

家庭用燃料電池向け低コスト水素製造触媒技術の開発

松本寛人

出光興産株式会社

〒100-8321 東京都千代田区丸の内3-1-1

Development of low cost hydrogen production catalytic technology for residential PEFC

Hiroto matsumoto

Idemitsu Kosan Co.,Ltd.

3-1-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

Development of reforming catalysts (steam reforming catalyst, CO shift catalyst and CO removal catalyst (preferential oxidation)) has been carried out in order to achieve dramatic cost reduction for the reformer of PEFC systems in NEDO Industry-Academia Consortium Project. High durability under frequent starts and stops condition is required for the catalysts. A target catalyst for each cost is lower than 10000yen/kW. Base metal catalysts which enable to reduce a cost and high durability were found out. Manufacturing process for the catalysts was also developed. Development of new CO selective methanation technology was also carried out for further cost reduction.

Keywords: hydrogen production, reforming catalyst, PEFC, cost reduction

1. 緒言

燃料電池は、地球温暖化対策に有効な環境に優しいクリーンなエネルギー利用技術として期待されている。特に家庭用燃料電池は、国の大規模実証事業において高いCO₂削減効果も実証され、昨年より「エネファーム」という統一名称を得て世界に先駆けて一般への販売も開始された。2010年1月末現在での販売台数は約3300台に達しており[1]、高い環境性が評価され導入が進みつつある。しかしながら、システム価格が高価であるため、2015年度以降と言われる本格普及期に向けては50万円/kW以下のコスト目標を達成することが必須とされている。燃料電池システムにおいて、都市ガス、LPガス、灯油等の燃料から水素を製造する改質器は、主要な構成要素である(図1)。本格普及期に要求されるシステム価格を達成するためには、改質器も大幅にコストダウンを図る必要がある。特に改質器中の主要構成部材である各種触媒は、現状、貴金属が主体で

あるため、改質器のコストアップの大きな要因となっている。そこで、改質器の大幅なコスト削減を実現するために、2005年度より貴金属を用いないあるいは大幅に低減可能な卑金属ベースの改質系触媒開発を目的とした、NEDO技術開発機構の産学連携プロジェクト「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発事業/要素技術開発/定置用燃料電池改質系触媒の基盤要素技術開発」がスタートした。本稿では、本プロジェクトの概要およびこれまでの研究成果について概説する。

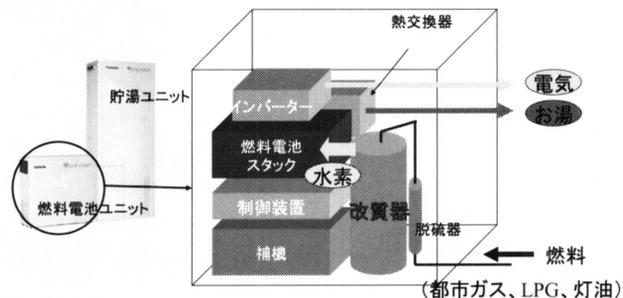


図1. 家庭用燃料電池システムの構成

2 燃料電池用水素製造技術の概要

家庭用燃料電池に用いられる燃料改質フローを図2に示す。後段の各触媒の硫黄被毒による劣化を防止するために、あらかじめ燃料を脱硫器において硫黄濃度をppbレベルまで除去した後、改質器に導入する。改質器においては、燃料からの水素製造および燃料電池セルの電極触媒に悪影響を与えるCO除去を目的に、上流から順番に水蒸気改質触媒、CO変成触媒、およびCO除去触媒が充填されている。CO除去触媒としては現状、CO選択酸化触媒が用いられている。これらの触媒を総称して、以下、改質系触媒と記す。

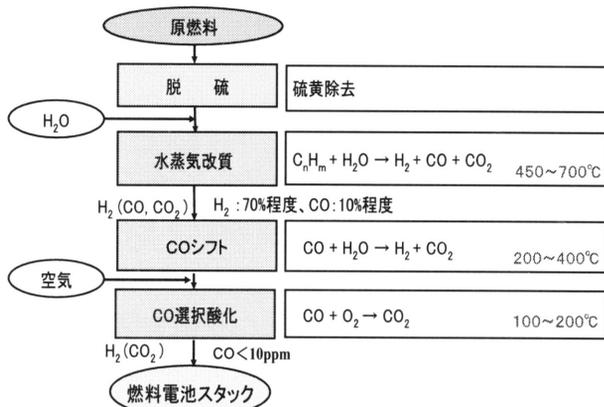


図2. 燃料改質プロセスの概要

石油精製や石油化学の工業的な水素製造プロセスにおいても、最後段のCO選択酸化触媒を除けば同等のフローとなる。工業的な水素製造プロセスの歴史は古く70年を超える歴史を有す[2]。工業プロセスでは、原料としてはナフサあるいはメタン、プロパン、ブタンが利用され、一般的には水蒸気改質触媒としてはアルミナやマグネシア上にNiを担持した触媒、CO変成触媒としては共沈法で調製するCu-Zn-Al系触媒が用いられる。これらのプロセスや触媒は、完成された技術であり比較的安価であるため、基本的には従来と比べて大きな変化はこれまでなかった。工業プロセスでは、連続運転が基本であり、各部の温度、圧力等は集中して監視され、終始最適条件にコントロールされている。一方、家庭用燃料電池においては、効率や経済性の観点で電熱需要がほとんどない夜間に運転を停止するという、頻繁に起動停止を繰り返すDSS運用（Daily start and stop）が基本となっている。さらに、低コスト化、制御の簡素化のために、各部のコントロールはラフになっており、細かく調整できない状況になっている。家庭用燃料電池に

おいては、起動停止時に、改質器内の残留ガスや温度等の影響により各触媒が劣化することが知られており、既存の卑金属系の触媒では耐久性に劣ることから、耐久性に優れた貴金属主体の触媒が適用されてきた。しかしながら、貴金属を多く使用するため、図3に示すように、当初の改質系触媒のコストは極めて高価であり、トータルでは一桁程度のコストダウンが必要であるという大きな課題を有している。

		(千円)			
		改質触媒	シフト触媒	CO除去触媒	合計
現状 (貴金属)		Ru系	Pt系	Pt系	
		40	200	60	300
最終目標 (卑金属)		Ni系	Cu系	Cu系	
		5	10	5	20

図3. 改質系触媒コストの内訳

3 NEDO改質系触媒プロジェクトの概要

低コストかつ起動停止を伴う長期間の耐久性に優れた卑金属主体の新規触媒開発を目的に、2005年度よりNEDO改質系触媒プロジェクトがスタートした。プロジェクト期間は、2009年度までの5年間である。最終目標は、起動停止運用（以下、SSと称す）で10年間に相当する、3千回のSS、4万時間における耐久、および材料費および加工費トータルで各触媒ともに1万円/kW以下のコストの実現である。本プロジェクトは、触媒ごとにチームを編成しさらにチーム間でも密に連携を図りながら協業を重視したコンソーシアム形式で運営を実施している（図4）。図5に開発スケジュールを示す。

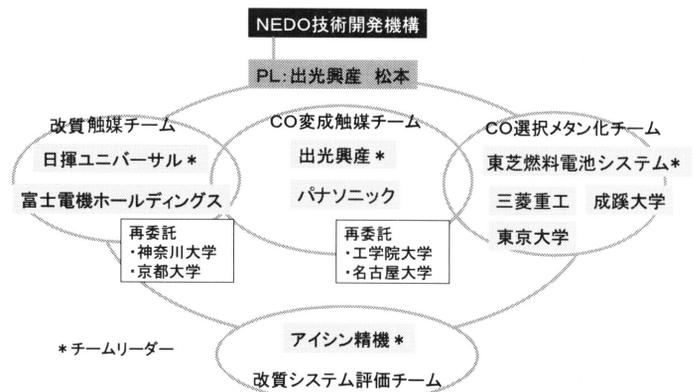


図4. NEDO改質触媒プロジェクトの体制（現在）

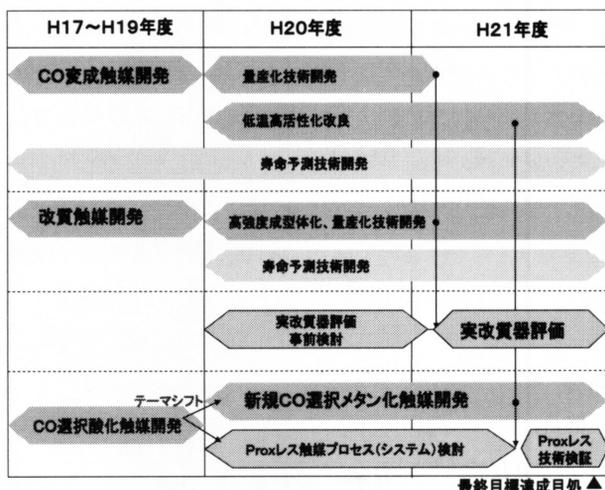


図5. NEDO改質系プロジェクトの研究開発計画

開発当初は、まず、開発目標（コスト、寿命、耐久性）や評価条件（ガス組成条件、温度）の整理、評価のベースとなる標準触媒の共通化を推進した。水蒸気改質、CO変成、CO除去の各触媒については、起動停止による劣化因子を明らかにしながら触媒開発の指針を得、高耐久かつ低コストの新規触媒の開発を推進した。また、並行して各触媒の劣化を抑制できる起動停止運用法の開発を実施した。これらの成果の中から、有望な触媒や運用方法の絞り込みを行った。耐久性とコストの両面で有望な触媒として、水蒸気改質触媒についてはPt-Ni/Mg(Al)O触媒、CO変成触媒については新規Cu-Zn-Al系触媒に絞り込んだ。これら触媒については、実用に耐える高強度成型体の製造方法の確立や量産法の確立をさらに継続している。また、これらの触媒については、実際の改質器に搭載し実機での実用性、耐久性の確認を実施する計画である。CO除去触媒については、当初、実改質システムに搭載実績のあるCO選択酸化触媒としてCu複合酸化物系触媒の開発を進め一定の成果を得ることができた。しかしながら、産業界の強い要請も踏まえ、より低コスト化にインパクトの大きなCO選択メタン化触媒技術開発に着手し、CO選択酸化触媒向けの開発を終了した。CO選択メタン化触媒技術は、図6に示すように、これまでCO選択酸化において使用してきた空気供給のための補機や制御系が不要となるため、改質器にとどまらずシステム全体のコスト低減に繋がる。本格普及期の燃料電池システムの約1割程度のコスト低減が見込まれる。以下で各触媒及び技術開発の概要を個別に説明する。

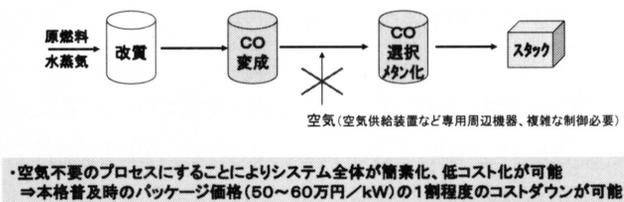


図6. CO選択メタン化プロセスのニーズ

4. 水蒸気改質触媒の開発

水蒸気改質触媒において単金属系の活性金属として有効な成分はNiである。これまで石油精製プロセス等向けにAl₂O₃等の担体にNiを担持した担持金属系の水蒸気改質触媒が市販されてきたが、燃料電池のSS運用条件下においては、水蒸気によりNiが酸化され、それが引き金となってNiの凝集が進行するため触媒が大きく劣化する。開発したPt-Ni/Mg(Al)O触媒は、ハイドロタルサイト構造のMg(Al)OのAlサイトをNiに置換した複合酸化物系の触媒であり、さらに0.1wt%程度の微量のPtを担持している。本触媒は、反応中の還元雰囲気において、結晶構造中のNiが表面に微粒の金属Ni粒子として高分散に現出するため、水蒸気改質活性が高い。さらに水蒸気による酸化状態においては結晶構造中にNiが再分散し、再び反応中の還元雰囲気において微量Ptのアシストにより微粒の金属Niが再び現出するため、起動停止を繰り返しても劣化が抑制されるものと考えている(図7)。図8に、本触媒を用いた起動停止耐久性試験の結果を示す。約700回のSS後においても初期と同等の高い性能を維持していることがわかる。本触媒は粉体として製造されるため、成型体化する必要があるが、通常の成型方法では実用に耐える触媒強度(圧壊強度: 10kgf以上)が得られない。そこで、高い強度を有する成型体に触媒成分を表層担持する方法による高強度成型体の実現を目指した開発を実施した。その結果目標の10kgfを超える触媒成型体を製造することが可能になった。コストも目標の1万円/kWを満足するものとなっている。本触媒を実際の燃料電池システムで用いられている改質器に搭載して実証試験を実施した結果、改質効率や起動停止・負荷変化に関連する初期特性は問題無く実用レベルであることがわかった。ただし、起動停止による耐久評価においては、数100回程度の起動停止を重ねると触媒性能の低下が認められることから、現在詳細を解析中である。これまでの検討からは、起動停止時に触媒層が剥離するという現象が認められることから、

これが原因と推測しており、現在、剥離防止のいくつかのアイデアを検討中である。

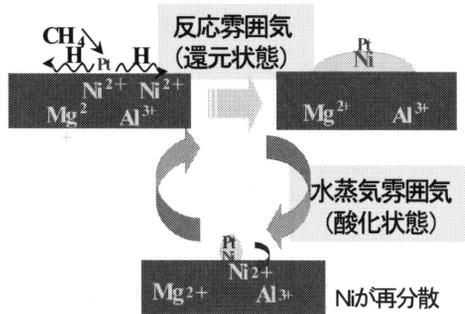


図7. Pt-Ni/Mg (Al) O触媒の活性、耐久性の発現機構

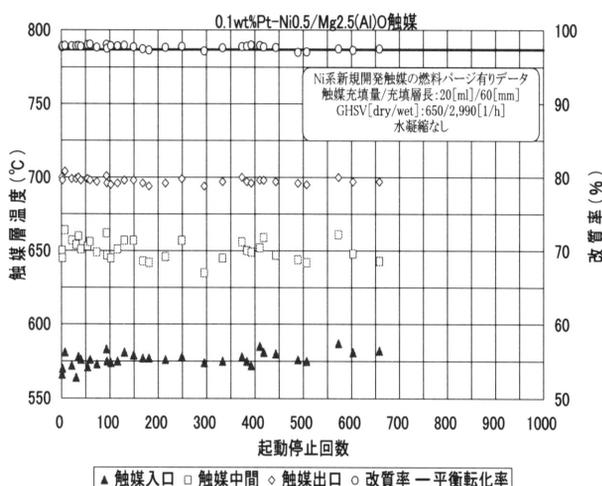


図8. Pt-Ni/Mg (Al) O触媒の起動停止耐久試験結果

5. CO変成触媒の開発

CO変成触媒としてCu系(Cu-Zn-Al系)触媒が市販されているが、燃料電池のSS運用条件下において触媒が大きく劣化する。特に触媒上に水蒸気が凝縮する条件では触媒劣化が著しいことがわかった。これは、水蒸気が蒸発する際にCuが酸化され、それが引き金となってCuやZnが凝集することが原因と考えている。開発した新規Cu-Zn-Al触媒は、市販触媒と異なる特異な結晶構造を有するため、SS運用条件下においてもCu、Znの凝集が抑制される。本触媒の寿命評価結果を図9に示す。図に示すように、市販触媒では、特にSS運転において活性低下が著しいことがわかるが、開発触媒は、連続運転、各種モードでのSS運転にかかわらず安定な性能を維持している。本結果を詳細に検討した結果、開発触媒の劣化は温度履歴(温度と時間の積算で表現)に支配されていることがわかり、その考え方にに基づき長期の寿命予測を実施した結果、3千回のSS、

4万時間の運転後も目標活性を維持することが推定された。本開発触媒についても実際の改質器に搭載して各種試験を実施した。最終的な抜き出し後の物性評価が未了であるが、現在のところ大きな問題は無く、実用レベルであると判断している。さらに、以下で述べるCO選択メタン化触媒プロセスを実現するために、開発触媒をベースに低温高活性な改良触媒の開発を実施しており、従来の開発触媒の活性 (250°Cの平衡転化率達成) よりも低温高活性化 (210°Cの平衡転化率達成) を実現した。ただし最終目標は180°Cの平衡転化率達成であり、さらなる低温高活性向上が課題である。

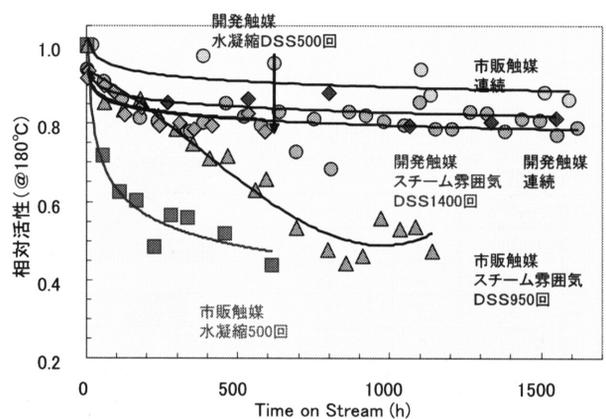


図9. CO変成触媒の各種モードでの耐久評価結果

6. CO除去触媒の開発

CO除去触媒として、当初はCu系のCO選択酸化触媒の開発を実施した。その結果、Cu/Ce系触媒が活性、耐久性ともに有望であることがわかった。目標の10ppm以下までのCO除去を実現するために、微量のPt添加が必要であったが、触媒トータルコストとしては目標(材料費ベース)を満足するものであった。一方、現在は、さらなる低コスト化を目指し、CO選択メタン化触媒および触媒プロセス開発を実施している。CO選択メタン化は、COと改質ガス中のH₂を直接反応しCH₄として除去するため、工程自体は極めて簡素なものとなる。しかしながら改質ガス中に多量に含まれるCO₂もH₂と反応してCH₄が生成すること、さらに本反応が発熱反応であることから制御は非常に困難となることが予想される。CO選択メタン化においては、NEDOの別プロジェクト「高濃度CO耐性アノード触媒の開発」での協業も踏まえ、CO除去目標を500ppm以下に設定し、COメタン化選択性および耐久性

に優れた触媒の開発を実施するとともに、制御を容易にするプロセスや改質器構造に関する研究を実施している。

図10にRuを活性成分とした各種触媒のスクリーニング結果を示す。図中に示すように、 Al_2O_3 、 TiO_2 及びゼオライト(H-Y、H-BETA)を担体に用いた触媒が運転可能な温度域が広く有望である。尚、ここで用いた Al_2O_3 、 TiO_2 は、特定の構造、組成を持つものである。運転可能な温度域とは、COを500ppm以下に除去できかつ生成CH₄の濃度が1%以下(COメタン化選択性の指標)を同時に実現できる温度域のことを示している。さらに有望な触媒を見出すべく、活性金属種(Ru、Ni、Co、Feなど)、担体効果や助触媒添加効果、活性金属種の粒子径や電子状態等に目しさらに研究を進めている。

触媒	活性	選択性	使用可能な温度領域		
			150	200	250
標準触媒	○	×			
Ru/ Al_2O_3	○	○			
Ru/ TiO_2	◎	○			
Ru/ SiO_2	×	—			
Ru/ ZrO_2	○	×			
Ru/MgO	×	—			
Ru/H-Y	○	○			
Ru/H-BEA	○	○			
Ru/ Nb_2O_5	△	△			
Ru/ La_2O_3	×	—			
Ru/ SnO_2	×	—			
Ru/ V_2O_5	△	△			

図10. 各種Ru系触媒のCO選択メタン化反応結果

有望な触媒のうち比較的量产および成型体化が容易な開発Ru/ Al_2O_3 系触媒と、前記した低温高活性な開発CO変成触媒を組み合わせ、CO変成、CO選択メタン化一体反応器を用いた試験を実施した。その結果を図11に示す。1kW相当の空間速度(CO変成(LTS)GHSV=1500h⁻¹、メタン化GHSV=7500h⁻¹)を負荷100%とし、30%相当まで負荷を変化させた。その結果、温度範囲は狭いものの、どの負荷においても運転可能な共通の温度域が180°C～200°Cの間に得られることを確認できた。本結果より、高性能のCO変成、CO選択触媒を組み合わせメタン化一体反応器の適用の可能性を示すことができたと考えている。実用化のためには、さらに各触媒の性能を向上させるとともに、実機サイズで問題となる発熱除去の方法を検討し、運転可能な温度域の広い触媒プロセスを実現することが今後の課題である。

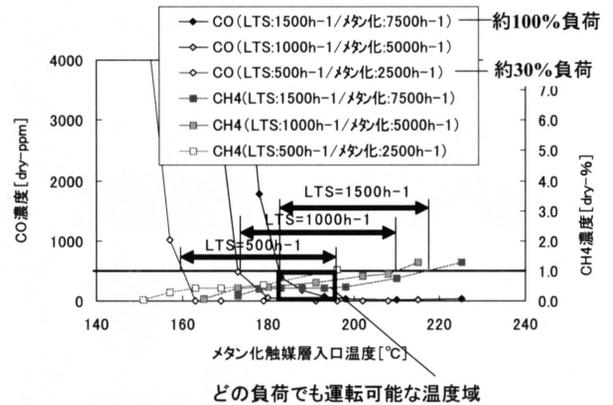


図11. CO変成、メタン化組み合わせ試験結果

7. まとめ

NEDO産学連携プロジェクト「定置用燃料電池改質系触媒の基盤要素技術開発」において、改質器の革新的低コスト化に資する改質系触媒の開発を実施中である。卑金属を主体とした触媒を開発し、低コスト化の目標達成を見通せるものが得られている。これらの触媒については、引き続き量産技術の確立や実用性の向上、実改質器での性能検証を実施する計画である。また、新たな低コスト型のCO除去技術としてCO選択メタン化触媒技術の開発に取り組んでいる。これらの技術を完成させることにより、改質器の低コスト化を実現させ、家庭用燃料電池システム「エネファーム」の本格普及に貢献していきたいと考えている。

参考文献

1. 燃料電池普及促進協会ホームページ
2. 松久敏雄 触媒学会、触媒、vol48、No.5、2006、p326-332