

膜分離による高効率水素製造技術の開発

白崎義則・安田 勇

東京ガス株式会社 技術研究所

230-0045 横浜市鶴見区末広町 1-7-7

Development of Membrane Reformer for Highly-efficient Hydrogen Production from Natural Gas

Yoshinori SHIRASAKI and Isamu Yasuda

Tokyo Gas Co.,Ltd.

1-7-7 Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama 230-0045

A membrane reformer is based on the advanced concept of simultaneous generation and separation of hydrogen in a single reactor, which can make the reactions free from the limitation of chemical equilibrium. Because of these advantages, the membrane reformer can be made very compact and offers much higher efficiency than the conventional ones. We have manufactured and tested a membrane reformer with nominal hydrogen production capacity of 40 Nm³/h. The developed reformer was found to produce 40.1 Nm³/h of hydrogen with 99.999% purity at the energy efficiency of 76.2% (HHV). Additionally, under the partial-load operating condition, the reformer maintained the high energy efficiency of 69%. The system has thus been proved to give the highest efficiency in producing hydrogen from natural gas among various competing technologies.

Key words: membrane, reformer, hydrogen production

1. 緒言

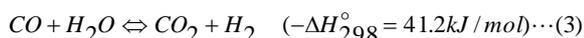
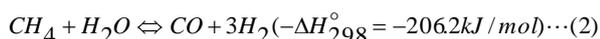
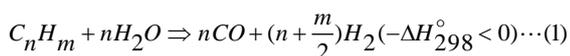
天然ガスなどの炭化水素燃料の改質による水素製造技術は、経済性に優れ、古くから石油精製や石油化学プロセス等の大規模水素製造に利用されており、最近では、家庭用燃料電池コージェネレーションの燃料処理などの小容量なものから、工業用オンサイト水素製造や燃料電池自動車向けの水素ステーションなどの中・小規模な水素製造等にも、広く利用されている。燃料電池自動車向け水素供給ステーションで使用実績がある現行の天然ガス改質型水素製造プロセスは、工業用オンサイト水素製造装置として実績のある PSA 方式をベースとしたもので、水蒸気改質器、CO 変成器、水素精製装置（圧力スイング吸着：PSA）により構成される水素製造装置を使用している[1]。東京ガスでは、燃料電池自動車の市場導入に備え、天然ガス改質による水素製造プロセスの更なる高性能化を目的に、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、膜分離を利用した高効率水素製造技術である水素分離型リフォーマーの開発に取り組んでいる。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、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。東京ガスでは、日本ガス協会の一員として、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「固体高分子形燃料電池システム化技術開発事業」の中で「水素分離型改質技術開発」を実施し、2004年には40 Nm³/h級試験機の開発を行い、水素製造効率76.2%を達成した。また、2005年からは、水素安全利用等基盤技術開発事業において、更なる高

効率化を目指して開発を実施している。本稿では、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状況について報告する。

2. 都市ガスの水蒸気改質反応

天然ガスなどの炭化水素を触媒上で水蒸気と反応させて水素含有ガスを製造する水蒸気改質反応は、式(1)、(2)の反応式により示される[2]。さらに、水蒸気改質反応で生成したCOは式(3)のCO変成反応によりCO₂にまで転化される。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。



現行のPSA方式の水素製造プロセスでは、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が製造される。

3. 水素分離型リフォーマーの原理と特徴

水素分離型リフォーマーを適用した水素製造プロセスでは、改質反応と同時に水素分離を行うため、従来のシステムと比較して、システムの小型化・シンプル化・高効率化が可能となる。図1に水素分離型リフォーマーの原理を示す。原料の都市ガスと水蒸気が改質触媒層に供給され、所定の温度に加熱されると、改質反応により、水素、CO、CO₂が生成する。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、高純度水素が製造される。また、従来の膜を使用しない改質器では、700~800°Cで運転されるが、水素

分離型リフォーマーでは、反応系からの水素引き抜きによって、平衡の制約を逃れ反応が促進され、550°Cで高い反応率が得られ、反応条件を緩和できる特長がある。

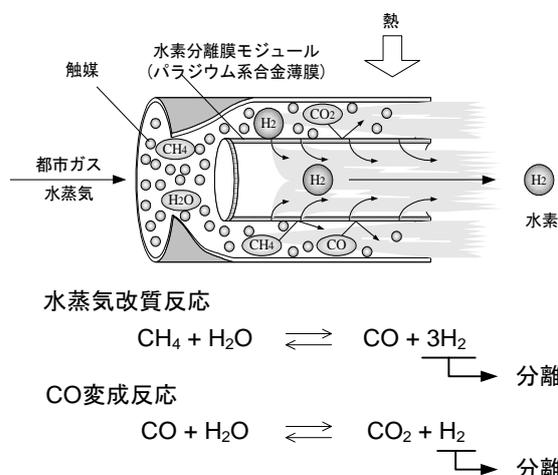


図1. 水素分離型リフォーマーの原理

4. 40Nm³/h級水素分離型リフォーマーの開発

東京ガスでは、2000年から2004年度において、日本ガス協会の一員として、NEDOの「固体高分子形燃料電池システム化技術開発事業」の中で「水素分離型改質技術開発」を実施した[3]。ここでは、水素燃料電池自動車に水素を供給するステーションを含む種々の純水素製造装置として水素分離型リフォーマーシステムが有効であることを検証することを目的に、開発目標を、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%以上として、水素分離型リフォーマーの開発を実施した。

4.1. 水素分離膜モジュール

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80~100ミクロンの自立膜が使用されているが、改質ガス等の混合ガス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。薄膜の場合、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、膜を支持体と接合した複合化が必要となる[4]。使用した膜モジュールは図2に示すように平板型であり、厚さ20ミクロン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、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

ジュールの内側へ分離される。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 である。図 3 には膜モジュールの外観を示す。

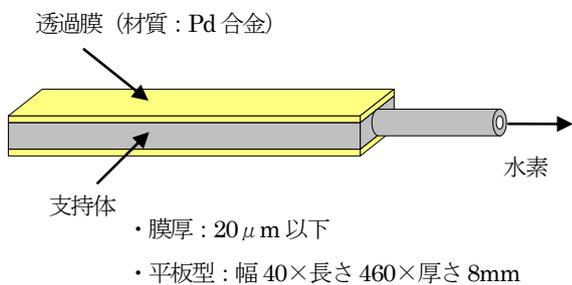


図 2. 膜モジュールの概略構造



図 3. 膜モジュール (20本) の外観

4.2. 反応管の構造

図 4 に反応管の構造を示す。反応管には、膜モジュール 2 本を内蔵してある。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。反応管の先端には、Ni 系の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

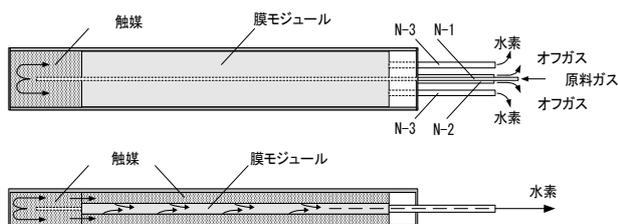


図 4. 反応管概略構造



図 5. 反応管外観

してあり、改質反応の進行と同時に、水素分離が進行する。分離された水素は N-3 ノズルより捕集される。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。図 5 に反応管の外観を示す。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 86mm×長さ 615mm×厚さ 25mm である。

4.3. 40Nm³/h 級試験機の構造

図 6 に試験機の構造を示す。本リフォーマーは縦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

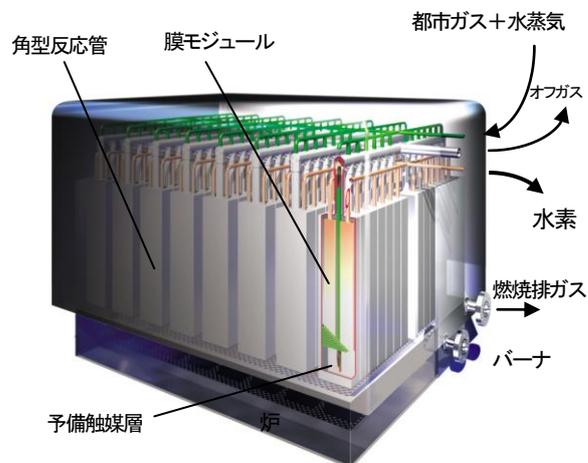


図 6. 40Nm³/h 級試験機の概略構造

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。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。

4.4 システム

試験装置のフローを図7に示す。高効率化のため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。

図8に40Nm³/h級試験機ユニットの外観を示す。ユニットの大きさは幅3.56m×奥行き2.56m×高さ2.30mであり、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

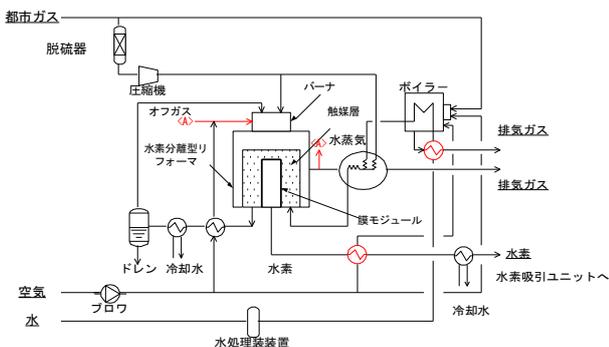


図7. システムフロー図



図8. 40Nm³/h級試験機ユニットの外観

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。

5. 運転試験

5.1 運転方法

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除去し、コンプレッサーで0.95MPaG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、0.64MPaG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℃、反応器圧力0.8MPaG、透過側圧力-0.08～-0.06MPaG、S/C3.0～3.2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。水素製造効率および水素回収率は式(4)、(5)により算出した。水素中の不純物濃度はFID式ガスクロ(検出下限CO:0.5ppm、CO₂:0.5ppm、CH₄:0.1ppm)にて測定した。

水素製造効率(%) =

$$\frac{\text{水素流量} \times \text{水素熱量}}{\text{原料}13\text{A流量} \times \text{水素熱量} + \text{補機動力}} \times 100 \dots (4)$$

$$\text{水素回収率(\%)} = \frac{\text{水素流量}}{\text{改質ガス流量} \times \text{水素ガス中の水素濃度} + \text{水素流量}} \times 100 \dots (5)$$

5.2. 40Nm³/h 級試験機の性能

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。図 9 に都市ガスの供給量に対する水素製造量、効率、転化率、水素回収率を示す。原料都市ガス供給量 10.9Nm³/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 36Nm³/h、都市ガス転化率は 78.1%であった。原料都市ガス流量 13Nm³/h において水素製造量 40Nm³/h を確認し、そのときの効率は 67.9%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%以上であり、開発目標である、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%以上を同時に達成する運転条件を見出せなかった。水素分離型リフォーマーの温度は、運転時に最も高温になる膜モジュールの先端（火炉側）に取り付けた熱電対により測定した。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取付けた。都市ガス供給量 10.9Nm³/h 時の運転温度は平均 551℃で制御したが、最高温度は 565℃と最低温度は 535℃であり、30℃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。

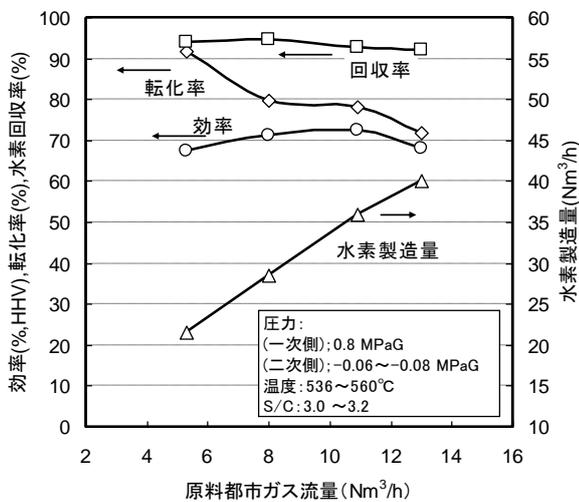


図 9. 水素分離型リフォーマー試験機性能曲線

5.3. 高効率化検討

水素分離型リフォーマー試験機の運転の結果、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%以上を同時に達成する運転条件を見出せなかった。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 10 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。検討の結果、水素製造量は、反応管並列ケースで 32Nm³/h（反応管 112 本換算）であったのに対し、反応管直列ケースでは 36Nm³/h となり、約 10%の水素製造量の増加が観察され、原料供給法の変更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。

5.4. 反応管ユニット直列化による性能把握

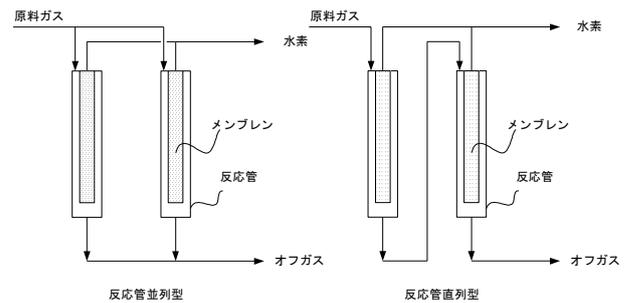


図 10. 反応管並列ケースと直列ケース

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。

- 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。

図 11 に改造前後の都市ガス供給量に対する水素製造効率、水素製造量の関係を示す。都市ガス供給量 11.6Nm³/h の時、水素製造量 40.1Nm³/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 10.6Nm³/h より低負荷側では、転化率が高まる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 3.2Nm³/h の時水素製造量は 14Nm³/h、水素製造効率は 69.1%であり、部分負荷運転時で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 12 に各原料負荷運転時におけるオフガスの組成を示す。水素分離型リフォーマーでは、反応系から水素を

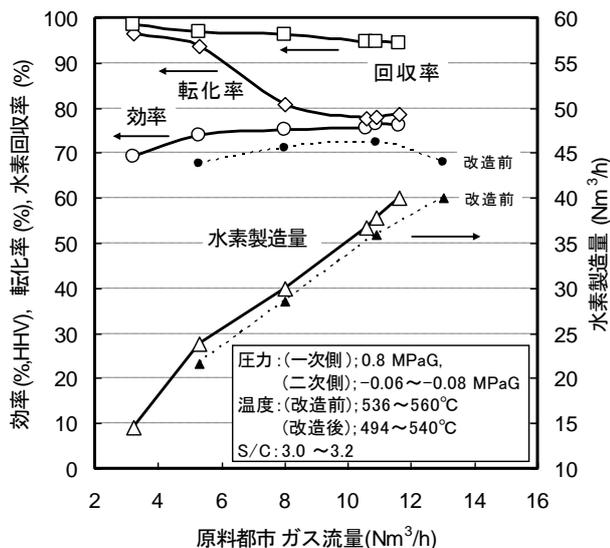


図 11. 水素分離型リフォーマー試験機性能曲線 (反応管直列式と並列式)

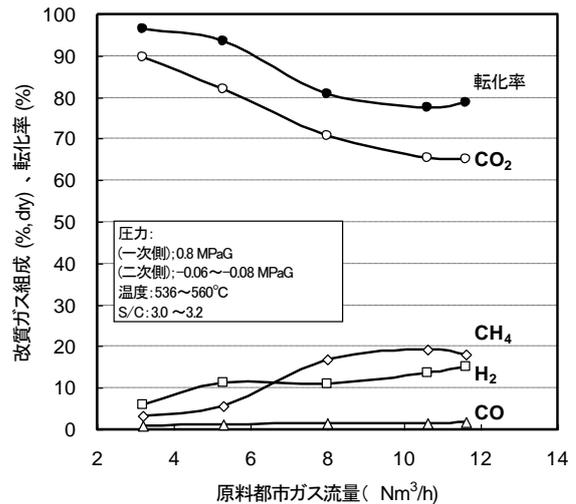


図 12. 水素分離型リフォーマーの改質ガス組成

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 CO₂ 濃度が高くなり、負荷 30%時では、CO₂ 濃度は 90%となった。

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 551°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 段目の温度低下により、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、これ以上の燃料の焚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、更に性能向上が可能と考えられる。改造後の試験における改質器の最高温度 564°C および最低温度 503°Cにおける平衡水素分圧はそれぞれ 0.22MPa、0.15MPa と計算され、低温部における水素分圧がかなり低くなるのがわかる。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。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を含めると、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。

5.5. 耐久性試験

図 13 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、リークの発生した膜モジュールを交換した。リークの発生した膜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。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 0.8MPaG とし、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 ユニットの交換を行った。このとき、反応管直列化への変更をあわせて実施した。

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。ユニット交換後は、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。

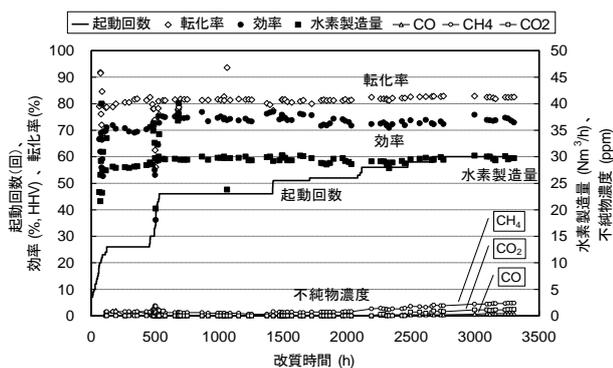


図 13. 40Nm³/h 級リフォーマーの運転時間と不純物濃度推移

5.6. 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 (東京ガス千



図 14 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)

住事業所構内) の一角に設置して 2003 年～2004 年度において運転試験を実施した。図 14 に千住水素ステーションの外観写真を示す。40 Nm³/h 級試験機は、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、東京ガスがリース使用している 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効率化について大きな前進を示すことができた。

6. 今後の取り組み

40 Nm³/h 級水素分離型リフォーマーの試験機において、水素製造効率 76% の性能を確認し、事業目標である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。東京ガスでは、これまでの開発を通じて得られた知見を活かし、2005 年からは、2007 年までの予定で NEDO の「水素安全利用等基盤技術開発」事業において、三菱重工業と共同で水素分離型改質技術に関するエンジニアリング技術の高度化、耐久性の向上に資する

材料開発、低コスト化のための素材開発に取り組み、効率 80%達成を目指した実用化開発を推進している[5]。

謝 辞

水素分離型リフォーマー40Nm³/h 機の開発は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業「固体高分子形燃料電池システム化技術開発」の中で、「水素分離型改質技術開発」として実施したものである。関係各位に謝意を表す。

参考文献

1. 古田博貴、第 12 回燃料電池シンポジウム講演予稿集、p.105 (2005)
2. Rostrup-Nielsen, J. R. “Catalytic Steam Reforming”, Catalysis, Science and Technology, Vol.5, p1, Springer-Verlag (1984).
3. 白崎義則ら、第 9 回燃料電池シンポジウム講演予稿集、p.150 (2002)
4. 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)
5. 安田勇ほか、第 25 回水素エネルギー協会大会予稿集、p.9 (2005)