メンブレンリフォーマを用いた純水素製造技術の開発 Study on Hydrogen Production System Based on Membrane Reformer

○白崎 義則（東京ガス）

安田 勇（東京ガス）

Yoshinori SHIRASAKI and Isamu YASUDA, Tokyo Gas Co., Ltd, Shibaura 1-16-25, Minato-Ku, Tokyo

A membrane reformer equipped with palladium membranes has been developed. Palladium alloy, which allows only hydrogen to pass through, is fabricated into membranes and used in the reformer for direct production of high-purity hydrogen from city gas. The operation test of the membrane reformer have demonstrated that the hydrogen production rate of $14 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ as had been designed, the product hydrogen purity of over 99.999%, and stable unmanned continuous operation of over 1,000 hours. These results have led us to believe that the membrane reformer can suitably be applied to fuel processor systems for polymer electrolyte fuel cells (PEFC) and hydrogen refueling stations for fuel cell electric vehicles (FCEV).

Key-Words : Membrane, Reformer, City gas, Hydrogen, Palladium

1. 緒言

我々は燃料電池自動車向け水素供給ステーション、及びPEFC コージェネ用燃料処理装置への適用を目的として水素分離型改質器（メンブレンリフォーマ）の研究開発を行ってきた⁽¹⁾。水素分離型改質器は、都市ガスの水蒸気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モジュールにより選択的に抜き出し、高純度水素を製造するものである。このたび水素製造能力 $14 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ 級の水素分離型改質器を試作し、機能実証試験を実施した。さらに、水素を連続的に貯蔵し、必要な時に燃料電池本体や燃料電池自動車に昇圧した純水素を供給する水素吸蔵合金利用水素昇圧装置を製作し、これと水素分離型改質器を組み合わせた純水素製造システムについて機能実証試験を実施した。

また、水素分離型改質器の性能向上に寄与する水素透過膜の高性能化について、高い水素透過性能を有する材料の開発を目的として、種々の金属を添加したパラジウム二元系合金膜について検討を行ったので、併せて報告する。

2. 実験

2.1 水素分離型改質器試験

水素分離型改質器の構造を図1に示す。中心部に火炉を持つ円筒形（直径 630mm、高さ 970mm）であり、火炉と外筒の間に改質触媒と水素分離膜モジュール（96本）を配置した構造である。使用した水素分離膜モジュールは、平板型であり、厚さ $20 \mu\text{m}$ のパラジウム系合金薄膜を金属製支持体と一体化させたものである。都市ガス改質触媒は、新開発の成形したNi系触媒を用いた。

水素吸蔵合金利用水素昇圧装置は、Ti-Zr系の水素吸蔵合金を内蔵したもので、 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ にて常圧以下で水素を吸蔵し、 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ にて常圧以上で水素を放出させた。温度制御のための熱媒体には冷水と温水を用いた。試験はまず水素分離型改質器単独運転を行い、次に改質器と水素吸蔵合金を連結して実施した。

2.2 水素透過膜評価試験

水素を選択的に透過する材料としてはパラジウムが知られており、単位時間に面積 S 、膜厚 d の膜を透過する水素量 Q は次式のように表される⁽²⁾。

$$Q = \frac{qS}{d} (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) \quad (1)$$

ここで q は透過係数、 p_1 および p_2 はそれぞれ膜の一次側、二次側の水素分圧である。

各種パラジウム二元系合金膜の水素透過係数を測定するため、パラジウム及び種々の金属元素を所定配合に秤量し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解してパラジウム二元系合金のインゴットを得、これを厚さ $100 \mu\text{m}$ まで冷間圧延し、直径 35mm の円盤状試料を作製した。膜の有効透過面積は全試料とも 3.94cm^2 とし、一次側圧力は 0.2MPa 、二次側圧力は大気圧として、水素透過量を測定し、温度 $650 \sim 900\text{K}$ における透過係数 q を算出した。

3. 試験結果及び考察

3.1 水素分離型改質器試験結果

表1に示す試験条件で改質器単独運転を実施した。試験結果の一例を表2に示す。水素製造量は $14 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ であった。また、製品水素中に含まれる CO 、 CO_2 、 CH_4 の不純物濃度は合計で 10ppm 以下であり、水素純度 99.999 % 以上という初期性能を確認できた。図2に水素分離型改質器と水素吸蔵合金利用水素昇圧装置の連結時における水素製造量及び都市ガス転化率の原料都市ガス流量依存性を示す。改質器単独運転時と比較すると水素製造量は $14\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ から $20\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ に増大した。これは、水素吸蔵合金の連結に伴って、水素透過側の圧力が 0.1MPa から 0.04MPa に低下し、水素分離型改質器の反応側と透過側の水素分圧差が増大し、水素分離膜モジュールの水素透過速度が増大したた

Fig. 1 Structure of membrane reformer

Table 1 Experimental conditions

Reaction Temperature, K	823
Reaction Pressure, MPa	
Reaction side Pressure	0.84
Permeation side Pressure	0.1
City gas feed rate, Nm ³ h ⁻¹	8.3
Lower heating value of city gas, MJ Nm ⁻³	42
Reformer burner fuel(city gas), Nm ³ h ⁻¹	2.0
Steam-to-carbon ratio [*] , mol mol ⁻¹	3.0

^{*}Steam-to-carbon ratio is defined by steam molar flow divided by carbon molar flow rate.

Table 2 Membrane reformer performance

Hydrogen production rate, Nm ³ h ⁻¹	13.8
Conversion, %	55.0
Off gas flow rate, Nm ³ h ⁻¹	16.1
Composition of off gas, %	
H ₂	37.93
CO	2.07
CO ₂	32.05
CH ₄	27.95
Lower heating value of off gas, MJ Nm ⁻³	14
Purity, %	≥ 99.999
Impurities content, ppm	
CO	0.18
CO ₂	0.98
CH ₄	1.04
Continuous operation, h	> 1000

めと考えられる。また、水素分離を行わない時の都市ガスの理論平衡転化率は 27~28% であるのに対して、いずれの都市ガス流量においても 60% 以上の転化率が得られることを確認した。これは、改質反応と同時に水素の分離が行われるため平衡が崩れ、反応が促進されたことによるものである。また、低負荷側においては、熱自立することも確認できた。

3.2 パラジウム二元系合金の水素透過性能

周期表において第Ⅲa 族元素に属する金属元素の含有量が 8at% となるようパラジウムと合金化した膜の水素透過性能を測定した。添加元素 8at% 含有させると冷間圧延できない合金については、添加量を下げて圧延可能な含有量で評価を行った。第Ⅲa 族元素を含有させたパラジウム合金の水素透過性能を図 3 に示す。何れの合金においても高温ほど、水素透過性能が高くなることがわかった。また、パラジウム単体の水素透過係数 $2.68 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ と比較して、第Ⅲa 族元素を添加した合金については、いくつかの例外を除いて水素透過性能が高くなることがわかった。図 3 に示した元素を含む第Ⅲa 族~第Ⅰb 族の範囲に属する金属元素を含有させたパラジウムの 870K における水素透過性能を比較すると、Ho 添加系が最高の水素透過係数 $7.89 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ を与えることが見いだされた。この値は市販されているパラジウム銀の水素透過係数の 2.6 倍に相当する。

4. 結言

水素分離型改質器を搭載した純水素製造システムの基本技術の確立を目的として、水素分離型改質器と水素吸蔵合金利用水素昇圧装置を搭載した水素製造能力 $20 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ の純水素製造システムを組み上げ、機能実証試験を行った。これにより、小型、シンプル、高効率な高純度水素製造システムを実用化できる見通しを得ることができた。

また、水素透過係数の高いパラジウム系合金材料の開発を目的として種々の合金について水素透過係数を評価した

Fig.2 Variations of conversion and hydrogen production rate with increasing city gas feed rate

Reaction side pressure: 0.89MPa, Permeation side pressure: 0.04MPa, Temperature: 798~809K, S/C: 3.0

Fig. 3 Effect of addition III a group elements

(○)Pd (□)Pd92Y8 (◇)Pd92La4 (△)Pd92Pr4
(○)Pd92Sm8 (□)Pd92Ho8 (◇)Pd92Er8 (△)Pd92Yb8

結果、市販のパラジウム銀合金よりも水素透過性能が 2.6 倍高いパラジウム-ホルミウム合金を開発することに成功した。今後は、NEDO の「高効率燃料電池システム実用化等技術開発事業」の中で(社)日本ガス協会が受託した「水素分離型改質技術開発」を通じ、(社)日本ガス協会の一員として、水素分離膜の高性能化や改質器構造の最適化等の実用化技術開発を推進していく。

謝 辞

本研究において使用した水素分離型改質器は、三菱重工業(株)との共同研究で開発されたものであることをここに記し、感謝の意を表します。また、本研究を進めるにあたり、パラジウム系膜の試料調整にご協力いただいた石福金属興業(株)関係各位に感謝いたします。

参考文献

- (1) 黒田健之助、小林一登、大内田信幸、太田洋州、白崎義則、三菱重工技報、33(5) (1996) 346.
- (2) 太田時男、水素エネルギー最先端技術、エヌ・ティー・エス (1995).