

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」

研究題目「水素ステーション用アンモニア利用技術」

研究開発期間：平成27年4月1日～平成30年3月31日

研究担当者：栗山常吉

所属研究機関：昭和電工株式会社

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	1
2-1. 研究開発目標	
2-2. マイルストーン	
3. 研究開発実施内容	2
3-1. 全体システム構築に向けての検討	
3-2. パイロットシステムの設計	
3-3. パイロットシステムの建設・実証実験	
3-4. 水素価格評価	
3-5. まとめ	
3-6. 今後の課題	
4. 外部発表実績	29
5. 特許出願実績	30
6. 参考文献	31

図表一覧

図1. アンモニア分解・除去ラボ検討装置	3
図2. アンモニア分解装置・アンモニア除去装置の外観	3
図3. アンモニア供給速度、分解温度と分解成績の相関	4
図4. 触媒温度と電気炉温度の相関	5
図5. 分解反応装置径と分解反応の相関	6
図6. アンモニア分解触媒への水の影響	6
図7. アンモニア分解触媒への水分の影響／傾きの評価	7
図8. アンモニア濃度と破過時間の相関	8
図9. アンモニア分解への圧力の影響	9
図10. アンモニア吸着への圧力の影響	10
図11. 市販 Ru 系触媒の性能評価	11
図12. パイロットシステムフロー図	12
図13. パイロットシステム写真	14
図14. 分解反応器 (R-01) 分解反応結果	17
図15. 分解反応器 (R-01) 放熱評価	18
図16. アンモニア流量と放熱割合の関係	22
図17. 水素製造コストと耐用年数の関係	24

図18. 水素製造コストとアンモニア価格の関係	24
図19. オフサイト型水素ステーション水素供給コスト	25
図20. オフサイト型水素ステーション水素供給コスト詳細	26
図21. FCV と水素ステーションの導入目標	26
図22. 水素ステーション諸元	27
図23. 水素輸送、圧縮コスト	27

表1. FCV 用水素燃料規格	2
表2. アンモニア分解装置材質評価	8
表3. 加圧のプロセスへの影響	9
表4. 建設スケジュール	13
表5. アンモニア分解装置仕様	15
表6. アンモニア除去装置の仕様	16
表7. スケールアップと放熱評価	21
表8. スケールアップ設備費	23

1. 本研究の目的

水素を効率よく安全に貯蔵・輸送するキャリアとして液体アンモニアに注目。アンモニアを分解し高純度水素を低コストで供給するシステムの構築、実証を行うことを目的とする。

我々の研究目的は、第1に独自の技術確立（原料アンモニアの品質管理、アンモニア分解技術、アンモニア除去技術）と各工程での安全対策の確立を行うことである。第2は、各参画機関の要素技術をまとめ、全体システムの設計、設備化を行い「アンモニア分解・高純度水素供給システム」の実証を行い、水素エネルギーを利用した水素社会へ貢献することである。

2. 研究開発目標とマイルストーン

2-1. 研究開発目標

アンモニアの利用技術に着目し、アンモニア分解・分離技術を発展させ水素を効果的に取り出す手法を確立し、**0.1ppm**以下の高純度水素供給システムを開発することである。

原料アンモニアには水分や炭化水素等の不純物が含まれる。不純物の量や種類は製造プロセスにより変化することが考えられる。アンモニアを水素キャリアとして水素ステーションで利用するためには、アンモニアの品質管理（1. アンモニア品質管理）、品質管理されたアンモニアを水素消費地で効率的に水素と窒素に分解する技術（2. アンモニア分解技術）及び高純度水素に精製する技術（3. アンモニア除去技術）が重要となる。この場合、水素以外には窒素しか生成しないため、CO₂ エミッションゼロのエネルギー消費システムを構成することができる。ここでは水素ステーション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。

品質管理されたアンモニアの分解技術、除去技術開発に加え、除害設備等の安全対策（4.安全対策）を組み合わせた研究開発を行い、高純度水素を供給するシステム（アンモニア分解・高純度水素供給システム）を開発する（5. 全体システムの構築）。

上記開発は、各参画機関と連携して進める。アンモニア品質管理、アンモニア分解技術、アンモニア除去技術、安全対策においては、各参画機関の開発した要素技術等をベースに装置の開発を行う。そして、上記装置と水素精製装置との最適な組み合わせを行い、全体の安全対策を併せて講じることで、実証用のアンモニア分解・高純度水素供給システム（水素として 10Nm³/h）の開発を行う。

2-2. マイルストーン

（1）アンモニア品質管理

【項目】アンモニア品質決定

最終年度末：アンモニアの品質決定および品質制御装置開発

（燃料電池自動車用水素キャリアとしてのアンモニアの品質を決定する。その品質を保証するために、アンモニア品質制御装置を開発する。）

（2）アンモニア分解技術

【項目】アンモニア分解装置

最終年度末：アンモニアを 0.6MPaA、550°C 以下で分解する装置開発

(分解温度：550℃以下、残留 NH₃ 濃度 8,000-5,000ppm、アンモニア分解速度 10Nm³H₂/h)

(3) アンモニア除去技術

【項目】アンモニア除去装置

アンモニア除去用吸蔵・吸着材料の研究から得られる基礎データをもとに、除去反応器を設計・製作する。アンモニア除去装置では、残留アンモニア濃度 0.1ppm の達成を目指す。

最終年度末：アンモニア除去装置開発

(室温、NH₃ 濃度 0.1ppm 以下、水素精製装置への混合ガス供給速度 20Nm³/h)

(4) 安全対策

【項目】安全対策

最終年度末：除害設備等の安全対策を確立

(5) 全体システム

【項目】全体システム構築

最終年度末：システムのコンパクト化、連続運転

(水素供給速度 10Nm³H₂/h、アンモニア濃度 0.1ppm 以下、連続運転 8 時間)

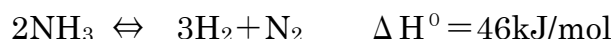
3. 研究開発実施内容

3-1. 全体システム構築に向けての検討

(1) アンモニア分解・除去ラボ検討装置の作成

燃料電池自動車用水素の国際規格 (ISO14687-2FCV 用水素燃料規格) は表 1 の通りであり、アンモニアの残存量は厳しく 0.1ppm 以下である。

アンモニアの分解反応は下式のごとく平衡反応である。 表 1 FCV 用水素燃料規格



また吸熱反応なので、反応温度が高温であるほど未反応のアンモニア (残存アンモニア) は少量になる。従って、高温で反応を行った方が残存アンモニアを減らす点では有利である。しかし、反応管の材質およびエネルギーコストを考慮すると分解反応は 550℃以下での実施が現実的である。

そこで、当チームでは反応温度を 500℃～550℃程度とし、残存アンモニアを除去材で除去しアンモニアの残量を 0.1ppm 以下にする方法を採用した。

パイロットシステムは発生水素量が 10Nm³/h 規模なので、ラボ検討装置は 1Nm³/h スケールとした。アンモニア分解反応管はアンモニアへの耐腐食性が高いインコネルとし、触媒層は 600mm とした。分解反応には当チームの参画機関である産業技術総合研究所が開発した Ru 系触媒を用い、またアンモニア除去装置の材質は SUS316 で、アンモニア除去材にはゼオライトを用いた。

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

図1にアンモニア分解・除去ラボ検討装置を示す。アンモニアはボンベアンモニアを使用し、反応管の加熱は電気炉で行った。

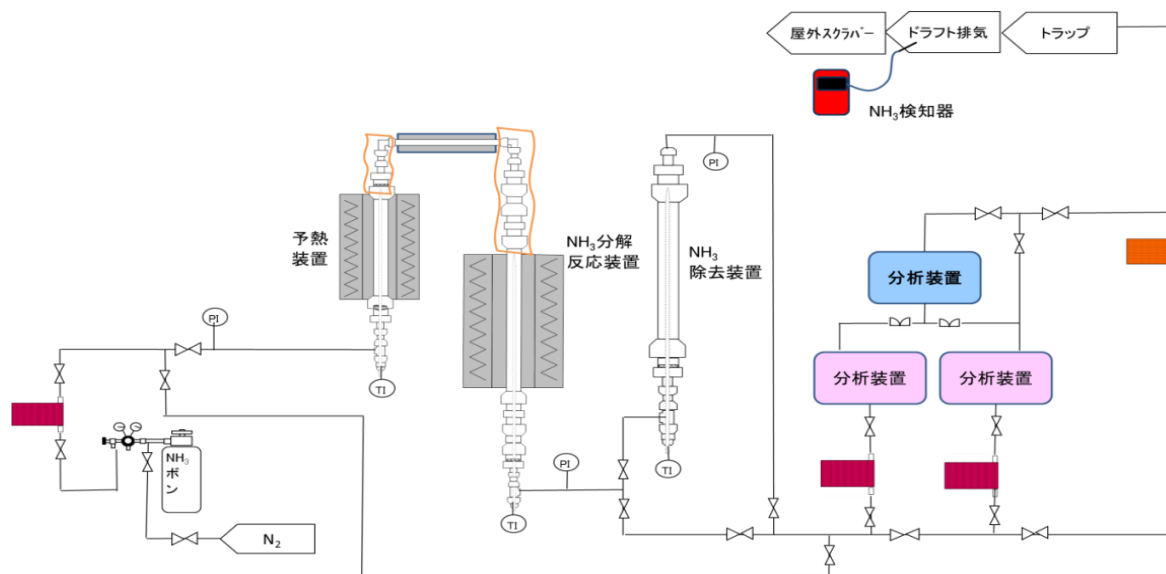


図1 アンモニア分解・除去ラボ検討装置

ラボ実験用アンモニア分解装置およびアンモニア除去装置の実際の写真が図2である。



図2 アンモニア分解装置・アンモニア除去装置の外観

(2) アンモニア分解反応の検討

①アンモニア供給速度の影響

アンモニア分解反応は吸熱反応なので、外部より触媒層に熱を供給する必要がある。当然アンモニアの流量が大きいほど熱の供給量を大きくする必要がある。アンモニアの供給量を変化させたときの反応器表面温度および触媒層温度の関係を検討した。その結果を図3に示す。尚、触媒出口における残存アンモニア濃度は、アンモニア除去工程の負荷を低減するため、1,000ppm 以下であることを目標とした。

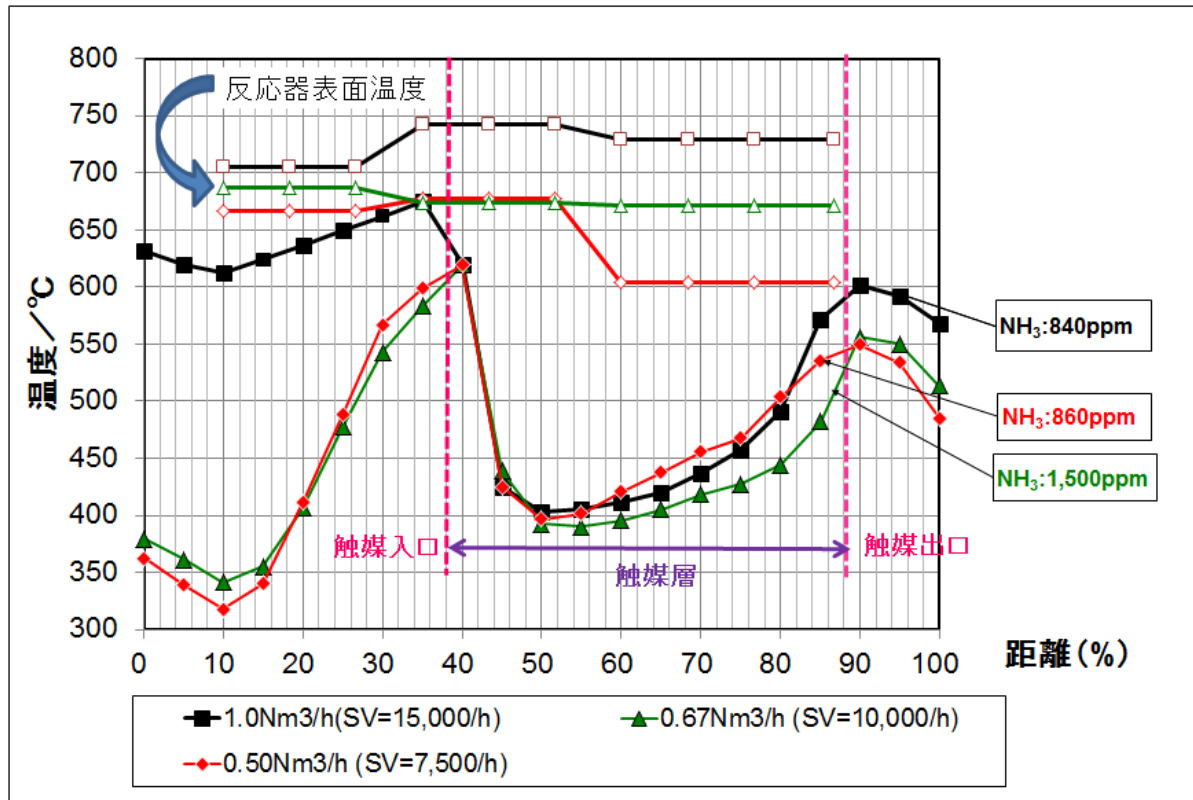


図3 アンモニア供給速度、分解温度と分解成績の相関

横軸は反応管の入口からの距離 (%) であり、触媒が詰めてある部分が「触媒層」で、その入口が「触媒入口」、出口が「触媒出口」である。反応管の表面温度（「反応器表面温度」）および反応管内の温度を測定できるようにしてある。

アンモニア供給速度が小さい $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\text{SV}=7,500/\text{h}$) の場合は、触媒入口の反応器表面温度を 670°C とし、中間点付近から 600°C に低下させても触媒出口温度は 550°C を保つことができている。結果的に残存アンモニア濃度は 860 ppm であり、目標残存アンモニア濃度 $1,000 \text{ ppm}$ 以下を達成している。アンモニア供給速度を $0.67 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\text{SV}=10,000/\text{h}$) に高め、反応器表面温度を $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ と同じ 670°C 一定とした場合は熱供給が不足し触媒出口温度が 520°C と低く、アンモニアが $1,500 \text{ ppm}$ 残存している。最もアンモニア供給速度が大きい $1.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\text{SV}=15,000/\text{h}$) の場合は、触媒入口における反応器表面温度を 745°C 、中間点付近から 735°C とした。熱供給を十分行ため、触媒出口温度は 590°C と高く、残存アンモニアは 840 ppm である。アンモニア分解反応は吸熱反応であるため、十分な熱供給が必要であることが確認された。尚、 $0.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ および $0.67 \text{ Nm}^3/\text{h}$ の場合、触媒入口前で温度が低くなっているが、これは予熱装置とアンモニ

ア分解反応装置との間の保温が不十分であったためである。1.0Nm³/h では保温を十分に行ったので、温度低下はほとんど見られていない。保温の重要性が改めて確認された。

②電気炉温度と触媒層温度の関係

上記①では反応器表面温度と触媒層温度の関係を示したが、反応器表面温度は実際には電気炉温度によりコントロールするので、アンモニア供給速度が 1Nm³/h (SV=15,000/h) の場合の電気炉温度と触媒層温度の関係を確認した。その結果図 4 に示す。

図より、残存アンモニア濃度を 1,000ppm 以下に抑制するためには、触媒層の入口で 100℃以上、触媒層では最大 400℃以上の ΔT を確保する必要があることが分かる。

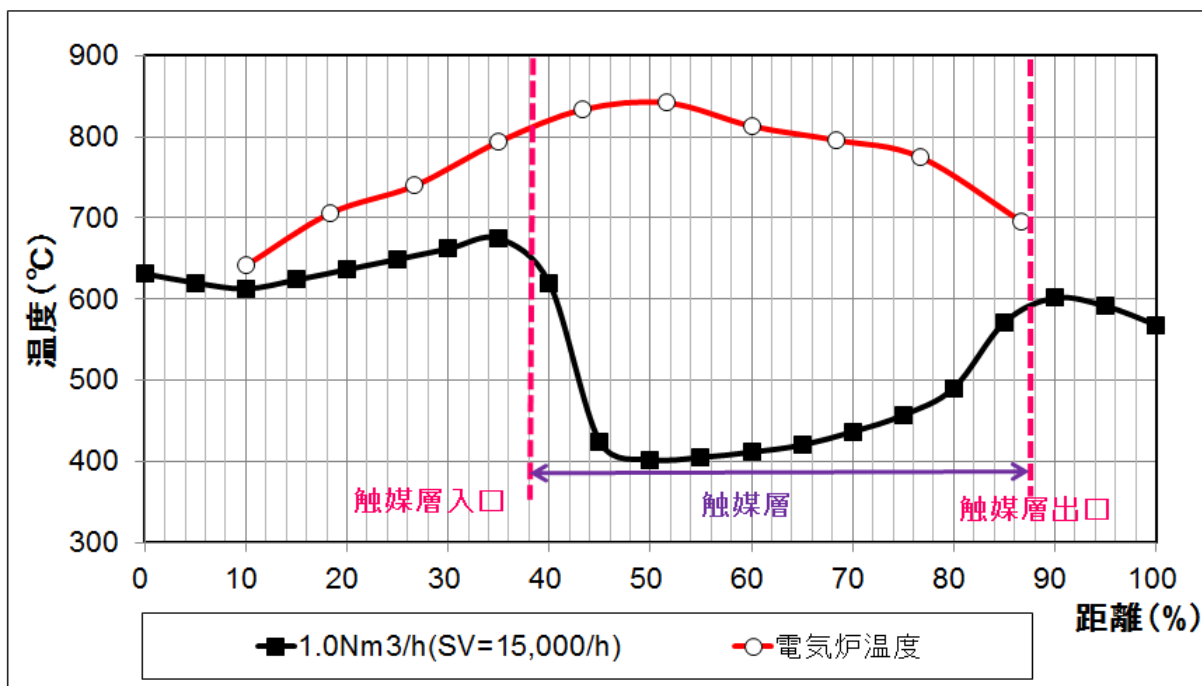


図 4 触媒温度と電気炉温度の相関

③分解反応装置形状の影響

触媒量一定、空間速度 (SV) 一定の条件下でアンモニア分解反応器の内径を変え線速度 (LV) の影響を評価した。その結果を図 5 に示す。分解反応器の内径を $\phi 5/8 \sim 1$ inch として検討した結果、LV が小さく (2,400m/h) 触媒層が短い $\phi 1$ inch では反応出口温度が 450℃と低く、残存アンモニア濃度も非常に高く 14,000ppm である。一方で LV が大きく (4,600m/h) 触媒層が長い $\phi 3/4$ および $5/8$ inch では出口温度が高く残存アンモニアも少ない。これは LV が小さい場合、即ち触媒層が短い場合は熱供給面積が小さくなり、熱供給が不足するためと考えられる。

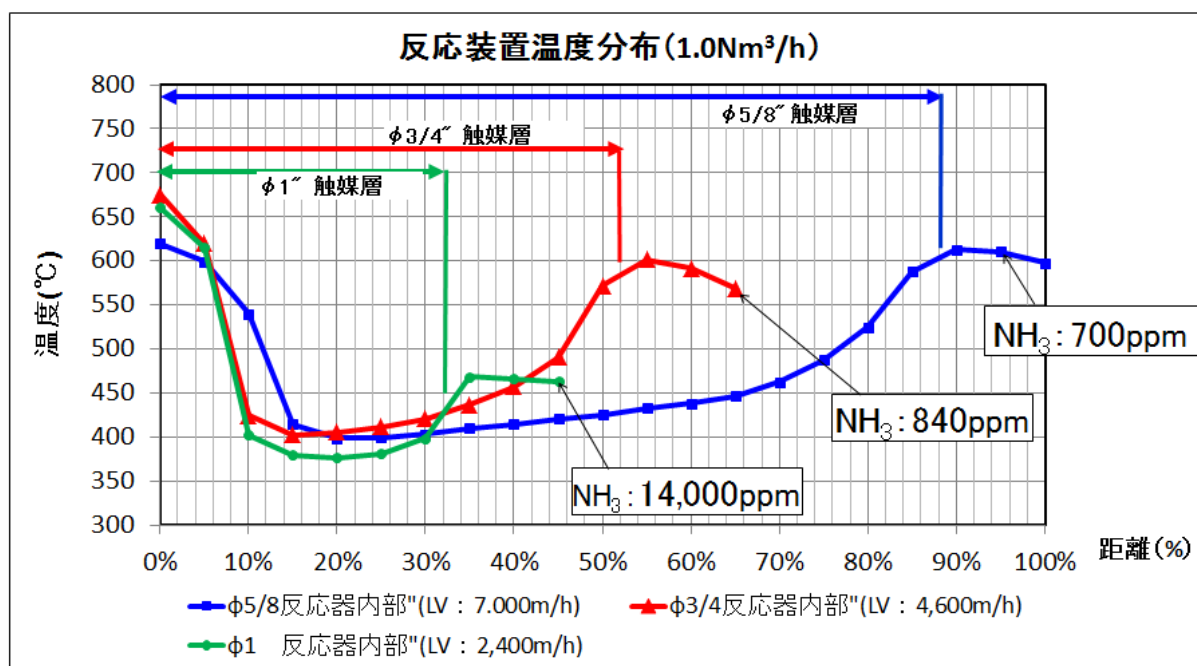


図5 分解反応装置径と分解反応の相関

(3) アンモニア品質管理

工業用アンモニアには幾分水が含有している。当社アンモニア中の水分は 500ppm 以下であるが輸入品等では 1,000～2,000ppm 程度の水が含まれているケースもある。そこでアンモニアに含まれる水が分解触媒および除去材にどのような影響を与えるかを検討した。

①アンモニア分解触媒への水の影響

アンモニア中の水の含有量を 4,000ppm および 8,000ppm とし、アンモニア分解触媒の活性低下加速試験を行った。検討はまず 4,000ppm で行った後、窒素ガスによる処理を行い、8,000ppm の検討を行った。その結果を図6に示す。

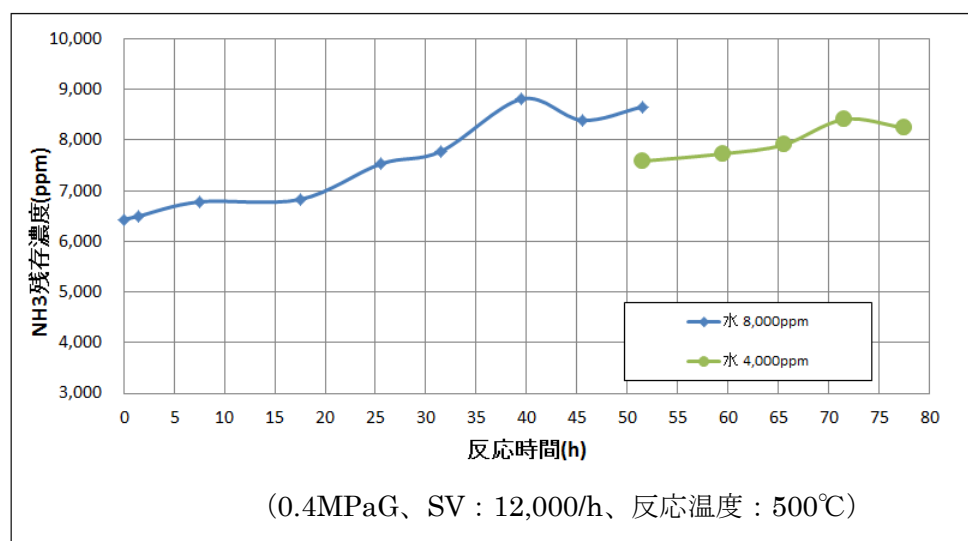


図6 アンモニア分解触媒への水の影響

活性の低下が見られ、また水分量の多い 8,000ppm の方が 4,000ppm よりも触媒活性の劣化の速度が速いことが分かった。また、8,000ppm から 4,000ppm に切り換える際の窒素ガス処理により活性が半分ほど回復していることから再生が可能であることも分かった。

図 6 の結果を傾きがわかり易いように書き直したのが図 7 である。

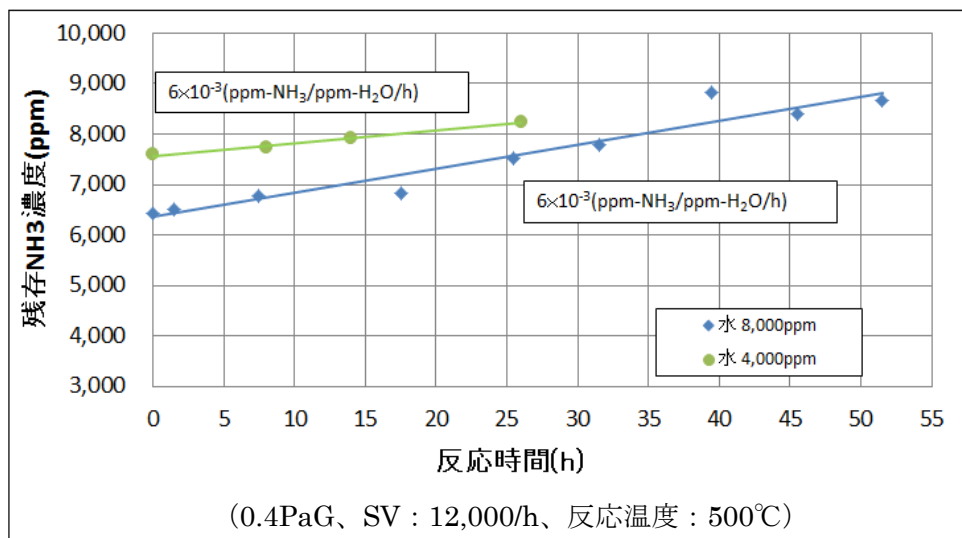


図 7 アンモニア分解触媒への水分の影響／傾きの評価

活性低下の傾きを評価したところ、図 7 に示した様に水分濃度当りの傾きが等しくなることが判明した。すなわち、活性低下を残存アンモニアの増加量で表現した時、

$$\text{残存 NH}_3 \text{ 増加量} = 6 \times 10^{-3} \text{ (ppm-NH}_3\text{/(ppm-H}_2\text{O} \times \text{h))}$$

で示される事が判明。工業用アンモニア中の水分含量は一般的に<500ppm であるため、1 年間 (8000 時間) での増加アンモニア濃度は 24,000ppm ($500 \times 8000 \times 6 \times 10^{-3}$) 程度であると推定される。

一方除去装置の除去能は入口アンモニア濃度 36,000ppm の場合 85ml の除去材使用で 10 分間除去可能なので、除去材を 4 リットル使用すれば 8 時間除去可能となり実用レベルであること確認しており (図 8)、除去装置で除去可能だと判断した。従って、アンモニア品質制御装置の設置による事前の水分除去は不要と判断した。

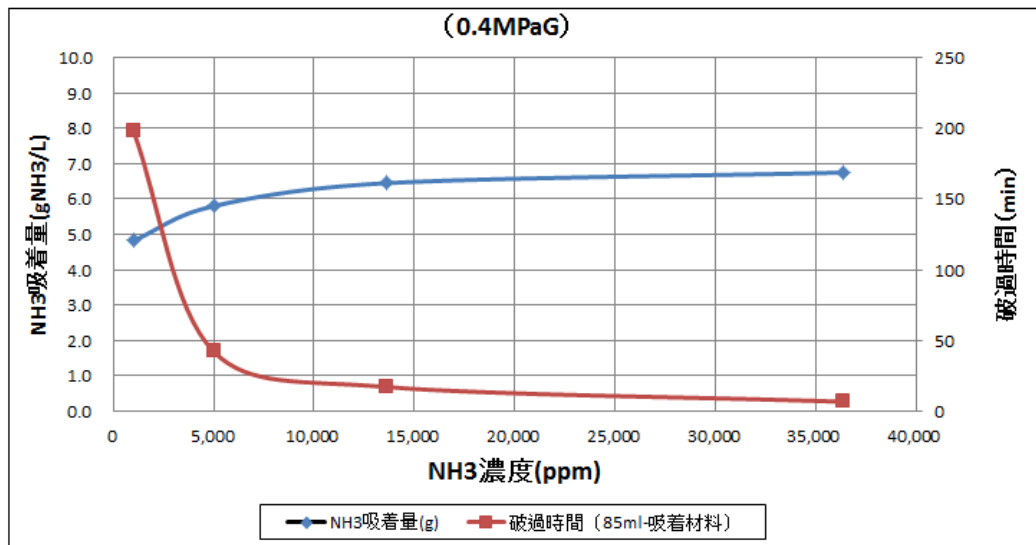


図8 アンモニア濃度と破過時間の相関

3-2. パイロットシステムの設計

(1) 熱分解装置材質決定

アンモニア分解装置はアンモニア分解反応中において窒化による腐食の恐れが強い。そこで耐食性の高い素材を選定するため、表2に示すアンモニア分解条件での評価を行った。

表2 アンモニア分解装置材質評価

材質	インコネル600	インコロイ800	SUS-316	SUS-310S
NH3中水分	500ppm	500ppm	500ppm	500ppm
SV(/h)	12,000	12,000	12,000	12,000
出口ガス温度(°C)	580	580	580	580
テスト期間(h)	41	41	41	41
NH3分解率	99.7%	99.7%	99.7%	99.7%
減耗速度(μm/y)	0.8	4.2	26.6	4.6
評価 ¹⁾	Satisfactory	Unsatisfactory	Unsatisfactory	Unsatisfactory

- ・ Excellent : $\leq 0.05\text{mm/y}$
- ・ Good : $\leq 0.50\text{mm/y}$
- ・ Satisfactory : $\leq 1.27\text{mm/y}$
- ・ Unsatisfactory : $> 1.27\text{mm/y}$ ¹⁾

1) CORROSION RESISTANCE TABLES Fifth Edition

材質の減耗速度については、試験後の材質の断面をSEMにて観察し、窒化部分の厚みを計測した。またこの厚みとテストの期間から、年間減耗速度を求めた。その結果インコネル600のみが適していることが判明した。よって、アンモニア分解装置の材料にはインコネル600を採用することにした。

(2) パイロットにおける空間速度 (SV) の決定

インコネル600は高圧ガス認定材料として定められている上限温度は650℃であるため、パイロット設備も650℃以下で設計する必要がある。

これまでのSV15,000で検討していたラボ条件では熱源温度を800℃としていたため、熱供給するのに十分な温度差があったが、熱源温度を650℃まで下げると、温度差を取れないため伝熱面積を上げる必要がある。また、ラボとパイロット装置の熱伝達係数の差を考慮し伝熱面積を決めた結果、Shell&Tube型装置、SVは150～1500/hが適していると判断した。Tube仕様：内径30mm、長さ4,500mm、38本

(3) パイロットシステム圧力条件決定

大陽日酸がPSAの検討を行った結果、入口要求圧が0.3MPaGであることが判明した。従ってアンモニア分解反応を常圧で行った場合、加圧装置が必要になり、設備コストが上がりと共に3kWhの外部電力が必要になることが判明。

一方、原料として使用する液体アンモニアは、常温で1MPaG以上の蒸気圧を持っているため、減圧弁のみで最適な圧力コントロールが可能で、設備的、ランニングコスト的に高圧で実施した方が有利になることがわかっている。

デメリットとしては圧力増により平衡論上、残存アンモニアが増加し除去材への負荷が増えることである。

表3 加圧のプロセスへの影響

メリット	- PSAの昇圧プロセスでの設備不要 - ガス体積縮小による滞留時間の増加または設備のコンパクト化 - 除去工程での吸着能力向上の可能性
デメリット	分解工程で平衡がアンモニア側に移動

①アンモニア分解反応への加圧の影響

圧力を0.1MPaG から 0.6MPaG まで変化させ各反応温度における残存アンモニア量を測定した。その結果を図9に示す。

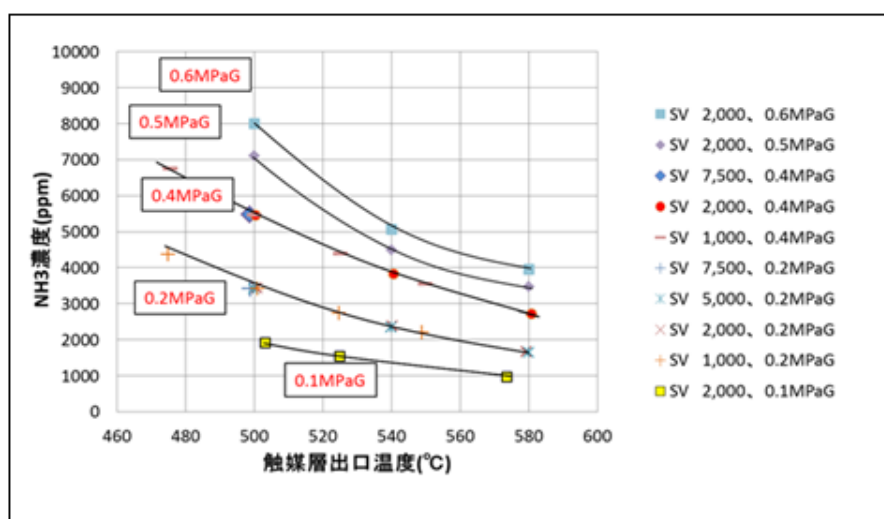


図9 アンモニア分解への圧力の影響

アンモニアの分解反応は平衡反応であり、また体積が増加する反応であることから圧

力上昇と共に残存アンモニア濃度は増加することは自明であり、その通りの結果が得られた。しかし、この増加レベルはアンモニア除去材を増量することで十分対応できる範囲であることから問題無いと判断し、反応圧力は、PSA 入口 0.3MPaG から圧損を考慮し、0.5MPaG とした。

②アンモニア除去への圧力の影響

アンモニア除去材は圧力が上がるほど吸着量が増えることが想定できるが増加量は圧力増加に比例するのか否か、またゼオライトの種類によりその傾向が異なるのかが不明だったので、圧力と吸着量の相関を Li-X、Ca-X (10X) および Na-X(13X)につき検討した。その結果を図 10 に示す。圧力増加に伴い吸着量は増加するが圧力増加に比例するほどではなく、例えば Li-X の場合は圧力が 2 倍に増加してもアンモニアの吸着量の増加は 1.3 倍程度である。また、常圧においてアンモニア吸着能が劣っていた Na-X(13X)が Ca-X(13)や Li-X を上回るようなこともない。しかし、圧力増加によりアンモニア吸着量が増加することはプラスの効果である。

③圧力条件の決定

上記①、②の結果より、加圧条件下でもプロセス上問題ないことが判明したので、パイロットシステムでは、アンモニア分解装置は 0.5MPaG とし、アンモニア除去装置出口が 0.3MPaG となるように設計することとした。

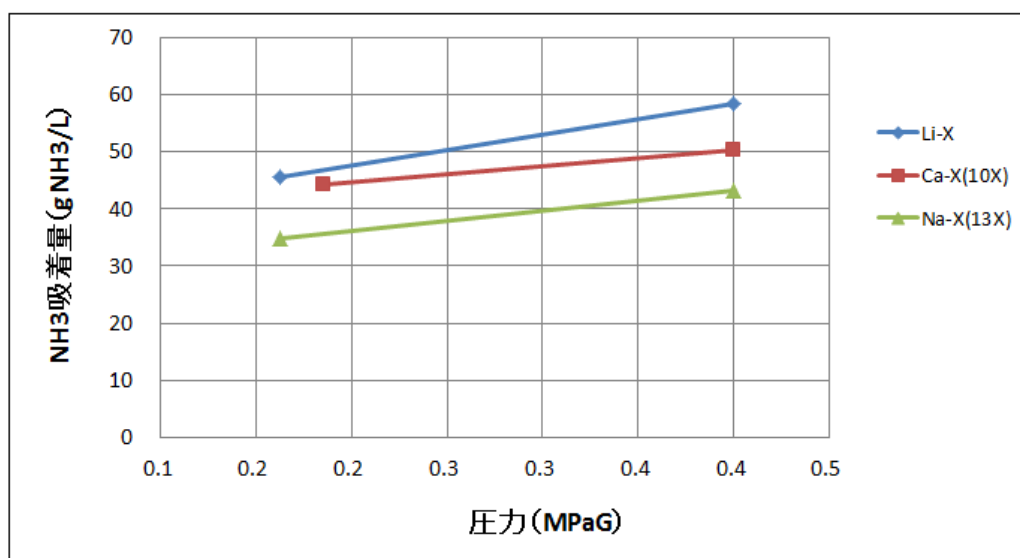


図 10 アンモニア吸着への圧力の影響

(4) アンモニア分解触媒の決定

ラボ実験においては、前述したように産業技術総合研究所が開発した Ru 系触媒を用い検討を行ってきた。当該触媒は SV=15,000/h、反応温度=500℃においてでもアンモニア分解反応が平衡に達する程の高活性を示す。一方、パイロットシステムでは上記(2)で記したように SV を 150~1,500/h に抑える必要があるため、結果的に触媒性能はオー

バースペックとなっている。パイロットシステムに必要な触媒量は 12L (8.4kg) であるため、外部に製造を委託する必要がある。しかし、製造費用はかなり高額になることが判明した。そこで、パイロットシステムの SV レベルに対応できる程度の活性を示すアンモニア分解用の Ru 系触媒を探したが市販品は見つからなかった。そこで他の用途向けの Ru 触媒を探し、メタネーション用であればクラリアント社の Ru-Al₂O₃ があることわかり、入手した。左記触媒の分解性能の評価結果が図 1 1 である。

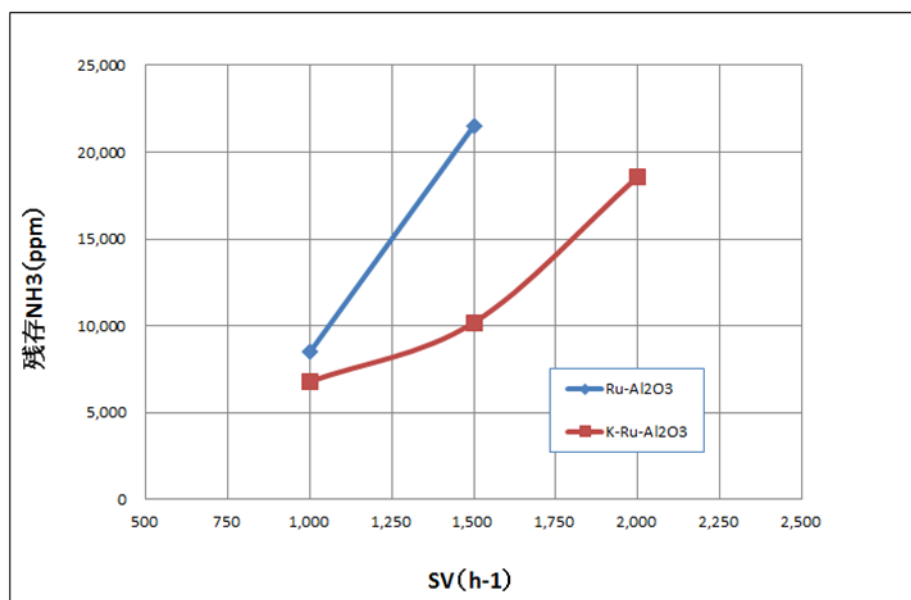


図 1 1 市販 Ru 系触媒の性能評価

残念ながらこの触媒では、元々アンモニア分解用触媒ではないため、幾分活性が低く、不十分であった。そこで、活性向上のため K 処理を行った。K 処理 Ru-Al₂O₃ (K-Ru-Al₂O₃) の評価結果を図 1 1 に示す。予想通り活性の向上が見られ目標レベルをクリアしていることがわかる。そこで、K-Ru-Al₂O₃ 触媒をパイロットシステムでは採用することとした。尚、K 処理は当社ラボにおいて行った。また、触媒の希釈材にはクラリアント社製の α-Al₂O₃ を用いた。

(5) パイロットシステムの設計

上記(1)～(4)の結果を踏まえ、製品水素 10Nm³/h スケールのパイロットシステムを設計した。そのフローを図12に示す。

設計条件はそれぞれ下記である。

アンモニア分解反応圧：0.5MPaG、SV：150/h～1,500/h

アンモニア除去装置：0.4MPaG、H₂精製装置：0.3MPaG

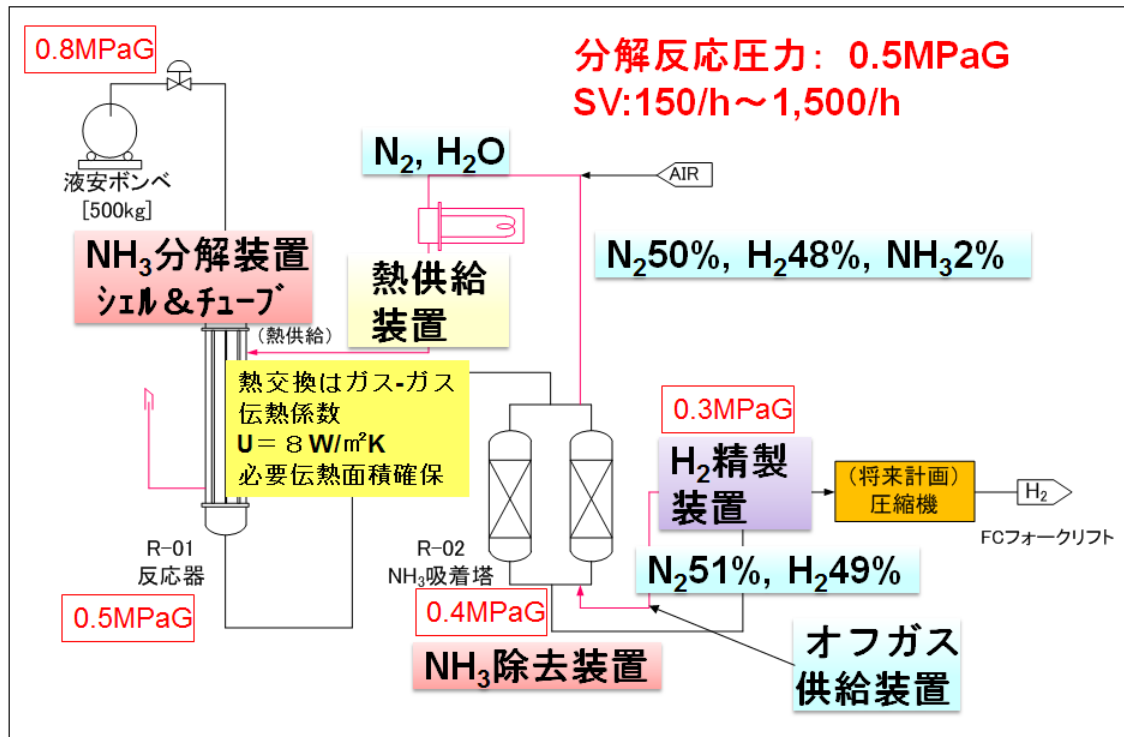


図12 パイロットシステムフロー図

- ・[NH₃分解装置]は、液体アンモニアポンプよりアンモニアを供給されており、アンモニアを分解して、水素、窒素および未反応アンモニアを含有する分解ガスを生成する。
- ・分解ガスは[NH₃除去装置]に投入され、未反応アンモニアを0.1ppm未満まで除去された、水素ガスと窒素ガスを主成分とするアンモニア除去後ガスに精製される。
- ・アンモニア除去後ガスは[H₂精製装置]を通して窒素ガスを除去しFC用水素に精製される。一方窒素ガスは、オフガスとして排出される。
- ・発生したオフガスは、稼動していない[NH₃除去装置]に加温条件下投入され、除去材に吸着されたアンモニアを脱着し、除去材を再生させると共にアンモニア、水素、窒素の混合ガスとして排出される。
- ・発生した混合ガスは[熱供給装置](豊田自動織機作成)にて酸化分解し発熱させ、[NH₃分解装置]に必要な熱を供給する。混合ガスが他に有効に利用されるのであれば、[熱供給装置]は電熱器を利用した装置でも良い。
- ・[NH₃除去装置]は、NH₃除去工程と再生工程の交互運転を実施する。この切り換えのタイミングは吸着容量に安全係数(0.9)を掛け決定した。ただし安全のため除去材出口アンモニア濃度は常時モニタリングするが、通常であればアンモニアは検出されない。

(6) パイロットシステム用安全対策

安全対策として、ガス漏洩検知器の設置、安全弁の設置、廃棄ラインを工場除害系（社内実機）へ接続、アンモニアボンベ切り替え時の除害対策などを実施し、安全の確保に努めた。

3-3. パイロットシステムの建設・実証実験

(1) 建設スケジュールと実証実験期間

昭和電工川崎事業所内に設置。

表4 建設スケジュール

	2016年				2017年			
	1Q	2Q	3Q	4Q	1Q	2Q	3Q	4Q
基礎検討	—							
詳細設計		—	—					
機器製作			—	—				
工事				基礎工事	電気計装工事	機械組立工事		
試運転							—	—

(2) パイロットシステム

サイズ：高さ 4.9m×奥行 2.3m×横 8m



パイロットプラント全体写真



パイロットプラント全体写真



アンモニア分解装置写真



アンモニア除去装置写真

図 1 3 パイロットシステム写真

表 5 アンモニア分解装置仕様

触媒	カリウム担持 C 社触媒 (3%K-2%Ru-Al ₂ O ₃)
圧力	0.5MPa・G
温度	500-550℃
SV	1000h ⁻¹
触媒重量	7.7kg 60000 円/kg
触媒体積 触媒管サイズ 内径 30mm、 長さ 4,500mm、38 本	10L(Ru 触媒) 46000 円/L 触媒の他は、Al ₂ O ₃ 触媒と均一混合して充填
入口アンモニア	工業用アンモニア NH ₃ : 100%
入口アンモニア流量	10Nm ³ /h
出口ガス組成	NH ₃ :8000ppm N ₂ :25%、 H ₂ :75%
出口ガス流量	20Nm ³ /h

表 6 アンモニア除去装置の仕様

除去材料	ゼオライト:Ca-X
圧力	0.4MPa・G
最高除去温度	50℃
吸着塔、再生温度	二塔式、400℃、空気
除去材重量	12kg×2 2500 円/kg
除去材体積	20L×2
入口アンモニア分解ガス	NH ₃ : 8000ppm N ₂ : 25×98.4%=24.6% H ₂ : 75×98.4%=73.8%
入口アンモニア分解ガス流量	20Nm ³ /h
出口ガス組成	NH ₃ :0.02ppm 以下 N ₂ :25% H ₂ :75%
出口ガス流量	N ₂ :5Nm ³ /h、H ₂ :15Nm ³ /h

(3) 実証実験結果

① 分解反応器 (R-01) 評価

i) 分解反応器 (R-01) の概要

分解反応器 (R-01) はシェル&チューブ型である。チューブはインコネル製で、内径が 30mm、長さが 4,500mm であり、38 本使用した。

反応器全体の内径は 350mm で反応器の周りは U-ブリットで保温した。反応器のシェル側の温度は 650℃と高温であることから熱媒に液体が使用できないため、空気を熱媒に用いた。そのため、伝熱係数は低く $U=8\text{W/m}^2\text{K}$ である。

アンモニアガス (G-NH₃) は熱交換器により 500℃まで予熱され、分解反応器のチューブ側に供給される。また熱媒である空気は電気ヒーターで 650℃に昇温され、高温の空気 (HPA) として、分解反応器のシェル側に供給される。分解反応器のチューブ側の出口ガス即ち分解反応ガスである窒素と水素の混合ガスは、500℃になるよう設計されている。

【熱化学方程式】 $\text{NH}_3 = 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 + 12.8\text{kcal/mol}$ (at 500°C、転化率:98.4%)

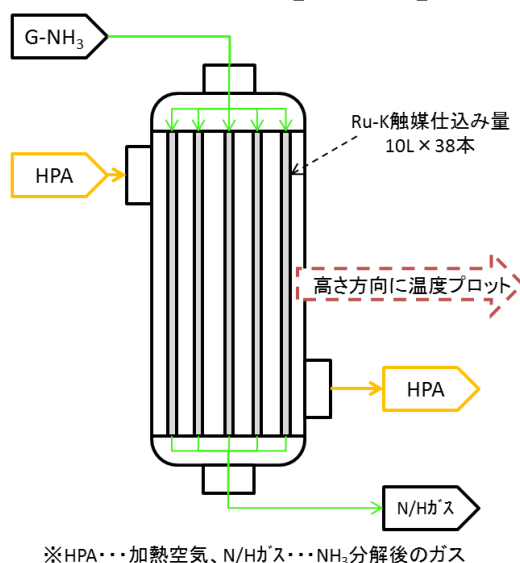


表 実験条件および結果

G-NH ₃ 導入力 [Nm ³ /h]	空間速度 [h ⁻¹]	R-01出口 NH ₃ 濃度 [%]	出口温度 [°C]	転化率 [%]	出口温度 理論転化率 [%]
2	200	1.36	449	97.3	97.6
4	400	1.45	442	97.1	97.3
6	600	9.32	407	81.4	96.2

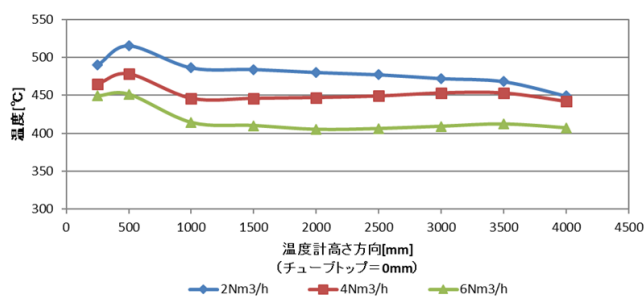


図 実験開始から約100min後の反応器内温度

図 1 4 分解反応器 (R-01) 分解反応結果
HPA : Hot Plant Air (高温の空気)

ii) 実証実験の結果

G-NH₃ の導入量を 2、4、6Nm³/h (SV はそれぞれ 200,400,600h⁻¹) と変化させ、分解反応を行った。その結果を図 14 中の表に示す。

出口温度の当初予定は 500°Cであったが残念ながら装置の放熱が大きくいずれも 500°Cには達しなかった。ただし、導入量が 2 および 4Nm³/h においては出口温度における理論転化率に達しているため、触媒活性は当該条件でも十分にあったことが分かった。一方、6Nm³/h においては出口温度が 407°Cと更に低かったため触媒の活性も低下し、理論転化率に達しなかった。

本実証では G-NH₃ の導入量を 10Nm³/h とすることを目標としていたので、目標を達成するには、電気ヒーターの補強、又は放熱の抑制が必要であるという結果になった。

② 分解反応器（R-01）装置放熱評価

実験の結果、当初予定よりも装置の放熱が大きいことが分かったため、放熱に関する評価を行った。

【熱媒側放熱量の計算】

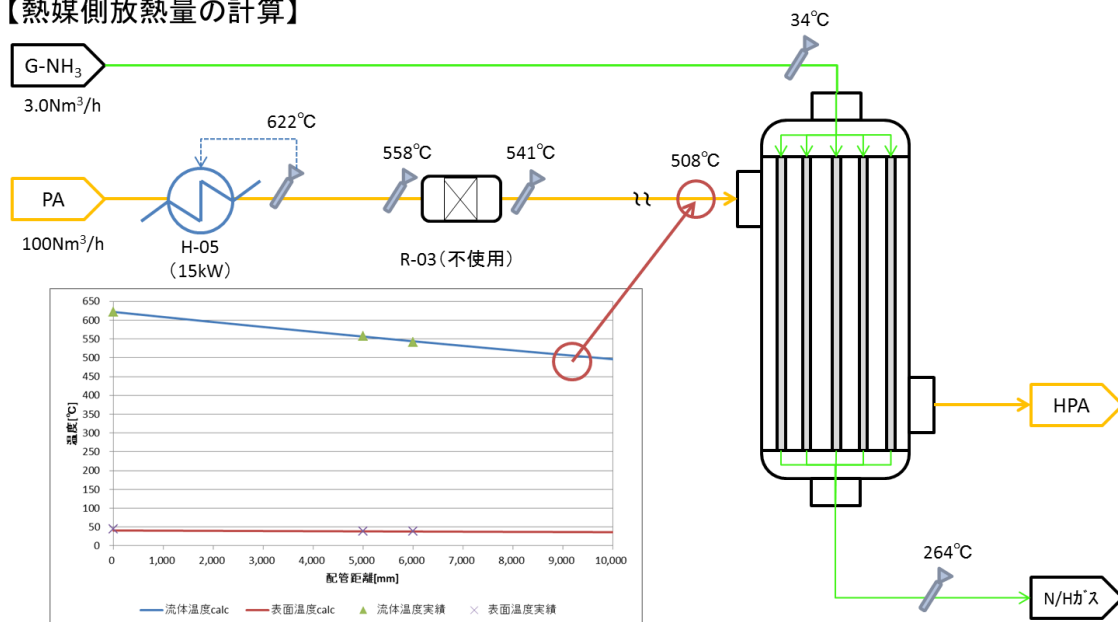


図 H-05出口からR-01入口までの流体温度及び配管表面温度計算

図 1 5 分解反応器（R-01）放熱評価

PA : Plant Air (触媒層への加熱媒体の空気)
R-03 : 燃焼反応器、ここでは使用していない。

HPA : Hot Plant Air (高温の空気)

i) 配管の放熱について

図 15 に 100Nm³/h の空気（HPA）を流した時の熱交換器（H-05 : R-01 を加熱する電気ヒーターの最終熱交換器）から分解反応器入口までの約 9,000mm における放熱を計算した。温度計は、熱交換器から 0mm、5,000mm、6,000mm の 3 か所に設置しており、分解反応器入口（9,000mm）は外挿計算にて推定した。実験時の温度はそれぞれ、622℃、558℃、541℃および 508℃となった。その結果を示したのが図 15 のグラフである。この結果から、放熱速度を計算すると下記のようになる。（比熱は平均温度での値を採用）

$$\begin{aligned}
 \text{PA 放熱量} &= \text{PA 比熱} \times \text{PA 流量} \times (\text{H-05 出口温度} - \text{R-01 入口温度}) \\
 &= 0.2637[\text{kcal/kg}^\circ\text{C}] \times 100[\text{Nm}^3/\text{h}] / 22.4[\text{Nm}^3/\text{kmol}] \times 28.8[\text{kg/kmol}] \\
 &\quad \times (622[^\circ\text{C}] - 508[^\circ\text{C}]) \\
 &\doteq 3.87 \times 10^3[\text{kcal/h}] \\
 &\doteq 3.87[\text{Mcal/h}]
 \end{aligned}$$

以上より、約 3.87 Mcal/h の熱を外気へ放熱していることになる。

ii) 分解反応器 (R-01) の放熱の計算

以下の手順により放熱評価を行った。なお、簡便のため、アンモニアは 34℃ から 264℃ まで昇温完了後に吸熱することとした。

(1) R-01 入出温度から G-NH₃ 昇温熱量を計算 (比熱は平均温度での値を採用)

$$\begin{aligned} \text{G-NH}_3 \text{ 昇温熱量 } Q_1 &= \text{G-NH}_3 \text{ 比熱} \times \text{G-NH}_3 \text{ 流量} \times (\text{昇温温度} - \text{初期温度}) \\ &= 0.5512 [\text{kcal/kg}^\circ\text{C}] \times 3 [\text{Nm}^3/\text{h}] / 22.4 [\text{Nm}^3/\text{kmol}] \times 17 [\text{kg/kmol}] \\ &\quad \times (264 [^\circ\text{C}] - 34 [^\circ\text{C}]) \\ &\doteq 289 [\text{kcal/h}] \\ &\doteq 0.289 [\text{Mcal/h}] \end{aligned}$$

(2) NH₃ 分解反応の熱化学方程式より、G-NH₃ の分解時の吸熱反応量を計算

$$\begin{aligned} \text{G-NH}_3 \text{ 分解反応吸熱量 } Q_2 &= \text{分解反応熱} \times \text{G-NH}_3 \text{ 流量} \\ &= 12.8 [\text{kcal/mol}] \times 3 [\text{Nm}^3/\text{h}] / 22.4 [\text{Nm}^3/\text{kmol}] \\ &\doteq 1.71 \times 10^3 [\text{kcal/h}] \\ &= 1.71 [\text{Mcal/h}] \end{aligned}$$

(3) R-01 の熱収支から PA (熱媒空気) の出口温度及び熱量を算出

R-01 の総括伝熱係数 = 7.3 kcal/m²h℃、R-01 の伝熱面積 = 17.9 m² である。また、R-01 熱量 Q_r とし、R-01 は並流であることから PA 側出口温度を t_{PA} とすると、

$$\begin{aligned} \Delta T_1 &= (\text{PA 側入口温度} - \text{G-NH}_3 \text{ 側入口温度}) \\ &= 508.0 [^\circ\text{C}] - 34.0 [^\circ\text{C}] = 474.0 [^\circ\text{C}] \\ \Delta T_2 &= (\text{PA 側出口温度} - \text{G-NH}_3 \text{ 側出口温度}) \\ &= t_{\text{PA}} - 264.0 [^\circ\text{C}] \\ \text{対数平均温度差 } \Delta T_{\text{ln}} &= (\Delta T_1 - \Delta T_2) / \ln (\Delta T_1 / \Delta T_2) \\ &= (738 - t_{\text{PA}}) / \ln (474 / (t_{\text{PA}} - 264)) [^\circ\text{C}] \\ Q_r &= \text{総括伝熱係数} \times \text{伝熱面積} \times \text{対数平均温度差} \\ &= 7.3 [\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}] \times 17.9 [\text{m}^2] \times (738 - t_{\text{PA}}) / \ln (474 / (t_{\text{PA}} - 264)) [^\circ\text{C}] \\ &\doteq 130.7 \times (738 - t_{\text{PA}}) / \ln (474 / (t_{\text{PA}} - 264)) [\text{kcal/h}] \end{aligned}$$

ここで PA 側熱量 Q_a は以下となる。(比熱は平均温度での値を採用)

$$\begin{aligned} Q_a &= \text{PA 比熱} \times \text{PA 流量} \times (\text{PA 入口温度} - \text{PA 出口温度}) \\ &= 0.2530 [\text{kcal/kg}^\circ\text{C}] \times 100 [\text{Nm}^3/\text{h}] / 22.4 [\text{Nm}^3/\text{kmol}] \times 28.8 [\text{kg/kmol}] \\ &\quad \times (508.0 [^\circ\text{C}] - t_{\text{PA}} [^\circ\text{C}]) \\ &= 32.5 \times (508.0 - t_{\text{PA}}) [\text{kcal/h}] \end{aligned}$$

熱収支から Q_r = Q_a であるため、

$$\begin{aligned} 130.7 \times (738 - t_{\text{PA}}) / \ln (474 / (t_{\text{PA}} - 264)) &= 32.5 \times (508.0 - t_{\text{PA}}) \\ t_{\text{PA}} &\doteq 264.2 [^\circ\text{C}] \end{aligned}$$

また、Q_r ≐ 7.93 × 10³ [kcal/h] = 7.93 [Mcal/h]

(4) 熱収支から放熱量を計算

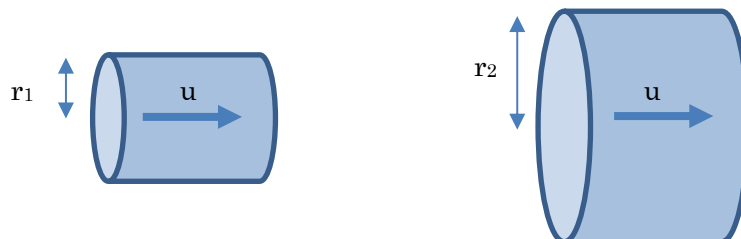
放熱量 Q_3 とすると $Q_r = Q_1 + Q_2 + Q_3 =$ であることから、

$$\begin{aligned} Q_3 &= Q_r - (Q_1 + Q_2) \\ &= 7.93[\text{Mcal/h}] - (0.289[\text{Mcal/h}] + 1.71[\text{Mcal/h}]) = 5.93[\text{Mcal/h}] \end{aligned}$$

以上より、熱媒側の放熱量 3.87Mcal/h と R-01 側放熱量 5.93Mcal/h から合計 9.80Mcal/h 、すなわち 11.4kW ほど設備外へ放熱していたことが分かった。これに対して、加熱側の容量は H-05 の 15kW であるため、8 割ほどの熱を系外に放熱していることが分かった。

iii) スケールアップ時の考察

$10\text{Nm}^3/\text{h}$ から $300\text{Nm}^3/\text{h}$ へスケールアップした場合、線速が一定と仮定すると、


$$\begin{aligned} V_1 &= \pi r_1^2 \times u \\ S_1 &= 2 \pi r_1 \times u \end{aligned} \qquad \begin{aligned} V_2 &= \pi r_2^2 \times u \\ S_2 &= 2 \pi r_2 \times u \end{aligned}$$

従って、 $V_2/V_1 = r_2^2/r_1^2$ 、 $S_2/S_1 = r_2/r_1$ であるため、

$$S_2/S_1 = (V_2/V_1)^{0.5} = (300/10)^{0.5} = 5.48$$

本設備は配管が大半を占めているため、スケールアップ時の放熱面積は 5.48 倍となるとし、この仮定の下で放熱量は $11.4\text{kW} \times 5.48 \div 62.4\text{kW}$ と計算される。これに対して入熱はスケールアップするとその等倍の熱量が必要となるため、 450kW となる。従って、 $10\text{Nm}^3/\text{h}$ から $300\text{Nm}^3/\text{h}$ のスケールアップの場合は 520kW 程度の容量のヒーターを選定することで 1.2 割が放熱し、8.8 割が系内の加熱に使用できる。

以上より、このスケール ($10\text{Nm}^3/\text{h}$) の高温を必要とする実験では放熱を考慮して設計する必要がある。今回のように 9 割近くが放熱されるのであれば加熱装置を強化する必要があり、電気ヒーターか燃焼装置でその分の熱を補う必要がある。但し、電気だと 520kW 程度のヒーターを設置する必要があり、法的にも規制を受ける事になり設置にあたってはハードルが高くなる。例えば燃焼装置に燃料水素を用いて熱を補完すべきであったと考える。

なお、上記では熱を補完する方法に触れたが、放熱を極力抑制する為の工夫も必要であった。この装置に装着された保温材は通常商用化学プラントで使用する物を使用しており、これ以上の保温性能を有するものを施工するのは経済的ではないが、出来る限り放熱面積

を抑制する為の反応器、熱交換器の形状とすべきだったし、保温のしづらいフランジなどを溶接構造にして極力抑制すべきであった。

iv) スケールアップ時の放熱の影響推定

アンモニア 10Nm³/h 供給時の放熱が 11.4kW である事を前提にスケールアップした場合の放熱量を推算した。

表 7 及び図 16 より、スケールが大きくなるほどに放熱の割合は小さくなるため、放熱ロスを考えると実プラントレベル (300Nm³/h) での実験で評価すべきであるという知見が得られた。

表 7 スケールアップと放熱評価

NH ₃ 量	入熱	スケールアップファクター	放熱	割合
Nm ³ /h	kW	-	kW	%
10	15	1.0	11.4	75.9
15	23	1.2	13.9	62.0
20	30	1.4	16.1	53.7
30	45	1.7	19.7	43.8
50	75	2.2	25.5	34.0
100	150	3.2	36.0	24.0
300	450	5.5	62.4	13.9
600	900	7.7	88.2	9.8
1,000	1,500	10.0	113.9	7.6
1,500	2,250	12.2	139.5	6.2
2,000	3,000	14.1	161.1	5.4

↑ 流量比例

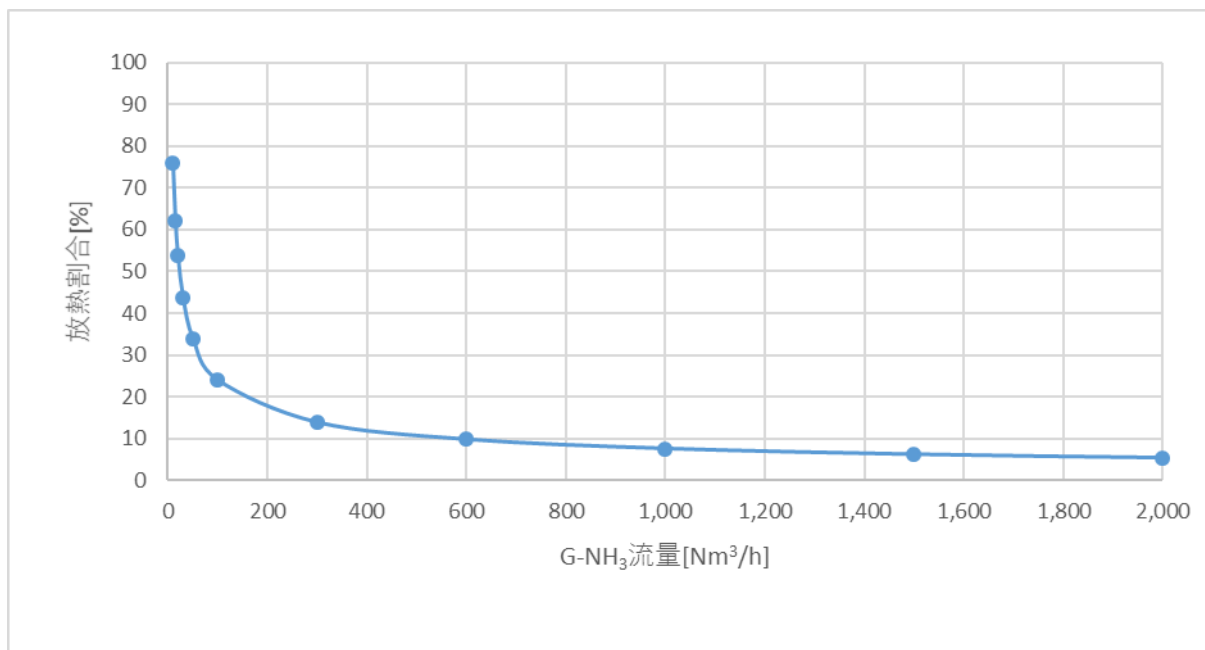


図 1 6 アンモニア流量と放熱割合の関係

④反応器型式による水素収得量

- ・今回パイロットシステム（分解反応器：Shell&Tube 型）に熱供給装置（豊田自動織機提供）を加えた実験も行った。熱供給装置は、水素、アンモニア及び混合ガスで反応し、反応は理論量どおりに反応し反応熱を得る事が出来る。パイロットではアンモニアガスのみで実験を行った。但し、アンモニアを熱供給装置に入れると NO_x が発生する。熱供給装置を出たガスは、分解反応器 Shell 側を通過するとともに分解反応熱を与え、その後に熱回収熱交換器を通して大気放出される。

熱回収熱交換器で冷やされると、NO_x と燃焼反応した水が反応して硝酸となり装置を腐食損傷させる為、このままではアンモニアを熱供給装置の燃料として使用出来ない。従って、Shell&Tube 型の分解システムで熱回収を行う場合は、分解熱量と放熱量をアンモニアを含まない PSA で分離した排ガス水素を利用する事になる。

この為、PSA の分離期待性能は 60%程度になる。

また、硝酸対策として NO_x がドレン水と共に硝酸になる低温まで熱回収しないで NO_x のまま大気放出すれば解決する。アンモニアを燃料として使用する場合は、酸露点を十分に考慮する必要があった。

⑤スケールアップ設備費評価

- ・今回製作した 10Nm³/h の水素発生装置の設備費を参考に 1,000Nm³/h の水素発生装置の設備費を推算した。推算には、スケールアップファクターに依存する項目としない項目に分けて、依存する項目は、0.6 乗則(昭和電工での経験則)を用いたい。

以上より、1,000Nm³/h のサテライト式水素供給基地を Shell&Tube 型で分解反応器を製作した場合に以下の様になる。

表 8 スケールアップ設備費

装置	コスト
アンモニア分解・除去装置、 除害・安全対策設備	$4400 \text{ 万円} \times (1000/10)^{0.6} = 7.0 \text{ 億円}$
オフガス供給装置付き水素精製装置	$1300 \text{ 万円} \times (1000/10)^{0.6} = 2.0 \text{ 億円}$
熱供給措置	$250 \text{ 万円} (1000/10)^{0.6} = 4000 \text{ 万円}$
1000Nm ³ /h のシステム (既設のアンモニアタンク利用)	9 億 4000 万円

3-4. 水素価格評価

①水素(0.3MPaG)製造コスト

水素製造コストは、設備費、変動費、製造量に関して前提条件を仮定して算出した。
以下の前提で算出すると 526¥/kg となる。(原料アンモニア価格 30¥/kg)

特に設備の耐用年数は、設備費固定費に大きく影響を与えるがここでは 10 年とした。
固定費を決める生産量も大きく総コストに影響を与えるので水素 1,000Nm³/h として算出した。

- ・シェル&チューブ型アンモニア分解装置を用いた高純度水素供給システムの設備費 9.4 億円
- ・アンモニア 30 円/kg(2016 年 11 月の CIF 価格)
- ・営業時間・日数： 24 時間/日、335 日/年
- ・設備稼働率：92%
- ・設備耐用年数：10 年
- ・人件費：3500 万円/年(700 万円×5 人)
- ・FCV 用高純度水素供給能力：1000Nm³/h (90kg/h) 724 トン/年
- ・アンモニア流量 950Nm³/h (720kg/h)(水素精製効率 70%、オフガス生成率 30%)
- ・0.5MPaG でのアンモニア転化率 98.4%(8000ppm)
- ・SV:1000h⁻¹,
- ・アンモニア分解触媒：Ru/Al₂O₃ 触媒：嵩密度 0.77kg/L、777kg(60000 円/kg)=4600 万円、耐用年数 10 年
- ・0.5MPaG での見かけ吸着量 9wt%、54g/L、残存アンモニア 720kg/h × (1-98.4%) =12kg/h、
- ・アンモニア除去剤：ゼオライトの必要量 12(kg/h)/9wt%=130(kg/h)、
130(kg/h)×24(h)×2(塔)=6240kg (2500 円/kg)→1600 万円、
耐久年数 10 年、1 日 1 回再生
- ・水素精製装置の電力消費 1kWh/kgH₂、電力 13 円/kWh

- ・ 上水 330 円/トン 30000 トン/年、排水 220 円/トン 17000 トン/年
- ・ 修繕費(3%)、保険料(55%)(0.77%)、固定資産税(55%)(1.40%)
- ・ 一般管理費(20%)、土地代 1000m²(0)

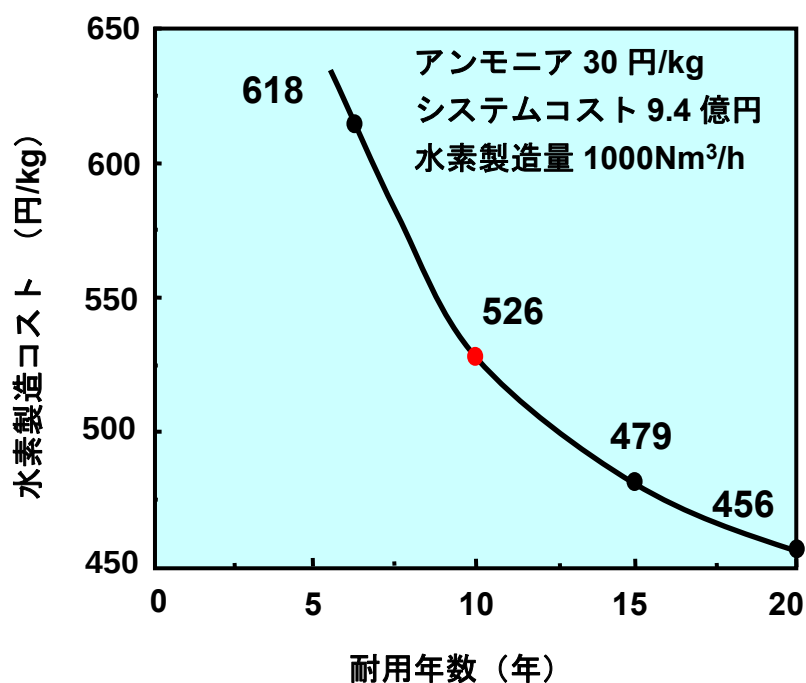


図 1 7 水素製造コストと耐用年数の関係

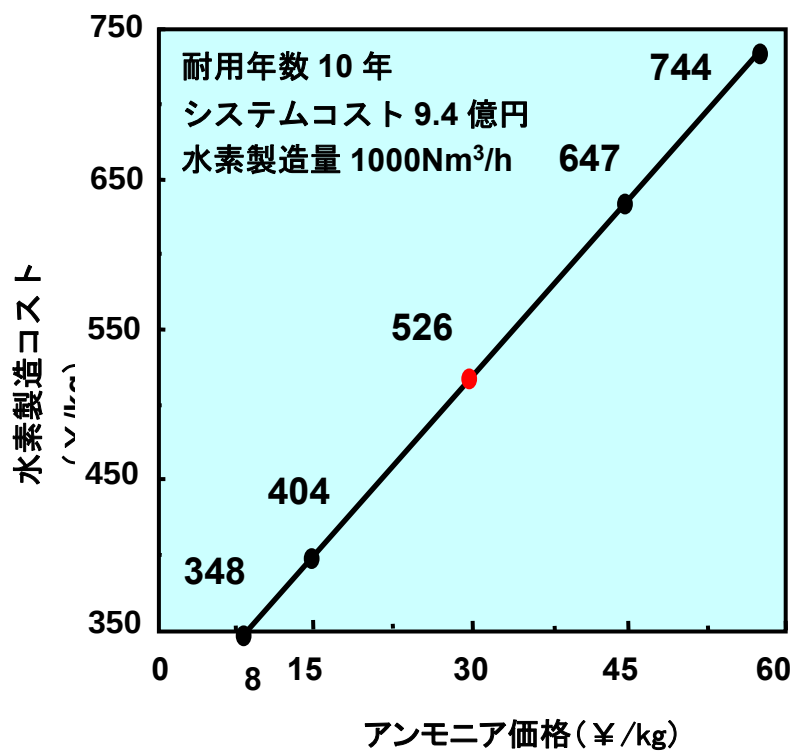


図 1 8 水素製造コストとアンモニア価格の関係

②オフサイト型水素ステーション（70MPa）水素供給コスト

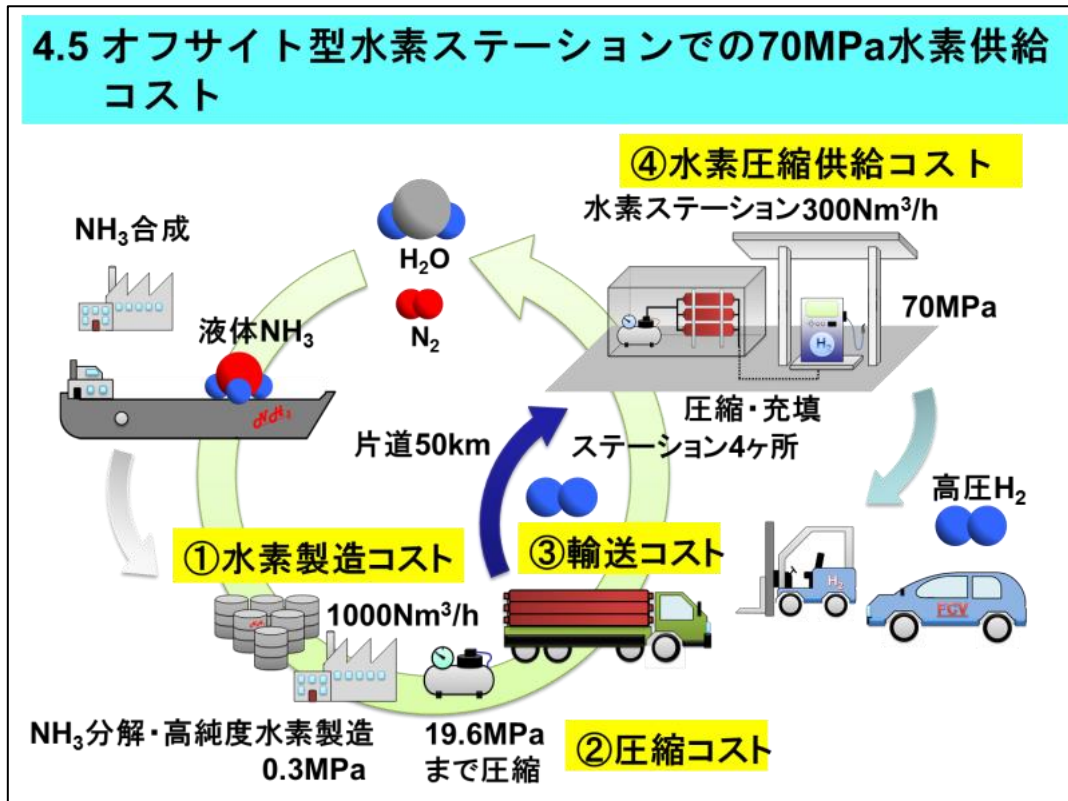


図19 オフサイト型水素ステーション水素供給コスト

圧縮コスト

水素供給基地の出荷能力を12トン/日とし、輸送するために常圧水素を19.6MPaまで圧縮する。出荷した水素を全量オフサイト型ステーションに輸送した上で、全量燃料電池自動車(FCV)へ供給する。



②圧縮コスト: 66.3円/kgH₂

輸送コストと水素圧縮供給コスト

基地からステーションまでは陸上輸送する。輸送距離は平均片道50kmとする。



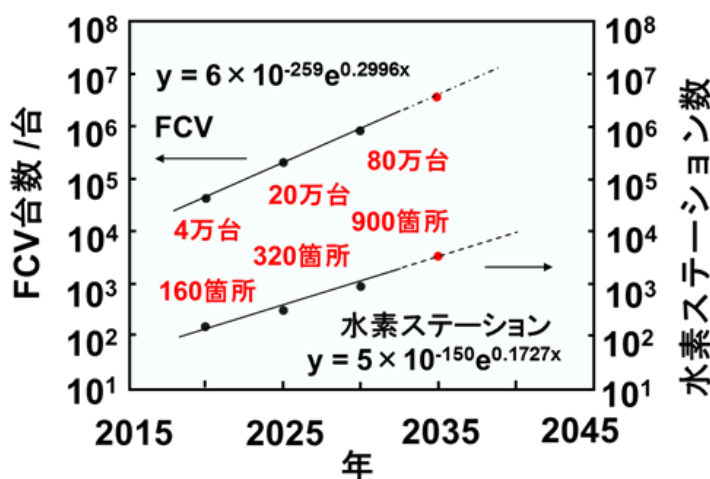
20トンのトラクター＋
トレーラーで245kgの
水素(2740Nm³/台)

輸送コストは
水素充填量に
依存

参考資料水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発、次世代技術開発、フィージビリティスタディ等技術シナリオに関するフィージビリティスタディ等研究開発、平成20年度成果報告書

図20 オフサイト型水素ステーション水素供給コスト詳細

FCVと水素ステーションの導入目標 (水素燃料電池戦略ロードマップ)



2035年
360万台
/2100ヶ所と
仮定

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

1. 水素充填量: 100kgH₂/年・台(燃費: 100km/kg、走行距離: 10000km/年)
2. 水素充填圧力: 70MPa
3. 水素ステーションの稼働条件: 17時間/日(営業時間)、365日/年
4. 水素ステーションの水素供給能力: 300Nm³/h、171トン/年

図21 FCVと水素ステーションの導入目標

各年における水素ステーションの諸元				
年	2020年4万台/160ヶ所	2025年20万台/320ヶ所	2030年80万台/900ヶ所	2035年360万台/2100ヶ所
水素ステーション1箇所あたりのFCV台数	250台/ST	625台/ST	889台/ST	1714台/ST
水素ステーション1箇所あたりの年間水素充填量	25トン/年	62.5トン/年	88.9トン/年	171トン/年
年間水素需要量	4000トン/年	20000トン/年	80000トン/年	360000トン/年
FCVの1回の水素充填量	4kgH ₂	4kgH ₂	4kgH ₂	4kgH ₂
FCVの年間水素充填回数	25回/年	25回/年	25回/年	25回/年
水素ステーション1箇所あたりのFCV訪問回数	6250回/年 17回/日	15625回/年 43回/日	22222回/年 61回/日	42850回/年 117回/日
稼働率	15%	37%	52%	100%
稼働率(水素ステーション1箇所あたりの年間充填水素量)/(年間水素供給能力)				

図2-2 水素ステーション諸元

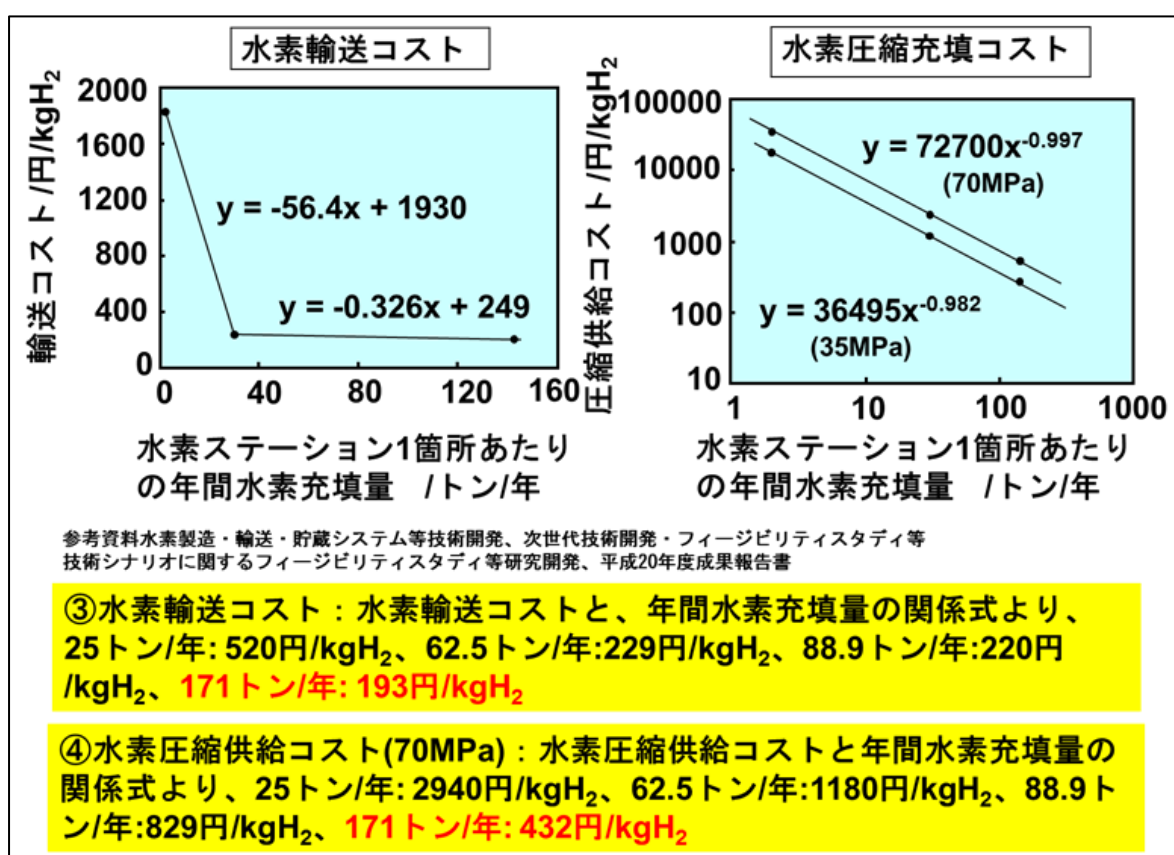


図2-3 水素輸送、圧縮コスト

③水素価格まとめ

- ・原料アンモニア 30¥/kg で国内に入ってきた前提で、低圧水素（0.3MPaG）を 1,000Nm³/h 製造すると 526¥/kg-水素となる。
- ・これを水素ステーションまで圧縮水素（19.6MPaG）として運ぶと 193¥/kg
水素ステーションでは、1 時間に FCV6 台に充填する前提で 300Nm³/h とした。
水素ステーションで FCV に圧縮(70MPa)充填するとさらに 432¥/kg 要する。
- ・まとめると FCV に充填する時点 1,151¥/kg となる。
- ・この試算結果の注意事項として輸送を除く水素製造行為と FCV への圧縮充填行為に利益を載せていないので商業ベースでの試算ではない。

④水素価格試算に関して

- ・FCV への充填水素の価格は、ハイブリッドでない通常のガソリン車と同等の総経距離を走行するとして同等な価格でないと消費者が利用しないであろうことから 1,000¥/kg
が現在の市場価格となっている。
- ・世間一般的に水素価格に興味があるようだが、カーボンフリーあるいは低炭素水素をエネルギーとして利用する限りどんなにイノベーションがあったとしても化石燃料エネルギーよりも安価となる事はあるのだろうか。
- ・現時点で利益を生まない省 CO₂ エネルギーへの取り組みを企業がもっと積極的になるような仕組みづくりが必要である。

3-5. まとめ

- (1) アンモニアに含有される水を事前に除去するためのアンモニア品質制御装置は不要であると決めた
- (2) パイロットおよび実装用の最適なアンモニア分解装置の材質をインコネル 600 に決めた
- (3) パイロットおよび実装用の最適なアンモニア分解装置の圧力 (0.5MPa・G) および除去装置圧力 (0.4MPa・G) を決めた
- (4) パイロット用の最適な分解触媒 (3%K-2%Ru-Al₂O₃) と必要触媒量 (10L) を決めた
- (5) パイロットの最適なアンモニア除去剤必要量 (20L×2 器) を決めた
- (6) 熱回収を含めた分解水素を効率良く取り出すシステムを決めた
- (7) パイロット装置の製作費から、スケールアップした場合の実装装置価格を推定した
- (8) FCV 普及台数に応じた、水素製造コストを推算した

3-6. 今後の課題

- (1) アンモニアを水素エネルギーキャリアとする場合、当初はサテライトでアンモニア分解水素製造基地をつくり工業用に供給するとともに水素ステーションにも供給する事になる。

水素ステーションまで圧縮して運ぶ事により発生するエネルギーロスおよび経済的ロスを抑制する必要がある。

- (2) 街中にアンモニアからの水素ステーションをつくる場合に分解、精製、貯留、安全装置含めた一連の設備のコンパクト化が要求される。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 0件

<査読なし(総説等含む)> 0件

(2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内0件、海外0件

<口頭発表> 国内2件、海外0件

- ・栗山常吉(昭和電工)、「エネルギーキャリアとしてのアンモニア、その実力と課題」第3回水素エネルギー講演会、H28.12.16

- ・栗山常吉(昭和電工)、「エネルギーキャリアとしてのアンモニア」水素エネルギー社会形成研究会(H28年度第4回セミナー)、H29.1.31

<ポスター発表> 国内0件、海外0件

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内0件、海外0件

(3) プレス発表

「アンモニアから燃料電池自動車用水素燃料を製造」2016.7.19

(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、 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/JP2016/86441 (優先権主張の基礎となる出願: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
3	特願2015-238988	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27年12月7日	昭和電工株式会社、 国立大学法人広島大学
4	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
5	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
6	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
7	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
8	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
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/JP2017/45106	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
11	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
なし