



有機ハイドライド法による高温ガス炉 IS プロセス 水素貯蔵・供給システムの概念検討

Conceptual Study on HTGR-IS Hydrogen Supply System Using Organic Hydrides

寺田 敦彦 野口 弘喜 竹上 弘彰 上地 優
稲垣 嘉之

Atsuhiko TERADA, Hiroki NOGUCHI, Hiroaki TAKEGAMI, Yu KAMIJI
and Yoshiyuki INAGAKI

原子力水素・熱利用研究センター
水素利用研究開発ユニット

Hydrogen Application Research & Development Division
Nuclear Hydrogen and Heat Application Research Center

February 2012

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,
Japan Atomic Energy Agency
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2012

有機ハイドライド法による高温ガス炉 IS プロセス 水素貯蔵・供給システムの概念検討

日本原子力研究開発機構 原子力水素・熱利用研究センター 水素利用研究開発ユニット
寺田 敦彦、野口 弘喜、竹上 弘彰、上地 優、稲垣 嘉之

(2011年11月24日 受理)

高温ガス炉と熱化学法 IS プロセスを組み合わせる製造した大量水素を、貯蔵し、需要地まで輸送する水素サプライチェーンが提案されている。本検討では、水素貯蔵技術として注目されている有機ハイドライド法について、今後の水素貯蔵・供給システム設計のために有機ハイドライドの特性を整理し、既存システム等の技術調査を行い、これらを基に商用高温ガス炉（水素製造量 85,400Nm³/h 規模）の水素貯蔵・供給システムの概念検討を行った。水素貯蔵・供給システムは、水素添加反応過程と脱水素反応過程で構成し、その主要機器の概念仕様を定めた。また、検討を通して、エネルギー効率やシステムの最適化など水素貯蔵・供給システムの課題を抽出した。

Conceptual Study on HTGR-IS Hydrogen Supply System Using Organic Hydrides

Atsuhiko TERADA, Hiroki NOGUCHI, Hiroaki TAKEGAMI, Yu KAMIJI
and Yoshiyuki INAGAKI

Hydrogen Application Research & Development Division,
Nuclear Hydrogen and Heat Application Research Center,
Japan Atomic Energy Agency
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received November 24, 2011)

We have proposed a hydrogen supply-chain system, which is a storage/supply system of large amount of hydrogen produced by HTGR-IS hydrogen production system. The organic chemical hydride method is one of the candidate techniques in the system for hydrogen storage and transportation. In this study, properties of organic hydrides and conventional hydrogen storage/supply system were surveyed to make use of the conceptual design of the hydrogen supply system using an organic hydrides method with VHTR-IS hydrogen production process (hydrogen production: 85,400 Nm³/h). Conceptual specifications of the main equipments were designed for the hydrogen supply system consisting of hydrogenation and dehydrogenation process. It was also clarified the problems of hydrogen supply system, such as energy efficiency and system optimization.

Keywords: VHTR, IS Process, Organic Chemical Hydrides, Hydrogen, Storage, Transportation

目 次

1. 序論	1
2. 有機ハイドライド法を用いた水素貯蔵・供給技術開発の現状と課題	2
2.1 有機ハイドライドの物性、及び各種特性	2
2.2 水素添加反応系に関する技術開発の現状	7
2.3 脱水素反応系に関する技術開発の現状	11
3. 水素貯蔵・供給システムの概念検討	19
3.1 検討方針	19
3.2 主要機器の仕様の検討	20
4. 結論	22
参考文献	23

Contents

1. Introduction	1
2. Present status and problems of hydrogen storage and supply using organic hydrides	2
2.1 Characteristics and properties of organic hydrides	2
2.2 Hydrogenation	7
2.3 Dehydrogenation	11
3. Conceptual study on hydrogen storage/supply system	19
3.1 Study plan	19
3.2 Specification study on main apparatus	20
4. Concluding Remarks	22
References	23

This is a blank page.

1. 序論

地球温暖化および化石資源の枯渇などの環境・資源問題が取り上げられる中、地球温暖化ガスである二酸化炭素を排出しないクリーンな二次エネルギーとして水素が注目されている。水素社会の実現に向けた燃料電池自動車や発電など実用化に向けた研究開発が行われている。将来の水素社会における大量の水素需要に応える大規模水素製造技術の開発が重要な技術課題となっている。これに対して、高温ガス炉から得られる 1,000°C 近い高温熱を利用し、水から水素を製造する方法は、化石資源に依存しないシステムであり、地球温暖化ガスである二酸化炭素の排出の極めて少ない大規模水素製造法として期待されている。

日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）では、我が国初の高温ガス炉である高温工学試験研究炉（以下、HTTR）を建設し⁽¹⁾、950°C という高温ヘリウムガスの炉外取り出しに成功する⁽²⁾とともに、高温ガス炉を用いた水素製造システムの研究開発を進めている。高温ガス炉による水からの水素製造技術として、ヨウ素(I)と硫黄(S)の化学反応を利用して、900°C 程度の熱で水を熱分解できる熱化学法 IS プロセスの研究開発を進めており、2004 年にはガラス製の試験装置を用いて世界で初めて 30NL/h 規模の連続水素製造を約 1 週間行うことに成功した⁽³⁾。現在は、1,000Nm³/h 規模の HTTR 接続試験（以下、HTTR-IS システム）を目指し、セラミックス等の実用材料を用いた反応器の信頼性に関する研究開発を行っている⁽⁴⁾。

一方、高温ガス炉と熱化学法 IS プロセスを組み合わせ製造した大量水素は、安定に貯蔵し、需要地まで安全に輸送する必要がある。これまで、水素の貯蔵技術として高圧の圧縮水素や低温液体水素等を用いる技術をはじめとして様々な技術が、エネルギー効率や経済性等の観点から検討されている中で、エネルギー貯蔵密度が高く、長期間安定して貯蔵でき、さらに、ガソリン等の石油製品の既存インフラを利用して大量の貯蔵・輸送が可能な有機ハイドライドが有力な候補技術の一つとして注目されている⁽⁵⁾。そこで、高温ガス炉 IS プロセスにて製造した水素の貯蔵候補技術として、有機ハイドライド法を用いたシステムの概念検討を実施した。本報では、文献技術調査を通して、有機ハイドライド法の概要と課題を整理し、これを用いた高温ガス炉 IS プロセス水素貯蔵・供給システムの概念検討の結果を報告する。

2. 有機ハイドライド法を用いた水素貯蔵・供給技術開発の現状と課題

2.1 有機ハイドライドの物性、及び各種特性

2.1.1 有機ハイドライド法の特徴及び選定

原子炉を用いた水素製造方法の場合、水素の需要側の要求に対して水素製造量を変動させることは、原子炉の特性から困難と考えられることから、高温ガス炉 IS プロセス水素製造システムでは常に安定した水素を製造することが好ましい。そのため、製造した大量の水素を安全・安定に貯蔵する方法が必要となり、さらには優れた輸送特性も要求される。

有機ハイドライド法は、水素の貯蔵密度が高く、常温・常圧で安定な液体であり、輸送特性に優れる点から、高温ガス炉 IS プロセス水素貯蔵・供給システムの有力候補と考えられる。

現在検討されている水素の貯蔵方法（貯蔵媒体）には、高圧水素、液体水素に加えて、水素吸蔵合金、有機ハイドライド、炭素系材料などがある。有機ハイドライド法は、水素の貯蔵密度が高く、常温・常圧で安定な液体であり、輸送特性に優れるなどの点から、高温ガス炉 IS プロセス水素貯蔵・供給システムの有力候補と考えられる。有機ハイドライド法とは、芳香族化合物の水素添加反応により生成する水素化芳香族（有機ハイドライド）を利用することで、水素を貯蔵し、有機ハイドライドの脱水素反応により水素と芳香族化合物を取り出すことができる方法である。また、これらの反応は可逆的に進行するため、芳香族化合物－有機ハイドライドの循環サイクルにより水素の貯蔵・供給システムが構成される。有機ハイドライドの利点として、①重量、体積あたりの水素貯蔵密度が高い(Fig. 2.1.1) ⁽⁶⁾、②常温常圧で液体で存在するため、取り扱いが安全・簡便である、③性状がガソリンや灯油と類似しており、石油タンク、ローリーなどの既存インフラが利用できる、④災害時には、ディーゼル機関やその他の機器の燃料として利用することもできる、などが挙げられる。また、欠点として、①脱水素反応が吸熱反応であるため、水素供給サイトで熱が必要となる、②水素添加反応、脱水素反応には Pt、Ni などの貴金属触媒が必要となる、などが挙げられる。

Fig. 2.1.2 に代表的な芳香族化合物の水素添加、脱水素の化学反応式を示す。水素添加反応は、低温かつ水素圧力が高い条件で優位に進行し、逆に脱水素反応は高温かつ水素分圧が低い条件下で優位に進行する。たとえば、常圧～10 気圧、150℃～200℃付近で、Ni や Pt 触媒の存在下で、ベンゼンやトルエンは 1 モルあたり 3 モルの水素と、ナフタレンは 1 モルあたり 5 モルの水素と反応して水素を貯蔵する。また、Pt 触媒存在下、250℃～320℃の温度域で、有機ハイドライドは転化率 80%～100%で水素を放出し、芳香族化合物へ戻る⁽⁷⁾。

有機ハイドライドの組み合わせは数多く存在するため、水素貯蔵量や物理的、化学的性状から適切なものを選定する必要がある。Table 2.1.1 に有機ハイドライドの特性として、水素貯蔵量、毒性、利便性（融点）、入手のしやすさから総合的に評価した結果を示す^(8,9)。水素貯蔵量はデカリンが最も高いが、これらに対応する芳香族化合物の融点が 80℃と高く、常温で固体であるため利便性が悪い。次に、水素貯蔵量が高いのはシクロヘキサンであるが、対応する芳香族であるベンゼンは、発がん性が指摘されている。メチルシクロヘキサンは対応する芳香族はトルエンであり、いずれの流動点も極めて低く、低温環境においても固化する恐れはない。1-メチルデカリンと 2-メチルデカリンは原料の入手性に問題があり、ジメチルシクロヘキサンは、

比較的水素の貯蔵密度が低い。以上より、高温ガス炉 IS プロセス水素製造システムにより製造された水素を安定に貯蔵・輸送する有機ハイドライドとしては、メチルシクロヘキサン-トルエン系が最も適していると考えられる。

一方、安全性、社会的受容性の観点から、有機ハイドライドを取り扱う上での法令・規制についても整理した。

トルエンとメチルシクロヘキサンの国際化学物質安全性カード⁽³³⁾に記載されているデータを Table 2.1.2 に示す。比較のため、ガソリンのデータも併せて示す。トルエンとメチルシクロヘキサンはガソリンに含まれる成分であり、ガソリンと同様に危険物第 4 類第 1 石油類に分類されており、似た性質を有している。TLV については、トルエンはガソリンに比較して低い値を有している。TLV(-TWA)とは、時間加重平均限界値のことをさし、1日 8 時間、1 週間 40 時間の平常作業で有害物質に繰り返し曝露されても、ほとんどすべての作業者に健康障害を招くことがないと考えられる気中濃度の時間加重平均限界値を示す。

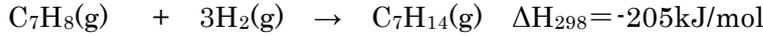
また、トルエン、メチルシクロヘキサンが受ける法規制について、ガソリンとの比較を Table 2.1.3 に示す。トルエン、メチルシクロヘキサンはガソリンと同じ危険物第 4 類第 1 石油類に分類され、共通している部分が多い。有機ハイドライド法式の水素ステーションは、水素の昇圧、蓄圧、供給部は高圧ガス保安法の適用を受ける。有機ハイドライド法では水素を製造するための脱水素反応装置が必要になるが、反応圧力が 0.2MPa 以上の場合、反応前後で液体とガスが混在する状態は液化ガスとみなされ、高圧ガス設備に該当する。また、メチルシクロヘキサンから水素製造と同時にトルエンを製造するため、「危険物製造所」に該当し、危険物製造所の外壁等と他の建築物との保安距離の確保が必要となる。たとえば、高圧設備の処理量が 30m³/日以上の場合、20m 以上必要となっており、水素ステーションの敷地面積が大きくなる要因となる。建築基準法では、危険物であるトルエン、メチルシクロヘキサンを貯蔵・処理するため、特殊建築物である「危険物の貯蔵または処理に供する建築物」に該当するか、または脱水素反応によりトルエンを製造するため「危険物の製造事業を営む工場」に該当するため、建築できる地域が限定される可能性がある⁽¹⁰⁾。

2.1.2 トルエン-メチルシクロヘキサン系の反応特性

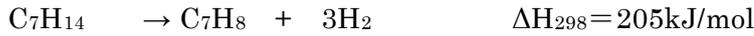
トルエン-メチルシクロヘキサン系における基本的な反応特性を把握するために、水素添加反応、脱水素反応について平衡反応率及び反応に必要な熱量（顕熱+潜熱、反応熱）を評価した。計算に使用した概略フロー図 Fig. 2.1.3 に示す。水素添加反応工程は、Fig. 2.1.3(a)に示すように常温(25℃)保管されているトルエンと水素を所定の反応温度まで加熱し、触媒反応器において平衡反応率まで分解され、その後、冷却分離により回収される。脱水素反応工程では、Fig. 2.1.3(b)に示すように常温(25℃)保管されているメチルシクロヘキサン（必要に応じて水素）を所定の反応温度まで加熱し、触媒反応器において平衡反応率まで分解され、その後、冷却分離により回収される。計算の条件として、水素添加反応では生成物であるメチルシクロヘキサンが 1mol 生成されるように原料（トルエン、水素）を調整し、脱水素反応では生成物であるトルエンが 1mol 生成されるように原料（メチルシクロヘキサン）を調整した。また、今回は脱水素後の水素精製や再生熱交換などの導入は考慮していない。

(1)反応式

水素添加反応：



脱水素反応：



(2)物性データ

必要な物性データとして、標準生成エンタルピー、標準生成ギブスエネルギー、熱容量、潜熱、蒸気圧について、化学便覧⁽¹¹⁾及び Perry's handbook⁽¹²⁾のデータを使用した。計算に使用した標準反応ギブスエネルギーの温度変化及び平衡反応率は以下の式を使用した。詳細な物性値及び算出方法は巻末付録に示す。

① 標準反応ギブスエネルギー ΔrG^0 [kJ/mol]

$$\frac{\Delta rG^0}{T} - \frac{\Delta rG_{298}^0}{298} = \left(\Delta rH_{298}^0 - \Delta a \times 298 - \frac{\Delta b}{2} \times 298^2 - \frac{\Delta c}{3} \times 298^3 \right) \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - \Delta a \times \ln \left(\frac{T}{298} \right) - \frac{\Delta b}{2} \times (T - 298) - \frac{\Delta c}{6} \times (T^2 - 298^2)$$

ここで、 ΔrH^0 ：標準反応エンタルピー[kJ/mol]、 T ：温度[K]、 Δa 、 Δb 、 Δc ：定数である。

② 平衡定数 K_p

$$\text{水素添加反応} \quad K_p = \frac{\left(\frac{p_M}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_t}{p^0}\right)\left(\frac{p_H}{p^0}\right)^2} = \text{EXP} \left(-\frac{\Delta rG}{RT} \right)$$

$$\text{脱水素反応} \quad K_p = \frac{\left(\frac{p_t}{p^0}\right)\left(\frac{p_H}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_M}{p^0}\right)} = \text{EXP} \left(-\frac{\Delta rG}{RT} \right)$$

ここで、 p^0 ：標準圧力[Pa]、 p_M 、 p_t 、 p_H ：分圧（メチルシクロヘキサン、トルエン、水素）[Pa]、 R ：気体定数[J/Kmol]である。

(3)計算結果

(a) 水素添加反応

水素添加反応について、反応温度と反応圧力をパラメータとして、反応温度まで上昇させるため必要な加熱量(顕熱+潜熱)、反応熱及び平衡反応率を算出した。平衡反応率の計算結果を Fig. 2.1.4 に、加熱量に関する計算結果を Fig. 2.1.5 に示す。Fig. 2.1.4 に示すように、平衡反応率は反応温度が高いほど低くなり、また、反応圧力が高いほど高くなる。0.1MPa では 200℃で平衡反応率が 91.5wt%であるが、1.0MPa まで圧力を上げることで 98.6%まで平衡反応率を向上できる。加熱量は、圧力一定であれば温度の上昇に伴い放物線状に増加する。また、温度一定であれば圧力の増大に伴い加熱量は減少する。これは、Fig. 2.1.4 に示すように平衡反応率が、反応温度が高いほど低くなり、反応圧力が低いほど低くなるため、メチルシクロヘキサンを 1mol 生成するための原料の供給量が多くなるためと考えられる。各圧力一定条件で最も低い加熱量は 58~75kJ/mol である。反応熱は反応温度の上昇に伴い若干減少するが約 213kJ/mol の発熱となる。ここで、反応熱は加熱量に対して 3~4 倍と非常に大きく、反応熱を効率よく除去しなければ、反応温度が上昇し、平衡反応率が低下することが予測される。このため、水素添加反応では反応熱の効率的な除去が非常に重要である。

また、実際のプロセスでは反応場における水素不足による反応抑制を防ぐために、水素を化学量論比(トルエン供給量の 3 倍)以上に投入する。そこで、水素供給量をパラメータとして、平衡反応率と反応温度まで上昇させるために必要な加熱量を算出した。反応圧力は 0.5MPa とし、水素供給量はトルエン供給量の 4 倍~10 倍とした。その結果を Fig. 2.1.6、Fig. 2.1.7 に示す。Fig. 2.1.6 に示すように、水素供給量の増加に伴い平衡反応率が増大する。トルエン供給量の 3 倍(化学量論比)の場合、250℃で平衡反応率は 90%であるが、トルエン供給量の 4 倍(化学量論比の 1.3 倍)の場合、250℃で 99%であり、少量の水素でも十分な効果が得られる。水素の供給量をさらに増加させる(トルエン供給量の 10 倍(化学量論比の 3.3 倍))と、300℃程度の高温で水素添加の効果が有利になる。しかし、水素供給量の増加に伴い顕熱が増加する。水素の供給量は平衡反応率を向上させるため有効な手段であるが、その供給量はトルエン供給量の 4 倍(化学量論比の 1.3 倍)程度が適していると考えられる。

以上のように、水素添加反応は低温、高圧が望ましい。水素を化学量論比より 1.3 倍程度多めに供給することで、高温でも高い反応率を得ることができる。

(b) 脱水素反応

脱水素反応について、水素添加反応と同様に反応温度と反応圧力をパラメータとして、反応温度まで上昇させるために必要な加熱量(顕熱+潜熱)、反応熱及び平衡反応率を算出した。平衡反応率の計算結果を Fig. 2.1.8 に、加熱量に関する計算結果を Fig. 2.1.9 に示す。Fig. 2.1.8 に示すように、平衡反応率は反応温度が高いほど高くなり、また、反応圧力が高いほど低くなる。0.1MPa では 300℃で平衡反応率が 96.3wt%、350℃で 99.9%であるが、0.5MPa まで圧力を上げると 300℃で 37.6%、350℃で 89.8%まで平衡反応率は減少する。加熱量は圧力一定であれば、温度の上昇に伴い減少し、ある温度で極小値をとり、緩やかに増加する。

また、一定温度においては、圧力が高くなると加熱量は増加し、温度が高くなるほど圧力の影響が小さくなる。これは、Fig. 2.1.8 に示すように平衡反応率が、反応温度が低いほど低くなり、また、反応圧力が高いほど低くなるため、トルエンを 1mol 生成するための原料の供給量が多くなるためと考えられる。圧力一定条件下で加熱量には極小値が存在し、そのときの平衡反応率は 95~98%、加熱量は 94~120kJ/mol である。このことは、平衡反応率が 100%の条件より、95~98%の条件のほうが熱効率が良くなることを示唆している。しかし、平衡反応率が低下すると分離・精製にかかる負荷が増大するため、分離・精製系も含めた検討が必要である。また、反応熱は反応温度の上昇により若干減少するが 1mol のトルエンを生成するために約 215kJ の吸熱となる。脱水素反応も水素添加反応と同様に反応熱が加熱量に対して大きいため、脱水素反応に伴う吸熱により反応場の温度が低下し、平衡反応率が低下することが予測される。このため、脱水素反応では、反応熱を効率的に触媒層に伝えることが重要である。

また、脱水素反応は、高温での触媒反応によりコークが析出し触媒性能が低下することが知られている⁽¹³⁾。コーク析出を抑制するために、原料（メチルシクロヘキサン）に水素を共存させて反応させる方法がある。しかし、水素を添加することにより、平衡反応率が下がることが予測されるため、水素共存による影響を評価した。反応圧力は 0.1MPa と 0.5MPa、水素の共存量はメチルシクロヘキサンと同量として、これまで同様に反応温度をパラメータとして反応温度における平衡反応率と反応温度まで上昇させるために必要な加熱量を算出した。その結果を Fig. 2.1.10、Fig. 2.1.11 に示す。水素共存の影響がわかるように、水素添加なしのグラフも併せて示した。Fig. 2.1.10 に示すように、水素非共存下で高い平衡反応率の条件（0.1MPa、300℃以上、0.5MPa、350℃以上）において、水素添加の影響が非常に小さいことがわかる（たとえば、0.1MPa、300℃で水素非共存下 96.4%、水素共存下 95.6%）。加熱量についても同様に、水素非共存下で高い平衡反応率の条件において水素添加の影響が小さい。

以上のように、脱水素反応は高温、低圧が望ましい。コーク析出を抑制させるための水素共存下で反応させる場合、水素非共存下で高い平衡反応率の条件（0.1MPa、300℃以上、0.5MPa、350℃以上）において共存水素の影響を小さくすることができる。

2.2 水素添加反応系に関する技術開発の現状

代表的な水素添加反応であるベンゼンからシクロヘキサンを製造するプロセスはすでに商用規模のプラントが稼働しており、技術的に成熟している。また、トルエンからメチルシクロヘキサンを製造するプロセスについては、実験室及び実証試験規模での研究開発が行われている。そこで、これらの商用プロセス、実証試験等について、機器構成、反応器型式及び運転条件などを調査し、プラント技術の現状を整理した。

2.2.1 水素添加反応の実用技術－シクロヘキサン製造商用プラント－

ベンゼンを水素化させてシクロヘキサンを製造するプロセスは、10万 t/y 規模の製造プラントが存在する。ベンゼンの水素添加反応は大きな発熱を伴い ($\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$)、また、反応温度が高くなると副反応が増加し、製品純度の低下、触媒劣化を引き起す。そのため、シクロヘキサンの製造工程では、多量に発生する反応熱を効率的に除去する方法が重要であり、また、反応物であるベンゼンと生成物であるシクロヘキサンは沸点差が小さく分離が難しいため、転化率を 100% に近づけることが重要とされている。効率的な反応熱の除去方法として、未反応の水素ガスを循環再利用する方法、生成したシクロヘキサンの一部を原料に混入し、その顕熱と潜熱により除熱する方法などプロセスを工夫する方法と、外部熱交換型の多管式固定床反応器の導入や触媒部に冷却コイルを導入する方法や液相で水素添加反応させて反応液を外部の熱交換器に強制循環して冷却する方法など反応器に工夫する方法が取られている。また、転化率を向上させるために、2 段の反応器を用いて 1 段目と 2 段目の反応条件を調整する方法も行われている。シクロヘキサンの製造方法として代表的なものを Table 2.2.1 に示す⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。これらのプロセスは、反応工程から 2 種類に分類できる。気相反応プロセスと液相反応プロセスである。気相反応は一般的な固定床型の触媒反応器であり、大型化に適していると言われており、液相反応は反応熱除去に優れている⁽¹⁷⁾。

2.2.2 水素添加反応の研究

水素添加反応に関して、北海道開発土木研究所（現在は独立行政法人土木研究所寒地土木研究所）では、バイオガスから水素を製造・貯蔵し、必要に応じて再生し、燃料電池により発電利用する一連システム（北海道別海町エネルギー自立型実験プラント）の実証研究⁽¹⁸⁻²¹⁾が行われた。また、(株)フレイン・エナジーでは、(財)国際環境技術移転研究センターで実施した「京都議定書目標達成産業技術開発促進事業」の中で、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの不安定な発電出力を利用して製造した水素を有機ハイドライドにより貯蔵する実証研究^(22, 23)が行われた。(財)石油産業活性化センター(JPEC)で実施した将来型燃料高度利用研究開発製油所「有機ハイドライドを利用したオフサイト水素供給要素技術開発」^(16, 24)、及び、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)で実施した水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発「過熱液膜方式デカリン/ナフタレン系水素貯蔵技術の開発」⁽¹⁷⁾の中で、副生水素を対象とした触媒や常圧進行型水素添加反応触媒に関する基礎研究が行われた。以下に詳細を述べる。

(1)北海道別海町エネルギー自立型実験プラントでの実証試験⁽¹⁸⁻²¹⁾

寒地土木研究所の北海道別海町エネルギー自立型実験プラントでは、バイオガスから製造した水素を水素添加反応により有機ハイドライドとして貯蔵する。そして、有機ハイドライドから脱水素反応により水素を取り出し、その水素を利用して燃料電池により発電を行う。有機ハイドライドは、北海道の気候(積雪寒冷地で冬季の気温が -20°C 以下になる)を考慮し、 80°C 以下で固化するナフタレンや 5°C 以下で固化するベンゼンやシクロヘキサンを使用すると配管閉塞の可能性があるため、 -90°C 以下でも固化しないトルエン-メチルシクロヘキサン系が選択された。

当該実証試験のうち水素を貯蔵する水素添加反応工程のフローシートを Fig.2.2.1 に示す。水素添加反応器は Wet-dry 多相式反応器を採用しており、10wt%Pt/活性炭織布触媒を表面に貼り付けたプレートヒータが内部に設置されている。水素を反応器内に導入して、触媒上にトルエンを噴霧(供給)することでメチルシクロヘキサンが生成される。この方式は、インジェクタ噴霧多相反応方式と呼ばれており、従来方式(固定床型)より反応を低圧で行うことができる利点を有する。また、Wet-dry 多相式反応器だけではメチルシクロヘキサンへの転化率が低いため、後段に固定床触媒反応器を設置し、未反応トルエンを反応させる。反応生成物であるメチルシクロヘキサンは冷却分離され、メチルシクロヘキサン回収タンクに貯留される。水素添加反応器を Fig. 2.2.2、に、触媒の外観を Fig. 2.2.3 に、反応器仕様を Table 2.2.2 に示す。また、固定床触媒反応器の触媒について、Ni 系、Pt 系、Ru 系の触媒 18 種類について探索が行われ、メチルシクロヘキサンへの転化率が高く、シクロヘキサン、ベンゼン、ペンタン、ヘキサンなどの副生成物の発生が少ない触媒として、0.5%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が選定された。選定された触媒を使用して Table 2.2.3 の条件で実証試験を行い、約 $35\text{Nm}^3/\text{day}$ ($1.46\text{Nm}^3/\text{h}$) の水素がトルエンに添加され、生成物のメチルシクロヘキサン濃度は 95.7vol%、トルエン濃度が 4.3vol%であり、他の副生物は検出されず、転化率は 91%であった。原料中にメチルシクロヘキサンが含まれているが、これは水素添加反応熱による温度上昇を抑えるために混入されている⁽¹⁹⁾。

(2)フレイン・エナジーによる取り組み^(22, 23)

(株)フレイン・エナジーは、国際環境技術移転研究センターの「京都議定書目標達成産業技術開発促進事業」の中で、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの不安定な発電出力に対し、有機ハイドライド法を用いて安定に水素を貯蔵する実証研究を行った⁽²³⁾。具体的には、太陽光発電、風力発電により得られる不安定な電気で水を電気分解し、発生した水素を有機ハイドライド(トルエン-メチルシクロヘキサン系)を用いて貯蔵する試験を行った。試験装置は $1\text{Nm}^3/\text{h}$ 規模の水素添加反応システムであり、未反応の水素を循環再利用し、さらに、原料トルエン中に反応生成物であるメチルシクロヘキサンを混入し、水素添加反応による発熱量を抑制し、適切な反応温度が維持できるように工夫した。また、不安定な水素供給に対して、水素添加反応システムの前段にバッファータンクを設置し、反応圧力、水素添加量を一定に保つ工夫が行われた。触媒は 0.5wt%Pt/ Al_2O_3 のタブレット触媒を使用し、反応条件は、圧力 0.7MPaG 、触媒部平均温度 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、液空間速度 $\text{LHSV}=2.7/\text{h}$ の条件で試験を

行い、平衡濃度にほぼ等しい 98.5mol%の反応生成物を得ることができ、反応圧力などを一定に保つ制御システムの健全性が実証された。また、転化率を 85%に維持できる反応温度において触媒の寿命評価を行い、2,000h 以上においても顕著な触媒活性の低下は観察されなかった。また、(株)フレイン・エナジーは、Fig.2.2.4 に示す水素添加反応システムを開発した。反応温度は 180℃～200℃、反応圧力は 0.7MPaG、製品濃度は 95%以上であり、水素貯蔵規模は 1～30Nm³/h 規模であり、大容量化にも対応できる⁽²²⁾。

(3) JPEC 将来型燃料高度利用研究開発による「有機ハイドライドを利用したオフサイト水素供給要素技術開発」^(16, 24)

この事業では、製油所副生水素ガス（水素純度 80%以下）を用いた有機ハイドライドによる水素貯蔵法（トルエン-メチルシクロヘキサン系）の触媒研究が行われた。副生水素ガスには、メタン、エチレン、プロピレン及び硫化水素などの不純物が含まれているため、それら不純物が水素添加反応に及ぼす影響を評価した。触媒は Pd-Pt/Al₂O₃ のバイメタル触媒 (Pd/Pt-4/1（原子比）) を使用した。不純物の影響について評価した結果、炭化水素（飽和炭化水素（メタン）と不飽和炭化水素（エチレン、プロピレン）) は水素添加反応に影響を与えず、水素分圧が 0.15～0.3MPa と低い条件でも高い転化率と選択性が得られた。しかし、硫化水素の影響を濃度 10ppm～100ppm の間で検討したところ、低温・低圧では触媒が失活した。ただし、圧力、温度を高くすれば触媒活性が回復した。系内に導入する硫化水素の濃度が低いほど転化率が高く、劣化が少なくなることが認められた。水素濃度を 50%、80%として、メタンとエタンを 3：2 の割合で混入し、硫化水素 5ppm 含む副生水素のモデルガスについて触媒性能を評価した結果、水素分圧を高く、かつ、空間速度を低く設定することで 95%以上の高い転化率を得られた。より高い転化率を得るためには、副生水素ガス中の硫化水素などの触媒被毒物質を低減し、さらに、水素純度（分圧）を高くすることが必要であると報告されている。

(4) NEDO 水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発による「過熱液膜方式デカリン／ナフタレン系水素貯蔵技術の開発」⁽¹⁷⁾

この事業では、常圧で進行するパルス式のトルエン水素化反応システムの検討が行われた。現行の水素添加反応プロセスは、気相法、液相法、または、両者の直列法があり、触媒は Ni あるいは Pt 系が用いられ、10～30 気圧の高純度水素を 160～250℃に加熱し、収率 99%を得るのが一般的なプロセスである。気相法固定床は大規模生産に向き、液相法スラリー床は水素化反応熱除去に優れているとされる。いずれも加圧水素が用いられ、装置の水素圧が高いほど、液相法では水素溶解量が増し、気相法を含めて反応速度は向上し、金属触媒にとっては炭素質析出に由来する劣化を抑える効果がある。常圧で進行する連続水素添加反応は、生産規模の大小を問わず望まれてきたシステムであり、連続供給する液相炭化水素と担体炭素上を移動する水素スピルオーバー現象を組合せた新規の常圧水素化反応システムの検討を行った。水素スピルオーバーとは、水素分子の解離サイトと解離水素の受容サイトがセットになって、固体表面上を大量の水素が出入りする現象である。触媒は高表面積活性炭繊維布

担持金属パラジウム触媒(5wt%)を使用した。外部加熱温度 130～150℃、パルス間隔 5～10min においてパルス式連続トルエン水素化反応試験を行い、メチルシクロヘキサン転化率は 20～40%程度であった。比較的低い転化率であるが、新規の触媒反応器の可能性が示唆された。

2.2.3 技術課題

技術的課題としては、触媒の貴金属使用量を低減するための代替触媒の開発、大きな発熱反応を伴う水素添加反応熱の除熱及びその有効利用、トルエン-メチルシクロヘキサン系での大規模実証試験である。

2.3 脱水素反応系に関する技術開発の現状

脱水素反応は実験室・実証試験規模の研究開発が行われている。特に、触媒、水素分離膜、新規の触媒反応器、効率的な熱供給方法などの研究が行われている。これらの実証試験、基礎研究について調査し、プラント機器構成、反応器型式及び運転条件などを整理した。

2.3.1 脱水素反応の研究

脱水素反応に関して、北海道別海町エネルギー自立型実験プラントでバイオガスから製造した水素を貯蔵した有機ハイドライドから、水素を回収する実証試験⁽¹⁸⁻²¹⁾が行われた。JPECで実施した将来型燃料高度利用研究開発の中で、「有機ハイドライドを利用したオフサイト水素供給要素技術開発」^(16, 24)において固定床脱水素反応器の研究開発、「有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発」^(8, 25-29)、「有機ハイドライドからの高純度水素製造技術開発」⁽³⁰⁾においてマイクロリアクターと膜分離を組み合わせた脱水素反応器に関する研究が行われた。NEDOで実施した水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発の中で、「過熱液膜方式デカリン/ナフタレン系水素貯蔵技術の開発」⁽¹⁷⁾において過熱液膜型脱水素反応方式に関する研究開発、「アラネート系およびシクロヘキサン系水素貯蔵材料の特性向上研究」⁽³¹⁾においてメンブレンリアクター方式脱水素反応器の研究開発が行われた。(株)フレイン・エナジーでは、アルミニウムを陽極酸化したアルマイト面に白金などの活性金属を担持した熱交換型触媒反応器の研究開発が行われた⁽²²⁾。また、千代田化工建設株式会社は白金ナノ粒子を担持した高効率（水素選択率：約 99%）、長寿命の脱水素触媒の開発に成功している⁽¹³⁾。以下に詳細を述べる。

(1) 北海道別海町エネルギー自立型実験プラント⁽¹⁸⁻²¹⁾

北海道別海町エネルギー自立型実験プラントでは、2.2.2 で述べたように有機ハイドライドとしてトルエン-メチルシクロヘキサン系を使用し、トルエンの水素添加反応によりメチルシクロヘキサンを生成し、メチルシクロヘキサンの脱水素反応により水素を再生する実証試験を実施した⁽¹⁸⁻²¹⁾。実証試験の脱水素反応工程のフローシートを Fig.2.3.1 に示す。脱水素反応器は水素添加反応器と同様に Wet-dry 多相式反応器であり、10wt%Pt/活性炭織布触媒を表面に貼り付けたプレートヒータが内部に設置されており、触媒上に間欠的にメチルシクロヘキサンが噴霧供給され、トルエンと水素に分解される。分解後のトルエンと水素は冷却分離される。脱水素反応器の外観を Fig.2.3.2 に、脱水素反応器の仕様を Table 2.3.1 に示す。本反応器を用いて、メチルシクロヘキサンの空間速度 65h^{-1} 、触媒温度 $225\sim 325^\circ\text{C}$ における転化率、副生物生成について調査した。その結果、温度上昇に伴い転化率は増加し、 325°C で最大 85%の転化率を示した。副生物として気相中に 3ppm のメタンと 0.1%のベンゼンが検出された。ベンゼンもトルエンと同様に芳香族化合物であるため 0.1%程度の濃度であれば反応への影響はほとんどないが、凝固点が $5\sim 6^\circ\text{C}$ であるベンゼンの濃度がリサイクルごとに上昇するのは好ましくない。ベンゼン量が少なく、かつ 70%程度の転化率が得られる 300°C 程度が最適温度であると報告されている^(20, 21)。

(2)フレイン・エナジーによる取り組み

(株)フレイン・エナジーは、Fig. 2.3.3 に示す水素供給システムを開発した⁽²²⁾。このシステムでは、メチルシクロヘキサンの脱水素に必要な反応熱を、生成物であるトルエンを燃焼させることで供給する。脱水素反応器は加熱面にアルミニウムを陽極酸化した多孔質アルマイトを使用し、表面に Pt 触媒が担持されている。加熱面に直接触媒が担持されることで熱の供給速度が速く、反応場の温度低下を防ぐことができ、反応を急速に行うことができるメリットを有する。反応温度は 300°C~350°C、反応圧力は 0.1MPaG、水素供給規模は 1~30Nm³/h 規模であり、大容量化も対応できる。また、車載用のオンボード水素供給システムの開発も行われており、1,200cc クラスのエンジンシステムに組み込み、有機ハイドライド水素自動車の実証試験が実施され、燃費が 30%向上し、二酸化炭素排出量も 30%削減できたと報告されている⁽²²⁾。

(3)JPEC 将来型燃料高度利用研究開発による「有機ハイドライドを利用したオフサイト水素供給要素技術開発」^(16, 24)

この事業では、(a)脱水素反応転化率の向上に向けた触媒反応性に関する研究、(b)PSA より高い水素回収率の水素精製法の検討、及び、(c)有機ハイドライドの循環再利用による課題の評価、が行われた。

(a)脱水素反応転化率の向上に向けた触媒反応性に関する研究

水素ステーションにおける有機ハイドライドを用いた水素供給システムを考慮し、ガスエンジンや SOFC などがステーション内に設置されると仮定して、その排熱を熱風として取り出し脱水素反応の吸熱反応に利用するシステムの検討が行われた。熱風加熱式の脱水素反応器の触媒反応特性を把握するために、1Nm³/h 規模の熱風加熱式脱水素反応器を製作した。Fig. 2.3.4 に装置概略図、Fig. 2.3.5 に外観写真を示す。脱水素反応器は多管式固定床反応器であり、外径 25.4mm の反応管が 7 本挿入されている。脱水素反応器上部にあるくぼみにより反応器の伸びを吸収する。触媒は、1mm 球形の 0.5wt%-Pt/Al₂O₃ 触媒を使用した。本装置を用いて、反応圧力、液空間速度 (LHSV : 1 時間当たりの原料供給量の触媒充填容積に対する比)、共存水素/オイル比、熱風入口温度、熱風量などの影響を検討した。その結果を Table 2.3.2 に示す。反応圧力が高いほど転化率が低下する。これは、メチルシクロヘキサンの脱水素反応が生成側で分子数が増加するためである。次に、LHSV が増加するに従い、メチルシクロヘキサン転化率は減少する。また、脱水素反応に水素を共存させることで触媒劣化を抑制できることが知られているが、共存水素が 0.5~2.0mol/mol-MCH の範囲では、転化率に明瞭な変化はなかった。熱風入口温度の上昇に伴い、メチルシクロヘキサン転化率は向上したが、熱風入口温度が 450°C 以上では明確な転化率の向上は認められなかった。これら結果を取りまとめ、新たなメチルシクロヘキサン脱水素反応速度式を提案した。さらに、触媒の劣化具合を確認するために、試験後の触媒の組成分析を行ったところ炭素質の堆積が認められた。これは、副反応による炭素質の生成・蓄積である。Pt の移動・凝集などのシンタリングは認められなかった。

(b) PSA より高い水素回収率の水素精製法の検討

燃料電池に供給する水素は 99.99%以上の純度が求められる。そのため、生成水素中に含まれる未反応のメチルシクロヘキサンや生成物のトルエン蒸気、脱水素反応の副生物である微量のメタンやベンゼンなどの不純物除去が必要である。まず、有機ハイドライド方式水素ステーションを想定した現状建設可能なシステムについて、水素貯蔵率、機器コスト、所要電力量の検討を行った。検討条件は、水素供給規模：500Nm³/h、6,500Nm³/day（13 時間稼働）、供給水素：40MPa、99.999%純度、脱水素反応器出口圧力：0.3MPa、MCH 転嫁率：95.0%、トルエン選択率：99.9%である。供給圧力が 40MPaであることを考慮し、反応器出口圧力 0.3MPa から 2 段階で昇圧し、1 段目の昇圧によって気液平衡が液側にシフトすることを利用して気液分離を行うことが有利と考え、Fig. 2.3.6 に示す精製システムを検討した。精製工程は、現行設置可能な PSA、TSA、およびオフサイトで吸着剤を再生する方法を選択した。評価結果を Table 2.3.3 に示す。ここで、機器コストは圧縮機と精製装置のコストを概略検討した結果で比較し、吸着塔のケースを 1 とした相対値で表している。機器コストは PSA に比べ、TSA と吸着塔オフサイト再生方式が安価である。所要電力も PSA に比べ、TSA と吸着塔オフサイト再生方式が安価であり、低いランニングコストが期待できる。ただし、オフサイト再生方式は再生設備が別途必要となるほか、吸着塔を週 1 回程度交換するための交換コスト、輸送費が追加で発生する。以上より、現状設置できる精製システムで、安価な機器コスト、ランニングコスト、高い水素回収率となる方法として、1 段目の圧縮工程の後に、TSA または吸着塔オフサイト再生方式による精製を行い、99.999%の高純度水素とした後に、40MPa に昇圧する方法を提案した。

また、新規水素精製方法として Pd-Cu 系水素分離膜による水素精製方法を検討した。Pd-Cu 系水素分離膜に対して脱水素反応後のガスに対する透過性能の評価を行った。メチルシクロヘキサン転化率約 90%の脱水素ガスに対して、プロセス圧力 0.5MPaG、分離膜温度 350°C の条件で水素純度 99.95%を示し、水素回収率 94.6%と高い値が得られた。さらに、240 時間にわたる DSS(Daily Start and Stop)運転中にも、水素回収率や透過ガス水素純度の低下は認められず、非常に高い安定性を有するものと考えられる。しかし、モジュール内ガスケット部等からのリークにより目標とする 99.99%には若干届かなかった。

上記検討をもとに、50Nm³/h 規模の水素製造設備の基本設計を行った。50Nm³/h 規模の水素製造設備のフロー図を Fig. 2.3.7 に、フローの設計条件を Table 2.3.4 に、主要ストリームの物質収支を Table 2.3.5 に示す。水素精製工程は 1 台目の圧縮機と 2 台目の圧縮機との間に TSA 方式による吸着分離システムを導入した。脱水素装置から得られた水素を 1 台目の圧縮機により昇圧することで、不純物である炭化水素が液化し、水素純度が高くなるため精製負荷が低減できる。しかし、高圧仕様の機器が必要となるためコスト面での配慮が必要となる。TSA 精製システムの特徴として、PSA 方式と異なり、吸着材の破過直前まで利用することができるため、再生頻度が少なくパージによる製品水素および回収トルエンのロスが少ない。また、吸着塔では、水素(99.8%)以外に、トルエン(1,300ppm)、MCH(230ppm)、メタン(170ppm)、ジメチルシクロペンタン(20ppm)、ベンゼン(5ppm)、シクロヘキサン(3ppm)を含むため、最も吸着分離が困難なメタンの濃度を 10ppm 以下とする吸着材の接触

時間と流量から吸着塔のサイズが決定される。主要機器の仕様を以下に示す。

(i) 脱水素反応器 R1 (Fig. 2.3.8)

型式 : 多管式熱交換反応器
 材質 : SUS316
 反応管本数 : 140 本
 反応管面積 : 19m²

(ii) 熱交換器 E2 (Fig. 2.3.9)

型式 : 多管式熱交換器
 材質 : SUS316
 反応管本数 : 43 本
 反応管面積 : 6.1m²

(iii) TSA 方式吸着塔 D1、D2 (Fig. 2.3.10)

材質 : 本体 STPG370、内管 SS400
 仕様 : 高圧ガス特定設備
 設計温度 : 250°C
 設計圧力 : 6.0MPaG

(c)有機ハイドライドの循環再利用による課題の評価

有機ハイドライド水素貯蔵・供給システムでは、トルエン、メチルシクロヘキサンなど芳香族化合物をリサイクル使用するため、それぞれの反応工程で生成した不純物（副生物）が蓄積し、反応に何らかの影響を及ぼす可能性がある。そこで、実際に水素化・脱水素リサイクル実験を行い、不純物の蓄積挙動を調査したところ、以下の4つの不純物生成経路が示唆された。(Fig. 2.3.11)

- A) 脱メチル反応によるベンゼンやメタンの生成
- B) 開環反応によるパラフィン類の生成
- C) 6員環から5員環への異性化反応によるシクロペンタン類の生成
- D) 二量化反応によるアルキルビフェニル類の生成

これら不純物の反応への影響を評価するためにトルエン、メチルシクロヘキサンに不純物を添加し、転化率への影響を調査した。その結果、脱水素反応では開環物、異性化物、二量化物が増加してもメチルシクロヘキサンの転化率に大きな変化は見られなかった。一方で水素化反応では、脱メチル物、開環物が増加してもトルエン転化率に変化は見られなかったが、異性化物のエチルシクロペンタンと二量化物のジメチルビフェニルの増加でトルエンの水素化転化率が低下した。特に、ジメチルビフェニル類の増加は転化率を大きく低下させるため、二量化物の生成を抑える、もしくは、二量化物を取り除くなどの対策が必要である。

(4)JPEC 将来型燃料高度利用研究開発による「有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究」(8, 25-29) 「有機ハイドライドからの高純度水素製造技術開発」(30)

これらの事業では、熱交換型触媒を使用したマイクロリアクターと膜分離反応器を組み合わせた水素発生システムの研究開発が行われた。「有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究」では特に有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発が行われ、「有機ハイドライドからの高純度水素製造技術開発」では、その技術を活用して水素ステーションに適用できる小型水素発生システムの研究開発が行われた。

このシステムの特徴は、水素分離膜を適用することで生成した水素を分離・回収し、高い転化率で高純度の水素を供給できる点である。さらに、脱水素反応の大きな吸熱反応熱を迅速に供給するために、小型で高速熱供給が期待できるマイクロリアクターシステムを採用した。マイクロリアクターは、数 μm から数百 μm 程度のマイクロ空間内の現象を利用した反応装置であり、単位体積当たりの表面積が大きく、境膜が薄く伝熱速度を大きくすることが可能である。加えて、スケールアップを考慮し、ユニット化可能な装置を検討した。これらを踏まえ、Fig. 2.3.12に示すような触媒プレート、水素分離膜、水素流路から構成されるマイクロリアクターの研究開発を行った。触媒プレートには高い熱伝導率を有するアルミニウム基板を採用し、基板上にマイクロ流路を形成する。触媒は、アルミニウム基板の陽極酸化処理により形成した多孔質なアルマイト面にPt触媒を担持した熱交換型触媒を採用した。水素分離膜は、水素透過性、耐水素脆化性を考慮し、Pd-Ag箔を使用した。水素流路は接合・積層化を考慮し、異種金属を避け、触媒プレートと同じ材質であるアルミニウムを使用した。これらでマイクロリアクターの1ユニットを構成し、積層することでマイクロリアクターモジュールとする。

マイクロリアクターの製作では、陽極酸化法を利用した触媒プレートの製造方法の最適化、触媒プレートと水素分離膜の接合方法（摩擦攪拌接合法）の最適化を行った。試作したマイクロリアクターユニットをFig. 2.3.13に示す。また、メチルシクロヘキサンの脱水素反応触媒として、2mass%のPt触媒、Pd触媒、Ni触媒と50mass%のNi触媒について、反応温度350°C、反応圧力1bar、LHSV=3~10h⁻¹、H₂/MCH比=0.3の条件で評価した。その結果、Pt触媒が最も活性が高く、トルエン選択性も高いことが示された。しかし、水素分離膜と組み合わせた場合、白金触媒に含まれる微量の塩素が水素分離膜を劣化させることが分かった。そこで、塩素フリーの白金触媒担持方法を検討し、原料に塩化白金酸の代わりに、白金化合物Aを使用することで水素分離膜の劣化が抑制された。さらに、触媒活性を向上させる第3成分の存在も見出した。また、Pt触媒を使用したメチルシクロヘキサンの脱水素反応時にはコーク生成により触媒活性が劣化しやすいことが知られている⁽¹³⁾ので、メチルシクロヘキサンにアルコール（メタノール、エタノール、2-プロパノール）または水素の添加による触媒活性の劣化抑制効果を評価した。その結果、水素、2-プロパノールは触媒活性の劣化を抑制でき、さらに2-プロパノールについては触媒活性向上効果の可能性も認められた。エタノールは比較的小さいが触媒活性劣化を抑制できることが示された。メタノールは活性を著しく低下させ、触媒毒になることが示めされた(8, 25-29)。

上記検討の結果を踏まえて、0.15Nm³/h級（目標の1/100）の4層積層マイクロリアクタ

一を試作した (Fig. 2.3.14)。試作したマイクロリアクターは長さ 320mm×幅 80mm×厚み 15mm(384ml)であり、15mm の厚みの中に、4 層の触媒層、4 層の水素分離膜、4 層の水素流路および加熱用の高温ガス流路が含まれている。試作したマイクロリアクターの性能評価を実施したところ、LHSV=4.1~6.9 h⁻¹ (メチルシクロヘキサン流量: 2.3~3.9ml/min) では転化率は 90%以上となる良好な結果が得られた。また、LHSV を上げて水素発生量を増大させる実験を実施したところ、LHSV=21 h⁻¹ (メチルシクロヘキサン流量: 11.8ml/min) で、転化率は 61%であったが、水素発生量は 3.9L/min に達した。マイクロリアクターに使用したプレート型脱水素触媒の劣化原因を調査するために、300°Cで約 200h 使用した後のリアクターを分解し、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により分析した。その結果、プレート触媒の中央部では 23.9%のコーク生成が確認された。白金粒子径は 3nm 以下であり、使用前とほとんど変わらず、白金の凝集は認められなかったことより、触媒劣化の原因はコーク質の析出と考えられる。耐久性を向上させるために、コーク生成の抑制と発生したコークの除去を検討した。コークの除去方法は焼成による触媒再生方法が有効であるため、焼成温度 (300~450°C) によるコーク除去と白金の凝集状況を評価した。その結果、白金凝集抑制という観点から焼成温度は 350°C以下が適していることが示された。また、コーク生成の抑制は、K、La、Ce などの第二成分の添加を検討したところ、明確な効果は得られなかった。これらの結果をもとに、LHSV=3.0h⁻¹、常圧、水素共存条件(20%)で運転し、運転中に 300°C×1h の焼成を行い、焼成による触媒再生方法の有効性を検討した。その結果、Fig. 2.3.15 に示すように水素共存条件下でも触媒活性が徐々に劣化しているが、300°C×1h の焼成により、触媒活性が回復することが認められた。焼成後の劣化傾向はほとんど変わっていないことから、触媒再生方法としての有効性が示された⁽³⁰⁾。

また、水素分離膜としてアモルファスシリカ膜の検討が行われた。有機ハイドライド脱水素膜反応器用のアモルファスシリカ膜として、TMOS (テトラメトキシシラン)、PTMS (フェニルトリメトキシシラン)、DMDPS (ジメトキシジフェニルシラン) を原料としたシリカ膜の検討を行い、細孔径が大きく、水素選択透過性が高い DMDPS を原料としたシリカ膜を選定した。選定した DMDPS 膜を使用して水素透過試験を実施したところ、転化率は平衡転化率より若干向上したが、水素の引き抜き効果がまだ小さいため、更なる高性能の水素分離膜が必要である。

(5) NEDO 水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発による「過熱液膜方式デカリン/ナフタレン系水素貯蔵技術の開発」⁽¹⁷⁾

この事業では、過熱液膜型脱水素触媒反応方式による脱水素反応器の研究開発が行われた。過熱液膜型脱水素触媒反応方式とは、沸騰加熱時に液相側に生じる沸点よりも高温の伝熱境膜 (過熱領域) に固体触媒を置き、それを少量の液で湿潤させることで、生成した水素、芳香族炭化水素、水素化芳香族を含む気泡が薄い液膜を平衡に達する暇もなく通り抜け、気相へ生成物リッチなガスを放出する反応方式である。このような過熱液膜状態では、脱水素反応は平衡転化率を超えて進行する。過熱液膜状態の特徴として、メチルシクロヘキサンやデカリンから水素を発生させる吸熱反応は平衡支配でなく速度支配で進行するため、加熱源

の廃熱温度は 300°C以下でよく、激しく発泡しつつ進む液相での脱水素反応なら、炭素質沈積由来の触媒劣化を避けることができる。

加熱液膜型のメチルシクロヘキサン脱水素反応について、回分系と連続系での触媒反応試験を実施し、300°C以下の熱でも十分に脱水素反応が可能であることが示された。この結果をもとに、加熱液膜型流通式脱水素反応器のモジュールタイプの反応装置(触媒層面積:10cm×20cm)を試作した。触媒は5wt%活性炭織布担持白金触媒を使用した。この反応器の概要図をFig. 2.3.16、詳細図をFig. 2.3.17、外観をFig. 2.3.18に示す。本反応システムの基本性能を得るために、反応モジュール1基について連続脱水素反応を行い、その性能評価を行った。基質供給前触媒層温度を210°C、245°C、285°C、330°C、基質供給速度を3 mmol/min (0.38mL/min.) から65 mmol/min (8.3mL/min.) まで変化させて、水素生成速度および転化率を評価した。その結果、Fig.2.3.19に示すように水素生成速度は基質供給速度の増加に対して一度増加して最大値に達した後に減少する。一方で、転化率は基質供給速度の増加に従って一様に低下する傾向が得られた。また、反応及び蒸発に使われる熱と装置に供給される熱の比として定義した熱利用率と基質供給速度の間に相関関係があることを見出し、この相関関係を用いることで、モジュール反応器に与える供給熱を決めれば最大水素生成速度ならびにその速度を与える基質供給速度を予測できることを明らかにした。

(6) NEDO 水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発による「アラネート系およびシクロヘキサン系水素貯蔵材料の特性向上研究」⁽³¹⁾

この事業では、メンブレンリアクター型の脱水素反応器の研究開発が行われた。反応により生成する水素を、パラジウム系を代表とする水素透過性金属膜で連続的に分離することで、平衡の制約から解放して1回の操作で高い転化率が得られる。同時に、高純度水素が得られるため、それ以上の精製純化処理をする必要もなく直接利用できる利点も有する。有機ハイドライドはベンゼン-シクロヘキサン系を対象としている。1Nm³-H₂/h 級水素供給システムの開発に向けて、メンブレンリアクター型モジュール反応器の設計・製作(1~2L-H₂/min)、全体プロセス設計に必要なプロセス物性データの取得、分離膜の信頼性と耐久性の確認及び反応温度、反応圧力、透過圧力などの反応条件の検討を行い、メンブレンリアクター型脱水素反応システムの実用化の可能性を評価した。これらの試験と並行して膜の水素透過性能に及ぼす共存ガスの影響、混合された有機化合物の水素溶解度、固液平衡関係の把握、水素中に微量の有機物質が混入した場合の除去法、等諸因子の計算科学的解析を行った。

メンブレンリアクター型脱水素反応器の水素分離膜としてパラジウム系を代表とする水素透過性金属分離膜を採用した。パラジウム薄膜の製膜は気相化学蒸着(CVD)法により行い、有効長さ150mmのアルミナ支持体に対して、厚み3μmのパラジウム層が形成できることを確認した。Fig. 2.3.20に示す1wt%白金担持ペレット型アルミナ触媒を用いた単管式メンブレンリアクターを製作し、メンブレンリアクターの性能を評価した。試験条件は、反応温度(恒温槽温度)300°C、反応圧力3bar、透過側圧力0.1~1bar、シクロヘキサン流量161~321μml/min(100~200cc-H₂/min)である。反応温度300°C、原料供給速度161μml/minの場合の試験結果をFig. 2.3.21、Fig. 2.3.22に示す。膜分離により平衡転化率を超えた転化

率を得ることができ、透過側圧力を減少させることによって、水素回収量が増大することがわかった。次に、6本のメンブレンリアクターを備えた多管式メンブレンリアクターモジュールを製作した。メンブレンリアクターの概要図を Fig. 2.3.23、外観写真を Fig. 2.3.24 に示す。装置能力は、水素生成量 1NL/min とし、反応温度 250~320°C、シクロヘキサン供給圧力 0.1MPaG~0.9MPaG、被透過ガス圧力 0.1MPaG~0.9MPaG とし、透過ガス圧力は -90kPaG 程度まで吸引した。本装置を用いてシクロヘキサンによる脱水素反応試験を実施した。その結果、300°C、非透過側 0.1MPaG、供給量約 2.1NL/min のとき、Fig. 2.3.25 に示すように透過側の圧力を負圧にすることで、水素回収量が増加し、最大の水素回収量は約 0.7NL/min であった。反応温度を 320°C まで上昇したが、最大の水素回収量は約 0.8NL/min であった。さらに、非透過側の圧力 0.1~0.2MPaG 変化させたが、最大水素回収量は約 0.8NL/min と変化しなかった。これは、反応圧力を上げることで水素分圧を上げることができるが、平衡転化率が低下してしまうため、水素回収量が変わらなかったと考えられる。また、シクロヘキサンの供給量を変化させた試験を行ったが、供給量の増加に伴い、触媒層の温度が低下することにより転化率が低下し、水素回収量も低下した。本装置を用いて約 1 か月（720 時間）の連続運転を行ったところ、安定した転化率が得られ、膜の劣化、損傷のないことを確認できた。

水素の貯蔵システムに必要な熱物性データの拡充を行った。特に、ベンゼン+メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン+トルエン、(ベンゼン+トルエン) + (シクロヘキサン+メチルシクロヘキサン) に対して、水素溶解度を 303.15K において圧力 1.077~4.580MPa の範囲で測定し、その推算法を確立した。また、ベンゼン+トルエン、シクロヘキサン+メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン+trans-デカヒドロナフタレン、シクロヘキサン+トルエン、[ベンゼン+トルエン]+[シクロヘキサン+メチルシクロヘキサン]について固液平衡関係を測定した。

2.3.2 技術課題

技術的課題としては、触媒の貴金属使用量を低減するための代替触媒の開発、コーク析出の抑制のために触媒へ添加する第二、第三物質の調査、水素純度を向上させる水素分離膜などの精製技術の開発、リサイクル使用を考慮した際の不純物生成の抑制と除去、水素ステーションを考慮した際の排熱を有効利用するシステムの高効率化が考えられる。さらに、分離膜などの新規技術の実用化に向けては、大型化技術及びその実証試験が必要と考えられる。

3. 水素貯蔵・供給システムの概念検討

本章では、水素貯蔵技術の有力候補である有機ハイドライド法を用いて、高温ガス炉の核熱を利用して熱化学法 IS プロセスにより製造した水素を貯蔵し、必要な供給サイトで水素を供給するシステムについて、その概念仕様を検討した。以下に検討方針、結果等について述べる。

3.1 検討方針

本システムは、IS プロセスで製造した大量の水素を有機ハイドライドとして貯蔵するためのシステムと有機ハイドライドとして貯蔵した水素を圧縮水素ガスとして燃料電池自動車等の水素ユーザーに供給するためのシステムから構成される。2 章で述べたように、各システム技術は、実用段階にあり、現在、経済性、耐久性等の向上に向けた触媒等の研究が進められている。

そこで、有機ハイドライドの特徴（高エネルギー貯蔵密度、安全性、社会的受容性等）を生かした、貯蔵・供給システムの早期開発を基本方針とする。具体的には下記の理念を具現化する。

(1) 早期実用化

- ・ 既往技術及びこれまでに開発された技術を極力利用したシステムの採用

(2) 投資リスクの低減

- ・ 投資リスクを考慮し、既存の化石燃料インフラの活用を想定

(3) 大量水素需要への適用性

- ・ 高温ガス炉 IS プロセス水素製造設備との接続性
- ・ スケールメリットのあるシステム構成

なお、本報では、水素源として、以下の VHTR-IS 水素製造システム⁽³²⁾を想定した。また、水素需要としては、運輸・民生分野の代表的な利用形態である燃料電池自動車や定置型燃料電池向けの中規模水素ステーション（300Nm³/h 規模⁽³³⁾）を想定した。

・ 水素製造方式

IS プロセス方式

・ 水素製造設備条件

- ・ 水素製造能力 85,400 Nm³/h 程度（純度 99.99%）
- ・ 圧力 運転条件 5.0 MPaG 以下
- ・ 温度 最高運転温度 880℃
- ・ 熱効率 50%

・ プラント運転条件

- ・ 原子炉熱出力 600MW
- ・ 稼働率 85%
- ・ 運転期間 40 年

3.2 主要機器の仕様の検討

上記検討方針に基づき、有機ハイドライドによる水素貯蔵・供給システムの物質フローダイアグラムを Fig.3.2.1 に示す。また、水素添加反応系システム及び脱水素反応系システムの機器構成を Fig.3.2.2、Fig3.2.3 にそれぞれ示す。併せて、水素貯蔵・供給システムの主要機器である水素添加反応器及び脱水素反応器の仕様検討を行った。運転条件等の仕様は、2.1～2.3 の技術調査を基に検討方針を考慮して決定した。

(1) 水素添加反応器

水素添加反応器は、トルエンと水素を触媒反応させることでメチルシクロヘキサンを生成する機器である。高温ガス炉 IS プロセス水素貯蔵・供給システムでは、トルエンを水素化し、メチルシクロヘキサンとすることで水素を貯蔵する。トルエンの水素化反応 $\Delta H = -205 \text{ kJ/mol}$ とベンゼンの水素添加反応熱 $\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$ はほぼ同じであることから、シクロヘキサン製造プラントと同様型式でメチルシクロヘキサンの製造が可能と考えられる。高温ガス炉 IS プロセス水素貯蔵・供給システム（85,400Nm³/h 規模）に適用できる型式としては、商用プラントで実績のある固定床型触媒反応器を採用した。ベンゼンからシクロヘキサンを製造するプロセスでは、これまでにシクロヘキサン生産量 10 万 t/y 規模（水素処理量約 10,000Nm³/h）の固定床型触媒反応器が稼働しており^(14,15)、概略寸法等の試算には、これをもとに約 10,000Nm³/h 規模の水素処理量を想定した。反応熱はスチームとして反応器外へ取り出す方法を採用した。触媒は、転化率が高く、副生成物が少ない Pt 系触媒を使用した。

型式	:	多管式固定床型触媒反応器
触媒	:	Pt/Al ₂ O ₃ (φ 3mm ペレット)
流体	:	H ₂ , C ₇ H ₈ , C ₇ H ₁₄
運転圧力	:	2.0 MPa
運転温度	:	200 °C
流量	:	[In] H ₂ 10,000 Nm ³ /h C ₇ H ₈ 13.8 ton/h [Out] C ₇ H ₈ 0.01 ton/h C ₇ H ₁₄ 14.6 ton/h
主要材質	:	SUS304
平衡反応率	:	99.2%
空間速度	:	2.0 h ⁻¹⁽²³⁾
伝熱面積	:	1257 m ²
概略寸法	:	胴部 外径 φ 2.8 m 内管 外径 φ 40 mm×長さ 10 m×1,000 本
触媒量	:	9 m ³
数量	:	9 基

(2) 脱水素反応器

脱水素反応器は、メチルシクロヘキサンを触媒反応させることでトルエンと水素を生成する機器である。高温ガス炉 IS プロセス水素貯蔵・供給システムでは、水素添加反応器で生成されたメチルシクロヘキサンを水素ステーションへ輸送し、ステーションにてメチルシクロヘキサンを脱水素反応することで水素を製造する。さまざまな型式の触媒反応器が提案されており、それらを Table 3.2.1 にまとめた。表に示すように多くの型式の触媒反応器の研究開発が行われているが、水素ステーションに設置可能な装置型式としては、実績が豊富で、かつ長寿命触媒が開発されている固定床型触媒反応器を採用した。概略寸法等の試算には、中規模水素ステーション（300Nm³/h 規模）の水素製造量を想定した。触媒は実証試験から Pt 系触媒が適していると考えられる。反応に必要な熱は SOFC などの排熱を利用する方法を採用した。

型式	:	多管式固定床型触媒反応器
触媒	:	Pt/Al ₂ O ₃ (φ 3mm ペレット)
流体	:	C ₇ H ₈ , H ₂ , C ₇ H ₁₄
運転圧力	:	0.3 MPa
運転温度	:	350 °C
流量	:	[In] C ₇ H ₁₄ 0.45 ton/h [Out] H ₂ 300 Nm ³ /h C ₇ H ₈ 0.41 ton/h C ₇ H ₁₄ 0.01 ton/h
主要材質	:	SUS304
平衡反応率	:	97.4%
空間速度	:	2.0 h ⁻¹⁽²⁴⁾
伝熱面積	:	98 m ²
概略寸法	:	胴部 外径 φ0.88 m 内管 外径 φ25 mm×長さ 5 m×250 本
触媒量	:	0.35 m ³
ステーション数	:	285 基

4. 結論

本報では、水素の貯蔵技術として有力な候補技術の一つである有機ハイドライド法を用いて、水素を製造サイトでメチルシクロヘキサンとして貯蔵し、そのメチルシクロヘキサンを水素ステーションへ輸送し、ステーションにて脱水素反応により水素を供給する高温ガス炉 IS プロセスの水素貯蔵・供給システムの機器構成、主要機器の仕様を決定し、システム概念案を作成した。商用高温ガス炉 (600MWth 水素製造量 85,400Nm³/h)を想定した場合、早期実現に向けて実績がある既存技術を積極的に活用すると、水素添加反応工程でこれまで実績のある水素処理量 10,000m³/h 規模の多管式固定床型触媒反応器 9 基、脱水素反応工程で水素ステーション 1 基当たりの水素供給量と想定される 300Nm³/h 規模の多管式固定床型触媒反応器を備えた 285 基の水素ステーションという機器構成となることを明らかにした。技術的課題としては、水素添加反応では、触媒の貴金属使用量を低減するための代替触媒の開発、大きな発熱反応を伴う水素添加反応熱の除熱及びその有効利用、トルエン-メチルシクロヘキサン系での大規模実証試験が挙げられ、脱水素反応については、排熱を有効利用するシステムの高効率化検討、触媒の貴金属使用量を低減するための代替触媒の開発、コーク析出の抑制のために触媒へ添加する第二、第三物質の調査、水素純度を向上させる水素分離膜などの精製技術の開発、リサイクル使用を考慮した際の不純物生成の抑制と除去が考えられる。

今後は、技術動向を注視しつつ、詳細な熱物質収支、エネルギー効率、経済性等について試算を行い、エネルギーシステム評価を進める予定である。

参考文献

- (1) S. Shiozawa et al. : “Overview of HTTR design features”, Nucl. Eng. Des., 233, pp.11-21 (2004).
- (2) S. Fujikawa, et al. : “Achievement of Reactor-Outlet Coolant Temperature of 950°C in HTTR”, J. Nucl. Sci. Technol., 41 [12], pp.1245-1254 (2004).
- (3) S. Kubo, et al. : “A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by thermochemical water-splitting Iodine-Sulfur process”, Nucl. Eng. Des., 233, pp.347-354 (2004).
- (4) A. Terada, et al. : “Development program of hydrogen production by thermo-chemical water splitting IS process,” Proceedings of 13th Int. Conf. Nucl. Eng., ICONE-13-50183, 16-20 May 2005, Beijing, China (2005).
- (5) 稲垣ら : “水素社会に向けた革新的水素サプライチェーン構想”, 化学工学会 第 75 年会講演要旨, P.203 (2010).
- (6) “よくわかる水素技術”, 日本工業出版編, p.80 (2008).
- (7) “水素利用技術集成 Vol.2～効率的な大量生産・CO₂フリー・安全管理～”, NTS 編, pp.9-27 (2005).
- (8) “水素利用技術集成 Vol.3～加速する実用化技術開発～”, NTS 編, pp.27-52 (2007).
- (9) 平成 17 年度 将来型燃料高度利用研究開発報告書“有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発①”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2005L-02 (2006)
- (10) 平成 20 年度 NEDO 成果報告書 “水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発 次世代技術開発・フィージビリティスタディ等 技術シナリオに関するフィージビリティスタディ等研究開発 水素キャリアに応じたフィージビリティスタディ”
- (11) “化学便覧”, 日本化学会編, (2004).
- (12) Perry, R.H, Don W. Green : “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook(7th Edition)”, McGraw-Hill, (1997).
- (13) 岡田佳巳, 他 : “有機ケミカルハイドライド法による水素貯蔵・輸送システム用脱水素触媒の開発”, 水素エネルギーシステム, 31(2), pp.8-13(2006)
- (14) “プロセスハンドブック Vol.1”, 石油学会編, (1973).
- (15) “石油化学プロセス”, 石油学会編, pp.94-98 (2001).
- (16) 平成 18 年度将来型燃料高度利用研究開発報告書 “有機ハイドライドを利用したオフサイト水素供給要素技術開発”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2006L-01 (2007)
- (17) 水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発 “過熱液膜方式デカリン／

- ナフタレン系水素貯蔵技術の開発”, 平成 17 年度~平成 19 年度 NEDO 成果報告書(2008)
- (18) 大久保天, 他 : “エネルギー地域自立型実証実験設備の稼働概要”, 北海道開発土木研究所月報, 623, pp.42-49 (2005).
- (19) 主藤祐功, 他 : “有機ハイドライドを用いた水素貯蔵効率の向上に関する研究”, 北海道開発土木研究所月報, 634, pp.42-53 (2006).
- (20) 主藤祐功, 他 : “有機ハイドライドを用いた水素供給および燃料電池の運転特性”, 北海道開発土木研究所月報, 648, pp.20-30 (2007).
- (21) 主藤祐功, 他 : “有機ハイドライドを用いたオンサイト水素貯蔵・供給システム”, 化学工学論文集, 35(5), pp.566-571 (2009).
- (22) (株)フレイン・エナジー <<http://www.hrein.jp/home.html>>(accessed 2011-03-28)
- (23) 加藤勝博, 桜元正 : “有機ハイドライドを用いた再生可能エネルギー由来水素の貯蔵システム”, 石油学会 年会・秋季大会講演要旨集, pp.56-57(2009)
- (24)平成 19 年度将来型燃料高度利用研究開発報告書“有機ハイドライドを利用したオフサイト水素供給要素技術開発”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2007L-01 (2008)
- (25)平成 18 年度 将来型燃料高度利用研究開発報告書 “有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発①”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2006L-01 (2007)
- (26)平成 19 年度 将来型燃料高度利用研究開発報告書 “有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発①”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2007L-01 (2008)
- (27)平成 17 年度 将来型燃料高度利用研究開発報告書 “有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発②”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2005L-02 (2006)
- (28)平成 18 年度 将来型燃料高度利用研究開発報告書 “有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発②”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2006L-01 (2007)
- (29)平成 19 年度 将来型燃料高度利用研究開発報告書 “有機ハイドライド方式オンボード水素発生システムの研究開発②”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2007L-01 (2008)
- (30)平成 20 年度 将来型燃料高度利用研究開発報告書 “有機ハイドライドからの高純度水素製造技術開発”, 財団法人石油産業活性化センター, PEC-2008L-01 (2009)
- (31)水素安全利用等基盤技術開発 水素に関する共通基盤技術開発 “アラネート系およびシクロヘキサン系水素貯蔵材料の特性向上研究”, 平成 17 年度~平成 19 年度 NEDO 成果報告書 (2008)

- (32)K. Kunitomi, X. Yan. “GTHTR300 for hydrogen Cogeneration”, JAERI-Review 2004-026, pp.91-98
- (33)NEDO : 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010, <
<https://app3.infoc.nedo.go.jp/informations/koubo/other/FF/nedothernewsplace.2009-02-09.3960481985/nedothernews.2010-07-14.2342472174/>> (accessed 2011-03-28)
- (33)国際化学物質安全性カード(ICSC) < <http://www.nihs.go.jp/ICSC/> > (accessed 2011-09-20)
- (34)岡田佳巳 : “有機ケミカルハイドライド法による水素エネルギーの大量長距離輸送技術の安全性”, 水素エネルギーシステム, 35(4), pp.19-24(2010)

表リスト

- Table 2.1.1 有機ハイドライドの物理・化学的特性比較
- Table 2.1.2 国際化学物質安全性カードにおけるトルエンとメチルシクロヘキサンとガソリンの比較
- Table 2.1.3 ガソリン、トルエン及びメチルシクロヘキサンに関する法規制の比較
- Table 2.2.1 シクロヘキサン製造プロセス
- Table 2.2.2 水素添加反応器の仕様
- Table 2.2.3 水素添加反応の試験条件
- Table 2.3.1 脱水素反応器の仕様
- Table 2.3.2 1Nm³/h 規模の脱水素反応器パラメータの影響評価結果
- Table 2.3.3 精製方式の比較結果
- Table 2.3.4 50Nm³/h 規模の水素製造設備の設計条件
- Table 2.3.5 50Nm³/h 規模の水素製造設備の主要ストリーム
- Table 3.2.1 脱水素触媒反応器のまとめ

図リスト

- Fig.2.1.1 各種水素貯蔵方法の貯蔵効率比較
- Fig.2.1.2 代表的な芳香族化合物の水素添加、脱水素の化学反応式
- Fig.2.1.3 水素添加反応工程と脱水素反応工程の概略フロー図
- Fig.2.1.4 水素添加反応工程における平衡反応率と温度・圧力の関係
- Fig.2.1.5 水素添加反応工程における所要加熱量と温度・圧力の関係
- Fig.2.1.6 水素添加反応工程における平衡反応率と温度・水素供給量の関係（反応圧力 0.5MPa）
- Fig.2.1.7 水素添加反応工程における所要加熱量と温度・水素供給量の関係（反応圧力 0.5MPa）
- Fig.2.1.8 脱水素反応工程における平衡反応率と温度・圧力の関係
- Fig.2.1.9 脱水素反応工程における所要加熱量と温度・圧力の関係
- Fig.2.1.10 脱水素反応工程における平衡反応率の水素共存による影響
- Fig.2.1.11 脱水素反応工程における所要加熱量の水素共存による影響
- Fig.2.2.1 別海町エネルギー自立型実験プラントにおけるトルエン水素化工程のフロー図
- Fig.2.2.2 別海町エネルギー自立型実験プラントにおける水素添加反応器の外観
- Fig.2.2.3 別海町エネルギー自立型実験プラントにおけるトルエン水素化工程の 10wt%Pt/活性炭織布触媒
- Fig.2.2.4 (株)フレイン・エナジーにおけるトルエン水素化工程の概要
- Fig.2.3.1 脱水素反応工程の概略機器構成

- Fig.2.3.2 脱水素反応器外観
- Fig.2.3.3 (株)フレイン・エナジーにおける水素供給システムの概要
- Fig.2.3.4 1Nm³/h 水素発生規模脱水素反応器の概略図
- Fig.2.3.5 1Nm³/h 水素発生規模脱水素反応器
- Fig.2.3.6 有機ハイドライド法方式水素ステーション精製システムのフロー図
- Fig.2.3.7 50Nm³/h 規模水素製造設備のプロセスフローシート
- Fig.2.3.8 50Nm³/h 規模の脱水素反応器の詳細図
- Fig.2.3.9 50Nm³/h 規模の熱交換器の詳細図
- Fig.2.3.10 50Nm³/h 規模の TSA 方式吸着塔の詳細図
- Fig.2.3.11 リサイクル使用における不純物の生成
- Fig.2.3.12 マイクロリアクターの基本構造
- Fig.2.3.13 試作したマイクロリアクターの外観
- Fig.2.3.14 4層積層マイクロリアクターの外観と内部構造
- Fig.2.3.15 マイクロリアクターの耐久性試験
- Fig.2.3.16 加熱液膜型流通式脱水素反応器（モジュール）の模式図
- Fig.2.3.17 過熱液膜型脱水素反応モジュール詳細図
- Fig.2.3.18 加熱液膜型流通式脱水素反応器モジュールの写真
- Fig.2.3.19 脱水素反応活性の変化（基質供給速度、触媒層温度の影響）
- Fig.2.3.20 単管式メンブレンリアクター
- Fig.2.3.21 透過圧力が転化率に及ぼす影響（単管式）
- Fig.2.3.22 透過圧力が水素回収率に及ぼす影響（単管式）
- Fig.2.3.23 多管式メンブレンリアクターの概要
- Fig.2.3.24 メンブレンリアクターの外観
- Fig.2.3.25 シクロヘキサンの脱水素反応試験（300℃）
- Fig.3.2.1 有機ハイドライド法による水素貯蔵・供給システムの物質フロー
- Fig.3.2.2 水素添加反応システムの概略フロー図
- Fig.3.2.3 脱水素反応システムの概略フロー図

Table 2.1.1 有機ハイドライドの物理・化学的特性比較^(8,9)

水素化芳香族	芳香族化合物	重量水素 貯蔵量 wt% ¹⁾	体積水素 貯蔵量 Nm ³ /L ¹⁾	毒性	利便性 (融点)	原料 入手性	総合 評価
シクロヘキサン	ベンゼン	◎ 7.19	◎ 0.62	× 発がん性	△ 5°C 閉塞	◎ 化学製品有	×
メチル シクロヘキサン	トルエン	○ 6.16	○ 0.53	○	◎ -95°C	◎ 化学製品有	◎
デカリン	ナフトレン	◎ 7.29	◎ 0.71	○	× 昇華性 80°C 閉塞	◎ 化学製品有	×
ジメチル シクロヘキサン	キシレン	△ 5.39	△ 0.46	○	○ 13~-48°C	◎ 混合キシレン	△
1-メチル デカリン	1-メチル ナフトレン	○ 6.62	○ 0.65	○	○ -31°C	× 入手困難	×
2-メチル デカリン	2-メチル ナフトレン	○ 6.62	○ 0.65	○	△ 34°C 閉塞	× 入手困難	×

◎：優れている, ○：適している, △：問題点あり, ×：致命的な問題点あり

1)水素化芳香族に対する値

Table 2.1.2 国際化学物質安全性カードにおけるトルエンとメチルシクロヘキサノールとガソリンの比較(34)

物質名	トルエン	メチルシクロヘキサノール	ガソリン
物理的状態、外観	特徴的な臭気のある、無色の液体	特徴的な臭気のある、無色の液体	流動性のある液体
物理的危険性	この物質の蒸気は空気より重く、爆発性混合物を生成しやすいため、流動、撹拌などにより、静電気が発生することがある。	この物質の蒸気は空気より重く、爆発性混合物を生成しやすいため、流動、撹拌などにより、静電気が発生することがある。	この物質の蒸気は空気より重く、地面あるいは床に沿って移動することがある。遠距離引火の可能性はある。この物質の蒸気は空気より重く、爆発性混合物を生成しやすいため、流動、撹拌などにより、静電気が発生することがある。
化学的危険性	強酸化剤と激しく反応し、火災や爆発の危険をもたらす。	強酸化剤と激しく反応し、火災および爆発の危険をもたらす。	
許容濃度	TLV: 50 ppm(TWA);(皮膚) A4(人における発がん性が分類できていない物質) BEI(生物学的暴露指標)記載あり (ACGIH 2004) MAK: 50 ppm, 190 mg/m ³ ;皮膚吸収(H);ピーク暴露限度力テゴリー-II(4);妊娠中のリスクグループC (DFG 2004) (訳注: 詳細は ACGHI の TLVs and BEIs を参照)	TLV: 400 ppm (TWA) (ACGIH 2007). MAK: 200 ppm, 810 mg/m ³ ;ピーク暴露限度力テゴリー-II(2);妊娠中のリスクグループD (DFG 2008).	TLV: 300 ppm(TWA); 500 ppm(STEL) A3(動物実験では発がん性が確認されているが、人との関連は不明な物質) (ACGIH 2004)
暴露の経路	体内への吸収経路: 吸入、経皮、経口摂取。	体内への吸収経路: 吸入、経口摂取。	体内への吸収経路: 蒸気の吸入、経皮、経口摂取。
吸入の危険性	20°Cで気化すると、空気が汚染されてやや急速に有害濃度になることがある。	20°Cで気化すると、空気が汚染されてやや急速に有害濃度になることがある。	20°Cで気化すると、空気が汚染されてきわめて急速に有害濃度になることがある。
短期暴露の影響	眼、気道を刺激する。中枢神経系に影響を与えることがある。この液体を飲み込むと、誤嚥により化学性肺炎を引き起こすことがある。意識低下を引き起こすことがある。	眼、皮膚を刺激する。液体を飲み込むと、誤嚥により化学性肺炎を引き起こすことがある。中枢神経系に影響を与えることがある。意識低下を引き起こすことがある。	眼、皮膚、気道を刺激する。液体を飲み込むと、肺に吸い込んで化学性肺炎を引き起こす危険がある。中枢神経系に影響を与えることがある。
長期または反復暴露の影響	この液体は皮膚の脱脂を引き起こす。中枢神経系に影響を与えることがある。騒音による聴力障害を促進する。動物試験では人で生腫瘍発生率を引き起こす可能性があることが示されている。	この液体は皮膚の脱脂を引き起こす。中枢神経系に影響を与えることがある。騒音による聴力障害を促進する。動物試験では人で生腫瘍発生率を引き起こす可能性があることが示されている。	この液体は皮膚の脱脂を引き起こす。中枢神経系および肝臓に影響を与えることがある。人で発がん性を示す可能性がある。
沸点	110°C	101°C	20~200°C
融点	-95°C	-126.7°C	
比重(水=1)	0.87	0.8	0.70~0.80
水への溶解性	溶けない	溶けない	
蒸気圧	3.8kPa(25°C)	5.73 kPa(25°C)	
相対蒸気密度(空気=1)	3.1	3.4	3~4
20°Cでの蒸気/空気混合気体の相対密度(空気=1)	1.01	1.1	
引火点	4°C	-6°C	<-21°C
発火温度	480°C	258°C	約250°C
爆発限界	1.1~7.1 vol%(空気中)	1.2~6.7 vol%(空気中)	1.3~7.1 vol%(空気中)
log Pow(オクタノール/水分配係数)	2.68		2~7
環境に関するデータ	水生生物に対して毒性がある	水生生物に対して毒性がある	水生生物に対して毒性がある

重要データ

物理的性質

Table 2.1.3 ガソリン、トルエン及びメチルシクロヘキサンの比較 (10)

法規名	所轄官庁	ガソリン	トルエン	メチルシクロヘキサン
消防法 (高圧ガス保安法併用の場合)	総務省消防庁	第4類第1石油類(非水溶性)	第4類第1石油類(非水溶性)	第4類第1石油類(非水溶性)
		-	高圧ガス設備との保安距離	高圧ガス設備との保安距離
労働基準法	厚生労働省 /労働基準局	-	危険化学物質	-
労働安全衛生法		危険物、第2種有機溶剤	危険物、第2種有機溶剤	危険物、引火性の物質
毒物及び劇物取締法	厚生労働省	作業環境測定(屋内作業の場合)	作業環境測定(屋内作業の場合)	-
		-	劇物	-
麻薬及び向精神薬取締法	厚生労働省	-	麻薬向精神薬原料	-
廃棄物の処理及び清掃に関する法律		産業廃棄物規則	産業廃棄物規則	産業廃棄物規則
悪臭防止法	環境省	-	特定悪臭物質	-
水質汚濁防止法		油分排出規則	-	-
建築基準法	国土交通省	用途域における貯蔵量上限	危険物製造工場に該当する場合は立地制限	-
		用途域における貯蔵量上限	用途域における貯蔵量上限	用途域における貯蔵量上限
船舶安全法	国土交通省	引火性液体類	引火性液体類	引火性液体類
港則法		引火性液体類	引火性液体類	-
航空法		引火性液体	引火性液体	引火性液体
海洋汚染防止法	国土交通省	油分排出規制	有害液体物質	有害液体物質
道路輸送車両法		危険物、爆発性液体	危険物、爆発性液体	危険物、爆発性液体
下水道法	国土交通省	鉱油類排出規制	-	-
化学物質管理推進法(PTR)		特定第1種指定化学物質 第1種指定化学物質	第1種指定化学物質	-

Table 2.2.1 シクロヘキサンの製造プロセス (14-16)

製造プロセス	相状態	特許所有社	反応器型式	特徴	触媒	反応温度 反応圧力	収率 %	シクロヘキサンの純度 %	水素消費量 Nm ³	建設費用
UOP プロセス	気相	UOP	固定床 (3段)	原料を生成したシクロヘキサンのとにも3つの反応器に分割して投入し、熱の分散とともにシクロヘキサンの潜熱と顕熱を利用して温度上昇を抑えている	Ni系またはPt系	-	100	>99.9	-	約5億円 (製造規模: 100,000トン/ 年)
NSC プロセス	気相	新日鉄	多管式 固定床 (2段)	2段の多管式固定床反応器で、1段目に高温特性水素化触媒を用いて水素化し、2段目で低温特性水素化触媒で水素化する。シクロヘキサンを循環させないので設備がコンパクト	Ni系	250/160 °C <1MPa	99.26	>99.9	803	約1.8億円 (製造規模: 30,000トン/年)
宇部 プロセス	気相	宇部興産	多管式 固定床 (1段)	ベンゼンを気化して水素ガスとともに多管式反応器へ投入。加圧水による外部冷却により反応器を一定温度に保つ。スチームあるいは温水を取り出すことができる。	Ni系	150~ 200°C 0.7~ 3MPa	99.26	>99.5	820	約1億円 (製造規模: 25,000トン/年)
HYTORAY プロセス	気相	東レ	多管式 固定床 (1段)	多管式反応器でベンゼンをサイクル水素ガスと混合して反応器へ投入	シリカを担体とするNi系	220°C 3MPa	97	>99.9	-	約3.6億円 (製造規模: 100,000トン/ 年)
IFP プロセス	液相/気相	IFP	スラリー/ 固定床 (2段)	2基の反応器で、一段目は180~200°Cで液相水素化反応させる。2段目は仕上げ工程で、未反応ベンゼンを気相水素化反応させる。シクロヘキサンの循環及び気化熱により除熱する。	ドライラネーニッケル	180~ 200°C 2~4MPa	99.8	>99.9	816	約1.3億円 (製造規模: 100,000トン/ 年)

Table 2.2.2 水素添加反応器の仕様⁽¹⁹⁾

Wet-dry 多相式 反応器	触媒種類	10wt%Pt／活性炭織布
	触媒重量	158g (内 Pt は 15.8g)
	触媒加熱温度	250℃ (定格値)
	原料噴射口	12 本
固定床 触媒反応器	容積	12.5L
反応圧力		0.3MPa (定格値)
目標水素添加速度		30Nm ³ /day
目標転化率		85%

Table 2.2.3 水素添加反応の試験条件⁽¹⁹⁾

Wet-dry 多相式 反応器	触媒種類	10wt%Pt／活性炭織布
	触媒加熱温度	225℃
	原料	50vol%TOL-50vol%MCH
	空間速度	0.52ml/g-cat/min (0.4h ⁻¹)
固定床 触媒反応器	触媒	0.5%Pt／ γ Al ₂ O ₃
	触媒温度	150～200℃
反応圧力		0.3MPa

Table 2.3.1 脱水素反応器の仕様⁽²⁰⁾

反応器型式	Wet-dry 多相式反応器
寸法	内径 305.5mm×高さ 1700mm×4 塔
触媒種類	10wt%Pt/活性炭織布 464g×4 塔
触媒重量	158g (内 Pt は 15.8g)
触媒加熱温度	250°C (定格値)
原料噴射口	6 本×6 段/塔
反応圧力	0.1MPa 以下

Table 2.3.2 1Nm³/h 規模の脱水素反応器パラメータの影響評価結果⁽²⁴⁾

実験 ID	MCH 流量 h ⁻¹	圧力 MPaG	共存水素量 mol/mol	反応器入口ガス温度 °C	反応器出口ガス温度 °C	熱風入口温度 °C	熱風出口温度 °C	触媒層平均温度(°C)				熱風量 Nm ³ /min	MCH 転化率 %
								上	中	下	全平均		
1	2	0.3	1	200	221	430	355	287	324	353	321	2.0	94
2	2	0.3	2	200	207	430	352	298	346	357	333	2.0	89
3	2	0.3	0.5	200	209	430	348	274	307	328	303	2.0	89
4	1	0.3	2	200	194	430	360	298	348	380	342	2.0	98
5	1	0.3	1	200	213	430	367	300	365	388	351	2.0	96
6	2.5	0.3	1	200	244	430	353	285	318	342	315	2.0	92
7	2	0.3	1	200	244	450	371	289	330	373	331	2.0	97
8	2	0.3	1	200	259	470	386	292	341	400	344	2.0	97
9	2	0.3	1	200	186	400	329	289	322	333	314	2.0	72
10	2	0.5	1	200	209	400	337	309	339	346	331	2.0	67
11	2	0.9	1	200	230	400	340	306	334	344	328	2.0	53
12	2	0.1	1	200	232	430	352	267	307	343	305	2.0	98
13	2	0.5	1	200	238	430	358	298	332	352	327	2.0	89
14	2	0.5	1	200	238	450	374	304	344	377	341	2.0	95
15	2	0.7	1	200	251	450	376	313	351	377	347	2.0	93
16	2	0.9	1	200	247	430	361	315	347	361	341	2.0	75
17	2	0.3	1	200	235	430	364	287	326	360	324	2.5	97
18	2	0.3	1	200	216	430	319	279	307	319	302	1.0	72
19	2	0.3	1	200	220	430	340	283	315	333	310	1.5	86
20	2	0.3	1	200	214	430	348	282	317	341	313	2.0	91
21	2	0.3	1	200	204	430	348	281	317	340	313	2.0	89
22	2	0.3	1	200	232	450	364	288	325	361	325	2.0	98
23	2	0.3	1	200	243	450	358	289	320	354	321	2.0	98
24	2	0.3	1	200	211	450	342	283	313	333	309	1.5	89
25	2	0.3	1	200	226	450	340	284	313	334	310	1.5	89
26	2	0.3	1	160	237	430	356	287	322	350	320	2.0	94
27	2	0.3	1	180	237	430	356	286	322	350	319	2.0	95
28	2	0.3	1	250	228	430	355	287	322	350	320	2.0	94
29	2	0.3	1	300	246	430	359	289	324	355	323	2.0	96
30	2	0.3	1	350	247	430	360	291	326	357	325	2.0	97

Table 2.3.3 精製方式の比較結果 (16)

方式	PSA	TSA	吸着塔
再生頻度	頻繁	1回/日 オンサイト再生	1回/日 オフサイト再生
入口圧力(MPa)	0.9	5	5
精製水素	水素純度(%)	99.999	99.999
	水素回収率(%)	80	90
	有効水素貯蔵率(%)	4.68	5.26
機器コスト※	1.28	1.08	1.00
圧縮機電力#	1.34	1.00	1.00
総合評価	×	○	○

※:有効水素貯蔵率(wt%)=理論貯蔵密度(6.17wt%)×転化率(0.95)×選択率(0.999)×水素回収率
#:それぞれの吸着塔を1としたときの相対値

Table 2.3.4 50Nm³/h 規模の水素製造設備の設計条件 ⁽²⁴⁾

条件	内容
水素製造規模	50 Nm ³ /h、DSS 運転想定
脱水素反応器	固定床多管式、熱風加熱型
反応圧力	0.3 MPaG
LHSV	2.0 h ⁻¹
共存水素 / オイル比	1.0 mol/mol
熱風温度	450°C
熱風供給	TSA パージガス、または燃料ガスによるヒータ加熱
供給高純度水素	
圧力	40MPaG
純度	99.99%以上

Table 2.3.5 50Nm³/h 規模の水素製造設備の主要ストリーム ⁽²⁴⁾

ストリームNO.		1	2	3	4	6	7	8	10	12
Phase(Liquid / Vapor)		L	V	V	V	V	V	V	V	L
流量	Kg/h	85.72	88.09	88.09	12.5	5.37	4.55	4.55	0.83	80.34
温度	°C	20	143	350	35	35	35	410	35	35
圧力	KPa	314	304	270	255	4805	4707	40207	294	9.8
熱量	kW	-46.3	-31.9	31.2	0.85	0.27	0.23	0.60	0.00	0.85
水素流量	Nm ³ /h	0.0	19.6	75.3	75.2	55.7	50.6	50.6	5.1	0
組成	mol%									
水素		0.0	49.810	79.233	98.172	99.828	99.999	99.999	98.166	0.0
メタン		0.0	0.0008	0.013	0.017	0.017	0.001	0.001	0.170	0.0
トルエン		0.0	0.330	19.671	1.657	0.13			1.390	94.9
MCH		100.0	49.848	1.031	0.144	0.023			0.246	4.9
その他		0.0	0.003	0.052	0.011	0.003			0.029	0.2

Table 3.2.1 脱水素触媒反応器のまとめ

反応器型式	固定床型	積層膜分離型	膜分離型	過熱液膜型	スプレー型
参考文献	10, 13, 16, 22, 24	8, 25-30	31	17	18-21
触媒	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/活性炭織布	Pt/活性炭織布
ハイドライド	トルエン/MCH	トルエン/MCH	ベンゼン /シクロヘキサン	デカリン/ナフタレン トルエン/MCH	トルエン/MCH
反応温度	300°C~350°C	300°C~350°C	300°C	285°C	300~325°C
反応圧力	常圧~0.3MPa	常圧	0.1MPa~0.9MPa	常圧	常圧
転化率	95%	95%	99%	95%	83%
空間速度	LHSV=2h ⁻¹	LHSV=4~20h ⁻¹	-	-	SV=19~65h ⁻¹
寿命	8000時間以上 ¹⁾	-	-	-	-

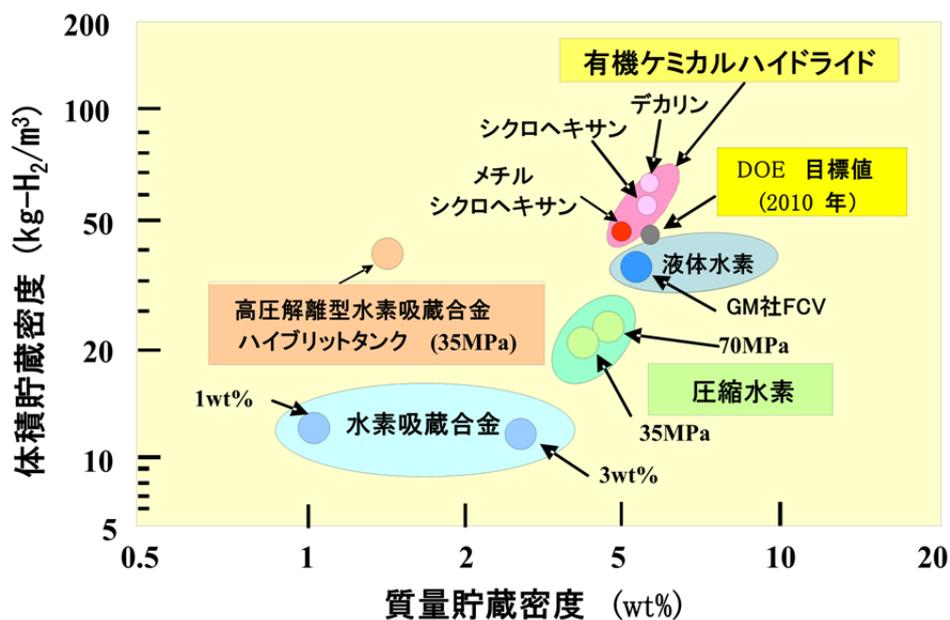


Fig.2.1.1 各種水素貯蔵方法の貯蔵効率比較⁶⁾

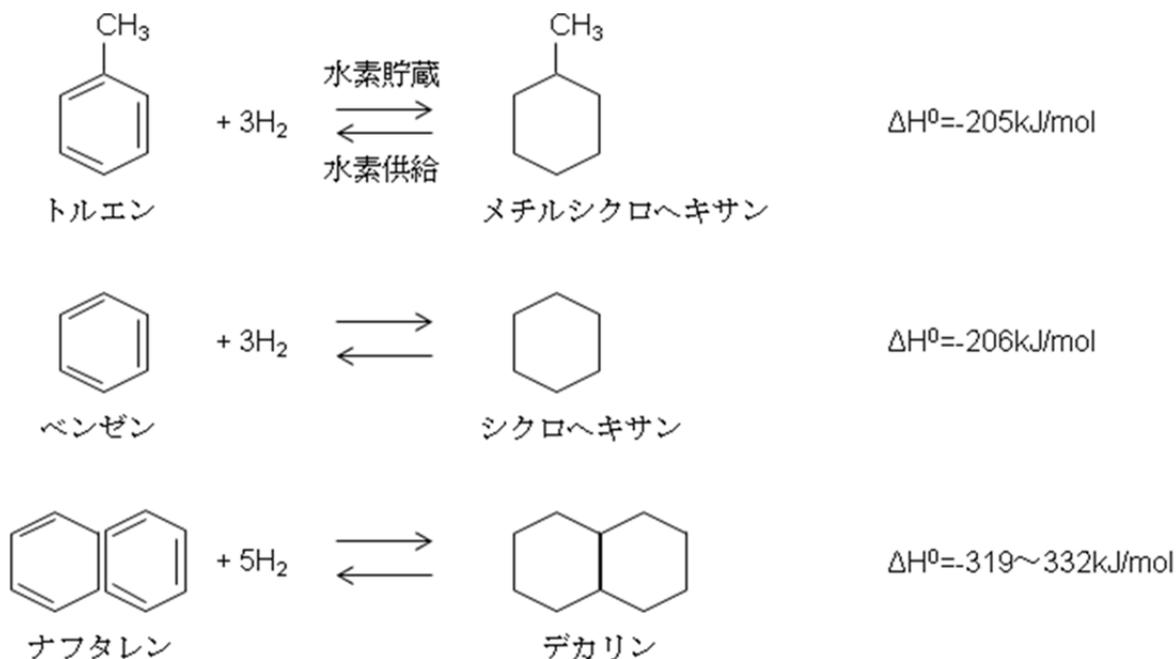


Fig.2.1.2 代表的な芳香族化合物の水素添加、脱水素の化学反応式

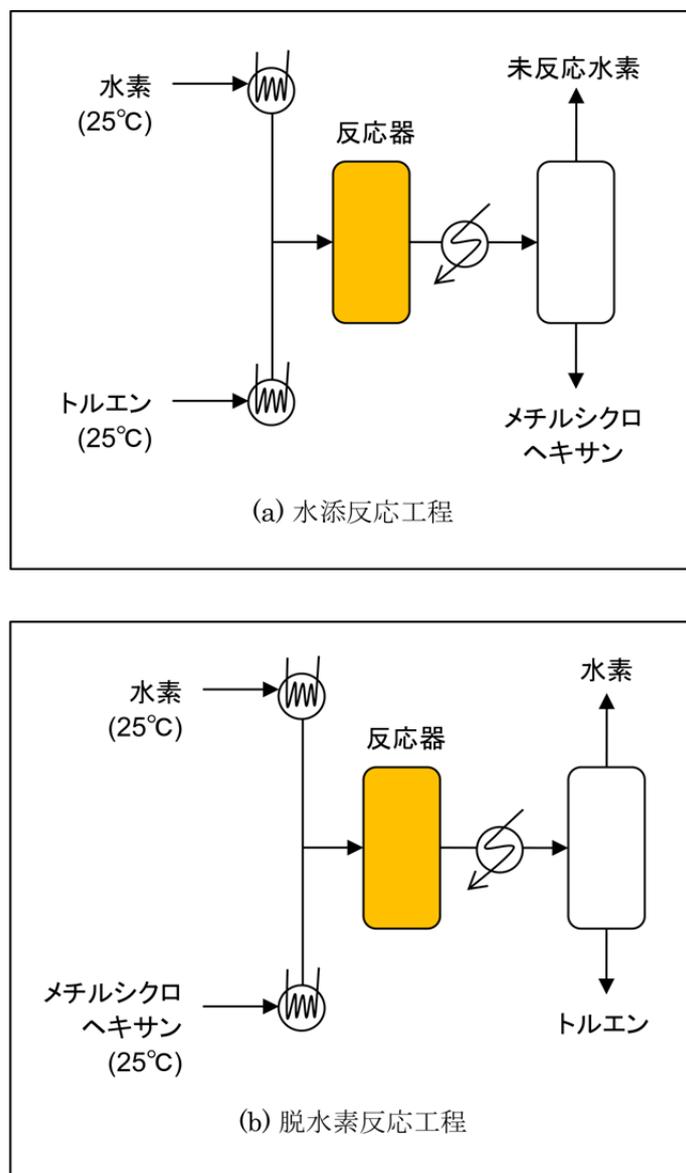


Fig.2.1.3 水素添加反応工程と脱水素反応工程の概略フロー図

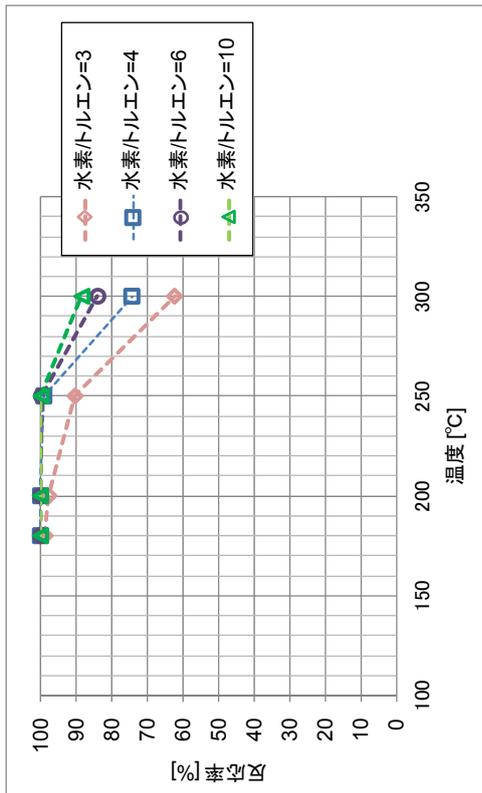


Fig.2.1.6 水素添加反応工程における平衡反応率と温度・水素供給量の関係 (反応圧力 0.5MPa)

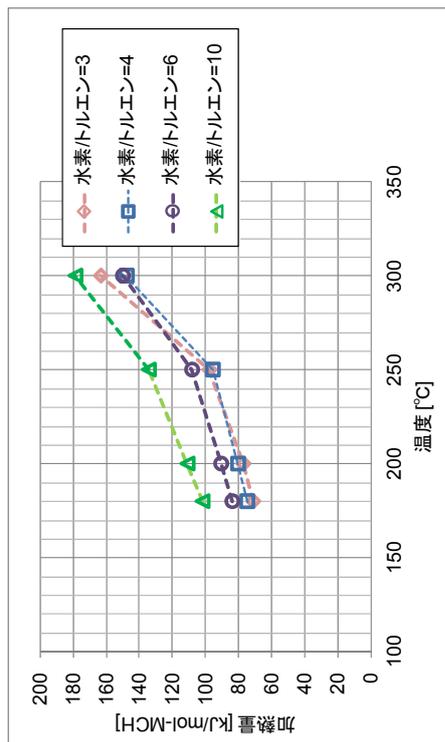


Fig.2.1.7 水素添加反応工程における所要加熱量と温度・水素供給量の関係 (反応圧力 0.5MPa)

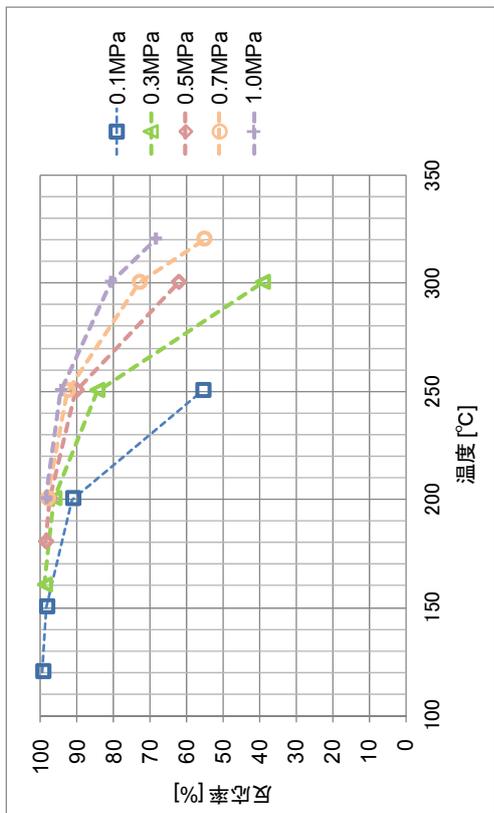


Fig.2.1.4 水素添加反応工程における平衡反応率と温度・圧力の関係

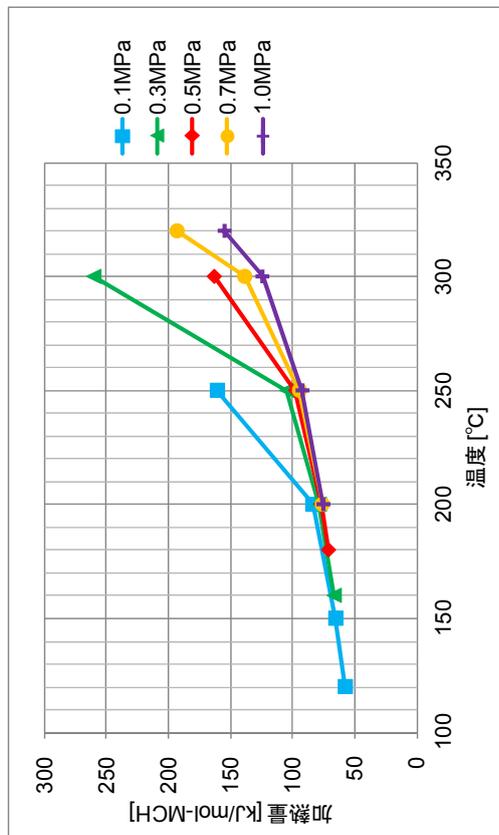


Fig.2.1.5 水素添加反応工程における所要加熱量と温度・圧力の関係

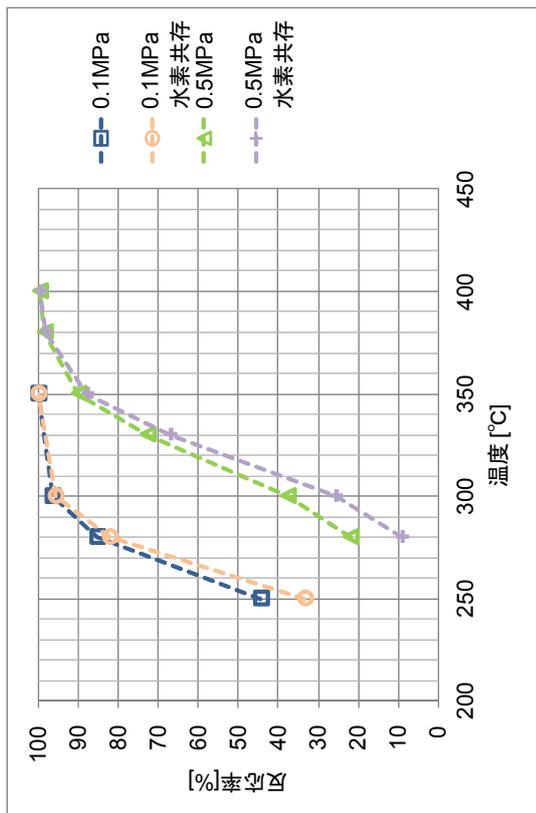


Fig.2.1.10 脱水素反応工程における平衡反応率の水素共存による影響

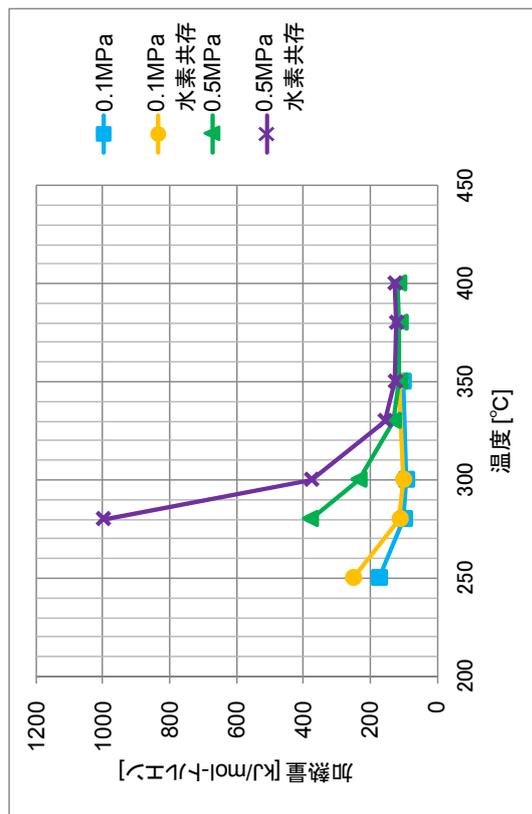


Fig.2.1.11 脱水素反応工程における所要加熱量の水素共存による影響

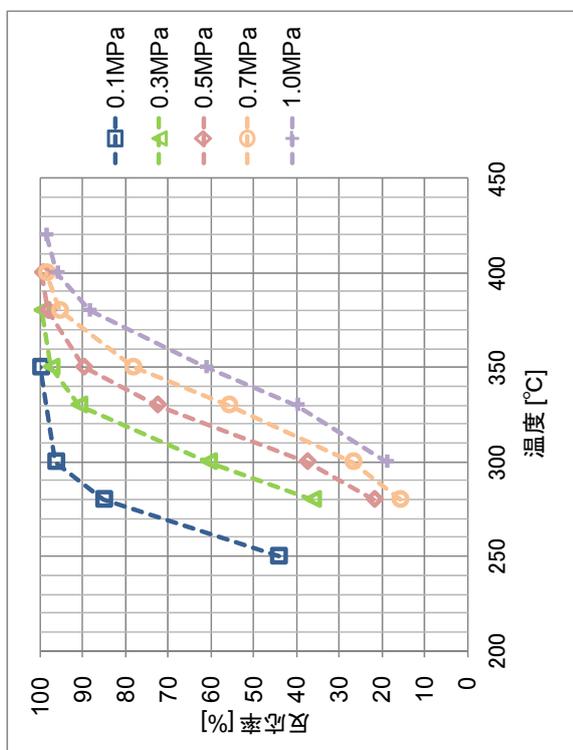


Fig.2.1.8 脱水素反応工程における平衡反応率と温度・圧力の関係

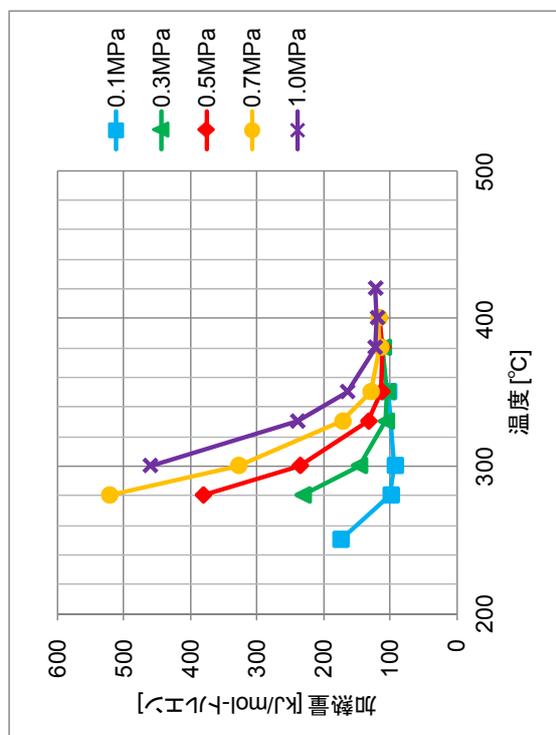


Fig.2.1.9 脱水素反応工程における所要加熱量と温度・圧力の関係

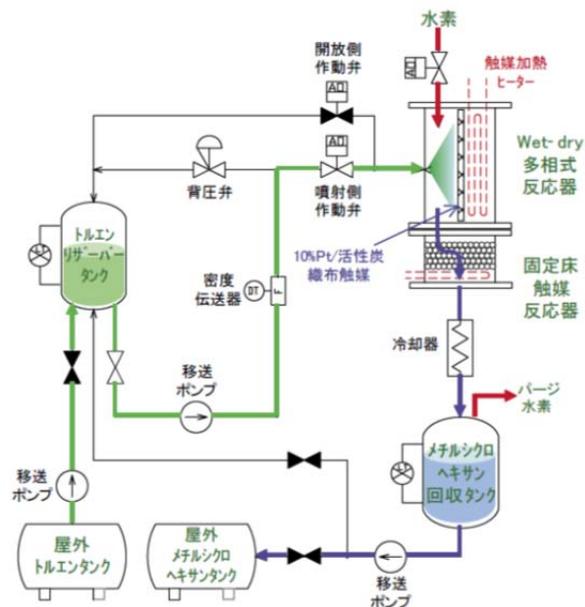


Fig.2.2.1 別海町エネルギー自立型実験プラントにおけるトルエン水素化工程のフロー図⁽¹⁹⁾



Fig.2.2.2 別海町エネルギー自立型実験プラントにおける水素添加反応器の外観⁽¹⁹⁾



Fig.2.2.3 別海町エネルギー自立型実験プラントにおけるトルエン水素化工程の10wt%Pt/活性炭繊維触媒⁽¹⁹⁾

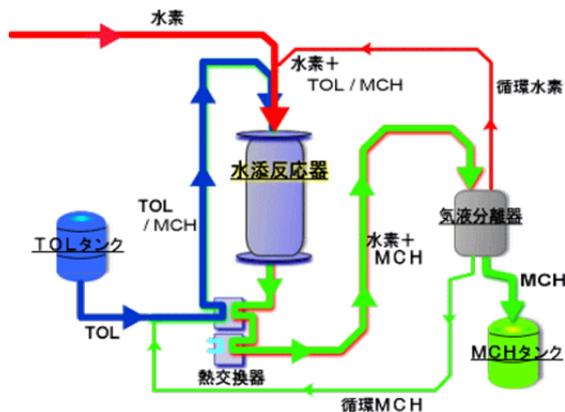


Fig.2.2.4 (株)フレイン・エナジーにおけるトルエン水素化工程の概要⁽²²⁾

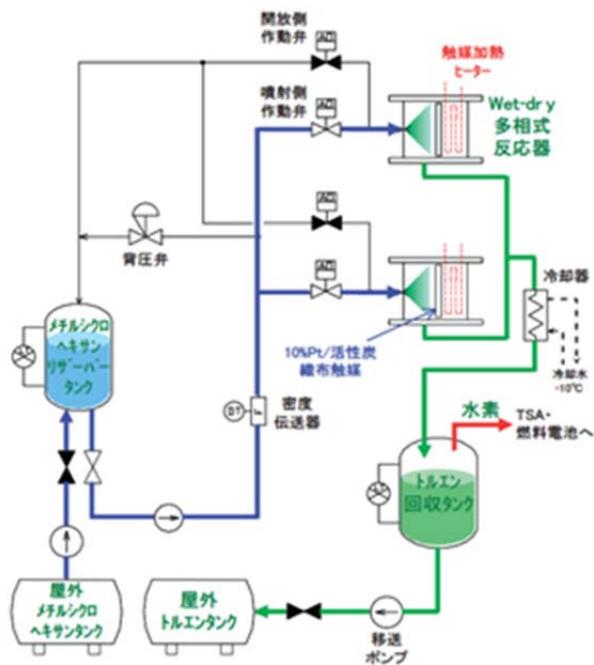


Fig. 2.3.1 脱水素反応工程の概略機器構成 ⁽²⁰⁾

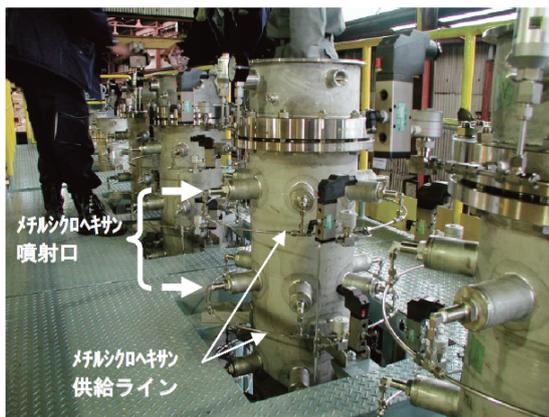


Fig. 2.3.2 脱水素反応器外観 (20)

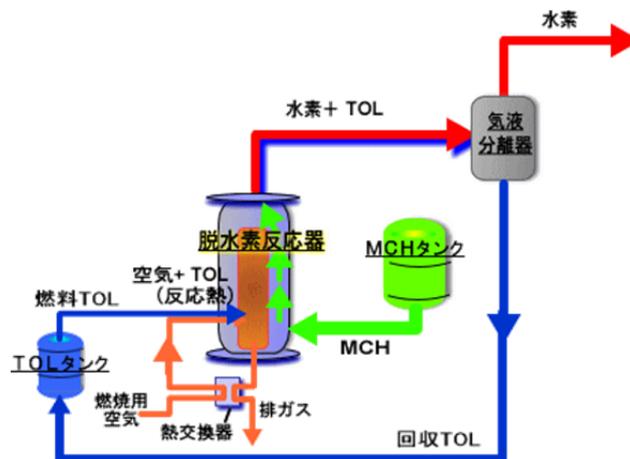


Fig.2.3.3 (株)フレイン・エナジーにおける水素供給システムの概要 (22)

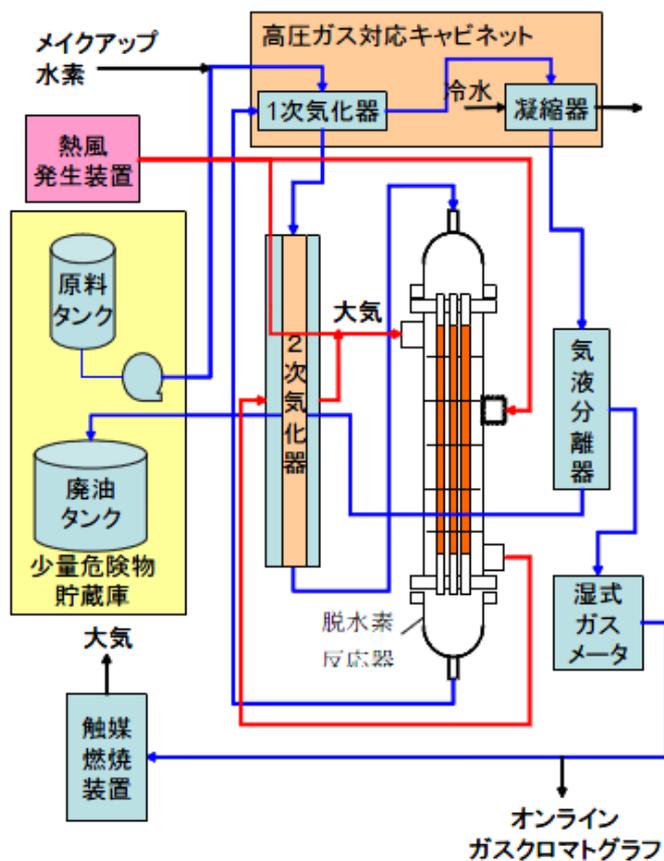


Fig.2.3.4 1Nm³/h 水素発生規模脱水素反応器の概略図 (16)



Fig.2.3.5 1Nm³/h 水素発生規模脱水素反応器(16)

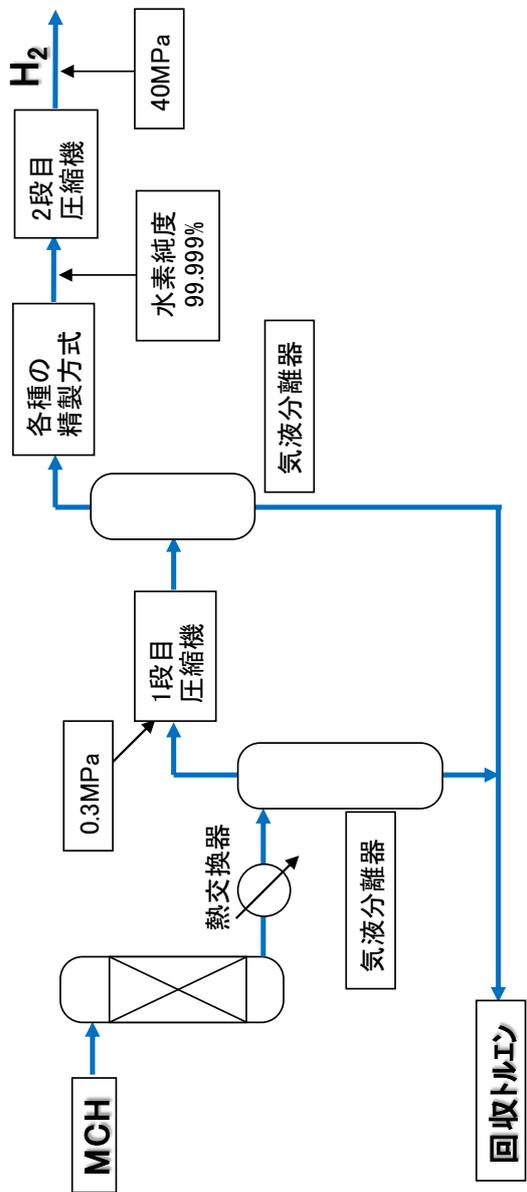


Fig.2.3.6 有機ハイドライド法方式水素ステーション精製システムのフロー図⁽¹⁶⁾

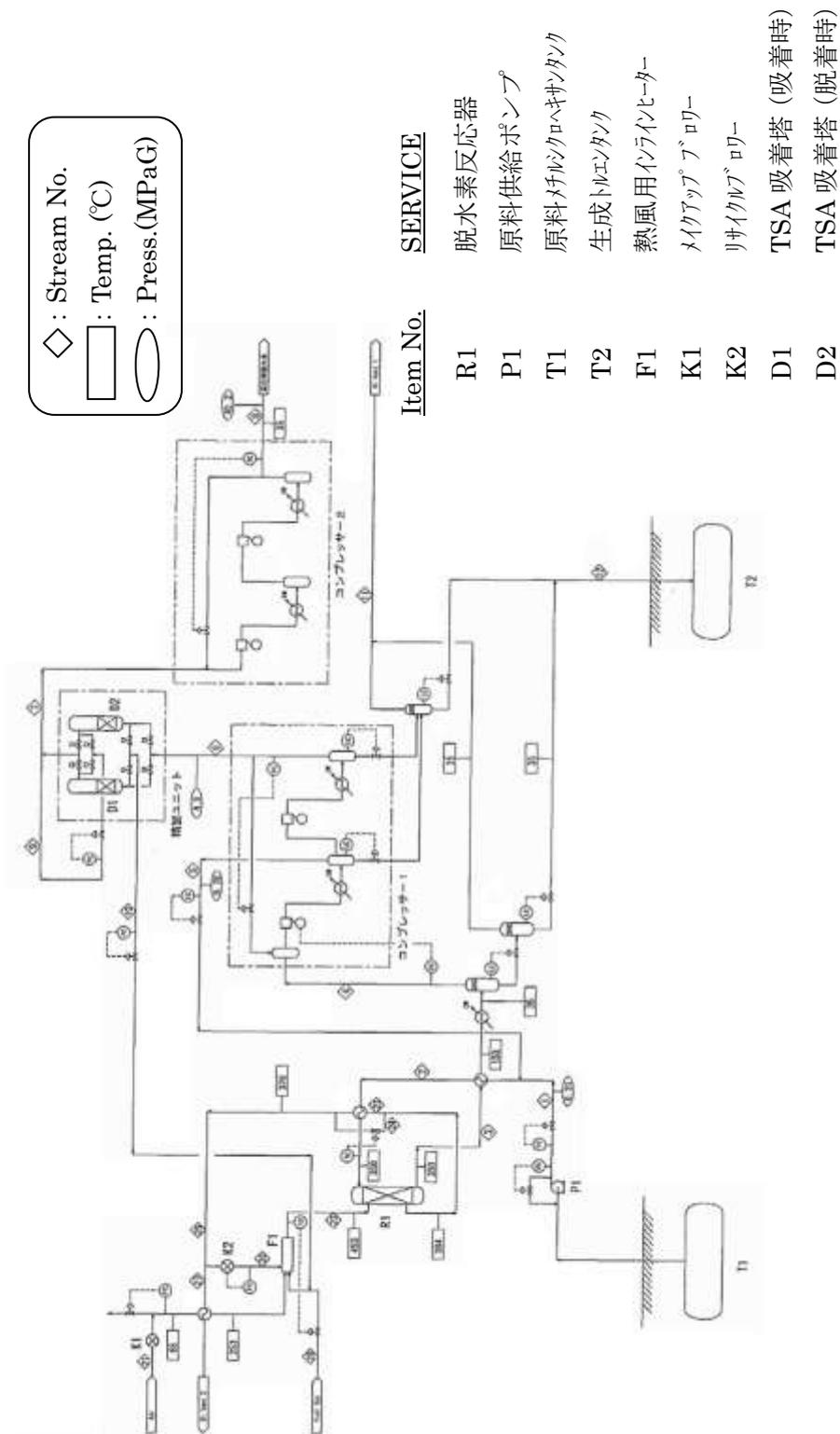


Fig.2.3.7 50Nm³/h規模水素製造設備のプロセスフローシート (24)

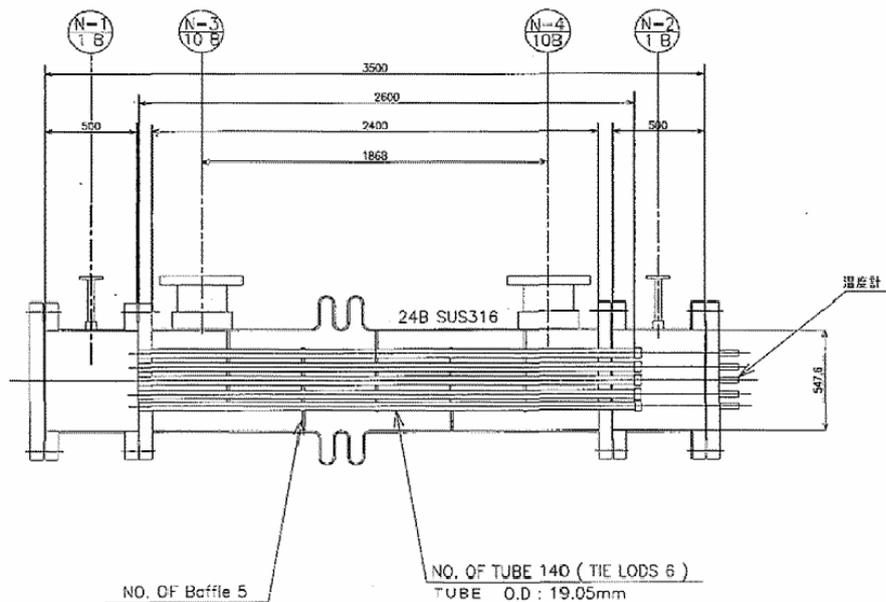


Fig.2.3.8 50Nm³/h 規模の脱水素反応器の詳細図⁽²⁴⁾

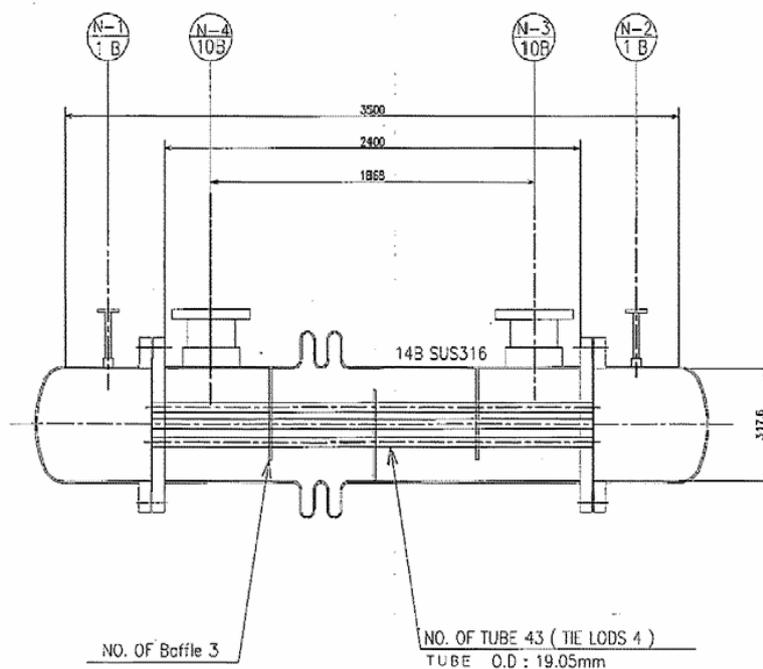


Fig.2.3.9 50Nm³/h 規模の熱交換器の詳細図⁽²⁴⁾

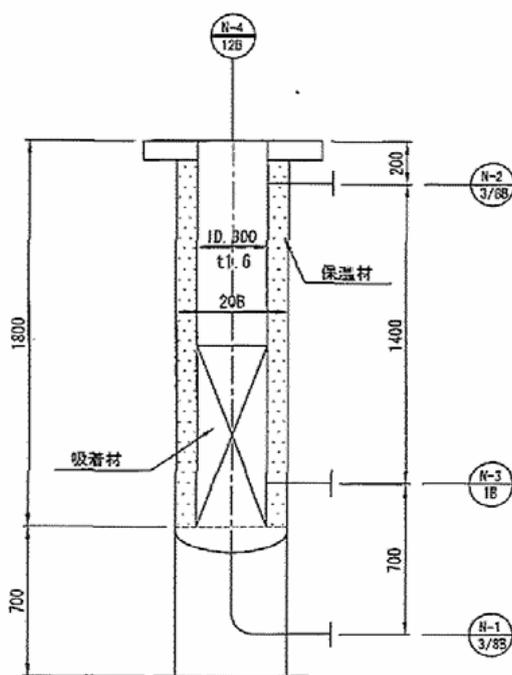


Fig.2.3.10 50Nm³/h 規模の TSA 方式吸着塔の詳細図⁽²⁴⁾

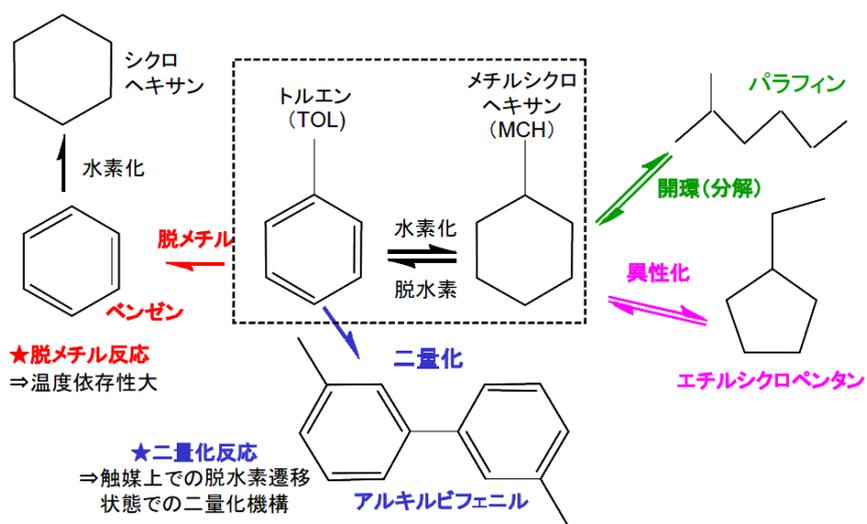


Fig.2.3.11 リサイクル使用における不純物の生成⁽²⁴⁾

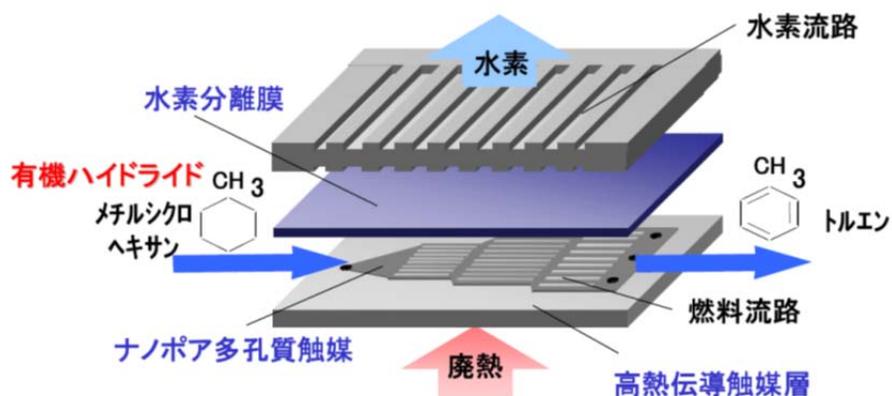


Fig.2.3.12 マイクロリアクターの基本構造⁽²⁷⁾

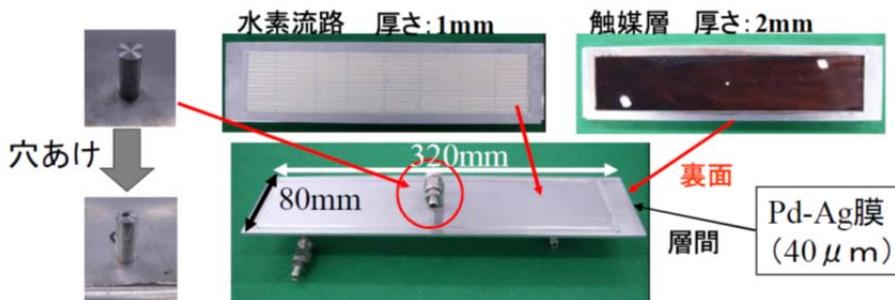


Fig.2.3.13 試作したマイクロリアクターの外観⁽²⁸⁾

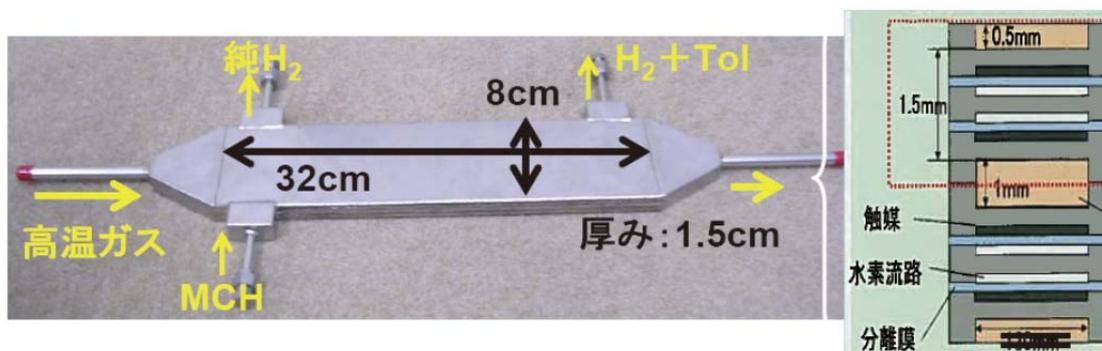


Fig.2.3.14 4層積層マイクロリアクターの外観と内部構造⁽³⁰⁾

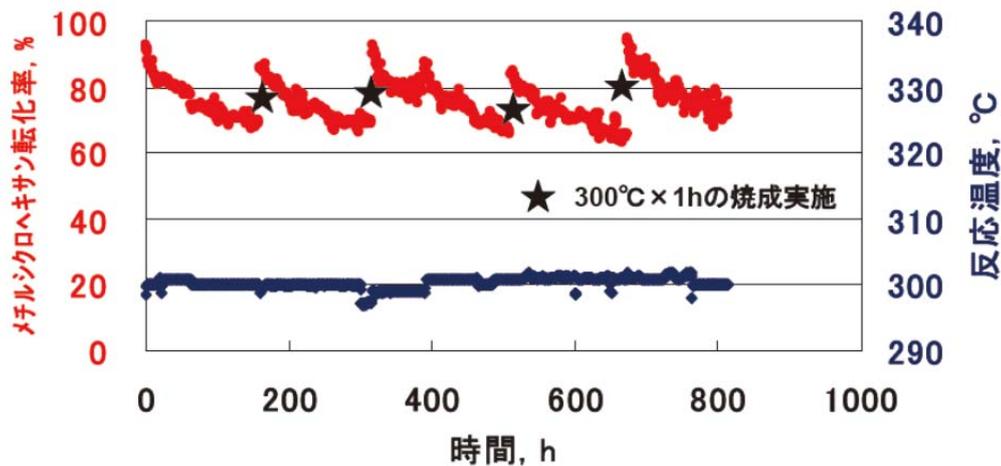


Fig.2.3.15 マイクロリアクターの耐久性試験⁽³⁰⁾

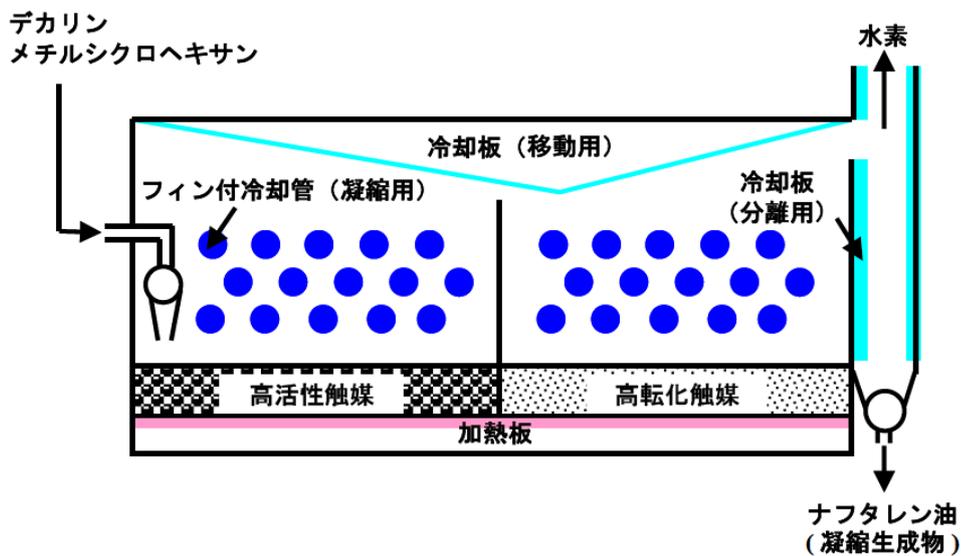


Fig.2.3.16 加熱液膜型流通式脱水素反応器 (モジュール) の模式図⁽¹⁷⁾

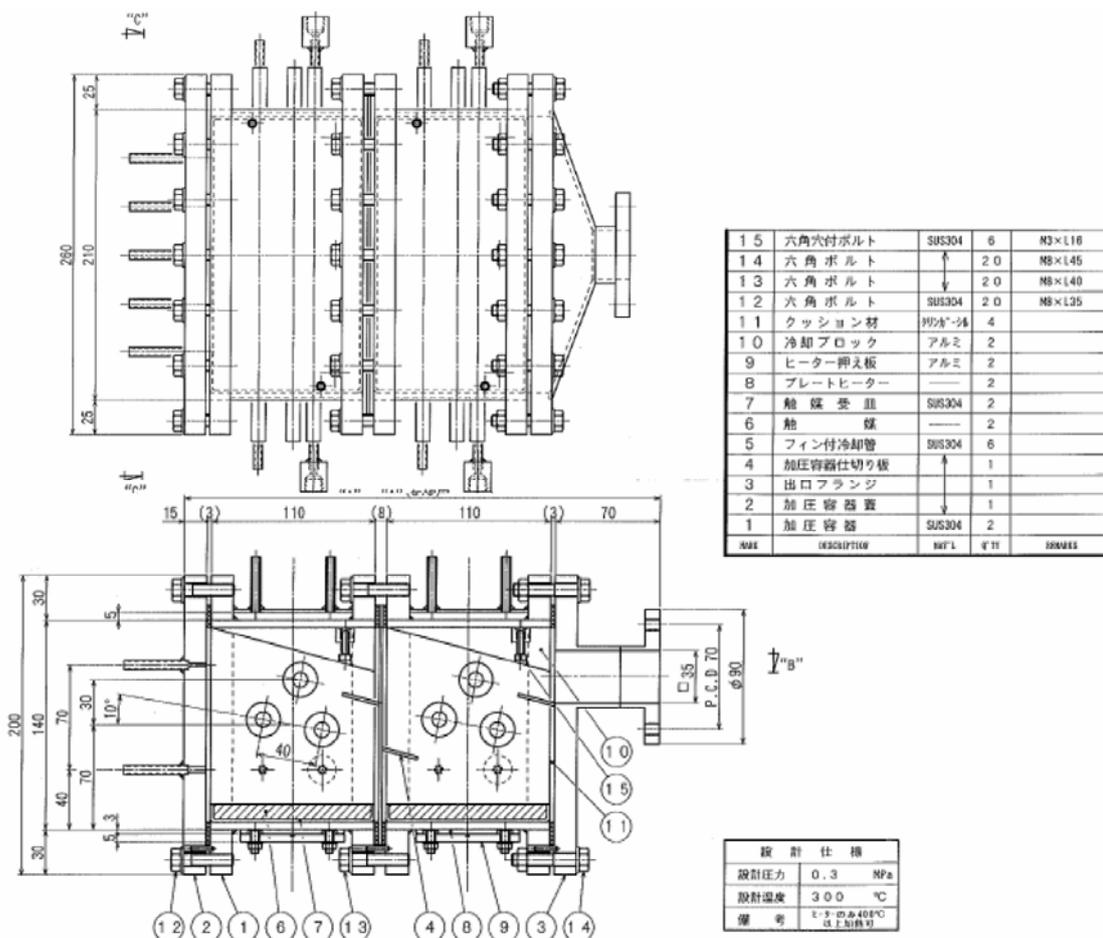
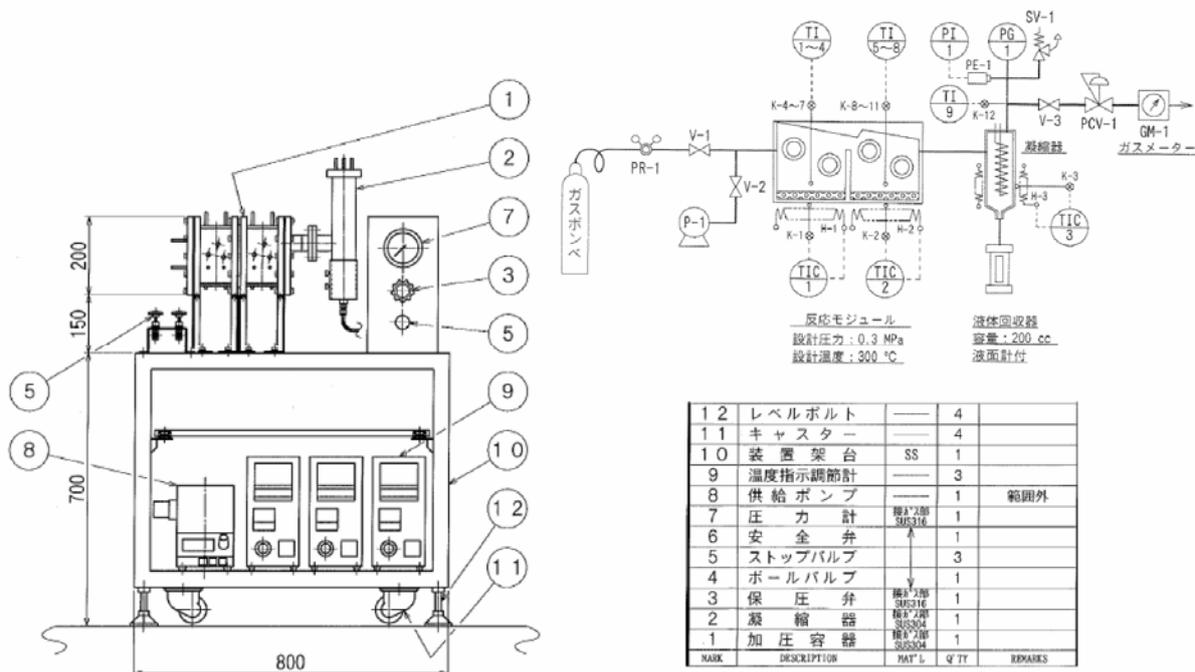


Fig.2.3.17 過熱液膜型脱水素反応モジュール詳細図(17)

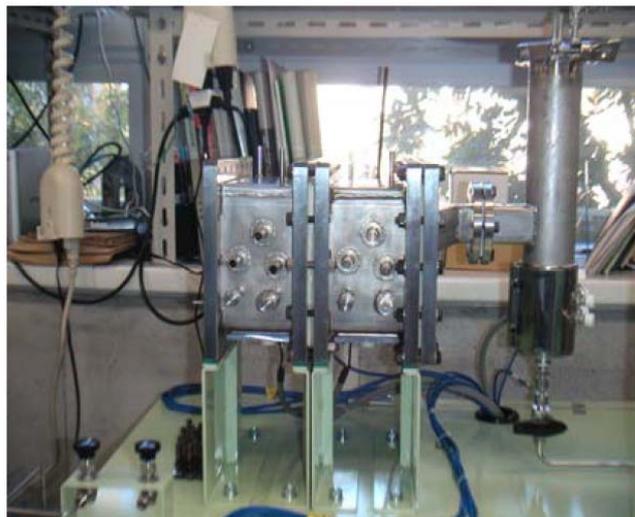
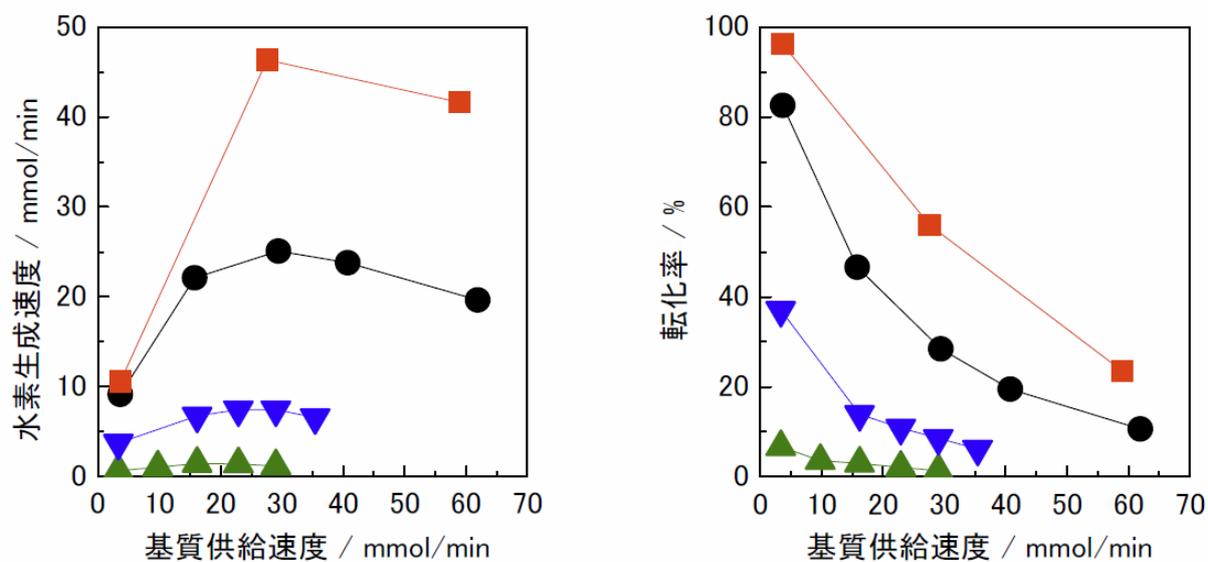


Fig.2.3.18 過熱液膜型脱水素反応モジュールの外観写真⁽¹⁷⁾



触媒：活性炭クロス担持白金触媒 Pt / ACC [5 wt-metal%]
 触媒量：一枚 [3.8 g / 層] 基質供給速度：3-65 mmol/min
 反応前触媒層温度：▲:210°C ▼:245°C ●:285°C ■:330°C

Fig.2.3.19 脱水素反応活性の変化（基質供給速度、触媒層温度の影響）⁽¹⁷⁾

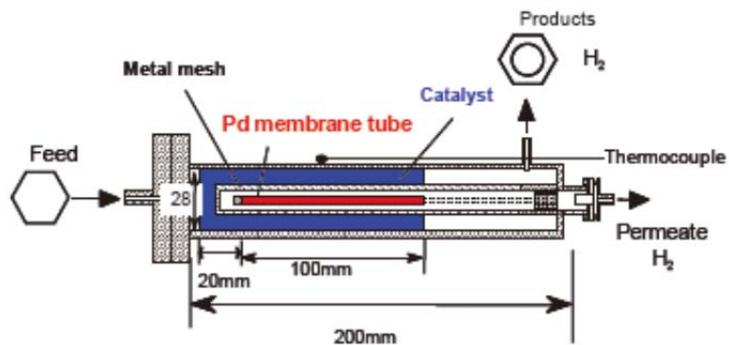


Fig.2.3.20 単管式メンブレンリアクター⁽³¹⁾

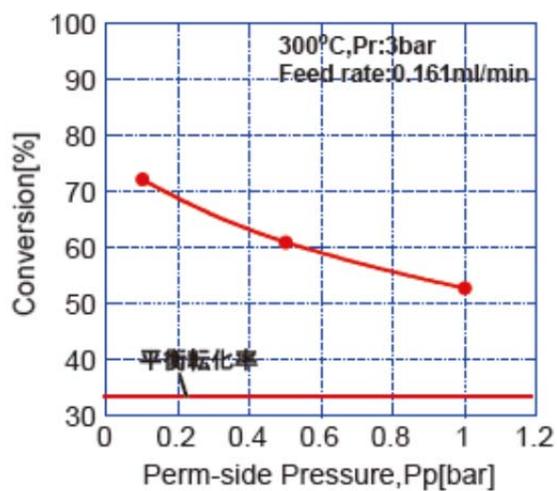


Fig.2.3.21 透過圧力が転化率に及ぼす影響 (単管式) ⁽³¹⁾

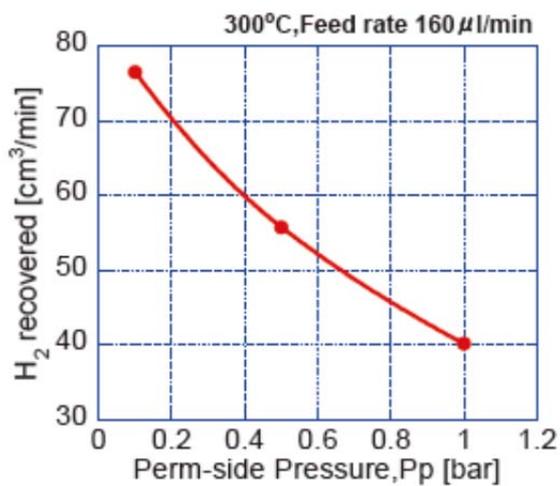


Fig.2.3.22 透過圧力が水素回収率に及ぼす影響 (単管式) ⁽³¹⁾

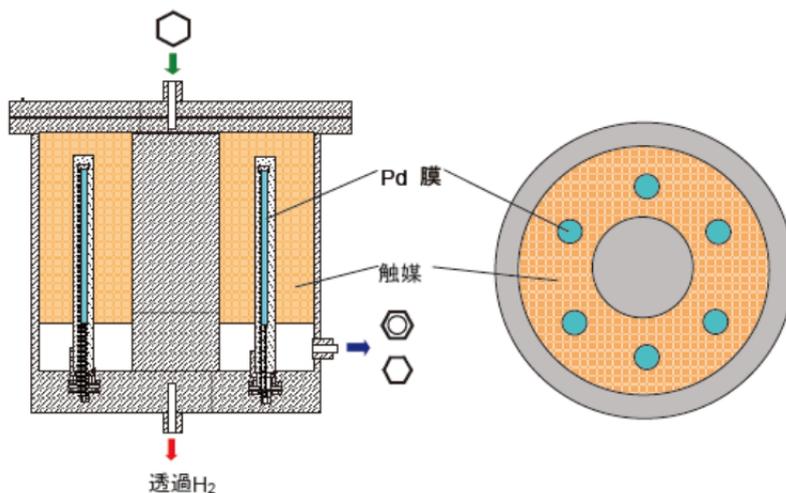


Fig.2.3.23 多管式メンブレンリアクターの概要⁽³¹⁾



<保温前>

熱電対差込口

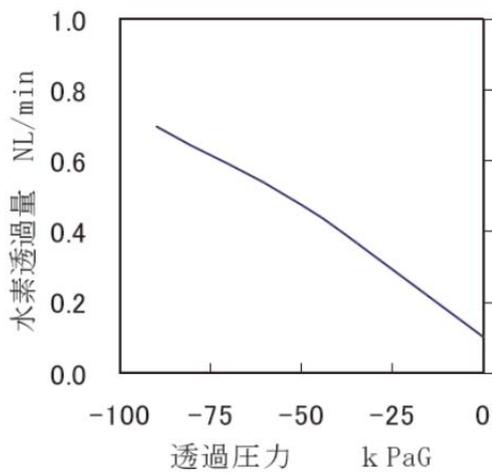


予熱器

リアクター

<保温後>

Fig.2.3.24 メンブレンリアクターの外観⁽³¹⁾



触媒層温度 300°C
シクロヘキサン供給量 2.1mL/mi
非透過側圧力 0.1MPaG 固定

Fig.2.3.25 シクロヘキサンの脱水素反応試験 (300°C) ⁽³¹⁾

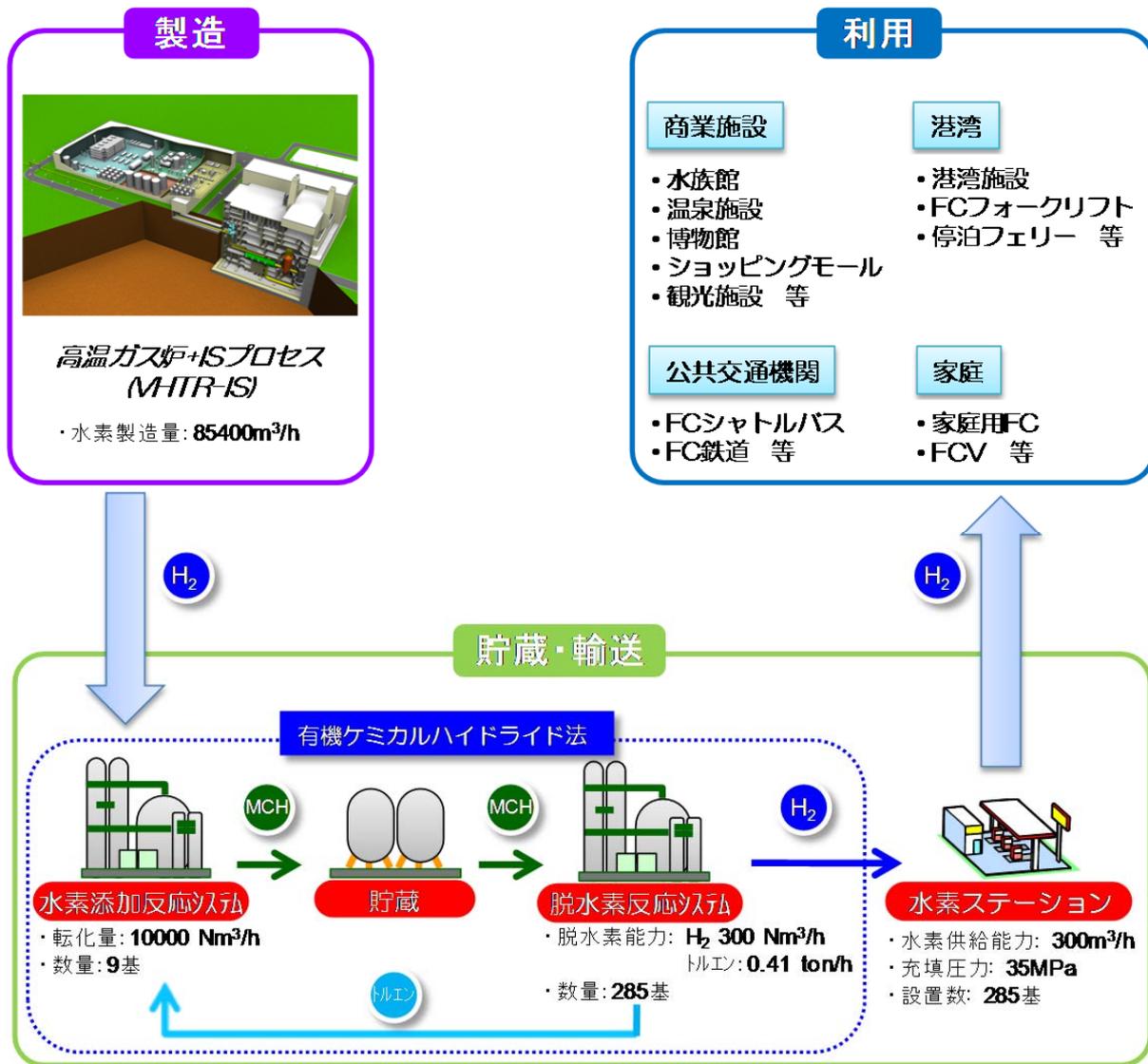


Fig.3.2.1 有機ハイドライド法による水素貯蔵・供給システムの物質フロー

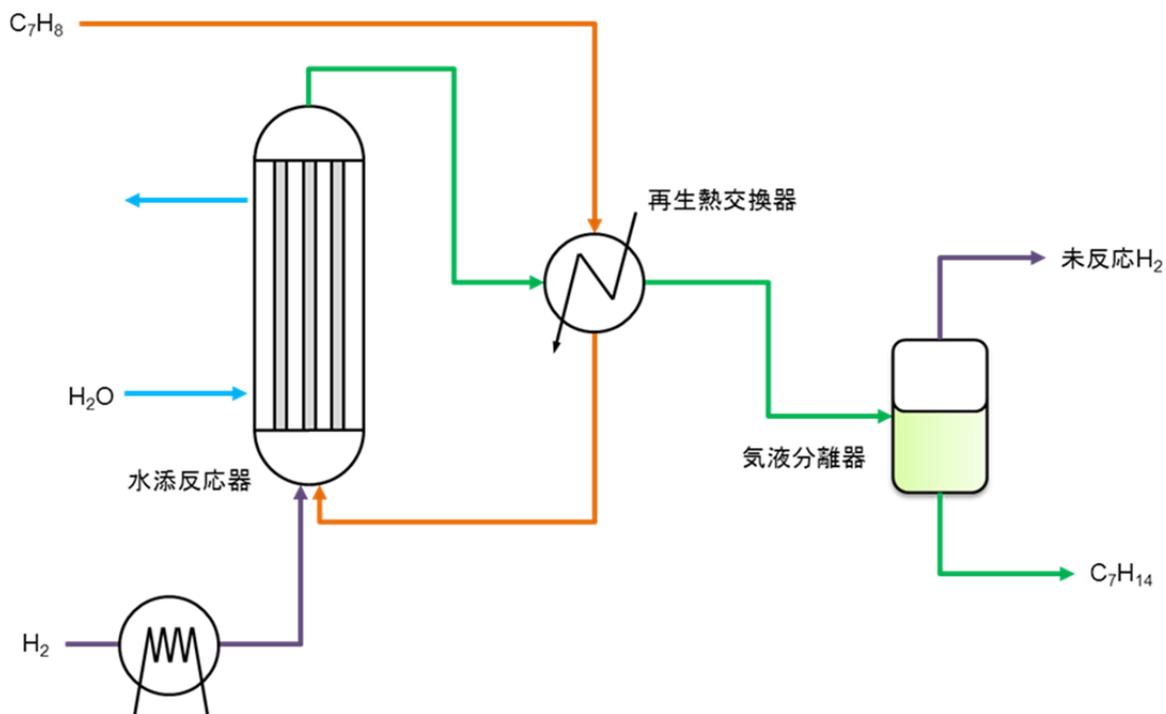


Fig.3.2.2 水素添加システムの概略フロー図

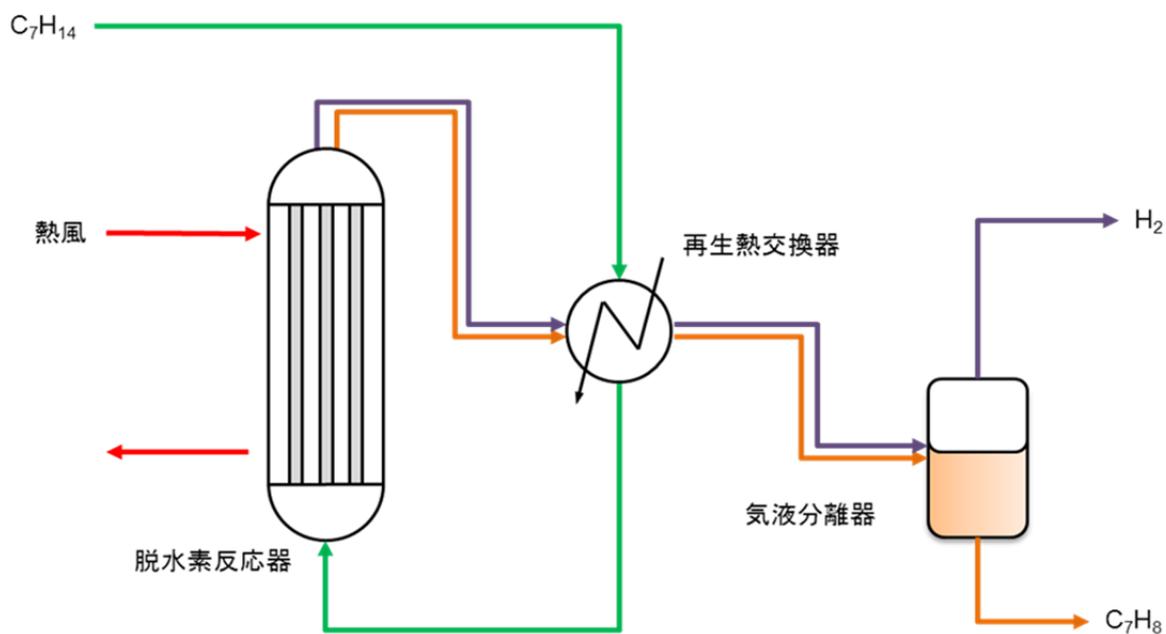


Fig.3.2.3 脱水素反応システムの概略フロー図

付録

1. 各種物性値

① 標準生成エンタルピー、標準生成ギブスエネルギー

	単位	標準生成 エンタルピー	標準生成 ギブスエネルギー
C ₇ H ₈	kJ/mol	50.4	122.2
H ₂	kJ/mol	0	0
C ₇ H ₁₄	kJ/mol	-154.8	27.33

出典：Perry's handbook

② 標準反応エンタルピー変化、標準反応ギブスエネルギー変化

	単位	標準反応 エンタルピー	標準反応 ギブスエネルギー
C ₇ H ₈ +3H ₂ → C ₇ H ₁₄	kJ/mol	-205.2	-94.87
C ₇ H ₁₄ → C ₇ H ₈ +3H ₂	kJ/mol	205.2	94.87

③ 熱容量

気体の熱容量の推算式

$$C_{pGas} = C1 \times 10^5 + C2 \times 10^5 \times \left[\left(\frac{C3 \times 10^3}{T} \right) / \sinh \left(\frac{C3 \times 10^3}{T} \right) \right]^2 + C4 \times 10^5 \times \left[\left(\frac{C5}{T} \right) / \cosh \left(\frac{C5}{T} \right) \right]^2 \quad [J/kmolK]$$

T: 温度 [K]

気体の熱容量					
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5
C ₇ H ₈	0.5814	2.863	1.4406	1.898	-650.43
C ₇ H ₁₄	0.9227	4.115	1.6504	2.9006	779.48
H ₂	0.2762	0.00956	2.466	0.0376	567.6

出典：Perry's handbook

液体の熱容量の推算式

$$C_{pLiq} = C1 + C2 \times T + C3 \times T^2 + C4 \times T^3 + C5 \times T^4 \quad [J/kmolK]$$

液体の熱容量					
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5
C ₇ H ₈	140140	-152.3	0.695	0	0
C ₇ H ₁₄	131340	-63.1	0.8125	0	0

出典：Perry's handbook

④ 潜熱

潜熱の推算式

$$H_{lat} = C1 \times 10^7 \times (1 - T_r)^{C2} \quad [J/kmolK]$$

潜熱			
	C 1	C 2	臨界温度 Tr
C ₇ H ₈	5.0144	0.3859	591.8
C ₇ H ₁₄	4.7534	0.39461	572.19

出典：Perry's handbook

⑤ 蒸気圧

蒸気圧の推算式

$$P_{vap} = \text{EXP} \left[C1 + \frac{C2}{T} + C3 \times \ln(T) + C4 \times T^{C5} \right] \times 10^7 \times (1 - T_r)^{C2} \quad [J/kmolK]$$

蒸気圧					
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5
C ₇ H ₈	80.877	-6902.4	-8.7761	5.8034E-06	2
C ₇ H ₁₄	92.611	-7077.8	-10.684	8.1239E-06	2
H ₂	12.69	-94.896	1.1125	0.00032915	2

出典：Perry's handbook

2. 標準反応ギブスエネルギーの温度変化

化学反応が標準状態の圧力 1[bar]、温度 T[K]で行われた時の標準反応ギブスエネルギーを ΔrG^0 とすると、 ΔrG^0 はギブス-ヘルムホルツの式より、
ギブス-ヘルムホルツの式

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}dT$$

この式を積分すると

$$\int_{298}^T d\left(\frac{\Delta rG^0}{T}\right) = \int_{298}^T -\frac{\Delta rH^0}{T^2}dT$$

$$\frac{\Delta rG^0}{T} - \frac{\Delta rG_{298}^0}{298} = \int_{298}^T -\frac{\Delta rH^0}{T^2}dT$$

ここで、標準反応エンタルピー $-\Delta rH^0$ は以下の式により表すことができる。

$$d(\Delta rH^0) = \Delta C_P dT$$

ΔC_P は生成物と反応物の熱容量の差として表すことができる。

$C_7H_8+3H_2 \rightarrow C_7H_{14}$ の反応では、

$$\Delta C_{P(C_7H_{14})} = C_{P(C_7H_{14})} - [C_{P(C_7H_8)} + 3C_{P(H_2)}]$$

$C_7H_{14} \rightarrow C_7H_8+3H_2$ の反応では、

$$\Delta C_{P(C_7H_8)} = [C_{P(C_7H_8)} + 3C_{P(H_2)}] - C_{P(C_7H_{14})}$$

定圧モル熱容量が以下のように温度の 2 次関数として表すことができるとすると

$$C_{P(C_7H_8)} = a_{(C_7H_8)} + b_{(C_7H_8)} \times T + c_{(C_7H_8)} \times T^2$$

$$C_{P(C_7H_{14})} = a_{(C_7H_{14})} + b_{(C_7H_{14})} \times T + c_{(C_7H_{14})} \times T^2$$

$$C_{P(H_2)} = a_{(H_2)} + b_{(H_2)} \times T + c_{(H_2)} \times T^2$$

生成物と反応物の熱容量の差 ΔC_P は

$$\Delta C_{P(C_7H_{14})} = \Delta a_{(C_7H_{14})} + \Delta b_{(C_7H_{14})} \times T + \Delta c_{(C_7H_{14})} \times T^2$$

$$\Delta a_{(C_7H_{14})} = a_{(C_7H_{14})} - (a_{(C_7H_8)} + 3 \times a_{(H_2)})$$

$$\Delta b_{(C_7H_{14})} = b_{(C_7H_{14})} - (b_{(C_7H_8)} + 3 \times b_{(H_2)})$$

$$\Delta c_{(C_7H_{14})} = c_{(C_7H_{14})} - (c_{(C_7H_8)} + 3 \times c_{(H_2)})$$

$$\Delta C_{P(C_7H_8)} = \Delta a_{(C_7H_8)} + \Delta b_{(C_7H_8)} \times T + \Delta c_{(C_7H_8)} \times T^2$$

$$\Delta a_{(C_7H_8)} = (a_{(C_7H_8)} + 3 \times a_{(H_2)}) - a_{(C_7H_{14})}$$

$$\Delta b_{(C_7H_8)} = (b_{(C_7H_8)} + 3 \times b_{(H_2)}) - b_{(C_7H_{14})}$$

$$\Delta c_{(C_7H_8)} = (c_{(C_7H_8)} + 3 \times c_{(H_2)}) - c_{(C_7H_{14})}$$

以上より、標準反応エンタルピー $-\Delta rH^0$ は

$$\int_{298}^T d(\Delta rH^0) = \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b \times T + \Delta c \times T^2) dT$$

$$\Delta rH^0 - \Delta rH_{298}^0 = \Delta a \times (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \times (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \times (T^3 - 298^3)$$

$$\Delta rH^0 = \Delta rH_{298}^0 + \Delta a \times (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \times (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \times (T^3 - 298^3)$$

よって、ギブス-ヘルムホルツの式に代入すると

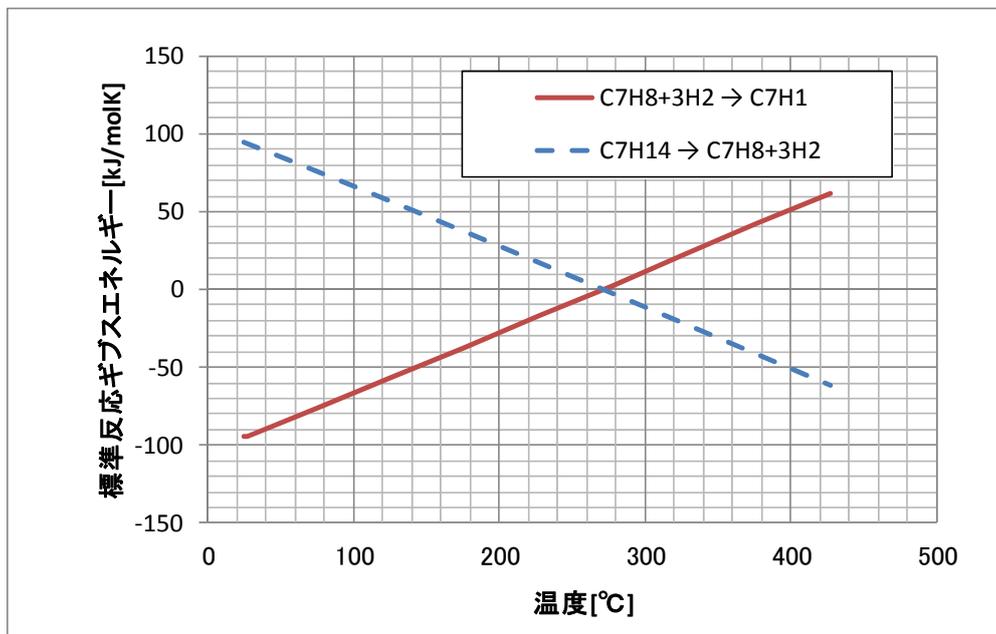
$$\begin{aligned} \frac{\Delta rG^0}{T} - \frac{\Delta rG_{298}^0}{298} &= - \int_{298}^T \frac{\Delta rH_{298}^0 + \Delta a \times (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \times (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \times (T^3 - 298^3)}{T^2} dT \\ &= - \int_{298}^T \frac{(\Delta rH_{298}^0 - \Delta a \times 298 - \frac{\Delta b}{2} \times 298^2 - \frac{\Delta c}{3} \times 298^3) + \Delta a \times T + \frac{\Delta b}{2} \times T^2 + \frac{\Delta c}{3} \times T^3}{T^2} dT \end{aligned}$$

ここで、 $\Delta H_0^0 = \Delta rH_{298}^0 - \Delta a \times 298 - \frac{\Delta b}{2} \times 298^2 - \frac{\Delta c}{3} \times 298^3$ と置くと

$$\frac{\Delta rG^0}{T} - \frac{\Delta rG_{298}^0}{298} = - \int_{298}^T \left(\frac{\Delta H_0^0}{T^2} + \frac{\Delta a}{T} + \frac{\Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{3} \times T \right) dT$$

$$\frac{\Delta rG^0}{T} - \frac{\Delta rG_{298}^0}{298} = \Delta H_0^0 \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - \Delta a \times \ln \left(\frac{T}{298} \right) - \frac{\Delta b}{2} \times (T - 298) - \frac{\Delta c}{6} \times (T^2 - 298^2)$$

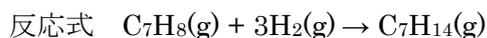
本式により、標準反応ギブスエネルギーの温度変化を算出でき、結果を以下の図に示す。



付録図-1 標準反応ギブスエネルギーの温度変化

3. 平衡反応率

(ア) 水素添加反応



	$C_7H_8(g)$	$H_2(g)$	$C_7H_{14}(g)$
反応前	n_t^0	n_H^0	n_M^0
反応	n_t^r	n_H^r	n_M^r
反応後	n_t	n_H	n_M

境界条件は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \text{トルエンの物質収支} & n_t = n_t^0 - n_t^r \\ \text{水素の物質収支} & n_H = n_H^0 - n_H^r \\ \text{MCH の物質収支} & n_M = n_M^0 + n_M^r \\ \text{化学量論比による制約} & 3n_t^r = n_H^r = 3n_M^r \\ \text{元素量保存} & n_t^0 + n_M^0 = n_t + n_M \end{aligned}$$

境界条件より、以下の関係式が成り立つ

$$\begin{aligned} n_t &= n_t^0 - n_t^r = n_t^0 - \frac{n_H^r}{3} = n_t^0 - \frac{n_H^0 - n_H}{3} \\ n_M &= n_M^0 + n_M^r = n_M^0 + \frac{n_H^r}{3} = n_M^0 + \frac{n_H^0 - n_H}{3} \end{aligned}$$

また、平衡定数 K_p は以下の式で表すことができるので、

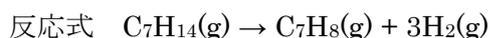
$$K_p = \frac{\left(\frac{p_M}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_t}{p^0}\right)\left(\frac{p_H}{p^0}\right)^3} = \frac{p_M}{p_t} \times \left(\frac{p^0}{p_H}\right)^3 = EXP\left(-\frac{\Delta rG}{RT}\right)$$

ここで、 p^0 は標準圧力 (1.013×10^5 [Pa]) である。

分圧 P_t 、 P_M 、 P_H は、全圧を P [Pa] とすると以下の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} p_t &= \frac{n_t}{n_t + n_H + n_M} \times P \\ p_H &= \frac{n_H}{n_t + n_H + n_M} \times P \\ p_M &= \frac{n_M}{n_t + n_H + n_M} \times P \end{aligned}$$

(イ) 脱水素反応



	$C_7H_8(g)$	$H_2(g)$	$C_7H_{14}(g)$
反応前	n_t^0	n_H^0	n_M^0
反応	n_t^r	n_H^r	n_M^r
反応後	n_t	n_H	n_M

境界条件は以下のようになる。

$$\begin{aligned} \text{トルエンの物質収支} & n_t = n_t^0 + n_t^r \\ \text{水素の物質収支} & n_H = n_H^0 + n_H^r \\ \text{MCH の物質収支} & n_M = n_M^0 - n_M^r \\ \text{化学量論比による制約} & 3n_t^r = n_H^r = 3n_M^r \\ \text{元素量保存} & n_t^0 + n_M^0 = n_t + n_M \end{aligned}$$

境界条件より、以下の関係式が成り立つ

$$\begin{aligned} n_t = n_t^0 + n_t^r = n_t^0 + \frac{n_H^r}{3} = n_t^0 + \frac{n_H - n_H^0}{3} \\ n_M = n_M^0 - n_M^r = n_M^0 - \frac{n_H^r}{3} = n_M^0 - \frac{n_H - n_H^0}{3} \end{aligned}$$

また、平衡定数 K_p は以下の式で表すことができるので、

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_t}{p^0}\right)\left(\frac{p_H}{p^0}\right)^3}{\left(\frac{p_M}{p^0}\right)} = \frac{p_t}{p_M} \times \left(\frac{p_H}{p^0}\right)^3 = \text{EXP}\left(-\frac{\Delta rG}{RT}\right)$$

分圧は以下の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} p_t &= \frac{n_t}{n_t + n_H + n_M} \times P \\ p_H &= \frac{n_H}{n_t + n_H + n_M} \times P \\ p_M &= \frac{n_M}{n_t + n_H + n_M} \times P \end{aligned}$$

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m ² kg s ⁻²
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² kg s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻¹
静電容量	ファラド	F	C/V	m ² kg ⁻¹ s ⁴ A ²
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m ² kg s ⁻³ A ⁻²
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m ² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² kg s ⁻² A ⁻²
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光照射度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
放射線量	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
酸素活性化	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV.2002.70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ = s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m m ⁻¹ s ⁻² = s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m ² kg s ⁻² K ⁻¹
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m ² s ⁻² K ⁻¹
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²
電荷密度	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m kg s ⁻³ A ⁻¹
電表面電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m ³ kg ⁻¹ s ⁴ A ²
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m ² kg s ⁻² mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m ² kg s ⁻² K ⁻¹ mol ⁻¹
吸収線量率	ジュール毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m ² s ⁻³
放射輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ m ⁻² kg s ⁻³ = m ² kg s ⁻³
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)	m ² m ⁻² kg s ⁻³ = kg s ⁻³
	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ³ s ⁻¹ mol

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ⁻²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ⁻³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	ゼプト	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオト	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

