

水素エネルギー担体としてのバイオメタノール

佐野 寛

(地球エネルギーシステム研究所)

562-0004 大阪府箕面市牧落 5-8-2-106

1. はじめに

水素エネルギーシステム (HES、Hydrogen Energy System) には、水素直接利用システムから水素間接利用システムまで各種がある。

石油エネルギーでは、採掘・輸送・利用、の全段階で便利な油状のまま使われる。一方、水素 (ガス) では、第1次エネルギー源から水素への変換・輸送・利用の各段階で大きな壁があり、水素ガスのままでは壁を乗り越えない場合が出てくる。特に遠隔輸送では、気体を液体に変えて輸送・貯蔵性を改善する要請が強い。

グローバルエネルギーとしての水素利用では、輸送形として水素キャリア (担体) に担持したもの (=水素化合物など) とする方法が一般的で、これを間接 HES 呼ぶ。さらに、利用段階でも、再び水素に戻して利用するのと、水素化合物のまま利用する (間接) 方がむしろ有利な場合とがある。いずれの場合でも、変換ごとにプロセスのエネルギー損失を伴い、運転や設備などでコストアップにつながるので、不用な変換は極力避けねばならない。直接、間接システムの代表例を表 1. に挙げておく

表 1. 直接～間接水素エネルギーシステム一覧

(1) 直接 HES : 常圧 H ₂ 、高圧 H ₂ (ボンベ)、 液体水素
(2) 中間 HES : MH (金属水素化物)、 MCH (有機水素化物)、ギ酸系
(3) 間接 HES : メタノール、メタン (LNG)、 アンモニア (液安)、NaBH ₄ (水素化合物塩)

中間 HES 系(2)は、純 H₂ ではなく H 化合物ではあるが H₂ の吸収・放出が可逆的な一群である。(3)間接 HES は H 化合物へ戻すには合成反応が必要な一群である。(2)と(3)の差は反応活性化エネルギーの大小によるものであり、理論的にはつながっている。

なぜ間接 HES が必要かという点、最大の理由は H₂ 保持量/容積が、純水素に比べて飛躍的に大きく、輸送・貯蔵性が改善されるからである。ゆえに、少なくとも液体水素以上の「水素エネルギー密度」を持つことのできる水素キャリアでないと、間接 HES を構築する意義は薄れる。

本報では、間接 HES の代表としてバイオメタノールをあげ、その半定量的な評価を行い、それがグローバルシステムとして優位性が高いことを指摘した。

以下に比較標準となるべき、直接水素システムについて、関連物の物性データを概観し、次に間接水素システム各種を比較して見よう。

2. 直接水素エネルギーシステム

自然エネルギー源 (太陽光、風力、地熱) から水素を得て、その場でエネルギー需要に対応する、という水素システム (図 1.) は、最も簡易な HES である。だがグローバルに見ればこの成立は例外的なケースである。それは自然エネルギー源をそのまま損失なく使うこととの競合に晒され、水素を経由させるメリット「供給の平準化・エネルギー貯蔵」出現の機会が少ないからである。

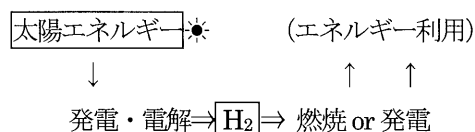


図 1. 産直型の水素エネルギーシステム例

ここでは、世界の余剰自然エネルギー (砂漠太陽光、僻地風力、地熱等) を水素に転換して輸送し、グローバル利用したいという前提で、水素の輸送形改善 (=高密度化) を中心に考察する。

2.1. ボンベ水素

表 2.に、水素の加圧あるいは冷却液化による高密度化の程度をまとめた。水素はすべて、分子状の H₂ 形態を保っている。圧が高まるほど、理論値と現実がかけ離れてくるのは、容器が耐圧で厚くなり円筒形で空隙が出現するからである。液体水素でも、無圧になる代わりに断熱壁（多重壁）が必要であり、規模にもよるが全容積の半分位の内容物容積しか確保できない。

ボンベが 700 気圧くらいで高密度化が頭打ちになるのは原理的な理由がある。700 気圧以上では液体水素と同様に H₂ 分子が互いに接触し始め、それ以上昇圧しても圧縮できなくなる。これ以上の高密度化には、物理的・化学的に H と結合させる必要があり、それが「間接 HES」へつながる。

表 2. 水素放出能（水素自身）

水素担持体	水素発生 Nm ³ /m ³ 担体	含 H 重%
水素（常圧ガス）	1	100*
（ボンベ）200bar	171~200（理論）	〃
350bar	272~350（理論）	〃
700ba	457~700（理論）	〃
液化水素（-253℃）	400~867（理論）	100*

*容器重量を無視

水素の重量%（H 重%）は、内容物では全て純水素 100% であるが、実用的ではない。鉄製ボンベでは、容器重量が圧倒的に大きい。容器込みでは、水素重量率 2~4% となり、後述の金属水素化合物における最高値とほぼ並ぶようになる。

2.2. LH₂（液体水素）

本誌では 2011 年に LH₂ 特集を出している¹⁾²⁾³⁾、詳細は参照されたい。基本的に、LH システムは全水素を産地から全世界消費地まで届けるシステムで、その概念の明快さゆえに人気がある。カナダの豊富な水力源に基づく水素を世界へ輸出しようとしたユーロケベック計画や、エネルギー輸入国日本の外国産水素の導入計画である WENET でも、水素輸送の本命は液体水素のタンカー輸送になっていた。しかし図 2.においてさえ、液体水素が全量輸入されると見るのは錯覚である。このシステムは大きな外部エネルギーを貰わないと成り立たない

（X_nは外部エネルギー供給もしくは内部エネルギー損失である）。1

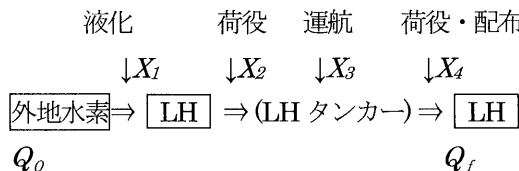


図 2. LH システムの流れとエネルギー損失点

水素の液化

最大のエネルギー損失点であり、液化損 X₁は、水素源のもつエネルギー Q_oの実に 25~30%にも及ぶと想定されている。これは後述する合成燃料転換における合成プロセス損に匹敵する。なお、需要地において、冷熱利用によって損失の一部分を取り戻せる可能性はある。

超低温デメリット

LH 船は超冷凍タンカーである。LH₂の気化熱が小さく（31.5kJ/L、LNG の蒸発熱の 1/7）僅かな入熱でも気化するので、LNG 船のひと桁上の断熱性能を要求される。蒸発率を 0.1%/日に抑制しようとするれば、積層真空断熱を施した球形タンク採用するので空隙が発生し占有容積は 1.5 倍になり LH タンカーは巨大化せざるを得ない。

運航中のボイルオフ損失も大問題である。1 万 km 運航エネルギー消費 X₃は Q_oの 2 割近くになる。荷役（積み込み、積下ろし）におけるフラッシュ損失（X₂、X₄）が大きく荷役損失 15%にも達するが、大規模化で 2%程度への抑制を目指している。

低密度デメリット

LH の密度は 71kg/m³（比重≒0.07）で、石油の 1/10、LNG の 1/6、と極端に軽い²⁾。そのためタンカーの必要隻数や容量は増大し、造船コストは高くなる。ただし外壁を含む全船重量としては 2 重タンクなどで重くなり、積荷 LH 重量の 2.3 倍となる。軽積荷の安定を確保するために、約 5 倍のバラスト水を積む。発熱量/容積は 8.5kJ/L と LNG の 24kJ/L の約 1/3 なので、同熱量を輸送するには LNG タンカーの 3 倍、石油タンカーの 5 倍が必要となる。

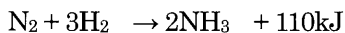
諸対策

LH の高密度化には様々な検討が行われている。一部を凝固点（-259℃）まで冷却したスラッシュ水素では 15%減容できる³⁾。だが一層の超高性能断熱を要求されるので、タンカー巨大化抑制になるかは疑問である。

拡大できる⁹⁾。

対象となる例は、メタノール、メタン (LNG)、アンモニア (液安)、NaBH₄ (水素化合物塩) などである。

H 担体としては、炭素源 (CO₂、バイオマス等)、窒素、ホウ化物、など。反応例を列挙する：



化石燃料も有機水素化合物ではあるが、それ自体がすでにすぐれたエネルギー担体なので、水素エネルギー媒体に使うのは屋上に屋を重ねることになり、システムとして無意味である。

合成エネルギー損失

ここで、合成反応熱の発生は極めて重要な意味をもつ。原料 H₂ の保持するエネルギーは 285kJ/モルであるから、上記の反応熱はその中から支払われねばならない。これは無エネルギー物質に水素が乗るための「運賃」ともいえる。

間接 HES においては、水素が全量、担体の上に移行したのにかかわらず、そのエネルギーは全量移行できないことに注意すべきである。合成反応熱を原料水素エネルギーで割ったものが、その合成システムの反応における水素エネルギー損失率である。上記 3 反応においては、メタノール合成で 15%、メタン合成で 22%、アンモニア合成で 13%、の損失となり、アンモニア合成がやや相対優位となる¹⁰⁾。

液化損失

メタンやアンモニアはガスであるから、遠隔タンカー輸送のため、さらに液化する必要がある。既に LNG システムが稼働している場所では、合成メタンを引き取ってくれることは期待できる¹¹⁾¹²⁾。だが、液化エネルギーを他システムへ転嫁しただけで実質的に消滅しないのでいつか負担を要求される。液化損失は先に超低温 LH₂ で液化が 25% のエネルギー負担となることを述べたように、無視できない。液化は化学反応ではないから、基本的に物質は損失しない。システムの液化エネルギー損失評価は、動力・運転・施設の LCA に基づくので個々の評価が難しいが、ここでは低温温度差に比例するとして概算し推定する (表 4.)。液化ではさらに、冷凍荷役や低温タンクの維持、距離に応じた低温タンカー輸送エネルギー損失も追加して考慮する必要がある。液安タンカーの場合、ボイロフガスのエンジン利用や焼却が困

難なことも、避けられない課題となる。

表 4. 輸送形変換のエネ損失

液化物質	輸送温度	液化エネ損失率	合成損失との計
LH ₂	-263℃	25%	25%
メタン→LNG	-163℃	15%	37%
アンモニア→液安	-33℃	3%	16%
メタノール	常温	—	15%

間接 HES 燃料の需要地利用

需要地において、分解して H₂ に再生して利用、という検討はすでに多く行われている。再生が技術的に可能であることは当然だが、H₂ 再生ではまたまた合成時に匹敵するエネルギー損失を伴うことが多いので、可能な限り到達燃料は無変換で利用すべきものである。メタノールを重油代替でボイラ燃料にすることは可能だが、もったいない利用法である。そこで自動車用燃料や燃料電池 (FC) 用が主要な目標とされる。

間接 HES 燃料の利用としては、メタノールの FC 車利用が推奨されている¹²⁾。一般には、車上の水蒸気改質で H₂ としての FC 利用である。だがメタノールがもつとも低温 (250℃) で容易に改質できるとはいえ、改質不要の常温 DMFC (次章) が究極の目標になるのではなかろうか。

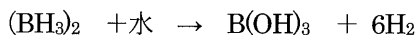
その他の間接 HES

無機水素化合物は、最も高い H 含有率を誇る。水素は、H 陰イオンとして [M⁺H⁻] 塩の形で含まれる。水と反応して、容易に含有する H の 2 倍量の H₂ を放出する。



上記の化合物はテトラヒドロフラン溶媒中で安定に存在する。しかし水素化合物への再生はすこぶる困難で、複雑な化学過程を要し、全体システムエネルギーでは浪費型 (第 2 章、外部エネルギー供給 X₂ を過大消費) システムになる。NaBH₄ (H 保有重量%=28%) はやや温和な反応性の塩で、水溶液中でもしばらく安定である。

ジボラン (BH₃)₂ は H 保有重量%=43.3% を誇る化合物であるが、有毒であり、不可逆的に水素を放出する。



アンモニアボラン H₃N-BH₃ (H 保有重量%=19%) は、より安定な物質で徐々に水素を放出し、産総研大阪にお

いて徐らが携帯型の直接燃料電池 ABFC として開発¹³⁾している。



いずれも再生サイクル化が難しい課題になる。

5. バイオメタノールの水素エネルギー担体性評価

1990 年代初頭に現れた「自然エネルギーによる CO₂ グローバルリサイクルシステム」は、遠隔自然エネルギーを需要地の CO₂ によってメタノール化して世界供給する提案¹⁴⁾であり、RITE・NEDO によって 1999 年までプロジェクト化¹⁵⁾された。その枠組み (図 3.) は、自然エネルギー獲得と CO₂ 回収利用であるが、その中身は、間接水素エネルギーシステムそのものである。CO₂ の水素担持反応は、次式による。現在の [2H₂+CO] からのメタノール合成工業と、触媒も発熱も基本的に大差ない。

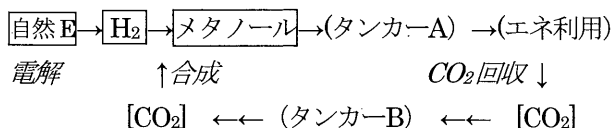
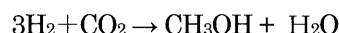


図 3. CO₂ グローバルリサイクルシステム

5.1. 自然エネルギー獲得

自然エネルギー源は当初、砂漠太陽を資源地として太陽電池 (PV) による電力を水電解により水素を得て、これを需要地から還流する CO₂ と化合させてメタノールにした (図 4.)。水辺距離の短い砂漠としてはサンデー砂漠を選定¹⁶⁾した。賦存資源量は良好であったが、PV がまだ高価だったこと、および広域分散源から集電するのに予想外の大量の資材や建設費が要る¹⁷⁾、などの問題が起きた。今日であれば、地上最大の風力資源地である南極大陸に最も近接した、パタゴニア風力が集中性の点で、有力候補になるであろう。

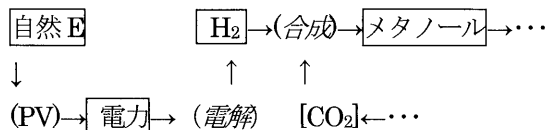


図 4. 砂漠太陽電池基地のフロー

5.2. メタノール・CO₂ 兼用船システム

等モルのメタノールと CO₂ (液体炭酸) の重量、容積、温度などを比較する。液体 CO₂ (-40°C・10 気圧) がメタノールと等容積になることから、図 5. の往復兼用船 (A および B) のメリットが示唆¹⁸⁾された。

ただし船価は、冷凍・加圧である液 CO₂ 船が圧倒的に高価なので、経済的にはメタノール船の方が寄生的な立場となる。

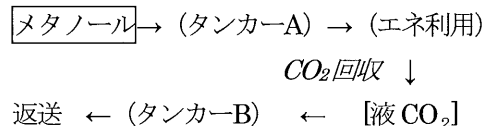


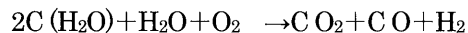
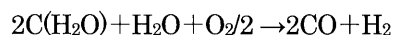
図 5. CO₂ リサイクルにおけるタンカー A-B のバランス

LNG タンカーと液 CO₂ タンカーとの兼用船

その後、CO₂ と H₂ とから極めて容易に CH₄ が合成できる触媒が開発されたので、検討された。しかし、CH₄ と CO₂ とが等モルの場合、重量比は 16 : 44、と約 3 倍も異なること、および LNG 温度が -163°C と甚だしく低くそのタンクを共用すると CO₂ がドライアイス化して閉塞を起こすこと、など多くの障害¹⁹⁾があることが判り、メタノール兼用船採用へ回帰した。

5.3. 新規炭素源の開発

CO₂ 回収負担や CO₂ 船が予想外に高コストなことを受けて、CO₂ 以外の炭素源利用を探索した。バイオマスは単独でも部分燃焼によりガス化してメタノールを作る^{15a)}が、そのシステムはやや炭素過剰になる。バイオマスの元素組成を C(H₂O) として近似的表現すると、ガス化の反応は、



上記の上の反応式は 1/4 部分燃焼でやや熱不足であり、下の式は 1/2 部分燃焼でやや熱過剰になる。

実際の本質ガス化は両式の間で起こる。木質合成ガスの理想的組成を [2CO+H₂]¹⁸⁾ とすれば、メタノール合成にはかなり炭素過剰となるので、HES から水素供給を受け入れて、次のメタノール合成が成立する。



資源エネルギー供給の寄与度からいうと、これは [バイオメタノール : HES メタノール] が半々、といったところ

である (図 6.)。

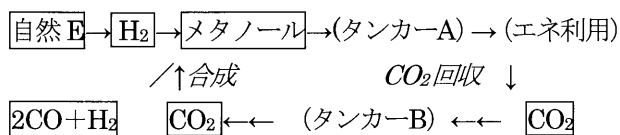


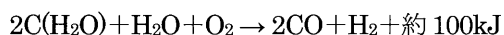
図 6. CO₂ リサイクルへの木質ガス介入

電解副生酸素利用

自然エネルギー基地では、水電解における副生酸素が余剰となっている。



この酸素の利用法探索には、液体酸素として需要地へ送り出す案¹⁷⁾が提起されたが、帰り船は液 CO₂ タンカーが満杯であって、液体酸素タンカーに割り込む余地はない。一方、木質のガス化では空気の代わりに純酸素 (O₂) を使用すると、熱不足で進みにくかったガス化反応をより加速化することができる。



そこで、他の遠隔地からバイオマスを搬入し、これを酸素吹きガス化し、得られた富 CO ガス [2CO + H₂] をメタノール合成に提供すれば、高コストな CO₂ 船依存度をいくらか削減する手段となる。

化学量論的には、図 7. のように、副生酸素によって部分燃焼ガス化できる木質ガス化ガスは、電解水素要求量とほぼバランスするはずであり、精製メタノールにおけるバイオマス取込み率を半分以上に高めることができそうに見える。だが、このバイオマス寄与率は、複雑なバイオマスガス化条件の関数であり、なお精査を要する。

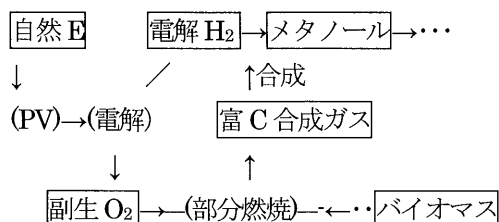


図 7. 太陽エネ基地へのバイオマス追加利用

5. 4. 需要地における利用合理化の鍵、DMFC

需要地におけるメタノール利用は、RITE プロジェクトでは火力発電で石炭代替 (リサイクルだから同じ用途に返す) として試算され、システムの過少評価を招いた

40)。すなわち、メタノールのクリーンさ・軽便さなどがほとんど評価に反映されていなかった。だが高級クリーン燃料には、ノーブルユースを選択すべきである。図 8. に最終用途の選択枝を示す。

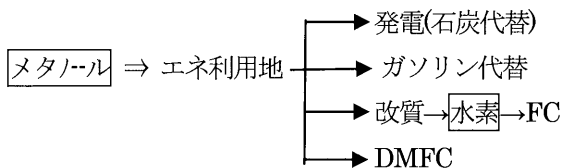
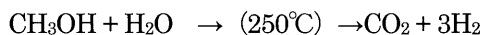


図 8. 需要地におけるメタノール利用選択

古くからメタノールには高効率・クリーンな燃料電池 (FC) 用途が¹²⁾称揚されている。旧来の水蒸気改質で H₂ に変換する方法でも、メタノールがあらゆる燃料の中でもっとも低温 (250°C) 改質容易であり、ガスの FC 電極触媒毒となる CO レベルも低く、メタノールの FC 適性がメタンや LPG と比べても抜群に高い。



ただし、それでも熱分解改質器を車載装置とするのはユーザ負担が大きい。ゆえに改質装置不要・常温無圧の DMFC (直接メタノール FC) が理想像とされる。DMFC の技術課題は本誌においてもたびたび特集されている¹⁸⁾。問題点としては、正極においてよい触媒がなく電位が上がらない、メタノールの負極側へのリークによる燃料利用率の低下、などが指摘されている。現在、60~80°C が最適温、メタノールの陰極移動は CH₃OH₂⁺ イオンとして起こる (H₃O⁺ イオンの移動との競合になるのでメタノールの移動は水溶液濃度の関数となる)、電極触媒には Pt/C スパッタ電極を、などと次々と改良が進んでいる。化石燃料資源ピークを過ぎるころまでに、DMFC 開発を間に合せることが肝要である。

6. まとめ

水素は 2 次エネルギーであるが、燃料電池用の最良の燃料である。しかし同時に、あらゆる燃料の中で熱量あたり最大の体積を持つ燃料でもあるため、輸送・貯蔵性にあまりにも障害が多い。それゆえ水素エネルギーシステム (HES) においては、需要地に接近するぎりぎりまで水素へ変換せず、できるだけ高エネルギー密度の担体で輸送しておいて、オンサイトで水素発生・利用することが有利になる。間接 HES は、その意味で HES の本命

といえる。

H 担体の選択

間接 HES の最大課題である。担持するエネルギー密度が高いだけでなく、輸送性がよい（需要到達までエネルギー損失の少ない）媒体であって、その変換が容易かつエネルギー損失が少ないこと、さらに最終ユーザーにフレンドリーなことが条件となる。メタノールは、その諸条件に最も近い媒体である。

炭素源の選択

水素エネルギーをメタノールに載せて運ぶ際には、炭素源が必要である。廃物である CO₂ を炭素源とするのがリサイクル観点からもっとも理想的であるが、CO₂ 回収や輸送に、現状ではかなりのエネルギーとコストがかかる。そこで、助っ人としてバイオマスを搬入して炭素源に使うシステムが登場する。これは RITE プロセスでは遂に間に合わなかった。だが電解水素に必ず副生する純酸素が、優れたバイオマスガス化剤として役立つことに着目すれば、バイオマス炭素源採用は、非常に有望と考えられる課題システムである。

直接燃料電池利用

高効率・クリーンな燃料電池 (FC) 用途は、水素利用の本命である。メタノールがあらゆる燃料の中でもっとも改質が容易であり、H₂ 転換して利用できるのはもちろんである。だが変換プロセスを一段でも減らすことはシステムのエネルギー効率を上げることにつながる。ここにメタノール自身の水素代理性の高さが、活用されねばならない。常温無圧の DMFC (直接メタノール FC) が最終理想像である。

参考文献

- 1) 宮崎淳ら：水素エネルギーシステム,36-4(2011) p.5-11
- 2) 神谷祥二：水素エネルギーシステム,36-4(2011) p.11-15
- 3) 花田卓爾：水素エネルギーシステム 36-4(2011) p.45-56
- 4) NEDO,RITE,エネルギー・資源学会：平成4年度調査報告書,NEDO-GET-9210-2(2003)； 4a)p.123)、4b) p.170、4c)p.117、4d)p.129~157、4e)p.190
- 5) 佐野寛,本庄孝子：12回エネルギー・資源学会発表会,3-4(1993) ,
- 6) RITE：NEDO-GET-9210-2(2003) p.95
- 7) 瀬川敦司ら：水素エネルギーシステム,33-4(2008)p.26
- 8) 伊藤直次：水素エネルギーシステム,33-4(2008)p.13
- 9) 亀山寛達ら：水素エネルギーシステム,36.4(2011)p.22

- 10) 小島由継：水素エネルギーシステム,36.4(2011)p.34
- 11) 橋本功二ら：日エネ誌,91.4(2012)p.279
- 12) 三谷守俊ら：日エネ誌,19.3(2012)p.226
- 13) Xin-Bo Zhangら：J.Power Sources,167-171(2007)
- 14) 佐野寛ら：エネルギー・資源,11.1(2000) p.13-18；エネ資源学会10周年記念論文賞。
- 15a) 佐野寛ら：18回エネ資学会発表会,4-3(1998)p.85；15b) 本庄孝子ら：19回エネ資学会発表会,1-1(1999)p.1
- 16) 日エネ学会：バイオマスハンドブック(2009) p.355,p.357
- 17) 佐野寛ら：18回エネ資学会発表会,5-4(1998) p.119
- 18) 戸塚和秀ら：水素エネルギーシステム,26-1(2001)p.35；梅田実ら：,36(2011)p.25；藤原道子：36(2011)p.37