

微量 CO 選択吸着除去と水素吸蔵合金を用いた  
水素精製・貯蔵プロセスの構築

2014年 3月

三浦 真一



微量 CO 選択吸着除去と水素吸蔵合金を用いた  
水素精製・貯蔵プロセスの構築

三浦 真一

システム情報工学研究科

筑波大学

2014年 3月



## 目次

第 1 章	序論	
1.1	水素・燃料電池発電への期待	1
1.2	水素精製技術の課題	4
1.3	水素精製における微量 CO 除去の課題	6
1) 2)	加熱再生を行った既存物理吸着剤による微量 CO 吸着除去 減圧真空再生を行った既存物理吸着剤による微量 CO 吸着除去	7 9
1.4	水素吸蔵合金を用いた水素精製技術（従来研究）の課題	11
1.5	微量 CO 選択吸着除去と水素吸蔵合金を用いた 水素精製・貯蔵プロセスの構築	14
1.6	水素吸蔵合金に貯蔵した水素の利用	17
1.7	本研究の目的と本論文の構成	19
第 2 章	微量 CO 選択吸着除去プロセスの構築	
2.1	緒言	21
2.2	CO 選択吸着剤	21
2.3	改質模擬ガスからの微量 CO 吸着除去	24
1) 2)	吸着圧力と共存水分の影響 再生条件の影響	25 29
2.4	減圧真空再生による微量 CO 吸着除去プロセスの構築	33
1) 2) 3)	減圧真空再生 減圧真空でのパージガス洗浄再生 減圧真空洗浄による再生条件の確認	33 39 42
2.5	結言	52
第 3 章	MIB システムの要素技術検討	
3.1	緒言	53
3.2	プロセス条件の設定と MH の選定	54
3.3	MH の膨張・収縮	56
3.4	MH の耐久性に関する検討	60
3.5	MH 容器形状および MH と不活性物質との混合	68
3.6	CO <sub>2</sub> が水素吸蔵速度に与える影響の定量評価	76
3.7	MH に対する処理流量と水素回収率の関係把握	78
3.8	結言	82

第 4 章	COA-MIB システムの実証	
4.1	緒言	83
4.2	ラボスケール一貫装置の試作	83
4.3	ラボスケール一貫装置による実証	85
1)	MH-1 による実証実験結果	85
2)	MH-2 による実証実験結果	87
3)	製品水素ガスの純度	89
4.4	単塔実験装置によるスケールアップ検討	94
4.5	ベンチスケール一貫装置の製作	101
4.6	ベンチスケール一貫装置による実証	109
4.7	天然ガスを原料とした実証試験結果	111
4.8	結言	116
第 5 章	プロセスシミュレーション	
5.1	緒言	117
5.2	COA-MIB システムの実効率と CO <sub>2</sub> 削減効果の検討	117
5.3	定常状態におけるシミュレーション結果	121
5.4	DSS 運転時におけるシミュレーション結果	123
5.5	結言	127
	Appendix 1~4	128
第 6 章	結論	132
	謝辞	136
	参考文献	138
	公表論文リスト	140

## 第1章 序論

### 1.1 水素・燃料電池発電への期待

20世紀は石油を中心としたエネルギーを消費することで、効率・コストを優先した社会システムを築きあげてきた。既存の社会システムは、石油の利用を基盤とした大量生産・大量消費を前提とし、設備投資及びエネルギーコストを最小化することを目的として構築されたものである。しかし21世紀に入り気候に温暖化の兆候がみられはじめたこと、中・後進国の伸長によりさらなる化石エネルギーの消費が予想されることなどから、CO<sub>2</sub>排出による地球環境への影響に真剣に向き合わなければならない状況になってきている。特に日本はエネルギー資源を海外に依存しており、資源の争奪に対応して環境にも適合したエネルギー・インフラを再構築していくことが求められている。このような背景のもと、今後日本のエネルギーに求められるのは、以下のような観点である。

- ① 環境・省エネルギー・CO<sub>2</sub>削減に貢献しうる技術であること
- ② エネルギーセキュリティを強化できること（入手地域の偏らない安定したエネルギー供給・低コストのエネルギーを実現する）
- ③ 極力原子力発電への依存を低下させられること
- ④ 新しく電力網が整備されていく発展途上国との競争・競合にも負けない相対的に強いエネルギーシステムを構築できること

日本の原油輸入量は1990年代から350~450万バレル/日程度で推移しているが、原油価格の高騰と円安の進展のため、2000年度に19,618円/kLであった円建てベースの原油輸入価格は2011年度には56,683円/kLとなり、原油輸入金額はCIF価格ベースで2000年度の4.4兆円が2011年度には11.8兆円まで増加してしまっている。つまり、原油価格の変動により7兆円もの国富が流出していることになり、エネルギーセキュリティ・経済という側面からエネルギー源のシフトが必要であるといわれている。エネルギー・インフラの再構築において、特定のエネルギーに過度に依存しない二次エネルギーへの転換を図っていく必要があるのである。

このような背景のもと、平成25年12月に資源エネルギー庁総合資源エネルギー調査会基本政策分科会が発表した「エネルギー基本計画に対する意見」においても、将来中心的役割を担う二次エネルギーとして水素が位置付けられようとしている。FCV（燃料電池電気自動車）の導入加速に向けた環境の整備のため四大都市圏を中心として2015年内に100ヶ所程度のFCV用水素ステーションが整備されると記されている。燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）が2010年3月に発表した「FCVと水素ステーションの普及に向けたシナリオ」でも2015年からFCVの一般ユーザーへの普及を開始すると述べられており、欧州・米国でもFCVの一般販売に向けて同様の動きが進められている。燃料電池は水素と酸素が反応して電気エネルギーを取り出すため移動体用燃料としてNO<sub>x</sub>やPMの発生の心配がな

く水のみしか発生せず、環境性は大きく向上する。充電時間が長いことが課題である電気自動車と比して FCV 用水素は 3 分程度と短時間で充填することが可能であり、燃料さえ搭載すれば重量車への対応も長距離車への対応も可能になる点に利点がある。水素燃料インフラの整備には膨大なコストが必要であることから燃料電池自動車の実現性・普及可能性に疑問を呈する識者も多いが、社会インフラは大きな目的に沿って整備していくことで初期課題を乗り越えてきた。インフラ整備は初期には便益が得られずハードルが高いが、利用側エネルギーインフラとして水素ステーションが整備されれば様々な形で水素を利用することが可能になる。利用側のインフラつまり自動車用燃料として水素ステーションが整備され、水素が本格的に利用されるようになれば、国際状況に応じて燃料源をシフトすることが可能になる。

経済の伸張に伴って増大する電力量に先んじて、新しい大型発電所を建設しグリッドを強化していくというのは大量生産・大量消費時代・20 世紀に行ってきたモデルである。従来型の発電設備の場合には、CO<sub>2</sub> 削減・省エネルギーを求めて大型化することで機械効率の向上・全体での熱ロスの向上を図ってきた。しかし回転機械であるタービン・発電機部は設計点で安定して運転すれば効率は高いが、定格以下での運転や負荷変動をさせると効率は落ちてしまう。遠隔地に建設した大型発電所の場合には送電ロスも大きい。小さな規模で負荷変動に対応できる都市型の発電技術を考えるべき時であろう。あらゆる産業システムで大規模から小規模分散型モデルへと転換することで投資を抑えながら高品質化するという転換が起きてきている。エネルギー分野においても同様の転換がおきる可能性は高い。水素・燃料電池の場合、純水素を貯蔵しておいて需要端で負荷変動に対応しグリッド全体におよぼす負荷を低減することが可能になる<sup>4)5)</sup>。燃料電池の場合には電気化学反応であるため大型設備にせず小型分散型でも十分に高い効率を実現でき、低負荷でも発電効率が低下しないので末端での負荷変動吸収に適している。すべてを分散型で対応する必要はない。分散発電で末端の負荷をある程度吸収しグリッドを安定に運用できるようになれば、結果的には発電効率の差を補えるほどの効果が得られる。需要端でピークカットをすることで電力ネットワークへの投資も抑えることができ、時代の変化に対応できる。末端で純水素を貯蔵して負荷変動に対応しグリッド負荷を軽減することにより、上流側の発電所が大型・高効率のものがなければならないという前提を崩すわけである。原子力発電への依存を低下させていくためには、このようにしてエネルギーネットワークの考え方を変えていくことが必要であろう。発電インフラの水素・燃料電池への転換は時代の要請であり、様々な課題に対する回答にもなると思われる。

家庭用の定置用燃料電池システムとしてエネファームが実用化されている。2005 年からの大規模実証を経て 2009 年に一般販売が開始され 2013 年 9 月末で 5.4 万台が普及した。しかしエネファームは熱需要にあわせて発生した電気を利用することで節電をするシステムであり、固体高分子型燃料電池を用いた給湯機である。電力需要の多いときや熱需要のない夜間には系統から電力を供給する、また起動停止や負荷変動に対しては高温の熱シス



テムである改質装置の応答性は悪いため系統電力に依存する。つまり強固な電力網を前提としたシステムであり発電インフラを水素・燃料電池を中心とした分散型に転換できるものではない。電気化学反応である燃料電池の特長（起動停止性・負荷変動性・低負荷での効率の良さ・小型での効率の良さ）を活かすためには純水素で稼働させることが必要となる。しかし分散型の燃料電池に対して純水素を供給し得る水素インフラが構築することに大きなハードルがあるのである。しかし末端に存在する各燃料電池が負荷変動に対応できるだけの大きく強固な水素供給インフラが築かれなければ対応できないのであれば、電力ネットワークが水素ネットワークに置き換えられるだけのことにすぎず意義は低い。現存するエネルギーネットワークを利用し、燃料から簡単に水素を製造し貯蔵しておいて固体高分子型燃料電池に供給することが必要である。貯蔵されている水素を利用し分散型で設置された固体高分子型燃料電池が需要端の負荷変動を低減するようなシステムがあれば電力ネットワークを補完することになる。水素・燃料電池という新しい発電システムを意味のあるものにするためには、機動的な純水素の供給システムと組み合わせることが必要である。

## 1.2 水素精製技術の課題

オンサイトとして用いられる水素精製技術は、石油精製プロセスで長年利用されてきた水素 PSA（圧力スイング吸着）プロセスを小型化したものしかない。この技術は、改質混合ガスの中で H<sub>2</sub> がもっとも物理吸着されにくいことを利用し、H<sub>2</sub>・CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub>・CO などの改質混合ガスから、H<sub>2</sub> 以外のガスをそれぞれ吸着する吸着剤を積層充填した吸着塔によって CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub>・CO などの不純物ガスを除去していき、H<sub>2</sub> のみを通過させてとりだすものである。プロセスは複数塔で構成するが、吸着剤は高圧ほど吸着容量が大きいため、加圧状態で吸着させ、各吸着剤の吸着容量を超える前にプロセス流れを他塔に切り替えた上で脱圧し、各吸着剤が吸着した CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub>・CO などの不純物ガスを排出する。圧力を切り替えて運転するため圧力スイング吸着と呼ばれる<sup>6)</sup>。

水素 PSA プロセスは石油精製プロセス用技術として連続安定運転が基本である。水素 PSA プロセスは改質混合ガスを吸着塔に流通するだけで不純物を除去でき水素を高純度化できるが、製品水素の貯蔵機能はなく精製されたガスはそのまま消費されることが前提である。製造したガスを消費しきれなければプロセスを停止するしかない。プロセスを停止すると吸着剤に吸着された CO<sub>2</sub>・CH<sub>4</sub>・CO などの不純物ガスが吸着塔内で層内内部拡散をおこし、次の立ち上げ時の製品水素純度は低下してしまう。新しいエネルギーネットワークにおいて、民生用として水素を製造・精製する場合には連続運転ではなく起動停止や負荷変動に対応できることが必須である。

水素 PSA の運転に対する起動停止の影響を定量的に把握するための実験を行った。水素を高純度化できる水素 PSA の実験装置で、高純度運転を 5 時間行ったあと夜間の停止状態を想定して 17 時間停止させ再度立ち上げたあとの製品ガスの純度の整定までの濃度推移を以下に示す。

内径φ42.6 mm×充填層高さ H1,617 mm の 3 塔式吸着塔に吸着剤として活性アルミナ（水用吸着剤）・活性炭（CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> 用吸着剤）・ゼオライト（CO 用吸着剤）を充填し、運転圧力 0.9 MPaG・運転温度：40°C・ガス流量 0.8 Nm<sup>3</sup>/h（LV：2.5 cm/s）・ガス組成：H<sub>2</sub>:77.1%、CO:0.4%、CO<sub>2</sub>:19.7%、CH<sub>4</sub>:2.8%の条件で原料ガスを流通した。1 サイクルの時間は吸着 5 分・再生 5 分・昇圧 5 分で、安定運転になれば 99.999%以上の水素を製造できることを確認した。安定して運転し所定の純度を得られたこの装置を、停止した 17 時間後に再起動し、再起動後製品水素ガスの濃度変化を確認した。実験結果を図 1.1 に示す。再起動直後は、製品ガス純度は大きく低下し固体高分子型燃料電池を被毒する CO の濃度が 0.2 ppm 以下に低下するためには 120 分近く必要となった。

停止後の再起動時においても、急速な立ち上げは吸着塔内の不純物ガス分布を乱れさせるため水素ガス純度の低下を招いてしまう。多くの工業プロセスと同様、立ち上げや停止のためには的確な運転手順が必要である。連続運転を基本とする工業プロセスとしての利点

である運転の簡単さは、需要の変動が大きく予測の難しい民生用プロセスにおいては弱点でもあり、製品水素の貯蔵機能を持たないこと、起動停止により純度が低下することなどに課題がある。

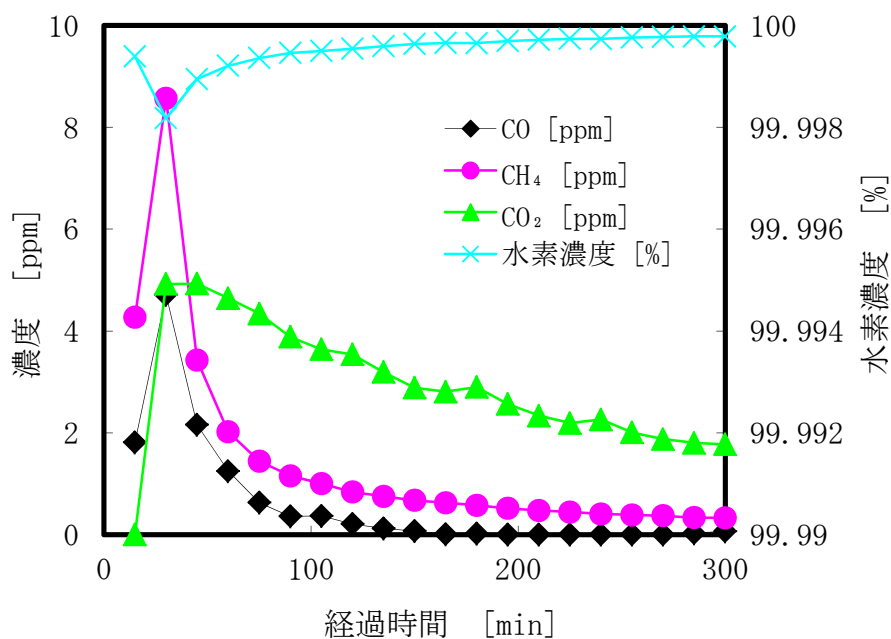


図 1.1 水素 PSA における装置停止夜間放置・再起動直後の製品ガス純度測定結果

### 1.3 水素精製における微量 CO 除去の課題

固体高分子型燃料電池 (PEFC) では、電解質膜を燃料極・空気極 2 枚の電極がサンドイッチ状に挟んだセル構造になっており、燃料極・空気極は拡散層と触媒層とから成るが、触媒層はカーボンブラックに白金微粒子を担持した触媒が使われ、白金触媒上で水素分子が吸着、原子解離し反応する形態となる。この白金触媒表面に CO が存在するとその強力な結合力で触媒原子の空き結合サイトに割り込んで結びつき水素分子が本来吸着すべき場所を占有してしまうため水素分子の原子解離や酸化反応が進められず電池反応が起こらなくなってしまう。白金触媒上への CO 吸着は触媒上での CO 濃縮となるため燃料ガス中の CO 濃度を極力低減することが求められ、PEFC の場合は CO 許容濃度 10 ppm 以下とされている<sup>7) 8)</sup>。実用化された定置型燃料電池プロセスであるエネファームシステムにおいても、燃料ガス中の残存 CO を選択酸化触媒によって CO<sub>2</sub> に酸化し低減している。しかし CO 選択酸化触媒において、低温域では酸化活性不足で CO を除去しきれず高温域では選択性の低下や逆シフト反応などの副反応の影響により逆に CO 濃度が増加してしまう<sup>8)</sup>。燃料電池システムの低コスト化の技術開発においては、固体高分子膜の耐 CO 性を向上させる努力が続けられている<sup>9)</sup>。後述するように MH にとっても CO は被毒の原因であり、微量 CO 除去は課題である。MmNiMnCoAl 系 MH では水素吸蔵率低下は CO 濃度に強く依存しており、水素中の CO 濃度が 10 ppm であると 10%以上水素吸蔵率が低下するとされている<sup>10)</sup>。微量 CO の存在が問題となっている PEFC に関する研究の流れの中でも、吸着による微量 CO 除去はほとんど取り組まれていない。既存の物理吸着剤 (ゼオライト系・活性炭系) は共存する N<sub>2</sub> や CO<sub>2</sub> などと比較すると CO の吸着力が相対的に弱いためであると思われる。

吸着による微量 CO 除去の可能性と課題を明らかにするため、既存の物理吸着剤として、カーボンモレキュラーシーブス (日本エンバイロケミカルス(株)製モルシーボン X2M) およびゼオライト 5 A (東ソー(株)製ゼオラム SA-500 A) を CO 除去吸着剤とした基礎実験を行うこととした。吸着操作では、吸着させた場合の平衡吸着量と脱着させた場合の平衡吸着量が異なるヒステリシスがあり、再生操作における再生度によって実際の吸着量も異なる。このため、加熱再生と真空再生を行った場合の違いに注目する実験とし、上記 2 種類の吸着層に改質ガス相当 H<sub>2</sub> : 79.5%・CO<sub>2</sub> : 20.0%・CO : 0.5% のガスを流通し CO および CO<sub>2</sub> の破過の状況を観察した。

塔径 36 mm 充填高さ 9 cm のカラムに吸着剤を充填し、前処理を行った後に常圧・40°C・LV2.5 cm/s で改質ガスを模擬した所定の組成のガスを流通させて吸着操作を行い、カラムの出口ガスの CO および CO<sub>2</sub> 濃度を非分散型赤外線分析法 (NDIR) で測定した。

## 1) 加熱再生を行った既存物理吸着剤による微量 CO 吸着除去

前処理は、加熱再生の場合には、塔外ヒータにより 200°C まで昇温 30 分・保持 30 分で加熱しながら水素を流通したのち実験直前まで常温で水素流通した。

加熱再生前処理を行ったカーボンモレキュラーシーブスによる混合ガスからの CO・CO<sub>2</sub> 除去実験の結果を図 1.2 に示す。

カーボンモレキュラーシーブスの場合には、CO は原料ガス中濃度が 0.5% と低い吸着容量が小さいため吸着剤にほとんど吸着されず実験開始と同時に破過してしまう。また CO はいったん吸着層の各部分にごく少量吸着されるが、より強く吸着される CO<sub>2</sub> によって置換吸着されるため CO が濃縮・オーバーシュートする形で排出される。加熱再生前処理における CO の最大吸着量は 0.04 Ncc/cc-吸着剤であり、CO<sub>2</sub> 飽和吸着量は 7.89 Ncc/cc-吸着剤であった。加熱再生前処理を行ったゼオライト 5A による混合ガスからの CO・CO<sub>2</sub> 除去実験の結果を図 1.3 に示す。

ゼオライト 5A の場合でも、CO・CO<sub>2</sub> はほとんど吸着されず実験開始と同時に破過してしまうため CO 除去にはゼオライト 5A も採用することはできないことがわかる。カーボンモレキュラーシーブスと比較すると相対的に破過時間は長くなっており吸着容量は大きい。200°C での加熱再生前処理における CO の最大吸着量は 0.13 Ncc/cc-吸着剤であり、CO<sub>2</sub> 飽和吸着量は 44.70 Ncc/cc-吸着剤であった。

カーボンモレキュラーシーブスおよびゼオライト 5A のいずれの場合でも、CO はすぐに破過してしまい、改質ガス中の濃度が高く吸着力の強い CO<sub>2</sub> をより強く吸着し CO を濃縮・オーバーシュートする形で排出する。つまり、微量 CO を吸着除去する場合、共存し 2 オーダー高い濃度のある CO<sub>2</sub> に対してより強い吸着力をもつ吸着剤でなければ吸着除去できない。このため改質ガス中の微量 CO を吸着除去するプロセスは検討され得なかったものと思われる。吸着除去で加熱再生を行う場合の問題点として、加熱・冷却に時間がかかることが挙げられている<sup>11)</sup>。加熱・冷却においては容器である吸着塔自身も加熱冷却する必要があり熱輸送媒体も必要である。再生にかかる加熱・冷却時間分の吸着容量を持たせねばならず装置が大型化してしまう。

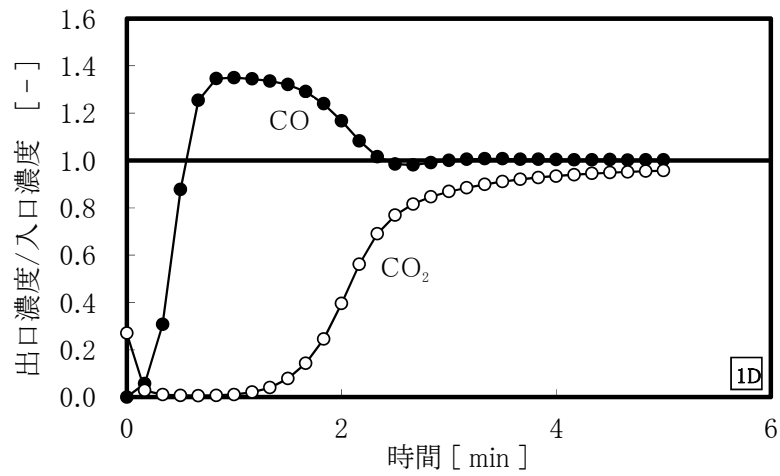


図 1.2 カーボンモレキュラーシーブスによる混合ガスからの CO・CO<sub>2</sub> 除去  
 再生前処理：加熱 塔外ヒータ 200°C H<sub>2</sub> 1.525 NL/ min (昇温 30 min+保持 30 min)  
 →実験直前まで H<sub>2</sub> 流通

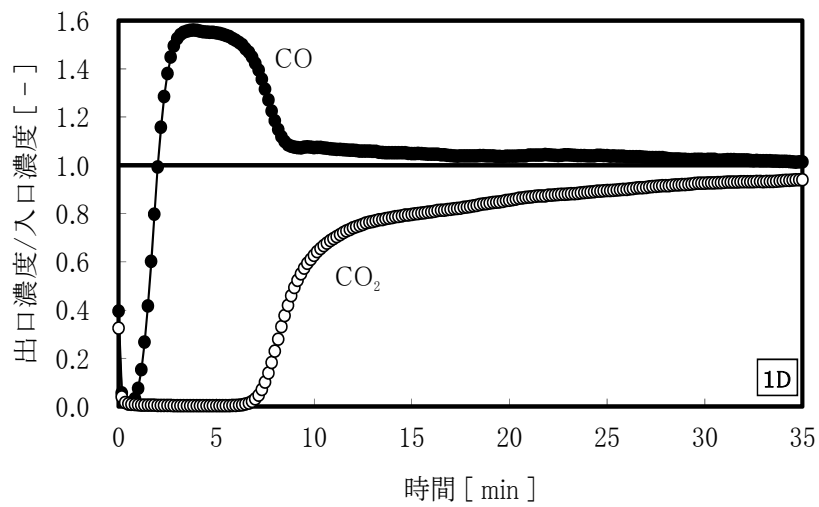


図 1.3 ゼオライトによる混合ガスからの CO・CO<sub>2</sub> 除去  
 再生前処理：加熱 塔外ヒータ 200°C H<sub>2</sub> 1.525 NL/ min (昇温 30 min+保持 30 min)  
 →実験直前まで H<sub>2</sub> 流通

## 2) 減圧真空再生を行った既存物理吸着剤による微量 CO 吸着除去

加熱・再生に時間がかかるため吸着時間を長くとる必要のある加熱再生に対して、減圧真空による再生であれば 3~5 分程度の短時間で切り替えることも可能であり、装置を小型化できる可能性がある。しかし減圧真空で再生できるかどうかは吸着質の吸着の強さにも関わっており、減圧真空再生は一般には比較的吸着の弱い吸着質に向いている<sup>11)</sup>。

比較のため、カーボンモレキュラーシーブスおよびゼオライト 5 A を、10 分あるいは 30 分ほぼ 3.06 kPa(abs)まで真空脱気し再生を行ったのち系内を常圧にし 30 分間水素を流通した。再生が十分であれば加熱再生のときと同様の破過曲線が得られるが、再生が十分でなければすぐに破過してしまうはずである。減圧真空再生前処理を行ったカーボンモレキュラーシーブスによる混合ガスからの CO・CO<sub>2</sub> 除去実験の結果を図 1.4 に示す。

カーボンモレキュラーシーブスの場合には、加熱再生前処理でも減圧真空再生前処理でもほぼ CO・CO<sub>2</sub> の除去性能は変わっていない。減圧真空再生前処理であっても加熱再生前処理と同等の再生が可能であることは、カーボンモレキュラーシーブスが細孔拡散支配の速度分離型であり吸着力が弱く吸着容量が少ないためである。減圧真空再生前処理における CO 最大吸着量は 0.03 Ncc/cc -吸着剤、CO<sub>2</sub> 飽和吸着量は 8.04 Ncc/cc -吸着剤であった。減圧真空再生前処理を行ったゼオライト 5 A による混合ガスからの CO・CO<sub>2</sub> 除去実験の結果を図 1.5 に示す。

ゼオライト 5 A の場合には減圧真空再生時間をカーボンモレキュラーシーブスの 10 分に対して 30 分と長くとも関わらず、カーボンモレキュラーシーブスと異なり加熱再生前処理と減圧真空再生前処理の CO・CO<sub>2</sub> の除去性能が異なっている。ゼオライト 5 A では減圧真空再生前処理による CO の吸着容量は、加熱再生前処理の場合よりもさらに小さくなっている。CO<sub>2</sub> は加熱再生前処理であれば 5 分程度はほぼ除去したのち破過しはじめているが、減圧真空再生前処理では実験開始と同時に相対濃度 20%弱の CO<sub>2</sub> が出口からリークしている。カーボンモレキュラーシーブスと比べるとゼオライト 5 A は吸着力が強いため、ガス除去に必要な強い吸着点が再生できていないためであると思われる。減圧真空再生前処理・減圧真空 30 分間における CO 最大吸着量は 0.08 Ncc/cc -吸着剤、CO<sub>2</sub> 飽和吸着量は 26.89 Ncc/cc -吸着剤であった。

微量 CO を吸着除去したプロセスを構築するためには、共存し 2 オーダー高い濃度のある CO<sub>2</sub> と比較して CO により強い吸着力をもち、しかも同時に再生が容易な吸着剤が必要であるという高いハードルのため採用されてこなかったのであるということがわかる。

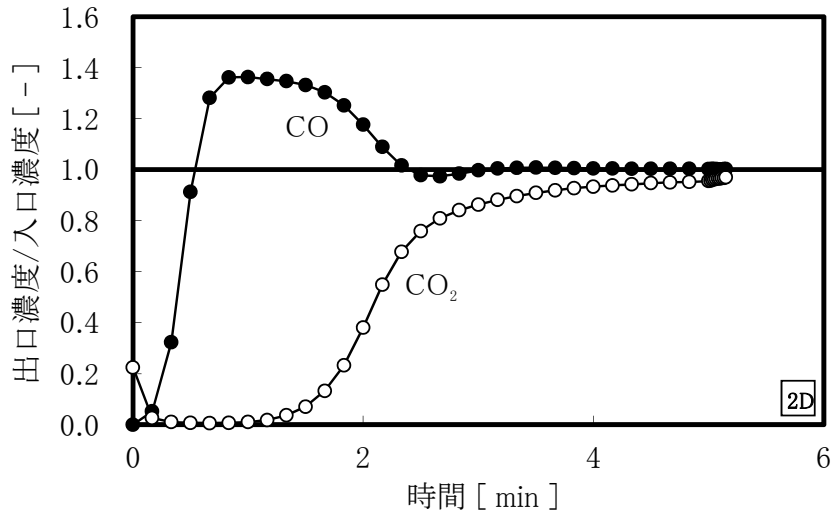


図 1.4 カーボンモレキュラーシーブスによる混合ガスからの CO・CO<sub>2</sub> 除去  
 再生前処理：減圧真空再生 10 min  
 (2 min 経過 3.86 kPa(abs), 10 min 経過 3.06 kPa(abs))  
 →H<sub>2</sub>を流通させて系内常圧に。さらに 30 min H<sub>2</sub> 1.524 NL/min 流通

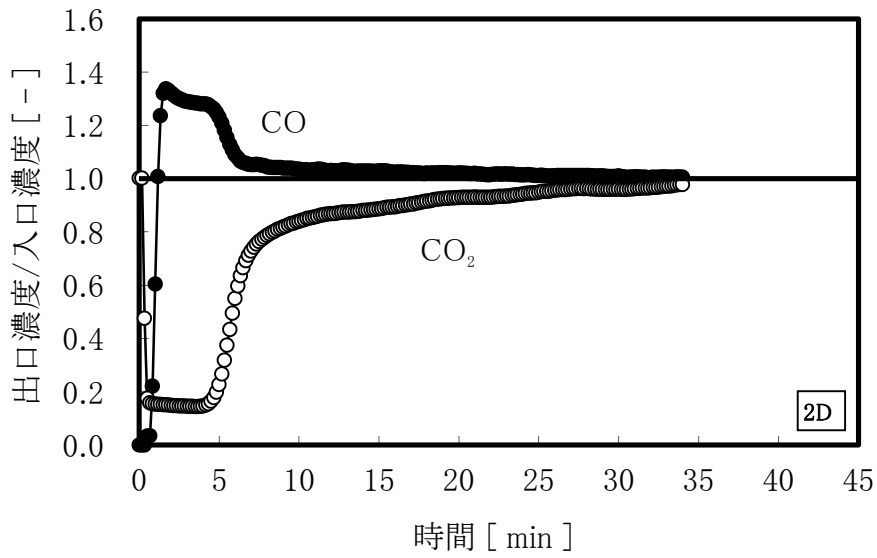


図 1.5 ゼオライトによる混合ガスからの CO・CO<sub>2</sub> 除去  
 再生前処理 減圧真空再生 30 min  
 (2 min 経過 4.13 kPa(abs), 10min 経過 3.73 kPa(abs))  
 →H<sub>2</sub>を流通させて系内常圧に。さらに 30 min, H<sub>2</sub> 1.524 NL/min 流通



## 1.4 水素吸蔵合金を用いた水素精製技術（従来研究）の課題

従来のスチームタービンやガスタービン・ガスエンジンなど回転機械を用いた発電技術では、装置を大型化することで熱ロスや機械ロスを相対的に抑えやすくなるため大型設備ほど効率は高い。また回転機械の設計点付近での効率は高いが、低負荷では回転機械の効率は大きく低下してしまう。つまり従来の発電技術は安定運転をさせることが効率のよい運用の前提である。一方 PEFC（固体高分子型燃料電池）は電気化学反応による発電であるため大型でも小型であっても効率は変わらず、低負荷でも高負荷と同レベルの効率を期待できる。PEFC は 80°C 前後という低温作動型であるので起動も速い。つまり負荷変動や低負荷運転の適性がよく起動停止しても効率ロスの少ない小型分散型・民生用の発電技術である。ただしエネファームのように PEFC を改質装置と直結させて稼働した場合には、改質装置が高温の熱プロセスを含むため PEFC に比べて応答性が大きく劣り、分散型電源にかかる負荷の特徴である急峻な変動に高効率で追従させることは難しくなってしまう。その意味では改質装置と切り離し貯留しておいた純水素による PEFC の利用が求められるのである。

このような PEFC の特長を活かした負荷変動対策として水素吸蔵合金中間バッファ法（Metal Hydride Intermediate-Buffer Method: 以下 MIB 法と記す）が提案されている。  
4) 5) 10) 水素吸蔵合金（以下 MH と記す）は水素のみを選択的に吸蔵するため、被毒成分さえなければ混合ガスを供給し選択的に水素を吸蔵するガス精製兼貯蔵物質として利用することも可能であり、定置型を想定すれば現行の AB5 系 MH をはじめとした MH 種を利用することが可能である。MH は合金設計された温度・圧力に対して平衡的に水素を吸蔵・放出する。平衡温度に保った場合、系から水素を抽出せずに圧力が保たれば吸蔵量を保持したままとなる。一方で水素を抽出して系内の圧力が低下すると、吸蔵している水素を放出して平衡圧力を維持しようとする。この性質を利用し、加圧純水素を貯蔵した MH に燃料電池を接続すれば、PEFC で利用した分のみの水素を MH が補って供給するし、パッシブに需給調整が可能な発電システムが可能となる。MH は比較的緩やかな条件で大量の純水素を貯蔵・放出することが可能であるため、日本でいえば高圧ガス保安法にかからない 1 MPaG 以下の圧力で水素を貯蔵することができることもメリットである。改質ガスから水素を精製すると同時に一時的に貯蔵し、貯蔵された純水素を PEFC に供給することができれば、電力側の負荷変動には貯蔵された純水素が対応するため改質装置の負荷変動対応ははるかに緩やかでよくなる。

MIB プロセスに関しては、先行研究として谷口（筑波大学 2006 年）が「水素吸蔵合金を用いた改質ガスからの純水素精製とその適用による CO 除去プロセスの簡素化」<sup>10)</sup>で論じている。（図 1.6）谷口は、

- ① MIB 法を用いたシステムは低負荷時ほど高効率になる特性を有することを確認した。
- ② 改質装置で一定運転を行わせるのと同時に PEFC での出力を負荷変動へ瞬時に追従

させる発電実験を実施し実際に生成された改質ガスからMHにより水素純化が可能であることを確認し、MIBプロセスの概念が実現できることを実証した。

- ③ 水素吸蔵時のMH容器内圧力0.55 MPaGの条件でMH部温度を70~90°Cとすることで、CO濃度が1%の場合でもCOを含まない場合と同じ水素吸蔵速度と吸蔵量が確保できる実験結果を得た。

などの成果を得ている。

改質ガスからの水素精製が可能であることを確認したが、実証実験ではMH容器に投入した水素の44%程度しか貯蔵できず、平均吸蔵速度も1.9 L/minと低く、実用プロセスとしての使用はまだ難しい結果で、これはMH容器における空間の拡散が律速となってMH表面に十分水素が供給されていなかったと総括している。

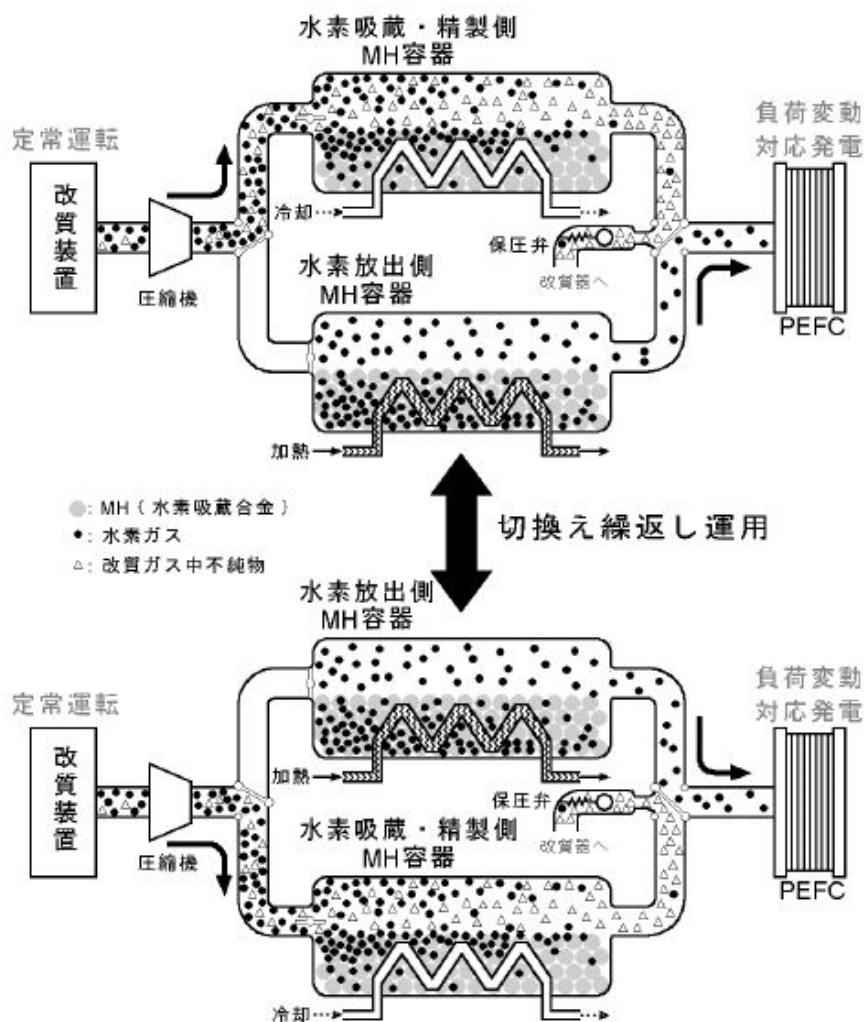


図 1.6 MIB システムの概念<sup>10)</sup>

MH を用いた水素精製・貯蔵システムの研究としては、早稲田大学の勝田らがアルミドロス由来の G 水素（グリーン水素）に対する MH を用いた精製・貯蔵方法について報告している<sup>12)13)</sup>。これは廃シリコン・廃アルミ・バイオマスから発生する各種水素ガスに含まれる  $N_2 \cdot CH_4 \cdot CO \cdot NH_3$  などを含むガスからの精製を検討しており、高純度にはできるものの 100 ppm の CO によって MH が被毒の影響を受けてしまい、10 回繰り返し試験において約 50%の放出水素量の低下と反応速度の低下がみられると報告している。また不純ガスを  $N_2$  とし 99.999%水素に精製する場合、原料ガス中水素濃度が 9%のときの水素回収率は 34%、80%のときの水素回収率は 25%、50%のときの水素回収率は 0%であったとしている。MH による水素精製に関しては、実験的に可能性は見いだせるものの実証的には CO により MH が被毒をうけることを報告しておりこの点の課題といえるだろう。不純物に対する対応としてはアルミドロス G 水素の不純物の成分と濃度を把握し、精製・貯蔵それぞれに特化した合金の選定を行い、2 段式 MH 精製貯蔵システムを提案している。反応容器として MH 量 600 g 程度の横型容器の底部に内部熱交換器を配した容器や横型で外部にジャケットをもたせた容器などの比較を行っている。ガスの入口部と出口部を別々にした流通式を採用しており、横型容器内空隙部に滞留する不純物への対応が必要な点を指摘しているが、放出口の数を増やし滞留したガスを追い出しやすくすることや水素を排出しないようにしながら真空パージするなど運転方法の工夫を提案している。

ロシア Joint Institute for High Temperatures of Russian academy Science の Dunikov らは混合ガスからの水素精製・貯蔵において、4 種類の容器による検討を行っている<sup>14)</sup>。3 種類の容器までが純水素型と同じような入口・出口兼用のデッドエンド型である。デッドエンド型では不純物の排出に問題があり吸蔵しなくなるため空隙部に残る不純物を PSA-like な水素精製で加圧減圧を繰り返し、少量ずつ不純物ガスを排出させながら吸蔵させる方法を試行している。入口出口をもつ縦型容器の可能性も示しているが、吸蔵放出を繰り返した長期運転の実績は示していない。

## 1.5 微量 CO 選択吸着除去と水素吸蔵合金を用いた

### 水素精製・貯蔵プロセスの構築

筆者は、大規模な水素インフラを構築することなく、改質ガスから水素を精製すると同時に一時的に貯蔵し、貯蔵された純水素を PEFC に供給することで電力側の負荷変動に対応し、改質装置の負荷変動対応を緩やかにしうるプロセスとして MIB 法に注目した<sup>4)</sup>。MH は水素のみを選択的に吸蔵するため、被毒成分さえなければ混合ガスを供給し選択的に水素を吸蔵するガス精製兼貯蔵物質として利用することも可能であり、定置型を想定すれば現行の AB5 系 MH をはじめとした MH 種を利用することが可能である。ガス精製プロセスでは下流側プロセスを被毒するガス種は、上流側で吸着技術や触媒反応技術により極力除去する。MH に CO 耐性を持たせても最下流の PEFC が CO 被毒に弱いため解決にはならない。筆者は、微量 CO 選択吸着除去技術の検討・研究を行っていたため、微量 CO 選択吸着除去技術と組み合わせ MIB 法をガス精製技術という観点から見直し、COA-MIB システム (CO Adsorption Metal Hydride Intermediate-Buffer) として構築・実証することとした。図 1.7 に本システム概念図を示す。

MH は合金設計された温度・圧力に対して平衡的に水素を吸蔵・放出する。平衡温度に保った場合、系から水素を抽出せずに圧力が保たれれば吸蔵量を保持したままとなる。一方で水素を抽出して系内の圧力が低下すると、吸蔵している水素を放出して平衡圧力を維持しようとする。この性質を利用し、加圧純水素を貯蔵した MH に燃料電池を接続すれば、利用した分のみの水素を MH が補って供給し、パッシブに需給調整が可能な発電システムが可能となる<sup>4)</sup>。

COA-MIB 法を実プロセスとして成立させるため、3つの課題が想定された。

1 つ目は、被毒成分となる微量 CO 吸着除去である。谷口による先行研究では AB5 系 MH において原料ガス中の CO 濃度によって MH の水素吸蔵量が影響を受けることが示唆されている。図 1.8 に谷口の示した「AB5 系水素吸蔵合金への CO 濃度の影響」<sup>10)</sup>を示す。原料ガス中の CO の存在により水素吸蔵量が低下する場合にも 0.1%程度の濃度でも 15~20%程度の吸蔵量の変化しかなく、繰り返し吸蔵・放出させても大きく失活していないことから、CO は表面吸着による一時被毒であることが想定された。精製の場合、MH に対する被毒がある程度で収まったようにみえたとしても上流側からはいってきた CO は MH 層に影響を及ぼさず下流側の PEFC へ通過させるか、MH 層で濃縮した上で放出しなければならない。MH にある程度の CO 耐性は認められても、下流側での H<sub>2</sub> 利用プロセスである PEFC で CO が 10 ppm 以下できれば検知限界以下まで除去することが求められている。つまりプロセスとしては微量 CO の高度吸着除去技術を成立させることが必要であると考えた。微量 CO の高度吸着除去技術は再生できるコンパクトなプロセスとすることが含ま

れる。

2つ目は、水素とMHの接触効率の向上及びSV (Space Velocity) の向上である。谷口の報告においても横型のMH容器の下部25~39%にMHを充填し上部に大きくガス拡散のための空間をとったMHの容器形状に課題をみており、MIB法に用いるMH容器として、拡散時間に考慮し容器内ガス流速を下げるために空間総断面積を広くとりつつもMH表面付近に容器空間を設けることや容器内を流れ方向にハニカム形状のように分割して、それぞれにMHを封入する容器とすることなどを提案している。大角による「新版水素吸蔵合金—その物性と応用—」<sup>15)</sup>においてもプレートフィンタイプの容器やハニカムタイプのタンク容器を例示している。また勝田らも水素精製・貯蔵システムの最適設計として横型容器を例示している<sup>13)</sup>。MHに関する先行研究・文献などではMH容器は横型容器とすることが前提となっていた。MHは水素を吸蔵し格子内に取り込む際に膨張し水素を格子から放出する際に収縮するため、MHの膨張の影響を最小限に留めようとMH容器を横型とし上部に空隙部を持たせているのであろう。この形態は純水素をデッドエンド型でMHに吸蔵させるためにとられてきた容器構造であるが、水素精製には横型容器は向いているとはいえない。谷口はMH容器における空間の拡散が律速となってMH表面に十分水素が供給されていなかったと総括している<sup>10)</sup>。つまりMHと水素ガスの接触が十分に得られないという問題である。ガス精製では不純物ガスを出口から流出させる必要があるため、ガス入口から出口に供給ガスが流れる間に供給ガス中の水素がMHに吸蔵されねばオフガスに水素が同伴され水素回収率が低下してしまう。また不純物ガスの空間部での滞留も問題になる。横型容器では供給ガスの入口ノズルも出口ノズルも上部空隙部に設けられる。しかし不純物を含んだ混合ガスを投入する場合には、空隙部に不純物と水素の混合ガスが滞留・濃縮し水素を放出する際に不純物が同伴されてしまい水素の精製という目的を達することができなくなる。これらの問題を解決しSVをあげ実用化を目指すことのできる容器構造が必要と考えられる。

3つ目は、MHの膨張・収縮の際の応力を緩和しながら空隙部をなくし、プロセスとして成立させることである。MHは、水素を吸蔵し格子内に取り込む際に膨張し水素を格子から放出する際に収縮する。通常の充填層のように容器に充填物であるMHを満充填すると、水素吸蔵の際に容器に大きく内圧がかかってしまう。この内圧の上昇を避け水素吸蔵・膨張の際に発生する応力の逃げをもたせるために従来のプロセスでは横型容器として上部に空間を設けていた。縦型容器にする場合にはこの応力を逃がすことが必要である。水素の精製に配慮した容器形状とした上でMHの膨張・収縮による応力の影響を排除するという背反した課題を解決する必要がある。

これら3つの課題を解決した上で、COA-MIB法が実プロセスとして成立することを実証する必要がある。実証は実用化を目指したものでなければならず、原料から製品水素製造まで一貫した装置を製作し、実運用を目指した条件で水素回収率・製品純度の要求を満たせなければならない。短時間ではなく長期的なプロセスの成立性も含めた実証を行う。さ

らに実用化を見据え、スケールアップが可能であることをも示す。

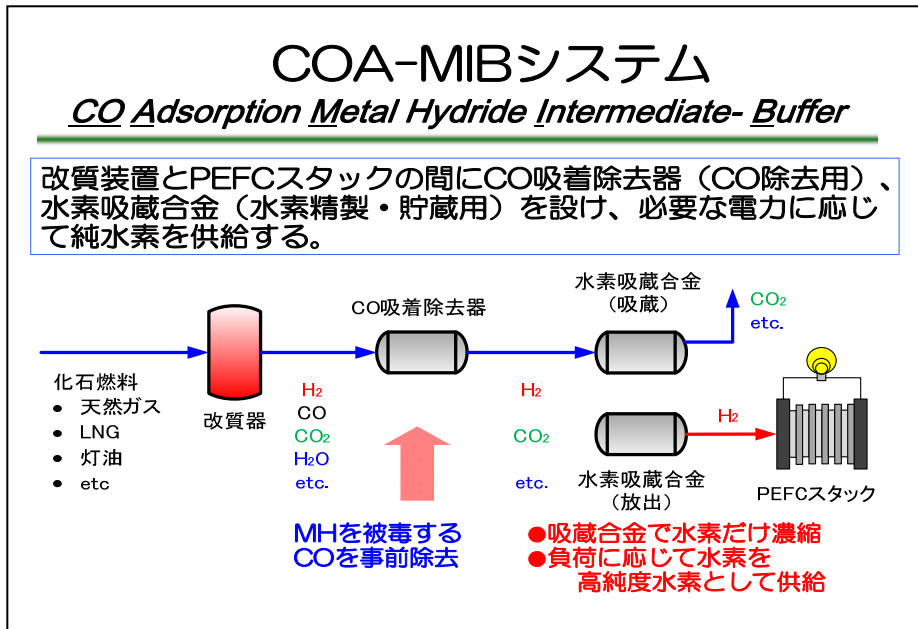


図1.7 COA-MIBシステムの概念図

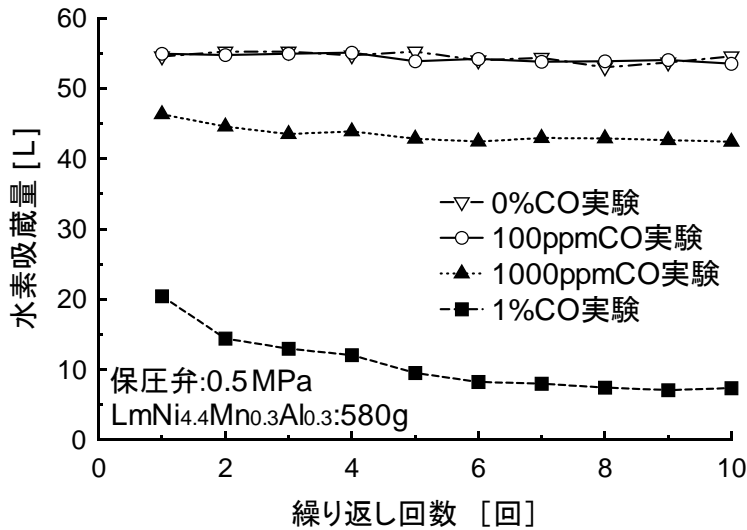


図 1.8 AB5 系水素吸蔵合金の繰返しサイクルにおける水素吸蔵能力 10)

## 1.6 水素吸蔵合金に貯蔵した水素の利用

MH に貯蔵された水素は、原理的に合金設計された温度・圧力に対して平衡的に吸蔵・放出されるため、水素を抽出して系内の圧力が低下すると吸蔵している水素を放出して平衡圧力を維持しようとする。このため原理的には改質ガスから水素を精製すると同時に一時的に貯蔵し貯蔵された純水素を PEFC に供給することができれば、高温の熱プロセスを含む改質装置の急峻な変動に対する負荷追従性の課題を補うことができる<sup>4) 15)</sup>。しかし MH の応答性が十分にあることが前提となる。COA-MIB 法の構築・実証の前提としてこのことを確認するため、水素を吸蔵させた MH 容器に燃料電池を接続し、さらに電源負荷装置で電流を発生させるシステムを組み、実験を行った。

図 1.9 に実験装置のフローを示す。水素を貯蔵した MH を電流負荷装置と接続した PEFC に接続し、負荷と MH からの放出水素流量の関係を確認した。MH は水素を吸蔵させた上で水素放出モードの温度に保っている。FC-MH 負荷追従実験の結果を図 1.10 に示す。横軸に時間、左縦軸が負荷電流（上の指示）、右縦軸が水素流量 (Ncc/min)（下の指示）である。インプットである電源負荷装置から与えた燃料電池に対する負荷変動に対して放出水素流量が瞬時に追従している。MH は水素放出条件に保たれているため、MH 容器に接続した燃料電池に負荷が与えられて水素が利用されると MH が飽和圧力まで水素を放出し負荷変動に追従できるのである。

この実験結果は電力利用システムに対して十分利用できる応答速度を MH 貯蔵システムが持つ可能性を示している。MH は純水素用燃料電池と接続し水素容器を小型化させられる装置として十分な性能を持つものであることがわかる。言うまでもないことだが、改質ガスをそのまま燃料電池へ投入した発電プロセスと比べて純水素型燃料電池は全体として高い効率が期待できる。燃料電池に水素を供給する場合、水素とともに CO<sub>2</sub> などの不純物を含んだ改質ガスをそのまま投入すると、水素が消費されるとともに水素濃度・分圧は低下する。このため最終的に 80%程度までしか水素を発電に利用することができず、残りは改質器において燃焼エネルギーとして利用することになる。しかし MH で水素を精製し純水素化すればほぼ完全に水素を発電に利用できるのである。MH を利用したプロセスでは水素のみを選択的に貯めこむ性質を利用し、いったん貯蔵された水素を利用するためガス流れの影響をうけにくく、変動や頻繁な起動・停止への対応性能も高い。改質装置と組み合わせた場合でも精製装置である MH が水素の貯蔵中間バッファとなるので、改質装置の起動を待たずに発電開始が可能で、低負荷時の発電効率が大幅に改善されるなどの長所も考えられる。COA-MIB 法を構築することができれば水素を用いた新しい電力利用システムの構築に資すると考えられる。

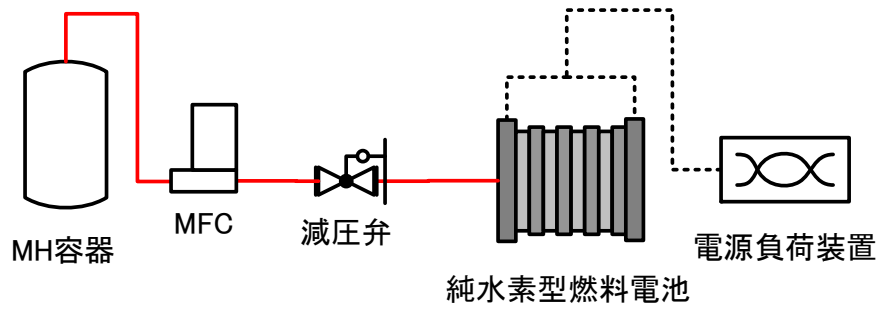


図 1.9 FC-MH 負荷追従実験フロー

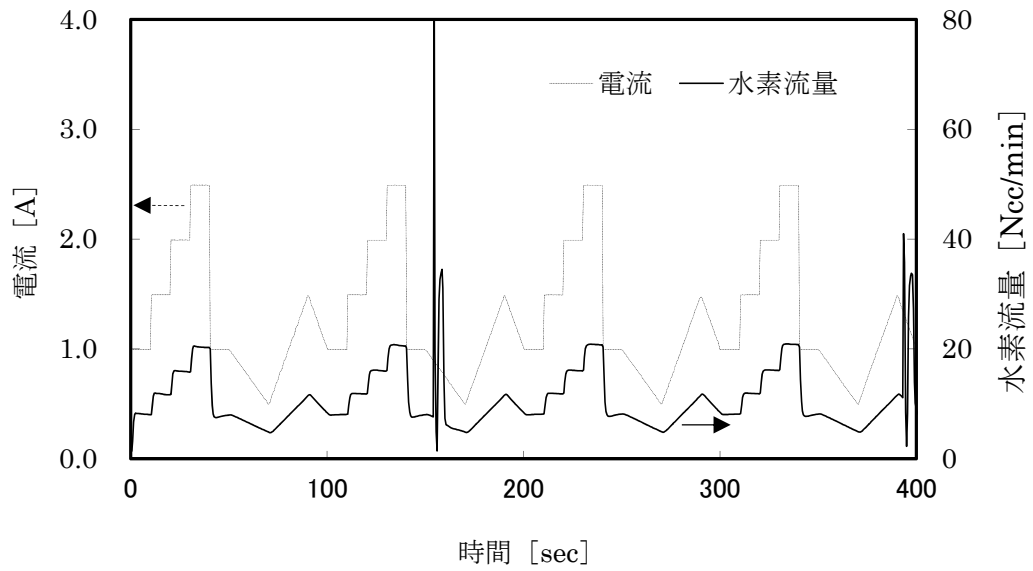


図 1.10 純水素型燃料電池の負荷と MH 放出水素流量の関係



## 1.7 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、前節の 3 つの課題を克服し、水素・燃料電池社会構築のため大きな水素供給ネットワークやインフラを完全に構築せずとも改質装置と組み合わせ分散型で利用することができ、水素を貯蔵できる能力を具備することにより燃料電池発電によって負荷変動対応を行うことを可能にする、微量 CO 選択吸着除去と水素吸蔵合金を用いた水素精製・貯蔵プロセスである COA-MIB システムを構築することを目的とした。

第 1 章「序論」では、発電・エネルギーシステムにおける水素・燃料電池発電の意義・位置づけを紹介し、民生用でオンサイト水素製造を行う場合には既存の純水素精製技術である水素 PSA 技術には起動停止・負荷変動対応性に課題がある点、MH を用いた水素精製技術の先行研究における課題と MH を被毒する改質ガス中の微量 CO 除去技術の課題について触れ、本研究の背景、位置づけ、課題および目的を明らかにする。

第 2 章では「微量 CO 選択吸着除去プロセスの構築」として改質ガス中の微量 CO 選択吸着除去と吸着剤再生プロセスの構築について述べる。

第 3 章では「MIB システムの要素技術検討」として MH の選定・水素吸蔵に係る MH の膨張・収縮と縦型容器でのプロセス成立に関わる課題と対策・装置定数の把握について述べる。

第 4 章では「COA-MIB システムの実証」として燃料改質から水素精製までをラボスケール一貫装置を設計・製作し実証し、さらにベンチスケールへのスケールアップ設計と装置製作・実証について述べる。

第 5 章では「プロセスシミュレーション」として COA-MIB システムと開発した技術を用いたプロセスの応用・将来性について明らかにする。

第 6 章「結論」で本研究全体にわたるまとめを行い、今後の研究の展望を展開する。

(題目) 微量CO選択吸着除去と水素吸蔵合金を用いた水素精製・貯蔵プロセスの構築

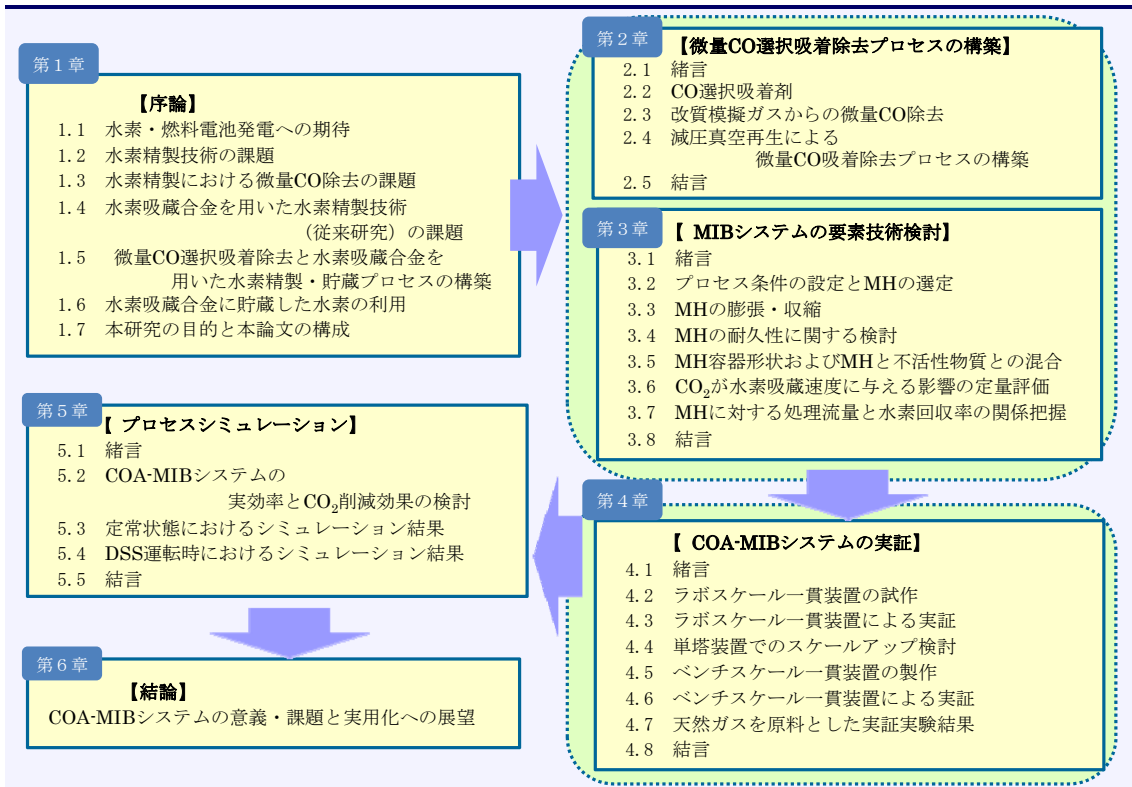


図 1.11 論文の構成

## 第2章 微量 CO 選択吸着除去プロセスの構築

### 2.1 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) では、白金触媒表面に CO が存在するとその強力な結合力で触媒原子の空き結合サイトに割り込んで結びつき水素分子が本来吸着すべき場所を占有してしまうため水素分子の原子解離や酸化反応が進められず電池反応が起こらなくなってしまう<sup>7)</sup>。エネファームシステムにおいては、燃料ガス中の微量 CO を除去するため残存 CO を選択酸化触媒によって CO<sub>2</sub> に酸化しているが、触媒反応の性質上、副反応の影響などにより完全に CO を CO<sub>2</sub> に酸化することは難しく 10 ppm 程度残存してしまう<sup>5)16)</sup>。このため燃料電池システムの低コスト化技術開発においては、固体高分子膜の耐 CO 性を向上させる努力が続けられている<sup>9)17)</sup>。水素吸蔵合金にとっても水素ガス中に CO が残存することにより水素吸蔵量が低下してしまうことが示唆されている。<sup>10)</sup> 改質ガス中の微量 CO を完全除去するシステムをコンパクトに実現することができればその意義は大きいといえるだろう。しかし PEFC に関する研究の流れの中で、吸着による微量 CO 除去はほとんど取り組まれていない。既存の物理吸着剤 (ゼオライト系・活性炭系) では、共存する N<sub>2</sub> や CO<sub>2</sub> などと比較すると CO の吸着力が相対的に弱いためであると思われる。本章では、COA-MIB システムを構築するため、CO を選択的に吸着する化学吸着剤を用いて改質ガス中の微量 CO をほぼ完全除去し、かつ再生可能なコンパクトシステムを構築することを検討した。

### 2.2 CO 選択吸着剤

神戸製鋼所および関西熱化学は、製鉄所の副生ガスに含まれる CO を濃縮・精製するために独自の吸着剤を開発し、CO-PSA (CO 圧カスイング吸着) プロセスを 1989 年に完成させた<sup>18)19)</sup>。神戸製鋼所加古川製鉄所では転炉底吹きガスとしてアルゴンガス (以下 Ar) を用いていたが、その分離コストが割高であったため、副生ガス中に多量に存在する安価な CO を高純度にして転炉底吹きガスとして使用することを技術的に検討し、CO 濃縮分離プラントとして開発したのである。CO は転炉ガスから回収した。(組成代表例 CO:68%,CO<sub>2</sub>:16.0%,N<sub>2</sub>:13.1%,H<sub>2</sub>:1.6%,Ar:1.3%) 前処理工程では、原料ガス中の微量成分である硫黄化合物、アンモニアは活性炭を用いて除去し、水分は CO 吸着剤に吸着されるので合成ゼオライトを用いた TSA(温度スイング吸着)式脱湿装置により事前に吸着除去している。4 塔式 PSA (圧カスイング吸着) 法の 1 号機は上述したように、加古川製鉄所に建設した。(図 2.1) 150 Nm<sup>3</sup>/h の CO 製造能力で製品純度 99~99.9%の CO を製造することができる。原料ガス中 CO 濃度は製鉄プロセス側の運転によって変動し 65%~75%と変動するにも関わらず純度 99%以上の製品 CO を安定して得ており、2013 年で稼動から 24 年

を迎えるがその吸着剤の性能は高く、24年目に至るまで一度も吸着剤を取替えることなく順調に運転が続いている。神戸製鋼所では、その後神戸製鉄所に150 Nm<sup>3</sup>/hの装置を、さらに加古川製鉄所に500 Nm<sup>3</sup>/hの装置を増設している。また外販プロセスとしてCO濃度32.5~33.0%のメタノール改質ガスを原料ガスとしたCO-PSAを5基が建設されている。

このプロセスで用いられている吸着剤は、関西熱化学(株)が神戸製鋼所と共同でCO-PSA用に開発したもので、多孔質アルミナをベースに一価の銅化合物を担持した吸着剤である。1980年代後半にはC1化学への注目が集まりCOの分離回収が盛んに試みられていたが、活性炭やゼオライトなどの物理吸着剤はCOよりもCO<sub>2</sub>に対する吸着性が高いため、転炉ガスより高純度のCOを1段で分離回収することは困難であり、通常は前段でCO<sub>2</sub>を除いた後、後段でCOを吸着分離する2段のプロセスが組み立てられていた。Cu<sup>+</sup>はCOに対して選択吸着能を有することが知られており、COの化学吸着剤としてCu<sup>+</sup>を活性炭・ゼオライトなど種々の多孔質担体に担持あるいはイオン交換したものが開発された。これらの吸着剤はいずれもCOに対して高い選択吸着能を示すが、担体の性質により吸着量・選択性に若干差がでてしまう。CO選択吸着剤では特に細孔構造の点から選別した活性アルミナ担体上に銅化合物(CuCl)を担持させている。担体がアルミナであることから粉化に強く、長期耐久性を可能にした。担持されたCu<sup>+</sup>にCOが化学吸着することで、ゼオライト吸着剤などと比較してCOの吸着容量が大きく、かつ活性炭・ゼオライト担体のように種々の共存ガスをほとんど吸着せずCOのみを選択的に吸着するという大きな特長を有している。

図2.2に吸着剤外観、図2.3に吸着機構の概念図、図2.4に各種吸着剤のCOに対する吸着等温線、図2.5にCO選択吸着剤のCO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>に対する吸着特性を示す<sup>19)</sup>。COに対する吸着容量はゼオライト、活性炭と比較してCO選択吸着剤は非常に大きい。

またCO選択吸着剤に対してその他のガスCO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>の吸着容量は非常に少なくCOのみを選択的に吸着することがわかる。この吸着剤はプラントプロセスとして前述のようにCO濃縮に使われてきたが、その性能を活かし高い濃度のCO<sub>2</sub>が共存する改質ガスから微量のCOを除去するプロセスに適用できる可能性があると考えた。課題としては以下の点が考えられる。

- ①CO選択吸着剤はCO濃縮用に開発し実績はあるが分圧の低い低濃度でのCO吸着の実績はなく、また除去という観点でリークしないレベルまで吸着させることが可能であるか。
- ②プロセスとしては吸着と再生が可逆的に成立することが重要であるが、吸着再生を十分に行いかつ除去が可能なレベルの吸着力を保持できるのか。
- ③工学的にフィージビリティのあるシステムとして繰り返し吸着・再生が可能なシステムとできるか

これらの点を確認するため第1章で記載した、カーボンモレキュラーシーブス、ゼオライトの性能を評価したのと同じ装置を用いて実験を行った。



図 2.1 神戸製鋼所 CO-PSA 1 号機 (1989 年建設)



図 2.2 CO 選択吸着剤外観図

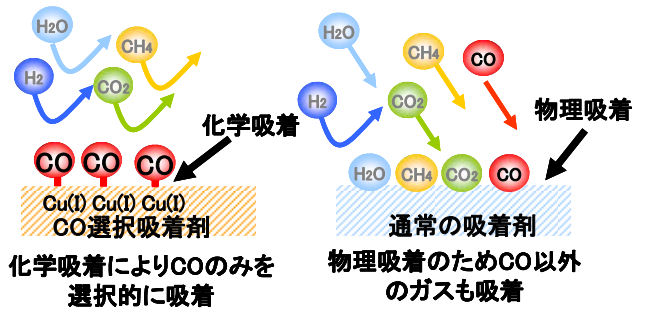


図 2.3 CO 選択吸着剤の吸着機構概念図

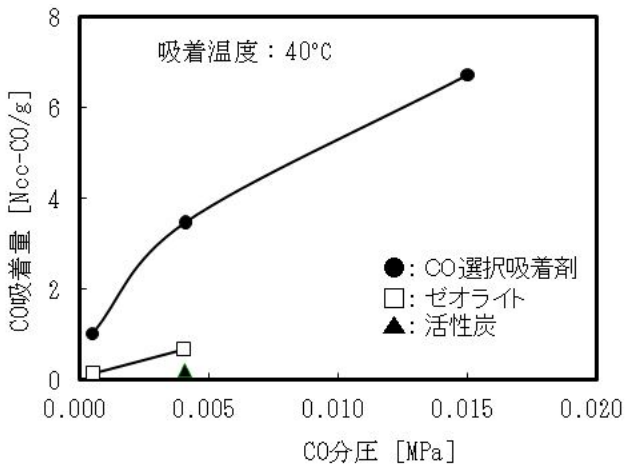


図 2.4 吸着温度 40°C における各種吸着剤の吸着等温線

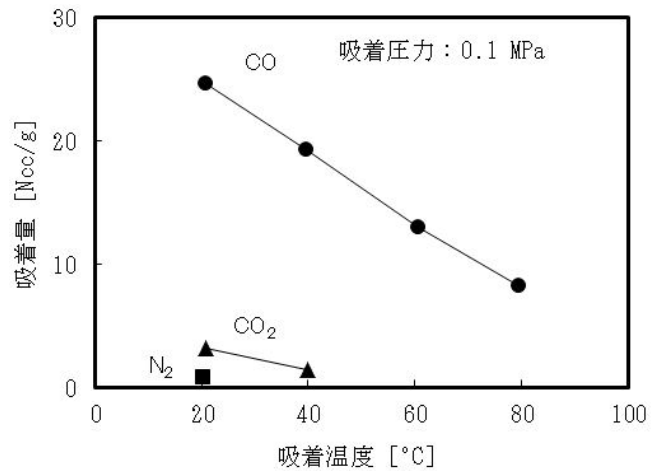


図 2.5 CO 選択吸着剤の CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> に対する吸着特性

### 2.3 改質模擬ガスからの微量 CO 吸着除去

CO 選択吸着剤による微量 CO 吸着除去の可能性を確認するため、改質模擬ガスから微量 CO を吸着除去する以下のような実験を行った。実験装置は、ガス供給系・空気恒温槽内に設置した試料充填部・分析計・再生用ダイヤフラム真空ポンプから構成される。塔径 36 mm 充填高さ 9 cm のカラムに吸着剤を充填し、前処理を行った後に常圧・40°C・LV=2.5 cm/s で改質ガスを模擬した所定の組成のガスを流通させて吸着操作を行い、カラムの出口ガスの CO および CO<sub>2</sub> 濃度を非分散型赤外線分析法 (NDIR) で測定した。

前処理は、加熱再生の場合には、塔外ヒーターにより 200°C まで昇温 30 分・保持 30 分で加熱しながら水素を流通したのち実験直前まで常温で水素を流通し、真空再生の場合には、10 分あるいは 30 分ほぼ 3 kPa(abs)まで真空脱気したのち水素を流通させて系内を常圧にし、30 分間水素を流通した。

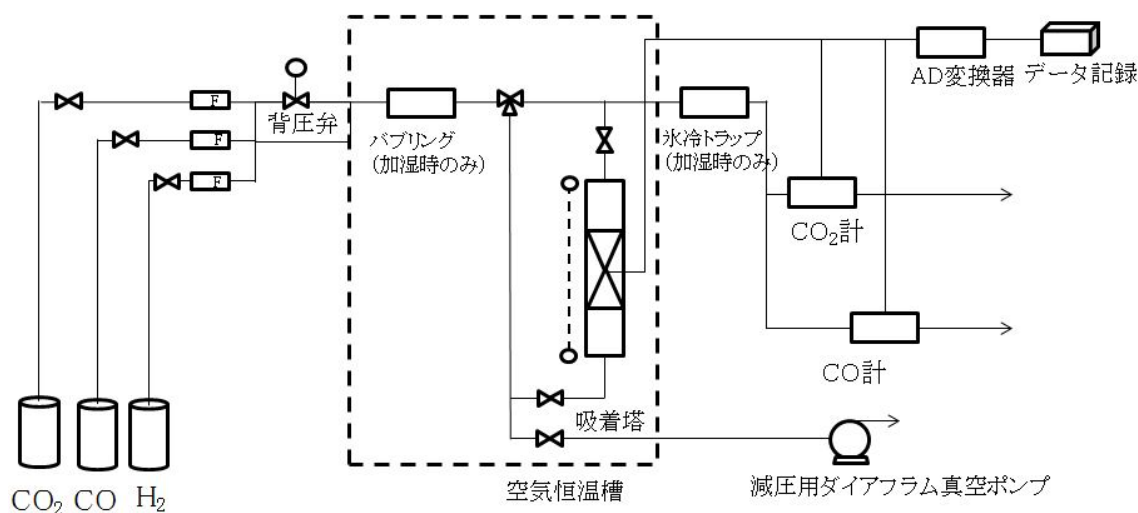


図 2.6 CO 除去性能実験装置フロー

## 1) 吸着圧力と共存水分の影響

### ① 常圧 0.1 MPaG での微量 CO 吸着除去 (実験 1)

吸着剤の初期化として、吸着剤を加熱炉内で窒素雰囲気下 220°C まで昇温し 5 時間保持した後吸着剤をとりだし、吸着塔に 91.6 cm<sup>3</sup> 充填後、200°C で 30 分間窒素流通したのち常温で N<sub>2</sub> を流通し降温した。原料ガスとして CO 0.5% CO<sub>2</sub> 20% H<sub>2</sub> 79.5% のガスを 0.1 MPaG 40°C で 1.525 NL/min (SV= 999 h<sup>-1</sup> LV=2.5 cm/s) のガス量で流通した。

高温再生した CO 選択吸着剤による常圧 0.1 MPaG での微量 CO 吸着除去実験結果を図 2.7 に示す。

CO 選択吸着剤は CO<sub>2</sub> の吸着容量が非常に小さいため、CO<sub>2</sub> 濃度は実験開始 10 秒後には出口で 3.3% となり 30 秒後には 19.3% とほぼ入口濃度と同等となった。一方で CO 濃度は入口濃度が 0.5% と低いにも関わらず CO に対する選択吸着性能が高いため、出口での CO 濃度は 430 秒までは値を示さず、440 秒で 2 ppm, 600 秒で 79 ppm であった。

第 1 章で確認したカーボンモレキュラーシーブス、ゼオライトの場合には実験開始直後に破過し微量 CO 除去が成立しないことは明らかであった。CO・CO<sub>2</sub> 共に物理吸着であり、CO<sub>2</sub> の吸着容量が強く吸着容量が大きいため CO が先に破過し、あとから破過する CO<sub>2</sub> により CO が置換吸着されて濃縮・オーバーシュートする形で排出された。

CO 選択吸着剤の場合には、CO<sub>2</sub> は基材であるアルミナへの僅かな物理吸着しかしなため CO<sub>2</sub> はすぐに破過し CO 吸着を阻害しない。CO は Cu<sup>+</sup> と CO との化学吸着であるため CO<sub>2</sub> とは吸着機構も異なり、CO の吸着容量も大きい。常圧 0.1 MPaG で改質ガス相当の模擬ガス中に 0.5% しか含まれないため分圧の非常に低い CO を吸着によっても完全除去できる可能性が示された。

### ② 加圧 0.8 MPaG での CO 除去 (実験 2)

微量 CO 選択吸着除去プロセスを水素貯蔵合金による水素貯蔵プロセスに適用する場合、高圧ガス保安法にかからない範囲での加圧プロセスをとることが考えられるため、加圧 0.8 MPaG での改質模擬ガスからの CO 吸着除去性能を確認した。

前処理として、一度 CO を吸着した吸着剤を、塔外ヒーターにより 200°C に吸着塔を加熱し N<sub>2</sub> を 1.525 NL/min 流通した。昇温 30 分、保持 30 分でヒーターを切って実験直前まで N<sub>2</sub> 流通し降温した。原料ガスとして CO:0.5%・CO<sub>2</sub>:20.2%・H<sub>2</sub>:79.3% のガスを 0.8 MPaG 40°C で 1.525 NL/min (SV= 999 h<sup>-1</sup> LV=2.5 cm/s) のガス量で流通した。

高温再生した CO 選択吸着剤による加圧 0.8 MPaG での微量 CO 吸着除去実験結果を図 2.8 に示す。CO 選択吸着剤は CO<sub>2</sub> の吸着容量が非常に小さく 0.8 MPaG でも出口 CO<sub>2</sub> 濃度は実験開始 90 秒後には 0.1% となり 210 秒後には 19.5% とほぼ入口濃度と同等となった。

出口 CO 濃度は、0.8 MPaG では 1400 秒までは値を示さず、1410 秒で 1 ppm、2040 秒で 85 ppm となった。常圧 0.1 MPaG での CO 除去時間と比較し加圧 0.8 MPaG での CO 除去時間は 3.26 倍を示している。

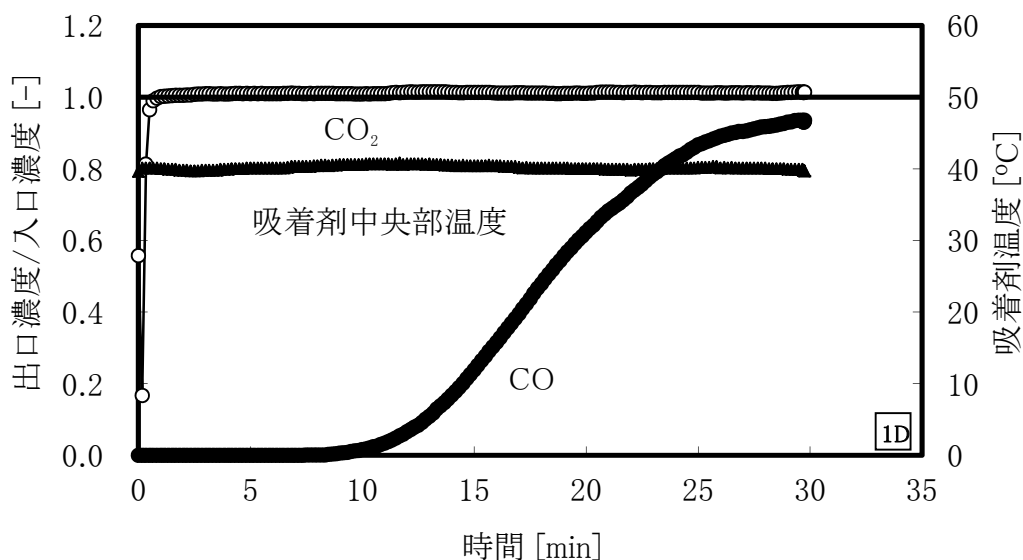


図 2.7 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 ①常圧・RH=0%  
 再生前処理 加熱：炉内で 220°C×N<sub>2</sub>×5 h  
 →吸着塔に充填後：200°C×N<sub>2</sub>×30 min

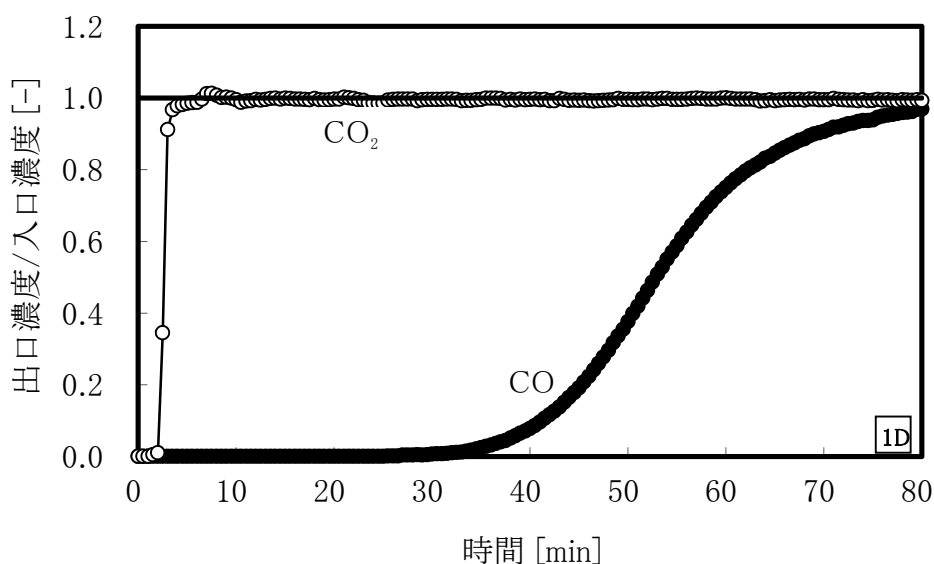


図 2.8 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.8 MPaG・RH=0%  
 再生前処理 加熱：塔外ヒーター 200°C H<sub>2</sub> 1.525 NL/min (昇温 30 min+保持 30 min)  
 →実験直前まで N<sub>2</sub> 流通



### ③ 微量 CO 除去における水分の影響（実験 3）

改質ガス中の CO を除去する場合には水分の影響を考慮せざるを得ない。CO 選択吸着剤は 2.2 項で述べたように活性アルミナ担体に銅化合物（CuCl）を担持させたものである。担体である活性アルミナは大きな水分吸着能力を持っているため担持された Cu<sup>+</sup>が水分に対して鋭敏でなければプロセスに大きな影響は及ぼさないと考えられる。このことを確認するため、供給ガスを恒温槽内で水にバブリングし大気圧下・40°C・湿度 RH100%での CO 除去性能を確認した。

前処理として、一度 CO を吸着した吸着剤を塔外ヒーターにより 200°C まで吸着塔を加熱したのち N<sub>2</sub> を 1.525 NL/min 流通しながら昇温 30 分・保持 30 分、さらにヒーターを切って実験直前まで N<sub>2</sub> を流通し降温した。

原料ガスとして CO 0.5% CO<sub>2</sub> 20% H<sub>2</sub> 79.5%のガスを 0.1 MPaG・40°C の恒温槽内でバブリングして RH=100%とし、1.525 NL/min(SV= 999 h<sup>-1</sup> LV=2.5 cm/s)のガス量で流通した。

実験結果を図 2.9 に示す。

出口での CO 濃度は 290 秒までは値を示さず、300 秒で 2 ppm、370 秒で 99 ppm であった。

RH 100%ではRH 0%に対して破過点までの時間が短くなっており、またRH 0%では平衡状態でも入口ガス濃度の5000 ppm を下回っていたものの、RH 100%ではそれを超える濃度を示した。本吸着剤のCO 吸着特性は水分の影響を大きく受け、吸着ガスが水分を含んでいるとCO吸着量が低下する。さらには吸着したCO が水と置換して脱着する。しかし吸着ガスが水分を含んでいても微量のCOを吸着除去できることがわかった。

RH 100%ではガス流通の間、吸着剤中央部の温度が上昇してきている。このような温度挙動はRH 0%（図2.7）には見られないことから、水分の吸着熱による温度上昇と考えられる。CO選択吸着剤は、担体である活性アルミナが大きな水分吸着能力をもつため上流部分がガードベットのとなり下流部への影響を抑え、水分共存下ではCO吸着能が減少するものの機能しているということであろう。微量COの吸着除去能力に大きな影響を与えることは避けたい。活性アルミナは1 MPa以下のPSA（圧力スイング吸着）やTSA（温度スイング吸着）ユニットで水分除去に広く用いられているので、プロセスとしては水分除去用の活性アルミナを下に敷いて水分を事前除去すれば問題なく性能を満足するであろう。

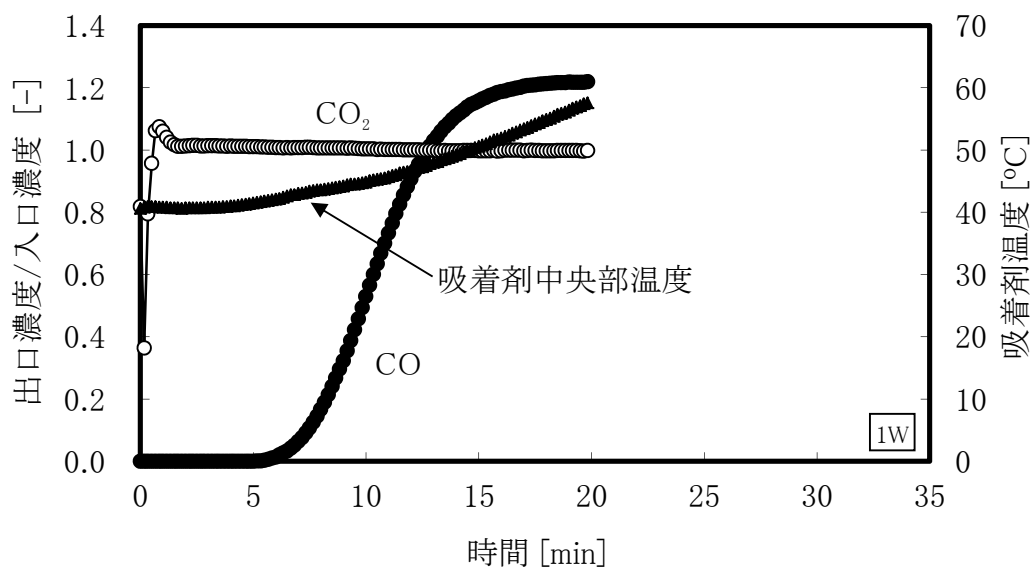


図 2.9 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=100%

再生前処理 加熱：塔外ヒーター 200°C H<sub>2</sub> 1.525 NL/min (昇温 30 min+保持 30 min)  
 →実験直前まで N<sub>2</sub> 流通

## 2) 再生条件の影響

改質ガスから微量 CO を除去する吸着剤として CO 選択吸着剤が採用できる可能性のあることがわかったが、採用するためには適切に再生できることが前提となる。加熱再生ではどの程度の温度・時間条件が必要なのか、減圧真空による再生が可能であるかといった再生条件を明らかにするための確認を行った。常圧 0.1 MPaG での微量 CO 除去性能 (1) 項に示した実験 1) を基準条件とし、微量 CO 除去を破過まで行ったあと、様々な条件で吸着層の再生を行い再度微量 CO 除去させた際の吸着除去性能を比較し、再生条件の検討とした。

### ① 加熱再生条件の検討

吸着剤の加熱炉での高温再生 (1) 項に示した実験 1) と比較するため、一度 CO を吸着した吸着剤を、塔外ヒーターにより 200°C に吸着塔を加熱し N<sub>2</sub> を 1.525 NL/min の流量で昇温 30 分 保持 30 分流通した。ヒーターを切って実験直前まで N<sub>2</sub> 流通し降温する前処理を行った。

原料ガスとして CO:0.5% CO<sub>2</sub>:20% H<sub>2</sub>:79.5%のガスを 0.1 MPaG・40°C で 1.525 NL/min (SV= 999 h<sup>-1</sup> LV=2.5 cm/s) のガス量で流通し吸着除去性能を確認した。塔外ヒーターにより吸着塔で 200°C に加熱再生した CO 選択吸着剤による、常圧 0.1 MPaG・RH=0%での微量 CO 吸着除去実験結果を図 2.10 に示す。

実験開始 10 秒後には出口での CO<sub>2</sub> 濃度は 2.3%となり 30 秒後には 19.7%とほぼ入口濃度と同等となった。出口での CO 濃度は 400 秒までは値を示さず、410 秒で 7 ppm、600 秒で 106 ppm であった。塔外ヒーターでの 200°C までの加熱で、1) 項に示した実験 1) の基準条件に近い状態まで加熱再生できることが確認できた。しかし 200°C までの加熱では加熱時間・冷却時間がかかるため装置が大きくなりすぎ吸着させる塔とあわせ最低限 3 塔構成となり設備が複雑となる上、加熱エネルギー・加熱・冷却のためのユーティリティも必要となり民生用システムでは利用しにくい。

加熱再生の温度条件の緩和の可能性を確認するため、一度 CO を吸着した吸着剤を、塔外ヒーターにより 80°C に吸着塔を加熱しながら N<sub>2</sub> を 1.525 NL/min の流量で昇温 30 分 保持 30 分流通した。ヒーターを切って実験直前まで N<sub>2</sub> 流通し降温する前処理を行い、原料ガスとして CO 0.5% CO<sub>2</sub> 20% H<sub>2</sub> 79.5%のガスを 0.1 MPaG 40°C で 1.525 NL/min (SV= 999 h<sup>-1</sup> LV=2.5 cm/s)のガス量で流通した。実験結果を図 2.11 に示す。

実験開始 10 秒後には出口での CO<sub>2</sub> 濃度は 2.8%となり 30 秒後には 19.2%とほぼ入口濃度と同等となった。出口での CO 濃度は 400 秒までは値を示さず、410 秒で 2 ppm、600

秒で 126 ppm であった。塔外ヒーターでの 80°C まで加熱でも基準条件に近い状態まで加熱再生できることが確認できた。3 塔構成は必要なものの、温水の使える 80°C 程度の低質熱で加熱再生ができるため CO 選択吸着剤を用いた微量 CO 除去はプロセスとして成立させうると考えられる。

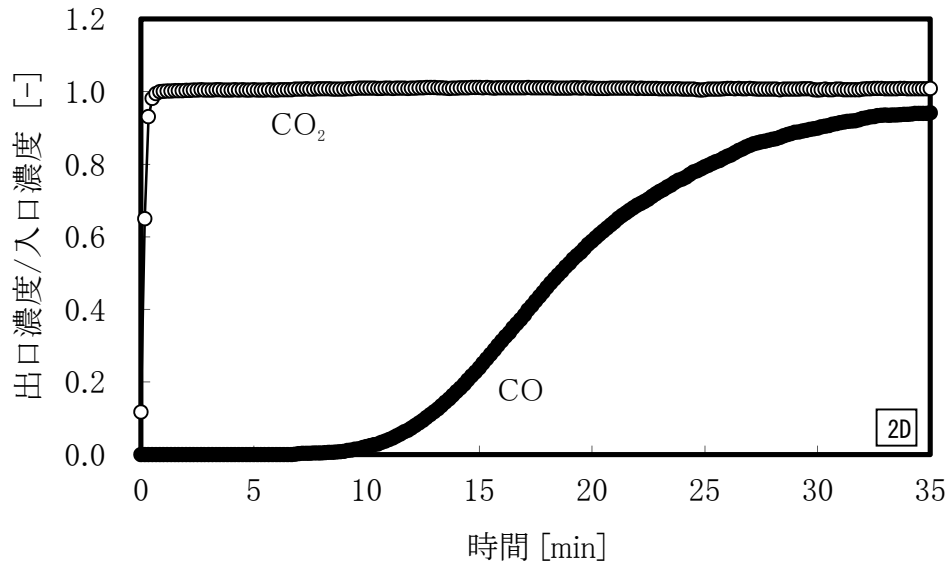


図 2.10 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 ②0.1 MPaG・RH=0%

再生前処理 加熱：塔外ヒーター 200°C H<sub>2</sub> 1.525 NL/min (昇温 30 min+保持 30 min)  
→実験直前まで N<sub>2</sub> 流通

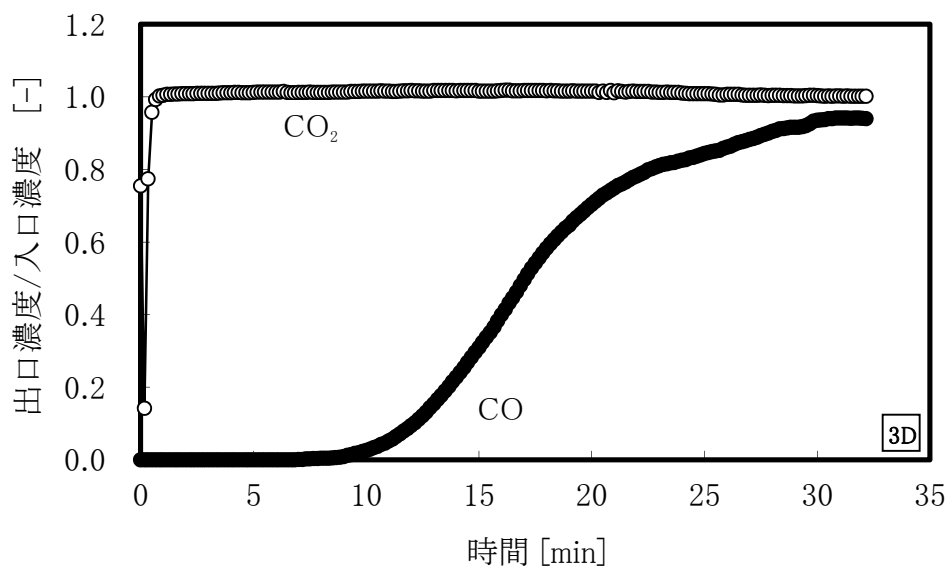


図 2.11 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 ③0.1 MPaG・RH=0%

再生前処理 加熱：塔外ヒーター 80°C H<sub>2</sub> 1.525 NL/min (昇温 30 min+保持 30 min)  
→実験直前まで N<sub>2</sub> 流通

## ② 減圧真空再生条件の検討

温水による再生により CO 選択吸着剤による微量 CO 除去が成立することがわかったが、減圧真空による再生を行うことができれば、吸着塔の構成や加温・冷却系統などユーティリティの簡素化が可能となりプロセスとしての選択枝は大きくなる。減圧真空による CO 選択吸着剤の再生の可能を検討するため基礎実験を行った。

一度 CO を吸着した吸着剤を、真空ポンプにより 3 分 で 2.8 kPa(abs)まで減圧 (2 分経過時 2.8 kPa(abs), 3 分経過時 2.8 kPa(abs)) し、その後 H<sub>2</sub>を流通させて系内常圧に複圧する前処理を行い、原料ガスとして CO:0.5% CO<sub>2</sub>:20% H<sub>2</sub>:79.5%のガスを 0.1 MPaG 40°C で 1.525 NL/min(SV= 999 h<sup>-1</sup> LV=2.5 cm/s)のガス量で流通し吸着除去性能を確認した。実験結果を図 2.12 に示す。

実験開始 10 秒後には出口での CO<sub>2</sub>濃度は 3.0%となり 30 秒後には 19.3%とほぼ入口濃度と同等となった。CO 濃度も、出口での CO 濃度に 10 秒後に 4950 ppm を示した。加熱処理と異なり減圧真空処理では全く CO を除去できない結果であった。

さらに真空ポンプでの減圧真空時間など再生条件を変更した実験を行った。一度 CO を吸着した吸着剤を、真空ポンプにより 10 分 で 2.8 kPa(abs)まで減圧 (2 分経過時 3.1 kPa(abs), 10 分経過時 2.8 kPa(abs))し、その後 H<sub>2</sub>を流通させて系内を常圧に複圧する前処理を行った。原料ガスとして CO:0.5% CO<sub>2</sub>:20% H<sub>2</sub>: 79.5%のガスを 0.1 MPaG 40°C で 1.525 NL/min(SV= 999 h<sup>-1</sup> LV=2.5 cm/s)のガス量で流通し吸着除去性能を確認した。実験結果を図 2.13 に示す。

実験開始 10 秒後には出口での CO<sub>2</sub>濃度は 3.0%となり 30 秒後には 19.3%とほぼ入口濃度と同等となった。CO 濃度も、出口での CO 濃度に 10 秒後に 4428 ppm を示した。3 分間減圧真空処理でも全く CO を除去できない結果であったが、若干初期の濃度が向上している。

CO 選択吸着剤による CO 除去は、第 1 章で示したカーボンモレキュラーシーブス (以下 MSC)、ゼオライト 5A とは明らかに異なる吸着プロファイルである。CO 選択吸着剤は、CO 選択性が高く CO に対する吸着容量が大きい。CO は Cu<sup>+</sup>との化学吸着であるが CO<sub>2</sub>は基材であるアルミナへの物理吸着であり吸着機構が異なり、原料ガス中の CO<sub>2</sub>濃度が 25%と高いにもかかわらず混合ガスからの吸着除去において共存する CO<sub>2</sub>の影響はほとんど受けない。化学吸着による Cu<sup>+</sup>と CO との親和性が高いため加熱処理を行うことで吸着剤がある程度再生され再吸着できるものの、減圧真空処理では十分再生できなかった。減圧真空条件として 10 分間 で 2.8 kPa(abs)までの減圧では不足であることが推測されたため、次項で減圧真空再生条件についてさらに検討を重ねた。

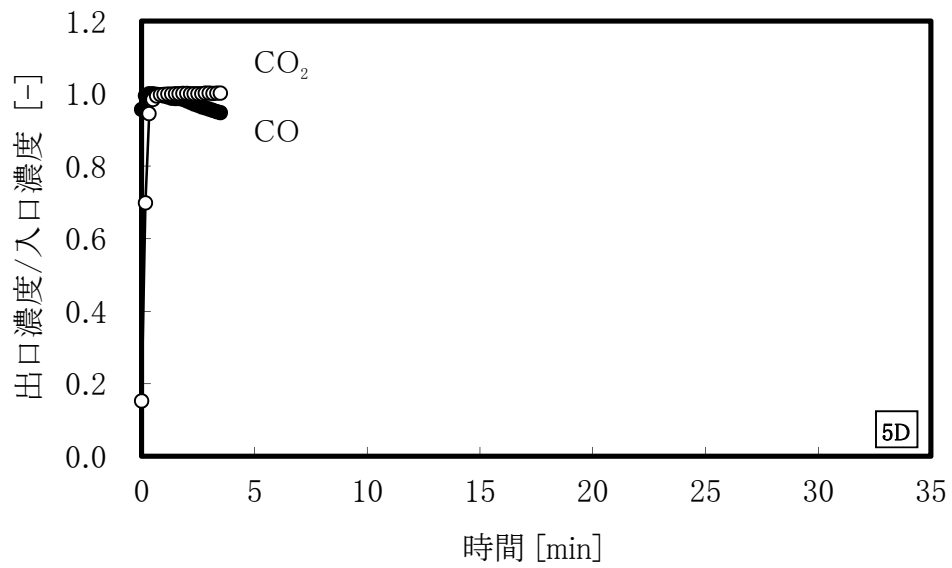


図 2.12 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 ④0.1 MPaG・RH=0%  
 再生前処理 減圧：真空再生 3 min  
 (2 min 経過 2.8 kPa(abs), 3 min 経過 2.8 kPa(abs))  
 → H<sub>2</sub> を流通させて系内を常圧に復圧

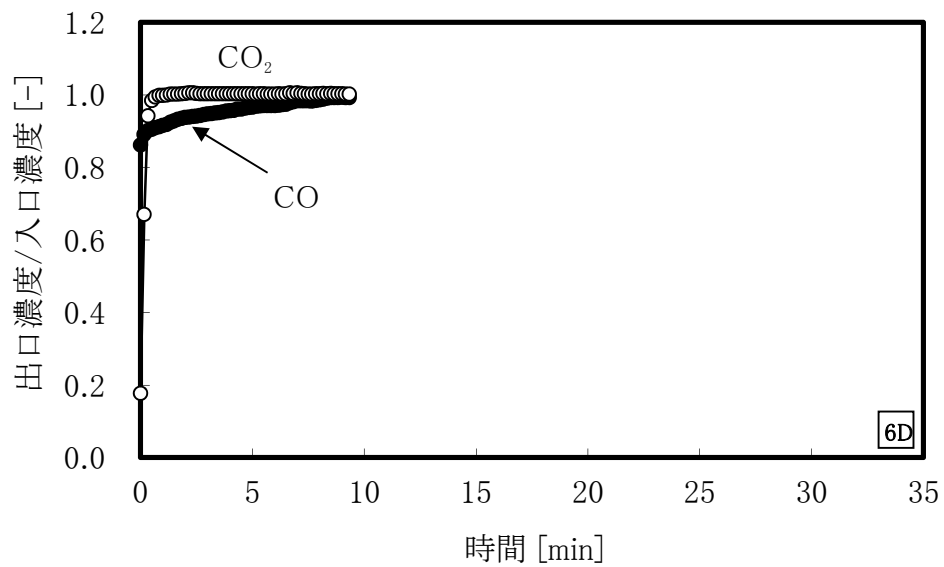


図 2.13 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 ⑤0.1 MPaG・RH=0%  
 再生前処理 減圧：真空再生 3 min  
 (2 min 経過 3.1 kPa(abs), 10 min 経過 2.8 kPa(abs))  
 → H<sub>2</sub> を流通させて系内を常圧に復圧

## 2.4 減圧真空再生による微量 CO 吸着除去プロセスの構築

改質ガスからの微量 CO 吸着除去プロセスにおける前処理条件は連続プロセスのための再生条件に相当する。連続プロセスとして成立させられる再生条件の検討を行った。加熱再生を採用する場合には、プロセス用の吸着除去塔以外に加熱再生塔と冷却を行う塔の最低 3 塔を切り替えて運用することが必要であり、吸着剤および吸着塔容器分の熱容量を満たすだけの熱源と熱輸送媒体、冷却のための熱輸送媒体が必要になる。プロセスとして加熱時間・冷却時間を十分にとる必要があり吸着装置は大きなものとならざるを得ない。減圧真空再生プロセスは 3~5 分の切り替え時間ですみ、装置がコンパクトにできプロセスの可能性が広がる。このため減圧真空再生プロセス成立の可能性をさらに追及した。

ガス供給系、空気恒温槽内に設置した試料充填部、分析計、再生用ダイヤフラム真空ポンプから構成される装置とし塔径 36 mm 充填高さ 30 cm のカラムに吸着剤を充填した。0.1 MPaG・40°C・SV=300 h<sup>-1</sup>で CO:0.5% H<sub>2</sub>:99.5%の組成のガスを流通させて吸着操作を行い、カラム出口ガスの CO 濃度を非分散型赤外線分析法 (NDIR) で測定するものとした。

- a) 初期化前処理として一度吸着剤を 200°C の窒素雰囲気下で 2 時間処理し直前まで常温で窒素流通したのちに実験に供した。
- b) 常圧 0.1 MPaG・40°C・SV=300 h<sup>-1</sup>で CO: 0.5 % H<sub>2</sub>: 99.5 %の組成のガスを流通させて完全破過させて破過カーブを確認する。
- c) 減圧真空再生として設定圧力で 5 分間減圧したのちに水素を吸着塔に導入して常圧 0.1 MPaG に戻し①と同じ条件 (常圧 0.1 MPaG・40°C・SV=300 h<sup>-1</sup>で CO:0.5%H<sub>2</sub>:99.5%の組成) のガスを流通させ破過カーブを確認して a) と比較する。
- d) (a) 加熱再生として 120°C 水素を 1 時間 SV=300 h<sup>-1</sup>で流通する。

以上の a)~d)を繰り返した。2.3①により 80°C での再生で十分に再生されることがわかったので 80°C+αとして、120°C までの再生を基本条件として再生後の吸着と比較することで評価を行った。

### 1) 減圧真空再生

#### ① 再生真空度 4 kPa(abs) (30 torr) での微量 CO 吸着除去

吸着剤初期化前処理として、塔外ヒーターにより 200°C に吸着塔を加熱し N<sub>2</sub> を流通して 2 時間かけて再生し実験直前まで N<sub>2</sub> 流通した吸着剤を使用した。吸着温度を 40°C (恒温槽および吸着剤温度) とし吸着圧力は 0.1 MPaG、原料ガスとして CO:0.5% H<sub>2</sub>:99.5% RH 0%のガスを 1.525 NL/min で流通して破過カーブを測定し、破過した吸着層を減圧真空での設定真空度 4 kPa(abs) (30 torr) で 5 分間保持したのち再度同じ条件でガスを流通し破過曲線を比較した。4 kPa(abs)減圧真空再生前の破過カーブを図 2.14 に、再生後の破過カ

ープを図 2.15 に示す。

4 kPa(abs) 5 分間の減圧真空再生では、実験開始直後に出口 CO 濃度は入口 5000 ppm に対して 3770 ppm を示し、120 秒で 3995 ppm、360 秒で 4600 ppm を示した。4 kPa(abs) (30 torr) 5 分間の減圧真空再生程度では吸着剤層の再生は不十分であることを示した。

## ② 再生真空度 106 Pa(abs) (0.8 torr) での微量 CO 吸着除去

吸着剤前処理として、塔外ヒーターにより 120°C に吸着塔を加熱し H<sub>2</sub> を流通して 1 時間かけて再生し実験直前まで H<sub>2</sub> 流通した。所定の原料ガスを流通して破過させ、この破過カーブがほぼ 1)①の初期状態と一致しており減圧真空再生の条件を比較できるレベルとなっていることを確認した。さらに破過した吸着層を、減圧真空での設定真空度 106 Pa(abs) (0.8 torr) で 160 分間保持したのち、H<sub>2</sub> を流通させて系内を常圧に複圧し、再度同じ条件で原料ガスを流通し破過曲線を比較した。

106 Pa(abs)減圧真空再生前の破過カーブを図 2.16 に、再生後の破過カーブを図 2.17 に示す。実験開始直後から出口 CO 濃度は入口 5000 ppm に対して 1070~1080 ppm を示し 2160 秒後程度から徐々に上昇しはじめ、2600 秒で 2000 ppm、2760 秒で 3000 ppm、3060 秒で 4000 ppm などとなっている。1)① と比較すれば再生は進んだが、微量 CO を除去できるレベルの再生とはできていない。

## ③ 再生真空度 8 Pa(abs) (0.06 torr) での微量 CO 吸着除去

8 Pa(abs)減圧再生前の破過カーブを図 2.18 に、再生後の破過カーブを図 2.19 に示す。実験開始直後から出口 CO 濃度は入口 5000 ppm に対して 97 ppm を示し、2820 秒でも 98 ppm、3180 秒で 918 ppm、3360 秒後に 2066 ppm、3780 秒後に 4014 ppm を示した。真空度が上がったことで出口 CO 濃度は低下したが十分ではなく、完全除去できるレベルには達しなかった。真空ポンプによる機械的な吸着剤の減圧真空再生ではこれ以上の再生は難しく、また減圧時間 90 分も実プロセスとして適用は難しいレベルである。



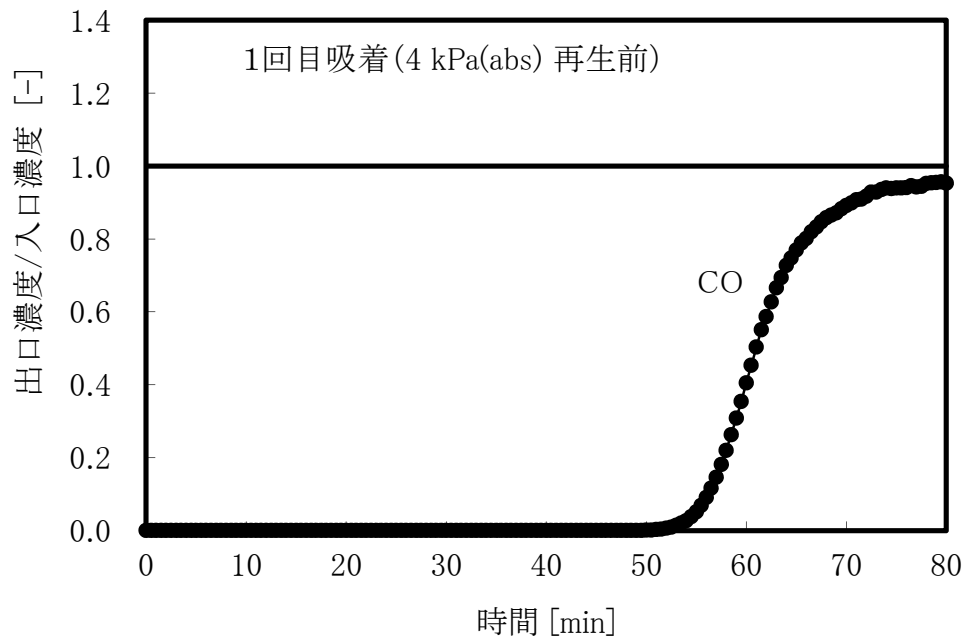


図 2.14 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0% (比較用標準)  
 再生前処理 加熱: 塔外ヒーター 200°C (N<sub>2</sub> 気流中 2 時間) → 実験直前まで N<sub>2</sub> 流通

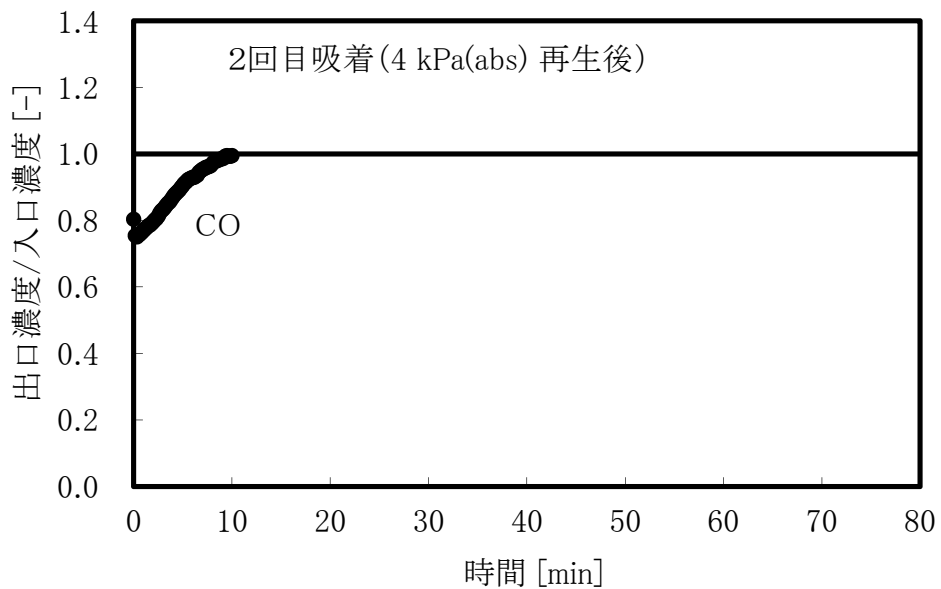


図 2.15 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0%  
 再生前処理 減圧: 真空再生 4 kPa(abs) (5 min)

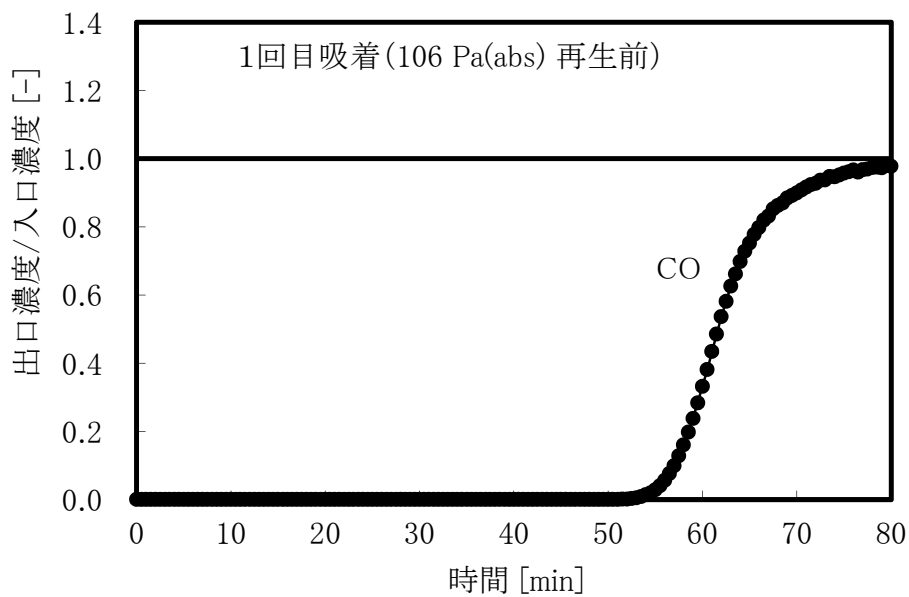


図 2.16 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0% (比較用標準)  
 再生前処理 加熱：塔外ヒーター 120°C (H<sub>2</sub> 気流中 1 時間) →H<sub>2</sub> 流通で大気圧に

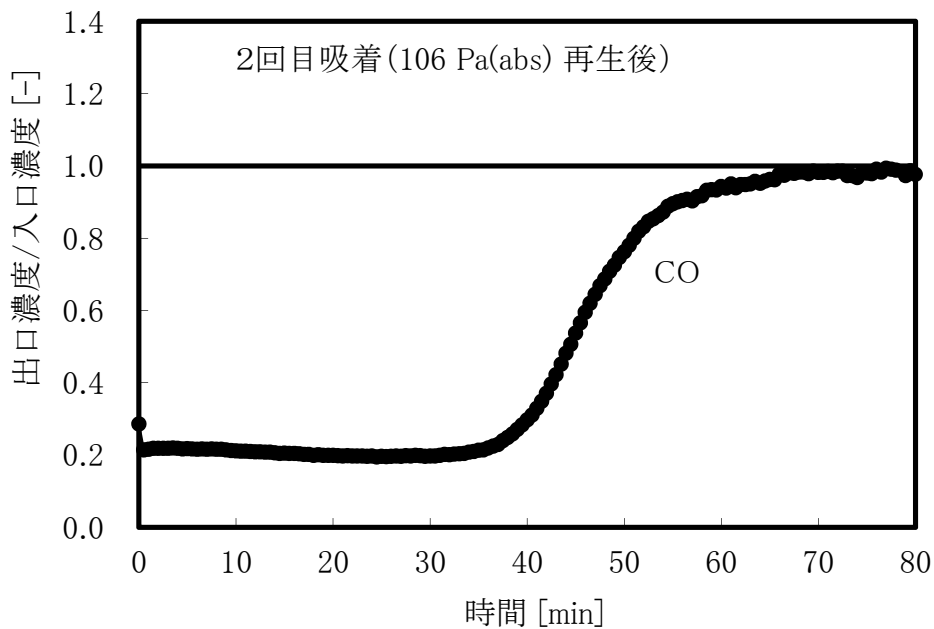


図 2.17 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0%  
 再生前処理 減圧：真空再生 106 Pa(abs) (160 min)

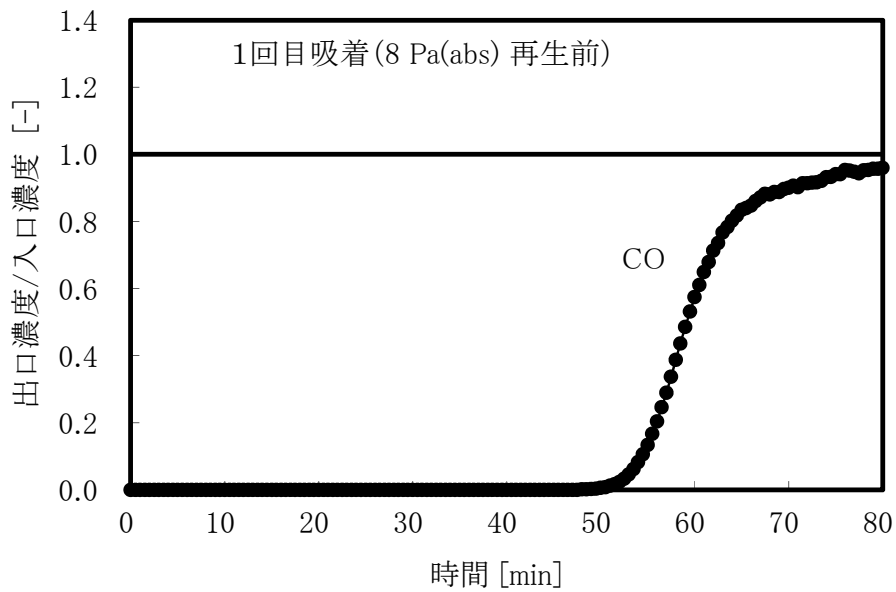


図 2.18 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0% (比較用標準)  
 再生前処理 加熱: 塔外ヒーター 120°C (H<sub>2</sub> 気流中 1 時間)  
 →H<sub>2</sub> 流通で大気圧に

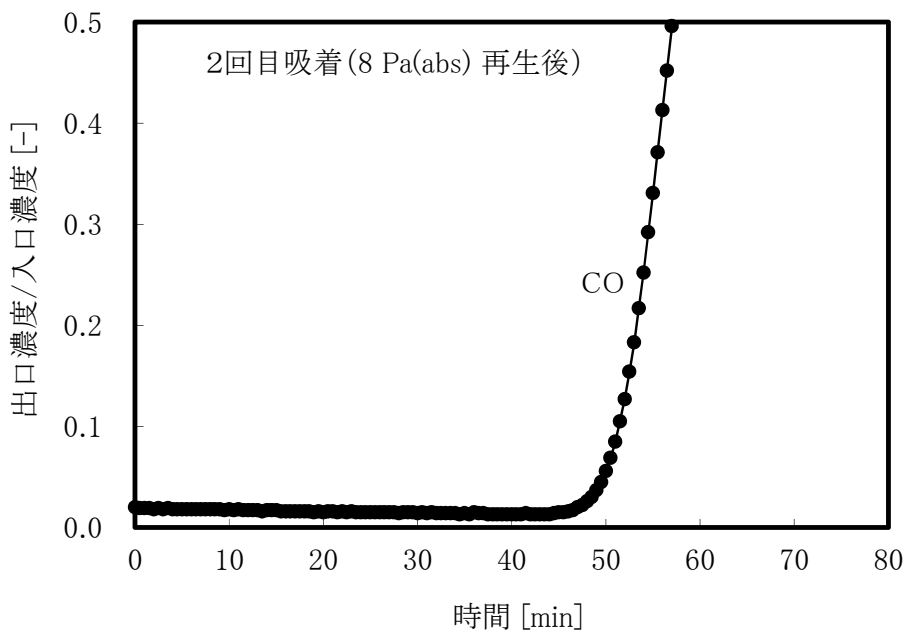


図 2.19 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0%  
 再生前処理 減圧: 真空再生 8 Pa(abs) (90 min)

これら 1)① ~1)③ において、減圧真空再生後 2 回目の吸着時の（入口濃度-出口濃度）× CO 流通量×測定時間から積算再吸着量を算出し脱着量とみなして比較した。

図 2.20 に CO 選択吸着剤を減圧真空再生させた場合の真空度と再吸着量を示す。4 kPa(abs) →106 Pa(abs)→8 Pa(abs)と真空度を上げるに従って再生は向上しているものの、単なる減圧真空には限界があることを示している。また機械的に真空度をあげても減圧真空再生時間を 90 分も取らねばならないのでは実用プロセスとして適用は難しい。

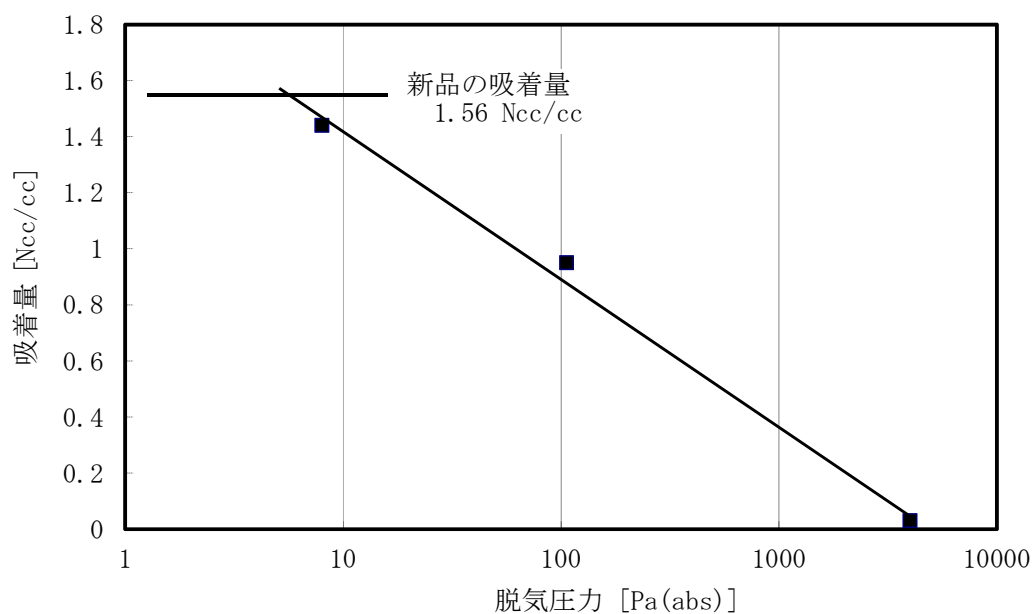


図 2.20 CO 選択吸着剤真空再生における真空度と再吸着量の関係

## 2) 減圧真空でのパージガス洗浄再生

単なる減圧真空再生では微量 CO 除去プロセスは実現できなかった。さらに吸着剤の再生度をあげるために減圧下で不活性ガスをパージガスとして流通した再生を検討した。通常、常温・常圧でのパージによる再生は吸着剤の吸着力が弱い場合に用いられる<sup>8)</sup>。温度や圧力を変化させることなく吸着した成分を脱離させることができるが、単なるパージによる脱離では大量のパージ用のガスを要する点が欠点である<sup>5)</sup>。加熱・常圧でのパージによる再生は吸着剤の吸着力が強い場合に用いられる。ここでは吸着剤近傍の真空度をあげることを目的として真空にししながら少量の不活性ガスを流通することにした。

吸着剤前処理として、塔外ヒーターにより 120°C に吸着塔を加熱し N<sub>2</sub> を流通して 2 時間かけて再生し実験直前まで N<sub>2</sub> 流通した。所定の原料ガスを流通して破過させ、この破過カーブがほぼ 1)① の初期状態と一致しており真空再生の条件を比較できるレベルとなっていることを確認した。図 2.21 に破過曲線を示す。破過した吸着層を、減圧真空での設定真空度を 40 Pa(abs) (0.3 torr) に減圧した上で真空の状態 H<sub>2</sub> (1.525 NL/min=300 h<sup>-1</sup>) を 20 分間流通した。これを H<sub>2</sub> で昇圧し、再度所定の条件でガスを流通し破過曲線を確認した。図 2.22 に破過曲線を示す。さらに同じ減圧真空条件 (設定真空度 40 Pa(abs)) で H<sub>2</sub> (0.76 NL/min=150 h<sup>-1</sup>) を 20 分間流通したのちこれを H<sub>2</sub> で常圧に複圧し、再度所定の条件でガスを流通し破過曲線を確認した。図 2.23 に破過曲線を示す。

減圧しながらガスを流通させることはあまり行われぬが、この条件による再生は CO 選択吸着剤には非常に効果があり、真空度は 1)③と比較して低いにも関わらず標準条件と同じレベルまで再生ができた。図 2.22、図 2.23 に示した微量 CO 除去時、ガスクロで出口ガスをサンプリング分析しいずれも出口ガス中の CO は破過までは検知限界以下であることを確認した。

CO 選択吸着剤は CO に対する吸着力が強いため、温度再生であれば微量 CO 吸着除去が成立したが、真空度をあげても長時間保持しても減圧真空だけでは微量 CO 選択除去が成立するほどには再生できなかった。微量ガスの吸着除去プロセスの場合、物理吸着であるカーボンモレキュラーシブスやゼオライトで検討したように吸着力が弱くと成立せず、共存ガスとの競争吸着の影響も受けてしまう。選択吸着力が強く吸着機構が異なるため CO<sub>2</sub> など共存ガスの影響を受けない本 CO 選択吸着剤の場合、微量 CO の除去が成立するが再生には減圧真空の状態を保ちながらパージガスを流通するという特別な工夫が必要となる。しかしこの方法を採用すれば常温でも、減圧した上で不活性ガスとして不活性ガスを長時間 (20 分程度) 流通させれば CO 選択吸着剤の再生はできていることを見出した。真空にした上で不活性ガスを長時間流通させることにより、吸着サイト近傍の分圧をさらに下げ、吸着・脱離を繰り返す吸着サイトから CO を洗浄脱離させることができたわけである。しかしプロセスをシンプルにするため、再生時間をさらに短縮したいところである。

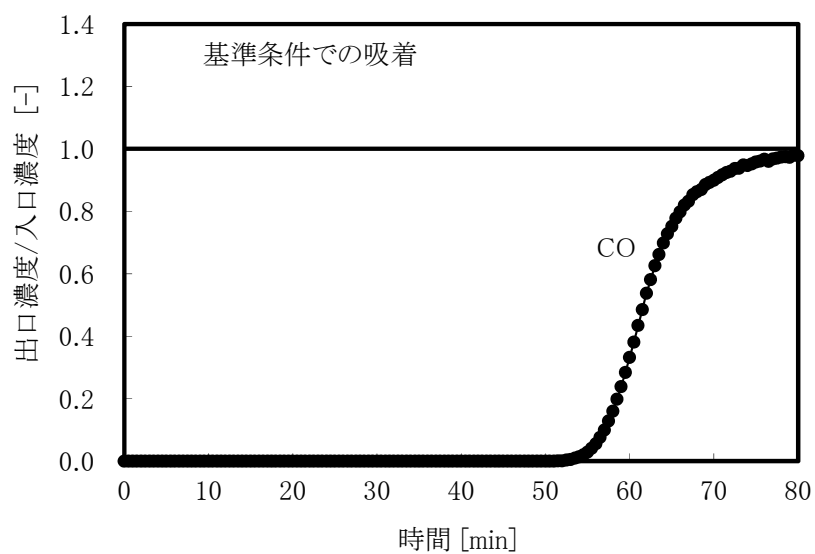


図 2.21 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0% (比較用標準)  
再生前処理 加熱：塔外ヒーター120°C (N<sub>2</sub> 気流中 1 時間) →N<sub>2</sub> 流通で大気圧に

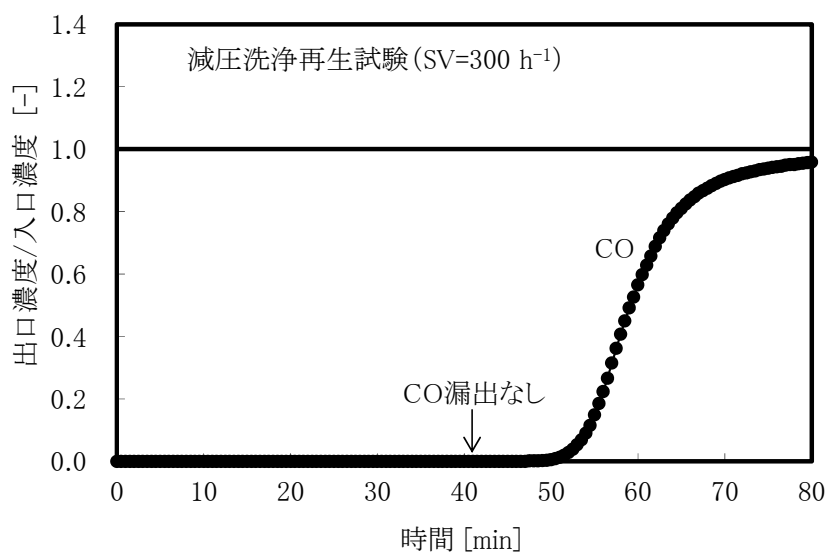


図 2.22 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0%  
再生前処理 減圧：真空再生 40 Pa(abs)に減圧後 20 分間 H<sub>2</sub> ガスを SV=300 h<sup>-1</sup> で流通

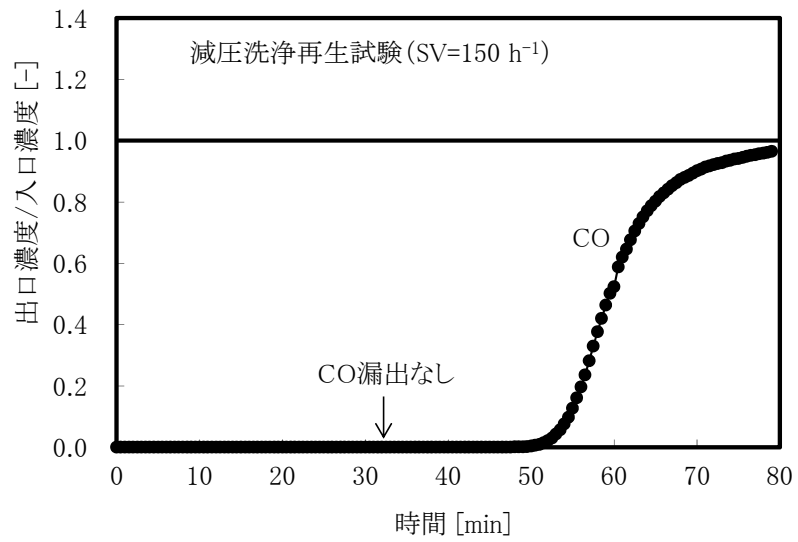


図 2.23 CO 選択吸着剤による微量 CO 除去 0.1 MPaG・RH=0%  
 再生前処理 減圧：真空再生 40 Pa(abs)に減圧後 20 分間 H<sub>2</sub> ガスを SV=150 h<sup>-1</sup> で流通

### 3) 減圧真空洗浄による再生条件の確認

CO 選択吸着剤の不活性ガスによる洗浄・再生を行う場合、流通する不活性ガスがどの程度あれば十分に洗浄できるのか・真空度との関係は見いだせるのかを確認した。装置はガス供給系、試料充填部、分析計、再生用ダイアフラム真空ポンプから構成される。塔径 28 mm 充填高さ 20 cm のカラムに 123 cc の吸着剤を充填した。実験装置フローを図 2.24 に示す。

常圧 0.1 MPaG・40°C で CO: 0.5% H<sub>2</sub>: 99.5%の組成のガスを 1.27 NL/min=610 h<sup>-1</sup> で流通させて吸着操作を行い完全破過させたのち、減圧しながら水素ページして吸着剤を再生する。減圧する真空度は 50 kPa(abs)、10 kPa(abs)、2 kPa(abs)とした。水素ページ流量は 630 NL/min で一定に流通し、脱着開始後 0~1 分、2~3 分、4~5 分、8~9 分、12~13 分、16~17 分、20~21 分・・・と各 1 分間のページガスをそれぞれガスバックにサンプリングし、各ガスバックを TCD ガスクロマトグラフィで測定し脱離ガスの CO 濃度を測定した。回収されたページガス量、CO 濃度よりページ水素量と CO の脱着量を脱着率としてプロットし、脱着効率の関係を求めた。

図 2.25~図 2.27 に真空度 50 kPa (abs)+H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験結果として、図 2.25 は脱着ガス濃度の時間変化を、図 2.26 は累積 CO 脱着量の時間変化を、図 2.27 は不活性ガス流通量に対する CO 脱着率を示す。さらに再生後、常圧 0.1 MPaG・40°C で CO: 0.5%・H<sub>2</sub>: 99.5%の組成のガスで再吸着をさせ、再生が正しく行われていることも確認した。再吸着時の破過カーブを図 2.28 に示す。

図 2.29~図 2.31 に真空度 10 kPa(abs)+H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験結果として、図 2.29 は脱着ガス濃度の時間変化を、図 2.30 は累積 CO 脱着量の時間変化を、図 2.31 は不活性ガス流通量に対する CO 脱着率を示す。さらに再生後、常圧 0.1 MPaG・40°C で CO: 0.5%・H<sub>2</sub>: 99.5%の組成のガスで再吸着をさせ、再生が正しく行われていることも確認した。再吸着時の破過カーブを図 2.32 に示す。

図 2.33~図 2.35 に真空度 10 kPa(abs)+H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験結果として、図 2.33 は脱着ガス濃度の時間変化を、図 2.34 は累積 CO 脱着量の時間変化を、図 2.35 は不活性ガス流通量に対する CO 脱着率を示す。さらに再生後、常圧 0.1 MPaG・40°C で CO: 0.5%・H<sub>2</sub>: 99.5%の組成のガスで再吸着をさせ、再生が正しく行われていることも確認した。再吸着時の破過カーブを図 2.36 に示す。

この 3 ケースの実験結果を図 2.37~図 2.39 にまとめた。図 2.37 では、横軸に吸着ガス量に対する再生ガス量の比を、縦軸に CO 脱着率をとって実験結果をプロットしたグラフを示し、同じグラフの縦軸 0.9 - 1.0 部を拡大したものを図 2.38 とした。図 2.39 では、各圧力の実験結果において脱着率 0.99 のときの吸着ガス量に対する再生ガス量の比を確認し、



横軸に再生時圧力を縦軸に吸着ガス量に対する再生ガス量の比をとったグラフを示した。

再生ガスによる減圧真空再生時の真空度が高いほど再生は進み、再生ガス量を多く流すほど再生が進んでいることがわかる。CO 選択吸着剤により H<sub>2</sub> 中の微量 CO を除去する場合、吸着除去する CO ガスと同程度以上の不活性ガスを供給できれば、十分 CO 選択吸着剤を再生できることを示している。H<sub>2</sub> 中に 0.5%含まれている CO を除去する場合には、全ガス量の 0.5~1%程度を不活性ガスとして供給できれば圧カスイング吸着による CO 吸着除去プロセスが成立することがわかる。改質ガスからの微量 CO 吸着除去の場合、原料ガス中の CO の濃度は非常に低いため、パージガスを流してもパージガス量は過大とはならず、プロセスとして十分に成立しうる。

CO 選択吸着剤による改質ガスからの微量 CO 吸着除去は、改質ガスに含まれる CO ガス量が 0.5%と非常に小さく、共存する CO<sub>2</sub> 濃度が 20%程度と非常に高いにも関わらず可逆的に成立することが明らかになった。

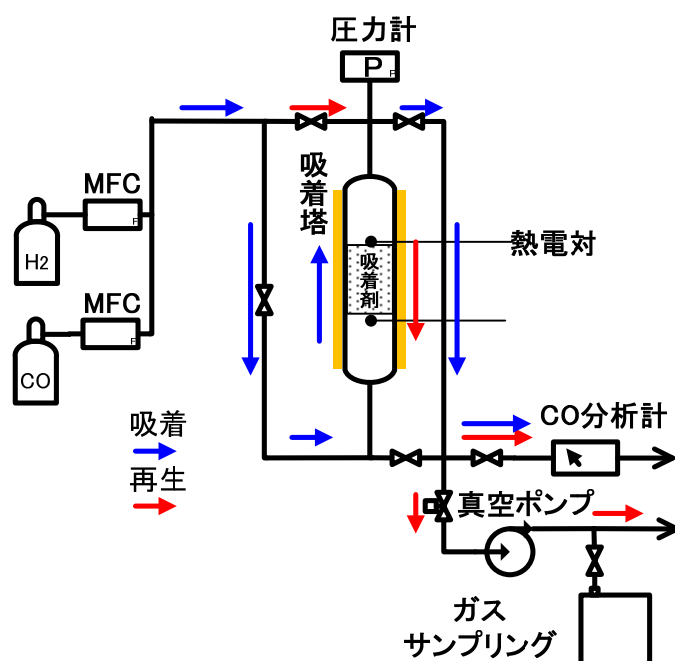


図 2.24 吸着剤再生のための真空洗浄再生実験装置フロー図

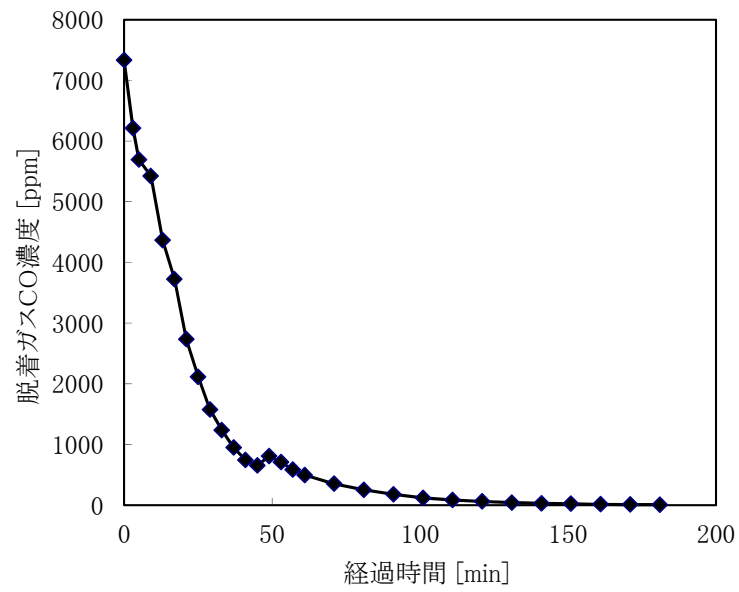


図 2.25 真空度 50 kPa (abs)+H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験 脱着ガス濃度の時間変化

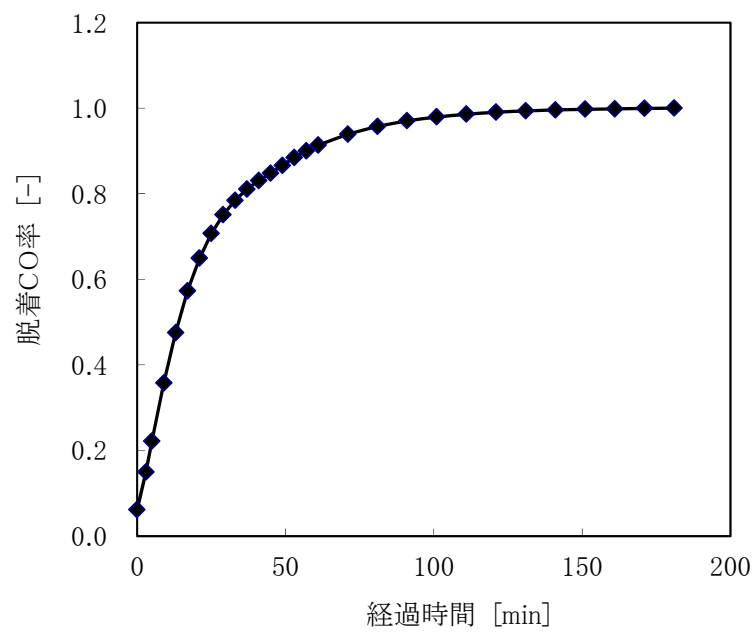


図 2.26 真空度 50 kPa(abs) +H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験 CO 脱着の時間変化

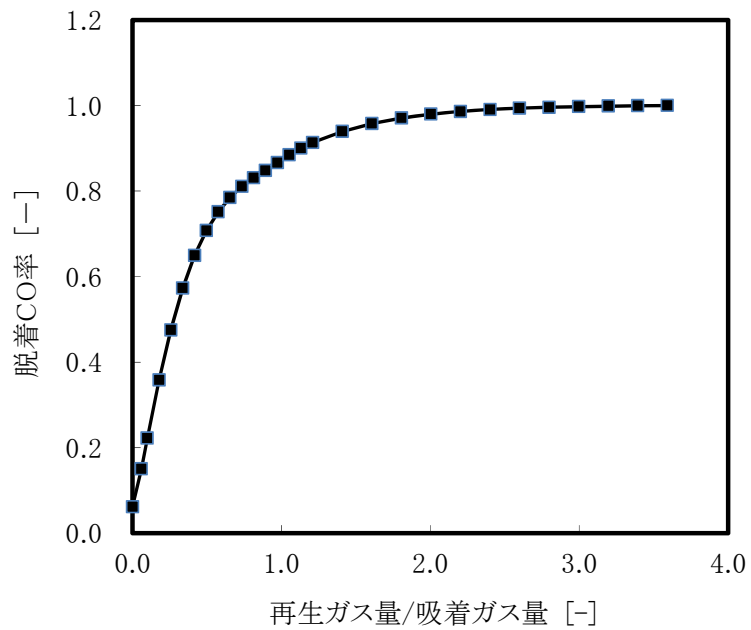


図 2.27 真空度 50 kPa(abs) +H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験  
不活性ガス流通量に対する CO 脱着率

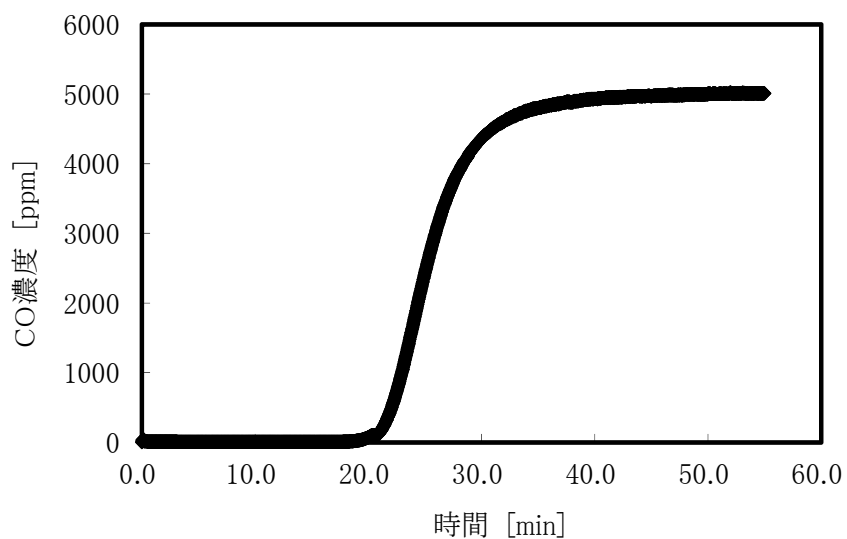


図 2.28 真空度 50 kPa(abs) での再生後再吸着・破過

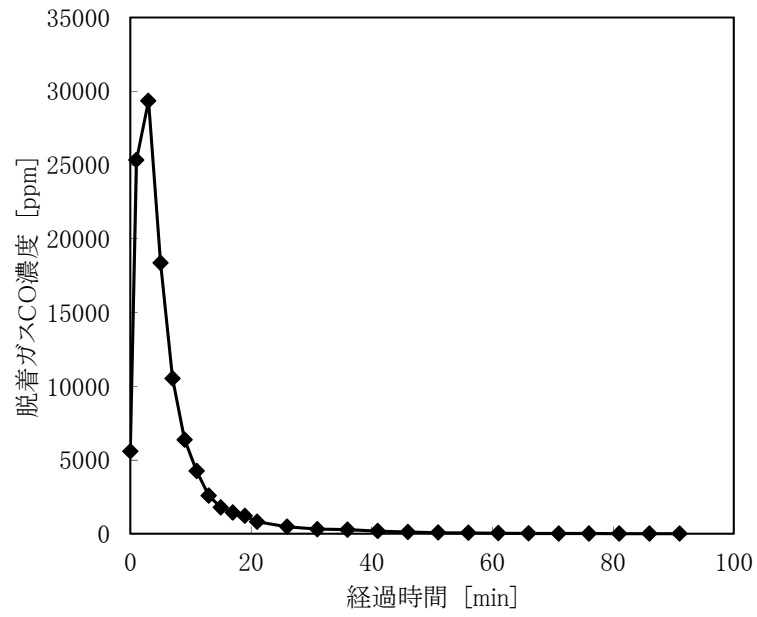


図 2.29 真空度 10 kPa(abs) +H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験 脱着ガス濃度の時間変化

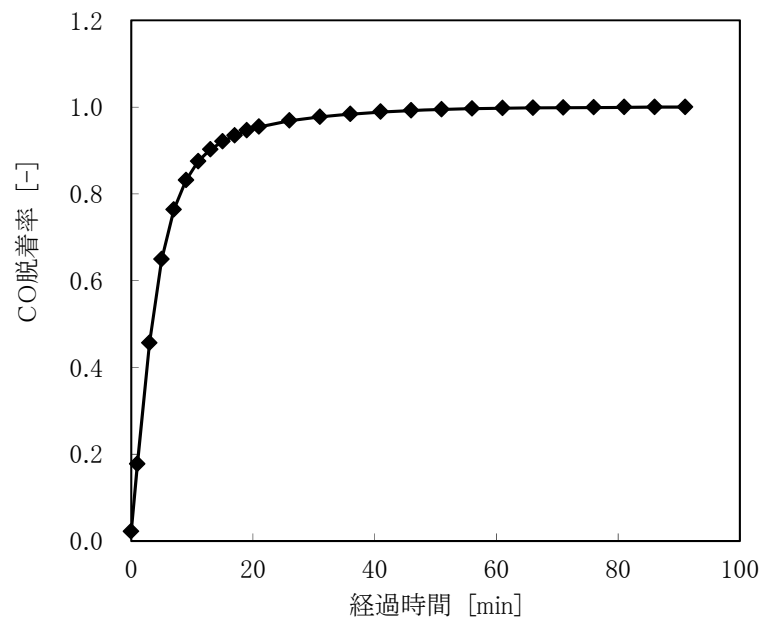


図 2.30 真空度 10 kPa (abs)+H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験 CO 脱着の時間変化

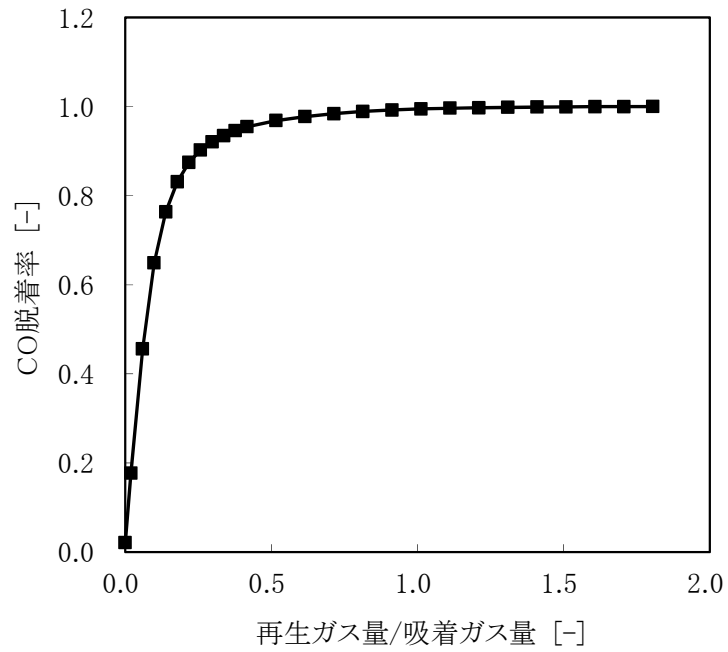


図 2.31 真空度 10 kPa(abs) +H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験  
不活性ガス流通量に対する CO 脱着率

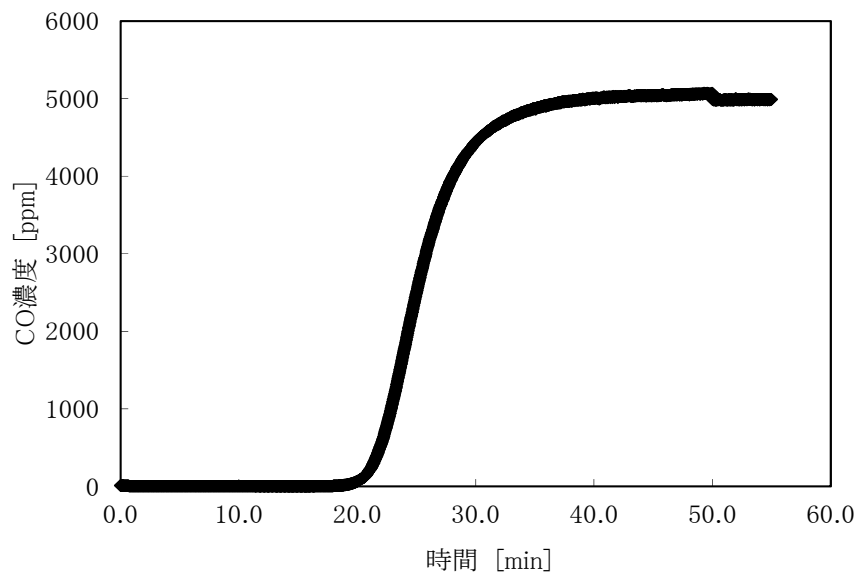


図 2.32 真空度 10 kPa(abs) での再生後再吸着・破過

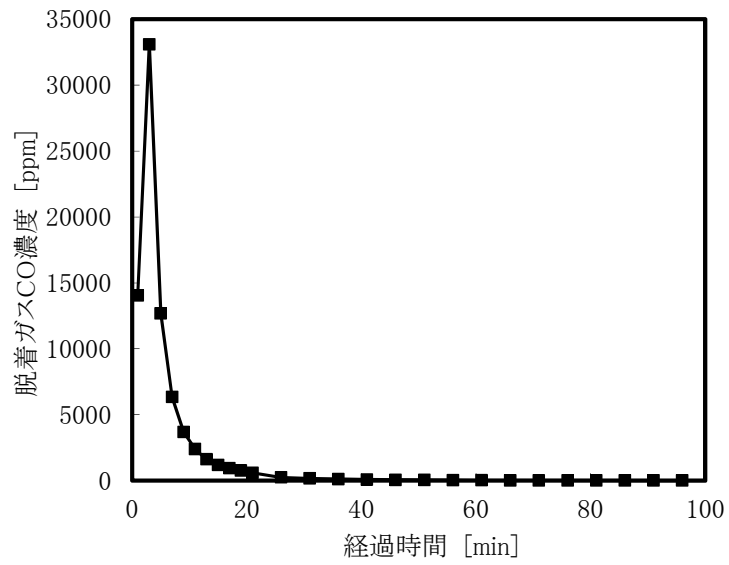


図 2.33 真空度 2 kPa(abs) +H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験 脱着ガス濃度の時間変化

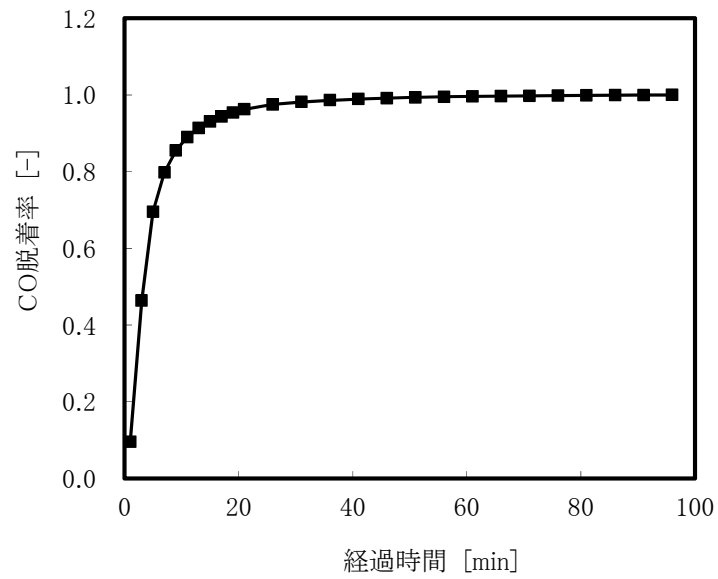


図 2.34 真空度 2 kPa(abs) +H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験 CO 脱着の時間変化

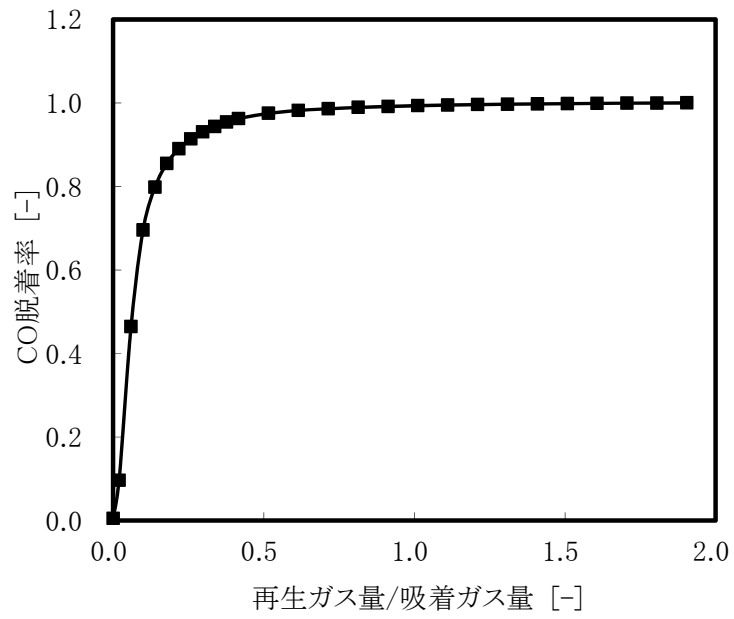


図 2.35 真空度 2 kPa(abs) +H<sub>2</sub> 洗浄による再生実験  
不活性ガス流通量に対する CO 脱着率

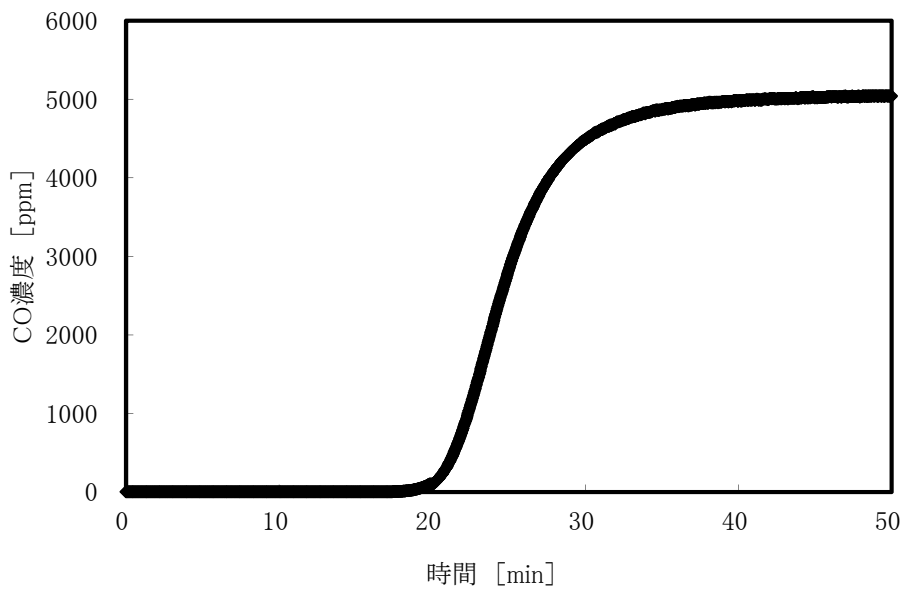


図 2.36 真空度 2 kPa(abs) での再生後再吸着・破過

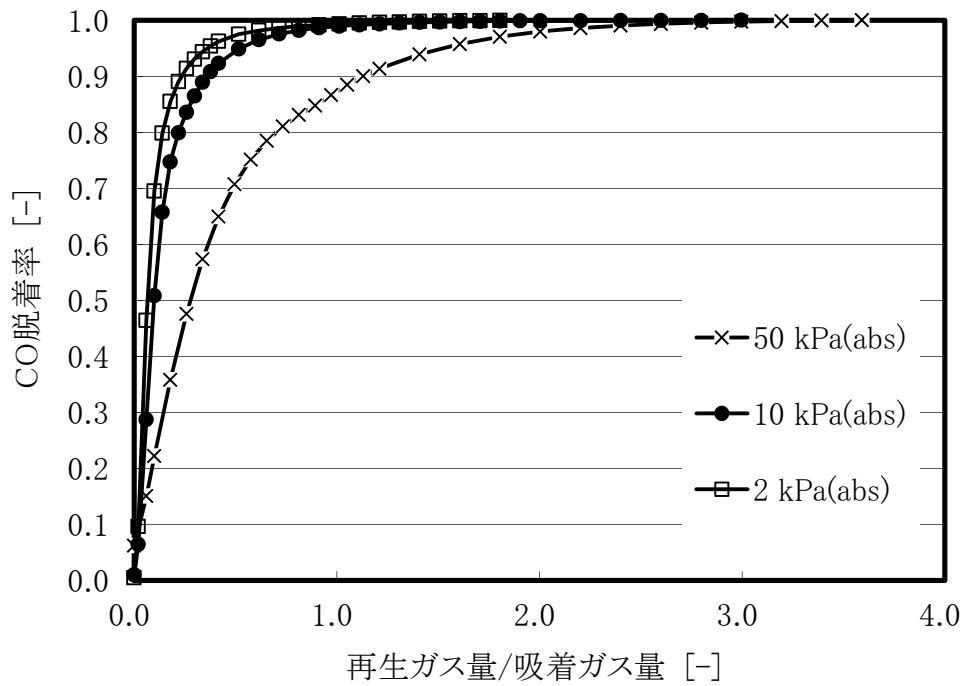


図 2.37 吸着層の真空度に対する洗浄再生ガスの流通量と CO 選択吸着剤からの CO 脱着率の関係

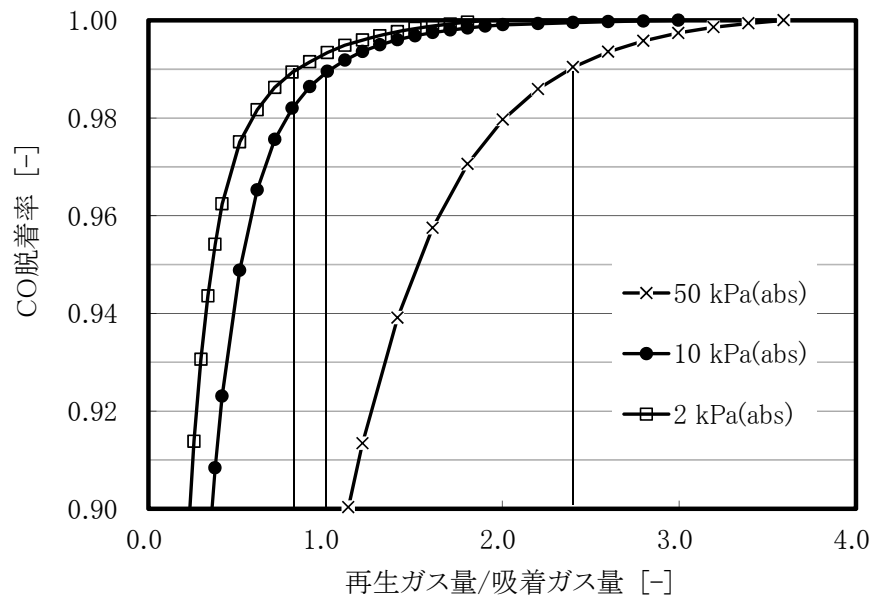


図 2.38 吸着層の真空度に対する洗浄再生ガスの流通量と CO 選択吸着剤からの CO 脱着率の関係 (CO 脱着率 0.9~1.0)



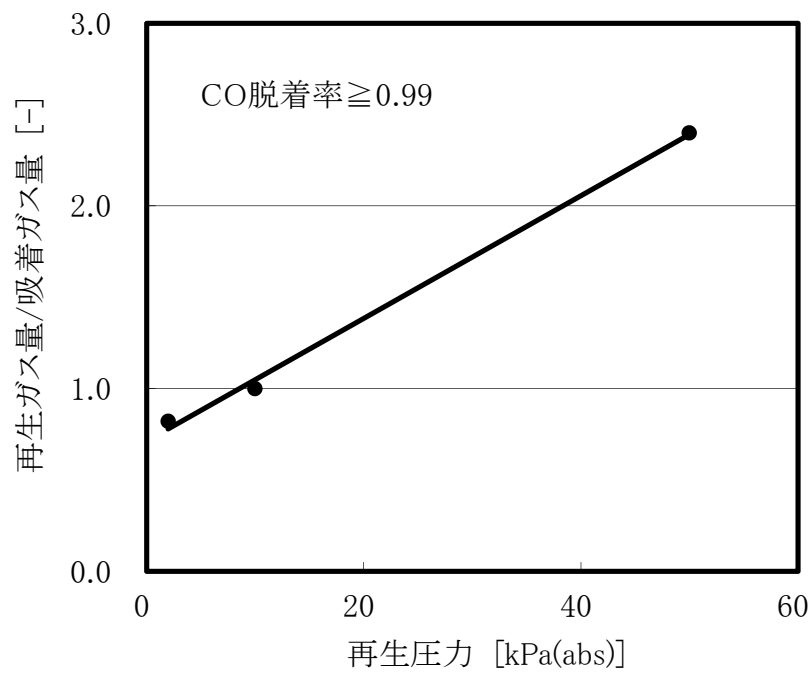


図 2.39 吸着層の真空度に対する洗浄再生ガスの  
CO 吸着ガス量に対する比率

## 2.5 結言

固体高分子形燃料電池の実用化が進む今日、改質ガス中の微量 CO を高度吸着除去することが求められている。触媒反応で微量 CO を CO<sub>2</sub> に転換するような取り組みもなされているが原理的に高度除去は難しい。

このような背景のもと本章では、CO 選択吸着剤により CO<sub>2</sub> が高濃度で共存する改質ガスからも微量 CO を吸着除去することが可能であることを確認した。吸着プロセスとして、吸着したガスの脱離再生ができねば成立しないが、加熱再生でも減圧真空再生でも成立することを確認した。

加熱再生の場合には 80°C 程度の低質の熱での再生が可能であることを確認した。再生温度が低く温水などの低質熱で再生が可能であることも特長のひとつである。さらにプロセスを簡素化し民生用として小型でも成立させられる減圧真空再生によるプロセスのための検討を行った。化学吸着による吸着力の強い CO 選択吸着剤では減圧真空だけでは再生・微量 CO の再吸着除去はできなかった。しかし減圧真空での再生を成立させるため、通常は加熱再生で用いられる不活性ガスによるパージを常温で減圧真空と併用することで再生させることを提案・確認し、真空度とパージガス量の実験によって明らかにした。再生時の真空度を 10 kPa(abs)以下にすればパージガス量は吸着除去する CO と同量程度あれば可能であることを見出した。減圧真空により少量のパージガスで再生が可能のため民生用などで成立させられる可能性を示すことができた。

改質ガス中の微量 CO 高度吸着除去プロセスをコンパクトに成立させる新しいプロセスを確立した。このことにより COA-MIB システムを成立させるための重要な要件である改質ガス中の不純物の影響を排除することが可能になる。

## 第 3 章 MIB システムの要素技術検討

### 3.1 緒言

PEFC システムに急峻な負荷変動への受動的な追従性を付加することを主な目的とした水素吸蔵合金中間バッファ法 (MIB 法) は、MH を利用して改質ガスから水素を精製し、かつ水素の貯蔵バッファとして用いることができるため、PEFC を改質プロセスと組み合わせた純水素発電装置として利用することのできる新たなプロセスとして大きな可能性をもっている<sup>4)</sup>。MIB 法を実用プロセスとして成立させるための前提として MH に影響を及ぼす微量 CO を高度吸着除去しうることについて第 2 章で明らかにした。

MIB 部については、先行研究である谷口 (筑波大学 2006 年) によりその可能性が示された<sup>10)</sup> が、実用プロセスとするためには種々の課題がある。まず問題になると思われたのが、容器形状と改質ガスの流し方であった。実験装置では容器を横型に置いて MH を容器の半分くらい入れ、空間部に入口ノズルと出口ノズルが配されていた。純水素型 MH 容器の場合、ガス入口・出口ノズル兼用のデッドエンド型容器の上部に空間を配して、MH が水素を吸蔵することによる膨張の影響を最小に抑えようとされている。純水素型 MH 容器の場合には不純物がないためデッドエンド型が普通であるが、精製用途での MH 容器の場合には不純物を排出するため両側に入口出口ノズルを設けたのであろう。先行研究では改質模擬ガスは非常にゆっくりと流され、ガス中の水素が MH に選択的に吸蔵されることが確認された。しかし実用規模の装置とした場合には MH 容器を横型容器としたのではスケールアップをしてガス流速をあげると混合ガスが入口から出口へショートパスしてしまう。また最終的に製品ガスの高純度化を期待する場合には、空間部を純水素で洗浄する必要があるが、構造的にプラグフローは難しく高純度化は難しい。ガス精製装置としては縦型にして空隙部をなくし、プラグフローでガスを流通することが必要である。

本章では MIB 部での、①MH 容器の縦型容器化・SV (Space Velocity) の向上、②縦型容器とすることによる膨張・収縮の際の応力を緩和しプロセスとして成立させることの 2 点の課題を提示し、COA-MIB システムを構築するため各課題に対する解決策を提示する。その上で容器形状の検討や製品ガス純度確保などプロセスを構築するための検討を行うなど COA-MIB システムを実現する要素技術について検討する。

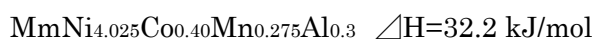
## 3.2 プロセス条件の設定と MH の選定

MH はその合金組成により水素平衡圧が異なる。このことはすなわち、合金組成を変化させれば実プロセスにおける条件に適した MH を設計することが可能であるということである。また、水素吸蔵・放出すなわち水素化物生成反応と脱水素化反応はそれぞれ発熱反応、吸熱反応であり、MH 充填層の温度制御が必須となる<sup>15)</sup>。エネルギーシステムのプロセスの前提として、水素の吸蔵・放出には極力エネルギーが不要であることが望まれる。MIB システムでは加圧状態の改質ガスから水素を精製すると共に、加熱・減圧操作によって純水素を放出させることで、常圧で使用する燃料電池に対してより大きな負荷変動吸収能を確保することが重要である。一方で水素の貯留システムとして高压ガス保安法に抵触せずにより多くの水素を貯蔵・利用できることも重要である。本システムでは、高压ガス保安法に抵触せず、またプロセス全体のエネルギー効率を高めるために低質熱源を使用する条件として、水素精製工程圧力：0.9 MPaG とし、水素精製時の冷媒は 20°C 冷水乃至は 30°C の冷却水・水素放出時の熱媒として 60°C~80°C 温水を想定した。60°C~80°C の温水は都市排熱として大量に存在する上、燃料電池の排熱としても供給可能である。この条件下で水素精製が可能な MH として、以下

MH-1：20°C における水素平衡圧 0.2 MPaG に調整した AB5 系水素吸蔵合金（図 3.1）



MH-2：25°C における水素平衡圧 0.1 MPaG に調整した AB5 系水素吸蔵合金（図 3.2）



の 2 種類の MH を作製した。

これらの MH を用いて MIB 基礎実験装置において水素吸蔵性能の確認実験を実施した。それぞれの MH の水素吸蔵性能を表す PCT 曲線を図に示す。

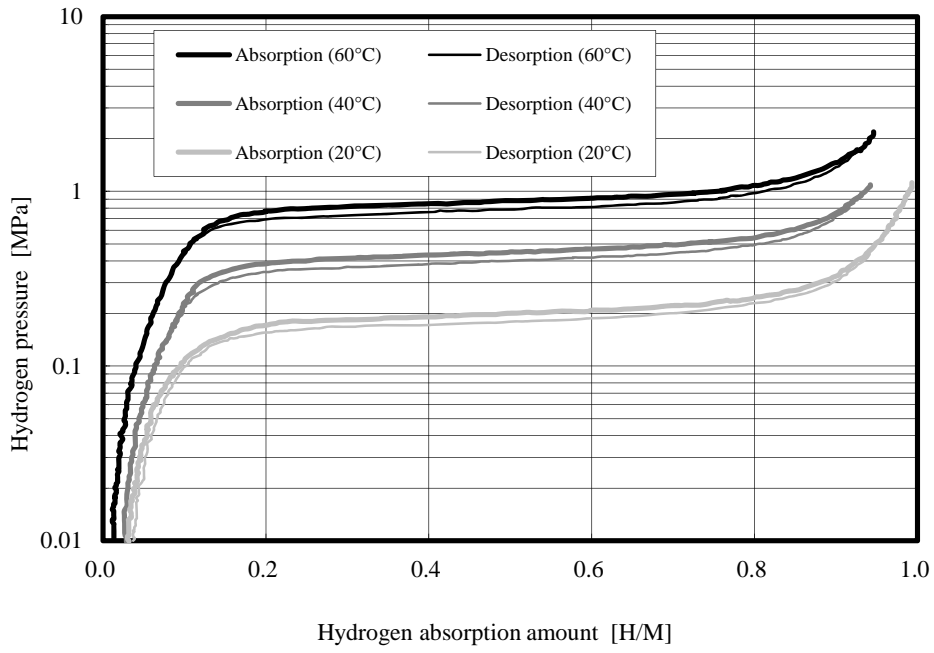


図 3.1 MH-1 の PCT 曲線

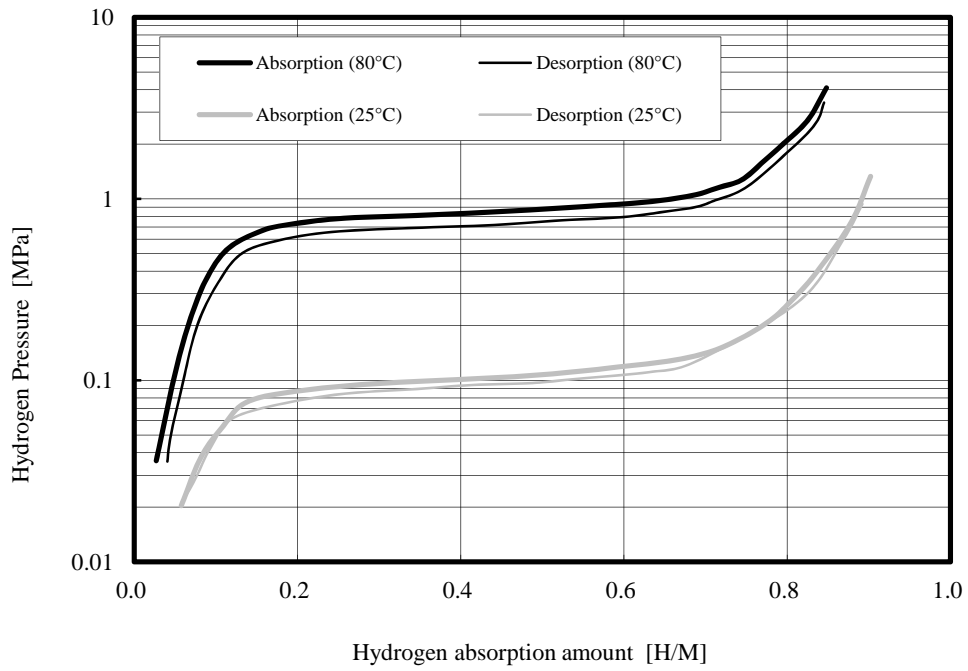


図 3.2 MH-2 の PCT 曲線

### 3.3 MHの膨張・収縮

MH は水素吸蔵時に体積膨張し放出時には体積収縮する。結晶格子の格子間に水素が侵入することで水素吸蔵されるため AB5 型水素吸蔵合金である  $\text{LaNi}_5$  の場合、格子定数は  $a_0=5.017 \text{ \AA}$ ,  $c_0=3.982 \text{ \AA}$ , 体積  $v=86.80 \text{ \AA}^3$  で、水素化物である  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  の格子定数は  $a_0=5.440 \text{ \AA}$ ,  $c_0=4.310 \text{ \AA}$ , 体積  $v=110.5 \text{ \AA}^3$  となり、単位格子の体積は 25%増大するとされている。<sup>15)</sup> 先行研究では横型容器上部に大きな空間部を設けており、MH の膨張に対して意識したものと思われるが、実証実験結果においては横型容器上部の空間部におけるガスの拡散が律速となって十分な水素精製率が得られない他、製品ガスの水素純度に影響するなど容器形状と空間部が装置性能に大きく影響している<sup>10)</sup>。水素吸蔵に伴う MH の振る舞いを確認することを目的として、MH-2 を用いて膨張量の観察・測定を行った<sup>20)</sup>。実験は内部の観察ならびに体積測定が可能な耐圧ガラス製の実験容器に MH を 10 cc 充填し、水素吸蔵・放出を繰り返しながら体積を測定した。実験サンプルとして MH-2 で初期粒径を 1 mm アンダーとしたものと 200 mesh アンダーとしたものの 2 種について測定を行った結果、MH が水素の吸蔵・放出によって大きく膨張・収縮することが定量的に確認できた。図 3.3、図 3.5 に 1 mm 品の体積変化を、図 3.4、図 3.6 に 200 mesh 品の体積変化を示す。

MH は初期状態に対して初期活性化後は、1 mm 品で 2.05 倍に、200 mesh 品で 1.65 倍に体積膨張した。初期活性化後水素放出してもその体積は元には戻らず、5 回目の水素放出時の体積は初期状態に対して 1 mm 品で 1.8 倍、200 mesh 品で 1.4 倍であった。

1 mm 品と 200 mesh 品の比較においては、200 mesh 品の方が体積膨張は少ないことが確認できた。MH の性質として、水素吸蔵・放出に伴う膨張・収縮に伴い微粉化が進行するが、この結果はより粒径が細かい方が微粉化の進行に伴う体積膨張が少ないことを示している。MH の膨張・収縮による影響を極力抑えることを考慮し、200 mesh 品を使用することとした。

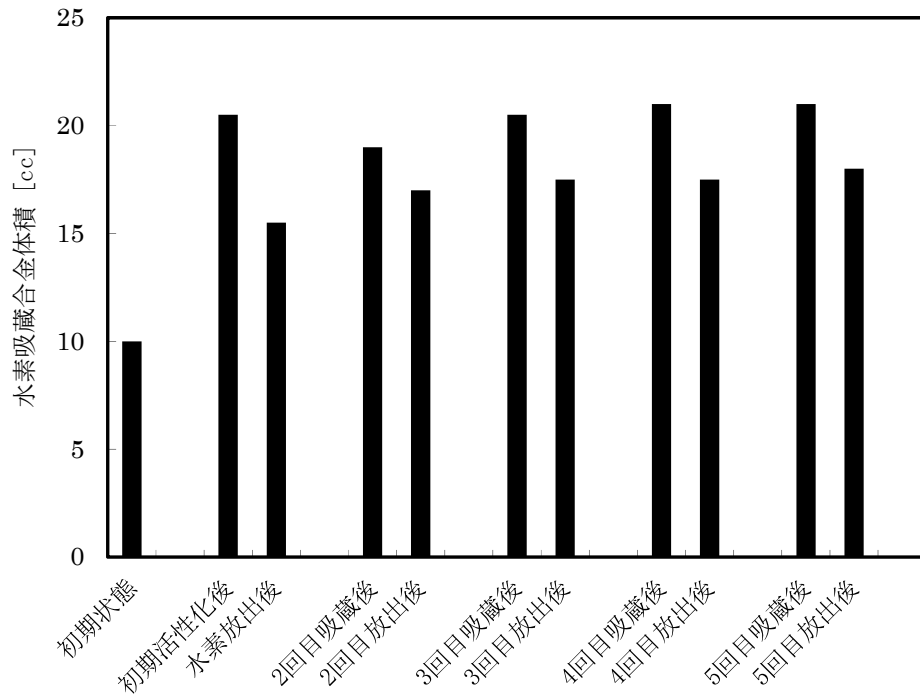


図3.3 -1 mm品の体積変化

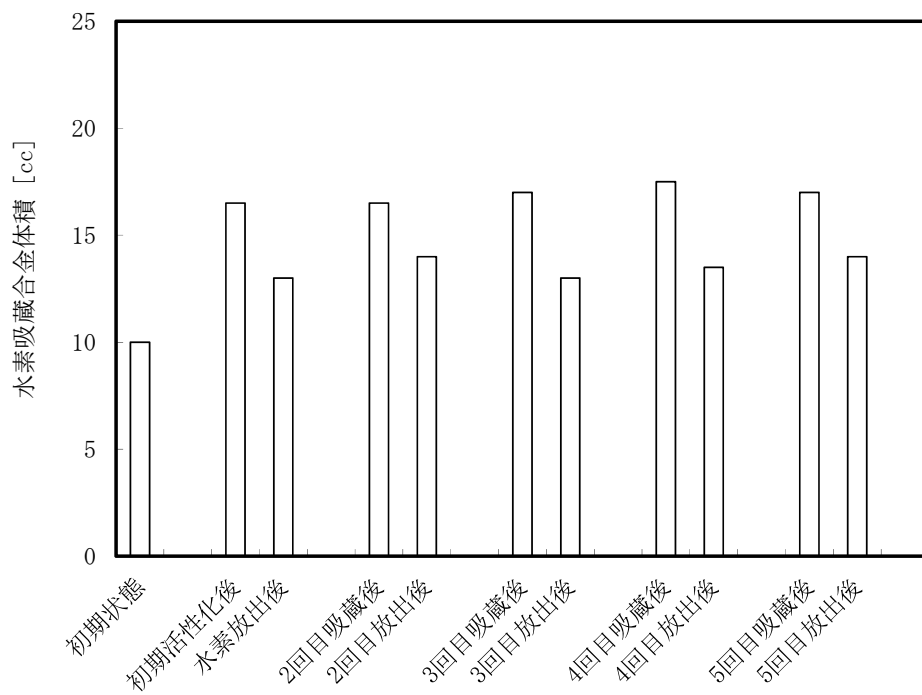
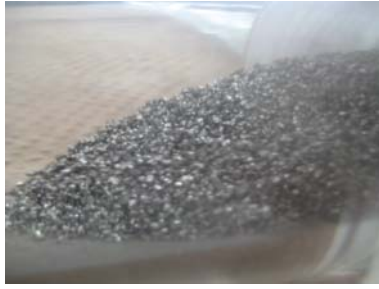
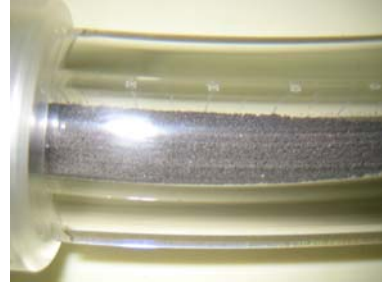


図3.4 -200 mesh品の体積変化

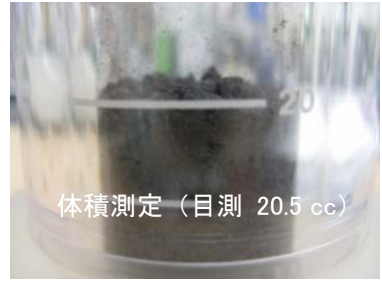
○ 真空排気後



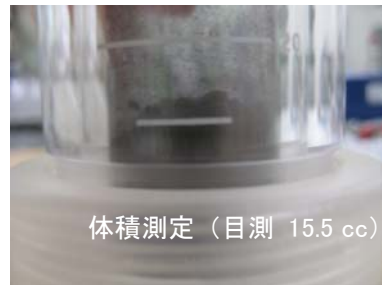
○ 初期活性化  
開始 90 分後



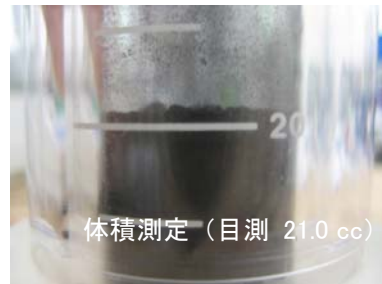
○ 1 サイクル目  
水素吸蔵  
(初期活性化)



○ 1 サイクル目  
水素放出後



○ 5 サイク目  
水素吸蔵後



○ 5 サイク目  
水素放出後



図 3.5 -1 mm 品の体積変化



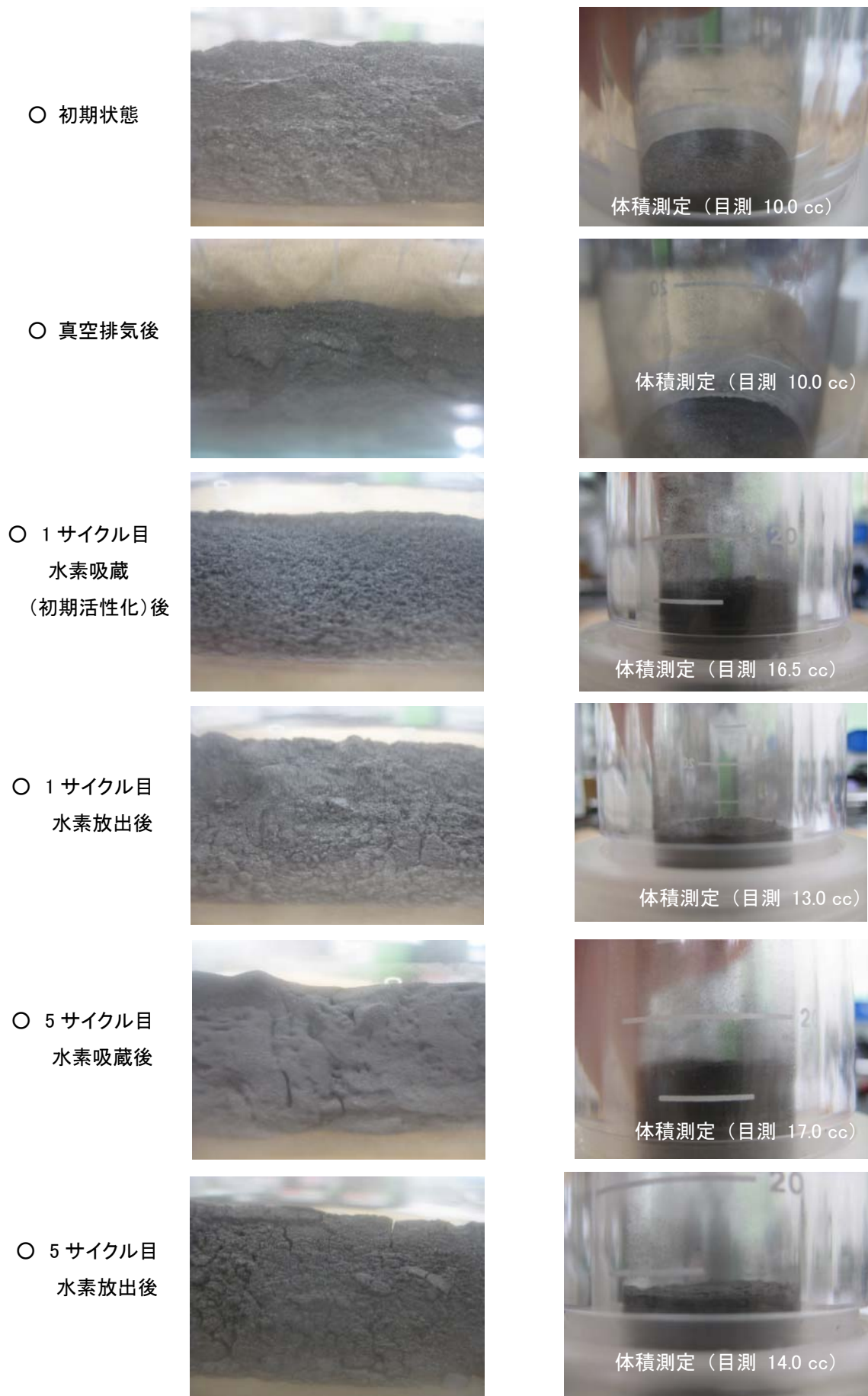


図 3.6 -200 mesh 品の体積変化

### 3.4 MHの耐久性に関する検討

水素吸蔵合金は水素の吸蔵・放出により膨張・収縮を繰り返して微粉化していくといわれている。このMHの微粉化については、合金が水素化されると20~25%膨張し、その歪で水素を吸蔵する部分より微細な割れが生じ水素吸蔵・放出を繰り返すことによって増加し、次第に進行していくとされている<sup>15)</sup>。AB5系水素吸蔵合金が吸蔵・放出サイクルを繰り返したとき、合金の粉化により合金粒子のサイズの変化がどのように進むかについて測定を行なった。

水素投入・放出自動化装置内で可視化容器内の微量のMHに水素を吸蔵・放出を繰り返させ、その粒子径の変化を観測した。可視化容器の概要を図3.6と図3.7に示す。水素吸蔵放出サイクルは、初期化終了後温度20°Cに保った初期化反応容器で、プラトー域での水素の吸蔵・放出を行うため、PCT線図より、水素の吸蔵圧力・放出圧力はそれぞれ0.3 MPaGで10分間の水素吸蔵、0.1 MPaGで10分間の水素放出を1サイクルとして、940サイクルまで繰り返し行った。

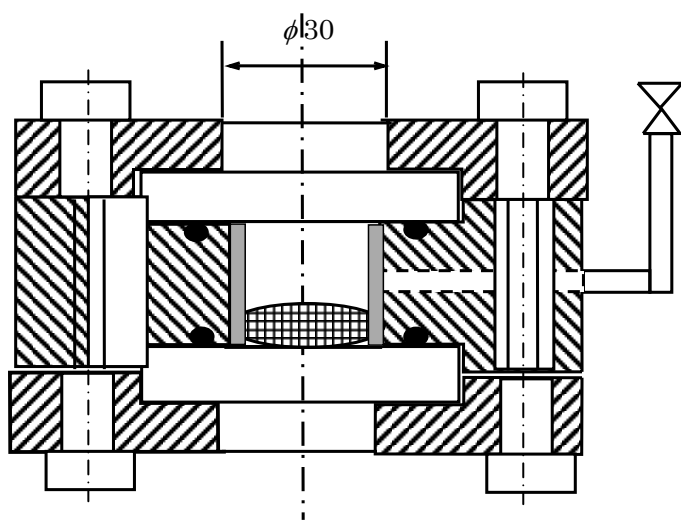


図 3.6 可視化容器組立図



図 3.7 可視化容器写真

## 粒子型測定実験結果

### 粒度分布

図 3.8 の(a)~(c)それぞれに(a)初期活性化前、(b)初期化後水素吸蔵放出 0 サイクル後、(c)初期化後水素吸蔵放出 940 サイクル後の粒度分布図を示す。

図の粒度分布図において、初期活性化前は平均粒子径  $d_{eav} = 58.5 \mu\text{m}$  だったのに対して、初期化後 0 サイクル後では  $d_{eav} = 34.0 \mu\text{m}$  まで小さくなっている。一方、水素吸蔵放出 サイクル 940 サイクル後では  $d_{eav} = 32.0 \mu\text{m}$  と不確かさの範囲内でしか変化していないことがわかる。

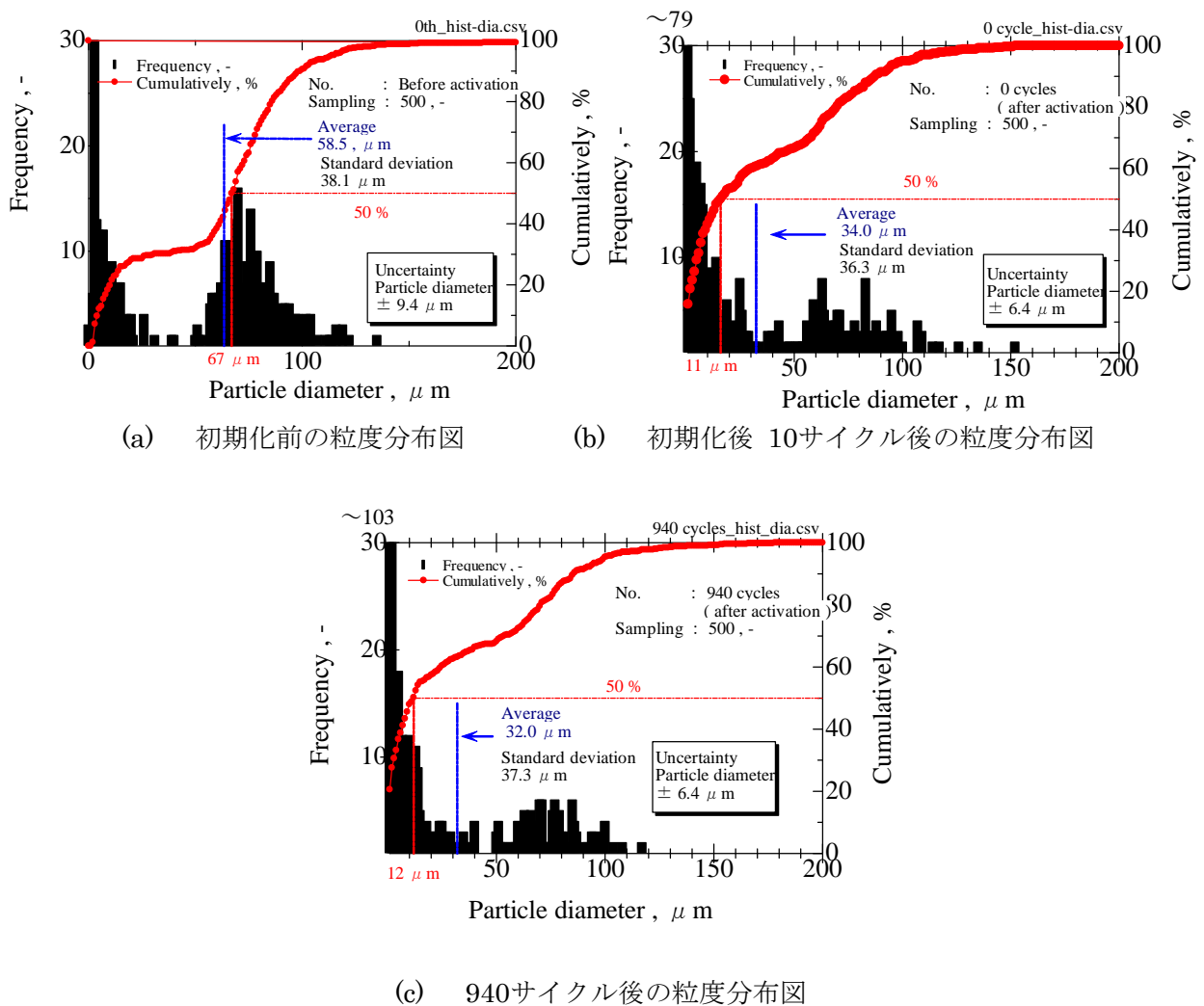
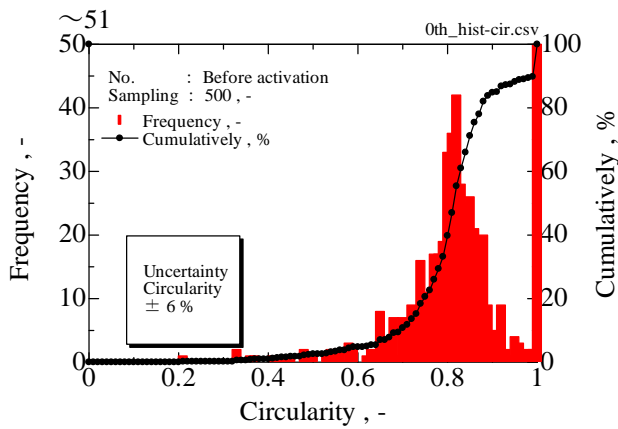


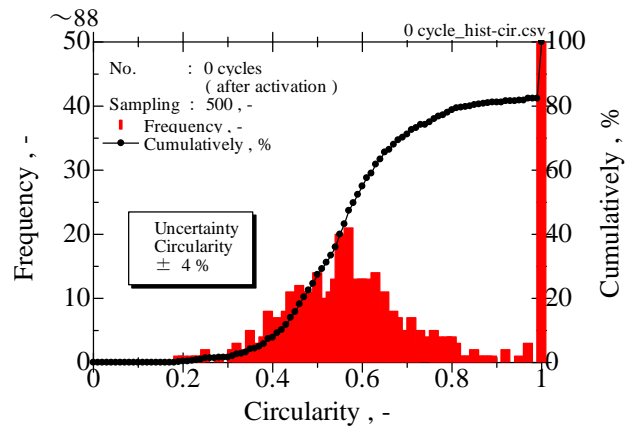
図3.8 水素吸蔵放出回数の変化に対する粒度分布図

### 円形度分布

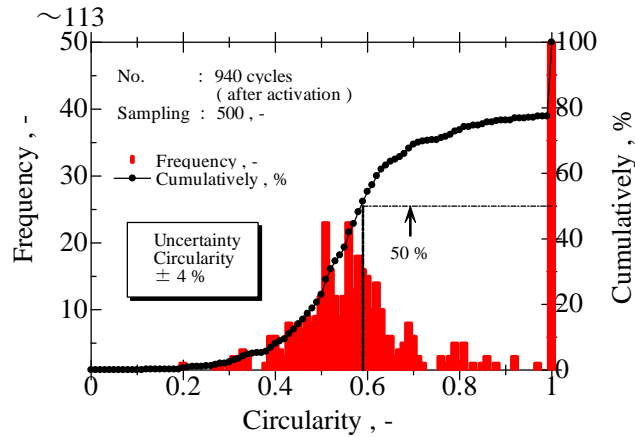
図 3.9 の(a)~(c)に各水素吸蔵放出条件に対する、円形度分布図を示す。この図より、初期化後は図 3.8 の粒度分布図と同様に、初期化後はほとんど変化していないことが分かる。(a) 初期化前では円形度 $\phi$ の分布が 0.8 を中心に標準偏差 0.11 で広がっているのに対して、水素吸蔵・放出 10 サイクル後(b)では $\phi$ が 0.6 を中心に標準偏差 0.21 と円形度が広く分布している。これは微粉化が行われたことにより、より複雑な形状の粒子が多くなった事を示している。



(a) 初期化前



(b) 初期化後水素吸蔵放出 10サイクル後

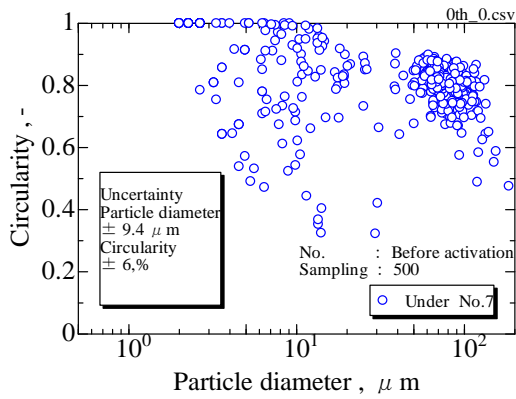


(c) 初期化後水素吸蔵放出 940 サイクル後

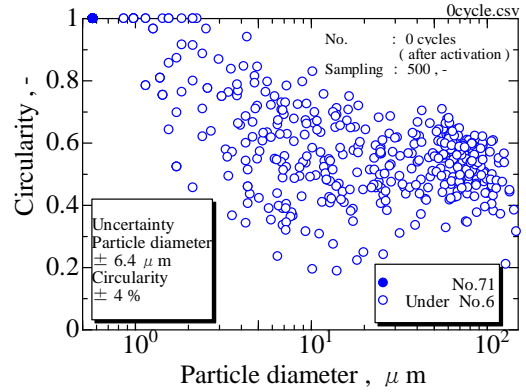
図3.9 水素吸蔵放出回数の変化に対する円形度分布図

粒子径と円形度の関係

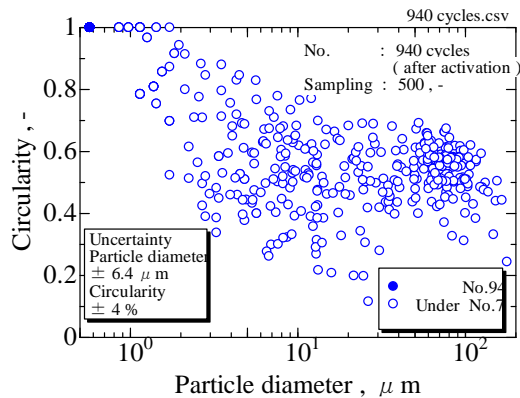
図3.10の(a)~(c)に各水素吸蔵放出条件に対する、円形度-粒度分布図を示す。この図より、(a) 初期化前では、 $d_e = 50 \sim 100 \mu\text{m}$  付近の MH 粒子に対して、 $\phi = 0.7 \sim 0.9$  が多く計測されている。それに対して、(b)、(c)の図では  $d_e = 50 \sim 100 \mu\text{m}$  付近の MH 粒子が、 $\phi = 0.4 \sim 0.6$  の領域に集中して測定されているが、(a) と比べて、 $\phi$  の分布が幅広くなっている。



(a) 初期化前



(b) 初期化後水素吸蔵放出 0 サイクル後



(c) 初期化後水素吸蔵放出 940 サイクル後

図3.10 水素吸蔵放出回数の変化に対する粒度-円形度分布図

サイクル回数に対するMH粒子径と形状の変化

図 3.11、図 3.12 に各サイクルにおける MH 粒子径と円形度について、それぞれの平均値と標準偏差でまとめた図を示す。これらの図より、MH 初期化前と 0 から 940 サイクルまで水素吸蔵放出サイクルを行ったときの平均粒子径  $d_{eav}$  と平均円形度  $\phi_{av}$  の変化を示す。初期化前には、 $d_{eav}$ 、 $\phi_{av}$  はそれぞれ、 $58.5 \mu\text{m}$ 、 $0.81$  であったが、初期化後には  $d_{eav}$  は約半分の  $32.9 \mu\text{m}$ 、 $\phi_{av}$  は  $0.65$  となっており、これ以後はサイクルを繰り返しても平均粒子径、円形度ともに、不確かさの範囲内ではしか変化していないことがわかる。

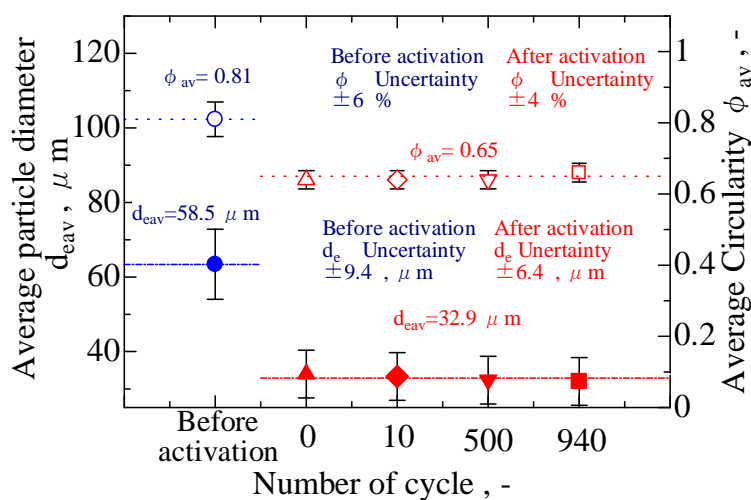


図 3.11 サイクル回数と平均粒子径と平均円形度の関係

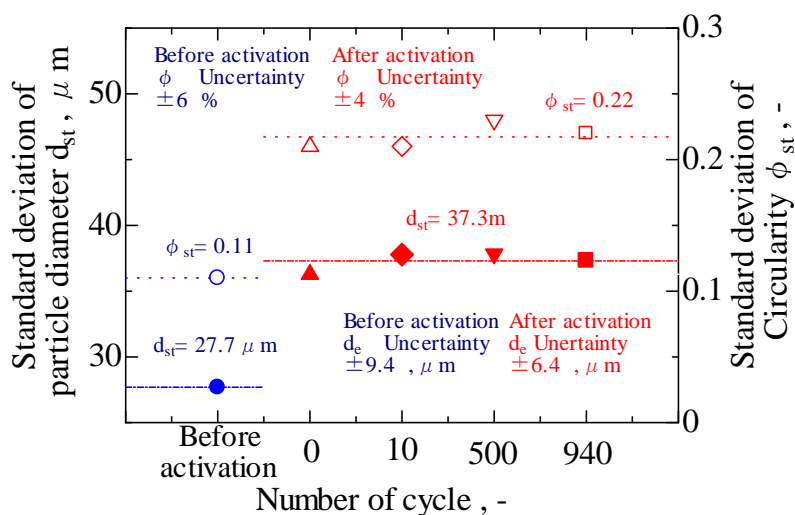


図 3.12 サイクル回数と標準偏差の関係

### サイクル毎のMH粒子図

図 3.13 に初期活性化後から 940 サイクルまでの、MH 粒子のサンプル画像を示す。この図からも水素吸蔵放出を 940 回行って、粒子形状に変化が見られないことが確認できる。

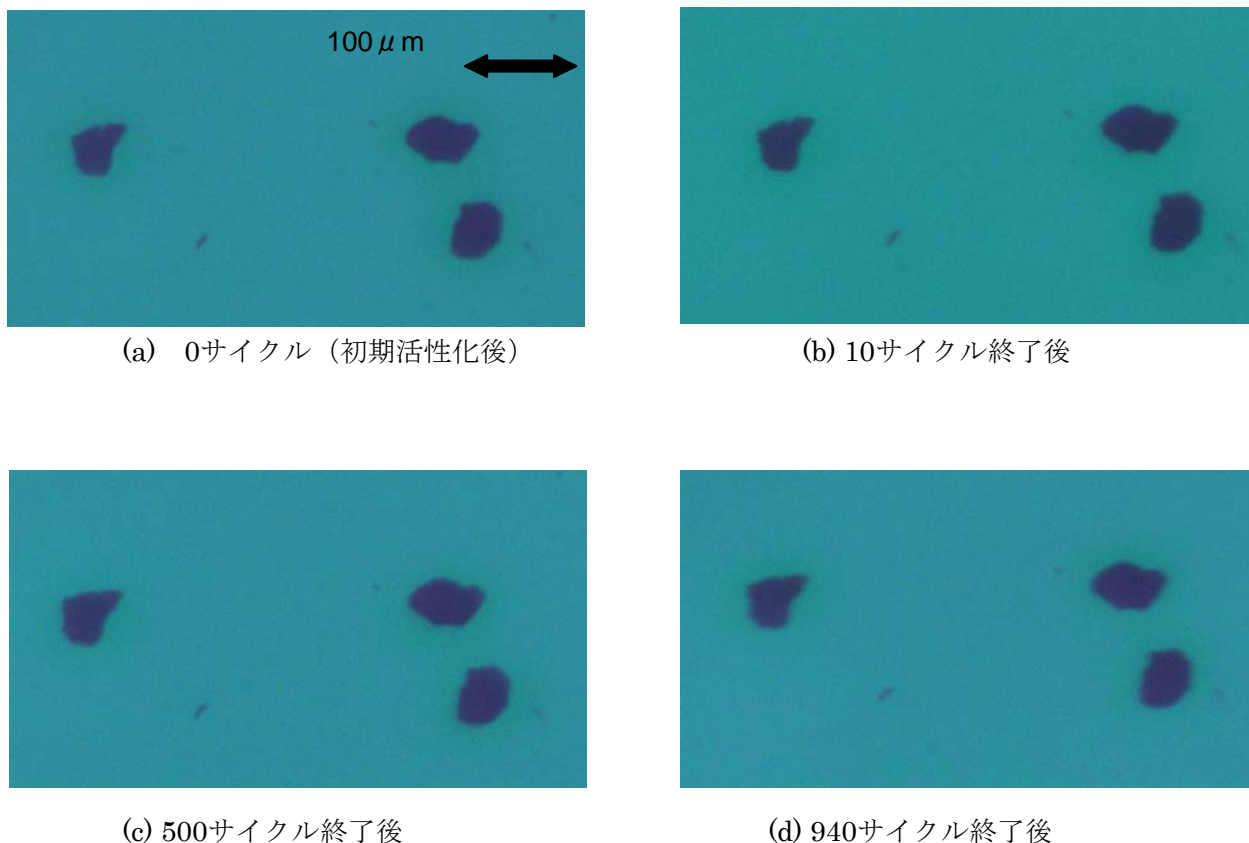


図3.13 吸蔵放出サイクル中のMH粒子の顕微鏡撮影画像  
(撮影領域 500 μm x 300 μmのサンプル画像)

### 粒子形状変化の考察

AB5系合金は初期化後、程度の差こそあれ、10 μm 前後に微粉化されることが知られている<sup>15)</sup>。しかし、今回測定した MH 粒子では、粒子径、円形度ともに、初期化後ほとんど変化が見られなかった。この理由として以下のことが考えられる。

図 3.14、図 3.15 に、初期化容器に充填した初期活性化前と初期活性化後の MH 粒子を SEM (Scanning Electron Microscope) で撮影した画像を示す。以下の図より、初期活性化前の MH 粒子に対して、初期活性化後の MH 粒子には表面に亀裂が入っていることがわかる。MH 粒子は水素の吸蔵・放出に伴って粒子内部に非常に大きな応力が発生し、元来脆い材料であるから、水素を吸蔵する面から粉砕が起こって、微粉化が進行する。今回の MH 粒子径測定においては、同一の MH 粒子の形状を追跡するために、可視化容器内には MH

粒子同士が重なり合わないよう独立させて充填した。その為、本来各 MH 粒子同士の膨張による応力で微粒子化が促進されていたものが、各 MH 粒子が膨張・収縮した際に非接触となったため、従来の MH よりも微粉化が促進されにくかったと考えられる。

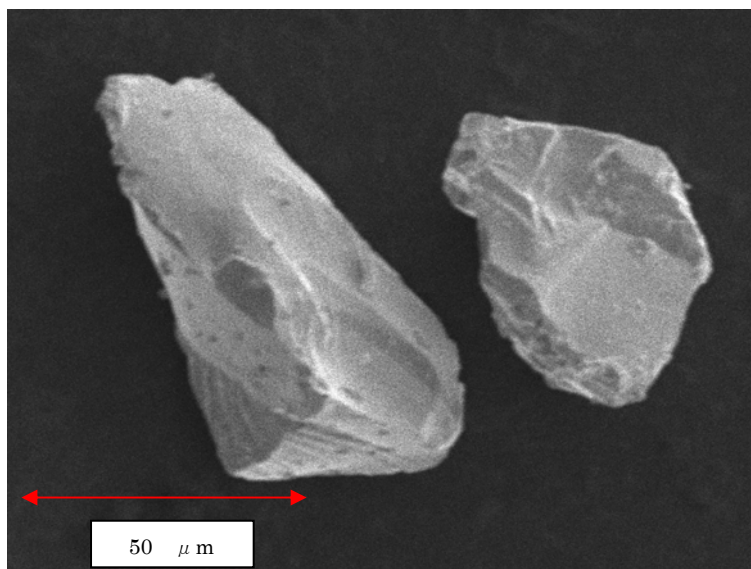


図3.14 初期活性化前 (倍率 ×1300)

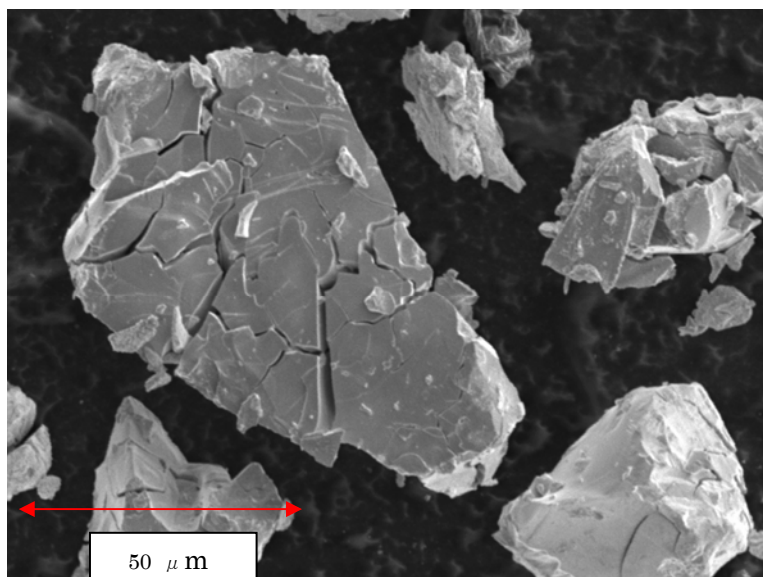


図3.15 初期活性化後 0サイクル (倍率 ×1000)



MH 合金の水素吸蔵・放出サイクルを 940 回行い、MH 合金の粒径変化を測定した結果、表 3.1 の結果を得た。

表3.1 水素吸蔵放出サイクル毎のMH粒子径と円形度の平均値と標準偏差

水素吸蔵放出 サイクル回数	平均粒子径 $d_{av}$ ( $\mu\text{m}$ )	標準偏差 ( $\mu\text{m}$ )	不確かさ ( $\mu\text{m}$ )	平均円形度 $\phi_{av}$ -	標準偏差 -	不確かさ -
初期化前	63.4	27.7	94	0.81	0.11	0.05
0 cycle	34.0	36.3	6.4	0.64	0.21	0.03
10 cycles	33.3	37.8	6.4	0.66	0.21	0.03
500 cycles	32.4	37.8	6.4	0.65	0.23	0.03
940 cycles	32.0	37.3	6.4	0.66	0.22	0.03

これらの結果より、940 サイクル程度の水素吸蔵・放出においては、水素吸蔵合金の目立った劣化は見られないことが確認できた。

### 3.5 MH 容器形状および MH と不活性物質との混合

MH が水素吸蔵時に体積膨張し、放出時には体積収縮することは原理的に避けられない。このためデッドエンド型の容器を用いる純水素の貯蔵用途においては水素吸蔵時の膨張に伴う応力緩和のために容器を横型とし上部に空間を設けることが通常行われてきた。先行研究においても容器は主に横型で上部に空間を設けることを前提として検討とされてきた。谷口は「水素吸蔵合金を用いた改質ガスからの純水素精製とその適用による CO 除去プロセスの簡素化」(筑波大学 2006 年)<sup>10)</sup> で MIB 法の可能性を論じ、MH による水素の精製・貯蔵と貯蔵した水素を PEFC で利用できることを確認したが、その実証実験においては左右両側に入口出口をもった内径 130 mm 長さ 560 mm 内容積 7.1 L の横型円筒形容器の下部に 11 kg の MH を保持し上部に 61%の空間を持たせて使用している。水素濃度 71%の改質ガスを約 6 L/min の流量で流通し、容器入口付近と出口付近での実証実験開始直後での空間のガス流速は 1.2 cm/s、0.4 cm/s と十分に遅く、 $SV=86 \text{ h}^{-1}$  と SV も低かったが、投入した水素の 44%程度しか水素を貯留できなかつたとしている。予備実験において小型容器で 500 g の MH を保持し上部に 75%の空間を持たせ、水素投入量の 89%が貯蔵された実験結果と比較した上で、水素の吸蔵率が低くなつたのは MH 容器空間での拡散が律速となつて MH に十分に水素が供給されなかつたためであると総括している。谷口の研究によって小型装置で MH が水素を吸蔵し  $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_4$  などの共存するガスを通過させることで水素を濃縮するという MIB 法の可能性を原理的に確認することまではできていたが、「MH を用いたガスの精製」を効率よく実現する装置構造として提案・検証することは、プロセスの実用化のための課題として残っていた。

勝田らのグループも「本庄・早稲田地域での G 水素モデル社会の構築」<sup>13)</sup> で反応容器として MH 量 600 g 程度の横型容器の底部に内部熱交換器を配した容器や横型で外部にジャケットをもたせた容器などの比較を行っている。ガスの入口部と出口部を別々にした流通式を採用しているが、横型容器内空隙部に滞留する不純物への対応が必要な点を指摘しており、放出口の数を増やし滞留したガスを追い出しやすくすることや水素を排出しないようにしながら真空パージするなどの運転方法の工夫を提案している。

ロシアの Dunikov ら<sup>14)</sup> は混合ガスからの水素精製・貯蔵において、4 種類の容器による検討を行っており、3 種類の容器までが純水素型と同じような入口・出口兼用のデッドエンド型である。デッドエンド型では不純物の排出に問題があり吸蔵しなくなるため空隙部に残る不純物を PSA-like な水素精製で加圧減圧を繰り返し、少量ずつ不純物ガスを排出させながら吸蔵させる方法を試行している。

MH を用いてガス精製・貯蔵プロセスとする MIB 法を考えた場合、MH は水素吸着剤に相当しガスと吸着剤の接触効率の高い構造とすることが重要である。従来の MH 容器のように上部に空間を設けた横型容器で混合ガスを流通した場合、水素以外の共存ガスは MH に吸蔵されずに空間部に滞留し純度向上の妨げとなる上 MH 層の上部と下部とでは水素との接触効率が異なってしまう<sup>10)</sup>。また装置効率を向上させるために流速をあげると抵抗のある MH 層は圧力損失があるため流れにくく、空間部には抵抗がないため空間部を混合ガスがそのまま流れてしまうショートパスが発生し、MH と被処理ガスとの接触はさらに悪化する。MH 充填層と被処理ガスとの接触は水素精製性能に大きく影響すると考えられるため、精製用の吸着容器を縦型構造として、下部から上部に流通させる一般的なガス精製では通常の方法を採用することを検討した。

当初予備実験において、MH による水素の吸蔵放出の際の熱律速に注目しプレートフィン型熱交換器<sup>21)</sup>を吸蔵合金容器に用いた縦型装置での実験を行った。(図 3.16~図 3.18)

9.5 mm 高さのフィンの隙間に MH のみを粗充填し、吸蔵時には 20°C の冷水を流通し放出時には 80°C の温水を流通するものとしてフィンからの伝熱で MH の水素吸蔵・放出時の伝熱を促進することを計画した。しかし伝熱性能を重視し狭い流路に水素吸蔵合 MH を収容したため、MH の膨張・収縮の繰り返しに伴いすぐにガスが流通しにくくなってしまい十分なデータはとれなかった。実験終了後には MH が容器内部で固化し詰まってしまっており取り出すこともままならず、伝熱以前に MH の膨張・収縮への対応が重要であることが判明した。

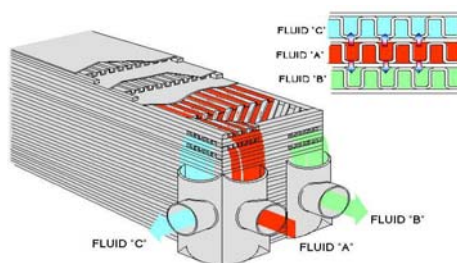


図 3.16 プレートフィン型熱交換器



プレートフィン型熱交換器 (図 3.17 外観 と 図 3.18 フィン部拡大)

このため MH 容器の膨張・収縮がより重要な課題であることを認識し、熱交換器型の容器とせず外側に温水・冷水を流通できるようなジャケットを装着した小型の耐圧流通式容器を用い、水素精製性能の評価を行うこととした。

上部に空間を設ける代わりに MH と不活性充填物を混合し、断面方向の MH による膨張・収縮を緩和することを考え、不活性充填物としては、吸着剤によるガス精製で多く用いられるアルミナボールと鉄粉を選定した。ガス精製では吸着剤が 3~5 mm 程度の球形やペレット状であることが多いため、同様のサイズで不活性なアルミナボールで空隙部を埋めるような使い方をすることが多い。鉄粉は神戸製鋼所製アトマイズ鉄粉平均粒径 (D50 値) 92  $\mu\text{m}$  のものを用いた。MH を 200 mesh (75  $\mu\text{m}$  の目開き) 以下の粉体としたため粒径の近い金属粉として選定した。

実験用容器として、内径 46 mm、TL 長さ 273 mm の SUS 製 500 cc ボンベタイプ耐圧容器を用いた。図 3.18 にボンベタイプ容器図面を図 3.20 に容器外観を示す。縦型容器とするが上部に大きく空間を設けることはせず、フィルターとして上下にグラスウールを敷き詰めて極力空間部をなくしつつ MH の流出を抑え、プラグフローの形で上部→下部に混合ガスを流通させることとした。

不活性充填物の混合量は、MH 容器の制限から MH 充填量 1 kg 約 260 cc (粗充填時の体積) に対して 200 cc とした。不活性充填物は MH 粉末とバット内で十分に混合して充填した。充填後、活性化処理を実施した。活性化処理条件は 200°C 加熱×真空引き×2 時間後、冷却の上、純水素吸蔵→80°C 温水による放出を 2 回行った。

実験装置のフローを図 3.21 に示す。実験装置外観を図 3.22 に示す。MH は MH-1 (20°C における水素平衡圧 0.2 MPaG に調整した  $\text{MmNi}_{3.99}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.36}\text{Al}_{0.05}$ ) を用い、ガス組成として  $\text{H}_2$ :80%、 $\text{CO}_2$ :20%の改質模擬ガスを 1.6 NL/min の流量・ガス吸蔵圧力: 0.9 MPaG で流通し、水素吸蔵工程における温度制御は 20°C 冷水をジャケット部に循環した。水素放出時は、80°C 温水をジャケット部に循環して温度制御し、圧力はマスフローコントローラー二次圧側で 0.0 MPaG とし、水素放出時流量を 1.5 NL/min となるようにマスフローコントローラーで制御した。水素吸蔵時間は 30 分、水素放出時間も 30 分とした。

予備実験として、MH にアルミナボールを混合充填したボンベタイプ容器を横型および縦型にして実験を行った。図 3.23 に横型での実験結果を、図 3.24 に縦置きでの実験結果を示す。同じ容器にほぼ満充填という同じ充填量で実験を行っており、横置きでは出口部に 20%程度の水素が漏洩してくるため水素の吸蔵率は 80%程度であった。ほぼ満充填であるため横置きにすると上部には若干の空間ができガスは上方に滞留しながら出口に向かうためであろう。各実験における最大圧力損失は 14~17 kPa であった。

一方縦置きでは水素の吸蔵率は 95%を示している。縦置きの場合には断面において均一に MH が充填され、均等な圧力損失になるようにガス分散を得られるため MH とガスがよい接触効率を得られる。入口から出口に向かって均一にプラグフローで流れるため出口ガスには水素はほとんど含まれず、高い水素吸蔵率が得られている。最大圧力損失は 24~34 kPa

であった。同じ容器に同じ充填量での実験においても横置きより縦置きの方がより大きな圧力損失がついており、高い水素吸蔵率を実現できていることがわかる。上部に大きな空間を設ければ谷口の報告<sup>10)</sup>にあるようにさらに効率が悪化するであろう。

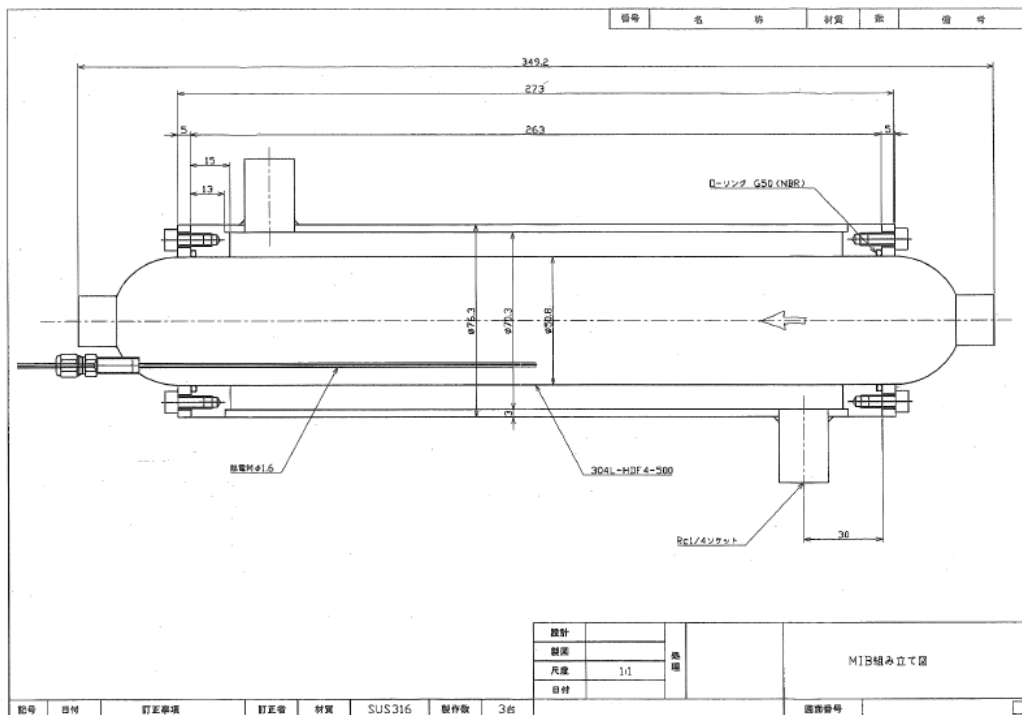


図 3.19 ポンベタイプ容器図面



図 3.20 ポンベタイプ容器外観

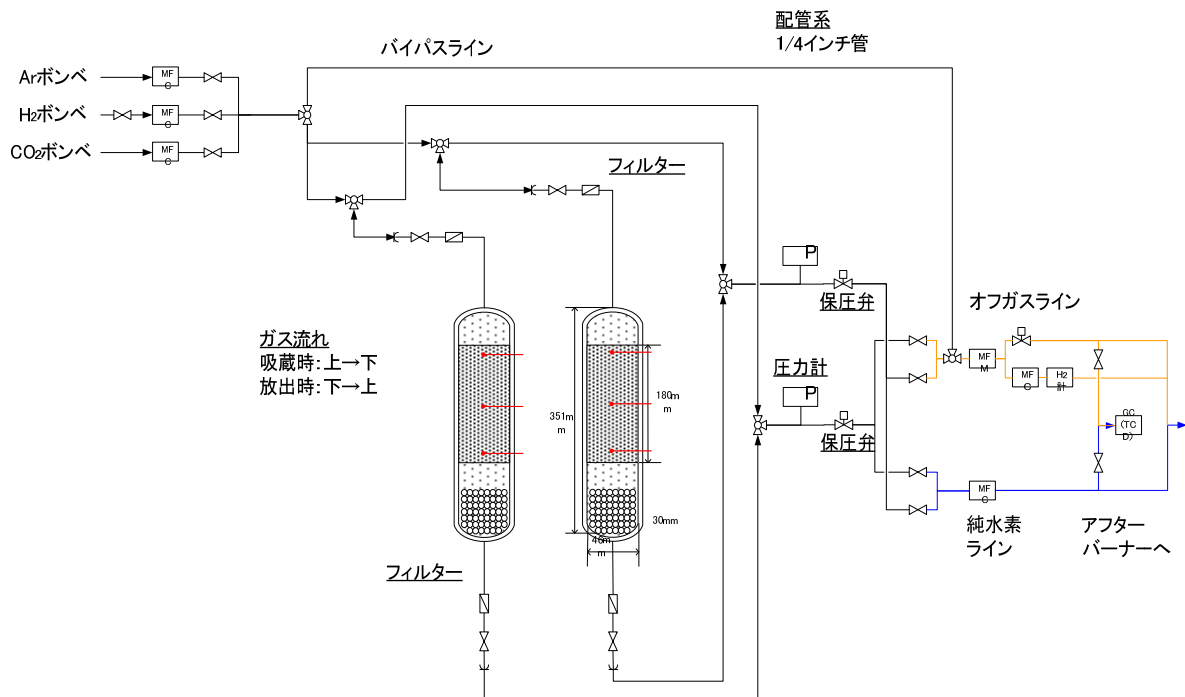


図 3.21 MIB 基礎実験装置フロー図



図 3.22 MIB 基礎実験装置外観

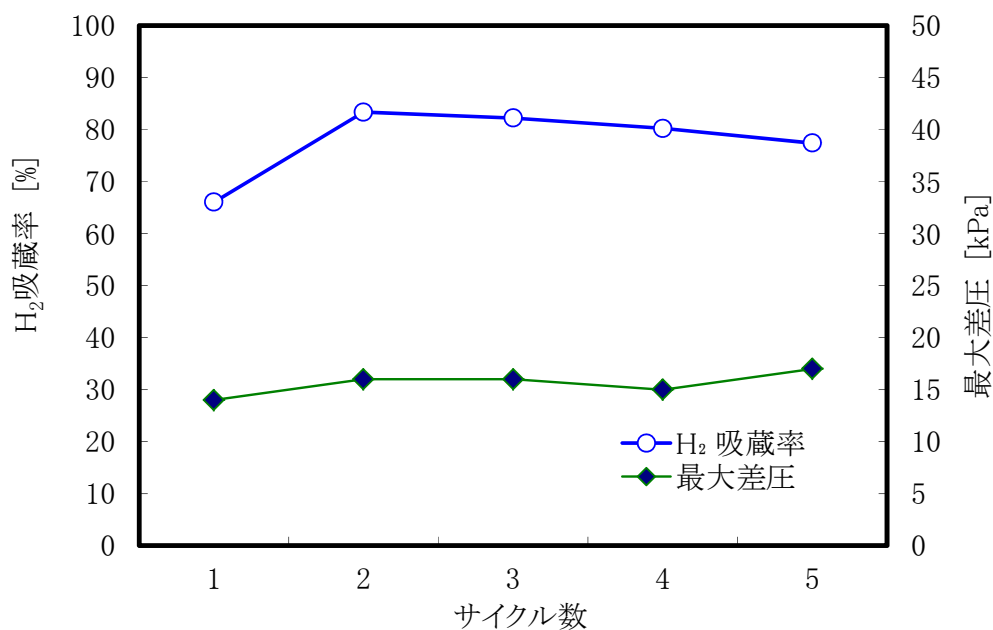


図 3.23 MH-1 アルミナボール混合充填による水素吸蔵・精製実験結果  
ボンベタイプ MH 容器横置き, SV=400 h<sup>-1</sup>

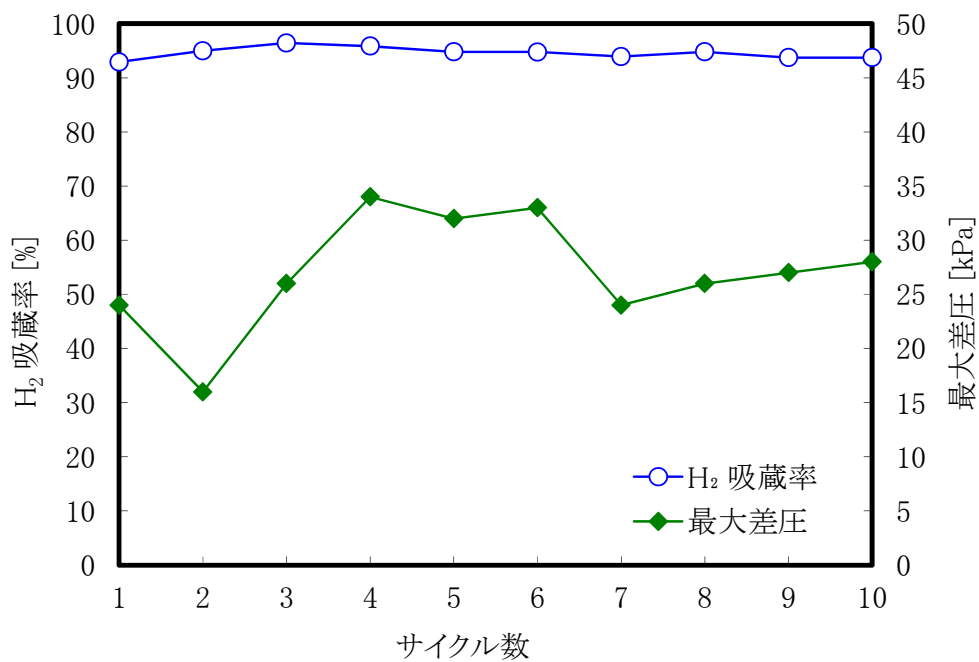


図 3.24 MH-1 アルミナボール混合充填による水素吸蔵・精製実験結果  
ボンベタイプ MH 容器縦置き, SV=400 h<sup>-1</sup>

不活性充填物の効果を確認することを目的として、前述した MIB 基礎実験装置により 500 cc ボンベタイプ耐圧容器を縦型で用いて MH のみの粗充填と、アルミナボールと混合充填したもの、鉄粉と混合したものを繰り返し吸蔵・放出させた実験を行った結果を図 3.25 に示す。不活性充填物と MH の比やガス組成などは予備実験で述べたとおりである。なお、水素吸蔵率は  $\text{水素吸蔵率} = \text{水素吸蔵量} / \text{水素投入量} \times 100$  として算出した。

MH のみ粗充填したものに関しては、2 サイクル目には水素吸蔵率が 78.3%と 80%以下となり 3 サイクル目には 64.8%と低下していったために実験を停止した。これは、MH の膨張・収縮により MH 充填層にショートパスが発生し、MH と被処理ガスの接触が大幅に悪化したためと推測される。

アルミナボール混合充填では 18 サイクル目には水素吸蔵率が急激に低下し 73%となったため、19 サイクル目の実験開始前に振とう操作（容器を装置から取り外し、振とうを加える）を実施した。振とう直後の 19 サイクル目の実験では水素吸蔵率が 90%と回復したが、次の 20 サイクル目では再度水素吸蔵率が 81%まで低下したため再度振とう操作を実施し 88%まで回復した。これは、MH・アルミナボール充填層内で水素吸蔵・放出時の膨張・収縮による体積変化が繰り返された結果、MH とアルミナボールの混合状態が悪化しショートパスが発生したことで水素が MH に吸蔵されないまま通過する割合が大きくなり、振とう操作によりショートパス部が塞がれ復元したが、再度膨張・収縮による体積変化がおきたものと推測される。

鉄粉混合充填のケースではアルミナボールとの混合ケースと同様に徐々に水素吸蔵率が低下したが、著しい低下はなく 30 サイクルの実験実施後も水素吸蔵率 85%以上を維持した。この実験より、MH の膨張・収縮を緩和するため鉄粉を混合することで MH による精製を縦型容器で行うことが可能であることが確認できた。

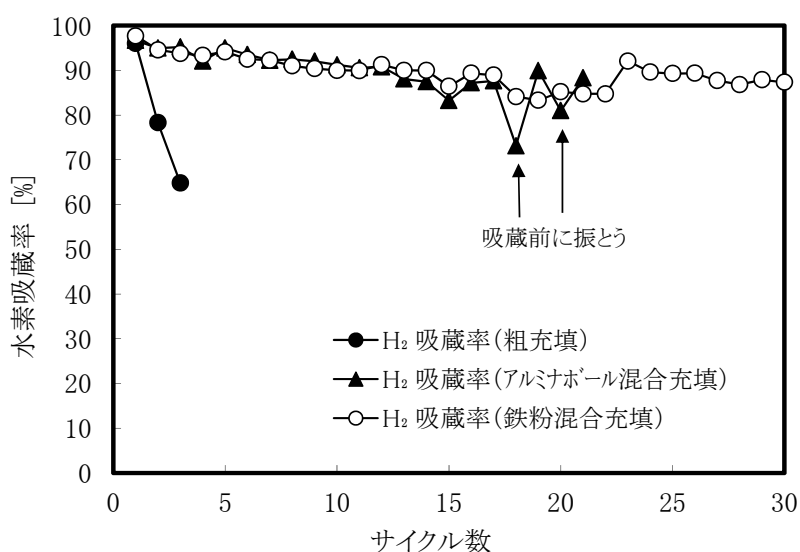


図3.25 混合する不活性充填物の違いによる水素吸蔵率の比較(MH-1)



さらに MH 種を MH-2 としたもので同様の割合で鉄粉と混合し改質模擬ガスによる精製実験を行った。図 3.26 に MH-1 による実験結果、MH-2 による実験結果を示す。異なる MH を用いても鉄粉混合により縦型容器で安定して繰り返し吸蔵・放出が可能であることが確認できた。さらに 20°C における水素平衡圧 0.2 MPaG に調整した MH-1 ( $MmNi_{3.99}Co_{0.60}Mn_{0.36}Al_{0.05}$ ) に対してより水素を吸いやすい 25°C における水素平衡圧 0.1 MPaG に調整した MH-2 ( $MmNi_{4.025}Co_{0.40}Mn_{0.275}Al_{0.3}$ ) に MH を変更することで水素吸蔵率は安定して 95%を超えることが示された。

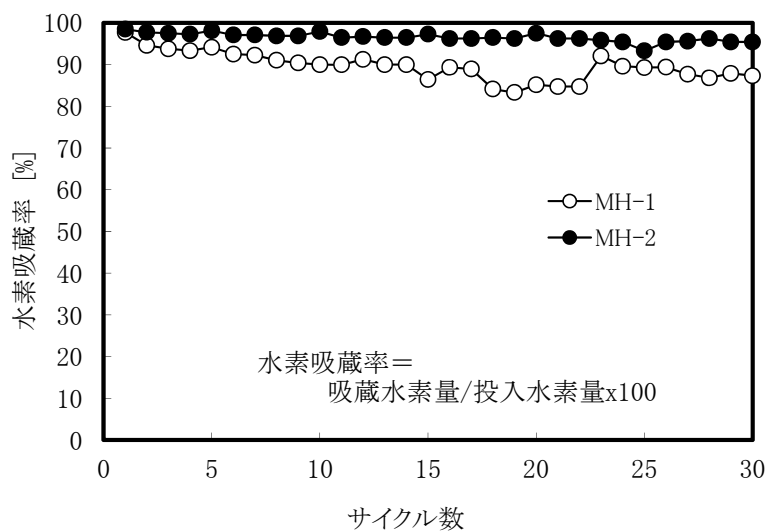


図3.26 MHによる改質模擬ガスからの水素吸蔵率のサイクル変化  
縦型容器 MH-1およびMH-2 と鉄粉を混合

### 3.6 CO<sub>2</sub>が水素吸蔵速度に与える影響の定量評価

MH を水素精製用途に用いる場合、MH は水素以外のガスと接触することになる。COA-MIB システムでは前段の CO-PVSA で CO ならびに水を除去するため、MH 充填層への流入はないものと考えられるが、CO<sub>2</sub> はそのまま MH 充填層へと流入する。CO<sub>2</sub> の MmNiMnCoAl 系 MH への影響については限定的で、主として吸蔵速度の低下であるとされている。<sup>22)</sup> CO<sub>2</sub> 存在下でも水素精製が可能であることは改質模擬ガスを用いた水素精製実験で確認済みであるが、その影響を把握するために CO<sub>2</sub> が水素吸蔵速度に与える影響の定量評価を実施した。

1 kg の MH-2 を容器に粗充填し、活性化処理を行った。活性化処理条件は 200°C 加熱×真空引き×2 時間後、冷却の上、純水素吸蔵→80°C 温水による放出を 2 回行った。活性化処理後、純水素を 5 NL/min でマスフローコントローラーにて供給圧力 0.95 MPaG で供給した。水素吸蔵時は 15°C の冷水をジャケット部に流通した。水素放出時はマスフローコントローラーの二次側を常圧とし 80°C の温水をジャケット部に流通した。水素吸蔵時は水素供給流量が 0.5NL/min 以下となった時点で、放出時も水素放出流量が 0.5 NL/min 以下となった時点で実験終了とした。吸蔵速度は設定圧力までは設定した流量、設定圧力到達後は徐々に低下することになる。CO<sub>2</sub> は純水素放出後に 100%の CO<sub>2</sub> ガスを 0.9 MPaG まで供給し、10 分間静置した後に容器内圧力が常圧に到達するまで排出し、その後の水素吸蔵放出への影響をみた。水素吸蔵・放出毎に 100%の CO<sub>2</sub> ガスを供給することで、永久被毒であれば徐々に MH の劣化が進むが表面吸着のような形態であれば劣化は進まない。図 3.27 に水素吸蔵時の積算水素吸蔵量の経時変化を示す。累積水素吸蔵量の経時変化グラフにおける傾きが水素吸蔵速度に相当する。実験開始後、直線になっている部分においては、水素吸蔵速度はマスフローコントローラーで設定した流量となる。水素吸蔵が進み、水素吸蔵速度が低下すると系内圧力が上昇する。設定圧力に到達すると水素流量、すなわち水素吸蔵速度も低下する。これは累積水素吸蔵量の経時変化においては傾きの減少として現れる。

CO<sub>2</sub> 投入前、純水素のみで吸蔵・放出を行っている間は繰り返し吸蔵・放出しても水素吸蔵速度の低下は確認されなかった。一方、CO<sub>2</sub> 処理開始後は最終的な水素吸蔵量が減少している。これは CO<sub>2</sub> を投入したことにより、CO<sub>2</sub> が MH 表面に吸着したと思われる。しかし CO<sub>2</sub> の MH 表面への吸着は、純水素の吸蔵・放出により排出される一時的・限定的な形で MH 表面での水素吸蔵反応を阻害しているためと推測される。

次に、1 kg の MH に対する水素吸蔵量 100 NL 到達までの平均水素吸蔵速度のサイクル変化を図 3.28 に示す。平均水素吸蔵速度も CO<sub>2</sub> 処理開始後から低下しているが、6 サイクル以降はほぼ一定の値を示している。このことから CO<sub>2</sub> による MH の被毒に伴う水素吸蔵速度の低下は MH の水素吸蔵能を失活させるほどのものではないと判断できる。今回投入した CO<sub>2</sub> は 100%であり、かつ処理圧力も 0.9 MPaG と高く、改質ガス中に含まれる CO<sub>2</sub>

分圧と比較して過酷な条件であるといえる。にもかかわらず、水素吸蔵速度の低下は限定的であり、繰り返しサイクルにおいて大幅に低下することはなかった。CO<sub>2</sub>はMH表面に強固に吸着しているわけではなく、物理吸着による吸着が起こり、水素放出過程で一部は脱離していると考えられる。したがって、CO<sub>2</sub>が改質ガスからの水素精製において及ぼす影響は限定的であると考えられる。詳細の影響については、実証実験において確認するものとした。

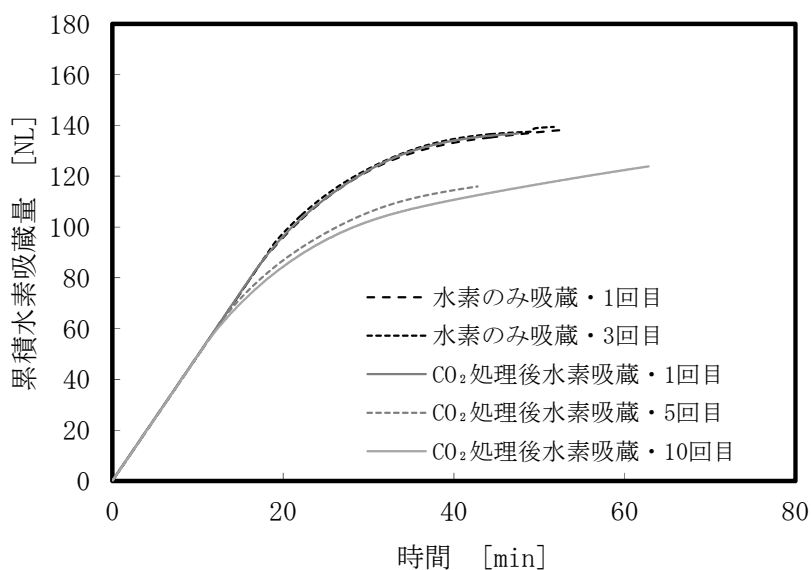


図3.27 水素吸蔵時の累積水素吸蔵量の経時変化

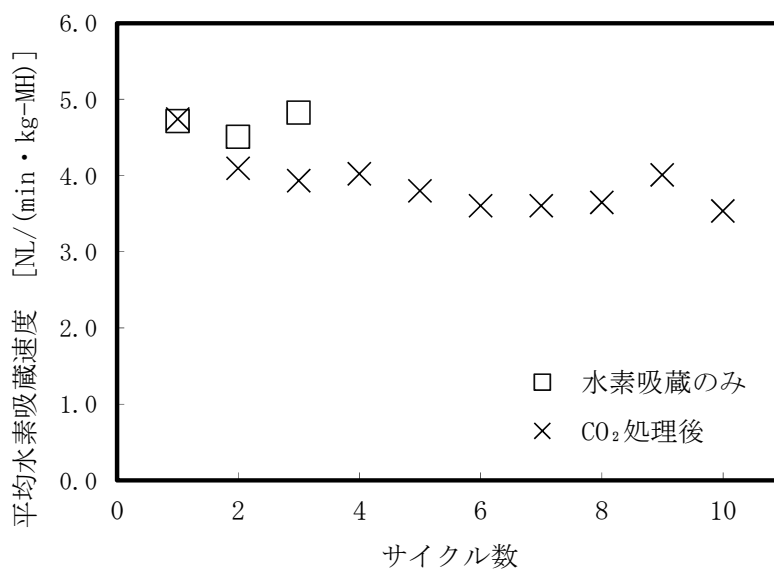


図3.28 水素吸蔵量100 NL到達までの平均水素吸蔵速度

### 3.7 MH に対する処理流量と水素回収率の関係把握

小型の装置で少量の改質ガスを投入すれば水素精製は可能であると思われるが、実用化を目指す場合には水素精製効率を維持しつつ、かつ極力速い体積速度（以下 SV; Space Volume）条件を見出すことが必要となる。水素精製効率は水素吸蔵速度に支配されるが、被処理ガスの温度、圧力、水素組成ならびに MH 充填層の水素吸蔵・放出に伴う発熱・吸熱に対する伝熱制御に大きく影響を受ける。図 3.10 に示した MH 容器に対して水素吸蔵合金量を一定とし、流量を変化させた際の水素精製率を測定した。

実験装置は COA-MIB 基礎実験装置を使用し MH 容器は内径: 46 mm、断面積: 16.6 cm<sup>2</sup>、充填高さ 15.8 cm のものを用いた。MH は MH-2 1.0 kg の粉体を使用し鉄粉 0.6 kg 混合充填したものとした。水素吸蔵工程は 0.8 MPaG、水素放出工程は 0.0 MPaG（MFC 二次側圧力、流量は MFC にて設定）を設定圧力とし、吸蔵時は 20°C 冷水循環、放出時は 80°C 温水循環とした。被処理ガスは改質模擬ガス（CO<sub>2</sub>:25%、H<sub>2</sub>:75%）で SV: 227 h<sup>-1</sup>、415 h<sup>-1</sup>、554 h<sup>-1</sup>、692 h<sup>-1</sup>、831 h<sup>-1</sup>、969 h<sup>-1</sup>（水素流量/MH 充填体積基準）とした。

図 3.29 に各 SV におけるオフガス中水素濃度の経時変化を、図 3.30 に各 SV における回収率の経時変化を、図 3.31 に各 SV における差圧の経時変化、表 3.2 に 30 分終了時点における各 SV でのオフガス中水素濃度・水素回収率・差圧の経時変化を示す。

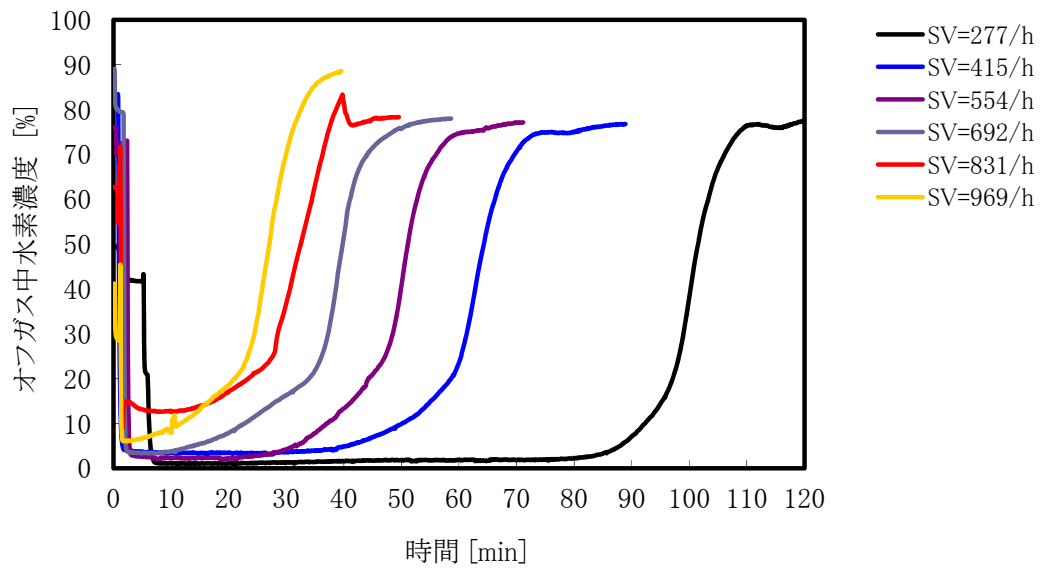


図3.29 各SVにおけるオフガス中水素濃度の経時変化

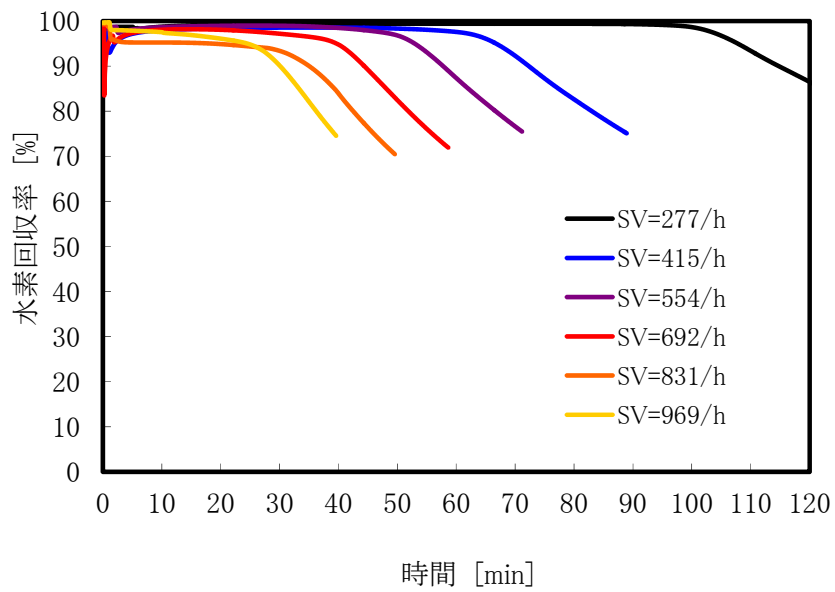


図3.30 各SVにおける回収率の経時変化

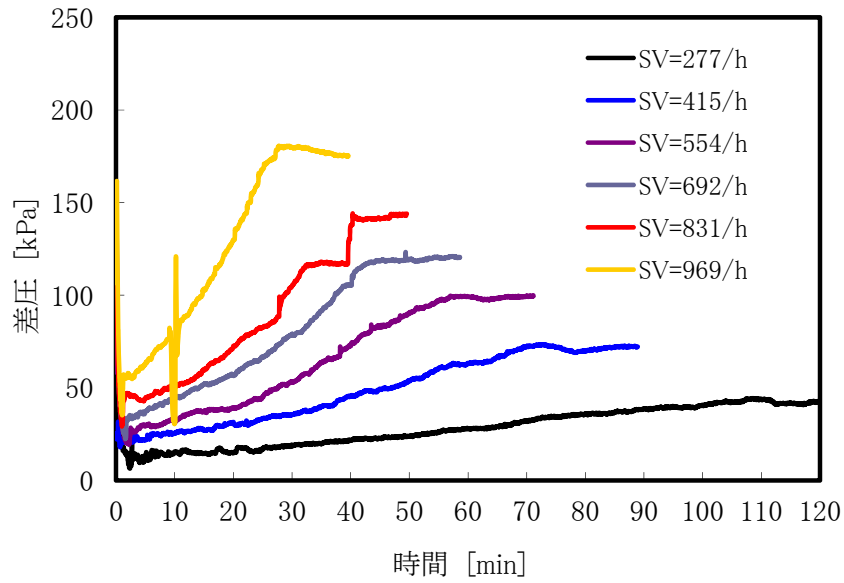


図3.31 各SVにおける差圧の経時変化

表3.2 30分終了時点における各SVでのオフガス中水素濃度・水素回収率・差圧

SV [h <sup>-1</sup> ]	実LV [cm/s]	オフガス中 水素濃度[%]	水素回収率 [%]	差圧 [kPa]
277	0.20	1.3	99.3	18
415	0.30	3.6	98.5	35
554	0.40	4.1	98.9	53
692	0.50	16.3	97.2	79
831	0.60	36.7	93.4	105
969	0.70	70.0	90.1	180

オフガス中水素濃度に関しては、SVが高いほど、早く上昇する傾向が見られる。この図は吸着操作における破過曲線に相当し、初期状態では十分に水素を吸蔵可能であるが、時間の経過と共に水素吸蔵が進み、水素吸蔵速度が低下、その結果オフガス中水素濃度が増加していると考えられる。当然、流速を上げるほど投入する水素量が増えることから、オフガス中水素濃度が増加を始める時間は短くなる。その結果、水素回収率は経時的に低下し、その傾向は流速が高いほど早く水素回収率が低下する。しかしながら、現在の COA-MIB ラボスケール実験装置のサイクル条件である 30 分間吸蔵の条件においては、最も流速の高い  $SV=969 \text{ h}^{-1}$  の条件においても 90%の水素回収率を維持している。

もともと、本実験は活性化処理直後の MH を用いて行っているため、初期性能に相当する結果であり、サイクルを進めると徐々に低下する懸念はある。しかしながら、サイクルタイムを短くすることが可能となれば、現状の COA-MIB 実験装置と同様の構成で 2.3 倍までの原料ガス流量にも対応可能であることが確認できた。一方、差圧の経時変化は、経時的に上昇しており、その傾向は流速の上昇と共に顕著に現れている。 $SV=969 \text{ h}^{-1}$  の条件においては、差圧は 180 kPa となっている。経時的に差圧が上昇する理由としては、MH は水素吸蔵時に最大 2 割ほど体積膨張するとされており、水素吸蔵と同時に MH 充填層の空隙が少なくなること、また徐々にオフガス中の水素濃度が上昇し、吸蔵しきれない水素分の流量が増加しているためと考えられる。

SVが上昇するにつれ、オフガス中水素濃度、すなわち水素吸蔵工程終了時の漏洩水素濃度は上昇している。一方で、水素吸蔵率は  $SV=984 \text{ h}^{-1}$  の条件下でも 90%近くの値を維持している。本実験は活性化処理直後の MH を用いているため、あくまで本実験の性能は初期性能であり、実質的な性能を把握するためにはより長期の実験を行う必要があるが、一方で少なくとも 80%以上の水素回収率が期待できることを示している。さらにサイクルタイムや流路形状、伝熱形状の検討により、現状よりさらに MH 容器をコンパクト化できる可能性があることも示唆されている。

### 3.8 結言

MH を利用して改質ガスから水素を精製しかつ水素の貯蔵バッファとして用いる MIB 法を実用化するため、MIB 法の技術基盤を検討し再構築した。MH は、水素精製工程圧力を 0.9 MPaG、水素精製時の冷媒は 20°C 冷水乃至は 30°C の冷却水・水素放出時の熱媒として 60°C~80°C 温水を想定したものを 2 種類選定した。MH の膨張・収縮は初期活性化時で 1.4~1.8 倍の体積膨張をするが、初期粒径を 1 mm アンダーとしたものよりも 200 mesh アンダーとしたものの方が体積膨張の程度が小さいため、初期粒径の細かいものを使用することとした。

製品ガス純度の確保・水素回収率の観点から、MIB 法実用化のためには縦型・流通式容器の採用が必要であると考え、不活性充填物と混合することで上部空隙部をなくしながら MH の膨張・収縮の影響を吸収した。不活性充填物は、MH の初期粒径を考慮して鉄粉を採用し、基礎実験装置により MH と鉄粉を混合した縦型・流通式容器での実験を行ったところ、容器内部での固化ショートパスを回避し高い水素精製率を得られる目途を得た。このことにより縦型容器で水素の吸蔵率を高めながら製品水素純度低下の原因となる不純物の滞留の可能性を排し、装置として高い SV での運転を可能にした。

先行研究の課題であった横型容器におけるガス拡散と MH と水素の接触効率の向上、空隙部に滞留する不純物による製品ガス濃度の低下などをシンプルなプロセス構成で解決できる。ガス流速も高めることができるため、実用化時の設計の自由度も大きくなると思われる。



## 第4章 COA-MIB システムの実証

### 4.1 緒言

改質ガス中に存在し MH の活性を低下させかつ精製ガス中に混入すると固体高分子形燃料電池をも劣化させる CO を、CO 濃縮に用いられていた CO 選択吸着剤によりコンパクトかつほぼ完全に吸着除去でき、ページを併用した減圧真空再生によりコンパクトに実現できることを第二章で見出した。また MH により改質ガスから水素を精製するため、MH と混合ガスの接触効率を高くしながら水素吸蔵時の膨張収縮を緩和する方法を示した上で、吸蔵合金容器の設計と設計係数などについて第三章で検討した。

これら CO 除去部と MH 部を組み合わせ、実際に改質ガスから水素を MH により精製し、かつ MH を水素の貯蔵バッファとして固体高分子形燃料電池発電に利用できることを検証することが必要である。実用化を目指し模擬ガスを用いるのではなく、実際に燃料を改質したガスから水素を精製し起動停止も含めた検証を行い、運用性も含めた実証を行うことで、技術実用化の課題を明確にすることができる。

本章では、ラボスケール一貫装置の設計・製作から実証を行ったその結果と、さらにラボスケール装置での結果を反映してベンチスケールにスケールアップした装置の設計・製作、そして実証した成果について述べる。

### 4.2 ラボスケール一貫装置の試作

COA-MIB プロセスによる純水素製造性能を確認するため、メタノールを原料として水蒸気改質を行い、CO 選択吸着剤によって CO を除去する CO-PVSA、MH により高純度水素を連続的に製造する MIB によって構成されるラボスケール（水素製造量 100 NL/h）の純水素製造実験装置を製作した。実用的には天然ガス改質ガスを原料ガスとした方がマーケットとしては有利だが、メタノール水を原料とした改質であれば、触媒反応でもせいぜい 230°C 程度で実現可能であり、実験室レベルでも簡単に実施が可能である。メタノールは市況変動があり若干コストが高くはなるがメタノール改質による工業用純水素製造装置も市販されている。メタノールという実際の燃料を用いた改質装置を製作し起動・停止も含めた検証・実証を行い、特に起動・停止を含めた毎日起動・停止＝Daily Start & Stop（以下 DSS）運転による長期運転を行うことを目的として連続的に純水素を製造する実験を行った。実験装置フロー図を図 4.1 に、実験装置外観を図 4.2 に示す。

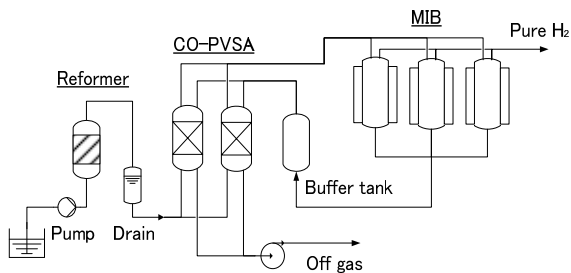


図 4.1 COA-MIB ラボスケール  
一貫装置フロー図

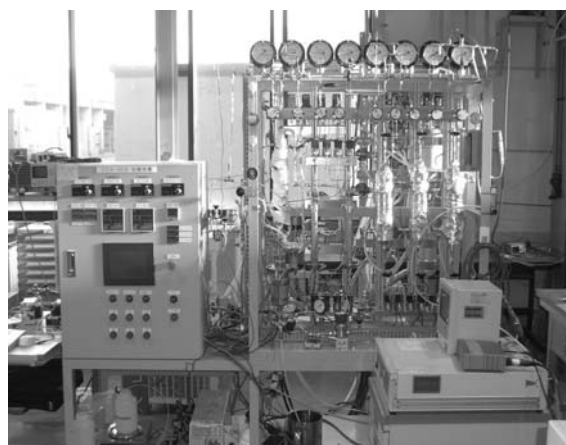


図 4.2 COA-MIB ラボスケール一貫装置外観

原料のメタノール水溶液の S/C は 2.0 として小型容器に保持し、送液ポンプを用いて 1.533 g/min の流量でメタノール水蒸気改質器に供給し、改質温度 235°C、圧力 0.9 MPaG の条件で改質反応を行った。メタノール水蒸気改質触媒には MDC-3 (クラリアント触媒(株)製) を用いた。得られた改質ガスはドレンにより除湿し、CO-PVSA に供給した。

CO-PVSA は 2 塔式とし、吸着塔内には水分除去用に活性アルミナ吸着剤、CO 除去用に CO 選択吸着剤を充填した。吸着時圧力は 0.85 MPaG に設定し、加圧吸着と減圧再生を 5 分毎に切り替える設定で運転した。また、減圧再生時にはスイープガスとして MH からのオフガス (大半が CO<sub>2</sub>) をバッファタンクより供給しながら真空ポンプにより減圧する操作を行った。

CO-PVSA により水分、CO を完全除去したガスは MIB にダウンフローにて供給した。MIB は 3 塔式で構成されており、水素放出工程→冷却工程→水素吸蔵・精製工程→減圧パーージ工程を 3 塔の切り替えにより行い、連続的に水素を精製・放出する設定とした。なお、実運転は燃料電池の即時起動を想定して水素放出工程より運転を開始し、運転停止時は各塔が水素吸蔵・精製工程を完了した時点で終了する設定とした。

MH 容器はジャケット式を採用し、水素吸蔵時には水素吸蔵に伴う発熱を制御するため 20°C の冷水を、水素放出時には水素放出に伴う吸熱反応熱を与えるために 80°C の温水をそれぞれ 3 L/min 循環させた。MIB における水素吸蔵圧力は 0.8 MPaG とした。

MIB ユニットの 3 塔式で<水素吸蔵工程><水素放出工程><冷却工程+加熱工程>を各 30 分ずつのタイムサイクルで実施しており、1 サイクルは 1 時間 30 分となる。運転は朝起動し夕方停止する。

以上の操作を DSS 運転にて 1 日約 6 時間行い、MH-1 を用いて 100 サイクル、延べ 28 日間、MH-2 を用いて延べ延べ 1000 サイクル 268 日間、実時間として 1500 時間相当の実験を行った。

### 4.3 ラボスケール一貫装置による実証

#### 1) MH-1による実証実験結果

MH はまず前に述べた MH-1 (20°C での平衡圧が 0.2 MPaG となるように合金種・混合比を調製した MH) を用いた。DSS 運転にて 1 日約 6 時間行い、100 サイクル延べ 28 日間、150 時間の実験を行った。

実証実験結果として、MH-1 による 100 サイクル運転での純水素製造実験における実験終了時点での累積データを表 4.1 に示す。

表4.1 COA-MIBラボスケール実験における累積データ (MH-1 : 100サイクル)

改質ガス中水素量	CO-PVSA 出口水素量	MIB 放出水素量
14.8 Nm <sup>3</sup>	13.9 Nm <sup>3</sup>	12.3 Nm <sup>3</sup>
CO-PVSA 回収率	MIB 回収率	総合回収率
94%	88%	83%

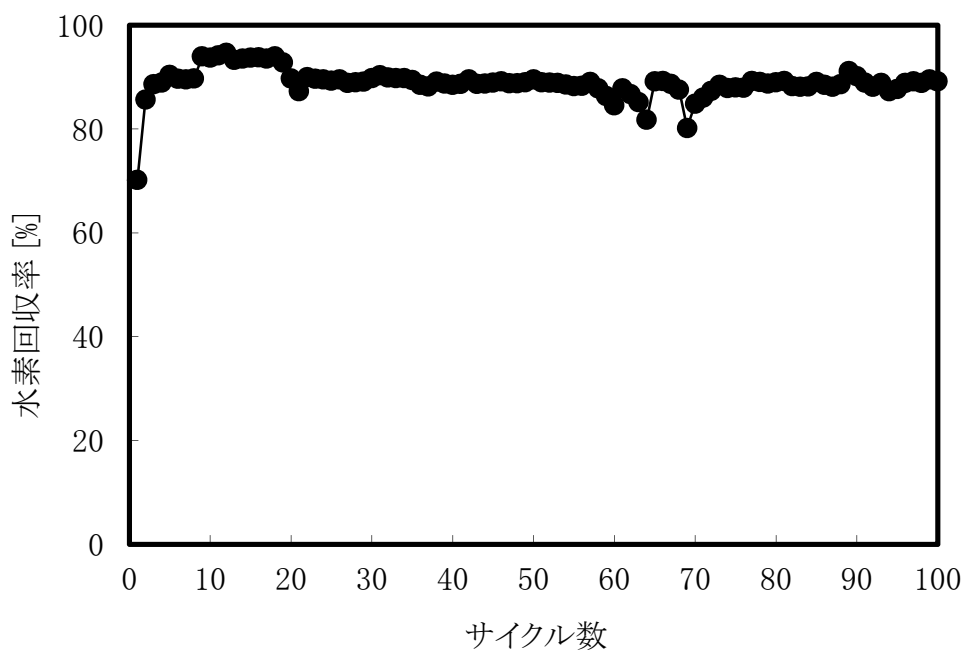


図 4.3 COA-MIB ラボスケール一貫実験装置における MH-1 を用いた MIB 部での水素回収率のサイクル変化

この結果より 100 回のサイクル運転において、MH による水素吸蔵には長期運転によっても大きな低下がみられないことを確認できた。この水素回収率は、運転期間中の水素回収量を水素投入量で除したものであり、プロセスの起動停止を含んだ実運用回収率に相当する数値である。従来技術である水素 PSA や深冷分離装置で示されている水素回収率は、それらが装置として長期安定運転を前提とした装置であるため、安定運転点におけるマスバランスから求められているものである。運転が安定しない起動・停止時は除かれている。

本技術で定義している水素回収率は、運転期間内の投入水素量に対する吸蔵 (= 放出) 水素量であり、起動停止を含めたものであり総合回収率 83% は高い数値といえる。

放出工程における水素純度をガスクロマトグラフィ GC-8-APF (島津製作所製) を用いて測定した。測定間隔は 10 分間隔とした。得られた純水素の流量と測定された CO<sub>2</sub> 濃度の関係を図 4.4 に示す。

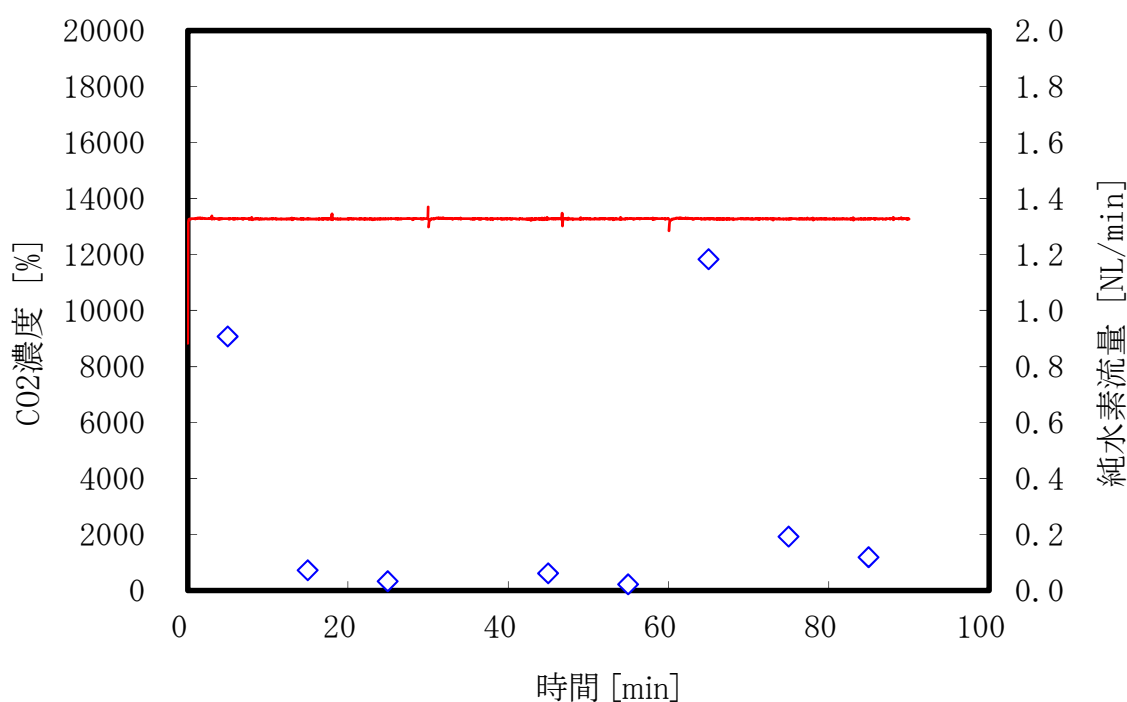


図4.4 放出水素量と不純物濃度の関係

CO<sub>2</sub> 以外に流入する可能性のある CH<sub>4</sub>, CO 等の不純物成分は検出されなかった。この結果から不純物は CO<sub>2</sub> のみであると考えられた。切り替えサイクルは 30 分サイクルであり、切り替え後すぐには約 1% 程度の CO<sub>2</sub> が不純物として流入することが確認された。これはページ工程において排出しきれず、容器内に残存した CO<sub>2</sub> がリークしているものと考えられる。一方で放出開始後 15 分後には 2000 ppm 以下となっている。

## 2)MH-2による実証実験結果

次により水素を吸いやすく調整した MH-2 (25°C での平衡圧が 0.1 MPaG となるように合金種・混合比を調製した MH) に MH を変えて実証実験を行い、1000 サイクル延べ 268 日間、1500 時間の実験を行った。

500 サイクル運転での累積データを表 4.2 に示す。500 サイクル実験において、改質ガス中に含まれる水素に対して、純水素として得られた水素の総合回収率は 88%を達成している。1000 サイクル運転での累積データを表 4.3 に示す。1000 サイクル運転においても水素の総合回収率は 89%と同程度の回収率が得られ、劣化の傾向はみられない。

また、MH-2 の水素回収率は MH-1 による水素回収率を 6 ポイント上回る結果である。

MH-2 は MH-1 に対して僅かに低解離圧側にシフトさせた MH であり、これが水素回収率の向上に寄与したものと考えられる。

表4.2 COA-MIBラボスケール実験における累積データ (MH-2 : 500サイクル)

改質ガス中水素量	CO-PVSA 出口水素量	MIB 放出水素量
78.4 Nm <sup>3</sup>	73.7 Nm <sup>3</sup>	69.1 Nm <sup>3</sup>
CO-PVSA 回収率	MIB 回収率	総合回収率
94%	93%	88%

表4.3 COA-MIBラボスケール実験における累積データ (MH-2 : 1000サイクル)

改質ガス中水素量	CO-PVSA 出口水素量	MIB 放出水素量
153.6Nm <sup>3</sup>	144.4Nm <sup>3</sup>	136.4Nm <sup>3</sup>
CO-PVSA 回収率	MIB 回収率	総合回収率
94%	94%	89%

MIB 部における MH-1 および MH-2 の水素回収率のサイクル変化を図 4.5 に示す。

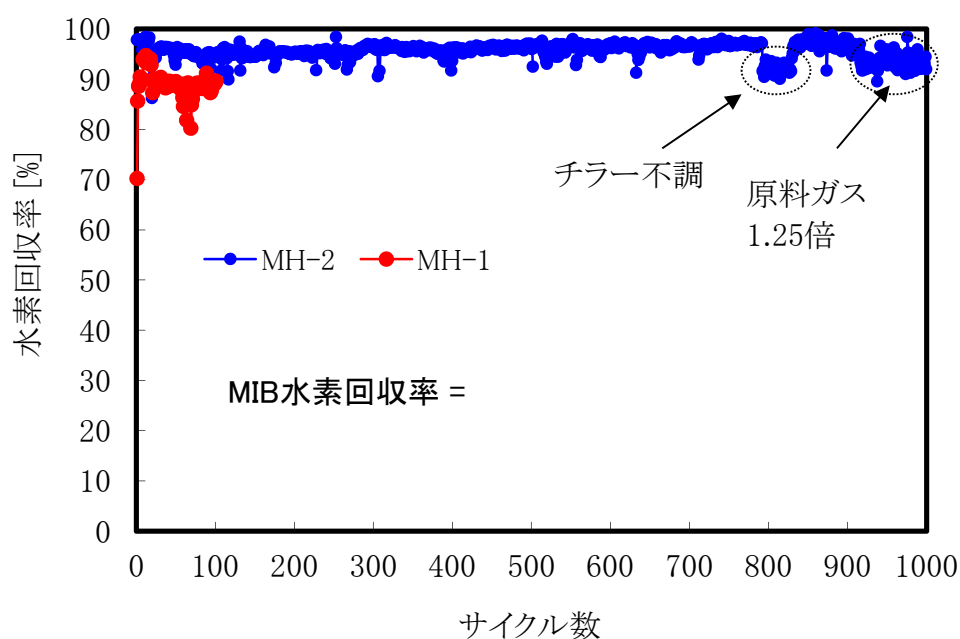


図4.5 COA-MIBラボスケール実験装置・MIB部における水素回収率のサイクル変化

800 サイクル前後において水素回収率の低下がみられるが、これはチラーの不調により、冷水が循環できなかつたため回収率が低下したものであり、チラーを復旧させた後には水素回収率は回復した。また、900 サイクル以降、原料ガスを 1.25 倍にして運転を行ったため、水素回収率が 4 ポイント程度低下した。しかしながら全体の傾向として水素回収率の低下は限定的であり、1000 回のサイクル運転において、水素回収率に大きな低下はみられないことを確認した。

1000 サイクルでは延べ 268 日運転しており、土を除いた週日の昼間の運転を行って 1 年以上運転していることになる。

以上より、本プロセスのラボレベルでの成立性、ならびに 1000 サイクル、実時間にして 1500 時間の DSS 運転条件における耐久性が確保できることを確認した。

### 3) 製品水素ガスの純度

COA-MIB システムによる水素精製では、MH に対する水素が CO-PSA や CO<sub>2</sub> - PSA での吸着剤に対する吸着質である製品ガス (CO や CO<sub>2</sub>) に相当する。この場合不純物は吸着塔のデッドスペースや切り替えバルブまでの配管部に滞留する。製品ガス純度を向上させるためには製品ガスの一部をパージガスとして流し、空間部に滞留したガスの純度を極力高純度にする必要がある。

ここまで COA-MIB ラボスケール装置の MIB 部は 3 塔式としてきた。3 塔式運転モードでは、運転中にいずれか 1 塔は水素精製工程、いずれか 1 塔は水素放出工程とすることにより連続的な水素精製を可能にすると共に、残った 1 塔を水素精製工程 (冷却が必要) ならびに水素放出工程 (加熱が必要) の切り替えのために、冷却ないし加熱工程とする制御を行っている。一方で、3 塔式運転モードでは加圧状態にある水素精製工程から水素放出工程に切り替える間に塔内を減圧するパージ工程を設け、MIB 塔内に残存する不純物 (主に CO<sub>2</sub>) の排出を行っているが、パージ工程においては MH の水素平衡圧の観点から 0.2MPaG 程度に設定しており、パージ工程を経た後も容器内には一定量の CO<sub>2</sub> が残存し、MH から放出される高純度水素中には CO<sub>2</sub> が残存しているものと考えられる。

COA-MIB システムを純水素型燃料電池と接続した発電システムと捉えた場合、微量の CO<sub>2</sub> が混入したとしても純水素燃料電池側にて一定間隔でスタックをパージすることにより対応は可能である。一方、COA-MIB システムを自動車用水素ステーションに用いる水素精製装置と捉えた場合、ISO にて規格化されている水素純度 (4N 以上) の達成が不可欠となる。水素純度を向上させるためには、水素精製工程と水素放出工程の間に、MIB 容器内を高純度水素で洗浄する洗浄工程を導入することが効果的である。一方、3 塔式 MIB では洗浄に用いた高純度水素は元圧もあまりないため、原料ガスとしてリサイクルさせることが出来ず、系外に排出せざるを得ないが、洗浄ガスを回収しないとプロセス全体での水素回収率が低下してしまう。そこで、MIB を 4 塔式とし、洗浄工程を実現するために放出水素の一部を洗浄に用いるための洗浄ライン、洗浄工程でのオフガスを回収し、冷却工程にある塔に導入する洗浄ガス回収ラインを設置すると共に、制御の見直しを行った上で純水素製造実験を行った。

図 4.6 に COA-MIB ラボスケール装置の 3 塔式 MIB 部フロー図を、図 4.7 に 4 塔式 MIB 部フロー図を示す。また改造後の写真を図 4.8 に示す。

洗浄ガスは放出工程にある MIB 塔から得られる高純度水素のうち一部を MFC にてコントロールしながら洗浄工程にある MIB 塔にダウンフローにて供給する方式とした。また、洗浄工程にある MIB 塔の下部から排出される洗浄オフガスは洗浄オフガス回収ラインにて冷却工程にある MIB 塔の上部から導入することとした。なお、冷却工程にある MIB 塔の下部バルブは全て閉とし、洗浄オフガス全量を回収するようにした。

COA-MIB ラボスケール装置の制御はシーケンス制御とし、加熱工程→水素放出工程→冷

却工程→水素吸蔵工程→待機工程→減圧・パージ工程→洗浄工程を4塔連携して行うことにより、連続的に改質ガスから水素精製を行うと共に水素を放出するようにした。また、減圧・パージ工程が行われている間に必ずいずれかの塔が冷却工程になるように調整し、洗浄オフガスを全量冷却工程にあるMIB塔で回収できるように配慮した。

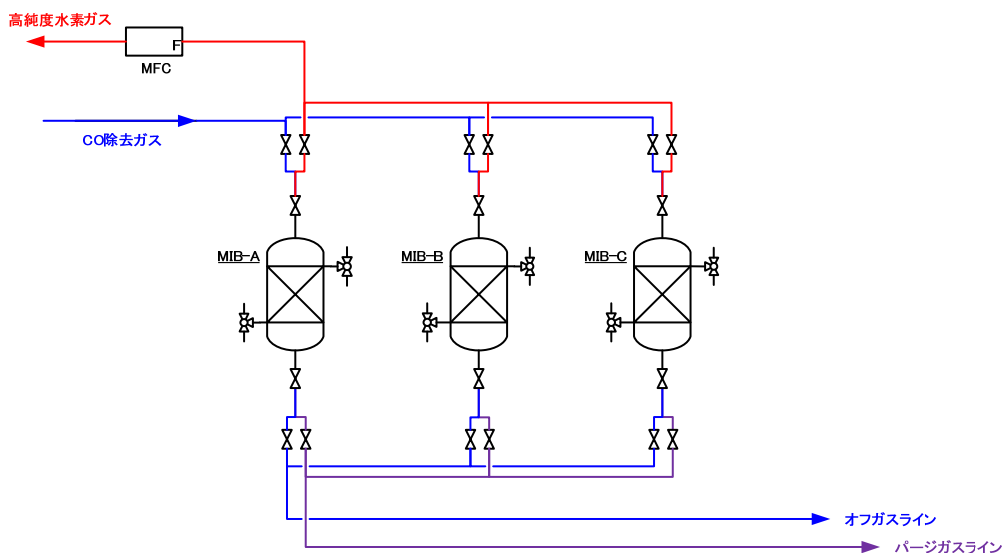


図4.6 3塔式COA-MIBラボスケール装置のMIB部フロー図

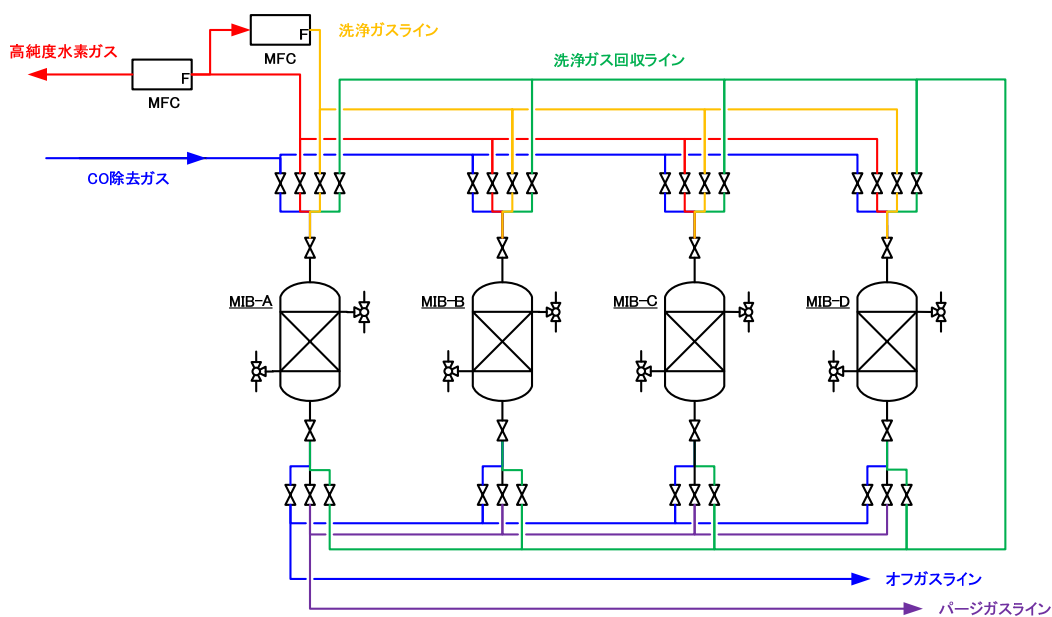


図4.7 4塔式COA-MIBラボスケール装置のMIB部フロー図



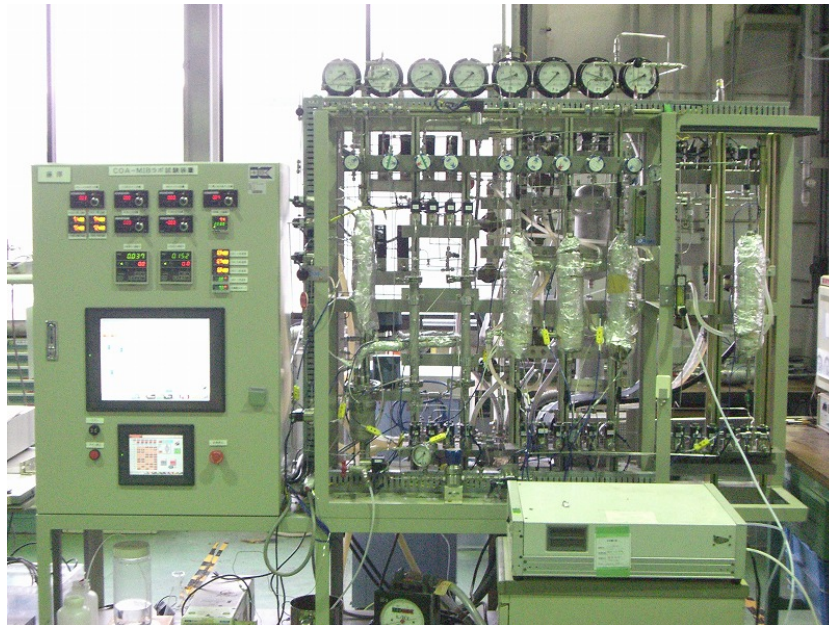


図4.8 4塔式MIBに改造したCOA-MIBラボスケール一貫装置外観

メタノール改質器・CO-PVSAの実験条件に関しては3塔式MIBによる実験条件と変わらない。MIBは改造により4塔式で構成し、水素吸蔵・精製工程→減圧パーージ工程→水素放出工程を3塔の切り替えにより行い、連続的に水素を精製・放出する設定とした。加熱工程→水素放出工程→冷却工程→水素吸蔵工程→待機工程→減圧・パーージ工程→洗浄工程を4塔連携して行うことにより、連続的に改質ガスから水素精製を行うとともに水素を放出するようにした。また、減圧・パーージ工程が行われている間に必ずいずれかの塔が冷却工程になるように調整し、洗浄オフガスを全量冷却工程にあるMIB塔で回収できるように配慮した。洗浄ガスは水素放出工程にあるMIB塔から放出される高純度水素の一部を用い、水素流量0.5 NL/min（放出水素流量比として0.31）の流量に設定した。

以上の操作をDSS運転にて3日間、10サイクルの純水素製造実験を行った。

3塔式運転モードにおいて得られた高純度水素のCO<sub>2</sub>濃度の経時変化、ならびに4塔式運転モードにおいて得られた高純度水素のCO<sub>2</sub>濃度の経時変化を、それぞれ図4.9、図4.10に示す。3塔式運転モードにおいては、不純物であるCO<sub>2</sub>濃度は100～10000 ppmの間で推移している。一方、洗浄工程を導入した4塔式運転モードにおいては最も不純物濃度の高い放出開始直後においてもCO<sub>2</sub>濃度は100 ppm程度であり、純水素放出工程後半においては10 ppm以下で推移している。以上より、洗浄工程を導入することにより、水素純度は4N～5Nを達成できることを確認した。

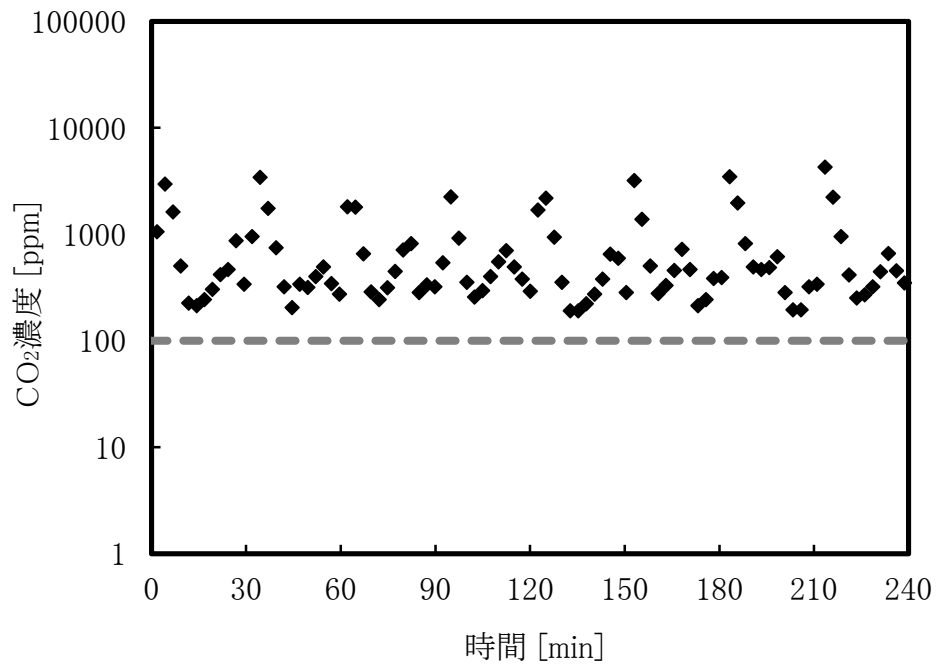


図4.9 3塔式運転モードにおける高純度水素中のCO<sub>2</sub>濃度の経時変化

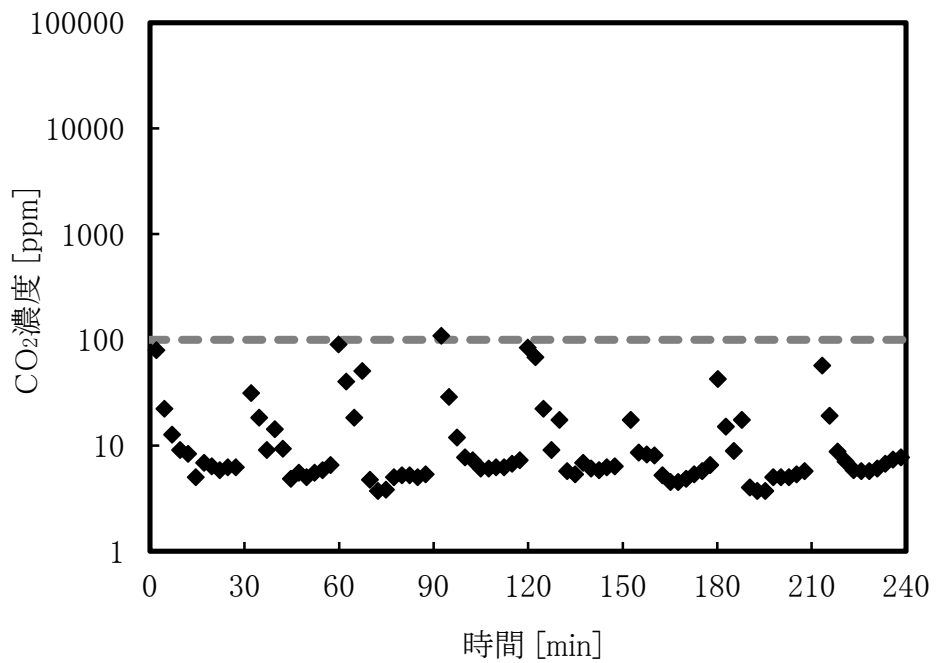


図4.10 4塔式運転モードにおける高純度水素中のCO<sub>2</sub>濃度の経時変化

洗浄工程を導入した4塔式運転モードにおける、3日間のDSS運転（10サイクル）の累積データを表4.4に示す。

MIB回収率97%、総合回収率にして91%を達成し、4塔式運転モード、ならびに洗浄工程を導入したことにより水素回収率は低下しないことが分かった。これは、水素洗浄工程におけるオフガスを全量、冷却工程にあるMIB塔に導入することにより、洗浄工程導入による水素ロスが原理的に存在しないことを実験的にも確認できた。

表4.4 4塔式運転モードのCOA-MIBラボスケール実験における累積データ  
(MH-2：10サイクル)

改質ガス中水素量	CO-PVSA 出口水素量	MIB 放出水素量
1.617 Nm <sup>3</sup>	1.520 Nm <sup>3</sup>	1.470 Nm <sup>3</sup>
CO-PVSA 回収率	MIB 回収率	総合回収率
94%	97%	91%

#### 4.4 単塔実験装置によるスケールアップ検討

100 NL/h のラボスケール一貫装置によりプロセスとして成立することが確認できたため、実用化に向けたスケールアップの可能性を追求することとした。プロセス開発においては、小規模でプロセスが成立してもスケールアップ時に失敗することが多い。スケールアップにおいてプロセスの特長を適切に把握した設計を行うことが重要である。プロセスによって適切なスケールアップファクターは異なるが、20~30 倍程度のスケールアップを意識することとしベンチスケールでは 3 Nm<sup>3</sup>/h 程度の装置を計画することとした。

スケールアップにおいて最も課題となるのが MH 容器の形状である。スケールアップでは MH の L/D は変更せざるを得ず、MH 容器の設計に関して MH の充填、ハンドリング、熱伝達、MH の膨張・収縮による固化・固着状況と応力および水素精製への影響等に課題があると考えた。スケールアップリスクを最小にするため、ベンチスケールではラボスケールとほぼ半径の変わらない容器を縦方向に 4 倍程度長くとしたチューブを 7 本束ねた形を構想した。ラボスケール装置とほぼ半径の変わらない容器とすることで、MH における最大のスケールアップリスクと考えた熱伝達・MH の膨張・収縮による固化・固着の状況を極力変えないようにした。またチューブ 1 本でプロセスとして成立すれば、圧力損失の大きい粉体層では 7 本のチューブに対するガス分散に問題の起る可能性は少ないと考えられる。そのような構想のもとで、スケールアップにおける前述の影響を確認するため、ベンチスケール装置でのチューブ 1 本に相当する単塔の実験装置を製作し、単塔での水素吸蔵・放出実験を実施することにした。

MH 容器は水・冷水流通ジャケット式 MH 充填 Tube サイズ 2 1/2B、肉厚 3 mm とし充填層サイズは充填層内径 $\phi$ 70 mm・断面積:38.5 cm<sup>2</sup>、充填高さは 59.7 cm で MH5.83 kg、鉄粉 3.92 kg を混合充填した。

単塔式での水素精製実験はポンペより MFC にて CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスを指定流量に調整し、改質模擬ガスとして MH 充填層に流通させた。ガス方向は、水素吸蔵時は上→下、水素放出時は下→上で流通した。水素吸蔵工程設定圧力は 0.8 MPaG とし、被処理ガスとして改質模擬ガス (CO<sub>2</sub>:25%、H<sub>2</sub>:75%) を 11.2 NL/min・SV=474 h<sup>-1</sup> で流通し、水素吸蔵工程温度制御は 20°C 冷水循環で行った。水素放出工程の設定圧力は 0.0 MPaG (二次側圧力、流量は MFC にて設定) とし、水素放出工程温度制御は 80°C 温水循環で行った。水素吸蔵工程中はオフガス流量ならびに水素濃度を測定することにより、MH の水素回収率を測定した。

MIB 単塔実験装置の外観を図 4.11 に、装置フローを図 4.12 に示す。

この MIB 単塔実験装置による MH-1 と MH-2 を用いた場合の水素精製実験における水素回収率のサイクル変化を図 4.13 に示す。ラボスケールから 5.8 倍のスケールアップを行い、L/D を 6.0 から 10.2 としても、MH-1 で 80%程度、MH-2 で 90%程度の水素吸蔵率を 10 サイクルに渡って維持可能であることを確認した。



図4.11 MIB単塔実験装置外観

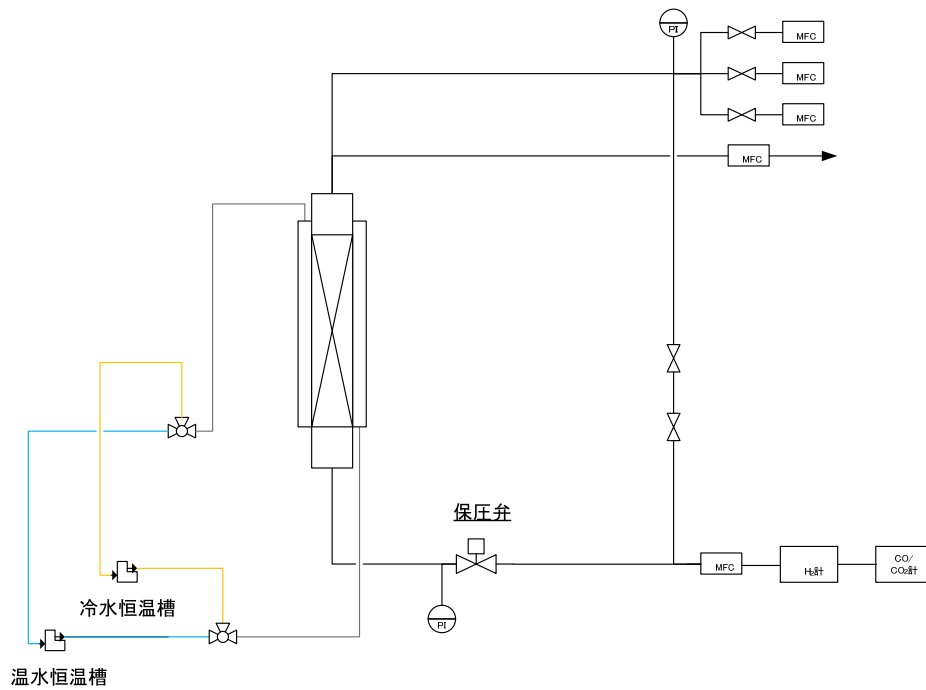


図4.12 MIB単塔実験装置の装置フロー

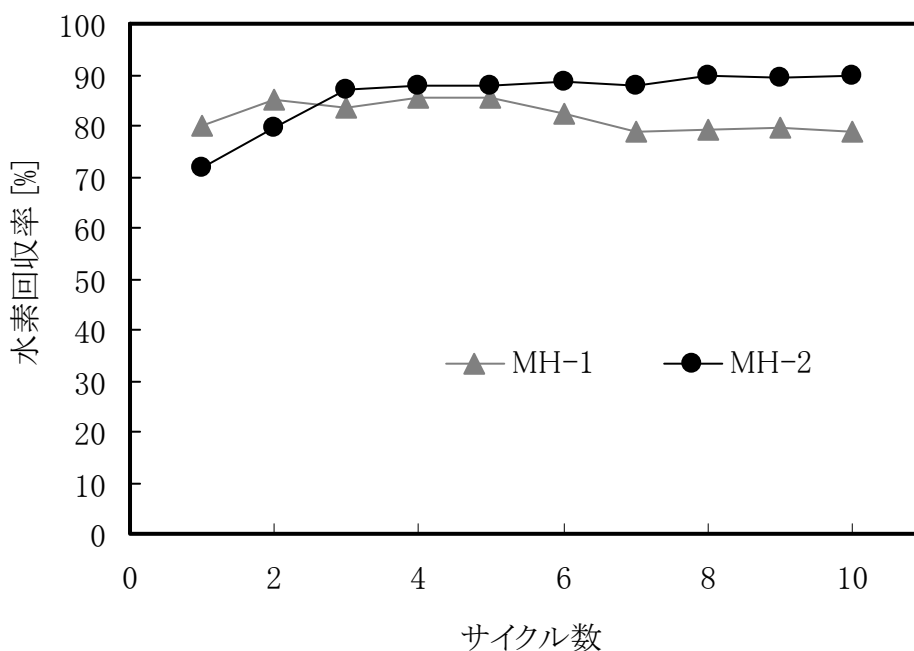


図4.13 水素回収率のサイクル変化

また、3章において基盤研究としてラボスケールでの処理流量に対する水素回収率の関係を検討し、装置ガス流速を決定した。スケールアップにあたり充填高さが高くなることで圧力損失も大きくなるため、MIB 単塔実験装置を用いて処理流量を変化させた際の水素回収率を確認した。

改質模擬ガス組成は水素: 75%、CO<sub>2</sub>: 25%とし、SV : 332 h<sup>-1</sup>、SV : 499 h<sup>-1</sup>、SV : 665 h<sup>-1</sup>、SV : 831 h<sup>-1</sup>、SV : 997 h<sup>-1</sup>と変化させた。(水素流量/MH 充填体積基準)

図 4.14 に各 SV におけるオフガス中水素濃度の経時変化を、図 4.15 に各 SV における回収率の経時変化を示す。表 4.6 に 30 分終了時点における各 SV でのオフガス中水素濃度・水素回収率を示す。

3.6 項のラボレベル MIB 容器の処理量確認実験と同様に、オフガス中水素濃度に関しては、SV が高いほど早く上昇する傾向が見られる。また、水素回収率も SV が上がるほど、早く低下する傾向となっている。また、SV=332 h<sup>-1</sup>~665 h<sup>-1</sup>までの条件では、差圧は徐々に上昇するものの、出口側の保圧弁を調整することにより、30 分間の水素精製工程は可能であった。この結果から、COA-MIB ベンチスケール装置の設計条件と想定している

SV=332 h<sup>-1</sup>から2倍の665 h<sup>-1</sup>としても、水素回収率は89.6%を維持しており、十分に水素回収が可能であることを確認した。

一方、SV831 h<sup>-1</sup>、997 h<sup>-1</sup>の条件ではオフガス中水素濃度の上昇とともに差圧が急上昇し、ポンペからの原料ガス供給が困難となったため、それぞれ20分間、15分間で水素精製工程を終了せざるを得なかった。実験終了時点で、それぞれ700 kPa、900 kPaもの差圧が発生していた。この要因としては、実LVが実質的に大きく、かつ充填層高さが大きくなっていくために差圧が上昇してしまったと考えられる。

この結果は今後の容器設計を行う上で、実LVを考慮に入れた設計が重要であることを示唆している。

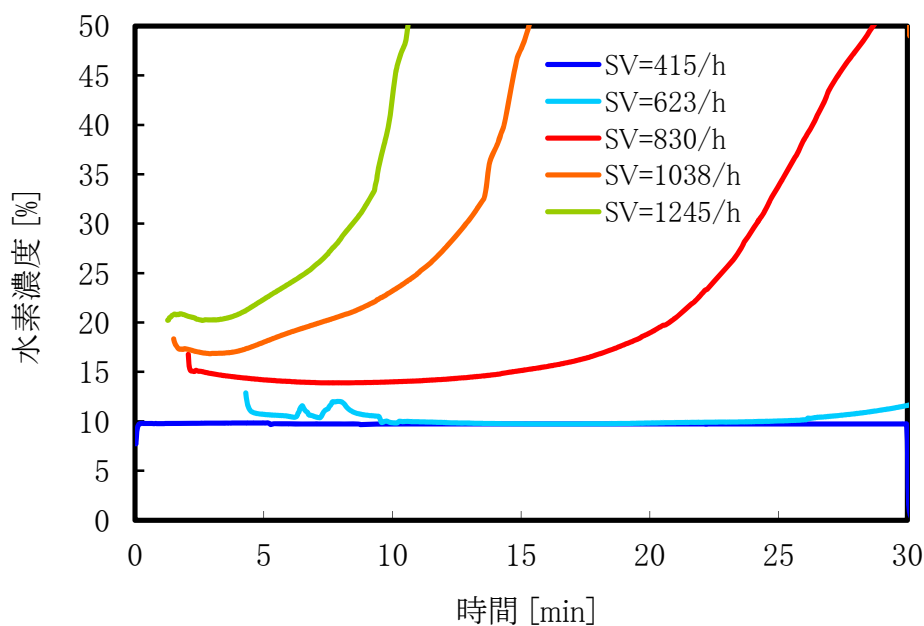


図4.14 各SVにおけるオフガス中水素濃度の経時変化

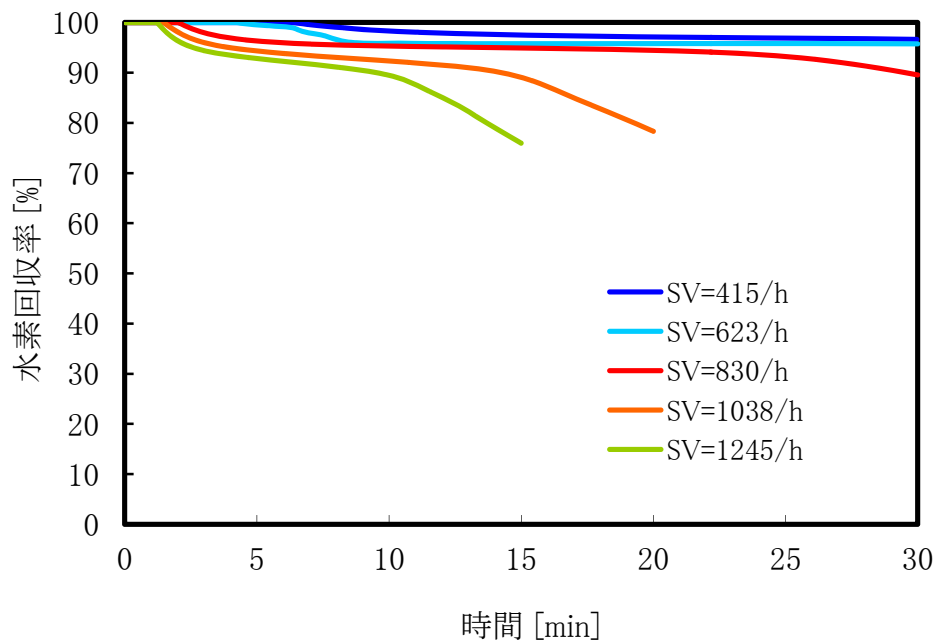


図4.15 各SVにおける回収率の経時変化

表4.6 実験終了時点における各SVでのオフガス中水素濃度・水素回収率

SV [h <sup>-1</sup> ]	実LV [cm/s]	オフガス中 水素濃度 [%]	水素回収率 [%]	終了時間 [min]
332	0.61	11.7	96.7	30
499	0.91	11.6	95.7	30
665	1.21	54.7	89.6	30
831	1.52	68.4	78.3	20
997	1.82	76.2	76.0	15



MH による膨張・収縮の影響を確認するためチューブの中心部分にひずみゲージを取り付け、MH 充填層が容器壁面に与える応力の影響を測定できる構造とした。歪ゲージの出力値より容器に対する応力の推算を行い、水素の吸蔵・放出時に容器に過大な応力がかかっていないことを確認することとした。歪みゲージは容器の水平方向に貼り付け、水圧をかけることで耐圧試験と同時に 3.0 MPaG までの歪み量を測定した。

歪みゲージ貼り付け部を図 4.16 に示し、標準試験である水圧での歪み量測定結果を図 4.17 に示す。水圧に比例して歪み量が増加していることがわかる。また、温度依存性はほとんどないことが確認できる。これより、歪みゲージにより MH 充填層が容器に及ぼす応力を定量的に評価できると考えられる。

図 4.18 に MH-1 を用いて水素吸蔵・放出実験を行った際の歪みゲージから測定・推算されたサイクル間の応力最大値を示す。水素吸蔵・放出サイクル間で、最大の応力を示すのは水素吸蔵工程終了直前である。これは、水素が最も吸蔵され、ゆえに MH が最も膨張している状態にあるためと推測される。容器にかかる応力の最大値は、もっとも大きい値でも 2000 kPa 程度である。本結果より、ベンチスケールにおける MH 容器の Tube 側の設計圧力は 3.0 MPaG に設定することとした。

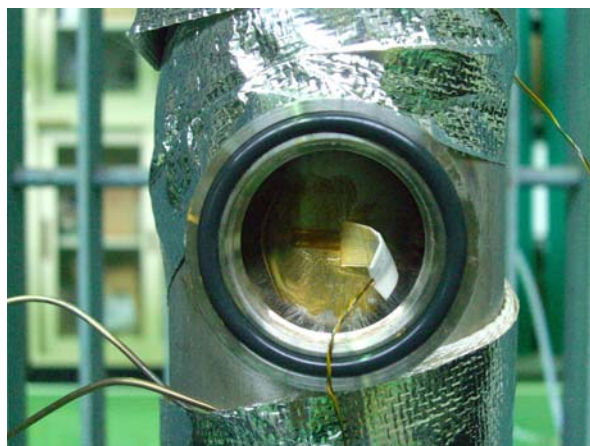


図4.16 歪みゲージ貼り付け部

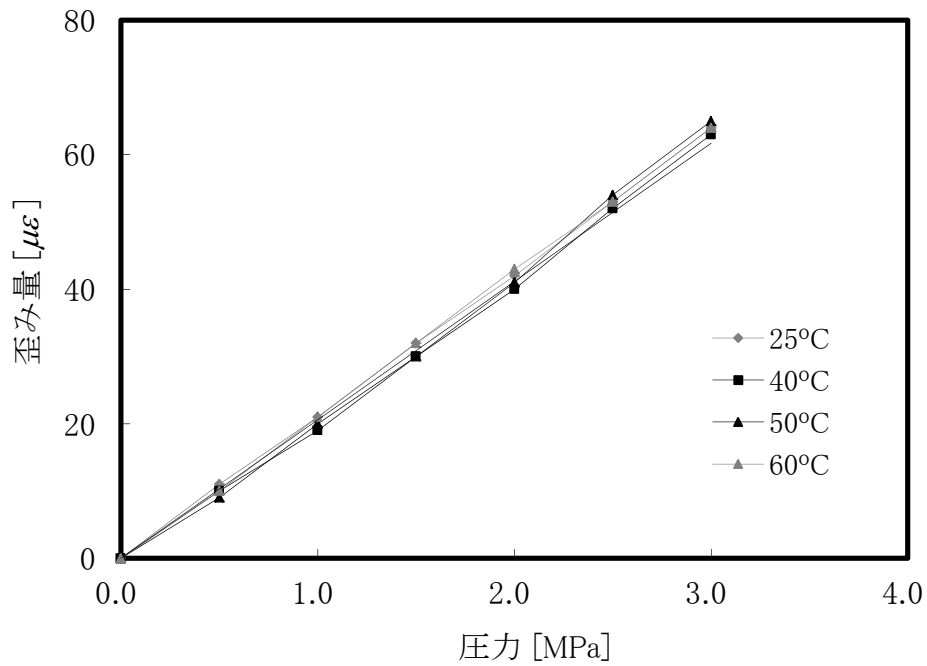


図4.17 水圧標準試験における歪み量と圧力の関係

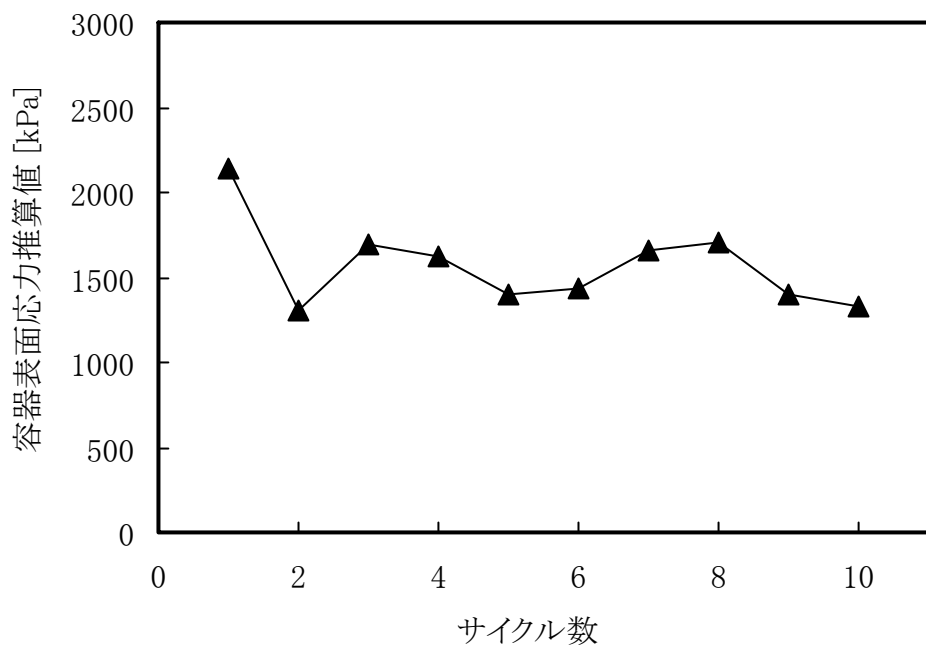


図4.16 水素吸蔵・放出試験における容器応力最大値のサイクル変化

#### 4.5 ベンチスケール一貫装置の製作

ラボスケールで COA-MIB システムの成立を確認し、スケールアップのため MIB 単塔実験装置を製作・水素精製実験を行い4倍長さの MIB 塔での性能を検証した結果と、単塔相当のチューブを複数組み合わせるといった設計思想により 30 倍のスケールアップをしても性能を発揮できると考えることができたため、COA-MIB ベンチスケール装置の仕様を決定した。

ラボスケールと同じようにメタノール水溶液をポンプで昇圧して 1.8 L/h で投入し S/C = 1.5 でラボスケールと同様に MDC-3 (クラリアント触媒製) を充填した触媒層で触媒改質して改質ガスを製造する。メタノール改質部の設計値は改質圧力 0.90 MPaG・40°C で H<sub>2</sub>: 60%, CO<sub>2</sub>: 22%, CO: 1%, 水分: 17%とした。

CO-PVSA 部は回収率をあげるためラボスケールでの 2 塔式から 3 塔式へと変更した。切り替え時間はシーケンサーにより任意に変更可能である。CO-PVSA 部での吸着圧力は 0.85 MPaG の設定である。

MIB 部は 3 塔式で吸蔵圧力を 0.80 MPaG と設定し、80°C 温水での加熱再生を行い水素放出圧は 0.90~0.00 MPaG とした。

図 4.19 にベンチスケール装置の完成写真を、図 4.20 にフロー図を、表 4.7 に機器リストを示す。



図 4.19 COA-MIB ベンチスケール装置外観図

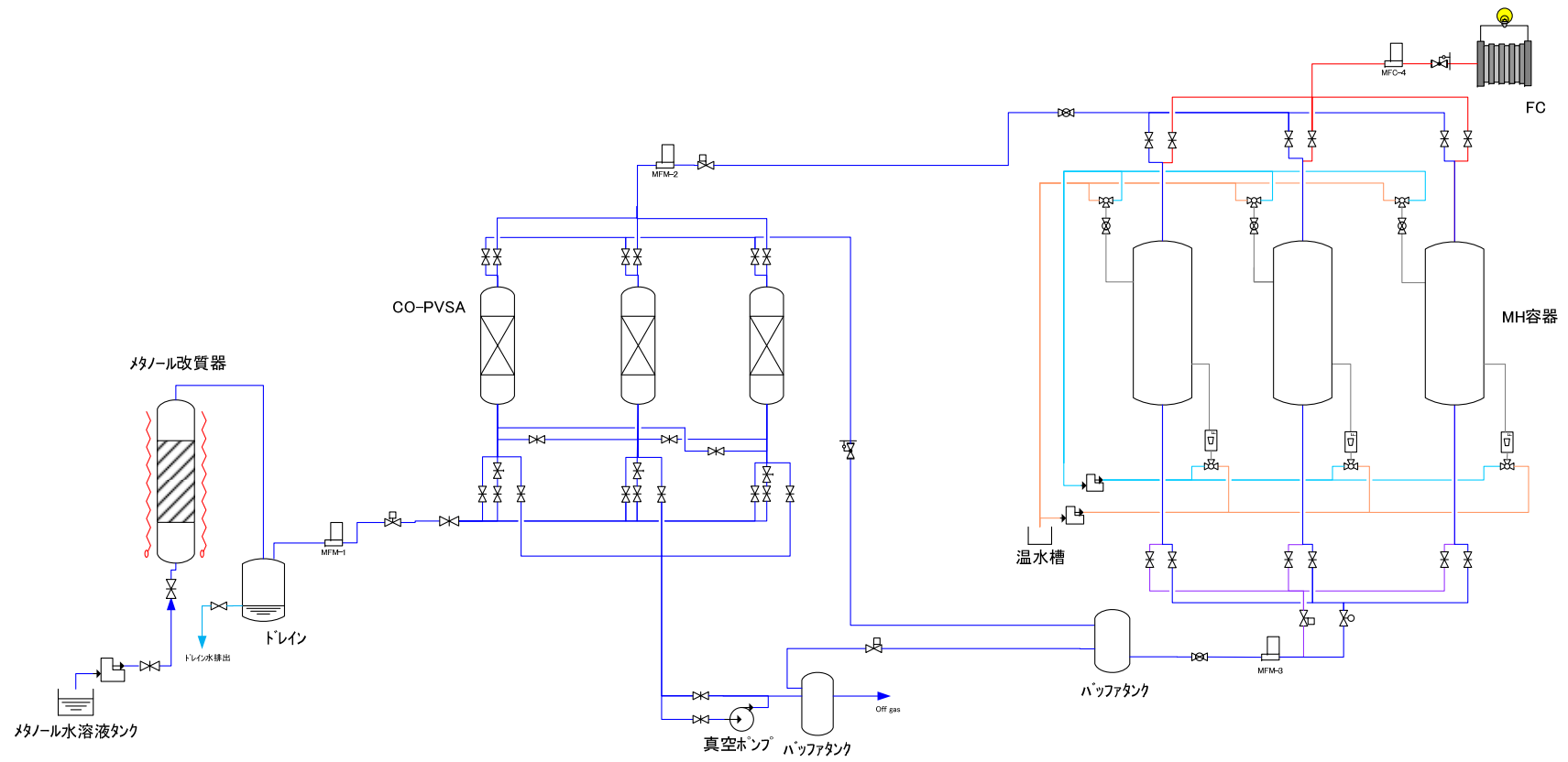


図4.20 COA-MIBベンチスケール装置フロー図

表4.7 COA-MIBベンチスケール装置機器リスト

	機器名称	基数	材質	概略仕様	備考
U-101	CO吸着塔	2	SUS	内径 φ 92 mm×H900 mm (充填層高) 3塔式 運転温度: 常温 運転圧力 吸着時: 0.9 MPaG 再生時: 真空 (0.01 MPa)	設計圧力: 1.0 MPaG 設計温度: 40°C
C-01	ウォーターチリングユニット	1		空冷式ウォーターチリングユニット(水槽・ポンプ内蔵) 冷凍能力8.7 kW 圧縮機4.6 kW 非防爆 送液ポンプ3.6 m <sup>3</sup> /h×20 mH 0.75 kW	形式: オリオンRKED2200A-V相当
E-01	メタノール水溶液ポンプ	1		メタノール水溶液送液ポンプ 流量5~50 cc/min 送液圧力: 0.9 MPaG以上	
E-02	温水循環ポンプ	1		定量ポンプ 80°C水 2~99 L/min 吐出圧力: 0.2 MPa	
E-04	恒温水槽	1		角型開放タンク 250 liter 500W×500D×1000H	
H-01	温水ヒーター	1		投込み式電気ヒーター 加熱能力6 kW	
E-05	熱風発生器	1		250°C、4 m <sup>3</sup> /h	形式: 竹綱製作所TSK-21B相当
BT-01	MIBオフガスバッファタンク	1	SUS	90 L、0.1~0.2 MPaG	設計圧力: 0.4 MPaG 設計温度: 80°C
BT-02	CO-PVSA再生ガスバッファタンク	1	SUS	14 L、0.0 MPaG	設計圧力: 0.2 MPaG 設計温度: 40°C
U-100	改質器容器	1	SUS	運転圧力: 0.95 MPaG 運転温度: 250°C 材質: SUS304 設計圧力: 0.98 MPaG 設計温度: 300°C 仕様: 触媒充填量で2500 cc	
T-01	気液分離器	1	SUS	改質ガス流量: 5.24 Nm <sup>3</sup> /h 0.9 MPaG、40°CにてRH20%以下 レベルゲージにてドレン水を自動排出	
M-01	真空ポンプ	1		排気量300 L/min以上@76 Torr MIBオフガスをCO-PVSA再生ガスとして流通する	
U-102	水素吸蔵合金容器	3	SUS	シェル&チューブ型 チューブ本数: 7本 チューブサイズ: 内径70 mm高さ1277 mm チューブ上下端: 焼結フィルター (0.5 μm) チューブ側: MH・鉄粉混合粉末 (200 mesh) シェル側流通冷熱媒: 温水 (80°C)、冷水 (20°C) 運転条件: 初期活性化処理条件: 真空引き、MHを200°C加熱 220°C排ガスをシェル側に流通させMHを加熱 水素吸蔵条件: 0.9 MPaG (全圧)、20°C工水循環 水素放出条件: 0.0 MPaG、80°C温水循環	設計圧力: 3.0 MPaG 設計温度: 250°C

COA-MIB ベンチスケール装置において、メタノール水溶液を原料として水蒸気改質法により改質ガスを得るためのメタノール改質器、CO 選択吸着剤によって CO を完全に除去する CO-PVSA の基本性能を確認するため、メタノール改質器単独運転による改質性能確認実験、ならびにメタノール改質ガスを原料とした CO-PVSA による CO 除去性能確認実験を実施した。改質触媒は MDC-3 (クラリアント触媒製) を 2.61 kg 充填し、供給メタノール水溶液 S/C = 1.5、供給メタノール水溶液流量は 60.6 cc/min とし、改質器外部ヒーター設定温度 300°C、改質器設定圧力 0.90 MPaG とした。

上記条件にて、メタノール水溶液からの改質を 60 分間実施した。図 4.21 に改質ガス流量の経時変化を、図 4.22 に改質ガス中水素濃度・CO 濃度、CO<sub>2</sub> 濃度の経時変化を示す。改質ガス流量は起動直後に徐々に流量が増大するが、一旦低下し、その後一定流量に漸的に安定する傾向を示している。ガス濃度に関しては、CO 濃度が一旦 18%まで上昇した後、6%程度で安定する傾向を示している。これは、メタノール水蒸気改質反応は大きな吸熱反応であり、触媒充填層内の温度分布が安定するまでに時間を要するためだと推測される。

定常状態では、H<sub>2</sub> 濃度: 73.2%、CO<sub>2</sub> 濃度: 20.9%、CO 濃度: 5.9%となっている。CO 濃度が設計条件の 1%を大きく上回る値となってしまった。これは、容器の内径が 70 mm と大きく、外部電気ヒーターの熱が十分に内部まで伝わっていないことなどが原因と推測される。メタノール改質装置は本研究ではユーティリティ装置であり、改質条件は悪いが水素を含む改質ガスは十分製造できている。運転上の問題は CO 濃度が高いことのみである。CO 濃度が 6 倍と高い分早く破過してしまうが、COA-MIB プロセスにおいて CO を除去する CO-PVSA は独立しておりサイクルサイクルタイムを短くすれば水素のロスが増えるが運転上破過しない条件を見出せば運用は可能である。このため CO 除去部である CO-PVSA のサイクルタイム条件を調整することによって対応することとした。

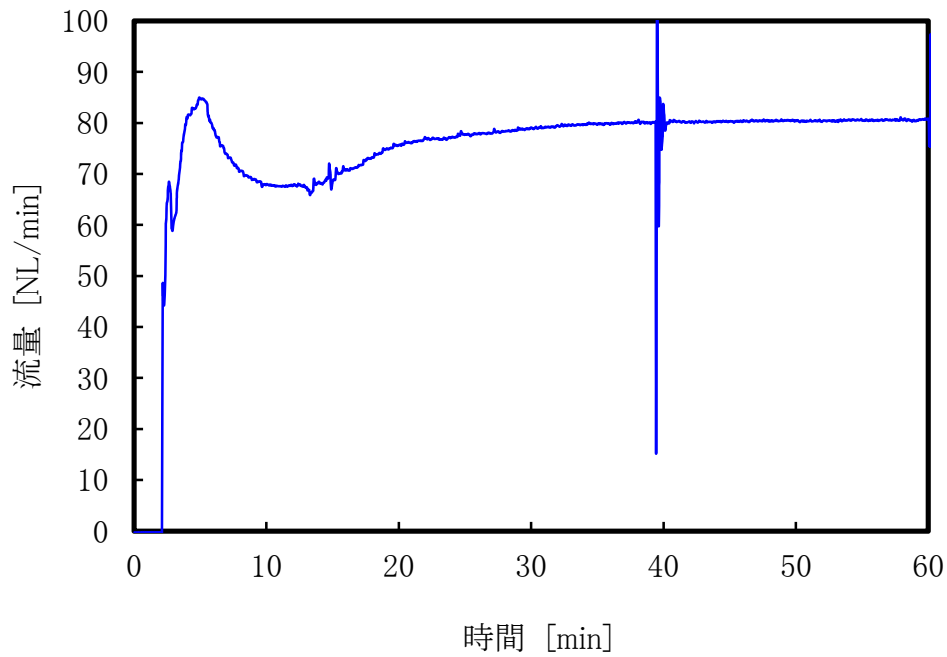


図4.21 改質ガス流量の経時変化

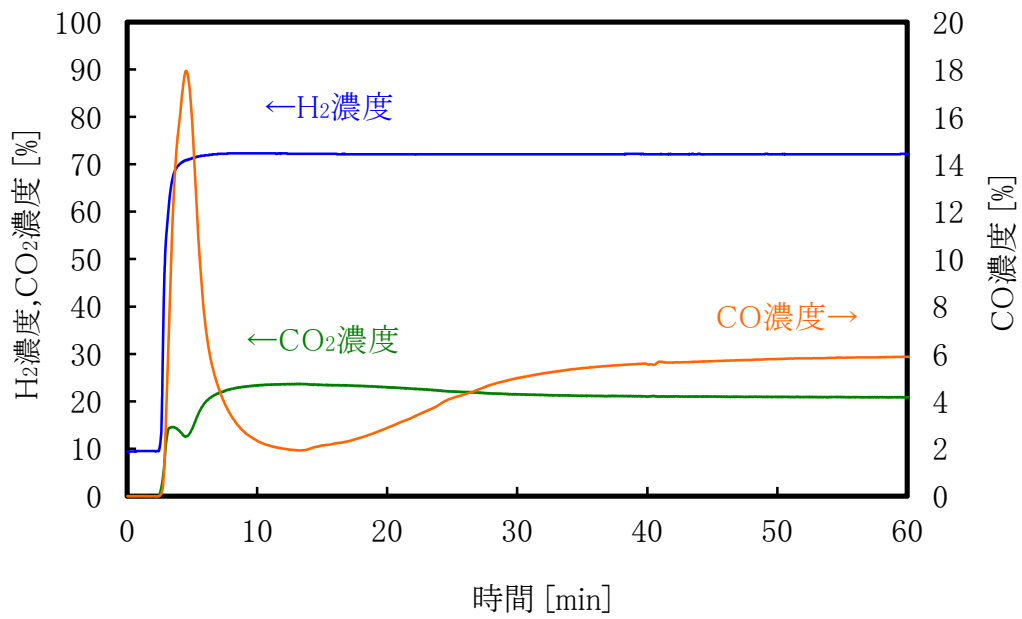


図4.22 改質ガス中H<sub>2</sub>濃度・CO濃度、CO<sub>2</sub>濃度の経時変化

次にCO-PVSAによる微量CO除去部の性能確認実験の条件を以下に示す。

CO 選択吸着剤充填量は 3.84 kg とし下部に同伴する水分の影響を最小限に抑えるため活性アルミナを 1.15 kg 充填した。 前述したようにメタノール改質ガスを原料ガスとし、吸着塔は温度制御をせず、CO<sub>2</sub> 20 NL/min を流通させながら 76 mmHg 以下に減圧することとで再生することとし、切り替え時間の基本は 3 分サイクルとしたが、状況によりサイクルは調整する。CO-PVSA 設定圧力は 0.7~0.8 MPaG である。

上記条件にて、メタノール改質ガスからの CO 除去を 100 分間実施した。図 4.23 に CO-PVSA 出口ガス流量の経時変化を、図 4.24 に CO-PVSA 出口ガス中水素濃度、CO 濃度、CO<sub>2</sub> 濃度の経時変化を、図 4.25 に CO-PVSA 各塔の上部温度(CO 選択吸着剤充填層)、下部温度(活性アルミナ充填層)の経時変化を、図 4.26 に CO-PVSA 各塔の圧力の経時変化を示す。

出口ガス流量は周期的に 60~75 NL/min で推移しており、出口ガス水素濃度は 75~95%、出口ガス CO<sub>2</sub> 濃度は 5~25%程度でいずれも周期的に推移している。この要因は、均圧・昇圧工程による影響と、ガードベッドとして充填した活性アルミナ、ならびに CO 選択吸着剤に改質ガス中の CO<sub>2</sub> が吸着しているためと推測される。後段の MIB では水素のみを選択的に吸蔵するため、水素・CO<sub>2</sub> 濃度の変化には大きく影響を受けないと考えられる。一方、CO 濃度は前半 50 分の 4 分サイクル実験条件では徐々に CO が破過し、リークする傾向が見られる。この状況を受け、サイクルタイムを 3 分サイクルに短縮した結果、CO 濃度のリークはなくなった。この実験より、設計濃度よりも高い CO 濃度 5.9%のガスからでも、CO をほぼ完全に除去することが可能であることが分かった。

CO-PVSA の温度の経時変化は、サイクル毎に周期的に変化している様子が見られるが、特に活性アルミナ充填層に相当する下部温度にて、温度の振れ幅が大きくなっている。これは、メタノール改質ガス中に含まれる水分の吸脱着熱の影響によるものと推測される。CO 選択吸着剤層に相当する上部温度もサイクル毎に周期的に変化しているが、これも CO の吸脱着熱によるものと考えられる。

CO-PVSA の圧力の経時変化もサイクル毎に周期的に変化している。なお、3 分サイクルに切り替えた段階で保圧弁の設定を 0.8 MPaG に調整している。減圧・再生工程においては-80 kPaG 以下で推移しており、十分に CO 減圧脱着による再生ができているものと考えられる。



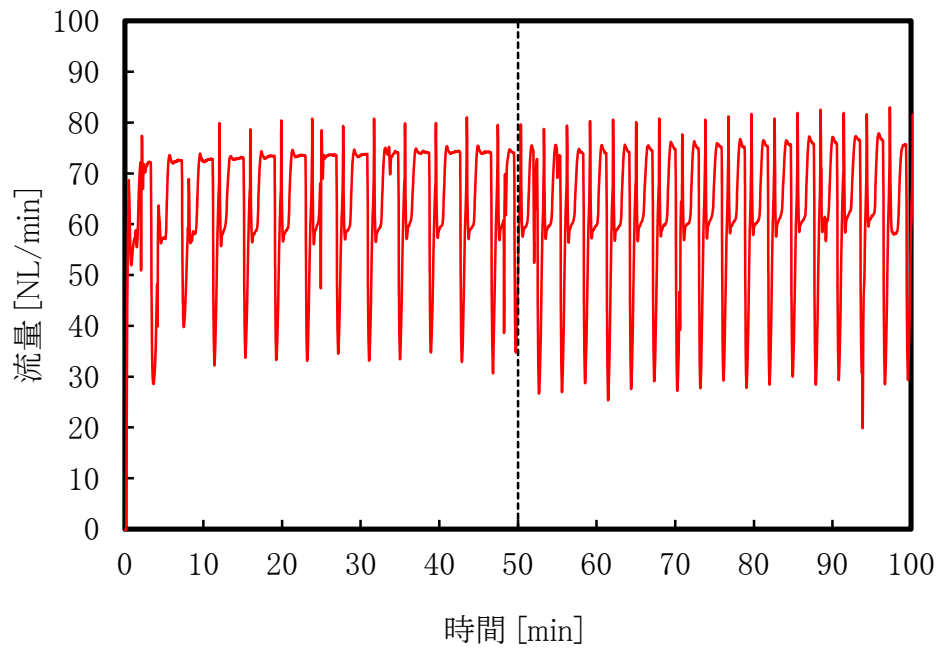


図4.23 CO-PVSA出口ガス流量の経時変化

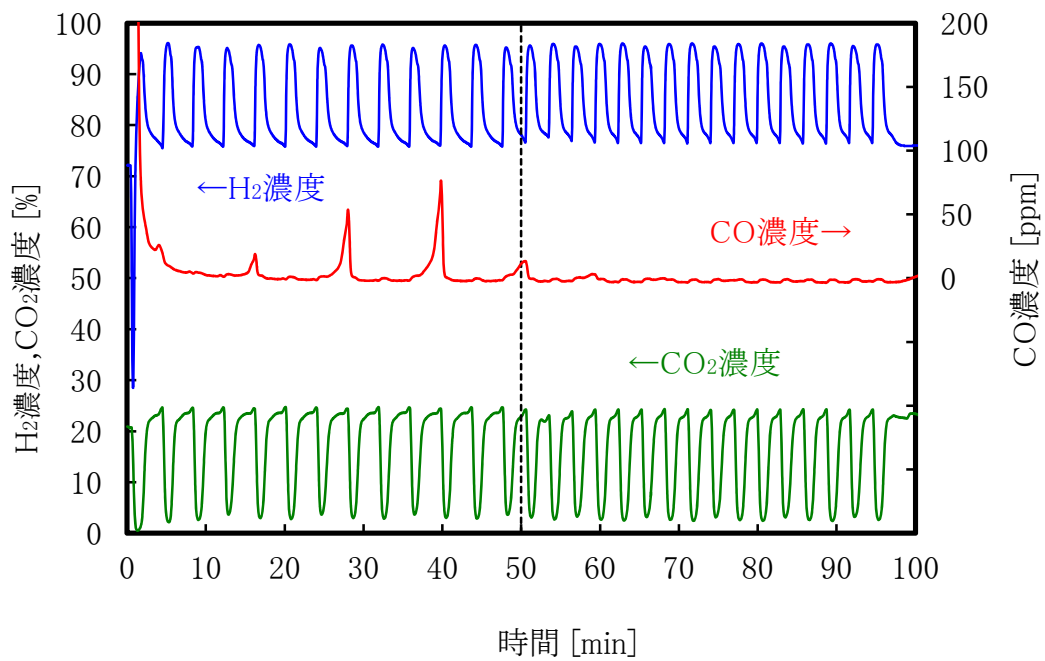


図 4.24 CO-PVSA 出口ガス中 H<sub>2</sub> 濃度・CO 濃度、CO<sub>2</sub> 濃度の経時変化

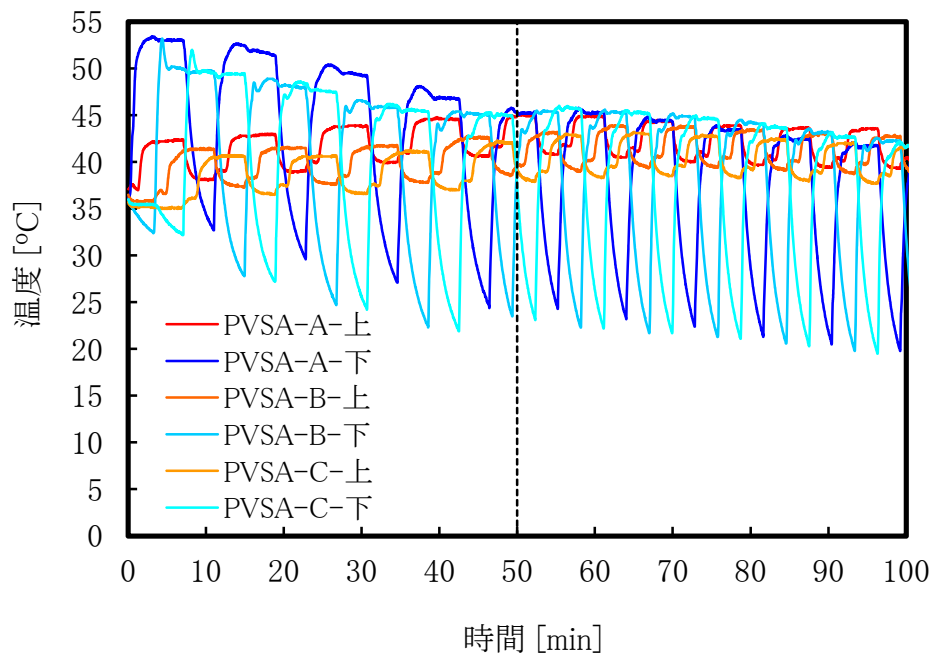


図4.25 CO-PVSA各塔の上部温度（CO選択吸着剤充填層）  
下部温度（活性アルミナ充填層）の経時変化

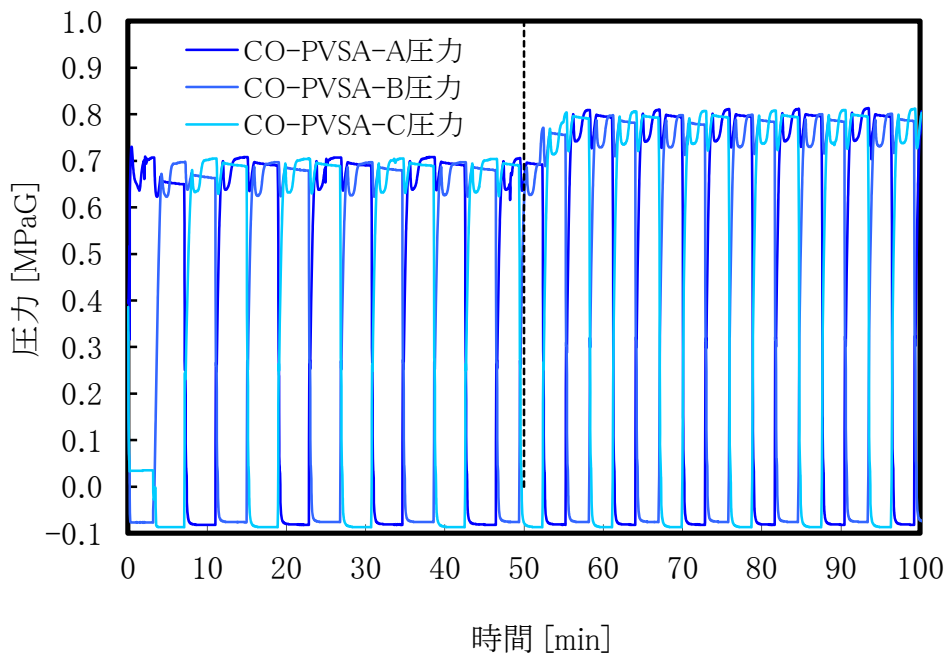


図4.26 CO-PVSA各塔の圧力の経時変化

## 4.6 ベンチスケール一貫装置による実証

COA-MIB ベンチスケール装置による、メタノール改質ガスからの純水素製造実験を DSS 運転にて 100 サイクルを目標に実施した。

34 日間にわたる純水素製造実験における MIB 部分の水素回収率のサイクル変化を図 4.27 に、累積データを表 4.8 に示す。改質ガス中に含まれる水素に対して、純水素として得られた水素の総合回収率は 85%を達成した。COA-MIB スケール一貫装置と比較して水素回収率が 3 ポイント低下しているが、CO-PVSA 入口に相当するメタノール改質ガスの CO 濃度が、改質器設計の不具合によって設計の 1%よりも高く、約 5%程度となったため、CO-PVSA 切り替えサイクルを短く（6分→3分）することによって対応したが、そのために CO-PVSA におけるパージロスが大きくなった影響が反映されているものと考えられる。CO-PVSA 入口ガスの CO 濃度を設計値どおりとすれば、CO-PVSA の回収率はより高くなるため、総合回収率の向上は十分に可能と考えられる。MIB 容器では MH の膨張による応力発生を懸念して充填層上部に空隙を配置した結果、デッドスペースがラボスケール装置と比較して過大となり、その部分のパージロスが大きくなったが、それでも MIB 部での水素回収率はラボスケールの 94%から 96%に向上している。

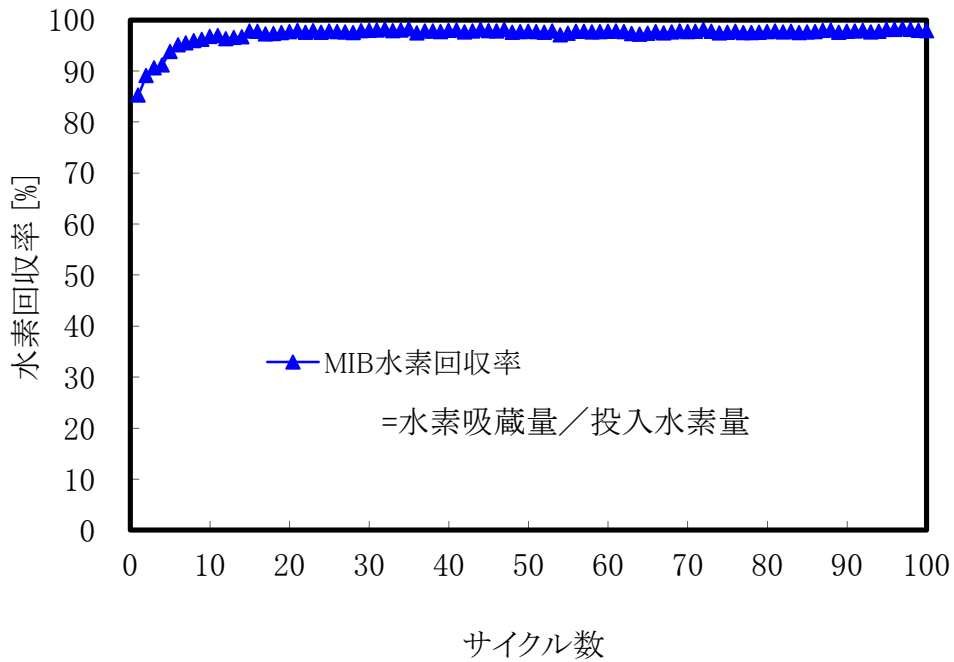


図4.27 COA-MIBベンチスケール実験におけるMIB水素回収率のサイクル変化

表4.8 COA-MIBベンチスケール実験における累積データ

改質ガス中水素量	CO-PVSA 出口水素量	MIB 放出水素量
406.7 Nm <sup>3</sup>	364.2 Nm <sup>3</sup>	346.7 Nm <sup>3</sup>
CO-PVSA 回収率	MIB 回収率	総合回収率
90%	96%	85%

## 4.7 天然ガスを原料とした実証実験結果

実用化を意識し、原料ガスとしてメタノール改質ガスのみでなく天然ガス改質ガスからの精製を行うこととした。既存の 13A 天然ガスベースの水素製造装置では、改質プロセスもあわせて DSS 運転を高効率で行えるものはない。そこで、内部改質である自己熱改質 (ATSR) による 13A 天然ガス改質装置を作製し、ATSR 改質装置と COA-MIB システムとの組み合わせ 13A 天然ガスを原料とした純水素製造実験を行い、純水素製造プロセスにおける DSS 運転の可能性を確認した。

ATSR 改質器は 13A 天然ガス、水蒸気、酸素を原料とし、水素を含有する改質ガスを得ることを目的とする装置である。ATSR 改質器単独の 13A 天然ガス改質性能を確認するため、ATSR 改質器のみの性能確認実験を実施したが、装置導入時の立ち上げ性能確認試運転の結果から本改質器の構造では 100% 負荷での定常運転は改質触媒充填層の温度が上昇しすぎるため困難であることが分かった。そこで、当面は立ち上げ時は 100% まで運転し、昇温した上で 70% 負荷運転にて定常状態とする運転方法とした。100% 負荷時の供給 13A 天然ガス流量は 15.8 NL/min、供給酸素流量は 7.3 NL/min、酸素側水蒸気流量は 1.04 kg/h、燃料側水蒸気流量は 2.79 kg/h であった。改質時の S/C = 3.2 で改質触媒層目標温度は 845°C、改質器設定圧力は 0.65 MPaG である。図 4.28 に ATSR 改質器供給側の各種流量の経時変化を、図 4.29 に ATSR 改質器供給側の改質・酸化触媒混合充填層温度の経時変化を、図 4.30 に ATSR 改質器出口ガス流量の経時変化を、表 4.9 に ATSR 改質器出口ガスの定常状態における組成 (dry ベース) を示す。ATSR 改質器起動時のガス流量の調整は、改質・酸化触媒混合充填層の温度が低下しないように段階的に行っている。100% 負荷到達まではおよそ 60 分を要しているが、改質温度が 250°C と低いメタノール改質器においても定常状態に到達するまで同程度の時間を要しており、メタノール改質器と同程度の起動性能を確認した。改質・酸化触媒混合充填層の温度は 70% 負荷とした約 15 分後にはほぼ定常状態に到達しているが、改質ガス出口流量は徐々に上がっている。これは、改質・酸化触媒混合充填層の下部に充填している高温・低温変成触媒の安定が十分でないためと推測される。また、測定位置により、温度差が定常状態においても 150°C 程度の差が見られる。これは、燃焼用酸素の供給部分の構造や、触媒充填層へのガスの偏流の問題などが考えられる。いずれにしても過度に高温にならないように制御する必要があるため、最高温度で 850°C 程度となる 70% 負荷運転で運転条件を設定している。ATSR 改質ガス出口のガス組成は H<sub>2</sub> 濃度 66.9% と低く、対して CH<sub>4</sub> が 10.9% と高く、設計値と乖離している。一方、CO 濃度は十分に低いため、改質触媒層でメタンスリップが起きてしまい転化率が十分でないことが示唆される。しかしながら、COA-MIB システムにおいては CH<sub>4</sub> が混合していても水素精製は可能と考えられるため、この条件を用いて COA-MIB ベンチスケール装置と接続した DSS 運転を実施することとした。

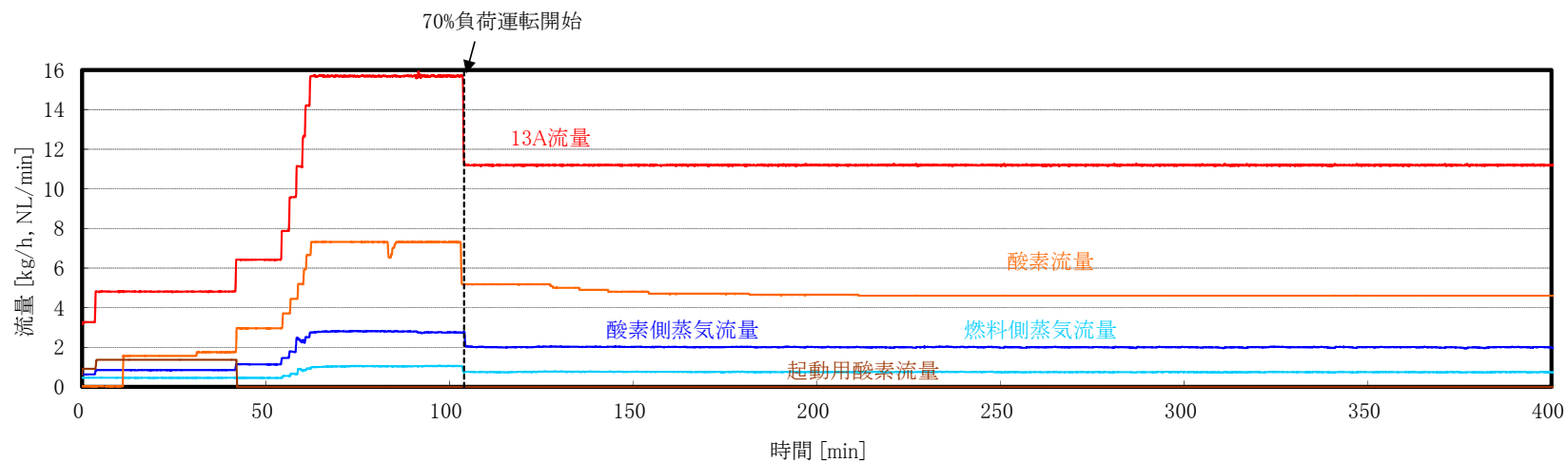


図4.28 ATSR改質器供給側の各種流量の経時変化

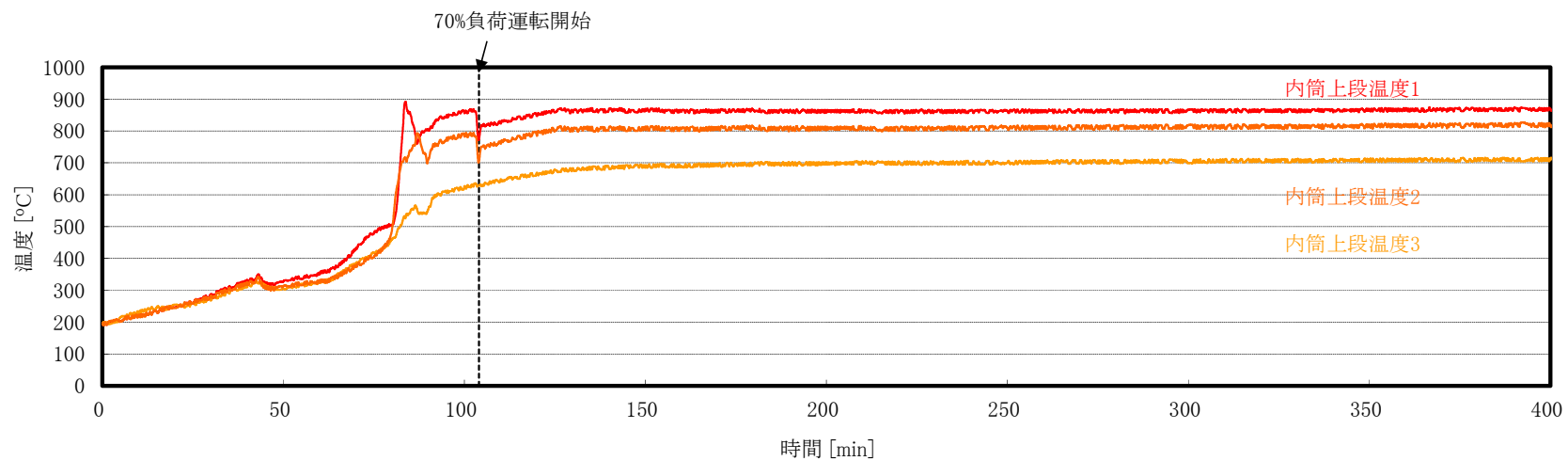


図4.29 ATSR改質器供給側の改質・酸化触媒混合充填層温度の経時変化

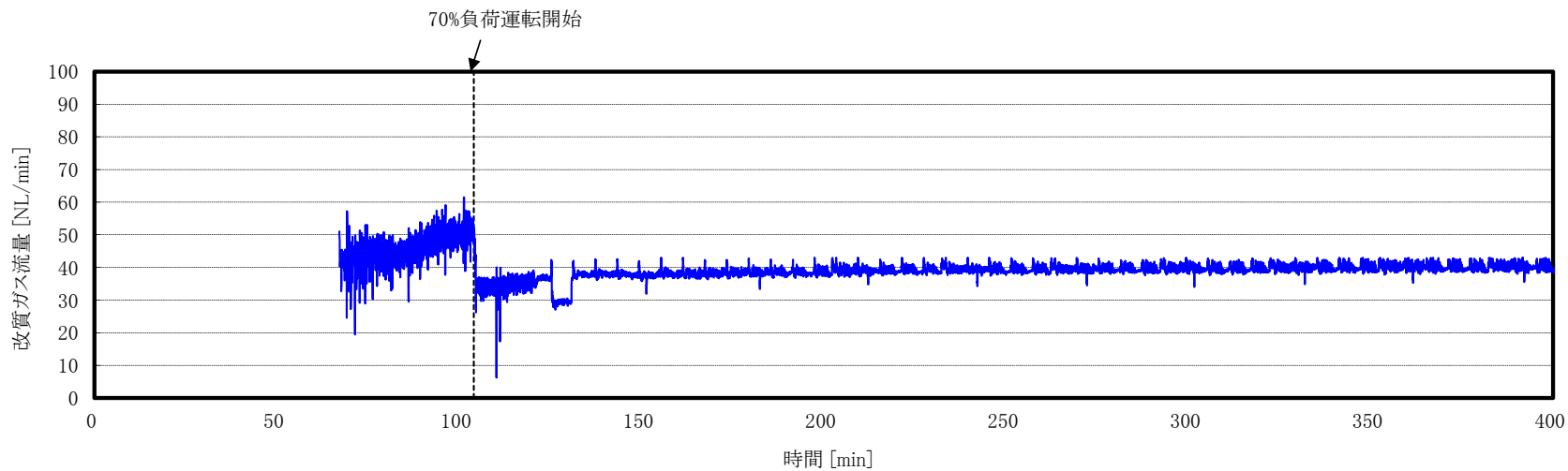


図4.30 ATSR改質器出口ガス流量の経時変化

表4.9 ATSR改質器出口ガスの定常状態における組成 (dryベース)

ガス種	濃度[ mol% ]
H <sub>2</sub>	66.9
CO	0.1
CO <sub>2</sub>	22.1
CH <sub>4</sub>	10.9

COA-MIB ベンチスケール装置による、13A 天然ガスを原料とした ATSR 改質器による改質ガスからの純水素製造実験を DSS 運転にて実施、100 サイクルを目標とした DSS 運転を行った。ただし ATSR 改質器の負荷 70%における改質ガスを原料としており、水素流量としては 1.6 Nm<sup>3</sup>/h 程度と、COA-MIB ベンチスケール実験装置側としては負荷 53%での運転となっている。CO-PVSA の運転は運転圧力を 0.6 MPaG とし CO<sub>2</sub>・20 NL/min を流通させながら 76 mmHg 以下に減圧した。MIB 部の運転では MIB 出口圧力設定を 0.45 MPaG とし、放出時は MFC にて流量制御し 0.0 MPaG に圧力設定をした。

図 4.31 に COA-MIB ベンチスケール実験における MIB 水素回収率のサイクル変化を、表 4.10 に ATSR 改質器を原料とした COA-MIB ベンチスケール実験における累積データを示す。MIB 回収率は安定して 95%以上を示しており、CH<sub>4</sub> が約 10%程度残存し、水素分圧が低い条件においても、十分に水素を回収可能であることを確認した。また、メタノール改質ガスを原料とした実験では CO 濃度が約 6%と高かったためにサイクルタイムを 3分としたが、本実験では CO 濃度が 0.1%程度と低いため、サイクルタイムを 6分とした。その結果、脱圧ロスが低減され、CO-PVSA における水素回収率は 90%から 94%と 4 ポイント向上し、これらの結果から、総合回収率は 88%と非常に高い値を示した。

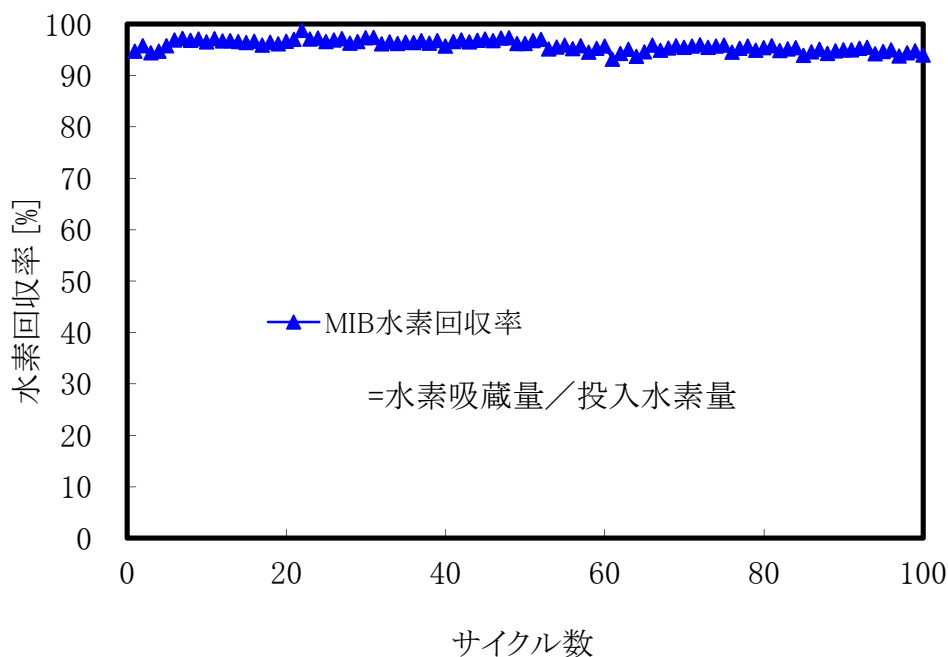


図4.31 COA-MIBベンチスケール実験におけるMIB水素回収率のサイクル変化



表4.10 ATSR改質器を原料としたCOA-MIBベンチスケール実験における累積データ

改質ガス中水素量	CO-PVSA 出口水素量	MIB 放出水素量
259.5 Nm <sup>3</sup>	243.2 Nm <sup>3</sup>	227.8 Nm <sup>3</sup>
CO-PVSA 回収率	MIB 回収率	総合回収率
94%	94%	88%

一方で、MIB 部では H<sub>2</sub> 濃度が通常の 72~73%と比較して 66.9 %と低く、ほとんど含まれない CH<sub>4</sub> が 10.9%と高いような運転条件であるにも関わらずなんら問題なく水素精製・貯蔵を行い 94%という高い回収率を実現できた。メタノール改質の際にも CO 濃度が設計条件の 1%から 5.9%と大幅に増加しても CO-PVSA のサイクルタイムを変更することで問題なく運転でき高い回収率を実現できている。強い選択性のある CO 選択吸着剤を用いた CO 除去部と H<sub>2</sub> に対する選択性の強い MIB 部を組み合わせた COA-MIB プロセスは、原料ガス濃度の変動による影響をうけにくいプロセスとなりうるということが、ラボスケールかベンチスケールまでの実験を通して明らかになったといえる。H<sub>2</sub> に対する選択性が高いためプロセスとしては残存する CO<sub>2</sub> を高度濃縮して回収するプロセスとしても高い性能を示している。

表 4.11 原料ガスの異なる系における MIB 部の水素回収率

装置	ラボスケール装置	ベンチスケール装置 メタノール改質 (半径方向温度低)	ベンチスケール装置 天然ガス改質 (メタンスリップ時)
H <sub>2</sub> 濃度	73.20%	73.20%	66.90%
CO <sub>2</sub> 濃度	24.40%	20.90%	20.10%
CO 濃度	2.00%	5.90%	0.10%
CH <sub>4</sub> 濃度	—	—	10.90%
H <sub>2</sub> O濃度	0.40%	—	—
MIB回収率	94%	96%	94%

## 4.8 結言

COA-MIB システムラボスケール一貫装置として 100 NL/h の装置を試作し、メタノールを原料とした改質混合ガスを製造し、水・CO を吸着除去した上で MH により水素を精製・貯蔵した上で純水素として取り出す一貫装置の運転を行った。朝起動・夕方停止という起動停止型の装置として 268 日間・1000 サイクル・1500 時間の長期 DSS 運転を行っても装置の性能低下はみられず、長期間安定して運転を行えることを確認した。土曜・日曜を運転休止日と考えれば1年以上の長期運転にも相当する。水素回収率は瞬時最高値としてではなく DSS を行った累積データとして CO 除去部で 94%、MH 部で 94%、総合回収率として 89%が得られた。製品水素純度としても 3 塔式で安定して 99.9%以上の水素が得られている。さらに MH 部を 4 塔式に改造して配管部などプロセス中の空隙部の残存不純物を製品ガスの一部で洗浄した上でオフガス回収も行うことにより、MH 部の回収率を 97%に向上させ総合回収率として 91%、製品水素純度は 99.99~99.999%を達成できることも確認した。

さらに一貫装置として 3 Nm<sup>3</sup>/h の水素を製造する 30 倍のスケールアップを行って装置を製作し、メタノール改質および天然ガス改質ガスから水素を回収できることを 100 サイクル・150 時間の DSS 試験により確認した。スケールアップをしてもラボスケールと同じ CO 除去部で 94%、MH 部で 94%を実現できることが確認できた。

不活性物質である鉄粉を MH と混合することにより空隙部をなくした縦型容器であるため容器形状による影響をうけにくい。スケールアップにあたってラボスケールを縦に 4 倍長さにしたチューブでの検証を行った上で単位容器をナンバリングアップする形としベンチスケールでの検証を行ったため、それ以上のスケールアップも容易である。

強い選択性のある CO 選択吸着剤を用いた CO 除去部と H<sub>2</sub> に対する選択性の強い MIB 部を組み合わせた COA-MIB プロセスは、原料ガス濃度の変動による影響をうけにくいプロセスとなりうることを示すとともに CO<sub>2</sub> 回収プロセスとしての可能性も高い。MH による水素の精製・貯蔵に関する先行研究で指摘されていた製品ガス純度・水素回収率の課題を解決し、原料ガス製造からの一貫装置で高い性能を長期実証した。

精製だけでなく高圧ガスにかからない 1 MPaG 以下での水素貯蔵機能を保有し、起動停止・負荷変動対応性に優れたプロセスを確立・実証できた意義は大きい。

## 第5章 プロセスシミュレーション

### 5.1 緒言

COA-MIB システムは水素を精製すると同時に貯蔵可能であり、また原料ガスの流量・水素濃度が設計値よりも低い場合でも、原料ガスの水素分圧が MH の水素平衡圧よりも高い条件であれば水素回収が可能である。本システムは水素回収率が高い上設備起動と同時に水素を放出可能であり、改質器の立ち上げ中でも一定量水素が得られれば水素回収が可能となることから、実運用効率の向上が期待できる。また、従来用いられている水蒸気改質器と比較して、起動・停止性に優れるとされている ATSR 改質器と組み合わせた場合、停止中は改質器を完全停止できることから実運用効率はさらに向上すると期待できる。起動・停止性に優れるとされている ATSR 改質器と組み合わせれば改質器を完全停止できることから従来用いられている水蒸気改質器と比較して実運用効率はさらに向上すると期待できる。

起動停止・負荷変動することの前提は需要の幅が大きいことであるため、毎日起動停止するという前提での検討は十分ではないが、ここでは昼間に一定の需要があるという前提で一日1回の起動停止を行う運転についてシミュレーションを行い、起動停止に時間のかかる装置との最低限の効率の比較を行ってみる。

### 5.2 COA-MIB システムの実効率と CO<sub>2</sub> 削減効果の検討

これまで得られた実験データをベースに 100 Nm<sup>3</sup>/h クラスの水素ステーション向け純水素製造装置であり水蒸気改質器（以下 STR）+H<sub>2</sub>-PSA で構成される、「HYSERVE-100」（大阪ガスエンジニアリング）<sup>23)</sup> に対する、STR ならび内熱式改質器（以下 ATSR）と COA-MIB システムを組み合わせた場合における定常・DSS 運転時の総合効率ならびに CO<sub>2</sub> 削減効果の検討を定常プロセスシミュレーター PRO/II を用いて行った。

検討は ①定常状態での評価 ②DSS 運転時・12 時間運転・起動時ロスも含めた評価 ③DSS 運転時・5 時間運転・起動時ロスも含めた評価 の 3 ケースについて行った。

また、COA-MIB システムに関しては、

- ① STR+COA-MIB の組み合わせ
- ② O<sub>2</sub>-PSA+ATSR+COA-MIB の組み合わせ
- ③ O<sub>2</sub>-PSA+ATSR+COA-MIB との組み合わせ

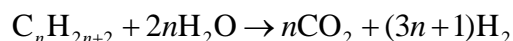
MIB オフガスを圧縮液化して CO<sub>2</sub> を回収、液化時のオフガスは ATSR 改質器燃料に使用というパターンについて行った。

### STR+H<sub>2</sub>-PSAの計算条件

HYSERVE-100 の主要スペックは大阪ガスエンジニアリング株式会社のウェブサイトより引用した。以下に主要スペックを示す。

原料	都市ガス(13A)
水素製造能力	100 Nm <sup>3</sup> /h
水素純度	99.999 vol%以上
水素供給圧力	0.70 MPaG 以上
原料原単位	0.40 Nm <sup>3</sup> -原料/ Nm <sup>3</sup> -製品
電力原単位	0.16 kWh/Nm <sup>3</sup> -製品

また、大阪ガスエンジニアリング HP より、HYSERVE の改質プロセス効率 (HHV,電力込み) は 70%と示されている。これらの情報より、水素精製を担う H<sub>2</sub>-PSA の水素回収率を計算した。炭化水素の水蒸気改質反応は、次式で表される。



天然ガス 13A の組成をメタン 88.9%,エタン 6.8%,プロパン 3.1%,i-ブタン、n-ブタン共に 0.6%とすると、天然ガスの平均炭素数は 1.166 となる。今、この反応の転化率を 99%と仮定する。原料原単位 0.40 Nm<sup>3</sup>-原料/Nm<sup>3</sup>-製品ということは、1.0 mol の水素を製造するために必要な天然ガスが 0.4 mol ということである。0.4 mol の天然ガスが上記条件で水蒸気反応したとすると、改質ガス中の水素量は、

$$0.4 * (3 * 1.166 + 1) * 0.99 = 1.781 \text{ mol}$$

となる。製品水素は 1 mol 生成するので、水素回収率は  $1/1.781 * 100 = 56.1\%$ となる。

燃料改質部には現段階の基本条件 (原料ガス : 天然ガス 13A、S/C : 2.8、改質反応温度 : 800°C、変成反応温度 : 280°C、オフガス燃焼空気比 : 1.2) を用いた。H<sub>2</sub>-PSA 部分では Stream Calculator と Mixture, Splitter を使い、精製水素とオフガスに分離した。改質プロセス効率は次式を用いた。改質プロセス効率は次式で計算される。

$$(\text{改質プロセス効率}) [\%] = \frac{(\text{精製水素燃焼熱})}{(\text{原料} \cdot \text{燃料天然ガス燃焼熱}) + (\text{ユーティリティ電力量})} \times 100$$

これらから水素回収率 56.1%のときの改質プロセス効率 (HHV) を計算すると 69.2%となり、文献値である 70%に近い値となる。よって、このシミュレーションの妥当性を確認した。なお、HYSERVE では改質器の燃料には PSA のオフガスを燃料とすることで燃料として投入する天然ガスが必要なくなるとのこと。計算でも改質器の所要熱量 540 MJ/h に対してオフガスを全て燃焼させた場合の熱量は 821 MJ/h と、十分賄えることが確認された。

### O<sub>2</sub>-PSA計算条件

原料空気：常圧、O<sub>2</sub>：21%、N<sub>2</sub>：78%、Ar：1%

原料空気の圧縮：0.7 MPaG まで 2 段で圧縮・出口温度 40°C（アフタークーラーの電力は計算には含んでいない）、圧縮効率 70%

O<sub>2</sub>-PSA：出口ガス組成が O<sub>2</sub>：93%、N<sub>2</sub>：3.5%、Ar：3.5%となるように調整。）

出口圧力は 0.6 MPaG とした。

### ATSR改質器計算条件

原料天然ガス組成：メタン 88.9%、エタン 6.8%、プロパン 3.1%、i-ブタン、n-ブタン共に 0.6%

改質器圧力：0.6 MPaG

原料天然ガス圧縮機：0.6 MPaG まで圧縮、1 段目はアフタークーラーで 30°C に冷却、2 段目はアフタークーラーなし（アフタークーラーの電力は計算には含んでいない）

原料水：ポンプにて圧送、ポンプ効率 70%。改質器出口ガスと熱交換させる。熱交換条件は改質ガス側を 80°C になるように設定した。ATSR 改質器反応：改質器反応は Gibbs の自由エネルギー最小化計算により行った。熱バランスは改質器反応熱・改質器出口ガス 800°C → 250°C の熱量・変成器の発熱量・原料水の加熱熱量（200°C → 800°C）の熱収支が取れるように計算した。なお、改質器からの放熱ロスは考慮していない。

原料水ボイラー：空気比 1.2 とし、改質ガスと熱交換した水を 200°C まで加熱するために必要な熱量に対し、熱効率 80%として天然ガス 13A を燃焼させる設定とした。燃焼温度は 1000°C、ボイラー排ガス温度は 220°C となるように設定した。

### COA-MIB計算条件

CO-PVSA での水素回収率 95%、MIB での水素回収率 95%（総合回収率 90.25%）とした。

水分は CO-PVSA で完全除去されるものとした。MIB 吸蔵・放出に必要な熱量は低質排熱を利用する前提とすることにより、本計算では考慮しないこととした。COA-MIB 原料ガスは 40°C で投入することとした。

### CO<sub>2</sub>液化回収計算条件

MIB オフガスを 2 段圧縮にて 10MPaG まで圧縮した上で、チラーで -20°C まで冷却し、気液分離をする設定とした。気相は水素・メタンが併せて 60%程度含まれることから、ATSR 水ボイラーの燃料としてリサイクルし燃焼させる設定とした。

以上の条件を用いて、

- ①STR+H<sub>2</sub>-PSA の組み合わせ
- ②STR+COA-MIB の組み合わせ
- ③O<sub>2</sub>-PSA+ATSR+COA-MIB の組み合わせ
- ④O<sub>2</sub>-PSA+ATSR+COA-MIB との組み合わせ

MIB オフガスを圧縮液化して CO<sub>2</sub>を回収、液化時のオフガスは ATSR 改質器燃料に使用の 4 条件において、定常条件でのプロセスシミュレーションを定常プロセスシミュレーター PRO/II を用いて行った。

#### 純水素形燃料電池における発電原単位

水素 1 Nm<sup>3</sup>は水素燃焼熱 284 kJ/mol から計算すると 3.52 kW であり、純水素固体高分子形燃料電池の発電効率 (HHV)を 46.0%<sup>24)</sup> と仮定すると純水素 1 Nm<sup>3</sup>で発電可能な発電量は 1.62 kW であるため、0.617 kW/Nm<sup>3</sup>とした。

### 5.3 定常状態におけるシミュレーション結果

定常状態でのシミュレーション結果を表 5.1 に示す。また、COA-MIB システムに関する概略フロー図を図 5.1~5.3 に示す。なお、電力使用に伴う CO<sub>2</sub>排出量は 1 kW あたり 0.561 kg/h を用いた。

表5.1 定常状態におけるシミュレーション結果

	STR+H <sub>2</sub> -PSA (HYSERVE) 100Nm <sup>3</sup> /h	STR+COA-MIB 100Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> -PSA+ATSR+COA-MIB 100Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> -PSA+ATSR+COA-MIB 100Nm <sup>3</sup> /h CO <sub>2</sub> 液化回収
H <sub>2</sub> 流量[Nm <sup>3</sup> /h]	100	100	100	100
モル流量[kg-mol/h]	4.464	4.464	4.464	4.464
燃料原単位[Nm <sup>3</sup> -原料/Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> ]	0.400	0.323	0.346	0.332
投入天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	40.0	32.3	34.6	33.2
投入天然ガスモル流量[kg-mol/h]	1.786	1.441	1.544	1.484
原料天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	40	28.08	31.66	31.84
原料天然ガスモル量[kg-mol/h]	1.786	1.253	1.413	1.421
燃料天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	0.000	4.197	2.928	1.404
燃料天然ガスモル量[kg-mol/h]	0.000	0.187	0.131	0.063
電力原単位[kWh/Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> ]	0.160	0.16	0.298	0.506
電力[kWh]	16.0	16	29.8	50.6
電力[MJ/h]	57.6	57.6	107.3	182.1
水素燃焼熱(HHV)[MJ/h]	1275.9	1275.9	1275.9	1275.9
天然ガス燃焼熱(HHV)[MJ/h]	1787.2	1442.1	1545.3	1485.2
水素精製部の水素回収率	56.14	79.98	90.00	90.00
HHV[%]	<b>69.2</b>	<b>85.08</b>	<b>77.2</b>	<b>76.5</b>
CO <sub>2</sub> 流量[kg-mol/h]	2.08	1.68	1.80	1.73
CO <sub>2</sub> 重量[kg/h]	91.61	73.92	79.22	76.13
電力分CO <sub>2</sub> 重量[kg/h]	8.98	8.98	16.72	28.37
CO <sub>2</sub> 液化回収量[kg-mol/h]	0	0		1.457
CO <sub>2</sub> 液化回収量[kg/h]	0	0	0.00	64.116
年間CO <sub>2</sub> 重量[t/year] (24時間稼働前)	881.2	726.2	840.4	353.8
CO <sub>2</sub> 削減量[CO <sub>2</sub> -t/年]	-	155.0	40.8	527.3
CO <sub>2</sub> 削減率[%]	-	17.6	4.6	59.8
製造水素による発電の CO <sub>2</sub> 原単位[kg/kWh]	1.630	1.344	1.555	0.655

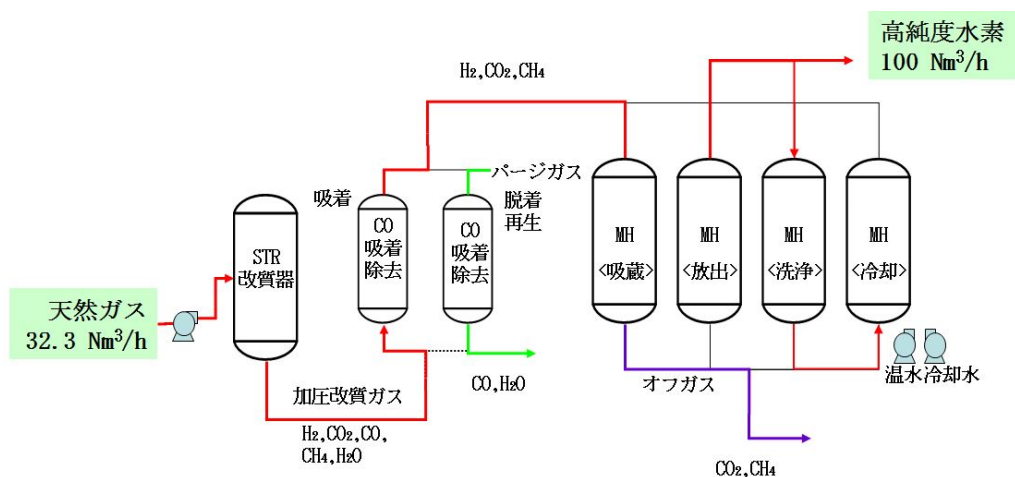


図5.1 STR+COA-MIBの概略フロー図

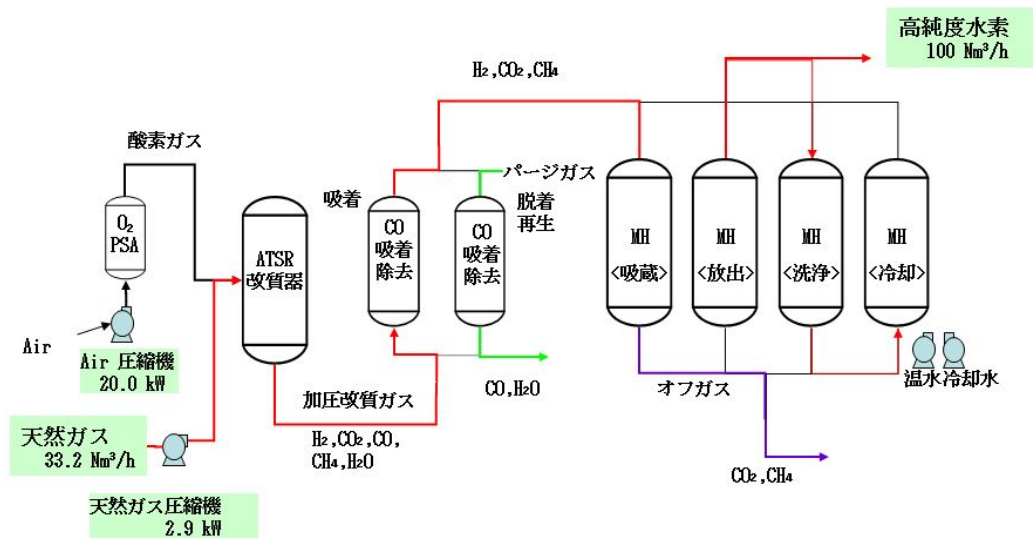


図5.2 ATSR+COA-MIBの概略フロー図

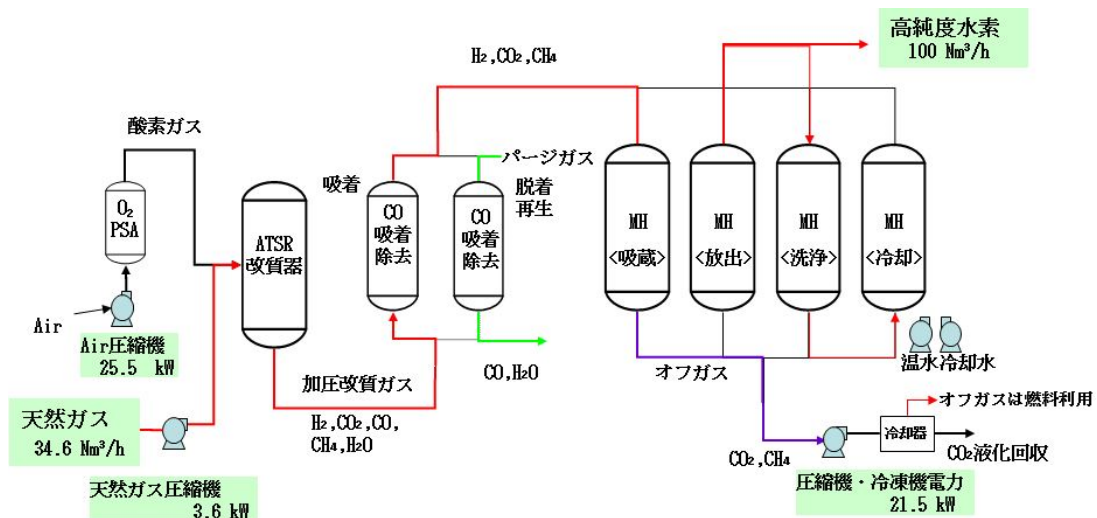


図5.3 ATSR+COA-MIB+CO<sub>2</sub>液化回収の概略フロー図

これより、100 Nm<sup>3</sup>/h 級の水素ステーションを HYSERVE から O<sub>2</sub>-PSA+ATSR 改質器+COA-MIB の構成に置き換えることで、動力原単位の低減効果から 4.6%の CO<sub>2</sub>削減率、年間 40.8 t/year の CO<sub>2</sub>削減効果が見込まれることが分かった。しかしながら改質プロセス効率が悪いことから、水蒸気改質+COA-MIB の構成と比較すると CO<sub>2</sub>削減率は低い結果となった。一方、O<sub>2</sub>-PSA+ATSR 改質器+COA-MIB+CO<sub>2</sub> 液化回収のプロセスでは、改質プロセス効率こそ 0.7 ポイント低下するものの、CO<sub>2</sub> 液化回収の効果により、CO<sub>2</sub>削減率は 59.8%、CO<sub>2</sub>削減量は 527.3 kg/year の結果が得られた。



## 5.4 DSS 運転時におけるシミュレーション結果

次に、DSS 運転を行った場合の CO<sub>2</sub> 排出量削減効果を算出した。DSS 運転においては、水蒸気改質の場合は起動に 3 時間、停止に 1 時間を要するとし、起動・停止時間内の定格に対する起動時損失の割合を 50%と仮定した。ATSR 改質器の起動時間は起動・停止性に優れるという実験結果に基づき 0.5 時間とし、ATSR+COA-MIB の構成では改質器起動途中における水素純度の低い改質ガスも MH にて精製・回収可能であることから、起動・停止時間内の定格に対する起動時損失の割合は 20%として計算した。また、停止時は ATSR は完全停止、STR はホットスタンバイとし、STR ホットスタンバイでは定格の 10%の原料ガスを使用して温度を保持していると仮定した。図 5.4 に STR の 12 時間運転における DSS 運転パターンの概念図を、図 5.5 に ATSR の 12 時間運転における DSS 運転パターンの概念図を示す。

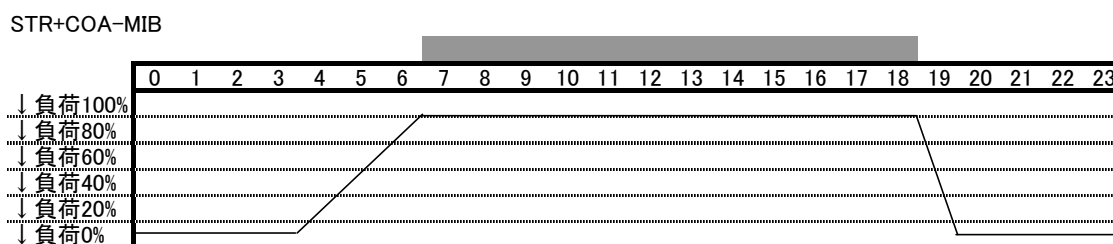


図5.4 STRの12時間運転におけるDSS運転パターンの概念図

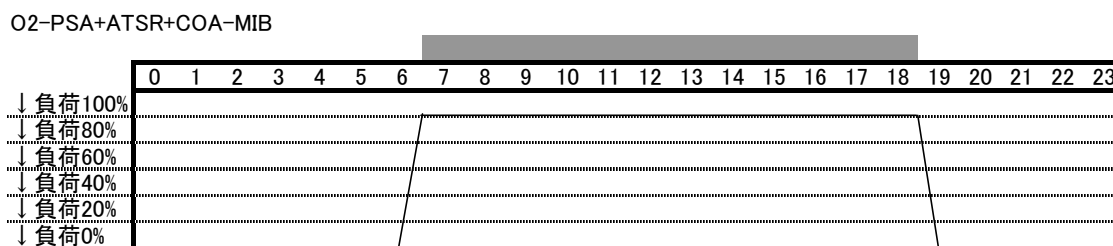


図5.5 ATSRの12時間運転におけるDSS運転パターンの概念図

上記条件にて、DSS 運転時間を 12 時間として計算した結果を表 5.2 に、DSS 運転時間を 5 時間として計算した結果を表 5.3 に示す。

表5.2 DSS運転時間12hにおける計算結果

	HYSERVE 100Nm <sup>3</sup> /h	STR+COA-MIB 100Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> -PSA+ATSR+COA-MIB 100Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> -PSA+ATSR+COA-MIB 100Nm <sup>3</sup> /h CO <sub>2</sub> 液化回収
H <sub>2</sub> 流量[Nm <sup>3</sup> /h]	100	100	100	100
モル流量[kg-mol/h]	4.464	4.464	4.464	4.464
燃料原単位[Nm <sup>3</sup> -原料/Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> ]	0.400	0.323	0.346	0.332
投入天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	40.0	32.3	34.6	33.2
投入天然ガスモル流量[kg-mol/h]	1.786	1.441	1.544	1.484
原料天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	40	28.08	31.66	31.84
原料天然ガスモル量[kg-mol/h]	1.786	1.253	1.413	1.421
燃料天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	0.000	4.197	2.928	1.404
燃料天然ガスモル量[kg-mol/h]	0.000	0.187	0.131	0.063
電力原単位[kWh/m <sup>3</sup> N-H <sub>2</sub> ]	0.160	0.16	0.298	0.506
電力[kWh]	16.0	16	29.8	50.6
電力[MJ/h]	57.6	57.6	107.3	182.1
水素燃焼熱(HHV)[MJ/h]	1275.9	1275.9	1275.9	1275.9
天然ガス燃焼熱(HHV)[MJ/h]	1787.2	1442.1	1545.3	1485.2
水素精製部の水素回収率	56.14	79.98	90.00	90.00
HHV[%]	<b>69.2</b>	<b>85.1</b>	<b>77.2</b>	<b>76.5</b>
CO <sub>2</sub> 流量[kg-mol/h]	2.06	1.68	1.78	1.73
CO <sub>2</sub> 重量[kg/h]	90.70	73.92	78.42	76.13
電力分CO <sub>2</sub> 重量[kg/h]	8.98	8.98	16.72	606.93
CO <sub>2</sub> 液化回収量[kg-mol/h]	0	0	0	1.457
CO <sub>2</sub> 液化回収量[kg/h]	0	0	0	64.116
<DSS運転モードの設定>				
起動時間[hr]	4	4	0.5	0.5
定格に対する起動時損失の割合	0.5	0.5	0.2	0.2
運用時間	12	12	12	12
停止時間(ホットスタンバイ中)	8	8	11.5	11.5
停止中燃料使用量(定格比)	0.1	0.1	0	0
製造水素量[Nm <sup>3</sup> ]	1200.0	1200.0	1200.0	1200.0
起動時ロス水素量[Nm <sup>3</sup> ]	200.0	200.0	10.0	10.0
停止中ロス天然ガス量[Nm <sup>3</sup> ]	32.0	25.8	0.0	0.0
改質天然ガス使用量[Nm <sup>3</sup> ]	592.0	451.8	418.5	402.2
総電力使用量[kWh]	224.0	224.0	360.6	612.0
総投入天然ガス量[Nm <sup>3</sup> ]	624.0	477.7	418.5	402.2
水素燃焼熱(HHV)[MJ]	15310.7	15310.7	15310.7	15310.7
天然ガス燃焼熱(HHV)[MJ]	27880.8	21342.5	18698.6	17971.4
電力[MJ]	806.4	806.4	1298.1	2203.2
実運用HHV[%]	<b>53.4</b>	<b>69.1</b>	<b>76.6</b>	<b>75.9</b>
改質によるCO <sub>2</sub> 発生量[kg/day]	1269.8	1034.9	948.9	921.2
停止中CO <sub>2</sub> 発生量[kg/day]	183.23	183.23	0.00	0.00
電力CO <sub>2</sub> 発生量[kg/day]	125.7	125.7	202.3	343.3
CO <sub>2</sub> 液化回収量[kg/day]	0.0	0.0	0.0	769.4
1日あたりのCO <sub>2</sub> 発生量[kg/day]	1578.7	1343.8	1151.2	495.2
年間CO <sub>2</sub> 重量[t/year]	576.2	490.5	420.2	180.7
CO <sub>2</sub> 削減量[CO <sub>2</sub> -t/年]	-	85.7	156.0	395.5
CO <sub>2</sub> 削減率[%]	-	14.9	27.1	68.6
製造水素による発電の CO <sub>2</sub> 原単位[kg/kWh]	2.132	1.815	1.555	0.669

表5.3 DSS運転時間5hにおける計算結果

	HYSERVE 100Nm <sup>3</sup> /h	STR+COA-MIB 100Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> -PSA+ATSR+COA- MIB 100Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> -PSA+ATSR+COA- MIB 100Nm <sup>3</sup> /h CO <sub>2</sub> 液化回収
H <sub>2</sub> 流量[Nm <sup>3</sup> /h]	100	100	100	100
モル流量[kg-mol/h]	4.464	4.464	4.464	4.464
燃料原単位[Nm <sup>3</sup> -原料/Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> ]	0.400	0.323	0.346	0.332
投入天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	40.0	32.3	34.6	33.2
投入天然ガスモル流量[kg-mol/h]	1.786	1.441	1.544	1.484
原料天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	40	28.08	31.66	31.84
原料天然ガスモル流量[kg-mol/h]	1.786	1.253	1.413	1.421
燃料天然ガス[Nm <sup>3</sup> /h]	0.000	4.197	2.928	1.404
燃料天然ガスモル流量[kg-mol/h]	0.000	0.187	0.131	0.063
電力原単位[kWh/m <sup>3</sup> N-H <sub>2</sub> ]	0.160	0.16	0.298	0.506
電力[kWh]	16.0	16	29.8	50.6
電力[MJ/h]	57.6	57.6	107.3	182.1
水素燃焼熱(HHV)[MJ/h]	1275.9	1275.9	1275.9	1275.9
天然ガス燃焼熱(HHV)[MJ/h]	1787.2	1442.1	1545.3	1485.2
水素精製部の水素回収率	56.14	79.98	90.00	90.00
HHV[%]	<b>69.2</b>	<b>85.1</b>	<b>77.2</b>	<b>76.5</b>
CO <sub>2</sub> 流量[kg-mol/h]	2.06	1.68	1.78	1.73
CO <sub>2</sub> 重量[kg/h]	90.70	73.92	78.42	76.13
電力分CO <sub>2</sub> 重量[kg/h]	8.98	8.98	16.72	252.89
CO <sub>2</sub> 液化回収量[kg-mol/h]	0	0	0	1.457
CO <sub>2</sub> 液化回収量[kg/h]	0	0	0	64.116
<DSS運転モードの設定>				
起動時間[hr]	4	4	1	1
定格に対する起動時損失の割合	0.5	0.5	0.2	0.2
運用時間	5	5	5	5
停止時間(ホットスタンバイ中)	15	15	18	18
停止中燃料使用量(定格比)	0.1	0.1	0	0
製造水素量[Nm <sup>3</sup> ]	500.0	500.0	500.0	500.0
起動時ロス水素量[Nm <sup>3</sup> ]	200.0	200.0	20.0	20.0
停止中ロス天然ガス量[Nm <sup>3</sup> ]	60.0	48.4	0.0	0.0
改質天然ガス使用量[Nm <sup>3</sup> ]	340.0	225.9	179.8	172.9
総電力使用量[kWh]	112.0	112.0	155.0	263.0
総投入天然ガス量[Nm <sup>3</sup> ]	400.0	274.3	179.8	172.9
水素燃焼熱(HHV)[MJ]	6379.5	6379.5	6379.5	6379.5
天然ガス燃焼熱(HHV)[MJ]	17872.3	12257.5	8035.8	7723.3
電力[MJ]	403.2	403.2	557.9	946.8
実運用HHV[%]	<b>34.9</b>	<b>50.4</b>	<b>74.2</b>	<b>73.6</b>
改質によるCO <sub>2</sub> 発生量[kg/day]	634.9	517.4	407.8	395.9
停止中CO <sub>2</sub> 発生量[kg/day]	343.55	343.55	0.00	0.00
電力CO <sub>2</sub> 発生量[kg/day]	62.8	62.8	86.9	147.5
CO <sub>2</sub> 液化回収量[kg/day]	0.0	0.0	0.0	320.6
1日あたりのCO <sub>2</sub> 発生量[kg/day]	1041.3	923.8	494.7	222.9
年間CO <sub>2</sub> 重量[t/year]	380.1	337.2	180.6	81.3
CO <sub>2</sub> 削減量[CO <sub>2</sub> -t/年]	-	42.9	199.5	298.7
CO <sub>2</sub> 削減率[%]	-	11.3	52.5	78.6
製造水素による発電の CO <sub>2</sub> 原単位[kg/kWh]	3.375	2.995	1.604	0.722

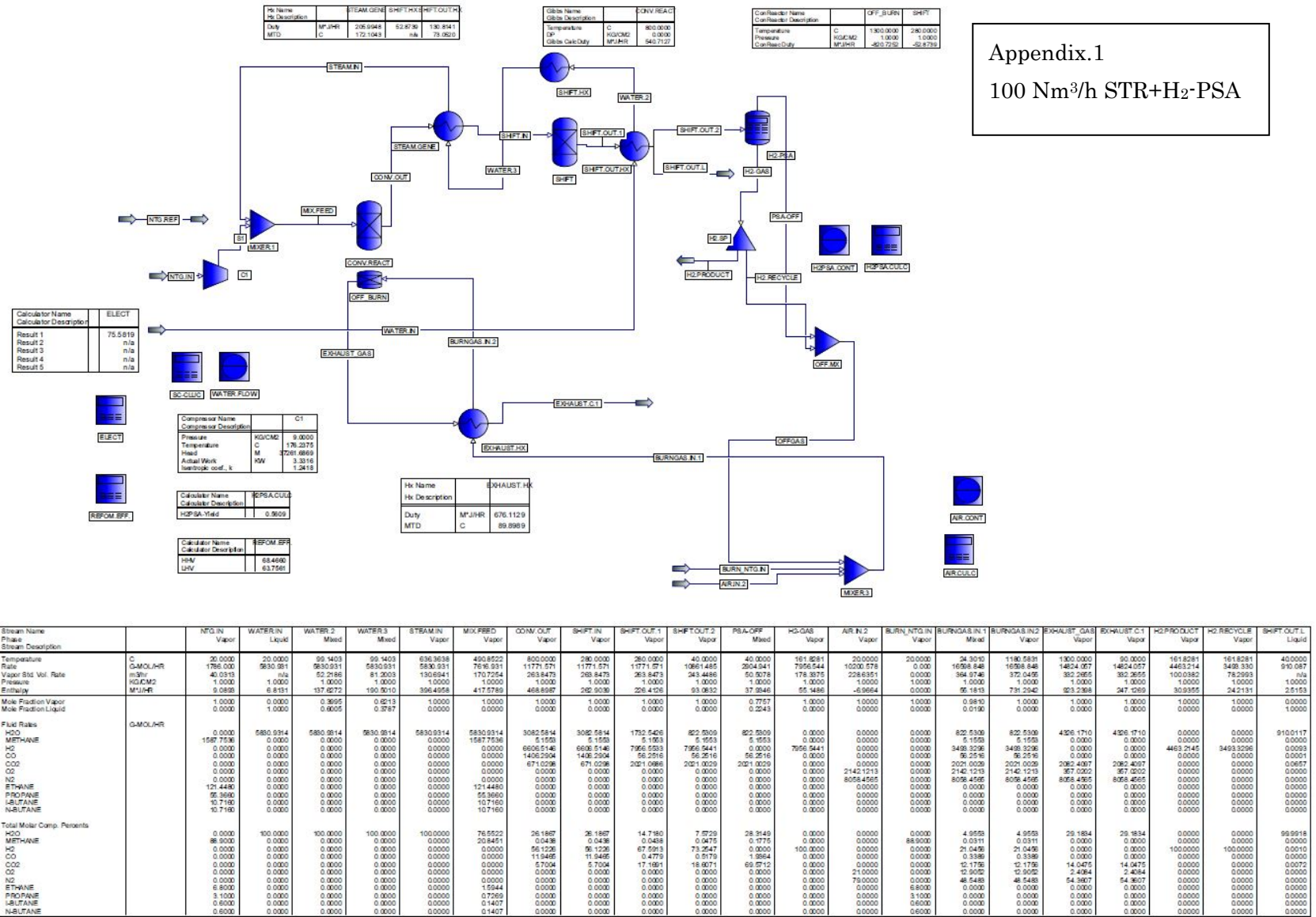
ATSR 改質器の導入により DSS 運転を行うと、5 時間運転、12 時間運転共に、ホットスタンバイを要する STR 改質器を総合効率で上回り、CO<sub>2</sub> 削減量も STR+COA-MIB を ATSR+COA-MIB が上回る結果となった。STR+COA-MIB の実運用効率は定常値での 85.1%から 12 時間 DSS で 69.1%、5 時間 DSS で 50.4%と大幅に悪化するが、ATSR+COA-MIB では定常値での 77.2%から 12 時間 DSS で 76.6%、5 時間 DSS で 74.2%と、完全停止できることにより実運用効率の低下は大きくないことが分かった。また、運用時間 12 時間よりも運用時間 5 時間の方がホットスタンバイの分だけ、ATSR 改質器による CO<sub>2</sub> 削減効果は大きくなり、5 時間 DSS 運転条件下において、O<sub>2</sub>-PSA+ATSR+COA-MIB では STR+ H<sub>2</sub>-PSA と比較した場合、年間 CO<sub>2</sub> 削減量は 199.5 t/year (CO<sub>2</sub> 削減率 52.5%)、O<sub>2</sub>-PSA+ATSR+ COA-MIB+CO<sub>2</sub> 液化回収で年間 CO<sub>2</sub> 削減量は 298.7 t/year (CO<sub>2</sub> 削減率 78.6%) という試算結果が得られた。

## 5.5 結言

COA-MIB システム導入を水素精製の単なるシステムとして比較した場合、既存の水蒸気改質器と組み合わせ CO<sub>2</sub>削減量は年間ベースで 155 t/年であることが分かった。

ATR改質と組み合わせ、COA-MIBシステムによるCO<sub>2</sub>削減の重要な視点、起動停止性にポイントをおきさらにCOA-MIBシステムが分散型CO<sub>2</sub>液化回収のできる点を考慮すると、稼働時間が短いことが前提であるためCO<sub>2</sub>削減量は527.3 t/年で59.8%のCO<sub>2</sub>を削減できることが明らかになった。

運用時間の差も効率・CO<sub>2</sub>削減に影響するが、細かい負荷変動の吸収をできることが本システムの特長を活かすためには重要であろう。

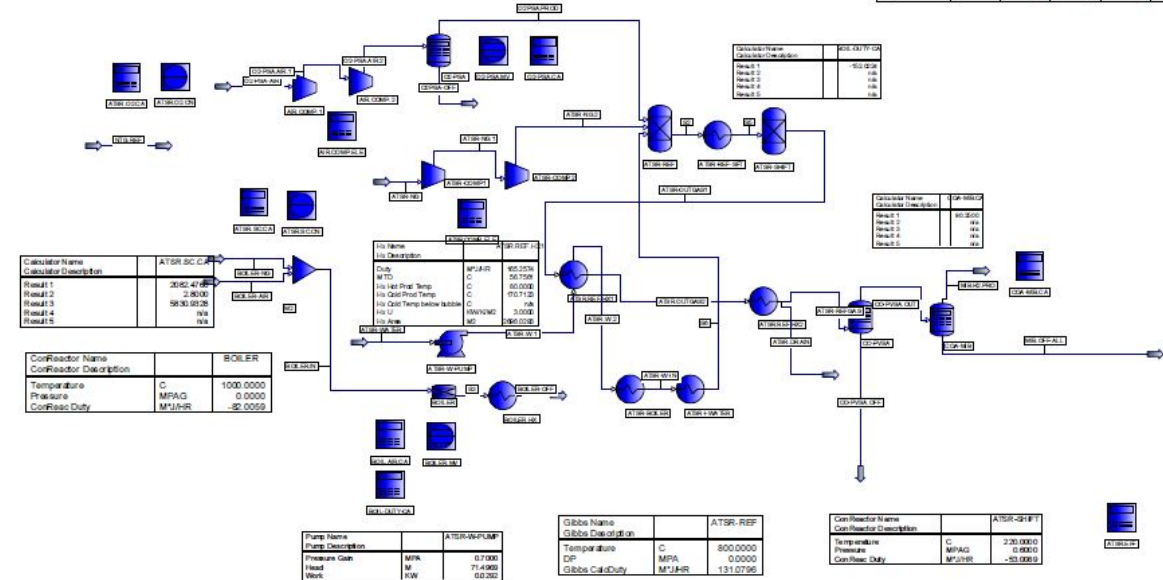




Compressor Name Compressor Description	AIR-COMP-1	AIR-COMP-2	ATSR-COMP-1	ATSR-COMP-2
Pressure	MPAG	0.2500	0.7000	0.6000
Temperature	C	149.4071	144.9125	157.2419
Head	M	18007.7321	11610.8630	14748.5115
Actual Work	KW	15.2348	9.9596	2.4395
Comp Altemodul Temperature	C	30.0000	30.0000	30.0000
Comp Altemodul Duty	MPJHR	-30.3472	-38.2846	-7.8984
Isentropic coef. k		1.4025	1.4088	1.2925

Calculator Name Calculator Description	SP-REF-1	SP-REF-2
Result 1	MPJHR	na
Result 2	na	na
Result 3	na	na
Result 4	na	na
Result 5	na	na

Tr Name Tr Description	ATSR-BOILER-1	ATSR-BOILER-2	ATSR-REF-1	ATSR-REF-2
Duty	MPJHR	126.2089	14.6000	226.1045
		na	na	na



Compressor Name Compressor Description	MPAG	MPJHR
Pressure	C	MPAG
Temperature	C	MPJHR
Head	M	
Actual Work	KW	
Comp Altemodul Temperature	C	
Comp Altemodul Duty	MPJHR	
Isentropic coef. k		

Tr Name Tr Description	MPJHR
Duty	MPJHR

Calculator Name Calculator Description	ATSR-SC-C
Result 1	MPJHR
Result 2	na
Result 3	na
Result 4	na
Result 5	na

Tr Name Tr Description	MPAG	MPJHR
Pressure	C	MPAG
Temperature	C	MPJHR
Head	M	
Actual Work	KW	
Comp Altemodul Temperature	C	
Comp Altemodul Duty	MPJHR	
Isentropic coef. k		

Coil/Reactor Name Coil/Reactor Description	BOILER
Temperature	C
Pressure	MPAG
Coil/Reac Duty	MPJHR

Pump Name Pump Description	ATSR-WPUMP
Pressure	MPAG
Temperature	C
Head	M
Actual Work	KW

Global Name Global Description	ATSR-REF
Temperature	C
Pressure	MPAG
Coil/Reac Duty	MPJHR

Coil/Reactor Name Coil/Reactor Description	ATSR-REF-1
Temperature	C
Pressure	MPAG
Coil/Reac Duty	MPJHR

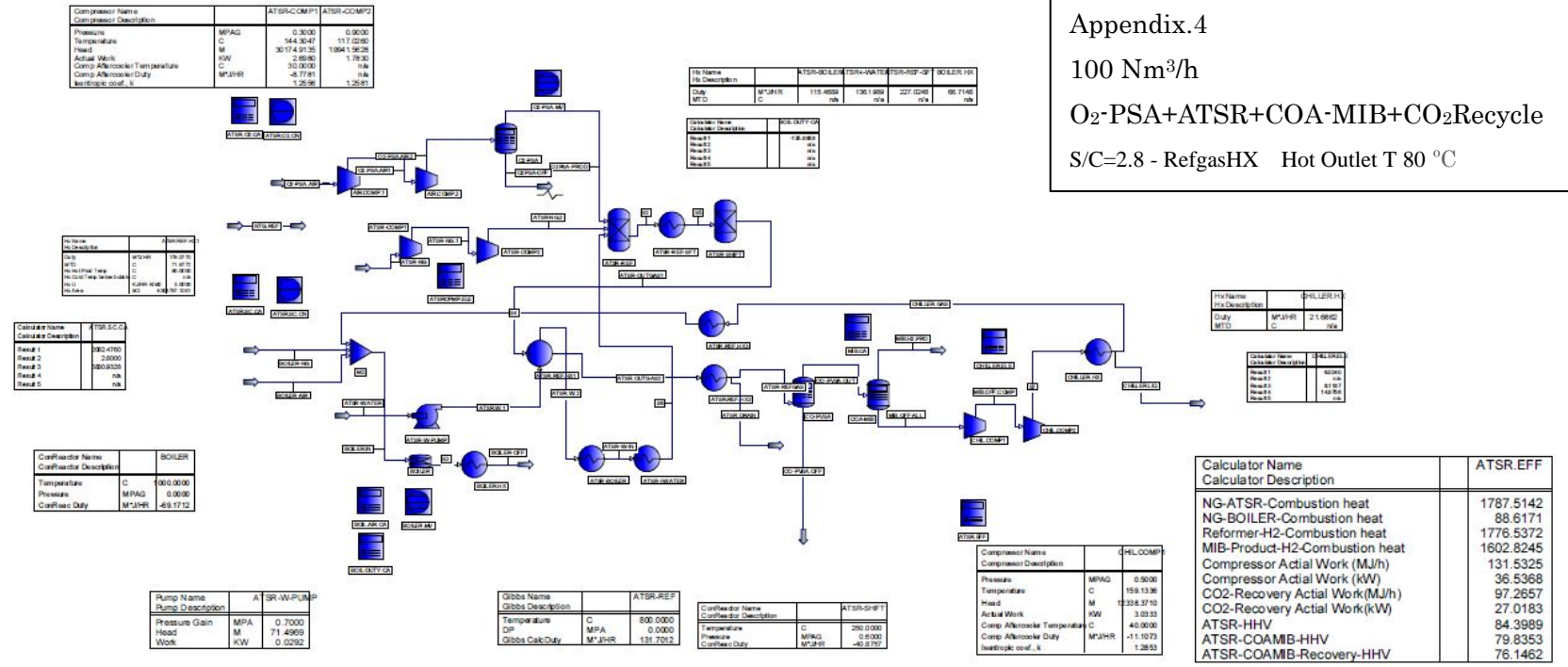
Calculator Name Calculator Description	ATSR-EFF
NG-ATSR-Combustion heat	1787.5142
NG-BOILER-C combustion heat	185.9248
Reformer-H2-Combustion heat	1786.5801
MIB-Product-H2-Combustion heat	1612.3381
Compressor Actual Work (M.J/h)	135.5715
Compressor Actual Work (kW)	37.6588
CO2-Recovery Act Work(MJ/h)	na
CO2-Recovery Act Work(kW)	na
ATSR-HHV	84.7118
ATSR-C OAMIB-HHV	76.4500
ATSR-C OAMIB-Recovery-HHV	na

Stream Name Phase Stream Description	O2-PSA-AIR Vapor	O2PSA-PROD Vapor	O2PSA-OFF Vapor	ATSR-NG Vapor	ATSR-NG-1 Vapor	ATSR-NG-2 Vapor	ATSR-WATER Liquid	ATSR-W1 Liquid	ATSR-W 2 Mixed	ATSR-W IN Vapor	ATSR-OUTGAS Vapor	ATSR-OUTGAS Mixed	ATSR-REFGA Vapor	ATSR DRAIN Liquid	BOILER-AIR Vapor	BOILER-NG Vapor	BOILER-IN Vapor	BOILER-OFF Vapor	MB-H2-PRO Vapor	
Temperature	C	15.0000	40.0000	40.0000	15.0000	30.0000	95.2419	15.0000	15.0565	170.7123	200.0000	220.0000	80.0000	40.0000	40.0000	15.0000	15.0000	14.9899	220.0000	40.0000
Rate	G-MOL/H	10720.549	779.919	9940.831	1786.000	1786.000	5830.000	5830.000	5830.000	5830.000	11691.427	11691.423	8478.329	3213.991	2365.972	185.767	255.1740	2567.158	5641.491	
Vapor Sld. Vol. Rate	m3/h	240.2997	17.4810	222.8087	40.0313	40.0313	na	na	57.0991	130.6753	262.0509	202.0517	190.0327	na	53.0308	4.1638	57.1945	57.5401	126.4480	
Pressure	MPAG	0.6000	0.6000	0.6000	0.0000	0.2500	0.6000	0.0000	0.7000	0.7000	0.6950	0.6000	0.6000	0.6000	0.6000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1000	
Enthalpy	MPJHR	-6.2027	1.7261	-2.9288	8.7413	9.6947	14.4403	4.4330	4.5381	169.7955	299.0840	269.9002	10.6407	52.9652	8.9049	-1.9447	-1.0355	34.7785	19.0248	
Mole Fraction Vapor		1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.4378	1.0000	0.7710	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	
Mole Fraction Liquid		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	0.5622	0.0000	0.0000	0.2290	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
Fluid Rates	G-MOL/H																			
H2O		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	5830.0000	5830.0000	5830.0000	5830.0000	3303.2324	3303.1858	92.3692	3210.8166	0.0000	0.0000	0.0000	402.3720	0.0000	
METHANE		0.0000	0.0000	0.0000	1587.7540	1587.7540	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	72.0438	72.0434	72.0434	0.0000	0.0000	165.1471	165.1471	0.0000	0.0000	
H2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	6251.1550	6251.1963	6250.9595	0.2369	0.0000	0.0000	0.0000	5641.4910	0.0000	
CO		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	43.4157	43.4157	43.4142	0.0016	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
CO2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1967.0161	1967.0132	1964.9824	2.0307	0.0000	0.0000	0.0000	216.6047	0.0000	
O2		2251.3153	725.3534	1525.9619	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	501.9729	0.0000	501.9729	0.0000	14.84322	0.0000	
N2		8362.0284	27.2883	8334.7601	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	27.2678	27.2658	27.2662	0.0007	1864.0995	1864.0995	1864.0995	0.0000	0.0000	
ETHANE		0.0000	0.0000	0.0000	121.4480	121.4480	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0003	0.0003	0.0000	0.0000	12.6322	12.6322	0.0000	0.0000	
PROPANE		0.0000	0.0000	0.0000	55.3690	55.3690	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	5.7588	5.7588	0.0000	0.0000	
ISOBUTANE		0.0000	0.0000	0.0000	10.7160	10.7160	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.1146	1.1146	0.0000	0.0000	
N-BUTANE		0.0000	0.0000	0.0000	10.7160	10.7160	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.1146	1.1146	0.0000	0.0000	
ARGON		107.2055	27.2969	79.9096	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	27.2964	27.2954	27.2940	0.0014	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
Total Molar Comp. Percents																				
H2O		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	28.2531	28.2531	1.0895	99.9292	0.0000	0.0000	0.0000	15.6738	0.0000	
METHANE		0.0000	0.0000	0.0000	88.9000	88.9000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	6.9162	6.9162	0.8497	0.0001	0.0000	88.9000	6.4719	0.0000	0.0000	
H2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	53.4652	53.4652	73.7287	0.0014	0.0000	0.0000	0.0000	100.0000	0.0000	
CO		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3713	0.3713	0.5121	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
CO2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	16.8244	16.8244	23.1765	0.0632	0.0000	0.0000	0.0000	8.4375	0.0000	
O2		21.0000	93.0000	15.3508	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	21.2121	0.0000	19.6679	3.2753	
N2		78.0000	3.4963	83.6454	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2332	0.2332	0.3216	0.0000	0.0000	78.7878	78.0521	72.6133	0.0000	
ETHANE		0.0000	0.0000	0.0000	6.8000	6.8000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	6.8000	6.8000	0.4950	0.0000	
PROPANE		0.0000	0.0000	0.0000	3.1000	3.1000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	3.1000	0.2257	0.0000	0.0000	
ISOBUTANE		0.0000	0.0000	0.0000	0.6000	0.6000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6000	0.9437	0.0000	0.0000	
N-BUTANE		0.0000	0.0000	0.0000	0.6000	0.6000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.6000	0.9437	0.0000	0.0000	
ARGON		1.0000	3.5000	0.8039	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2335	0.2335	0.3219	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	

Appendix.3  
 100 Nm<sup>3</sup>/h  
 O<sub>2</sub>-PSA+ATSR+COA-MIB  
 S/C=2.8 - RefgasHX Hot Outlet T 80 °C



Appendix.4  
 100 Nm<sup>3</sup>/h  
 O<sub>2</sub>-PSA+ATSR+COA-MIB+CO<sub>2</sub>Recycle  
 S/C=2.8 - RefgasHX Hot Outlet T 80 °C



Compressor Name	Compressor Description	ATSR-COMP1	ATSR-COMP2
Pressure	MPAG	0.3000	0.0000
Temperature	C	144.3547	117.0260
Head	M	30714.0135	19041.3525
Actual Work	KW	2.9590	1.7830
Comp. Atmospheric Temperature	MPAHR	33.0000	n/a
Comp. Atmospheric Duty	n/a	-8.7781	n/a
HeatDuty cool. k	n/a	1.2595	-1.2595

Heat Exchanger Name	Heat Exchanger Description	ATSR-BOILER	ATSR-NG1	ATSR-REF-GP	BOILER-HX
Duty	MPAHR	119.4959	136.1989	227.0249	66.7146
MTD	C	n/a	n/a	n/a	n/a

Distillation Name	Distillation Description	ATSR-REF
Result 1	n/a	n/a
Result 2	n/a	n/a
Result 3	n/a	n/a
Result 4	n/a	n/a

Heat Exchanger Name	Heat Exchanger Description	ATSR-REF
Pressure	MPAG	0.0000
Temperature	C	400.0000
Head	M	159.1338
Actual Work	KW	48.1712

Compressor Name	Compressor Description	ATSR-CO2
Result 1	n/a	n/a
Result 2	n/a	n/a
Result 3	n/a	n/a
Result 4	n/a	n/a
Result 5	n/a	n/a

Heat Exchanger Name	Heat Exchanger Description	BOILER
Pressure	MPAG	0.0000
Temperature	C	400.0000
Head	M	159.1338
Actual Work	KW	48.1712

Pump Name	Pump Description	ATSR-WPUMP
Pressure Gain	MPA	0.7000
Head	M	71.4969
Work	KW	0.0292

Distillation Name	Distillation Description	ATSR-REF
Temperature	C	800.0000
Pressure	MPA	0.0000
Distillation Duty	MPAHR	131.7092

Compressor Name	Compressor Description	ATSR-REF1
Temperature	C	250.0000
Pressure	MPAG	0.0000
Compressor Duty	MPAHR	-40.8757

Compressor Name	Compressor Description	CHILLCOMP
Pressure	MPAG	0.3000
Temperature	C	159.1338
Head	M	159.1338
Actual Work	KW	3.0933
Comp. Atmospheric Temperature	C	40.0000
Comp. Atmospheric Duty	MPAHR	-11.1079
HeatDuty cool. k	n/a	1.2683

Calculator Name	Calculator Description	ATSR.EFF
	NG-ATSR-Combustion heat	1787.5142
	NG-BOILER-Combustion heat	88.6171
	Reformer-H2-Combustion heat	1776.5372
	MIB-Product-H2-Combustion heat	1602.8245
	Compressor Actual Work (MJ/h)	131.5325
	Compressor Actual Work (kW)	36.5368
	CO2-Recovery Actual Work (MJ/h)	97.2657
	CO2-Recovery Actual Work (kW)	27.0183
	ATSR-HHV	84.3989
	ATSR-COAMB-HHV	79.8353
	ATSR-COAMB-Recovery-HHV	76.1462

Stream Name	Phase	ATSR-NG Vapor	ATSR-NG1 Vapor	ATSR-NG2 Vapor	CO2PSA-REF Vapor	CO2PSA-OFF Vapor	CO2PSA-PROD Vapor	ATSR-WATER Liquid	ATSR-W1 Liquid	ATSR-W2 Mixed	ATSR-WAIN Vapor	ATSR-OUT-GAS Vapor	ATSR-OUT-GAS2 Mixed	ATSR-REF-GAS Vapor	ATSR-DRAIN Liquid	BOILER-NG1 Vapor	BOILER-NG2 Vapor	BOILER-IN Vapor	BOILER-OFF Vapor	MIB-OFF-COMP Vapor	CHILLER-GAS Vapor	CHILLER-LIQ Liquid	MIB-H2-PROD Vapor
Temperature	C	15.0000	33.0000	117.0260	15.0000	23.2041	40.0000	15.0000	15.0000	170.7123	200.0000	250.0000	80.0000	40.0000	40.0000	15.0000	15.0000	10.9089	220.0000	40.0000	-20.0000	-20.0000	40.0000
Rate	G-MOL/HR	1786.000	1786.000	1786.000	11251.962	10440.230	803.722	9930.000	9930.000	5890.000	9930.000	19167.593	11607.854	8443.816	3256.036	2029.373	88.842	2510.152	3401.404	2388.740	332.235	1996.905	569.033
Vapor S/G Vol. Rate	m³/hr	40.0913	40.0913	40.0913	252.2065	234.1980	18.0146	n/a	n/a	65.4570	130.9793	262.1984	201.2068	189.2367	n/a	45.4983	1.9846	56.2634	54.0267	53.5411	8.7015	n/a	125.7019
Pressure	MPAG	0.0000	0.3000	0.0000	0.0000	0.7000	0.0000	0.0000	0.7000	0.7000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	10.0000	10.0000
Entropy	kJ/K	8.7413	8.6759	8.0067	20.5485	18.4570	1.7787	4.4390	4.4391	18.9151	20.9796	29.3145	104.9340	92.8470	0.0230	-1.8319	0.4584	6.7736	37.1957	26.4687	1.4372	-2.0715	0.9179
Mole Fraction Vapor		1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Mole Fraction Liquid		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	0.4961	0.0000	0.0000	0.2326	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Fluid Rates																							
H2O		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	5890.0000	5890.0000	5890.0000	5890.0000	3342.9020	3444.7129	91.9989	3252.7240	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	454.7994	0.0000	0.0000	0.0000
METHANE		1587.7540	1587.7540	1587.7540	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	69.9298	69.7234	69.7205	0.0000	0.0000	79.7138	103.1936	0.0000	67.2025	24.4620	45.2985	0.0000
H2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	6216.0150	6214.3152	6214.0757	0.2395	0.0000	0.0000	214.0134	0.0000	296.1686	214.0134	81.1562	96.98203
CO		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	43.1919	43.1911	43.1769	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CO2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1989.4548	1989.5709	1987.5023	2.0885	0.0000	0.0000	125.9108	251.8229	1987.5023	125.9108	1841.5915	0.0000
N2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	426.1987	426.1987	426.1987	71.3670	0.0000	0.0000	
ETHANE		121.4480	121.4480	121.4480	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	6.0259	6.0259	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
PROPANE		55.3690	55.3690	55.3690	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	7.4444	7.4444	0.0000	0.0000	0.0000	
N-BUTANE		10.7180	10.7180	10.7180	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5313	0.5313	0.0000	0.0000	0.0000	
I-BUTANE		10.7180	10.7180	10.7180	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5313	0.5313	0.0000	0.0000	0.0000	
ARGON		0.0000	0.0000	0.0000	112.5195	84.3696	26.1299	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	28.1296	28.1700	28.1685	0.0015	20.2927	0.0000	32.4835	32.4835	28.1685	12.1598	15.9787	0.0000
Total Molar Comp. Percent		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	28.5789	28.5825	1.8966	99.9298	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
METHANE		88.9000	88.9000	88.9000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.9970	0.9960	0.2529	0.0000	0.0000	86.9000	4.1111	0.0000	2.9187	6.2417	2.2669	0.0000
H2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	53.1394	53.1225	73.9019	0.0074	0.0000	6.8209	0.0000	12.3367	54.9625	4.9649	100.0000	0.0000
CO		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.3622	0.3691	0.5114	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CO2		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	16.8995	16.9270	22.3099	0.9835	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N2		0.0000	0.0000	0.0000	21.0000	15.4618	92.9988	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	21.0000	0.0000	0.0000	16.9778	2.9462	0.0000	0.0000	0.0000
ETHANE		3.0000	3.0000	3.0000	78.0000	83.7038	3.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0406	0.0409	0.3339	0.0000	78.0000	0.0000	69.9836	96.3963	1.1767	3.9872	0.6281	0.0000
PROPANE		1.6000	1.6000	1.6000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
I-BUTANE		0.8000	0.8000	0.8000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
N-BUTANE		0.8000	0.8000	0.8000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
ARGON		0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.8077	3.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2405	0.2409	0.3359	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.1792	3.1078	0.8000

## 第6章 結論

本研究は、水素・燃料電池社会構築のため大きな水素供給ネットワークやインフラを完全に構築せずとも分散型で純水素を改質ガスから精製・貯蔵・利用できるようにするための、微量 CO 選択吸着除去と水素吸蔵合金を用いた水素精製・貯蔵プロセス (COA-MIB システム) の構築に関して検討した結果をまとめたものである。研究全体を通しての結論は以下のとおりである。

第1章では本研究の背景と目的を述べ本研究の構成を示した。純水素を利用した固体高分子型燃料電池発電への期待は大きいですが、純水素を供給するインフラ構築にハードルがある。燃料から簡単に水素を製造・貯蔵し、貯蔵した水素を利用し分散型で設置した固体高分子型燃料電池が需要端の負荷変動を低減するようなシステムとすれば電力ネットワークを補完することになる。水素・燃料電池という新しい発電システムを意味のあるものにするため、機動的な純水素の製造・供給システムが求められている。オンサイトで用いられている水素精製プロセスである水素 PSA プロセスが小型の分散型水素精製プロセスとして提案されているが、この技術は工場向けの連続プロセスとして開発されたものであり起動停止・負荷変動への対応に課題があること、新しいインフラとして純水素を小型分散型で製造しながら起動停止・負荷変動対応に優れた技術が求められていることを示した。また起動停止・負荷変動対応の水素精製・貯蔵技術として MH を用いたプロセスの提案があるが、固体高分子型燃料電池による純水素発電のいずれにとっても精製水素中の微量 CO の存在が課題であり、従来の物理吸着剤では共存する CO<sub>2</sub> の影響が大きい上 CO の吸着容量が小さいため、微量 CO の吸着除去には課題があることを明らかにした。また MH を用いた純水素精製プロセスの先行研究の課題として、上記微量 CO の除去の他、水素と MH の接触効率の向上及び SV の向上、MH の膨張・収縮による応力を緩和し水素精製に配慮し高純度化・高回収率を可能にする容器形状を提案し、実証しながらスケールアップしていくことが必要であることが明らかになった。

第2章では従来 CO の高度濃縮用に用いられてきた、活性アルミナに一価の銅化合物を担持した CO 選択吸着剤を微量 CO 除去に用いることを提案し、検証を行った。CO 選択吸着剤は共存する CO<sub>2</sub> に対して活性が低く、CO を強く化学吸着するため微量 CO 除去に効果のあることが明らかになった。プロセスとしての実用化には吸着した CO の脱離再生が必要である。加熱再生では、80°C 程度の低質の熱での再生が可能であることを確認した。また単純な減圧真空再生では高真空にしても再生ができないことを確認した。減圧真空再生はコンパクトなプロセスを実現できる可能性があるためさらに検討を進め、真空再生時の真空度を 10 kPa(abs)以下にした上で不活性ガスによるページを併用することで再生が

可能であること、このときのパージガス量は吸着させる CO と同量程度あれば可能であることを定量的に見出した。

第 3 章では微量 CO の吸着除去プロセスの成立により MH への被毒の影響から解放されるという前提で、MH を用いた改質ガスからの水素精製・貯蔵プロセスの構築について検討した。エネルギープロセスとして成立させる前提として、水素精製・吸蔵時のガス圧力は 0.9 MPaG・20°C での冷却、貯蔵した水素の放出時の圧力はほぼ常圧で 80°C の温水を供給することを前提として 2 種の MH を選定し、この吸蔵合金の水素吸蔵・放出による膨張・収縮を定量的に確認した。MH の 1 mm 品で体積膨張率は 80%、200 mesh 品で 40% あることがわかり 200 mesh 品を採用することとした。水素精製・貯蔵プロセスとして成立させるためには MH 容器は従来の「横型・上部空間あり」では MH と水素の接触効率の向上・空間ショートパスの発生による水素回収率の低下および製品水素純度の低下から逃れられない。このため容器を縦型とした上で膨張を緩和する方策として、不活性充填物と混合することで上部空間部をなくしながら MH の膨張・収縮の影響を吸収した。不活性充填物は、MH の初期粒径を考慮して鉄粉を採用し、基礎実験装置により MH/鉄粉混合した縦型・流通式容器での実験を行ったところ、容器内部での固化ショートパスを回避し高い水素精製率を得られる目途を得た。このことにより縦型容器で水素の吸蔵率を高めながら製品水素純度低下の原因となる不純物の滞留の可能性を排し、装置として高い SV での運転を可能にした。

第 4 章では第 2 章での CO 選択吸着除去技術の構築、第 3 章での MIB システムの要素技術検討を踏まえ、COA-MIB システムラボスケール一貫装置として 100 NL/h の装置を試作し、メタノールを原料とした改質混合ガスを製造し、水・CO を吸着除去した上で MH により水素を精製・貯蔵した上で純水素として取り出す一貫装置を運転しプロセス性能評価を行った。朝起動・夕方停止という起動停止型の装置として 268 日間・1000 サイクル・1500 時間の長期 DSS 運転を行っても装置の高い水素回収率を維持し、長期間安定して運転を行えることを確認した。この長期間で DSS を行った累積データとして総合回収率として 89% が得られ、製品水素純度としても 3 塔式で安定して 99.9% 以上の水素が得られた。さらに MH 部を 4 塔式に改造することで MH 部の回収率を 97% に向上させ総合回収率として 91% とし、製品水素純度は 99.99~99.999% を達成できることも確認した。これまでの関連先行研究における実績と比較して顕著な成果であり、工学的な意義も大きい。

さらに実用化に向けスケールアップ手法としてナンバリングアップによる大規模化の可能な検討・基礎実験による検証を行った上で、一貫装置として 30 倍にスケールアップした 3 Nm<sup>3</sup>/h の水素を製造するベンチスケール装置を製作してラボスケールと同レベルの性能を確認し、MH を用いた水素精製・貯蔵・利用技術に関する先行研究で指摘されていた製品ガス純度・水素回収率の課題を解決し、実用化レベルとした。

実験・検討の中で原料ガスの濃度変動に対しても柔軟に対応することが可能なプロセスであることを確認した。また CO<sub>2</sub> 濃縮回収プロセスとしての可能性も示唆した。精製用途としてだけでなく、高圧ガスにかからない 1 MPaG 以下での定置型水素貯蔵・利用機能に関する起動停止・負荷変動対応を確立・実証できたともいえる。

第 5 章では COA-MIB システムと既存の水素精製プロセスである H<sub>2</sub>-PSA プロセスによる水素精製との間で、上流側の水素改質プロセスも含めたプロセス効率を汎用プロセスシミュレーターを用いて検討し、その CO<sub>2</sub> 削減効果を算出した。COA-MIB システム導入を水素精製の単なるシステムとして比較した場合、既存の水蒸気改質器と組み合わせ CO<sub>2</sub> 削減量は年間ベースで 155t/年であることが分かった。ATR 改質と組み合わせ、COA-MIB システムによる CO<sub>2</sub> 削減の重要な視点、起動停止性にポイントをおきさらに COA-MIB システムが分散型 CO<sub>2</sub> 液化回収のできる点を考慮すると、稼働時間が短いことが前提であるため CO<sub>2</sub> 削減量は 527.3 t/年で 59.8%の CO<sub>2</sub> を削減できることが明らかになった。運用時間の差も効率・CO<sub>2</sub> 削減に影響するが、細かい負荷変動の吸収をできることが本システムの特長を活かすためには重要であると考えられる。

本研究では、微量 CO 選択吸着除去と MH を組み合わせた水素精製・貯蔵プロセスを確立し実証したが、この研究の中で以下の課題・そしてさらなる可能性がみえてきている。

- ① ラボスケールでの長期実証を行った上でベンチスケールへのスケールアップ実証でも同じレベルの回収率を得られることを実証し、MH 容器のナンバリングアップによるスケールアップ手法を確立したが、容器のさらなるコンパクト化・低コスト化が実用化のためには重要である。主要機器である MH 容器に対する試行錯誤・実験を積み重ねコストダウンを行うことが必要である。
- ② MH 容器の最適化において、MH 容器には精製容器としての側面と熱交換器としての側面がある。精製容器としては吸着層と破過層があり混合ガス流速との相関により性能が決まっている。一方で固体伝熱に支配される部分もあるはずである。  
MH 容器の最適化という観点からは解析的な検討を行い、コストダウンを行うことができるであろう。
- ③ 本研究では、COA-MIB システムを 3 塔式もしくは 4 塔式とした。水素を貯蔵している起動停止・負荷変動に対して柔軟なプロセスとして検証しながら、連続的な水素の需要に対応できるシステムとして確立した。

純水素による固体高分子型燃料電池は低負荷での運転や負荷変動に対して高効率に追従する発電システムであり、MH を用いた水素貯蔵と組み合わせることで新しい可能性が広がると考えているがそのような利用法の実例がまだ十分にはない。ネットワークから独立し負荷変動に対応した電力の使い方自体がまだ未成熟である。負荷変動に対応できる低圧型水素貯蔵システムとして提案するためには、電力の使い方と組み合わせた事

例検討・実証が必要であることを実感した。

プロセス・設備開発とともに電気系のアプリケーションとしての開発を組み合わせることが重要であろう。

- ④ 微量 CO 除去に用いた CO 選択吸着剤はこれまで CO 濃縮にしか用いてこなかったが、微量 CO 除去を行えることで様々な用途の可能性が示唆されている。コストの問題も含めさらに検討を進め、新しいプロセスとして確立していくことが重要である。また、吸着除去した CO は濃縮回収したのち燃料としてエネルギー回収を行えることも利点である。微量 CO を除去するため触媒能を工夫し過剰空気を投入して触媒酸化を行う従来法と比較すると、簡便さ・不純物である N<sub>2</sub> や Ar の混入のないことなど利点は大きい。
- ⑤ MH は H<sub>2</sub> に対する選択性が高いため MIB 部は低濃度水素の回収プロセスとしての可能性も高い。H<sub>2</sub> は工業的には還元ガスもしくは酸化を嫌う系でのシールガスとして使われることも多いが、圧力のない常圧で使いそのまま燃焼処理されることが多い。従来の水素精製法である水素 PSA の場合には、水素を回収するためには吸着力の弱い共存不純物を吸着除去しなければならなかったため水素含有系の圧力が高くなければならなかった。還元系での H<sub>2</sub> を回収するためには、常圧のまま使用した水素を水素平衡圧の低い MH で回収した上で、工場に存在する高温加熱源を用いて放出させ高純度の水素として回収するプロセスが成立する可能性も十分にある。

2015 年から燃料電池自動車を実用化するために、水素インフラの整備が進められており、純水素インフラの整備・固体高分子型燃料電池の民生用利用の進展にあわせ、純水素燃料電池を用いた定置型発電に対する期待も高まるものと思われる。

本研究がこれら新しいエネルギー利用の実現に貢献することを期待している。

## 謝辞

本論文は筆者が神戸製鋼所 エンジニアリング部門・技術開発本部機械研究所においておこなってきた吸着による微量 CO 除去に関する研究・開発と筑波大学との共同研究によって行った、環境省地球温暖化対策技術開発事業「水素・燃料電池社会構築のための負荷対応型水素精製システムに関する技術開発」(平成 21 年度～平成 23 年度)、地球温暖化対策技術開発・実証研究事業「水素吸蔵合金による負荷対応型水素回収・精製・貯蔵・利用システムの開発」(平成 24 年度)の成果の一部を COA-MIB システムの構築と実証に絞ってまとめたものです。本研究を遂行し本論文を執筆するにあたり、関係各位にひとかたならぬご助力とご指導をいただきました。ここに感謝の意を表します。

筑波大学大学院 システム情報工学研究科 構造エネルギー工学専攻 教授 石田政義先生には研究を通して多くのご指導をいただき、さらに本研究をとりまとめるきっかけをいただきました。また論文執筆において有益かつ的確なご指導とご助言を賜りました。また独立行政法人産業技術総合研究所再生可能エネルギー研究センター前田哲彦主任研究員、筑波大学システム構造エネルギー工学域 岡島敬一准教授、藤野貴康准教授、花田信子助教、中山知紀助教からも本論文に関しての様々な有益なご助言を賜りました。研究メンバーとして土井雄介氏、石川政彦氏およびエネルギー変換研究室の皆様には様々な形でご協力いただきました。

環境省地球温暖化対策技術開発事業では、佐賀大学大学院海洋エネルギーセンター門出政則教授、九州大学水素材料先端研究センター栗山信宏教授、東邦ガス株式会社環境部環境推進グループ梅田良人マネージャー、東京ガス株式会社基盤技術部エネルギーシステム研究所矢加部久孝所長、国際環境研究協会植弘崇嗣プログラムオフィサー他の皆様にご助言を賜りました。

研究において、CO 選択吸着剤に関して、関西熱化学株式会社・MC エバテック株式会社の方々にこれまでもお世話になってきました。特に関西熱化学株式会社 安丸純一所長、MC エバテック株式会社元取締役岸田宗治氏には CO 選択吸着剤の活用においてご協力をいただきました。水素吸蔵合金の選定に関しては、研究初期より日本重化学工業株式会社機能材料事業部開発部角掛繁部長、布浦達也グループリーダーに様々な示唆・ご協力をいただきました。また佐賀大学大学院海洋エネルギーセンター門出政則教授および光武雄一教授には水素吸蔵合金の物性的な側面に関して委託研究・共同研究を通してご協力をいただきました。ありがとうございました。

神戸製鋼所技術開発本部前機械研究所長三宅俊也執行役員、本家浩一機械研究所長、菊池直樹前化学環境研究室長、藤浦貴保化学環境研究室長にご指導をいただきました。

神鋼エンジニアリング&メンテナンス株式会社プラント事業部 清水邦彦副事業部長、栗城雄治室長には装置設計・製作でご協力をいただきました。

主要研究メンバーである藤澤彰利氏、中尾昇氏、谷口行伸氏、松岡亮氏、留川脩平氏、半谷広央氏には、研究・運転・解析・データのまとめなど様々な形でご協力をいただきました。心より感謝いたします。

最後になりますが、神戸製鋼所化学プラント系で若き日にご指導いただいた故増田豊彦氏、CO 吸着に関する開発・実用化の第一人者であり若くして病に倒れた故糟谷文彦氏に本論文を捧げます。

## 参考文献

- 1) 資源エネルギー庁, "エネルギー白書 2012," pp106-109
- 2) 資源エネルギー庁, "総合資源エネルギー調査会基本政策分科会パブリックコメント" 平成 25 年 12 月 「エネルギー基本計画に対する意見」 pp19-22, pp51-52
- 3) 燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) ホームページ <http://fccj.jp/> より 「FCV と水素ステーションの普及に向けたシナリオ 2010」
- 4) 石田政義 「水素吸蔵合金を用いた改質ガスからの純水素精製による燃料電池負荷変動対策」, 電気学会論文誌, Vol.121-B, 2001, pp1036-1043
- 5) 石田政義 「分散型電源の統合型連系制御システム」 電子材料 7 月号別冊, 2010, pp17-25
- 6) 川井利長編 「圧力スイング吸着技術集成」, 工業技術会, 1986
- 7) 水素燃料電池ハンドブック編集委員会編 「水素燃料電池ハンドブック」, オーム社, 2006,
- 8) 大阪ガスホームページ  
<http://www.osakagas.co.jp/rd/fuelcell/pefc/reformed/prox.html> より CO 除去器 (CO 選択除去)
- 9) 山梨大学, 「高濃度 CO 耐性アノード触媒開発・定置用 FC システムの低コスト化のための MEA 高性能化」, NEDO 技術開発機構, 平成 23 年度成果報告会資料
- 10) 谷口行伸, 「水素吸蔵合金を用いた改質ガスからの純水素精製とその適用による CO 除去のプロセスの簡素化」, 筑波大学 博士論文, 2006
- 11) 小野嘉夫・鈴木勲, 「吸着の科学と応用」, 講談社, 2003, pp130
- 12) 勝田正文ら, 「水素吸蔵合金法による水素精製・貯蔵システムの最適設計」, 第 43 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, pp599-600
- 13) 勝田正文ら, 「本庄・早稲田地域での G 水素モデル社会の構築」 成果報告書, 平成 19 年度環境省地球温暖化対策技術開発事業, 2007
- 14) Dmitry Dunikov, Vasily Borzenko, Stanislav Malyshenko "Influence of impurities on hydrogen absorption in a metal hydride reactor", International Journal of Hydrogen Energy, Vol37, 2012, pp13843-13848
- 15) 大角泰章, 「新版水素吸蔵合金—その物性と応用—」, アグネ技術センター, 1999
- 16) 日本ガス協会, 「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業 固体高分子形燃料電池システム化技術開発事業 新 P S A 方式による水素製造技術」 平成16年度成果報告書, NEDO技術開発機構, 2005 , pp10
- 17) 石田政義監修, 「家庭用燃料電池の開発と課題」, シーエムシー出版, 2004
- 18) 青方ら, 「PSA 法による高純度一酸化炭素の分離回収プロセスの開発」, 神戸製鋼技報 Vol39, 1989, pp45-48
- 19) 神戸製鋼所資料より
- 20) 松下政裕, 門出政則, 光武雄一, 「水素吸蔵合金の膨張・収縮の可視化試験装置」, 佐賀



大学海洋エネルギー研究センター報告 OTEC, 第 15 号, 2010,pp37-40

21) 神戸製鋼所 アルミ蝋付け熱交換器 ALEX 資料より

22) 日本自動車研究所「自動車用固体高分子形燃料電池システム普及基盤整備 燃料性状規格検討に関する調査」平成16年度成果報告書, NEDO技術開発機構, 2005, pp64

23) 大阪ガスエンジニアリングホームページより

[http://www.oge.co.jp/plant\\_lng/lng\\_suiso/](http://www.oge.co.jp/plant_lng/lng_suiso/)

24) 岩崎和市ら 「1 kW 級家庭用燃料電池の大規模実証と水素機開発の現状」, 東芝レビュー, Vol.62, 2007, pp50-53

25) 神戸製鋼所, 「水素・燃料電池社会構築のための負荷対応型水素精製システムに関する技術開発」成果報告書, 環境省地球温暖化対策技術開発事業, 2009~2011

26) 神戸製鋼所, 「水素吸蔵合金による負荷対応型水素回収・精製・貯蔵・利用システムの開発」成果報告書, 環境省地球温暖化対策技術開発・実証研究事業, 2012

## 公表論文リスト

### 査読付き学術誌論文

- (1) S. Miura, A. Fujisawa, M. Ishida: A hydrogen purification and storage system using metal hydride, international journal of hydrogen energy 37 (2012) 2794-2799
- (2) S. Miura, A. Fujisawa, S. Tomekawa, Y. Taniguchi, N. Hanada, M. Ishida: A hydrogen purification and storage system using CO adsorbent and metal hydride, Journal of Alloys and compounds 580(2013)S414-S417
- (3) A. Fujisawa, S. Miura, Y. Mitsutake, M. Monde ‘Simulation Study of hydrogen purification using metal hydride’ , Journal of Alloys and compounds, 580(2013)S423-S426
- (4) 土井雄介, 朴大欽, 石田政義, 藤澤彰利, 三浦真一 : 純水素利用燃料電池に関する負荷変動追従性の評価, 電気学会論文誌B (電力・エネルギー部門誌) vol131 No12 (2011) 927-935
- (5) 光武雄一, 門出政則, 田中誠一, 三浦真一, 藤澤彰利 : 水素吸蔵合金と鉄の混合微粒子充填カラムの通気抵抗測定, 水素エネルギーシステム , 37, No3 (2012) 262-267
- (6) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁 : タイムプレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究(第1報) - 改良型タイムプレッシャー法について -, 工業火薬, 47 (1986), p. 46
- (7) 田村昌三, 三浦真一, 平尾勝彦, 大内博史, 伊藤葵, 吉田忠雄, 村永浩太郎, 安部隆幸, 森崎繁 : タイムプレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究(第2報) - 酸化剤-セルロース系組成物の燃焼特性に及ぼす酸化剤の種類の影響 -, 工業火薬, 47 (1986), p. 206
- (8) 伊藤葵・三浦真一・田村昌三・吉田忠雄・村永浩太郎・安部隆幸・森崎繁 : タイムプレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究 第3報: 酸化剤-可燃剤系組成物の燃焼挙動におよぼす可燃剤の種類の影響, 工業火薬, 47 (1986), 206
- (9) 村永浩太郎・三浦真一・石田英史・松永猛裕・伊藤葵・渡辺正俊・田村昌三・吉田忠雄・安部隆幸・森崎繁 : タイムプレッシャー法による反応性物質の燃焼挙動に関する研究 第4報: 希釈法によるタイムプレッシャー法の火薬類の燃焼挙動評価への適用 工業火薬, 47 (1986), 211

## 査読のない発表論文

- (1) 三浦真一 「水素中 CO の選択的高度吸着除去プロセスの開発」学会誌「燃料電池」2008年 Vol. 8 No18, 135-138
- (2) 三浦真一 「水素吸蔵合金を用いた純水素精製・貯蔵システム」学会誌「燃料電池」2009年 Vol. 9 No2, 108-112
- (3) 藤澤彰利, 三浦真一 「水素吸蔵合金による純水素精製・貯蔵システム開発の進捗」学会誌「燃料電池」2012年Vol. 12 No2, 13 - 18
- (4) 三浦, 藤澤, 高村, 中本, 石田 平成20年度 環境省 地球温暖化対策技術開発事業「水素・燃料電池社会構築のための負荷対応型水素精製システムに関する技術開発」成果報告書 2009年3月
- (5) 三浦, 藤澤, 留川, 中本, 石見, 石田, 土井 平成21年度 環境省 地球温暖化対策技術開発事業「水素・燃料電池社会構築のための負荷対応型水素精製システムに関する技術開発」成果報告書 2010年3月
- (6) 三浦, 藤澤, 谷口, 留川, 中本, 石見, 石田, 花田, 土井 平成22年度 環境省 地球温暖化対策技術開発事業「水素・燃料電池社会構築のための負荷対応型水素精製システムに関する技術開発」成果報告書 2011年3月
- (7) 三浦, 藤澤, 谷口, 留川, 中本, 石田, 花田, 石川, 中川, Zeng, 戸田 平成23年度 環境省 地球温暖化対策技術開発・実証研究事業「水素吸蔵合金による負荷対応型水素回収・精製・貯蔵・利用システムの開発」成果報告書 2012年3月

## 口頭発表

- (8) S. Miura, A. Fujisawa, M. Ishida: Hydrogen purification and storage system using Metal Hydride, AIChE 2010 Annual meeting(2010)
- (9) S. Miura , Hydrogen purification & storage system using Metal Hydride, World Hydrogen Energy Conference 2012
- (10) 三浦真一他 燃料電池用水素中の新規CO除去プロセス 第24回水素エネルギー協会大会, 2004年12月
- (11) 山下, 由良, 藤澤, 清水, 三浦真一, 岸田, 佐藤 燃料電池用水素中の微量CO吸着剤 第24回水素エネルギー協会大会, 2004年12月
- (12) 三浦真一他 CO吸着剤を用いた燃料電池用水素精製プロセスの開発 化学工学会第39回秋季大会講演要旨集 2007年9月
- (13) 中尾, 三浦, 山下, 藤澤 新規水素PSA装置の効率評価 化学工学会第39回秋季大会講演要旨集 2007年9月

- (14) 藤澤, 中尾, 三浦, 山下 CO吸着剤と水素吸蔵合金を用いた高純度水素製造方法 化学工学会第73年会講演要旨集2008年10月
- (15) 三浦真一 水素中COの選択的高度吸着除去プロセスの開発 第9回秋季技術交流フォーラム「エネルギー技術懇話会」 2008年10月
- (16) 藤澤, 三浦, 山下, 中尾 CO吸着剤と水素吸蔵合金を用いたPEFC用純水素製造・供給システムの開発 第18回日本エネルギー学会大会 2009年7月
- (17) 藤澤, 三浦 CO選択吸着剤と水素吸蔵合金を用いた純水素製造・供給システムの開発 第29回水素エネルギー協会大会発表 2009年12月
- (18) 藤澤, 三浦 CO選択吸着剤と水素吸蔵合金を用いた改質ガスからの水素精製に関する研究 化学工学会第75年会 2010年3月
- (19) 三浦真一, 藤澤 CO選択吸着剤と水素吸蔵合金を用いた純水素製造プロセスの効率評価 化学工学会第75年会 2010年3月
- (20) 三浦真一他 水素吸蔵合金を用いた水素精製・貯蔵システム 第17回燃料電池シンポジウム 2010年5月
- (21) 藤澤, 三浦 CO選択吸着剤と水素吸蔵合金を用いた純水素製造・供給システムの開発 第19回日本エネルギー学会大会 2010年8月
- (22) 西川, 三浦, 中尾 CO吸着剤を用いた水素製造プロセスにおけるDSS特性の検証 第3回化学工学3支部合同徳島大会 2010年10月
- (23) 藤澤, 三浦 CO吸着剤と水素吸蔵合金を用いた純水素精製システム 第30回水素エネルギー協会大会 2010年12月
- (24) 三浦真一他 水素吸蔵合金を用いた純水素精製・貯蔵システム 第6回新エネルギー技術シンポジウム 2011年3月
- (25) 留川, 藤澤, 三浦 水素吸蔵合金を用いた改質ガスからの水素精製に関する研究 化学工学会第76年会 2011年3月
- (26) 藤澤, 留川, 三浦 CO吸着剤と水素吸蔵合金を用いたPEFC用純水素製造・供給システムの開発 化学工学会第76年会 2011年3月
- (27) 松岡, 三浦, 中尾 PVSA法によるオレフィン濃縮回収プロセスの開発 化学工学会第76年会 2011年3月
- (28) 三浦真一他 水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵・精製技術開発の現状と可能性 第18回燃料電池シンポジウム 2011年5月
- (29) 藤澤, 留川, 三浦 CO選択吸着剤と水素吸蔵合金を用いた水素精製システムの開発 第20回日本エネルギー学会大会講演要旨集 2011年8月
- (30) 留川, 藤澤, 三浦 水素吸蔵合金を用いた改質ガスからの水素精製に関する研究 第20回日本エネルギー学会大会講演要旨集 2011年8月
- (31) 松岡, 三浦, 中尾 PSAによるオレフィン濃縮回収技術の開発 第20回日本エネルギー学会大会講演要旨集 2011年8月

- (32) 西川, 三浦, 中尾 自立型水素PSAのDSS特性の検証 第20回日本エネルギー学会大会講演要旨集 2011年8月
- (33) 藤澤, 留川, 谷口, 三浦 水素吸蔵合金を用いた水素含有ガスからの水素精製に関する検討 水素エネルギー協会第31回大会 2011年11月
- (34) 留川, 藤澤, 谷口, 三浦 CO吸着剤と水素吸蔵合金を用いた水素精製システムの開発 水素エネルギー協会第31回大会 2011年11月
- (35) 藤澤, 留川, 谷口, 三浦 水素吸蔵合金を用いた水素精製に関する検討 化学工学会第77年会 2012年3月
- (36) 谷口, 留川, 三浦 自己熱型改質器の起動性を活用した水素製造・精製装置の開発 化学工学会第77年会 2012年3月
- (37) 留川, 藤澤, 谷口, 三浦 自己熱型改質装置と水素PSAを用いた天然ガスからの水素製造・精製システムの開発 化学工学会第77年会 2012年3月
- (38) 谷口, 留川, 藤澤, 三浦 自己熱型改質器の開発と起動性評価 第19回燃料電池シンポジウム 2012年5月
- (39) 藤澤, 留川, 谷口, 三浦 水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵・精製システムの開発 第19回燃料電池シンポジウム 2012年5月
- (40) 谷口, 留川, 藤澤, 三浦 自己熱型改質器の起動性とその効率向上性の評価 第21回日本エネルギー学会大会 2012年8月
- (41) 留川, 谷口, 藤澤, 三浦 自己熱型改質装置と水素PSAを用いた水素製造・精製システムの開発 第21回日本エネルギー学会大会 2012年8月
- (42) 藤澤, 谷口, 留川, 三浦 CO選択吸着剤と水素吸蔵合金を用いた純水素製造・供給システムの開発 第21回日本エネルギー学会大会 2012年8月
- (43) 藤澤, 谷口, 留川, 三浦 「水素吸蔵合金を用いた水素含有ガスからの水素精製」第44回化学工学会秋季大会 2012年9月
- (44) N. Hanada, M. Ishida, A. Fujisawa, S. Tomekawa, S. Miura 'Effect of operating parameter on hydrogen purification and absorption in Metal hydride intermediate buffer(MIB) system' International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012, Oct. 2012
- (45) S. Miura, A. Fujisawa, S. Tomekawa, Y. Taniguchi, N. Hanada, M. Ishida: A hydrogen purification and storage system using CO adsorbent and metal hydride, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012, Oct. 2012
- (46) A. Fujisawa, S. Miura, Y. Mitsutake, M. Monde 'Simulation Study of hydrogen purification using metal hydride', International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012, Oct. 2012
- (47) Y. Mitsutake, M. Monde, S. Miura, A. Fujisawa 'Measurement of Gas Permeability for MH-Fe Particle Mixture、

International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012, Oct. 2012

- (48) 石川, 樋口, 石田, 藤澤, 谷口, 三浦 「燃料改質装置-純水素PEFCシステムの物質・エネルギーフロー解析に基づくCO<sub>2</sub>排出量評価 - 水素精製装置依存性 -」, 第8回新エネルギー技術シンポジウム (産総研, つくば), A-2, 2013年3月
- (49) 藤澤, 谷口, 留川, 三浦 「CO 吸着剤と水素吸蔵合金を用いた水素精製プロセスの開発」 化学工学会第78年会, 2013年3月
- (50) 花田, Liang Zeng, 石田, 朝田, 藤澤, 三浦 CaNi<sub>5</sub>のH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-混合ガスに対する水素精製・貯蔵サイクル特性 日本金属学会 2013年秋期大会
- (51) 三浦真一 水素吸蔵合金を用いた負荷対応型水素精製・貯蔵システム MH (水素吸蔵合金) 利用開発研究会 2010年4月
- (52) S.Miura 'Hydrogen purification and storage system using Metal Hydride' 産総研Hydrogen Energy Research Work-shop 2011年1月
- (53) 三浦真一 水素吸蔵合金を用いた水素精製・貯蔵システムの開発について 燃料電池部会・FCH基盤技術懇談会第204回定例研究会 2011年10月
- (54) 三浦真一 定置型水素精製・貯蔵と水素貯蔵材料 NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO☆STAR)最終報告会」 2012年1月
- (55) S.Miura Hydrogen purification and storage system using Metal Hydride, World Hydrogen Energy Conference 2012 2012年6月
- (56) 三浦真一 水素吸蔵合金を用いた水素精製・貯蔵・利用システム 産総研 水素貯蔵材料・水素エネルギーシステムに関する研究会 2012年7月
- (57) 三浦真一 水素・燃料電池社会構築のための負荷対応型水素精製システムに関する技術開発 環境省 平成23年度地球温暖化対策技術開発成果発表会 2013年1月
- (58) 三浦真一 水素吸蔵合金を用いた精製・貯蔵・利用システムの可能性 東北大学 第2回水素貯蔵材料・エネルギーシステムに関する研究会 2013年5月
- (59) 河島巖, 三浦真一他: 系統安定化用SMES要素モデルコイルの評価(2) -超臨界ヘリウムによる冷却特性-, 第70回春季低温工学・超電導学会 2004年
- (60) 三浦真一他 バイオマス賦存量GISデータベースの作成と公開 第一回バイオマス科学会議 2006年1月
- (61) 三浦真一他 バイオマス賦存量及び利用可能量の推計とエネルギー需要量との関係からみた考察 日本エネルギー学会大会 2006年8月
- (62) 松岡, 三浦, 谷口, 野一色 マイクロチャネルリアクターの液液抽出性能に及ぼす流路条件の影響 化学工学会第77年会 2012年3月
- (63) 松岡, 三浦, 野一色, 武藤 マイクロチャネルリアクターによる金属イオンの溶媒抽出 化学工学会第78年会 2013年3月