CO₂ 膜分離法を用いた水素ステーション用 水素製造システムの開発

岡田 治

株式会社ルネッサンス・エナジー・リサーチ
〒541-0043 大阪市中央区高麗橋 1-7-7-2810

Development of Advanced Reforming System for H₂ Station Using CO Converter Equipped with CO₂ Selective Membrane

Osamu Okada

RENAISSANCE ENERGY RESEARCH CORPORATION
1-7-7-2810, Koraihashi, Chuo-ku, Osaka 541-0043, Japan

In this study, we developed a novel membrane reactor consisted of CO shift catalysts and a membrane for CO₂ separation. First, we developed facilitated transport membranes for CO₂ separation. We tested several carriers to achieve high CO₂ permeance (1×10^{-4} mol / m² s kPa) and high CO₂/H₂ selectivity (100). We successfully achieved the target values even at the elevated temperature (160 °C). In addition, the developed membrane had good stability. It was confirmed that high performance was maintained stably for 400 hours at 160 °C. Secondly, we developed CO shift catalysts, which have high activity for the CO shift reaction at low temperature region. As a result, we succeeded in the development of both precious metal-based catalysts, and Cu-based catalysts. Thirdly, a membrane reactor could be fabricated by combining the developed CO₂ selective membranes and CO shift catalysts. Observed CO and CO₂ concentrations at the feed-side exit of the membrane reactor were lower than 10 ppm and 1%, respectively. Using membrane reactor it is possible to reduce both CO and CO₂ to lower than equilibrium level. Finally, we performed trial design of the total system of a hydrogen station equipped with the developed membrane reactor and evaluated the effect of the membrane reactor on downsizing of the total system and improvement of efficiency.

Key words : CO₂ selective membrane / membrane reactor / H₂ station / facilitated transport membrane / CO shift catalyst

1. はじめに

現在開発中の水素ステーション用改質システムでは、水蒸気改質により炭化水素を水素、COに改質し、さらにCO変成反応を用いてCOを水素に変換することにより水素を製造している。その後、燃料電池自

動車用の高純度水素を造るため、PSA（プレッシャー・スイング・アブソープション）により不純物のCOやCO₂を吸着除去することにより水素を精製している。しかしこれらの技術は基本的にケミカルプラント用の大規模水素製造プロセスとして開発されたものであり、日産数十万m³以上の大規模なものが普通で、しかも工場内に設置され、高圧・連続運転が前提となっている。

将来の水素エネルギー社会を支える重要なインフラとして天然ガスや石油からオンサイトで水素を製

Fig. 1 Schematic flow and equipment cost of H₂ station for Natural Gas reforming system.

造し燃料電池自動車等に水素を供給する水素ステーションにおいては、水素を製造する規模や設置環境、運転パターンにおいて従来の大規模水素プラントと大きく異なっており、それに起因する問題が多く残されている。

例えば、広大な敷地の工場内に設置される水素プラントにはスペースの制約は無いが、ガソリンスタンド並みの敷地に設置される水素ステーション用の水素製造装置はスペースの制約が大きく、300 Nm³/hの能力の装置で10 m³以下のサイズが求められている。また現状の水素ステーションは最も効率の良い天然ガス改質型でもエネルギー効率が60%程度と、天然ガスのエネルギーの内、約40%が水素ステーションでの水素の製造、精製、圧縮充填の段階で失われている。水素燃料電池自動車のWell to Wheelの総合効率を向上し、省エネルギー効果をフルに発揮させるには、水素ステーションとしてより一層の効率向上を目指す必要がある。またエネルギーインフラとしての幅広い普及のために水素製造コスト、水素ステーション建設コスト共に大幅なコストダウンを実現せねばならないことは自明である。

しかしエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題等の解決のためには、燃料電池自動車等の普及のための水素供給インフラ市場立上げが急務であり、そのためにも水素ステーションの普及に資する水素ステーション用改質システムの低コスト化、コンパクト化、高効率化は現時点で優先度の高い重要な技術開発課題となっている。

水素ステーション設備全体を見てみると、Fig. 1, Fig. 2に示すように、コスト及び占有面積において最大の割合を占めるのがPSAユニットであることから、そのコストダウン、サイズダウンに直接つながる水素濃度を上げる改質方式が望まれている。

Fig. 2 The area occupied by reforming and PSA units of H₂ station.

改質器の出口ガス組成は水素以外に10%程度のCO、CO₂が含まれており、CO変成器でCOは減少するもののCO₂は増加するため、現状のプロセス（水蒸気改質+CO変成）では、1%程度のメタンと共に、20%程度のCO₂と1%以下程度のCOの残留は避けられず、その精製のために大型・高コストのPAS装置を設置せざるを得なかったわけである。またそのような大量の不純物を含んだ水素を精製するために、PSA吸着剤の必要量が水素生成量に比べ過大になり、PSA吸着塔自身も大容量化しているだけでなく、そのパージガスとして大量の水素を使うため水素回収率は低くならざるを得ず、効率向上のネックになっていた。

また水蒸気改質プロセスの効率面からは、水蒸気改質を行う際のS/C（スチームと原料炭化水素中の炭素のモル比）をできるだけ低下させることがスチーム消費を低減できるので望ましいが、逆にCO変成反応の平衡転化率の低下につながり、PSAが大型化するため低S/C条件が採用できない。現状では、S/C=3.0~4.0以上の条件が一般に採用されており、効率の低い原因となっている。

そこで我々は、2005年度より独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の水素安全利用等基盤技術開発/水素インフラに関する研究開発事業（平成20年度以降は水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発/水素製造機器要素技術に関する研究開発事業）に参加し、選択的、高効率にCO₂の分離が可能なCO₂選択透過膜と低温活性に優れた高性能なCO変成触媒とを組み合わせた新規なメンブレンリアクター（CO₂分離型メンブレンCO変成器）を開発し、CO変成の段階で、CO₂を除去すると共に、COをCO変成反応平衡の制約を超え0.1%レベル以下にまで低減することを目指した。それによりPSAの大幅な小型化、低S/C化を達成し、水素ステーション

Fig. 3 Effect of CO₂-selective membrane on CO shift reaction. Fig. 4 Evaluation method for CO₂ selective membrane.

ンシステム全体のコンパクト化，コストダウン，高効率化が達成できる（以後，特にことわらない限りメンブレンリアクターはCO₂分離型メンブレンCO変成器を指すものとする）。

ここでは，CO₂分離型メンブレンCO変成器の開発について，その要素技術である，CO₂選択透過膜，高性能CO変性触媒の開発状況も併せて紹介する。

2. CO₂分離型メンブレンCO変成器の効果

CO₂選択透過膜と高活性CO変成触媒を組み合わせたメンブレンリアクターを水素ステーションに応用することのメリットは，単にCO，CO₂を平衡の制約を超えて低減できるだけにとどまらず，Fig. 3に示すように非常に多岐にわたる。CO変性反応は平衡反応であるので，既存触媒技術では，平衡の制約があり通常の断熱型1段反応では3%～5%程度（Fig. 3の左図の実線），1段目の生成ガスを冷却して，2段目のCO変成器に導入する2段方式や熱交換型の反応器で

温度上昇を避けながらCO変性反応を進める等温型反応方式でも1%程度のCO残留が避けられない。逆にCO変成器の出口ではCO₂は増加し，20%程度に達する（Fig. 3右図の実線）。既存の水素ステーションは，その精製のために大型・高コストのPSA装置が必要となり，大容量のPSA吸着塔のパージガスとして大量の水素を使うため水素収率は低くならざるを得ず，効率向上のネックになっていた。

一方，CO変性触媒にCO₂選択透過膜を組み合わせたメンブレンリアクターの場合は，Fig. 3に示すように，メンブレンにより強制的にCO₂を除去するため，CO₂が減少するのは当然であるが（Fig. 3右図の点線），CO変性反応の平衡がずれ，COも平衡の制約を超えて大幅に減少する（Fig. 3左図の点線）。すなわちメンブレンリアクターでは通常の反応器では高濃度のCOが在留する低S/C条件においても，CO₂とCOを同時に低濃度まで除去できる。同様のことは温度についても言え，反応速度的には有利であるが，平衡的にCO転化が進まない高温条件においてもCO₂とCOを同時に低濃度まで除去できる。これは水蒸気改質プロセスの高効率化とCO変性触媒の削減，PSAの小型化を同時に可能にする。特に，その結果として水素回収率の向上，エネルギー効率の向上，オフガスタンクの不要化等が実現でき，そのメリットは非常に大きい。

現状の水素ステーションのPSAにおける水素回収率は約70%程度にとどまり，30%がパージガスとして使われている。もちろん水素が主体のパージガスは無駄に捨てられるわけではなく，PSAからのパージガスはリターンガス（オフガス）とされ水蒸気改質反応の燃料として有効に利用されている。しかし，そこには大きな問題が二つ残されており，ひとつは，パージガスが水蒸気改質反応の燃料を全量まかなっているため，パージガス組成を平準化するためのバッファタンクとして大きなオフガスタンクが必要になり，大きなスペースを占めていることである。バッファタンクがないとPSAの吸脱着サイクルの中で熱量の無いCO₂主体のガスのみが発生する時期があり，バーナーで安定して燃焼させることができないからである。二つ目の問題は，改質器燃料として天然ガスから70%のエネルギー効率で（30%のエネルギーをロスして）造られた水素を用いているため，水

Fig. 5 Performances of the developed CO₂-selective membranes (CO₂ permeance).

Fig. 6 Performances of the developed CO₂-selective membranes (CO₂/H₂ selectivity).

蒸気改質システムのエネルギー効率を引き下げていることである。PSAの小型化はパージガスの減少につながるため、水素利用率の向上に直結し、そのような問題を同時に解決する。

3. CO₂分離型メンブレンCO変成器の開発

CO₂分離型メンブレンCO変成器において重要な構成要素は、CO変性反応の化学平衡をCO転化側にずらすため、反応系からCO₂を除去するCO₂選択透過膜およびCO変性反応を進めるCO変性触媒である。メンブレンリアクターが成立するためには優れたCO₂透過性能と対水素選択性を併せ持ち、同時にCO変性触媒の動作温度領域（一般には180℃以上）で使用可能な優れた耐熱性をも併せ持つ非常に高性能なCO₂選択透過膜が必要である。本目的にかなう高い対水素選択性が期待できるCO₂選択透過膜としては、CO₂キャリアを膜内に保持する促進輸送膜が知られている^{1, 2)}が、動作温度は80℃²⁾と低い上に、対水

Fig. 7 Results of durability test of CO₂ selective membranes.

Fig. 8 Result of durability test of improved membrane.

素選択性も50以下²⁾と低く飛躍的な性能向上が求められていた。逆にCO変性触媒はできるだけ低温で使用できることが望ましく、低温活性の向上が要求される。

このように、メンブレンリアクターを実現する上で、動作温度の設定は非常に重要である。我々は、メンブレンの耐熱性向上の可能性とCO変性触媒の低温活性向上の可能性を勘案し、動作温度のターゲットを160℃と設定した。また膜性能については、メンブレンリアクターのサイズや必要膜面積の観点から、160℃においてCO₂透過速度が 1×10^{-4} mol/(m² s kPa)以上、CO₂/H₂選択性が100 (mol比)以上と非常にチャレンジングな目標値を設定した。

3.1 CO₂選択透過膜の開発

3.1.1 CO₂選択透過膜の作成・性能評価実験

メンブレンの性能評価装置及び作成したCO₂選択透過膜の模式図をFig. 4に示す。ここではCO₂キャリアを含んだゲル膜より成る促進輸送膜を多孔質の支持膜上に形成した平膜と、促進輸送膜を多孔質のセラミックスチューブ上に形成した円筒膜の例を示している。原料ガスはCO₂とH₂の混合ガスであり、

Fig. 9 The stability of CO₂ membrane.

Fig. 10 Development of highly active catalysts for CO shift in low temperature.

それぞれをマスフローコントローラー (MFC) により流量を制御した。スイープガスにはArを用いた。

定量送液ポンプにより、原料ガスおよびスイープガス流路に水を供給して恒温槽内の加熱コイル内で蒸発させ、水分量を調節した。原料側、スイープ側の圧力は背圧調整器により所定の圧力に保った。透過セルは恒温槽内に設置し、所定温度に保った。透過セルから排出されるスイープガスをガスクロマトグラフにより分析し、ガス透過性能を測定した。

3.1.2 CO₂選択透過膜の性能

Fig. 5, Fig. 6に開発したCO₂選択透過膜の性能を示す。当初160℃ではCO₂透過速度、CO₂/H₂選択性共に目標レベルよりもはるかに低いレベルであったが、添加物やキャリアの改良検討、成膜条件の最適化検討を進め、メンブレンCにおいて2007年度の目標である160℃における透過速度が 1×10^{-4} mol/(m² s kPa)、選択性が100を達成することができた。また、初期評価ではあるがメンブレンEの場合には、

Table 1 Composition of reaction gas and SV

H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O(gas)	SV(cc/h·cc·cat)
59%	4%	14%	23%	5000

Fig. 11 Performance of CO shift membrane reactor.

より耐熱性が向上し、180℃の高温度域においても高いCO₂透過速度、CO₂/H₂選択性を達成できている。これは、メンブレンリアクター用の触媒として、安価な銅系触媒が使用できる可能性を示している。

3.1.3 CO₂選択透過膜の耐久性

開発した促進輸送膜の経時的な性能変化を調べた例をFig. 7, Fig. 8に示す。

Fig. 7は開発初期の結果であるが、初期性能が高いもの程、性能低下が早く、ある程度時間が経過すると性能向上の効果が大部分失われていた。そこで、耐久性の向上を目的としたキャリアや製膜方法の改良検討を行った。Fig. 8にその結果の例を示す。本試験は起動停止を含む断続運転結果であるが、運転開始直後の初期劣化の現象は認められるが、その後の性能は安定しており、その安定した後の性能レベルにおいても所定の目標値である 1×10^{-4} mol/(m² s kPa)以上をクリアしている。

3.1.4 CO₂選択透過膜の耐熱性の向上

Fig. 9に促進輸送膜の耐熱性向上結果を示している。

2008年時点では、160℃では安定した性能を有しているものの、180℃では急速な性能低下が認められたが、翌年には180℃でも安定なメンブレンの開発に成功している。

3.2 高性能CO変性触媒の開発

メンブレンリアクター用のCO変性触媒は、有機膜であるCO₂選択透過膜の耐熱性を考慮すれば、できるだけ低温で動作できることが望ましい。我々は、

Fig. 12 Effects for total system of membrane reactor.

低温において高いCO変成反応活性を有する触媒の開発として、従来の銅系触媒の改良および新規な貴金属系触媒の探索を並行して行った。

Fig. 10に開発したCO変性触媒の性能試験結果の例を示している。

本結果は、触媒量0.5 ccのマイクロリアクターによる常圧・等温反応の結果であり、原料ガスは、CO変成器中間部分のガス組成を模擬したTable. 1に示すガス組成のものを用いた。Fig. 10の結果はSV 5000での結果を示しており、通常の使用条件に対しSV的に5～10倍の加速条件になっている。

銅系触媒Aは、現在、化学分野や石油精製分野の大型水素プラントにおいて、あるいは燃料電池用の改質システムにおいて幅広く用いられている、既存のCu-Zn系の工業CO変性触媒であり、この触媒の180℃の性能を160℃以下で達成する（20℃低温化）のを、本開発におけるCO変性触媒の達成目標とした。

貴金属系触媒においては、非常に高性能なラボ試作触媒Yも得られているが、貴金属を低減すると共に、大規模製造が可能な手法で調製した量産型の貴金属系触媒Zにおいても目標を達成することができた。

経済性に優れる銅系触媒については、当初は低温活性の向上は非常に困難であったが、出発原料や沈殿条件を改良することで、共沈法による銅系触媒Cにおいて、当初の目標である20℃以上の低温化が達成できた。

このように、CO変性触媒の開発においても、低温活性の向上により160℃での動作が可能となった。

3.3 メンブレンリアクターの試作・テスト結果

上記の要素技術開発の成果より、CO₂選択透過膜と高活性CO変成触媒の開発成果を組み合わせることで、160℃においてCO₂分離型CO変成器（メンブレンリアクター）を構成することが可能である。次に実際に、メンブレンと触媒を組み合わせたメンブレ

ンリアクターを試作し、メンブレンリアクターの効果を確認した。

CO₂選択透過膜をメンブレンリアクターに組み込むことで、触媒のみの場合と比較して原料ガス出口でのCO、CO₂濃度がどの程度低くなるかを検討した。Fig. 11にその概略を示す。

膜が存在しない場合は、通常の触媒反応と同様に、スイープガス出口では反応物であるCO濃度は減少し、逆に生成物であるCO₂濃度は増加した。一方、膜が

存在すると、CO濃度は10 ppm以下、CO₂濃度は1%以下と膜がない場合に比べて1桁以上低下した。これは、膜によってCO₂が取り除かれることでCO変成反応が生成物側へシフトし、平衡を超えた低濃度を実現したと言える。このようにコンベンショナルなCO変成技術では原理的に不可能な低CO濃度が実現できている。CO₂分離膜によるCO₂除去効果が顕著に実証されている。（ちなみに、従来法である断熱型CO変成器では出口CO濃度は3～5%程度、熱交換型CO変成器を採用しても0.5～1%程度で出口CO₂濃度はともに20%程度である）

4. メンブレンリアクターによる水素ステーション全体の効率化・ダウンサイジング

従来型のCO変成器と異なり、CO₂分離型CO変成器（メンブレンリアクター）では、CO、CO₂が同時に取り除かれることからPSAの主な役割は1%程度残留するメタンを取るだけになる。その結果PSAの負荷が大幅に低減され、吸着剤の大幅削減が可能で、1/4にすることも可能との試算結果が得られている。さらに将来、最適なPSA吸着剤の適用やPSA制御方法の改良によっては更なる小型化も期待できる。また吸着剤の量が減少することは、PSAの小型化につながるだけでなく、2章で述べたように、PSAのパージガスの削減、水素回収率の向上につながり、エネルギー効率の向上、オフガスタンクの不要化が達成できる。（Fig. 12参照）

また水素ステーション全体での効率面からは、水蒸気改質を行う際のS/Cをできるだけ低下させることが望ましいが、CO変成反応の化学平衡上の制約から低S/C条件が採用できず、現状、S/C=3.0以上の条件が一般に採用されており、水素ステーションシステムの効率の低い原因となっている。メンブレンリアクターの効果により、S/Cを低下させても、CO変成後のCO濃度を抑えることができるので、プロセス全体の効率化につながる低S/C運転が可能となる。

Fig. 13 The arrangement of H₂ station (300 Nm³/h).

ただし、S/Cの低下は改質器出口のメタン濃度を増加させ、その程度によってはPSA吸着剤の増加につながる。そのため、改質器の効率、改質器出口ガス組成、PSAの設計、パージガス必要量、水素回収率等をパラメーターとしたプロセススタディを詳細に実施し、水素ステーション全体の最適化操作条件の探索を要素技術開発と平行して進めておく必要がある。

最後に、メンブレンリアクターによるPSAのコンパクト化、オフガスタンクの不要化を前提にフルスケール（300 Nm³/日）の水素ステーション用改質システムの試設計を行った。従来方式とメンブレンリアクター方式の比較（水素ステーション用改質システム全体外観図）をFig. 13に示す。メンブレンリアクターの採用により、従来最もスペースを取っていたPSA吸着塔の大幅コンパクト化とオフガスタンクの不要化の効果は非常に大きく、従来方式に比べ、設置面積的に1/2、容積的には1/4のコンパクト化が可能と考えられた。

5. おわりに

選択的、高効率にCO₂の分離が可能なCO₂選択透過膜と低温活性に優れた高性能なCO変成触媒を組み合わせた新規なメンブレンリアクターを開発し、CO変成の段階で、CO₂を除去すると共に、COをCO変成反応平衡の制約を超えて低減することができた。それにより水素ステーションシステムの課題であった、PSAの大幅な小型化、低S/C化を達成し、水素ステーションシステム全体のコンパクト化、コストダウン、高効率化が達成できる。

今後、CO₂選択透過膜と高性能なCO変成触媒を含む各要素技術の起動停止を含む使用条件下での長期耐久性・信頼性の確立に注力すると共に、低S/C化に伴う改質器の効率向上等のプロセススタディを詳細に実施し、効率と経済性を兼ね備えた次世代型の水素ステーションとして、水素インフラの一翼を担ってゆくことを目指していく。

謝 辞

本研究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）からの委託事業「水素安全利用等基盤技術開発/水素インフラに関する研究開発事業に関する研究開発事業」に関するものである。共同開発先である、神戸大学、京都大学、九州大学、山口大学、独立行政法人産業技術総合研究所、川崎重工株式会社、株式会社ミクニの皆様方に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Matsuyama H, Terada A, Nakagawa T, Kitamura Y, Teramoto M : *J. Membr. Sci.*, **163**, 221-227 (1999)
- 2) Tee YH, Zou J, Ho WSW, Chin J : *Inst. Chem. Engrs.* **37**, 37-47 (2006)

(Received 25 January 2012 ;

Accepted 3 February 2012)

著者略歴

岡田 治（おかだ おさむ）

1977年3月	東京大学大学院工学系研究科修士課程修了
1977年4月	大阪ガス株式会社入社 総合研究所配属
1988年	東北大学から工学博士号取得
2003年	エネルギー技術研究所 理事・エグゼクティブリサーチャー兼 次世代改質システム プロジェクト部長
2004年7月	（株）ルネッサンス・エナジー・リサーチ設立
2004年10月	東北大学未来科学技術 共同研究センター 客員教授
2005年4月	東北大学大学院工学研究科 客員教授
2006年9月	北京科技大学機械工程学院 客座教授 併任
2007年4月	大分大学工学部 客員教授 併任
2009年8月	京都大学地球環境学舎 特任教授 併任（～2012年3月）
2009年10月	八戸工業高等専門学校 客員教授 併任