

# 高耐久性メンブレン型LPガス改質装置の開発

プロジェクトの概要説明 (公開)

平成21年8月17日

独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構  
燃料電池・水素技術開発部

1

低炭素社会づくり行動計画 (H20年7月)

環境エネルギー技術革新計画 (H20年5月)

Cool Earth—エネルギー革新技術計画 (H20年3月)

**エネルギー基本計画 (H19年3月改訂)**

**新・国家エネルギー戦略 (H18年5月)**

二酸化炭素大幅削減の方策として**定置用燃料電池**の技術開発と普及の促進を図るとしている。また、**LPガスの導入及び利用**の施策の一つとして燃料電池に幅広く利用されるよう促進策を講じている。

【エネルギーイノベーションプログラムの5つの政策の柱】

I. 総合エネルギー効率の向上

II. 運輸部門の燃料多様化

**III. 新エネルギー等の開発・導入促進**

○目的

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーは、エネルギー源の多様化や地球温暖化対策の観点から重要である。しかし、現時点では経済性や出力安定性といった普及へ向けての課題が存在する。そのため、これらの課題解決に向けた技術開発の推進及び新エネルギーの導入促進のための関連施策の実施により、更なる新エネルギーの普及を推進する。

○達成目標

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーの技術開発や**燃料電池など革新的なエネルギー高度利用を促進することにより**、新エネルギー等の自立的な普及を目指すことで、エネルギー源の多様化及び地球温暖化対策に貢献する。

IV. 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

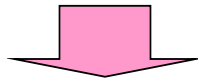
**V. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用**

○目的

化石燃料資源の大半を輸入に依存する我が国にとって、その安定供給の確保は国家安全保障に直結する課題である。このため、石油・天然ガス等の安定供給確保を目指し、我が国企業による資源国における資源開発等に対する支援等の施策を進めるとともに、その有効かつクリーンな利用を図る。

○達成目標

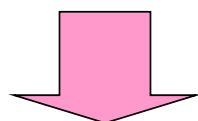
石油・天然ガスの化石燃料の安定供給確保を目指し、資源獲得能力の強化に資する先端的な技術開発を推進するとともに、環境負荷低減のために**化石燃料の効率的かつクリーンな利用を促進するための技術開発・導入を目指す。**



**高耐久性メンブレン型LPガス改質装置の開発はⅢ、Ⅴに寄与**

(1) 燃料電池は、高効率、二酸化炭素排出削減、燃料の多様化、環境保全上の効果大きいこと等の理由から、普及することが期待されているものの、現時点では、**まだ耐久性向上、低コスト化など普及に至るまでに大きな課題を抱えており、企業単独では解決が困難である。**

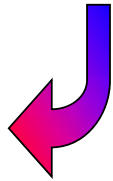
(2) LPガスを燃料とした燃料電池発電システムにおいて、これまで水蒸気改質のみが実用化初期段階に至っている**水素製造工程の新規分野を開拓し、メンブレンリアクターを用いた高効率かつコンパクト、低コストな燃料改質装置を世界に先駆けて実用に至らしめることで、エネルギー供給の分散化、安定化、および日本の産業競争力強化に資する**という点で非常に重要な事業として位置付けられる。



**民間企業の負担を前提としつつも、NEDOが一定程度関与することにより、民間企業による早期実用化に向けた技術的課題解決を加速することが適切である。**

| NEDO負担額<br>(開発総額の2/3) | 2006年度 | 2007年度 | 2008年度 | 総額     |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
|                       | 75百万円  | 71百万円  | 50百万円  | 196百万円 |

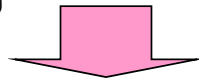
| 燃料電池システム市場予測 | 2007年度   | 2020年度     |
|--------------|----------|------------|
| 家庭用燃料電池      | 3,330百万円 | 257,500百万円 |



※株式会社富士経済ホームページより(<https://www.fuji-keizai.co.jp/market/08067.html>)

2015～2020年頃の1kW級家庭用燃料電池システムの価格は50～70万円/kW (10万台/年/社)において、1kW級家庭用燃料電池システムの改質装置の価格は5万円/台(7～10%)⇒改質装置の市場規模は、**180～257億円/年**

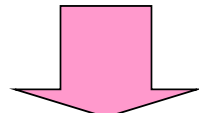
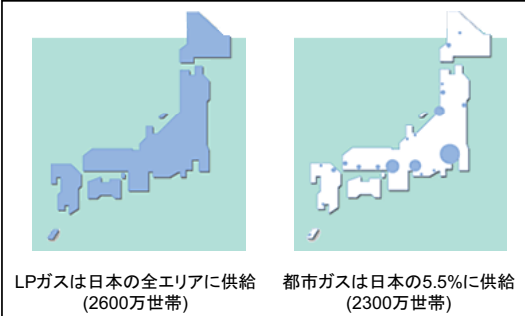
※NEDO燃料電池・水素技術開発ロードマップ2008より



メンブレンリアクターのシェアを10%と仮定⇒**18～26億円/年の市場**  
本事業はその一翼を担うものであり、その費用対効果は大きい。

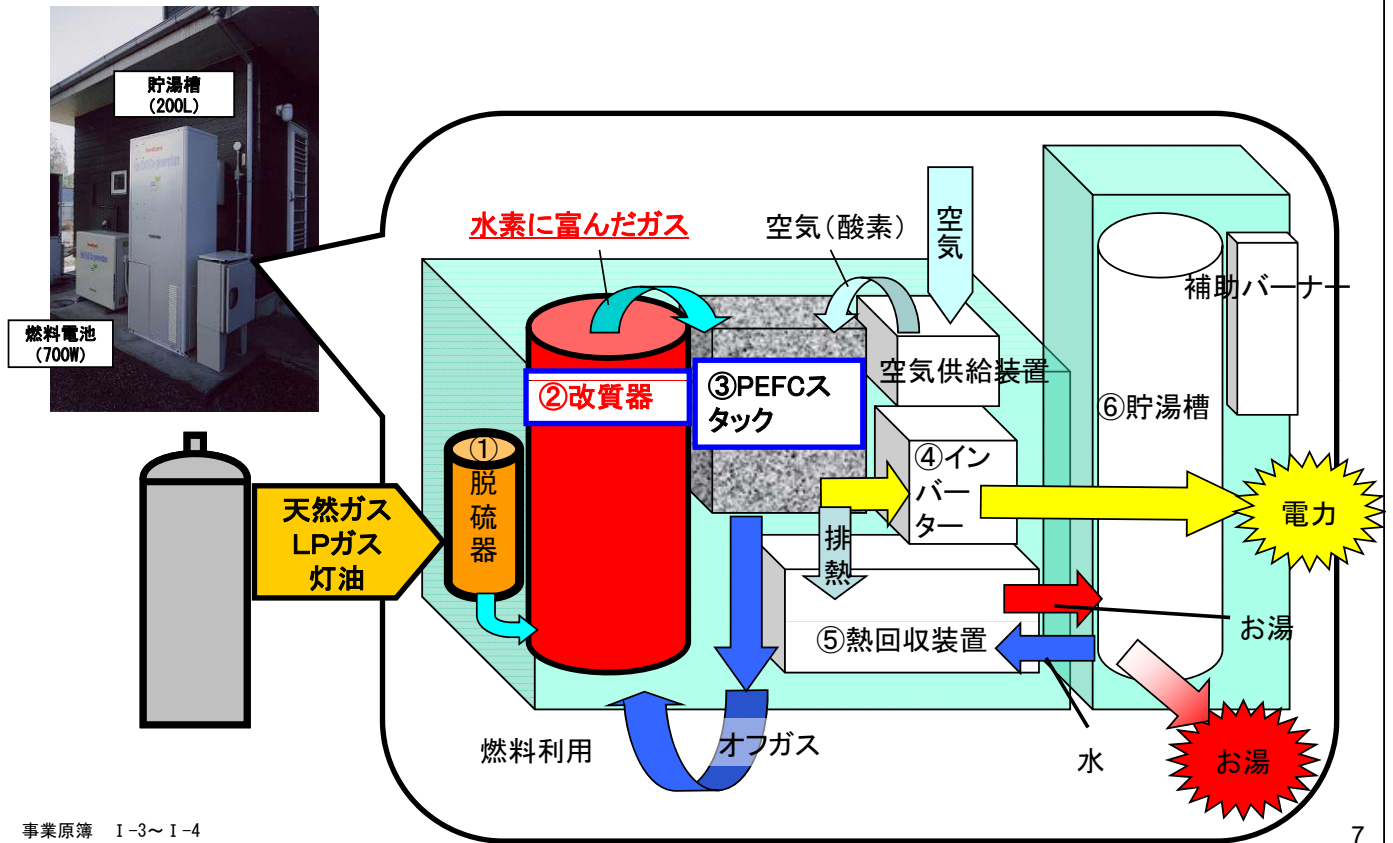
我が国の総世帯数の過半数はLPガス使用世帯であり(LPガス:2600万世帯、都市ガス:2300万世帯)、また、LPガスは日本国内の離島や山間部を含めて全ての地域に供給されているが、都市ガスは、ガス管を敷設する必要があるため、都市部等の一部の地域のみ供給となっている(全国土の5.5%)。

**LPガス対応型の家庭用燃料電池システムの開発への期待が高い。**



**目的:メンブレン型改質器を適用したLPガス燃料対応型の家庭用燃料電池の実用化 ⇒ 普及促進**

- ・高効率化
- ・耐久性向上



### ・なぜ膜型なのか

燃料に含まれる水素の濃度が高いほど、燃料電池の発電効率は高くなる。従来の水蒸気改質方式を使用した燃料電池システムの場合、燃料電池に供給される改質ガスに含まれる水素の割合はだいたい60~70%程度で、残りは二酸化炭素と水分が大部分を占める。

膜型の場合、改質ガス中の水素を分離透過して燃料電池に供給するため、**発電効率高い**。また、改質触媒層内において、水素が透過して減少するため、改質反応の平衡状態が水素を生成する方向に進むため、**改質効率高い**。

これらの相乗効果により、**燃料電池システム全体の効率を上げることができる**。

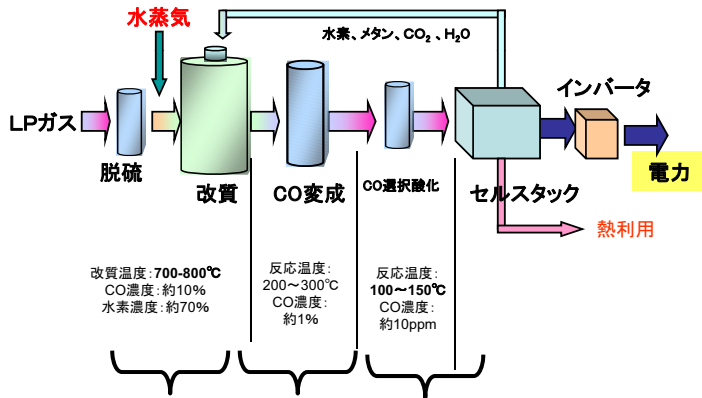
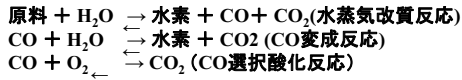
### ・なぜLPガスなのか

膜を透過する水素の単位時間当たりの透過量は、**膜の外側と内側の圧力差が数気圧程度必要**となる。このため、燃料電池システムに供給される原燃料は高圧力である必要がある。

都市ガスを原燃料とした場合、家庭に供給される低圧導管の圧力は0.1MPa未満(ガス事業法施行規則、第一条の2の三)であるので、コンプレッサー等で昇圧する必要がある。これに対して、LPガスポンベの内部圧力は最大で約0.7MPa程度(ガス組成や温度により異なる)あるため、**外部動力により昇圧する必要がない**。

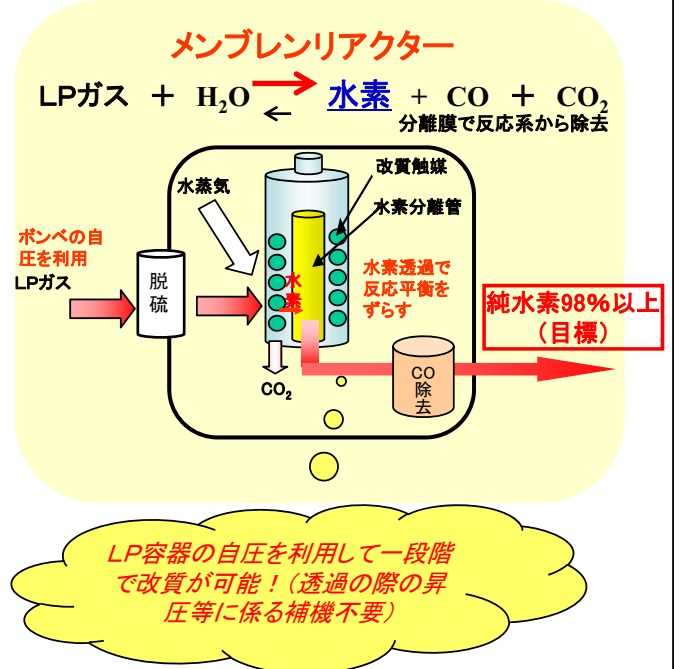
3段階のプロセスを必要とする従来の改質方法に比べ、簡単なプロセスで純度の高い水素を得ることができる。

水蒸気改質方式



3段階の改質が必要

事業原簿 I-4~I-6



9

(朱記: 基本計画の目標)

|   |              | 平成18年度  | 平成19年度        | 平成20年度         |       |
|---|--------------|---|---------------|----------------|-------|
| 改質器   | 反応条件         | 原料  | 市販LPガス        | 市販LPガス         |       |
|   |              | 改質温度 [°C]   | 600           | ≤ 600          | ≤ 600 |
|   |              | GHSV*7 [h <sup>-1</sup> ]   | 1000          |                |       |
|   |              | S/C *3 [-]  | 2.8           | 2.5-2.8        | 最適値   |
| 目標値   | サイズ*1        | 最適なバーナー構造、断熱構造および反応器構造等の設計指針を明確にし、コンパクト化・改質効率の向上に資するデータ・知見を蓄積する。また、耐久性の評価方法を検討する。 | -             | < 200L         |       |
|   | 水素透過量        | 674NL/h (PEFC: 1kW機相当)  |               |                |       |
|   | 改質効率*2 (HHV) | 80%   |               |                |       |
| メンブレン   | 耐久性          | 1,000時間以上   |               |                |       |
|   | 耐久性(連続)*6    | 1,000時間以上   | 1,000時間以上     | 20,000時間相当以上*4 |       |
|   | 水素透過係数(連続)   | 70以上 [水素純度: 98%以上]  |               |                |       |
|   | 基材           | ジルコニア   | ジルコニア         | ジルコニア          |       |
|   | 膜サイズ*5       | φ 10 × L50mm  | φ 30 × L300mm |                |       |
| 水素透過速度 [Nml/min・cm <sup>2</sup> ・atm <sup>1/2</sup> ] | 100          | 110   | 120           |                |       |

\*1) 燃料電池スタックを含むシステム全体のサイズ。但し、燃料電池スタックとその補機(ブロワ、加湿器、インバータ等含む)を100Lとして計算。  
 \*2) 改質効率 = (製造される水素の熱量(HHV)) / (改質器に投入するLPガスの熱量(HHV))  
 \*3) steam・carbon比  
 \*4) 20,000時間以上の耐久性については、2,000時間程度の運転試験におけるメンブレン性能及び改質装置性能(効率、製造水素品質等)の劣化度合いから評価する。

\*5) 膜のサイズ、水素透過速度は、改質装置の最適設計により変更される可能性を有する。  
 \*6) 耐久性は模擬ガスによる連続試験のデータ。但し、平成20年度は本開発で策定された試験条件により実施。  
 \*7) ガス空間速度 (Gas Hourly Space Velocity)  
 GHSV = ガス量 (Nm<sup>3</sup>/h) / 触媒量 (m<sup>3</sup>)

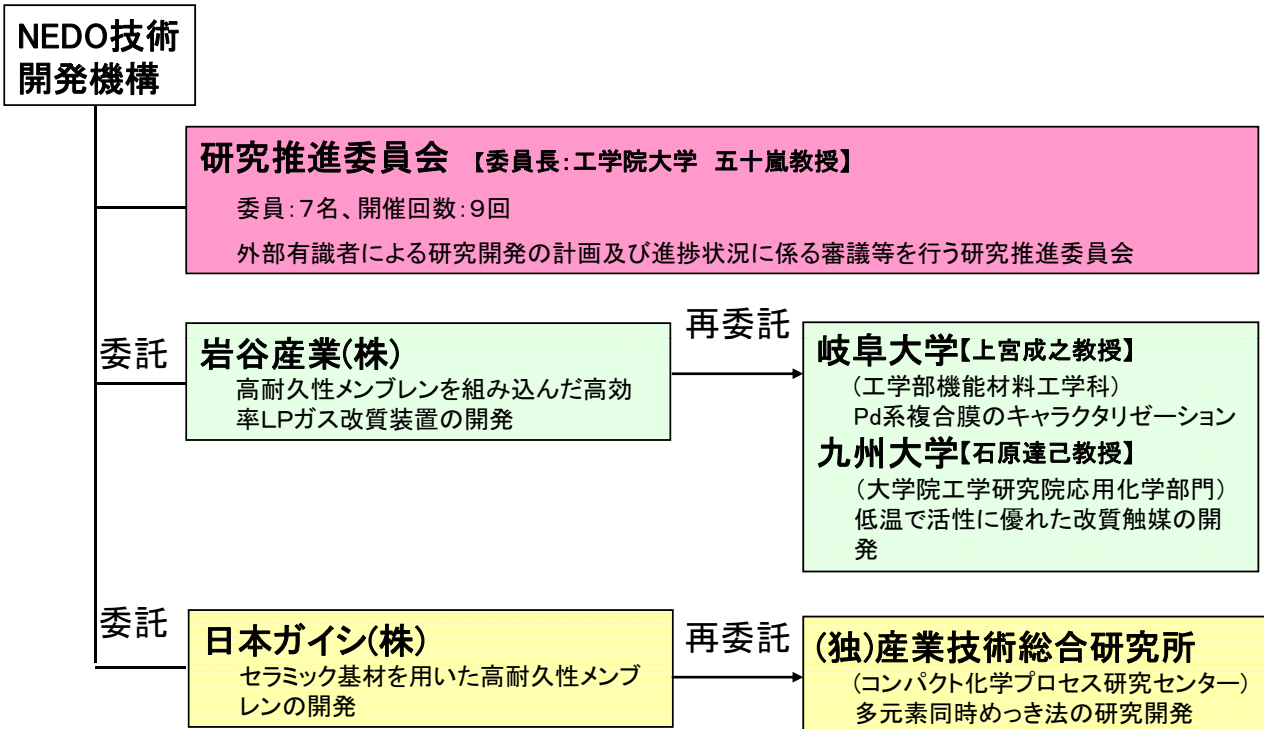


| 研究開発テーマ                |                         | H18Fy   | H19Fy | H20Fy |   |
|------------------------|-------------------------|---|-------|-------|---|
| 日本ガイシ株式会社              | ①高耐久性水素分離膜(メンブレン)の開発    | 1)パラジウム系合金膜に適したセラミックス多孔質基材の開発<br>a)構造支持体成形技術の開発<br>b)表面層形成技術の開発<br>c)大型基材作製技術の開発  | →     | →     | → |
|                        |                         | 2)パラジウム合金膜の耐久性向上<br>a)パラジウム合金膜の欠陥低減<br>b)熱処理条件の検討<br>c)多元素同時めっきの研究開発(再委託)<br>d)パラジウム-銀-合金膜の研究開発(再委託)<br>e)パラジウム系合金膜-セラミックス基材の界面制御 | →     | →     | → |
|                        |                         | 3)実機サイズ大型メンブレンの試作、評価  | →     | →     | → |
| 岩谷産業株式会社               | ②LPガス改質装置の開発            | 1)LPガス改質装置の高効率化・コンパクト化に係る研究開発<br>a)メンブレンリアクターの最適設計<br>b)メンブレンリアクター加熱システムの開発<br>c)改質装置の放熱ロスの低減<br>d)脱硫システムの研究開発<br>e)CO処理技術の開発     | →     | →     | → |
|                        |                         | 2)パラジウム系複合膜のキャラクタリゼーション<br>a)改質ガス中の共存ガスなどによるパラジウム系複合膜性能への影響調査<br>b)耐久性支配因子の解明<br>c)リアクター設計の支援研究                                   | →     | →     | → |
|                        |                         | 3)低温領域での活性に優れた改質触媒の開発   | →     | →     | → |
|                        |                         | 4)メンブレン型LPガス改質装置の耐久性向上に関する研究開発<br>a)メンブレンの熱処理による耐久性向上技術の開発<br>b)耐久性の評価方法の検討および耐久性の確認  | →     | →     | → |
|                        |                         | 5)高耐久性メンブレン型LPガス改質装置の試作、検証および本装置の設計、製作、検証   | →     | →     | → |
| ③燃料電池システムにおける改質装置の性能評価 | 1)燃料電池システムにおける改質装置の性能評価 | →   | →     | →     |   |

(NEDO負担分:総額の2/3)

| 研究開発項目<br>(契約額、NEDO負担は2/3)  | H18年度<br>(31百万円)   | H19年度<br>(32百万円) | H20年度<br>(19百万円) |
|-----------------------------|--------------------|------------------|------------------|
| <b>①高耐久性水素分離膜(メンブレン)の開発</b> |                    |                  |                  |
| 1)Pd系合金膜に適したセラミック多孔質基材の開発   | 支持体成形/表面層成膜/大型化検討  |                  | 課題・コスト検討         |
| 2)Pd系合金膜の耐久性向上              | 欠陥低減/熱処理条件/界面制御/改良 |                  |                  |
| 3)実機サイズ大型メンブレンの試作、解析        | アルミナ基材膜            | ジルコニア基材膜の試作・供試   | まとめ              |

| 研究開発項目<br>(契約額、NEDO負担は2/3)    | H18年度<br>(44百万円)                | H19年度<br>(39百万円) | H20年度<br>(31百万円) |
|-------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|
| <b>②LPガス改質装置の開発</b>           |                                 |                  |                  |
| 1)改質装置の高効率化・コンパクト化に係る研究開発     | 要素技術の検討及び検証                     |                  | 最適設計             |
| 2)Pd系複合膜のキャラクタリゼーション          | H <sub>2</sub> 透過性影響/耐久性支配因子の解明 |                  | MR設計の支援研究        |
| 3)低温で活性に優れた改質触媒の開発            | 活性種/担体/助触媒検索                    | 触媒調製             | 開発触媒の評価・解析       |
| 4)改質装置の耐久性向上に関する研究開発          | 熱処理による耐久性向上検討                   |                  | 耐久試験             |
| 5)改質装置の試作及び検証                 |                                 | Pre装置            | 実改質装置            |
| <b>③燃料電池システムにおける改質装置の性能評価</b> |                                 |                  | 連携評価             |
| 1)燃料電池システムにおける改質装置の性能評価       | FCシステム仕様の検討・製作                  |                  |                  |



- 開発現場の視察と進捗確認の実施
 

開発の進捗の節目(4回/年程度)に委託先を訪問し、開発現場の視察を行うとともに、進捗の確認と課題について打合せを行い、開発の進め方等について協議を行った。
- 研究推進委員会への参加
 

外部有識者による研究開発の計画及び進捗状況に係る審議等を行う**研究推進委員会に参加**し、開発の進捗を確認するとともに、有識者の意見を踏まえてプロジェクトの進め方を検討し、プロジェクト運営を行った。
- 内閣府関係施策群ヒアリングへの対応とプロジェクトへの反映
 

ヒアリングの指摘を考慮して、平成19年度中にプロジェクト終了後の商品化の際のコスト試算の見積もり、及び、事業化の計画について検討させ、遅くとも平成20年度の開発を始める前に**開発の出口イメージを明確にする**ようプロジェクトを運営した。

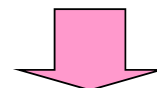
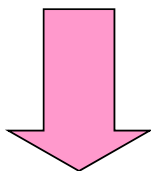
| 項目       | 開発目標                                  | 成果   | 達成度 |
|----------|---------------------------------------|--|-----|
| 水素選択透過係数 | 70(H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )以上 | 70(H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )以上                                | ○   |
| 改質効率     | 85%(HHV)以上                            | 84%(HHV)<br>※2010年度末までに当初目標を達成見込み                                    | △   |
| 耐久性      | 20,000時間相当                            | 改質装置:1,000時間まで確認<br>メンブレン:20,000時間相当の耐久性見通し<br>※2010年度末までに当初目標を達成見込み | △   |

注)耐久性は水素濃度:98vol%以上、CO濃度:1ppm以下の性能が維持できなくなるまでの時間

当初、メンブレン単体での試験では耐久性に問題は認められなかったが、改質器に組み込むと耐久性が極端に低下した。この原因調査と対策に多くの時間を要した。本事業実施期間中に最終目標は達成できなかったが、目標達成のための解決策は見出されており、本年度中に目標を達成できる見込みである。

- ・高効率化に向けた要素技術の開発を行い、LPガス改質装置の設計・製作に資する知見・成果が得られた。
- ・メンブレン型改質装置に適した一次改質触媒及びメンブレン型改質器用触媒を見出した。
- ・これまでの成果を反映したメンブレン型LPガス改質装置を製作した。

- ・Pd合金膜からなるφ30大型ジルコニア基材メンブレンを開発した。成膜条件等の改良により、メンブレンの欠陥を大幅に抑制することが可能となった。
- ・鉄系微粒子とPd合金の反応により欠陥が発生することが判明した。鉄由来欠陥を抑制することにより、メンブレンの耐久性能は大幅に向上した。
- ・2,000時間の連続水素透過耐久試験から、メンブレンの耐久性能は約10,000時間であると推定した。



メンブレン型LPガス改質装置は、改質効率84%(HHV)、1,000時間にわたり水素純度98%以上を維持できることを確認した。

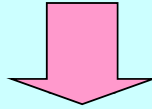
(特許出願:6件、査読付き論文:1件、その他の発表:9件)



### ●イニシャルコストとランニングコストの試算結果

イニシャルコスト: 従来型の水蒸気改質装置 < メンブレン型改質装置

ランニングコスト: 従来型の水蒸気改質装置 > メンブレン型改質装置



イニシャルコストの回収が可能

### ●メンブレン型改質装置の実用化に向けて

さらなる耐久性の向上とその実証、家庭の実際の使用条件でのシステム性能確認、低コスト化、さらなるシステムのコンパクト化などが、今後の検討項目となる。今後の実用化開発により、メンブレン型LPガス改質装置は、**1kW級定置用燃料電池システムに搭載する燃料改質装置として期待できる。**