

報 文1

分離膜を用いたCO₂分離型水素精製装置の開発

中央技術研究所 先端領域研究所 新規プロセスグループ 玉井 七奈



1. はじめに

水素はエネルギーとして使用された際にCO₂を生成しないため、環境負荷の小さいクリーンなエネルギーとして期待されている。また、水素は石炭、石油、天然ガスに代表される化石燃料のほか、バイオマス、水分解からも製造することができるため、水素を基幹エネルギーとすれば、エネルギー源の多様化を図ることもできる。地球温暖化につながる化石燃料由来のCO₂排出量を減らすためには、水素を太陽光や風力などの再生エネルギーを利用して製造することが理想とされるものの、技術実証のほか、安定供給、製造コスト等の実用化へ向けた課題もあり、技術確立へ向けた努力が続けられている。その一方で、トヨタ自動車(株)は2014年に水素をエネルギー源とする燃料電池自動車(Fuel Cell Vehicle: 以下、FCVと略す)「MIRAI(ミライ)」を販売しており、FCV用の高純度水素供給網の構築は急務である。したがって、現時点では、製油所などの水素製造で実績のある既存設備を活用して、水素製造から供給に至るインフラの構築を行うことが現実的である。現在、製油所では化石燃料を原料として純度99%前後の水素を製造している。その供給能力は、燃料油の製造ピークに対応できる十分な余力があり、年間43億Nm³と推定されている(表1)。

表1 製油所における水素製造量および消費量¹⁾

| | 装置名称 | 製造量または消費量, 億Nm ³ /年 |
|---------------|------------|--------------------------------|
| 水素の製造 | 接触改質装置 | 85 |
| | 水素製造装置 | 100 |
| | 製造の合計 | 185 |
| 水素の消費 | 水素化精製・脱硫装置 | 123 |
| | 水素化分解装置 | 19 |
| | 消費の合計 | 142 |
| 水素供給余力(製造-消費) | | 43 |

2. FCV用高純度水素精製における課題

一方で、既存設備を活用するFCV用水素製造には課題もある。FCV用水素には国際規格ISO14687-2(表2)が

定められており、水素を通常製油所で製造する場合より高純度に精製することが必要となるが、製造効率の低下が懸念される。例えば、製油所で製造した水素化脱硫用の水素をPressure Swing Adsorption(以下、PSAと略す)装置を用いて精製し、FCV向けの高純度水素として供給する場合、吸着材に吸着した不純物を精製した高純度水素を使ってページし除去する工程が必要となるため、最大29%の水素ロスが発生する²⁾。製造効率は、原料となる化石燃料および装置運転に使用した燃料等のエネルギーに対する回収した高純度水素のエネルギーの割合で表されるため、高純度水素の回収率低下はそのまま製造効率低下につながる。FCVは非常に効率が高い自動車であるが、水素製造時の効率低下によりWtW(Well to Wheel: 原料の採掘から車両走行時までの総合効率)で評価した効率までもが低下するようになれば、化石燃料の効率的な利用とは言い難い。また、化石燃料は炭化水素であるため、水素製造時にはCO₂が副生する。水素を自動車用燃料として活用することにより、自動車から排出されるCO₂量をゼロにしても、水素製造時に排出されるCO₂が増加したのでは地球温暖化防止の観点からは好ましくない。そこで、高純度水素製造時の効率低下を抑制することを狙い、消費エネルギーが極めて小さな膜分離システムによるCO₂分離回収型FCV用高純度水素製造プロセス“ハイブリッド分離膜型水素精製装置”を開発したので報告する。

表2 FCV用水素燃料規格

| 仕様 | ISO14687-2 | |
|---------------------|------------------------------|----------|
| Hydrogen Fuel Index | 99.97% | |
| 非水素成分 | 総炭化水素(CH ₄ 換算) | 2ppm |
| | 水分(H ₂ O) | 5ppm |
| | 酸素(O ₂) | 5ppm |
| | 窒素・アルゴン(N ₂ , Ar) | 100ppm |
| | ヘリウム(He) | 300ppm |
| | 二酸化炭素(CO ₂) | 2ppm |
| | 一酸化炭素(CO) | 0.2ppm |
| | 硫黄化合物 | 0.004ppm |
| | ホルムアルデヒド | 0.01ppm |
| | ギ酸 | 0.2ppm |
| | アンモニア | 0.1ppm |
| | 全ハロゲン化合物 | 0.05ppm |

*粒子: 1mg/kg

3. ハイブリッド分離膜型水素精製装置

当社は、一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施した「高効率水素製造等技術開発」事業(2011～2013年度)において、副生 CO₂ を分離しながら高純度水素を高効率に製造する技術の開発に取り組んできた。特に製油所における水素製造装置が高圧装置であることに着目し、圧力差を利用した消費エネルギーが極めて小さい膜分離システムによる FCV 用高純度水素製造プロセスとして“ハイブリッド分離膜型水素精製装置”を開発した。装置の概要を図 1 に示す。本水素精製装置は、水素分離膜モジュールと CO₂ 分離膜モジュールを交互に組み合わせる構造をしている。水素製造時に副生する CO₂ を含む混合原料ガスは、まず水素分離膜モジュールで高純度水素に精製された後、相対的に高濃度となった CO₂ を含むガスを CO₂ 分離膜で分離回収する。さらに、CO₂ 回収により相対的に水素が高濃度になったガスを再び水素分離膜モジュールにて精製、続いて CO₂ 分離膜モジュールで CO₂ 分離回収、といったプロセスを繰り返すことにより、高い回収率で高純度水素を製造できるものである。従来技術と本装置の高純度水素製造効率を比較した計算結果を表 3 に示す。本装置は水素製造装置シフト出口ガスの圧力を活用することで消費エネルギーを抑えて水素回収率を向上することができるため、従来技術の PSA 等に比べて高い製造効率を達成できる。また、本装置では膜モジュール出口のオフガスを水素製造装置加熱炉燃料としてリサイクルすることを想定している。透過濃度 90% 以上で CO₂ を回収するとオフガスの発熱量が上昇し、加熱炉熱効率を高めることができ、製造効率を更に向上させることができるものと推定された。さらに、改質器加熱炉の燃焼排ガスをスチームにして熱回収すると、製造効率 80% (高位発熱量換算) を超えることが示された。この高い製造効率を達成するために、水素回収率 90% 以上、透過 CO₂ 濃度 90% 以上を分離膜開発の目標値とした。また、本装置では PSA と異なり、装置立ち上げ時の高純度水素ガスでのパージが不要なため、オンデマンドで水素精製が可能である。これにより、FCV 用高純度水素の需要が少なく、高純度水素製造装置稼働率が低くなると予想される FCV 普及初期における活躍が期待される。FCV の普及が進み、需要が増加するに伴いモジュール数を増やすことで、過剰な設備投資をすることなく、需要に沿った水素供給を行うことができる。

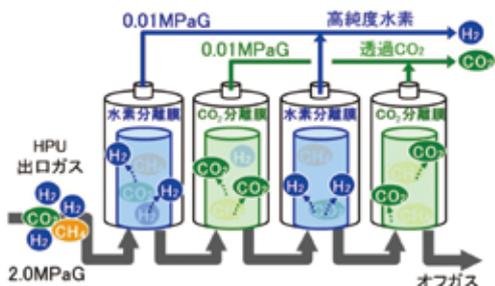


図 1 ハイブリッド分離膜型水素精製装置の概要

表 3 各高純度水素製造法における製造効率の比較³⁾

| | 水素純度 | 水素回収率 | 製造効率 | | | |
|------------|--------|-------|---------------|--------|---------------|--------|
| | | | LHV (低位発熱量換算) | | HHV (高位発熱量換算) | |
| | | | オフガス回収 | さらに熱回収 | オフガス回収 | さらに熱回収 |
| PSA (脱硫用) | 99% | 81% | 61% | 71% | 70% | 81% |
| PSA (FCV用) | 99.99% | 70% | 53% | 61% | 61% | 70% |
| アミン吸収+PSA | 99.99% | 80% | 50% | 55% | 58% | 63% |
| ハイブリッド分離膜型 | 100% | 90% | 65% | 72% | 75% | 83% |

4. 膜モジュールの開発

4.1 水素分離膜モジュール

本装置では、原料ガスから水素のみを高い回収率で回収する水素分離膜が必要不可欠である。水素のみを選択的に透過する膜としては、パラジウム膜やパラジウム系合金膜がよく知られている⁴⁻⁶⁾。これらの膜は、膜表面で水素分子が原子へと解離し、膜内部へ溶解した後原子状態で水素が拡散し透過する溶解拡散機構をとるため、膜にピンホールなどの欠陥がなければ原理的に水素のみを透過する膜である。当社は、耐圧性、加工性等の観点からパラジウム-銅箔を用いた水素分離膜モジュールを開発している。開発初期のモジュールでは透過水素の純度は問題なかったが、水素分離膜と原料ガスとの接触効率が悪いために水素回収率が低い傾向にあった。そこで、分離膜モジュール内部の流れ状態および化学種の濃度分布の解析が行える Computational Fluid Dynamics (数値流体力学; CFD と略す) を用いて内部構造の改善検討を行った。水素分離膜表面のガス拡散性を向上させるためにモジュール内部に新たに内筒管を入れた多重管構造としたところ、水素分離膜と原料ガスの接触効率が高くなり、水素回収率が向上するものと推定された。実際に多重管構造のモジュールを作製して評価したところ、予測通りに水素回収率が向上した。初期型(内筒管なし)と改良型モジュール(内筒管あり)の水素回収率の計算値と実測値の比較結果を図 2 に示す。さらに、この結果から CFD 解析を活用してスケールアップを試み、図 3 に示す 1m 長の水素分離膜エレメント 7 本から構成される水素分離膜モジュールを作製した。

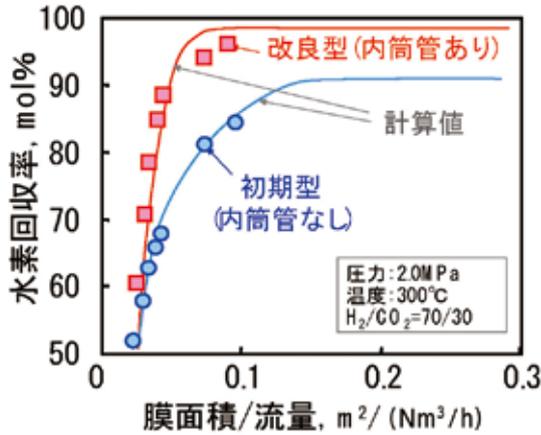


図2 水素回収率のCFD 計算値と評価結果 (実線: 計算値、プロット: 評価結果)

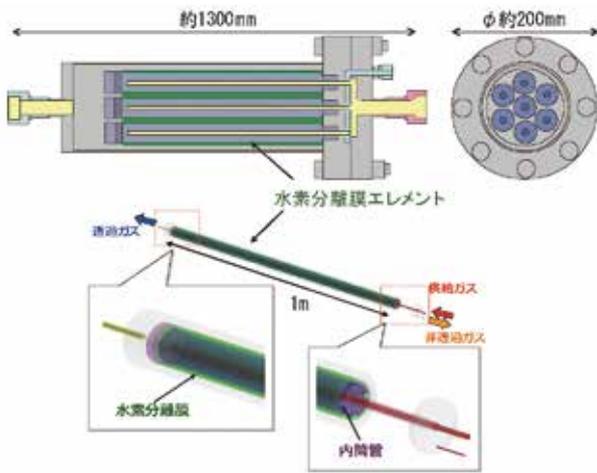


図3 大型水素分離膜モジュールのイメージ

4.2 CO₂ 分離膜モジュール

CO₂ と水素は分子径が近く、いわゆる分子ふるいの原理により CO₂ と水素を分離することは困難である。そこで、これまでに多孔質支持体にアミン吸収液のような CO₂ 選択性の高い液体を含浸させた液膜⁷⁾や PSA など吸着剤として用いられているゼオライトを多孔質支持体上に製膜したゼオライト膜による CO₂ 分離を検討してきた。本報ではゼオライト膜による CO₂ 分離について報告する。ゼオライト膜はエタノールの脱水プロセスなどで商業化の実績がある⁸⁾。ゼオライトは、ケイ素とアルミニウムが酸素を介して結合した構造をしており、その骨格構造中には電荷を補償するために陽イオンが含まれる。骨格構造と構造中に含まれる陽イオンにより CO₂ の吸着能は変化する。ゼオライト膜による CO₂ 分離のイメージを図4に示す。ゼオライトに吸着した CO₂ が他のガスをブロックし、供給ガスから選択的に吸着した CO₂ は分圧差の違いにより透過側へと脱着する。ゼオライト膜に欠陥があると CO₂ 選択性は低下し、温度により CO₂ 選択性は変化する。供給ガス中に CO₂ よりゼオライトへの吸着能が高い物質が含まれていると CO₂ が透過しにくくなる。

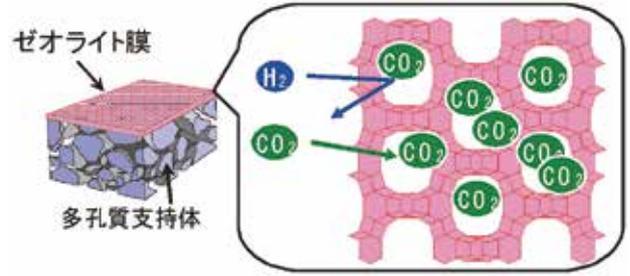


図4 ゼオライト膜による CO₂ 分離機構のイメージ

有効膜面積 10cm² の NaY 型ゼオライト膜を、CO₂ 濃度 50mol% (水素バランス) のガスを用いて評価した。透過 CO₂ 濃度への膜温度の影響を図5に示す。膜温度 60℃では安定して透過 CO₂ 濃度 90%を維持していたが、膜温度を 40℃、30℃に下げると透過 CO₂ 濃度は低下した。しかし膜温度を 60℃に戻すと透過 CO₂ 濃度は再び 90%以上に回復した。温度を下げると透過ガス流量も低下したことから、低温では CO₂ の脱着がしづらくなった結果、透過 CO₂ 濃度が低下したと考えられる。温度が高くなると今度は CO₂ の吸着が起これにくくなる。CO₂ は吸脱着過程を経て透過するが、一方で水素は温度に対して単調に透過量が増加する傾向を示すため、透過 CO₂ 濃度は評価温度に対して最適値を有することが示唆された。

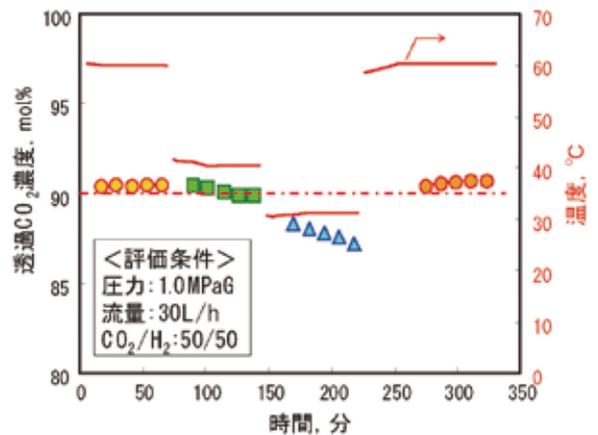


図5 透過 CO₂ 濃度への膜温度の影響 (○: 60℃、□: 40℃、△: 30℃評価)

次に、有効膜面積 380cm² にスケールアップした NaY 型ゼオライトを用いて、ガス組成の影響を検討した。炭化水素の水蒸気改質により製造された粗水素ガスには、水素と CO₂ のほかにも、CO と CH₄ が含まれているため、水素製造装置の出口模擬ガスから水素分離膜で水素のみを 90%程度回収したことを想定した模擬ガス H₂/CO₂/CO/CH₄ = 20/70/5/5 (mol%) を 1250L/h にて流通し、透過度および分離係数を評価した。ゼオライト膜の非透過側圧力は 1.0、1.5、2.0MPaG、透過側は大気圧、評価温度は 60℃とした。ゼオライト膜の前処理として CO₂ 流通下 (供給圧 0.4MPaG)、ゼオライト膜温度 120℃で 2 時間乾

燥処理を行った。透過度の算出は、供給ガス流量に対する透過流量の割合が多いため、各成分の供給ガス中の分圧 (P_A) と非透過ガス中の分圧 (P_B) の平均値 (P_A+P_B) /2 をゼオライト膜前での分圧とした。透過ガス中の分圧 (P_C) とすると各ガス分圧差は (P_A+P_B) /2 - P_C で表される。ガス供給圧力と各種成分に対する CO₂ の分離係数 (分離性能を表す指標) の関係を図 6 に示す。その結果、ゼオライト膜は CO₂/H₂ 分離だけでなく、CO₂/CO 分離および CO₂/CH₄ 分離についても高い性能を示すことが分かった。なお、ゼオライト膜モジュールについても、水素分離膜モジュールと同様に、ガスの接触効率を最適化しスケールアップを行った。

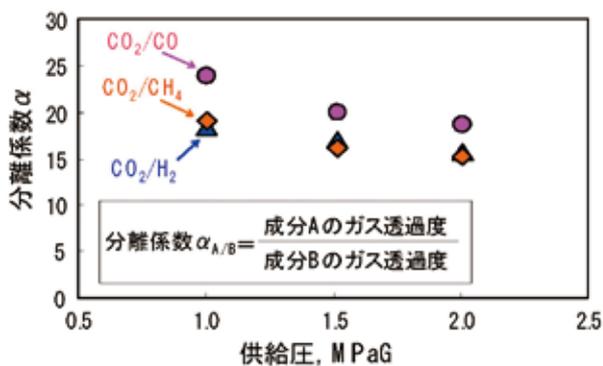


図 6 ガス供給圧力の分離係数への影響

5. ハイブリッド分離膜型評価

5.1 ボンベガスによるベンチ評価

前述のスケールアップした水素分離膜モジュールとゼオライト膜モジュールを組み合わせ、ハイブリッド分離膜型としてボンベガスを用いて評価した。評価条件は圧力:2.0MPa (透過側:大気圧)、水素分離膜モジュール温度:290℃、ゼオライト膜モジュール温度:90℃、供給ガス組成 H₂:CO₂:CO:CH₄ =74:21:1:4 (mol%) (製油所水素製造装置シフト出口ガス組成を模擬)とした。供給ガスは最初に水素分離膜モジュールに供給され、水素分離膜モジュールで水素のみが透過した後、水素分離膜モジュールの非透過ガスをゼオライト膜モジュールに供給した。透過水素中の微量不純物を APIMS (大気圧イオン化質量分析装置、測定下限濃度 ≤ 100ppt) に接続してオンラインで分析した。分析結果を図 7 に示す。透過水素中から検出された CO、CO₂、CH₄ の濃度はいずれも FCV 用水素の国際規格 (表 2) で定められた規格値 (CO:0.2ppm、CO₂:2ppm、CH₄:2ppm) 未満であり、本モジュールを用いて粗水素から規格を満たす高純度水素へと安定して精製できることを確認した。検出した不純物成分を差し引くことで透過水素純度は 6N 相当 (99.9998964%) と算出された。

本装置は PSA 等に比べて高い製造効率を達成するために、水素回収率 90% 以上、透過 CO₂ 濃度 90% 以上を目標値としている。ハイブリッド分離膜型装置のボンベガス

による連続評価結果を図 8 に示す。連続 1,000 時間の耐久性評価において水素回収率 90% 以上、透過 CO₂ 濃度 90% 以上の値を維持し、目標値の達成を確認した。ただし、水素回収率については経時的に低下する傾向が観察されたことから、水素分離膜の表面酸化あるいは吸着被毒によって徐々に水素透過度が低下する可能性が示唆された。

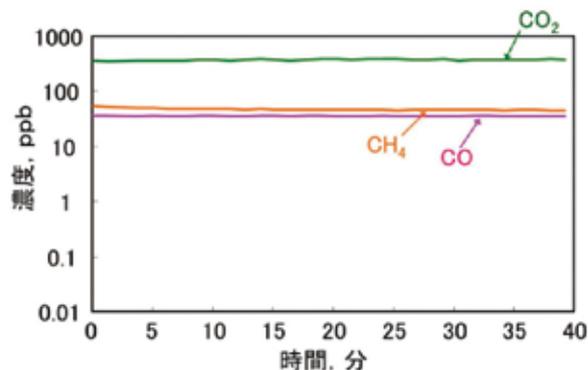


図 7 APIMS による透過水素中の不純物分析結果

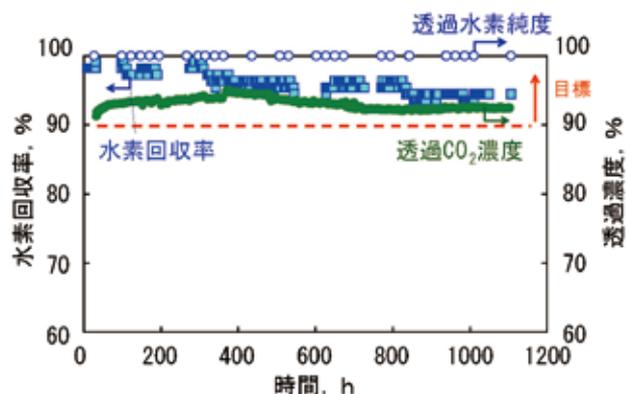


図 8 ボンベガスによるハイブリッド分離膜型評価結果

5.2 水素製造装置ガスを原料としたパイロット評価

スケールアップした大型水素分離膜モジュールおよび大型 CO₂ 分離膜モジュール各 3 基を用いた 20Nm³/h 級パイロット装置を建設し評価を行った。パイロット装置の膜モジュール部外観を図 9 に示す。本パイロット装置は水素製造装置を前段に設置しており、LPG の水蒸気改質反応およびシフト反応によって生成した粗水素ガス (水素濃度約 75mol%、31Nm³/h) を 2.0MPaG で分離膜モジュールに供給することができ、水素回収率 90% を達成すれば 20Nm³/h の高純度水素を製造できる。本ハイブリッド分離膜型水素精製パイロット装置の連続評価結果を図 10 に示す。ボンベガスによる評価との最大の違いは共存水蒸気量の多さであり、運転初期は水蒸気の凝結による配管の詰まりなどで安定運転が難しかったが、モジュール評価温度の調整等により安定運転を維持できるようになった。供給ガスはまず水素分離膜に供給され、透過ガスを高純度水素として回収した後、非透過ガスを CO₂ 分離膜へ供給した。評価条件は、水素分離膜温度約 300℃、CO₂ 分

分離膜温度約 70℃、供給ガス(水素製造装置シフト出口ガス)組成 H₂:CO₂:CO:CH₄ =74:21:1:4 (mol%)、供給側圧力 2.0MPaG とした。連続運転において 1,000 時間以上目標値である水素回収率 90% 以上かつ透過 CO₂ 濃度 90% 以上の性能を達成した。また図 11 に示すように、製造効率において従来技術である PSA に対する優位性を確認することができた。現在、運転時間は 3,000 時間を超え、さらに継続中である。



図 9 パイロット装置膜モジュール部外観

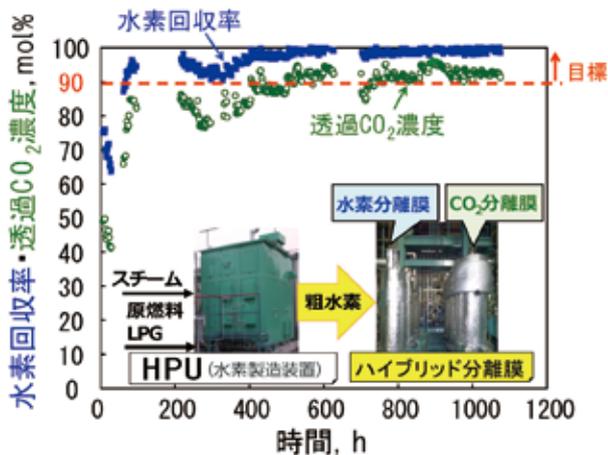


図 10 パイロット装置連続運転結果

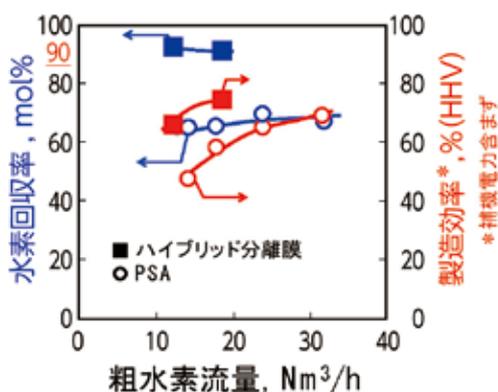


図 11 ハイブリッド分離膜と PSA の性能比較

6. おわりに

水素エネルギー社会の実現には、水素の製造、供給コストを低減させることが必要不可欠である。そのため引き続き、水素の製造・貯蔵・輸送の各分野における技術開発により、将来に渡って環境負荷の低いエネルギー社会に貢献し続けていく所存である。

また、膜分離システムは、要るもの / 要らないものを少ない消費エネルギーで分離できるという特長を有しており、様々なプロセスへ適用できる可能性がある。今後も種々の膜材料検討や、より高効率なプロセス設計を通して、革新的なプロセスの開発に取り組んでいきたい。

謝辞

本事業は経済産業省の補助金により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している「高効率水素製造等技術開発」事業の一環として行われたものである。ここに謝意を表す。

－ 引用文献 －

- (一財) 石油エネルギー技術センター; JPEC NEWS, 2013年7月号, p.15-18
- 遠藤元治, 児島信之ら; 将来型燃料高度利用研究開発報告書“多目的製油所オフサイト高純度水素製造利用研究”, (一財) 石油エネルギー技術センター, p.1-11 (2005)
- 前川俊輔ら; 第40回石油・石油化学討論会講演要旨集, p.233 (2010)
- A. G. Knapton; Platinum Metals Rev., 21, 44-50 (1977)
- Y. Shirasaki et al.; Int. J. Hydrogen Energy, 34, 4482-4487 (2009)
- S. Uemiya et al.; J. Membrane Sci. 56, 315-325 (1991)
- 高野香織ら; 膜 (MEMBRANE), Vol.37, No.2, 74-79 (2012)
- 五ノ井浩二; JETI (Japan energy & technology intelligence), Vol.59, No.10, 130-134 (2011)