

# 有機ハイドライドからの高純度水素回収技術開発

瀬川敦司・紺野博文・小林幸雄・壺岐英  
 JX日鉱日石エネルギー株式会社  
 〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8

## Development of a Compact System for Recovering Hydrogen from Organic Chemical Hydride

Atsushi Segawa, Hirofumi Konno, Yukio Kobayashi, Hideshi Iki  
 JX Nippon Oil & Energy Corporation  
 8, Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama, 231-0815

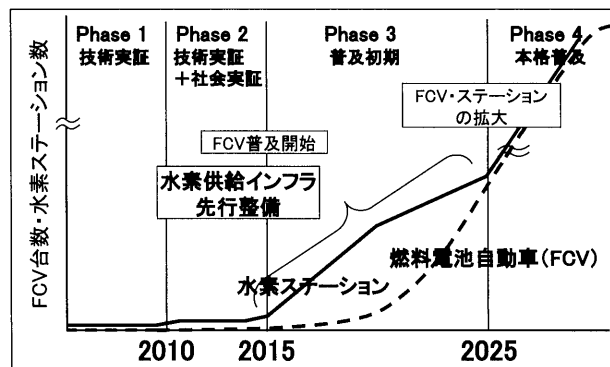
Abstract: The organic chemical hydride system is one of the most promising methods of hydrogen transportation. In this paper, we describe both the development of a compact dehydrogenation reactor and its application to a hydrogen fueling station. We have succeeded in generating hydrogen at a rate of 15 Nm<sup>3</sup>/h from a compact reactor measuring 0.6 m<sup>3</sup>. By installing an engine generator at the hydrogen fueling station, the compact hydrogen recovery system would be able to utilize the engine's waste heat, and the station could supply not only hydrogen but also electricity. We have designed a plot plan for a hydrogen fueling station incorporating this compact hydrogen recovery system. Under current regulations, a large plot of land may be required for the hydrogen fueling station.

Keywords: Organic chemical hydride, Methylcyclohexane, Micro-channel reactor, Hydrogen fueling station

### 1. 緒言

ハイブリッドカー、電気自動車、プラグインハイブリッドカー、超低燃費ガソリンエンジン車などエコカー開発競争は激化の一途をたどっている。一方、究極のエコカーと言われる燃料電池自動車（Fuel Cell Vehicle、以下FCV）は2015年に市場投入が開始される予定[1, 2]であり、そのFCVに水素を供給するためには、ガソリンスタンドと同様な水素ステーションが必要となるだけでなく、水素を貯蔵し、輸送可能なインフラを整備しなくてはならない。

燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）による「FCVと水素ステーションの普及に向けたシナリオ」（2010年3月）に準拠した図を示した（図1）。このシナリオによると、2015年のFCV普及開始時期から2025年までの「普及初期」は、FCV普及促進のた



FCCJ（燃料電池実用化推進協議会）作成に準拠

図1. FCVと水素ステーション普及に向けたシナリオ

め、水素供給インフラを先行整備する時期とされている。また2011年1月13日には、自動車メーカー3社と水素供給事業者10社が、FCCJシナリオに沿う形で、FCV国内市場導入・水素供給インフラの共同

声明[2]を発表し、自動車メーカーはFCV量産車を2015年に4大都市圏を中心とした国内市場への導入と一般ユーザーへの販売開始を、水素供給事業者は2015年までにFCV量産車の販売台数の見通しに応じて100箇所程度の水素供給インフラの先行整備を目指すとの具体的な計画を発表している。

水素ステーションは、オンサイト型とオフサイト型の2種類に分けられる。オンサイト型は、都市ガス、LPG、ナフサを原料とし、ステーションで水蒸気改質反応により水素を製造するものが知られている。一方、オフサイト型としては、例えば製油所といったような大規模な製造設備で集中製造された水素をステーションに輸送するものであり、高压水素輸送法、液体水素輸送法のほか、第三の輸送方法として、最近注目されているのが、有機ハイドライド輸送法である[3, 4]。本報では、有機ハイドライドを用いた水素貯蔵・輸送技術開発状況を紹介します。

## 2. メチルシクロヘキサン (MCH) による水素輸送システム

本システムでは、有機ハイドライドとして、水素発生量（水素貯蔵量）、反応性、毒性、利便性（取扱い易さ）、原料入手性の観点から、メチルシクロヘキサン (MCH) を選択している[5]。本研究開発が目指す、MCHを用いた水素輸送システムの概要を図2.に示した。

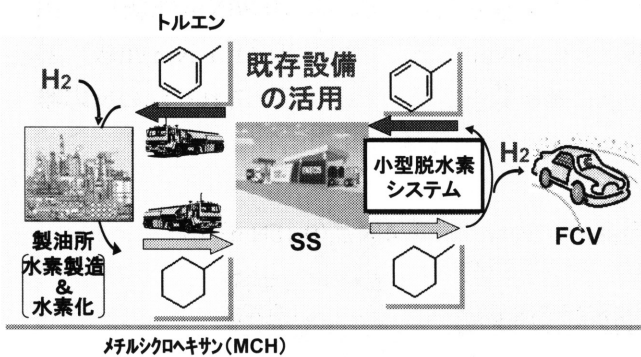


図2. MCHを用いた水素輸送システム

トルエンを製油所で水素化してMCHとすることにより、製油所で集中製造された水素を液体に貯蔵し、既存のガソリンスタンド網やタンクローリーを利用して輸送する。水素ステーションでは、小型脱

水素システムにて、脱水素反応により回収された水素をFCVに供給し、生成したトルエンはタンクローリーで製油所に戻され、水素化され繰り返し利用される。つまりこのシステムならば、水素を常温、常圧で取扱容易な液体として、貯蔵、輸送することにより、既存の設備をそのまま利用して、水素エネルギー社会を実現することができると考えられる。また製油所水素は必ずしも高純度である必要はなく、純度の低い低コスト水素からでもMCHを介して、高純度水素を得ることができる可能性も示されている[6]。大きな課題のひとつは、水素ステーションに設置できるような小型脱水素システムの開発で、これが本研究開発の目的である。小型脱水素システムの開発に成功すれば、水素ステーションの設置面積を減らせるだけでなく、現状のガソリンスタンドに併設し、ガソリンと水素、両方を供給できるステーションを実現できる可能性もある。

## 3. マイクロリアクター技術

反応器のコンパクト化のためのキーテクノロジーがマイクロリアクター技術である。MCHの脱水素反応は吸熱反応であり、MCHから水素を1mol取り出すためには、68kJのエネルギーが必要となる。よって本用途に求められる反応器とは、単にコンパクトな反応器というだけでなく、熱交換性能にも優れた反応器でなければならない。

図2.に本研究開発で用いるマイクロリアクター（単層品）の基本的な構成を示す。平板金属上に形成したプレート触媒層と高温ガス流路を重ねた構造とすることで伝熱面積を増大させた結果、熱交換性に優れた平板型反応器となっていることが特徴である。

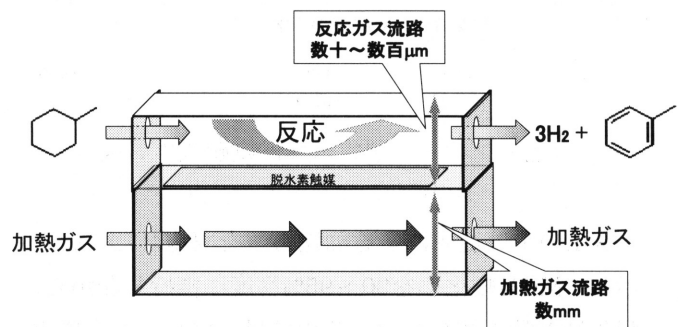


図3. マイクロリアクターの基本構成

この反応器では、MCH流路すなわち脱水素反応領域の厚みは、触媒上での反応性を向上させるため、数十～数百 $\mu\text{m}$ と非常に小さい設計となっている。さらに高温ガス流路の厚みをミリオーダーとすることで、コンパクト性と熱交換性能を両立させた反応器としている。

石川らは、このような平板型の熱交換型反応器を製作し、性能を評価し、設計通りの性能と優れた負荷追従性能を報告している[7]。

#### 4. プレート型脱水素触媒の耐久性検討

この平板型反応器には、熱伝導性に優れたプレート型の脱水素触媒が必要となる。本研究開発においては、陽極酸化アルミナを表面に形成したプレート担体に白金 (Pt) を担持させることで触媒を調製し、6cm角のプレート型触媒を簡易評価用マイクロリアクターに組み込み、MCHの脱水素反応を行い、プレート触媒の適用可能性を検討した。これまでの検討で、触媒の劣化要因は、Pt粒子凝集ではなく、コーク析出であると考えられたので、コーク劣化抑制を目的とし、次の3点についての検討を行った。[8, 9]

- ① 焼成による触媒再生検討
- ② アルカリ金属添加によるコーク生成抑制
- ③ 反応条件最適化

上記3点の検討を反映した触媒および条件を適用し、6cm角のプレート型触媒を組み込んだマイクロリアクターの耐久性試験結果を図4.に示した。

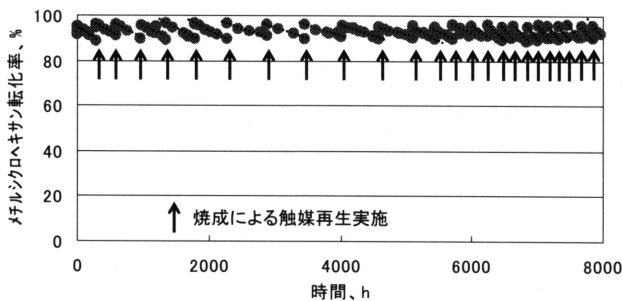


図4. プレート型脱水素触媒耐久性試験

図4.の↑は焼成による触媒再生を実施したことを示し、MCH転化率を90～95%程度に維持しながら、耐久性試験を継続した。その結果、プレート型脱水素触媒の耐久性は8000h超に向上した。8000hとい

えばDSS (Daily Startup and Shutdown) 運転ならば約2年に相当し、実用化に向け、大きく前進することができたと考えている。

#### 5. マイクロリアクターの積層化検討

水素発生量を増大させるためには、マイクロリアクターの積層化検討が必須である。例として4層品の構成例を図5.に示す。

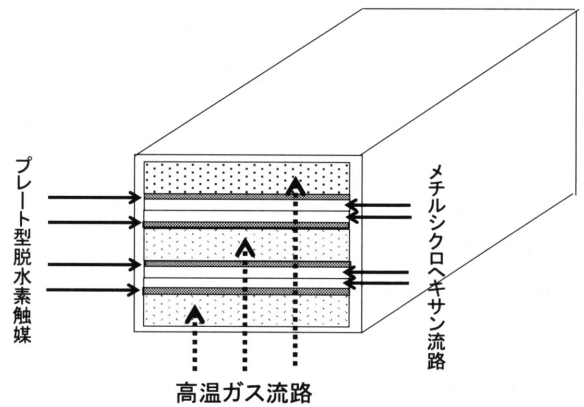


図5. 4層品の構成例

平板金属上に形成したプレート触媒層と高温ガス流路を交互に重ねた構造としている。このようなマイクロリアクター積層化技術により、大容量反応器の製作も可能になる。4層～32層試作品の評価結果を紹介する。まず4層品 (0.15Nm<sup>3</sup>/h級) から試作し、性能評価を行い、8層品 (0.36Nm<sup>3</sup>/h級)、16層品 (0.75Nm<sup>3</sup>/h級)、32層品 (1.5 Nm<sup>3</sup>/h級) と徐々に積層数を増やしていった。それぞれの反応器の外観を図6.に、評価結果を図7.に示した。

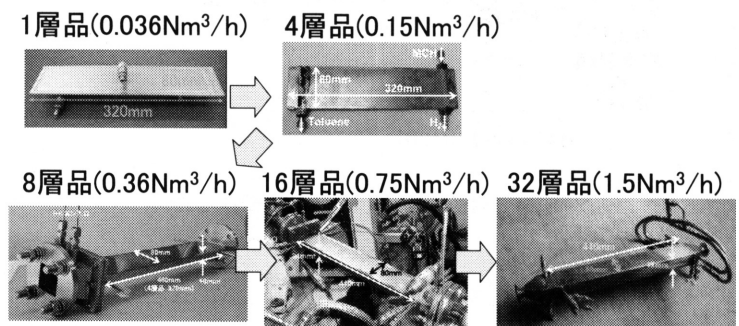


図6. 4層品から32層品までの反応器外観

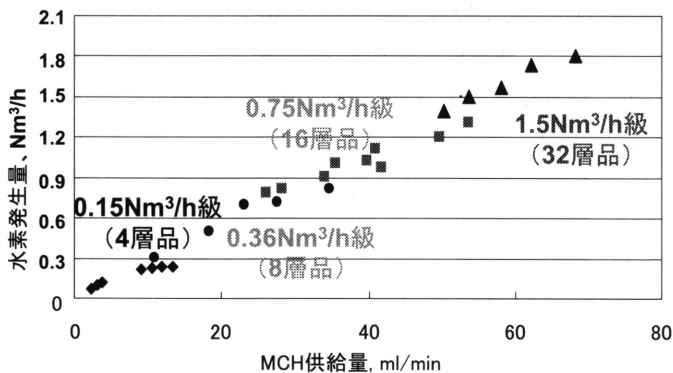


図7. 4層品から32層品までの反応器性能評価結果

図7より、MCH供給量が増加するにつれ、直線的に水素発生量が増加、設計通りの水素発生量が得られており、積層化が順調に進んでいることがわかる。

水素発生量をさらに増加させるため、積層数を大幅に増やし、6 Nm<sup>3</sup>/h級 (128層品相当)、15 Nm<sup>3</sup>/h級 (320層相当) 反応器を試作し、性能評価を行った。15 Nm<sup>3</sup>/h級品 (320層相当品) の外観を図8.に、初期性能評価結果を図9.に示した。図9.より、MCH供給量の増加とともに水素発生量が直線的に増加しており、6Nm<sup>3</sup>/h級、15Nm<sup>3</sup>/h級反応器ともに設計通りの水素発生量を得ることができたうえ、その際のMCH転化率も約90%と高い性能を示すことがわかった。

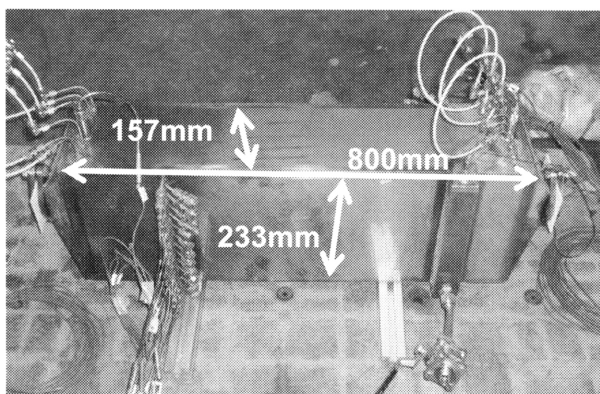


図8. 15Nm<sup>3</sup>/h級反応器外観

図8より、15Nm<sup>3</sup>/h級反応器の体積はわずかに29.4Lであり、標準的な水素ステーションと言われる300Nm<sup>3</sup>/h級に換算すると反応器体積は約0.6m<sup>3</sup>にすぎず、非常にコンパクトな反応器にできる可能性のあることがわかる。

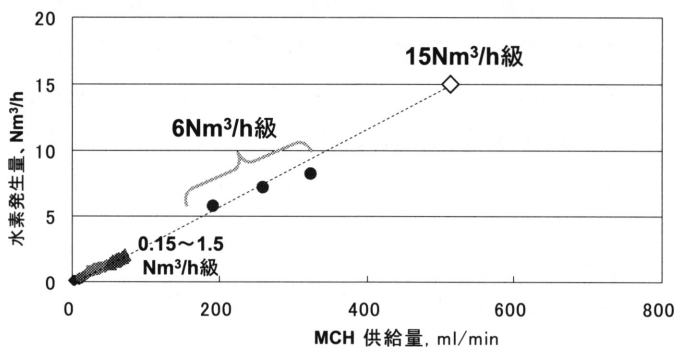


図9. 15Nm<sup>3</sup>/h級反応器初期性能評価結果

また現在、実証試験中の水素ステーションの多くが50Nm<sup>3</sup>/h級程度であることを考えるとこの15Nm<sup>3</sup>/h級反応器を3台製作すれば実証レベルに達するため、今回の結果により、有機ハイドライド方式水素ステーションの実用化に向け、技術面で大きく前進したといえる。

## 6. 水素ステーション向け脱水素システムの検討

脱水素反応は前述の通り吸熱反応なので、ステーションで脱水素を行うためには「熱」が必要となる。ところがステーションには、残念ながら適当な排熱が存在しない。そこで、このコンパクトな脱水素反応器とエンジン発電機を組み合わせ、エンジンの排熱を用いて脱水素反応を行い、かつ発電機からの電気を用いてステーションで必要な電力を賄うことができれば (図10)、ステーション全体のエネルギー効率を上げることができる [5, 10]。

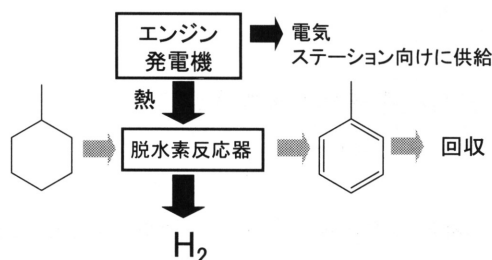


図10. エンジン排熱利用型脱水素システム

さらには停電といった非常時でも給水素が可能な災害対応自立型ステーション、余剰電力を電気自

動車に供給できるマルチステーションに発展させることも可能となる。

上述のエンジン発電機と反応器を組み合わせた、水素ステーション向け脱水素システムの構成例を図11.に示す。

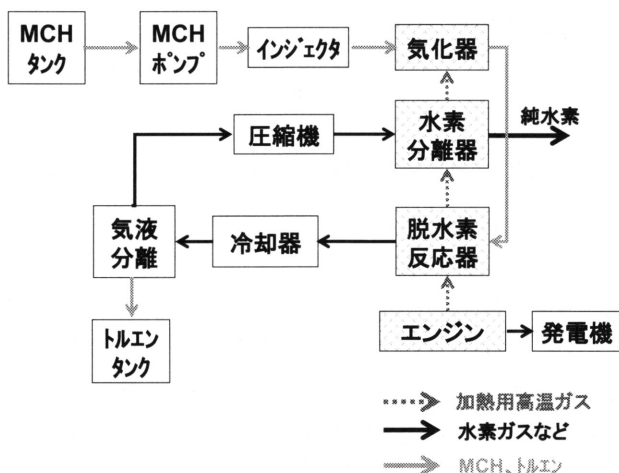


図11. 水素ステーション向け脱水素システム構成例

脱水素反応器の後段に水素分離膜を適用した水素分離器を設置し、エンジン排ガスで反応器を加熱した後で水素分離器も加熱可能な構成となっている。さらに水素分離器の後段に気化器を設置し、MCHを気化させることで熱の利用効率を向上させている点にも特徴がある。脱水素反応後に得られる水素とトルエンは冷却器で冷やされる。その後、気液分離器でトルエンを回収し、蒸気圧分のトルエンを含む水素から水素分離器にて、高純度水素を取り出すことができる。なお脱水素反応器のコンパクト化とシステム構成機器配置の工夫により、50Nm<sup>3</sup>/h級脱水素システムで4m 2m程度の大きさに行うことがわかった。

### 7. 有機ハイドライド型水素ステーションプロット

図12.に50Nm<sup>3</sup>/h級の有機ハイドライド型水素ステーションのプロット例を紹介する。

有機ハイドライド型水素ステーションの場合、これまでの水素ステーションと大きく異なるのは、脱水素システムに加え、脱水素後に生成したトルエンの回収設備を設置しなければならない点である。現

在の法規（消防法）では、この脱水素システムおよびトルエン回収設備は、危険物の一般取扱所とみなされる可能性が高い。その場合、高圧ガス設備からの保安距離が必要となり、図12.に示すようにそれぞれ高圧水素供給エリアから20mの保安距離を取らなければならない。図12.のプロット例で、52m 30mといった広大な敷地が必要となり、現実的なステーションではなくなってしまう。将来、有機ハイドライド型水素ステーションを普及させるためには、実用化目指した技術的検討だけでなく、安全性を検証したうえで、法規制見直しに向けた取組みも並行して実施しなければならない。

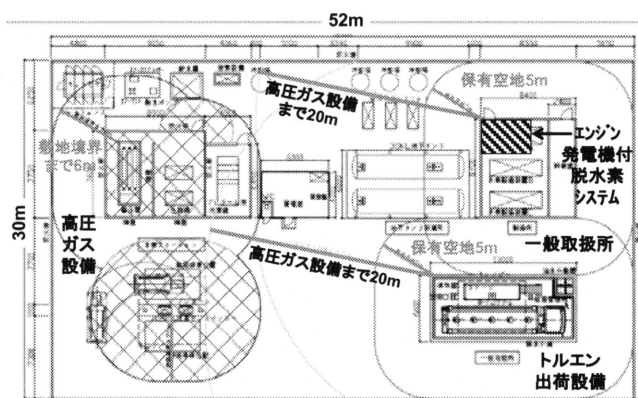


図12. 50Nm<sup>3</sup>/h級有機ハイドライド型水素ステーションプロット例

### 8. まとめ

MCHを水素キャリアとする技術開発状況について、触媒から反応器、システム、水素ステーションに至るまで幅広く解説した。今後は脱水素システムの検討を行い、早期の実用化を目指す。

有機ハイドライド輸送では、輸送コストを安価にできることから、超長距離かつ大量輸送において優位性があると考えられている。例えば海外における風力発電や太陽光発電に基づく再生可能エネルギー由来水素を有機ハイドライドにて、日本へ大量海上輸送するようなケースについてのフィージビリティスタディが行われている[11, 12]。有機ハイドライドによる水素輸送は、水素ステーションのみならず、将来の水素エネルギー社会において、重要な役割を担う技術であると考えている。

## 謝 辞

本事業は、経済産業省の補助金により一般財団法人石油エネルギー技術センター（旧（財）石油産業活性化センター）が実施している「将来型燃料高度利用技術開発」事業の一環として行われたものである。

## 参考文献

1. [http://fccj.jp/pdf/22\\_csj.pdf](http://fccj.jp/pdf/22_csj.pdf)
2. <http://www.meti.go.jp/press/20110113003/20110113003.html>
3. 伊藤直次、触媒、Vol.51、No.4、281（2009）
4. 岡田佳巳、水素エネルギーシステム、Vol.35、No.4、19-24（2010）
5. 瀬川ら、クリーンエネルギー、Vol.27、No.7、11-16（2011）
6. （財）石油産業活性化センター（現：一般財団法人石油エネルギー技術センター）、PEC-2007L-01、15（2008）
7. 石川、瀬川、水素エネルギーシステム、Vol.33、No.4、26-31（2008）
8. 紺野ら、第39回石油・石油化学討論会講演要旨集、97（2009）
9. 紺野ら、第40回石油・石油化学討論会講演要旨集、237（2010）
10. 瀬川ら、第39回石油・石油化学討論会講演要旨集、96（2009）
11. 村田、渡部、坂田、第19回日本エネルギー学会大会予稿集（2010）
12. H.Kameyama, H. Kurokawa and I. Yasuda, Proceedings of 18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, May16-21, Essen, Germany (2010)