

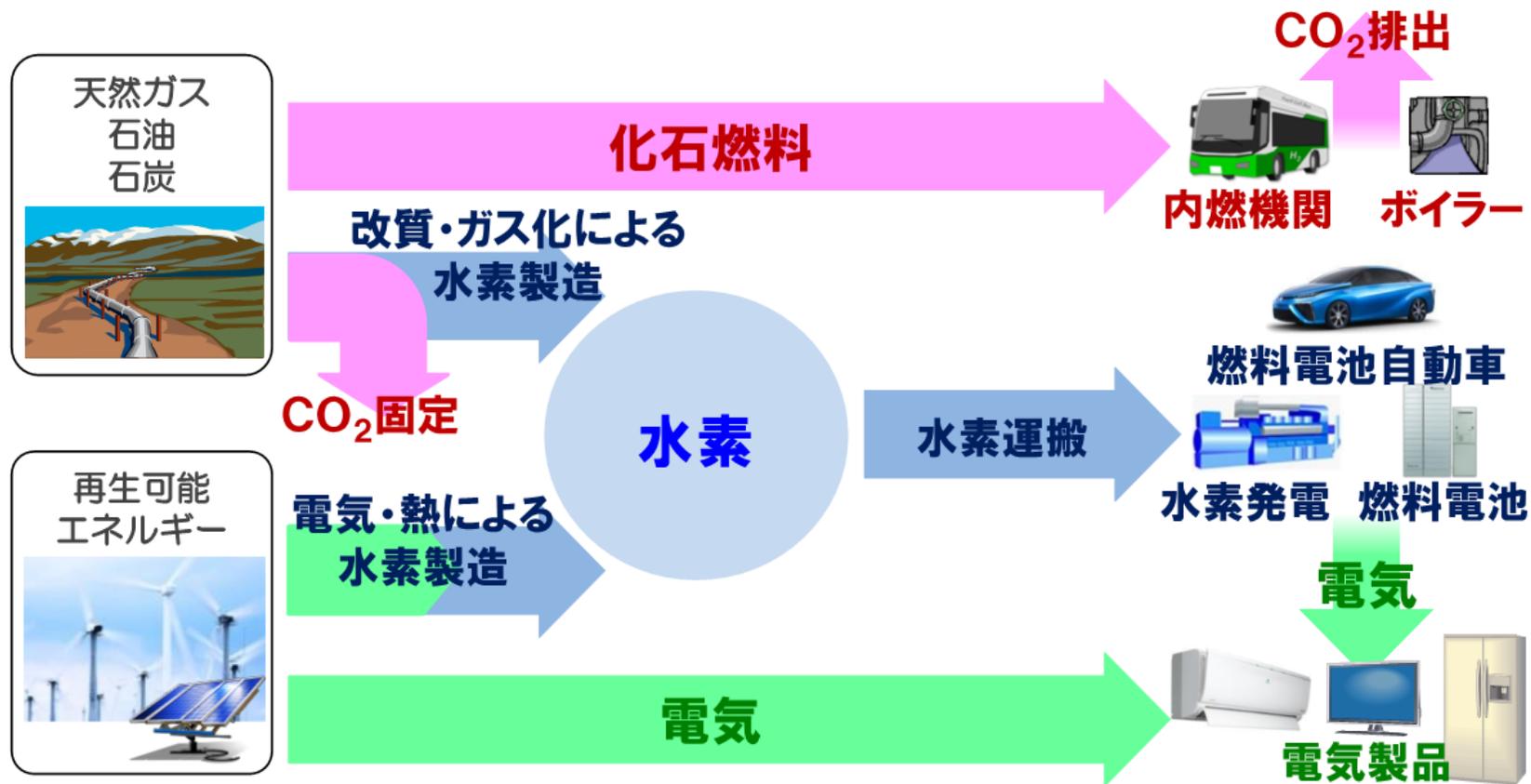
第52回研究会(2)

水素利用 有利な手段なのか？

縮小社会研究会 理事 尾崎雄三

2021年4月11日

水素社会

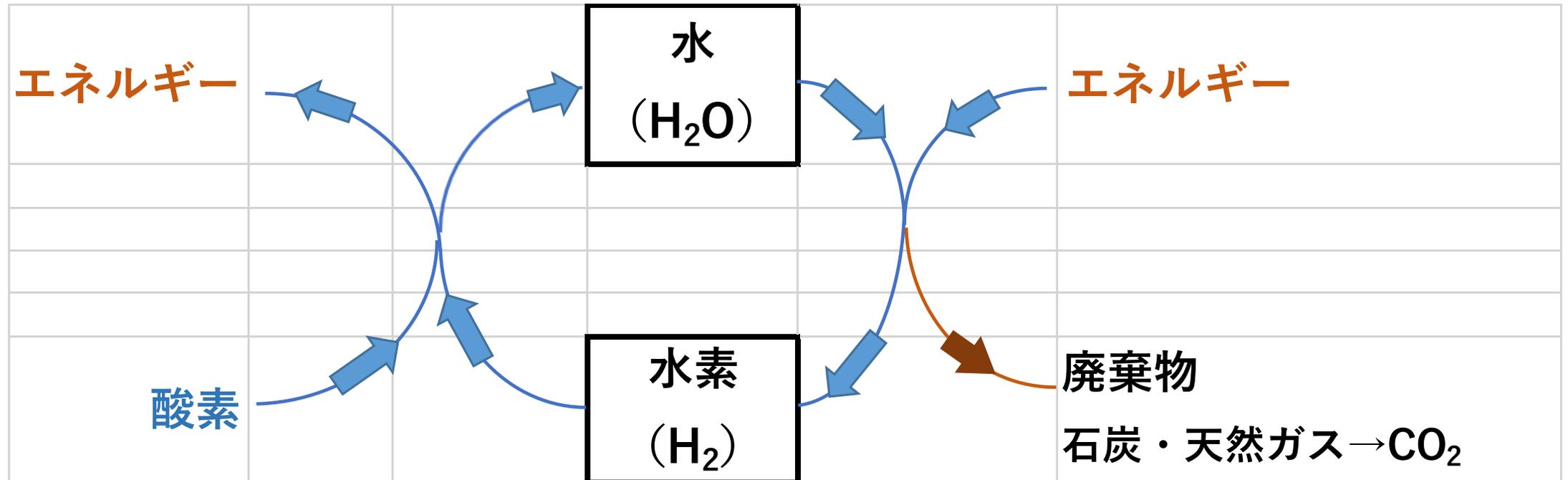


経産省研究開発課

水素利用の意義

- (1) 燃焼しても炭酸ガスを排出しない
「脱炭素社会」に適合, 地球温暖化防止
- (2) エネルギーキャリア(エネルギーの貯蔵・輸送材)
 - ・電力変換して貯蔵, 搬送可能・・・電力輸送⇒送電線のみ
燃料電池(FC)で電力変換
 - ・燃料利用(燃焼発熱量が大)
水素発電, コージェネ
- (3) 化学工業の原料
水素製鉄(還元剤), 炭酸ガスと反応させてメタノール, メタンなど製造
- (4) 水素元素は地球上に大量に存在

水素資源の循環

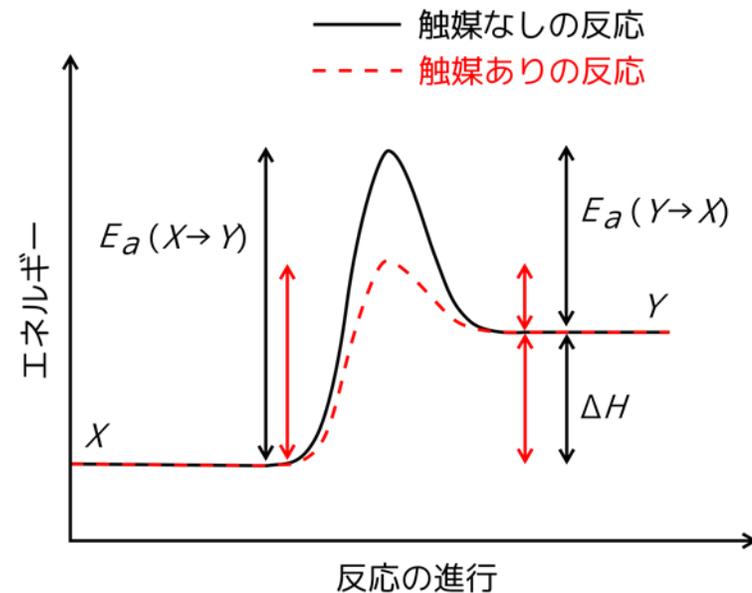


化学反応の留意事項

1. 副反応が起こる。
2. 活性化エネルギーが必要である。

活性化エネルギー: E_a

3. 反応工程ごとに加熱または冷却が必要である。
 4. 反応原料, 生成物の精製が必要であり, 廃棄物が発生する。
- ◆ 2, 3, 4 → エネルギーを消費



日本のエネルギー消費の実状

2018年 (NEDO)

一次エネルギー消費量 19,700 PJ (自給率 8.4%)

最終エネルギー消費量 12,100 PJ

水素の将来目標 1,000万トン+ α

水素の熱量 141.8 MJ/kg 1,000万トン→1,418 PJ・・・11.7%

政府の「グリーン成長戦略」(朝日新聞2021年2月9日)

2050年の電源構成 水素とアンモニア発電 10%

参考: PJ=10¹⁵ J =10⁹ MJ 1 MJ=0.28 kWh

水の電気分解による水素の製造方法(1)

① アルカリ水電解法

70～80℃で水素製造

アルカリ: 水酸化ナトリウム

水酸化カリウム

隔膜使用(改良法) フッ素樹脂など

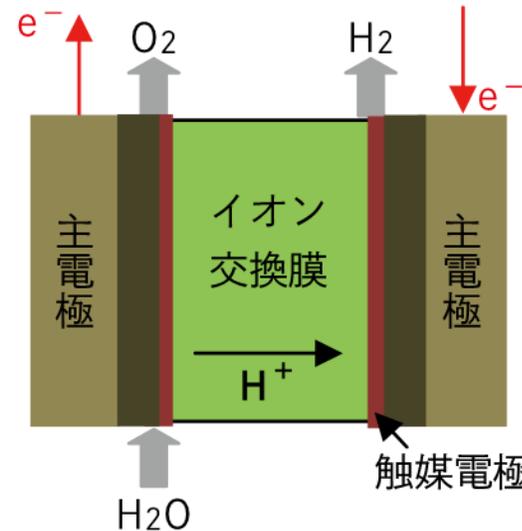
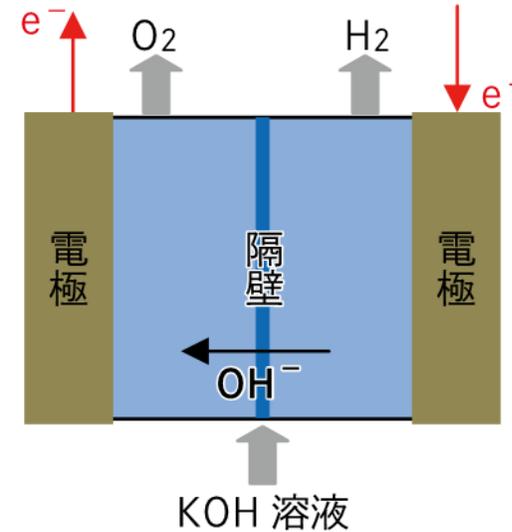
② 固体高分子形電解法

高分子→イオン交換膜

スルホン酸基保有フッ素系樹脂

高温ほど高効率・・・80～150℃

①より格段に効率が良い



NEDO, 水素
エネルギー白書より

水の電気分解による水素の製造方法(2)

③ 高温水蒸気電解法

水蒸気温度: 700~1000°C

(高温ガス炉想定?)

セル: O²⁻-導電性の固体酸化物形

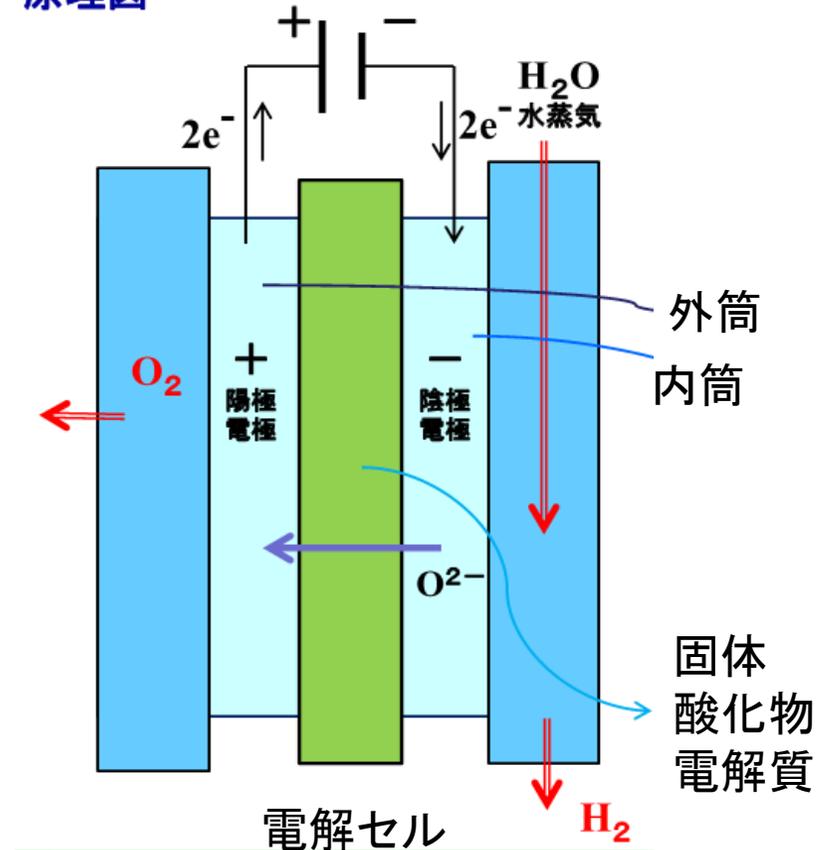
電解セル

セル構成材料

YSZ

(イットリア安定型ジルコニア)など

原理図



松本(九州大)
「水素製造システム」より

電気分解法水素製造のエネルギー効率

種類	温度	効率	
アルカリ水電解法	60-80 °C	73-76%	松本（九州大）
アルカリ水電解法（隔膜法）	60-80 °C	70-80%	
固体高分子形水電解法	80°C	約90%	橋崎
	120°C	94%	
高温水蒸気電解法	700-1000°C (高温ガス炉)	75%	松本（九州大）
		93-95%	嘉藤（JST）

開発段階の水素製造方法

① 太陽光+光触媒による水分解

a)硫化銅/硫化Cd触媒(京大化研他)

赤外線(太陽光エネルギーの46%)利用・・・800～2400nm利用可能

波長1100nm赤外線で外部量子効率 3.8%

b)ニオブ系窒化物触媒(パナソニック)

試作品の屋根取り付け実証実験

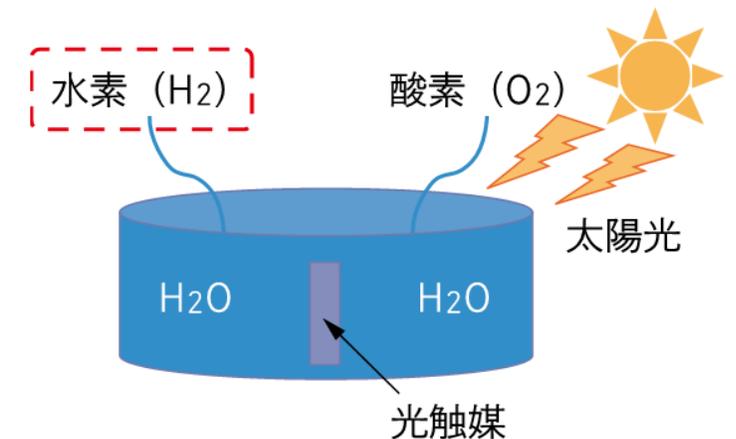
c)ガリウム-亜鉛(Ga・Zn)光触媒(東大)

② 微生物利用「バイオ水素」

光合成細菌, 嫌気性細菌, シアノバクテリアなど使用

・・・バイオマスを分解して水素を発生

→研究段階 効率が低い



NEDO 水素エネルギー白書より

水素の分類

グレー水素

化石燃料を使用して製造した水素・・・炭酸ガス(CO_2)発生

ブルー水素

化石燃料を使用するが、発生する CO_2 にCCSを行った水素

グリーン水素

CO_2 を排出しない水素

水の電気分解 電力源・・・水力発電, 太陽光発電, 風力発電

太陽光＋光触媒, 微生物利用

? 水の熱分解法(IS法)水素 熱源は高温ガス炉→放射性廃棄物
バイオマス, 下水由来水素・・・ CO_2 は発生するが自然循環量

水素の分類(2)

水電気分解法による水素

電力源 火力発電(石炭, 天然ガス)

CCS併用の場合 → ブルー水素

CCSなし・炭酸ガス大気放出 → グレー水素

再生可能エネルギー

グリーン水素

天然ガス水蒸気改質法による水素

石炭部分酸化法・シフト反応による水素

CCS併用の場合 → ブルー水素

CCSなし・炭酸ガス大気放出 → グレー水素

石炭，天然ガスからの水素製造

天然ガス水蒸気改質法

反応温度：約1000°C

触媒：ニッケル系

エネルギーロス：10～20%

石炭部分酸化法・シフト反応

部分酸化反応温度：約1300°C

シフト反応温度・触媒

150～230°C 銅・亜鉛系触媒，白金/アルミナ系触媒

350～450°C 鉄・クロム系触媒

エネルギーロス：水蒸気改質法より大

CCS(1) 炭酸ガス回収・貯留

CCS Carbon dioxide Capture and Storage

工程

- ① ガス中のCO₂の分離・回収
- ② CO₂の輸送
- ③ 圧入・貯留

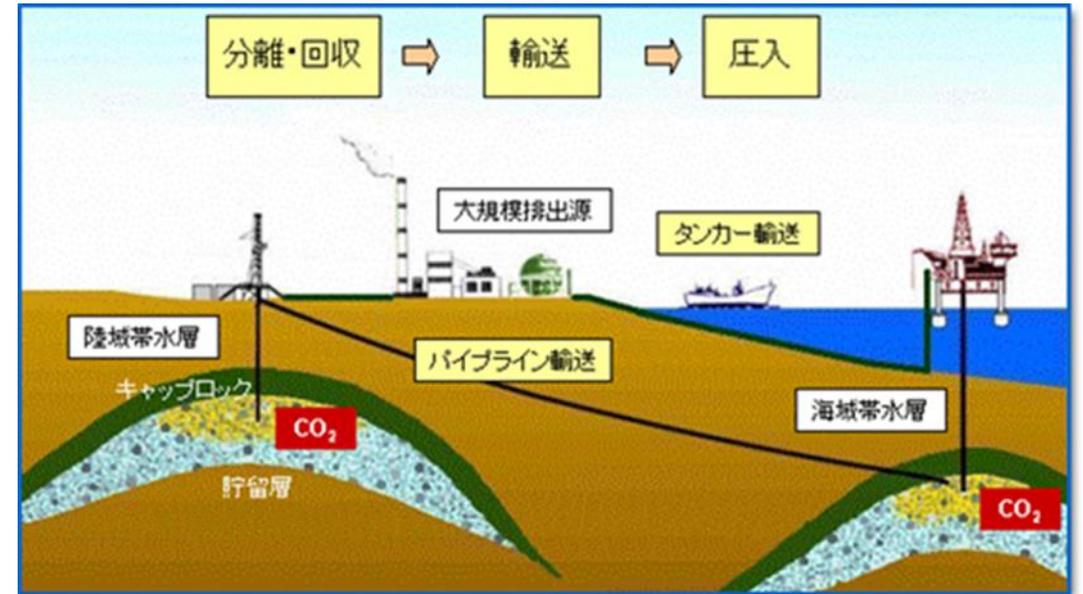
貯留場所 深さ1000m以上

- ・遮蔽層(キャップロック層)があること
- ・遮蔽層の下に貯留層があること

貯留層: 帯水層(水または海水で飽和), 石炭層, 枯渇油・ガス層など

問題点

- ① CO₂再漏出の恐れ
- ② 適地は多くない(日本)
- ③ エネルギー消費・・・石炭火力発電→発電量の約30%消費



(国立環境研究所)

CCS(2)

<分離法>

- 化学吸収法 CO₂は酸性・・・アルカリ(アミン, 炭酸カリなど)液に吸収して分離させる。
吸収液からのCO₂の分離には加熱(110~140°C)が必要
- 物理吸収法 高压下でCO₂を大量に吸収できる液体(PEG ジメチルエーテル等)に
接触, 吸収させる。
吸収液からのCO₂の分離は減圧(加熱)が必要
- 膜分離法 多孔質気体分離膜により分離する。
孔径による篩効果または拡散速度の相違により分離
- 物理吸着法 活性炭やゼオライトなどの多孔性吸着剤により, 物理化学的に吸着させる。
吸着されたCO₂は減圧, 加熱により脱着, 分離
- 深冷分離法 排ガスを圧縮, 冷却し, 蒸留操作により分離する。

<分離段階>

- Post-combustion方式: 石炭等を燃焼させた排ガスからCO₂除去・・・化学吸収法
- Pre-combustion 方式: 約1,300°C, 5.7MPaで石炭をガス化, 洗浄・水成ガスシフト反応後,
脱硫(硫化水素)・脱炭酸ガス処理を行う・・・物理吸収法

水素キャリアー(1)

水素キャリアー

	水素密度 (kg/m ³)	bp (°C)	
液体水素	71	-253	冷却必要
圧縮水素 (35MPa)	23	-	
圧縮水素 (70MPa)	40	-	
アンモニア	121	-33.4	分解必要, 悪臭あり
メチルシクロヘキサン	47	101	分解必要

注)アンモニアは燃料としても使用可能
→「エネルギーキャリアー」

(参考)

アンモニア NH₃

メチルシクロヘキサン(MCH) C₇H₁₄

FCV用水素 国際規格(2012年)

仕様		ISO14687-2
水素純度		99.97%
非水素成分	総炭化水素(C1)	2ppm
	水分(H ₂ O)	5ppm
	酸素(O ₂)	5ppm
	N ₂ 、Ar	100ppm
	He	300ppm
	二酸化炭素(CO ₂)	2ppm
	一酸化炭素(CO)	0.2ppm
	硫黄化合物	0.004ppm
	ホルムアルデヒド	0.01ppm
	ギ酸	0.2ppm
	アンモニア	0.1ppm
全ハロゲン化物	0.05ppm	

水素キャリアー(2) アンモニア



水素からアンモニア合成

ハーバー・ボッシュ(HB)法

触媒: 酸化鉄 $400\sim 600^\circ\text{C}$, $200\sim 1000$ 気圧

改良HB法 触媒: 窒素分子架橋二核モリブデン錯体... 常温, 常圧で合成可能

触媒: $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ru}$... 300°C 以下, $30\sim 50$ 気圧

アンモニアから水素生成

ルテニウム系触媒 (Ru/MgO: Ru 3 wt%)

NH_3 1000ppm以下 $\rightarrow 550^\circ\text{C}$ 以上必要... 反応熱で加熱不要

水素キャリアーとしてのアンモニア

アンモニアの問題

① 原料として純窒素必要 空気から深冷分離法で製造

② エネルギー効率: アンモニア 1トン当たり

消費→製造時消費エネルギー(HB法): **26~30 GJ**

回収・回収水素量 176kg/ton NH₃ ⇒得られる燃焼熱 **25 GJ**

・直接燃焼 ⇒得られる熱量 **22 GJ/ton NH₃**

③ 燃料として使用→直接燃焼時にはNO_x(主としてNO)発生

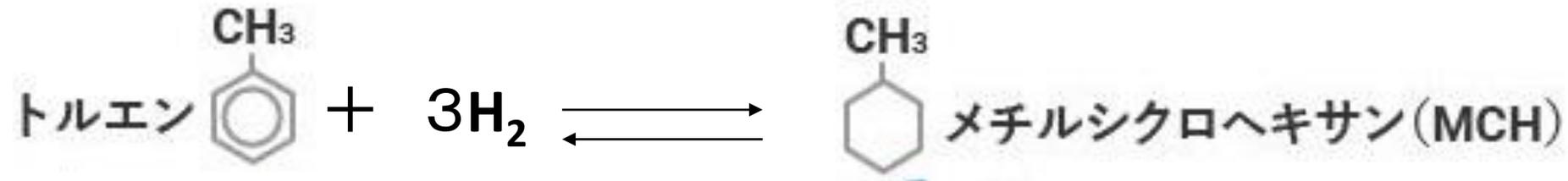
⇒除去必要(排煙脱硝)・・・アンモニア+エネルギー消費

燃焼・熱回収: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

排ガスNO_x除去: $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

◆エネルギー収支はマイナス・・・水素の圧縮・液化輸送ロスとの競合

水素キャリアー(3) メチルシクロヘキサン



トルエンからメチルシクロヘキサン製造

トルエン+水素 →加熱(150~220°C)・加圧(0.7~3MPa)・触媒(Ni系)
→シクロヘキサン生成 →エネルギー消費

メチルシクロヘキサンから水素製造

約400°Cに加熱必要

触媒:白金ナノ粒子担持触媒(千代田化工建設)

水素の28.2%のエネルギー消費(ロス)

まとめ(1)

水素＝二次エネルギー

電力貯蔵が主目的(輸送可能, 再生可能エネルギーの変動吸収)

一次エネルギー源 → 発電 → 水素製造

蓄電・蓄エネルギー手段

A 水素

① 燃料電池

② 圧縮, 液化 → 輸送 → 燃料電池, 燃焼

③ キャリヤー(アンモニア, MCH)製造 → 輸送 → 水素再生 → 燃料電池, 燃焼

B 蓄電池

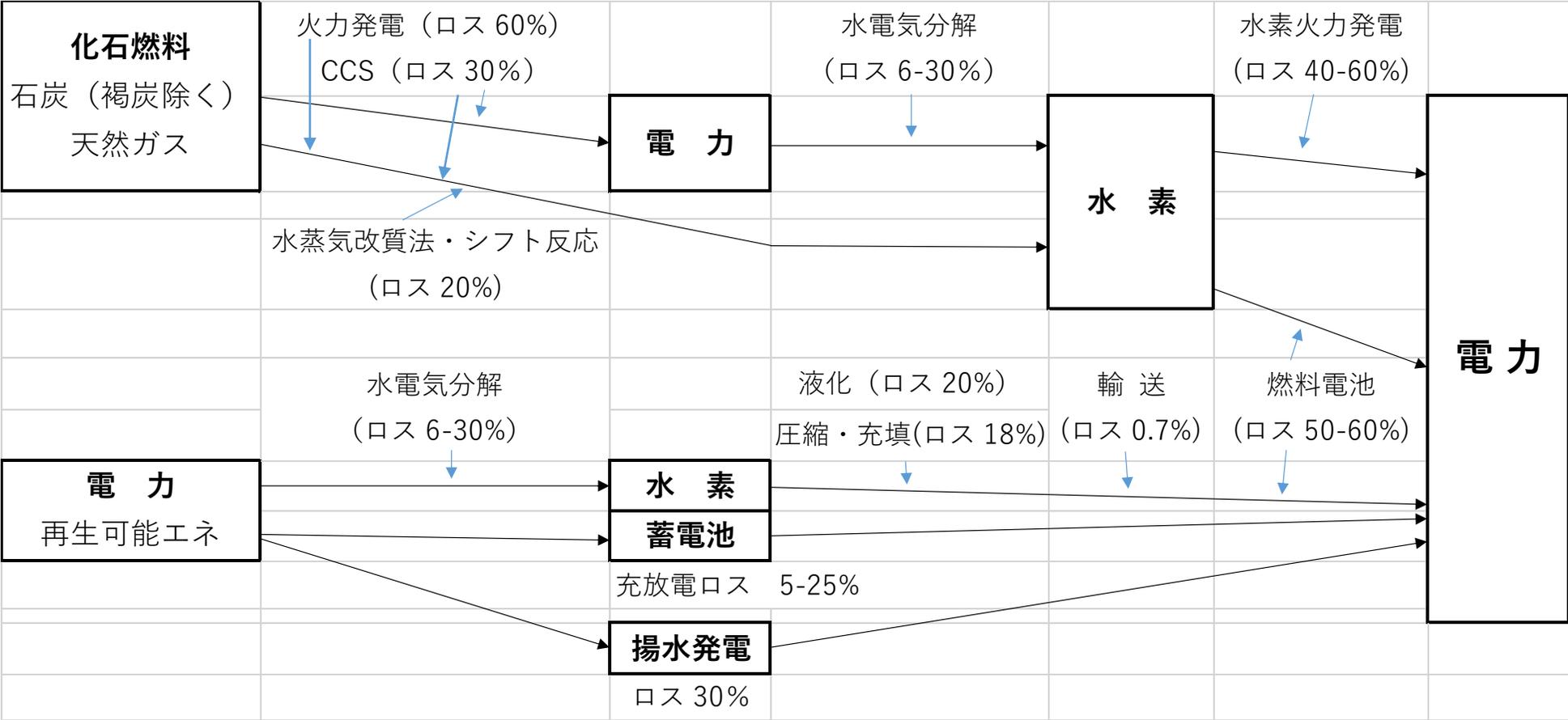
C 揚水発電

電力貯蔵法の比較

種類	効率	充放電回数 (寿命)	エネルギー密度 (Wh/kg)	課題等
燃料電池	40-50%	—	30,000 (水素)	PEFC理論効率 83%
レドックスフロー電池	75-80%	>10,000 (10-20年)	10-20	V価格高騰
ナトリウム・イオウ (NaS)電池	90%	4,500 (10年)	110	加熱 (300°C) 要
リチウムイオン電池	95%	3,500 (10年)	120	火災
全固体電池	(>95%)	> Liイオン電池	250-500	開発中
鉛電池	87%	4,500 (5-10年)	35	
ニッケル水素電池	90%	2,000	60	
揚水発電	70%	—	—	下部調整池設置 送電設備

(注) 電池の効率: 充放電効率(クーロン効率) 充電時のロス含まず

効率(ロス)比較



水素: 輸送できるがロスが大きい

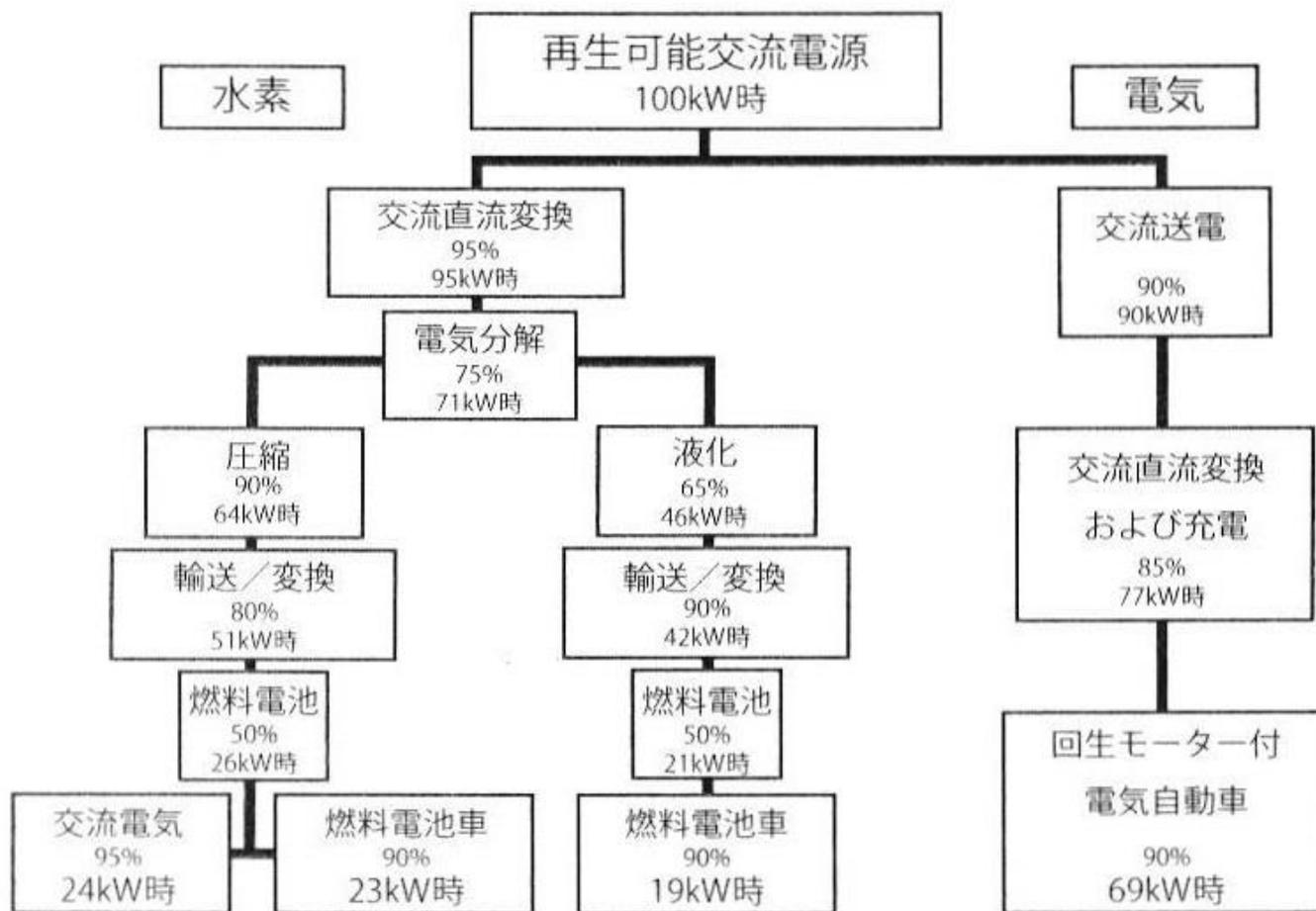


図 3-2 自然エネルギーから水素をつくり発電した場合のエネルギー損失 (Ulf Bossel, 2005 より)

まとめ(2)

水素の問題

- ① 分子が小さく, 漏洩しやすい。 水素風船
- ② 爆発限界が広い一方で臭気付加が難しい。 ヒンデンブルグ号事件
- ③ エネルギーの損失が大きい。
金属の水素劣化→「ない」との実験結果・・・九州大・産総研(2010年)

水素社会 限定的利用

- なぜ推進？
- ① 日本のエネルギー資源不足
 - ② 産業界の期待
脱炭素の要請, 新ビジネス, 製鉄
いったん始めると止められない

どうすればいい？

持続可能性の3要件(H・デイリー)

- (1)「再生可能な資源」の持続可能な利用速度は、その資源の再生速度を超えてはならない
- (2)「再生不可能な資源」の持続可能な利用速度は、再生可能な資源を持続可能なペースで利用することで代用できる速度を超えてはならない
- (3)「汚染物質」の持続可能な排出速度は、環境がそうした汚染物質を循環し、吸収し、無害化できる速度を上回ってはならない

どうすればいい？

省エネあるのみ

- ・ 政治への働きかけは継続
- ・ 情報の拡散－市民への働きかけ
- ・ できることの実行・・・アーミッシュ並は無理

現在は無駄が多すぎる――無意識の資源とエネルギーの浪費

食料：化学肥料，農薬，エネルギーを消費して栽培，流通し，大量に廃棄

水：水洗トイレでの水道水使用は犯罪的・・・「湯水のごとく」は過去の話

住宅：断熱があまりにも不足

衣料：二度と着ない衣料が家庭に大量保存

車：1人乗車があまりに多い・歩ける距離でも車利用

等々

ご清聴ありがとうございました。

縮小社会研究会 理事

尾崎雄三

ozaki0811@nifty.com