

終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「CO2 フリー水素利用アンモニア合成システム開発」

H28 年度~H29 年度

研究題目「AATG プロセスを用いたアンモニアサプライチェーンの検討」

H30 年度

研究題目「アンモニア受入設備に関する国内外法規制調査」

研究開発期間：平成 28 年 12 月 5 日～平成 31 年 3 月 31 日

研究担当者： 横山 晃太

所属研究機関：大阪ガス株式会社

目次

| | |
|-----------------------------------|----|
| 1. 本研究の目的 | 1 |
| 2. 研究開発目標とマイルストーン | 1 |
| 3. 研究開発実施内容 | 2 |
| 3-1. AATG プロセス適用時のアンモニアサプライチェーン検討 | 2 |
| 3-1-1. 大阪ガスの AATG プロセス技術の特徴 | 2 |
| 3-1-2. フィージビリティスタディ (FS) 前提条件 | 4 |
| 3-1-3. プラントロケーション | 4 |
| 3-1-4. プラントキャパシティ | 4 |
| 3-1-5. ガス組成および供給条件 | 5 |
| 3-1-6. ユーティリティ設備 | 5 |
| 3-1-7. プロセス条件 | 5 |
| 3-1-8. 二酸化炭素削減量に対する OPEX の評価 | 5 |
| 3-1-9. OPEX および CAPEX の既存プロセスとの比較 | 6 |
| 3-2. アンモニア受入設備に関する国内外法規制調査 | 8 |
| 3-2-1. 既往国内法規制調査内容の把握・分析 | 8 |
| 3-2-2. 国内アンモニア製造企業への現地調査 | 8 |
| 3-2-3. 国内外法規制の相違点抽出を踏まえた考察 | 10 |
| 3-3. まとめ | 11 |
| 3-4. 今後の課題 | 11 |
| 4. 外部発表実績 | 12 |
| 5. 特許出願実績 | 12 |
| 6. 参考文献 | 12 |

図表一覧

- 図1. 合成ガス製造プロセスフロー比較
- 図2. 超高次脱硫剤 写真
- 図3. AATG パイロット装置 写真
- 図4. 触媒耐久試験時の製造ガス組成
- 図5. CO₂フリーアンモニア バリューチェーン
- 図6. CO₂削減率とアンモニア製造コスト比較

- 表1. アブダビ産 天然ガス組成
- 表2. AATG プロセス検討ケース
- 表3. AATG プロセス検討結果
- 表4. アンモニア製造コスト算出 前提条件
- 表5. アンモニア製造コスト算出結果
- 表6. 国内法整備調査から抽出したコスト面・運用面で影響が大きい項目一覧
- 表7. 国内アンモニア関連事業者へのヒアリング一覧
- 表8. 相違点抽出を踏まえた考察

1. 本研究の目的

天然ガスから CO₂フリーアンモニアを合成する際の水素・窒素合成ガス製造プロセスとして、大阪ガスと日揮株式会社で共同開発した AATG プロセスの適用検討を行う。AATG プロセスは従来型プロセスよりも効率的な炭酸ガス分離が可能であり、CO₂フリーアンモニアの製造コスト削減や CO₂削減効果の向上に寄与できると考えられる。

また本開発では、火力発電所でのアンモニア受入設備（ローディング、タンク、蒸発器等）に関する国内・海外法規制の相違点に関する調査も実施する。また、本調査結果に基づき、当該相違点が製造設備のコスト面や立地面の制約等にどのように影響するかを検討する。

2. 研究開発目標とマイルストーン

2-1. 研究開発目標

天然ガスから CO₂フリーアンモニアを合成する際の水素・窒素合成製造ガス製造プロセスとして AATG プロセスを適用した場合のアンモニア製造コストへの影響及び炭酸ガス削減効果の定量化を行う。

また、国内の天然ガスまたは石炭火力発電所において CO₂フリーアンモニアを利用する際の揚地設備及び供給設備の検討やアンモニア取扱いに関する法規制調査を海外法規制と比較検討、相違点抽出を行う。

2-2. マイルストーン

平成28-29年度： AATG プロセス適用時のアンモニアチェーン検討

天然ガスから CO₂フリーアンモニアを製造する際の AATG プロセス条件を検討の上、H28 年度に JGC 殿が実施したチェーン検討結果の合成ガス製造プロセスを AATG プロセスに変更した場合のコスト削減効果、エネルギー効率向上効果等の評価を実施する。また H29 年度に計画されている CO₂フリーアンモニア サプライチェーンの LCA 評価結果を踏まえ、既存の合成ガス製造プロセスを AATG プロセスに変更した場合の炭酸ガス削減効果の評価を実施する。

マイルストーン： AATG プロセス適用時のアンモニアチェーン FS 完了

平成30年度： アンモニア受入設備に関する国内外法規制調査

国内火力発電所において、CO₂フリーアンモニア受入設備（ローディング、タンク、蒸発器等）に関する国内・海外の法規制の調査を実施する。また、本調査結果に基づき、当該相違点が製造設備のコスト面や立地面の制約等にどのように影響するかを検討する。

マイルストーン： アンモニア受入設備の国内・海外法規制比較、および相違点の抽出

3. 研究実施内容

3-1. AATG プロセス適用時のアンモニアチェーン検討

本検討は日揮株式会社と大阪ガスが共同で実施し、大阪ガスは AATG プロセスを適用したアンモニアプラントの OPEX および CAPEX 試算を担当し、日揮株式会社が担当する従来型プロセス適用時の試算結果と比較を行い、AATG プロセスの優位性評価を行った。

3-1-1. 大阪ガスの AATG プロセス技術の特徴

AATG プロセス (Advanced Auto Thermal Gasification Process) は、アンモニア合成等の原料となる合成ガス製造プロセスとして大阪ガスと日揮株式会社 (以下、日揮) 及び独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (以下、JOGMEC) とで SIP 事業受託以前に共同開発したものである。

代表的な従来型プロセスと AATG プロセスの主要フローを、図-1 に比較し示す。現在の天然ガスからの水素・窒素合成ガス製造プロセスとしては、「プレリフォーマー+Auto Thermal Reforming (ATR)」技術等が適用されている。従来型プロセスは、天然ガスの脱硫後にプレリフォーマーで低温水蒸気改質を行い、二次リフォーマーで高温改質を行っている。水蒸気改質法が用いられているプレリフォーマーでは、吸熱反応である水蒸気改質に熱を与える必要があり、加熱炉にて加熱する必要がある。そのため加熱炉の煙道排ガス中からの低圧炭酸ガスが大気に放散されることになる。それを捕集するためにはアミン吸収プロセス等を用いた低圧炭酸ガス捕集設備が必要となるが、追加の設備投資が必要となる。

一方、AATG プロセスは、原料天然ガスの超高次脱硫と触媒部分酸化反応を組み合わせたプロセスで、超高次脱硫した天然ガスと水蒸気、酸素ガスの混合ガスを AATG 反応器に供給し、バーナーを用いずに触媒作用により反応を開始する。AATG プロセスは加熱炉が不要となるため、水蒸気改質のような煙道排ガスからの炭酸ガスの大気放出がなく、プロセスで製造した合成ガス中の高圧炭酸ガスを後流で除去するのみであるため、効率的な炭酸ガス除去が可能である。

また、AATG プロセスは、従来のプレリフォーマー、加熱炉、二次リフォーマーの3つの設備で構成される改質部を一つの小型反応器とすることができることから、建設費や設置面積の削減が可能となる。これらの特長より、AATG プロセスは CO₂フリーアンモニアの製造コスト削減や CO₂削減効果の向上に寄与できると考えられる。

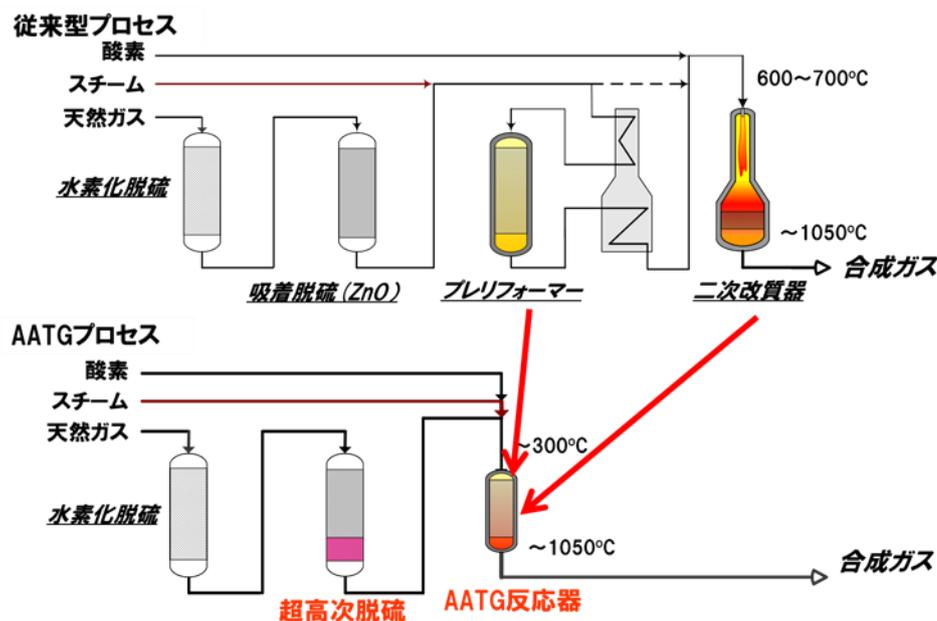


図1. 合成ガス製造プロセスフロー比較

AATG プロセスの実用化に際しては、大阪ガス独自の脱硫剤や新たに開発した AATG 触媒を採用している。AATG 反応を長期間安定に継続させるためには、原料ガス中の硫黄分を従来の百万分の一(ppm)レベルでなく十億分の一(ppb)レベルまで脱硫する必要がある為、脱硫器には大阪ガスが開発した超高次脱硫技術を用いている。超高次脱硫剤の写真を図-2 に示す。

また、AATG 反応器に充填する触媒として、1,000℃を超える高温下で使用可能な耐熱性の高い触媒を開発しており、高い空間速度 (GHSV 20,000 hr⁻¹以上) に対応でき、触媒量を従来のプレリフォーマーの約 1/4 まで削減できることから、反応器自体の小型化が可能となる。



図 2. 超高次脱硫剤 写真

SIP 事業受託以前に 3 社で行った共同開発時の実証プラント (合成ガス製造能力 : 2000Nm³/hr) の写真を図-3 に示す。



図 3. AATG パイロット装置 写真

図-4に、平成19年度に実施した連続2,000時間の触媒耐久試験時の製造ガス組成の経時変化を示す。約1,400時間以降は、触媒層出口温度の変更試験を実施しており、安定して残メタン濃度の低い合成ガスを製造できることを確認している。また、実証試験を通じて、可燃性ガスと酸素の予混合ガスを触媒層以外で着火させない運転条件や反応器構造など、商業装置の設計に必要な様々なエンジニアリングデータを取得している。

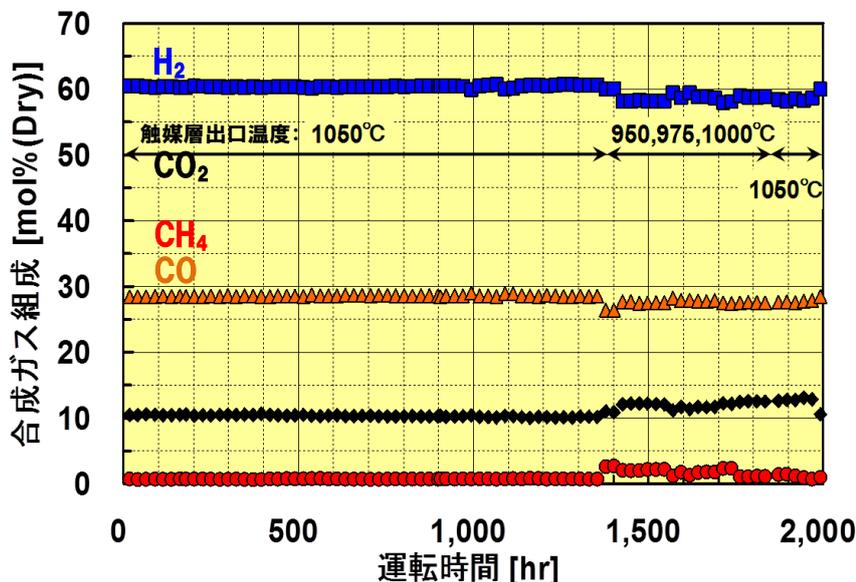


図 4. 触媒耐久試験時の製造ガス組成

3-1-2. フィージビリティスタディ (FS) 前提条件

本研究では、図-5に示す天然ガスを原料としたCO₂フリーアンモニアのバリューチェーンにおいて、AATGプロセスの適用検討を行う。FS前提条件及びAATGプロセスの主な運転条件について検討した。

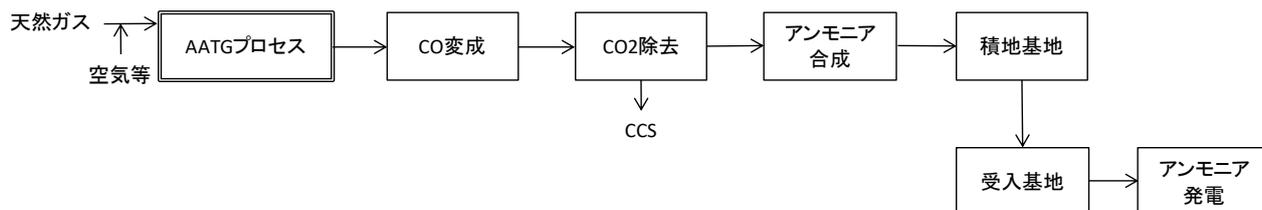


図 5. CO₂フリーアンモニア バリューチェーン

3-1-3. プラントロケーション

近隣にてCO₂-EORが可能な、UAE (アブダビ) を想定した。

3-1-4. プラントキャパシティ

一般的なアンモニアの1トレインのキャパシティである日産1850トンをもとに2トレイン、合計日産3700トンを採用した。

3-1-5. ガス組成および供給条件

検討に使用した天然ガスの組成を表1に示した。供給圧力、温度はそれぞれ 5.5MPag、40℃を想定した。

表1. アブダビ産 天然ガス組成

| 組成 | mol% |
|--------------------------------|------|
| CH ₄ | 75.1 |
| C ₂ H ₆ | 23.1 |
| C ₃ H ₈ | 1.7 |
| C ₄ H ₁₀ | 0.1 |
| Total | 100 |

3-1-6. ユーティリティ設備

新設を想定した。スチームや電力など運転に必要なユーティリティはすべて自給し、必要になるエネルギーは天然ガス消費量として評価した。

3-1-7. プロセス条件

主な AATG プロセス条件を以下の通り検討した。

✓ 製造設備容量

アンモニア製造設備原料として、窒素/水素比が 1:3 となる混合ガスを必要量供給できる設備容量とした。

✓ AATG プロセスの酸化剤

合成ガスの比率が 1:3 となるよう、空気から一定割合の窒素を除去した酸素富化空気を使用した。酸素富化空気の製造には別途 ASU を設置した。

✓ AATG プロセスの S/C (供給スチーム量/原料ガス中のカーボン量比)

改質反応プロセスにおいてスチーム/カーボン比を大きくすることで合成ガス中の水素濃度が高まるため、反応に最低限必要なスチーム量よりも多い 2.0 を採用した。

✓ AATG プロセスの出口圧力

原料のメタンの転化率と、原料ガスコンプレッサーの動力とを比較して、エネルギー消費量が低くなった 4.0MPag を採用した。

3-1-8. 二酸化炭素削減量に対する OPEX の評価

Conventional プロセスにおける CO₂回収なしのケース(Base Case)を二酸化炭素の削減率 0%として、削減率を変えた 3 ケースの結果について天然ガス消費量を表3に示した。天然ガス消費量のうち、原料 NG はプロセスにて消費される天然ガス量であり、燃料 NG は動力や熱を得るために加熱炉またはボイラーにて使用された天然ガス量である。CO₂削減率の設定条件を表2に示した。表3には、CO₂回収なしの天然ガス消費量を 100 とした場合のそれぞれのケースの天然ガス消費割合と、CO₂削減率について示している。

表 2 .AATG プロセス検討ケース

| Case | Case Description |
|--------|--|
| Base | CO ₂ 回収なし (Conventional Process) |
| Case 1 | AATG Process CO ₂ 全量回収 |
| Case 2 | Conventional Process (日揮殿検討) CO ₂ 削減率最大ケース |
| Case 3 | AATG Process CO ₂ 削減率最大ケース |

表 3 .AATG プロセス検討結果

| | Base | Case1 | Case 2 | Case 3 |
|-----------------------|------|-------|--------|--------|
| 天然ガス消費量 % | 100 | 112 | 127 | 129 |
| － 原料NG % | 72 | 96 | 96 | 96 |
| － 燃料NG % | 28 | 17 | 31 | 33 |
| CO ₂ 削減率 % | 0 | 79 | 93 | 96 |

3-1-9. OPEX および CAPEX の既存プロセスとの比較

アンモニア製造コストを算出する際の前提条件を表 4 に示した。OPEX としては天然ガスコストの他に、触媒コスト、CO₂回収溶剤コスト、ユーティリティコスト、その他経費についても見込んだ。CAPEX としては AATG 合成ガス製造装置を含むアンモニア製造プラント、CO₂昇圧コンプレッサー、CCS 輸送・地下貯留装置コスト、煙道ガス CO₂回収装置コストをそれぞれ見込んだ。最終的なアンモニア製造コストは Conventional な CO₂回収なしのアンモニア製造プラントで製造したアンモニア製造コストを 100 とした場合のコスト比として算出し、日揮殿が算出された Conventional プロセスでの CO₂回収ケースとのアンモニア製造コスト比較を CO₂削減率ごとに表 5 および図 6 に示した。この結果より AATG プロセスを用いることで同じ CO₂削減率では既存プロセスに比べてアンモニア製造コストを低減することが出来、CO₂の削減率においても 96%まで高めることができることを確認した。

表 4 アンモニア製造コスト算出 前提条件

| | | |
|---------------|----------|--------------------------|
| アンモニア製造量 | 1850 x 2 | Ton-NH ₃ /day |
| アンモニアプラント耐用年数 | 30 | 年 |
| 為替 | 106.2 | 円/USD |
| 年間稼働日数 | 330 | 日 |
| NG 熱量価格 | 5.60 | USD / M M B T U |
| NG LHV | 11699 | kca l/kg-N G |

表 5.アンモニア製造コスト算出結果

| | Case 1 | Case 2 | Case 3 |
|---|--------|--------|--------|
| AATGプロセス アンモニア製造コスト % (Conventional CO ₂ 回収なしのアンモニア価格 比) | 115.8 | 128.9 | 130.6 |
| Conventional プロセス アンモニア製造コスト % (Conventional CO ₂ 回収なしのアンモニア価格 比) | 122.1 | 134.4 | - |
| AATGプロセス アンモニア製造コストに対する削減率 % | 5.1 | 4.1 | - |

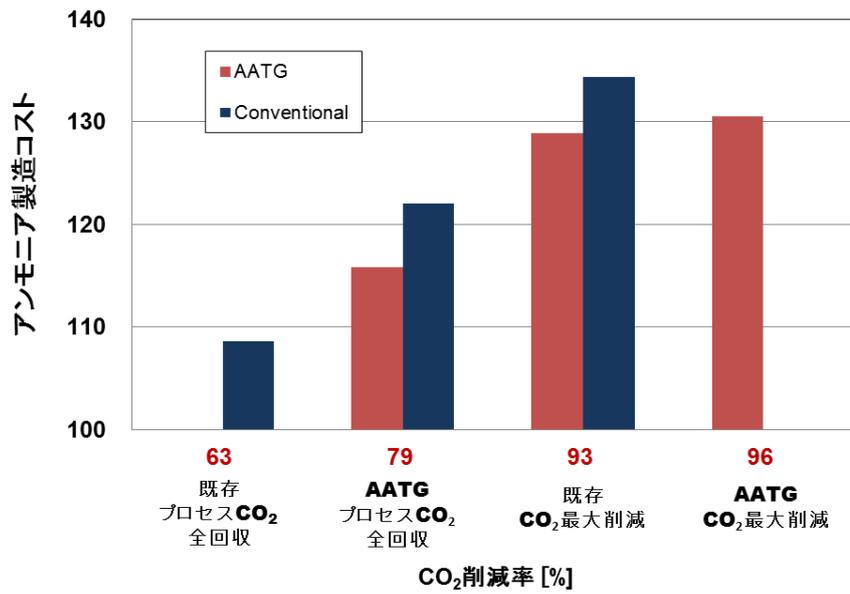


図 6. CO₂削減率とアンモニア製造コスト比較

3-2. アンモニア受入設備に関する国内外法規制調査

本検討についても日揮株式会社と大阪ガスが共同で実施し、予備調査として2社で既往国内法整備調査の把握・分析を行い、大阪ガスは予備調査で抽出した項目を中心に国内アンモニア製造企業への現地調査を実施し、日揮殿が行った海外法規制調査結果と国内との相違点抽出を踏まえた考察を行った。

3-2-1. 既往国内法整備調査の把握・分析

H28年度に東北電力が行った「アンモニア燃料の火力発電設備への適用に関する検討」及び電力中央研究所が行った「既設火力発電所におけるアンモニア利用に関する検討」の結果から、アンモニアを大量に扱う場合には毒性や可燃性に関する安全対策によるコスト面・運用面への影響が大きいと考えた。そこで予備調査として、アンモニア受入設備に関してコスト面・運用面で影響が大きいと考えられる項目を抽出した。(表6)

表6 国内法整備調査から抽出したコスト面・運用面で影響が大きい項目一覧

| 抽出項目 | 内容 |
|-----------------------------|---|
| 防液堤/貯槽タンク種類 | 高圧ガス保安法では防液堤の設置義務及び使用材料規定があるが、電気事業法では設置義務の規定も無い。 |
| ガスの漏洩・廃棄に係る除害対応 | 除害設備の設置義務が高圧ガス保安法/電気事業法で規定されている。水による吸収除去法が主流であるが、大量のアンモニアを扱う際は仕様膨大となる恐れがある。 |
| アンモニアを含む排水処理 | |
| タンク定期点検 | タンクの定期点検に関して高圧ガス保安法/電気事業法では規定は無いが、応力腐食割れのリスクがある為、十分な安全対策が求められる。 |
| 応力腐食割れ対策 | 液化アンモニアと酸素が共存する事で応力腐食割れが発生する。十分な安全管理が求められる為、溶接管理費用が膨大となる恐れがある。 |
| 保安距離 (保安物件距離/境界線距離/保安区画) | 電気事業法では全ての保安物件に対して120m以上と規定されている。 境界線距離係数はLNGに比べて低い。 保安区画はLNGと同様で30m以上と規定されている。 |

3-2-2. 国内アンモニア関連事業者へのヒアリング

本調査では、予備調査で抽出した項目について、数万トン規模のアンモニア大量貯蔵設備を有する国内化学メーカー2社を対象に現地調査を行った。ヒアリングした内容を表7に示す。

受入貯蔵タンク構造は両社とも低温常圧貯蔵の金属二重殻構造タンク+防液堤であった。PC式タンクが導入されていない理由の一つとして、各社基準に基づき定期的に行っている定期点検時に除害コストが大きく発生する事が挙げられる。

また、除害設備の仕様は各社で想定されるリーク量に基づき設計されており、除害処理後のアンモニア水は薬剤中和による排水処理または所内での他化学製品用に利用されていた。

ステンレス鋼ではアンモニアによる応力腐食割れは発生しないという見解から、両社とも特に応力腐食割れ対策は実施していなかった。

表7 国内アンモニア関連事業者へのヒアリング一覧

| 重要項目 | ヒアリング内容 |
|-----------------|--|
| 防液堤/貯槽タンク種類 | 低温常圧貯蔵タイプの金属二重殻構造+防液堤。 自社基準で定期点検を実施しており、点検時の除害コストが高くなるPC式タンクは導入されていない。 |
| ガスの漏洩・廃棄に係る除害対応 | スクラバー吸収式を採用している。 除害装置の仕様は、各社で想定されるリーク量に基づき決定。自社でリスクアセスメントを行い、高圧ガス保安法に基づき地方自治体から認証を取得する。 |
| アンモニアを含む排水処理 | 除害吸収後のアンモニア水は薬剤中和後に排水処理、若しくは安水として所内処理している。 |
| タンク定期点検 | 腐食劣化を懸念し、各社所定の期間で定期点検を実施。 タンク材はステンレス鋼を使用している為、アンモニアによる応力腐食割れの経験は無い。 |
| 応力腐食割れ対策 | 応力腐食割れに対する対策は現状行っていない。酸素混入可能性の高いローディングアーム部分は窒素パージ、アンモニアガスパージの2段パージを行っている。 |

3-2-3. 国内外法規制の相違点抽出を踏まえた考察

日揮殿が行った海外法規制調査（現地調査・文献調査）の結果（日揮殿報告書参照）と現状の国内法規制や国内アンモニア関連事業者ヒアリングで把握した各社取り組みとの比較を行い、明確な相違点が見て取れる項目について、今後の社会実装に向けて考察を行った。（表 8）

表 8 相違点抽出を踏まえた考察

| | 考察 |
|-------------|--|
| アンモニア法体系 | アンモニアを「燃料」とした前提での国内法・ガイドライン整備の必要性 |
| 貯槽タンク構造/防液堤 | 「3重の対策」と「2重の対策」の違い 国民性の観点（日本は「石橋を叩いて渡る」）より、Gapを埋めるのは難しいと思われる。特定の法令で必然的に防液堤を設置する考えではなく、燃料別での規定・ガイドライン策定も一案として考えられる。LNGで実績あるPC式タンクの適用（防液堤不要）占有場所の削減、基礎工事の削減につながる。 |
| 除外の考え方 | 国内外ともに仕様の具体的規定がなく、各社判断のため、大量導入した場合に除害方法によって、対応できなくなる懸念もある。燃料用途としてのアンモニア導入を促進する組織・団体のWSで検討するのも一つの考えとしてありうる。 |
| タンク定期点検の必要性 | 燃料用途であれば、米国運輸省規定の水ブレンドでも問題ないと思われる。その場合、開放点検を行うことが不要となりえる。 |
| SCC対策 | 「燃料用途」として水ブレンドを規定化するのも一つの案として考えられる。 |

外国ではアンモニアに関する業界方針や組織団体のガイドラインに従って設計されているのに対して、日本では毒性且つ可燃性ガスに対する高压ガス保安法の規定を遵守した設備設置を行う必要がある。しかしアンモニアガスは低毒かつ難燃であることから、将来的には燃料別での規定・ガイドライン策定も一案として考えられる。

また、燃料用途で使用する場合は米国基準の水分含有でも燃焼する場合は問題ないと考えられる。国内でも応力腐食割れが発生しない事が証明されれば、自社基準で行っている開放点検費用を削減する事も可能となる。米国での運用実績を基に、将来的には「燃料用途」限定で水分含有を規定化するのも一つの案と考えられる。

但し安全性を十分に担保する事が最優先である為、今後より幅広く各業界の国内外アンモニア運用実績やガイドラインを調査し、議論を行う必要がある。

3-3. まとめ

AATG プロセス適用時のアンモニアチェーン検討

- 天然ガス原料のCO₂フリーアンモニア製造プロセスにAATGプロセスを導入することで、約4%のアンモニア製造コスト削減が見込める。
- AATGプロセスでは、CO₂回収率を96%まで高めることが可能。
- 今回の検討では約2,000ton/dayのアンモニア製造プラントを考慮しており、原料となる合成ガス製造プラントも20万Nm³/h程度の規模となる。AATGプロセスは2,000Nm³/hのパイロット実証までが完了しており、今後、しかるべきタイミングで、10倍程度のスケールアップ実証が必要となる。

アンモニア受入設備に関する国内外法規制調査

- 現地調査の結果から、国内と海外では法体系や防液手段、応力腐食割れ対策、タンク定期点検への考え方が大きく違った。
- 将来的に発電燃料用途としてアンモニアを大量に受け入れる際は、燃料別の規定・ガイドラインの策定や燃料用途限定での水分含有を規定化する事が有効な案と考えられる。

3-4. 今後の課題

AATG プロセス適用時のアンモニアチェーン検討

本研究では、AATGプロセス適用の有用性が特定のケースの試算において確かめられた。今後実装を検討する場合は、適用先サイトの条件に基づいた詳細な試算を行うことで、そのサイトでの有効性を確かめることが必要となる。

アンモニア受入設備に関する国内外法規制調査

アンモニアを発電用燃料に使用するケースのように大量に使用・保管するケースにおいて、安全面および経済面等の観点からの現行法規制の有効性については今後さらなる深い議論が必要であると考えられる。その際、今回海外法規制調査において抽出された相違点も参考にしつつ、適切な法体系や管理体制が構築されることが期待される。また、新規基準の検討と平行して一般市民に向けてアンモニアの安全性や有用性を広く認知させることも重要である。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

なし

(2) 学会、展示会等発表

なし

(3) プレス発表

なし

(4) マスメディア等取材による公表

なし

5. 特許出願実績

なし

6. 参考文献

池田 耕一郎ら(2008) 「新規 GTL 用合成ガス製造プロセス(A-ATG プロセス)の開発」機械学会関西支部 第 83 期提示総会講演会 予稿集

池田 耕一郎ら(2009) 「新規合成ガス製造プロセス(AATG プロセス)の開発」第 39 回石油・石油化学討論会(浜松大会) 予稿集