

脱炭素社会の達成を目指す水素製造技術の開発

Development of Hydrogen Production Technology Initiative to Create Decarbonized World



小阪 健一郎*1
Kenichiro Kosaka

向井 大輔*2
Daisuke Mukai

石井 弘実*3
Hiromi Ishii

入江 弘毅*4
Hiroki Irie

鳥井 俊介*2
Shunsuke Torii

井上 康平*5
Kohei Inoue

エネルギー転換がグローバルに加速する中で、三菱重工業株式会社(以下、当社)の主力製品であるガスタービンコンバインドサイクル(GTCC:Gas Turbine Combined Cycle)・汽力発電のカーボンニュートラルへの対応も急務である。これら火力発電の脱炭素化には、発電設備の脱炭素化技術開発に加え、燃料の一つとなる水素を製造する技術開発が必要不可欠である。

当社では、発電設備のみならず、水素製造装置についても開発に取り組んでおり、本報では、既報^{(1),(2)}の高砂水素パークや長崎カーボンニュートラルパークの紹介時にふれた、水素の製造技術に焦点を当て、技術の特徴や開発状況を紹介する。

1. はじめに

地球温暖化問題の解決は人類の重要な課題であり、気候変動枠組条約締約国会議(COP)をはじめとする、国際的な気候変動対策への気運の高まりを受けて、日本国政府は2020年10月、2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする“カーボンニュートラル”を目指すことを宣言した。“排出を全体としてゼロ”とは、二酸化炭素(CO₂)をはじめとする温室効果ガスの“(人為的な)排出量”から、植林や森林管理などによる“(人為的な)吸収量”を差し引いて、実質的なCO₂排出量をゼロにすることを意味する。このカーボンニュートラルの達成のためには、再生可能エネルギーの大幅な普及拡大が不可欠である。また、それと並行して、経済性やエネルギーの安定供給を維持することもまた重要である。当社は、既存の火力発電設備のエネルギー転換を進めることにより、社会的負担を最小化しながら、現実的かつ早期にカーボンニュートラル社会を実現することを目指している。

再生可能エネルギーは、カーボンニュートラル社会の達成に大きく貢献するものであるが、太陽光発電や風力発電などは、天候に左右されやすいという特性から出力の変動が大きく、時々刻々と変化する需要への対応に難があり、その利用拡大には蓄エネルギー技術の導入が必要である。一般的に短時間の蓄エネルギーにはリチウム電池が有利とされ、数日・数週間単位の比較的長期間には、貯蔵・輸送が可能な水素など化学エネルギーへの変換が必要とされている。

当社では、1980年代より、固体酸化物形燃料電池(SOFC:Solid Oxide Fuel Cell)、固体高分子形燃料電池(PEFC:Polymer Electrolyte Fuel Cell)、プロトン交換膜(PEM:Proton Exchange Membrane)水電解による水素製造、流動層反応器によるカーボンナノチューブ製造等といった化学エネルギー変換技術を用いた製品開発に取り組んできた。水素バリューチェーン(図1)については、WE-NET^{(3),(4)}にも参画し取り組んできており、それら技術の蓄積が、今日、再び注目を集め

*1 エナジードメイン 技術戦略室 技監・主幹技師 工博 *2 エナジードメイン GTCC 事業部 水素技術推進室 主席技師
*3 エナジードメイン SPMI 事業部 計画部 部長 *4 エナジードメイン GTCC 事業部 燃料電池事業室 グループ長
*5 エナジードメイン エナジー転換推進部 主席技師

る状況となっている。世界に目を向けると、地域の特色に応じて求められる技術も異なり、今後世界で望まれる水素製造技術を再整理、社内知見の棚卸を行って、開発を再開した。本報では、脱炭素社会の実現に必要な不可欠となる水素製造技術及び、合成燃料製造技術の開発状況について解説する。

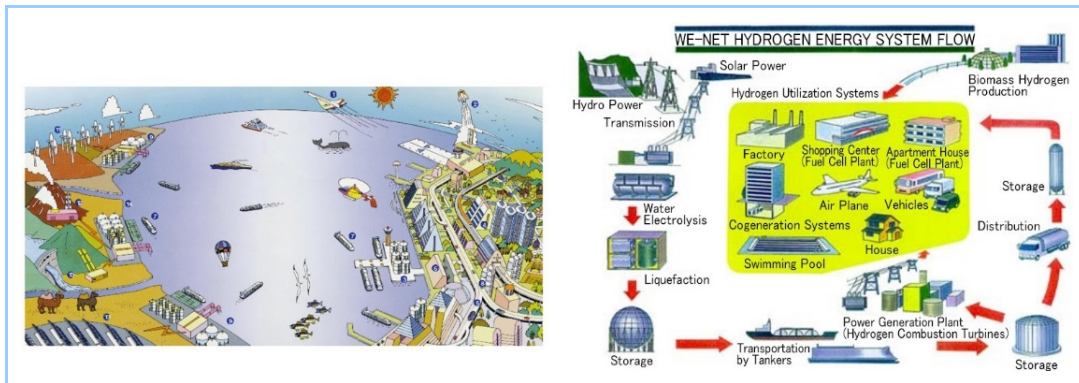


図1 WE-NET の概念図⁽⁵⁾

2. 三菱重工の水素製造技術概要

三菱重工グループでは、“MISSION NET ZERO”を宣言し、当社グループの生産活動及びバリューチェーン全体からのCO₂排出量 Net Zeroを2040年までに実現し、お客様が2050年までにカーボンニュートラルを実現可能な製品、技術を提供することを目指している。主な取り組みとして、エナジートランジションによる事業・製品の低・脱炭素化を図り、加えてCO₂回収を含めたCCUS(Carbon Capture Utilization and Storage)の拡大を進め、カーボンニュートラル社会づくりに貢献する。

図2に水素・アンモニア利用の背景を示す。蓄エネルギー技術の導入の必要性及び各技術の得意な領域は前述の通りであり、短時間の蓄エネルギーには、リチウム電池が有利であるが、数日・週間単位の比較的長期間の蓄エネルギーには、水素など化学エネルギーへの変換が有利である。図2右は再生可能エネルギー賦存の地域性を示したものである。世界の多くの地域では再生可能エネルギーの普及が進み、再生可能エネルギーの余剰電力による水電解により製造される水素の普及が進むと予想される。一方で、日本・韓国等の再生可能エネルギー資源に恵まれない地域では、輸送効率が高いアンモニア利用の普及とともに、既存の天然ガスインフラを活かして水素を生成できるターコイズ水素への期待が高い。ターコイズ水素は、天然ガスを熱分解することで生成され、炭素を固体で取り出すことができる特徴をもつ。一口に脱炭素と言っても、各地域のニーズに沿った脱炭素技術の実証・社会実装が急がれる。

化石燃料からの脱却による社会的負担を軽減するためには、安価な水素が必要となる。電解による水素製造コストは、その大部分が電気代であるため、高効率なエネルギー転換技術が求められる。また、水素利用は数MPaの高圧になることが多く、水素の圧縮動力は、システム全体の効率を大きく低下させる。通常、気体を圧縮するよりも、液体を加圧した方が消費エネルギーを抑制できるため、高圧な水・水蒸気を電解可能な装置が望ましい。

当社エナジードメインでは、まず初めに発電用途での水素利用に焦点を当て、高圧・高効率・大容量な固体電解質水蒸気電解(SOEC:Solid Oxide Electrolysis Cell)、アニオン交換膜(AEM:Anion Exchange Membrane)水電解及び、メタン熱分解によるターコイズ水素製造の3種類の水素製造技術開発に取り組んでいる。また、これらの電解装置を用いる合成燃料製造技術開発にも取り組んでいる。図2右下に脱炭素発電へ向けた技術開発ロードマップを示す。これら要素技術の総合的長期実証は、当社高砂地区の高砂水素パークにて、要素技術開発は、同長崎地区にある長崎カーボンニュートラルパークにて実施している。

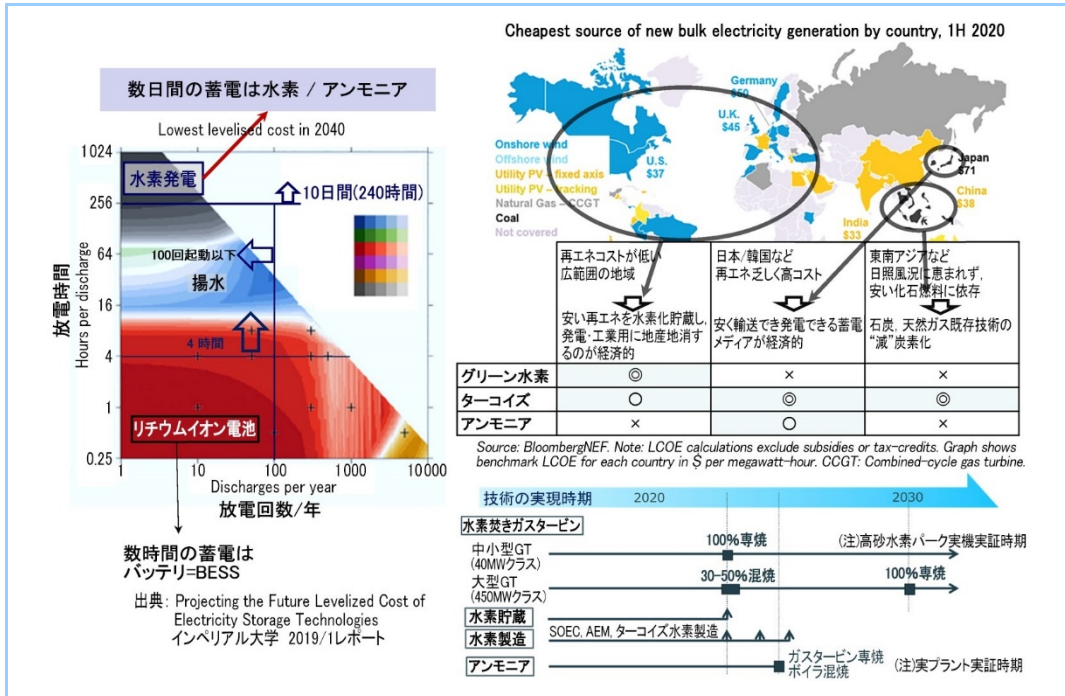


図2 水素利用の背景と脱炭素技術開発ロードマップ

3. SOEC の開発状況

SOEC の動作原理を図3に示す。水蒸気を電気分解し、水素を製造する。当社独自技術の円筒形 SOEC の構成要素であるセルスタックは、セラミクス製の構造部材である基体管の外表面に、電解反応を行うセル(水素極/電解質/酸素極の積層体)を構成し、電子導電性セラミクスのインターコネクタでセル間を直列に接続している。このセルスタックを数百本束ねてカートリッジを構成し、カートリッジを圧力容器の中に格納したものをモジュールと呼んでいる。ボイラ、タービン・エキスパンダ、整流器などの補機と組み合わせて SOEC システムを構成する(図4)。

SOEC は、当社開発済の SOFC 技術の応用が可能であり、高効率である利点と、他社にはない高圧化が可能である特徴をもつため、大型水素製造プラントに適すると考えている。図5に SOEC の開発目論見を示す。当社はこれまでに、SOFC セルの開発・量産、更に多数のセルを束ねた 200kW 級の SOFC システムを製造・販売してきた実績がある。これと汽力発電にて培った高温・高圧蒸気及び、ガスのハンドリング技術を組み合わせて、大型 SOEC システムの開発を目指す。

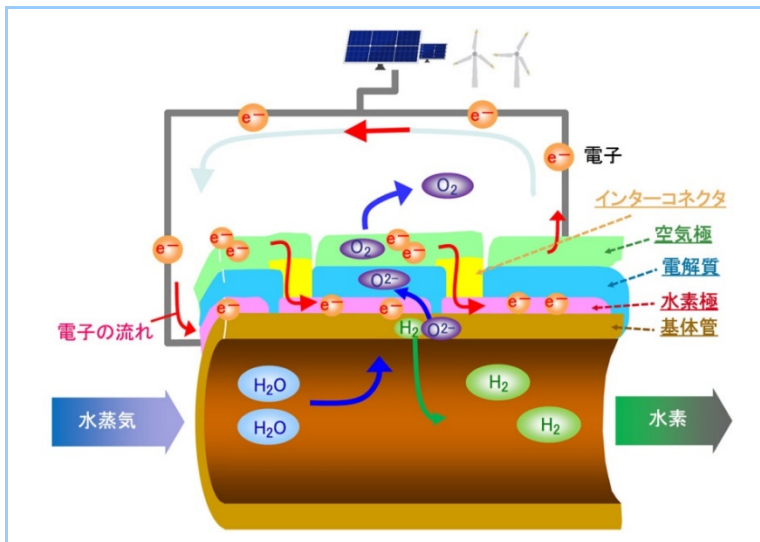


図3 SOEC の動作原理

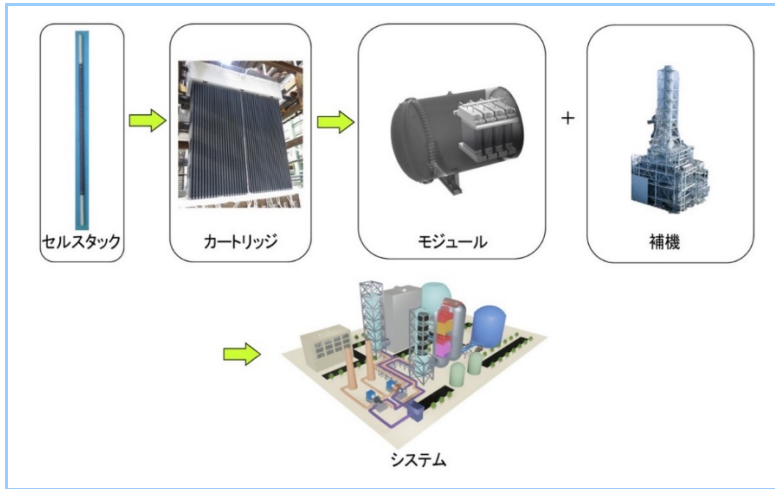


図4 SOECシステムの構成



図5 SOECの開発目論見

大型SOECシステムの構成例を図6に示す。セルスタックに通電することで発生するジュール熱により水蒸気発生を自前で先行し、水と電気を供給すれば水素が発生する“熱自立”を特徴としている。ボイラやコンプレッサ、エキスパンダ等の補機は汽力発電プラントに類似しており、大型・高圧化によるスケールメリットがあると考えている。また、水素利用は前述の通り高圧が望まれるため、SOECの運転圧力が3~5MPaとなる高圧システムを開発している。水素製造効率は、数百MWクラス(水素10万Nm³/hクラス)にて、総合効率90%-HHV以上の高効率を目標としている。

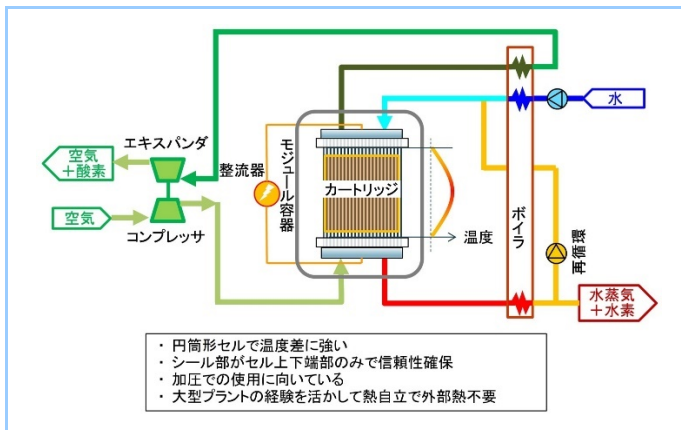


図6 大型SOECシステムの構成例

現行SOFCセルスタック1本を用いSOECとして電解水素製造試験を行った結果、図7(a)に示すように、SOFCとして作動させた場合の約5倍の高電流を流せることを確認した。そのときの水素出力(水素の高位発熱量基準)は1kW/本を超え、同セルスタックのSOFC常用発電出力(約100W/本レベル)の約10倍の発熱量の水素が得られることを確認した。また、同セルスタックを用いて耐久性試験を行っており、図7(b)に示すように、電流1倍(対SOFC比)では電解時間10000時間を経過し、大きな劣化がなく継続中で、数万時間の寿命を見込んでいる。また高電流条件でのセルスタック耐久試験も開始している。

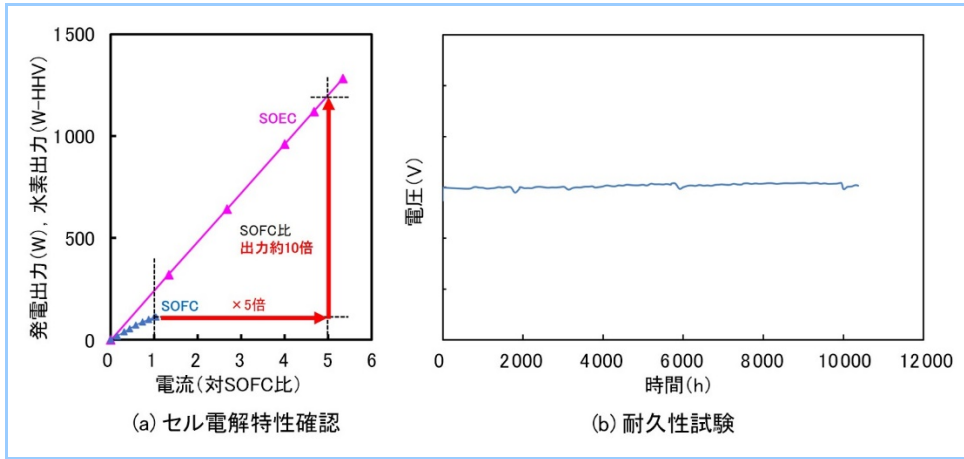


図7 セルスタック試験状況

セルスタックを数百本束ねたカートリッジの電解試験も行っており、その結果を図8に示す。電流1倍(対SOFC比)にて水素製造0.1MW-HHV, 30Nm³/hを達成した。印加した電解電力に対する、生成水素の高位発熱量HHVの比である電解効率率は、ジュール熱や投入蒸気・空気から吸熱しているため100%を超える値となっている。今後、カートリッジレベルでも高電流を実現すべく、構成部品の高電流・高電圧化、供給水蒸気・ガス量増加に適応する要素技術開発を実施中である。

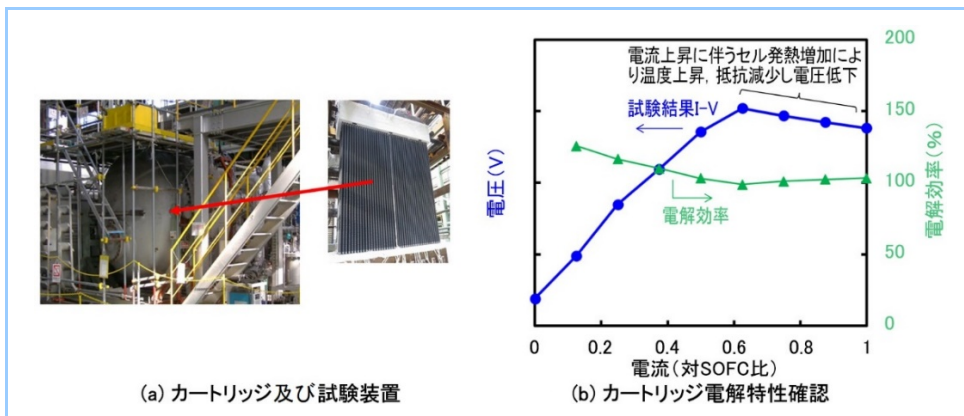


図8 カートリッジ試験結果

この0.1MWカートリッジを4台搭載した0.4MW級デモ機を高砂水素パークにて運転し、モジュールの運転実証を行う予定である。2023年12月時点で機器据付工事を行っており、2024年に水素製造開始予定である。

その後は、図9に示すように、高砂水素パークで数MWクラスのシステム実証を行い、大型化・高圧化の上、数百MWクラス商用機の開発へ進める計画である。

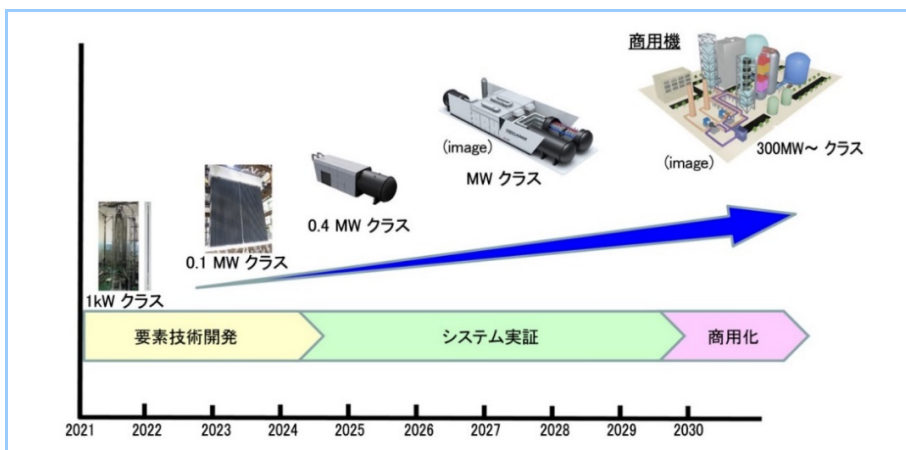


図9 SOEC 開発ロードマップ

4. AEM 水電解の開発状況

固体高分子電解質膜を使った電解技術の開発では、水素イオン透過膜を用いた PEM 水電解が主流であり、苛性ソーダ製造で多く社会実装されているアルカリ電解に比べて高電流密度運転が可能、かつ電解槽の小型化が可能である。その一方で、水素イオンが多く含まれる強酸性環境であるため、触媒や接液部に高価な貴金属やチタン系部材を多用する必要があるほか、供給水中に含まれる不純物による性能低下を抑制するため、金属イオン除去の純度管理が必要である。これに対し、次世代型水電解と言われる AEM 水電解は、PEM 水電解と同様な高電流密度運転による電解槽の小型化が可能で、水酸化物イオンが多く含まれるアルカリ環境であり、安価なステンレス系部材等の使用による低コスト化が期待される。

現在、当社では、電極面積が数十cm²級の小型要素セルによる初期特性や耐久性の把握、数百cm²の大型セルスタックの試作・評価、スタック部材・組立に対する適切な製法の検討、kW 級試験設備を用いたシステム構成・運転条件の最適化(図 10, 11)などに並行して取り組んでいる。

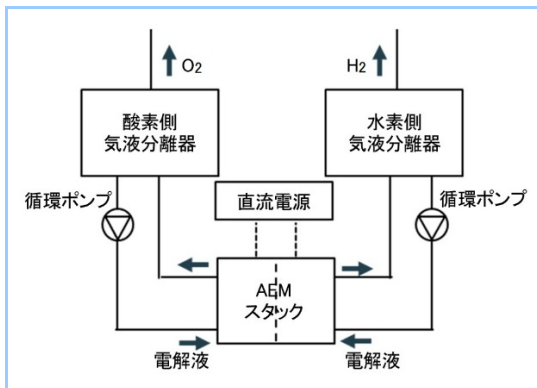


図 10 AEM 水電解システム系統図

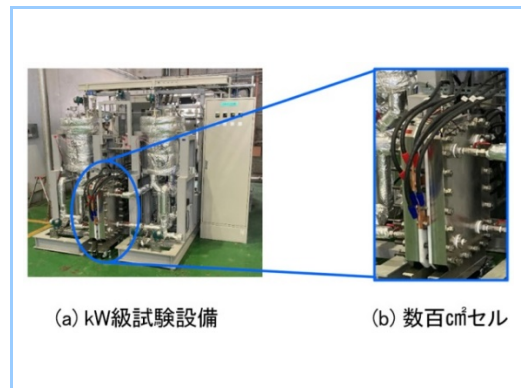


図 11 kW 級試験設備

図 12 に小型要素セル及び、大型セルスタックの試作・評価結果を示す。大型セルスタックでも小型要素セルと同等の電流-電圧特性が得られており、一般的なアルカリ水電解に比べて大幅な電流密度増加が期待できる。

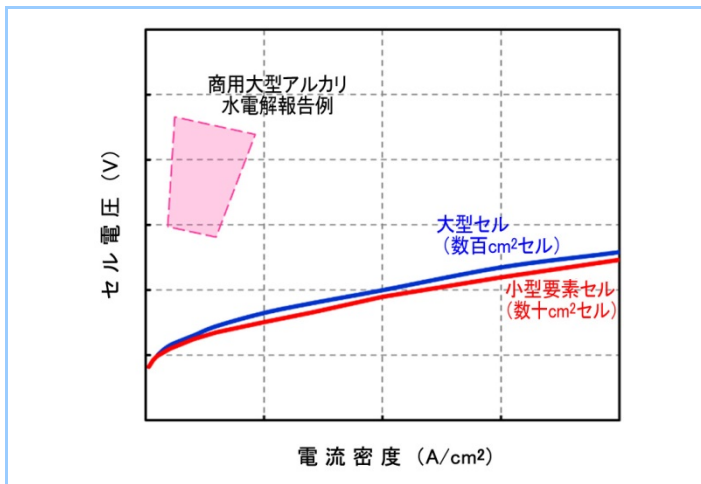


図 12 小型要素セル及び大型セルスタック試作評価結果

AEM 水電解装置の設計には、内部構成物の性能のみならず、内部流体のリーク防止、電解面の面圧及び流量制御、積層体の流量分配等、多岐にわたる技術開発が必要である。当社では、種々のエネルギー機器の開発で培った技術を活用し、数値解析と要素試験を組み合わせることで開発を進めている。例えば、スタックの締結構造の検討に対しては、FEM(有限要素法)解析と、面圧試験を行って適正化している。図 13, 14 に検討の一例を示す。

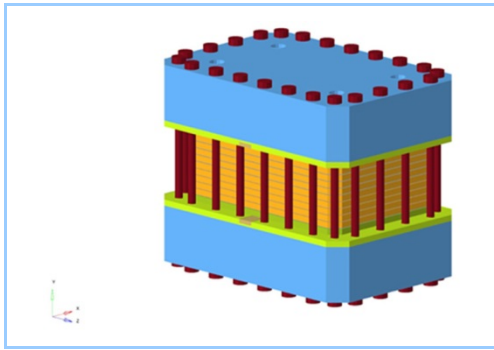


図 13 FEM 解析モデル

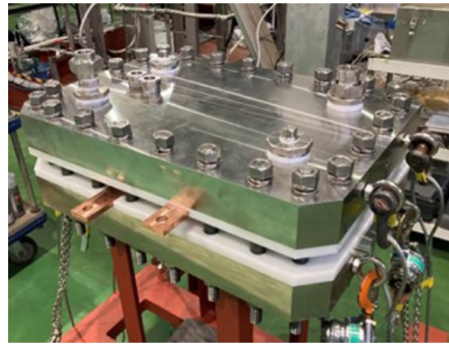


図 14 面圧試験状況

今後は図 15 に示すように、kW 級試験機の成果と上記取組みで得た知見を元に実用規模の大型スタック開発を進め、数 MW クラス機による高砂水素パークでの実証を経て、商用機へ展開する計画である。

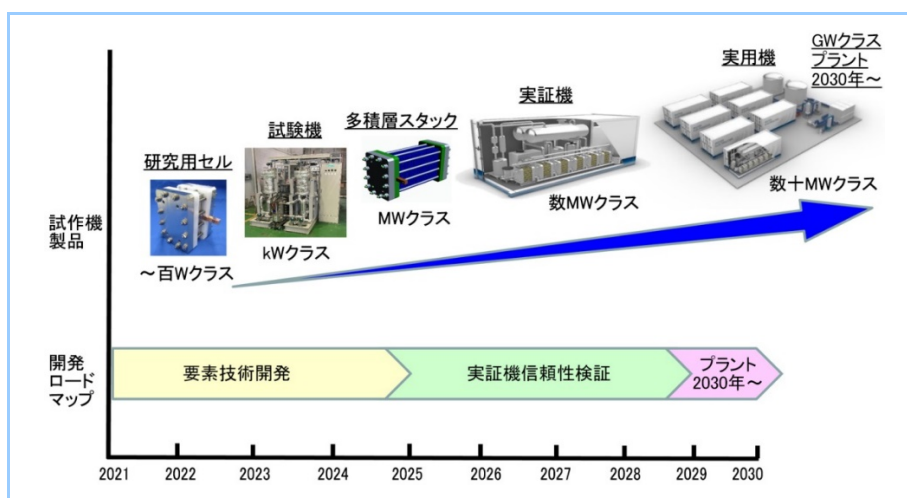


図 15 AEM 水電解ロードマップ

5. ターコイズ水素(メタン熱分解)の開発状況

メタン熱分解によるターコイズ水素製造技術は、天然ガスを高温下で固体の炭素と水素に分解する技術で、従来、工業用材料であるカーボンブラック等の炭素素材の製造に使われてきた技術である。当社では、同時に生成される水素に注目し、効率よく水素を製造できる反応形態を見出した。

図 16 にターコイズ水素製造技術の概要を示す。天然ガスのインフラは既に確立されておりこの天然ガスインフラの供給ラインと需要家の間、または需要家の消費機器の上流にターコイズ水素製造プラントを追設することで脱炭素を実現する。天然ガス焼き火力発電所(GTCC)を例にとると、燃烧器を水素用に換装するだけで、水素焼きへ更新することができる。また、副生炭素は固体であるため、常温常圧で気体となる CO_2 よりも容易に固定化・貯蔵を行うことができる。このターコイズ水素との組合せにより、既存火力の大幅な低炭素化、更には脱炭素化： CO_2 排出ゼロ発電が達成可能である。

メタン熱分解を行う反応器形態としては流動床を選定し、要素試験装置で反応状況や適正条件のスクリーニングを進めている。図 17 にバッチ式流動床試験装置と代表的な試験結果を示す。試験装置は、触媒を装荷した反応管内にメタンを通過させつつ反応管をヒータ加熱することでメタン熱分解反応を生じさせる装置である。

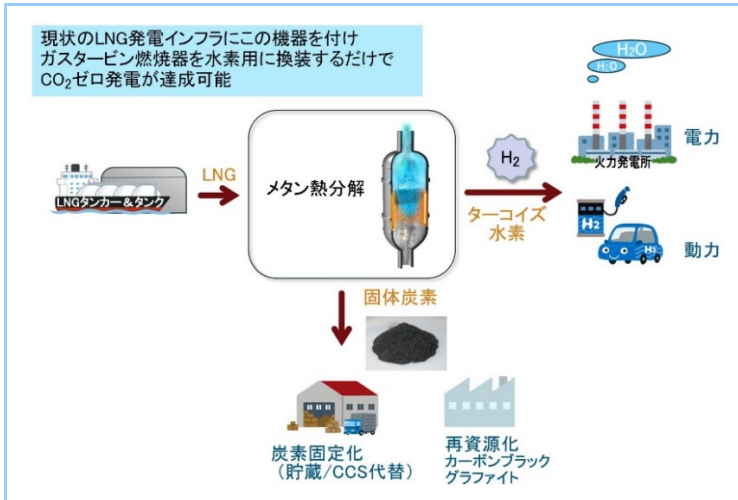


図 16 ターコイズ水素製造技術の概要

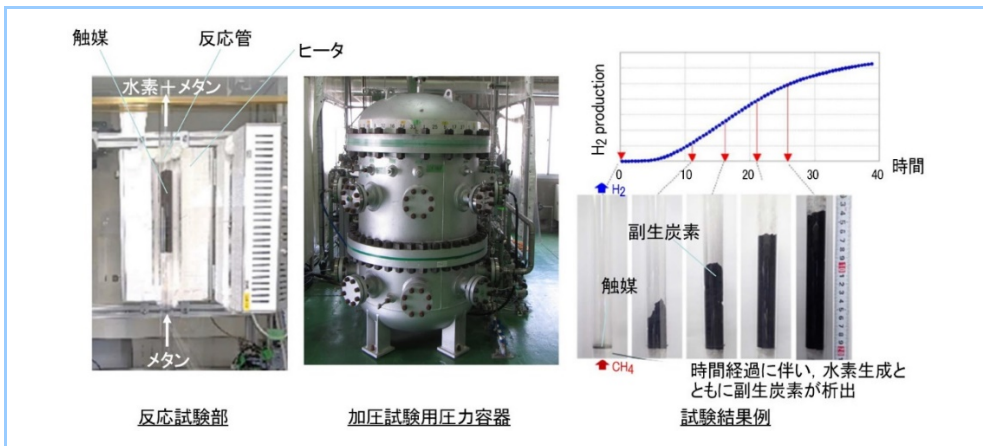


図 17 バッチ式流動床試験装置と試験結果

図 18 に連続式加圧流動床試験装置を示す。压力容器の中に流動床反応器，加熱ヒータを設置するとともに，触媒供給及び副生炭素払出機構も備え，連続的なメタン熱分解反応試験を行うことができる。代表的な試験結果を図 19 に示す。高温加圧下で触媒供給と副生炭素払出を連続的に行い，流動層高を一定に保った定常状態にて 40 時間以上の連続運転を実施している。メタンの転化率（水素生成量）は，バッチ式試験での反応特性を用いた予測値とほぼ同等であることを確認した。

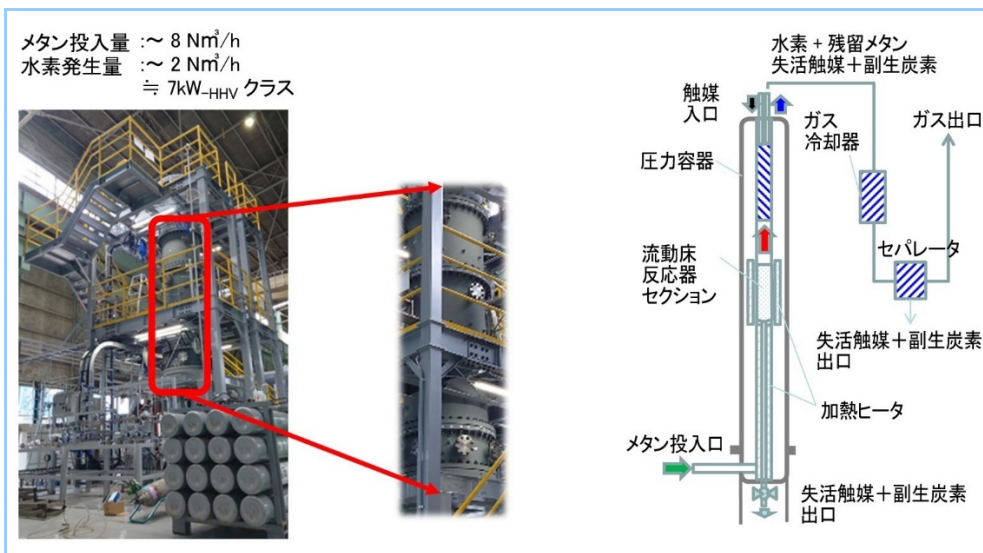


図 18 連続式加圧流動床試験装置

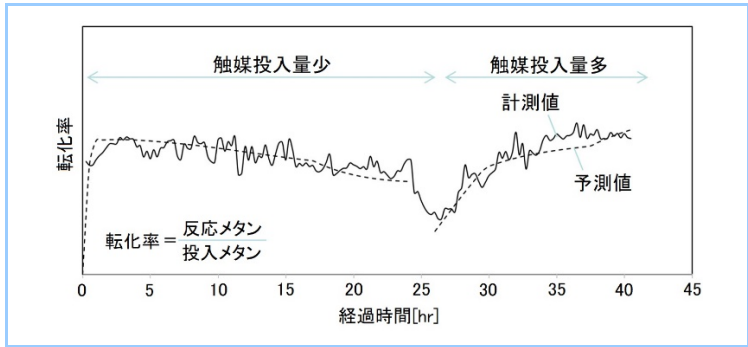


図 19 加圧流動床でのメタン熱分解試験結果

開発ロードマップを図 20 に示す。現在は前述のバッチ式、連続式反応器試験で特性確認を実施しつつ、水素製造装置全体としてのプロセス検証機設計を実施中で、2026 年に高砂水素パークにて検証運転を実施予定である。

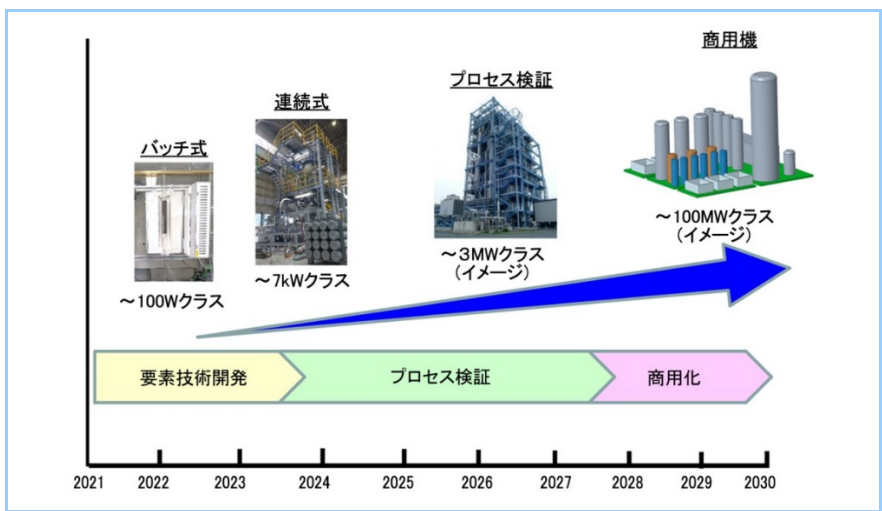


図 20 ターコイズ水素開発ロードマップ

6. 合成燃料製造技術の開発状況

前章までに当社における水素製造技術について概観したが、本章ではその水素の利用方法の例としてカーボンニュートラルな燃料(以下、CN 燃料)として液体合成燃料(以下、合成燃料)製造に関する開発状況を述べる。

(1) CN 燃料の位置付け

現在、世界におけるCO₂排出量を部門別にみると、発電部門が大きな比率を占めており、次に輸送部門、産業部門、民生部門の順となっている(図 21)。世界がカーボンニュートラルを達成するためには、各分野がそれぞれ実効的な取組みを進めていくことが重要である。例えば、発電分野において、当社では、水素やアンモニアを燃料とするガスタービンの開発⁽⁶⁾や、石炭焚発電ボイラにおけるアンモニア混焼技術の開発⁽⁷⁾を行っており、2040 年 CO₂ 排出量 50%削減の目標⁽⁸⁾に向けた着実な取組みを行っている。

一方、輸送部門に関してはEV(Electric Vehicle)化、FCV(Fuel Cell Vehicle)化がトレンドとなっているが、利用してもCO₂を増加させないCN燃料の利用も有力な選択肢である。特に中・大型の航空機においては、EV 化、FCV 化が難しいことから、今後、SAF(Sustainable Aviation Fuel: 持続可能な航空機燃料)の需要が急激に拡大することが見込まれている。図 22 に SAF を含む CN 燃料について、その製造プロセスの体系を示す。

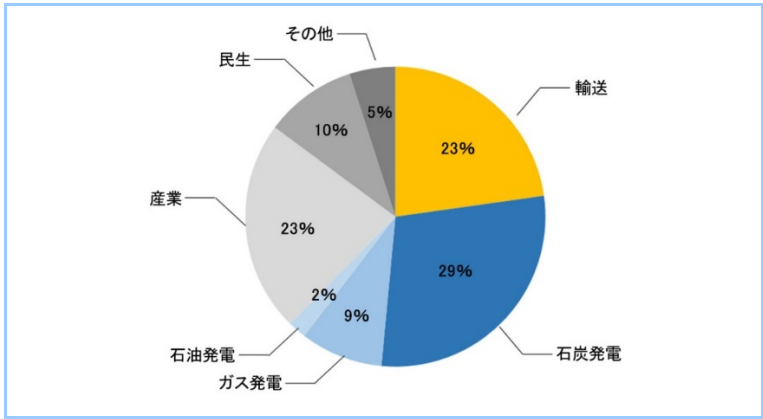


図 21 世界における部門別のCO₂排出量(出典:IEA WEO2023)

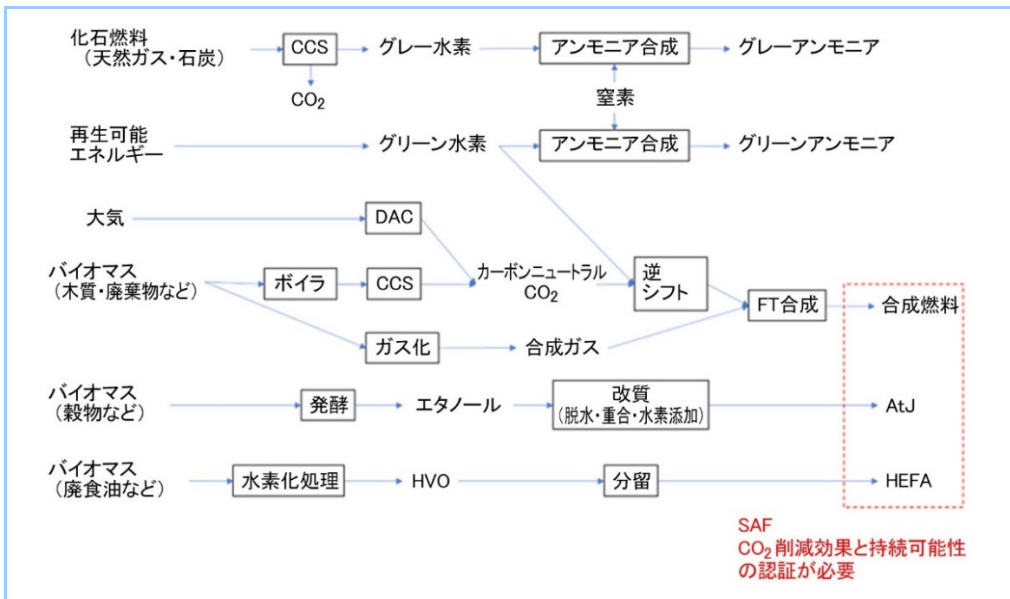


図 22 CN 燃料製造プロセスの体系

① ブルー水素・グリーン水素起源 CN 燃料製造技術

CN 燃料として、まずは再生可能エネルギーから製造されるグリーン水素及び、化石燃料を改質して CCS(Carbon dioxide Capture and Storage: 二酸化炭素回収・貯留)により CO₂ を除去したブルー水素がある。しかし、水素の輸送性や安全性及び、エネルギー密度などの観点から、CN 燃料は液体の方が好ましく、ブルー水素・グリーン水素を原料として、LPG 同様に常温(20℃)で0.86MPaで液体となるアンモニアや、CO₂との合成により製造する合成燃料に転換することが有望である。アンモニアの場合、原料の水素の種類によって、グリーンアンモニア、ブルーアンモニアに分類される。

合成燃料は、水素と CO₂を原料に合成される燃料の総称であり、特に SAF は、ジェット燃料(ケロシン)と代替可能な性状で、既存の航空機エンジンに規定の混合率で混合して使用可能な燃料である。ただし、合成燃料がカーボンニュートラルであるためには、水素と CO₂の起源がそれぞれカーボンニュートラルであることが必要である。カーボンニュートラルな CO₂には、大気中から DAC(Direct Air Capture)により回収する CO₂と、バイオマスを燃焼させた排ガスから回収する CO₂が考えられるが、回収効率(CO₂回収量当たりに必要なエネルギー)の点で、現時点では CO₂濃度が高いバイオマス排ガスが有望である。

② バイオマス起源 CN 燃料製造技術

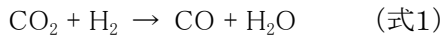
合成燃料を製造する別の方法として、木質バイオマスや廃棄物などをガス化して生成する原料ガスから FT 法(Fischer-Tropsch 法)で燃料を合成するガス化-FT 法があり、当社でも開発を行っている⁹⁾。

一方、穀物や廃食油などのバイオマスを起源とする CN 燃料には、エタノールや HVO (Hydrotreated Vegetable Oil: 水素化処理植物油) などのバイオ燃料があり、それらを改質・調整して SAF としたものがそれぞれ ATJ (Alcohol to Jet: アルコールを原料に燃料を製造する技術) や HEFA (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids: 廃食油や植物油などを原料に燃料を製造する技術) である。

(2) 電解水素による合成燃料製造

再生可能エネルギーによる電解水素と、バイオマス燃焼排ガスから回収した CO₂ を逆シフト反応により H₂/CO を主成分とする合成ガスに化学変換し、それを FT 合成することでカーボンニュートラルな SAF/合成燃料が製造可能である(図 23)。

逆シフト反応とは、次の(式1)のとおり CO₂ と水素より CO と水蒸気を生成する反応であり、合成ガスを脱炭素するために CO を CO₂ に転換するいわゆるシフト反応の逆方向となる。



逆シフト反応を進めるためには、化学平衡上高温が有利(逆にシフト反応は低温が有利)で、600℃以上の高温が求められる。これまで工業的に使用されてきた触媒は、主に低温のシフト反应用触媒であり、これを高温に流用するには耐久性などの課題があるため、新たに開発が進められている。

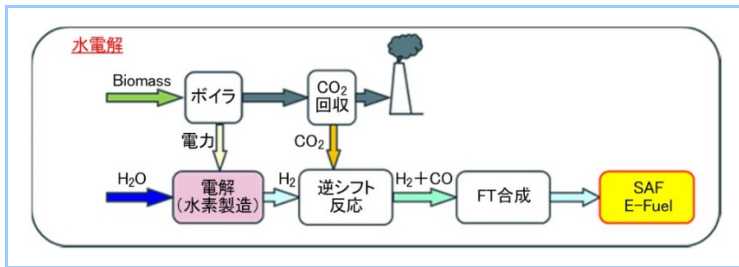


図 23 電解水素による SAF 製造の概略フロー

逆シフト反応に加えて、近年 CO₂ を電気分解(電解)し、CO に還元する方法や、水電解と CO₂ 電解を同時に行う共電解など革新的なプロセスが開発されている。SOEC を用いて水蒸気と CO₂ を共電解する原理を図 24 に示す。水蒸気電解と同様に、CO₂ の電解でも酸素イオンが電解質膜を透過することで CO₂ が CO に還元される反応と同時に水蒸気が水素に還元される反応が起こり、SOEC 入口のガス性状などの運転条件を調整することで FT 合成に適した原料ガスを製造することが可能となる。当社現行 SOEC セルにおいても、共電解が可能なることはすでに試験において確認している。

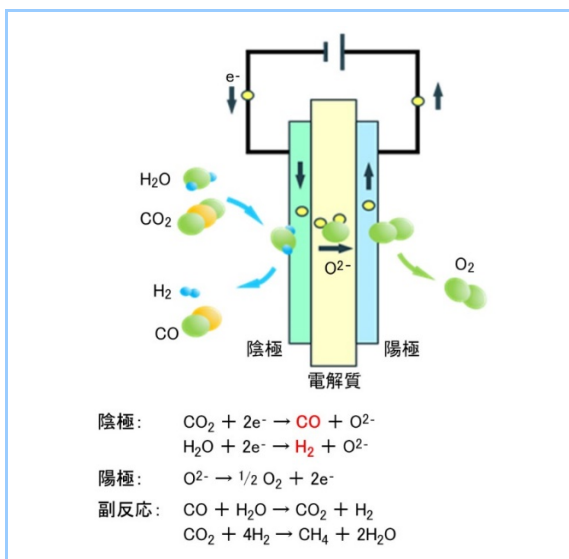


図 24 SOEC における水蒸気/CO₂ 共電解の原理

図 25 に水蒸気・CO₂ 共電解による SAF 製造の概略フローを示す。図 23 のフローに比べ、共電解装置が電解(水素製造)装置と逆シフト反応器の代替となり、設備構成が簡略化されるとともに、FT 合成収率の向上が期待される。

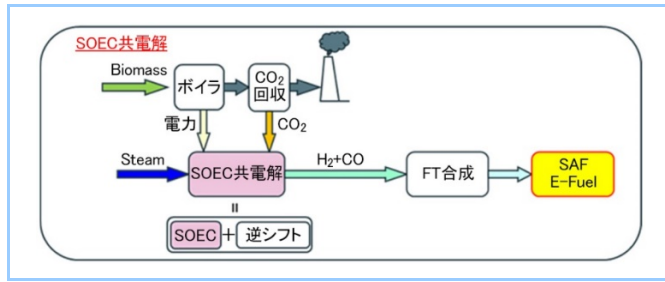


図 25 水蒸気・CO₂ 共電解による SAF 製造の概略フロー

7. まとめ

本報では、発電用途での水素利用に焦点をあてた、高圧・高効率・大容量な、SOEC, AEM水電解, メタン熱分解の三種類の水素製造技術開発及び、これにより派生的に生まれる合成燃料製造技術開発状況の概要を紹介した。

本報で紹介した、エナジートランジション技術を用いて、当社の 2040 年に向けた三菱重工グループの宣言“MISSION NET ZERO”の達成を目指すとともに、カーボンニュートラル社会の実現に貢献する所存である。

カーボンニュートラル社会は、未来の話ではありません。
もうはじまっているのです。

参考文献

- (1) 正田淳一郎ほか, 水素社会の実現に向けた“高砂水素パーク”の取組み, 三菱重工技報, Vol.59 No.4 (2022)
- (2) 正田淳一郎ほか, 脱炭素社会の達成を目指す“高砂水素パーク” “長崎カーボンニュートラルパーク”の取組み, 三菱重工技報, Vol.60 No.3 (2023)
- (3) 小川紀一郎ほか, 水素エネルギーの製造利用技術, 三菱重工技報, Vol.29 No.6 (1992)
- (4) 久留正敏ほか, 水素利用国際クリーンエネルギーシステム(WE-NET)用主機の開発, 三菱重工技報, Vol.35 No.1 (1998)
- (5) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, WE-NET (2003)
https://www.enea.or.jp/WE-NET/contents_j.html
- (6) 松本 照弘ほか, カーボンニュートラルに貢献する水素・アンモニア焼きガスタービンの開発状況, 三菱重工技報, Vol.59 No.4 (2022)
- (7) 山下 登敏ほか, カーボンニュートラル社会に向けた石炭焚ボイラにおけるアンモニア混焼技術の開発, 三菱重工技報, Vol.59 No.4 (2022)
- (8) 三菱重工業, 2040 年のカーボンニュートラルを宣言, (2021)
<https://www.mhi.com/jp/news/21102902.html>
- (9) 山内 康弘ほか, 航空業界の脱炭素化に貢献するバイオマスガス化 FT 合成バイオジェット燃料の実証, 三菱重工技報, Vol.59 No.4 (2022)