

液化水素市場の現状とエネルギーとしての可能性

宮崎淳*・梶原昌高*・岩下博信**

*岩谷産業株式会社

〒105-8458 東京都港区西新橋3-21-8

**岩谷瓦斯株式会社

〒524-0041 滋賀県守山市勝部4-5-1

Liquid Hydrogen Current Commercial Condition and Its Possibility for the Future Energy

Jun MIYAZAKI*, Masataka KAJIWARA* and Hironobu IWASHITA**

*Iwatani Corporation

3-21-8, Nishisimbashi, Minato-ku, Tokyo 105-8458

**Iwatani Industrial Gases Corporation

4-5-1, Katsube, Moriyama-city, Shiga 524-0041

Abstract: Before almost all demand for liquid hydrogen had been limited in space development use. But recently, market share of liquid hydrogen in sales volume has become up to 14 % in Japan, because a large-scale liquid hydrogen production plant has been operated since 2006 and then, instead of hydrogen gas delivery, liquid hydrogen delivery has been increasing steadily in industrial use such as electronic and metal industries. One of the reasons for increase in the liquid hydrogen delivery is its high storage density and high delivery efficiency compared with the hydrogen gas delivery. Because of these characteristics, liquid hydrogen is also expected to be one of a promising energy carrier in the future. In addition, because of its features such as high purity and cryogenic temperature, liquid hydrogen is expected to be available for hydrogen stations for fuel cell vehicles and superconducting magnetic energy storage systems (SMES).

Keywords: Liquid Hydrogen, High Energy Density, SMES, Supper High Purity, Hydrogen Fuelling Station

1. はじめに

地球温暖化をはじめ地球環境がクローズアップされ、環境負荷の少ない水素エネルギーが注目を浴びて久しい。また東日本大震災に端を発したエネルギーセキュリティの問題は、エネルギー貯蔵の課題を提起した。

現在進んでいる水素エネルギーの利用開発は自動車用や定置用における燃料電池が牽引している。水素の供給・貯蔵形態は、貯蔵密度や経済性、更にはその操作性・安全性等を加味して、圧縮水素、金属や化学物質への水

素吸蔵物、液化水素の形態などが候補となっているが、古来まで見越した時、これといった決め手が無く平行して検討が進められており、今後も暫くはこの状態が続けられることとなろう。

液化水素は、単位重量当たりの比推力が最も高いことから、ロケット燃料として早くから着目され、米国では1961年からのアポロ計画のスタートにより、本格的な液化水素利用が始まり、70年代からは工業用としても急速に普及した。わが国でもH-Iロケット開発の本格化に備えて、1978年に兵庫県尼崎市に大阪水素工業(株)(現

岩谷瓦斯(株)が商業用規模としては、国内初となるプラントを建設した。しかし、わが国では、産業用需要への拡大は見られず、長らく宇宙開発用の需要のみといった状態が続いたが、2006年に大阪府堺市に hidroエッジ(株)が従来の8倍以上の製造能力を持つ液化水素プラントを建設したことにより、産業用途への利用もようやく進展することとなった。

これにより、液化水素がより身近なものとなり、水素エネルギー社会の到来も現実味を増しつつある中、エネルギーキャリアとしての液化水素の利用の可能性が高まっている。

本稿では、液化水素の市場、製造・貯蔵・輸送の現状をご紹介します、液化水素の持つ高密度、超高純度、極低温といった特性を活かすことによるエネルギーキャリアとしての優位性について述べるとともに、液化水素のエネルギーとしての利用技術についても少し触れたい。

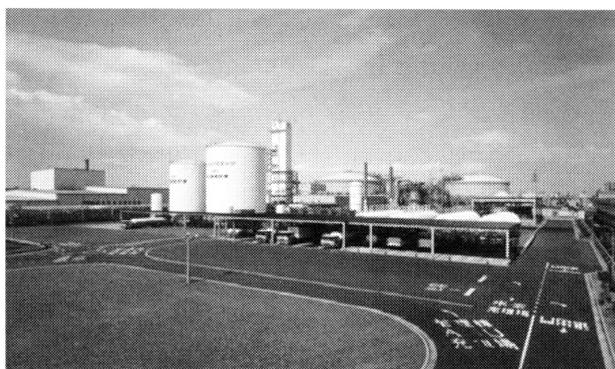


図1. 2006年に稼働した hidroエッジ・液化水素製造プラントの全景

2. 液化水素市場の現状

産業用での液化水素の利用が2006年より本格化したことが、順調に伸張り2010年度には、ガス換算で約2,900万m³の液化水素が利用され、研究用を除く液化水素を利用している大口ユーザーは50件近くまで増加している。液化水素の用途は、宇宙開発用の14%の他はガス水素の用途とほぼ同様で、エレクトロニクス40%、金属18%、ガラス14%、化学6%となっている。

産業用分野で液化水素が急激に伸張している最大の理由は、ガス水素に比べて大量に貯蔵、輸送できるというメリットである。それにより、ユーザーサイドでの貯蔵スペースの大幅な低減、輸送頻度の大幅な低減が図れ、液化水素ユーザーが急激に増加してきたわけである。貯

蔵・輸送設備に関しては、後ほど詳述する。

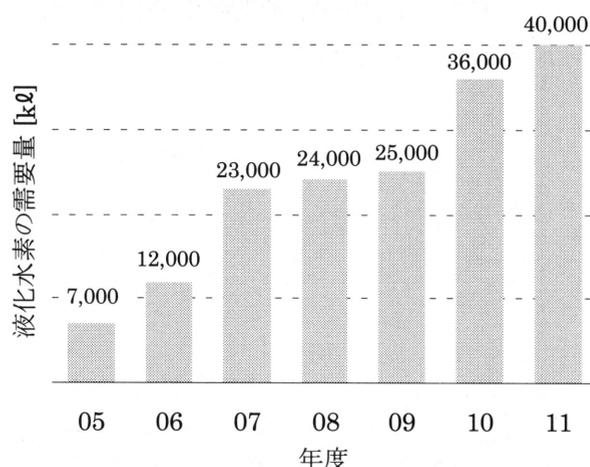


図2. 液化水素の需要量の推移 (2005~2011見込み)
(出典: ガスジオラマ2011)

また、液化水素はその製造プロセスから超高純度となることから、半導体製造プロセスなど超高純度水素により歩留まり向上が期待できる分野では、PSA等の精製プロセスを省略できるメリットもあり、更に需要拡大が見込まれる。

3. 液化水素の製造プロセス

液化水素温度では、ヘリウム以外のガスは全て固化するため、原料水素に含まれる液化水素の不純物を除去する必要がある。

液化プロセスは、ジュール・トムソン弁で高圧ガスを膨張させ等エンタルピー変化を利用して寒冷を発生させるジュール・トムソン・サイクルであるシンプル・リンデ法と、膨張機や膨張タービンによる等エントロピー変化を利用するクロード・サイクルであるクロード法等がある。

ここで、実際に稼働している hidroエッジ(株)の液化水素製造プロセスを紹介する。このプラントの特徴は、隣接するLNGの冷熱を利用しているところにある。

液化水素の製造プロセスは、図3に示すとおりであるが、天然ガスを水蒸気改質し原料水素を製造し、PSAによりCO₂、H₂O等の不純物を除去し純度の高い水素を精製する。

液化プロセスは、膨張タービンを用いるクロード法であるが、その前段階で、LN₂の冷熱を利用して水素を-196℃の液化窒素温度まで予冷している。この冷熱源で

あるLN₂は、液化空気製造工程で-162°CのLNGの冷熱を利用している。これにより、液化水素の製造プロセスの電力原単位は20%程度向上している。

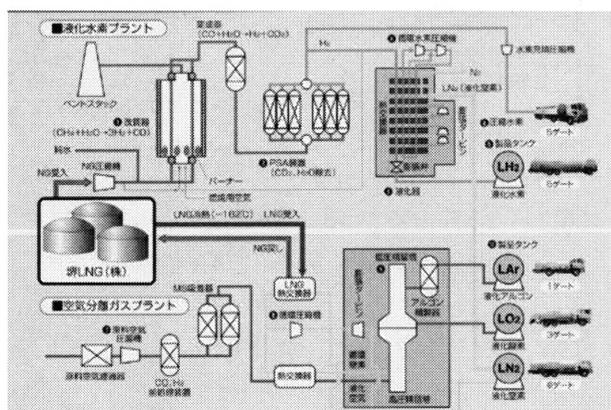


図3. 液化水素製造プロセス (ハイドロエッジ (株))

液化プロセスの段階で不可欠な技術がオルソパラ変換である。2原子分子である水素は2個の陽子をもっており、その原子核の回転方向が同じものをオルソ水素、逆のものをパラ水素という。常温状態ではオルソ水素75%、パラ水素25%が平衡状態でこれをノルマル水素と呼ぶが、液化水素の沸点では殆どがパラ水素の状態となる。ノルマル水素をそのまま液化すると、平衡状態になろうとして、オルソからパラ水素へ自動的に変換していき、その際、熱を発生する。それにより多量の液化水素が蒸発してしまうという事態が起こるため、液化前に温度平衡に合わせて段階的にオルソ水素からパラ水素へ転換していく必要がある。

4. 液化水素の貯蔵

液化水素の貯蔵は、内側の液化水素が沸点の-253°C付近で貯蔵される一方、外側は常温の25°C程度で、約280°Cの温度差があり、気化熱も31.5kJ/ℓと非常に小さく気化し易いため、外部からの熱を極力遮断する断熱性に優れた貯蔵方式を採用する必要がある。

熱の伝わり方は、熱伝導、対流、輻射の3種類あり、これらを極力遮断する対策が必要となる。液化水素の場合は高い断熱性能が要求されるため、二重殻を用いた真空断熱方式が採用されている。

熱伝導は、内容物のサポート、配管、液面計や圧力計等の計器類等の低温部と常温部をつないでいる材料を通しての熱侵入になる。その熱侵入を軽減する対策として、

熱伝導率の低い材料を使う、材料の断面積を小さくする、材料の長さを長くする等の措置を講じている。

対流は、二重殻の間にあるガスの対流があるが、その間を真空にすることにより対流を減らし、熱侵入を軽減している。

輻射は、二重殻の間の真空層に多孔質粉末のパーライトを充填したパーライト真空断熱方式や、反射率の高い金属反射薄膜とその膜と膜との接触による熱の短絡を防ぐため、金属薄膜の間に熱伝導率の低いスペーサーを多層に巻いた積層真空断熱方式 (スーパーインシュレーション) により防いでいる。両断熱方式は、ともに真空度が高くなるほど熱伝導率は下がるが、超高真空下 (真空層0.1Pa以下) ではスーパーインシュレーションの方が断熱性能に優れている。

液化水素の貯槽の世界最大のものは、米国NASAに設置されている3,400m³球形二重殻パーライト真空断熱方式である。国内最大は、種子島宇宙センターに設置されている550m³球形タンクで、NASAと同様の二重殻パーライト真空断熱方式が採用されている。

先ほど紹介したハイドロエッジ (株) には300m³×2基の液化水素貯槽が設置されているが、円筒積層真空断熱方式を採用している。なお、産業用のユーザーに設置している液化水素貯槽は47m³の円筒積層真空断熱方式が一般的となっている。

表1. 液化水素の物性

	[K]	
沸点	[K]	20.3
液密度	[kg/m ³]	70.8
ガス密度	[kg/Nm ³]	0.089
潜熱	[kJ/ℓ]	31.5
低位発熱量	[MJ/ℓ]	8.50

5. 液化水素の輸送

液化水素の輸送には、下図に示すように研究用等少量ユーザー向けの可搬式小型容器 (内容積400ℓ)、小型コンテナ (内容積2,300ℓ)、一般ユーザー向けのローリー (内容積23m³)、ISO40フィートコンテナ (内容積40m³) が使用されている。

この大型コンテナは、LN₂シールド付き積層真空断熱方式であり、蒸発率を0.1%/日以下を達成している。約35m³の液化水素、ガス換算で約27,500Nm³の水素を輸送することが出来、大型の水素ガストレーラーで輸送できる2,370Nm³の約12倍という大量輸送が可能である。



図4. 可搬式小型液化水素容器の概観



図5. 小型液化水素コンテナの概観



図6. 液化水素ローリーの概観

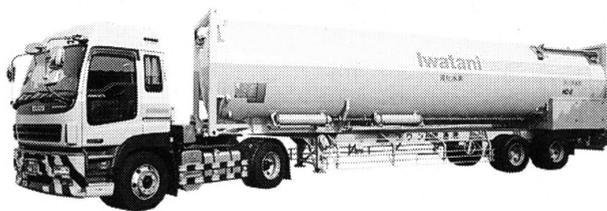


図7. ISO40フィート液化水素コンテナの概観

6. 液化水素による水素ステーションの可能性

2011年1月に自動車メーカー3社とエネルギー供給事業者10社が共同声明を発表した。内容は、2015年に燃料電池自動車 (FCV) 量産車を、4大都市圏を中心とした国内市場に導入、そのために100箇所程度の水素ステーションの先行整備を目指すというものである。

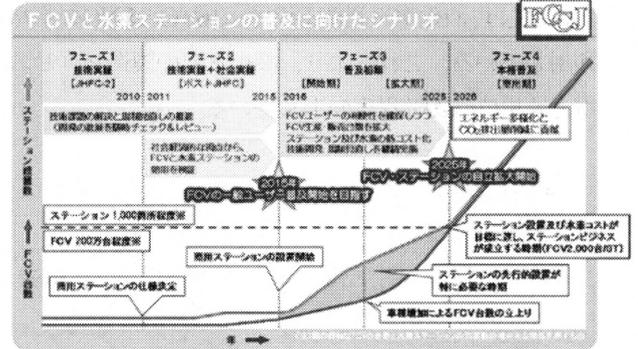


図8. FCVと水素ステーションの普及に向けたシナリオ
 出展：燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ)

FCVの普及を目指すには、水素ステーションの先行整備が非常に重要な役割を担っているが、水素ステーションにおける液化水素の優位性について考える。

現在、NEDO「地域水素供給インフラ技術・社会実証 [1]技術・社会実証研究」事業の中で、有明水素ステーションが液化水素貯蔵の唯一のステーションであるが、その概観を下図に示す。



図9. 有明水素ステーションの概観

現在の設備は、10m³の液化水素貯槽で液化水素を貯蔵し、ポンプで加圧、蒸発器を通して、FCVに直接充填する、あるいは40MPa蓄圧器に一旦貯蔵して、その蓄圧器からの差圧でFCVに充填するシステムである。また、液化水素貯槽から発生するBOGは、純水素型の燃料電池で利用するとともに、圧縮機で40MPa蓄圧器に回収している。

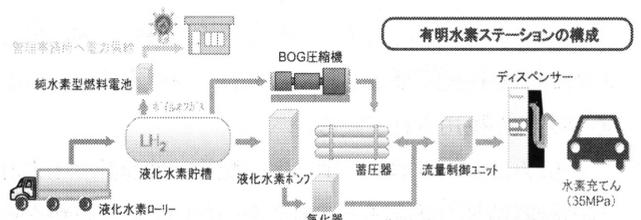


図10. 有明水素ステーションの設備フロー

FCVは、一充填当たりの航続距離をガソリンエンジン車並みに伸ばすために、積載している水素容器は、70MPaが主流になっており、今後水素ステーションも70MPaで充填できるタイプが主流になると考える。70MPaでFCVに充填する場合、FCV水素容器内の温度が上昇し、急速充填できないという課題があるが、予め充填する水素温度を、 -40°C 程度まで下げておくことにより、水素容器内の温度上昇を防ぐというプレクール充填システムの開発を進めている。

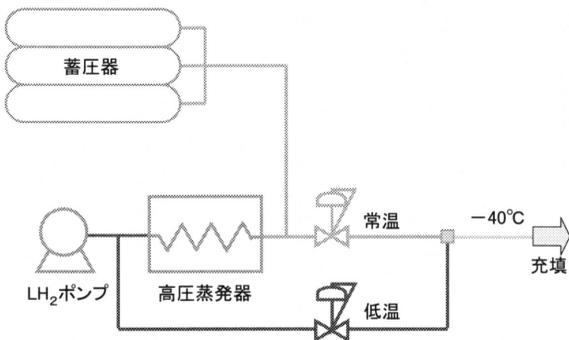


図11. 液化水素利用のプレクール充填システム

液化水素ステーションの場合は、液化水素（低温の水素ガス）を混合することにより、予め水素の温度を -40°C に冷却するというシステムを開発している。このプレクールシステムの開発により、設備スペースの低減、設備コスト・ランニングコストの低減につながるものと期待されている。

また、現在は35MPaでの充填であるが、液化水素ポンプの開発により70MPaで充填するシステムへの改良を予定している。この開発により、コンプレッサーを用いるよりも大幅なランニングコストの削減につながると考えられる。このように液化水素ステーションでは、液化水素のもつ -253°C という冷熱エネルギーを利用できるという優位性がある。

また、将来FCVが普及した場合の1ステーション当たりの水素取扱量は、 $10\sim 20\text{万m}^3/\text{月}$ と予想されており、オフサイト型の水素ステーションの場合は、大量の水素の貯蔵・輸送が必要となり、市街地立地ということも考慮すると、液化水素による大量貯蔵・大量輸送という特性が活かされるのではないかと期待できる。

7. 超伝導電力貯蔵、輸送システムへの液化水素利用の可能性

電気エネルギーは重要なエネルギーであることはいまでもないが、電気エネルギーを効率良く発生、輸送、貯蔵、利用することは重要な課題であり、超伝導機器は電気エネルギーを極めて低損失で輸送・貯蔵でき、かつ高効率で発生・消費できる重要な技術である。

この超伝導機器を冷却するために、液化水素を用いることは古くから研究されているが、それに加えて、水素をエネルギー貯蔵媒体として用いるシステムが提案されている。下図に示す液化水素を利用した先進超伝導電力変換システムである。本システムは、風力や太陽光など再生可能エネルギーの発電出力の変動を超伝導磁気エネルギー貯蔵装置（SMES）および電気分解装置/水素により吸収し、需要サイドに一定の電力を安定的に供給するシステムである。シミュレーション等による検証の結果、水素ステーションから液化水素を供給してSMESを冷却することで、高い効率で再生可能エネルギーを利用できるシステムに成り得ることが示唆されている。

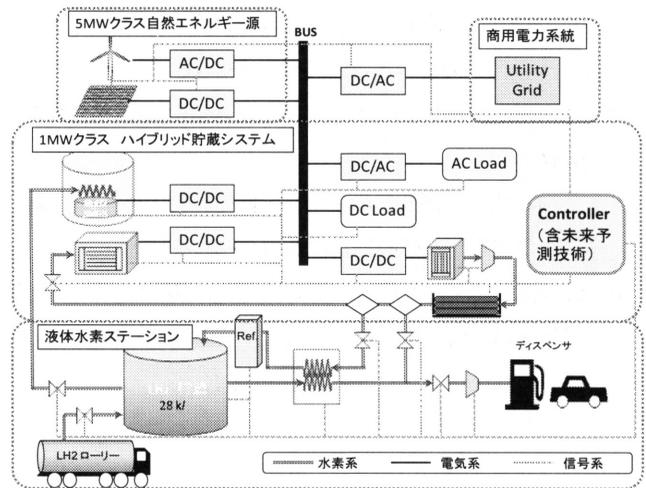


図12. 液化水素を利用した先進超伝導電力変換システム

8. まとめ

液化水素は、その特性から大量輸送、大量貯蔵、省スペース化といった優位性があり、超高純度、極低温利用分野への活用の可能性も期待でき、エネルギーの貯蔵・輸送媒体として大いに期待できる。

しかし、今後のエネルギー媒体としての役割を担うためには、その安全性を広く認知される必要がある。35MPa水素ステーションに関しては、高圧ガス保安法一般高圧ガス保安規則の中で水素スタンドの基準が既に制定されており、70MPaのスタンド基準の整備、あるいは

保安距離、設備間距離、材料、保安検査基準等の16項目の規制見直しを、官民一体となって進めている。

しかしながら液化水素に関しては、これらの基準の中には含まれず、現行の産業用の利用と同じ規制のもとで対応しなければならない状況であり、普及に向けての足枷となっていることは否めない。

我々、液化水素を取り扱っている者が、安全な設備仕様の確立、安全な取扱いの整備、異常時の安全対策といったことに十分に取組み、液化水素がエネルギーキャリアとしての役割を担えるということを広く社会に示し、液化水素についても適切な基準作り、規制の見直し等必要な措置を講じることも必要だと考える。

参考文献

1. 飯沼和正、岩谷産業株式会社編、“ガス—知られざる素顔”、実業之日本社、1982、p101-108
2. 山地憲治、“水素エネルギー社会”、エネルギー・資源学会、2008、p101-108、
3. 橋本辰彦、“液体水素の貯蔵・輸送に関する技術動向”、ペトロテック、vol.28、No.12、2006、p882-886
4. “水素利用技術集成Vol.3”、(株)エヌ・ティー・エス、2007、p444-471
5. “液体水素冷却超伝導機器の可能性に関する調査” 報告書、(社)未踏科学技術協会、2005 p23-35
6. 濱島高太郎、“再生可能エネルギーを有効利用するための先進超伝導電力変換システムの概要について”、第3回超電導応用研究会シンポジウム講演資料、2011