

# 「ENEOS水素」の新たな品質管理方法の開発

新エネルギーカンパニー  
水素事業推進部 水素技術開発グループ  
おばた ななこ  
小島 菜々子



新エネルギーカンパニー  
水素事業推進部 水素技術開発グループ  
せいけ ただし  
清家 匡



新エネルギーカンパニー  
水素事業推進部 水素業務グループ  
たていし だいさく  
立石 大作



中央技術研究所 先進エネルギー研究所  
新規プロセスグループ  
みのだ あい  
蓑田 愛



## 1. はじめに

燃料電池自動車 (FCV) 用水素の水素品質規格及び水素品質管理規格は、ISO 国際規格に定められており、また、国内では一般社団法人水素供給利用技術協会 (HySUT) が ISO 国際規格に沿って「水素品質管理の運用ガイドライン」<sup>1)</sup> を制定している。当社はこのガイドラインを基に、「ENEOS 水素品質管理要領」を定め、全国 40ヶ所の水素ステーションで「ENEOS 水素」を販売している。

ISO 水素品質規格 (ISO14687-2) では、99.97% 以上の水素純度と FCV の性能に影響するとされる 14 成分の不純物濃度が規定されている。厳しい品質基準を満たすための製造管理が求められるとともに、品質管理に要する手間とコストは、水素ステーションの運営上の課題となっている。本報告ではこれら課題の解決を目指し、「ENEOS 水素」の新たな品質管理方法の開発について報告する。

## 2. 現状の水素品質管理方法と課題

現在、「ENEOS 水素」の製造拠点は全国に 10ヶ所あるが、いずれも LPG を原料とし、水素製造装置によって水素を製造している。

各製造拠点では、ENEOS 水素品質管理要領に則り、水素分析を分析業者に委託し、定期的に水素充填ノズル先端から高圧の水素ガスをサンプリング・分析している (図 1)。ISO 水素品質規格 (ISO14687-2) の 14 成分の不純物について、規格値としては ppm レベルでの厳しい管理が求められるが、当社では水素製造工程の品質管理においては、原料中に含まれる成分 (C,H,N,S,O 等) から生成する可能性のある 9 成分のみを分析対象としている (表 1)。

高圧ガスのサンプリングであるため、専用容器と装置が必要であり (図 2)、かつ高精度な分析が多数の項目で要

求されるため、委託分析費が高額となるのが大きな課題となっている。



図 1 水素製造拠点での品質管理ポイント

表 1 ISO 国際規格 (14687-2) 14 成分と当社の水素製造品質管理における分析項目

不純物	ISO規格値, volppm	当社の分析項目	備考
CO	≤0.2	○	
CH <sub>4</sub>	≤100	○	
CO <sub>2</sub>	≤2	○	
C <sub>2</sub> +	≤2	○	
H <sub>2</sub> O	≤5	○	
NH <sub>3</sub>	≤0.1	○	
H <sub>2</sub> S	≤0.004	○	
HCHO	≤0.01	○	
HCOOH	≤0.2	○	
全八口ゲン	≤0.05	×	比抵抗計で監視
O <sub>2</sub>	≤5	×	空気混入しない or 改質後に上記 9成分へ変換
N <sub>2</sub> +Ar	≤100	×	
He	≤300	×	
Total	≤300		



図2 高圧ガスサンプリング装置

### 3. 「カナリア成分管理」に基づく新たな水素品質管理方法について

上記の課題解決のため、新たな品質管理方法である「カナリア成分管理」の適用を検討した。「カナリア成分管理」とは、水素精製工程で最も除去されにくく、製品中に混入しやすい不純物を指標成分（カナリア成分）とし、その成分のみを連続分析装置を使用し濃度を監視する手法である。「カナリア成分」以外の不純物の分析費用が不要となるとともに、連続的に品質を担保できる優れた品質管理手法と言える。

当社の製油所では、既に水素製造装置の品質管理において「カナリア成分管理」を導入しているが、より規格項目が多く、規格値も厳しいFCV用水素の品質管理においても適用可能かどうか、これまで未検証であった。

なお、名称は、鉱山において有毒ガス検知に鳥の「カナリア」が使われていたことにちなんでいる。

#### 4. 「カナリア成分管理」適用についての検証

そこで、ENEOS 水素の品質管理において、「カナリア成分管理」が適用可能かどうか、以下の手順で検証した。

- (1) 不純物9成分について、水素精製工程における吸着・破過メカニズムの支配因子を特定することで、「カナリア成分」とすべき不純物を解明する。
- (2) 水素製造装置の過酷な運転条件でも、「カナリア成分管理」が成立するか確認する。

##### 4.1 水素精製工程における吸着・破過メカニズムと「カナリア成分」の解明

ENEOS 水素の水素精製工程では、PSA（Pressure Swing Adsorption）を採用している。PSAには、2種類の吸着剤（活性炭とゼオライト）が充填されている（図3）。吸着工程で多成分の不純物が存在する場合は、不純物各々の持つ吸着力の強弱の差が作用し、吸着力の弱い成分が吸着力の強い成分に追出される<sup>2)</sup>。吸着剤の劣化等で吸着剤が不純物により飽和に達した時は、不純物が吸

着工程で製品水素に混入する。これを「破過」という。

吸着剤と不純物の吸着・破過のメカニズムを支配する因子としては、主に「吸着の強さ」、「吸着容量」、「拡散モード」の3つが考えられる（図4）。最も支配的な因子を明確にするため以下の検証を実施した。

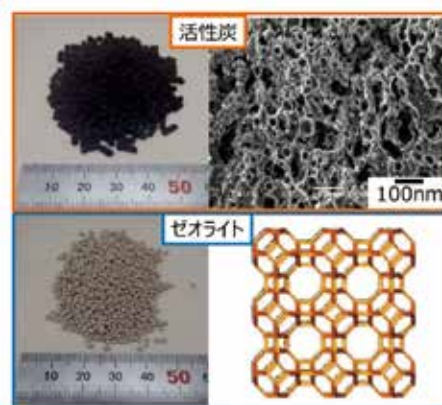


図3 PSAの吸着剤（活性炭、ゼオライト）

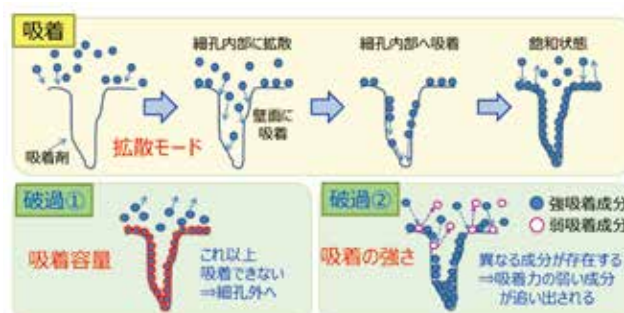


図4 吸着・破過のメカニズム

##### (1) 吸着の強さ

吸着剤-不純物間の「吸着の強さ」は、不純物と吸着剤の相互作用<sup>3) 4)</sup>の強さの序列と同じである（図5）。吸着剤の表面では、吸着剤が持つ相互作用と、不純物が持つ相互作用の双方が作用していると考えられている。同じ吸着剤表面上では、吸着剤が各不純物を引きつける力が同等に作用すると考えれば、不純物の分子間力によって吸着剤-不純物間の吸着の強さの序列が決定される。

一般に、不純物の分子間相互作用の大小は、「沸点」の差に表れる<sup>5)</sup>。不純物9成分の沸点を比較すると（図5）、分子間の相互作用はCOが最も弱く、吸着剤への「吸着の強さ」もCOが最も弱いことを意味している。吸着・破過が「吸着の強さ」で支配される場合、COが「カナリア成分」の候補になると考えられる。

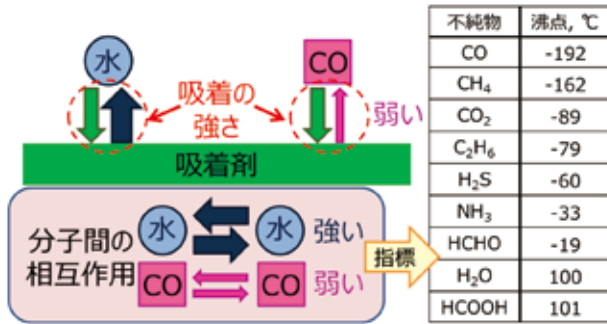


図5 吸着の強さと分子間の相互作用

(2) 吸着容量

次に、各不純物の吸着等温線を測定した結果(図6)を用い、水素精製工程の定格負荷運転条件(0.7MPaG, 50°C)に基づき、吸着剤の吸着容量を算出する。各成分の吸着容量の算出方法(活性炭/ゼオライト)は下記の通りである。

$$\begin{aligned} \text{吸着容量} &= \{ 'p/p_0 = 0.8' \text{ での吸着量 [mg/g]} \\ &\quad - \{ 'p/p_0 = 0.1' \text{ での吸着量 [mg/g]} \} \\ p &: \text{吸着時の圧力, } p_0 : \text{吸着初期の圧力} \end{aligned}$$

上記で求めた各成分の吸着容量(活性炭/ゼオライト)を用い、定格負荷運転条件でのPSA入口ガス導入流量から、吸着剤中で飽和する時間を算出した。CH<sub>4</sub>が吸着剤中で飽和する時間を1としたときの各不純物の「飽和時間の相対値」を次の算出式で定義し、算出した(表2)。

$$\text{飽和時間の相対値} = \frac{\text{活性炭吸着容量} \times \text{活性炭割合} + \text{ゼオライト吸着容量} \times \text{ゼオライト割合}}{\text{不純物ガス導入流量}} \div \frac{\text{CH}_4 \text{の飽和時間}}{\text{不純物ガス導入流量}}$$

活性炭及びゼオライト各々の飽和時間の相対値の計算結果は、CH<sub>4</sub>が最も小さいことから、吸着・破過が「吸着容量」で支配される場合は、CH<sub>4</sub>が「カナリア成分」の候補になると考えられる。

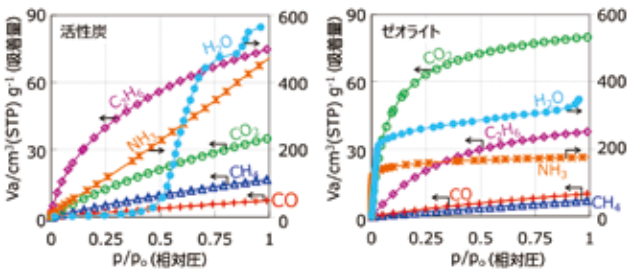


図6 活性炭(左)とゼオライト(右)での単成分の吸着等温線(50°C)

表2 各吸着剤の吸着容量と飽和時間の相対値

不純物	吸着容量mg/g		不純物ガスの導入割合 vol%	飽和時間の相対値
	活性炭	ゼオライト		
CH <sub>4</sub>	9	4	4	1.0
CO	7	9	5	1.7
CO <sub>2</sub>	49	47	19	2.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	59	37	1	39
H <sub>2</sub> O	387	57	0.8	208
NH <sub>3</sub>	37	24	0.02	1.2×10 <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> S	39	8	3×10 <sup>-6</sup>	6.1×10 <sup>6</sup>
HCHO	25	24	4×10 <sup>-5</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>
HCOOH	55	63	4×10 <sup>-5</sup>	1.3×10 <sup>6</sup>

(3) 拡散モード

次に不純物の吸着剤細孔内の拡散の仕方(拡散モード)について、水素精製工程の定格負荷運転条件において比較する。一般的に、拡散モードにはKnudsen拡散と分子拡散がある。Knudsen拡散は、分子と細孔壁の衝突の頻度が多い拡散モードであり、分子拡散は、分子同士衝突の頻度が多い拡散モードである。

モデルとなる拡散係数の算出式<sup>6)7)8)</sup>を用い、定格負荷運転の温度条件と吸着剤の平均細孔径での、各不純物のKnudsen拡散の寄与率を算出した(図7, 表3)。吸着剤の平均細孔径は、一般的な活性炭、ゼオライトの値を用いた。各不純物の拡散モードの寄与率が、Knudsen拡散と分子拡散で異なる場合、各不純物が細孔内に侵入できる確率に差が生じる。これは、不純物の分子径が、細孔径よりも大きいか小さいかにより決まる。細孔内に侵入できない不純物は、細孔内に侵入できる不純物よりも吸着しにくく、破過し易い。吸着・破過が「拡散モード」、つまり「分子径」で支配される場合は、分子拡散の寄与率の大きい不純物が「カナリア成分」の候補になると考えられる。

各不純物のKnudsen拡散の寄与率を算出した結果、活性炭とゼオライトでKnudsen拡散の寄与率に差はなかった。これは、各不純物とも、平均細孔径より分子径の方が十分小さく、分子と細孔壁の衝突の頻度が多いKnudsen拡散の寄与が大きくなったためと考えられる。この結果から、吸着・破過において「拡散モード」は支配因子では無い。

$$D_k \text{ 寄与率} = \frac{1/D_k}{1/D_0} \times 100$$

$$\left( \begin{aligned} \frac{1}{D_0} &= \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad D_k = \frac{2}{3} r \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \\ D_m &= 10^{-3} T^{1.75} \left[ \frac{M_{\text{不純物}} + M_{\text{H}_2}}{M_{\text{不純物}} M_{\text{H}_2}} \right]^{1/2} \frac{1}{P} \left\{ (\sum \text{不純物})^3 + (\sum \text{H}_2)^3 \right\}^{1/2} \end{aligned} \right)$$

図7 Knudsen 拡散の寄与率の算出方法

1/D<sub>0</sub>: 拡散抵抗係数, D<sub>k</sub>: Knudsen 拡散係数, D<sub>m</sub>: 分子拡散係数, r: 細孔半径, R: 気体定数, T: 絶対温度, M: 各成分の分子量, Σ: 各成分の拡散体積

表 3 水素中の各拡散係数と Knudsen 拡散係数の寄与率

$D_m$ :分子拡散係数,  $D_k$ :Knudsen 拡散係数,  $1/D_0$ :拡散抵抗係数 (50℃, 0.7MPaG, 活性炭の平均細孔径 1.7nm, ゼオライトの平均細孔径 1.8nm)

不純物	$D_m$	吸着剤 (活性炭)			吸着剤 (ゼオライト)		
		$D_k$	$1/D_0$	Knudsen 拡散係数の寄与%	$D_k$	$1/D_0$	Knudsen 拡散係数の寄与%
CO	0.12	$1 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^6$	99.9999	$1 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^6$	99.9999
CH <sub>4</sub>	0.11	$2 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^6$	99.9998	$3 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^6$	99.9998
CO <sub>2</sub>	0.11	$9 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^7$	99.9999	$9 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^7$	99.9999
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.09	$1 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^6$	99.9999	$1 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^6$	99.9998
H <sub>2</sub> O	0.14	$2 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^6$	99.9999	$2 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^6$	99.9998
NH <sub>3</sub>	0.14	$2 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^6$	99.9998	$2 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^6$	99.9998
H <sub>2</sub> S	0.12	$1 \times 10^{-7}$	$9 \times 10^6$	99.9999	$1 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^6$	99.9999
HCHO	0.11	$1 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^6$	99.9999	$1 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^6$	99.9999
HCOOH	0.10	$8 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^7$	99.9999	$9 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^7$	99.9999

(4) 吸着破過試験

4. 1 (1)(2)(3) の結果から、不純物の吸着・破過メカニズムの支配因子は、「吸着の強さ」または「吸着容量」であると考えられる。

そこで、実際の水素精製工程を模擬し、実ガス同様の不純物組成を有する混合ガスを用いた吸着破過試験を実施することで、吸着・破過メカニズムの支配因子とともに、「カナリア成分」が CO と CH<sub>4</sub> のいずれであるかを見極めを行う。試験方法を以下に示す。

水素中に実ガス同様、不純物 9 成分を含む混合ガスを表 4 の通常条件の組成で作成した。混合ガスを水素精製工程の PSA 実機と同じ吸着剤を充填し、運転条件を模擬した実験装置を準備した(図 8)。混合ガスは 50℃ に加熱導入後、定期的にかラム出口よりガスをサンプリングし、カラムから破過する成分を分析した<sup>9)</sup>。吸着カラムの縮尺や SV・圧力・温度は、水素精製工程の PSA 実機と同条件とした(表 4, 5, 6)。ホルムアルデヒド、ギ酸は水溶液として微量ポンプにより所定量を注入した(ホルムアルデヒドはメタノール(安定剤)フリーのホルマリン溶液を使用)。

試験結果を図 9 に示す。複数の不純物の破過順序は、CO > CH<sub>4</sub> > CO<sub>2</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> > NH<sub>3</sub> >> H<sub>2</sub>O となり、H<sub>2</sub>S、HCHO、HCOOH は試験時間内では検出されなかった。破過時間を図 9 の右表に示す。吸着の力が最も弱い、CO が最も破過しやすい結果となった。また、CO や CH<sub>4</sub> に導入ガス濃度より高いピーク部分があった。これは、吸着のより弱い成分が、強い成分によって置換され、細孔の外へ追出されている状態を表している<sup>10) 11)</sup>。

表 4 吸着破過試験の導入ガス濃度

不純物	不純物導入濃度	
	通常条件	過酷条件1,2
CO	4 vol%	3 vol%
CH <sub>4</sub>	5 vol%	7.5 vol%
CO <sub>2</sub>	19 vol%	19 vol%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1 vol%	1 vol%
H <sub>2</sub> O	0.8 vol%	0.8 vol%
NH <sub>3</sub>	200 volppm	2000 volppm
H <sub>2</sub> S	30 volppb	50 volppm
HCHO	0.4 volppm	4 volppm
HCOOH	0.4 volppm	4 volppm

表 5 吸着破過試験条件

吸着特性試験条件	単位	数値
吸着カラム内径	mmφ	21.1
吸着カラム高さ	mm	90
吸着剤充填体積	cc	28
吸着剤充填層長	mm	82
吸着カラム内温度	℃	50
吸着カラム内圧力	MPaG	0.7
導入ガス流量	NL/min	0.41

表 6 不純物ごとの分析手法

不純物	検出方法	測定装置名
CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	GC-TCD	GC8A 島津製作所製
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	GC-FID	CG-14B 島津製作所製
H <sub>2</sub> S	GC-FPD	GC-2014 島津製作所製
HCHO	GC-MS	6890N アジレント・テクノロジー製
HCOOH	IC	ICS-2000 日本ダイオネクス製
HCHO	検知管	ガステック製 91L
NH <sub>3</sub>		ガステック製 3L/3La/3M

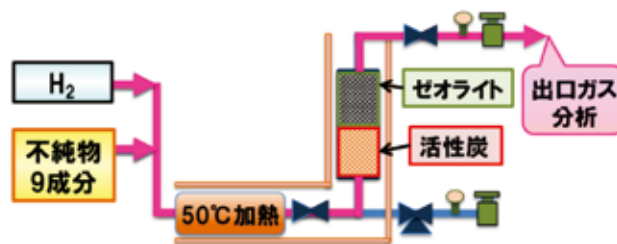


図 8 吸着破過試験方法

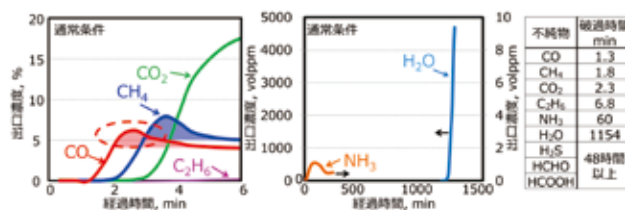


図 9 通常条件の吸着破過曲線と破過時間

CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (左グラフ), H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S (中央グラフ), 破過時間 (右表)

## 4.2 水素精製工程の過酷条件における「カナリア成分管理」成立性の検証

当社の水素製造拠点で想定されるいかなる過酷な運転条件においても、CO による「カナリア成分管理」が成立するかどうかを見極めるため、水素製造装置の運転において、水素精製工程の最も過酷な条件を想定し、以下の2条件で検証を行った。

### (1) 過酷条件1: 水素精製工程入口における不純物濃度の増加

原料ガスの不純物増加、水素製造装置の改質触媒劣化や気液分離の熱交性能低下時に想定される不純物濃度増加を過酷条件とし、吸着破過試験を実施した。試験方法は、4.1の通常条件と同様の方法であり、導入ガスを表4の過酷条件1の組成で実施した。吸着破過試験の導入ガス流量は実機の設計値をベースにし、不純物の濃度については水蒸気改質反応の熱力学的平衡計算値を参考にして過酷条件を設定した。表4の通常条件の導入ガス濃度と比較して、よりCOが破過しにくい条件とした。また、H<sub>2</sub>SはLPG規格の硫黄分上限を踏まえ50ppmとし、NH<sub>3</sub>、HCHO、HCOOHは10倍の濃度に増量した過酷条件とした。

図10に示したとおり、COが最も早く検出され、他不純物はCOよりも後から検出されるか、もしくは破過試験時間内には検出できない結果となり、本過酷条件下においてもCOによる「カナリア成分管理」が成立する。

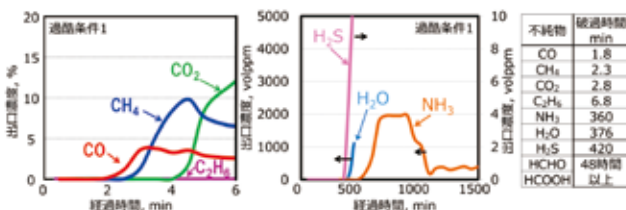


図10 過酷条件1の吸着破過曲線と破過時間

CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (左グラフ), H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S (中央グラフ), 破過時間 (右表)

### (2) 過酷条件2: 水素精製工程に用いる吸着剤の劣化

次に、水素精製工程におけるPSA吸着剤の劣化時を想定した吸着破過試験を実施する。吸着剤の劣化時には、吸着力の強い水が活性炭細孔内に残存し続けることで、吸着層入口側の活性炭が機能しなくなり、見かけ上、活性炭層が減少することで、ゼオライトでの吸脱着が支配的になる。活性炭の残存水分量は、水単独での吸着破過試験結果より、吸着剤重量の5wt%程度と考えられる。

水以外の残存物として、CO<sub>2</sub>およびNH<sub>3</sub>も存在するが、水残存量の1/70程度で、劣化挙動への影響は無視できるものと考えられる(表7)。

そこで、水素精製工程におけるPSA吸着剤の劣化を模

擬した条件として、前記試験結果より更に活性炭表面積の減少した劣化条件として、活性炭層の重量を20wt%減と設定した。さらに、吸着剤劣化条件に加え、前述の過酷条件1が同時に生じた最悪ケースとして過酷条件2を設定し、表4の過酷条件2の導入ガスで吸着破過試験を実施した。

図11に、過酷条件2の吸着破過試験結果を示す。いずれの条件下でもCOが最も早く破過し、他の不純物は、COの後から破過するか、もしくは試験時間内(48時間)には破過しないことが確認された。

以上の結果より、当社の水素製造拠点で想定されるいかなる過酷な運転条件においても、COによる「カナリア成分管理」が成立する事を確認した。

表7 吸着破過試験後の吸着剤重量に対する不純物の各吸着剤残渣の割合 wt%

不純物	通常条件		過酷条件1		過酷条件2	
	活性炭	ゼオライト	活性炭	ゼオライト	活性炭	ゼオライト
CO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.07	0.3	0.03	0.2
NH <sub>3</sub>	0.003	0.003	0.007	0.09	0.006	0.1
H <sub>2</sub> S	0.0007	0.0007	0.007	0.05	0.001	0.05
HCHO	0.00005	0.00005	0.00008	0.00001	<0.00004	<0.00004
HCOOH	0.001	0.001	0.07	0.001	0.0005	0.00005

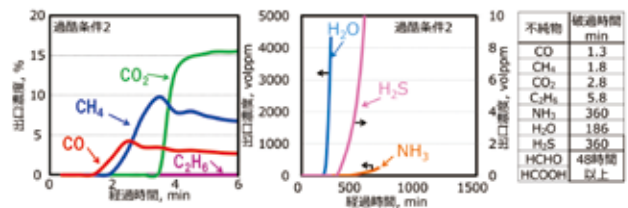


図11 過酷条件2の吸着破過曲線と破過時間

CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (左グラフ), H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S (中央グラフ), 破過時間 (右表)

## 5. まとめ

本検討により、ENEOS水素の不純物9成分の品質管理手法としてCOを「カナリア成分」とする管理方法が適用可能なことを示した。

「カナリア成分」であるCOは、常時、オンラインで連続的に分析することも可能であることから、これまで委託で行っていた品質管理を内製化してコスト低減できるとともに、連続分析の実現により品質管理の質を向上することが可能となる。コスト削減効果は、水素製造拠点10ヶ所で、約88%減を見込んでいる。

今後、当社の水素ステーションを更に拡大展開することに先立ち、各水素製造拠点への本手法の導入を進めたい。

— 謝辞 —

九州大学先導物質化学研究所 宮脇仁准教授には、ご助言・ご協力を戴いた。ここに深謝の意を表する。

## － 参考文献 －

- 1) HySUT：水素品質管理の運用ガイドライン HySUT－G0001, 2017年3月9日制定
- 2) 工業技術会;圧カスイング吸着技術集成, 工業技術会, 1986年, p95
- 3) Liang S. T.: Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol.5 NO.3 August 1966 356 – 363
- 4) L. Monchick: The Journal of Chemical Physics, Vol.35 Number 5 November 1961 1676 – 1697
- 5) 太陽日酸：特殊ガスウェブカタログ, 物性一覧
- 6) 工業技術会;圧カスイング吸着技術集成, 工業技術会, 1986年, p21 42
- 7) 小野嘉夫：吸着の科学と応用, 講談社, 2003年, p56
- 8) 技術情報協会：吸着・分離材料の設計, 性能評価と新しい応用, 技術情報協会, 2015年, p321
- 9) 工業技術会;圧カスイング吸着技術集成, 工業技術会, 1986年 p32
- 10) 竹内雍：吸着剤とその応用, 分離技術会, 2011年, P.90 95
- 11) 工業技術会;圧カスイング吸着技術集成, 工業技術会, 1986年, p40 95