

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

白崎 義則・太田 洋州・小林 一登*1・黒田 健之助*2

東京ガス(株)基礎技術研究所 〒105 港区芝浦 1-16-25

*1 三菱重工業(株)技術本部 広島研究所 〒733 広島市西区観音新町 4-6-22

*2 三菱重工業(株)機械事業本部 化学プラント技術センター 〒220 横浜市西区みなとみらい 3-3-1

Study on the Performance of Steam Reformer of City Gas Equipped with Palladium Membrane

Yoshinori SHIRASAKI, Youshu OHTA, Kazuto KOBAYASHI*1, Kennosuke KURODA*2

Tokyo Gas Co.,Ltd.,Fundamental Technology Research Laboratory

1-16-25 Shibaura,Minato-ku,Tokyo 105

* 1 Mitsubishi Heavy Industries,Ltd.,Hiroshima R&D Center

* 4-6-22,Kan-on-sinmachi,Nishi-ku,Hiroshima 733

* 2 Mitsubishi Heavy Industries,Ltd., Chemical Plant Engineering & Construction Center

3-3-1,Minatomirai,Nishi-ku,Yokohama 220

Steam reforming of hydrocarbons is industrially important and is a widely used reaction for producing hydrogen or synthetic gas. Conventional hydrogen production system fueled with natural gas or city gas is composed of steam reformer, water-gas shift converter and hydrogen purification system. Steam reformer equipped with palladium membrane can perform steam reforming and hydrogen separation processes simultaneously, and enables hydrogen production directly from city gas. This reformer is expected to provide an advanced hydrogen production system without water-gas shift converter and hydrogen purification system.

Key words : Steam Reforming , Palladium Membrane , Hydrogen

1. 緒 言

炭化水素から水素や合成ガスを製造する水蒸気改質反応(スチームリフォーミング)は工業的に重要な反応であり広く用いられている。現在、都市ガスや天然ガスから水素を製造するプロセスは水蒸気改質反応、一酸化炭素変成反応、水素精製工程により構成されている。水素分離型改質器は、分離膜を利用して反応と分離を同時に行ういわゆるメンブレンリアクターと呼ばれる反応器である [1,2]。すなわち、都市ガスの改質反応を行う反応器中にパラジウム膜を利用

した水素分離管を設置することによって生成ガス中から水素を選択的に分離するため、都市ガスから直接純水素の製造が可能となる。したがって都市ガスからの水素製造プロセスにおいて、一酸化炭素変成工程、水素精製工程が不要となり、システム的大幅な簡素化が期待できる。本報では試作した水素分離型改質器の概要及び試験結果について報告する。

2. 水素分離型改質器の原理

2.1 都市ガスの水蒸気改質反応

表1に首都圏における都市ガス(13A)の代表組成

示す。都市ガス中のメタン・エタン・プロパン・ブタンなどの炭化水素は触媒の存在下で水蒸気と反応し、式(1)、(2)の改質反応と式(3)の一酸化炭素変成反応により水素・一酸化炭素・二酸化炭素に分解される [3]。

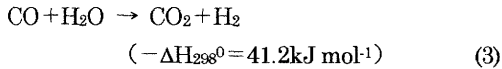
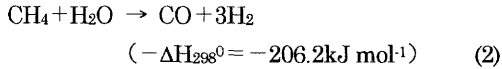
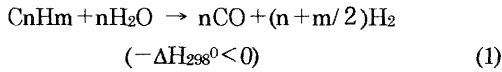


表1 首都圏における都市ガス(13A)の代表組成

CH4	88.5%
C2H6	4.6%
C3H8	5.4%
C4H10	1.5%

2.2 水素製造プロセス

図1に従来型水素製造プロセスと水素分離型改質器プロセスの比較を示す。従来型の水素製造プロセスは、水蒸気改質器・一酸化炭素変成器・水素精製装置により構成される。原料である都市ガスと水蒸気が改質器に導入され改質反応が行われる。改質反応はニッケル系触媒により 973~1073K で行われる。改質反応

は吸熱反応であり、水素リッチガスの製造反応には高温が有利である。改質器を出た改質ガスは一酸化炭素変成器に送られ、変成反応により水素濃度が高められる。変成器を出たガスはさらに水素精製装置 (PSA 等) に送られ純水素が製造される。それに対し水素分離型改質器プロセスでは、水素分離管の利用により、都市ガスから直接純水素の製造が可能であるため、一酸化炭素変成器・水素精製装置が不要となり、水素製造システムの簡素化が可能となる。

それに対し水素分離型改質器プロセスでは、水素分離管の利用により、都市ガスから直接純水素の製造が可能であるため、一酸化炭素変成器・水素精製装置が不要となり、水素製造システムの簡素化が可能となる。

2.3 水素分離型改質器の原理

水素分離型改質器の原理を図2に示す。水素分離型改質器では都市ガスの改質反応を行わせる触媒層中に水素分離管を設置することによって、改質反応により生成したガス中から水素を選択的に分離することが可能である。そのため都市ガスから直接純水素を製造することが可能となる。また、反応生成物である水素が水素分離管によって反応系から逐次分離されるため、反応平衡が崩れ反応が生成物側に移行し、反応を促進させることが可能となる。したがって、水素分離管を使用しない従来型改質器より低い温度で高転化率を得ることができ、反応条件を緩和できる特徴を有している。

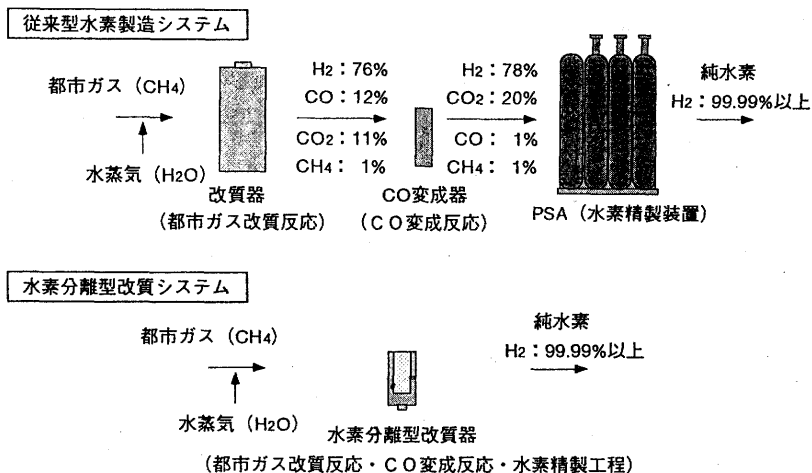


図1 従来型システムと水素分離型改質システムの比較

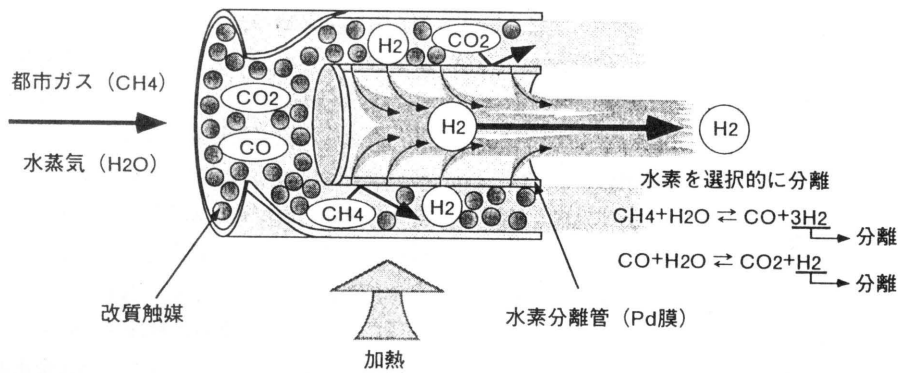


図2 水素分離型改質器の原理

水素を選択的に透過できる物質としてはパラジウムが知られており[4]、その透過機構は次のように説明される。水素分子はパラジウム膜表面で解離吸着し、プロトンと電子に電離する。プロトンはパラジウム膜中を拡散移動し、膜の反対側で会合し水素分子となる。パラジウム膜中を移動できる分子は水素のみである。パラジウム膜中の水素透過性能は式(4)で表され、反応側と透過側の水素分圧の差が大きく、温度が高いほど透過性能が向上する。また、膜分離における水素の透過速度は膜厚に反比例するので、透過性能を向上させるためには、パラジウムをできる限り薄膜化することが要求される。

$$V = k \exp(-E/RT)(P_1^{0.5} \cdot P_2^{0.5}) \quad (4)$$

ここで

V: 水素透過速度($\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$)、k: 水素透過係数($\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1} \text{atm}^{-0.5}$)、E: 活性化エネルギー(J mol^{-1})、R: 気体定数($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)、T: 温度(K)

P_1 : 反応側水素分圧(atm)、 P_2 : 透過側水素分圧(atm)

3. 水素分離型改質器の概要

試作した水素分離型改質器の構造を図3に示す。改質器は円筒型であり、下部中央に加熱用のバーナが設置してある。バーナを囲むように予備改質触媒層が設置

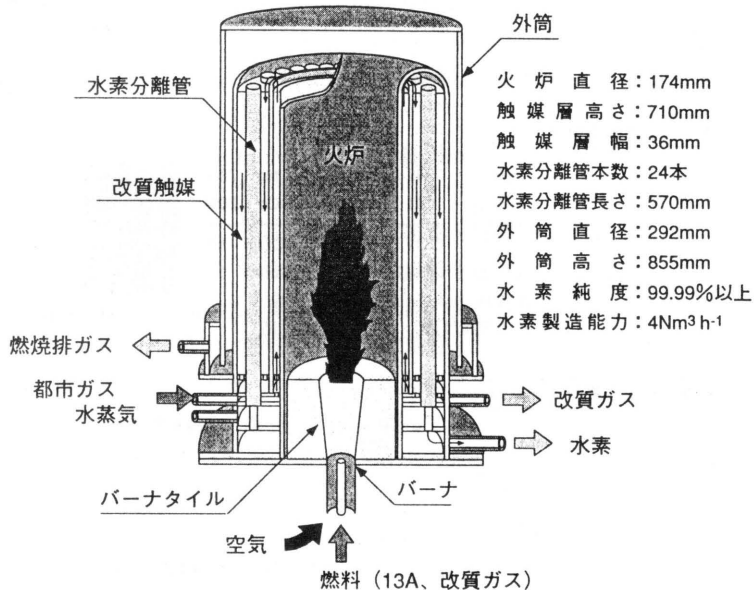


図3 水素分離型改質器の構造

してあり、その外側に水素分離管を設置した触媒層が設置してある。触媒は粒径 2 mm のニッケル系の改質触媒を使用した。水素分離管は管径 20 mm のステンレス多孔質パイプ上に無電解メッキ法によりパラジウムを膜厚 20 μm に薄膜担持したものをを用いた。改質器の起動時は都市ガスの燃焼により加熱昇温する。所定温度に到達後、原料を導入し改質反応を行わせる。原料である都市ガスは水蒸気と混合し下部より予備改質触媒層に導入され、上部で折り返し水素分離管の設置してある触媒層を下降する。触媒層中では、都市ガスの水蒸気改質反応により水素・一酸化炭素・二酸化炭素・メタン等を含む改質ガスが生成する。生成ガス中から水素分離管によって水素が選択的に分離され、系外に取り出される。なお、水素分離管の内側にはスweepガスとしてスチームを流した。水素製造が開始され改質ガスが生成し始めると、バーナ燃料は都市ガスから改質ガスに切り替えられる。改質ガスは生成ガス中から水素を引き抜いた残りガスである。

4. 改質試験

図4に試験装置のフローを示す。原料である都市ガスは脱硫器にて付臭剤を除去した後、水蒸気と混合し、改質器に送られる。改質試験では都市ガス転化率、水

表2 改質ガスの組成

H2	6%
CO	1%
CO2	91%
CH4	2%

改質条件 (ドライベース)
 13A流量：0.67Nm³h⁻¹、改質温度：823K
 改質圧力：608kPa、S/C比：2.4

素製造量に及ぼす原料都市ガス流量、反応圧力、反応温度、S/C 比の影響を調べた。都市ガス転化率は触媒層出口のガス組成から式(5)より求めた。改質ガスの分析は熱伝導度型ガスクロマトグラフを用いた。

4.1 原料都市ガス流量の影響

図5に原料都市ガス流量に対する都市ガス転化率、水素製造量の関係を、表2に水素を分離した残りの改質ガスの組成を示す。都市ガス転化率については、水素分離管を使用しない場合に反応温度・反応圧力・S/C比から計算される理論平衡転化率が 30%であるのに対し、水素分離型改質器では、いずれの都市ガス流量

$$\text{都市ガス転化率 (\%)} = \frac{C_{CO} + C_{CO2}}{C_{CH4} + C_{CO} + C_{CO2}} \times 100 (\%) \dots (5)$$

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

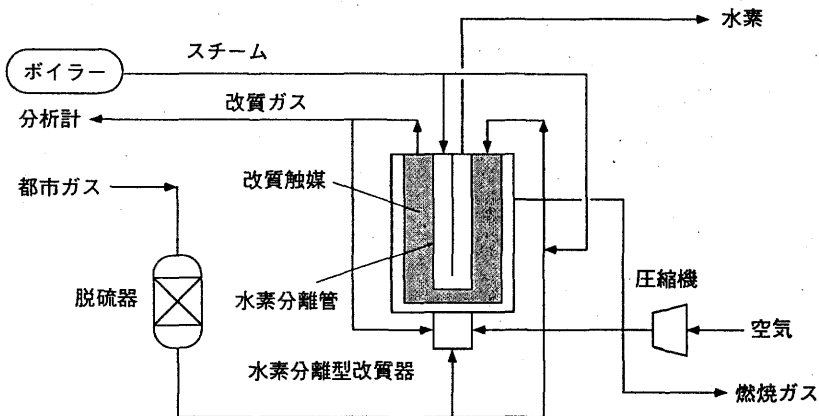


図4 試験装置フロー図

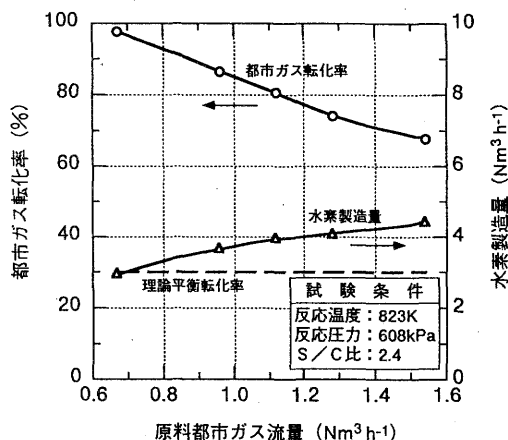


図5 都市ガス流量と都市ガス転化率、水素製造量の関係

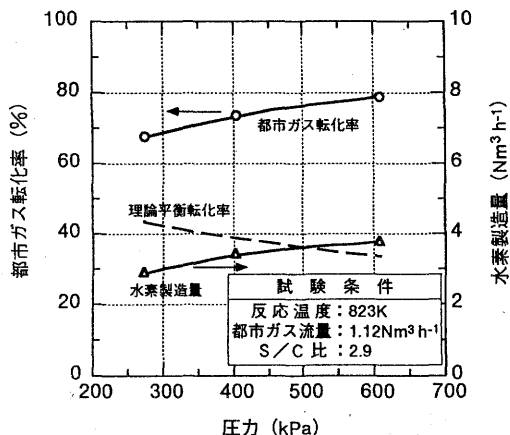


図6 反応圧力と都市ガス転化率、水素製造量の関係

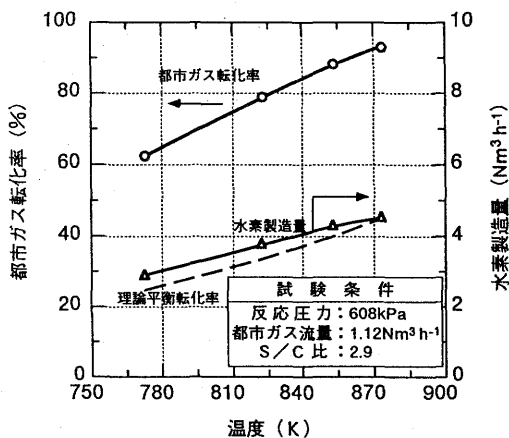


図7 反応温度と都市ガス転化率、水素製造量の関係

においても 60%以上の高転化率が得られた。従来の水素分離管を使用しない改質器では反応温度を約973~1073K にすることによって高転化率を達成しているが、水素分離型改質器では 823K で高転化率を得ることが確認できた。これは水素分離管による水素引き抜きによって反応が促進された効果によるものである。このことは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。

また、都市ガス 1.54Nm³h⁻¹ から水素は 4.4Nm³h⁻¹ 得られ、水素純度は 99.99%以上であることが確認できた。

4.2 反応圧力の影響

図6に反応圧力に対する都市ガス転化率と水素製造量の関係を示す。なお、各条件において透過側の圧力はほぼ常圧である。改質反応は式(1)、(2)に示されるように分子数増加反応であるため圧力が高いほど反応は進みにくくなる。したがって、水素分離管を用いない場合の理論平衡転化率は圧力の増大に伴って低下している。一方、水素分離型改質器においては圧力の増加に伴い水素製造量が増加し、都市ガス転化率が增大することが観察された。これは式(4)から理解できるように、反応側の圧力の増大によって水素透過量が増加し、反応が促進したためと考えられる。

4.3 反応温度の影響

図7に反応温度と都市ガス転化率及び水素製造量の関係を示す。なお、ここでの反応温度は触媒層最高温度のことである。反応温度の上昇に伴い、水素製造量及び都市ガス転化率は増大した。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い。また、水素分離管の水素透過速度は温度の上昇によって増大する。これらの相乗効果により、反応温度の上昇とともに、水素製造量及び都市ガス転化率が向上したと考えられる。

4.4 S/C 比の影響

図8に S/C 比と都市ガス転化率及び水素製造量の関係を示す。都市ガス転化率及び水素製造量とも S/C 比の影響をほとんど受けなかった。スチーム比が増大するほど改質反応は生成物側に移行するため水素の生

成に対して有利である。このことはスチーム比の増加とともに理論平衡転化率が増加することからも理解できる。一方、スチーム比の増大により、反応側の水素分圧は低下するため水素分離管の水素透過速度は低下する。従ってこれらの効果が相殺され、S/C 比の影響を受けなかったと考えられる。温度、圧力、S/C 比より算出した水素分離管部入口での都市ガス転化率・水素濃度を表3に示す。S/C 比の増加に伴い原料ガス中の水素濃度は低下する結果となった。

表3 水素分離管部入口での原料ガス性状(計算値)

S/C 比 (-)	都市ガス転化率 (%)	水素濃度 (wet, mol%)
2.4	30	25
4	41	24

温度：823K、圧力：608kPa

た。水素分離型改質器が実用化されれば、従来にはないシンプルで画期的な次世代型の水素製造システムの実現が期待できる。今後は実用化に向けて、耐久性試験やスケールアップの検討を実施する予定である。

参考文献

- 1) 菊地英一：化学と工業、第42巻、第3号、p.442-444、(1989)
- 2) 伊藤直次：石油学会誌、Vol.33、No.3、p.136-146、(1990)
- 3) J.R.Rostrup-Nielsen：Catalysis Vol.5, Berlin, Springer-Verlag, (1984),p.1-117
- 4) F.A.Lewis：The Palladium Hydrogen System, Academic Press, London, (1967)

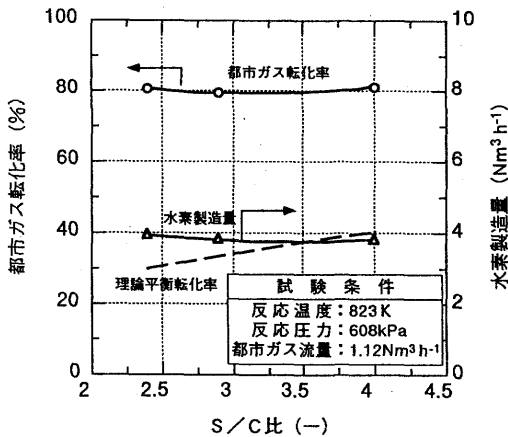


図8 S/C 比と都市ガス転化率、水素製造量の関係

5. 結 言

パラジウム薄膜製の水素分離管を使用して改質反応と水素分離を同時に行う水素分離型改質器を試作し、都市ガスから直接純水素の製造が可能であることを確認した。また、従来の改質器では高転化率達成のため必要であった973K~1073Kの反応温度を、水素分離型改質器では反応系からの水素引き抜きによる反応促進効果によって823Kに低下できることを確認し