

製油所を活用した“低炭素型”水素製造の可能性

池田雅一

新日本石油株式会社 研究開発本部 中央技術研究所
水素・新エネルギー研究所 水素貯蔵・輸送グループ
〒231-0815 横浜市中区千鳥町 8 番地

Possibility of refinery to produce hydrogen with low CO2 emitting

Masakazu Ikeda

Nippon Oil Corporation

Hydrogen R&D Group, Hydrogen & New Energy Research Laboratory, Research & Development Division
8, Chidoricho, Naka-ku, Yokohama, 231-0815

Hydrogen is highly expected to be a key material to solve environmental problems such as global warming. However, we have to produce almost all hydrogen from fossil fuels because renewable energies have not become practical energy sources, yet. When we produce hydrogen from fossil fuels, carbon dioxide should be produced as a by-product. If we capture and storage such carbon dioxide, we will be able to produce hydrogen without emitting carbon dioxide into atmosphere.

Keywords: Hydrogen Production Unit (HPU), Hydrogen, Carbon Dioxide(CO₂), Carbon Capture & Storage(CCS)

1. 緒言

BRICs諸国に代表される世界経済の急速な発展とともに、地球規模でのCO₂排出量が増加し地球温暖化などの環境問題が起きている。これらの問題に対する危機感は地球規模で共有化されつつある。地球温暖化の将来予測及び対策に加え、社会経済の課題について分析を行っている気候変動に関する政府間パネル (Intergovernmental Panel on Climate Change : 以下、IPCCと略す) が地球温暖化に警鐘を鳴らすなどの功績を評価され2007年にノーベル平和賞を受賞したことは記憶に新しい。これまで地球温暖化対策に及び腰で京都議定書にも参加していなかった米国もクリーンエネルギー開発等への投資による雇用創出を目指すいわゆる「グリーン・ニューディール」政策に掲げるオバマ大統領の登場により温暖化対策にも積極的に関わってくるものと予想される。

これら地球温暖化などの環境問題を解決しうるエネルギーとして水素が期待されている。大気中に放出されるCO₂排出量を削減するには、水素は太陽光、バイオマスな

どの再生可能エネルギーを利用して製造することが理想であるが、技術的ハードルが高く、実用化までまだかなりの時間が必要であると思われる。その一方で、燃料電池実用化推進協議会 (Fuel Cell Commercialization Conference of Japan : 以下、FCCJと略す) では2015年から燃料電池車 (fuel cell vehicle : 以下、FCVと略す) を一般ユーザーに普及させるために、FCV普及に先立って水素供給インフラを構築することを骨子としたシナリオを発表しており [1]、水素製造に関する技術開発は待ったなしの状況である。従って、水素エネルギーを早期に実現するためには、当面は原料に化石燃料を用いて水素を製造せざるを得ないと思われる。産業競争力懇談会 (Council on Competitiveness-Nippon : 以下、COCNと略す) の「燃料電池自動車・水素供給インフラ整備普及プロジェクト」[2]においてもFCV普及初期においては再生可能エネルギーを利用して製造される低炭素型水素供給よりも「安定供給がコミットできる水素製造・供給方法を柱とする」よう提言している。現在、製油所では化石燃料を原料として純度99%前後の高純度水素を製造しており、また表1に示した

表1 製油所における水素バランス

| | 装置名称 | 製造・消費量, 億Nm ³ /年 |
|----------------|------------|-----------------------------|
| 水素の製造 | 接触改質装置 | 86 |
| | 水素製造装置 | 103 |
| | 製造の合計 | 189 |
| 水素の消費 | 水素化精製・脱硫装置 | 123 |
| | 水素化分解装置 | 19 |
| | 消費の合計 | 142 |
| 水素供給余力 (製造-消費) | | 47 |

製油所の水素バランスから分かるように製油所の水素製造装置 (Hydrogen Production Unit : 以下、HPUと略す) には年間47億Nm³の供給余力があるとされているため、FCV普及初期に製油所から安定的に水素を供給することが可能である。

しかしながら製油所では化石燃料から水素を製造しているため、水素製造時にCO₂が副生する。そのため、将来的には製油所で製造された水素を低炭素型に変えていくにはCO₂の固定化が重要であるが、現状では副生したCO₂のごく一部が回収され製品CO₂として用いられているのみである。そのため、今後は副生するCO₂全量を分離回収し地中貯留などにより大気中に放出しないようにすること (Carbon Capture & Storage : 以下、CCSと略す) が必

要となる。そうすれば、製油所を活用してCO₂を大気中に放出させない“低炭素型”水素を製造することができる。この“低炭素型”水素をFCVなど、水素を燃料とする低環境負荷型輸送車両に供給すれば大気中に放出するCO₂量を大幅に削減でき、ひいては地球温暖化などの環境問題の解決に貢献できよう。

2. 製油所における水素製造とCO₂排出

図1に製油所における石油精製のフローを示す。現在、製油所では改質ガソリンを製造する接触改質装置、LPG、ナフサの水蒸気改質を行う水素製造装置により、水素を製造している。そして、主にナフサ・灯油・軽油の水素化精製、灯油・軽油・減圧軽油の脱硫、減圧軽油の水素化分解で水素を消費している。水素製造装置のプロセスを図2に示す。原料であるLPG、ナフサは脱硫され、その後、水蒸気改質、シフト反応を経て、水素とCO₂となる。水素製造装置は燃料油の製造ピークに対応できるよう十分な余力があるため、(財)石油産業活性化センター (Japan Petroleum Energy Center : 以下、JPECと略す) の調査報告書によれば表1に示すように年間47億Nm³の水素の供給余力がある[3]。なお、このJPEC調査報告書では将来の石油製品の需要減少、処理原油の重質化等の影響を受けた

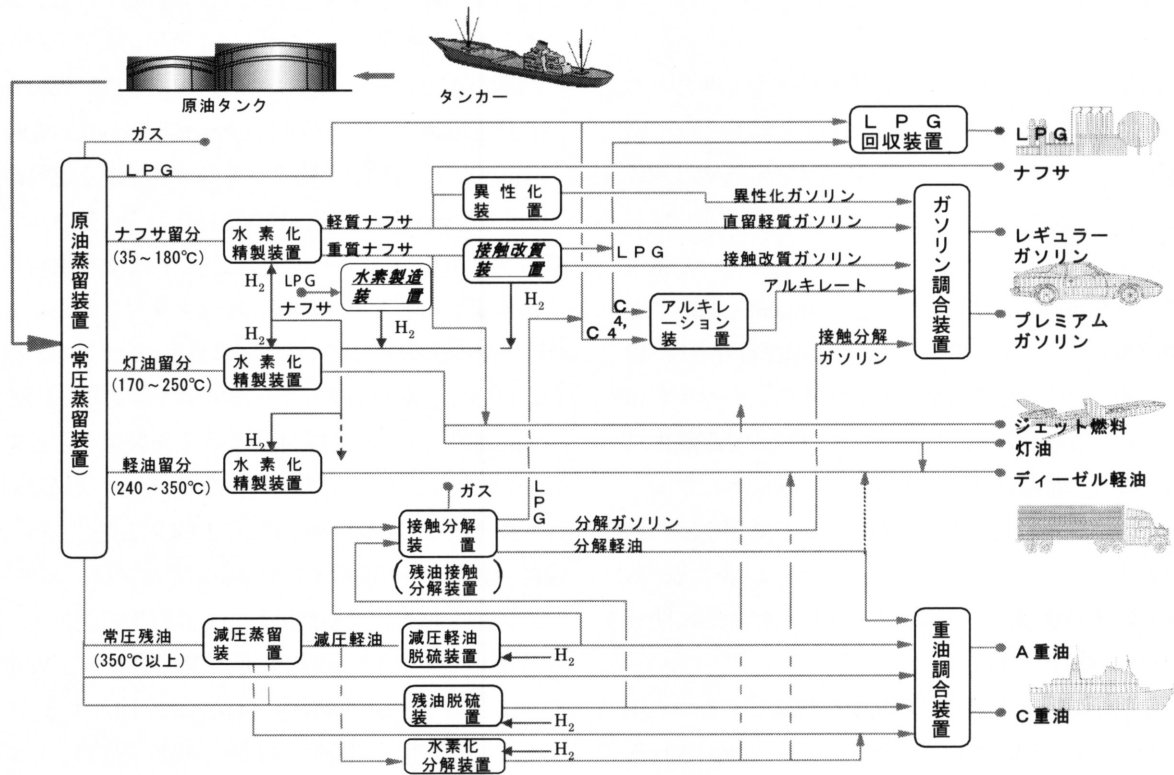


図1 製油所フロー図

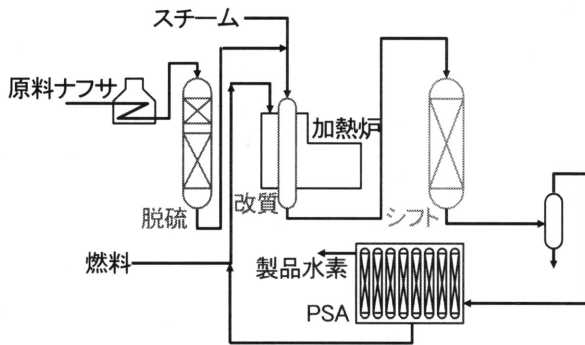


図2 水素製造装置のプロセス

2030年での水素供給余力についてもシミュレーションされている。先に述べたCO₂の「燃料電池自動車・水素供給インフラ整備普及プロジェクト」中間報告書によれば47億Nm³の水素は約450万台のFCVにあたる。しかしながらFCVでは脱硫・水素化分解で用いている水素より純度の高い純度99.99%以上の高純度水素が必要とされている。製油所ではPressure swing absorption (以下、PSAと略す)装置を用いて水素の精製を行っており、この装置を用いて純度99.99%以上に水素を精製すると25%から30%の水素のロスが発生する [4]。これは吸着材に吸着した不純物を精製した高純度水素を使ってパージし除去する必要があるためである。従ってPSAで99.99%に水素純度を上げた場合のロスを25%とすると現在の製油所におけるFCVに供給できる高純度水素の製造余力は年間37億Nm³となると想定される。今後、低いエネルギー消費量で高い高純度水素回収率の水素精製装置の開発が待たれる。

石油連盟の「石油業界の地球環境保全自主行動計画」2008年度(第11回)フォローアップ[5]によれば石油精製においてエネルギー起源で排出されるCO₂は年間4166万トン(2007年)であり、水素製造装置からナフサ、LPG等の水素の原料起源で排出されるCO₂は年間250万トン(2007年)である。エネルギー起源で排出されるCO₂とは加熱炉で燃料を燃焼させたことで発生するCO₂のことであり、原料起源で排出されるCO₂とは水素の原料であるLPG、ナフサが水蒸気改質されたことで副生するCO₂のことである。CO₂を分離回収するには主に前者ではCO₂とN₂の分離、後者ではCO₂と水素の分離を行う必要がある。加熱炉燃料は脱硫されていないが、水素製造装置では脱硫したLPG、ナフサを水蒸気改質するため、副生CO₂の分離回収に悪影響を及ぼす硫黄化合物がほとんど含まれていない。

3. 副生CO₂の分離回収

副生CO₂の分離回収方法として吸収法、吸着法、深冷分離法、膜分離法の4つが良く知られている[6-8]。製油所では吸収法はCO₂を除去し水素の純度を高めるために用いられている。現在、製油所の水素製造装置で副生したCO₂は液化炭酸ガス、ドライアイスとして一部回収されているが、残りは大気放出されている。4つのCO₂の分離回収方法について表2にまとめ、詳細を以下に述べる。

3. 1 吸収法

吸収法には化学吸収法と物理吸収法がある。化学吸収法はCO₂と選択的に化合物を作る成分を含む溶液とCO₂を含む混合ガスを接触させ、CO₂と化学反応させることでCO₂を選択的に液体中に取り込む方法である。分離されたCO₂の純度はドライベースで98%以上と非常に高く、CO₂を回収し原料として用いるのに適している。大別して有機アミンを含む溶液にCO₂を吸収させるアルカノールアミン系、溶液に炭酸カリウム水溶液を利用する熱炭酸カリウム水溶液系の2種類がある。アミン法にはモノエタノールアミン(MEA)法やジエタノールアミン法(DEA)法があり、熱炭酸カリ法にはBenfield法、Carsol法やCatacarb法がある[9]。これらの技術は実用化技術であり、製油所においても多数実績がある。化学吸収法は回収したCO₂の純度が高く、大容量化が比較的容易であるが、再生プロセスでのエネルギー消費が大きいという課題もある。アミン法では吸収液の腐食性・毒性の問題もある。そこで、再生エネルギー消費を抑制すべく、低再生エネルギー型吸収液の開発や安価な未利用排熱の利用、CO₂吸収プロセスで発生する熱の再生プロセスでの利用など高効率吸収/再生プロセスの開発が行われている。また、再生エネルギーの低減を図るために従来、吸収液として用いられていたMEAに代わる新吸収液を用いた方法が開発され、すでに実用化されている。中でも関西電力が開発したKS-1と呼ばれる吸収液は良く知られている[10]。また、(財)地球環境産業技術研究機構(Research Institute of innovative Technology for the Earth: 以下、RITEと略す)ではCOCS(Cost Saving CO₂ Capture System)にて新たな吸収液の開発を行っている[8]。再生プロセスでのエネルギー消費を抑制するプロセス側からの改良法として、寺本らが提案した膜・吸収ハイブリッド法がある。この方法では多孔質膜に吸収液を含浸した液膜を用いる。液膜はCO₂のみを

表2 CO₂の分離回収方法

| | 吸収法 | 吸着法 | 深冷分離法 | 膜分離法 |
|----|---|--|--|---|
| | | | | |
| 原理 | ①吸収液にCO ₂ を吸収させて他のガスと分離 ②吸収した液体を加熱しCO ₂ を取り出す | ①吸着材にCO ₂ を吸着させて他のガスと分離 ②圧力や温度を変えてCO ₂ を取り出す | ①混合ガスを加圧・冷却により液化 ②蒸留操作によりCO ₂ を取り出す | CO ₂ と他のガスの透過係数の違う膜を使い、差圧を利用して分離 |
| 長所 | <ul style="list-style-type: none"> 実績多数 大容量化が容易 | <ul style="list-style-type: none"> 操作保守が容易 | <ul style="list-style-type: none"> 実績多数 | <ul style="list-style-type: none"> 低エネルギー消費 |
| 短所 | <ul style="list-style-type: none"> 再生プロセスのエネルギー消費 | <ul style="list-style-type: none"> 高コスト 吸脱着エネルギー消費 | <ul style="list-style-type: none"> 高コスト 冷却・圧縮液化エネルギー消費 | <ul style="list-style-type: none"> 低CO₂選択性 大容量化メリット少 |
| 課題 | <ul style="list-style-type: none"> 消費エネルギーの低減 | <ul style="list-style-type: none"> 消費エネルギーの低減 | <ul style="list-style-type: none"> 消費エネルギーの低減 | <ul style="list-style-type: none"> 膜開発 |

選択的に吸収し透過させるので高濃度のCO₂を得ることができる。また、吸収と再生が膜を隔てただけのごく近傍で進行するためCO₂再生に必要な熱をCO₂吸収熱で補完できるためエネルギー的に有利であると言われる[11]。

物理吸収法はCO₂を吸収液に溶解させて分離する。CO₂の溶解量は吸収塔内のCO₂分圧に比例する。吸収塔でCO₂分圧を上げて、吸収液へCO₂を大量に溶解できる液体とCO₂を含む混合ガスを接触させ、CO₂を選択的に溶解させ、再生塔で吸収液の圧力を下げて溶解させたCO₂を放散させて分離する。吸収液ごとに技術が存在し、吸収液にN-メチル-2-ピロリドンを利用するPurisol法、メタノールを利用するRectisol法、ポリエチレングリコールのジメチルエーテル溶液を利用するSelexol法などがある。物理吸収法は大容量化が比較的容易という利点を持つ。また、吸収液劣化(腐食性)が少なく、化学吸収法よりも所要熱量が少なく済み、加圧下ではアミン法に比べて省エネルギーである。しかし、大気圧下では十分なCO₂回収がなされず、共存ガスも物理的に吸着してしまうためCO₂選択性に問題がある。最近では新たな吸収液としてイオン液体を用いた物理吸収法が注目を集めている[12]。高温CO₂吸収材として固体の酸化カルシウム(CaO)や、リチウムシリケート(Li₄SiO₄)なども注目されている。これらの材料は500-800°C付近の高温においてCO₂を選択的に吸収するこ

とから、例えばガス化や改質反応などの反応場で使用した際にCO₂引き抜き効果による水素製造効率の向上が期待できる。CaOを高温CO₂吸収材として利用した反応場でのCO₂固定化プロセスとして(財)石炭利用総合センターが開発している石炭利用CO₂回収型水素製造技術(HyPr-RING)が知られている[13]。これら高温CO₂吸収材からCO₂を放出させるには約800°C以上の高温が必要となることが多く、高温吸収材実用化のためには熱の十分な供給をどのように行うかが課題となる。

3.2 吸着法

吸着法はCO₂を含む混合ガスを高圧下の吸着塔に通し、ゼオライトなどの微多孔を有する吸着材と接触させることでCO₂を選択的に吸着させ分離する方法である。ガスの吸脱着を圧力や温度によってコントロールできることから、圧力を変動させて吸着させるPSA法や温度を変動させる温度スイング吸着法(Temperature swing absorption: 以下、TSAと略す)、圧力と温度の両方を変動させる圧力温度スイング吸着法(Pressure and Temperature swing absorption: 以下、PTSAと略す)などがある。吸着材としてはゼオライトや活性炭、アルミナなどが用いられる。

この時、CO₂は不純物ガス成分(窒素、水素、メタンなど)より吸着されやすいので、吸着したCO₂を吸着剤から脱離させて高純度CO₂を回収する。例えばPSAでは吸着操

作後、製品CO₂ガスで不純物ガスをパージし、その後減圧条件でCO₂を脱離させる方法が一般的である。このように、水素のような吸着されない成分を精製する場合よりは若干複雑な操作が必要となる。本方法の利点として操作保守が比較的容易であることが挙げられる。一方、脱水などの前処理が必要であることや一段では必ずしも十分に回収率を上げられず二段以上必要な場合があることなどの課題もある。

3. 3 深冷分離法

深冷分離法はCO₂を含む混合ガスを加圧、冷却（断熱膨張）により液化した後で、蒸留操作によりCO₂を分離する方法である。Ryan-Holmesプロセス等が知られている[14]。既に実用化されているが、冷却、圧縮液化に必要なエネルギーが大きく分離コストが高いという課題がある。

3. 4 膜分離法

膜分離法は分離膜を用いてCO₂と混在する他のガスの透過速度の違いによりCO₂を分離する手法である。分離の際に相変化を伴わないため、エネルギー消費量が少なくて済むという利点があり、特に有圧のプロセスにおいては膜前後の差圧を生む圧縮工程を省略、あるいは簡略化できるため、高圧である製油所の水素製造装置からの副生CO₂の分離回収に適用すれば大幅な省エネルギー、コストダウンが期待できる。分離膜として膜の穴のサイズ（孔径）による分子ふるい効果および膜中の気体の拡散速度の違いによってCO₂選択性を発現する多孔質膜や膜材料への気体の溶解度と膜材料中での気体の拡散速度の違いによってCO₂選択性を発現する高分子膜などが知られている[9]。数十nmに孔径を制御した多孔質膜が得られれば、分子ふるい効果で、孔径よりも分子径の小さな気体が、大きな気体よりも選択的に膜を透過するため、CO₂とCO₂より大きな分子径の混合ガスの分離において高いCO₂選択性を発現する。例えば加熱炉の窒素とCO₂の混合ガスからのCO₂分離に適用できる。しかし、製油所の水素製造装置からの副生CO₂の分離回収においては分子径がCO₂よりわずかに小さな水素とCO₂の混合ガスからCO₂を選択的に分離する必要があるため、分子ふるい効果によるCO₂分離は難しい。従って、CO₂を選択的に溶解する高分子膜が期待されているが、燃焼排ガスや水素含有ガスからのCO₂分離回収用途には性能が不足しており膜の高性能化に向けた取り組みがなされている。CO₂が溶解しやすく、またCO₂の拡散に優れた膜を目指して、RITEではカルド型ポリイミド膜や、分子ゲート機能を有しCO₂選択性に極めて優れ

た dendritic 膜などが開発されている[8]。膜モジュール製造コストを半減すれば化学吸収法に比べてコスト削減になるとの報告があり、さらに高濃度CO₂排ガスに適用すればアミン法に対して競争力が出るとの試算がRITEによってなされている。また、促進輸送膜といわれる液膜によるCO₂分離膜の開発も行われている[15]。しかし、CO₂の分離回収に実用的に適用できる膜はまだできておらず、現在、実用化に向けて研究開発が進められている。

4. “低炭素型”水素製造の可能性

一部製油所では化学吸収法によるCO₂分離回収が既に行われている。しかしながらCO₂のマーケットが非常に小さいこと、CO₂の分離回収にかかるエネルギー、コストが大きいことから回収されているCO₂は副生したCO₂量に比べればわずかな量である。だが、CO₂排出量の増大に起因する地球温暖化問題を解決するために水素を用いるのであれば、水素製造時に発生するCO₂の 대기放出量を大幅に削減しなければならない。従って水素製造時に副生するCO₂の分離回収は必須となる。しかしながらもしCO₂分離回収に多大なエネルギーが必要となれば、むしろエネルギー消費量の増大によりCO₂排出量を増やすことになってしまう。現在実用化されているCO₂分離回収技術の中では、分離エネルギーが低い化学吸収法でも0.2kWh/kg-CO₂のエネルギーが必要である[6]。そのため、製油所における水素製造装置で副生したCO₂の分離回収に当たっては、液化天然ガス（以下、LNGと略す）の冷熱など製油所の低品位エネルギーを活用して消費エネルギーをできるだけ少なくすることが必要となる。既に岡山県水島コンビナートでは「副生炭酸ガス冷熱分離回収統合利用技術開発」としてLNG冷熱を利用した副生CO₂の分離回収を行っている[16]。分離回収したCO₂の固定化にはCCSが最も現実的である。貯留方法としてEnhanced oil recovery（以下、EORと略す）、炭層貯留、帯水層貯留などの地中貯留と深海貯留、海底下地層貯留などの海洋貯留があり、海洋国である日本にとっては海洋貯留が最も有効であると思われる。中でも海底下地層貯留はこれまでロンドン条約（廃棄物投棄による海洋汚染の防止に関する条約）96年議定書によって実施することができなかったが、2006年ロンドン条約締約国会議にて、海洋投棄してもよいものを規定した、いわゆるリバーズリストにCO₂を追加した付属書が採択され、2007年に発効したことで可能と

なったことから、注目を集めている[17]。日本でも2007年海洋汚染防止法が改正され、CO₂の海底下地層貯留が可能となった。しかし、海底下地層貯留が可能なCO₂は政令により「アミン類と二酸化炭素との反応を利用して二酸化炭素を他の物質から分離する方法により集められたもの」とされており、アミン系吸収液を用いた化学吸収法で分離回収されたCO₂しか海底下地層貯留はできなくなっている。膜分離や低品位エネルギーを活用して分離回収したCO₂も貯留できるような法整備が今後必要となるであろう。また、貯留したCO₂を排出量取引でのクレジットとして認めるようなインセンティブも必要である。そうなれば、膜分離などの技術開発によりわずかな消費エネルギーの増加で製油所を活用した“低炭素型”水素製造が行われるようになると思われる。また、将来、反応場でCO₂を分離することができる膜が開発されれば、水素製造時のエネルギー効率を向上できるため、製油所を活用した“低炭素型”水素製造の可能性はさらに広がるであろう。

参考文献

1. FCCJ (<http://www.FCCJ.jp/>) 2008年7月4日プレスリリース資料
2. COCN (<http://www.cocn.jp/>) 2008年度推進テーマ中間報告「燃料電池自動車・水素供給インフラ整備普及プロジェクト」
3. (財)石油産業活性化センター, 将来の製油所における高純度水素供給能力の動向に関する調査報告書 (2006)
4. (財)石油産業活性化センター, 将来型燃料高度利用研究開発報告書 (I) “多目的製油所オフサイト高純度水素製造利用研究”
5. 石油連盟 (<http://www.paj.gr.jp/>) 「石油業界の地球環境保全自主行動計画」2008年度 (第11回) フォローアップ
6. 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 地球温暖化対策技術に関する調査/二酸化炭素分離・回収技術に関する調査 (2003)
7. 新妻拓弥, 二酸化炭素 (CO₂) 分離回収技術について, ENEOS Technical Review, 49-1 (2007), 6-9
8. 藤岡祐一, CO₂分離回収方法, 化学工学, 71-1 (2007), 17-20
9. 藤谷義, CO₂の分離回収技術, 化学技術誌, 5月号 (1990)
10. <http://www.kepco.co.jp/kankyousr/feature/index06.html>
11. M. Teramoto, Separation and Purification Technology, 30, 3, 215-227 (2003)
12. RITE, 革新的環境技術シンポジウム (プログラム研究開発報告会) [要旨集] (2008)
13. http://www.nedo.go.jp/sekitan/cct/jp_pdf/2_4c1.pdf
14. F. W. Schaffert, J. M. Ryan, Oil and Gas Journal, Jan., 28 (1985), 133-136
15. J. Zou, W. S. Winston Ho, J. Membr. Sci. 286 (2006), 310-321
16. 小林宏二, LNG冷熱を利用した副生炭酸ガスの分離回収技術の紹介, ENEOS Technical Review, 48-1 (2006), 25-29
17. 佐藤徹, CO₂海洋隔離技術開発の現状, 化学工学, 71-1 (2007), 25-28