

# 有機ケミカルハイドライド法による水素エネルギーの 大量長距離輸送技術の安全性

岡田佳巳

千代田化工建設株式会社

〒221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3-13

## Safety of Hydrogen Storage and Transportation System by Organic Chemical Hydride Method

Yoshimi Okada

Chiyoda Corporation

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

Safety of hydrogen storage and transportation system by Organic Chemical Hydride (OCH) method is considered. OCH method is expressed in another way that hydrogen is fixed to gasoline component chemically and storage and transportation as same as gasoline under ambient pressure and temperature in the liquid state, because toluene and methylcyclohexane (MCH) are component of gasoline. Hydrogenation process and transportation of toluene and MCH have been well commercialized in a large scale. Dehydrogenation process can be commercialized as same as hydrogenation process in a large scale plant in the industrial area. Hydrogen station for Fuel Cell Vehicle (FCV) by OCH method is considered that it is also able to be commercialized with minor regulation change in Japan.

Keywords: Hydrogen, Toluene, Methylcyclohexane, Storage, Transportation

### 1. はじめに

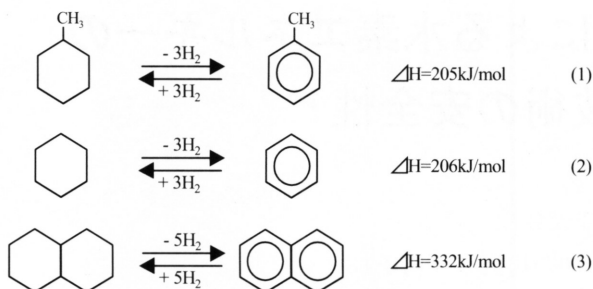
水素エネルギーは、人類にとって喫緊の技術的課題となっている二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の大幅な排出削減と化石エネルギー資源の枯渇問題に対して、極めて有効な役割を果たす資質を有している。これは、水素エネルギーが水のみを排出するクリーンな二次エネルギーであり、化石燃料や原子力、および再生可能エネルギーなど、全ての一次エネルギーのクリーンな輸送媒体になり得ることによる。

水素エネルギーを大規模に利用するには、大量長距離輸送できることが必須である。有機ケミカルハイドライド法は、水素の大量長距離輸送技術として優れた特長を有している。ここでは、有機ケミカルハイドライド法による水素の大量長距離輸送技術の安全性について考察する。

### 2. 有機ケミカルハイドライド法

#### (1) 有機ケミカルハイドライド法の概要と開発状況

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の水素化反応によって水素を固定し、メチルシクロヘキサン(MCH)などの飽和環状化合物に転換を行い、常温・常圧の液体状態で貯蔵輸送を行って、脱水素反応で水素を取り出して利用する方法である[1-6]。(1)~(3)式に有機ケミカルハイドライド法における代表的な水素化/脱水素反応であるトルエン/メチルシクロヘキサン(MCH)系、ベンゼン/シクロヘキサン系、ナフタレン/デカリン系の水素化/脱水素反応を示す。



液化天然ガス (LNG) は、メタンを-163℃ (110K) に冷却することで体積を約1/600に低減し、大型のLNGタンカーにて大量に輸送されている。有機ケミカルハイドライド法において、水素は約1/500の体積のMCHとして固定される。また、貯蔵輸送条件が常温・常圧であることから潜在的な危険性が少ない方法であり、長期貯蔵にロスを伴わないことから、大量貯蔵/長距離輸送に適した方法であり、水素の国家備蓄も可能な方法である。

(2) 開発状況

図1にこの方法を用いた水素貯蔵輸送システムの概要を示す。ここで、水素を貯蔵する工程となる芳香族の水素化プロセスは、既に大型プラントが十分に高い性能で稼動している[7]。また、トルエン、MCHの海上輸送技術に関しては、5万トンクラスのケミカルタンカーによる輸送が行われているほか、陸上輸送についてもローリーや鉄道貨物による輸送が実用化されている。したがって、長年の実績があるガソリンや化学品の貯蔵輸送インフラを最大限に転用できるメリットを有した方法である。このように、本法の水素化/貯蔵/輸送工程の部分は既に大規模に実用化されている。したがって、脱水素

工程の確立によって、本法全体の実用化が可能な技術である[4]。脱水素工程の確立には、十分な性能を長期間維持することができる脱水素触媒の開発が鍵である。千代田化工建設株式会社は簡便な固定床用脱水素触媒の開発完了を発表しており、有機ケミカルハイドライド法による大量長距離貯蔵輸送技術は、大型実証/商業化に移行できる開発段階となっている[6]。

3. 有機ケミカルハイドライド種の選定

千代田化工建設株式会社では、有機ケミカルハイドライド種としてMCHを採用している[3-6]。表1に各物質の物性比較を示す。MCH系は-95~+100℃の広い温度範囲で液体状態のため、地球上のあらゆる環境下において溶媒を用いる必要がないほか、トルエンは普及に際しての大量調達が可能と考えられる。一方、シクロヘキサン系は寒冷地で溶媒が必要であるほか、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。また、2環構造のデカリン系は融点が高く、液体状態の維持に常に溶媒が不可欠となる。また、水素化/脱水素反応ともに1環目と2環目が逐次的に進行するので最適反応条件が異なり反応装置が複雑になることが予想される。

脱水素反応の触媒寿命の観点からも安定性が高い1環の芳香族類が適しており、エチル基等の側鎖を有する1環の芳香族類やこれらの混合物を利用することもできる。一方、直鎖の炭化水素類は、C1~C3の反応は反応温度が高く、C4以上ではジエン類を生成することから、1環の芳香族類が最も優れた有機ケミカルハイドライド種と考えられる。

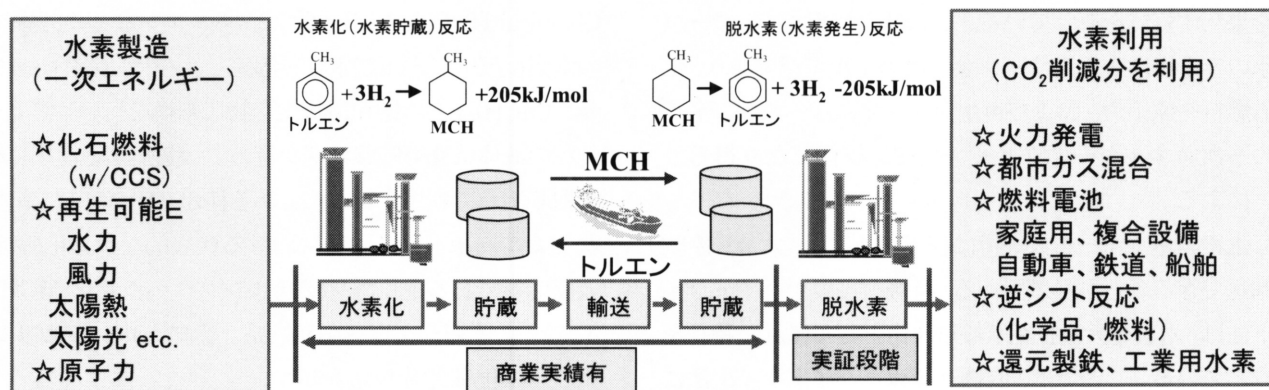


図1 有機ケミカルハイドライド法水素貯蔵輸送システムの開発段階

表1 代表的な水素化/脱水素系の物性比較

	MCH-Toluene		Cyclohexane-Benzene		Decalin-Naphthalene		
	Methylcyclohexane	Toluene	Cyclohexane	Benzene	Decalin	Naphthalene	
Formula	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	
M.W.	98.19	92.14	84.16	78.11	138.25	128.17	
State at room temp.	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Solid	
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.7694	0.8669	0.7791	0.8737	0.8963	0.9752	
mp. (°C)	-126.6	-95.0	6.5	5.5	cis : -43.0 trans : -30.4	80.3	
bp. (°C)	100.9	110.6	80.1	81.0	cis : 194.6 trans : 185.5	218.0	
Hydrogen storage density	(wt%)	6.2	-	7.2	-	7.3	-
	(kg-H <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	47.4	-	56.0	-	65.4	-
Amount for 5kg-H <sub>2</sub> storage	(kg)	81.2	17.6	17.9	14.8	68.6	63.6
	(L)	105.5	87.9	89.3	73.9	76.5	65.2

表2 国際化学物質安全性カードにおけるガソリンとトルエンおよびMCHの比較

物質名	ガソリン	トルエン	MCH	
物理的状態;概観	-	特徴的な臭気のある、無色の液体	同左	
物理的危険性	この物質の蒸気は空気より重く、地面あるいは床に沿って移動することがある;遠距離引火の可能性もある。この物質の蒸気は空気とよく混合し、爆発性混合物を生成しやすい。流動、攪拌などにより、静電気が発生することがある。	この物質の蒸気は空気と良く混合し、爆発性混合物を生成しやすい。流動、拡散などにより、静電気が発生することもある。	蒸気は空気より重い。地面あるいは床に沿って移動することがある。遠距離引火の可能性もある。流動、攪拌などにより静電気が発生することもある。	
化学的危険性	-	強酸化剤と激しく反応し、火災および爆発の危険をもたらす。	同左	
許容濃度	TLV:300 ppm(TWA);500 ppm(STEL) A3(動物実験では発がん性が確認されているが、人との関連は不明な物質)(ACGIH 2004)	TLV:50 ppm(TWA);(皮膚) A4(人における発がん性が分類できていない物質) BEI(生物学的暴露指標)記載あり (ACGIH 2004)(訳注:詳細は ACGIH の TLV and BEIs を参照) MAK:50 ppm, 190 mg/m <sup>3</sup> ; 皮膚吸収(H);ピーク暴露限度カテゴリー-II(4); 妊娠中のリスクグループ:C (DFG 2004)(訳注:詳細は DFG の List of MAK and BAT values を参照)	TLV:50 ppm(TWA);(皮膚) A4(人における発がん性が分類できていない物質) BEI(生物学的暴露指標)記載あり (ACGIH 2004)(訳注:詳細は ACGIH の TLV and BEIs を参照) MAK:50 ppm, 190 mg/m <sup>3</sup> ; 皮膚吸収(H);ピーク暴露限度カテゴリー-II(4); 妊娠中のリスクグループ:C (DFG 2004)(訳注:詳細は DFG の List of MAK and BAT values を参照)	
暴露の経路	体内への吸収経路:蒸気の吸入、経皮、経口摂取。	同左	同左	
吸入の危険性	20°Cで気化すると、空気が汚染されてきわめて急速に有害濃度に達することがある。	同左	同左	
短期暴露の影響	眼、皮膚、気道を刺激する。液体を飲み込むと、肺に吸い込んで化学性肺炎を引き起こす危険がある。中枢神経系に影響を与えることがある。	眼、気道を刺激する。中枢神経系に影響を与えることがある。この液体を飲み込むと、誤嚥により化学性肺炎を起こす危険がある。高濃度の場合、不整脈、意識喪失を起こすことがある。	同左	
長期または反復暴露の影響	この液体は皮膚の脱脂を起こす。中枢神経系および肝臓に影響を与えることがある。人で発がん性を示す可能性がある。	この液体は皮膚の脱脂を起こす。中枢神経系に影響を与えることがある。騒音による聴力障害を促進する。動物試験では人で生殖・発生毒性を引き起こす可能性があることが示されている。	同左	
物理的性質	沸点	20~200°C	111°C	111°C
	融点	-	-95°C	-95°C
	比重(水=1)	0.70~0.80	0.87	0.87
	水への溶解度	溶けない	溶けない	溶けない
	蒸気圧	-	3.8 kPa(25°C)	3.8 kPa(25°C)
	相対蒸気密度(空気=1)	3~4	3.1	3.1
	20°Cでの蒸気/空気混合気体の相対密度(空気=1)	-	1.01	1.01
	引火点	<-21°C	4°C(C.C.)	4°C(C.C.)
	発火温度	約250°C	480°C	480°C
	爆発限界	1.3~7.1 vol%(空气中)	1.1~7.1 vol%(空气中)	1.1~7.1 vol%(空气中)
	log Pow (オクタノール/水分配係数)	2~7	2.69	2.69
環境に関するデータ	-	水生生物に対して毒性が強い。	水生生物に対して毒性が強い。	

4. トルエンとメチルシクロヘキサン (MCH)

トルエンは一般的に溶剤として用いられ、ペンキなど塗料用、印刷用インク、接着剤、化粧品等の製品に用いられている。また、ポリウレタンの原料であるトルエンジイソシアナート (TDI)、フェノール、トリニトルトルエン等の工業化学品の原料として利用されており、これらの溶剤用として、年間約160万トンが国内生産されている。また、ハイオクガソリン中に約10%程度混合されており、ガソリンの接触改質やエチレンのクラッキングにより製造されている。MCHも修正液・インキ文具用溶剤、医薬等製造用反応溶媒などとして利用されており、年間の国内生産量は約5,000トンである。

トルエン、MCHともにガソリンに含まれる成分であり、ガソリンと同様に危険物第4類第1石油類に分類されている。表2に国際化学物質安全性カードの記載におけるガソリンとトルエンおよびMCHの比較を示す。トルエンとMCHの物理的性質および環境に関するデータは同一に記載されている。また許容濃度についてもTLV: 50 ppm、MAK: 50 ppm、190 mg/m<sup>3</sup>で同一の数値である。トルエンとMCHをガソリンと比較すると、引火点が4℃、発火温度が480℃とガソリンの-21℃以下および約250℃の値に比べて高い数値であること以外は概ね同じである。

TLVに関してはガソリンは300 ppmであり、トルエンやMCHより高い値を有している。

5. 法規制上の取り扱い

有機ケミカルハイドライド法水素貯蔵輸送システムの実用化に際して、水素貯蔵反応となる芳香族の水素化反応は、各ライセンスの技術が確立されており、99%以上の高い収率で大型設備が商業運転されている。したがって水素化プロセスに関しては、これらの実用化技術を適用することが可能であり、既存の法規制に基づいての運用が可能である。表3に各ライセンス技術の一覧を示す。

また、トルエン、MCHともにガソリンと同様の危険物第4類第1石油類に分類される。危険物第4類は引火性液体を分類したものであり、第1石油類は1気圧で引火点が21℃未満のものとされている。第1石油類の指定数量は200 Lと定められており、200 Lまでは資格がなくても扱うことができる。しかしながら、200 Lの指定数量を超える量を扱う場合は、消防法に定められた規則に沿った設備や施設が必要となり、危険物取扱者による作業または監督が義務付けられている。したがって、水素ステーションに適用される場合は資格者による運用が必要となるほか、現行の規制のもとでは、いくつかの点でガソリンスタンドとは異なる法令の適用を受ける。表4にガソリン、トルエンおよびMCHが受ける法規制の比較を示した[8]。

表 3. 芳香族水素化プロセス一覧

(原料消費量及び必要ユーティリティーは製品シクロヘキサン1t当たり)

反応方式	気相法			液相/気相法	
	多管式固定床			固定床	スラリー/固定床
	1段	2段	3段	2段直列	
ライセンス	宇部興産	東レ	新日鐵化学	UOP	IFP
触媒系	Ni系	Ni系	Ni系	Ni系/Pt系	Ni系
反応温度 (°C)	150~200	220	250/160	-	180~200
反応圧力 (Kg/cm <sup>2</sup> G)	7~30	30	<10	-	20~40
原料ベンゼン純度 (%)	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
製品シクロヘキサン純度 (%)	>99.5	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
ベンゼン消費量 (kg)	935	-	935	928	930
収率 (%)	99.26	>97	99.26	100	99.80
水素消費量 (Nm <sup>3</sup> )	820	-	803	-	816
水素利用率 (%)	97.38	>97	99.44	-	97.85
電力 (kWH)	50	-	20	28	8.8
蒸気 (kg)	-	-	0	208	184
冷却水 (kg)	28	-	25	304	11.2
触媒 (kg)	0.1	-	0.06	-	0.05
発生蒸気 (kg)	800	-	800	608	944

表4. ガソリン、トルエンおよびMCHに関する法規制の比較

法規名	所轄官庁	ガソリン	有機ケミカルハイドライド	
			トルエン	メチルシクロヘキサン
消防法 (高圧ガス保安法併用の場合)	総務省消防庁	第4類第1石油類(非水溶性)	第4類第1石油類(非水溶性)	第4類第1石油類(非水溶性)
労働基準法		-	高圧ガス設備との保安距離	高圧ガス設備との保安距離
労働安全衛生法	厚生労働省 /労働基準局	危険物、第2種有機溶剤 作業環境測定(屋内作業の場合)	危険物、第2種有機溶剤 作業環境測定(屋内作業の場合)	危険物、引火性の物質 -
毒物及び劇物取締法		-	劇物	-
麻薬及び向精神薬取締法	厚生労働省	-	麻薬向精神薬原料	-
廃棄物の処理及び清掃に関する法律		産業廃棄物規則	産業廃棄物規則	産業廃棄物規則
悪臭防止法	環境省	-	特定悪臭物質	-
水質汚濁防止法		油分排出規則	-	-
建築基準法		用途地域における貯蔵量上限	危険物製造工場に該当する場合は立地制限 用途地域における貯蔵量上限	- 用途地域における貯蔵量上限
船舶安全法		引火性液体類	引火性液体類	引火性液体
港則法	国土交通省	引火性液体類	引火性液体類	-
航空法		引火性液体	引火性液体	引火性液体
海洋汚染防止法		油分排出規制	有害液体物質	有害液体物質
道路輸送車両法		危険物、爆発性液体	危険物、爆発性液体	危険物、爆発性液体
下水道法		鉱油類排出規制	-	-
化学物質管理促進法(PRTR)	経済産業省 /環境省	特定第一種指定化学物質 第一種指定化学物質	第一種指定化学物質	-

ここでグレーのカラムの法令が、通常のガソリンスタンドには適用されない有機ケミカルハイドライド法水素ステーションに特有の適用法令である。ここで、メチルシクロヘキサンとトルエンはいずれも危険物であり、特にトルエンは劇物、向精神薬原料、悪臭物質、第一種指定化学物質に該当する。しかしながら、双方とも工業的な汎用化学品であり、ローリーやケミカルタンカーによる輸送実績もある。したがって、従来扱っていた業界に倣って十分に注意して取扱い、外部への排出を防ぐ必要な措置を行って、定められた届出・許可申請等を行えば特に問題はないと考えられる。

また、水素ステーションでは、MCHの脱水素反応で水素とトルエンを製造し、さらに水素を精製、圧縮して燃料電池自動車に供給する。圧縮水素の製造は「高圧ガス設備」に該当し、高圧ガス保安法による届出の義務などの適用を受けるが、必要な規制緩和項目はない。ここで、有機ケミカルハイドライド法水素ステーションがトルエンの製造所として、「危険物製造所」に該当する場合は、消防法と建築基準法によって、設置に大きな制約が課せられている。消防法においては、危険物製造所の位置・構造・設備の技術基準に従うと、圧縮工程以降の高圧設備の処理量が30m<sup>3</sup>/日以上の場合、水素ステーション内でメチルシクロヘキサン脱水素装置と高圧設備との保安距離を20m以上とする必要があり、水素ステー

ションの敷地面積が大きくなる要因となる。

また、建築基準法においては、ステーションの建築そのものが工業地域と工業専用地域に限定される可能性が高く、その場合は利便性が高い市街地に水素ステーションを建設することができない。しかしながら、圧縮水素法水素ステーションも従来は圧縮ガスの製造を営む工場に該当し、工業地域と工業専用地域にしか建設できなかった。しかしながら、安全上及び防火上支障がないものとして国土交通大臣が定める基準に適合する製造設備を用いる場合は、特殊の方法による事業であるとして用途規制を適用しない(建築基準法施行令第130条の9の4)と規制緩和され、これにより、第一種住居地域、第二種住居地域、準住居地域、近隣商業地域、商業地域、準工業地域で建築できるようになった。有機ケミカルハイドライド法水素ステーションの利便性が高い市街地への建設については、上記の圧縮水素法ステーションの場合と同様に、規制緩和することでコンパクトな水素ステーションの設置が可能となる。

メチルシクロヘキサンおよびトルエンの輸送に関しては、双方とも工業溶剤として大量に流通していることから、現行の船舶や車両による輸送の適用に必要な規制緩和項目はない。また、トルエンやMCHの危険物を国際海上輸送する場合は、国連危険物輸送専門委員会による国連勧告を受けたIMO(国際海事機構)による規則に沿

って輸送されるが、トルエンおよびMCHともに積載量44,000トンクラス (MR : Middle Range) のケミカルタンカーによる海上輸送が行われている。将来は積載量20万トン以上の大型タンカー (VLCC : Very Large Class Carrier) で輸送することが経済的に有利であるが、需要の観点から化学品用のVLCCは現存しないため実用化にはIMOによる認可が必要となる。しかしながら、現行のMR船の基準を遵守したまま大型化することでVLCCの実用化が可能と考えられる。

また、脱水素設備を水素化設備と同様に工業地域で大規模に実施する場合は、通常のプラント建設と同様であり、問題はない。

## 6. まとめ

トルエンはハイオクガソリンの主要成分であるほか、トルエン、MCHともに工業溶剤として大規模に製造/貯蔵/輸送されており、ガソリンと同じ危険物第4類第1石油類に分類されていることから、ガソリンと同等の取り扱いが可能であり、大規模に貯蔵輸送が実用化されている。また、水素貯蔵工程となる芳香族の水素化反応プロセスは、大型プラントが稼働している。脱水素工程に関しては、製油所などの工業地域で大規模に実施する場合は、通常のプラントと同様の建設が可能であるが、水素ステーションを利便性の高い市街地に設置するためには、いくつかの規制緩和が必要である。

有機ケミカルハイドライド法は、水素をガソリン成分に固定して、ガソリンと同様に常温・常圧の液体状態で貯蔵輸送する方法と言い換えることができる。トルエンとMCHの安全性はガソリンと同等であり、ガソリンの流通インフラで蓄積された実用化技術の適用によって、水素を安全に大量貯蔵輸送できる方法である。

## 参考文献

1. 坂口順一, 国分紀之, 圧力技術, vol.42, No.3, p.121 (2004)
2. 岡田佳巳, 斉藤政志, 真壁利治, 水素エネルギーシステム, vol.31, No.2 (2006)
3. 坂口順一, よくわかる水素技術, 日本工業出版, p.19, (2008)
4. 坂口順一, よくわかる水素技術, 日本工業出版, p.80, (2008)
5. 岡田佳巳, 斉藤政志, 恩田信博, 坂口順一, 水素エネルギーシステム, vol.33, No.4, p.8 (2008)
6. 岡田佳巳, 化学工学, vol.74, No.9, p.468-470 (2010)

7. 平成18年度 将来型燃料高度利用研究開発報告書 (PEC-2006L-01), 石油産業活性化センター, p.21 (2007)
8. NEDO水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発「水素キャリアに応じたフイージビリティスタディ」, 平成21年度報告書, (2009)