

液体水素の輸送と貯蔵

神谷祥二

川崎重工業株

兵庫県 明石市 川崎町 1 番 1 号

Transport and storage of liquid hydrogen

Shoji kamiya

1-1, Kawasaki-cho, Akashi City, 673-8666

Transport and storage technologies of hydrogen are essential for realizing the hydrogen energy society. Currently, various hydrogen storage mediums such as metal hydrides, chemical hydrides, compressed gas, and LH₂(liquid hydrogen) have been studying. However any mediums can not still meet the DOE targets of USA. LH₂ will be the most promising medium for transporting hydrogen as infrastructure. We have been developing transport and storage technologies of LH₂ under NEDO projects ;"WE-NET"(93-'07) and "Development for Safe utilization and Infrastructures of Hydrogen ('03-'07)". This paper describes the LH₂ systems, their features, Kawasaki's related business experiences, and current studies.

Key words: Hydrogen, Energy, Liquid hydrogen, Transport, Storage.

1. はじめに

環境負荷低減、エネルギーセキュリティ等に貢献する水素エネルギーは、低炭素系燃料の天然ガス等との調和を図りながら徐々に浸透していくと予想される。水素エネルギーシステムは、水素製造、輸送・貯蔵、利用系等から構成されるが、特に希薄な水素を効率的に輸送・貯蔵する技術が重要となる。現在、水素の輸送貯蔵媒体として圧縮ガス、吸蔵合金、LH₂(液体水素)、錯体系、炭素系等が研究開発されているが、どの形態も各国の水素貯蔵目標値にまだ到達していない。この中で常温、大気圧の水素ガスの約 800 倍の密度を持つ LH₂は有力候補である。

当社は、NEDO の WE-NET (水素利用国際クリーンエネルギー技術、1993 年～2002 年)、水素安全利用等基盤技術開発(2003 年～2007 年)に参画して「液体水素の輸送貯蔵技術」の開発を行ってきた。本稿では、LH₂の物性・特徴、LH₂の水素エネルギー社会への適用、当社の LH₂関連製品の実績、及び最近の技術開発状況について述べる。

2. LH₂ の貯蔵効率

LH₂ は、一般に使用される燃料の LNG (液化天然ガス)、LPG (液化石油ガス) 等と同じ可燃性液化ガスで、その物性特性と他液化ガスの比較を表 1²⁾に示す。輸送機器用の燃料は、軽く、体積が小さいことが重要で、その優位性の目安として、(1)式で定義される輸送適性係数 (Motivity Factor)²⁾で表すことができる。輸送係数は、LH₂の 1 に対して LNG が 0.69、ガソリンが 0.76 となり、LH₂は燃料として有利である。

$$\phi_m = \frac{\left(\frac{E}{M}\right)\left(\frac{E}{V}\right)^{2/3}}{\left(\frac{E_h}{M_h}\right)\left(\frac{E_h}{M_h}\right)^{2/3}} \quad (1)$$

ϕ_m : 輸送適正係数、 E : 燃料発熱量、 M : 燃料密度、 V : 燃料体積、添字 h : 液体水素

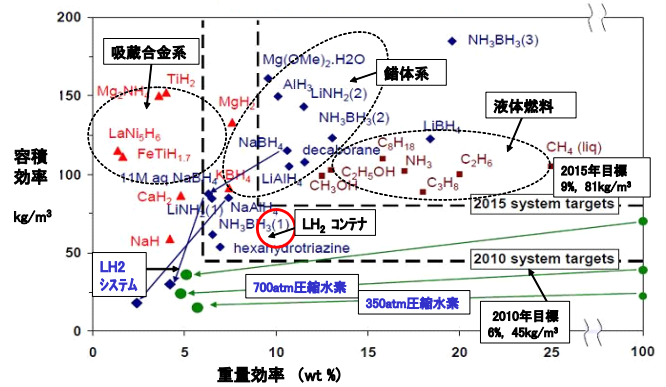
しかし LH₂は低沸点、低潜熱で蒸発しやすく、単位体積あたりの発熱量が他液化ガスの約 1/3 であることから、高度な輸送貯蔵技術が要求される。またカルノー仕事と最小液化仕事が大きく LNG の約 10 倍で、最小液化仕事は低位発熱量の約 10%を占める。

表1 液化ガスの物性値

| 項目 | LH ₂ | LNG(メタン) | LPG(プロパン) |
|---------------------------|--------------------|----------------------|------------------------------------|
| 化学式(分子量/mol) | H ₂ (2) | CH ₄ (16) | C ₃ H ₈ (44) |
| 沸点(K)(°C) | 20.3(-253) | 112(-161) | 231(-42.1) |
| 飽和液密度(kg/m ³) | 70.8 | 442.5 | 552 |
| 潜熱(kJ/L)(kJ/kg) | 31.4(444) | 225.9(510.5) | (426) |
| 低位発熱量(MJ/L)(kJ/gr) | 8.50(120.0) | 22.1(50.0) | 25.6(46.4) |
| カルノー仕事(W/W) | 13.8 | 1.69 | - |
| 最小液化仕事(kJ/g)(W/L/hr) | 12.0(236) | 1.09(129) | - |
| 最小液化仕事/(低位発熱量)割合(%) | 10 | 2.2 | - |
| 輸送適正効率(φ _{st}) | 1 | 0.61 | 0.62 |

水素貯蔵の高効率化を目指して、各種の水素貯蔵媒体が研究検討されている。車載用水素貯蔵(貯蔵量 5~7kg)を対象とした吸蔵合金、化学媒体、水素化物、圧縮水素ガス、LH₂等の各貯蔵媒体の重量効率(wt%)と容積効率(kg/m³)の関係と米国エネルギー省(DOE)の2010年、2015年の目標値を図2³⁾に示す。ここで圧縮ガスとLH₂は容器と付属機器を含めたシステム効率を示す。その他媒体は材料自身を示し、そのシステム効率は水素吸蔵放出機器、改質器等が付加されるので表中の効率より低下する。現在、どの媒体のシステム効率もDOE目標値(例2010年 wt 6%, 45kg/m³)を満足していない。

LH₂タンクは容積・重量効率でDOE目標値に近い有力候補であり、同じ断熱条件下で貯蔵量が増大すると重量・容積効率は上がりスケール効果大きい。例えば当社で検討した貯蔵量40m³(貯蔵量約2,800kg)のISO40フィートコンテナでは、容積・重量効率は夫々50kg/m³、



13%以上となり、目標値をクリアする。

図2 各水素貯蔵媒体の貯蔵効率

3. 既存のLH₂システム

LH₂は、ロケット燃料としてケロシンより比推力(推力/推進剤流量)が大きいことから宇宙分野で大量に使用されてきた。当社は、1983年にJAXA(宇宙航空研究開発機構)種子島射点設備のLH₂貯蔵供給設備を建設した。そのシステムフローと射点設備全景を図3⁴⁾と図4⁵⁾に示す。LH₂貯蔵供給システムはLH₂系と高圧水素ガス系に分かれる。同図では貯蔵タンク(充填容量、540m³、蒸発率0.1%/day、パーライト真空断熱)の2基を示すが1999年に新たに1基が増設された。また当初、タンク内で蒸発ガスを凝縮する計画であったが、蒸発量が設計段階の約1/2と小さく経済性の理由から凝縮器(ヘリウム冷凍機)は現在、稼動していない。高圧水素ガスは、LH₂を液昇圧ポンプで25MPaまで昇圧蒸発し製造される。

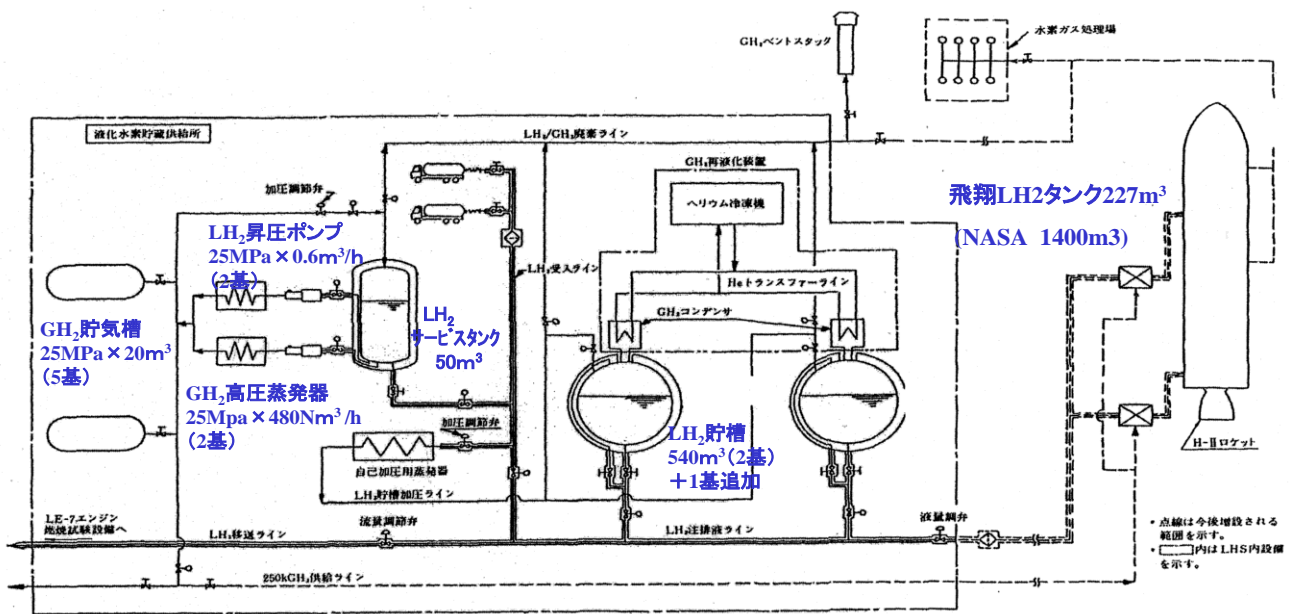


図3 ロケット射点設備の液体水素供給システム

ロケットタンクへの液移送は、LH₂ サービスタンクの液を蒸発したガスで貯蔵タンクを加圧して圧送する。貯蔵タンクへの LH₂ 供給は本土から LH₂ ロリー等で陸海路を経由して輸送されている。



図4 ロケット射点設備 全景

水素自動車の公道走行試験の規模拡大に伴い各タイプの水素ステーションが各国で建設されている。この中でオフサイト方式の LH₂ ステーションは、射点設備 LH₂ システムの構成と概略同じである。図5⁶⁾に1999年より稼動しているミュンヘン空港の LH₂ ステーションのフロー図（後年、天然ガス改質ラインが増設された）を示す。本ステーションは、オンサイト方式とオフサイト方式の両機能を持つハイブリッド方式であるが、ステーションの LH₂ 貯蔵タンク（貯蔵量 12m³）、液昇圧ポンプ（昇圧 35MPa、容量 120L/hr）は、射点設備の貯蔵タンク（540m³ x 3基）、液昇圧ポンプ（25MPa、0.5m³/hr x 2基）に相当する。今後の民間向け LH₂ ステーションは、急速充填、液ロス低減、操作性等の機能向上と経済性が要求されるが、射点設備の LH₂ 技術が活用されていくであろう。

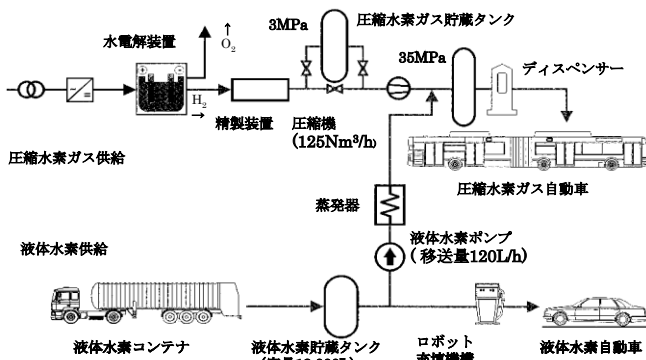


図5 水素自動車用 LH₂ ステーション

4. 将来の LH₂ システム

将来の大規模な水素導入では供給コスト、CO₂ 排出量等の面から LH₂ システムが有利とされる。水素導入は、LNG 等の低炭素系燃料への転換政策との同調を図りながら徐々に進むと考えると、既存の LNG システムとの効率的なシステム結合が重要である。

図6⁷⁾は燃料源から利用系までの実際の LNG システムと想定されるシステムの結合関係を示す。小・中規模システムは、LNG 受入基地からサテライト基地、利用系までの国内規模に相当しており、大規模システムは海外からの大量に輸入する国際規模が想定される。

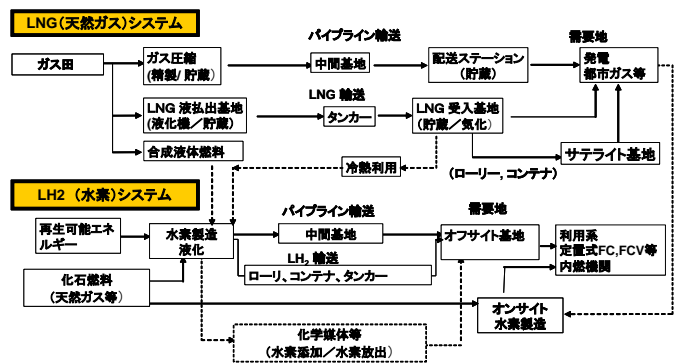


図6 LNG システムと LH₂ システムの関係

4.1 小・中規模 LH₂ システム

化石燃料から利用系までのプロセスにおいて液化動力、蒸発、移送及び予冷等で発生するエネルギーロスが問題となる。エネルギーロスの大きさは、システム規模、輸送手段等で異なる。例として図7⁸⁾に WE-NET で実施した小規模 LH₂ システムのエネルギー収支を示す。本ケースは、水素源をコークス副生ガス(水素純度約 57%)、液化規模 1.2ton/day、輸送機器ローリ(13m³)、輸送距離 20km 等を条件とした水素熱量（高位発熱量）に対する各プロセスの消費動力、熱量の内訳を示す。液化ロス低減が大きな技術課題であるが、LNG の冷熱を利用すると液化動力は従来の約 1/3 になるとの試算もある。現在、高効率化に向けた従来液化方式の改良技術、磁気冷凍技術が検討されている。同図では輸送貯蔵ロスは小さいが、フリート輸送を前提としており、間欠的な輸送であればタンク等が昇温しロスが大きくなる。

LH₂ 輸送手段は通常トラック輸送であるが全体の CO₂ 削減のために鉄道、船舶輸送にシフトする「モーダルシフト」の適用も検討される。

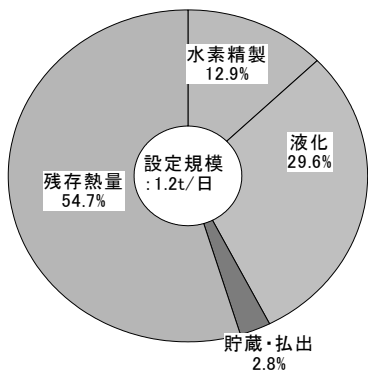


図7 小規模 LH₂ システムのエネルギー収支

4.2 大規模 LH₂ システム

豊富な自然エネルギーを水素化し国際的に利用する水素システムは、カナダ欧州のユーロケベックプロジェクトと日本の WE-NET で検討され、LH₂ システムの優位性が確認された。最近、アルゼンチンのガス会社がパタゴニア地方の豊富な風力エネルギーを水素化し、水素を海外に輸出する計画を発表した。規模は、風力発電量が年間 63.5TWh、LH₂ 製造量が 94 万トン进行している。その水素輸出ネットワークを図 8 に示す⁹⁾。HESS (水素エネルギー協会) による今年 1 月の現地調査では、日本の発電量約 10 倍に相当する約 10 兆 kWh の風力ポテンシャルが試算された。また日本への水素供給コストは、現地での風力発電単価 2 円/kWh、LH₂ コンテナ海上輸送の条件のもとで 38 円/Nm³ が予想され¹⁰⁾、水素国際輸送の可能性が示された。

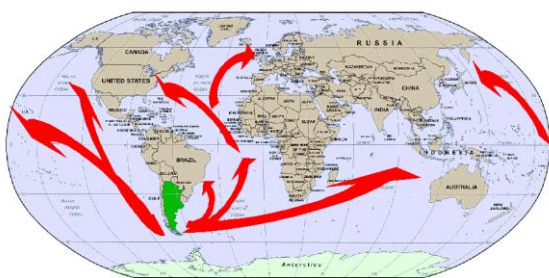


図8 アルゼンチンの風力水素プロジェクト

5. 当社の LH₂ 輸送・貯蔵技術開発

当社が最近実施した LH₂ 技術開発を以下に紹介する。LH₂ 輸送の重要な機器となる LH₂ コンテナタンクの熱流動特性試験、高断熱化、軽量化等の要素技術開発を行っている。

5.1 熱流動特性試験

LH₂ コンテナ(ISO 20 フィートタイプ、容積 14.65m³、蒸発率 0.7%/day)を開発して兵庫/尼崎から東京/有明の水素ステーションまでの距離約 600km の公道試験を実施した。公道試験は、JHFC プロジェクトの協力を得て行われ、LH₂ 輸送量はステーション側の要求から約 5.5m³ である。低液位輸送 (充填率約 35%) であることから当初スロッシング (液揺動) によるタンク圧力上昇が心配されたが、0.1MPaG 以下に保持され安全に輸送された。図 9 に LH₂ コンテナがステーションに到着した状況を示す¹¹⁾。



図9 水素ステーションに到着した LH₂ コンテナ

高液位走行中のタンク内スロッシングは小さいが、低液位では激しくなる。この度合いは走行外乱と液が共振状態になる場合が最大となるが、通常の走行状態の外乱周期は 1 秒以下であり共振状態になる可能性は小さい。低液位における車両の発進・停止時のスロッシングがタンクの圧力上昇に影響を与える。図 10 に LH₂ の液位 50%、進行方向に減速加速度 0.4G (100km/h の走行速度からブレーキをかけ 7 秒で停止する減速加速度に相当) での各経過時間 (~3 秒) の液の自由表面変化を示す。計算は内径 2.1m x 内長 4.6m の二次元モデルを対象にして STAR-CD コードで実施した。図中のケース 1 は

| | 0 秒 | 1秒後 | 2秒後 | 3秒後 |
|------|-----|-----|-----|-----|
| ケース1 | | | | |
| ケース2 | | | | |

図10 停止時の液の自由表面変化

従来の防波板配置、ケース2は底部防波板等を付加したケースである。ケース2は液面上昇が抑制されタンク上部壁との熱交換を低減する効果がある。

5.2 高断熱化技術の開発

LH₂ は蒸発を抑えるため真空断熱層を持つ二重容器（外槽、内槽）に貯蔵される。LH₂への入熱フロー図を図11に示す。入熱の内訳は、・内部配管等の固体熱伝導入熱、・内槽支持構造から固体熱伝導入熱、・内外槽間の真空断熱層を通過する輻射入熱となるが、その割合は用途、貯蔵量により異なる。移動式タンク（車載用容器、コンテナ等）の場合、支持構造の剛性を高めることから支持構造部からの入熱割合が増加する。入熱の大半が輻射入熱である。輻射入熱の防止としてスペーサ（例 ポリエステルネット）と輻射シールド（例 アルミ蒸着フィルム）から構成される積層真空断熱材が使用される。その断熱性能は層数によるが入熱は1W/m² ~0.5W/m²程度で、積層真空断熱材のタイプ、施工条件方法で大きく異なる。この断熱性能レベルは、100°Cに沸騰したお湯を一ヶ月放置しときの低下温度が約1°Cとなる断熱性能に相当する。

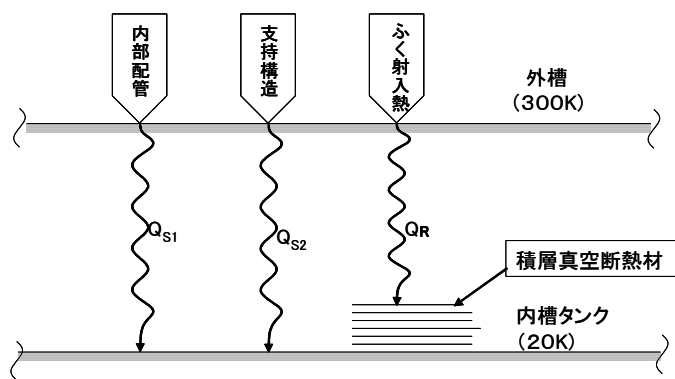


図11 内槽への入熱フロー図

図12に公道試験に使用したLH₂コンテナの積層真空断熱材の施工状況を示す¹²⁾。断熱施工は、断熱材へのゴミ、油脂等の付着が断熱性能を劣化させるので、清浄雰囲気下で行われる。

利用系において長期貯蔵の必要がなく蒸発量よりLH₂の消費量が多い場合、経済性を考慮して断熱性能のグレードを下げる場合もある。



図12 積層真空断熱材の施工状況

5.3 コンテナ重量の軽量化

タンク強度を保持しながらタンク重量の軽量化を図れば、重量効率が増し、熱容量が小さくなり効果的である。この方法としてタンク材質をステンレス鋼等の金属系から高強度、低密度のGFRP（ガラス繊維強化プラスチック）、CFRP（炭素繊維強化プラスチック）等の複合材に変えることが検討される。また複合材の熱伝導率は小さいことから入熱低減にも効果がある。表2に複合材とステンレス鋼、アルミ合金との物性比較を示す。表の物性値は室温状態での代表値であり、成分で、特に複合材は繊維の含有率、織り方で異なる。複合材は金属系より気密性に劣るためガス透過、冷却時のマイクロクラック等が問題となる。

表2 複合材の特性比較

| 材質 | 密度 (g/cm ³) | 引張強度 (MPa) | 熱伝導率 (W/m K) |
|--------|-------------------------|------------|--------------|
| GFRP | 1.9 | 300 | 1 |
| CFRP | 1.6 | 1200 | 10 |
| ステンレス鋼 | 8.6 | 600 | 12 |
| アルミ合金 | 2.7 | 300 | 120 |

現在、複合材のガス透過の基本特性を評価しながらガスバリア技術の開発を実施している。例としてヘリウムガスと水素ガスによる複合材のGFRP（ガラス繊維強化プラスチック）、CFRP（炭素繊維強化プラスチック）のガス透過度の温度依存性を図13に示す。CFRPのガス透過量は、室温付近で若干GFRPより大きく、液体窒素温度では両方とも検知感度以下の微量となることから複合材のガス透過機構は分子流れに近い状態になる。タンクの温度分布は室温からLH₂温度の範囲にあるため複合材の素材にガス透過バリア処理が必要となる。

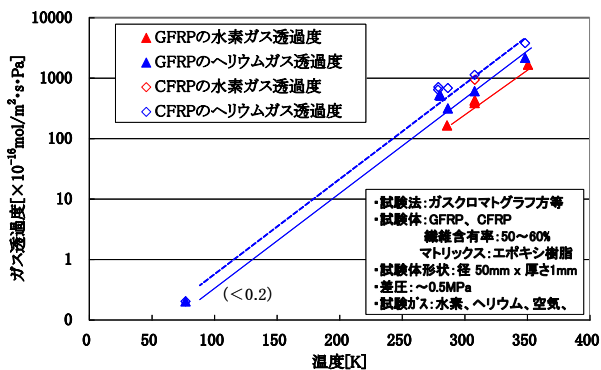


図 13 複合材 (GFRP,CFRP) のガス透過特性

12) 木村由史 他, ”高性能液体水素コンテナ”,川崎重工技報 157号 P36-P39 (2005)

13) 神谷祥二他, ”液体水素コンテナの開発”, NEDO 燃料電池 /水素技術開発成果報告会 要旨集 (2006)

6. おわりに

LH₂システムの特徴・概要、当社の関連製品実績、及び最近の研究状況を述べた。LH₂システムは、この数年増加が見込まれる環境負荷の小さいLNGとの調和がとれて、また既存のインフラネットワークを効率的に活用が出来る等の特徴がある。LH₂システムを水素社会に導入していくには、各構成機器の高性能化開発によりエネルギー効率と経済性に優れたシステムの構築が期待される。

参考文献

- 1) 低温工学協会編：低温工学ハンドブック、オーム社(1993)
- 2) T.Nejat, "Transportation Fuel Hydrogen", Energy Technology and Enviroment", Vol.4 P2712-2730(1995)
- 3) Grace Odaz et al, "Hydrogen Storage" 2005 Annual DOE Hydrogen、一部加筆
- 4) 高橋勝国 他, “H-II ロケット用液体水素貯蔵供給設備の設計と施工”、川崎重工業技報 102号.p.13-p.22(1989)
- 5) JAXA パンフレット
- 6) "Hydrogen Project at Munich Airport", ARGEMUC(
- 7) 神谷祥二, ”水素輸送技術 液体水素”、TECHNO MARINE 日本造船学会誌 第 878 号,p49-p52(2004)、一部加筆
- 8) WE-NET タスク 1 H11 年度成果報告書 (NEDO-WE-NET-9901)
- 9) C.A.P.S.A、 International Conference for Renewable Energies, June 2004
- 10) 水素エネルギー協会(HESS), ”南米の再生可能エネルギーを利用した水素の生産に関する調査”、NEDO H17 年度調査報告書(050031343-0)
- 11) Kawasaki Report NO.2004089(2005)