

氏名	たけ てつ お 武 哲 夫
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成14年3月13日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和56年3月 東北大学大学院工学研究科博士前期課程 化学工学専攻修了
学位論文題目	オンサイトりん酸形燃料電池発電装置用改質器 に関する研究
論文審査委員	主査 東北大教授 内田 勇 東北大教授 黒川 洋一 東北大教授 山田 宗慶

## 論文内容要旨

本論文では、コージェネレーションを目的としたオンサイトりん酸形燃料電池 (PAFC) 発電装置の市場導入促進の観点から、オンサイト PAFC 発電装置用改質器に着目し、ランニングコスト低減に有効な改質器の簡易劣化診断法、小型化と起動時間の短縮に有効なプレートフィン型改質器、オンサイト PAFC 発電装置の高信頼化を実現する上で必要な燃料切替が改質器の改質特性とセルスタックの発電特性に及ぼす影響、及び燃料切替による連続発電が可能で高信頼なオンサイト PAFC 発電装置であるマルチ燃料型燃料電池に詳細な検討を加えた。

### 第1章 緒論

第1章では、燃料電池開発の歴史的背景、オンサイト PAFC 発電装置の国内外での開発の経緯と構成、及び改質器の課題と研究開発の現状を述べるとともに、本研究の目的を明らかにした。オンサイト PAFC 発電装置の市場導入促進のためには、イニシャルコストの低減と並んで、ランニングコストの低減、小型化と起動時間の短縮、及び高信頼化が重要であることを指摘した。そして、オンサイト PAFC 発電装置用改質器に着目し、ランニングコストの低減のためには、改質器の簡易劣化診断法の確立が必要であることを述べた。また、小型化と起動時間の短縮のためには、従来の充填層型改質器に代わる熱伝達性能に優れたプレートフィン型改質器の開発が必要であることを述べた。

さらに、オンサイト PAFC 発電装置の高信頼化を実現するためには、燃料切替がオンサイト PAFC 発電装置用改質器の改質特性とセルスタックの発電特性に及ぼす影響を明らかにし、常用燃料の都市ガス 13A の供給が途絶えた場合に予備燃料に切り替えて、同一改質器で所定量の水素を連続的に製造することによってセルスタックの発電を継続することが

可能なオンサイト PAFC 発電装置であるマルチ燃料型燃料電池を開発することが必要であることを述べた。

## 第 2 章 温度変化を利用した改質器の簡易劣化診断法

第 2 章では、オンサイト PAFC 発電装置用改質器の劣化、すなわち改質触媒の劣化が触媒充填層温度、改質ガス温度、改質管外壁温度、及びバーナ燃焼排ガス温度に及ぼす影響についてシミュレーションを行い、シミュレーション結果と実験結果を比較することによって、これらの温度変化を利用した改質器の簡易劣化診断法の検討を行った。

その結果、改質触媒の劣化により、触媒充填層温度、改質ガス温度、改質管外壁温度、及びバーナ燃焼排ガス温度が触媒充填層原燃料ガス入口近傍で上昇することを明らかにした。また、改質ガス温度上昇とバーナ燃焼排ガス温度上昇が改質器の劣化診断パラメータとして適しており、改質器出口でのこれらの温度上昇を用いると、改質触媒の劣化と改質器の性能を表すメタン転化率の評価が可能であることを明らかにした。さらに、改質ガス温度上昇とバーナ燃焼排ガス温度上昇を比較すると、改質ガス温度上昇の方が、より高精度で改質触媒の劣化とメタン転化率の評価が可能であることも明らかにした。これらの結果をもとに、改質器の劣化とその余寿命の評価が可能な改質ガス温度上昇を利用したオンサイト用 PAFC 発電装置用改質器の簡易劣化診断法を確立した。

## 第 3 章 プレートフィン型改質器

第 3 章では、Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al プレート触媒を調製し、その触媒特性とメタノール水蒸気改質特性について実験的な検討を加えた。また、アルミニウム基板の片側の表面に設けたアルミニウム製のフィン上にメタノール水蒸気改質触媒として Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al プレート触媒を調製し、アルミニウム基板の反対側の表面に設けたアルミニウム製のフィン上に燃焼触媒として Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al プレート触媒を調製したプレートフィン型改質器を試作し、その特性について実験的な検討を行った。

その結果、Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al プレート触媒が、メタノールの水蒸気改質反応に対して従来の CuO-ZnO 触媒と同等の高い触媒活性を有するとともに、CuO-ZnO 触媒と比較してメタノール転化率の経時的な低下が少ないことを明らかにした。また、Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al プレート触媒の調製過程でポアワイドニング処理を行うと、銅粒子が触媒表面に高分散に担持されることによりメタノールの水蒸気改質反応過程での銅粒子の脱落が抑制され、メタノール転化率の経時的な低下がポアワイドニング処理を行わない場合と比べて減少することも明らかにした。さらに、試作したプレートフィン型改質器が、従来の充填層型改質器と比べて高い熱伝達性能を有し、改質器の小型化と起動時間の短縮に有効であることを明らかにした。

#### 第 4 章 改質器とセルスタックの燃料切替特性

第 4 章では、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を充填した改質管モデル実験装置を用いて、メタンとメタノール及びプロパンの燃料切替が改質器の改質特性に及ぼす影響について実験的に検討を加えた。また、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を充填した改質器を有する PAFC 発電装置を用いてメタンを主成分とする都市ガス 13A とメタノール及びプロパンの燃料切替がセルスタックの発電特性に及ぼす影響について実験的な検討を行った。

その結果、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を充填した改質器では、メタンからメタノール及びプロパンに燃料切替を行うと、改質反応の反応領域が触媒充填層の原燃料ガス入口側にシフトし、触媒充填層の原燃料ガス入口側で温度低下が起こり、改質ガス出口側で温度上昇が起こることを明らかにした。この燃料切替時の触媒充填層の温度変化は、メタンとプロパンの燃料切替と比べてメタンとメタノールの燃料切替の方が大きいこと、及びどちらの燃料切替においても所定量の水素を連続的に製造することが可能であることも明らかにした。

また、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を充填した改質器を有する PAFC 発電装置では、都市ガス 13A とメタノール及びプロパンの燃料切替を行っても改質器で所定量の水素が製造され、セルスタックの発電が所定の出力で安定に継続できることを検証した。

#### 第 5 章 200 kW マルチ燃料型燃料電池

第 5 章では、小型反応器を用いてプロパン水蒸気改質時に改質用水蒸気供給量の低減とコーク析出の抑制が可能な触媒充填層構造の実験的な検討を行うとともに、第 4 章で得られた知見をもとに、都市ガス 13A 専用のオンサイト 200 kW PAFC 発電装置を部分改造することによって、都市ガス 13A とプロパンを主成分とする液化石油ガス (LPG) の燃料切替による連続発電が可能な 200 kW マルチ燃料型燃料電池を試作し、その定常発電特性、燃料切替特性、及び燃料電池排熱を利用した LPG 気化特性について実験的に検討を加えた。

その結果、原燃料ガス入口側に Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層を設け、改質ガス出口側に Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層を設けた二層構造触媒充填層を改質器に用いると、プロパン水蒸気改質時に改質用水蒸気供給量の低減とコーク析出の抑制が可能であることを明らかにした。この二層構造触媒充填層を 200 kW マルチ燃料型燃料電池試作機の改質器に適用することによって LPG 発電時の改質用水蒸気供給量を低減し、都市ガス 13A と LPG による定格出力 200 kW での発電を実現した。

また、200 kW マルチ燃料型燃料電池試作機では、定常発電時、出力上昇時、負荷遮断・負荷再投入時のいずれにおいても、都市ガス 13A と LPG の燃料切替による連続発電が可能であることと、都市ガス供給保証圧力の下限值である 100 mmAq を圧力トランスミッタの燃料切替トリガ圧力に設定すれば、都市ガス供給停止を圧力トランスミッタで確実に検出し、都市ガス 13A から LPG への燃料切替が行われることを明らかにした。さらに、LPG 気化器の熱源に燃料電池排熱を利用することによって補機電力の低減が可能であり、LPG による定格出力 200 kW 発電時に都市ガス 13A による発電時と同等の 40% の発電効率を達

成できることを実証した。

## 第6章 総括

第6章では、以上の結果から、本研究での成果をまとめた。オンサイト PAFC 発電装置用改質器に着目し、ランニングコスト低減に有効な改質器の簡易劣化診断法、小型化と起動時間の短縮に有効なプレートフィン型改質器、オンサイト PAFC 発電装置の高信頼化を実現する上で必要な燃料切替が改質器の改質特性とセルスタックの発電特性に及ぼす影響、及び燃料切替による連続発電が可能で高信頼なオンサイト PAFC 発電装置であるマルチ燃料型燃料電池の検討を行い、当初の目的を達成した。

すなわち、燃料電池用監視診断システムに容易に適用可能な改質器出口での改質ガス温度上昇を利用した改質器の簡易劣化診断法を確立するとともに、プレートフィン型改質器が従来の充填層型改質器と比べて改質器の小型化と起動時間の短縮に有効であることを明らかにした。また、Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を充填した改質器を用いると、都市ガス 13A の主成分であるメタンとメタノール及び LPG の主成分であるプロパンの燃料切替を行っても同一改質器で連続的に所定量の水素を製造することが可能であることと、都市ガス 13A とメタノールあるいはプロパンの燃料切替を行ってもセルスタックの連続発電が可能であることを明らかにした。さらに、都市ガス 13A と LPG の燃料切替による連続発電が可能で高信頼なオンサイト PAFC 発電装置である 200 kW マルチ燃料型燃料電池を実現した。

## 論文審査結果の要旨

オンサイトりん酸形燃料電池（PAFC）発電装置は、技術的には実用化レベルに到達したといえるが、本格的な市場導入までには至っていない。本格的な市場導入のためには、監視診断システムの構築による効率的な保守の実現、小形化と起動時間の短縮、および高信頼化の実現による高付加価値化が望まれている。本研究は、オンサイトPAFC発電装置用改質器に着目し、監視診断システムに適用可能な改質器の簡易劣化診断法のシミュレーションによる検討、小形化と起動時間の短縮に有効なプレートフィン型改質器の実験的な検討、燃料切替が改質器の改質特性とセルスタックの発電特性におよぼす影響の検討、および燃料切替による連続発電が可能で高信頼なオンサイトPAFC発電装置である200 kWマルチ燃料型燃料電池の実験的な検討を行ったもので、全編6章から成る。

第1章は序論であり、燃料電池開発の歴史的背景、オンサイトPAFC発電装置の国内外での開発経緯と構成、改質器の課題と研究開発の現状を要約し、本研究の目的を述べている。

第2章では、改質器出口での温度上昇を劣化診断パラメータに用いた改質器の劣化診断の有効性を明らかにするとともに、その劣化診断フローと監視診断システムへの適用形態を示した。従来改質器の劣化診断に用いられていた高価なガス分析装置や稼動が必要な改質ガスの分析を行うことなく、監視診断システムへの適用が容易な改質器の簡易劣化診断法を確立した点で、工学的な意義は大きい。

第3章では、プレートフィン型改質器が従来の充填層型改質器と比べて優れた熱伝達性能を有しており、小形化と起動時間の短縮に有効であることを実験的に明らかにした。プレートフィン型改質器の有効性を世界で初めて定量的に世の中に示すとともに、今後の改質器の開発に方向性を与えている。

第4章では、同一改質器での燃料切替による連続的な水素製造と燃料電池発電を最初の実証し、燃料切替が改質器の改質特性とセルスタックの発電特性におよぼす影響を明らかにするとともに、燃料切替による連続発電が可能で高信頼なオンサイトPAFC発電装置の実現性を示した。

第5章では、燃料切替による連続発電が可能で高信頼な200kWマルチ燃料型燃料電池を開発し、その有効性を実験的に明らかにした。世界で最初に燃料切替による連続発電が可能なオンサイトPAFC発電装置を実現し、燃料電池の適用領域の拡大に寄与した点で工学的な意義は大きい。

以上要するに本論文は、オンサイトPAFC発電装置用改質器の簡易劣化診断法を確立するとともに、プレートフィン型改質器が熱伝達性能に優れ改質器の小形化と起動時間の短縮に大きく寄与することを明らかにした。また、燃料切替が改質器の改質特性とセルスタックの発電特性におよぼす影響を明らかにするとともに、燃料切替による連続発電が可能で高信頼な200 kWマルチ燃料型燃料電池を実現しその有効性を実証した。これらの成果は、オンサイトPAFC発電装置の導入促進と改質器の工学的な発展に寄与するところは少なくない。

よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として合格と認める。