

JAERI-Research

2002-039



JP0350039



水素製造 IS プロセスの熱効率の熱力学的評価

2003年1月

野村 幹弘・笠原 清司・小貫 薫

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県
那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料
センター（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費
頒布を行っております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research
Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy
Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

水素製造 IS プロセスの熱効率の熱力学的評価

日本原子力研究所大洗研究所核熱利用研究部

野村 幹弘・笠原 清司・小貫 薫

(2002年12月5日受理)

水素製造 IS プロセスの熱効率を熱力学的視点で評価した。IS プロセスに限らず、熱を用いて水素を製造するプロセスの熱効率の上限はカルノー効率で得られる仕事量で制限されることを示した。高温熱源温度を 1123 K、熱源への返却温度 733 K とすると、熱効率の上限は 81.3 %である。さらに、IS プロセスの最大熱効率を各反応、分離操作の G-T 線図を書くことにより評価した。分離仕事を考慮しない場合の IS プロセスの最大熱効率は 78.2 %となる。実際は、硫酸の濃縮操作および HI 水溶液の濃縮操作は温度によらずギブスエネルギーが常に正なので、仕事を投入する必要がある。分離操作は熱効率に大きな影響を与え、分離操作の有無により熱効率が 53.5%から 76.6% と 23.1 %変化した。また、正確な評価には精度ある熱力学データーが重要であり、今回の評価でブンゼン反応におけるヨウ素の添加の影響を調べる必要があることがわかった。

Evaluation of Thermal Efficiency to Produce Hydrogen through the IS Process by Thermodynamics

Mikihiro NOMURA, Seiji KASAHARA and Kaoru ONUKI

Department of Advanced Nuclear Heat Technology

Oarai Research Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Oarai-machi, Higashibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received December 5, 2002)

Thermal efficiency to produce hydrogen from water through the IS process was evaluated by a viewpoint of thermodynamics. Thermal efficiency is decided by a temperature from a heat source and limited by the works calculated by the Carnot efficiency for any hydrogen production methods including thermochemical water splitting methods such as the IS process. The maximum thermal efficiency is 81.3 % for a thermal cycle between 1123 K and 733 K. The thermal efficiency of the IS process was evaluated by G-T diagrams of each reactions and separation processes. The maximum value is 78.2 % without considering the works for separations of acids from water. However, the effects of the works for separations on thermal efficiency are essential for the IS process, because Gibbs energies of separations of acids from water are always positive. The thermal efficiency could be changed from 53.5% to 76.6% by the calculation with or without the separation processes. The accurate thermodynamic parameters were very important especially for the effects of iodine in order to evaluate the thermal efficiency of the IS processes.

Keywords: Hydrogen Production, IS Process, Thermal Efficiency, Thermodynamics, Enthalpy, Entropy, Exergy, Gibbs Energy, G-T Diagram

目 次

1. 緒言 -----	1
2. 理論 -----	1
2. 1 熱効率 -----	2
2. 2 G-T 線図 -----	2
2. 2. 1 相変化を考慮しない G-T 線図 -----	2
2. 2. 2 相変化を考慮した G-T 線図 -----	4
2. 3 混合の熱力学 -----	4
2. 4 S-T 線図 -----	5
2. 5 エクセルギー -----	7
3. 結果と考察 -----	9
3. 1 理想水素製造熱効率の評価 -----	9
3. 2 IS プロセスの熱効率評価 -----	11
4. 結論 -----	13
参考文献 -----	14

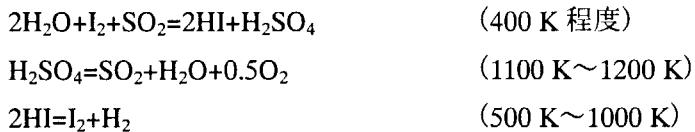
Contents

1. Introduction -----	1
2. Theory -----	1
2. 1 Thermal Efficiency -----	2
2. 2 G-T Diagram -----	2
2. 2. 1 G-T Diagram without Phase Transition -----	2
2. 2. 2 G-T Diagram with Phase Transition -----	4
2. 3 Thermodynamics of Mixing -----	4
2. 4 S-T Diagram -----	5
2. 5 Exergy -----	7
3. Results and Discussions -----	9
3. 1 Maximum Thermal Efficiency for a Hydrogen Production -----	9
3. 2 Enthalpy Calculation of the IS Process -----	11
4. Conclusions -----	13
References -----	14

This is a blank page.

1. 緒言

現在、各国の自動車メーカーによる燃料電池自動車の開発など、将来の水素エネルギー社会に備えた動きが活発になっている。さらに、京都議定書でも示されているように、世界的にも二酸化炭素の排出量の削減が求められている。核熱や太陽光など二酸化炭素を排出しない熱源を用いた水の熱分解により、CO₂フリーの水素が得られる。しかし、単純な水の熱分解反応には 5000 K 程度の高温の熱が必要であり、現実的に得られる 1000 K 程度の熱で水を分解するためには、化学物質を加え、それをリサイクルする熱化学分解法を用いる必要がある。現在研究されている水の熱化学分解法には、IS プロセス¹⁻¹⁷⁾と UT-3 サイクル^{18,19)}がある。IS プロセスは約 1200 K の熱源を利用し、ヨウ素と硫酸分をリサイクルすることで、水を熱化学的に水素と酸素に分解する。UT-3 サイクルは Ca-Br-Fe 系を用い、約 1000 K の熱源が必要である。日本原子力研究所（原研）では、必要な熱源の温度は若干高いもののエネルギー効率が高い IS プロセスに注目している²⁻¹⁷⁾。この IS プロセスは大きく分類すると次の 3 種類の反応によるサイクルで水を分解する¹⁾。



上記 3 つの反応のうち、1 番上のヨウ素、二酸化硫黄の反応（ブンゼン反応）は比較的低温での発熱反応である。2 番目は高温での吸熱反応である硫酸蒸発分解反応、3 番目は若干の吸熱反応であるヨウ化水素分解反応である。硫酸分解反応とヨウ化水素分解反応に、高温のガス炉などから熱を供給し熱化学サイクルを駆動する。高温での吸熱反応と低温での発熱反応を組み合わせることで、分解に必要な温度を下げている。原研では、この IS プロセスにより、連続的に水素が得られることを 1L-H₂/h 規模のテスト装置で実証した^{2,3)}。テスト装置は、各反応に対応した 3 つの機器に加え、各種の分離精製や反応機器が組み合わされて構成されている。ブンゼン反応では、量論比以上の水とヨウ素を加え、ヨウ化水素酸相と硫酸相に液液分離を行っている。それぞれの酸水溶液は蒸発器に導入され、その後、分解反応器で分解される。反応式で示した以上の量の水やヨウ素を系に導入し、その水やヨウ素を蒸発、凝縮もしくは分離操作している。そのためこのテスト装置の熱効率は非常に低い。特に、ヨウ化水素の分離、分解反応で多くの熱が消費されていることがわかっている。そこで、IS プロセスの効率化のため、ヨウ化水素酸水溶液の電気透析分離法⁵⁻⁷⁾やヨウ化水素分解反応への水素透過型メンブレンリアクターの開発⁸⁻¹⁰⁾が行われている。しかし、分離操作など現実的なプロセスを考慮すると IS プロセスは複雑であり、上記で示したようなプロセスの改良案が、プロセス全体にどのような効果を及ぼすのか明確でない。そこで、まず、IS プロセスを熱力学的な視点で検討し、プロセス中の熱と仕事の関係を明確にする。本研究の目的は、理想的な熱効率を計算し、IS プロセスの熱力学的な評価を行うこととする。ここでは、そのために必要な熱力学的数据に関する評価を行う。

2. 理論

IS プロセスの熱力学的評価を行うために、G-T 線図、混合の熱力学、S-T 線図、エクセルギー

を検討した。G-T 線図はギブスエネルギーG と温度T のグラフであり、このグラフによりある温度での反応に必要なエネルギーが仕事であるか熱であるかが評価できる。また、反応のギブスエネルギー変化が0 の場合では、原料と生成物が平衡状態で混合しているので、生成物を分離するためのエネルギーを評価するために、混合の熱力学について検討した。S-T 線図を書くことで、カルノーサイクルや熱化学サイクルなどサイクルを伴う(反応)操作の仕事の理解が容易になる。最後に、熱効率の最大値を算出するためにエクセルギーの概念を取り入れた。使用した記号は最後にまとめるが、一部特殊な記号は本文中で定義して使用した。また、すべての気体は理想気体として取り扱っている。この論文中で用いる物性値は標準状態の値¹⁴⁾を用いており、エンタルピーH、エントロピーS、定圧比熱C_pの温度依存性は考慮しない。

2. 1 热効率

まず、この論文中で用いる水素製造の熱効率を以下の(1)式で定義する。

$$\eta = \frac{H_{HHV}}{H_{in}} \quad (1)$$

熱効率 η は、水素の高発熱量($H_{HHV} = 285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$)を、水素1mol 製造するために系に投入した熱量(H_{in})で割った値とする。

2. 2 G-T 線図^{18,21)}

G-T 線図を用いて化学反応を評価する。ここでは、G-T 線図の評価法を反応物の相変化を考慮した場合としない場合に分けて考察した。

2. 2. 1 相変化を考慮しない G-T 線図

通常、反応は定圧下で行われるので、自由エネルギーとしてギブスエネルギー変化 ΔG を用いる。ギブスエネルギー変化は反応により出入りするエネルギー ΔH のうち、仕事として取り出せる(あるいは投入すべき)エネルギーであり、以下の(2)式で定義される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

(2)式中 $T\Delta S$ は、反応に伴い系外とやりとりされる熱量である。この(2)式より、温度とギブスエネルギーの関係はギブスエネルギーを縦軸、温度を横軸としたG-T 線図で評価できることがわかる。そこで、まず、反応として水の分解 $\text{H}_2\text{O(g)} = \text{H}_2\text{(g)} + 0.5\text{O}_2\text{(g)}$ を考える。この反応の ΔH と ΔS はそれぞれ $241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ (吸熱反応)、 $44.42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。ここで、想定している温度範囲にて相変化がなく、反応エンタルピー ΔH とエントロピー ΔS は温度に対して一定と考える。水の熱分解を想定したG-T 線図の概念図は図1のようになる。仮定より、Y切片は ΔH 、X切片は T_d となる直線となる。この時 T_d は5444 Kである。水の熱分解における T_d は4310 Kであり、この計算値より1000 K以上低い値であるが、これは ΔH と ΔS の温度依存性を考慮していないためで

ある。

まず、温度 T_d を考える。温度 T_d では、 $\Delta G=0$ つまり $\Delta H = T\Delta S$ となっている。つまり、反応は $\Delta H = T\Delta S = 241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$ の熱を投入することで進行する。この時の原料 ($H_2O(l)$) および生成物 ($H_2(g)$ 、 $O_2(g)$) の分圧を計算する。平衡定数 K_p とギブスエネルギー ΔG の関係を以下に示す。

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (3)$$

$T = T_d$ では、 $\Delta G=0$ なので $K_p=1$ となる。 K_p と各成分分圧の関係は

$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \quad (4)$$

なので、全圧を 1atm としそれぞれの組成を計算すると、 $H_2O(g)$ が 0.25 atm と、生成物である $H_2(g)$ および $O_2(g)$ がそれぞれ 0.5 atm、0.25 atm である。

次に、 $T < T_d$ (例えば $T=1000 \text{ K}$) のケースについて考える。この時、1mol の水素を得るために熱として系に加える $T\Delta S$ は 44.42 kJ であり、仕事として系に加える ΔG は 197.40 [kJ] となる。 ΔH は $\Delta G + T\Delta S$ なので、 $T=T_d$ の時と同じく 241.82 kJ mol⁻¹ である。分圧は(3)、(4)式より、 $K_p=4.89 \times 10^{-11}$ 、 $P_{H_2}=1.69 \times 10^{-7} \text{ atm}$ 、 $P_{O_2}=8.43 \times 10^{-8} \text{ atm}$ となる。ここで、計算した $T < T_d$ のケースと $T=T_d$ のケースでは、水蒸気、水素と酸素の分圧が異なっている。この 2 点で比較するために、 $T < T_d$ のケースの成分分圧を $T=T_d$ のケースの成分分圧に必要な圧縮仕事を計算する。 $K_p=1$ の各成分の分圧を $P_{H_2O,K_p=1}$ の様に表すと、その仕事 ΔW は以下の式で計算できる。

$$\begin{aligned} W &= - \left\{ -RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O,K_p=1}} \right) \right\} - RT \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2,K_p=1}} \right) - \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2,K_p=1}} \right) \\ &= -RT \ln \left\{ \frac{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right\} - \left[-RT \ln \left\{ \frac{P_{H_2,K_p=1} \cdot (P_{O_2,K_p=1})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O,K_p=1}} \right\} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $K_p=1$ なので第 2 項は 0 となる。

$$\Delta W = -RT \ln \left\{ \frac{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right\} = -RT \ln K_p = \Delta G \quad (6)$$

つまり、 ΔG の仕事 ($=197.40 \text{ kJ mol}^{-1}$, 1000 K) を投入すれば、 $K_p=1$ の分圧と等しくなる。以上より、 ΔG とは $K_p=1$ の分圧と等しくするために必要な仕事と考えて良い。

最後に $T > T_d$ (例えば $T=7000\text{ K}$) について考える。基本的には $T < T_d$ と同じである。熱として系に加える $T\Delta S$ は $310.94\text{ kJ mol}^{-1}$ であり、仕事として系に加える ΔG は $-69.12\text{ kJ mol}^{-1}$ となる。グラフからも明らかのように、 ΔH より大きな熱を系に加える必要がある。 ΔG がマイナスとなるのは、系の外に仕事をする能力があることを示している。この温度では $K_p=3.28$ となり $P_{H_2}=0.600\text{ atm}$ 、 $P_{O_2}=0.300\text{ atm}$ となり、生成物分圧は $K_p=1$ の時より大きい。(6)式を用いて ΔW を計算すると、 $-69.12\text{ kJ mol}^{-1}$ ($=\Delta G$) となり、熱として ΔH より余分に与えた熱量は、生成物の分圧 (=外に仕事をする能力) として得られることがわかる。

熱分解は、熱を加えて反応を進行させ、目的生成物を得る方法である。 $T < T_d$ のケースでは ΔG の圧縮仕事が必要となり、 $T > T_d$ のケースでは ΔG の仕事を回収する必要がある。一般には圧縮仕事や回収でロスが生じるので、熱効率を考えると $T=T_d$ で反応を行うのがもっとも効率がよい。

2. 2. 2 相変化を考慮した G-T 線図²²⁾

前節では、相変化を考慮せずに G-T 線図の評価を行った。しかし、実際には水は固体-液体-気体と温度により相変化する。ここでは、まず、 $H_2O(l) = H_2(g) + 0.5O_2(g)$ について検討する。前節との違いは原料の水を液体として考えることである。この反応の ΔH と ΔS は標準状態の物性より、それぞれ $285.83\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $163.34\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ である。 ΔH と ΔS が温度に対して一定と考えると、(2)式より、 $T_d=1750\text{ K}$ となる。気体での反応 (5444 K) と比べて低い値となった。しかし、1気圧での水の相変化温度 (液体→気体) は 373.15 K であり、G-T 線図での評価を行う場合は、反応温度での相状態を考慮して評価する必要がある。そのため、水分解反応の G-T 線図は図2のように書く方が正確である。 $H_2O(l) = H_2(g) + 0.5O_2(g)$ の反応で T_d が小さく評価されたのは、図2中で T_{l-s} と T_{g-l} の間の直線を外挿し X 切片 ($T_{d-cal.$) を計算したためである。G-T 線図で熱収支を評価する場合は、反応時の相状態を考慮して計算する必要がある。

2. 3 混合の熱力学²¹⁾

2. 2で検討したように、熱化学サイクルにより水素を製造する場合は、 $\Delta G=0$ となる T_d にて反応を進めた時が最も熱効率が良い。しかし、 $\Delta G=0$ ($K_p=1$) となる場合でも、最終的な状態は水蒸気、水素、酸素が混合した状態である。そのため、純粋な水素を取り出すにはさらなる分離仕事が必要である。この節では混合のエネルギーを計算する。まず、混合のギブスエネルギー変化を算出する。温度 T 、圧力 P にて理想気体 A、B が n_A 、 n_B モルずつあるとする。全系のギブスエネルギー G_i は、

$$\begin{aligned} G_i &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\ &= n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

混合の後、それぞれの気体は分圧 P_j となり、その合計は P である。ギブスエネルギー G_f は次のようにになる。

$$G_f = n_A \left(\mu_A^\circ + RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} \right) + n_B \left(\mu_B^\circ + RT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \right) \quad (8)$$

(7)式と(8)式の差が混合ギブスエネルギー ΔG_{mix} である。

$$\begin{aligned} \Delta G_{mix} &= n_A RT \ln \frac{P_A}{P} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P} \\ &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、 $P_j/P=x_j$ とした。

混合ギブスエネルギーより、混合エントロピーが算出できる。

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= -\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_{P,nA,nB} \\ &= -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (10)$$

一方、各成分を環境圧力 P まで圧縮する仕事は、以下のように表される。

$$W = -n_A RT \ln \left(\frac{P_A}{P} \right) - n_B RT \ln \left(\frac{P_B}{P} \right) \quad (11)$$

この(11)式は、上記(9)の ΔG_{mix} と全く同じ形である。つまり、混合ギブスエネルギーは各成分分圧を外圧と等しくなるまで圧縮するための仕事と等しい。そのため、記号を置き換えると(11)式と(6)式は全く同じ形になる。これは、どちらも圧力変化に伴う仕事の評価を行っているためである。(11)式では外圧と等しくなるまでの仕事、(6)式では $K_p=1$ と同じ圧力になるまでの仕事を計算している。

ちなみに、水の熱分解反応で、標準状態 $K_p=1$ にて、水素を 1mol 得る場合には、 $x_{H_2O}=0.25$ 、 $x_{H_2}=0.5$ 、 $x_{O_2}=0.25$ 、 $n=1$ mol である。この時の ΔS_{mix} は 8.64 J K^{-1} となる。 $T_d=4310 \text{ K}$ にて分離を行い純粋な水素を得る場合には、分離に必要な熱は $T_d \Delta S_{mix}$ ($=37.2 \text{ kJ}$) である。実際、 $T \neq T_d$ で反応を行った場合、標準状態 (1 atm) の反応生成物を得るために、 $T=T_d$ と同じ分圧にするまでの仕事 ΔG とそれを 1atm にするために別に ΔG_{mix} 分の仕事を投入する必要がある。しかし、以下この論文では、それぞれの反応操作において分離仕事は考慮せず $K_p=1$ の状態が最終目的物であるとして計算を行った。

2. 4 S-T 線図

2. 2 で示したように、理想的には、 $\Delta G=0$ の条件で操作を行えば反応による仕事のロスがない

(可逆操作)。一方、ある温度での反応時における吸熱量や発熱量は $T\Delta S$ で表される。そのため、熱化学分解法などいくつかの化学反応を組み合わせたサイクルの効率を評価するためには、 $\Delta G=0$ の条件で S-T 線図を書けばよい。

まず、はじめに比較のため、カルノーサイクルについて検討する。図 3 にカルノーサイクルの S-T 線図の概念図を示す。四角で囲まれた部分が仕事 W として得られる部分、 q で示した部分が系から失われる熱である。高温部で等温膨張し系外に仕事をし、その後 $S=S_2$ 部分は断熱膨張なので S は変化しない。低温で等温圧縮し、 $S=S_1$ の部分は断熱圧縮である。このサイクルで投入した熱と得られる仕事の割合は

$$\frac{W}{W+q} = \frac{T_h - T_l}{T_h} \quad (12)$$

で表される。この(12)式はカルノー効率の式である。

次に、水の熱化学分解法の例として Cd を用いた 2 段サイクル²²⁾を考える。表 1 にサイクルの反応式とその反応エンタルピー、エントロピー、および $\Delta G=0$ となる温度 T_d を示す。

表 1 Cd を用いた水の熱化学反応の反応エンタルピー、エントロピー、 T_d

	Reactions	$\Delta H [kJ mol^{-1}]$	$\Delta S [J K^{-1} mol^{-1}]$	$T_d [K]$
1H	$CdO(s) \rightarrow Cd(g) + 0.5O_2(g)$	+ 367.0	+ 215.4	1705
1C	$Cd(g) \rightarrow Cd(l)$	- 106.6	- 105.8	1012
2C	$Cd(l) \rightarrow Cd(s)$	- 6.3	- 10.5	600
3C	$Cd(s) + H_2O(g) \rightarrow CdO(s) + H_2(g)$	- 13.0	- 54.8	237
sum	$H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + 0.5O_2(g)$	+ 241.1	+ 44.3	

この反応の $\Delta S-T$ 線図の概念図を図 4 に示す。高温の吸熱反応である (1H) にて熱を吸収し、発熱反応である (1C) – (3C) で水素が得られる。図中のグレー部分で囲まれた部分 ($\square ABCDEFGHIJ$) がこの一連の反応で得られる熱量 ($\Delta H=241.1 \text{ kJ mol}^{-1}$: 水素の燃焼熱) である。このうち、 $\square AA'I'J$ は $T_0 \Delta S_{H_2}$ なので、反応 ($H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + 0.5O_2(g)$) の標準生成ギブスエネルギー ΔG_f° (= 228.6 kJ mol⁻¹) は、 $\square A'BCDEFGHII'$ と等しくなる。このサイクルを進めるためには ΔG_f° の仕事を投入する必要がある。標準状態の操作を考えると、このサイクルで得られる仕事は $\square A'BCDEFGH'$ で示される。そのため、 $\square A'BCDEFGHII'$ と $\square A'BCDEFGH'$ の差である $\square II'H'H$ (= 3.3 kJ mol⁻¹) の仕事を別途投入する必要がある。このような熱化学サイクルの熱効率は、図 4 中の斜線部分 ($\square H'GFEDD'$) の部分の熱を仕事として理想的に回収し水素製造のための ΔG_f° の一部として利用した場合に最大となる。この時に得られる仕事は $\square A'BCDEFGH' + \square H'GFEDD' = \square A'BCD'$ である。投入する熱量は $\square ABCD''$ なので、熱量と仕事の比 (= $\square A'BCD' / \square ABCD''$) は $(1705-298) / 1705$ となる。これは、(12)式中 $T_h=1705$ 、 $T_l=298$ とした場合と同じである。つまり、理想的な熱回収を行った場合の熱化学サイクルの上限はカルノー効率で定まる。

2. 5 エクセルギー^{18,23)}

前節で、熱化学法の最大熱効率の限界がカルノー効率であることが明らかとなった。そこで、ここでは熱や化学物質からある環境で取り出せる最大の仕事を表すエクセルギーEの概念を取り入れる。流動系では、エクセルギーEは、

$$E = H - H_0 - T_0(S - S_0) \quad (13)$$

で定義される。Hはエンタルピー、Sはエントロピー、Tは系の温度である。ここでは、周辺環境条件として $T_0=298\text{ K}$ 、 $P_0=1\text{ atm}$ 、 $N_2(g)x_{N_2}=0.78$ 、 $O_2(g)x_{O_2}=0.21$ 、 $H_2O(l)x_{H_2O}=1$ とした。エクセルギー率とは、エンタルピー量のうち有効な仕事を表す割合のことである。次のように定義される。

$$\varepsilon = \frac{E}{\Delta H} = \frac{H - H_0 - T_0(S - S_0)}{H - H_0} \quad (14)$$

次にある温度の熱のエクセルギー率を計算するために、定圧での温度変化を考え、式(13)を温度Tで微分する。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \quad (15)$$

ここで、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{C_p}{T} \quad (16)$$

なので、(15)式に代入すると、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot C_p \quad (17)$$

となる。 C_p の温度依存性がないとして、この(17)式を温度 T_2 から T_1 ($T_2 > T_1$) まで積分するとエクセルギーが算出できる。

$$E(T_2, P_1) - E(T_1, P_1) = \int_{T_1}^{T_2} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_p dT = C_p \left[(T_2 - T_1) - T_0 \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \right] \quad (18)$$

ここで、対数平均温度 T_{12} を以下のように定義する。

$$T_{21} = \frac{T_2 - T_1}{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} \quad (19)$$

(19)式を(18)式に代入する。

$$C_p \left[(T_2 - T_1) - T_0 \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \right] = C_p (T_2 - T_1) \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{12}}\right) \quad (20)$$

(20)式を(14)式に代入すると、熱源の温度が T_2 から T_1 ($T_2 > T_1$) の熱のエクセルギー率が得られる。

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{T_0}{T_{21}}\right) \quad (21)$$

(21)式より、エクセルギー率は熱源の対数平均温度と環境温度のカルノー効率である。核熱のように熱源より熱媒体を利用してエネルギーを取り出す場合は、高温温度と低温温度が定まっており(19)、(21)式で熱のエクセルギーが計算できる。

一方、ある温度 T の熱のエクセルギー率とは、熱源がある温度から室温まで温度が下がる間にできる仕事量を表している。そのため、(19)式中 $T_2=T_h$ 、 $T_1=T_0$ とおき、対数平均温度を T_{h0} とすると ε が計算できる。

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{T_0}{T_{h0}}\right) \quad T_{h0} = \frac{T_h - T_0}{\ln\left(\frac{T_h}{T_0}\right)} \quad (22)$$

次に、水素のエクセルギーは以下のように求める。水素は環境に存在しないので、環境に存在する酸素と水の反応を考える。具体的には $H_2(g) + 0.5O_2(g) = H_2O(l)$ となる。ここで、この反応の標準生成ギブスエネルギー ΔG_f° は、 $-237.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。エクセルギー収支は

$$E_{H_2} + \frac{1}{2}E_{O_2} = (\Delta G_f^\circ) + E_{H_2O} \quad (23)$$

となる。環境中に存在し、液体である水の E_{H_2O} は、定義より 0 である。酸素も環境中に存在するが、環境中の分圧は 0.203 atm と 1 atm より小さい。そのため、1atm とするための圧縮仕事が必要である。圧縮仕事は(11)式中の A 成分の部分を取り出して考えればよいので、

$$W_{O_2} = -RT_0 \ln\left(\frac{0.203}{1}\right) = 3.95 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (24)$$

(23)式、(24)式より水素のエクセルギー E_{H_2} は $235.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。水素の高発熱量が $285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ なので、(14)式よりエクセルギー率は 0.823 となる。ただし、通常、熱化学分解法では、サイクル中に生成物として水素と酸素が別々に得られる。そのため、本論文中では水素のエクセルギー率は

$$\varepsilon_{H_2} = \frac{E_{H_2} + \frac{1}{2}E_{O_2}}{\Delta H_{HHV}} \quad (25)$$

とした。そのため水素のエクセルギー率は、水の標準生成ギブスエネルギーを水素の高発熱量で割った値 0.830 である。

以上のように、熱や化学物質のエクセルギー率を算出しておけば、熱量とエクセルギー率の積で仕事を評価することが可能となる。

3. 結果と考察

3. 1 理想水素製造熱効率の評価

2. 4 および 2. 5 より、有限熱容量をもつ熱源より水素を製造する場合の最大熱効率の算出には、エクセルギー率を考えれば良いことが明らかとなった。視覚的に理解し易いよう、熱源を 1273 K とした場合の水素を製造するエネルギー変換ダイアグラムを図 5 に示す。エネルギー変換ダイアグラムは縦軸にエクセルギー率をとり、変換（反応）前後のエクセルギー率とエンタルピーを比較する図である¹⁸⁾。1273 K の熱のエクセルギー率は(22)式より 0.556 である。エクセルギー率 0.830 の水素を 1 mol 得るには、237 kJ の仕事が必要であり、それをすべて 1273 K の熱から得るには、426 kJ 必要である。このエネルギー変換後、140 kJ 分の熱は環境（298 K）に捨てられる。そのため、熱効率 η は 0.67 となる。この考え方は、エクセルギーが保存（可逆操作）され、最終的に 298 K までの熱をすべて利用していることより、経路によらず、1273 K の熱より水素を得る時の最大効率となる。

次に、ガスタービンなどで電気を発電し、その電気のみを利用して水の電気分解を行う場合を

想定する。図6にエネルギー変換ダイアグラムを示す。電気のエクセルギー率は1.0なので最大発電効率とエクセルギー率は等しくなる。そのため1273 Kの熱より得られる電気エネルギーは熱の55.6%である。この温度の熱より286 kJ分(=水素の高発熱量)の電気を得るには、514 kJ必要である。電気から水素を得る場合は、エンタルピー損失はないとすると286 kJ必要である。この時49 kJのエクセルギーが損失する。そのため最大熱効率は55.6%となる。電気から水素を製造する工程で、49kJ分の熱を電気で供給しているために効率が下がっている。この49kJの熱を発電時の廃熱などより別途供給できれば、熱効率は67%となる。

以上より、高い熱効率を得るために、エクセルギー(仕事)の損失をなるべくさけるような経路を選べば良いことがわかる。ISプロセスのように化学反応、分離操作を組み合わせて目的物質を得る場合で熱効率を最大にするには、反応もしくは分離操作のエンタルピーを熱として与えるべきか仕事として与えるべきか整理する必要がある。熱化学法では熱のみを利用して反応を進めるので、ギプスエネルギーが0となる温度で操作すべきである。

ここまで、ある熱容量をもった熱源を想定し、その熱源が環境(298 K)まで仕事をする系に対して計算であった。しかし、実際の熱利用系は熱媒体を循環させ、600 Kや700 Kなど比較的高温で、発熱体に返却するループを想定したものが多い。そこで、ここでは発熱体への熱媒体返却温度の違いが熱効率に及ぼす影響を検討する。この場合、(19)、(21)式のT₁およびT₂に高温熱源温度と返却温度を代入すると、エクセルギー率が計算できる。高温熱源温度(1273 K、1123 K)と返却温度(298 K、573 K、733 K、1122 K、1272 K)についてエクセルギー率と水素製造効率を計算し、表2に示す。

表2 高温熱源温度、返却温度とエクセルギー率および熱効率の関係

高温熱源温度 [K]	返却温度 [K]	エクセルギー率 [-]	熱効率η[-]
1123	298	0.521	0.628
1123	578	0.635	0.767
1123	733	0.674	0.813
1123	1122	0.735	0.886
1273	298	0.556	0.671
1273	578	0.660	0.797
1273	733	0.695	0.839
1273	1272	0.766	0.924

返却温度298 Kの値は(22)式で算出した値と同じとなる。このように熱源温度、返却温度ともに上昇することで、エクセルギー率(水素製造効率)は上昇する。熱源温度が1123 K、返却温度が1122 Kとした場合(=熱源温度がほとんど変化しない場合)は、エクセルギー率は0.735となる。この値は熱源温度と環境温度のカルノー効率((1123-298)/1123=0.735)とほぼ同じ値となる。熱源温度が1273 Kの場合でも熱源温度がほとんど変化しない場合はカルノー効率が限界となる。つまり、返却温度を高くすることは、(19)式の熱源の対数平均温度が高くなることを表している。現在、高温ガス炉で想定している、高温熱源1123 K、返却温度733 Kでは、最大81.3%の水素製造効率となることがわかる。この81.3%が熱源温度を決めた場合の、経路によらない最大熱効率で

ある。

3. 2 IS プロセスの熱効率評価

前節では、熱化学分解法などの経路によらない熱効率を算出した。この節では IS プロセスを対象に、使用する化学物質、分離操作を定めた場合の最大効率について検討する。まず、パターン 1 として IS プロセスを以下の 7 つの反応もしくは操作と考え、エンタルピー計算を行った。

パターン 1

1. $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq, inf}) + 2\text{HI}(\text{aq, inf})$	- 164.9 [kJ]
2. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq, inf}) = \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+ 271.7 [kJ]
3. $\text{SO}_3(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$	+ 98.9 [kJ]
4. $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	- 44.0 [kJ]
5. $2\text{HI}(\text{aq, inf}) = 2\text{HI}(\text{g})$	+ 163.3 [kJ]
6. $2\text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$	+ 9.7 [kJ]
7. $\text{I}_2(\text{g}) = \text{I}_2(\text{l})$	- 48.9 [kJ]

これは、熱化学分解のサイクルであるため、この 7 組の反応式の合計は $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) + 285.83$ [kJ] となる。このパターン 1 中、反応 (1) では、無限希釈の硫酸とヨウ化水素酸ができると考えた。熱回収を行わないと考えると、吸熱反応である(2)、(3)、(5)、(6)の熱量の総和が必要な最小熱量となる。すると熱効率は(1)式より、

$$285.83 / (271.7 + 98.9 + 163.3 + 9.7) = 0.526$$

となる。この値が比較的低いのは、反応 (1) で生成物が無限希釈水溶液となるという仮定であると思われる。つまり、反応(1)の右辺が安定化したため、この反応での発熱量が多くなったためである。サイクルでの吸熱量は一定（反応(1)-(7)のエンタルピーの総和は一定）なので、どこか一つの反応での発熱量が大きくなることは、他の反応で吸熱量が大きくなっていること表している。そこで、次は反応 (1) にて生成物が硫酸とヨウ化水素の純物質であると仮定する。パターン 2 に組成式とエンタルピーを次に示す。

パターン 2

1. $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) + 2\text{HI}(\text{l})$	+ 54.2 [kJ]
2. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) = \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+ 176.4 [kJ]
3. $\text{SO}_3(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$	+ 98.9 [kJ]
4. $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	- 44.0 [kJ]
5. $2\text{HI}(\text{l}) = 2\text{HI}(\text{g})$	+ 39.5 [kJ]
6. $2\text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$	+ 9.7 [kJ]
7. $\text{I}_2(\text{g}) = \text{I}_2(\text{l})$	- 48.9 [kJ]

反応(1)はここでは吸熱になっており、パターン1とは約200 kJ 熱量が異なっている。パターン1の場合と同様に、(1)式を用いて熱効率を計算すると

$$285.83 / (54.2 + 176.4 + 98.9 + 39.54 + 9.7) = 0.755$$

となる。実際のISプロセスでは後述するパターン3のように、ヨウ素と二酸化硫黄の反応では、水を加え($H_2SO_4(aq) + 4H_2O(l)$)と($2HI(aq) + 10H_2O(l)$)の形で液-液分離を行っている。そのため、最大熱効率はパターン1とパターン2の間となる。

次に、熱回収を行う場合の評価を行う。この時は、反応温度を計算する必要があるので、G-T線図を作成し、 $\Delta G=0$ となる温度 T_d を算出する。反応は以下のパターン3とした。この時、溶液濃度を決定する必要がある。ここでは、($H_2SO_4(aq) + 4H_2O(l)$)および($2HI(aq) + 10H_2O(l)$)を用いた。ここでは、ヨウ化水素の濃縮操作(5)が入っているため、パターン1および2と比較して反応式が多くなっている。相変化した場合のエントロピーは、相転移温度でのギブスエネルギーを0として算出した。また、希釈エントロピー算出の際にHI水溶液、 H_2SO_4 水溶液ともに理想液体とした。

パターン3

1. $SO_2(g) + I_2(l) + 16H_2O(l) = (H_2SO_4(aq) + 4H_2O(l)) + (2HI(aq) + 10H_2O(l))$	-106.4 [kJ]
2. $(H_2SO_4(aq) + 4H_2O(l)) = SO_3(g) + 5H_2O(g)$	+402.5 [kJ]
3. $SO_3(g) = SO_2(g) + 0.5O_2(g)$	+98.9 [kJ]
4. $5H_2O(g) = 5H_2O(l)$	-220.1 [kJ]
5. $(2HI(aq) + 10H_2O(l)) = 2HI(l) + 10H_2O(l)$	+108.6 [kJ]
6. $2HI(l) = 2HI(g)$	+39.5 [kJ]
7. $2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$	+9.7 [kJ]
8. $I_2(g) = I_2(l)$	-46.7 [kJ]

それぞれの反応について、G-T線図を図7～9に示す。ここでは、各化合物の相変化は考慮していない。これらの反応で、吸熱反応で $\Delta G=0$ となる温度があるのは、反応(2)、(3)、(6)の3種類である。G-T線図を図7に示す。(3)の分解反応では、1052 Kで $\Delta G=0$ となる。文献¹⁾で想定している分解温度は1123 Kであり、比較的効率の良い温度帯で分解を行っていると思われる。一方、(2)の硫酸蒸発工程では、 $\Delta G=0$ となるのは541Kである。これは、文献¹⁾での蒸発温度759Kよりもかなり低い値である。単純計算で162 kJの仕事をこの工程でロスしていることになる。これは、不可逆反応である硫酸濃縮($(H_2SO_4(aq) + 4H_2O(l)) = H_2SO_4(l) + 4H_2O(l)$)工程を硫酸蒸発工程に取り込んだためである。この2工程を分離すれば、仕事のロスは50 kJまで減少させられる。また、反応(6)のHI蒸発工程は、HIの沸点で操作すれば仕事のロスはなくなるが、1 atmでは沸点が238 Kと環境温度より低いため、カルノー効率を考慮すると156.5 kJ冷却の仕事が必要である。一方、この反応は373 Kで行うと、ギブスエネルギー-22.4 kJの仕事で反応が進む。HIの蒸発は室温以上の処理が効率的である。また、今回は標準状態をベースに検討を行っているが、HIの蒸発工程に

関しては、圧力を高くし室温以上で操作を行うべきであろう。

次に、発熱反応で $\Delta G=0$ となる温度があるのは、反応(1)、(4)、(8)の3つである。G-T線図を図8に示す。反応(4)、(8)は水とヨウ素の液化であり、それぞれの沸点で処理すればよい。反応(1)のブンゼン反応は単純計算では85Kで $\Delta G=0$ となる。現在、ブンゼン反応は373~393Kで行っており、この温度で自発的に反応が進んでいる。しかし、図8で示したG-T線図では373K付近ではギブスエネルギーは大きな正の値を示す。実際に反応が自発的に進んでいることからも ΔG はマイナスであり、仕事のロスがあるはずである。この違いの最大の原因是、ヨウ素によるエンタルピー変化を考慮していないためであろう。現在、実験では溶液の分離のため、 $SO_2(g)+9I_2(l)+16H_2O(l)=(H_2SO_4(aq)+4H_2O(l))+(2HI(aq)+10H_2O(l)+8I_2(l))$ と、反応(1)と比べて8mol以上のヨウ素を原料として加えている。反応(1)(ブンゼン反応)の正確な評価のためには、ヨウ化水素-ヨウ素-水3成分系の、正確な熱力学データーが必要である。この反応は低温での発熱反応であるので、この発熱量の回収は難しい。そのため、最終的な熱効率評価のために重要なパラメーターである。

最後に、図9にギブスエネルギーが温度によらず常にプラスとなる操作を示す。反応(7)のHI分解反応と反応(5)のHI濃縮工程である。これら2つの操作で必要な ΔG は常に ΔH より大きい($T=0$ で $\Delta G=\Delta H$)ため、少なくとも ΔH 分の仕事を与えなければならない。

以上より、ISプロセスで熱のみでは与えられない仕事は、反応(6)のHI蒸発を室温で行った場合の5.8kJ、反応(5)のHI濃縮工程、反応(7)のHI分解反応のエンタルピーフラフが118.1kJとなり、合計は124kJである。水素1molのエクセルギーは237kJなので、ISプロセスでは361kJの仕事が必要である。1273K~733Kのエクセルギー率は表2より0.674なので、361kJの仕事を得るには534kJの熱が必要である。よって、上記8つの操作を前提としたISプロセスの理想熱効率は53.5%となる。このように低い値となった原因是、不可逆操作であるHI水溶液の濃縮工程(5)にて1段で完全にHI(l)とH₂O(l)に分離するとした仮定にある。例えば、硫酸蒸発工程と同様に、具体的な経路は別として反応(5)と反応(6)のHI分離、蒸発工程を一つの工程として考えると1223Kにて $\Delta G=0$ となる。この場合、熱以外に必要な仕事は反応(6)と反応(7)分14.5kJのみなので、ISプロセスの最大熱効率は76.6%となる。分離操作を考慮することで53.5%から76.6%と最大23.1%熱効率が変化する。熱効率向上のためには分離操作を適切にする必要がある。また、反応(6)は高圧で操作することで、ヨウ化水素の沸点が室温以上となり、仕事の損失なく操作が可能となる。そのため、ISプロセスで失う仕事は反応(7)のみを考慮すれば良く、最大効率は78.2%となる。

4. 結論

熱化学法などにより熱より水素を製造する場合、熱効率は熱源最高温度と熱源への返却温度によって決まり、両者の上昇と共に大きくなる。高温熱源温度を1123K、返却温度を733Kとすると、経路によらない最大熱効率は81.3%である。ISプロセスのG-T線図による評価を行った所、分離仕事を考慮しない場合はHI分解の反応エンタルピーのみ考慮すれば良く、上記の熱源温度では最大熱効率は78.2%となる。しかし、このISプロセス中、硫酸の濃縮操作およびHI水溶液の濃縮操作で分離仕事を投入する必要があり、分離操作の濃度により熱効率が大きく変化する事がわかった。分離操作の有無により熱効率が53.5%から76.6%と23.1%変化したことより、効率的

な濃縮操作の開発が求められる。また、熱力学パラメーターは重要であり、ブンゼン反応についてヨウ素を添加した場合の熱力学パラメーターを明らかにする必要があることが明らかとなった。

参考文献

- 1) J. H. Norman, Besenbruch G. E., O'Keefe D. R.: Gas Research Institute, Chicago GRI-80/0101, (1981)
- 2) Nakajima H., Ikenoya K., Onuki K., Shimizu S.: 化学工学論文集, 24, 352 (1998) [in Japanese]
- 3) Nakajima, H., Sakurai M., Ikenoya K., Hwang G.-J., Onuki K., Shimizu S.: Proc. 7th Int. Conf. Nuclear Engineering (ICONE-7), Tokyo, Japan, ICONE-7104. (1999)
- 4) Miyamoto Y., Ogawa M., Akino N., Shiina Y., Inagaki Y., Shimizu S., Onuki K., Ishiyama S., Katanishi S., Takeda T., Nishihara T., Hayashi K., Moriyama K., Kubo S., Inaba Y., Ohashi H.: "Present status of research on hydrogen energy and perspective of HTGR hydrogen production system.", JAERI-Review 2001-006, 147 (2001) [in Japanese]
- 5) Onuki K., Nakajima H., Shimizu S.: 化学工学論文集, 23(2) 289 (1997) [in Japanese]
- 6) Onuki K., Hwang G.-J., Shimizu S.: J. Membr. Sci., 175(2), 171 (2000)
- 7) Onuki K., Hwang G.-J., Arifal, Shimizu S.: J. Membr. Sci., 192, 193 (2001)
- 8) Hwang G.-J., Onuki K., Shimizu S., Ohya H.: J. Membr. Sci., 162, 83 (1999)
- 9) Hwang G.-J., Onuki K., Shimizu S.: AIChE J., 46(1), 92 (2000)
- 10) Hwang G.-J., Onuki K.: J. Membr. Sci., 194, 207 (2001)
- 11) Sakurai M., Nakajima H., Onuki K., Ikenoya K., Shimizu S.: Int. J. Hydrogen Energy, 24, 603 (1999)
- 12) Sakurai M., Nakajima H., Amir R., Onuki K., Shimizu S.: Int. J. Hydrogen Energy, 25, 613 (2000)
- 13) Sakurai M., Nakajima H., Onuki K., Shimizu S.: Int. J. Hydrogen Energy, 25, 605 (2000)
- 14) Nishiyama N., Futakawa M., Ioka I., Onuki K., Shimizu S., Eto M., Oku T., Kurabe M.: Zairyo (J. Soc. Mat. Sci., Japan), 48, 746 (1999) [in Japanese]
- 15) Onuki K., Ioka I., Futakawa M., Nakajima H., Shimizu S., Tayama I.: Corrosion Engineering, 46, 141 (1997)
- 16) Ioka I., Onuki K., Futakawa M., Kuriki Y., Nagoshi M., Nakajima H., Shimizu S.: Zairyo (J. Soc. Mat. Sci., Japan), 46, 1041 (1997) [in Japanese]
- 17) Futakawa M., Onuki K., Ioka I., Nakajima H., Shimizu S., Kuriki Y., Nagoshi M.: Corrosion Engineering, 46, 811 (1997)
- 18) 吉田邦夫編 エクセルギー工学、共立出版社 (1999) [in Japanese]
- 19) 堤 敦司: エネルギー・資源、19(5), 407 (1998) [in Japanese]
- 20) 化学便覧 基礎編 改訂第4版 日本化学会編 (1993) [in Japanese]
- 21) 物理化学 第4版 アトキンス 東京化学同人 (1993) [in Japanese]
- 22) 増子、高橋: 溶融塩, 17(3), 285 (1974) [in Japanese]
- 23) Ito M., Inagaki Y., Ogawa M.: private communication

記号

C_p [J K ⁻¹] : 定圧比熱	1 : 低温
E [kJ mol ⁻¹] : エクセルギー	l-s : 液固相転移
G [kJ mol ⁻¹] : ギブスエネルギー	mix : 混合
H [kJ mol ⁻¹] : エンタルピー	N_2 : 窒素
K_p [-] : 平衡定数	O_2 : 酸素
n [-] : 物質量	$O_2, K_p=1 : K_p=1$ の時の酸素
P [atm] : 圧力	p : 定圧
q [J mol ⁻¹] : 発熱量	P : 物理エクセルギー
R [J K ⁻¹ mol ⁻¹] : 気体定数 (=8.315)	0 : 周辺環境状態
S [J K ⁻¹ mol ⁻¹] : エントロピー	1 : 状態 1
T [K] : 温度	2 : 状態 2
W [J mol ⁻¹] : 仕事	12 : $T_1 \sim T_2$
X [-] : 全圧に対する割合 ($x_j = P_j / P$)	上付
ϵ [-] : エクセルギー率	○ : 全圧基準
η [-] : 熱効率	
μ [kJ mol ⁻¹] : ケミカルポテンシャル	

添え字

下付	
A : 理想気体 A	
B : 理想気体 B	
C : 化学エクセルギー	
D : $\Delta G=0$ となる温度	
f : 混合後	
g-l : 気液相転移	
h : 高温	
h_0 : $T_h \sim T_0$	
H_2 : 水素	
$H_2, K_p=1 : K_p=1$ の時の水素	
HHV : 水素の高発熱量 (Higher Heat Value)	
H_2O : 水	
$H_2O, K_p=1 : K_p=1$ の時の水分圧	
i : 全系	
in : 投入熱量	
j : 各成分	

図の名称

- 図1 水の熱分解のG-T線図の概念図
- 図2 相変化を考慮した水の熱分解のG-T線図の概念図
- 図3 カルノーサイクルのS-T線図の概念図
- 図4 Cdを用いた水の熱化学分解法のS-T線図
- 図5 水素製造のエネルギー変換ダイアグラム
- 図6 電気を用いた水素製造のエネルギー変換ダイアグラムの一例
- 図7 ISプロセスのG-T線図（吸熱反応）
- 図8 ISプロセスのG-T線図（発熱反応）
- 図9 ISプロセスのG-T線図（不可逆反応）

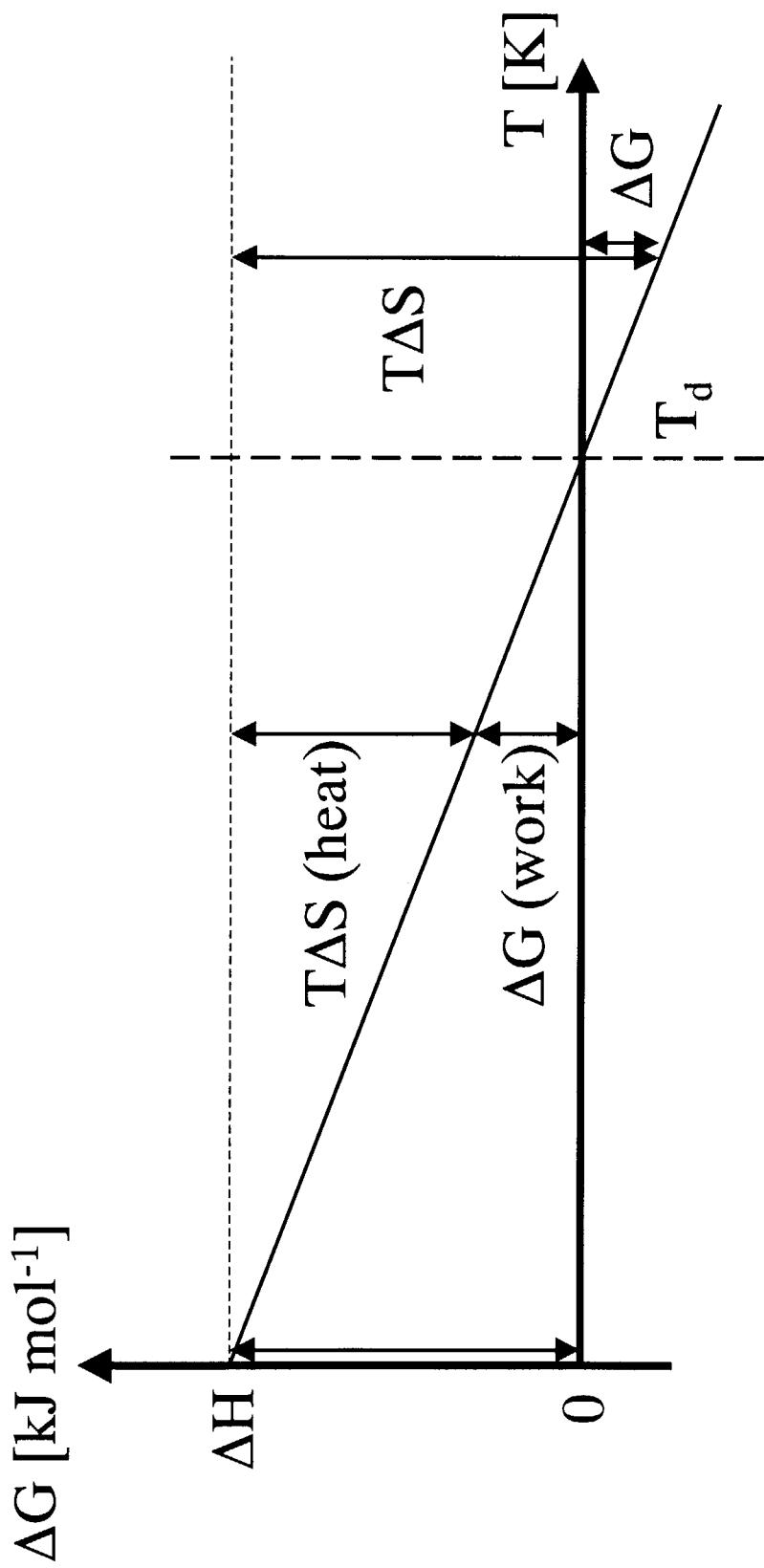


図1 水の熱分解のG-T線図の概念図

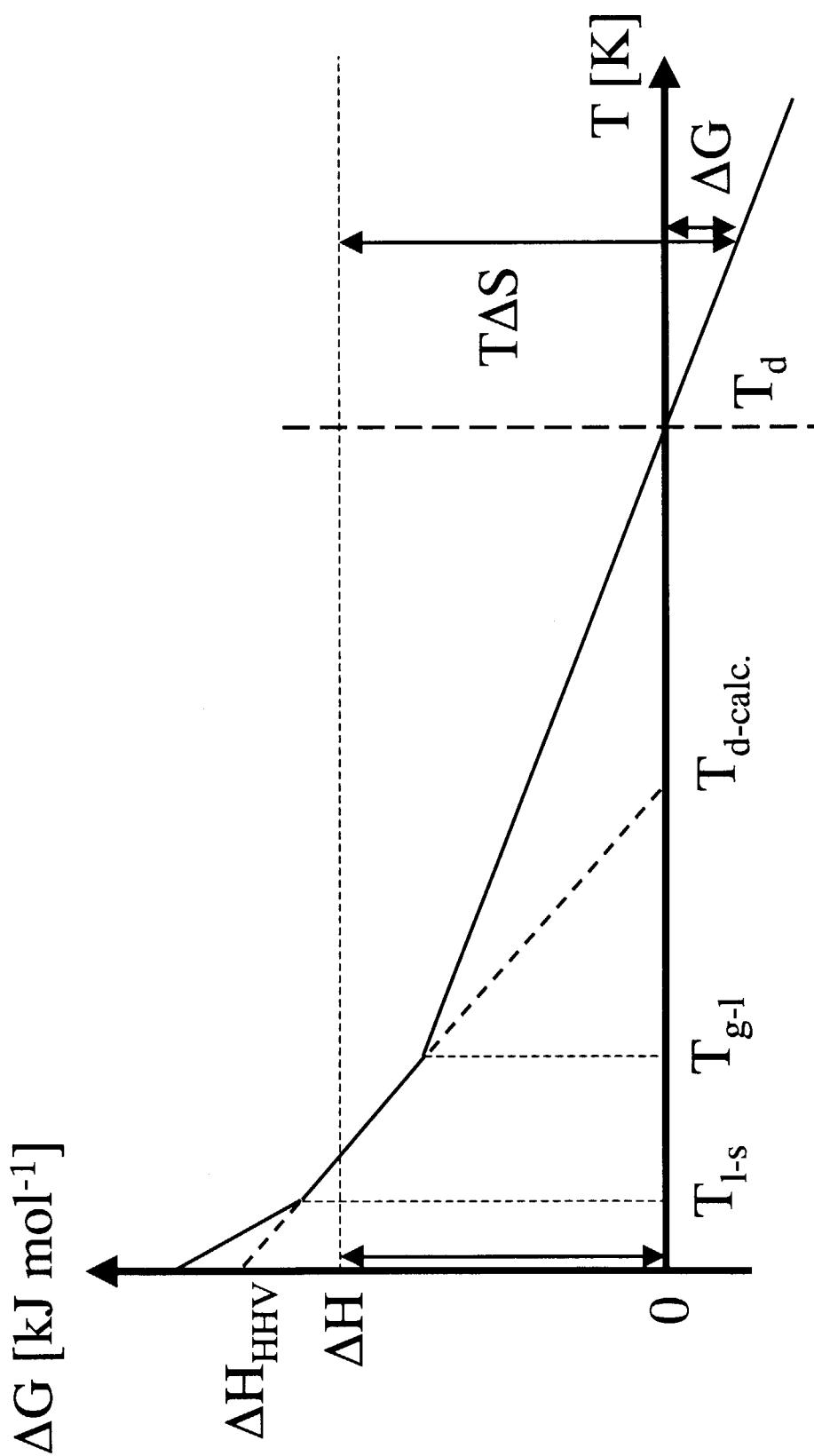


図2 相変化を考慮した水の熱分解のG-T線図の概念図

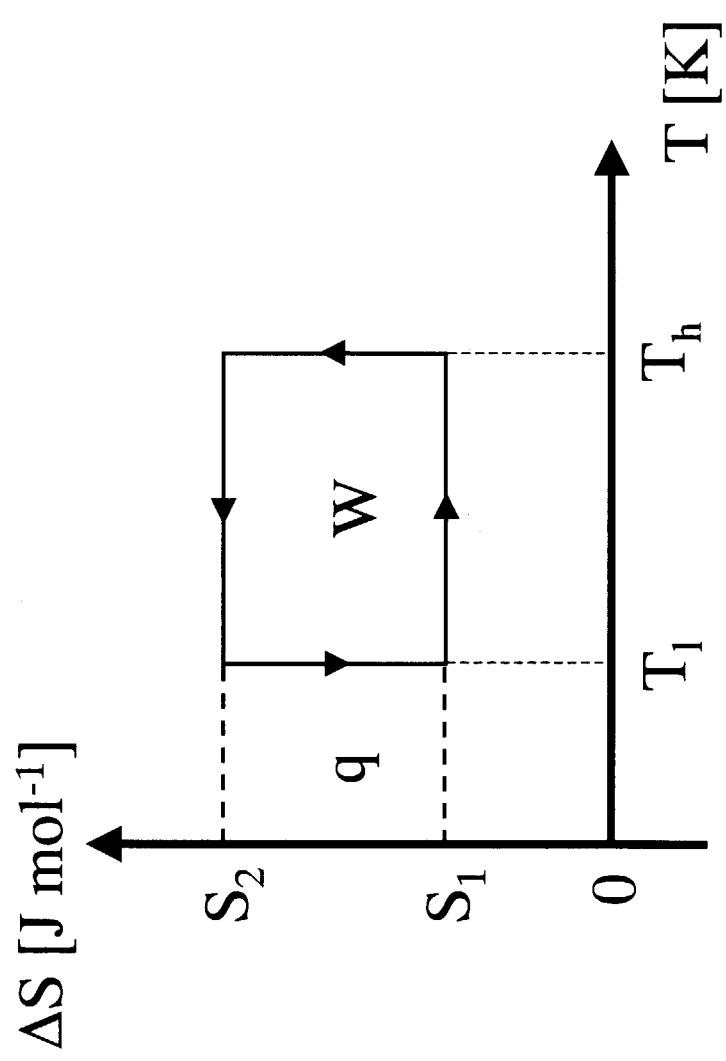


図3 カルノーサイクルのS-T線図の概念図

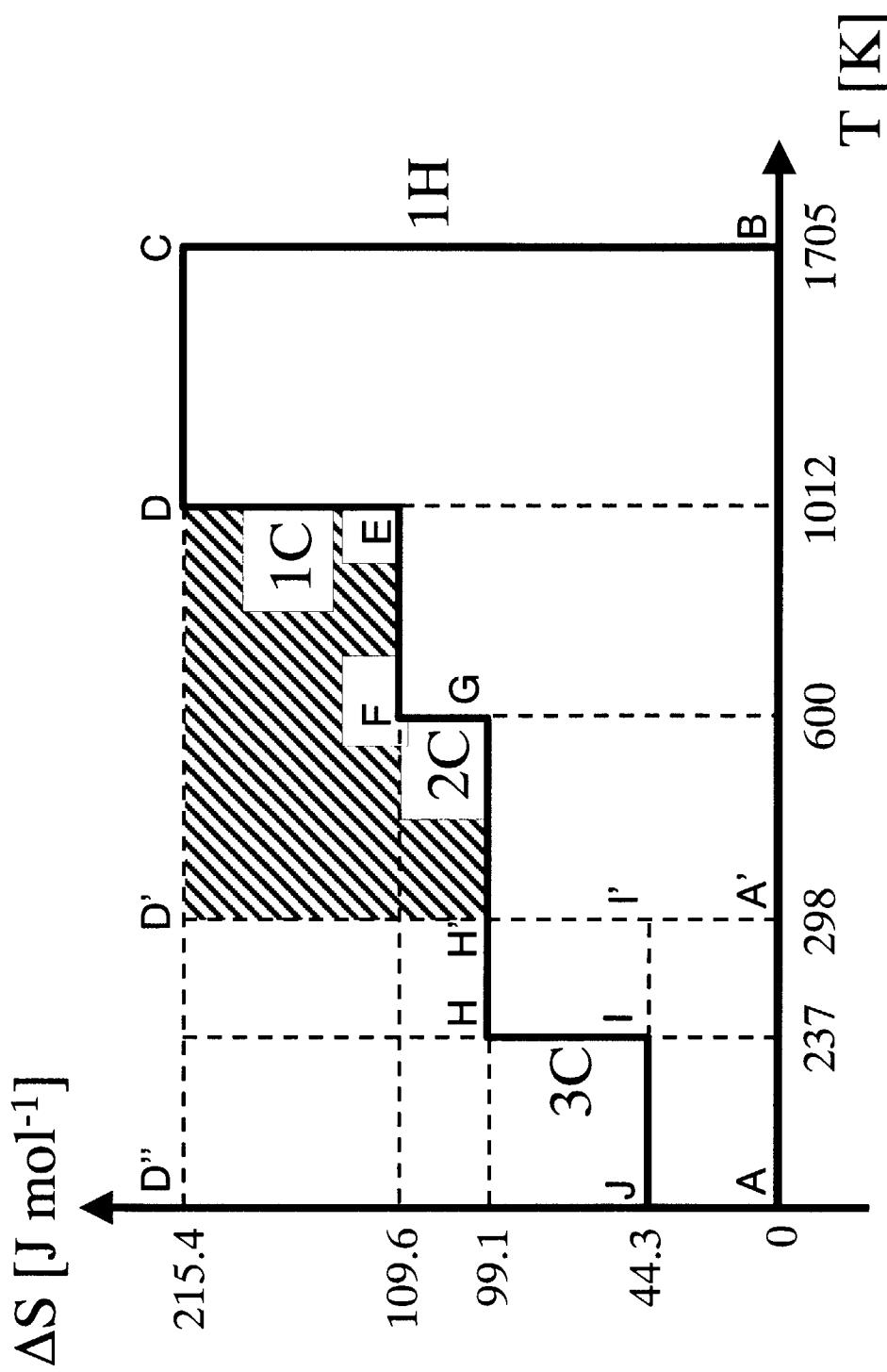


図4 Cdを用いた水の熱化学分解法のS-T線図

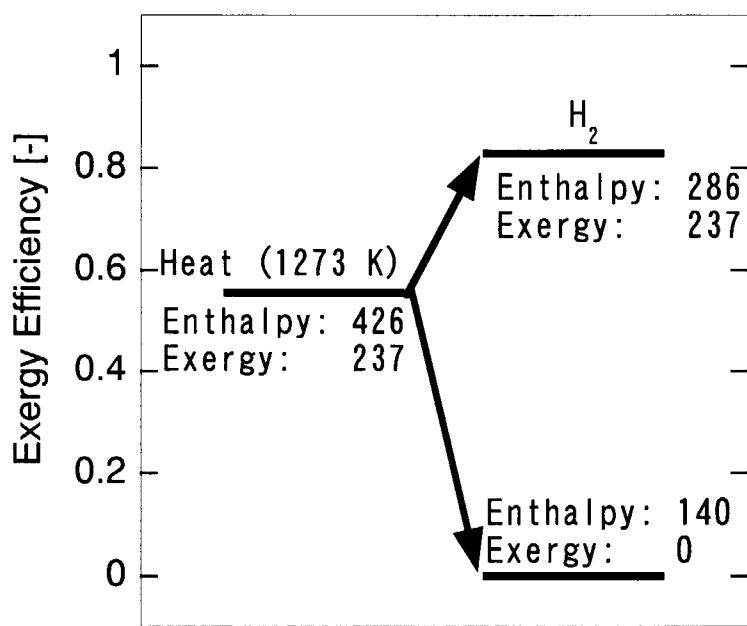


図5 水素製造のエネルギー変換ダイアグラム

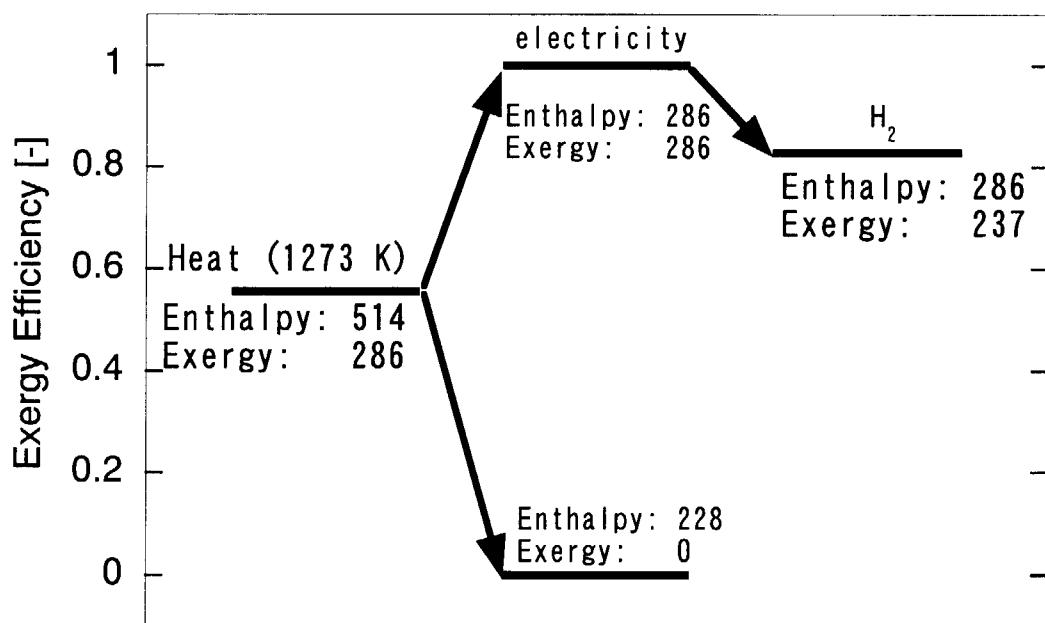


図6 電気を用いた水素製造のエネルギー変換ダイアグラムの一例

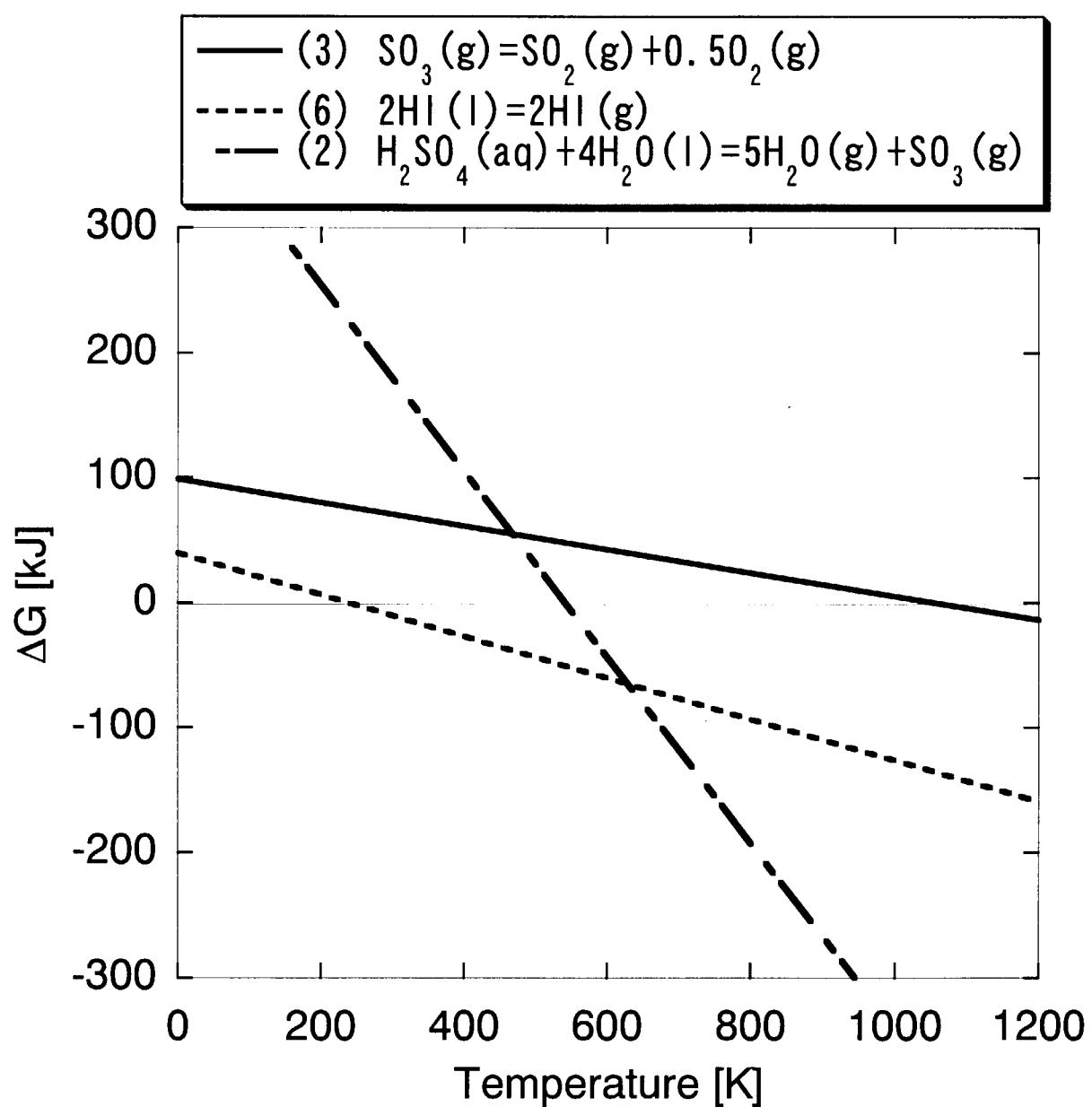


図 7 ISプロセスのG-T線図（吸熱反応）

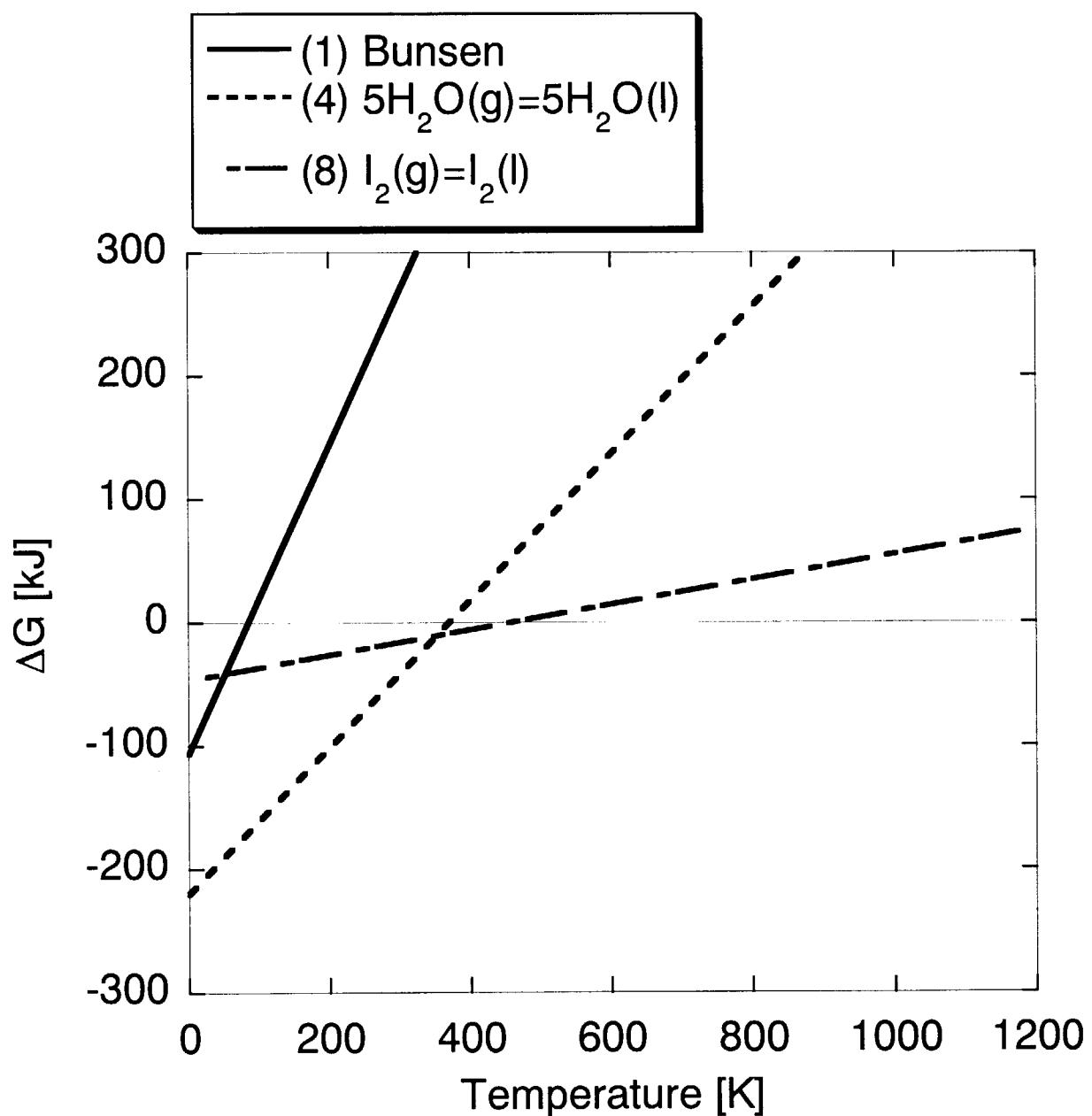


図8 ISプロセスのG-T線図（発熱反応）

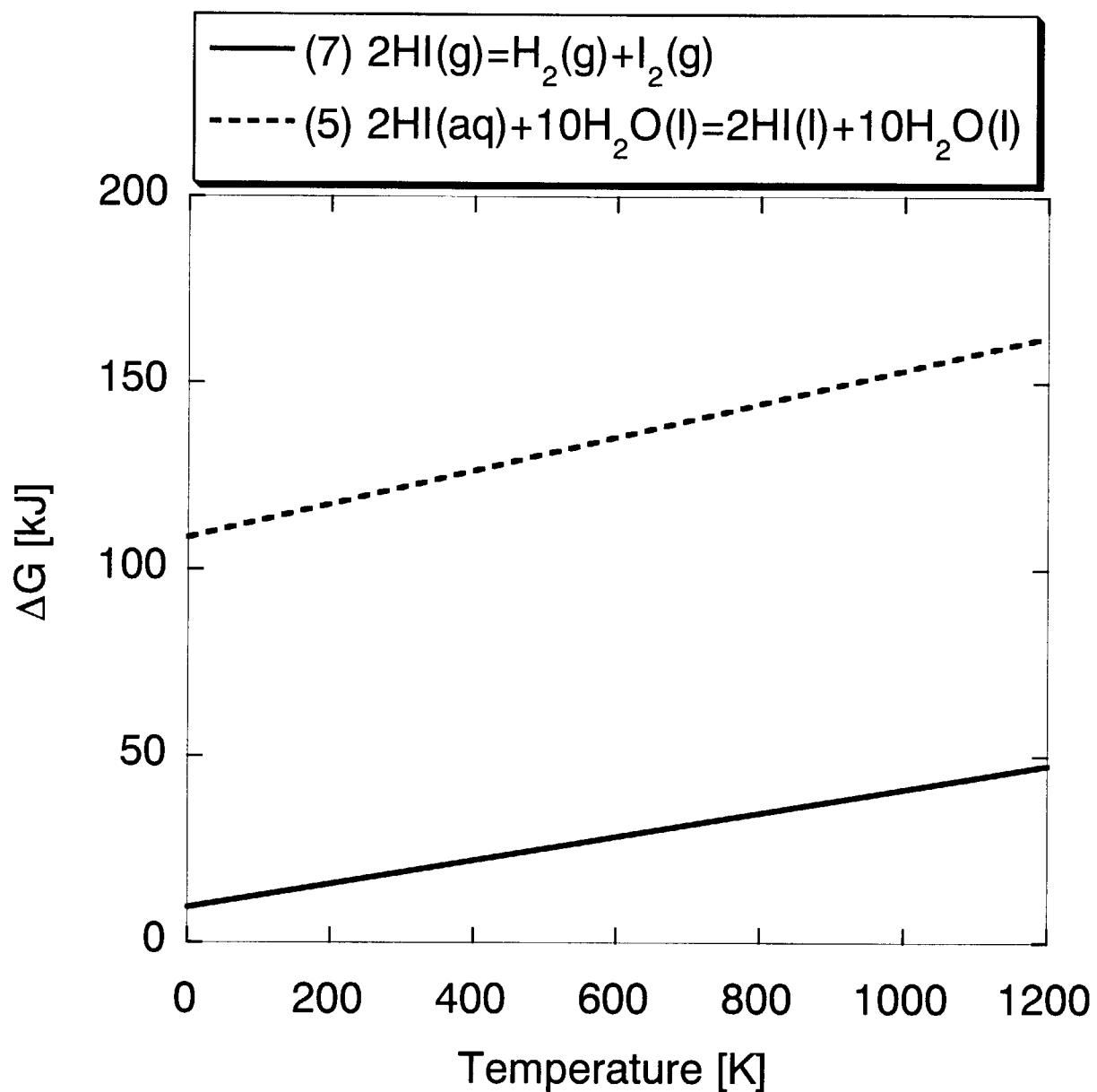


図9 ISプロセスのG-T線図（不可逆反応）

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	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
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	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
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバー	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ′, ″
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レンントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

表5 SI接頭語

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

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ポアズ)}(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10 ³	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
								= 4.184 J(熱化学)	
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸		
	9.80665	1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹		
	3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵	1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵		
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)	
	1055.06	107.586	2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s	
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W	
	1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1		

放射能	Bq	Ci	吸收線量	Gy	rad
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	1
	3.7 × 10 ¹⁰	1		0.01	1

照 射 線 量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10 ⁻⁴	1

線 量 當 量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

R100
古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています