

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4429552号  
(P4429552)

(45) 発行日 平成22年3月10日(2010.3.10)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl.

F 1

F 2 5 J 1/00 (2006.01)

F 2 5 J 1/00 C

F 1 7 C 9/04 (2006.01)

F 1 7 C 9/04

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-215168 (P2001-215168)  
 (22) 出願日 平成13年7月16日(2001.7.16)  
 (65) 公開番号 特開2003-28567 (P2003-28567A)  
 (43) 公開日 平成15年1月29日(2003.1.29)  
 審査請求日 平成17年2月14日(2005.2.14)

(73) 特許権者 000156938  
 関西電力株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号  
 (73) 特許権者 000001199  
 株式会社神戸製鋼所  
 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2  
 6号  
 (74) 代理人 100067828  
 弁理士 小谷 悦司  
 (74) 代理人 100075409  
 弁理士 植木 久一  
 (74) 代理人 100109058  
 弁理士 村松 敏郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体水素の製造システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液化天然ガスを気化して天然ガスを生成する液化天然ガス気化器と、  
 前記天然ガスから水素ガスを製造する水素ガス製造装置と、  
 前記水素ガスを冷却して液化する水素液化装置とを備え、  
この水素液化装置は、  
前記水素ガスを冷却して液体水素を生成するための液体水素生成ラインと、  
液体水素を貯留する液体水素貯槽と、  
この液体水素貯槽内の水素を冷媒として循環させるための水素循環ラインと、  
前記液体水素生成ラインを流れる水素ガスを前記水素循環ラインを流れる水素と熱交換  
させることにより当該水素ガスを冷却する熱交換器と、  
前記水素循環ラインの途中に設けられ、前記熱交換により昇温した水素ガスを圧縮する  
水素ガス圧縮機と、  
前記水素ガス圧縮機の吸込み側に設けられ、当該水素ガス圧縮機に吸い込まれる水素ガ  
スと液化天然ガスとを熱交換させることにより当該水素ガスを当該水素ガス圧縮機の手前  
側で冷却するとともに前記液化天然ガスを気化させて天然ガスを生成する水素ガス冷却器  
と、を含むことを特徴とする液体水素の製造システム。

【請求項 2】

請求項1記載の液体水素の製造システムにおいて、前記水素ガス製造装置は、天然ガスを改質反応させて水素ガスを含む混合ガスを生成する改質装置と、その混合ガスから水素

ガスを精製分離する精製分離装置とを有することを特徴とする液体水素の製造システム。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の液体水素の製造システムにおいて、前記水素液化装置は、導入される水素ガス中のオルソ水素をパラ水素に変換させるオルソ - パラ変換器と、前記オルソ - パラ変換器を液化天然ガスと熱交換させて冷却する変換器冷却部と、を含むことを特徴とする液体水素の製造システム。

【請求項 4】

請求項 3 記載の液体水素の製造システムにおいて、前記変換器冷却部は液化天然ガスを貯留する液化天然ガス貯槽を有し、その液化天然ガスに前記オルソ - パラ変換器が浸漬されていることを特徴とする液体水素の製造システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原料ガス中から水素ガスを製造してこれを液化することにより液体水素を製造する方法及びシステムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、原料ガスから液体水素を製造するシステムとして図 5 に示すようなものが知られている。図示の水蒸気改質装置 90 は、原料ガス中の炭化水素を水蒸気と触媒にて反応（改質反応）させることにより水素ガスを含む混合ガスを生成する（スチームリフォーミング）。この混合ガスは水素 P S A 装置 92 に送られ、同装置 92 にて水素ガス以外の成分が吸着除去されることにより高純度の水素ガスが精製分離される。この高純度水素ガスは水素液化装置 94 により液化され、製品液体水素として送り出される。

【0003】

この水素液化装置 94 としては、例えば特開平 8 - 159653 号公報に示されるように、水素ガス冷却用の多段熱交換器と、導入される水素ガス中のオルソ水素の少なくとも一部をパラ水素に変換するための触媒と、寒冷発生用の膨張タービンと、冷却された水素ガスを膨張させて液化する J T 弁とを備えたものが知られている。ここで、前記触媒でのオルソ - パラ変換反応は発熱反応であるため、当該触媒を冷却するために液体窒素が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

前記液体水素は産業界において重要なエネルギー源となっているが、この液体水素を製造するために前記従来のシステムでは多大なエネルギーが必要となっている。従って、その運転効率の改善、特に水素ガスの液化効率をいかに向上させるかが大きな課題となっている。

【0005】

本発明は、このような事情に鑑み、効率の高い液体水素の製造を可能にする液体水素の製造方法及びシステムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

近年、液体水素の原料ガスとして天然ガスが注目を集めている。この天然ガスはメタンを主成分とし、また硫黄分をほとんど含まないので、脱硫処理を簡素化あるいは省略できるなどの利点がある。しかし、この天然ガスを得るには、輸送用に液化された液化天然ガスを加温して気化させなければならず、その気化の際、液化天然ガスの保有している冷熱が大量に放出されているのが現状である。そこで、この液化天然ガスが保有する冷熱を有効に利用すれば、水素製造効率の著しい向上が期待できる。

【0007】

本発明は、このような観点からなされたものであり、液化天然ガスを気化して天然ガスを生成する液化天然ガス気化器と、前記天然ガスから水素ガスを製造する水素ガス製造装

10

20

30

40

50

置と、前記水素ガスを冷却して液化する水素液化装置とを備え、この水素液化装置は、前記水素ガスを冷却して液体水素を生成するための液体水素生成ラインと、液体水素を貯留する液体水素貯槽と、この液体水素貯槽内の水素を冷媒として循環させるための水素循環ラインと、前記液体水素生成ラインを流れる水素ガスを前記水素循環ラインを流れる水素と熱交換させることにより当該水素ガスを冷却する熱交換器と、前記水素循環ラインの途中に設けられ、前記熱交換により昇温した水素ガスを圧縮する水素ガス圧縮機と、前記水素ガス圧縮機の吸込み側に設けられ、当該水素ガス圧縮機に吸い込まれる水素ガスと液化天然ガスとを熱交換させることにより当該水素ガスを当該水素ガス圧縮機の手前側で冷却するとともに前記液化天然ガスを気化させて天然ガスを生成する水素ガス冷却器と、を含む液体水素の製造システムである。

10

#### 【0008】

このシステムによれば、液化天然ガスを気化して天然ガスを生成するにあたり、その気化潜熱が水素液化工程での水素ガスの冷却に利用されるので、液化天然ガスの気化と水素ガスの液化の双方を効率良く行うことができ、システム全体での水素製造効率を飛躍的に高めることができる。

#### 【0009】

しかも、前記水素液化装置は、液体水素貯槽内の水素を冷媒として循環させるための水素循環ラインの途中に設けられる水素ガス圧縮機と、この水素ガス圧縮機に吸い込まれる水素ガスと液化天然ガスとを熱交換させることにより前記水素ガスを冷却するとともに前記液化天然ガスを気化させて天然ガスを生成する水素ガス冷却器とを含むので、前記水素ガスの冷却によって圧縮機の吸込み体積を減らすことにより、当該圧縮機の必要動力を減らして装置全体の運転効率を高めることができる。

20

#### 【0010】

前記水素製造システムの水素ガス製造装置は、液化天然ガスの気化により得られる天然ガスから結果的に高純度の水素ガスを製造できるものであればよく、例えば、天然ガスを改質反応させて水素ガスを含む混合ガスを生成する改質装置と、その混合ガスから水素ガスを精製分離する精製分離装置とを有するものが好適である。

#### 【0011】

また、前記水素液化装置に設けられる熱交換部は、液化天然ガスの気化潜熱によって水素ガスを直接冷却するものであってもよいし、水素液化装置に設けられる設備や熱媒体を冷却することによって水素ガスを間接的に冷却するものでもよい。例えば、前記水素液化装置が、導入される水素ガス中のオルソ水素をパラ水素に変換させるオルソ - パラ変換器を備えるものである場合、そのオルソ - パラ変換反応は発熱反応であるので、前記熱交換部として、前記オルソ - パラ変換器を液化天然ガスと熱交換させて冷却する変換器冷却部を含むようにしてもよい。

30

#### 【0012】

この構成によれば、液化天然ガスの気化潜熱を利用してオルソ - パラ変換器を冷却することにより、水素ガスのオルソ - パラ変換を促進してその液化効率を高めることができる。

#### 【0013】

より具体的に、前記変換器冷却部が液化天然ガスを貯留する液化天然ガス貯槽を有し、その液化天然ガスに前記オルソ - パラ変換器が浸漬されている構成によれば、効率の高い変換器の冷却ができる。

40

#### 【0014】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の好ましい実施の形態を図1～図4に基づいて説明する。

#### 【0015】

図1は、本発明にかかる液体水素製造システムの一例を示したものである。図において、液化天然ガス（以下、「LNG」と称する）タンク10内には例えば輸送船で運び込まれたLNGが貯留されており、このLNGがLNG気化器12で気化することにより、天

50

然ガス（以下、「NG」と称する。）が生成される。このNGの一部は発電所や燃料需要先へ送られ、残りのNGが水素原料として用いられる。

【0016】

具体的に、前記NGは基本的に水蒸気改質装置16へ導入される。この水蒸気改質装置16は、触媒を収容する触媒室と、前記NGの一部を燃料とするバーナとを備え、このバーナの放射熱により前記触媒室内が加熱された状態で同室内に前記NGと水蒸気とが導入されることにより改質反応が起こり、改質ガスが生成されるようにしたものである（スチームリフォーミング）。この改質ガスは、前記水蒸気改質装置16に付設されるガスボイラやCO変成器を通り、水素ガスに富む混合ガスとして後続の水素PSA装置18に送られる。この水素PSA装置18では、前記混合ガス中の水素以外の成分が吸着除去され、これにより高純度の水素ガスが分離精製される。

10

【0017】

これらスチームリフォーミング及び水素PSAを用いた高純度水素ガスの精製については周知であり、種々の公知手段が適用可能である（例えば特開2000-327307号公報や特開平9-309703号公報参照）。また、水素ガスを生成するための改質プロセスは前記スチームリフォーミングに限らず、その他の手段、例えば酸素を用いた酸化リフォーミング法（部分酸化法）の適用も可能である。

【0018】

以上のようにして精製された高純度水素ガスは、水素液化装置20にて液化され、製品液体水素として出荷される。さらに、このシステムの特徴として、前記LNGタンク10から送出されるLNGの一部がLNG気化器12を経由せずに直接水素液化装置20に導入され、この水素液化装置20で気化してその気化潜熱により同装置20内での水素ガスの冷却に寄与した後、NGとして水蒸気改質装置16に導入されるようになっている。

20

【0019】

図2は、前記水素液化装置20の具体的構成例を示したものである。図示の水素液化装置20は、図2に示すような液体水素生成ライン21A及び水素循環ライン21Bを有している。

【0020】

前記液体水素生成ライン21Aに導入された高純度水素ガスは、第1段熱交換器HX1で予冷された後、適当な触媒を収容する高温側オルソ-パラ変換器23に導入され、ここで前記水素ガス中のオルソ水素の一部がパラ水素に変換される。これにより、水素ガス中のパラ水素濃度が例えば25%から50%に上昇する。

30

【0021】

このオルソ-パラ変換は発熱反応であるため、オルソ-パラ変換器23の冷却が必要となるが、この装置の第1の特徴として、前記変換器23の冷却にLNGの気化潜熱が利用されている。

【0022】

具体的に、図示の水素液化装置20は、変換器冷却部としてLNG貯槽22を具備し、このLNG貯槽22内に上述のLNGタンク10から適宜補給されるLNGが貯められるとともに、そのLNG内に前記オルソ-パラ変換器23が浸漬されるように構成されており、このオルソ-パラ変換器23での発熱はLNG貯槽22内のLNGの気化潜熱によって吸収される。換言すれば、オルソ-パラ変換器23の発熱によってLNGの気化が促進され、これにより前記LNG気化器時にとは別にNGの生成が行われる。発生したNGは第1段熱交換器HX1を通して導入水素ガス等と熱交換した後に前記図1に示した水蒸気改質装置16へ原料として導入される。

40

【0023】

前記オルソ-パラ変換器23でオルソ水素濃度が高められた水素ガスは、熱交換器HX2, HX3, HX4を通ることによりさらに冷却された後、JT弁24Aで断熱膨張（ジュール-トムソン効果を伴う膨張）をして液化する。この液体水素は、液体水素貯槽27内の液体水素中に浸漬された熱交換器25Aを通して低温側オルソ-パラ変換器26内に

50

導入され、この変換器 26 内で液体水素中に残存するオルソ水素のほぼ全てがパラ水素に変換される。このようにしてパラ水素濃度がほぼ 100% となった液体水素は、さらに液体水素貯槽 27 内の熱交換器 25B を通り、製品としてシステム外へ送り出される。

【0024】

前記液体水素貯槽 27 内の水素は、前記製品液体水素とは別に、冷媒として水素循環ライン 21B を循環する。具体的には、前記液体水素貯槽 27 内から多段熱交換器を熱交換器 HX4, HX3, HX2, HX1 の順に逆行して昇温し、低压側水素ガス圧縮機 C2 及び高压側水素ガス圧縮機 C1 で圧縮された後、熱交換器 HX1、前記 LNG 貯槽 22 内に設けられた熱交換器 28、熱交換器 HX2, HX3, HX4 を順に通って冷却され、さらに JT 弁 24B で断熱膨張（ジュール - トムソン効果を伴う膨張）をして液化した後に液体水素貯槽 27 内に還元される。また、熱交換器 28 を出た水素ガスの一部は膨張タービン T1, T2 へ送られ、両膨張タービン T1, T2 で断熱膨張することにより寒冷を発生させた後、低压側水素ガス圧縮機 C2 の吐出側へ戻される。

10

【0025】

さらに、この装置の第 2 の特徴として、各水素ガス圧縮機 C1, C2 の吸込み側には、各圧縮機よりも手前側で水素ガスを冷却するための水素ガス冷却器 28 が設けられている。これらの水素ガス冷却器 28 は、前記 LNG タンク 10 から供給される LNG と水素ガスとを熱交換させるものであり、その熱交換により、前記 LNG が気化して NG が生成されると同時に、その気化潜熱を利用して循環水素ガスの冷却が行われる。ここで生成された NG も前記と同様に水蒸気改質装置 16 へ水素原料として送り込まれる。

20

【0026】

以上説明した方法及びシステムによれば、LNG のもつ気化潜熱（実際にはその気化潜熱に加えて気化後の天然ガスの潜熱）を水素液化装置 20 での水素ガスの冷却に有効利用することにより、前記 LNG の気化による NG の生成と、水素ガスの液化の双方を、相互補助するようにして効率良く行うことができ、これによりシステム全体の運転効率を飛躍的に高めることができる。

【0027】

具体的に、前記図 2 に示した水素液化装置 20 では、LNG の気化潜熱を利用して高温側オルソ - パラ変換器 23 を冷却することにより、水素ガスのオルソ - パラ変換を促進して水素ガスの液化効率を高めることが可能となり、従来は前記オルソ - パラ変換器 23 の冷却に必要とされていた液体窒素を不要にすることができる（従来は水素  $1 \text{ Nm}^3$  あたり  $0.69 \text{ Nm}^3 / \text{h}$  の液体窒素を消費。）。

30

【0028】

また、各水素ガス圧縮機 C1, C2 に吸い込まれる水素ガスを当該圧縮機 C1, C2 の手前側で冷却することにより、両圧縮機 C1, C2 の必要動力を低減して装置全体の運転効率を高めることができる。

【0029】

例えば、従来の 2 段膨張タービンの基本サイクルでカルノー効率が 36% であったとすると、前記水素ガス冷却器 28 による冷却を実行することにより理論上カルノー効率を 60% まで向上させることが可能になり、約  $0.6 \text{ kWh} / \text{Nm}^3$  の動力の節減が可能になる。さらに、水素ガスの冷却によってガス密度を高めることにより、従来の往復式圧縮機に代え、保守費用が低くて連続運転時間が長い遠心圧縮機を適用する道も開かれる。

40

【0030】

なお、図 1 に示すシステムにおいて、全 LNG 供給量のうち LNG 気化器 12 を経由せずに水素液化装置 20 へ直送する LNG 量の比率は、システム全体の運転条件等に応じて適宜設定すればよい。

【0031】

また、水素液化装置 20 に設けられる熱交換部は図 2 の例に限らず、例えば次のような形態の選定が可能である。

【0032】

50

・図４に示すように各圧縮機Ｃ１，Ｃ２が複数段にわたって直列に設けられている場合には、各圧縮機Ｃ１，Ｃ２に対応して複数の水素ガス冷却器２８を設けるようにしてもよい。

【００３３】

・本発明では、前記オルソ－パラ変換器２３を冷却するためのＬＮＧ貯槽２２と水素ガス冷却器２８の双方を同時に備えていなくてもよく、後者のみを具備するだけでも従来システムに比して運転効率の向上が可能である。

【００３４】

なお、図３は本発明の実施の形態とは別の参考例を示すものであり、この例では水素ガス冷却器２８が圧縮機Ｃ１，Ｃ２の下流側に設けられている。

10

【００３５】

【発明の効果】

以上のように本発明は、液化天然ガスを気化して生成した天然ガスを原料として水素ガスを製造し、その水素ガスを液化して液体水素を製造するにあたり、少なくとも一部の液化天然ガスの気化潜熱を水素液化での水素冷却に利用するようにしたものであるので、効率の高い液体水素の製造を実現できる効果がある。さらに、水素循環ラインの途中に設けられる水素ガス圧縮機に吸い込まれる水素ガスと液化天然ガスとを熱交換させることにより当該水素ガスを当該水素ガス圧縮機の手前側で冷却するとともに前記液化天然ガスを気化させて天然ガスを生成する水素ガス冷却器を含むので、前記水素ガスの冷却によって圧縮機の吸込み体積を減らすことにより、当該圧縮機の必要動力を減らして装置全体の運転効率を高めることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図１】 本発明にかかる液体水素製造システムの一例を示す全体構成図である。

【図２】 前記水素製造システムに設けられる水素液化装置の一例を示すフローシートである。

【図３】 前記水素液化装置の他の例であって本発明とは別の例を示すフローシートである。

【図４】 前記水素液化装置の水素ガス圧縮機が多段連結された例を示すフローシートである。

【図５】 従来の液体水素製造システムの一例を示す全体構成図である。

30

【符号の説明】

１０ ＬＮＧタンク

１２ ＬＮＧ気化器

１６ 水蒸気改質装置

１８ 水素ＰＳＡ装置（分離精製装置）

２０ 水素液化装置

２２ ＬＮＧ貯槽（熱交換部）

２３ オルソ－パラ変換器

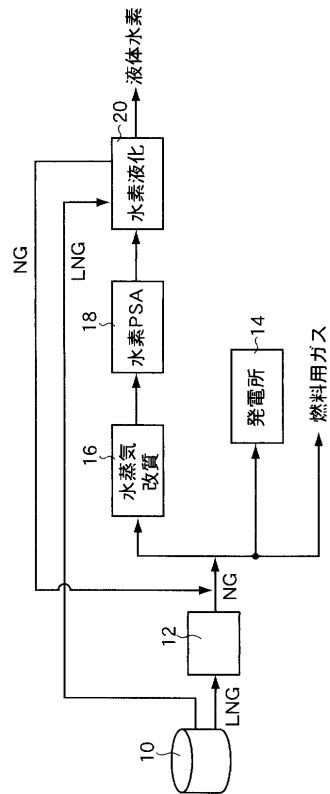
２４Ａ，２４Ｂ ＪＴ弁

２８ 水素ガス冷却器

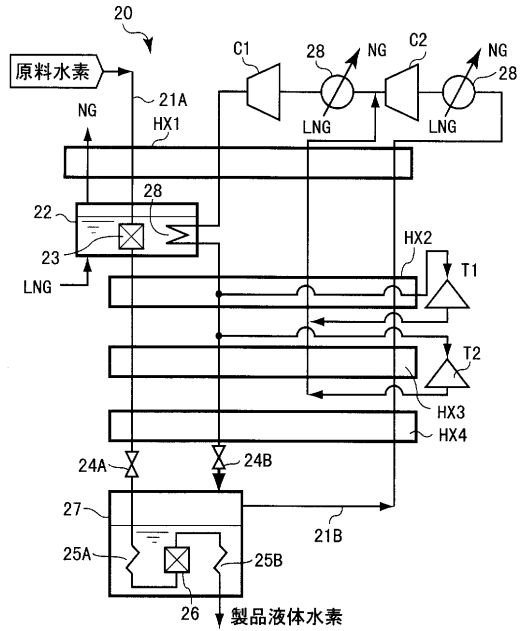
Ｃ１，Ｃ２ 水素ガス圧縮機

40

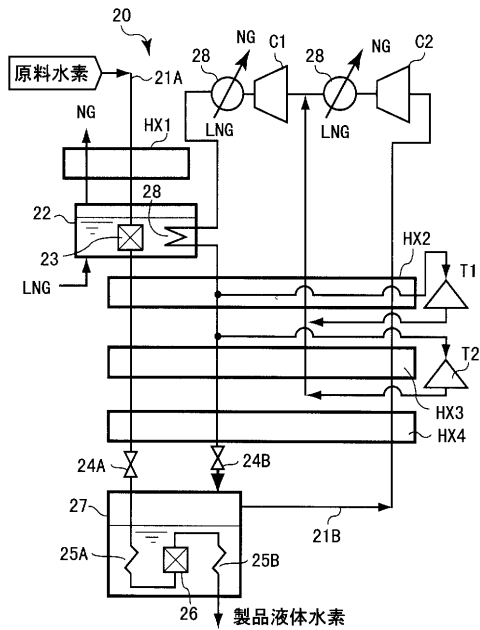
【図 1】



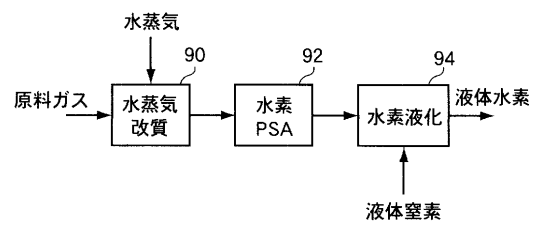
【図 2】



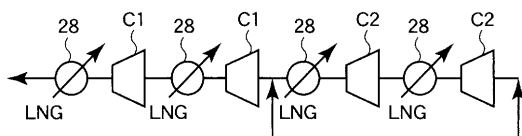
【図 3】



【図 5】



【図 4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 小川 賢  
兵庫県尼崎市若王寺3丁目11番20号 関西電力株式会社 総合技術研究所内
- (72)発明者 田中 正幸  
大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 株式会社神戸製鋼所 大阪支社内
- (72)発明者 新開 光一  
大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 株式会社神戸製鋼所 大阪支社内
- (72)発明者 中村 亘  
大阪市西区江戸堀1丁目6番14号 株式会社神戸製鋼所 大阪支社内

審査官 中澤 登

- (56)参考文献 特開2002-243360(JP, A)  
特開2001-004271(JP, A)  
特公昭46-014242(JP, B1)  
特開平08-092577(JP, A)  
特開昭61-140777(JP, A)  
特開平08-159653(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
F25J 1/00- 5/00  
F17C 1/00-13/12