

学位論文題名

熔融炭酸塩型燃料電池用

プレートリフォーマーにおける水素の触媒燃焼

学位論文内容の要旨

地球環境問題への世界的関心が高まり、温暖化ガスである二酸化炭素の排出抑制が叫ばれている。そのような情勢の中、発電効率が高く、しかも排ガスがクリーンである発電システムの登場が期待されている。その有力な手段として、近年実用化が近づいた燃料電池が注目されている。燃料電池は電気化学反応により化学エネルギーを直接電気に変換するため、発電効率が高く、しかも高温で作動する機器がないため、NO_xの排出も少なく排ガスがクリーンであるなど優れた特長を持つ。なかでも熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)は多様な燃料に対応可能であること、高温の排熱での複合発電が可能であることから大型の火力発電所代替として期待されている。そして、化石燃料の中でもカーボン量の少ない天然ガスを利用する天然ガス改質 MCFC 発電システムの開発が推進されている。電池本体のみならず、燃料電池システムの重要な構成機器である天然ガス(都市ガス)を水素に改質するリフォーマーは、高負荷応答性、低発熱量ガス燃焼など高度な機能が要求されるため、開発課題も多い。

プレートリフォーマーはコンパクトで負荷追従性に優れる、単位容積あたりの伝熱面積が大きいこと、最高温度を低くし長寿命化が図れるなどの特長により天然ガス改質 MCFC 用のリフォーマーとして採用されている。

MCFC 用リフォーマーでは加熱用燃料となるアノード排ガスは MCFC の特性から二酸化炭素と水蒸気で希釈された低発熱量燃料を燃焼させるため触媒燃焼方式が採用されている。

触媒燃焼は低公害燃焼法として、脱臭装置やガスタービンに利用されつつある。通常の触媒燃焼技術は空気過剰率が10以上の条件で使用され、また、触媒出口温度によりガス濃度を制御すればよく、性能はSV値(Space Velocity)で決定される。一方、プレートリフォーマーでは低発熱量アノード排ガスを使用するため、空気過剰率は2以下の条件で使用される。また、内部で吸熱・発熱反応が複雑に影響しあっているため、触媒燃焼の基礎的知見を明らかにする必要がある。

本研究では、プレートリフォーマーの性能予測を行い、プロセス設計に寄与するため、プレートリフォーマーの解析技術を構築することを目的とする。そのために、まず、白金細線触媒を対象とし二酸化炭素で希釈された水素の触媒燃焼において熱伝達と物質伝達のアナロジーが成立することを明らかにした。また、その触媒燃焼の基礎的特性を流れの明らかな平板触媒燃焼器で確認すると共に、充填層触媒反応器である熔融炭酸塩型燃料電池用リフォーマーの熱的設計技術開発に必要な反応、熱および物質移動に関する研究を行った。

その知見を利用してリフォーマーの解析技術を構築し、性能予測を実施し、実験と比較することで、解析技術の妥当性を実証した。そして、実際に60kW 級プレートリフォーマーの性能予測を行い、また、プロセスシミュレーターと連携させ、大型の燃料電池プラントの運転条件を決定し、40kW プラント、250kW プラントの設計、製作に適用した。

本論文は全7章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章の緒言において、本研究の目的および対象となる熔融炭酸塩型燃料電池発電システムおよびリフォーマーの概要について述べると共に、燃料電池に要求される特性を示し、本研究の課題を明示した。

第2章では白金細線触媒を対象とし、触媒燃焼に関する基礎的知見を得ることを目的に水素を燃料とし、直径の異なる白金細線を用いた実験的研究を行い、平行して熱伝達と物質伝達のアナロジーを仮定した理論的研究を行い、両者の比較を行った。これにより、温度とガス濃度の違いにより触媒燃焼は拡散律速領域と反応律速領域からなり、拡散律速領域でも触媒表面温度が空気過剰率に比例する酸素過剰の領域と温度が空気過剰率にほとんど依存しない水素過剰の領域が存在することを明らかとした。触媒表面が酸素過剰状態から水素過剰状態への遷移は濃度、触媒径によらず、水素と酸素の拡散係数の比から求めることができ、空気過剰率が2.4とほぼ一定であることを見出した。また、熱伝達と物質伝達のアナロジーを仮定した理論計算により白金細線触媒の表面温度を非常に良く予測できることを明らかにした。

第3章では第2章で明らかとなった基礎的特性を流れの明らかな平板触媒燃焼器で確認した。二次元平行吸熱面間に触媒平板を置いた燃焼器を対象とし、水素、二酸化炭素を主成分とする低発熱量ガスを触媒燃焼させた場合の数値計算を行った。空気過剰率が2.4より小さい場合、触媒平板温度分布に酸素拡散律速から水素拡散律速への遷移に伴う折れ曲がり点(ニック)が現れることをはじめて明らかにした。

第4章ではプレートリフォーマーで使用される球触媒を充填した燃焼器を対象として、水素、二酸化炭素を主成分とする低発熱量ガスを触媒燃焼させた場合の数値計算を行い、触媒球温度、水素の燃焼率について検討を行った。それにより、燃焼室内の触媒球表面上が水素過濃な領域と酸素過濃な領域が存在すること、空気過剰率が大きくなると触媒球最高温度は高くなり、水素の燃焼が完結する距離は短くなることなど充填層触媒燃焼器の特性を明らかにした。

第5章はプレートリフォーマーの性能を予測できる解析技術を構築するため、メタンを改質する改質室、アノード排ガスを供給する燃料分散室と燃焼室の3室から構成される燃料電池用並行流分散燃焼式プレートリフォーマーを対象とし、充填層での触媒反応と対流・放射伝熱を組み合わせ、反応には熱伝達と物質伝達のアナロジーを仮定した数値解析を行った。また、10kW 級リフォーマー試験結果と比較し、本性能予測技術が実用できること証明された。

第6章は燃料電池システムの効率向上のため、燃料電池の燃料利用率を70%から85%に大きくし、リフォーマーで熱量不足を補うためカソード排ガスの熱量を使用できる対向流型リフォーマーを設計し、第5章で確認した性能予測技術によりリフォーマーの性能を予測し、プロセスシミュレーターとを連携させ、各負荷時の燃料電池発電システムの運転条件を求め、250kW プラント用プレートリフォーマーの設計、製作に適用した。

第7章は結論であり、本研究で得られた結果を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 伊 藤 獻 一
副 査 教 授 工 藤 一 彦
副 査 教 授 宮 本 登
副 査 教 授 菱 沼 孝 夫

学 位 論 文 題 名

熔融炭酸塩型燃料電池用

プレートリフォーマーにおける水素の触媒燃焼

大型の火力発電所代替として期待されている天然ガス改質熔融炭酸塩型燃料電池 MCFC 発電システムの開発では電池本体のみならず、リフォーマーにおける高負荷応答性、低発熱量ガス燃焼など高度な機能が要求される。天然ガス改質 MCFC 用のリフォーマーとして採用されているプレートリフォーマーでは、アノード排ガスは二酸化炭素と水蒸気で希釈された低発熱量燃料を燃焼させるため触媒燃焼方式が採用されている。しかし通常の触媒燃焼技術は空気過剰率が10以上の条件で使用されるが、プレートリフォーマーでは、空気過剰率は2以下の条件で使用され、また、内部で吸熱・発熱反応が複雑に影響しあっているため開発課題が多い。

本論文は、プレートリフォーマーの反応、熱および物質移動に関する解析技術を構築することを目的としている。そのために、まず水素の触媒燃焼において熱伝達と物質伝達のアナロジーが成立することを明らかにした上、その触媒燃焼の基礎的特性を流れの明らかな平板触媒燃焼器で確認すると共に、触媒反応器である熔融炭酸塩型燃料電池用リフォーマーの熱的設計技術開発に必要な反応、熱および物質移動に関するアナロジーを仮定した数値解析技術を完成させている。

これを利用して実機の性能予測を行い、プロセスシミュレーターと連携させ大型の燃料電池プラントの運転条件を決定し、プラントの設計、製作に適用したものである。本論文は以下のようにまとめられる。

1. 水素を燃料とし、直径の異なる白金細線を用いた実験的研究、および熱伝達と物質伝達のアナロジーを仮定した理論的研究を行い、両者の比較を行った。これにより、触媒燃焼は拡散律速領域と反応律速領域からなり、拡散律速領域でも触媒表面温度が空気過剰率に比例する水素過剰の領域と温度が空気過剰率にほとんど依存しない酸素過剰の領域が存在することを明らかにした。触媒表面が酸素過剰状態から水素過剰状態への遷移は濃度、触媒径によらず、水素と酸素の拡散係数の比から求めることができ、空気過剰率が 2.4 とほぼ一定であることを見出している。また、熱伝達と物質伝達のアナロジーを仮定した理論計算により触媒の表面温

度を精度よく予測できることを明らかにした。

2. 二次元平行吸熱面間に触媒平板を置いた燃焼器を対象とし、水素、二酸化炭素を主成分とする低発熱量ガスを触媒燃焼させた場合の数値計算を行ない、空気過剰率が 2.4 より小さい場合、触媒平板温度分布に酸素拡散律速から水素拡散律速への遷移に伴う温度勾配が急変する点(ニック)が現れることをはじめて明らかにした。
3. プレートリフォーマーで使用される球触媒を充填した燃焼器を対象として、水素、二酸化炭素を主成分とする低発熱量ガスを触媒燃焼させた場合の数値計算を行い、触媒球温度、水素の燃焼率について検討を行った。それにより、燃焼室内の触媒球表面上が水素過濃な領域と酸素過濃な領域が存在すること、空気過剰率が大きくなると触媒球最高温度は高くなり、水素の燃焼が完結する距離は短くなることなど充填層触媒燃焼器の特性を明らかにした。
4. プレートリフォーマーの性能を予測できる解析技術を構築するため、メタンを改質する改質室、アノード排ガスを供給する燃料分散室と燃焼室の 3 室から構成される燃料電池用分散燃焼式プレートリフォーマーを対象とし、充填層での触媒反応と対流ふく射伝熱を組み合わせ、熱伝達と物質伝達のアナロジーを仮定した数値解析を行った。また、10kW 級リフォーマー試験結果と比較し、本性能予測技術の有用性を証明している。
5. 燃料電池システムの効率向上のため、燃料電池の燃料利用率を70%から85%に大きくし、リフォーマーで熱量不足を補うためカソード排ガスの熱量を使用できる対向流型リフォーマーを設計し、構築した性能予測技術によりリフォーマーの性能を予測し、プロセスシミュレーターと連携させ、各負荷時の燃料電池発電システムの運転条件を求め、250kW プラント用プレートリフォーマーの設計、製作に適用した。

これを要するに、著者は、天然ガス改質溶融炭酸塩型燃料電池のプレートリフォーマーにおいて反応、熱および物質移動に関する解析技術を構築し、大型燃料電池プラント実機の設計技術に関して新知見を得たものであり、熱エネルギー工学および燃焼工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。