイント向上した。この時の製造水素圧力は 0.03 MPa である。リフォーマー内水素分離膜モジュールの最高温度は、551 °C、最低温度は 494 °C で、最高温度と最低温度の差は 57 °C であった。試験機においては、リフォーマー内水素分離膜モジュールの最高温度は、574 °C、最低温度は 507 °C で、最高温度と最低温度の差は

67℃であり、リフォーマー内の最高温度は23℃低く抑えることができ、温度差も10℃小さくすることが出来た。また、転化率は85%であり、試験機と比較して7ポイント向上した。リフォーマーの加熱のための燃料として、リフォーマーからのオフガスに加え、都市ガス13Aを1.05 Nm³/hを追加した。水蒸気を供給するためのボイラーでの都市ガス消費量は、1.48 Nm³/hであり、試験機での2.17 Nm³/hと比較して、0.69 Nm³/h削減できた。システム全体で、水素40 Nm³/hを得るために導入した都市ガスの量は、13.71 Nm³/hであり、試験機と比較して0.06 Nm³/hの削減となった。また、試験機と改良機の運転を実施した時期のあいだにおいて、供給する都市ガス(13A)の組成が変更になっており、試験機においては、46 MJ/Nm³の旧13Aガス組成での試験であったが、今回の改良機においては、45 MJ/Nm³の新組成での運転となった。すなわち、原燃料の熱量が低下したことと、H/Cの組成比が、旧13Aでは3.67であったが、新13Aでは、3.72と微増していることも、水素製造効率の向上に対して有利に働いた。表3.24に都市ガス13Aの組成を示す。

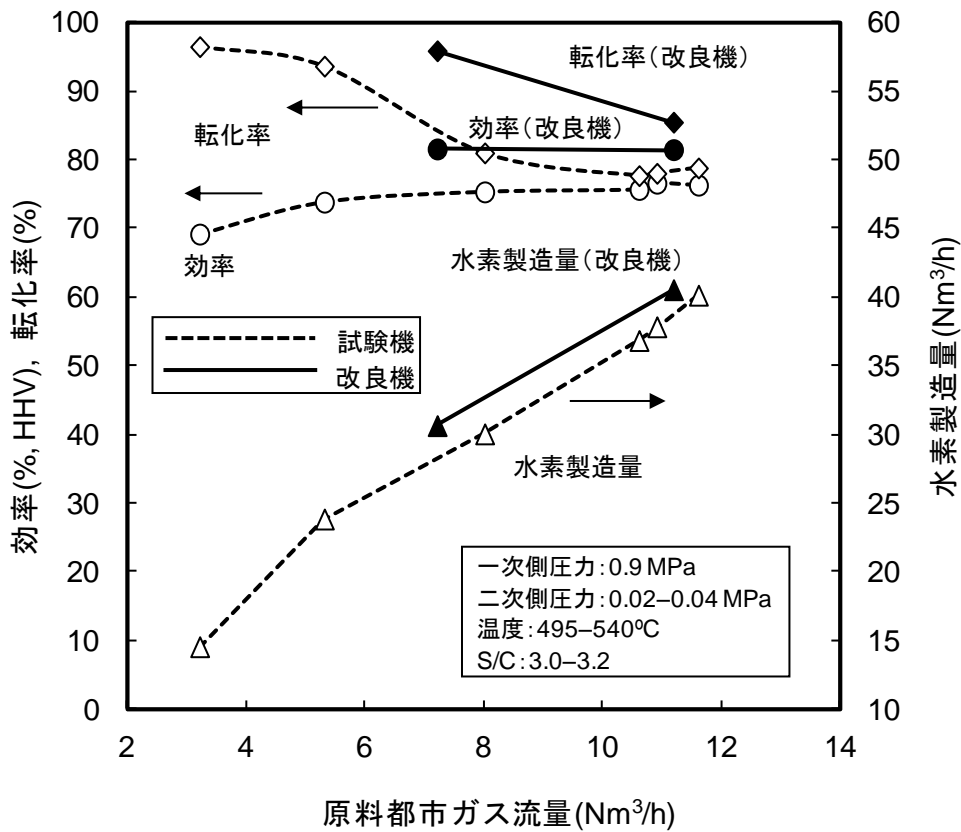


図 3.44 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー改良機性能曲線

表 3.24 首都圏における都市ガス (13A) 組成例

新旧別		旧	新
組成 (%)	CH ₄	88.5	89.6
	C ₂ H ₆	4.6	5.62
	C ₃ H ₈	5.4	3.43
	C ₄ H ₁₀	1.5	1.35
分子式		C _{1.199} H _{4.398}	C _{1.165} H _{4.331}
発熱量(HHV)	MJ/m ³	46	45

また、改良機においては、設計値に対して原料都市ガス流量は $0.652 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 大きくなったが、ボイラーの燃料都市ガスは、設計値 $1.568 \text{ Nm}^3/\text{h}$ に対して $1.48 \text{ Nm}^3/\text{h}$ と小さくなり、都市ガス原単位は設計値 $0.329 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3\text{-H}_2$ に対して、実績 $0.339 \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3\text{-H}_2$ であった。設計段階においても、旧都市ガス（13A）の $46 \text{ MJ}/\text{m}^3$ を基準にしていたが、現在の都市ガス（13A）熱量は $45 \text{ MJ}/\text{m}^3$ であるため、都市ガス（13A）原単位が設計値に対して大きくなったが、効率 81.4% を達成できた。

一方、その他の補機類については、都市ガス（13A）圧縮機等の動力を低減したことにより、水素吸引ユニットを除くシステムの所用動力は 5.29 kWh となり、試験機での 10.65 kWh と比較して約 5 kWh 低減された。水素吸引圧縮機については、減圧度を 0.04 MPa から 0.03 MPa へ強化したが、このために水素吸引圧縮機の消費電力は、 12.2 kWh から 14.97 kWh へ増加した。設計では消費電力を増加させることなく減圧度を 0.04 MPa から 0.03 MPa とする改造を試みたが、電動機の回転数を増加させたことにより消費電力は増加した。水素吸引圧縮機の動力を含むシステムの水素製造効率は 75% となり、吸引動力を含まない効率よりも約 6 ポイント低下したが、試験機の 71.6% と比較して効率は向上した。

部分負荷運転時の効率については、原料都市ガス供給量 $7.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の時、水素製造量は $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ で、水素製造効率は 81.5% であり、部分負荷運転時も高い効率を維持していることが確認された。いずれの負荷においても、水素純度も 99.999%(5N)以上、水素回収率は 90% 以上であった。これは試験機と同様であり、水素分離型リフォーマーでは部分負荷時においても高効率での運転が可能であることが示唆された。

次に、二次側圧力を 0.04 MPa として運転試験を実施した。図 3.45 に吸引圧力を 0.04 MPa としたときの性能を示す。水素 $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ を得るための都市ガス供給量は $12 \text{ Nm}^3/\text{h}$ であり、二次側圧力 0.03 MPa の時と比較して、 $0.82 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 増加した。原料が増加したことにより転化率が 79% となり、二次側圧力 0.03 MPa 時よりもオフガスの熱量、流量

が増加したため、バーナ燃料として追加する都市ガス（13A）は $0.18 \text{ Nm}^3/\text{h}$ と少なくなつた。

ボイラーについては、原料都市ガスの増量に伴い蒸気発生量が増加したため燃料都市ガス（13A）の消費量は $1.61 \text{ Nm}^3/\text{h}$ に増加した。その結果、効率は約 1.4 ポイント低下したものの 80.1% の高効率を維持した。一方、水素吸引圧縮機の消費動力は、 10.29 kWh となり、 0.03 MPa 時よりも 4.68 kWh 低減された。その結果、水素吸引圧縮機の動力を含むシステム全体の効率は、75.7% となり、 0.03 MPa 時のシステム効率とほぼ同じ結果となった。表 3.25 に水素分離型リフォーマーの試験データを示す。

今回の水素分離型リフォーマーの改良機の運転試験で、開発目標である水素製造効率 80% を達成した。今回の運転試験を通じ、水素分離型リフォーマー単体の効率の向上のためには、二次側圧力の低減は有効であるが、水素製造システムとしての高効率化については、水素吸引ユニットの消費動力を考慮したうえで、最適化な運転条件を設定すべきであることが明らかとなった。改良機の運転実績は、起動回数 30 回、運転時間 250 時間であった。

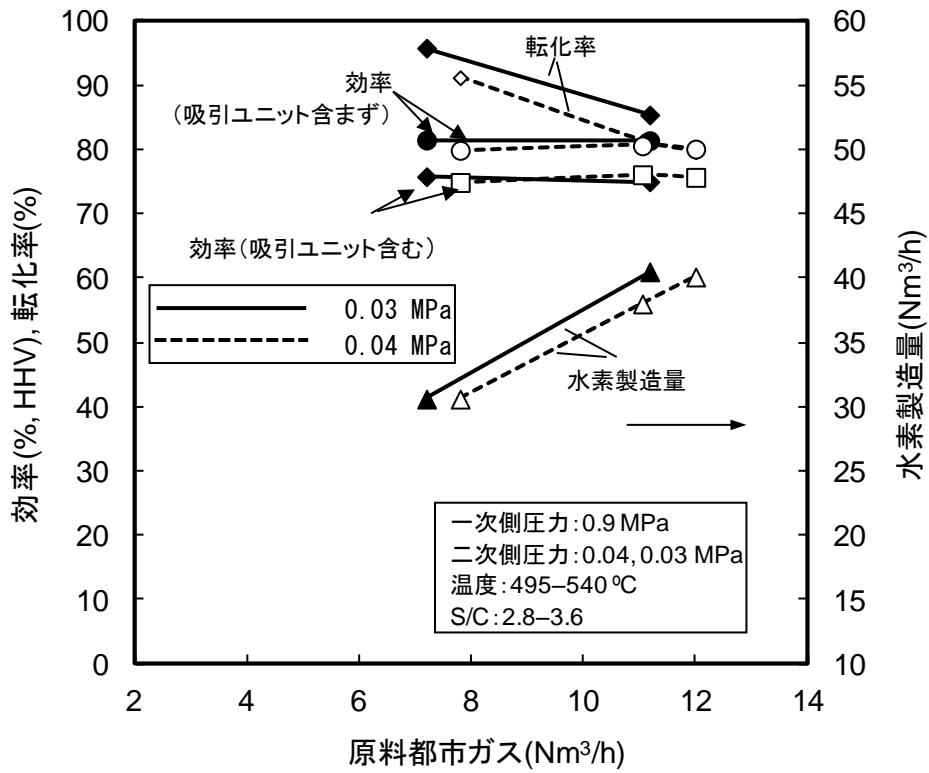


図 3.45 水素分離型リフォーマー改良機の性能に及ぼす 2 次側圧力の影響

表 3.25 40 Nm³/h 級試験機および改良機の試験データ

項目	単位	試験機	改良機		
		実験値	設計値	実験値(1)	実験値(2)
原料都市ガス流量	(Nm ³ /h)	11.6	10.53	11.18	12
ボイラー都市ガス流量	(Nm ³ /h)	2.17	1.57	1.48	1.61
追焚き都市ガス流量	(Nm ³ /h)	0.00	1.05	1.05	0.18
都市ガス流量合計	(Nm ³ /h)	13.77	13.15	13.71	13.79
S/C	(-)	3.2	2.9	3.1	2.8
都市ガス原単位	(Nm ³ /Nm ³)	0.343	0.329	0.339	0.344
水素製造量	(Nm ³ /h)	40.1	40.0	40.5	40.1
水素透過側圧力	(MPa)	0.04	0.03	0.03	0.04
補機動力(kW)	吸引ユニット含 まず	10.65	8.65	5.29	5.38
	吸引ユニット含 む	22.83	20.65	20.26	15.67
13A 転化率	(%)	78.7	88.9	85.4	79.71
効率(%、HHV)	吸引ユニット含 まず	76.2	80.4	81.4	80.1
	吸引ユニット含 む	71.6	75.0	75.0	75.7
膜モジュール温度(°C)	最高	574	550	551	550
	最低	507	550	494	494

3.5.4 反応管ユニットの長期耐久試験

3.5.4.1 改良型反応管ユニット

延べ3,300時間の改質試験を実施した40 Nm³/h級試験機から反応管を抜き出してリーク箇所の分析を行った結果、主に Al、Si 等の酸化物からなる介在物が観察され、これら介在物が、水素分離膜の貫通割れの起点となることから、膜中の介在物を低減する必要があることが明らかになり、Pd 系合金中の介在物の除去法としてコールドクルーシブル溶解法が有効であることを示した。今回、このコールドクルーシブル溶解法を用いて膜材料を精製した改良型反応管ユニットを作製し、水素透過試験、及び連続改質試験を行い、耐久性の調査を目的とした長期耐久試験を実施した。介在物の低減を行っていない従来型反応管ユニットについても同様の条件や装置で試験を行ない、これらの結果を比較することで、介在物の低減が水素分離膜の耐久性にどの程度寄与するのかを明らかにする。

3.5.4.2 試験方法

試験には、40 Nm³/h 級試験機に搭載されているものと同型の反応管ユニットを用いた。反応管ユニットは2本の水素分離膜モジュールと予備触媒層が組み込まれている。

膜モジュールの水素透過性能を確認するための水素透過試験および連続改質試験条件を表 3.26、表 3.27 にそれぞれ示す。1次側圧力は、プロセス出口の圧力を基準とした。

図 3.46 には、水素透過試験と改質試験に用いた実験装置の概略図を示す。図 3.47 に示すように上中下3点における温度コントロールが可能な大型の電気炉内に設置した。熱電対を反応管先端の予備触媒層と、膜モジュール部に5箇所設置し、反応管の温度を測定するとともに温度分布が均一(±2 °C)になるように上中下のヒーターを制御した。

水素分離膜モジュールのリーク測定は、連続試験開始前、停止時、試験後に実施した。

リーク量は、室温において1次側(改質側)にN₂を1.1 MPa、1.0 NL/minで流し、2次

側（透過側）に流れたガス流量を石鹼膜式流量計(STEC VP-1)で測定した。

水素もしくは都市ガスと水蒸気は、反応管ユニットの中央の原料ガスラインを用いてユニット内に導入した。導入されたガスはまず反応管ユニット下部に配置された予備触媒層を通過し、その後改質触媒が外部に配置された水素分離膜モジュールに到達する。ここで水素は分離膜モジュール内へ透過し、改質ガスはユニット中央の原料ガスライン外側に配置された外管を通過し、ドレンポット内で水分を除去した後、1次側の湿式ガスメーターを用いてドライガスの流量を測定した。1次側の圧力は配管等の圧力損失を考慮し、反応管後段に設けられた背圧弁で制御した。改質ガスの組成は背圧弁直後にガスサンプリングラインを設け、ガスクロマトグラフにより分析した。

一方、分離膜モジュールを透過した水素は左右のモジュールの取出管を経てひとつにまとめられ排出される。2次側の湿式ガスメーターで流量を測定した。また、透過側負圧試験用にダイヤフラム式のポンプを設け、負圧試験時には吸引をおこなった。吸引ポンプの後段には赤外吸収式連続微量ガス分析計を設置し、透過水素中の不純物濃度(CO及びCO₂)を測定した。

コールドクルーシブル溶解法による水素分離膜中の不純物の低減が、膜モジュールの耐久性にもたらす効果を調査するため、従来型ユニット、改良型ユニットとも同じ条件で試験を実施した。連続改質運転中は基本的に2次側圧力0.1 MPa（大気圧）で運転を行ったが、1-2週間に1度の間隔で2次側をポンプで0.04 MPaに吸引し、負圧時の水素製造量の測定を行った。

表 3.26 反応管ユニットの水素透過試験条件

導入ガス	純水素
目標温度	550 °C
1 次側圧力	0.2 MPa
2 次側圧力	0.1 MPa

表 3.27 反応管ユニットの改質試験条件

原料都市ガス流量	1.58 NL/min (10.6 Nm ³ /h 相当)
目標温度	550 °C
S/C	3.0
1 次側圧力	0.9 MPa
2 次側圧力	0.1 MPa (常圧) および 0.04 MPa (負圧)
運転パターン	連続

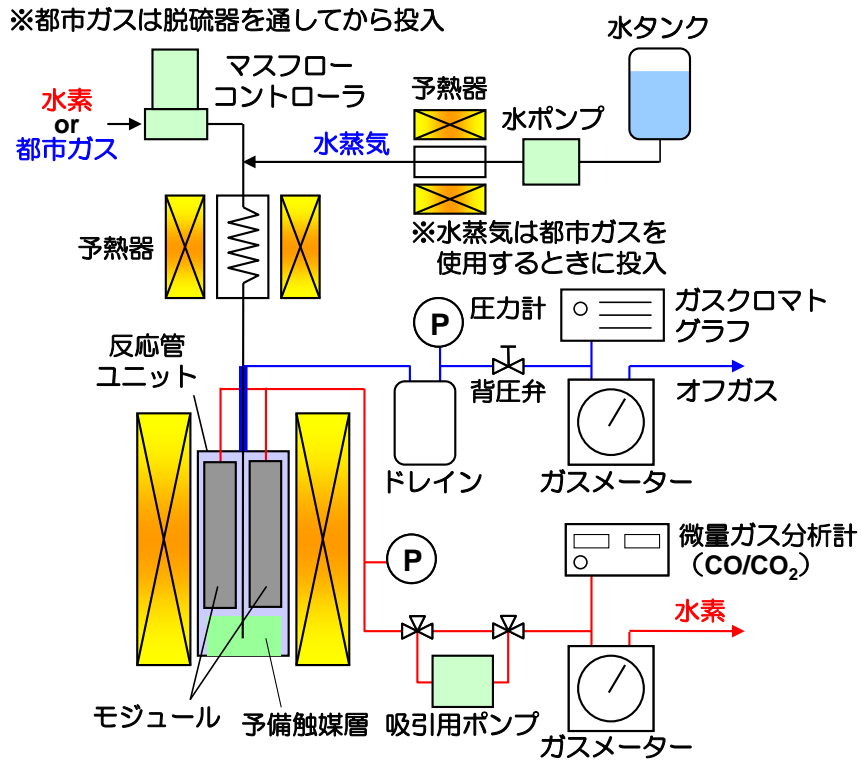


図 3.46 水素分離膜モジュール試験装置フロー図



図 3.47 電気炉内に設置した反応管の外観

3.5.4.3 改良型水素分離膜モジュールの水素透過試験および改質試験結果

連続改質試験開始前、従来型、改良型とも水素分離膜モジュールからのリークは検出されず膜が健全な反応管ユニットであることを確認した。水素透過試験結果を表 3.28 に示す。改良型反応管ユニットの初期水素透過性能は、従来型反応管ユニットより 3% 低いことを確認した。これは、製品毎のバラツキの範囲であると考えられる。

表 3.28 反応管ユニットの水素透過試験結果

		従来型	改良型
水素透過量(モジュール 2 本あたり)	(NL/min)	16.9	16.4
水素透過係数	($\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-0.5}$)	148	143

次に連続改質試験における水素透過量の変化および起動回数を図 3.48 に、リーク量および CO/CO₂ 濃度の変化を図 3.49 に示す。改良型の初期の改質時水素製造量は、従来型と比較して常圧時で約 10%、負圧時で約 15%低いことが明らかとなったが、これは想定されるモジュールの個体差の範囲内とのことと考えられる。従来型、改良型とも改質開始から 1,500 時間程度までは水素製造量が徐々に低下し、1,500 時間後には約 10%の水素透過性能の低下を示した。しかしその後、従来型、改良型とも試験終了まで顕著な性能低下は見られなかった。

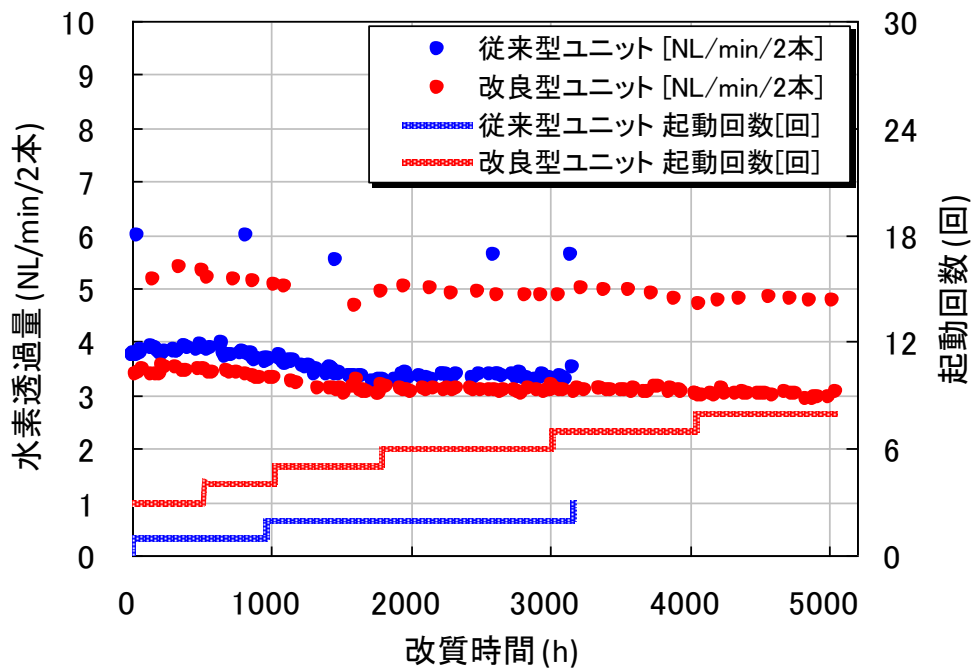


図 3.48 改質試験時の水素透過量の変化

従来型ユニットでは開始から 958 時間後のリーク測定において、反応管ユニット全体で 0.5 Ncc/min のリークが確認され、3,167 時間後には 8.8 Ncc/min のリークが確認された。モデル計算により反応管ユニットの分離膜に、ピンホールが生成してリークが発生した場合、25 °C、膜厚 20 μm、一次側ガス N₂、圧力 1.1 MPa の条件でリーク量が 1.66 Ncc/min を下回っていれば水素純度 99.99vol%(4N)を達成することが分かっている。従来型ユニットでは1,500時間程度から CO/CO₂濃度の顕著な増加傾向が観察されており、ピンホールの発生や増加により 1,500 時間程度で 4N を維持できなくなることが明らかになった。一方、コールドクルーシブル溶解法を用いて膜材料を精製した改良型反応管ユニットは、改質開始から 4,038 時間経過後もリークが観察されず、5,048 時間においてもリーク量は 0.43 Ncc/min であり水素純度 4N を維持していることが明らかになった。ただし、4,000 時間以降に CO/CO₂濃度の顕著な増加傾向が観察されており、この時期にピンホールの発生が起こったと考えられる。

リーク量、水素純度の観点から見て、改良型反応管ユニットの水素分離膜の耐久性は大幅に向上したといえる。本試験によって、分離膜モジュールのこれまでの最高耐久時間 3,310 時間を大幅に上回る 5,048 時間を達成するとともに、Pd 系合金中の介在物濃度の低減が、水素分離膜モジュールの耐久時間を向上させることを明らかにした。

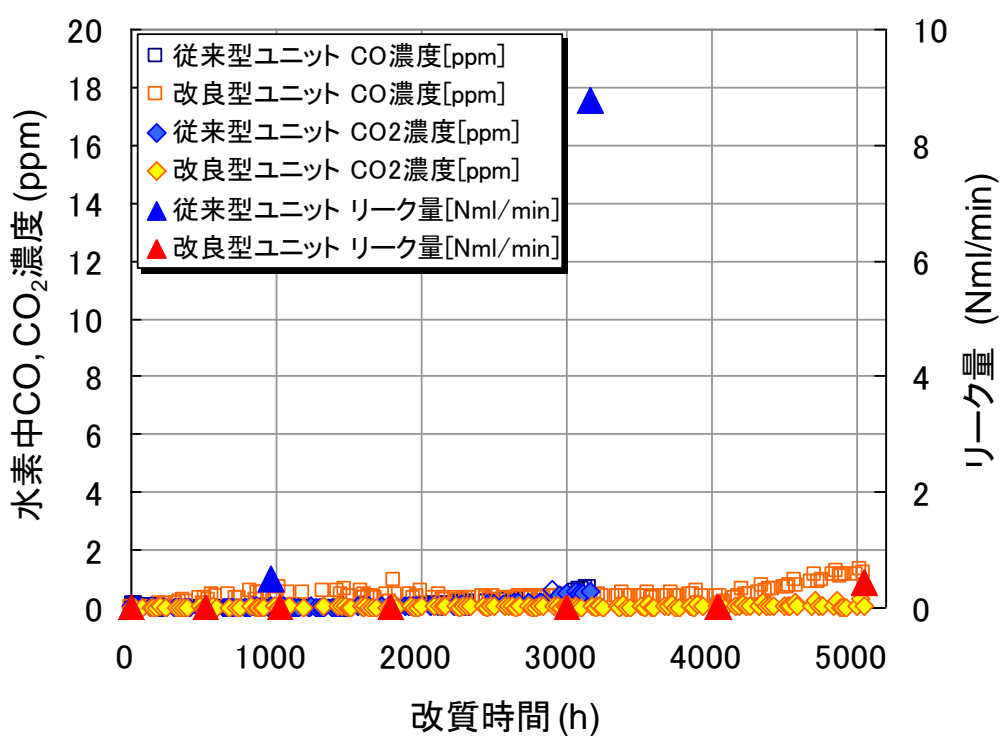


図 3.49 改質試験時の CO/CO₂ 濃度およびリーク量の変化

今回の開発を通じ、以下の成果を得た。

- ・ 40Nm³/h 級水素分離型リフォーマーシステムを製作、性能検証し、総合効率 81.4%(HHV ベース)、水素製造量 40.5Nm³/h、水素純度 99.999%以上を達成した。
- ・ Pd 合金の高純度化処理を行った膜モジュール単体の耐久試験において、改質試験開始から 5,000 時間後も水素純度 99.99%を維持していることを確認した。

メンブレン型改質器による水素製造技術は、炭化水素から最も効率高く水素を製造できる技術である。普及期の水素ステーションで必要とされる 300 Nm³/h 級へのスケールアップについては現状のリフォーマーは多管式であり、スケールアップが比較的容易な構造と考えられる。

3.6 水素分離型リフォーマーにおける CO₂分離と回収

3.6.1 水素分離型リフォーマーのオフガス組成

40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機(MRF)のオフガスの組成は、図 3.34 に示したとおりで、オフガス中の CO₂濃度は、65-90%と高濃度となっている。

表 3.29 には、都市ガスの燃焼排ガス、PSA システムにおける改質オフガスの組成を示す。燃焼ガス中の CO₂濃度は 12%であるが、これは、空気比を 1 とした場合の組成であり、実機ではさらに希薄であり、例えば、火力発電所からの燃焼ガス中の CO₂濃度は 3-4%であり、回収が困難な要因となっている。また、PSA 方式の水素製造装置における PSA オフガス中の CO₂濃度は 44%（水素回収率 70%の時の計算値）であり、燃焼ガスと比較してオフガス中の CO₂濃度は高まるものの、MRF システムと比較して、高濃度ではない。

表 3.29 オフガス、燃焼ガスの組成例

		MRF オフガス		燃焼ガス	PSA オフガス
		負荷 100%	負荷 30%	λ : 1.0	計算値*
組成 (ドライ、%)	H ₂	15	6.0	0	51.5
	CO	1.7	0.9	0	2.2
	CO ₂	65.2	89.7	12.2	44.1
	CH ₄	18.1	3.4	0	2.2
	N ₂	0	0	87.8	0
	O ₂	0	0	0	0
	Total	100	100	100	100

*水素回収率 : 70%

3.6.2 水素分離型リフォーマーシステムにおける CO₂ 回収方法と CO₂ 削減量

40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマー試験機（従来型 MRF）の 100%出力時（水素製造量：40 Nm³/h）における現状（CO₂回収なし）とオフガス中 CO₂を液化回収した場合の物質収支を図 3.50 に示す。

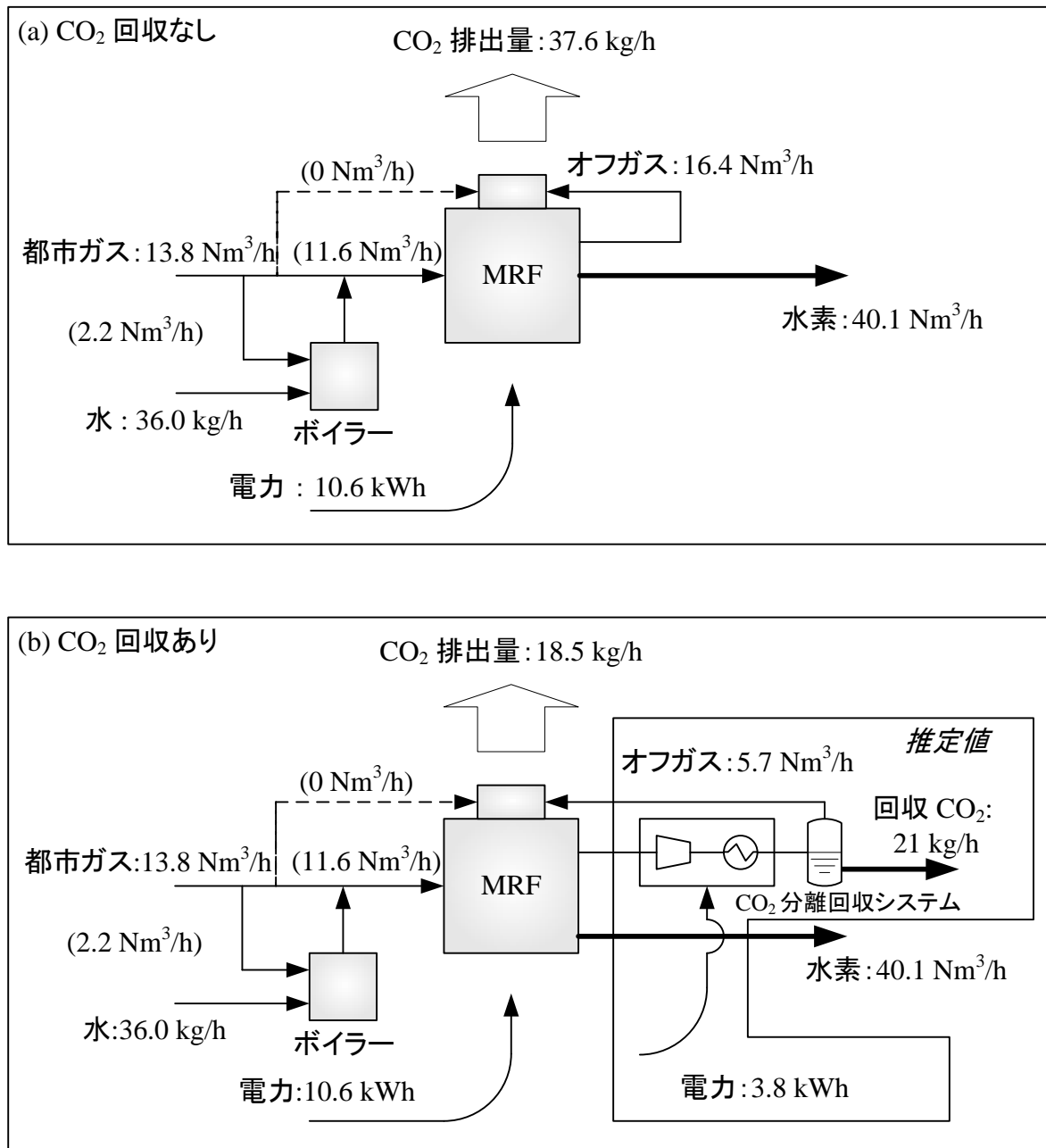


図 3.50 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーの CO₂ 排出量と CO₂ 回収量

40 Nm³/h の水素製造には 13.8 Nm³/h の都市ガス (13A) 原料流量が必要であり、改質器には原料として 11.6 Nm³/h、水蒸気発生のためのボイラーの燃料として 2.2 Nm³/h の都市ガスが使用されている。100%出力時に補機を動かすために使われる電力は 10.6 kW であり、この値から計算した電力由来の CO₂ 排出量は 5.2 kg/h (全 CO₂ 排出量の 14%) となる。なお、電力由来の CO₂ 原単位には首都圏エリアの電力原単位として、0.491 kg/kWh (東京電力 2016 年) [7]を使用した。40 Nm³/h 試験機定格運転時に排出されるオフガスは 16.4 Nm³/h であり、このうち 5.7 Nm³/h は H₂、CO、CH₄ などの未燃成分であり、オフガスの約 65%を占める 10.7 Nm³/h (21.0 kg/h) が CO₂ である。CO₂ 分離回収をしない場合、オフガスは MRF のバーナに戻され、バーナ用燃焼ガスとして使用される。100%出力時の場合、都市ガスのバーナへの投入量は 0 Nm³/h であり、40 Nm³/h 級試験機は熱自立運転を行っている。

CO₂ 分離回収を行う場合は、40 Nm³/h 級試験機の後段に圧縮機や気液分離槽からなる CO₂ 分離回収装置を設置することになる。CO₂ の液化は、工業的には 2 MPa まで圧縮し、-25 °C まで冷却し液化されるが、ここでは、7 MPa まで圧縮し、20 °C まで冷却する場合を想定した。まずオフガスを圧縮機によって 7 MPa、29 °C 以上の条件で加圧し、その後室温まで冷却し、気液分離槽においてオフガス中の CO₂ を 100%分離回収したと仮定して計算を行った。このとき、CO₂ 分離回収装置のために必要なエネルギーは 3.8 kW であり、CO₂ 回収を付加することにより全体の CO₂ 排出量は 1.8 kg/h 増加したものの、オフガス中の 21.0 kg/h の CO₂ を分離回収したため、総 CO₂ 排出量は 18.5 kg/h となった。オフガス中の CO₂ を 100%分離回収した場合、40 Nm³/h 級試験機 100%出力時における CO₂ 削減率は 51%という試算結果を得た。

同様の手法を用いて、運転データとして得られた都市ガス投入量 3.2-11.6 Nm³/h (40-100%出力) のすべての条件において、CO₂ 分離回収を行った場合の CO₂ 削減率を計算した結果、CO₂ 排出量の内訳を図 3.51 に示し、使用した CO₂ 排出原単位を表 3.30

に示す。バーナやボイラーからの燃焼排ガス中の CO₂ 濃度は低いため、気液分離のみによる分離回収は困難である。また、電力由来の CO₂ はオンサイトでは回収できない。よってオフガス由来の CO₂ が、圧縮・気液分離によって分離回収可能な部分となる。図 3.51 に示すように、都市ガス投入量 3.2-11.6 Nm³/h において、41-54%の CO₂ 削減率が得られることが明らかになった。低負荷時においては転化率が向上するため、オフガス中に含まれる CO₂ 濃度は約 90%と高濃度になる。そのため、より液化分離回収に有利になると考えられる。一方、回収量および削減率については、高負荷側よりも小さくなると見積もられた。これは、低負荷側になるに従い、転化率が向上するとともに発生するオフガスの熱量および流量も減少するため、都市ガスを追い焚きしての運転となる。従って、低負荷側では、高負荷側に比較して CO₂ の回収量は減少した。ただし、低負荷側においては、CO₂ の排出量が少なくなっている。

また、水素製造にオフガスからの CO₂ 分離回収を付加したことによる総 CO₂ 排出量 (CO₂ 回収前) の増加は 5% 以下であることも明らかになった。以上の試算により、MRF はオンサイト水素製造において CO₂ 排出量を約半分に削減できる可能性を有していることが示唆された。

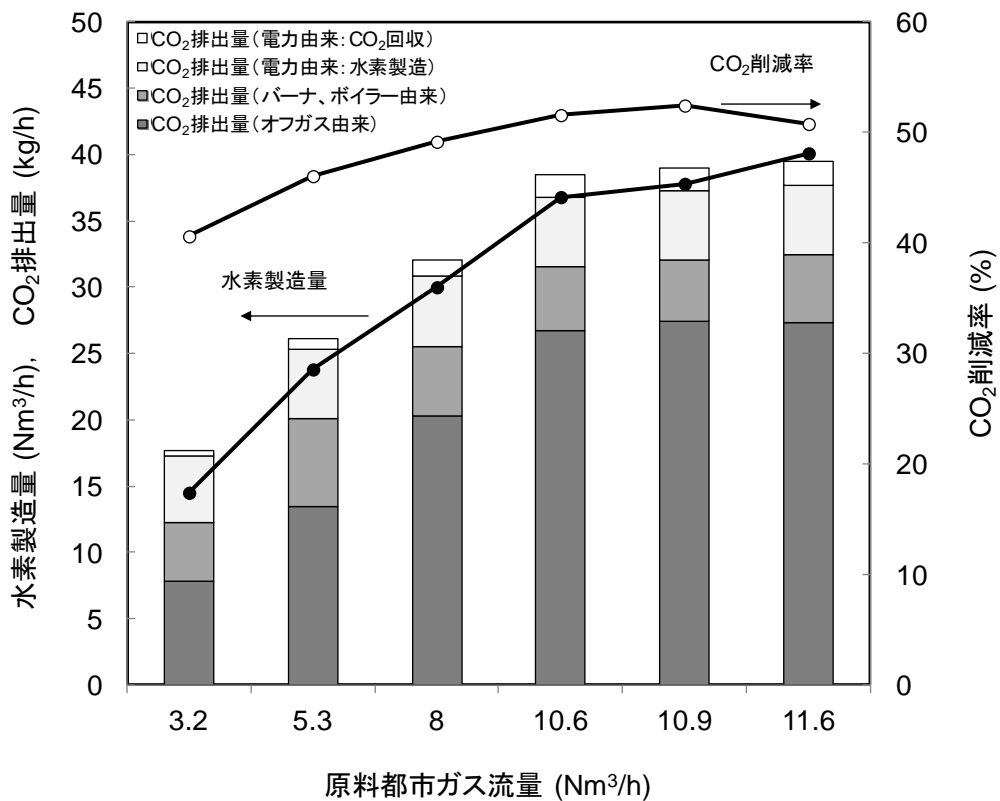


図 3.51 各負荷運転時の CO₂ 排出量内訳および CO₂ 削減率、

表 3.30 CO₂ 排出原単位

都市ガス(13A)	(kg/Nm ³)	2.36
電力 (全電源平均)	(kg/kWh)	0.491

3.6.3 CO₂分離回収実証試験

3.6.3.1 試験装置

図 3.51 に示した CO₂削減率の試算結果を検証するとともに、CO₂分離回収に必要な動力データを収集し CO₂分離回収を伴う分散型水素製造の実証試験を行うために、1 Nm³/h 級 CO₂分離回収装置を設計・製作した。図 3.52 に CO₂分離回収装置の概略フロー図を、図 3.53 に試験装置の外観を示す。CO₂分離回収装置は水分吸着塔、圧縮機、熱交換器、冷却器（チラー）、気液分離槽、CO₂回収槽から構成されている。40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーのオフガスは、まず常温の冷却水にて冷却され、オフガス中の水蒸気をドレインとして分離した後、大気圧まで減圧される。ドレインの温度は約 35 °C であり、ここで大半の水蒸気が分離される。通常は水蒸気分離後のオフガスを全量バーナに戻して改質器加熱用の燃料としているが、このラインを分岐させ、オフガス 1 Nm³/h を外部に取り出せるようにマスフローコントローラやバルブを設置した。

水素分離型リフォーマーから取出したオフガスは、CO₂分離回収装置の水分吸着塔において、まず露点を -20 °C 以下に下げた後、空冷式のレシプロ型 3 段圧縮機に投入される。圧縮機内部での CO₂の液化を防止するため、出口温度が CO₂の臨界温度（31.1 °C）を下回らないように、かつ高温になり過ぎて熱交換器でエネルギーを多く消費しないように、空冷ファンの回転数を制御した。圧縮機を出たオフガスは熱交換器に入り冷却され、液化した CO₂とその他のガスは気液分離槽で分離される。分離された液化 CO₂は気液分離槽の下側から CO₂回収槽に分離され、液化しなかったガスは気液分離槽の上部から、任意の取出し圧力に設定された背圧弁から排出される構造となっている。

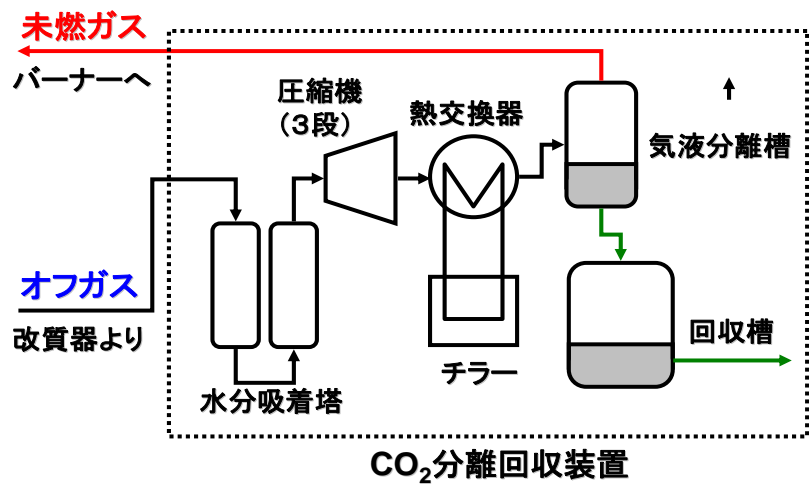


図 3.52 CO₂分離回収装置の概略図



図 3.53 40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーと CO₂ 分離回収装置

3.6.3.2 実証試験

図 3.53 に示した 1 Nm³/h 級 CO₂ 分離回収装置を用いて、100%CO₂ や CO₂-N₂ 混合ガスなどを用いて基礎性能試験を実施し改良型の 40 Nm³/h 級 MRF 試験機に接続して実証試験を開始した。MRF 運転時に改質器から排出されるオフガスの一部を分離して CO₂ 分離回収装置に投入し、冷却器によって熱交換器、気液分離槽、CO₂ 回収槽の温度を制御しながら CO₂ の回収率や消費動力などを測定した。なお、気液分離槽上部の背圧弁の設定値は 9.0 MPaG とした。表 3.31 に MRF 出力 50%出力時（水素製造量：20.6 Nm³/h、オフガス中の CO₂ 濃度：86.9%）の気液分離槽平均温度とオフガス中からの CO₂ 回収率の試験データを示す。気液分離槽の温度を低下させると、オフガスからの CO₂ 回収率が上昇し 90%以上の回収率が得られた。上述の CO₂ 削減率の試算における仮定のように、室温において圧縮のみで CO₂ を分離回収することは可能ではあるが、回収率が低くなるため、オフガスから 90%以上の CO₂ を回収するためには、気液分離槽の冷却が必要であることが明らかである。特に MRF の出力が高いとき（70-100%）にはオフガス中の CO₂ 濃度は 70-80%となるため、回収率 90%以上を得るためには少なくとも -20 °C の冷却が必要と考えられる。

表 3.31 MRF50%出力時のオフガスからの CO₂ 回収率

気液分離槽温度	オフガスからの CO ₂ 回収率
-0.4 °C	84.1%
-10.4 °C	90.2%
-20.7 °C	93.6%

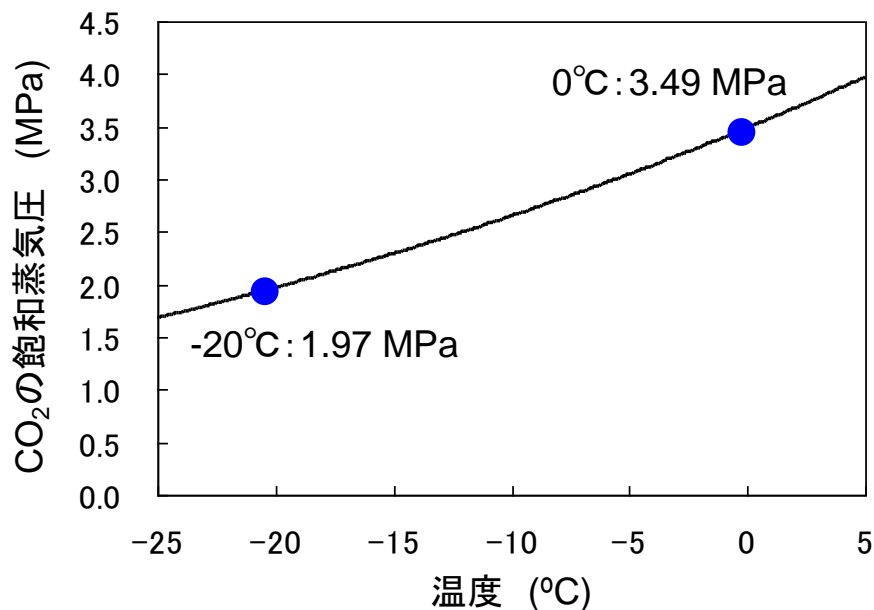


図 3.54 CO₂の飽和蒸気圧曲線

図 3.54 に CO₂ の飽和蒸気圧曲線を示す[8]。0 °C において CO₂ の飽和蒸気圧は 3.49 MPa であり、これは気液分離槽内の気体の CO₂ が持つ分圧である。気液分離槽からのガスの上部への放出は、装置の運転開始から気液分離槽内の圧力が初めて背圧弁の設定圧力に達したときに始まり、水素などの蓄積された未燃ガスとともに、気液分離槽内に気体として存在する CO₂ も放出されてしまう。気液分離槽内の CO₂ 分圧が高ければ高いほど、気体として気液分離槽上部から放出される CO₂ の比率は高くなる。-20 °C における CO₂ の飽和蒸気圧は 1.97 MPa と 0 °C の時と比べて低く、気液分離槽内上部からの気体の CO₂ の放出が抑えられ、CO₂ 回収率が增加する事が分かる。

MRF と CO₂ 分離回収装置を用いた実証試験の試験データから、MRF75%出力時（水素製造量 30.6 Nm³/h、オフガス中の CO₂ 濃度：81.7%）における CO₂ 削減率及び水素製造のエネルギー効率を計算した結果を表 3.32 に示す。CO₂ 分離回収装置において電力を消費するため、投入エネルギーは水素 1 kg あたり 7.0 MJ 増加した。CO₂ 分離回収を行

わない水素製造のみの場合、エネルギー効率は 81.7%(HHV)であったが、オフガスからの CO₂ 分離回収を行うことで 78.6%(HHV)となり約 3%低下した。このときオフガスからの CO₂回収率は 91.5%であり、CO₂の排出量は CO₂分離回収によって 25.1 kg/h から 12.6 kg/h まで削減され、その削減率は 50%であった。

表 3.32 水素製造効率及び CO₂ 削減率

		MRF75%出力 (単独運転)	MRF75%出力 + CO ₂ 分離回収
投入エネルギー (MJ/kg-H ₂)	都市ガス	168.5	168.5
	電力	6.6	13.6
水素製造量 (Nm ³ /h)		30.6	30.6
総合効率 (%、HHV) ※1		81.7	78.6
CO ₂ 排出量 (kg/h) ※2		25.9	14.2
CO ₂ 削減率(%)		-	45.2

※1 総合効率は水素吸引圧縮ユニットの電力含まず

※2 電力由来の CO₂ 原単位には 0.491 kg/kWh(東京電力 2015 年)、都市ガスの CO₂ 排出原単位には 2.29 kg/Nm³(45MJ/Nm³)を使用。

火力発電所などにおける大規模な CO₂ 分離回収[9,10]と比較して、小規模の分散型エネルギー変換システム(発電機、燃焼器、ガス製造装置など)における CO₂ 分離回収は、濃縮・吸収プロセスを必要とするため装置が大型になり、消費エネルギーが大きく、経済的にも非現実的だと考えられていた。しかし、世界初となる MRF を用いた CO₂ 分離回収を伴う分散型水素製造の実証試験によって、CO₂ の排出量を約半分に削減しながらも、エネルギー効率の低下は約 3%にとどまることが明らかになり、小規模な分散型水素製造においてもわずかなエネルギーロスで CO₂ 分離回収が可能であることを示した。

今回の実証試験によって、MRFを用いた水素製造においてCO₂分離回収を行うことで、都市ガスからより低炭素な水素を高効率に製造することが可能であることを明らかにした。

3.7 結 言

Pd 系合金水素分離膜と支持体を複合化した水素分離膜モジュールと水蒸気改質触媒を組み込んだ 40 Nm³/h 級メンブレンリアクター型改質器を用いる水素製造システムを製作、運転試験を実施し、原料供給量・温度・圧力等のパラメーター変化に対する水素製造量・転化率・水素製造効率・水素回収率によるシステムの特性を明確化するとともに、総合効率 80%(HHV ベース、水素吸引圧縮機動力含まない)以上、水素製造量 40Nm³/h 以上及び水素純度 99.999vol%以上を達成することができた。(水素吸引圧縮機動力を含む場合の総合効率は 75%となる)。

また、パラジウム素材中の介在物量を低減した Pd 系合金水素分離膜モジュール試作し、長時間の改質試験を実施した。その結果、4,000 時間以上経過後もリークが生じないことを明らかにした。

また、世界初の試みである分散型水素製造からの CO₂ 分離回収実証試験を実施し、CO₂ 分離回収に伴うエネルギー損失はわずか約 3%であり、世界最高水準である約 80%の水素製造効率を維持しながら、水素製造時の CO₂ 排出量を約半分に削減可能であることが明らかになった。大規模集中型に対して圧倒的に不利と考えられていた CO₂ 分離回収が小規模分散型においても実現可能性の高いことを示した。

【参考文献】

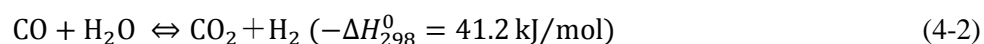
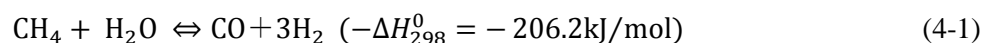
- [1] Rostrup-Nielsen, J. R. "Catalytic Steam Reforming," *Catalysis, Science and Technology*, Vol.5, p1, Springer-Verlag (1984).
- [2] 藤木広志 ; "都市ガスからの PEFC システム向け水素製造技術"、水素エネルギーシステム、Vol. 37、No.1、p11-15 (2012)
- [3] 上宮成之 ; "水素分離用担持金属膜と燃料電池用改質器への応用"、機能材料、Vol.23、No.4、p.76-87 (2003)
- [4] Uemiya, S., N. Sato, Y. Kude, T. Matsuda, E. Kikuchi; "Separation of hydrogen through palladium thin film supported on a porous glass tube," *J. Membr. Sci.*, Volume **56**, p303-313 (1991)
- [5] Uemiya, S. T. Matsuda, E. Kikuchi; "Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics," *J. Membr. Sci.*, **56**, p315-325 (1991)
- [6] 藤本芳正、小林一登、平野昌宏、安田勇、白崎義則 ; "メンブレンリアクタ型水素製造装置の開発"、三菱重工技報、Vol.38、No.5、p.246-249 (2001)
- [7] 環境省ホームページ : "平成 27 年度の電気事業者ごとの実排出係数・調整後排出係数等の公表について"、URL : <http://www.env.go.jp/press/103407.html>、URL : <http://www.env.go.jp/press/files/jp/104428.pdf>
- [8] Span, R. and W. Wagner; "A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa," *J Physical and Chemical Reference Data*, **25**, 1509-1596(1996)
- [9] 岩崎省二郎・上條 孝・高品 徹・田中裕士 ; "大容量排出源からの CO₂ 回収・CO₂ EOR トータルシステムとコスト"、三菱重工技報、Vol.41、No.4、p198-205 (2004)
- [10] 飯嶋正樹・高品 徹・岩崎省二郎・沖野 進・岸本真也 ; "石炭火力発電所排ガスの CO₂ 回収長期実証試験"、三菱重工技報、Vol.44、No.2、p30-34 (2007)

第4章 触媒一体化水素分離膜モジュールの開発と都市ガスの

水蒸気改質による水素製造

4.1 緒言

天然ガスの水蒸気改質反応を利用した水素製造技術は、安価で安定的な水素供給が可能のため水添による石油精製や、金属処理など工業的に広く利用されている。近年では、低炭素社会の実現に向け、家庭用燃料電池や燃料電池自動車（FCV）のような水素を燃料とする技術の市場導入も進んでおり、燃料電池への燃料処理システムや、FCVに水素を供給する水素ステーションにおいても、都市ガスの水蒸気改質技術が利用されている。水素製造メンブレンリアクターの概念を適用した水素分離型リフォーマーは、改質器にPd系水素分離膜を組み込んだ高効率、コンパクトな水素製造装置である[1-5]。従来のメタンを原料とする水素製造システムは、改質器、CO変成器、PSA水素精製システムからなるのに対して、水素分離型リフォーマーは、改質反応と水素分離を同一反応器内で同時に行うため、システムがシンプルでコンパクトになり、また、生成した水素が反応系外へ分離されるので、式(4-1)と(4-2)に示す水蒸気改質反応、COシフト反応は、熱力学的な平衡の制約をうけることなく水素生成側へ進行し、高効率な水素製造が可能となる。



触媒一体化水素分離膜モジュール（MOC：Membrane on Catalyst）は、触媒機能を付与した支持体と水素分離膜が一体となった新しいコンセプトの水素分離膜モジュールであり、従来の水素分離膜モジュールのように、別途改質触媒を配置する必要がないた

め、水素分離型リフォーマーの更なるコンパクト化が期待できる。また、セラミックス多孔質支持体上に Pd 膜をめっきにより形成する構造のモジュールは既存技術を適用して大量生産が可能なため、モジュール製作コストを大幅に低減することができる[6,7]。さらに水素分離膜は Pd を無電解めっきにより形成するため、さらなる薄膜化が可能であり水素透過性能の向上が期待できる。

本章では、水素分離型リフォーマーの更なるシンプル化、コンパクト化を目的として、触媒機能を付与した支持体と Pd 合金製水素分離膜が一体となった新しいコンセプトの水素分離膜モジュールである触媒一体化膜モジュールを開発し、都市ガスの水蒸気改質による水素製造性能の評価を行った。

4.2 触媒一体化膜モジュールの構造

触媒一体化水素分離膜モジュール (MOC : Membrane on Catalyst) の概念図を図 4.1 に、MOC を適用した反応器の構成図を図 4.2 に示す。MOC 用の支持体には多孔質材料を用いており、支持体の表面に成膜された水素分離膜の支持に加え、改質触媒活性を持たせることにより、都市ガスの改質反応をおこなう役割を担っている。従来のメンブレンリアクター型改質器では、膜モジュールの周囲に水蒸気改質触媒を配置し、ここで生成した改質ガス中から水素分離膜で水素を分離・精製している。一方、MOC では、支持体側に原料ガスを供給することにより、多孔質支持体内部で改質反応が起こり、支持体表面に成膜された水素分離膜により水素を精製することが可能である。このため MOC では、従来のメンブレンリアクター型改質器で膜モジュールの周囲に配置していた改質触媒が不要となり、改質器をより一層小型化することができる。また、無電解めっき技術を利用することにより、従来の圧延膜モジュールに比べ、Pd 合金膜を薄く成膜することが可能で、膜材料の使用量の低減、すなわちコスト低減が期待できる。さらに、支持体形状を量産化が可能なチューブ形状にすることで、モジュール製造コストを低減する

ことが期待できる。

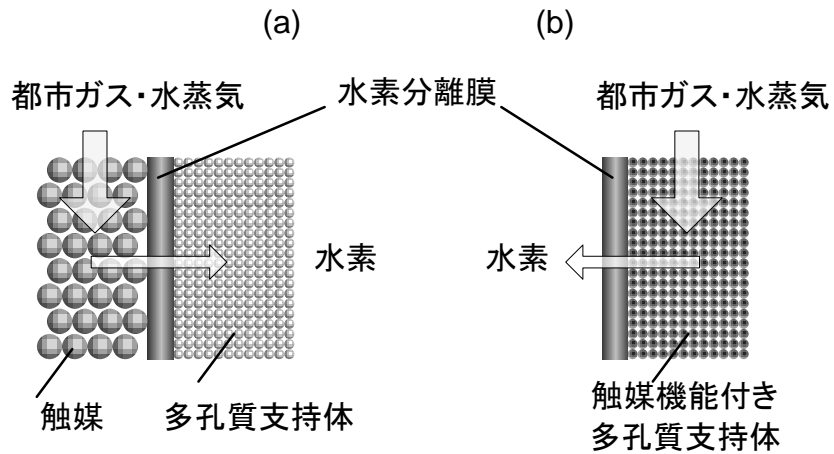


図 4.1 触媒一体化水素分離膜モジュールの概念図

(a) 従来型モジュール、(b) 触媒一体型モジュール

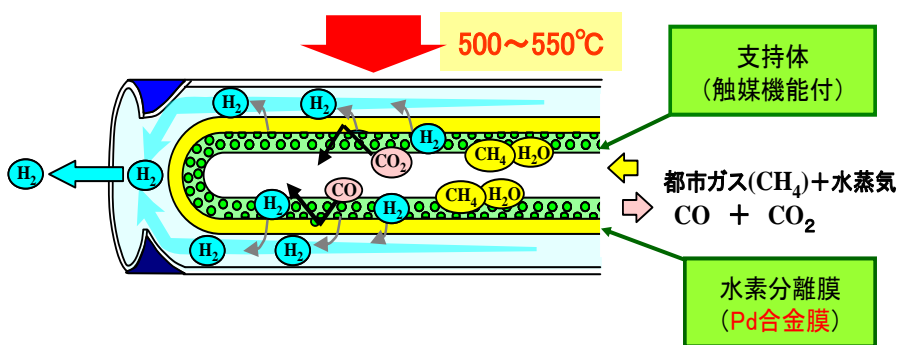


図 4.2 触媒一体化水素分離膜モジュールを適用した反応器の構成図

4.3 実 験

4.3.1 触媒一体化膜モジュールの調製

4.3.1.1 支持体の成型方法

支持体の成型方法として、プレス成形と押出し成形を検討した。プレス成形は、以下の手順となる。

- (1) 金属ピンとゴム型をセッティングし、その隙間に原料粉末を入れていく。
- (2) プレス機によりゴム型を加圧し粉末を固める。
- (3) ゴム型を取り外し金属のピンから成形体を抜き取る。

プレス成形は型さえあれば容易に成形が可能のため、チューブの試作には向いているものの、長尺化・量産化が困難である。一方で、押出し成形は、連続的に円筒状の成形体を成形することに適しており、長手方向のサイズの制約が少なく、長尺化に非常に適しているため、最終的に押出し成形により支持体の成形をおこなった。

4.3.1.2 モジュールの製作工程

図 4.3 に触媒一体化モジュールの製造工程の流れを示す。触媒一体化膜モジュールの支持体は、触媒種となる NiO 粉末と 8mol% Y₂O₃-ZrO₂(8YSZ)粉末を重量比で 6 対 4 の割合で混合し、成形時の形状保持のため有機分にて構成されるバインダーを加えて押出成形により片端が閉じた円筒状に成形した。

これを空气中で 1400 °C で焼成し、長さ 100-300 mm、外形 10 mm、内径 8 mm の円筒型チューブを得た。次に、8YSZ のスラリーをチューブ外面に約 20 μm の厚さにディップコーティングした後、空气中で焼成し、バリア層を形成した。続いて無電解めっきにより、パラジウム、銀の順にチューブ外面に所定の膜厚に形成した上で、合金化のための熱処理を 750 °C で行った。その後、水素雰囲気中で 600 °C、3 時間、支持体の還元処理を実施し触媒活性を付与した。最後にステンレス製継ぎ手をチューブの開端側に接

続し、触媒一体化モジュールを得た。

作製した長さ 100 mm と 300 mm の触媒一体化膜モジュールの外観写真を図 4.4、4.5 に示し、その断面構造を表したのが図 4.6 である。ここで、バリア層は、支持体中の Ni と水素透過膜成分である Pd が相互拡散し、膜が消失するのを防止するために設けたものである。支持体およびバリア層は、焼成時にバインダーが消失することおよび支持体中の NiO が還元処理により金属 Ni となることにより、多孔質構造となりガス透過性を有する。

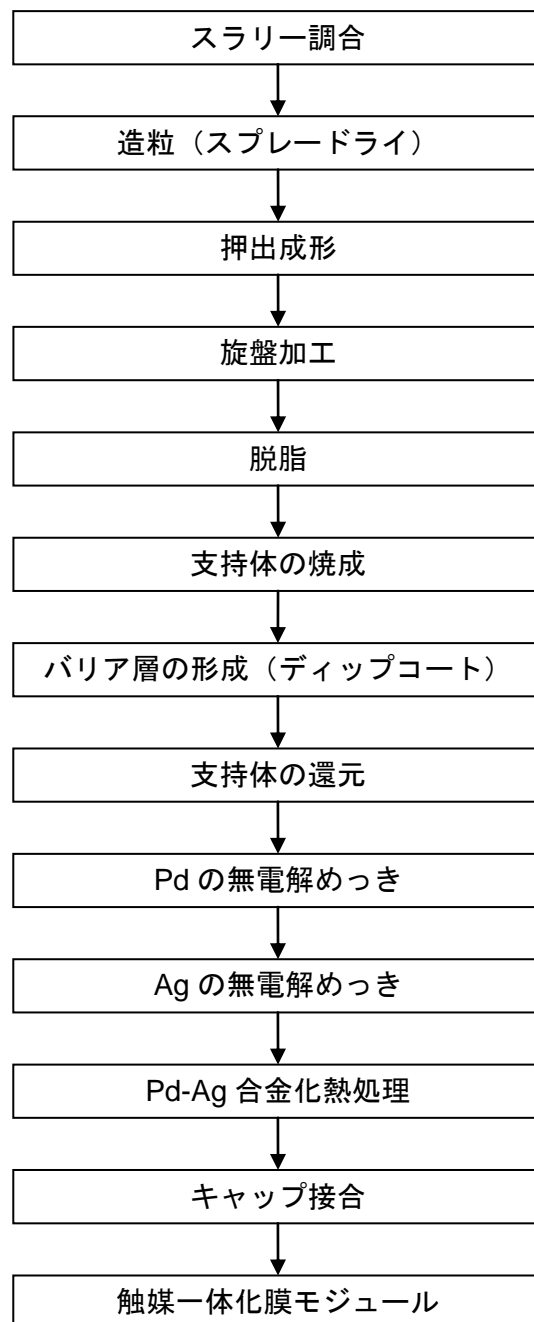


図 4.3 触媒一体化モジュールの製作工程

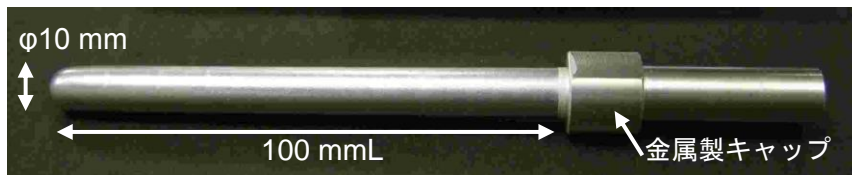


図 4.4 触媒一体化モジュールの外観

(寸法:外径 10 mm x 内径 8 mm x 長さ 100 mm)



図 4.5 触媒一体化モジュールの外観

(寸法:外径 10 mm x 内径 8 mm x 長さ 300 mm)

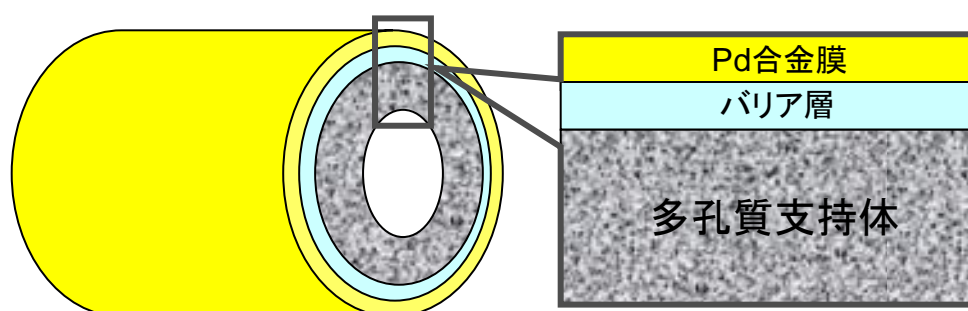


図 4.6 触媒一体化モジュールの断面構造

4.3.1.3 支持体材料の選定と原料組成

MOC 用の支持体材料を選定において、以下の条件が考えられる。

- ① 改質触媒機能を有すること。
- ② 多孔質であること。これは、支持体でありながらガス流路の役割も担うためである。
この点において、気孔率の制御が可能であればなお良い。
- ③ 表面の成膜する水素分離膜と支持体との熱膨張係数が近いこと。MOC は 550-600 °C 程度での使用を想定しているが、支持体と膜材料に熱膨張差があると熱サイクルにより膜に歪が生じ、しわの発生や支持体からの剥離といった問題が起こる。

以上を考慮し、支持体材料には NiO と 8YSZ の混合物を用い、NiO 含有量は重量比で 60 wt% とした。図 4.7 には選定した支持体材料と Pd 膜の還元雰囲気 (4% -H₂/N₂) における温度に対する伸び率を示した。図示したように、Pd と支持体材料の熱膨張率は、良く一致していることが確認できる。

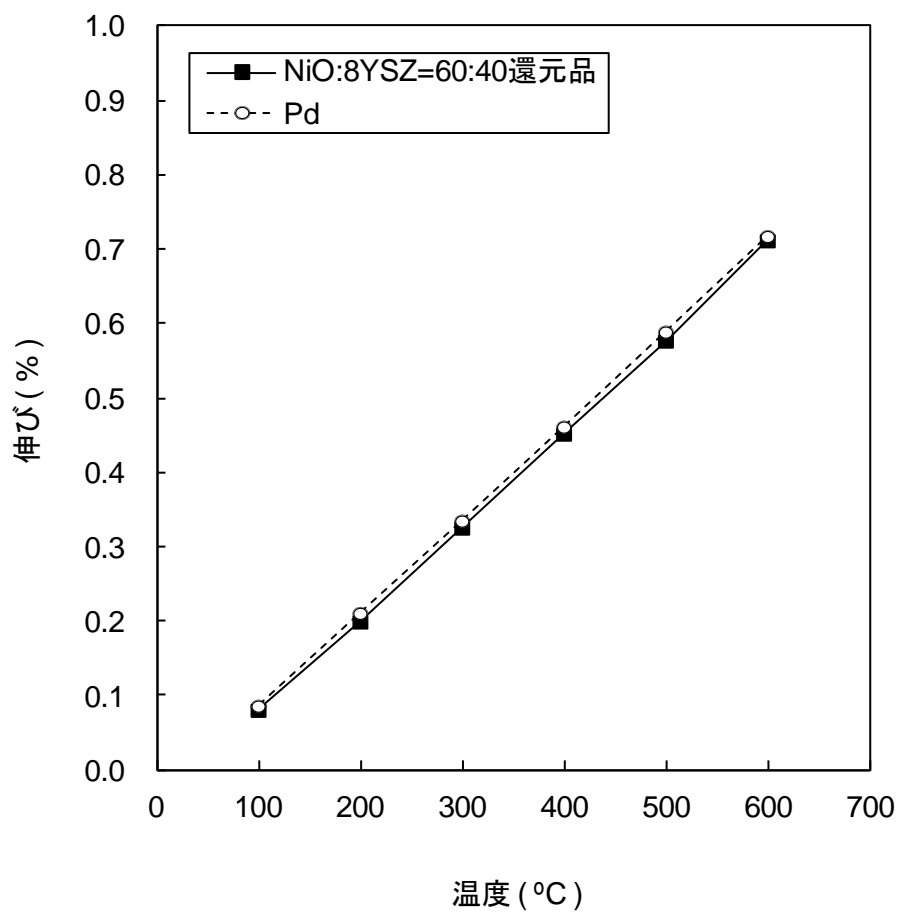


図 4.7 Pd と支持体材料の 4% H_2/N_2 雰囲気中における熱膨張率

表 4.1 には、押出し成形により作製した上記支持体材料の物性を示す。比較のため、プレス成形で作製した材料の物性値と、支持体材料（押出し成形）を水素雰囲気中で、600 °C で 500 時間暴露させた試料の物性値も併せて示した。押出し成形では、プレス成形で課題となっていたチューブの強度を高めることに成功した。また、支持体材料を水素雰囲気中、600 °C で 500 時間暴露させても、ほとんど物性に大きな変化は見られなかったが、4 点曲げ強度のみ 20% 程度低下した。

表 4.1 支持体材料の物性

支持体材料		プレス 成形品 (還元後)	押出し 成形品 (還元後)	押出し 成形品 (※)
嵩密度	(kg/m ³)	3.5 × 10 ³	4.1 × 10 ³	4.1 × 10 ³
気孔率	(%)	51	43	44
平均気孔径	(μm)	0.79	0.44	0.45
熱膨張係数 (30–600 °C)	(K ⁻¹)	1.24 × 10 ⁻⁵	1.22 × 10 ⁻⁵	1.28 × 10 ⁻⁵
比熱	(J/(kg·K))	574	579	579
熱伝導度	(W/(m·K))	2.6	4.4	4.3
4 点曲げ強度 (室温)	(MPa)	51	99	80
圧縮強度 (室温)	(MPa)	66	92	未測定
還元収縮率	(%)	0.06	0.05	-

※：水素中、600 °C、500 °C 暴露後

4.3.1.4 バリア層の形成

多孔質支持体上に Pd 膜をめっきしたサンプルを作製し、水素雰囲気中で 600 °C、1000 時間曝露させた。曝露試験前後の断面 SEM 写真を図 4.8 (a)、(b) にそれぞれ示した。その結果、試験前にバルクな状態だった Pd 膜が試験後には消失していた。EDX で元素分析をおこなったところ、支持体成分である Ni と膜成分である Pd が相互に拡散していることが確認された。図 4.9 に EDX による元素マッピング図を示す。これにより、膜と支持体との境界がなくなり膜が消失してしまったものと考えられる。

続いて、支持体 Ni 成分と Pd 膜の相互拡散を防止する目的で、両者の間にバリア層を挿入した試料を作製した。バリア層の成分には支持体材料にも含まれている 8YSZ を使用し、ディップコーティングにて約 20 μm を支持体表面に成膜した。その後、バリア層の表面に Pd 膜をめっきし、得られたサンプルに対し、水素中、600 °C で曝露試験を実施した。曝露試験前後の断面 SEM 写真を図 4.10 (a)、(b) にそれぞれ示した。その結果、バリア層を挿入した試料においては 2000 時間後も膜の消失、剥離といった大きな問題は発生しなかった。これにより約 20 μm の 8YSZ を支持体-Pd 膜間に挿入することで、支持体 Ni 成分と Pd の相互拡散が防止できることを明らかにした。

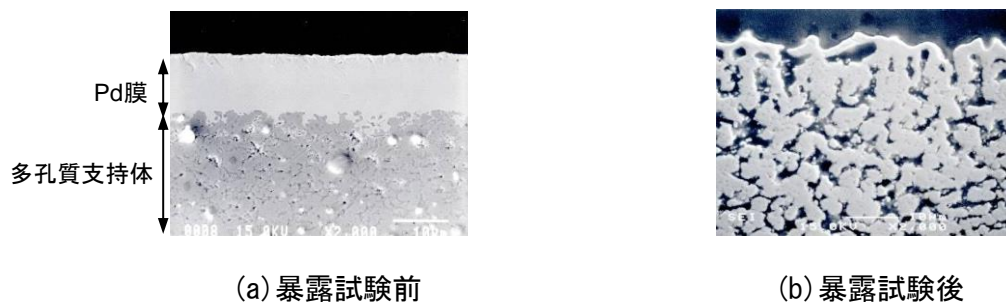


図 4.8 支持体と Pd 膜界面の断面観察結果

(a) 試験前、(b) 水素雰囲気中 600°C、1000 時間後

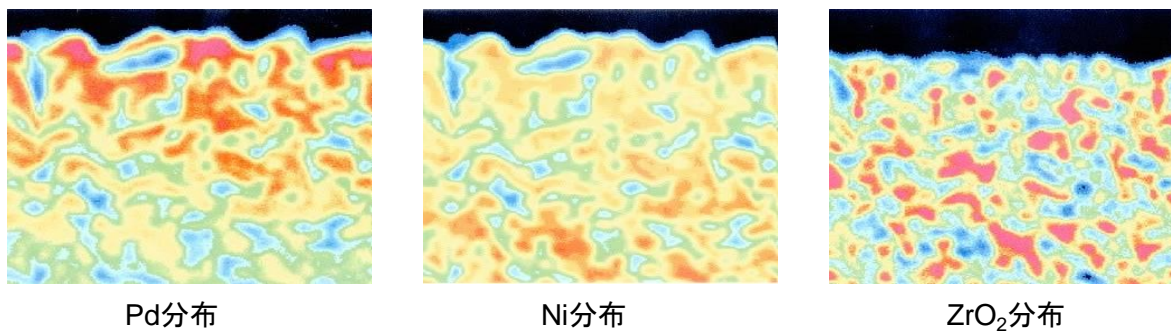


図 4.9 EDX のよる支持体と Pd 膜界面の断面の元素マッピング

(水素雰囲気中 600°C、1000 時間後)

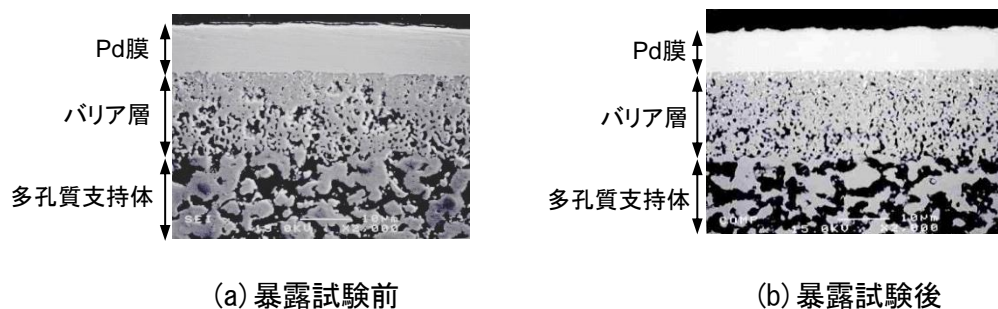


図 4.10 バリア層挿入後の支持体と Pd 膜界面の断面観察結果

(a) 試験前、(b) 水素雰囲気中 600°C、2000 時間後

4.3.2 水素透過性能および改質反応試験装置

触媒一体化膜モジュールの水素透過性能および改質性能の試験のための試験装置の概略を図 4.11 に示す。水素および原料ガス（都市ガス組成 CH_4 89.6%、 C_2H_6 5.6%、 C_3H_8 3.4%、 C_4H_{10} 1.4%）は所定の温度に予熱してからチューブ内部（一次側）に導入した。透過水素（二次側）およびオフガス（ドライガス）の流量は湿式ガスメーターにより測定し、水素透過性能を求めた。系の圧力については、配管等の圧力損失を考慮して出口側で規定した。モジュールの温度は、モジュール内部（底部）に設置した熱電対によって測定した。改質試験時には、予備改質触媒層にて原料の都市ガスを平衡組成まで改質した後に、モジュールに導入した。導入されたガスのうち、水素のみがモジュール外側（二次側）に透過する。モジュールおよびガス導入配管は二重管となっており、透過しない CO_2 等のガスおよび未透過の水素はオフガスとして、モジュール上部から排出される。一次側背圧弁の後段にガスクロマトグラフを設置し、改質ガスの組成を分析した。また、二次側のガス出口には、透過した水素純度を測定するため、赤外吸収式連続微量ガス分析計（ CO 、 CO_2 濃度測定）を設置した。さらに二次側を負圧に吸引できるように、また排気の簡便化を図れるように出口側に吸引ポンプを設置した。試験温度は水素透過試験では 600°C 、改質試験では $550\text{--}551^\circ\text{C}$ とした。水素透過試験における圧力は、一次側／二次側でそれぞれ $0.2/0.1\text{ MPa}$ とした。改質試験における圧力は一次側が 0.9 MPa で、二次側は 0.1 または 0.04 MPa とした。

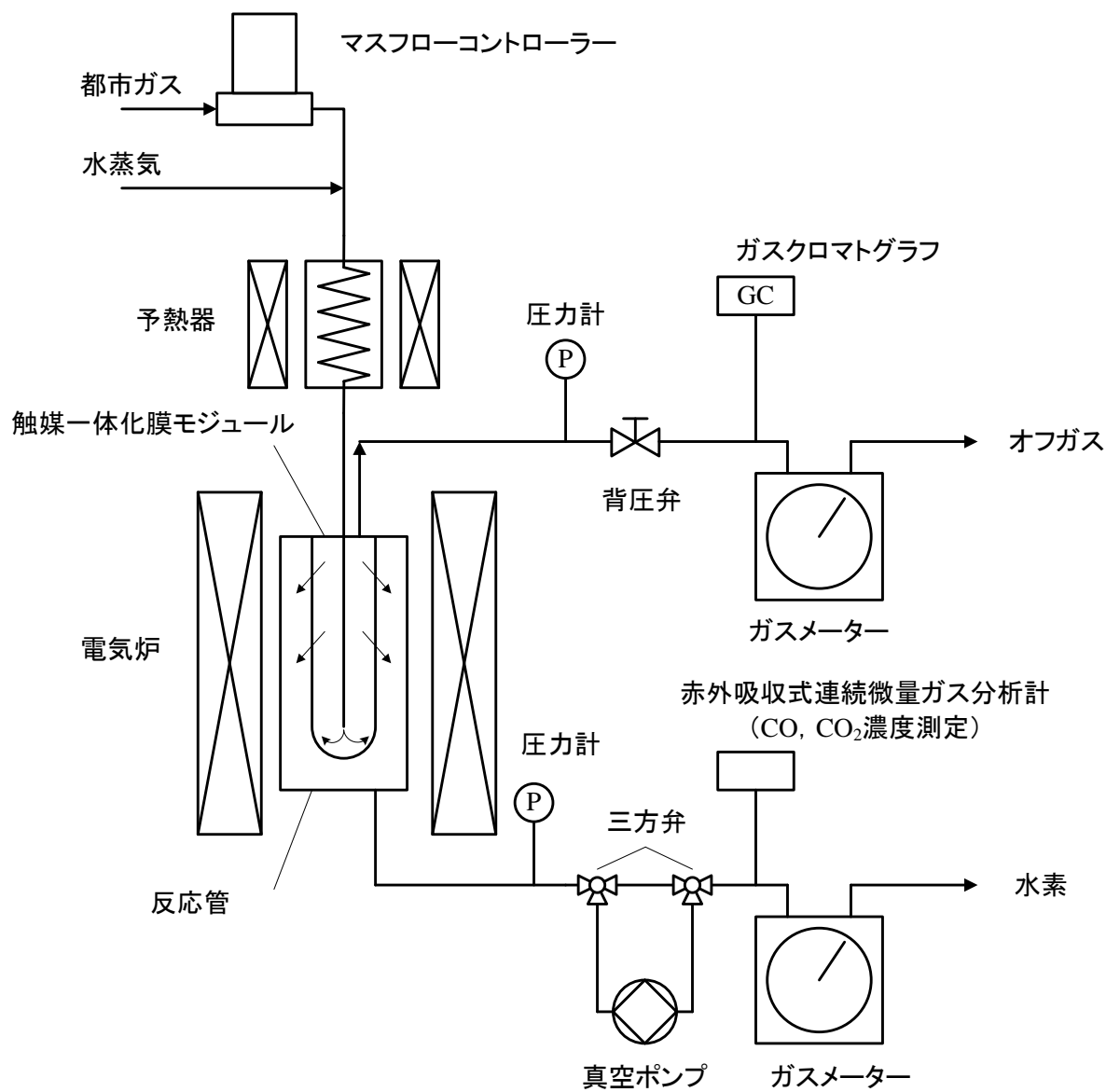


図 4.11 触媒一体化モジュールの水素透過試験および改質試験装置の概略フロー図

4.4 結果と考察

4.4.1 触媒一体化膜モジュールの水素透過性能

長さ約 100 mm の触媒一体型水素分離膜モジュールを用いて 600°C において一次側圧力 0.2 MPa にて水素透過試験を行い、膜厚と水素透過量の相関を調べた結果を図 4.12 に示す。モジュールはプレス成形で製作した支持体に Pd を製膜したもの (●) と押し成形で製作した支持体 (○) に Pd-Ag 膜を製膜したモジュールを用いた。触媒一体化水素分離膜モジュールの水素透過量は、ほぼ膜厚の逆数に比例しており、膜厚 6.6 μm のモジュールでは、25.3 Nm³/(h・m²)であった。

Pd 膜における水素透過性能は、①Pd 膜表面における水素分子の解離、②Pd 中の水素原子の拡散、③Pd 膜表面における水素分子の再結合の 3 ステップからなる現象で、膜厚が大きい場合は膜中の水素の拡散が速度支配になり、透過速度 Q (mol/s) は式(4-3)のように記述される[8,9]。

$$Q = \frac{qS}{d}(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}) \quad (4-3)$$

ここで、 P_1, P_2 (Pa)は 1 次側、2 次側水素分圧、 S (m²)は膜面積で、透過係数 q (mol・s⁻¹・m⁻¹・Pa^{1/2})は、透過膜材料に固有の値で温度依存性のある定数である。水素の拡散距離は膜厚 d (m)であり、透過速度は膜厚の逆数に比例するので、薄膜化することで高い水素透過性能を有する水素分離膜を得ることができる。

プレス成形 (平均気孔径 : 0.79 μm、気孔率 : 51 %) 支持体を用いた Pd 膜モジュールは、膜厚 10 μm (1/膜厚=0.1 μm⁻¹) より厚い膜については、式(4.3)に示す関係を充たしており、水素透過量が膜厚の逆数にほぼ比例して増加した。10μm よりも薄い膜については、膜厚の逆数との比例関係よりも透過量が少ない傾向が見られた。これは水素分離膜の透過性能が向上したことにより、相対的に支持体の圧力損失による影響が大きくな

ったためと考えられる。Pd-Ag 合金は一般に純 Pd より高い水素透過性能を示すことが知られているが、押出し成形（平均気孔径：0.45 μm 、気孔率：44%）による支持体を用いた Pd-Ag 膜モジュールの水素透過性能については、支持体の圧力損失の影響により、プレス成形支持体を用いた Pd 膜モジュールとほぼ同等になったと考えられる。また、プレス成形によるものと同様、膜厚 10 μm ($1/\text{膜厚}=0.1 \mu\text{m}^{-1}$) より薄い膜については、膜厚の逆数との比例関係よりも透過量が少ない傾向が見られた。これは、水素透過量の増加に伴う支持体の圧力損失の影響が大きくなり、式(4-3)の関係から外れてくるものと考えられる。これらのことより、水素分離膜を薄膜化して水素透過性能を向上させるには、支持体の気孔率の最適化も併せて検討することが重要となる。

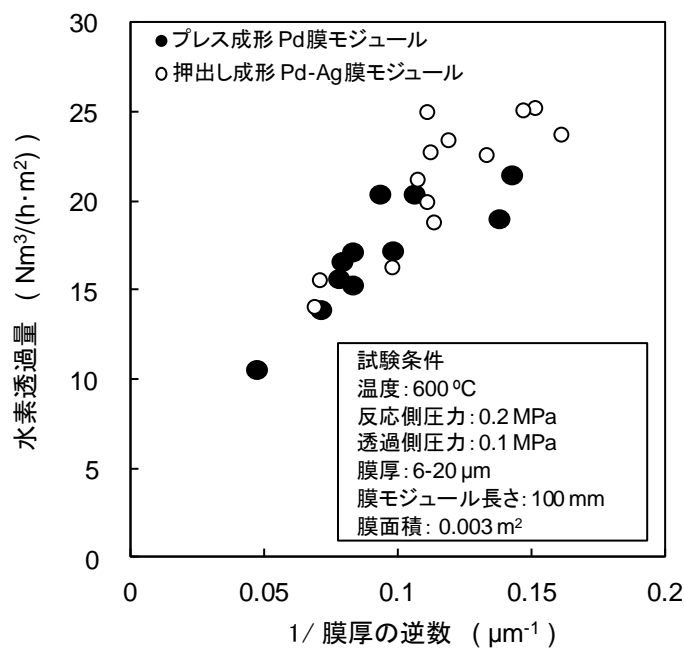


図 4.12 触媒一体化モジュールの水素透過量と膜厚の関係

4.4.2 改質性能

触媒一体化膜モジュール (Pd-Ag 膜) の改質性能を把握するため、純水素透過性能、原料都市ガス流量、温度依存性、二次側 (水素透過側) 圧力の依存性を調べた。表 4.2 に改質試験条件を示す。

表 4.2 改質試験条件

都市ガス組成	CH ₄	(%)	89.6
	C ₂ H ₆	(%)	5.6
	C ₃ H ₈	(%)	3.4
	C ₄ H ₁₀	(%)	1.4
温度		(°C)	500-551
反応側圧力		(MPa)	0.9
透過側圧力		(MPa)	0.1/0.04
原料都市ガス流量		(Nm ³ /(h·m ²))	3.0-9.0
S/C		(-)	3.0

4.4.2.1 モジュールの水素透過性能と改質性能

表 4.3 に純水素透過性能の異なる長さ 300 mm の触媒一体化膜モジュールを用いて 2 次側常圧で行った改質試験の詳細データをまとめた。なお、水素透過量は改質試験前に純水素を用いて行った水素透過試験の結果である。

表 4.3 触媒一体化モジュールの改質試験結果

膜モジュール No.		#1	#2
膜モジュール長さ	(mm)	300	300
膜厚	(μm)	7.4	8.3
温度	($^{\circ}\text{C}$)	551	548
水素透過量	($\text{Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$)	23.1	18.7
水素製造量	($\text{Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$)	4.18	2.54
都市ガス転化率	(%)	61.1	47.2
平衡転化率	(%)	30.2	29.7

原料都市ガス流用 : $1.8 \text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 、 S/C ratio : 3.0、 反応側圧力 : 0.9 MPa、 透過側圧力 : 0.1 MPa

純水素透過量が $18.7 \text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ のモジュールと $23.1 \text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ のモジュールでは、水素製造量に 1.6 倍の差があり、モジュールの水素透過性能に大きく依存することが分かった。このことから、モジュールの水素透過膜を薄膜化し、水素透過性能を高めることで改質性能をさらに向上できる可能性があると言える。

4.4.2.2 原料都市ガス流量および2次側圧力の影響

図 4.13 および 4.14 に二次側圧力をそれぞれ 0.1 MPa、0.04 MPa として、原料都市ガス流量を 1.8、3.6、5.4 Nm³/(h・m²)と変化させた時の水素製造量、都市ガス転化率の関係を示す。また、水素分離しない場合の平衡転化率も合わせて示す。改質試験に用いた触媒一体化膜モジュールのサイズは、外径が 10 mm、長さが 100 mm、膜面積が 0.003 m²、パラジウム - 銀合金膜厚が 7.1 μm である

触媒一体化モジュールでは、いずれの都市ガス流量においても、平衡転化率を超える高い転化率が得られた。原料都市ガス流量 5.4 Nm³/(h・m²)における 2 次側圧力が 0.1 MPa と 0.04 MPa の場合では、水素製造量はそれぞれ、5.12、7.62 Nm³/(h・m²)と、約 1.5 倍と差があり、2 次側減圧による効果が大きいことが分かった。このことは、式(4.3)に示すとおり、1 次側、2 次側の水素分圧の差が大きいほど水素分離膜の水素透過速度は高くなることから理解できる。都市ガスの水蒸気改質反応は式(4-1)で表されるように分子数増加反応であり、反応場の圧力が高いほど反応は進みづらくなるため、1 次側圧力を高くしても、1 次側の水素分圧を高める効果は小さい[10]。水素透過量を大きくするためには、むしろ純度 99.99%以上の水素が存在する 2 次側を減圧することが有効であることが図 4.14 の結果からわかる。

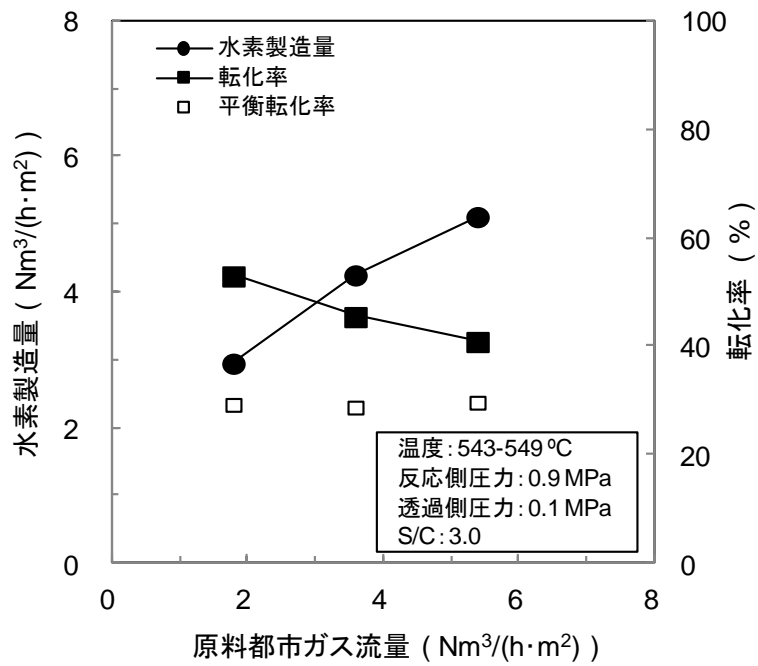


図 4.13 原料都市ガス流量に対する改質性能 (二次側圧力: 0.10 MPa)

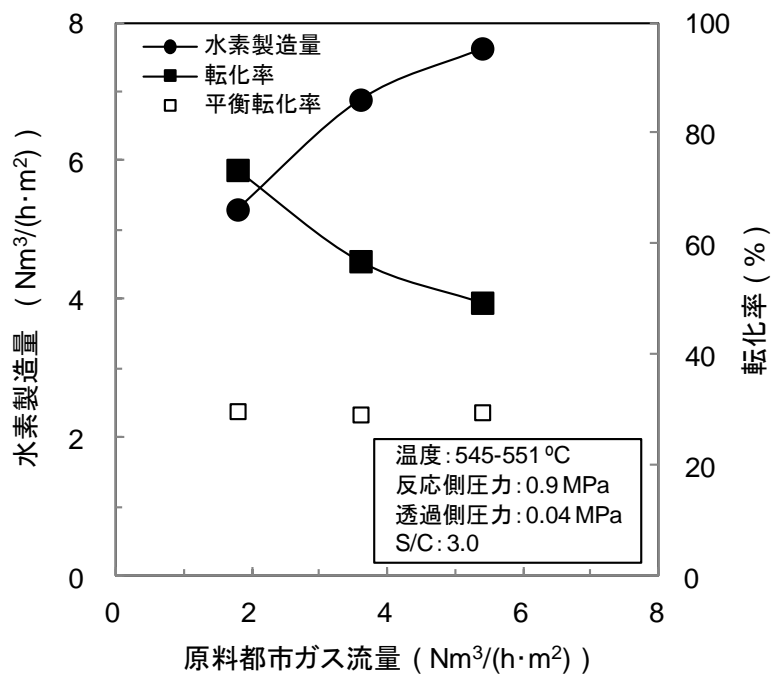


図 4.14 原料都市ガス流量に対する改質性能 (二次側圧力: 0.04 MPa)

4.4.2.3 改質温度および2次側圧力の影響

水素透過側圧力 0.1 MPa、0.04 MPa における改質性能の温度依存性の試験結果を図 4.15 と図 4.16 に示す。改質試験に用いた触媒一体化膜モジュールのサイズは、外径が 10 mm、長さが 300 mm、膜面積が 0.0093 m²、パラジウム - 銀合金膜厚が 7.3 μm である。改質性能の評価値として、水素製造量、水素の回収率および転化率を選びプロットした。なお、水素の回収率は、以下の式(4-4)により、算出した。

$$\text{水素回収率} = \frac{\text{透過水素量}}{(\text{透過水素量} + \text{オフガス中の水素量})} \quad (4-4)$$

これより、温度が高くなるほど水素製造量が増大することが明らかである。水蒸気改質反応は吸熱反応であるため高温ほど反応は進みやすく、また、水素透過膜の水素透過性能は高温ほど上昇するため、温度の上昇とともに水素製造量、転化率は向上した。また、2次側圧力が 0.04 MPa の時の水素製造量は2次側圧力が 0.1 MPa の時の約 1.5 倍であり、2次側を減圧することで水素透過量が増加することも明らかである。転化率は、点線で示される平衡転化率よりもはるかに高いが、これは触媒一体化膜モジュールが化学平衡の制約を超えて、水素製造量の増大を可能にしたことを意味する。

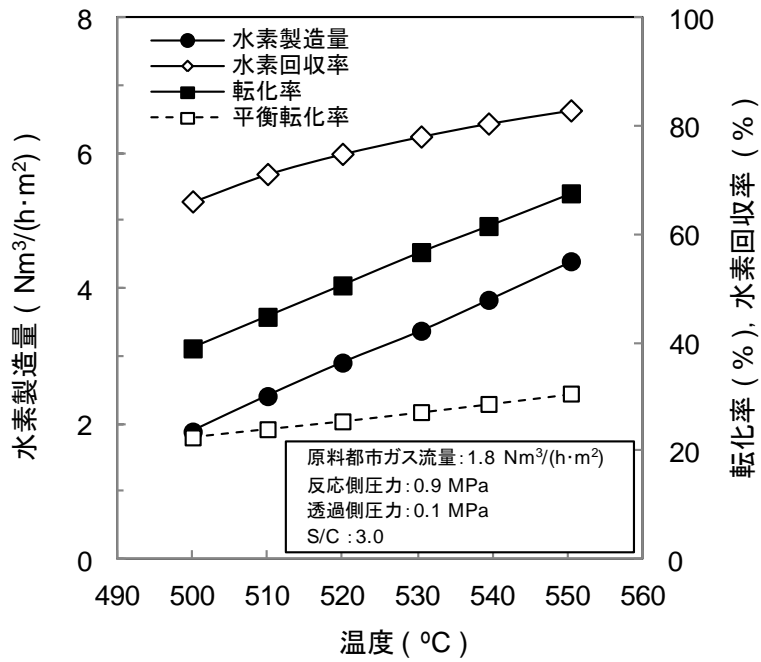


図 4.15 触媒一体化モジュールの改質性能の温度依存性

(一次側圧力/二次側圧力: 0.90 MPa/0.10 MPa)

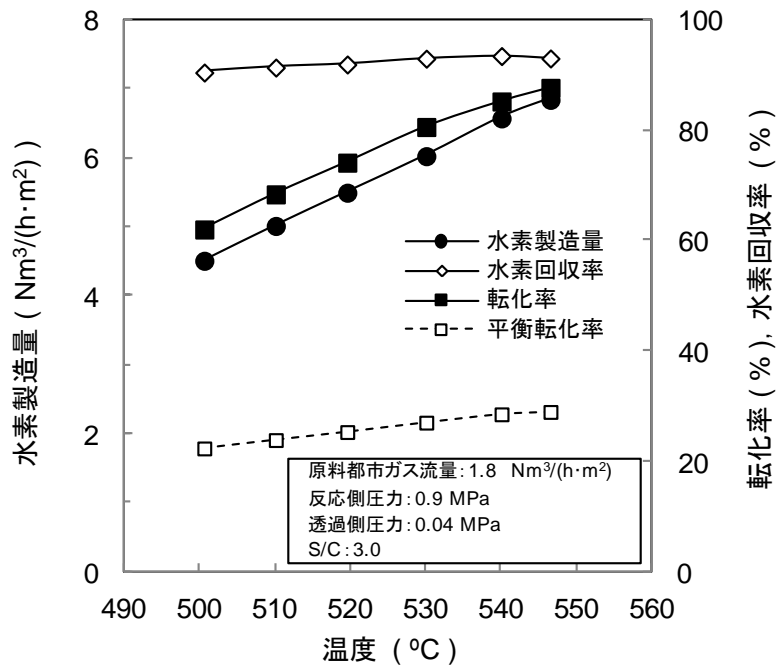


図 4.16 触媒一体化モジュールの改質性能の温度依存性

(一次側圧力/二次側圧力: 0.90 MPa/0.04 MPa)

このことは、水素を分離した残りの改質ガスの組成において、反応の最終生成物である CO₂ の濃度が高いことから理解できる。表 4.4 には、原料都市ガス流量 1.8 Nm³/(h・m²)、2 次側圧力が 0.04 MPa での試験時のオフガス組成を示す。反応温度が 547°C で、透過側圧力が 0.04MPa の場合、水素製造量は水素純度 99.99% 以上で 6.85 Nm³/(h・m²)、転化率は 87.8% と高い数値が得られた。この結果は、開発した触媒一体化膜モジュールが、固定床触媒からなる従来の膜改質装置と同じ性能を有することを示している。つまり、水素分離をしない改質器では、高い転化率を得るために 700-800°C の温度で運転されるが、触媒一体化膜モジュールによる都市ガスの改質では、550°C の低温においても高い転化率が得られることが実証された。

表 4.3 触媒一体化膜モジュールにおける改質試験時のオフガス組成

原料都市ガス流量	(Nm ³ /(h・m ²))	1.8	
温度	(°C)	547	
反応側圧力	(MPa)	0.9	
透過側圧力	(MPa)	0.04	
S/C 比	(-)	3.0	
都市ガス転化率	(%)	87.8	
水素製造量	(Nm ³ /(h・m ²))	6.85	
水素回収率	(%)	93.1	
オフガス組成 (ドライベース)	H ₂	(%)	19.5
	CO	(%)	3.9
	CO ₂	(%)	66.7
	CH ₄	(%)	9.9

4.5 結 言

外径 10 mm、長さ 300 mm の Ni 担持多孔質 YSZ 管に、膜面積 0.0093 m^2 、膜厚 $7.3 \text{ }\mu\text{m}$ のパラジウム - 銀合金膜で無電解めっきした触媒一体化膜モジュール (MOC) を製作した。547 °C、反応圧 0.9 MPa、水素透過側圧 0.04 MPa の条件で都市ガスの改質試験を行った結果、単位膜面積当たりにして原料ガス流量 $1.8 \text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ に対して $6.85 \text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ の水素製造量が得られた。これは、 $40 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 級水素分離型リフォーマーに用いられている従来型モジュールと同等の性能であり [11]、触媒一体化膜モジュールが、水素製造用の水素分離膜モジュールとして、十分な性能を有していることが明らかになった。またコンパクト性については、単位反応容積当たり $27.1 \text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ の水素製造量であり、固定床触媒からなる従来の膜改質装置の $5.1 \text{ Nm}^3/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ に対して約 5 倍増加した。

【参考文献】

- [1] Kikuchi, E., S. Uemiya, T. Matsuda; "Hydrogen production from methane steam reforming assisted by use of membrane reactor," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 61, p509-515 (1991)
- [2] Uemiya, S., N. Sato, H. Ando, T. Matsuda and E. Kikuchi; "Steam reforming of methane in hydrogen-permeable membrane reactor," *Appl. Catal.*, 67, p223-230 (1991)
- [3] Barbieri, G., V. Violante, F. P. Di Maio, A. Criscuoli and E. Drioli; "Methane steam reforming analysis in a palladium-based catalytic membrane reactor," *Ind Eng Chem Res.*, 36, p3369-3374 (1997)
- [4] Itoh, N., Y. Kaneko and A. Igarashi; "Efficient hydrogen production via methanol steam reforming by preventing backpermeation of hydrogen in a palladium membrane reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, p4702-4706 (2002)
- [5] Basile, A., L. Paola, F. Hai and V. Piemonte ed.; "Membrane reactors for energy applications and Basic chemical production," Woodhead Publishing (2015)
- [6] Kume, T., Y. Ikeda, Y. Nakagawa, R Tominaga, T. Iseki, M. Tamura, H. Yakabe, H. Tanaka, H. Hikosaka, Y. Takagi and M. Ito; "Development of compact and efficient hydrogen production module with membrane on catalyst," *J. Natural Gas Sci. and Eng.*, 3, p591-600 (2011)
- [7] Kume, T., Y. Ikeda, T. Iseki, H. Yakabe, H. Tanaka, H. Hikosaka, Y. Takagi and M. Ito; "Performance evaluation of membrane on catalyst module for hydrogen production from natural gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, p6079-6084 (2013)
- [8] Lewis, F.A.; "The palladium hydrogen system," London, Academic Press, 94-117 (1967)
- [9] Shu, J., Grandjean, B.P.A., Kaliaguine, S.; "Methane steam reforming in Asymmetric Pd-and Pd/porous SS Membrane Reactors," *Appl. Catal. A*, 119, p305-325 (1994)
- [10] Itoh, N.; "Analysis of equilibrium-limited dehydrogenation and steam reforming in

palladium membrane reactors,” *J. Jpn Petrol. Inst.*, **55**, p160-170 (2012)

- [11] Shirasaki Y., T. Tsuneki, Y. Ota, I. Yasuda, S. Tachibana, H. Nakajima and K.Kobayashi;
“Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production
from natural gas” *Int J Hydrogen Energy*, **34**, p4482-4487. (2009)

第5章 結論

化石燃料からの水素製造プロセスでは、その工程で炭酸ガスが排出されるため、環境優位性を高めていくには水素の高効率製造が重要となる。現在利用されている水蒸気改質器と水素精製器（PSA: Pressure Swing Adsorption）で構成される天然ガス（メタン）改質型の水素製造装置の水素製造効率は65%程度であり、高効率化が課題となっている。

膜型反応器（メンブレンリアクター）は、反応器中に目的成分のみを分離する膜を組み込み、反応を行うと同時にその場で目的成分を分離するものである。メンブレンリアクターの概念を適用し、水素分離膜を改質器中に設置したメンブレンリアクター型改質器は、化石燃料からの水素製造において最も高いエネルギー効率を提供できる最も有力かつ重要な改質技術であり、PSA方式水素製造装置に比べて、システムの小型化・シンプル化・高効率化が期待されている。そこで、メンブレンリアクターを適用した都市ガスからの高効率水素製造技術に関する研究を実施した。本章では、研究成果をまとめ、総括を行う。

（1）パラジウム系水素分離膜の水素透過性能（第2章）

水素精製器やメンブレンリアクター型改質器向けの水素分離膜としては、パラジウム（Pd）およびPd合金が知られており、Pdを代表とする水素選択吸収型の金属膜は、原理的には純度100%の水素を得ることが可能である。現状のメンブレンリアクター型改質器の水素製造能力は、改質器に組み込まれる水素分離膜の水素透過性能に支配され（水素透過律速）ており、水素分離膜の水素透過性能の向上が直接メンブレンリアクター型改質器の高効率化、コンパクト化に繋がる。

そこで、Pdの水素透過性能の向上に有効な手段の一つであるPdの合金化について、より高い水素透過性能を有する材料開発を目的として、パラジウム-銀合金の高性能化

と銀以外の金属元素を添加したパラジウム二元系合金膜の高温域（500℃-600℃）での水素透過性能の評価を行った。その結果、パラジウムに添加して水素透過性能が向上する金属元素は、第3族元素のうち8at%固溶する元素と銀、金であり、このうち、パラジウム-ホルミウム合金が、パラジウム-銀合金(Pd₇₅Ag₂₅)よりも水素透過性能が2.0倍高い性能を有することが分かった。

(2) メンブレンリアクター型改質器による都市ガスからの高効率水素製造技術（第3章）

Pd系合金水素分離膜と支持体を複合化した水素分離膜モジュールと水蒸気改質触媒を組み込んだ40 Nm³/h級メンブレンリアクター型改質器を用いる水素製造システムを製作、運転試験を実施し、総合効率80%(HHVベース、水素吸引圧縮機動力含まない)以上、水素製造量40 Nm³/h以上及び水素純度99.999vol%以上を達成した。(水素吸引圧縮機動力を含む場合の総合効率は75%となる)。

水素分離型リフォーマーの耐久性については、パラジウム素材中の介在物量を低減したPd系合金水素分離膜モジュールを試作し、長時間の改質試験を実施した。その結果、4,000時間以上経過後もリークが生じないことが明らかとなり、実用化に向けての目標である10,000時間耐久性を達成する可能性があることを実証できた。今後さらに長寿命化及び、かつ多数回の起動停止に耐えるものを開発する必要があるが、そのためには、膜厚を最適化して高強度化することが考えられる。一方で、パラジウムは貴金属であり高価であるため、長寿命化と低コスト化の両立を図るためには、合金化、高強度化、薄膜化等の改良や、代替材料の開発がさらに必要である。

また、世界初となる水素分離型リフォーマーを用いたCO₂分離回収を伴う分散型水素製造の実証試験によって、CO₂の排出量を約半分に削減しながらも、エネルギー効率の低下は約3%にとどまることが明らかになり、小規模な分散型水素製造においてもわず

かなエネルギーロスで CO₂ 分離回収が可能であることを示した。

(3) 触媒一体化水素分離膜モジュールの開発と都市ガスの水蒸気改質による水素製造 (第4章)

メンブレンリアクター型改質器の更なるシンプル化、コンパクト化を目的として、触媒機能を付与した支持体とパラジウム合金製水素透過膜が一体となった新しいコンセプトの水素分離膜モジュールである触媒一体化膜モジュール(MOC: Membrane on Catalyst)を開発し、都市ガスの水蒸気改質による水素製造性能の評価を行った。

Ni 担持多孔質 YSZ 管(外径 10mm、長さ 300mm、肉厚 2mm)に、無電解めっきによって膜面積 0.0093m²、膜厚 7.3μm のパラジウム-銀合金膜で被覆した触媒一体化膜モジュールを製作し、550°C、反応圧 0.9 MPa、水素透過側圧 0.04 MPa の条件で都市ガスの改質試験を行った結果、原料ガス流量 1.8 Nm³/(h・m²)に対して 6.85 Nm³/(h・m²)の水素製造量が得られた。この結果から、MOC が従来の固定床触媒充填型の膜改質装置と同等の性能を有しており、水素製造用の水素分離膜モジュールとして、十分利用できることを明らかにした。

以上、都市ガスを原料とする高純度水素製造装置の開発に取組み、40 Nm³/h 級のコンパクトかつ高エネルギー効率を有する水素分離型リフォーマーを設計・製作することに成功した。

本機は実用レベルの性能を有するものと評価されるが、商用化には製作コストを含めた今後の検討が必要である。