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「アンモニア燃料電池」

研究題目「ATR 分解反応器の開発」

研究開発期間：平成 25 年 7 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

研究担当者：　久保　秀人
所属研究機関：　株式会社豊田自動織機

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

３．研究開発実施内容　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　3

３－１．ATR 分解反応器の評価装置の導入　・・・・・・・・・・・・・・・・・・　3

３－２．ATR 分解反応器の開発　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　3

３－３．SOFC スタック組合せ評価　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　6

３－４．まとめ　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　8

３－５．今後の課題　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　9

４．外部発表実績　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　31

５．特許出願実績　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　31

６．参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　31

図表一覧

表 1.　各年度の研究開発目標と結果
図 1.　ATR 分解反応器性能評価装置のガス回路図
図 2.　ATR 分解反応器性能評価装置の外観
図 3.　耐久評価装置システム図
図 4　原理確認用 ATR 分解反応器・構造
図 5.　シミュレーション結果（温度）
図 6.　シミュレーション結果（NH3 濃度）
表 2.　原理確認用 ATR 分解反応器・結果
図 7.　原理確認反応器・実験における昇温状態
図 8.　1kW スタック用 ATR 分解反応器・構想
図 9.　起動用ヒータ構造の具体的設計（シーズヒータ内蔵型）
図 10. 1kW 用 ATR 分解反応器・断面図
図 11. 定常シミュレーション結果（ハニカム部温度）
図 12. 定常シミュレーション結果（ハニカム部 NH3 分布）
図 13. 定常シミュレーション結果（ハニカム部 H2 分布）

図 14. 非定常シミュレーション結果（ハニカム部温度変化）
表 3.　1kW-SOFC スタック用 ATR 分解反応器・試作結果
図 15. 耐久試験結果（1 回目）
図 16. 耐久評価（1 回目）後の ATR 分解反応器の解体写真
表 4.　SEM-EDS による表面分析結果
図 17. 耐久試験結果（２回目）
図 18. 耐久評価（２回目）後の ATR 分解反応器の解体写真
図 19. SOFC における出力と圧力の特性
図 20. アンモニア分解平衡
図 21. 加圧下でのアンモニア分解評価結果
表 5.　大型 ATR 分解反応器仕様
図 22. 大型 ATR 分解反応器　試作品
図 23. 大型 ATR 分解反応器　評価結果
図 24. 大型 ATR 分解反応器　評価結果とシミュレーション結果
表 6.　ショートスタック組合せ評価条件
図 25. ATR 分解反応器の外観
図 26. ショートスタックの外観
図 27. ATR 分解反応器-SOFC ショートスタックの発電特性
図 28. アンモニア SOFC ショートスタックの 3 方式の発電特性
図 29. フルスタック組合せ評価装置レイアウト
図 30. ATR 分解反応器周りの断熱構造
図 31. フルスタック組合せ評価　結果（定常・I-V 特性）
表 7.　フルスタック組合せ評価　結果（定常・出力）
図 32. フルスタック組合せ評価結果（電気炉ヒータ出力）
図 33. フルスタック組合せ評価のレイアウト（改良）と運転条件
図 34. フルスタック組合せ評価結果（昇温カーブ）
図 35. フルスタック組合せ評価結果（ヒータ消費電力量）
図 36. ATR 還元ガスによるスタック昇温コンセプト
図 37. ATR 還元ガスによるスタック昇温評価　装置
図 38. ATR 還元ガスによるスタック昇温評価　条件
表 8.　ATR 還元ガスによるスタック昇温評価　ガス条件
図 39. 水素および ATR 還元ガスによるスタック昇温後、IV 特性

１．本研究の目的

アンモニア分解反応－固体酸化物形燃料電池（以下、SOFC）発電システムの実現可能性を検討する。触媒によるアンモニアからの水素の製造には、吸熱反応である接触分解の他に、酸素を併給し、サーモニュートラル近傍で運転するオートサーマル接触分解触媒反応器が有効である。この反応器は外部加熱が不要なため、装置構造がシンプルとなり、高温作動の SOFC と組み合わせて、高効率化、システムの単純化に大きな期待がもたれる。多少効率は犠牲となるが、起動が容易で、システムが簡素化される利点がある。

オートサーマル条件下で分解反応器から供給する分解生成ガス組成による SOFC の発電効率などの基礎データを取得し、1kW 級 SOFC に最適な分解反応器の構造、起動停止を含む運転条件、制御方法の基礎データを得る。1kW 発電に必要なアンモニア 1250 L/h 程度の処理能力を持つ触媒反応器を設計、製作する（SV=28000 h-1 で 0.080 L-catalyst）。この触媒反応器からのアンモニア分解ガスで SOFC を運転し、十分な触媒性能を持つことを確認する。

また、外部分解方式の特長である熱供給の優位性を生かしたシステムの検討、用途開発も実施する。通常 SOFC の運転温度までの昇温は電気ヒータでの外部からの加熱が用いられるが、外部分解方式では分解燃料とともに燃焼熱も直接スタック内部に供給することができるため、電気ヒータの容量・電力量低減や昇温時間の短縮が期待できる。特に災害時などの非常用電源では、系統電力が全く無い場合でも起動できる可能性がある。本研究では外部分解反応器と SOFC スタックの組合せ評価とシステムシミュレーションにより、熱供給の優位性も明らかにする。

豊田自動織機は ATR 分解反応器の設計・試作とシステム検討を担当する。

２．研究開発目標とマイルストーン

表 1 に各年度の研究開発目標と結果を示す。

表 1.　各年度の研究開発目標と結果

年度	No.	項目	目標値	結果		備考
H26年度	H26-1	ATR分解反応器 ・原理確認器開発	転化率>85%	86.3%（SIM） 85.3%（実験）	○	AFR=0.75 SV=17,500
			昇温<2min（FS）	着火後100sec	○	
	H26-2	ボタンセルとの組合せ運転	－	240mW/cm2	○	
	H26-3	ATR分解反応器 ・実証システム用の設計	転化率>85%（設計値）	85.1%（SIM）	○	AFR=0.75 SV=17,500
			起動用ヒータ構造の設計	済み	○	
	H26-4	評価装置の開発・導入	導入完了	済み	○	
H27年度	H27-1	ATR分解反応器 ・実証システム用の試作・評価	転化率>85%	85.1%（SIM） 85.2%（実験）	○	AFR=0.75 SV=28,000
	H27-2	評価装置の開発・導入	導入完了	済み	○	
	H27-3	ATR分解反応器起動評価	改質ガス供給まで、<10min	135sec	○	
	H27-4	SOFCショートスタック評価	>200W	234W	○	
H28年度	H28-1	ATR分解反応器 ・耐久評価	1000h後の 転化率劣化度<10%	1.8%（対初期値）	○	初期転化率： 77.7%
	H28-2	SOFCフルスタック評価	>250mW/cm2 （>712.5W）	251mW/cm2 （716W）	○	
	H28-3	ATR＋SOFCシステム シミュレーション	モデル構築	済み	○	
H29年度	H29-1	ATR分解反応器 ・耐久評価Ⅱ	1000h後の 転化率劣化度<10%	5.4%（対初期値）	○	初期転化率： 85.6%
	H29-2	SOFC1kWスタック評価	ATR分解反応器による 熱供給効果の確認	昇温用電気ヒータの 電力量▼21%	○	
	H29-3	ATR＋SOFCシステム シミュレーション	起動性を特長とする SOFCシステムのFS	移動電源車のFS実施	○	自立起動の 可能性有
H30年度	H30-1	ATR分解反応器 ・大型器の開発	転化率>80.0%	80%（実験結果 からの計算値）	○	AFR=0.75 SV=28,000
	H30-2	SOFC1kWスタック評価	ATR分解反応器による 熱供給効果の確認	昇温用電気ヒータの 電力量▼21%	○	
	H30-3	ATR＋SOFCシステム シミュレーション	起動性を特長とする SOFCシステムのFS	移動電源車のFS実施	○	自立起動の 可能性有

３．研究開発実施内容

３－１．ATR 分解反応器の評価装置の導入

ATR 分解反応器の開発のため、H26 年度に性能評価装置を H27 年度に耐久評価装置を開発導入した。両設備の基本コンセプトを次に記す。

- 既設のアンモニアガス供給設備、工場エア設備、アンモニアガス／アンモニア分解ガスの除害設備を活用し、ＡＴＲ分解反応器を安定して評価出来る装置の構想設計を行った。
- １ｋＷＳＯＦＣスタックに必要な条件（ハニカムサイズ 80[cc]、AFR=0.75、SV=28,000[h^{-1}]）より、アンモニアは 21[NL/min]、空気は 16[NL/min]となるため、各ガスのマスフローコントローラは最大 30[NL/min]を選定した。
- 開発する１ｋＷＳＯＦＣスタック用ＡＴＲ分解反応器は、着火用ヒータを内蔵するが、触媒材料、ハニカムサイズ、段数など基礎評価にも使えるように、性能評価設備には着火用ヒータを装置側にも内蔵した。
- 分解ガスは、バブリングして残留アンモニア、生成水を除去した窒素と水素のモル比から転化率を計算できるので、ＡＴＲ分解反応器後にガス冷却した後、サンプリングポートより、サンプリングできる構造とした。（性能評価装置は、図１にガス回路、図２に外観図および写真を付す。耐久評価装置については図３にシステム図を示す。）

３－２．ATR 分解反応器の開発

１）　原理確認反応器の開発（H26 年度）

開発してきたＡＴＲ分解反応シミュレーションを用い原理確認反応器を開発した。

- 最終的に京都大学にてＳＯＦＣボタンセルと組み合わせた評価を計画していたが、ボタンセルの必要流量に合わせると触媒が極端に小さくなり、熱ロスが顕著になるほか、製作も困難になるため、触媒開発の日本触媒と相談して、外径 φ24[mm]、長さ 40[mm]サイズのコージェライトハニカムを使用することにした（図４）。
- シミュレーションの結果は、触媒入口でアンモニアが燃焼し、その熱が触媒後段へ上手く伝わっていることが判った（図５）。アンモニアの分解濃度も入口から順次低下しており、触媒全体を使って分解反応が起こっている（図６）。
- 設計条件（AFR=0.75、SV=17,500h^{-1}）におけるアンモニアの転化率（分解率）は、シミュレーション値で 86.3%となり、目標値 85%を満足したため、試作し確認実験を実施した。
- 着火用ヒータは、触媒前にブロックヒータを設置した。ガス気密を確保するため、アンモニアガス通路とは貫通しない穴を外筒部より開け、シーズヒータを挿入した構造とした。ブロックの熱容量があるため、最大出力は 600W とした。
- 試作した原理確認反応器に、アンモニアガスと空気を AFR=0.75、SV=17,500h^{-1}で供給し、分解ガスをガスクロで分析した。結果、転化率 85.3%を確認し、ほぼ設計通りの性能を確認した（表２）

・原理確認器の評価において、着火後の触媒温度、ガス流量の観察を行った（図７）。
・図７の 550[s]で触媒入口温度が急激に上昇しており着火したことが判る。その後、触媒中央部も温度上昇し、それぞれ 600[s]、620[s]辺りで安定している。645[s]辺りで分解ガス流量も安定しており、着火後約 100[s]で分解反応が安定できたと判断した。
・

２）1kW-SOFC スタック用 ATR 分解反応器の開発（H26-30 年度）

原理確認器と同様に ATR 分解反応を設計ツールにして 1kW-SOFC スタック用を開発した。

・アンモニア分解触媒開発を担当する日本触媒と相談して、1kW-SOFC スタックに必要なハニカムサイズを 80[cc]とし、AFR=0.75、SV=28,000[h^{-1}]において、転化率（分解率）目標値を 85%とした。
・基本的な構成は、原理確認器と同じく、ＳＵＳ円筒内にコージェライトハニカムをアルミナ系繊維で出来た保持マットを巻いて挿入する構造とした。また、ハニカムの前部に電気ヒータを内蔵しＡＴＲ触媒が着火する 200℃まで供給ガスを昇温できる構造とした（図８）。
・着火用ヒータは、当初は電極のシール構造を決定出来ず、シーズヒータを折り曲げて挿入する構造を考案した（図９）が、その後解決し、熱伝達性、コンパクト性で優れるメタルハニカム構造を採用した（図 10）。
・設計構造、条件（AFR=0.75、SV=28,000[h^{-1}]）におけるシミュレーションを実施した。アンモニアの転化率（分解率）は、85.1%となり、目標値 85%を満足した。
・図 11 にハニカム部温度のシミュレーション結果を示しているが、ハニカム前部でアンモニアは燃焼し始めすぐに最高温度に達している。その熱はガスの流れと共にハニカム全体に均一に伝熱しており、良好な状態と言える。また、図 12 にアンモニア濃度もハニカム前部から後部へ順次少なくなり、ＡＴＲ触媒全体を有効に活用していると言える。また、水素濃度はアンモニアと逆の傾向を示す（図 13）。
・この 1kW-SOFC スタック用 ATR 分解反応器を試作評価した結果は表 3 に示す通り、アンモニアの転化率は 85.2%であり、シミュレーション結果とほぼ合致した。

また、起動時の挙動を知るために、非定常のシミュレーションも開発した。

・図 14 に非定常シミュレーション結果を示すが、触媒（ハニカム）入口部より昇温が始まり、触媒中央部（30mm）、ATR 分解反応器出口に昇温しており約 100sec 後以降には各部とも安定している。
・表 3 に示したように実験での起動時間はおよそ 135sec と観察された。

ATR 分解反応器の長時間運転時の挙動を見るため、1000h の耐久評価運転を実施した。

・図 15 に１回目の耐久試験結果を示す。グラフには転化率と共にハニカム入口出口およびハニカム中心の温度も併せて示している。

- 転化率は初期の 77.7%であったが約 20 時間後には 82.8%まで上昇した。これはハニカム単体の評価でも見られた傾向であり、触媒活性の初期変化に起因しているものと推測される。また転化率：82.8%は目標転化率：85%に達していない。原因は筐体からの放熱量が多いこと、今回使用した触媒の活性が低いことが考えられる。
- その後、約 700 時間程度にかけて徐々に下がるが、それ以降はほとんど変化せず、むしろ上昇傾向になり、最終的に 1000 時間後の転化率は 76.2%となった。
- 目標値は劣化 10%以下であり、初期：77.7%に対し 1.8%の劣化、またピーク：82.8%に対し 7.9%の劣化となり、目標値を達成した。
- ハニカム入口・出口のガス温度は評価中ほとんど変化していないが、ハニカム中心の温度は約 300 時間後に約 60℃急上昇している。これは評価中の操作ミスでアンモニアの供給が一時停止したため、分解反応器内が一時的に空気過剰雰囲気となった。そのため触媒の分解性能が劣化したと考えられる。
- 図 16 に耐久評価後の分解反応器を解体した写真を示す。①スペーサー②ケース③コーンに関しては、茶色く変色している部分があった。④EHC は色・形状共に評価前と比べて変化は見られなかった。
- 図 16 の赤で囲われている箇所について、窒化の有無を調査するために SEM-EDS を用いて表面分析を行った。結果を表 4 に示す。いずれのサンプルにおいても N は検出されず、窒化していないと判断できる。(当社の材料分析担当者によると、1%以下の検出はノイズレベルであり、存在の言及は難しい。)
- また分解した内部にはハニカムからの触媒剥離粉が見られた。

初期性能（分解率）と触媒粉欠落の改良を日本触媒が実施し、耐久試験を再度実施した。

- 図 17 に 2 回目の耐久試験結結果を示す。ATR 分解反応器での初期の転化率は 85.6%と目標>85%を満足した。1,000h 後の転嫁率は 81.0%で、劣化 4.6 ポイント（劣化率 5.4%）で目標劣化率<10%を達成した。
- 図 18 に示すように ATR 分解反応器内と共に分解した高温ガスが通過する出口配管部分も切断・分解して表面の分析を実施した。
- 反応器のコーン部、出口配管、継手部とも、熱によるステンレスの変色は見られるが、金属顕微鏡による断面観察では窒化物層は確認できなかった。また、SEM-EDS による表面の元素分析でも窒素は検知されなかった。
- これらより、ATR 分解反応器によるアンモニア分解ガスは、未分解アンモニアを含有するが、ステンレスを窒化させない可能性が高い。
- 解体した分解反応器より取り出したハニカム触媒は、日本触媒に返却し劣化の有無を調査した。（日本触媒実施事項）
- 1 回目の耐久試験で見られたハニカムからの触媒剥離は、2 回目では見られず触媒塗布技術の改善を確認できた。詳しい分析では、活性成分の結晶子径は耐久評価前後

で 1.5 倍に増大、比表面積は 2 割程度減を確認し、これが耐久評価の転化率低下の原因のひとつと考える。

3）大型 ATR 分解反応器の開発（H30 年度）

アンモニア燃料電池システムの普及を考えた場合、エネファームのように一般家庭にアンモニアが配給されることはかなり時間がかかることが想定され、まずは事業所などアンモニアを管理できる状況から普及すると考える。その場合、SOFC システムの出力は 10kW クラス～100kW クラスが必要と考える。

図 19 に示す MHPS 資料には、加圧下で運転することが出力密度向上に繋がることが示されている。一方、図 20 に示すようにアンモニアの分解反応は、加圧下では不利であり直接アンモニア供給方式 SOFC ではアンモニア分解が難しくなる可能性がある。

・外部 ATR 分解反応による加圧条件下でのアンモニア分解を検討した。
・1kWSOFC システム用 ATR 分解反応器を用いて加圧下の転化率を評価したところ、加圧下では転化率が低下する傾向を見出したが、数値自体は大きくは無い事を確認した（図 21）
・入手できるハニカムサイズの最大のもので ATR 分解反応器を試作評価した。ハニカム外径は Φ110 を採用し、容量は 1200cc で設計した。試作仕様を表 5 に試作品写真を図 22 に示す。1kW 用 ATR 分解反応器のシステム運転時の流量を鑑みて計算すると 30kW-SOFC システム相当用になる。
・評価装置の能力の関係上、SV=5,000h-1 までで評価を実施、性能指標である転化率は、図 23 に示すように 88%に達した（AFR=0.75、SV=5,000h-1）。ほぼシミュレーション通りの結果であり、シミュレーション結果を正とすると、設計 SV（=28,0000h-1）での転化率目標を達成する（図 24）。

3－3．SOFC スタック組合せ評価

1）ショートスタック組合せ評価（H27 年度）

1kW ホットモジュールの方式決定のため、3 反応方式（外部分解方式（ATR 分解方式）、内部間接分解方式、内部直接分解方式）のショートスタック発電試験を実施した。なお、3 方式の比較実験ではいずれも同じショートスタックを用いて試験を行った。

実験条件を表 6 に示す。また、外部分解方式において使用したＡＴＲ分解反応器の外観を図 25 に、ショートスタックの外観を図 26 に示す。

・ アンモニア ATR 分解反応器と SOFC ショートスタック（200W）を連結した発電実験を実施した。また、供給アンモニア相当の wet H2（加湿した水素ガス）による比較発電実験を実施した（図 27）。
・ 低電流値域での電圧は wet H2 の方がわずかに高い値であったが、それ以外の領域ではほぼ同じ結果であった。

・　アンモニア ATR 分解反応器と SOFC ショートスタック連結した発電において 234W の出力が得られ、目標である出力 200W を達成した。
・ 3 方式の出力比較を行った結果を図 28 に示す。3 方式の比較において、内部間接分解方式が最も高い出力を示し、内部直接分解方式と外部分解方式（ATR 分解方式）がほぼ同等の出力であった。

2）フルスタック組合せ評価（H28-29 年度）

1 kW 用 ATR 分解反応器とフルスタックを組み合わせて発電試験を実施した。

ATR 分解反応器の燃料＋熱供給という特長を生かすため、図 29 に示すように ATR 分解反応器を。SOFC スタックを収納する電気炉の真下に設置し、図 30 のように断熱材を設置し熱ロスを抑えた状態で評価した。

・ 定常運転の評価結果を図 31 および表 7 に示す。ここで Direct および直接はアンモニアを直接 SOFC へ供給した条件を示し、AFR 0.75/0.65/0.45 は ATR 分解反応器で分解したガスを SOFC へ供給した条件である。AFR はアンモニアと空気の混合比であり、数字はアンモニア流量 1 に対する空気の流量を表している。
・ 燃料として SOFC スタックに供給するアンモニア相当量が同じの場合、直接条件、ATR 分解反応器組合せ条件ともほぼ同じ出力であった。システムの目標出力密度 250mW/cm2 を達成した。
・ 図 32 に示すように ATR 分解反応器を組み合わせることにより電気炉のヒータ出力は直接アンモニア供給条件に比べ 261W 減少し、熱供給できていることを証明した。但し、計算値よりは実験値は 12%少なかった。これは断熱材で覆うなど熱ロス対策は実施したが、配管を通じた熱ロスなど避けることが出来ないロスはあるためである。

続いて起動評価を実施した。

常温から SOFC 運転温度まで電気炉で過熱する際、ATR 分解反応器を動かし燃料ガス流路側から熱供給すると電気炉のヒータ消費電力は減少するはずである。但し、ATR 分解反応器から出るガス温度は 450℃程度（実験値は反応器内出口温度で 482℃）なので、常温から 450℃までは ATR 分解反応器を使用し、450℃から 750℃までは直接条件と同じように微量の水素を供給しながら昇温することとした。

・ 実験を開始したが、電気炉内より水素リークが検知されたため、水素着火を懸念し実験を中断した。
・ 原因を調査した結果、低温時はスタックのガスシール材が固化しておりリークすることがあることが判り、ガスリークが発生しても安全に起動できるように電気炉内に窒素を充満して空気（酸素）を押し出した状態で実験を再開した。（図 33）
・ アンモニア直接供給時と ATR 分解反応器使用時の昇温状態を図 34 に示す。電気炉は一定のレートで炉内を昇温するように制御される。直接 SOFC スタック温度を測

定して制御していないため、スタック内部からも熱供給する ATR 分解反応器の方が少々温度は高いが、ほぼ近い昇温カーブとなった。

- また、この時の電気炉のヒータ消費電力量を図 35 に示す。内部から熱供給する ATR 分解反応器を使用すると、0.67kWh の電力量を低減できた。
- 図 35 の電気炉のヒータ消費電力量は、大型の電気炉の熱容量分の昇温も含むため、単純に昇温対象である SOFC スタックの熱容量から 750℃までの昇温に必要なエネルギー量を試算すると、3.2kWh が必要なエネルギー量となる。
- つまり、SOFC スタック昇温に ATR 分解反応器を利用すると、0.67/3.2=21%の消費電力量を削減できたことになり、ATR 分解反応器使用の効果はある。今回 AFR=0.75 で評価したが、AFR を大きくして ATR 分解反応器からの供給熱量を増やせば、更なる消費電力量の低減も可能であり、ヒータレスの自立始動の可能性もある。

３）スタック昇温時の還元ガス供給利用の確認評価（H30 年度）

アンモニア SOFC システムでは、スタック昇温時に還元ガスとして少量の水素をアノードに供給している。この時の水素を ATR 分解反応器での改質水素（水素以外に窒素、水、未転化アンモニアを含む）が使えればインフラを簡素化できるメリットがある（図 36）と、システム担当の IHI から提案があり、水素による昇温と ATR 改質水素による昇温時で、その後の定常運転に差が生じるか確認した。

- 評価装置を図 37 に ATR 改質ガスの運転条件を図 38 および表 8 に示す。ATR 分解反応器は少量だが、未転化アンモニアの少ないことが要求されるため、AFR＝1.0、SV=4,500h-1 の条件とした。
- 新品フルスタックと組合せて昇温評価を実施、1 回目にボンベからの水素供給で昇温した場合の、2 回目に ATR 改質ガス供給で昇温した場合のフルスタック I -V 特性測定結果を図 37 に示す。若干 ATR 改質ガスの方が性能は悪いが、スタック新品時に見られるごく初期での性能低下程度であり、ATR ガスによる昇温の可能性を確認した。

３－４．まとめ

- アンモニア燃焼とアンモニア分解の両方に活性なに触媒を内蔵し、燃焼着火までの昇温をする電気ヒータをその触媒に配置し、改質するアンモニアガスに AFR=1.0 までの空気量を混ぜて触媒に供給してアンモニアの一部を燃焼し、その燃焼熱で残りのアンモニアを分解する ATR 分解反応器を開発した。
- 初期性能評価のほか、1000h の耐久評価を実施し、性能の劣化度と部品各部の材質劣化無しを確認した。
- さらに大型化の検討や加圧下での性能確認も実施した。
- 結果、ATR 分解反応器の技術確立が出来た。

- スタックとの組合せ評価を実施し、直接アンモニア供給方式とこの ATR 分解反応器を使った外部分解供給方式で、スタック性能に差が無い事を確認した。
- ATR 分解反応器の特長である「燃料＋熱」供給の効果も確認したが、改質に必要なアンモニアを余分に消費するため、実証システムでは直接供給方式が採用された。
- ATR 分解反応器をスタック昇温時の還元ガス水素の代替に使用し、システムインフラを簡素化することがチーム内で提案され、基礎検討の結果、有用である可能性を確認した。

３－５．今後の課題

- ATR 分解反応器をスタック昇温時の還元ガス水素の代替に使用するシステムにおける ATR 分解反応器運転条件の確立とその条件での耐久評価が未実施事項として残る。
- 今後は、システム担当機関の要請に応じて、当社で継続して確認を実施する計画である。

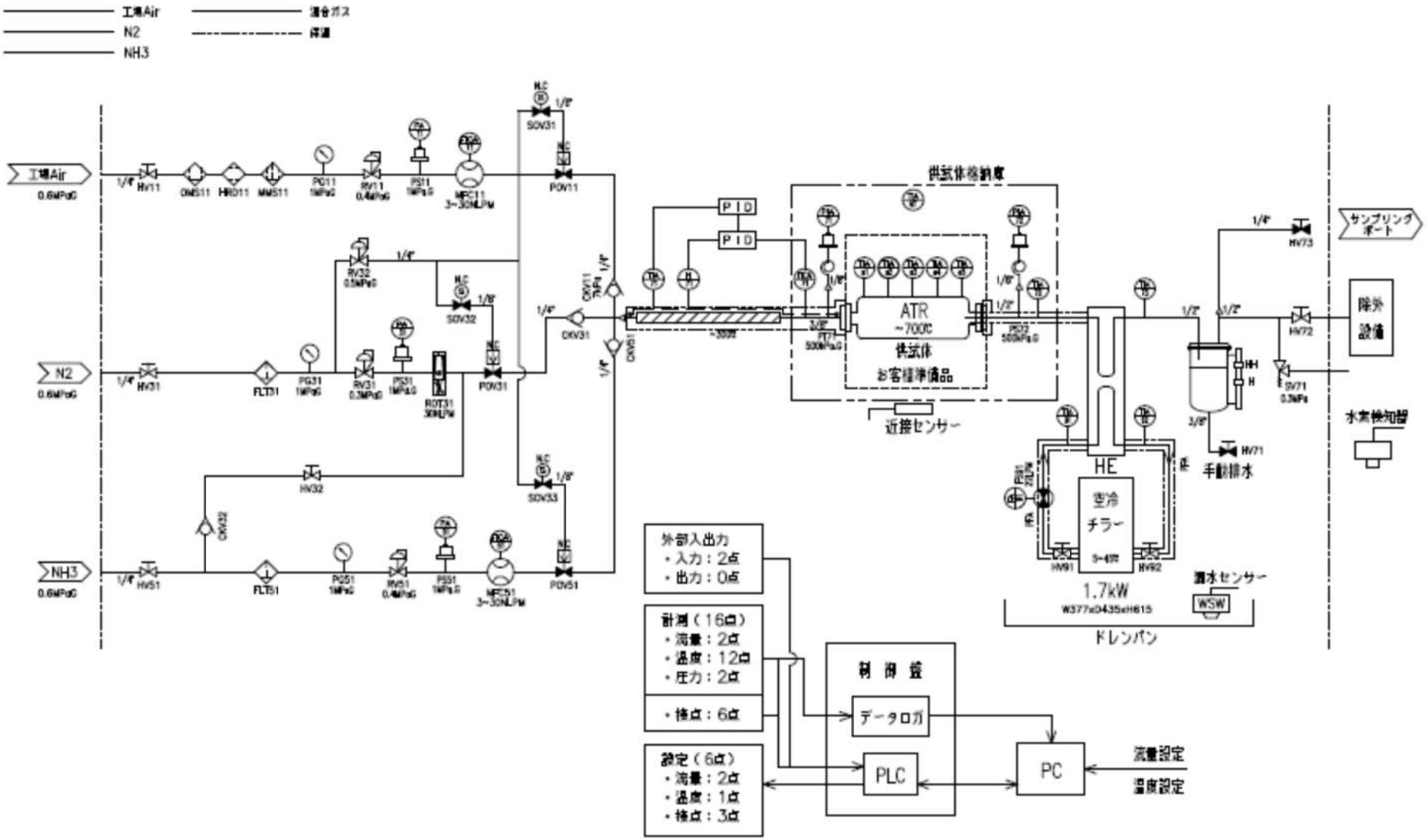


図 1. ATR 分解反応器性能評価装置のガス回路図

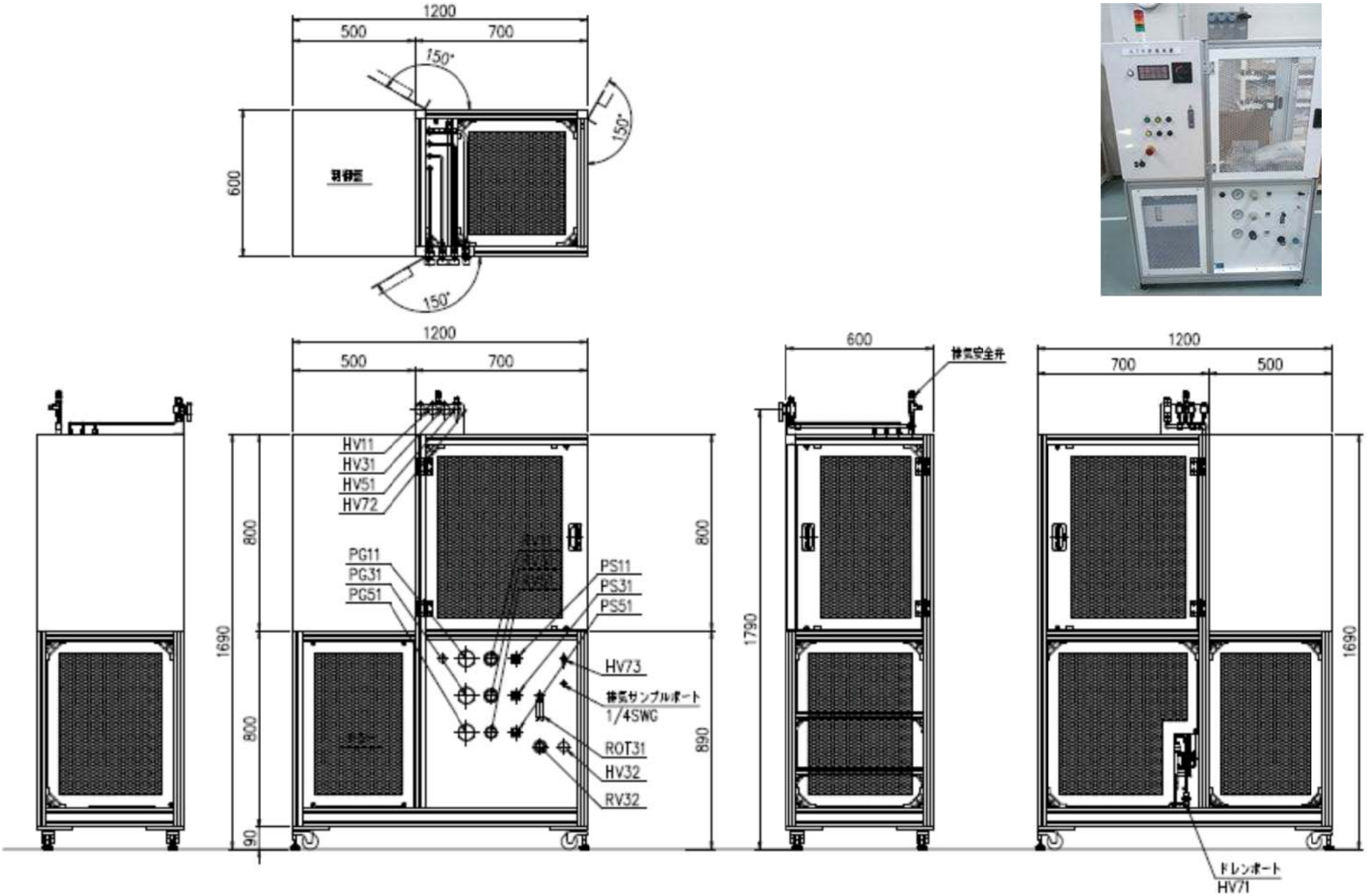


図 2. ATR 分解反応器性能評価装置の外観

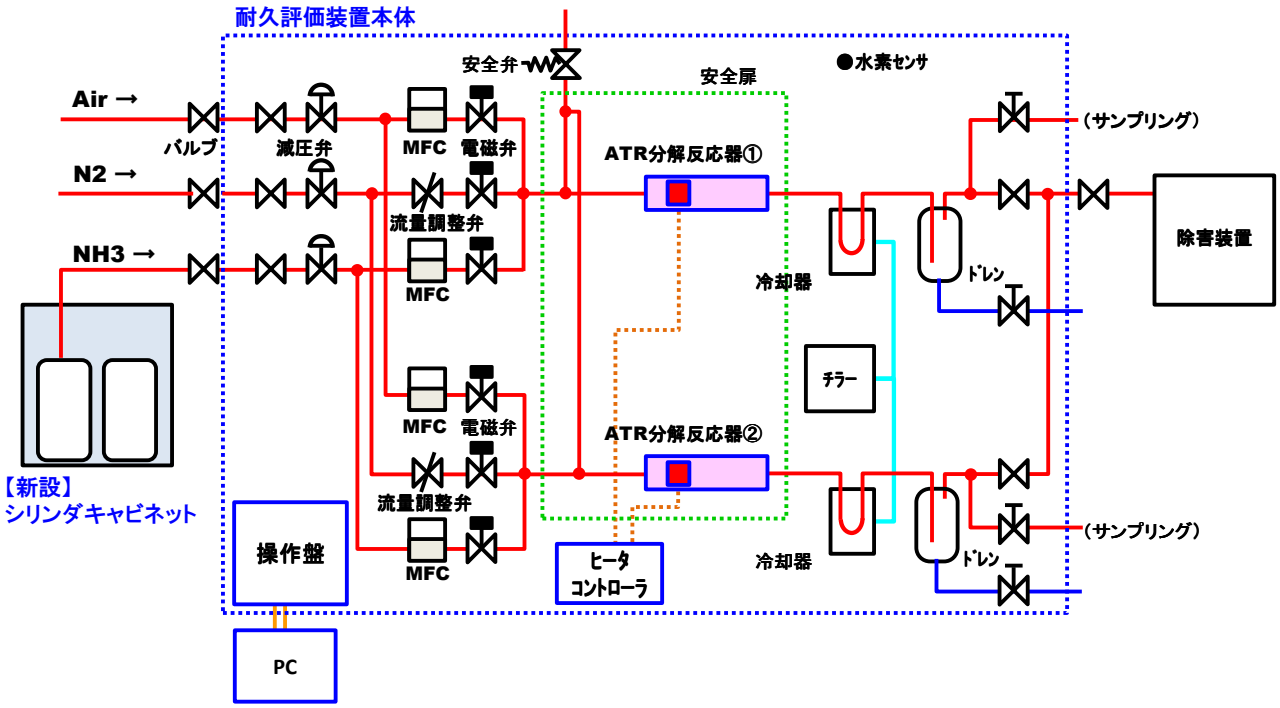


図 3. 耐久評価装置システム図

c

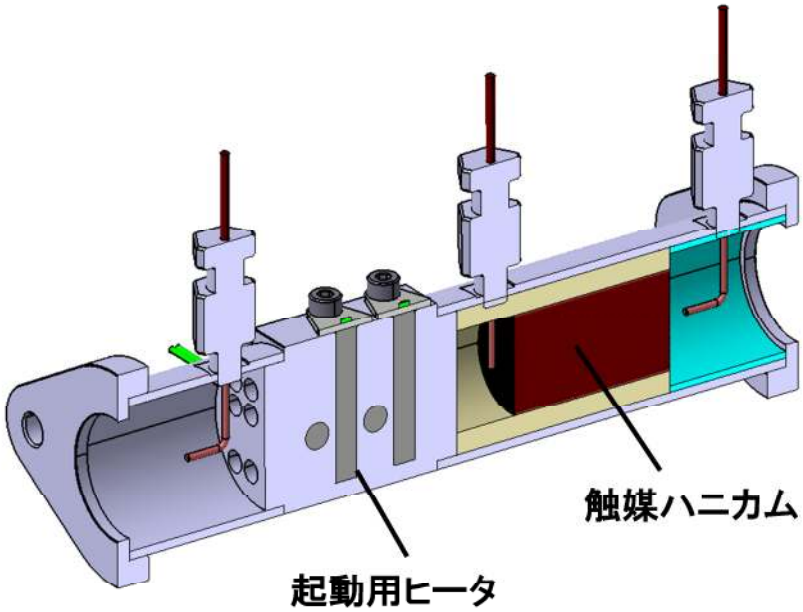


図 4. 原理確認用 ATR 分解反応器・構造

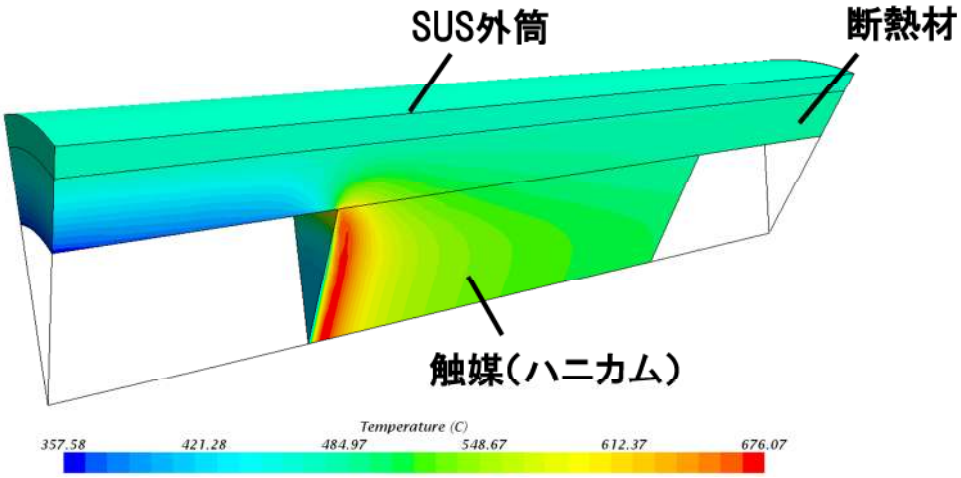


図 5.シミュレーション結果（温度）

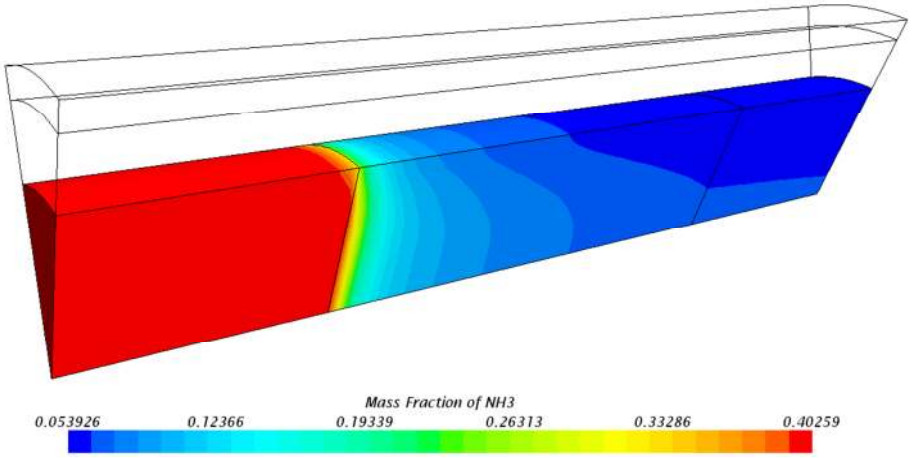


図 6.シミュレーション結果（NH3 濃度）

表 2.原理確認用 ATR 分解反応器・結果

項目	条件	
AFR（-）	0.75	
SV（h^{-1}）	17,500	
ハニカムサイズ	Φ24×40 （18cc）	
項目	目標値	実績
転化率（%）	85%	86.4%（SIM） 85.3%（実験※）

※実験条件AFR=0.73を0.75に換算

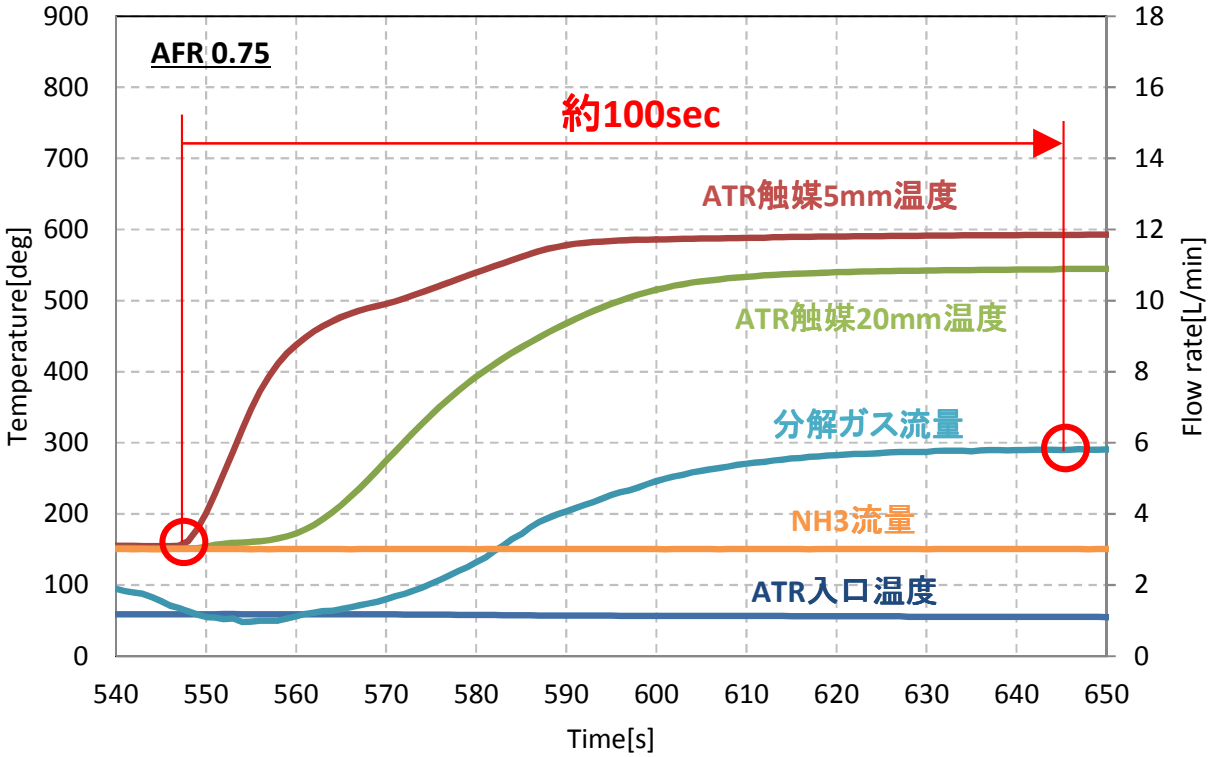


図 7.原理確認反応器・実験における昇温状態

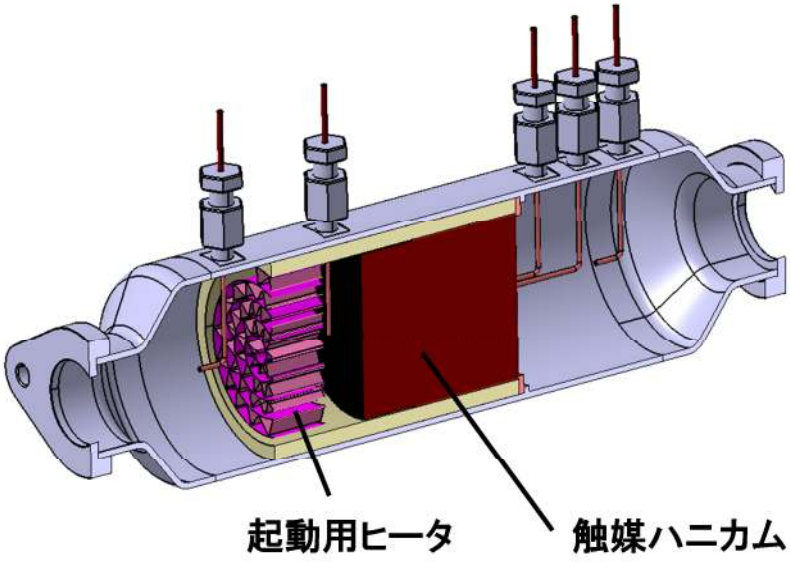


図 8. 1kW スタック用 ATR 分解反応器・構想

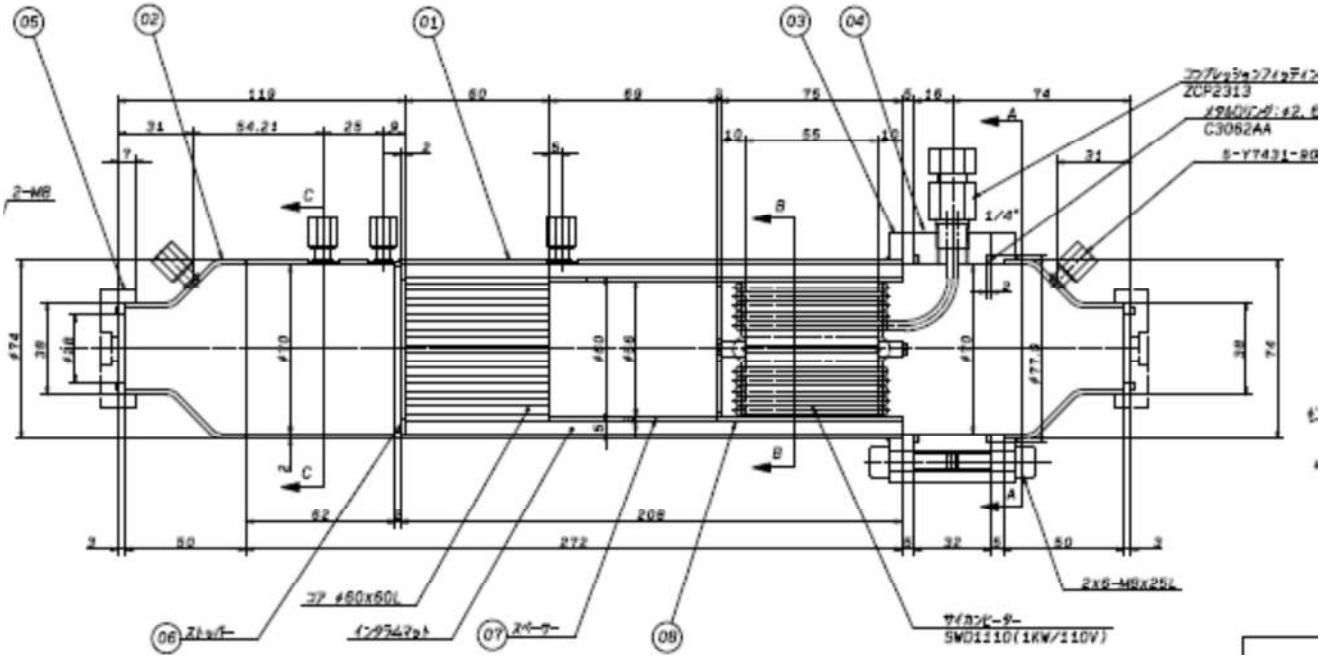


図 9.起動用ヒータ構造の具体的設計（シーズヒータ内蔵型）

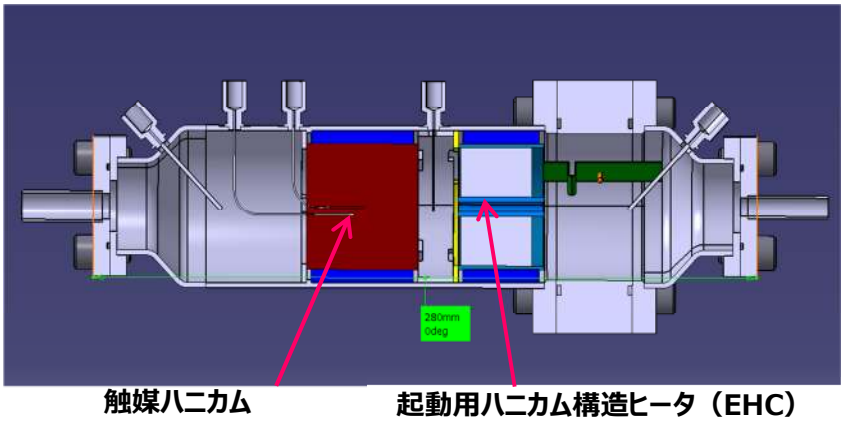


図 10. 1kW 用 ATR 分解反応器･断面図

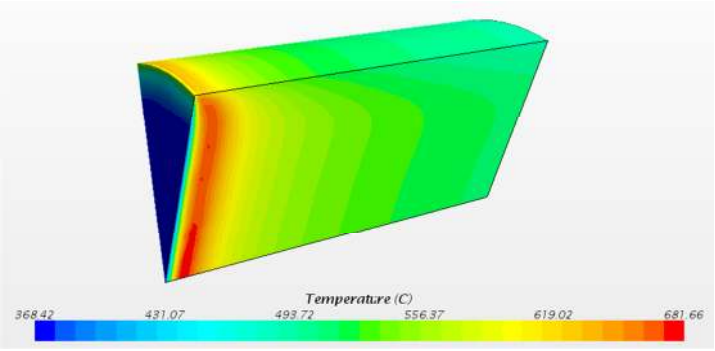
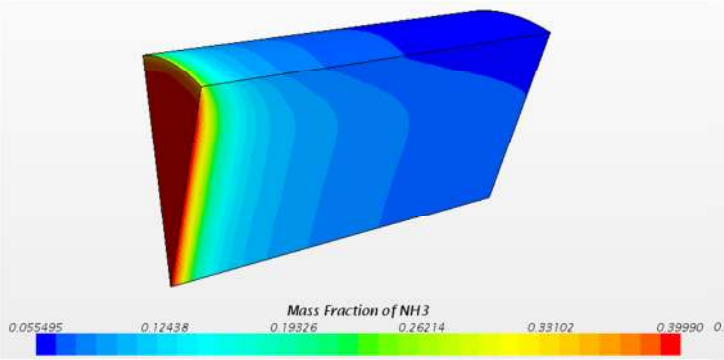


図 11. 定常シミュレーション結果（ハニカム部温度）



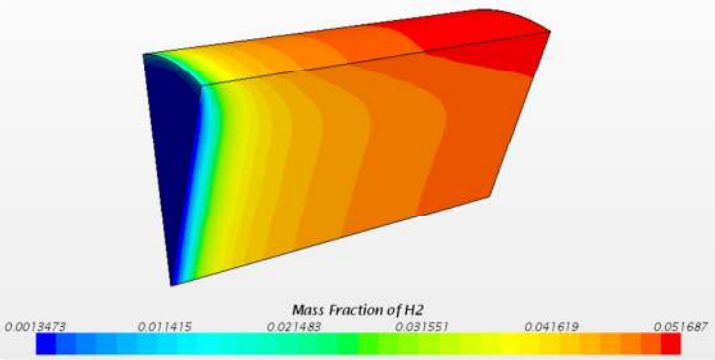


図 12. 定常シミュレーション結果（ハニカム部 NH3 分布）　図 13. 定常シミュレーション結果（ハニカム部 H2 分布）

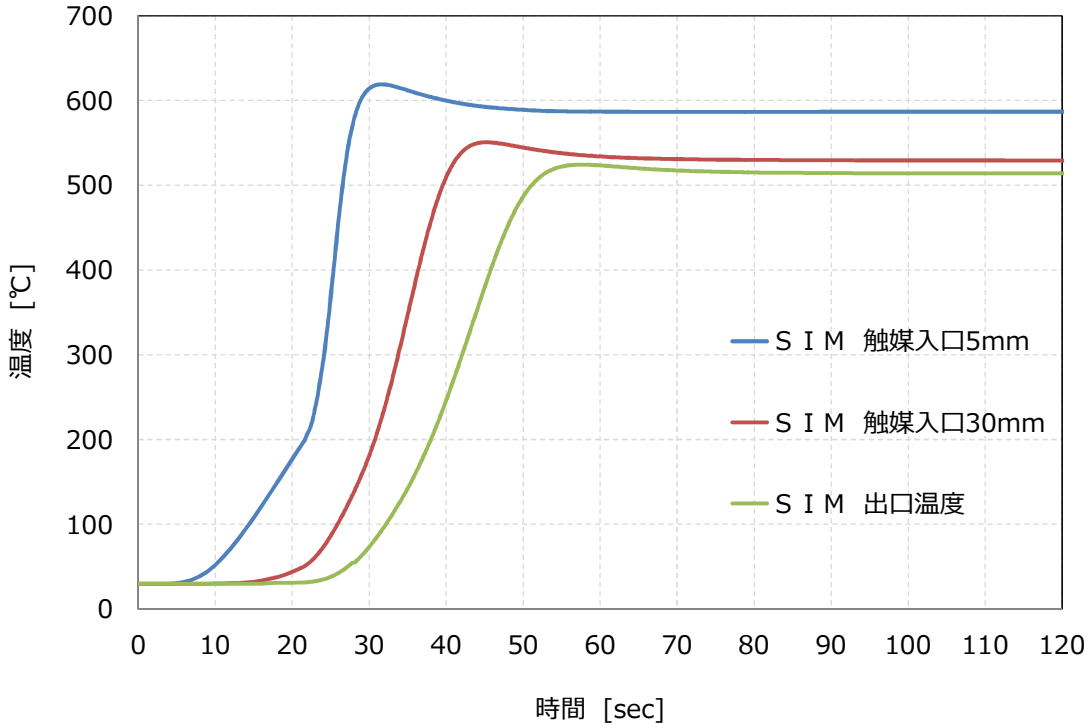


図 14. 非定常シミュレーション結果（ハニカム部温度変化）

表 3. 1kW-SOFC スタック用 ATR 分解反応器･試作結果

項目	条件	
AFR（-）	0.75	
SV（h^{-1}）	28,000	
ハニカムサイズ	49×47（80cc）	
項目	目標値	実績
転化率（%）	85%	85.1%（SIM）
		85.2%（実験）
項目	目標値	実績
起動時間	<10min	135sec

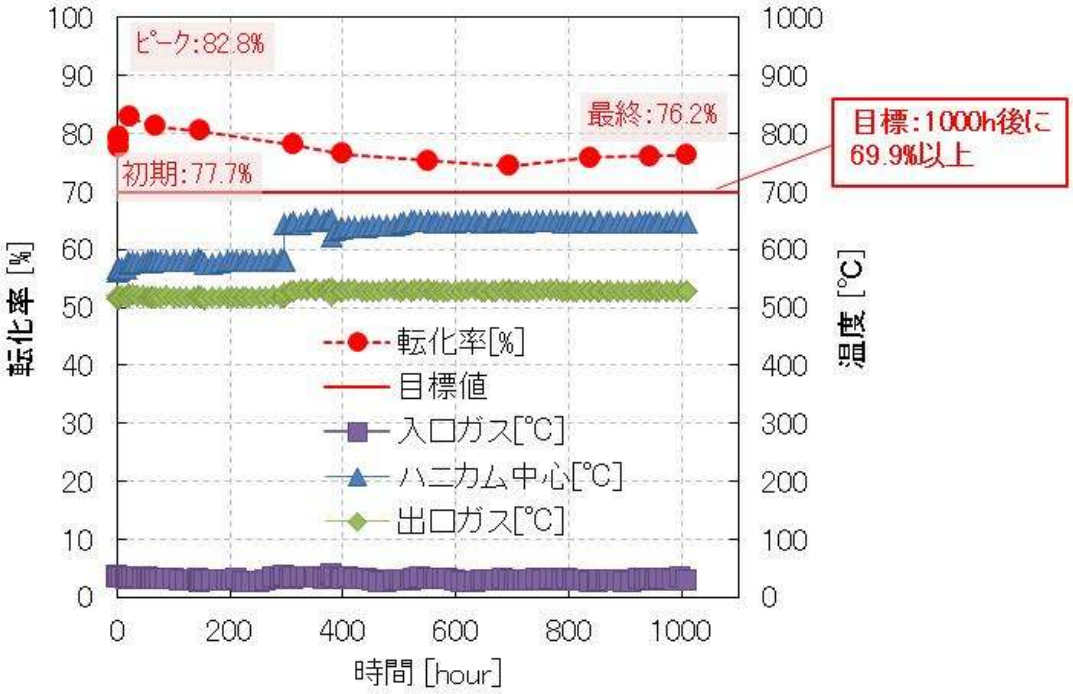


図 15. 耐久試験結果（1 回目）

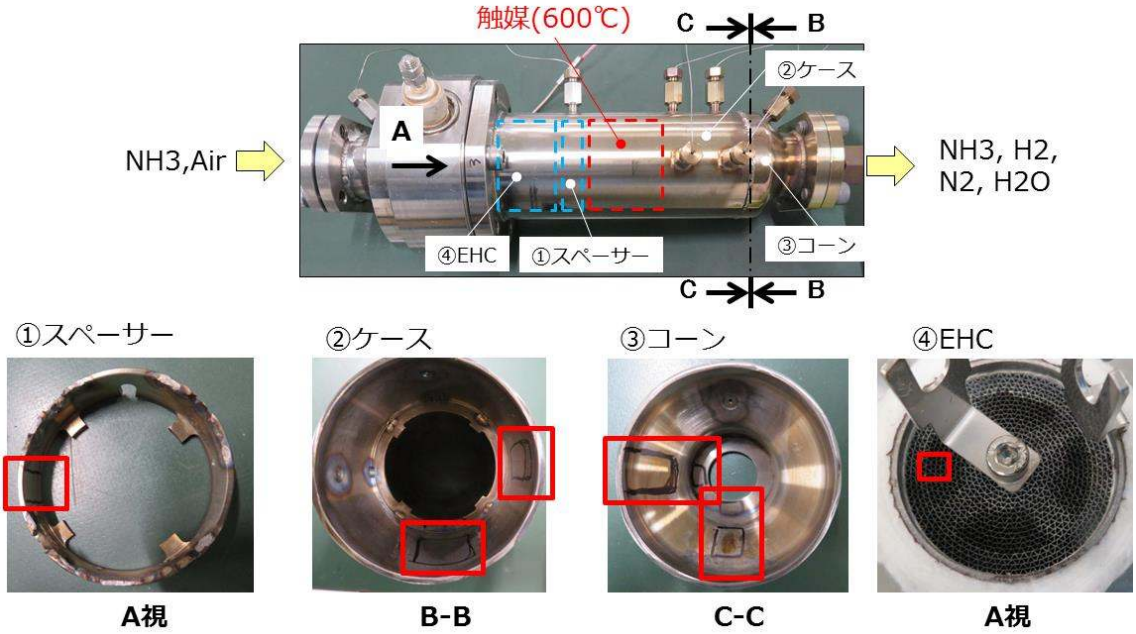


図 16. 耐久評価（1 回目）後の ATR 分解反応器の解体写真

表 4. SEM-EDS による表面分析結果　（単位：wt%）

	N	O	Al	Si	P	Cr	Mn	Fe	Ni	Ce
①スペーサー	0.6	1.2	n.d.	0.4	n.d.	19.3	1.2	69.6	7.9	n.d.
②ケース	0.1	1.2	n.d.	0.4	n.d.	19.3	1.0	70.2	7.9	n.d.
③コーン	0.0	1.8	n.d.	0.7	n.d.	19.2	1.0	69.2	8.1	n.d.
④EHC	0.0	34.3	38.2	n.d.	0.7	7.1	n.d.	19.9	n.d.	2.0

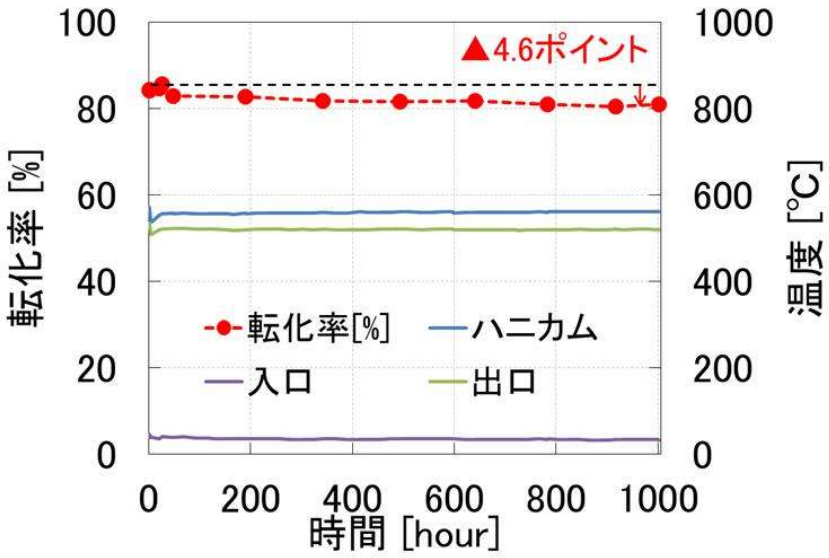


図 17. 耐久試験結果（２回目）

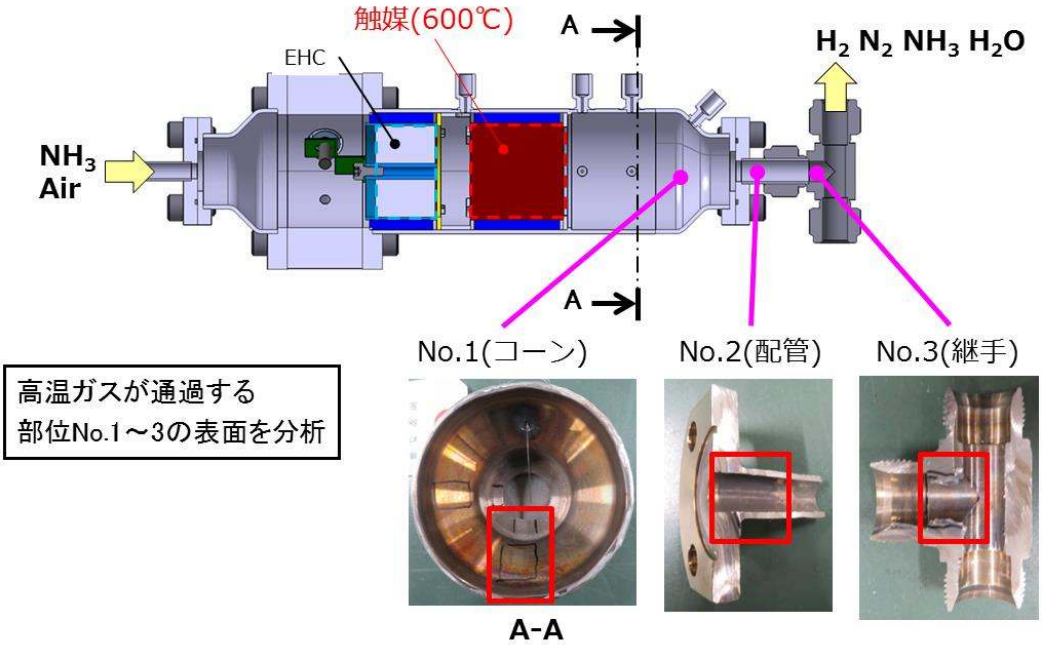


図 18. 耐久評価（２回目）後の ATR 分解反応器の解体写真

出典：MHPS（次世代火力発電協議会）

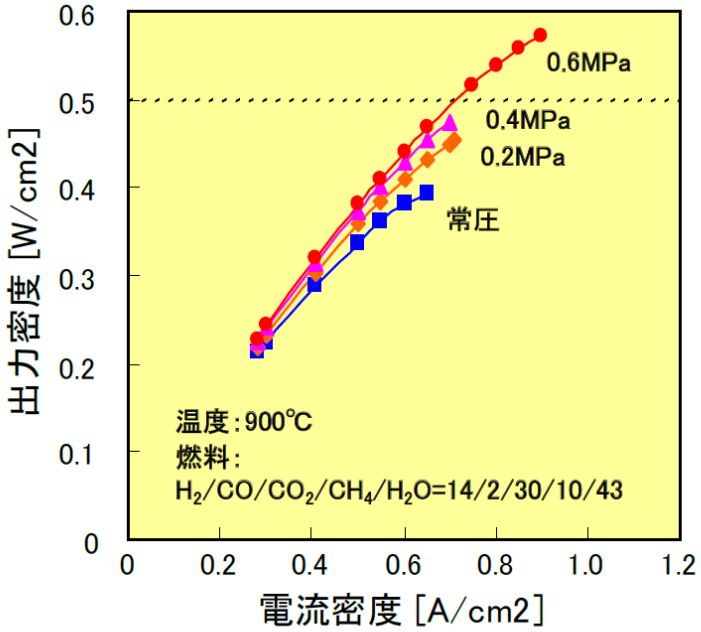
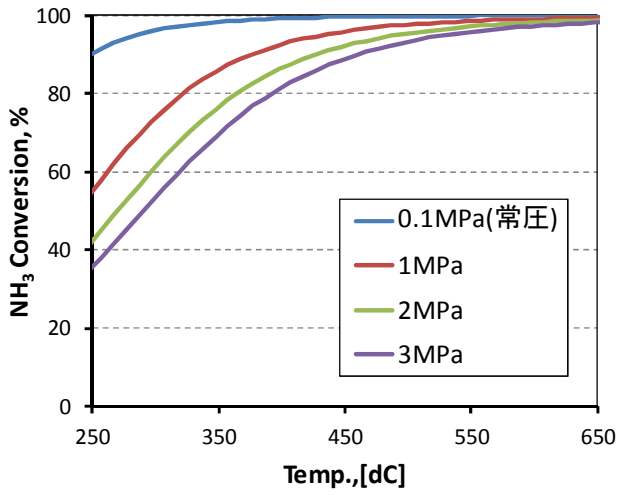


図 19.SOFC における出力と圧力の特性



$$r = k \cdot \left(\left(\frac{P_{NH3}{}^{2}}{P_{H2}{}^{3}} \right)^{\alpha} - \frac{1}{K_p} \cdot P_{N2} \cdot \left(\frac{P_{H2}{}^{3}}{P_{NH3}{}^{2}} \right)^{1-\alpha} \right)$$

Temkin-Pyzhev 式

加圧下では触媒への H_2 の吸着被毒により
アンモニア分解速度が低下

図 20.アンモニア分解平衡

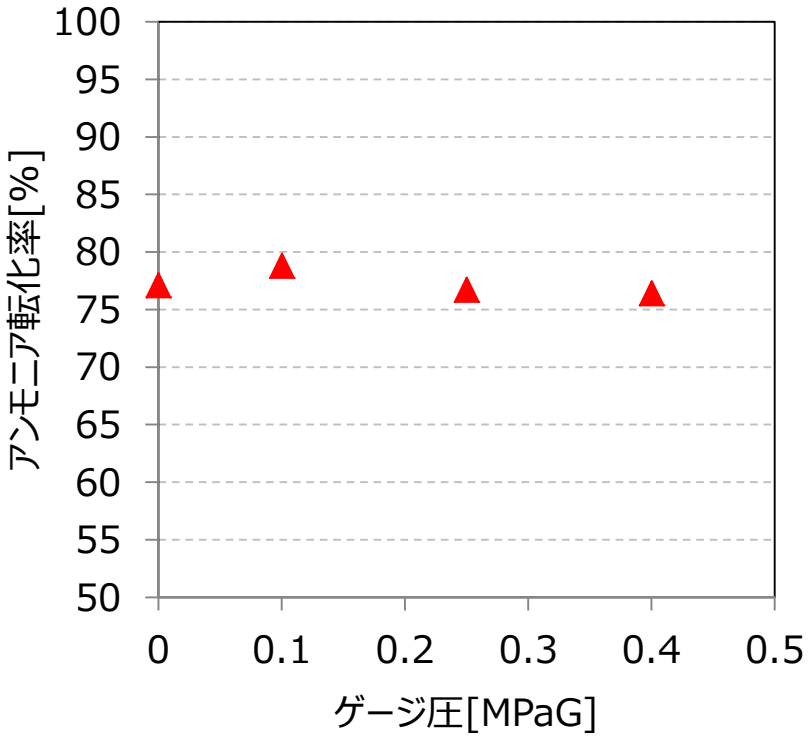


図 21.加圧下でのアンモニア分解評価結果

表 5.大型 ATR 分解反応器仕様

項目	単位	設計値	試作結果
触媒体格	cc	1,200	–
定格SV	h^{-1}	28,000	–
AFR	-	0.75	–
転化率	%	80	88（SV=5,000h^{-1}実験値） 80（SV=28,000h^{-1}SIM値）
寸法	mm	Φ126×326.5L	←
容器耐圧	MPa	9.3	13.6 （破壊圧力実測値）

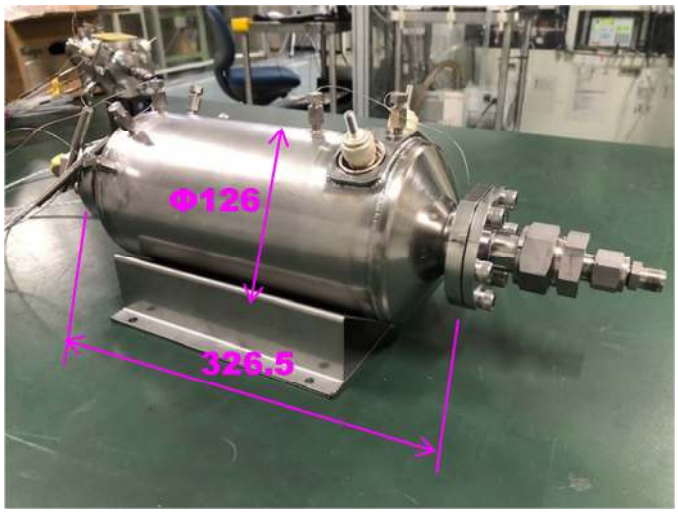


図 22.大型 ATR 分解反応器　試作品

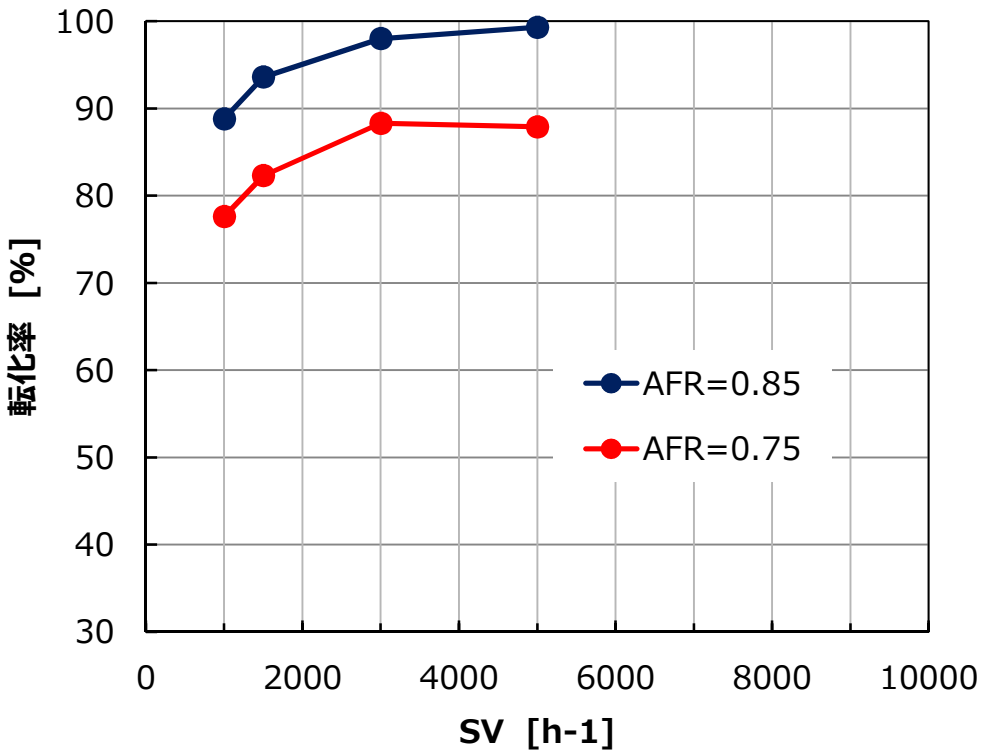


図 23.大型 ATR 分解反応器　評価結果

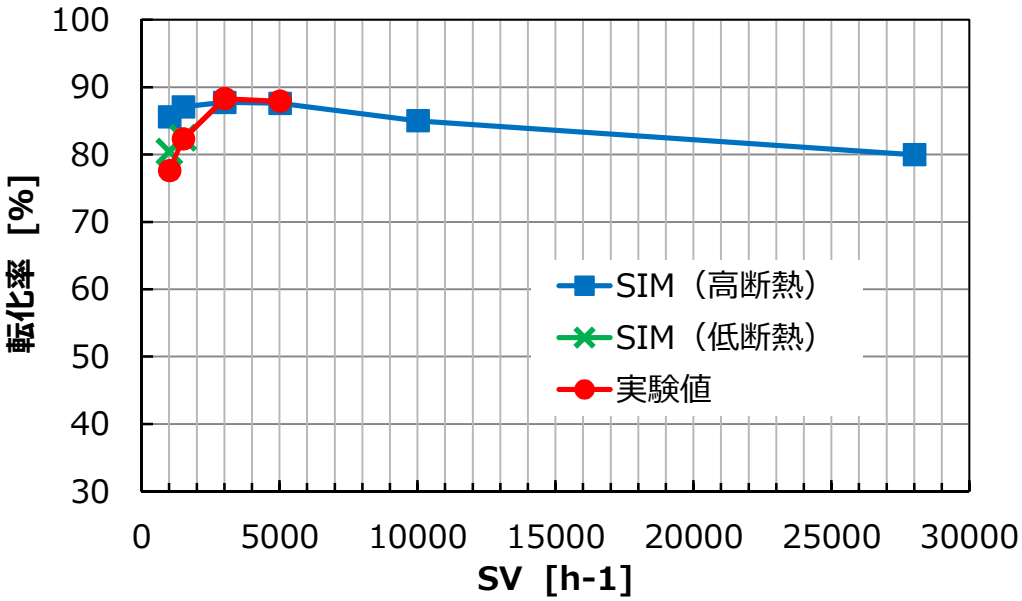


図 24.大型 ATR 分解反応器　評価結果とシミュレーション結果

表 6. ショートスタック組合せ評価条件

項目	条件
ショートスタック	セル10段、電極サイズΦ110mm
アノードガス	内部間接分解方式は外部の触媒分解装置においてアンモニア転化率90%の分解生成ガス、ATR分解方式はAFR=0.75, SV=21,500h-1の条件で分解反応生成ガス
燃料利用率Uf	60%
カソードガス	空気
作動温度	750℃
電流	0-36A

図 25. ＡＴＲ分解反応器の外観

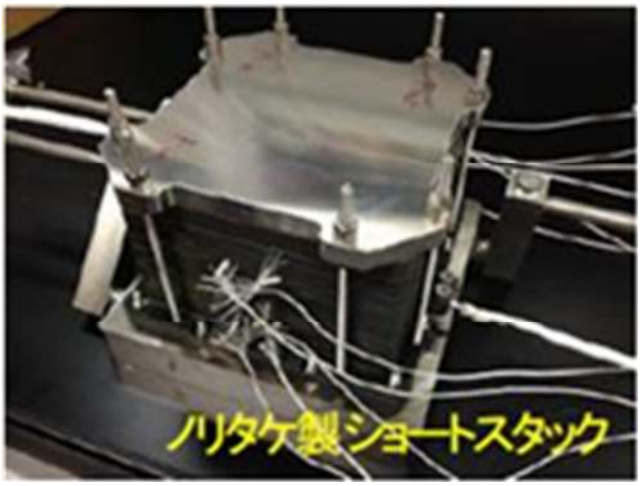


図 26. ショートスタックの外観

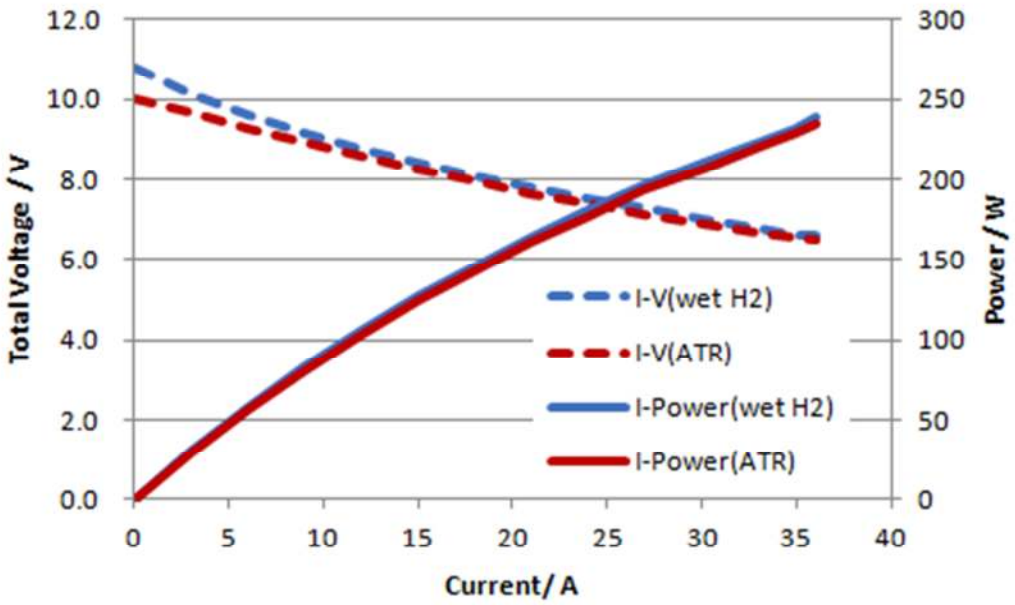


図 27. ATR 分解反応器-SOFC ショートスタックの発電特性

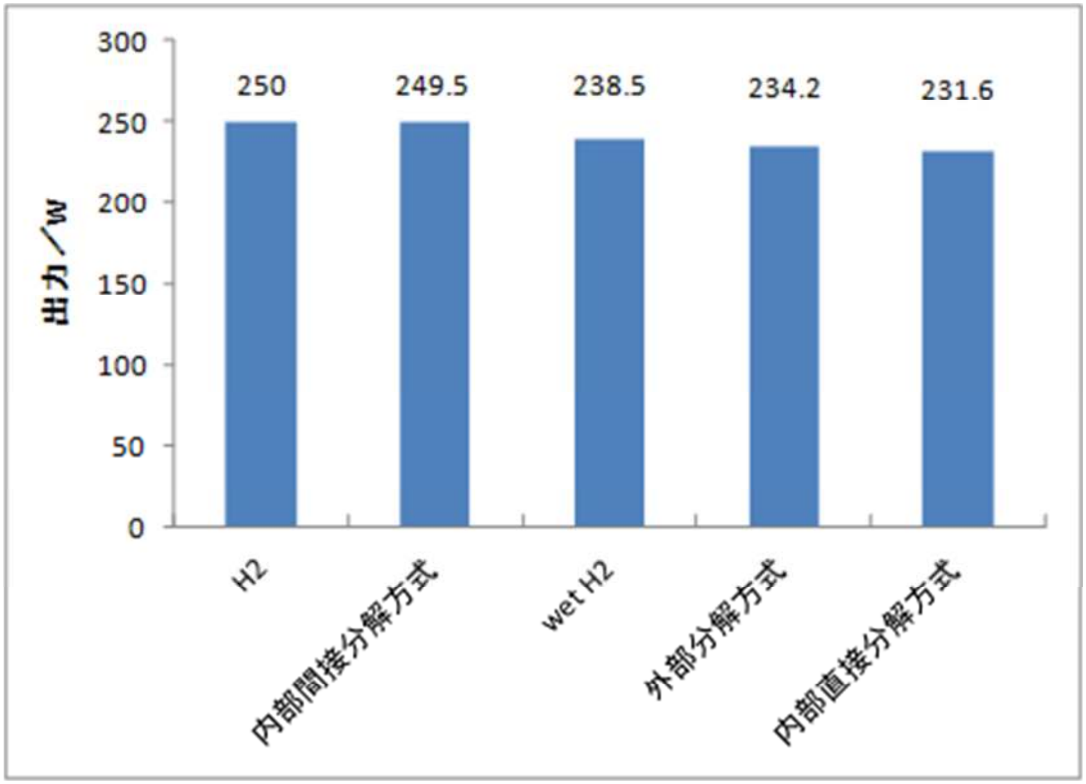


図 28. アンモニア SOFC ショートスタックの 3 方式の発電特性

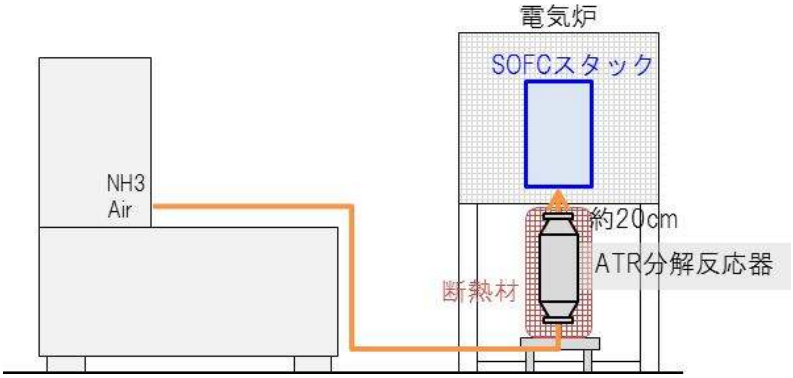


図 29. フルスタック組合せ評価装置レイアウト

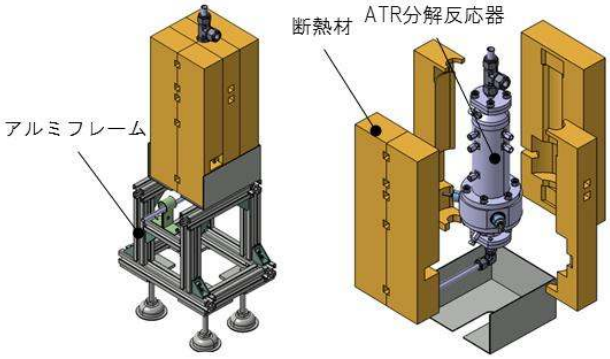


図 30. ATR 分解反応器周りの断熱構造

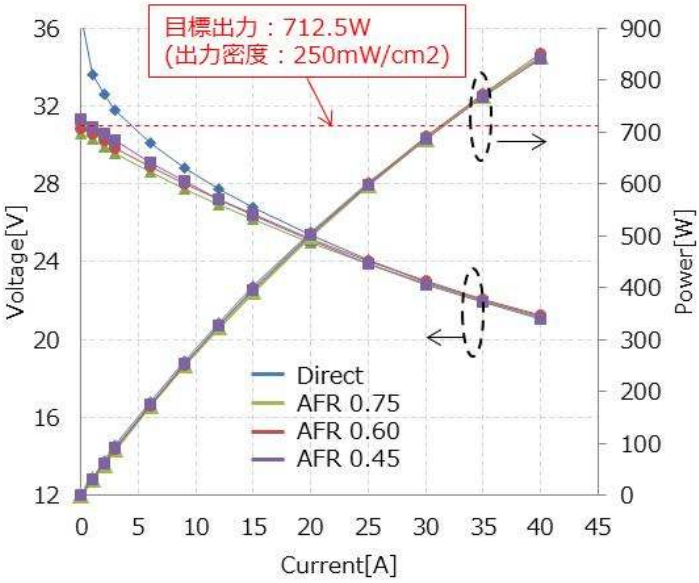


図 31. フルスタック組合せ評価　結果（定常･I-V 特性）

表 7. フルスタック組合せ評価　結果（定常･出力）

条件	システム供給 NH3量	スタック供給 NH3相当量(※1)	出力	(昨年度) 出力
	[NL/min]	[NL/min]	[W]	[W]
直接	8.2	8.20	846@40A	634@35A
AFR 0.75	10.3	8.14	845@40A	657@35A 716@40A
AFR 0.60	9.8	8.15	851@40A	651@35A
AFR 0.45	9.3	8.12	842@40A	641@35A

（※1）スタックへ供給される NH3 相当量が同等となるように
システムへ供給する NH3 量を設定

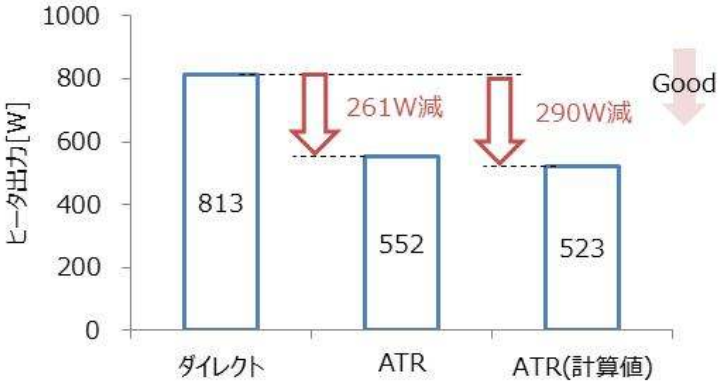


図 32.フルスタック組合せ評価結果（電気炉ヒータ出力）

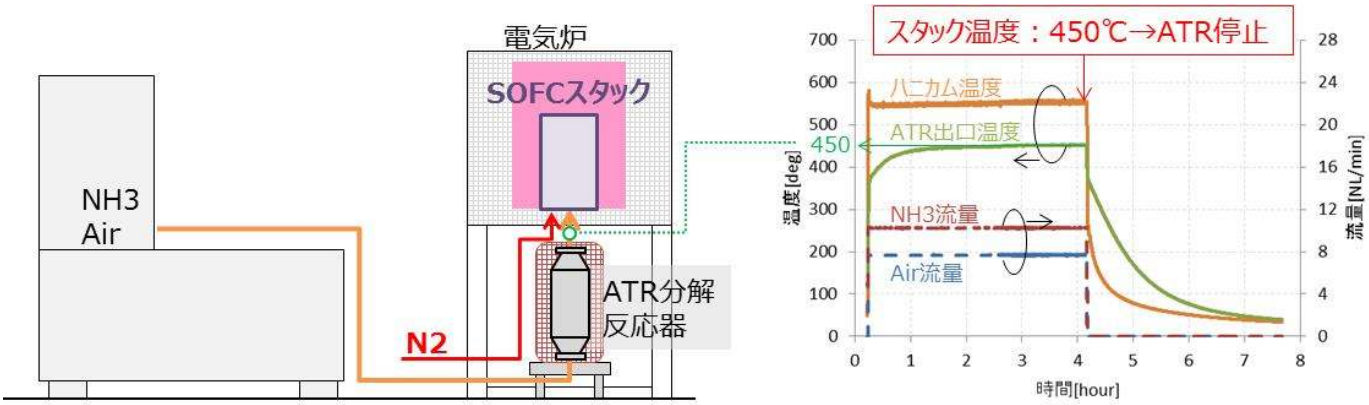


図 33. フルスタック組合せ評価のレイアウト（改良）と運転条件

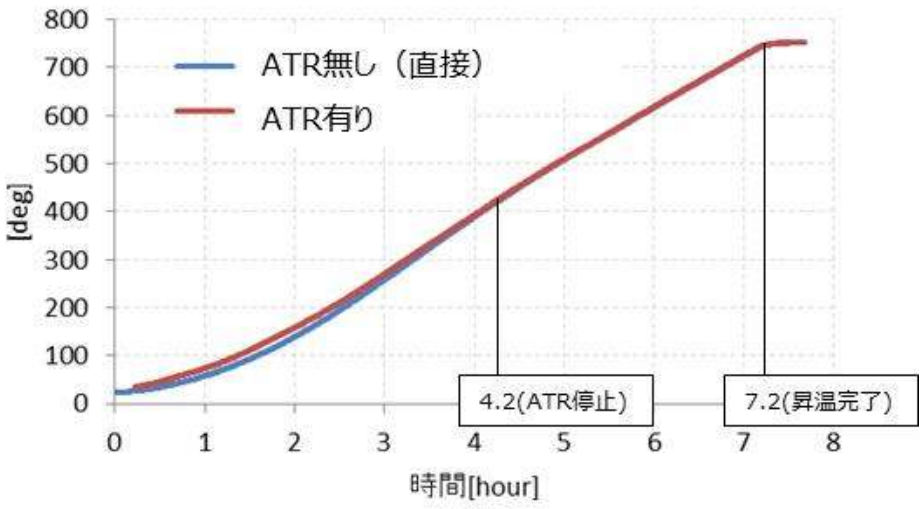


図 34. フルスタック組合せ評価結果（昇温カーブ）

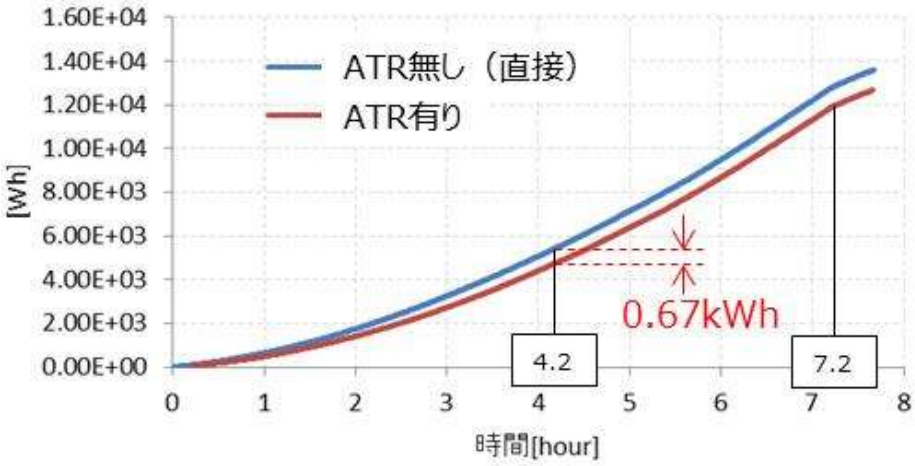


図 35. フルスタック組合せ評価結果（ヒータ消費電力量）

図 36. ATR 還元ガスによるスタック昇温コンセプト

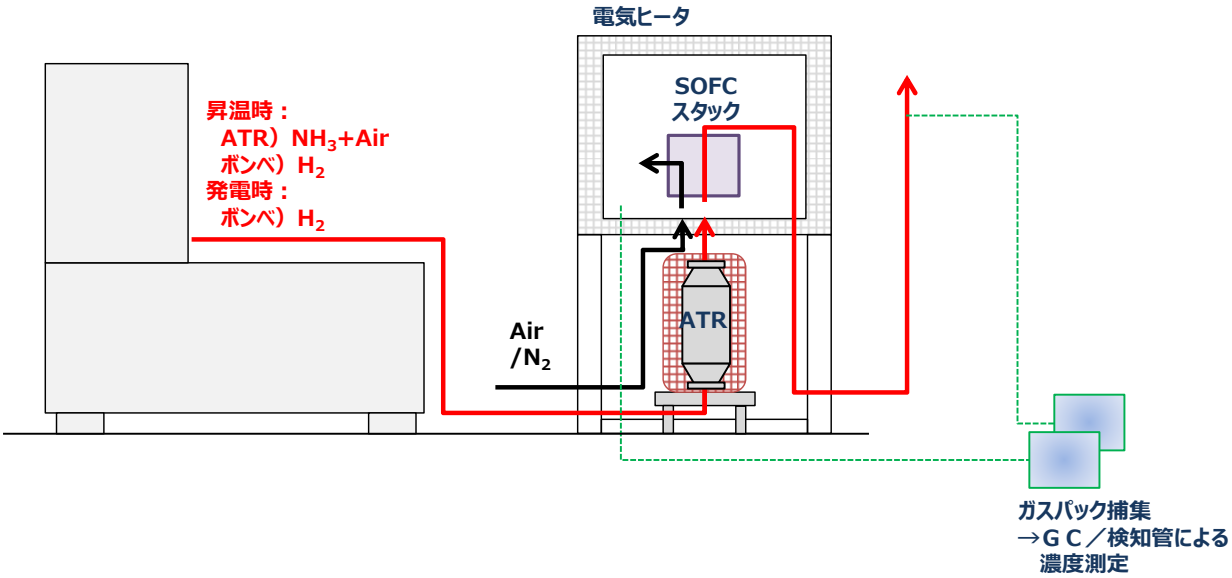


図 37. ATR 還元ガスによるスタック昇温評価　装置

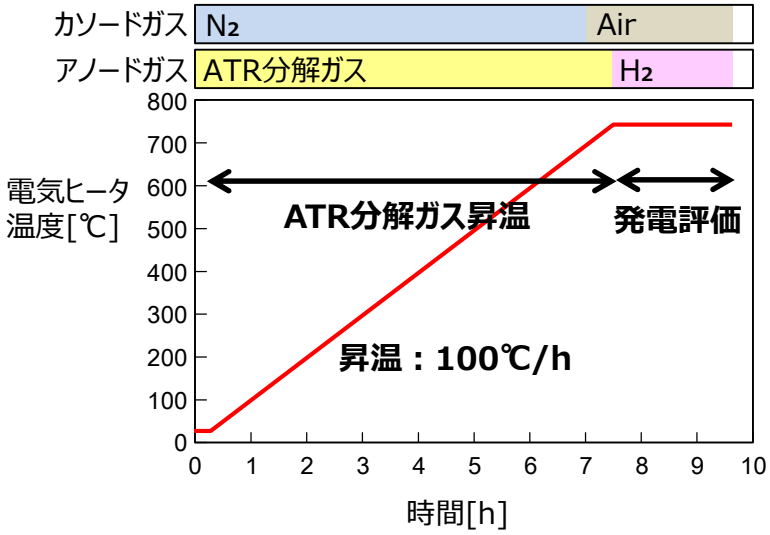


図 38. ATR 還元ガスによるスタック昇温評価　条件

表 8. ATR 還元ガスによるスタック昇温評価　ガス条件

	SOFC昇温時			発電時	
カソード	N_2	3NLM	～700℃	Air	90NLM ヒータで300℃に加温
	Air	3NLM	700℃～		
アノード ATR昇温※	NH_3	3NLM	AFR=1.0 SV=4,500h^{-1}	H_2	17.5NLM
	Air	3NLM			

※ATR 運転条件は、触媒耐久性（温度）を考慮し、且つ低流量・高転化率をねらい、事前実験で決定した。

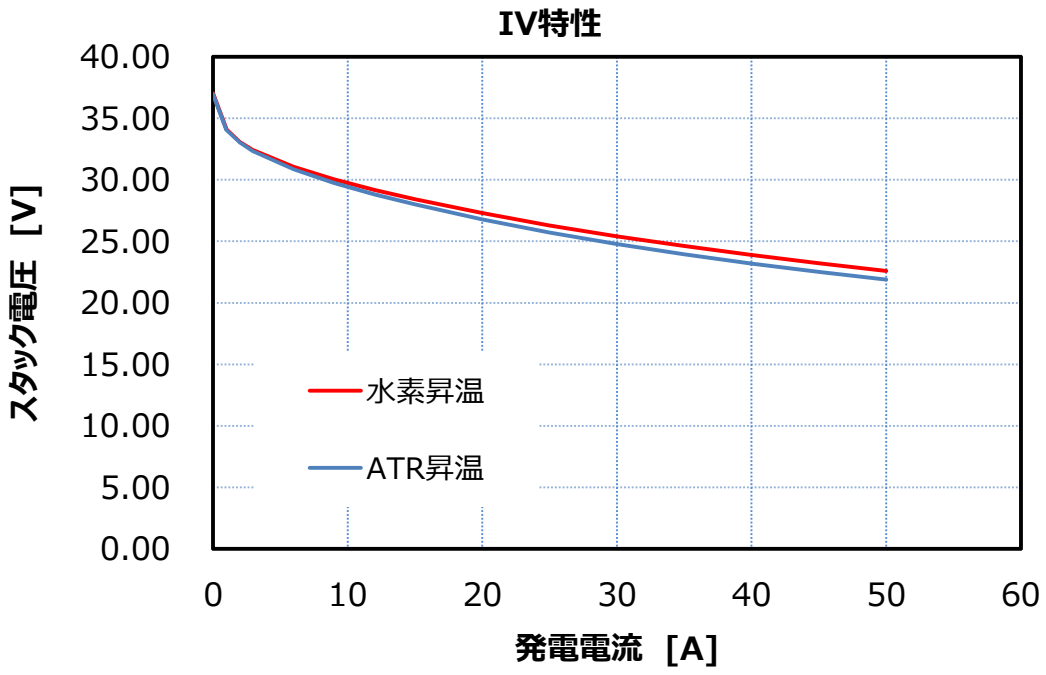


図 39.　水素および ATR 還元ガスによるスタック昇温後、IV 特性

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０件、海外０件

＜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
なし

（３）プレス発表
なし

（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2015-003899	アンモニアを燃料とする発電装置および該発電装置を用いた発電方法	平成27年1月13日	日本触媒、豊田自動織機
2	PCT／JP2016／50358	燃料電池システム、発電方法、及び発電装置	平成28年1月7日	日本触媒、豊田自動織機
3	特願2015-007971	燃料電池システム	平成27年1月19日	日本触媒、豊田自動織機
4	特願2016-220843	水素生成装置	平成28年11月11日	豊田自動織機
5	特願2017-175880	燃料電池システム	平成29年　9月13日	豊田自動織機
6	特願2018-120113	水素製造装置	平成30年　6月25日	豊田自動織機
7				

６．参考文献
なし