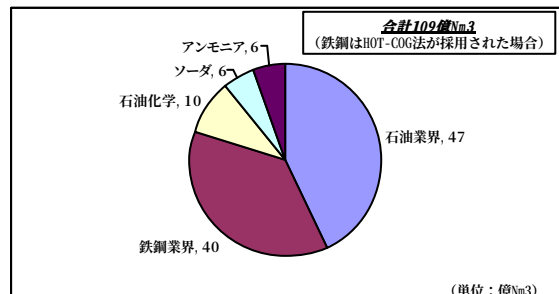


製油所の副生水素の発生実態と利活用技術

チーフコンサルタント 加納 達也

1. 製油所における副生水素（オフガス）の存在

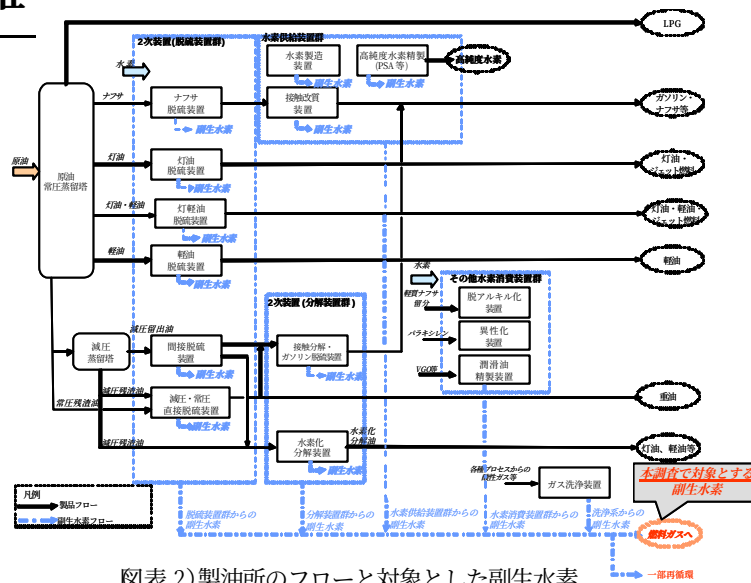
燃料電池自動車（FCV：Fuel Cell Vehicle）が普及する時期において、主要な水素サプライヤーとなり得る業界としては、コンビナートで大量の水素供給余力を有する石油業界や鉄鋼業界などがあげられる。平成18年度に財団法人石油産業活性化センター（JPEC: Japan Petroleum Energy Center）が行った調査によると、全業種からのオフサイト水素供給余力は109億Nm³で、その内製油所には47億Nm³の供給余力があり、石油業界は我が国におけるオフサイト水素供給余力の4割を占める最大の水素サプライヤーであるとされている（図表1）。また、経済産業省の燃料電池実用化戦略研究会によると、燃料電池自動車が全登録車の6%にあたる500万台まで普及した時の水素需要量は64.5億Nm³と試算されているが、石油業界の余力水素だけで、実にこの7割を供給する能力を有していることになる。しかし、製油所にはこのような水素製造装置からの余力水素以外にも、殆どが自家燃料として消費されている水素含有のオフガスが大量に発生している。水素社会においては、これらの水素含有ガスの活用が求められるところであるが、全国レベルでの発生量や組成等の実態についてはこれまでに明らかにされていなかった。平成19年度にJPECでは、製油所の二次処理装置等から発生し、自家燃料として消費されている水素含有のオフガスを「副生水素」と呼び（図表2）、これに関する全国ベースでの発生実態を調査し水素純度や組成も考慮した利活用方法について検討を行った¹。本稿は、調査の一部をJPECより受託した弊社が、JPECと連名で成果発表した内容²をもとにして作成したものである。



図表1) 我が国の主要オフサイト水素発生量 (JPEC調査)

¹ 本調査は、経済産業省委託事業「新燃料油研究開発調査（将来型燃料高度利用研究開発）」事業の一環として実施された。

² JPEC「平成19年度調査事業成果発表会」（平成20年7月29日開催）において、林JPEC主任研究員、齋藤JPEC主任研究員と連名発表。



図表2) 製油所のフローと対象とした副生水素

2. 副生水素の発生量等の実態調査

副生水素の発生量や組成等に関する実態は、石油各社のご協力により各製油所へアンケートすることによって把握した。19ヶ所の製油所から回答を頂いたが、その中で副生水素の発生源は装置別に80サンプルあり、これを単純集計すると水素換算量で一日あたり270万Nm³であった。これをもとにして、今回調査できなかった他の製油所も含めた製油所の装置規模との比率から全国の製油所からの発生量を推計すると、水素換算量で一日あたり1,000万Nm³の副生水素が発生しているとされた³（図表3）。

(図表3) 副生水素の発生量 (単位: 千Nm³/日)

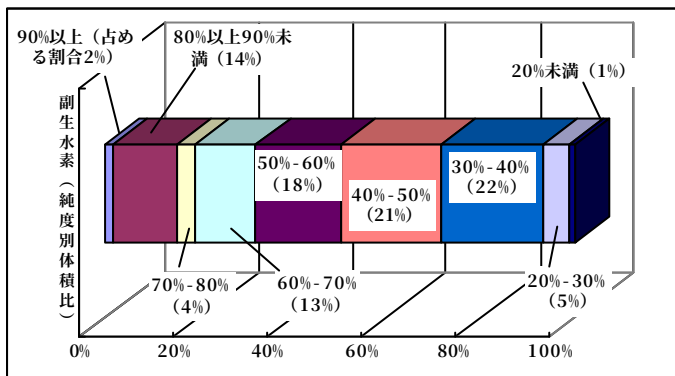
装置名	アンケート集計値		全国換算値 (推計値)	
	副生水素	水素換算	副生水素	水素換算
ナフサ・ガソリン脱硫装置	464	254	1,913	1,047
灯油脱硫装置	615	358	1,926	1,122
直接脱硫装置	344	191	880	488
間接脱硫装置	633	348	2,210	1,214
水素化分解装置	212	76	850	306
ガス洗浄装置	1,825	666	7,550	2,756
その他	1,264	846	4,671	3,172
合計	5,356	2,739	20,000	10,105

次に、アンケートにもとづいて把握した副生水素の純度・組成・圧力等を示す。副生水素は様々な純度のガス

³ ここでは、副生水素の発生量や組成に関するデータを、一律「脱硫後」の値として補正している。

が存在していることが特徴であるが、純度 60%以上のガスで全体の 33%（原ガス体積比）を占めている（図表 4）。平均の組成としては水素純度 51.1%、メタン 20.8%、C2～C4 の炭化水素が 26.9%含まれている（図表 5）。

炭化水素を多く含む副生水素は、内部改質が可能な固体酸化物型燃料電池（SOFC：Solid Oxide Fuel Cell）の燃料としての利用が検討できると考えられる。圧力についても、min0.2～max8.6MPa とバラつきがあるが、平均では 1.5MPa である。高圧の副生水素は、1～2MPa が最適な作動圧力とされる PSA（Pressure Swing Adsorption）で精製する場合に有効になると考えられる。



(図表 4) 副生水素の水素純度別発生割合

(図表 5) 副生水素の組成・圧力

	平均	最大	最小
温度 (°C)	31.9	140.0	15.0
圧力 (MPa)	1.5	8.6	0.2
組成 (%)			
H ₂	51.1	99.4	7.0
C1	20.8	39.1	0
C2～C4	26.9		
CO	0.3		
CO ₂	0		
N ₂	0.8		
O ₂	0.1		

3. 副生水素の高純度水素精製の可能性検討

水素純度 60-70%の副生水素をサンプルとして精製装置メーカーに提示し、精製可能性の概略検討を行った。対象とした水素精製技術は 図表 6) の 5 つとし、要求する製品水素純度は FCV（Fuel Cell Vehicle：燃料電池自動車）に求められる仕様である 99.99%（経済産業省主催の JHFC⁴プロジェクトの標準仕様）とした。

(図表 6) 対象とした高純度精製技術

①PSA (Pressure Swing Adsorption)	高圧化で不純物を吸着剤に吸着させ取り除く
②膜分離 (高分子膜、合金膜)	水素を選択的に透過させ不純物を分離する
③深冷分離	混合ガスを冷却し不純物を固化析出させ取り除く
④深冷吸着	不純物を深冷化で固化除去し吸着させた上で精製
⑤TSA (Thermal Swing Adsorption)	温度差を利用した脱着によって分離精製する方法

①技術面から見た精製可能性

99.99%までの精製という要求に対して、メーカーへのヒアリングに基づいた技術面からの適用可能性を整理した（図表 7）。副生水素のように様々な不純物が含まれる原料ガスに対応する有効な精製技術は、既に水素プロジェクトでも実績の多い PSA が有効になるとされた。PSA は、原料ガスの圧力を高めて不純物を吸着させる技術であるため、先述したように、副生水素が高圧（平均 1.5MPa）であることを活かすことができる精製技術だといえる。逆に、吸着剤が水分を嫌うことから、アミン洗浄をしている副生水素には、前段に乾燥機（ドライヤー）が必要になる。回収率が他と比べてやや劣る点も PSA のデメリットである。なお、目安としての原料水素の純度は 50%以上が望ましいとされた。

回収率が高い高分子膜法や極低温で不純物を固化析出させ取り除く深冷分離法は、製油所でも既に多くの実績を有しているが、精製できる製品純度が、今回の要求であるフォー・ナインに対して低いため、PSA と組み合わせる必要があるとされた。

深冷吸着は、不純物を極低温まで冷却し固化させた上で、吸着剤により取り除く技術で製品純度は高いが、不純物の多い副生水素では、吸着再生プロセスがネックとなる可能性があると考えられた。前段に TSA などをおいて不純物の荒取りを行い、後段で深冷吸着を使うという組み合わせが必要になると考えられる。

パラジウム合金膜は、高い水素透過性能によりナイン・ナインという非常に高純度の製品水素を得ることができる。半導体工場で多くの実績を有しているが、レア金属のパラジウムを使うこともあり装置コストが高く、350°Cの熱源も必要になることから精製コストが高くなると考えられる。

TSA は、温度差を利用して脱着により分離精製する技術であるが、不純物によって有効な吸着剤が異なるため、特定の物質を取り除く前処理技術としては有効となる。

⁴ Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project

(図表 7) 精製技術別の副生水素→99.99%への適用可能性

	実績	製品純度	回収率	副生水素→99.99%への適用
PSA	製油所等	99.9999%	70%	○ 適用可能
高分子膜	製油所等	99%	90%	△ 製品純度が低く単体では無理
Pd合金膜	半導体工場等	99.9999999%	95%	△ 精製コスト高、過剰スベックとなる(特殊用途向き)
深冷分離	鉄鋼、石油化学等	90%	90%	△ 製品純度が低く単体では無理
深冷吸着	少ない	99.9999%	高い	△ 不純物の多い副生水素では難
TSA	組合わせて実績有			△ 限定的な不純物の前処理に適用

②副生水素の高純度精製コスト

ここでは、単独の技術で 99.99%までの精製が可能であるとされた PSA による副生水素の精製コストの検討結果を示す。

以下の前提条件での試算では、製品水素あたりの精製コストは 2.5 円/Nm³であった。原料ガスは現状でも自家燃料として利用されているので、オフサイト利用された水素相当分を C 重油等価で原料代として上乗せ評価すると、製品水素あたりコストは 27.9 円/Nm³となった(図表 8)。オフサイトで利用する場合には、これに加えて水素輸送～ステーション供給までに要するコストが必要となるが、これについては後述する。

コスト計算の諸前提

処理容量：1,000Nm³/h
稼働率：90%
水素純度：62%→99.99% (回収率：70%)
PSA+ドライヤーのインシタルコスト：2億5000万円
(15年使用、金利2%/年を含む)
C重油価格：69,000円/KL (2008.2における市価)
ユーティリティ等ランニングコストはフリー

(図表 8) 副生水素の高純度精製コスト

原料ガス投入量	Nm ³ /h	2,304
	Nm ³ /日	55,300
	Nm ³ /y	18,248,848
インシタルコスト	円/年	19,456,368
回収製品ガス	Nm ³ /h	1,000
	Nm ³ /y	7,920,000
製品ガスあたり精製コスト	円/製品Nm ³	2.5
精製コスト+原料ガスコスト	円/製品Nm ³	27.9

③高純度水素のオフサイト利用による CO₂削減効果

次に、オフサイトで FCV の燃料として利用することによる、CO₂削減効果の検討結果を紹介する。ガソリン消費代替による CO₂削減量から、製油所における C 重油焚き増し分の CO₂排出量を差し引いた量を、ネットでの CO₂排出削減量としている。以下の前提条件の下では、1,000Nm³/h の精製装置で得られる高純度水素を FCV で利用した場合、ガソリン代替で 12,500 トンの CO₂排出が削減されるという結果となった。従来のガソリン車に対する削減率は 66.7%である(図表 9)。オフサイト利用することで大きな CO₂削減効果が期待できることが分かった。

CO₂削減計算の諸前提

C 重油：発熱量 [LHV]→41.7MJ/L、CO₂排出原単位→73.5gCO₂/MJ
ガソリン：発熱量 [LHV]→32.9MJ/L、CO₂排出原単位→70.6gCO₂/MJ
副生水素(水素純度 62%)：発熱量 [LHV]→25.1MJ/Nm³
純水素：発熱量 [LHV]→10.8MJ/Nm³
車両効率 FCV→50%、ガソリン車→16%

(図表 9) 高純度水素のオフサイト利用による CO₂削減効果ガソリン消費に伴う CO₂ 排出量

ガソリン消費量	kL/y	8,097
CO ₂ 排出量 (A)	tCO ₂ /y	18,806

C重油の焚増しに伴うCO₂排出量

C重油焚増し量 (=H ₂ 精製量)	kL/y	2,044
CO ₂ 排出量 (B)	tCO ₂ /y	6,265

オフサイト利用によるCO₂排出削減量

CO ₂ 削減量 (A) - (B)	tCO ₂ /y	12,541
削減率 (対ガソリン)	%	66.7

*能力 1,000Nm³/h の PSA が 90%移動した場合に年間製造される水素によって代替されるガソリンの消費量

*原油の輸送・ガソリン精製や PSA の電力消費、水素輸送等に伴う CO₂ は考慮していない

4. 固体酸化物型燃料電池 (SOFC) への利用検討

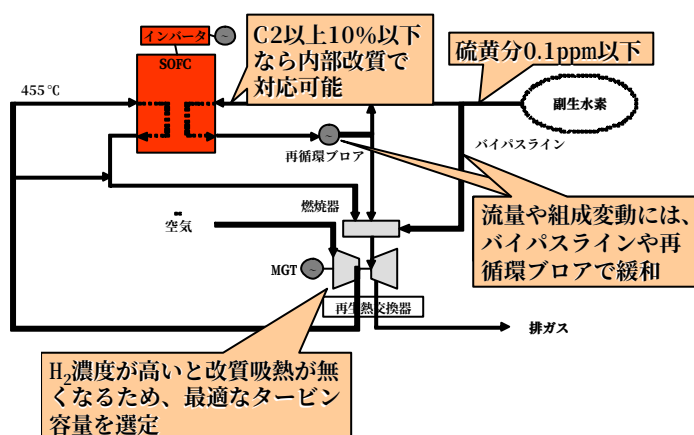
SOFC は動作温度が 700℃～1,000℃と高温であるため、高温排熱を利用した内部改質が可能となる。内部改質は 600℃以上の高温雰囲気下で起こる吸熱反応⁵であり、これに必要な熱を SOFC の排熱でまかなえば燃料の発熱量が 30%程度弱大くなる。このような SOFC の特徴を生かして、炭化水素分を多く含む副生水素を SOFC の燃料として高効率に利用することの可能性を概略検討した。

⁵ メタンの内部改質反応式 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO} - 200\text{kJ/mol}$

①技術面から見た副生水素の利用可能性

副生水素のサンプル性状を SOFC のメーカーに提示し、燃料としての利用可能性を検討した。これによると、副生水素に特徴的なこととして懸念される事項は、微量硫黄分の存在と、C2 以上の炭化水素が多く含まれること、原油の質や装置の稼働状況によって燃料の流量や組成の変動が大きいことなどが上げられた。

この内、硫黄分に関しては SOFC 投入前に max0.1ppm まで落とすことが必要とされ、C2 以上の炭化水素については、組成 10%程度までなら内部改質をした実績があり、この程度までが内部改質のできる目安としての範囲とされた。それ以上に多く含まれる場合は外部改質器の設置が望ましいと考えられる。逆に、炭化水素が少なく、つまり水素濃度が高く内部改質による吸熱反応がおきない場合には、高温排熱のバランスが取れなくなるので、コンバインドガスタービンの容量で最適化することが求められる。流量や組成の変動については、再循環プロワの調整などで、ある程度は緩和することが可能であるとの見解を得ている (図表 10)。



(図表 10) 副生水素を SOFC で使う場合の技術的対応の考え方

②副生水素を使った SOFC 発電コスト

将来的には、SOFC の高温排熱を有効活用して、ガスタービンコンバインドの後段にさらに蒸気タービンを設置し「トリプルコンバインド」とする構想がある (発電規模 100MW 程度)。ここでは、某社のトリプルコンバインドの発電効率の目標値 (都市ガス燃料で 70%) を用いて、仮にそれが実現した場合における、副生水素を燃料とした場合の発電コストを試算した。

以下の前提条件での試算では、1kWh あたりの発電コストは 10.6 円となった (図表 11)。特高受電の買電単価と比べても遜色ないレベルである。また、温排水の利用ができれば、さらに全体としてのコストは下がる可能性がある。

コスト計算の諸前提

発電容量 100,000kW
システム送電端効率 56%
A 社都市ガスでの目標レベル 70% の 2 割ダウンとした)
稼働率 80%
副生水素 水素純度→62%、発熱量 [HV]→25.1MJ/Nm³
副生水素価格 1.7 円/MJ→C 重油等価 69,000 円/KL)
SOFC のインシャルコストは含まない
補機動力 定格の 2%
インバータ 送電効率 90%

(図表 11) 副生水素を使った SOFC 発電コスト

燃料投入流量	Nm ³ /h	22,498
投入熱量	kW	157,143
発電端出力	kW	100,000
送電端出力	kW	88,000
送電端効率	%	56.0
発電単価 (送電端)	円/kWh	10.6

③副生水素を使った SOFC 発電による CO₂ 削減効果

次に、副生水素を使った SOFC 発電による CO₂ 削減効果の検討結果を紹介する。系統電源を代替することによる CO₂ 削減分から、SOFC に使った副生水素相当分の C 重油の燃焼増し CO₂ 排出量を差し引いた量を、ネットでの CO₂ 排出削減量としている。これによると、100MW の SOFC トリプルコンバインドシステムが年間 80%稼働した場合、50,000 トンの削減 (削減率 15%) ができるといった結果となった (図表 12)。

自家燃料として使われてきた副生水素の高効率利用にあたっては、発電効率の高い SOFC での燃料使用は有望な選択肢の一つであると考えられる。また、低温の温排水の利用ができれば、さらに CO₂ 削減量は大きくなると考えられる。

5. 副生水素の利活用イメージ

①副生水素のオフサイト利活用イメージ

副生水素をオフサイトで利用する場合の輸送方法として、ここでは、高圧水素と有機ハイドライド (トルエン・メチルシクロヘキサン) によるケースを設定し、これと灯油オンサイトとの水素供給コストの比較により、輸送距離別の望ましい供給方法を検討した (図表 13)。

CO₂削減計算の諸前提

C 重油 : 発熱量【HV】→41.7MJ/L、CO₂排出原単位→73.5gCO₂/MJ
 副生水素 : 水素純度 62% : 発熱量【HV】→25.1MJ/Nm³、
 CO₂排出原単位→40.4gCO₂/MJ
 系統電力 CO₂排出原単位 0.555kg/kWh
 温対法報告書のデフォルト値)

図表 12) 副生水素を使った SOFC 発電による CO₂削減効果

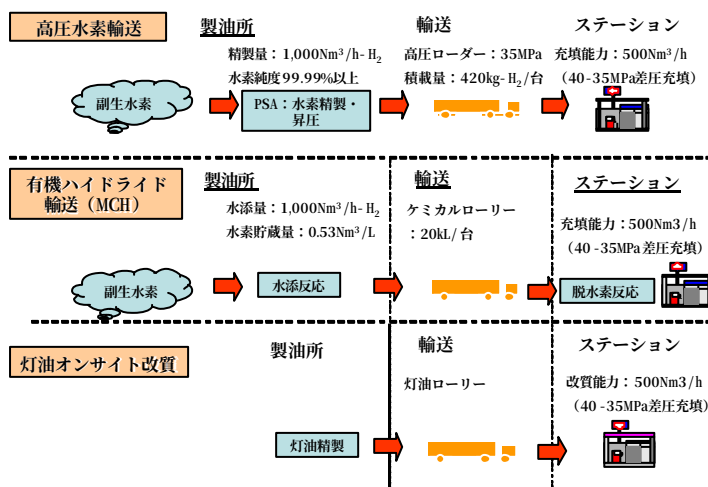
燃料使用量	千Nm ³ /y	157,669
	Nm ³ /日	539,961
	Nm ³ /h	22,498
発電量	GWh/y	616,704
系統電力からの排出量 (A)	tCO ₂ /y	342,271
C重油の燃増し分排出量 (B)	tCO ₂ /y	291,393
排出削減量 (A) - (B)	tCO ₂ /y	50,878
削減率		15%

*100,000kW の SOFC が 80%稼働した場合に供給される電力と温水を対象

*原油の輸送・精製に伴うCO₂は考慮していない

図表 14) の前提下において水素供給コストの比較を行った。輸送距離が 50km までであれば高压での水素輸送が安価であるが、それを超えると有機ハイドライドがコスト的に優位となった。また輸送距離が 200km を超えると灯油のオンサイト改質が優位となっている。これは、改質用灯油のコストは輸送距離に拠らず一定としているためである (図表 15 及び図表 16)。

このように、オフサイト水素輸送は、輸送距離によって最適なパスを選択することができる。概ね、近距離輸送に適しているのは高压水素で、それ以上であれば有機ハイドライドが適している。



図表 13) オフサイト水素供給コストの比較ケース

図表 14) 設定した前提条件

高压水素輸送に関すること	
輸送車両	高压ローダー 35MPa 450kg-H ₂)
出荷基地コスト	179 百万円
ローダー、トレーラーコスト	29,000 千円/台
輸送コスト	①牽引車の車両費 車両償却費、車両金利 (保険料 税金等)。ただし、コンテナのコストは含まず。 ②運送会社の人件費、一般管理費等 ③燃料費、消耗品、修繕費等
オフサイト 500Nm ³ /h) 建設費	198 百万円 (将来シナリオ価格)
ステーション消費電力量	20kW
有機ハイドライドに関すること	
水素貯蔵量	メチルシクロヘキサン、0.53Nm ³ /L
使用ローリー	20KL/台
ローリーコスト	18,000 千円/台
水添・反応装置コスト	300.9 百万円
水添・反応工程の変動費	4.1 円/Nm ³
輸送コスト	①牽引車の車両費 車両償却費、車両金利 (保険料 税金等)。ただし、コンテナのコストは含まず。 ②運送会社の人件費、一般管理費等 ③燃料費、消耗品、修繕費等
地下タンク・脱水素精製装置	56 百万円 (将来シナリオ価格)
ステーション 500Nm ³ /h) 建設費	186 百万円 (将来シナリオ価格)
ステーション変動費	11.2 円/Nm ³
灯油オンサイトに関すること	
稼働率	56.5% (30 日×15 時間)
ステーション 500Nm ³ /h) 建設費	330 百万円 (将来シナリオ価格)
改質効率	74%
電力消費原単位	0.77kWh/Nm ³
水道消費原単位	0.01t/Nm ³
水道料金	450 円/t
改質用灯油価格	81.8 円/L (2008.2 店頭価格の 90%)

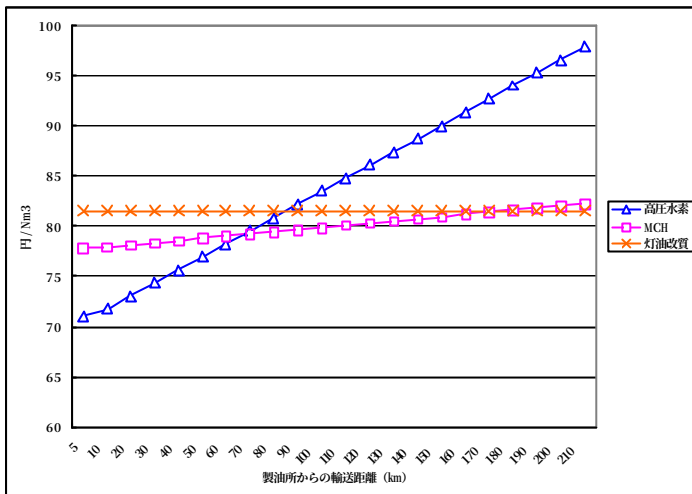
*前提は JPEC 及び NEDO の既存調査の将来シナリオ数値を参照

② 製油所の低純度副生水素の利用イメージの検討

次に、水素純度別に効率的であると考えられる一つのパターンを設定し、副生水素の装置別発生原単位から 10 万 BPSD の常圧蒸留装置 (トッパー) 系列における利活用量のイメージを把握した。

水素純度が 80%以上のものは PSA で精製し、FCV の燃料で使うこととした。純度が高ければ、PSA の回収効率も高くなる。純度が 60%以上 80%未満の副生水素は、SOFC の燃料に使うこととした。あまり純度が高くて、内部改質ができるという SOFC の利点が活かされず、またこれより純度が低すぎれば外部リフォーマーが必要になる。

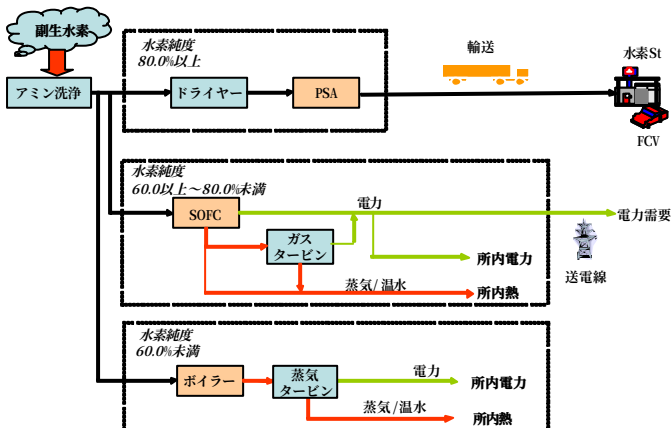
60%以下のものは、従来どおり自家燃料で使用する 図表 17)。また、このような純度別に副生水素を分けた場合の、それぞれの平均組成を、 図表 18)に示す。



図表 15) 輸送距離による感度分析

図表 16) 輸送距離別による各段階のコスト単位 円/Nm3-H2)

	輸送距離	水素	圧縮/水添	輸送	充填	合計
高圧水素	50km	27.9	5.7	15.7	27.6	76.9
	100km	27.9	5.7	22.3	27.6	83.5
	200km	27.9	5.7	35.4	27.6	96.6
メチルシロヘキサン	50km	25.4	10.4	4.1	38.8	78.8
	100km	25.4	10.4	5.2	38.8	79.9
	200km	25.4	10.4	7.4	38.8	82.0
灯油オンサイト	—	—	—	—	—	81.5

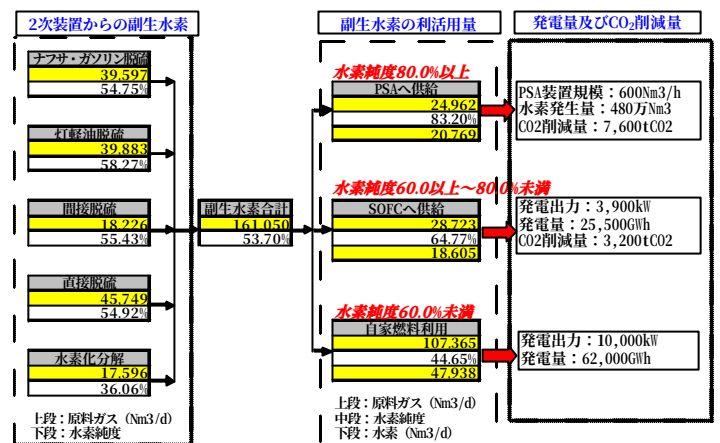


図表 17) 副生水素の利活用（一つの考え方）

10 万 BPSD 系列から発生する副生水素で 600Nm³/h の PSA →FCV 供給と 3,900kW の SOFC 発電が可能で、合計 10,000 トンの CO₂ 削減ができるとされた 図表 19)。自家燃料で使うとした 5 割の副生水素についても、技術開発の進展により高効率に使われることが期待される。

図表 18) 利用技術別の副生水素平均組成 単位：%)

	PSAで精製	SOFCの燃料	ボイラー燃料
H ₂	83.2	64.8	44.7
C1	10.5	24.5	20.9
C2～C4	6.2	10.7	34.2
CO	0	0	0
CO ₂	0	0	0
N ₂	0.12	0.01	0.25
O ₂	0.03	0	0.05
合計	100	100	100



図表 19) 10 万 BPSD での副生水素発生量と利活用

＊あくまでも量的イメージを把握する上でのモデル的な検討であり、実際の運用面では既存の電源や燃料価格などとの比較により最適な利活用パターンを決定することになる

6. まとめ

自家燃料として使われている副生水素は、日量 1,000 万 Nm³ 発生していると考えられ、将来は重要な水素源となることが期待できる。これらの副生水素は様々な純度のものが存在し、純度に応じて最適な利活用技術を適用することができる。それによってコスト削減や温暖化対策に寄与する可能性をもつことが明らかとなったが、これには、石油会社などのインフラ側の努力と相まって、PSA や SOFC などの水素利活用技術の一層の進展が重要になる。今回、全国ベースでの副生水素の発生に関する実態が初めて明らかにされるとともに、その効率的な利活用の可能性も示すことができた。この成果が、今後の副生水素の高効率利用に向けた一歩となることを切に願うものである。

最後に、副生水素の実態調査並びに、精製・SOFC などの利用を検討するにあたって、快くご協力を頂いた多くの皆様に心より御礼を申し上げたい。

以上