

水素の大規模貯蔵輸送技術開発と将来の展望

Technology Development and Future Prospects for Large-Scale Hydrogen Storage & Transportation

岡田 佳巳

Yoshimi OKADA

技術開発部 技師長

Technical Expert, Technology Development Department

Abstract

The Japanese government is promoting the utilization of Hydrogen (H₂) energy in accordance with "Hydrogen Basic Strategy" since it plays a significant role in a decarbonized society. H₂ will be used at Tokyo Olympic and Paralympic Games, for example, for the Olympic torch or FC (fuel cell) buses.

Chiyoda Corporation has focused on LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier) that ensures high level of safety in the case of large-scale H₂ utilization. H₂ can be stored and transported in a liquid state under ambient temperature and pressure in the same manner as conventional chemical products or gasoline since it is retained in Methyl Cyclohexane (MCH) molecules by the chemical reaction between H₂ and Toluene (TOL). High- pressure or low-temperature conditions are not required. No special material is required either since MCH and TOL are not corrosive. As both TOL and MCH are commodity chemicals with very low toxicity, TOL is used as the solvent for house paint and MCH as the solvent for white correction pens used in our daily work. Another advantage is that conventional tanks in refineries or chemical tankers could be utilized for H₂ storage and transportation. LOHC is considered as an available method for oil players in the H₂ supply business.

Chiyoda Corporation started the development of LOHC system in 2002. In 2009, it succeeded to develop a novel dehydrogenation catalyst as the key technology in the development. The system technology was established in 2014 through demonstration operation of around 10,000 hours in total in a pilot plant. In 2020, the world's first large-scale H₂ storage and transportation will enable the demonstration of international H₂ supply chain. Up to 210 tons of H₂ will be transported from Brunei Darussalam in South East Asia to Japan.

1. はじめに

CO₂の排出削減による地球温暖化防止には、再生可能エネルギーの利用拡大が不可欠である。再生可能エネルギーは直接に電力に変換して、そのまま利用できる方が高効率で利用できる。しかしながら、電力を大規模に貯蔵することは蓄電池のエネルギー密度やコストの観点から限界があり、電力の長距離輸送することは送電ロスの観点から、現状では同様に限界がある。したがって、これらの理由で直接に利用できない再生可能エネルギーを大規模に利用するためには、「貯める」「運ぶ」が必要となる。この場合、再生可能エネルギーを利用して水素製造を行い、再生可能エネルギーを水素燃料として「貯める」「運ぶ」を行うエネルギーシステムは、恒久的に利用できる究極的なエネルギーシステムと言われている。

このエネルギーシステムの普及を促進するためには、石油や天然ガスなどと同様に、水素を安全に大規模に貯蔵輸送できることが必須となる。現在、水素ステーション等の比較的に小規模な水素の貯蔵輸送方法としては、圧縮水素法と液体水素法が既に実用化している。しかしながら、タンカーレベルでの大規模貯蔵輸送は実現していない。

当社では、2002年から原理的に最も安全性が高いと考えられる有機ケミカルハイドライド法に着目して開発に着手している。この方法は、化学反応によって、水素を化学品の分子構造の中に取り込んだ有機ケミカルハイドライド化合物として「貯める」「運ぶ」を行う方法である。1980年代から提唱されている方法であるが、水素を取り込んだ有機ケミカルハイドライドの化合物から水素を発生させる触媒の寿命が極めて短く、工業的な実施が困難であったために実用化されていない方法であり、技術開発の鍵は新規な脱水素触媒の開発であった。研究開始から約10年の歳月が経過した2011年に、世界で初めて有機ケミカルハイドライド法に適用可能な新規脱水素触媒の開発に成功した。その後、技術確立を目的とした実証デモプラントを建設すべく、開発された触媒を利用した脱水素プロセスの設計開発を行い、2013年初頭に実証デモプラントが横浜の研究開発センターに完成した。試運転を経て、同年4月から2014年11月までに延べ約10,000時間の実証運転を行い、設計通りの高い性能を安定に維持できることが確認されて技術確立を完了している。当社では開発されたシステムを“SPERA水素”システムと命名している。“SPERA”とはラテン語で「希望せよ」との意味であり、地球環境の未来に希望を持って頂きたいとの当社の願いを込めて命名された。

本稿では、世界に先駆けて最も早い実用化が期待されている“SPERA水素”システムの特徴と開発の現況、および水素の大規模利用に関する将来の展望について紹介する。

2. 有機ケミカルハイドライド法

2.1. 開発の歴史

水素は1970年代からクリーンな二次エネルギーとして注目され、我が国では、1974年～1992年のサンシャイン計画、1978～1992年のムーンライト計画、1993年～2001年のニューサンシャイン計画において水素製造技術や燃料電池の研究開発が進められた。水素の大規模貯蔵輸送技術は、1992

年～2002年のWE-NET計画において液化水素法の開発が開始されている。一方、有機ケミカルハイドライド法の開発の歴史は古く、1980年代にカナダのケベック州政府と欧州12か国による国際研究開発プロジェクトとして実施されたユーロケベック計画にさかのぼる。この計画は、ケベック州に豊富に存在する余剰の水力電力を利用して水の電気分解を行って水素を製造し、大西洋を輸送して欧州で利用する計画であった。水素の輸送方法としては、第1候補として液体水素法、第2候補として液体アンモニア法、第3候補として有機ケミカルハイドライド法が検討されている。当時、有機ケミカルハイドライド法はMCH法と呼ばれていた。ユーロケベック計画は1992年ごろまで約10年間のプロジェクトが遂行されたが、いずれの方法も実用化には至らずに計画は終了しており、以来、水素を大規模に貯蔵輸送する技術は実用化されていない。

我国では、1992年～2002年に実施されたWE-NETプロジェクトにおいて、液化水素法の開発が進められる一方、有機ケミカルハイドライド法の研究は日本の大学を中心に進められていた。当社では、2002年から脱水素触媒の開発に着手後、初めての学術発表は、2004年に横浜で開催された世界水素会議で行っているが、この時期から企業での研究開発例が発表されるようになったものの、現時点で大規模向けの水素貯蔵輸送技術の研究開発で実証レベルまで進められている技術は、川崎重工の液化水素法と当社の有機ケミカルハイドライド法のみである。

2.2. 有機ケミカルハイドライド法の概要

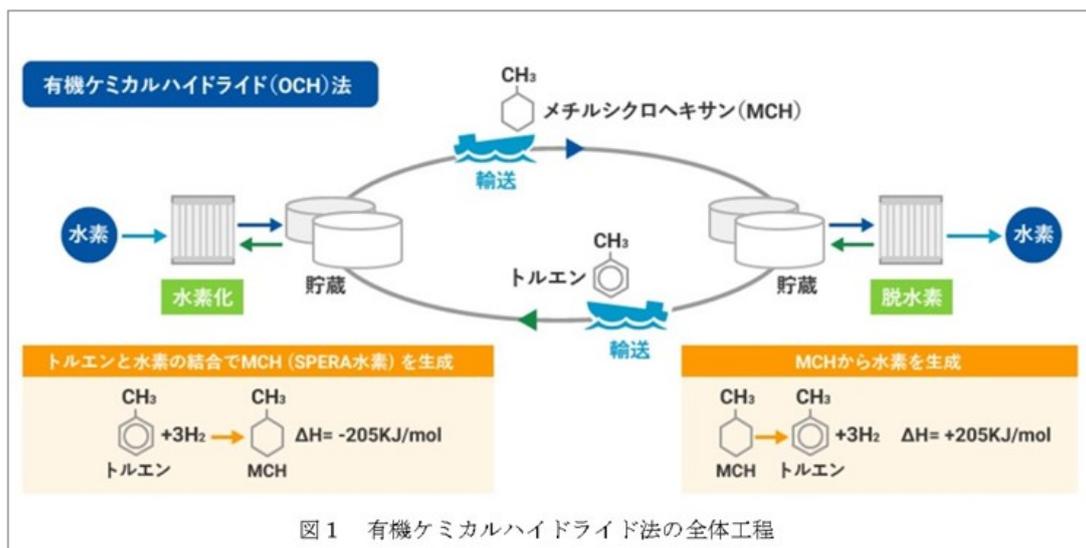
図1に水素化反応と脱水素反応の反応式と本法の全体工程を示す。有機ケミカルハイドライド法(OCH法: Organic Chemical Hydride Method)は、水素をトルエン(TOL)などの芳香族と水素化反応させて、分子内に水素を取り込んだメチルシクロヘキサン(MCH)などの飽和環状化合物に転換することで、常温・常圧の液体状態で「貯める」「運ぶ」を行い、利用場所で必要量の水素を脱水素反応で取り出して利用する方法であり、水素とトルエンを反応させる水素化反応(水素貯蔵反応)とMCHから水素を発生させてトルエンを回収する脱水素反応(水素発生反応)からなる。水素を取り出した後に生成するTOLは水素の入れ物(キャリア)として回収、繰り返し利用する。

水素は爆発性の気体のため、水素のままの大規模に貯蔵輸送する場合は潜在的なリスクの高い物質である。本法ではガソリンや軽油に含まれる成分で常温・常圧の液体状態のMCHの分子内に水素を取り込んで貯蔵輸送を行うため原理的に安全性が高い方法である。具体的には、本システムのタンクや反応器が火災に巻き込まれた場合でも、従来の製油所火災と同様であり、周辺の市街地に甚大な被害を与える可能性は極めて低いと考えられる。「事故は必ず起こる」の考え方は非常に重要であり、原理的な安全が求められる所以である。

この方法では、1LのMCHの液体に、約530Lの水素ガスを貯蔵することができる。水素ガスの体積を物理的に1/500以下に減容するには500気圧以上に圧縮するか、-253℃以下に冷却して1/800の体積の液体水素にする必要があるが、本法では、化学反応を利用することで常温・常圧下で1/500の体積減容が可能である。また、TOLとMCHは-95～101℃の広い温度範囲で液体状態のため、地

地球上のあらゆる環境下で水のような液体としてハンドリングすることが可能である。大規模なサプライチェーンの構築には、数十万トン単位のT O Lの調達が必要であるが、T O Lはハイオクガソリンに10wt%以上含まれている燃料基材であるほか、工業溶剤としても多く利用されており、年間2,000万トン以上が世界で生産されている汎用化学品のため大量調達も容易である。

上記より、水素を大規模に貯蔵輸送する際の潜在的なリスクを従来のガソリンの貯蔵輸送レベルの危険性にまで原理的に低減できる安全性が高い方法であることが本法の第一の特徴であり、当社がこの方法に着目した第一の理由である。また、T O L、M C Hの大型タンクによる貯蔵や、ケミカルタンカー、ケミカルローリーによる輸送は古くから化学品として実用化されている。今後の自動車の電動化の潮流によって、ガソリンや軽油の自動車燃料の需要は減少が予想されており、これらの貯蔵タンク等の既存インフラの転用が可能なおも大きなメリットである。さらに、将来に水素が発電燃料として大規模に利用されるようになった場合、現在の石油備蓄のように水素燃料の備蓄が必要になる時代が予想される。T O LやM C Hは長期間大規模に貯蔵しても化学的に変化することはなく、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から、現行の石油備蓄基地のタンクにM C Hを貯蔵することで、水素エネルギーの備蓄基地に転換することも可能である。



3. 技術開発

3.1. 脱水素触媒の開発

新規脱水素触媒は、白金粒子のサイズを1nm程度として、アルミナ担体全体に高分散させた触媒である。従来の触媒と同様の成分であるが、白金粒子を極限的に小さなレベルまで微小化することで飛躍的な触媒性能の向上が実現できたことがブレークスルーとなっている。

3.2. 技術実証デモンストレーション

実証デモンストレーションプラントは、2013年4月に運転が開始され、2014年11月までの延べ

約 10,000 時間の運転を通じて、システム全体の高い性能を安定に維持できることを確認するとともに、商業化に必要なデータ採取を行って本システムの技術確立を完了した。

図 2 に実証プラントの写真を示す。実証装置は毎時 50 Nm³ の水素を T O L に固定する水素化（水素貯蔵）反応（右側）と、M C H から水素を取り出す脱水素（水素発生）反応（左側）からなる反応セクションと貯蔵タンクのセクションで構成されている。商業システムでは、反応セクションの右側と左側の各反応は、水素出荷場所と水素受け入れ場所で行なわれ、その間に海上輸送や陸上輸送の工程が入るが、実証デモンストレーションプラントでは、両方の反応を同じ場所で連続的に行う装置となっている。反応器は、水素化、脱水素ともに、触媒を充填した反応管を用いた熱交換器型であり、気化した原料ガスを反応条件下に触媒と接触させて反応を行い、反応後の留出ガスを熱交換器で 100 °C 以下に冷却後に単純なドラムで気液分離を行うことで、液体状態の M C H と T O L を高い収率で得ることができる。水素化反応温度は 250 °C 以下、脱水素反応温度が 400 °C 以下で、反応圧力も 1 MPa 以下のため、低圧で比較的に温和な反応条件である。

図 3 に運転結果を示す。運転初期では水素化及び脱水素反応条件を変えてデータ採取を行い、反応器シミュレーターの開発に供している。初期性能は水素化プロセス側の M C H 収率が 99 % 以上であり、脱水素プロセス側の T O L 収率は 98 % 以上である。触媒は定期的に交換するが、触媒交換直前でも 95 % 以上の収率を維持することができる。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。図 3 では、反応器出口の化学平衡に基づく平衡転化率を 100 % とした場合の転化率の平衡到達率を縦軸に表している。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できることが確認されている。



図2 実証デモンストレーションプラント

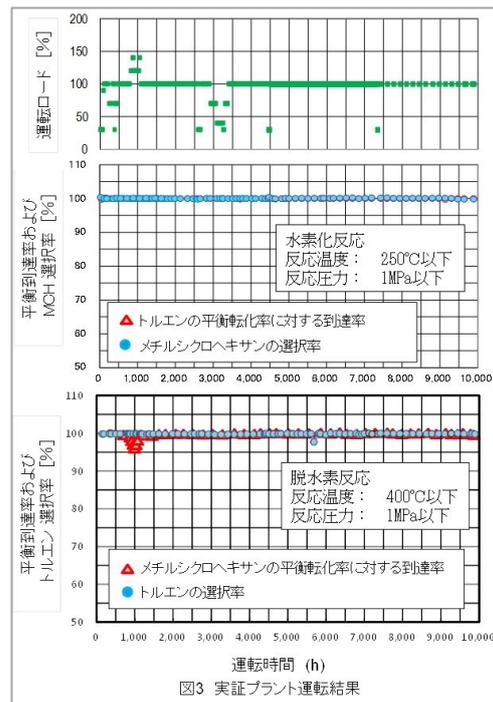


図3 実証プラント運転結果

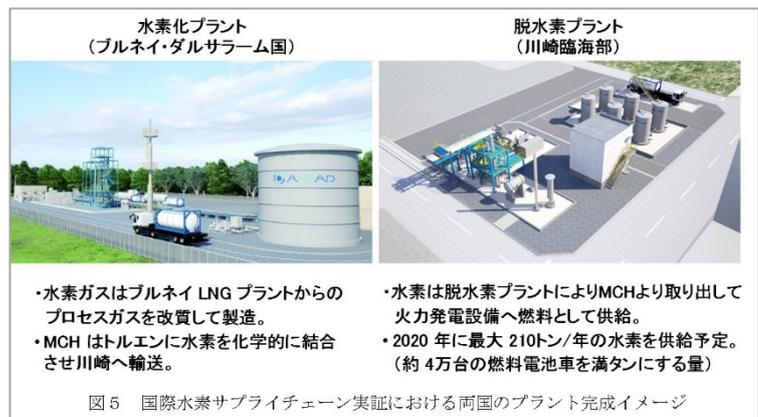
3.3. 国際間水素サプライチェーン実証

SPERA 水素システムの開発は最終段階としての国際間水素サプライチェーン実証に進められている。このプロジェクトは、2020年の1年間に最大で210トン（FCV4万台分のフル充填量に相当する量）の水素を東南アジアのブルネイ・ダルサラーム国から川崎市に海上輸送を行い、製油所内の火力発電設備の燃料ガスに混合利用するもので、NEDOプロジェクトとして進められている。本プロジェクトは、当社、三菱商事、三井物産、日本郵船の4社で設立された、次世代水素エネルギーチェーン技術研究組合（Advanced Hydrogen Energy Chain Association for Technology Development, 略称: AHEAD）で遂行されており、両国のプラント建設サイトでは順調に工事が進捗している。年内に試運転を完了して2020年1月から稼働を開始する予定である。

図4に本実証の概要、図5に両国に建設しているプラントの完成イメージを示す。この実証プロジェクトは、世界で初めて水素を大規模に国際間輸送する実証となる予定である。Youtubeで「スペラ水素」で検索すると、本プロジェクトの概要がご覧頂けるように映像を提供しているのでご覧頂けると幸いです。



図4 国際水素サプライチェーン実証



4. 応用技術開発

有機ケミカルハイドライド法は応用範囲が非常に広い技術である。当社では、主として次に紹介する適用技術開発を進めている。

SPERA 水素システムの目標は海外に大規模に存在する再生可能エネルギーを効率的に大規模貯蔵輸送することである。太陽光や風力などの自然エネルギーは天候によって変動するため、これを利用した水素製造も製造量が増減する。これより、再生可能エネルギーから製造した水素を効率的に SPERA 水素システムで貯蔵輸送できるシステムの開発は重要である。当社では、風力ファームから変動して出力されるパターンを模擬した電力を用いてアルカリ水電解による水素製造を行い、同様に

動して製造される水素を効率的に SPERA 水素化するシステムの開発を NEDO プロジェクトとして 2017 年度までの 3 年間に実施した。変動して生産される水素に追従して効率的に水素化反応を実施できることを確認するとともに、電解槽からの水素を最適な前処理で水素化反応に供給するシステムを検証した開発であり、大規模な Power to Gas システムに適用できることを検証している。

また、本システムでは、既存のケミカルローリーの標準的な搭載量である 20kL の M C H 輸送によって約 960kg の水素輸送が可能であるとともに、国内の遠方地域への貨車輸送や離島へ船舶輸送するガソリンや軽油の既存流通インフラの転用が可能なことから、水素ステーションや中小規模の水素発生ユニットへの展開を図りたいと考えている。たとえば、既存のガソリンスタンドの地下タンクに M C H と T O L を貯蔵することで、FCV 数百台分の水素貯蔵が可能となる。当社では、2017 年度までの NEDO プロジェクトにて、30Nm³/hr の小型脱水素反応ユニットの実証と PSA による FCV 向け水素規格をクリアする水素精製に関する技術実証を NEDO プロジェクトとして完了している。

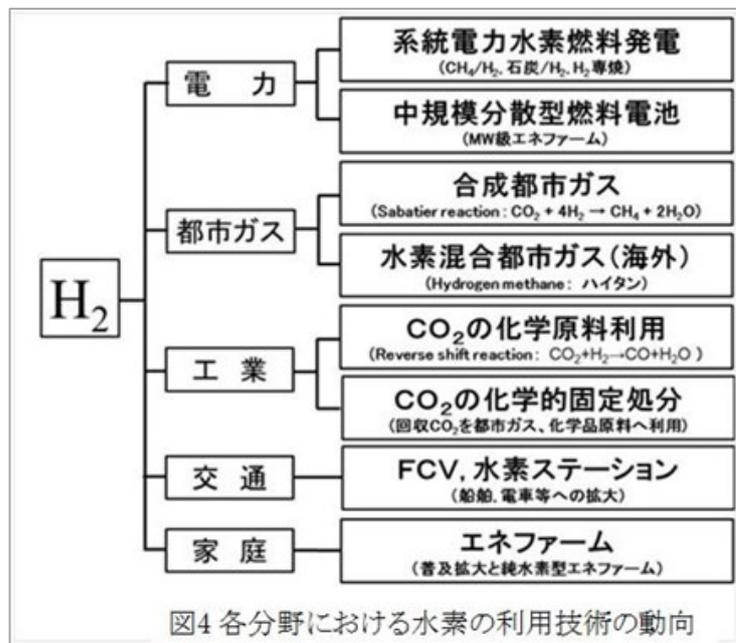
さらに、RITE（地球環境産業技術開発機構）と共同で、小型脱水素ユニットへの適用を目指した膜分離型反応器の開発を N E D O プロジェクトとして実施している。

5. 水素の大規模利用方法

5.1. 各分野における水素の利用技術の動向

水素エネルギーの役割は CO₂ の排出を削減するために再生可能エネルギーの利用を拡大するうえで、直接に利用できない再生可能エネルギーの「貯める」「運ぶ」を行うエネルギーキャリアとなることである。図 4 に各分野における将来の水素利用方法を示す。

本来、CO₂ 排出の削減において、少量で分散して発生する自動車や家庭からの CO₂ を対策することが、最も困難と考えられるが、燃料電池自動車（FCV）やエネファームの実用化によって技術的な目途が立っていることは大きな意義があると考えられる。今後は、発電所や工場などの大量固定発生源の削減対策が重要であり、最も発生量が多い電力部門の CO₂ 削減が特に重要である。電力分野での水素燃料利用は、大別して分散型発電と系統発電の燃料転換の 2 形態が考えられ



る。前者は災害時などに送電線の切断などで系統電力の利用が困難になった場合でも稼働してほしい施設、空港や駅、避難所となる体育館やホールなどの施設を独立分散型で稼働できるシステムである。

これは、現状の水素ステーション（水素発生設備）と MW（メガワット）クラスの燃料電池（発電設備）の組み合わせで実現可能で大型エネファームといえるシステムである。2018 年 9 月の北海道胆振東部地震では、停電が完全に復旧するまで約 1 か月を要しており、分散電源によるオフグリッド化の重要性が一層指摘されるようになってきている。後者は、既存の発電燃料への水素の混合や将来の水素タービンによる発電など、既存の系統電力発電燃料を根本的に化石燃料から水素に代替する方法である。既存の系統配電網をそのまま低炭素化できる方法であり、分散電源とともに将来のスマートコミュニティに重要な対策技術の一つと考えられる。

5.2. 回収 CO₂ の利用

水素を火力発電や自動車、エネファームなどの燃料電池への利用は、水素を燃料として利用する方法である。一方、水素は非常に反応性が高い物質であり、様々な化学反応に利用されている。我が国は 2050 年までに 80% の CO₂ 排出削減を約束している。この実現には、水素を燃料としてばかりではなく、回収 CO₂ を化学反応原料として利用する CCU（Carbon dioxide Capture and Utilization : CO₂ 回収利用）によるカーボンリサイクルの概念が重要である。水素は CO₂ を CO（一酸化炭素）に逆シフト反応で還元することが可能であり、さらに CO を水素と混合した H₂/CO 混合ガスは合成ガスと呼ばれる C1 化学の出発原料である。通常は天然ガスや石油のスチームリフォーミング、あるいは石炭のガス化などで化石資源から製造されている原料ガスである。この実現には再生可能エネルギー由来の水素が安価に製造できるようになる必要があるが、これを利用すれば国内で回収した CO₂ を水素と反応させて化学品に製品固定することが可能となる。

近年、アンモニアをエネルギーキャリアとして利用する研究開発が精力的に行われているが、世界的にアンモニアは約 8 割が尿素肥料の原料として消費されているほか、樹脂等の化学原料として利用されている。現在、アンモニアは天然ガス（メタン：CH₄）を原料として製造した水素と、空気中の窒素を反応させて製造されている。このとき、天然ガスに含まれる炭素原子は CO₂ となるが、アンモニアから尿素（CO(NH₂)₂）を製造する際は CO₂ が原料となり尿素分子に取り込まれるため CO₂ をほとんど排出しないプロセスとなっている。

将来に、天然ガス等の化石資源が枯渇した場合でも再生可能エネルギーを利用して尿素肥料が製造できることは、世界的な人口増加と食糧問題に直結する重要な課題である。このとき、再生可能エネルギーから製造した水素と空気中の窒素からアンモニアを製造することは既存のプロセスでも可能であるが、尿素肥料にするためには原料となる CO₂ が必要である。ここで、国内で回収した CO₂ を尿素製造に利用して CO₂ を尿素として処分することが可能と考えられる。アンモニアは有毒なガスであるが、CO₂ を反応させた尿素は無害であり、通常はペレット化されてセメント袋などで流通している。また、水にも容易に溶けるため水溶液として貯蔵輸送することも可能である。

したがい、再生可能エネルギー由来の水素から製造したアンモニアと回収 CO₂ から尿素を製造して CO₂ を貯留することや肥料として利用する CCU が可能となる。尿素は肥料として土壤中で一旦分解し

て CO₂が発生するが、森林は成長過程で多量の CO₂を固定することから効果があると言われている。バイオチップなどを採取する森林では肥料が必要な土壌もあり、定量的な効果の確認が必要ではあるが、人工的に排出された CO₂を尿素肥料の原料に利用することで、人工的に排出された CO₂を自然界の炭素循環に戻す概念はCCUの一つとして重要と考えられる。

6. 謝辞

国際間水素サプライチェーン実証 (AHEAD)、再生可能エネルギーの貯蔵輸送システム、水素ステーションの開発および膜分離型脱水素反応器の開発は NEDO の資金援助を頂いて実施している。ここに深く感謝の意を表する。

7. まとめ

再生可能エネルギーを水素燃料に変えて「貯める」「運ぶ」を行うエネルギーシステムは、永遠に利用できる究極的なシステムと考えられる。したがい、水素の大規模貯蔵輸送技術は再生可能エネルギーの利用拡大による CO₂削減に不可欠な要素技術であり、その実用化は極めて重要な課題である。エネルギー問題と地球温暖化問題の最終ゴールは、各国が自国に存在する再生可能エネルギーで自立できることと考えられる。人類が世界で 1 日に消費するエネルギー量は、1 日に地球に降り注ぐ太陽エネルギーのわずか 0.1~0.2%程度と試算されている。すなわち、地球上で太陽エネルギーを 1%有効に利用できる技術を確立すれば、人類は現在のエネルギー消費量を 5~10 倍に増大できる計算になる。科学技術の進歩はいつか最終ゴールに到達すると期待される。しかしながら、地球温暖化防止のための CO₂ 排出削減は、気候変動による異常気象の観点から喫緊の課題であり、1 日でも早い実用化が必要である。当社では SPERA 水素システムの実用化を通じて、これらの地球温暖化による気候変動への取り組みに少しでも貢献して行きたいと考えている。