

3. 解 説

液 体 水 素

テイサン株式会社ガス営業事業本部

花 田 卓 爾

1. はじめに

現在、日本における液体水素の製造設備は、4ヶ所で総計3,230ℓ/H(5.5T/日)、年間約25,800klの供給能力を持っており、この液体水素は、ほとんど宇宙開発用に使用され、極少量が、他の実験・研究用に使用されているのが現状である。一方、工業用水素ガスの1990年の販売量は、約160MSm³とみられ、大半は容器に高圧で圧縮充填し、公道を利用して消費者に届けられている。このような大量の水素ガスの輸送は、最近特に問題となっている交通渋滞や労働経費の増大によって、輸送効率の低下や経済性の悪化をきたし、益々困難な状況となってきた。また、工業用水素ガスの消費の30%近くを占める半導体工業を中心とする弱電業界をはじめとしてガスの高純度化の要求も強くなってきている。

これらの状況の中で、水素ガスの需要先に液体水素で供給することが考えられはじめている。これは、需要先に液体水素のコールド・エバポレーターを設置し、タンクローリーで液体水素を供給することによって、1回の供給でガス水素の7倍近い量のものが運べるばかりでなく、その分だけ可燃性高圧ガスの取り扱い頻度も減少することによる。また、需要先での所要面積も少なくて済むため土地の利用効率が上がることや液体水素温度ではヘリウムと水素以外のガスは全て固化することから液体水素中の不純物は非常に少なく、高純度の水素を供給することが可能となる、などの利点があるためと推察される。

そこで、液体水素による工業用水素ガスの供給を中心として液体水素について解説を試みた。

2. 液体水素の製造

現在日本で稼動している工業的規模の水素液化装置は、表-1に示すものが稼動中である。これらの設備から生産される液体水素は、宇宙開発用として消費されており、他の目的に大量に安定的に供給する余力は、現在の使用計画量が宇宙開発用としてある限り今のところない。そのため、工業用水素ガスを液体水素で供給するためには、宇宙開発用としての消費量が減少するか、新しい液化装置を建設するか、液体水素を輸入するしか現状ではない。

表-1 日本の工業規模の水素液化装置

	日本液化水素 田代工場	岩谷ガス 尼崎工場	太平洋液化水素 大分工場	日本液化水素 南種子工場
能力	350ℓ/H	730ℓ/H	850ℓ/H	650ℓ/H×2
原料水素	メタノール分解	副生電解水素	エチレンオフガス	メタノール分解
液化プロセス	ヘリウム・ブ ライトン	ヘリウム・ブ ライトン	水素膨脹	ヘリウム・ブ ライトン
液化装置 メーカー	日本酸素	テイサン	テイサン	日本酸素
稼動	1985	1978	1987	1987

2.1 原料水素の精製

液体水素製造のための原料水素源に、苛性ソーダー工業などで発生する水素、コークス炉ガス、石油工業のオフガスなど副生する水素を使用しても、メタノール、ブタン、天然ガスなどから水素を発生させても、原料水素中の不純物を除去するために精製を行わなければならない。

水素の精製には、吸収法（化学吸収法、物理吸収法）、深冷分離法、吸着法（TSA法、PSA法、低温吸着法）、拡散法などがある。原料水素中に含まれる不純物の種類、量、圧力などによって採用する精製法は異なるが、いずれの精製法を採っても最終段階では低温吸着法で精製し、原料水素中の不純物を合せて10 p.p.m以下にする必要がある。

これは、前段でアルミナゲル、活性炭など吸着材を充填した乾燥器で原料ガス中に含まれる水分や炭酸ガスを常温で吸着除去した後、モレキュラーシーブスを充填した吸着塔を液体窒素で冷却して低温で他の不純物を吸着除去する。工業的規模の装置では、2塔を切替えて使用し、製品ガスと精製前のガスを熱交換させて液体窒素の消費量を少なくするなど、連続運転が可能としている。液体水素の温度では、ヘリウム、水素以外のガスは固体となるため、原料水素中に含まれる不純物は、液化装置や貯槽内で固化・蓄積し閉塞などの事故に繋がることとなる。特に、精製器出口における酸素の量の管理は、十二分に注意しなければならない。

2.2 オルソ水素のパラ水素変換

液体水素製造上もっとも重要な要素の一つにオルソからパラへの変換がある。2原子の水素分子は2つの陽子から成り、それぞれの陽子は自転していてその2つの陽子の回転方向が同一の場合オルソ水素、逆の場合をパラ水素と称している。図-1。平衡状態にあるオルソ水素とパラ水素の割合は、温度のみの関数となっていて、常温の水素ではオルソ水素75%、パラ水素25%で、特にこの水素をノルマル水素と呼んでいる。図-2。この常温の状態（パラ水素25%）で水素液化装置に原料水

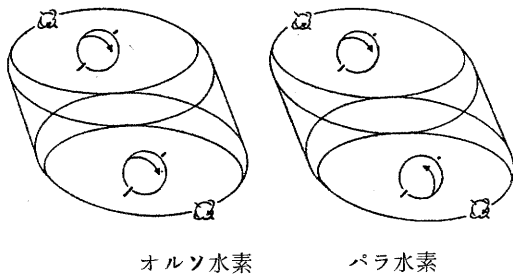


図-1 水素の分子構造

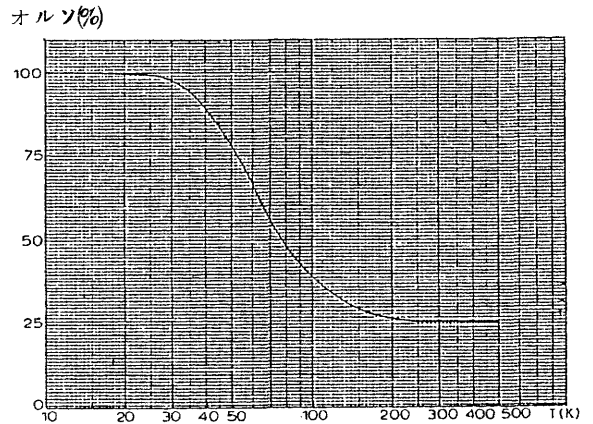


図-2 熱平衡状態における水素気体中のパラ水素濃度

素として供給され、そのまま液化されると図-2

に示すようなその温度での平衡状態に近づくとして、オルソ水素はパラ水素へ変換する。この時、エネルギーを放出して発熱するが、これは、低温になるとパラ水素のエネルギー準位がオルソ水素より低くなることによる。この変換熱は、水素の沸点で 5.23 J/g で、液潜熱の 4.46 J/g より大きい。ノルマル水素をそのまま液化した液体水素のパラ濃度は、平衡状態まで達する変換速度が遅いため、ほとんど常温の時と変わらない。このような液体水素を貯槽で貯蔵すると、貯槽内でオルソ水素からパラ水素への変換が進み、先に記したように液潜熱より変換熱の方が大きいため、多量の液体水素は蒸発し、液体水素は大巾に減少する。

これを避けるため、液化の過程で酸化鉄などの変換触媒中を通過させて、オルソ・パラ変換を促進させ、パラ濃度を高めて液化貯蔵する。

この変換させる温度や段数によって液化に必要な最小仕事量が変わるが、変換器の段数が多くなるほど、必要最小仕事量は少くなる。しかし、中・小型の装置では、経済的にもスペースの上からも制約がでてくるため変換段数は2～3段階で行われる。最新のプラントでは、熱交換器の中に変換触媒を充填し無限段数の変換器として必要仕事量を極力小さくするようにした液化装置も製作されている。

2.3 液化プロセス

水素液化のプロセスは、液化のための寒冷の発生をジュール・トムソン効果を利用する膨脹弁を使用するものと、これに断熱膨脹機による等エントロピー膨脹効果を組合せた方法がある。さらにこの寒冷を発生させるガスに水素自身を使う水素クロード方式とヘリウムガスを使用してその寒冷で水素を冷却液化させるヘリウム・ブライトン方式がある。

これまでに世界で製作された水素液化装置は、数 ℓ/H から $30 \text{ T}/\text{日}$ までであるが、その代表的なプロセスについて以下に説明する。

1) 簡易ジュール・トムソンサイクル 図-3

シンプル・リンデ法とも呼ばれるこの方式は、高圧低温の水素ガスを膨脹弁を通して自由膨脹させて液化させるもので、水素の逆転温度が204Kであるため、予め液体窒素と熱交換させて逆転温度以下に冷却して膨脹させる。オルソ・パラの変換は、液体窒素温度の80Kと液体水素温度の20Kの2段で行うのが普通である。このプロセスは、シンプルなものであるが高い効率は望めず、小型で実験室規模の液化プロセスとして採用されるが、最近ではほとんど製作されていない。

2) 全低圧サイクル 図-4

等エントロピー膨脹を水素ガスを使って膨脹タービンで行う方式で、世界最大の30T/日の液化装置で採用されている。水素の圧力も高い圧力まで上げずに寒冷は膨脹タービンに流す水素の量を増やすことで得

ている。この液化装置で使う液体窒素の量も当然多く、窒素ガスをリサイクルして再液化して液体窒素を供給しているが、この部分のフローシートは、図-4には示されていない。最小仕事量とすべくオルソ・パラ変換の触媒充填塔を9段にもしているのが判る。

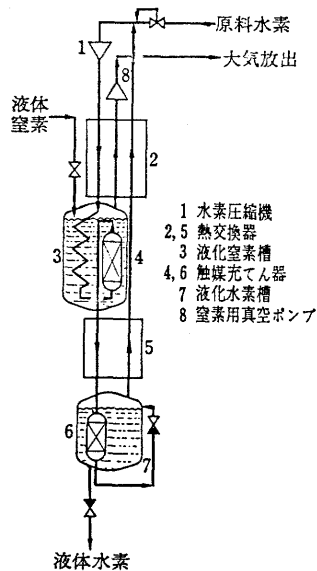


図-3 簡易ジュール・トムソンサイクル

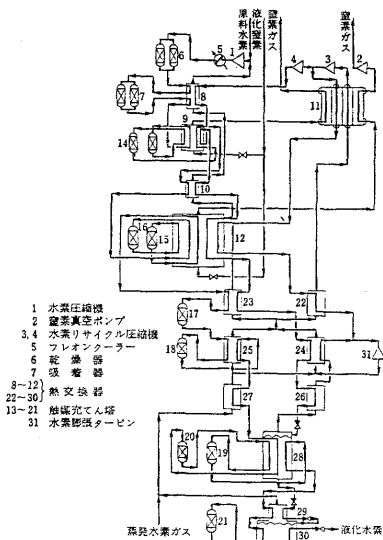


図-4 全低圧サイクル

3) ヘリウム・ブライトン・サイクル 図-5

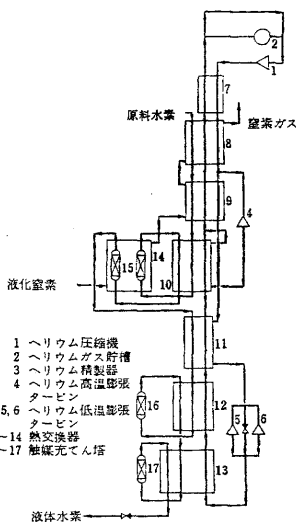


図-5 ヘリウム・ブライトン・サイクリ

寒冷を発生する膨脹タービンは、ヘリウムガスで行ってヘリウムの寒冷を水素と熱交換させて水素を液化させる。このプロセスは、中規模以下の液化装置に採用されるが、水素膨脹タービンの効率の良いものが流量の小さいものでは製作が困難であったためである。この方式の特徴は、水素の量も液化に必要な量のみでよく、圧力も $5 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ にすることができ、可燃性ガスの取扱いを最小とすることが可能となる。また、液体水素の温度を過冷却の状態にすることができ、液体水素を貯蔵する際のフラッシュロスを減らすことが可能となる。しかし、熱交換器のパスが水素とヘリウムの往復で最低でも4つ必要となり、配管は複雑となり、最小必要仕事量も水素膨脹方式と較べて増えることとなる。

4) 新しいプロセス 図-6

高速回転をする膨脹タービンの製作技術がすすんで最近では小容量でも高効率のものが製作されるようになった。またオルソーバラ変換を段階的に行っていたものが熱交換器の中に触媒を充填することによって、必要仕事量を小さくし、効率の良い液化装置が製作されるようになり、 $1.5 \text{ T/日} \sim 10 \text{ T/日}$ の製作の実績もできた。

水素の液化装置に限らず、最近の化学プラントの操作性は格段に向上しているが、特に水素の液化装置では、需要量に見合った柔軟な追従性が求められる。大気の混入を嫌う水素液化プラントでは、ストップ・アンド・ゴーの繰り返しでは、その可能性が増すが、大巾な減量運転が容易かつスムーズに効率を大きく下げに行えることが、水素液化装置に強く求められている。

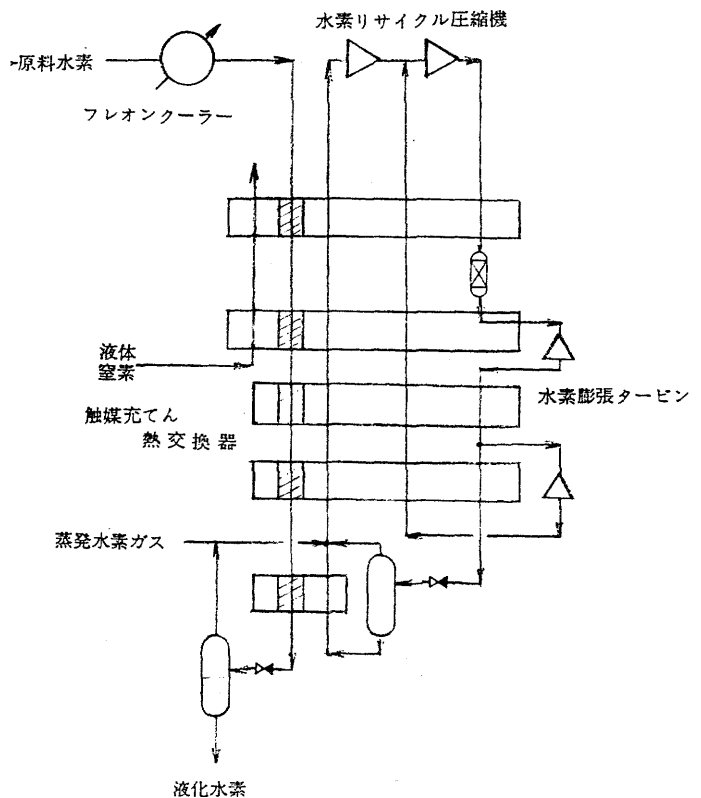


図-6 最近の液化プロセス

3. 液体水素の貯蔵と輸送

3.1 断熱

大気圧における沸点が 2.0268 K と低い液体水素の貯蔵や輸送には、外部からの侵入熱を減らし
 気化ロスを少なくするため、真空断熱を施した二重殻タンクに貯蔵する。

液体水素用のタンクでは、粉末真空断熱法と多層巻真空断熱法のいずれかが採られている。

1) 粉末真空断熱法

粉末には、真珠岩を粉碎加熱し膨脹させて作られたパーライトが主として使われる。粒度は $30 \sim 80$ ムッシュ位で、充填密度によって熱伝導度が大きく変わり、 $0.5 \sim 0.7\text{ g/cm}^3$ 位が真空下で最低となる。真空は $1 \times 10^{-3}\text{ mmHg}$ とする必要があるが、パーライトは吸湿性が大きいので、充填の際に水分の吸湿を起さないように注意して充填する。真空引きの過程では、パーライトを間接的に加熱して、パーライト中の水分の排気を促進させるのが一般的である。

パーライト中にアルミ粉末を混合することによって熱伝導度をパーライト粉末真空断熱法より下げることができるが、粉度の違いから長期の使用でアルミ粉末の沈下が生じ、初期の熱伝導度が維持しにくくなる可能性がある。

2) 多層巻真空断熱法

アルミ箔とグラスウール・ペーパーを交互に巻いて、アルミ箔で輻射熱を、グラスウール・ペーパーで熱伝導を防止する方法であり、また合成樹脂膜にアルミを蒸着させたマイラーを使用することも
 ある。この断熱法では、粉末真空断熱法よりはるかに低い熱伝導度とすることができるが、真空度も $1 \times 10^{-5}\text{ mmHg}$ 位まで下げなければならない。また、アルミ箔とグラスウール・ペーパーの層間密度によって断熱性能が大きく変わるため施工に際しては、この点に十二分の配慮がある。図-7に2

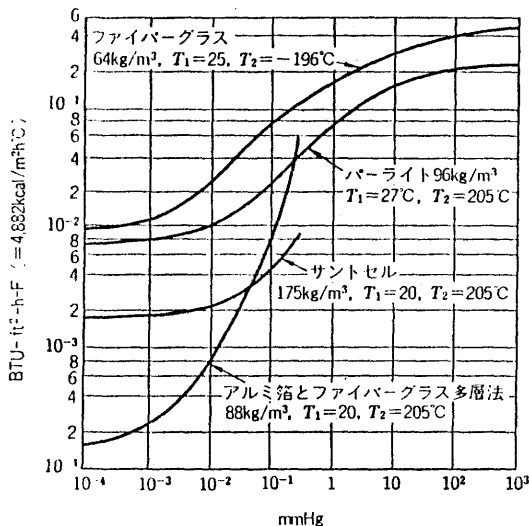


図-7 断熱材の熱伝導度 (1967-NASA)

つの断熱法の比較を示した。アルミ箔にしてもマイラーにしても高真空に排気するため層間に残留するガスを排気しやすくするため、細孔をあけたり、タンクローリーなど常に振動するものでは、ずれ落ち防止など施工上の困難さはあるが、粉末真空に比して内外槽間の断熱層を大巾に狭くすることが可能となり、熱伝導度も小さくすることができる。

3.2 輸送用機器

液体水素は、可燃性の低温液化ガスであるため、容器から容器への移充填によって気化ロスが発生するばかりでなく、空気の

混入の心配も生ずる。このため、小型の貯蔵用容器では、液体水素を充填したまま輸送してそのまま使用することも可能となっている。現在日本で使用されている輸送用機器を表-2に示した。

表-2 液体水素輸送用機器の仕様

内 容 積	ℓ	タンクローリー			コンテナ			搬用容器	
		21,870	17,950	11,030	41,130	3,400	2,460	500	180
充 填 容 積	ℓ	19,683	16,100	9,900	37,170	3,000	2,000	450	162
最高使用圧力	Kg/cm ² G	12	4	4	4.3	12	4	5	5
空 重 量	Kg	17,150	15,000	9,180	16,700	2,200	1,550	260	190
総 重 量	Kg	18,540	16,400	10,050	20,600	2,410	1,700	292	202
蒸 発 ロ ス※1	%/日	0.8	0.9	1.0	※2	1.2	1.5	2.5	3.5
全 長	mm	12,000	11,900	10,000	12,192	4,200	3,400		
全 高	mm	3,250	3,200	2,850	2,438	1,900	1,800	1,700	1,500
全 幅	mm	2,490	2,490	2,490	2,438	1,600	1,500	1,200φ	650φ

※1 輸送用容器は輸送中に気化ガスを大気に放出することなく輸送する。

※2 低温シールド用液体窒素は30日間保持できる。液体窒素を充填した状態で侵入熱量は22BTU/Hに押えられる。

輸送用機器の断熱方法は、現在使用されているものは、断熱効率や道路交通法で定められた制限内で可能な限り多く輸送することを考えて、多層巻真空断熱法を採っている。ISO国際規格のコンテナは、長期間にわたる輸送中に、液体水素を放出せずに運ぶために液体窒素によるシールドを付けて、液体水素タンクへの侵入熱を少なくする構造としている。図-8にISO規格の40'型のフローシートを、写真-1に日本最大のタンクローリーを、写真-2にISO規格40'型のコンテナを示した。

日本で使用されている輸送用機器は以上のようなものであるが、米国ではタンカーと称する鉄道用貨車、バージと称する船に固定したタンクも使用されている。公道上を運行するタンクローリーも、その国によって規則が異なり、フランスでは42,000ℓ、米国では約49,000ℓのものが運行されている。

液体水素に対する考え方も異なり、輸送機器容量の90%（1割のガススペースを残す）の液体水素を充填できる点は日本と同一であるが、日本では3%のガススペースとなった時点で安全弁が作動しなければならないのに対し、外国では密度の変化による液体の膨張については、液体を圧縮することができるとの考え方で規定していないところもある。

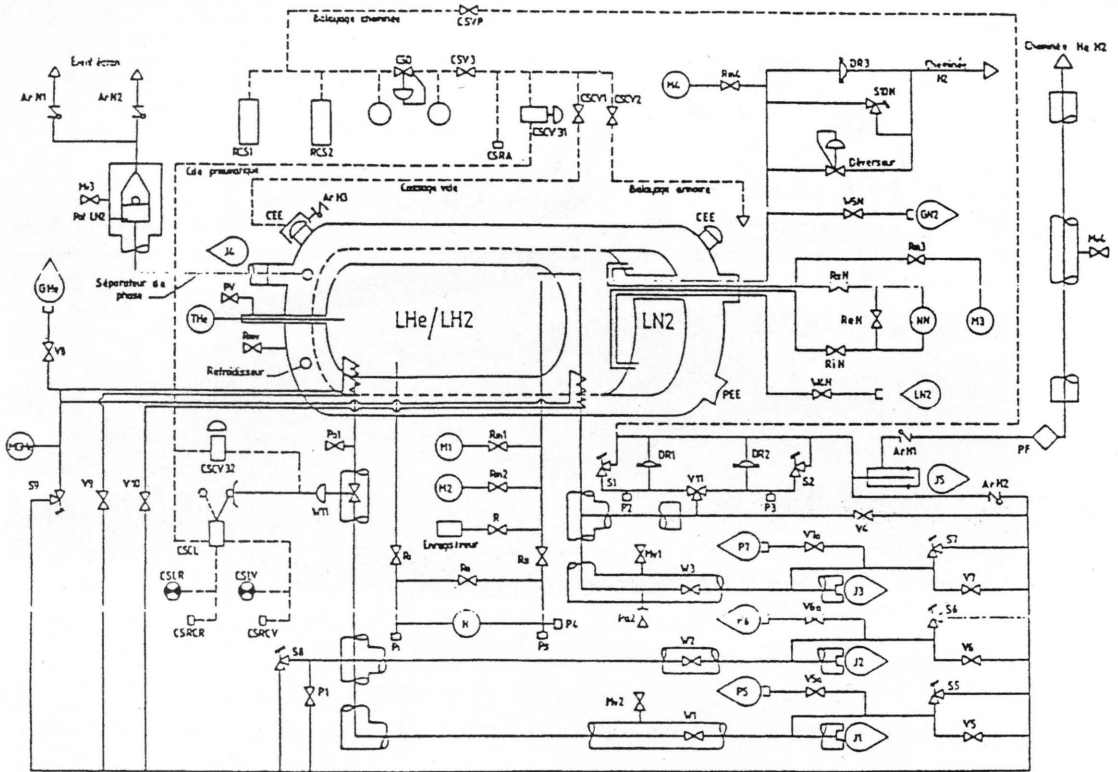


図-8 ISOコンテナフローシート



写真-1

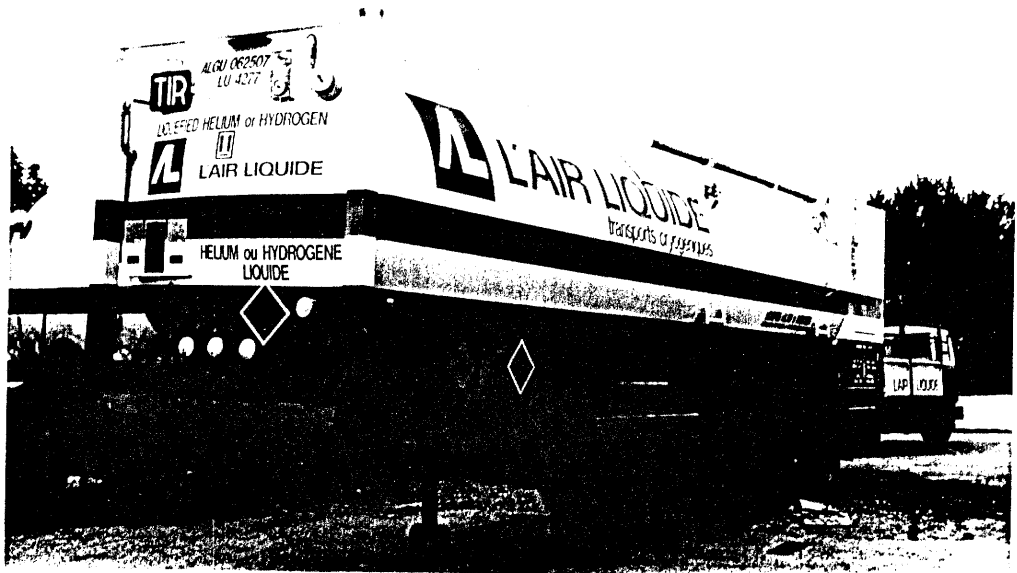


写真-2

また、最近大容量の液体水素の輸送を想定して約3,000 kℓのバージ型タンク・コンテナがカナダで検討されている。

3.3 貯蔵用機器

液体水素の貯蔵用機器は、1) 液化装置に付属して製造した液体水素を出荷前に貯めるもの、2) コールドエバポレーター、3) 特殊用途のものに大別できる。

1) 液化装置用貯槽

液体水素を製造し製品を貯える貯槽としては、液化装置の能力、出荷のパターンと量、液化装置に必要とする定期点検中の出荷量などを考え合せて容量が決められる。工業規模の液化装置では、貯槽容量も大きいし、発生した気化ガスも寒冷を回収して再液化できることから、施工の困難な多積巻真空断熱法を採らず、粉末真空断熱法で製作することが多い。

液化装置に付属している貯槽のものは、日本では200 kℓ、米国では1,000 kℓのものが作られている。

2) コールド・エバポレーター

液体で貯蔵しながらガスの需要に応じて自動的に液体を気化させてガスを供給するコールド・エバポレーターは、工業ガスの供給方法としてはすでに広く使用されている。液体水素用のコールド・エバポレーターは、日本では10,000 ℓと20,000 ℓのものが製作設置されているが、まだ普及しているとは言えない。

断熱方法は、需要先の消費状況によって選定することとなる。ガスを連続して使用する需要先であれば、自然気化ガス量が消費量以下であれば、ガスを大気に放出することなく利用できる。この時には、無理に断熱効果の良い多層巻真空断熱としなくても粉末真空断熱でよいこととなる。しかし、水素ガスの需要が不規則で断続的な場合には、コールド・エバポレーターの自然気化量を少なくする必要から多層巻真空法のものも設置されることとなる。このため、小容量の3,000~5,000ℓのコールド・エバポレーターは多層巻真空断熱とするが10,000ℓ以上のものは、粉末真空と多層巻真空の2種類を標準化して需要側に合せて選定する。標準のフローシートを図-9に示した。

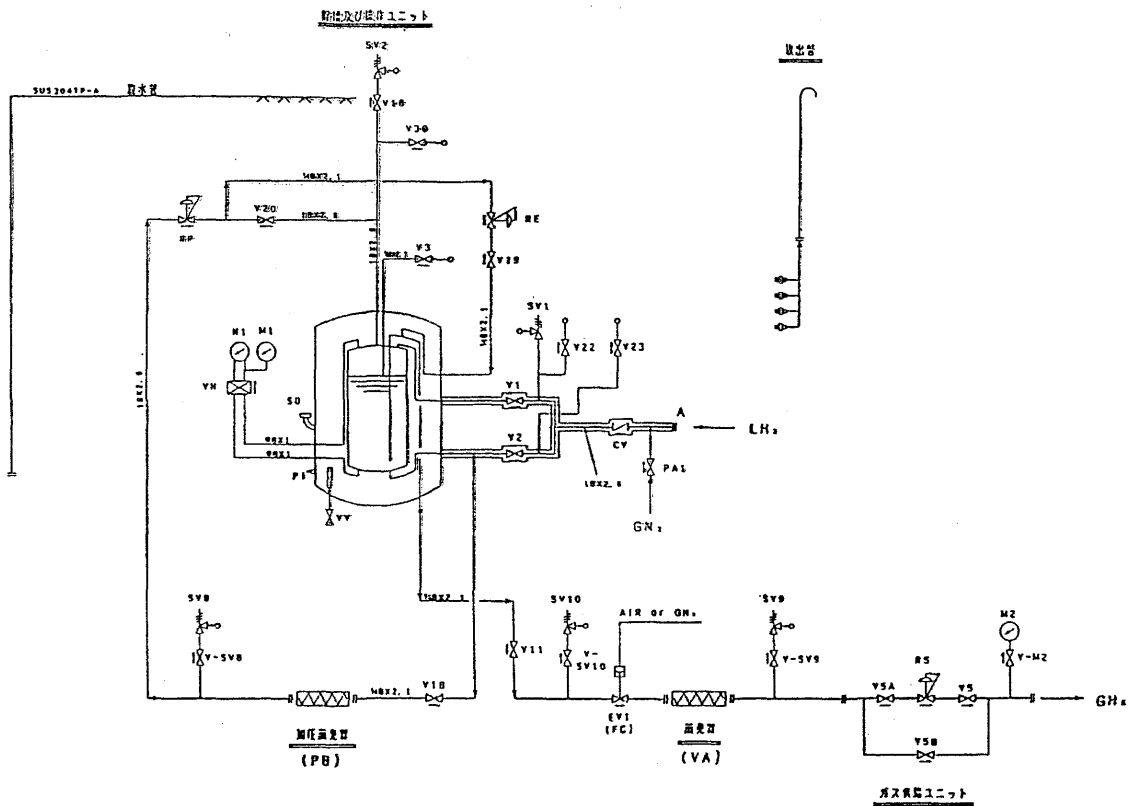


図-9 コールドエバポレーターフローシート

臨界圧力が12.98 barの液体水素は、コールドエバポレーターの最高使用圧力を日本では12 kg/cm²Gとしている。

3) 特殊用途の貯槽

宇宙開発用として特殊な液体水素の貯槽が、いくつか製作されている。主としてタンク・ローリーより受け入れた液体水素を加圧して種々の実験や研究に供するもので、円筒型貯槽、多層巻真空断熱を採用している。一番大きい貯槽は、550kℓ、球型、パーライト真空断熱のものが2基種々

島の射点に設置されていて、このタンクから打上げるロケット本体に液体水素を供給する。

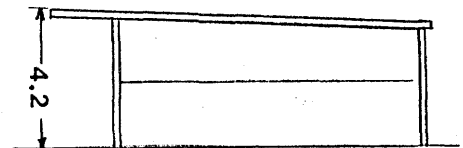
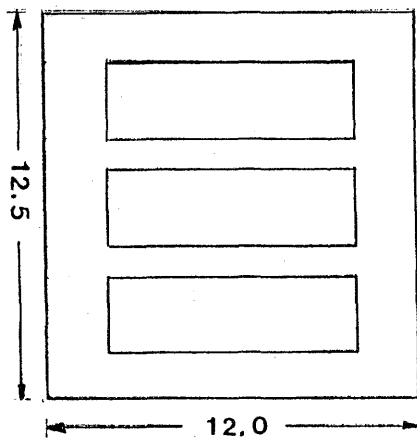
3.4 ガス水素供給と液体水素供給の所要面積の比較

現在、仮りに $50,000 \text{ s m}^3$ / 月の水素ガスの需要家に、高圧のチューブトレーラーを留め置いて供給しようとする、そのスペースとして $12.5 \text{ m} \times 12 \text{ m}$ の 150 m^2 が必要となるが、液体水素で供給しようとする、 $25,000 \text{ l}$ のコールドエバポレーターの設置と蒸発器のスペースとして $6 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ の 36 m^2 で済む。図-10。

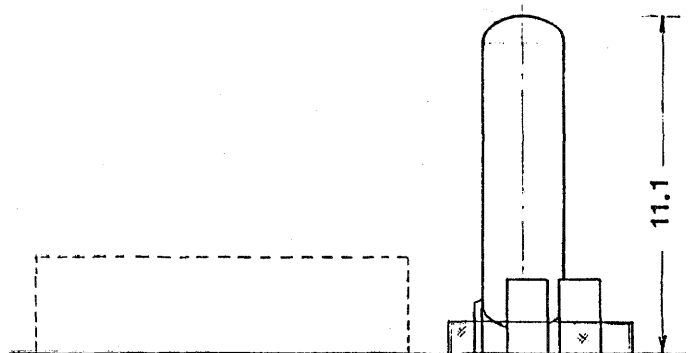
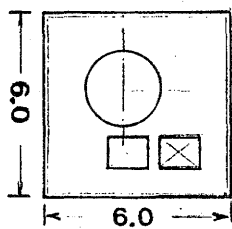
図-10 ガス水素と液化水素による供給比較

1) 月間使用量 $50,000 \text{ s m}^3$ の場合

ガス水素 (トレーラー 2,600 s m^3 3 台置)



液化水素 (25,000 l C.E 設置)



このように、需要家側での所要面積が減少するばかりでなく、取り扱い回数、輸送回数が液体水素では減ることとなる。

3.5 液体水素コールドエバポレーター使用上の注意

可燃性液化ガスである液体水素の取り扱い、一般高圧ガス以上に細心の注意の元に扱わなければならないが、特に、留意すべき点について2・3説明する。

1) 上部充填と下部充填

コールドエバポレーターの高さを縦軸に、温度を横軸にとって内部の温度を示すと概略図-11の

上部充填と下部充填

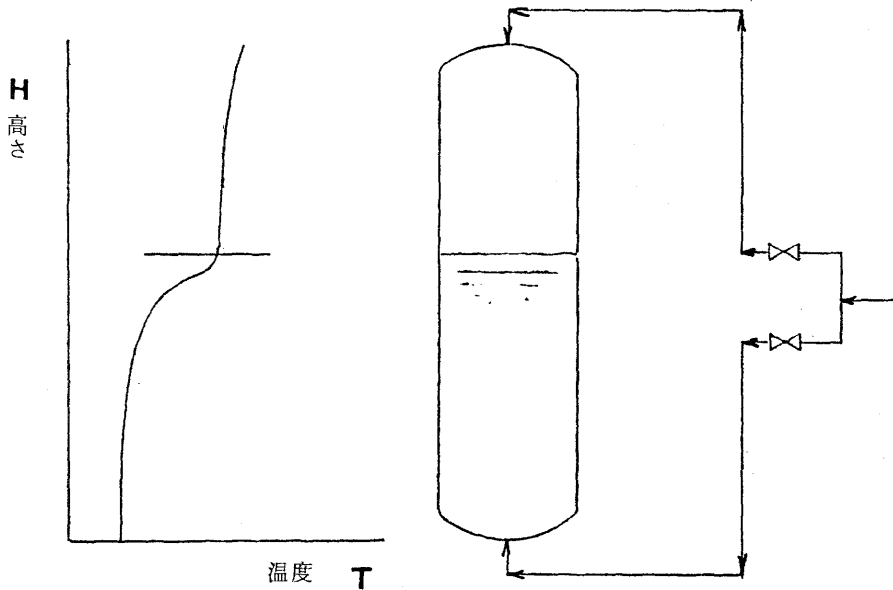


図-11 上部充填と下部充填

ようになると予想される。タンクローリーは、コールドエバポレーターが設置されている地点に到着後、自己加圧方式で急速加圧でタンク内圧を上げ、コールドエバポレーターより高い圧力となった状態で液体水素の移充填を開始する。この時、上部充填弁のみから移充填するとコールドエバポレーター-気相部の水素ガスが液化し、内部圧力を急激に低下させ、水素ガスの供給を止めて了うこととなる。また、下部充填のみに頼ると圧力の上昇を招くこととなる。

2) 過充填

コールドエバポレーターへの過充填を防止するために液面計と検液弁が設けられているが、液体水素の比重が軽いため、また使用圧力によって密度が大きく変るために液面計の過信は危険である。検液弁も放出管は、パージヘッドやベントスタックに接続されていて直接液体水素を確認することが困難である。過充填しないような注意が要る。

3) 液体水素による空気の液化

タンクローリーからコールドエバポレーターへの移送は真空断熱のホースで行われるが、急速加圧器など液体水素温度の部分では、大気中の空気が液化して滴り落ち、酸素濃度の濃い液体が溜り酸素リッチな雰囲気ができる。このような雰囲気を極力造らないよう風通しの良い場所で行うようにしなければならない。

4) 運転圧力による気化ガスの変化

設置するコールドエバポレーターの容量を決める際、使用予定水素ガスの量や、タンクローリーの運行効率を考えて行すが、コールドエバポレーターの蒸発ロスは大気圧で表示されるのが一般的で、運転圧力によってその量は、エンタルピーの違いで増える。仮りに、使用圧力が9 atm とすると大気圧表示の約1.8倍程になる。

4. おわりに

液体水素を一般工業ガスとして利用するに当たっての液化装置、貯蔵、輸送設備の現状について述べてきたが、取り扱いのための安全対策、利用分野、物性、法規・基準などについては本稿では紙面の都合で記述できなかった。次の機会にゆずることとして、一日も早く広い分野で利用される日を待ちたい。米国では、パイピングを除く水素使用量の90%は液体水素で供給されている現状から見てもわが国もそう遠い日ではないだろう。

参考文献

- 1) 水素エネルギーシステム研究会編：水素エネルギー読本，p85, 86, 87, 1982 オーム社
- 2) Encyclopedie des gas p890, 1976 L'AIK LIQUIDE
- 3) 低温技術の進歩，p67, 1980, 高圧ガス保安協会