公開用

終 了 報 告 書

SIP(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」

研究題目「水素精製法」

研究開発期間:平成26年10月1日~平成30年9月30日
研究担当者:
正立 貴義
所属研究機関:
大陽日酸株式会社

目次

1.	本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
2.	研究開発目標とマイルストーン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	8
3.	研究開発実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
3 —	1. アンモニア由来水素の移動体 FC 向け燃料への適応検証・・・・・・・	9
3 —	1-1. アンモニア分解ガスの分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
3 —	1-1-1. 燃料電池自動車用水素の性状・・・・・・・・・・・・・・・	9
3 —	1-1-2. アンモニア分解水素ガス・・・・・・・・・・・・・・・・	9
3 —	1-1-3. アンモニア分解水素ガスの分析・・・・・・・・・・・・・・・	0
3 —	1-1-3-1. イオン分析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	0
3 -	1-1-3-2. ホルムアルデヒドの分析・・・・・・・・・・・・・・・・	1
3 —	1-1-3-3. 直鎖炭化水素(C ₁ ~C ₅), He, Ar, N ₂ , CO, CO ₂ , O ₂ の分析・1	1
3 -	1-1-4. アンモニア分解水素ガスの分析のまとめ・・・・・・・・1	2
3 —	1-2. アンモニア分解水素の精製方法の検討・・・・・・・・・・・1	3
3 —	1-2-1.残留アンモニアの除去方法・・・・・・・・・・・・・・・・	3
3 —	1-2-2. 窒素ガスおよびメタンガスの除去方法・・・・・・・・・・1	3
3 —	1-2-3. 水分の除去方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
3 -	1-2-4. アンモニア分解水素の精製方法の検討結果・・・・・・・1	4
3 —	1-3. FC 向け燃料への適応検証結果・・・・・・・・・・・・・・・ 1	4
3 —	2. アンモニア分解ガスの精製試験・・・・・・・・・・・・・・・・・1	6
3 —	2-1. アンモニア分解水素ガスの精製方法の検討・・・・・・・・・・1	6
3 —	2-1-1. アンモニア分解水素ガスの基準組成・・・・・・・・・・・1	6
3 —	2-1-2.水素精製用の吸着剤の探索・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	7
3 —	2-1-3. 水素精製プロセス・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
3 —	2-2. 水素精製実験装置の製作・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
3 —	2-2-1. 実験装置の設計方針・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9
3 —	2-2-2. 実験装置の仕様・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	0
3 —	2-3. 水素精製実験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・2	1
3 —	2-3-1. 真空再生式 PSA 試験結果・・・・・・・・・・・・ 2	1
3 -	2-3-2. 大気圧再生式 PSA 試験結果・・・・・・・・・・・ 2	2
3 -	2-4. アンモニア分解ガスの精製試験結果・・・・・・・・・・・2	3
3 —	3. 水素精製パイロット試験装置の製作・・・・・・・・・・・・・2	4
3 -	3-1. 水素精製パイロット試験装置の設計条件検討・・・・・・・・2	4
3 —	3-1-1. 多塔式 PSA プロセスによる水素純度・回収率の向上・・・・ 2	4
3 —	3-1-2. PSA 入口ガス流量の変動抑制・・・・・・・・・・・・2	27
3 —	3-1-3. PSA 排気ガスの流量・水素濃度変動の抑制・・・・・・・3	\$ O
3 —	3-1-3-1. PSA 排気ガスの流量変動の抑制・・・・・・・・・・ 3	0
3 —	3-1-3-2. PSA 排気ガスの水素濃度変動の抑制・・・・・・・・ 3	31
3 —	3-2.水素精製パイロット試験装置の製作・・・・・・・・・・・3	3
3 —	3-2-1.水素精製パイロット試験装置の設計条件・・・・・・・・・3	4

3 —	3 —	2-	2.	水	素	精	製	パイ	1	\Box	ツ	\mathbb{P}	試調	険 }	裝置	置の	D墩	作	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3	4
3 —	3 —	3.	水	素精	製	パ	1		ツ	ト	試	験	装词	置(の導	製作	乍紀	課	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3	5
3 —	4.	水素	精	製パ	1	\Box	ツ	ト	武	颜	裝	置	のì	軍車	云	試驗	ۥ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	3	5
3 -	4 -	1.	水	素精	製	パ	1		ツ	ト	試	験	装置	置(の;	ガン	マ分	瀚	能	力	試	験	•	•	•	•	•	•	•	•	3	7
3 —	4 -	2.	水	素精	製	パ	1		ツ	ト	試	験	装词	置(の打	非気	貳大	Ĭス	供	給	試	験	•	•	•	•	•	•	•	•	3	8
3 —	4 -	3.	水	素精	製	パ	1		ツ	ト	試	験	装词	置(Dì	重約	売運	軭	試	験	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4	0
3 —	4 -	4.	水	素精	製	パ	1		ツ	ト	試	験	装词	置(の言	試驗		課	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4	0
3 —	5.	まと	め	••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4	1
3 —	6.	今後	の	課題	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4	1
4.	外剖	3発表	実	績	••		• •	•	•	•	•		••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4	2
5.	特許	F出願	复実為	績	•••	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4	3
6.	参考	;文献	ŧ•	••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	4	3

図表一覧

- 図1. アンモニアを利用した水素ステーションのイメージ図
- 図2. サテライト式水素供給基地概念図
- 図3.シェル&チューブ型アンモニア分解・高純度水素供給システム概念図 (サテライト式水素供給基地向けの実証システム)
- 図4.マイクロチャンネル型アンモニア分解・高純度水素供給システム概念図 (オンサイト式水素ステーション向け構成)
- 図5.アンモニア分解式水素製造装置のフローデザイン案
- 図6. Ca-A型ゼオライトの25℃における吸着等温線
- 図7. 各種イオン交換 X 型ゼオライトの 25℃での窒素ガス吸着等温線
- 図8. 各種イオン交換X型ゼオライトの25℃での窒素ガス吸着等温線(低圧部)
- 図9.水素精製試験装置のガスフローシート
- 図10. 真空再生式 PSA 試験結果、水素ガス回収率と不純物濃度の関係
- 図11. 大気圧再生式 PSA 試験結果、水素ガス回収率と N2 濃度の関係
- 図12. 大気圧再生式 PSA 試験結果、水素ガス回収率と CH4 濃度の関係
- 図13.多塔式 PSA プロセスによる水素精製能力向上

精製水素中の窒素ガス濃度と水素回収率の関係

- 図14.2塔式 PSA 装置のフロー図
- 図15.3塔式 PSA 装置のフロー図
- 図16.4塔式 PSA 装置のフロー図
- 図17.3塔式 PSA 装置の各ガス流量変化
- 図18.3塔式 PSA 装置の各ガス圧力変化
- 図19.4塔式 PSA 装置の各ガス流量変化
- 図20.4塔式 PSA 装置の各ガス圧力変化

- 図21. 排気ガスを一定流量で供給する PSA 装置のフロー図
 図22. 図21の PSA 装置を運転した時の排気ガス組成変化
 図23. 排気ガスの水素濃度変化を平準化する PSA 装置のフロー図
 図24. 図23の PSA 装置を運転した時の排気ガス組成変化
 図25. 脱圧ガスの導出を脱圧工程の前半で終了させた時の排気ガス組成変化
 図26. アンモニアから燃料電池自動車向け高純度水素を発生させるプロセスイメージ
 図27. 水素精製パイロット試験装置(左)(右は排気ガス昇圧機)
 図28. 水素精製パイロット試験装置の運転実験イメージ
- 図29.水素精製パイロット試験装置(運転中)上図:操作パネル側、下図:装置背面
- 図30.水素精製パイロット試験装置による水素精製能力 精製水素中の窒素ガス濃度と水素回収率の関係
- 図31. コールドスポット発生時の吸着塔内部の温度状態
- 図32.水素精製パイロット試験装置の排気ガス組成変化
- 図33.水素精製パイロット試験装置の排気ガス組成変化(水素濃度拡大)
- 図34. 水素精製パイロット試験装置による連続運転試験(分離性能比較)
- 表1. 水素キャリアの特性(*1,1MPa,298K,*2,0.1MPa,240K)(ΔH:エンタルピー変化)
- 表 2. 燃料電池自動車用水素燃料仕様(国際規格、2012年12月)
- 表3. 実証用アンモニア分解・高純度水素供給システムの有用性
- 表4. 水素燃料自動車用水素性状に係る国際標準
- 表5. アンモニア分解実験
- 表6. イオン成分の分子量
- 表7. イオン成分の定量結果 [vol%]
- 表8. ホルムアルデヒドの定量結果 [vol%]
- 表9. 直鎖炭化水素(C1~C5)の定量結果 [vo1%]
- 表10. He, Ar, N₂, CO, CO₂, O₂の定量結果 [vol%]
- 表11.アンモニア分解水素の分析結果とFCV用水素の国際標準値との比較表[単位:ppm]
- 表12.アンモニア分解式水素発生装置のマテリアルバランスシート案
- 表13.水素精製実験に使用する模擬アンモニア分解水素ガスの組成
- 表14.水素精製試験装置の仕様一覧表
- 表15.水素精製実験の条件一覧(真空再生、大気圧再生)
- 表16.2塔式 PSA 装置の工程表の一例
- 表17.3塔式 PSA 装置の工程表の一例
- 表18.4塔式 PSA 装置の工程表の一例
- 表19.4塔式二段均圧 PSA 装置の工程表の一例
- 表20.水素精製実験装置(ラボ試験装置)と水素精製パイロット試験装置の仕様比較表
- 表21. 水素精製パイロット試験の条件一覧

1. 本研究の目的

(1) 研究開発期間終了以降から事業化までのシナリオ

化石燃料の枯渇リスク、地球温暖化に対する懸念等の問題を解決するために、二酸化炭素を発生し ない再生可能エネルギー(太陽熱・光、地熱、風力等)を高効率的に利用する社会へと移行することが 期待されている。再生可能エネルギーは電気エネルギーに変換して利用されているものの、エネルギ 一密度が低く大量に貯蔵・輸送することは困難である。また、自然を相手にするため、時間的な変動 が大きく扱いにくいといった課題も有している。水素は貯蔵・輸送が可能な二次エネルギーと考えら れ、水素エネルギーを利用した水素社会の構築が期待されてきた。

水素社会の実現に向け家庭用燃料電池、燃料電池自動車(FCV)、FC フォークリフト、FC バスに 関する技術開発が取り組まれてきた。水素の動力へのエネルギー変換システムとしてエンジン(内燃 機関)や燃料電池がある。燃料電池の電気エネルギー変換効率(50-60%)はエンジン(40%)に比べ 高いために、クリーンで燃費に優れた燃料電池自動車(FCV)の開発が進められ、2014年12月(平 成 26 年 12 月) には燃料電池自動車の市販が開始した。2015 年末までの生産台数は約 700 台、2016 年は 2000 台程度 2017 年には 3000 台程度に拡大する計画である。2020 年にはグローバルで 30000 台 の生産が目指されている。2010年3月に燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が発表したシナリオに よると、FCV に関して 2025 年には 200 万台突破が目標であった。一方で、水素を安全、大量に輸送 し供給する水素インフラの整備が必要である。シナリオでは 2025 年までに 1000 ヶ所程度のステー ション設置が目標となっていた。しかしながら、2016 年 3 月に改訂された水素燃料電池戦略ロード マップではこのシナリオは後退し、FCV に関して 2020 年までに、4 万台程度、2025 年までに 20 万 台程度、2030年までに80万台程度の普及が目指されている。水素ステーションに関しては、2016年 度内に 100 箇所程度が設置され、2020 年度までのステーションは 160 箇所程度、2025 年度までに 320 箇所が目標値として設定されている。FC フォークリフトは稼動時ゼロエミッション、水素充填時間 3分で従来の電動車(充電時間8時間)と同等の稼動が可能である。電動フォークリフトでは充電時 間が長いためバッテリーを交換して利用しておりスペアバッテリ置場も必要となるが、FC フォーク リフトではそれが不要である。このような特徴があり、北米市場動向によると、2015 年度末で累計 台のFCフォークリフトが普及している 約 9000 (http://www.jmac.co.jp/column/smartcommunity japan 2016 report.pdf)。国内では 2016 年 11 月に市場 導入が開始した。また、FCバスも2017年2月に販売され東京都交通局へ納車された。



図1 アンモニアを利用した水素ステーションのイメージ図

FCV や FC フォークリフト、FC バス等移動体が今後普及していくことが期待され、高純度水素を低 コストで輸送して供給するシステムを開発することはこれらの移動体を普及する上で重要な技術課題 である。

水素は電気エネルギーに比べ貯蔵・輸送は容易であるものの常温・常圧で気体であり、輸送するためには極低温或いは数10 MPa 以上の高圧を要する。そこで、水素の貯蔵・輸送が容易な化学物質(水素キャリア)に変換して利用する方式が期待されている。液体アンモニアは重量水素密度が17.8 wt%と極めて高く、体積水素密度が液体水素の1.5 倍~2.5 倍と最大の物質である。また、室温、1 MPa 以下で液化できるため水素キャリアとして優れている。図1 にはアンモニアを利用した水素ステーションのイメージ図を示す。海外の太陽熱や風力等の再生可能エネルギーから製造された水素は、Haber-Bosch 法によりアンモニアに変換された後に輸入基地まで輸送される。輸入基地まで運ばれたアンモニアはエネルギーセキュリティーのために一部備蓄される。そこからステーションまではアンモニアタンクローリー等によって輸送される。アンモニアは水素ステーションにおいて、本研究で開発される「アンモニア分解・高純度水素供給システム」を用いて分解・精製されて燃料電池車(FCV)、FC フォークリフト、FC バス用燃料として使用される。アンモニアは燃焼しても二酸化炭素を発生しないため、アンモニア分解時の熱源としても利用される。

「アンモニア分解・高純度水素供給システム」で利用するアンモニアに競合する水素キャリアとし てメチルシクロヘキサン (有機ハイドライド)、液体水素がある。それらを水素輸送に利用する場合 の特性を表1に示す。

項目		アンモニア	有機ハイドライド (MCH)			夜体水素
部分酸化による熱供給	0	可	×	不可	0	可
分解温度(℃)	0	500(99.74%) 550(99.84%) 計算値	0	300 (95%) 350-400 (98%)	×	沸点:-253
分解の活性化エネルギ (kJ/mol)	O 70(Ru)		0	109	0	無
質量水素密度 (mass%)	0	17.8	Δ	6.16	0	100
体積水素密度 (kg/100L)	Ø	10.7* ¹ -12.1* ²	Δ	4.73	0	7.1(20K) 4.9(31K)
水素放出に伴う 吸熱量(kJ/molH ₂)	0	30.6	Δ	67.5	Ø	0.9
CO ₂	0	発生無	0	発生無	0	発生無

表 1 水素キャリアの特性(*1,1MPa,298K,*2,0.1MPa,240K)(ΔH:エンタルピー変化)

※MCH : Methyl-Cyclo-Hexane の略語

水素キャリアとしてのアンモニアの特性は、メチルシクロヘキサンよりも重量水素密度、体積水素 密度の面で優れている。まず、アンモニアは 20 ℃ での圧縮により 0.86 MPa で液化し、液体状態で の水素貯蔵量 17.8 重量%は、メチルシクロヘキサンの 2 倍以上となる。また、体積水素密度は 10.7 ~12.1 kg/100 L で、液体水素と比べても 50%以上も高く、このことから、アンモニアは「高容量の水 素輸送媒体」ということができる。しかも、アンモニアを分解して水素を放出させるのに要するエネ ルギーはメチルシクロヘキサンよりも低く、より効率的に水素に変換することが可能である。

現在、アンモニア製造に必要な水素は主に天然ガスや石炭等の化石燃料の水蒸気改質によって得ら れている。世界のアンモニアの製造量は約1億8000万トン/年であり、中国、インド、ロシア、アメ リカ、トリニダードトバコ等で生産されている。その生産量の80%は肥料の原料として利用されてい る。主に天然ガスの水蒸気改質により生産された水素はアンモニアに変換されて海外から国内に輸 入されている。無水アンモニアの輸入(CIF)価格は60円~80円/kg(2014)、30円/kg(2016年11 月)である(CIFとは、輸出業者が貨物を荷揚げ地の港(輸入港)で荷揚げするまでの費用(輸出梱 包費、輸出通関費、運賃、船荷保険料等)を負担し、一方で荷揚げした以降の費用は輸入業者が負担 するという取引条件である)。アンモニアに水素は17.8 wt%含まれるため、水素の価格に換算すると 170円~450円/水素1kgとなる。この価格は水素ステーションでの水素価格(1000~1100円/kg)に 比べ20~40%となっている。

本研究開発においてアンモニア分解・高純度水素供給システムが開発されることで、水素の輸送コ スト、水素ステーションコストが大幅に削減され燃料電池自動車の普及を促進することが期待でき る。有機ハイドライドより多量の水素を貯蔵、運搬可能なアンモニアからの水素供給については 2014 年度(平成 26 年度) SIP(戦略的イノベーション創造プログラム)「エネルギーキャリア」アンモニ ア利用基盤技術(高効率アンモニア分解・分離グループ)で基礎検討が進められ、アンモニアをステ ーションまで輸送し、そこで分解して高純度水素を製造するコストが試算された。その結果、水素供 給価格は液体水素や有機ハイドライドに比べ低減が可能であることが示された。また、SUS 耐熱温度の 600 ℃ 以下で有効なアンモニア分解触媒が開発され、この触媒 2 g を利用して約 90 L/h の水素発 生が可能であることが実験的に明らかにされている。

	仕様	ISO14687-2
水素	長純度	99.97%
	総炭化水素(C1)	2ppm
	水分(H ₂ O)	5ppm
	酸素(O ₂)	5ppm
	N2、Ar	100ppm
非	Не	300ppm
水	二酸化炭素(CO ₂)	2ppm
系成	一酸化炭素(CO)	0.2ppm
分	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

表 2 燃料電池自動車用水素燃料仕様(国際規格、2012年12月)

アンモニア分解により製造した水素中にはアンモニア 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、1週間使用すると燃料電池が劣化することが報告されて おり (R. Halseid, P. J.S. Viel, R. Tunold, J. Power Sources 154, 343-350 (2006))、分解しきれなかった アンモニアを燃料電池への影響の無い濃度まで分離除去することが必要である。日本自動車研究所 (JARI)では、水素中の微量な不純物の種類や量が燃料電池の発電性能に及ぼす影響について標準セ ルを用いて定量的に評価し、燃料電池自動車用水素の品質規格策定に必要なデータを収集した。得ら れた結果をもとに、燃料電池自動車用水素の品質規格が提案され、2012 年 12 月には FCV 用の水素 燃料の国際規格が発効されている。この規格によると水素中のアンモニア濃度は 0.1 ppm に決められ ている (www.pecj.or.jp/japanese/report/2013report/h25data/1.4-6.pdf,

www.jari.or.jp/resource/pdf/JRJ/ JRJ20120703 q.pdf)。

アンモニア除去用吸蔵・吸着材料についても 2014 年度(平成 26 年度)アンモニア利用基盤技術 (高効率アンモニア分解・分離グループ)の中で基礎検討が進められ、硫酸水素アンモニウムを用い たアンモニア除去により、残存アンモニア濃度 0.1 ppm を達成可能であることが示された。このよう に水素供給システムを開発するために必要な触媒や吸蔵・吸着材料が開発されてきた。そこで、本プ ロジェクトでは触媒や吸蔵・吸着材料の改良を行いながらアンモニアを用いて高純度水素を供給す るシステムを開発する。システムの水素供給速度は FC フォークリフト用を想定して 10 Nm³/h とし た。また、水素供給システムには移動用と定置用が考えられるが、インフラ未整備地区にも設置がで き、実証が容易な移動用の水素供給システムを平成 27 年度まで最終開発目標としてきた。

チーム内出口戦略から、事業所内(工場内)で水素を供給する定置用サテライト式水素供給基地(図 2)は安全対策が十分確保でき当面有望であるため、その実証用水素供給システム開発を平成28年度 からの最終開発目標とした。



図2 サテライト式水素供給基地概念図

平成 29 年度では、パイロットシステム用アンモニア分解装置、除去装置に熱供給装置を連結させて アンモニア分解、除去試験を行う。アンモニア分解、微量アンモニア除去後の模擬ガスをオフガス供給 装置付き水素精製装置に供給して、高純度水素が得られる運転条件を確立する。これらの試験を通して、 水素エネルギー効率[水素燃焼熱/(アンモニア燃焼熱+アンモニア分解のために投入されたエネルギー)] を求め、サテライト式アンモニア水素供給基地での FCV 用水素供給コスト試算を行う。また、将来のア ンモニア水素ステーションでの水素供給コストの試算や SIP 終了後の高純度水素供給に関する事業展開 の経済性を示す。さらに、将来のオンサイト式水素ステーションを目指しマイクロチャンネル型熱分解 装置を開発する。

本研究で開発するアンモニア分解・高純度水素供給システムの有用性を表3に示す。

システム	アンモニア分解・高純度水素供給システム
特徴	・分解温度が 550 ℃ 以下でアンモニアから高純度水素を製造するシステム
	・従来の液体水素や圧縮水素に比べ大量の水素を貯蔵・輸送可能(液体水素の1.5倍)
効率・利点	・天然ガスの水蒸気改質による水素発生温度(700~1100°C)よりも低温で分解可能
	・分解精製後の放出ガスに CO2を含まない。
アンモニア利用への適	・天然ガスの水蒸気改質温度よりも低温でアンモニアを分解でき、水素ステーションの
合性	水素貯蔵・供給方法として利用できる。
	・アンモニア濃度100%の無水アンモニアを分解した後、残存アンモニアを除去し、そ
開発要素	の濃度が 0.1 ppm 以下となる高純度水素を供給可能なシステムは未開発
	・濃縮等を用いずに 0.1 ppm のアンモニアを分析する技術は現状存在しない
システム実証	・水素供給システムの実証 (0.1MPa, 10 Nm³/h) : 昭和電工川崎事業所内を想定

表3 実証用アンモニア分解・高純度水素供給システムの有用性

(2) 研究開発期間内に取り組む課題

当機関の開発課題は、水素精製方法である。FCV 向けの水素燃料のスペックとしては国際標準 「IS014687-2 Grade D」が決められており、アンモニア分解水素を国際標準まで精製する事によって、 はじめて FCV や FC リフト燃料として利用することができる。更にはアンモニア分解水素を FCV 燃料 として実用化を目指すには、低コスト・低動力で精製できる事が重要であり、精製時のオフガスをア ンモニア分解の熱源として利用するシステムの開発も同時に実施する。

当機関の研究題目

水素精製法

アンモニア除去装置から発生するのは水素と窒素であり、その他に原料アンモニア由来の微 量不純物として酸素、水分、メタン等が含まれると考えられる。そこで、アンモニアを分解し て発生させた水素ガスを分析して、不純物成分の種類と濃度を確認し、その不純物成分を除去 できる精製方法を開発する。燃料電池自動車の水素燃料のスペックとしては国際標準 「ISO14687-2」が定められており(表2)、アンモニア分解水素を国際標準まで精製する手法を 確立し、水素精製装置を設計・製作する(図3,4)。この装置にアンモニア濃度が0.1ppm以下 のアンモニア分解ガス(20Nm³/h)を供給し、10.5~13.5Nm³/h(水素精製効率:70~90%)で高 純度水素を生成させる。水素精製時に放出されるオフガス(低純度水素)を分解装置の熱源と して供給する装置も設計・製作する(図3)。平成28年度までに、パイロットシステム用水素 精製装置(4塔式 PSA+オフガス供給装置一体型)の設計、製作を完了した。また、1Nm³/hの 水素精製装置で水素精製効率が70~90%で同程度の値を示した。これは、水素精製効率が高いほど 高純度水素エネルギー効率も上昇することを示唆する。

平成 29 年度にはアンモニア分解、微量アンモニア除去後の模擬ガス(水素/窒素=3/1)を 20Nm³/hの流量(水素 15Nm³/h、窒素 5Nm³/h)で水素精製装置に供給して、13.5Nm³/hの流量 の高純度水素(水素精製効率:90%)が99.97%以上の純度、窒素濃度が100ppm以下の純度で 得られる運転条件を確立する。オフガス供給装置で、0.3MPa、6.5Nm³/h(水素精製効率 90%) のオフガス(水素 23%、窒素 77%)が得られる運転条件(水素濃度と流量)を確立する(図 3)。 そして、アンモニア分解水素を燃料電池自動車用の燃料仕様に精製する為に必要な動力コスト を明らかにする。

6



図3 シェル&チューブ型アンモニア分解・高純度水素供給システム概念図 (サテライト式水素供給基地向けの実証システム)



図4 マイクロチャンネル型アンモニア分解・高純度水素供給システム概念図 (オンサイト式水素ステーション向け構成)

- 2. 研究開発目標とマイルストーン
 - (1)研究開発期間終了時の研究開発目標

水素精製法

平成 30 年度末:アンモニア以外の不純物成分を除去できる精製方法を開発

国際標準「ISO14687-2」まで精製、水素供給速度 13.5Nm³H₂/h 以上、水素精製効率(アンモニ アを分解して得られる高純度水素量/アンモニアを分解して得られる水素量):90%以上

(2)研究開発計画

水素精製法

アンモニア分解・除去システムから発生するのは水素と窒素であり、その他に原料アンモニ ア由来の微量不純物として酸素、水分、メタン等が含まれると考えられる。そこで、アンモニ アを分解して発生させた水素ガスを分析して、不純物成分の種類と濃度を確認し、その不純物 成分を除去できる精製方法を開発する。FCV 向けの水素燃料のスペックとしては国際標準 「ISO14687-2」が定められており(表 2)、アンモニア分解水素を国際標準まで精製する手法を 確立する。

【項目】不純物成分の除去

FCV向けの水素燃料のスペックとしては国際標準「ISO14687-2」が決められており(表 2)、アンモニア分解水素を国際標準まで精製する。

【マイルストーン】

- (i) アンモニア分解水素の分析を実施し、燃料電池向けの水素まで精製が可能であることを検 証(平成 26 年度末)
- (ii) 水素精製試験装置(精製水素流量 1Nm³/h)を製作し、アンモニア分解水素を国際標準の品 質まで精製する手法を開発(平成 27 年度末)
- (iii) 水素精製装置(原料ガス20Nm³/h、4塔式PSA+オフガス供給装置一体型)を設計・製作
 (平成28年度末)
- (iv) アンモニア分解、微量アンモニア除去後の模擬ガスを 0.4MPa、20Nm³/h の流量でオフガス 供給装置付き水素精製装置に供給して、窒素濃度が 100ppm 以下の高純度水素 13.5Nm³/h が得られる運転条件を確立(水素精製効率 90%、耐久性 1000 時間) オフガス供給装置で、6.5Nm³/h(水素精製効率 90%)のオフガス(水素 23%、窒素 77%) が得られる運転条件(水素濃度と流量)も確立(平成 29 年度末)

- 3. 研究実施内容
- 3-1. アンモニア由来水素の移動体 FC 向け燃料への適応検証

3-1-1. アンモニア分解ガスの分析

水素燃料自動車(FCV)に充填が可能な水素の純度や許容不純物は、国際標準によって定められ ている。アンモニアを分解した水素をこの標準値まで安価に精製できるか否かを判断することが、 重要である。このため、アンモニア分解水素中の国際標準に求められている成分の分析を実施し た。

3-1-1-1. 燃料電池自動車用水素の性状

FCV に充填が可能な水素の国際標準「IS014687-2 2012 Grade D」を表4に示す。

仕様	ISO14687-2 2012Grade D
純度	99.97 %
全炭化水素	2 ppm
H2O	5 ppm
02	5 ppm
He	300 ppm
Ar, N2	100 ppm
CO2	2 ppm
CO	0.2 ppm
S	0.004 ppm
HCHO	0.01 ppm
НСООН	0.2 ppm
NH3	0.1 ppm
ハロゲン化物	0.05 ppm
粒子	1 mg/kg

表4. 水素燃料自動車用水素性状に係る国際標準

3-1-1-2. アンモニア分解水素ガス

アンモニアの分解実験は、産業技術総合研究所のつくば中央第5にある藤谷忠博総括研究主 幹の実験室で実施して頂いた。実験は2回実施し、その時の条件を表5に示す。それぞれの実 験時にガス測定を実施し、1回目をサンプル①、2回目をサンプル②とした。

表5. アンモニア分解実験

	実験日	原料	ガス流量	触媒	反応管	反応温度
		アンモニア				
1	2014/12/19	高純度ガス	0.5L/min	Ru/MgO	石英	550°C
		>99. 9999%		2.0g	$^{ ext{OD}}\phi$ linch	
2	2015/03/05	一般グレード	0.5L/min	Ru/MgO	石英	520°C
		>99%		2.0g	$^{ ext{OD}}\phi\operatorname{linch}$	

3-1-1-3. アンモニア分解水素ガスの分析

国際標準に記載された成分のうち、粒子についてはガスフィルターで簡便に除去が可能である為、測定は行わなかった。また、水分の測定は困難で時間が掛かる点と精製が容易である点を考慮して今回は実施しなかった。

また、硫黄成分、ギ酸、アンモニア、ハロゲン化物は水に吸収させることでイオンとなる為、 純水に捕集してイオン成分を測定することで分析を行った。したがい測定成分は下記の通りと した。

- イオン成分:NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, F⁻, ギ酸
- ホルムアルデヒド
- 直鎖炭化水素(C₁~C₅), He, Ar, N₂, CO, CO₂, O₂

3-1-1-3-1. イオン分析

- 分析方法
 - ▶ 吸収液 (イオン交換水)を充填した2段連結インピンジャーにガス流量1.0L/min で 通気を行い、期中の目的成分を捕集する。
 - ▶ サンプリング後の吸収液をイオンクロマトグラフ(IC)で測定する。
 - > 吸収液中の目的成分濃度(µg/mL)に吸収液量(mL)を乗じ、吸収液に捕集された 目的成分質量(µg)を求め、温度 25℃、気圧 1013hPa を用いて、下式により気中 濃度(vol ppm)に換算した。
 - 換算式

気中濃度[vol ppm] = 気中濃度[μ g/m³]×1/分子量[g/mol]×22.4[L/mol]× 1013[hPa]/1013[hPa]×(273+温度)[K]/273[K]/1000

表6. イオン成分の分子量

成分	$\mathrm{NH_4}^+$	C1-	Br⁻	S04 ²⁻	F ⁻	ギ酸
分子量	18.0	35.5	79.9	96.1	19.0	46.0

● 分析結果

イオン成分の分析結果を表7に示した。

表7. イオン成分の定量結果 [vol%]

試料名	$\mathrm{NH_4}^+$	C1-	Br⁻	S04 ²⁻	F^{-}	ギ酸
1	550	<0.02	<0.02	<0.004	<0.02	<0.02
2	870	<0.02	<0.02	<0.004	<0.02	<0.02
定量下限值	0.4	0.02	0.02	0.004	0.02	0.02

- 3-1-1-3-2. ホルムアルデヒドの分析
 - 分析方法
 - ▶ DNPH カートリッジに流量 1.0L/min で通気を行い、気中の目的成分を捕集した。
 - DNPHカートリッジに捕集したホルムアルデヒドを有機溶媒で抽出し、液体クロマト グラフ-紫外吸収検出器(LC-UVD)で測定した。
 - ▶ 抽出液中濃度(µg/mL)に抽出液量(mL)を乗じ、カートリッジに捕集されたホル ムアルデヒド質量(µg)を求め、採気量(m3)で除することにより気中濃度(µg/m³) を算出した。その後、分子量 30.0g/mo1、温度 25℃、気圧 1013hPa を用いて、下式 により気中濃度(vol ppm)に換算した。
 - 換算式

気中濃度[vol ppm] =気中濃度[μ g/m³]×1/分子量[g/mol]×22.4[L/mol]× 1013[hPa]/1013[hPa]×(273+温度)[K]/273[K]/1000

● 分析結果

ホルムアルデヒドの分析結果を表8に示した。

表8. ホルムアルデヒドの定量結果 [vol%]

試料名	ホルムアルデヒド
1	<0. 01
2	<0. 01
定量下限值	0.01

3-1-1-3-3. 直鎖炭化水素(C₁~C₅), He, Ar, N₂, CO, CO₂, O₂の分析

● 分析方法

直鎖炭化水素(C₁~C₅), He, Ar, N₂, CO, CO₂, O₂の各成分は、10Lのステンレス製のガス 捕集容器(ガスサンプラー)に 0.2MPaG で一旦捕集して、ガスクロマトグラフで測定した。

 ・ 直鎖炭化水素(C₁~C₅)の分析 資料ガスを水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC/FID)により定 量した。

▶ He, Ar および N₂の分析

資料ガスを熱伝導度検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC/TCD)で定量した。

▶ C0およびC0₂の分析

資料ガスをメタナイザー付の水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC/FID)により定量した。

▶ 02の分析

資料ガスを電気化学式(ガルバニー電池式、燃料電池式)の微量酸素分析計により定量した。

● 分析結果

直鎖炭化水素(C1~C5), He, Ar, N2, CO, CO2, O2の分析結果を表9及び表10に示す。

計約月	直鎖炭化水素									
武学石	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5					
1)	0.0004	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001					
2	0.0006	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001					
定量下限值	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001					

表9. 直鎖炭化水素(C1~C5)の定量結果 [vo1%]

表10.	He.	Ar.	N_2 .	СО.	CO_2 .	0.の定量結果	[vo1%]
JA 1 0 .	110,	· · · · ·	± 12)	$\circ \circ,$	002,		

試料名	Не	Ar	N_2	CO	CO ₂	02
1)	<0.01	<0.05	22	<0.0001	<0.0001	<0.0001
2	<0.01	<0.05	25	<0.0001	<0.0001	<0.0001
定量下限值	0. 01	0.05	0.01	0.0001	0.0001	0.0001

3-1-1-4. アンモニア分解水素ガスの分析のまとめ

アンモニア分解水素の分析結果を FCV 用水素の国際標準との比較した結果を表11に示した。赤字・太字・イタリックで示した値は国際標準値を超えた値を示す。

全炭化水素分析でメタンが数 ppm 検出されているが、これは原料アンモニア中に含まれてい た成分がそのまま水素中に移行したものである。

N₂成分は、アンモニアが分解したときに発生する成分で、化学量論的には 25%である。サン プル①で 22%と少ないのは、ガスサンプリングに使用したサンプラーのパージが不十分であっ た為と考えられる(サンプリング前のサンプラーには高純度水素が充填されていた)。

また、アンモニア成分はアンモニア分解触媒で分解しきれなったアンモニアであるが、これ は反応温度で平衡がずれるのでサンプル①と②の違いは反応温度の差によるものである。

C0 は今回使用した分析計の定量下限が高かった為に国際標準より高い値となっているが、C0 もアンモニア原料由来の不純物成分である。アンモニア中の C0, CO₂ 濃度は 1ppb 以下である事 が我々の過去の測定結果より判明しており、今回の C0 濃度も ppb レベル以下であることが容 易に推定できる。

	①高純度アンモニア >99.9999%	②一般アンモニア >99%	FCV用水素の 国際標準
全炭化水素	4 (CH ₄)	6 (CH ₄)	<2
H ₂ O	-	-	<5 (DP:-66°C)
O ₂	-	<1	<5
He	<100	<100	<300
Ar, N ₂	22%	25%	<100
CO ₂	<1	<1	<2
CO	<1	<1	<0.2
S	< 0.004	<0.004	<0.004
НСНО	<0.01	<0.01	<0.01
НСООН	<0.02	<0.02	<0.2
NH ₃	550	870	<0.1
ハロゲン化物	<0.02	<0.02	<0.05
粒子	-	-	<1 mg/kg

表11. アンモニア分解水素の分析結果と FCV 用水素の国際標準値との比較表[単位:ppm]

3-1-2. アンモニア分解水素の精製方法の検討

前項の分析結果により、アンモニア分解水素を FCV 用の水素燃料に使用するには、下記の 成分を除去する必要がある事が明らかになった。

- 1,000ppm以下のアンモニアを 0.2ppm以下に除去する。
- ② 25%の窒素ガスを 100ppm 以下に除去する
- ③ 数 ppm のメタンガスを 2ppm 以下に除去する
- ④ 水分の除去(我々の知見よりアンモニア中には 1,000ppm 程度の水分が含まれる)
- 3-1-2-1.残留アンモニアの除去方法

本開発テーマに於いて、アンモニアの除去は広島大学の課題である為、ここでは割愛する。

3-1-2-2. 窒素ガスおよびメタンガスの除去方法

水素から窒素を除去する方法としては、膜分離法・PSA 法・深冷分離法などがあるが、 1,000Nm³/h以下の流量であれば、深冷分離法は高価となり適用ができない。中小流量の水素 精製であれば膜分離法と PSA 法による精製が適用される。

膜分離による水素精製を考えた場合、FCV に求められる窒素濃度 100ppm 以下、メタン濃度 2ppm 以下を達成するためには、一般的に実用化している高分子膜による精製は不可能であ る。この純度を達成するにはパラジウム膜による精製が必要である。しかし、パラジウム膜 は高価である上に水素の透過速度が遅いため、膜入口の圧力を高くする必要があるが、水素 はパラジウム膜の透過側に排出されるので、昇圧のエネルギーは無駄になってしまう。

さらに、パラジウム膜に水素を透過させるためには高温が必要であるが、装置の起動停止

に伴う膜温度の上げ下げや、水素脆性の為にパラジウム膜に欠陥が生じて破損するケースも 良く報告されている。信頼性の面でも課題があると考えらえる。

PSA 法による窒素ガスの除去は、酸素 PSA 装置として実用化している。一般的に A 型もし くは X 型のゼオライトにより窒素が吸着され酸素が非吸着ガスとして得られる。水素ガスも 酸素と同様にゼオライトに吸着しにくい成分の為、同様の手法で水素ガス中の窒素ガス成分 を吸着除去することが可能となる。PSA 法に於いても入口の圧力を高くする必要があるが、 水素は非吸着ガスとして得られる為、入口圧力はそのまま製品水素の圧力として反映される ので昇圧コストも無駄にならない。また、酸素 PSA により吸着剤も大量生産されているため 比較的安価に入手することができるので、PSA 装置のコストも抑える事が可能となる。

窒素と同時にメタンの除去も必要となるが、前述のゼオライトに於いてメタンの吸着量は 窒素ガスの吸着量より多い為、窒素ガスを除去できる条件でメタンも除去できると考えてい る。

3-1-2-3. 水分の除去方法

前述の酸素 PSA 装置は、大気から酸素を製造するため大気中に数%含まれる水分の影響が 問題となる。しかし、ゼオライトは水分の除去も可能であり、酸素 PSA に於いても窒素ガス と同時に水分も除去されている。アンモニア分解水素中には原料由来の 1,000ppm 程度の水 分が含まれる予想されるが、この程度の水分であれば問題なく除去が可能であると考えられ る。

3-1-2-4. アンモニア分解水素の精製方法の検討結果

これらの検討より、アンモニア分解水素の精製には、装置価格・動力コスト・信頼性など の面から PSA 法が最も適していると考えられる。アンモニア分解水素中の不純物成分が、窒 素ガス 25%、メタン数 ppm、水分 1,000ppm 以下であれば、PSA による精製で水素の回収率を 70%以上とすることが可能であると考えられる。

3-1-3. FC 向け燃料への適応検証結果

本開発により以下の知見を得る事ができた。

- A) 産総研が開発した Ru/MgO 系アンモニア分解触媒を使用すれば、反応温度 520、550℃でそれぞれアンモニア残留濃度を 870,550ppm まで低減することが可能で、アンモニアの分解率 99.9%以上が確認できた。一般的な Ni 触媒によるアンモニア分解温度は、750~1200℃⁽³⁾であるので、本触媒を使用することで反応の大幅な低温化が達成され、反応装置を安価に製作できる見込みが付いた。
- B) 産総研の触媒でアンモニアを分解して合成した水素ガスの組成分析を実施した。不純物として、窒素ガス25%、アンモニア550~870ppm、メタン4~6ppm(アンモニア原料由来)しか検出されず(水分は未測定)、FCVスペックの水素精製が可能である見込みを得る事ができた。

また、アンモニア分解式水素製造装置(仮称)のパイロット試験装置のフロー図案(図5) とマテリアルバランスシート案(表12)を参考資料として記載する。



図5 アンモニア分解式水素製造装置のフローデザイン案

単位[ppm]	1	1 2 3		4	5	FCV H ₂ 規格
流量:Nm3/h	10	20	20	10	10	
圧力:kPaG	20	10	800	600	0	
温度:℃	25	40	40	40	25	
H ₂	-	75%	75%	>99.97 %	50%	>99.97 %
CH₄	10	5	5	<2	10	<2
H ₂ O	1,000	530	530	<5	1,060	<5
O ₂	30	<5	<5	<5	<5	<5
Ar, N ₂	60	25%	25%	<100	50%	<100
CO ₂	<2	<2	<2	<2	<2	<2
со	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
NH ₃	100%	1,000	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

表12. アンモニア分解式水素発生装置のマテリアルバランスシート案

3-2. アンモニア分解ガスの精製試験

3-2-1. アンモニア分解水素ガスの精製方法の検討

アンモニア分解水素ガスの精製において濃度が高く、精製の律速成分となるのは窒素ガス である。窒素ガスの除去は、酸素 PSA(圧力変動吸着)装置に於いて多くの実績がある。酸 素 PSA 装置では、一般にゼオライトが吸着塔に充填されており窒素ガスが吸着除去され、吸 着量の少ない酸素ガスが製品ガスとして供給される。

水素ガスは、ゼオライトへの吸着量が非常に少ないので、本検討の水素精製法でも酸素 PSA 装置と同様に、ゼオライトを充填した PSA 装置による水素精製が最適だと考えられる。更に、 メタンガスは一般的にゼオライトへの吸着量は窒素ガスよりも多いので、ゼオライトを使用 した PSA 装置により窒素ガスとメタンガスの両者を同時に除去できると考えられる。

したがって、以降の項では、水素ガス精製法としてゼオライトを使用した PSA 装置を想定 して検討を進めた。

3-2-1-1. アンモニア分解水素ガスの基準組成

アンモニア分解水素ガスの水素精製実験装置の製作や水素精製手法の開発の為には、その 前提となるアンモニア分解水素ガスの組成を決めておく必要がある。前項の「アンモニア由 来水素の移動体 FC 向け燃料への適応検証」の分析結果を基に試験の対象ガスの組成を決定 した。

アンモニア分解水素ガスの分析結果(表9)から、FCV 用水素の国際標準を満たさない成 分は、メタン、窒素ガス、一酸化炭素、アンモニアであることが判る。また、分析はしなか ったが、アンモニア中には水分が含まれていることが知られている。

ここで一酸化炭素は、高感度の分析計で測定すると 0.2ppm 以下であることが我々の過去 の知見により判っているので、除去の必要は無いと考える。また、残留アンモニア除去方法 の開発は、広島大学と昭和電工で実施されているが、ゼオライトによる除去を考案しており、 アンモニアを除去する時に水分も同時に除去されることが報告されている。さらに、チーム 会議に於いて、アンモニアと水分はアンモニア除去用のゼオライトで同時除去が可能である 為、当社が担当する水素精製装置では、考慮する必要が無い事が合意されている。

したがって、水素精製装置で除去すべき成分は、窒素ガスとメタンガスである。窒素ガス 濃度は、アンモニアの分解による化学量論比より 25%とし、メタンガス濃度は、当社の知見 よりアンモニアに含まれる濃度の最大値として 1000ppm(0.1%)を採用する。表13に、今回 の水素精製実験で使用する原料水素ガス組成をまとめた。

成分	水素ガス	窒素ガス	メタンガス
濃度[%]	74.9	25.0	0.1

表13.水素精製実験に使用する模擬アンモニア分解水素ガスの組成

3-2-1-2.水素精製用の吸着剤の探索

酸素 PSA 装置に一般的に使用されているゼオライトは、A 型ゼオライトと X 型ゼオライト であり、特に窒素ガスの吸着量の多い、陽イオンをカルシウムやリチウムにイオン交換した ゼオライトが用いられる。(ゼオライトはナトリウムを陽イオンとして合成され、その後イオ ン交換される。ナトリウムイオンの A 型、X 型ゼオライトは、便宜上「Na-A」「Na-X」と呼ば れており、カルシウムイオンに交換されたものは、「Ca-A」「Ca-X」と呼ばれる。更に X 型ゼ オライトでは、リチウムイオンで交換されたものが市販されており、「Li-X」と呼ばれる。)

ゼオライトのガス吸着量を評価する為に吸着等温線が一般的に使用され、これは一定温度 条件で吸着剤に接触するガス圧力を変化させた時のガス吸着量変化を表すものである。この 等温線により PSA 操作でどのようなガスが吸着除去できるかを推測することができる。

図6.にCa-A型ゼオライトの25℃での吸着等温線を示す。



図6. Ca-A型ゼオライトの25℃における吸着等温線

図6が示す様に、ゼオライトのガス吸着量の大きさの序列は、CO₂ >> CH₄ > N₂ > O₂ であ り、ゼオライトの種類などの違いによりガスの吸着量は増減するが、このガス吸着量の序列 はほとんど変わらない。また、ここでは水素ガスの吸着等温線が掲載されていないが、これ は水素ガスとヘリウムガスは常温付近(25℃)でほとんど吸着剤に吸着しない為である(測 定装置:日本ベル社製HP-30)。したがって、ゼオライトのガス吸着量の序列は、CO₂ >> CH₄ > N₂ > O₂ >> H₂ となり、ゼオライトがアンモニア分解水素ガス中の窒素ガスとメタンガスの 除去に向いていることが判る。

次に、A型ゼオライトとX型ゼオライトの検討であるが、A型ゼオライトの細孔直径は3~ 5Åと言われており、X型ゼオライトの細孔直径は諸説あり9~13Å程度と言われている。A 型ゼオライトの細孔直径はガス分子の大きさに近く、ガスの分子ふるい効果がある事が知ら れているが、細孔容積が小さい。これに対して、X型ゼオライトは細孔径が大きい事もあり 細孔容積がA型に比べ大きくなっている。このため数十 kPaA以上の圧力では、A型よりX型 の方がガス吸着量は多くなる傾向にある。したがって、アンモニア分解水素ガス中の25%の 窒素ガスの除去には X 型ゼオライトが適切であることが推測できる。

最後に交換イオン種の影響を調べる為に、X型ゼオライトの各種イオン交換剤の窒素ガス に対する吸着等温線を比較した(図7)。



図7.各種イオン交換X型ゼオライトの25℃での窒素ガス吸着等温線

アンモニア分解水素ガスの PSA 装置への供給圧力は、一般的には、300~1,000kPaA であ り、窒素ガスの分圧は、100~250kPaA となる。図3の吸着等温線の低圧部を拡大したグラフ を、図8に示す。低圧部拡大グラフより、100~250kPaA の範囲では、Li-X の窒素ガス吸着量 が最も多かった。

また、メタンガスは窒素ガスよりも吸着量が多く吸着力が強いので、窒素ガスの除去を行 えばメタンガスは必然的に除去できると考えられ、窒素ガスの吸着量の多い Li-X がアンモ ニア分解水素ガスの精製に適していると考えられる。



図8.各種イオン交換X型ゼオライトの25℃での窒素ガス吸着等温線(低圧部)

3-2-1-3. 水素精製プロセス

アンモニア分解水素ガスの精製は、窒素ガス濃度が 25%あるため PSA 法による精製が適当 であり、吸着剤はゼオライトの Li-X が最適であることが前項までの検討で判った。

PSA 法は、ガス圧力を上げる事で吸着剤への不純物を吸着させ、吸着剤に吸着した不純物 は圧力を下げる事により再生を行う方法であるが、装置の再生圧力により二種類に分類され る。ひとつは、再生を大気圧で行うもので、真空ポンプが必要ないために安価でシンプルな 装置となる。他方は、再生を真空下で行うもので、装置価格は高価となるが吸着剤の能力を 引き出せるので性能が上がる傾向にある。特に、再生を真空で行う方法を VPSA 法と呼んで 大気圧再生の PSA 法と区別することもある。

PSA 法と VPSA 法のどちらが適当であるかは、求められる PSA 装置の性能によって決まる 為、実際に PSA 試験によって判定される。アンモニア分解水素ガス精製は、FCV 用水素のス ペックまで精製が必要なため、高純度化が求められているので、VPSA 法が有利と考えられる が、PSA 法は装置コストを下げられる可能性もあり、両方法を実施して検討を進める事が必 要である。

3-2-2. 水素精製実験装置の製作

3-2-2-1. 実験装置の設計方針

水素精製実験装置は、大気圧再生の PSA 法にも真空再生の VPSA 法にも対応できるような システムとし、吸着圧力として 100~900kPaG、再生圧力として大気圧から-90kPaG が実験で きるような装置仕様とする。ガス流量は、精製水素ガス流量として 1 Nm³/h、原料流量は 2Nm³/h を流せる仕様とする。

また、本開発の最終目標は、精製水素ガス流量 10№³/h のパイロット試験装置のシステム 運転であり、アンモニア分解装置の熱供給装置の熱原料として、PSA 装置の排気ガスを利用 することが検討されている。そのため、水素精製実験装置は、PSA 排気ガスの流量や水素濃 度を調整できるように様々な PSA プロセスの検討が出来る様に 4 塔式の装置とする。また、 PSA 排気ガスを昇圧して流量コントロールして供給できるシステムとする。

19

3-2-2-2. 実験装置の仕様

水素精製試験装置の仕様を表14にしめし、装置のフローシートの概略図を図9に示した。

吸着塔	1L × 4塔
PSAプロセス	4塔式
原料ガス流量	16 ~ 40 NI/min
製品ガス流量	10 ~ 25 NI/min
吸着圧力	100 ~ 900 kPaG
脱離圧力	大気圧 ~ -90 kPaG
再生流量	0.1~10 NI/min
切替時間	60 ~ 240 sec/塔
製品タンク	1L
原料ガス組成	$H_2 = 75 \% vol, N_2 = 25\% vol, CH_4 = 0.1 \% vol$

表14.水素精製試験装置の仕様一覧表



図9.水素精製試験装置のガスフローシート

3-2-3. 水素精製実験

今期開発の最終目標は、水素精製実験によって精製水素ガスの純度が FCV 用水素ガスの国際 標準をクリアすることである。また、原料水素ガス(模擬アンモニア分解水素ガス)から得ら れる精製水素ガスの水素ガス回収率として、80%以上の目標も掲げている。ただし、豊田自動織 機のアンモニア分解装置のシミュレーション結果より、PSA 排気ガスをアンモニア分解の反応 熱に使用する為には、原料水素の 30%を燃焼させる必要がある為、精製水素ガスの水素ガス回 収率は 70%で十分である事が判っている。

今期の実験では、PSA装置でFCV水素ガスの国際標準クリアできる水素ガス純度を達成する 事が出来る事を確認することが最優先の為、PSAの最少基本構成である二塔式PSA装置により 実験を進めた。水素精製実験の条件の一覧表を表15に示す。

吸着塔		内径φ36.7、高さ1050 mm(1.11L)×2 塔						
吸着剤		L	Li-X 型ゼオライト: 720g/塔					
PSA プロセ	ス	二塔王	代一段均圧	(240sec サ1	´クル)			
供給ガス組	成	25%N ₂ , 0.1%CH ₄ / H ₂ Base						
吸着圧力	kPaG	200	200	400	600			
再生圧力	kPaG	-80	0	0	0			
供給ガス流量	NL/min	18	6-9	18	18			
精製水素流量	NL/min	15-18	6-9	17-18	17-18			

表15.水素精製実験の条件一覧(真空再生、大気圧再生)

3-2-3-1. 真空再生式 PSA 試験結果

真空再生式の PSA 試験(VPSA 試験)は、真空ポンプ動力がかかるので吸着圧力を低く 200~ 300kPaG として実験を行った。精製水素ガス中の不純物濃度の測定は、ガスクロマトグラフ(GC) で行い、窒素ガスは TCD 検出器、メタンガスは FID 検出器で測定した(略称として、GC-TCD, GC-FID と表記される)。精製水素ガスの回収率(精製水素ガス中の水素ガス量/原料ガス中の 水素ガス量)と不純物(N₂, CH₄)濃度の関係を表すグラフを図 6 に示す。N₂濃度の測定下限は 10ppm、CH₄濃度の測定下限は 0.1ppm であり、測定下限以下の場合はグラフ上に測定限界値と してプロットしてある。



図10. 真空再生式 PSA 試験結果、水素ガス回収率と不純物濃度の関係

図10のグラフから、水素ガス回収率83%以下の条件では精製水素ガス中の不純物濃度は窒 素ガス・水素ガス共に検出限界以下であることが判る。また、FCV向け水素ガスの国際標準で は、N₂+Arが100ppm未満、全炭化水素(CH₄)が2ppm未満となっているので、水素ガス回収率 87%でも国際標準をクリアしている事が確認できた。

3-2-3-2. 大気圧再生式 PSA 試験結果

大気圧再生では、吸着圧力を200,400,600kPaGと変化させて実験を行い、吸着圧力とPSA 性能の関係を調べた。VPSAと同様に精製水素ガスの水素回収率と不純物(N₂,CH₄)濃度の関係 を表すグラフを次に示した。図11には不純物成分として窒素ガス、図12には不純分成分と してメタンガスの関係を示す。さらに参考の為、3-4-1の真空再生のVPSAの試験結果も 掲載した。

図11の結果より、大気圧再生で FCV 向け水素の国際標準をクリアするには水素回収率を 50%程度まで下げる必要がある事が判る。アンモニア分解反応装置に必要な水素量は原料ガス の30%である為、20ポイントも水素回収率を下げた運転が必要になる事が判明した。

図11と図12を比較すると、本実験の条件では、精製水素ガス中のメタンガス濃度は常に 窒素ガス濃度より低く、窒素ガス濃度が除去できる PSA 条件では、メタンガス濃度は十分に低 い事が確認できた。これは、3-2-1の水素精製用の吸着剤の探索での考察の通りであった。



図11. 大気圧再生式 PSA 試験結果、水素ガス回収率と Na 濃度の関係



図12. 大気圧再生式 PSA 試験結果、水素ガス回収率と CH4 濃度の関係

3-2-4. アンモニア分解ガスの精製試験結果

原料水素ガス 2Nm³/h、精製水素ガス 1 Nm³/h の水素精製試験が可能な PSA 式水素精製実験 装置を製作し、アンモニア分解水素模擬ガスの精製試験を実施した。真空再生型 PSA 操作 により、精製水素ガス中の不純物濃度を FCV 向け水素の国際標準をクリアできるレベルま で除去出来る事が確認できた。この時の水素回収率は 83%であり、このときの精製水素ガス 中の不純物濃度は、窒素ガスを 10ppm 以下、メタンガスを 0.1ppm 以下の分析計の測定限界 以下まで下げられることを確認している。

大気圧再生型 PSA 操作によるアンモニア分解水素模擬ガスの精製試験も実施したが、吸着圧力を 600 k PaG まで上げても国際標準の達成は成らなかった。

3-3. 水素精製パイロット試験装置の製作

3-3-1. 水素精製パイロット試験装置の設計条件検討

実際のシステムでは、アンモニア分解反応装置及びアンモニア除去装置に PSA 式水素精 製パイロット試験装置(パイロット装置と略す)が連結された状態で運転される。このと き、反応装置とパイロット装置の間には昇圧機を設けないシステムの為、パイロット装置 には入口ガス流量が脈動しない仕様とする必要がある(流量の脈動によりアンモニア分解 反応装置の分解率が低下する可能性がある)。二塔式 PSA では入口ガスの流入が停止する時 間が存在していたが、パイロット装置は、多塔式にして入口ガス流量の脈動を抑えるプロ セスの採用が必要である。

また、パイロット装置の排気ガスは、アンモニア分解反応装置の熱供給装置へ燃焼ガス として利用されるが、PSA装置の排気ガスは激しい流量変動と水素濃度の大きな変動があ り、直接燃焼ガスとして利用する事は困難である。したがって、排気ガス流量の変動も抑 えて、更にその水素濃度も一定にする必要があり、PSA排気ガスのコントロール方法の開発 も必須となる。

多塔式 PSA プロセス検討の課題を下記に示す。

- 精製水素ガス中の窒素濃度 100ppm 以下、メタン濃度 1ppm 以下で水素回収率 80%以上
- PSA 入口(原料)ガス流量の変動が無い
- PSA 出口(製品、精製)ガス圧力の変動が無い
- PSA 排気ガスを一定の流量で供給できる
- PSA 排気ガスの水素濃度が一定である

3-3-1-1. 多塔式 PSA プロセスによる水素純度・回収率の向上

二塔式真空再生型 PSA プロセスにより、燃料電池用燃料の規格である窒素濃度 100ppm 以 下、メタン濃度 2ppm 以下、水素純度 99.97%以上を達成できることが確認され、その時の水 素回収率は 83%を達成した。しかし、この性能は、原料水素流量が 1~2Nm³/h クラスの PSA 装 置で得られたものであり、PSA 装置が大型化する事により性能の低下が懸念される。そのた め、余裕を持って水素回収率 80%を達成できる PSA プロセスを開発する必要がある。大型化 による性能の低下や吸着剤等の経年劣化による性能低下を考慮すると、水素回収率 90%近い 性能を有する PSA 装置の製作が必要であると考えられる。

PSA 装置の性能向上の方策として、3 塔以上の多塔式の採用により、吸着剤の再生条件を 向上させる方法や、均圧を二段として水素ガス回収率を向上させる方法を検討した。

水素精製 PSA は、水素中の不純物濃度(本件では窒素ガス)と水素ガスの回収率(精製水 素ガス中の水素量/原料ガス中の水素量)がトレードオフの関係となる為、その性能は不純 物濃度と水素回収率のグラフで表すことができる。PSA の吸着塔の塔数を変えてその性能曲 線を調べた結果を図13に示した。また、4塔式 PSA に於いては二段均圧法の結果も掲載し た。



図13. 多塔式 PSA プロセスによる水素精製能力向上 精製水素中の窒素ガス濃度と水素回収率の関係

PSA の吸着塔の数を2から3,4と増やすにつれて、性能曲線が右側にシフトしており同 じ不純物窒素濃度でも水素の回収率が向上していることが判る。これは、吸着塔数の増加に 伴い、PSA 工程中の吸着塔の再生に寄与する工程の時間が増加して、吸着塔の再生状態が良 くなることに起因するものである。表16,17,18に、吸着塔数が2、3、4の時のPSA サイクルの工程表を、図14,15,16に吸着塔数2、3、4の時のPSA 装置のフロー図 を示した。吸着塔数が増えるにつれて吸着工程の時間に対して、脱圧工程や排気工程および 加圧工程の時間が増加しており、吸着剤の再生に掛ける時間が長くなっていることが判る。 (A 塔の吸着工程をオレンジ色で示し、再生に寄与する脱圧、排気、加圧工程を黄色で示し た)さらに、昇圧時間も長くなっているが、昇圧ガスは吸着塔の製品出口より精製ガスを徐々 に加えることで、吸着剤中に残留している不純物を吸着塔の原料入口側に集める効果があり、 再生効果を高めていると考えられる。

	表16.	2 塔式 PSA 装置の工程表の-	-例
--	------	-------------------	----

A塔	加圧	吸着	吸着	均圧	脱圧	排気	排気+リンス	均圧
B塔	脱圧	排気	排気+リンス	均圧	加圧	吸着	吸着	均圧



表17.3塔式 PSA 装置の工程表の一例

A塔	加圧	吸着	吸着	均圧	脱圧	脱圧	脱圧	脱圧	排気	排気	排気+リンス	均圧
B塔	排気	排気	排気+リンス	均圧	加圧	吸着	吸着	均圧	脱圧	脱圧	脱圧	脱圧
C塔	脱圧	脱圧	脱圧	脱圧	排気	排気	排気+リンス	均圧	加圧	吸着	吸着	均圧



	表18.	4塔式 PSA 装置の工程表の-	一例
--	------	------------------	----



図16.4塔式 PSA 装置のフロー図

また、4塔式 PSA でも均圧回数を1回から2回に増やすことにより、性能が向上する事も 確認できた。これは、均圧工程によって回収できる水素ガス量が増える事により、水素ガス 回収率が向上する事によるものである。二段均圧の工程表を表19に示す。

表19.4塔式二段均圧 PSA 装置の工程表の一例

A塔	吸着	吸着	吸着	吸着	均圧			均圧	脱圧	排気	排気+リンス	均圧	均圧		加圧	
B塔	均圧		加圧		吸着	吸着	吸着	吸着	均圧			均圧	脱圧	排気	排気+リンス	均圧
C塔	脱圧	排気	排気+リンス	均圧	均圧		加圧		吸着	吸着	吸着	吸着	均圧			均圧
D塔	均圧			均圧	脱圧	排気	排気+リンス	均圧	均圧		加圧		吸着	吸着	吸着	吸着

3-3-1-2. PSA 入口ガス流量の変動抑制

一般的な PSA 式のガス分離装置の操作工程は、吸着工程、均圧工程(減圧)、脱圧工程、排 気工程、排気リンス工程、均圧工程(加圧)、昇圧工程の順で行われる。このうち均圧工程と 加圧工程においては、原料ガスの導入と製品ガスの導出が停止するので、原料ガス流量や製 品ガス流量が大きく変動する。これを防止するためには、吸着塔を増やして変動を抑える必 要がある。

3-3-1-1項で説明したように、脱圧工程と排気工程、排気リンス工程を長くとる事 により性能が良くなるので、これらを別の工程に設定すると、図17に示す様に3塔式では 均圧工程と加圧工程において原料ガスが停止して流量が大きく変動する事になる。3塔式 PSA 装置の運転時の各ガス流量変化を図17に示す。原料ガスの流量が0,120,240,360 sec で一時的に 0Nm³/h となっているのが確認できる。



図17.3塔式 PSA 装置の各ガス流量変化

また、この時 PSA 装置の圧力変化を図18に示す。加圧工程が吸着工程と同じ工程にある 為に、製品ガスタンクの圧力変動が大きく70kPa 程度ある事が確認できる。このために、原 料ガス圧力が0.3MPaG あるにも拘らず、製品取り出し圧力が0.2MPaG以下に設定する必要が あり、圧力降下が大きい結果となっている。製品ガスタンクを大きくすることにより圧力低 下を下げる事も可能であるが、大きなタンクは設置面積に影響を与える為に好ましくないと 考えられる。



図18.3塔式 PSA 装置の各ガス圧力変化

これに対して、4塔式 PSA にすると工程は表19の様になり、四つの吸着塔のいずれか一 つの吸着塔の入口弁と製品弁が常に開いている状態となる。これにより、原料ガス流量が停 止する事が無くなり、安定したガス流れを作る事ができる。4塔式 PSA 装置の運転時の各ガ ス流量変化を図19に示す。原料ガスの流量は、吸着塔が切り替わるときに若干の流量変動 は観られるが、大きな変動は無く安定していることが確認できる。



図19.4塔式 PSA 装置の各ガス流量変化

また、この時の PSA 装置の圧力変化を図20に示す。3 塔式 PSA 装置と異なり、製品ガス タンクの圧力変動も非常に少なく10kPa 程度しか無い事が判る。このため、4 塔式 PSA 装置 では、原料ガス圧力が0.3MPaG の時に製品ガス圧力を0.27MPa 程度で取り出せることが判る。



図20.4塔式 PSA 装置の各ガス圧力変化

3-3-1-3. PSA 排気ガスの流量・水素濃度変動の抑制

一般的な PSA 装置では、排気ガスはそのまま排気される為に吸着塔の圧力を放出する脱圧 工程や真空排気する排気工程の初期に大量の排気ガスが放出され、工程の終盤ではほとんど ガス放出が無くなる状態となる。

3-3-1-2項の図17は、排気ガスをそのまま放出した時のグラフである。排気ガス 供給流量(本開発では排気ガスも燃焼ガスとして有効利用する為に、ここでは排気ガス供給 としている)は、吸着塔が切り替わり脱圧工程と排気工程が始まる工程初期に大量に放出さ れ12Nm³/hに達しているが、終盤ではほとんど流れなくなり3Nm³/h程度になっているのが判 る。工程終盤でもガス流れがあるのは、真空再生時に吸着塔の製品ガス取り出し口からリン スガスを導入しているためである。

3-3-1-3-1. PSA 排気ガスの流量変動の抑制

排気ガスの流量変動をおさえる為に、真空ポンプから排気されたガスを昇圧機で加圧して タンクに貯める事で排気ガスの流量を一定にすることができる。次の図21に示した様に脱 圧ガスや真空排気ガスを一次タンクで受けて、昇圧機で加圧した後に二次タンクに貯めて、 排気ガスを供給するシステムを組んで排気ガス流量を制御する方法を実施した。



図21. 排気ガスを一定流量で供給する PSA 装置のフロー図

このときの排気ガス供給の水素濃度変化を測定した結果を図22に示す。水素濃度も窒素 濃度も大きく変動して、濃度差8.0%程度の変動がある事が判る。



図22.図21のPSA装置を運転した時の排気ガス組成変化

3-3-1-3-2. PSA 排気ガスの水素濃度変動の抑制

排気ガスの水素濃度変化の平準化する手法として、排気ガスを受ける一次タンクと加圧し た排気ガスを貯める二次タンクの間でガスを循環するシステムを考案した。その PSA 装置の フローを図23に示す。吸着塔からの脱圧ガスと真空ポンプからの排気ガスは、図21と同 様に第一タンクで受けて昇圧ポンプで第二タンクに貯められる。その後の昇圧ポンプのガス 容量を排気ガス流量より大きくして、かつ第一タンクが大気圧より下がらない様に第二タン クから排気ガスを還流するラインを設置した。これにより第一タンクと第二タンク間で排気 ガスが循環する事で水素濃度変化の平準化を試みた。

このシステムで PSA 装置を運転した時の排気ガス濃度の変化を図24に示す。このシステムにより、水素濃度の変化を8.0%から3.3%まで下げる事ができた。



図23. 排気ガスの水素濃度変化を平準化する PSA 装置のフロー図



図24. 図23の PSA 装置を運転した時の排気ガス組成変化

以上の PSA 試験は、水素ガスの回収効率を 80%にして運転しているが、この時の排気ガス の水素濃度の平均値は、37.5%となる。この排気ガスは、吸着塔からの脱圧ガス、真空ポンプ で排気される真空排気ガス、リンスガスの混合ガスとなっている。このうちの脱圧ガスは、 水素ガスリッチで、リンスガスはほぼ 100%水素であるので、真空排気ガスは 20%程度の低濃 度水素ガスであると考えられる。そして、真空排気ガスは、排気工程の初めに大量の排気ガ スが第一タンクへ送られる。しかし、図23,24の PSA 運転試験時は、水素濃度リッチの 脱圧ガスを脱圧工程の初めから終わりまで一定の流量でガスを排気していたので、水素濃度 変化をうまく低減できなかったと考えられる。

次に、排気ガスの水素濃度の平準化の為に、水素リッチの脱圧ガスの排気を脱圧工程の前 半に集中させて、窒素リッチの真空排気ガスの流量が多いときに合せる事で水素濃度の平準 化を試みた。その結果を図25に示す。水素濃度の変化が更に抑えられて、水素濃度変動は 1.9%まで低減出来ているのが確認された。



図25. 脱圧ガスの導出を脱圧工程の前半で終了させた時の排気ガス組成変化

3-3-2. 水素精製パイロット試験装置の製作

本パイロット装置は、アンモニアガスを分解した水素と窒素の混合ガスより窒素ガスを除 去して高純度水素ガスを発生させる装置である。原料アンモニアガスの導入量は 10Nm³/h で あり、アンモニア分解ガスの流量は 20Nm³/h となり、水素回収率 70%時の精製水素ガス流量 は 10.5Nm³/h となる。SIP エネルギーキャリのアンモニア水素ステーション基盤技術では、 アンモニアガスの分解を昭和電工および豊田自動織機が担当し、微量の残留アンモニアガス の除去を広島大学と昭和電工が担当する。当社は、アンモニアが完全に除去された後の水素 74.9%、窒素 25.0%、メタン 0.1%の混合ガスを精製して、純度 99.97%以上の高純度水素ガス を精製するパイロット装置を開発・製作することである。(メタンガスは原料のアンモニアガ スに含まれる可能性の有るガスである) 図26にアンモニアを分解して高純度水素を発生さ せる全体イメージを記載した。

高純度ガスは、表2に記載された燃料電池用の水素の基準を満たす必要がある為、窒素ガス濃度は100ppm以下に、メタンガス濃度は2ppm以下に下げる必要がある。また、精製時に発生する排気ガスは、アンモニア分解用の燃料ガスとして使用される為に、300kPaGの圧力で供給する必要がると共に、発熱を安定させるために水素濃度の変動を低く抑える必要がある。



図26. アンモニアから燃料電池自動車向け高純度水素を発生させるプロセスイメージ

3-3-2-1. 水素精製パイロット試験装置の設計条件

導入水素・窒素混合ガス量 2Nm³/h の水素精製実験装置で、パイロット装置の製作条件を探索した。その結果、目標を達成できる水素精製装置の条件を定める事ができた。

水素精製実験装置の仕様を十倍する事で、パイロット装置の仕様を決めた。その仕様の比 較表を表20に示す。

	水素精製実験装置	水素精製パイロット試験装置				
吸着塔	1L×4塔	22L×4塔				
PSAプロセス	4塔式	4塔式				
原料ガス流量	16 ~ 40 NI/min	5 ~ 20 Nm³/h				
製品ガス流量	10 ~ 25 NI/min	5 ~ 15 Nm³/h				
吸着圧力	100 ~ 900 kPaG	100 ~ 900 kPaG				
脱離圧力	大気圧 ~ -90 kPaG	大気圧 ~ -90 kPaG				
再生流量	0.1~10NI/min	0.3 ~ 3.0 Nm³/h				
切替時間	60 ~ 240 sec/塔	60 ~ 240 sec/塔				
製品タンク	2.2L	44L				
原料ガス組成	H ₂ =75 %vol, N ₂ =25%vol, CH ₄ =0.1 %vol					

表20.水素精製実験装置(ラボ試験装置)と水素精製パイロット試験装置の仕様比較表

3-3-2-2. 水素精製パイロット試験装置の製作



図27.水素精製パイロット試験装置(左)(右は排気ガス昇圧機)

3-3-3.水素精製パイロット試験装置の製作結果

水素精製実験装置(入口ガス 2Nm³/h)によって、水素精製パイロット試験装置(入口ガス 20Nm³/h)の製作条件を決定し、水素精製パイロット試験装置を製作した。

水素精製パイロット試験装置の設計条件を確立

- ・四塔式の真空再生型 PSA 装置により、水素回収率を 90%まで上げられることを確認
- ・アンモニア分解模擬ガスを燃料電池自動車の水素ガス基準まで精製可能。

(窒素 100ppm 以下、メタン 2ppm 以下)

- ・PSA 排気ガスを一定の流量で供給できるシステムを開発
- ・PSA 排気ガスの水素濃度変化を±1%以下に抑える技術を開発

水素精製パイロット試験装置の設計・製作を完了

- ・四塔式の真空再生型 PSA 装置で排気ガスを 300kPaG で供給可能
- ・吸着圧: 300kPaG、再生圧: -90kPaG
- ・入口流量:20Nm3/h、精製水素流量:最大13.5Nm3/h

3-4. 水素精製パイロット試験装置の運転試験

水素精製パイロット試験装置を弊社山梨研究所に設置して、アンモニア分解水素の模擬ガス(水 素と窒素ガスを混合)でガス分離試験を実施した。実験に使用するガス量が多い為、模擬ガスを精 製水素ガスと排気ガスに分離した後に混合して 20m³のレザーバータンクに回収し、パイロット装置 の入口へ再度供給する循環式の実験設備を設置して、パイロット試験を実施した。実験のイメージ を図28に示す。(アンモニア水素ステーション基盤技術チーム内の検討により、水素回収率を上げ ると熱効率が良くなる結果が得られ(豊田自動織機)、回収率目標を90%に引き上げている。)

本運転試験は、装置の安全対策に万全を期すため、29年度内に実施できなかったことから、研究 期間を半年間延長して実施した。



水素精製パイロット試験装置によるガス分離試験を実施するにあたり、水素漏洩による 事故を防止するために、装置の上部にアルミ製のフードを設置して上部に排気ダクトを設 け、漏洩した水素を速やかに屋外へ排気する設備を設けた。また、排気ダクト内を流れる 空気中の水素と酸素濃度を定置式のガス検知警報器で常時監視して、水素濃度1%以上(空 気中の水素の爆発濃度範囲は4~75%)または酸素濃度18%以下を検知すると装置が自動停 止する安全策を講じている。実際に運転中の水素精製パイロット試験装置の写真を図29 に掲載する。装置上部にアルミのフードが設けられ、アルミフードの上に排気ダクトが設 けられているのが確認できる(下図の写真)。





図29.水素精製パイロット試験装置(運転中) 上図:操作パネル側、下図:装置背面

3-4-1. 水素精製パイロット試験装置のガス分離能力試験

水素精製パイロット試験装置の実験条件を表21に示す。PSA装置は、大型化すると性能 が低下する傾向があるので、水素精製実験装置(製品ガス流量1Nm3/h)と比較して吸着剤 の容量を1.1倍にした仕様になっている。

また、水素ステーション基盤技術チームの検討で水素精製装置の水素ガス回収率は90%を 目標にすることに決まった。これは、豊田自動織機でのシミュレーションの結果、アンモ ニア分解反応の熱源をPSA 排気ガスだけで賄うよりも、水素回収率を上げて足りない熱量 を原料アンモニアの添加で補う方が熱効率を上げられることが判明したためである。した がって、パイロット試験では水素回収率の目標を90%に絞って試験を実施した。

吸着塔		内径 Ø 132.8mm、高さ 1,610mm(22.3L)×4 塔			
吸着剤		Li-X 型ゼオライト:15kg/塔×4 塔			
PSA プロセス		四塔式二段均圧製品昇圧(480sec サイクル)			
供給ガス組成		$25\%N_2$ / H_2 or He Base			
吸着圧力	kPaG	250	250	260	
再生圧力	kPaG	-85	-87	-90	
供給ガス流量	NL/min	290~300	250~270	220~230	
精製水素流量	NL/min	200	180	160	

表21.水素精製パイロット試験の条件一覧

試験は、精製ガス流量と再生ガス流量を調節することにより行い、原料ガス流量は自然 供給される方法で行った。また、試験工程は、水素精製実験装置の4塔式2段均圧PSA装 置の工程(3-3-1-1)に従って実施した。

精製ガス流量を200,180,160NL/minとした時の水素精製試験結果を図30に示した。精 製ガス流量200NL/minの時に水素回収率が90%前後となり、水素精製実験装置の4塔式 PSA-2段均圧とほぼ同じ精製能力であった。しかし、この時の原料ガス空間速度(原料ガス SV:原料ガスの時間当たりの流量を吸着剤の充填容量で割った値(単位はh⁻¹))は、水素精 製実験装置でSV=1,000h⁻¹程度であったが、水素精製パイロット試験装置はSV=800h⁻¹程度 となり、ガスの処理能力が20%ほど落ちていることが確認された。

これは PSA 特有の「コールドスポット」(吸着塔の入口側に低温域が発生する)の発生に よるもので、吸着剤の能力低下が起こったと考えられる。コールドスポットが発生した時 の吸着塔内部の温度状態を図31に示す。再生終了時に吸着塔入口(下部)側の吸着剤の 温度が0℃近くまで下がっている。再生時の温度低下により、吸着した不純物成分である窒 素の脱離が悪くなることで、吸着剤の再生不良が引き起こされて吸着能力が低下する。

しかし、水素ガスは吸着剤への吸着が極めて少なく、吸着塔を大きく(吸着剤量を多く)しても水素のガス回収率を下げることなく窒素不純物濃度100ppm以下を達成できた。

これは、精製ガス流量を更に 180, 160NL/min に下げることにより、ガス回収率が更に向上 して性能が上がっていることからも支持される。



図30.水素精製パイロット試験装置による水素精製能力 精製水素中の窒素ガス濃度と水素回収率の関係 (回収率目標は90%に引き上げられている)



図31. コールドスポット発生時の吸着塔内部の温度状態

3-4-2. 水素精製パイロット試験装置の排気ガス供給試験

水素精製パイロット試験装置の運転において、パイロット試験装置に組み込んである排 気ガス供給装置の稼働試験を実施した。排気ガス供給装置は、真空ポンプから排気される 排気ガスを 160L の排気ガスタンク(第1タンク)で回収すると同時に 60Nm³/h の排気ガス 昇圧ポンプで200~300kPaGに昇圧して、80Lの排気ガス供給タンク(第2タンク)に充填 する。そして、排気ガスを一定の圧力・流量で供給する設備である。このとき、第1タン クが負圧にならないように第2タンクから調圧弁を介して排気ガスを循環させることで、 排気ガスの水素濃度も一定にして供給できることが可能となる(図23参照)。



図32.水素精製パイロット試験装置の排気ガス組成変化

供給された排気ガスの水素・窒素濃度の変化を図32に示す。60分間で濃度変化がほと んど変化していないのが確認できる。図33に水素濃度の変化を拡大したグラフを示す が、濃度変化は0.6%程しか認められなかった。排気ガス供給設備により、排気ガスの水素 濃度と供給圧力・流量を安定化する事ができた。



図33.水素精製パイロット試験装置の排気ガス組成変化(水素濃度拡大)

豊田自動織機では、熱交換器型のマイクロチャネル式アンモニア分解装置を開発した が、そのシミュレーション結果によると燃焼ガス(水素精製装置の排気ガスが使用され る)の水素濃度変化を1-2%以下にすれば、分解装置の温度変動が抑えられて安定したアン モニア分解ができるとの結果を得ている。今回の試験結果は0.6%の変動であり、その仕様 をクリアしている。

3-4-3.水素精製パイロット試験装置の連続運転試験

水素精製パイロット試験装置は、総運転時間が750時間となり、試験運転の初期と最後 に水素精製確認試験を行った。その結果のグラフを図34に示す。約一か月間の連続運転 の前後で水素回収率に対して不純物窒素濃度をプロットした性能曲線はほぼ一致し、パイ ロット試験装置の性能低下は認められなかった。

総運転試験は 750 時間であったが、連続試験による性能低下が全く見られなかったこと から、概ね 1,000 時間の運転に耐えることができると考えられる。



図34.水素精製パイロット試験装置による連続運転試験(分離性能比較)

3-4-4. 水素精製パイロット試験装置の試験結果

10Nm³/h 規模の水素精製パイロット試験装置を実施し、水素ガス回収率90%以上かつ燃料 電池自動車向け水素燃料スペック(窒素濃度100ppm以下)を満たすことができた。また、 1Nm³/h 規模の水素精製実験装置に比べて、ガス処理量は20%ほど低下したが、吸着剤量を 多くすることで水素ガス回収率と不純物窒素濃度で表される水素精製能力は維持すること ができた。さらに、750時間の運転試験を実施し、パイロット試験装置の分離性能が低下し ていないことが確認でき、概ね1000時間の耐久性を有するものと考えられる。

3-5. まとめ

- アンモニア分解水素中の不純物は、窒素ガスが25%と反応平衡で残留したアンモニアが1000ppm以下の濃度で含まれているが、その他は原料アンモニア由来と思われるメタンが数ppm含まれているだけで、精製が容易であることが判明した。
- 真空再生型の圧力スイング吸着法(VPSA法)により、燃料電池自動車(FCV)用の水素燃料スペック(ISO-14687-2 2012 Grade D)まで精製する技術が完成した。
- 4 塔式 VPSA 法の採用により、原料ガス流量・製品水素ガス流量を安定化すると共に、水素回収効率 90%で FCV 用水素スペックをクリアする事ができた。
- VPSA 式水素精製装置の排気ガスを、一定流量かつ一定の水素濃度で供給する技術を開発 し、アンモニア分解反応装置の燃料として排気ガスを利用できる装置を完成させた。
- 10Nm³/h 規模の水素精製パイロット試験装置の運転試験を実施して、水素回収率 90%で FCV 用水素スペックをクリアする事ができた。
- 水素精製パイロット試験装置の 750 時間連続試験を実施して、性能低下が無い事を確認した。これにより、概ね 1000 時間の耐久性を有するものと考えられる。
- 3-6. 今後の課題
 - アンモニア分解装置との連動試験を実施して、精製排気ガスをアンモニア分解反応に効率 よく利用する手法の開発が必要である。
 - 今回の水素精製パイロット試験装置は、多機能な装置で価格が高い為、連動試験によって 得られる知見によって、装置を簡素化、低価格化してゆく必要がある。

- 4. 外部発表実績
- (1) 論文発表

なし

- (2) 学会、展示会等発表
 - ① **化学工学会 第83年会**(関西大学)

発表題名:アンモニア分解ガスからの燃料電池自動車向け高純度水素の製造(ロ頭発表) 発表年月日:平成 30 年 3 月 13 日 発表者名及び所属:足立貴義〇、大陽日酸株式会社

概要: SIP エネルギーキャリアのテーマ「アンモニア水素ステーション基盤技術」では、アンモ ニアを分解精製して燃料電池自動車向けの高純度水素を製造する技術開発が進められており、本 発表は水素精製に関するものである。アンモニア分解ガス(75%H₂+25%N₂)を VPSA 法で精製 して、燃料電池自動車向けの高純度水素ガス基準値を達成すると共に、水素回収率を 90%まで上 げる事ができた。特に、PSA の排気ガスを反応熱として燃料利用する為に、排気ガス流量を一定 かつ水素濃度を一定にすることが可能となった。

(3) プレス発表

①発表題名:アンモニアから燃料電池自動車用水素燃料を製造

発表年月日:平成28年7月19日

発表機関名: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、国立研究開発法 人科学技術振興機構

概要: アンモニアから燃料電池自動車用高純度水素を製造する実用可能な技術の開発に世界 で初めて成功し、アンモニア水素ステーション実現に向け大きく踏み出した。今回の成功は、 アンモニアを燃料電池自動車用水素燃料へ利用するための技術の大きな進展であり、将来、ア ンモニアを利用する燃料電池自動車用水素ステーションの実現が期待され、しいては CO₂削減に 大きく貢献することになる。

②発表題名:アンモニア分解ガスから燃料電池自動車用の燃料水素を高効率で回収する

水素精製装置を開発

発表年月日:平成 30年 10月 11日

発表機関名:大陽日酸株式会社、国立大学法人広島大学、国立研究開発法人科学技術振興機構

概要: SIP エネルギーキャリアのテーマ「アンモニア水素ステーション基盤技術」では、ア ンモニアを分解精製して燃料電池自動車向けの高純度水素を製造する技術開発が進められてお り、本発表は水素精製に関するものである。今回、20Nm³/h 規模のパイロット試験に成功し、100 ~1,000Nm³/h 規模の実用化装置の製作が可能となった。本装置によりアンモニア分解ガス (75%H₂+25%N₂)を VPSA 法で精製して、燃料電池自動車向けの高純度水素ガス基準値を達成 すると共に、水素回収率を 90%まで上げる事ができる。 (4) マスメディア等取材による公表 なし

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	アンモニア除去材料、アンモ	H27年12月7日	国立大学法人広島大学、
	2015 - 238986	ニア除去方法及び燃料電池自		昭和電工株式会社、
		動車用水素ガスの製造方法		国立研究開発法人産業技術総
				合研究所、
				大陽日酸株式会社、
				株式会社豊田自動織機
2	PCT/	アンモニア除去材料、アンモ	H28年12月7日	国立大学法人広島大学、
	JP2016/086441	ニア除去方法及び燃料電池自		昭和電工株式会社、
		動車用水素ガスの製造方法		大陽日酸株式会社、
				株式会社豊田自動織機
3	特願	水素ガス製造方法、及び水素	H29年4月20日	大陽日酸株式会社
	2017 - 083557	ガス製造方法		

- 6. 参考文献
 - 1. ズードケミー触媒株式会社,「触媒手帳」, p143 (2007)
 - 2. 原伸宜, 高橋浩, 「ゼオライト」, 講談社サイエンティフィク (1975)
 - 3. 川井利長,「圧力スイング吸着技術集成」,工業技術会(1986)
 - 4. 小野嘉夫,八島達明,「ゼオライトの化学と工学」,講談社サイエンティフィク(2000)