

水素・燃料電池マーケティング・ブック

HYDRHYTHM

2010 Vol.3

ハイドリズム

ブルーオーシャンを目指す者たち

特集

水素エネルギー開発の世界最先端地域：福岡

協調と競争で市場化果たした日本の家庭用燃料電池

液産・液消の伊ワタニ液化水素事業

世界の水素・燃料電池開発動向

検証・水素キャリア最前線

水素マーケティング／関連機器マーケティング

GAS REVIEW

次世代水素キャリアの可能性を探る

水素をエネルギー貯蔵媒体として利用するためには、安全かつ容易な条件で運搬・輸送出来なければならぬ。水素キャリアとなる貯蔵媒体も、資源的に豊富で環境負荷が小さく、スピーディに水素の出し入れが行えることが求められる。高圧・極低温貯蔵に替わる次世代キャリアには、どんなものがあるのか。ここでは海中に無尽蔵の資源量を持つマグネシウムを利用した水素化マグネシウム(MgH₂)と炭化水素系で高い貯蔵効率を誇る有機ハイドライドについて取り上げる。

Mg(マグネシウム)とバイオマスから造る水素で

水素キャリア、水素化マグネシウム(MgH₂)を作り出す

MgH₂製造とそのリサイクル技術、燃料電池等への水素利用の「海の幸、山の幸プロジェクト」を提唱するバイオコーク技術

海水中に無尽蔵に存在するマグネシウムを取り出して、更に、製造したそのマグネシウムとバイオマスから製造した水素を直接反応させてMgH₂(水素化マグネシウム)を作り出す。MgH₂は化学的に非常に安定な物質である為、安全かつ容易に輸送・貯蔵ができるという利点がある。

必要な場所に必要な量の水素を、MgH₂と水を反応させる加水分解法により生成し、燃料電池に供給して、非常用電源やコミュニーターカーなどに使用する「グリーン水素社会の構築」を提案しているのがバイオコーク技術(本社・東京都港区海岸。上杉浩之社長)である。同社は水素貯蔵合金の研究者である北海道大学の秋山友宏教授と共にMgH₂の工業化に世界で初めて成功した企業であり、その

水素製造法と、木質バイオマスを熱分解した後、タールフリーのクリーニングガスと炭化物に変換する「木質バイオマスを全量燃料にするパイロキッキング技術」の開発」で昨年6月に九州大学の林潤一郎教授と「平成21年度の環境大臣賞」を授賞している。

原料は全海水中に1800兆トン存在するマグネシウム

「水素エネルギーを有効に、かつ世界規模で利用するためには、安全・高密度で水素を貯蔵・輸送できる安価な水素貯蔵媒体の開発が必要。マグネシウム系水素貯蔵材料は水素貯蔵量が高く、マグネシウム原材料は地殻や海水中にほぼ無尽蔵に存在し、世界中で生産・利用ができるなどの

メリットがある」と語るのは工学博士でもあるバイオコーク技術の上杉社長だ。上杉社長は2002年に川崎製鉄を定年退職した後、06年3月にバイオコーク技術を設立した。川崎製鉄では現場での製鋼技術担当から環境関係の研究開発に携わっていたという。

マグネシウム系水素貯蔵材料の水素貯蔵量は7Gtaseq(110kgH₂/m³)。海水中には1.3kg/トン、全海水中のマグネシウムの総量は約1800兆トンと、無尽蔵とも言える量が存在する(一方、地殻からはCaCO₃、MgCO₃を原料とする熱還元法により、世界の8割以上のマグネシウムが中国で生産されている)ことから原材料には事欠かない技術開発と将来の実用化といえる。

MgH₂製造方法にはジエチルマグネシウムMgEt₂の熱分解により合成す

る方法(MgEt₂→MgEt₂+2C₂H₄)とマグネシウムと水素を直接反応させて得る方法(Mg+H₂→MgH₂;ΔH=-74kJ/mol)があり、前者は得られるMgH₂の反応性が高く、取扱いが難しいという実用化に際しての欠点がある。北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センターの秋山友宏教授は、MgH₂の直接製造法として燃焼合成法、HCV D、そして熱的平衡法を開発した。バイオコーク技術とのMgH₂の工業化に際して採用しているのは熱的平衡法による量産技術だ。

秋山研究室は1992年からMg合金の燃焼合成技術によるMgH₂製造法の開発を開始している。その時に使用したマグネシウム水素化炉を用いて各種条件下での合成実験を行い、02年に繊維状MgH₂の合成、05年に粒状MgH₂の合成に成功した。この成果を実用化するべく秋山研究室とバイオコーク技術はその後MgH₂の工業生産技術の開発に着手した。その際の水素化炉の規模は、秋山研究所の1バッチ当たり20g程度のラボ実験規模の250倍のスケールアップを図った5kg規模である。実験炉の設計、操業技術の開発については06年7月から検討を開始し、07、09年度の関東経済産業局の中小企業新事業活動支援等補助金を受けて開発をスタートさせた。

MgH₂からは従来の水素吸蔵合金の9.5倍の水素を生成 オンデマンドで供給するマグ 水素リアクター

パイオコーク技研ではさらに、MgH₂から水素を生成、オンデマンドで供給する加水分解装置（マグ水素リアクター）も開発している。MgH₂は水との反応により水素を生成する（ $MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2$ ）。ここで注目されるのは、MgH₂が持っている1分子の水素と水の1分子の水素も取り出して2倍の水素が得られる事。基本的にMgH₂ 1gから1.8ℓの水素が生成でき、この数量は、従来の水素吸蔵合金比9.5倍であるという。

マグ水素リアクターのプロセスとは、



パイオコーク技研・上杉社長

a. 水素（発電）の需要に応じて、装置の上部に配置した貯水槽の水が導管を通して、下部に配置した反応槽の底部から槽内に注入される。

b. 反応層にセットされた燃料管内のMgH₂と加水分解反応により水素が生成し、水素取り出し口から湿分除去器を通して燃料電池に導入されて発電する。

c. 水素の需要に応じて、カートリッジにセットされたMgH₂の反応面積に対応した水準を保持しながら加水分解反応が進行する。

d. 水素（発電）の需要が無くなれば、反応槽内の水素分圧が高くなり、槽内の水面に圧力がかかり、水は導管を通じて上部の貯水槽に押し上げられる事により、水を断ち、加水分解反応が終了する。

というもの。「このマグ水素リアクターの最初の御客様は防衛省技術研究本部殿であり、マグ水素リアクターと燃料電池を組み合わせた教育キット用として、工業高校、工業高等専門学校等へ既に7台の納入実績がある。直近では、大手電機メーカーに納入したばかりだ」（上杉社長）。

MgH₂を使った燃料電池システムは、ベンチャー企業FCR&D（神奈川県相模原市）との共同開発である。また、ポータブル電源（非常用電源）、清掃用ブローア、芝刈り機、一人乗り用ビークルや歩行困難者用ビークル、介護用電動椅子等のコミュニターカー向けとしても開発中であり、一人乗りコミュニターカーは早稲田大学、

スズキ等と共同開発に取り組んでいるものだ。

水素を取り出した後のMgH₂はリサイクルが可能

「加水分解によりMgH₂から水素を取り出した後のMg(OH)₂、また脱水したMgOを再利用、もしくは再生しなければ実用的なシステムとはいえない」と上杉社長はMg(OH)₂やMgOのリサイクルについても言及する。

MgO、Mg(OH)₂は化学薬品としての用途が多く、全世界の使用量は年間数千トンと見られている。主な用途は建築用モルタル添加剤、薬剤（緩下剤等）、耐熱レンガ、プラスチックや合成樹脂等への添加剤などである。またMg(OH)₂、MgOは温暖化ガスの二酸化炭素（CO₂）と反応して炭酸塩を生成する（ $Mg(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 + H_2O$ 、 $MgO + CO_2 \rightarrow MgCO_3$ ）ため、CO₂の安全で経済的な固定剤としての役割も担う可能性も高く、CO₂貯留技術に変わる技術としても注目されるのである。

工業的なマグネシウムの生産方法としては、無水（濃縮）MgCl₂の電気精錬、もしくはFeS触媒を加え1200〜1500℃での熱還元法が主流だ。パイオコーク技研は水素プラズマ炉によるMg(OH)₂もしくはMgOからMg、更にはMgH₂への直接還元プロセスを実験検討中だ。また熱プラズマ法では2000℃以上の高温が容易に得られ、解離した水素

ラジカルによる強力な還元作用によりMg(OH)₂、MgOを還元し、その後の水素雰囲気下でMgH₂を直接製造するプロセスの開発も進めている。

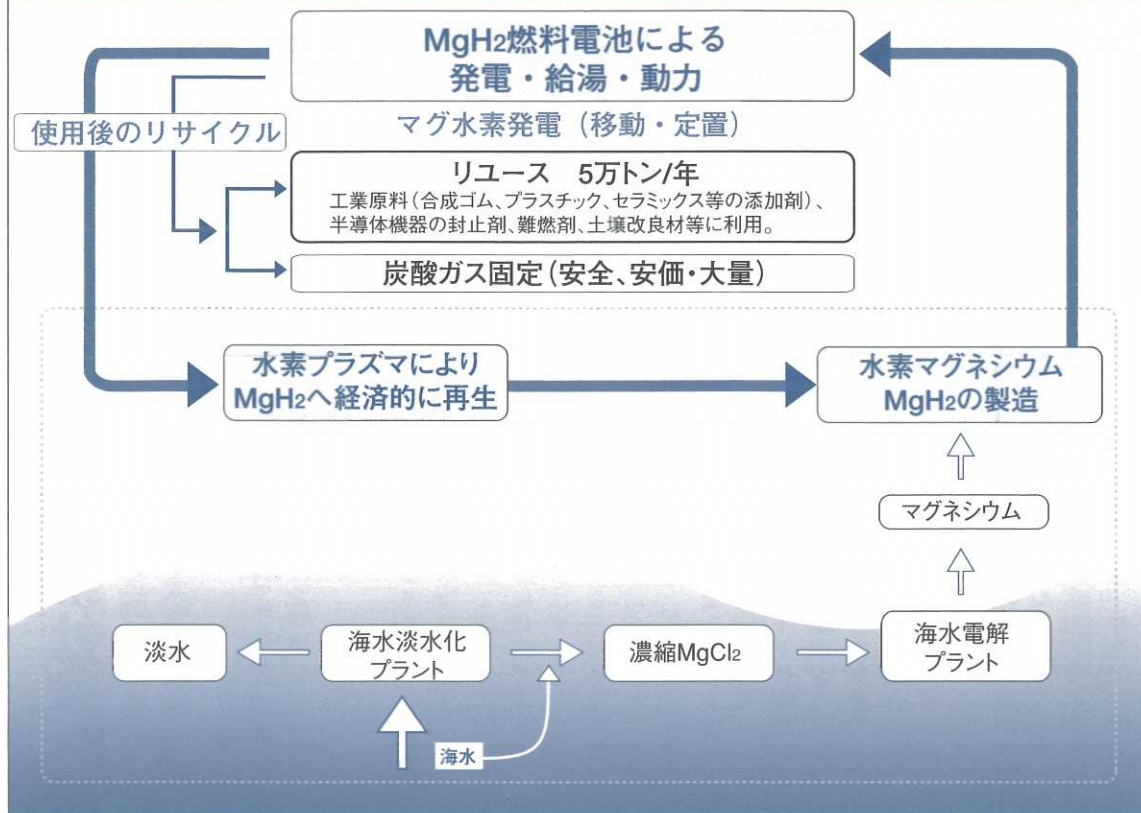
同社はつまり、海水淡水化プラントにより副生する海水から得た濃縮MgCl₂を海水電解プラントにより電気精錬しマグネシウムを取り出し、また使用済みMg(OH)₂を水素プラズマにより経済的にリサイクルする工程を「海の幸プロジェクト」として、パイオマスから水素を製造しマグネシウムと直接反応させてMgH₂を製造し、FC自動車、非常用電源、離島・山間部での発電等に利用し使用済みMg(OH)₂をリサイクルする工程、及び、パイオマスの熱分解により生成するタール蒸気をナノポラス固体の表面で迅速に分解し、パイオマスをクリーニングガスとタールフリー炭化物に変換するパイロッキング技術の開発を含む技術を「山の幸プロジェクト」として提唱し、更なる開発に取り組んでいるのだ。

原材料、ガス、排熱（SOFC、PEFCからの）、全てが無駄なく燃料に

「海の幸、山の幸プロジェクト」には、前提として木質バイオマスから水素を製造する「パイロッキング技術ありき」である。ここでその「パイロッキング技術」について触れなければならない。

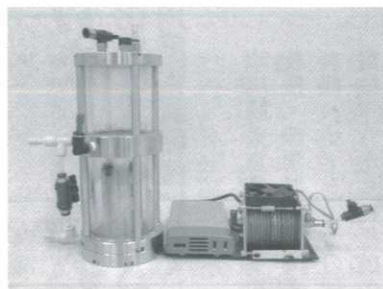
まず、間伐材などの木材のチップ（木

次世代エネルギー-MgH₂の循環



質バイオマス)を熱分解する、つまり、500〜600℃で10分ほど加熱すると、木炭(チャー)、タール蒸気を含んだガスができる。一般的に木

材のガス化で問題になるタールを、ここではタール蒸気を含んだガスを600〜800℃で加熱し、ガス状態のまま、石油精製の触媒などに



左が加水分解装置
木炭はター

使われる多孔質アルミナ(酸化アルミニウム)を入れた炉に吹き込む。アルミナは直径3〜4mmの白い粒子で、表面にある直径数ナノメートルの穴にタールが分解した炭素が付着しやすい物質だ。多孔質アルミナによりタールは分解でき、炭素を相持(吸着)したアルミナは「バイオコーク」になるのだ。このバイオコークは、上杉社長が秋山教授から紹介を受けた05年当時は北海道大学の教授であったが、現在は九州大学の林潤一郎教授が研究、開発したものだ。上杉社長は、このバイオコークに800〜900℃の高温水蒸気を吹き付ける事で、水性ガス化反応により水素が得られ、更にもその水素を燃料電池に使うことに思い至ったのである。特に固体酸化物型燃料電池(SOFC)は発電する際に1000℃前後の熱が発生するから、その熱を水蒸気作りに利用できるという、排熱の効率利用も考案している。バイオコークから得られたこの水素を、マグネシウムと直接反応させてMgH₂を作るプロセスも考案している。

また、熱分解後の木炭は電力、熱を得るための発電などにも利用できるが、木炭はターフリーの

バイオチャーとしてガス化する(800〜900℃の高温水蒸気を吹き付ける)ことにより、そこからも水素リッチのガスが得られる。更に、バイオコーク製造時にタールと共にアルミナに吹き付けられたガスはその後タールフリーのクリンなガス(パイロガス)としてコージェネシステムで電・熱の変換にも利用出来るが、このパイロガスも水素を約30%含むため、その水素を取り出してマグネシウムと直接反応させてMgH₂を作る事も出来るわけだ。水素を放出したバイオコーク、つまりアルミナは再使用出来る。またタール分解剤としてゲーサイト(低品位鉄鉱石)を使用して高品位の製鉄原料へと、またバイオチャーは土壤改良剤、融雪剤や燃料として使用可能だ。ガス化前のバイオコーク等は、自重の20%以上の水素を発生する特徴を有しているの、容易に安価で運べる有望な水素源にもなるものだ。

バイオコッキング技術は平成18年度から3年間の環境省の委託事業「地球温暖化対策技術開発事業」に選択され、北海道下川町森林組合、北海道大学等との協同体制で、同組合北町工場内にパイロットプラントを建設して現地の木質バイオマスの供給を受けながら研究開発を進めてきた。現在もこのパイロットプラントに新技術を付加した工事を行い、新技術による試運転を6月下旬から開始し、年末まで実験を行い、来年は実用機