

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

瀬川敦司¹・石川敬郎²

新日本石油株式会社¹、株式会社日立製作所²

〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8¹

〒319-1292 茨城県日立市大甕町7-1-1²

Development of an On-board Hydrogen Supply System Using Organic Hydride

Atsushi Segawa¹, Takao Ishikawa²

Nippon Oil Corporation¹, Hitachi, Ltd.²

8, Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama, 231-0815¹

1-1, Omika-cho, 7-chome, Hitachi-shi, 319-1292²

Abstract: The organic hydride system is one of the important hydrogen transportation methods. This paper describes our study of the hydrogen generation and the efficiency of a vehicle with an on-board hydrogen supply system based on a micro reactor that reforms organic hydride. In order to achieve a compact hydrogen supply system able to generate sufficient quantities of hydrogen, we have developed a membrane reactor combined with a chlorine-free catalyst. The 10-15 mode test cycle simulation results show that the micro reactor can generate hydrogen with high responsiveness. Life cycle assessment (well-to-wheel) of the fuel supply for vehicles using organic hydride shows that, using a micro reactor and by recovering the engine's waste heat, the efficiency of on-board systems improves. Consequently, the authors conclude that vehicles using organic hydride with micro reactor systems can be as efficient as vehicles using high-pressure hydrogen.

Keywords: Organic hydride, Micro reactor, On-board, Well to wheel

1. 緒言

2008年7月に開催された洞爺湖サミットにて、日本は、2050年に世界で温室効果ガスであるCO₂の排出量を50%削減するとの目標を提案し、その必要性が共通認識された。50%ものCO₂削減のためには、再生可能エネルギーの導入を進めると同時に化石燃料から排出されるCO₂を分離回収貯留することが必須となる。

燃料電池技術はその高いエネルギー効率からCO₂削減にも貢献できる技術であり、経済産業省の「次世代自動車・燃料イニシアチブ」[1]においても注力すべき5つの技術のひとつに挙げられている。燃料電池自動車の燃料である水素が、前述の通りのカーボンフリーな水素であれば、高

いエネルギー効率と低炭素を両立した理想的な自動車となる。その水素を燃料電池自動車（FCV）に供給する場合の水素の貯蔵輸送方法については、高圧水素輸送技術、液体水素輸送技術などがあり[2]、現時点で決め手のない状況である。その中で有機ハイドライド輸送技術も候補のひとつとして注目されている[3、4]。本稿では、自動車用水素の貯蔵輸送手段として、有機ハイドライドを用い、オンボード（車上）で水素を取り出す研究開発を紹介する。

2. 有機ハイドライドを用いた水素輸送システム

有機ハイドライドを用いた水素輸送システムでは、製油所で大量に生産されている水素を芳香族炭化水素と反

応させて水素化物（有機ハイドライド）とし、ガソリンなど同様に液体燃料としてローリーなどで輸送する。サービスステーション（SS）で有機ハイドライドを、オンボード水素発生システムを備えたFCVに給油し、FCV上で有機ハイドライドを脱水素して水素を発生させて供給、生成した芳香族炭化水素はSSで給油時に回収し、製油所に戻す。回収された芳香族炭化水素を再び水素化し、繰り返し使用する（図1）。このように既存設備をそのまま使用しながら水素社会を実現できることから、水素供給側にとって非常にメリットの大きなシステムといえる。本検討では、有機ハイドライドとしてメチルシクロヘキサン（MCH）を選定した。有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムは、高压水素輸送・供給システムと比較し、SSに新たな輸送・供給システムが不要、高压水素ポンベも不要というメリットがあるが、水素を取り出すために脱水素触媒を利用して、MCHを300℃程度に加熱し、

かつ高純度水素のみを分離できるようなオンボード水素発生システムが必要である。さらにこのシステムは、コンパクトで高効率、起動性、負荷追従性に優れたものでなければならない。このようなコンパクトシステムが開発されればオンボードだけでなく、水素ステーションにも適用可能であり、水素社会実現に際し、大きな役割を果たすものと思われる。

3. 水素キャリアーの選定

有機ハイドライド方式では芳香族炭化水素を水素化、脱水素することで水素キャリアーとして使用する。本研究を開始するにあたって、まず水素キャリアーとして用いる芳香族炭化水素の選定を行った。水素発生量、反応性、毒性、利便性、原料の入手のしやすさから総合的に評価した結果を表1に示す。水素発生量の点では、ベンゼン、ナフタレンが高い値を示す。しかしベンゼンは強い発がん性を有しており、現行のガソリンでも1%未満に規定されていることから使用できないと判断した。ナフタレンは昇華性を有しており、たとえトルエンのような溶剤と併用したとしても低温時に配管等を閉塞させる恐れが高い。ナフタレンのメチル置換体はその恐れが小さくなるが、2環芳香族は1環に比べて反応性が低く、また大量の原料の安定的な入手が困難である。これらの点から、トルエンを有機ハイドライドの水素キャリアーに用いることにした。

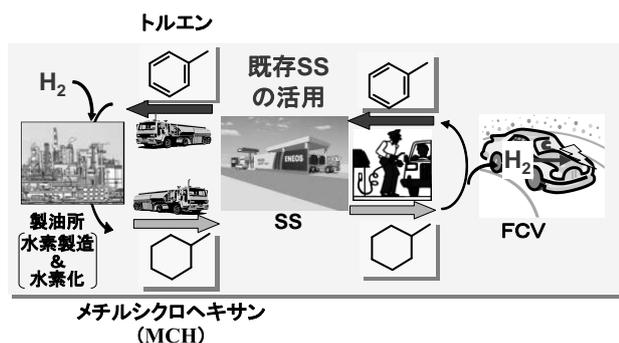


図1 有機ハイドライドを用いた水素輸送システム

表1 有機ハイドライドの水素キャリアーの選定評価

水素化物	水素キャリアー	水素発生量 mass% ¹⁾	水素発生量 Nm ³ /L ¹⁾	反応性	毒性	利便性 (融点)	原料入手	総合評価
シクロヘキサン	ベンゼン	◎ 7.19	◎ 0.62	◎	× 発ガン性	△ 5℃ 閉塞の恐れ	◎ 化学製品あり	×
メチルシクロヘキサン	トルエン	○ 6.16	○ 0.53	◎	○	◎ -95℃	◎ 化学製品あり	◎
ジメチルシクロヘキサン	キシレン	△ 5.39	△ 0.46	◎	○	○ 13~-48℃	◎ 混合キシレン	△
デカリン	ナフタレン	◎ 7.29	◎ 0.71	○	○	× 昇華性 80℃ 閉塞の恐れ	◎ 化学製品あり	×
1-メチルデカリン	1-メチルナフタレン	○ 6.62	○ 0.65	○	○	○ -31℃	× 入手困難	×
2-メチルデカリン	2-メチルナフタレン	○ 6.62	○ 0.65	○	○	△ 34℃ 閉塞の恐れ	× 入手困難	×
2-エチルデカリン	2-エチルナフタレン	○ 6.06	○ 0.59	○	○	△ 15℃ 閉塞の恐れ	× 入手困難	×

◎:優れている, ○:適している, △:問題点あり, ×:致命的な問題点あり 1)水素化物に対する値

4. 膜分離リアクターの検討

メチルシクロヘキサン (MCH) の脱水素反応は平衡かつ吸熱反応なので、リアクターをコンパクトかつ起動性に優れたものにするためには、水素分離膜を組み合わせ、平衡を脱水素側へずらすと同時に水素を高純度化し、さらに触媒に直接、熱を供給できるような熱交換器型触媒を適用、図2に示すような膜分離リアクターの開発を行った。

オンボード搭載を可能にするためには、水素発生システムの小型化が必須で、50L以内とすることが必要だとされている[5]。そのうち触媒容積に相当する部分は15L程度と考えられることから、触媒容積15Lで自動車システムに必要な水素発生量35Nm³/hに相当する条件として、LHSV=5かつMCH転化率90%達成を目標とした。膜分離反応器によるMCHの脱水素反応の結果を図3に示した(反応温度330℃)。図3より、LHSV=5、6、7で目標の水素発生量を確保している。特にLHSV=5でMCH転化率は90%となり、触媒容積15Lで35Nm³/hの水素発生に目処をつけることができたといえる。

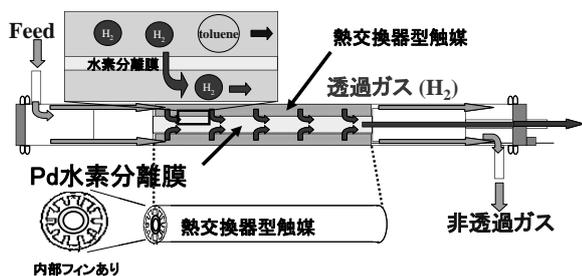


図2 膜分離リアクター

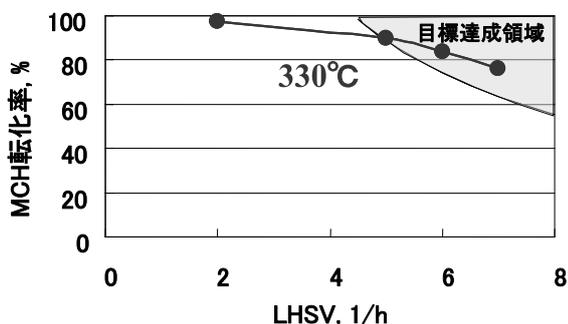


図3 膜分離リアクターの反応結果

5. 塩素フリー触媒の開発

開発した膜分離リアクターの運転を継続したところ、わずかに一週間の運転で水素透過係数が1/2になってしまう問

題が発生した。水素分離膜の分析を行ったところ、Pd-Ag (パラジウム-銀)膜の表面に塩化銀が生成していることが判明した。脱水素触媒調製時のPt前駆体に塩化物を使用していることが原因と考えられたため、塩化物を含まない前駆体を用いた塩素フリー触媒を調製し、膜分離リアクターで評価を行った結果を図4に示す。一週間の運転では、MCH転化率、水素透過係数の低下は認められず、水素分離膜の劣化が抑制されることを確認した。

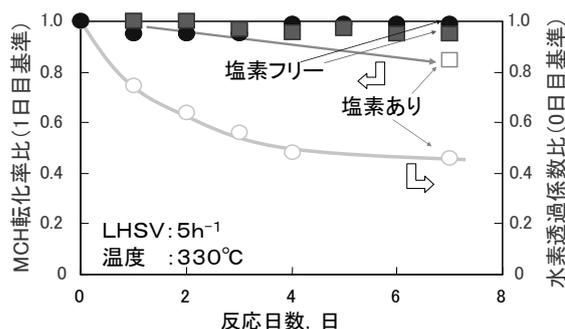


図4 塩素フリー触媒の耐久性向上効果

6. マイクロリアクターの開発

走行時の負荷変動に対応し必要量の水素を供給するためには、応答性に優れた伝熱速度の高い反応器が要求される。微細な流路を利用し表面積/体積比を増大させたマイクロリアクターは、反応及び伝熱速度を高くすることができる。そこで、マイクロリアクターを用いた水素発生システム及び自動車システムにて検討を行った。MCHから水素を取り出す水素発生装置は、Alプレートを陽極酸化し、塩素フリーのPt前駆体を担持して作製した触媒プレート4枚を積層して、アルミニウム管体にFSW (摩擦攪拌接合) により接合し作製した。また水素とトルエンを分離する水素分離器は、Pd-Ag水素分離膜をFSWによりアルミニウム管体に接合して作製した。図5に本検討で用いたマイクロリアクター (単層品) の構成を、図6に単層品の定

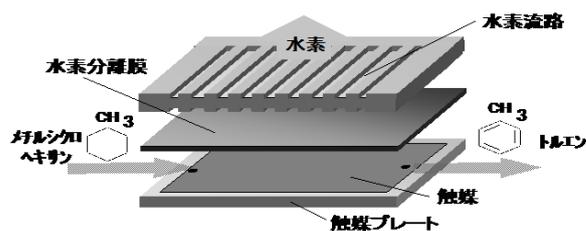


図5 マイクロリアクターの構成

常反応試験結果を示した。図6よりマイクロリアクターは期待通りの性能を示し、オンボードへの適用可能性が示された。

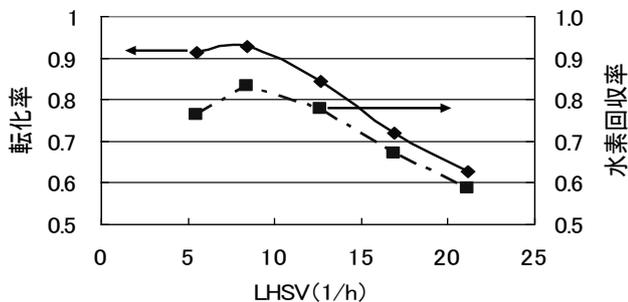


図6 定常反応試験結果

7. 小型システムの評価

評価に用いたシステムの構成を図7に示す。水素発生器、水素分離器、燃料電池、インバータ、モータなどから構成される。水素分離器から99.99%以上純度の水素が燃料電

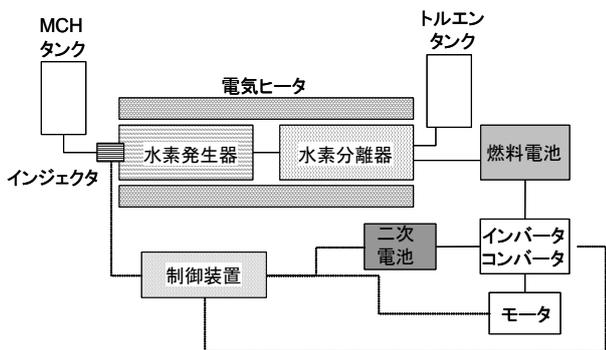


図7 小型システムの構成

池 (Beijing Fuyuan社製) に供給され電気エネルギーに変換する。燃料電池で発生した電気エネルギーは昇圧かつ電圧安定化装置であるインバータ/コンバータを經由し、バッテリーに貯めるか、あるいはモータに供給した。さらに、負荷用モータと電子負荷によって負荷をかけ10-15モードを模擬した運転を行い、応答性及び効率を評価した。なお、システムの制御は10-15モードに必要な水素量に発生水素量が一致するようMCH供給量制御を行った。

作製した小型システムの10-15モード模擬試験結果を図8、9に示す。水素分離器より発生した水素は、図8に示すように10-15モードの応答に対応した目標水素量とよく一致しており、マイクロリアクターを用いた水素発生システムは、応答性に優れていることが確認できた。なお10-15モード時の反応条件はLHSVが7~22h⁻¹で、MCH転化率は平均で75%であった。一方、FC出力は図9に示すように、モータに必要な出力に対し過剰の電力が供給されている。FCの過剰電力は水素供給の立ち上がりが良好であるが、反応はすぐにとまらず余剰水素が発生したこと、FCの効率の変動などに起因する。今後システムの更なる高効率化、小型化を実現するための解決すべき課題のひとつである。なお、今回の試験によるシステム効率には54%であった

8. 自動車システムの検討

本開発の水素発生器を自動車システムへ適用することを考えた場合、脱水素反応時に必要な熱をどのように供給するかが高効率化のためのポイントとなる。そこでエンジンハイブリッドシステム (EG/FC) とし、エンジンを搭

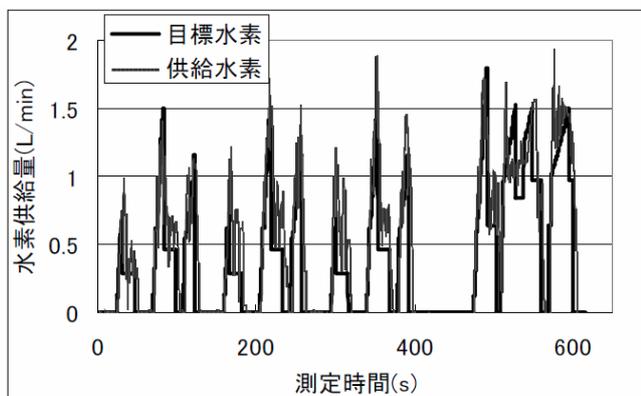


図8 10-15モード評価における 発生水素量
ヒータ設定温度： 300℃ 反応圧力： 0.2MPa
LHSV=7 ~22h⁻¹

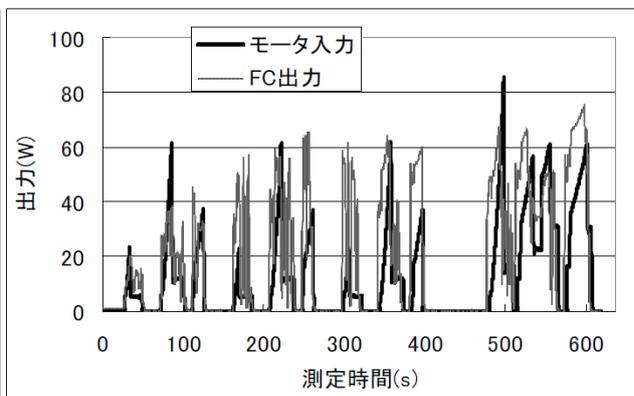


図9 10-15モード評価における FC出力
FC供給水素圧力： 0.1MPa

載し、発電機を取り付けることで電力を得るとともに、その排ガスを熱源としたシステムを提案した[6]。自動車システムの検討では、市販部品でシステム容積50Lに適用できる車両、リアクター、燃料電池、エンジン、モータ、インバータ、発電機、バッテリーなど各種機器の重量や大きさなどのデータをもとにモデル化して、10-15モード走行時の車両シミュレーションによって、CO₂排出量、車両効率、燃費、航続距離の比較を行った。比較のためにトルエンバーナーで熱供給するシステムや、ガソリンハイブリット、高圧水素自動車についても評価を行った。さらに、これらの評価結果を基に、有機ハイドライドを燃料に用いた水素自動車について総合効率Well-to-Wheel評価を行ない、高圧水素タンク自動車などと比較し有機ハイドライド自動車の優位性を検証した。表2にWell-to-Wheel評価に用いた水素サプライチェーンの効率を示した。

表3に有機ハイドライド方式の自動車システムの車両シミュレーションに用いたシステム構成部品の仕様を示

した。これらの数値を用いてそれぞれモデル化し、10-15モード時のCO₂排出量、車両効率、燃費、航続距離の比較を行った。なお、水素発生システム及びFC発電システムについては、小型水素システム評価で得られた10-15モード時の効率54%を用いた。

表4に各システムにおける評価結果を示す。有機ハイドライド車はリアクターへの熱供給方法に大きく依存する結果となった。リアクターへの熱供給にエンジンの排ガス熱を利用する場合（f、g）、エンジンの動力を駆動源として利用できるため、トルエンバーナーを使用するシステム（c、d）に比べ、車両効率、航続距離、燃費に関する性能が高い。有機ハイドライド車をガソリンHEV車と比較すると、航続距離は、約半分となるものの、車両効率は向上し、CO₂排出量は半分以下になることがわかった。また、有機ハイドライド車を高圧ボンベ車と比較すると、CO₂排出量は増加するものの、航続距離は長くなることがわかった。これらの結果より、有機ハイドライド自動車は、

表2 水素サプライチェーンの構成プロセスの効率 [7-9]

評価項目		採掘	海外輸送	転換/変換			国内輸送	供給
ガソリン供給		原油採掘	タンカー	石油精製			ローリー	サービスステーション
		98	99	87			99	100
水素供給	高圧水素	原油採掘	タンカー	石油精製	水素製造	圧縮	ローリー	水素ステーション(圧縮)
		98	99	87	73	94	96	92
	有機ハイドライド	原油採掘	タンカー	石油精製	水素製造	水素添加	ローリー	サービスステーション
		98	99	87	80	98	99	100

表3 システム評価構成部品の仕様

	効率 [%]	重量 [kg]	定格出力 [kW]	容量 [Ah]	電圧 [V]	運転方法
車両	—	1210	—	—	—	10-15モード
モータ/発電機1	90	80	80	—	—	減速時は発電機1で回生
発電機2	90	20	20	—	—	効率は出力によらず一定値
バッテリー	90	28.8	—	6.5	274	SOC 50%一定になるようエンジン、FCの運転を制御
エンジン	運転点により変化	50	31	—	—	バッテリーの要求に応じてON, OFF運転
FC	54	60	運転点により変化	—	—	バッテリーの要求及びリアクタからの生成水素量に応じて出力を調整
リアクタ	—	50	—	—	—	エンジン排ガス温度から250°Cまでの熱を回収
タンク	—	100	—	—	—	タンク重量は一定

表4 システム評価結果

エントリー	a	b	ハイドライドFCV ()内はバーナー効率					g
	ガソリン HEV	高圧水素 タンク FCV	トルエン バーナー (20%)	トルエン バーナー (40%)	トルエン バーナー (60%)	エンジン ハイブリッド	エンジン ハイブリッド	
方式	パラレル	パラレル	シリーズ	シリーズ	シリーズ	シリーズ	パラレル	
CO2排出量 (g/km)	154.9	0	133.7	66.8	44.6	71.9	63.7	
車両効率 (%)	22.7	43.9	20.9	31.2	37.4	35.7	40.5	
燃費 (MJ/km)	2.1	1.1	2.4	1.6	1.4	1.4	1.2	
航続距離 (km)	1537	540	492.8	492.8	492.8	752	859	
車両重量 (kg)	1519	1537	1608	1608	1608	1579	1579	

ガソリンHEV車と高圧水素ポンペFCVの中間的存在の車となることがわかった。

次に各自動車に関してWell-to-Wheelでの総合効率結果を図10に示す。トルエンバーナー車についてはトルエンバーナーの熱効率によって総合効率に変化する。この図からトルエンバーナー車においては、EG/FC車同等以上の効率とするにはバーナーの熱効率80%以上が必要である。EG/FC車は高圧タンク、ガソリンHEVより総合効率が良くなっている。車両シミュレーションではEG/FC車は高圧ガスFCVより効率で劣っているが、有機ハイドライドはWell-to-Tankでの効率がよいことから、結果として総合効率での結果が良好となっている。

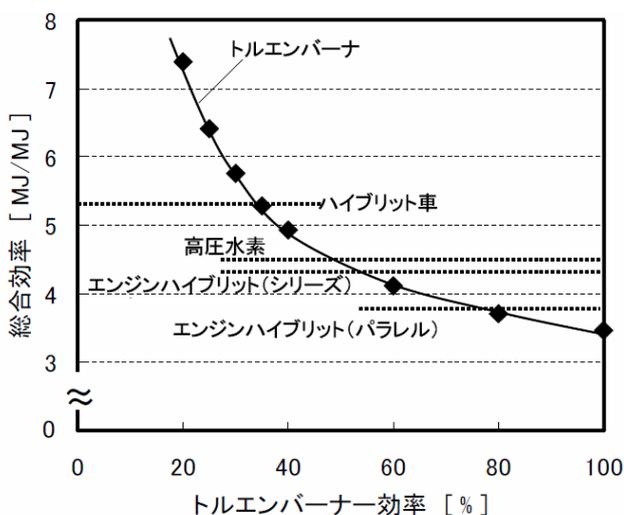


図10 総合効率の評価結果

9. まとめ

有機ハイドライドとして、メチルシクロヘキサンとトルエンの系を選択し、膜分離リアクターにて、水素発生装置小型化の可能性を示した。また塩素フリー触媒を開発し、膜分離リアクターにおける水素分離膜の劣化を抑制できることを確認した。

マイクロリアクターを用いた水素発生システムの評価及び車両シミュレーションによる自動車システムの検証を実施した。その結果、マイクロリアクターを用いた水素発生システムは応答性に優れていることを確認した。また、自動車システムの検討により、有機ハイドライド自動車は既存のガソリンインフラを活用することで高圧タンクFCVと同等の自動車となる見通しを得ることができた。

謝辞

本事業は、経済産業省からの委託を受けた(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(2005-2007年度)の中で実施したものである。

参考文献

1. <http://www.meti.go.jp/press/20070528001/20070528001.html>
2. 平成17年度水素・燃料電池実証プロジェクトJHFCセミナー
3. 市川勝, J. Jpn. Inst. Energy, Vol. 85, No.7, 517-724 (2006)
4. 岡田ら, 水素エネルギーシステム Vol. 31, No. 2, 8-13 (2006)
5. (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, 2006
6. 能島ら, 第37回石油・石油化学討論会講演要旨集, 175 (2007)
7. (財)石油産業活性化センター: 「輸送用燃料ライフサイクルインベントリーに関する調査報告書」
8. トヨタ自動車, みずほ情報総研: 「輸送用燃料のWell-to-Wheel評価日本における輸送用燃料製造(Well-to-Tank)を中心とした温室効果ガス排出量に関する研究報告書」(2004)
9. JHFC: 平成16年度第一回「総合効率検討特別委員会」資料