

シクロヘキサン類を用いる水素貯蔵輸送

伊藤 直次

宇都宮大学大学院工学研究科物質環境化学専攻
〒321-8585 宇都宮市陽東7-1-2

Hydrogen Storage and Transport Using Cyclohexanes

Naotsugu ITOH

Utsunomiya University

7-1-2 Yoto, Utsunomiya 321-8585, JAPAN

Abstract: Liquid chemical hydrides like cyclohexane etc. are considered to be suitable for hydrogen storage and transport, in which the efficient hydrogen production by dehydrogenation is the most important step. The membrane reactors can realize enhancing the equilibrium-limited reactions as well as recovering the purified hydrogen.

Keywords: Hydrogen, Storage, Transport, Cyclohexanes, Membrane Reactor

1. 緒 言

人類は、3度のエネルギー危機を経験している。1度目は古代文明が生起した地域で起こり、衰亡の引き金になったとされている。当時のエネルギー源の薪(まき)を地域周辺で切り尽くしたことがその原因とされる。2度目は産業革命前の中世ヨーロッパの都市周辺での森林伐採に伴う薪炭の不足である。その後石炭利用へと移って、危機は解消されるばかりか産業革命をも興し、機械化が進んで石油、天然ガス、原子力と燃料源を増やしてきたものの、人口増、電力消費や工業生産の増大で、今や3度目の危機を迎えている。

化石燃料が枯渇する前に次世代のエネルギー社会を構想しておく必要があるということに、異論を唱える声はないだろう。再生可能エネルギーを1次エネルギーに据えて電力と水素の相補的な2次エネルギー製造の提案[1]は、目指すべき1つの姿であると思われる。そうした中、水素を媒体とした場合の、その製造、貯蔵、輸送、利用についての総合的な技術開発が熱気を帯びており、関連する国家プロジェクトも行なわれている。

本稿では、その中でも、水素貯蔵輸送について化学系水素化合物特にシクロヘキサン類を利用する方法について述べる。

2. 水素貯蔵物質

水素貯蔵物質として代表的なものを表1[2]に挙げた。水素貯蔵には、直接法と間接法とに分けることができる。直接法とは、水素そのものを直接圧縮して高圧ガスとして、さらに液化して液体水素として貯蔵する方法で純度100%である。高圧ガスによる貯蔵輸送は、高圧であることを除くと、利用し易く、試運転中にある水素燃料電池車に搭載されている。ただし、表1にも示したように、高圧にすればするほど水素貯蔵量は増えるものの、実在気体としての水素ガスは単純に圧力に比例して増えるのではないことに注意すべきである。液体水素は、極低温に保持する必要があるために、貯蔵輸送時の保冷が課題である。

一方、間接法とは貯蔵のために水素を吸蔵や化合できる物質を用いるもので、表1に挙げたような金属、無機系錯体、有機化学物質がある。金属の場合も、単純な物理的吸蔵ではなく、熱の出入りを伴って水素化合物(メタルハイドライド)を作る一種の反応である。有機系化学物質は、金属系に対して最近ではケミカルハイドライドあるいは有機ハイドライドと呼ばれている。

ここで、水素貯蔵量を比較すると、金属系が一番大きく、以下おおむね無機錯体系、液体水素、化学系、高圧ガスと続く。金属および無機錯体系は、車載可能な水素貯蔵材料

としての位置付けで、水素放出温度150°C以下で有効水素吸蔵量5.5wt%を超えることを目標に、NEDOプロジェクト（水素貯蔵材料先端基盤研究事業、H19～H23）で研究開発が推進されている。その中で、例えばMg(NH₂)₂（マグネシウムアミド）とLiH（水素化リチウム）の3：8の混合物が150°Cで5.5wt%相当の水素を放出するなどの成果が報告されている [3]。

表1. 水素貯蔵量の比較

（貯蔵物質1cm³に含まれる水素を25°C、1atmに戻した時の水素ガス量）

貯蔵物質（貯蔵形態）	水素ガス量 [cm ³]
高圧水素ガス（常温で気体）	
200気圧	171 (200)*1
350気圧	272 (350)
700気圧	457 (700)
液体水素（-253°C）	867
金属水素化物（常温で固体）	
MgH ₂	1230
Mg ₂ NiH ₄	990
VH ₂	1160
LaNi ₅ H ₆	1087
無機錯体系水素化物（常温で固体）	
NaBH ₄	1050
NaAlH ₄	679
有機系水素化物（常温で液体）	
シクロヘキサン	684*2
メチルシクロヘキサン	579
デカリン	798
アンモニア	1454

*1) 括弧内の数字は理想気体とした場合

*2) 反応によって全ての水素を取り出した場合

ケミカルハイドライドは、海外では1990～1993年にかけてスイスのPaul Scherrer研究所—スイス連邦工科大学（ETH）において、100MWユーローケベック水力・水素パイロット計画 [4] の1課題として、メチルシクロヘキサンが取り上げられた。国内では、1993～2000年にかけて工業技術院ニューサンシャイン計画の1課題「含水素化学媒体大量輸送技術の解析・評価」として、物質工学工業技術研究所にてシクロヘキサンを対象に基礎研究が行なわれた。2001～2002年の2年間は、WENET計画（通産省—NEDO、1993～2002）のタスク11委員会において、先導的技術の1つとして採択され、シクロヘキサン（物質研）、デカリン系（東京理科大）の可能性が検討された。特別大きい貯蔵量を有するわけではないものの、次項で述べるよ

うな特徴を有することから、有力な水素貯蔵物質の1つとして産業界から注目されている [5-8]。ただし、現状社会的認知度が高くない点が指摘されており、開発関係者による広宣を含めた取り組みが求められている。

3. ケミカルハイドライドの特徴

有機系材料は、水素含有量の大きさや液体であるが故にガソリン並のハンドリング性の良さなどの理由から水素貯蔵媒体として有力な候補の1つであると考えられる。ここで、多くの化合物の中から、

- 1) 貯蔵、輸送に便利な常温で液体である。
- 2) 出来る限り多くの水素を取り込むことができる（水素貯蔵量が多い）。
- 3) 水素を取り込む反応（水素化）と取り出す反応（脱水素）が可逆的に進行する。
- 4) 安価で大量に利用可能な物質であること。
- 5) 二酸化炭素など他のガスを同時に排出しない。

という条件を設定して選び出すと、メタノール—ギ酸メチル系（3.13wt-H₂）とナフテン系（シクロヘキサン 7.19wt%、メチルシクロヘキサン 6.16wt%、デカリン 7.29wt%）に絞られる。メタノール系は、貯蔵量が他の半分程度しかないので除外すると、結局はナフテン化合物が残る。

4. ケミカルハイドライドからの水素取り出し法

4. 1. 共通する問題点

ナフテン類（シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン）の反応は条件次第で左右どちらの方向でも進行し得る可逆反応である。それ故に、圧力や温度が決まると反応は熱力学的に決められた平衡値までしか進まないという制約を受ける。

こうした平衡制約を解除して単流で高い反応率が得られると同時に高純度水素を得る手法が開発できれば、ケミカルハイドライド利用による水素輸送貯蔵システムの成否にとって有利な方向に働くであろう。一方、逆反応であるベンゼンなどの水素化反応に関しては既に確立された工業技術があり問題は少ないと考えられる。

4. 2. 解決策

脱平衡と連続的高純度水素発生とを同時に実現できる反応器として、筆者らは水素分離膜を内蔵した触媒充填反

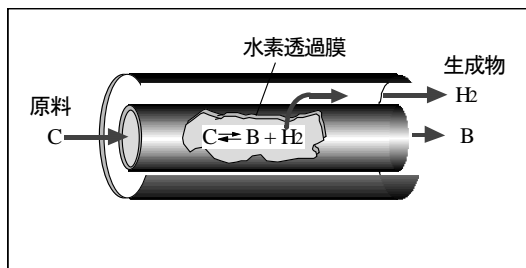


図1 メンブレンリアクターの構成と基本原理

応器すなわち図1に示したようなメンブレンリアクター (Membrane Reactor) の提案と実証を行なってきた。脱水素反応が促進されるのは、生成水素の分離によって脱平衡化が進むからであるが、目的によって最適な反応装置形式、反応操作法がある。

反応器形式の選択において考慮すべき点は、最終目的物が水素であるということである。メンブレンリアクターの特長を生かして直接高純度水素を得るような反応器・操作法が好ましいことから、基本的な反応器操作は図2にあげたような形式 [9, 10] になる。aは、透過側に不活性ガスを流して、水素透過のための分圧差を確保する操作形式で、スイープ法と呼ばれるものである。これに対して、bは反応側を加圧にする、もしくは透過側を減圧にする、さらには両方を使う操作形式であり、この場合は透過側出口から

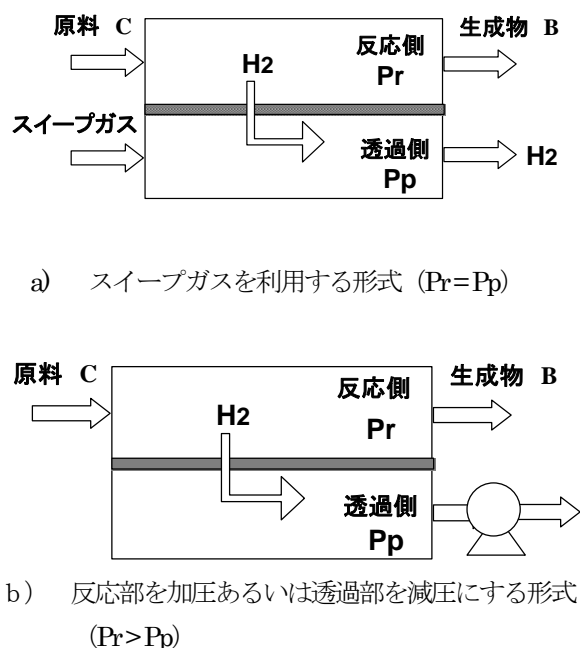


図2 メンブレンリアクターの操作方法

は高純度水素を得ることができる。ここでは、水素輸送媒体としてのケミカルハイドライドから水素を取り出すというのが目的であるから、後者のbタイプの反応器が採用されるべきである。実際に、水素回収率を高めるには、反応側を加圧して、透過側を減圧にすることで、水素分圧の差を大きくすることがより効果的であることがわかっている。

4. 3. 加圧下の反応平衡

シクロヘキサン脱水素反応を例にとると、熱力学平衡の見地から反応圧力が上昇するとともに反応率は低下し、反応温度が高くなるにつれ反応率は大きくなることが予測できるが、具体的に平衡反応率を計算した結果を図3に示す。これより、原料濃度を100%とした場合、同温度では反応圧力を上げるに従い、平衡反応率は小さくなることが明らかである。例えば600K、101.3kPa (1atm) では、平衡反応率はほぼ100%であるのに対して、加圧下の1013kPa (10atm) では40%に低下することから、反応は平衡論的に不利になることがわかる。

一方、水素取出しの観点からは、上述したように加圧操作が好ましく、その意味では脱平衡技術が適用されて低温下でも反応を可及的に進めることができれば、輸送した水素を比較的容易に回収できることになる。次項では、脱平衡化と水素回収を同時に行なうことのできるメンブレンリアクターの開発について筆者らの例を紹介する。

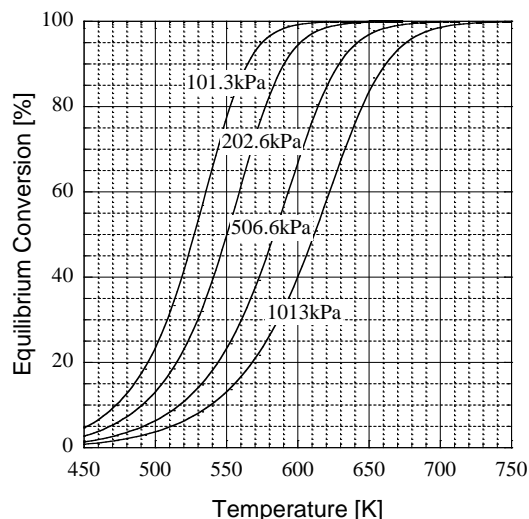


図3 原料濃度100%下で、反応圧力を変えた場合の平衡反応率

5. メンブレンリアクターによる水素回収

5. 1 加圧下での脱水素反応速度

240~300°C、0.1~0.4MPaの範囲での反応結果に対する反応速度式としては、常圧下、180~213°Cで求めた次式[11]が、今回の加圧条件下でも適用できることがわかっている。

$$r_c = \frac{k_r(P_c - P_B P_H^3 / K_p)}{(P_H^3 / K_p + K_B P_c)} \quad (1)$$

ここで、 k_r [mol/m³/s/Pa]は速度定数、 K_B [1/Pa]はベンゼン吸着定数、 K_p [Pa³]は平衡定数である。

内径8mmのステンレス製積層型反応器を用いて反応への圧力および温度の影響を調べた結果を図4にまとめた。反応圧力が上昇するとともに、また温度が低下するとともに

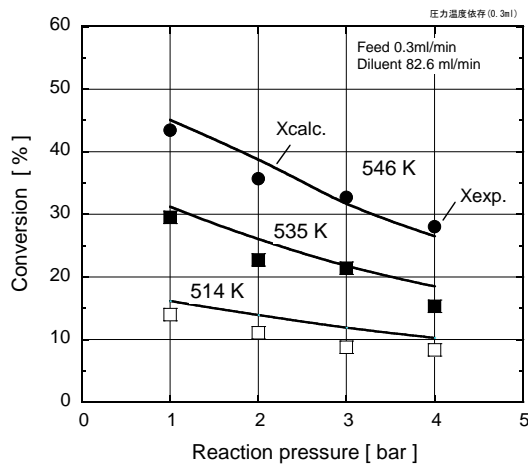


図4 加圧下での反応結果と速度式検証のための反応シミュレーション結果

に反応率が低下しているのは予測どおりである。(1)式を用いた等温かつ理想流れ仮定のもとでのシミュレーション結果 (Xcalc) は、実験結果 (Xexp) と概ね一致している。

5. 2 メンブレンリアクターの試作と反応シミュレーション

まず、最も基本的な構造である二重管式のメンブレンリアクターを試作した。図5に示したように、反応管中央部にはCVD法によって作製した膜管 (Pd/多孔質アルミナ管、直径3mm、有効長さ100mm、膜厚4μm) [12]を置いた。触媒との直接接触による破損を避けるために、膜管はSUS製の焼結管で保護してある。この反応器による効率的な水素回収の

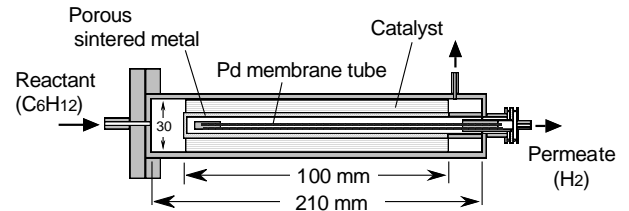


図5 試作したメンブレンリアクターの断面図

操作条件を探索するには、メンブレンリアクターをモデル化[11]すなわち脱水素反応生成物である水素がパラジウム膜管を通しての選択的分離される反応の様子をシミュレーションによって検討するのが有効な手段である。原料供給速度は、簡単にするために発生可能な全水素が100cc/minに相当する量として、温度、圧力条件を変えて、反応率や水素回収率を計算した。なお、水素回収率は次式で定義される。

水素回収率=

$$\frac{\text{透過側から得られる水素流量[cc/min]}}{\text{原料供給量から算出される全発生水素量[cc/min]}} \quad (2)$$

高い水素回収率を達成するために必要な反応温度を決めるために、反応圧10barとして、透過圧0.5barと0.25barの場合について計算を行った結果を図6に示した。水素回収率は常に反応率をやや下回るが、これは透過水素圧と反応側に残る水素圧とが等しくなった時点 (動的平衡状態)

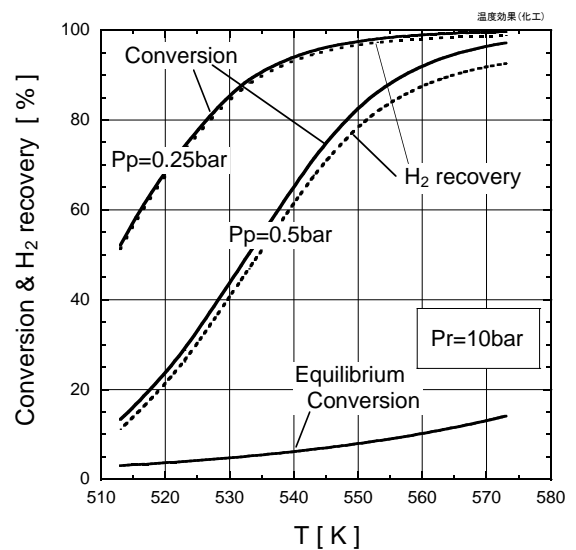


図6 反応温度上昇および透過圧低下に伴う転化率や水素回収率の増加 (Pr: 反応圧, Pp: 透過圧)

で見かけ上反応が停止するためである。したがって、透過圧を低く設定すればより高い反応率ひいては水素回収率をさらに高めることができる。透過圧を0.25barに下げれば、反応率も水素回収率も大きくなることが図より明らかである。なお、この回収率は、そのまま水素透過回収量 [cc/min]と読みとることも可能である。

次に、動的平衡状態での水素回収率に注目する。この状態では、先に述べたように、それ以上反応は進むことはないから、その条件における最大値になる。これを“限界水素回収率”と呼び、シクロヘキサン類のように3モルの水素が生成するような場合は、次式によって算出することができる[13]。

$$\text{限界水素回収率} = \frac{K_p/P_p^3}{1 + K_p/P_p^3} \cdot \frac{(P_p/P_r)(1+i)}{3(1 - P_p/P_r)} \quad (3)$$

ここで、 $K_p[\text{Pa}^3]$ は平衡定数、 $i[-]$ は希釈率である。この式より、透過圧 P_p がゼロに近づけば水素回収率は1 (100%)に近づくことがわかる。300°Cにおける、限界水素回収率を計算した結果を図7に示した。これより、高い水素回収率を得るためには反応圧を高めると同時に透過側圧を下げるのが効果的であることがわかる。また、反応圧が1barの時には、透過圧を0.74barよりも低くしないと水素は回収されないことに注意すべきである。

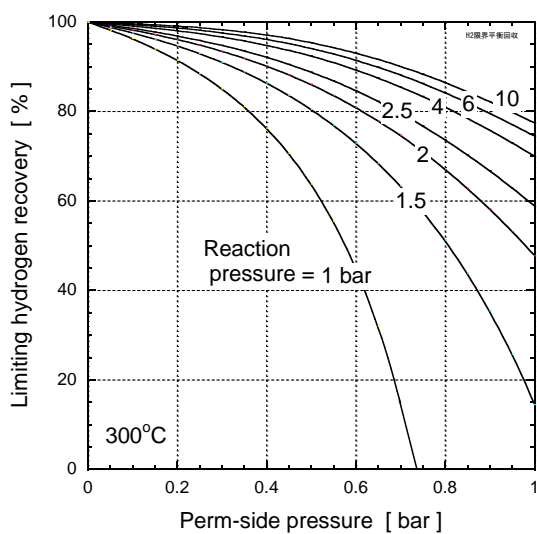


図7 限界水素回収率と反応圧、透過圧との関係 (573K)

5. 3. 水素回収試験結果

まず、使用したパラジウム膜の水素透過速度を調べた結果を図8に示す。パラジウム膜中を水素は原子に解離して溶解拡散するので、図に示したように水素分圧の平方根の差に比例して透過量は増加する。

図6に示した反応器を用いて300°C、3barで反応試験を行い、透過側から回収された水素の回収率として表わしたのが図9である。原料供給速度を80~322 μl/minの範囲で変化させたが、それから得られる回収可能水素量は、それぞれ50、100、150、200cc/minに相当する。透過側の圧力 P_p を1 barから、0.5bar、0.1barと下げていくにつれ水素回収率

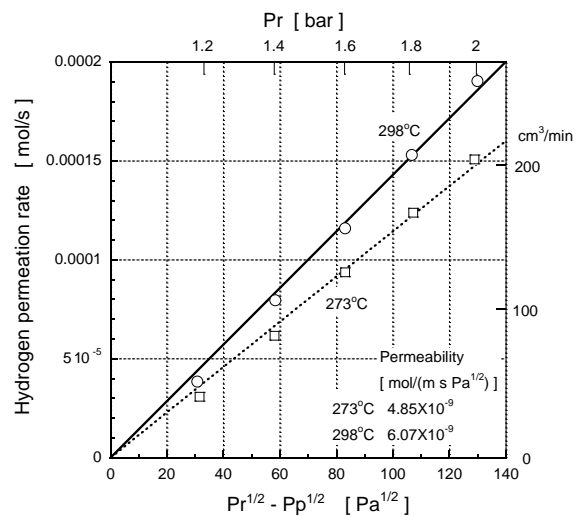


図8 水素透過速度測定結果 ($P_p=1 \text{ bar}$)

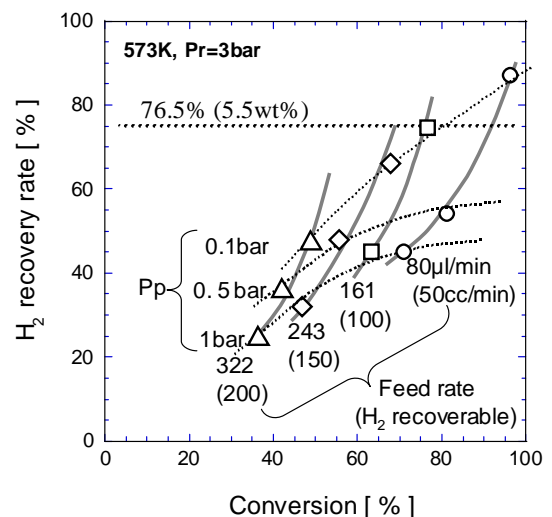


図9 反応諸条件における水素回収率と反応率 (水素回収率は反応率と連動して上下するが、原料供給速度を小さくし、透過回収圧を下げることで大きくなる)

は上昇することが明らかであり、図8で説明したように低圧ほど回収率が向上するという傾向に合致する。一方、原料供給速度が大きくなるにつれ水素回収量自体は増えるものの、回収率は低くなる。これは、反応滞留時間が短く反応率は大きくならないが、反応器全体にわたって水素分圧が高くなるためである。

図9中には、水素回収率76.5% (重量にして5.5wt%相当)を示す線を目安として引いてある。例えば、水素燃料電池自動車が1回の給油(給水素)で補給される水素は重量にして5kg必要とされている。この5kgをシクロヘキサンで賄うとすれば、 $5\text{kg} \div 0.055 = 91\text{kg}$ となる。この量は、シクロヘキサンの比重を0.78g/ccとすると、容量にして117ℓに相当するもので、ガソリン車(普通自家用車)のタンクに比べれば倍くらいにはなるが、過大なものではないと言えるだろう。もちろん、ケミカルハイドライドを自動車に搭載できるかどうかは別な議論が必要である。仮に1つの目安として5.5wt%という数字を目標設定すると、今回の試作メンブレンリアクターでは、それをクリアできるシクロヘキサンの最大反応処理能力はおおよそ $161 \mu\text{L}/\text{min}$ であり、その結果77cc/minの水素を回収することができる性能であると言える。

6. 多管式メンブレンリアクター

実用化に向けては、膜そのものの開発も必要だが、段階的なスケールアップも重要な課題である。筆者らは水素安全利用技術開発プロジェクト(NEDO、2005-2007)において三菱化工機と協力して、 $1 \text{L} \cdot \text{H}_2/\text{min}$ 級の多管式メンブレンリアクターを試作して試験を行った。写真1は、6本のパラジウム膜管を組み込んだ後に触媒を充填した様

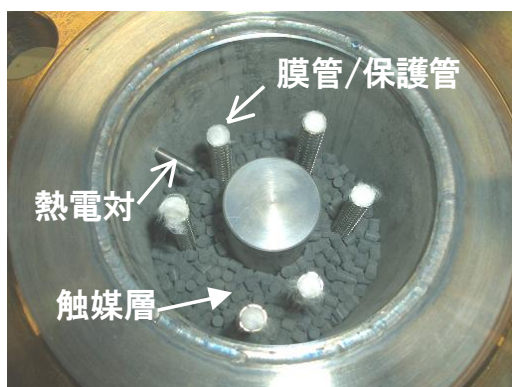


写真1 多管式メンブレンリアクター内の様子 (内径7.0cm)

子である。この場合も各膜管は触媒との接触による損傷を避けるために保護管内に格納してある。

試験結果から、水素回収率については、シクロヘキサン供給速度0.9~1.0ml/minあたりで、77%の回収率を達成することがわかった。これは水素回収量にして約700cc/min前後に相当している。1ℓ/minの水素を回収するには、触媒充填層への伝熱の改善が必要なことが3次元熱・物質移動解析[14]によって明らかになっているので、今後改良を図っていく予定である。

7. シクロヘキサナーメチルシクロヘキサン混合系[15]

シクロヘキサンは7.19wt%、メチルシクロヘキサンは6.16wt%の水素貯蔵ポテンシャルを有する。この約1wt%の水素貯蔵量の差は小さくないが、シクロヘキサンは凝固点が6.5℃と高く寒冷地では保温が必要となる。ここで、例えばメチルシクロヘキサン15mol%ほど添加すると、図10からもわかるように、凝固点は-20℃になり、凍らなくなり、かつ貯蔵量は7wt%に留めることができる。平衡論的には、メチルシクロヘキサン脱水素反応の方がやや有利であるが、互いに反応を阻害することもなく良く進むことも確かめられている。

したがって、化学物質の安全性、水素化工程などを考慮に入れた議論は必要だと思われるが、混合系ケミカルハイドライドの可能性もあるかもしれない。

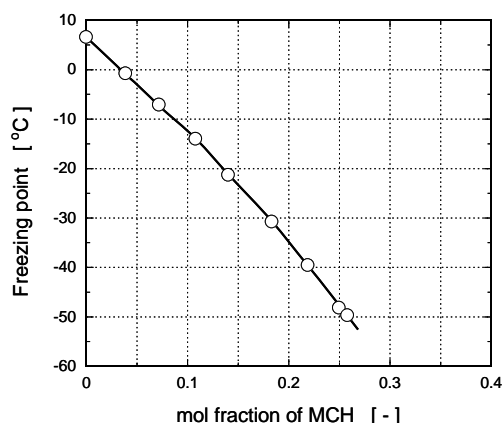


図10 シクロヘキサナーメチルシクロヘキサン混合系の固液平衡

参考文献

1. 太田健一郎、石原顕光 : 化学工学、71、pp.82-85 (2007)
2. 伊藤直次 ; ”水素製造・貯蔵輸送と反応分離膜”、日刊

工業新聞社、pp.107-113 (2008)

3. NEDO : “燃料電池自動車の将来的な普及及び家庭用燃料電池システムの実用化に向けて2008;NEDO平成19年度研究成果報告シンポジウム口頭発表要旨集”、pp.26-30、2008年6月
4. J. Gretz, J.P. Baselt, O. Ullmann, H. Wendt: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, pp.419-424 (1990)
5. 岡田佳巳、斉藤政志、真壁利治、西島裕明 : 触媒、**46**、pp.510- 512 (2004)
6. 梅沢順子 : ペテロテック、**29**、pp.253-257 (2006)
7. 斉藤泰和 : 触媒、**43**、pp.259-263 (2001)
8. 仮屋信子、市川 勝 : 触媒、**48**、pp.339-345 (2006)
9. N. Itoh, Y. Shindo, K. Haraya: *J. Chem. Eng., Japan*, **23**, pp.420-426 (1990)
10. N. Itoh: *J. Chem. Eng., Japan*, **25**, pp.336-338 (1992)
11. 伊藤直次、田辺英昭、進藤勇治、白田利勝 : 石油学会誌、**28**、pp.323-327 (1985)
12. N. Itoh, T. Akiha, T. Sato: *Catal. Today*, **104**, pp.231-237 (2005)
13. N. Itoh, E. Tamura, S. Hara, T. Takahashi, A. Shono, K. Satoh, T. Namba, *Catal. Today*, **82**, pp.119-125 (2003)
14. K. Mimura, D. Oka, T. Sato, N. Itoh: *Book of Abstracts, The 20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, pp.462-463, Kyoto (2008)
15. N. Itoh, S. Watanabe, K. Kawasoe, T. Sato, T. Tsuji : *Desalination*, **234**, pp.261-269 (2008)