りん酸形燃料電池用水蒸気改質触媒の評価

正員 堀田和孝 正員 小川 賢 (関西電力)
 非会員 三好英明 非会員 都留 潔 (三菱電機)

Experimental Study of Reforming Catalyst on Phosphoric Acid Fuel Cell Plant

Kazutaka Hotta Member, Masaru Ogawa Member (Kansai Electric Power Co., Inc.)
 Hideaki Miyoshi Non-Member, Kiyoshi Tsuru Non-Member (Mitsubishi Electric Corp.)

Hydrogen production of petroleum technology was applied to reforming technology on PAFC. Pressure of the petroleum plants were not atmospheric but high. So petroleum technologies could not applied directly PAFC reforming condition. For this reason, we observed behavior of catalyst which is most influenced on reforming ability. Generally, decline of catalytic ability was caused by three phenomenons: sulfur poisoning, carbon deposition and sintering. Sulfur poisoning was well known to decrease catalytic activity, but regeneration methods did not be reported in detail under PAFC reforming condition yet. And other phenomenons, carbon deposition and sintering, were prevented by best choice of catalyst on the market to be suitable for operating conditions. But to be compared these catalysts with the same condition did not be reported yet, too. For pressed commercialization of PAFC, we experimented with micro reactor to observe regeneration of sulfur poisoned catalysts and to compare of carbon deposition and sintering with two type Ni catalysts under PAFC conditions. And we could observed that best condition of regeneration and influence of catalytic support's compound on carbon deposition and sintering.

キーワード：りん酸形燃料電池，改質触媒，硫黄被毒，硫黄除去，シンタリング，カーボン析出，反応速度定数

1. まえがき

りん酸形燃料電池（以下 PAFC）は、従来の発電装置と比べ騒音や SOx, NOx の発生が少なく、排熱を利用すれば総合効率 70% 以上が期待できることから、街中の需要サイト近傍へ設置できる発電システムとして実用化が期待されている。このような電熱利用の形態をねらいとした PAFC の実証研究が開始され約 10 年経過するが、まだ信頼性の面で十分とは言えない。この信頼性低下に大きく影響を及ぼしているのがセルスタック本体のトラブルであり、この部分にトラブルが発生すると、セルスタックに多額の修理費用と長期の発電停止期間が生じる。このセルスタックのトラブルは、セルスタックを構成するカーボン材の腐食や、極間クロスオーバー、冷却水漏れなどが原因として挙げられる。筆者らは、PAFC の実証運転で、改質器の性能低下に起因したセルスタックのトラブルを経験した。水素ガスの供給不足がカーボン材を腐食させるメカニズムは明らかにされている⁽¹⁾⁽²⁾ものの、改質器の性能低下について報告された例がなく、本研究でその要因を調査した。

PAFC の改質プロセスには、石油工業界の水素製造で培われたスチームリフォーミング技術が適用されている。石油工業界において本技術に関する報告⁽³⁾は多々あるが、大規模プラントの加圧条件下で使用されたものであり、常圧で使用する PAFC 改質器に適用するには工夫が必要である。

一般に、改質性能の低下要因には、改質触媒の硫黄被毒、カーボン析出、シンタリングが挙げられる⁽⁴⁾。硫黄被毒については、以前からその影響の大きさは知られており⁽⁵⁾、被毒後ただちに硫黄除去する必要がある。また、カーボン析出とシンタリングの問題は、使用雰囲気にあった触媒を選定することが重要である。しかし、これら分野の報告例がないのが現状である。

本研究では、これらの問題を解決するため、改質触媒試験装置を用いて、硫黄除去方法の検証を行うとともに、市販 Ni 触媒の耐カーボン性と耐シンタリング性の試験を行い、触媒の選定、評価に関する知見を得たので報告する。

2. PAFC改質器の概要

図1にPAFCのシステムフローを示す。原燃料のCH₄（都市ガス13A）は、改質器でH₂に変換され、セルスタックへと供給される。セルスタックでは、H₂と空気（O₂）によりDC電力を発電して、インバーターによりAC電力を負荷へ供給する。また、セルスタックと改質器で発生した余剰熱は、排熱回収装置により熱負荷へと供給される。

図1. PAFCのシステムフロー
Fig.1. Schematic diagram of PAFC

改質器では都市ガス中のメタン（CH₄）と添加した水蒸気（H₂O）により(1)式のような水蒸気改質反応が生ずる。この(1)式で生じたCOは、(2)式のようなCO転化反応を順次生じる⁽⁹⁾。また、実機の改質器触媒層の温度分布は、ガスの流れ方向に沿って500～800℃の温度プロフィールとなるよう設計されている。

3. 試験方法

〈3・1〉試験装置

本研究で使用した改質触媒試験装置（電気式マイクロリアクター）の概要を図2に示す。原燃料には、低圧供給の都市ガス13Aを使用して、脱硫機能を有する昇圧装置から原燃料を試験装置へと供給している。水蒸気改質に使用する水蒸気は気化器へ純水を供給して、原燃料に添加している。また、反応管の大きさは内径22mm、有効加熱長さ500mmであり、電気炉内の温度は最高1000℃まで制御が可能である。

〈3・2〉供試触媒

供試触媒は、市販のNi触媒の中で、製造メーカーと担体成分の異なる2種類の触媒（表1）を選定した。

図2. 改質触媒試験装置のシステムフロー
Fig.2. Schematic diagram of Micro Reactor

表1 供試触媒

Table 1. Components of experimental catalysts

記号	触媒金属	担体種類
A	Ni:12wt%	Al ₂ O ₃
B	Ni:15～17wt%	MgO-Al ₂ O ₃

〈3・3〉改質触媒の活性評価指標

改質触媒活性の評価には、粒子内のガス拡散性と活性点上の反応性を総合評価できるものとして、下記に定義する反応速度定数を考案した。

（反応速度定数の定義）

いま、A→Bを生じる反応を考えた場合、反応速度rは次式となる。

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad \text{-----} (3)$$

[A]：反応種Aの濃度、[B]：生成種Bの濃度

反応速度rは濃度に依存し、反応の進行にともなって濃度が増えるため、時間とともに反応速度rは変化する。もし、反応速度が濃度[A]の1乗に比例するとすれば、(4)式が成立し、時間によって変化する反応速度rを時間に無関係な定数kによって表すことができる。この定数kを反応速度定数と呼ぶ。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad \text{-----} (4)$$

水蒸気改質反応の場合、反応速度式は種々のものが報告されており⁽³⁾定説はないが、[CH₄]の1次に比例する点は、どの報告も一致している。そこで、改質反応の速度式を(5)式として反応速度定数kを求め、触媒能力の評価指標とした。

$$r = k [\text{CH}_4] \quad \text{-----} (5)$$

ここで定義した反応速度定数kは、次章以降の触媒活性を示す評価値として、触媒ごとに活性試験を行い、単位時間、単位重量（触媒）あたりのCH₄消費量（反応速度）

と CH_4 濃度から反応速度定数 k を求めた。

4. 実験と結果

〈4・1〉硫黄除去

硫黄被毒は、通常の運転では、脱硫器の存在により、硫黄分が改質器に供給されることはない⁽⁷⁾。しかし、時には、システム制御の異常などにより、脱硫器の能力が低下し、原料燃料中に含まれる硫黄分が一部改質器に漏れ込むこともあり得る。また、脱硫後の硫黄濃度を連続的に計測監視することは、濃度が微量（0.1ppm 以下）であることから困難であり、脱硫器から硫黄分が漏れだした場合、これを検知して改質触媒の硫黄被毒を未然に防ぐことは難しい。一旦、改質触媒が硫黄被毒された場合、触媒性能が低下し、セルスタック本体へ影響を及ぼすことになる。また、硫黄被毒した触媒にカーボン析出を生じる報告⁽⁵⁾もあり、改質器自体にとっても深刻な問題となる。燃料電池用のコンバクトタイプの改質器においては、改質触媒の交換は容易でないため、万一、硫黄被毒を生じた場合に、硫黄除去技術が不可欠となる場合があり、本章では、実機へ適用可能と考えられる下記の除去方法⁽³⁾について検証した。

(1) スチーミングによる硫黄除去

硫黄被毒した触媒にスチームを供給することにより、次式の反応で硫黄分を除去する方法。

(2) 改質運転による硫黄除去

硫黄の流入さえ止まれば、改質運転を継続することにより、次式の反応で触媒表面に吸着した硫黄を硫化水素として除去する方法。

以下にそれぞれの検証結果を示す。

〈4・1・1〉硫黄被毒触媒の作製

硫黄被毒触媒の作製条件を表2に示し、図3には硫黄投入量に対する硫黄付着量と触媒活性の関係を示す。図3で

表2 硫黄被毒触媒の作製条件
Table 2. Experimental condition of making sulfur-poisoned catalyst

触媒	A触媒 10g(H_2 還元済み)
供給ガス	都市ガス 500cc/min
硫黄濃度	1 volppm
温度	450°C
S/C	2.5 (添加水1.2cc/min)
硫黄付着時間	20, 50, 250 時間

は、僅か 1volppm の硫黄スリップでも 20 時間継続で 60%、50 時間で 40% に触媒活性が低下しており、硫黄被毒が短時間で大きな活性低下を及ぼすことを示している。

図3 硫黄投入量に対する硫黄付着量と触媒活性の関係
Fig. 3. Relation of sulfur adsorption, catalytic activity toward sulfur addition stream

〈4・1・2〉硫黄除去効果

次に、スチーミングと改質運転の硫黄除去効果を調べた。供試触媒には 150wtppm 硫黄付着した触媒サンプルを使用している。それぞれの試験条件を表3と表4に示す。

表3 スチーミング除去条件

Table 3. Experimental condition of regeneration in steaming

触媒	硫黄付着150wtppm触媒 4g
スチーム流量	1600cc/min(添加水1.28cc/min)
窒素流量	400cc/min
温度	450°C 600°C 750°C
除去時間	10時間, 100時間

表4 改質除去条件

Table 4. Experimental condition of regeneration in reforming

触媒	硫黄付着150wtppm触媒 4g
スチーム流量	1125cc/min(添加水0.90cc/min, S/C=2.5相当)
メタン流量	450cc/min
温度	600°C 750°C
除去時間	100時間

図4 硫黄除去効果
Fig. 4. Influence of steaming/reducing on removing sulfur

図4に硫黄除去効果を示す。スチーミング除去では、温度上昇とともに除去速度が大きくなる傾向にあったが、改質除去ではあまり硫黄除去への効果はなく、温度を上昇させても殆ど変化がなかった。これらの結果より、硫黄除去にはスチーミングが有効であることを確認した。

〈4・2〉カーボン析出

改質器内の触媒にカーボンが析出すると、触媒活性点をカーボンが覆い、反応ガスの拡散が阻害されて、改質性能低下を引き起こす。さらに、カーボン析出が進行すると、ガスの流れ自体を閉塞して、プラントの運転に支障をきたす。カーボン析出は、主に原燃料に対する添加水蒸気量（以下 S/C）の低下が発生原因であるが、添加水蒸気量の増加は、システム総合効率の低下と補給水の増加に繋がるので、可能な限り少ない水蒸気量の運転が望まれる。そのため、触媒メーカーではニッケル触媒の担体に工夫を加え、耐カーボン析出性の向上を図っている。これは、カーボンが担体の酸性サイトに析出するとの説⁽⁹⁾から、担体にアルカリ成分を添加して、カーボン析出を抑制しているものである。そこで、本試験では、表1に示す担体成分の異なる市販 Ni 触媒 2 種類の低 S/C 条件下でのカーボン析出特性を評価した。

〈4・2・1〉試験条件

表5にカーボン析出試験の条件を示す。この中で、試験温度は、改質器触媒層入口部を模擬した 500℃にしている。これは、PAFC 改質器の入口部（500℃）にカーボンが集中して析出する実機報告例⁽⁹⁾があるためである。また、試験時間の 100h については、事前に A 触媒で 200h のカーボン析出量と同等であることを確認している。

表 5. カーボン析出試験条件
Table 5. Experimental condition of carbon deposition

供給ガス	都市ガス 170cc/min
触媒	A, B 触媒 (3g)
温度	500℃
S/C	1.5~3.5
試験時間	100h

〈4・2・2〉試験結果

図5に各触媒の S/C を変化させた時のカーボン析出特性を示す。同じ Ni 触媒でも担体組成の違いで S/C 特性が異なっている。A 触媒では S/C=2.5 を境界にして、カーボンが急激に析出し、B 触媒では S/C=2.0 で析出が急激に進行する傾向にあった。これらの結果より、500℃のカーボン析出限界点は、A 触媒が S/C=2.5 であり、担体にアルカリ成分を担体に添加した B 触媒では S/C=2.0 へ改善されていた。

(a) A 触媒のカーボン析出特性

(b) B 触媒のカーボン析出特性

図 5 各触媒のカーボン析出特性

Fig. 5 Influence of steam-carbon ratio on carbon deposition

〈4・3〉シンタリング試験

一般に触媒金属のシンタリングは、融点の 1/2 の温度から発生することが知られている⁽³⁾。従って、Ni の融点が約 1720K であるから、約 600℃以上がシンタリング雰囲気となる。実機改質器の温度プロフィールが 500℃～800℃であるため、本試験では、最もシンタリング雰囲気にある 800℃と寿命加速因子として 900℃のシンタリング試験を行った。

〈4・3・1〉試験条件

シンタリング試験の条件を表6に示す。シンタリング試験では、長時間の寿命検証を行うため、実機を模擬した雰囲気にしている。

表 6 シンタリング試験条件
Table 6. Experimental condition of sintering

反応温度	800, 900℃
供給ガス	都市ガス 13A: 250cc/min (SV を実機相当)
S/C	2.5 (添加水 0.60cc/min)
触媒	A, B 触媒 各 10g 程度

また、800℃の触媒を評価する場合、実機改質器の出口部に充填された触媒の雰囲気を模擬する必要があるため、試験用反応管の充填方法について図6で検討した。ここで、図6(a)の充填方法1では実機と下記の2点が相違する。

(1) 触媒層入口部で大量の反応が生じる。

(2) 触媒層入口部が、メタン、スチーム過多の雰囲気になり、実機の雰囲気と大きく異なる。

これらの相違を解決するため、図 6(b) の充填方法 2 を採用した。これは、反応管入口部にガス製造用触媒を入れ、都市ガスと水蒸気から試験温度における平衡組成に近い改質ガスを製造し、そのガスが試験用の触媒に供給されるようにしている。この場合、ガス雰囲気としては、実機に近いガス組成が得られる。ただ、シタリング試験用触媒に供給されるガスが、既にその温度での平衡組成に近いガスになっているため、シタリング試験用触媒では、反応は殆ど起こらない点が実機と異なるが、改質反応は吸熱反応であり、反応しても高温とならないため、反応量の大小は、シタリングにあまり影響しないものと考えた。

図 6. シタリング試験の反応管充填方法
Fig. 6 Packing way of catalyst in reactive pipe under sintering test

〈4.3.2〉試験結果

図 7 に各試験温度におけるシタリング試験結果を示す。触媒活性の評価は、反応速度定数を評価時点でそれぞれ求めている。図 7 より、900 °C の活性低下傾向は、800 °C に比べて大きく、高温ほど活性低下が大きくなっている。また、触媒担体の異なる A, B 触媒では、初期の時点では A 触媒に比べ B 触媒の方が高活性を示したが、3000 時間以降の活性評価では、A, B 触媒間で活性に大きな差は認められない。

図 7 シタリング試験結果
Fig. 7 Influence of temperature on sintering

5. 考察

(1) 硫黄被毒時の除去方法として、前章の図 4 よりスチーミング除去が効果的であることを検証したが、スチーミングを行うことで活性低下を起こすことも懸念される。そこで、硫黄除去後の触媒活性の回復度合いを調査した。その結果を図 8 に示す。スチーミング除去と改質除去とを比較すると硫黄除去に効果のあったスチーミングが有効であることが認められた。これは、Ni 触媒の反応サイトに吸着した硫黄が除去されることにより、Ni 触媒の反応可能サイトが回復したためであると考えられる。ただ、750 °C *100h のスチーミングは、同じ温度の 10h に比べ、活性低下を起こしていた。この原因として、シタリングなどの熱的要因が予想される。また、450 °C *100h のスチーミングでは、温度が低すぎるため、硫黄が除去されず殆ど回復効果の無いことを示している。従って、本試験結果から、750 °C *10h, 600 °C *100h 程度のスチーミングが効果的に活性回復へ繋がる硫黄除去条件であることを確認した。

図 8 硫黄除去による被毒活性回復度合い
Fig. 8 Influence of steaming/reforming on regeneration of catalytic activity

(2) カーボン析出特性について、担体の異なる 2 種類の Ni 触媒を評価した。従来から広く利用されている A 触媒に比べ、担体にアルカリ成分 (MgO) を添加した B 触媒は、カーボン析出限界点が 2.5 から 2.0 に改善されており、低 S/C 改質運転の可能性が示唆された。ただ、実機の運用では、起動停止や負荷変化などで、触媒層内で過渡的に S/C の分布を生じる可能性がある。そのため、実機での S/C 設定値は、どのような運用にもカーボン析出しない領域で設定することが望まれる。従って、各触媒のカーボン析出限界点に余裕をもった設定値を適用する必要があり、本研究で供試した触媒の場合、A 触媒では S/C=3.0、B 触媒では S/C=2.5 程度が実機運用上

の設定値になると思われる。

(3) シンタリング試験において、B触媒はA触媒に比べ、初期活性が高く、3000hまでの活性低下が大きくなっている。これは、加圧雰囲気中で検証した沼口ら⁽¹⁰⁾の報告と同じ結果であり、 Al_2O_3 担体にアルカリ成分を添加することで、担体の細孔分布が微細化されるが、この微細構造は経時的に不安定であるため、初期低下が大きくなるものと考えられている。

また、900℃と800℃の活性低下傾向の違いを触媒活性（反応速度定数）が約30($\mu\text{mol/s-g-cat}$)に到達する時間で比較すると、900℃が約6000時間、800℃が約9000時間であり、約1.5倍の寿命加速効果があることを検証した。

6. むすび

本論文では、主に下記の点を明らかにした。

- (1) 硫黄被毒による活性低下傾向を確認するとともに、有効な硫黄除去方法とその最適条件を定量化した。
- (2) Ni触媒の担体(Al_2O_3)にアルカリ成分(MgO)を添加した触媒は、 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 触媒に比べて、耐カーボン析出性が向上されていたため、実機での低S/C運転の可能性が示唆されたが、シンタリングによる活性の初期低下が大きく、これを見越した設計が必要である。
- (3) シンタリング試験では、実機を模擬した雰囲気中、累積8400時間の運転を行い、触媒活性の低下傾向を把握し、プラント性能監視に必要な基礎データを蓄積することができた。
- (4) 触媒活性低下への温度依存性は、900℃が800℃の約1.5倍の加速効果があり、触媒選定や寿命予測に役立つ指標を得ることが出来た。

最後に本研究を遂行するにあたり、試験にご協力いただいた関西電力(株)尼崎第三発電所の三好隆氏、関電化工(株)技術二部の小西君、兼田君に対し、深く感謝の意を表します。

(平成11年1月6日受付、同11年4月5日再受付)

文 献

- (1) 堤泰行・幹淳・山口雅教・嶽本俊明：「リン酸形燃料電池のセル性能および電極損傷に及ぼす反応ガス直接混合の影響」電学論B,109巻11号,平成元年
- (2) 光田憲朗・村橋俊明・松本正昭・宇佐見一雄：「多極Reference付リン酸型燃料電池単セルによるクロスオーバー発生時の腐食挙動の解析」電気化学61 No.3 (1993)
- (3) John R. Anderson and Michel Boudart: "CATALYSIS Science and Technology" Volume5 Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York Tokyo 1984

- (4) 松本英之：「固体触媒の劣化と触媒寿命」石油学会誌 第20巻 第11号 (1977)
- (5) 岡田治・田畑健・増田正孝・松井久次：「硫黄被毒による触媒劣化」触媒 Vol.35 No.4 (1993)
- (6) 岡田治・一本松正道・高見晋・増田正孝・貞森博巳：「Ru系水蒸気改質触媒の硫黄被毒の研究」燃料協会誌 Vol.68 No.2 (1989)
- (7) 岡田治：「高次脱硫技術の開発とその応用」ペトロテック Vol.20 No.4 (1997)
- (8) J.R.Rostrup-Nielsen: "Primary Reforming of Liquid Hydrocarbon Process Field Streams" Ammonia Plant Safety, 15, P82 (1973)
- (9) 萩原明房・前林一・望月國春・吉森正嗣・原田亮：「実機改質触媒の状態と性能評価」第2回燃料電池シンポジウム A4-4 (1995)
- (10) 沼口徹・平野敦史・庄司一夫・吉田郷弘「メタン水蒸気改質触媒の活性および炭素析出性の評価」石油学会誌 39巻3号 (1996)

堀田 和孝

(正員) 1963年6月12日生まれ。84年3月神戸市立工業高等専門学校電気工学科卒業。同年4月関西電力(株)入社。94年より総合技術研究所で燃料電池の研究に従事。

小川 賢

(正員) 1949年3月9日生まれ。72年3月大阪府立大学機械工学科卒業。同年4月関西電力(株)入社。82年より総合技術研究所で燃料電池の研究に従事。

三好 英明

(非会員) 1949年9月17日生まれ。74年3月神戸大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月三菱電機(株)入社。現在、電力・産業システム事業所にて燃料電池の研究に従事。

都留 潔

(非会員) 1960年8月3日生まれ。86年3月京都大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月三菱電機入社。以来、電力・産業システム事業所にて燃料電池の研究に従事。