

## エネルギー媒体としての水素、その他のケミカルズ



### 特 集

株式会社KRI 新エネルギーデバイス研究部  
技術担当部長 上 殿 紀 夫 氏

#### ●はじめに

「KRI」という私共の会社の名前を聞かれても、どんな会社なのか分かり難いと思います。そこで、最初に KRI について少し PR させていただきます。KRI が受託研究機関であることをご存知の方もおられると思いますが、26 年前に大阪ガス 100% 出資の関係会社として発足しました。現在の業務内容はホームページに紹介されていますので、ご興味のある方はご覧ください。現在、いろんな分野の研究者が 120 名程度、在籍しています。私の所属する新エネルギーデバイス研究部の主な研究開発テーマは燃料電池関係です。PEFC、DMFC、SOFC 等ほとんどすべての燃料電池の研究開発を行なっています。燃料電池に関係する熱関係技術や水素関連技術も研究テーマです。受託研究機関ですので、クライアントからの受託内容は話せないのですが、研究開発動向、エネルギーキャリアとしての水素、あるいは水素に関連するケミカル、特に有機ケミカルハイドライド等の水素キャリアについて話をさせていただきます。

#### ●水素の特性比較

この表（表－1）は、水素と窒素、酸素とを比較したものです。気体密度は、当然のように水素は非常に小さい値となります。液体密度についても水素が最も小さいので質量としては非常に小さいものです。窒素の解離エネルギーは非常に大きく、水素の解離エネルギーは酸素と同じくらいです。熱容量は三種の気体について、ほとんど変わりません。水素の熱伝導度は特徴的で、非常に大きな数値になっています。水素は拡散係数も大きく、軽くて拡散しやすい気体です。可燃性ですが拡散係数が大きく、質量が軽いので、それほど危険ではない、と言われる方もおられます。

長くガスを扱ってきた私の経験からいえば、ハンドリングについて十分に注意をすれば、そんなに危険なガスではないと思っています。

この表（表－2）では、メタンいわゆる天然ガス、

燃料として使われているプロパンガスを水素と比較しています。前述のように、水素は比重が小さく、拡散係数が多いことで、容易に拡散します。発熱量は総発熱量基準（HHV 基準）と真発熱量基準（LHV 基準）がありますが、水素は最も小さい値となります。水素の発火点温度はメタンと同じくらいで、逆にプロパンの方が低い値となります。空気中での燃焼範囲が非常に大きい、ということが水素の特徴です。空気との混合比率で 4～75% というかなり広い範囲で燃焼します。最小着火エネルギーは、メタンやプロパンに比べて 1 桁小さい値です。燃焼速度が他の 2 気体に比べて非常に速いことも特徴です。

#### ●エネルギー媒体としての水素の特性

水素は燃焼時に二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）を排出しません。再生可能エネルギーを使用する水素製造では、二酸化炭素を排出しないことから低炭素社会の創生に貢献することになります。再生可能エネルギーとして、実用化されているのは太陽光、太陽熱、風力、地熱等です。これらを電力に変換して、その電力から水素を製造する研究開発がいろいろと進められています。先程の岩本先生のご講演にありました熱電



講師 上殿 紀夫 氏

表-1

| 項目 (単位)                                        | 水素      | 窒素     | 酸素     |
|------------------------------------------------|---------|--------|--------|
| 気体密度 (kg/m <sup>3</sup> ) 273.15K, 0.101MPa    | 0.08088 | 1.2506 | 1.4291 |
| 液体密度 (kg/m <sup>3</sup> ) 沸点, 0.101MPa         | 71      | 808    | 1,447  |
| 解離エネルギー (kJ/g-mol) 298.15K                     | 436     | 945    | 498    |
| 定圧モル熱容量 (J/g-mol・K)                            | 28.83   | 29.12  | 29.36  |
| 熱伝導度 (10 <sup>-3</sup> , W/m・K) 300K           | 182.8   | 25.9   | 26.74  |
| 拡散係数 (cm <sup>2</sup> /sec, 273.15K, 0.101MPa) | 0.61    | 0.18   | 0.18   |

【出典】化学便覧・山地憲治編集: "水素エネルギー社会", エネルギー・資源学会, 2008年 等

表-2

| 項目 (単位)                       | 水素     | メタン  | プロパン   |
|-------------------------------|--------|------|--------|
| 比重 (対空気) 273.15K, 0.101MPa    | 0.0695 | 0.55 | 1.52   |
| 蒸発潜熱 (kJ/kg, 沸点)              | 446    | 510  | 426    |
| 発熱量 (MJ/m <sup>3</sup> , HHV) | 12.8   | 40   | 101.9  |
| 発熱量 (MJ/m <sup>3</sup> , LHV) | 10.8   | 35.9 | 93.6   |
| 発火点温度 (°C, 空气中)               | 572    | 580  | 460    |
| 爆発範囲 (vol.%, 空气中)             | 4~75   | 5~15 | 2~10.5 |
| 最小着火エネルギー (mJ)                | 0.02   | 0.28 | 0.25   |
| 燃焼速度 (m/sec, 0.1MPa 空气中)      | 2.65   | 0.4  | 0.43   |

【出典】化学便覧・山地憲治編集: "水素エネルギー社会", エネルギー・資源学会, 2008年 等

解等も研究開発されています。

長距離大量輸送を可能にすることが水素キャリアを使う理由のひとつです。液体水素も水素キャリアのひとつだと考えられます。有機ヒドライド、アンモニア等も水素キャリアの範疇に入ります。先程のご講演で燃料電池の話がありましたが、水素の応用により非常に小さな規模、例えば500Wくらいで高効率に電気に変えるということが可能となります。大規模になれば燃料電池だけでなく、水素タービンや水素エンジン等の内燃機関で電気に変えることができます。エネルギー媒体のシステムとしては、ヒートポンプ媒体、特に固体のヒートポンプというか、金属水素化合物を用いたヒートポンプも研究開発されています。

### ●水分解による水素製造

電解の話は、皆さんもよくご存知だと思います。

実際に水分解されているのはアルカリ水で、いくつかのメーカーが電解装置を製造販売しています。

固体高分子形水電解の電極反応は、固体高分子形燃料電池の逆反応になっているのですが、少し工夫することで水素を製造できます。高温水蒸気電解は研究開発段階ですが、温度を上げると電極反応の理論電解電圧が低くなり、高効率で水素を製造することができます。

### ●炭化水素の水蒸気改質による水素製造

これは大阪ガスのホームページからの資料ですが、水蒸気改質による水素の製造プロセスです。製造能力300m<sup>3</sup>/hrの水素製造装置の開発について、2013年10月18日に発表されました。天然ガス水蒸気改質の水素製造装置で、改質効率79%、水素1m<sup>3</sup>を製造するのに必要な原料が0.36m<sup>3</sup>、と記載されています。従来のPSA (Pressure Swing Adsorption)

プロセスは、常圧での再生でしたが、今回は初めて真空再生を採用されています。

2015年まであと2年ですが、水素ステーションにおける水素製造プロセスとしては、天然ガス改質で水素を製造する方法が最もフィジブルであろう、といわれています。

このフロー図は高温ガス炉です。ここで得られる高い温度を利用して、ヨウ素と硫黄を循環することによって水素を製造するものです。この900℃という温度を下げる研究が進められており、500～600℃くらいまで下げられると太陽熱が使えるようになります。もちろん、戸建住宅等の屋根に載っている太陽熱集熱パネルではそんな温度までにはなりません、集光型、集熱型のソーラー・タワー等では可能となります。

### ●副生水素の応用

次は副生水素の話です。例えば、製鉄業ではいろいろなガスが副生されます。この中で、コークス炉ガスは水素が50%程度含まれています。このコークス炉ガスを圧縮、前処理して、PSA装置を使って高純度の水素にすることが可能です。

また、ソーダ工業からの副生水素も利用可能です。このプロセスでは苛性ソーダ（水酸ナトリウム）の製造と共に、副生する水素を利用します。数年前の石油産業活性化センターの調査資料（表－3）によりますと、水素需給収支は、石油業界、アンモニア業界、鉄鋼業界等を合わせて、供給が年363億 $\text{m}^3$ 、需要が年179億 $\text{m}^3$ で、数字の上では年184億 $\text{m}^3$ が余っているということです。

表－3

| 業界    | 供給  | 需要  | 収支  |
|-------|-----|-----|-----|
| 石油    | 188 | 124 | 64  |
| 石油化学  | 31  | 18  | 13  |
| ソーダ   | 12  | 1   | 11  |
| アンモニア | 42  | 32  | 10  |
| 産業ガス  | 4   | 4   | 0   |
| 鉄鋼    | 86  | 0   | 86  |
| 合計    | 363 | 179 | 184 |

単位：億 $\text{m}^3$ （標準状態）/年



### ●水素輸送

研究開発されている水素輸送の方法・形態をまとめました。①圧縮水素②液体水素③水素吸蔵合金等の固体水素キャリア④有機ケミカルハイドライド⑤Fe（粉末）等があります。圧縮水素、液体水素は専用車両であるローリー等による陸上輸送や、LNGと同じように船により海上輸送されます。

水素は、逆転温度が非常に低く、断熱膨張して冷却するためには、この温度以下で行なう必要があります。吸蔵合金等での運搬ですが、水素は軽いが合金が重いというハンデキャップはあるものの、安定・安全な方法です。有機ケミカルハイドライドは、貯めて運べる液体の2次エネルギーであり、既存インフラとの親和性が高いというメリットがあります。水素の貯蔵・輸送に鉄（Fe）を使う方法が研究開発されています。水素のあるサイトで酸化鉄を還元した後、水素を必要とするサイトに輸送し、水あるいは水蒸気と反応させて水素をつくります。

### ●海外風力エネルギーによる水素の国内供給

遠方から水素を持ってくる話です。カナダの水力発電、アルゼンチンの風力発電等で得られる安価な電力で水素を製造し、日本へ輸送することが検討されています。この資料は山地憲治先生の「水素エネルギー社会」の中で紹介されているものですが、風力発電から水電解で水素を製造し、液体水素タンカーで輸送するものです。電力や水素から液体アンモニアにして輸送する方法も報告されています。

### ●有機ケミカルハイドライド

有機ケミカルハイドライドは技術的には概ね確立されており、2015年時点で実用化の可能性がある



とされています。圧縮水素、液体水素との比較でみると、初期的な経済性、初期段階のエネルギー効率は劣るものの、それらの課題をクリアしていけば、水素キャリアとして十分にフィジブルになるでしょう。千代田化工建設が有機ケミカルハイドライドの実証研究を始めたことが、最近の新聞（日経新聞）で報じられています。

### ●純水素駆動固体酸化物形燃料電池

この資料は東芝燃料電池システムが平成17年度～平成19年度の国土交通省のプロジェクトに参加した時に公表されたものです。純水素駆動固体高分子形燃料電池システムでは、セルスタック本体に水素を供給し、アノードでの燃料利用率を95%程度として、残余の5%程度の水素をセルスタック下流の触媒燃焼器で燃焼します。この水素の燃焼量を変化させることによって、コージェネレーションシステムの熱電比率を変えることができます。定格出力は500W、最低出力210W、発電効率はHHV基準で46%、排熱回収効率は同基準で30%です。

燃料改質器をもっている燃料電池は起動時間がかかなり長くなるのですが、このタイプでは4～5分程度で起動します。ホットスタートであれば2分程度で起動できます。

パイプライン等による水素供給ができれば家庭用燃料電池も、このような形態になることも考えられます。

大阪ガスの実験集合住宅NEXT21（大阪市天王寺区）では、実居住の住戸において、パイプライン

における棟内水素供給と純水素駆動固体高分子形燃料電池の実証実験が行なわれました。国土交通省のホームページに研究報告書等がアップされていますので、興味のある方はご覧ください。

### ●水素燃料内燃機関／水素エンジン

水素は内燃機関、外燃機関でも利用できます。発熱量が低いというデメリットはありますが、燃焼速度が速いので、短時間で大きなエネルギーが得られます。エンジンやタービンは長年の実績がある成熟技術です。水素エンジンでは、燃焼可能な混合比域が広く、最小点火エネルギーが小さく、ガソリンと比較して、大幅な希薄燃焼や多量の排気循環（EGR）が可能で、窒素酸化物の削減やエネルギー効率を向上できる、といったメリットがあります。

### ●水素キャリア

この表（表－4）は、水素キャリアの特性を整理したものです。質量水素密度は、その物質の中にどの程度の水素（質量）を持っているかを示します。体積水素密度とは単位容積中に質量としてどれだけ水素があるのかを示しています。沸点も表に記載しています。輸送を考慮すると、液体密度は、数値が小さい程、少ないエネルギーで済むことになります。水素と比べてメチルシクロヘキサンやアンモニアの燃焼範囲は狭いことが分かります。自然発火温度はハンドリングしていく上で問題になります。エネルギー密度は水素キャリアとしてではなく、燃料としてどの程度のエネルギーを蓄えているかという指標

表－4

|                                           | メチルシクロヘキサン<br>(C7H14) | 圧縮水素<br>(35MPa) | 液体水素                 | NH3                 |
|-------------------------------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|---------------------|
| 質量水素密度【mass%】                             | 6.16                  | (100)           |                      | 17.6                |
| 体積水素密度【kgH <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> 】 | 46.5                  | 23.2            | 70.8                 | 121 <sup>(1)</sup>  |
| 沸点【℃】                                     | 100.9                 | -253            |                      | -33.4               |
| 液体密度【kg/L】                                | 0.769                 | —               | 0.0709               | 0.68 <sup>(1)</sup> |
| 蒸気圧【kPa】                                  | 5.73 (25℃)            | —               |                      | 885(20℃)            |
| 燃焼範囲【vol%】                                | 1.2～6.7               | 4.7～75          |                      | 18～28               |
| 自然発火温度【℃】                                 | 258                   | 571             |                      | 651                 |
| エネルギー密度【MJ/L】                             | 33                    | 2.8             | 8.4                  | 13.3                |
| 水素脱離△H<br>【MJ/kg-mol H <sub>2</sub> 】     | 59.4                  |                 | 0.899 <sup>(2)</sup> | 30.8                |

(1) 0.1MPa, 240K (2) 蒸発熱（沸点）

となります。

### ●科学技術振興機構（JST）の先端的低炭素化技術開発（ALCA）プロジェクト

今年度から始まったJSTのALCAプロジェクトの概要を示します。ALCAは低炭素化技術開発としての太陽電池や蓄電池等の研究を支援・推進するプロジェクトで、本年（2013年）7月からは、エネルギーキャリアのプロジェクトがスタートしました。低炭素化社会に貢献できるということで、管轄する文部科学省も積極的に取り組んでおられます。プロジェクトの中にアンモニアの製造、アンモニアの利用、有機ハイドライド等のチームがあり、研究チームは大学の先生方が中心になっています。（表－5）

### ●エネルギーキャリアとしてのアンモニア

常温で液体であること、炭素を含まないため利用時に二酸化炭素を排出しないこと、既存のボイラー、自動車等輸送手段、発電装置等で容易に使えることがエネルギーキャリアとしてのアンモニアの特徴です。液体水素、液体アンモニア、LNGについて、沸点と熱量を示した表です。

米国ではアンモニアの貯蔵やパイプラインによる輸送が行なわれています。アンモニアの固体化が研究開発されています。ハロゲン化合物との錯体化合物として輸送、貯蔵、利用することがヨーロッパで検討されています。排気ガス用の脱硝還元剤に使用するためです。現在、アンモニアは主に化学原料として利用されていますが、米国ではアンモニアを肥料として地中に直接投入しています。

熱化学サイクル関係では、この図のように水と窒素からアンモニアを製造する研究も進められています。

### ●アンモニアの応用

今年のアンモニアエネルギー会議（2013年9月）では、日本から2件、全体では十数件の研究発表が行なわれました。直接アンモニア燃料電池（SOFC形）では、1,400時間程度の稼働時間が報告されています。また、アンモニアをタービンの燃料として使用した場合、タービン出口温度が、メタンやエタノールに対し200K程度低いにもかかわらず、同程度の出力が得られたという報告もありました。

米国ではシェールガスが低い価格で出ています。日本にも2017年頃から輸入されるようですが、国内での価格はまだはっきりしていません。LNGもそうなのですが、全般的に日本での価格は国際的価格に比べて高い状況で、シェールガスの輸入価格もどうなるかは不明です。一方で環境面からシェールガスの採取を規制している州もあるようです。

アンモニアをエネルギー媒体あるいは作動媒体として使うという研究開発は、今後も進むと思われますが、アンモニアの活用までには、クリアしなければならない課題が多くあることは確かです。

### ●まとめ

エネルギーを化学エネルギー、電気エネルギー、熱エネルギーと捉えると、水素は化学エネルギーになります。ここに示したエネルギーの三角形の頂点は、各々、化学エネルギー、電気エネルギー、熱エネルギーを示し、相互に変換することが可能です。化学エネルギーは、火力発電や燃料電池で電気に変換できます。電気エネルギーは、それを使用した電気分解で水を水素に変換でき、化学エネルギーに変換できます。熱と電気はヒートポンプや熱電変換材料等により、相互に変換することが可能です。

未利用熱を有効に活用するNEDOのプロジェクト

表－5

|                                                                        |                                                       |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| <アンモニア製造チーム><br>高温型高効率集熱システムグループ<br>新ISプロセス開発グループ<br>革新的アンモニア合成法開発グループ | 加藤 之貴先生（東京工業大学）<br>○小島 由継先生（広島大学）<br>金 賢夏氏（産業技術総合研究所） |
| <アンモニア利用チーム><br>高効率アンモニア分解・分離グループ<br>アンモニア燃料電池グループ<br>アンモニア直接燃焼グループ    | 小島 由継先生（広島大学）<br>○江口 浩一先生（京都大学）<br>小林 秀昭先生（東北大学）      |
| <有機ハイドライドチーム><br>電解合成グループ<br>水素化・脱水素グループ<br>有機ハイドライド燃料電池グループ           | ○光島 重徳先生（横浜国立大学）<br>橋原 長寿先生（静岡大学）<br>内本 吉晴先生（京都大学）    |
| <プロセス工学チーム><br>水素分離膜・精製グループ                                            | ○伊藤 直次氏（地球環境産業技術研究機構）                                 |

トが開始されたように、未利用熱エネルギーの有効利用技術が注目されています。

また、JSTのプロジェクト等で、アンモニア、水素、有機ハイドライド等のエネルギー媒体等の研究開発も鋭意進められています。

エネルギーセキュリティを考えた場合、種々のエネルギー媒体を使用して有限なエネルギー資源を貯蔵、輸送、有効利用できる技術の確立が望まれます。

