

## ■技術報告■

# 液体水素の製造

## Liquid Hydrogen Production

花田 卓爾\*

Takuji Hanada

## 1. はじめに

1766年、イギリスのキャヴェンディッシュによって発見された水素は、1884年にポーランドのロブレウスキーとオテチェウスキーによって、初めて液化されて<sup>1)</sup>から今日まで、約100年を経た。

この間にアメリカでは、1957年頃から工業的規模での液体水素の製造が始められ、アポロ計画が推められていた1964年には世界最大の60T/Dの液化装置が設置された。しかし、1968年の日産約175トンの製造能力をピークとして、宇宙開発が一段落すると共に液体水素の製造量も下降線を辿ったが効率の悪い製造設備や古い装置は整理されまた新設されたりして現在の全製造設備能力は、日産165トン位までに回復した。

一方ヨーロッパでは、1966年に500L/H(0.85T/D)の液化装置が、フランス北部に設置され、1978年に800L/H(1.36T/D)に能力アップされたものが一基あるのみである。最近では需要の増大と老朽化した装置を一新するために、現有設備の6～7倍の能力を持つ液化装置の計画もあるようである。

日本では、1979年に730L/H(1.24T/D)の水素液化装置が稼動し、それまでの液化能力の20倍を越す工業規模での供給が可能となった。

これら各国の水素液化装置が近年大型化したのは、製造した液体水素の大半を宇宙開発のためのロケット・エンジンの燃料として使用し、強力な推力を得るために大量に必要となったためである。このように宇宙開発によって大型化した水素液化装置と、これで得られた多くの技術を基に、米国では、液体水素の用途も、液体水素が高純度の水素ガスを供給できる利点や、液化することによって27℃の水素ガスの容量が1/828になることから一度に大量の輸送ができること、などからトランジスター工業、ガラス工業、食品工業、化学工業などの分野にまで広がった。

\* ティサン(株)機器事業本部副本部長

しかしながら、液体水素の原料となる水素ガスは、いぜんとして石油精製のオフガス、重油・プロパン・ブタン・アンモニアなどの水蒸気改質、水の電気分解などによって得ているのが現状である。このように化石燃料を使ったり、化石燃料によって得られた電気を使って原料水素を製造しているのは、エネルギー問題の解決とはならない。しかし、2次エネルギーとしての水素は、多くの利点を持っており、ここに将来のエネルギーの一つとして液体水素の製造を中心に報告する。

2. 原料水素<sup>2)</sup>

地球上の化石燃料、つまり水素化合物の枯渇となると将来の水素の供給源は水が最も有利なものといえる。水素と酸素からできている水を外部からエネルギーを与えて分解して水素を得る方法は、すでに電気分解で行われているが、この電気に代るエネルギー源を何に求めるかということになる。

## 2.1 高温分解法

水蒸気を大気圧で3,000℃位にすると、水蒸気の一部が水素と酸素に分解し水蒸気との混合ガスが得られる。この熱源には、高温ガス炉、核融合、太陽熱などが考えられているが、熱源もさることながら、高温に耐える材料の開発、分解した混合ガスの分離など多くの困難な問題を解決しなければならない。

## 2.2 熱化学法

1969年に熱化学法が発表されてから今日まで、数多くのプロセスが発表されているが、高温分解法が直接分解するのに対して、数段階に分けた反応の組み合わせで温度も1,000℃位までで行えるものである。温度が低く混合ガスでない水素が得られるため、先に述べた耐高温材料や混合ガス分離の問題のない反面、中間に使用する媒体の材質、総合効率などの問題がある。

## 2.3 その他

太陽光を利用した光化学法、硫化水素の分解法、水の放射線による分解、熱化学法の一部に電解法を採用入れたハイブリッド法などがある。

いずれの方法も理論的には可能なものであっても、今後の実現のための実証試験や効率の向上、多くの困難な問題の解決など、日時と経費、研究が必要である。水素をエネルギーとして利用するためには、この原料水素の製造に全てがかかっているとんでも過言ではなく、この解決が強く望まれるところである。

### 3. 水素の精製

液体水素の大気圧における沸点は、 $-252.766^{\circ}\text{C}$  (オルソ水素) であるから、原料水素中にヘリウムガス以外の不純物が混入すると固体となって流路の閉塞を起こす。このため原料ガス中の不純物は、最高10ppm以下に精製除去しておかねばならない。原料水素ガスの発生源や方法によって、含まれる不純物の量やその種類も異なるから、不純物に応じた最適な精製方法を採

る。表1<sup>3)</sup>に水素の精製法を示した。一般的に吸収法は大量のガスの処理に適しており、製品純度は高くなく、低温分離法は吸収法より高い純度の水素が得られるが、規模は小さくなる。一般的には、吸収法、吸着法、低温分離法、拡散法などのうち二つの方法の組合せで使われることが多い。

現在の大型水素液化装置では、吸着法のP S A法 (Pressure Swing Adsorption) が広い沸点範囲の不純物を同時に除去できることから多く採用されている。これは、原料ガス中のダスト、圧縮機潤滑油、などをダスト・フィルターやオイル・セパレーターで除去し、酸素をパラジウム触媒を充てんしたデオキソ塔で除いた後に、2~4塔切換式のモレキュラーシーブスなどを充てんした塔へ原料水素を送り、加圧下で不純物を吸着材に吸着させ、切換えて大気圧に減圧すること

表1 水素ガス精製法<sup>3)</sup>

水素ガスの精製法		洗浄材・吸着材	除去不純物	温度		圧力		不純物量	
				吸収	再生	吸収	再生		
吸収法	化学吸収法	エタノールアミン洗浄法	モノエタノールアミン・ジエタノールアミン	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>	常温	110~120℃	<70kg/cm <sup>2</sup> G	1kg/cm <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> 0.03~0.05% H <sub>2</sub> S 5ppm
		かせいソーダ洗浄法	NaOH (4~10%溶液)	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , COS	<50℃		<70kg/cm <sup>2</sup>		CO <sub>2</sub> <5ppm H <sub>2</sub> S <1ppm
		ADIP法	ジソプロパノールアミン	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , COS	常温	110~120℃	5~20kg/cm <sup>2</sup>		COS <10ppm H <sub>2</sub> S <1ppm
		ニューベンフィールド法	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (20~30%), ジエタノールアミン (3%), V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, COS	>110℃	115℃	5~40kg/cm <sup>2</sup>	0.4kg/cm <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> 0.05~0.1% H <sub>2</sub> S <1ppm
		HI-PURE法	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (20~30%), ジエタノールアミン (3%), V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, COS	>110℃	115℃	30kg/cm <sup>2</sup> G	0.4kg/cm <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> 5ppm CO <sub>2</sub> 0.05~0.1%
		カタカーブ法	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , カタカーブ触媒, メタバナジウム酸	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	70~100℃	100~110℃	20~30kg/cm <sup>2</sup>	0~0.4kg/cm <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> S 5ppm H <sub>2</sub> S <1ppm
		ギアマルコーベトロコック法	NA <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	60~70℃	115℃	>6kg/cm <sup>2</sup>	常圧	CO <sub>2</sub> <0.1%
	アルカシド法	メチルアラニンカリ, N-ジメチルグリニンカリ	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	50~60℃	100~110℃			H <sub>2</sub> S 10~50ppm	
	物理吸収法	セレクトゾール法	ジメチルエーテルポリエチレングリコール・ジソプロパノールアミン	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, COS, マルカプタン, CS <sub>2</sub>	-10~常温			34kg/cm <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> 0.3~0.5% H <sub>2</sub> S 1ppm
		加圧水洗浄法	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	常温以下			>21kg/cm <sup>2</sup>	
レクチゾール法		凍冷メタノール	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HCN, H <sub>2</sub> O	0~70℃	80~100℃	20~120kg/cm <sup>2</sup>		CO <sub>2</sub> <100ppm H <sub>2</sub> S COS 5ppm	
ビューリーゾール法		n-メチルピロリドン	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	40℃	140℃	70kg/cm <sup>2</sup>	15kg/cm <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> <2% H <sub>2</sub> S 5ppm	
フロールソルベント法		無水フロヒレンカーボネート	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>			>5kg/cm <sup>2</sup>	常圧		
化学・物理吸収併用法	スルフィノール法	ジソプロパノールアミン・スルフォラン	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, COS, マルカプタン	40℃	50~70℃	>10kg/cm <sup>2</sup>	常圧		
低温分離法			CnHn, CH <sub>4</sub> , CO, N <sub>2</sub>	-180℃	-	20~40kg/cm <sup>2</sup>	-	N <sub>2</sub> CO CH <sub>4</sub> 1ppm	
吸着法	T S A法	アルミナゲル, モレキュラーシーブス, 活性炭	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	常温	モレキュラー H <sub>2</sub> O 250℃ CO <sub>2</sub> 80℃ アルミナ 80℃	5~150kg/cm <sup>2</sup>	0.5kg/cm <sup>2</sup>	10ppm	
	P S A法	アルミナゲル, モレキュラーシーブス, 活性炭	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	常温	常温	10~150kg/cm <sup>2</sup>	500mmH <sub>2</sub> O	10ppm	
	低温吸着法	アルミナゲル, モレキュラーシーブス, 活性炭	N <sub>2</sub> , その他	-196℃	100℃	10~150kg/cm <sup>2</sup>	0.5kg/cm <sup>2</sup>	total 0.1ppm	
拡散法		ハラジウム合金膜		370~440℃		<20kg/cm <sup>2</sup>		0.1~0.01ppm	

で吸着不純ガスを脱着し吸着材を再生する。このシステムは、加圧、吸着、減圧、脱着を1サイクルとして、吸着塔を塔の数に合せてずらして使用することで連続的に精製を行う。この方法は再生の際に加温する必要がなく、水素の回収率も85~95%位まで得られ、不純物も10ppm以下までできるようになった。

液化前の原料ガスの精製は、装置の大型化と共に要求される連続運転性や安全性などの面で重要な問題で

ある。

### 4. 水素の液化

これまでに建設された水素液化装置のプロセスを分類すると表2<sup>4)</sup>のようになる。原料水素の圧力から見ると、水素の圧力を80~150kg/cm<sup>2</sup>の高圧に圧縮して、寒冷の発生をJ-T弁のみによるジュール・トムソン・サイクルと、断熱膨脹機とJ-T弁の組合せによる

表2 液化プロセスの分類

	液化プロセス	寒冷発生ガス		原料水素圧力			寒冷発生源			液体窒素補給			プラントの規模
		H <sub>2</sub>	He	高圧	中圧	低圧	J-T	膨脹機	タービン	外部	隣接	併設	
水素膨張型	簡易ジュール・トムソン・サイクル	○		○			○			○			10~50t/h位まで
	複合ジュール・トムソン・サイクル	○		○			○			○	△		50~200t/h位まで
	等エントロピー膨張サイクル	○		○			○	○			△	○	300~2,000t/h
	全低圧サイクル	○				○			○		○	○	1,000~5,000t/h 30~60t/d
膨張冷却型	ヘリウムブライトンサイクル		○ 中圧			○				○			30~1,000t/h
	ヘリウムブライトンサイクル		○ 中圧			○				○		△	1,000~10,000t/h

○, △が両方記入してあるものは△の場合もあるとの意、主として○が多い。

高圧 30~150kg/cm<sup>2</sup> 中圧 10~30kg/cm<sup>2</sup> 低圧 10kg/cm<sup>2</sup>以下

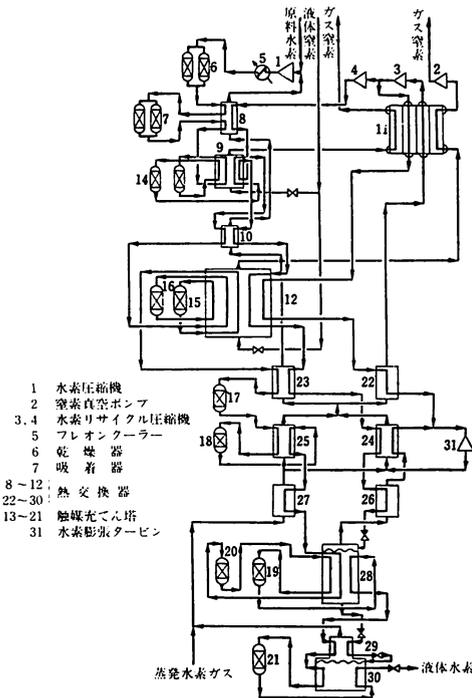


図-1 全低圧サイクル<sup>6)</sup>

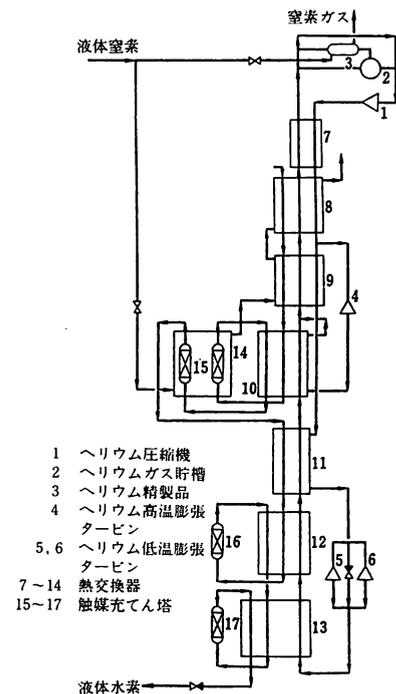


図-2 ヘリウム・ブライトン・サイクル

等エントロピー膨脹サイクルの高圧方式と、水素の圧力を5~7 kg/cm<sup>2</sup>の低い圧力で、断熱膨脹タービンによる等エントロピー膨脹サイクルや中圧のヘリウムガスを断熱膨脹タービンで膨脹させて得られた寒冷と低圧水素を熱交換させて液化するヘリウム・ブライトン・サイクルの低圧方式がある。装置が大型化すると連続運転性や操作性、経済性が強く求められるから、圧力の低い全低圧方式が有利となる。これまでに製作された世界最大の60T/Dの水素液化装置も全低圧方式である。図-1<sup>6)</sup>に全低圧方式のフローシート、図-2にヘリウム・ブライトン・サイクルのフローシートを示した。

液化装置は、フローシートからも判るように多くの熱交換器を使用して、断熱膨脹タービンで発生した寒冷を原料水素と熱交換させて水素の液化温度まで下げて液化させる。熱交換器は、図-3<sup>5)</sup>のようなアルミろう着式のものが多く使われるが、これは端部の温度差を小さくすることができること、多くの異なるガスの流路を容易に作れること、重量が軽くできること、などの特徴があるためである。原料水素は、約-200℃位までは外部から補給する液体窒素で冷却するのが一般的で、小型の液化装置ではローリーなどで運ばれた液体窒素を使うが、大型の液化装置では隣接した空気分離装置や窒素の再液化装置を設置して、液体窒素を供給し冷却する。これは原料水素を液体窒素温度まで冷却するのに、水素自身で液体窒素温度まで温度を下げるのに要する困難さより、液体窒素で冷却する方がはるかに有利なためである。

また、水素の液化の過程で、重要なことに不純物の除去とオルソ-パラ変換の問題がある。装置が大型化すると、精製設備で除去できずに残った不純物の量が10ppm以下と少くとも持込まれる総量では無視できない量となり、持込まれた不純物が全て液化装置内に蓄積されることから連続運転や安定運転の妨げとなるため装置入口で低温による吸着器などで除去する必要がある。また、オルソ-パラの変換については、水素分子は2つの水素原子からできていて、その核の回転方向が同じものをオルソ、逆のものをパラと称し、常温でオルソ75%、パラ25%の水素が、20Kで平衡水素となるとハラ99.8%となる。図-4<sup>7)</sup>平衡水素と呼ばれる各温度での安定した比率となるには自然には長い時間がかかるため、水素をそのまま液化するとそのままの比率で液体水素となり、8.9kcal/ℓの発熱でパラ水素へ変換するため、液体水素の気化熱7.5kcal/ℓ

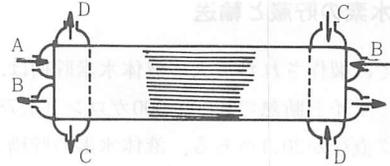
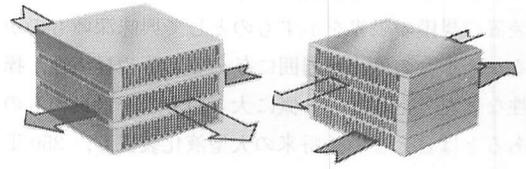


図-3 アルミろう着式熱交換器

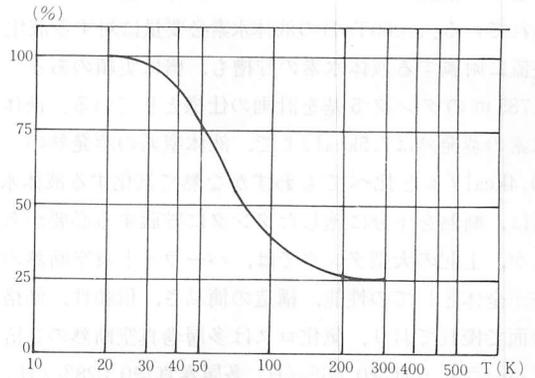


図-4 温度とパラ平衡%

より大きいことからこのままでは、液体水素の気化する量は非常に多くなる。そこで、液化の過程で温度の低下と共に何ヶ所かに酸化鉄触媒などを充てんしたオルソ-パラ変換器に水素ガスを通して強制的にパラ水素に変換し温度の上昇した分を更に冷却して温度を下げていく。(図-1の13, 14, 15, 16, などのように)このようにして液化された液体水素はパラ水素95%以上となり気化量が大幅に押えられることとなる。

これら液化に必要な熱交換器などの機器は、外部からの浸入熱を防止する断熱を施したコールドボックスに納められて据付けられる。大型液化装置のコールドボックスの断熱は、液体窒素温度までは、パーライトなどの断熱材を充てんしたコールドボックスを使用し、-200℃以下の部分は、パーライト充てんの真空断熱が多層巻真空断熱とすることとなる。

先にも述べた様に、これまでに製作された水素液化装置の最大のものは、60T/Dの規模であるが、米国で液体水素を燃料とする航空機のための空港計画として検討された報告書<sup>8)</sup>によれば、1,000T/Dの必要量に對

して 250 T/D 4 基を設置するとしている。これは、液化装置の規模の限界を示すものとして興味深いものがあるが、1 台の停止が周囲に与える影響や経済性、操作性などを考えると、一概に大きいものが最良のものであるとは言えない。将来の大型液化装置も、250 T/D 位が限界と思われる。

## 5. 液体水素の貯蔵と輸送

これまでに製作された最大の液体水素貯槽は、球型二重殻パーライト断熱の 1,000,000 ガロン (3,785 m<sup>3</sup>) で内タンク直径が 20.1 m ある。液体水素の貯槽としては、重量、構造上、内槽の板の内面と外面の温度差、などから直径 30 m (14,000 m<sup>3</sup>) が製作可能の限度といわれている。1,000 T/D の液体水素必要量に対する液化装置に附属する液体水素の貯槽も、概に実績のある 3,785 m<sup>3</sup> のタンク 5 基を計画の仕様としている。液体水素の蒸発熱は 7.5 kcal/ℓ で、液体窒素の蒸発熱の 39.4 kcal/ℓ と比べてもわずかな熱で気化する液体水素は、断熱を十分に施したタンクに貯蔵する必要があるが、上記の大型タンクでは、パーライト真空断熱の方が全体としての性能、構造の簡易さ、信頼性、価格の面で優れており、気化ロスが多層巻真空断熱の 2 倍 (パーライト真空 0.06%/日、多層巻真空 0.028%/日) はあるが真空度保持のための費用で打消されるとしている。

最近では、LNG の地下式貯槽が日本でも数多く製作されるようになったが、液体水素の貯槽としては適さない。これは、LNG が -160℃ に対して液体水素が 100℃ 近くも LNG より低く、二重殻構造としても外側のタンクが地中であるため断熱の保守点検が困難であり、地中の空気が液化したり固化しても検知することが困難で、酸素富化を地中で生じて爆発事故の事態を引き起すことの可能性が予想されるためである。

液体水素の輸送は、真空配管、コンテナ、タンクローリー、鉄道貨車、船などによって行われるが、輸送する距離、量とその頻度などによって最適な方法が選ばれるべきである。液体水素の輸送に際しては、輸送用タンクへの積込み、到着地での積下しなどその回数が増せば増すほど液体水素中に空気などの不純物を取り込む可能性が増えることとなる。このため、国際規格の 42,000 ℓ のコンテナで輸送し、到着地での積み替えは行わずにそのままコンテナより使用する方も採られている。

先に記した米国の報告書<sup>8)</sup>では、液体水素 846.5 T/

日の量を真空断熱配管、貨車、タンクローリーで輸送した場合の比較で、64 km までは真空断熱配管が最も安いとしている。タンクローリーは 48,000 ℓ、貨車は 130,000 ℓ で運ぶものとし、設備費、運転維持費、輸送による気化ロスなどを含めて比較したものである。また、比較的距離の短い 16.1 km の距離の輸送で、同様の条件での比較では、真空断熱配管によるものが貨車輸送の 1/3 近くで行えるとしている。いずれの輸送方法でも気化ロスが全輸送コストの 56~76% を占めていることは、液体での輸送は極力短いことがよいことになる。

将来長距離大量輸送の必要が生じた時には、LNG 船の M O S S 方式のタンクを二重殻構造として、パーライト真空断熱のタンク数基を搭載した型のタンカーを建造することは可能であろう。

## 6. おわりに

水素をエネルギーとして使用することは、資源としての制約のないこと、水の分解→燃焼→水と自然の循環サイクルを乱さないこと、エネルギーとしての貯蔵が電気などに比べて容易なこと、輸送も容易であり、広い範囲でエネルギー利用ができること、燃焼時に発生する汚染ガスが化石燃料に比べて極端に少ないこと、などの多くの利点を持っており、将来水素は必ず利用される一つのエネルギーの形となることは想像できる。

液体水素を燃料とする航空機の開発計画、2020 年の 100 万人都市の水素エネルギーによるモデル試算などでは、現有最大設備の 40 倍を越す液化装置を 2~4 基必要としており、当面のエネルギー問題とは別に、長期にわたるエネルギー問題としてとらえて、今から開発、研究などに取り組む必要がある。

## 参考文献

- 1) 理科年表, [52] 物 175, (1979)
- 2) 徳岡藤夫, 水素 P 75, (1980)
- 3) 花田卓爾, 水素エネルギー, P 76 (1982) 印刷中
- 4) 花田卓爾, アンモニアと工業, P 26, 157 (1980)
- 5) 住友精密カタログ
- 6) Gyogenic Engineering News P 50, 8, 1967
- 7) Gas Encyclopedia P 890L' AIRLIQUIDE
- 8) NASA CR-2700 LH<sub>2</sub> AIRPORT REQUIREMENTS STUDY.