

LNGチェーンを活用する海外水素輸入

亀山 寛達、羽田 貴英、兼子 弘

東京ガス株式会社

〒230-0045 神奈川県横浜市鶴見区末広町1-7-7

Transportation of hydrogen using LNG chain

Hiromichi Kameyama, Takahide Haneda, Hiroshi Kaneko

Tokyo Gas CO., Ltd.

1-7-7 Suehiro-cho, Turumi-ku, Yokohama Kanagawa 230-0045

When using LNG as a carrier of methane which is produced by renewable hydrogen and captured CO₂, it can be an indirect hydrogen carrier. Hydrogen production using the methane will emit CO₂, but it is captured one and do not increase the CO₂ emission all over the world.

Keywords: hydrogen, LNG

1. はじめに

日本は現在、原子力発電所事故の影響でLNGや原油といった化石燃料の利用が増大している。日本が従来から抱える環境問題と資源問題を、短期ばかりでなく中長期においても原子力以外の何らかの手段で解決することが求められている。本稿で扱う環境問題の解決とは地球温暖化防止のためにCO₂排出量を削減させることであり、資源問題の解決とは将来的な化石燃料枯渇に備えた代替エネルギー利用を拡大することである。

海外で再生可能エネルギーから製造される水素はCO₂フリーかつ資源枯渇の心配がないエネルギー源である。日本において海外の再生可能エネルギーから製造される水素を現在のLNGや原油のようなエネルギー資源として輸入・利用することは、日本が抱える環境問題と資源問題を同時解決する手段として期待できる。海外から水素を輸入するためには水素キャリアが必要であり、本稿ではLNGに水素キャリア的側面が見いだせることを考察する。

2. LNGの水素キャリア的な側面

既存インフラ利用の重要性

現在、日本では都市ガスをオンサイトで改質して製造

される水素や製油所の副生水素を起点とする水素インフラ構築が進行しつつある。この取組では、都市ガス製造工場&NGVスタンドや製油所&ガソリンスタンドといった既存のエネルギー供給インフラを最大限活用しながら水素ステーションを整備する方向性が示されている。これは、社会投資としてのインフラコストを最小化させるためである。同様に、海外からの水素輸入インフラ構築に向けた取り組みにおいても、既存のエネルギーインフラを最大限活用することは重要な課題であると言える。

都市ガスインフラとして良く知られる設備は都市ガス製造工場 (LNG受入基地)、都市ガス導管網 (高圧導管、中低圧配管) およびガスメーターであろう。しかしガス栓を開けて都市ガスが出るのは、都市ガスインフラが整備されていることに加えて、その上流に海外のガス田から採掘する天然ガスをLNGとして出荷し、日本で陸揚げするというLNGチェーンが存在するからである。図1に天然ガス田からLNG受入基地までのLNGチェーンとLNG基地からガス機器までの都市ガスインフラのフローを示す。

石油系インフラも同様である。ガソリンスタンドで給油できるのは、国内に製油所、油槽所、オイルローリーなどから構成されるガソリン配給インフラが整備されているからだけではない。製油所の上流に海外油田から

採掘する原油をオイルタンカーで出荷し、日本で陸揚げするというオイルチェーンが存在するからである。

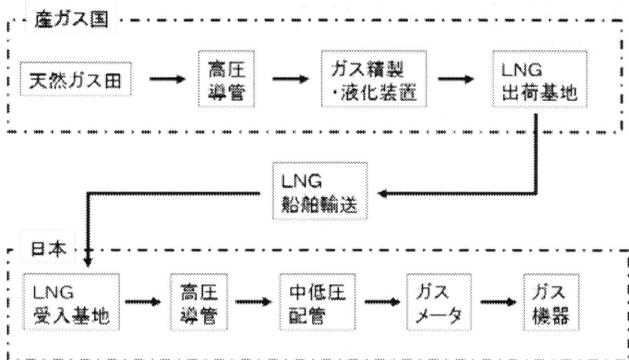


図1. 天然ガス田からLNG受入基地までのLNGチェーンとLNG基地からガス機器までの都市ガスインフラ

海外から水素を輸入するためにも、何らかの「水素キャリアチェーン」が必要である。液化水素や有機ケミカルハイドライドは代表的な水素キャリア候補である。そういった水素キャリアで日本に海外水素を輸入する場合でも、既存のLNGチェーンやオイルチェーンを最大限活用することは、重要課題となってくるだろう。

水素キャリアを考える上では、絶対的水素キャリア、間接的水素キャリアという分類が考えられる。

絶対的水素キャリア

製造された水素を何らかの物質に変換し、CO₂排出を伴わずに輸送先で水素に再変換するキャリア。液体水素、有機ケミカルハイドライド、アンモニアなどが該当する。

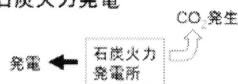
間接的水素キャリア

製造された水素を近隣で回収するCO₂を利用して炭素化合物に変換し、CO₂排出を伴いながら輸送先で水素に再変換するキャリア。炭素化合物の中で水素含有率が高いものほど望ましいため、メタンとメタノールが該当する。

現在「水素キャリア」として議論されている物質のほとんどは絶対的水素キャリアである。間接的水素キャリアは水素製造時にCO₂が発生することから、真の水素キャリアではないと考えられことが多い。しかし、輸送する水素がCO₂を発生しない方法で製造され、輸送先で発生するCO₂が本来は別の場所で発生するはずだったCO₂であるという状況が整えば、その水素輸送はCO₂を発生

していないと言える。海外で再生可能エネルギーから製造されるCO₂フリー水素と石炭火力発電所などから回収されるCO₂からメタンを製造し、LNGとして日本に輸入し、改質水素を利用するエネルギーチェーンは、間接的水素キャリアチェーンの具体例である。図2.に通常の石炭火力発電と石炭火力発電の回収CO₂を利用する間接的水素キャリアチェーンを示す。この場合、日本ではメタンの再変換（水蒸気改質）によって水素を得る際にCO₂が発生するが、そのCO₂は海外の石炭火力発電所で回収されたCO₂が水素と一緒に日本に輸送されてきただけなので、地球規模では水素輸送に伴うCO₂発生はないものと考えられる。

○通常の石炭火力発電



○石炭火力発電の回収CO₂を利用する間接的水素キャリアチェーン

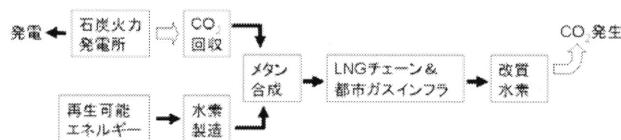


図2. 通常の石炭火力発電と石炭火力発電の回収CO₂を利用する間接的水素キャリアチェーン

3. 再生可能エネルギー水素と回収CO₂からのメタン製造

高純度なCO₂と水素からメタンを生成するプロセスには2つの反応パスが存在する。一つは1段でメタンを製造する直接法であり、もう一つはCOを中間生成物として2段でメタンを製造する間接法である。表1.にこれらの反応パスを示す。直接法は反応器が1つであるために本質的にシンプルである一方、異なる反応を1つの反応器の中で進行させることから反応条件選定が難しい。間接法は反応器が2つになってしまうのでプロセスのシンプル化に工夫が必要だが、各々の反応に最適な反応条件を選定し得るといった利点を持つ。

表1. メタネーション反応の2つのパス

	反応式	Δ H, kcal/mol
直接法	(1) CO ₂ + 4H ₂ → CH ₄ + 2H ₂ O	-39.4
間接法	(2) CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O	+9.8
	(3) CO + 3H ₂ → CH ₄ + H ₂ O	-49.3

【直接法による回収CO₂と水素からのメタン製造】

図3.に表1.の (1) で示した直接法メタネーションプロセスのブロックフローダイアグラムを示す。このプロセスの運転条件としては、原料水素濃度100%、原料CO₂濃度99% (N₂ 1%含有) が想定される。

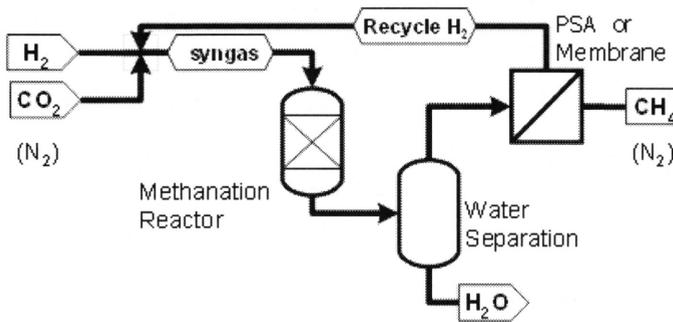


図3. 直接法のブロックフローダイアグラム

表1.の (1) で示した反応は反応前後でモル数が減少する発熱反応であり、平衡論的には高压低温で反応が促進される。低温域では反応速度が著しく遅くなることから、反応温度としては既に工業的に実績のある一酸化炭素のメタネーションと同程度である300-500℃とすることが望ましい。図4.に直接法でメタンを製造する際の平衡転化率の圧力依存性を示す。5.0MPa以上では平衡転化率上昇効果が大きく減少し、7.0MPa以上ではメタノールなどの副生成物が生成する可能性が出てくるため、反応圧力としては2.0-5.0MPaが望ましい。

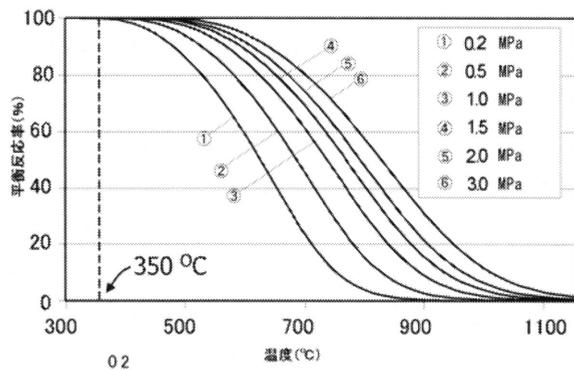


図4. 直接法でメタンを製造する際の平衡転化率の圧力依存性

反応器入口と出口温度を300℃とし、反応器内部温度を300-450℃に制御するものとしたシミュレーション (Aspenによる平衡計算) からは、反応後の生成ガス中

に含まれるCO₂、CO、H₂濃度変化に変曲点が存在することが判明した。図5.に反応後生成ガス中に含まれるCO₂とH₂濃度変化を、図6.に生成ガス中に含まれるCOとH₂濃度変化を示す。

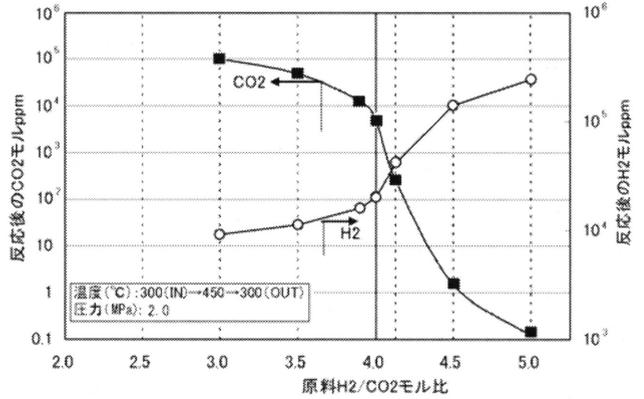


図5. 原料H₂/CO₂の変化に伴う反応後生成ガス中のCO₂ (左軸) とH₂ (右軸) 濃度変化

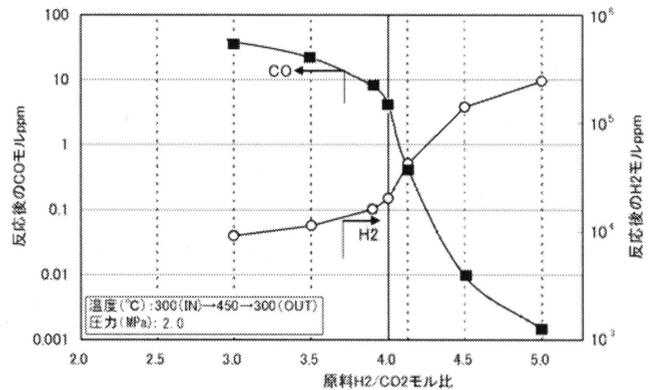


図6. 原料H₂/CO₂の変化に伴う反応後生成ガス中のCO (左軸) とH₂ (右軸) 濃度変化

変曲点は、原料投入比H₂/O₂=4.13付近に存在する。このシミュレーション結果から、回収CO₂と水素から直接法でメタンを製造するプロセスにおいては、原料H₂/CO₂モル比を4.1-4.2に制御することで生成ガス中のCO₂、CO、H₂を最小限に抑えられることが明らかとなった。

【間接法による回収CO₂と水素からのメタン製造】

図7.に表1.の (2) と (3) から構成される間接法メタネーションプロセスのブロックフローダイアグラムを示す。このプロセスでも直接法と同様に、原料水素濃度は100%、原料CO₂濃度は99%とした。

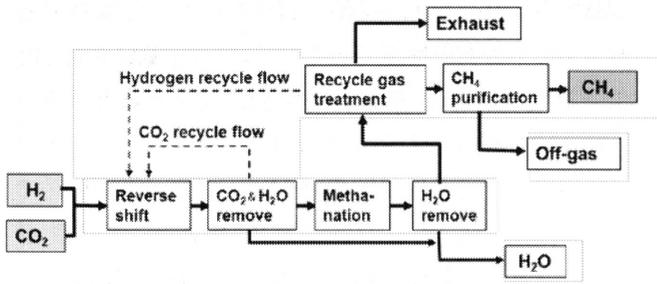


図7. 間接法プロセスのブロックフローダイアグラム

第1段目反応である表1.の (2) は、逆シフト反応である。この反応は反応前後でモル数変化がない吸熱反応である。そのため平衡転化率の圧力依存性はほとんどない。プロセス全体をシンプルにするためには、第1段目の反応圧力は第2段目の反応圧力に合わせることが望ましい。反応温度は反応速度や平衡の観点からは高温ほど好ましいが、生成物であるCOによる触媒被毒や触媒寿命の観点からは460-550°C程度が望ましい。図8.にCO₂/H₂=1/1における逆シフト反応の反応温度と平衡組成比のシミュレーション結果を示す。逆シフト反応は転化率100%に到達し得ず、第1段目反応後の生成ガスには必ず未反応CO₂が含まれることになることが分かる。

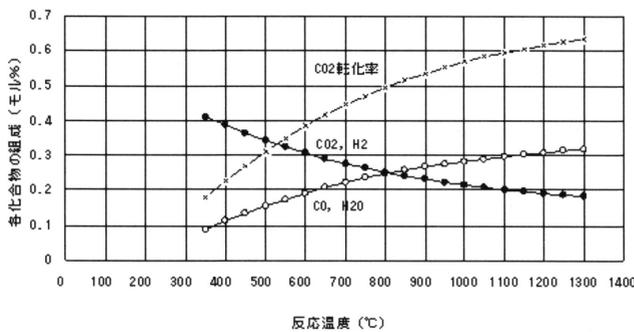


図8. CO₂/H₂=1/1における逆シフト反応の反応温度と平衡組成比

第2段目反応である表1.の (3) はCOメタネーション反応であり、既に工業的に技術確立された反応である。この反応は反応前後でモル数が減少する発熱反応であり、平衡論的には高圧低温で反応促進される。図9.にCOメタネーション反応の平衡転化率の反応温度依存性に関するシミュレーション結果を示す。この結果から、反応中の発熱対策として生成メタンを希釈剤として利用する場合においても、700K (427°C) 以下であれば転化率100%に達しえることが分かる。反応速度は200°C以下で

は遅くなり過ぎることから、第2段目反応は250-450°Cが望ましい。第2段目反応の圧力は直接法と同様の理由により、2.0-5.0MPaが望ましい。

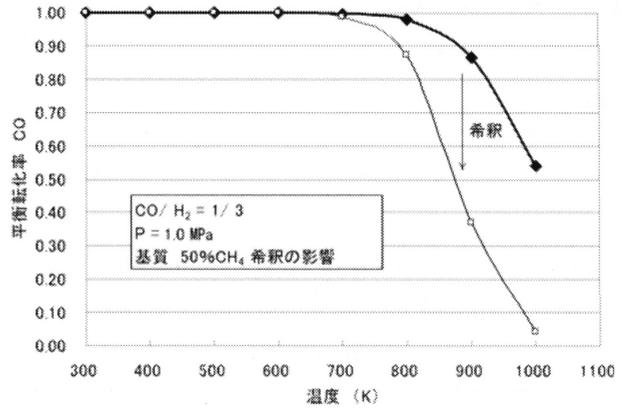


図9. COメタネーション反応の平衡転化率の反応温度依存性

間接法では目的物質であるメタンを製造する第2段目反応の反応制御が重要である。第2段目反応の原料ガスには、COに加えてかなりの濃度のCO₂が存在する。第2段目反応への原料ガス供給を最適化するためにはCOとCO₂をトータルで扱う必要があり、 $\alpha_r = 1 / \{(3CO + 4CO_2) / H_2\}$ という管理指標が有効であるとの見解に至った。表1.で示した反応式で分かるように、COから水蒸気改質反応でCH₄が生成される際には3H₂が消費され、CO₂からの場合には4H₂が消費される。 $Pcr = 1 / \{(3CO + 4CO_2) / H_2\}$ という管理指標はこの関係性に基づいて導出したものである。図10.にシミュレーション (Aspenによる平衡計算) の結果得られた第2段反応の反応後生成ガス中CO₂とH₂濃度変化を、図11.に反応後生成ガス中COとH₂濃度変化を示す。

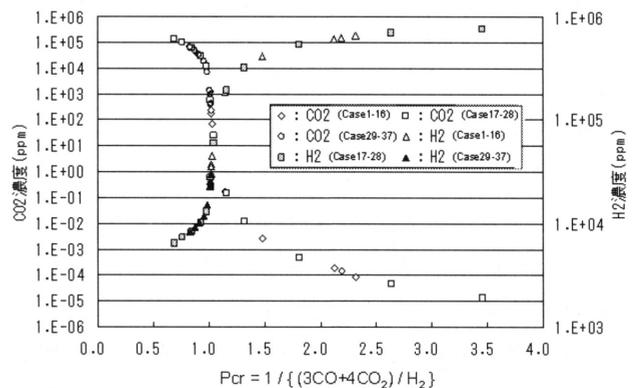


図10. 第2段目反応後生成ガス中CO₂とH₂の濃度変化

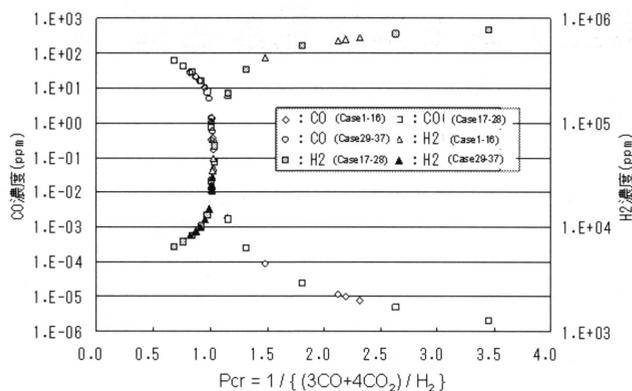


図11. 第2段階目反応後生成ガス中COとH₂の濃度変化

シミュレーションの結果、CO₂、CO、H₂の濃度変化に変曲点が存在することが明らかになった。その変曲点は、Pcr=1.01程度に存在する。回収CO₂と水素から間接法でメタンを製造するプロセスにおいては、第2段階目反応の原料ガス組成を $Pcr=1/\{(3CO+4CO_2)/H_2\}$ という管理指標が1.0-1.1となるように制御することで生成ガス中のCO₂、CO、H₂濃度を最小限に抑えられることが明らかとなった。

4. まとめ

海外で再生可能エネルギーから製造されるCO₂フリー水素の日本での輸入利用は、日本が抱える環境問題(=CO₂排出量の大幅削減)と資源問題(化石燃料の枯渇)の解決に大きく貢献することが期待される。既に確立したLNGチェーンを間接的水素キャリアとして活用することは、早期に海外水素輸入を実現する手段であると考えられる。

高濃度の水素とCO₂からメタンを製造するプロセスは、原料投入比の制御によって生成メタン中の副生物を最少化し、精製工程を含む反応プロセスをシンプルな構成とすることが可能である。海外で再生可能エネルギーから製造される水素と石炭火力発電所などから回収されるCO₂からメタンを製造し、LNGとして輸入し、製造される改質水素を日本で利用するエネルギーチェーンは、地球上のCO₂排出量を増大させることなく海外水素を日本に輸入する手段と成り得る。

近年脚光を浴びてきたコールベッドメタン(CBM)は在来型天然ガスと比較してメタン含有率が圧倒的に多く[1]、近隣には石炭火力発電所が存在することが多い。

CBM-LNG出荷基地はLNGの特性を活かした海外水素輸入のための有望拠点であると言える。CBM産地で再生可能エネルギーから水素を製造し、その水素と近隣の石炭火力発電所から回収するCO₂を原料としてメタンを製造し、製造メタンをCBM-LNG出荷基地まで輸送できれば、その先には既に確立されたLNGチェーンが待っている。この水素輸送手段は実質的な意味ではCO₂フリーな水素輸送手段である。法的な意味でもCO₂フリーな水素輸送手段であると位置づけるためには、水素輸出国で削減されるCO₂排出量を何らかの手法で日本の貢献によって削減できたものと見なす法的措置が必要となることは注意を要する。日本に天然ガスという新しいエネルギー源を持ち込んだLNGは、40年を経た現在、海外水素輸入においても間接的水素キャリアとして重要な役割を担う可能性を秘めている。

参考文献

1. 大野泰伸; "活発な事業展開が進む豪州CBM-LNGへの期待と課題", JOGMEC, 2009/2/13, p3
http://oilgas-info.jogmec.go.jp/pdf/2/2243/0902_out_c_cbm_lng_heat_value.pdf