

水素の液化・貯蔵・輸送の全体解説

矢田部 勝

岩谷瓦斯株式会社 技術本部

660-0842 尼崎市大高洲町10

Overview of Hydrogen Liquefaction, Storage and Transportation System

Masaru YATABE

Iwatani Industrial Gases Corp.

10 Otakasu-cho, Amagasaki, 660-0842

Hydrogen energy R&D has been proceeding since the First Oil Crisis in 1973 to introduce hydrogen into conventional energy system. Further, global environmental problem elevated concerns hydrogen energy and R&D to open up avenues of use hydrogen energy has been progressing actively. Details of each hydrogen supply system technologies will be explained by person respectively, therefore, I would like to explain the outline of hydrogen supply system in general.

Key words : liquefied hydrogen, storage, transportation

1. はじめに

水素は2次エネルギー源として、水を原料とすれば資源的制約がない、燃焼時の環境汚染がほとんどない等、多くの優れた性質を持っている。1973年の第1次石油ショック以来、従来のエネルギーシステムの中に導入する目的で、サンシャイン計画が開始された。

現在、水素がエネルギー源として利用されているのは、宇宙開発用のロケット燃料としての液化水素だけといって過言でない。ただし、これは従来のエネルギーシステムに導入されたものではなく、燃料の特性から採用されたものである。

近年、化石燃料の燃焼による排気ガスが地球規模での環境汚染の原因として問題になっており、水素の重要性が見直されている。わが国では、1992年サンシャイン計画、ムーンライト計画、地球環境技術開発の3プロジェクトを一体化したニューサンシャイン計画がスタートした。この計画の中で、水素エネルギー研究開発としてWE-NET (World Energy Net : 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術) がスタートしたのが1993年である。

1999年より、水素エネルギーの段階的導入を図るための短期・中期実用化を目指した研究開発項目をテーマを盛り込んだ第Ⅱ期研究開発が進行している。

WE-NET以外でも、燃料電池のプロジェクトの進行、自動車メーカー各社の水素自動車の開発競争が加速しており、インフラ構築・整備が求められている。

水素の貯蔵・輸送に関する詳細は各論にお願い、ここでは概要をご紹介します。

2. 水素の貯蔵・輸送

水素の貯蔵・輸送は、水素の状態によってガス水素、液化水素、水素化物等の3種類に大別できる。

日本では、ガス水素の状態での貯蔵・輸送が大部分を占めている。液化水素は、そのほとんどが宇宙開発向けに利用されており、断熱を施した超低温貯槽による貯蔵、同じく超低温容器による輸送を行っている。水素化物等に関しては、水素吸蔵合金のように、実用化目前の状況にあるもの以外は、基礎研究の段階にあるといった状況にある。

3. ガス水素

わが国の水素需要は、現在235億 m^3 程度と推定されている。用途としては、石油精製、アンモニア合成、その他化学工業での利用がほとんどであり、それらは自家製造・消費されている。石油精製では、脱硫工程に使用しているが、中央環境審議会での審議により、軽油の硫黄分を2004年末までに現在の1/10に低減することが義務化される運びになった。この規制強化は精油所での水素需要を押し上げることに伴い、大幅な需要増になる見込である。

ガス水素の市場（外販水素市場）の需要は非常に小さく、全需要の1%程度に過ぎない。ここ数年、石英ガラス・光ファイバーの硝子分野とシリコンウエハー・半導体の弱電分野において著しい伸びを見せているが、メタノール分解、天然ガス分解によるオンサイト供給方式の普及により、容器輸送による量は減少傾向にある。

水素製造工場は全国で39工場ある。各工場の水素源は、当初は苛性ソーダ製造工場での食塩電解の副生水素がほとんどであったが、1982～1984年にピークを迎えた鉄鋼系、石油系ソースの新規参入等により、設備能力から見て、食塩電解67.9%、鉄鋼系15.6%、石油系7.5%、天然ガス分解4.6%、メタノール分解4.4%の割合になっている。

ガス水素の貯蔵形式は、圧力によって常圧貯蔵、中圧貯蔵、高圧貯蔵に区分できる。常圧貯蔵に用いられる機器としては、水封式ホルダーおよび乾式ホルダーが用いられる。中圧貯蔵（～3 MPa）では円筒形および球形貯槽が使用され、大容量貯蔵の多くはこの形式である。高圧の場合は、貯蔵・輸送用容器としては、内容積46.7リットル、充てん圧力14.7 MPaの単びんが本数で一番多い。大量用としては、単びんを数本から30本枠組みしたカードルがある。さらに大量向けには300リットル以上の容積を持つ長尺容器を枠組みしたうえで車両に固定した集結容器がある。カードルの運搬・取扱いは簡便であるが、重量が大であるため、ユニック車あるいは、ホイスト等の荷おろし設備を必要とする。集結容器には、コンテナ（セルフローダー）、スライドローラー、トレーラーの3種類がある。表1に充てん圧力・充てん量を示す。大量消費に対する供給用として適している。

表1 集結容器

	コンテナ	スライドローラー	トレーラー
充てん圧力 (Mpa)	14.7~19.6	14.7~19.6	19.6
充てん量 (m^3)	600~1,400	1,200~1,600	2,000~3,200

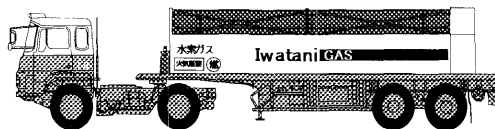


図1 トレーラー外観図

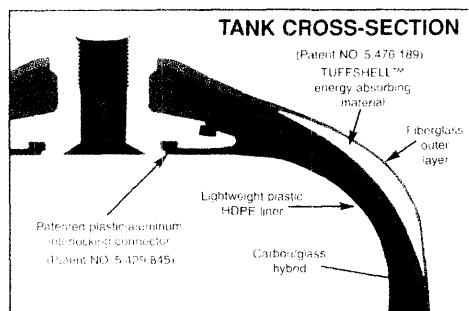


図2 複合容器断面例（ATP社カタログより）

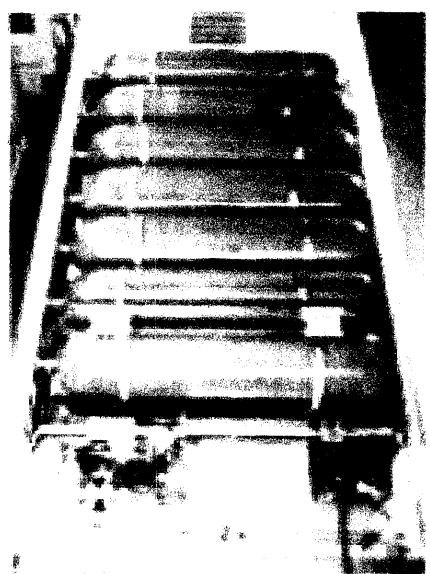


図3 水素バスへの搭載（Daimler Benz社 Corporate Communicationsより）

従来の容器のほかに、燃料電池自動車用に充てん圧力が35 MPa程度の複合容器の開発が行われている。複合容器として実用化されているものとしては、わが国では医療用酸素容器、CNG車用燃料タンクの例がある。また、ミュンヘン空港での水素エンジンバスをはじめ、世界各地でデモンストレーション使用されている。複合容器に使用されている素材は色々あるが、水素用としては、アルミライナーにカーボン繊維を巻いた形のもの有望視されているようである。図2はCNG容器構造の一例を、図3は水素バスへの搭載例を示している。

4. 液化水素

水素は1898年James Dewarが液体空気を予冷に使用したシンプル・リンデ法で初めて液化した。その後、実験室規模で液化され、物性研究などに利用されていたが、液化水素が工業的規模で製造されるようになったのは米国アポロ計画で大量にロケット燃料に使用されるようになってからである。1950年代後半から1960年代にかけて約20基の大型液化装置が建設された。最大のプラントは60t/dの規模であった。液化プロセスは、プラント規模等により選択されるが、水素を膨張させて寒冷を発生するクロード法、ヘリウムを膨張させて寒冷を発生し熱交換して水素を液化するヘリウムブレイトン法がある。

わが国での工業的規模の液化プラントは、1978年大阪水素工業(株) (現 岩谷瓦斯(株)) 尼崎工場のプラントが第1号で、規模は 730リットル/h (1.2t/d) である。宇宙開発用に、北は秋田県田代町のロケットエンジン開発の実験場から南は鹿児島県種子島のロケット打ち上げ基地まで、ローリー車で供給を行ってきた。その後1985年から1987年にかけて3プラントが相次いで稼働したが、現在は2工場のみ稼働となっている。

WE-NETでは、300t/dの液化能力を持つ水素液化機の検討を行っている。

表2 日本の液化水素プラント

所在地	IIG尼崎 兵庫県	JLH田代 秋田県	JLH種子島 鹿児島県	PHC大分 大分県
操業年	1978	1985	1987	1987
製造能力 [L/Hr]	730	400	1,300	900
出荷能力 [kL/d]	4,100	2,000	9,000	5,000

* JLH両プラントは操業を停止している

水素液化プロセスの特徴の一つとして、オルト・パラ転換がある。水素分子は2個の水素原子からなり、原子核および価電子をそれぞれ2個有する。2個の原子核スピンの平行であるか、あるいは反対向きであるかによって二種の水素分子が存在する。核スピンの平行な水素をオルト水素 (o-H₂)、反対向きの水素をパラ水素 (p-H₂) と呼んでいる。オルト水素、パラ水素の化学的性質の差異はないが、物理的性質が異なっている。普通の水素はこの二種の水素の混合物として存在し、常温以上ではオルト水素75%、パラ水素25%の割合であり、これをノーマル水素と呼んでいる。これに対して、液化水素温度ではパラ99.8%、オルト0.2%が平衡状態であるため、ノーマル水素をそのまま液化すると、平衡状態に近づこうとする。その際、発生する変換熱が液化水素の潜熱より大きいため、変換と同時に蒸発することになり長期間の貯蔵が不可能になる。この不具合を避けるために、液化過程で触媒を用いてオルト・パラ転換を行っています。現在販売されている液化水素のパラ濃度は95.0%以上で、これはM

純度	%	99.995 以上
パラ水素濃度	%	95.0 以上
不純物合計	ppm	50.0 以下
窒素・水分・炭化水素	ppm	9.0 以下
酸素・アルゴン	ppm	1.0 以下
ヘリウム	ppm	39.0 以下
一酸化炭素	ppm	1.0 以下
清浄度	固体粒子 (400μ以上) 繊維 (1000μ以上)	0

IL規格に従っている。

表3 MIL規格 (MIL-P-27201B)

液化水素の貯蔵には、内殻と外殻の間が断熱層になっている二重殻構造の円筒形あるいは球形の貯槽が使用される。円筒形の貯槽は据え付け方で縦型、横型 (枕型) の2種類がある。断熱方法は小型のものでは積層真空断熱 (スーパーインシュレーション)、大型のものは粉末真空断熱が使用される。日本で最大の容量を持つ貯蔵設備は、宇宙開発事業団種子島宇宙センターに設置されている球形貯槽で、その容量は540m³である。

WE-NETでは、50,000m³貯槽の開発が行われている。大型化のために、貯槽構造に様々な新技

術を織り込むことになる。平底円筒形の貯槽も考えられているが、底部の断熱方法が重要な課題であり、液化水素を用いて使用温度での断熱性能試験が進められている。

輸送に使用されるのは、二重殻構造で積層断熱の施された容器であり、わが国ではLGC、小型コンテナ、ローリーの3種類が使用されている。海外からの輸入に当たっては、国際コンテナが使用されている。容器容量は、それぞれ 190~350リットル、2,000リットル、11,000~20,000リットル、41,000リットルである。図4~6は液化水素の輸送用容器の写真を示している。

WE-NETでは、大量の海上輸送を必要とするため、輸送能力 $200,000\text{m}^3$ を持つ液水タンカーの研究開発を行っている。



図4 LGC

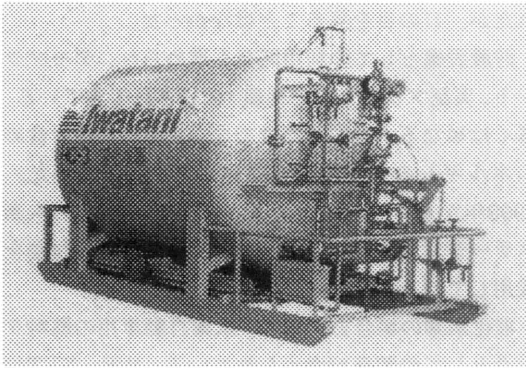


図5 小型コンテナ



図6 液化水素ローリー

貯蔵・輸送容器ではないが、水素自動車の燃料として液化水素を搭載するための液化水素タンクの開発も進められている。武蔵工業大学で開発が進められている水素エンジン自動車に関しては、本水素エネルギー協会の研究発表あるいは会誌での研究論文等で改めてご紹介するまでもありませんが、使われている燃料タンクは、国産の液化水素タンクである。

過日のシドニーオリンピックでマラソンの先導車として、デモンストレーションを実施したオペルの燃料電池自動車には、Messer Griesheim社製の液化水素タンクが使用されている。ミュンヘン空港の水素ステーションで液化水素を充てんしているBMWの水素エンジン車には、リンデ社製の液化水素タンクが使用されている。昨年3月に発表されたダイムラークライスラー社の燃料電池自動車「NECAR4」も燃料には液化水素を搭載している。

車載用の液化水素タンク開発では、ボイルオフガスの発生を極力おさえることが、課題の一つになっている。タンク形状としては自動車内のスペースを有効に使うために、角型あるいは座席に添わせた形のL字型等が求められている。

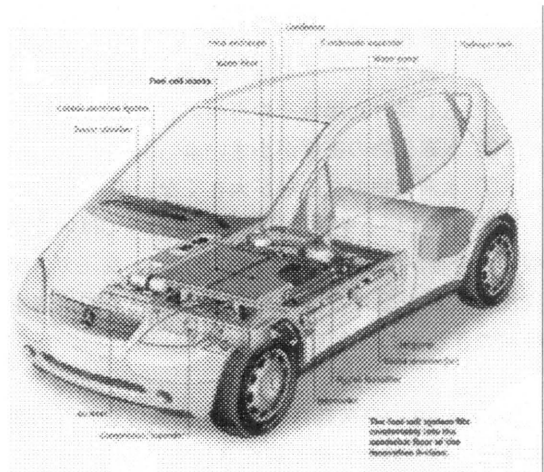


図7 NECAR 4 (Daimler Chrysler社 Corporate Communicationsより)

5. 水素化合物等

多くの金属が高温で多量の水素を吸収すること

は古くから知られていた。金属が水素を多量に吸収し、放出する作用に着目し、将来の水素エネルギーシステムの中で、燃料の水素の貯蔵に金属水素化物を利用しようという考え方を最初に提唱したのは米国のブルックヘブン国立研究所並びにオランダのフィリップス研究所であった。

水素吸蔵合金を使用しての、貯蔵・輸送には一般的に次の特徴があるとされている。

- ① 単位体積当たりの水素密度が高い
- ② 複雑な特殊容器を必要としない
- ③ 長期間貯蔵が可能
- ④ 安全性が高い
- ⑤ 純度の高い水素が得られる

日本で研究開発が開始されたのは1960年代であり、1974年に日本産業技術振興会から出された「新エネルギー技術研究開発計画」なかで、水素貯蔵物質として用いるために必要な条件として次の項目が示されていた。

- ① 水素吸収能力が大きいこと
- ② 比較的安定で危険性の少ない物質である事
- ③ 要求される条件で十分な水素吸収速度および放出速度を有する事
- ④ 水素の吸収および放出サイクルを繰返しても性能が変わらぬ事
- ⑤ 水素ガス中の不純物の影響を受けにくく、もし受けた場合その再生が容易である事
- ⑥ 水素化物の密度が小さい事
- ⑦ 水素化物の生成熱が大きくない事

要求されている条件は、現在も変わっていない。様々な合金が開発・発表されてきたが、高压ガス保安法の規制を受けない 1MPa以下の圧力で水素を吸蔵できるものが主流である。

WE-NETの分散輸送・貯蔵用水素吸蔵合金の開発では、次の開発目標が設定されている。

- ① 有効吸蔵水素量 : 3wt%以上
- ② 水素放出温度 : 100℃以下
- ③ 寿命 : 5,000サイクル使用時の吸蔵能力が初期の90%以上

この開発目標は水素自動車タンクへの適用が強く意識されている。開発に成功すれば、水素自動車タンクにとどまらず定置式水素貯蔵設備等への導

入・実用化を可能にするものである。

これまでに検討された合金は、アモルファス・ナノクリスタル構造Mg合金、Mg-Ca-Ni三元系合金、三元系金属間化合物、NaAl水素化物などである。

水素吸蔵合金容器の形状も色々提案されてきたが、大別すると熱交換器を内蔵したものと、容器外部での空温・空冷をすることで内部に構造物を持たない容器に分けられる。日本で、高压ガス取締法(現高压ガス保安法) 容器保安規則に則った容器として、最初に製作されたは1982年で、内容積 8.6リットル、充てん圧力 5MPa、充てん量 4 m^3 のアルミ合金製円筒形容器の外側にフィンを取り付けたもの。続いて、この容器を束ねたカードルタイプの容器も発表された。高压容器は、定期的な再検査が定められており、容器弁を取り外した上で、水を使っての耐圧テストを行います。水素吸蔵合金を取出して処理を行うという、合金にとっては不都合な方法です。水素吸蔵合金容器実用化の促進を円滑に行うために、条件付きながら、容器製作ロット中の1本を抜き出して再検査を行い、代表テストとすることを盛り込んだ「水素吸蔵合金使用規準(案)」が1989年に作成されたが、日の目を見ることはなかった。

貯蔵設備としての利用開発も進められ、デモプラント、実証プラントなど発表・公表されてきている。多くは単なる水素貯蔵だけでなく、廃熱利用を含めエネルギーの有効利用を盛り込んだものであった。1999年からスタートした第II期WE-NETの水素ステーションの開発では、水素吸蔵合金貯蔵設備を採用している。

液化水素の場合と同様に、水素自動車の燃料タンクとしての開発が進められている。WE-NETの水素ステーション開発では、熱交換器を内蔵した車載水素吸蔵合金タンクを想定して、水素充てん時に低温のブライン液で冷却できる設備を設けている。これは、ガソリン給油と同等の時間での水素充てんを考慮している。また、その時の水素充てん圧力は10MPa以下としている。

水素吸蔵合金以外の物質を用いた水素貯蔵・輸送の研究開発も種々発表されている。1991年に発見されたカーボンナノチューブを中心とする、カーボン

系材料が一例である。カーボンナノチューブに関しては、フロンティアカーボンテクノロジープロジェクト研究共同体が大量合成技術の実現に向けて開発を進めている。この研究共同体では、量産技術の確立に続き、水素吸蔵材料としての可能性を検討していく計画を立てている。カーボン系材料の水素吸蔵特性の研究発表は、話題をよんでいるが、研究の緒についたばかりの状態といえる。

有機化合物を、水素大量輸送の媒体として利用する提案、検討も色々なされている。第I期WE-NETでの、メタノール、アンモニアの合成・分解反応の検討をはじめ、シクロヘキサンを利用した水素化・脱水素化反応の利用などが例としてあげられる。第13回世界水素エネルギー会議で、ナフタレンーデカリンの水素化・脱水素化反応を利用する提案がなされたことは、記憶に新しい。

燃料電池向けの水素供給として、ホウ素を主成分とする弱アルカリ性の水溶液に水素を溶かし込んだものが提案された。通産省の研究費助成を受け、3年後の商品化を目指したプロジェクトが発足したのは2000年3月である。

6. おわりに

水素エネルギーシステムの実現を目指した海外の大型技術開発プロジェクトは、ドイツのSWB(Solar Wasserstoff Bayerm)プロジェクトとHYSOLARプロジェクト、EUとカナダの共同プロジェクトEQHHPP(Euro Quebec Hydro- Hydrogenn Pilot Project)計画、カナダのCNHP (Hydrogen R&D Program, 米国のHTAP(Hydrogen Technical Advisory Panel)等々、何れも環境改善効

果が大きく水素利用が容易な水素自動車の開発導入に重点を置いている。WE-NETにおいても、水素自動車システムと水素供給ステーションが短期実用化を目指して研究開発されている。水素エネルギー社会実現への第一ステップとして、水素自動車への水素供給システムは重要な位置にあるといえよう。

ガス水素は高圧化の方向へ、液化水素は大量輸送と水素自動車用小型容器の両方向へ、水素化物等は水素保有密度が大きく使いやすい方向へ、と進んでいくと感じている。

水素の貯蔵・輸送に関して、全体を俯瞰した解説を試みたが、断片的情報の羅列に過ぎないものとなってしまいました。

参考文献

1. 米倉実「ニューサンシャイン計画における水素エネルギー研究開発」(2000.7 MH利用開発研究会 講演会資料)
2. WE-NET <http://www.ena.or.jp/WE-NET/>
3. フロンティアカーボンテクノロジープロジェクト研究共同体 <http://www.aist.go.jp/NIMC/>
4. 第13回世界水素エネルギー会議報告会予稿集 (2000.7 水素エネルギー協会)
5. 大平勝秀「液体水素の製造と利用技術」、配管技術、p68(1991.10)
6. 第2回特別講演会予稿集 (1999.12 水素エネルギー協会)
7. 「産学で実用化研究」、日本経済新聞、(2000.3.27)