

技術紹介

アンモニア分解ガスの FCV 向け高純度水素精製技術

Hydrogen Purification for FCV from Ammonia Cracking Gas

足立 貴義*

ADACHI Takayoshi

1. はじめに

世界的に持続可能なエネルギーへの転換が求められている。日本においても再生可能エネルギー利用への検討が進められており、内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)のエネルギーキャリア研究に於いて、海外より安価で豊富な再生可能エネルギーを日本に輸入し、利用するための研究開発が進められた。エネルギーキャリア候補として液体水素・有機ハイドライド(メチルシクロヘキサン/MCH)・アンモニアの三種類があり、特にアンモニアは、容積当たりのエネルギー(水素)密度が最も高く、常温・1 MPaG 以下での液化が可能で、輸送・貯留コストを大幅に削減できる可能性がある。

2. アンモニア水素ステーション基盤技術

当社はアンモニアに注目し、「アンモニア水素ステーション基盤技術」のチームに参画して研究を進めた。本チームでは、海外の再生可能エネルギーで合成したアンモニアを、日本で分解して精製し、燃料電池自動車(FCV)や燃料電池フォークリフト(FCFL)用の燃料に利用可能な高純度水素を製造する技術の研究開発を行った。

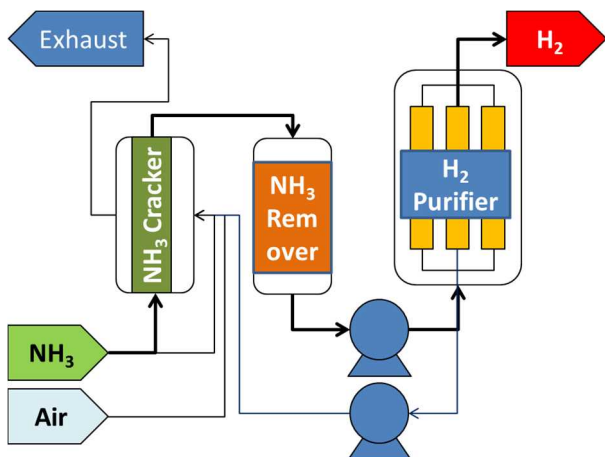


図 1. アンモニア分解・精製システム全体概要

チームで共同開発したアンモニア分解・精製システムの全体概要図を図 1. に示す。図中のアンモニア分解装置(NH₃ Cracker)を昭和電工と豊田自動織機、アンモニア分解触媒を産業技術総合研究所、残留アンモニア除去装置(NH₃ Remover)を昭和電工、アンモニア除去剤を広島大学がそれぞれ研究を担当し、最終の水素精製装置(H₂ Purifier)の開発を当社が担当した。

水素精製時に発生する水素を少量含む排気ガスは、アンモニアと空気を添加して熱供給装置(分解装置に付属/豊田自動織機が開発)で触媒燃焼させ、発生した熱をアンモニア分解装置で利用することで高い反応効率が達成できた。

3. アンモニア分解水素ガス組成と FCV 用水素の基準

FCV 用の水素には国際標準「ISO14687-2 2012 Grade D」が定められており(表 1 右列)、この基準を満たす精製技術の確立が必要である。

表 1. アンモニア分解ガスの不純物¹⁾(単位 ppm)

	アンモニア分解水素ガス組成	FCV用水素の国際標準
全炭化水素	6 (CH ₄)	<2
O ₂	<1	<5
He	<100	<300
Ar, N ₂	25%	<100
CO ₂	<1	<2
CO	<0.2	<0.2
S	<0.004	<0.004
HCHO	<0.01	<0.01
HCOOH	<0.02	<0.2
NH ₃	870	<0.1
ハロゲン化物	<0.02	<0.05

まず、アンモニア分解ガスの不純物組成を調べるために、産業技術総合研究所が新たに開発した触媒

* 開発本部 山梨研究所 吸着技術部

を使用し、アンモニアを加熱分解して得られたガス中の不純物成分濃度を分析した。

アンモニア分解ガスの主成分は、水素 75%と窒素 25%で、未分解の残留アンモニアが 870 ppm とメタンが 6 ppm 含まれていた(表 1 中央列)。アンモニアは本分解条件での化学平衡量に等しく、メタンは原料アンモニア中に含まれていたものと考えられる。この不純物のうち、窒素を 100 ppm 以下、アンモニアを 0.1 ppm 以下、メタンを 2 ppm 以下まで精製する必要があった。

4. アンモニア分解水素の精製技術の開発

アンモニア分解水素ガス中の不純物のうちアンモニアは、ゼオライト系吸着剤による TSA 法(熱スイング吸着)を利用した残留アンモニア除去装置により、0.02 ppm 以下の精製技術が開発され、当社の研究対象は約 25%の窒素と数 ppm のメタンの除去技術であった。精製の手法としては PSA 法(圧力スイング吸着法)を採用して研究を進めた。

PSA 試験は、1 Nm³/h 規模の水素精製実験装置を製作して実施した。吸着塔の数や再生圧力等を変えて様々な PSA プロセスを検討し、その結果を図 2 に示した。また、窒素 25%を除去できる条件で、メタン数 ppm も同時に除去出来ることも確認できた。

PSA 装置の排気ガスは、触媒燃焼させてアンモニア分解反応の熱として利用されるが、豊田自動織機のシミュレーションによると発生する水素の 30%を熱利用することで反応熱を 100%賄う事が可能であった。この結果、当初の精製水素の回収率は 70%以上が目標となった。図 2 の結果のとおり、目標は達成され、水素収率は 90%まで上げる事も可能となった。

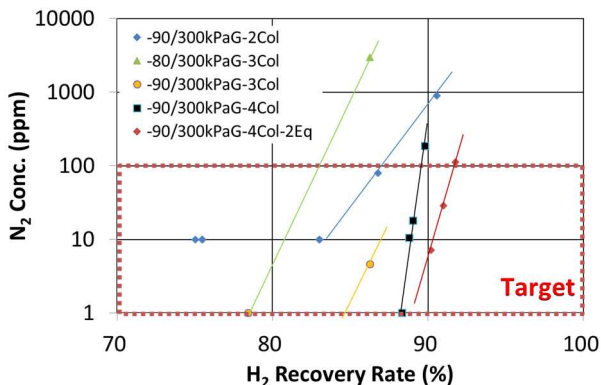


図 2. 水素精製実験装置の試験結果
(グラフの凡例は、再生圧力/吸着圧力、カラム数を示し、二段均圧を 2Eq と示した)

5. パイロット試験

5.1 水素精製試験

水素精製実験装置で確立した精製技術をもとに、原料ガス流量 10 Nm³/h 規模で 4 塔式 2 段均圧型のパイロット試験装置を製作し、運転試験を実施した。

アンモニア分解と水素精製の両装置の連結を考察する中で、水素回収率を 90%まで向上させて、反応熱不足分はアンモニアを加えることで全体の熱効率を上げられることが判明し、パイロット試験では水素回収率 90%以上を目標とした。

精製ガス流量を 200,180,160 NL/min とした時の試験結果を図 3 に示す。精製ガス流量 200 NL/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。

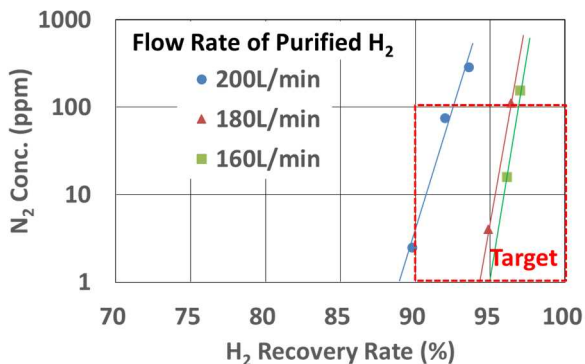


図 3. パイロット試験装置の試験結果

5.2 排気ガス供給試験

PSA 装置の排気ガスは、吸着塔切り替えのサイクルで流量の激しい脈動と水素濃度の大きな変動があり、このまま触媒燃焼に利用すると反応温度が変動してアンモニア分解反応がうまく進まない問題があった。

このために、排気ガスの流量と水素濃度を安定化する排気ガス供給装置を新たに開発し、パイロット試験装置に組み込んだ。この装置は、真空ポンプから排気される排気ガスを排気ガスタンク (Tank 1) で回収すると同時に排気ガス昇圧ポンプで 300 kPaG に昇圧して排気ガス供給タンク (Tank 2) に充填し、排気ガスを一定の圧力・流量でアンモニア分解装置に付属した熱供給装置へ供給する設備である。

ガス供給装置を組み込んだ装置のフローシートを図 4 に示す。

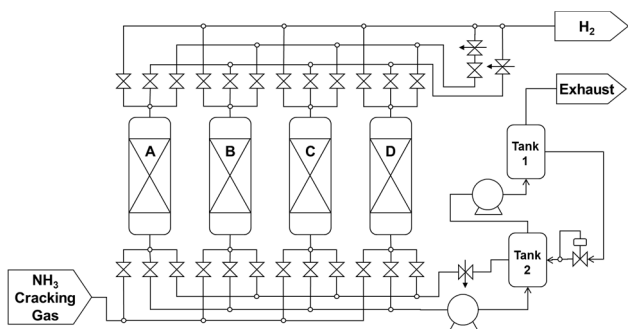


図 4. 排気ガス供給装置を組み込んだ水素精製装置のフローシート

このとき、Tank 1 が負圧にならないように Tank 2 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った (図 5 参照)。

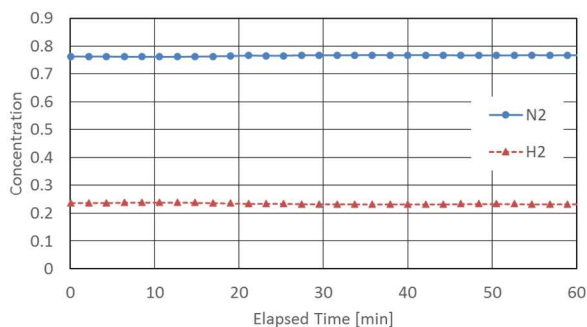


図 5. 排気ガス供給装置の放出ガス組成変化

6. まとめ

PSA 法により、アンモニア分解ガスを燃料電池自動車 (FCV) 用の水素燃料スペック (ISO-14687-2 2012 Grade D) まで精製する技術を確立した。

4 塔式 PSA 法の採用により、水素ガスの回収率を 90% 以上にすると共に、FCV 用水素スペックをクリアすることができた。

PSA の排気ガスを、一定流量かつ一定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プロセスを確立し、反応効率を上げることが可能になった。

10 Nm³/h 規模のパイロット試験装置の運転試験を実施し、水素回収率 90% で FCV 用水素スペックをクリアすることができ、実用装置である 300~1,000 Nm³/h 規模の装置製作に目途を付けることができた。

7. 謝辞

本研究は、内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) エネルギーキャリアの「アンモニア水素ステーション基盤技術」に依るものであり、科学技術振興機構の委託研究の成果である。

研究テーマ：アンモニア水素ステーション基盤技術
 研究責任者：広島大学自然科学研究支援開発センター先進機能物質部門長・教授、小島由継
 参画機関：広島大学、産業技術総合研究所、豊田自動織機、昭和電工、大陽日酸

参考文献

- 1) 富岡秀徳, 燃料電池自動車用水素性状に係る国際標準化について, JARI Research Journal 20130806 (2013).
- 2) 足立貴義, 化学工学会第 83 年会要旨集, J120(2018)