

(解説)

LNG冷熱利用による水素製造システム

LNG Cold Energy Use for Hydrogen Production Processes



田中正幸*
Masayuki Tanaka



服部一三*
Ichizo Hattori



宮川 裕*
Yutaka Miyakawa



中村 亘**
Motomu Nakamura



満田正彦***(工博)
Dr. Masahiko Mitsuda



平田敏明****
Toshiaki Hirata

LNG (liquefied natural gas) consumption is increasing at present. However despite the considerable latent heat potential of LNG, its cold energy is not being utilized. In the future, hydrogen consumption is expected to increase, in relation to the widespread application of fuel cells in vehicles. This paper overviews LNG cold energy production for hydrogen processes, and technological developments in relation to CO₂ liquefaction / solidification and hydrogen compressors.

まえがき = 水素は、二酸化炭素排出の削減や燃料電池自動車などの普及により、将来、エネルギーの2次媒体として中心的な役割を担うことが予想されている。水素市場への参入においては、信頼性のみならず価格競争力のある水素製造システムの確立が必須である。当社は関西電力㈱とともに、工業的に信頼性の高い天然ガスの水蒸気改質法をベースにし、LNGの保有する冷熱を有効に利用する水素製造システムの共同研究を行っているので紹介する。

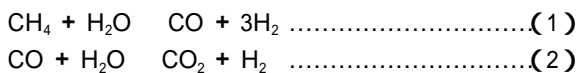
1. LNG冷熱利用による水素製造システム

本研究の水素製造システムは、以下の前提条件をベースとしている。

- 1) 水素の製造はLNG基地で行い、気化した天然ガス(NG)を原料とした水蒸気改質法による。
- 2) LNG冷熱(約-156)を有効利用する。
- 3) 改質設備のオフガスに含まれるCO₂は液体または固体として回収する。

本水素製造ブロックフローを図1に示す¹⁾。

改質設備(Reforming section)では、以下の基礎式に基づき水素が生成される。



改質設備で生成された水素は、水素精製設備(H₂ purification section)において、水素PSA(Pressure swing adsorption)などの方法によって高純度化され、CO₂がオフガスとして除去される。除去されたCO₂は、CO₂除去設備(CO₂ removal)によって、液体あるいは固体で回収される(大気中に放出するケースも考えられるが、地球温暖化防止対策としてCO₂排出抑制が必要とされる中で、CO₂液化・固化にLNG冷熱を利用して、液体あるいは固体で回収するシステムを対象とした)。一方、高

純度化された水素は、水素ガス圧縮設備(H₂ compression)によって圧縮水素ガスとして、あるいは水素ガス液化設備(H₂ liquefaction)によって液化水素として製品化される。

本研究で考案している水素製造システムは図1のとおりであり、LNG冷熱を有効利用できる対象設備はCO₂除去設備及び水素圧縮・水素液化設備である。CO₂除去設備はCO₂を液化あるいは固化させて除去する設備、水素圧縮・水素液化設備は水素を製造する設備で、いずれも低温設備で、冷熱を利用することで大幅な省エネルギーが達成される。ここでは、そのシステムに適用される設備の要素技術の開発及びその技術を採用した水素製造システムに関する比較・検討を行っており、次章以降で詳細を紹介する。

2. 要素技術の開発

CO₂除去設備及び水素圧縮・水素液化設備にLNGの保有する冷熱を利用するためには、低温下での技術の確立が必要である。本研究では、技術の確立のために必要な技術課題の抽出を行った上で、以下の2項目について試験を行った。

- 1) 二重管式熱交換器を用いたCO₂液化固化試験
- 2) 低温水素圧縮機リング材料の摩耗試験

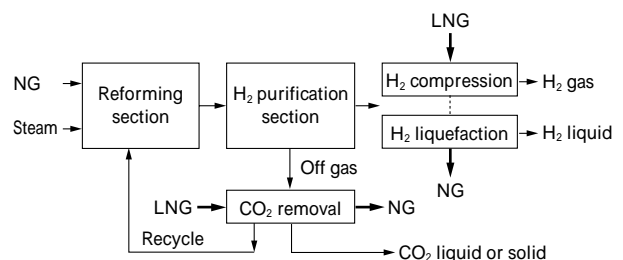


図1 水素製造ブロックフロー
Fig. 1 Block flow diagram of hydrogen production process

*都市環境・エンジニアリングカンパニー エネルギーエンジニアリングセンター技術部 **都市環境・エンジニアリングカンパニー 環境エネルギー技術開発部
技術開発本部 機械研究所 *機械カンパニー 回転機技術部

2.1 二重管式熱交換器を用いた CO₂ 液化固化試験

本研究では水素精製設備のオフガスから CO₂ を回収する要素技術の開発を行ってきた。

水素精製設備からのオフガスには CO₂ だけでなく、H₂、CH₄ など含まれている。例えば、水素 PSA を適用した場合のオフガスには、CO₂ が約 52mol%、H₂ が約 31mol%、CH₄ が約 15mol% 含まれている（そのほかの成分は H₂O、CO など）。CO₂ を分離するためには、図 2 に示す相変化の状態図を考慮して操作条件を設定することが重要である。特に液化の場合には CO₂ 分圧及び温度を 3 重点以上に保つ必要がある。オフガスより効率よく CO₂ を分離するには、オフガスに含まれる混合成分の各単体組成の液化温度及び固化温度の差を利用して CO₂ のみを液化あるいは固化させる必要があるが、本研究は CO₂ を液化あるいは固化する方法として中間媒体を用いず LNG の冷熱を利用する装置の開発を目標としており、LNG 直冷型装置での試験を行った。

実機の CO₂ 除去器は図 3 のように内側から水素 + CO₂ 混合ガス、NG、LNG の三重管式構造で内側から温度の高い流体を流す方式であるが、本研究では、CO₂ の液化、固化状況を可視化するため、二重管式構造とし、管外に水素 + CO₂ 混合ガスを通すこととした。

試験装置の系統図を図 4 に示す。試験装置は、E-1 供試体、E-2 プリクーラ、E-3 サブクーラからなる。E-1 供試体が CO₂ を含む試験ガス（非凝縮ガスとして H₂ のかわりに He を使用）の液化固化試験装置であり（冷媒として LNG のかわりに GN₂・ガス窒素（もしくは LN₂・液化窒素）を使用）、E-2 プリクーラは試験ガスを LN₂ で予冷する装置、E-3 サブクーラが GN₂ を LN₂ で冷却する装置である。

試験の結果、伝熱管温度を液化温度以下で固化温度以上に制御すれば、試験ガスは液化するが閉塞はしないことが確認でき、CO₂ 液化装置として LNG 直冷型装置を採用できることがわかった。なお固化温度以下の運転では閉塞の問題があるため、今後の課題として別方式の CO₂ 固化装置を検討する必要がある。

2.2 低温水素圧縮機リング材料の摩耗試験

精製設備を出たガスは、圧縮機により水素ガス、あるいは液化水素として製品化されるが、常温以上の条件下で圧縮機を使用する場合は消費電力量が非常に大きくなり、ランニングコストに大きく影響する。LNG 冷熱を利用して水素ガスを -150 程度まで低温化すると、吸込みガス容積が減り、消費電力量をほぼ半減することが可能となる。しかしながら、低温圧縮機を実現するためには種々の技術課題がある。その中でも、低温水素圧縮機では水分の無いドライ水素雰囲気中でリングは摺動することになり、この条件は無潤滑リングにとっては最も厳しい条件となる。低温と水素雰囲気とを合わせた条件下での摩擦・摩耗試験データは無く、最適リング材調査と寿命予測のため最重要課題の一つと位置づけ、リング材料の摩耗試験を行った。

試験装置として、低温ガス雰囲気摩擦摩耗試験機を使用し、低温圧縮機に使用するシリンダライナ材（特殊鋳

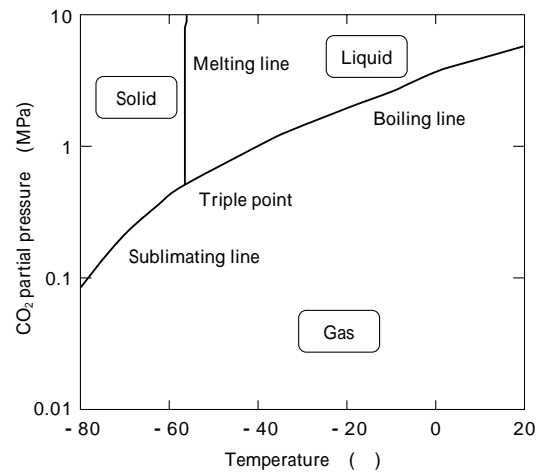


図 2 CO₂ 状態図
Fig. 2 CO₂ phase diagram

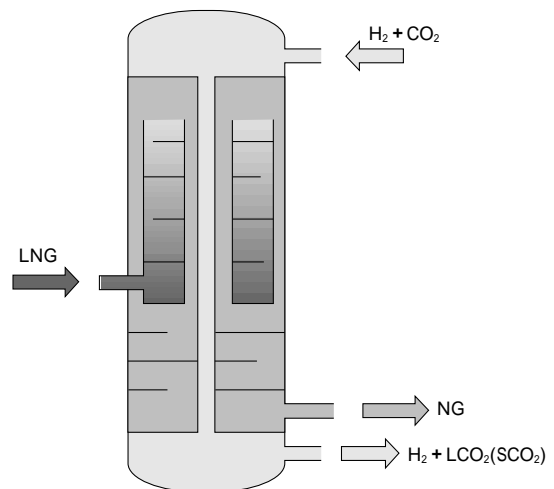


図 3 CO₂ 除去器概念図
Fig. 3 Conceptual drawing of CO₂ remover

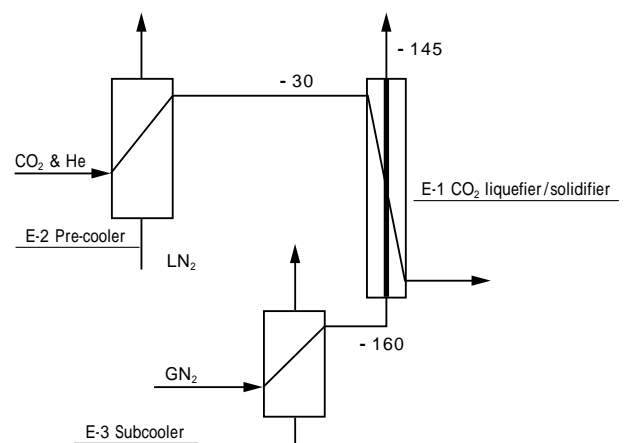


図 4 試験装置のブロックフロー図
Fig. 4 Block flow diagram of test equipment

鉄材)により製作したディスクを、水素雰囲気中で低温に保持した試験機槽内で所定荷重を候補リング材で製作した試料に加え、所定相対的速度で摺動させ摩耗量を測定し、摩耗特性を評価した。摩耗量は小さいため試料の試験前後の重量を精密に測定し、あらかじめ測定しておいた試料の比重を用いて体積摩耗量として評価した。その結果、低温水素圧縮機用リング材としてテフロン系の

リング材が使用可能であることが明らかになり、有用な摩耗特性データが得られた。

3. 水素製造システムの比較・検討

3.1 低温水素圧縮システムと常温水素圧縮システムの比較

低温水素圧縮機の消費電力量は常温水素圧縮機のそれと比較するとほぼ半減することは上述したとおりであるが、その効果を水素製造コストとして評価した。水素製造システムコストを比較するにあたり、以下のシステムを製品化までの基本システムとして選定した。

改質設備：3MPaG スチームリフォーミング

水素精製設備：水素 PSA

これらは、本研究対象である水素製造能力 10 000Nm³/h の規模の設備では汎用的に利用されており、信頼性もある設備である。なお、上記設備の仕様は、低温水素圧縮システムと常温水素圧縮システムの間で変わらないものとした。また、製品は液化水素とした。そのほかのコスト算出条件を、コスト評価パラメータとして表 1 に示す。

その結果を、図 5 に示す。図 5 は常温水素圧縮システムによる液化水素製造トータルコストを 1.00 とした場合

表 1 製造コスト評価パラメータ
Table 1 Parameter of product cost evaluation

Operating condition	
H ₂ product capacity	10 000Nm ³ /h
H ₂ product pressure	100kPaG
H ₂ product purity	99.999% (min.)
Liquid CO ₂ purity	99.5% (min.)
LNG receiving pressure	2MPa
LNG receiving temperature	- 153
Depreciation expense	15.2%
Raw material cost	
LNG	23 ¥ / Nm ³
Labor cost	90million ¥ / y
Variable cost	
Electricity (daytime 8:00 ~ 24:00)	16 ¥ / kWh
(nighttime 0:00 ~ 8:00)	8 ¥ / kWh
Liquid nitrogen	70 ¥ / liter
Liquid oxygen	55 ¥ / liter
City water	350 ¥ / m ³
Industrial water	50 ¥ / m ³
Purified water	100 ¥ / m ³

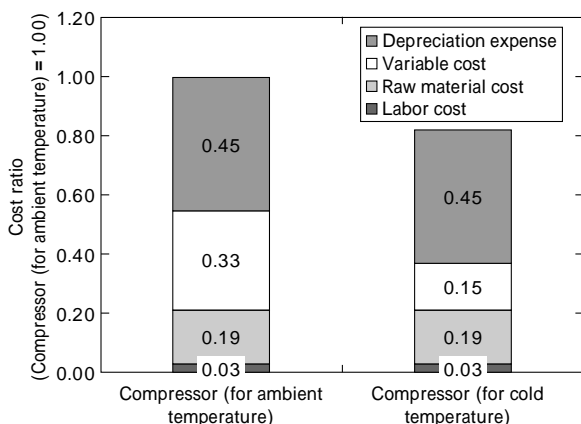


図 5 製造コスト
Fig. 5 Production cost

の製造コストを示している。なお、常温水素圧縮システムとしては、ヘリウムブライトンサイクルより高効率である水素クロードサイクルを選定している。その結果、低温水素圧縮システムの液化水素製造トータルコストは 0.82 となり、18%のコスト低減効果があることがわかった。人件費(Labor cost)、原材料費(Raw material cost)、減価償却費(Depreciation expense)は両システムにおいて変化しないが、変動費(Variable cost)が両システムにおいて大きく違うため、図 5 に示す違いがある。詳細は示していないが、変動費の中でも、消費電力量及び工業用水量に大きな違いがある。

3.2 夜間に LNG 冷熱を利用できない場合のシステム

低温水素圧縮システムの効果について述べたが、LNG 基地の制約から、夜間に LNG 冷熱を利用できない場合がある。本節では、その場合の冷熱源としてほかの設備を採用した水素製造システムの比較・検討を行った。なお、前提条件は第 3.1 節と同じとした。

検討を行ったシステムを表 2 に示す。Case 1 は、昼間に低温水素圧縮機(冷媒として LNG を使用)、夜間に常温水素圧縮機を使用するケース(つまり夜間は冷熱源を用いないケース)である。そのほかの Case 2 ~ 4 は、昼夜とも低温水素圧縮機を使用するが、低温化を行う冷熱源として、昼間は LNG 冷熱を利用し、夜間は Case 2 が GN₂ 冷凍機(GN₂ refrigerator)、Case 3 が LN₂ 冷凍機(LN₂ refrigerator)、Case 4 が空気分離装置(Air separation unit)を利用するものとした。それぞれのケースのブロックフローを図 6 に示す。

その結果を、図 7 に示す。図 7 は図 5 と同じく常温水素圧縮システムによる液化水素製造トータルコストを 1.00 とした場合の製造コストを示している。その結果、Case 1 ~ 4 の製造コストは順に、0.99, 1.16, 1.24, 1.42 であることがわかった。すなわち、Case 1 を除き、液化水素製造コストは常温水素圧縮システムよりも増大することがわかった。

それぞれのパラメータについて、人件費(Labor cost)、原材料費(Raw material cost)は Case 1 ~ 4 のすべてのシステムにおいて変化しない。減価償却費(Depreciation expense)は機器が増加するため、図 5 の各システムのケースよりも増大し、その製造コストに与える影響度合いは Case 1 < Case 3 < Case 2 < Case 4 の順である。変動費(Variable cost)は、昼間は同じ低温水素圧縮機を使用するため同じであるが、夜間は装置の種類によって動力は変わる。その製造コストに与える影響度合いは Case 1 < Case 2 < Case 3 < Case 4 の順である。その結

表 2 製造コスト検討ケーススタディ
Table 2 Case study of production cost evaluation

	Cooling medium source	
	Daytime	Nighttime
Case 1	LNG	Compressor (for ambient temperature)
Case 2	LNG	GN ₂ refrigerator
Case 3	LNG	LN ₂ refrigerator
Case 4	LNG	Air separation unit

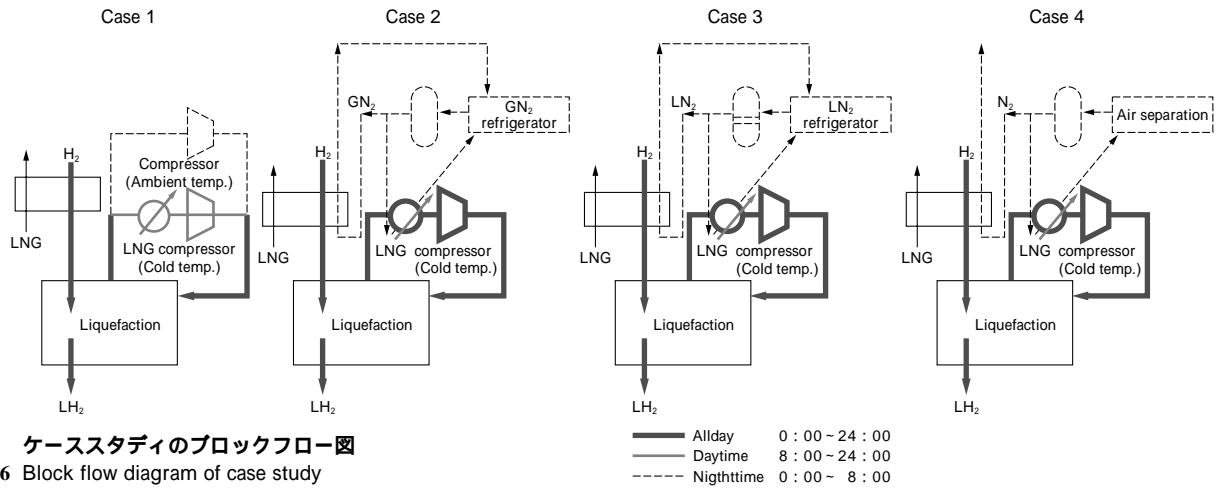


図6 ケーススタディのブロックフロー図
Fig. 6 Block flow diagram of case study

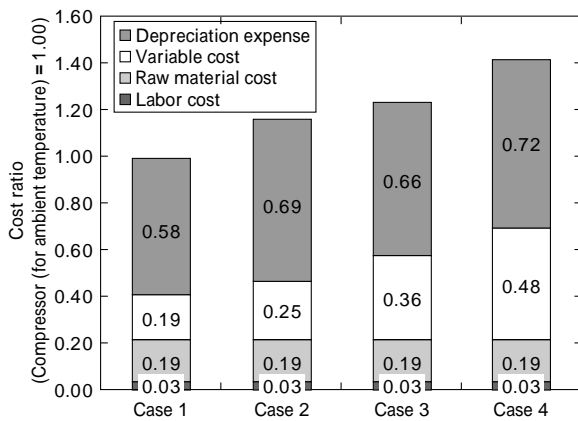


図7 他システムの製造コスト
Fig. 7 Production cost of alternative system

果、製造コストに与える影響度合いは Case 1 < Case 2 < Case 3 < Case 4 の順になることがわかった。

3.3 CO₂を回収する場合のシステム

本研究では、次世代のCO₂回収型の水素製造システムとして、CO₂を回収するシステムについても検討を行ってきた。当面のCO₂を回収するメリットとして、外販による収入増が期待できる。その結果、製品レベルにまで精製する場合には、精留塔を使用するのが一般的であるが、その設備費を差引いても、コスト削減に大きく寄与することがわかった。

3.4 水素製造システムのまとめ

LNG冷熱を利用する液化水素製造システムについて、以下の知見が得られた。

- 1) 低温水素圧縮システムによる液化水素製造コストは、常温水素圧縮システムと比較すると、18%のコスト低減効果があることがわかった。
- 2) 夜間にLNG冷熱を利用できない場合の液化水素製造システムは、夜間の冷熱源としてN₂冷凍機や空気分離装置を採用したシステムではコスト上全くメリット

がない。

3) 夜間にLNG冷熱を利用できない場合の液化水素製造システムとして最も良いシステムは、昼間に低温水素圧縮機(LNG冷熱を利用)、夜間に常温水素圧縮機を使用するシステムであり、常温水素圧縮機を昼夜ともに使用するシステム(LNG冷熱は利用しない)とほぼ同等の製造コストである。

4) CO₂を回収するシステムについて、その精製に必要な設備費を差引いても、メリットがある。

今後は低温水素圧縮機の実用化に向けた試験が必要である。

むすび=本研究では、要素技術としてCO₂液化技術及び低温水素圧縮機技術の開発化に目処がたったこと、ならびに水素製造システムへのLNGの冷熱の利用が有効であることがわかった。また、CO₂液化技術により、大気中へのCO₂排出量削減が可能となった。特に、低温水素圧縮機の実用化が達成できれば、ほかのシステムは既存の技術の組合せであり、LNG冷熱利用による水素製造システムは実用化に耐えうるものとなり、省エネルギーと製造コスト削減で非常に大きなメリットが達成できる。従って、今後は、実用化を目指し研究を進める所存である。最後に、本研究を共同で行った関西電力㈱の関係者に謝意を表します。

参考文献

- 1) 本田宏ほか：第19回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス講演論文集，18-3 (2003) p.501.