

研究論文

二酸化炭素吸収型水素製造プロセスにおける エネルギー的検討

Feasibility Study on Hydrogen Production Process with CO₂ Sorbent

朴 海洋*・布施卓哉*・廣田靖樹*
Haeyang Pak Takuya Fuse Yasuki Hirota

小林敬幸**・葛山弘一***
Noriyuki Kobayashi Koichi Katsurayama

(原稿受付日2005年11月1日, 受理日2006年2月8日)

Abstract

Development of hydrogen infrastructure is becoming more active year by year. The hydrogen energy is promised to be provided for fuel cell vehicles (FCV) as well as stationary fuel cell in residential area and commercial establishment. The city gas steam reforming process is one of the strongest candidates of the hydrogen production since the urban area has the city gas supplied network to the hydrogen refueling station. Enhancement of thermal efficiency at the fuel reforming process of the hydrogen production is the most important issue for accelerating the hydrogen infrastructures. To improve the conversion of methane to hydrogen and capture the CO₂ emission from product gas, the methane steam reforming with CaO as CO₂ sorbent is analyzed using process simulator. The simulation for methane steam reforming process predicted that the reforming with adsorbing at 833 K and the regeneration (desorbing) at 1233 K in high-pressure condition (15 atm) is optimal. The maximum thermal efficiency was achieved 82.4 % at 4.6 in steam/carbon molar ratio since the heat recovery at combustor and the sensible heat from regenerated CaO effectively used for the endothermic reaction in the hydrogen production process.

1. 緒言

近年, 燃料電池自動車 (以降, FCV) の燃料供給インフラとして, 水素ステーションの開発および実証試験が盛んに進められている¹⁻³⁾. 水素ステーションの経済性に関する試算³⁾によると, 導入期などFCVの台数が確保できない状況において, 水素供給コストはガソリンに比べて割高になる可能性が高いと指摘している. また, 水素の需要量が低い場合には, 水素製造負荷が低くなるため, 製造コストや水素製造効率に影響を及ぼすと考えられる.

著者らは, 水素ステーションの高稼働率を確保するためにFCVだけでなく, ステーションに隣接した住宅 (純水素PEFCの設置を想定) にも, 水素を同時に供給するシステムを提案している. 上記検討では, FCVへの燃料充填台数, 住宅のエネルギー需要および各種機器の効率等を考慮したプロセスシミュレーションを作成し, エネルギー的検討を

行った. 水素をFCVのみに供給するシステム (住宅には系統電力供給) との比較検討において, FCVおよび住宅への水素同時併給システムでは, 最大14%の一次エネルギー削減および22%のCO₂排出削減が達成可能となった. このことから, 水素エネルギーシステムにおいて, 水素を同時併給する方式が有利であり, また純水素PEFCは, 現行グリッドよりもエネルギー的に有利であることが, 定量的に明らかになった⁴⁾. しかしながら, 改質効率に現行の実績値⁵⁾を用いた試算では, エネルギー削減率は約6%程度と低く, 水素エネルギー供給インフラを円滑に導入するためには, 水素製造プロセスにおける改質効率の向上が必要不可欠であると考えられた.

天然ガス改質による水素製造プロセスにおいて, 高効率化の観点から, メンブレンリフォーマを用いる水素分離型改質プロセスやCO₂吸収型改質プロセスなどが提案されている. メンブレンリフォーマは, 天然ガスの改質反応で生成した水素を, 反応器内部のPd系合金薄膜を使用した水素分離膜により, 改質反応場で選択的に抜き出し, 高純度の水素を製造するものである. 40Nm³/hr級メンブレンリフォーマ運転試験では, 約70%以上の水素製造効率, 約92%以上の水素回収率を達成している⁶⁾.

一方, CO₂吸収型改質プロセスは, 代表的なCO₂吸収剤で

*名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻

** エコトピア科学研究所エネルギー科学研究部門 助教授
〒464-8603 名古屋市千種区不老町

E-mail: koba@esi.nagoya-u.ac.jp

*** 東邦ガス(株)エネルギー技術開発部

〒476-8501 愛知県東海市新宝町507-2

あるCaOを改質反応器中に混入させ、水蒸気改質反応を進めつつ、同時にCO₂を吸収・固定化できる水素製造技術である。当該システムは、CO₂回収効果だけでなく、改質の非平衡反応によるメタン転化率の向上、PSA負荷低減による水素回収率の向上などが見込まれる。メタン水蒸気改質における、CaOの炭酸化反応を利用した水素製造に関する研究では、反応軸方向の一次元に対する速度論解析が検討され、反応生成物の経時的予測が可能になってきた⁷⁾。実験的検討においては、メンブレンリフォーマの反応場にCaOを添加することにより、現行の改質器より低温度で改質反応を可能にした例がある⁸⁾。またCaOの耐久性の観点から、改質反応の経時変化による水素濃度に関する検討、CaOの炭酸化・脱炭酸化サイクルにおける転化率に関する検討がなされている。Balasubramanianら⁹⁾の実験では、約100分後にCaOは全てCaCO₃に転化し、改質ガス中の水素濃度が低下することを明らかにした。固体の形状や温度・圧力にもよるが、4サイクルで転化率0.4、また20サイクルで転化率0.2まで減少することが報告されている¹⁰⁾。メタン改質のみならず、石炭¹²⁾やバイオオイル¹³⁾を用いた検討もなされており、CaO材料の入手の容易性からもCO₂回収型改質プロセスの優位性が示唆されてきた。

これまで実施されたラボスケール実験を、水素ステーション等の実プロセスに適用させるためには、設計指針となる改質温度、生成熱の取り回しや吸収剤の再生方式（熱供給）に関する検討が必要であると考えられる。特に、吸熱反応（改質反応）と発熱反応（シフト反応および炭酸化反応）が混在する本プロセスでは、生成熱を有効に利用することが、システム総合効率の向上に直結すると考えられる。

本検討では、水素製造プロセスにおける高効率化を達成するための設計指針を得ることを目的として、CaO添加CO₂吸収型改質反応を用いたプロセスシミュレーションを行った。特にプロセスにおいて重要な因子となる、改質温度、CO₂吸収剤再生温度および再生プロセスへの熱供給方式に関する熱力学的検討を行い、当該システムにおける総合熱効率に関する解析を行った。

2. CO₂吸収型プロセスにおける前提条件

2.1 メタン改質温度

システム解析を行う上で、CaO添加CO₂吸収型改質プロセスにおける改質温度を設定する必要がある。改質温度は各成分の組成を決定するだけでなく、改質反応を行うための原料予熱にかかる熱バランスを大きく左右するため、結果的にシステムの総合熱効率に大きく影響する。図1に熱力学的計算より得られた改質ガス組成の温度依存性を示す。CH₄およびCaOのモル比は1.0であり、またスチーム・カーボンモル比（以降、S/Cモル比）は3.0、15気圧の条件にて

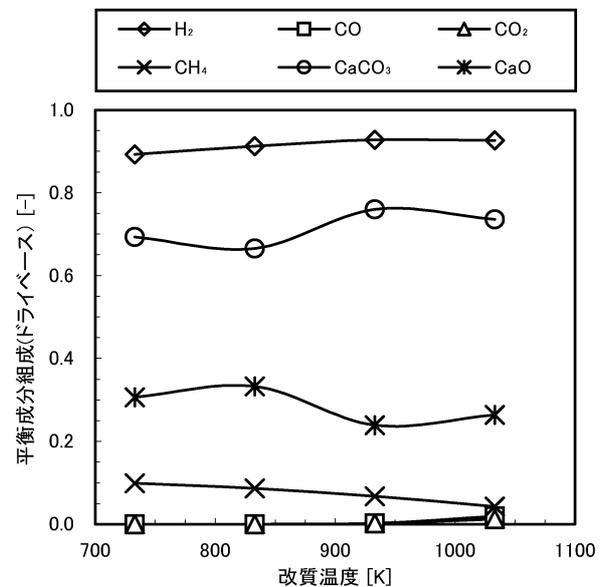


図1 CH₄改質温度と各成分の平衡組成

試算を行った。以下に改質反応器内の各反応式を示す。改質反応後の平衡成分組成は、H₂、H₂O、CO₂、CO、CH₄、CaOおよびCaCO₃とした。ここで、CaOはCO₂との反応によりCaCO₃となり、またH₂Oとの反応によりCa(OH)₂の生成も考えられる。しかしながら、Ca(OH)₂は550~580℃程度で完全に脱水しCaOとなるため、後述する改質温度領域ではCa(OH)₂の生成を考慮しなかった。



CH₄の水蒸気改質反応(1)は吸熱反応であるため、低温領域では未反応分が残存する。一方、COシフト反応(2)およびCaOの炭酸化反応(3)は発熱反応であるため、低温であるほど反応は右へ平衡が移りやすいと予測される。733K以上の改質温度にて、生成ガス中の水素濃度（ドライベース）は90%以上を達成することが示唆された。従来のCH₄水蒸気改質プロセスでは、水素濃度は70~80%であることから、CO₂回収型改質プロセスにおけるPSAプロセスの水素回収率向上および消費動力の低減が期待される。本図より、833Kを超過すると、上述のようにCOおよびCO₂濃度が増加し、933KにおけるCO濃度は2,000ppm程度であることが確認された。このことから、本プロセスシミュレーションにおける改質温度を833K(560℃)とした。改質温度833Kにおいて、残存CH₄の組成比は8.7%であり、これに伴いCOおよびCO₂の生成も残存CH₄分だけ抑制される。これは、CaOの炭酸化反応にも影響を及ぼし、転化率を低下させる要因となる。上記改質温度における固体の組成比は、CaO : CaCO₃ = 0.33 : 0.67である。

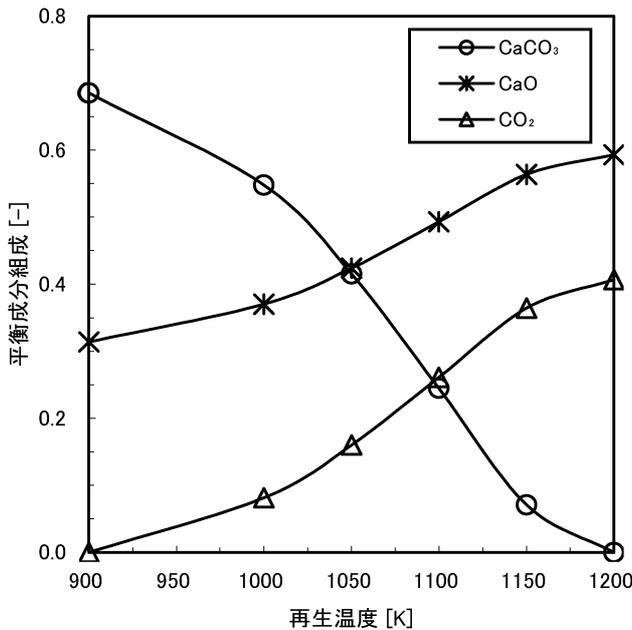


図2 CaCO₃再生温度と各成分の平衡組成

2.2 CO₂吸収剤再生温度

図2に、熱力学的計算より得られたCaCO₃再生反応における平衡組成の温度依存性を示す。初期CaO : CaCO₃組成比は改質温度833Kでの平衡組成基準で0.33 : 0.67である。本図より、再生温度1200Kにおいて平衡組成比は完全にCO₂を脱離することがわかる。これは吸熱反応である反応(5)は、1200Kを越すときに初めてギブスエネルギーが0を上回るためである。ここで、CaOとCO₂が化学当量比率とならない理由は、改質温度833Kでの未反応CH₄が反応器内気相中に8.7%程度存在することに起因する。上記熱力学的計算より、本プロセスシミュレーションでは、CaCO₃の脱炭酸化反応温度(再生プロセス)を1233Kとした。



3. CO₂吸収型メタン改質反応プロセスシミュレーション

3.1 水素製造プロセスフロー

図3に本検討における水素製造プロセスフローの概略図を示す。本システムは、メタン水蒸気改質器、CO₂吸収剤再生器、水分除去器、PSA分離器(Pressure Swing Adsorption)、燃焼器および各種熱交換器によって構成されている。CH₄およびH₂OはS/Cモル比=3.0~4.7条件において、熱交換プロセスによる予熱後に改質反応器へ供給する。改質反応器に供給するCH₄およびCaOは、モル比1.0の条件で各1.0kmol/hrとする。燃焼器に供給される残存CH₄などのオフガスの必要熱量が不足する場合には、助燃用の燃料としてCH₄が別途供給される。改質温度は833Kとなっており、反応器内圧力が15気圧の条件における平衡計算を行った。改質反応器

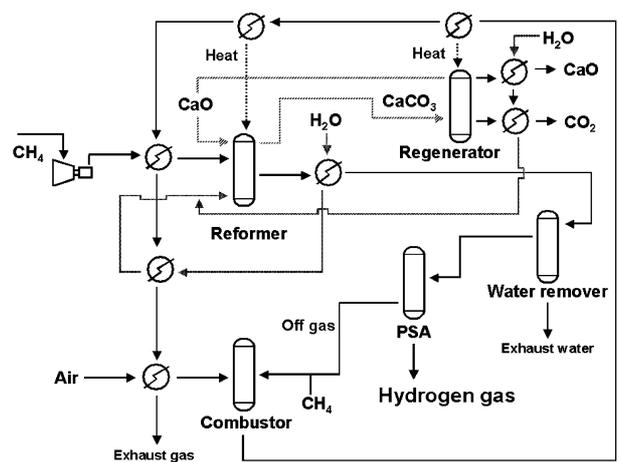


図3 CaO添加CO₂回収型メタン改質プロセスフロー

内にて生成した固相組成は再生器に送られ、熱分解反応によりCaOおよびCO₂に分離される。再生プロセスにおけるCaCO₃転化率および熱交換効率は各100%と仮定し、熱分解に必要なエネルギーは燃焼器からの排ガスとの熱交換によって供給される。また、再生プロセス(5)におけるCaCO₃の脱炭酸化反応温度は1233Kとした。改質ガスには多くのH₂Oが含まれているため、水分除去器前に改質用H₂Oとの熱交換により温度を低下させた後に脱水し、PSAにてH₂のみを分離する。PSAからのH₂回収率は80%とした。PSAオフガスは燃焼器に送られ、生成した熱は改質燃料などの予熱、各種反応器への熱供給に利用される。

本プロセスフローの特徴として、再生プロセス後に発生するCaOおよびCO₂の顕熱をS/Cモル比増加のために有効利用できる点が挙げられる。CaCO₃の再生プロセスは吸熱反応であるが、再生後のCaOおよびCO₂は比較的高いエンタルピーを持っており、それらの熱量をリカバリーすることで、システム内の生成熱の有効利用を図ることが可能となる。これは、改質反応に用いるH₂Oの蒸気生成に利用することで、S/Cモル比の増大を可能とし、それに伴い未反応CH₄を単調に減少させH₂濃度を増大させることが可能となり、総合熱効率の向上を見込むことができる。本プロセスフローではH₂Oの供給ラインを2つ設け、改質ガスから熱供給されるH₂OはS/Cモル比が3.0一定の流量に設定し、再生器から熱供給されるH₂Oの流量を変化させることで、全体のS/Cモル比を制御した。

3.2 解析結果

図4にS/Cモル比に対する総合熱効率の解析結果を示す。総合熱効率は、以下(6)式に示すようにCH₄消費量に対するH₂生成量として定義した。消費CH₄には助燃用のCH₄も含まれる。前提条件として、再生器および燃焼器における各転化率100%であり、PSAにおけるH₂回収率は80%とした。従来型のオンサイトCH₄水蒸気改質ではPSA効率が70%程度であるが、本プロセスでは、改質ガス中の水素濃度増大

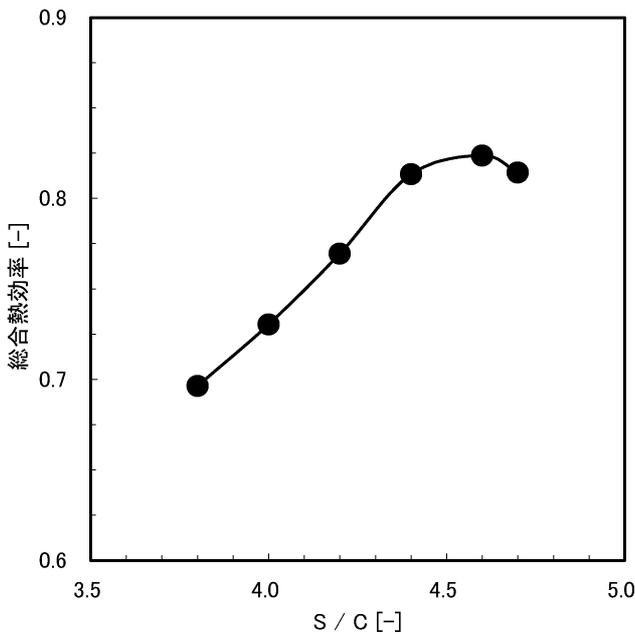


図4 S/Cモル比に対する総合熱効率

(従来プロセス：70～80%，当該プロセス：約90%以上)によるPSA効率向上を見込んで試算を行った。ただし、総合熱効率にはPSA消費動力は含まれないものとする。

$$\text{Thermal efficiency, } \eta = \frac{\text{HHV of produced H}_2}{\text{HHV of consumed CH}_4} \dots (6)$$

本図より、S/Cモル比=4.6の条件下において総合熱効率は最大値82.4%を取ることが確認された。従来型のオンサイト改質システムの熱効率が、約70%程度⁵⁾であることから優位性があることが示された。本システムの改質器内部では総括反応が発熱反応となり、改質器への熱供給量が従来型に比べて小さくなる。また、燃焼器からの生成熱を高効率で水蒸気や改質用CH₄の予熱に用いることができ、さらにCaCO₃再生プロセス後のCaOおよびCO₂の顕熱を水蒸気生成のための熱供給に用いることができるため、総合熱効率は高くなったと考えられる。一方、総合熱効率が単調に増加しないのは、S/Cモル比の増加で反応率が向上しH₂生成量が増加するものの、CH₄消費量が増加するため、結果として総合熱効率が極大値を取るものと考えられた。S/Cモル比が4.6条件下におけるH₂生成量は、2.63kmol/hrとなる。また、同条件下におけるCO₂回収量は0.78kmol/hrとなる。CO₂回収量の値が投入した改質用CH₄消費量よりも低くなるのは、当該改質温度領域では改質反应器内の未反応CH₄が完全にCO₂およびCOに転化されないためである。本システムでは、改質反応においてCO₂がCaOとの反応により平衡が移動することからCO₂のみならずCOの組成比も低くなり、シフトリアクターが不要となることから、従来型メタン水蒸気改質プロセスに比べて優位性を持つことが示唆された。しかしながら、CaOによるCO₂吸収プロセスは固気反応であるため、ハンドリングが困難となり、また

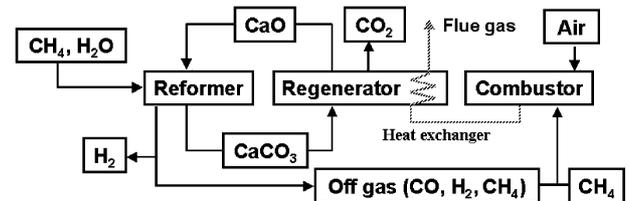


図5 CaO添加CO₂回収型メタン改質反応プロセス

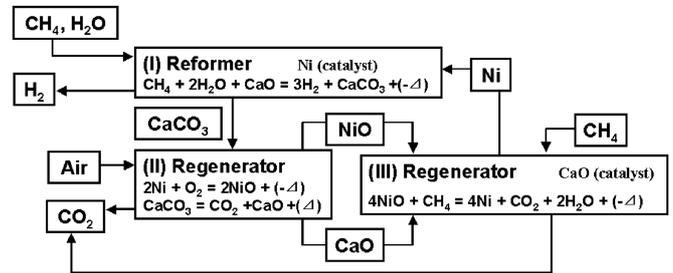


図6 CaO/Ni添加CO₂回収型メタン改質反応プロセス

CaCO₃の再生器が別途必要となることから、熱交換等を考慮した再生プロセスにおける熱供給方式の検討が必要であると考えられる。

4. CaCO₃再生プロセスにおける熱供給システムの検討

上述の結果より、CO₂吸収型CH₄改質プロセスの優位性を平衡論的に検討した。実プロセスで検討されるべき事項としては、①システムスケール、②速度(反応、伝熱、物質移動)、③損失(放熱、圧力、装置顕熱)、④熱交換効率等であり、特にその中でもCaCO₃再生プロセスにおける詳細な検討が重要であると考えられる。それは、システム中で最も高い温度レベル(1200K以上)の熱供給が要求されるプロセスであり、熱交換効率等を考慮したエネルギー供給方式が、システム内の水素製造効率に多大な影響を及ぼすためである。

検討シミュレーションに用いたCaO添加CO₂吸収型改質プロセスの概略図を図5に示す。CaCO₃の再生プロセスは大きな吸熱反応(再生温度:1233K)を伴うため、オフガス等を用いた燃焼反応より熱供給を行う。その際に燃焼ガスとの熱交換器を必要とするが、再生プロセスにおける伝熱律速の可能性を危惧しなければならない。従って、熱交換器を用いることなくCO₂吸収剤を再生できるプロセスについても検討する必要がある。Kumarら¹¹⁾の解析では、オートサーマル改質プロセス内にCaOおよびNiを添加することで、総合熱効率80%(PSA回収率:80%,改質反応:650～750℃,7.8気圧)を達成する報告がなされている。しかし、システム効率以外の明確な記述がなく、CaCO₃再生プロセスとの比較検討をするためには、当該システムの詳細な検討が必要である。このことから、図6に示すCaO/Ni添加型メタン水蒸気改質水素製造システムを想定し、CaO添

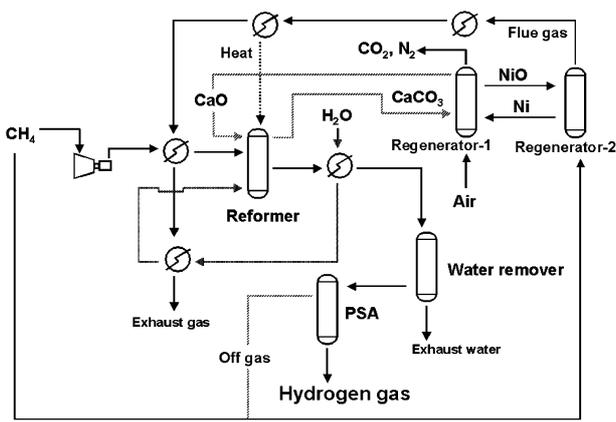


図7 CaO/Ni添加システムにおけるプロセスフロー

加型 (図5) システムとのCaCO₃再生プロセスにおけるエネルギー消費量を平衡論的な観点から比較した。また、CaO/Ni添加型システムにおける改質反応、吸収剤の再生プロセスおよびPSAプロセスの熱物質フローを図7に示す。

改質反応にCaO/Niを添加するシステムは、改質器 (I) と2種類の再生器 (II) および (III) によって構成されている。改質反応とCaOの炭酸化反応が併進し、添加したNiは触媒として働き、同時に再生プロセス (II), (III) を行う。また、再生プロセス (III) からの顕熱は改質器へ供給することで生成熱の有効利用を図る。CaCO₃の熱分解によるCaOへの再生に必要な熱量をNiの酸化熱によって補填することで、燃焼器および熱交換器を用いることなくCO₂吸収剤を再生できる可能性がある。燃料CH₄の一部を用いてNiOの還元を行う際に、再生 (II) で脱炭酸したCaOが触媒として働く。

図8に、以下に示す式(7)~(9)の1気圧雰囲気での、CaO炭酸化反応、Ni燃焼反応ならびにNiO還元反応におけるギブスの自由エネルギー変化を示す。尚、式(7)~(9)中

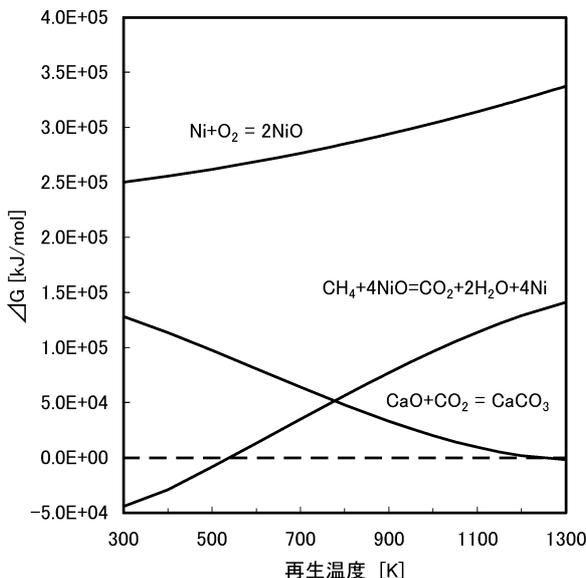


図8 再生プロセスにおける各反応のギブスの自由エネルギー変化

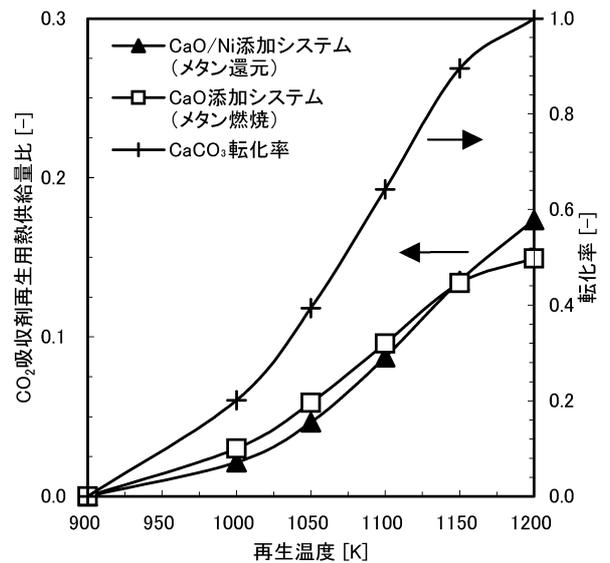


図9 主原料メタンに対するCO₂吸収剤再生における熱供給量比と再生温度に対するCaCO₃の脱炭酸化反応の転化率

に示すエンタルピーは1200Kにおける値である。本図よりCaCO₃の脱炭酸化反応(8)に対して1200Kの温度が必要であることが示唆され、当該温度領域において他の反応(7), (9)も十分に進行し、平衡組成はほぼ完全に反応は右へ移動すると考えられる。



これらの検討をふまえて、両システムにおける再生プロセスに必要な熱供給量について、エネルギー的な優位性の観点から試算を行った。熱供給量とは、CaO/Ni添加型システムにおいてはNiO還元用のCH₄消費量を指す。一方、CaO添加型システムではCaCO₃の脱炭酸化反応に必要な熱量を、燃焼器 (助燃メタン) より供給すると仮定した。上記反応式(8), (9)におけるエンタルピーベースで、改質用CH₄投入熱量を1.0とした主原料メタンに対する、CO₂吸収剤再生における熱供給量比を評価指標とした。ここで熱供給量比とは、各CO₂吸収剤再生プロセスに要した熱量を改質用CH₄投入熱量で割った値となる。前提条件として、833Kにて改質反応を行った後に生成される固相組成比をCaO : CaCO₃ = 0.33 : 0.67、気相全圧を1気圧とした。この条件からの再生 (脱炭酸化反応) プロセスにおける、CaCO₃転化率および熱供給量比について、図9に示す。CaCO₃転化率が1.0のとき、CaO/Ni添加型システムにおけるNiO還元用の熱供給量比は0.17、一方、CaO添加型システムにおける燃焼用の熱供給量比は0.15であり、CaO添加型システムが有利であることが確認された。これは、反応式(9)において生成した熱量の利用先がなく系外へ廃棄 (放熱) されるため、熱供給量

に差が出てくるものと考えられた。

ただし実際のプロセスを考慮した場合、本CaO添加型システムにおける上述のシミュレーション結果より、再生器へ供給すべきCaCO₃の脱炭酸化反応に必要な熱量は、PSAで水素を分離した後のオフガスを燃焼することで補填できるため、助燃メタンが不要であることがわかっている (PSA効率70~80%の場合)。一方、CaO/Ni添加型システムにおいては、熱交換プロセスが不要となるものの、NiOの還元に係るガス顕熱の有効な利用手段を別途検討しなければならない。また、再生プロセスにて分離したCO₂を回収することを前提とする場合、CaO/Ni添加型システムで空気を投入することによるN₂顕熱損失のみならず、希釈効果による排ガス中CO₂濃度が低下するため、その分離動力が別途必要となる可能性が高い。

以上のことから、平衡論的にみるとCaO添加型システムにおける総合熱効率は、CaO/Ni添加型システムに比べて上回る可能性が大きいことが確認された。実プロセスを考慮すると、Niの添加はCaCO₃の再生において、熱交換器が不要となる点や触媒作用が期待できる点が優れていると考えられるが、CaCO₃およびNiOの還元に係るガス顕熱の有効な利用手段を確立する必要があると考えられる。

5. 今後の検討課題

CaOは、エネルギーの検討によってCO₂吸収剤として優れた性能を持つことが示され、CaO材料の入手の容易性やコスト面からの優位性も考えられる。しかしながら、吸収・再生サイクルの繰り返しによるCaOのCO₂吸収性能の低下¹⁰⁾や、それに伴う生成ガス中の水素濃度の低下⁹⁾を考慮しなければならない。また、技術的観点においては、粉体ハンドリングにおける効果的なCaO供給方法が大きな課題となる。CaOの供給方式には、S/Cモル比を考慮しつつH₂OをCaOと混合し、Ca(OH)₂溶液のスラリーとして、改質反応器内へ噴霧する方式などが考えられる。これは溶液として吸収剤を反応器に投入することで、固体ゆへのハンドリングの困難さを解決できる手段の一例として有望であると考えられる。また、他のCO₂吸収剤、例えばアミン系化合物やLi₂SiO₄などのアルカリ金属系複合酸化物¹⁴⁾を、用いた場合のプロセス解析も検討の必要性があると考えられる。上記の化合物のCO₂吸収後の再生プロセスでの反応温度は、いずれもCaO系より約200~300℃程度低くなるのが熱力学データより明らかになっている。既存のCO₂吸収塔には、固気反応を回避するために、気液反応によるCO₂吸収プロセスの例としてジエタノールアミン (DEA) やK₂CO₃等を用いた場合が多く存在する。気液反応であるアミン系化合物のCO₂吸収は、ハンドリングの観点からCaO系と比較して優れると予想されるが、反応温度や圧力、生成熱の利用法等が

異なるため、本検討で用いたプロセスとは違ったものになると予想され、今後更なる検討が必要であると考えられる。

6. 結言

本検討では、水素製造プロセスにおける高効率化を達成するための設計指針を得ることを目的として、CaO添加CO₂吸収型改質反応を用いたプロセスシミュレーションを行った。提案するプロセスシミュレーションでは、CO₂吸収剤としてCaOを用いたメタン水蒸気改質反応システムにおいて、平衡論的な観点から熱効率の優位性を定量的に示した。再生プロセス後に発生するCaOおよびCO₂の顕熱を有効利用することにより、S/Cモル比を増大させることが可能となり、80%以上の総合熱効率が達成可能となることが示唆された。また、高純度の水素を生成できるだけでなく、吸収剤の再生プロセスにおいて高純度のCO₂が回収可能となり、低環境負荷の観点からも本プロセスの優位性を示すことがわかった。しかしながら、CaOによるCO₂吸収プロセスは固気反応であるため、ハンドリングが困難になり、またCaCO₃の再生器が別途必要となることから、CO₂吸収剤の選定 (例えば、気液反応等)、また再生プロセスにおける熱供給方式等について、今後更に検討していく必要がある。

参考文献

- 1) W. Iwasaki ; A consideration of power density and hydrogen production and utilization technologies, *Int. J. of Hydrogen Energ.* 28 (2003), 1325-1332.
- 2) M. W. Melaina ; Initiating hydrogen infrastructures : preliminary analysis of a sufficient number of initial hydrogen station in the US, *Int. J. of Hydrogen Energ.* 28 (2003), 743-755.
- 3) 朝岡善幸 ; 水素エネルギー導入期における水素ステーションモデルの構築とその経済性評価, 電力中央研究所報告, (2004), T03070.
- 4) 小林敬幸ら ; 水素供給インフラモデルに関する研究, 第24回エネルギー・資源学会研究発表会講演論文集, (2005), 57-60.
- 5) 日本自動車研究所 ; JHFC総合効率検討結果, 平成15年度中間報告書, (2004).
- 6) 安田勇 ; コンパクトで高効率な天然ガス改質水素製造システム, *化学装置* 46 (2004), 77-81.
- 7) D. K. Lee et al. ; Modeling and simulation for the methane steam reforming enhanced by in-situ CO₂ removal utilizing the CaO carbonation for H₂ production, *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004), 931-942.
- 8) M. Aihara et al. ; Methane steam reforming by hydrogen-permselective membrane reactor with a carbon dioxide absorbent, *Proc. of 15th World Energy Conference*, Yokohama, Japan, (2004) 28D-06.
- 9) B. Balasubramanian et al. ; Hydrogen from methane in a single-step process, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999), 3543-3552.
- 10) J. C. Abanades ; The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃, *Chem. Eng. J.*, 90 (2002), 303-306.
- 11) R. V. Kumar et al. ; Hydrogen refueling system based on autothermal cyclic reforming, *Proc. of US DOE Hydrogen Program Review*, (2002) NREL/CP-610-32405.
- 12) 林石英ら ; 石炭利用CO₂回収型水素製造技術 (ハイパーリング), *日本エネルギー学会誌*, 82 (2003), 901-906.
- 13) C. M. Kinoshita, et al. ; Production of hydrogen from bio-oil using CaO as a CO₂ sorbent, *Hydrogen Energy*, 28 (2003), 1065-1071.
- 14) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 ; 水素安全等基盤技術開発 - 水素に関する共通基盤技術開発 - 革新的技術の開発, 平成16年度成果報告書, (2005).