

燃料電池ユニットの欧州展開

Development of Fuel Cell Unit for European Market

龍井洋
Hiroshi Tatsui

浦田隆行
Takayuki Urata

中村尚
Takashi Nakamura

山口翔平
Shouhei Yamaguchi

田口清
Kiyoshi Taguchi

行正章典
Akinori Yukimasa

要 旨

欧州向け燃料電池ユニットの商品化には、日本国内で供給される都市ガスなどの炭化水素系ガスに比べて不純物を多く含んでいる「欧州天然ガスへの対応技術」と、欧州地域で一般的な「屋内設置への対応技術」の開発が必須である。「欧州天然ガスへの対応」に対しては、水添脱硫技術をはじめとした燃料処理器の新触媒開発、および触媒温度を最適化する構成・運転制御方法を新たに開発することにより、欧州天然ガスでの10年間の安定運転を可能とした。また「屋内設置への対応技術」としては、水素曝露（ばくろ）に弱いCOセンサが高濃度水素に曝露されることを防止できる隔離構成を採択し、曝露回避制御を構築することで安全性を確保し、燃焼機器である燃料電池ユニットを欧州で一般的な屋内設置が可能なものとした。

Abstract

The development of a fuel cell unit for the European market has been essential to develop technology for use with European natural gas that contains a large amount of impurities as compared to Japanese city gas, and to develop technology for equipment to be installed indoors. For European natural gas, development of new catalysts for the fuel processor, and construction and operation control to optimize the temperatures of the catalysts, make it possible to operate equipment with European natural gas for 10 years. And we have developed a configuration that makes it possible to prevent the CO sensor from being sensitive to hydrogen, since it is exposed to a high concentration of hydrogen, and develop operation control to ensure safety. Thus, it has become possible to install a fuel cell unit indoors, typical installation conditions in Europe.

1. はじめに

2011年の震災以降、日本ではほとんどの原子力発電所が停止し、エネルギーのあり方が問われているが、世界でもドイツをはじめとする複数の欧州主要国が脱原子力発電を宣言し、日本と同じく新たな電力供給源を必要としている。こうした社会背景のなか、高いエネルギー効率を実現できる家庭用燃料電池コージェネレーションシステム（以下、燃料電池システム）が電力供給問題の解決策の1つとして世界的に着目されている。

この燃料電池システムは主に燃料電池ユニットと貯湯ユニットとで構成される。燃料電池ユニットではガスインフラストラクチャーから供給される都市ガスなどの炭化水素ガス（以下、原料ガス）を利用して発電を行い、家庭に電力を供給するとともに、発電時に発生した熱を貯湯ユニットに必要なに応じて一時的に蓄え、給湯用や暖房用の温水として適時家庭に供給する熱電供給装置である。

ドイツをはじめとした欧州地域は環境意識が高く、さらに日本国内に比べて暖房としての温水需要が多いことから当社では燃料電池システムの有望な市場であると考えている。そのため、2009年から日本国内で一般販売を開始し事業化を実現している燃料電池システムを欧州地

域にも展開し、本格普及させることで電力供給問題を解決すべく欧州の市場環境に適した燃料電池システムの研究・開発をドイツのボイラーメーカーと共同で進めてきた。

2. 欧州展開の課題

欧州のガスパイプラインから供給される原料ガスを利用して発電を行うためには、日本国内のガスと異なる欧州地域の原料ガス組成に適応する技術を開発することが非常に重要である。

また、燃焼機器でもある燃料電池ユニットは、その地域の設置環境によって要求される構成・形態が異なり、そのため地域での構成・形態に適した安全性を確保する手段を開発する必要がある。

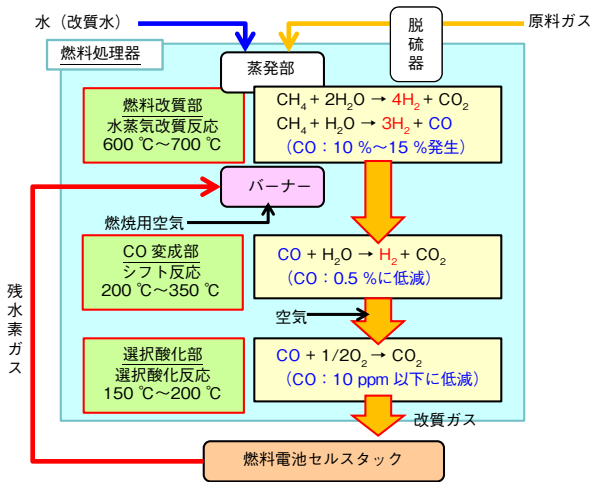
よって詳細は後述するが、欧州向け燃料電池ユニットの開発に対する主要な課題は以下の2点であった。

- ・欧州天然ガスへの対応
- ・屋内設置への対応

本稿では上記2点の課題に対応する技術開発の代表的な事例を紹介する。

3. 欧州天然ガスへの対応

燃料電池ユニットの内部には、原料ガスから燃料電池セルスタックでの発電に必要な水素を生成するために、第1図に示すような燃料改質部・CO変成部・選択酸化部で構成される燃料処理器が備えられている。



第1図 燃料処理器の構成
 Fig. 1 Structure of fuel processor

原料ガスは付臭剤として添加された硫黄成分を脱硫器で除去した後、燃料改質部に供給される。そして燃料改質部では原料ガスに改質水を加えて水蒸気改質反応によって水素を主成分とする改質ガスを生成する。CO変成部と選択酸化部は改質ガス中の一酸化炭素を除去するもので、最終的に改質ガス中の一酸化炭素の濃度は10 ppm以下に低減され、燃料電池セルスタックへ供給される。

ところで欧州地域では、ロシアや北海などで産出した天然ガスがガスパイプラインによって消費地域に供給される。この天然ガスには国内で供給される液化天然ガスに比べて高濃度でかつ多様な組成の硫黄成分や高濃度の窒素などの不純物が多く含まれており、これらの不純物は燃料処理器や燃料電池セルスタックの劣化要因となることが判明している。

そのため、これまで日本国内向けの燃料電池ユニットで採用していた不純物の除去手段では燃料処理器や燃料電池セルスタックの寿命が非常に短くなるなどの課題があり、欧州の天然ガスに対応可能な燃料処理器の開発が必要不可欠であった。

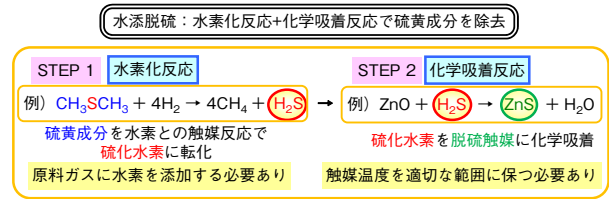
3.1 硫黄成分の除去技術(水添脱硫技術)

[1] 水添脱硫の原理と課題

日本国内向けの燃料電池ユニットで採用している吸着

脱硫方式は、吸着脱硫剤に原料ガスを通流させることで原料ガス中の硫黄成分を物理吸着により取り除く方式である。

それに対し水添脱硫方式とは、第2図に示すように原料ガス中に含まれる硫黄成分と水素とを水添脱硫器内の水添触媒上で反応させて硫化水素にした後、水添触媒に化学吸着させることで硫黄成分を除去する方式である。



第2図 水添脱硫方式の原理
 Fig. 2 Functional principle of hydrodesulfurization

このため、第1表に示すように水添脱硫方式は、物理吸着による吸着脱硫方式に比べ硫黄成分の吸着容量が大きく、かつ欧州天然ガスに含まれる多様な硫黄成分に対応可能である、という利点がある。

しかしながら水添脱硫方式では、水添脱硫反応に必要な水素を適切な割合で原料ガスに混合する必要があった。また、水添触媒は上限温度 T_1 [°C]よりも高温になると触媒劣化の要因となるが、逆に低温になり過ぎると硫黄成分の吸着容量が大幅に低下する。よって下限温度 T_2 [°C]を上限温度 T_1 [°C]よりも100 °C低い温度に設定して100 °Cの温度範囲に制御することで10年間の寿命をもたせるように水添触媒の搭載量を決定した。

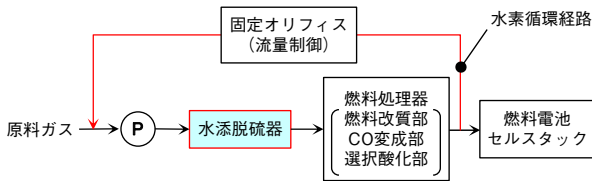
第1表 脱硫方式の比較
 Table 1 Comparison to desulfurization

| | 吸着脱硫方式 | 水添脱硫方式 |
|--------------------|----------------------------|-----------------------|
| 脱硫原理 | 物理吸着 | 化学吸着 |
| 吸着容量 (吸着脱硫を基準) | 1 | ~8 |
| 硫黄成分の種類 に対する対応性 | 硫黄成分の種類によって、吸着材の種類や量の調整が必要 | 多様な硫黄成分を除去可能 |
| 硫黄成分の除去能力 | 数ppb程度 | サブppb程度 |
| 容易性 | 容易 (常温、通過させるのみ) | 困難 (水素の添加、温度制御が必要) |

[2] 水添脱硫器の構成

水添脱硫器への水素供給は、第3図に示すように燃料処理器で生成した水素を含む改質ガスの一部を水添脱硫器に供給する原料ガスの経路に循環させることで実現し

ている。水添脱硫器に循環させる改質ガスは、水素循環経路に圧力損失を精査して設計した固定オリフィス（流量制御）を設けることで圧力バランスによって適切な流量に制御され、原料ガスに混合される構成にした。

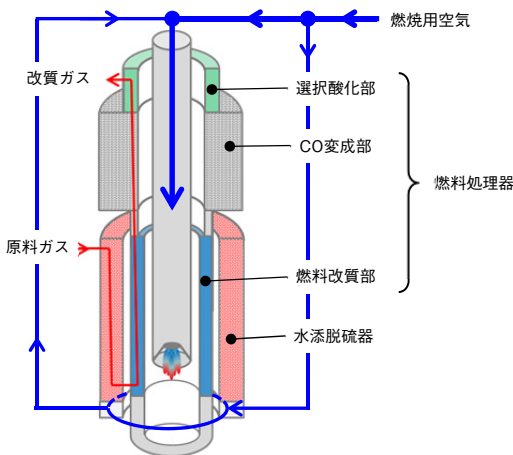


第3図 水添脱硫器の構成
Fig. 3 Structure of hydrodesulfurizer unit

次に、水添触媒の温度制御を実現するための構成について説明する。

水添脱硫反応を好適に行うためには、水添触媒を適切に加温し、温度維持する手段が必要となる。しかし、新たにヒータなどの加温手段を用いるとエネルギー効率の低下を招くことから、第4図に示すように円筒状の燃料処理器本体の外周に燃料改質部を取り囲むように円筒状に水添脱硫器を配した構成とし、高温で動作する燃料改質部からの放熱で水添脱硫器を加温する構成とした。そのため、燃料処理器本体と水添脱硫器の温度バランスを好適に制御し得る箇所を選定し、水添脱硫器を配置している。

しかしながら、第4図からわかるように水添脱硫器の上部/下部、もしくは内側/外側で温度差が生じることが避けられないため、好適な温度条件を実現するための温度制御手段を新たに開発し、採択している。その内容



第4図 水添脱硫器の空冷構成
Fig. 4 Air cooling structures of hydrodesulfurizer unit

について次に説明する。

[3] 水添脱硫器の空冷構成と空冷制御の開発

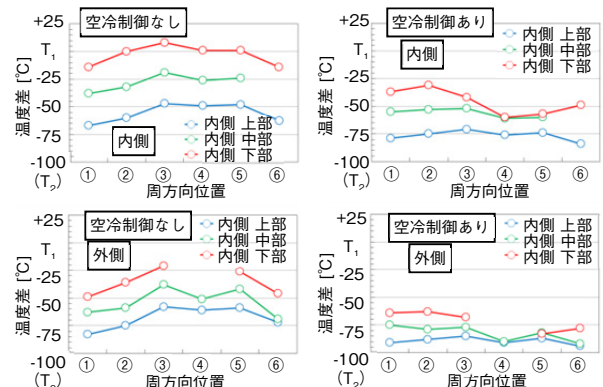
水添脱硫器の温度制御手段として、第4図に青線で示すようにバーナーに供給する燃焼用空気を一部分岐させ、一方の燃焼用空気を水添脱硫器の温度が高くなる下部に通流させて冷却し、冷却後の燃焼用空気を再びもう一方の燃焼用空気と合流させてからバーナーに供給する構成とした。

燃焼用空気による冷却（以下、空冷制御）を行うか否かは水添触媒の温度で制御している。具体的には水添脱硫器の中で最も高温になる部分の温度を監視し、温度が上昇すると空冷制御を実行し、温度が低下すると空冷制御をやめる制御を採択している。

なお空冷制御を採択するに際し、水添脱硫器と燃料処理器本体との位置関係は水添触媒の温度が最も低温となる場所で低温環境下などにおいても適切な温度範囲を下回らない位置関係を選定した。これにより水添触媒の温度を所定の温度範囲に維持するためにエネルギーが必要となる加熱が不要で、冷却のみで温度制御が可能のようにしている。

水添触媒の代表点の温度を確認した実験結果を第5図に示す。この第5図の左上のグラフは、空冷制御を行わない場合の水添脱硫器の内側温度を示したグラフであり、左下のグラフが水添脱硫器の外側温度を示すグラフである。一方、右側のグラフは空冷制御を継続的に行った場合で、右上/右下でそれぞれ内側/外側の温度を示す。また各グラフにおいて、横軸は円筒状の水添脱硫器の周方向位置での温度を示し、各グラフ中の各線が水添脱硫器の縦方向の上部/中部/下部の温度をそれぞれ示している。

第5図に示すように、空冷制御を行わない場合は最高



第5図 水添脱硫器の空冷構成・制御の確認結果
Fig. 5 Test result of air cooling for hydrodesulfurizer unit

温度（左上グラフの赤線、内側下部の③）が上限温度 $T_1[^\circ\text{C}]$ を超えていたのに対し、空冷制御を行うことで最高温度（右上グラフの赤線、内側下部の②）を $T_1[^\circ\text{C}] - 25^\circ\text{C}$ 程度まで低下させることが可能となり、約 40°C 分の冷却能力を確保できた。

また水添触媒の温度は、環境温度や機体差により $\pm 10^\circ\text{C}$ 程度の温度幅をもつことが実験上確認されている。空冷制御を行わない場合には最高温度と最低温度（左下グラフの青線、外側上部①）と差が約 90°C であり、場合によって温度範囲を逸脱する可能性があった。しかし空冷制御を行うことで最高温度と最低温度（右下グラフの青線、外側上部⑥）との差も約 60°C に縮小でき、余裕度を確保できていることがわかる。

これにより水添触媒の温度が高くなり過ぎると触媒劣化が進行し、逆に温度が低下し過ぎると硫黄成分の除去容量が低下するという二律背反の課題を解決し、欧州天然ガスで脱硫器を10年間交換する必要がない燃料電池ユニットを実現できた。

またこの方式の利点は、燃焼用空気を分岐した後、再び合流させてからバーナーに供給しているため、水添脱硫器を冷却した際の熱を捨てることなく回収することができる点にあり、燃料電池ユニットの熱効率の低下を抑制し、空冷制御のあり／なしで変わらず総合効率 81% (HHV) / 90% (LHV) を実現している。

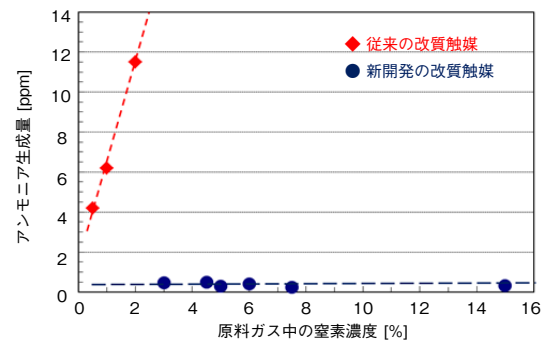
3.2 燃料改質部の高窒素濃度対応技術

従来の改質触媒では、原料ガス中に窒素が含まれていると燃料処理器の燃料改質部において、改質反応で生成した水素 (H_2) と原料ガス中の窒素 (N_2) から副生成物としてアンモニア (NH_3) が生成される。このアンモニアは燃料電池セルスタックの発電を阻害し、燃料電池ユニットの性能および耐久性の低下を引き起こしていた。

そのため各種触媒の反応選択性を見極めて、窒素を含む欧州天然ガスを原料ガスとして使用しても水素の生成能力を低下させずにアンモニアの発生を抑制できる改質触媒を新たに開発した。第6図に原料ガス中の窒素濃度とアンモニアの発生量との関係を、従来の改質触媒と新開発の改質触媒とで比較して示す。

第6図に示すように、従来の改質触媒では窒素濃度が上昇するにつれアンモニアの発生量が増加するのに対し、新開発の改質触媒では、窒素濃度にかかわらずアンモニアの生成量を燃料電池セルスタックの発電を阻害することがない 1 ppm 以下に抑えることができています。

この技術開発により、窒素を多く含む欧州の天然ガスを原料ガスとして用いてもアンモニアをほとんど発生することがない燃料処理器を開発することができた。



第6図 窒素濃度とアンモニア生成量の比較

Fig. 6 Comparison of NH_3 production and N_2 content

4. 屋内設置対応

4.1 開発の狙い

日本国内では燃焼電池ユニットは屋外に設置されるが、欧州では屋内に設置され、屋外と連通した二重管煙道で給排気を行う。しかしながら燃料電池ユニットには煙道が破損しているか否かを確認する手段がないため、煙道で給排気を行う燃料電池ユニットに適した安全確保の手段を新たに構築する必要があり、その1つとして燃焼排ガス経路に一酸化炭素濃度センサ（以下、COセンサ）を搭載した。

このCOセンサは、万一、燃料電池ユニットから排出される燃焼排ガス中の一酸化炭素が一定濃度に上昇した場合、燃料電池ユニットを緊急停止させ、安全性を確保するための安全装置として機能する。

4.2 COセンサ搭載に向けた課題

ガス給湯器などの燃焼機器の燃焼排ガスは、比較的高温高湿となるため、高温高湿でも使用可能な接触燃焼方式のCOセンサを用いるのが一般的である。この接触燃焼方式のCOセンサは検知原理上、数千ppm程度の水素に曝露（ばくろ）されるとCOセンサ中の検知素子が瞬時に高温となり、曝露を繰り返すことで検知素子が損傷して最終的に故障につながるという課題があった。

しかしながら燃料電池ユニットは一般的な燃焼機器と違い、発電運転に水素を利用するという性質上、燃焼排ガス中に水素が含まれることを避けられない状況が存在した。

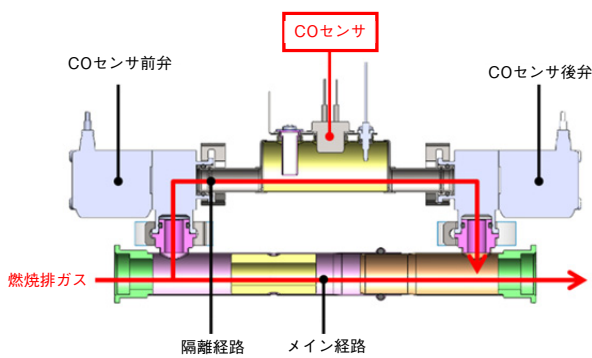
例えば燃料電池ユニットの停止処理中に行う燃料処理器の内圧上昇を抑制するための圧抜き動作により、燃料処理器から水素を含む改質ガスが短時間ではあるが排出される。このとき排出される改質ガスは非燃焼範囲となるように空気によって希釈されており、短時間かつ低

濃度ではあるが水素にCOセンサが曝露されていた。

そのため燃料電池ユニットの燃焼排ガス経路にCOセンサを設置するには、燃焼中には燃焼排ガス中の一酸化炭素濃度を確実に監視し、かつ非燃焼時に排出される水素にCOセンサが曝露されることを防止することを両立させるCOセンサの使いこなし技術の開発が必要であった。

4.3 COセンサの隔離構成

COセンサの水素曝露を防止するために、第7図に示すようにCOセンサの隔離機能をもたせた構成を開発した。



第7図 COセンサの隔離構成
Fig. 7 Structure of CO sensor module

バーナーで燃焼を行っている際には、第7図に示すCOセンサ前弁・COセンサ後弁の2つの電磁弁を開放することで隔離経路を介して燃焼排ガスがCOセンサに流れ込み、高濃度の一酸化炭素を含む燃焼排ガスが燃料電池ユニットから排出されることを防ぎ安全性を確保している。

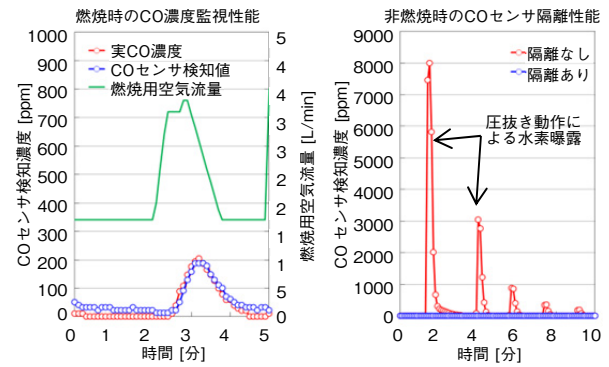
そして燃料電池ユニットの停止処理中など、COセンサが水素に曝露される可能性がある場合は、COセンサ前弁・COセンサ後弁を閉じてCOセンサを燃焼排ガスから物理的に隔離する構成を採択している。

またCOセンサを隔離する間の安全性については、燃料処理器内のバーナーに設置している燃焼検知手段により非燃焼時であることを確認した上で隔離を実行する制御とすることで確保している。

この構成において、燃焼排ガス中の一酸化炭素濃度の監視性能と、水素曝露に対する隔離性能を確認した結果を第8図に示す。第8図において、左図が安定燃焼中に強制的に燃焼用空気の流量を増加させ希薄燃焼させることで実験的に一酸化炭素を発生させた際のCOセンサの検知値を示した結果である。また右図が非燃焼時に水素を排出する圧抜き動作時のCOセンサの検知値を隔離なし／ありで比較した結果である。

第8図の左図から、燃焼時に燃焼排ガス中の一酸化炭

素濃度を適切に監視できていることが確認でき、第8図の右図から、隔離によってCOセンサの水素曝露を回避できていることが確認できた。



第8図 COセンサの隔離構成の評価結果
Fig. 8 Test results of CO sensor module

これら、COセンサの隔離構成の開発により、煙道給排気タイプの燃料電池ユニットの安全確保手段を確立し、燃焼機器でもある燃料電池ユニットの屋内設置を可能にした。

5. まとめ

今回、欧州地域に燃料電池ユニットを展開するために必須の開発課題であった「欧州天然ガスへの対応」と「屋内設置への対応」に対して、水添脱硫技術や燃料改質部の窒素対応技術、そしてCOセンサの水素曝露回避技術を確立し、欧州向け燃料電池ユニットに搭載した。これにより、この燃料電池ユニット用に共同開発先のボイラーメーカーが新規開発した貯湯ユニットとセットで、欧州市場に本格導入できる燃料電池システムを世界に先駆けて商品化でき、ドイツにおいて2014年4月から一般販売を開始した。

今後、まずはこの商品を欧州の主要国に対して販売を拡大していき、さらには燃料電池システムの導入効果が得られる地域にも展開を進めることで電力供給問題の解決に貢献していく。

執筆者紹介



龍井 洋 Hiroshi Tatsui
アプライアンス社
スマートエネルギーシステム事業部
Smart Energy System Business Div.,
Appliances Company



浦田 隆行 Takayuki Urata
アプライアンス社
スマートエネルギーシステム事業部
Smart Energy System Business Div.,
Appliances Company
工学博士



中村 尚 Takashi Nakamura
アプライアンス社
スマートエネルギーシステム事業部
Smart Energy System Business Div.,
Appliances Company



山口 翔平 Shouhei Yamaguchi
アプライアンス社
スマートエネルギーシステム事業部
Smart Energy System Business Div.,
Appliances Company.



田口 清 Kiyoshi Taguchi
アプライアンス社 技術本部
Corporate Engineering Div.,
Appliances Company



行正 章典 Akinori Yukimasa
先端研究本部 環境・エネルギー研究室
Energy Research Lab., Advanced Research Div.