

HTTR-ISシステムにより製造された 水素の精製に関する検討

Study of Purification Methods for Produced Hydrogen by the HTTR-IS System

笠原 清司 久保 真治 佐藤 博之 坂場 成昭

Seiji KASAHARA, Shinji KUBO, Hiroyuki SATO and Nariaki SAKABA

原子力基礎工学研究部門
ISプロセス技術開発グループ

IS Process Technology Group
Nuclear Science and Engineering Directorate

July 2007

本レポートは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/index.shtml>)
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター*では実費による複写頒布を行っ
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4
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
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

*〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

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

HTTR-IS システムにより製造された水素の精製に関する検討

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 核熱応用工学ユニット

笠原 清司、久保 真治、佐藤 博之、坂場 成昭

(2007年4月11日 受理)

高温工学試験研究炉(HTTR)と接続した熱化学的水素製造 IS プロセスを想定して、生成水素、酸素の精製法の検討、評価を行った。分離膜法、圧力変動吸着(PSA)法、深冷分離法について現状の研究、開発を検討し、HTTR-IS システムへの適用性を評価した。水素については、実績があり、成立性、健全性、信頼性などの面において現時点で最も優れていると考えられる PSA 法が最も有効であった。併せて、分離膜法、PSA 法による水素精製システムの概要を示した。

Study of Purification Methods for Produced Hydrogen by the HTTR-IS System

Seiji KASAHARA, Shinji KUBO, Hiroyuki SATO and Nariaki SAKABA

Nuclear Applied Heat Technology Division, Nuclear Science and Engineering Directorate
Japan Atomic Energy Agency
Oarai-machi, Higashi ibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received April 11, 2007)

Purification methods of hydrogen and oxygen as products of thermochemical hydrogen production iodine sulphur (IS) process thermally connected with the High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR) was investigated and evaluated. Present state of R&D of membrane separation method, pressure swing adsorption (PSA) method and cryogenic distillation method was researched and their applicability to the HTTR-IS system was evaluated. At present, PSA method was the most effective due to its feasibility, soundness and reliability with past performance. In addition, hydrogen purification systems by using PSA and membrane separation method were described in this paper.

Keywords: Purification Methods, Hydrogen, IS Process, HTTR, HTTR-IS System, Membrane Separation, Pressure Swing Adsorption (PSA), Cryogenic Distillation

目 次

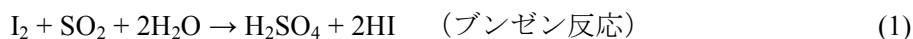
1. 緒言	1
2. 製品条件	3
3. 精製手法	4
3.1. 分離膜方式.....	4
3.1.1. 金属膜.....	4
3.1.2. 高分子膜	7
3.1.3. 緻密セラミックス膜	7
3.1.4. 多孔質膜	8
3.1.5. 分離膜の HTTR-IS システムへの適用性	9
3.2. PSA (圧力変動吸着) 方式	9
3.2.1. 水素 PSA	10
3.2.2. 酸素 PSA	11
3.3. 深冷蒸留分離方式	11
3.3.1. 水素の深冷蒸留	11
3.3.2. 酸素の深冷蒸留	12
3.4. 予備精製	13
4. HTTR-IS システムへの水素精製システムの適用	14
4.1. 適用システムの選定	14
4.2. 水素精製装置システム	15
4.2.1. 水素 PSA システム	15
4.2.2. 水素分離膜システム	16
4.3. 今後の課題.....	16
4.3.1. PSA 方式.....	16
4.3.2. 水素分離膜方式.....	16
5. 結言	17
謝辞	17
参考文献	17
記号表.....	19
図表リスト	19

Contents

1. Introduction.....	1
2. Condition of products.....	3
3. Purification methods	4
3.1. Membrane separation.....	4
3.1.1. Metal membrane.....	4
3.1.2. Polymer membrane.....	7
3.1.3. Dense ceramic membrane	7
3.1.4. Porous membrane.....	8
3.1.5. Application to HTTR-IS system.....	9
3.2. Pressure swing adsorption (PSA).....	9
3.2.1. PSA for hydrogen purification.....	10
3.2.2. PSA for oxygen purification.....	11
3.3. Cryogenic separation	11
3.3.1. Cryogenic separation of hydrogen	11
3.3.2. Cryogenic separation of oxygen	12
3.4. Pre-purification.....	13
4. Application of hydrogen purification systems for HTTR-IS system.....	14
4.1. Selection of methods.....	14
4.2. Hydrogen purification system.....	15
4.2.1. PSA	15
4.2.2. Membrane separation.....	16
4.3. Requirement of R&D	16
4.3.1. PSA	16
4.3.2. Membrane separation.....	16
5. Conclusion	17
Aknowledgements	17
References	17
Nomenclature.....	19
List of tables and figures.....	19

1. 緒言

熱化学的水素製造法 IS プロセスは、以下の化学反応の組み合わせによって、熱化学的に水を分解し、水素を製造するプロセスである。その際、副生物として酸素が作られる。



ブンゼン反応生成物は $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ を多く含む相と $\text{HI-H}_2\text{O-I}_2$ を多く含む相に分離される。各相は精製された後、濃縮、蒸発し、最終的には気相の H_2SO_4 と HI の状態で熱分解される。分解生成物のうち、 H_2 と O_2 はプロセスの生成物として取り出され、そのほかの成分はブンゼン反応に戻される。

日本原子力研究開発機構（以下、原子力機構）では IS プロセスの実用化に向けた研究を水素製造規模によって 4 段階に分けて行っている¹⁾。現時点では第 2 段階のベンチスケール試験（水素製造規模 30 NL/h（体積の単位の前の N は Normal の略であり、標準状態であることを示す。以下同））を完了して第 3 段階のパイロットプラント試験（想定水素製造規模 30 Nm³/h）の設計及び必要となる試験データを要素試験装置により取得している。併せて、第 4 段階となる HTTR(High Temperature Engineering Test Reactor)との接続のために必要となる安全審査のための設計研究を実施している。

IS プロセスは H_2SO_4 の熱分解反応を進行させるために高温熱源を必要とする。水素を 2 次エネルギー源として広く用いる際には、大規模な水素製造を安定して行うことが必要である。原子力機構では、高温の熱を多量に供給することが可能であり、即ちスケールアップ効果が見込める炉型である超高温ガス炉（Very High-Temperature Reactor, VHTR）を有力な熱源として考えている。VHTR においては、現在第四世代原子力システム国際フォーラムにおいても水素製造のために必要な R&D 項目を国際的に分担し実施するための検討が行われているところである。一方、原子炉と化学プラントを熱的に接続し、化学プラントを経済性向上等の観点から非原子力級としたシステムはこれまでになく、そのため、IS プロセス研究の第 4 段階目では、商用段階である VHTR-IS システムの前段階として、HTTR と IS プロセスを接続したシステムの実証を行い、経済性の成立の目処を得ることを目的としている¹⁾。

HTTR-IS システムにおける IS プロセスの暫定フローシートを Fig. 1 に示す²⁾。HI 分解器で生成した H_2 は副生物の I_2 や未反応の HI と分離する必要がある。Fig. 1 では、 I_2 は Co との反応によって CoI_2 として分離し、 HI はプロセス内 $\text{HI-H}_2\text{O-I}_2$ 混合物に溶解させて分離することを想定している。ただし、これらの分離操作後も Co によって除去し切れなかった I_2 やプロセス内 $\text{HI-H}_2\text{O-I}_2$ 混合物の気化による HI 、 H_2O 、 I_2 が H_2 に混入していると想定される。そのため、プロセスから取り出された H_2 は精製を行うことが必要である。 SO_3 分解器で生成した

O₂は、副生物のSO₂とH₂O、未反応H₂SO₄と混合している。温度低下によってH₂SO₄とH₂Oの一部は液化分離され、残りの気体はブンゼン反応器に投入される。ここで、SO₂はブンゼン反応によって消費され、O₂と分離される。O₂はブンゼン反応器からプロセス外に取り出されるが、その際にはブンゼン反応器で気化したHI、I₂、H₂O、SO₂がO₂に混入するものと考えられる。また、ブンゼン反応生成物精製のためにN₂によるストリッピングを行う可能性があり、その場合にはN₂もO₂に混入することになる。

HI、I₂不純物を含んだH₂、O₂の精製は工業規模では行われていない。そこで、本研究では、HTTR-ISシステムを想定したISプロセスの生成H₂、O₂の精製手法に関する調査と検討を行った。

2. 製品条件

製品水素及び酸素の精製の検討を進めるに当たり、水素及び酸素の製造条件並びに利用条件を次の通りに設定する。

HTTR-IS システムにおける水素と酸素の製造量を次の通りに設定した。

水素製造量； 800～1,000 Nm³/h

酸素製造量； 400～500 Nm³/h

IS プロセス全体の物質収支から酸素は水素の半分のモル数が製造されるものと設定した。

IS プロセスで製造される水素及び酸素の純度や含まれる不純物についての定量的なデータについては、現時点では知られていない。ここでは、HTTR-IS システムの製品水素及び製品酸素中には定性的に次の不純物が含まれると想定した。

- ・ 製品水素中の不純物； H₂O、N₂、HI、I₂
- ・ 製品酸素中の不純物； H₂O、N₂、HI、I₂、SO₂

なお、窒素 (N₂) はプロセスガスには含まれないが、パージガス、ストリッピングガスとして使用される可能性があるため、混入を想定した。

水素は、今後導入が進むと考えられる自動車等へ搭載される固体高分子型燃料電池 (PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell) に主に使われるものとした。燃料電池駆動用水素として 99.99 vol%以上の純度が必要と言われている³⁾。水素の最終使用段階においては精製系が備え付けられることが想定されるため、HTTR-IS システムにより製造される水素の純度は 99.9% 以上であるが、本検討においては、最終使用段階での精製は行わないとし、製品水素における純度を 99.99 vol%以上と設定した。許容される不純物とその濃度は、50 ppm 以下の N₂、2 ppm 以下の O₂、1 ppm 以下の CO、CO₂、炭化水素とされている。IS プロセスの製品水素としては、ここに示した中では N₂ と O₂ が不純物として想定される。IS プロセスで想定される他の不純物としては H₂O、HI、I₂、SO₂ があるが、これらの許容量については今後の検証を要する。なお、トリチウムについては別途検討されているため、本検討からは除外した。

一方、酸素については、製鉄、化学工業、半導体工業、医療等の工業用途に幅広く使われており、既存の流通、消費市場が形成されており、また、それぞれの必要純度などの仕様も異なっているため、一つの用途を絞り込むことが難しい。ここでは水素のような純度設定は行わずに精製手法を示すのみにとどめた。

製品水素と酸素の貯蔵並びに運搬については気体でのハンドリングを想定し、そのため気体の形で製品になるとした。

3. 精製手法

製品水素並びに酸素の精製手法として、次の3つの精製手法を示す。

- ・ 膜分離方式
- ・ PSA (Pressure Swing Adsorption, 圧力変動吸着) 方式
- ・ 深冷蒸留方式

以下、それぞれの手法の詳細を記述する。また、これら手法による精製装置の健全性を維持するため、事前に酸性ガス (SO₂、HI)、ハロゲン (I₂) などの除去が必要と考えられることから、これら不純物ガスの分離除去を目的とした予備精製についても共に示す。

3.1. 分離膜方式

分離膜方式は膜を利用して目的とするガスを透過させ、それ以外のガスについては透過させないことで目的ガスを分離するものである。ガスの持つ圧力をドライビングフォースとすることから、分離に必要なエネルギー消費を小さく抑えることができる。また、駆動部がないことからシステムをシンプルにでき、複雑な操作も不必要である。

分離膜はその原理から、膜中への溶解度と拡散速度の差で分離を行う非孔質緻密膜と、分子の細孔の透過性差を利用して分離を行う微細孔多孔膜に分類される。

更に非孔質緻密膜を分類すると、金属膜、ポリイミド等の高分子膜、緻密セラミックス膜に分類される。水素、酸素分離に関しては、金属膜としては水素分離へ利用されるパラジウム膜が知られており、高分子膜については水素及び酸素、緻密セラミックス膜は酸素の分離に利用されている。また、微細孔多孔膜にはセラミックス膜や炭素膜などがあり、孔径の制御により水素分離並びに酸素分離への活用が可能である。Table 1 に分離膜の種類と特徴を整理した。以下、それぞれの膜についての詳細を記述する。

3.1.1. 金属膜

金属膜の代表はパラジウム (Pd) 及びパラジウム合金膜であり水素精製に用いられる。これらは水素の選択的な溶解及び拡散を利用する緻密膜であり、他の気体と比べて水素を特異的に大きな速度で透過させる性質をもっているため、この性質を利用して水素の高純度化精製が可能である。パラジウム膜内における水素透過機構は Fig. 2 のように考えられている。水素分子はパラジウム膜表面で解離吸着し、原子状で膜中に溶解する⁴⁾。水素原子は水素分子あるいは他の気体分子に対しても非常に小さいので、パラジウム金属中を非常に早い速度で拡散移動し、膜の反対側で再び会合し水素分子を形成して脱着する。この機構で透過する

のは水素のみであるため、7N (99.99999 %) (ここでの N は純度を示し、N の前の数字は 9 の数を示す。以下同) 以上の高純度水素を得ることができる。

膜内拡散が律速である場合、パラジウム分離膜の透過流束は次式のように表される。

$$J_H = (P_{H_metal}/t_m) \cdot (p_h^{0.5} - p_l^{0.5}) \quad (4)$$

膜には原子状水素として溶解することから、流束は気相分圧の 0.5 乗に依存する。分離膜の透過性能は材料によって決定される値であり、透過係数 (P_{H_metal}) で評価される。パラジウムは、 $P_{H_metal} = 1 \sim 3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ の透過係数を持ち、温度が高いほど透過係数が大きくなる。

パラジウムの水素吸蔵特性は温度と圧力に依存する。常温、水素圧 0.1 MPa のもとでは、パラジウムは H/Pd の元素比で 0.6 程度、つまり、容積のほぼ 800 倍の水素を吸蔵して体積を約 10 % 増加させる。その際、格子間隔が 0.388 nm から 0.402 nm に広がり、 α 相から β 相への相転移を起こして柔軟性を失い脆くなる。一方、温度を常温から 300°C 程度まで上昇させると大部分の水素を放出してもとの体積に戻り、柔軟性を回復する。パラジウム膜は実用的な透過速度を得るために、300~500°C に加熱して用いられる。しかし、水素雰囲気下で使用と停止時の加熱と冷却を繰り返すと、水素の吸蔵と放出が繰り返されることになり急速に塑性変形を生じて、しわ、割れ等を生じて使用できなくなる⁵⁾。このため、水素透過能力を保ち変形破損を防止するために、パラジウムを合金化して α - β 相転移が起きる温度-圧力領域を小さくした膜が一般的である。例えば、パラジウム-銀二元合金膜はすでに市販されている⁶⁾。

パラジウム合金膜を使った水素精製システムとしては、日本パイオニクス社が水素高純度化精製装置として実用製品化している。主に半導体産業で使用する 7N (99.99999 %) の極めて高純度の水素をオンサイトで製造するシステムとして用いられており、精製ガス量 40 Nm³/h までの小規模装置が製品化されている⁵⁾。

パラジウム合金膜を HTTR-IS システムの水素精製へ適用する際の課題としては、耐食性とコストが考えられる。パラジウムは白金族元素に属し耐食性の高い元素であるが、膜自体が一般に 20 μm 未満と非常に薄いことから、長期間使用時の健全性を考えた場合には腐食の影響が無視できないことが予想される。I₂ に対するパラジウムの腐食速度は

ヨウ素/Pd (固体・乾燥)	0.76 [g · m ⁻² · day ⁻¹]	0.01 [mm · year ⁻¹]	(20°C)
(固体・湿性)	0.48 [g · m ⁻² · day ⁻¹]	0.005 [mm · year ⁻¹]	(20°C)
ヨウ素水 (比重 1.75) /Pd	腐食せず (20°C)		

となっている⁷⁾。硫黄を含む原料ガスにパラジウム合金膜を用いる場合には手前に脱硫器が必要と言われていることから、分離膜へガスを導入する手前で HI と I₂ を除去することが

不可欠と考えられる。

また、パラジウムは資源量が限られ非常に高価な金属である。パラジウムの年間生産量は約 200 トン余り（2003 年実績）と少なく、その 80 %以上をロシアと南アフリカに頼っている⁸⁾。このため、金、白金と匹敵するくらい高価であり、供給量もこれら生産国の政治や経済情勢に左右され、価格変動も著しい。これらのことから、低コスト化と安定供給も課題となる。

低コスト金属水素分離膜の安定供給を目指して、3 つのアプローチでの開発が進められている。

一つ目のアプローチはパラジウムの薄膜化である。薄膜化により使用量を低減すると同時に水素透過速度が増大するために、同一流量の水素を処理するのに必要な膜面積も小さくできる。現在では 50~100 μm である膜厚⁵⁾を 15~20 μm 程度より薄膜化させる場合には、機械的な強度を維持するために、セラミックスなどの多孔質支持体上にパラジウム薄膜を形成させ複合化するのが一般的である⁹⁾。

二つ目のアプローチはパラジウム以外の高い水素透過能力を有する金属である、バナジウム、ニオブ、タンタル等の代替膜素材の利用である。これらの金属は水素を溶解させる性質を持ち、金属の水素透過係数は 200~300 $^{\circ}\text{C}$ においてパラジウムよりも $10^2\sim 10^4$ オーダー大きい¹⁰⁾。また、パラジウムと比較して資源量が多く安価である。しかしながら、水素溶解量が大きいため急激な体積膨張が起こり、水素脆性破壊を起こしやすい。また、還元しにくい酸化層もできやすい。そのため、実用化のために水素と親和性の低い金属を適量添加させて合金化するなどの改良開発が行われている。例えば、バナジウム-ニッケル合金はこの一例であり、パラジウム合金膜を超える水素透過係数で知られている¹¹⁾が、実用化には至っていない。

三つ目はアモルファス合金膜である。通常の金属材料にある空孔、転位、結晶粒界がなく、水素溶解時の α - β 相転位が見られないことから耐水素脆化に優れる、原子間の隙間が大きく、欠陥も少ないことから水素透過速度が高い、水素解離活性を付与するためのパラジウムを不要とできるなどの特徴が期待される。また、アモルファス合金膜のメリットとして、高い生産性が上げられる。アモルファス合金膜は単ロール液体急冷法により容易に短時間で作製できる。この方法は、不活性ガス中で高周波誘導法により合金を加熱、溶解し、回転する銅ロールの周に供給することにより、急速に冷却し、リボン状の膜を直接得るものである。厚みは数 10 μm であり、分離膜に適した厚さとなる⁸⁾。具体的な例としては、独立行政法人産業技術総合研究所（産総研）においてジルコニウム（Zr）とニッケル（Ni）のアモルファス合金 $\text{Zr}_{36}\text{Ni}_{64}$ の膜の開発が進められている。この膜の使用温度は 200~400 $^{\circ}\text{C}$ であるが、水素透過係数は $1.2\times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-0.5}$ (350 $^{\circ}\text{C}$) であり¹²⁾、現状はパラジウム膜よりも一桁小さい状況にある。また、東北大ではニッケル-ニオブ（Ni-Nb）二元合金にジルコニウムを添加したニッケル-ニオブ-ジルコニウム（Ni-Nb-Zr）アモルファス合金の開発が進められている¹³⁾。いずれの合金も約 400 $^{\circ}\text{C}$ までの使用可能温度とパラジウム合金レベルの水素透過性

能が期待されている。アモルファス合金膜は将来的な能力は期待が高いが、熱的安定性の維持、更なる薄膜化、寿命特性等の信頼性の向上などに関する課題も多く、実用化には引き続いての開発が必要である。

3.1.2. 高分子膜

高分子膜によるガス分離では孔のない均質膜が用いられる。この膜の透過機構は、供給側膜表面で気体が膜に溶解し、供給側と透過側の分圧差に起因する膜内の濃度勾配を駆動力として拡散し、透過側膜表面で脱着するものと考えられている。透過流束は以下の式で表される。

$$J_H = (P_{H_polymer}/t_m) \cdot (p_h - p_l) = ((D_H S_H)/t_m) \cdot (p_h - p_l) \quad (5)$$

この式より、膜材料とガス間の溶解性と拡散性がその膜の透過性、分離性を支配するといえる。

高分子膜にはポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、酢酸セルロースなどがある。材料の耐熱性から、使用可能な温度は 100~150°C が上限となる。高分子の水素分離膜はすでに実用化が進んでおり、主に石油精製におけるオフガスからの水素回収利用、化学工業における水蒸気改質ガスの H₂ と CO の比率調整など、高い水素純度が必要ではなく、膜の耐圧性や耐溶媒性を含めた耐久性や安全性が重要な用途に用いられている。水素用の高分子膜の製造販売メーカーと膜素材を Table 2 に示す。膜の構造は編んだ支持体の上に分離性能を持つ薄い膜を載せたものが多く、平膜と中空糸膜がある。

現在実用化されている高分子膜を HTTR-IS システムへ適用させる際における問題として、精製ガスの純度がある。ガス分子の膜内透過速度の差を分離に利用するため、一段の分離では最大で 99 %程度までの純度が限界であり、今回設定した水素純度の目標値 99.99 %のような高純度を得ることは困難である。特に酸素の分離について、不純物として窒素を含む場合は酸素と窒素の分子径の差が小さく、また物理性質にも大きな差がないために分離性が小さく、高濃度の酸素を得るには不向きである。そのため、高分子膜を使った高純度化については多段透過プロセスが必要となる。この場合には回収率の低減を抑えるために昇圧リサイクルを伴う多段のカスケードを組む必要があり、システムが複雑になると考えられる。

その他、膜材料の HI、I₂、SO₂ などに対する耐久性が問題となると考えられる。

3.1.3. 緻密セラミックス膜

緻密セラミックス膜は酸素の分離精製に利用される膜である。本分離膜は意図的に結晶格子に欠陥（空孔）を作り、結晶を構成するイオンが空孔と位置を交換するように移動できるようにさせることで、本来絶縁体であるセラミックスに導電性を持たせたものである。酸素分離膜の透過原理は Fig. 3 の通りであり、酸素分子は分離膜表面で膜の反対から移動してき

た電子と結合して酸素イオンを生成する。更に生成した酸素イオンは濃度差を駆動力として、空孔を伝って膜の反対側に移動し、膜の反対側で電子を放出し、再び酸素分子となる。

ジルコニア固体電解質は結晶構造中に酸素イオン空格子を有する酸素イオン導電体であり、膜前後の酸素分圧差に応じて起電力を発生するため、固体電解質型燃料電池（SOFC, Solid Oxide Fuel Cell）や酸素センサーにも利用されている。また、天然ガスから合成ガスを製造する際の部分酸化反応を促進させることを目的として、現在ノリタケ、中部電力等によってジルコニアセラミックス膜の開発が進められている¹⁴⁾。

酸素分離膜は、実用的な酸素イオン透過速度を得るために 800~1,000°C の高温を必要とする。そのため、HTTR-IS システムに使用する際には、プロセス内でもっとも高温である SO₃ 分解反応直後で酸素分離を行うことが望ましい。また、利用環境においては、酸素透過性能が十分に高く、水蒸気等の腐食雰囲気、ヒートショックに対して十分な強度があることが求められる。

3.1.4. 多孔質膜

多孔質膜によるガス分離機構を Fig. 4 に示す。膜の細孔の大きさが分子に比べて大きく、分子が細孔壁にぶつかりながら移動する拡散機構はクヌッセン (Knudsen) 拡散と呼ばれる。この機構では、分子量の大きさがガスの透過性能に影響を与える。すなわち、同一温度では分子量が小さく密度が小さい分子の方が透過速度が速く、優先的に透過する。透過流束は高分子膜と同様に式(5)に従う。これに対して、分子と同程度のナノサイズの細孔の場合、孔よりも小さな分子だけが選択的に透過することができるようになる。このような膜を分子ふるい膜と呼ばれる。分子ふるい膜にはゼオライト、シリカ等の多孔質のセラミックス膜や炭素膜があるが、実用化には至っておらず、水素精製用途などを目的に開発が進められている。

セラミックスの分離膜は一般に複合膜の構成を取り、孔径の大きい多孔質を支持体（基材）として、その上に孔径が小さく分離機能の高い多孔質薄膜層が形成される。複合膜の形成方法としてはゾルーゲル法や CVD（Chemical Vapour Deposition、気相化学蒸着）法などが用いられる。ゾルーゲル法については、アルミナ、シリカなどのゾルを作製し、多孔質支持体へコート、乾燥、焼成熟処理することによって基材表面と一部内部へマイクロポーラス層を積層させる手法である。また、CVD 法では、蒸着によって多孔質基材上へ微細な多孔層を形成させる。

セラミックス膜の一例としては、ポリシラザンを原料とした窒化ケイ素 (Si₃N₄) 分離膜の開発が進められている¹⁵⁾。窒化ケイ素は耐熱性、耐食性も高く、機械強度も強い。600°C 以上の高温下での使用が期待される。分離エレメントは円筒構造で、内側から基材、中間層、分離膜からなる。内側から順に細孔径が小さくなり、層の厚みも薄くさせている。このような構造をとることで、細孔径の小さな分離層を薄くすることにより透過抵抗を極力抑えると共に、機械的強度を基材で補うことができる。基材表面は凹凸が大きく、細孔径も大きいため、中間層を基材上に担持して分離膜製膜に適した表面としている。この膜の製造法は以下

の通りである。まず基材として金属シリコン及び窒化ケイ素原料に有機バインダーを加えた原料をチューブ状に形成して、窒素雰囲気にて反応焼結する。これに窒化ケイ素原料分散スラリーをディップコートにより塗布して、窒素雰囲気下で焼結することで中間層を担持する。更に分離膜をディップコートにより塗布し、非酸化雰囲気にて熱処理することで作製している。ガス分離に必要な細孔については、ポリシラザン中に含まれる有機成分が熱分解時に分解し、窒化ケイ素として結晶化する際にナノサイズの空隙を残すことで作られる。この膜は基材から分離層までを同じ材質で構成することによりヒートショックに強く、強度的にも優れている。この膜はノリタケ、中部電力等が連携して開発中である¹⁶⁾。純ガスの透過試験において、水素透過係数が $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、水素/窒素の透過係数比が 100 程度とのデータが得られている。熱分解条件の適正化、薄膜化による分離精度、水素透過率の向上、耐久性、モジュール化などの開発が必要と考えられる。

また、IS プロセスにおける HI 分解反応式(3)における分解率向上を目的とした、反応系から水素を分離する膜の研究が行われた¹⁷⁾。この膜は α -アルミナ基材、 α -アルミナ中間層、 γ -アルミナ層の 3 層からなる管に、CVD 法によって TEOS (テトラエチルオルソシリケート) からシリカを表面に形成させたものである。この膜は 450°C の $\text{HI-H}_2\text{O-I}_2$ 混合気体中で 24h 透過性能を保った。このときの水素透過係数は $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であり、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分離係数は 3 以上、 H_2/HI 分離係数は 150 以上であった。

炭素膜¹⁸⁾はポリイミドなどの高分子フィルムを前駆体として、炭素化して作られる。高分子の段階で成形することによって様々な形態のものが作製でき、平膜のみならず中空糸膜や複合膜を作製することも可能である。また、炭素の特徴とも言えるアモルファス性から明確な粒界が存在せず、バルクの膜としてはピンホールレスなものを作りやすい特徴がある。一方、ポリフェニレンオキsidから作成した炭素膜について空気酸化によって 400°C で 4% の質量減少が見られ、高温での酸化、長時間の酸化時間によって細孔径が増加した¹⁹⁾ように、酸素共存下における耐熱性についてはセラミックス膜に劣ると考えられる。この膜は産総研等で開発が行われている^{19, 20)}。

3.1.5. 分離膜の HTTR-IS システムへの適用性

Table 1 に各種分離膜の HTTR-IS システムへの適用性を整理した。

現在、実用レベルにある分離膜はパラジウム合金膜と高分子膜のみであり、他の膜については開発中の位置付けである。HTTR-IS システムへの水素精製への適用については、パラジウム合金膜が考えられるが、それ以外にもセラミックス多孔質膜やアモルファス合金膜などが性能、コスト、健全性等の面で将来的にパラジウムを上回る能力を示す可能性がある。ただし、実現までには更なる開発が必要である。

3.2. PSA (圧力変動吸着) 方式

PSA とは Pressure Swing Adsorption (圧力変動吸着) の略称であり、圧力差吸着プロセスあ

るいは無加熱吸着プロセスとも呼ばれる。加熱再生を行う通常の吸着プロセスに対して、常温下で圧力を下げて吸着剤再生を行うことが特長であり、吸着、再生のサイクルが通常 8 時間程度となる加熱吸着プロセスに対し、PSA では数分から数 10 分のサイクルが可能のため、バルクガス分離に適用が可能である。

PSA プロセスの特徴は次の通りである。

- ・ 広範囲の不純物を含む原料ガスをそのまま処理でき、かつ、高純度のガス精製が可能
- ・ 運転、停止を含めて、操作が容易であり、かつ自動運転が可能
- ・ プロセスが安定しているために、信頼性が高い
- ・ 吸着剤の劣化がほとんどなく、安定的なガス精製が可能

吸着剤として、アルミナ、シリカ系や合成ゼオライト、活性炭などが用途に応じて使い分けられている。吸着剤によって対象とされる吸着ガスが異なることに加え、極性や親水性の程度も違うので、吸着剤の組合せが PSA 性能に大きく影響する。

ガスの精製プロセスは基本的には回分操作であり、吸着塔は吸着、減圧、パージ、昇圧のプロセスを繰り返す。連続プロセスに対応するために複数の吸着塔を繰り返合わせており、4 塔式を基本となる。処理量が増加した場合は塔数を増やして対応させる。Fig. 5 に 4 塔式 PSA の基本構成及び動作プロセスを示す²¹⁾。4 塔のうち、いずれか一つの塔が常時吸着工程にあり、塔底から原料ガスを受け入れて不純物を吸着した後に塔頂から高純度の精製ガスを送り出す。一定時間経過後、吸着工程にある塔は減圧工程に入って再生準備を行い、代わって昇圧準備が完了した塔が吸着工程に入る。

HTTR-IS システムに PSA を適用させるためには、耐食性があり、長寿命の吸着剤の選定または開発、温度、圧力などの条件最適化などが求められる。

3.2.1. 水素 PSA

水素 PSA は、石油精製プロセスや化学プロセス、製鉄所で排出される COG（コークス炉ガス）などにおいて、水素ガスを含むオフガスからの水素の分離精製に利用されている。また、最近では改質器と水素 PSA を組込んだオンサイト型の水素発生装置が、燃料電池自動車用水素ステーションとして設置されるようになった。これらの水素ステーションでは、メタノール、天然ガス、LPG、ナフサ、ガソリン、灯油を改質したガスから水素を濃縮精製するために PSA が採用されている。

Table 3 に水素 PSA の操作条件をまとめた。PSA 適用の水素精製規模は 100~12,000 Nm³/h であり、小規模から大規模の広い範囲で適用されている。

一般的な化石燃料を改質した原料ガス中に含まれる水素以外の不純物としては主に一酸化炭素、窒素、メタン、二酸化炭素、水がある。これらを除く吸着剤としてゼオライトと

活性炭を積層化した吸着塔が使用される。はじめに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の低い CaX、NaX 型ゼオライトが吸着塔の出口側に充填されて、一酸化炭素や窒素等を吸着除去する。吸着塔入口側の活性炭では水、炭酸ガスやメタン等の炭化水素が除去される。

PSA によって、5N (99.999 %) 以上の高純度水素が原料ガスに依存せずに得られており、燃料電池用の水素を製造するための利用としても適している。なお、水素の回収率は 70～85 % 程度であり、回収効率は原料ガスの H_2 純度や含まれる不純物種に依存する。Table 4 に種々の原料ガスにおける水素精製性能を整理したものを示す。

3.2.2. 酸素 PSA

酸素は工業的には空気から窒素を分離して製造される。10,000 Nm^3/h を超える大規模製造においては深冷分離が有利であるが、これ未満の規模においては PSA の方が安価に酸素を生産できる。空気に対して用いる酸素 PSA の主な利用先は次の通りである。

- ・ 医療用：設置台数の 95 % が PSA であり、残りが膜型。製品酸素流量は 60～360 L/h 程度、純度は 90 % 程度の小型のもの
- ・ 廃棄物処理：ダイオキシン排出の規制強化からガス化熔融炉で酸素富化燃焼を目的として純度 90 % 程度の酸素 PSA が普及
- ・ 環境関連：高純度酸素によって曝気する酸素活性汚泥法における酸素供給源
- ・ 製鋼用電気炉：スクラップを電気炉で溶解し、普通鋼を製造する際に酸素が用いられ、PSA 方式が多く採用

Table 5 には空気から酸素を精製する場合の酸素 PSA の一般的操作条件を示す。

最近では Table 5 の③に示されるような加圧吸着、真空脱着再生の PVSA 方式を Li 系のゼオライトと併せて利用した場合にエネルギー効率がよく、コンパクトな装置とできることから主流になりつつある。

3.3. 深冷蒸留分離方式

本方式は目的ガスと不純物の蒸気圧の違いを利用して、目的ガスを低温で分離回収する方式であり、規模の大きな 10,000 Nm^3/h の工業ガス製造に用いられている。

3.3.1. 水素の深冷蒸留

本方式は PSA 同様、石油精製プロセス、アンモニア合成プラント等の化学プロセス、製鉄所で排出される COG (コークス炉ガス) などにおいて、水素ガスを含むオフガスからの水素の分離精製に利用されている。Table 6 に深冷蒸留の操作条件をまとめた。深冷蒸留はプラントの大型化と共に経済的に有利となることから、10,000 Nm^3/h 以上の大規模生産設備に適している。

重油脱硫装置オフガスから水素を回収する場合の深冷分離プロセスを例として示す²¹⁾。原料ガス中の水素濃度は60～70%程度であり、不純物として水分、炭酸ガス、硫黄化合物、重質炭化水素を含んでいる。これらの不純物は低温分離の際に凝固し、熱交換器、弁、配管類の閉塞の原因となる。そのため、一般的には、水分、炭酸ガス、硫化水素等は吸着法で、酸性ガスや重質炭化水素はアミン、トルエンなどの洗浄による前処理を行って不純物が取り除かれる。ついで、水素ガス、水素分離残液留分の間での熱交換、必要に応じた予備冷凍により原料ガスが冷却される。冷却温度は-150～-170℃である。その上で、深冷蒸留により、残存する窒素、一酸化酸素、メタンなどの不純物が除去される。これらは水素に比べて蒸気圧が低く、蒸気圧の差で水素ガスと残液留分に分けるものである。Table 7にこのプロセスの物質収支を示す。この方法での回収水素の純度は98%程度までであり、メタンが残留する。これらを更に除去し、水素純度を上げるには、更に後工程として、洗浄法や低温の吸着法を追設する必要がある。

HTTR-IS システムの水素精製に上記の深冷蒸留を適用する場合、まず、熱交換器、弁、配管類の閉塞の原因となるHI、I₂、水分等は上記同様、前段部で事前除去が必要と考えられる。また、低沸点物質である窒素については、低温においても蒸気圧が高いため、製品水素への混入が考えられ、吸着法による分離が必要と考えられる。また、上記の石油精製や化学、鉄鋼プロセスで深冷蒸留が用いられる10,000 Nm³/h 規模に比べると、HTTR-IS システムでは水素製造量が約1/10と小さく、コスト的にもPSA法並びに膜分離方式に比べて劣るものと予想される。

3.3.2. 酸素の深冷蒸留

深冷蒸留は空気原料からの大規模な窒素並びに酸素の精製プロセスに用いられる。Fig. 6に酸素と窒素を製造する代表的な深冷空気分離プロセスフローを示す²²⁾。基本的な空気分離プロセスには下部塔、上部塔と呼ばれる圧の異なる2本の塔による2段蒸留を用い、かつ、下部塔の頂部で必要な凝縮と上部塔の底部で必要な再沸とをコンデンサー／リボイラーにより熱的に連結した複精留塔と呼ばれるシステムが用いられる。また、空気分離の蒸留は低温域で操作されるため、下部塔にリボイラーを、上部塔にコンデンサーを設置する代わりに、再沸及び凝縮の手段としてプロセス流体自体を用いることが、熱力学的により効率の良い方法となっている。原料空気は約650 kPaに圧縮されて吸着器で水分及び二酸化炭素を除去された後、主熱交換器でほぼ空気の露点まで冷却されて下部塔に導入される。蒸留操作温度は90 K (-183℃) 前後、上部塔の操作圧力は約150 kPaである。複精製塔システムで分離された酸素、窒素及び窒素分に富む排ガスは主熱交換器で暖められて取り出される。蒸留塔を含む低温部分はコールドボックスと呼ばれる保冷箱の中に納められ、それを低温状態に保つために膨張タービンにより冷熱が供給される。蒸留塔には一部でバブルキャップ式棚段塔や充填塔も用いられるが、多孔板塔が用いられることが多い。トレイの構造としては、孔径は約1 mm、断間は100～200 mm程度、段数は100～150段程度が一般的である²³⁾。

なお、HTTR-IS システムの酸素精製へ深冷蒸留を適用しても、上記のような空気分離による工業的大規模精製プロセスに対して規模が小さい点、酸性ガス等の不純物の事前精製が必要となる点からコスト的にはメリットがでず、成立しないものと考えられる。

3.4. 予備精製

水素並びに酸素の精製は上記の分離膜、吸着、深冷蒸留の手法を取りうるが、HTTR-IS システムへの適用時に不純物として含まれる SO₂、HI 等の酸性ガスやハロゲンである I₂ については、これらの精製装置に入る手前で分離除去することが装置の健全性確保や長寿命化のためには好ましいと考えられる。

これらの予備精製プロセスとしては、大きく分けるとアルカリ溶液などを用いた吸収法、モレキュラーシーブなどの吸着剤を用いた吸着法などがある。最も実績のある吸収法は、その原理により化学吸収と物理吸収に分けられる。前者では吸収液中の塩基性物質が酸性ガスと反応し、液中で塩を形成することにより、気相の酸性ガスを除去する。後者は高圧下で酸性ガスがその分圧に応じて溶媒中に溶解し、溶媒の圧力を下げればガスは放散されることを利用するものである。物理吸収法は、酸性ガスの分圧が高い場合の粗除去に適している。吸収液として用いられている代表的な物質は次の通りである。

- ・ 化学吸収法：モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、ジグリコールアミン (DGA)、炭酸カリウム
- ・ 物理吸収法：メタノール、プロピレンカーボネイト

吸着法による精製では、モレキュラーシーブなどの吸着剤を充填した幾つかの吸着塔を持ち、交互に吸着と吸着剤の再生とを繰り返す。再生時にはプロセスラインから切り離し、減圧や高温の再生ガスを通すことにより吸着した酸性ガス分を取り除く。このプロセスは原料ガス中の酸性ガスの含量が微量の場合に用いられる。

HTTR-IS システムの製品水素及び製品酸素に含まれる、酸性ガス及びハロゲンガスの濃度が高い場合には、吸収法と吸着法を組合せたシステム、濃度が低い場合には吸着法単独のシステム構成が考えられる。酸性ガス吸収法用のアルカリ吸収液としては、例えば水酸化ナトリウム (NaOH) が考えられる。

SO₂ 吸収時の反応は次のようなもので、SO₂ は亜硫酸ナトリウム、あるいは、硫酸ナトリウムとして中和固定化される。



また、HI については、NaI の形で固定化される。



吸着方法としては、活性炭やモレキュラーシーブなどの多様な吸着剤の使用が考えられる。例えば、ヨウ素については、銀、鉛、水銀などの金属がヨウ素と強く結合する。銀は高価であるが最も優れたヨウ素の固定剤である。銀をゼオライト、シリカゲル、またはアルミナなどにコーティング、または含浸させたヨウ素固定剤が用いられている。これらをカラムに充填し、約 150°C に加熱し、ヨウ素を含むガスを通すとヨウ素は安定なヨウ化銀として固定化することができる。

4. HTTR-IS システムへの水素精製システムの適用

本項では HTTR-IS システムへ適合した水素精製システムを選定し、システム構成を具体化するとともに、必要となる R&D 項目の抽出を行う。なお、本検討は水素のみについて行った。

酸素については、2 項に述べたように、用途によって規模、純度などの仕様が異なるため選定は難しい。HTTR-IS システムの酸素製造規模が 400～500 Nm³/h と比較的小規模であるため、3.2.2 項に述べたように、定性的には PSA 法が有利であると推測されるが、詳細なシステム選定には言及しないものとした。

4.1. 適用システムの選定

水素分離膜、PSA、深冷蒸留の 3 方式についての比較分析を行った結果を Table 8 に示す。規模（コスト）、簡便性、信頼性などの点から総合的に評価を行うと、HTTR-IS システムへ適用する水素の精製システムとしては分離膜方式あるいは PSA 方式が有効であると結論できる。深冷蒸留については、HTTR-IS システム適用においてはコストメリットが生まれる 10,000 Nm³/h 規模に至らない点、酸性ガスやハロゲンガス、窒素等の不純物は蒸留ではなく前後の吸収剤、吸着剤で精製することが必要となる点などからも、PSA や分離膜に対するコスト競争力は弱いものと考えられ、除外される。

水素分離膜方式と PSA 方式については、精製装置の構成や仕様が HTTR-IS システムで製造される水素の純度、含まれる不純物種、運転温度や圧力などに依存するため、定量的な評価のためにはこれらの条件を基に精製装置の設計を行って比較することが必要になる。ただし、本検討における定性的な比較評価の結果としては、下記の通り PSA 法の適用が最も有効であると考えられる。

PSA については、操作性や容量規模の変更に対する対応性については分離膜方式には劣るものの、すでに石油精製、化学工業など多くの分野で HTTR-IS システムと同じ規模、あるいはそれ以上の規模の酸性ガスやハロゲンガス等が混入するプラントにおける実績がある。酸

性ガスやハロゲンガス、窒素ガス等についても吸着剤の選定によって、容易に分離除去が可能と考えられ、成立性、健全性、信頼性などの面において現時点で最も優れていると考えられる。ただし、水素回収率は70~85%と分離膜方式よりも低く、高圧操作技術の確立や吸着剤の高性能化による回収率向上が課題である。

水素分離膜については、操作の簡便性の面やコストの面で、PSAよりも有利となる可能性がある。現状、必要とする4N(99.99%)純度の水素精製へ適用可能な実用化レベルの膜としては、パラジウム合金膜あるいは高分子膜の多段プロセスの2つの材料が考えられる。しかし、パラジウム合金膜における実用化規模は数10 Nm³/h、最大規模としても500 Nm³/hまでであり、HTTR-ISシステムの1,000 Nm³/h規模への拡張においては、信頼性や健全性などの面での開発要素が残ると考えられる。また、不純物として含まれるHIやI₂等による腐食を抑止するためには、これらをゼロレベルに低減するため、吸収剤、吸着剤、あるいはこれらを組合せた予備精製装置の配置が必要となる。さらに、パラジウム合金膜の運転温度は300~500°Cと高温であり、前記の予備精製装置の動作温度が常温レベルであることから、手前に熱交換器を配置してガス温度を昇温させる必要がある。以上の点から、システムが複雑化し、総合的には操作性やコストのPSAに対する優位性も失われると予想される。また、高分子膜についても石油化学分野での実績はあるものの、水素の高純度化のためにカスケード多段化が必要となる点、並びにパラジウム合金膜同様、予備精製装置の配置が必要となる点から装置が複雑となる。そのため、総合的に操作性やコストのPSAに対する優位性も失われると予想される。なお、将来的にはパラジウム膜よりも安価なアモルファス合金膜やセラミックス多孔質膜などの適用も期待することができるが、現状は開発中であり、HTTR-ISシステムに適用可能なレベルに至るにはまだ長い時間がかかるものと考えられる²⁴⁾。

以上の比較評価のポイントをTable 9に整理する。

4.2. 水素精製装置システム

4.1項に示した水素精製システムについて、想定されるプロセスの概略を示す。

4.2.1. 水素 PSA システム

Fig. 7にPSAによる水素精製システムの概要図を示す。不純物である酸性ガス、ハロゲンガス、窒素ガスが少量であれば、PSA単独でのシステム成立が期待できる。なお、PSAに吸着された酸性ガス並びにハロゲンガスの脱着ガスについては、アルカリスクラバーを通して無害化して大気中に排出させることが必要となる。HTTR-ISシステムの製造水素への酸性ガスやハロゲンガスなどの混入量が多い場合には、PSA手前にアルカリスクラバーを設置してこれらの予備分離除去を行う方式が効果的と考えられる。

また、Fig. 1のフローシートではH₂をH₂Oで洗浄するために洗浄器は40°C付近であり、そこから先のアルカリスクラバー以降は処理温度が常温近傍となる。別の方法で洗浄を行った場合には、HTTR-ISシステムからのガス温度が高くなる可能性があるため、熱交換器による

ガスの降温が必要である。また、ガス圧が低い場合には PSA 手前に 1 MPa 程度まで昇圧するガス昇圧コンプレッサーの配置も必要となると考えられる。Table 10 にシステム構成機器の機能を整理した結果を示す。

4.2.2. 水素分離膜システム

Fig. 8 に分離膜による水素精製システムの概要図を示す。不純物である酸性ガス、ハロゲンガスは水素分離膜の健全性に影響を及ぼすと考えられることから、手前の吸着システムによって完全に除外した後にガスを水素分離膜システムへ導く必要がある。なお、上記同様酸性ガスやハロゲンガスの混入量が多い場合には、吸着システム手前に湿式のアルカリスクラバーを設置してこれらの予備分離を行う必要がある。上記の PSA 同様、アルカリスクラバーと吸着システムは常温処理となるため、HTTR-IS からのガス温度が高い場合には熱交換器によるガスの降温が必要である。水素分離膜システムとしてパラジウム合金膜を使う場合には、動作温度が 400~500 °C となるために分離膜手前に熱交換器（ヒーター）を配して、ガス温度を上昇させる必要がある。吸着システムでは 4 MPa まで、水素分離膜システムとしては 15 MPa までの動作圧とするための昇圧コンプレッサーの配置も必要である。また、酸性ガス及びハロゲンガスの吸着システムからの脱着ガスについては、アルカリスクラバーを通して、無害化して大気中に排出させるものとする。Table 11 にシステム構成機器の機能を整理した結果を示す。

4.3. 今後の課題

PSA 方式並びに分離膜方式について、Table 12 に今後の課題を整理した。

4.3.1. PSA 方式

PSA について、吸着剤並びに基本装置構成に関しては、既存技術を流用してシステムを成立させることができると考えられる。よって、R&D 項目としては、HTTR-IS システムへの適合させるための PSA システムの最適化チューニング、並びに運転動作や性能の検証が中心となる。最適化チューニング項目としては、目的とする水素精製純度が得られ、かつ、高水素回収効率を達成させるための吸着剤の選定や吸着層構造、塔数の最適化、操作技術の確立などが必要と考えられる。また運転動作の検証については、実環境下での精製性能の検証、耐久性や信頼性の確認などが必要と考えられる。

4.3.2. 水素分離膜方式

水素分離膜については、パラジウム合金膜、高分子膜のいずれを採用する場合でも、膜並びに膜モジュール自体の低コスト化製造技術、耐久性及び信頼性の向上、水素透過性能向上などが主要な R&D 項目となる。これらについては、市場におけるメーカーや研究機関で進められている開発技術を流用することを基本方針とすることとする。その際の R&D 項目と

しては、HTTR-IS システムへ適合させた分離装置設計のための不純物ガス透過性等の基礎設計データ取得、酸性ガスやハロゲンガスなどの腐食性ガスの予備精製技術の開発、予備精製装置と分離膜装置を組み合わせるの精製システム全体の性能と耐久性及び信頼性の確認などが必要であると考えられる。なお、予備精製技術の開発自体は上記の PSA に記述したものと同様の R&D 項目が必要である。

5. 結言

HTTR-IS システムを想定した、生成水素及び酸素の精製法の検討、評価を行った。水素については、PSA 法に実績があり、成立性、健全性、信頼性などの面において現時点で最も優れていた。ただし、実用化のためには、水素回収率の改善、HTTR-IS システムへの適合させるための PSA システムの最適化チューニング及び運転動作や性能の検証が必要である。分離膜方式については、将来的には PSA 法よりも有利となる可能性があるものの、現時点では分離膜は研究開発段階である。酸素については、HTTR-IS システムの酸素製造規模が比較的小規模であるため、定性的には PSA 法が有利であると推測される。

謝辞

本報における調査の一部にご尽力頂いた三菱重工業(株)の福井裕氏に感謝いたします。執筆に当たり貴重なご助言を頂いた原子力機構原子力基礎工学研究部門小川益郎核熱応用工学ユニット長及び日野竜太郎研究主席に感謝いたします。

参考文献

- 1) N. Sakaba, S. Kasahara, H. Ohashi, H. Sato, S. Kubo, A. Terada, T. Nishihara, K. Onuki, K. Kunitomi : “Hydrogen production by thermochemical water-splitting IS process utilizing heat from high-temperature reactor HTTR”, Proc. 16th World Hydrogen Energy Conf., S04-043, Jun. 13-16, Lyon, France (2006)
- 2) N. Sakaba, S. Kasahara, H. Ohashi, A. Terada, S. Kubo, K. Onuki, K. Kunitomi : “Hydrogen Production by using Heat from High-Temperature Gas-Cooled Reactor HTTR; HTTR-IS Plan”, Proc. 2006 Int. Congress Advances Nucl. Power Plants, paper6024, 2238-2245, June 4-8, Reno, Nevada, U. S. A (2006)
- 3) 平成 17 年度 JHFC セミナー講演集, (Online),
Available from <http://www.jhfc.jp/j/data/h17_exhibition.html> (accessed 2007-03-23)
- 4) 田村英雄監修 : 水素吸蔵合金ー基礎から最先端技術までー, エヌ・ティー・エス, p.54-59 (1998)

- 5) 大矢晴彦：“水素分離膜”，*金属*, 72, 6, 23-29 (2002)
- 6) “Palladium membrane hydrogen purifiers: “Outside-In or Inside-Out” flow – Which design is best for compound semiconductors?”, *Johnson Matthey Tech Bulletin*, O303 (2003)
- 7) F. Ritter：防食材料選定便覧，新技術開発センター，p.143-144 (1980)
- 8) 原重樹：“アモルファス合金水素分離膜の開発”，*化学装置*, 46, 10, 72-76 (2004)
- 9) 上宮成之：“水素分離・精製用金属膜の開発”，*ケミカル・エンジニアリング*, 51, 5, 357-364 (2006)
- 10) 伊藤直次：“膜による水素分離・精製プロセス”，*表面技術*, 56, 4, 184-188 (2005)
- 11) C. Nishimura, M. Komaki, S. Hwang, M. Amano：“V-Ni alloy membranes for hydrogen purification”，*J. Alloys Comp.*, 330-332, 902-906 (2002)
- 12) S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, H.-M. Kimura, K. Asami, A. Inoue：“An amorphous alloy membrane without noble metal for gaseous hydrogen separation”，*J. Membr. Sci.*, 164, 289-294 (2000)
- 13) H. Kimura, A. Inoue, S. Yamaura, K. Sasamori, M. Nishida, Y. Shinpo, H. Okouchi：“Thermal stability and mechanical properties of glassy and amorphous Ni-Nb-Zr alloys produced by rapid solidification”，*Mater. Trans.*, 44, 6, 1167-1171 (2003)
- 14) 瀬尾拓史：“高性能セラミック酸素分離膜の開発概要”，*電機評論*, 91, 5, 74-76 (2006)
- 15) 渡辺彰三：“孔径制御型セラミックス製水素分離膜の開発”，*JETI*, 52, 2, 97-99 (2004)
- 16) 中部電力ホームページ, (Online),
Available from <http://www.chuden.co.jp/corpo/publicity/press2002/1001_1.html> (accessed 2007-03-23)
- 17) G.-J. Hwang, K. Onuki, S. Shimizu：“Separation of Hydrogen from a H₂-H₂O-HI Gaseous Mixture Using a Silica Membrane”，*AIChE J.*, 46, 1, 92-98 (2000)
- 18) A. F. Ismail, L. I. B. David：“A review on the latest development of carbon membranes for gas separation”，*J. Membr. Sci.*, 193, 1-18 (2001)
- 19) “Effects of oxidation curing on the permeation performances of polyphenylene oxide-derived carbon membrane”，Hong-Joo Lee, Miki Yoshimune, Hiroyuki Suda, Kenji Haraya, *Desalination*, 193, 51-57 (2006)
- 20) M. Yoshimune, I. Fujiwara, K. Haraya：“Carbon molecular sieve membranes derived from trimethylsilyl substituted poly(phenylene oxide) for gas separation”，*Carbon*, 45, 553-560 (2007)
- 21) 中村仁：“水素製造装置”，*ペトロテック*, 23, 1, 82-89 (2000)
- 22) 化学工学会編：化学工学便覧 改訂六版，丸善，p.580 (1999)
- 23) 川上浩：“空気の深冷分離 —蒸留による酸素の製造—”，*日本酸素技報*, 20, 2-11 (2001)
- 24) NEDO 技術開発機構 燃料電池・水素技術開発部：2006 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 水素編，p.35, (2006)
- 25) 川本克也，倉持秀敏，呉畏：“熱分解ガス化—改質によるバイオマス・廃棄物からの水素製造技術の現状と課題”，*廃棄物学会論文誌*, 15, 6, 443-455 (2004)

- 26) 吉永利宗：“ガスの分離・精製における膜分離技術の実際”，高圧ガス, 39, 8, 22-30 (2002)
- 27) 羽島浩章：“分子ふるい炭素膜のガス分離機構と水素精製技術としての応用”，ペトロテック, 26, 11, 901-906 (2003)
- 28) 春名一生, 三宅正訓, 笹野広昭：“地球温暖化対策に向けて —PSA 法ガス分離技術の進展—”，住友化学, 2005, 2, 59-66 (2005)

記号表

D_H :	水素拡散係数	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
J_H :	水素透過流束	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
P_{H_metal} :	水素透過係数(金属膜)	$[mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0.5}]$
$P_{H_polymer}$:	水素透過係数(高分子膜)	$[mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}]$
p_h :	供給側の水素分圧	$[Pa]$
p_l :	透過側の水素分圧	$[Pa]$
S_H :	水素溶解度係数	$[mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}]$
t_m :	膜厚	$[m]$

表リスト

Table 1	分離膜の種類と特徴並びに HTTR-IS システムへの適用性評価	-----21
Table 2	実用化された高分子膜	-----22
Table 3	水素 PSA の一般的操作条件	-----22
Table 4	水素精製性能の比較	-----22
Table 5	酸素 PSA の一般的操作条件	-----23
Table 6	水素深冷蒸留分離の一般的操作条件	-----23
Table 7	水素深冷蒸留分離の物質収支	-----23
Table 8	水素ガス精製方式の比較評価	-----24
Table 9	水素ガス精製方式の HTTR-IS システムへの適用性評価	-----24
Table 10	PSA 水素精製システムの構成機器	-----25
Table 11	分離膜水素精製システムの構成機器	-----25
Table 12	水素精製装置の R&D 項目	-----26

図リスト

Fig. 1	HTTR-IS システムにおける IS プラント暫定フローシート	-----27
Fig. 2	パラジウム膜の水素透過機構	-----28

Fig. 3	緻密セラミックス膜の酸素透過機構	28
Fig. 4	多孔質膜によるガス分離機構	29
Fig. 5	4塔式PSAの模式図	29
Fig. 6	酸素の深冷蒸留分離プロセス模式図	30
Fig. 7	PSAによる水素精製システム模式図	31
Fig. 8	分離膜による水素精製システム模式図	31

List of tables

Table 1	Characteristics and applicability to HTTR-IS system of separation membranes	21
Table 2	Polymer membranes of practical use	22
Table 3	Typical operation conditions of PSA for hydrogen	22
Table 4	Hydrogen purification property by PSA	22
Table 5	Typical operation conditions of PSA for oxygen	23
Table 6	Typical operation conditions of cryogenic separation of hydrogen	23
Table 7	Mass balance of a cryogenic separation of hydrogen	23
Table 8	Evaluation of methods of hydrogen purification	24
Table 9	Applicability of methods of hydrogen purification to HTTR-IS system	24
Table 10	Apparatuses of hydrogen purification system by PSA	25
Table 11	Apparatuses of hydrogen purification system by separation membrane	25
Table 12	R&D for hydrogen purification device	26

List of figures

Fig. 1	Tentative flowsheet of the IS process in HTTR-IS system	27
Fig. 2	Mechanism of hydrogen permeation through palladium membrane	28
Fig. 3	Mechanism of oxygen permeation through dense ceramic membrane	28
Fig. 4	Mechanism of hydrogen permeation through porous membrane	29
Fig. 5	Schematic diagram of PSA of 4 columns	29
Fig. 6	Schematic diagram of cryogenic separation of oxygen	30
Fig. 7	Schematic diagram of cryogenic separation of hydrogen	31
Fig. 8	Schematic diagram of hydrogen purification of hydrogen	31

Table 1 分離膜の種類と特徴並びにHTTR-ISシステムへの適用性評価

膜の種類	適用ガス	分離の原理	特徴	開発・実用化状況	運転条件			HTTR-ISシステムへの適用性	
					温度	圧力	純度	評価	説明
緻密膜	Pd膜並びにPd複合膜 ^{5, 9, 25)}	①水素分子の解離吸着 ②プロトンの溶解拡散 ③水素分子への結合脱着	・Pdは資源量が少なく高価な金属 ・Pdの使用量低減や熱的塑性変形抑制のため、一般的には合金化や複合化して使用 ・水素のみを選択的に透過できることから7N(99.99999%)を超える非常に高純度の水素精製が可能	・日本パイオニクスが数10 Nm ³ /h規模の装置を実用化 ・Pdの使用量低減、透過性能の向上、長寿命化等を目的とした薄膜合金化開発進行中	300~500℃ (水素吸蔵に伴うα-β相転移による脆化の抑制・実用的透過速度を得る目的)	入口：~1 MPa	7N以上が可	△	・耐食性の点から、酸性ガスやハロゲンガスは別方法による事前分離除去が必要 ・実績は<500 Nm ³ /h規模まで ・導入ガスは300~500℃とする必要あり
	アモルファス合金膜 ⁸⁾	同上	・Pd膜に対する高い透過速度と水素脆化抑制の面立、並びに安価な金属を利用することによるコスト低減の可能性 ・単ロール液体高冷法により容易に短時間で安価に作製できる	・産総研などがZr-Niアモルファス合金膜を開発中 ・実用化には熱的安定性の維持、更なる薄膜化、寿命特性等の信頼性の向上など必要	~250℃	入口：0.8 MPa	~6Nレベル	x	開発レベルにとどまるため
	高分子膜 ²⁶⁾	溶解・拡散	・芳香族系のポリアミド・ポリイミド・ポリスルホン・及び酢酸セルロースなどを用いる ・細孔のある高分子膜を拡散するガス の拡散速度の差により分離を行うものがあり、拡散速度は大きかには分子径が小さいほど大きくなる ・形状には平膜と中空形状の中空糸形状のものがある	・宇部興産等国内外数社がポリアミド膜等を製品実用化済 ・石油精製業や化学工業における各種反応プロセスからの水素回収精製などで数万 Nm ³ /h規模で実用化	<150℃ (使用温度は素材のガラス転移温度以下)	入口：~15 MPa	水素：~99 vol% 酸素：数10% (空気原料の場合)	△	一段では純度不足であり、多段化必要
多孔膜	緻密セラミックス膜 ¹⁵⁾	①酸素分子のイオン化 ②酸素イオン並びに電子の膜内移動 ③電子放出	・シリカ系・ゼオライト系・窒化ケイ素系等に分類される ・強度的な成立性と分離選択性を両立させるために孔径の異なる素材を積層させた複合膜とすることが多い ・径の近い分子同士ほど分離性能は低下する	・合成ガス製造プロセス適用を目的に(酸素によるメタンの改質を効率良く行うために酸素分離膜で酸素濃度を向上)中部電力・ノリタケが開発中 ・中部電力・ノリタケ・日本ガイシなどが開発中	800~1000℃ (実用的な酸素イオン透過速度を得るため)	入口：~1 MPa	数10% (空気原料、メタンに対する分圧として)	x	開発レベルにとどまるため
	セラミック膜 ^{10, 15)}	分子ふるい	・シリカ系・ゼオライト系・窒化ケイ素系等に分類される ・強度的な成立性と分離選択性を両立させるために孔径の異なる素材を積層させた複合膜とすることが多い ・径の近い分子同士ほど分離性能は低下する	・産総研等が開発中	~800℃まで使用可		水素：~99 vol% 酸素：数10% (空気原料の場合)	x	開発レベルにとどまるため
	炭素膜 ²⁷⁾	同上	・ポリアミドなどの高分子フィルムを前駆体として、炭素化して作製 ・アモルファス性から明確な粒界が存在せず、バルクの膜としてはピンホールレスなものを作りにやすい		<400℃ (酸素共存下)		水素：99.9 vol%以上 (不純物種に依存)	x	開発レベルにとどまるため

Table 2 実用化された高分子膜³⁾

メーカー	膜素材
宇部興産	ポリイミド
Air Liquide	ポリアミド・ポリイミド
Air Products	ポリスルホン
UOP	酢酸セルロース・ポリスルホン

Table 3 水素 PSA の一般的操作条件

項目	仕様
吸着圧力	0.5 MPaG以上
脱着圧力	大気圧
温度	常温
使用吸着剤	活性炭・MSC・ZMS
精製H ₂ 純度	最大99.999 %
水素の回収効率	70-85 %
適用規模	100~12000 Nm ³ /h

MSC ; モレキュラーシービングカーボン、
ZMS ; ゼオライトモレキュラーシーブ

Table 4 水素精製性能の比較²⁸⁾

原料ガス成分	メタン(天然ガス) 水蒸気改質ガス	メタノール 水蒸気改質ガス	コークス焼成ガス
H ₂	77.0%	74.9%	56.0%
CO	2.6%	0.8%	6.8%
CO ₂	18.0%	24.2%	2.5%
N ₂	80 ppm	50 ppm	6.0%
CH ₄	2.5%	1 ppm	26.5%
O ₂	5 ppm	1 ppm	0.4%
CH ₃ OH	-	0.1%	-
C _m H _n	-	1 ppm	2.50%
精製H ₂ 純度	5 N	5 N	5 N
H ₂ 回収率	78%	83%	67%

Table 5 酸素 PSA の一般的操作条件²⁸⁾

項目	仕様
使用圧力	数 MPa~7 MPa
使用温度 (コールドボックス)	低温 -150~-170 °C
精製H ₂ 純度	98.5 %
最大水素回収効率	95 %
適用規模	20000~150000 Nm ³ /h

Table 6 水素深冷蒸留分離の一般的操作条件

項目	仕様
吸着圧力	① 0.2~0.4 MPaG
	② 大気圧
	③ 0.01~0.05 MPaG
脱着圧力	① 大気圧
	② 真空
	③ 真空
温度	常温
使用吸着剤	ZMS
精製O ₂ 純度	最大95 %
酸素の回収効率	20 %
適用規模	100~10000 Nm ³ /h

ZMS ; ゼオライトモレキュラーシーブ

Table 7 水素深冷蒸留分離の物質収支²¹⁾

組成 [mol%]	原料ガス	回収水素	燃料ガス
H ₂	77.63	98	25.04
CH ₄	15.43	2	50.13
C ₂ H ₆	2.83	-	10.23
C ₃ H ₈	2.25	-	8.05
n-C ₄ H ₁₀	1.14	-	5.04
n-C ₅ H ₁₂	0.25	-	0.89
n-C ₆ H ₁₄	0.15	-	0.53
圧力 [kg/cm ² G]	44	41.8	0.02
流量 [M・Nm ³ /日]	366	254	102

Table 8 水素ガス精製方式の比較評価²⁵⁾

	分離膜	PSA	深冷蒸留
初期投資	1	1.3	2.3
最大圧力 [MPa]	15	4	7
最大水素純度 [%]	99 or 99.9999*	99.9999	98.5
最大水素回収率 [%]	95	85	95
容量変更対応	容易	不可	不可
操作性	容易	普通	普通
動作温度	50-100°C 300-500°C*	室温	~-170°C
処理ガス容量 [Nm ³ /h]	<28,000 or <500*	100~120,000	20,000~150,000
評価	○	○	×

分離膜方式については*印のものはパラジウム膜、印なしは高分子膜についてのデータ。処理ガス容量は導入原料ガスの容量を示す。

Table 9 水素ガス精製方式の HTTR-IS システムへの適用性評価

方式	HTTR-ISへの適用性評価
PSA	<ul style="list-style-type: none"> ・石油化学やオンサイト水素ステーション用途として技術的実績多数。 ・酸性ガスやハロゲンガスも含めて、吸着方式に統一したシステム化が可能となれば、最もシンプルな装置構成となる。 ・水素回収効率が70~85 %程度と分離膜方式に比べると低い。 ・現時点の設備費は1500万円/Nm³。
分離膜	パラジウム合金膜 <ul style="list-style-type: none"> ・実用化の規模は半導体産業向けの数10 Nm³/hであり、1000 Nm³/h規模の実用化例はない。 ・酸性ガスやハロゲンガスの事前除去精製システムが必要となり、複雑化。 ・現時点での設備費は1600万円/Nm³（パラジウム分離部のみ）。
	高分子膜 <ul style="list-style-type: none"> ・石油精製等で実績多数。 ・酸性ガスやハロゲンガスの事前除去精製システムが必要となり、複雑化。 ・更なる純度向上のためには多段化が必要となり、水素の回収率の低減を抑えるために昇圧リサイクルを伴う多段のカスケードを組む必要があり、複雑化。

Table 10 PSA 水素精製システムの構成機器

構成機器	機能
熱交換器（降温）	製造水素ガス温度が高い場合にアルカリスクラバーやPSAシステムの処理温度である常温近傍へガス温度を降温。
アルカリスクラバーA	酸性ガス・ハロゲンガス濃度が数100 ppm以上と高濃度の場合に設置。スクラバー出口側には脱水乾燥機を配し、含有水分の除去を行う。
昇圧コンプレッサー	ガス圧が低い場合にPSA運転条件の1MPa程度までガスを昇圧する。
水素PSA	製品水素の酸性ガス・ハロゲンガスを数ppm以下へ低減。水素純度としては99.99 %以上。
アルカリスクラバーB	PSAからの脱着ガスを吸収。

Table 11 分離膜水素精製システムの構成機器

構成機器	機能
熱交換器（降温）	製造水素ガス温度が高い場合にアルカリスクラバーや酸性ガスの処理温度である常温近傍へガス温度を降温。
アルカリスクラバーA	酸性ガス・ハロゲンガス濃度が数100 ppm以上と高濃度の場合に設置。スクラバー出口側には脱水乾燥機を配し、含有水分の除去を行う。
昇圧コンプレッサーA	ガス圧が低い場合に酸性ガス・ハロゲンガス吸着システムの運転条件の～1 MPa程度へガスを昇圧。
吸着システム	酸性ガス・ハロゲンガスを数 ppm以下へ低減。
昇圧コンプレッサーB	分離膜システムへ導入するために、1 MPa程度（パラジウム膜）から15 MPa程度（高分子膜）まで昇圧。
熱交換器（昇温）	パラジウム膜の場合には300～500 °Cへ昇温。
水素分離膜システム	ハロゲンガスは数 ppm以下でガスを導入。水分や窒素ガスを主に分離。
アルカリスクラバーB	吸着システムからの脱着ガスを吸収。

Table 12 水素精製装置の R&D 項目

方式		R&D項目
PSA		<ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食性のある酸性ガスやハロゲンガスの事前分離除去技術の開発 ・ 不純物種やその濃度に応じた最適吸着剤選定、吸着層構造の最適化、運転操作技術の確立 ・ 精製性能の検証並びに長時間繰り返し運転における耐久性や信頼性の確認
分離膜	パラジウム合金膜	<ul style="list-style-type: none"> ・ 膜モジュール開発（市場技術を流用）；低コスト製造技術の確立、耐久性・信頼性向上、水素透過速度の向上
	高分子膜	<ul style="list-style-type: none"> ・ 不純物種の透過性等の装置の基礎設計データの取得 ・ 基礎設計データを基に水素高純度化のための多段プロセスの設計成立性確認
	共通	<ul style="list-style-type: none"> ・ 腐食性のある酸性ガスやハロゲンガスの事前分離除去技術の開発 ・ 予備精製システムとも組合せた精製性能の検証 ・ 耐久性や信頼性の確認

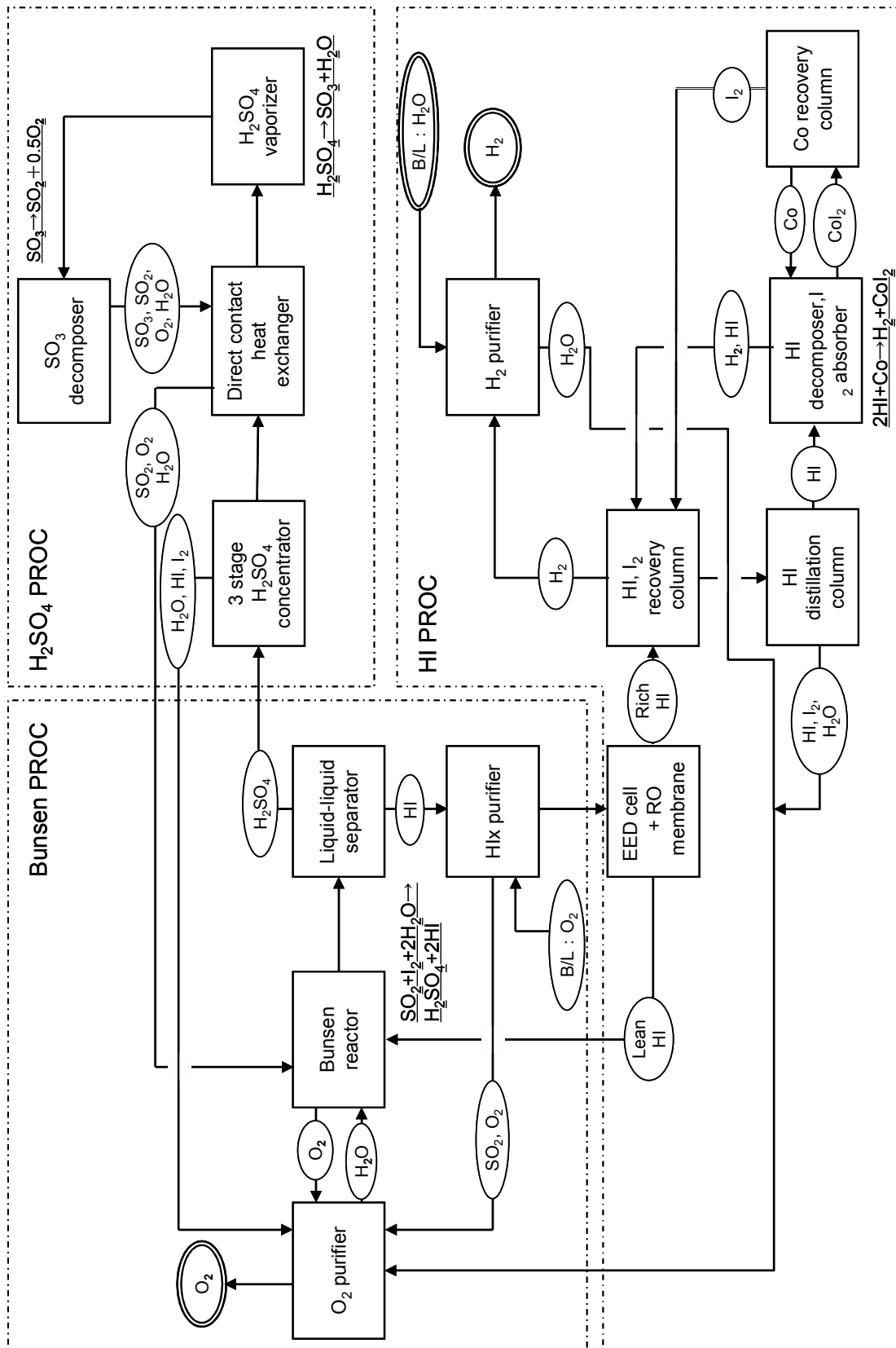


Fig. 1 HTTR-IS システムにおける IS プラント 暫定フローシート

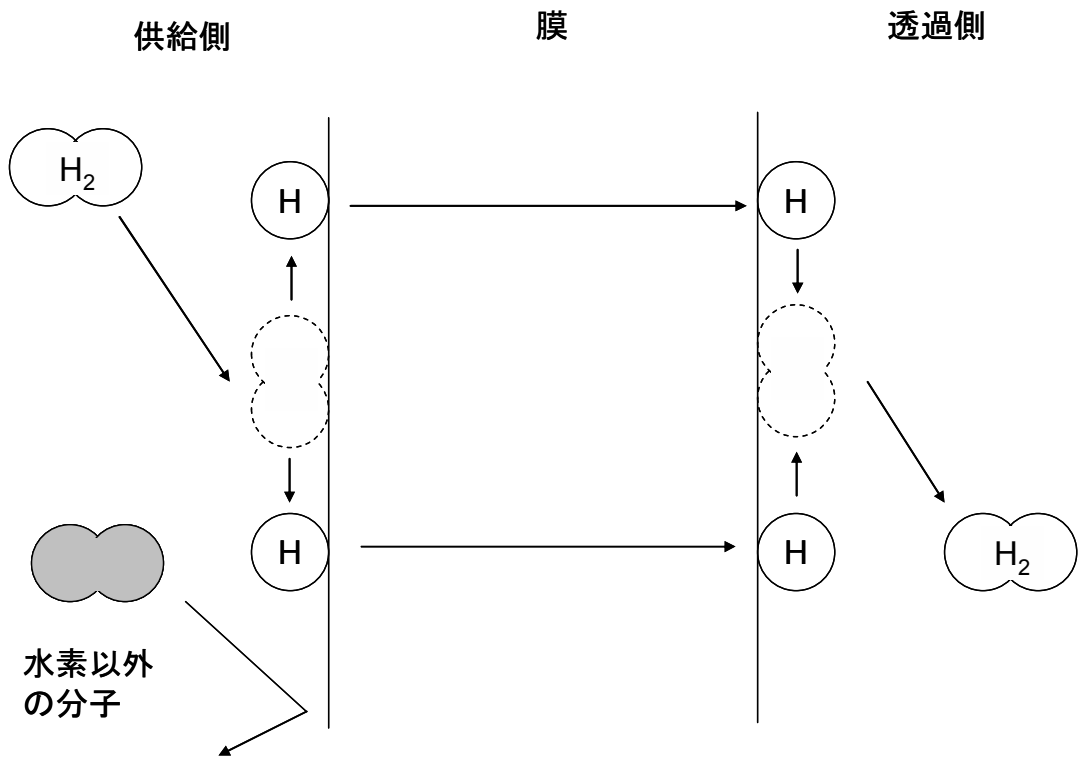


Fig. 2 パラジウム膜の水素透過機構

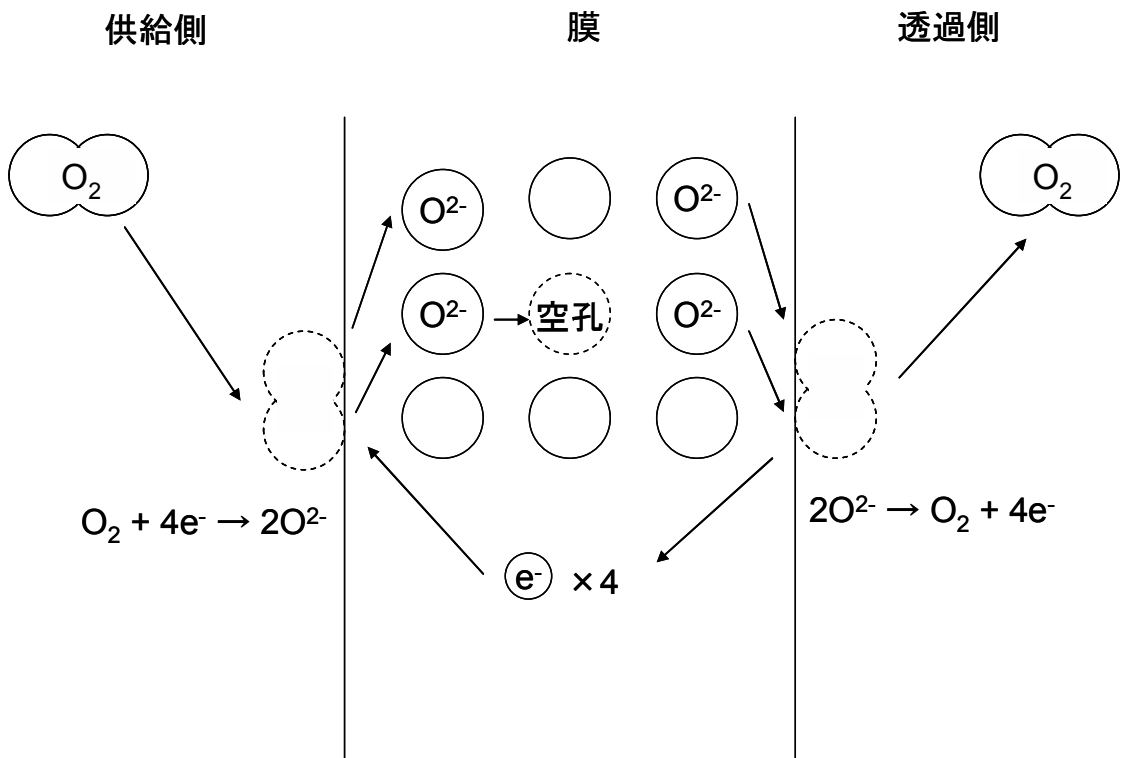


Fig. 3 緻密セラミックス膜の酸素透過機構

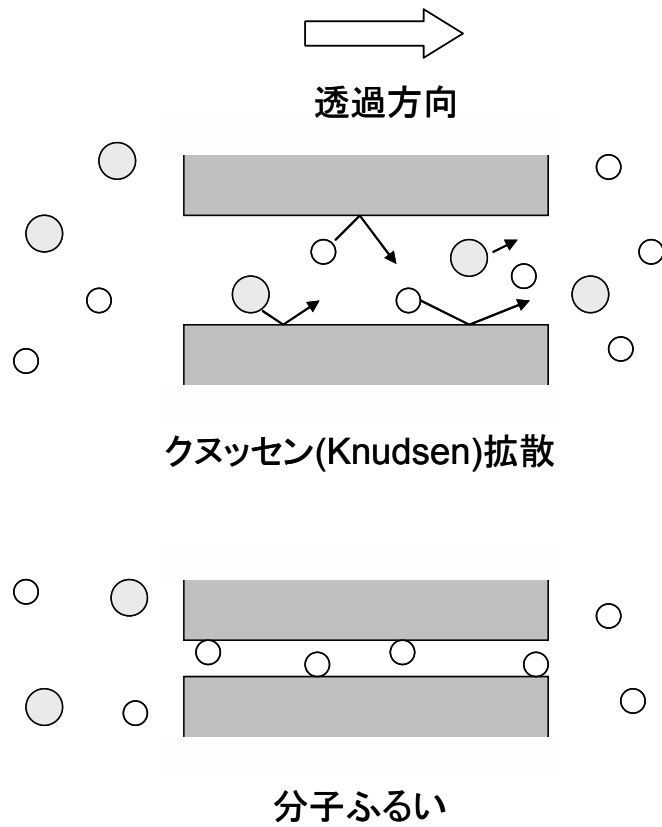


Fig. 4 多孔質膜によるガス分離機構

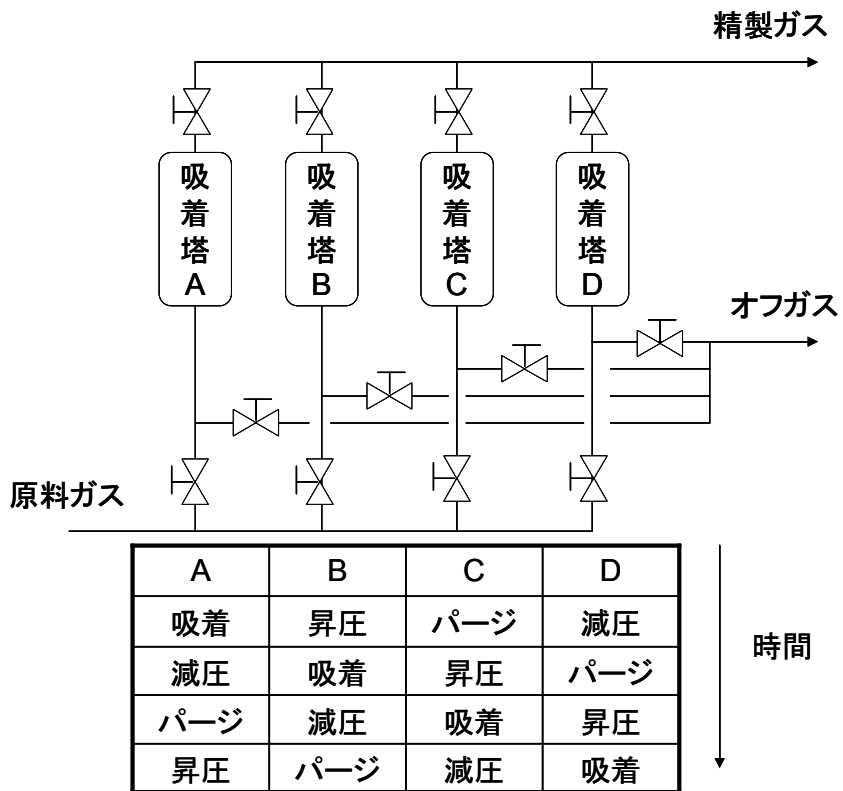


Fig. 5 4塔式PSAの模式図

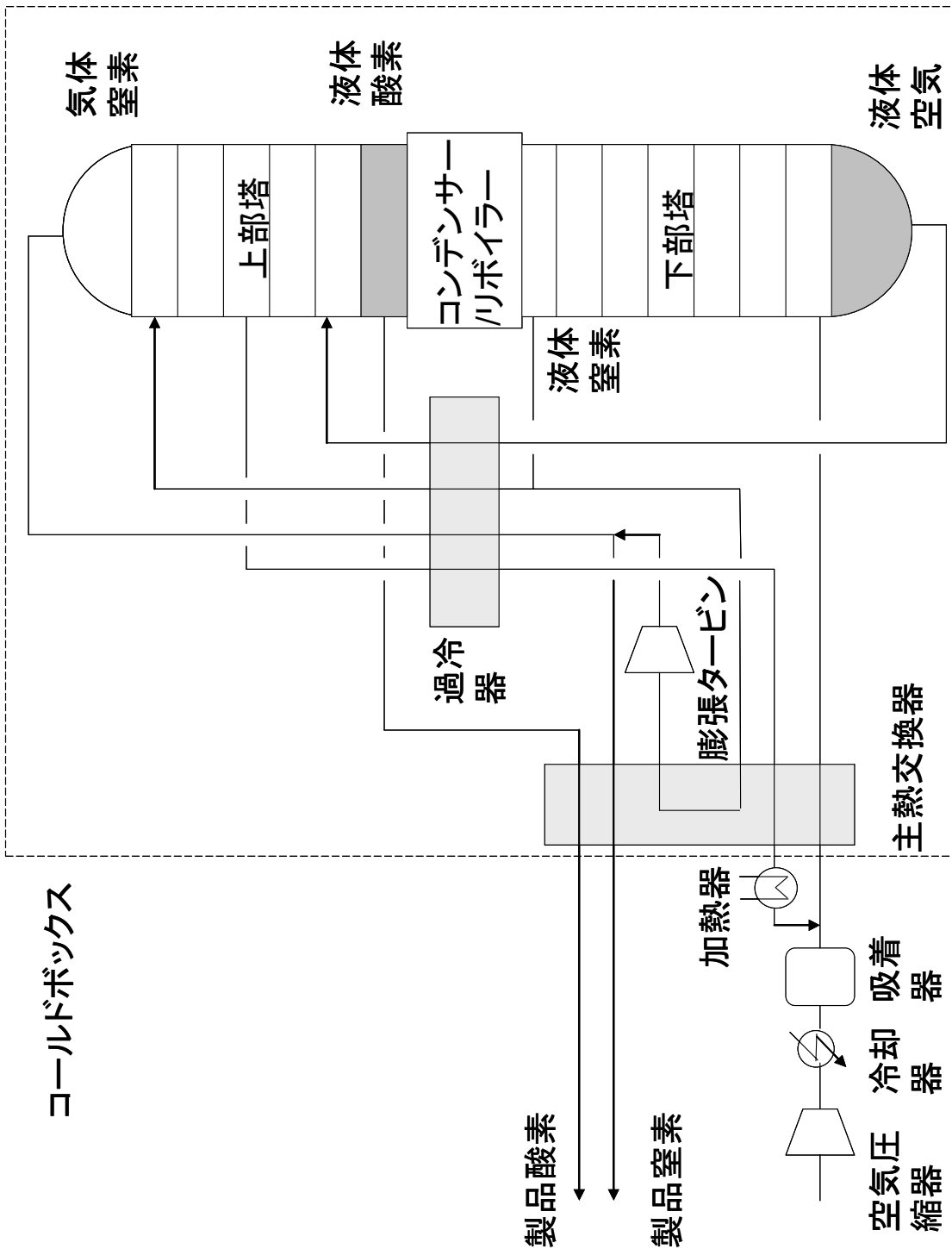


Fig. 6 酸素の深冷蒸留分離プロセス模式図

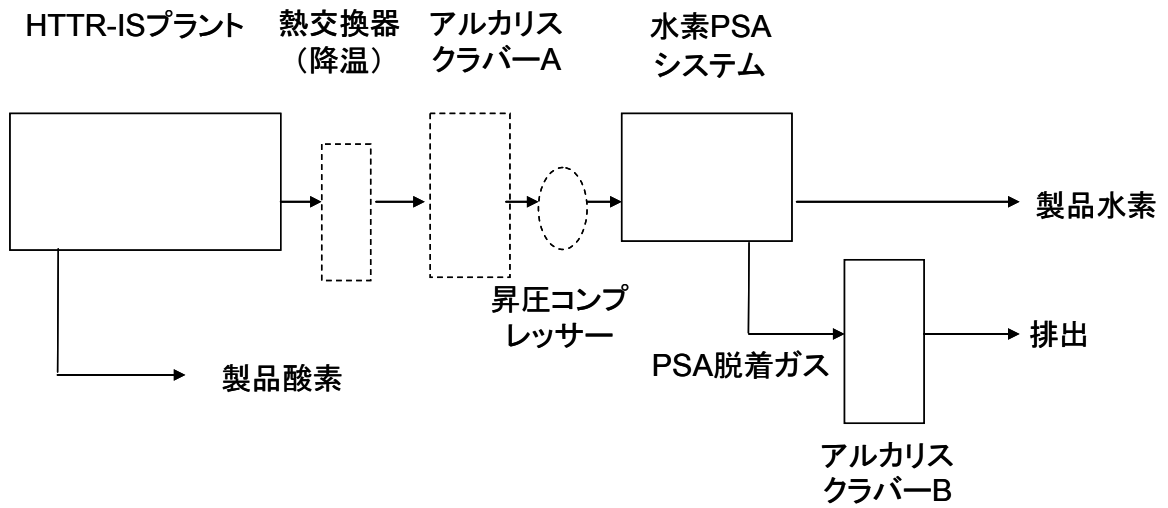


Fig. 7 PSAによる水素精製システム模式図

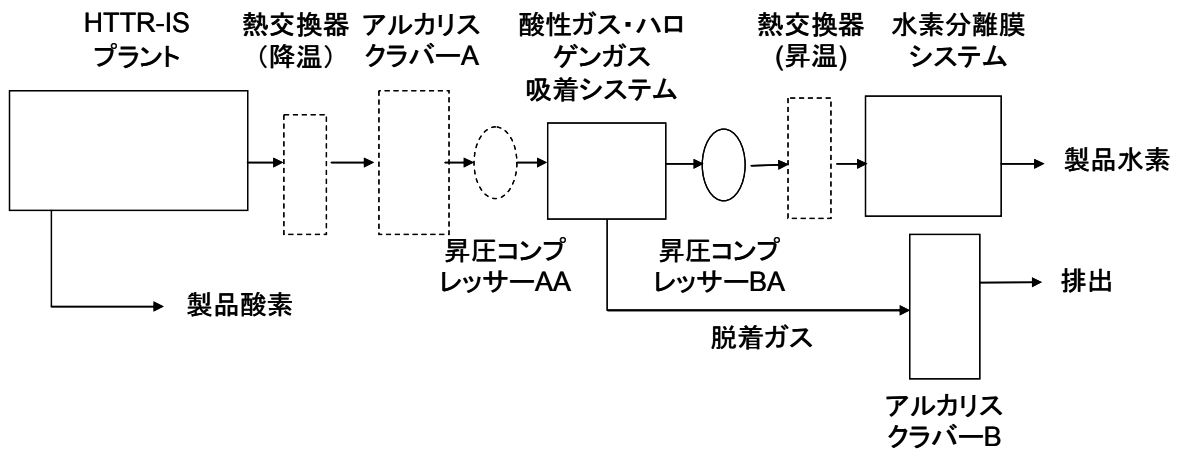


Fig. 8 分離膜による水素精製システム模式図

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	立方メートル	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
質量体積 (比体積)	立法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
(物質の)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率	(数の) 1	1

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3. 固有の名称とその独自の記号で表される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 ^(a)	rad		m ² ・m ⁻¹ =1 ^(b)
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)		m ² ・m ⁻² =1 ^(b)
周波数	ヘルツ	Hz		s ⁻¹
力	ニュートン	N		m ² ・kg ² ・s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N・m	m ² ・kg ² ・s ⁻²
工率, 放射束	ワット	W	J/s	m ² ・kg ² ・s ⁻³
電荷, 電気量	クーロン	C		s ² ・A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m ² ・kg ² ・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 ² ・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	V・s	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻¹
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²	kg ² ・s ⁻² ・A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ⁻²
セルシウス温度 ^(d)	セルシウス度	°C		K
光照射度	ルーメン	lm	cd・sr ^(c)	m ² ・m ⁻² ・cd=cd
放射能	ベクレル	Bq	lm/m ²	m ² ・m ⁻¹ ・cd=m ⁻² ・cd
吸収線量, 質量エネルギー当量	グレイ	Gy	J/kg	s ⁻¹
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量, 組織線量当量	シーベルト	Sv	J/kg	m ² ・s ⁻²

- (a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なった性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときにいくつかの用例は表4に示されている。
 (b) 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“1”は明示されない。
 (c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。
 (d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含む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
力のモーメント	パスカル秒	Pa・s	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N・m	m ² ・kg ² ・s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg ² ・s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m ² ・m ⁻¹ ・s ⁻¹ =s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	m ² ・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 ² ・s ⁻³
質量熱容量 (比熱容量), 質量エントロピー	ジュール毎キログラム	J/K	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
質量エネルギー (比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² ・s ⁻² ・K ⁻¹
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m・K)	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・K ⁻¹
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ ・kg ² ・s ⁻²
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m ² ・kg ² ・s ⁻³ ・A ⁻¹
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ ・s ² ・A
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² ・s ² ・A
誘電率	ファラド毎メートル	F/m	m ⁻³ ・kg ⁻¹ ・s ⁴ ・A ²
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・A ²
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・mol ⁻¹
モルエントロピー	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol・K)	m ² ・kg ² ・s ⁻² ・K ⁻¹ ・mol ⁻¹
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ ・s ² ・A
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	m ² ・s ⁻³
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m ⁴ ・m ⁻² ・kg ² ・s ⁻³ =m ² ・kg ² ・s ⁻³
放射輝度	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 ² ・s ⁻³ =kg ² ・s ⁻³

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

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=86400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
リットル	l, L	1 l=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg
ネーパ	Np	1 Np=1
ベル	B	1 B=(1/2) ln10 (Np)

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位で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 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.60217733 (49) × 10 ⁻¹⁹ J
統一原子質量単位	u	1 u=1.6605402 (10) × 10 ⁻²⁷ kg
天文単位	ua	1 ua=1.49597870691 (30) × 10 ¹¹ m

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	海里	1 海里=1852m
ノット	ノット	1 ノット=1 海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	1 a=1 dam ² =10 ² m ²
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=10 ⁻¹⁰ m
バール	b	1 b=100fm ² =10 ⁻²⁸ m ²

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	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 =0.1Pa・s
ストークス	St	1 St=1cm ² /s=10 ⁻⁴ m ² /s
ガウス	G	1 G=10 ⁴ T
エルステッド	Oe	1 Oe=(1000/4π)A/m
マクスウェル	Mx	1 Mx=10 ⁻⁸ Wb
スチル	sb	1 sb=1cd/cm ² =10 ⁴ cd/m ²
ホト	ph	1 ph=10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm/s ² =10 ⁻² m/s ²

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
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=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1cSv=10 ⁻² Sv
X線単位	X unit	1 X unit=1.002×10 ⁻⁴ nm
ジャンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
ジャンスキー	Jy	1 Jy=10 ⁻²⁶ W・m ⁻² ・Hz ⁻¹
フェルミ	fem	1 fermi=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット	carat	1 metric carat=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101325/760) Pa
標準気圧	atm	1 atm=101325 Pa
カロリー	cal	1 cal=4.184 J
マイクロン	μ	1 μ=1μm=10 ⁻⁶ m

