

第3章 SOFCに適用する都市ガス改質技術の検討

3.1 緒言

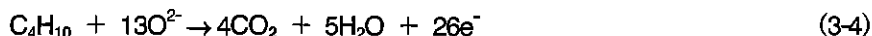
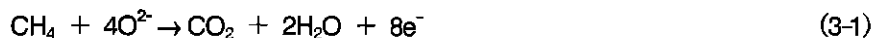
SOFC が他の燃料電池に比べて優位となる特長として、発電反応で発生する熱を利用してメタンなどの炭化水素燃料の改質が可能であること、また PEFC 及び PAFC で燃料極性能の低下を引き起こす改質ガス中に含まれる一酸化炭素の直接供給も可能であることが挙げられる^{1), 2)}。そのため、SOFC は他の燃料電池発電システムと比較して燃料改質系を著しく簡素化した高効率の発電システムを構築可能である。

本研究で対象としている LSGMC 電解質を用いたシールレス平板構造の低温作動 SOFC に関して、実用化段階で使用する燃料として最初の候補と考えられるのは、都市ガスである。SOFC が環境性に優れるという特長を活かして分散型電源として普及するにあたり、都市ガスであれば既に主要な都市に張り巡らされているインフラをそのまま利用可能である。しかし、従来の都市ガスの利用法は燃焼して熱を得ることが大部分であり、燃料電池のように化学形態まで問題視して使用することは少なかった。そこで、本章では、低温作動 SOFC への適用性の観点から都市ガスの改質技術を検討した。

3.2 熱力学計算からの検討

3.2.1 はじめに

SOFC の場合、一般に酸素イオンが荷電粒子として機能するため、原理的には酸素によって酸化される物質は全て燃料として用いることができる^{1), 3), 4)}。都市ガスは主に C₁~C₄ の炭化水素からなるので、以下に示す電池反応が想定される^{5), 6), 7)}。



しかし、これらの化合物の燃料極表面における反応速度は水素に比べて遅いので、700~800℃で発電する場合には、改質反応で水素を生成してその水素を燃料電池反応の燃料に用いる必要がある。炭化水素の改質方式として、本研究では水蒸気改質法を用いる^{8), 9)}。水蒸気改質法は部分改質法と比較して生成する水素が多いという利点がある。その一方で吸熱反応であるために熱源を必要とするが、SOFC ではセルスタックの近傍に改質器を配置することで、セルスタック内での電池反応やセルスタック周囲での燃焼の熱を利用可能である。

メタン、エタン、プロパン、ブタンの水蒸気改質反応は式 (3-5) ~ 式 (3-8) で表わされる。



これらの反応の正反応が吸熱反応であり、標準エンタルピー変化はそれぞれ +206.1、+347.3、+497.8、+649.9 kJ/mol である^{8), 10), 11)}。生成する一酸化炭素は一部が式 (3-9) に示す反応によって二酸化炭素に変化する (シフト反応)。



このシフト反応は発熱反応であり、標準エンタルピー変化は -41.2 kJ/mol である。

式 (3-5) ~ (3-9) の反応は平衡反応であり、十分な反応時間を確保すれば、平衡組成の混合ガスが得られるものと期待される。逆に、都市ガスを改質して水素を生成する場合、生成する水素量の上限は平衡状態に

よって決まることになる。そのため、改質発電の性能を評価する上で平衡組成を把握することは非常に重要である。本研究においては、都市ガス及びその成分ガス4種類について、水蒸気改質における平衡組成を熱力学計算によって求め、改質温度、水蒸気添加量 (S/C) の影響を調べた。

3.2.2 計算方法

メタン、エタン、プロパン、ブタンの4種の純物質及び都市ガスについて平衡計算を行なった。都市ガスの成分混合比は表3-1に示す組成とし、付臭剤は無視した。この組成の場合、気体1分子あたりのC、Hの原子数はそれぞれ1.17、4.33である。生成する化学種として8種の気体 (H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10}) 及び炭素 (C) を考慮した。計算においては、全圧を1atmで一定とし、温度を500~800℃、水蒸気と炭素の比S/C=1.5~5で変化させた。

平衡状態の計算には熱力学計算ソフトFactsageを用いた¹²⁾。Factsageでは、物質収支を維持しながら化合形態を変化させ、系内のギブズエネルギーが最低になるような化合物組成を求めている。

表3-1 本研究で用いる都市ガスの組成

成分	割合[vol%]
CH ₄	88.9
C ₂ H ₆	6.8
C ₃ H ₈	3.1
C ₄ H ₁₀	1.2

3.2.3 平衡組成

全ての計算条件において、平衡状態でのC₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀の濃度は数ppm以下となった。また、都市ガス、エタン、プロパン、ブタンのS/C=1.5の場合には、表3-2に示す温度で固体のCが存在したが、S/C=2.0以上の場合及びメタンでS/C=1.5の場合には固体のCは存在しなかった。以下ではH₂、H₂O、CO、CO₂、CH₄の濃度のみを考える。

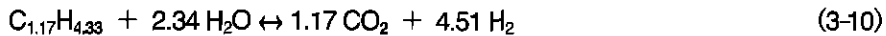
表 3-2 平衡状態で炭素が析出する温度 (S/C=1.5)

ガス種	固体の炭素が存在する温度	炭素量が最大となる温度
都市ガス	560 ~ 580℃	570℃
メタン	炭素析出なし	—
エタン	460 ~ 620℃	560℃
プロパン	630℃以下	550℃
ブタン	640℃以下	540℃

図3-1~図3-4に都市ガスの改質平衡でのH₂、CO、CO₂、CH₄の濃度 (ドライベース) を示す。高温ほどH₂、COの割合が高くなり、CO₂、CH₄の割合が低くなる。また、S/Cが大きいほどH₂、CO₂の割合が高くなり、CO、CH₄の割合が低くなる。残留CH₄濃度が1%以下となるのはS/C=2.5で約700℃、S/C=4で約650℃である。図3-5及び図3-6に、ウェットベースでのH₂、H₂Oの濃度を示す。また、図3-7に反応前の都市ガスの量に対して生成するH₂の量 (物質収支) を示す。S/Cが大きくなると改質反応が進んで生成する水素の量は多くな

り、ドライベースのH₂濃度も大きくなるが、H₂Oが増える分だけウェットベースの濃度は小さくなることに注意が必要である。図3-8に転化率を示す。ここで、転化率は都市ガス中のCのうちCO、CO₂に変化した割合として定義している。表3-3にドライベースでの各化合物の濃度 (vol%)、炭素の転化率、1molの都市ガスから生成するH₂の量を示す。

都市ガスの改質ガスで発電を行なう場合、高燃料利用率で運転するためには生成するH₂の量が重要と考えられる。本研究で用いている都市ガスを完全に水蒸気改質した場合に生成する水素と都市ガスの物質質量比は式(3-10)に示すように、4.51である。



しかし、図3-7に示されているように、行なった計算の条件では、平衡状態でもH₂の生成量は4.51には到達しないので、水素を燃料とする場合と比べて発電可能な燃料利用率の上限は低くなると予想される。温度依存性については、S/Cが4以上の場合に700℃付近にピークが見られるが、全体的には温度が高いほど生成するH₂の量が多い。実際のSOFC発電モジュールでセルスタックの熱を改質に利用する場合には温度を意図的に上げることは難しいので、設計においては発電するのに十分な改質が行える温度やS/Cの条件が必要となる。

図3-9～図3-13に都市ガス及び成分ガス単独の改質平衡の場合を比較して示す。それぞれドライベースの濃度で示した。炭素数が大きくなるほどH₂、CH₄の濃度が低くなり、CO、CO₂の濃度が大きくなった。これは、炭素数が大きくなるほど、水素と炭素の比H/Cが小さくなるためと考えられる。また、転化率は炭素数が大きくなるほど高くなり、その差は低温側で大きかった。都市ガスの結果はどれもメタンとエタンの中間にある。

表 3-3 (1/2) 改質平衡での組成、転化率、生成水素と都市ガスの物質質量比

S/C	温度 [°C]	組成 (ドライベース) [vol%]				転化率 [%]	生成水素 /都市ガス
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄		
1.5	500	50.57	2.61	12.44	34.38	30.45	1.19
	550	58.38	5.69	11.80	24.13	42.04	1.64
	600	64.75	10.18	9.80	15.26	56.70	2.14
	650	69.52	14.95	7.25	8.28	72.83	2.66
	700	72.54	18.60	5.16	3.70	86.53	3.08
	750	74.03	20.71	3.90	1.36	94.75	3.32
	800	74.56	21.77	3.22	0.45	98.23	3.42
2.0	500	55.42	2.46	13.59	28.52	36.02	1.45
	550	62.81	5.27	13.07	18.81	49.37	1.97
	600	68.53	9.28	11.29	10.90	65.36	2.54
	650	72.38	13.41	9.02	5.15	81.33	3.06
	700	74.47	16.41	7.22	1.90	92.57	3.40
	750	75.20	18.10	6.11	0.59	97.63	3.54
	800	75.33	19.11	5.38	0.18	99.27	3.56
2.5	500	59.13	2.34	14.48	24.04	41.17	1.69
	550	66.09	4.92	14.04	14.95	55.90	2.27
	600	71.13	8.49	12.44	7.93	72.52	2.87
	650	74.23	11.99	10.48	3.30	87.21	3.36
	700	75.57	14.43	8.94	1.06	95.65	3.60
	750	75.89	15.91	7.90	0.31	98.72	3.67
	800	75.85	16.94	7.12	0.09	99.62	3.66
3.0	500	62.00	2.25	15.17	20.59	45.83	1.90
	550	68.52	4.63	14.78	12.10	61.60	2.54
	600	72.97	7.80	13.35	5.89	78.21	3.15
	650	75.40	10.77	11.65	2.19	91.12	3.57
	700	76.24	12.81	10.30	0.65	97.28	3.74
	750	76.35	14.17	9.30	0.18	99.23	3.76
	800	76.23	15.22	8.49	0.05	99.77	3.74
3.5	500	64.35	2.16	15.74	17.75	50.21	2.11
	550	70.41	4.36	15.39	9.85	66.73	2.77
	600	74.31	7.17	14.11	4.40	82.87	3.37
	650	76.20	9.69	12.63	1.48	93.79	3.73
	700	76.72	11.45	11.42	0.41	98.23	3.84
	750	76.70	12.73	10.45	0.12	99.50	3.84
	800	76.54	13.80	9.62	0.03	99.85	3.80

表 3-3 (2/2) 改質平衡での組成、転化率、生成水素と都市ガスの物質質量比

S/C	温度 [°C]	組成 (ドライベース) [vol%]				転化率 [%]	生成水素 /都市ガス
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄		
4.0	500	66.26	2.08	16.21	15.45	54.21	2.29
	550	71.90	4.12	15.89	8.10	71.19	2.98
	600	75.31	6.62	14.74	3.33	86.52	3.56
	650	76.76	8.82	13.43	1.03	95.59	3.85
	700	77.06	10.34	12.32	0.28	98.79	3.92
	750	76.97	11.57	11.38	0.08	99.66	3.90
	800	76.80	12.63	10.54	0.02	99.90	3.86
4.5	500	67.89	2.01	16.61	13.49	57.99	2.46
	550	73.12	3.89	16.32	6.67	75.19	3.17
	600	76.08	6.11	15.29	2.53	89.44	3.71
	650	77.17	7.98	14.12	0.73	96.80	3.94
	700	77.32	9.40	13.09	0.19	99.15	3.98
	750	77.19	10.58	12.18	0.05	99.76	3.95
	800	77.01	11.63	11.35	0.02	99.93	3.90
5.0	500	69.25	1.94	16.95	11.46	62.24	2.62
	550	74.10	3.69	16.68	5.53	78.65	3.33
	600	76.65	5.67	15.74	1.94	91.70	3.83
	650	77.47	7.31	14.68	0.53	97.64	4.01
	700	77.53	8.62	13.72	0.14	99.39	4.02
	750	77.37	9.75	12.83	0.04	99.83	3.99
	800	77.18	10.78	12.02	0.01	99.94	3.94

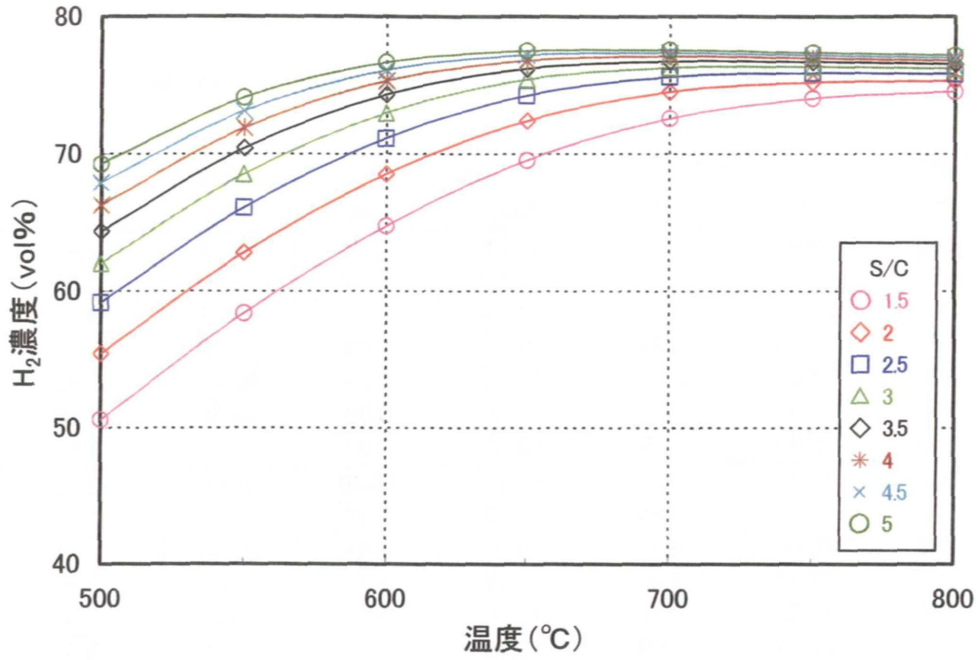


図3-1 都市ガスの改質平衡におけるH₂濃度 (ドライベース)

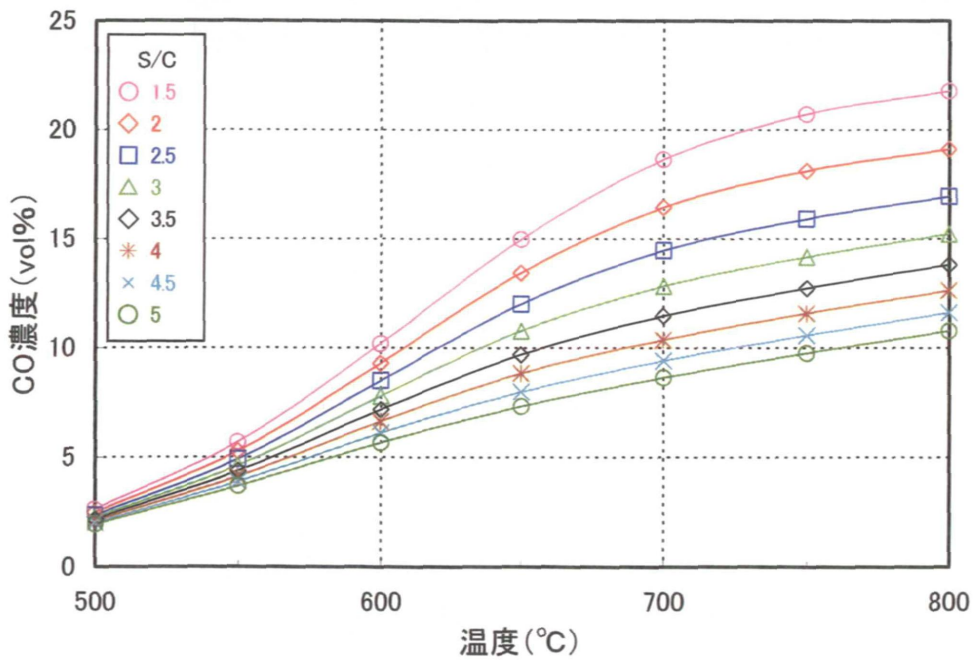


図3-2 都市ガスの改質平衡におけるCO濃度 (ドライベース)

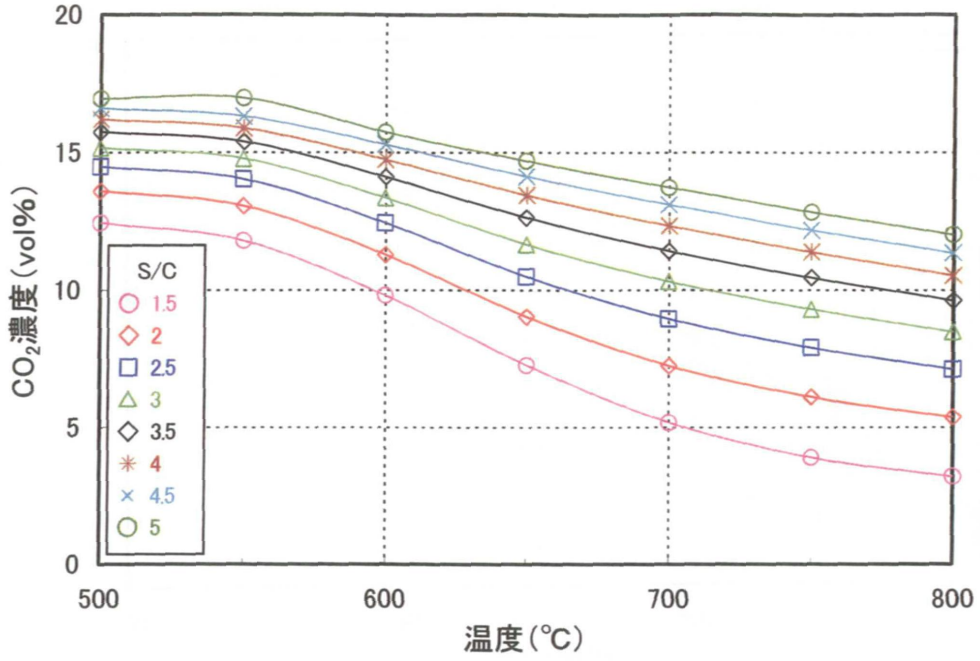


図 3-3 都市ガスの改質平衡における CO₂ 濃度 (ドライベース)

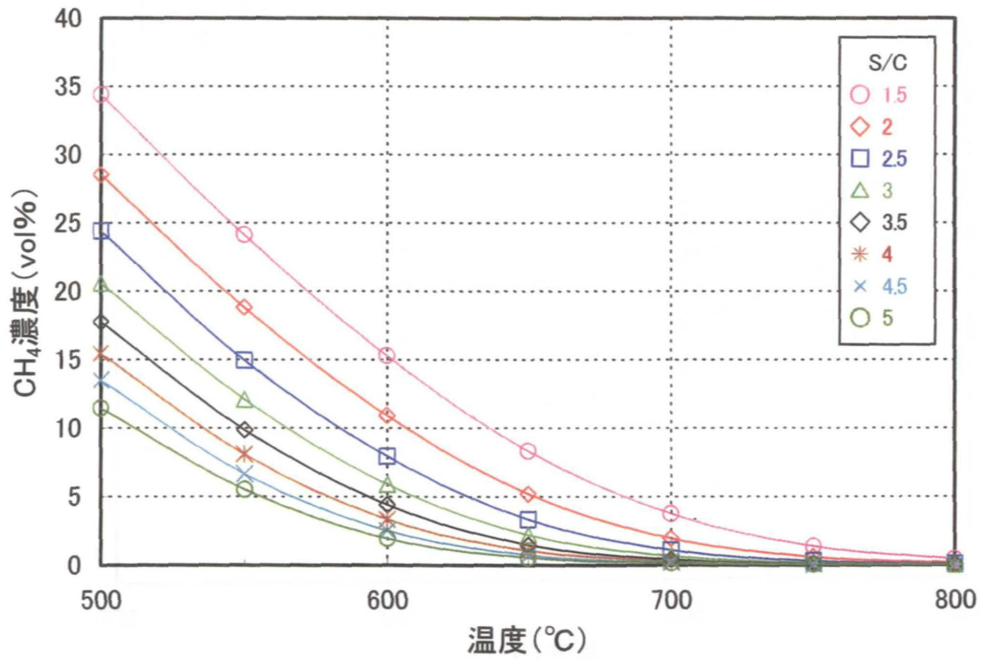


図 3-4 都市ガスの改質平衡における CH₄ 濃度 (ドライベース)

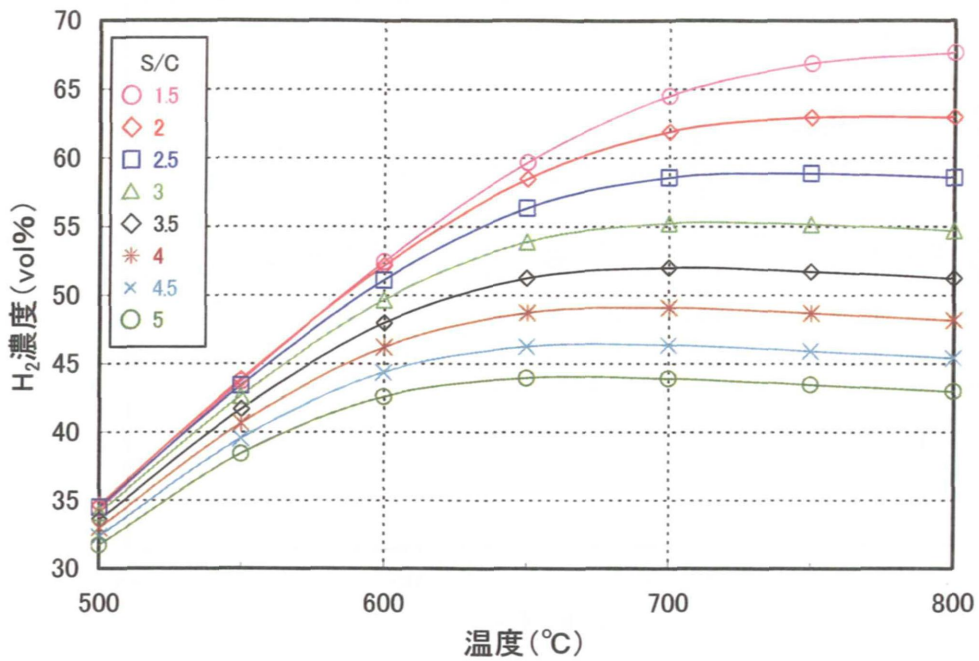


図3-5 都市ガスの改質平衡におけるH₂濃度 (ウェットベース)

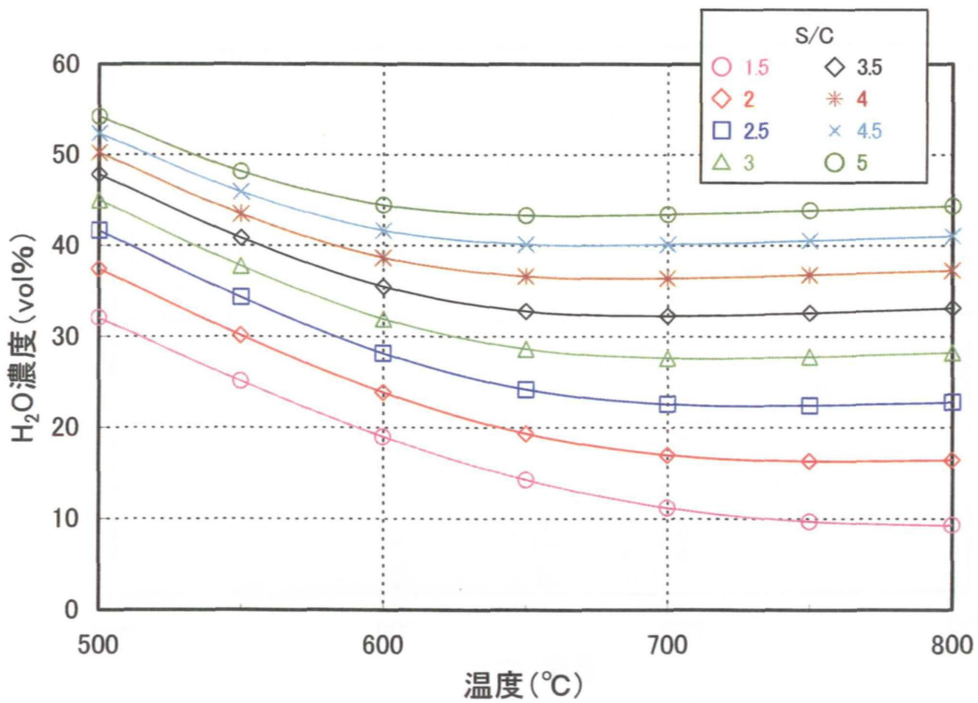


図3-6 都市ガスの改質平衡におけるH₂O濃度 (ウェットベース)

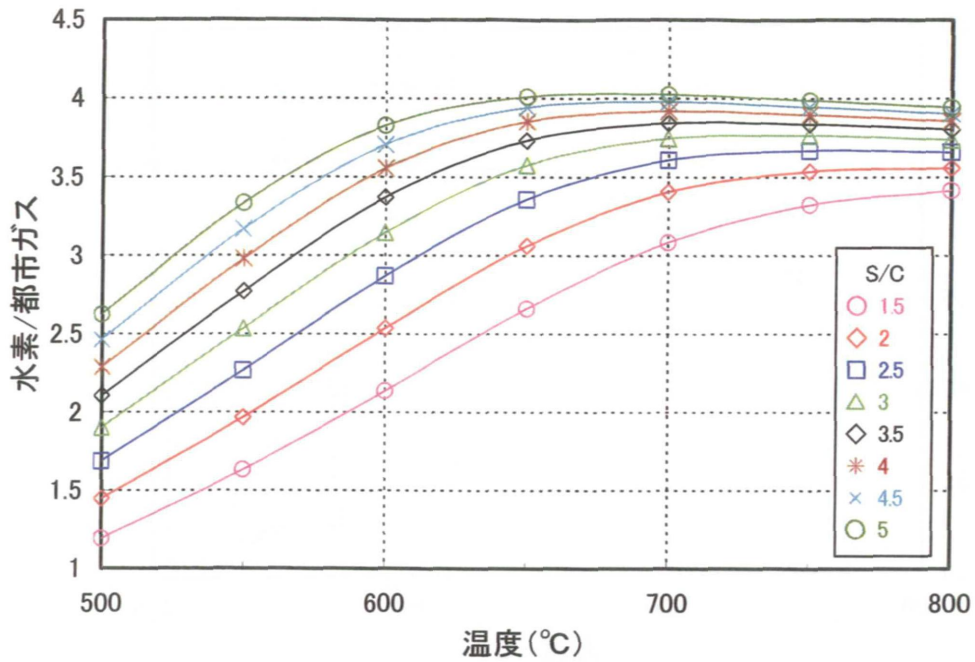


図 3-7 改質平衡における水素と反応前の都市ガスの物質質量比

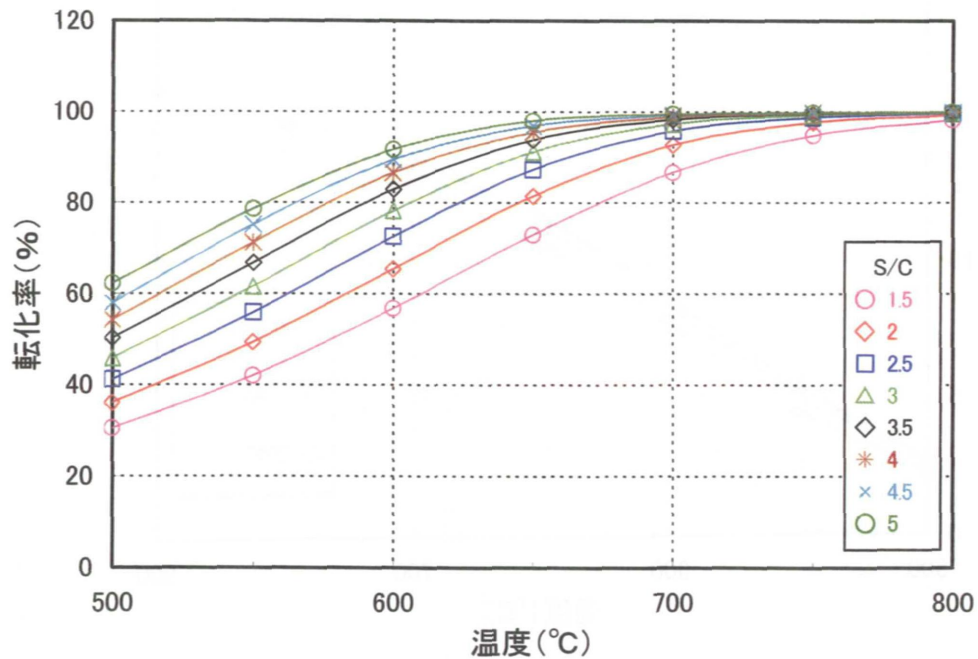


図 3-8 都市ガスの改質平衡における炭素の転化率

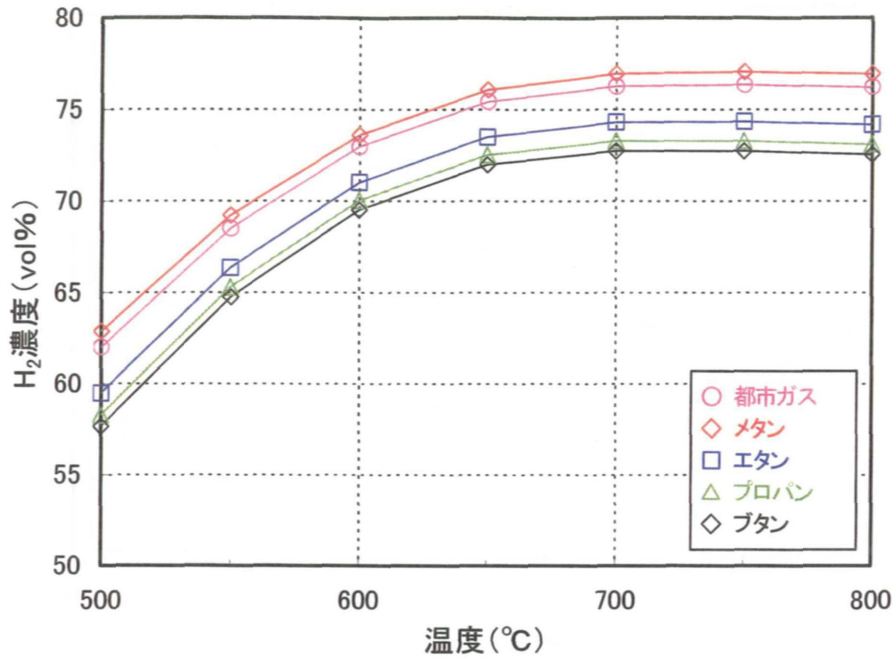


図 3-9 改質平衡における H₂ 濃度の比較 (S/C=3、ドライベース)

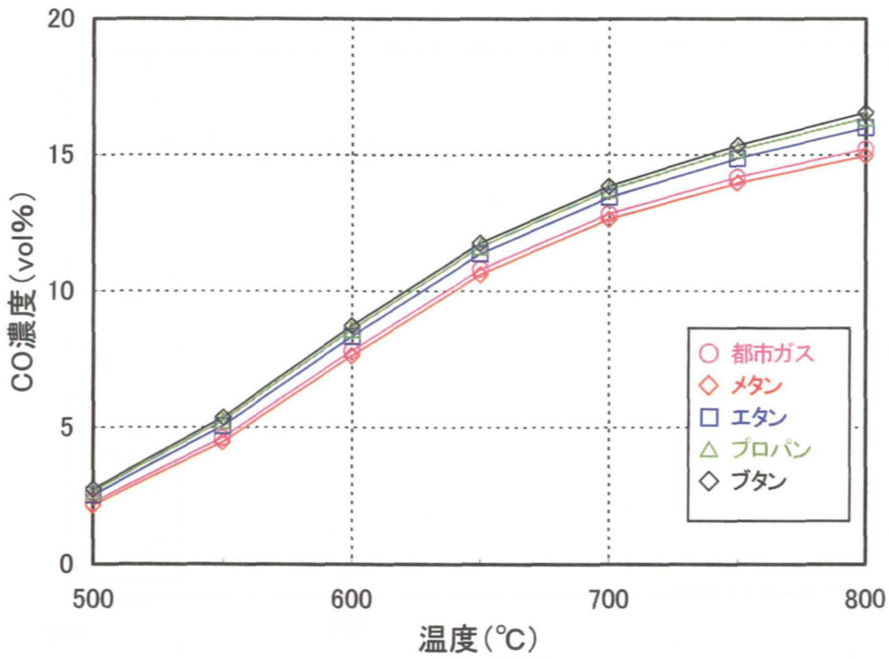


図 3-10 改質平衡における CO 濃度の比較 (S/C=3、ドライベース)

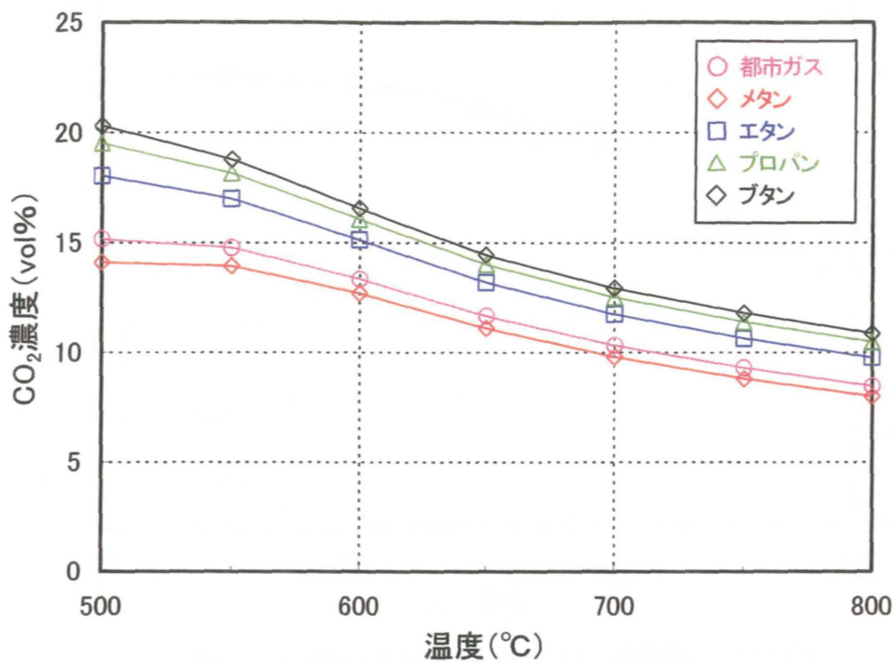


図 3-11 改質平衡における CO₂ 濃度の比較 (S/C=3、ドライベース)

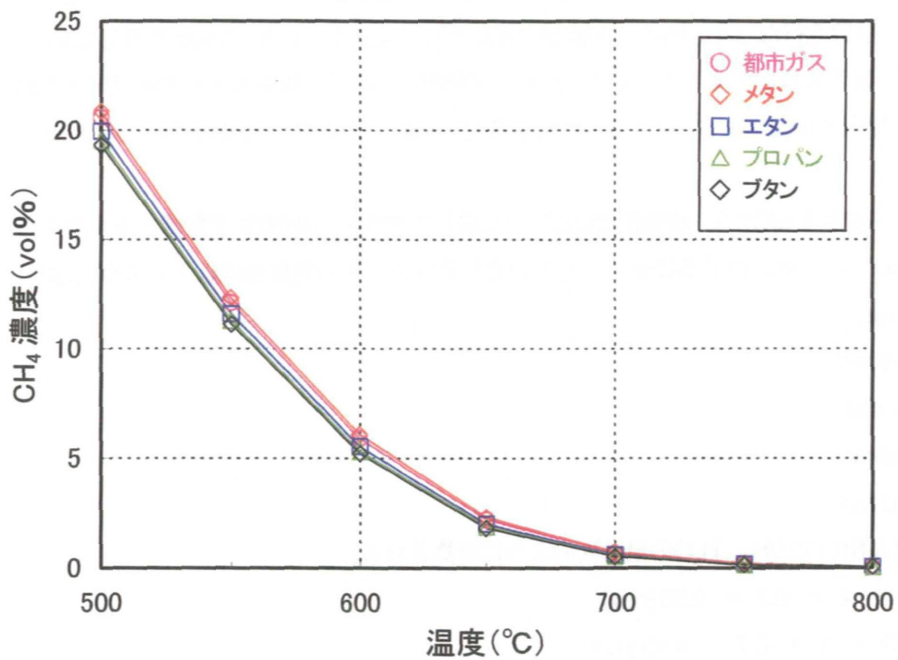


図 3-12 改質平衡における CH₄ 濃度の比較 (S/C=3、ドライベース)

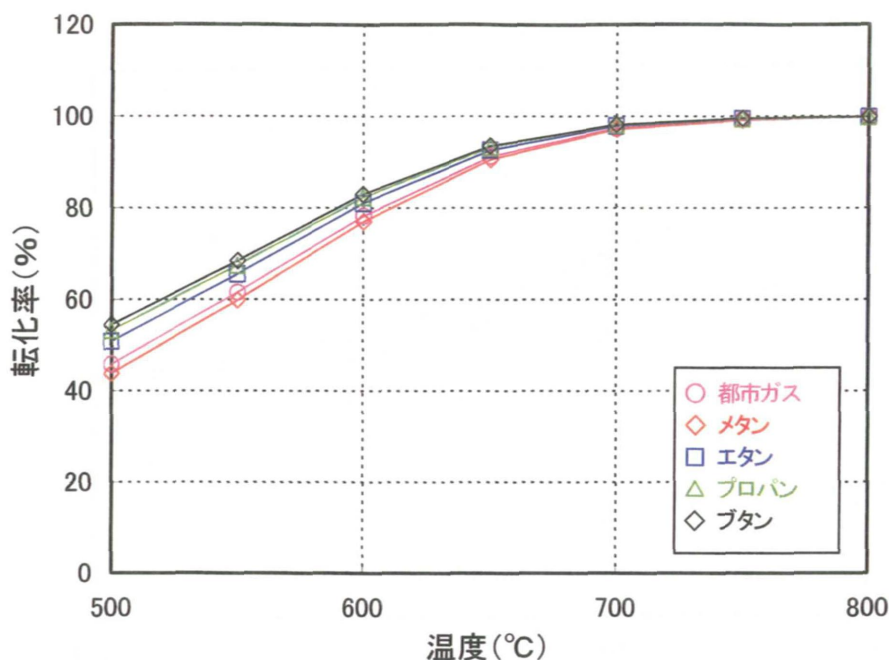


図3-13 改質平衡における炭素の転化率の比較 (S/C=3)

3.2.4 S/Cと p_{H_2}/p_{H_2O} の関係

図3-7に示すように、平衡状態での H_2 の生成量は完全改質の場合よりも1割以上低いので、高燃料利用率での発電には注意が必要と思われる。そこで、改質器で平衡組成に達した改質ガスによって発電するシステムを想定して、以下の計算を行なった。 H_2 のみが直接発電に寄与するとし (CO 、 CH_4 が寄与しない)、また、燃料極上で改質反応が起こらないとすると、セルの出口 (周縁部) でのガス組成が入口の組成 (すなわち改質器での平衡組成) と燃料利用率によって決まる。これを基に、出口での水素と水蒸気 の分圧の比 p_{H_2}/p_{H_2O} を計算した。

一例として、メタンを $S/C=3$ 、改質温度 $650^\circ C$ で改質して燃料利用率70%で発電する場合を考える。このとき、 CH_4 : 1mol、 H_2O : 3molが平衡に達したときのそれぞれのガスの物質量は以下ようになる。

H_2 : 3.18 mol

H_2O : 1.63 mol

CO : 0.44 mol

CO_2 : 0.46 mol

CH_4 : 0.10 mol

このとき、セル出口での H_2 、 H_2O の量は次のように計算される。

$$H_2: 3.18 - 4 \times 0.7 = 0.38 \text{ [mol]}$$

$$H_2O: 1.63 + 4 \times 0.7 = 4.43 \text{ [mol]}$$

$$p_{H_2}/p_{H_2O} = 0.38/4.43 = 0.086$$

式 (3-11) に示すネルンストの式からわかるように、 p_{H_2}/p_{H_2O} が高いほど一般に起電力は高いので、この値が出力を決める1つの要因となる。

$$E = -\Delta G/2F + RT/(2F) \cdot \ln (p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}/p_{H_2O}) \quad (3-11)$$

このような計算を都市ガスについて行なった結果を図3-14～図3-16に示す。それぞれ、燃料利用率が0、50、70%の場合を表している。燃料利用率0、すなわち、入口の組成では、改質温度が高いほど、また、 S/C が小

さいほど p_{H_2}/p_{H_2O} は大きい。燃料利用率が高くなると、高温ほど p_{H_2}/p_{H_2O} が高い傾向は変わらないが、あるS/Cで p_{H_2}/p_{H_2O} がピークを示すようになる。このとき、低温ほど p_{H_2}/p_{H_2O} がピークとなるS/Cは大きくなっている。また、低温でS/Cが小さいときには、 p_{H_2}/p_{H_2O} が負の値になり、この燃料利用率では発電できないことを示している。すなわち、燃料利用率を高くするほどS/Cを大きくすることが望ましく、特に改質温度が低いほどS/Cを大きくする必要がある。改質温度650℃の場合に、各燃料利用率における p_{H_2}/p_{H_2O} とS/Cの関係を図3-17に示す。燃料利用率70%以上ではS/C=5程度が良いことを示している。

p_{H_2}/p_{H_2O} について、都市ガス及び成分ガスの比較を図3-18～図3-20に示す。高温では炭素数が大きいほど p_{H_2}/p_{H_2O} の値は小さく、低温では炭素数が大きいほど p_{H_2}/p_{H_2O} の値は大きくなった。また、全てのガスで p_{H_2}/p_{H_2O} がほぼ等しくなる温度が存在するが、その温度は燃料利用率が高くなるほど高温側にシフトする。すなわち、低温且つ高燃料利用率で発電する場合には炭素数の多い方が有利ということを示している。一方で、 p_{H_2}/p_{H_2O} がピークとなるS/Cの値は炭素数に無関係にほぼ一定であった。また、都市ガスはどの条件においてもメタンとエタンの中間の性質を示した。

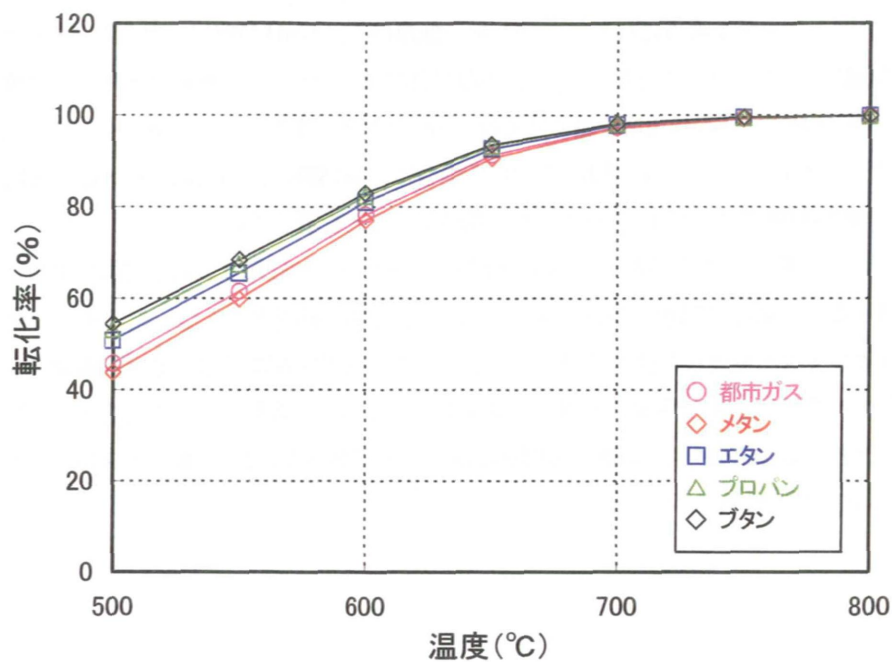


図3-13 改質平衡における炭素の転化率の比較 (S/C=3)

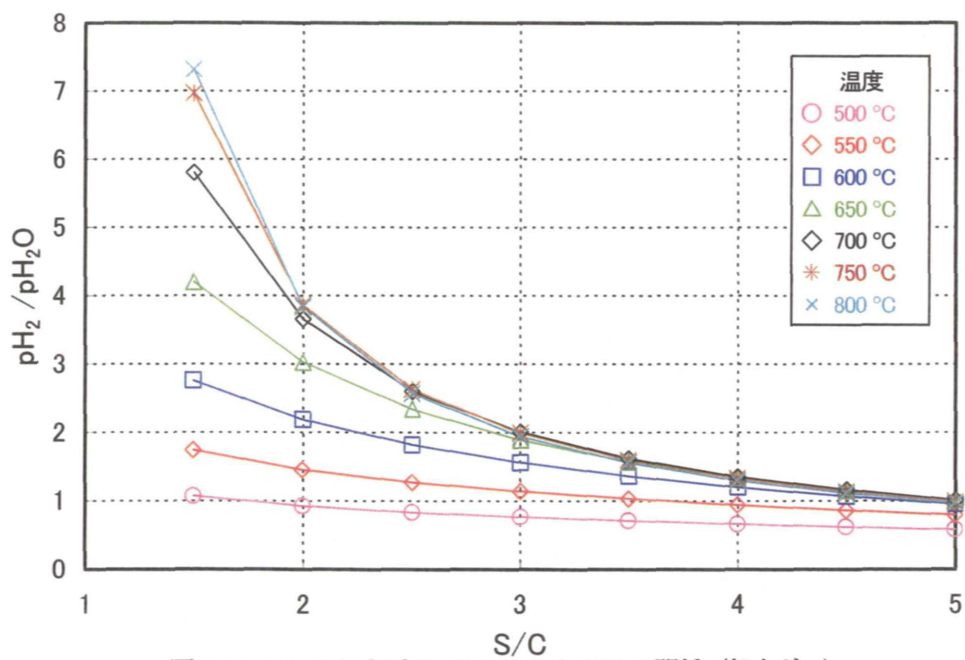


図3-14 $U_f=0$ における p_{H_2}/p_{H_2O} と S/C の関係 (都市ガス)

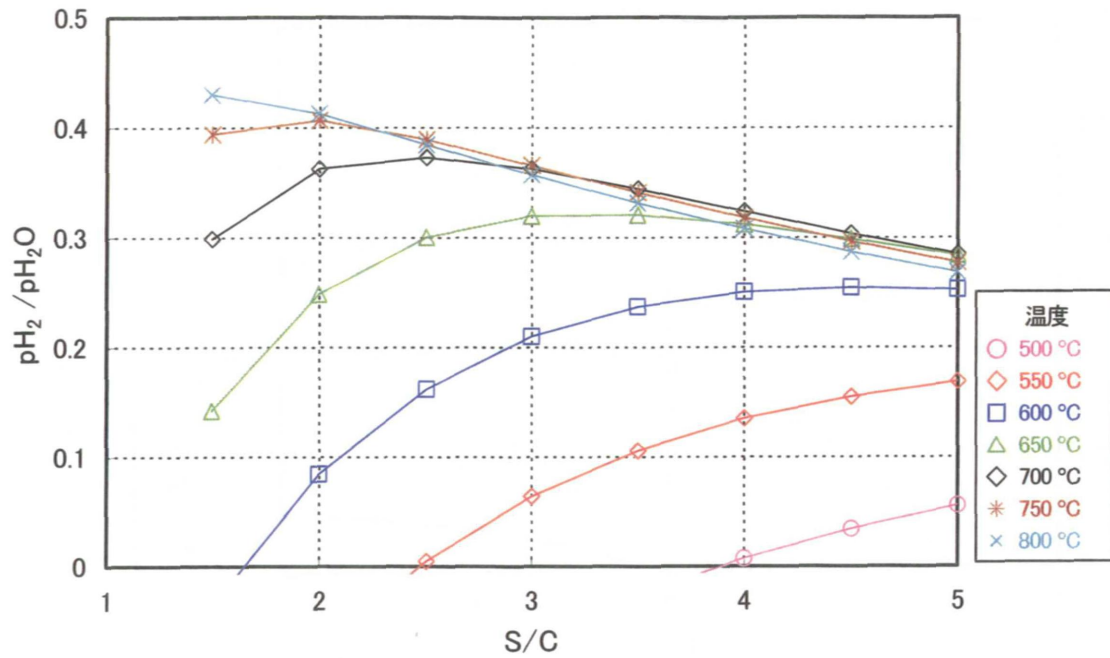


図3-15 $U_1=50\%$ における p_{H_2}/p_{H_2O} と S/C の関係 (都市ガス)

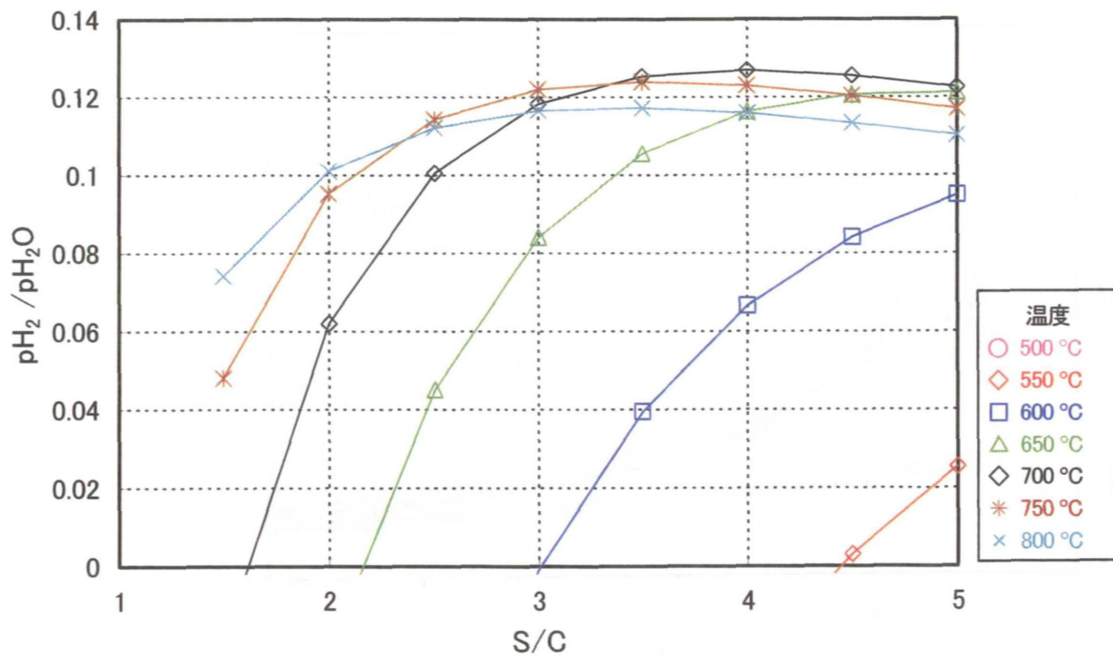


図3-16 $U_1=70\%$ における p_{H_2}/p_{H_2O} と S/C の関係 (都市ガス)

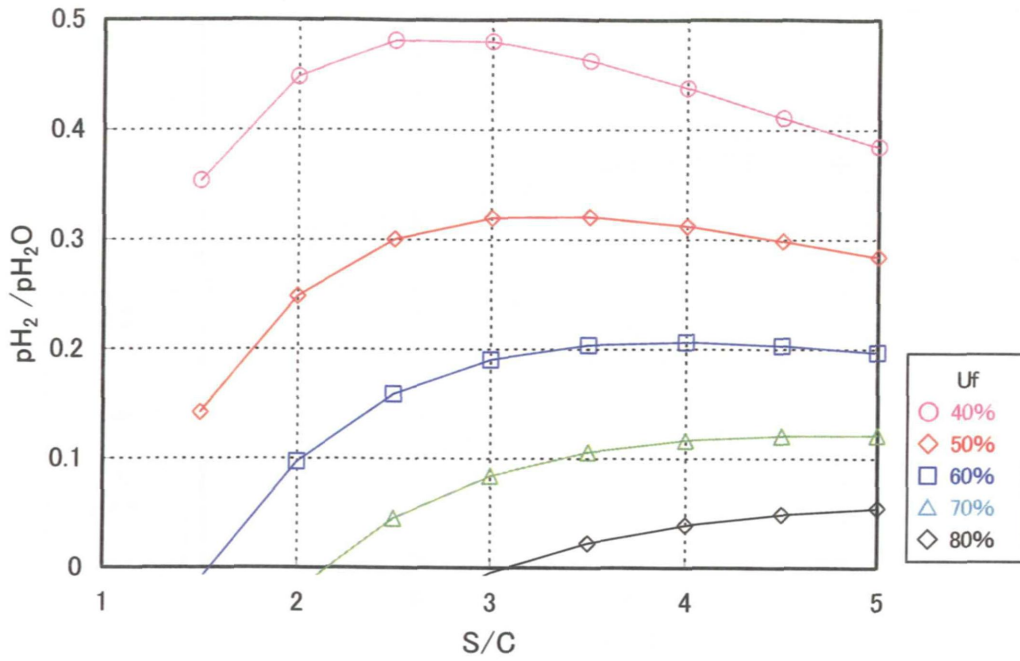


図3-17 温度650°Cにおける p_{H_2}/p_{H_2O} と S/C の関係 (都市ガス)

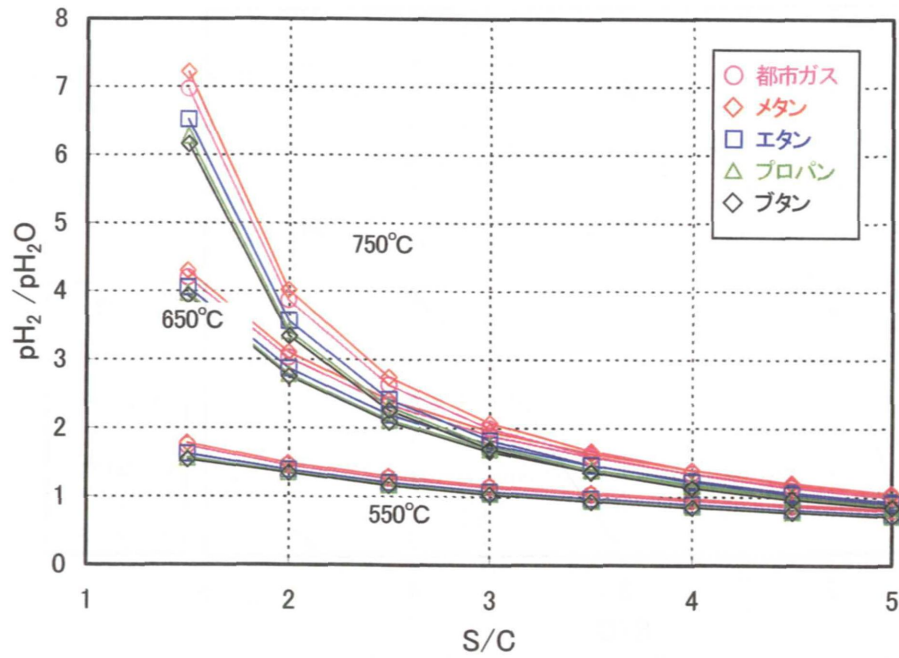


図3-18 $U_f=0$ における p_{H_2}/p_{H_2O} の比較

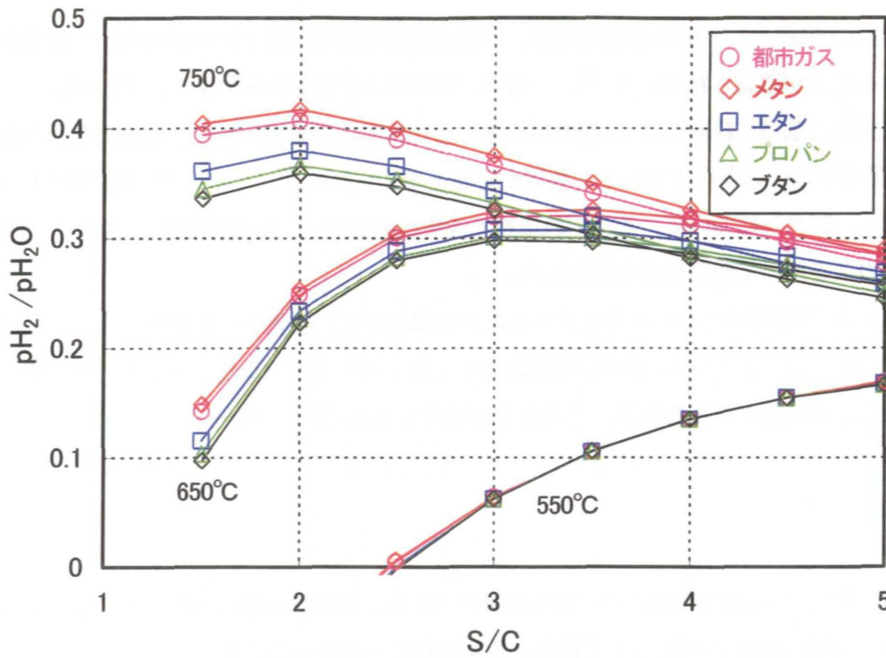


図 3-19 $U_f=50\%$ における p_{H_2}/p_{H_2O} の比較

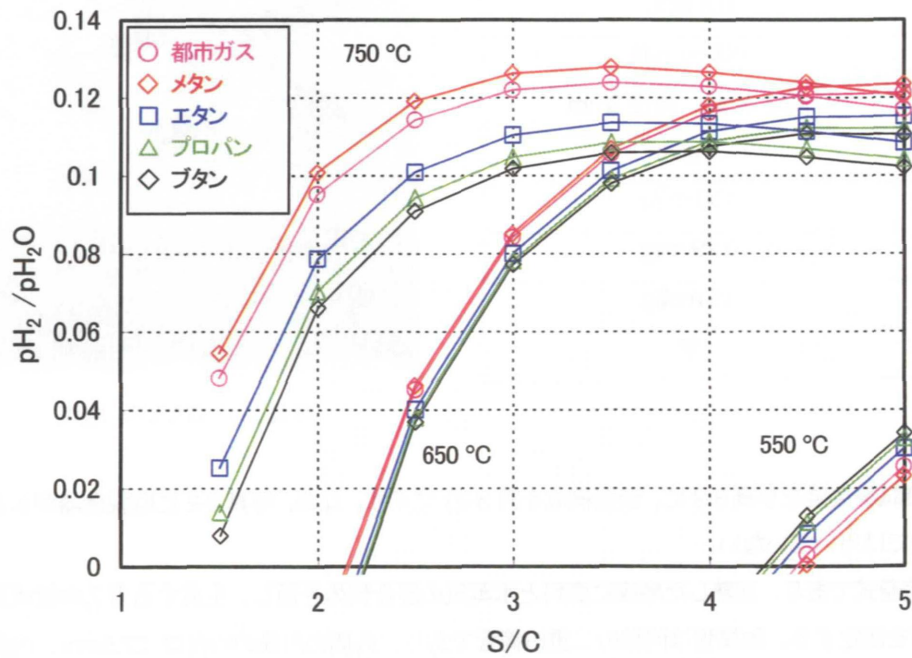


図 3-20 $U_f=70\%$ における p_{H_2}/p_{H_2O} の比較

3.3 予備改質技術の検討

3.3.1 はじめに

これまでに、メタンを燃料として用いる場合には、改質試験及び発電試験で知見が得られ、水素とほぼ同じ発電性能を得られることが確認されている¹³⁾。一方で、都市ガスに含まれるエタン、プロパン、ブタンについてはこれまでに実験に基づく経験がなく、炭素数の多い炭化水素は炭素析出を起こし易いという報告もあるので、使用可能な温度やS/Cの条件についての整備が必要と考えられる^{14)~17)}。そこで、本研究においては、まずエタン、プロパン、ブタンについて、それぞれ単独で改質試験を行い、触媒温度及びS/Cとの関係を調べた。続いて、都市ガスを用いて改質性能を評価した。

3.2の熱力学計算から、平衡組成においても生成する水素の量は完全に改質される場合よりも1割以上少ないことが確認されている。このことから、高効率発電のためには、最大限の水素を生成すること、すなわち平衡組成に到達させることが必要と考えられる。このような観点で改質試験を行なった。

3.3.2 実験方法

(1) 改質触媒

本研究においては全ての実験で市販の0.5%Ru触媒を用いた。触媒の外観は写真3-1に示すように黒色で、形状はφ3mm、高さ3mmのペレットである。触媒の特性を表3-4に示す。

表3-4 0.5%Ru触媒の特性

組成	Al ₂ O ₃
Ru含有量	0.5 wt%
形状	ペレット状
サイズ	高さ3mm、直径3mm
嵩密度	1.1 g/cm ³
BET表面積	100 m ² /g
細孔容積	0.29 ml/g
CO吸着量	15 mol/g
助触媒	無

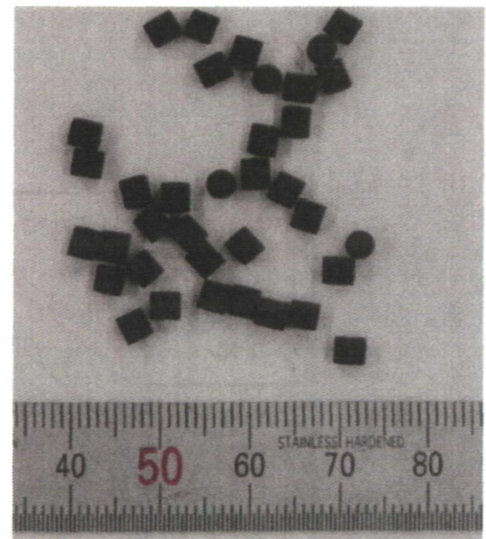


写真3-1 0.5%Ru触媒

(2) 実験装置

触媒性能評価試験装置を写真3-2に、装置構成を図3-21に示す。なお、写真3-2には脱硫器が示されているが、本実験では用いていない。

試験方法は流通式であり、加熱した触媒に燃料と水蒸気の混合気体を通し、生成するガスの組成及び触媒管の温度分布を測定する。触媒管は同軸の二重円筒管であり、外側の円筒の内径は27.5mm、内側の円筒の外径は3.2mmである。外側の円筒管は管状炉で周囲から加熱される。内側の円筒管の中には熱電対を挿入し、円筒の軸方向に熱電対を動かすことで温度分布が測定できる。改質管の拡大図を図3-22に示す。

反応後の気体は水蒸気凝縮器を通して水を除去した後、流量測定及び組成分析を行なった。組成の分析にはガスクロマトグラフィー（島津製作所製GC-14B）及び四重極質量分析計（HIDEN社製HPR20）を使用した。ガスクロマトグラフィーの検出器はTCDを用いた。測定条件を表3-5に示す。四重極質量分析

計はキャピラリーを用いて大気圧からサンプリングする方式であり、試験装置に直結して連続的なサンプリングが可能である。写真3-3に外観を示す。

ブランク測定では水の量を改質測定と同じとし、総気体流量が平衡状態の場合と同じになるように窒素を流し、さらに還元雰囲気を保つために微量の水素を添加した。



写真 3-2 触媒性能評価試験装置

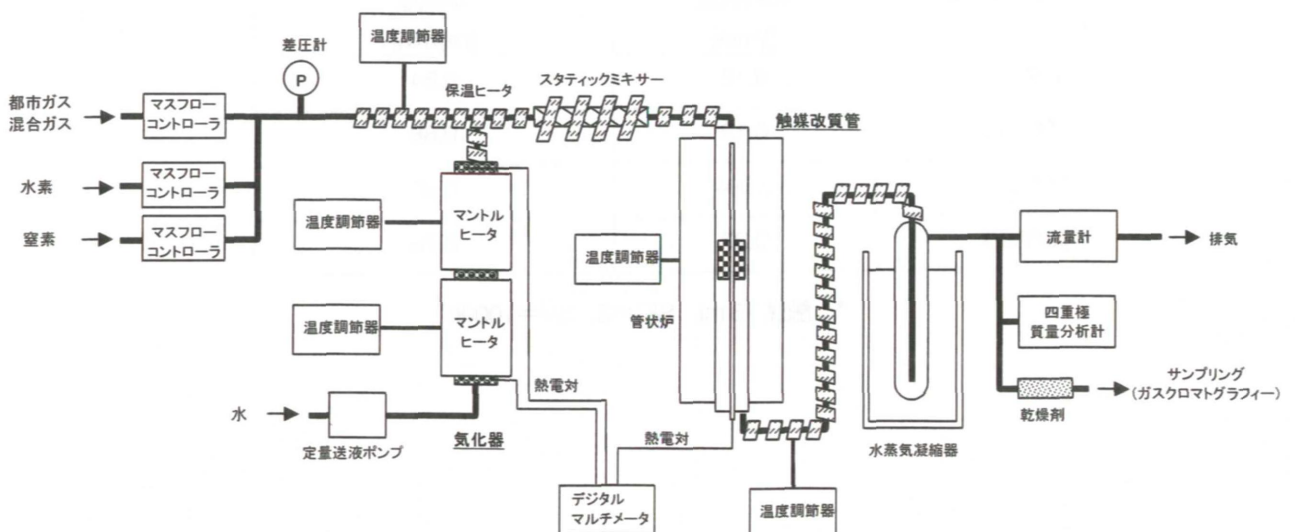


図 3-21 触媒性能評価試験装置の構成

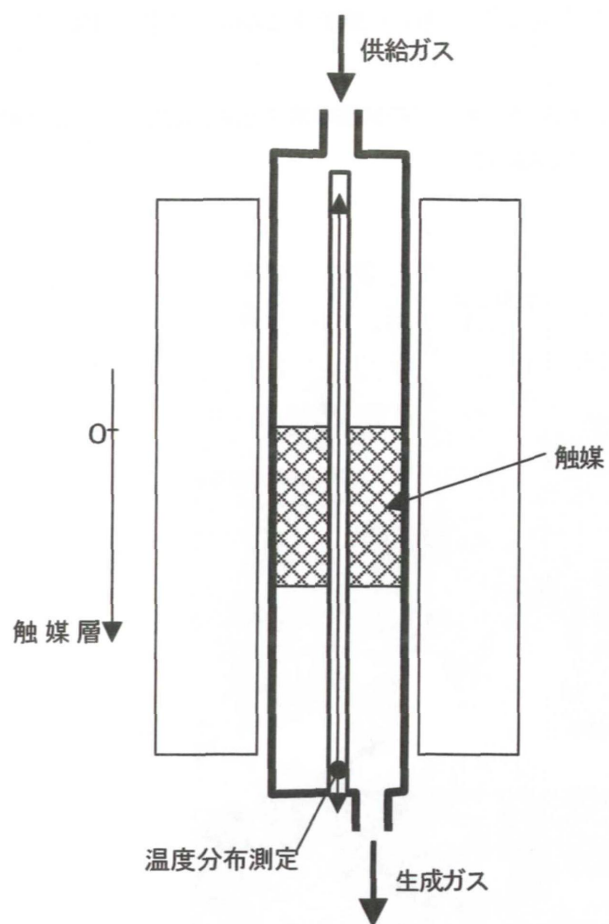


図 3-22 改質触媒管

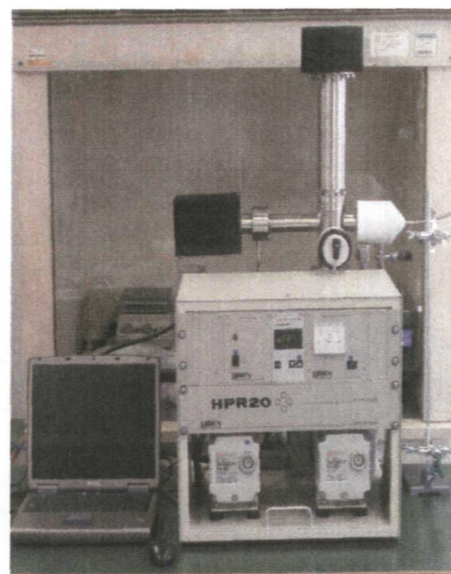


写真 3-3 四重極質量分析計

表 3-5 標準的な実験条件での炭化水素、水の流量

燃料の種類	燃料流量 [l/min]	水流量 [ml/min]
エタン	0.18	0.84
プロパン	0.12	0.88
ブタン	0.094	0.90
都市ガス	0.27	0.76

* : 触媒 73 ml, S/C=3, SV=1000h⁻¹

(3) 実験条件

燃料として、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 $n-C_4H_{10}$ 及び模擬都市ガス (CH_4 : 88.9vol%、 C_2H_6 : 6.8vol%、 C_3H_8 : 3.1vol%、 $n-C_4H_{10}$: 1.2vol%) を用いた。触媒温度は 400~750°C で変化させた。空間速度 (SV) は 600~3000h⁻¹ とした (ここで、空間速度は全気体の標準状態での体積流量と触媒の体積の比とする)。水蒸気と炭素の物質質量比 S/C は 3 を基準とし、S/C を変化させる実験では 2~5 で変化させた。

標準的な実験条件として、触媒の充填量は 80g (容積 73ml) とした。このとき S/C=3、SV=1000h⁻¹ における燃料と水の流量を表 3-6 に示す。このとき、触媒が充填されている領域の触媒管軸方向の長さは 125mm である。

表 3-6 ガスクロマトグラフィーの測定条件

分析装置	島津製作所ガスクロマトグラフィー GC-14B
カラム	SHINCARBON T 60-80 (6m×2mm)
キャリアーガス	アルゴン
流量	20 ml/min
気化室温度	200°C
検出器	TCD (温度 200°C、電流 50 mA)

3.3.3 成分ガスの改質実験

(1) 平衡に到達する SV 値

初めに炉設定温度を 700°C とし、SV=600、1000、1500h⁻¹ で変化させて温度分布及びガス組成を測定した。S/C は 3 で固定した。

図 3-23 に SV=1000h⁻¹ のときのブランク測定とエタン改質で得られた温度分布を示す。触媒が充填されている領域 (長さ 160mm) において改質反応による温度低下が起こり、反応後に下流に進むにつれて (触媒層高が大きくなるほど) 温度が回復している。低 SV で測定するために触媒充填量を多くしているため、触媒出口が管状炉の端に近くなり温度が低下しているが、標準的な実験条件では充填領域の長さは 125mm であり、その長さでの温度は炉設定温度にほぼ近い値になった。なお、本項の本文及び表中に記載されている温度は全て管状炉の設定温度を示している。図 3-24 にブランク測定とエタン改質の温度差を示す。SV=1500h⁻¹ 程度でも改質反応による温度低下は触媒の入口付近のみであり、平衡状態の近くまで改質反応が進んでいる。

プロパン、ブタンの場合について、ブランク測定と改質測定の温度差をそれぞれ、図 3-25 及び図 3-26 に示す。触媒量、温度、S/C、SV の条件はエタンの場合と同じであり、プロパン、ブタンともに SV=1500h⁻¹ 程度でも改質反応が進むことが確認された。

図 3-27 に SV=1000h⁻¹、S/C=3 の条件で、温度を 400~750°C で変化させたときのブランクとエタン改質の温度差を示す。いずれの温度においても、ほぼ同じ触媒層高で反応が終了し、触媒の充填されている領域で温度が回復した。同様に SV=2000h⁻¹ の場合を図 3-28 に示す。SV=2000h⁻¹ でも、ほぼ同じ触媒層高で温度が最低となり、その後、温度が回復した。しかし、温度上昇は 700、750°C という高温では他の温度と比べて速くなった。また、触媒の出口付近で温度が急上昇しているのが明らかであり、触媒層では十分に温度が回復していないと考えられる。

同様に、プロパン及びブタンについて、 $S/C=3$ 、温度 $400\sim 750^{\circ}\text{C}$ 、 $SV=1000$ 、 2000h^{-1} で測定した結果を図 3-29～図 3-32 に示す。 $SV=1000\text{h}^{-1}$ のときはどの温度においても触媒層で温度が回復しているが、 $SV=2000\text{h}^{-1}$ では触媒層の下流側でさらに温度が上昇しているため、触媒層では十分に温度が回復していないと考えられる。

表 3-7～表 3-9 に、測定されたガス組成（ドライベース）及び転化率を示す。ここで転化率とは、炭化水素に含まれる炭素原子のうち CO と CO_2 に変化した割合として定義する。これらの表には平衡状態における組成も併記した。これは、前記 3.2 項で述べた熱力学計算ソフト Factsage での計算結果である。表 3-7 に示したエタンの場合、 $SV=1000\text{h}^{-1}$ では、どの温度においても平衡組成に近い濃度となった。しかし、 $SV=2000\text{h}^{-1}$ では低温で平衡組成からのずれが認められた。実験結果でメタンの濃度が低く、転化率も高くなっていることから、分解反応は速く起こるが、平衡組成に近づくためのメタン合成反応の速度が遅いと考えられる。表 3-8 のプロパン及び表 3-9 のブタンの場合、 500°C 以上では SV の値にかかわらずほぼ平衡組成に一致したが、 450°C 以下では SV の値によってばらつきがあり、さらに平衡組成からもずれが認められる。平衡組成よりも水素の割合が多く、残留メタンの割合が小さくなっている傾向はエタンと同じであり、分解反応は速く起こるがメタン合成反応の速度が遅いと考えられる。

以上の温度分布及びガス組成のデータより、十分に改質平衡に達するにはエタンの場合は $SV=1000\text{h}^{-1}$ 程度が必要であり、プロパン、ブタンの場合は 500°C 以上で $SV=1000\text{h}^{-1}$ 程度が必要と考えられる。

3 種類の炭化水素で温度分布を比較すると、グラフの形状は非常によく似ているので、用いている触媒は、どの炭化水素に対しても同じ改質性能を有していると考えられる。一方、改質反応での吸熱量もほぼ等しいことが予想される。 $S/C=3$ で、 SV が等しいときに、各種の燃料について、 CO_2 と H_2 まで完全に改質された場合の吸熱量の計算値を表 3-10 に比較して示す。この表から、吸熱量は炭素数が多いほど少なくなることがわかる。しかし、メタン、都市ガスと比べてエタン、プロパン、ブタンは小さいが、この 3 種の間ではほぼ同じであり、実験で温度分布に差がなかったことと矛盾しない。

以上の議論では生成物に含まれる炭化水素としてメタンのみを考えている。メタン以外の炭化水素は高温で分解し易く、平衡計算では ppm 以下になることが前記 3.2 節でわかった。また、生成ガスを四重極質量分析計で測定したところ、 C_2 以上の炭化水素に由来するピークは検出されなかった。プロパン、ブタンの場合について、四重極質量分析計で測定した反応前後のマスペクトルをそれぞれ図 3-33 及び図 3-34 に示す。反応前はプロパン、ブタンそれぞれのピークが観測されたが、反応後に見られるピークは H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 のみであった。挿入図にはそれぞれ、プロパン、ブタンのピークが見られる領域を拡大して示しているが、反応後には $m/z=28$ の CO のピークと $m/z=44$ の CO_2 のピーク以外は観測されないことが明らかである。このことより、 400°C 以上の温度では $SV=2000\text{h}^{-1}$ 程度でも C_2 以上の炭化水素が分解して CH_4 などに変化することがわかる。

表 3-7 エタン改質試験における温度とガス組成の関係 (S/C=3)

温度 [°C]	SV [h ⁻¹]	H ₂ [%]	CO [%]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	転化率 [%]
400	平衡	39.4	0.4	43.1	17.1	28.9
400	1000	42.7	0.3	40.6	16.4	31
400	2000	41.4	0.3	33.6	24.8	46
450	平衡	50.4	1.1	30.5	18.0	38.4
450	1000	51.9	1.0	30.3	16.9	35
450	2000	54.1	0.9	27.9	17.0	44
500	平衡	59.5	2.5	20.0	18.0	50.8
500	1000	58.8	2.4	21.8	16.9	43
500	2000	60.4	2.2	20.6	16.8	52
550	平衡	66.4	5.1	11.6	17.0	65.5
550	1000	66.2	4.9	12.8	16.2	61
550	2000	67.2	4.4	12.6	15.9	63
600	平衡	71.0	8.3	5.5	15.1	81.0
600	1000	70.7	8.3	6.5	14.6	77
600	2000	71.6	7.4	6.5	14.5	77
650	平衡	73.5	11.4	2.0	13.2	92.5
650	1000	73.5	11.6	2.5	12.6	90
650	2000	74.9	9.7	1.9	13.6	92
700	平衡	74.3	13.4	0.6	11.7	97.8
700	1000	74.3	13.7	0.7	11.3	97
700	2000	75.3	13.5	0.7	10.5	97
750	平衡	74.3	14.9	0.2	10.7	99.4
750	1000	74.4	15.5	0.3	9.8	99
750	2000	75.4	13.9	0.2	10.5	99

表 3-8 プロパン改質試験における温度とガス組成の関係 (S/C=3)

温度 [°C]	SV [h ⁻¹]	H ₂ [%]	CO [%]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	転化率 [%]
400	平衡	25.3	0.5	56.1	18.1	24.9
400	1000	41.7	0.3	39.5	18.5	18
400	2000	40.7	0.3	38.9	20.1	40
450	平衡	36.5	1.4	44.4	17.7	30.0
450	1000	52.1	1.0	28.2	18.7	43
450	2000	51.7	0.9	26.7	20.6	49
500	平衡	58.3	2.7	19.5	19.5	53.2
500	1000	59.5	2.3	19.6	18.6	56
500	2000	58.2	2.3	19.6	19.9	54
550	平衡	65.3	5.3	11.3	18.2	67.5
550	1000	67.6	4.8	9.9	17.7	71
550	2000	65.6	4.5	11.0	18.9	69
600	平衡	70.0	8.6	5.3	16.1	82.3
600	1000	70.6	7.9	4.4	17.2	85
600	2000	69.6	8.0	5.7	16.7	83
650	平衡	72.5	11.6	1.9	14.0	93.2
650	1000	72.7	10.6	1.9	14.8	93
650	2000	72.9	10.0	1.2	15.9	96
700	平衡	73.3	13.7	0.5	12.5	98.0
700	1000	73.0	12.7	0.6	13.8	98
700	2000	73.1	13.0	0.3	13.6	99
750	平衡	73.3	15.2	0.2	11.4	99.4
750	1000	73.0	14.0	0.2	12.9	99
750	2000	72.8	15.4	0.1	11.7	100

表 3-9 プタン改質試験における温度とガス組成の関係 (S/C=3)

温度 [°C]	SV [h ⁻¹]	H ₂ [%]	CO [%]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	転化率 [%]
400	平衡	25.3	0.5	56.1	18.1	24.9
400	1000	40.8	0.4	37.4	21.4	37
400	2000	38.6	0.4	41.2	19.8	27
450	平衡	36.5	1.4	44.4	17.7	30.0
450	1000	51.7	0.9	26.7	20.6	44
450	2000	49.8	1.2	28.8	20.2	29
500	平衡	58.3	2.7	19.5	19.5	53.2
500	1000	58.9	2.6	18.4	20.2	56
500	2000	57.9	2.8	20.2	19.2	45
550	平衡	65.3	5.3	11.3	18.2	67.5
550	1000	63.8	5.5	12.1	18.7	68
550	2000	66.1	5.1	10.9	17.9	66
600	平衡	70.0	8.6	5.3	16.1	82.3
600	1000	70.6	8.2	4.4	16.9	85
600	2000	69.6	8.7	5.9	15.8	77
650	平衡	72.5	11.6	1.9	14.0	93.2
650	1000	71.7	11.5	1.8	15.0	93
650	2000	72.5	11.6	1.6	14.3	93
700	平衡	73.3	13.7	0.5	12.5	98.0
700	1000	72.8	12.7	0.4	14.1	99
700	2000	73.1	13.9	0.4	12.6	98
750	平衡	73.3	15.2	0.2	11.4	99.4
750	1000	73.1	15.3	0.2	11.4	99
750	2000	73.2	14.5	0.1	12.2	100

表 3-10 完全改質における吸熱量の比較

炭化水素の種類	完全改質での 吸熱量 [kJ/mol]	S/C=3、等 SV での 炭化水素の流量比 (メタンを1)	S/C=3、等 SV で 完全改質した場合の吸熱量比 (メタンを1)
メタン	164.9	1.000	1.000
エタン	264.9	0.571	0.918
プロパン	374.2	0.400	0.908
ブタン	484.8	0.308	0.905
都市ガス	181.9	0.887	0.978

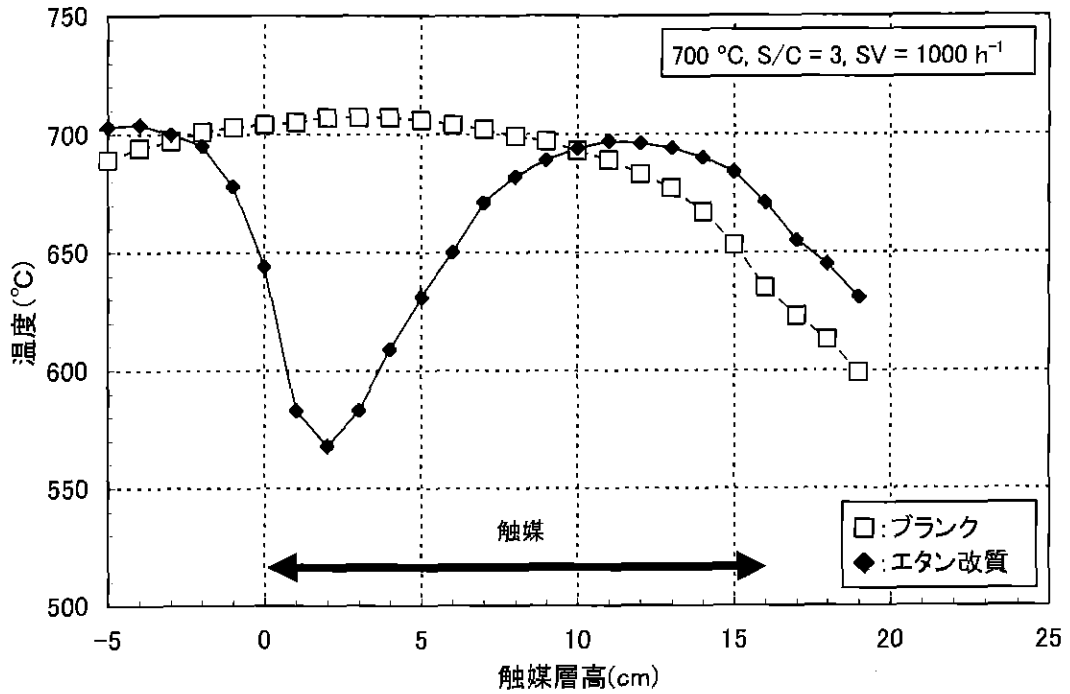


図 3-23 改質管中心の温度分布 (700°C、S/C=3、SV=1000h⁻¹)

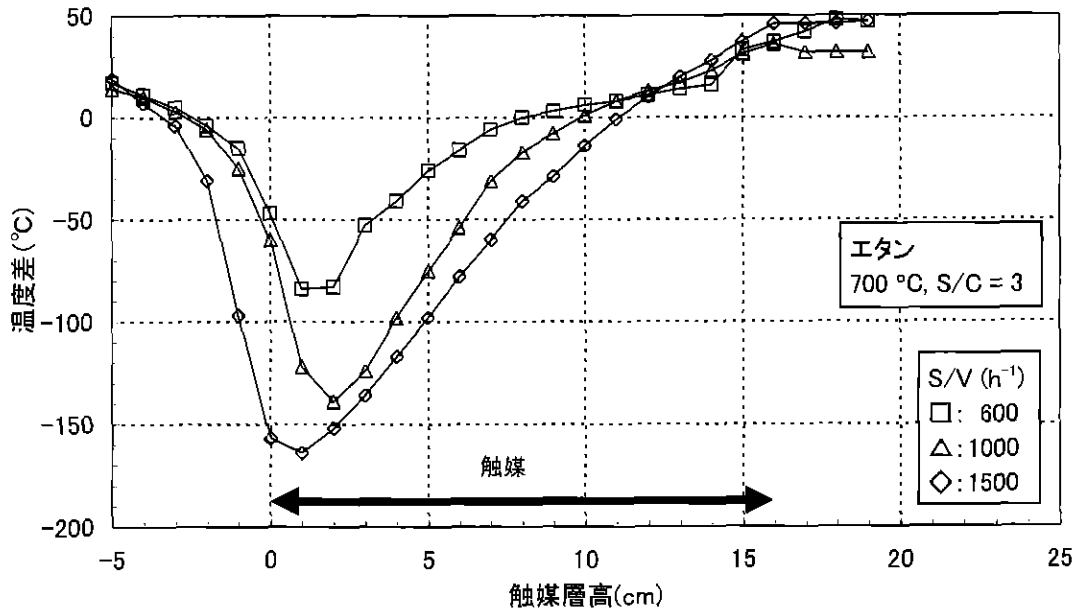


図 3-24 エタン改質における温度分布と SV の関係 (700°C、S/C=3)

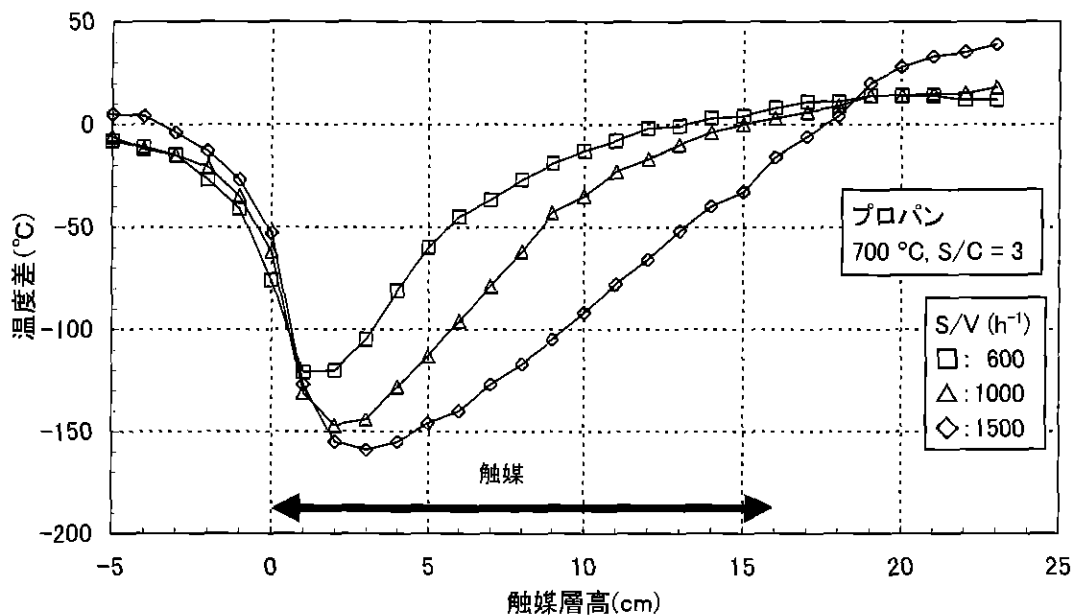


図 3-25 プロパン改質における温度分布と SV の関係 (700°C、S/C=3)

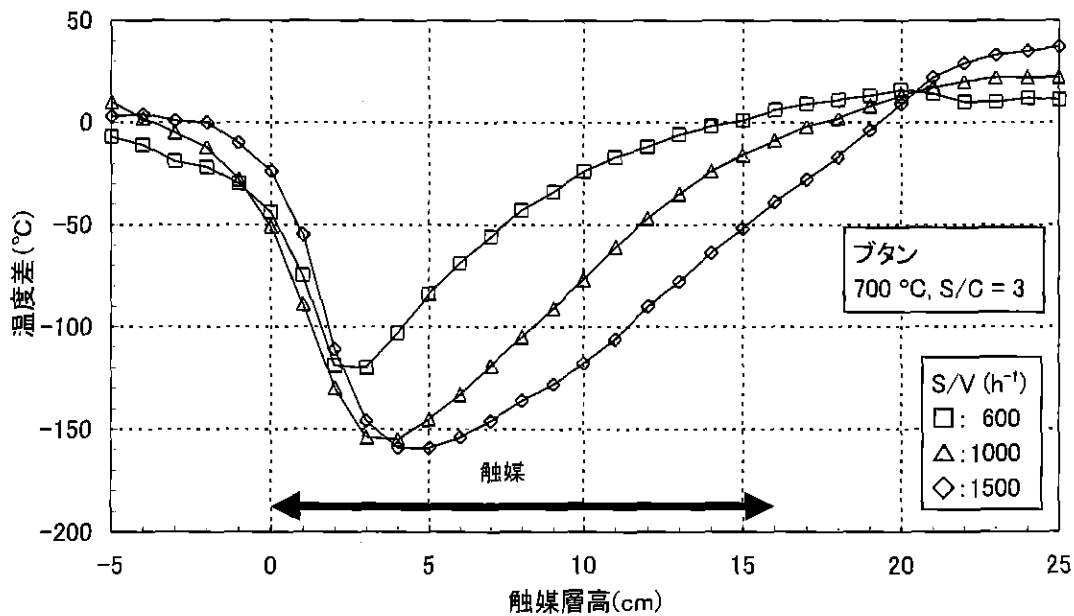


図 3-26 ブタン改質における温度分布と SV の関係 (700°C、S/C=3)

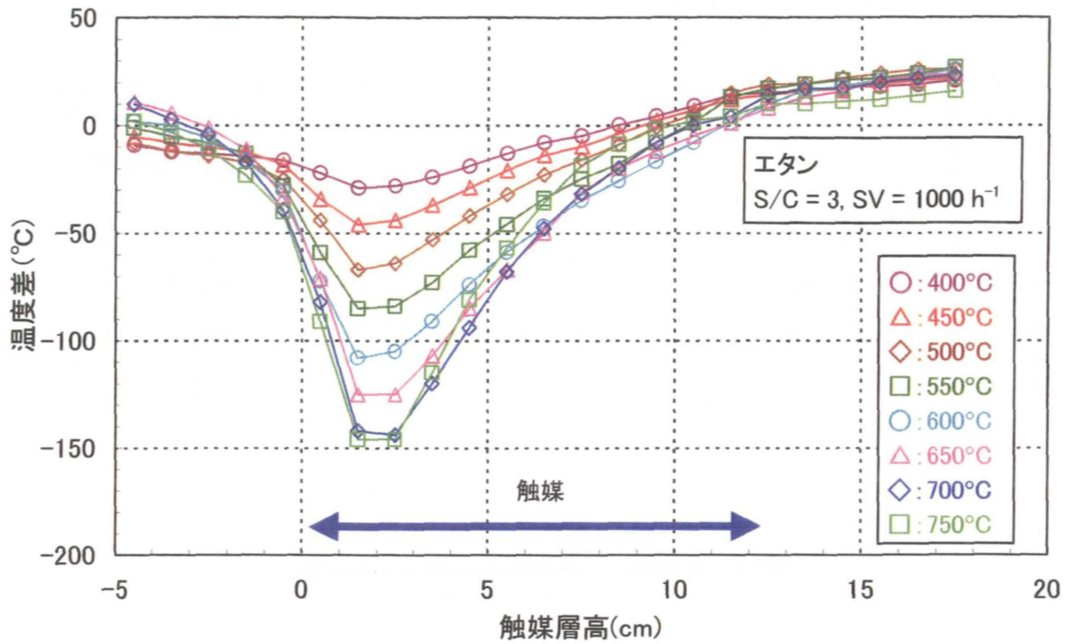


図 3-27 エタン改質における温度分布 (S/C=3、SV=1000h⁻¹)

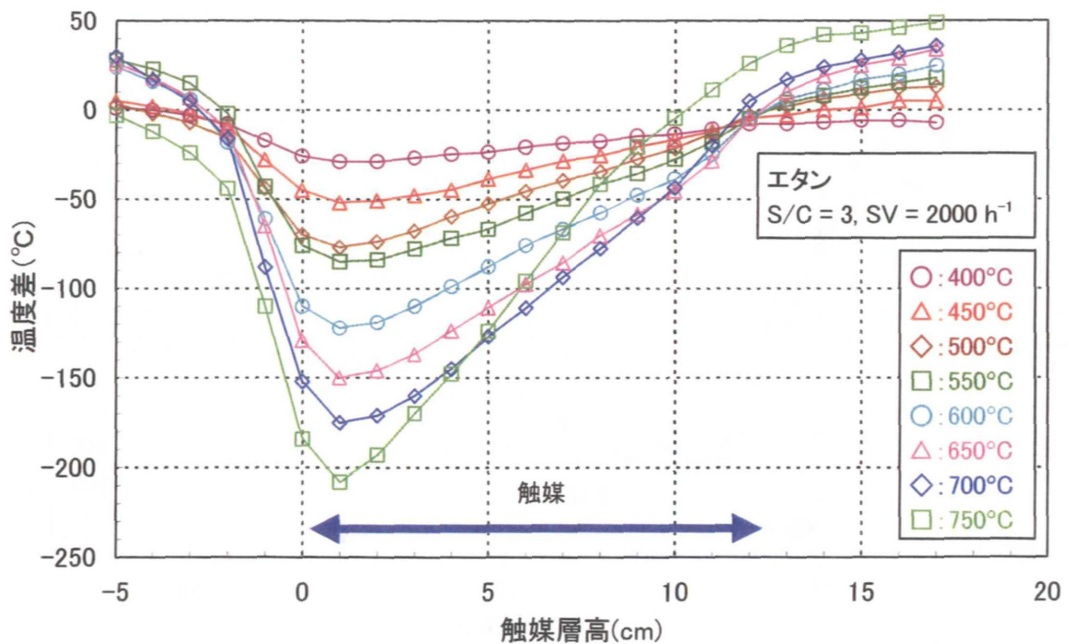


図 3-28 エタン改質における温度分布 (S/C=3、SV=2000h⁻¹)

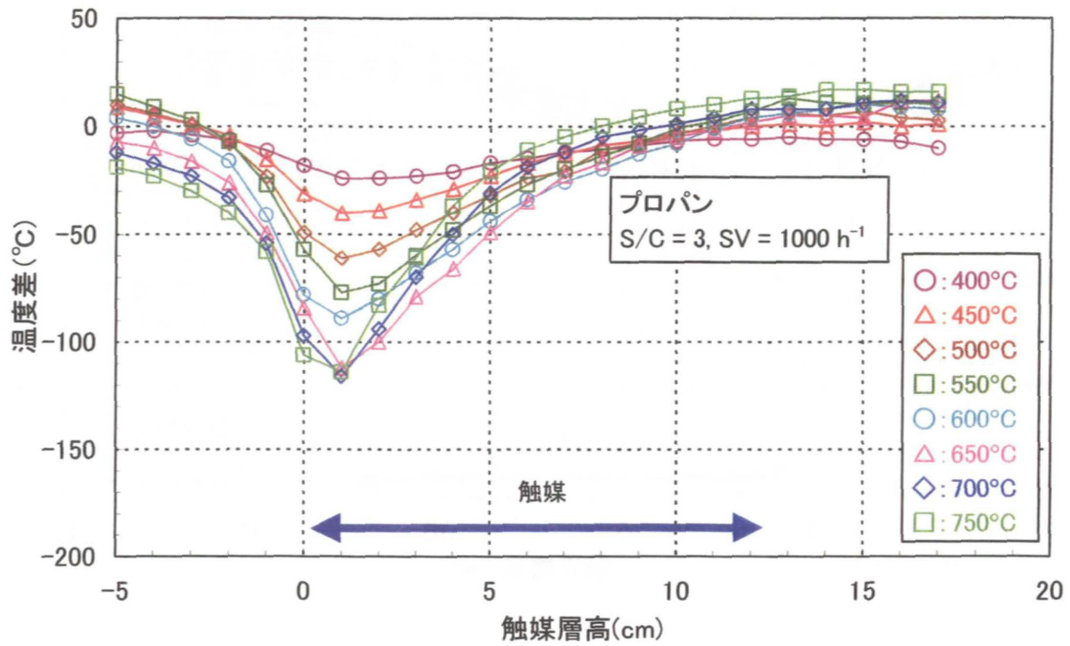


図 3-29 プロパン改質における温度分布 (S/C=3、SV=1000h⁻¹)

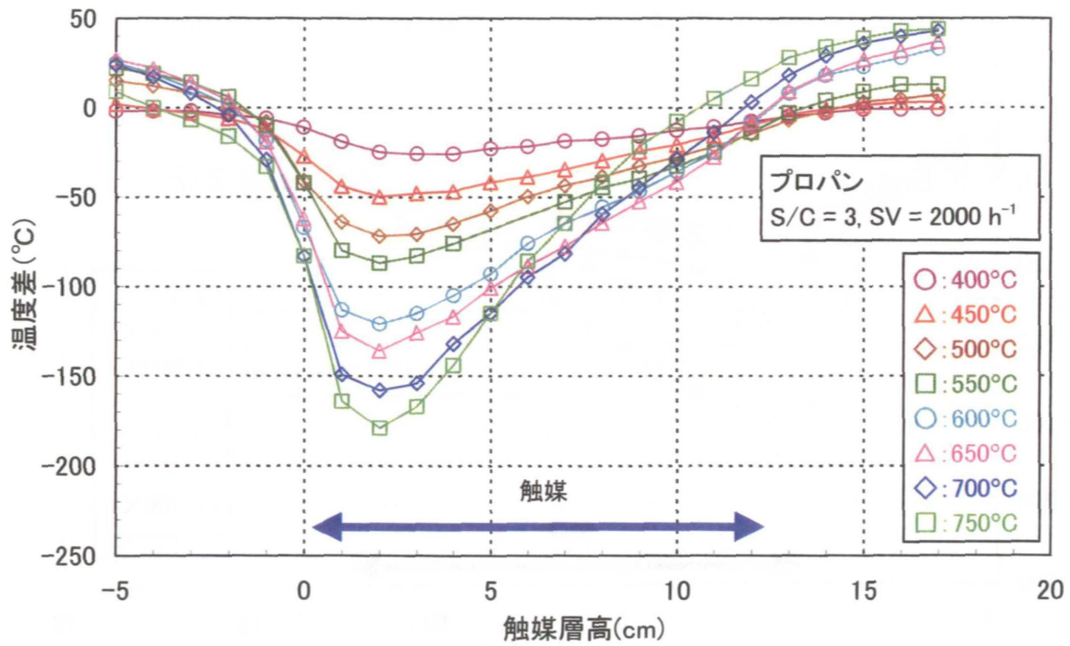


図 3-30 プロパン改質における温度分布 (S/C=3、SV=2000h⁻¹)

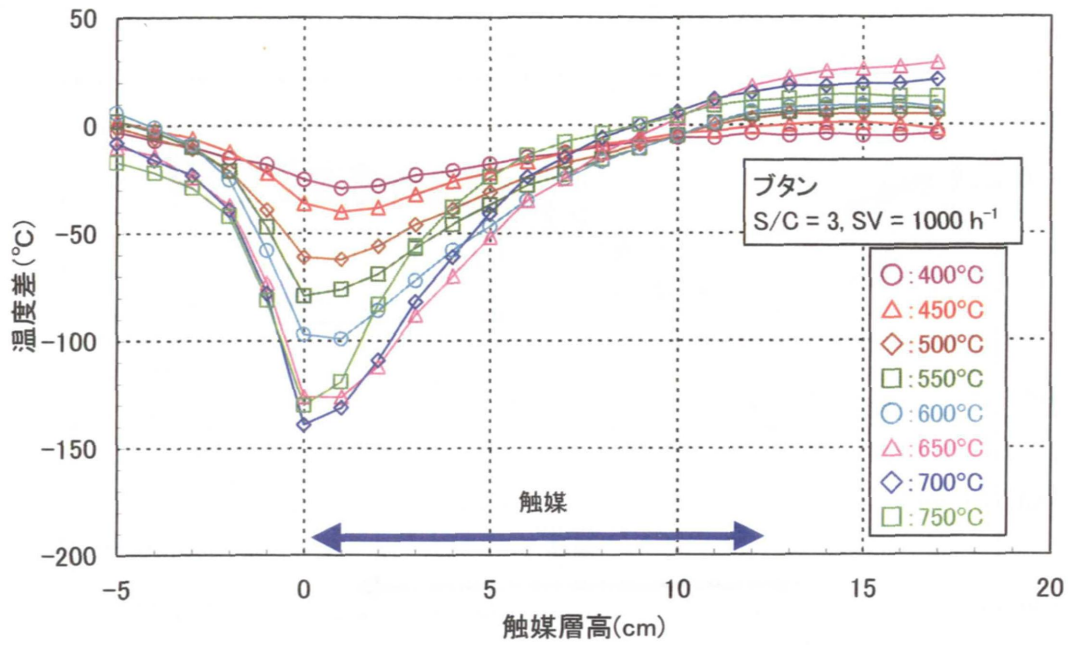


図3-32 ブタン改質における温度分布 (S/C=3、SV=1000h⁻¹)

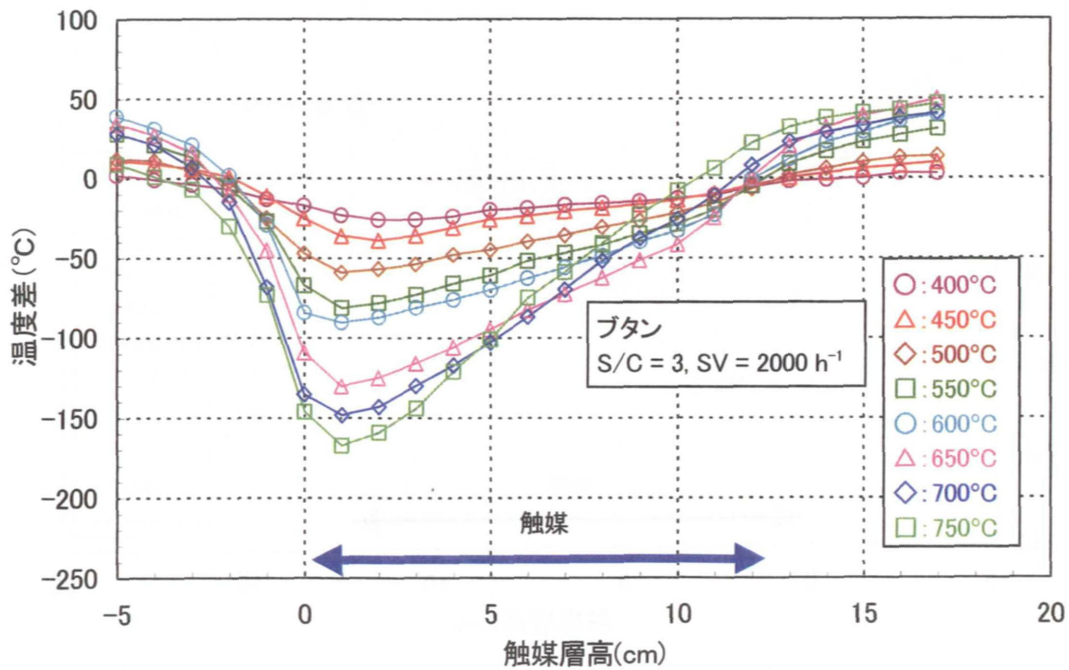


図3-32 ブタン改質における温度分布 (S/C=3、SV=2000h⁻¹)

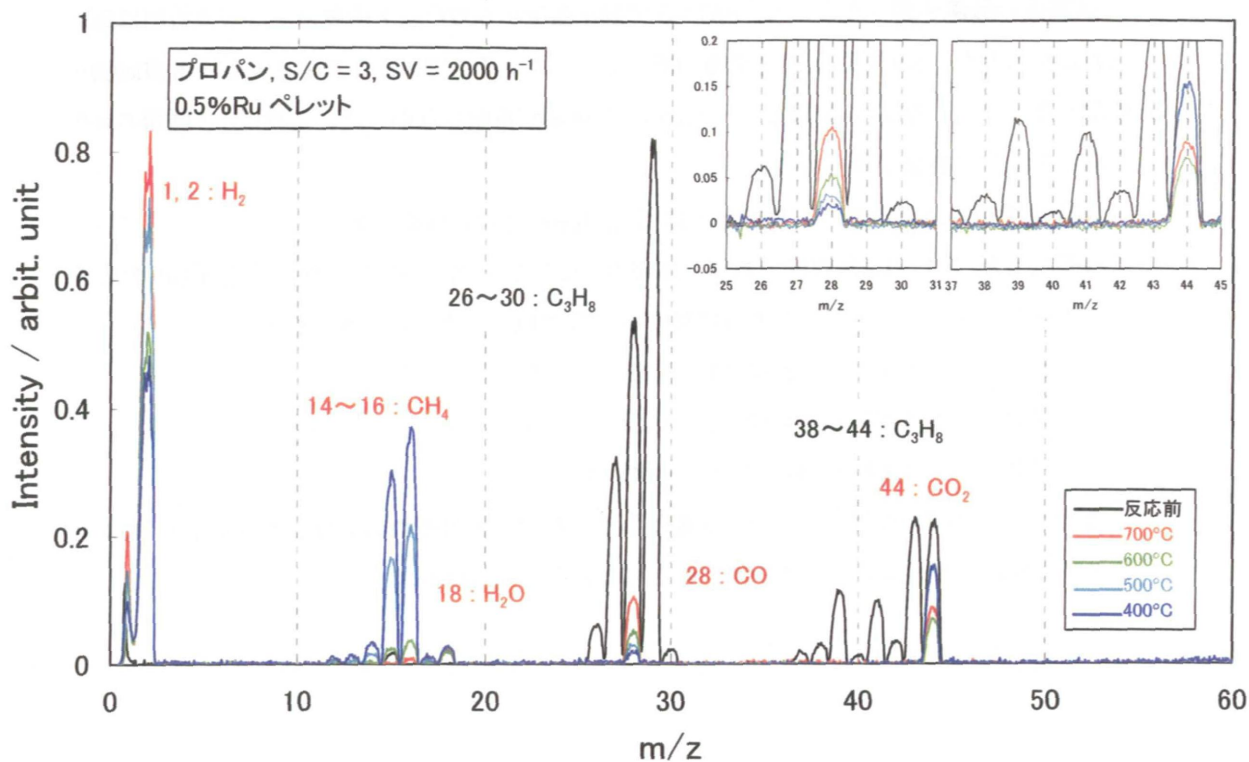


図3-33 反応前後のガスのマススペクトル (プロパン、SV=2000h⁻¹)

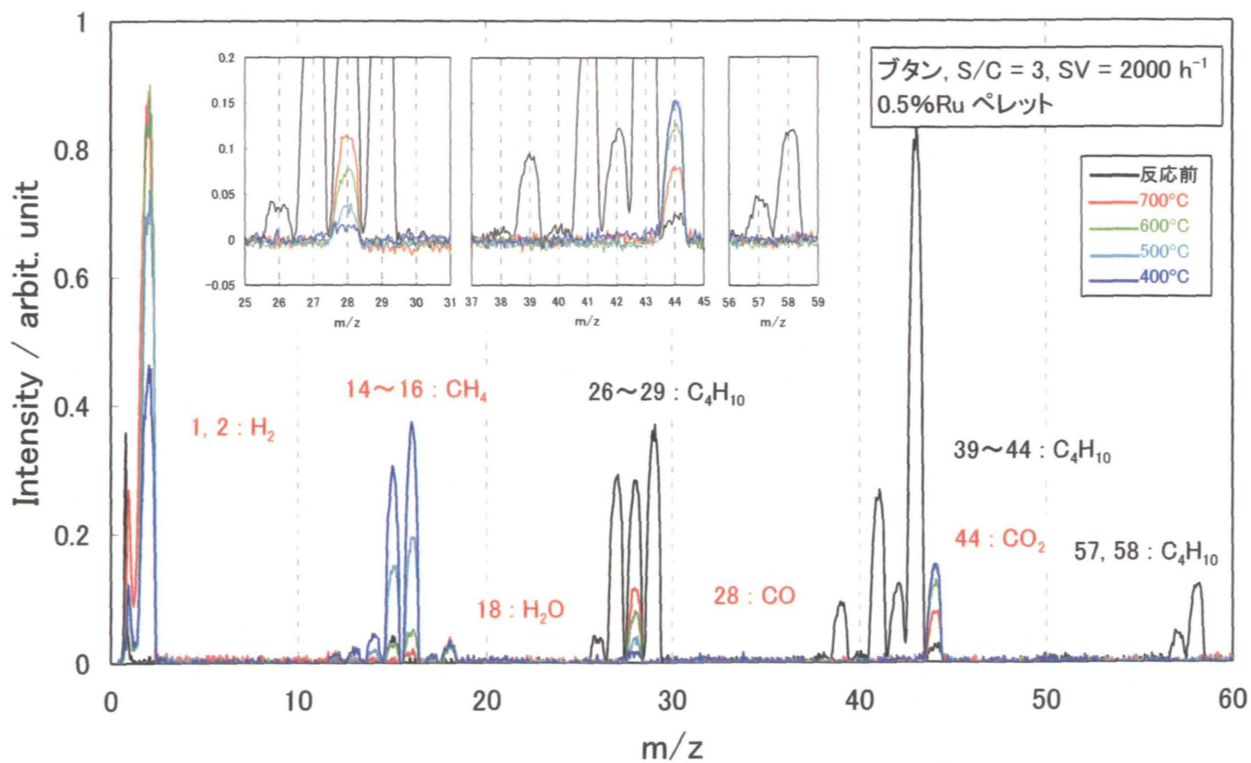


図3-34 反応前後のガスのマススペクトル (ブタン、SV=2000h⁻¹)

(2) 炭素析出とS/Cの関係

試験後の触媒を調べたところ、S/C=3 で設定温度が 600℃以下の場合には炭素析出は認められなかったが、650℃以上では炭素が析出していた。そこで、S/C を大きくして改質試験を行なったところ、S/C=4 では 650～750℃でも炭素が析出しなかった。これは、3 種類の炭化水素ともに同じ結果が得られた。

本研究で用いた都市ガス（平均分子は $C_{1.17}H_{4.33}$ ）に含まれるエタン、プロパン、ブタンはそれぞれ 6.8、3.1、1.2%程度であり、都市ガスに対して S/C=3 の条件で水を添加したときは、エタン、プロパン、ブタン単独に対する S/C は以下のように計算される。

$$\text{エタン： } 1.17 \times 3 / (0.068 \times 2) = 26$$

$$\text{プロパン： } 1.17 \times 3 / (0.031 \times 3) = 38$$

$$\text{ブタン： } 1.17 \times 3 / (0.012 \times 4) = 73$$

都市ガスで S/C=3 程度に水蒸気を添加していれば、それぞれの成分に対する S/C は 4 に比べて十分に大きくなり、炭素析出は起こらないと考えられる。

3.3.4 模擬都市ガスの改質試験

(1) 初期性能

都市ガスの改質試験においても、初めに一定温度で SV の影響を調べた。炉設定温度を 650℃、S/C=3 とし、SV=1000~3000h⁻¹ で変化させた。温度を 650℃としたのは、十分な水素生成には S/C=3 において 650℃以上が必要との結果が前記 3.2 節で得られていることによる。図 3-35 にブランク測定と改質測定の温度差の分布を示す。これより、SV=3000h⁻¹ でも改質反応は起こるが、SV が 1500h⁻¹ 以上では触媒層内で温度が回復していないことがわかる。平衡に到達するには SV=1000h⁻¹ 程度が必要と予想される。

図 3-36 及び図 3-37 にそれぞれ、SV=1000、1500h⁻¹ のときのブランク測定と改質測定の温度差を示す。S/C=3 とし、温度は 400~750℃で変化させた。SV=1000h⁻¹ のときはどの温度においても、ほぼ同じ触媒層高で反応が終了し、触媒の充填されている領域で温度が回復していることがわかる。温度が回復する層高は 650℃以下ではほぼ同じであったが、700、750℃と温度が上がるにつれて温度の上昇速度が速くなり、反応前の温度に到達する層高は小さくなった。SV=1500h⁻¹ の場合にも同様の温度変化が得られたが、触媒のさらに下流まで温度上昇が続いており、触媒層内で温度は回復していない。このことから、どの温度においても、SV=1500 h⁻¹ では十分に平衡に達していないと考えられる。

図 3-38 及び図 3-39 に四重極質量分析計で測定した反応前後のマススペクトルを示す。反応前はメタン以外に C₂~C₄ の炭化水素のピークが観測されているが、反応後に見られるピークは SV=1000、1500h⁻¹ のいずれの場合も H₂、H₂O、CO、CO₂、CH₄ のみであった。挿入図にはそれぞれ、C₂~C₄ のピークが見られる領域を拡大して示している。反応後には m/z=28 の CO のピークと m/z=44 の CO₂ のピーク以外は観測されないことが明らかである。このことより、400℃以上の温度では、SV=1500h⁻¹ 程度でも C₂ 以上の炭化水素が分解して CH₄ などに変化することがわかる。また、ガスクロマトグラフィーに FID 検出器を接続して測定したところ、C₂~C₄ の炭化水素の中で最も多かったエタンでも 10ppm 程度であり、無視できることが確認された。

ガスクロマトグラフィー (TCD 検出器) で測定した生成ガスの組成を表 3-11 に示す。各温度での平衡組成も合わせて示した。SV=1500h⁻¹ では全般に転化率が低い傾向が見られるが、SV=1000h⁻¹ ではほぼ平衡組成と一致した。

以上のことから、S/C=3 のとき、温度範囲 400~750℃において、SV=1000h⁻¹ で平衡に達することがわかった。

表 3-11 都市ガス改質試験における温度とガス組成の関係 (S/C=3)

温度 [°C]	SV [h ⁻¹]	H ₂ [%]	CO [%]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	転化率 [%]
400	平衡	42.8	0.3	44.4	12.5	22.4
	1000	44.6	0.3	43.2	11.9	21
	1500	41.3	0.3	46.8	11.5	-
450	平衡	63.4	0.9	31.4	14.3	32.7
	1000	55.9	1.0	28.9	14.3	30
	1500	50.7	1.0	36.1	13.1	32
500	平衡	62.0	2.3	20.6	15.2	45.8
	1000	63.4	2.3	19.2	15.1	43
	1500	59.1	2.7	24.6	13.7	41
550	平衡	68.5	4.6	12.1	14.8	61.6
	1000	69.2	5.0	11.2	14.7	60
	1500	65.5	5.7	15.8	13.1	56
600	平衡	73.0	7.8	5.9	13.4	78.2
	1000	70.5	8.7	8.6	12.2	66
	1500	70.1	10.0	8.9	11.1	70
650	平衡	75.4	10.8	2.2	11.7	91.1
	1000	75.1	11.9	2.1	10.9	91
	1500	72.3	14.3	4.8	8.6	82
700	平衡	76.2	12.8	0.7	10.3	97.3
	1000	75.8	14.0	0.5	9.8	98
	1500	74.4	17.6	1.2	6.9	95
750	平衡	76.4	14.2	0.2	9.3	99.2
	1000	75.7	14.9	0.1	9.2	99
	1500	75.0	18.6	0.3	6.2	99

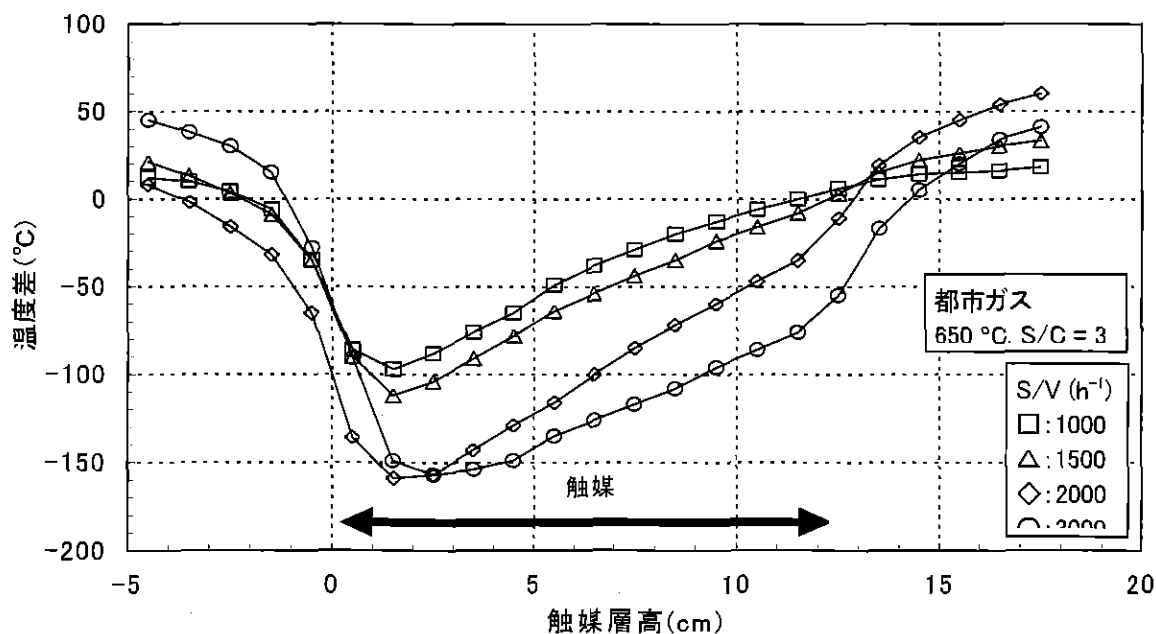


図 3-35 都市ガス改質における温度分布と SV の関係 (650°C、S/C=3)

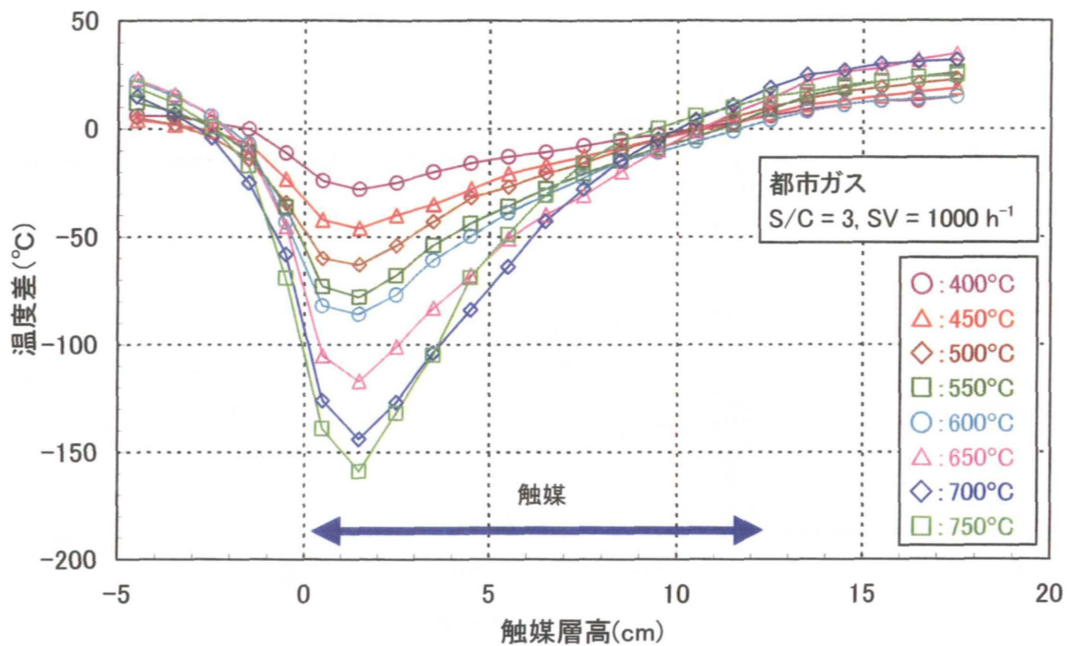


図 3-36 都市ガス改質における温度分布 (S/C=3、SV=1000h⁻¹)

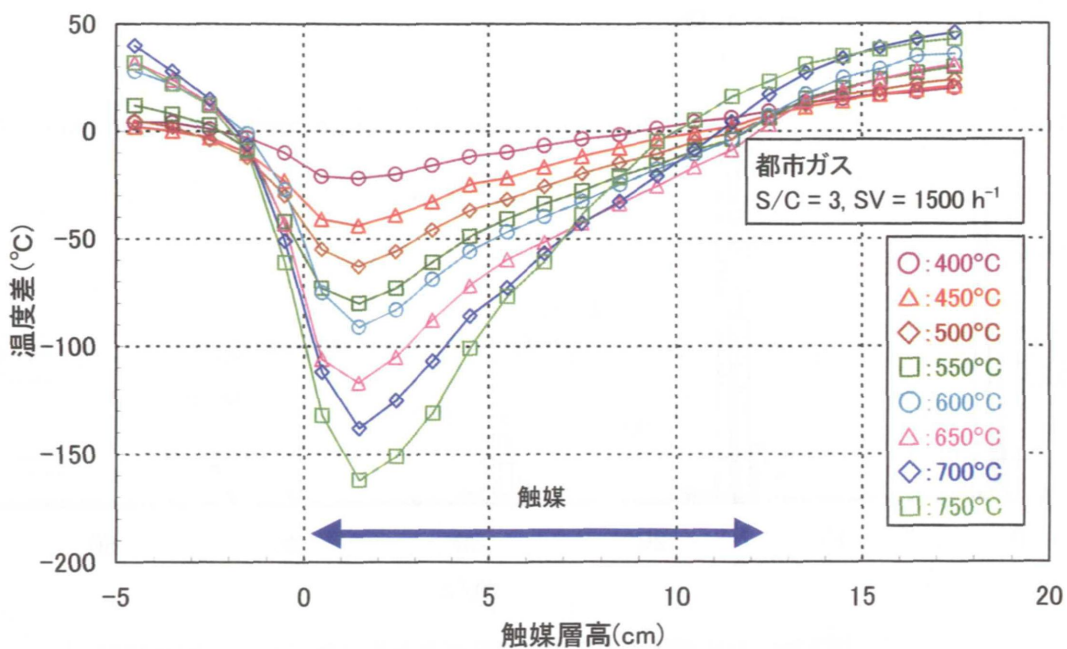


図 3-37 都市ガス改質における温度分布 (S/C=3、SV=1500h⁻¹)

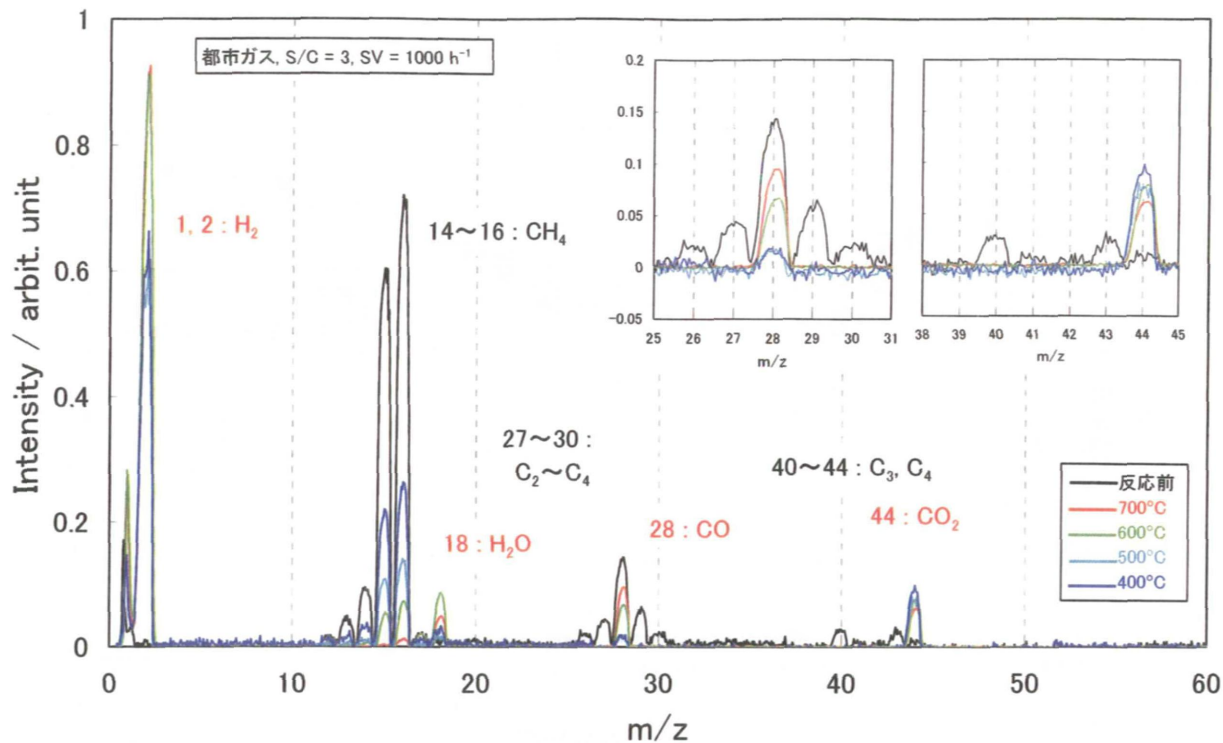


図3-38 反応前後のガスのマススペクトル (都市ガス、SV=1000h⁻¹)

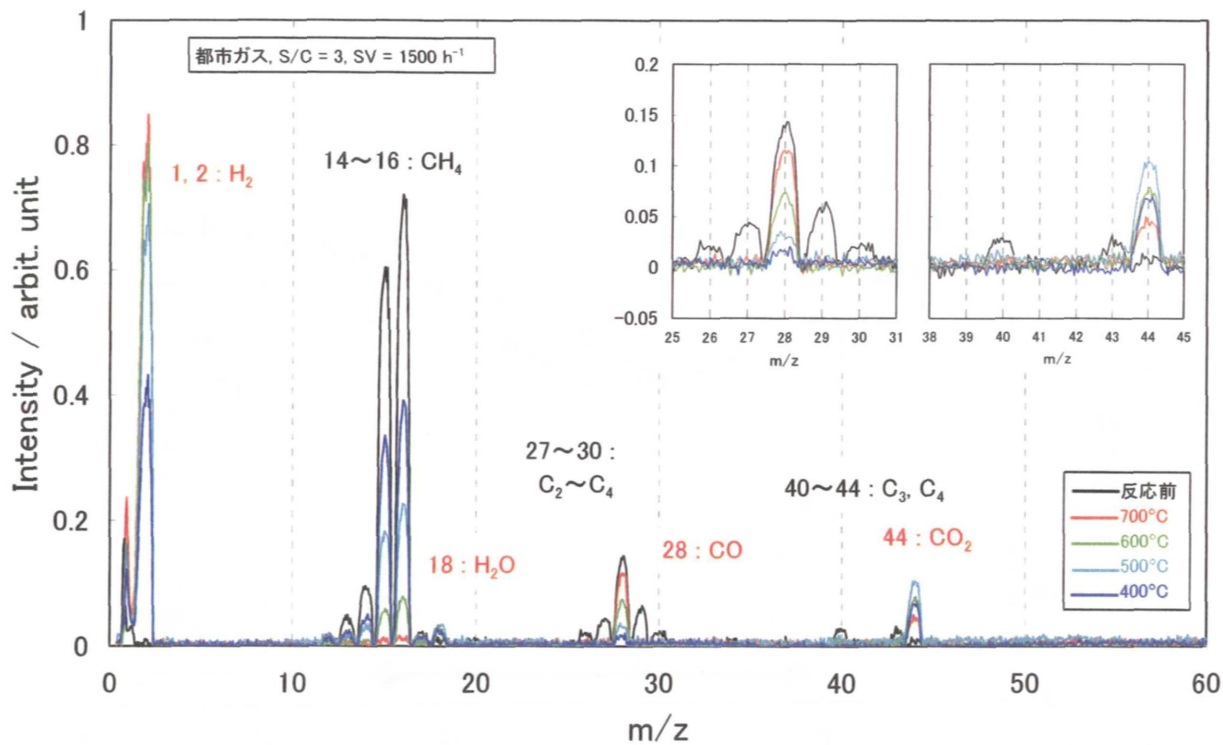


図3-39 反応前後のガスのマススペクトル (都市ガス、SV=1500h⁻¹)

(2) S/C の影響

図 3-40～図 3-43 に S/C をそれぞれ 2、2.5、4、5 としたときの温度分布を示す。設定温度は 550、650、750℃とし、SV は 1000h^{-1} で一定とした。図からわかるように S/C が大きいときにはすぐに温度が一定値まで回復しているが、S/C が小さくなると、温度が回復する層高が大きくなる。S/C=2、2.5 で 650℃以下の温度では、触媒層よりも下流で温度上昇が見られるので、十分に反応が終わっていないと考えられる。一方で、S/C が小さい方が反応による温度低下も大きくなっている。これには、SV= 1000h^{-1} で一定としているために都市ガスの流量が変化していることが影響していると考えられる。すなわち、SV は都市ガスと水蒸気の総量に対して決められるので、S/C が小さいと都市ガスの量が多くなり、結果的に吸熱量が多くなることを示している。測定された生成ガスの組成及びそれぞれの条件での平衡組成を表 3-12 に示す。S/C が大きいほど残留メタンが少なく転化率が大きくなることが示された。特に、この傾向は低温で明瞭である。このことは、逆に都市ガスの量が同じであれば S/C が小さいほど反応量が小さく、結果として吸熱量も小さくなることを示唆している。つまり、SV を一定にして S/C を小さくすると、燃料の量は増加するが、平衡に達するまでに反応する割合は減少する。結果的に、両者の均衡が成り立つこともあり、ある S/C で平衡に達するような SV 値では、S/C を変化させても平衡に近い状態が維持されることが考えられる。表 3-12 に示す結果についても、どの S/C でも実験値と平衡組成がほぼ等しくなっている。なお、炭素析出は S/C=2 のときに起きたが、S/C が 2.5 以上のときは測定したどの温度領域でも見られなかった。

表 3-12 生成ガス組成と S/C の関係

S/C	温度 [°C]	SV [h ⁻¹]	H ₂ [%]	CO [%]	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	転化率 [%]
2	550	平衡	62.8	5.3	18.8	13.1	49.4
		1000	64.2	5.8	17.1	13.0	54
	650	平衡	72.4	13.4	5.2	9.0	81.3
		1000	73.1	14.3	3.7	8.9	86
	750	平衡	75.2	18.1	0.6	6.1	97.6
		1000	75.2	17.9	0.3	6.7	99
2.5	550	平衡	66.1	4.9	15.0	14.0	55.9
		1000	68.0	6.1	12.5	13.4	61
	650	平衡	74.2	12.0	3.3	10.5	87.2
		1000	74.5	13.1	2.2	10.2	91
	750	平衡	75.9	15.9	0.3	7.9	98.7
		1000	75.7	16.0	0.1	8.2	99
4	550	平衡	71.9	4.1	8.1	15.9	71.2
		1000	71.5	4.7	8.7	15.1	68
	650	平衡	76.8	8.8	1.0	13.4	95.6
		1000	76.4	9.0	0.7	13.9	97
	750	平衡	77.0	11.6	0.1	11.4	99.7
		1000	76.5	11.4	0.4	11.7	98
5	550	平衡	74.1	3.7	5.5	16.7	78.6
		1000	72.9	4.5	7.0	15.6	74
	650	平衡	77.5	7.3	0.5	14.7	97.6
		1000	76.8	8.8	0.6	13.9	97
	750	平衡	77.4	9.8	0.0	12.8	99.8
		1000	77.1	11.0	0.4	11.6	98

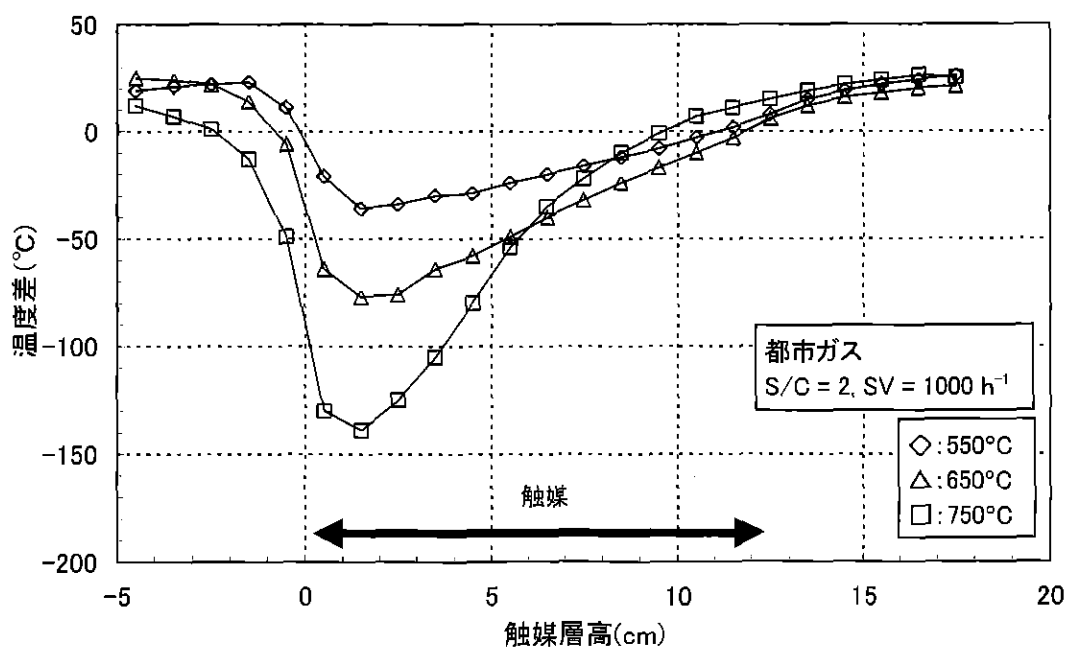


図 4-40 S/C=2 での温度分布 (都市ガス、SV=1000 h⁻¹)

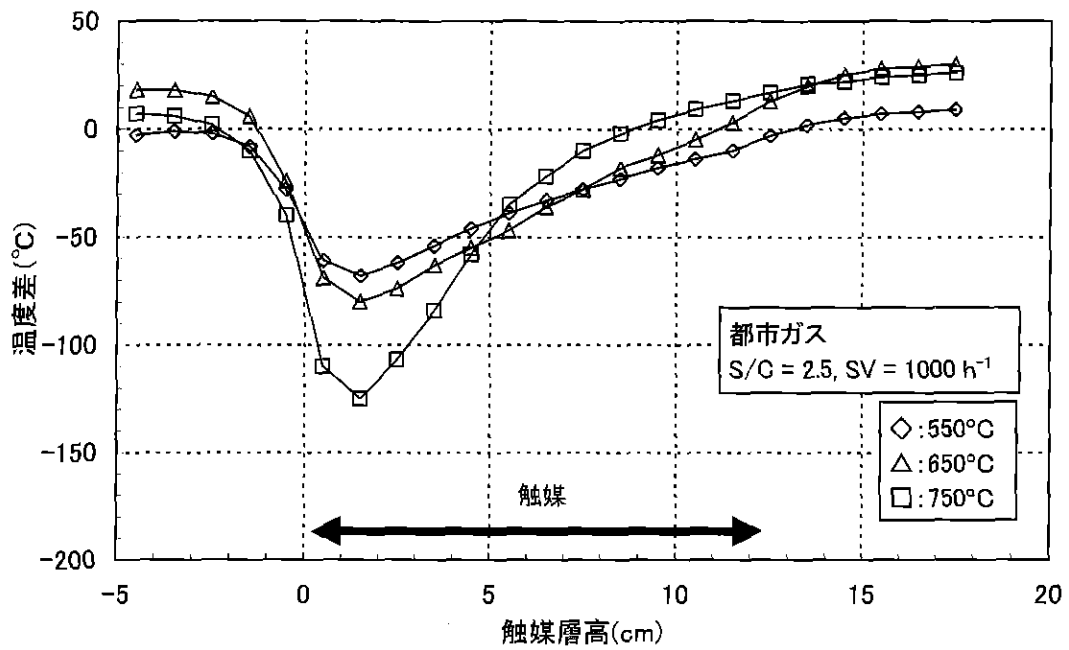


図 3-41 S/C=2.5での温度分布 (都市ガス、SV=1000h⁻¹)

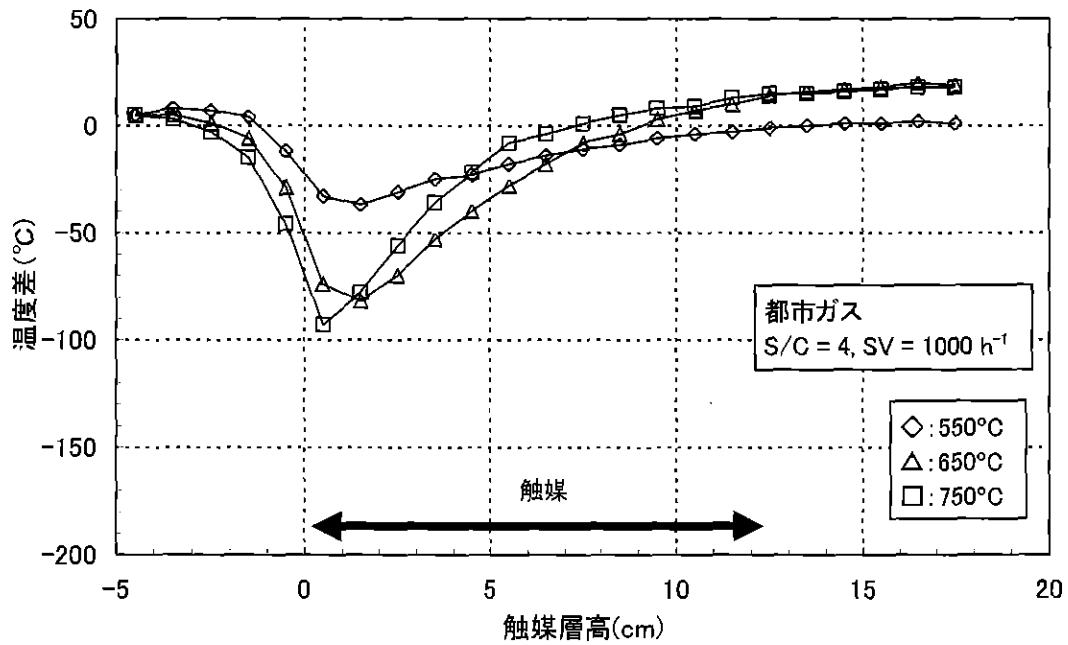


図 3-42 S/C=4での温度分布 (都市ガス、SV=1000h⁻¹)

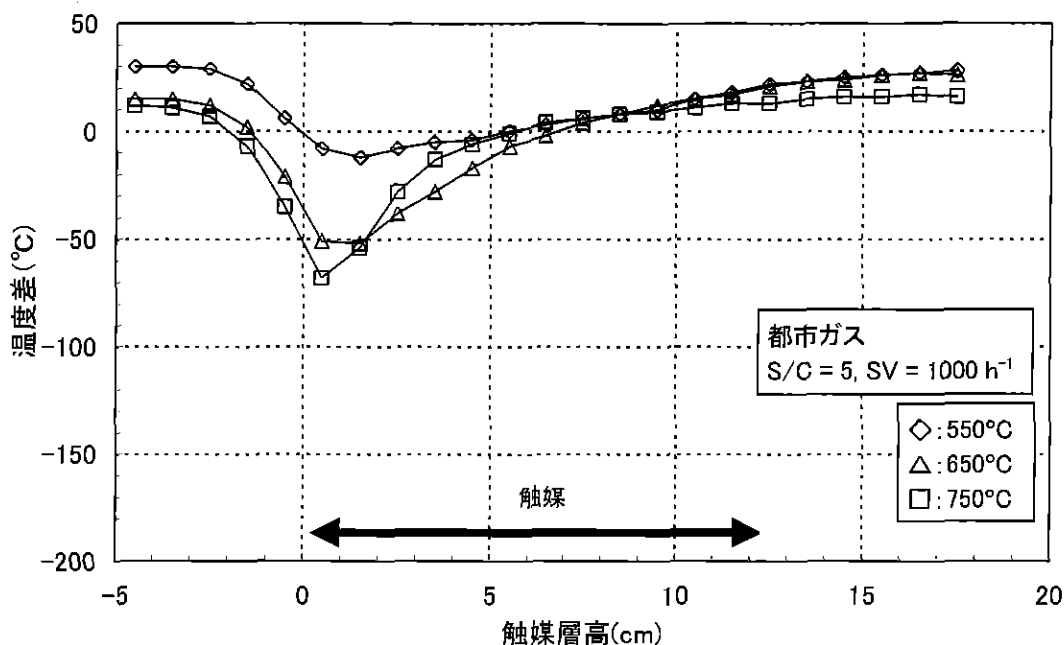


図 3-43 S/C=5 での温度分布 (都市ガス、SV=1000 h⁻¹)

(3) 長期耐久性試験

長期耐久性試験は設定温度700℃とし、S/C=3、SV=1000h⁻¹の条件で行なった。650℃でなく700℃で行なった理由として、高温での粒成長が触媒の劣化の原因であれば温度が高いほど速く影響が現れる、ということがある。図3-44にガスクロマトグラフィーで測定されたガス組成及び炭化水素の転化率の時間変化を示す。ガス組成は平衡状態での濃度に一致し、500hrを超える耐久性試験の間で変化は見られなかった。また、耐久性試験の初期と500hr経過後で測定された温度分布を図3-45に示す。触媒層入口での温度が完全には一致していないが、これには、ブランク測定にも示されているように温度が平坦でないことも影響していると考えられる。温度が最低となる層高は変化していないので、500hr程度では改質性能は安定しているとみなせる。さらに、試験後の触媒を化学的に分析したところ、炭素析出は認められなかった。触媒の改質性能の劣化は一般的には、炭素析出による被毒、あるいは高温での粒成長によると考えられる。加熱による粒成長が原因とすれば、初めは劣化が速く、時間と共に劣化速度が小さくなるのが一般的である。これらのことを考慮すると、0.5%Ruペレット触媒は、都市ガスに対して、少なくとも1000hr程度は安定した改質性能を維持できると考えられる。

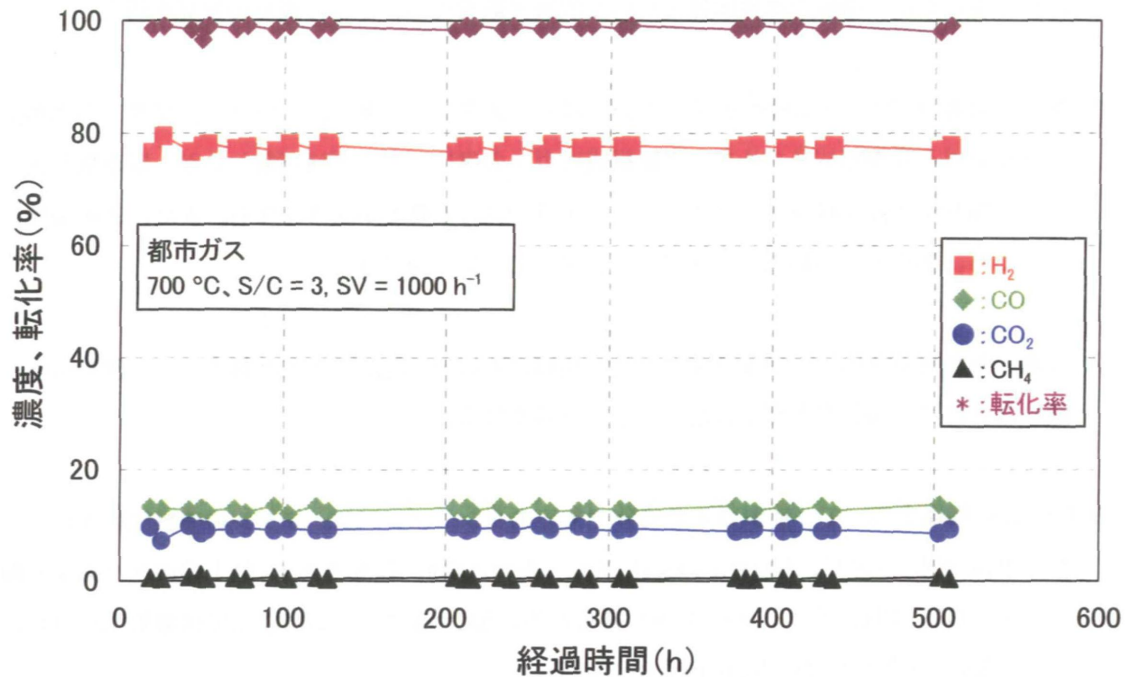


図 3-44 ガス組成、転化率の時間変化 (700°C、S/C=3、SV=1000h⁻¹)

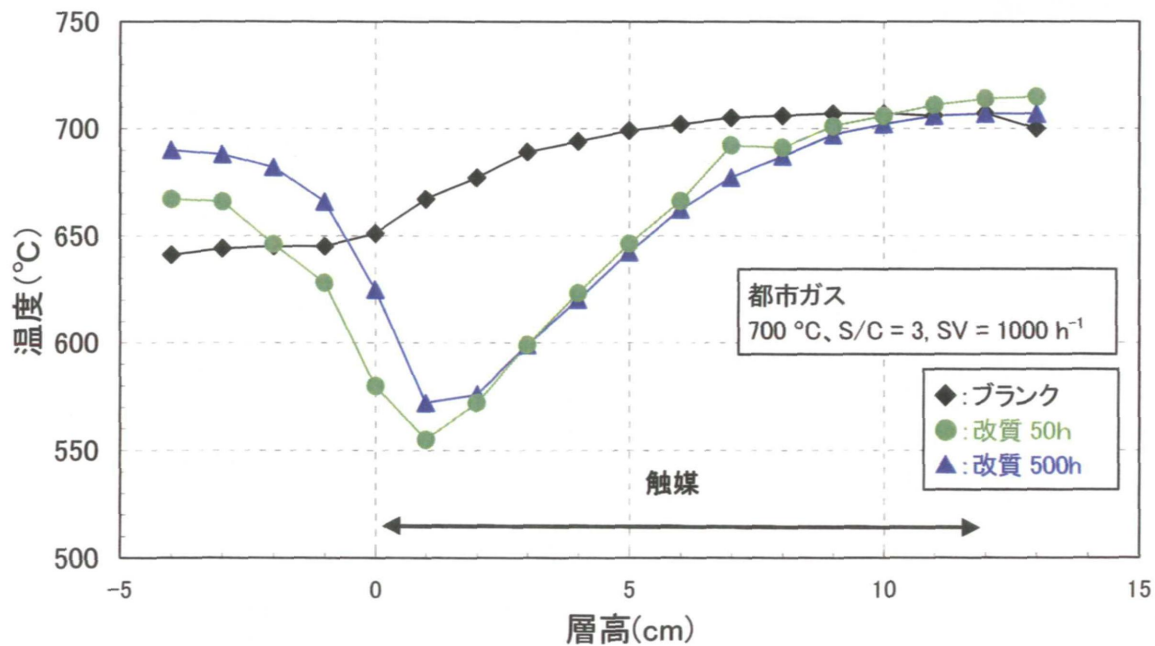


図 3-45 長期試験前後の温度分布の変化 (700°C、S/C=3、SV=1000h⁻¹)

3.4 本章のまとめ

本章では、低温作動 SOFC に適用する都市ガス改質技術の検討として、熱力学的計算による検討を行うとともに、市販の改質触媒を用いた改質実験を行い、以下の通りの知見を得た。

1. 熱力学計算ソフト Factsage を用いて都市ガス、メタン、エタン、プロパン、ブタンの水蒸気改質における平衡組成を求めた。平衡組成はガスの違いによらずほぼ等しいが、炭素数が大きいほど僅かに H_2 、 CH_4 の濃度が低くなり、 CO 、 CO_2 の濃度が大きくなる。また、どの条件においても、都市ガスの結果は、メタンとエタンの中間に位置する。
2. 水素のみが発電反応に寄与する場合のセル出口における $\text{pH}_2/\text{pH}_2\text{O}$ を計算すると、改質温度が低いときには、 S/C を大きくした方が出力は高くなる。
3. 0.5% Ru 触媒を用いて、都市ガスの成分であるエタン、プロパン、ブタンの改質試験を行なった。温度 $400\sim 750^\circ\text{C}$ 、 $\text{S/C}=3$ の条件では、 $\text{SV}=2000\text{h}^{-1}$ 程度でも C_2 以上の炭化水素が分解し、 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2O のみが得られる。 $\text{S/C}=3$ では 650°C 以上で炭素析出が見られるが、 $\text{S/C}=4$ とすれば炭素析出を防止できる。
4. 都市ガスの改質において、 $\text{S/C}=3$ 、温度 $400\sim 750^\circ\text{C}$ の条件では、改質平衡に達するためには $\text{SV}=1000\text{h}^{-1}$ 程度が必要である。また、 $\text{S/C}=2$ では炭素析出の可能性はあるが、2.5 以上では炭素析出は起こらない。

引用文献

1. N.Q.Minh and T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier Science B. V., Amsterdam, The Netherlands (1995)
2. J.L.Bates, in Proceedings of the 16th Energy Technology Conference, p.205 (1989)
3. T.Ogiwara, I.Yasuda, Y.Matsuzaki, H.Yakabe, N.Imanishi, K.Kawate, C. Tamakoshi, 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, p.254 (1998)
4. S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs, J. Electrochem. Soc. 148, A443-A447 (2001)
5. 日本ガス協会, “高カロリーガス製造プロセスに関する技術資料” (1994)
6. 日本ガス協会, “都市ガス事業の現況 2003”
7. 日本ガス協会, “ガス事業便覧-平成 14 年度版” (2002)
8. 触媒学会, “触媒工学講座 9 触媒反応 (4)” (1966)
9. 井上正志, 電気化学, 70, p634-639 (2002)
10. 日本化学会, “化学便覧 基礎編 改訂 4 版” (1993)
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics 60th edn., CRC Press, Inc. Florida (1980)
12. C.W.Bale, P.Chartrand, S.A.Deglerov, G.Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melan, A. D. Pelton, S. Peterson, CalPhad. 26, p189-228 (2002)
13. J.Akikusa, K.Adachi, K.Hoshino, T.Ishihara, Y.Takita, J. Electrochem.Soc.148, A1275-A1278 (2001)
14. 技術情報協会, “触媒劣化メカニズムと防止対策” (1995)
15. K.Eguchi, H.Kojo, T.Takeguchi, R.Kikuchi, K.Sasaki, Solid State Ionics, 152-153C, 411-41 (2002)
16. K.Sasaki, Y.Teraoka, J. Electrochem. Soc. 150, A878-A884 (2003)
17. K.Sasaki, Y.Teraoka, J. Electrochem. Soc. 150, A885-A888 (2003)