

交通運輸技術開発推進制度
研究成果報告書
(ダイジェスト版)

アンモニア燃料電池の船用応用に向けた
技術開発

令和5年9月
株式会社 三井E&S

I. 研究開発成果の要約

作成年月	令和5年 9月
研究課題名	アンモニア燃料電池の船用応用に向けた技術開発
研究代表者名	酒井 正和
研究期間	令和4年 9月 30日～令和5年 9月 29日
研究の目的	<p>近年、脱炭素化に関する要求が世界的に加速しており、海運業界でも同様である。IMO(国際海事機関)が提案する GHG(グリーンハウスガス)削減の長期目標では 2050 年にはネット排出ゼロという高い目標が掲げられている。</p> <p>一方、燃料電池はゼロエミッションに資する動力源として期待されており、自動車などへの採用が進んでいる。</p> <p>アンモニア燃料電池を船用へ適用するため、アンモニア改質触媒の選定と反応器の設計製作を目的として研究を実施する。</p>
研究成果の要旨	<p>上記目標達成のため下記3項目を課題として取り組んだ。</p> <p>① アンモニア改質容器設計</p> <p>1 kW 級燃料電池に対応したサイズのハニカム用とペレット用の改質容器を設計した。候補触媒としてメタルハニカム形状とペレット形状の触媒があるため、それぞれに適した容器を2種類設計した。</p> <p>② アンモニア改質容器製作</p> <p>SUS310S を用いてアンモニア改質容器を製作した。リークテストにて溶接不良が見つかったケースもあったが、ひずみが少ない計画通りの容器が製作できた。</p> <p>③ 性能実証</p> <p>ニッケル系ハニカムは 1kW 級燃料電池に必要な流量である <u>10l/min</u> において <u>SOFC の動作温度域(600-800℃)である 700℃で 90%以上の改質率を達成した。</u></p> <p>ルテニウム系ペレットは上記条件にて <u>600℃で 90%以上の改質率を達成した。</u></p>
知的財産権 取得状況	特許出願 1 件 特許出願 (予定) 0 件 著作権登録 0 件
研究成果発表実績	論文発表：国内 0 件、海外 0 件 口頭発表：国内 0 件、海外 0 件 その他 :

II. 研究開発の目的と実施体制

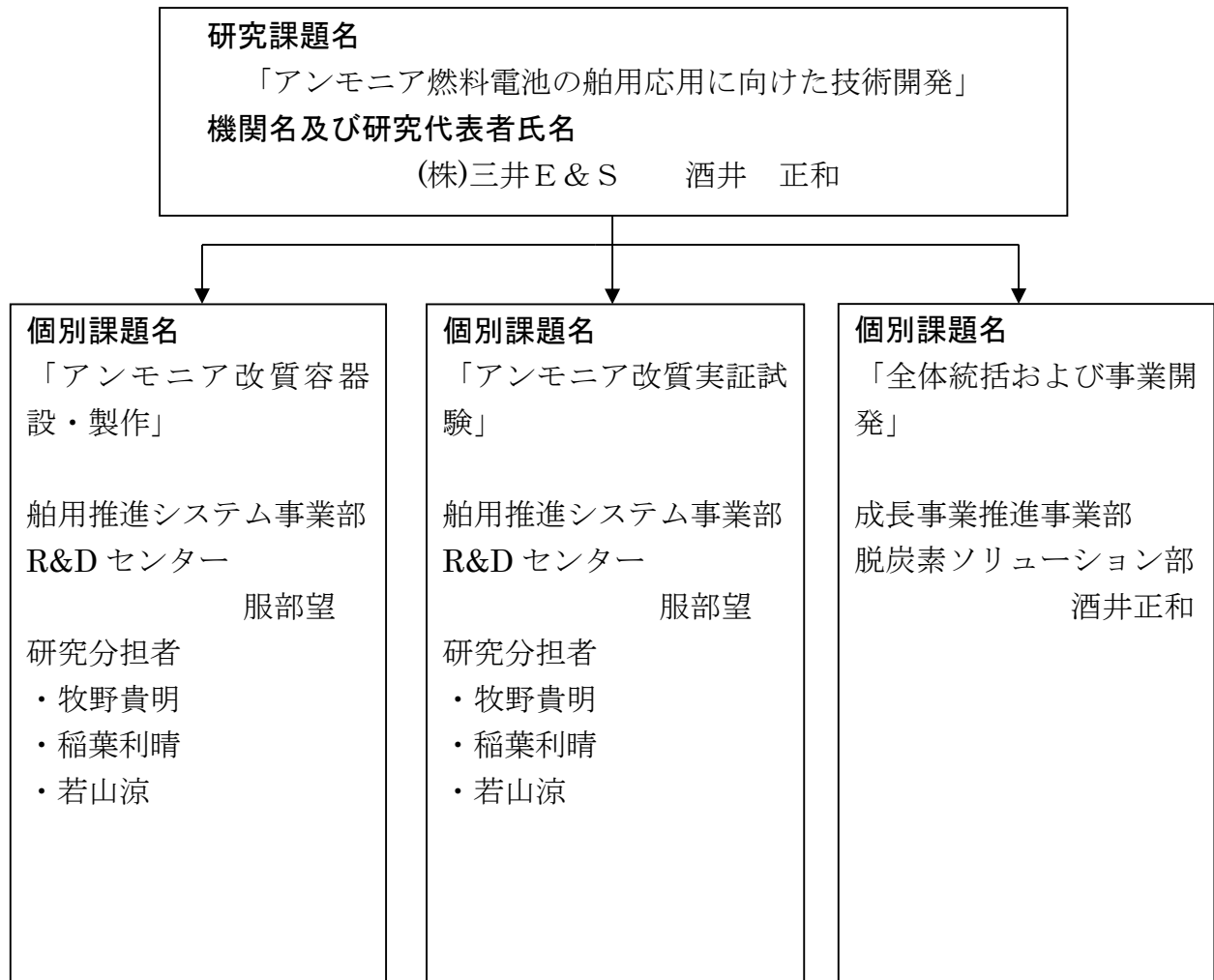
(1) 研究開発の目的

近年、脱炭素化に関する要求が世界的に加速しており、海運業界でも同様である。IMO(国際海事機関)が提案するGHG(グリーンハウスガス)削減の長期目標では2050年にはネット排出ゼロという高い目標が掲げられている。一方、燃料電池はゼロエミッションに資する動力源として期待されており、自動車などへの採用が進んでいる。

本研究は、アンモニア燃料電池を船用へ適用するため、アンモニア改質触媒の選定と反応器の設計製作を目的として研究を実施する。

(2) 研究実施体制

本研究は、株式会社三井E&S単独で実施した。社内の実施体制は以下の通りである。



III. 研究開発の成果

1. 序論

地球温暖化に起因する気候変動はすでに人間の生活に影響を及ぼし始めている。気候変動を緩和するためにすべての社会セクターにおいて早急な温室効果ガス（GHG）排出量の削減が求められており、海事産業も例外ではない。

国際海事機関（IMO）は2018年に「GHG削減戦略」を採択し、2030年までに燃費を最低40%以上改善（輸送量あたり、2008年比）、2050年までにGHG排出量50%以上削減（2008年比）、今世紀中なるべく早期の排出ゼロ、という目標を設定した。（図1-1）



図1-1 IMOのGHG削減戦略

（出典：国交省 国際海運のゼロエミッションに向けたロードマップ、2020.3）

さらに、2023年7月に開催されたIMO MEPC 80審議では2018年に採択された上記の目標が見直され、2030年にGHG総排出量の最低20%削減（目標30%削減）、2040年に最低70%削減（目標80%）、2050年までにGHGネット排出ゼロ、という削減目標が合意された。

（株）三井E&S（以下当社と称す）は船舶の主たるCO₂排出源である主機関用2ストロークディーゼルエンジン（以下主機と略す）において、国内で60%以上のシェアを有しており、顧客である船主、船会社、造船所のニーズに応え、社会に対する企業責任を果たすために、これまでも主機からのCO₂排出量低減に努めてきた。さらに当社は現在、CO₂を排出しない燃料であるアンモニアを燃料とするアンモニア燃焼主機を、ライセンスと共同で開発中である。当社製のアンモニア燃焼主機を搭載した最初の外航船は2026年に就航する予定である。

一方、主機に次ぐCO₂排出源である発電用補助機関（以下補機と略す）には主に4ストロークディ

ーゼルエンジンが用いられているが、アンモニアを燃料とする4ストロークディーゼルエンジンの開発は主機に比べて遅れている。また、アンモニアは従来の低硫黄燃料油（LSFO）よりも高価な燃料となると予想され、船主、船会社にとっては4ストロークディーゼルエンジンよりも発電効率の高い補機が好ましい。

固体酸化燃料電池（SOFC）は4ストロークディーゼルエンジンより発電効率が高いが、これまでに開発されたSOFCは天然ガスや水素を主体とするガスを燃料としており、アンモニアを直接燃料とするSOFCはまだ研究段階にとどまっている。一方、アンモニアは触媒によって水素と窒素に分解できる。そこで当社は、アンモニアを触媒で水素と窒素に分解（以下改質と称する）したうえでSOFCに供給することで、既存のSOFCをベースにしたアンモニア燃料SOFC補機を開発することとした。その第一段階として、本研究ではアンモニア燃料SOFC補機の鍵となるアンモニア改質装置を開発する。

2. アンモニア燃料SOFC補機を開発する狙い

当社は船舶の主たるCO₂排出源である主機において国内で60%以上のシェアを有しており、将来的なアンモニア燃料の普及に備えて、アンモニアを燃料とするアンモニア燃料船舶推進システムをGI基金の補助を受けて開発中である。当社製のアンモニア燃料船舶推進システムを搭載した最初の外航船は2026年に就航する予定である。

アンモニアは炭化水素系燃料に比べて着火に必要なエネルギーが大きく、かつ層流燃焼速度が遅い、一言で言うなら燃えにくい燃料である。しかしながら、主機に用いられる2ストロークユニフローディーゼルエンジンは常用回転数が120rpm前後と非常に小さく1ストロークの時間が長いので、燃えにくいアンモニアでも少量の助燃剤があれば直噴燃焼が可能である。

一方、補機に用いられる4ストローク中速ディーゼルエンジンは回転数が500～1000回転前後で主機に比べて1ストロークの時間が短かく、100%のアンモニアを完全燃焼するのは難しいと言われている。このため、中高速エンジンではアンモニアの一部を水素と窒素に分解し、燃焼性を改善してエンジンに供給する方法が試みられており、いずれはアンモニア焼き補機も製品化されるものと思われる。

一方、アンモニアは現在用いられているLSFOよりも高価な燃料となるため、アンモニア焼きディーゼルエンジン補機より発電効率の高い発電システムがより好ましい。通常の4ストローク中速ディーゼルエンジンによる発電装置は、出力によって発電効率が異なるものの概ね45%以下である。これに対して天然ガスSOFCは55%程度の発電効率が可能とされており、アンモニアを燃料とする場合でも53%程度の送電端発電効率が期待できる。しかしながらSOFCはディーゼルエンジン補機よりイニシャルコストが高く、SOFCによる燃料費削減額が初期投資額の増大を相殺し利益を生じさせるためには補機の稼働率が高いことが必須条件となる。では外航船補機の実際の稼働状況はどのようになっているのだろうか。

大多数のタンカー、コンテナ船、バルクキャリアー等の外航船は主機1基と補機3基以上を搭載している。一方、最近の大型客船の大多数は多数の補機を搭載した電気推進船である。複数の補機を搭載するのは船内電力の需要変動への対応および冗長性確保のためである。

たとえばバルクキャリアーでは航海中は通常は補機1基で船内電力を賄い、電力需要が増加すると2基目を起動する。また、港で荷揚げする際には2基が稼働する。1基は完全な予備である。一方、最近のコンテナ船ではリーファーコンテナの電力消費が増えており、3基以上の補機を搭載し航海中でも2基以上が稼働している場合もある。この場合も、仮に1基が故障しても航海に支障が無いよう

に予備機が1基確保されている。

このように外航船の補機は稼働率が高い補機と低い補機、そして通常は稼働しない補機に分かれる。稼働率が低い補機および稼働しない補機に SOFC を用いても、エンジン補機とのインシヤルコストの差額が回収できず船主、船社にとってメリットが出ない。そこで当社は図 1-2 に示す SOFC とエンジンを組み合わせた発電システムを提案する。このシステムは稼働率が高い常用補機に SOFC を使い、稼働率が低い補機および稼働しない補機にはエンジンをういてインシヤルコストとランニングコストの和をミニマムにするもので、船主、船社にライフサイクルコストメリットを提供することができる。

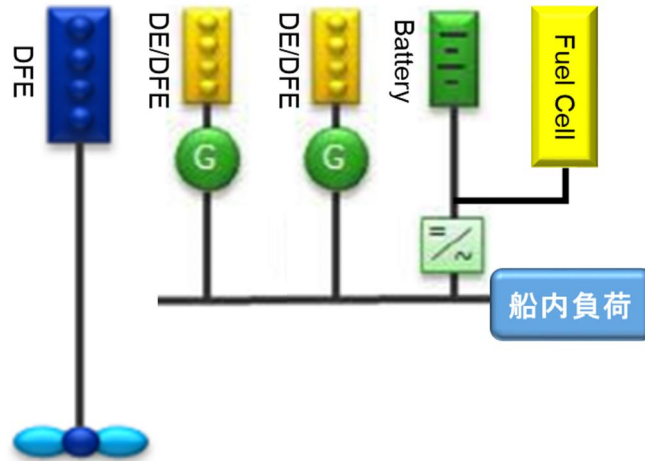


図 2-1 燃料電池とエンジを組み合わせた発電システム
(出典：当社作成)

3. 市場規模の予測

前述の通り、当社は外航船用のアンモニア焚き主機を開発中である。日本は発電用の燃料としてアンモニアを大量に輸入することを計画しており、当社の市場である日本の造船所で新造される外航船は、海外市場よりも早くアンモニア燃料船の導入が進むと予測している。将来的に船舶の3割以上がアンモニアを燃焼として採用するという見通しもあり、市場としては今後拡大する方向である。

既述のとおり、当社は国内造船所で建造される外航船向け主機で高いシェアを有している。また当社は LNG 燃料船向けに燃料供給システムを提供している。同様に当社はアンモニア燃料船向けに、アンモニア燃料タンクと主機へのアンモニア供給システムを提供することを計画している。これに加えてアンモニア燃料補機を製品化できれば、当社製品で船のパワープラント全体を提供することが可能になる。(図 3-1) さらに、将来的に当社がパワープラントのエンジニアリングを担当するようになれば、造船所は設計の大幅な省力化とコストダウンが可能となる。

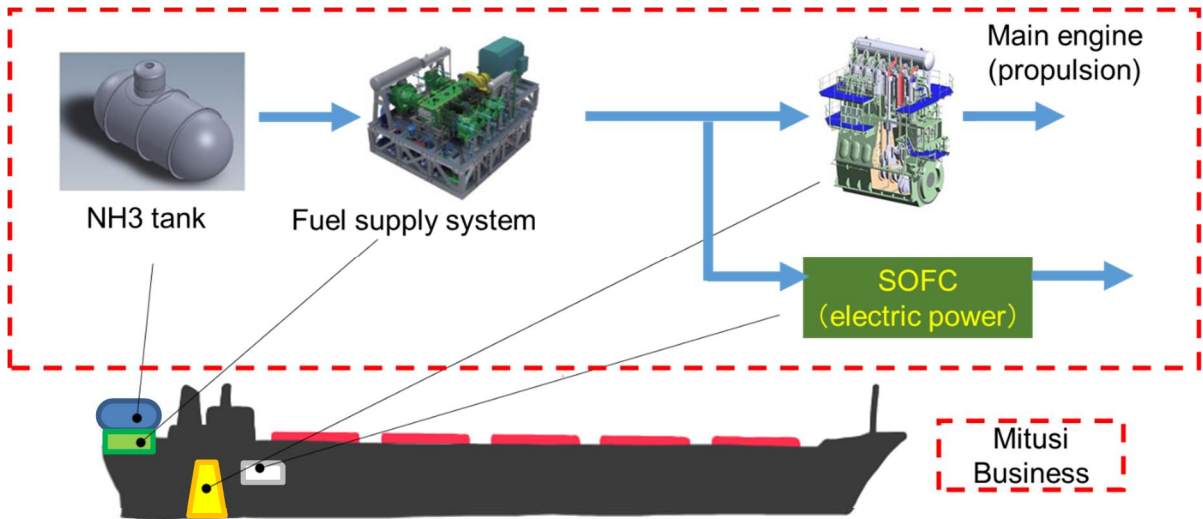


図 3-1 当社の商品ラインナップ
(出典：当社作成)

4. アンモニア燃料 SOFC 発電装置の構成と開発課題

4-1. アンモニア燃料 SOFC 発電装置の構成

当社が開発しようとしているアンモニア SOFC 発電装置の構成概念図を図 4-1 に示す。装置はアンモニア改質器、オフガスバーナー、SOFC、空気ブロワ、パワーコントローラーおよび、図では省略されているが、アンモニアポンプ、アンモニア気化器、熱交換器等で構成される。

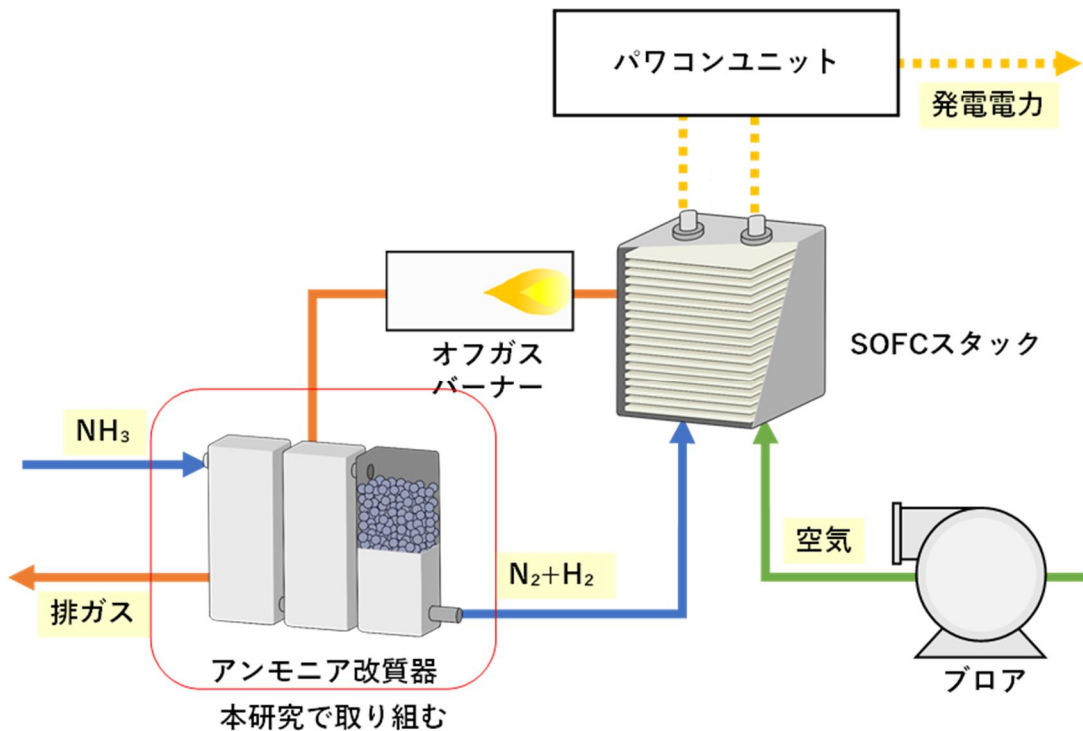


図 4-1 アンモニア SOFC 発電装置

アンモニアは液化アンモニアの形態でタンクに貯蔵されており、アンモニアポンプで気化器を経て改質器に送られる。改質器にはアンモニア分解触媒が充填されており、アンモニアが触媒に接触すると水素と窒素に分解される。この分解反応は 200℃以上で進行し、かつ吸熱反応であるため、外部から熱エネルギーを供給する必要がある。

熱エネルギーを供給する方法としては、改質器を熱交換器の構造にして一方には高温のガスを流し、触媒層にはアンモニアを流し、熱交換によって触媒層側に反応熱を供給する方法がある。または、アンモニアに適量の空気を混ぜて触媒層に送り込み、アンモニアの一部を燃焼させることで反応熱を供給するオートサーマル方式の反応器も提案されている。

前者は反応器の構造が複雑となり、かつ加熱用の高温ガスを生成するためのガスバーナーが別途必要となる。一方、オートサーマル方式の改質器は触媒層とガスバーナーが一体となっているため構造が簡単で熱利用率が高い。しかしながらオートサーマル方式は生成ガスに水素と窒素に加えて燃焼によって生じる水蒸気と燃焼空気由来の窒素が混入し、生成ガス中の水素の濃度が低下するという欠点がある。これに対して熱交換方式の改質器では加熱用の高温ガスとアンモニアが混じらないため、生成ガスは水素と窒素と未反応のアンモニアのみの組成となり、水素濃度が高い改質ガスが得られる。

一般的に SOFC は燃料極側の水素濃度が大幅に低下すると電極電位が低下し発電が困難になるため燃料を 100%利用できず未利用水素が発生することが避けられないが、オートサーマル方式では水素の濃度が低く水素利用率が一層低下して発電効率が低下してしまう。このため、当社は熱交換式の改質器を採用することとした。

改質器で生成された水素と窒素（と残留アンモニア）の混合ガスはそのまま SOFC の燃料極側に供給される。改質温度が SOFC の作動温度よりも大幅に低い場合は、SOFC に供給する前に SOFC の排ガスと熱交換して SOFC の作動温度に近づけることもある。SOFC の空気極側には空気ブロウによって空気が供給される。この空気も SOFC の排ガスと熱交換して SOFC の作動温度に近づけておくことが多い。

SOFC の内部では空気極側から固体電解質を介して燃料極側に酸素が移動し、燃料極側で水素と反応して水蒸気が生成する。この時、空気極と燃料極の間に電位が生じ電流が流れる。初期の SOFC 燃料電池は固体電解質内を酸素が移動するために電解質を 1000℃前後に維持しなければならず、すべての主要部材が耐熱性に優れたセラミックで構成されていた。このため高温の使用環境下での部材の劣化や熱衝撃による破損が避けられなかった。

その後固体電解質の組成の改良が進み、次第に作動温度が低下してきた。現在の最新の SOFC では作動温度が 600℃～700℃程度のもも出現している。この程度の温度であれば構造材に金属を使うことが可能となり、熱衝撃への耐性が大幅に向上している。また、セルの構造も並行平板の積層構造とすることができるようになり、生産性が大幅に向上した。

高分子電解質燃料電池 (PEFC) は SOFC に先んじて大量生産によるコスト低下が進行しており、専門のスタック製造会社よりスタックを購入しシステム化して販売するビジネスモデルが一般化している。SOFC も近い将来このようなビジネスモデルが可能となると思われる。その場合に大量生産される SOFC は水素燃料に対応しており、アンモニア専用の SOFC ではない。したがって、水素用 SOFC スタックを専門メーカーから購入し、これに改質器等を付加して発電システムとして商品化の方がコスト的に優位となると見込まれる。このような理由から、当社は汎用的な水素 SOFC+アンモニア改質器という組み合わせを選択した。

汎用的な SOFC+アンモニア改質器という組み合わせにおいて、当社が開発課題とすべきはアンモニア改質器となる。アンモニアの改質反応自体はよく知られた反応であり、触媒についても使用可能な触媒がいくつか知られている。しかしながらこれまでに実用化されたアンモニア改質器は、化学プロセス等からのリークアンモニアを無害化することを想定しており、アンモニア濃度が数%程度のガスを対象としている。これに対して今回開発しようとする改質器は 100%アンモニアを SOFC で利用可能な水素濃度のガスに分解しようとするものであり、従来の改質器に比べて以下のような新たな開発課題が考えられる。

- ✓ 改質量が多くなるため、より改質能力（＝空間速度：SV）が高い触媒が必要
- ✓ 反応熱に SOFC の排ガスの顕熱を有効に利用するために、改質温度が SOFC の作動温度以下の触媒が必要
- ✓ コストパフォーマンスの良い触媒が必要
- ✓ アンモニア 100%のガスに高温で接触するため、耐窒化性に優れた反応器の部材の選定が必要
- ✓ 改質量が多く必然的に必要な反応熱も多くなるため、熱伝達性に優れた反応器の構造が必要
- ✓ 船舶の機関室に設置するため、コンパクトでかつ堅牢な改質器の構造が必要
- ✓ SOFC と組み合わせたトータルシステムとしてのエネルギー効率が高い改質器が必要

上記の課題を解決するため本研究では以下の項目を実施する。

- (1) アンモニア改質容器の設計
- (2) アンモニア改質容器の製作
- (3) アンモニア改質試験の実施

5. 実施内容と成果

5-1. アンモニア改質容器設計

これまでの知見から耐食性、経済性、加工性を考慮して材料選定を行い、SUS310S で容器設計を行った。

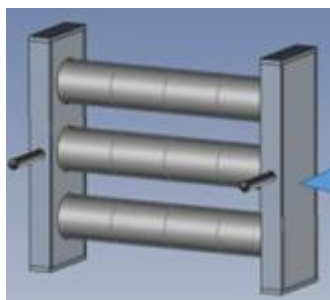


図 5-1 ハニカム容器計画図面

図 5-1 にハニカム型触媒用のアンモニア改質容器設計図を示す。3本のパイプ内にそれぞれ4個のハニカム触媒を挿入し、計12個の触媒で改質する構造になっている。つまり3本のパイプに均等にガスが流れるような構造にする必要がある。この構造では上流・下流はどちらでもよく、設置の向きも自由である。また、耐食性等に優れた SUS310S を容器の材料としたため、流通のあるパイプ種が少なく、入手性が高い材料を中心に設計を見直した。



図 5-2 ペレット用改質容器。(上蓋を外した状態)

図 5-2 はペレット用改質容器のデザインであり、上蓋溶接前の内部構造を示したものである。上部から貫通する細い径のパイプは熱電対を挿入するためのポートであり、図面右側の上下のパイプは改質ガスの流通口である。ペレットは流通口の上部から流し入れ、下部のくし形構造によりペレットが流出しないようになっている。ガスは上部から下部へと流れるように設計した。ペレットが自由に動いてしまう構造であるため、触媒の流出がないように熱電対ポートを上部にするレイアウトが必須になる。

5-2. アンモニア改質容器製作

①ハニカム用改質容器

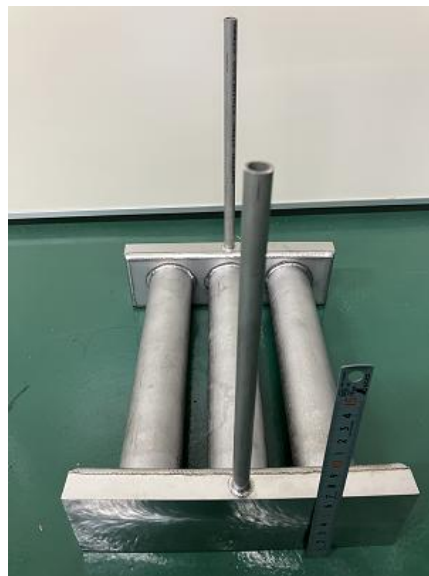


図 5-3 ハニカム用改質容器外観

ハニカム用改質容器の完成写真を図 5-3 に示す。角型の接続箱と円筒パイプの組み合わせで構成されており、接合はすべて TIG 溶接で行った。溶接により接続箱が外側を凸にして反っているが、軽微であるため性能に影響しないと判断した。また、作成直後のリークチェックでは溶接部からのリークが認められたため、再溶接により補修している。

②ペレット用改質容器



図 5-4 ペレット用改質容器外観

図 5-4 にはペレット用改質容器の完成写真を示す。懸念していた溶接ひずみも少なく、ガス流れの均一性に影響はないと判断した。

5-3. アンモニア改質試験の実施

①アンモニア改質試験装置概要

改質試験装置概略

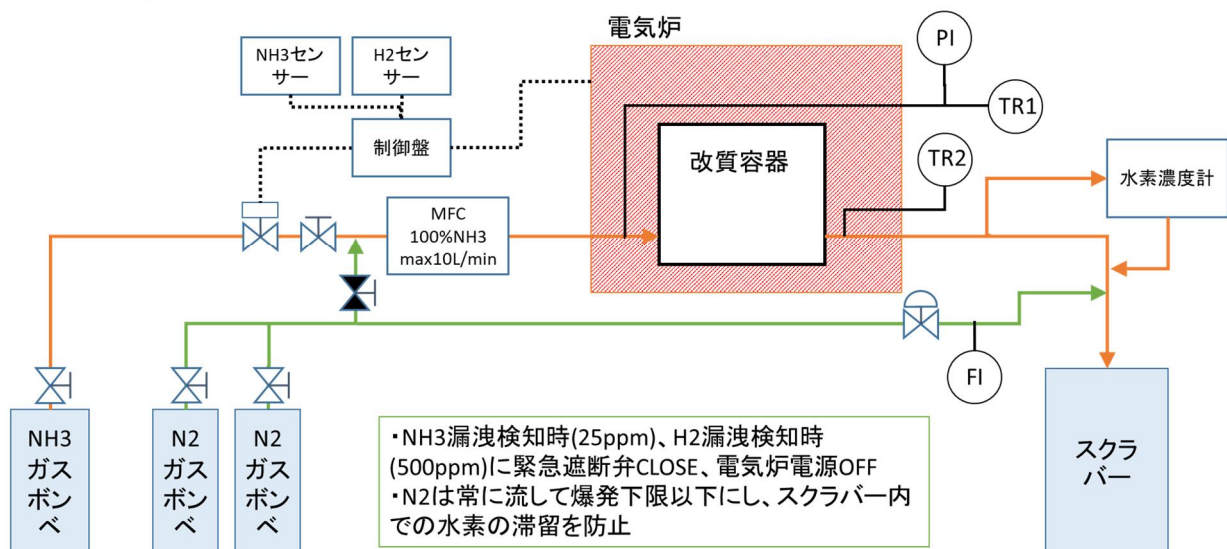


図 5-5 改質試験装置概略

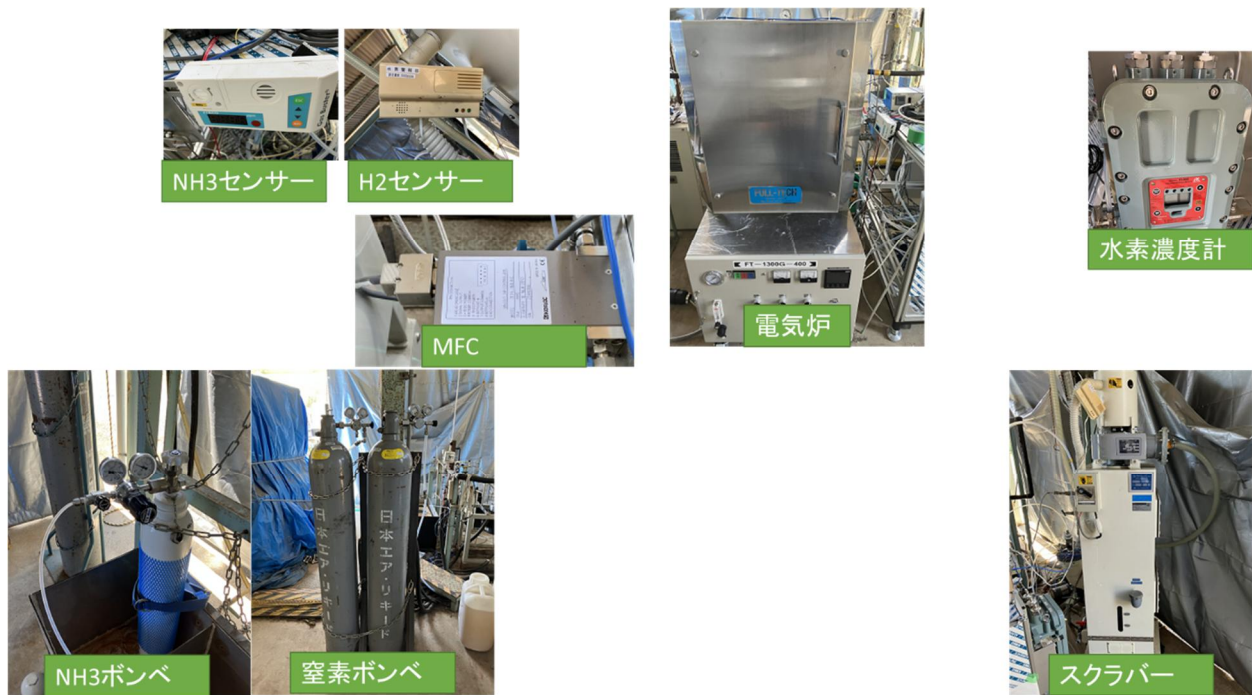


図 5-6 改質試験装置写真
(図 5-5 と対応した位置に装置写真を配置)

図 5-5 に改質容器試験装置の概略を示す。改質触媒は電気炉で加熱する。最大流量は 10L/min であり、安全性を考慮して H₂ および NH₃ センサーと MFC (Mass Flow Controller) を連動させて、警報値に達するとガス供給が止まるような仕様とした。

②アンモニア改質試験実施結果



図 5-7 電気炉内にニッケル系ハニカム用改質容器をセットした様子

図 5-7 にニッケル系ハニカム用改質容器を電気炉内にセットした際の写真を示す。写真の右側にはループ状の配管により予熱するようにした。改質容器の上流と下流には熱電対が挿入されており、改質前後の温度を計測した。予熱配管を含むパイプの材料は容器と同じ SUS310S を選択している。継手に関しては SUS310S の流通がないため SUS316 を用いた。

ニッケル系ハニカム アンモニア改質率

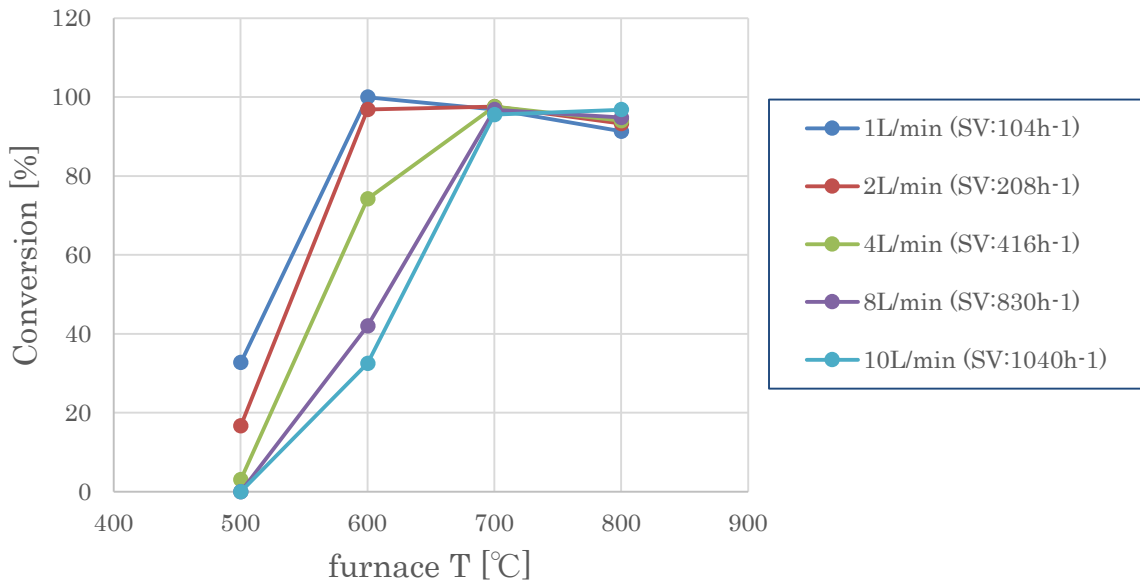


図 5-8 ニッケル系ハニカムのアンモニア改質率評価結果

ニッケル系ハニカム改質容器の改質率評価結果を図 5-8 に示す。図 5-8 の横軸は電気炉の制御温度を示している。凡例にはアンモニアの流量とその時の空間速度 SV を載せた。本研究の目標は 10L/min の流量で改質率 90%以上と設定しており、これを 700°C以上で達成できた。一方、800°Cでは若干改質率が低下する現象が見られた。理由は不明だが流量が低いほど低下は大きくなる傾向があり、生成した水素が何らかの形で消費されている可能性がある。600°Cになると改質率は流量に強く依存するようになり、90%以上の改質率を保つためには 2L/min 以下にする必要があった。理論的には触媒を 5 倍に増やすことで目標を達成することができるが、触媒コストや容器の大きさを考えると現実的ではない。

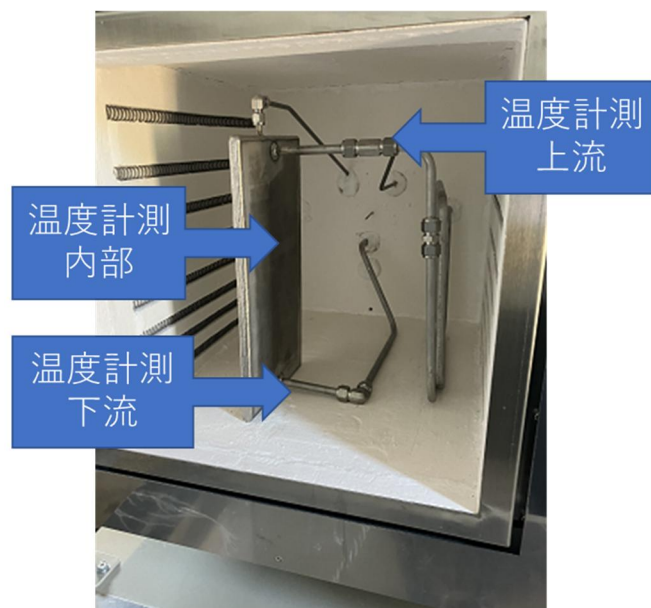


図 5-9 電気炉内にニッケル系ペレット触媒改質容器をセットした様子

ハニカム触媒に続き、ペレット触媒の改質容器について試験を行った。触媒はニッケル系ペレット触媒を用いた。前期で選定した触媒ではないが、ペレットとハニカムの違いを明確にするため、比較として実施する必要があると判断して試験を行っている。ペレット触媒用の改質容器は、ペレットを250mL 充填できるような空間を内部に設けており、改質容器製缶後に触媒を流し込むことで充填する。ハニカム用改質容器と同様にループ配管により予熱できる流路を確保した。一方熱電対は3か所計測しており、触媒の上流、下流に加え、触媒内部の温度も計測できるようにした。改質容器のガスの流れは、図 5-9 の上から下に向かう方向になる。

ニッケル系ペレット アンモニア改質率

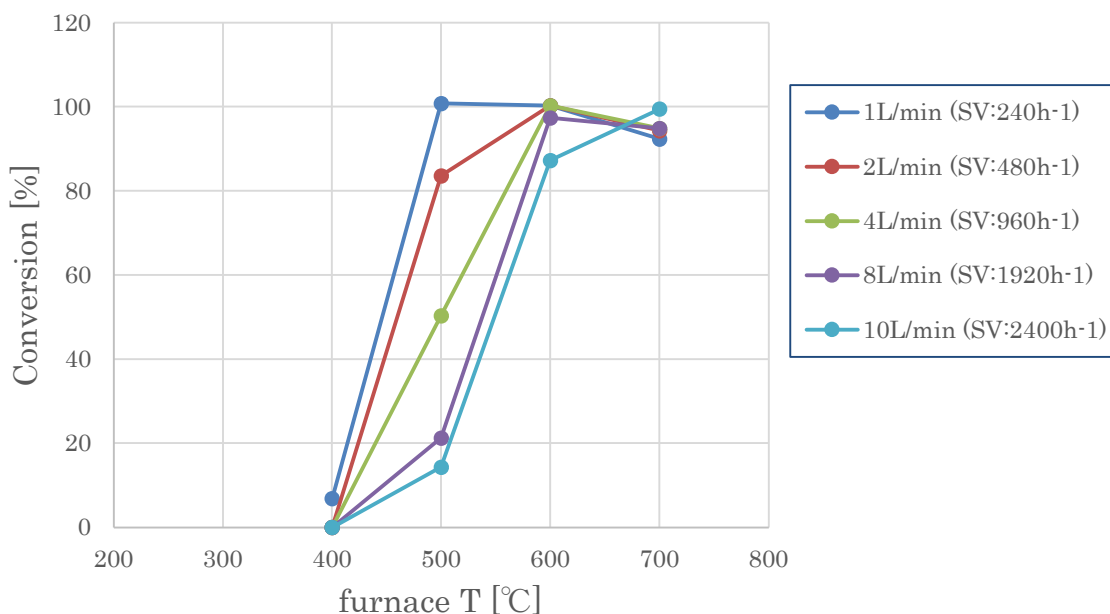


図 5-10 ニッケル系ペレットアンモニア改質率評価結果

ニッケル系ペレットのアンモニア改質試験結果を図 5-10 に示す。ニッケル系ハニカム触媒と同様に10L/min の流量を 700°Cで 90%以上改質できることが実証された。600°Cでも 10L/min の流量を 80%以上改質できており、図 5-8 に示すニッケル系ハニカム触媒と比較してやや低い温度でも高い改質率を示した。これはハニカムに比べてペレットの充填率が高く、触媒にガスが触れる頻度が高いためと予想している。



図 5-11 電気炉内にルテニウム系ペレット触媒改質容器をセットした様子

図 5-11 にルテニウム系ペレット触媒改質容器を示す。構造は図 5-9 のニッケル系ペレット触媒改質容器と全く同じであり、熱電対により上流・下流・内部の温度を計測することができる。

ルテニウム系ペレット アンモニア改質率

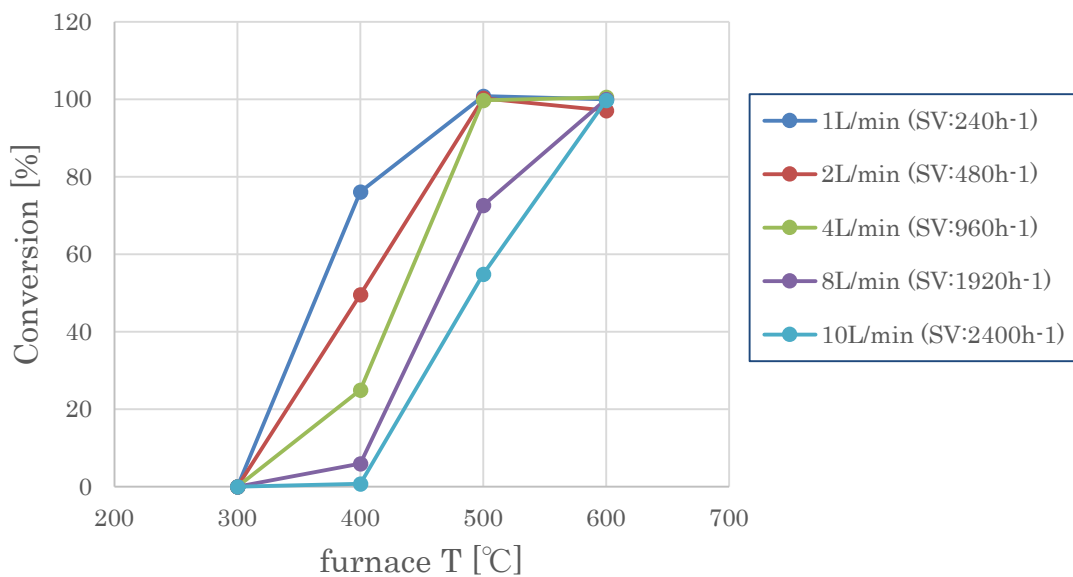


図 5-12 ルテニウム系ペレットアンモニア改質率評価結果

図 5-12 にルテニウム系ペレットアンモニア改質率評価試験結果を示す。10L/min の流量を 600°C で 90%以上改質できることが実証された。ルテニウム系はニッケル系よりも 100°C程度低温化することが可能である。また、500°Cでも 2L/min以下であれば 90%以上の改質率を維持した。この温度域は SOFC の動作温度よりも低く、ディーゼル発電機排ガス温度の領域になる。このことから SOFC だけでなくディーゼル発電機の排熱でも改質に寄与する可能性が示されたと考えている。

③実証試験結果まとめ

表 5-1 アンモニア改質容器試験結果一覧表

触媒	90%改質温度 (10L/min)	電気炉-触媒出口温度差	電気炉-触媒温度差
ニッケル系ハニカム	700℃	なし	未計測
ニッケル系ペレット	700℃	約 20℃ (max)	約 80℃ (max)
ルテニウム系ペレット	600℃	約 50℃ (max)	約 100℃ (max)

試験結果を簡単にまとめたものを表 5-1 に示す。触媒性能としては 90%改質温度の結果からルテニウム系ペレット触媒が最も優れていると判断できるが、電気炉-触媒出口温度差から反応容器としては触媒の温度低下が少ないニッケル系ハニカムが適している可能性が示された。実用化には使用用途やコストパフォーマンスを考えて最適化していく必要はあるが、いずれも SOFC の動作温度範囲であり、実用化につながる良好な結果を得た。

6. 結論

本研究ではアンモニア改質装置を試作し実用化への目途をつけるため、以下の研究を行った。

(1) アンモニア改質容器設計

1kW 級燃料電池に対応したサイズの高ニカム用とペレット用の改質容器を設計した。候補触媒としてメタルハニカム形状とペレット形状の触媒があるため、それぞれに適した容器を 2 種類設計した。

(2) アンモニア改質容器製作

SUS310S を用いてアンモニア改質容器を製作した。リークテストにて溶接不良が見つかったケースもあったが、ひずみが少ない計画通りの容器が製作できた。

(3) 性能実証

ニッケル系ハニカムは 1kW 級燃料電池に必要な流量である 10l/min において SOFC の動作温度域 (600-800℃) である 700℃で 90%以上の改質率を達成した。

ルテニウム系ペレットは上記条件にて 600℃で 90%以上の改質率を達成した。

以上の成果により、1kW 級発電機に必要な流量を改質可能な改質容器を実際に製作し実証を完了した。アンモニアから水素に改質するプロセスについて実証が完了したため、次のステップである水素利用に向けて開発を進めていく予定である。

7. 知的財産権取得状況

特許出願 1 件

出願番号 2023-011325 「アンモニア改質装置およびアンモニア改質装置の運転方法」

8. 研究成果発表実績

1) 論文発表

国内 0 件、海外 0 件

2) 口頭発表

国内 0 件、海外 0 件

3) その他（研究内容報告書、機関誌発表、プレス発表等）

・なし