

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

Study on Performance of Hydrogen Production
from City Gas Equipped with Palladium Membranes

機械事業本部 黒田 健之助^{*1}
技術本部 小林 一登^{*2}
広島製作所 大内 田 信 幸^{*3}
東京ガス株式会社 太 田 洋 州^{*4} 白 崎 義 則^{*5}

近年、化学工業の分野でも技術革新のための様々な試みがなされている。メンブレンリアクタもその分野の一つであり、通産省でも提唱しているシンプルケミストリの例題でもある。すなわち、反応と分離を同時に行わせる新しい概念の反応器がメンブレンリアクタである。本研究では、都市ガスの水蒸気改質により水素を製造する改質器にメンブレンリアクタを採用し改質試験を行い、従来型では800℃にて達成される80%転化率を550℃の低温にて達成し、生成水素は99.99%以上の高純度のものが得られた。この新しい反応器は21世紀を迎えるに当たって化学工業の新しい分野を開くパイオニアとなる可能性がある。

A steam reformer of city gas equipped with palladium membranes has been developed. The reformer has a burner in the center surrounded by a catalyst bed. The catalyst bed has the supported palladium membrane tubes aligned circumferentially in it. The membrane tube is 20 mm in diameter and 600 mm long. The performance of the reformer, such as conversion and hydrogen production rate, has been examined in varying operation conditions. The feed stock was city gas, which consists of mainly methane. The mixture of city gas and steam was fed into the reformer and converted into hydrogen and carbon dioxide. The conversion reached more than 80% at about 823K.

1. はじめに

近年、技術革新が進むにつれて化学プロセスもますます複雑化し高度化する傾向にある。そのような環境の中で、ある目的生成物を得るために従来法で行われている反応の場に、ある種の機能材を付加することによりプロセスを簡略化し経済的效果を求める研究が行われるようになった。

通産省でも平成7年度から通称“シンプル ケミストリ プログラム”と呼ばれるプロジェクトが発足し活動を開始した。このプロジェクトの中でメンブレンリアクタは反応と分離を一体化した新しいコンセプトの次世代技術として位置付けられている。

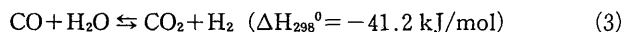
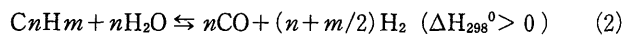
本研究では、反応の場に炭化水素の水蒸気改質（スチームリフォーミング）反応を選び、機能材としてパラジウム製水素分離膜を適用しメンブレンリアクタを試作、各種実験を試みた。現在、天然ガスや都市ガスからの水素製造は水蒸気改質反応、一酸化炭素変成反応、水素精製の各工程を経て行われている。メンブレンリアクタでは都市ガスの水蒸気反応を行わせる触媒層中に水素分離管（メンブレン管）を設置することによって、反応の場から水素のみを取出すことができるため、一酸化炭素変成反応、水素精製の工程が不要となり、水素製造プロセスの大幅な簡略化が期待できる。本報では、試作したメンブレンリアクタの概要及び各種試験、並びに生成水素を使用した燃料電池発電試験の結果について報告する。

2. メンブレンリアクタの概要

2.1 都市ガスからの水素製造

天然ガスや都市ガスなどの炭化水素から水素含有量の多いガス

を製造する水蒸気改質反応は、式(1)、(2)の改質反応と式(3)の一酸化炭素変成反応で表される。



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、それら炭化水素は上記反応式に従って水素、一酸化炭素、二酸化炭素に分解される。式(1)、(2)の反応は吸熱反応であり、高温であるほど水素生成側に反応は進行する。表1に首都圏における都市ガスの代表組成を示す。

表1 首都圏における都市ガスの代表組成
Typical composition of city gas in capital area

成 分	比 率 (%)	成 分	比 率 (%)
CH ₄	88.5	C ₂ H ₆	5.4
C ₂ H ₄	4.6	C ₃ H ₈	1.5

2.2 メンブレンリアクタの概要

メンブレンリアクタは反応工程と分離工程を併せ持った新しいコンセプトの反応器である。改質反応などの化学反応には反応の場の条件により、ある一定以上反応が進行しない化学平衡の壁が存在する。メンブレンリアクタはこの壁を破ることができるものである。すなわち、原料が反応部に導入され反応を開始すると反応部での生成物のうちの目的生成物（本報の場合は水素）が分離膜（メンブレン）を透過して反応の場から分離される。反応生成物が逐次分離されれば反応平衡がくずれ反応は生成物側に進行す

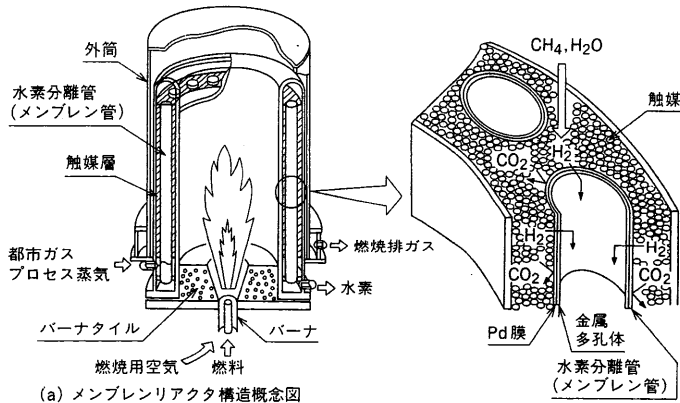
*1 化学プラント技術センター主管

*2 広島研究所化学プラント研究推進室主務

*3 原動機・風力機械技術部タービン設計課長

*4 基礎技術研究所ポリマーFCタスクフォース主幹研究員

*5 基礎技術研究所ポリマーFCタスクフォース



火 炉 直 径	180 mm
触 媒 層 高 さ	735 mm
触 媒 層 幅	38 mm
水 素 分 離 管 本 数	24 本
水 素 分 離 管 長 さ	600 mm
リアクタ外筒直径	280 mm
リアクタ外筒高さ	880 mm

(b) メンブレンリアクタ各部寸法

図1 メンブレンリアクタ構造概念図 今回試作したメンブレンリアクタ及びメンブレン管構造概念図と各部寸法。
Configuration and main dimension of membrane reactor

る。そのため、平衡転化率や反応速度の小さい反応の反応率を大きくすることができる。さらに、低い反応温度で高い反応転化率が得られるため操作条件を緩和できる利点があり、高温材料が不要になることや触媒寿命が延びることなどが期待できる。

図1(a)に今回試作したメンブレンリアクタの構造概念図とメンブレン部での改質反応及び水素透過膜の構造概念図を示した。水素を選択的に分離する膜としてはパラジウムが知られており、その透過機構は次のように説明される⁽¹⁾。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。プロトンと電子はパラジウム金属中を拡散移動し、膜の反対側で再び会合し水素分子となる。パラジウム膜中をこのように移動できる分子は水素のみである。パラジウム中の水素透過性能は式(4)で表され、改質反応側の圧力、温度が高いほど透過性能が向上する。

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

ここに、

V : 水素透過量 [$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$]

k : 水素透過係数 [$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^{0.5})$]

T : 温度 (K)

E : 活性化エネルギー (J/mol)

R : 気体定数 (J/(mol·K))

P_1 : 反応側圧力 (atm)

P_2 : 透過側圧力 (atm)

水素透過型のメンブレンリアクタでは都市ガスの水蒸気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り、改質反応によって生成した水素、一酸化炭素、二酸化炭素、及び未反応メタン等から成る混合ガス中から水素のみを取出すことができる。したがって、都市ガスから直接純水素を製造することが可能となり、従来方式での一酸化炭素変成、水素精製工程が不要となる。図2(a)にCO、CO₂を水素中から除去する場合の従来方式水素製造プロセスを、図2(b)にメンブレンリアクタを使用した場合の水素製造プロセスを示す。また、反応系から水素を取出すため

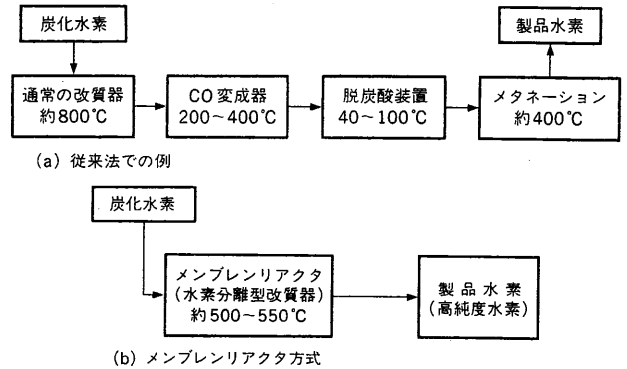


図2 従来法とメンブレンリアクタ方式による水素製造プロセス
従来法とメンブレンリアクタを組み込んだ水素製造プロセスを各工程ごとのブロック図で表したフロー図。
Block flow diagram of conventional process and membrane reactor system for hydrogen production

反応平衡を生成物側に移行させ、都市ガスの改質反応を促進することが可能である。

メンブレンリアクタの構造は図1(a)に示すように円筒型であり、下部中央の加熱用バーナを取囲むように触媒層を設置した。燃焼ガスはリフォーマ上部で折返して外筒と触媒層との間を下降させた。触媒は要素試験によりニッケル含有量20%、粒径2mmの改質触媒を使用した。触媒層中には管径20mmの水素分離管を設置した。試作したリフォーマの各部寸法を図1(b)に示す。

水素分離管は金属の多孔質支持体上に無電解めっき法によりパラジウムを膜厚約20μmに薄膜担持したものをを用いた。水素分離管の内側にはスイープガスとしてスチームを流すことにより分離した水素を系外に取出した。

3. 各種試験結果と考察

3.1 改質試験

改質試験は反応温度550℃、反応圧力608 kPa (5.2 kg/cm²G)、スチームカーボン比 (S/C) 3.3 及び 2.4 mol/C-mol の条件において、原料の都市ガス供給量が都市ガス転化率、水素製造量に及ぼす影響を調べた。

都市ガス転化率は触媒層出口ガス組成から式(5)により求めた。

$$\text{都市ガス転化率} = \frac{C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2}} \times 100 (\%) \quad (5)$$

ここに、 C_{CH_4} 、 C_{CO} 、 C_{CO_2} は改質ガス中のCH₄、CO、CO₂の濃度(%)を示す。

さらに、水素分離管を使用しない場合に反応温度、反応圧力、S/Cから計算される理論平衡転化率を求め比較を行った。改質ガスの分析は熱伝導型(TCD)ガスクロマトグラフを用いて行った。

改質試験結果を図3及び表2に示す。図3は都市ガス供給量に対する都市ガス転化率及び水素製造量について、表2は触媒層出口の改質ガス組成を表している。水素製造量は最大4 m³N/h製造することができた。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の計算から求められる理論平衡転化率が36%であるのに対し、メンブレンリアクタでの試験ではいずれの都市ガス供給量においても70%以上の転化率を得ることができ、大幅な転化率の向上が観察された。これは水素分離管によって反応系から水素が引抜かれ反応の平衡が生成物側に移行したためであると考えられる。

表3にメタンの水蒸気改質反応における平衡転化率をS/C=3

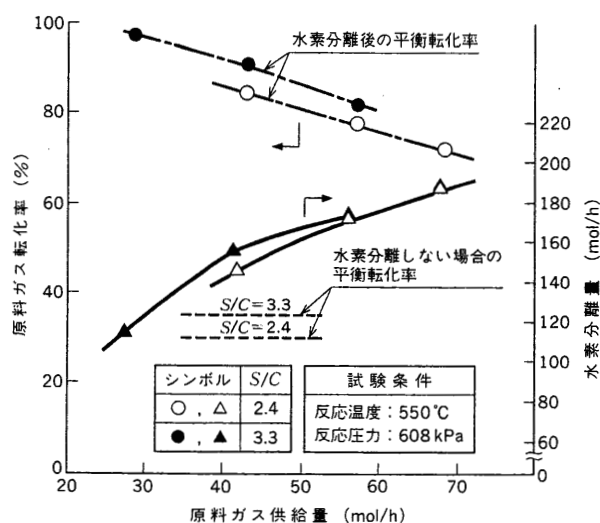


図3 原料ガス供給量の影響 メンブレンリアクタの都市ガス供給量を変化させた改質試験結果を示す。
Results of steam reforming test with various city gas feed rate

表2 改質試験結果 (ガス組成)
Results of steam reforming test

成分	水素分離管使用*	水素分離管なし**
H ₂	21 %	55 %
CO	4 %	2 %
CO ₂	73 %	14 %
CH ₄	2 %	29 %

* : 実験値 温度: 550℃

** : 計算値 圧力: 608kPa

表3 メタンの水蒸気改質反応における平衡転化率
Equilibrium conversion rate in methane/
steam reforming
H₂O/C-mol = 3

圧力	温度		
	500℃	600℃	700℃
98kPa (1 kg/cm ² ・abs)	44 %	77 %	97 %
490kPa (5 kg/cm ² ・abs)	24 %	46 %	75 %
980kPa (10kg/cm ² ・abs)	19 %	35 %	60 %

の条件で計算したものを示す。これによると、490 kPa では 500℃ で平衡まで反応が進んだ場合でも 24 %、600℃ で 46 % までしか反応は進行しないことになる。このため、水素分離管を使用しない従来型の改質器では改質温度を約 700~800℃ に上げることにより反応を促進させ高転化率を得ている。それに対し今回試験したメンブレンリアクタでは 550℃ の改質温度で高転化率を得ることができ、従来型に比べて操作条件を緩和させることができた。製品として得られた水素は 99.99 % 以上の高純度のものであり、各種用途に使用できるものである。

3.2 反応温度、反応圧力、及びスweepガス量の影響

メンブレンリアクタにおける改質反応は、温度、圧力、スweepガス量等のプロセスパラメータによりその反応が影響を受ける。それらのパラメータ変化試験を行った結果を図 4, 5, 6 に示す。同時にシミュレーションモデルを構築して計算した結果も図中に示した。

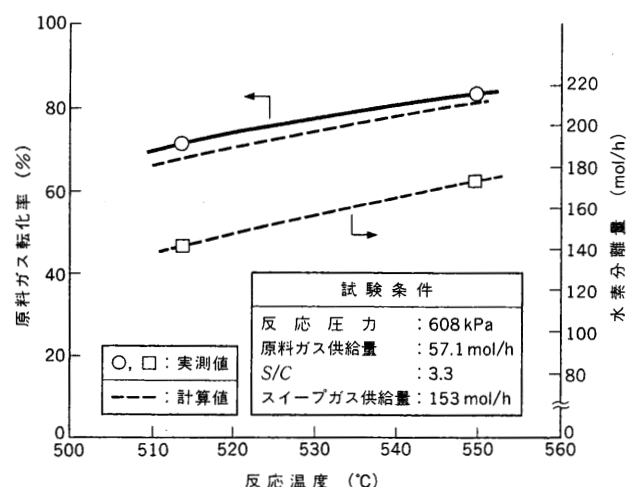


図4 反応温度の影響 メンブレンリアクタでの反応温度変化結果を示す。
Results of steam reforming test with various temperature

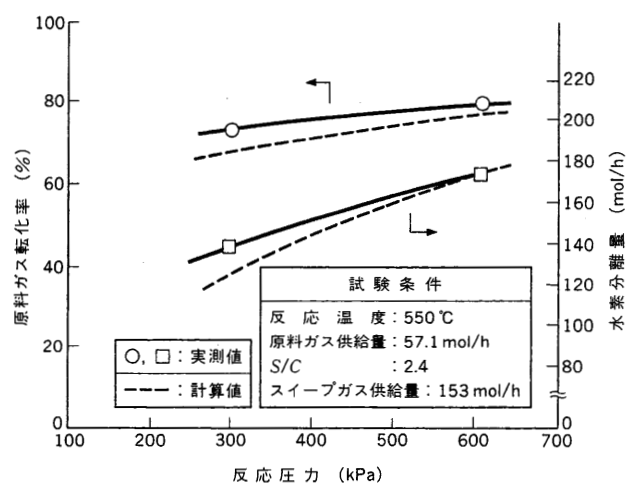


図5 反応圧力の影響 メンブレンリアクタでの反応圧力変化試験結果を示す。
Results of steam reforming test with various pressure

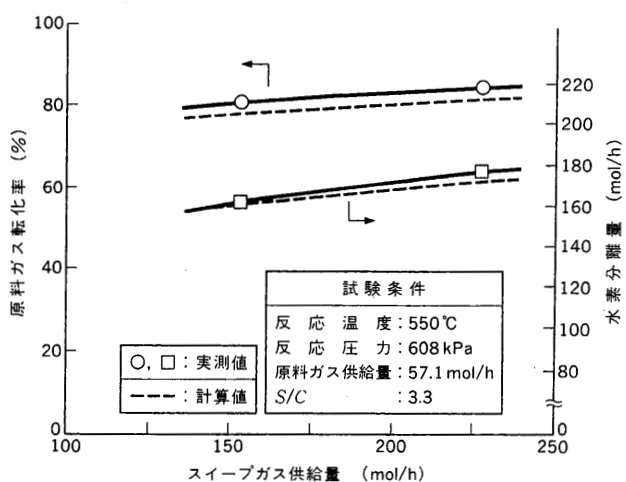
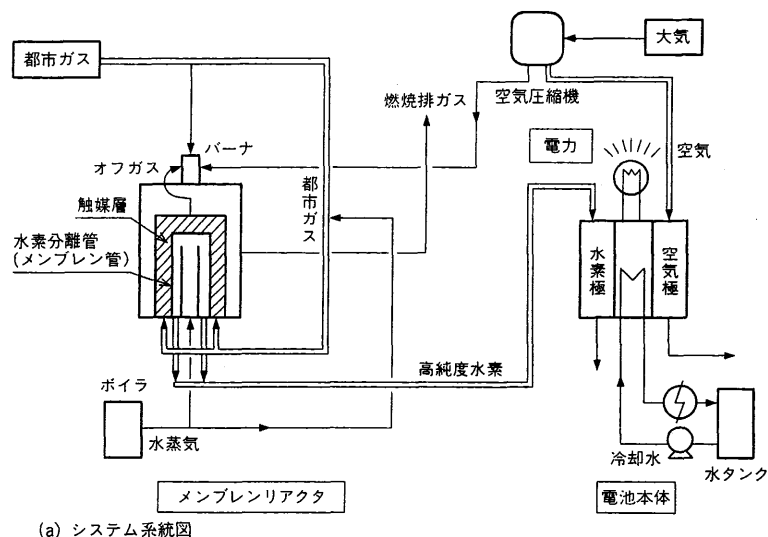


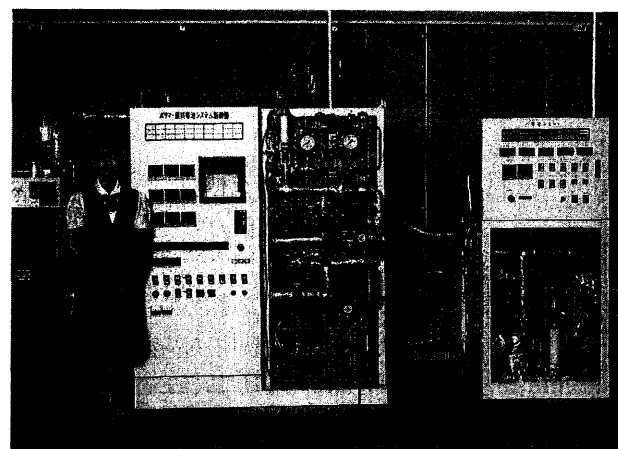
図6 スweepガス供給量の影響 メンブレンリアクタでのスweepガス供給量変化試験結果を示す。
Results of steam reforming test with various sweep gas feed rate

(1) 反応温度の影響

図4は原料ガス供給 57.1 mol/h, S/C=3.3, スweepガス量



(a) システム系統図



(b) 試験装置の外観

図7 固体高分子型燃料電池システム系統図及び5 kW 発電試験装置
Schematic drawing and general view of 5 kW PEFC system

今回連結試験を実施した燃料電池システムのフロー図及び試験装置の外観写真。

153 mol/h にて、温度を 510~550℃ の範囲で変化試験を行った結果である。転化率、水素分離量ともに温度上昇に伴って高くなる傾向を示した。このことは計算結果とも良く一致することが確認出来た。

(2) 反応圧力の影響

図5は原料ガス供給量 57.1 mol/h, $S/C=2.4$, スイープガス量 153 mol/h, 反応温度 550℃ にて、圧力を 300 kPa~608 kPa まで変化させてその影響を調べた結果である。反応圧力については、転化率にはあまり影響を与えないが水素分離量には影響があり、今回の試験範囲では高圧ほど有利となっている。

(3) スイープガスの影響

図6は原料ガス供給量 57.1 mol/h, 反応温度 550℃, 反応圧力 608 kPa, $S/C=3.3$ にての条件でスイープガス量を 150~230 mol/h まで変化させて試験した結果である。これによると今回の試験範囲で、スイープガス量は前述の温度、圧力ほど分離性能に影響を与えないことが判明した。

3.3 燃料電池との連結試験

メンブレンリアクタから製品として生産された水素を高分子型燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell, 以下 PEFC と称す) に連結して発電試験を行った。PEFC は近年都市分散型電源として注目を集めているものであり、その特徴としては高効率発電が可能であることに加え、(1) 起動性、(2) コンパクト性、(3) 操作性 (保守性) に優れている低温作動型であることなどである⁽²⁾。

PEFC は前述のとおりかなり魅力的な特徴を有しているが、その燃料ガスとしての水素の仕様が高級なものになっている。すなわち、PEFC の作動温度が低いために水素中の一酸化炭素濃度を 10 ppm 程度以下にする必要がある。

今回試作したメンブレンリアクタからの製品水素は十分その要求仕様を満足し、5 kW 発電試験に成功した。図7 (a), (b) に今

回試作したメンブレンリアクタと 5 kW 級 PEFC 発電装置の系統図及び外観写真を示す。なお、連結した PEFC は三菱重工製のものをを使用した。

3.4 応用分野の拡大

都市ガスを原料とする水蒸気改質反応へのメンブレンリアクタの適用は反応温度を従来法より 200~300℃ も低下させることが可能であることの確認が得られた。このことから、今回試験を行った燃料電池用改質器としての利用以外にも高純度水素発生装置としての利用や、これまで水蒸気改質法による水素製造を温度レベル的に適用できなかった 600~700℃ の排熱を有するものに排熱回収装置として組み込み実施することにより新しい省エネルギー技術としての発展も期待できることが判明した。

4. む す び

メンブレンリアクタの概念を取り入れた水素製造用改質器を試作し改質試験を実施した。その結果都市ガスから直接純水素を製造することができ、都市ガスを原料とした水素製造プロセスの大幅な簡略化が可能であることを確認した。製品として取出した水素は高純度水素としての仕様を十分満足し、高純度水素製造装置としても利用できることが確認できた。また、従来の都市ガス改質器では 700~800℃ 必要であった反応温度をメンブレンリアクタでは水素分離管による水素引き抜き効果により 550℃ に低下させることができ、反応操作条件が緩和できることも確認できた。今後は耐久性試験、システム特性である負荷変動特性等の性能把握試験を実施し改良を行い、併せて経済性検討も実施して商品化に向けた開発を続行していく予定である。

参 考 文 献

- (1) 菊地英一, 化学と工業第 42 巻, (1989) p.442
- (2) 金子ほか, 固体高分子型燃料電池発電システムの開発, 三菱重工技報 Vol.31 No.4 (1994) p.235