HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水素輸送システムのエクセルギー効率及び評価方法に関する研究
Author(s)	名久井, 恒司
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13640号
Issue Date	2019-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13640
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74093
Type	doctoral thesis
File Information	Koji_Nakui.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

水素輸送システムのエクセルギー効率及び評価方法に関する研究

Study on Exergy Efficiency of Hydrogen Transportation System and Evaluation Method

名久井恒司

水素輸送システムのエクセルギー効率及び評価方法に関する研究

Study on Exergy Efficiency of Hydrogen Transportation System and Evaluation Method

【Abstract】

A method to evaluate the efficiency of hydrogen transportation systems is proposed in this study. Three of major types of long-distance hydrogen carriers, organic chemical hydride, ammonia and liquid hydrogen, are evaluated with the exergy efficiency as a criterion. In addition, exergy loss resulting from gas compression for road haulage is examined. Efficiency is expressed in terms of ratio of net reserved exergy in the carrier to chemical exergy of hydrogen. As a general observation, the examined carriers would lose exergy, by around 40% to 50% during modification processes (hydrogenation, dehydrogenation and liquefaction) and lose 2.5% to 10% during long distance transportation. With the exergy consumption accruing from compression for local delivery and filling included, which comprise another 17% of losses, depending on the types, around or more than half of the chemical exergy are found to be lost in the whole transportation system, based on the current technologies. It is required to recover unused exergy generated in the system, in order for hydrogen to be an efficient medium of energy carrier, which would improve efficiency by 10% to more than 30%.

The second major objective of this study was to determine theoretical efficiency of liquefied hydrogen as carrier. Analysis of the exergy efficiency of hydrogen carriers by type requires setting of physical conditions such as pressure and temperature of the hydrogenation and dehydrogenation reactions. In determining theoretical efficiency of liquefied hydrogen as carrier, the model employed possesses a suitable parameter to work out the optimal conditions for the whole of a system after each of the refrigeration stages has been optimized. The model in this study consists of three cycles of refrigeration and a final cooling stage. Each refrigeration cycle is principally a reverse Brayton cycle comprising compressors, expanders and a heat exchanger. Trial-and-error adjustments were made to find the cycles that provide the maximum cooling heat to the next stage. The branch flow rate e, which indicates the volumetric ratio of hydrogen to be sent to the expander in the hydrogen liquefaction cycle, was found to be a suitable parameter to seek the optimal conditions of the system. Only hydrogen, helium, and neon as a pure fluid can serve as a refrigerant for cooling in the hydrogen liquefaction stage, and these three refrigerants were compared in terms of the changes in pre-cooling heat requirements and exergy loss with change in the flow rate e. The comparison brought three major findings. (i) A trade-off between pre-cooling heat requirements and exergy loss exists, and this suggests that the flow rate e is an indicator of optimal conditions. (ii) The efficiencies of hydrogen and helium as a refrigerant are very similar and better than that of neon throughout the range of the flow rate e. (iii) In a certain range of the flow rate e, the difference between hydrogen or helium and neon becomes small. This suggests the possibility of employing neon or nelium (mixed refrigerant composed of neon and helium), which have higher density than hydrogen or helium and are considered to be more efficient to rotate turbines.

Table of Contents

Chapter 1 The role of hydrogen as energy carrier

1.1 Hydrogen as the source of energy supply and the types of hydrogen carrier
1.2 Evaluation method in terms of exergy
1.3 Purpose of the study

Chapter 2 Exergy analysis of several types of large-scale hydrogen transportation systems by type of carrier

Summary
Preamble
2.1 Theory
2.2 Numerical assessment of hydrogen carriers
2.3 Result and discussion
2.4 Conclusion

Chapter 3 Exergy analysis of hydrogen liquefaction system

Summary
Preamble
3.1 Hydrogen liquefaction model
3.2 Design concept of the model
3.3 Energy efficiency evaluation
3.4 Simulation result
3.5 Discussion
3.6 Conclusion

Chapter 4 General conclusions

Acknowledgement

Appendix 1 Detailed numerical calculation in Chapter 2
Appendix 2 Concept of design for the cycles by refrigeration stage
Appendix 3 Detailed simulation result of the liquefaction model in Chapter 3

目次

第 1 章　エネルギーキャリアとしての水素の位置づけ

1.1　エネルギー源としての水素の位置づけとキャリア種別の概要
1.2　エクセルギー効率の評価方法
1.3　本研究の目的

第 2 章　各種水素キャリアを使った大規模水素輸送システムのエクセルギー解析

【要旨】
緒言
2.1　理論
2.2　水素キャリア種別の計算
2.3　結果及び考察
2.4　結言

第 3 章　水素液化システムのエクセルギー評価

【要旨】
緒言
3.1　水素液化装置のモデル概要
3.2　設計指針
3.3　エネルギー効率評価
3.4　シミュレーション結果
3.5　考察
3.6　結言

第 4 章　総括

謝辞

Appendix 1　第 2 章の数値計算
Appendix 2　水素液化システムの各サイクルの設計について
Appendix 3　第 3 章のシミュレーション結果

第１章　　エネルギーキャリアとしての水素の位置づけ

The role of hydrogen as energy carrier

1.1　　エネルギー源としての水素の位置づけとキャリア種別の概要

世界各国で水素が主要なエネルギー源の一つとして導入されつつある。我が国でも水素供給インフラの開発が、内閣府が創設した戦略的イノベーション推進プログラム（「SIP」）第1期のエネルギーキャリア研究開発計画に基づく支援の下に進められた(内閣府,　2017)。その中で水素の長距離輸送・大規模貯蔵の形態として、有機ハイドライド、アンモニア及び液体水素が開発を推進すべき主要な水素キャリアと位置付けられている。

有機ハイドライド（methylcyclohexane, 2-aminoethanol, n-ethylcarbazole 等の carbazole など)を水素キャリアとして用いる方法の研究では、水素化、脱水素化反応の機構解明と反応触媒の効果の研究が中心に行われている(Okada *et al.*, 2017, Hu *et al.*, 2015, Choi *et al.*, 2016, and Yasuda, 2014）。それはこれらの反応条件、とりわけ吸熱反応の場合は熱供給必要量の大きさがエネルギー効率を大きく左右するからである。

アンモニアは、窒素と水素を原料とする合成および分解反応を用いる水素の輸送手段としての利用研究が進められている（Kojima and Ichikawa, 2011）ほか、アンモニア燃焼と水素を再分離するための改質を同時に行う方法の研究例もある（Wang *et al.*, 2013)。現在、アンモニアは天然ガス等の化石燃料と大気中の窒素を原料としてハーバー・ボッシュ法により合成され、2012 年における全世界の生産量は約 1.6 億トン、日本の生産量は 99 万トン、全世界の用途の約 84%は化学肥料原料である（平井ほか, 2015)。日本の生産能力のピークは 456 万トン/年であったが、2015 年には 91 万トン/年まで低下した。アンモニアの生産コストは原料費に依存し、価格の変動は大きい（*ibid.*)。大気からの窒素固定量は化学肥料が広く使用されるようになった前後の 1860-1990 年の間に 2 倍近くになったと推定されるが、過剰な施肥により農地から環境へ流出する窒素は地下水の汚染、河川・湖沼の富栄養化、亜酸化窒素の発生による地球温暖化といった環境問題の原因となっている（新藤, 2010)。そこで作物生産量を維持しながら窒素肥料の使用を削減する方法が検討されている（Good and Beatty, 2011)。アンモニアを水素キャリアとして利用するならば、主に窒素肥料原料としてのアンモニア流通経路を基盤とすることになると考えられる。しかし、上述の状況からアンモニア生産に競争力がない日本にとってはアンモニア利用設備を有利に整備することは容易ではなく、環境問題対策上の制約もある。

液体水素は、水素脱着に要する化学反応プロセスがなく、高体積・質量密度のキャリアとなりえる。現在実用化されている液化技術であるリンデ法あるいはクロウド法は、気体水素の圧縮・膨張、熱交換、パラ変換等から成り、エクセルギー損失が大きいとされているが、大規模プラントでの実績がないことから実証的な評価は未だになされていない。また輸送・貯蔵工程でのボイルオフによる損失も無視できない。

第 2 章のエクセルギー解析は、3 種の代表的水素キャリアを対象に共通的指標を提示してエクセルギー効率の試算を行い、効率改善の参考に供することとする。水素のエネルギーキャリアとしての効率を示すために、水素長距離輸送の代表的キャリア 3 種（有機ケミカルハイドライド、アンモニア及び液体水素）にその評価方法を適用し、試算する。さらに日本国内で配送する段階での形態である圧縮水素のエクセルギー損失についても考察する。

第 3 章では気体水素の圧縮・膨張による液化システムのエクセルギー効率を評価するためのモデルを構築する。効率評価用モデルは、ブレイトンサイクルの一種であるリンデサイクルに膨張タービンを加えたクロウドサイクルを最終的な液化の工程とするものとする。液化サイクルのみで構築するのがリンデサイクルおよびクロウドサイクルであるが、多段冷凍サイクルがより効率的であると考え、次段にヘリウム、水素、またはネオンを冷媒とするサイクルを、3 段目に窒素を冷媒とするサイクルを、最終段には LNG を冷媒とするサイクルを置く。予冷段に用いることのできる冷媒は物性（臨界温度及び沸点）により種類が限られているが、その種別にもついても比較した。2 段目サイクルに用いる冷媒としてヘリウムと水素に加えネオンを選択肢としたのは、比重の大きい冷媒は膨張タービンの回転に有利であるとしてネオン及びネリウム（ネオンとヘリウムの混合物）が注目されているからである。次いで最適化するために操作可能なパラメーターを探索する。

国家研究開発プロジェクトである未来社会創造事業の 2018 年度に始まる新たな大規模プロジェクト型テーマの一つである「未来社会に必要な革新的水素液化技術」として「磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発」が採択されたが、磁気冷凍による液化も冷凍サイクルを用いるという点では既存の圧縮・膨張法と共通しており、理想的な逆カルノーサイクルに近づけることが効率向上の原則である。その意味で本研究は将来開発される可能性のある液化技術に対してもベンチマークを提供するものとなる。

1.2 エネルギー効率の評価方法

本節ではエクセルギーを指標とする評価方法に関する先行研究および本研究で行った分析評価方法について述べる。石田らは仕事と熱の返還に伴うエクセルギー損出量の算出方法を開発し（Ishida and Jin, 1996)、EUD（Energy-Utilization Diagram）法と呼ばれるエネルギー変換及びエクセルギー損失を図式化して解析する方法で、反応（合成・燃焼等）系、熱交換系、動力系及び廃棄系に分けてシステム内のエネルギー変換を表示した。また、Taprap らは n-ヘキサンと n-オクタンの蒸留を事例として EUD 法を相変化や分離・混合に伴うエクセルギー損失の解析に適用した(Taprap and Ishida, 1996)。ここでエクセルギー損失は、同一相内での冷却・加熱、相変化（蒸発・凝縮)、混合のプロセスの変化前後の状態量（エンタルピー及びエントロピー）から算出した。 Jalalzadeh-Azar らは、天然ガス水蒸気改質、エタノール水蒸気改質および電気分解による水素製造・精製・圧縮システムのエネルギー効率およびエクセルギー効率を算出した(Jalalzadeh-Azar, 2008)。改質工程でのエクセルギー損失の大部分は水蒸気改質器に原料の一部を燃焼して供給する熱とシフト

反応器からの廃熱によって決まり、コンプレッサー用電力と副産物である CO_2 の熱エクセルギーはほとんど影響しないこと、またエネルギー効率とエクセルギー効率の差は小さいこと等の結論を得た。この研究は、反応温度を下げることがエクセルギー損失減少に貢献するが水素製造効率の低下を招くというトレードオフ関係があること、および反応に必要な冷却について、冷却温度が環境温度に近づけばエクセルギー損失は小さくなり、一致すれば損失がなくなることを指摘した。Thengane らは、式 1.2 及び 1.3 に示すようにエクセルギー損失の削減方策の検討にあたり、エクセルギー損失量はシステム全体で発生するエントロピーに標準温度を乗じたものであり、システム内部とシステム外環境の熱と仕事の収支合計に原料・生成物質の内在エクセルギーの変化量を加えたものに等しいとした(Thengane *et al.*, 2016)。そのうえでこの考え方を適用したケーススタディとしてメタン水蒸気改質法による水素製造システムを考察し、熱エネルギー回収よりも化学エネルギーの節約（原材料・燃料使用量の削減及び工程での回収）が効率的であると結論付けた。

$$T_0 S_{\mathrm{gen}} = W_{\mathrm{rev}} - W \geqq 0 \tag{1.1}$$

$$W_{\mathrm{rev}} = \left(\varepsilon_{\mathrm{supply}} - \varepsilon_{\mathrm{generate}}\right) + Q_{\mathrm{in}}\left(1 - \frac{T_0}{T_{\mathrm{in}}}\right) - Q_{\mathrm{r}}\left(1 - \frac{T_0}{T_{\mathrm{r}}}\right) \tag{1.2}$$

W_{rev} : Theoretically maximum work in a reversible system; W: Work practically transferrable;

T_0: Reference temperature; S_{gen}: Entropy generation; Q_{in}: Heat reservoir at temperature T_{in};

T_{in} : Heat reservoir temperature; Q_{r}: Heat recovered, T_{r}: Recovery temperature;

$\varepsilon_{\mathrm{supply}}, \varepsilon_{\mathrm{generate}}$: Exergy input to the system and output from the system, W: Work transfer

第 2 章のエクセルギー解析の手法は概念的には上記の文献と同様で、エクセルギー損失はエントロピー発生によるものであることに着目した。量的評価はシステムに出入りするエクセルギー及びエンタルピーの収支により行った。サブシステムごとに境界に出入りするエクセルギー、熱および仕事を計算し、理論的なエクセルギー変化と反応条件等により実際には回収可能な熱および仕事の量を求めた。すなわち 1.3 式に表されるように、状態量であるエクセルギー増減をもたらす熱の回収不可能な部分($\varepsilon(\mathrm{thermal})_{\mathrm{loss}}$)および仕事の回収不可能な部分（$\varepsilon(\mathrm{work})_{\mathrm{loss}}$）の合計量がシステムとしての理論的なエクセルギー損失（$\varepsilon_{\mathrm{loss}}$）とした。

$$\varepsilon_{\mathrm{loss}} = \varepsilon(\mathrm{thermal})_{\mathrm{loss}} + \varepsilon(\mathrm{work})_{\mathrm{loss}} \tag{1.3}$$

第 2 章のモデルでは、反応を進行するために必要な熱・仕事の需要量は、システム内およびシステム外からの供給で満たすことを前提とした。システム内で発生する熱及び仕事は温度、圧力等の条件が需要に適合すれば利用可能であるが、条件を満たさなければ利用できず、外部からの供給が必要である。また、回収されるエネルギーの温度・圧力が高ければエントロピー発生量が大きくなりエクセルギー効率は低下する。逆に効率は保存または回収可能な熱及び仕事が大きければ効率は向上する。

水素の製造工程の効率に関しては、Rosen はメタンの水蒸気改質、石炭ガス化、水の電気

分解、水の熱化学分解およびそれらの方法のうち 2 つの組み合わせ 3 通りについてエネルギー効率およびエクセルギー効率を比較している(Rosen, 1996)。エクセルギー損失は、最新技術の実工程の温度・圧力条件を前提として、システムに出入りする媒体の状態量から算出されたエクセルギー値の差から求めている。また、Berstad らは、水素液化プロセスに前置する加圧がエクセルギー効率に与える影響を 3 種の液化プロセスについて検討した(Berstad *et al.*, 2009) 。

1.3 液化効率評価方法

第 3 章では気体水素の圧縮・膨張による液化システムのエクセルギー効率を評価するためのモデルを示し、予冷段に用いる冷媒ごとにエクセルギー効率を評価する。水素の液化温度（1atm 下で約 20K）に至る極低温域の圧縮・膨張仕事の効率の向上や評価に関する先行研究は上記 Bersted ら（2009）が唯一の例である。実用的な技術としての天然ガス液化装置も膨張タービンを用いた断熱膨張によって流体の温度低下と仕事の取り出しを図るプロセスを含むものであり、その温度領域（1atm 下で約 111K）までの冷凍に関してはいくつかの研究例がある。Aspelund らはコールドストリーム（冷媒）を熱交換の前に加圧することによって、効率が向上することを見出した(Aspelund *et al.*, 2007)。気体の液化サイクルを一般化した *T-s* 線図および *P-h* 線図で示すと **Figure 1** のようになる。予備的加圧（図中 1→2）を行うサイクルでは、冷却プロセス（図中 2→3）が臨界点を高温、高圧側から越え、膨張（図中 3→4）により液化された低温液体を冷媒として用いることにより潜熱を利用した熱交換量を大きくすることできるので外部から供給する冷熱を削減または不要とすることが可能となる。*T-s* 線図の 4 から右に伸びる水平線および *P-h* 線図の 4 から右に伸びる水平線の飽和線の内側（図中 4→m）が蒸発潜熱を冷熱供給源として利用できる領域に相当する。

熱交換ネットワークに関しては、長年最適化研究が進められてきた。Linhoff らは、システム内の発熱プロセスと吸熱プロセスまたは高温流体と低温流体の間で行う熱交換の組合せによって熱回収の最大化を図った(Linnhoff and Flower, 1978)。その中で高温と低温の最

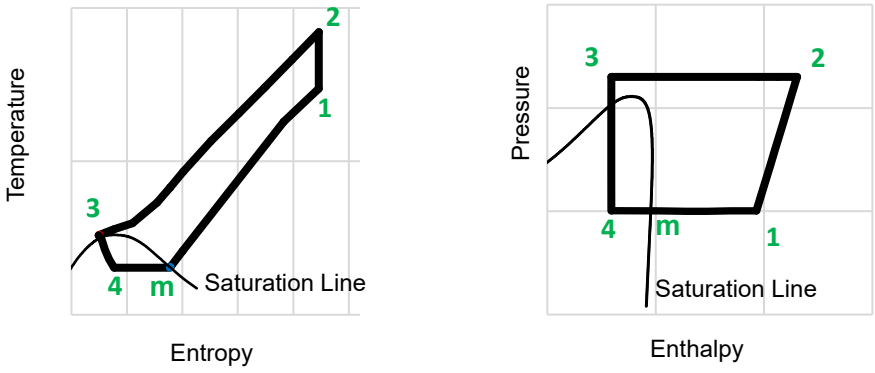


Figure 1 *Ts* and *Ph* diagrams of Refrigeration Cycle

接近温度（ピンチ温度）が熱回収量の上限を定めることを見出した。Onishi らは、ピンチ解析をベースに、HEN（熱交換ネットワーク）と WEN（圧力エクセルギーの回収ネットワーク）を同時に配置したシステムのコスト最適化を図るためのモデルを構築した(Onishi *et al.*, 2014)。そこでは、システム内熱授受を最適化（熱交換器総面積の最小化および外部から供給する熱エネルギーの最小化）するとともに、同軸にする膨張タービンとコンプレッサーの組み合わせを最適化することにより外部から供給する仕事を最小化した。

水素液化プロセスにも膨張タービンを用いるが、本研究では膨張仕事は全量圧縮仕事に変換できるとの前提で理論的効率を計算した。Fu ら(Fu and Gundersen, 2015a)は、低温プロセスにおける作動流体の圧縮を行うべき温度に関して、エクセルギー消費最小化をもたらす 4 つの経験的法則を提唱した。熱交換における低温側流体と高温側流体の温度差が最も小さくなる点の温度（ピンチ温度)、コンプレッサーの出口温度及び環境温度の高低差によって圧縮開始の最適温度（コンプレッサーの入口温度）を設定するとエクセルギー損失を最小化できることを経験的に見出した。同様に低温プロセスにおける作動流体の膨張を開始する最適温度も見出した Fu and Gundersen, 2015b)。また、Marmolejo-Correa らは、Exergetic Temperatures を概略次の方法で導いた(Marmolejo-Correa and Gundersen, 2013)。まずエクセルギー（標準状態とのエクセルギー差）を温度エクセルギーと圧力エクセルギーに分解する。熱容量が温度変化範囲にわたって一定と仮定すると、温度エクセルギーは、熱容量に温度のみの関数を乗じたものと表現され、理想気体を仮定すると、圧力エクセルギーは、熱容量に圧力のみの関数を乗じたものと表現される。これらの「温度のみの線形関数」及び「圧力のみの線形関数」をそれぞれの Exergetic Temperature とする。このようにエクセルギーが「エクセルギー温度」の関数として表現されるのだが、同様にエクセルギー変化量もエクセルギー温度変化量の関数として表すことができる。これを天然ガス液化のための逆ブレイトンサイクルに適用した。

対して本研究第 3 章では、冷凍サイクルの各プロセス（等エントロピー断熱圧縮、等圧冷却、等エンタルピー膨張、および等圧加熱）の開始および終了点の状態量を変化させながらシミュレーションを行い、状態量は NIST REFPROP ver.9.1（以下”REFPROP”）によって計算可能な限界まで求め、エクセルギーおよびエンタルピーを計算した。その結果を比較することによって最適な温度及び圧力の条件が定まる。その際の制約は、熱交換量がバランスすること、およびピンチ温度幅の下限である。その条件下でサブシステムすなわち各サイクルに対して算出された外部からの供給冷熱及び供給仕事を評価指標とした。

なお、上記 REFPROP に収載されている水素（ノルマル水素及びパラ水素）の状態方程式は、Leachman らが開発したもので、実験に基づく熱物理特性値を対応状態量子理論 (quantum law of corresponding states) によって補完している(Leachman *et al.*, 2009)。第 3 章で検討した各物質の状態量はすべて NIST REFPROP ver.9.1（以下 REFPROP）により計算したものである。

1.4　本研究の目的

クリーンエネルギーである水素を導入・普及するために製造、輸送および貯蔵といった供給の各段階で実用化開発が進められ、エネルギー効率改善への取り組みもなされている。しかし各段階で用いられる技術的基盤は共通化されているとは言えず、前節で引用した様々な先行研究がそれぞれの方法を提案している。そうした状況に鑑み、多様な方法のいずれにも適用可能な評価方法を、エクセルギーを指標として提示することを研究の目的とした。1.2 節で述べたように、状態量であるエクセルギーの変化及び水素媒体またはその原料に出入りする熱および仕事を計算することによりシステム全体のエクセルギー損失量を求めることができる。プロセス各箇所の反応条件および出入りする物質の温度、圧力および仕事が特定できれば状態量を計算できるので第 2 章においてはエクセルギー損失とエクセルギー効率の算出を行う。その方法を代表的な水素キャリアである有機ハイドライド、アンモニアおよび液体水素に適用・試算し、構築した方法の有用性を確認する。

水素の液化に関してはクロウドサイクルという確立された方法があるが、近年において液体圧縮、混合冷媒や磁気冷凍といった新たな技術の研究も行われている。1.1 節で述べたように国家プロジェクトで磁気冷凍による水素液化研究開発が始まることになったが、その実用化は 1.3 節で述べた気体冷凍における基本的なプロセスである熱交換と圧力操作（圧縮・膨張）についてのネットワークとしての効率改善に対する比較優位を持つか否かで決まることになろう。このように液化に関しても多様な技術があるので、それらのいずれにも適用できる評価方法があれば統一的基準で効率を比較することが可能となる。第 3 章においては気体冷凍・液化システムをモデルにその評価方法の導出を試みた。極低温の冷凍においては、冷凍サイクルで蒸発・凝縮を効果的に利用できる範囲が限定的であること、冷媒の種類が限られていること等の制約が厳しく最適化を図るための一般的な条件を求めることは容易でない。そこで効率に影響するパラメータとして連続的に変化させることが可能な変数を見出すことも研究課題とした。

Literature Cited

Aspelund, A., D. O. Berstad and T. Gundersen, "An Extended Pinch Analysis and Design procedure utilizing pressure based exergy for subambient cooling," Applied Thermal Engineering **27**, 2633-2649(2007)

Berstad, D., Stang, J. H., and P. Nekså, "Comparison Criteria for Large-Scale Hydrogen Liquefaction Processes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 1560-1568 (2009)

Choi I. Y., B. S. Shin, S. K. Kwak, K.S. Kang, "Thermodynamic efficiencies of hydrogen storage processes using carbazole-based compounds," *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 9367-9373 (2016)

Fu, C., T. Gundersen, "Sub-ambient heat exchanger network design including compressors," *Chem. Eng. Sci.* **137**, 631–645 (2015a)

Fu, C., T. Gundersen, "Sub-ambient heat exchanger network design including expanders," *Chem. Eng. Sci.* **138**, 712-729 (2015b)

Good, A. G. and P. H. Beatty, "Fertilizing Nature: A Tragedy of Excess in the Commons," *PLoS Biology*, **9**,1, August 2011

Hu P., E. Fogler, Y. Diskin-Posner, M. A. Iron and D,Milstein, "A novel liquid organic hydrogen carrier system based on catalytic peptide formation and hydrogenation," *Nature Communications*, Published 17 Apr 2015

Ishida, M., and H. Jin, "New Method of Exergy Analysis," (in Japanese) *Suiso Energy System*, **21**, No.2 (1996)

Jalalzadeh-Azar A. A., "Potential Role of Exergy in Analysis of Hydrogen Infrastructure," NREL/CP-560-43064. Presented at the 2008 NHA Annual Hydrogen Conference March 30 – April 3 (2008)

Kojima, Y. and T. Ichikawa, "Green Hydrogen Carrier Using Ammonia," (in Japanese) *Suiso Energy System*, **36**, 4 (2011)

Leachman, J.W., R.T., Jacobsen, ,S.G. Penoncello, E.W. Lemmon, "Fundamental Equations of State for Parahydrogen, Normal Hydrogen, and Orthohydrogen," *J. Phys. Chem.* Ref. Data, **38**, 721-748 (2009)

Linnhoff, B. and J. R. Flower, "Synthesis of heat exchanger networks: I. Systematic generation of energy optimal networks," *AIChE Journal*, **24,** 633-642 (1978)

Marmolejo-Correa, D. and T. Gundersen, "New Graphical Representation of Exergy Applied to Low Temperature Process Design," *Ind. Eng. Chem. Re*s. **52,** 7145−7156 (2013)

Okada Y., K. Imagawa, H. Kawai, T. Mikuriya, and M. Yasui, "Large-Scale Hydrogen Storage and Transportation System," GasTech 2017 5th April, 2017

Onishi, V. C., M. A.S.S. Ravagnani, J. A. Caballero, "Simultaneous synthesis of work exchange networks with heat integration," *Chem. Eng. Sci.* **112**, 87–107(2014)

Rosen, M. A., "Thermodynamic Comparison of Hydrogen Production Processes" *Int. J. Hydrogen Energy,* " **21,** 349-365 (1996).

Taprap, R. and M. Ishida, "Graphic Exergy Analysis of Processes in Distillation Column by Energy-Utilization Diagrams," *AIChE Journal* **42**, 1633 - 1641 (1996)

Thengane, S. K., A. Hoadley, S. Bhattacharya, S. Mitra, and S. Bandyopadhyay, "Exergy efficiency improvement in hydrogen production process by recovery of chemical energy versus thermal energy," Clean Techn Environ Policy DOI 10.1007/s10098-016-1094-2 (2016)

Wang, W., J. M. Herreros, A. Tsolakis, A.P.E. York, "Ammonia as hydrogen carrier for transportation; investigation of the ammonia exhaust gas fuel reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** 9907-9917(2013)

Yasuda N., "Feasibility of Utilizing Hydrogen Storage Alloys and Ammonia as Energy Media," Ph.D. thesis, Hokkaido University, 2014

新藤 純子「食料生産・消費に伴う環境への窒素流出と水質汚染」農業および園芸（*Agriculture and horticulture*）, **85**, 8-14, 2010

内閣府「戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）－　エネルギーキャリア（新しいエネルギー社会の実現に向けて）－　研究開発計画」2017 年 4 月 1 日

平井 晴己, 呂正, 高木 英行, 村田 晃伸「アンモニアの需給および輸入価格の現状について -アンモニアのエネルギー利用に関する予備的調査-」IEEJ:2015 年 10 月（NEDO「平成 26 年度～平成 27 年度成果報告書　水素利用等先導研究開発事業 エネルギーキャリアシステム調査・研究 エネルギーキャリアシステムの経済性評価と特性解析」受託研究の分担）

第２章　各種水素キャリアを使った大規模水素輸送システムのエクセルギー解析

Exergy analysis of several types of large-scale hydrogen transportation systems by type of carrier

【要旨】

本章では国家プロジェクト等で開発中の水素エネルギーシステムに用いられる水素キャリアをエクセルギーにより評価する方法を提示した。水素のエネルギーキャリアとしての効率を示すために、水素長距離輸送の代表的キャリア３種（有機ケミカルハイドライド、アンモニア及び液体水素）にその評価方法を適用し、試算した。さらに日本国内で配送する段階での形態である圧縮水素のエクセルギー損失についても考察した。これらを基にキャリアごとに、プロセスでのエクセルギー損失を水素の燃料としての化学エクセルギーに対する比で表し、類型毎に評価した。いずれの形態でも現状技術では変換及び長距離輸送の過程で水素の化学エクセルギーの約 40%から 50%に相当するエクセルギーが失われる。さらに配送・充填の段階での損失が約 17%あるので、現状の技術ではシステム全体で約半分以上のエクセルギーが失われることが判明した。プロセスから放出される未利用のエクセルギーを回収・利用により 10%から 30%超の効率改善の可能性があり、今後水素を主要なエネルギーキャリアとするためにはその方法を実現する技術の開発が必要である。

緒言

水素が主要なエネルギー源の一つとしてとして導入されつつある。我が国でも水素供給インフラの開発が、2014 年に内閣府が創設した戦略的イノベーション推進プログラム（SIP）第１期のエネルギーキャリア研究開発計画に基づく支援の下に進められてきた。水素を単に脱炭素依存からの脱却のために用いるということではなく、エクセルギー有効利用という観点からも水素利用拡大の必要性及びエクセルギー損失低減策が提案されてきた(Okazaki, 2004 and 2007, Tsutsumi,2006)。

水素は化石燃料、自然エネルギーなどを変換して製造される２次エネルギーであり、燃料としては形態を変えつつ輸送・貯蔵され、消費に至る。そのため、変換に伴うエネルギー効率が水素エネルギー利用システム全体の効率に影響する。種々の形態・状態からなるシステムを一貫して評価するには段階ごとに発生するエクセルギー損失を算出することが重要である。水素のエネルギーを化学エクセルギーで評価するならば、水素分子１モル当たり約 237kJ で、代表的化石燃料であるメタンの１モル当たり約 869kJ と比べると小さいものの、質量密度では約 117MJ/kg とメタンの約２倍であり、エネルギーキャリアとしても有望である(Hess, 2014)。

水素の輸送・貯蔵段階では体積密度を高くするために、安定した化合物、液体水素または高圧に圧縮した状態に変換される。それらの工程で、エクセルギーが消費され、一部はキャ

リア物質に蓄積される。エネルギーの回収・利用の効率は物質の温度・圧力等の条件に依存するが、水素利用システムの中でのそれら条件を見ると、複数回にわたってエクセルギーレベルの低い状態に変換されることが分かる。環境との温度差、圧力差がなくなるとエネルギーの回収・利用は困難になる。したがって水素利用システムの効率を評価するには物質の状態を温度・圧力等に基づいて計算されるエクセルギーで評価し、どの段階で回収・利用を図るべきかの指標を得るべきである。

水素製造段階では、加熱、熱交換等のプロセスでエクセルギー損失が発生する。先行研究では天然ガス、バイオマスまたは石炭由来のメタン、エタノール等の有機化合物を改質する方法、水を電気分解または熱化学的分解する方法を用いたプロセスのエクセルギー効率を算出した例がある（Jalalzadeh-Azar, 2008, Rosen, M. A., 1996, Christopher, 2012, Tsutsumi, 2013）。水素液化では圧縮、膨張、予冷等のプロセスでエクセルギー損失が発生するが、液化前段階での圧縮がシステムのエクセルギー効率に与える影響の検討（Berstad, Walnum and Nekså, 2009）の例、液体水素輸送貯蔵システムの効率向上方策システム損失低減方法の検討（Kamiya, 2007）の例がある。長距離輸送キャリアとしては液体水素の他に有機ケミカルハイドライドやアンモニアが提案され、それらのプロセスの熱、動力の消費量やコストの算出、または安全性を評価した研究例（Okada, 2010, Okada *et al.*, 2013, Ito, 2013, Kojima, 2014, Tanaka, Yamamoto and Itaya, 2016）があり、水素のエネルギー源としての実用化の可能性を示した。

しかしながら輸送・貯蔵システムの効率改善の可能性を示すエクセルギーを評価した例はない。直観的には、反応条件が高温・高圧であれば外部から与えるエクセルギーは大きくなり、生成物の内部エネルギーが小さければ反応の過程で放出されるエクセルギーは大きくなり回収利用する可能性が予想できる。そこで本研究では代表的な反応条件を仮定して開発中の水素輸送形態（水素キャリア）をエクセルギーにより具体的に評価し、効率を改善する可能性について考察した。

2.1. 理論

2.1.1 評価方法

本研究では水素キャリアの役割を「水素の化学エクセルギーを無駄なく運ぶこと」と位置付ける。その上で「水素の化学エクセルギー」から「システムを通じての第一、第二または第三のエクセルギー損失（後述で定義）」を差し引いた値を正味のエクセルギーと考え、その比を効率と定義する。本研究ではシステムとは、水素化、長距離輸送を経て脱水素化に至る一連のプロセスを指すこととし、その境界を流体物質（キャリアおよびその原料）と容器の間に定める。したがって物質自体のエクセルギー及び反応の場に出入するエクセルギーを評価対象とし、圧縮機、熱交換器、輸送管等で発生する機械損及び容器の壁から環境に散逸する熱に由来するエクセルギー損失は評価対象としない。

2.1.2　キャリア物質の変換過程でのエクセルギー変化

キャリアは、水素分子を含水素化合物に変換したものと、水素分子を液化または圧縮したものに大別される。それぞれの形態に応じたエクセルギー損失の算出方法と評価方法を以下に定める。

2.1.2.1　キャリア物質の化学反応過程でのエクセルギー変化

水素キャリアとして有機ハイドライド及びアンモニアを用いるシステムのエクセルギー効率を評価するため、水素化プロセスの集合及び脱水素化それぞれの一連のプロセスを「サブシステム」と呼ぶ。**Figure 2.1** は、サブシステムの中でのエクセルギー変化とバランスを図示したものである。図中濃灰色長方形の高さは、物質のエクセルギー（水素 1 mol あたりの状態量）の相対的レベルを表し、左端は反応前の物質の、中央は長距離輸送されるキャリアの、右端は水素化または脱水素化後の物質のエクセルギーの相対的レベルである。水平線は原料または生成物のどちらか低い方のエクセルギーレベルを基準とした線であり、絶対的な意味はない。矢印の高さは、上向きの場合対象物質に加えられる熱または仕事によって増加するエクセルギー変化量を表す。下向き矢印の大きさは熱または仕事の放出によるエ

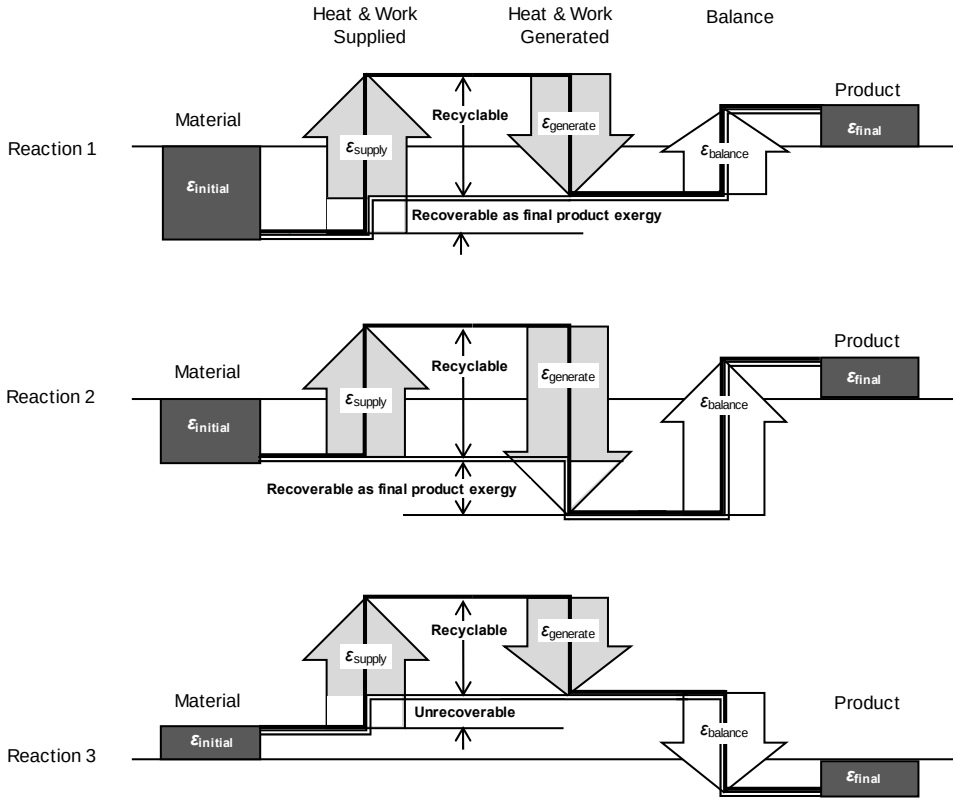


Figure 2.1 Concept of Exergy Changes and Balance

クセルギー変化量を表す。矢印中の淡灰色部分は、反応熱、蒸発熱、膨張仕事等のエネルギーの出入りで、手段によっては回収利用可能なエクセルギー量である。

【経路】

サブシステム内の反応プロセスを一定の条件の下に起こすために加えるべきエクセルギーを集計したものをそのサブシステムの ε_{supply} とする。 ε_{supply} は原料の加熱、加圧、吸熱反応の反応熱および分離仕事のうち、該当するものからなる。そのサブシステムから放出するエクセルギーを集計したものを $\varepsilon_{generate}$ とする。 $\varepsilon_{generate}$ は生成物の熱及び圧力並びに発熱反応の反応熱のうち、該当するものからなる。これらのエクセルギー増減を経る経路を original path と呼ぶこととする。 $\varepsilon_{generate}$ の全部または一部は ε_{supply}（反応に必要な供給エネルギー）として活用が可能（recyclable）である。最大限活用した場合のエクセルギー変化の経路を recycle path と呼ぶこととする。これらの経路を経て物質のエクセルギーは初期状態量 $\varepsilon_{initial}$ から終期状態量 ε_{finial} に変化する。

【収支】

上記の経路を経て反応後の物質のエクセルギーは ε_{finial} に達するが、上記の熱及び仕事の出入りだけでは過不足分があり、その差を $\varepsilon_{balance}$ とする。 $\varepsilon_{balance}$ は単独で起こる反応によるエクセルギー増減量ではなく、エクセルギー供給（ ε_{supply}）又はエクセルギー放出（ $\varepsilon_{generate}$）のプロセスで同時に発生するものである。計算上はサブシステムの始状態から反応を経て終状態に至るエクセルギー変化の収支バランスをとる項目であるが、その大きさは反応の温度及び圧力条件によって決まる値であり、反応の収率及び反応速度によって制約される。本研究における計算では、一般的に操業条件として採用されている温度、圧力を用いており、 $\varepsilon_{balance}$ はそれによって決められる値をとる。 $\varepsilon_{balance}$ の熱力学的意味合いについては考察の章で論じる。

【パターン】

サブシステム内での物質変換の全経路は、状態量である $\varepsilon_{initial}$ 及び ε_{finial} ε_{supply}、並びに変化量である $\varepsilon_{generate}$ 及び $\varepsilon_{balance}$ の大小関係に応じて 3 つのパターンがあり得る（**Figure 2.1** 参照）。

第一のパターン（Reaction 1）では、 $\varepsilon_{generate}$ を再利用した後の経路（Recycle path）は、 $\varepsilon_{initial}$ と ε_{finial} の範囲内にあり、エクセルギーの増減分は生成物内部に蓄えられるので損失とはならない。

第二のパターン（Reaction 2）では、 $\varepsilon_{generate}$ の一部は ε_{supply} 相当分として回収され、超過分は終状態 ε_{finial} に達するために必要な ε_{finial} の一部を相殺する可能性があるので、利用可能な方法をとることができれば損失とはならない。

第三のパターン（Reaction 3）では、 ε_{supply} が $\varepsilon_{generate}$ を上回る超過分（Unrecoverable）は、回収することはできず損失となる。

【評価法】

(1) エクセルギーを回収利用しない場合、サブシステム内の反応は Original path に従い、

エクセルギー投入量は($\varepsilon_{supply}+\varepsilon_{balance}$)（$\varepsilon_{balance}$が正の場合）または$\varepsilon_{supply}$（$\varepsilon_{balance}$が負の場合）である。これを「第一のエクセルギー損失」と定義する。**Figure 2.1** では上向き矢印の高さの合計量である。

(2) サブシステムで生成され、放出されるエクセルギー$\varepsilon_{generate}$を回収利用し、投入エクセルギーであるε_{supply}の一部または全部を相殺した後の総計を「第二のエクセルギー損失」と定義する。**Figure 2.1** では上向き矢印の高さの合計量から淡灰色部分の高さを差し引いた量である。

(3) 第一のパターンでのε_{supply}が$\varepsilon_{generate}$を超過する部分を損失とみなさないのと同様に、第二のパターンで$\varepsilon_{generate}$のε_{supply}を超過する部分を系外に放出せず、エクセルギー投入量を縮減するために用い、生成物に蓄えることができるならば損失とはならない。**Figure 2.1** では"Recoverable as final product exergy"と表示した。第三のパターンで"Unrecoverable"とした部分のみからなる損失を「第三のエクセルギー損失」と定義する。

【具体例への応用と効率の試算】

上記の定義に従って、有機ハイドライド及びアンモニアをキャリアとするシステムのエクセルギー評価を行う。

水素の化学エクセルギーからシステム（水素化-長距離輸送-脱水素化）を通じての第一または第二のエクセルギー損失を差し引いた値を正味エクセルギーと考え、その比を効率と定義する。すなわち、

第一のエクセルギー効率：$\eta_1 = 1 -$ 第一のエクセルギー損失/水素の化学エクセルギー

第二のエクセルギー効率：$\eta_2 = 1 -$ 第二のエクセルギー損失/水素の化学エクセルギー

第三のエクセルギー効率：$\eta_3 = 1 -$ 第三のエクセルギー損失/水素の化学エクセルギー

と定義する。換言すると、貨物の価値に対して輸送費用としてどれだけの価値が消費され、正味どれだけの価値が伝えられるかを評価するものである。ここで、水素の化学エクセルギーは、水（液体）の生成自由エネルギー237kJ/mol に等しい。実現される最大効率は、理論的に利用可能エクセルギーのうち、どれだけ回収・利用できるかで決まるので、

$$\eta_1 \leqq \text{実現可能な最大効率} \leqq \eta_3 \tag{2.1}$$

となる。なお、第三のエクセルギー損失は水素液化には該当しないので、第三のエクセルギー効率は液体水素の効率評価には用いない。水素液化の場合、」(1)式のη_3はη_2に置き換える。

前述のように本研究では水素キャリア及びその原料に出入するエクセルギーのみを評価するので、容器や反応器での機械損及びそれらを介して環境に散逸するエクセルギーの分だけ実際の効率は低くなる。

2.1.2.2 水素液化のエクセルギー変化

水素液化製造の場合は、理想的な液化仕事の式 $W_{Liq} = H_i - H_f - T_0(S_f - S_i)$（i:始状態, f:終状態）に、状態方程式から得られる値を代入して得られる最小液化仕事にノルマル水素からパラ水素に変換する際の発熱量を加えたものをエクセルギー損失とした。輸送・貯蔵工程で考慮すべき物質の増減は、液体水素の場合のボイルオフであるが、本稿では現在達成されている最高水準である 0.2mass%/day を前提とした（Kamiya, 2016）。最小液化仕事、パラ水素への変換、ボイルオフ損失に長距離輸送に要する燃料に対応するエクセルギー消費を加えたものを「水素液化の第一のエクセルギー損失」とし、「液体水素の第一のエクセルギー効率」計算に用いた。なお、最小液化仕事の 3 倍と言われる現在最良の技術での液化仕事を参照値とした（HESS, 2014）。

また、上記「水素液化の第一のエクセルギー損失」から液体水素の冷熱エクセルギーを利用可能と仮定し、冷熱エクセルギー全量を差し引いた量を「第二のエクセルギー損失」とし、前節のエクセルギー効率と同じ定義で評価する。

Table 2.1 Exergy Loss, Recoverable Exergy and Exergy Efficiency in Transformation Processes

	Transformation processes of hydrogen carriers	
	Chemical（synthesis, decomposition）	Physical（compression, liquifaction）
Heat and Work Input (in exergy terms)		
Heating to raise Temp. of Raw Materials	[1]	
Work to pressurize raw Materials	[2]	
Heating for Endothermic Reaction	[3]	
Compression	-	[4]
Separation of Product Gas		[5]
Liquefaction	-	[6]
Balance (to achieve final state)	[b]*	[b]*
Boil-off	-	[9]
Σexergy loss（loss of 1st kind）	εloss(1) = [1]+[2]+[3]+[b]	εloss(1) = [4]+[6]+[b]+[9]
Exergy Efficiency η_1	1-εloss(1)/$\varepsilon_{hydrogen}$	1-εloss(1)/$\varepsilon_{hydrogen}$
Heat and Work Generated (in exergy terms)	[10]+[11]	[12]+[13]
Heat from Exothermic Reaction	[10]	
Heat of Products	[11]	
Pressure-based Exergy of products		[12]
Cold Energy of Liquid Hydrogen		[13]
Net Exergy Change（loss of 2nd kind）	εloss(2) = [1]+[2]+[3]+[7] - ([10]+[11])	εloss(2)' = [4]+[6]+[8]+[9] - ([12]+[13])
Exergy Efficiency η_2	1-(εloss(2))/$\varepsilon_{hydrogen}$	1-(εloss(2)')/$\varepsilon_{hydrogen}$
Unrecoverable exergy within generated exergy in the process (loss of 3rd kind)	[u]*	[u]*
Exergy Efficiency η_3	1-[u]/$\varepsilon_{hydrogen}$	1-[u]/$\varepsilon_{hydrogen}$
Fuel consumption of tanker	[7]	[8]

* [b],[u]：Balance and Unrecoverable exergy respectively, as described in 2.1.2.1

2.1.2.3　エクセルギー損失、効率計算等の項目

Table 2.1 にキャリア物質変換過程に係るエクセルギー損失、回収・利用可能なエクセルギーおよびエクセルギー効率計算に用いる各項目を示した。

2.1.3　　輸送過程でのエクセルギー変化

2.1.3.1　長距離輸送（タンカー）におけるエクセルギー変化

長距離輸送の過程で水素キャリアには化学的変化はないと仮定した。船舶輸送の際に消費する燃料の熱量（化学エクセルギー）をエクセルギー損失とした。

2.1.3.2　圧縮水素のエクセルギー変化

各種キャリアを用いて長距離輸送した後に、代表的水素需要機器である燃料電池自動車のタンクに水素を充填するまでの一連のプロセスでのエクセルギー増減量を評価する。水素充填ステーションに配送するため、水素は高圧容器内に貯蔵され、輸送される。段階で加圧される圧縮段階での所要エクセルギーをエクセルギー損失とした。

2.2.　　水素キャリア種別の計算

2.2.1　　効率評価のための計算方法

比較具体例は、水素の代表的長距離輸送 3 形態（有機ケミカルハイドライド、アンモニア及び液体水素）である。**Figure 2.2** に化学反応を伴う前二者の Kasai and Akiyama(2006)の方法によるプロセスシステム図を示す。図の外枠はシステム全体の境界で、左から原料となる水素とトルエンまたは窒素）が標準状態で水素化サブシステムに入

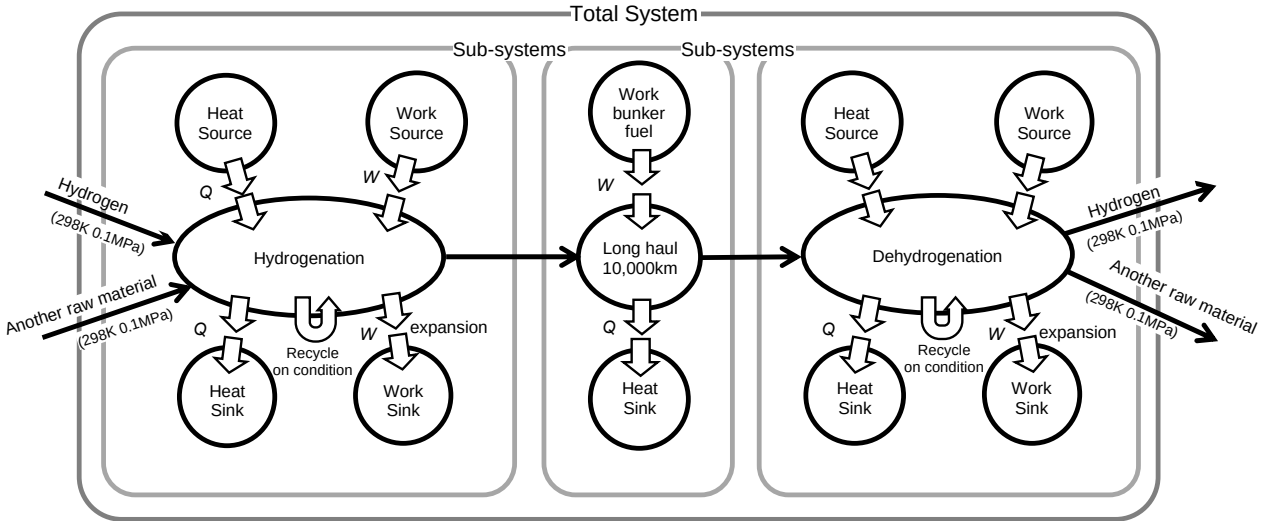


Figure 2.2 Process-system diagram of a hydrogen transportation system using chemical hydride as carrier (unit: kJ/molH_2)

Table 2.2 Exergy Changes and the Formulae to calculate the values in the Chemical Hydride Hydrogenation Sub-system

	initial state	final state	Exergy Change	
			formula	$\Delta\varepsilon$/molH2
Heating of TOL_{liq}	25℃	110.6℃	$\int C_p(1-T_0/T)\mathrm{d}T$	0.6
TOL Vaporization@110.6℃	liquid	gas	$\Delta H(1-T_0/T)$	2.5
Heating of TOL_{gas}	110.6℃	200℃	$C_p(1-T_0/T)\mathrm{d}T$	1.4
Heating of H_{2gas}	25℃	200℃	$\int C_p(1-T_0/T)\mathrm{d}T$	1.1
Feed gas Compression			$nRT\ln(P_r/P_0)$	12.0
Heat & Work Input			**sum**	**17.6**
Reaction Heat (exothermic energy)			$Q_r(1-T_0/T)$	-26.2
Cooling & Expansion of MCH_{liq}	200℃ 1MPa	25℃ 0.1MPa	$\int C_p(1-T_0/T)\mathrm{d}T$	-3.1
Heat & Work Generated			**sum**	**-29.2**

る。そこでキャリア化合物に変換され、タンカーによる長距離輸送を経て、脱水素化サブシステムで標準状態の水素と他の原料に分離され、右からシステムの外に出る。円は、熱源、仕事源、熱溜または仕事溜を表す。楕円は反応の場またはタンカー輸送を示す。楕円に向かう、または楕円から出る白抜き矢印は熱または仕事の出入りを示す。U ターンする矢印は反応発熱および生成物の熱が原料の予熱および反応吸熱として回収利用可能な場合の還流を表す。

3 番目の形態である液体水素の製造法は一般的なクロウドサイクルを前提とする。理論的最小液化仕事は T-s 線図上の逆カルノーサイクルから求めた。

これらキャリアの合成、輸送及び分離に要する理論的エクセルギー投入量を計算し、合計量を第一のエクセルギー損失量とした。対象プロセスから回収可能な全エクセルギーを差し引いた量を第二のエクセルギー損失量とした。エクセルギー効率は、これら損失量と水素の化学エクセルギーから算出した。

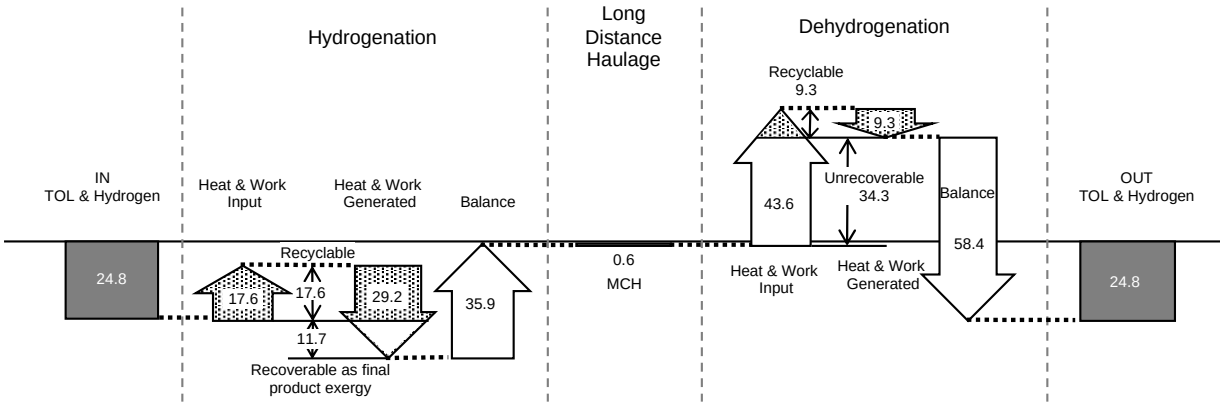


Figure 2.3 Exergy Changes in the Chemical Hydride Hydrogenation and Dehydrogenation Sub-system

Table 2.3　Exergy Changes and the Formulae to calculate the values in the Chemical Hydride Hydrogenation Sub-system

	initial state	final state	Exergy Change Formula	Δε/molH2
Heating of MCH_{liq}	25℃	100.9℃	$\int C_p(1-T_0/T)dT$	0.6
MCH Vaporization@100.9℃	liquid	gas	$\Delta H(1-T_0/T)$	2.1
Heating of MCH_{gas}	100.9℃	300℃	$\int C_p(1-T_0/T)dT$	5.4
Reaction Heat (endothermic energy)			$Q_r(1-T_0/T)$	34.4
Minimum Separation Work	Mixture	Separation	$-RT\Sigma(x_i \ln x_i)$	1.1
Heat & Work Input			**Sum**	**43.6**
Cooling & Condensation of TOL_{gas}	300℃$_{gas}$	25℃$_{liq}$	$-\int C_p(1-T_0/T)dT-\Delta\varepsilon_{vap}$	-7.0
Cooling of H_{2gas}	300℃	25℃	$-\int C_p(1-T_0/T)dT$	-2.3
Heat & Work Generated			**Sum**	**-9.3**

2.2.2　ケミカルハイドライドの計算概略

有機ケミカルハイドライドはトルエンに水素を添加、脱水素する方法を選択した。Terada *et al.* (2011) を参考に、トルエン（TOL）に水素を添加して、輸送形態であるメチルシクロヘキサン（MCH）を合成する反応条件を 200℃、1MPa と、MCH を脱水素し、水素を得る反応条件を 300℃、0.1MPa と仮定した。

2.2.2.1　トルエンへの水素添加反応

$$C_7H_8(TOL_{liq}) + 3H_{2gas} \rightarrow C_7H_{14}(MCH_{gas}) \quad (\Delta H = -212.3\text{kJ at } 200℃) \tag{2.2}$$

上述の反応条件を実現するために、標準状態の原料を反応条件まで加熱、加圧するエクセルギー変化、利用可能な反応熱（出典：熱力学汎用ソフト HSC(2007)）、及び生成物として得られる MCH 気体の熱及び圧力エクセルギーを得る計算式及び計算結果を **Table 2.2** に、理論の章で示した方法によるエクセルギー増減量を **Figure 2.3** の矢印内に示す。この図中の各プロセスは **Figure 2.2** 中のプロセスに対応する。投入するエクセルギー量（Heat & Work Input および Balance）の合計は、第一のエクセルギー効率の計算に用いられる。原料予熱および加圧の所要量 17.6kJ/molH_2 は、量的には発生するエクセルギー 29.2kJ/molH_2 の一部から全量供給可能である。その場合の総エクセルギー増減量は、第二のエクセルギー効率の計算に用いられる。さらに余剰分 11.7kJ/molH_2 も $\varepsilon_{balance}$ 35.9kJ/molH_2 の一部として回収利用されるとした場合は、全エクセルギー投入量は物質に顕在的に与えられるエクセルギー変化に用いられるので第三のエクセルギー損失は 0 となる。なお、比熱、潜熱のデータは、NIST(2013)及び PCEH(2007)を用いた（以下同様）。

2.2.2.2　メチルシクロヘキサンの脱水素反応

$$C_7H_{14}(MCH^{gas}) \rightarrow C_7H_8(TOL^{gas}) + 3H_{2}^{gas} \quad (\Delta H = 214.9\text{kJ at } 300℃) \tag{2.3}$$

Table 2.4 Exergy Changes and the Formula to calculate the values in the Ammonia Synthesis Sub-system

	initial state	final state	Exergy Change	
			formula	Δε/molH2
Heating of N_{2gas}	25℃	525℃	$\int C_p(1-T_0/T)dT$	2.1
Heating H_{2gas}	25℃	525℃	$\int C_p(1-T_0/T)dT$	6.0
Feed gas Compression	0.1MPa	20MPa	$nRT\ln(P_r/P_0)$	46.8
NH_{3gas} Compression (0.1to1.0032MPa)	0.1MPa_{gas}	1.0032MPa_{liq}	$nRT\ln(P_r/P_0)$	3.8
Heat & Work Input			**sum**	**58.7**
Reaction Heat (exothermic energy)			$Q_r(1-T_0/T)$	-22.3
Cooling of NH_{3gas}	525℃	25℃	$-\int C_p(1-T_0/T)dT$	-6.2
NH_3 Expansion Work	20MPa	1MPa	$nRT\ln(P_r/P_r)$	-7.9
Heat & Work Generated			**sum**	**-36.4**

前節水素添加のプロセスと同様に、加えるべきエクセルギー量、及び放出され回収可能なエクセルギー量の計算方法、並びに計算結果を **Table 2.3** に、理論の章で示した方法によるエクセルギー増減量を **Figure 2.3** の矢印内に示す。MCH を脱水素し、1mol の H_2 を得るための所要投入エクセルギーは、吸熱反応の場に供給する熱量等により合計 43.6kJ/molH_2 になる。その一部 9.3kJ/molH_2 は、生成物の熱から供給可能である。回収利用の後に残る所要投入量 34.3kJ/molH_2 は、第二のエクセルギー損失として効率の計算に用いられる。更なる回収可能なエクセルギーはないので第三のエクセルギー損失は第二のエクセルギー損失と同じになる。

2.2.3 アンモニアの計算概要

アンモニアをキャリアとする方式は、ハーバー・ボッシュ法でアンモニアを合成し、加圧し常温で液化する方法を選択した。合成反応条の件を 525℃、20MPa と、加圧液化したアンモニアを輸送、輸送後に分解し水素を得る反応の条件を 425℃、0.1MPa と仮定した（Kojima, 2012）。

2.2.3.1 アンモニアの合成反応

$$0.5N_2^{gas} + 1.5H_2^{gas} \rightarrow NH_3^{gas}\ (\Delta H = -53.5\text{kJ at } 525℃) \qquad (2.4)$$

液体アンモニアを水素キャリアとするには上述の反応条件による合成に加え、標準状態で気体のアンモニアを加圧し常温で 1MPa の液体に凝縮する必要がある。それらのプロセスのエクセルギー変化量、放出され、回収可能なエクセルギー量の計算方法、計算結果を **Table 2.4** に、エクセルギー増減量を **Figure 2.4** の矢印内に示す。有機ハイドライドの水素添加と同様に、投入するエクセルギー量の合計は、第一のエクセルギー効率の計算に用いられる。原料予熱および加圧の所要量 58.7kJ/molH_2 の一部は、発生するエクセルギー

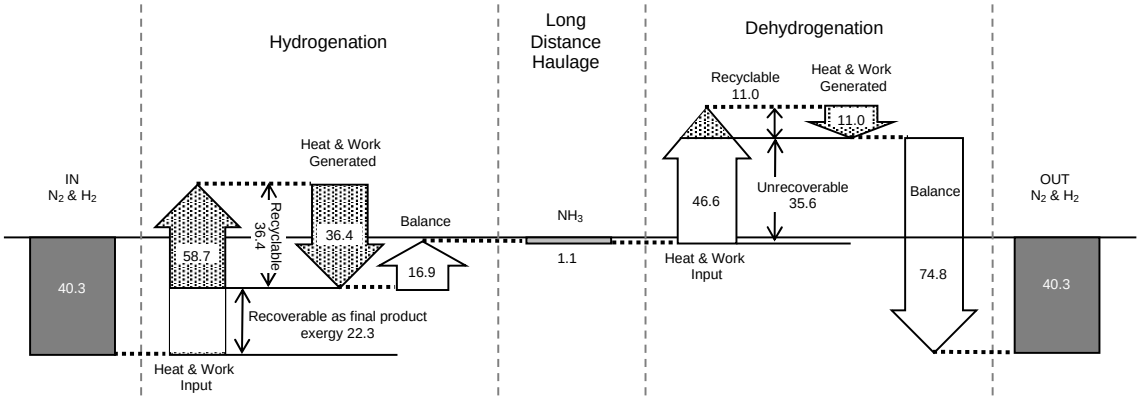


Figure 2.4 Exergy Changes in the Ammonia Synthesis and Decomposition Sub-system

36.4kJ/molH_2 から供給可能である。その場合の総エクセルギー増減量は、第二のエクセルギー効率の計算に用いられる。残りの 22.3kJ/molH_2 は生成物であるアンモニアに顕在的なエクセルギーとして与えられるものなので、第三のエクセルギー損失は 0 となる。

2.2.3.2 アンモニアの分解反応

$$NH_3(g) \rightarrow 0.5N_2(g) + 1.5H_2(g) \qquad (\Delta H = 52.4\text{kJ at } 425^\circ\text{C}) \tag{2.5}$$

アンモニア合成のプロセスと同様に加えるべきエクセルギー変化量、及び放出され回収可能なエクセルギー量の計算方法、並びに計算結果を **Table 2.5** に、エクセルギー増減を **Figure 2.4** の右側に示す。アンモニアを分解し、1mol の H_2 を得るための所要投入エクセルギーは、吸熱反応の場に供給する熱量等により 46.6kJ/molH_2 に上る。その一部 11.0kJ/molH_2 は、生成物の熱から供給可能である。回収利用の後に残る所要投入量 35.6kJ/molH_2 は、第二のエクセルギー損失とみなす。更なる回収可能エクセルギーはないので第三のエクセルギー損失は第二のエクセルギー損失と同じになる。

Table 2.5 Exergy Changes and the Formula to calculate the values in the Ammonia Decomposition Sub-system

	initial state	final state	Exergy Change	
			formula	$\Delta\varepsilon$/molH2
Heating of NH_{3gas}	25℃	425℃	$\int C_p(1-T_0/T)dT$	4.2
Reaction Heat (endothermic energy)			$Q_r(1-T_0/T)$	40.0
Minimum separation work	Mixture	Separation	$-RT\Sigma(x_i \ln x_i)$	2.3
Heat & Work Input			**sum**	**46.6**
NH_3 Expansion Work	1.0032MPa	0.1MPa	$nRT\ln(P_f/P_i)$	-3.8
Cooling of N_{2gas}	425℃	25℃	$-\int C_p(1-T_0/T)dT$	-2.9
Cooling of H_{2gas}	425℃	25℃	$-\int C_p(1-T_0/T)dT$	-4.3
Heat & Work Generated			**sum**	**-11.0**

2.2.4　液体水素の計算概要

液化工程のエクセルギー消費量に、タンカー輸送に要する燃料のエクセルギー及びボイルオフで損失されるエクセルギーを加えた合計量を、液体水素をキャリアとするシステムの第一のエクセルギー損失とした。冷熱エクセルギーを全量利用した場合の総エクセルギー増減量を第二のエクセルギー損失とした。

【エクセルギー消費】

本研究で前提とするクロウドサイクルの主要機構は、膨張液化をもたらす Joule-Thomson 弁、その前段の膨張器及び数段の熱交換器である。水素気体は液化システムに送られる前に臨界点圧力(1315kPa)より高い圧力に加圧される。

理想的な液化仕事 W_{Liq} は、逆カルノーサイクルを仮定した場合の

$$W_{Liq} = H_i - H_f - T_0(S_f - S_i) \quad \text{(i:始状態, f:終状態)} \tag{2.6}$$

で与えられる。上式に、Leachman 状態方程式による状態値（NIST, 2013）を入れると最小液化仕事 25.9kJ/molH_2 が得られる。

オルト水素（o-H_2）1kg をパラ水素（p-H_2）に変換（o-p 変換）する熱量として、沸点（約 20.3K）において約 703kJ/kgH_2 の値が知られている（HESS, 2014）。その条件で 25% p-H_2 のノルマル水素（n-H_2）を約 100% p-H_2 に変換する際の発熱量は、1.16kJ/ molH_2 であり、沸点より高い温度から触媒を用いて 2 段階に変換するすると想定し、冷却するための仕事をカルノー効率で評価すると 2.1 kJ/ molH_2 となる。液化仕事と n-H_2 から p-H_2 への n-p 変換仕事の合計は 28.0kJ/molH_2 となり、これを理論的液化所要仕事とした。現在最良の技術ではその 3 倍の仕事を要す（HESS, 2014）とされていることから、84.0kJ/molH_2 を参照値とした。なお、国際的な水素液化効率向上プロジェクトでは理論的液化所要仕事の 2 倍の効率を目指している（Berstad, 2013）。

ボイルオフについては 1.1 に述べた通り、レートを 0.2%/day (Kamiya,2016)、輸送期間は水素原料となる石炭を産出する南豪州からの平均航行速度（IMO, 2014）から 20 日との前提を置き、損失量は水素の化学エクセルギーの 4%すなわち 9.5kJ/molH_2 となる。

【利用可能エクセルギー】

液体水素は冷熱エクセルギーを持つ。ここでは大気圧（101.3kPa）下、沸点（20.37K）と常温（298.15K）のエクセルギー差（22.5kJ/ molH_2[13]）を理論的利用可能エクセルギーとした（NIST, 2013）。

2.2.5　タンカー輸送の計算概要

水素輸送形態別に、船舶輸送の際に消費する燃料の熱量を所要エネルギーとして計算した。有機ケミカルハイドライド及び液体アンモニアはケミカルタンカーにより、液体水素は液体水素タンカーにより、南豪州から東京湾へ運搬するものと想定した（航行距離10,000km）。International Maritime Organization のタンカータイプ別 dwt (dead weight tonnage：載貨重量トン数)、平均航行距離及び平均燃料消費量から水素 1mol あたりのタンカー輸送に伴うエクセルギー消費を、現在のタンカーの大半が用いている燃料である C 重油の発熱量により計算した（IMO, 2014）。なお、貨物重量は dwt の 90%とした（KKK, 2016）。

液体水素タンカーは未実現で、航行実績に当てはめられないが、メタンより沸点の低い水素を運ぶタンカーは貨物あたりの船体重量が同等重量の LNG タンカー以上になると仮定し、入手可能なデータの中で、貨物重量が約半分（6676 トン）の LNG タンカー（天然ガス 9.4 万 Nm^3）の燃費を用いた。

2.2.6　気体圧縮のエクセルギー損失

Table 2.5　Fuel calories of tankers

	Avg. cargo tonnage *（dwt）	Fuel calory (TJ/10,000km)	Hydrogen in cargo (Mmol)	Fuel calorie ($kJ/10^4km/molH_2$)
Chemical tanker (chemical hydride)	42,605	28.27	1162.2	24.3 [7]
Chemical tanker liquid ammonia)			3349.8	8.4 [7]
Liquefied hydrogen tanker*（$169kNm^3$）	11,360	29.71	5061.4	5.9[8]
cf. LNG tanker （$94kNm^3$）	6,676	14.85		

* A LH tanker is assumed to have the same fuel efficiency as a half size LNG tanker shown in the lower row since the former has apparatuses consuming larger amount of fuel such as cooling system than the same size LNG tanker.

本研究は水素キャリアについて、海外からの長距離輸送形態別にエクセルギー効率を考察するものであるが、国内配送についても現在燃料電池自動車用に配送、貯蔵される形態として一般的な高圧圧縮水素を前提として考察する。圧縮水素については、以下に述べる段階で加圧されることを前提とし、その仕様は、資源エネルギー庁がとりまとめた「水素・燃料電池戦略ロードマップ」（平成 26 年 6 月 23 日）およびその実施主体の一つである一般社団法人水素供給利用技術協会（HySUT）が実施する事業における水素供給ステーションを用いた燃料電池自動車への水素供給システムで標準的に採用されているものである。工場から出荷された圧縮水素は、20MPa カードルに貯蔵される。道路輸送時には、2014 年の規制緩和で可能となった上限 45MPa の充填圧力のタンクを用いる。水素ステーションにおいて

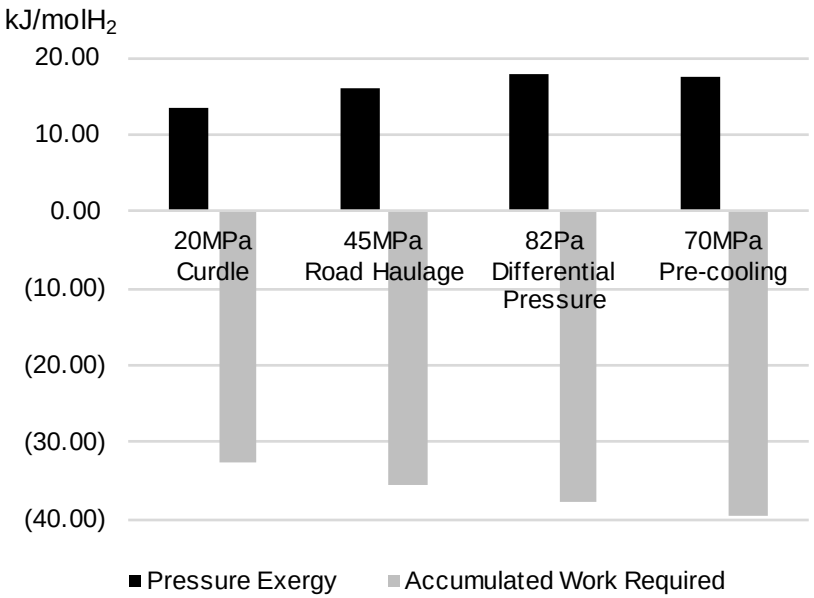


Figure 2.5 Exergy flow of a road haulage system of pressurized hydrogen gas tank (unit: kJ/molH_2)

は、差圧充填のため 82 MPa に加圧し、自動車搭載の 70MPa タンクに充填する。これらプロセスにおけるエクセルギーの変化を **Figure 2.5** に示す。横軸より上の黒棒は、標準状態の気体水素を基準とする圧縮水素の圧力エクセルギー（出所：NIST, 2013）を段階別に表す。横軸より下の灰色棒は圧縮仕事および充填の際に必要なプレクール（車載タンクが高温にならないよう冷却すること）所要仕事の累積量である。

圧縮仕事は断熱圧縮を仮定し、$W = C_p T((P_2/P_1)^{(R/C_p)}-1)$ により計算し、圧力に応じて増加する圧縮係数（$Z=PV/nRT$）(HESS, 2014)で補正した。

2.3. 結果及び考察

2.3.1 結果概要

Table 2.6 Exergy Loss, Recoverable Exergy and Exergy Efficiency of Three Types of Hydrogen Carriers (kJ/molH$_2$)

line #		Chemical Hydride		Ammonia		Liquid Hydrogen	
		Hydro-genation	**Dehydro-genation**	**Synthesis and Liquefaction**	**Decompo-sition**	**Theore-tical**	**Reference (a)**
	Exergy Loss and Recovery						
1	Total Heat and Work Input	53.4	43.6	75.6	46.6	28.0	84.0
2	Heating and Work Input	17.6	43.6	58.7	46.6	-	-
3	Balance (to achieve final state)	35.9	0	16.9	0		
4	Boil-off	-	-	-	-	-	9.5 [9]
5	Σ*exergy loss（loss of 1st kind）	97.0		122.2		28.0	93.5
6	Recoverable Heat and Work	29.2	9.3	36.4	11.0	22.5 [13]	
7	Net Exergy Change （loss of 2nd kind）	58.4		74.8		5.5	71.0
8	Unrecoverable exergy within generated exergy in the process （loss of 3rd kind）	0	34.3	0	35.6	-	-
9	Fuel consumption of tanker (c)	24.3 [7]		8.4 [7]		5.9[8]	
	Exergy Efficiency (d)						
10	Exergy Efficiencyη_1 (1-line5/237.2)	**59.1%**		**48.5%**		**88.2%**	**60.6%**
11	Exergy Efficiencyη_2 (1-line7/237.2)	**75.4%**		**68.5%**		**97.7%**	**70.1%**
12	Exergy Efficiencyη_3 (1-line8/237.2)	**85.6%**		**85.0%**		-	-
	Exergy Efficiency (d) with fuel consumption of tanker considered						
13	Exergy Efficiencyη_1'	**48.9%**		**44.9%**		**85.7%**	**58.1%**
14	Exergy Efficiencyη_2' (1-line7,9/237.2)	**65.1%**		**64.9%**		**95.2%**	**67.6%**
15	Exergy Efficiencyη_3' (1-line8,9/237.2)	**75.3%**		**81.4%**		-	

(a) curent best available technology
(b) In case of liquid hydrogen, sum of exergy difference (between 20K liquid and 298K gas) and work accompanying normal to para transition heat (2.08kJ/molH$_2$).
(c) Fuel calory of Bunker C consumed by an average tanker (IMO, 2014)/ hydrogen load(mol)
(d) 1-Σexergy loss /chemical exergy of hydrogen (237.2kJ/mol)

Table 2.7 にエクセルギー効率計算に用いた値および計算結果を示す。Line10（第一のエクセルギー効率）に示すように水素化、脱水素化といった水素キャリアを変換する過程で、

水素の化学エクセルギー比約 40%から 50%のエクセルギーが消費され、理想的液化の過程でも 10%以上が消費され、現行水素液化技術では MCH と同程度の約 40%が消費される。キャリア種別間の差は反応温度／圧力といった操業条件を反映している。化学的変化を伴うキャリアの変換プロセスの中では、アンモニア原料の加圧とアンモニア分解の加熱に要するエクセルギー投入所要量、次いで MCH 脱水素プロセスの吸熱が大きい。主に圧縮・膨張の工程で製造され化学的変換工程がない液体水素は、他二者に比べると第一のエクセルギー損失は 28kJ/molH_2 と小さい（**Table 2.7** Line5）。

第一の損失の計算では変換プロセスでの加熱や圧縮動力を損失としたが、これらプロセスから生じる熱･圧力エクセルギーを回収し、プロセスへの所要投入エクセルギーに利用できるとした場合の効率 η_2（**Table 2.7** Line11）は、η_1 比約 10-20%ポイント向上する。さらにプロセスで発生する熱、仕事を全て有効活用した場合の η_3 は 85%以上に達する（**Table 2.7** Line12）。

Table 2.7 の Line13-15 には海外からの長距離輸送で消費する燃料を加味した効率を示す。3 種の水素キャリアの輸送燃費の差の主要因は、輸送媒体中に占める水素の質量の割合の違いである。分子量に占める水素の割合が 3 種の中で最も小さい MCH の輸送燃料の消費熱量は水素エクセルギー比で 10%超と最も高い。

さらに全種キャリアに共通して陸揚げ後の配送・充填の段階での圧縮に伴う損失が約 17%あるので、プロセスで発生する熱･圧力を有効活用しない化学変換キャリアや液体水素の現行技術では水素の持つ化学エクセルギーの半分またはそれ以上が失われることになる

2.3.1　ケミカルハイドライド

生成物の熱エクセルギーおよび MCH 反応熱が利用できれば理論的必要最小仕事をその分縮減することができる。

タンカー輸送では、貨物重量に占める正味水素の割合が他のキャリアより小さいことから水素モル当りの燃費が低い。試算では通常のケミカルタンカーを想定したが、容器を腐食せず、常温常圧の液体で輸送できる特長を持つトルエン／メチルシクロヘキサンについては高価な貯蔵装置を用いない専用仕様のタンカーによって燃費が改善できる可能性がある。

2.3.2　アンモニア

生成物の熱エクセルギーおよび MCH 反応熱が利用できれば理論的必要最小仕事をその原料の窒素 0.5mol と水素 1.5mol からアンモニア 1mol を合成する反応の操業条件を生み出すためのエクセルギー損失（加熱+加圧）に液化のためのエクセルギー所要量を加えると 70.1kJ/molH_2 となる。

反応熱及び生成物の熱エクセルギーが利用できればエクセルギー損失をその分縮減することができる。とくにアンモニア合成は高温、高圧下で行われるので、回収可能なエクセルギーは原料の予熱と加圧に用いれば効率改善に有効である。

また、アンモニアを分解し、1mol の H_2 を得るためのエクセルギー損失は、31.2kJ/molH_2

である。生成物の熱エクセルギーが利用できれば損失をその分縮減することができる。さらにアンモニア燃焼熱(382.6kJ/molNH_3)を吸熱反応の熱源とする方法(Hikazudani, 2012)も提案されている。

2.3.3 液体水素

前述 2.6 式

$$W_{Liq} = H_i - H_f - T_0(S_f - S_i) \quad \text{(i:始状態, f:終状態)} \tag{2.6}$$

に対応する状態値を代入すると最小液化仕事 28.0kJ/molH_2[6]が得られる。実際にはその 3 倍程度（84.0kJ/molH_2）である（HESS, 2014）。**Figure 2.6** は一般的なクロウドサイクルの模式図で、番号 1 から 7 は下記で検討する過程の位置を示す。**Figure 2.7** は同じサイクルの $T-s$ 線図で、NIST(2013)により作成した等圧線及び飽和線上に過程各点の番号を示した。矢印は h（比エントロピー）線に直交し、その領域での h の大小を示す。

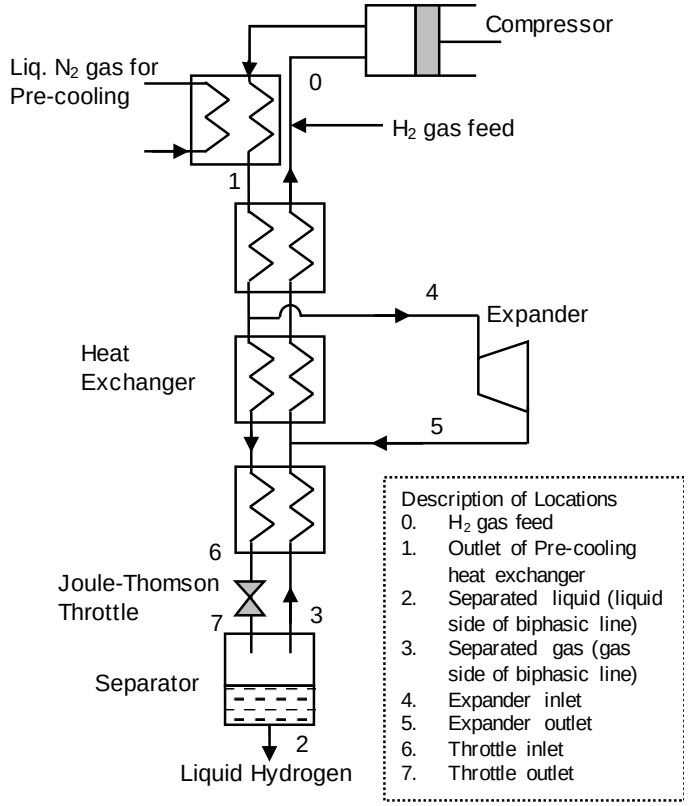


Figure 2.6 Schematic diagram of hydrogen liquefier

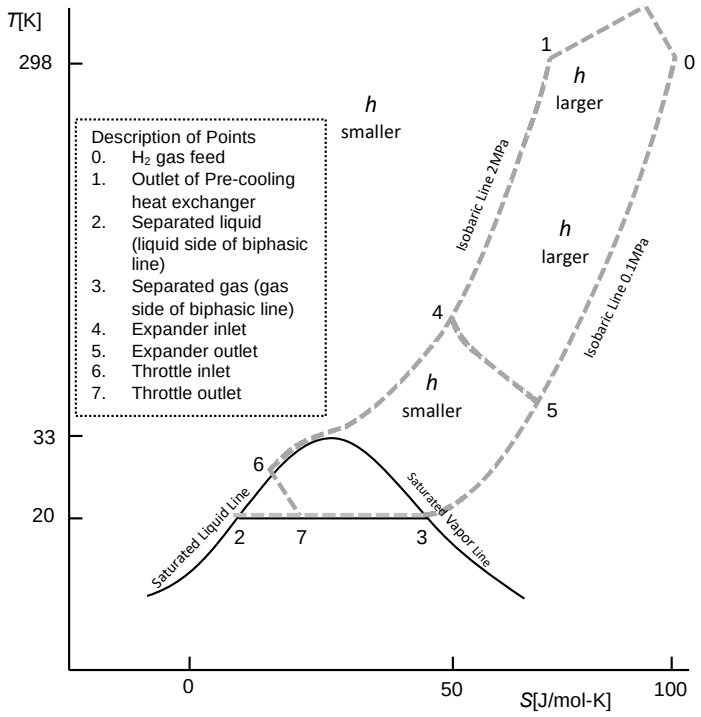


Figure 2.7 Temperature-entropy diagram of hydrogen liquefaction cycle

Joule-Thomson 膨張（絞り）は、**Figure 2.7** の過程 6→7 に示すように等エンタルピー過程で、湿り蒸気となって沸点以下の温度に降下する。したがって気体全量が液化されるわけではなく、液化された部分は気液分離器を経てサイクル外に送り出され、気体部分が冷凍サイクルに還流される。

また、膨張器は効率的に気体を冷却するための機構で、理想的には断熱膨張、すなわち等エントロピー過程であるが、実際には熱の発生があり、等エンタルピー過程に近い。循環する気体のエネルギーバランスより、**Figure 2.7** 中各点 n(1～7)における水素の比エンタルピーを h_n、膨張機を通る気体の流量割合を ξ とすると、液化割合 λ は、

$$\lambda = (h_0 - h_1 + \xi(h_4 - h_5)) / (h_0 - h_2) \tag{2.8}$$

で表される。PCEH(2007)の Cryogenic Processes の章に示されている関係式を参考にした。例えば ξ が 0.5 であれば、液化仕事は上記 W_{Liq} の 2 倍となるので、液化効率向上のためには状態量 h_0 から h_5 を変化させて λ を大きくすることが肝要である。それらのうち、飽和液線上の状態に対応する h_2 は変えられないので、h_0, h_1, h_4 及び h_5 それぞれを変化させる方法を考察する。

- h_0 を小さくする：圧縮をサイクルの外で行い、液化システム全体を高圧化する。・・①
- h_1 を小さくする：超高圧領域まで等温圧縮する、または液化システム入口温度を下げる。・・②
- h_4 を大きくする：膨張機入口温度を高める。・・③

- h_5を小さくする：膨張を理想的な等エントロピー過程に近づける。・・④

これら方策のうち、比較的現実的なのは③及び④の膨張機の改良であろう（Berstad, 2013)。②のうち、超高圧圧縮は困難と考えられ、とくに状態 1 を逆カルノーサイクルのように状態 2 と同じエントロピーにまで高圧化するのは不可能であろう。①の液化システム全体の高圧化、及び②の液化システム入口温度の低下は機器の製造や運転のコスト次第では可能であろう。

2.3.4　タンカー輸送に要するエネルギー

表 2 に示すように水素キャリアの形態によって､使用するタンカーのタイプ及びサイズ、また貨物に占める水素の比率が異なることから燃費の差は大きい。 3 種の水素輸送形態別の消費燃料熱量の差の主要因は、タンカーの載貨重量及び輸送媒体中に占める水素の割合の違いである。現在はこれらキャリアの大型専用船は存在しないので、現存の LNG タンカーおよび一般ケミカルタンカーを参照して燃費を推定した。専用船を開発することによって船体当たりの dwt を大きくすることによって燃費を向上させる可能性がある。

2.3.5　キャリア種別のエクセルギー損失及び効率

2.3.6.1　有機ハイドライド

水素添加から脱水素工程までのエクセルギー効率 η_1 は 59.1%となる。水素添加工程における発熱反応熱及び脱水素後の生成物の熱のエクセルギーを反応プロセスで有効利用する場合の η_2 は 75.4%、全部利用した場合の η_3 は 85.6%と計算される。長距離タンカー輸送の燃料消費を加味すると効率は各 10.3%ポイント低下し、65.1%、75.3%となる。

2.3.6.2　アンモニア

アンモニア合成から分解までの工程のエクセルギー効率 η_1 は 48.5%となる。アンモニア合成工程における発熱反応熱及び分解後の生成物の熱のエクセルギーを反応プロセスで有効利用する場合の η_2 は 68.5%、全部利用した場合の η_3 は 85.0%と計算される。長距離タンカー輸送の燃料消費を加味すると効率は各 3.6%ポイント低下し、64.9%、81.4%となる。

2.3.6.3　有機ハイドライド及びアンモニアの反応条件について

本研究では、反応条件を代表的な操業条件を参考にし、各一組の条件のみの計算を行った。ここではその妥当性について検討する。そこで効率を向上させるために外部から加えるエネルギー量を節約する目的で温度及び圧力を穏やかなものにした場合の評価との比較を論じる。条件を変更することにより理論の項で定義した収支差（$\varepsilon_{\mathrm{balance}}$）が小さくなれば効率 η_2 は向上するのであるが、実際には大きくは変わらない。その主な理由は、反応熱は温度に応じて大きくは変化しないが、反応温度を下げれば生成物の熱エネルギーも小さくなることにある。例えば MCH の脱水素化の反応温度を 300℃から 250℃に下げても反応は進

むが、収支差は約 58kJ/molH_2 から 54 kJ/molH_2 とわずかな改善にしかならない。これに対し、収率は 50%未満（Terada *et al.*, 2012）となり、操業条件としては不適当なものになる。

次に収支差 $\varepsilon_{balance}$ 自体について考えて見る。計算上は反応の前後でのエネルギーの状態量の差とエネルギーの出入量の差を埋めるものに過ぎないが、本質的には反応が進むために必要な量である。反応熱、蒸発熱、膨張仕事といった物質外部とのエネルギーの受け渡しに加え、生成物の状態量に至るために必要な量として定義したからである。すなわち内部のエネルギー状態の変化に必要な量である。反応前後の物質が同じであれば平衡条件で反応が進めば $\varepsilon_{balance}$ は 0 になるが、物質が異なると始状態と終状態の状態量が異なるので平衡条件で反応が進んだとしても 0 にはならない。

2.3.6.4 液体水素

3.4 に示したように最小液化仕事 28.0kJ/molH_2 が得られ、ボイルオフ損失を加えたものをエクセルギー損失合計量とし、変換工程の後に残存するエクセルギーから効率 η_1 を求めると 88.2%となる。これにタンカー輸送に要する燃料消費を加味した効率は 85.7%となる。冷熱エクセルギー利用を仮定した η_2 を計算すると 97.7%となった。

また、理論的な効率に加え、液体水素の場合は、工業的液化装置の経験的エクセルギー損失に基づく比較例を参照値として示した。液化装置は予冷装置、多段の熱交換器、膨張タービン、触媒循環装置、回収水素圧縮機等の機械的動力を要するプロセスからなるが、それらで発生する損失のために実際の液化仕事は前述のように理論仕事の約 3 倍とされており（HESS, 2014）、比較例ではこれを採用した。液化エクセルギー損失の経験的な数値及びボイルオフを考慮した η_1 は 60.6%、エクセルギーを全て有効利用した η_2 は 70.1%となる。長距離タンカー輸送の燃料消費を加味すると効率は各 2.5%ポイント低下し、58.1%、67.6%となる。

2.3.6.5 圧縮水素

2.6 節中の **Figure 2.5** に示した標準仕様の配送・貯蔵の各段階では圧縮仕事が必要となり、燃料電池自動車への充填時には、プレクールも必要となる。これらの仕事の累積によって約 40kJ/mol、率にして約 17%のエクセルギーの損失が見込まれる。この損失量は他の箇所での損失に比較して小さくないが、その利用手段の開発は前述ロードマップや水素供給利用技術協会（HySUT）の実証事業の研究開発課題には挙げられていない。膨張が発生する場は水素ステーションおよび車上といった制約された空間であるため、利用するためには小型のタービン等のエネルギー変換装置の開発が必要である。

2.3.6.6 効率の改善総論

以上述べた効率改善の主要点を要約すると、①高温・高圧プロセスおよび吸熱反応については発生するエクセルギーを回収し、原料の予熱、加圧に用いること、②液体水素について

は冷熱の利用を図ること、③長距離輸送に関してはキャリアの特性に応じた専用船を用いること、および④圧縮水素に関しては膨張仕事を回収利用すること、が挙げられる。

2.4. 結言

水素キャリアの効率をエクセルギーによる一般的評価方法を提示し、次に代表的キャリア 3 種（有機ケミカルハイドライド、アンモニア及び液体水素）にその計算方法を適用し、以下の結論を得た。

(1) 水素をキャリアに変換し、貯蔵・輸送する過程で原料およびキャリアに投入するエクセルギーを水素輸送・貯蔵システムのエクセルギー損失とし、水素の化学エクセルギーから差し引いた残りの水素の化学エクセルギーとの比をエクセルギー効率とした。投入したエクセルギーを回収しない場合の効率は、有機ケミカルハイドライド 49%（水素の化学エクセルギー比、以下同様)、アンモニア 52%、液体水素理論値 86%、液体水素参照値 58%と計算された。

(2) 水素化、脱水素化プロセスで発生する熱、仕事に基づくエクセルギーの増加分を回収し、投入エクセルギーとして利用した場合、効率は有機ケミカルハイドライド 65%、アンモニア 72%、液体水素理論値 95%、液体水素参照値 68%と向上する。

(3) さらに上記エクセルギー発生分の残量全部を利用できれば、有機ケミカルハイドライド 86%、アンモニア 85%に向上する。

(4) キャリア形態ごとに相応しいエクセルギー効率改善方法を見出した。

Nomenclature

C_p	heat capacity at constant pressure [J/(mol•K)]
dwt	dead weight tonnage [ton = 10^3kg]
H	enthalpy [J]
H_{pre}	amount of enthalpy to raise temperature of raw material to the reaction condition per one mol of hydrogen as the product [J]
N	number of moles
P_i	initial pressure (atmospheric pressure in most situations) [Pa]
P_f	finial (targeted) pressure [Pa]
P_r	pressure at the reaction condition [Pa]
Q	heat flow [J]
Q_{pre}	amount of heat to raise temperature of raw material to the reaction condition per one mole of hydrogen as the product [J]
R	gas constant 8.3145 [J/Kmol]
T_H	temperature raised by the transition (ortho- to para- hydrogen) heat [K]
T_L	temperature before transition (ortho- to para- hydrogen) [K]
T_o	ambient temperature 298.15 [K]
T_r	reaction temperature [K]
W_{Liq}	minimum liquefaction work [J]
$W_{n\text{-}p}$	work accompanying transition from normal to para- transition heat [J]
W_{pre}	amount of work to raise pressure of raw material to the reaction condition per one mole of hydrogen as the product [J]

Greek symbols

ε	exergy [J]
$\Delta\ \varepsilon_{vap}$	heat of vaporization expressed in exergy [J]
η_1	efficiency derived from exergy loss of the first kind (1 - exergy losses/chemical exergy of hydrogen) [J/J]
η_2	efficiency derived from exergy loss of the second kind (1 - net exergy change/chemical exergy of hydrogen) [J/J]
η_3	efficiency derived from exergy loss of the second kind (1 - net exergy change/chemical exergy of hydrogen) [J/J]
λ	ratio of gas liquefied to the total gas [mol/mol]
ξ	ratio of gas running through expander [mol/mol]

Subscripts

i	initial state
f	final state
gas	gas state
liq	liquid state

Literature Cited

Berstad, D., Walnum, H. T. and P. Nekså, "Integrated design for demonstration of efficient liquefaction of hydrogen (IDEALHY)" Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) (2013)

Berstad, D., Stang, J. H., and P. Nekså, "Comparison Criteria for Large-Scale Hydrogen Liquefaction Processes," *Int. J. Hydrogen Energy,* **34**, 1560-1568 (2009)

Christopher, K., and R. Dimitrios, "A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6640–6651 (2012)

Hikazudani, S., Mori, T. and S. Araki, "Method for Producing Hydrogen from Ammonia," WIPO Patent Application, WO2012039183 A1

Ito, Y., "Potential of Ammonia as a Medium for Hydrogen Storage and Transportation (Suiso Tyozou-Yusou Baitai toshite Kitai sareru Anmonia)," (in Japanese) *Kagaku Kougaku*, **77**, 51-54 (2013)

Jalalzadeh-Azar, A., "Potential Role of Exergy in Analysis of Hydrogen Infrastructure," NREL/CP-560-43064. Presented at the 2008 NHA Annual Hydrogen Conference March 30 - April 3 (2008)

Kamiya, S., "Hydrogen production from Australian brown coal and the development of liquid hydrogen transportation system," (in Japanese) *Kagaku Kougaku*, **80**, 394-397 (2016)

Kamiya, S., "Trend in Hydrogen Transportation and Storage with a focus on Liquefied Hydrogen (Suiso no Yusou-Chozou-Gijutsu no Doukou)," (in Japanese) SCEJ 72nd Annual Meeting, Kyoto (2007)

Kasai, E. and T. Akiyama, "Science and Engineering for Recuperation of Material and Energy (Busshitsu-Energy Saiseino Kagakuto Kougaku)," Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., Tokyo, Japan (2006)

Kojima Y., "NH_3 as a Hydrogen Career," 9th Annual NH_3 Conference, IAMR 2012

Kojima Y., "Ammonia as an Energy Career: Present and Future," *J. Japan Institute of Energy,* 93,378-385 (2014)

Okada, Y., "Safety of Hydrogen Storage and Transportation System by Organic Chemical Hydride," *Hydrogen Energy System*, **35**, 26-31 (2010)

Okada, Y. and M. Yasui, "Technologies for Massive Storage and Transportation of Hydrogen Energy (Suiso Enerugi no Tairyou Yusou Gijutu)," (in Japanese) *Kagaku Kougaku*, **77**, 46-50 (2013)

Okazaki, K., "Hydrogen-Rich Biomass Gasification System as an Example of Exergy Enhancement of Low Quality Waste Heat," *Hydrogen Energy System*, **29**, 18-25 (2004)

Okazaki, K., "Significance of the introduction of hydrogen," (in Japanese) Suiso Energy Dokuhon 1-3, pp. 18-20, Ohm-sha, Tokyo, Japan (2007)

Rosen, M. A., "Thermodynamic Comparison of Hydrogen Production Processes" *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 349-365 (1996)

Tanaka, R., Yamamoto, T. and Y. Itaya, "Ammonia Synthesis by Microwave Plasma," *J. SCEJ* (*Kagaku kogaku ronbunshu),* **42** 119-124 (2016)

Terada, H. Noguchi, H. Takegami, Y. Kamiji and Y. Inagaki, "Conceptual Study on HTGR-IS Hydrogen Supply System Using Organic Hydrides Hydrogen," *JAEA-Research* 2011-041 (2011)

Tsutsumi, A., "Integrated Coal Gasification Combined Cycle using Exergy Recuperation Technology," (in Japanese) *Kagaku Kougaku*, **70**, 476-480（2006）

Tsutsumi, A., "From Cascade Utilization to Exergy Recuperation," (in Japanese) *Kagaku Kougaku*, **77**, 179-184（2013）

Source of Data

HESS (Hydrogen Energy Systems Society of Japan) eds.," Encyclopedia of Hydrogen," (in Japanese) Asakura Publishing, Tokyo, Japan (2014)

HSC (HSC Chemistry for Windows), Ver. 7.0 (2008)

IMO (International Maritime Organization), "Third IMO Greenhouse Gas Study 2014" London, U.K. (2014)

KKK (Kawasaki Kisen Kaisha), Ltd. "Tonnage of ships," https://www.kline.co.jp/plaza/kline/dairy/1189397_1474.html（2016.4.7 閲覧）

NIST REFPROP ver. 9.1 (2013)

PCEH (Perry's Chemical Engineers' Handbook), 8th Edition (2007)

第 3 章　水素液化システムのエクセルギー評価

Exergy analysis of hydrogen liquefaction system

【要旨】

各種水素キャリアのエクセルギー効率を解析するためには、キャリアの生成、水素分離等の条件設定が必要である。液体水素をキャリアとする場合は、多数の冷凍サイクル段毎に「エクセルギー損失の最小化」（以下「最適化」）を図った上で、システム全体の最適条件を見出すことのできる適切なパラメータを持つモデルを用いる。本研究で構築したモデルは、熱交換温度領域に応じた複数の冷凍サイクルからなる。冷凍各サイクル段は逆ブレイトンサイクルを基本とし、圧縮器、膨張器および熱交換器を含む。予冷各段の冷熱供給量が最大になるサイクルを試行錯誤により定め、各サイクルの最適化を図った。

モデルによるシミュレーションの結果、システム全体の最適化を見出すためのパラメータとして、水素液化サイクル内で水素の一部を膨張タービンに分流する率（e）が適切であることがわかった。水素液化サイクルを予冷する段で用いることが可能な冷媒は純物質としては水素、ヘリウムおよびネオンに限られるので、その 3 種の冷媒の比較を行うこととし、予冷サイクル段で用いる冷媒の種別毎に e の値の変化にともなう冷熱供給必要量およびエクセルギー損失量の変化を見た。その結果、(i) 冷熱供給必要量およびエクセルギー損失量の変化はトレードオフの関係にあり最適条件を定める手掛かりになること、(ii) e 全域にわたり水素とヘリウムの間の差は小さく、両者はネオンに勝っていること、および (iii) 水素又はヘリウムとネオンの差が小さくなる領域もあること、との知見を得た。第 3 の知見からは、タービンを回すのに有効な比重が大きいという特長を持つネオン、またはヘリウムとネオンの混合流体（nelium）が相対的に有利となる範囲が推定できる。また、予冷サイクルを使うとクロウドサイクルに比べ正味仕事量（エクセルギー変化量）を小さくすることができることも見出された。

緒言

水素は粗原料を加工して得られる 2 次エネルギーで、その原料、加工方法及び輸送方法を特定してはじめてエネルギー効率が評価可能となる（IEA, 2006）。水素キャリアのエクセルギー効率を解析した筆者らの前著（Nakui *et al.*, 2017）では、水素化合物の合成および脱水素の過程について温度・圧力条件を設定して計算したが、水素液化に関しては逆カルノーサイクルをベンチマークにしたのみであった。磁気冷凍によって原理的に高効率なカルノーサイクルを駆動することができることをシミュレーションで示した例（Numazawa *et al.*, 2006）があるので水素液化の低温段でカルノーサイクルが適用される可能性はあるが実用に向けた実証は今後の課題である。

気体冷凍の効率化に関する先行研究では、水素液化を対象としたものではないが、低温領

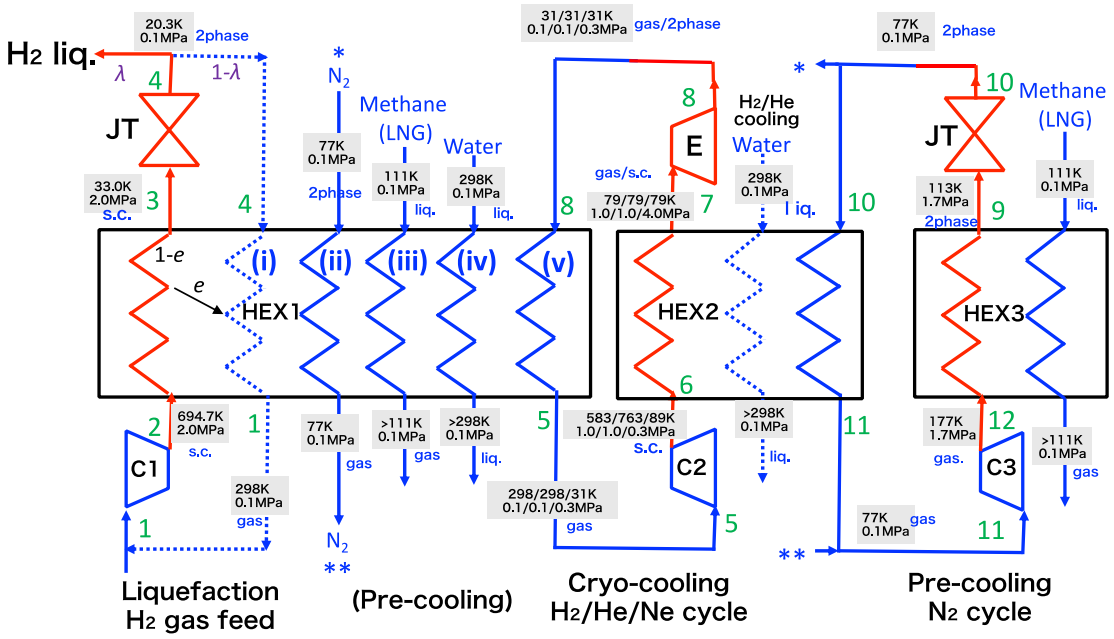


Figure 3.1 System diagram (Pre-cooling required case)

域において作動流体を圧縮、膨張するシステムの最適化に関する研究例（Fu and Gundersen, 2015a, 2015b）がある。水素液化効率向上を目指す研究としては、混合冷媒を用いたシステムのシミュレーション（Berstad *et al.*, 2010）の例や液化所要仕事をカルノーサイクルの 2 倍に抑える高効率を目指すプロジェクト（Stolzenburg *et al.*, 2013）がある。

こうした先行研究に加え、気体冷凍による液体水素製造に関しては極低温域の作動流体の温度および圧力変化に関する熱力学的性質に基づいた評価が必要であると考え、温度領域ごとに理論的に最適な冷凍段からなる水素液化装置のモデルを構築し、エンタルピー移動（熱交換量）およびエクセルギー損失量（正味仕事要求量）を計算し、評価を行った。近年水素液化サイクルの低温部分（T <79K）を冷却する cryo-cooling サイクルに用いる冷媒の選択についての検討（Quack *et al.*, 2014a ,2014b）が盛んであるが、本研究においても比較検討を行った。

3.1　　水素液化装置のモデル概要

標準状態の気体水素（P= 0.1013MPa, T= 298.15K）を圧縮、冷却する。次にジュールトムソン弁（JT 弁）で膨張させて得られる気液 2 相水素を分離して液体水素を得る。分流された気相は冷媒として循環させる。また冷却途中の気体を分流(Figures 3.1-3.2 中のプロセス e1-e2)し膨張タービンで冷却する。その割合を e $(0 < e < 1)$とする。なお、この冷却された気体も冷媒として循環させる。これら冷却されて冷媒として用いる水素の与冷能力が十分で外部からの冷却が不要となり、水素のみの循環で液化サイクルとして完結するよう設計されたのがクロウドサイクルである。

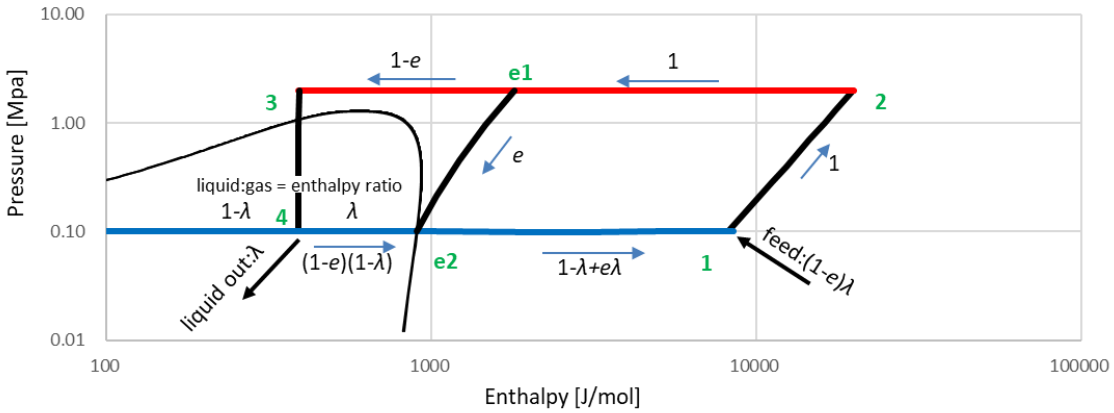


Figure 3.2 *P-h* diagram of hydrogen

本モデルにおいてタービンによる圧縮および膨張は等エントロピー変化であるとし、JT 弁による膨張は等エンタルピー変化であるとした。

水素液化の熱交換プロセス（HEX1）は、ホットストリーム 2-3 を温度領域毎に分担される複数のコールドストリーム（Figures 3.1, 3.4 and 3.5 の(i)-(v)）で冷却するものである。

3.1.1 液化率(λ)

ジュールトムソン（JT）膨張での液化率（λ）は膨張弁の入り口の温度と圧力で決まる。一般的に湿り蒸気乾き度を比エンタルピーの比例配分から液化率λを求めるが、それと同様に、等温線（弁出口圧力での沸点温度）と飽和液線との交点のエンタルピー、同飽和蒸気線との交点のエンタルピーおよび JT 弁出口（2 相状態）のエンタルピーからλを求める。本モデルの場合は入口圧力を 2MPa とし、入口温度は気体の状態を維持する限界（液化する直前）近くに定めた結果、λは約 0.567 となった。

3.1.2 分流比率 e

分流比率(e)を大きくすると外部への受冷要求量は少なくなるが、1 サイクル当たり液化される量も少なくなる。例えばクロウドサイクルとなる e=0.875 の場合は 1 サイクルで約 17%しか液化されないので、液体水素を 1 モル得るために約 14.1 回循環させなければならない。総圧縮仕事は後に式（3.13）で示すようにサイクル数に比例して増加する。

3.1.3 op 変換

水素の状態にはオルト水素とパラ水素があり、平衡混合比は温度に従う。298K の気体ではパラ素の状態にはオルト水素とパラ水素があり、平衡混合比は温度に従う。298K の気体ではパラ水素比率は 25%だが、大気圧下での沸点である 20.4K 以下ではほぼ 100%で、オルト水素は数日間かけて自発的に発熱を伴いつつパラ水素に転換し、発熱により液体水素の一部は気化する。気化を防ぐために触媒を用いてオルト水素をパラ水素に転換する必要があるが、その際の発熱量を取り除く（除熱）することが必要となる。平衡比率を維持しな

がら転換すると所要熱交換量が最小になるとされているが、本システムでは上述のように液化サイクル中に冷却された水素気体が混合されているので、下記(3)式による温度に応じた平衡パラ水素比率（N_p/N_o）と還流水素気体を含む循環流体のパラ水素比率（r_p）とを比較し（Figure 3.4)、サイクルのうち前者が後者より高くなっている温度領域で連続的に転換・除熱を行うとし、所要除熱量を計算した。

$$r_p = \begin{cases} r_p^{(0)} = 1 - 0.75\lambda & \cdots \text{ 区間 1-2-e1, e1-e2} \quad (3.1.1) \\ 1 & \cdots \text{ 区間 3-4-e2} \quad (3.1.2) \\ \dfrac{1-\lambda+0.25e\lambda}{1-\lambda+e\lambda} & \cdots \text{ 区間 e2-1} \quad (3.1.3) \\ r_p^{(0)} \leqq r_p \leqq 1 & \cdots \text{ 区間 e1-3} \quad (3.1.4) \end{cases}$$

次に温度に応じたパラ／オルト水素の比率を得る。水素分子の回転波動関数は剛体二原子分子モデルで与えられる。パラ水素とオルト水素の違いは回転スピンの違いに由来する。対称な核波動関数をもち、回転量子数を J として偶数だけが許されるのがパラ水素で、奇数だけが許されるのがオルト水素である。奇数の場合の縮重度が 3 で、偶数の場合は 1 なので、パラ・オルト平衡混合物の温度 T に応じた回転波動関数は、

$$q_r = \sum_{J\text{even}}(2J+1)\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right) + 3\sum_{J\text{odd}}(2J+1)\exp\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right) \quad (3.2)$$

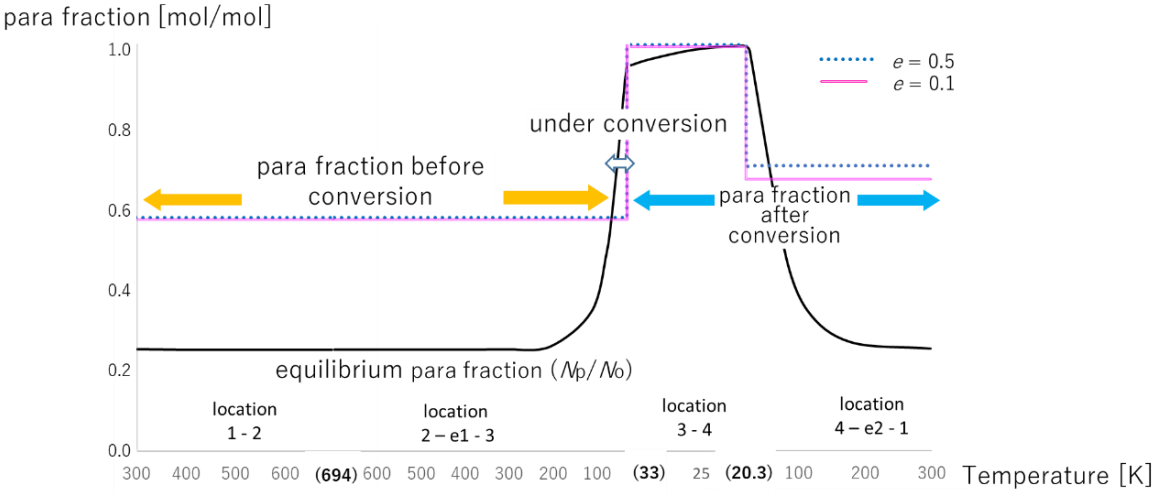
で与えられ、これから温度に応じたパラ・オルト水素のモル比は、

$$\frac{N_p}{N_o} = \frac{1+5\exp\left(\frac{-6\Theta_r}{T}\right)+9\exp\left(\frac{-20\Theta_r}{T}\right)+\cdots}{3\left(3\exp\left(\frac{-2\Theta_r}{T}\right)+7\exp\left(\frac{-12\Theta_r}{T}\right)+\cdots\right)} \quad (3.3)$$

となる。ここで Θ_r は気体水素分子の回転特性温度で、

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \quad (3.4)$$

であり、プランク定数（h =6.62608×10^{-34}Js)、ボルツマン係数(k = 1.38066×10^{-23}JK^{-1})および H_2 分子の慣性モーメント（I=4.062×10^{-48}kgm^2）から 87.544K と計算される(Silbey, 2005)。



Temperature rises and falls according to processes.

Figure 3.3　para hydrogen fraction (equilibrium and status quo ante/post)

以上による計算結果と本モデルの水素液化サイクルでの状態値を比較した結果を Figure 3.3 に示す。循環している水素分子（気体）の同モル比が平衡比率より低い温度領域が図中央部にあるが、そこで平衡比率になるようにパラ水素に連続的に変換する。その温度は式(3.1.1)に示すように λ には依存するが e には依存しない。その所要熱量（冷熱）の計算は McIntosh, 2015 に倣い計算した。例えばクロウドサイクルの場合は 1.05kJ/molH_2 となる。

3.1.4　予冷（precooling）サイクル

e<0.875 の場合は、水素液化サイクルの外部から受冷する必要がある。JT 膨張の入り口（Figures 1-2 の箇所 3）として適切な温度（本モデルの場合 33K）まで気体水素を冷却する。本モデルでは 3.3 に示す理由により 4 段階の温度領域（>300K, 300k～113K, 113K～67K, 67K>）に分けて冷媒となる流体を設定し、冷熱の授受量を計算する。これらのサイクルでは高温側の受冷プロセスの最低温度は次段の冷凍サイクルの与冷プロセスの温度で決まる。一般的な冷凍では専ら蒸発潜熱を利用するが、本モデルでは後述するようにそれに限らず顕熱のみによる熱交換も含む。

3.2　設計指針

サイクル各部の状態量の値は、NIST REFPROP ver.9 を用いたシミュレーションにより求めた。その際、下記各点に留意した。

3.2.1　圧縮・膨張の開始点の状態量

圧縮開始点

サイクルの中で温度が最も低いのは膨張プロセスの終点であるが、蒸発潜熱を利用する

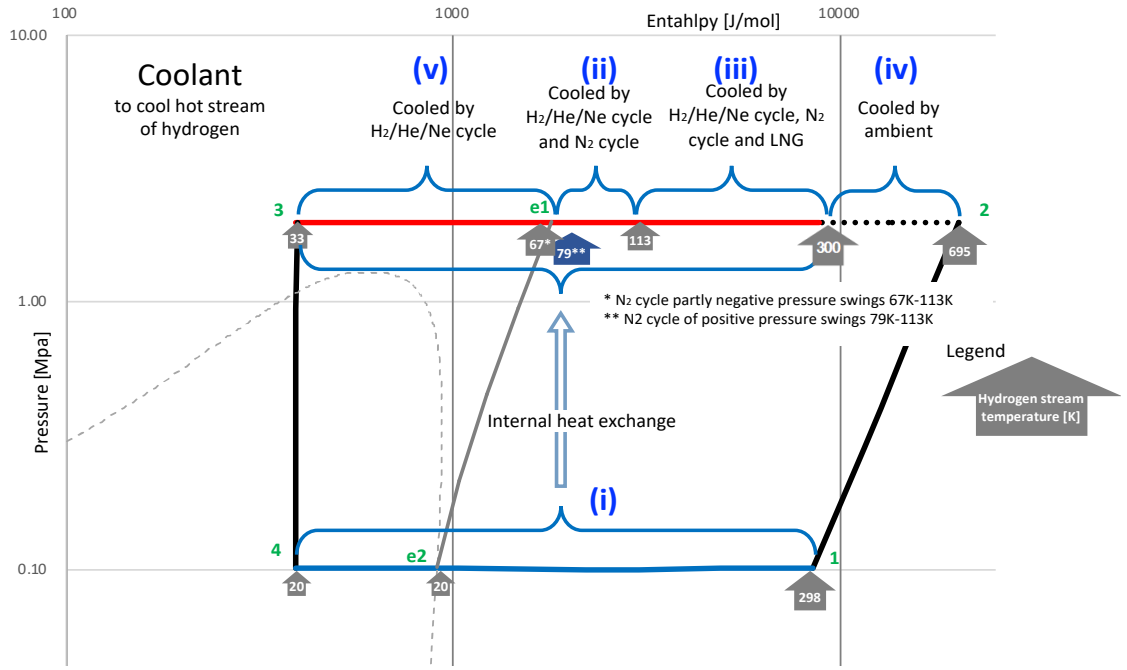


Figure 3.4 Cooling Heat Source by Refrigerant

場合は圧縮プロセスの直前まで等温を維持する。潜熱を利用する場合には等温・等圧の蒸発プロセスであるが、圧縮仕事が最も小さくなるように全量が気化した直後に圧縮を開始する。可能ならば水素液化サイクルのホットストリームを冷却するサイクルでは蒸発潜熱を利用する。しかし水素/ヘリウム冷媒サイクルは以下の理由により顕熱のみによる冷却となる。窒素を冷媒とする次の冷却段の最低温度は 79K なので cryo-cooling サイクルのホットストリームの温度の最低点を 79K とし、そこから膨張を開始しさらに温度を下げる。膨張終点の圧力 0.1MPa の状態は飽和曲線の外側にあるので潜熱は利用できない。

これらサイクルでは熱交換機で環境温度まで温度が上昇したところを圧縮開始点とする。なお、ネオンの場合は潜熱による冷却で、乾き蒸気となったところ（*T-s* 線図または *P-h* 線図では飽和蒸気線の外側に出たところ）を圧縮開始点とする。

膨張開始点

膨張の前のプロセスでは熱交換により温度を低下させるが、その最低到達温度はピンチ温度の考え方から、次段の与冷プロセスの温度＋2K とした。それに加え、膨張タービンを回すことができるよう、等圧プロセスの圧力を調整し、膨張開始（温度降下開始）点において気体の状態であることを確認した。

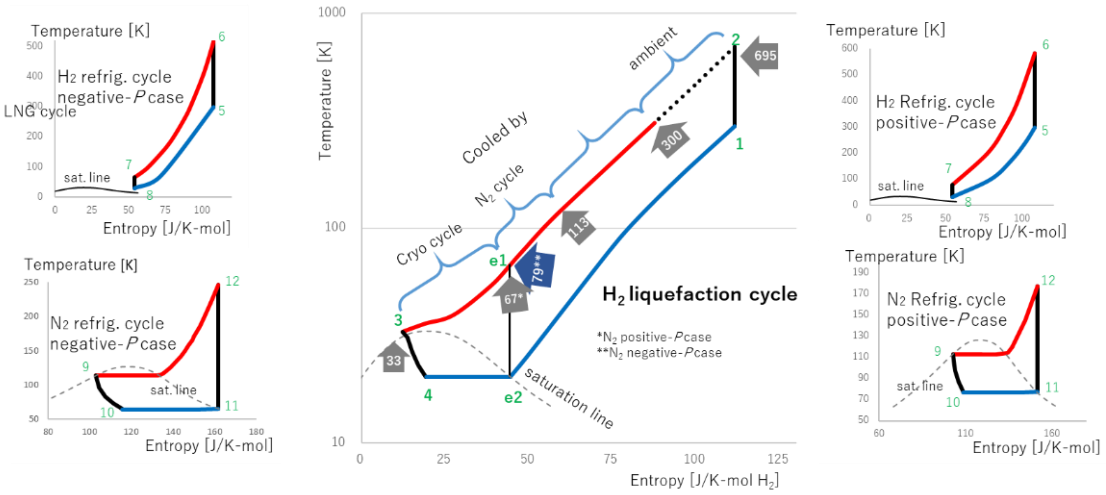


Figure 3.5　*T-s* diagrams of hydrogen liquefaction cycle and pre-cooling cycles

3.2.2　ピンチ温度幅

各サイクル及びサイクル間の冷熱授受量のバランスをとる。具体的にはピンチ温度幅を確保したうえで熱交換機での冷熱授受量を一致させる。ピンチ温度幅とは熱交換におけるもっとも温度が接近する箇所の温度差である。本モデルでは熱交換が実用的に行われるために最接近箇所での温度差を 2K 以上取るようにした。熱交換ネットワークのコスト概算を伝熱面積基準で行うことに高い精度が期待できないとされている（Tatsumi, 2002）が、本研究では最も信頼できる経験値を用いることとした。2K という温度差は、熱交換器のサイズは大きくなるものの圧縮・膨張器のコストを抑制することでペイオフできるものであると見なした。例えば Figure 3.1 に示される受冷プロセス 2-3 と与冷プロセス 8-5 の間で熱交換を行うのだが、与冷プロセスの少なくとも一部は受冷プロセスの最低温度よりも低く設定する必要がある。全温度領域で熱交換が行われ、熱の総授受量をバランスさせる必要もあるが、これら条件を満たすことの確認を行った（Figure 3.4）。具体的にはホットストリームとコールドストリームの合計エンタルピー受給が一致するようにサイクル数を調整した。

3.2.3　水素液化サイクルの設計

JT 膨脹過程での液化率を大きくするため、極力エンタルピーの小さい状態から膨張を開始する。そのため、等圧冷却過程（2-3）は臨界点の上を通り、液化直前の温度で JT 弁に入るようにする。その点の温度、圧力はそれぞれ 33K、2MPa）である（Figure 3.5）。

3.2.4　予冷サイクル各段の設計

Figures 3.1, 3.2 and 3.4 を参照しつつ、各段の温度領域別に設計指針を述べる。

Pre-cooling （1）（>300K 領域）

プロセス 2-3 は常温（298K）より高い温度領域を含むので、+2K の 300K 以上は環境温度の大気または水等によって冷却するものとし計算から除外し、300K 以下の流体の冷却に要する冷熱および動力について計算し、考察した。また、予冷サイクルの>300K の領域も水冷するものとした。

Pre-cooling (2)（300k～113K 領域）

現在 LNG 冷熱はほとんどが未利用なので、本モデルでは外部冷媒が必要な場合の最終段の冷媒として LNG を活用することを想定した。LNG は純粋なメタン液体と同じ熱物性を持つものとみなし、メタンが大気圧で液体である 111K と仮定し、ピンチ温度幅最小限の+2K の 113K 以上の領域で LNG を冷媒とすることとした。

Pre-cooling (3)（113K～79K 領域）

外部冷却が必要な場合の中間段である。この段の冷媒は、ネオンに次いで低い沸点を持つ窒素とする。正圧サイクル（0.1MPa 以上）を標準ケースとする。このサイクルは冷凍サイクルで通常用いられる「蒸気サイクル」で、高温側ストリームも臨界点より低い温度で、サイクル線図では過熱蒸気以外の部分は両飽和線の内側に収まる。膨張開始点は 2 相(湿り蒸気)なのでタービンではなく、等エンタルピー過程の JT 弁による膨張とする。

予冷段として用いる窒素サイクルには正圧サイクルと負圧サイクルの 2 種を設定し、全者を標準例、後者を比較例とした。負圧サイクルとは圧縮器入口またはサイクル全体で標準大気圧よりも低い圧力の部分があるサイクルであるが、圧縮率が高くなる、大気中の水蒸気がサイクルに侵入し、腐蝕の原因となる等の問題から一般的ではない。しかし比較ケースの窒素負圧サイクルの温度スイング幅が広がるので次の Cryo-cooling サイクルの温度スイング幅、圧縮比及び所要仕事が小さくなり（Table 3.1 中の Breakdown 比較)、システム全体のエクセルギー効率が向上する。負圧サイクルの先行例としては水を冷媒として圧縮機入口の状態量が 7℃, 0.9kPa で作動する冷凍システムを実施形態として示した特許がある（Sakai *et al.*, 2012)。

標準ケースでは 1 気圧下での沸点 77K の窒素を圧縮するとし、窒素サイクルにより冷却される段の低温プロセスは＋2K の 79K 以上に設定する。これに対し、比較ケースでは、窒素気体の限界的低圧 P = 0.0174MPa での沸点である 65K＋2aK の 67K 以上に設定した。受冷プロセスの最低温度（膨張タービン入口）は LNG による冷却が可能な 113K とした。

Cryo-cooling（79K～33K 領域）

上記窒素サイクルの中での低温プロセスの温度が 77K(比較ケースでは 65K)なので、予冷サイクルの中で最低温度の段の膨張プロセスは 79K(比較ケースでは 67K)から 33K まで温度が降下するように設定した。このサイクルでは窒素サイクルから受冷し、水素

液化サイクルに与冷する。水素液化の予冷プロセスは熱交換を行う温度が極低温であるため、冷媒として用いることが可能な冷媒は、純物質の中では、ヘリウム、水素およびネオンのみである。

以上の予冷サイクルの T-s 線図を Figure 3.5 の左右に示す。ここでは水素を冷媒とする Cryo-cooling サイクルを用いる例を示し、そのサイクルを冷却する窒素サイクルについては正圧サイクルの場合を右に、負圧サイクルの場合を左に示す。等エントロピーの圧縮・膨張は垂直の縦線で示されるがそれらのネット合計量をエクセルギー変化量とする。

3.3 エネルギー効率評価

3.3.1 熱エネルギー効率

3.2.2 で述べたように冷熱授受量を一致させる。その上で、外部から供給する冷熱のエンタルピーは、本研究のモデルでは冷媒を用いる冷却の最終段である LNG に対する冷熱の要求量になるが、これを「熱エネルギー効率」の評価指標とする。これは生成される液体水素 1mol 当たりの量で示す。

まず、各冷凍サイクルが 1 サイクル当たり供給できる正味冷熱量 $H_{\text{net@cycle}}$ を求める。

水素液化サイクルにおいては

$$H_{\text{net@cycle}} = \Sigma[(\text{flow rate})\cdot \Delta H] = \Delta H_{(2'\text{-e1})} + (1-e)\,\Delta H_{(\text{e1-3})} \tag{3.5}$$

ΔH は添字が示す 2 か所のエンタルピー差を表す。ただし 2'-e1 はプロセス 2-e1 のうち温度が 300K 以下の部分を指す。

Cryo-cooling cycle においては

$$H_{\text{net@cycle}} = \{[\Delta H_{(2\text{-e1})}+(1-e)\Delta H_{(\text{e1-3})}]/[\Delta H_{(8\text{-5})}+\Delta H_{(6'\text{-7})}]\}*\Delta H_{(8\text{-5})} \tag{3.6}$$

ただし 6'-7 はプロセス 6-7 のうち温度が 300K 以下の部分を指す。{係数部分}は、水素液化サイクルから要求される冷熱量の Cryo-cooling 1 サイクルで供給可能な冷熱量に対する倍率であり、次の「仕事エネルギー効率」の算出にも共通して用いられる。

他の予冷サイクルも上 2 式に準じて算出する。

液体水素 1mol を生成する所要液化サイクル数 $N_{\text{liq.cycle}}$ は

$$N_{\text{liq.cycle}} = \frac{1}{(1-e)\lambda} \tag{3.7}$$

であり、これを用いて効率評価対象の全冷熱要求量 $H_{\text{total req.}}$ は

$$H_{\text{total req.}} = \text{cooling heat by LNG} = N_{\text{liq.cycle}}\cdot \Sigma H_{\text{net@cycle}} \tag{3.8}$$

となる。この量が少ない設計ほどシステム全体の「熱エネルギー効率」が高いと言える。

3.3.2 仕事エネルギー効率

また「仕事エネルギー効率」は、総エクセルギー変化量で評価する。

ここで各工程のエクセルギー変化 $\Delta\varepsilon$ は等エントロピー過程（理想的圧縮／膨張タービン）の場合、

Table 3.1 Cooling heat by LNG and Net work-required

Positive-pressure case

$H_{\text{total req.}}$: Cooling heat by LNG [kJ/molH$_2$]

e (Expander input rate)		0	0.1	0.5	0.669	0.875	Breakdown case : e=0.5, IR=H$_2$	
Claude cycle		-	-	-	-	0.0		
Intermediate refrigerant (IR)	H$_2$	12.8	12.5	10.4	8.1	0.0	LNG cooling	5.9
	He	12.5	12.3	10.3	8.1	0.0	Pre-cooling by N$_2$	1.8
	Ne	24.5	23.6	16.4	8.1	0.0	Cryo-cooling	2.7

$W_{\text{cum.}}$: Net work required [kJ/molH$_2$]

e (Expander input rate)		0	0.1	0.5	0.669	0.875	Breakdown case : e=0.5, IR=H$_2$	
Claude cycle		-	-	-	-	153.3		
Intermediate refrigerant (IR)	H$_2$	26.8	28.6	42.7	58.9	0.0	H liq cycle work	39.5
	He	28.3	30.0	43.5	58.9	0.0	Cryo-cooling cycle work	1.9
	Ne	38.1	39.2	48.4	58.9	0.0	N$_2$ pre-cooling cycle work	1.2

Negative-pressure case

$H_{\text{total req.}}$: Cooling heat by LNG [kJ/molH$_2$]

e (Expander input rate)		0	0.1	0.5	0.640	0.875	Breakdown case : e=0.5, IR=H$_2$	
Claude cycle		-	-	-	-	0.0		
Intermediate refrigerant (IR)	H$_2$	18.0	17.5	13.3	9.7	0.0	LNG cooling	5.9
	He	9.7	9.7	9.7	9.7	0.0	Pre-cooling by N$_2$	3.4
	Ne	32.9	31.5	19.9	9.7	0.0	Cryo-cooling	4.1

$W_{\text{cum.}}$: Net work required [kJ/molH$_2$]

e (Expander input rate)		0	0.1	0.5	0.640	0.875	Breakdown case : e=0.5, IR=H$_2$	
Claude cycle		-	-	-	-	153.3		
Intermediate refrigerant (IR)	H$_2$	27.0	28.7	42.4	54.3	0.0	H liq cycle work	39.5
	He	24.9	26.7	41.4	54.3	0.0	Cryo-cooling cycle work	0.3
	Ne	43.2	43.9	49.4	54.3	0.0	N$_2$ pre-cooling cycle work	2.6

$$\Delta\varepsilon = \Delta H - T_0 \Delta S = \Delta H \tag{3.9}$$

等エンタルピー過程（理想的膨張弁）の場合、

$$\Delta\varepsilon = \Delta H - P_0 \Delta V - T_0 \Delta S = -P_0 \Delta V - T_0 \Delta S \tag{3.10}$$

による。ただし $T_0 = 298.15\text{K}$, $P_0 = 0.101325\text{MPa}$

水素液化サイクルでの圧縮機の流量を 1(mol)とすると膨張機の流量は e である。等エントロピー理想的圧縮・膨張仕事は(3.9)式に示すように ΔH なので 1 サイクル当たり正味仕事 $W_{\text{net@cycle}}$ は式(3.11-3.12)で表される。

水素液化サイクルにおいては

$$W_{\text{net@cycle}} = \Sigma[(\text{flow rate})\cdot W_{\text{comp./exp.}}] = \Delta H_{(1\text{-}2)} + e \cdot \Delta H_{(e1\text{-}e2)} \tag{3.11}$$

Cryo-cooling cycle においては

$$W_{\text{net@cycle}} = \{[\Delta H(2\text{-}e1) + (1\text{-}e)\Delta H(e1\text{-}3)]/[\Delta H_{(8\text{-}5)} + \Delta H_{(6\text{-}7)}]\} * [\Delta H_{(5\text{-}6)} + \Delta H_{(7\text{-}8)}] \tag{3.12}$$

{係数部分}は、水素液化サイクルから要求される冷熱量の cryo-cooling 1 サイクルで供給可能な冷熱量に対する倍率

他の予冷サイクルも上 2 式に準じて算出する。

累積所要仕事量$W_{\text{cum.}}$は

$$W_{\text{cum.}} = N_{\text{liq.cycle}} \cdot \Sigma W_{\text{net@cycle}} = \frac{1}{(1-e)\lambda} \cdot \Sigma W_{\text{net@cycle}} \tag{3.13}$$

熱交換、圧縮・膨張の各プロセスを含むシステムにおいては、膨張タービンと圧縮コンプレッサーの最適組合せを模索する研究もある（Onishi, 2014）が、本研究では組み合わせではなく、全ての膨張・圧縮装置の仕事の累積量で評価する。

累積量は正味所要動力（Figure 3.7(b)$W_{\mathrm{cum.}}$）であり、系全体のエクセルギー損失量でもある。

3.4　　シミュレーション結果

本モデルでは、上記冷媒の種別と分留比率 e の値がエネルギー効率の良否を決定づけることが分かった。低温側予冷段で用いる冷媒の比較に関して得られた知見は、次のとおりである。

- e全域にわたり水素とヘリウムの間の差は小さい。
- 水素又はヘリウムを冷媒とするケースの効率がネオンのケースに勝っている。eが一定以上（窒素正圧サイクルの場合 $e \geqq 0.669$、窒素負圧サイクルの場合 $e \geqq 0.642$）では水素液化サイクルの冷熱のみで 300K 以下の冷熱需要量及び op 変換除熱量を満たすので cryo-cooling は不要となり、冷凍段数は減る。
- eが 0.5 から 0.642 の範囲ではネオンを冷媒とするケースの効率が水素又はヘリウムの効率に近づく。
- さらに $e \leqq 0.875$ では環境温度の冷却水と液化サイクル内の低温水素のみで冷却可能で、それ以外の予冷サイクルが不要のクロウドサイクルとなる。
- 水素以外の冷媒を使わないクロウドサイクルに比べ、予冷段に外部冷媒を使うシステムの正味仕事量（エクセルギー変化量）は小さい。
- 窒素を冷媒にする段を負圧サイクルにするとシステム全体のエクセルギー効率は向上するが、外部冷熱の要求量は増加する（Table 3.1）。表中両ケースの Breakdown に示されるように窒素サイクルそのものの所要動力はむしろ増えており、エクセルギー損失が減少するのは窒素サイクルにより冷却する cryo-cooling cycle での圧縮動力が前者増加量を上回って減少することによる。

3.5　　考察

3.5.1　　サイクル条件設定の適正検証

冷凍サイクルの設計にあたって温度・圧力の範囲は、状態方程式に計算可能範囲、圧縮開始は気体（または超臨界）であるといった相による制約、および材料強度の限界、安全性といった工学的要請から制約される。逆ブレイトンサイクルを基本とする場合の可能な範囲を *Ts*（温度-比エントロピー）線図上に飽和液曲線および飽和蒸気曲線とともに示すと、Figure 3.6 の色づけされた範囲内になる。

一般的に冷凍サイクルでは、蒸発潜熱を活用するため、*T-s* 線図および *P-h*（圧力-比エンタルピー）線図の圧縮プロセス以外の大部分は飽和液曲線および飽和蒸気曲線の内側に描かれるが、水素液化の与冷サイクルは、その領域を外れ、*T-s* 図の高温・高エントロピー側、*P-h* 図では高エンタルピー側に設定せざるを得ない。逆ブレイトンサイクルの一種であるクロウドサイクルはこの範囲の全域を使うことによって外部冷熱を不要とする巧みな設計と言える。

本研究のモデルで受冷プロセスの最低温度を 33K と設定した。REFPROP の物性データに基けば約 33K、2MPa の超臨界状態から急速に圧力を下げると一旦液体に変化し（実際には平衡にはならないので過冷却状態）、およそ 31K、0.97MPa 以下で二相状態になり、大気圧まで圧力を下げれば約 20.3K まで温度が低下し、液体の収率は高くなる。ただし、(i)実際には平衡状態ではないので過冷却の状態から膨張を開始するのが通例、(ii)測定が極めて困難な温度・圧力領域なのでデータベースによっては数値が異なる、等の理由によりこうした限界的な条件の数値は違ったものが複数得られる可能性はある。この受冷プロセスに対応する与冷プロセスはピンチ温度幅を 2K とすると沸点が 31K 以下の物質を冷媒とする必要がある。一般に圧力を下げれば沸点は低下するが、可能な範囲には下限がある。窒素を冷媒とする予冷段では比較例として、状態方程式による計算可能限界の$P = 0.0174\mathrm{Mpa}$、$T = 65\mathrm{K}$という負圧の条件で試算を行った。負圧サイクルには

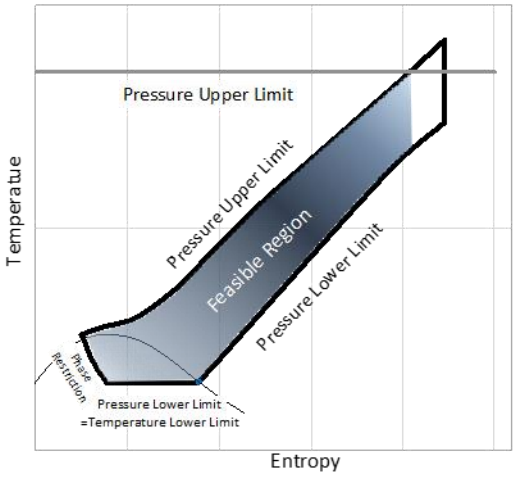


Figure 3.6 Feasible region of fluid of refrigeration cycle

大きな圧縮比、大気中の水蒸気の進入等の実用上の課題はあるが、理論的にはエクセルギー損失低減の可能性がある。他の段では大気圧でも所要の与冷温度を実現できる。

上述のように、理想的なサイクルのみによるシステム構築を妨げる要因はあるが、本モデルの試算により中間与冷の各段のエクセルギー損失を最小化することによりエネルギー効率を高めることが可能であることが分かった。クロウドサイクルに比べて効率を高めることができたこともその裏付けの一つである。

上述のように、理想的なサイクルのみによるシステム構築を妨げる要因はあるが、本モデルの試算により中間与冷の各段を最適化することによりエネルギー効率を高めることが可能であることが分かった。クロウドサイクルに比べて効率を高めることができたこともその裏付けの一つである。

3.5.2　冷媒選択

分子量の大きい物質との混合冷媒はタービンによる圧縮・膨張を容易にする（Fukano *et al.*, 2000）。本モデルで低温側予冷段の膨張温度領域と設定した温度（67K～33K）でネオンとヘリウムの混合流体 nelium を冷媒として用いる研究（Berstad *et al.*, 2000）もある。nelium の有用性は、ヘリウムの長所である熱力学的特性と比重の高いネオンと混合することによりタービン式の圧縮器または膨張器の翼を回転できるという点にある（Quack, 2014a）。Figure3.7 に示されるようにネオンを冷媒とした場合に他の冷媒の場合よりも効率が低いのは、ネオンの冷凍サイクルでは、エンタルピー及びエントロピーの差を大きく変化させることが難しいからである（Appendix 3 参照）。本研究では nelium のシミュレーションは行わなかったが、その熱力学的物性はネオンとヘリウムの中間にある（Quack, 2015）ものであるから冷媒としての特性評価はおおよそ推測できる。本研究の計算で状態量を得た REFPROP ではヘリウムとネオンの混合物の物性は得られないため、nelium のシミュレーションは行わなかったが、その熱力学的物性はネオンとヘリウムの中間にあるとする

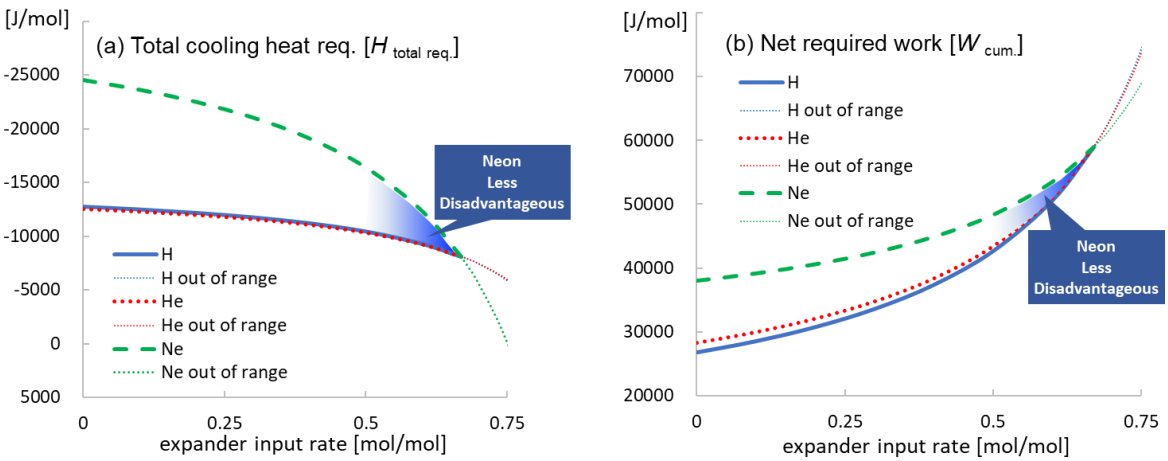


Figure 3.7　Cooling Heat Requirement and Net Required Work

Quack *et al.*（2014a）によれば冷媒としての特性評価はおおよそ推測できる。とくに熱交換における重要な因子である nelium の比熱や圧縮に関する諸元がヘリウムとネオンの中間の値になっていることから混合物の冷凍に関する効率がヘリウムとネオンの中間に位置すると考えられる。Δh（等エントロピー過程におけるエンタルピー差）もその一つで、この場合は仕事を表し、エクセルギー差にも等しいことからエクセルギー効率も中間に位置すると言ってよい。熱交換効率のもう一つの決定的要因である比熱については、熱交換効率を重視するならばネオン比率は低い方が望ましいが、混合物の比熱は比率の割にはヘリウムに近いことから極端に低くする必要はないと考えられる。翼回転速度等の圧縮に関するパラメータはネオン比率が高い方が有利であり、例えば比率 50/50 であれば、熱交換効率はヘリウムに近く、混合物の実用性を示すものと考えられる。

水素液化サイクル中の膨張に回す比率 e が 0.5 から 0.642 の範囲ではネオンを冷媒とするケースの効率が水素又はヘリウムに近づくので密度が高いというネオンの特性を利用する可能性が高くなるのでこの範囲では nelium の利用可能性も高くなると考えられる。

3.6 結言

水素液化システムの総エクセルギー損失量は各サイクル段の所要動力の総和であり、冷媒流量はサイクル間での熱交換量のバランスで決まる。冷却できる温度範囲は各段で用いる冷媒種で決まる。これら諸条件の下、各サイクルの最適化を行った。相変化や状態方程式の限界といった種々の制約から連続的に変化するパラメータで最適点を発見することは不可能で、試行錯誤により各サイクルの最高効率条件を求めざるを得ない。そのような制約がある中でも、最低温度領域段の水素液化サイクルの分流比率 e は、連続的に変化できるパラメータであることが判明し、e の変化に応じてシステム全体にわたっての冷熱必要量（エンタルピー）およびエクセルギー消費量を計算することができた。その結果、冷熱必要量とエクセルギー消費量はトレードオフ関係にあることが分かったので所望の最適条件を得ることができる（Figure 3.7）。

また、低温域予冷段の冷媒種の比較も行った結果、水素とヘリウムの差は小さく、両者はネオンに大きく勝っているが、e の値によっては 3 者の差が小さくなる場合もある。これは分子量が大きいネオンまたはネオンを含む混合流体を用いて圧縮・膨張タービンブレードを効率的に回転させるための条件を示唆している。

Literature Cited

Berstad, D. O., J. H. Stang and P. Nekså; "Large-scale hydrogen liquefier utilising mixed-refrigerant pre-cooling," *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 4512－4523 (2010)

Fu, C.and T. Gundersen; "Sub-ambient heat exchanger network design including compressors," *Chem. Engi.Sci.*,137, 631–645 (2015a)

Fu, C.and T. Gundersen; "Sub-ambient heat exchanger network design including expanders," *Chem.Eng. Sci.*,138, 712－729 (2015b)

Fukano, T., N. Yamashita and K. Ohira; "A Study of the Large Hydrogen Liquefaction Process" (in Japanese) *Atsuryokugijutu*, 38, 298－305 (2000)

IEA Hydrogen Co-ordination Group; "Hydrogen Storage R&D: Priorities and Gaps" International Energy Agency (2006)

McIntosh, G. E.; 2015 IOP Conf. Ser.: *Mater. Sci. Eng.* ,101, 012079 (2015)

Nakui, K., T. Nomura and T. Akiyama; "Exergy Analysis of Large-Scale Hydrogen Transportation Using Several Types of Hydrogen Carriers," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 43, 63－73 (2017)

NIST REFPROP ver. 9.1 (2013)

Numazawa, T.; "Possibility of Hydrogen Magnetic Refrigeration for Incoming Hydrogen Society," (in Japanese) *Suiso Energy System*, 31, 2, (2006)

Onishi, V. C., M. A.S.S. Ravagnani and J. A. Caballero; "Simultaneous synthesis of work exchange networks with heat integration," *Chem.Engi. Sci.*, 112, 87–107 (2014)

Quack, H., C. Haberstroh, I. Seemann and M. Klaus; "Nelium, a refrigerant with high potential for the temperature range between 27 and 70 K," 25th International Cryogenic Engineering Conference and the International Cryogenic Materials Conference in 2014, ICEC 25-ICMC (2014a)

Quack, H., I. Seemann, M. Klaus and C. Haberstroh; "Selection of components for the IDEALHY preferred cycle for the large scale liquefaction of hydrogen," AIP Conference Proceedings 1573, 237 (2014b)

Sakai, N., H. Sakamoto and M. Yamauchi; "Refrigeration Machine," Pub. No. of International Patent Application WO/2013/125215, Japanese Patent P5941297, Priority Date:23.02.2012 (2012)

Silbey, R. J., R. A. Alberty and M. G. Bawendi;

"Physical Chemistry," Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc. (2005)

Stolzenburg, K., D. Berstad, L. Decker, A. Elliott, Ch. Haberstroh, C. Hatto, M. Klaus, N.D. Mortimer, R. Mubbala, O. Mwabonje, P. Nekså, H. Quack, J.H.R. Rixf I. Seemann, and H.T. Walnum; "Efficient Liquefaction of Hydrogen: Results of the IDEALHY Project," Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) (2013)

Tatsumi, H., "Pinch Technology – A method for pinch-technology and its application" (in Japanese) The Energy Conservation Center, Japan, (2002)

第 4 章　総括

General conclusions

近年世界各国で水素が主要なエネルギー源の一つとしてとして導入されつつある。我が国でも水素供給インフラの開発が、内閣府が創設した戦略的イノベーション推進プログラム（SIP）第 1 期のエネルギーキャリア研究開発計画に基づく支援の下に進められた。その中で水素の長距離輸送・大規模貯蔵の形態として、有機ハイドライド、アンモニア及び液体水素が開発を推進すべき主要な水素キャリアと位置付けられている。本研究はそうした重要性を持つ水素キャリアの製造、輸送および貯蔵段階で損失するエクセルギーを算定することにより効率を評価したものである。さらに 2018 年度には国家研究開発プロジェクトである未来社会創造事業の新規大規模プロジェクト型テーマの一つとして「未来社会に必要「磁気冷凍技術による革新的水素液化システムの開発」が採択された。これにより水素液化サイクルの効率を評価することが新技術の成否を判断する重要な指標であるとしてその位置づけが一層高まった。

第 2 章においては、状態量であるエクセルギーの変化および水素キャリアやその原料に出入りする熱および仕事からシステム全体のエクセルギー損失を求めることができることに着目し、汎用的に適用可能な評価方法を構築した。エクセルギーは、「ある系が環境と平衡になるまでになすことができる最大の仕事」であるので、環境の中で安定的な状態で輸送されなければならない水素キャリアのエネルギー効率を評価する指標として適切であると考えられる。本研究では代表的な水素キャリアのうち、有機ハイドライドおよびアンモニアについては化学反応の条件を設定し、状態量を算出した。直観的にも予想できることではあるが、反応条件が高温・高圧であれば外部から与えるエクセルギーは大きくなり、生成物の内部エネルギーが小さければ反応の過程で放出されるエクセルギーは大きくなり回収利用する可能性が高くなる。本研究では高温排熱や高圧気体から熱・仕事を回収することによるエクセルギー効率の改善の評価も行った。

評価対象としたプロセスはキャリア種別によってエクセルギー効率に差が生じるプロセス、すなわち製造のための化学的変化及び物理的変化、輸送・貯蔵過程におけるボイルオフ、長距離輸送のための燃料消費である。また各種キャリアに共通するが、燃料電池自動車への配送・充填の形態として一般的な圧縮水素を製造する際の圧縮仕事は回収されていないのでエクセルギー損失として評価した。その結果、水素の化学エクセルギーに対する比が約 17%と無視できないほど大きいことが示された。

化学的変化プロセスにおけるエクセルギー損失量は、顕在するエネルギー状態の反応前後における差、すなわち原料を反応条件（温度及び圧力）に整えるために必要な加熱量及び圧縮仕事のエクセルギーと生成物から回収することが可能なエクセルギーとの差から求めた。物理的変化プロセスにおけるエクセルギー損失量は、正味圧縮・膨張仕事から求めた。しかし、実際には熱・圧力発生の場の近傍にそれらを需要するプロセスがなければ利用できない。そこでエクセルギーを回収しない場合の損失を「第一のエクセルギー損失」、同じサブシステム内での回収利用で損失量が軽減可能な場合の損失を「第二のエクセルギー損失」、同じサブシステム内では回収利用できないが生成物の状態として蓄積されて別の方法で回収できる可能性のある量を差し引いた損失を「第三のエクセルギー損失」として、それぞれに対応する効率を評価した。例えば高温排熱に対し需要側の要求温度が低ければカルノー効率が低く、効率改善は小さくなる。今後より効率的な反応条件や回収・利用方法を見出すことができれば、同じ方法で評価し直すことは難しくない。さらに化学反応の種類によらず、温度及び圧力を特定できれば他の形態のキャリアであっても同じ方法で評価することができる。気体水素から液体水素を製造する方法は、化学反応ではなく熱交換および圧力操作であるので定めるべき条件は有機ハイドライドおよびアンモニアとは異なる。しかし、状態量および出入りする熱および仕事からシステム全体のエクセルギー損失を求めるという点は同じである。

長距離輸送のためのタンカー燃料消費はエクセルギー損失となるが、用いるタンカーのサイズとキャリアごとに異なる水素含有割合によって差が生じる。液体水素のボイルオフは、理論上は利用可能であるが実際には全量を有効利用することは困難であるためエクセルギー損失とみなした。液体水素の冷熱エクセルギーは、「第二のエクセルギー損失」においては理論上利用可能とみなし損失から差し引いた。

第3章で提示したエクセルギー効率評価用モデルは、ブレイトンサイクルの一種であるリンデサイクルに膨張タービンを加えたクロウドサイクルを最終的な液化の工程とするものである。液化サイクルのみで構築するのがリンデサイクルおよびクロウドサイクルであるが、多段冷凍サイクルがより効率的であると考え、次段にヘリウム、水素、またはネオンを冷媒とするサイクルを、3段目に窒素を冷媒とするサイクルを、最終段にはLNGを冷媒とするサイクルを置いた。最適条件を発見するために効率を連続的に変化させるパラメータの探索は第 1 章 1.4 節に述べたように容易ではなかったが、ジュールトムソン膨張プロセスでの液化率（$\boldsymbol{\lambda}$）や冷却途中の気体を分流する割合（$\boldsymbol{e}$）を候補とした。液体水素 1mol を生成する全冷熱要求量 $H_{\text{total req.}}$ 及び所要仕事量 $W_{\text{cum.}}$ は、モデルのシミュレーションにより求めたそれぞれ1サイクルあたりの正味冷熱量 $H_{\text{net@cycle}}$ の総計または1サイクルあたりの正味仕事量 $W_{\text{cum.}}$ の総計に所要サイクル数$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{(1-e)}\boldsymbol{\lambda}}$を乗じたものである。

$$H_{\text{total req}} = \frac{1}{(1-\mathrm{e})\lambda} \Sigma\, H_{\text{net@cycle}} \tag{4.1}$$

$$W_{\text{cum.}} = \frac{1}{(1-\mathrm{e})\lambda} \Sigma\, W_{\text{net@cycle}} \tag{4.2}$$

eを連続的に変化させて $H_{\text{total req.}}$ と $W_{\text{cum.}}$の値の変化を見るとトレードオフの関係になる（**Figure 3.7**）。すなわち ***e***に関しては熱または仕事の要求量に関して最適値を求めることができることが分かった。なお、多段の場合にクロウドサイクルよりも高い効率を実現できることも示されたが、条件によってはクロウドサイクルの効率が高い領域もあることも分かった。さらに 2 段目サイクルに用いる冷媒の比較では、ヘリウムと水素の効率がネオンの効率を上回るが条件によっては差が小さい範囲が見られる。比重の大きいネオンまたはネリウム（ネオンとヘリウムの混合物）を冷媒として用いると膨張タービンの回転には有利とされているが、この結果はネリウム等を活用するための条件を設定できることを示唆するものである。評価対象としたモデルは気体冷凍サイクルの組合せであったが、磁気冷凍等他のタイプのサイクルであっても用いる状態量の種類は同じなので同様の評価は可能である。

先述の通り、磁気冷凍による水素液化技術も本格的に研究されることになったが、液体水素圧縮、高速膨張タービン、圧縮・膨張器ネットワーク効率化等の極低温域の圧力操作に関しても新たな研究が行われていることもあり、本研究で提案した評価方法が多様な液化方法間の競争を促し水素エネルギーの社会実装への一助になることが期待される。

謝辞

本研究を進めるに当たり、指導教官の秋山友宏教授からは着手の段階から完結に至るまで多大な助言を賜りました。厚く感謝を申し上げます。また副指導教官を務めていただいた橋本直幸教授、渡辺精一教授及び能村貴宏准教授には、論文の意義を高めるご指導を賜りましたことに感謝の意を表します。一般財団法人エネルギー総合工学研究所の村田謙二氏からは研究に必要なデータの提供がありました。厚く御礼を申し上げ、感謝する次第です。

水素キャリアの評価には、川崎重工業株式会社及び千代田化工建設株式会社の実証研究を参考にさせて頂きましたことに謝意を表します。川崎重工業株式会社の神谷祥二氏及び駒井啓一氏には、低温工学・超電導学会冷凍部会での有益な議論の機会を与えて頂きましたことに謝意を表します。

Appendix 1　　第 2 章の数値計算

[ ]内の数字は Table 2.1 及び Table 2.7 中の同番号の箇所に対応。

【計算 1 】トルエンの水素添加

(1) 【加熱】

原料を環境温度 T_0 から反応温度 T_r まで加熱するエネルギー（$\Delta H_{pre}=Q_{pre}$）に対応した内部エネルギーの増加がある。その正味増加分がこの過程でのエクセルギー消費となる。定圧条件下での内部エネルギー変化であるエンタルピー変化が加熱プロセスでのエクセルギー消費となる。エンタルピーは熱容量の積分として下記データを用いて次のように計算される。

C_7H_8(TOLliq) + $3H_2$(g)　→ C_7H_{14}(MCHg)

液体の C_p = C1+C2 T+C3 T^2 (J/kmol)

	C1	C2	C3
C_7H_8	140140	-152.3	0.695
C_7H_{14}	131340	-63.1	0.8125

出所：データ Perry's Chemical Engineers' Handbook 8th edition (PCEH) Table 2-153

気体の C_p=C1+ C2(C3/T)sinh(C3/T))^2+C4(C5/T)cosh(C5/T))^2 (J/kmol)

	C1(×1E-05)	C2(×1E-05)	C3(×1E-03)	C4(×1E-05)	C5
C_7H_8	0.5814	2.863	1.4406	1.898	650.43
C_7H_{14}	0.9227	4.115	1.6504	2.9006	779.48
H_2	0.27617	0.00956	2.466	0.0376	567.6
N_2	0.29105	0.086149	1.7016	0.0010347	909.79

出所：データ PCEH Table 2-156

気化熱=C1(1 – Tr)^C2, Tr = T/Tc

	C1×1E-07	C2	Tc(K)
C_7H_8	0.5814	2.863	1.898
C_7H_{14}	0.9227	4.115	2.9006

出所：データ PCEH Table 2-150

トルエン液体 25℃→110.6℃　$\int C_p dT$ = 14.503kJ/mol (4.834kJ/molH_2)

トルエン気化熱（@110.6℃）33.365kJ/mol (11.121kJ/molH_2)

トルエン気体 110.6℃→200℃

$\int C_p dT = 10^5(C1+ C2(1000C3/T/\sinh(1000C_3/T))^2+C4(C5/T/\cosh(C5/T))^2$
$1000C_3/T = A(T)$, $C_5/T = B(T)$と置く。
$\int C_p dT = 10^5\int [(C1+ C2(1000C3/T/\sinh(1000C3/T))^2+C4(T/\cosh(C5/T))^2)]dT$
$= 10^5 \int [C1+ C2(A(T)/\sinh(A(T)))^2+C4(B(T)/\cosh(B(T))^2)]dT$
定積分(T_1 = 110.6℃, T_2 = 200℃)
$= 10^5[C1T] (T_1 \sim T_2) + 10^5[C2*1000C3/\tanh(A)] (A(T_1) \sim A(T_2)) + 10^5[C4* (-C5\tanh(B(T))) (B(T_1) \sim B(T_2))$
= 13.411 kJ/mol (4.470kJ/molH_2)

水素気体 25℃→200℃ 同上の定積分 $\int C_p dT$ = 5.096kJ/molH_2 or 15.287kJ

加熱合計　76.566kJ(25.522kJ/molH_2[1])

(2) 【加圧】

加圧により等温条件下での圧縮仕事に対応する内部エネルギーが増加する。閉じた系の断熱圧縮仕事は内部エネルギーの増加に等しい。原料 n モルを大気圧 P_0 から反応圧力 P_r まで加圧する仕事 $\Delta W = nRT\ln(P_r/P_0)$が圧縮された系の内部エネルギーの増加となるが、膨張仕事が利用されなければ損失となる。本稿ではこの仕事量をエクセルギー損失に加算する。

4mol, 200℃理想気体の加圧　101kPa→1000kPa
$nRT\ln(P_2/P_1)$ = 4*8.314*473.15*ln(1000/101) = 36.07481kJ(12.025kJ/molH_2[2])

加熱と加圧による ε 消費の合計　112.641kJ(37.547kJ/molH_2)

(3) 【反応熱】

発熱反応では温度を一定に保たなければ条件が変化し、反応が進まなくなるので熱は除去するものとする。反応熱 Q_r をその場で利用する方策も考えられなくもないが、ここでは一旦蓄積し、別の場で利用するものと仮定し、エクセルギー率を乗じた値を有効エネルギー（エクセルギー）とする。

200℃における反応発熱のエクセルギー
$\Delta\varepsilon = -Q_r (1 - T_0 / T_r) = -212.29*(1-298.15/473.15) = -78.518$kJ (-26.173kJ/mol$H_2$[9])
出所：データ HSC

(4) 【生成物の熱】

生成物として 200℃の MCH 気体 1mol が得られる。キャリアとしては環境温度 T_0 まで冷却されるが、その過程で熱エクセルギーが利用される場合、その量は、$\Delta\varepsilon = -\int C_p(1-T_0/T)dT$ = -7.092kJ (-2.364kJ/molH_2[10])

【計算２】MCH の脱水素

(5) 【加熱】

$C_7H_{14}(MCHg) \rightarrow C_7H_8(TOLg) + 3H_2(g)$

前節計算１と同様に PCEH の表により定圧モル熱容量及び気化熱を求める。

MCH 液体 25℃→100.9℃
$\int C_p dT$ = 15.355kJ/molMCH
MCH 気化熱（@100.9℃）31.280kJ/molMCH（10.427kJ/molH_2）
MCH 気体 100.9℃→300℃
$\int C_p dT$ = 43.520kJ/mol（14.507kJ/molH_2）
加熱合計　90.155kJ/molTOL（30.052kJ/molH_2[1']）

吸熱反応
$\Delta\varepsilon = \Delta H(1 - T_0/T)$ = 214.863*(1-298.15/573.15) = 103.091kJ (34.364kJ/molH_2 [3])
出所：データ HSC

加熱と反応吸熱供給による ε 消費の合計　193.246kJ/mol(64.415kJ/molH_2)

生成物の熱エクセルギー差
トルエン気体 300℃→25℃
$\Delta\varepsilon = -\int C_p(1-T_0/T)dT$ = -12.963kJ/molTOL
水素気体 300℃→25℃
$3\Delta\varepsilon = -3\int C_p(1-T_0/T)dT$ = -3×7.0251kJ

$\Sigma\Delta\varepsilon$ = -19.988kJ(-6.663kJ/molH_2[10'])

なお、トルエン気化熱（@25℃）は、
ΔH = -38.000kJ/molTOL だが環境温度下なので $\Delta\varepsilon = 0$

【計算３】アンモニアの合成

(6) 【加熱】

$0.5N_2(g) + 1.5H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$

気体の C_p = C1+ C2(C3/T/sinh(C3/T))²+C4(C5/T/cosh(C5/T))² (J/kmol)

	C1(×1E-05)	C2(×1E-05)	C3(×1E-03)	C4(×1E-05)	C5
H_3N	0.33427	0.4898	2.036	0.2256	882
H_2	0.27617	0.00956	2.466	0.0376	567.6
N_2	0.29105	0.086149	1.7016	0.0010347	909.79

出所：データ PCEH Table 2-156

窒素気体 25℃→525℃

$\int C_p \, dT$ cal/molK = 14.988kJ/molN_2

水素気体 25℃→525℃

$\int C_p \, dT$ cal/molK = 14.555kJ/molH_2

加熱合計　14.988*0.5+14.555*1.5 = 29.326kJ/molNH_3（19.551kJ/molH_2）

2mol, 525℃理想気体の加圧　101kPa→20000kPa

$nRT\ln(P_2/P_1)$ = 2*8.314*798.15*ln(20000/101) = 70.185kJ（46.790kJ/molH_2[2"]）

アンモニア気体 25℃→アンモニア液体 25℃

0.1MPa→1MPa の仕事（等温圧縮）

$\int P\mathrm{d}V = RT\ln(V/V_0)$ = 8.314*298.15*ln(1/0.1)

= 5.708kJ/molNH3（3.805kJ/molH_2[5]）

加熱と加圧による ε 消費の合計　29.326+70.185+5.708 = 105.219kJ/molNH_3

（70.146kJ/molH_2）

525℃における反応発熱の有効エネルギー（エクセルギー）

$\Delta\varepsilon = \Delta H(1 - T_0/T)$ =106.911/2*(1-298.15/798.15) =33.487kJ (22.325kJ/molH_2 [9']）

出所：データ HSC

生成物として得られる 525℃のアンモニア気体が環境温度（298.15K）に対して持つ熱エクセルギーは

$\Delta\varepsilon = -\int Cp(1-T_0/T)\mathrm{d}T$ = -9.358kJ(-6.238kJ/molH_2[10"])。

【計算４】アンモニアの分解

$NH_3(g) \rightarrow 0.5N_2(g) + 1.5H_2(g)$

アンモニア気体 25℃→425℃

$\int C_p dT$(Tv25～425) = 16.795kJ/molNH$_3$ (11.197kJ/molH$_2$[1‴])
吸熱反応
$\Delta\varepsilon = \Delta H(1 - T_0/T)$ =104.853/2*(1-298.15/698.15) =30.037kJ (20.0249kJ/molH$_2$ [3'])

加熱と反応吸熱供給による ε 消費の合計
16.795+30.037 = 46.832kJ/molNH$_3$ (31.222kJ/molH$_2$)
出所：データ HSC

生成物の熱エクセルギー差
窒素気体 425℃→25℃
$\Delta\varepsilon = -\int C_p(1-T_0/T)dT$ = -4.373kJ/molN$_2$

水素気体 425℃→25℃
$\Delta\varepsilon = -\int C_p(1-T_0/T)dT$ = -4.268kJ/molH$_2$

$\Sigma\Delta\varepsilon$ = -8.589kJ(-5.726kJ/molH$_2$[10‴])

【計算 5 】水素液化のエクセルギー損失

① 冷凍、液化は、下表の数値を用いて、

$$W_{Liq}=H_i-H_f-T_0(S_f-S_i) = 25.934$$

i(initial) 298.15K normal hydrogen, f(final) 20.27K para hydrogen gaseous state, T_0=298.15K

	kJ/g	kJ/molH2
H_i	3.9318	7.942236
H_f	0.44606	0.901041
S_f	0.022006	0.044452
S_i	0.053377	0.107822

出所：データ REFPROP ver. 9.1

② n-p 変換は、液化装置内の圧力 1.5MPa の下、

77K（窒素沸点）で para25% →para50%、30K（JT 膨張直前）で para50% →para100% に変換するとする。

normal:para=2:1 の混合で 50%para になるので para50%の等圧熱容量は、

Cp=CpNormal (2/3)+CpPara (1/3)

paraH　1500kPa		n-H 1500kPa		para50%-H 1500kPa	
T(K)	Cp(kJ/g-K)	T(K)	Cp(kJ/g-K)	T(K)	Cp(kJ/g-K)
30	0.00641	30	0.006254	30	0.006306267
77	0.0074313	77	0.006584	77	0.010681

出所：データ REFPROP

仕事：カルノー効率の逆数倍

$W_{n\text{-}p} = (T_H/(T_H - T_L))*Q=(T_H/\Delta T\ ) *Q=T_H*C_p$

$W_{n\text{-}p} = W(77K)+W(30K) = 1.66132274 + 0.4173304 = 2.0786531$ kJ/molH_2

理論液化所要仕事　$W_{Liq}+W_{n\text{-}p}$ = 28.013 kJ/molH_2[5]

参照液化所要仕事　上記× 3　= 84.040 kJ/molH_2[5]

ボイルオフ　0.1%/day×20days×237.2kJ/mol = 4.7 kJ/mol[8]

利用可能冷熱エクセルギーは、

ΔH-$T_0\Delta S$=-22.520kJ/mol（状態量のデータ出所 REFPROP）

【計算 6】タンカー輸送の燃料消費

IMO(2014)のタンカータイプ別 dwt、平均航行距離、平均燃料消費量を用いた（データ出所：文献 IV)。C 重油発熱量　40MJ/litre, C 重油比重 0.9618 と置いた。有機ケミカルハイドライド及びアンモニアは、ケミカルタンカーを用いると仮定した[6]。液体水素タンカーは、dwt6676 トン（天然ガス 9.4 万 Nm^3）の比較的小さな LNG 船の燃料消費量を参考とし、その 2 倍の燃料を消費すると想定した[7]。また、「航路の長短によって、燃料や水の保有量も異なるので一概には言えないが、ほぼ載貨重量トン数の 90%の貨物が積載できる」（文献 川崎汽船）として貨物重量は dwt(dead weight tonnage)の 90%とした。

有機ハイドライト（ケミカルタンカー）の燃料消費
= IMO データによる燃費（TJ/10000km）×1000/(dwt×0.9×化合物中水素分子量比/1 モル水素質量) = 28.27×1000/(42605×0.9×6/98/2.02) = 24.325 kJ/molH_2

液体アンモニア（ケミカルタンカー）の燃料消費
= 28.27×1000/(42605×0.9×3/17/2.02) = 8.439 kJ/molH_2

液体水素タンカー の燃料消費
= 29.71×1000/(11360×0.9/2.02) = 5.870 kJ/molH_2

【計算７】水素圧縮のエクセルギー損失

① 蓄積される圧力エクセルギー

REFPROP より、初期状態（25℃、大気圧）及び段階別圧縮圧力の水素の状態値からエクセルギー値を得た。

P(Mpa)	0.10	20	45	82	70	0.10
Exergy(KJ/mol)	0	13.43	15.83	17.91	17.33	0

プレクールは、25℃と－40℃のエクセルギー差から

-(*R**(233-298.15-LN(233/298.15)))/1000 = 1.87kJ/molH2

ただし *R*（気体定数） = 8.3145 J/Kmol

② 断熱圧縮仕事

断熱圧縮：*PV*^(*C*p/(*C*p-*R*))=一定 及び理想気体を仮定すると、
圧縮仕事は

*W*圧縮 = *C*p**T**((*P*2/*P*1)^(*R*/*C*p)-1)

また、「水素の事典」（水素エネルギー協会編）の圧縮係数より、圧縮圧力範囲の圧縮係数 *Z* を補間（下表）し、

P(Mpa)	*Z*=*PV*/*RT*
0.101～20	1.061259
20～45	1.204848
45～80	1.409055

*W*を求めた（下表）。

P(Mpa)	0.10	20	45	82
圧縮エクセルギー損失 (KJ/mol)		30.87	2.26	1.62
*Z*による補正		32.76	2.73	2.29

Appendix 2　　水素液化システムの各サイクルの設計について

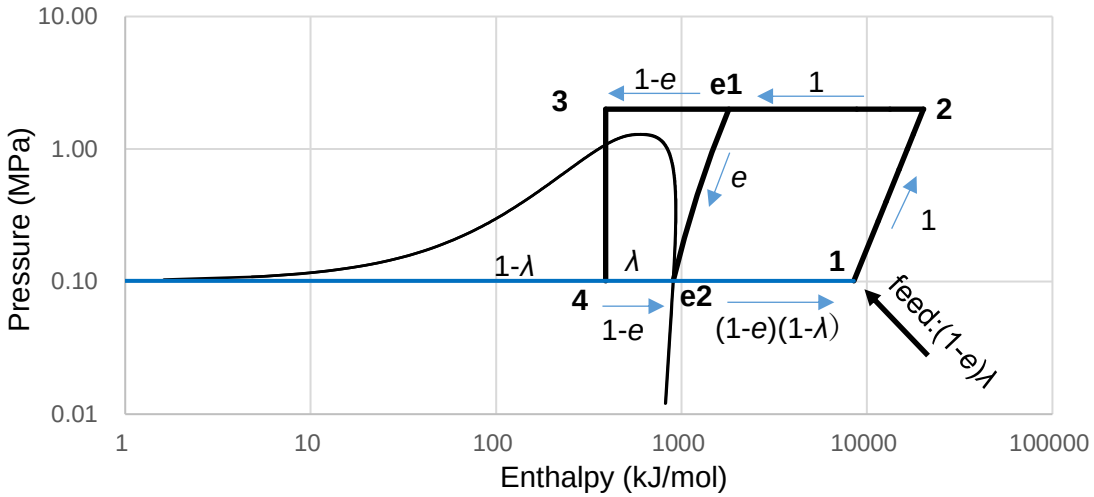


Figure　　*Ph* diagram of hydrogen liquefaction Cycle

水素液化システム中、最低温段の水素液化サイクルにおいては標準状態の気体水素（P=0.101325MPa, T=298.15K）を圧縮する。次にジュールトムソン弁で膨張させて得られる気液 2 相水素を分離して液体水素を得る。気相は冷媒として循環させる。また冷却途中の気体を分流(図中のプロセス e1-e2)し膨張タービンで冷却する。この冷却された気体も冷媒として循環させる。これら冷却されて冷媒として用いる水素の与冷能力が十分で外部からの冷却が不要で、水素のみの循環で液化サイクルとして完結するのがクロウドサイクルである。

ここで与冷（cooling heat source）とは、冷熱を供給することで、冷凍サイクルの中で冷熱を与える、すなわち熱を奪うことを指すが、具体的には熱交換器で他方の流体を冷却することである。一般的な冷凍では蒸発潜熱を利用するが、本システムでは後述するようにそれに限らず顕熱による熱交換も含む。逆に受冷（cooling heat sink）とは、冷熱を需要することで、冷熱を受ける、すなわち熱を与えることで、具体的には熱交換器で他方の流体により冷却することであり、冷熱需要量を他方の流体が供給しなければならない。受冷、与冷のバランスの条件からシステム各部の流体の循環量が決まる。本稿では、与冷にはプラス（+）の符号を、受冷にはマイナス（-）の符号を付す。

本モデルの場合、ジュールトムソン膨張での液化率（λ）が約 0.567 であり、これを前提にクロウドサイクルとなるための最小の分流比率（e）を求めると約 0.875 であった。λ は、一般的に湿り蒸気乾き度を比エンタルピーの比例配分から求めるのと同様に、飽和液、飽和蒸気および 2 相状態のエンタルピーから求める。

e>=0.875 とすると、外部から受冷する必要はなくなるが、1 サイクル循環する流量は多くなる。e=0.875 の場合は約 7 %しか液化されないので、液体水素を 1 モル得るために約

14.1 モルの流体を循環させなければならない。圧縮仕事は流量に比例するのでそれに伴いエクセルギー変化量も増加する。

水素の状態にはオルト水素とパラ水素があり、平衡混合比は温度に従う。298K の気体ではパラ水素比率は 25%（ノルマル水素）だが、液体（大気圧下での沸点である 20.4K 以下）ではほぼ 100%で、オルト水素は数日間かけて自発的に発熱を伴いつつパラ水素に転換し、発熱により液体水素の一部は気化する。気化を防ぐために触媒を用いてオルト水素をパラ水素に転換する必要があるが、その際の発熱を冷却（除熱）することが必要となる。この転換・除熱はジュールトムソン膨張の前に行なう。平衡比率を維持しながら転換すると所要熱交換量が最小になるとされているが、本システムでは上述のように液化サイクル中に冷却された水素気体が混合されているので、循環流体のパラ水素比率と温度に応じた平衡パラ水素比率とを比較し、サイクルのうち前者が後者より高くなっている箇所で転換・除熱を行うとし、所要除熱量を計算する。

予冷（precooling）サイクル：e<0.875 の場合は、水素液化サイクルの外部から受冷する必要がある。ジュールトムソン膨張の入口（図中の箇所 3）として適切な温度まで水素液化サイクルのうち受冷プロセス（図中の 2-3）の水素を冷却その外部サイクルも水素液化サイクルと同様に低温の与冷プロセス（例えば 8-5）と高温の受冷プロセス（例えば 6-7）とを含む。

例えば受冷プロセス 2-3 と与冷プロセス 8-5 の間で熱交換を行うのだが、与冷プロセスの少なくとも一部は受冷プロセスの最低温度よりも低く設定する必要がある。全温度領域で熱交換が行われ、熱の総授受量をバランスさせる必要もあるが、これら条件を満たすことの確認は *Th*（温度-比エンタルピー）図で行う。熱交換が実用的に行われるために最接近箇所（ピンチポイント）での温度差を 2 K 以上取るようにした（巽(2002)）。

なおプロセス 2-3 は常温（298K）より高い温度領域を含むので、+2K の 300K 以上は環境温度の大気または水等によって冷却するものとし、本研究では 300K 以下の流体の冷却に要する冷熱および動力について計算し、考察した。

水素液化の予冷プロセスは他の多くの冷凍とは冷媒の種類やサイクル中の相が異なる。多くの冷凍サイクルではサイクル中の液化サイクルは熱交換における熱の授受量を大きくするため蒸発潜熱と凝縮潜熱を利用する。そのため、*Ts*（温度-比エントロピー）線図及び *Ph*（圧力-比エンタルピー）線図の圧縮プロセス以外の大部分は飽和液曲線及び飽和蒸気曲線の内側に描かれる。しかし水素液化の予冷プロセスにおいては、受冷プロセスの最低温度は極めて低く、これを圧縮-膨張サイクル中の与冷プロセスとすることのできる流体の種類は限られている。本研究のモデルで受冷プロセスの最低温度を 33K と設定したのは、これ以上低くすると同じ圧力で液化してしまうため膨張による液化ができなくなる限界であるためであるが、逆に高くすると液化率が低くなり圧縮動力を発生させるためのエクセルギ

ー損失が過大になる。この受冷プロセスに対応する与冷プロセスは最小温度ギャップを 2K とすると沸点が 31K 以下の物質を冷媒とする必要がある。一般に圧力を下げれば沸点は低下するが、その点を考慮しても条件を満たす冷媒は、知られた物質（PCEH(2007)および NIST REFPROP（2009）で物性を確認可能な物質）の中では、ヘリウム、水素及びネオンのみである。水素よりも沸点の低いヘリウムを水素の沸点以下に冷却することは冷凍段数が増加する等の理由でヘリウムは冷媒としては用いない。したがって本研究では水素及びネオンを冷媒とするサイクルをモデルのケースに含める。これらのサイクルでは高温側の受冷プロセスの最低温度は次段の冷凍サイクルの与冷プロセスの温度で決まる。次段サイクルの冷媒としてはネオンに次いで低い沸点を持つ窒素（P=0.0174MPa で約 65K。これより圧力を下げると状態量が計算できないので下限である。）とする。なお、窒素の次に沸点の低い物質は一酸化炭素であるが、猛毒性等の理由により冷媒の候補とはしない。

水素またはネオンによる冷凍サイクルの受冷プロセス（ネオンの場合 4-5）の最低温度は上記条件での窒素の沸点より 2K 高い 67K 以上とする。ただし与冷サイクルに蒸発潜熱を利用する場合には最低温度を 33K 以下にはできないので、ネオンの前段階の冷凍サイクルとして用いる他はない。蒸発潜熱を用いないならば、クロウドサイクルの気体領域（Ts 図の高温・高エントロピー側。P-h 線図では高エンタルピー側）のように等圧プロセスでの顕熱による熱交換による与冷を行う。

窒素サイクルは受冷プロセスの最低温度（膨張タービン入口）を 113K としても与冷プロセスで蒸発潜熱を広く使えることができる。113K はメタンの大気圧（0.1013MPa）における沸点 111K より 2K 高いこの温度をモデルにおける膨張タービン入口に設定する。こうして窒素サイクルの冷熱源として利用されていない部分が多い LNG(成分の大部分がメタンである天然ガスを液化したもの)冷熱を用いることができるので、窒素サイクルを本研究で評価する対象の最終段階とする。熱効率を評価する指標として LNG による冷熱の要求量を用いる。この量が少ない設計ほど熱効率が高いと言える。また正味圧縮仕事（圧縮仕事 – 膨張仕事）の総量をエクセルギー効率とする。本研究で想定するモデルでは圧縮または膨張仕事はエクセルギー変化量に等しい。

エクセルギー変化$\Delta\ \varepsilon$は

等エントロピー過程（理想的圧縮／膨張タービン）では

$$\Delta\ \varepsilon=\Delta H-T_0\Delta S=\Delta H$$

等エンタルピー過程（理想的膨張弁）では

$$\Delta\ \varepsilon=\Delta H-P_0\Delta V-T_0\Delta S=-P_0\Delta V-T_0\Delta S$$

ただし $T_0\Delta S$= 298K, P_0=0.1013MPa と置いた。

参考文献

PCEH “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook 8th Edition” (2007)

NIST REFPROP ver. 9.1 (2013)

巽　浩之 「ピンチテクノロジー省エネルギー解析の手法と実際」 財団法人省エネルギーセンター (2002)

Appendix 3　Detailed simulation result of the liquefaction model in Chapter 3
第 3 章のシミュレーション結果

Further to the description of the summary of simulation results of the liquefaction system and selected figures of cooling cycles in the third chapter, this section gives total thermal (enthalpy) balance, cumulative required work and numerical data of each cooling cycle.

In order to liquefy hydrogen by cooling in gas refrigeration cycle, gas must be cooled below inversion temperature followed by further cooling by rapid expansion. As in the case with the model applied in this study where liquid hydrogen is produced through Joule-Thomson expansion, hydrogen gas should be cooled as low as the critical temperature (approximately 33K) before expansion, because the Joule-Thomson effect takes place in isenthalpic process (See the central graph in Figure 3.5).

Among pure fluids, only helium, hydrogen or neon could give cooling heat continuously to "cryo-cooling cycle" down to as low temperature as 33K. There are again limited numbers of candidates of pure fluids for refrigerant to cool "pre-cooling cycle", such as argon, carbon-monoxide, oxygen, nitrogen and fluorine. Nitrogen is chosen from the aspect of safety and economy among the candidates. It's to be noted that cooling heat to cool nitrogen cycle is given by LNG vaporization heat from outside the system.

In order to pursue the possibility to reduce the amount of cooling heat from outside (LNG vaporization heat) and the amount of externally supplied work (net work-required), the "negative pressure case" where a part of the nitrogen cycle is in lower pressure than atmospheric pressure was compared with the "positive pressure case" where the lowest pressure point is in atmospheric pressure. As in the Table 3.1, the result suggested that the negative pressure cycle (i) contributes little to the reduction of cooling heat, increase in most cases, (ii) improves work efficiency in the limited area near the upper limit of expander input rate (branch flow rate) "e".

第 3 章においては液化システムモデルのシミュレーション結果概要および各冷凍段のサイクル図の一部を選択して記述した。本項では全体の熱バランス、累積所用仕事及び冷凍各段サイクルの数値を記載する。

気体冷凍法で水素を液化するには、気体を逆転温度以下に冷却した後、気液混合相に向けて急速に膨張させることによってさらに冷却する。本モデルのようにジュールトムソン（JT）効果によりさらに温度を膨張させて液体水素を得ようとする場合には、JT 膨張が等エンタルピー過程なので、膨張前に予め等圧下の熱交換によって概ね臨界温度（約 33K）以下に冷却しておく必要がある（Fig.3.5 の中央の図参照）。

33K までの「極低温域冷凍サイクル」（cryo-cooling）で連続的に冷熱を供給できる純物質は、ヘリウム、水素及びネオンの 3 種に限られる。それら 3 種いずれかの物質の冷凍サイクルに冷熱を供給する「予備冷凍サイクル」（pre-cooling）に用いる純物質の候補もアルゴン、一酸化炭素、酸素、窒素、またはフッ素と限定的であり、その中で安全性及び経済性の観点から工業的に実用可能な物質として窒素が選ばれる。なお、窒素サイクルを冷却する冷熱は LNG を気化する際の冷熱を系外から与えるものとする。

本研究では、極低温域冷凍サイクルの熱交換量及び所要仕事量低減の可能性を追究するため、窒素サイクルの一部を標準大気圧より低い負圧とするケース（negative pressure case）を設け、低圧側を標準大気圧とする正圧ケース（positive pressure case）との比較を行った。結果は、Table 3.1 に示されたように負圧サイクルとした場合、①熱交換量の削減にはほとんど寄与せず、むしろ増加する、②所要仕事は狭い範囲（e が許容範囲上限近くにある場合）で改善される、というものであった。

1. Negative pressure (in nitrogen pre-cooling cycle) case（窒素負圧サイクルケース）

Negative-Pressure Case

H total req. : Cooling Heat by LNG (kJ/molH_2)

e (expander input rate)		0	0.1	0.3	0.5	0.640	0.875
Claude Cycle		-	-	-	-	-	0.0
intermediate refrigerant (IR) in cryo-cooling	H_2	18.0	17.5	16.0	13.3	9.7	0.0
	He	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	0.0
	Ne	32.9	31.5	27.3	19.9	9.7	0.0

Breakdown case : *e*=0.5, IR=H_2	
LNG cooling	5.9
Pre-cooling by N2	3.4
Cryo-cooling	4.1

W cum. : net work-required (kJ/molH_2)

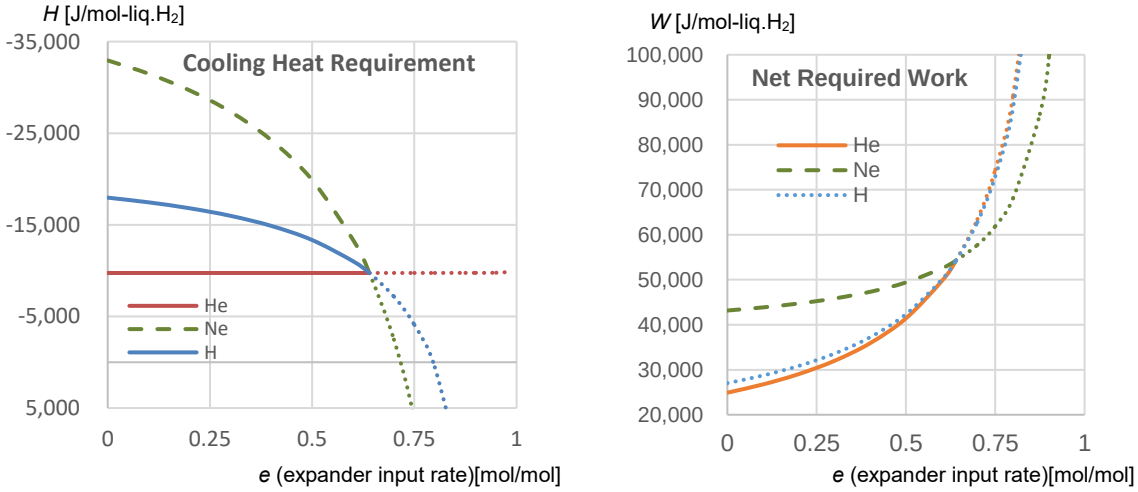
e (expander input rate)		0	0.1	0.3	0.5	0.640	0.875
Claude Cycle		-	-	-	-	-	153.3
intermediate refrigerant (IR) in cryo-cooling	H_2	27.0	28.7	33.6	42.4	54.3	0.0
	He	24.9	26.7	32.0	41.4	54.3	0.0
	Ne	43.2	43.9	45.8	49.4	54.3	0.0
external cooling		ambient, LNG, N_2 and H_2/He/Ne				ambient, LNG and N_2	ambient only

Breakdown case : *e*=0.5, IR=H_2	
H liq cycle Work	39.5
Cryo-cooling cycle Work	0.3
N2 Pre-cooling cycle Work	2.6

"Breakdown" cells indicate cooling heat supplied by each stage of refrigeration to produce one mole of liquid hydrogen (upper table), and net required work, which is equal to exergy consumed, in each stage of refrigeration to produce one mole of liquid hydrogen (lower table) for the case where hydrogen is used as intermediate refrigerant and "*e*" is set at 0.5.

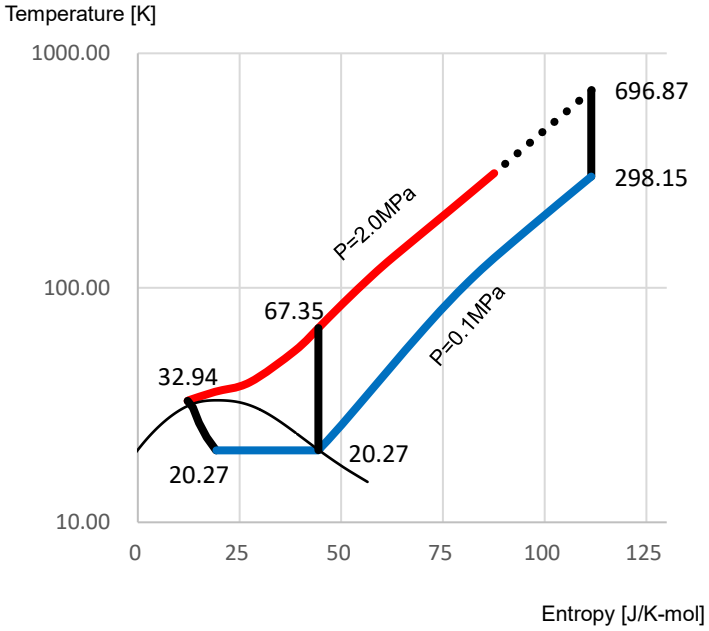
1.1. Total heat balance and Cumulative work required, with respect to intermediate refrigerant (IR) in cryo-cooling

（冷凍段冷媒種毎の全体の熱バランス、累積所用仕事）



The above figures present the heat balance and the cumulative work required for the case of "negative pressure" in nitrogen precooling cycle in contrast to **Fig. 3.7**.

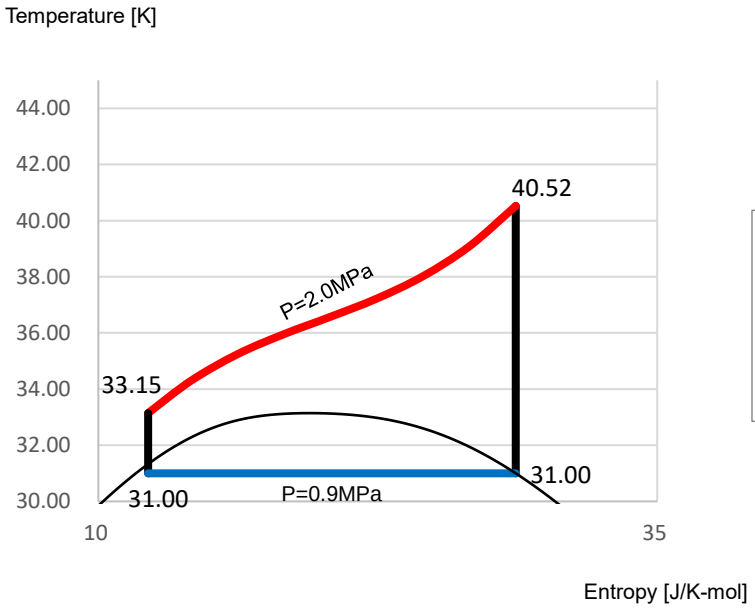
1.2. H liq. Cycle *T-s* diagram（水素液化サイクル）



Temperature is indicated at each corner of the cycle, and pressure in isobaric process is indicated along the isobaric line. Dome shape saturation lines (phase boundary) are also shown.

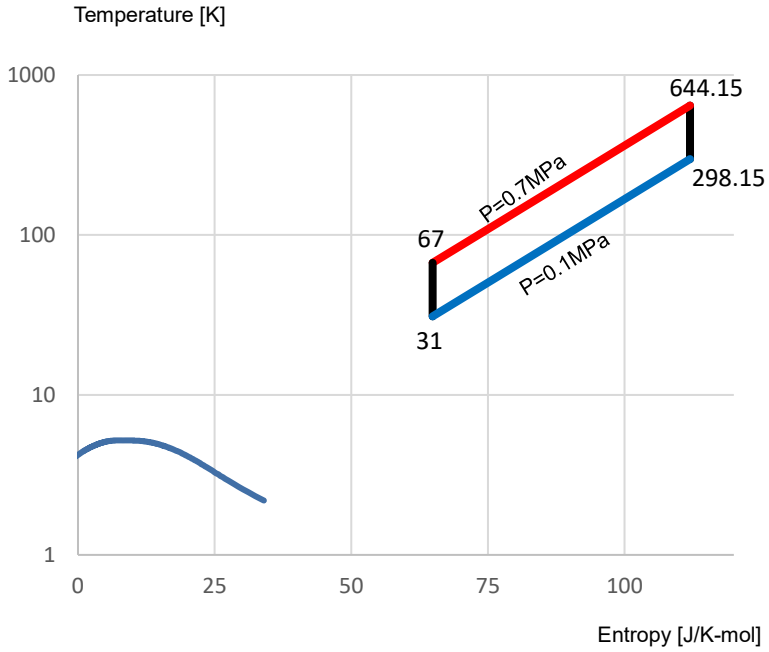
1.3. Cryo-cooling cycle（極低温域冷凍サイクル）

1.3.1. H cryo-cooling cycle *T-s* diagram（水素を冷媒とする場合）



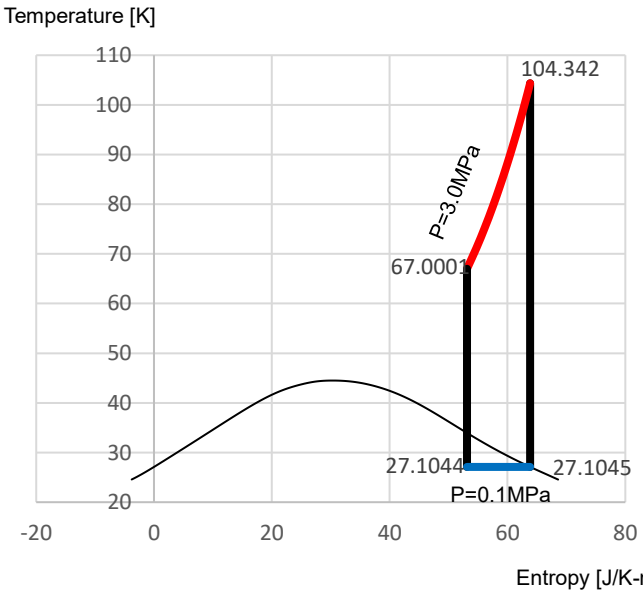
Temperature is indicated at each corner of the cycle, and pressure in isobaric process is indicated along the isobaric line. Dome shape saturation lines (phase boundary) are also shown.

1.3.2. He cryo-cycle *T-s* diagram（ヘリウムを冷媒とする場合）



Temperature is indicated at each corner of the cycle, and pressure in isobaric process is indicated along the isobaric line. Dome shape saturation lines (phase boundary) are also shown.

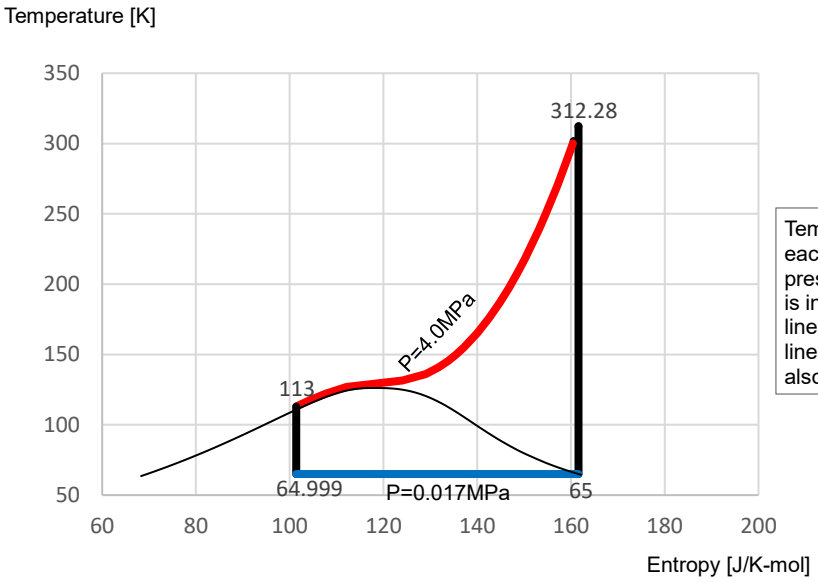
1.3.3. Ne cryo-cycle *T-s* diagram（ネオンを冷媒とする場合）



Temperature is indicated at each corner of the cycle, and pressure in isobaric process is indicated along the isobaric line. Dome shape saturation lines (phase boundary) are also shown.

As is indicated in this graph, neon cycle produces smaller entropy (enthalpy as well) difference compared to other cycles, which leads to lower efficiency than other refrigerants. It is difficult to design a cycle to bring larger entropy or enthalpy difference due to pressure and temperature restrictions.

1.4. N pre-cooling cycle *T-s* diagram（窒素による予備冷凍サイクル）



Temperature is indicated at each corner of the cycle, and pressure in isobaric process is indicated along the isobaric line. Dome shape saturation lines (phase boundary) are also shown.

2. Positive pressure (in nitrogen pre-cooling cycle) case（窒素正圧サイクルケース）

Positive-Pressure Case

H total req. : Cooling Heat by LNG (kJ/molH_2)

e (expander input rate)		0	0.1	0.3	0.5	0.640	0.875
Claude Cycle		-	-	-	-	-	0.0
intermediate refrigerant (IR) in cryo-cooling	H_2	14.7	14.4	13.3	11.4	8.8	0.0
	He	12.6	12.4	11.7	10.5	8.8	0.0
	Ne	25.7	24.7	21.6	16.2	8.8	0.0

Breakdown case : *e*=0.5, IR=H_2	
LNG cooling	5.9
Pre-cooling by N2	2.5
Cryo-cooling	3.0

W cum. : net work-required (kJ/molH_2)

e (expander input rate)		0	0.1	0.3	0.5	0.640	0.875
Claude Cycle		-	-	-	-	-	153.3
intermediate refrigerant (IR) in cryo-cooling	H_2	28.1	29.8	34.4	42.8	54.3	0.0
	He	30.4	31.9	36.1	43.8	54.3	0.0
	Ne	41.1	41.9	44.3	48.5	54.3	0.0
external cooling		ambient, LNG, N_2 and H_2/He/Ne				ambient, LNG and N_2	ambient only

Breakdown case : *e*=0.5, IR=H_2	
H liq cycle Work	39.5
Cryo-cooling cycle Work	0.3
N2 Pre-cooling cycle Work	3.1

"Breakdown" cells indicate cooling heat supplied by each stage of refrigeration to produce one mole of liquid hydrogen (upper table), and net required work, which is equal to exergy consumed, in each stage of refrigeration to produce one mole of liquid hydrogen (lower table) for the case where hydrogen is used as intermediate refrigerant and "*e*" is set at 0.5..

2.1. Total heat balance and Cumulative work required（熱バランス、累積所用仕事）

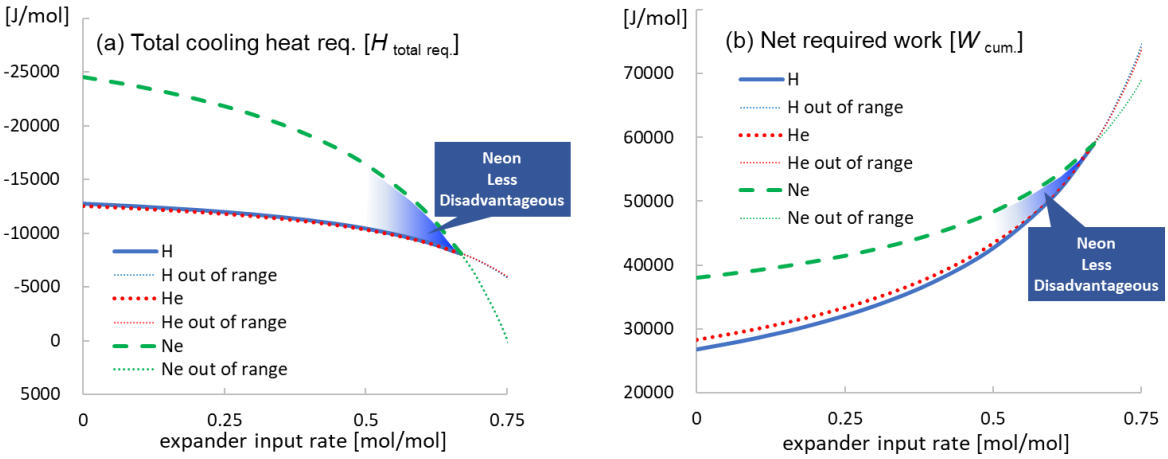
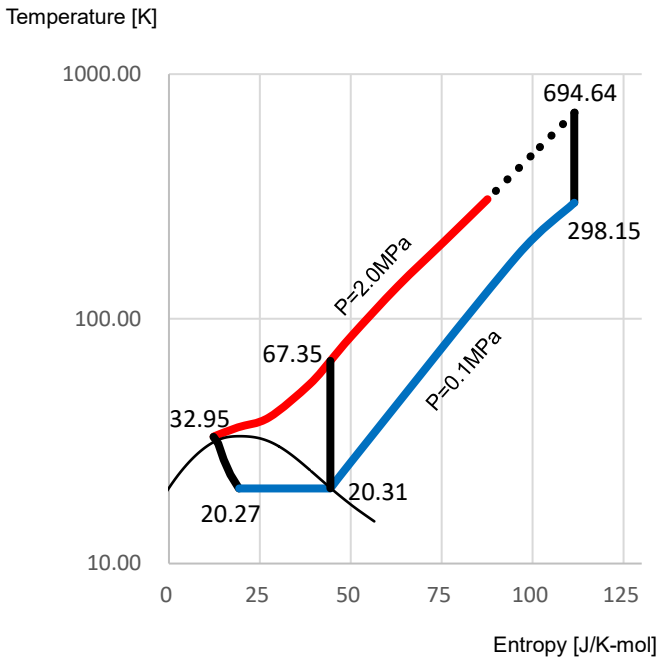


Fig. 3.7 presents the heat balance and the cumulative work required for the case of "positive pressure" in nitrogen precooling cycle.

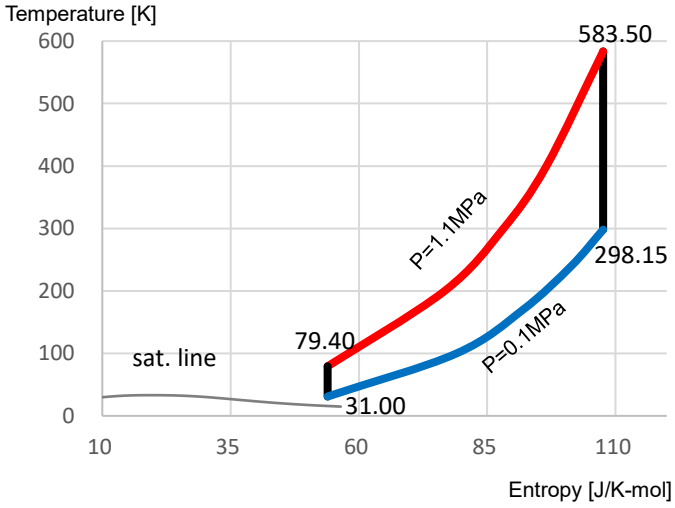
2.2. H liq. Cycle *T-s* diagram（水素液化サイクル）



Temperature is indicated at each corner of the cycle, and pressure in isobaric process is indicated along the isobaric line. Dome shape saturation lines (phase boundary) are also shown.

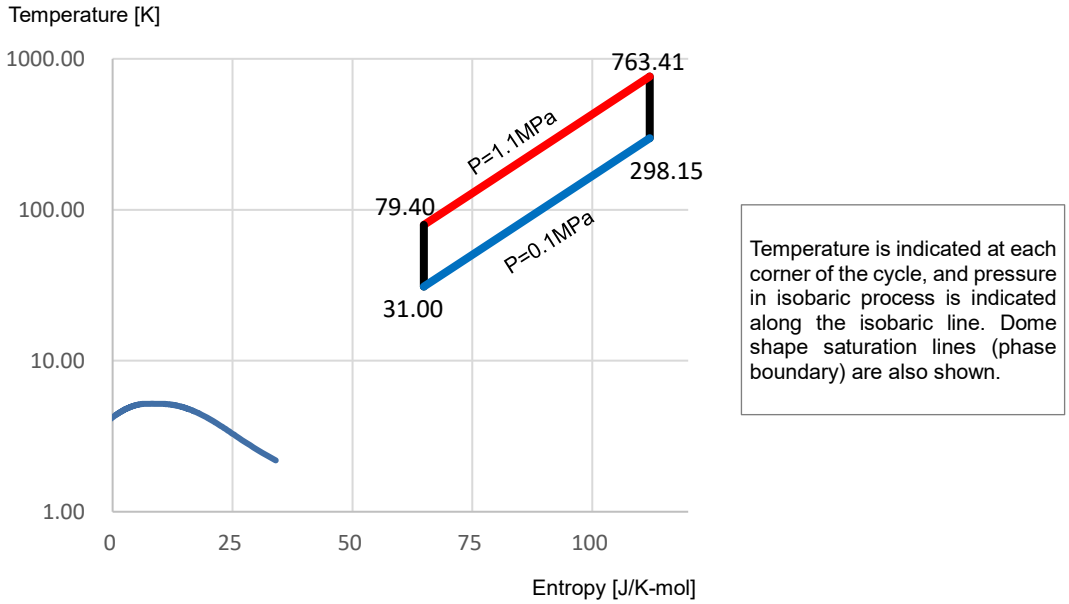
2.3. Cryo-cooling cycle（極低温域冷凍サイクル）

2.3.1. H cryo-cooling cycle *T-s* diagram（水素を冷媒とする場合）

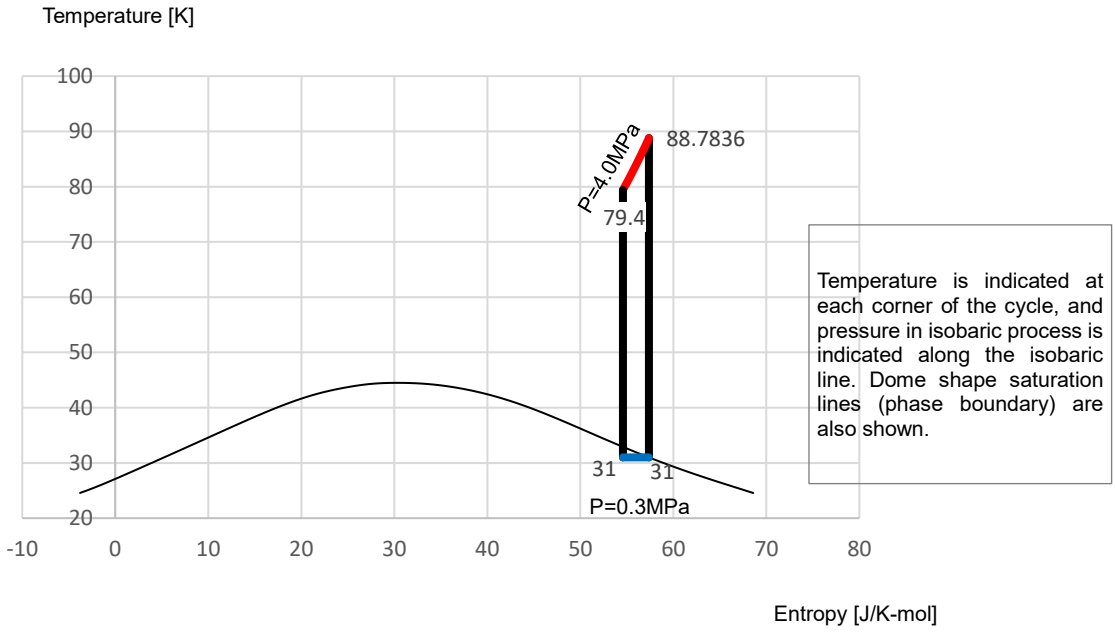


Temperature is indicated at each corner of the cycle, and pressure in isobaric process is indicated along the isobaric line. Dome shape saturation lines (phase boundary) are also shown.

2.3.2. He cryo-cycle *T-s* diagram（ヘリウムを冷媒とする場合）



2.3.3. Ne cryo-cycle *T-s* diagram（ネオンを冷媒とする場合）



As is indicated in this graph, neon cycle produces smaller entropy (enthalpy as well) difference compared to other cycles, which leads to lower efficiency than other refrigerants. It is difficult to design a cycle to bring larger entropy or enthalpy difference due to pressure and temperature restrictions.

2.4. N pre-cooling cycle *T-s* diagram（窒素による予備冷凍サイクル）

