

平成28年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「通電加熱型アルミモノリス触媒を用いた
有機ハイドライド脱水素大型反応器の開発」

研究開発成果等報告書

平成28年11月

担当局	関東経済産業局
補助事業者	日本精線株式会社

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- ・サブテーマ1：触媒を量産する生産技術の確立とそれによる通電加熱触媒の試作
- ・サブテーマ2：試作触媒の脱水素性能及び電気的安全性・素材の信頼性の確認
- ・サブテーマ3：通電加熱型脱水素反応器の設計・試作
- ・サブテーマ4：試作する通電加熱型脱水素触媒反応器の運転研究による性能実証
- ・サブテーマ5：水素ステーション用脱水素反応器設計及びそのコスト試算

最終章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

2014 年末に発売開始された燃料電池自動車（FCV）の普及に向けて水素ステーションの整備が急務となっている中、中長距離用の水素貯蔵や輸送媒体として有機ハイドライド（メチルシクロヘキサン＝MCH）の利用が注目されており、その脱水素反応を利用した水素発生装置に関する研究開発が進められてきた。

脱水素反応は吸熱反応であり、加熱による熱供給が必要で、以前から外部加熱方式が用いられてきたが、エネルギーロスや温度制御に課題があるとされている。この課題を解決すべく、(株)アルミ表面技術研究所と日本精線(株)共同で通電加熱型アルミモノリス触媒を用いたワイヤー（触媒ワイヤー）を開発した。（図1）

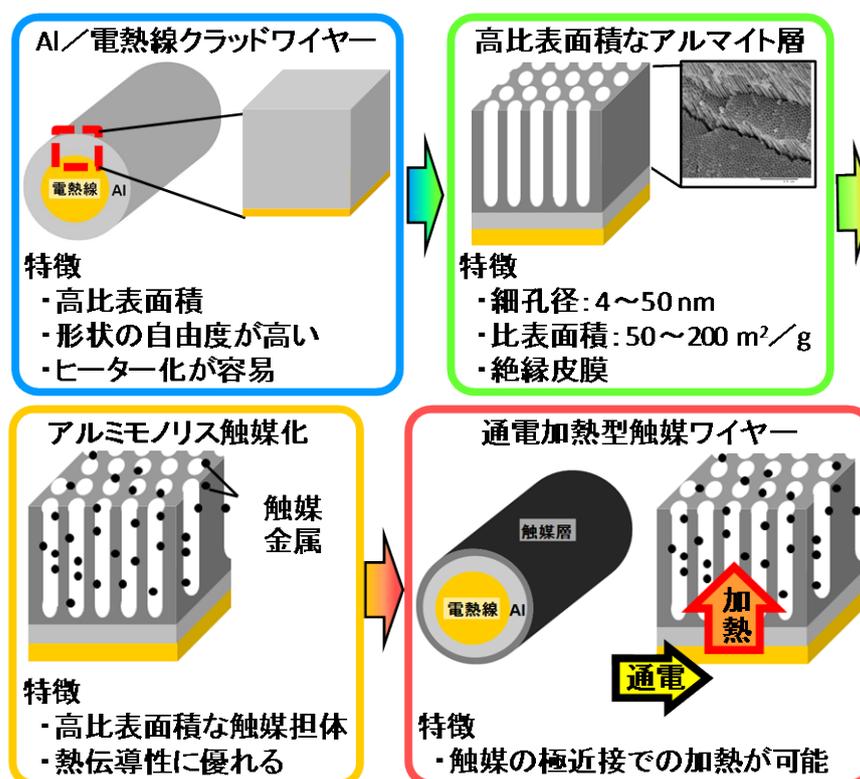


図1 触媒ワイヤーの製造方法

触媒ワイヤーは、アルミ・電熱線によるクラッドワイヤーを用いており、アルマイト処理及び触媒担持したワイヤーに直接通電することにより、ワイヤー自体が発熱可能な触媒担体を形成。これが熱源となり、反応温度を一定制御し、エネルギーロスを最小限に抑えた高効率の脱水素反応を実現した。（図2）

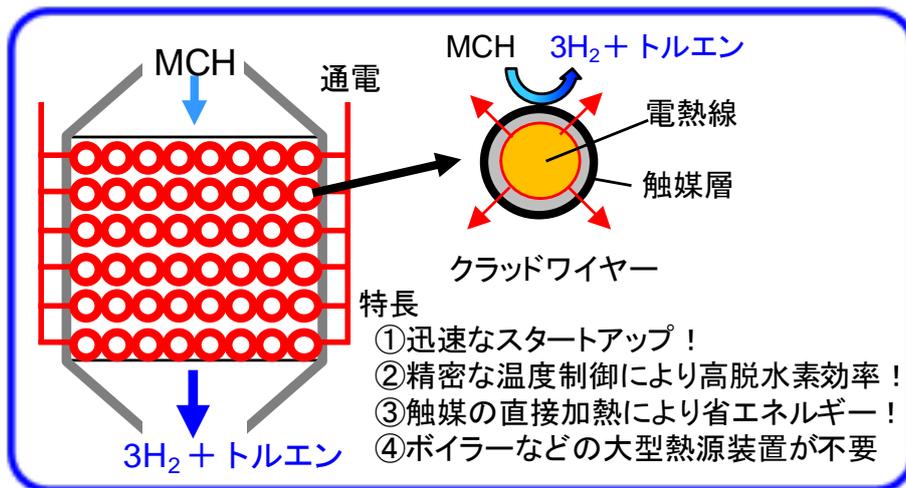
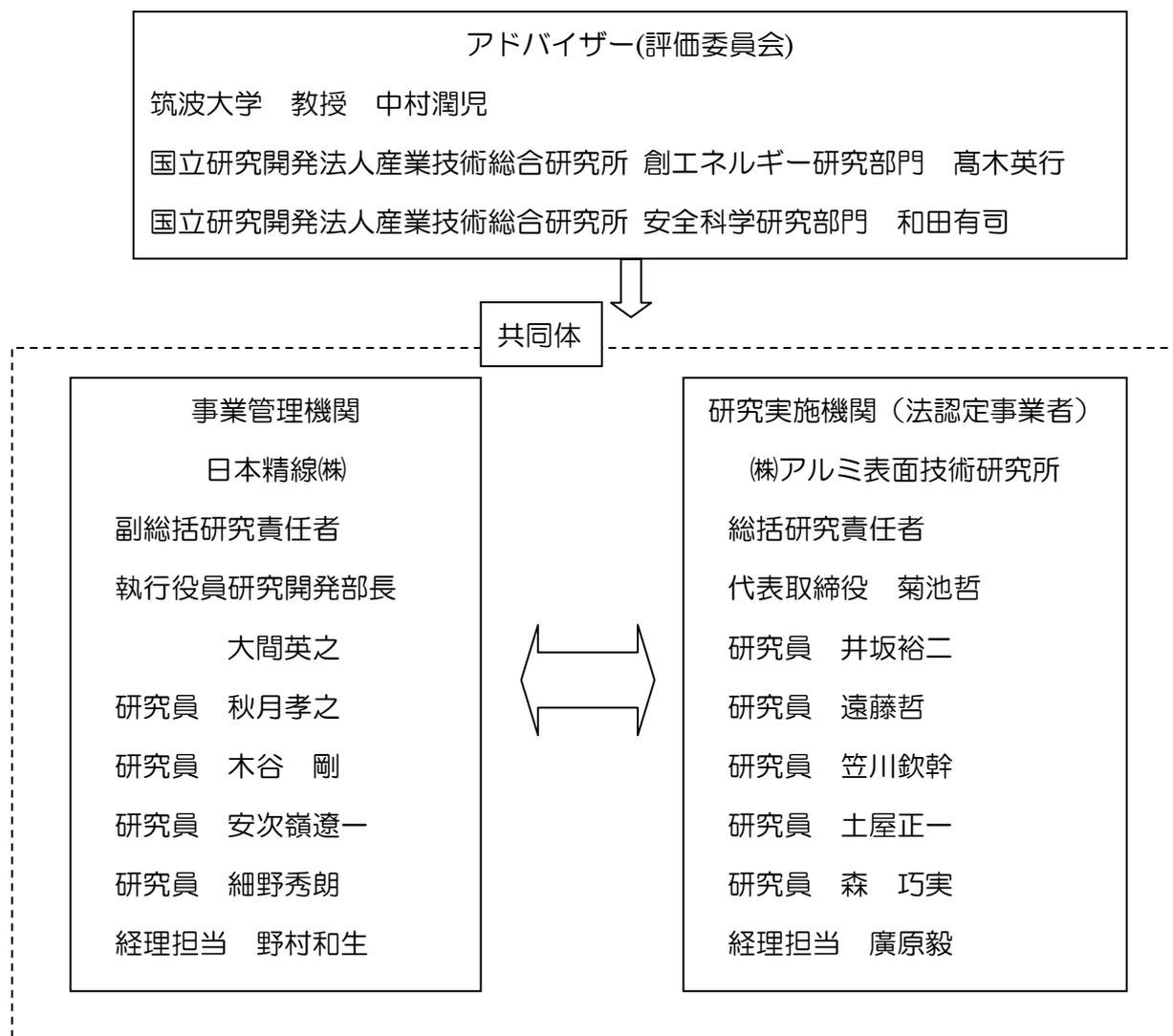


図2 通電加熱型脱水素反応器の特徴

本研究開発では、水素ステーション用脱水素反応器（水素発生規模：300Nm³/h）の設計を目的にアルミモノリス触媒の量産技術確立、素材の電気的安全性・信頼性の確認及び脱水素反応器（水素発生規模：10Nm³/h）を設計・試作し、性能評価を進める。

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)



1-3 成果概要

サブテーマ1：触媒を量産する生産技術の確立とそれによる通電加熱触媒の試作

①触媒担体の表面処理：陽極酸化処理、PWT 処理、水和処理、 γ 化処理の処理条件を標準化し、工程管理マニュアルの作成およびそれによる係る処理設備の設計を行った。

平成 26 年度は陽極酸化、PWT 処理、水和処理、 γ 化処理の処理条件を標準化した。また、量産化の観点から工程管理マニュアルの作成を行うため管理項目、管理基準値を定め、触媒製造の標準化を図り、処理設備の設計および製作を行った結果、触媒を量産することができた。

その結果を踏まえ、平成 27 年度は触媒担体の製造では工程管理が重要であるため、工程管理における管理項目の条件の見直しや管理項目の追加を行い、量産したときに安定した品質の触媒を生産できる技術の確立を行った。

②触媒担持：白金塩の選定、触媒担持処理条件を標準化し、工程管理マニュアルの作成を行った。

平成 26 年度は担持条件を変えて白金担持量の最適化を行った。

平成 27 年度は異なる白金塩を用いて白金塩の選定を行い、工程管理マニュアルの作成を行った。

サブテーマ2：試作触媒の脱水素性能及び電気的安全性・素材の信頼性の確認

①脱水素活性試験を実施し、触媒活性と耐久性を評価する。

アルミモノリス触媒の耐久性試験では 1,000 時間後の反応転化率 90%以上を達成している。

平成 27 年度は実機にて通電加熱した触媒ワイヤーの耐久性の評価を実施した。

②触媒体の電気絶縁性、耐電圧、通電発熱に対する耐久性試験を実施して、安全信頼性を評価する。

平成 26 年度は大気中において 200 時間の通電加熱試験を行い、触媒ワイヤーの電気的な耐久性について問題ないことが確認できた。また、水素雰囲気中においても 1,000 時間の耐熱耐久性試験でアルミナ皮膜の剥離が無く、問題ないことが確認できた。

平成 27 年度は触媒ワイヤーの絶縁抵抗を測定し、電気絶縁性と温度への影響を確

認した。引き続き水素雰囲気中における 1,000 時間以上の耐熱耐久性試験を行った。

サブテーマ3：通電加熱型脱水素反応器の設計・試作

平成 26 年度に設計・試作した反応器は触媒の組込や通電加熱用の配線、熱電対の配線等が複雑化する課題が残された為、平成 27 年度は触媒の組込し易い構造の改良や配線の簡素化等を行い、スケールアップに向けた確認を行った。

その結果、今後スケールアップした脱水素反応器設計及び製作の際の改善点、方向性を明確にすることができた。

サブテーマ4：試作する通電加熱型脱水素触媒反応器の運転研究による性能実証

- 水素転化率：90%以上達成

その他種々方策によりさらに転化率向上が見込めることが判明した。

- 起動性：設定温度までの到達時間 3 分以内
- エネルギー効率：外部加熱方式と比較して 20%程度向上

排熱回収及び反応器の断熱改善により更なる熱効率の向上が見込める。

エネルギー効率＝脱水素エネルギー（理論値）／投入エネルギー

サブテーマ5：水素ステーション用脱水素反応器設計及びそのコスト試算

- ①300Nm³/h 規模の反応器とその制御システムを設計する。

10Nm³/h の能力を持つ装置での実験結果を踏まえ、水素ステーション用を見据えた 300Nm³/h 規模の反応器とその制御システムを設計した。

- ②製造コスト試算を行う。

設計した 300Nm³/h 規模の反応器の製造コスト試算を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

日本精線株式会社 研究開発部開発室 木谷 剛

TEL： 072-840-1265

E-mail： t_kitani@n-seisen.co.jp

株式会社アルミ表面技術研究所 技術開発課 井坂 裕二

TEL： 0297-78-2541

E-mail： ast@apajapan.org

第2章 本論

サブテーマ1：触媒を量産する生産技術の確立とそれによる通電加熱触媒の試作

①触媒担体の表面処理条件を標準化

触媒の機能を十分に発揮させるために、アルミナ皮膜の細孔構造に影響の大きい PWT 処理について検討を実施した。PWT 処理では陽極酸化で生成されたアルミナ皮膜の細孔構造に大きく影響を与え、その比表面積を大きくする働きがある。そのため PWT 処理の管理条件について検討を行った。

・評価方法

外観観察：目視にて皮膜剥離がないか確認を行う。

質量減測定：試料質量を処理前後に測定し、適正な質量減の処理条件を求める。

・結果

PWT 時間が長くなると白金の担持量は増加する傾向になるが長すぎると皮膜剥離の原因になることが確認できた。処理液の濃度も皮膜物性に影響が大きいことが確認できた。PWT 時間とのバランスが重要であり、最適な処理条件が確立できた。

PWT 処理条件を変えたときの触媒担体質量を測定したことで PWT 処理によりアルミナ皮膜の質量が減少すると皮膜剥離が起こる事が確認できた。PWT 処理条件を最適化したことで皮膜が剥離することが無くなり、皮膜の耐久性が向上した。

②触媒担持の標準化

白金塩は各種あり、それぞれ担体に対しての吸着性や触媒性能が異なる。各種白金塩を用いて最適な担持方法の検討を行った。白金塩Aと白金塩B、白金塩Cを用い、担持方法を変えて以下の物性評価を行った。

• 評価項目

- a) 外観観察：目視による外観観察とSEMによる触媒表面の観察
- b) 白金の担持量の測定：ICPによる担持量測定（白金の担持効率や利用率の検討）
- c) XRD測定：XRDによる白金粒子径の測定
- d) EPMA観察：触媒断面のEPMA観察
- e) XPS測定：XPSによる原子の化学結合状態の解析

• 結果

a) 外観観察

白金塩A：外観はムラがなく均一な仕上がりになっている。

白金塩B：皮膜剥離が起こっている。

白金塩C：担持量のムラが多い。

各サンプルの表面のSEM像より、いずれの条件においても表面には無数のクラックが発生していることが認められ、白金塩Bにのみ更に細かいクラックの発生および皮膜の脱離が認められた。

b) 白金の担持量の測定

ICP発光分光分析計を用いてアルミナ皮膜中に担持している白金量の測定を行った。担持効率とは担持液に投入した白金量に対してアルミナ皮膜に担持された白金量の割合になる。担持率が高いと白金担持量が多いことからアルミナ皮膜に対しての吸着性を比較することができる。

目標の白金担持量に対して白金塩Cは22%多く、また白金塩Aは22%、白金塩Bは39%少ない担持量となった。白金塩Bは皮膜が剥離していたことから実用的に

は使用することができない。白金塩 C は担持量が多いことからアルミナ皮膜に対しての吸着性が高いものと考えられるがムラが多いことから実用には適さない。白金塩 A は目標の担持量より少なかったが、全体的に均一に担持されており、白金塩 A を使用することが望ましいことが分かった。

c) XRD 測定

X 線回折装置 (XRD) を用いて結晶構造解析を行った。白金塩 A、B および C の回折パターンより、いずれの条件においても Pt (111、200、220) に起因するピークが認められる。白金の粒子径は X 線回折線の幅と結晶粒子の大きさの関係が Scherrer の式を用いることで表わすことができる。回折パターンより算出した粒子径は白金塩 A が 1nm 程度、白金塩 B が 11nm 程度、白金塩 C が 3nm 程度である。このことより担持に用いる白金塩の種類が粒子径に影響を及ぼすことが確認できた。

MCH の脱水素反応においては白金の粒子径は小さいほど活性が高いことから白金塩 A の粒子径が望ましいことが確認できた。

d) EPMA 観察

電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) によるアルミナ皮膜断面の元素分析を行った。白金塩 A、B および C のマッピング像より白金塩 A では白金は表面から 10 μ m 程度の深さまで均一に分布している。白金塩 B では皮膜表面にのみ分布が認められ、白金塩 C では白金塩 A よりも深く、表面から 18 μ m 程度の深さまで均一に分布している。このことより、担持に用いる白金塩の種類が皮膜中への白金の分布状態に影響を及ぼすことが明らかとなった。

e) XPS 測定

X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて元素分析を行った。白金塩 A、白金塩 B、白金塩 C のワイドスペクトルと担体および白金塩 A、B、C の Al2p、Pt4f、O1s スペクトルを重ね合わせたスペクトルを確認した。

各試料とも白金担持前のスペクトルから O、Al、C が認められる。また、74eV 付近に酸化アルミニウムに起因するピークが認められる。

白金塩 A および C では 70.9eV 付近に白金に起因するピークが認められるが、白

金塩 B は高エネルギー側にシフトしている。このため、白金塩 B では白金が単体としてではなく、化合物として存在していると考えられる。

サブテーマ2：試作触媒の脱水素性能及び電気的安全性・素材の信頼性の確認

①触媒活性と耐久性を評価

実機にて通電加熱した触媒ワイヤーの耐久性試験の評価および停止条件の影響の調査を実施した。また触媒活性と耐久性の評価も実施した。

通電加熱による脱水素反応性は初期活性において良好な触媒活性であることを確認した。(図3)

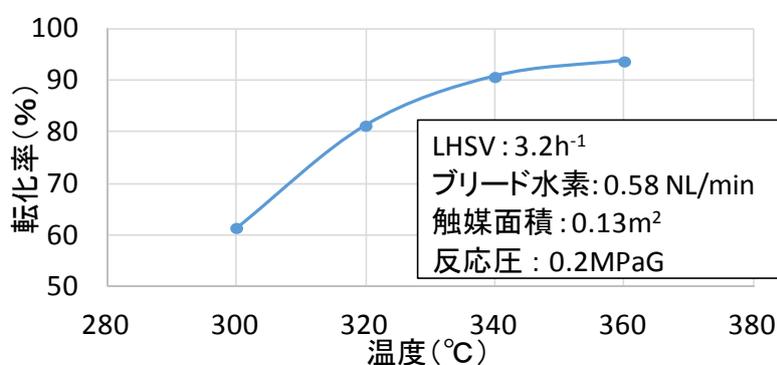


図3 触媒脱水素性能の評価（初期活性）

MCH 脱水素反応の初期活性は目標の転化率であったが、500 時間後には初期値より 10%低下した。触媒評価装置を停止するときの停止条件を変えて反応試験を行ったところ、条件を変えることで触媒活性の低下が抑えられることが確認できた。

②安全信頼性を評価

(ア) アルミナ皮膜の物性試験（電気絶縁性）

プレート触媒と触媒ワイヤーを用いて高温領域における電気的特性調査を行った。温度を変えたときの影響と時間の影響を確認した。評価サンプルはプレート触媒と触媒ワイヤーを用いて形状の違いによる影響を確認した。

- 試験内容

(a) 温度の影響：温度を昇温して電気絶縁性の評価

室温→100℃ → 200℃ → 300℃ → 400℃

(b) 時間の影響：350℃に保持し、初期（～100h）評価

1h、10h、25h、75h、100h

- 結果

試験温度を室温から 100℃ずつ昇温したときの絶縁破壊の強さを測定したところ、プレート触媒、触媒ワイヤーのいずれも温度が上昇することで絶縁性の低下が認められた。

次に試験温度を 350℃一定にして 100 時間の試験を行ったところプレート触媒、触媒ワイヤーのいずれも絶縁性の低下が認められた。実用上は問題のない耐電圧ではあるが今後は 100 時間以上での耐久性試験を実施し、更に絶縁性の高いアルミナ皮膜への改良も行っていく必要がある。

(イ) クラッド線の耐熱耐久性試験

触媒ワイヤーの絶縁抵抗を測定し、電気絶縁性と温度への影響を確認する。平成 26 年度から引き続き水素雰囲気中における 1,000 時間以上の耐熱耐久性試験を行った。

- 結果

試験温度 350℃、水素 100%の雰囲気中での耐熱耐久性試験を 3,000h 実施したところ、絶縁性の低下は見られず、良好な状態であることが確認できた。今後は 4,000h と 5,000h の試験を実施し、触媒ワイヤーの絶縁性の評価を行う。

サブテーマ3：通電加熱型脱水素反応器の設計・試作

(ア) 概要

試作した反応器を用いて脱水素性能評価（図4、写真1）を行ったところ、水素転化率の目標値である 90%以上が達成できなかった。

そこで転化率 90%以上を達成する為、転化率が低くなった原因推定及び反応器不

具合箇所の改善を行った。

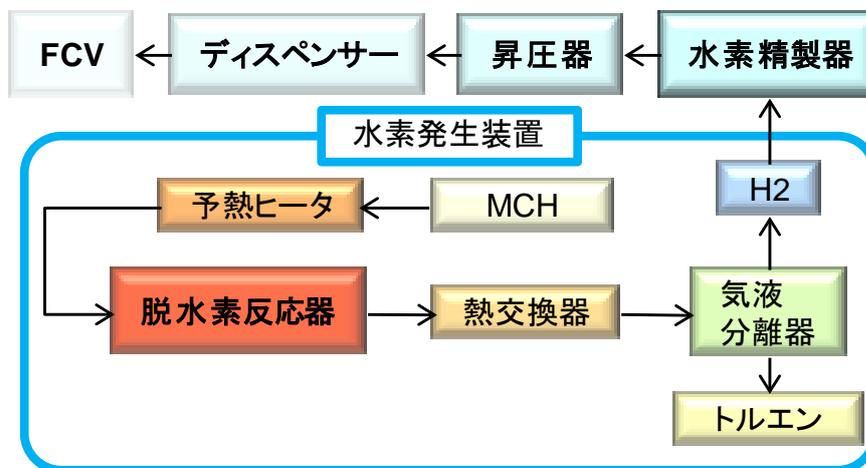


図4 脱水素反応モジュールフロー図



写真1 脱水素反応モジュール外観

(イ) 成果

脱水素性能評価結果はサブテーマ4にて示すが、脱水素反応器の構造他種々改善によって転化率が上がることがわかった。このことから今後スケールアップした脱水素反応器設計及び製作の際の改善点、方向性を明確にすることができた。

サブテーマ4：試作する通電加熱型脱水素触媒反応器の運転研究による性能実証

(ア) 脱水素性能評価結果

(a) 水素転化率及び水素発生量

水素転化率と水素発生量を図5、表1に示す。目標水素発生量 3、5、7Nm³/h において転化率 90%以上を達成した。

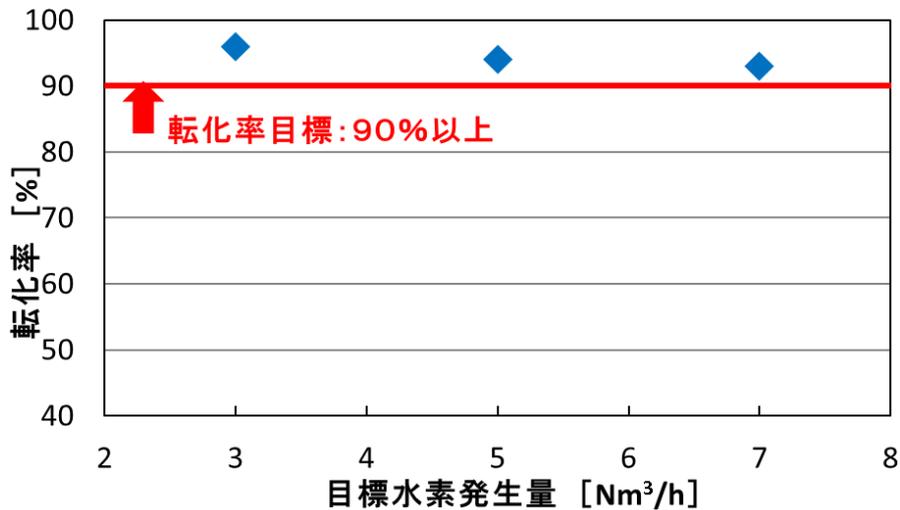


図5 水素転化率

表1 水素転化率と水素発生量

水素発生規模	転化率(%) AVE.	100%水素発生 (Nm ³ /h)	実際に発生した水素 (Nm ³ /h)
3Nm ³ /h	96.9	3.2	3.1
5Nm ³ /h	94.3	5.4	5.1
7Nm ³ /h	92.2	7.5	6.9

(b) 起動性 (スタートアップ速度)

温度制御開始から設定温度到達までの立上り時間を図6に示す。

約3分で設定温度に到達することが確認できた。

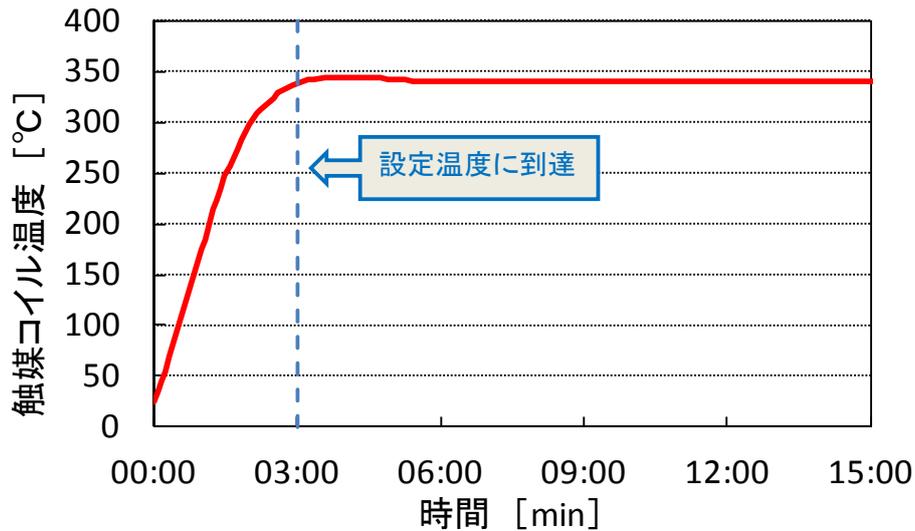


図6 反応器内温度立上り時間

(c) エネルギー効率

エネルギー効率は全投入エネルギー（気化器投入 $I_{初キ}$ + 反応器投入 $I_{初キ}$ ）に対する脱水素エネルギーの割合で算出した。

外部加熱方式と比較して $7\text{Nm}^3/\text{h}$ の水素発生規模でエネルギー効率が 20%程度高い結果が得られた。排熱回収及び反応器の断熱改善を実施することで更なる熱効率の向上が見込める。

(イ) 成果

- 水素転化率：90%以上達成

その他種々方策によりさらに転化率向上が見込めることが判明した。

- 起動性：設定温度までの到達時間 3 分以内
- エネルギー効率：外部加熱方式と比較して 20%程度向上

排熱回収及び反応器の断熱改善により更なる熱効率の向上が見込める。

$$\text{エネルギー効率} = \text{脱水素エネルギー（理論値）} / \text{投入エネルギー}$$

サブテーマ5：水素ステーション用脱水素反応器設計及びそのコスト試算

①300Nm³/h 規模の反応器とその制御システムを設計する

(ア) 300Nm³/h 規模の反応器の設計

・反応器のスケールアップイメージを図7に示す。本プロジェクトにおいて 10Nm³/h 反応器の設計が完了した。それを元に 300Nm³/h 反応器の設計については 100Nm³/h 規模の反応器を 3 台併設し 300Nm³/h とする。

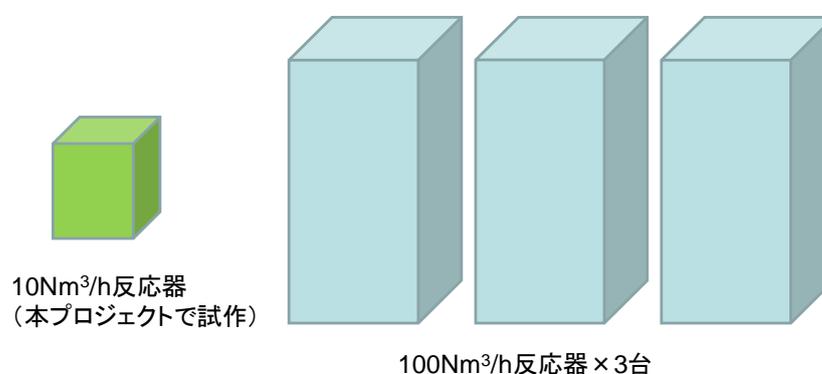


図7 反応器のスケールアップイメージ図

(イ) 制御システムを設計

・ワイヤー触媒の結線方法について検討を行った。(図8) 単相結線は直列結線と並列結線、三相結線はスター結線とデルタ結線があり、それぞれメリットとデメリットを考慮しながら組み合わせていく必要がある。ワイヤーの製作条件によっても抵抗が変わるため必要な電力を設計するのに結線方法を変えることで抵抗値や電流値の設計を行うことができる。一次側の供給電源を交流 200V で使うならばスター結線やデルタ結線が考えられるが耐電圧を考慮すると線間電圧が低いスター結線にすることが好ましい。実用的には結線数が増えるとスター結線と並列結線を組み合わせが好ましくなる。

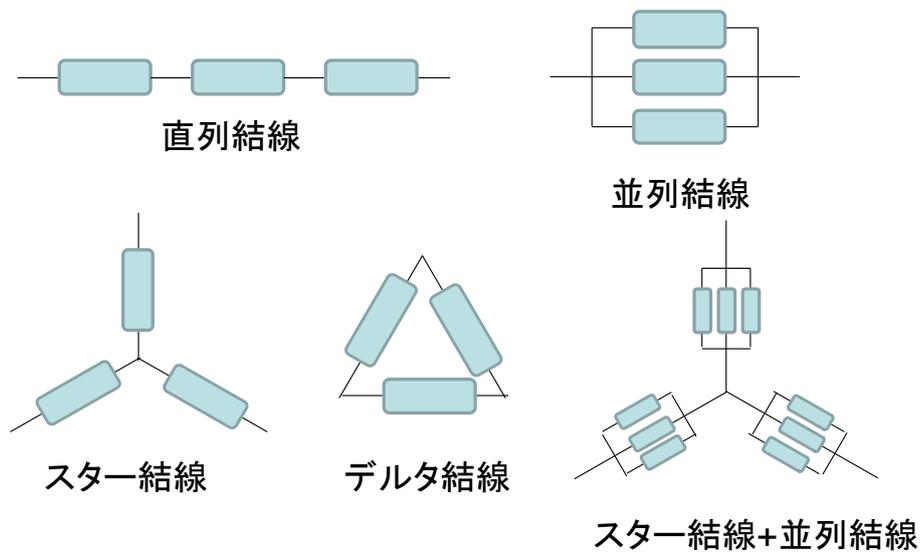


図8 ワイヤー触媒の結線方法

②製造コスト試算

- 300Nm³/h 規模の反応器の製造コストの試算を行う。タンクやポンプ、気化器などの付帯装置および制御盤については対象外とする。生産量は 300Nm³/h 規模の反応器を年間に 100 台製造したときのコストは 5,000 万円以内で製造できる試算となった。

最終章 全体総括

(1) 具体的なユーザー、マーケット及び市場規模等に対する効果

大手石油元売りメーカーなどは将来のオンサイト型水素ステーションの方式としてMCH脱水素方式による水素ステーションづくりを目指すと表明している。

日本精線(株)と(株)アルミ表面技術研究所は共同でMCH脱水素方式の水素ステーションに本補助事業で開発した通電加熱型脱水素反応器が採用されるべくPRを継続する。

また、燃料電池の普及とともに将来は家庭用やビル、事業所用など分散型電源として普及することが見込まれ、数 Nm³/h～数十 Nm³/h 規模の水素発生装置の需要が出てくると思われる。さらに、国内にとどまらず海外における需要も期待できる為、その波及効果は大きいものがある。

(2) 補助事業の成果・効果の価格的・性能的な優位性他、事業化見込みについて

日本精線(株)と(株)アルミ表面技術研究所は事業化に当たっても共同で脱水素反応器とその制御システムを製造し、販売していく。顧客は当面MCH脱水素方式の水素ステーション製造を計画しているメーカーになる。

本事業計画策定に当たっては大手石油元売りメーカーの指導・助言をいただき開発を進めてきた。今後事業化展開していく上では、得られたデータを基に需要家の理解を得ながら、かつパートナーとして水素ステーション建設に関連するエンジニアリングメーカーとの連携を求めていく。