

アンモニア発電の低エネルギー起動に向けた 常温水素化技術の研究開発

寒川 太郎 市川 友之 宮岡 裕樹 市川 貴之

要旨

SOFC (固体酸化物形燃料電池) を用いたアンモニアFC発電は、アンモニアをクラッキングして水素にする際の熱に燃料電池発電時の排熱を利用できるため、高純度水素生成や高効率発電が可能であると考えられている。

しかし、起動時は燃料電池が低温のため排熱利用ができず、電気ヒータ等による改質器の加温が必要であり、エネルギーロスが大きいことが知られている。

そこで、電気ヒータを用いない低エネルギー起動に向けて、流動アンモニアガスとMHの反応による常温での水素化技術の研究開発を行った。

1. はじめに

現在、地球温暖化対策に向けさまざまな取り組みが世界的に進められている中で、温室効果ガスを発生させないエネルギー源の一つとして水素の利用拡大が世界各国で取り組まれている。

水素は常温で気体であることから、輸送/貯蔵性に課題があり、その対策手段として水素密度が高く、液化が容易で水素キャリアとして優れるアンモニアが注目されている。

アンモニアの研究では、エンジンやガスタービン等の燃焼用燃料として検討される以外に、燃料電池の燃料としてアンモニアから水素を取り出し、発電の燃料として活用する研究が多くされている。しかしながらアンモニアを水素と窒素に分解(クラッキング)する際には触媒の加熱等、大きな熱エネルギーが必要となる。

アンモニアを用いた燃料電池発電のシステム起動時には、アンモニアのクラッキングに必要な熱源がないため、電気ヒータ等により触媒を暖機する必要があるが、加熱に時間がかかるとともに、必要なエネルギーが大きいという課題がある。また、電気ヒータの代わりにアンモニアを燃焼して熱源にする方法も考えられるが、NOx発生という新たな課題が生じる(図1参照)。

アンモニアや電気ヒータを使用しない暖機方法として水素ポンペを利用した水素燃焼が存在する(図2. 参照)。

この方法は水素ポンペを利用することで簡単に暖機が可能だが、水素用の供給系統が別途必要なため、発電システム

図1 発電システム課題

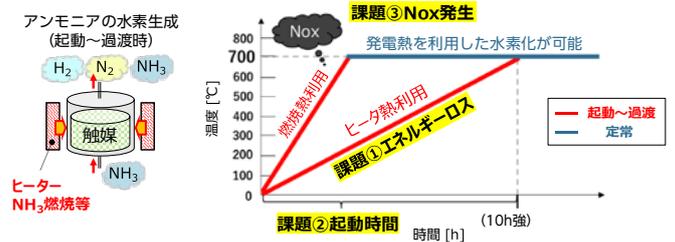


図2 水素ポンペを用いた暖機方法

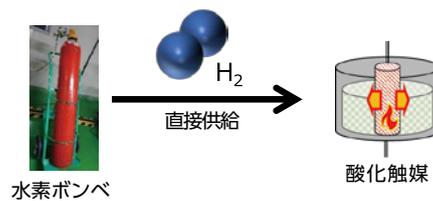
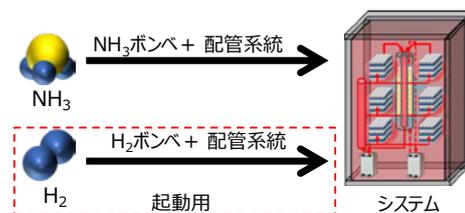


図3 水素供給系統追加によるシステムの肥大化



の複雑化による大型化、複数の燃料準備による煩雑化(図3参照)が課題となる。

システム起動時の暖機用熱源確保の課題解決として、常温でアンモニアから水素を生成できるAMMONOLYSIS反応を活用し、熱源として活用できないかを検討した。AMMONOLYSIS反応とは、常温でアンモニアガスとMHの反応により、水素を発生させる技術である。またAMMONOLYSIS反応は可逆反応のため、システム起動時に消費したMHの再生が可能である(図4参照)。

アンモニアが含まれない水素であれば、燃焼時にNO_xが生じず、電力も消費することなく急速暖機が可能のため、グリーンかつ低エネルギーでの短時間起動が可能となる(図5参照)。

AMMONOLYSIS反応を活用する際の課題として、「暖機に必要な量の水素生成」がある。従来、雰囲気アンモニアガスによる静的なAMMONOLYSIS反応の研究がされてきた(山本他, 2009)が、暖機で用いるためには流動アンモニアガスとMHを反応させ、暖機に必要な量の水素生成を必要がある。

図4 AMMONOLYSIS反応

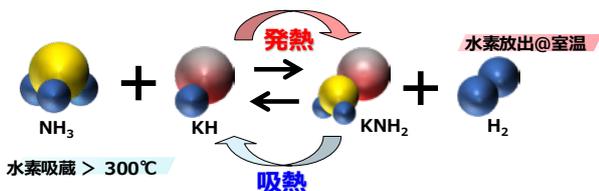
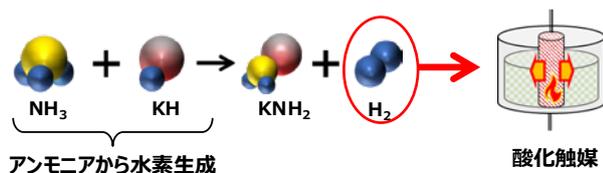


図5 AMMONOLYSIS反応を用いた暖機方法

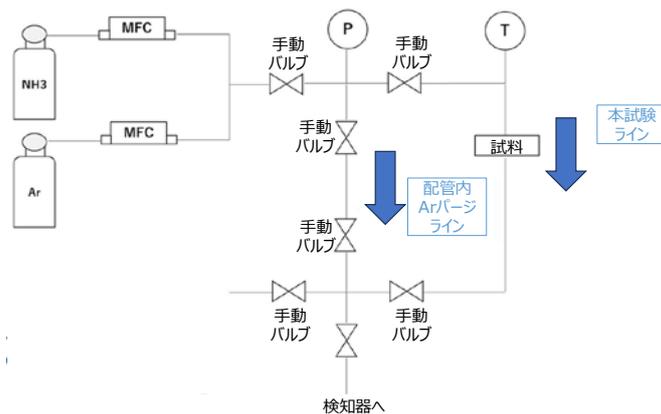


2. 評価方法

流動アンモニアガスとMHによるAMMONOLYSIS反応の評価を図6に示す装置にて実施した。

- まず、流動ガス評価に用いた装置の特徴を以下に挙げる。
- ・従来研究していた雰囲気アンモニアガスによるAMMONOLYSIS反応の評価では、試料の入った密閉容器にアンモニアガスを供給し、密閉する方法であったが、流動アンモニアガスを常時供給することができないため、図6のような設備を構築した。
 - ・配管内の残留ガス除去のため、パージラインを設けた。
 - ・試料を通った反応後ガスを検知器で分析し、水素生成量をモニタリングできるようにした。

図6 流動ガス評価設備の系統図



次に実験のフローについて以下に示す。

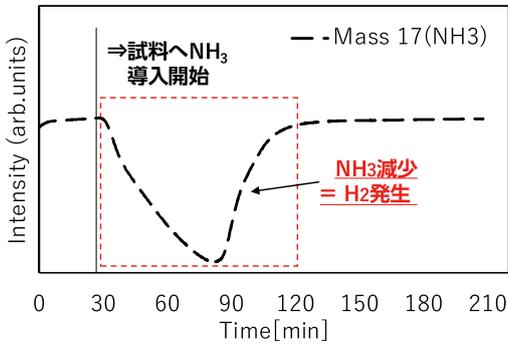
<実験のフロー>

- ① 高純度アルゴン(Ar)を充填したグローブボックス内で計量した試料を試験容器に充填する。
- ② 試験容器を試験装置に設置する。
- ③ 配管内の残留ガスを除くため、配管内Arパージラインにバルブを切り替えパージする。
- ④ 本試験ラインへバルブを切り替え、アンモニアガスをマスフローコントローラ(MFC)で制御し、試料へ供給する。
- ⑤ 試料を通ったOutガスを検知器で分析し、水素(H₂)生成量をモニタリングする。
- ⑥ 試験後、配管に残ったアンモニアガスをArパージにて除去し容器前後のバルブを閉め試験容器を設備から取り外す。
- ⑦ 試験容器を再度Ar充填したグローブボックス内に入れる。
- ⑧ 試験容器から試料を取り出し、重量を確認する。試験後試料の重量を試験前試料の重量から差し引くことで、反応に伴う重量増加=A(mg)を実測し、100%反応したと仮定した場合のアミド化による重量増加分をB(mg)として、Bに対するAの割合を百分率で表すことにより、試料の反応率(=AMMONOLYSIS反応の進行具合)とする。
- ⑨ 試験後の試料をX線結晶構造解析(XRD, 固体中に含まれる成分や結晶構造の情報が得られる)によって分析し、アミド化合物が生成していることを確認する。

3. 結果

構築した装置を用いて実施した流動アンモニアガス中における水素化カリウム(KH)のAMMONOLYSIS反応の評価結果を図7に示す。

図7 試料下流のアンモニア量の測定結果



上記グラフ図7は図6に示した装置内の検知器にて試料下流のアンモニア濃度を測定した結果となっている。

アンモニアを試料に導入開始した時点(30分程度経過時)と比較して、30分~120分経過時点ではアンモニアの濃度が減少していることが確認できる。この結果より、流動アンモニアガス中においてもAMMONOLYSIS反応が進行し、アンモニアが消費されて水素が生成されていることがわかる。

また、AMMONOLYSIS反応の進行度を確認するため、評価前後の試料についてXRDによる分析を行った。結果を図8、図9に示す。

図8 評価前のXRDの測定結果

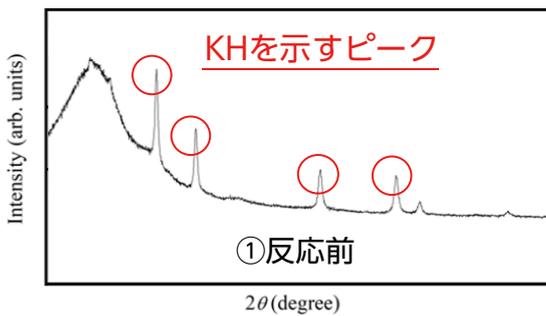
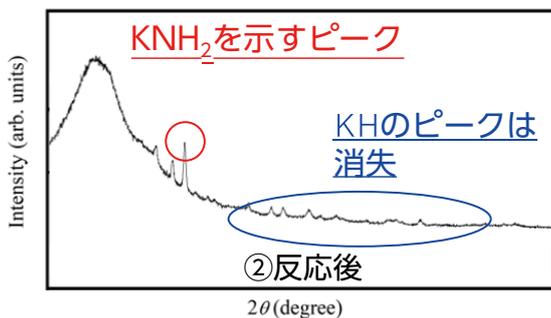
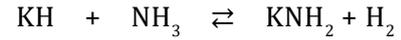


図9 評価後のXRDの測定結果



KHのAMMONOLYSIS反応は以下の反応式で表される。



したがって、AMMONOLYSIS反応が進行している場合、アンモニアが消費され、KHがカリウムアミド(KNH₂)へ変化し、水素が生成される。

実際に、XRDを用いて確認を行った。図8、図9のXRDの測定結果を比較すると反応前に確認できていたKHのピークが消失していることがわかる。また、反応後は反応式が示すように、AMMONOLYSIS反応によってKNH₂が生成されていることが確認できる。

以上の測定結果より、流動アンモニアガス中においてもAMMONOLYSIS反応が進行することが確認できた。

4. 課題と解決策

今回の結果より、流動アンモニアガス中でのAMMONOLYSIS反応によって得られた水素を燃焼させることで発電システムの暖機に利用する目途付けができた。

ただし、流動アンモニアガス中でのAMMONOLYSIS反応によって生成した水素には、一定量の残存アンモニアが含まれており、このアンモニアが残存する水素を燃焼させた場合、NO_xが発生するという課題が残る。

図10に残存アンモニア量と発生するNO_x量の関係を示す。

この課題についてはAMMONOLYSIS反応後にアンモニア吸着による除去を行うことでNO_xを発生させない暖

図10 残存アンモニア量と発生NO_x量の関係

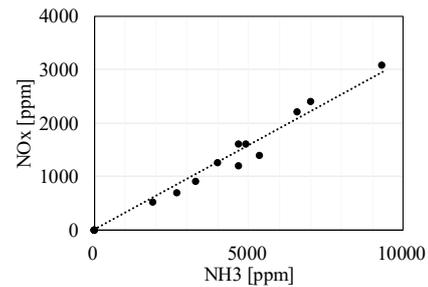


図11 NO_x低減にむけて検討中の暖機システム

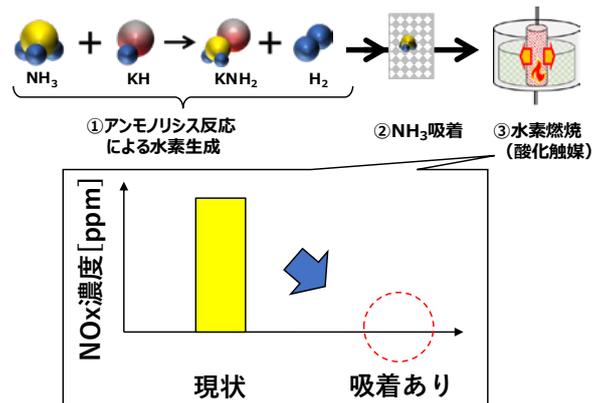
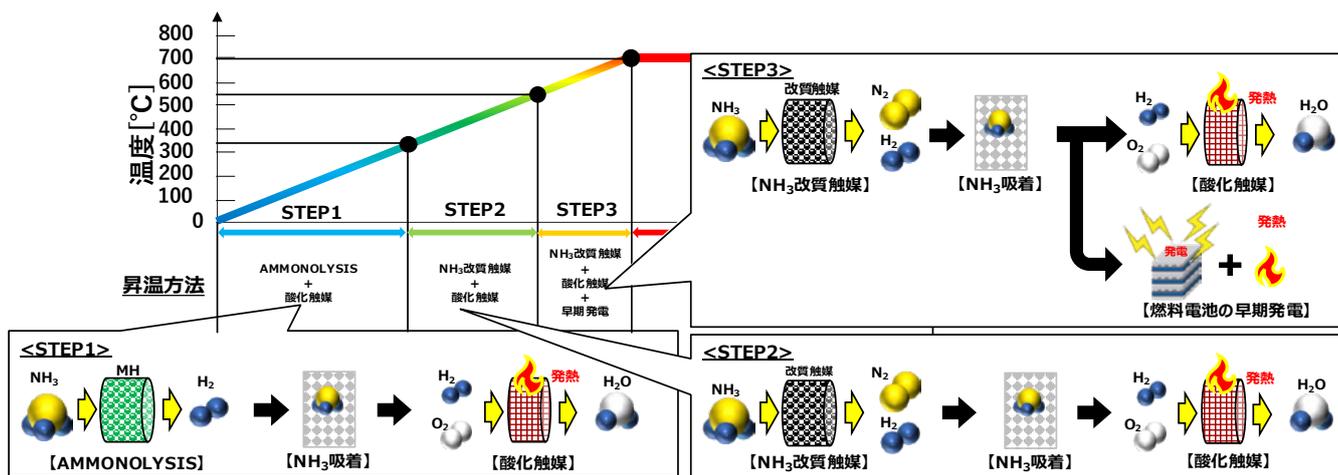


図12 検討中の暖機システムイメージ



機システム図11を構築した。

また、AMMONOLYSIS反応に使用するアルカリ金属は危険性が高いため、使用するアルカリ金属の少量化も課題となる。

この課題については、図12に示すように暖機に使用する水素の生成方法を全てAMMONOLYSIS反応で行わず、なるべく早く改質器へ切り替えることが望ましく、システムの温度毎で水素生成方法を変更することで、必要なアルカリ金属を少量化することで対応する。以下に、システム温度と水素生成方法のシステム案を記載する。

<STEP1>

- ・ 温度 常温～350℃程度
- ・ 水素生成方法 AMMONOLYSIS反応
- ・ 詳細 燃料電池発電の起動時、図11.に示すシステムにて、常温で水素生成し、燃焼を実施。システム内のアンモニア改質器が作動できる温度(350℃程度)まで昇温。

<STEP2>

- ・ 温度 350℃～550℃
- ・ 水素生成方法 アンモニア改質器
- ・ 詳細 アンモニアの供給先をAMMONOLYSIS反応からアンモニア改質器に変更。アンモニア改質器で改質できなかったアンモニアは吸着にて除去。水素燃焼による暖機を実施。

<STEP3>

- ・ 温度 550℃～700℃
- ・ 水素生成方法 アンモニア改質器
- ・ 詳細 STEP2同様アンモニア改質器で水素生成を行う。燃焼に使用していた水素の一部を燃料電池に供給し、早期発電を開始。発電による熱も利用して700℃まで昇温を実施。

5.まとめと今後

アンモニアを燃料としたシステムにおいて、アンモニアは常温で燃焼しにくいことから、水素など別の燃料を用いてシステム暖機をすることが多い。これに対し、AMMONOLYSIS反応を用いることで、アンモニアを常温で水素に変換し、アンモニアだけでシステム暖機ができる可能性を検証した。今回の評価では、動的なガス供給条件においてもAMMONOLYSIS反応によりアンモニアを水素に変換できることが確認できた。また、アンモニア起因のNOxはアンモニア吸着を追加することで対策可能であることが分かった。

今後はAMMONOLYSIS反応を利用したシステムを最適化し、アルカリ金属を少量化させ、かつ安全対策を構築する。その上で検討中の低温起動システムの実証を行い、ヒータを使用しない暖機方法の確立を目指す。また、FC発電だけでなく、燃焼器の起動用火種など技術活用を検討していく。

参考文献

(1) H. Yamamoto, H. Miyaoka, S. Hino, H. Nakanishi, T. Ichikawa, Y. Kojima, Recyclable hydrogen storage system composed of ammonia and alkali metal hydride, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 9760-9764, 2009.

著者



寒川 太郎
カーボンニュートラル
システム開発

市川 貴之
広島大学

宮岡 裕樹
広島大学

市川 友之
ハイドロラボ
株式会社