

低温高活性触媒とメンブレンリアクターを用いた 高効率水素製造システムの開発

山形 岳

キーワード：水素エネルギー、CO変成、触媒、共沈法、メンブレンリアクター

1. 緒言

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化問題など様々な地球環境問題が指摘され、地球環境に対する関心が高まってきている。このことから、低炭素社会の実現に向け、水素エネルギーへの期待が大きくなっている。燃料電池は水素を原料として発電を行うことができ、環境汚染物質を放出せず効率のよい次世代型エネルギー変換技術として期待されている。また、燃料電池を用いた燃料電池自動車が目ざされているが、これを普及させるためには水素ステーションの整備が不可欠である。水素製造法としては、メタンなどの炭化水素を水蒸気改質する方法があるが、オンサイト水素ステーション中における改質システムはその性質上、容量に制限があるため、既存のシステムよりもサイズダウンが必要である。水蒸気改質によるH₂の製造には改質・CO変成・H₂精製工程があるが、特にCO変成とH₂精製工程における容量を小さくする必要がある。本研究では、CO変成器をメンブレンリアクターとし、CO₂を分離しながら反応を行うことで、反応の促進と後のH₂精製工程における負荷の減少を図る。メンブレンリアクターは耐熱性の弱い高分子膜を使用することから現行の反応温度である250℃では使用することができない。本研究ではより低温で活性の高いCO変成触媒の作製を目的とした。

2. 実験方法

Pt系触媒の調製には蒸発乾固法、Cu/Zn系触媒の調製にはグリシン硝酸塩法、共沈法を用いた。

3. 実験結果と考察

各触媒の200℃、180℃、160℃、140℃におけるCO転化率を算出し、図-1に示した。供給ガス組成比はH₂:CO:CO₂:H₂O=59:4:14:23である。グラフ中の凡例のCZAはCu/Zn/Alを示し、①は共沈法により作製した触媒、②はグリシン硝酸塩法により作製した触媒であることを示す。図より、担体であるCeO₂にPtを10%担持させた触媒、共沈法により担体であるCu/Zn/AlにNbを3.4%担持させた触媒が低温高活性であることが分かる。また、同一の供給ガス条件下でNbの担持量を変化させた場合、担持量が3%付近でCO転化率は最大値を示した。図-2にCO転化率に対する

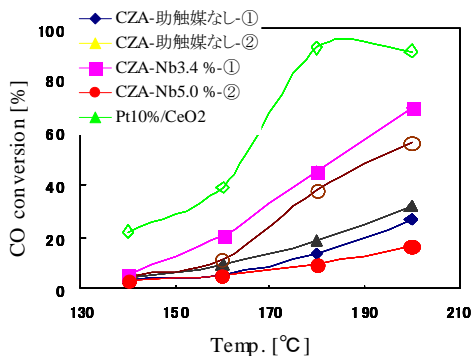


図-1 各触媒のCO転化率

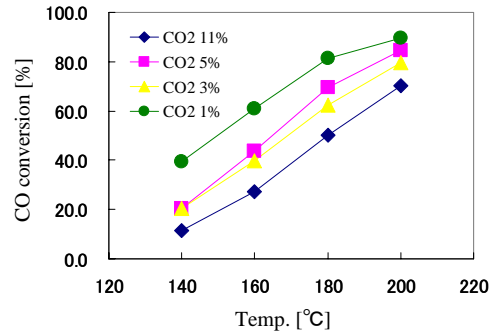
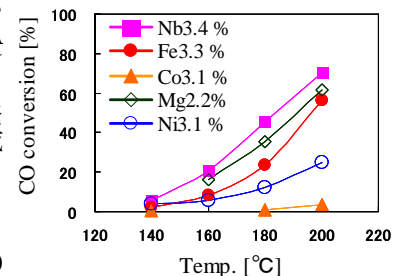


図-2 CO₂濃度の影響

CO₂濃度の影響を示す。CO₂濃度の増加とともにCO転化率は減少した。Cu系のCO変成触媒はCO₂により阻害を受けることが知られており、高CO転化率にてCO₂濃度が増加すると活性が非常に小さくなる。これらの結果よりNbを添加した場合はCO₂をNbに吸着することで阻害効果を抑制したと考えられる。また、低温での活性が向上し、メンブレンリアクターが利用できること、CO₂を分離しながら反応が可能となり、さらに阻害効果を抑制することができる。

他の金属を助触媒とした場合のCO転化率を図-3に示す。Nb添加触媒が最も高活性であるが、Mgも低温活性を向上させる効果があることが分かる。

300 Nm³/h天然ガス水素ステーションを想定し、作製した触媒とメンブレンリアクターを用いることによる効果を検討した。CO変成器出口のCO₂濃度を0.1%以下とした時、その後の精製工程である圧力スイング吸着、PSA(Pressure Swing Adsorption)のユニットについて、吸着容積を現行の1/4、水素ステーションの面積を1/2とすることが可能である。また、H₂の回収率も75%から92%と向上する。水素ステーション敷地面積が減少すると、建設コストが低減し、建設にかかるCO₂量が削減することが可能である。H₂回収率が向上し全体の効率が向上すれば、PSAのオフガスタンクが不要となり、同様に建設費、発生CO₂量が削減できる。



4. 結言

メンブレンCO変成器に適用できる低温で高活性な触媒を作製することに成功した。Cu/Zn-Al₂O₃触媒への第4成分の添加として、Nbが有効であることを示した。低温活性触媒とCO₂分離膜によりH₂製造効率が向上、水素ステーションの敷地面積が減少し、より安価な水素エネルギー供給が可能となることを示した。

図-3 各助触媒のCO転化率