

## 第 113 回定例研究会

## 水素製造技術の開発状況について

東 隆行

大阪ガス株式会社エンジニアリング部  
554-0051 大阪市此花区西島 5 丁目 11-61

## Current Status of Hydrogen Production

Takayuki AZUMA

Osaka Gas Co., Ltd.

5-11-61, Torishima, Konohana-ku, OSAKA 554-0051

Toward coming hydrogen society, Osaka Gas has done the analysis of hydrogen production cost, the development of hydrogen production unit and the investigation of high-pressure hydrogen production system using supercritical water. Hydrogen production cost at the on-site natural gas reforming type station was calculated as 50yen/Nm<sup>3</sup> in the commercial period while hydrogen cost would depend on the operation time of hydrogen production unit per year significantly. Also 50 % reduction of footprint and cost was achieved in the development of natural gas reforming type hydrogen production that would be a key for hydrogen refueling station. In addition hydrogen production system based on biomass gasification was studied as a hydrogen production technology in a recycling society. Supercritical water gasification based on Osaka Gas' catalytic technology made it possible to reform sewage sludge as well as methanol at low temperature.

**Key words:** hydrogen, steam methane reforming, supercritical water, biomass gasification

## 1. はじめに

燃料電池車あるいは燃料電池バスと水素ステーションとの組み合わせによるデモンストレーションプロジェクトは、世界各国で進行している。さらに、水素の安全性についての実験をベースに規制緩和が計られようとしており、水素ステーションに関する ISO が制定されようとしている。独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が実施した燃料電池・水素シンポジウム(2004年7月)にて、今後の水素の製造技術開発についても議論されたが、究極的には再生可能エネルギーからの水素が主流になると考えているものの、我々は水素エネルギー社会の扉を開くための

大きな鍵は、既存のエネルギーと競合できる価格の水素を供給する技術であると考えている。

本報では、弊社における開発に基づき、天然ガスからの水素製造コスト、天然ガス改質型水素製造装置について述べたのち、超臨界水を利用したバイオマス等の原料から高圧の水素を製造する方法についても述べる。

## 2. 天然ガスからの水素製造

## 2-1 水素供給インフラストラクチャー

経済産業省の燃料電池実用化戦略研究会の試算によれば、2010年には5万台、2020年には500万台の燃

料電池車が普及し、水素消費量は1年あたり37.5億Nm<sup>3</sup>に達する。[1] 水素需要の増加に応じて、燃料電池車へ水素を供給する水素ステーションを設置する必要がある、2010年で500箇所が必要と試算される。燃料電池車への水素供給インフラの形態は、大きく以下の2つに分類できる。(図1)

A) 集中水素製造-水素供給タイプ

大規模な集中型水素製造プラントで天然ガス等の原料から水素を製造し、ローリー輸送やパイプライン等により各地の水素スタンドに水素を供給する。

B) オンサイト水素製造タイプ

天然ガスをパイプラインにより各地の水素スタンドに供給し、水素スタンドにおいて水素を製造する。

水素社会の最終形としては、自然エネルギーの活用や二酸化炭素回収を含むプロセスが考えられるが、当面は天然ガスなどの化石燃料が原料として使用される見込みである。特に天然ガスは二酸化炭素の排出量が他の化石燃料より少ないため、水素社会への移行期における原料として期待される。

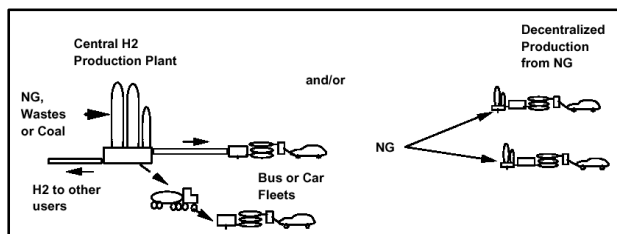


図1 水素供給インフラの形態[2] (集中水素製造-水素供給タイプ (左) とオンサイト水素製造タイプ (右))

2-2 水素ステーション出口コスト

天然ガスを原料とするオンサイト型水素ステーションのプロセスは、大きく分けて水素製造装置、圧縮機、蓄圧器、ディスペンサーで構成される。(図2)

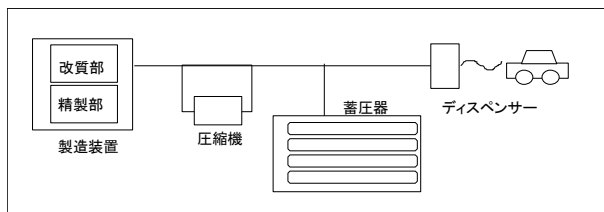


図2 天然ガス改質型水素スタンドの構成

水素供給コストは各構成機器の設備費等から成る固定費と原料価格や人件費等で成る変動費から試算される。また、将来コストは製造数の増加に伴う価格減衰を学習曲線で表すことにより予測される。黎明期と普及期について、水素のステーション出口コストを試算した結果を図3、図4に示す。価格には金利、修繕費、租税公課を含んでいる。水素価格は設備の稼働率に依存するため、ここでは年間の稼働率を1,000~8,000時間の間で変化させた。

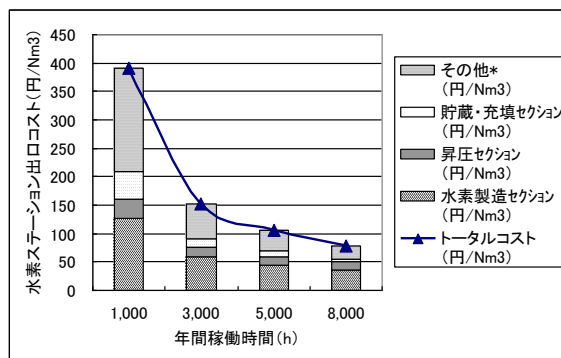


図3 黎明期の水素ステーション出口コスト

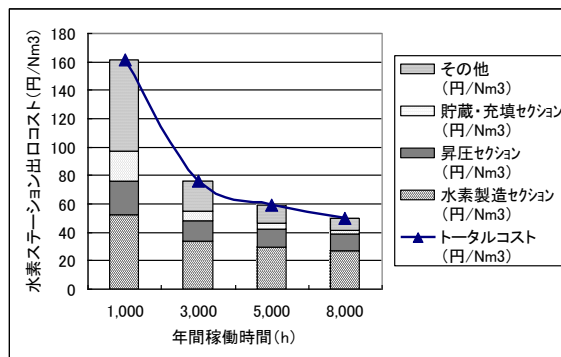


図4 普及期の水素ステーション出口コスト

稼働率を高く維持することで黎明期でも水素1Nm<sup>3</sup>あたり70円程度の価格が達成できる。また普及期では約50円で供給可能となる。

2-3 普及期における水素ステーション

現在、実証用の水素ステーションが関東圏で稼働しているが[3]、普及期における実用規模のステーションでは300Nm<sup>3</sup>/h以上の水素製造能力、3000Nm<sup>3</sup>以上の水素貯蔵能力が必要と推測される。普及期の充填水素量からステーションの仕様を想定した。

また現行の法規制では設備距離、火気距離の制約があるため、一般のガソリンスタンド程度の敷地には設置できない。ここではCNGと同等に規制緩和が行われることを想定し、乗用車から4t車までの来車を条件として、普及期における天然ガス改質型水素ステーションのレイアウトを検討した。

表1 実用ステーションの仕様例

主要機器	仕様	幅W(mm)	奥行D(mm)	高さH(mm)
1 製造装置	300Nm <sup>3</sup> /h	3500	3000	3000
2 ハッファータンク	100Nm <sup>3</sup>	2200φ	—	3000
3 圧縮機室	500Nm <sup>3</sup> /h	3000	6000	3000
4 貯蔵室	3500Nm <sup>3</sup>	5000	6000	4000
5 ディスベンサー	2台	1300	550	2500

CNGと同等の規制緩和を想定することで、普及期の水素スタンドでも一般のガソリンスタンドと同等の敷地面積に設置可能であることが分かった。但し、この場合高压ガス部分を敷地境界に寄せるため、一部に高い障壁を設ける必要がある。

### 3. 天然ガス改質型水素製造装置

#### 3-1 プロセス概要

これまで大阪ガスグループが培ってきた OG-HH (工業用大型水素製造プラント)、HG 型 (低圧改質型水素製造装置) における水蒸気改質技術および分離精製技術を基に、将来の水素燃料電池自動車への水素供給ニーズにも対応できるようなコンパクトかつ省エネルギー型オンサイト水素製造装置として、HYSERVE シリーズの開発をおこなった。メタンを主成分とする都市ガス (13A) 原料を用いた場合の HYSERVE のプロセスとしては、原料中の硫黄分を除去する脱硫工程、水蒸気改質反応により水素リッチな合成ガスを生成する改質工程、水蒸気を含む改質ガス中の CO 成分をシフト反応により CO<sub>2</sub> と水素に転換する CO 変成工程を含む改質部門と、改質された合成ガスから不純物を精製して製品水素ガスを得る分離・精製部門の2部門からなる。

まず、原料の都市ガスを 0.9MPa 程度まで昇圧し、装置に導入する。脱硫工程では、改質触媒の活性低下の原因となる硫黄成分を取り除くために、約 290~350℃で水添脱硫反応をおこない、原料中に含まれる硫

黄分を硫化水素に変成し、吸着脱硫反応にて硫化水素を除去する手法を用いている。更に超高次脱硫触媒を利用することにより、ppb レベルまで硫黄成分を除去することを特徴としている。

脱硫した原料はプロセス水と混合して、原料加熱器等で約 500℃まで加熱した後、改質器に導入する。改質器では、約 700~800℃の温度で水蒸気改質反応が起こり、水素濃度約 70vol%の改質ガスとなる。改質後、CO 変成器において、約 200~300℃で改質ガス中の CO と水蒸気が反応し、水素濃度約 75vol%となる。以上の反応が行われた後、改質ガスを常温まで冷却し、余剰の水分と分離して、精製部門へ供給する。精製方法としては、圧カスイング吸着法 (PSA法) を用いており、吸着剤により改質ガス中の H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、COなどを吸着除去し、高純度水素 (99.999vol%以上) が得られる。また、PSAで吸着された不純物は、吸着塔内の残留水素ガスとともにオフガスとして排出し、全量を改質器のバーナー燃料として利用するシステムとなっている。

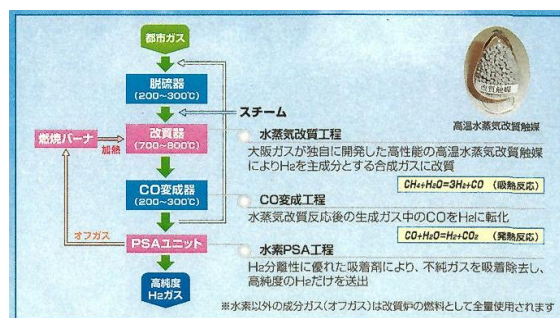


図5 水素製造プロセス概要

#### 3-2 HYSERVE 装置仕様

##### (1) 機器構成

HYSERVE シリーズの標準機器は、原料圧縮機と本体ユニットとから成る極めてシンプルな構成となっている。本体ユニット内部には、脱硫器、改質器、CO 変成器、PSA 吸着塔、オフガスタンクなどが全て内蔵されており、触媒反応器および吸着塔は加圧型 (<1MPaG) の仕様となっている。用役設備として、純水装置、純水ポンプ、冷却塔、計装空気圧縮機などを必要とするが、水蒸気供給に関しては、改質器の排熱により自給するシステムとなっている。

(2) 仕様および性能

表2にHYSERVEシリーズの基本仕様および性能を示す。製品水素は99.999vol%以上の高純度であり、HG型に比べて電力消費量が大幅に低減されていることが分かる。運転はワンボタン起動、停止が可能な簡単操作で、40~100%の負荷範囲で自動負荷追従運転が可能となっている。

(3) 装置外観、設置スペース

HYSERVE30の装置外観写真を図7、内部機器レイアウト立体図を図8に示す。装置全体がパッケージで覆われており、配管などの取り合いを背面に集めているため、従来の化学プラント的な印象を全く受けない外観となっている。前面にタッチパネルを装備した操作盤を配置し、四方に開閉可能な扉を備え、運転調整およびメンテナンスも容易におこなうことができる。また、本体ユニットサイズが30Nm<sup>3</sup>/機で2.5mW×2.0mD×2.5mH、総重量が約5トンと、容易に運搬、設置が可能であるため、現地では、原料圧縮機、用役との接続をおこなうだけで、搬入から短期間で水素の供給が可能となる。



図7 HYSERVE30 写真

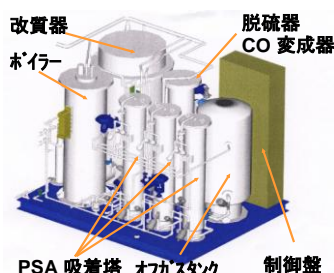


図8 HYSERVE30 レイアウト立体図

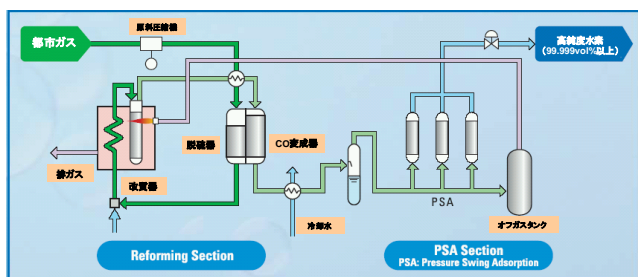


図6 HYSERVE プロセスフロー

表2 HYSERVE30 基本仕様

機種名	HYSERVE30
水素製造能力	30Nm <sup>3</sup> /h
原料	都市ガス(13A)
水素純度	99.999vol%以上
不純物濃度	(N <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 、CO、CO <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub> ) 合計 10ppm 以下 露点 -70°C以下
原料消費量(100%時)	12.6Nm <sup>3</sup> /h
電力消費量(100%時)	6kWh <sup>*1</sup>
製品水素圧力	0.70MPaG 以上
設置スペース (ユーティリティエリアを除く)	2.5mW×2.0mD×2.5mH

\*1 都市ガス供給圧力 0.15MPaG

3-3 HYSERVE の特徴

コンパクト性や経済性を追求していくと、水素ステーション向けとしては低圧改質器に比べて加圧型改質器 (<0.99MPa) が有利であると考え、コンパクトで熱効率の高い加圧型改質器の開発をおこなうとともに、PSA 精製装置のよりコンパクト化、構成機器の集積パッケージ設計を進めてきた。目標は、リン酸型燃料電池で長期運転実績を持つ低圧型と同等レベルの信頼性と操作性を備え、よりコンパクト、低コストを実現することであったが、開発の結果、サイズ・コストともに大幅に低減し、同等レベルの操作性を実現することに成功した。

(1) 超コンパクト

主に以下の点により、従来装置の約50%以上の省スペースを実現した。

- 加圧型改質器の熱効率向上による小型化
- PSA タイムサイクルの高速化およびオフガス制御方法の改良による小型化
- 小型高効率熱交換器の採用、構成機器の集積配置による小型化

## (2) 低コスト

主に以下の点により、従来装置より大幅な低コスト水素の供給が可能となった。

- 機器仕様の標準化、一体パッケージ化による製作コスト、現地工事コスト削減
- PSA オフガスの全量回収使用により原単位を低減
- 加圧型改質器の採用により、中圧都市ガス (> 0.1MPa) 供給圧力の有効利用可能

## (3) 簡単操作

主に以下の点により、装置の運転に専門家を必要とせず、無人運転も可能となった。

- ワンボタンで安全に水素の供給開始、停止が可能
- 使用量に応じて水素の製造負荷を自動調整、複数台自動連携運転も標準化
- 日常的な窒素ポンベの交換が不要で、点検管理が容易

## 4. 超臨界水素製造法

## 4-1 概要

先に述べたように究極的には再生可能エネルギーであるバイオマスからの水素製造は地球温暖化対策および循環型社会の形成において有効なエネルギー利用技術となりうる。通常バイオマスを利用する際には、利用効率を高めるためのエネルギー変換が行なわれる。バイオマスからの水素生産はこのエネルギー変換の一つであるが、バイオマスは一度ガス化すれば、その後既存技術によって水素に変換できる。ガス化技術としては高温ガス化、超臨界水ガス化、メタン発酵、水素発酵などがある。

上記のガス化技術の中で、高温ガス化はバイオマスに熱を加えることによって熱分解させる技術であり、反応速度が速く、比較的完全なガス化ができる技術である。しかしながら、高温ガス化は比較的乾燥したバイオマス以外の含水率の高いバイオマスについては単純加熱では含有水分の蒸発潜熱が必要なため適用が難しい。含水率の高いバイオマスに適用できる技術としては現在のところ、微生物の作用によって分解ガス化を進行させるメタン発酵あるいは水素発酵といった生物学的変換法がある。

しかしながら、これらの生物学的変換では変換速度が遅く、通常2週間から1ヶ月程度の反応時間がかかること、生物の作用では完全な分解ができず、発酵残渣ならびに排水の処理にエネルギーとコストがかかることが問題となっている。

これに対して、高含水率バイオマスに適用できる熱化学的変換技術の一つとして超臨界水ガス化技術が期待されており、大阪ガスでも取り組んできた。超臨界水とは、臨界点(水の場合 647K、22.1MPa)以上の高温かつ高圧の水のことである。図9に水の相図を示すが、気液平衡線は三重点から高温高圧方向に伸び、臨界点で終わる。これは、これより高温高圧では沸騰が起こらず、連続的な液相と気相との間の物性変化が起こることを示している。この領域の水は、高温であるために水蒸気に近く、高圧であるために水にも近い特性を示す。さらに、高温高圧であるために水の反応物性も高いという特徴を持つ。水蒸気に近い特性としては、疎水性の物質や各種の気体とも容易に混合して均一相を作ることであり、このためにこれらの物質の関与する反応について理想的な反応場を提供する。一方で水に近い特性としては、比較的高い溶解度を得られることであり、水蒸気には決して溶解しないセルロースなども超臨界水中では溶解して均一相となることが知られている。このことは、超臨界水がこのような比較的分子量の大きい有機物の処理を行なう時に有効な反応場となりうることを示し、上記の疎水性の物質や各種の気体とも均一相を形成することを考えれば、気体成分と比較的分子量の大きい有機物との反応が均一相で迅速に進行する可能性を示すものである。超臨界水中では、この環境下で水との反応である加水分解反応が迅速に進行することによって、バイオマスの主成分である高分子物質を加水分解し、分解反応を効率よく進行させることが可能となる。[4]

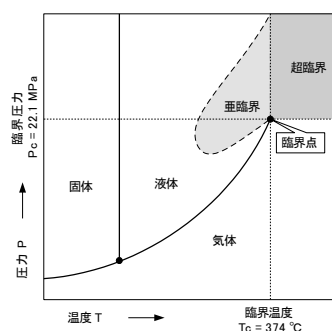


図9 水の状態図

超臨界水ガス化では、上記の超臨界水の特徴を生かし、バイオマスを超臨界水中で気体にまで分解させて、可燃性のガスを生成物として得る技術である。超臨界水中でバイオマスは上記の加水分解によって低分子化し、さらに熱分解を受けてガスにまで分解される。セルロースをモデル物質とした場合の反応機構については、この熱分解と加水分解が並列的に進行し、グルコース単位になった後にもさらに熱分解が進行して最終的にガスが得られるという機構が確認されている。[5] [6] [7] [8]

超臨界水ガス化は水の臨界点(374℃、22.1MPa)以上の高温、高圧のプロセスである。それゆえ、高圧装置の機械設計条件が厳しいことが、このプロセス開発上の課題となる。温度が上昇するほど、金属の機械的強度は弱まる。これを解決するには、高温強度を持つ高級材料を使用するか、装置の肉厚を厚くすることが必要である。その結果、建設コストがかかり、商業化の妨げとなる。この問題を削減するためには、低温でのガス化が望ましい。低温でも原料を十分ガス化するには、ガス化触媒の助けが必要になる。大阪ガスはCWO(触媒湿式酸化)と呼ばれる有機性廃水処理用触媒技術[9]を保有するが、この技術をベースに超臨界水ガス化に使用できる金属酸化物を担体としたガス化触媒を開発し、酢酸、メタノール、エタノールといったモデル有機化合物を含む各種有機/水混合物のガス化について研究した。[10]メタノール、エタノールといったアルコールは350℃以上の温度でほぼ完全にガス化でき、製品ガスの成分は平衡組成とよく一致した。

#### 4-2 メタノールを原料とした高圧水素製造法

メタノールは天然ガスと同様に水素製造において有望なフィードストックのひとつであり、バイオマス由来のバイオメタノール製造の研究も行われている。[11]現在のFCV技術開発の中で、水素をFCVに貯蔵する方法としては高圧水素タンクシステムが有望である。しかし、水素ガスを圧縮するのに多くの仕事を必要とし、その仕事には多くの電力を要する。ここでより効率的な高圧水素製造法として、超臨界水ガス化技術をメタノール改質に適用することが新たなシステムとして考えられる。すなわち液体燃料の圧縮性は低いため、原料の時点で昇圧を行い、トータルの圧縮動力を少なくすませられることが、このシステムの主なメリット

である。

むろんここでも触媒による改質反応温度の低温化がプロセス設計上有利であるが、400 から 500℃付近の平衡計算では、製品ガスは水素よりメタンがはるかにリッチであり、ここでの目的である水素リッチガスは得られない。メタノールから水素を選択的に製造する触媒としては、メタノール改質ではCuO/ZnO触媒が代表的であるが、この触媒は気相反応で、超臨界水条件下では十分な耐溶出性や耐熱性がない。大阪ガスではこの条件下で水素を選択的に製造するために、従来より開発してきた金属触媒をベースに硫黄で前処理したガス化触媒を開発している。[12]

#### 4-3 グルコースを原料とした高圧水素製造法[13]

グルコースは、自然界では、炭酸ガスと水から、藍藻・高等植物などの光合成によって作られ、天然に広く分布する単糖である。

グルコースを超臨界水条件下に置くことにより、メタン、水素、炭酸ガス等低分子成分に分解することができる。濃度2%のグルコース水溶液を、温度400～550℃、圧力35MPa、WHSV(質量基準空間速度)10h<sup>-1</sup>で処理した場合のガス化率を図10に示す。触媒を用いない場合は温度を550℃まで上げてもガス化率は35%程度しか得られない。これに対して、金属非担持触媒(活性炭)を用いると、550℃でのガス化率を85%まで高くすることができる。さらに金属担持触媒(担体上に活性金属を担持した触媒)を用いると、450℃でも90%以上のガス化率を得ることができる。ガス組成は条件により異なるが、550℃で金属非担持触媒を用いる場合は、水素38%、炭酸ガス32%、メタン16%、一酸化炭素14%が得られている。後段に精製工程を設けることにより高圧水素を得ることが可能である。

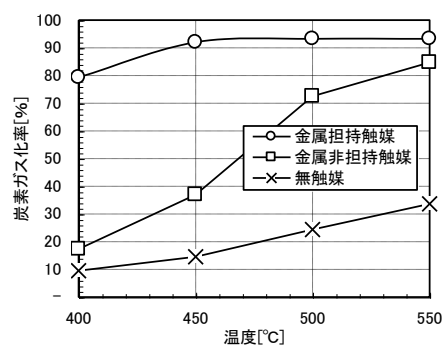


図10 グルコースのガス化特性

#### 4-4 下水汚泥のガス化[13]

わが国における2002年度の下水汚泥発生量は4.1億 $\text{m}^3$ であり、今後も増加を続けると予想される。下水汚泥は廃棄物系バイオマスと捉えることができる。他のバイオマスと異なり、収集に費用がかからず、1ヶ所でまとまった量が発生するため、エネルギー転換の対象としてふさわしいと考えられる。また、水分を多く含むため、その水分を蒸発させるためのエネルギーを必要としない超臨界水を用いたガス化に適するものであると考えられる。ただし、下水汚泥中には各種金属成分が存在するので、ガス化を促進するための触媒としては金属非担持触媒を用いるのが望ましい。無触媒および金属非担持触媒存在時の下水汚泥のガス化特性を図11に示す。下水汚泥の固形物濃度は4%、試験条件は、温度 $550^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $35\text{MPa}$ 、 $\text{WHSV}15\text{h}^{-1}$ である。ガス化率は、無触媒においては33%であるが、金属非担持触媒を用いることによって88%まで高めることができる。また、ガス組成としては、水素38%、炭酸ガス25%、メタン23%とその他炭化水素が検出されている。

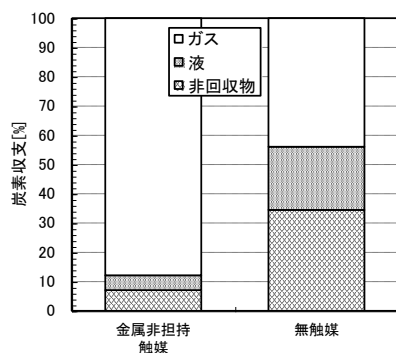


図11 下水汚泥のガス化特性

#### 5. 今後の展開

水素製造において天然ガスパイプラインという既存のインフラ網を最大限に活用し、これに技術的に確立している天然ガス改質装置をコンパクト化、低コスト化したHYSERVEシリーズを分散設置させることにより、安価な水素価格という観点から黎明期の水素エネルギー供給インフラ形成を促進したいと願っている。

さらには、ガス化技術をベースにして、 $\text{CO}_2$ を抑制あるいは $\text{CO}_2$ を排出しない炭素循環型社会形成を目指した、バイオマス等からの水素エネルギー製造を技術

的かつ経済的にも完成させ、普及期の水素エネルギー供給インフラに役立てたいと願っている。

#### 【謝辞】

本報告中の成果の大部分は独立行政法人新エネルギー産業技術総合開発機構およびエネルギー総合工学研究所のご指導によるものです。ここに厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1]燃料電池実用化戦略研究会,燃料電池実用化戦略研究会報告(2001)
- [2]Dr.J.M.Ogden, A report for the International Energy Agency Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen Task 16 (2003)
- [3]<http://www.jhfc.jp/station/station.html>
- [4] エヌ・ティー・エス, 水素利用技術集成 (2003)
- [5]Kabyemela, B. M. et al. : Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1552 (1997)
- [6]Kabyemela, B. M. et al. : Ind. Eng. Chem. Res., 36, 2025 (1997)
- [7]Kabyemela, B. M. et al. : Ind. Eng. Chem. Res., 36, 5063 (1997)
- [8]Kabyemela, B. M. et al. : Ind. Eng. Chem. Res., 37, 357 (1998)
- [9]<http://www.osakagas.co.jp/rd/sheet/076.htm>
- [10] (社)日本ガス協会, 平成13年度地方都市ガス事業天然ガス化促進対策調査(超臨界メタン製造技術調査)超臨界水を利用した廃棄物のエネルギー転換技術調査事業報告書(2002)
- [11][http://nilgs.naro.affrc.go.jp/SEIKA/02\\_core/2002\\_7.html](http://nilgs.naro.affrc.go.jp/SEIKA/02_core/2002_7.html)
- [12] Tadokoro, K. at al. : Proc. 15<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, June 30-July. 2, 2004, Yokohama
- [13]第12回日本エネルギー学会大会講演論文(2003), pp166-167