

# 新日本石油における家庭用燃料電池 システム開発の取り組み

南條 敦

新日本石油株式会社 新エネルギー本部F C事業1部  
105-8412 東京都港区西新橋一丁目3番12号

## Development of PEFC System in Nippon Oil Corporation

Atsushi NANJO

Nippon Oil Corporation

3-12 Nishi Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8412

Based on previous research and development, Nippon Oil Corporation (NOC) has been developing stationary Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) systems that use petroleum fuels since 1999.

NOC have developed a 1-kW class powered petroleum gas (LPG) powered stationary PEFC system was co-developed with SANYO Electric Co., Ltd. Under a joint development and started commercial sales in March, 2005. The power generation efficiency of the unit is 34%. The total energy efficiency is achieved to 76% in this unit by the heat recovery system. NOC will install 150 fuel cell systems within 2005 fiscal year.

In April 2004, kerosene powered 1kW PEFC stationary demonstration system was co-developed with EBARA Ballard CORPORATION under a joint development. The power generation efficiency of the unit is 33%. The total energy efficiency is achieved to 76% in this unit by the heat recovery system. The system was also tested below freezing point and was confirmed operability without any problem. A power generation efficiency of 36% will be achieved as a target in the next generation. After realizing an improvement of electrical efficiency and overall efficiency and downsizing, and passing through a field examination from now on, the early market injection is aimed at.

**Key words:** hydrogen production, fuel cell, polymer electrolyte fuel cell, petroleum fuels

## 1. 緒言

先進国等に対し、温室効果ガスを1990年比で、2008年～2012年に一定数値（日本6%、米7%、EU8%）を削減することを義務づけた京都議定書が2005年2月16日に発効し、CO<sub>2</sub>排出削減が急務である中、燃料電池は、次世代の環境対応・省エネルギー機器のエースとして開発が進められている。ここでは、新日本石油における石油系定置用燃料電池システムの開発状況について述べる。

## 2. 石油系燃料電池の特長

燃料電池の燃料である水素は、単体の形では、天然資源としてはほとんど存在せず、何らかのエネルギー源から生産される二次エネルギーである。また、水素は、-253℃という超低温でなければ液化せず、常温では最も軽く拡散しやすい可燃性のガスであるため、現状の技術では輸送や貯蔵が非常に困難である。水素は水の電気分解により作ることもできるが、この際には、大量の電気が必要となる。このよ

うな理由から、現在大半の水素は、石油、天然ガスなどの炭化水素を原燃料として、改質反応により水素を取り出しており、改質技術は燃料電池実用化のキーとなる技術である。

石油業界は石油製品を製造する製油所において大量の水素を石油系燃料から改質により製造し、精製の過程において利用している。新日本石油は、石油精製における水素製造技術の蓄積をいかして、石油系燃料からの改質技術を中心に燃料電池の開発に取り組んできた。りん酸形燃料電池について、1986年以来、(財)石油産業活性化センター(PEC)の石油燃料電池の実用化プロジェクトに参画し、ナフサ及び灯油から水素を製造する改質技術を中心に研究開発を行ってきた。また、固体酸化物形燃料電池については、石油燃料を電池電極触媒で改質する直接内部改質に関する要素研究を行った。これらの技術の蓄積を活用することによって、1999年より、LPガス(プロパン)および灯油等の石油系燃料を用いた固体高分子形燃料電池システムの実証化を進めている。灯油は、液体であるためエネルギー密度が高く、貯蔵、輸送に最適であるとともに、供給には既存の生産・流通インフラの利用が可能である。また、単位発熱量あたりの価格が安く、都市ガスなどと比較して、燃料電池用の燃料としてユーザーメリットが大きくなると考えられる。

LPガスや灯油といった石油系燃料の場合、民生用エネルギー源として既に全国で流通しており、石油系燃料電池システムの普及地域には制約が無いという特長がある。都市ガスの配管網が既に整備された都市部では、都市ガス燃料電池システムを導入しやすいが、このような配管網が整備された地域は国土面積の約5%にすぎず、短中期的には都市ガス燃料電池システムの普及地域は限定的にならざるを得ない。また、石油系燃料電池システムの特長として、燃料自体を導入先にて貯蔵できる点があげられる。仮に災害時に系統電力が停電した場合においても、システム的设计によっては、導入先では非常用電源として電力確保できる可能性もある。このように、石油系燃料電池システムは、都市ガス燃料電池システムの対象とする市場において競合するものではなく、都市ガスを利用できない地域において効率的なエネルギー供給インフラとして存在意義

があると言える。また、都市ガス燃料電池システムと石油系燃料電池システムとは脱硫・改質触媒以外は共有化可能な部分も多いため、メーカー間で工夫して部品共通化を図れば、量産効果やメンテナンス網共有化による大きなコスト低減効果が期待でき、燃料電池システム全体の普及促進にもつながるものと考えられる。

### 3. 触媒など要素技術の開発

このような特長のある石油系燃料電池システムではあるが、都市ガス仕様燃料電池と比較して、脱硫や改質において技術的に難易度が高い。特に灯油を用いた燃料電池の場合は、灯油中の硫黄分の除去や改質過程におけるコーク析出の抑制などの灯油特有の課題がある。新日本石油では、石油精製技術で培った触媒技術をいかして、灯油の脱硫、改質触媒について開発を進め、LPガス(プロパン)仕様や灯油仕様燃料電池のフィールド試験や実証試験を進めている。以下に灯油仕様燃料電池システムにおける触媒等を中心とした要素技術開発について述べる。

#### 3.1 脱硫触媒

灯油は、硫黄化合物を含んでいるため、水素製造を行う場合硫黄濃度を十分下げる必要がある。特に灯油の脱硫については、他のガス燃料等に比べて硫黄化合物が脱硫し難いことや燃料が炭化してコーキングをおこしやすいという課題がある。このような課題に対し、脱硫性能を高くしながらもコーキングを抑制した脱硫触媒を新たに開発した。また、システムの簡素化の面からは、硫黄分を金属に吸着する吸着脱硫触媒を中心に開発を行っている。

水素が存在しない雰囲気条件での吸着脱硫方式は、燃料中の硫黄とともに水素も引き抜かれやすく、燃料が炭化しコーキングにつながる。特に灯油は天然ガスやLPGガスに比べて含まれる炭化水素成分の炭素数が大きいため、炭化してコークが析出しやすい。このコークの析出は、触媒寿命を短くするために、対策が必要である。そこで脱硫触媒に助触媒を添加し、水素引き抜きを抑えることでコーキングを抑制するものを開発した[1]。さらに硫黄を吸着する金属であるNiを高分散させるとともに、できるだ

け表面積を増やすことで脱硫触媒の長寿命化、高性能化を行った。このようにして開発した脱硫触媒を用いて、触媒耐久試験を行った結果を図1示す。反応温度は180°Cで、実機相当のLHSVにて試験を行っている。脱硫器を通した後の灯油中の硫黄分を分析してみると、従来触媒を用いたときに比べて、開発触媒では2倍以上の期間においても硫黄分を0.05ppm程度に保つことができた。

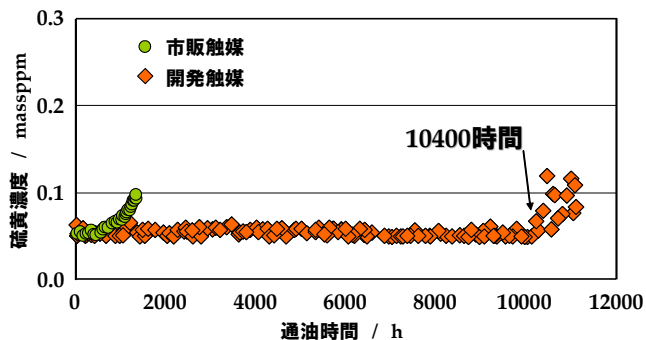


図1. 開発した脱硫剤の評価結果

### 3. 2 改質触媒

石油系燃料電池システムを実現する上でポイントとなる技術面での課題は、改質触媒寿命の延長にある。石油系燃料を水蒸気改質して水素製造する場合、天然ガスと比較して炭素数が多いため、改質触媒表面に炭素析出が生じやすい。実用化の基準は4万時間以上であるが、従来の改質触媒では5~7千時間にとどまっていた。消耗部材である改質触媒が短寿命なほど、導入時のメンテナンスコストの面で不利になり、石油系燃料電池システムの実用化は困難とされていた。

当社では、炭素析出による改質触媒失活を防止する方策として、高活性な吸着脱硫触媒と耐硫黄性の高いルテニウム系改質触媒を独自に開発し、ベンチスケールにて実用寿命をクリアできることを確認し、石油系燃料電池システムの実用化に道筋をつけた。

具体的には、ルテニウム上に炭化水素が付着し、コークになってしまうため、長期に使用していると触媒が劣化する課題に対して、助触媒を検討した。助触媒として希土類酸化物を添加すると、 $H_2O$ がOHやHとなって活性金属上の炭化水素を分解することでコーキングを抑制できると推測している。さらに、

この希土類酸化物を高分散し、活性金属の近くに配置することで、コーキングの抑制効果の向上を図った。また灯油用改質触媒として耐硫黄性の向上も行った。ルテニウムの周辺に硫黄分を吸着する遷移金属を配置し、脱硫器を通り抜けた硫黄分があったとしてもルテニウムの被毒を抑制する触媒を開発した[1]。

開発した改質触媒の耐久試験を行った結果を図2示す。開発触媒を用いた場合、灯油を使用しても13,000時間の長期にわたりコーク析出を抑制し、灯油転換率としてほぼ100%を維持して、安定的に水素を生成でき、実用上十分な耐久性があることを確認している。

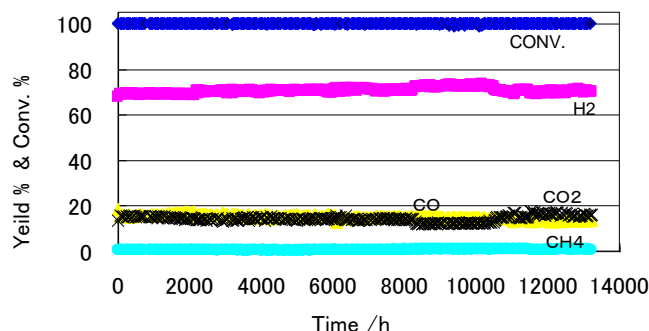


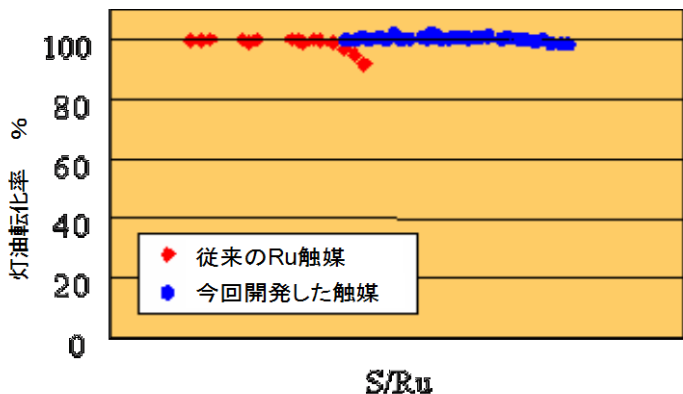
図2. 開発した改質触媒の評価結果

さらに改質触媒の耐硫黄性についても大きく向上していることがわかった。図3に触媒の耐硫黄性をルテニウム量に対する燃料中硫黄量の比で示す。この結果では、ルテニウムの周辺に硫黄分を吸着する遷移金属を配した今回の開発触媒は、従来当社のルテニウム系改質触媒に比べて約2倍の硫黄量に対しても活性を保つことができた。

### 3. 3 その他の要素技術

灯油仕様燃料電池システムでは、灯油および水素を主成分とする改質ガスも同時に燃焼させることのできるバーナーの開発も重要である。水蒸気改質方式は吸熱反応であるため改質にあたって外部からの加熱が必要である。図4に示すように、改質装置において、燃料電池システムの起動時には改質装置を温めるために灯油のみを燃焼させ、システムが定常状態になった後は、セルスタックからの水素リッチな改質ガスを燃焼させ改質に必要な熱を供給することが必要であり、このようなマルチ燃料のバーナーが必要である。このバーナーについても

開発を実施し、灯油仕様燃料電池システムで利用している。



反応温度: 700°C S/C=3.0  
LHSV=0.5 燃料: 灯油

図3. 改質触媒の耐硫黄性の評価

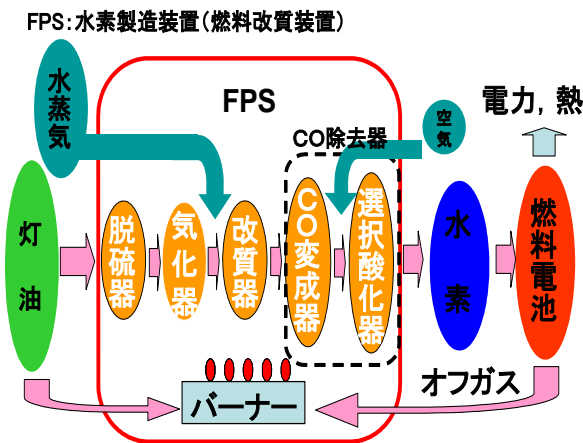


図4. 改質装置の概要

4. LPガス仕様燃料電池システムの開発

LPガス仕様燃料電池システムについては、家庭用燃料電池の本格販売に先駆け、2003年2月より、全国20ヶ所以上において実使用環境下での使用を前提とした第三者によるモニターテストを実施してきた。1kW級LPガス燃料電池コージェネレーションシステムを地方自治体やゼネコン・ハウスメーカー、当社関係の特約店等の戸建て住宅・集合住宅等に設置し、1年間にわたってシステムの運転を実施し、信頼性・耐久性などに関する実用検証を行うことを目的としたものである。図5に本システムの外観を示す。また表1に基本仕様を示す。



図5. システム外観

表1. モニター試験に用いたシステムの概要

試験機基本仕様	燃料電池種類	固体高分子形(PEFC)
	発電出力	1kW級
	発電効率	32%(目標)
	排熱回収効率	40%(目標)
	システム構造	パッケージ型(屋外仕様)
運転特性	全自動起動/全自動運転可能	
	遠隔監視により全自動停止機能	
モニター先	・当社系列特約店(関係会社の戸建て・集合住宅) ・地方自治体・ゼネコン・ハウスメーカー	
モニター期間	設置後1年とし、1年経過後引き取り	

燃料電池システムは、燃料電池本体ユニット、貯湯槽ユニットから構成されており、燃料電池本体ユニットは、脱硫器、改質器、シフト反応器、CO選択酸化器からなる燃料処理装置、燃料電池、熱回収装置および電力変換機からなる。発生した交流電力は系統連系して使用するとともに、燃料電池ユニット内で発生した熱は、貯湯層ユニットから水を循環させることで熱回収を行い温水にし、貯湯槽ユニット内に蓄え温水として使用できる。

家庭用燃料電池システム特有の課題としては、設置先の地域・世帯人数・家族構成・住居形態・ライフスタイル等により、極めて多岐にわたる電力および熱需要パターンにあわせた運用が求められる点があげられる。定格時の発電効率を高めることはもちろんのこと、①起動時間短縮②起動中および待機電力の削減③負荷追従性改善④需要家負荷パターンにあわせた学習制御構築、が重要となる。今回のモニターテストでは、「戸建て住宅・集合住宅」や「モデルハウス」等、多岐にわたる設置先での運転実績の蓄積を行うことができた。また、モニターテストを通しての課題として、燃料電池システム外部

の要因においては、使用する水道の水質の問題や系統電圧の変動の問題が、燃料電池本体の問題としては、生活者の視点からの更なる利便性が必要であることがわかった。

ここで得られた成果をもとに改良を行い、2005年3月1日には、これまで共同開発を進めてきた三洋電機株式会社とともにLPガス仕様家庭用燃料電池システム「ENEOS ECO LP-1」を商品化した。2005年度中に150台を関東圏1都10県の一般家庭等に設置する予定であり、2006年度以降は全国展開を図っていく予定である。仕様を表2にまた概観を図6に示す。

表2. ENEOS ECO LP-1の概要

基本仕様	燃料電池種類	固体高分子形(PEFC)
	発電定格出力	750 W
	発電効率	34%(LHV)
	排熱回収効率	42%(LHV)
	発電ユニットサイズ	幅1.0m×高さ1.0m×奥行0.45m
運転特性	負荷追従 プログラム運転、および手動運転 遠隔監視機能	
<貯湯ユニット>		
標準仕様	全自動風呂(お湯はり、追いだし機能など)、給湯	
オプション仕様	床暖房、浴室暖房乾燥機、温水パネルヒーター	

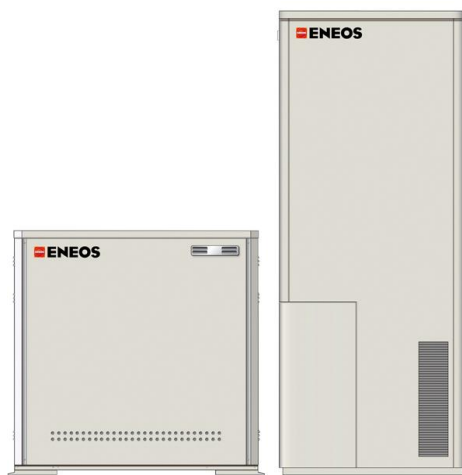


図6. ENEOS ECO LP-1の外観

なお、本システムは、環境問題に関心の高い5名の著名人の方に実際にご自宅などへ設置してお使いいただいているほか、2005年3月25日から9月25日まで開催されている2005年日本国際博覧会(愛・地球博)にLPガス仕様燃料電池システムを3台提供している。愛・地球博では、2005年日本国際博覧会

協会のテーマ館であるグローバル・ハウスのエントランス付近に2台、「マンモスラボ」出口付近に1台設置し運転を行っている(図7)。



図7. 愛・地球博での展示

LPガスは、国内の総世帯数の約57%にあたる2,700万世帯にて家庭用の燃料として使用されており、灯油、都市ガスなどと並んで不可欠なエネルギーである。LPガスは、配管などのインフラが不要であり、各需要場所に独立して供給することが可能であるため、LPガス仕様燃料電池が実用化されれば、災害時の非常用の電源としての役割を担うことも考えられる。

### 5. 灯油仕様燃料電池システムの開発

灯油を燃料に用いた家庭用燃料電池システムについては、荏原バラード(株)、(株)荏原製作所と共同で実証機を開発し、2004年4月より横浜製油所内で世界初となる実証試験を開始している。水素製造の鍵を握る脱硫触媒および灯油改質触媒は当社が提供し、燃料電池システム技術を荏原バラードが担当している。表3にシステムの主な仕様をまとめる。脱硫は吸着脱硫方式で、ある程度の運転期間後に寿命となった脱硫剤を簡単に交換できるカートリッジ方式としており、改質方式は水蒸気改質である。CO除去工程では、燃料電池の劣化を防ぐため改質ガス中のCO濃度を10ppm以下に除去する必要がある。特に灯油を原料とした燃料電池システムでは、改質温度が高いこと、燃料のH/C比が低いことから、ガス燃料を用いた場合に比べて改質工程後のCO濃度

が高くなる。そのため、CO除去器の性能向上が必要となる。そこで新たに高性能なシフト触媒、選択酸化触媒をそれぞれ開発した。これらのシフト触媒、選択酸化触媒を用いたCO除去器では、灯油を燃料とした場合でも安定的にCO濃度を10ppm以下に低減することが可能となった。

システムは、灯油を燃料として、電気と約60℃のお湯を発生させるコージェネレーション機器となっている。電力の出力はAC送電端定格出力1kWであり、発生したお湯は200リットルの容量の貯湯槽にためて使用する。本システムは実証段階ながら発電効率33%を達成し、商品化目標としている発電効率36%の目途を得ている。また、発電効率と排熱回収効率の合計からなる総合効率は、76%を達成している。

灯油機の導入対象地域は、北海道、東北地方を中心とした準寒冷地から寒冷地に広く分布していることから、環境試験室を用いた氷点下の低温での運転評価も実施したが、所定の性能を発揮できることを確認した(図8)[2]。今後、さらなる発電効率・排熱回収効率の改善と小型化を実現し、実際の実使用条件下でのフィールド試験を経た後、早期の市場投入を目指して開発を行っている。目標として、2006年度中の商用機販売を目指して開発を加速している。

## 6. 技術課題と今後の展望

従来、実用化が困難とされていた石油系燃料電池であるが、ここ数年で長足の進歩を遂げており、都市ガス燃料電池とほぼ遜色のない実用性能を実現し、貯蔵性に優れた石油系燃料の特長を生かした用途展開も具体化してきている。

今後の課題としては、商品化に向けた一層の効率向上や小型化、低コスト化とともに、耐久性・信頼性の検証があげられる。この点については、実際の実家庭や店舗に設置運転した際の経済性・環境性評価を繰り返しつつ、地道な改良が必要である

一方で、現行関連法規制の問題点についての見直しが終了するとともに、基準・規格・認証制度構築もなされており、燃料電池実用化に向けた基盤については着実に整いつつある[3]。

当社は、燃料電池への関心の高まりを一過性のものに終わらせず、広く国民の生活基盤として定着させ、2010年以降の燃料電池の自立した市場による本格的な普及を目指すとともに、これによりエネルギーの効率的・安定的供給を実現できるよう、今後の燃料電池技術の開発、普及促進に向けて努力して行く所存である。

表3. 主な仕様

項目	仕様
燃料	灯油
発電出力	AC1kW (1φ3W100/200V)
発電効率(実績)	33% (LHV)
総合効率(実績)	76% (LHV)
本体寸法	幅1.0m、高さ0.9m、奥行き0.3m (270リットル)
環境特性	NOx : 10ppm以下、騒音 : 50dB以下
脱硫方式	吸着脱硫(カートリッジ式、当社触媒)
改質方式	水蒸気改質(当社触媒)
貯湯槽	200リットル



図8. 灯油仕様燃料電池システムの低温試験の様子

## 参考文献

1. 山本暁、秋本淳、前田征児、池田哲史、「10kW級灯油仕様PEFCシステムの開発」、第11回 燃料電池シンポジウム、5月、2004年
2. Development of a PEFC System that Uses Kerosene, Jun Akimoto, Iwao Anzai, Seiji Maeda, Satoru Yamamoto, Tetsufumi Ikeda, 15th World Hydrogen Energy Conference; WHEC-15 (1994)
3. 岡嘉弘「PEFC実用化に向けた標準化および法整備」燃料電池、vol.3、No.4、2004年