水素エネルギーの大規模貯蔵輸送技術

—“SPERA 水素[®]” システム—

岡田 佳巳・安井 誠

千代田化工建設株式会社 技術開発ユニット ☎ 220-8765 神奈川県横浜市西区みなとみらい 4 丁目 6-2

(2015 年 8 月 4 日受付；2015 年 9 月 11 日掲載決定)

Large Scale H₂ Storage and Transportation Technology—SPERA Hydrogen[®] System—

Yoshimi OKADA and Makoto YASUI

Technology Development Unit, Chiyoda Corporation, 4-6-2 Minatomirai, Nishi-ku, Yokohama, Kanagawa 220-8765

(Received August 4, 2015 ; Accepted September 11, 2015)

Chiyoda Corporation has been completed a technical development of “SPERA H₂” system for the massive H₂ storage and transportation technology through a pilot plant demonstration. The system employs the Organic Chemical Hydride method (OCH method). In the method, hydrogen is fixed to toluene and converted to methylcyclohexane (MCH) as a Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC). Toluene and MCH are gasoline components and in the liquid phase under the ambient temperature and pressure. In the method, the potential risk for the massive hydrogen storage and transportation can be reduced to the conventional one for the gasoline storage and transportation, since hydrogen is stored as MCH in the liquid phase under the ambient condition as same as gasoline. It is considered that the conventional storage tanks and the chemical tankers which are conventional infrastructure can be used to this system is also the merit.

KEYWORDS : Hydrogen energy, storage, transportation

1. は じ め に

震災後初めてとなるエネルギー基本計画が昨年 4 月に閣議決定された¹⁾。この中で水素エネルギーは、熱や電気と並ぶ将来の重要な二次エネルギーと位置づけられ、本年 6 月には水素・燃料電池戦略ロードマップが発行された²⁾。ロードマップでは、エネファーム等定置型燃料電池の普及促進、燃料電池自動車 (FCV) の世界最速の普及促進とその環境整備、さらには水素を火力発電燃料として利用を目指すことが掲げられている。

また、東京都は 2020 年の東京オリンピック・パラリンピックで水素エネルギーを活用することを目標に東京戦略会議を設置して検討を開始している³⁾。

水素エネルギーは、化石資源ばかりでなく再生可能エ

ネルギーや原子力を含む、あらゆる一次エネルギーから製造できるクリーンな二次エネルギーであり、原料の多様性が広い。また、再生可能エネルギーを直接利用するとともに、その貯蔵輸送に水素を利用するシステムは、化石資源枯渇後も永遠に利用できるエネルギーシステムとなる。したがって、その実用化・普及を進めることは、我が国にとって S+3E (Safety, Energy Security, Environment, Economics) の観点からきわめて重要と考えられる。

すなわち、地球上の大規模な再生可能エネルギーを水素燃料として輸送できれば、エネルギーの調達国を多様化でき、エネルギー安全保障に大きく貢献できる。また、水素は水のみに変化する究極的にクリーンな燃料のため、環境の観点から最も適合した燃料である。水素エネルギーの現状価格は、他のエネルギーと比較するとまだ高価であるが、実用化普及による需要の拡大と技術革新によるコストダウンを並行的に進めることは、水素エ

E-mail : okada.yoshimi@chiyodacorp.com

E-mail : yasui.makoto@chiyodacorp.com

Fig. 1. Scheme of H₂ production to utilization.

エネルギーに関連する利用機器やインフラ産業などの新しい技術輸出産業を創出でき、日本が世界をリードすることが期待できることから、我が国の経済の観点からもきわめて重要と考えられる。

ここで、水素エネルギーを汎用のエネルギーとして利用するには、石油や天然ガスのように大規模に「貯める」「運ぶ」ができることが必要である。しかしながら、現状ではタンカーレベルで水素を貯蔵輸送する技術は実用化されていない。これは、水素分子が最も軽い気体である一方、そのまま液体化するには -253°C の極低温を常に維持する必要があるなど、大規模に貯蔵輸送することが困難な物質であることに起因している。

2011年の震災時に福島原発で水素爆発が起こって以降、水素エネルギーの実用化と普及における安全・安心の観点において、国民受容性を確保することはきわめて重要な課題と考えられる。すなわち、水素エネルギーがエネルギー基本計画の基本方針であるS+3Eを満足するには、その安全性（Safety）の確保が重要となる。

千代田化工建設株式会社では、水素を大規模に貯蔵輸送する手段として、潜在的な危険性が少なく、万が一の大災害などの際にも原理的に他の方法に比べて安全性が高い有機ケミカルハイドライド法を利用した“SPERA 水素”システムの開発を行い、2013年にパイロットプラントによる技術実証運転に成功した。これにより、いかなる規模においても水素を大規模に貯蔵輸送することが技術的に可能となり、商業化段階に移行している^{4,5)}。本稿では、有機ケミカルハイドライド法を利用した

“SPERA 水素”システム、水素エネルギーのサプライチェーンのコンセプト、および開発の鍵であった脱水素触媒の開発について紹介する。

2. 水素の製造と利用のスキーム

水素は天然にほとんど存在しない二次エネルギーであるが、化石資源や再生可能エネルギー、および原子力などのあらゆる一次エネルギーから多様に製造できる燃料である。すなわち、様々な一次エネルギーを水素の化学エネルギーに変換してクリーンな水素燃料として利用することができる。

Fig. 1に水素の製造と利用のスキームを示す⁶⁾。天然ガスや随伴ガスなどの炭化水素からなるガス類、ナフサなどの液体油類、および褐炭を含む石炭類など、すべての化石資源を原料として大規模に水素を製造するプロセスは、既に商業化されている。このとき、炭化水素のガス類はスチームリーフォーミングプロセスで分解、一酸化炭素と水素の混合ガス（合成ガス）とした後に、シフト反応によって二酸化炭素と水素に転換される。ナフサなどの液体油類もこれに準じて水素製造の原料とすることができる。石炭の場合は石炭ガス化炉が利用され、石炭を微粉化した後にガス化炉に導入して熱分解することで天然ガスと同様に合成ガスを製造することが商業化されている。一方、利用分野ではエネファームや燃料電池自動車といった燃料電池を用いる製品が実用化されている。また、天然ガスの大型火力発電所で利用されているガスタービンも機種を選べば、70%程度まで水素を天

Fig. 2. (color online). Hydrogen supply chain concept by SPERA H₂ System.

然ガスに混合して発電することが可能といわれている。さらに、水素のみ、あるいは水素とスチームを利用して発電できるガスタービンの開発も期待されている。

3. 水素サプライチェーン構想

Fig. 2 に水素エネルギーの大規模貯蔵輸送技術による水素サプライチェーンの概念を示す^{7~11)}。上記の背景から第一ステップとして化石資源を原料とした水素を大規模利用することで、インフラの整備を進めるとともに利用機器の実用化普及をはじめとする各種の利用方法の拡大を進めながら、時代に応じて経済的に可能な範囲で再生可能エネルギーによる水素に代替してゆくことで、我が国の炭酸ガス排出を削減しながら、インフラを変更することなくスムーズに低炭素社会へ移行でき、CO₂ 排出削減の問題とエネルギー問題の解決を目指す構想である。

4. 有機ケミカルハイドライド法^{7~13)}

有機ケミカルハイドライド法 (OCH 法: Organic Chemical Hydride Method) は、トルエン (TOL) などの芳香族に水素化反応によって水素を化学的に固定し、メチルシクロヘキサン (MCH) などの飽和環状化合物に転換することで、水素を従来の液体化学品の形態で常温・常圧の条件下に大規模に貯蔵輸送を行い、利用場所

で脱水素反応を行って水素を取り出して利用する方法である。(1)~(3)式に代表的な水素化/脱水素反応対を示す。

水素は爆発性の気体のため、そのまま大規模に貯蔵輸送することは潜在的なリスクが高い物質である。本法はガソリンや軽油の成分であるトルエンやMCH等の芳香族化合物を利用することで、水素エネルギーを大規模に貯蔵輸送する際の潜在的な危険性を、従来実施されてきたガソリンや化学品を大規模に扱う際のリスクにまで低減できる特長を有しており、他の方法に比べて原理的に安全性が高い方法である。

トルエンとMCHは、ともにガソリンや軽油の成分であるほか、工業溶剤として大規模に製造/貯蔵/輸送されている化学品であり、ケミカルタンカーによる大規模な海上輸送が実用化されているほか、陸上輸送は鉄道輸送

やケミカルローリーによる輸送が実用化されている。

トルエンは接着剤の溶剤として古くから利用された実績があるほか、汎用の工業溶剤として広く利用されている。また、MCHは修正ペンの白インクなどの溶剤として文房具などに利用されている化学品である。トルエンとMCHはともに、ガソリンと同じ危険物第4類第1石油類に分類されており、ガソリンや化学品などの大型貯蔵設備を転用することができるなど、既存の流通インフラを最大限に転用できることも大きな特長である。

さらに、液化天然ガス(LNG)は、メタンを -162°C (111 K)に冷却することで体積を約1/600に低減し、大型のLNGタンカーで大量に輸入されている。有機ケミカルハイドライド法では、水素を約1/500の体積のMCHとして液体化でき、常温常圧で大規模貯蔵輸送できるため、高圧や極低温などの条件で貯蔵輸送する方法に比べて取り扱いが容易な特長を有しているほか、何年間もの長期貯蔵に際して、特段のエネルギー消費やロスを伴わないことも大きな利点である。当社では、有機ケミカルハイドライド種としてMCH系を採用している。MCH系は $-95^{\circ}\text{C} \sim +110^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲で溶媒を用いる必要なく液体状態を維持できるため、地球上のあらゆる環境下で利用することができる。

5. SPERA 水素システムの開発

5.1 脱水素触媒の開発

有機ケミカルハイドライド法は、1980年代に実施されたユーロケベック計画において、すでに提案されていた方法である。この計画はカナダの豊富な水力電力を利用して水電解で製造した水素を海上輸送により欧州で利用する国際的な研究開発計画であった。有機ケミカルハイドライド法は、この計画において液体水素法、液体アンモニア法とともに既に検討された方法である^{14,15)}。当時、水素貯蔵反応となる水素化プロセスは既に高い収率で商業的に稼働していた^{16,17)}。しかしながら、水素発生反応となる脱水素プロセスは、必要な触媒の寿命がわずか2日程度であったため、基礎研究段階の方法とされ、脱水素触媒の研究が欧州を中心に精力的に実施された。計画では液体水素法が選定されて精力的に研究開発が実施されたが、大規模な実用化にはいたらず、有機ケミカルハイドライド法については、脱水素触媒が開発されないまま1992年に計画は終了し、今日まで実用化されていない方法である。

千代田化工建設では2002年より脱水素触媒の開発に着手し、2009年にラボでの触媒開発を完了、開発触媒を工業規模で大量製造する体制を2011年までに確立している⁶⁾。

触媒開発の課題は、劣化要因である顕著な炭素析出を抑制して連続1年以上の長期にわたり収率95%以上を維持できる触媒寿命を確保することであった。また、触媒を利用する反応器形式は最もシンプルな多管式固定床反応器を利用することが開発目標とされた。

Fig. 3に開発された脱水素触媒の推定表面モデルを示す^{18~20)}。開発された触媒は細孔サイズが10 nm程度に揃えられたアルミナ担体に、担体断面全体にわたって1 nm以下(平均約0.9 nm)のアンダーナノサイズの白金粒子を均一に高分散させたUniform型のナノ白金/アルミナ触媒である。

Fig. 4にEPMA (Electro Probe Micro Analyzer) による触媒断面の直径方向における硫黄原子と白金原子の濃度分布測定結果を示す^{18~20)}。

通常の白金アルミナ触媒は白金が担体の外殻部分に担持されたエッグシェル型であるが、本触媒は担体の内部にまで均一に白金が分散したユニフォーム型の特長を有している。白金の表面は部分的に硫化されており白金粒子上での分解反応を抑制する役割を果たしている²¹⁾。

5.2 SPERA 水素システムのプロセスの開発

Fig. 5にSPERA水素システムを構成する水素化反応プロセスおよび脱水素反応プロセスの概略プロセスフローを示す^{22,23)}。“SPERA水素”システムの特長は各プロセスの構成がシンプルなことにある。トルエンとMCHは常温・常圧の条件下に液体状態でタンクに貯蔵され、反応は触媒を充填した反応管を配列した熱交換器型の多管式固定床反応器にて気相反応で行われる。反応後の留出ガスを 100°C 以下に冷却して単純な気液分離を行うこ

Fig. 3. Surface model of dehydrogenation catalyst.

Fig. 4. (color online). EPMA images of Pt and S atom on the cross section of dehydrogenation catalyst.

Fig. 5. (color online). Simplified process flow scheme of hydrogenation and dehydrogenation process.

(a) Reaction section

(b) Storage tanks

Fig. 6. (color online). Demonstration plant.

とにより、液体状態のMCHとトルエンを回収することができる。反応条件は水素化反応温度が250℃以下、脱水素反応温度は400℃以下であり、反応圧力は双方ともに1MPa以下のため、化学反応としては低圧で温和な反応条件である。

Fig. 6に実証プラントの写真を示す^{4, 5, 24~26}。装置の規模は50 Nm³/hで、水素をトルエンに固定する水素化反応とMCHから水素を取り出す脱水素反応を同じ場所で連続的に実施する装置となっている。

Fig. 7に実証プラントの運転結果を示す^{4, 5, 24, 26}。運転の初期には水素化および脱水素反応条件を変化させて各

Fig. 7. (color online). Demonstration operation.

種のデータ採取を行い、反応器設計用に社内開発しているシミュレーターのパラメーター検討に供している。初期性能は水素化プロセス側がトルエン転化率：99%以上、トルエン選択率：99%以上、トルエン収率：99%以上であり、脱水素プロセス側は、MCH転化率：98%以上、MCH選択率：99%以上、MCH収率：98%以上である。これより両側の収率の積として表される水素貯蔵輸送率は98%以上となる。

触媒は定期的に変換するが、触媒交換直前のEOR (End of Run)でも95%以上の水素貯蔵輸送率を維持することを想定した商業機用の大型反応器の設計を進めている。触媒には白金が利用されているが、使用済み触媒から白金を回収して再利用することが可能である。Fig. 7では転化率を反応器出口の化学平衡に基づく平衡転化率を100%とした場合の平衡到達率で表している。初期性能の転化率は平衡転化率に対して98%以上の平衡到達率で安定した性能を示しており、水素化/脱水素反応ともに選択率は99%以上で安定した運転成績を維持している。2014年11月にて約10,000時間の延べ運転時間を達成できたことから実証運転を完了しており、本システム技術は商業化段階に移行している。商業プラントへのスケールアップは反応管の数を増やすことで容易に対応が可能であり、大型の反応器を並列に並べることで、

いかなる大型設備にも対応が可能である^{17,18)}。

6. ま と め

水素エネルギーを大規模に長期にわたって貯蔵でき、タンカーで大規模に長距離輸送できる水素貯蔵輸送システムとして、“SPERA 水素”システムのパイロットプラントによる実証運転を通じてシステム全体の開発を完了した。

水素エネルギーを汎用エネルギーとして大規模利用するには、エネルギー基本計画の基本方針である S+3E に沿うことが必須であり、安全性は重要な課題である。有機ケミカルハイドライド法は、水素を水素のまま貯蔵せず、ガソリンの成分に水素を固定した液体化学品として大規模貯蔵輸送することから、水素エネルギーを大規模に扱う際の潜在的な危険性を従来のガソリンと同じレベルの危険性に低減できる方法である。

本システムの実用化によって、世界に先駆けて大規模な水素サプライチェーンの構築が可能となる。千代田化工建設では、期待される水素社会実現に向け、最も早く、大量に、安全に確実に、水素貯蔵・輸送できる技術として本システムを普及させていきたいと考えている。

文 献

- 1) エネルギー基本計画：平成 26 年 4 月 11 日 (2014).
http://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/140411.pdf
- 2) 水素・燃料電池戦略協議会水素・燃料電池戦略ロードマップ：平成 26 年 6 月 23 日 (2014).
<http://www.meti.go.jp/press/2014/06/20140624004/20140624004-2.pdf>
- 3) 東京都環境局：水素社会の実現に向けた東京戦略会議 (2014).
<http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/energy/hydrogen/cat9026.html>
- 4) 岡田佳巳, 三栗谷智之, 安井 誠：ケミカルエンジニアリング **60**, 301 (2015).
- 5) 岡田佳巳：セラミックス **50**, 315 (2015).
- 6) Y. Okada : J. Jpn. Inst. Energy **91**, 473 (2012).
- 7) Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo and H. Nishijima : 15th World Hydrogen Energy Conference, (2004) 30B-05.
- 8) 坂口順一, 国分紀之：圧力技術 **42**, 121 (2004).
- 9) Y. Okada, M. Saito, T. Makabe, T. Imazeki, E. Watanabe and H. Nishijima : Inter National Hydrogen Energy Conference 2005 (2005) IHEC2005-63HST223.
- 10) Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, S. Hyodo and H. Nishijima : Int. J. Hydrogen Energy **31**, 1348 (2006).
- 11) 岡田佳巳, 齊藤政志, 恩田信博, 坂口順一：水素エネルギーシステム **33**, 8 (2008).
- 12) 岡田佳巳：触媒 **74**, 468 (2010).
- 13) 岡田佳巳：水素エネルギーシステム **35**, 19 (2010).
- 14) J. Gretz, J.P. Baselt and O. Ullmann : Int. J. Hydrogen Energy **15**, 419 (1990).
- 15) J. Gretz, J.P. Baselt, D. Kluyskens and F. Sandmann : Int. J. Hydrogen Energy **19**, 169 (1994).
- 16) 石油産業活性化センター：“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，2007) p. 21.
- 17) 岡田佳巳, 安井 誠：化学工学 **77**, 46 (2013).
- 18) 岡田佳巳：化学工学 **74**, 468 (2010).
- 19) 岡田佳巳：PETROTECH **34**, 112 (2011).
- 20) 岡田佳巳：化学と教育 **59**, 598 (2011).
- 21) 岡田佳巳, 今川健一, 志村光則：燃料電池 **11**, 56 (2012).
- 22) 岡田佳巳, 安井 誠, 志村光則：自動車技術 **67**, 63 (2013).
- 23) Y. Okada, K. Imagawa, H. Kawai, T. Mikuriya and M. Yasui : J. Jpn. Inst. Energy **93**, 15 (2014).
- 24) 岡田佳巳, 今川健一, 安井 誠：燃料電池 **14**, 36 (2014).
- 25) 岡田佳巳, 細野恭生：安全工学 **53**, 386 (2014).
- 26) 岡田佳巳, 今川健一, 三栗谷智之, 安井 誠：触媒 **57**, 8 (2015).