

都市ガスからのPEFCシステム向け水素製造技術

藤木 広志

東京ガス株式会社

〒116-0003 東京都荒川区南千住3-13-1

Hydrogen Production Technology for a PEFC System from City Gas

Hiroshi Fujiki

Tokyo Gas Co., Ltd.

3-13-1 Minamisenju, Arakawa-ku, Tokyo, 116-0003

Abstract: Tokyo Gas and other gas companies have developed the hydrogen production catalysts and fuel processing systems (FPS) for a 1kW class residential PEFC system. High efficiency and compactness of FPS have been achieved by the integration of some hydrogen production processes. In addition, the durability for about ten years has been confirmed by the demonstration of 4,000 daily start and stop (DSS) operations and the accelerated tests for 40,000 hours.

Keywords: hydrogen, catalyst, FPS, durability

1. 緒言

PEFCを用いた家庭用燃料電池システム（エネファーム）は、国の大規模実証事業を経て、2009年度から世界で初めて一般販売が開始され、すでに全国で約1万台以上が稼働している。

エネファームは、都市ガスやLPGといった炭化水素原料から水素を製造し、これをセルスタックに送ることによって発電を行っている。東京ガスを始めとするガス事業者や石油会社は、古くからガス製造（都市ガスの製造や水素製造）に従事し、ガス化技術に関する数多くの知見、経験を有していることから、開発初期の段階からPEFCシステム向けの触媒およびFPS（Fuel Processing System）の開発に取り組んできた。

本稿では、これまで取り組んできた水素製造技術の開発状況について報告するとともに、最近の技術動向について紹介する。

2. PEFCシステムにおける水素製造技術

都市ガスからの水素製造は、すでに工業用純水素製造装置やりん酸形燃料電池において多数の実績があるが、PEFCシステムでは、作動温度が低く電極触媒がCOによる被毒を受けやすいセルスタックを保護するため、CO変成触媒の後段にCO除去触媒を使用してCO濃度を10ppm以下まで低減することが特徴である。

これらの触媒を機能させるための反応器すなわちFPSは、「家庭」という従来とは全く異なる使用環境で使用されることから、非常にコンパクトであることが求められる。このため、東京ガスや大阪ガスでは、改質触媒やCO変成触媒等の複数の工程を一つの容器に一体化したコンパクトFPSを開発した。[1] [2] [3]

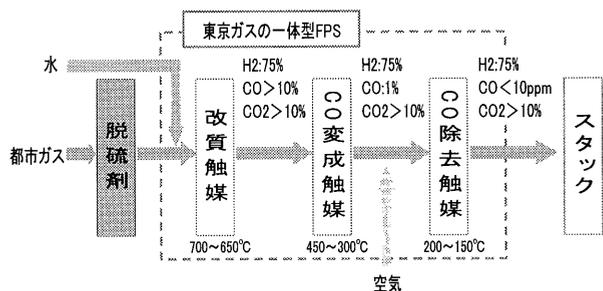


図1. PEFCシステムにおける水素製造プロセスを示

図1. PEFCシステムにおける水素製造プロセス

さらに、「家庭」では、各家庭の電力・給湯需要に応じて頻りに起動停止が起り、かつ起動停止時に窒素等の不活性ガスを用いて系内の可燃性ガスのパーージを行うことができないため、窒素レスパーージ方法の確立と頻りに起動停止に対する耐久性が要求される。

3. 脱硫剤

脱硫剤では、都市ガス中に付臭剤としてわずかに含まれる硫黄化合物を除去する。一般的には常温吸着方式と水添脱硫方式が用いられている。

常温吸着方式は、常温で都市ガスを流通するだけで硫黄化合物を除去できるため非常に簡易であるが、水分など都市ガス中の微量成分によって性能に影響を受けやすいという点が課題である。東京ガスでは、Na-Y型ゼオライトに銀をイオン交換した常温脱硫剤を開発し、従来品に比べて硫黄吸着容量を増加させただけでなく、大幅に水分による影響を改善することに成功した。[4] [5]

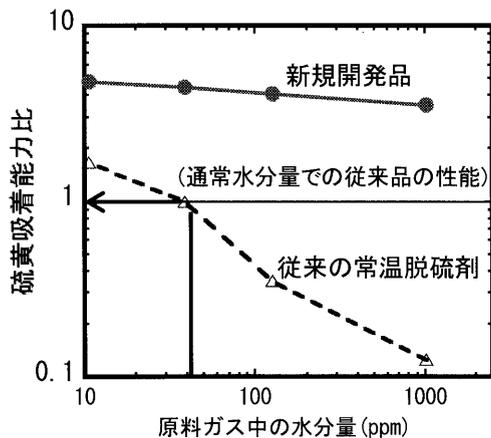


図2. 新規常温脱硫剤の水分に対する影響

一方、水添脱硫方式は、ガス中の微量成分の影響を受けにくく、また硫黄吸着容量が大きいいため装置を小型化できるというメリットがあるが、一方で動作温度が300°C前後と高く、また改質ガスのリサイクルが必要でプロセスが複雑になるというデメリットもある。従来、水添脱硫触媒はCo-Mo系またはNi-Mo系の水素化分解触媒と硫化水素を吸着するZnO触媒から構成されていたが、大阪ガスでは250°C程度の温度で硫黄化合物を水素化分解して硫黄を固相に取り込む超高次脱硫剤を開発した。この触媒を用いると硫黄化合物を安定して1ppb以下に除去できるので、改質触媒の硫黄被毒をほとんど

考慮する必要がないとされている。[6]

4. 改質触媒

水蒸気改質触媒は、工業的には安価なNi触媒が使用されているが、PEFCシステムではRu触媒が好まれている。この理由として、水素製造効率を高めるために低S/C運転が求められること、起動停止時に不活性ガスが使用できず、水蒸気雰囲気下や空気混入の条件下でも酸化耐性が高いことが挙げられる。

これらの触媒は、工業的に使用されてきたペレット触媒が使用されているが、PEFCシステムでは装置の規模が非常に小さいため、従来よりも触媒サイズを小型化する必要がある。一方、触媒を小粒径にすると機械的強度が低下するという課題がある。触媒メーカーにおいて小粒径化の検討を進めていった結果、現在では2~4mm程度の粒径で必要な強度を有する触媒が供されている。

水蒸気改質反応は大きな吸熱を伴う反応であるため、触媒層に熱を供給し続ける必要がある。しかしながら、ペレット触媒は反応管内壁と触媒層の間におけるガス境界抵抗が大きく、熱伝達が大きな問題となっているため、FPSを設計する上では大きな伝熱面積を確保する必要がある。こうした課題を解決するため、メタル構造体にRuやRh-Ptをウォッシュコートした新たな触媒が開発されている。BASF Catalystsのグループは、一枚のメタルプレートの片面に燃焼触媒、もう一方の面に改質触媒をコーティングすることにより、熱伝導を大幅に改善する新たなコンセプトの触媒を提案している。[7]

東京ガスでもメタルハニカム触媒を一体型FPSに適用する開発に取り組んできた。反応管内壁にメタルハニカムを密着させる工夫を行うことで伝熱性能が向上し、伝熱面積を3割削減することが可能になったため、一体型FPSの更なる小型化に成功している。

5. CO変成触媒

CO変成触媒には工業的に広く使用されて実績が豊富で、安価なCu-Zn触媒が使用されている。ただし、Cu-Zn触媒は反応速度が低く多量の触媒を必要とするため、改質器の小型化に対してネックとなっている。Cu-Zn触媒に代わるものとして、様々な触媒メーカーにおいてPt触媒が開発されているが、CO濃度を低減するために必

要な低温域での反応速度を上げるためにはPt担持量を増加する必要があり、高価であることが課題である。

6. CO除去触媒

CO変成触媒で1%程度まで低減されたCOを、さらに10ppm以下まで低減するため、空気を導入してCOをCO₂に酸化するCO選択酸化反応が行われる。ただし、過剰な空気を導入すると、水素も酸化されて水素製造効率の低下を招くだけでなく、大きな発熱を伴うために改質器での温度制御が困難になることから、CO選択酸化触媒には水素リッチな雰囲気下でも高い選択性を有することが求められる。

CO選択酸化触媒は、PEFCシステムの実用化に向けて1990年代から数多くの研究・開発が行われてきており、すでに触媒メーカーにおいて一般販売されているものもある。さらに、大阪ガスでは従来触媒の半分以下の空気導入量でCOを1ppmまで低減できるRu触媒の開発を行った。[6]

また、近年では、CO選択酸化触媒への空気導入ラインを削除してコストダウンを図ることを目的に、CO選択メタン化触媒の開発が進められている。メタン化反応もまた大きな発熱を伴う反応で、「暴走反応」とも呼ばれるように、発熱により温度が上昇すると、COだけでなくCO₂のメタン化反応も進行するため、やはり高い選択性を有することが求められる。

NEDOの「定置用燃料電池システムの低コスト化のためのMEA高性能化」研究では、Ru/TiO₂触媒にNiを添加することにより、200℃以上の温度域COを低減しつつ高い選択性を有することが報告されている。また、同研究ではRu/Al₂O₃触媒を用いて、200～250℃の温度範囲で、改質器においてCOを40ppm程度まで低減できることを確認した。[8]

また、山梨大学の研究グループは、噴霧プラズマ法で調製したニッケルアルミネートに1wt%のRuを担持した触媒が、200～240℃の温度範囲で、高いCOメタン化選択性ととともに、1%のCOを40ppm以下まで低減することを確認した。[9][10]

7. FPS

これまでPEFCシステムにおける各工程およびそれに

用いられる触媒について記載してきた。ここでは、これらの触媒を充填し、機能させるためのFPSについて記す。前記の通り、家庭用PEFCシステムに対してはコンパクトであることが求められ、東京ガスや大阪ガスでは、改質触媒やCO変成触媒等の複数の工程を一つの容器に一体化したコンパクトFPSを開発した。

図3に東京ガスが開発した一体型FPSの概略図を示す。4重管構造となっており、内側から燃焼筒、改質触媒層内管、改質触媒層外管、外筒から構成されている。図1に示したように、各触媒は使用温度が異なるため、使用温度に適するように触媒を配置しており、下端から上端、内側から外側に向かうにしたがい、温度が低くなっている。また、改質反応と水の蒸発は吸熱、CO変成反応とCO選択酸化反応は発熱反応であるため、熱のマネジメントが非常に重要となる。こうして設計したFPSの水素製造効率は83% (HHV) となり、1kWクラスとしては世界最高レベルを達成することができた。

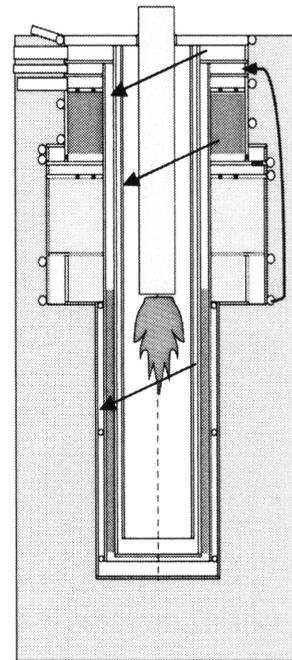


図3. 一体型FPSの概略図

さらに、東京ガスでは更なる小型化とコストダウンを目的に、改良型FPSの開発を行った。高性能触媒の開発により、触媒使用量を3～5割削減し、FPSの容積を2/3に小型化するとともに、コストダウンを図るために構造の見直しを行い、従来のFPSの性能を維持したまま、部品点数を3割、溶接線長を4割削減することに成功した。[11]

表1. 改良型FPSの仕様

	従来型	改良型
容積	19L	12L
重量	17kg	11kg
効率	83% (HHV)	83% (HHV)
コスト	基準	1/2程度

FPSの小型化・コストダウンに向けた取り組みは、PEFCシステムメーカーにおいても取り組まれている。パナソニックでは、熱シミュレーションにより温度を最適化し、触媒を高活性化することで、触媒量を30%削減した。熱分布の均一化により伝熱効率が向上することで、ガス流路のコンパクト化を図り、従来比40%の小型化を実現した。[12]

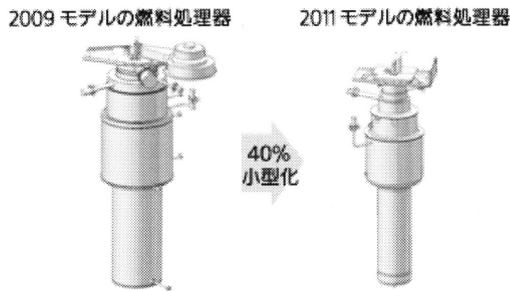


図4. パナソニック開発のFPSの概観図

8. 耐久性

エネファームは家庭に設置するという性質上、途中で触媒やFPS自体を交換することが不可能である。したがって、触媒・FPS構造体とも装置寿命と同じ10年相当の耐久性が求められる。前記の通り、エネファームは各家庭の電力・給湯需要に応じて頻繁に起動停止が起こるため、DSS (Daily Start and Stop) を基本運転パターンと考えており、当初、耐久性としては起動停止4,000回、発電時間40,000時間を目標としていた。4,000回もの起動停止の実施は、工業用プラント等でも全く実績はなく、かつ起動停止時に窒素等の不活性ガスを用いて系内の可燃性ガスのパージを行うことができないことから、触媒にとっては極めて困難な目標値であった。

こうした課題に対して、技術的には東京ガスなどいくつかの開発者が各々都市ガスを用いた窒素レス起動停止方法の検討を行い[13]、また法規制の面では電気事業法の規制緩和が行われ、10kW未満の燃料電池について

は不活性ガスによるパージが免除されたことによって、都市ガスパージによる起動停止方法が実用化されることになった。

東京ガスでは、各触媒について劣化要因となる事象を全て抽出した上で、起動停止に対してはすべて4,000回の実証を行うことにより、運転時間に対しては加速評価手法等を用いることにより10年相当の耐久性を確認した。また、FPS本体での耐久試験も実施した。図5.に代表例としてCO変成触媒の起動停止耐久試験結果を、図6.にFPSでの耐久試験経過を示す。

図5.に示したCO変成触媒の耐久試験は、通常よりも高いGHSVで活性測定を行っているため、転化率の低下が見られるが、通常GHSVでは転化率の低下は見られず、起動停止4,000回に対する耐久性を実証した。また、図6.に示したFPSの耐久試験は、50,000時間程度まで大きな水素製造効率の低下なく推移し、現在も継続中である。[14]

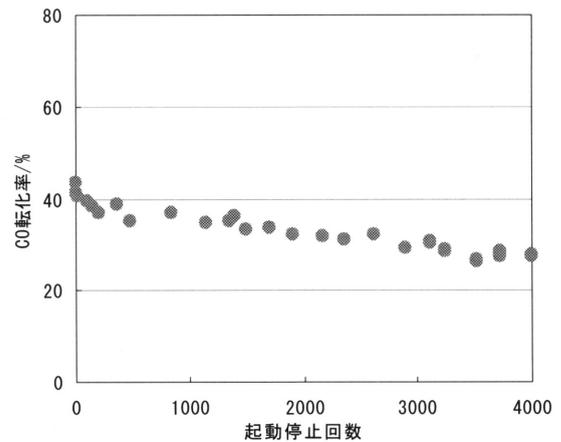


図5. CO変成触媒の起動停止耐久試験結果

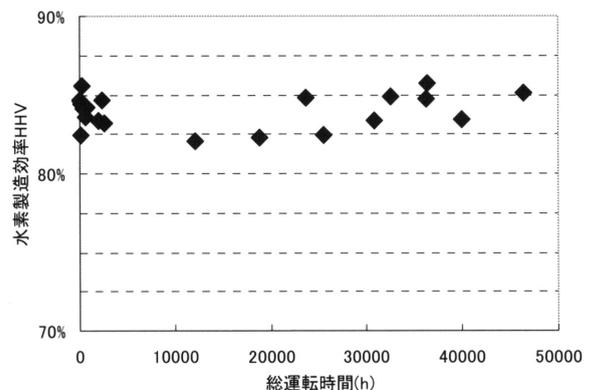


図6. 一体型FPSでの耐久試験の推移

また、触媒だけでなく、FPS構造体の耐久性評価も極めて重要である。FPSには数十箇所もの溶接部があり、特に起動停止によって過大な応力がかかる場合は、溶接部に亀裂が入り、最悪の場合、可燃性ガスがリークする可能性が考えられる。東京ガスでは、ガス導管における応力評価や溶接部評価の知見を生かして、応力解析や実際に4,000回の起動停止を行ったFPSの解体を行い、溶接部の評価を行ってきた。この結果、応力解析や溶接形状の検討を行って応力集中部をなくすことにより、4,000回の耐久性が確保できることを確認した。[15]

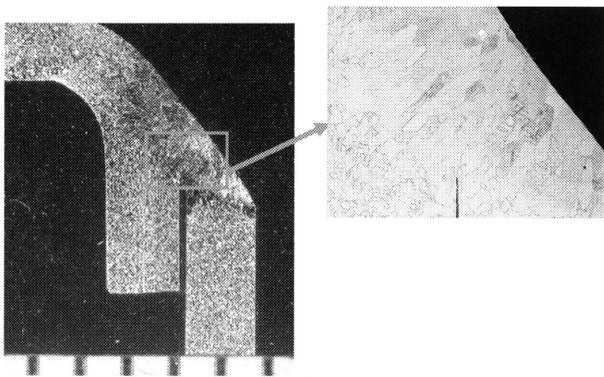


図7. 溶接部の解体調査結果

9. 今後に向けて

エネファームは、2009年の販売開始以来、着実に稼働台数を伸ばしている。今後も、エネルギーセキュリティという観点での分散型発電システムとして、また低炭素社会の実現に向けて検討が進められている「スマートエネルギーネットワーク」を構築する機器の一つとして、さらに普及が進んでいくものと考えられる。

これまで記してきたように、エネファームに適用されているFPSは、すでに効率、サイズ、耐久性という面で市場から要求されるレベルに達しているが、今後の普及拡大に向けてはコストダウンが大きな課題である。そのためには、低コスト触媒や高性能触媒の開発、FPSの構造の簡素化等が必要であるのはもちろんのこと、バーナや断熱材といった付属部品のコストダウンも非常に重要である。今後の技術開発によってコストダウンが進展し、エネファームの普及拡大に寄与することを期待したい。

参考文献

1 藤木広志、燃料電池、Vol.2.No.2、p9-13 (2002)

- 2 藤原直彦、小宮純、藤木広志、三浦俊泰、燃料電池シンポジウム予稿集、p15-17 (2003)
- 3 高見晋、神家規寿、伊部聰、安田征雄、浅津久興、越後満秋燃料電池シンポジウム予稿集、p144-149 (2002)
- 4 S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Appl. Catal., B: Environ.* **56**, 51 (2005)
- 5 藤木広志、小林裕司、里川重夫、燃料電池、Vol.1 No.2、p42 (2001)
- 6 越後満秋、神家規寿、安田征雄、高見晋、田畑健、触媒、Vol.52 No.6、p 375-376 (2010)
- 7 Robert J. Farrauto, Ye Liu, Wolfgang Ruettinger, Oleg Ilinch, Larry Shore, Tom Giroux, *Catal. Rev.* **49**, 141-196 (2007)
- 8 NEDO燃料電池・水素技術開発 平成22年度成果報告シンポジウム要旨集、p74 (2011)
- 9 宮尾敏広、渡辺圭太、木村正枝、東山和寿、山下壽生、内田裕之、渡辺政廣、触媒、Vol.51.No.2、p135-137 (2009)
- 10 M. Kimura, T. Miyao, S. Komori, A. Chen, K. Higashiyama, H. Yamashita, M. Watanabe, *Appl. Catal., A: Gen.*, **379**, 182-187 (2010)
- 11 斎宮久幸、藤木広志、本道正樹、星文之、小宮純、白木正浩、関根大輔、浅香昭、燃料電池シンポジウム予稿集、p51-54 (2009)
- 12 パナソニック株式会社ホームページ
http://panasonic.co.jp/ap/FC/doc03_03.html
- 13 特許第4130603号、特許第3970064号
- 14 本道正樹、藤木広志、高橋徹、星文之、藤原直彦、斎宮久幸、白木正浩、燃料電池シンポジウム予稿集、p28-31 (2008)
- 15 稲垣信、藤木広志、本道正樹、小宮純、星文之、白木正浩、関根大輔、燃料電池シンポジウム予稿集、p153-156 (2010)