燃料電池用小型水素製造装置開発への取り組み

大橋 重信*, 佐々木 隆*, 岡野 哲朗**, 今田 典幸**

* バブコック日立株式会社 本社新事業開拓本部

** バブコック日立株式会社 呉事業所プラントシステム技術本部新事業開発部

Development of fuel Processor for PE Fuel Cell System

Shigenobu Ohhashi*, Tkashi Sasaki*, Tetsuro Okano**, and Noriyuki Imada**,

* Babcock-Hitachi K. K., Tokyo head office, New Market & Products Division

** Babcock-Hitachi K. K., Kure Division, Corporate Development Department, Plant & Systems Division

1. はじめに

固体高分子型燃料電池(PEFC)は、クリーンな小型発電システムとして自動車の駆動用電源、家庭用電源を対象に注目されている。一方、燃料電池システムにおいて、電池スタック本体に燃料として供給する水素を発生する燃料改質装置は、スタックと同様にシステムにおいて重要な位置を占めており、近年開発が活発に進められている。

バブコック日立株式会社は1960年代から化学プラント向けに大容量の化学プラント用改質炉を多数納入してきた。また、この技術を活用し、リン酸型燃料電池(PAFC)、熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)用改質器を開発した。本技術の応用展開として、現在、産業用のオンサイト水素製造装置や燃料電池自動車用水素ステーションの開発を進めている。

更に、一般家庭への設置を対象とした固体高分子型燃料電池(PEFC)用水素製造装置の開発を株式会社日立製作所と共同で新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)より受託し進行中である。家庭用PEFCシステムへの適用に際し、当社ではシステムのメリットである高い発電効率・迅速な起動特性・低価格を満足できる方式として内熱式(部分酸化水蒸気改質方式)を採用した。さらに、改質器を構成する各種部位に量産性に優れたプレス加工を多用するなど、特徴のあるシステムの開発を進めている。

2. 炭化水素の水蒸気改質法

炭化水素の水蒸気改質法は1920年代にドイツで開発されたプロセスであり、Ni系の触媒を充填した改質反応管にメタン、ナフサなどの炭化水素と蒸気を適切な比率で混合したプロセスガスを通過し、反応管を外部から加熱し、800°C程度の高温度にすることにより、

水蒸気改質反応

COシフト反応 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

を進行させ水素リッチな改質ガスを発生する(図1)。

水蒸気改質法は他の水素発生方式と比較して、プラントを自由に建設でき、水素生成コストも比較的安く、また大容量化も容易にできることから、アンモニア製造プロセス、メタノール製造プロセス、化学工業用、一般産業用として幅広く全世界に普及している。

この基礎技術を活用し、当社は1981年より燃料電池用改質器の製造、販売を手がけてきた。

燃料電池システムに用いる改質器はシステム全系より、改質反応部を加熱する燃料として、電池スタックのアノード極で消費されなかった水素を含有する発熱量の低い排ガスを利用することを要求される。さらに燃料電池システムは発電効率を向上させるために、0.7MPa程度の加圧状態で運転する必要があり、改質器燃焼部の下流側にタービン圧縮機を設け圧力を空気圧縮動力としても回収する。従って改質器燃焼部では、発熱量の低いアノード排ガスを加圧下でいかに安定して燃焼できるかが開発課題であった。

この課題に対し当社は専用の高温燃焼触媒を開発することにより対応を行ってきた。図2に当社の1MW級MCFCプラント用改質器の概観を示す。

改質器は圧力容器の中に複数の二重管式反応管を有し、上部に加熱用の触媒バーナを設置した構造を持つ。原料は改質器下部のヘッダーより改質器に入り、二重管式反応管に充填した改質触媒層を進み、改質反応により水素を発生する。発生した水素リッチな改質ガスは二重管の内管内を通過し、下部の改質ガスヘッダを通過し外部に排出される。

本MCFC用改質器は昭和62年度から平成11年度にわたり、NEDOの委託研究の下に開発を進め、中部電力株式会社川越火力発電所構内の熔融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合川越MCFC発電試験所に納入。運転試験の結果、所定の目標性能達成を確認した。

図1 水蒸気改質法の概念図

* 〒105-6107 東京都港区浜松町2-4-1 (2-4-1, Hamamatsu-cho, Minato-ku, Tokyo, 105-6107 Japan)

** 〒737-8508 広島県呉市宝町6番9号 (6-9, Takara-machi, Kure, Hiroshima, 737-8508 Japan)

図2 1MW級改質器

表1 1MW級改質器基本仕様

相当発電出力	1MW
水素発生量	745m ³ N/h
原料	天然ガス(13A)
改質反応圧力	0.52MPa(G)
改質反応温度	820℃
スチーム/カーボン比	3.5
原料転換率	96.6%以上
燃焼部発生NOx	10ppm以下

表1に1MW級MCFC用改質器の基本仕様を示す。

3. 産業用オンサイト水素製造装置

前述した水蒸気改質法による水素製造技術の応用展開として、この度、産業用のオンサイト水素製造装置を製品化した。また、将来普及が予想される燃料電池自動車の水素ステーションについても現在開発を進めている。図3にオンサイト水素製造装置の概念図を示す。

図は水素発生量が20m³N/hの装置で、2つの改質器ユニットとガス精製装置で構成される。都市ガス、

LNG, LPG などから、純度 99.999% の製品水素を得ることができる。

水素は、半導体・光ファイバー工業、金属・ガラス・食品工業などで主に用いられる。オンサイト水素製造装置は水素調達コストの低減を目的として上記のような水素需要企業が設置、導入を検討する。大規模プラントでの大量生産に比して、装置の小容量化にあたっては経済性の確保が課題となる。このためには、装置コストの低減が必要不可欠であり、これまでの大規模装置の特注設計とは違う、装置の標準化、パッケージ化により経済性の確保に努めている。

また、2010年に約5万台、2020年に約500万台の導入目標が掲げられている燃料電池自動車のための燃料供給インフラとして、都市ガスなどを利用したオンサイト型の水素ステーションの普及を想定し、オンサイト水素製造装置の標準化、更なる高性能化に併せ、高圧コンプレッサー、蓄圧器、ディスペンサーとのシステム化を目指している。

4. 一般家庭向け固体高分子型燃料電池 (PEFC) 用水素製造装置の開発

次に、家庭向け PEFC 用改質器の開発状況について述べる^{1),2)}。当社では、家庭用 PEFC 発電システムに使用する改質器の開発を、株式会社日立製作所とともに、NEDO の委託を受け、内熱式改質方式を採用して進めている。前項までに述べた改質方式は一般的に外熱式と呼ばれ、水素製造手法としては現在、最も多く採用されている方式である。当社では家庭用という用途を考慮し、①迅速な起動、②高効率、③コンパクト、④低価格を目標として、内熱式改質方式を採用した。内熱式改質方式を用いた PEFC システムを図4に示す。

水素製造装置は燃焼触媒、改質触媒より構成された改質器、改質ガス中に含有する一酸化炭素(CO)を触媒反応により除去するCO転化器、CO選択酸化器より構成される。原料の都市ガスは空気と蒸発器で発生したスチームと共にまず燃焼触媒層に入る。空気量をあらかじめ調整することにより供給した都市ガス全量の20～30%を燃焼させる。この燃焼によって生じた熱を反応熱源に

図3 オンサイト水素製造装置

図4 PEFC システム構成

図5 1kW級PEFC用水素製造装置

表2 1kW級PEFC用水素製造装置基本仕様

項目	仕様
改質方式	内熱式改質方式(部分酸化)
原料	都市ガス(13A)
水素発生量	1m³/h
改質ガス中水素濃度	45~53%
改質ガス中CO濃度	10ppm 未満
原料転換率	95%以上
外形寸法	170mm(W)×170mm(D)×670mm(H)
改質器容積	19L

して改質反応が進行する。燃焼触媒表面では発熱反応である燃焼反応と、吸熱反応である改質反応が同時に進行し、このため改質反応温度を低く抑えることができる。また、改質反応の熱源が原料天然ガスの一部であり、外熱式のような反応管壁がないため、起動速度が速く、また負荷変化などに対する応答性も速い。更に、高温部材が必要な反応管が存在せず、改質器形状も単純化が可能のため、量産性に優れ、低価格化が期待できる。

図5に当社で開発した水素製造装置の外観を、また基本仕様を表2に示す。

水素製造装置は改質器、CO転化器、CO選択酸化器、補助燃焼器などをコンパクトに一体化した構造である。改質器は触媒量の低減、圧力損失の低減を図るためにハニカム構造の触媒を採用した。また、コンパクト化、量産性を考慮し、反応部を含めた構造部材をステンレスの薄板材で構成した。以下、運転結果を示す³⁾。

図6 水素製造装置起動特性

図7 水素製造装置負荷変化特性

4.1 起動特性

本改質器は燃焼触媒の上流側に起動用の都市ガスバーナを設置しており、起動時はこのバーナ部で都市ガスを完全燃焼することにより燃焼触媒、改質触媒などを急速に昇温する。その後、改質触媒層の温度が、改質可能な温度域に上昇した時点を見計らい、空気/燃料比率を下げると同時に水蒸気を供給し水素が発生する改質モードへ移行する。起動時における各部分の温度変化を図6に示す。改質モードへ切り替わった時点で燃焼触媒層の温度が低下するが、これは燃焼触媒層で、燃焼と同時に吸熱反応である改質反応が開始するためであり、このとき水素も同時に発生する。起動バーナを点火してから改質開始、すなわち水素が発生するまでの時間は現状15分以内まで短縮できることを確認した。

4.2 負荷変化特性

次に、水素製造装置の負荷変化特性を図7に示す。負荷50%から70%、70%から100%への負荷変化を1分間でステップ状に原料都市ガス、空気、給水の供給量を増加したものである。改質触媒部温度にわずかな変動が見られるものの速やかに自己復旧し、安定に負荷変化できることを確認した。また、図中に改質器出口CO濃度の変化を示す。COシフト触媒と、選択的にCOの酸化反応を行うCO選択酸化触媒を用い、CO濃度を10

図8 改質器反応特性

ppm 以下に低減している。負荷変化時においても、処理ガス量の変動による CO 濃度の変動はなく、安定に負荷変化が可能であることが確認できた。

4.3 反応特性

改質反応は起動性、構成部材の信頼性、熱損失の観点から可能な限り低温であることが望ましい。このため、燃焼触媒および改質触媒の組み合わせを適正化することで、改質器の出口温度の低温化を図った。図8に定常状態における改質反応特性を改質触媒の出口温度と原料転換率の関係で示す。改質触媒の出口温度が 600°C 以上で、原料転換率の目標値 95% 以上を達成した。このことにより、改質反応温度の低温化と構成の適正化により水素製造装置の構成部材をステンレス薄板で構成することが可能となり、量産性に優れたコンパクトな構造確立

の見通しを得た。

5. おわりに

本稿にて、将来のオンサイト型水素ステーションの普及を見据えた産業用オンサイト水素製造装置と、一般家庭への分散型電源普及を目的とした内熱式小型水素製造装置の開発状況を紹介させていただいた。いずれも、一昔前までは装置の大容量化が技術開発の主流であったが、現在はその逆で、高性能でいかに低コストで小型なものを多量に販売、生産ができるかということに主眼を置いている。

特に、燃料電池用の内熱式改質器については、試験の結果、起動特性、負荷変化特性、改質反応特性、CO 除去特性において、PEFC システムから要求される仕様を満足できる見通しを得ることができた。現在、本小型水素製造装置は電池との組み合わせ試験を実施中であり、今後システム全系としての発電効率向上、耐久性評価、制御システムの最適化、フィールドテストを行い、2005 年度の製品化を目指して取り組む予定である。

参考文献

- 1) 今田典幸, 加来宏行, 谷田部広志, 岡野哲朗, 大橋重信, 吉井泰雄, 渡辺紀子: 第9回燃料電池シンポジウム講演予稿集, p.157 (2002).
- 2) 谷田部広志, 加来宏行: 燃料電池, 1 [4] 46 (2002).
- 3) 岡野哲朗, 今田典之: 燃料電池, 2 [2] 26 (2002).

(2002 年 9 月 7 日受理)