

SOFC型家庭用燃料電池システムにおける改質技術

杉浦 行寛

JX日鉱日石エネルギー株式会社

〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地

Reforming Technology for Solid Oxide Fuel Cell type Residential Fuel Cell System

Yukihiro SUGIURA

JX Nippon Oil & Energy Corporation

8, Chidoricho, Naka-ku, Yokohama 231-0815

A solid oxide fuel cell (SOFC) system can offer high efficiency. Moreover, it is a rather simple process in comparison to polymer electrolyte fuel cell (PEFC) system. The fuel processor for PEFC needs water-gas shift (WGS) and preferential oxidation (PROX) processes to remove CO that poisons the Pt anode. In contrast, SOFC does not need CO removing processes because it can use CO as a fuel source. Generally, there are three types of reactions to generate hydrogen from hydrocarbon for fuel cell, steam reforming (SR), partial oxidation (POx), and autothermal reforming (ATR, combined SR and POx reaction). SR or ATR is effective to achieve high electrical efficiency because it can balance the heat between the heat required for the endothermic reaction of reforming reaction in reformer and the heat produced by fuel cell generation. At the start-up, the exothermic reaction such as POx or ATR is useful for heating the reformer. In this paper, the features of SOFC type residential fuel cell system in comparison to PEFC type residential fuel cell system and the reforming technology used for SOFC system are explained.

Keywords: solid oxide fuel cell, steam reforming, partial oxidation, autothermal reforming, heat balance

1. はじめに

2011年3月11日に起こった未曾有の大震災以降、分散型電源が、これまで以上に重要視されるようになっていく。分散型電源とは、発電装置を消費地近くに分散配置して電力の供給を行なうシステムであり、ディーゼルエンジンや小型ガスタービンエンジン、太陽光発電や風力発電、そして燃料電池など多種多様な発電システムが含まれる。最近、家庭用の分野では、燃料電池システムの持つ高い環境性能が注目されている。家庭用燃料電池システムは、エネファーム (ENE・FARM) という統一名称で2009年から発売が開始された。当初は、燃料電池のタイプとしてPEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell、固体

高分子形燃料電池) のみが用いられていたが、昨年からはSOFC (Solid Oxide Fuel Cell、固体酸化物形燃料電池) を用いた家庭用燃料電池システムが市販機として世界で初めて販売された。ここでは、SOFC型家庭用燃料電池システムの特徴と本システムに用いられている改質技術について紹介する。

2. 家庭用燃料電池システム

表1にSOFCとPEFCのセルスタックの特徴を示す。大きな違いとして作動温度と導電イオン種が異なることが挙げられる。SOFCセルスタックの作動温度は700~800°Cと高く導電イオン種は酸素イオンであるのに対し、

PEFCセルスタックは60~80°Cで水素イオンである。このことからSOFCセルスタックはH₂以外にもCOを燃料として利用できるが、PEFCセルスタックはH₂に限定される。

表1. セルスタックの特徴 (代表例)

セルスタック	SOFC	PEFC
作動温度	700~800°C	60~80°C
電解質	固体酸化物	固体高分子
導電イオン	O ²⁻	H ⁺
燃料	H ₂ , CO	H ₂
電極反応		
アノード	H ₂ +O ²⁻ → H ₂ O+2e ⁻ CO+O ²⁻ → CO ₂ +2e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻
カソード	1/2O ₂ +2e ⁻ → O ²⁻	2H ⁺ +1/2O ₂ +2e ⁻ → H ₂ O

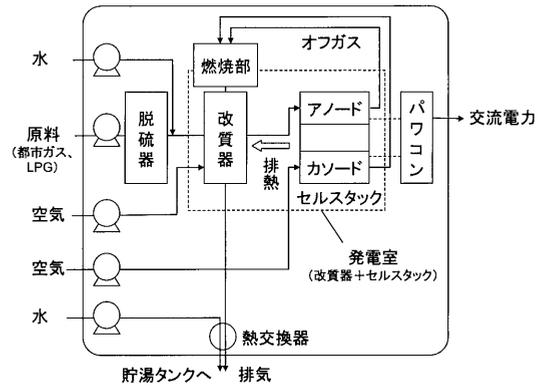
表2.に当社で販売しているSOFC型とPEFC型の家庭用燃料電池システムの仕様を示す。家庭用燃料電池システムは、電気とお湯を供給するコージェネレーションシステムである。いずれも87%の総合エネルギー効率が得られるが、SOFC型は発電効率が高いことが特徴である。以下にその理由を述べる。

表2. SOFC型、PEFC型の家庭用燃料電池システムの仕様

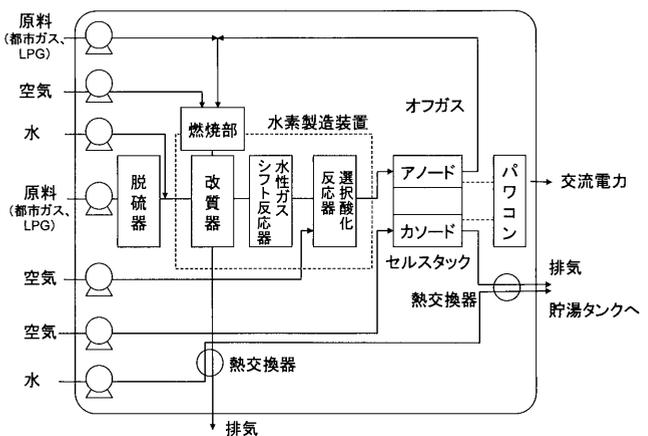
	SOFC型	PEFC型
発電出力, kW	0.7	0.7
発電効率, %LHV	45	37
排熱回収効率, %LHV	42	50
総合エネルギー効率, %LHV	87	87
貯湯温度, °C	70	60
貯湯タンク容量, L	90	200

図1.に両者のシステム構成の概略を示す。SOFC型、PEFC型ともに脱硫器や改質器等の原料処理部、セルスタック、パワーコンディショナー (パワコン)、熱交換器、貯湯タンクから構成されるが、原料処理部の構成要素が異なる。SOFC型はCOも燃料として利用できるため、改質器からセルスタックに改質ガスを直接供給できる。一方、PEFC型ではアノードの電極反応をCOが阻害するため、COを除去する必要がある。そのため改質器の後

段に水性ガスシフトと選択酸化の反応器を設置し、COを低減 (一般に10ppm以下) する工程が必要になる。



(a) SOFC型燃料電池システム



(b) PEFC型燃料電池システム

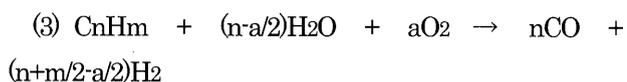
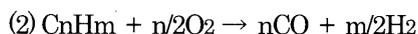
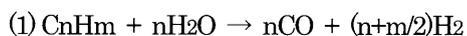
図1. 燃料電池システムの構成例

次に改質器への熱供給について述べる。原料に都市ガスやLPGを利用する場合、一般に改質反応には400~700°C程度の温度が必要になる。SOFC型、PEFC型ともに、この反応条件は共通であるが、セルスタックの作動温度の違いから熱の供給方法が異なる。PEFC型ではセルスタックの作動温度が低いため、セルスタックの排熱を利用できない。そのため、PEFC型は未利用改質ガス (オフガス) に原料を加えた燃焼熱で反応温度を確保する必要がある。一方、SOFC型ではセルスタックの近傍に改質器を配置している。これによりセルスタックの高温排熱を利用し、不足分をセルスタックのオフガスの燃焼熱で補完する。同じ電力を得るため、SOFC型は必要とする原料が少なく、発電効率はSOFC型が高くなる。

次に、SOFC型燃料電池システムに用いられる各種改質反応について述べる。

3. SOFC型燃料電池システムに用いられる改質反応

一般的に改質反応には、水蒸気改質反応 (SR: Steam Reforming、反応(1))、部分酸化改質反応 (POx: Partial Oxidation、反応(2))、自己熱改質反応 (ATR: Autothermal Reforming、反応(3)) の3種類がある。



SRは大きな吸熱反応であり、外部からの熱供給が必要である。POxは発熱反応である。ATRはSRとPOxを組み合わせた反応であり、酸素量の調整により吸熱・発熱のバランスを制御できる。一方で単位原料あたりのH₂とCO生成量はSR>ATR>POxとなる。したがって、セルスタックの高温排熱が利用できる発電時は、SRが最も高い発電効率を期待できる。また、セルスタックの高温排熱がない起動時は、POxあるいはATRが有効になる。実際にSOFCを用いた燃料電池システムでは、これらの改質反応が運転状況に応じて利用されている[1-6]。起動時に改質器を加熱するため専用のヒーターやバーナーなどが用いられる場合があるが[2][5]、POxあるいはATRを効果的に利用すれば、これら加熱機器を不要にすることも可能である。

4. SOFC型燃料電池システム用改質触媒の研究動向

燃料電池システムの起動時にPOxあるいはATR、発電時にATRあるいはSRを用いる場合、改質触媒はこれらの反応で求められる機能を併せ持つ必要がある。ここでATRはSRとPOxを組み合わせた反応であることから、ATR触媒に注目すれば、上記機能を満たす改質触媒をピックアップできるといえる。以下に、ATR触媒の研究開発の動向を紹介する。

一般的にSR触媒の活性金属はVIII族の遷移金属が用いられ、次のような活性序列が得られている[7]。



ATR条件下でのSR活性も上記活性序列と同じであることから、ここではSR活性が高いRh、Ru、Pt、NiについてATRへの適用を目的とした検討例を取り上げる。

Krauseらは、RhをGd-CeO₂、Y-ZrO₂、 γ -Al₂O₃、La-Al₂O₃、CaAl₁₂O₁₉に担持しイソブタンのATR活性を

評価した。活性序列は、Rh/La-Al₂O₃ > Rh/Y-ZrO₂ > Rh/Gd-CeO₂ > Rh/ γ -Al₂O₃ > Rh/CaAl₁₂O₁₉となり、Rhの分散度が高いほど活性が高いと報告している[8]。Rhの高分散化により高価なRhの担持量を低減することが可能であり、改質触媒のコストダウンが期待できる。

次にRu、Ptについて耐コーク性の向上に着目した研究例を紹介する。AntonucciらはプロパンのSR、ATRにおいてNi-Ru/Gd-CeO₂について検討した。この触媒系においてSRではコークが生成し活性が低下するが、ATRではコーク生成が抑制され安定した活性を示した。酸素存在下ではCeO₂の酸素吸蔵能とredox特性により酸素が活性化されてコークがガス化されたと報告している[9]。WuらはオクタンのATRにおいてRu/K₂O-CeO₂/ γ -Al₂O₃について検討した。反応条件O₂/C 0.35-0.45、S/C 1.6-2.2、反応温度750-800°Cにおいてオクタンが完全に改質ガスに転化し、合成ガス収率 (H₂ + CO) が最大になった。また、1000hの耐久評価を行った触媒では担体表面のRu、CeO₂、K₂Oの濃度低下による活性低下が見られた。水熱条件下での担持金属と担体との反応により担体表面の活性金属量が低下している可能性があることを報告している[10]。GerbasiraはRuを助触媒として使用した検討を行った。プロパンのSR、ATR、POxにおいてLaSrCrMnO₃にRuを添加すると水蒸気改質活性が向上するため、コーク生成量が減少し、プロパン転化率、および合成ガス収率 (H₂ + CO) が向上したと報告している[11]。SchmalらはメタンのATRにおいてPt/Al₂O₃、Pt/ZrO₂、Pt/ZrO₂/Al₂O₃について検討した。Pt/ZrO₂/Al₂O₃は、Al₂O₃上に微粒子化したZrO₂とPtのPt-Zr⁴⁺の相互作用により耐コーク性が向上したと報告している[12]。RecuperoらはプロパンのATRにおいてPt/CeO₂について検討し、100hの反応ではコークの生成が見られなかったと報告している[13]。MirodatosらはイソオクタンのATRにおいてPt/CeO₂-ZrO₂について検討した。反応初期に急速に担体とPtはシンタリングし、その後は活性が変化しなかった。また、CeO₂-ZrO₂によりコークが生成しなかったと報告している[14]。Ru、およびPtの検討から、耐コーク性の向上のポイントは、酸素吸蔵能とredox特性を併せ持つ担体の使用と考えられる。

次にNiについて耐酸化性、耐コーク性の向上研究例を紹介する。NiをATRに用いた場合、Niが酸化されSR活性が低下する課題がある。富重らは逐次含浸法によって調製したPt/Niバイメタル触媒でメタンのATRについて

検討した。Niに対し極微量のPtを添加することにより酸素存在下でもNiが還元状態を維持できるため、燃焼反応と同時に改質反応も進行できたと報告している[15-17]。Lercherらはハイドロタルサイトを担体としてNi、Rhを担持したNiRh/MgAl、Ni/MgAl、Rh/MgAlを用いてメタンのATRについて検討した。NiRh/MgAlではRhからNiへの水素のスピルオーバーにより酸化雰囲気下においてもNiの還元状態が維持され、安定した活性を示したと報告している[18]。AssafらはメタンのATRにおいてNi/γ-Al₂O₃にPt、Pd、Irを添加するとNiが高分散し、活性が向上したと報告している[19]。LeeらはオクタンATRにおいてNi/MgOへのAg、Cr、Cuの添加について検討した。Crを添加するとNiの凝集が抑制されNiを高分散に維持できるため、活性、活性安定性、および耐コーク性が向上したと報告している[20]。WuらはガソリンATRにおいてペロブスカイト型酸化モノリス触媒について検討した。LaNiO₃のAサイトにCeを置換したLa_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃では、Niがペロブスカイト型酸化物の構造内に高分散して安定的に還元状態で存在するため、Rh/CeO₂-ZrO₂より高活性を示した。また、格子酸素の易動性が高くLaNiO₃より耐コーク性を示したと報告している[21]。また、TakakiらはMgAlハイドロタルサイトのMgの一部をNiに置換した触媒は、Niが還元状態で高分散に維持され、Ni/MgAlよりメタンのATRにおいて高活性、高活性安定性を示したと報告している[22]。以上のように、Niの耐酸化性向上には、Pt、Rh等の貴金属の添加が効果的である。また、耐コーク性や活性の向上には、Pt、Cr等の添加や担体へのNiの固定化、易動性酸素を持つ担体の使用などが効果的である。これら検討例は、安価なNiをATRに利用できる手法としても期待される。

5. おわりに

2011年3月の大震災を契機に、分散型電源の重要性が見直された。これによりエネファームが注目されている。しかし、未だエネファームの価格は270万円と高く、今後、エネファームを一般家庭に普及させるためには、大幅なコストダウンが必要である。改質触媒も重要なコストダウンの対象であり、耐久性・信頼性を確保しながらコストダウンを進めなければならない。エネファームを普及させるためにも、活性・耐久性と低コストを両立させた改質触媒の開発に邁進する。

参考文献

1. A. Mai, A. Schuler et al., *ECS Transactions*, **35** (1) 87-95 (2011)
2. K. Hayashi, E. Tohma et al., *ECS Transactions*, **35** (1) 121-126 (2011)
3. M. Bertoldi, A. Ravagni et al., *ECS Transactions*, **35** (1) 127-138 (2011)
4. R. Belitz, M. Pohl et al., *ECS Transactions*, **35** (1) 279-284 (2011)
5. R. Leah, P. Whalen et al., *ECS Transactions*, **35** (1) 351-367 (2011)
6. Sangho Yoon, Young-Sung Yoo et al., *J. Power Sources*, **192** (2009) 360-366
7. 服部英、多田旭男、菊地英一、瀬川幸一、射水雄三、新しい触媒化学、三共出版、1988、p48
8. M. Ferrandon, T. Krause, *Appl. Catal. A: Gen.*, **311**, 135-145 (2006)
9. V. Modafferi, P. L. Antonucci et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **334**, 1-9 (2008)
10. A. Qi, D. Wu et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **93**, 71-82 (2005)
11. S. Barison, R. Gerbasi et al., *Solid State Ionics* **181**, 285-291 (2010)
12. M. M. V. M. Souza, M. Schmal, *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 19-24 (2005)
13. L. Pino, V. Recupero et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **306**, 68-77 (2006)
14. L. Villegas, C. Mirodatos et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 75-83 (2005)
15. B. Li, K. Tomishige et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **304**, 62-71 (2006)
16. B. Li, K. Tomishige et al., *J. Catal.*, **245**, 144-155 (2007)
17. 富重圭一ほか、99回触討、触媒、**49**, 81 (2007)
18. K. Nagaoka, A. Lercher, et al., *J. Catal.*, **229**, 185-196 (2005)
19. J. A. C. Dias, J. Assaf, *J. Power Sources*, **130**, 106-110 (2004)
20. Y. T. Kim, H. Lee et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **384**, 10-17 (2010)
21. A. Qi, D. Wu et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **281**, 233-246 (2005)
22. K. Takehira, K. Takaki et al., *J. Catal.*, **221**, 43-54 (2004)