

「有機ハイドライド」が拓く水素社会

市川 勝 (北海道大学教授、理学博士)

聞き手／高橋孝輝 (サイエンス・ライター)

「有機ハイドライド」とは？

—— 市川さんが提唱している「水素社会」論は、単にエネルギー源を石油から水素に替えようというものではありません。「有機ハイドライド」なる物質を媒介にして、水素エネルギーの貯蔵、輸送、流通システムという水素社会のインフラを構築しようと主張している点に、最大の特徴があるように思えます。

そもそも「有機ハイドライド」とは何か、ということからお話いただけますか？

市川 「有機ハイドライド」は、「水素を大量に含む有機物」という意味からのネーミングで、身近なものでは、ベンゼンが水素と反応して得られるシクロヘキサンとか、ナフタレンと反応したデカリンなどがあります。どちらも常温で液体の、基本的には灯油とか軽油と同じような特性と性状を持っている物質で、シクロヘキサンはナイロンなどの化繊原料や有機溶媒として、デカリンは航空機用の高性能燃料として用いられています。

—— 触媒を研究されていた市川さんが、その有機ハイドライドに着目したのは……？

市川 前回お話した、10年前に始めたゼオライト触媒によるメタン（天然ガス）からの石油合成の研究がそもそもの



始まりだったのです。

その研究は試行錯誤の末、5オングストローム（1,000万分の5ミリ）程の微細な孔を持つ多孔質セラミクス触媒、「MTB触媒」の開発として実を結びました。そのMTB触媒を使うと、750℃、5気圧の環境下で、メタンからベンゼンやナフタレンが大量かつ効率的に合成されてくるのです。反応が速いこと、得られる物質中の90%以上がベンゼンとナフタレンで、余計なものがないことなど、画期的な触媒でして、経済性から言っても十分工業化可能な技術であると

思われました。

ただ、これも前回お話したように、このMTB触媒が完成した90年代後半は石油から作る安価なベンゼンが余っており、石油化学業界からはほとんど注目されませんでした。注目されだしたのは5年ほど前、燃料電池がよいよ実用段階を迎えようとしていた時期です。

MTB触媒はメタンからベンゼンを合成する過程で、同時に大量の水素を発生させます。しかもCO₂を全く発生させずに、水素を製造できる。燃料電池は水素の燃え滓として水（水蒸気）しか排出

しない、クリーンな電力発生装置です。ところが、燃料となる水素を作る過程でCO₂を発生させては、本当にクリーンなシステムとは言えません。私が開発したMTB触媒を使った水素の製造プロセスは、まさしくCO₂を排出しないグリーン水素の製造法として、研究者やマスコミから注目されたわけですね。

それはうれしいことでしたが、しかしある時、では(今や副産物となった)ベンゼンはどうするのかという質問を受けたのです。そこで考えたのは、燃料電池時代、水素エネルギーを中心に利用する時代に、ベンゼンを水素の運び手(キャリア)にすることを、いわば“偶然に”思いつきつきました。このとき、初めて、私の研究が水素社会とのつながりを持つことになったのです。

ベンゼンが水素の“容れ物”になる!?

市川 そのアイデアというのは、水素を貯蔵したり、遠くに運ぶ場合に、ベンゼンと水素を化学結合させた状態、つまりシクロヘキサンにする、というものでした。シクロヘキサンというのは、冒頭でお話しした有機ハイドライドの一種ですね。またMTB触媒で、ベンゼンと一

緒に得られるナフタレンも同じように水素と化合させてデカリンとして水素を貯蔵できる。デカリンも、冒頭でお話ししたように有機ハイドライドの一種です。

つまりベンゼンやナフタレンを水素の“容れ物”として使う、有機ハイドライドの状態にして水素を貯めたり運んだりするというのが、その時の私のアイデアの核心だったわけです。

—— “容れ物”とおっしゃいましたが、ベンゼンとかナフタレンといった液体に、そんなに簡単に水素を“出し入れ”できるのですか？

市川 これは中学校の教科書にも書いてあることだと思いますが、1分子のベンゼン(C₆H₆)に3分子の水素を化学結合させると1分子のシクロヘキサンになりますし、1分子のナフタレンに5分子の水素を結合させると1分子のデカリンができる(図1)。この過程は可逆的です。

具体的に言うと、ベンゼンやナフタレンは、水素と一緒に摂氏100度から250度の温度で白金やニッケルといった触媒のあるところでは、シクロヘキサンやデカリンになる。逆にシクロヘキサンやデカリンは、250℃から350℃の温度では、高速で水素を放出してベンゼンやナフタレンに戻ります。

—— なるほど。しかし量的にはどうですか。ベンゼンやナフタレンには、具体的にはどれだけの量の水素が“入れられる”のでしょうか。

市川 たとえば1キログラムのベンゼンやナフタレンに貯蔵できる水素の量は、800リットル(常温・常圧)以上にもなります。常温・常圧で800リットルの水素といえば、トヨタ自動車などが採用しているPEM(プロトン交換膜)型燃料電池を搭載した自動車だと、7~8キロは走らせることができるだけの水素量です。

ちなみに、その800リットルの水素がベンゼンやナフタレンと完全に反応する、つまり有機ハイドライドとして貯蔵される前後で、その容積はそれほど変わりません。

—— つまり1リットルの牛乳パックに入れた有機ハイドライドには、800リットル以上の水素を“入れられる”ということですね。ちょっと驚くほどの量ですが、水素社会との関連で言うと、そのことはどんな意味を持っているのでしょうか。

どうやって水素を運ぶか

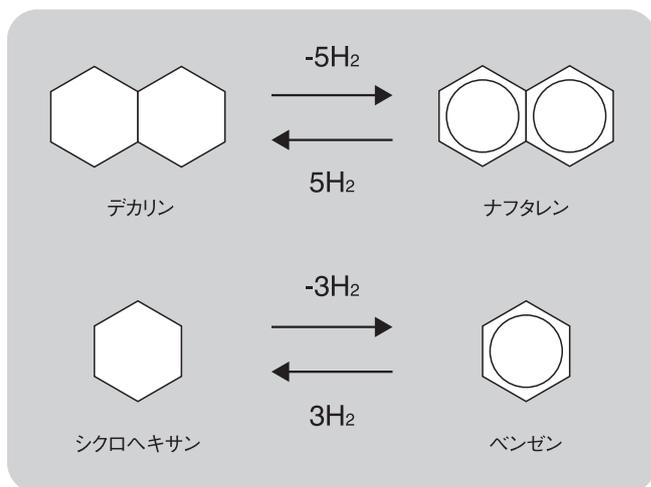
市川 非常に大きな意味を持っていると私は思います。

というのも、前回の「グリーン水素とブラック水素」のお話の中でも触れたように、水素という物質は、軽量でエネルギー密度が高く、エネルギー源として大きなメリットを持つ反面、気体で取り扱いが難しいところもある物質です。その難しさというのは、貯蔵や保存、輸送という「流通(インフラ)」の問題ということになるのです。

これはどういうことかと言いますと、たとえば水素を持ち運ぶ「容器」の問題があります。

水素は常温・常圧では非常に希薄なガ

図1 有機ハイドライドを利用する水素貯蔵・供給の化学反応



スですから、そのままでは持ち運びにはとてつもなく大きな容器が必要になってしまいますので、通常は圧力をかけて縮めて高圧タンクに閉じ込める、さらには低温にして液化水素として運ぶ方法がとられます。今、国内で市販されている燃料電池自動車に搭載されている水素の高圧タンクですと350気圧ですが、アメリカやカナダではすでに700気圧もかけた高圧タンクが使われています。タンクを炭素繊維で巻くなどいろいろと強度を上げる工夫はしていると思いますが、700気圧水素といったら爆弾と同じですから、事故などで爆発したら大変なことになりかねません。

また、液化水素にした場合、容積は常温・常圧の水素と比べると最大1万分の1くらいにまで小さくできます。しかし液化するために大量のエネルギーを投入する必要があり、運ぶための低温容器の保冷ロスや、使う時水素ガスに戻すためのエネルギーまで計算に入れると、持ち運ぶ水素の50%近いエネルギーを消費してしまうとされています。このため、ロケット燃料など大量輸送などに使う場合を除いて、水素の貯蔵・運搬技術として一般自動車用にはコスト的に割に合いません。

「漏れ」の問題もあります。液化水素タンクの場合ですが、1日あたり全体の数%から10%も漏れだしてしまっている。研究室で使う小さなタンクですと、下手をすると1日持ちません。

—— そういう問題を抱えていては、水素は研究や開発段階での利用はともかく、社会の基盤的なエネルギー源としては使いものになりませんね。

市川 ええ。水素社会構想や水素エネルギーの活用や普及に向けての問題には、他にも、どうやって(どこで)水素を作るか、水素社会に十分な量の水素を確保できるかという技術課題があります。しかし実は、貯蔵や輸送をどうする



高橋孝輝氏

か、どうやって運ぶかというのが最大の課題になっている。煎じ詰めると、その流通(インフラ整備)の問題さえ解決できれば、水素社会を実現するための課題の多くが解消されると思うのです。

高すぎる現在の水素流通コスト

市川 脇道に外れるようですが、ちょっとだけ「水素社会で必要とする水素の量」の問題を見てみましょうか。

資源エネルギー庁の推計によれば、水素を燃料とする燃料電池自動車の普及台数は、2010年で5万台、2020年で500万台と試算されています。これは自動車の全普及台数の1割ほどの数字ですね。その時、自動車燃料として必要になる水素の量は、今現在の国内の水素の販売流通量、年間2億立方メートルの50倍から100倍になるとされています。100倍とすると年間200億立方メートルということになるわけです。

—— 今の水素使用量2億立方メートルというのも将来の200億立方というのも、どちらも実感しにくい量ですが……。

市川 現段階のPEM型燃料電池自動車1台が500キロ走るのに必要な水素燃料の量が56Nm³(56,000リットル)ほどですから、200億Nm³という(“燃費”が変わっていないとして)、燃料電池自

動車500万台が1台あたり年間40,000キロほど走れる量ですね。一方で、現在の水素使用量2億立方メートルは、シリコン製造とか光ファイバー製造などのハイテク産業や特殊金属材料や化学産業向けの用途でして、燃料電池自動車用の需要は全く入っていません。この先の水素社会や燃料電池社会に向けて、新しく、200億立方メートルという量の水素が必要になるということなのです。

しかしここで私が言いたいのは、実は国内に製造されている水素は今すでに、年間200億立方メートル以上あるということなのです。石油精製や製鉄産業、塩電解工場において、それだけの量の水素が発生している。それを私たちは水素の「潜在的供給可能量」と呼んでいるのですが、2020年段階の燃料電池自動車のために必要な水素の量は、今すでに国内で作られているわけなのです。

その多くが利用されず、「潜在的供給可能量」とどまっているのはなぜか。もちろん燃料電池の実用化が始まったばかりで、燃料(エネルギー源)としての水素の需要がないというのが最大の理由ですが、それよりも水素を経済的に運搬する方法がないため、製造された水素は工場内で自家消費されているのです。また、石油に代わるエネルギーとして注目され始めてから30年近く、水素の普及が進んでこなかったことには、その流

通コストの高さもあったように思えるのです。

というのも、石油精製コンビナートや製鉄所、塩の電解工場などは、みな遠隔地域に偏って立地しています。ですから発生した水素をエネルギーの最大需要地である大都市にまで持っていかねばなりません。今ですとその運搬コストが高いのです。現在、工場出荷時の値段が水素1立方メートル当たり、20円ほどです。しかし種子島から発射されるH2Aロケット用の液体水素の値段は、1立方メートルあたり500円。大学など研究機関で小分けしたものを購入する場合には1000円にもなります。大量運搬による高圧タンク水素でも、100円から150円くらいになります。

つまり水素は貯蔵が難しく、輸送が難しいからユーザー価格は高くなります。要するに水素の製造価格よりは、輸送・流通インフラに問題がある、言い換えれば、水素の貯蔵や運搬技術開発にはビジネスチャンスが大きいということです。

水素社会になれば流通インフラも整備されているはずだから水素も安くなる、という説明のしかたもあると思います。ニワトリが先かタマゴが先かという論法ですが、私は、その流通インフラの問題をクリアしないと、水素社会は絶対実現しないと考えています。今構想されている水素社会とは、燃料電池が全国の各家庭や集合住宅、公共施設、オフィスビル、各工場に配置され、自動車も燃料電池車となって水素を燃料にするというものです。すると、安全かつ効率的で安価な水素のデリバリーが絶対の前提になる。どうしても流通インフラの整備が、次の水素社会に進むための不可欠のステップになるのではないのでしょうか。

そしてそこまで考えると、大量の水素の“容れ物”として利用することができる有機ハイドライドが、水素社会にとって非常に大きな意味を持っていると確信



市川 勝氏

(1942年東京生まれ。北海道大学触媒化学研究センター教授、理学博士。「有機ハイドライド」を利用した水素エネルギーの貯蔵、輸送、流通システムを提唱。燃料電池を柱とした「水素社会」を実現可能にする具体的アイデアとして注目されている)

することができたわけです。

水素キャリアとしての有機ハイドライド

—— 有機ハイドライドによる水素流通インフラの構築ということですね。

市川 はい。有機ハイドライドを水素のキャリアとし、水素を有機ハイドライドの形で流通させるということです。

流通ということを考えた時、いちばん重要なことは「液体」であるということなんですね。19世紀までエネルギー源の主役だった石炭が、20世紀に急速に石油に取って代わられたのは、石油が液体で取り扱いが容易で運びやすく、どんな形にでも変えることができたからというのが理由のひとつです。またガスも、パイプラインとかガス管網といった独自の流通インフラが必要になるという意味で普及しにくい。ですから第1には、有

機ハイドライドが常温・常圧で液体であるということで、水素のキャリアとして有望だと判断したわけです。

—— 有機ハイドライドの貯蔵、輸送法としての安全性、物質としての安全性はどうなのでしょう。

市川 有機ハイドライドは、芳香族炭化水素に水素を化学的に結合させた物質ですから、化学的に極めて安定した物質で、触媒とある程度の熱の存在がなければ水素を放出したりはしません。とりわけナフタレン類の水素化物、デカリン類は無毒で気化もほとんどせず、灯油以上に安全で取り扱いが容易な物質なんです。ですから、持ち運び容器に耐高圧性とか冷却装置といった特殊な装備を必要とせず、現在のガソリンや灯油を扱う設備や仕組みで流通させることができます。有機ハイドライドは石油精製所から大量に流通市販される製品です。コスト的にも、

今、有機ハイドライドはkg 100円程度でして、普及時には石油と同程度かもっと安い値段で、流通させることも可能なのではないかと思います。

—— 一般の消費者はすると、たとえばガソリンスタンドなどから有機ハイドライドを買ってきて、あるいは配達してもらって、燃料電池の燃料タンクなどに入れて使うことになるわけでしょうか。

市川 そうですね。消費者側からすると自動車の場合を含めてガソリンや灯油と同じ感覚で使うことができると思います。ただ、脱水素したベンゼンやナフタレンは再び水素キャリアとしてリサイクルして使うものですから、燃料の水素を使い終わった有機ハイドライドを回収し、リサイクル利用するということになるでしょうね。

それから、高压タンクで流通させた場合とは違って、有機ハイドライドでは水素を取り出す時に、熱エネルギーを投入しなければなりません。200℃から300℃の熱をかけることになり、その熱

を確保するため、现阶段の燃料電池の発電システムですと全発電電力の6%程度を投入する必要があると考えられます。しかし燃料電池では、水素と酸素の結合反応で発生する熱を利用できます。また、将来的には、有機ハイドライドの脱水素に、ガスタービン、SOFC（高温酸化物型燃料電池）の高温排熱を利用することも検討されていますから、エネルギー損失ははるかに小さくなると思いますよ。

有機ハイドライドの優位性

—— 水素の“容れ物”、つまり水素キャリアとしては、高压タンクや液体水素ばかりでなく、かつて「水素吸蔵合金」というものも期待されていたと思いますが……？

市川 水素を金属と化学結合させる、「水素貯蔵合金」とか「メタルハイドライド」と呼ばれているものですね。メタルハイドライドも、有機ハイドライドと同様、水素を化学的に結合させるもので

すから、物理的な安定性や簡便性では高压タンクや液体水素より優れています。

また、詳しい貯蔵メカニズムはまだわかっていないのですが、最近ではカーボン・ナノチューブという新素材が水素キャリアになることが知られています。

以上に加えて、従来からある常温や低温の高压タンクが来るべき水素社会の水素キャリアとして期待されているわけですが、私はその中で有機ハイドライドが最も先頭を走っていると考えています。水素キャリアの貯蔵・運搬性能を比較する基準として、装置全体の重量に対する水素の貯蔵量割合（重量水素含有率：単位 wt%）というのと、装置全体の大きさ（容積）に対する水素の貯蔵量割合（容積水素含有率：単位 kgH_2/m^3 ）との二つがあります。両方の性能数値とも大きい方が、好ましい水素キャリアということになります。米国エネルギー省（DOE）や米国自動車工業会（USCAR）が定めた、来るべき燃料電池自動車向けの水素キャリアに必要な性能目標値をクリアしているのは、これまでのところこの有機ハイドライドただ一つなのです（図2）。今後、大きな技術的ブレイクスルーがないとは言えませんが、今水素社会を構想する上で基盤とすべき水素キャリアとしては、有機ハイドライドが最も現実的で、また優れていると考えているわけです。

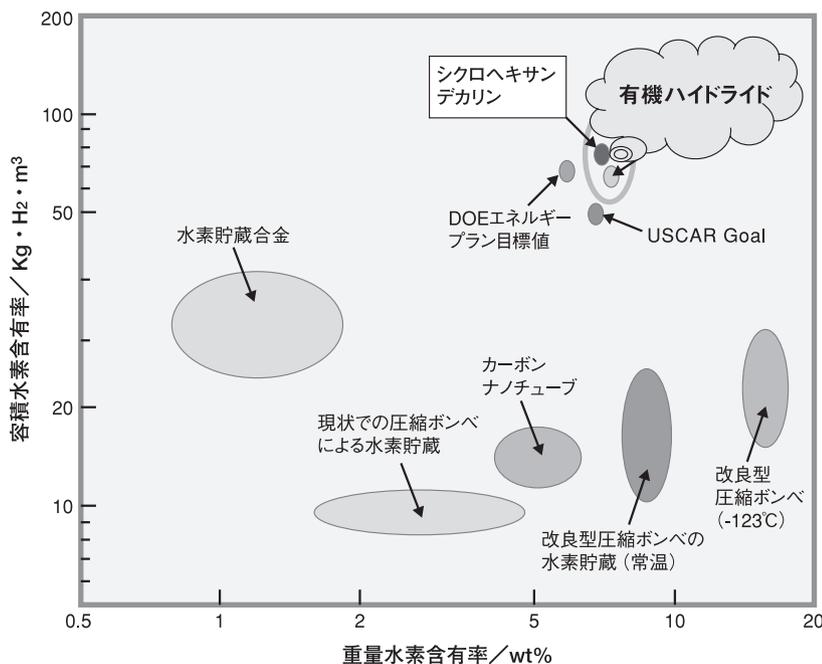
—— 水素吸蔵合金は重量水素含有率があまりに低いようですね。自動車などに搭載する場合、重さは天敵ですから、かなり苦しいということがよくわかりました。さて次回は「シクロヘキサノール」や水素社会が必然的に招来する「分散化社会」など、有機ハイドライド、水素を軸にした社会システムのお話をうかがいたいと思います。ありがとうございました。

（いちかわ・まさる）

（たかはし・こうき）

写真／円山幸志

図2 水素貯蔵・供給媒体の能力・性能比較



出典：市川 勝「燃料電池自動車に向けての水素貯蔵・供給インフラ技術開発」
 (『自動車技術』vol.57 No.1 掲載論文)