

12. 7/ク12 革新的・先導的技術に関する調査研究

12.1 研究開発目標

WE-NETは長期的視野に立ったプロジェクトであり、これを推進していく上で、将来的には有望であるものの当面の開発対象から外れている革新的・先導的技術が成熟してくることも大いに考えられる。また、在来型技術についても、その技術改良等の動向によっては、WE-NETプロジェクトの構成技術の一つとして取り込みが必要となってくる。このような革新的・先導的技術、在来型技術についての調査・検討・評価を行い、必要に応じて更に研究することにより、WE-NETプロジェクトの方向性に有益な示唆・提案を行い、研究開発に資することを目的とする。

12.2 平成13年度の研究開発成果

12.2.1 革新的・先導的技術の調査・評価

平成13年度は事務局提案の2件を含め、3件の新提案技術を収集した。また、平成12年度の最終委員会では、平成12年度実施概念検討のうち、3件の研究テーマについて継続実施するのが望ましいと評価されていた。従って、本年度は、合計6件の研究テーマについて概念検討を実施した。

表12.2.1-1 平成13年度の概念検討件名

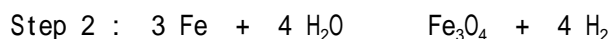
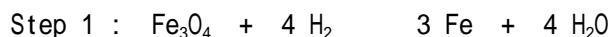
テーマ	依頼先
酸化鉄を媒体とした水素貯蔵と発生法の調査検討	東京工業大学
バイオマス・廃棄物を原料とした部分酸化による水素ガス製造システムの調査研究	荏原製作所
無機有機複合系新規水素貯蔵材料の探索	山梨大学
非平衡メタン改質型ガスタービンシステムの調査研究	東芝
過熱液膜方式によるデカリン/ナフタレン系の新規水素化・脱水素化を用いた水素貯蔵システム技術研究	日石テクノロジー
天然ガスを原料とした二酸化炭素を発生させない水素製造法、副産物の評価	大阪ガス

12.2.2 革新的・先導的技術の研究

(1)平成13年度概念検討結果の評価

酸化鉄を媒体とした水素貯蔵と発生法の調査検討

次式に示した酸化鉄の酸化還元を応用した水素の貯蔵・輸送法を検討した。



酸化鉄の還元により金属鉄を生成させ (Step 1: 水素貯蔵)、金属鉄に水蒸気を接触させることにより水素を生成させる (Step 2: 水素回収)。本年度の研究では、400 以下の低温で水の分解反応 (Step 2) を速やかに進行させることを目的として、各種金属イオンを酸化鉄に微量 (3~5モル%) 添加し、その効果を検討した。

種々の金属イオンを添加した酸化鉄の還元・酸化を繰り返し行ったところ、Al, Sc, Ti, V, Cr, Ga,

Zr, Moイオンを添加した酸化鉄は非添加の酸化鉄に比べ、Step 1の反応で水素により速やかに還元され、Step 2の反応で水素を効率よく生成した。またこれら金属イオンを添加した酸化鉄は繰り返し使用しても水素生成に対する失活は緩やかであった。

種々の水素貯蔵技術が研究されている中で、本研究の対象は無機固体の化学反応特性を利用する水素貯蔵系の唯一の例である。しかし、車載を考えると理論水素貯蔵量が4.8wt%であり、水重量、添加合金を考慮するとさらに低下せざるを得ない。従って、車載への適用は困難と思われる。来年度は、本研究の一部がNEDOの産業技術実用化開発プロジェクトとして実施される予定もあるため、その研究の進捗状況を見守ることとし、タスク12での検討は一旦中止する。

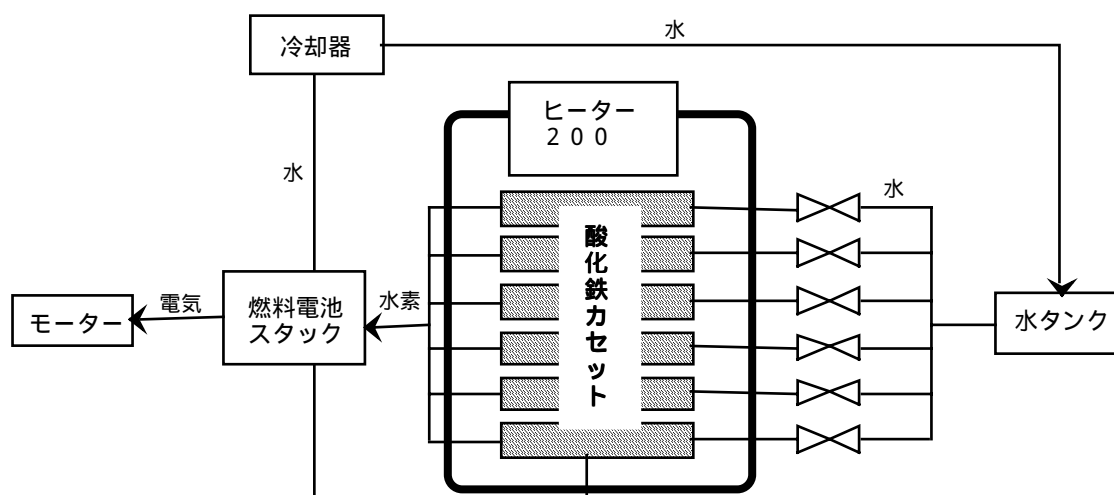


図 12.2.2-1 酸化鉄カセットを用いた燃料電池自動車システムの概念図

バイオマス・廃棄物を原料とした部分酸化による水素ガス製造システムの調査研究

バイオマス・廃棄物から部分酸化にて製造した水素ガスを燃料電池車の燃料として使用することを想定し、日本国内におけるバイオマス・廃棄物の水素製造供給ポテンシャルを調査した。また、ケース・スタディとして木くずを原料としたガス化による水素製造システムの概念検討を行った。

国内における2010年度のバイオマスの水素供給ポテンシャルは約74億Nm³/年と推計された。森林系バイオマス(木くず)に内部循環流動床ガス化炉(ICFG)を適用した水素製造システムの概念検討結果から、開発の目標値として本システムのエネルギー回収効率を50%程度の高い効率に設定できることがわかった。

バイオマスからの水素製造は、新エネルギーの観点から重要なため、経済性が成り立つことを目標にし、来年度も継続して研究を実施するべきである。本年度の検討結果では、本技術の経済性に関して余程特殊な条件の下でないと成立し難いことが明らかとなった。経済性評価に関しては、より厳密な検討を行うこととし、経済性が成り立つことを第一目標に、来年度も継続研究を実施するよう調整する。

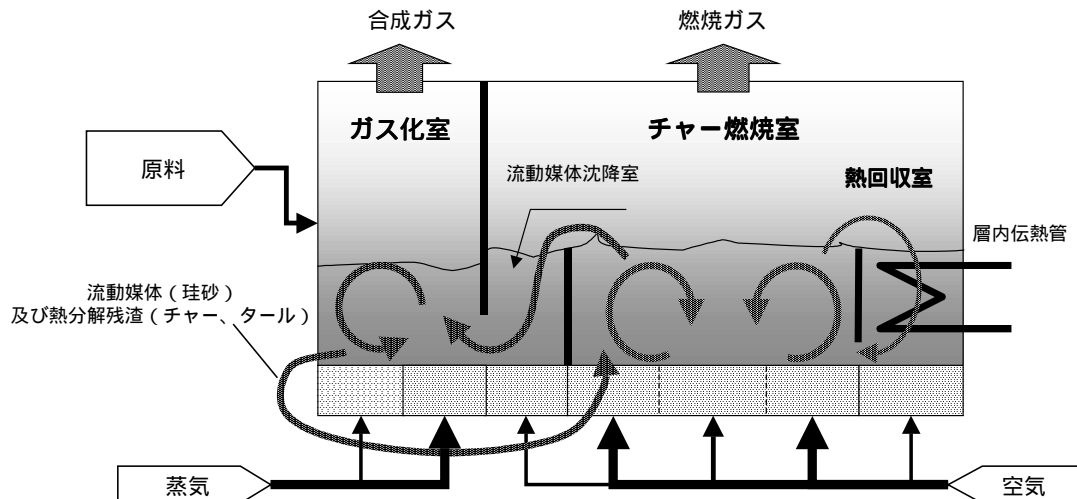
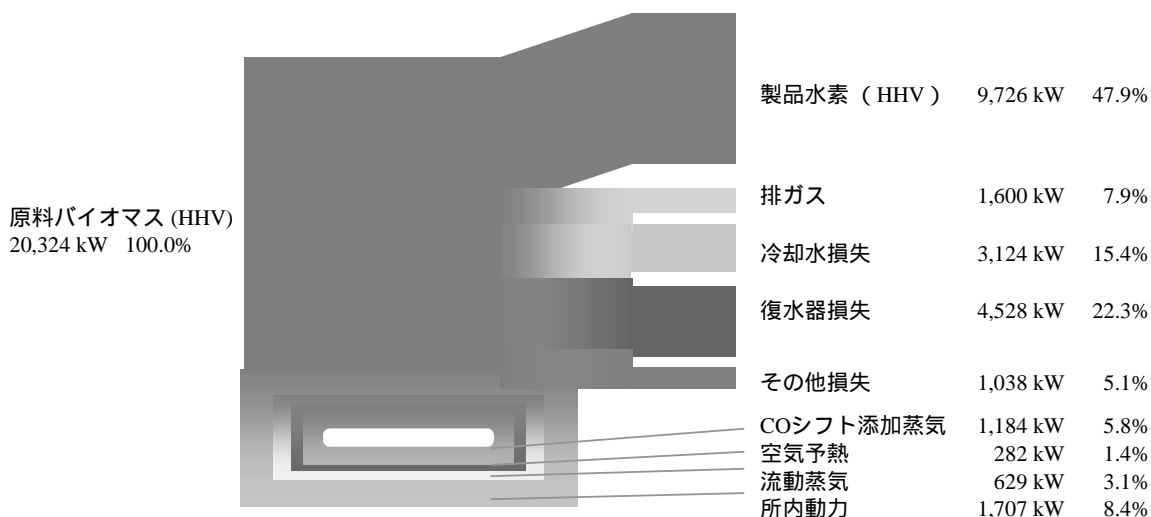


図 12.2.2-2 内部循環流動床ガス化炉 (ICFG) の概念図



試算条件：木質系バイオマス (HHV : 17.6MJ/kg-W.B.) × 100t/d 高圧水素 (20MPa) 65,700m³/d(NTP)

図 12.2.2-3 水素製造システムの熱収支図

無機有機複合系新規水素貯蔵材料の探索

本研究では、これまでの材料に比べ格段に常温における貯蔵量の多い新しい水素の貯蔵材料をナノポアに基づき開発することを目的として実施した。

実験結果より、シリカや部分炭化材料のように軽い材料において活性炭よりも優れた水素吸着量を示す材料が出現する可能性が明らかとなった。これらは、これまで水素吸蔵材料として考えられてきた物質系とはまったく異なるものであり、今後新しい展開をもたらすものと考えられる。

ブレークスルーに期待して、来年度も研究を実施すべきテーマである。材料的にはたくさん種類があり、高圧化による貯蔵量増大の手法もある。焼結温度等、パラメーターが多いが、代表的な実

験で本手法による水素貯蔵データの傾向をつかみたいと考える。来年度も継続研究を実施する方向で調整する。

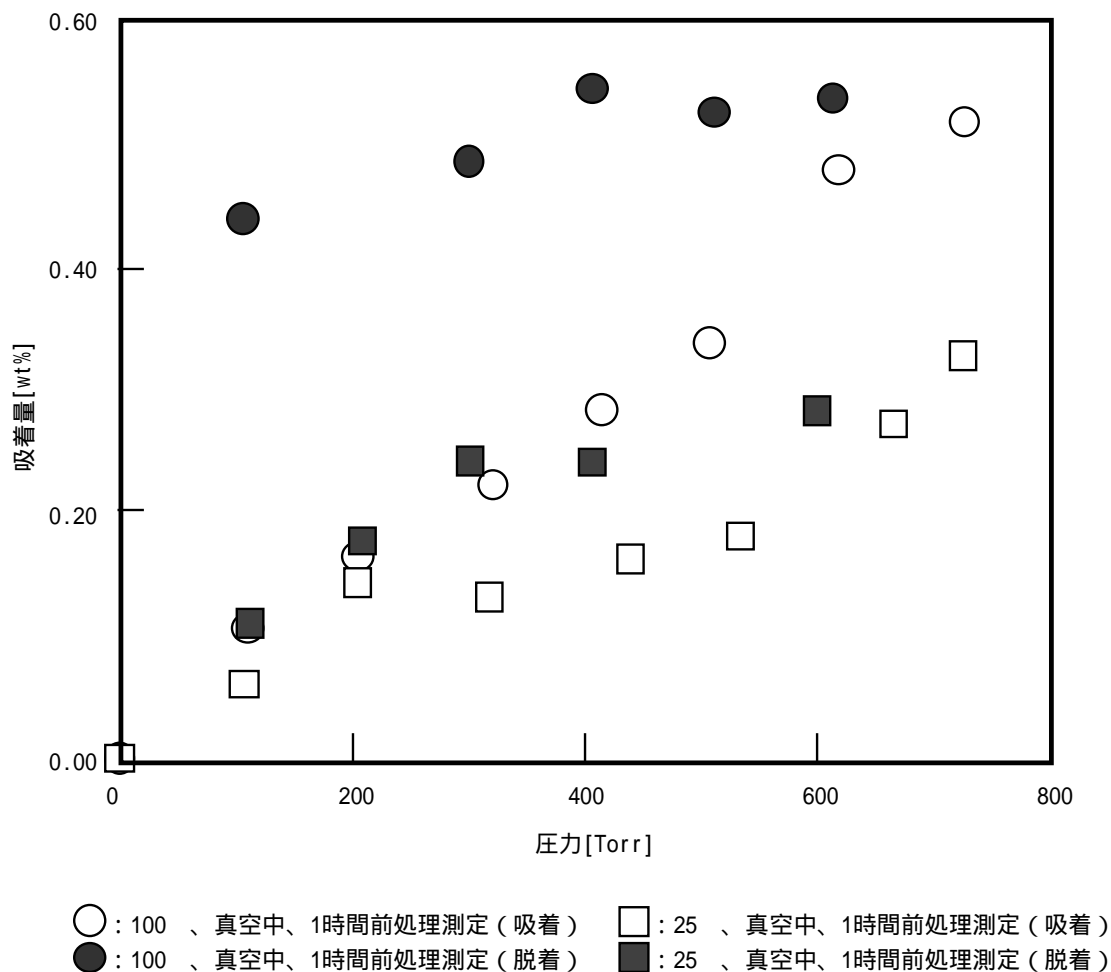


図 12.2.2-4 前処理条件を変えたときの室温における水素吸着量の変化

非平衡メタン改質型ガスタービンシステムの調査研究

天然ガスの主成分であるメタンは、水蒸気の存在下で水素リッチガスに改質する。この反応は吸熱反応であるため、ガスタービンの排熱を化学的に回収して発電効率を向上させることができる。

本年度は、昨年度の研究成果を受け、分離改質器の仕様検討と詳細設計によりシステムの成立性を評価した。市販のシンプルサイクル4 MW機を用いた非平衡メタン改質GTのシステム計算を基に改質器を概念設計した。その結果、改質器は、水素透過膜の透過係数が $10^{-7} \text{ mol/s/m}^2/\text{Pa}$ では非平衡の効果が小さく実現が難しいことなどが解った。

平衡型ではメリットがあり、後は企業の実用化を待つ段階である。非平衡型については、膜の技術革新がないとメリットが出ない状態である。

本研究で設計したモジュールでは、非平衡型により効率は上がるが、その分ガスタービンの背圧が上がり、トータルとしてはあまり効果がなかったという結果である。メンブレンリアクターその

ものが悪いというものではない。来年度は、継続研究を実施せず、水素透過膜の技術動向を注目することにする。

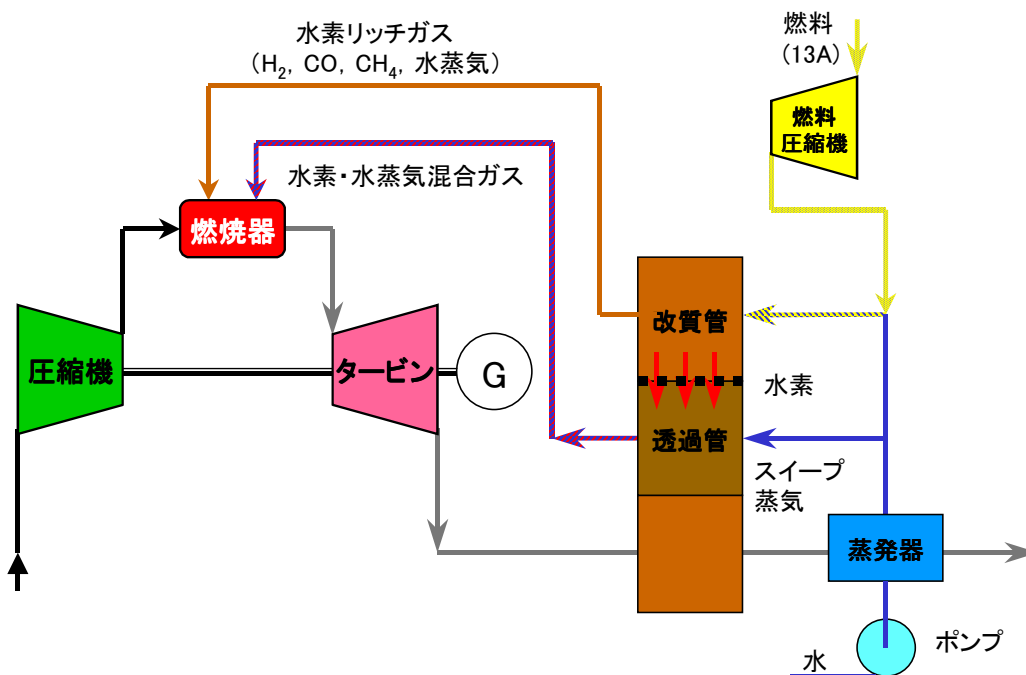
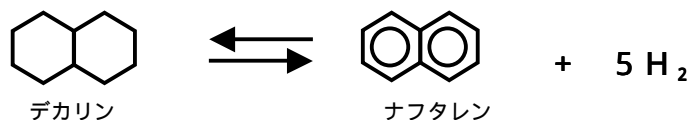


図 12.2.2-5 非平衡メタン改質ガスタービンシステムの概略

過熱液膜方式によるデカリン / ナフタレン系の新規水素化・脱水素化を用いた水素貯蔵システム技術研究

炭化水素系の化学媒体は、水素含有量の大きさや液体であるが故の、ガソリン並のハンドリングの良さから、車載用水素キャリアとして有力な候補であると考えられている。

デカリン脱水素 / ナフタレン水素化触媒反応は、水素貯蔵密度が7.3 wt%におよぶ。

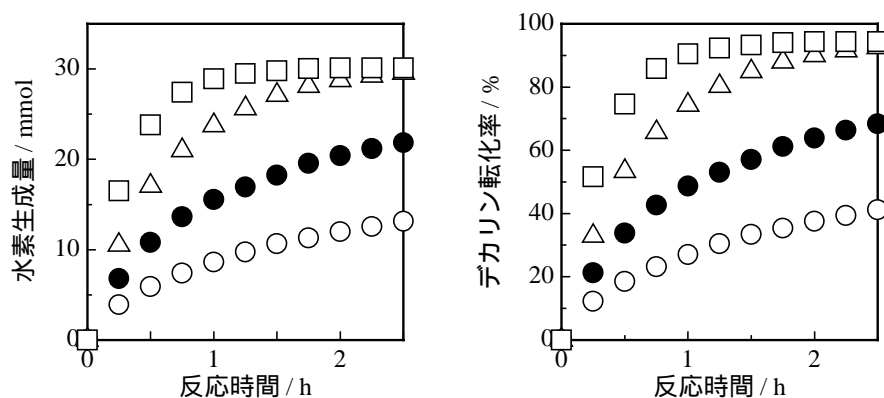


昨年度の研究により、デカリンの脱水素反応における新規な脱平衡法として、「過熱液膜型脱水素触媒反応方式」が見出され、今後の研究展開によって本反応方式の特徴をより定量的に評価できる可能性があることが明らかとなった。今年度は、更なる転化率の向上を目指した過熱液膜型脱水素反応器による実験を進めるのと並行して、デカリン / ナフタレン系の水素貯蔵輸送媒体を用いた燃料電池自動車用全体システムの設計に必要な、より現実的な課題をクリアーするための諸調査・研究を実施した。

結果、例えばPt-Re複合触媒によるデカリンからの水素生成試験では、280 °Cの外部加熱条件でほぼ7.3wt%分の水素放出（理論上100%）となった。

来年度は基礎研究にステップアップし、過熱液膜方式脱水素連続反応のベンチスケールテスト装

置(反応器容量：5 L)を新設/運転して、スケールアップ効果の確認、反応工学的解析、化学工学的解析を行う予定である。ステーション用と車載用の2条件について、コスト評価をすべきであり、燃料電池自動車(F C V)を巡る昨今の状況を踏まえ、F C V搭載用水素タンクへの応用を念頭に置いた工学的検討(装置設計、性能評価等)を重視し、来年度も継続して研究を行うよう調整する。



触媒：Pt/C (5 wt-metal%)
 触媒量 / 基質量比：300 mg / 1.0 ml
 反応条件：沸騰還流 (冷却 5 °C、外部加熱 210 ()、
 240 ()、260 ()、280 ())

図12.2.2-6 炭素担持白金触媒によるデカリンからの水素生成の加熱温度依存性

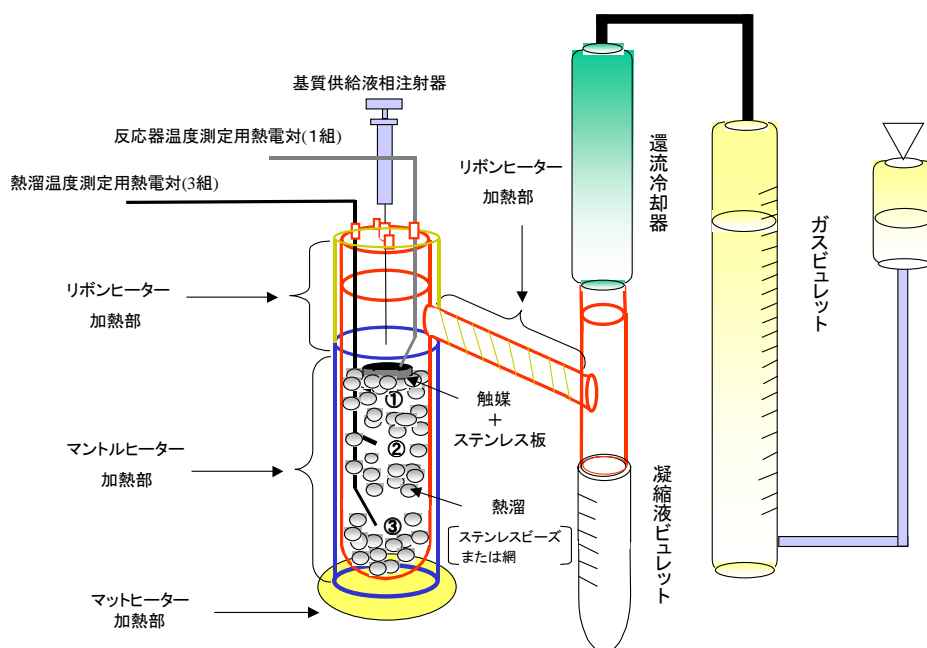


図12.2.2-7 連続式デカリン脱水素反応解析装置

天然ガスを原料とした二酸化炭素を発生させない水素製造法、副産物の評価

昨年度、プラズマを用いたメタンからの水素製造法について調査研究を行った。結果、ノルウェーのKvaerner社のプラズマ水素リフォーマー技術は、実用化レベルの注目すべき技術であることが分かった。但し、生成カーボンについては主にタイヤ等のラバー原料に使用されており、高付加価値への展開はそれほど進められていないようである。本年度は、プラズマプロセスでメタンから水素を生成する際に得られるカーボン材料の高付加価値利用技術の可能性確認実験と、天然ガスをベースとしたCO₂の発生が少ない水素製造プロセスの体系的なまとめを目的として調査研究を行った。主な結果は、以下の通りであった。

- ・Ar、N₂およびAr + N₂混合ガス中でのプラズマにメタンを導入して発生した水素量を求めたところ、メタン転化率：96%以上が確認された。
- ・プラズマ反応により生成したカーボンは、Arプラズマの場合、疎水性を示し、N₂プラズマおよびAr + N₂プラズマの場合は親水性を示した。インク用カーボンとしての可能性が認められた。
- ・天然ガスから水素 1 Nm³生成するのに必要な電力エネルギーは16～70kWhであり、この値はKvaerner社の1.3kWhに比べると大きかった。

二酸化炭素を発生させずカーボンとして貯蔵する考えは良いが、本研究のように副産物を原料として使用すると最終的には焼却場で焼却される。従って、二酸化炭素の削減には繋がらないと考える。

副生カーボンを得るとしてもエネルギー的には無駄が多い。メタンから水素を製造するコストとメタン燃焼ガスから二酸化炭素を分離し海中に沈めるコストを比較し、前者が優位であれば実施すべき研究である。本年度にて研究を一旦中止し、例えば、炭素税が導入され、二酸化炭素分離、貯蔵が現実化された場合にコストの再評価をすることにする。

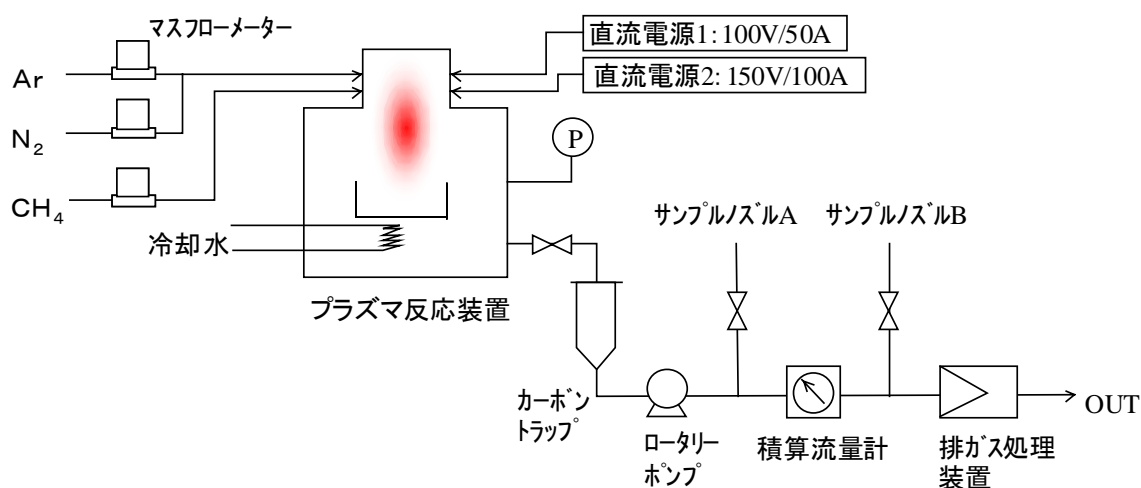


図12.2.2-8 本実験で使用したプラズマ反応装置のフロー図

(2)平成13年度基礎研究結果の評価

磁気冷凍法による水素液化技術の基礎研究

本テーマは、平成12年度より基礎研究に着手している。本年度は、10kg/日規模の磁気冷凍水素液化技術において、水素液化のキーポイントとなる要素技術調査と基本設計を行い、磁気冷凍法による水素液化の実現可能性を調査した。

10kg/日プロトタイプ磁気冷凍法による水素液化機の直列・並列AMRLの予備設計に関するシステム分析、AMRLのステージ1向けの磁気冷凍蓄冷器設計・製作、圧力特性と熱特性の測定、磁気冷凍蓄冷器をヒートシンクと熱負荷に接続する伝熱流体のフロー・サブシステムの設計、製作および試験を行った。

具体的には、磁気冷凍法水素液化機の蓄冷器試作として、第1段を選択した。第1段の温度範囲は200Kから300Kである。第1段蓄冷器の各パーツ、サイズ、組立て法を決定した。伝熱計算より、磁性材料として径250 μ mの微粒子状を採用し、磁性材料の加工法を決定し、エポキシ樹脂コーティング方式でモノリシックな第1段蓄冷器を試作した。なお、ガドリニウムと3種類の $Gd_{1-x}Dy_x$ 合金の磁性材料を使用している。蓄冷器を通しての窒素流量、圧力降下からレイノルズ数にて性能を無次元化し、圧力降下試験により、所定の性能があることを確認した。

本年度、蓄冷器は回転型タイプから静止型タイプへ設計変更された。変更理由を以下に述べる。10kg/日のプロトタイプ磁気冷凍水素液化機を試作し、試作機運転データから磁気冷凍水素液化機の実現性について検証することが本基礎研究の目的である。回転型タイプ蓄冷器を採用した場合発生する、ヘリウムガスのシール問題は現在のところ解決されていない。従って、蓄冷器を静止型タイプに変更し、ヘリウムガスシール問題を回避することにした。今回の変更により、「磁気冷凍法による水素液化の基礎研究」評価上の本質的問題はないと考える。なお、ヘリウムガスシール問題は、引き続き、改良、対策の検討を行い、将来の水素液化大容量型へ対応することにする。

磁気冷凍法による水素液化装置は、効率、初期資本、設置スペース等から液体水素製造コストを大幅に下げることがある。来年度、プロトタイプ試験機を試作することにより、磁気冷凍法による水素液化機実現の可能性を評価することは、大変意味のあることである。来年度も継続研究を実施するよう調整する。



図12.2.2-9 製作した第1段用蓄冷器

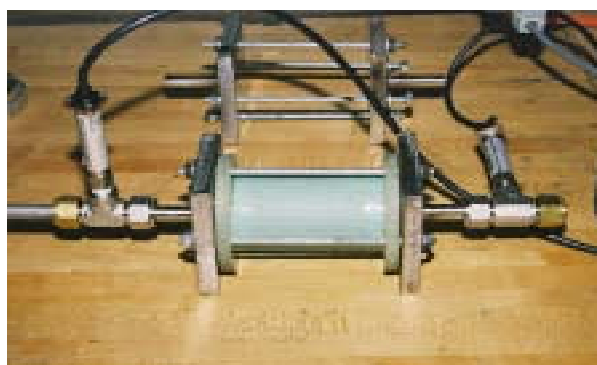


図12.2.2-10 圧力降下データ測定状況

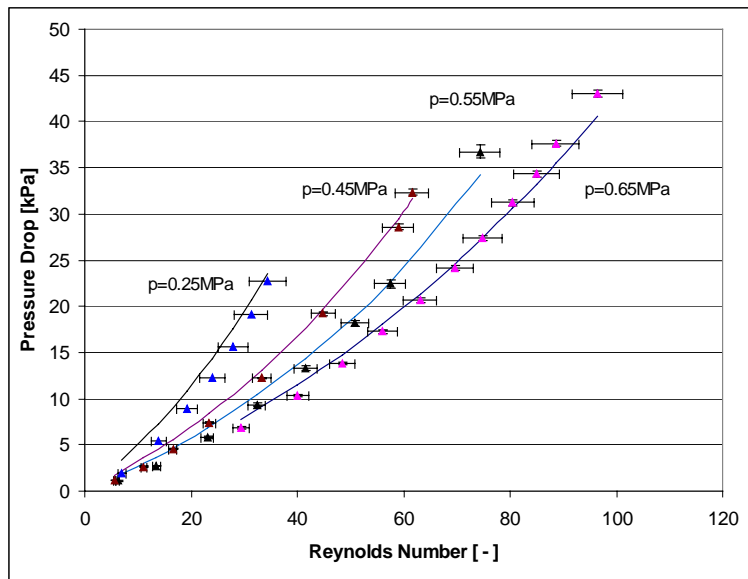


図 12.2.2-11 第 1 段用蓄冷器の圧力降下データ（レイノルズ数で整理）

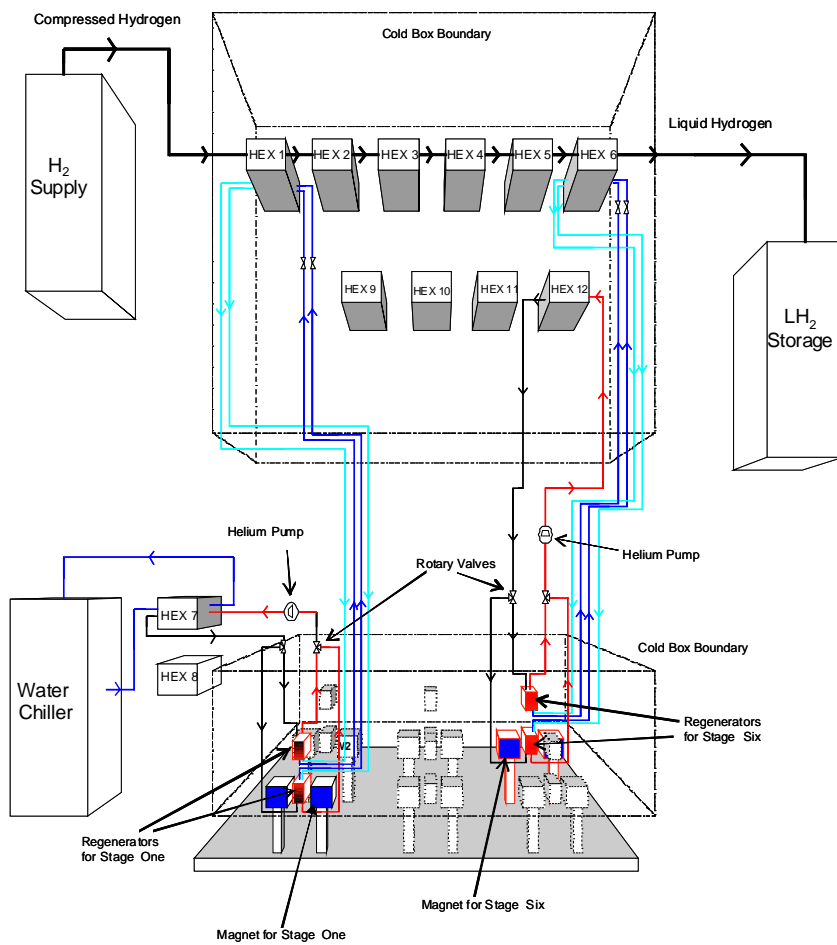


図 12.2.2-12 プロトタイプ水素液化機のフロー・システム

磁気冷凍装置用材料調査研究

本研究は、「磁気冷凍法による水素液化技術の基礎研究の一環として、日本国内での材料データ確認を行う必要がある。」との平成12年度委員会コメントに基づき実施するものである。

磁気冷凍においてその性能の基本となる概念は、外部磁場に対する磁性体の磁気エントロピー変化によって誘起される熱量効果（磁気熱量効果）である。しかし、エントロピーは直接観測可能な物理量ではないため、測定値や計算値をもとに換算する必要がある。本研究では、磁化測定および比熱測定によってエントロピーの温度・磁場依存曲線を求め、冷凍サイクルの基礎データを得た。また、磁気構造や磁気転移温度を調べることにより、磁性材料の品位を評価した。熱特性としては、熱伝導率および熱膨張率の測定、磁性材料の熱物性評価を行った。

- ・Er-Dy-Al系：測定値はおおよそ文献通りの値を示し、特性は良好である。
- ・Gd(SiGe)系：複雑な1次転移と2次転移の複合構造をもつ。磁化からのエントロピー変換は困難。
- ・Dy-Gd系：200K近くでDyとGdの競合磁性が見られるが、使用が想定されている200K以上、高磁場（ $> 1\text{ T}$ ）では大きな問題にはならないと考えられる。ヒステリシス特性も問題ない。
- ・熱伝導率：SUSなどと同等と考えられる。
- ・試料全般：希土類金属間化合物は一般的に脆く、酸化に弱い。切断面からこの傾向が見られる。
- ・熱膨張率：今後測定するが、磁気転移温度で変化が予想され、変化量によってはサイクル変化によるクラック発生の可能性も考慮する必要がある。

磁性材料の評価は、プロトタイプ液化試験機製作の上で重要である。今年度、費用、期間的に実施できなかった磁性材料調査があり、引き続き来年度も実施するのが望ましい。なお、本調査にて、日本側でのチェックを行うことが出来るメリットもあり、来年度も継続して研究を実施するよう調整する。

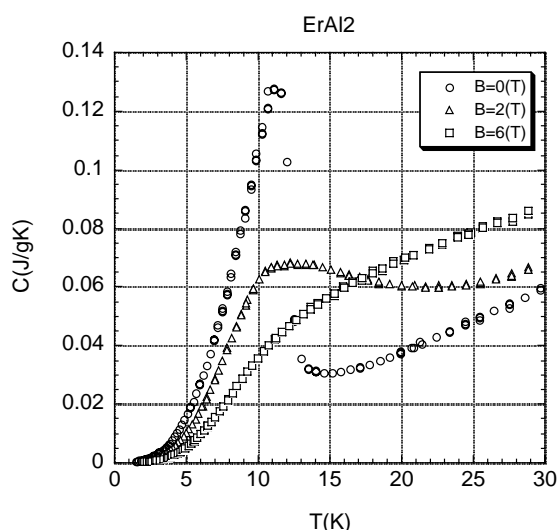


図12.2.2-13 ErAl₂比熱測定結果

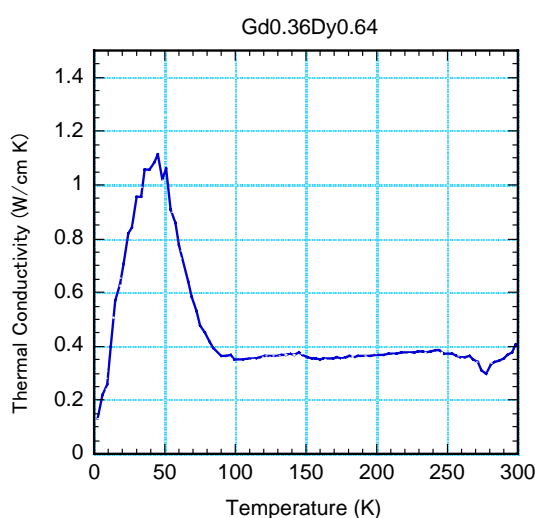


図12.2.2-14 Gd_xDy_{1-x} (X=0.36) の熱伝導率測定結果

12.2.3 新規開発分野・項目の検討

これは、本研究の目標であるWE - NETプロジェクトに反映すべき有望技術を検討し、「新規開発分野・項目の提言」に至るためのものである。今回の検討では、白金族代替触媒開発が重要であることが分かり、タスク12では平成14年度に調査研究を実施する予定である。

(1) 白金族代替触媒開発の必要性

白金を中心とする白金族（白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRh、ルテニウムRu、イリジウムIr、オスミウムOs）は、その資源量の希少性、生産地の遍在性（南アフリカとロシアで白金、パラジウム、ロジウムとも90%以上）、寡占性（大手4社で80%）などから、利用量によっては市場が大きな影響を受ける可能性が指摘されている。

表 12.2.3-1 主要白金族の世界年間供給量（t/y） 表 12.2.3-2 主要白金族の地域別年間供給量

主要白金族	1999年	2000年	2001年
Pt	151.5	164.6	173.5
Pd	250.7	242.6	234.2
Rh	15.6	23.8	17.6
Ru	12.8	13.7	不明
Ir	2.89	3.86	不明

（t/y）					
	南アフリカ	ロシア	北アメリカ	その他	合計
Pt	121.3	16.8	8.4	5	151.5
	南アフリカ	ロシア	北アメリカ	その他	合計
Pd	58.2	167.9	19.6	5	250.7
	南アフリカ	ロシア	北アメリカ	その他	合計
Rh	12.8	2	0.6	0.2	15.6

(2) 白金代替触媒の開発動向調査

事前調査として、白金代替触媒の開発動向調査を実施した。

現在、開発中の低温型燃料電池では、白金をはじめとする貴金属およびその合金が電極触媒として用いられている。新しい高活性な酸素還元触媒の開発を目的とした研究が求められていることが判明した。

12.3 今後の方針

本研究では、WE - NETプロジェクトの将来に有益な示唆および提案を行う目的を達成するため、WE - NETプロジェクトで現在研究開発が行われていないあらゆる技術を対象に調査・研究を進めていく。

水素液化技術については、平成12年度より「磁気冷凍法による水素液化技術の基礎研究」に着手し、来年度には、磁気冷凍法による世界最初のプロトタイプ水素液化機を試作する予定である。

水素貯蔵技術については、平成12年度に「ナフテン系水素貯蔵媒体の新規脱水素反応」の調査を行い、有望なシーズを発掘した。平成13年度では「過熱液膜方式によるデリカン/ナフタレン系の新規水素化・脱水素化を用いた水素貯蔵輸送システム技術研究」にフェーズ移行し、実験室レベルでは本手法の過熱液膜状態での水素発生の優位性を確認できた。なお、来年度には規模を大きくして、想定実用規模の1/20スケール過熱液膜方式脱水素連続反応装置を試作する予定である。

現時点ではWE - NETプロジェクトで取り上げる必要はないと判断したものであっても、その後の研究開発の進捗によっては有望になる可能性がある。今後ともWE - NETプロジェクトの有効性を保つために、関連技術の動向を常に監視していく必要があると考える。