

石油製品の燃料電池自動車用燃料としての適用

吉田 克巳・吉田 博

シェルハイドロジェン

135-8074 東京都港区台場2-3-2

(昭和シェル石油 研究開発部内)

Application of Oil Products to Fuels for Fuel Cell Vehicles

Katsumi YOSHIDA and Hiroshi YOSHIDA

Shell Hydrogen

2-3-2 Daiba, Minato-ku, Tokyo, 135-8074

(R&D Department, Showa Shell Sekiyu K.K.)

Oil products have been widely used as automotive fuels since internal combustion engines were developed. The fuels are also expected to be useful as fuels for Fuel Cell Vehicles (FCVs) currently being developed by automotive industry world-wide. In this paper the aptitude of gasoline for FCV fuel has been discussed in terms of 1) fuel supply infrastructure, 2) energy efficiency, 3) reforming technology and 4) clean fuel technology from energy supplier's point of view. The discussion indicates that FCVs equipped with on-board gasoline reformers will be an economical and energy-efficient intermediate option until hydrogen supply infrastructure becomes widely available although there are some technical issues to be solved.

Key words: hydrogen production, reforming, fuel cell vehicle, oil products, gasoline, fuel choice

1. 緒言

排出ガスの削減という都市環境問題への対応に加えて、地球温暖化防止、二酸化炭素 (CO₂) 排出量削減という世界規模の環境問題への対応が求められている現在、自動車会社は環境負荷の少ない自動車技術の開発にしのぎを削っている。環境負荷低減を目的とする自動車技術には、希薄燃焼、筒内直接噴射等より洗練された内燃機関、天然ガス等の代替燃料自動車、内燃機関と電気モーターを組み合わせたハイブリッドシステム等がすでに開発、量産化されているが、現在、開発中の燃料電池自動車もそのひとつである。

燃料電池自動車に使用される燃料電池は、固体高分子型と呼ばれるタイプで、直接メタノール方式という例外を除けば、その燃料は水素であり、現状では化石燃料か

らの改質か水電解により製造されている。現在、自動車用燃料として広く使用されているガソリン等の石油系燃料も、改質原料のひとつとして大いに期待されているエネルギー源である。

本稿では石油系燃料の燃料電池自動車用燃料への利用について、燃料供給インフラ整備、エネルギー効率、改質技術、燃料技術の観点から考察する。

2. 燃料電池自動車の燃料選択

2.1. 燃料供給インフラの整備

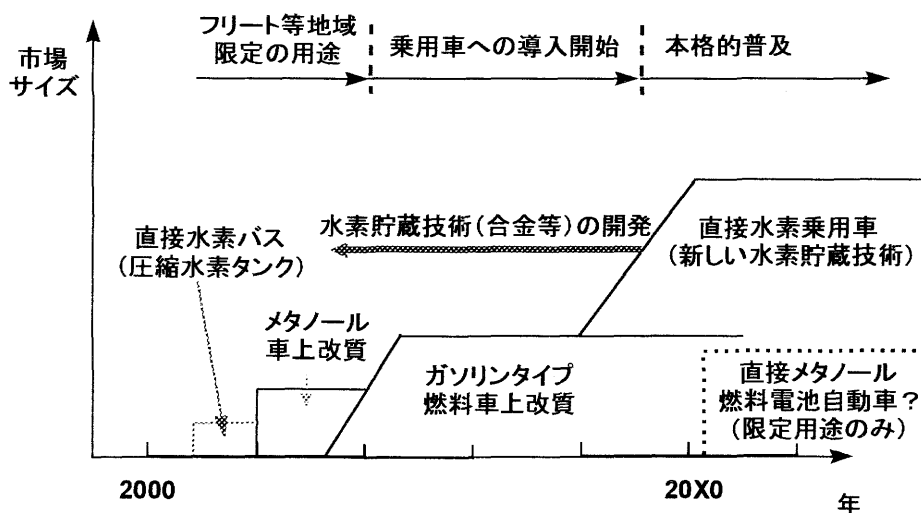
燃料電池自動車の燃料選択は燃料電池に関わる中心的議論のひとつであり、新聞紙上などでも頻繁に取り上げられている。これまでの議論では「水素」、「メタノール」、「ガソリン」の3燃料が有力な選択肢であるが、それら

以外の「天然ガス」や「Gas-to-Liquid (GTL)」、「Di-Methyl-Ether (DME)」のような合成燃料も候補にあげられている。それぞれの候補には、長所と今後クリアすべき課題が残されており、議論は尽きない。しかしながら、最近の関連業界の議論を総合すると「長期的将来の究極な燃料は水素」という意見で一致しており、

「中期的な燃料として、どれを選択すべきか」に議論が集中している様に思える。

Shellの水素事業統括会社であるShell Hydrogenの燃料選択シナリオを図1に示す。このシナリオでは燃料電池自動車の普及度合いに合わせて、選択される燃料は3段階で変化するものと予測している。

図1. インフラ構築のステップ



Shell Hydrogen 資料より

第1段階は燃料電池自動車の市場導入開始段階である。この段階では水素貯蔵や車上一改質技術の画期的な進展を予想することが難しいため、すでに技術的にある程度確立されている圧縮水素やメタノールを燃料とする燃料電池自動車が、走行地域が限定される路線バスやデリバリーバン等に使用されると予測している。また、燃料電池自動車の使用者は、政府関係団体やバス会社等、フリートユーザーが大半を占めると考えられ、燃料供給施設はフリート基地等の限定された場所に限定数、設置される。

第2段階は燃料電池自動車の本格的普及開始時期で、個人ユーザーも燃料電池自動車の購入、使用を始めるが、依然としてガソリン、軽油を燃料とする内燃機関自動車の割合は高いと予測される。よって、新たな供給インフラ整備に関わる経済的負担を避けるという意味で燃料電池自動車で使用される燃料は、既存の燃料供給インフラが活用できるガソリンが望ましいと考える。

第3段階は市場の自動車の大部分が燃料電池自動車となる段階である。この時期までに水素燃料自動車の最大の技術的課題である車載型水素貯蔵技術が確立され、現

在のガソリン車と同等な距離が走行可能となると予測されている。よって、燃料電池自動車に供給される燃料は、自動車システムを簡素化でき、かつ一次エネルギーの多様化が可能な水素になる。また、水素製造技術に関しては、ここ数十年間は化石燃料の改質が中心となるものの、2050年以降の超長期的将来においては、水素は太陽光、風力等の再生可能エネルギーを利用した水電解から、あるいは発酵、光合成といったバイオ技術により直接製造され、燃料の製造、使用に関する一連のストリームでの二酸化炭素の排出はなくなると考えられている。いずれの水素製造方法が採用された場合においても、水素燃料専用の供給インフラが必要となる。

シナリオの第2段階で示しているように、Shell Hydrogenは中期的な燃料としてガソリンの選択が好ましいとしている。これは

- 長期的燃料オプションとして、水素という全く新しい供給インフラの構築を必要とする燃料を導入する以上、水素導入以前の段階で供給インフラの変更を必要とするメタノール等を中期的燃料オプションとして選択することは、都合二度のインフラ変更

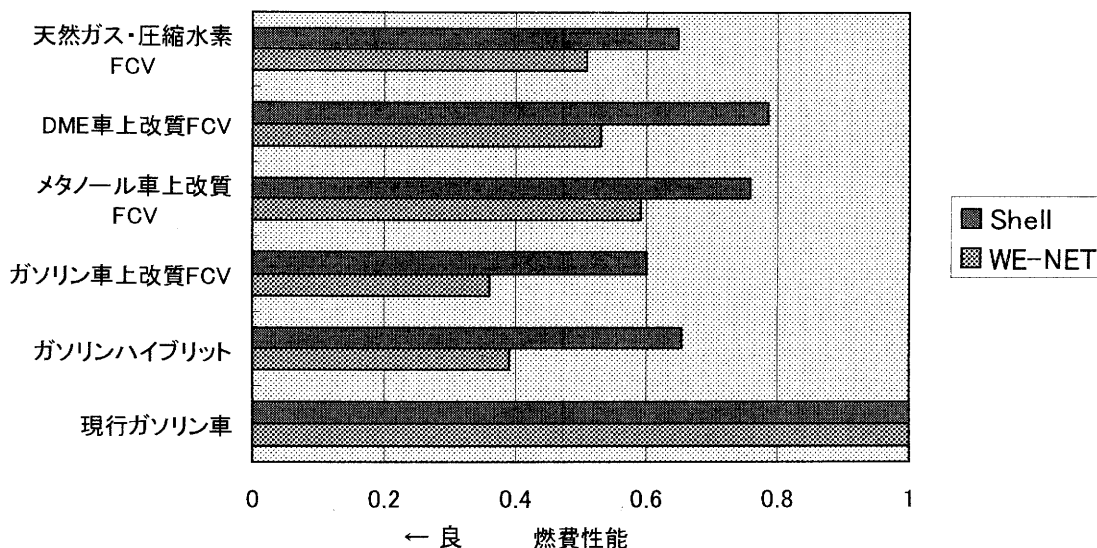
を経ることになり、社会の経済的負担が大きくなるため、避けるべきである

- 既存の燃料供給インフラが利用可能であるため、燃料電池自動車の早期普及につながりやすいとの見解によるものである。

経済産業省資源エネルギー庁長官の私的研究会である

「燃料電池実用化戦略研究会」も同様な観点から「近未来的」燃料選択オプションとして、ガソリンが選択される可能性が高いとの結論を導いている[1]。ただし、報告書では同時に 1)車上ガソリン改質技術の開発、2)燃料電池自動車用ガソリンのクリーン化等の技術的対応が不可欠であると論じている。

図2. Well-to-Wheel (燃費性能)



2.2. 総合エネルギー効率

燃料電池自動車導入の最大の社会的目的は言うまでもなく、環境負荷の低減であり、CO₂に代表される地球温暖化ガスの排出量削減は最重要課題であると言える。水素と酸素から電気エネルギーを発生させる燃料電池は、水以外に排出物がないクリーンな機関であるが、水素製造の段階でエネルギーを消費し、CO₂を発生する。よって、一般的にエネルギー効率は原油、天然ガス等の一次エネルギー採掘から自動車での最終エネルギー使用を総合的に考慮した Well-to-Wheel 解析の結果で比較、評価される。

Well-to-Wheel Analysis の一例として、図2に日本の WE-NETの結果[2]とイギリスをモデルとしたShellの結果[3]を示す。結果は、A)ガソリンハイブリット車、B)ガソリン車上改質車、C)天然ガス起源のメタノール車上改質車、D)天然ガス起源のDME車上改質車、E)天然ガスを原料にステーションで製造した圧縮水素を燃料とする燃料電池自動車について、現行のガソリン自動車を基準に正規化した値で表示した。

一般的に、解析結果は用いた仮定に大きく左右される。例えば、WE-NETの解析結果における燃料電池自動車の燃費低減効果がShellに比べ高くなっているのは、前者ではハイブリットタイプの燃料電池自動車の燃費を考えているためである。また、WE-NETが試算したガソリン車上改質車とメタノール車上改質車の燃費差が、Shellより大きくなっているのは、日本に輸入される天然ガスはLNG化されているため、液化プロセスでのエネルギー消費を考慮しているためである。(注：Shellは北海のガス田からのパイプライン輸送を仮定しており、輸送段階でのエネルギー消費は、日本の場合より少ない)。

WE-NET、Shell、いずれの試算においてもガソリン車上改質車の効率は、他の燃料オプションより高いことを示している。このWell-to-Wheel解析は様々な研究機関、企業によって実施され、その結果にも若干の相違がある。しかしながら、ガソリン車上改質車は他の燃料オプションと同等、あるいはそれ以上のエネルギー効率が見込めることは事実である。

3. 改質技術

3.1. 改質システム技術概要

石油系燃料の改質に用いられる技術は、他の炭化水素の改質に用いられるものと基本的には同一である。しかしながら、石油製品の改質温度は 800℃程度とメタノールや天然ガス等と比べ高く、改質の技術的難度は高いと言える。また、固体高分子型燃料電池の触媒被毒を引きこす一酸化炭素 (CO) を改質ガス中に多く含むことから、

改質器下流のクリーンアップシステムをより精密にする必要がある。更に車載型改質器への応用を考える場合には、システムのコンパクト化が求められるため、技術的ハードルは一層高くなる。ここでは、現在開発が進められているガソリンの車載型改質システムへの応用を想定した改質技術の概要についてまとめる。

一般的に良く知られている改質技術としては、A)水蒸気改質法、B)部分酸化改質法、C)それらを併用したオートサーマル改質法の3方法があるが、その他にも最近は

表1. 車載型ガソリン改質器の開発目標と達成度合 (米国、日本)

項目	単位	米国、DOE		日本、燃料電池実用化戦略研究会
		2004開発目標	現状技術レベル	開発目標
排出ガス		Tier II	Tier II	-
出力密度	W/litre	>750	300	-
負荷応答性 (10-90%出力)	秒	<1	15	数秒以内 ¹⁾
始動性 (始動から全開出力)	分	<0.5	6	
CO濃度 (定常状態)	ppm	<10	10	-
kWあたりコスト	/kW	<10ドル	85ドル	<1,000円
エネルギー効率 (LHV)	%	>80	78	>90
耐久性 (運転時間)	時間	>5000	1,000	>5,000
(起動回数)	回	-	-	30,000/10年

1) 燃料電池実用化戦略研究会では、負荷応答性評価条件を明らかにしていないため、直接の比較はできない

高電圧パルスを利用して改質を行うプラズマ改質等、新しい改質技術の開発も進められている[4]。

水蒸気改質反応による石油系炭化水素の改質は製油所内や工業ガスメーカーの水素製造プラントで広く使用されており、信頼性が高い技術である。また、改質ガス中に窒素分を含まないため、水素濃度が高く、燃料電池での発電効率が高い等の利点を持つ。しかし、この改質法は吸熱反応であり、小型化が難しいため、1)始動性が悪い、2)負荷応答性に難がある等の問題から、供給ステーションでの水素製造装置への適用は期待できるものの、車載用改質器システムに使用することは難しい。

一方、部分酸化法は発熱反応を利用し、小型化も可能な技術であるため、一般的に始動性、応答性に優れている。しかしながら、反応で発生した熱を有効に利用できないとエネルギー効率が低くなるという欠点である。

オートサーマル改質は、部分酸化反応と水蒸気改質反応を組み合わせることによって、前者での発熱を後者に利用するというシステムである。二つの改質方法の組み合わせにより、部分酸化改質法の利点を生かしながら、最大の問題点であるエネルギー効率を改善することが可能である。現在、開発が進められている車載型改質器はほとんどこの改質技術をベースにしたものである。

前述の通り、改質ガス中に含まれるCOは、固体高分子型燃料電池の白金触媒を被毒させるため、改質器下流のクリーンアップシステムで許容できる濃度まで低下させる必要がある。加えて、オートサーマル改質法、および部分酸化改質法では改質器システムに空気を導入し、部分酸化反応を行うため、空気中の窒素との反応生成物であるアンモニア、シアン等のCO以外の白金触媒被毒物質の発生を押さえなければならぬ。また、上記有害物

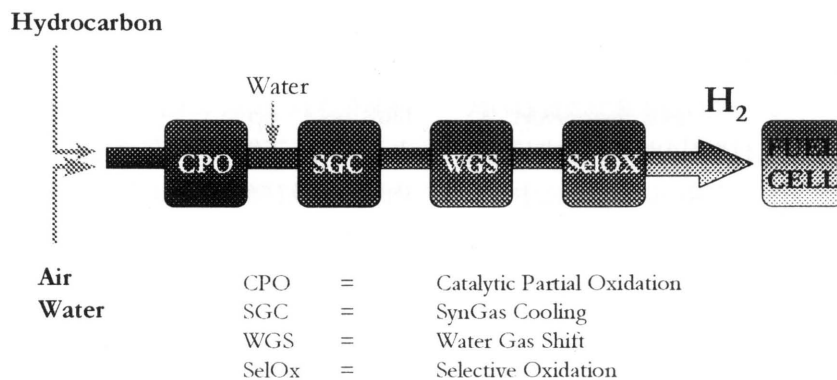
質の発生を押さえても、改質ガス中の水素濃度は水蒸気改質法の場合に比べて低くなり、燃料電池での発電効率が若干低下するとの報告がある[5]。ただし、この発電効率の低下は、固体高分子型燃料電池内の改質ガス流路デザインを変更することによって緩和できることが報告されている[6]。

3.2. 車載型ガソリン改質器の開発状況

現在、世界中の様々な企業、国立研究機関等で車載型ガソリン改質器システムの開発が進められているが、最も大規模な開発プログラムが実施されているのは米国である。米国エネルギー省(DOE)は、PNGV 計画の一環として、Nuvera、Hydrogen Burner、International Fuel

Cells (IFC) 等の民間企業と Argonne National Laboratory (ANL)、Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) 等の国立研究所の参加のもと、多種燃料対応可能な燃料改質器システムの開発を行っている[7,8]。このプログラムの中で IFC 社及び Plug Power 社は、カリフォルニア州 Phase2 ガソリンを燃料とする容量 50kW のガソリン燃料電池システム (改質器システム+固体高分子型燃料電池) を開発した。また Nuvera、ANL、PNNL 等は多種燃料に対応可能な燃料改質器システムを現在開発中であると伝えられている。DOE プログラムにおける PNNL のガソリン改質器の開発目標と 2000 年現在の目標達成度合について表 1 に示す[9]。2000 年現在では、「排出ガス」、「改質ガス中の CO 濃度」の 2

図3. Shellが開発したCPO車載型ガソリン改質システム



項目のみが 2004 年の開発目標値を満たしている状況で、今後も更なる技術開発が進められる予定である。

我国においても、「燃料電池実用化戦略研究会」が 2001 年 8 月に「固体高分子型燃料電池/水素エネルギー利用技術開発戦略」の中で車載型ガソリン改質器の開発目標を提示した (表 1 参照) [10]。DOE とほぼ同様な目標を掲げていることがわかる。

自動車メーカーの車載型ガソリン改質技術に対する姿勢は積極派と懐疑派に二分されており、前者に属する企業は、石油メジャーとの共同開発を実施している。また、一部自動車メーカーは、2001 年秋に車載型の液体炭化水素燃料用改質器を搭載した燃料電池ハイブリッド車を公表する予定となっている。

石油メジャーでは Shell も Catalytic Partial Oxidation (CPO) と呼ばれる独自の改質技術を持っている。この技術は天然ガスから Gas-to-Liquid (GTL) と呼ばれる合成燃料や合成潤滑油基油を作るプロセスの一部として使

用されていたものである。この CPO は 1) 始動性が良い、2) 負荷応答性が高い、3) 構造がシンプルでコンパクトである、4) アンモニア、シアン、窒素酸化物等の有害成分を改質ガス中に含まない等の車載型改質器にふさわしい特徴を有する。

Shell はこの CPO 技術をベースに、1998 年 8 月より 18 ヶ月に渡って、dbb Fuel Cell Engines (現 Xcellsis) と共同開発を行い、車載型ガソリン改質技術の実用可能性を示した[11]。このシステムのプロセスフローを図 3 に示す。改質ガス中の CO 濃度を低下させるため、CPO 改質器の下流に高低温のシフト反応器と選択酸化触媒を装着している。

dbb との共同開発終了後、Shell Hydrogen は独自で更なる開発を重ねていたが、米国の IFC 社と燃料改質システムビジネスに関する合弁会社 HydrogenSource を 2001 年 6 月に設立した[12]。この HydrogenSource 社では車載用改質器のみならず、定置型分散電源用や水素供

給ステーション用改質システムの開発、製造、販売を行うことになっている。

4. 燃料電池自動車用ガソリン

燃料電池自動車の燃料に対する要求性状は、既存のガソリン内燃機関のそれと必ずしも一致していない。燃料電池用ガソリンの主な特徴を定性的に記述すると以下の通りになる。

- 改質触媒の被毒を避けるために硫黄分の更なる低減が必要
- 改質の妨げとなる燃料添加剤は不必要
- 改質効率向上のためには、軽質で水素・炭素比が高い（水素リッチな）パラフィン系炭化水素を多く含む燃料が望ましい
- 内燃機関用燃料で必要されるアンチノック性（高オクタン価）は不必要

現在は暫定的にカリフォルニア Phase 2 ガソリン（硫黄分：30ppm）等のクリーンな燃料が車載型改質器の試験に使用されているが、DOE は燃料の性状、組成が車載型改質器の性能に及ぼす影響を実験的に明らかにする予定である[9]。我国においても、燃料組成が改質触媒の性能に及ぼす影響について検討が進められる予定となっている[10]。

また、その一方で耐硫黄被毒性の高い改質触媒や車載型脱硫システムの開発も進められている。米国 ANL は硫黄分 50ppm のガソリンを使用し、改質触媒の耐久試験を行ったが、1,700 時間後の触媒性能の低下は約 5% であったとの報告がなされている[8]。

さらに最近一部の自動車会社から燃料電池と内燃機関に兼用できる液体炭化水素燃料の利用に関する構想が発表された。ただし、前述の通り、内燃機関と燃料電池の燃料性状、組成に対する要求は必ずしも一致していないため、詳細な技術的検討が必要であると考えられる。

また、専用燃料であれ、兼用燃料であれ、原油からの連産品である石油製品の製造においては特定の性状の製品のみを大量生産することは難しい。この製造ボトルネックの緩和、解消に役立つと期待されている技術に、天然ガスから製造される GTL 等の合成燃料の使用がある。このプロセスは、天然ガス等の化石燃料から水素と CO からなる合成ガス製造を経て、フィッシャー・トロプシュ反応によって、任意炭素数の液体炭化水素燃料を製造するものである。この GTL は 1) 硫黄分等の改質器触媒に悪

影響を及ぼす成分をほとんど含まない、2) パラフィン系炭化水素からなるため、同じ炭素数の炭化水素に比べ、水素・炭素比が高い、という燃料電池用燃料としてふさわしい性質をもつ。

Shell Group はマレーシアのピンツールに世界初の商業運転実績のある GTL 製造プラントを持っており、エジプト、トリニダード・トバゴ、インドネシアなどで新たな製造プラント建設に向けた調査を開始している[13、14]。また、1997 年 12 月の事故以来、製造を中止していたピンツールのプラントも生産を再開している。なお、我国の「固体高分子型燃料電池／水素エネルギー利用技術開発戦略」においても、「GTL 製造技術の確立、高度化」は「最重要技術開発課題」のひとつにあげられている[10]。

現時点においては GTL を始めとする合成燃料の製造コストは高く、またその製造キャパシティも自動車用燃料の需要と比較すればごく僅かである。しかしながら、世界各地で現在、建設が予定されている GTL プラントが商業化されていくに従い、その製造コストは徐々に低下し、石油と天然ガスの価格差と見合うレベルになれば、内燃機関及び燃料電池自動車用の燃料として、市場投入が可能になると予測されている。

5. まとめ

ガソリン、軽油等の石油系燃料は、我々の日常生活に欠かせないエネルギー源であり、1999 年現在、日本国内で使用されている一次エネルギーの約 52% は、石油系燃料が占めている[15]。特に自動車用燃料については、天然ガス自動車、電気自動車等の一部を除くすべての内燃機関自動車に使用されており、必要不可欠なものとなっている。

今後は一次エネルギーの安定的供給の観点からエネルギー源の多様化が求められる一方で、CO₂ 排出量の削減を目的として、石油からより炭素含有量の少ない燃料への転換が進められることが予測されている。しかしながら、総合エネルギー調査会の「長期エネルギー需給見通し」によれば、より一次エネルギーの多様化が進む「対策ケース」においても、2010 年度における依存度は 47% と予測されており[15]、石油が一次エネルギーの主体となることは間違いない。

近年、燃料電池自動車や定置型発電システム等のプロトタイプ機が各社より発表されている。これまでに公表

されたプロトタイプ機の多くは石油系以外の燃料を使用するものであるが、これら新技術が商品化され、社会に広く普及するためには主流のエネルギー源である石油系燃料の燃料電池への適用が不可欠であると考ええる。

中期的にはガソリン車上改質車へクリーンな燃料を提供し、水素供給インフラが整備される長期的将来には、石油系燃料の改質により製造された安価な水素を燃料電池自動車に安全に供給することが我々の責務である。また、それらを可能とするための技術開発にも積極的に参加し、環境負荷の低減のために微力ながらも貢献したいと考えている。

参考文献

- [1] 燃料電池実用化戦略研究会「燃料電池実用化戦略研究会報告」、2001年1月22日
- [2] NEDO「平成12年度水素エネルギー等関連技術開発委員会 予稿集」、2001年3月7日
- [3] Louis, J.J.J. "Well-to-wheel Energy Use and Greenhouse Gas Emissions for Various Vehicle Technology" SAE2001-01-1343
- [4] 日本工業新聞、2000年3月21日
- [5] 岡野一清、「通産省燃料電池実用化戦略研究会（第6回）資料」、2000年7月18日
- [6] Maeda, H, et al. "Development of PEFC for Transportation", The 3rd International Fuel Cell Conference Proceedings, PP53-56
- [7] Devlin, P.R., Podolski, W.F. 「通産省燃料電池実用化戦略研究会（第7回）資料」、2000年9月12日
- [8] Chalk, S. 「燃料電池自動車国際シンポジウム資料」、2001年3月1,2日
- [9] Milliken, J. "DOE Transportation Fuel Cell Programme, National Laboratory R&D Meeting" 7-8th June, 2000
- [10] 燃料電池実用化戦略研究会、「固体高分子型燃料電池／水素エネルギー利用技術開発戦略」、2001年8月8日
- [11] Shell Hydrogen Press Release, 16th February, 2000
- [12] Shell Hydrogen Press Release, 19th June, 2001
- [13] Shell Gas & Power Press Release (A), 14th November, 2000
- [14] Shell Gas & Power Press Release (B), 14th November, 2000
- [15] 総合資源エネルギー調査会「今後のエネルギー政策について」、2001年7月