

有機ハイドライド水素スタンドの概要

（技術基準案等の作成に向けた取り組み状況について）

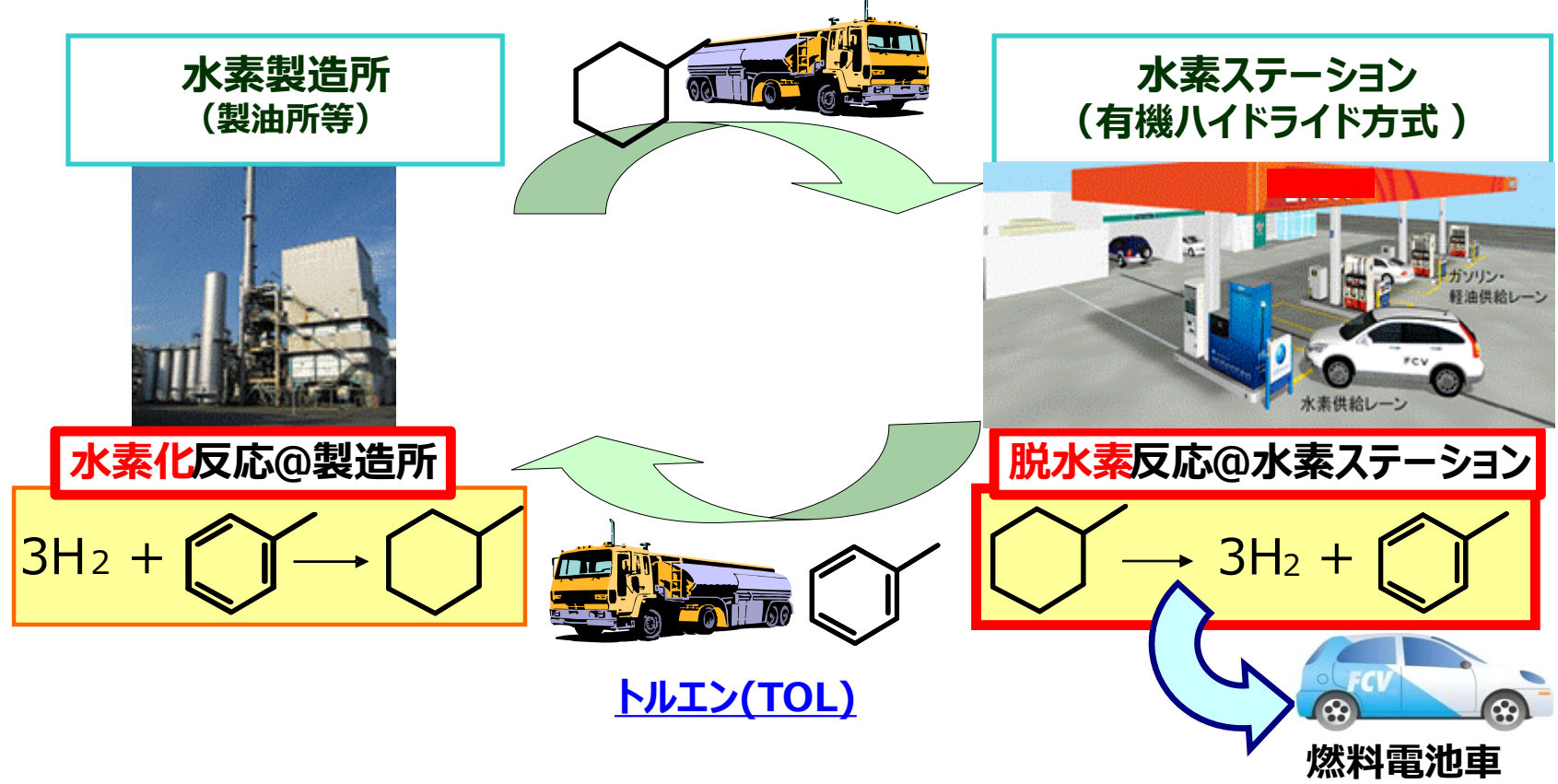
2017年7月21日

一般財団法人 石油エネルギー技術センター

有機ハイドライドによる水素供給技術の概要①

有機ハイドライドによる水素サプライチェーン

メチルシクロヘキサン(MCH)



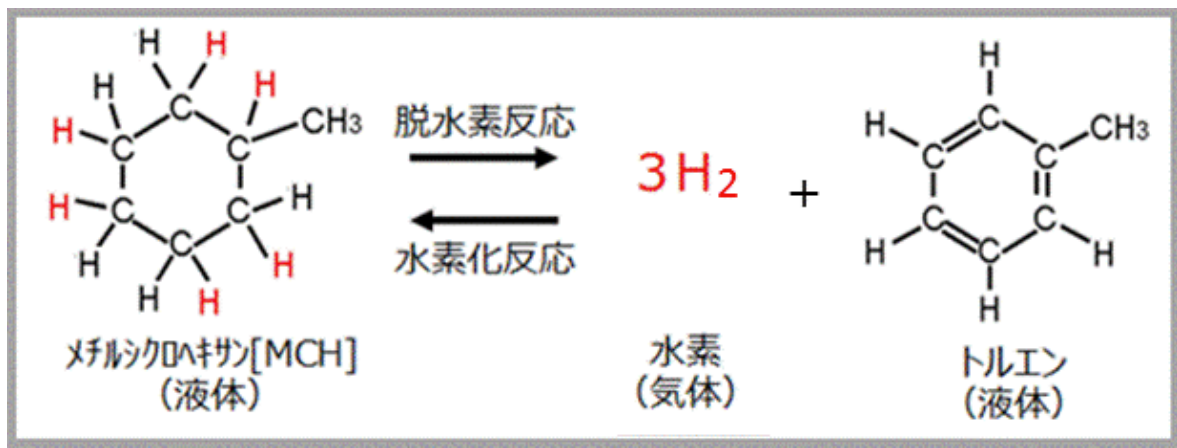
有機ハイドライドによる水素供給の特長

常温・常圧で液体	➡	貯蔵時の取り扱いが容易
エネルギー密度が高い	➡	一度に大量の貯蔵・輸送が可能

有機ハイドライドによる水素供給技術の概要②

有機ハイドライドでの水素生成反応

⇒メチルシクロヘキサン(MCH)から脱水素して水素を取り出す。副産物としてトルエンが生成する。



有機ハイドライドで用いる物質の性状

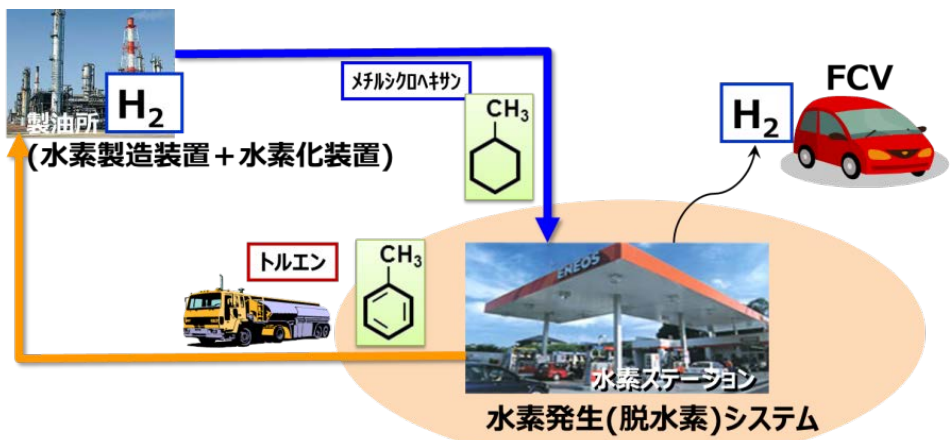
⇒メチルシクロヘキサン(MCH), トルエンの性状はガソリンと類似している。

	ガソリン	メチルシクロヘキサン [MCH]	トルエン
融点	≤ -40℃	-127℃	-95℃
液体密度	0.70~0.78g/cm ³ (15℃)	0.7694g/cm ³ (20℃)	0.867g/cm ³ (20℃)
沸点範囲	17~220℃	110.6℃	101℃
蒸気圧	50~93kPa(37.8℃)	5.73kPa(25℃)	13.3kPa(25℃)
蒸気密度	3~4(空気=1)	3.4(空気=1)	3.2(空気=1)
自然発火温度	約300℃	258℃	536℃
引火点	≤ -40℃	-6℃	4.4℃
燃焼の範囲	1~7%(推定)	1.2~6.7%	1.2~7.1%

いずれも第4類第1石油類

有機ハイドライドによる水素供給技術の概要③

商用ステーションで想定される
危険物取扱量の例
(24時間営業想定)



メチルシクロヘキサン

約1,200L/h
(28,800L/日)

参考：固定給油設備の吐出量
ガソリン = 最大50L/min = 3,000L/h

脱水素装置（水素製造装置）

- ・反応器
- ・熱媒加熱装置（灯油バーナーで熱媒加熱）
- ・水素精製装置/水素ガスホルダ

トルエン

約1,200/h
(28,800L/日)

水素

600Nm³/h
(14,400Nm³/日)

灯油

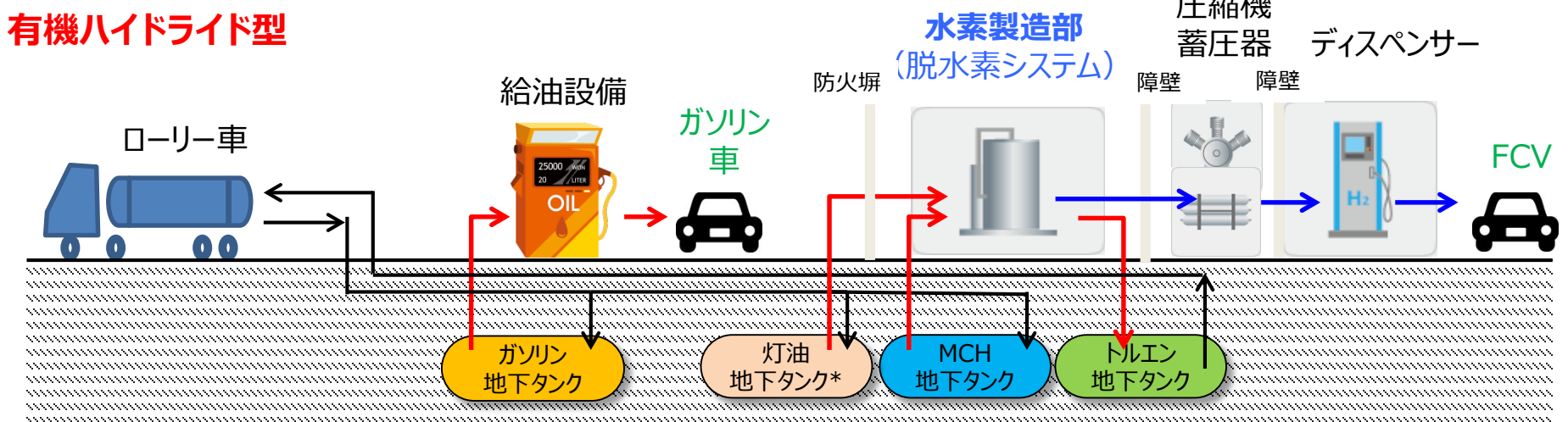
約75L/h (1,800L/日)

都市ガス等の使用も可能

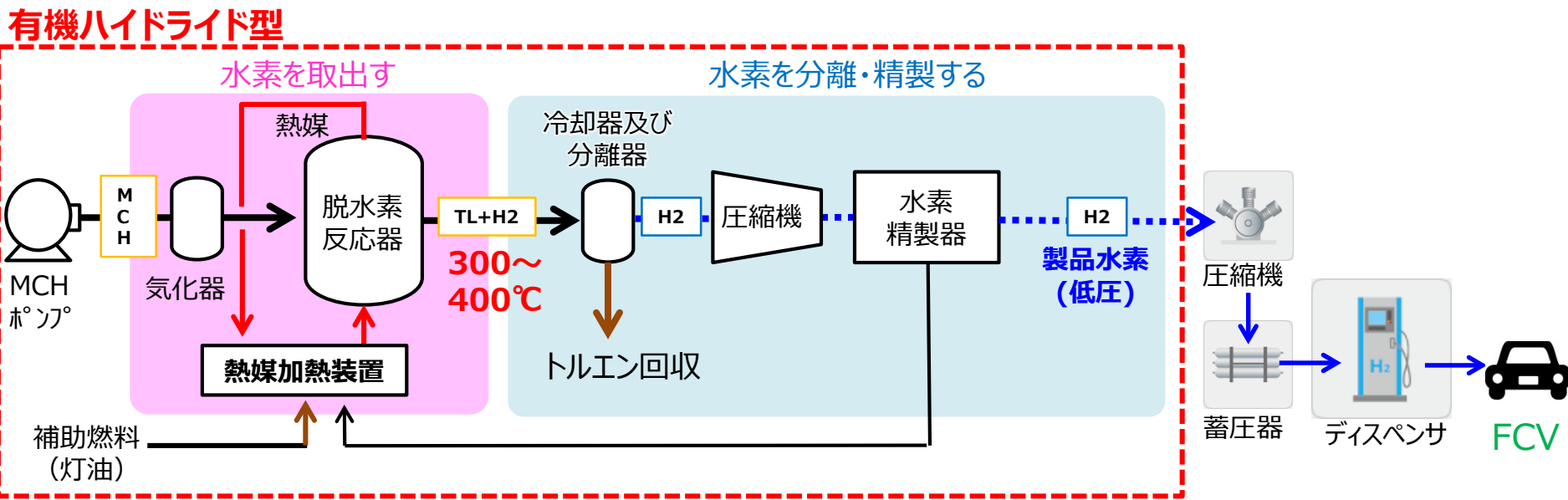
30Nm³/台(満タン約50Nm³)を充填する
場合、12台/hの充填が可能

有機ハイドライドによる水素供給技術の概要④

【有機ハイドライド型水素ステーション全体スキーム（給油取扱所併設型）】



【水素製造部の機器構成】



有機ハイドライド水素スタンドの主な関連法令

対象	法令	条文	内容
ステーション	消防法	危政令17条、19条、危規則12条等 (第2条危険物第4類第1石油類非水溶性液体)	有機ハイドライド設備(一般取扱所)の周囲に保有空地5m以上が必要 有機ハイドライド設備が高圧ガス製造設備と一連の工程と見なされない場合、設備間距離20m以上が必要 (一般取扱所の場合)保安対象物との間に保安距離が必要
ステーション	建築基準法	法第48条、施行令第116条、第130条の9	※市街地設置に向けた技術基準の整備が必要 (水電解および水蒸気改質については規定されている)
脱水素設備	高圧ガス保安法	ガス設備(一般則 2条-14) (高圧ガスのガスが通る部分)	設備の気密性の確保、適切な材料・構造の適用等(一般則 6条-1) ※

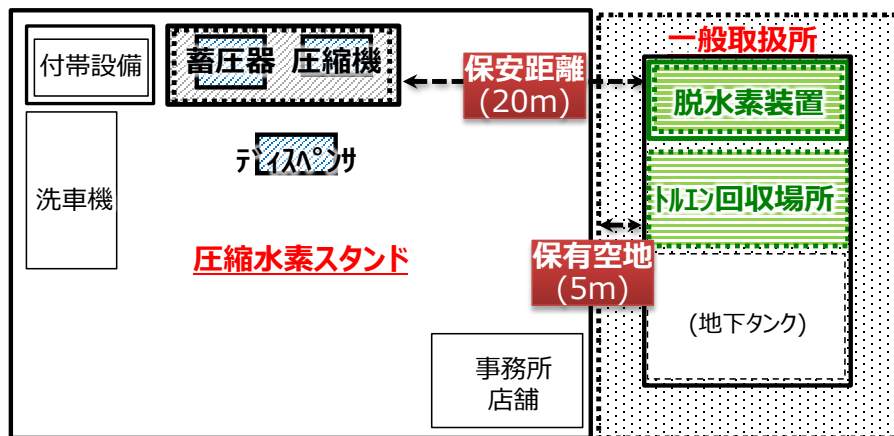
※ 「ガス設備」(1MPa未満のガス) に関する規制としては、

- ① 一般高圧ガス保安規則第6条第1項第10号 「可燃性ガス、毒性ガス及び酸素のガス設備は、気密な構造とすること。」
- ② 一般高圧ガス保安規則第6条第1項第14号 「ガス設備(可燃性ガス、毒性ガス及び酸素以外のガスにあっては高圧ガス設備に限る。) に使用する材料は、ガスの種類、性状、温度、圧力等に応じ、当該設備の材料に及ぼす化学的影響及び物理的影響に対し、安全な化学的成分及び機械的性質を有するものであること。」

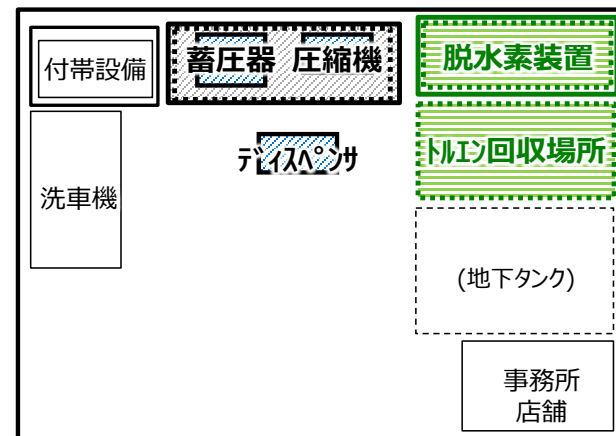
有機ハイドライド水素スタンドの法規制上の課題

消防法

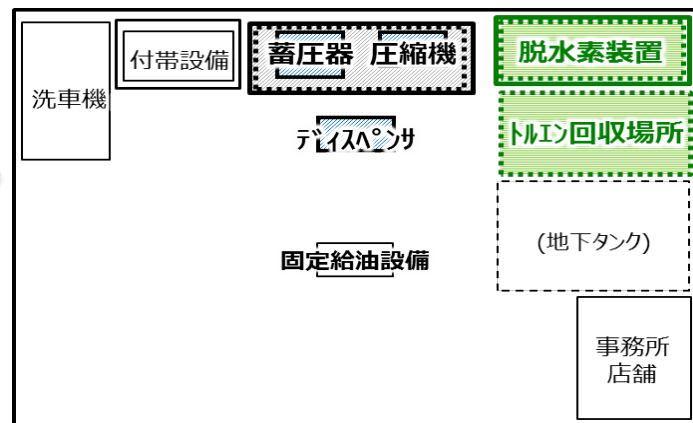
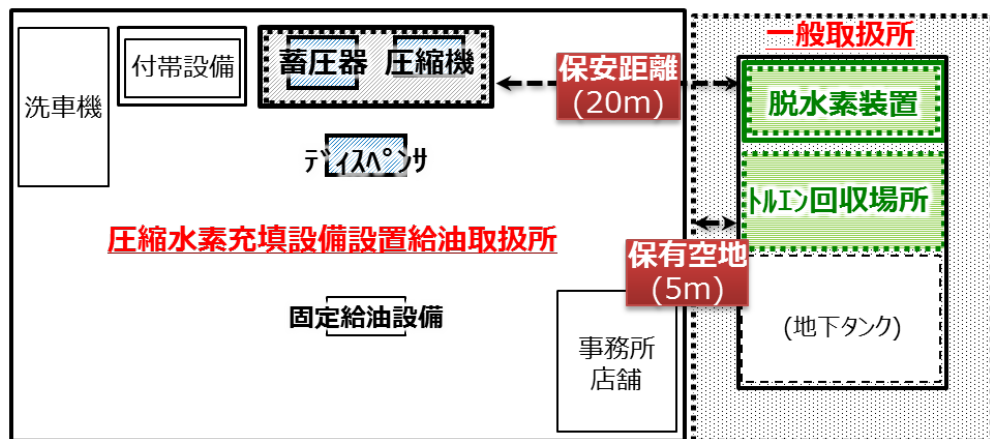
有機ハイドライド水素スタンドのレイアウト例（単独型）



要望案



有機ハイドライド水素スタンドのレイアウト例（給油取併設型）



有機ハイドライド水素スタンドの実現に向けての業界要望

消防法

- ✓ 商用STで想定する水素量($600\text{Nm}^3/\text{h}$)を製造可能な有機ハイドライドに係る設備を、改質装置と同様に、圧縮水素スタンド（および給油取扱所）に設置可能とすること
（参考：圧縮水素充填設備設置給油取扱所の基準の特例 危規則第27条5）

建築基準法

- ✓ 改質装置と同様に、市街地に設置可能な自動車に充てんするための圧縮水素の製造設備にある水素製造法に、新たに「メチルシクロヘキサンを脱水素する方法（有機ハイドライド）」を追加すること
（参考：国土交通省告示359号）



**改質装置を有する水素スタンドと同等の安全性を確保可能な、
有機ハイドライド水素スタンドに係る技術基準の整備が必要**

NEDO事業での検討状況

水素利用技術研究開発事業／
燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化、国際基準調和・国際標準化に関する研究開発／
水素ステーションの設置・運用等における規制の適正化に関する研究開発

の12項目の1つとして平成28～29年度で検討中

(12) 有機ハイドライドを用いた水素スタンドの基準整備

【法令上の措置】国交省告示・消防法関連基準改正

概要

有機ハイドライドを水素キャリアーとして利用する水素供給装置（以下、有機ハイドライド水素供給装置）の実用化開発が進められている。有機ハイドライドは石油燃料と同様に常温での液体輸送、貯蔵が可能であり、水素スタンドにおける水素供給装置の原料としての利用が検討されている。

有機ハイドライド水素供給装置を既存の水素スタンドと同様の用途地域に設置出来るように、必要な措置を講ずる。

目標

平成29年度：有機ハイドライド水素供給装置を既存の水素スタンドと同様の用途地域に設置可能とするために必要な、リスク評価と安全対策の検討を行い、技術基準案等を策定する。

検討の内容

- | | |
|---|---|
| <p>1) 有機ハイドライドを用いた水素スタンドの関連技術調査（平成28年度）</p> <ul style="list-style-type: none">・有機ハイドライドの技術調査（性状など）・有機ハイドライドを用いた水素スタンド建設に係る関係法規等調査・有機ハイドライドを用いた水素スタンドの設備仕様を調査・モデルフローの作成 | <p>2) リスク評価・安全対策（平成28、29年度）</p> <ul style="list-style-type: none">・モデルフローを用いたリスク評価の実施・リスク低減に必要な安全対策の抽出・リスク低減のための安全対策の仕様検討 <p>3) 技術基準案等の策定（平成28、29年度）</p> <p>上記の検討を踏まえ、技術基準案等を策定</p> |
|---|---|

検討スケジュール

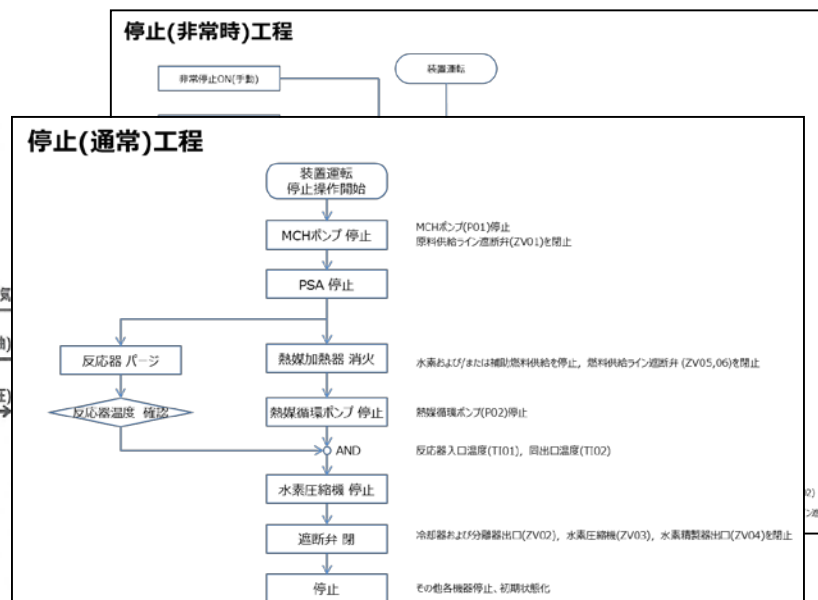
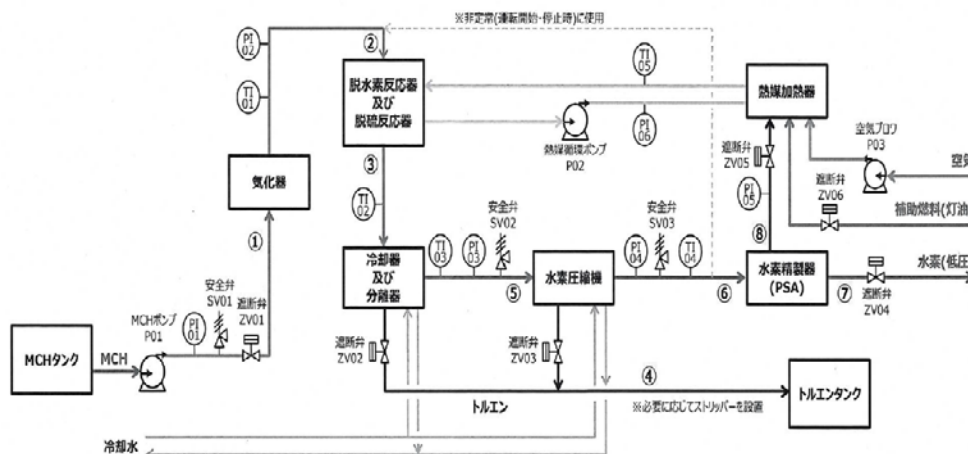
	2016年度	2017年度			
	1-3月	4-6月	7-9月	10-12月	1-3月
脱水素システム	ハザード特定 (HAZOP, FMEA等) リスク解析	リスク評価	リスク対応 (方針検討) リスク対応(対応策の具体化)	追加検討	
トルエン回収 (MCH荷卸し/ トルエン荷積み)	ハザード特定 (HAZOP, FMEA等) リスク解析	リスク評価	リスク対応 (方針検討) リスク対応(対応策の具体化)	追加検討	
水素スタンド全体 (単独設置/ SS併設)		高圧水素設備/ガリノST設備穂の影響検討		追加検討	
技術基準案作成		基準案作成検討		追加検討	

リスク解析手法の確立

リスク解析、リスク評価
技術基準案（叩き台）策定

リスク評価 検討の流れ

①プロセスフローの提示



②HAZOP (or FMEA)を用いてシナリオ抽出

Parameter × Guide word

F/T/P/L/C × more/less/no/reverse/other than etc.

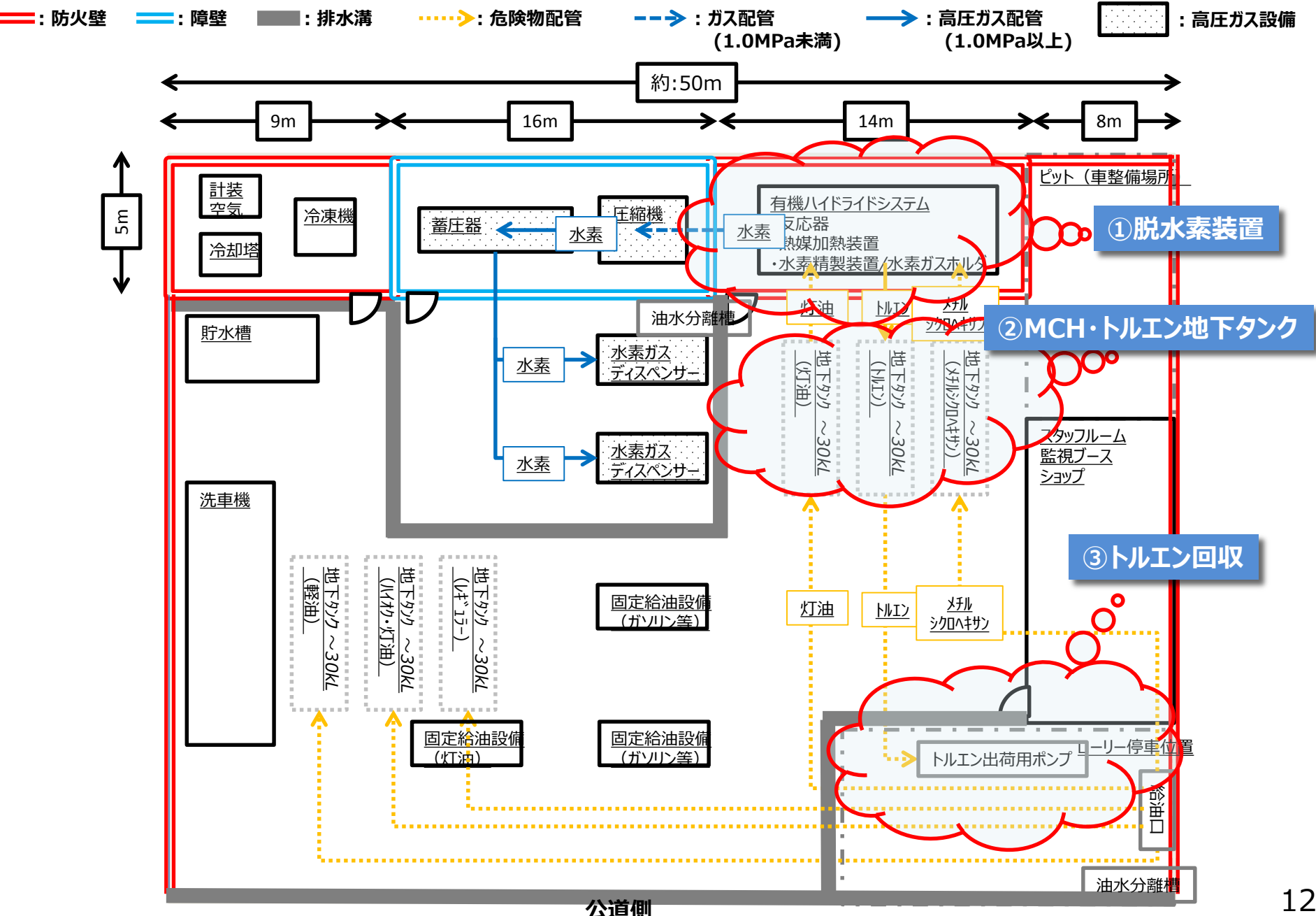
③評価sheet (JPEC) にて各シナリオに関してリスク評価

影響度、発生頻度評価

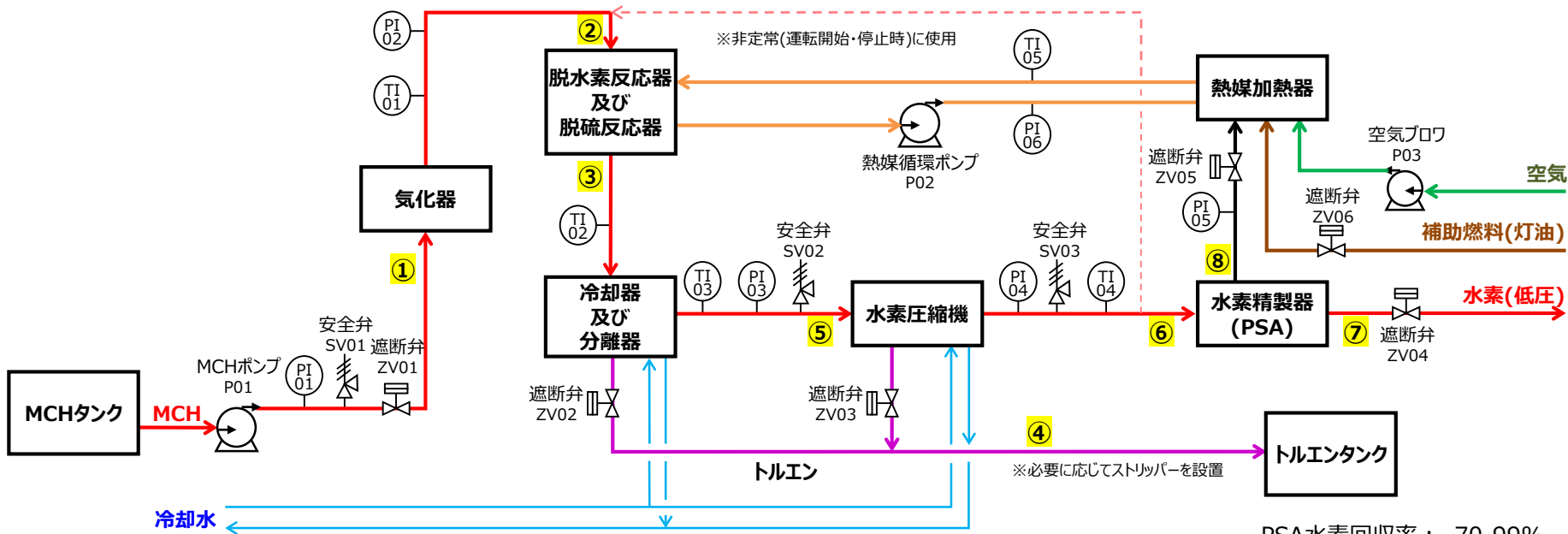
安全対策

(事業者との協議・協力)

【給油取扱所併設型有機ハイドライド型水素ステーションレイアウト（例）】



有機ハイドライド脱水素装置フロー（P&ID）と安全関連機器



マテリアルバランス（水素製造量：600Nm³/h）

PSA水素回収率： 70-99%
MCH転化率： 90-99%

		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
		気化器 入口	脱水素反応器 入口	脱硫反応器 出口	分離器 出口 (トルエン回収)	水素圧縮機 入口	PSA 入口	PSA 出口	PSA オフガス
Phase		L	V	V	L	V	V	V	V
温度(℃)		常温	250-400	300-400	40	40	40	40	40
圧力(kPaG)		50-500	50-500	50-500	常圧	50-500	700-980	700-980	20-50
最大流量(kg/h)		1,400	1,400	1,400	1,300	192	112	54	58
最小流量(kg/h)		900	900	900	800	126	78	0	24
組成 (mol%)	H ₂	0	0	73-75	< 0.2	> 94	>98	≥99.99	47-97
	トルエン	0	0	24-25	90-99	< 5	< 1	< 2/7ppm	3-48
	MCH	100	100	0-3	1-10	< 1	< 1		0-5

安全対策一覧（脱水素装置）

可能性低減対策

分類	安全対策名
全般	安全弁設置
	停電時の自動停止措置
	計装用空気圧力等低下時の自動停止措置
	外面腐食等を防止する措置
	静電気除去措置
材料	適切な材料選定（金属）
	適切な材料選定（シール材）
検査・点検	定期的な気密性能の確認
	定期的な検査（ボイラー及び圧力容器）
MCHポンプ周り	MCHポンプ出口側圧力異常警報及び停止インターロック
	配管振動防止対策
	基礎/アンカーボルト設計（地震時転倒対策）
	MCHポンプ出口側に安全弁設置
気化器周り	MCHポンプ出口側に遮断弁設置
	気化器出口側圧力異常警報及び停止インターロック
反応器周り	気化器出口側温度異常警報及び停止インターロック
	脱水素反応器及び脱硫反応器出口側温度異常警報及び停止インターロック

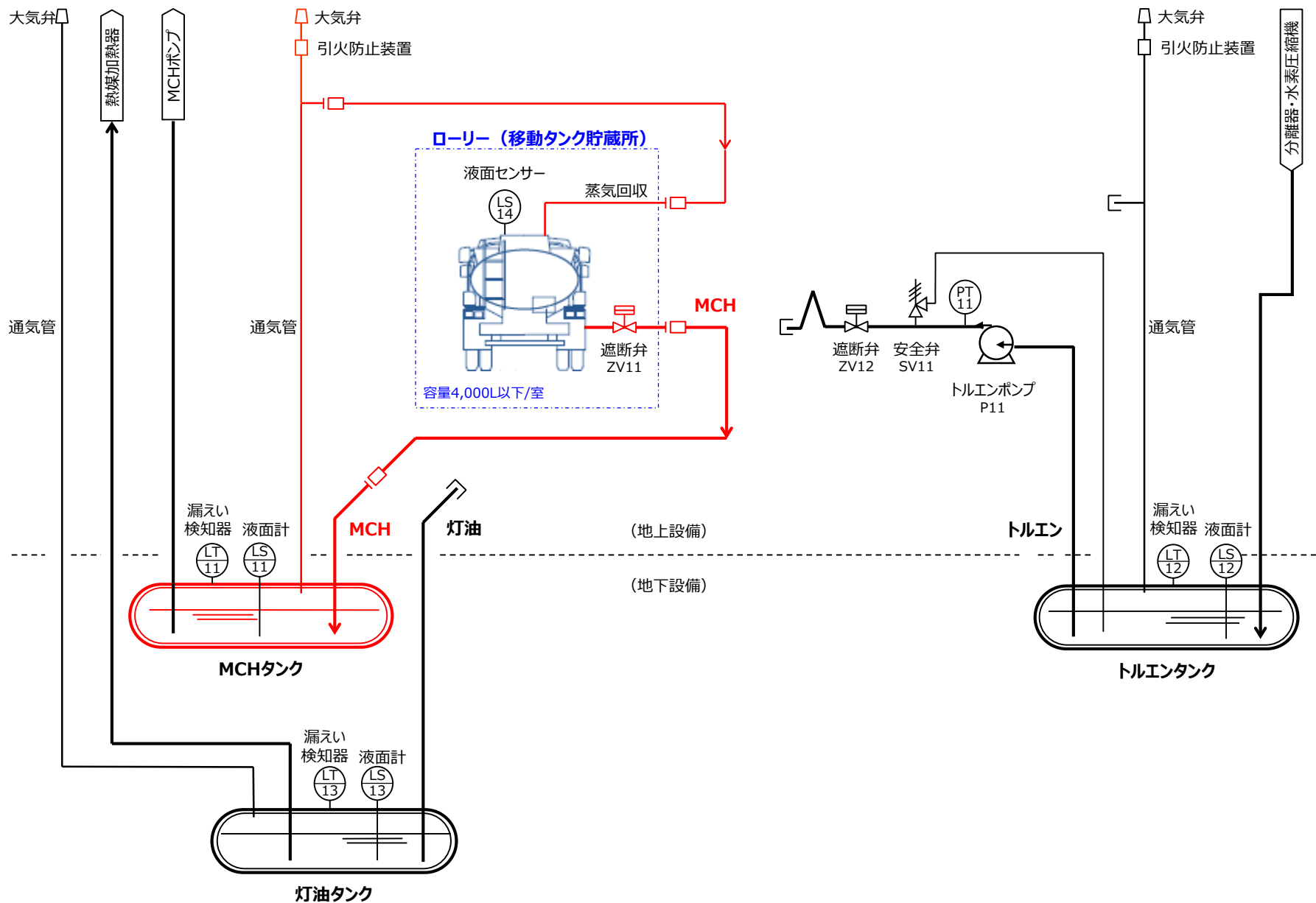
影響度低減対策

分類	安全対策名
ハザードの大きさを低減する対策	感震装置による停止インターロック
	可燃性物質の漏えい検知と停止インターロック
	装置の固定
ハザードの影響を低減する対策	脱水素装置周りに防火壁設置
	高圧設備との境界に障壁設置
	敷地境界に防火壁設置
	排水溝及び油水分離槽を設置

分類	安全対策名
冷却器及び分離器周り	冷却器及び分離器出口（気相）側温度異常警報及び停止インターロック
	冷却器及び分離器出口（気相）側に安全弁設置
水素圧縮機周り	冷却器及び分離器出口（液相）側に遮断弁設置
	水素圧縮機入口（気相）側圧力異常警報及び停止インターロック
	水素圧縮機出口（気相）側圧力異常警報及び停止インターロック
	水素圧縮機出口（気相）側温度異常警報及び停止インターロック
	水素圧縮機出口（液相）側に遮断弁設置
水素精製器周り	水素圧縮機出口（気相）側に安全弁設置
	水素精製器出口（製品水素）側に遮断弁設置
	水素精製器出口（オフガス）側に圧力異常警報及び停止インターロック
熱媒加熱炉周り	水素精製器出口（オフガス）側に遮断弁設置
	補助燃料入口側に遮断弁設置
	熱媒循環ラインの温度異常警報及び停止インターロック
	熱媒循環ラインの圧力異常警報及び停止インターロック
ヒューマンファクター	熱媒加熱炉異常警報と停止インターロック
	いたずら操作対策
天災	誤操作防止対策
	感震装置による停止インターロック

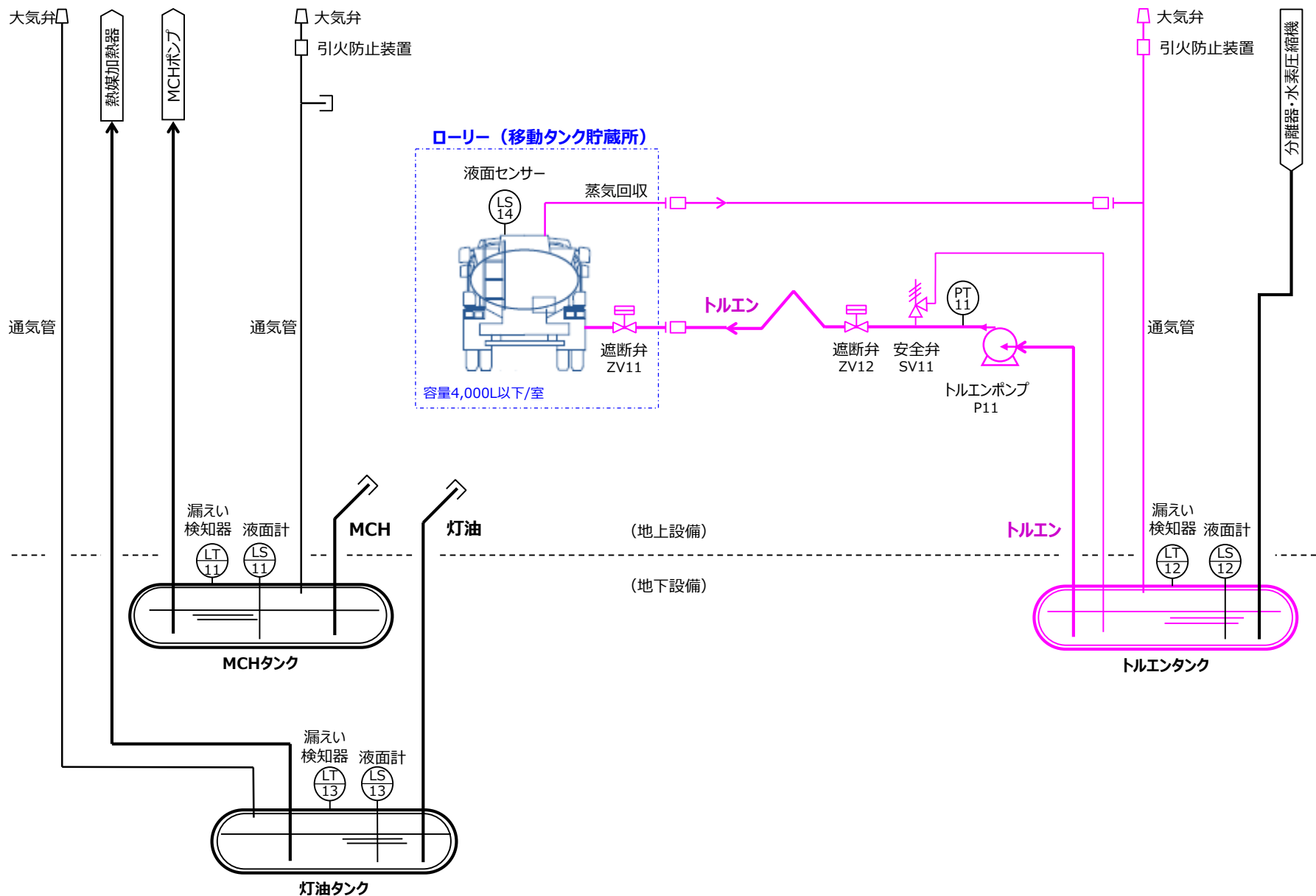
有機ハイドライド水素スタンド設備フロー（MCH荷卸し時）

※必要に応じて蒸気回収装置を設置



有機ハイドライド水素スタンド設備フロー（トルエン荷積み時）

※必要に応じて蒸気回収装置を設置



オンサイト改質装置との比較(ご参考・補足説明)

【危険物取扱量】

【主な前提条件】

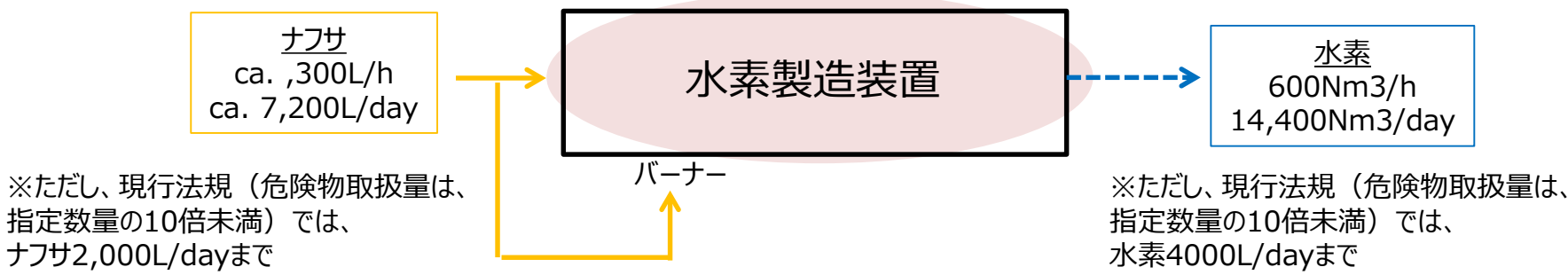
- ・水素ディスペンサー：2本
- ・1時間に1ノズル当たり、12台の車が来店
- ・水素製造規模;600Nm3/h
- ・24時間営業

■参考：燃料電池自動車の水素積載量
満タン=約50Nm3

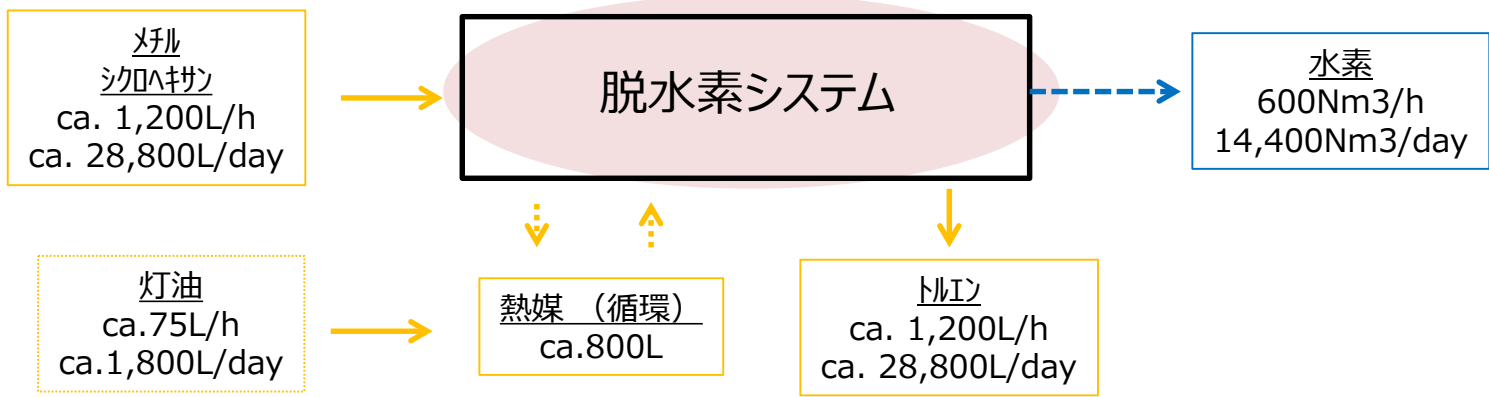
■参考：固定給油設備の吐出量
ガソリン=最大50L/min=3,000L/h

水蒸気改質型（原料：ナフサ）

※ナフサ成分は、C5H12：40%、C6H12：30%、C6H14：30%として試算



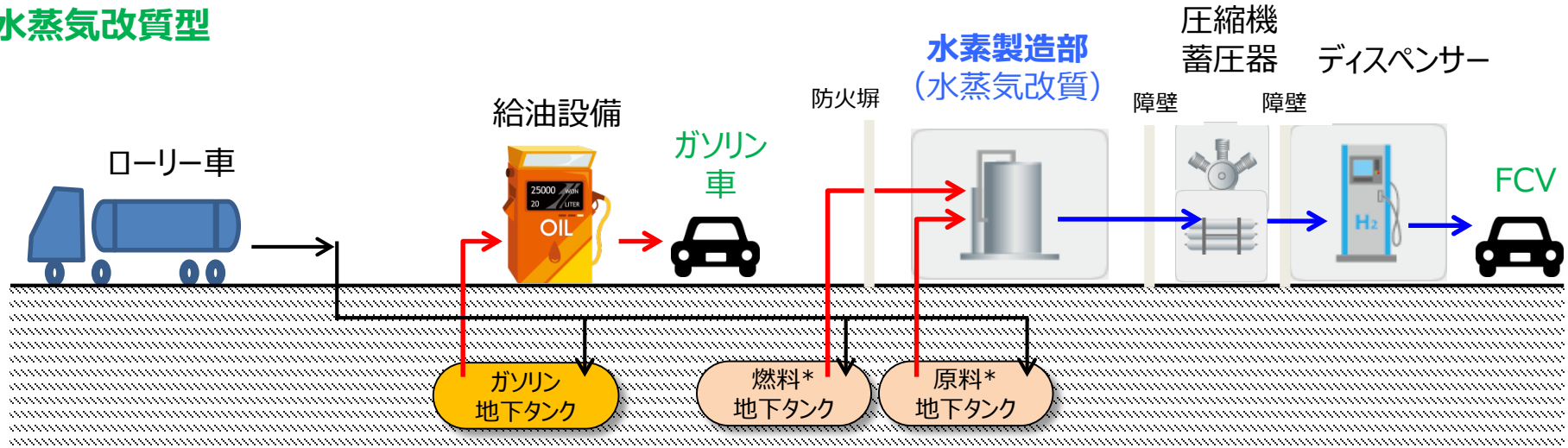
有機ハイドライド型



※生成水素で熱媒加熱を行う場合は、
メチルシクロヘキサン、トルエン：ca.1,800L/h（ca.43,200L/day）、灯油：なし

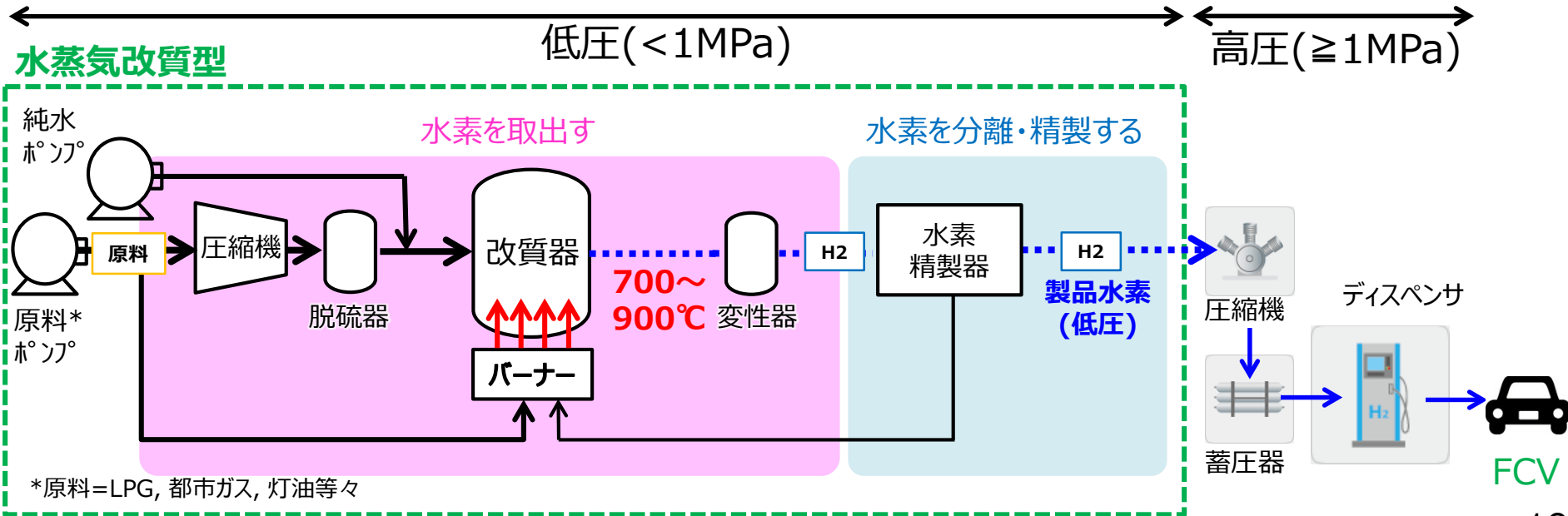
【ステーション全体スキーム（給油取扱所併設型）】

水蒸気改質型



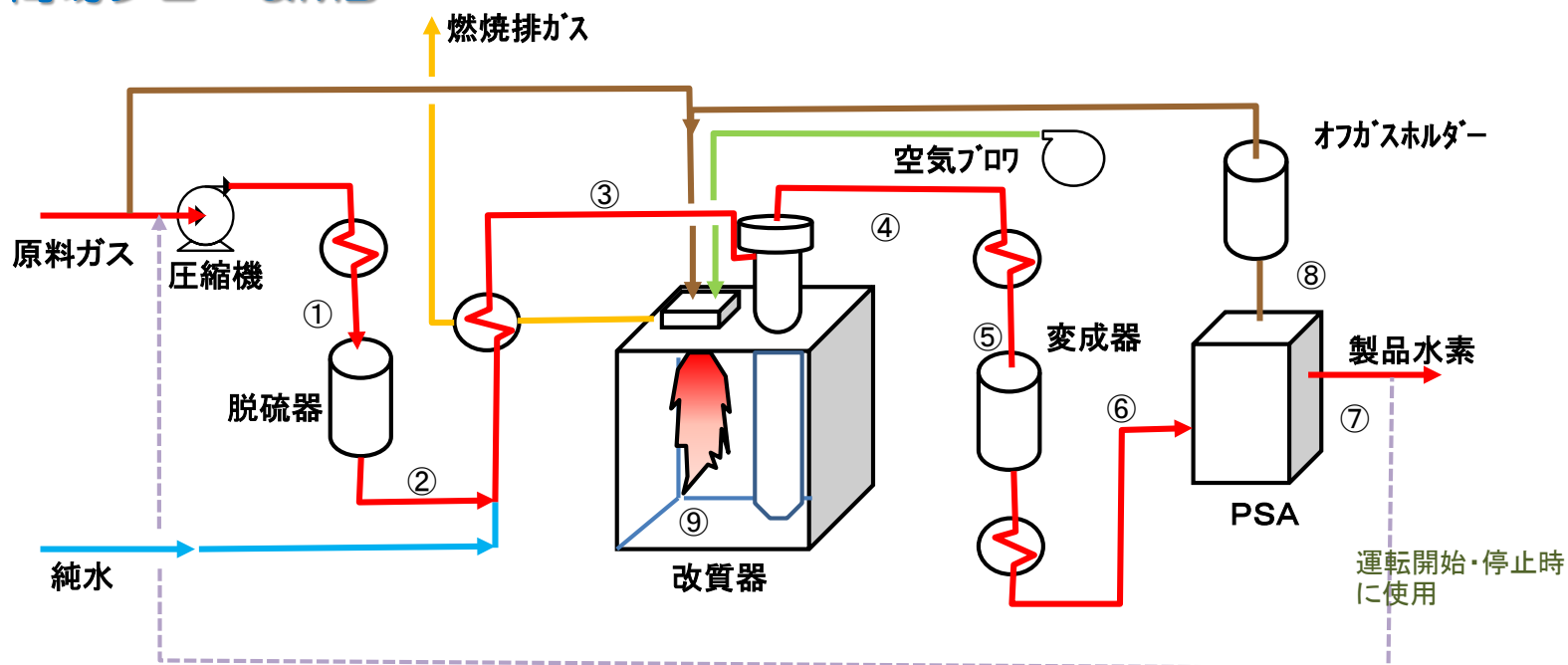
*原料、燃料=灯油、ナフサ（LPGの場合は地上、都市ガスの場合はパイプラインで供給）

【水素製造部の機器構成】



*原料=LPG, 都市ガス, 灯油等々

改質装置 簡易フロー＆MB

温度・圧力・マテリアルバランス(水素300Nm³/h)

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
	脱硫器 入口	脱硫器 出口	改質器 入口	改質器 出口	変成器 入口	PSA 入口	PSA 出口	PSA オフガス	加熱炉 (内部)
Phase	V	V	V	V	V	V	V	V	
温度(°C)	常温	常温 ~ 400	300 ~ 500	700 ~ 900	180 ~ 400	40	40	40	800~1100
圧力(kPaG)	700 ~ 980	700 ~ 980	700 ~ 980	700 ~ 980	700 ~ 980	700 ~ 980	600 ~ 800	20 ~ 50	
流量(kg/h)	85 ~ 100	85 ~ 100	400 ~ 550	400 ~ 550	400 ~ 550	270 ~ 320	27	250 ~ 270	
組成(mol%)									
H ₂	0	0 ~ 20	0 ~ 2	45 ~ 50	45 ~ 50	70 ~ 75	≥ 99.99	30 ~ 50	
CO	0	0	0	7 ~ 12	5 ~ 15	1 ~ 5	< 1ppm	7 ~ 12	
CO ₂	0	0	0	5 ~ 10	5 ~ 10	18 ~ 23	< 1ppm	35 ~ 50	
H ₂ O	0	0	7 ~ 10	1 ~ 5	1 ~ 5	1 ~ 5	< 1ppm	3 ~ 7	
LPG	100	80 ~ 100	85 ~ 95	30 ~ 40	30 ~ 40	1 ~ 5	< 5ppm	1 ~ 5	