

グローバルな水素サプライチェーン構想と 有機ケミカルハイドライド法水素貯蔵・輸送システムの開発

岡田佳巳*・斉藤政志*・恩田信博*・坂口順一**

*千代田化工建設株式会社 研究開発センター

221-0022 横浜市神奈川区守屋町 3-13

**千代田化工建設株式会社 技術戦略研究所

230-8601 横浜市鶴見区鶴見中央 2-12-1

Vision of Global Hydrogen Supply Chain and Development of Hydrogen Storage and Transportation System by the Organic Chemical Hydride Method

*Yoshimi OKADA, *Masashi SAITO, *Nobuhiro Onda, *Junichi Sakaguchi

*R&D Center of Chiyoda Corporation

3-13 Moriya-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221-0022, Japan

**Research Institute of Technology Innovation & Strategy

12-1, Tsurumichuo 2-chome, Tsurumi-ku, Yokohama 230-8601, Japan

Chiyoda Corporation has been proposed a vision of the global hydrogen supply chain. It is considered the vision will great service to the reduction of CO₂ emission. We are also developing the hydrogen storage and transportation system for the huge amount and a long distance by the organic chemical hydride (OCH) method. We had reported the status of the development of the dehydrogenation catalyst for the fix bed reactor in the laboratory scale. In this report, the global hydrogen supply chain and the feature of the system are introduced.

Keywords: Hydrogen storage and transportation, Organic Chemical Hydride Method, Dehydrogenation Catalyst, Hydrogen supply chain

1. 緒 言

水素エネルギーは、人類の喫緊の課題である大幅な炭酸ガスの排出抑制に対して、極めて有効な役割を果たす資質を有している。これは、水素が利用時に炭酸ガスを排出せずに水のみで転換される究極的なクリーンエネルギーであるとともに、一次エネルギーの化石燃料や再生可能エネルギーから水素を製造することによって、これらのエネルギーを二次エネルギーの水素エネルギーに転換できることによる。しかしながら、水素エネルギーを大規模に利用するには、大量に長距離の輸送を可能とすることが必須である。化石燃料が一次エネルギーとして最も多く利用されてきた理由は、貯蔵・輸送が比較的容易であり、偏在する化石エネルギー資源を世界中に大

規模輸送して利用できることが大きく寄与していると考えられる。一方、水力（位置エネルギー）、風力（運動エネルギー）、太陽光（光エネルギー）などの再生可能エネルギーを直接に貯蔵・輸送することは、現状の技術では困難である。このため、利用しやすい電力に変換して利用されるが、送電ロスのために輸送可能距離は比較的短く、電力を原油や天然ガスのように大洋を渡して長距離輸送することは、やはり現状の技術では困難である。

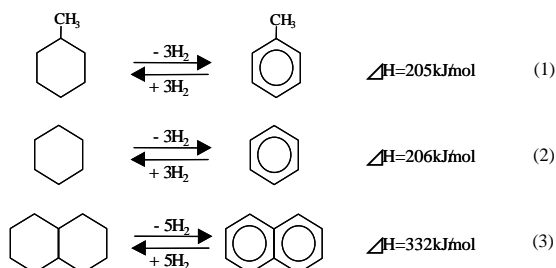
これまでに、水素エネルギーを大量に長距離を離輸送する技術は開発されていない。千代田化工建設株式会社では、このような水素の大量・長距離輸送の方法として、有機ケミカルハイドライド法[1,2]に着目し、この方法を用いた水素貯蔵・輸送システムの開発を実施している。本稿では、本開発が目指しているグローバルな水素サブ

ライチェーン構想、および本システムの特徴と開発状況を紹介します。

2. 有機ケミカルハイドライド法

有機ケミカルハイドライド法 (OCH 法: Organic Chemical Hydride Method) は、トルエンなどの芳香族を水素化反応 (水添反応) させて、メチルシクロヘキサン (MCH) などの飽和環状化合物に転換し、これを水素貯蔵媒体として常温・常圧の液体状態で貯蔵・輸送を行い、使用場所で水素発生反応 (脱水素反応) を行って利用する方法である。常温・常圧の液体状態で大量の貯蔵・輸送が可能であるとともに、貯蔵・輸送条件が穏和なため、潜在的な危険性が少ないことが特徴である。また、トルエンや MCH の化学品は、ガソリンに含まれる液体成分であることから、従来のタンク、タンカーやローリーでの貯蔵・輸送が可能であり、既存のインフラを最大限に転用できることも大きなメリットと考えられる。

代表的な水素化/脱水素反応対としては、次の MCH 系、シクロヘキサン系、及びデカリン系が挙げられる。



これら MCH などの有機ケミカルハイドライドは、重量貯蔵密度、及び体積貯蔵密度とも比較的に高い値を有している。図 1 に各種の水素貯蔵・輸送方法の重量貯蔵密度及び体積貯蔵密度の比較を示す[3]。OCH 法は、シクロヘキサン系で 7.1wt%、55.5kg-H₂/m³、MCH 系で 6.1wt%、47.0kg-H₂/m³、デカリン系では 7.2wt%、64.9kg-H₂/m³ となる。しかしながら、デカリン系は融点が比較的に高いため、液体状態を維持するには溶媒の使用が不可欠となる。また、2環化合物の水素化/脱水素反応は、ともに1環目と2環目が逐次的に反応することから、各々の最適条件が異なるため、反応装置が複雑になることが予想される。また、シクロヘキサン系も寒冷地での使用を考えると溶媒が必要であり、さらにベンゼンの大量使用は国民受容性の観点から困難と考えられる。

これらより、本システムの開発では、MCH 系を選定している。また、本システムの普及には芳香族化合物の大量調達が必須であるが、トルエンは国内だけでも年間に約 160 万トンが製造されており、MCH 系は本システムの普及に必要なトルエン量に対して、十分な供給能力を見込むことができることも大きな理由である。

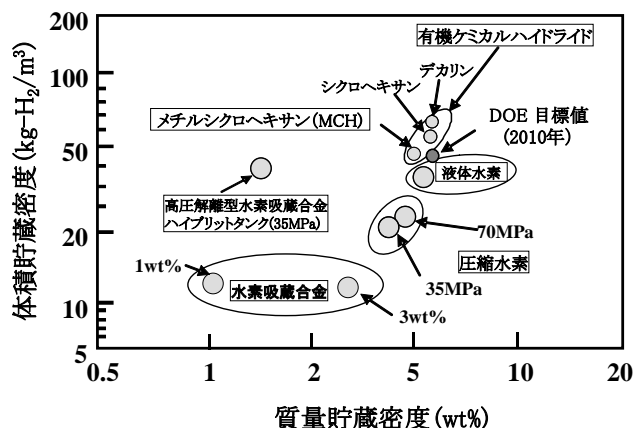


図 1 各種の水素貯蔵輸送方法の効率比較

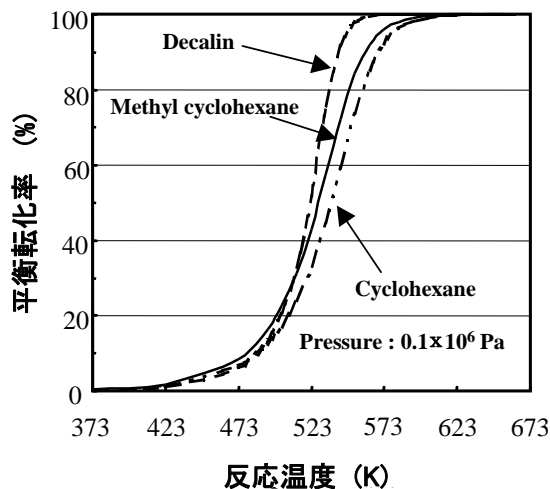


図 2 各系における脱水素反応の平衡転化率

OCH 法における MCH 系は、1980 年代から 1990 年代の中頃にかけて、カナダの豊富な水力による電力から製造した水素を、大西洋を海上輸送して欧州で利用するユーロ・ケベック水素計画において、液体アンモニア法、液化水素法とともに MCH 法として検討されている[4,5]。しかしながら、当時は安定に水素を発生させる脱水素触媒が開発されなかったために断念され、現在まで技術的に確立されていない方法である。このプロジェクトの終了以降、本法の研究開発は日本にシフトしている[1,2]。

図2に各系における脱水素反応の平衡転化率を示す。各系ともに、脱水素反応の平衡転化率がほぼ100%に達する温度は約320°Cである。したがって、320°C付近で可能な限りの高い収率を安定して維持しながら水素発生できる脱水素触媒と反応器、および水素精製などの脱水素システムの開発が本技術の確立の鍵である。

3. 水素サプライチェーン構想

図3に千代田化工建設株式会社が提案しているグローバルな水素サプライチェーン構想を示す[6,7]。化石燃料、および風力、水力、太陽光などの再生可能エネルギーを水素エネルギーに転換して大量・長距離輸送を行い、化石燃料の補助燃料として利用することで、炭酸ガス排出量を大幅に削減することを目的とした構想である。

炭酸ガスの排出を抑制するには、再生可能エネルギーの利用を促進することが重要である。原子力エネルギーは、当面の手段としては有効であるが、原料ウランの埋蔵量が現在の使用量で約60年分であることを考慮すると根本的な解決手段にはなり得ないと考えられる。また、

世界が消費する一次エネルギーは、原油だけでも日量8,000万バレルに達しており、この全てを再生可能エネルギーで賄うことは当面不可能である。したがって、再生可能エネルギーの利用促進を図りながら、化石燃料の使用による炭酸ガスの排出を抑制していくことが必須となる。この際、炭酸ガスの処分方法として最も有力な手段はCCS (Carbon dioxide Capture and Storage) であり、さらに好ましくはEOR (Enhanced Oil Recovery) への利用促進である。

しかしながら、日本の場合は、EORに利用する油田がほとんどなく、CCSできる場所も限定される。したがって、既に稼働している発電所などの大量発生源からは、炭酸ガスを回収後にCCS可能な場所まで輸送する必要が生じる場合が多いと想定され、その場合はエネルギー効率が低くなる。したがって、化石燃料から水素を製造する場合は、油田などの井戸元で大規模に行い、この際に発生する炭酸ガスを付近の油田や炭層にCCSするか、できればEORやECBM (Enhanced Coal Bed Methane) に有効に利用することが最も経済的な処理方法と考えられる。

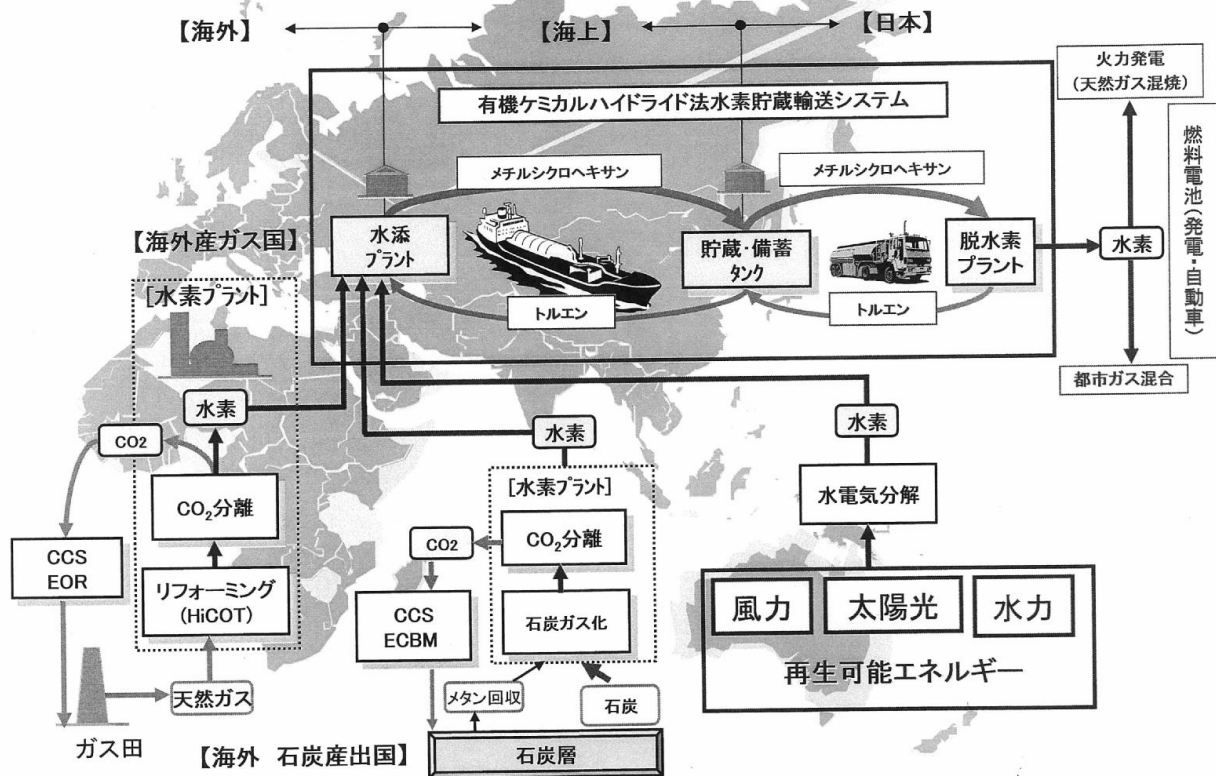


図3 グローバルな水素サプライチェーン構想

また、産油国、産ガス国、産炭国などの化石資源を有する国は、その化石資源の一部を水素に転換して、炭酸ガス削減用の補助燃料として利用国に輸出することができ、炭酸ガス排出を抑制した総合的な化石資源の輸出が可能となる。このように、グローバルな水素サプライチェーンを構築することができれば、井戸元での大規模な水素製造が可能になり、炭酸ガスも利用しやすく、処理コストに寄与することも期待できる。また、最大のメリットは利用国側にあり、炭酸ガス削減分に相当する水素を炭酸ガスフリーな補助燃料として利用することで、火力発電所などの化石燃料の使用場所で炭酸ガスを回収することなく削減を達成できる。この考え方は、炭酸ガスの排出源を炭素発生の大元である油田、ガス田、炭鉱の井戸元にまで究極的に集約することであり、各国の各設備で分散して回収・処理するよりも効率的である。

補助燃料としての水素の利用は、水素タービンによる火力発電が有効と考えられる。既に副生水素を利用した水素リッチなガスを燃料とした水素燃焼ガスタービンによる発電技術は実用化されている[8]。したがって、水素を大量に安定供給することができれば、炭酸ガスの削減分に相当する水素を混合した燃料を用いたガスタービンによる大型火力発電所の実現が期待できる。これに大型燃料電池による分散電源や家庭用燃料電池の利用を合わせた発電部門の炭酸ガス排出量削減分と、燃料電池自動車や電気自動車の普及による自動車からの排出削減分とを合わせれば、日本全体として相当量の排出削減が実現可能と考えられる。

一方、エネルギー密度が高く、質の良い再生可能エネルギーは世界に偏在していることが多い。例えば、アルゼンチンのパタゴニア地方の風力は、日本の総発電量の8倍以上のポテンシャルを有しているが[9]、現状ではこのエネルギーを日本に輸送することは困難である。水素を大量に長距離輸送することが可能になれば、このような質の高い再生可能エネルギーも日本で利用することが可能となり、化石燃料への依存率も低減できることが期待される。

4. OCH 法の特徴と開発状況

(1) 水素貯蔵反応（水添反応）

水素を貯蔵する反応は、トルエンに水素を添加して有機ケミカルハイドライドであるMCHを製造する反応で

ある。この水添反応は古くから実用化されており、現在では大型プロセスが稼働している[10]。これらの工業プロセスは、いずれも転化率、選択率が非常に高く、製品の収率は98.5%以上に達している。したがって、OCH法の水素貯蔵反応工程に関しては、既存のプロセスを有効に応用することが可能である。

(2) 水素発生反応（脱水素反応）[3, 11, 12]

千代田化工建設株式会社は2002年から、最も簡便で安価な多管式固定床反応器の利用を想定したMCH用脱水素触媒の開発に着手している。図4に開発触媒の寿命試験の一例を示す。反応条件は、320℃、常圧、LHSV=2.0h⁻¹で、MCHの精製試薬を原料として供給するとともに、炭素析出を抑制するために原料MCHに対して5~20%の水素を共供給した例である。触媒はMCH転化率95%、トルエン選択率99.9%の性能を安定して維持している。水素発生速度は1,000Nm³/m³-cat/h以上で、1時間に触媒体積の約1000倍の標準体積の水素を発生することが可能である。この触媒を標準的な500Nm³-H₂/h規模の水素ステーションへ適用した場合に必要な触媒量は約500Lとなる。実用化には、水素貯蔵反応で生成した微量な重質不純物が脱水素原料に含まれるため、これらによる劣化対策などが必要であり、その後の触媒改良によって、現在ではラボスケールにて実用レベルの性能を有する触媒の開発を完了している。

本システムの脱水素反応工程の特徴は、副生成物の生成量が極めて少ないことである。これは、脱水素触媒の反応選択性が99.9%と極めて高いことによる。不純物は約0.01%のMCHがベンゼンとメタンに分解されるため、液成分を高压で気液分離したガス成分の場合で、数十ppm程度のメタンが不純物として存在するが、吸着分離にて1ppm以下への低減が可能と考えられる。このように副生成物が少ないことは、水素キャリアとして循環再利用するトルエンの反応によるロスも1%以下に抑制できるとともに、水素の精製工程でのパージロスの低減に寄与するものと考えられる。通常の水素精製には頻りに水素パージを行うPSA(Pressure Swing Adsorption)方式が採用されるが、本システムは不純物量が少ないため、TSA(Temperature Swing Adsorption)方式の採用によって、パージロスの低減を図り、高い水素回収率を得ることが可能と考えている。

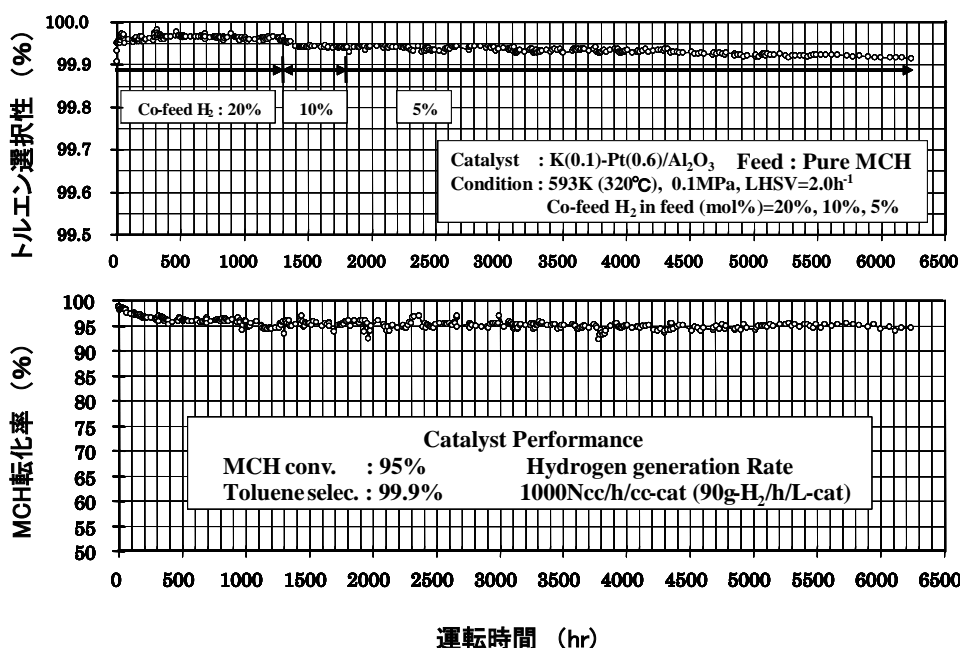


図4 開発脱水素触媒の寿命試験の一例

(3)水素供給コスト

本システムを水素ステーションに適用した場合の水素供給コストは2004年時点の試算で65円/Nm³であった [11,12]。水素を火力発電の補助燃料として利用するには、燃料電池自動車用水素よりも安価な水素が必要と考えられ、一層のコストダウンが課題である。

5. まとめ

グローバルな水素サプライチェーン構想とこれを実現するための有機ケミカルハイドライド法水素貯蔵輸送システムの特徴と開発状況について紹介した。水素の大量・長距離輸送技術の確立の意義は非常に大きく、炭酸ガスの排出量削減、再生可能エネルギーの利用促進と将来的な化石燃料依存率の低減が期待される。また、有機ケミカルハイドライド法では、水素エネルギーをメチルシクロヘキサンの液体状態で原油の備蓄と同様に大規模に国家備蓄することも可能となる。

本技術の開発フェーズは、ラボスケールの段階であり、実用化には各要素技術の確立とともにシステム全体の最適化などの開発課題が残されている。千代田化工建設株式会社は、本システムの開発を通じて、将来の炭酸ガスの大幅な排出量削減に貢献したいと考えている。

参考文献

- 1) 齊藤泰和, 触媒, 43, 4, 259 (2001)
- 2) 市川勝, OHM, 89, 3, 29 (2002)
- 3) 岡田佳巳, よくわかる水素技術, 日本工業出版, p.80 (2008)
- 4) J.Gretz, J.P.Baselt, O.Ullmann, H.Wendt, Int. J. Hydrogen Energy, 15, 6, 419 (1990)
- 5) J.Gretz, J.P.Baselt, D.Kluyskens, F.Sandmann, O.Ullmann, Int. J. Hydrogen Energy, 19, 2, 169 (1994)
- 6) 坂口順一, 国分紀之, 圧力技術, 42, 3, 121 (2004)
- 7) 坂口順一, よくわかる水素技術, 日本工業出版, p.19 (2008)
- 8) 宇治茂一, よくわかる水素技術, 日本工業出版, p.150 (2008)
- 9) 村田謙二, エネルギー総合工学, 29, 2, 98 (2006)
- 10) 石油化学プロセス, 石油学会編, p.94 (2001)
- 11) Y.Okada, E.Sasaki, E.Watanabe, S.Hyodo, H.Nishijima, International Journal of Hydrogen Energy, 31, 1348-1356 (2006)
- 12) Y.Okada, M.Saito, T.Makabe, 水素エネルギーシステム, 31, 2, 1,100 (2006)