

# 天然ガスからの水素

浅岡 善清、川本 将則、森 哲哉、東 隆行

大阪ガス株式会社技術部

554-0051 大阪市此花区西島 5 丁目 11-61

## Hydrogen from Natural Gas

Yoshikiyo ASAOKA, Masanori KAWAMOTO, Tetsuya MORI and Takayuki AZUMA

Engineering Department, Osaka Gas Co., Ltd.

11-61, Torishima 5-Chome, Konohana-ku,

Osaka, 554-0051 JAPAN

Natural gas is considered to be the least environmentally damaging fossil fuel. In addition, its resource base might be secure for the long term by the enormous amount of natural gas estimated available in gas hydrates. Current status and the state-of-the-art technologies of the hydrogen productions based on natural gas are outlined.

**Key words:** hydrogen production, natural gas, steam methane reforming, partial oxidation

### 1. はじめに

世界の年間水素消費量は、約 4,000 億 $m^3$  (1996 年) であり、そのほぼ 50% は、天然ガスの水蒸気改質により製造されている[1,2]。

一方、日本における年間水素消費量は、表 1-1 に示したように、162 億 $m^3$ (1996 年度)であり、リファイナリー、アンモニア製造にて、水素が主に使われている[1]。ここでも、水素の原料源としての天然ガスは、重要である。

表 1-1. 日本の水素消費量

	(億 $m^3$ )
アンモニア製造	35
リファイナリー	109
その他	16
流通	2
総計	162

すべての化石燃料からは、化石資源そのものに由来する  $CO_2$  が発生し、かつ、化石燃料の量には限りがある

が、その中で、天然ガスは環境に与えるダメージがもっとも少ない化石燃料である。さらに、天然ガスの資源量は、メタンハイドレートの利用を推定に加えると膨大なものとなり、長期間の確保が可能となる[3]。21 世紀は、エネルギー資源の中心が、石油から天然ガスになる可能性が高いといわれている[4,5]。

長い歴史をもつ水蒸気改質 (SMR) プロセスは、技術的にはほぼ確立したものとの認識は世界共通ではあるが、最近の技術開発の方向性は、製造装置規模の違いにより 2 つにわけることができる。

第一の流れは、製造量 1,000 $m^3/h$  を超える大規模プロセスにおける技術開発である。この大規模プロセスにおいては、これまで、比較的堅調なスピードで、装置の小型化とコストの低減を目指した開発が進められており、プレ改質器、2 次改質器、熱交換型改質器、オートサーマル反応器等のプロセスが開発されている。特筆すべきは、第二の流れであり、製造量 1,000 $m^3/h$  以下の小・中規模プロセスにおける技術開発である。この小・中規模プロセスにおいては、急激なスピードで、装置の小型化、コンパクト化を目指した開発が進められている。

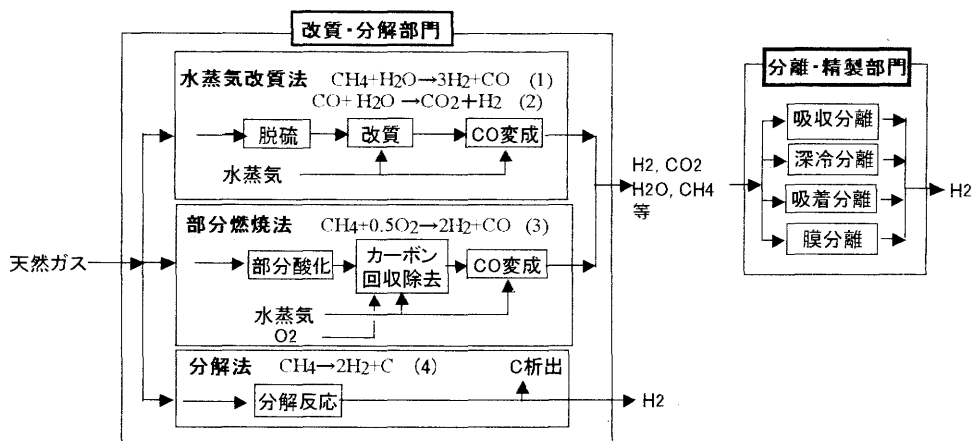


図 2-1. 天然ガスを用いた水素製造のフロー (改質・分解部門と分離・精製部門)

この最初の動きは、1980 年代中頃から、日本にて始まった。従来、高圧水素ローリー等により、水素供給を受けていた工場等の需要家先において、水素運搬費用等の増大というコスト面、水素の安定供給面等の理由から、まず、メタノールを原料とする小・中規模のオンサイト型水素製造装置が登場し、その後、天然ガスを原料とするオンサイト型水素製造装置が、開発、設置されてきた。水素オンサイト製造は、1995 年以降、完全に水素供給の一形態として定着した[6]。

このオンサイトにて、天然ガスから水素を製造するという動きを、さらに加速してきたのが、1976 年ごろから研究開発が始まり、一部は商品化されている燃料電池である。

第一世代の磷酸型燃料電池は、すでに商品化され、日本でも、数十台が稼働している。さらに自動車用、家庭用に、固体高分子形 (PEFC) の開発が、精力的に行われており、家庭用においては、燃料電池専門メーカー、電気メーカー、都市ガス業界が、2005 年前後の商品化を目指している[7]。家庭用の燃料電池の開発のためには、コンパクトな装置による天然ガスの改質技術が基盤技術となっている。

さらに、水素自動車のための水素供給ステーションに、天然ガスを原料とするコンパクトな水素製造装置が、設置され、水素自動車のデモンストレーションのための運転が行われている[8]。

水素エネルギー社会への導入期において、天然ガスが水素自動車用の水素源のひとつになるということは、日本のみならず、欧米においても、大きな流れであり、今後、ますます小・中規模のオンサイト型水素製造装置の小型化、コンパクト化のための技術開発が望まれ

る[9,10,11]。

本レポートでは、天然ガスからの水素製造法の概要を述べた後、最近の水素製造法の進歩として、まず、大型の水蒸気改質法について記述し、オンサイト型の小・中規模の水素製造技術に触れ、さらに、最新の水素製造技術開発の内容について記述した。

## 2. 水素製造法

天然ガスを原料とした水素製造は、図 2-1 に示すように、天然ガス ( $CH_4$ ) を水素リッチの混合ガスに改質・分解する改質・分解部門と、この混合ガスから不純物を分離・精製して製品水素ガスを得る分離・精製部門の 2 部門からなる。それぞれの部門において、各種の手法がある。改質・分解部門では、メタンを直接分解して水素を製造する方法等もあるが、水蒸気改質法が主流である。精製・分離部門では装置規模あるいは要求される製品純度等により手法が選択される。

### 2.1. 改質・分解部門

本節では、天然ガスからの水素製造の主流である水蒸気改質法の概要について述べる。一般的な水蒸気改質プラントのプロセスフローを図 2-1-1 に示す。まず、脱硫器において天然ガス中に付臭剤として添加されている硫黄分を除去し、次に改質器で熱を与えて水蒸気改質反応を行う。さらに、CO 変成器で、CO を  $H_2$  に変成し、 $H_2$  リッチの混合ガスを精製・分離部門へ送る。

#### (1) 脱硫

天然ガス中には付臭剤として硫黄分が微量添加されているが、硫黄分は改質器にて用いられる改質触媒の

活性を著しく低下させる。このため、硫黄分を Ni-Mo 系または Co-Mo 系の水添脱硫触媒を用いて反応性の高い  $H_2S$  に変え、これを  $ZnO$  で吸着除去する。

近年では 0.1ppb 以下レベルまで、脱硫可能な超高次脱硫触媒が開発されている[12]。改質触媒の硫黄被毒による活性劣化が防止されるため、触媒量の大幅な低減が可能となる。

## (2) 改質

脱硫された原料ガスを、改質炉においてスチームと反応させ、 $H_2$  と  $CO$  とに変える水蒸気改質を行う。改質触媒として Ni 触媒が多く用いられているが、カーボンが析出しやすいため、スチームを反応に必要な量より過剰に使用している。(S/C (スチームとカーボンの比) は現状、3.5 以上必要である。) 最近では、カーボン析出の少ない Ru 触媒が実用化されている。

高 S/C ではスチーム製造に要する熱量が大きくなり、また、ガス量も大きくなるため、装置の小型化が困難である。極微量の硫黄被毒が低 S/C でのカーボン析出の原因となっていることが解明され[13]、先の超高次脱硫触媒による硫黄被毒の防止により、低 S/C 運転が可能となっている[12,14]。さらに、改質触媒量を大幅に低減できるため、改質炉の大幅なコンパクト化が図られている[14]。

## (3) CO 変成

水蒸気改質反応では  $H_2$  とともに  $CO$  も生成するが、 $CO$  変成器においてこれをスチームとの反応で  $H_2$  に変える。 $CO$  変成触媒として、Fe-Cr 系の高温変成触媒と Cu-Zn 系の低温変成触媒とがあり、従来のプロセスでは、この 2 種類を組み合わせる 2 段階の処理が行われている。しかし、近年では従来の Cu-Zn 触媒よりはるかに耐熱性に優れ、高温から  $200^{\circ}C$  以下の低温域まで高い反応速度を確保できる  $CO$  変成触媒が開発されて

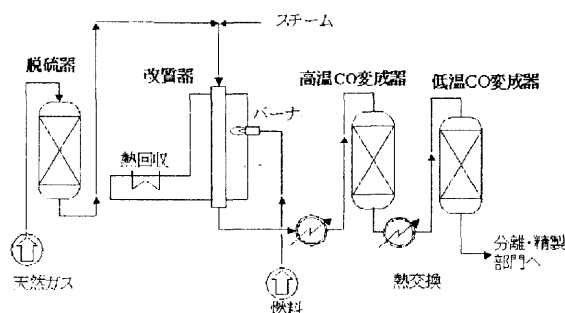


図 2-1-1. 水蒸気改質プラントのフロー

いる[13,14]。これにより、一段での  $CO$  変成が可能であり、触媒量の大幅な低減が可能となっている[14]。

## 2.2. 精製・分離部門

改質ガス中には、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$ 、 $H_2O$  が不純物として含まれる。これら不純物の分離・精製法として吸収法、深冷分離法、吸着法、膜分離法が実用化されている。表 2-2-1 に各手法の比較を示すとともに、以下、概要を述べる。

### (1) 吸収法

吸収法には化学吸収法と物理吸収法とがあるが、化学吸収法は酸-塩基中和反応を基本としており、低圧、低濃度の酸性ガスに適している。代表的プロセスとして、ベンフィールド法、MEA 法、ADIP 法、銅アンモニア法等がある。精製ガス中の  $CO_2$  濃度は 0.05～2.0%まで低減できる[34]。一方、物理吸収法は高圧、高濃度の酸性ガスに適し、代表的なプロセスとしては、レクチゾール法、セレクトソール法、フロアンソルベント法等がある。精製ガス中の  $CO_2$  濃度は 0.1%まで低減できる[34]。

吸収法は改質ガス中の酸性ガスの除去に、従来から広く用いられているが、 $CO$ 、 $CO_2$  を完全には除去できず、高純度の水素は得られない。

### (2) 深冷分離法

深冷分離法は、極低温において、原料  $H_2$  に同伴する全ての不純ガスを液化し、 $H_2$  を分離する方法である。低温を維持するためには、寒冷の発生源が必要となるが、原料ガス自身が圧力を有している場合には、膨張タービンをコールドボックス内に組み入れて寒冷を発生させることができる。比較的高純度の水素精製が可能であるが、装置規模が大きくなるため中小規模プラントには適さない。

### (3) 吸着法

吸着法は適当な吸着剤を用いて、各ガス種の吸着特性の違いを利用して、不純物ガスを除くプロセスであり、PSA(圧カスウィング吸着)法、TSA(温度スウィング吸着)法などがあるが、水素の精製法としては、一般に PSA 法がよく用いられる。PSA 法の原理は、加圧下、水素以外のガス成分を吸着除去し、精製した水素を取り出す工程と、加圧状態から減圧する過程にて、圧力に対する吸着量の差を利用し、吸着剤に吸着している成分を脱着、パージする再生工程から成り立つ。

表 2-2-1. 各種、分離・精製法の比較[15,17,34]

方法	吸収法	深冷分離	吸着法	膜法	Pd 合金膜
技術ステージ	歴史も古く、 成熟技術	歴史も古く、 成熟技術	小型化の 技術革新中	技術革新中	技術開発段階
適応規模	大、中規模	大規模(数千 Nm <sup>3</sup> /h 以上)	中～小規模 (1000～1Nm <sup>3</sup> /h)	中～小規模 (1000～1Nm <sup>3</sup> /h)	小規模
設置面積 設備費	大 大	大 大	大～小 中	大～小 小	超小型 膜高価
製品 H <sub>2</sub> 純度	CO <sub>2</sub> :0.05～2.0% (化学吸収) CO:0.1% (物理吸収)	95～96%	99.9%以上	90～98%	超高純度
H <sub>2</sub> 回収率	—	90～98%	71～92%	85～95%	—
操業・操作性及 その他		前処理として CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O の除去 が必要。	容易	極めて容易	膜の耐久性が未知

常温において1段で水素を高純度に精製できることや、コントロール用以外にはユーティリティーが不要、運転・維持費がほとんど不要、操作が容易で無人運転が可能といった特徴を有する。水素の分離・精製法として、最も広く普及しており[16,17]、近年では非常にコンパクトな PSA 装置も開発されている[18]。

(4) 膜分離法

膜法は水素を選択的に透過させ、分離精製する方法であり、高分子膜、多孔質膜、金属膜などの開発が進められている。このなかでも、高分子膜を用いたものが実用上、最も進んでおり、MONSANTO 社の“PRISM”、SEPAREx 社の“SEPAREx”、宇部興産の“UBE ガスセパレータ”、DU PONT 社の“MEDAL”などがある[17]。高圧のプロセスで水素の回収率が高く、水素濃度 90～99%のプロセスに適する。設備投資が安価であり、運転の状況に応じて、容量変更が比較的容易であることや、稼働部がなく、メンテナンスが容易であるといった特徴がある。ただし、透過のため圧力差を必要とする。

一方、金属膜による超高純度の水素精製の研究が近年盛んに行われている。水素分子はパラジウム合金膜に高温高圧で押し付けると、プロトンと電子に解離し、パラジウム膜中を低圧側に移動し、その表面でプロトンと電子が結合して再び水素分子に戻る性質がある。このパラジウム合金膜には孔がないので水素以外のガスは一切透過せず、高純度水素が得られる利点があり、さらに装置サイズは超小型となる。ただし、薄膜化および耐久性が課題であり、現在、開発段階にある。

3. 最近の水素製造法の進歩

3.1. 新しい大型水蒸気改質方式[19,20]

長い歴史をもつ水蒸気改質 (SMR) プロセスはユー

ザーの性格を反映して、開発・改良研究のスピードは比較的堅調である。改良は装置の小型化及び圧縮コストの低減を目指して、改質部の操作温度・圧力を増加させる方向である。温度・圧力の上昇は、改質管の応力を増大させるため、従来「主に使用されていた 25Cr/35Ni/1Nb 鋼に少量の Zr または Ti を加える」等の材料面の改良が進められてきたが、これ以上の大型化と効率化を図るためには、従来の方式では①スケールアップ効果が低い②操作圧力が上げられない等の限界が生じている。

これらの問題点を解決するために、Topsoe 社、ICI 社、Kellogg 社、Uhde 社などの各社が競って新技術を開発している。これらの技術は原料として天然ガスに限らず LPG、ナフサ等の軽質炭化水素を使用する場合にも適用可能な技術で、以下にそれぞれの技術について簡単に紹介する。

(1) プレ改質器の設置

この方法は原料として LPG やナフサなどの高級炭化水素を用いる場合に有効であるが、メタン以上の軽質炭化水素ガスを含み、有機硫黄化合物で腐臭した天然ガスにおいても有効に適用できる。この方法は従来の高温改質炉の上流に断熱式プレ改質器を設置する。プレ改質器は 500℃程度の低温で改質し、脱硫部からの漏れこんでくる微量の硫黄分を完全除去するガードリアクターの役目を果たすので、高温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になるメタン以上の軽質炭化水素ガスが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になる。

(2) 2次改質器の設置

高温水蒸気改質炉（1次改質炉）下流に2次改質器として部分酸化反応器を設置する。この方法により50%の能力向上が可能になる。従来アンモニア用に窒素を含む合成ガス製造のため空気が使用されていたが、水素用には酸素を添加する。

2次改質器は簡単な断熱材内張りの触媒反応器で、1次改質炉出ガスに少量の水蒸気とともに酸素を添加し、1200°C程度で未反応メタンを部分酸化する結果、水蒸気/炭素比が低下でき、1次改質炉の負荷も低減できる。但し2次改質には高価な酸素を必要とし、下流の炭酸ガス除去の負荷が大きくなる問題は残る。

(3) 熱交換型改質器

熱交換型改質器は燃焼排ガスと改質管との熱交換を良くすることにより、改質炉をコンパクトにするもので、数社からその概念図が発表されている。

図3-1-1にHaldor Topsoe社の燃料ガスと改質器を一体化した対流型改質器を示す。この方式は燃料電池用として開発されてきたが、現在Texasにおいて大型パイロット装置でテストされており、余剰水蒸気を放出することなく系内の熱バランスの取れる運転が可能と報告されている。

ICI Katalco社のGas-Heated Reformer(GHR)の概念は、対流熱交換型の改質器で燃料ガス燃焼室は持たないタイプである。熱源は2次改質器出ガスの高温ガスを利用する。GHRは非常にコンパクトで従来の改質炉の1/15にできる。ICI Katalco社はこのGHRを組み込んだプロセスをLeading Concept Hydrogen Process(LCH Process)と称し、従来より高圧化が可能になるため、25-30%の小型化が達成され、設備費、操業費のかなりの低減が達成できるとしている。日本の数社もこのタイプの改質器を開発しているが、いずれも燃料電池用の小型改質器である。

(4) オートサーマル反応器

オートサーマルリフォーミングプロセスでは、原料の部分酸化による燃焼熱を水蒸気改質の熱源に利用される。反応器の型式としては、反応器上部で部分酸化を、下部の触媒層で水蒸気改質を行う方法（Topsoe社等）と流動床を用いて部分酸化と水蒸気改質を同時に行う方法（Exxon社）とが提案されている。Topsoe社の反応器は反応器上部のバーナーで、酸素、原料ガス、スチームが混合燃焼し、下部の触媒層で改質する。

Exxon社で開発中の流動床改質器は、原料ガスとスチームを混合して反応器底部に供給し、酸素は注入ノズル内での反応を避けるため別ラインから供給する。流動触媒には30~150μm程度のαアルミナ担体のNi触媒を使用している。

(5) 水蒸気改質と部分酸化の一体化

1次改質器と2次改質器を一体化したものにUhde社のCAR(Combined Autothermal Reforming)反応器を採用したHYCARプロセスがある。部分酸化セクションでは他の2次改質器と異なり、触媒は使用せず、通常の部分酸化反応器と同じ水ジャケット冷却方式を採用している。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間接加熱により、残りの原料を水蒸気改質する熱源となる。この方法も水蒸気改質のために外部燃料を全く使用しないので原単位は大きく向上するとともに、反応器の構造から高圧化が可能になる。

以上の新しい水蒸気改質技術を表3-1-1にまとめて示す。最近の経済状況下では、これらの技術は既存プロセスを改造して実証したり、あるいはパイロットプラント段階で終了している程度でいまだ広く普及している段階には達していない。

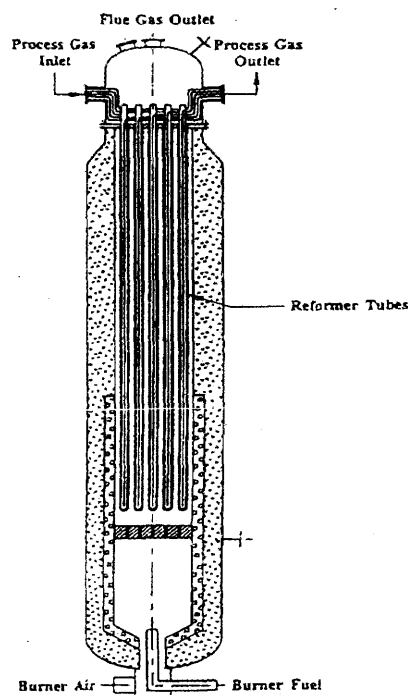


図3-1-1. 熱交換型改質器 (Topsoe型)

3.2. オンサイト型小型水素製造技術

(1) 工業雰囲気ガス用

小規模 (1,000Nm<sup>3</sup>/h以下) 需要家向けの水素としては、化学工業一般の他、近年では光ファイバー・半導体製造を中心とした先端産業への供給が増加している。既に述べたように、水素供給方法としては、水素製造コストや装置の設置条件などの点から、圧縮水素ボンベの配送についてメタノールを原料として需要家先で水素製造、の2方法が一般的であった。しかし、ボンベで供給する場合には水素ボンベ、メタノールから製造する場合には原料メタノールについて、それぞれ運搬するコスト、貯蔵するスペース、受入作業や残量管理の手間、及び各種法規制 (高圧ガス保安法、消防法 (危険物)) に基づく検査や届出等の問題がある。

一方、パイプラインにて供給される都市ガスは水素ボンベ、原料メタノールの持つ上記問題を克服し、かつエタン・プロパン・ブタンを少量含むメタンを主成分とした組成であるから、(水蒸気改質+PSA) 方式にて需要家先で簡易に水素を製造・供給できるオンサイト型小型水素製造技術が普及してきている。現在採用されている都市ガスを原料とする小型水素製造装置は大別して①従来の工業用(大型)水素製造装置を小型化した装置②燃料電池の改質器を適用した装置があり、表3-2-1にそれらの特徴をまとめる。

従来の工業用水素製造装置を小型化した小型水素製造装置[21-23,25]は、これまでの実績から装置の信頼性が高く、また、高圧での改質であり PSA による精製が容易であるという長所を持つ。一方、短所としては、小

表 3-2-1. 工業用水素製造装置と燃料電池改質器の特徴

	工業用水素製造装置	燃料電池用改質器
運転パターン	連続運転	起動・停止、負荷変動多い
起動時間	—	短縮要請 大
反応圧力	高圧	低圧
水素純度	高純度 (99.999%以上)	燃料電池被毒成分がなければよい
量産効果	小	大
設計目標	高信頼性、水素製造コスト小	発電効率大、コンパクト

型化 (コンパクト化、パッケージ化) が難しい点が挙げられる。現在、小型化のポイントとして、取り組まれている項目を幾つか列挙する。

- ・ バーナーの見直し (本数の削減、リジェネレーティブバーナー等の採用)
- ・ 予熱器、加熱器などとの一体化
- ・ 脱硫器、CO変成器の一体化
- ・ 熱交換器の一体化
- ・ PSAを3塔式にしてのコンパクト化

一方、燃料電池用改質器を用いた小型の水素製造装置 [23,26]は、元来燃料電池用ということでコンパクト化を目標に設計されており、改質器がコンパクトであるという長所がある。また、燃料電池と部品が共有できるため、量産によるコストダウンの期待も大きい。短所は、低圧で水素を改質するため、PSAによる精製を行うために PSA 手前で昇圧を実施しなければならない点である。各々の装置の代表的な概略フローを図3-2-1、3-2-2に示し、実績比較を表3-2-2に示した。

表 3-1-1. 新しい水蒸気改質技術[20]

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	燃焼電池用水素 (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

オンサイト型小型水素製造装置においても、熱回収によるプロセス効率の向上は重要であるので、小型化とプロセス効率をどこでバランスさせるかが肝要である。

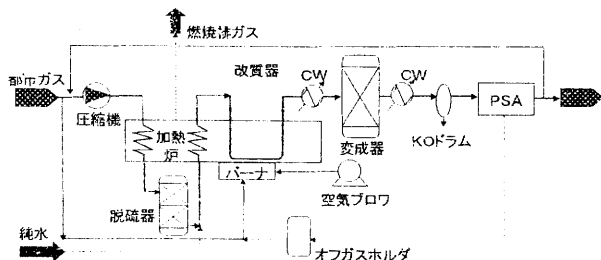


図 3-2-1. オンサイト型小型水素製造装置 (中圧型) 概略フロー[22]

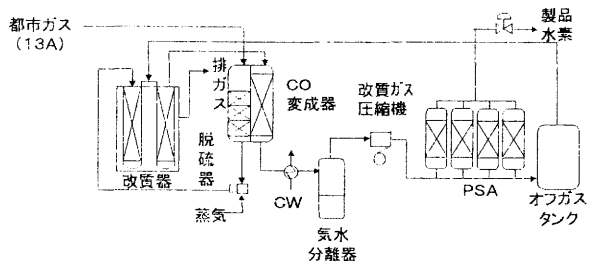


図 3-2-2. オンサイト型小型水素製造装置 (低圧型) 概略フロー[23]

表 3-2-2. 水素製造装置 実績比較

	中圧型	低圧型
水素製造能力 (Nm <sup>3</sup> /h)	40	30
水素純度 (%)	99.999	99.999
改質圧力 (MPaG)	0.64	0.04
電力原単位 (kW/Nm <sup>3</sup> )	0.35	0.75
燃料・原料原単位 (Nm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup> )	0.5	0.33
装置サイズ (ユーティリティエリアを除く)	3m × 6m	3m × 4m

(2) 自動車用水素供給ステーション

水素は輸送用燃料として国内外で注目されている。自動車メーカーは水素自動車の開発にしのぎを削っており、2003 年の実用化を明言している。その状況下、自動車への水素燃料供給インフラ技術の確立・インフラ整備が急がれており、現在、日本では水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術研究開発 (WE-NET; World Energy Network) プロジェクトにおいて、図 3-2-3 に示すような水素自動車への燃料供給

を目的としたスタンドアロンタイプの水素供給ステーションの実証研究を進めている。

自動車用水素供給ステーション用の水素製造装置として求される要件としては、次のような項目がある。

- ① 安全性に優れている事。
- ② 起動・停止が容易で、操作性にすぐれ、無人運転が可能なる事。
- ③ 経済性・耐久性にすぐれ信頼性の高い装置である事。
- ④ コンパクト・無公害(低騒音/低振動)であり、都市景観にマッチする事。

WE-NET プロジェクトでは、すでに市街地で多くの実績を有する燃料電池用改質器を適用した (水蒸気改質 + PSA) 方式で技術確立を進めている[24]。

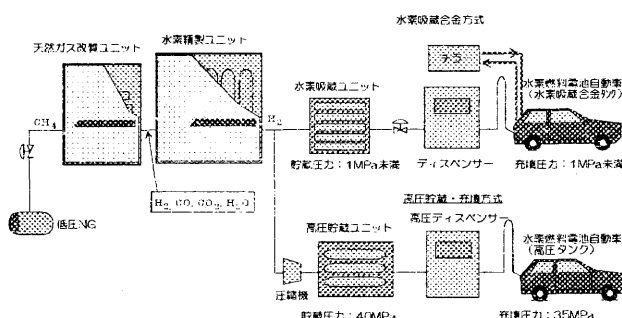


図 3-2-3. WE-NET 水素供給ステーションフロー

4. 新規水素製造技術の開発

4.1. 膜分離型水素製造法

最近の燃料電池システム開発の中で、天然ガスやナフサの水蒸気改質における水素製造用の小型改質器用途に水素分離型メンブレンリアクターの研究が注目されている[27]。この反応器の長所は、反応系から水素を選択的に取り除けるため、平衡論的な制約が回避され、低温での反応が可能となるとともに、CO 変成と脱炭酸工程が不要となることである。一方、短所は、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、分離膜が高価なことである。

図 4-1-1 に示すようなメンブレンリアクターが製作されている[28,29]。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 系薄膜からなっている。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、生成した高純度水素を用いて固体

高分子燃料電池による 5KW 発電システムの実証運転を行っている。

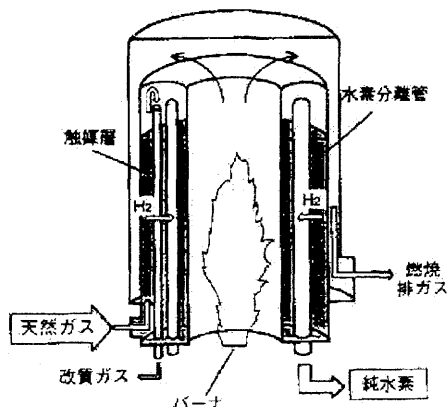
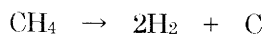


図 4-1-1. メンブレンリアクター[29]

#### 4.2. プラズマ分解法

天然ガスを原料とし、プラズマ分解法により高純度水素を取得し、同時に炭素材料を併産するプロセスが着目されている[30-32]。



本方法での水素製造の特色として、

- ①CO<sub>2</sub>が発生しないプロセスである
- ②条件の選択により、炭素材料の形、大きさ、構造の制御ができる。

③プラズマ装置は比較的安価であることが挙げられる。

Bromberg らは、空気プラズマと触媒を用いてメタンの部分酸化反応を行い、最高でメタンが 95%以上 H<sub>2</sub>+CO に転化する結果を得た[29]。プラズマと触媒を併用すると、プラズマに必要なエネルギーを節約でき、より現実的である、としている。

また、クヴァルナ社では、天然ガスのプラズマ分解により水素とカーボンブラックとを製造するプラントを現在稼働している[33]。1 t の天然ガスを、2.7 MWh の電力を用いてプラズマ分解することで、763kg のカーボンブラックと 2662Nm<sup>3</sup>/h の水素が製造できる。この方法が水素製造方法として評価されるには、併産するカーボンの高い評価が不可欠である。

#### 4.3. ベンゼン併産法

天然ガスを、脱水素によりベンゼン等の石油化学原料を作り出すメタンの直接改質法の触媒技術が見出され、実用化に向けての研究開発が進められている。



触媒には、H-ZSM5 が使用されているが、実用化に向けての問題点としては、①転化率の向上 ②コークス生成の低域③触媒の長寿命化が挙げられる[34-36]。

#### 4-4 CO<sub>2</sub>固定型

天然ガスを水蒸気改質する過程で、CO<sub>2</sub> 吸収剤によりプロダクトガスから CO<sub>2</sub> を除去するという方法が開発中である[37]。平衡をずらすことにより、低温での改質が可能となるだけでなく、このプロセスでは高純度の CO<sub>2</sub> を回収することもできる。

#### 5. おわりに

天然ガスは、資源制約面から見ても他の化石燃料より優れており、21 世紀のエネルギーの中心となることも十分に予想でき、化石エネルギー社会から水素エネルギー社会への過渡期における水素エネルギーの導入期において、天然ガスからの水素は重要な役割を担うと考えられる。天然ガスを原料とした水素製造技術をより深化させ、来るべき水素時代の到来をできる限り早めたいと願っている。

#### 参考文献

1. Chemical Economics Handbook 1998- SRI International
2. Gaudemark, B. 1998. "Hydrogen Production from Fossil Fuels", Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions, kluwer Academic Publishers, the Netherlands, pp. 75-89
3. WEC/IIASA, Global Energy Perspectives, Cambridge Press, 1998
4. 兼子、自動車技術, pp. 21-26, Vol.53, No.5, 1999
5. 盛田、小林、自動車技術, pp.9-13, Vol.53, No.5, 1999
6. ガスレビュー、1999
7. 林、燃料電池のすべて、ガスエネルギー新聞
8. 濱、平成 12 年度水素エネルギー等関連技術開発委員会 予稿集, pp.31-36, 2001
9. David Hart, 1997 "Hydrogen Power The commercial future of 'the ultimate fuel'": Financial Times Energy
10. J.Ohi, Blueprint for Hydrogen Fuel Infrastructure



- Development, NREL, 2000
11. T.Azuma, Y.Konishi and Y. Asaoka, pp.153-156, Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on NEW ENERGY SYSTEMS AND CONVERSIONS, 2001
  12. T. Horiuti, O. Okada, Y. Hisazumi, 1<sup>st</sup> Int. Cokemaking Congr., 2, 1, 1987
  13. M. Masuda, S. Takami, T. Tabata, O. Okagda, International Gas Research Conference, Ed. T. L. Cramer,(Government Institute Inc., Rockville), pp.1660, 1990
  14. 田畑健; 日本エネルギー学会誌, 80, 59-68, 2001
  15. R. A. Davis et. al; Hydrocarbon Engineering August, 6, 55-60, 2001
  16. 大矢ら; 高純度化技術体系、第3巻、(フジノテクノシステム) pp.34-46, 1997
  17. ガス分離技術の新展開 (東レリサーチセンター, 1992)
  18. WE-NET 平成12年度報告書
  19. 五十嵐哲 工学院大学工学部 水素エネルギーシステム Vol25 No.2, 2000
  20. 市川ら; 「天然ガスの高度利用技術—開発研究の最前線—」、408, 2001
  21. 竹本哲也; クリーンエネルギー、7 (2)、39、1998
  22. 古田博貴; 日本エネルギー学会誌、79 (10)、1028、2000
  23. 大阪ガスエンジニアリング株式会社ホームページ <http://www.oge.co.jp/plant/plantG/plantG01.htm>
  24. 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術第II期 研究開発水素利用技術タスク7報告書,平成12年度
  25. 財団法人日本機械工業連合会ホームページ [http://www.jmf.or.jp/japanese/topic/energy/7\\_15.html](http://www.jmf.or.jp/japanese/topic/energy/7_15.html)
  26. 久保田康幹、西垣英雄; 富士時報、73 (4)、234、2000
  27. 菊池; 触媒、37、341、1995
  28. 黒田ら; 三菱重工技報、33、146、1998
  29. 内田; 「日本エネルギー学会誌」77(5)、375、1998
  30. L.Bromberg et.al;International Journal of Hydrogen Energy、25、1157、2000
  31. L.Bromberg et.al;International Journal of Hydrogen Energy、22(7)、715、1997
  32. L.Fulcheri et.al;International Journal of Hydrogen Energy、20(3)、197、1995
  33. D.Show;European Rubber Journal, September, 1994
  34. 市川ら; 「天然ガスの高度利用技術—開発研究の最前線—」、531、2001
  35. Wang,L, et al; Catal.Lett.,21,35, 1993
  36. 大西、市川; 金属、69(4)、298、1999
  37. Hufton, J., et al; "Sorption Enhanced Reaction Process for the Production of Hydrogen", Proceedings of the 1999 U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-26938