

燃料改質技術の発展と多様燃料への適用

Development of Fuel Processing Technologies and Application to Various Fuels

奥村 実
M. Okumura

吉森 正嗣
M. Yoshimori

三浦 芳春
Y. Miura

当社は米国の IFC 社および ONSI 社と共同で、燃料電池プラントに供給される原燃料から燃料電池の燃料である水素を製造する燃料改質技術の開発を進めてきた。これまでに、分散電源用 11 MW からオンサイト用 200 kW、1 MW まで多くの燃料改質系機器を製作・納入してきた。これら実証プラントでの運用実績から、商用化の段階に達したものと思われる。さらに、燃料電池プラントの商用化促進と市場拡大のために高性能脱硫技術の開発、低コスト化、コンパクト化、長寿命化および燃料の多様化に積極的に取り組んでいる。

Toshiba is cooperating with IFC and ONSI in developing fuel processing technologies and has manufactured reactors (desulfurizer, reformer, and shift converter) for 11 MW, 1 MW, and 200 kW-class fuel cell power plants. These reactors have been operating successfully, and their projected performance and reliability for commercialization have been verified.

We are now aggressively making efforts to reduce costs, achieve greater compactness, and apply various fuels (NG, LNG, naphtha, kerosene, digester gas, etc.) aiming at an expansion of the market for fuel cell power plants.

1 まえがき

燃料電池プラントにおける燃料改質技術は、天然ガスやプロパンガスなどの炭化水素を水蒸気改質して、電池本体が必要とする水素リッチガスを供給する技術である。この技術は、化学プラントで実績のある技術の燃料電池への応用から始まったが、低コスト化およびコンパクト化、さらには燃料の多様化の要求にも対応できる技術開発が強く求められてきた。

当社は、米国の UTC 社との合弁で設立した IFC 社および IFC 社との合弁会社である ONSI 社と共同で商用化技術の開発に積極的に取り組み、分散電源用 11 MW 燃料電池プラントからオンサイト用 200 kW 燃料電池プラントまで種々の改質系機器を製作してきた。ここでは、これまでの開発の成果と今後の展望について述べる。

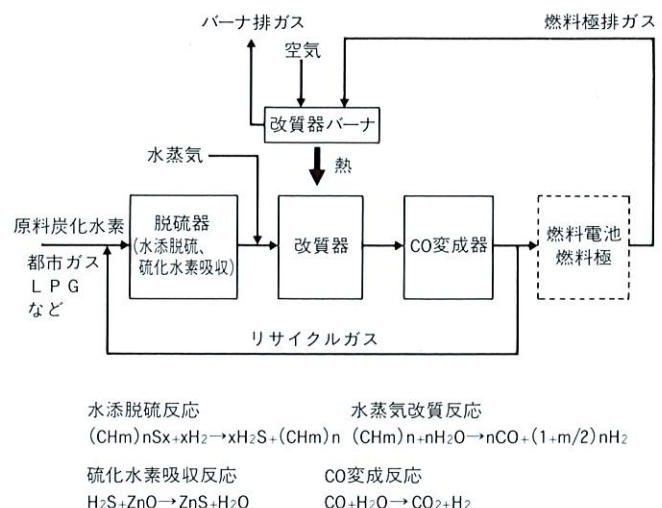


図1. 燃料改質システムの構成 脱硫器、改質器および一酸化炭素変成器から構成されている。

Fuel processing system

2 燃料改質技術の発展

2.1 燃料改質システムの概要

燃料改質システムは、原燃料の炭化水素中に含まれ改質触媒の被毒成分である微量の硫黄化合物を除去する脱硫器、炭化水素を水蒸気で改質し水素を生成させる改質器、改質ガス中に含まれ電池触媒の被毒成分となる一酸化炭素(CO)を二酸化炭素(CO₂)と水素に変換する一酸化炭素変成器(CO変成器)から構成される。

図1に、燃料改質システムの構成と各反応器で起こる化学反応式を示す。脱硫器では、CO変成器出口からリサイク

ルされる水素を使って水添脱硫触媒により原料ガス中の有機硫黄を硫化水素に変換し、これを吸着触媒に吸着させて除去する。脱硫された原料ガスは改質器に入り、電池冷却水系の水蒸気分離器から供給される水蒸気を使って改質触媒で改質が行われ、水素リッチガスとなる。この改質反応は大きな吸熱反応であり、そのために必要となる熱は電池から戻る余剰水素を改質器バーナで燃焼させることにより供給される。さらに、CO変成器ではCO変成触媒により水蒸気との反応でCOがCO₂に変換されるとともに水素が生

成され、より水素濃度の高いガスとなる。

2.2 燃料改質技術の開発課題

燃料電池プラントの商用化促進と市場拡大のために、燃料改質技術に強く求められている開発課題は次のとおりである。

- (1) システム簡素化とコンパクト化による機器コスト低減
- (2) 軽量化とコンパクト化による輸送・据付けの簡便化とコスト低減
- (3) 長期にわたる高効率・安定運転のための性能と信頼性向上
- (4) メンテナンス性を考慮した機器設計・配置による保守・点検の簡便化とコスト低減
- (5) 燃料多様化への対応

2.3 燃料改質技術の開発状況と成果

商用化促進のために当社が行ってきた技術開発の状況とその成果を以下に紹介する。

2.3.1 軽量・コンパクト化 当社が1990年からIFC社およびONSI社と共同開発・製作したPC25_{TM}A型オンサイト用200kW燃料電池プラントでは、脱硫器とCO変成器を一体化したコンパクトな構成を採用している。さらに、1995年に商用機として出荷を開始したPC25_{TM}C型200kWプラントでは、脱硫器、CO変成器と熱交換器の一体化に加えて、改質器にバーナ空気予熱器と燃料予熱器とを一体化することにより、大幅なコスト低減とコンパクト化を達成した。表1にPC25_{TM}A型とPC25_{TM}C型の各プラントの改質系機器(配管を含む)の容積比較を示す。

表1. 燃料改質系機器の容積比較
Comparison of component volumes

プラント	PC25 _{TM} A	PC25 _{TM} C
機器および配管		
脱硫器	複合反応器 1.5 m ³	反応器/熱交換器一体型 1.9 m ³
CO変成器		
燃料予熱器	複合熱交換器 0.7 m ³	
CO変成器入ロクーラ		
蒸気過熱器		
接続配管スペース	0.6 m ³	
改質器	4.5 m ³	
バーナ空気予熱器	0.2 m ³	バーナ燃料予熱器/バーナ空気予熱器一体型改質器 4.5 m ³
バーナ燃料予熱器	なし	
接続配管スペース	0.9 m ³	
機器容積合計	8.4 m ³	6.4 m ³

2.3.2 性能・信頼性向上 当社は各種の解析コードを開発し、これを用いて高性能で信頼性の高い機器の開発・設計を行っている。特に熱流動、伝熱、反応、強度および耐震解析に注力している。図2に中間熱交換器をもつ低温

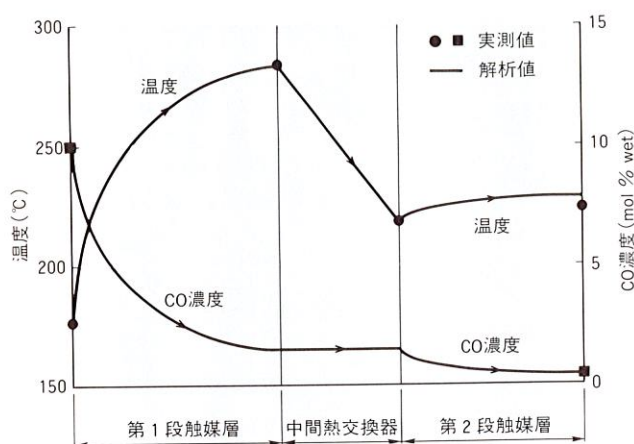


図2. CO変成器触媒層内の反応解析結果 解析コードの一例としてCO変成器反応解析結果を示す。解析値と実測値とのよい一致が確認された。

Results of reaction analysis in CO shift converter catalyst layer

CO変成器の触媒層内の反応解析の実施例を示す。触媒層内の温度分布とCO濃度の解析値は実測値とよく一致している。現在、この解析コードを用いてオンサイト用200kW用CO変成器をさらにコンパクト化するための開発を行っている。一方、プラントの熱利用性能を上げるため、より多くの高温蒸気を得るための努力をしているが、そのためには、燃料改質において炭素析出を避けながら改質水蒸気量を極力節約する低スチーム/カーボン化の技術が重要である。当社は、改質触媒として貴金属系触媒とニッケル系触媒の組合せを採用することにより、低スチーム/カーボン化を実現した。この技術は蒸気取出し型オンサイト用200kWおよび1MWプラントに適用され良好な結果を得ている。

2.3.3 長寿命化 当社では、各種反応器で使われる触媒の高性能化、耐久性向上を達成するため、各種触媒の機械的・化学的特性評価を行っている。燃料電池プラントで使用される触媒は一般の化学プラントに比べて負荷変化速度が速く、熱流束が高いなど過酷な条件下で使用される。このため、プラントへの適用にあたっては初期特性はもとより長時間の耐久性評価が重要となる。図3に、触媒耐久性評価試験装置の外観を示す。

さらに、東京電力(株)と共同で改質触媒の耐久性評価研究に取り組んでおり、分散電源用11MWプラントの改質器で長時間使用された触媒を調査した。その結果、触媒層入口(低温部)では硫黄被毒による活性低下が、また触媒層出口(高温部)では熱的シタリングによる活性低下が支配的であることが確認されたが、特に改質性能に対する影響が大きいののは硫黄被毒であることが判明した。図4に、硫黄被毒量と触媒活性との関係を示す。この硫黄被毒は時間(累積燃料量)とともに進行する傾向にある。

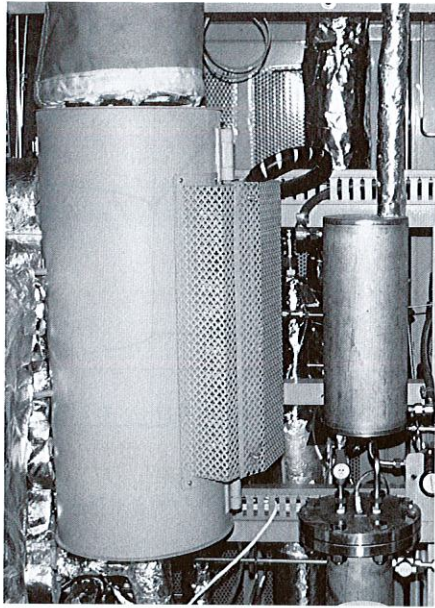


図3. 触媒耐久性評価試験装置 自動制御が可能な触媒の耐久性評価試験装置。

Catalyst endurance test equipment

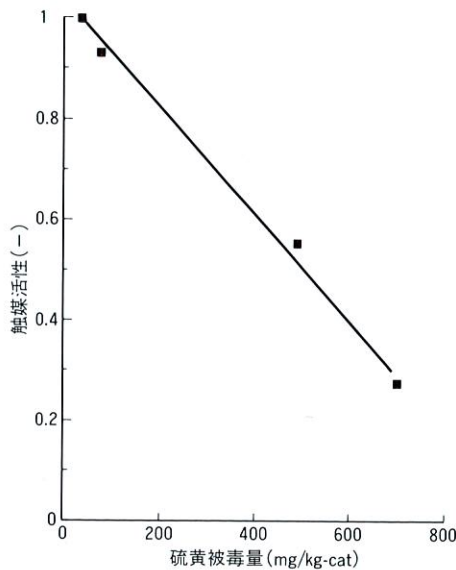


図4. 硫黄被毒量と改質触媒活性の関係 改質触媒活性は硫黄被毒量にほぼ比例して低下する。

Relationship between sulfur content and catalyst activity

これまでの実験室および実機データから、改質性能の長期維持のためには脱硫性能を強化する必要性が明らかになっている。特に、硫黄被毒の影響は貴金属系触媒を用いる場合や低スチーム/カーボン運用条件下では顕著に現われやすいため、前述の貴金属系/ニッケル系の組合せ触媒で蒸気取出しを行っているプラントでは高次脱硫器を追設し

ている。現在、触媒活性の低下メカニズムの詳細解明と高性能脱硫機器の開発に注力している。

3 多様燃料への対応

燃料電池の原燃料としてはメタンを主成分とする都市ガス (NG) が広く使われているが、都市ガス供給網のない地域や離島ではプロパンを主成分とする液化石油ガス (LPG) や、低コストで流通性に優れた灯油の利用が期待されている。LPG や灯油は非常用燃料としても検討されている。また、下水汚泥処理で発生するメタンを主成分とする消化ガスや石油精製の過程で得られる水素を主成分とするオフガスを使用した燃料電池発電も、効率と環境面から期待されている。これらの多様な燃料のうち、高濃度の硫黄や高位炭化水素 ($C_1 \sim C_{17}$) を含む灯油を除けば、都市ガスの改質技術をベースとした対応が可能であり、種々の実証試験で貴重なデータが得られつつある。

3.1 各種燃料の特徴

3.1.1 都市ガス わが国で“都市ガス”と呼ばれるものは 13 A 仕様のガスであり、天然ガスや合成天然ガスから成り、メタンが主成分である。硫黄含有量も少なく容易に燃料改質ができるのもっとも一般的な燃料である。今後、さらに 13 A 地域の拡大が計画されており、燃料電池の市場拡大が期待できる。

3.1.2 液化石油ガス (LPG) プロパンが主成分であり、改質触媒の選定や運用条件の最適化を図ることにより、現有技術での対応が可能である。現在、LPG の低コスト化が進められており、都市ガスに次いで一般的な燃料になりつつある。また、非常用燃料としても注目されている。

3.1.3 ナフサ・灯油 低コストで入手が容易な燃料であるが、硫黄化合物がかなりの濃度で含まれているため、燃料電池プラントへの適用にあたっては、脱硫技術が重要である。なお、国内で入手可能な低硫黄ナフサの場合には LPG とほぼ同じ対応が可能である。

3.1.4 消化ガス 下水処理場での汚泥嫌気性処理 (消化プロセス) で発生するメタン (約 60%) と CO_2 (約 40%) を主成分とするガスである。消化ガスには多量の硫化水素 (数百 ppm) と微量の不純物 (塩化物など) が含まれるため、前処理装置 (脱硫器や活性炭など) が必要となる。今後、下水道普及率拡大の過程で消化プロセスの採用増加が見込まれていることから、燃料電池にとって有望な燃料として期待できる。

3.2 都市ガス以外の燃料を使用したプラントの実績

3.2.1 ナフサ燃料電池プラント 当社は(株)石油産業活性化センター (PEC) から 200 kW 級燃料電池プラントを受注し、1993 年 8 月に(株)地球環境産業技術研究機構 (RITE) に納入した。

1993年12月から発電を開始し、1996年1月末で累積発電16,000時間を達成しており、ナフサ改質技術が検証されつつある。

3.2.2 灯油燃料電池プラント ナフサプラントと同様にPECから200kW級プラントを受注し、石油基盤技術研究所(千葉市土気)へ納入した。現地での触媒還元操作を含む試運転・調整を経て、1995年9月に初発電、1996年1月には定格発電に成功した。現在、連続運転を行いながら各種データを取得中である。なお、このプラントの反応器は灯油改質技術で実績のあるPECから供給されたものである。

3.2.3 消化ガス燃料電池プラント 1994年8月から横浜市と共同研究を開始し、原料ガス組成の季節変化の把握、ベンチスケール規模での前処理装置および燃料処理装置を用いてシステム評価を実施してきた。この成果に基づき、1995年12月に200kW燃料電池プラントを下水処理場に設置し、前処理装置と組み合わせて定格発電に成功した。世界で初めての実績である。現在、最適システム構築のための各種データの取得と解析を実施している。

図5に消化ガス燃料電池発電システムの流れを、図6には下水処理場に設置された200kW発電プラントを示す。

3.2.4 プロパン燃料電池プラント 当社は、都市ガスおよびプロパン燃料が使用できる燃料電池プラントを開発、製作した。現在、両燃料で実証試験が実施されている。

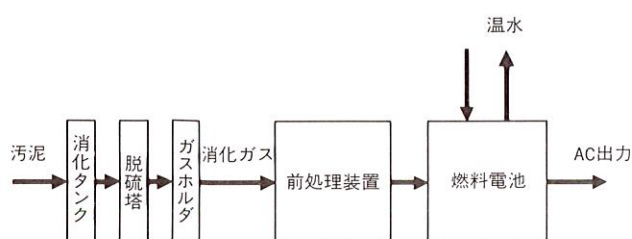


図5. 消化ガス燃料電池発電システムの流れ 消化ガス中の不純物は前処理装置で除去され燃料電池に供給される。
System flow of fuel cell generation using digester gas

4 あとがき

燃料電池の商用化促進にとって、低コスト化と市場の拡大が最重要課題である。当社は、国内はもとより発展途上国の市場も視野に入れ、都市ガス以外の燃料にも適用できる低コストで信頼性の高い燃料改質技術の開発、特に高性能脱硫技術および多様な燃料に適用できる共通技術の開発に積極的に取り組み、燃料電池の市場拡大を図っていく予定である。

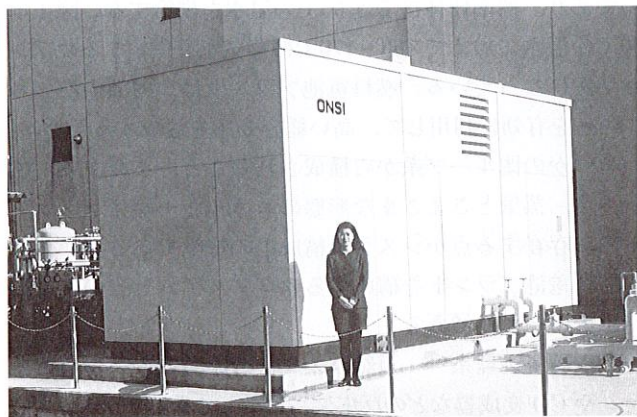


図6. 下水処理場に設置された200kW燃料電池 前処理装置と組み合わせて定格発電に成功した実証試験中の200kW燃料電池。
200 kW fuel cell power plant



奥村 実 Minoru Okumura

燃料電池事業推進部システム技術担当主幹。
燃料電池プラントのシステム開発に従事。日本化学会会員。
Fuel Cell Systems Div.



吉森 正嗣 Masashi Yoshimori

重電技術研究所主査。
燃料電池プラントの反応器開発に従事。化学工学会会員。
Heavy Apparatus Engineering Lab.



三浦 芳春 Yoshiharu Miura

燃料電池事業推進部プラント担当主務。
燃料電池プラントの反応器開発・設計に従事。
Fuel Cell Systems Div.