

# 総論：ケミカルズとしての水素 —低炭素社会への一つの道

齊藤 泰和

東京理科大学工学部

162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

## Hydrogen as Chemicals —A Way toward the Low-Carbon Society

Yasukazu SAITO

Tokyo University of Science

1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

Hydrogen is an important energy-carrier because of its potential merits on storage and transportation in contrast to electricity, notwithstanding explosive reactivities of molecular hydrogen in air. Renewable energies are congenial to chemicals in order to overcome their weak points of diffusiveness and unsteadiness. Organic-hydride carriers are suited especially to overseas-transport of large-scale wind energy, which is blessed, for example, in Patagonia or Alaska. Since organic hydrides can provide hydrogen catalytically at the temperatures of waste heats, the blast furnace in ironworks or ICE automobile on-boarded would economize cokes or car-fuels through hydrogen-added combustion. Chemical recuperation of waste heats, accompanying CO<sub>2</sub> reduction, would open a way toward the low-carbon society.

**Key words:** Storage of renewable energies, Oversea transportation, Recuperation of waste heats, CO<sub>2</sub> reduction

### 1. はじめに

低炭素社会の実現には、水素の利用が欠かせない。また自然エネルギーの活用には、太陽光発電であれ風力発電であれ、希薄性をカバーする高いエネルギー変換効率と変動性を補う貯蔵システムが必要で、ケミカルズとしての水素に対する期待は今後ますます大きなものとなる。

しかし水素は危険と隣り合わせである。水素酸化の化学を充分踏まえた上で、水素をどう使いこなすか、考えねばならない。また、燃料電池車のための水素貯蔵と海外自然エネルギーの大量輸送とは、おのずから視点が異なる。低品位廃熱の回生に関わる省エネ技術も関連する。

本稿は、水素のそのような役割のラフスケッチである。

### 2. 水素の安全性

水素をケミカルズとして取り扱う際に何より欠かせないのは、安全性に対する心配りである。水素分子が危険視されるのは、次の3点に由来する[1]。

- 1) 広い爆発限界。下限は小さく、上限は大きく、しかも高温ほど拡大する。薄くても濃くても、発火源は近づけないこと。
- 2) 低い着火エネルギー。水素分子の自発着火温度は比較的高いのに、金属表面上などで解離水素が生じると簡単に反応する。錆も怖い。
- 3) バックファイヤーしやすい。水素の酸化反応は連鎖

機構で進むため速度が大きく、低質量による長い平均自由行程のため、火炎が移り易い。

水素は空気中に洩れるとごく僅かなエネルギーで火が着き、普通なら消えてしまう狭間でも、水素火炎は通り抜ける。しかも燃焼によって生じた圧力波は未燃焼ガスを伝播する際に、圧縮加熱のもたらす温度上昇が伝播速度を高めて先行する波を追い越し、衝撃波を形成することがある。そこで誘発される化学反応の発熱が衝撃波にエネルギーを与え続けると、火炎伝播の定常速度は音速を超える。爆轟 (detonation) と呼ばれ、その破壊力は、音速以下で火炎伝播する爆燃とは比べものにならない。

水素は爆発限界 (4.0~75.0%) ばかりでなく爆轟限界 (18.3~59.0%) も広い。まさに警戒を要するケミカルズなのである。

水素の酸化反応はラジカル連鎖機構で進行する。開始過程の主経路は① $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2$  (55 kcal の吸熱) で容易に進むものではなく、自発着火は起きにくい。副経路は② $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  または  $2\text{OH}$ 。ラジカル種が蓄積すると、数が増える③ $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  と④ $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$  の連鎖分岐、および⑤ $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  の連鎖移動が大きな寄与を占めるようになる。③は吸熱 (15kcal) であるが困難とは言えず、④は反応熱がゼロ、⑤は発熱 (14kcal) なので、一旦連鎖反応が始まると①や②は重要でなくなり、③~⑤の速やかな連鎖過程によって水素は酸化されていく。特に連鎖分岐 (③と④) が連鎖停止を上まわると、ラジカル濃度は加速度的に増加し、爆発にいたる。

火花放電でラジカル種を生成させれば、水素の燃焼は容易に始まる。水素燃料駆動のエンジンに、スパーク装置が欠かせない理由である。

ところで水素の安全性はラジカル反応性が要と言ってよい。そのような化学的特性はうまく使いこなせば、内燃機関の燃焼  $\text{NO}_x$  低減に役立てることができる [2]。 $\text{H}_2$  は  $\text{O}$  ラジカル (式④) ばかりでなく、 $\text{NO}$  や  $\text{NO}_2$  ラジカルに対する反応性も高いからである。 $\text{NO}_x$  含有排気循環 (EGR) 技術と組み合わせた内燃機関での水素添加燃焼は、昨今、注目を集めつつある。ただしその際には、安全な車載キャリアーから水素を発生させそのまますぐに燃焼に当てるといような、安全性を考慮したシステムがあらかじめ構築されていなければならない。

### 3. 自然エネルギーと水素の相性

太陽光や風力は、低炭素社会へ向け期待の大きい一次エネルギーである。自然が相手だけに希薄性と変動性が欠点で、どれもひとまず二次エネルギーとしての電気に変え、様々な工夫を施したうえで最終需要に結びつけることになる。蓄電は重要な選択肢の一つであるが、大規模になるほど可能性が狭まる。長距離の送電は損失を覚悟しないわけにはいかない。また電気を船で運ぶことはできない。

エネルギーの長期間貯蔵、遠距離輸送となると、ケミカルズの出番である。しかも日本のような島国は、エネルギー・ケミカルズは石油・石炭・天然ガスのどれも海上輸送に頼らざるを得ない。パイプラインを四通八達させた欧米諸国とは、大きな違いである。特に天然ガスについては、LNG の供給・輸送・貯留を基軸とする大規模システムを独自に構築しなければならなかった。しかし、この成功経験は大きいと思われる。今やエネルギー資源は化石燃料ばかりでなく自然エネルギーについても、海外に目を向けざるを得ない時代となったからである。

ところで国際エネルギー機関 (IEA) が発表した「 $\text{CO}_2$  50%削減シナリオ」によると、2010-2050年の間に必要となる追加発電能力量は、原子力発電ならびに風力・太陽光・太陽熱・水力の自然エネルギーに対して、表1のような期待値が示されている。

表1で原子力に比べ風力に対するIEAの期待が極めて大きいのは、陸上のみならず洋上発電技術の実績を反映しているためである。欧州と北米の電力網システムは、変動性の欠点を含めて風力エネルギーを受け入れ、消費していく。置かれた状況の異なる日本も、違いを踏まえての積極的な対応策を講ずる必要がある。

海外には風力や中小河川水力など、地理的に恵まれながら、地元だけでは使い切れないエネルギー利用資源がなお多く残されている。電気が余れば水素に変え、さらに水素キャリアーにかたちを改め、まとめて海上輸送することで、自然エネルギーによる大規模  $\text{CO}_2$  削減は日本でも策定可能である。国外の天然ガスを液化し国内需要サイトへ大量に運び込んでいる、現行 LNG システムに見合うものである。

地球レベルで考えると、風力エネルギーが最も密度を高めているのは極地方の寒気団である。南極では、南極大陸を周遊する西風海流が南米最南端のホーン岬と南極

表1 IEAの「CO<sub>2</sub> 50%削減シナリオ」  
(2010-2050年)

発電源	追加発電能力(GW/年)	
原子力	32	1GW × 32 基
風力	71	4MW × 17750 基
太陽光	31	ソーラーパネル 215km <sup>2</sup>
太陽熱	20	250MW × 80 基

(OECD/IEA 2008 : IEA 田中伸男事務局長講演('08.10.3(東京)より抜粋。

半島によって狭められ、一部はペルー寒流となって北上する。その上空寒気団がアンデス山脈から西風となってアルゼンチン側に吹き降りると、パタゴニア地方の風となる。年間平均風速は11m/sに達し、アルゼンチン政府はその開発可能発電出力を2.3テラワットとしている[3]。

他方北極では、北極海からベーリング海を経て北太平洋へ吹き抜ける、年間平均風速10m/s以上の北風がアラスカ半島とアリューシャン列島に巨大な風力資源をもたらす。さらに日本の近くには千島列島がある。冬期は西高東低の気圧配置、夏期は北極地方を蛇行する偏西風がカムチャツカ半島にブロックされ、オホーツク海に高気圧を停滞させる。結果として、強い北風が年間を通して吹く。択捉島の年間平均風速は5.7m/s、わが国最大の八丈島5.5m/sを凌駕するうえ、その面積は沖縄本島の2.6倍と大きい。たとえ1%以下でも、ウインドファームにするなら発電能力はギガワットオーダーである[4]。

サハリンの天然ガスは何時か無くなる。千島の風はいつまでも吹く。風力を水素キャリアーに変えて搭載するケミカルタンカーなら、室蘭、横浜、ナホトカなど、ど

こへでも、たやすく往復することができる。

#### 4. 水素キャリアーの役割

発電、運輸、鉄鋼の3産業分野は、低炭素社会の実現に向け二酸化炭素を目に見えて減らすよう、国内外の社会から切実な期待が寄せられている。原子力発電は現実的な対応策の一つであり、乗用車部門での燃料電池車と電気自動車は、是非それぞれの技術課題を克服し、成果を挙げてほしいところである。

燃料電池車にとっては、固体高分子形燃料電池への水素供給のあり方が課題の一つで、現時点の主流は圧縮水素車載である。しかし車載念頭の最新水素貯蔵技術は一貫して米国エネルギー省(DOE)の強い関心事で、表2に示すような注目が列挙されている。

ライバルたる内燃機関(ICE)車の燃料はガソリンあるいは軽油である。乗用車の500km走行を想定すると、ガソリン車なら全容積40L、重量30kg、容器込み重量33kgとされ、圧縮水素(70MPa)はそれぞれ180L、5kg-H<sub>2</sub>、55kg、液体水素は150L、5kg-H<sub>2</sub>、36kgである。

これまで新規水素貯蔵材料として検討されたのは、金属水素化物、無機・有機水素化物、カーボン材料などであるが、DOEを満足させたものはない[5]。

そもそも気体水素の生成・固定化過程が平衡支配なら、獲得する並進エントロピー=一定(23 eu)の条件に加え、 $T = \Delta H / \Delta S$  (at  $\Delta G = 0$ ) の関係が成り立つ。作動温度域Tは水素と貯蔵媒体間の相互作用( $\Delta H$ )の大きさで決まるため、たとえばMgH<sub>2</sub>のように水素化熱の大き

表2 燃料電池車に期待される水素貯蔵性能 (2010年目標)

項目	目標	水素貯蔵特性
航続距離	30マイル以上	高いエネルギー貯蔵容量
加速/運転	ICE車並み or 以上	高いエネルギー重量密度
車内スペース(座席・トランク用)		高いエネルギー容積密度
充填時間	3分程度	高速操作性(熱水素とも)
運転温度	-40℃~60℃	寒冷・高地~高日照地
安全性	基準全ての順守	コード・標準(変更対応も)
耐久性	ICE車並み	貯蔵装備の繰り返し寿命
価格	ICE車並み	低い貯蔵システムコスト

[www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/)より抜粋

い貯蔵材料は高い分解温度を必要とし、カーボンナノチューブのような物理吸着程度の相互作用なら、水素吸蔵能力は液体窒素温度にして初めて発揮される[6]。熱力学要因とは別に、重量および容積あたりの貯蔵密度、あるいは、水素の吸収・放出速度と付随する熱の排出・供給速度制御が課題である。そのうえ、コストはどうか、循環利用に対する適性はどうか、と畳みかけられるので、最適解はなかなか出てこない、という状況にある。

水素キャリアは乗用車への車載ばかりでなく、それを街なかで供給する水素ステーションにも、家庭用定置型の燃料電池に対しても、最適解が求められる。地域ごとのインフラ事情に合わせて、都市ガス、灯油、あるいはLPGの水蒸気改質・精製による、高純度水素のオンサイト供給方式が主流である。技術的課題へのこれまでの企業努力はあるものの、化石燃料資源が元手なので、残念ながらCO<sub>2</sub>低減に関しては限界を持っている。

有機ハイドライドは有機化合物の水素化脱水素可逆反応対を用いて水素を出し入れするため、その場合触媒の助けが欠かせない。すなわち有機ハイドライドは、平衡支配でなく速度支配によって水素が出入りするという、異色の水素キャリアである。トルエン/メチルシクロヘキサンのペアを例にとろう。

1) 水素キャリアの水素取り込み (トルエン水素化)

は触媒を使えば100-200°Cで発熱的に進行する。

- 2) 水素キャリアからの水素取り出し (メチルシクロヘキサン脱水素) は、よい触媒を使うなら200-400°Cで吸熱的に進行する。
- 3) 芳香族水素化触媒反応は長い研究の歴史を持ち、わが国では気相法固定床タイプを中心に大規模プロセスが操業中である。他に液相法スラリー床、液/気相二段直列法が知られている[7]。
- 4) メチルシクロヘキサン脱水素芳香族化反応は、ユーロケベック計画の選択肢の一つであった。1970年代、石油危機に応じて策定された地球規模のエネルギー輸送計画である。カナダケベック州の水力発電/電解水素をヨーロッパへ運ぶこのプロジェクトに競争相手の液体水素方式が選ばれた理由は、水素需要地の側で反応熱を負担せねばならず、触媒自体も炭素質排出による失活の課題を克服できなかったため、と言われている。ただし、その後石油価格が下がり、計画は中断された。
- 5) メチルシクロヘキサン脱水素触媒における炭素質失活の課題は、その後、外部加熱温度を400°C以下に抑え、pHスイング法調製アルミナ担持白金触媒を用いることで解決した[8]。また、ガソリン車排熱をメチルシクロヘキサン脱水素反応熱に当て、水

表3 水素の大規模貯蔵輸送媒体となるケミカルズ

水素キャリア	融点 °C	沸点 °C	蒸気圧(25°C) kPa	水素含有率 wt%	L/5kg-H <sub>2</sub>
液体水素	-259.14	-252.87	101.3	100	70.6
デカリン*	-36.7	192	~0	7.29	76.5~78.9
ナフタレン	80.3	217.0	~0		
メチルシクロヘキサン	-126.6	101.1	6.1	6.16	104.1
トルエン	-95.0	110.6	2.9		

\*市販デカリン：シス(mp -43.0°C, bp 194.6°C)+トランス(mp -30.4°C, bp 185.5°C)混合物

素はエンジンに添加し燃焼、トルエンはガソリンスタンドに返すシステムが成功した。CO<sub>2</sub>削減と燃費向上の新しい方向として、注目を集めている[9]。

このように有機ハイドライドの水素キャリア機能は、低品位廃熱からの回収熱を賦与することで発揮される。燃料電池車を想定する米国エネルギー省設定の上限温度目標値は120°Cなので、それに合わせて Air Products 社(米)は、カルバゾールのような含窒素芳香族の水素化・脱水素化対に着目した。芳香環共役系に窒素が入ると、C-H 結合開裂は電子的効果で、炭化水素系に比べ容易になるからである。

ところで、炭化水素系芳香族は一般に、低価格かつ多量供給が可能な汎用品である。水素貯蔵密度は充分大きく、脱水素して直ぐに使うなら、安全上の問題を生じない。大規模な貯蔵輸送水素キャリアーとして、表3にみるように適格であると言ってよかろう。触媒の作り方と使い方を工夫し、冷却凝縮や膜による分離を組み合わせると、メチルシクロヘキサンなら300°C以下の廃熱を脱水素反応に使ってトルエンと水素に戻すことができる[10]。自動車エンジンの排ガスが持ち去る熱や、製鉄所で不定期に発生する排熱を水素として化学回収するとともに、トルエンは水素キャリアーとして海外の水素化サイトへ返す。内燃機関や高炉で水素を水素添加燃焼に使えば、自動車の燃費向上や製鉄所でのコークス節減・CO<sub>2</sub>削減に繋がる、省エネ・省資源技術の一つとなろう。

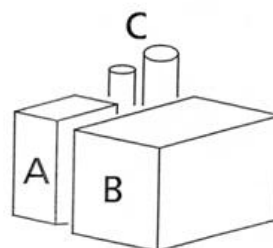
廃熱回収の視点から優れたもう一つの有機ハイドライドが2-プロパノールである。水素貯蔵密度(3.4wt%)こそ小さいものの、アセトンと水素にするための廃熱温度は90°C以下で済む。蒸留分離とアセトン水素化を組み込んだケミカルヒートポンプは、NEDOの支援で日揮がパイロットプラント(図1)を作り、90°C廃熱の200°Cへの昇温を成功させた[11]。

## 5. おわりに

水素エネルギーは酸素との反応を介し利用される。水素分子はつくったらすぐに使うのが最も安全であり、水素キャリアーは空気や水分に触れても簡単には反応しない物質でないと困る。社会が受け入れるかどうかは、とても大切な視点である。

水素は電気と違い海上輸送の利く二次エネルギーである。これからは恵まれた海外の自然エネルギーを水素に変えて運び込むのがよく、水素キャリアーとしては、安全安価でエクセルギー消費の少ない、有機ハイドライドが有利である

芳香族水素化・脱水素反応対は水素貯蔵密度が高いうえ、低品位の廃熱源さえあれば水素は回収可能である。水素の添加燃焼を通してCO<sub>2</sub>削減とエネルギー効率向上を図るとともに、芳香族生成物は自然エネルギー駆動の水素化サイトへ返送することで、水素キャリアー循環



A: 水素化反応器  
B: 脱水素反応器  
C: 蒸留ユニット

図1 2-プロパノール/アセトン/水素系ケミカルヒートポンプ  
のパイロットスケールプラント

(新エネルギー産業技術開発機構委託研究(1990~1994) 委託先: 日揮株式会社)

再利用システムが構築される。

水素の出し入れが容易な 2-プロパノール/アセトン間の反応対の方は、低品位廃熱を昇温させるケミカルヒートポンプをはじめ、熱の化学的回生に対し効果的である。ケミカルズとして果たす水素の役割は、今後は省エネルギーの領域へとさらに拡大されていくであろう。

#### 参考文献

1. 平野敏右、燃焼学、海文堂 (1986).
2. G. L. Juste, Intern. J. Hydrogen Energy, 31, 2112 (2006).
3. 神谷祥二、水素エネルギー協会 特別講演会“水素の輸送・貯蔵” (2007 年 10 月、東京)、予稿集 pp83-98; C.A.P.S.A. International Conference for Renewable Energies, June 2004.
4. 斉藤泰和、理大 科学フォーラム 2004, 3月号, pp18-21.
5. S. Satyapal, G. L. Thomas, “Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage” (Ed. R. B. Gupta), CRC Press (2008), Chapt. 9, pp327-340.
6. P. Kowalczyk, R. Hoyst, M. Terrones, H. Terrones, Phys. Chem. Chem. Phys., 9, 1786 (2007).
7. 斉藤泰和、“水素エネルギー社会” (山地憲治編著)、エネルギー・資源学会 (2008) pp136-143.
8. 岡田佳巳、斉藤政志、真壁利治、西島裕明、触媒、46, 510 (2004).
9. (株)フレイン・エナジー、FC EXPO 2008 (平成 20 年 2 月、東京).
10. Y. Saito, K. Aramaki, S. Hodoshima, M. Saito, A. Shono, J. Kuwano, K. Otake, Chem. Eng. Sci., 2008 on-line; S. Hodoshima, A. Shono, Y. Saito, Energy and Fuels, 22, 2559 (2008).; S. Hodoshima, Y. Saito, “Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage” (Ed. R. B. Gupta), CRC Press (2008), Chapt. 13, pp437-474.
11. 斉藤泰和、“骨太のエネルギーロードマップ”化学工学会エネルギー部会編、化学工業社 (2005) pp23-32.