

# 水素をつくる – 水素製造技術の開発 –

## Hydrogen Production – Development of Hydrogen Production Technologies



足利貢①	Mitsugu Ashikaga
熊田憲彦②	Norihiko Kumada
村岡利紀③	Toshinori Muraoka
大畑祐吾④	Yuugo Ohhata
谷口達也⑤	Tatsuya Taniguchi
石川七彩⑥	Nanase Ishikawa

水素サプライチェーンを実現するためにはその入口となる水素を「つくる」技術の確立が不可欠である。水素製造の方法はいくつかあるが、大量に安価な水素を製造する方法として未利用資源である褐炭からの水素製造および再生可能エネルギーからの水素製造に着目して、それらの技術確立に向けた開発に取り組んでいる。

To realize a hydrogen energy supply chain, hydrogen production technologies, which are needed at the initial stage of the supply chain, should be established. There are several methods for producing hydrogen, but as a method for producing a large amount of inexpensive hydrogen, we have focused on hydrogen production from brown-coal, which is an unutilized resource, and renewable energy. We are now working on developing and establishing the technologies necessary for these hydrogen production methods.

### まえがき

水素サプライチェーンの入口となる「つくる」のフェーズでは、大量の水素をいかに安価に製造するかということが主要な命題となるが、製造過程においてCO<sub>2</sub>を排出しない“CO<sub>2</sub>フリー水素”の製造技術が重要となる。

### 1 背景

現状の産業界での水素製造は、石油・化学工場や製鉄工場などからの副生水素および天然ガス改質が主流である。また、規模は大きくないもののバイオマスガス改質なども行われている。

副生水素は、製造過程によっては不純物も混在しており、純度を上げるための追加設備が必要になる場合もある。何よりも製造量が主生産物に左右されることから、安定的に大量の水素を製造するという面では不向きである。また、天然ガス改質は、1次エネルギーである天然ガスの生産量やコストの影響を受けることから、エネルギー資源の多様化するなかでエネルギーセキュリティを考慮すると、他の原料・エネルギー資源からの水素製造が望ましい。

当社では水素製造の方法として、オーストラリアをはじめ世界中に広く大量に分布しながらもエネルギー資源として有効活用されていない褐炭に着目し、この褐炭から安価に大量の水素を製造する技術の確立を進めてきた。また、近年は風力や太陽光などの再生可能エネルギーの導入拡大

が進んでおり、将来的にはCO<sub>2</sub>フリーの電力を安価に入手できるようになることも見込まれることから、この電力を利用して水電解により水素を製造する技術の確立にも取り組んできた。

### 2 開発概要

褐炭は若い石炭であり、水分を多く含むため輸送効率が悪く、また乾燥させると自然発火しやすい。そのため、これまでは採掘地近傍での発電に利用されるのみに留まっていたが、さらに有効活用するためにこの褐炭に着目して水素を製造する技術の開発に取り組んだ。図1に示すようにガス化炉で褐炭を燃焼させ、発生したガスから水素ガスのみを取り出すという方法がある。当社では、このガス化技術および高純度の水素ガスを取り出すガス精製技術を開発し、社内に建設したベンチ試験設備にて検証をすることと

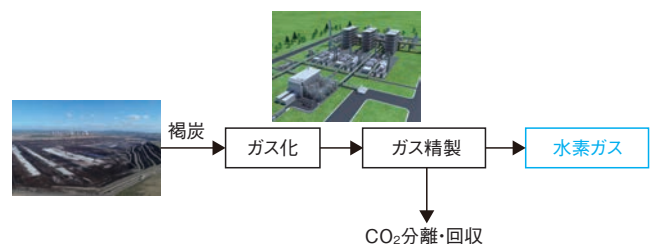


図1 褐炭からの水素製造プロセス  
Fig. 1 Process of producing hydrogen from brown-coal

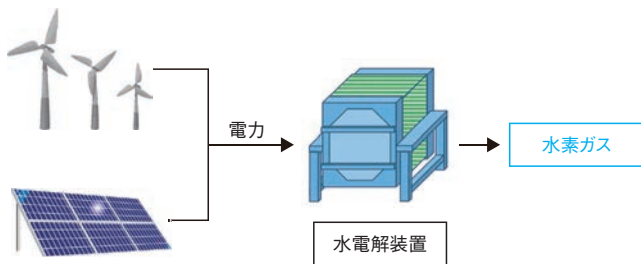


図2 水電解による水素製造プロセス  
Fig.2 Process of producing hydrogen by water electrolysis

した。

また、再生可能エネルギーからの水素製造では、図2のように、風力や太陽光などで発電された電力を使って、水電解により水素ガスを発生させる。高効率な水素製造を実現できる独自技術を開発するとともに、その検証のため小型試験機を製作し北海道の風力発電設備に併設して実証試験を実施することとした。

### 3 褐炭からの水素製造技術

#### (1) 褐炭ガス化水素製造

褐炭から水素を製造するプロセスは、図3に示すように大きく2つのプロセスに分けられる。ひとつは、原料となる褐炭から水素・一酸化炭素・二酸化炭素を主成分とする生成ガスを製造するガス化プロセス。もうひとつは、生成ガス中の二酸化炭素や微量な不純物を除去して水素を取り出すガス精製プロセスである。

##### (i) ガス化プロセス

ガス化プロセスは褐炭前処理とガス化により実施する。

##### ① 褐炭前処理

加圧ガス化炉への褐炭供給方法は、褐炭を粉碎後に分散剤と水を混ぜて図4のようなスラリーと呼ばれる液体状態にしてポンプで供給する湿式供給方式とした。

##### ② ガス化

ガス化では、スラリー化した褐炭を酸化剤により部分

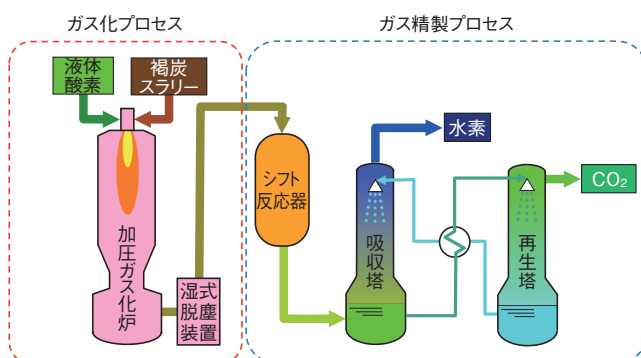


図3 褐炭ガス化水素製造プロセス  
Fig.3 Process of producing hydrogen by brown-coal gasification

燃焼させることで熱分解して、水素・一酸化炭素・二酸化炭素を主成分とするガスに変換する。

##### (ii) ガス精製プロセス

ガス精製プロセスは、シフト反応と二酸化炭素の分離・回収により実施する。

##### ① シフト反応

シフト反応は、触媒を用いて生成ガス中に10~20%程度含まれる一酸化炭素を水蒸気と反応させ、水素と二酸化炭素に変えて水素の収率を向上させる。シフト反応には、硫黄分を必要とするサワーシフト方式と硫黄分を必要としないスイートシフト方式の2つがある。

##### ② 二酸化炭素の分離・回収

二酸化炭素の分離・回収方法は、燃焼排ガスやガス化ガスなど、対象となるガスの種類・供給ガス圧力・処理量・ガス純度などに応じて使い分けられる。主な方法として、吸収液と化学反応させる化学吸収法、高压・低温下で溶解させる物理吸収法、活性炭やゼオライトに吸着させる吸着法、高分子膜を用いる膜分離法がある<sup>1)</sup>。

#### (2) 技術開発の取組み

##### (i) ガス化プロセス

##### ① 褐炭前処理

褐炭の水分は約60%と非常に高いが、商用規模での経済性の観点から、スラリー中の褐炭濃度は53%以上(水分47%以下)を目標とした。採掘時の粉状から水分を減少させて高濃度かつ低粘度な液状にするためには、乾燥後の褐炭が水分を再吸収しないように褐炭の表面構造を変えて再吸収を防ぐ、いわゆる改質処理が必要であった。本開発では乾燥と同時に改質する褐炭前処理技術を開発し、湿式供給方式の採用にめどをつけた。

##### ② ガス化

褐炭のガス化特性の把握と後流のガス精製プロセスに最適化するためガス化炉を自社開発した。ガス化炉は頂部に褐炭スラリーをガス化するスラリーバーナを備え、炉壁は断熱耐火構造とし、炉下部は生成ガスを直接冷却できるようにした。運転圧力0.4MPaの加圧条件下で純酸素吹きガス化が可能で、高濃度水素製造のために各部をガス(二酸化炭素)によりシールしている。

##### (ii) ガス精製プロセス

##### ① シフト反応

褐炭には硫黄分が含まれているので、ガス化によって得られる生成ガスには不純物として硫化水素などの硫黄分を含むガスが含まれる。そこで、この硫黄分を除去する必要がなく触媒活性として有効活用でき、システムが簡便なサワーシフト方式を採用した。

##### ② 二酸化炭素の分離・回収

商用ではガス化炉からの高压ガスの圧力を活用する物理吸収法が実績豊富で有利であるが、ベンチ試験ではガ



(a) 褐炭原炭 (b) 褐炭スラリー

図4 褐炭前処理  
Fig. 4 Raw brown-coal and brown-coal slurry

ス化炉から供給される生成ガスの圧力が0.3MPaとあまり高くないことから化学吸収法を用いた。また新技術として、担体に化学吸収液を担持させた吸着剤による吸着法を開発した。この吸着法では化学吸収法よりも低温で二酸化炭素の分離・回収ができるようになる。

(3) ベンチ試験による技術検証

図5のように明石工場の加圧ガス化炉にガス精製設備を設置し、2012年9月から2013年2月にかけてベンチスケールでの水素製造の実証試験を行った。

(i) 試験目的

シフト反応装置や二酸化炭素分離・回収装置などは複数段組み合わせることで商用的に成立するプロセスとなる。ベンチ実証試験ではそれぞれの装置が単段で必要とされる性能を満足することを検証することで褐炭からの水素製造を実証した。

(ii) 試験結果

加圧ガス化炉で得られた褐炭からの生成ガスを、シフト反応と化学吸収法で精製した試験結果を図6に示す。シフト反応器出口でガス量が増加しているのは水蒸気を加えているためであり、吸収塔出口でガス量が減少しているのは二酸化炭素が除去されたためである。試験の結果、シフト反応器による一酸化炭素の転換率は約83% / 吸収塔によ



図5 ベンチ試験装置全景  
Fig. 5 Overall view of bench scale test facility

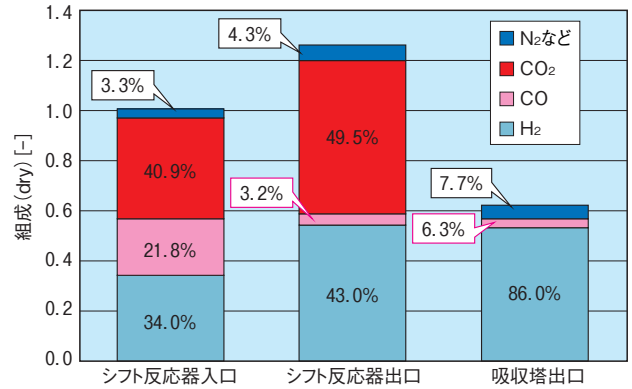


図6 ベンチ実証試験結果 —化学吸収法—  
Fig. 6 Results of bench scale test — chemical absorption method

る二酸化炭素回収率はほぼ100% / 得られた水素濃度は約86%と設計値をクリアした。

また、新技術として開発したシフト反応と吸着法で精製した場合においても、吸着側出口での水素濃度は80%以上であり、両方式において設計値をクリアし、褐炭からの水素製造を実証することができた。

4 水電解による水素製造技術

(1) アルカリ水電解水素製造

水電解による水素製造方式には大きく分けて、アルカリ水電解・固体高分子形水電解・高温水蒸気電解の3つがある<sup>2)</sup>。前2つは実用化レベルにあり、当社としては将来的な大型化およびコストメリットの面で有利なアルカリ水電解方式に着目して研究開発を行ってきた。

アルカリ水電解では、水酸化カリウム水溶液の電解液と電極（陽極・陰極）および隔膜で構成された図7に示す電解セルを用いる。電極間に電流を流すことで、陰極側では水素ガスが、陽極側では酸素ガスが発生する。

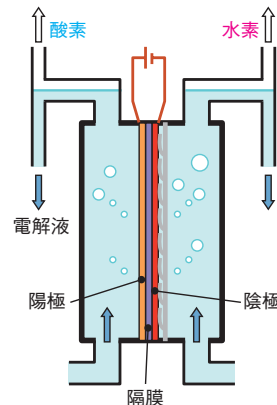


図7 アルカリ水電解セル模式図  
Fig. 7 Schematic diagram of alkaline water electrolysis cell

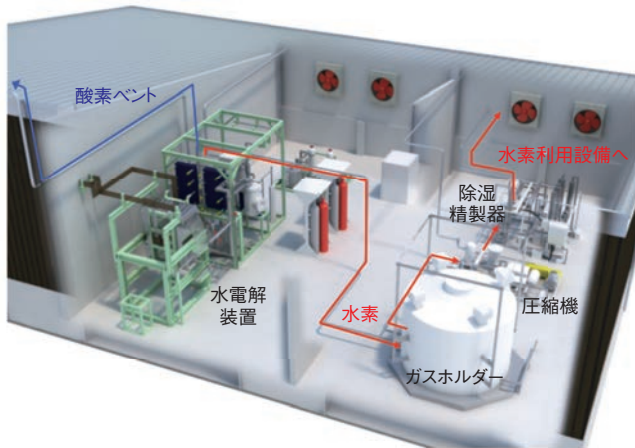


図8 実証設備概要図 (川崎重工業所掌範囲)  
Fig. 8 Schematic image of demonstration plant  
(only within the scope of Kawasaki Heavy Industries, Ltd.)

## (2) 技術開発の取組み

アルカリ水電解における技術的な課題として、高い安全性の確保と電解効率の向上がある。特に、微量の酸素ガスが水素ガスライン側へ混入するクロスオーバーという現象が発生する。このクロスオーバーをいかに低減するかが、安全性の向上および生成水素ガスの純度確保の観点から重要な課題となる。

電極は電解効率に大きく寄与し、特に酸素が発生する陽極の触媒活性反応の向上がキーポイントとなる。耐久性を維持したまま陽極の活性を向上させるために、電極メーカーおよび大学研究機関と共同で、触媒の構成元素や層構造の最適化などの高耐久・高性能化に向けた研究を進めてきた。

さらに、隔膜についても自社で研究開発を行ってきた。生成水素ガスのクロスオーバー抑制には隔膜のガス分離性能が寄与するが、電解効率向上の観点からはガス分離性能と相反する性質であるイオン透過性も同時に要求される。そこで、構成材料や膜厚・層構造を最適化することで、優れたイオン透過性とガス分離性能を両立した高性能隔膜の開発に成功した。

## (3) 北海道での実証事業

前述の技術を実装したアルカリ水電解設備の実証運転を、新エネルギー・産業技術開発機構 (NEDO) 委託事業「北海道に於ける再生可能エネルギー由来不安定電力の水素変換等による安定化・貯蔵・利用技術の研究開発」にて実施した<sup>3)</sup>。再生可能エネルギーである風力発電設備に水電解装置を併設して、発電された電力の一部を使って水素を製造し、需要に合わせて電力と水素を最適に供給するシステムの実証を行うものである。

当社は主にアルカリ水電解装置を担当し、図8に示すように生成した水素ガスを圧縮機によって0.9MPaGまで昇圧して、除湿精製器にて精製した後に他社所掌の利用系設

備に供給した。

アルカリ水電解装置に投入する電流の電流密度が6.4kA/m<sup>2</sup>という厳しい運転条件においても、最高で84%以上の非常に高い電解効率 (高位発熱量換算) を達成することができた。生成した水素ガスの純度についても水素ガス中の酸素濃度が0.1vol%未満 (ドライベース) と非常に良好な結果が得られ、開発した隔膜の高いガス分離性能が確認された。

さらに、再生可能エネルギーの普及や将来の水素社会の構築において、水電解技術の重要性はますます高くなっている。当社では今後も、キーコンポーネントである電極や隔膜のさらなる耐久性向上・低コスト化とともに、商用化へ向けた検討を進めていく。

## あ と が き

これらの技術開発を通して、安価な水素を大量に「つくる」ための技術にめどをつけ、将来的な水素サプライチェーン構築に対する基盤技術を確立することができたと考えている。

なお、水電解による水素製造技術に関しては、北海道での実証事業において、事業を委託頂いたNEDO、および豊田通商株式会社をはじめとする共同事業者に多大なるご支援をいただいた。ここに謝意を表する。

## 参 考 文 献

- 1) 高木：“CO<sub>2</sub>を分ける - CO<sub>2</sub>分離回収の原理と技術動向 -”，生産と技術，第64巻，第1号，pp.25-29 (2012)
- 2) 光島，松澤：“水電解の現状と課題”，水素エネルギーシステム，Vol.36，No.1，pp.11-16 (2011)
- 3) 豊田通商，他：“北海道に於ける再生可能エネルギー由来不安定電力の水素変換等による安定化・貯蔵・利用技術の研究開発”，2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会，発表No.H2-1 (2019)



足利 貢



熊田 憲彦



村岡 利紀



大畑 祐吾



谷口 達也



石川 七彩