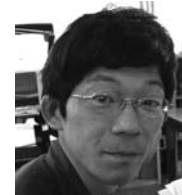


# 有機ハイドライドからの高純度水素回収技術開発

中央技術研究所  
水素・新エネルギー研究所 水素貯蔵・輸送グループ

せがわ あつし  
瀬川 敦司



## 1. はじめに

究極のエコカーと呼ばれる燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle, 以下 FCV) に水素を供給するためには、ガソリンスタンドと同様な水素ステーションが必要となるだけでなく、水素を貯蔵し、輸送可能なインフラを整備しなくてはならない。水素の輸送手段としては、高圧水素輸送法、液体水素輸送法が知られており、水素・燃料電池実証プロジェクト (JHFC) により、さまざまなタイプの水素ステーションの実証試験が行われている<sup>1)</sup>が、20MPa 以上となる高圧水素、あるいは液化温度が  $-253^{\circ}\text{C}$  である液体水素を効率よく、安価に輸送するためには新たな技術開発が必要である<sup>2)</sup>。第三の水素の輸送方法として、最近注目されているのが、有機ハイドライド法である<sup>3-5)</sup>。水素を有機ハイドライド、例えばシクロヘキサンやデカリンといった芳香環水素化合物に貯蔵し、常温常圧の液体として取り扱うことで、ガソリン同様タンクローリーなど既存の設備、インフラを利用した、低コスト輸送が可能となる。

新日本石油 (株) および (株) 日立製作所は、2005-2007 年度に実施された (財) 石油産業活性化センターの将来型燃料高度利用研究開発事業に共同で参画し、「有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発」を実施してきた<sup>6-8)</sup>。石川、島田らは、オンボード向け小型脱水素システムとして、マイクロリアクター技術が適用できること<sup>9)</sup>、また能島らは、水素の圧縮工程を不要とする有機ハイドライドオンボードシステムがエネルギー効率に優れていること<sup>10)</sup>を示してきた。この事業で培った技術をベースに新日本石油 (株) では、2008 年度から (財) 石油産業活性化センターの将来型燃料高度利用技術開発事業において、「有機ハイドライドからの高純度水素回収技術開発」を実施している。本報告では、この技術開発状況について述べる。

## 2. 有機ハイドライドシステム

本事業が目指す有機ハイドライドシステムの概要を図 1 に示した。本システムでは、有機ハイドライドとして、メチルシクロヘキサン (MCH) を選択している<sup>11)</sup>。トルエンを製油所で水素化し、MCH とすることにより、製油所水素

を液体に貯蔵し、既存のガソリンスタンド網、タンクローリーを利用して、輸送する。ガソリンスタンドでは、小型水素回収装置にて、脱水素反応により回収された水素を FCV に供給し、生成したトルエンはタンクローリーで製油所に戻され、水素化して繰り返し利用される。つまりこのシステムならば、水素を取り扱いやすい液体として、貯蔵・輸送することにより、既存の設備をそのまま利用して、水素社会を実現することができると考えられる。また製油所水素は必ずしも高純度である必要はなく、純度の低い低コスト水素からでも MCH を介して、高純度水素を得ることができる可能性も示されている<sup>12)</sup>。大きな課題のひとつは、ガソリンスタンドに設置できるような小型水素回収装置の開発で、これが本事業の目的である。

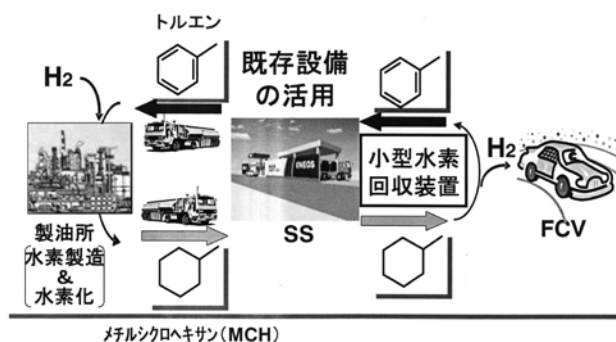


図 1 有機ハイドライドを用いた水素輸送システム

## 3. マイクロリアクターの積層化

水素ステーションに適用可能な水素回収装置として、リアクターを給油機並みにコンパクト化することを目指している。小型化のためのキーテクノロジーがマイクロリアクター技術である。その構成を図 2 に示す。平板金属上に触媒層と水素分離膜を重ねた構造をしており、脱水素反応により、得られた水素を即座に高純度化することができる。マイクロリアクターの特長は、リアクター体積に比べ、反応表面積を大きくすることができるため、高速熱伝導、高速拡散が可能となり、結果として、反応装置を小型化することができる点である。さらに水素分離膜を内蔵することで機能が集積されており、かつ積層化により、スケールアップ、すなわち水素発生量を増大させることができると考えられ

る。図2は単層リアクターを示しており、その開発状況については、石川らが発表している<sup>7)・9)</sup>。今回は積層化を進めた4層品の開発状況について述べる。

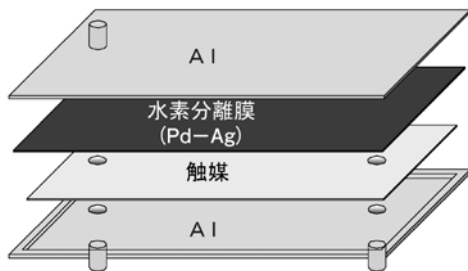


図2 単層マイクロリアクターの構成

図3に今回、試作した4層マイクロリアクターの外観を示す。このリアクターには4枚の触媒層と4枚の水素分離膜層、さらに熱交換のための高温ガス流路が組み込まれている。リアクター容積は384mlで、2.5L/min以上の水素発生を目標とした設計である。高温ガスを供給し、リアクターを加熱しながら、MCH供給量を2.3 ml/minから11.8 ml/minまで変化させ、MCH転化率および水素発生量を調べた結果を表1および図4に示す。なお今回は、プレート型脱水素触媒の性能を把握するための試験を行ったため、脱水素反応後、水素分離膜透過前の水素量を測定した結果を示した(表1)。

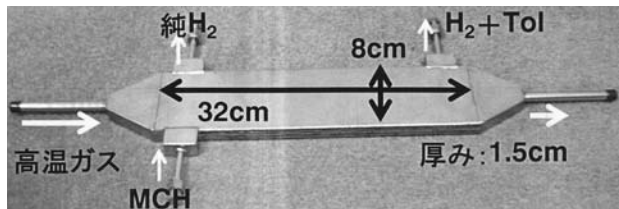


図3 4層積層マイクロリアクター

表1 4層品の水素発生量

MCH供給量 ml/min	2.3	3.9	9.0	10.6	11.8
水素発生量 L/min	1.2	1.9	3.6	3.8	3.9

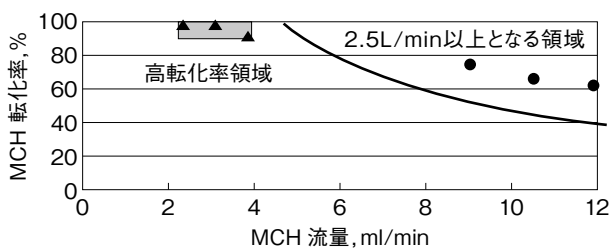


図4 4層品の評価結果まとめ

標準的なMCH供給量の「高転化率領域」では、MCH転化率が90%以上となることを確認し、さらにMCH供給量を多くした「高水素発生領域」ではMCH転化率は低下

するものの、水素発生量を目標である2.5L/minを大幅に上回る3.9L/minにまで到達<sup>13)</sup>させることができた(図4)。

なお本結果より、例えば実運転においては、通常は「高転化率領域」で運転を行い、水素がたくさんほしいときには、「高水素発生領域」で運転を行うといった方法が考えられる。わずか384mlのリアクター容積で3.9L/minもの水素を発生させることができ、脱水素反応装置の大幅なコンパクト化の可能性を示すことができたといえる。

4. 有機ハイドライドステーション高効率化検討

有機ハイドライド型の水素ステーションの最大の弱点は、脱水素に熱を必要とし、さらに水素ステーションには適当な排熱が存在しないために総合エネルギー効率が低下してしまうことによると思われる。

たとえば、過去の報告において高圧水素型(20MPaで100km輸送)と有機ハイドライド型水素ステーションのWell to Tank (WtT) 効率を比較した結果<sup>10)</sup>では、高圧水素型53%に対し、有機ハイドライド型46%と有機ハイドライドのWtT効率が低いことが指摘されている(表2)。これは、脱水素工程で大幅にエネルギー効率が低下してしまうことが原因である。

表2 従来の高圧水素型と有機ハイドライド型ステーションの総合効率比較結果

	水素製造まで	圧縮20MPa	水素添加	輸送100km	脱水素	圧縮80MPa	Well to Tank
高圧水素	61	96	-	95	-	95	53
有機ハイドライド	67	-	98	99	78	91	46

そこで、本報告では、ステーションにコジェネレーションシステム(CGS)を設置し、脱水素反応に必要な熱とステーションで使用する電気を創り出すことでWell to Tankの総合エネルギー効率を向上させることができないか検討した結果を述べる。

CGSを設置した場合のWtT効率計算は、図5のモデルで行った。その際、CGSの役割は脱水素に必要な熱を供給するものとし、余剰電気が生じる場合は、水素だけでなく、電気も供給可能なステーションとした。また系統電力を使用する場合は一次エネルギーから考慮し、効率を算出することとした。なお今回のシミュレーションは全て、定常運転条件にて実施した。

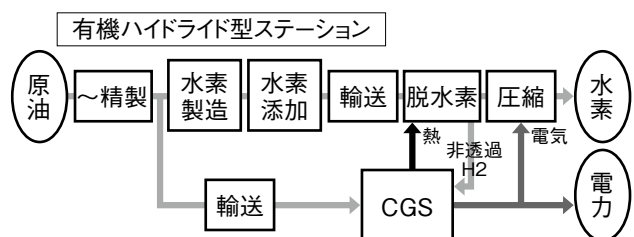


図5 CGS設置の有機ハイドライドステーションモデル

系統電力を使用する場合は一次エネルギーから考慮するという考えに基づき、高圧水素型ステーション (300Nm<sup>3</sup>/h 級、20MPa で 100km 輸送) の WtT 効率の再計算を行った。圧縮器に使用する 108kWh は系統電力を用いているため、ここでは火力発電を想定し、発電効率、送電ロスなど考慮し、一次エネルギー換算すると、先の 108kWh の電力のためには 3 倍近くの 1302MJ ものエネルギーが必要となることがわかる (図 6)。新しいモデルに基づく再計算の結果、従来 53% であった WtT 効率は、300 Nm<sup>3</sup>/h の水素のエネルギー 3780MJ を分子とし、全一次エネルギー (水素製造に必要なエネルギー 6485MJ と圧縮に必要なエネルギー 1302MJ の和) に相当する 7787MJ が分母となることから、WtT 効率は、従来計算法より 4 ポイント低下し、49% となる。

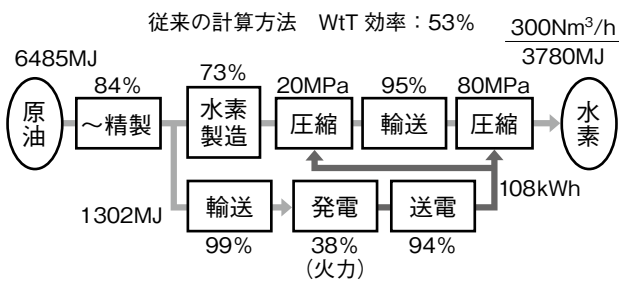


図 6 高圧水素型ステーションの WtT 効率再計算結果

続いて、CGS を設置した有機ハイドライドステーションの WtT 効率を計算する。ここで CGS として、発電効率が 45%、熱効率が 40% の固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell、以下 SOFC) を設置した場合で熱利用率を 65% とすると、図 7 に示すように 300Nm<sup>3</sup>/h の水素だけでなく、373kWh の電気も供給可能なステーションとなり、水素 (3780MJ) と電気 (1342MJ) の和を分子とし、水素製造に必要なエネルギー 6410MJ と CGS の燃料エネルギー 4100MJ の和を分母として計算される WtT 効率は、49% となり、さきほど示した高圧水素型とほぼ同等の効率となることがわかった。

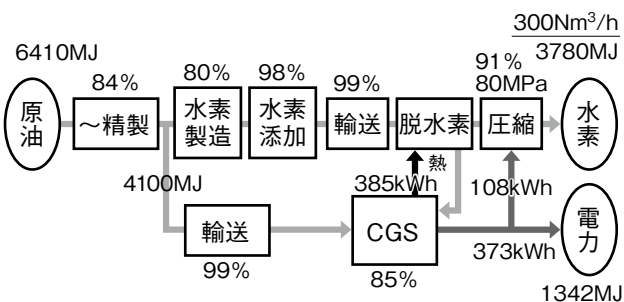


図 7 CGS 設置の有機ハイドライド型ステーションの WtT 効率

これまでの計算結果は、輸送距離 100km の場合であったが、さらに輸送距離を変えた場合についての検討結果を紹介する。横軸に全輸送距離、縦軸に輸送効率を取る

と図 8 の通り、有機ハイドライドが優位となる<sup>14,15)</sup>。これは、20MPa 高圧水素の場合、重い鋼製の高圧ポンペを運ばなければならないため、一回の輸送で運べる水素量が少なくなってしまうためである。また、軽量である複合容器による 40MPa 高圧水素の輸送と比較しても、水素貯蔵密度の高い有機ハイドライドが優位となる。このように輸送距離が長くなればなるほど、従来のガソリンと同じ方法で輸送できる有機ハイドライドが有利となる<sup>16)</sup>。

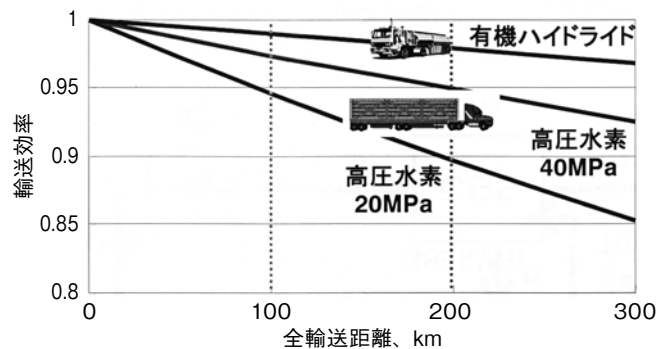


図 8 輸送距離と輸送効率の関係

輸送効率の差をふまえ、全輸送距離と WtT 効率の関係を図 9 に示した。CGS として例えば SOFC のような発電効率の高い (45%) 機器を設置した有機ハイドライドステーションでは、輸送距離 100km で高圧水素 20MPa 輸送と同等、200km で 40MPa と同等程度となることがわかる。

このように、従来エネルギー効率が低いのが欠点と言われていた有機ハイドライド型ステーションにおいても、分散電源を有効に利用することでエネルギー効率を向上させられる可能性のあることがわかった。

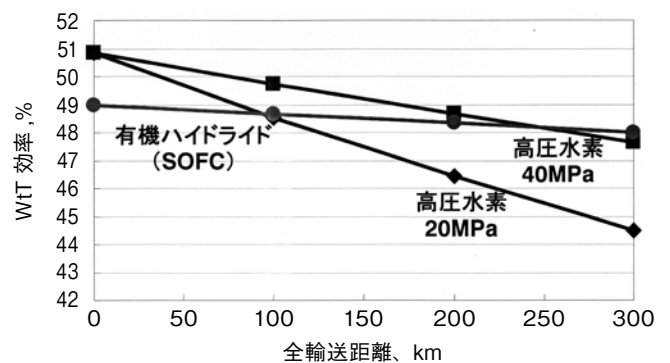


図 9 全輸送距離と WtT 効率

6. おわりに

高圧水素輸送型あるいは液体水素輸送型の水素ステーションはすでに実証試験が行われているのに対し、有機ハイドライド型ステーションについては、これまで実証試験の例がなく、他の水素ステーション方式に比べ、遅れを取っているのは否めない。現在の事業の次のステップでは実証試験段階へ進み、その過程でさまざまな規制を適正化しながら、実用化へと駒を進める予定である。

また有機ハイドライドの輸送効率の高さ、すなわち輸送距離が長くなればなるほど有利になる点に着目すれば、この技術は単にステーションへ水素を輸送するだけにとどまらず、超長距離輸送、例えば海外から日本へ再生可能エネルギーを安価に輸入するといった輸送方法にも適用できる可能性がある。

有機ハイドライドによる水素輸送システムは、製油所でのCO<sub>2</sub>分離回収・貯留技術あるいは再生可能エネルギーからの水素製造技術と組み合わせることで、2020年までにCO<sub>2</sub>を1990年比で25%削減、2050年までにCO<sub>2</sub>を80%削減するという鳩山政権の大目標達成の一助になりうると考えている。

#### 謝辞

本事業は、経済産業省の補助金により、(財)石油産業活性化センターが実施している「将来型燃料高度利用技術開発」事業の一環として行われたものである。

#### － 引用文献 －

- 1) 第1期 JHFC プロジェクト報告書 (2006)
- 2) (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構；平成 17～18 年度成果報告書、水素供給価格シナリオ分析等に関する研究 (2007)
- 3) 岡田佳巳ら；水素エネルギーシステム, Vol.31, No.2, P.8 (2006)
- 4) 岡田佳巳ら；水素エネルギーシステム, Vol.33, No.4, P.8 (2008)
- 5) 伊藤直次；触媒, Vol.51, No.4, P.281 (2009)
- 6) (財) 石油産業活性化センター；将来型燃料高度利用研究開発報告書、PEC-2005L-02, P.4-1 (2006)
- 7) (財) 石油産業活性化センター；将来型燃料高度利用研究開発報告書、PEC-2006L-01, P.173 (2007)
- 8) (財) 石油産業活性化センター；将来型燃料高度利用研究開発報告書、PEC-2007L-01, P.189 (2008)
- 9) 石川敬郎、島田敦史ら；第 37 回石油・石油化学討論会講演要旨集 P.174 (2007)
- 10) 能島雅史ら；第 37 回石油・石油化学討論会講演要旨集 P.175 (2007)
- 11) 瀬川、石川；水素エネルギーシステム, Vol.33, No.4, P.26 (2008)
- 12) (財) 石油産業活性化センター；将来型燃料高度利用研究開発報告書、PEC-2007L-01, P.15 (2008)
- 13) 瀬川ら；第 39 回石油・石油化学討論会講演要旨集 P.95 (2009)
- 14) (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構；水素利用国際クリーンエネルギーシステム第Ⅱ期研究開発 タスク 7 水素供給ステーションの開発
- 15) (財) 石油産業活性化センター；輸送用ライフサイクルインベントリーに関する調査報告書 (2003)
- 16) 瀬川、紺野；第 39 回石油・石油化学討論会講演要旨集 P.96 (2009)