

# 水素の製造と利用に関する最近の話題

五十嵐 哲

工学院大学工学部環境化学工学科

192-0015 八王子市中野町 2665-1

## Recent Topics on Production and Use of Hydrogen

Akira IGARASHI

Dept. of Environmental Chemical Engineering, Kogakuin University

2665-1 Nakano-machi, Hachioji-shi, Tokyo 192-0015

The hydrogen production process is reviewed giving the current state of the technology and recent development. The main requirements of the technology are described from the catalyst viewpoint. The role of catalyst and system supplying hydrogen with polymer electrolyte fuel cells (PEFC) are briefly discussed.

### 1. はじめに

現在、水素は世界で約5千億 Nm<sup>3</sup>/yr 生産されているが、生産量の約30-50%は石油精製のために用いられ、残りはおもにアンモニア合成・メタノール合成などの石油化学基礎原料として、また各種化学製品の製造のために消費されている。水素は、ナフサの接触改質プラントからかなりの量が生成し、またトッパー・FCC・コーカープラントなどからも副生するが、それだけでは需要をカバーできるものではない。水素と合成ガス（水素と一酸化炭素の混合ガス）の製造法としては、ICI やトプソによって開発された天然ガスやナフサの水蒸気改質法、テキサコ法やシェル法として知られる重質油の部分酸化法や石炭ガス化法などがあるが、製造コスト（特に設備費）の点から天然ガスの水蒸気改質が世界の主流となっている。わが国においては経済性の点からナフサの水蒸気改質がほとんどであり、小規模なオンサイト水素製造法としてCu/ZnO系触媒による250-300℃でのメタノールの水蒸気改質も実施されている。

ここでは、おもに水素製造のための炭化水素を原料とする水蒸気改質プロセスと触媒の現状について記述し、さらに最近の改質方式の改良、水蒸気改質触媒の開発動向を紹介し、最後に改質システム、特

に燃料電池のために水素を利用するためのシステムに触れることによって、将来の技術を展望したい。

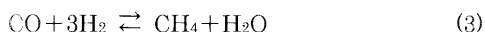
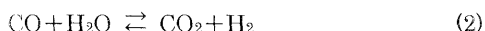
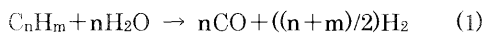
### 2. 水蒸気改質の概要<sup>1)</sup>

天然ガスやナフサの水蒸気改質は大きな吸熱反応であるために、触媒や改質管にとって過酷な~900℃の高温を必要とし、また反応温度を維持するために大量の原料炭化水素の燃焼および触媒上への炭素質の析出を防ぐために大過剰の水蒸気を使用しており、きわめて多量のエネルギーを消費している。さらに、反応・燃焼生成物としての二酸化炭素と燃焼時に発生する窒素酸化物を多量に放出するプロセスでもある。ちなみに、天然ガスを原料とした場合、煙道ガスとして排出される二酸化炭素の量は水素1m<sup>3</sup>あたり約0.9kgにも達している。最近の環境問題と関連して、クリーンエネルギーとしての水素が脚光を浴びているが、水素製造プロセスがこのような環境汚染プロセスであるのは皮肉である。

さて、現行の水蒸気改質プロセスは、触媒のみならず脱硫技術や改質管材料の格段の進歩によって高圧化と大型化を可能としており、もはや技術革新はないものと考えられていたが、最近では水素の需要拡大、高品位化、高効率化、および環境対策のために、環境調和型低廉水素製造法に関する検討が非常

に盛んである。また、最近では、半導体・電子産業や燃料電池などの比較的小規模なプラントでの水素の需要も増加しつつあることから、触媒に要求される本来の定常性能のほかに、頻繁な起動や停止(DSS運転)に対応する機械的強度の維持や負荷追従性が良いことが要求されている。

ここで、炭化水素の水蒸気改質は以下の式(1)~(3)によって進行する。



炭化水素は水蒸気と反応して直ちに一酸化炭素と水素、つまり合成ガスに転化する。そして、引き続き式(2)の水性ガスシフト反応が起こり、また一酸化炭素と水素の一部は式(3)のメタネーション反応で消費される。式(2)、(3)は熱力学的平衡に達しているの、最終的な生成ガスの組成は原料の炭化水素の種類に依存せず、反応温度(触媒層出口温度)、圧力、およびスチームモル数と原料の炭素原子数の比(スチーム/カーボン比、S/C比)によって決まる。水蒸気改質は、式(2)の水性ガスシフト反応以外は大きな吸熱反応であるために、触媒にとって過酷な～

900℃程度の高温を必要とすることと、この高温のために物質移動と熱移動の大きな制約を受けていることや、用いられる改質管の使用条件が金属学的に限界に近いことが特徴である。

現行の天然ガスやナフサを原料とする大型水素製造装置は、1960年代に相次いで建設されたICI法やトプソ法を基礎とするものである。原料としての重質ナフサの使用、～30kg/cm<sup>2</sup>の高圧運転、200万Nm<sup>3</sup>/dayの製造規模を可能としたこれらのプロセスの成功は、すぐれた触媒の開発だけではなく、反応管に使用する金属材料の進歩や原料炭化水素の脱硫技術の進歩によるところが大きい。

### 3. 水蒸気改質のプロセスフローと触媒の現状<sup>1), 2)</sup>

#### (1) プロセスフローの現状

水蒸気改質の炭化水素原料として、天然ガス(メタン)やLPGなどのガス状炭化水素から、最終沸点220℃、芳香族含量30%までの重質ナフサを用いることができる。

図1に示したように、プロセスは①脱硫工程、②改質工程、③一酸化炭素変成工程、および④精製工程から成り立っている。

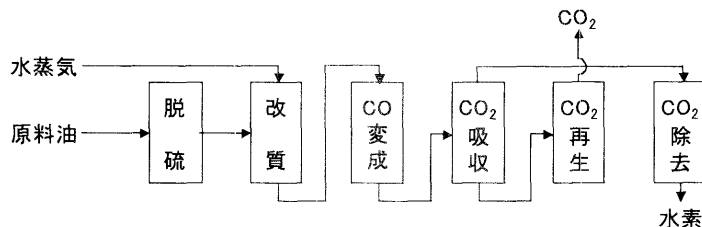


図1 水蒸気改質法による水素製造工程

改質工程に話を絞ると、改質管は内径70-160mm、肉厚10-30mm、加熱長さ10-15mであり、100万m<sup>3</sup>/dayの製造能力のときには140-150本のNi-Cr系合金やCr-Ni-Nb合金製の改質管が必要となる。通常、加熱炉式改質器の入口温度は450-650℃、出口温度は700-950℃である。パーナーによって供給される熱は、改質器出口温度の上昇と反応熱の維持に充てられる。パーナー部での燃

焼によって生成する熱の約50%が改質管壁(管外壁)の最高温度:約900℃に伝わり、反応プロセスに吸収される(アンモニアプラントの場合:反応のために60%、温度上昇のために40%)。残りの半分の熱は煙道ガス(約1000℃)として、原料炭化水素や燃焼空気の前熱、水蒸気の発生と加熱のために用いられ、熱回収され、改質器の総括の熱効率は95%に達している。最近の改質器における平均熱流束は約70,000

kcal/(m<sup>2</sup>/h)であるが、この大きな熱流束が水蒸気改質の厳しい操作条件の尺度とはならず、より重要なのは最大熱流束と熱流束がピークに達したときの温度であるといわれている。つまり、水蒸気改質においては改質管の壁に供給される熱と反応で消費される熱の収支が大きな問題となる。改質管の許容される最大応力は管壁の最高温度と最大熱流束によって大きな影響を受ける。熱は改質管の管壁を通して、触媒層を半径方向に、個々の触媒粒子を覆っているガス境界膜を通して移動する。伝熱律速はガス境界膜にあり、レイノルズ数が約 10,000 に相当する大きな質量速度にもかかわらず、ガス境界膜での温度降下は 5~10℃にも達する。改質管の寿命として 10 万時間を想定しているが、改質管の寿命は使用時の最高温度と温度勾配に大きな影響を受け、わずかな管壁の最高温度の上昇ですら改質管の寿命の大きな低下を招く。ちなみに、管外壁の温度が 880℃のとき、管内壁の温度は 800℃である。このような厳しい条件のために、通常の使用でも改質管にクリープ損傷と熱疲労が徐々に生じている。そして、特に LPG や ナフサを原料としたときに、改質管入口部で触媒の被毒による活性劣化やそれに伴う触媒上への炭素質の析出が生じると、数秒で供給熱量が反応による消費熱量を大きく上回るとともに圧力の増大を招くことになり、“ホットバンド”とよばれる局部過熱部が生まれ、過剰なクリープによって改質管はたちまち破壊する。

## (2) 触媒の現状

水蒸気改質のための触媒についても厳しい条件が課せられている。高温・高圧の水熱条件下で触媒活性と選択性（触媒上に炭素質を生じないことと硫黄などの毒物質に不活性であること）を維持するために、化学的、物理的に安定であることが要求される。また、高温であるがために触媒有効係数（実測の反応速度と、粒子内(細孔内)拡散の影響がなく粒子内部でも外表面の同一の濃度と温度であるとした理想的な反応速度の比）が 0.1 を大きく下回り、物質移

動律速が細孔内拡散なので、活性が触媒の外表面積に比例する。このことから、触媒体積あたりの活性を維持するために触媒の粒径や幾何学的形状が重要な因子となる。水蒸気改質触媒においては、数個の穴をもった直径 15~25mm 程度のリング形状の触媒が用いられるが、この形状とすることによって触媒の幾何学的面積の増加による活性の向上はもとより、圧力損失の低減、および熱伝導の向上による管壁温度のかなりの低下が明らかとなっている。850℃程度の温度域で管壁温度が 20℃低下すれば、改質管の寿命を 2 倍に伸ばすことが可能であるという。以上のことから、触媒の活性は触媒の粒径、形状、および操作条件に大きな影響を受けることが明らかであるが、大きな熱流束下において触媒本来の高い活性が第一に要求されることはいうまでもないことである。

水蒸気改質においては、式(1)に含まれる炭化水素(メタン)の吸着が律速であることから、触媒として貴金属を含む周期表Ⅷ族の遷移金属が有効であり、特に Rh や Ru が高活性であることが予想され、またメタンやエタンなどの低級炭化水素の水蒸気改質において Rh や Ru が高活性であることが実験的に確認されている。しかし、高温水蒸気改質のためには、通常には実用的に十分な活性をもっている廉価な Ni が用いられている。担体としては、耐熱性の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や MgO、また CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> などのスピネルが使用されている。反応温度は Ni のタンマン温度よりもはるかに高温なので、シンタリングによって Ni の表面積は大きく減少するが、適当な担体を選定することによって反応に必要な最小限の Ni の表面積は保たれている。なお、都市ガス製造のための低温水蒸気改質に Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒が実用化されている<sup>2)</sup>。Ru 系触媒は Ni 系触媒と比較して、反応前の還元処理が不要であり、平衡論的にメタン生成に有利な低 S/C 比での使用で炭素質が析出しにくいという特徴がある。

水蒸気改質における活性劣化の原因には、触媒の被毒、Ni のシンタリング、触媒上への炭素質の析出

があるが、最も重要な因子は炭素質の析出である。炭素質の析出を防ぐためには、温度、圧力、S/C 比などの操作条件を平衡論的に可能な限り炭素質が生成しない範囲に定める必要がある。また、触媒の面からは、炭素質の析出を抑えるために、K などのアルカリ酸化物や Mg, Ca などのアルカリ土類酸化物を添加することによって、触媒担体の酸点を中和するとともに、活性な Ni 表面をある程度被毒することが行なわれる。さらに、式(1)の改質反応や析出した炭素質の水蒸気ガス化を促進するためには、水蒸気の活性化が重要な因子となる。動力学測定によれば、炭化水素についての反応次数は 0~1 次の範囲内であるが、水蒸気についての反応次数は担体の種類によって-0.6~1.0 次まで大きく変化することが知られている。これは、水蒸気が担体上でも活性化されることを意味しており、担体や添加物の性質が水蒸気の活性化の程度に関与することになる。このために、水蒸気を活性化するアルカリが添加されるとともに、レドックスによって水蒸気を交換できる可変原子価をもつウラン酸化物やセリウムなどの希土類酸化物が添加されることがある。表 1 に、典型的なニッケル系工業触媒の組成を示した。

表 1 典型的なニッケル系工業触媒の組成

原料	組成 (wt%)						
	NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
ナフサ	79	20~21					0.75~0.33
ナフサ	22	26	11		13	16	7
天然ガス	12	78	-		10	(0.1)	
天然ガス/LPG	15			85		(0.1)	
ナフサ	34	12	54				
天然ガス	11~20						
軽質炭化水素	15~25						
軽質炭化水素	7~15						

なお、重質ナフサを原料とするときには高い水蒸気分圧下での使用となるので、触媒にアルカリやシリカを含むと揮発性アルカリ、シリカの離脱による炭素質の生成、後続機器の腐食の恐れがあるので、それらを含まない触媒を用いたり、改質器の後部にそれらを含まない触媒が充填される。

さて、毒物質のうち、最も有毒な物質は硫黄化合物である。原料の炭化水素に含まれる硫黄は改質条件下ですべて硫化水素となり、ニッケル表面に化学吸着することによって触媒性能を低下させ、同時に炭素質の析出を招く。化学吸着した硫黄の単分子吸着層はニッケル 1 原子あたり硫黄 0.5 原子であるといわれている。触媒の硫黄による被毒を避けるためには、改質工程の前にガードリアクターを用いた徹底的な脱硫を施す必要があり、大阪ガスや東京ガスは ppb レベルの超脱硫技術を保有している。

ば、炭化水素についての反応次数は 0~1 次の範囲内であるが、水蒸気についての反応次数は担体の種類によって-0.6~1.0 次まで大きく変化することが知られている。これは、水蒸気が担体上でも活性化されることを意味しており、担体や添加物の性質が水蒸気の活性化の程度に関与することになる。このために、水蒸気を活性化するアルカリが添加されるとともに、レドックスによって水蒸気を交換できる可変原子価をもつウラン酸化物やセリウムなどの希土類酸化物が添加されることがある。表 1 に、典型的なニッケル系工業触媒の組成を示した。

硫黄の被毒効果は可逆的であり、水蒸気処理によって触媒性能は回復するが、塩素や他のハロゲン、ヒ素の被毒効果は不可逆的である。ヒ素はボイラーから原料の水蒸気に混入することが考えられているが、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として 50ppm で触媒の性能に大きな影響を与え、150ppm で炭素質の析出をもたらすことになる。1ppm のヒ素の存在は数日間で触媒性能を変化させる。さらに、ヒ素は触媒を被毒させるのみならず、改質管の金属内部に蓄積し、新しく充填した触媒に影響を及ぼす。

#### 4. 水蒸気改質のプロセスフローの改良

水蒸気改質プロセスは長い歴史の中で、改質管と触媒についての技術的な問題点を克服してきているが、現状のプロセスにおいては、a) スケールアップ効果が低い、b) 出口圧力が向上しない、という問題

がある。これらの問題を解決するために、トプソ、ICI, Kellogg, Uhde などの各社が競って新技術を開発している。以下に、それぞれの技術について簡単な説明を加える。

(1) 低温改質器の設置

原料として LPG やナフサなどの高級炭化水素を用いる場合、断熱式低温改質器を従来の高温水蒸気改質炉の上流に設置する。断熱式低温改質器では～550℃の比較的低温で原料をメタンに改質し、次の高温改質炉に供給する。低温改質器は脱硫部から漏れ込んでくる微量の硫黄分を完全に除去するガードリアクターの役目も果たすので、加熱炉式改質管の上部における触媒の硫黄被毒の問題がなくなり、かつ炭素析出の原因となる軽質炭化水素も存在しなくなるので、“ホットバンド”発生の危険がほとんどなくなるとともに触媒の寿命が長くなる。さらに、従来法に比べて S/C 比が下がることによって、改質系の圧力損失や熱負荷が下がり、また高温予熱が可能となる。

(2) 部分酸化反応器の設置

高温水蒸気改質炉(1次改質器)の下流に酸素燃焼の2次改質器を設ける。従来法では水蒸気改質のた

めの加熱を外部燃料の燃焼によりまかっていたが、本法では1次改質器の熱源に、2次の自己熱改質器で1次改質ガスと未反応メタンを酸素によって部分酸化することによって生じた約1,000℃の熱を利用するので、外部燃料が不要となる。また、1次改質器の反応温度が600～700℃に下がることにより、改質管の本数を減らすことができ、さらに改質管は差圧設計となるために高圧運転(40kg/cm<sup>2</sup>)も可能となる。

(3) 水蒸気改質と部分酸化の一体化

上述の1次改質器と2次改質器を一体化したものにUhdeの開発によるCAR(Combined Autothermal Reforming)反応器を採用したHYCARプロセスがある。HYCARプロセスでは、原料の一部(30～40%)を反応器下部に供給し、酸素で部分酸化を行なう。このときに発生する熱は、反応器上部に内蔵された改質管で残りの原料を水蒸気改質するための熱源となる。本法も水蒸気改質のために外部燃料をまったく使用しないので原単位は大きく向上するとともに、反応器の構造から40kg/cm<sup>2</sup>の製品水素が得られる。さらに、CAR反応器からの出口改質ガス温度は600℃以下と低いために、後段の廃熱ボイラ

表 2 新しい水蒸気改質技術

利用資源	技術	概要	適用例	ライセンサー
改質炉 高温排ガス	Pre-Reformer (断熱式予備改質器)	外熱式改質炉上流に断熱式予備改質器を設置し、メタンリッチガスを生成	水素、アンモニア、メタノールプラント	British Gas, Topsoe, JGCほか
	TCR(Topsoe Convection Reformer)	シェル・アンド・チューブ熱交換、熱源は高温燃焼ガス	燃料電池用水素(パイロットプラント)	Topsoe
高温 プロセスガス	シェル・アンド・チューブ型熱交換器	二次リフォーマー + GHR	アンモニアプラント	ICI, M.W.Kellogg
		EHTR(Enhanced Heat Transfer Reformer)	水素プラント	Air Products
酸素利用	酸素二次リフォーマー	従来型改質炉 + 酸素二次リフォーマー		Air Products
		Tandem Reformer (酸素二次リフォーマー + GHR)	アンモニアプラント	Brown & Root
		Combined Autothermal Reformer (CAR)	パイロットプラント	Uhde
		Autothermal Reformer		Topsoe

一の構造や材質が単純化できる。高温改質炉から発生する二酸化炭素と窒素酸化物の大幅な抑制が可能となることから、安価に酸素が得られれば注目すべきプロセスであろう。

#### (4) 熱交換型改質器の採用

燃料電池に水素を供給する改質器には、コンパクトな設計、高い熱効率、速い負荷変動追従性が要求される。このための改質器として、従来のバーナー燃焼ガスの輻射伝熱ではなく、高温ガスによる対流伝熱を利用した熱交換型改質器が知られているが、最近では、アンモニア合成やメタノール合成のために、ICI やトプソによって何本もの二重改質管からなる大型の熱交換型改質器が開発されており、高い熱伝導と高い触媒活性を達成している。

以上の新しいプロセスフローを表2にまとめて示した<sup>4)</sup>。

### 5. 水蒸気改質触媒の開発動向

水蒸気改質においては炭素質の析出の抑制が大きな課題である。ここでは、最近見いだされた興味ある報告を紹介する。

#### (1) ニッケル系触媒

水蒸気改質は高温反応であるために、細孔内拡散が反応成績に大きな影響を及ぼしている。既存のメソ細孔のみからなるユニモダル細孔構造の触媒では、過酷な運転条件下で担体のシンタリングが生じ、触媒有効係数がきわめて小さい。これに対して、東洋エンジニアリングによって開発された Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は、メソ細孔とマクロ細孔を併せもつバイモダル細孔構造のために触媒有効係数が大きく向上し、

800°C, S/C 比=3.5 の条件でのメタンの水蒸気改質において、600 h にわたって活性低下が生じないことが報告されている。市販の商業触媒よりも3-4倍も活性が高く、大型プラントで2年間順調に稼動中であるという<sup>5)</sup>。藤元ら<sup>6)</sup>は、共沈法で調製した NiO-MgO 混合酸化物を高温で焼成して固溶体とし、それを高温で還元して得た Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O 固溶体触媒が、900°C, S/C 比=1 の条件でのメタンの水蒸気改質において、60 h にわたって活性低下が生じないことを見いだしている。同条件では、市販の Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 触媒は 20 h で失活する。

#### (2) 貴金属系触媒

五十嵐ら<sup>7)</sup>は、ニッケル系触媒に代わり、水蒸気の活性化能力が高い ZrO<sub>2</sub> 系担体に Rh や Ru を担持した触媒が、500°C, S/C 比=3 の条件での n-ブタンの水蒸気改質において、すぐれた性能を示すことを報告している。この条件では、市販の Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 触媒は 1.5 h で失活する。松本ら<sup>8)</sup>は、五十嵐ら<sup>7)</sup>の見いだした触媒に Co を加えた Ru-Co/ZrO<sub>2</sub> 触媒を用いて、800°C, S/C 比=2 の条件での軽質ナフサの水蒸気改質において、7500 h にわたって活性低下が生じないことを確認している。乾ら<sup>9)</sup>は、Rh 修飾 Pt-Ni-CeO<sub>2</sub> を開発している。この触媒は、メタンの改質にプロパンの燃焼を組み合わせたときに、接触時間 5m/sec の高速条件下でも高い水素製造速度を示す。コスモ総研<sup>10)</sup>は、Ru を 60%以上の高分散度で担持した Ru/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒が 800°C, S/C 比=3 の条件で、灯油留分の水蒸気改質のために炭素質の析出が少なく、高い活性を示すことを見いだしている。市販の Ni/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒および試作した Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触

表 3 Ru 系触媒と Ni 系触媒の灯油留分の水蒸気改質特

	Ru/Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
生成ガス (%)	H <sub>2</sub>	69.7	60.7	65.3
	CO	14.7	12	14.9
	CH <sub>4</sub>	3.1	10.4	6.1
	CO <sub>2</sub>	12.5	16.9	13.1
反応率 (%)	99.5	2.9	41.7	
コーク生成 (wt%)	0.27	3.51	1.86	

T= 800°C, P=0.78 MPa

媒と比較したこの触媒の性能を表3に示す。

千代田化工建設<sup>11)</sup>は、ごく微量のRuを担持したRu/MgO系触媒が850℃、S/C比=2、圧力20kg/cm<sup>2</sup>Gの条件でのメタンの水蒸気改質において、280hにわたってほぼ平衡転化率に等しい活性を維持することを見いだしている。

## 6. 水蒸気改質システムの開発動向

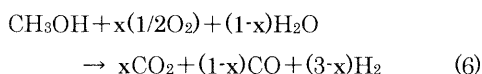
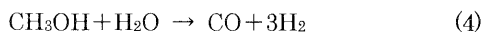
触媒の開発とともに、改質器の伝熱促進を図る試みや、生成水素を分離することによってシステムの効率化を図る試みがなされている。基礎的な知見として、五十嵐ら<sup>12)</sup>は熱交換器の金属壁面上に触媒成分を付着させることによって、金属壁から触媒層への伝導伝熱による伝熱促進を可能とするプレート型触媒反応器を提案している。彼らは、水蒸気改質のためのプレート型触媒反応器の反応・伝熱特性や負荷変動に対する応答性が充填層触媒反応器よりもはるかにすぐれていることをシミュレーションによって予測している。そして、アルミニウム板上にNiを付着させたNi/Al系プレート型触媒反応器が吸熱反応であるメタノールの分解反応に良好な特性を示すことを見いだしている。また、菊地ら<sup>13)</sup>は水素分離型メンブレンリアクターの開発に取り組み、水素分離膜としてセラミックス製多孔質支持体に10μm程度の厚さのPd-Ag系薄膜を担持させたメンブレンを用いた二重管型反応器による500℃でメタンの水蒸気改質を行なった。その結果、反応系から選択的に水素が透過することによって平衡論的制約が回避され、低温水蒸気改質用のNi触媒を用いて、500℃における平衡転化率をはるかに超える転化率を得ることに成功している。

## 7. 燃料電池のための改質触媒の開発動向

燃料電池、特に固体高分子型燃料電池のための水素製造技術として、上述の天然ガスやナフサの水蒸気改質の他に、これらの炭化水素の部分酸化やオートサーマル改質がある。水蒸気改質は吸熱、部分酸化は発熱、オートサーマル改質は部分酸化と水蒸気

改質の組み合わせであり量的には熱の出入りはない。

水蒸気改質は燃料と水の両方から高濃度の水素が得られるので電池出力が大きい、外部からの熱の供給が必要である。また、反応が遅いので装置の小型化が難しく、負荷応答は遅い。部分酸化は炭素質の析出と完全酸化の抑制がキーポイントとなるが、反応が速いので、改質器の小型化、速い起動と負荷変動への迅速な応答が可能となる反面、実用的には酸素源として空気を使用するために窒素で水素が希釈され、電池出力が低下するとともに、発生した熱を有効に利用する必要がある。また、メタノールを原料とする場合においても、同様に以下の式(4)~(6)の水蒸気改質、部分酸化、およびオートサーマル改質がある。



ここでは、炭化水素の水蒸気改質以外の興味ある改質触媒を紹介する。早川、竹平ら<sup>14)</sup>は、固相晶析法を用いて得られた(Ca, Sr)Tiペロブスカイト担持Ni触媒がメタンの部分酸化のために炭素質の析出がなく、高活性であることを見いだしている。Schmidtら<sup>15)</sup>は、PtとRhをコーティングしたモノリス触媒を用いて、10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup>secの非常に小さい滞留時間、すなわち大きなガス流速のときに、927~1127℃の温度範囲でメタンの部分酸化が効率よく進行することを見いだしている。鈴木ら<sup>16)</sup>は、CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>触媒を用いて酸化的水蒸気改質を行ない、230℃でメタノール転化率100%、CO濃度0ppmに近いレベルを達成している。

## 8. 燃料電池のための改質システムの開発動向<sup>17)</sup>

### (1) メンブレンリアクター改質器

三菱重工・東京ガスは菊地らの技術を進展させ、図2に示したようなメンブレンリアクターを製作し

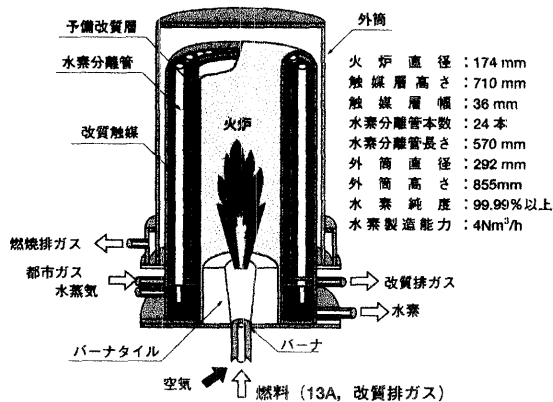


図 2 メンブレンリアクター構造

ている<sup>18)</sup>。メンブレンリアクターの水素分離部はステンレス製多孔質支持体と Pd-Ag 系薄膜から成っており、このシステムを都市ガスを原料とする水蒸気改質に適用した。そして、生成した高純度水素を用いて固体高分子型燃料電池による 5kW 発電システムの実証試験に成功している。また、メタノール改質器と水素分離膜、さらにメタネーション触媒層を一体化した改質器が発表されている。メタノール改質によって得られた微量の CO と CO<sub>2</sub> を含む H<sub>2</sub> ガスはメタネーションのための Ni 触媒層を通じて取り出される<sup>19)</sup>。なお、メンブレンリアクターの長所は反応温度の低温化および後工程に CO 除去部が不要なことであり、欠点は分離膜中の水素透過のために 6 気圧程度に反応側を加圧する必要があることと分離膜が高価なことである。

(2) プレート積層型改質器

水蒸気改質器と触媒燃焼器を交互に積層し、熱交換させるプレート積層型改質器として、水蒸気改質に必要な熱を燃料の一部または燃料電池オフガス中の残留水素の触媒燃焼熱から熱交換で回収供給する方式である。具体例として、三菱電機のメタノール改質器、欧州共同体の JOULE プロジェクトのメタノール改質器、米国の DOE プロジェクトにおける Argonne 国立研究所のガソリン改質器、などがある。

(3) オートサーマル改質器

一つの反応器で部分酸化と水蒸気改質を組み合わせ

せたオートサーマル改質器は、反応器の中を二つのゾーンに分け、入り口から燃料と水蒸気と空気を供給し、第一ゾーンで炭化水素の一部を部分酸化させて CO と H<sub>2</sub> を得て、この反応熱によってガス流れを自己加熱し、第二ゾーンの水蒸気改質のための外部からの熱供給を不要とするもので、断熱型反応器が用いられる。二つのゾーンの触媒層を分割する場合と混合または接合する場合がある。具体例として、a) Cu/ZnO 系触媒によるメタノールの水蒸気改質と Pt 系触媒によるメタノールの部分酸化を組み合わせたトヨタ自動車の例<sup>20)</sup>、b) 前段の Pt-Pd 担持ハニカム触媒に C<sub>5</sub> 以上の炭化水素と空気と水蒸気を供給して部分酸化を、後段の Pt-Rh 担持ハニカム触媒で炭化水素の水蒸気改質を行なわせる Engelhard の例、などがある。

(4) ホットスポット改質器

部分酸化反応器の自己起立性（コールドスタート性）とオートサーマル改質器の自立運転性を組み合わせたものに Johnson Matthey の Hot Spot™ 改質器<sup>21)</sup>があり、部分酸化で冷間始動させることによって、水蒸気改質に必要な熱を供給することができる。オートサーマル改質器と異なり、Hot Spot™ では注入点の周りに生じた小さな反応圏（直径：～1cm）で両方の反応が進行する。燃料がメタノールの場合、最初にメタノールと空気のみを供給し、約 40 秒で触媒床温度を 400℃まで高め、定常状態ではメタノ



ールと空気と水蒸気を供給する。この改質器の長所は、小型化とモジュール化が可能なことである。

## 9. おわりに

最近の環境問題の高まりから、クリーンエネルギーとしての水素への期待が大きくなっている。しかし、減圧残油や石油の部分酸化による水素の製造コストは水蒸気改質に比べてかなり高く、また熱化学法、光化学法、あるいは太陽発電と水の電気分解による水素の製造は、将来見込まれる技術の大幅な進歩を考慮しても、まだ解決すべき課題が多いといえる。このために、我が国においては、近将来的には炭化水素を原料とする水蒸気改質によって水素を製造せざるを得ないと判断されることから、今後はより一層の省エネルギー化と放出物質の低減を目指した技術開発が求められよう。

また、燃料電池のための水素製造技術は、熱的・機械的強度を含めた高機能触媒を要素技術の一つとして、吸熱・発熱反応の組み合わせや、水素製造とCO除去技術の一体化などのために触媒と反応器をシステムとして捉えることが必要となる。10月30日 - 11月2日にポートランドで開催された「2000 FUEL CELL SEMINAR」は、1700名もが参加して大変な熱気であった。

今回は触れなかったが、水蒸気改質の類似技術である水蒸気の代わりにCO<sub>2</sub>を用いたドライリフォーミング、石油精製工程で得られる減圧残油やビスブレーカー残渣を酸素と水蒸気とともにガス化するガス化複合発電 (IGCC) 水素併産方式、およびメタンの脱水素芳香族化による水素製造も注目されており、今後も環境調和と低廉化を目指した開発競争が続くであろう。

## 引用文献

1. 五十嵐 哲, 化学工業, No.7, 35 (1997), J. N. Armor, Appl. Catal. A:General, 176, 159 (1999)
2. 五十嵐 哲, 化学工学会編, “化学工学の進歩 29, 触媒工学”, pp.34-47 (1995), 槇書店
3. 岡田 治ら, 燃料協会誌, 68, 124 (1989)
4. 中村 仁, PETEROTECH, 23, 82 (2000)
5. 沼口 徹, PETEROTECH, 22, 675 (1999)
6. A. Igarashi ら, Catal. Lett., 13, 189 (1991)
7. O. Yamazaki, K. Tomishige, K. Fujimoto, Appl. Catal., A: General, 136, 49 (1996)
8. 松本寛人, 出光技報, 38, 45 (1992)
9. 乾 智行, 石油学会誌, 40, 242 (1997)
10. コスモ総合研究所, コスモ石油, 特開平 9-173842
11. 千代田化工建設, 特開平 11-157804
12. 五十嵐 哲ら, 化学工学論文集, 19, 295 (1993), J. Jpn. Petrol. Inst., 37, 173 (1994)
13. 菊地英一, 触媒, 37, 341 (1995)
14. T. Hayakawa, K. Takehira ら, Appl. Catal., A:General, 183, 273 (1999)
15. D. A. Hickman, L. D. Schmidt, J. Catal., 138, 267 (1992)
16. K. Suzuki ら, Chem. Commun., 1999, 2341
17. 伊藤 賢, 日本エネルギー学会誌, 78, 911 (1999)
18. 黒田健之助ら, 三菱重工技報, 33, No.5, 1 (1996-9), 東京ガス, 三菱重工業, 特開平 9-2801, 2803, 2804
19. K. Leidjeff-Hey ら, 1998 Fuel Cell Seminar Abstract, p.345 (1998)
20. 滝 正佳ら, TOYOTA Technical Review, 47, No.2, 76 (1997)
21. S. Golunski, プラチナ・メタルズ・レビュー, 42, 2 (1998)