

# 灯油仕様燃料電池向け水素製造技術の開発

紺野 博文

新日本石油株式会社  
 研究開発本部 中央技術研究所  
 水素・新エネルギー研究所 水素グループ  
 〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8

Development for hydrogen processing technologies for kerosene-powered fuel cells.

Hirofumi Konno

Nippon Oil Corporation  
 8, Chidoricho, Naka-ku, Yokohama, 231-0815

**Abstract:** Hydrocarbon fuels have a full delivery infrastructure that offers a practical choice for supplying readily available hydrogen. This paper reviews the hydrogen production technologies for the kerosene-powered PEM-FC that we have developed.

**Keywords:** Hydrogen production, Fuel cell, Catalyst, Steam reforming,

## 1. はじめに

地球温暖化防止など世界規模の環境保全、排気エミッションのクリーン化による都市環境の改善、エネルギー源の多様化によるエネルギーセキュリティの対応などが要求されるなか、水素社会の早期実現に対する期待が日増しに高まってきている。

水素社会において、太陽光やバイオマスなどの再生可能エネルギーを一次エネルギーとして水素を製造するシステムは、究極の理想である。しかし、これらにはまだ多くの技術的ブレークスルーが必要であり、その実現までには時間がかかると言わざるを得ない。水素社会を早期に実現するためには、既存のエネルギーインフラを活用することが有効な手段である。石油、LPG、天然ガスなどの炭化水素燃料は供給インフラが整っており、かつ水素に変換する技術も多く蓄積されている。水素社会に必要なインフラを、まず入手が容易な炭化水素燃料から製造される水素で構築するというのは現実的な選択肢である。

新日本石油(株)では、LPG仕様燃料電池システムと灯油仕様燃料電池システムの開発を進め、世界に先駆けて商品化することに成功した。これらの開発では、多様な原料から水素の製造を可能にするFPS (Fuel Processing System)

部分の開発がキーポイントであった。

特に、灯油を原料とした水素製造は、都市ガスやLPGと比べ、燃料中に含まれる硫黄分が多く高度な脱硫技術が必要となること、また炭素鎖が長いため、改質触媒上でのコーク析出が起りやすく劣化しやすいことなど技術的ハードルは高い。

本稿では、灯油を原料とする定置式燃料電池システムのFPSの水素製造触媒技術について、改質工程を中心に、その技術的課題と当社の開発の進展状況を紹介する。



図1 灯油仕様燃料電池((ENEOS ECOBOY)

## 2 燃料電池用の水素製造工程

FPSにおける水素製造工程を図2に示す。FPSでは、脱硫、改質、COシフト、CO選択酸化という4段階の工程を経て、セルスタックに供給する水素を製造している。我々は灯油仕様燃料電池システムのFPSにおける全ての反応について自社開発の触媒を適用した。

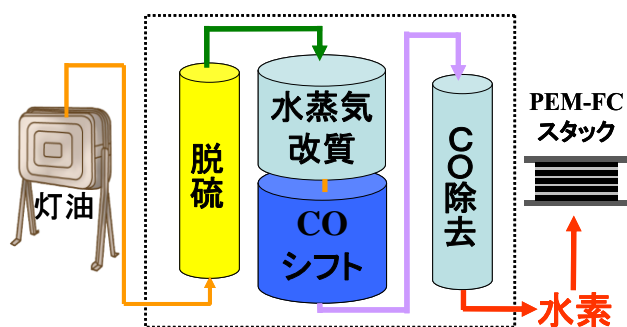


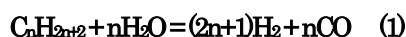
図2 FPSにおける水素製造フロー

### ①脱硫

脱硫工程は灯油に含まれる硫黄化合物を除去する工程である。後段の改質工程に硫黄分が流入すると、改質触媒の活性が著しく低下してしまう。そこで、この脱硫工程において、硫黄分を極限まで低減させることが求められる。FPSでは、製油所と異なり高压水素を反応に利用することは困難である。そのため、脱硫には水素を基本的に用いない吸着脱硫法が適用される場合が多い。都市ガス、LPG、灯油などそれぞれの燃料毎に含まれる硫黄化合物の種類が異なるため、各燃料に応じた脱硫剤が開発されているが、灯油用脱硫剤には、一般にNi系の脱硫剤が多く用いられる。

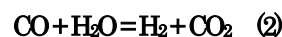
### ②水蒸気改質

改質工程は、脱硫された灯油にスチームを混合し、(1)式に示すように、炭化水素をスチームと反応させることで水素を生成させる工程である。燃料電池用の改質触媒には、Ru、Rh、Ptなどの貴金属系触媒が用いられている。製油所の水素製造装置などでは、Ni系触媒が広く用いられているが、Ni系改質触媒ではスタートアップ、シャットダウンを繰り返すFPSの運転条件では、失活しやすいなどの課題を有する[1]。



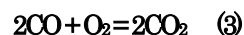
### ③COシフト

COシフト工程は、(2)式に示すようにCOとスチームを反応させることで、COを低減させると共に水素を生成させる工程である。固体高分子型燃料電池(PEM-FC)では、COが残存するとセルスタックの電極が劣化して性能低下を起こすことが知られている。よって、このCOシフト反応によって極力COの量を減らし、かつ水を水素に変換することで水素製造効率の向上を図っている。触媒は製油所の水素製造装置と同様なFe-Cr系、Cu-Zn系を用いることができる。小型の燃料電池システムでは、起動停止を繰り返すことが多いため酸素の混入など製油所の水素製造装置では起こりえない条件に触媒がさらされる可能性があり、起動停止を繰り返しても劣化しない触媒を目指して開発が進められている。



### ④CO選択酸化

CO選択酸化工程では(3)式に示すように空気中の酸素とCOを反応させる工程である。この反応でCO濃度は10ppm以下まで低減され、これによりセルスタックの電極劣化を防いでいる。この反応では触媒反応を利用してH<sub>2</sub>の1/100以下の濃度しかないCOと空気中の酸素を選択的に反応させることが特徴である。これによりH<sub>2</sub>濃度を大きく損なうことなくCOを低減でき、高純度のH<sub>2</sub>をセルスタックに供給することが可能になる。触媒には、Pt系あるいはRu系が主に適用されている。



## 3 灯油用改質触媒

灯油は都市ガスにはない炭素—炭素結合を有し、またLPGと比べても炭素鎖長が長い。さらに灯油には、都市ガスやLPGには存在しない芳香族炭化水素や芳香族硫黄化合物も含まれている。炭化水素の水蒸気改質反応では、一般に炭素数が多いほど、反応性は低下し、触媒上でのコーク析出も起こりやすい。また芳香族炭化水素が多いほど、反応性が低く、コーク析出が起こりやすいことが知られている。よって、灯油用の改質触媒には炭素—炭素結合を切断するための高い活性と、触媒を被毒するコークへの耐性、さらに脱硫後の灯油に含まれる硫黄分の影響を最小限に抑える高い硫黄耐性が必要とされる。我々は、各種成分添加や調製法を工夫することで、高活性および高耐久性を有

する新規なRu系改質触媒を開発した。

改質触媒の劣化要因としては①コーク生成、②硫黄被毒、③高温反応に伴う金属凝集(熱劣化)の3つが考えられている[2]。従来の触媒は活性金属であるRuが触媒粒の表面に偏在しており、熱により凝集しやすいという問題があった。この問題を解決するため我々は助触媒と担体の最適化を行、触媒担体上の金属分散度の改良を行った。図3にX線マイクロアナライザー(EPMA)で測定した改質触媒断面のRu分布を示す。

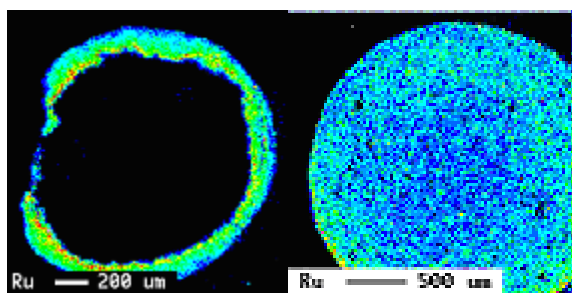


図3 改質触媒断面のRu分布(左：従来触媒 右：開発触媒)

左の従来品に比べて、右の新規開発品は活性金属であるRuが担体に高分散していることが分かる。新規開発触媒の熱劣化の程度を把握するため、数千時間の反応に相当する熱加速劣化処理を施した後に活性試験を実施した。図4に評価試験結果を示す。試験温度範囲において(500-600℃)、新規開発品の灯油転化率は従来品に比べ高くなった。これは、活性金属を触媒担体上に高分散させることにより、熱による金属の凝集が抑制された効果によるものと考えている。

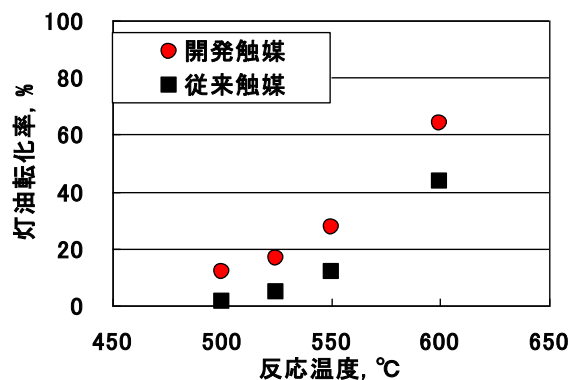


図4 改質触媒活性評価試験結果

(原料:脱硫灯油S:0.02ppm、LHSV:3.0h<sup>-1</sup>、S/C:3.0mol/mol)

この新規開発触媒の耐久性を見積もるため、長期耐久評価を実施中である。図5に長期耐久試験時の生成ガス組成および灯油の転化率を示す。13,000時間以上、H<sub>2</sub>濃度がPEM-FCの水素純度として十分な約70vol%を維持していることが分かる。また、COやCO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>の濃度はほぼ一定である。改質出口において未燃灯油の存在は認められず、灯油転化率は100%を維持している。

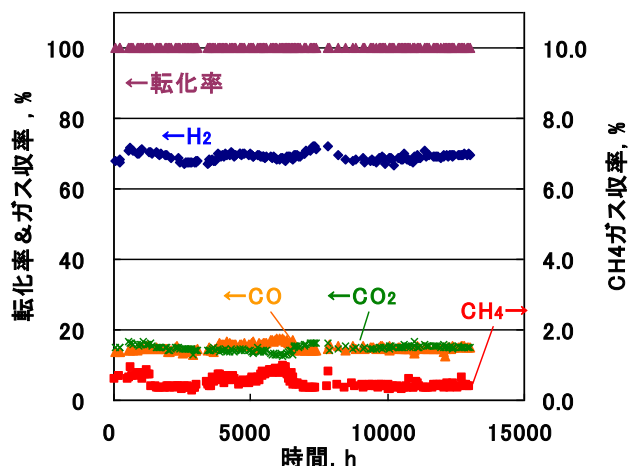


図5 耐久試験時のガス組成

(原料:脱硫灯油、入口温度500℃、出口温度700℃、LHSV:0.5h<sup>-1</sup>、S/C:3.0mol/mol)

#### 4. その他の灯油用酸素製造触媒

##### ① 脱硫剤

灯油は天然ガスやLPGより硫黄分が多く、さらに、ベンゾチオフェンのような難脱硫性物質を含んでいる。よって、灯油の脱硫は天然ガスやLPGに比べてはるかに困難である。我々は市販品より高い耐久性を有する脱硫剤を開発した。図6に耐久試験の結果を示す。市販品が800時間で硫黄分の上昇が見られているのに対し、開発脱硫

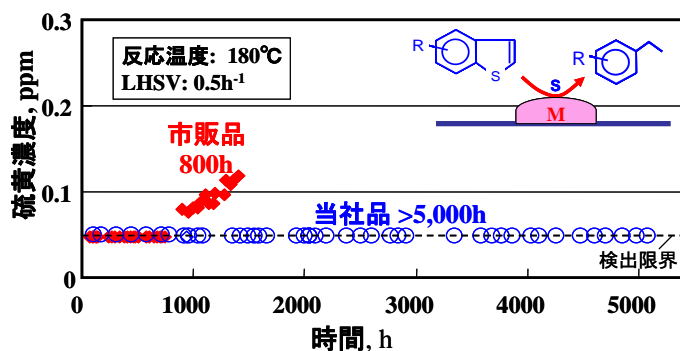


図6 灯油脱硫剤の耐久試験結果

剤では 5,000 時間以上、硫黄分の上昇が見られず、高い耐久性を有していることが分かる。

② CO シフト触媒

我々は高い耐久性を有するCOシフト触媒を開発した。図7にCOシフト触媒の耐久性を示す。後段のCO選択酸化触媒保護のため、CO濃度は1%以下が必要とされる。我々の開発したシフト触媒は20,000時間安定したCO濃度を示し、40,000時間以上の耐久性を予測している。

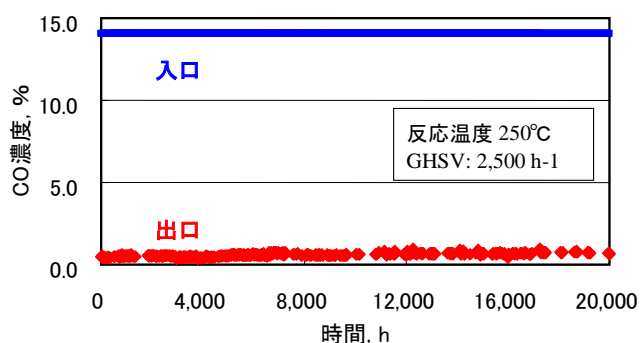


図7 COシフト触媒の耐久試験結果

③ CO 選択酸化触媒

我々はCO選択酸化触媒の開発も実施している。図8に耐久試験結果を示す。セルスタックの電極をCO被毒から保護するためCO濃度を10ppm以下とすることが必要とされる。市販触媒は1,000時間でCO濃度10ppmを超えたが、開発触媒は12,000時間においてもCO濃度10ppm以下を維持している。本触媒については別途シミュレータによる計算で40,000時間以上の耐久性を有すると予測されている。

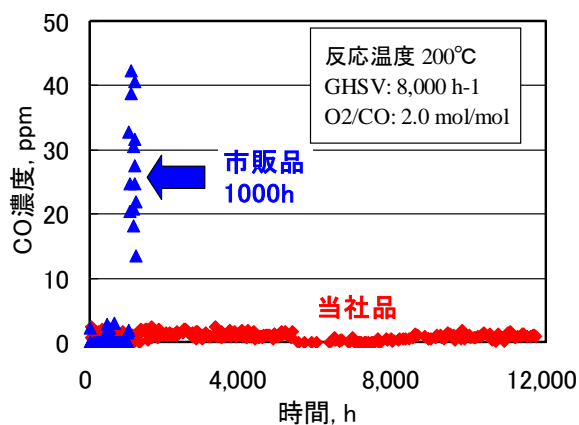


図8 CO選択酸化触媒の耐久試験結果

5. おわりに

本稿では、灯油を原料とする燃料電池向け水素製造技術について紹介した。炭化水素を原料とする水素製造は古い歴史を持ち、多くの知見が蓄積された技術である。しかし、定置式燃料電池用FPSの水素の製造においては、様々な点で従来の水素製造とは相違があり、特に装置の小型化、頻繁なスタートアップ・シャットダウンという運転条件への耐性、より安全に使用できるような運転信頼性の向上など、FPS特有の課題に対しては、現状ではまだまだ改善すべき点が多く、さらなる技術の発展が望まれている。

今後も、触媒のさらなる高性能化および低コスト化を図り、燃料電池システムの普及に貢献したい。

参考文献

1. R. Nielsen, Catalytic Steam Reforming, *Catal. Sci. Tech.* **5**, 1(1984)
2. 松本英之, “触媒講座” 第八巻, 講談社, 270(1985)