

# 固体高分子型燃料電池用メタノール改質器の開発

言上 佳秀、佐藤 稔、光田 憲朗

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

エネルギー変換技術部 燃焼・界面グループ

〒 661 尼崎市塚口本町 8-1-1

## Development of Methanol Reformer for Polymer Electrolyte Fuel Cell

Yoshihide Gonjo, Kenro Mitsuda and Minoru Sato

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation,

Tsukaguchi-Honmachi 8-1-1, Amagasaki, Hyogo 661

An 1kW class methanol reformer which generates hydrogen gas from methanol as a raw material fuel and supplies it to Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) is developed for transportable application. Original design such as plate-stack configuration and two-stage selective oxidation of carbon mono-oxide (CO) attain the prominent performance of compactness, high methanol conversion (1~3kW) and high combustion efficiency and low enough CO concentration (less than 10ppm) in the reformed gas.

### 1. 緒言

燃料電池は高効率で排気ガスがクリーンで、環境に優しい発電システムである。特に、固体高分子型燃料電池 (PEFC) は、動作温度が 100 °C 以下と低く、出力密度が高いので、ポータブル電源、電気自動車用電源、ビルや家庭用電源として期待されている。この PEFC の燃料として原料のメタノールを改質して水素を生成するのがメタノール改質器である。メタノール改質器と PEFC を組み合わせた発電システムの構成を図 1 に示す。メタノール改質器は 4 つの構成要素、気化部、改質部、燃焼部、CO 低減部から成る。原料のメタノールと水の混合液を気化部に供給して気化させ、改質部では改質触媒の作用により約 300 °C の温度で水蒸気改質反応 ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ ) を行わせ、水素を生成する。改質反応は吸熱反応なので、反応温度を維持するには、PEFC で水素を 100 % 消費するのではなく、30 % 程度使い残して燃焼部へ供給し、燃焼させることで熱を供給する。改質ガス中には CO が約 1 % 程度含まれており、PEFC の燃料極に供給する前に CO 低減部にて CO を低減する。PEFC は改質器で生成された水素を燃料とし、空気を酸化剤として電気化学反応により発電する。このとき CO が 10ppm 以上含まれていると、燃料極触媒に強く吸着して水素の反応を阻害し、出力電圧が著しく低下してしまう。従ってメタノール改質器では 10ppm 以下まで CO 濃度を下げる必要がある。PEFC の空気極で生成した水は改質用の水として用いる。

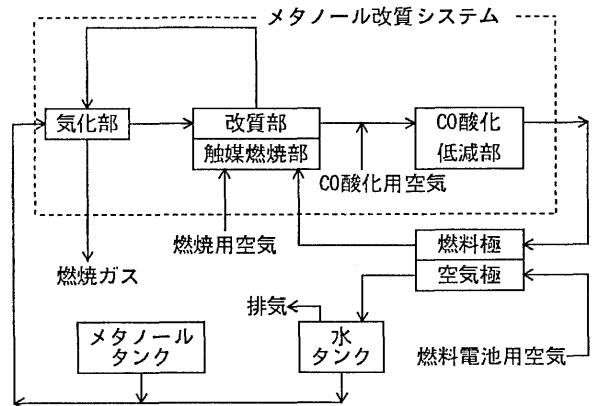


図 1 メタノール改質発電システム

メタノール改質器はコンパクト化を実現するため、4つの構成要素を平板積層型の一体化構成とし、それぞれの要素に適切な動作温度を設定した。本研究では、4つの構成要素別試験および全ての要素を合体した1kW級メタノール改質器試作機の運転性能について報告する。

## 2. メタノール改質器の構成要素別試験

### 2.1 改質部要素試験

改質器の仕様として要求される改質性能から改質部の積層数を決定するために、改質部1層当たりの改質性能を明らかにした。また、表1に示す種類や形状の異なった種々の改質触媒による改質性能への影響を調べた。改質性能は原料ガスであるメタノール・水の液体流量と水素リッチの改質ガス流量、改質率の関係から求めた。液体流量と改質ガス流量の関係が直線であれば、その範囲内では一定の改質率が保たれている。液体流量を増加すれば、ある流量以上では直線関係からはずれ、改質率の低下により改質ガス流量も低下する。ここでは、改質性能として99%のメタノール改質率が得られる改質ガス流量から、燃料電池の発電量を以下の式を用いて計算した。燃料電池の動作条件として燃料利用率75%、セル電圧0.6ボルトとした。

$$(\text{発電量}) = (\text{改質ガス流量}) \times (\text{水素濃度}) \times (\text{燃料利用率}) \times 2 \times (\text{ファラデー定数}) \times (\text{セル電圧})$$

本報告では、メタノール改質率99%を達成できる流量の改質ガスを燃料電池に供給した時に得られる発電量で改質部の改質性能を表す。図2に改質ガス流量と液体流量の関係を示す。これらは試験した5種類の触媒のうち最も性能の良かった触媒⑤(押出成型品)の試験結果である。ヒータ板の温度250℃と300℃について改質性能を試験した。図から改質率99%時の改質ガス流量をそれぞれ求め、前述の燃料電池発電量に換算した結果、ヒータ板温度300℃では一層当たり610W相当の改質性能を得ることができた。

他の形状の異なった触媒についても、測定した改質率と改質ガス流量の関係から燃料電池発電量相当の改質性能を求めた。試験したすべての触媒について改質部一層当たりの改質性能の結果を図3に示す。触媒①<触媒②<

表1 改質触媒の種類

番号	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系
①	円柱ペレット
②	リング
③	破碎(フルイ目大)
④	破碎(フルイ目小)
⑤	押出成型品

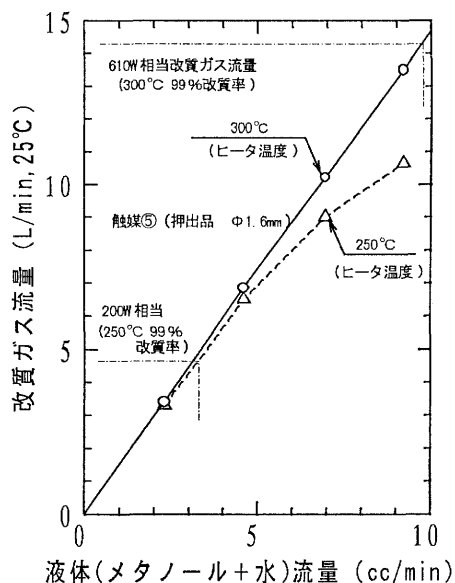
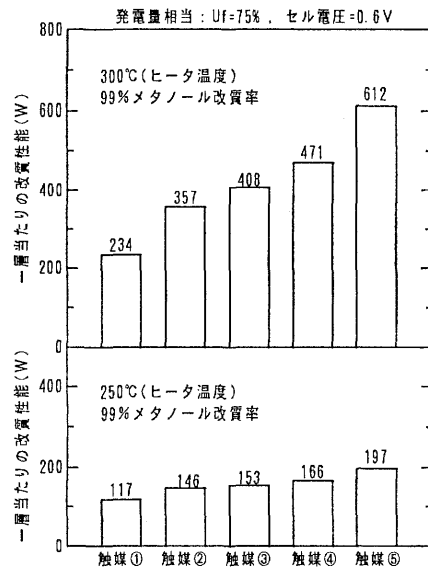


図2 触媒⑤の改質性能  
(液体流量と改質ガス流量)

触媒③<触媒④<触媒⑤の順に改質性能が高くなっている。これより触媒粒子径が小さいほど、改質性能が高くなっていることがわかった。これは、粒子径の大きな触媒では触媒粒子内の拡散が不十分で、内部にある触媒が有効に作用しないことによるものと考えている。温度と改質性能の関係を見れば、押出成型品では温度 300℃で 610 Wの改質性能が、250℃ではほぼ 1/3 の 200 Wに低下する。これは温度低下により反応速度が低下するためである。これより、高いメタノール改質率で十分な改質性能を得るためには、300℃程度の改質温度が必要になる。

図 3 改質部一層当たりの改質性能 (触媒粒子径と温度の影響)



## 2.2 触媒燃焼部要素試験

メタノール改質温度が 300℃程度であれば、熱を供給する触媒燃焼部の温度は伝熱がよければ 350℃程度で十分である。また、定常状態では燃焼させるガスは電池からのオフガスであり、このガスは二酸化炭素と水蒸気を主成分とした水素の希薄な低カロリーガスである。よって、燃焼部では低カロリーガスを比較的低い温度域で燃焼させる必要があるため、触媒燃焼方式を採用した。また、コンパクトなメタノール改質器を実現するためには、改質部と触媒燃焼部を一体化し、燃焼熱を改質反応熱に直接利用するのが良い。そのため、燃焼部も改質部と同様に平板積層型を採用した。触媒燃焼では、一般的に、可燃性ガスと燃焼用空気を予め混合させた後に触媒に供給する予混合燃焼方式が採用されることが多い。しかしながら、触媒燃焼反応は反応速度が速いので、水素を含んだ燃料（オフガス）と空気を予混合して触媒に流せば、酸化反応は触媒層の入口部で急激に起こり、局所的な発熱が生じ易い。この対策として、燃料を分散して供給することで個々の触媒の燃焼負荷が均等になる分散燃焼方式を採用した。使用した燃焼触媒は、白金系の貴金属担持触媒である。

触媒燃焼部の要素試験では、燃焼率に与える空気比、燃焼量、水素濃度、燃焼温度などの影響を測定した。水素濃度を 28%に保ったまま(燃料利用率 80%に相当)、燃焼量を増加させた結果が図 4 である。

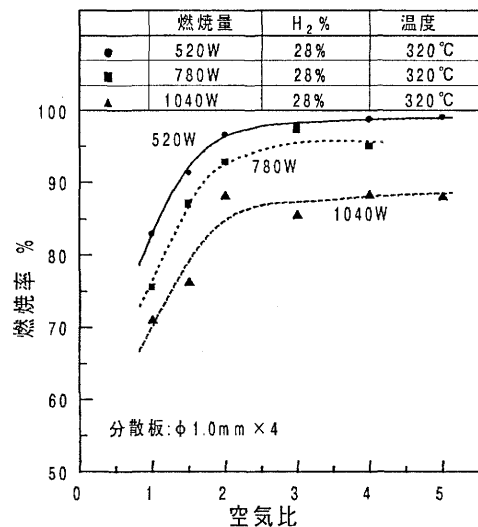


図 4 燃焼率に与える燃焼量の影響

空気比 2 以上で燃焼率が高くなる傾向がある。燃焼量の増加に伴い燃焼率は低下し、燃焼率 95%以上を達成できるのは燃焼量 780W 以下の範囲である。オフガス流量が増加すると触媒部の滞留時間が短くなり、水素と酸素とが十分混合しないうちに排気されるために、燃焼率が低下すると考えられる。

水素は貴金属触媒を使用すると室温でも容易に触媒燃焼を開始でき、燃え易い燃料といわれている。しかしながら、改質器で燃焼させるオフガスは水素が 20 ~ 40 % 程度しか含まれていないため、純粋な水素より反応性に乏しい。ここでは、燃料利用率に応じて変化するオフガス中の水素濃度の影響を調査した。燃焼量 520W にて水素濃度を変更した結果が図 5 である。水素濃度が約 28%以上（燃料利用率 80 % 以下）であれば、燃焼率は 97%~99%と高いレベルを維持できる。水素濃度が 18 %（燃料利用率 90 % に相当）まで減少すると、燃焼率は 80 ~ 90%まで低下する。水素濃度が減少すると不活性ガス（二酸化炭素や水蒸気）の割合が多くなり、水素が燃焼触媒の表面に到達しにくくなるため、燃焼率の低下が生じる。

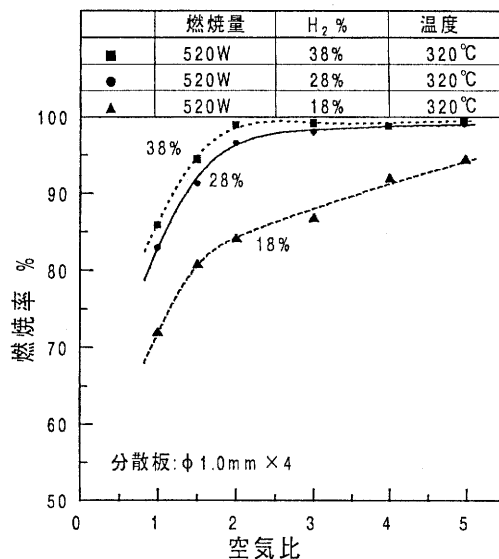


図 5 燃焼率に与える H<sub>2</sub>濃度の影響

### 2.3 気化部要素試験

メタノール・水の気化熱源としては、改質・燃焼ガスの排熱を有効に利用することが望ましい。気化要素試験では、改質器本体と合体可能な構造の平板積層型試験装置を用いて性能評価を行った。気化部は(1)液体原料加熱部、(2)蒸発部、(3)熱回収部の各構成要素からなる。液体原料加熱部では、高温の改質ガスと常温の液体原料（メタノール・水の溶液）を熱交換することにより液体原料を蒸発温度近くまで加熱するとともに、改質ガスを燃料電池動作温度である 80℃まで下げる。蒸発部では、液体原料を面内に均一に供給し、面内に多数設けられた分散孔から液体原料を蒸発面に滴下させ、面内で均一に蒸発を行わせる。熱回収部では、燃焼ガスや改質ガスの排熱を回収することにより、改質器に要する熱エネルギーを節約する。

蒸発部は液体原料滴下板および蒸発板の 2つの要素で構成した。液体原料滴下板は原料が滴下する分散孔を面内に設けた構造であり、原料液滴は下部に設置した蒸発板

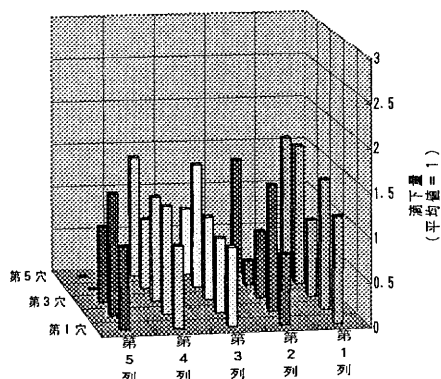


図 6 液体原料滴下板の滴下量分布

上で蒸発する。液体原料滴下板は当初の設計のままでは滴下量が不均一であったが、流路の溝幅を調節することで滴下量の分布を図6のようにほぼ均一化できた。

次に、蒸発板の気化面温度と気化時間の関係を測定し、最適な気化面温度を調べた。気化時間としては、気化面に滴下された液滴が蒸発消滅するまでの時間を高速ビデオを用いて測定した。気化特性を向上させる目的で気化面には耐熱性塗料を塗布した。測定した液体は、メタノール+水、メタノール、水の3種類である。図7に気化時間と気化面温度の関係を示す。滴下した液滴径は約2 mmである。いずれの液体も気化面の温度が上昇するにつれて液滴の気化時間は急速に低下し、ある温度で気化時間が最短となる。この温度では激しい核沸騰のため液体が面上に広がり、多少飛び散りながら蒸発する。気化時間が最短となる最適温度は液体により異なり、メタノール+水で160～180℃、メタノールで120～140℃、水で180～200℃である。この温度より気化面温度がさらに上昇すると、液滴の寿命は再び長くなる。気化面に耐熱性塗料を塗布していなければ、この最適温度以上の領域の気化時間はさらに極端に増加するが、ここでは表面荒さを荒くして液滴を気化面に保持する塗料の効果で気化時間の増加は比較的小さく抑えられている。以上の結果から、メタノール+水の混合溶液の気化面温度としては少なくとも150℃以上が必要であり、180℃付近が最適である。

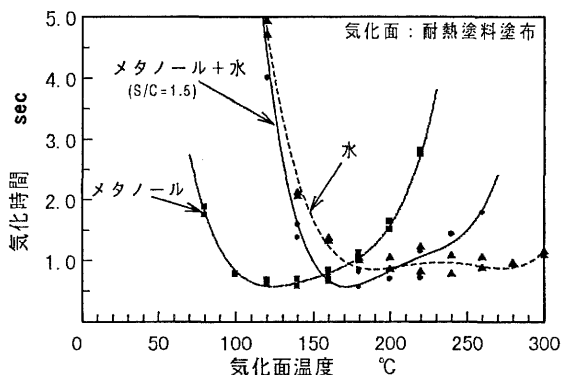


図7 気化時間と気化面温度の関係

さらに、メタノール+水の混合溶液では、最初にメタノールが、そして遅れて水が気化することも分かった。

#### 2.4 CO酸化部要素試験

改質部出口の改質ガス中には約1% (10,000 ppm) のCOが含まれている。PEFCに許容されるCO濃度は10ppm以下と言われており、CO濃度を1,000分の1以下まで低減しなければならない。本報告では、改質ガス中のCO濃度低減対策として貴金属触媒によるCO選択酸化法を採用し、動作温度の異なる2段化CO低減およびCO酸化反応のモデル化を検討した。

CO低減部要素試験では、2段化したCO酸化部の動作温度を1段目を210℃、2段目を110℃に最適化することにより、1段目空気比 $\mu_{1}=5$ 以上で1段目CO濃度50ppm、2段目CO濃度を4ppmを達成した。<sup>(1)</sup>

CO低減に関係する主な反応は、CO酸化反応( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ :R-1)、水素酸化反応( $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ :R-2)、逆シフト反応( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ :R-3)であり、CO低減レベルはR-1とR-3との競合で決まる。これらの主反応を取り出した試験を実施し、これら3つの反応をアレニウス型の反応速度式でモデル化した。モデル計算の対象はCO低減試験を行った平板型反応器とし、一次元流れを仮定した。計算では、流れ方向微小長さ $\Delta x$ において上記3反応が生じた場合の各ガス成分濃度を計算する。モデル計算結果の一例を図8に示す。反応器温度180～240℃におけるCO及びO<sub>2</sub>濃度の流れ方向分布で、入口CO濃度8400ppmについての計算結果である。温度が高いほどCO酸化反応R-1の反応速度が大きくなるため、

入口部での CO 低減割合が大きくなる。しかしながら、温度が高くと水素酸化反応 R-2 も速くなるため O<sub>2</sub> 濃度が小さくなり、反応器出口側では CO 酸化反応が進行しなくなるとともに、逆シフト反応によって CO が生成されるため、240 °C という高温では CO は若干増加する傾向を示す。

モデル計算結果を CO 低減基礎要素試験の実験結果と比較する。図 9 に 610W 流量、 $\mu_1=4$  の 1 段目 CO 酸化部の流れ方向 CO、O<sub>2</sub> 濃度分布を示す。流れ方向 5 点について 1 段目 CO 酸化部内部の CO、O<sub>2</sub> 濃度を分析した。240 °C の CO 濃度分布は流れ方向 1/2 で 350ppm まで低下した後上昇に転じ、出口では 600ppm に近い値となった。温度 210、200 °C の CO 濃度分布は流れの距離に沿って低下し、出口 CO 濃度は 50 ~ 60ppm まで低下した。180 °C の CO 濃度分布は流れの距離に沿ってほぼ直線的に低下したが、低下の傾きが緩やかで出口 CO 濃度は 400ppm にとどまった。O<sub>2</sub> 濃度分布については温度が高いほど O<sub>2</sub> 濃度の低下が速く、温度 240 °C では流れ方向 1/2 までで酸化反応が終了し、これ以後、酸素濃度はほとんどゼロになった。これに対して、温度 180 °C では反応が緩慢になり、出口に至っても未反応の酸素が 0.2% 程度残った。これより温度が高いほど CO、H<sub>2</sub> 酸化の反応速度は大きく、CO、O<sub>2</sub> 濃度の低下が速い。また、CO 濃度分布が流れ方向に減少から増加へ転じる現象は、反応が CO 酸化反応から逆シフト反応に移ることによるものと考えられる。温度が高いほど逆シフト反応による CO 生成が活発になり、1 段目酸化温度 200 °C よりも 240 °C の方が出口 CO 濃度が高くなる。このように計算と試験結果では値が多少違う部分もあるものの、大まかな傾向は良く一致しており、今回のモデル計算は妥当であると思われる。

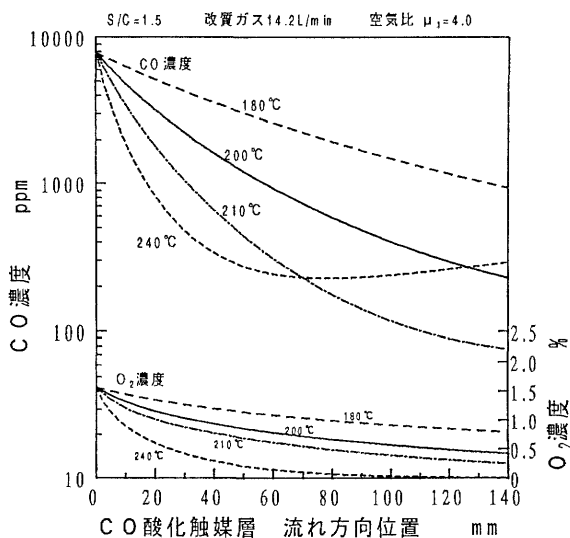


図 8 モデル計算の結果  
(流れ方向 CO 分布)

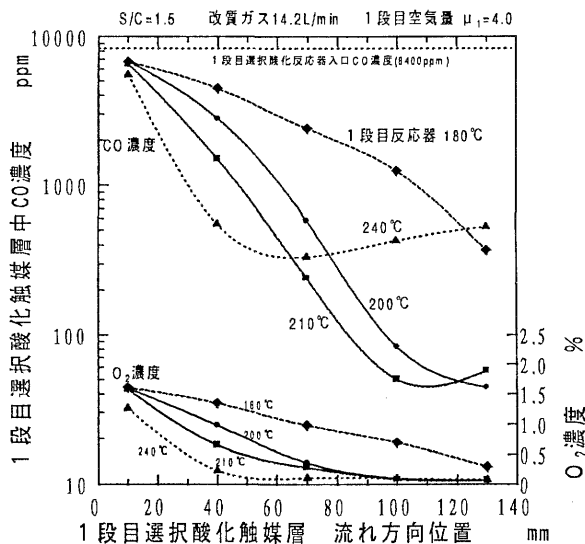


図 9 CO 低減基礎要素試験の結果  
(流れ方向 CO 分布)

### 3. 平板積層型メタノール改質器の総合評価

#### 3.1 1 kW 級メタノール改質器試作機の運転

メタノール改質器の構成要素である改質部、触媒燃焼部、メタノール・水気化部、CO 低減部各部の要素試験の結果に基づいて、すべての要素を合体した 1 kW 級改質器試作機の運転評価を実施した。試作機は最大 3 kW の改質能力を有し、改質部 5 層、その上下に触媒燃焼部を設け、CO 酸化部は 1 段目 4 層、2 段目 3 層の 2 段化構成とした。これより、改質器全体を幅 290mm、長さ 310mm（断熱材を含む）、高さ 254mm（上端板から下端板までの距離）のコンパクトな大きさを実現した。

この改質器試作機の運転評価を行った結果、平板要素の積層順序を最適化し、各要素に適切な温度を設定することにより、発電量相当で 3、2、1 kW の改質性能を達成した。運転初期には、全発電量で改質率 98 % 以上を達成し、改質ガス中の CO 濃度を 10ppm 以下まで低減することができた。また、改質器試作機の燃料利用率を 75 % とし、電気ヒータ入力なしの安定自立運転が可能となった。<sup>(2)</sup>

#### 3.2 外部パラメータに対する応答性

この 1 kW 級メタノール改質器の試作機について外部パラメータ（負荷、燃料利用率、CO 酸化用空気比、燃焼用空気比、スチーム・カーボン比）に対する応答性の評価を実施した。

負荷応答については 1 kW から 2 kW へのステップ応答が可能で全経過時間にわたって 1 ~ 3 ppm の安定した出口低 CO 濃度を達成した。

外部パラメータの中でも、燃料利用率はメタノール改質器で発生した水素が燃料電池で消費される割合を意味し、メタノール改質システムでは電池オフガスを改質器内部の触媒燃焼部で燃焼させるので、改質反応量とオフガス燃焼量の割合を表すパラメータである。これより、改質器性能に影響を及ぼす改質部温度は燃料利用率に大きく依存し、改質器の安定運転を実施するため燃料利用率の範囲を調べることは重要である。燃料利用率をパラメータとして 70 ~ 80 % まで変化させた場合の改質部温度の経時変化を図 10 に示す。Uf=80 % では、270 °C から始めた改質部温度は徐々に低下し、27 分後には 260 °C 以下の温度まで低下し、改質率 98 % を確保することができなくなった。一方、Uf=70 % では、300 °C から始めた改質部温度は徐々に上昇し、30 分後には 310 °C を超え、改質部 CO 濃度の上昇により出口 CO 濃度を安定して 10ppm 以下に低減することができなくなった。これより、長時間の安定自立運転が可能な燃料利用率の範囲は 72 ~ 78 % になり、狭い範囲に限定されることが分かった。

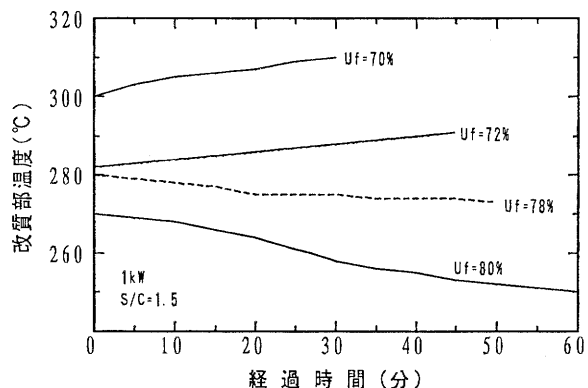


図 10 燃料利用率による改質部温度の経時変化

燃料利用率（オフガス組成、流量）をステップ状に変化させ、出口および改質部 CO 濃度、燃焼部と改質部温度の応答性を調べた 2 kW の結果を図 11 に示す。燃料利用率の変化により改質部、燃焼部の温度は敏感に変化し、 $U_f=73\%$  以下で改質部と燃焼部の温度は上昇し続け、それに応じて改質部 CO 濃度も増加した。 $U_f$  を 75 % から 70 % に急減した場合、出口 CO 濃度は大幅な一時的増加を生じた。73 % 以下の  $U_f$  では 1 kW と同様、改質部と燃焼部の温度は上昇傾向にあり、改質部 CO 濃度も増加した。 $U_f$  を 75 % に戻しても改質部および出口 CO 濃度は減少しなかったため、オフガスの供給を一時ストップし、温度や CO 濃度が低下するのを待って、再び  $U_f$  を 75 % に戻した。これより、燃焼部・改質部・CO 酸化部温度を安定化し、出口  $CO, O_2$  濃度を元のレベルまで下げることができた。

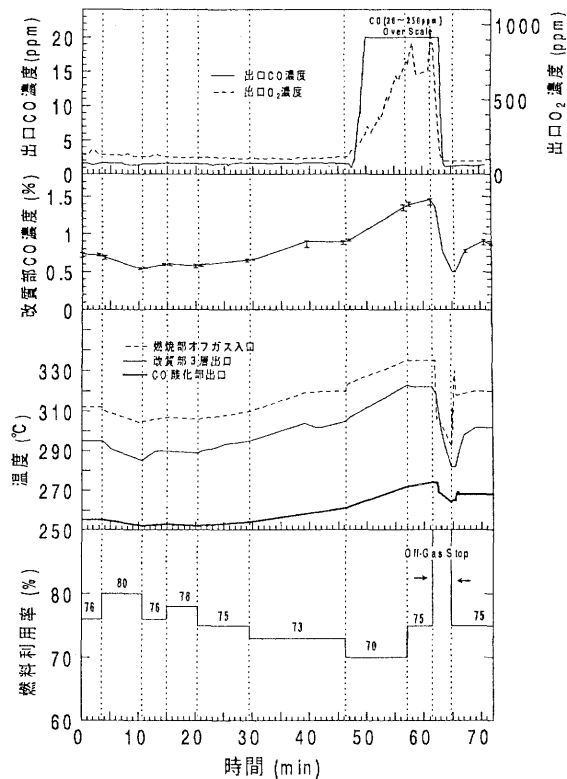


図 11 発電量 2 kW 相当の  $U_f$  応答性

また、他の外部パラメータの変化に対しては、CO 酸化用空気比の変化に対して出口 CO 濃度が敏感に応答する以外には、燃焼用空気比、スチーム・カーボン比の変化に対して改質器性能はほとんど影響されないことが分かった。

なお、本研究は新エネルギー産業技術総合開発機構からの委託によりエンジニアリング振興協会のもとで実施したものである。

### 参考文献

- (1) Y. Gonjo, M. Sato, and T. Sugimoto: "Development of Methanol Reformer for Transportable Fuel Cell", The 2nd International Fuel Cell Conference, (1996), pp359-366
- (2) 言上、佐藤、梶本： 固体高分子型燃料電池用メタノール改質器の開発 第 38 回電池討論会, (1997), pp385-386