

ナフサ燃料電池の開発状況

Technology Development of Utilization of Light Petroleum Fraction for Fuel Cells

吉 岡 一 誠*

Issei Yoshioka

1. はじめに

（財）石油産業活性化センター（Petroleum Energy Center, 略称 PEC）は、1986年5月に、石油産業を中心に石油開発、エンジニアリング、機械、電機、シンクタンク、金融など広範囲な関連産業の賛同を得て設立された。

PEC は石油全般にわたる調査研究及び技術開発、自動車燃料用メタノールに関する調査研究及び技術開発、石油産業の構造改善等を総合的に推進することにより、石油産業の活性化を促進するための中核的機関である。

設立後6年近くが経過するが、この間、各事業は順調に推移し、第1期の技術開発事業が多岐の成果をあげて終了し、第2期の技術開発事業を推進中である。また、新たに、石油基盤技術研究所を設置する等、活発な活動を展開している。このうち、技術開発事業について、その主要項目のみを次に挙げる。

- ①石油製品をもっと快適に利用するための技術開発
- ②石油留分を活用し、石油産業の多角化を推進するための技術開発
- ③石油精製プロセスの高度化に関する技術開発
- ④自動車用セラミックガスタービンに関する技術開発
- ⑤高効率石油エネルギーシステムの実証化研究
- ⑥石油基盤技術研究所における共同試験研究
- ⑦宇宙航空用石油ピッチ系複合材料の研究開発

わが国では現在、エネルギーの高効率利用のために、ディーゼルエンジン、ガスエンジン、ガスタービン等によるコージェネレーション装置がさかんに設置、利用されている。

燃料電池は、その発電効率が高いこと、良質な排熱が得られること、クリーンな排ガス、低騒音等環境適

合性に優れること等種々の特徴をもつ。従って、将来のコージェネレーションの中核を担うことになると考えられる。また、火力発電に替わる分散型発電所への適用、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンに替わる自動車の駆動機としての利用等も考えられる。

このため、わが国でも、米欧におけると同様に、燃料電池の技術開発、実用化促進のための活動が活発に行なわれている。

しかし、これらの燃料電池の開発においては、その原燃料は、天然ガス、メタノール、石炭分解ガスが用いられており、PEC 設立時点では石油を原燃料とする燃料電池の技術開発はおこなわれていなかった。

燃料電池が将来実用的に広く利用される時、その原燃料の供給、特に、中・小型のオンサイト型コージェネレーション装置の燃料電池への原燃料の供給について考えると、全国主要都市の天然ガス供給網の整備が十分とは考えにくい。

一方、ナフサや灯油等の石油留分は、容積当りのエネルギー密度が大きく燃料電池の燃料となる水素をつくるための水蒸気改質も比較的容易と考えられる。灯油は流通・供給の基盤が整備されており、また、ナフサも保安上の技術的配慮は要するものの、運搬等は容易である。

従って、ナフサ等の石油留分を用いる中・小型の燃料電池システムが実用化できれば、燃料電池による中・小型のオンサイト型コージェネレーション装置の普及に貢献するものと考えられる。

このような背景のもとで、PEC では、設立以来、石油燃料電池の開発を技術開発事業の主要テーマの一つと位置づけ、活発な技術開発活動を実施しているところである。

本稿では、PEC の石油燃料電池の技術開発活動について以下に紹介する。

*（財）石油産業活性化センター 技術開発部 主任研究員
〒106 東京都港区麻布台2-3-22

2. 石油燃料電池の技術開発計画

表1に示すように、PECの石油燃料電池の技術開発プログラムは、ナフサ等の軽質石油留分を原燃料として用いるリン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型燃料電池（以下PAFC、MCFC、SOFCという）の技術開発プログラムから構成されている。

表1 石油燃料電池技術開発計画

	財政年度									
	S61	S62	S63	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
1. PAFC ナフサPAFC (50, 80, 100, 200kW) ナフサPAFC実用化技術開発 商用プロト機 (50,200kW) 灯油PAFC実用化技術開発 実験用プロト機 (規模未定)										
2. MCFC 外部改質型 (10kW) 内部改質型 (10kW)										
3. SOFC 円筒型 (規模未定) 平板型 (10kW)										

表1からわかるように、石油PAFCシステムについては、昭和61年度から平成2年度までの5年間、ナフサあるいは灯油の脱硫・改質技術、燃料製造部と燃料電池部との統合等のシステム化技術、複数の石油のPAFCシステムの実証運転研究等、基礎的な技術開発を実施し、引き続き、この技術開発の成果に基づいて、平成3年度から7年度までの5ヵ年計画で、石油PAFCの実用化技術開発を実施中である。

また、石油MCFCシステムについては、昭和61年度から平成2年度までの5年間、ナフサを原燃料とする外部改質型のMCFCシステムについて、改質技術、セル/スタック製作技術、システム化技術、石油MCFCシステムの実証運転研究等の技術開発を実施した。そして、この技術開発の成果に基づいて、平成2年度から平成6年度までの5ヵ年計画で、内部改質型のナフサ等を原燃料とする石油MCFCシステムの技術開発を実施中である。

石油SOFCシステムについては、平成2年度から平成6年度までの5ヵ年計画で、ナフサ等を燃料とする石油SOFシステムの技術開発を実施中である。

以下に各プログラムの技術開発の内容あるいは成果等の概要を述べる。

3. 石油PAFCの技術開発

3.1 石油PAFCの技術開発

昭和61年度から平成2年度までの5ヵ年をかけて実施した石油PAFCの技術開発には、出光興産、コスモ石油、昭和シェル石油、日本鉱業、日本石油、三菱石油、三洋電機及び東洋エンジニアリングの8社が参画し、間接的ではあるが、International Fuel Cells及び富士電機の燃料電池メーカー2社の協力を受けた。

本技術開発においては、高圧ガス取締法を考慮して、改質器を中心とする燃料処理部の圧力を10kg/cm²以下、可能な限り常圧とする石油PAFCシステムを構成するために、

- ①脱硫触媒の開発及び脱硫システムの開発等の脱硫技術の開発
- ②高活性、長寿命の改質触媒の開発、改質器の構造及び熱交換に関する技術等の技術開発
- ③燃料処理部と電池部との連結、全体システムの制御等のシステム化技術の開発
- ④石油PAFCシステムの設計、製作、運転研究の技術開発

を実施した。以下に、これらについて述べる。

(1) 脱硫技術の開発

改質触媒に対してS分は触媒毒となることはすでに知られているところであり、圧力10kg/cm²以下の低圧での改質では原料のS分を0.1~0.2wtppmにしておく必要がある。

石油PAFCの原燃料として考えている軽質脱硫ナフサ及びJIS-1号灯油（以下「灯油」という。）のS分はそれぞれ数10ppb、10~70wtppmであり、ナフサは貯蔵・配送時のコンタミネーション対策として、簡単な脱硫器を設置すれば技術的な問題はない。

しかし、灯油の場合は、10kg/cm²以下の低圧下で殆んど100%近い脱硫が必要となり、技術的に非常に高いハードルとなる。本技術開発では、高活性水素化脱硫触媒及び吸着脱硫触媒の探索・開発及び脱硫方式の検討を行った。

水素化脱硫については、そのみでは図-1に示すように約2wtppm程度にしかならず、必要な脱硫は困難であることがわかった。

一方、吸着脱硫触媒による脱硫法及び触媒の探索・開発についても検討を行ったが、単独では十分な脱硫は期待できないことがわかった。

そこで、実用的脱硫方式として水素化脱硫と吸着脱硫の組合せ方式について検討した。図-2は水素化脱硫油（S分1.9wtppm）の吸着脱硫の実験結果を示す。本実験はPAFCシステムにおける運転条件に対して

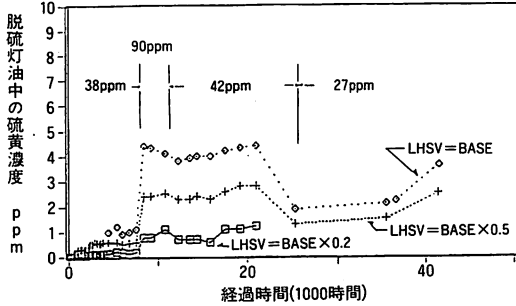


図-1 水素化脱硫触媒のロングランテスト

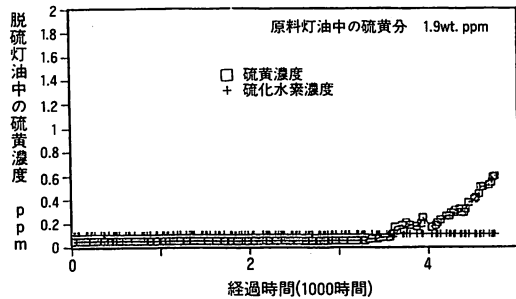


図-2 水素化脱硫の吸着脱硫油テスト

過酷度を2倍にしたもので、約7000時間の寿命が確認されたことになる。しかし、さらに寿命の延長を図るためには、水素化脱硫あるいは吸着脱硫の活性と耐久性の向上を図ることが必要である。

また、水素化脱硫と吸着脱硫の両機能をもつ新規の吸着脱硫触媒を試作し、脱硫活性比較実験を行った結果を図-3に示す。短時間の実験ではあるが、試作触媒の有望さを示唆するものである。

以上灯油の脱硫技術については十分な成果は得られていないため、後述の「PAFC 実用化技術開発」において、引き続き技術開発を行っている。

(2) 改質技術の開発

PAFC 用の水素製造方法は、ガスの組成やシステ

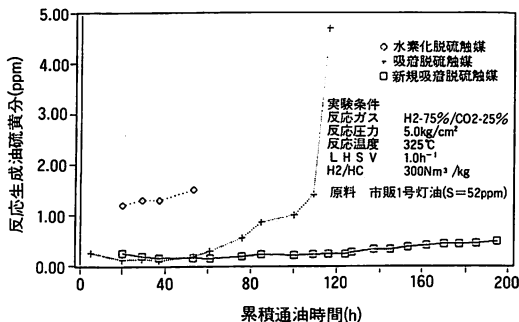


図-3 新規吸着脱硫と既存触媒の活性比較

ムの熱バランスの観点から水蒸気改質反応が最適と考えられる。コージェネレーションを目的とするオンサイト型 PAFC では、取り扱いの容易さ、コスト等の観点から $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下の低圧で、できる限り、常圧とすることが望ましく、その反応条件はアンモニア合成や石油精製における水素製造など既存のプロセスとは大きく異なっている。

このような条件下で、高効率・小型で、耐久性のある改質システムを開発する必要がある。

改質触媒については、石油 PAFC の改質条件で、炭素析出を起さず、長時間高活性を維持することができる触媒を開発することを目標に、既存の Ni 系水蒸気改質触媒の評価及び同触媒の改良、新規改質触媒の創出のふたつのアプローチにより技術開発を行った。

まず、既存触媒については、そのままでは石油 PAFC システムに適用できるものがないことがわかった。そのため、Ni 担持量やアルカリ金属、アルカリ土類金属等の添加等、既存触媒の改良を試みたが、炭素析出を根本的に抑制することが困難なため、高活性を維持することが困難であることがわかった。

一方、新規触媒の開発については、活性金属、担体等について研究を行い、活性金属種として Ru 等の貴金属を用い、アルミナ系、ジルコニア系等を担体とする新規改質触媒を開発した。

新規開発触媒の一つについて加速寿命試験（約10倍加速）結果を図-4に示す。

図-4から明らかのように、開発触媒は7,000時間以上にわたって、ナフサ改質性能を維持し、かつ、炭素析出による改質器差圧の上昇も認められなかった。

このことから、この触媒は長時間（5年）の実用に耐えると考えられ、後述の「PAFC 実用化技術開発」における信頼性、耐久性試験のためのデモ機に充填使用することとしている。また、改質器の構造、熱交換

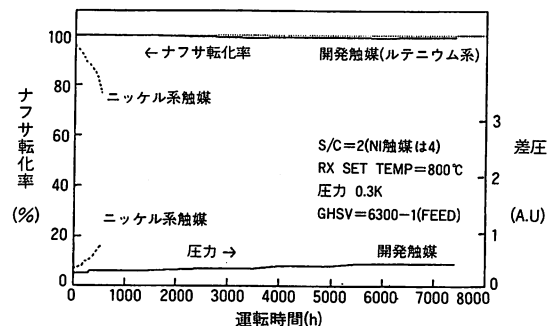


図-4 新規開発触媒の加速寿命試験

表2 50kWナフサPAFCの運転実績

項目	実績	備考
運転実績		
総運転時間 (Hr)	1,017	起動：改質炉昇温開始から 停止：ナフサ供給停止まで
累積発電時間 (Hr)	700	
平均出力 (kW _r)	22,131	
起動停止 (回)	52	
発電性能		
起動時間 (Hr)	4	冷起動
送電端出力 (kW)	50	
瞬時負荷変動率 (%)	20	10kW
発電効率 (%)	35	LHV基準
改質条件		
S/C	3	
ナフサ供給量 (l/h)	15	
改質器出口圧力 (mmAq)	1,000	
改質器出口温度 (°C)	720	
セル出力		
電圧 (V)	139	
電流 (A)	385	
環境特性		
排ガスNO _x (ppm)	3	O ₂ = 8%
騒音 (dBA)	60	機側 1m

等に関する技術については、ハルダー・トプソー社（デンマーク）の熱交換型改質器等数種の構造の異なる改質器（パイロットスケール）により、効率向上のためのエンジニアリング上の技術研究を行った。

(3) システム化技術の開発

石油 PAFC システムの高効率・小型化のために、プレートフィン熱交換器の使用、小型制御弁の使用等によるシステムの小型化、圧力の異なるスチーム系統の動的解析、熱交換器の動特性解析、システム全体の制御方法等の技術研究を行った。

(4) 石油 PAFC システムの運転研究

上述の技術開発の成果を用いた50,80,100,200kW級の合計4基のナフサPAFCシステムの設計、製作を行い、約1年間の運転研究を行った。

この運転研究において、改質触媒と改質器の性能、システムの制御性と安定性、トラブルの原因と解決策等の検討を行った。4基の累積運転時間は1,000から3,700時間であった。表2に50kWナフサPAFCシステムの運転実績を示す。

なお、運転研究中に経験したトラブルは系統別にみると、インバーター等の電力調整系と燃料処理系に多く、要因別にみると、部品、施工、調整、設計の不良が多かった。しかし、これらのトラブルは初期トラブルに属するものが殆どで、著しい不具合を及ぼすものではなかった。

3.2 石油 PAFC 実用化技術開発

PECでは平成3年度から5ヵ年計画で石油PAFC

の商用化を目指した実用化技術開発を開始した。

この技術開発には、出光興産、コスモ石油、昭和シェル石油、東燃、日本鉱業、日本石油、三菱石油の7社が参加し、前項に述べた石油PAFCの技術開発の成果をもとに、ナフサPAFC及び灯油PAFCの実用化の技術開発をすすめている。

ナフサPAFCについては50,200kW級のナフサPAFCパッケージ（商用プロト機）各1基を設計、製作し、50kW機は「房総健康ランド和楽の郷」で、また、200kW機は（財）地球環境産業技術研究機構で、それぞれ、平成4年度末、平成5年度末から約3年間のデモ運転を行う計画である。

灯油PAFCについては、PECが千葉市に設置した石油基盤技術研究所において、脱硫・改質技術をさらにすすめて、平成6年度には灯油PAFCパッケージ（実験用プロト機）を製作し、約2年間の運転研究を行う計画である。

4. 石油 MCFC の技術開発

4.1 外部改質型石油 MCFC の技術開発

昭和61年度から平成2年度までの5ヵ年をかけて実施した外部改質型石油MCFCの技術開発には、東燃、三洋電機及び東洋エンジニアリングの3社が参加した。

MCFCやSOFCのような高温作動型燃料電池は、低温作動型燃料電池に比較して、より高い発電効率を得られることと排熱が高品位で利用度が高いこと、などの点で注目されている。

石油MCFCシステムを実現していくためには、改質システムと電池本体とのインターフェースに多くの技術的課題がある。本技術開発においては、

- ①高活性改質触媒及び触媒担体の開発
- ②電池構成材料の開発
- ③石油MCFCシステムの設計、製作、運転研究の技術開発を実施した。以下にこれらの技術開発について述べる。

(1) 高活性改質触媒及び触媒担体の開発

既存の改質触媒の評価と新規高活性触媒の開発を並行してすすめて、外部改質型石油MCFCシステムにおける運転条件に適する、炭素析出がなく、高活性の改質触媒として、ジルコニア系を担体とするRu触媒を新規に開発した。

表3に既存触媒と新規開発触媒の活性比較を示す。

これらから、開発触媒はスチーム/カーボン比の低いところでも、また、反応温度が低い領域でも活性が

表3 低温改質活性の比較

反応温度	開発触媒		市販チャンピオン触媒	
	S/C=3	S/C=2	S/C=3	S/C=2
800°C	-	-	-	+
750°C	-	-	+	+
700°C	-	-	++	++
650°C	-	-	++	++
600°C	-	-	++	++
550°C	-	-	++	++

注：-はC₂*未検出，+はC₂*検出の意

高いことがわかる。

(2) 電池構成材料の開発

軽質ナフサ（平均分子式 C_{5.8}H_{13.2}）の改質ガス組成は表4に示すように、天然ガスのそれに比較して水分が多く、電池性能に悪影響を及ぼすことが予想された。

単電池を用いた電圧特性に対する水分の影響を調べた結果、図-5に示すように、水分の増加に伴って劣化速度の増加が認められた。この問題はウェットシール部材の耐食処理により解消された。

このほか、高水分雰囲気下での電解質板の炭酸塩保持性能についても、電解質材料の比表面積の制御等によって問題を解決した。

(3) 石油MCFCシステムの設計、製作、運転研究

100W級セルスタック4基とパイロット規模の改質器を持続したスタックセル評価、作動温度550~750°Cの範囲での電池のモデル評価、炭酸ガスリサイクルのためのシミュレーション実験等の研究、検討を行い、図-6に示す外部改質型ナフサMCFC実証システムを設計、製作した。

このときの電池出力は図-7に、発電効率は図-8に示すとおりであった。

表4 軽質ナフサ改質ガス組成

反応条件	S/C			
S/C	5	4	3	3
圧力 (kg/cm ² G)	2	2	2	4
ガス組成 (注1)				
H ₂	36.6	42.1	48.4	47.9
CO	5.7	8.0	11.4	11.4
CO ₂	7.9	8.2	7.8	7.8
CH ₄	0.07	0.12	0.26	0.43
H ₂ O	49.7	41.6	32.2	32.5

注1：(vol%, wet base)

注2：GHSV, リフォーマー出口温度は一定

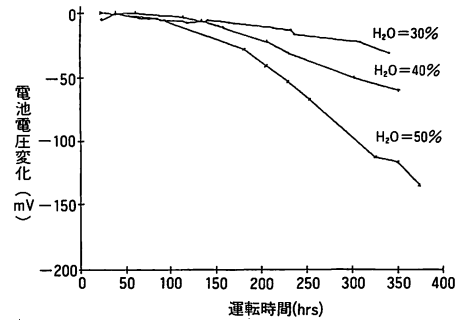


図-5 アノードガス水分の電池性能に及ぼす影響

なお、累積運転時間は2,000時間であった。

4.2 内部改質型石油 MCFC の技術開発

前述の外部改質型石油 MCFC の技術開発をさらに発展させるために、平成2年度から5ヵ年計画で内部改質型石油 MCFC の技術開発を進めている。この技術開発には、昭和シェル石油、東燃、三洋電機及び東洋エンジニアリングの4社が参加している。

この技術開発では、次のような技術開発に取り組んでいる。

①分解型脱硫触媒の技術開発

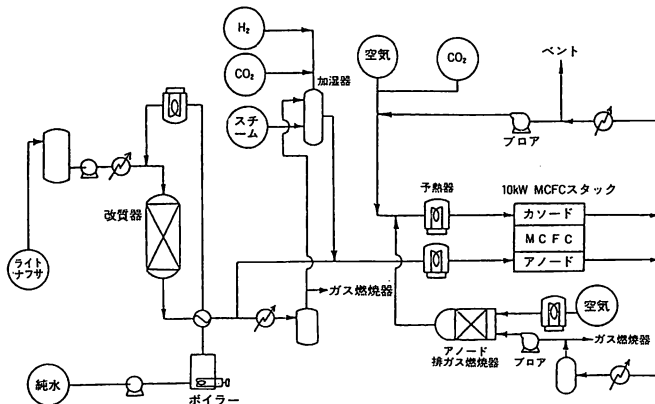


図-6 10kW級MCFC実証装置

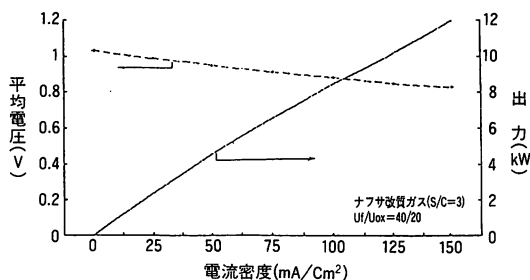


図-7 10kW 級 MCFC 出力運転結果

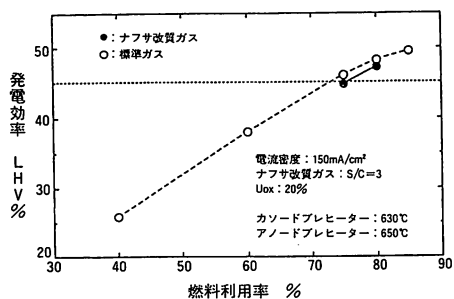


図-8 10kW 級 MCFC 発電効率

間接あるいは直接内部改質構造を想定した灯油の分解型脱硫触媒の開発

②内部改質構造技術の開発

改質触媒及び電極材料の活性、耐被毒性及び寿命特性等の評価、ナフサ等の軽質石油留分に適合する内部改質構造の開発、セル及びスタックセルによる内部改質セルの評価及び積層化技術の開発

③内部改質型石油 MCFC システム (10kW 級) の設計、製作、運転研究

現時点での状況は、内部改質条件における分解型脱硫触媒及び改質触媒に関する技術課題の整理及びアプローチ、電極材料の選定、試作、評価等の研究をすすめているところである。

5. 石油 SOFC の技術開発

平成2年度から6年度までの5ヵ年計画で、出光興産、東燃、日本石油の3社が参加し、新たに、ナフサ等の軽質石油留分を燃料とする円筒型及び平板型の石油 SOFC システムの技術開発をすすめている。

この技術開発では次のような技術開発に取り組んでいる。

(1) 円筒型石油 SOFC システム

①高活性長寿命の改質触媒及び電池システムの開発

電池作動条件 (約1000°C, 低水蒸気分圧) 下において、炭素析出がなく、高い改質活性を有する燃料

極の開発及び熱バランスのとれた電池構造・システムの開発

②緻密・薄膜電解質の開発

より高活性なセルを製造するための固体電解質の緻密薄膜化技術の開発

現時点における状況は、改質触媒の試作・評価、電池構造・システムの実験研究及びプラズマスプレー技術の研究をすすめているところである。

(2) 平板型 SOFC システム

①高出力密度化技術の開発

電解質、集電材等の部材抵抗、電極/集電材、電極/電解質等の接触抵抗等の最小化技術の開発

②セル構造材料及びセル構造の開発

電解質、接合材、絶縁体等の材料開発及びセル構造/システム化技術の開発

③石油 SOFC システムの設計、製作、運転研究

10kW 級石油 SOFC システムの実証

現時点における状況は、セル構造材料の試作、評価をすすめているところであるが、水素を燃料とし、燃料及び酸素利用率が50%、30%の条件で225cm²セル30枚のセルスタックで1,300W の出力を得ている。

6. あとがき

石油燃料電池の開発状況は概略以上のとおりであるが、PEC では、学識経験者及び当枝技術開発に従事する主任研究者で構成する技術研究会を組織し、技術開発情報を交換するとともに、学識経験者の御指導を得て、これからの技術開発を推進している。この機会に、御指導を頂いてきた諸先生方に謝辞を申し上げる次第である。

参 考 文 献

- 1) 勘石油産業活性化センター; 第5回技術開発成果発表会講演要旨集 (体質強化技術開発事業) (1991)
- 2) 勘石油産業活性化センター; 第5回技術開発成果発表会講演要旨集 (高度化技術開発事業) (1991)
- 3) S.Sakurada et al; Proceedings of The 2nd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (1991)
- 4) T. Shioiri; Proceedings of The International Fuel Cell Conference (1992)
- 5) T.Yanagino et al; Proceedings of The International Fuel Cell Conference (1992)
- 6) A.Saii et al; Proceedings of The International Fuel Cell Conference (1992)