

公開用

終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「アンモニア水素ステーション基盤技術」

H26年度～H29年度

研究責任者：広島大学
教授 小島由継

目次

| | |
|--------------------------------|---|
| 1. 本研究の目的 | 1 |
| 2. 研究実施体制 | 1 |
| 3. 研究成果 | 2 |
| 3-1. アンモニア分解技術 | |
| 3-2. アンモニア除去技術 | |
| 3-3. 水素精製技術 | |
| 3-4. 高効率水素製造用要素技術 | |
| 3-5. アンモニア分解・高純度水素供給システムの設計・製作 | |
| 3-6. マイクロチャンネル型アンモニア分解装置の開発 | |
| 3-7. 水素ステーションでの高圧水素供給コスト試算 | |
| 3-8. まとめ | |
| 3-9. 今後の課題 | |
| 4. 外部発表実績 | 5 |
| 5. 特許出願実績 | 5 |
| 6. 参考文献 | 6 |

別添：各研究機関終了報告書

- ・東京工業大学
- ・産業技術総合研究所
- ・広島大学
- ・豊田自動織機
- ・大陽日酸
- ・昭和電工

1. 本研究の目的

アンモニア分解により製造した水素、窒素混合ガス中には、熱力学的制約によりアンモニア 1000 ppm 程度が未反応のまま混入する。1 ppm のアンモニアを含む水素であっても、固体高分子型燃料電池にて 1 週間程度使用すると劣化することが知られている[1]。表 1 には 2012 年 2 月に決められた燃料電池自動車用水素燃料仕様 (ISO14687-2) を示す[2]。アンモニア分解ガスを燃料電池自動車用水素燃料に利用する場合、アンモニア濃度を 0.1 ppm 以下、窒素濃度が 100ppm 以下の濃度まで低減除去することが必要である。

表 1. 燃料電池自動車用水素燃料仕様 (国際規格、2012 年 12 月)

| 仕様 | | ISO14687-2 |
|-------|-------------------------|------------|
| 水素純度 | | 99.97% |
| 非水素成分 | 総炭化水素(C1) | 2ppm |
| | 水分(H ₂ O) | 5ppm |
| | 酸素(O ₂) | 5ppm |
| | N ₂ , Ar | 100ppm |
| | He | 300ppm |
| | 二酸化炭素(CO ₂) | 2ppm |
| | 一酸化炭素(CO) | 0.2ppm |
| | 硫黄化合物 | 0.004ppm |
| | ホルムアルデヒド | 0.01ppm |
| | ギ酸 | 0.2ppm |
| | アンモニア | 0.1ppm |
| | 全ハロゲン化物 | 0.05ppm |

本研究ではプロトン交換膜型燃料電池 (PEMFC) に適用可能なアンモニア分解・高純度水素供給システムを開発する。熱触媒反応を実用的な温度 (550°C 以下) で作動させる技術の研究開発を行う。また、アンモニアを吸蔵・吸着する材料を用いたアンモニア除去技術と水素精製技術を併せて開発することで、上記アンモニア分解技術と組み合わせ、アンモニア濃度が 0.1ppm 以下、窒素濃度が 100ppm 以下の高純度水素を製造する。また、高効率で水素製造する技術開発も行う。さらに、アンモニア分解・高純度水素供給システム (10Nm³/h) を設計・製作し、試運転を行う。

2. 研究実施体制

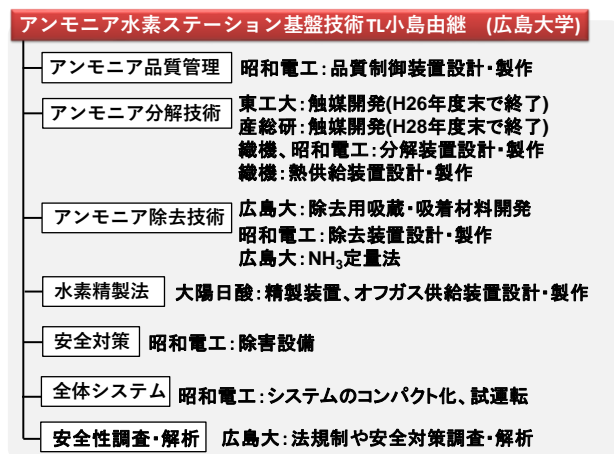


図 1. 研究実施体制図

3. 研究成果

3-1. アンモニア分解技術

金属材料の使用が期待される 500~550°Cにおいて、理論値 (500°Cでの転化率 99.74%、550°Cでの転化率 99.84%)まで分解する世界トップレベルの性能を有する Ru 系触媒を開発した。従来のルテニウム系触媒では残存アンモニア濃度が約 70,000ppm であったものが、今回開発したルテニウム系触媒では 1,000ppm 以下までアンモニアを分解できることを見出した (空間速度: 15,000h⁻¹) (図 2)。500 時間の耐久試験で劣化はなかった。また、触媒の大量合成に向けた触媒調整法の最適化と試作を行い、1Nm³/h スケールのアンモニア分解装置を開発した。

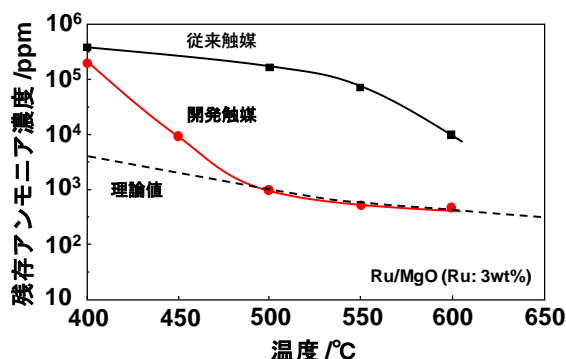


図 2. ルテニウム系触媒のアンモニア分解活性

3-2. アンモニア除去技術

水素 75%、窒素 25%、アンモニア 1000ppm のアンモニア分解模擬ガスを一定流量でゼオライト (Li-X) カラム中に入れて通過させた (動的吸着法)。カラム通過後のアンモニア濃度を波長スキャンキャビティリングダウン分光法 (WS-CRDS 法) を用いたアンモニアアナライザー [3] により測定した。残存アンモニア濃度は 0.02ppm 以下となり、FCV 用水素燃料仕様を充分満たすことがわかった (図 3)。破過曲線から求めたアンモニア吸着量は 5.7wt% (34g/L) となった。また、アンモニアアナライザーの測定間隔は 2 秒と FT-IR 法 (5 分) に比べ短く、迅速に評価が可能であり、パイロットシステム用アンモニア除去装置に組み込むことが可能となった。また、1Nm³/h スケールのアンモニア除去装置を開発した。

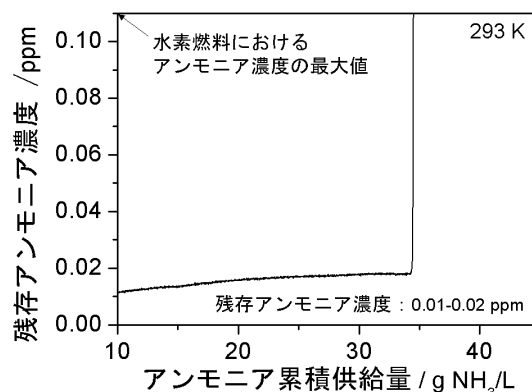


図 3. ゼオライトを充填したカラム通過後のアンモニア濃度 (ゼオライト 0.5g、流量: 500 cm³/min)

3-3. 水素精製技術

アンモニアを 0.1ppm 以下まで除去した水素と窒素の混合ガスには 25% の窒素や微量不純物が含まれている。圧力変動吸着法 (PSA 法) を採用した 1Nm³/h スケールの水素精製装置に水素 75%、窒素 25% の混合ガスを送り、窒素濃度を 100ppm 以下、その他の不純物も FCV 用水素燃料仕様を満足する ppm~ppb オーダーまで同時に除去する技術を確認した。2 塔式 PSA 法から 3 塔式 PSA 法、4 塔式 PSA 法と

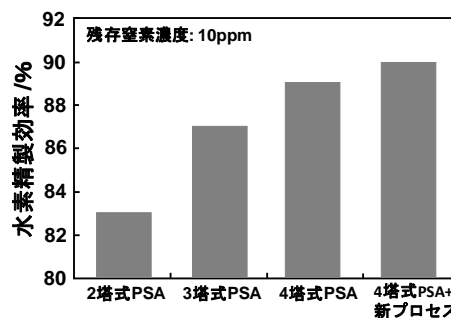


図 4. PSA 法を採用した水素精製装置の水素精製効率

装置の塔数を増やしたところ、水素精製効率が上昇した。さらに、4塔式PSA法を用いた水素精製装置に新プロセスを組み合わせることにより、水素精製効率を90%まで向上させる事に成功した(図4)。

3-4. 高効率水素製造用要素技術

水素精製装置で高純度水素が得られるが、窒素、水素の混合ガスであるオフガスも生成する。これをアンモニア分解の熱源として利用するためのオフガス供給装置を開発した。流量と水素濃度が大きく変動するオフガスを一定流量かつ水素濃度変化±1%以下にする事ができた。また、オフガスを燃焼させアンモニア分解に利用するための熱供給装置を開発した。

アンモニア分解・高純度水素供給システムのエネルギー収支を検討した。このシステムのエネルギー効率Eは(1)式で表せる。

$$E = GE_{H_2} / [E_{NH_3} + E_e + E_{H_2}(G - 0.7)] \quad (1)$$

ここで、 E_{H_2} はアンモニア分解によって得られる水素の燃焼エネルギー(429 kJ/1.5molH₂)、Gは水素精製効率、 E_{NH_3} はアンモニアの燃焼エネルギー(383 kJ/molNH₃)、 E_t は外部投入熱エネルギー、 E_e は外部投入の電力量である。シミュレーションによるとアンモニアを分解するためには、水素精製効率70%として30%のオフガスを熱供給装置に供給する必要がある。ここで、 $E_{H_2}(G-0.7)$ は外部投入熱エネルギーである。この場合、装置稼働の電力量を無視すると、エネルギー効率の計算値は78%となった。また、水素精製効率90%の時、10%のオフガスのみでアンモニアを分解できずアンモニアも熱源として供給する。その場合、水素製造量が水素精製効率70%の時に比べ1.3倍に増えエネルギー効率の計算値は82%となった。

3-5. アンモニア分解・高純度水素供給システムの設計・製作

シェル&チューブ型アンモニア分解装置、アンモニア除去装置、オフガス供給装置付き水素精製装置、熱供給装置とそれらを組み合わせた、アンモニア分解・高純度水素供給システム(パイロットシステム)を設計・製作した(図5)。このシステムの特徴はオフガスをアンモニア分解の熱源として利用することにより、外部燃料を使わないことである。

設計・製作した10Nm³/hスケールパイロットシステムの試運転を行った。4Nm³/hでアンモニアを流すと、理論値でアンモニアを分解したものの放熱ロスが著しく大きくなることがわかった。放熱ロスにはシステムのスケールが大きいほど下がり、300Nm³/h以上のアンモニア分解・水素製造システムは計算により1/10以下になった。サテライト式水素供給基地では

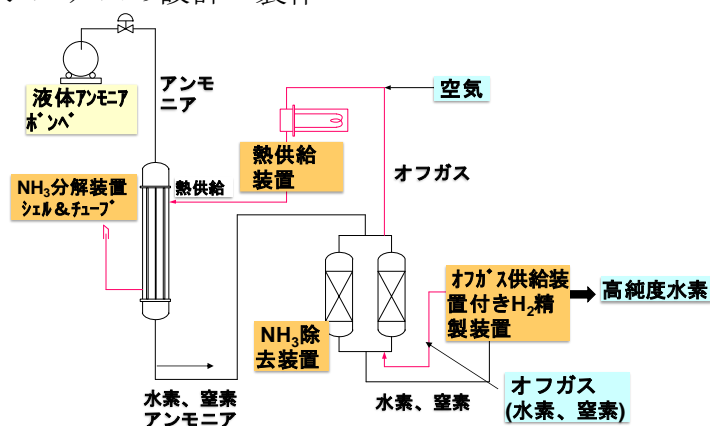


図5. パイロットシステムのフローシート(NH₃流量: 10Nm³/h)

1000Nm³/h スケールのシステムで水素を製造するため、放熱ロスは無視でき、80%程度のエネルギー効率でアンモニアから水素が製造できるものと考えられる。

3-6. マイクロチャンネル型アンモニア分解装置の開発

将来のオンサイト式水素ステーションを目指して、パイロットシステムに利用されているシェル&チューブ型アンモニア分解装置に比べコンパクトが期待できる A4 サイズで SV=10,000h⁻¹、1.3Nm³/h スケールマイクロチャンネル型アンモニア分解装置を設計・製作、性能評価を行った (図 6)。

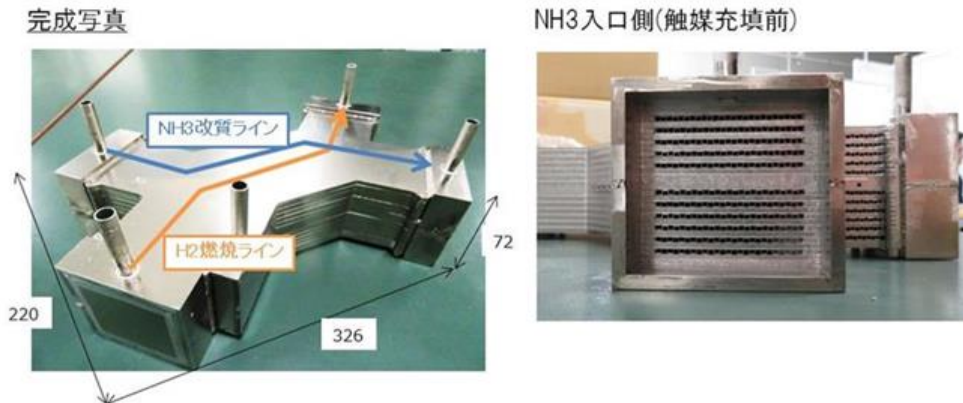


図 6. 試作したマイクロチャンネル型アンモニア分解装置

10%のオフガスとアンモニア混合模擬ガスを混合して触媒燃焼させ、アンモニア分解に利用でき、550℃での転化率 99.6~99.7% (残存アンモニア濃度 1500~2000ppm) を達成した。エネルギー効率の実験値は 80%となり、スケールが小さなマイクロチャンネルでも、高効率でアンモニアを分解することができた。また、インコネル製分解装置では 200 時間後も性能は変化しなかった。

3-7. 水素ステーションでの高圧水素供給コスト試算

サテライト式水素供給基地において、1000Nm³/h スケールで 0.3MPa の高純度水素を製造する。この水素を 19.6MPa に圧縮して、オフサイト式水素ステーションまで輸送し、70MPa に圧縮して利用する場合のコストを試算した (図 7)。ここで、アンモニア価格 30 円/kg、耐用年数 10 年を仮定した。①水素製造コストは 526 円/kg と計算された。なお、本計算方法を用いて得られたアンモニアから水素への変換コストは NEDO の報告書と同程度となった [4]。②圧縮コスト、③輸送コスト、④水素圧縮供給コストは、NEDO の報告書 [5] に従い求めた。また、年間水素需要量については、水素・燃料電池戦略ロードマップ [6]

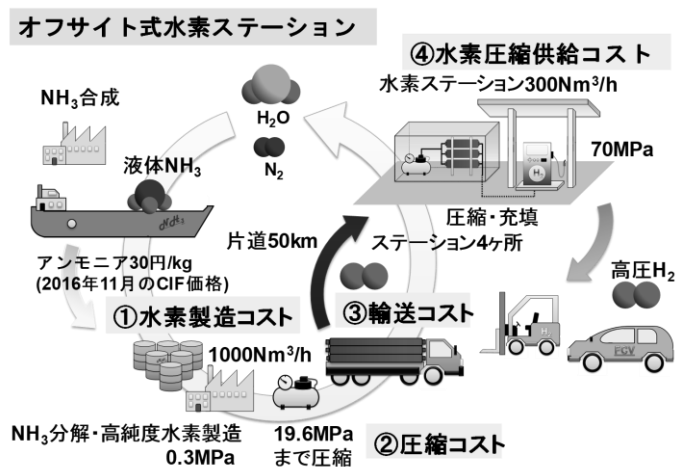


図 7. アンモニアから製造した水素を用いたオフサイト式水素ステーションの概念図

に従い計算した。その結果、アンモニアから製造される水素のオフサイト式ステーションでのコストは水素需要量が多いほど低下し、2020年が4050円/kg、2025年が2000円/kg、2030年が1640円/kg、2035年が1220円/kgとなり、2035年以降、ガソリン等価の価格（1100円/kg）に接近するものと考えられる。

3-8. まとめ

- (1) アンモニア分解により、国際規格を満足する水素製造の要素技術を開発した。
- (2) 高効率でアンモニアから水素燃料を製造するための要素技術を開発し、エネルギー効率は約80%と計算された。また、マイクロチャンネル型分解装置でその効率が約80%となることを実験的に確認した。
- (3) パイロットシステムの試運転を行った。放熱ロスから、300Nm³/h以上ではシェル&チューブ型アンモニア分解装置、300Nm³/h以下ではマイクロチャンネル型アンモニア分解装置が有利と考えられた。
- (4) 水素燃料電池戦略ロードマップに従った計算結果により、2035年以降、アンモニアから製造されステーションで供給される高圧水素価格は1100円/kg(ガソリン等価の価格)に接近するものと考えられる。

3-9. 今後の課題

- (1) オンサイト式水素ステーションやFCフォークリフトステーションに向けて、マイクロチャンネル型分解装置の大型化生産技術開発
- (2) サテライト式水素供給基地で製造する水素の用途開拓（工業用、水素ステーション用）
- (3) 水素精製装置の簡素化、低価格化

4. 外部発表実績

(単位：件数)

| 学会発表 | 講演 | 査読付論文 | 査読なし論文 | 取材 | 合計 |
|------|----|-------|--------|----|----|
| 24 | 29 | 7 | 15 | 15 | 90 |

5. 特許出願実績

| | 出願番号 | 発明の名称 | 出願年月日 | 出願人 |
|---|---------------|---|------------|---|
| 1 | 特願2015-011458 | アンモニア除去及びこれを用いたアンモニア除去方法 | 平成27年1月23日 | 国立大学法人広島大学 |
| 2 | 特願2015-038592 | アンモニア分解触媒及び該触媒の製造方法並びに該触媒を用いたアンモニアの分解方法 | 平成27年2月27日 | 国立研究開発法人産業技術総合研究所 |
| 3 | 特願2015-238986 | アンモニア除去材料、アンモニア除去方法及び燃料電池自動車用水素ガスの製造方法 | 平成27年12月7日 | 国立大学法人広島大学、昭和電工株式会社、大陽日酸株式会社、株式会社豊田自動織機 |
| 4 | 特願2015-238988 | アンモニア除去設備、アンモニア除 | 平成27年12月 | 昭和電工、広島大学 |

| | | | | |
|----|---|--|-------------|---|
| | | 去方法、水素ガスの製造方法 | 7日 | |
| 5 | 特願2016-043840 | アンモニア分解装置及び水素ガス製造装置 | 平成28年3月7日 | 昭和電工株式会社 |
| 6 | 特願2016-038849 | アンモニア除去設備及び除去方法、水素ガスの製造装置及び製造方法、燃料電池並びに輸送機 | 平成28年3月1日 | 昭和電工株式会社 |
| 7 | PCT/JP2016/086441 (国内出願番号:特願2015-238986) | アンモニア除去材料、アンモニア除去方法及び燃料電池自動車用水素ガスの製造方法 | 平成28年12月7日 | 国立大学法人広島大学、昭和電工株式会社、大陽日酸株式会社、株式会社豊田自動織機 |
| 8 | PCT/JP2016/086434 | アンモニア除去設備、アンモニア除去方法、水素ガスの製造方法 | 平成28年12月7日 | 昭和電工株式会社、国立大学法人広島大学 |
| 9 | 特願2016-249791 | 水素製造装置及び水素製造方法 | 平成28年12月22日 | 昭和電工株式会社 |
| 10 | PCT/JP2017/008309 | アンモニア分解装置及び水素ガス製造装置 | 平成29年3月2日 | 昭和電工株式会社 |
| 11 | 106107226 (台湾) | アンモニア分解装置及び水素ガス製造装置 | 平成29年3月6日 | 昭和電工株式会社 |
| 12 | 特願2017-083557 | 水素ガス製造方法、及び水素ガス製造方法 | 平成29年4月20日 | 大陽日酸株式会社 |
| 13 | 特願2017-083557 | 水素ガス製造方法、及び水素ガス製造方法 | 平成29年4月20日 | 大陽日酸株式会社 |
| 14 | 特願2017-175881 | 燃料電池システム | 平成29年9月13日 | 株式会社豊田自動織機 |
| 15 | 特願2017-220439 | アンモニア除害液及びアンモニア除害方法 | 平成29年11月15日 | 国立大学法人広島大学 |
| 16 | PCT/JP2017/45106 | 水素製造装置及び水素製造方法 | 平成29年12月19日 | 昭和電工株式会社 |
| 17 | 台湾 106144518 | 水素製造装置及び水素製造方法 | 平成29年12月19日 | 昭和電工株式会社 |

6. 参考文献

- [1]. R. Halseid, P. J.S. Vie, R. Tunold, Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources 154 , 343-350 (2006)
- [2]. 高木靖雄、水素エネルギー技術に関する ISO 規格 -燃料自動車用水素燃料仕様標準化 WG12 の活動、水素エネルギーシステム Vol.33, No.3, 17-22 (2008), <https://www.iso.org/standard/55083.html>
- [3]. 山中勤、恩田 裕一、波長スキャンキャビティリングダウン分光法を用いた水同位体分析計の測定精度について、筑波大学陸域環境研究センター報告、No.12、31～40、

(2011)

- [4]. 平成26年度～平成27年度成果報告書、水素利用等先導研究開発事業、エネルギーキャリアシステム調査・研究、エネルギーキャリアシステムの経済性評価と特性解析、平成28年2月、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合研究機構、(委託先) 一般財団法人 エネルギー総合工学研究所、p. 213、215、216
- [5]. 平成20年度成果報告書、水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発、次世代技術開発・フイージビリティスタディ等、技術シナリオに関するフイージビリティスタディ等研究開発、水素キャリアに応じたフイージビリティスタディ、平成21年3月、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構
- [6]. 水素・燃料電池戦略ロードマップ～水素社会の実現に向けた取組の加速～、平成26年度6月23日策定、平成28年3月22日改訂、水素・燃料電池戦略協議会