

昭和49年度サンシャイン計画
委託調査研究成果報告書

水素の精製、輸送、貯蔵システム及び
保安技術に関する研究

〔液化過程における微量不純物の
挙動に関する調査研究〕

昭和50年 5 月 28 日

住友重機械工業株式会社

NEDO 図書・資料室



010018253-4

本報告書の内容を公表する際はあらかじめ
工業技術院の許可を受けて下さい。

序

本報告書は、通商産業省工業技術院より委託を受け、サンシャイン計画「水素の精製・輸送・貯蔵システム及び保安技術に関する研究」のうち「液化過程における微量不純物の挙動に関する調査研究」のテーマで、住友重機械工業㈱がまとめたものである。

昭和49年度研究テーマは、以下のようである。

「液化プラント主要構成機器の安全」について

1. 液化機の Key component に及ぼす不純物の影響
2. 特に、不純物（酸化剤、酸素・窒素酸化物など）が低温で固化して、プラント内に蓄積された時の安全性
3. 液体水素中の不純物の monitoring

に関して、広く内外の文献を収集し、特に爆発事故例、基礎実験および理論的解析に関する論文などを調査する。

本研究テーマ担当者は以下の通りである。

住友重機械工業㈱ 平塚研究所 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63-30

T E L 0463(23)1811

所 長	越智 徹
第一研究室室長	菊池一成
第四研究室主任研究員	楠井教氏
第四研究室研究員	青木 薫
第四研究室研究員	小泉達雄

尚、本研究遂行にあたり、工業技術院サンシャイン計画推進本部、工業技術院東京工業試験所、工業技術院公害資源研究所、安全工学協会、横浜国立大学環境科学センター、工業開発研究所から絶大なる御支援、御指導を賜った。

「液化過程における微量不純物の挙動に関する調査研究」

目 次

1. 緒 言	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 水素の一般的性質	2
2. 液化プラントの現状	5
2. 1 液化サイクル	5
2. 1. 1 シンプルリンデサイクル	7
2. 1. 2 ヘリウム冷凍による水素凝縮サイクル	7
2. 1. 3 クロードサイクル	7
2. 1. 4 デュアルプレッシャサイクル	7
2. 1. 5 膨張機を用いたデュアルプレッシャサイクル	12
2. 1. 6 サイクルの比較	12
2. 1. 7 ま と め	12
2. 2 液化サイクルの実用例	15
2. 3 原料水素・精製・貯蔵・配管	24
2. 3. 1 原料水素	24
2. 3. 2 精 製	27
2. 3. 3 貯蔵および配管	31
3. 液化プロセスにおける不純物の影響	39
3. 1 液化サイクルの温度分布と不純物の挙動	39
3. 2 水素－酸素系相平衡	43
3. 3 主要構成機器における危険	46
3. 4 爆発事故例	54
4. 水素－酸素系の反応	68
4. 1 水素－酸素系反応の理論	68
4. 2 低温での水素－酸素系実験	70

5. 微量不純物の分析	80
6. 結 言	83
7. 今後の研究開発計画	85
附 録 - 1. 水素の物性値	88
附 録 - 2. 酸素および酸化剤の物性	112
附 録 - 3. 液体-固体水素混合物 (Slush hydrogen)	116
参考文献	121

1. 緒 言

1. 1 はじめに

近年クリーンエネルギーとして「水素」が脚光をあびてきており、通産省でも「サンシャイン計画」の一環として工業技術院サンシャイン計画推進本部が中心となって「水素の精製・輸送・貯蔵システム及び保安技術に関する研究」を行なうこととなった。本報告書は、住友重機械工業株式会社が昭和49年度にこの研究テーマの一部として「液化過程における微量不純物の挙動に関する調査研究」の項目で調査した結果をまとめたものである。

液体水素または気体水素を二次エネルギーとして使用する時代は、早くても1985年頃と言われている。したがって、現在すぐに大量の水素を使用する機会はないであろうが、宇宙開発用ロケット推進剤として液体水素を利用するなど除々にその使用量は増加していくものと考えられる。特に液体水素を大量に使用する可能性のある分野は航空機用燃料であると言われており、この場合には液体水素の大量製造と使用場所である飛行場1ヶ所で200～2500 TON/日¹⁾の液体水素を使用することが考えられる。

このように大量の水素を使用する場合には、どうしても貯蔵の問題を考えざるを得ない。貯蔵には、気体および液体の2通りの状態にすることが考えられるが、貯蔵量の点などから大量貯蔵の場合には液化する必要があると思われる。米国においても大量の水素を貯蔵するには、液体水素にして貯蔵している。しかし我国においては現在までのところ液体水素の製造、運搬、貯蔵、取扱い技術に関する蓄積は、ごくわずかしかなく早急にこれらの技術の確立をはかる必要がある。液体水素に関する技術は欧米、特に米国のNASAの技術陣により相当高度な点まで確立されている。したがって本報告書は、主として欧米における液化技術の報告、文献を参考にしている。

我国における最大規模の液化機でも、100 L/Hを越えていないため、大容量水素液化機を製作する上で解決しなければならない数々の問題点が存在する。特に重要となるのは、供給水素ガス中の不純物が液化プロセス内で固化付着し、液化能力の低下を引き起こすことおよび、不純物が酸素などの酸化剤の場合に、

水素と酸化剤が反応し爆発する可能性のあることである。現在までの調査では液化機本体内で、水素と酸素が反応し爆発を起こした報告は見あたらない。この理由は、供給水素ガス中の不純物濃度を低くしていることによるものと思われる。したがって本報告書では、液化機の現状、供給水素ガス中の不純物の種類・濃度、その精製法、水素－酸素反応などの文献を調査し、液化プロセスの保安技術上重要となる問題点を抽出することを目的としている。調査した文献類は、1960年以降のものとしそれ以前のは除いた。また研究テーマの性質上、トレーラーなどによる運搬、安全装置、計装類は「液化プロセス」に関連するものとどめた。

1. 2 水素の一般的性質

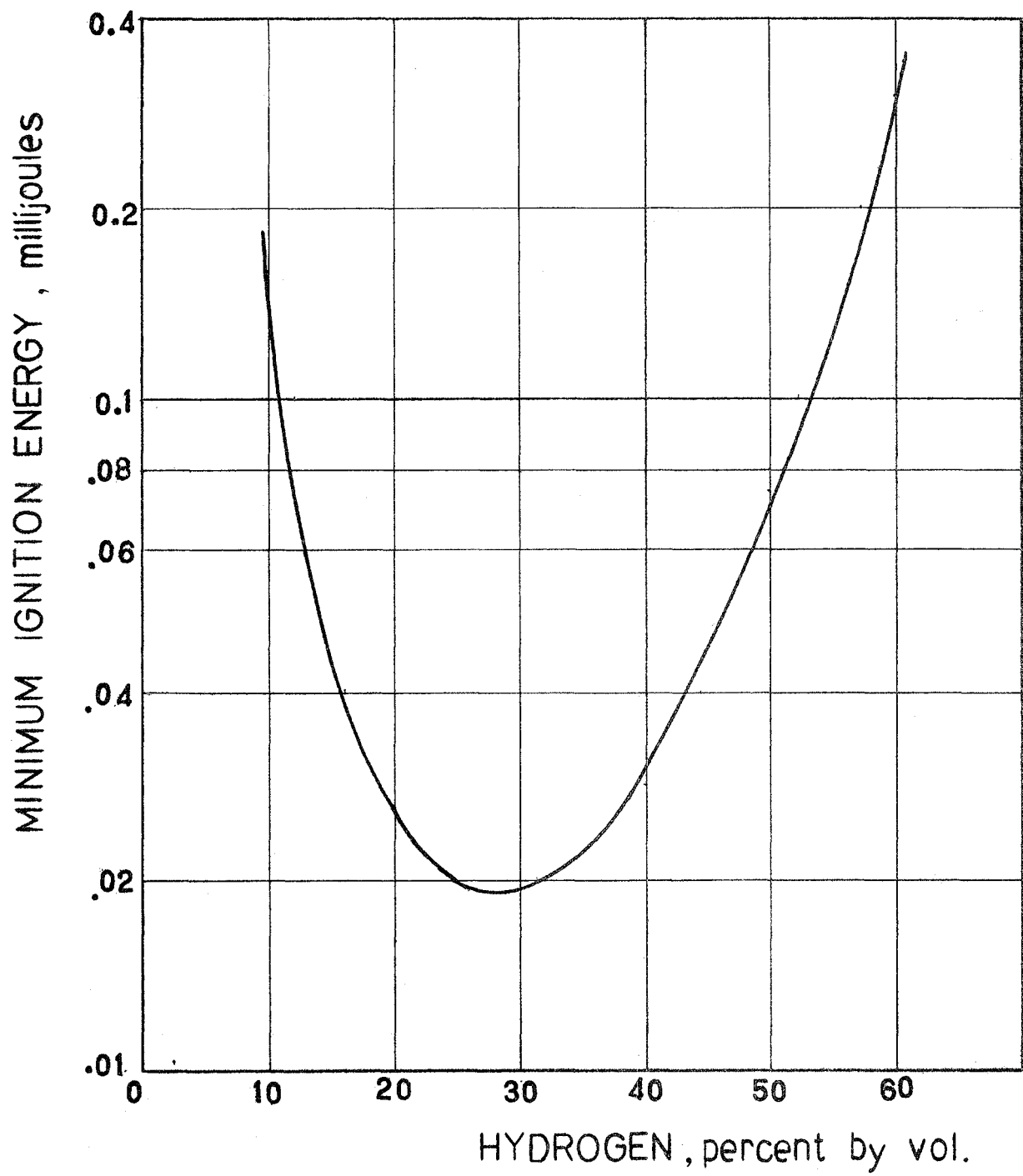
水素は、無色無臭の気体であり、原子のスピン状態によりオルソとパラの2種類が存在する。(液体水素温度ではパラ水素99.8%) 燃焼範囲は他の物質に比べてかなり広く取扱い上注意を必要とする。表 1.¹⁾に水素と他の代表的可燃性ガスの特性を示す。図 1.²⁾は最小発火エネルギーであるが、他の可燃性ガスに比べて約1/10と低い値を示し、発火しやすい。しかし、自然発火温度は比較的高い。水素火炎は輝きを見せず高温であるため危険性が増大する。水素ガスは空気より軽く拡散性が大きいが、蒸発直後の水素ガス(23°K以下)は空気より重いことに留意する必要がある。したがって、液体水素の取扱いについては、米国などの安全基準³⁾は参考になる。我国においては高圧ガス関係の水素取扱い基準は存在するが、液体水素の基準は存在していない。

表 1.1 Physical and Chemical Properties

Property	Fluid		
	Hydrogen H_2	Methane CH_4	Propane C_3H_8
Temperature of liquid* ($^{\circ}K$)	20.27	111.7	230.8
Heat of vaporization* (cal/g mol)	215	1950	4490
Density of liquid* (g/l.)	70.9	425	593
Density ratio (liq*/gas 300 K)	865	650	340
Density of saturated gas* (g/l.)	1.34	1.76	2.1
Diffusion coefficient (cm ² /sec)	0.63	0.2	0.1
Limits of flammability (in air)**	4-75	5.3-15	2.2-9.5
Limits of detonability (in air)**	18-59	6.3-13.5	-----
Ignition temperature ($^{\circ}C$)	585	537	466
Ignition energy (mJ)	0.02	0.45	0.25
Heat of combustion (kcal/mol)	68	213	530
Flame temperature ($^{\circ}C$)	2045	1875	1925
Emissivity of flame	0.10	-----	1.0
Quenching distance (1 kg/cm ³) (cm)	0.06	0.25	0.20
Flame velocity (cm/sec)	270	37	41

* Normal boiling point.

** Per cent by volume.



⊠ 1.1 Minimum ignition energy for hydrogen-air mixtures

2. 液化プラントの現状

近年、宇宙開発関係で、液体水素－液体酸素ロケットエンジンに液体水素が多量に使用されることから、水素の液化に関する研究が発展してきた。

1958年～1965年にかけてNASAのために大型の水素液化機が設置され、現在では液体水素の生産量は、約120 TON/日（液体水素で1680 M³/日）に達している。したがって、本研究の主題である「液化プロセスにおける微量不純物の挙動」を考える際には、まず液化プラントの現状を把握する必要があると思われる。本章では、水素を液化するサイクルの種類とそれらの特徴や応用事例、原料水素の製造方法、液化プロセスにおける原料水素の精製、液体水素の貯蔵および配管類などについて述べる。

2. 1 液化サイクル⁴⁾

ガスを液化するには、そのガスの逆転温度以下に温度を下げる必要がある。特に、ヘリウムガス、水素ガスなどは逆転温度が常温以下にあるので液化しにくいガスである。(表2.1参照)⁵⁾ 水素液化法については種々あるが、ここでは次の5つのサイクルについて述べる。

- (1) シンプルリンデサイクル
- (2) ヘリウム冷凍による水素凝縮サイクル
- (3) クロードサイクル
- (4) デュアル・プレッシャサイクル
- (5) 膨張機を用いたデュアル・プレッシャサイクル

それぞれのサイクルを比較するのに便利のため次の条件を仮定した。

- (1) 周囲からの熱侵入は考えない。
- (2) 膨張エンジンの効率を $\eta = 80\%$ とする。
- (3) 熱交換器の高温端での温度差を $\Delta T = 1^\circ\text{K}$ とする。
- (4) オルソ－パラの変換は予冷槽と液溜に限定する。
- (5) サイクルを比較するための基準として、製造に要する液体の単位体積に対する圧縮仕事を用いた。

表 2.1 Maximum inversion temperature

Gas	Maximum inversion temperature	
	$^{\circ}\text{K}$	$^{\circ}\text{C}$
Carbon dioxide	1500	1226.9
Oxygen	761.1	488.0
Argon	722.2	449.0
Nitrogen	622.2	349.0
Air	602.8	329.6
Neon	250	-23.2
Hydrogen	202.2	-70.9
Helium	40.0	-233.2

2. 1. 1 シンプル・リンデサイクル (図 2. 1)

今日、最も多く用いられているサイクルで、水素ガスを圧縮機で高圧に昇圧し、予冷を液体窒素で行ない、熱交換器で冷却した後、最後に J-T 弁 (自由膨張弁) で断熱自由膨張させ液化する方法である。未液化ガスは高圧の流入水素ガスを冷却しながら昇温し、常温となって装置から出ていく。図 2. 1 からわかるように、入口圧力が大きくなるにつれて仕事は減少し、また予冷温度が低ければ仕事は少なくてすむ。なお、予冷温度 65°K は、液体窒素を減圧して得られる温度である。

2. 1. 2 ヘリウム冷凍による水素凝縮サイクル (図 2. 2)

ヘリウムガスを冷媒にし、水素を凝縮液化するサイクルである。予冷には液体窒素を使用する。ヘリウムガス圧を 10 Kg/cm^2 、 15 Kg/cm^2 、 20 Kg/cm^2 として性能曲線を求めた。図 2. 2 からわかるように、水素ガス圧力が $3\text{ Kg/cm}^2 \sim 10\text{ Kg/cm}^2$ の範囲では、ほとんど仕事に変化がないことが注目される。一方、他のサイクルではパラ水素を得るために $20 \sim 25\%$ の仕事の増加があるが、このサイクルでは約 50% 必要になっている。このサイクルの特徴は、水素を低圧で液化することができるため非常に安全であることである。なお、このサイクルでは、ヘリウム系と水素系とのガス置換には十分注意する必要がある。

2. 1. 3 クロード・サイクル (図 2. 3)

水素ガスを直接、膨張エンジンの中に入れて行なうサイクルである。シンプルリンデサイクルと同じように、流入ガスは液体窒素で冷却され、膨張エンジンを通り、熱交換器 III (H・E III) でさらに冷却され、J-T 弁により液化される。図 2. 3 は、エンジン入口温度を $50^{\circ}\text{K} \sim 80^{\circ}\text{K}$ まで 5°K 毎にとり、横軸にエンジン入口圧力をパラメーターにした仕事を示す。 65°K の温度は、液体窒素を減圧することにより得られるが、 65°K 以下の温度を得るには、予冷槽とエンジン入口の間に熱交換器を設けなければならない。

2. 1. 4 デュアル・プレツシヤサイクル (図 2. 4)

シンプル・リンデサイクルの変形であり、J-T 弁を 2 個持っているサイクルで圧力を 2 段にわたって落としているサイクルである。空気液化を行う場合

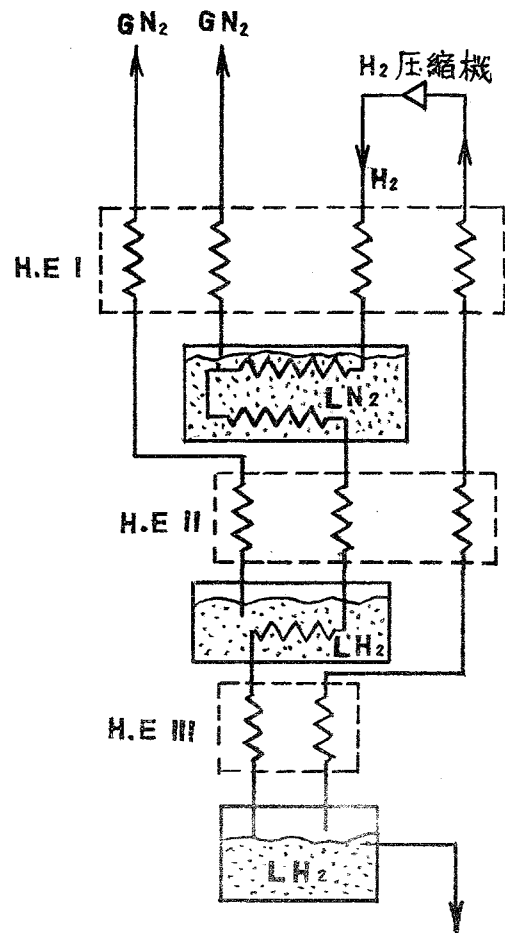
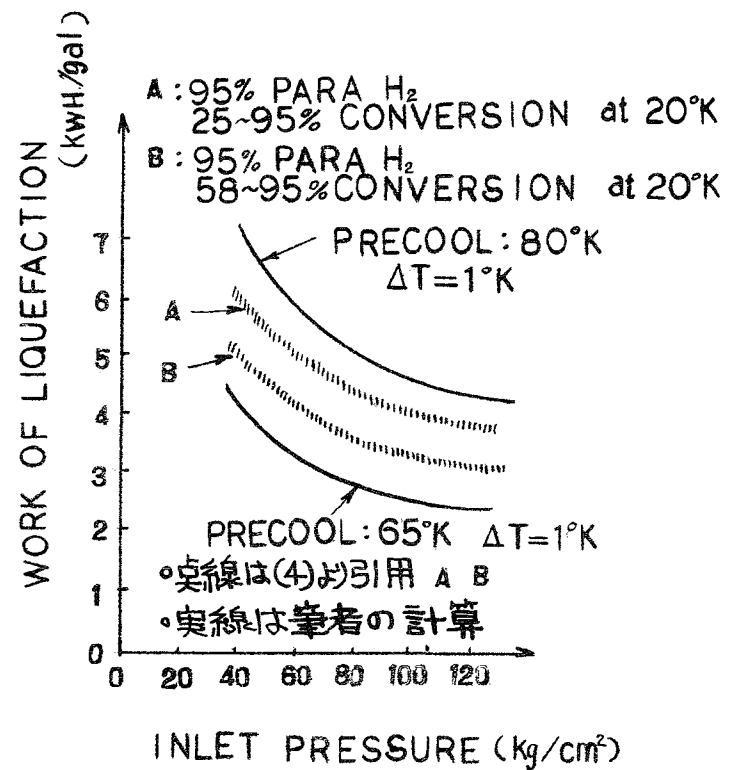


図 2.1 シンプルリンデサイクル
Simple Linde cycle



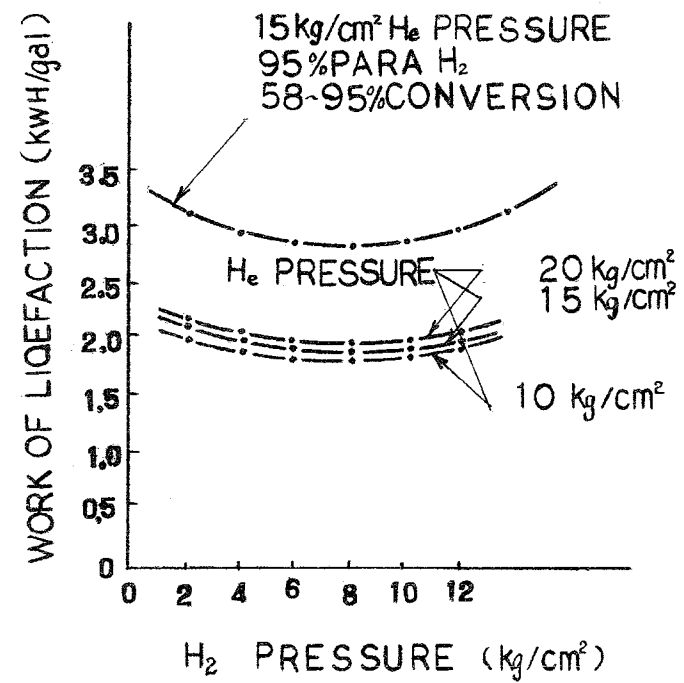
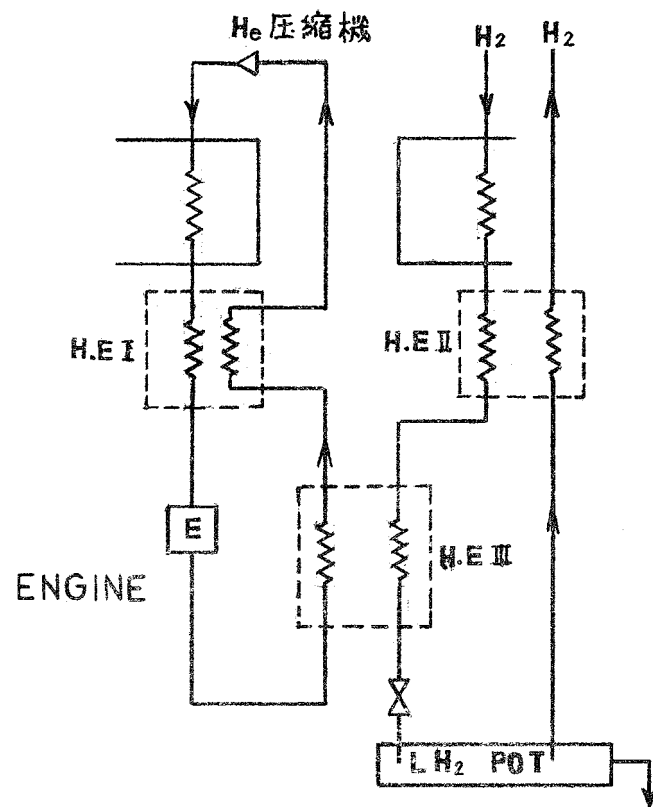


図 2.2 ヘリウム-水素凝縮サイクル
Helium-hydrogen condensing cycle

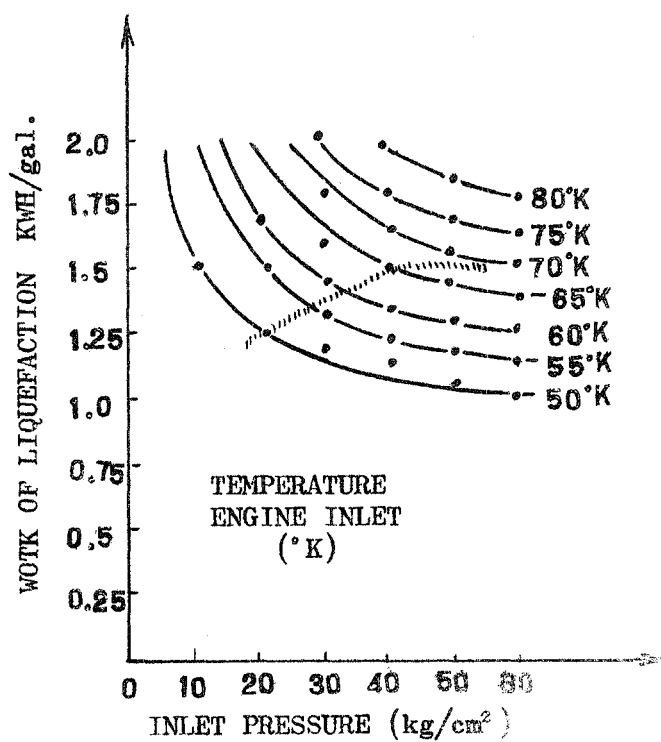
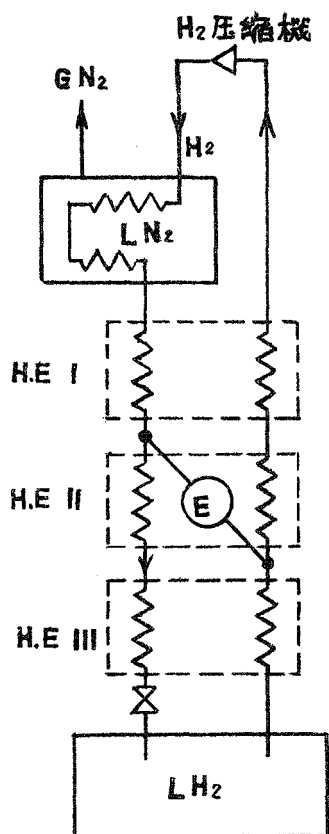


図 2.3 クラウドサイクル
Claude-cycle

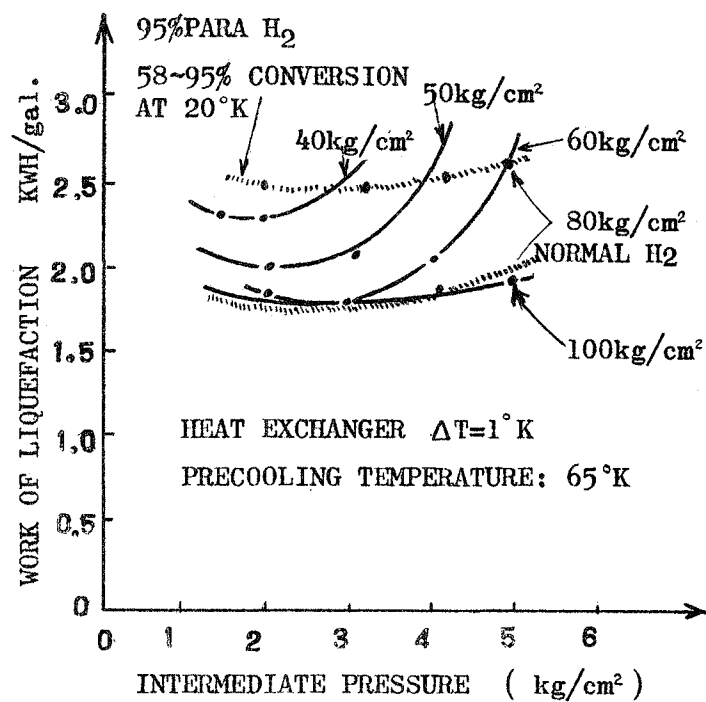
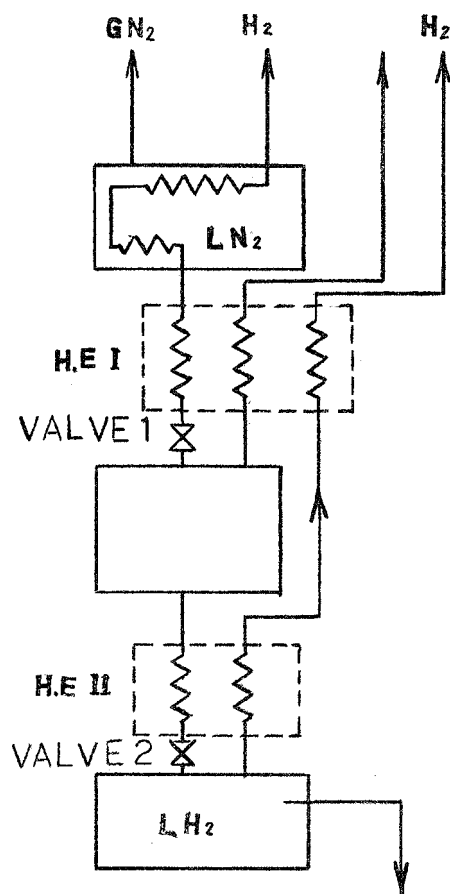


図 2.4 デュアルプレッシャ サイクル
Dual pressure cycle

は熱交換器Ⅱは用いないが、水素液化の場合は熱交換器を設ける必要があり、図からわかるように、液化に要する最少仕事は中間圧力が入口圧力の $1/2$ のときであり、中間圧力が入口圧力に近づくにつれて、急速に増加している。入口圧力が 100 Kg/cm^2 、 80 Kg/cm^2 においては、液化仕事がほぼ一定の中間圧力の範囲がある。またパラ水素を得るには他のサイクルより 25% 多くの仕事量を必要とする。点線部は入口圧力 80 Kg/cm^2 で、パラ水素とノーマル水素の性能曲線である。

2. 1. 5 膨張機を用いたデュアル・プレッシャサイクル (図2. 5)

デュアル・プレッシャサイクルのうち、第1段のバルブの代りに膨張エンジンを用いるサイクルである。ガスの流れは、デュアル・タイプとまったく同じである。デュアル・タイプとの性能の相違は、エンジンに多くの冷凍量が必要なことであるが、これが液化量を増やし、液化に要する仕事が少なくてすむ原因となっている。エンジン入口温度が 30°K 、 40°K 、 48°K 、である性能曲線が図2. 5に示してある。入口圧力はすべて 100 Kg/cm^2 である。図からわかるように最少仕事は中間圧力が 30 Kg/cm^2 のところである。

2. 1. 6 サイクルの比較 (図2. 6)

図2. 6 に 95% のパラ水素を得るのに要する仕事と入口圧力をパラメータにして、各サイクルの特性曲線を求めた。もちろんこの図には冷媒を得る仕事も含まれている。この図は一応熱力学的考察より比較したものであるが、実際には、initial cost、装置の確実性、簡単さ、maintenance cost の面からどのサイクルにするか考えなければならない。

2. 1. 7 ま と め

シンプル・リンデサイクルは圧縮機のみが、液化機の可動部分であり、水素ガスの純度が高ければ長時間運転ができる。ただし、高圧水素を取扱う点が問題である。特に材料、シール技術が重要となる。普通予冷には液体窒素を使用し液化率は 15% 位であるが、さらに液体窒素を減圧 (65°K) すると液化率は 20% 程度まで上昇する。しかし、シンプル・リンデサイクル自体は液体水素 1 l を製造するのに必要な消費動力は図2. 6から他のサイクルより高い

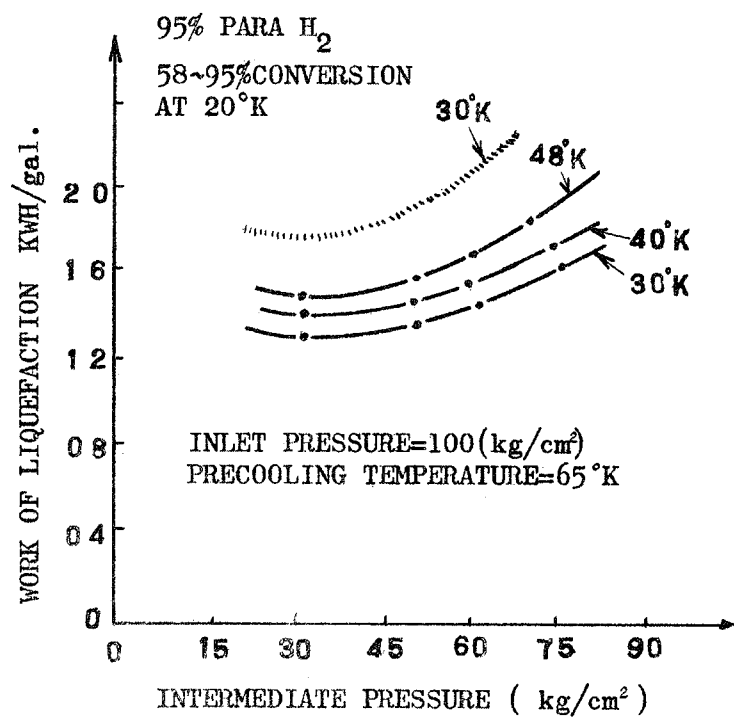
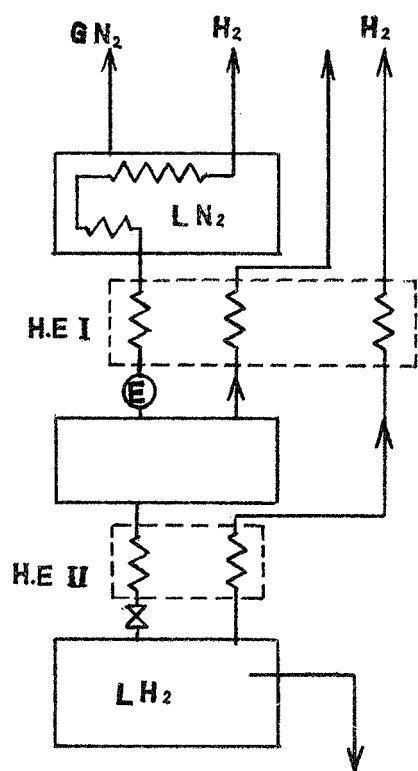


図 2.5 膨張エンジンを用いた Dual pressure cycle
Dual pressure cycle with expander

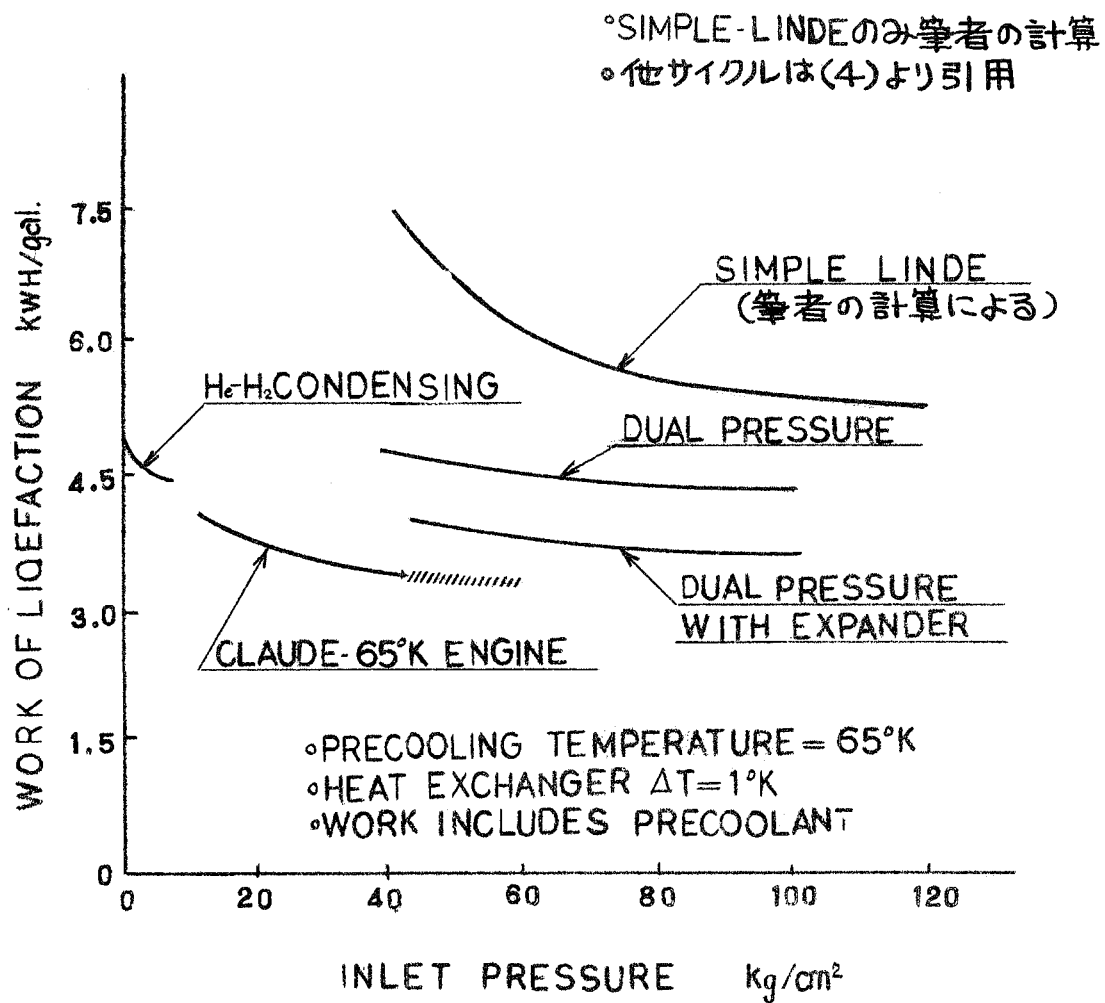


図 2.6 サイクルの比較

Comparison of the hydrogen liquefaction cycles

値を示していることがわかる。クロードサイクルの消費動力は約 3.8 KWH/gal (約 1 KWH/l) と他のサイクルに比較して低い。しかし可動部分のある圧縮機とレシプロまたはタービン式膨張機を使用するので構造がやや複雑になる。消費動力が低いので大型機はほとんどこの型式のようである。図 2. 5 の膨張機を用いたデュアル・プレッシャサイクルはクロードサイクルの変形であり、J-T 弁をシリーズに 2 段に分けて使い液化率を多くする方式である。ヘリウム冷凍による水素凝縮サイクルは、低圧水素をヘリウム冷凍機により作った低温ヘリウムガスで冷却凝縮するため、高圧水素を用いない点とヘリウム冷凍のため安全性は高いが消費動力が比較的高い。以上の事柄をまとめると表 2. 2⁶⁾ の如くなる。また表 2. 3⁷⁾ に現存する大型液化機を示す。

2. 2 液化サイクルの実用例

前節で水素液化サイクルについての種類と特徴が述べられたので、本節では最も簡単なサイクルであるシンプル・リンデサイクルの実用例を掲げる。一般に、水素液化機ではオルソ・パラ変換器を備えており、パラ水素を得ているので、まず簡単に、オルソ・パラ変換について述べる。水素分子の中で原子の核スピンの向きが平行のときオルソ (ortho)、逆平行のときパラ (para) といっている。オルソとパラ水素の組成比は温度のみの関数で、常温ではオルソ 75%、パラ 25% で普通ノーマル水素と呼んでいる。また、液体窒素温度では、オルソ 50%、パラ 50%、20.4°K ではオルソ 0.2%、パラ 99.8% である。図 2. 7 に H₂ のオルソ・パラの組成比を示す。液体水素の物性値、たとえば、蒸気圧、比重はオルソ、パラ組成によりわずかに変化するのみであるが、オルソとパラ水素のエネルギー状態が異なるため、比熱には差が大きく現われている。この状態を図 2. 8 に示す。ノーマル水素をそのまま液化すると、パラ水素 99.8% となるために、オルソがパラに変換することになる。この変換は、エネルギーが低い状態になるため発熱であり、液体水素が一部蒸発してしまうので液化効率が悪い。したがって、液化時に触媒を用いてオルソ・パラ変換を行なっている。この触媒としては、常磁性体がよく使われ、たと

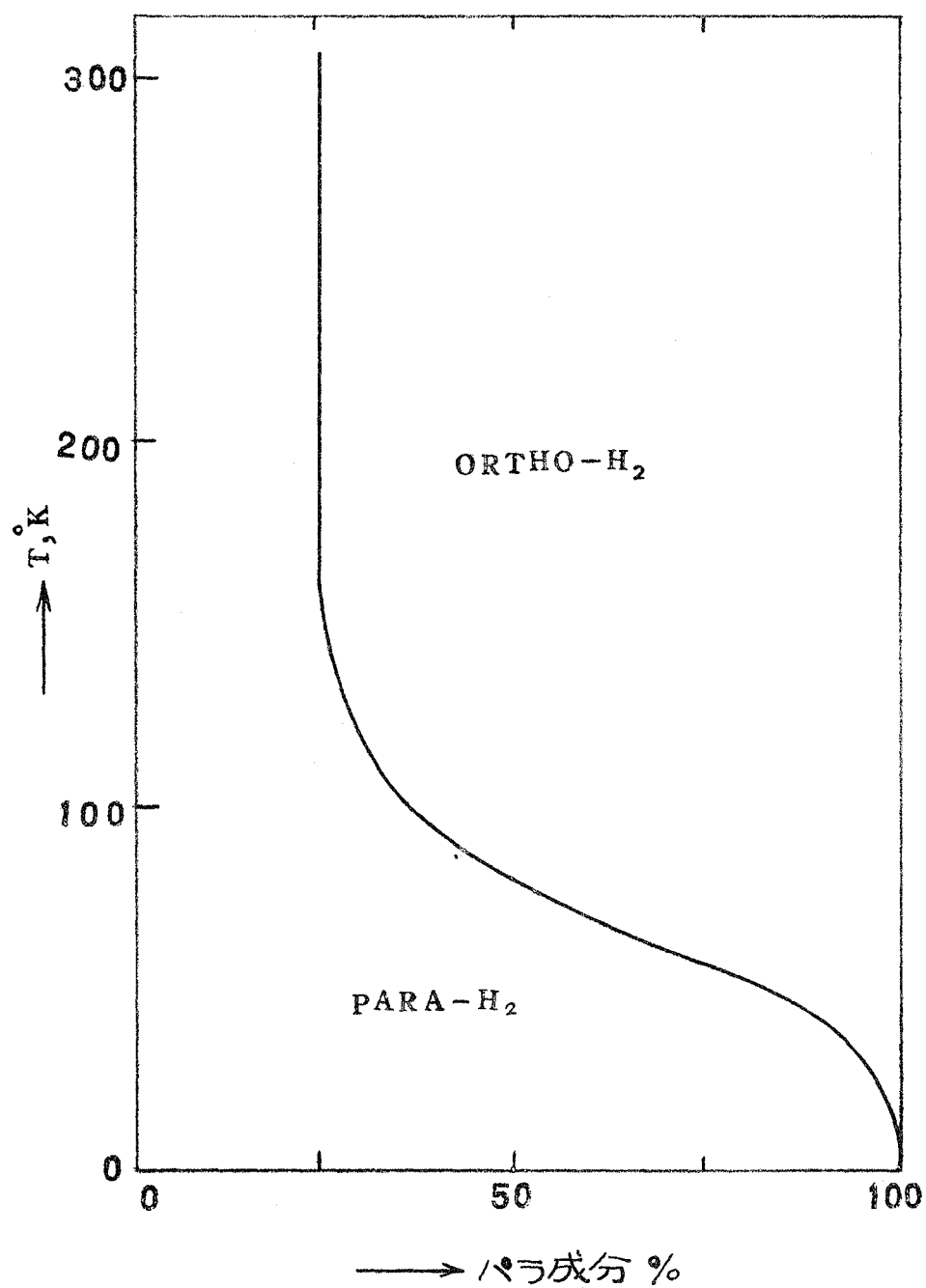
表 2. 2 各種サイクルの仕様

	シンプレリンデ方式	クロード方式	He 冷凍式
現有機最大液化能力	200~300 ℓ /H	60 TON/日 (約30 M^3 /H)	800 ℓ /H (実働機 500 ℓ /H)
消費動力	11~15 KWH/gal (3~4 KWH/ ℓ) 但し5 ℓ /Hの液化機の値	約5.3 KWH/gal (1.4 KWH/ ℓ) O_2 プラントを含む	
(注) 理論最小消費動力は 0.87 KWH/gal (0.23 KWH/ ℓ) ⁶⁾ である。			
供給ガス圧	150 Kg/ cm^2	12~20 Kg/ cm^2	H_2 ; 10~20 Kg/ cm^2 He ; 0.1~0.2 Kg/ cm^2
特徴	・供給水素ガス純度が高ければ長時間運転可能 ・高圧ガスを取り扱うので材料・シール技術等が重要 ・消費動力が高い	・圧縮機、膨張機を用いるので構造が複雑 ・消費動力は低い	・高圧水素を使用しないので比較的安全 ・消費動力がやや高い ・H_2 ガスの他に He ガスが必要とする。

表 2.3 世界における大型水素液化機の主要諸元

*) アメリカ空軍所有

Company	Air Products and Chemicals (U.S.A)	L'Air Liquide (FRANCE)	L'Air Liquide (FRANCE)	Air Products*) and Chemicals (U.S.A)	Union Carbide Linde (U.S.A)
Location	New Orleans Louisiana	Le Blanc-Mesuil Seine	France Marais Nord	West Palm Beach, Florida	Sacramento California
Plant Capacity (ton/day)	30	0.168	0.84	30	60
Year on Stream	1965	1964	1966	1958	—
Source of H ₂	Natural Gas Steam Reforming	Cracked NH ₃ & Cylinders	Coke Oven Gas	Partial Oxidations of Fuel Oil Natural gas	Natural Gas Steam Reforming
Purification methods	Partial Condensations Adsorption	Low Temperature Adsorption	Low & High Temperature Adsorption	Adsorption	MEA Scrubbing Absorption & Adsorption
Compressors	Reciprocating (N ₂ & H ₂)	Reciprocating	Reciprocating	Reciprocating (N ₂ & H ₂)	N ₂ -Centrifugal N ₂ -Reciprocating H ₂ -Reciprocating
Refrigeration	Reciprocating Expander (N ₂ & H ₂)	J-T Expansion (H ₂) LN ₂ from Outside	Turbo Expander (H ₂) Reciprocating Expander (H ₂ & N ₂)	Turbo Expander (H ₂) Reciprocating Expander (N ₂)	Turbo Expander & J-T Expansion
Ortho-Para Conversion	Temperature Levels 7 Catalyst	Temperature Levels 2 Catalyst Iron Oxide	Temperature Levels 7 Catalyst Iron Oxide	Temperature Levels 5 Catalyst Iron Oxide	Houdri Catalyst to 95% Para
Cold Box Insulation	Proprietary and Evacuated Perlite	Vacuum	Perlite and Vacuum	Rockwool & Perlite	Perlite and H ₂ Gas
Storage Capacity (m ³)	3,780	10	50	75	3,000
Distribution	Rail Roadcars Barges Trailers	Trailers	Trailers	Trailers	Trailers and Tankcar



⊠ 2.7 H₂の平衡オルソ・パラ組成

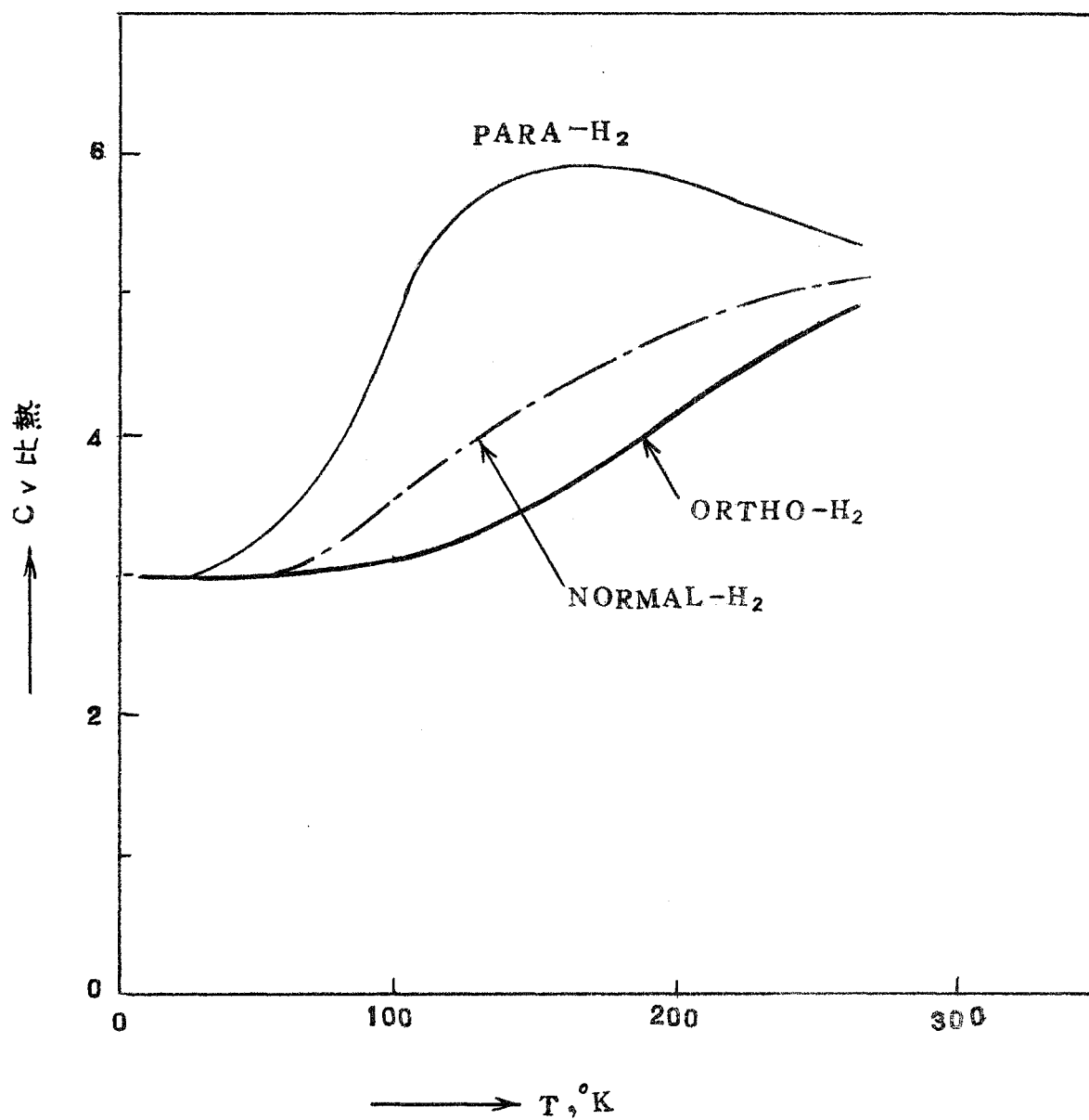


図 2.8 H_2 の比熱の温度変化

えば、水酸化第 2 鉄、酸化クロムがよいとされている。実際の液化プラントでは、少なくとも 95% 以上のパラ水素を生成している。

次に、液化装置の実用例として、まず、イギリスのオックスフォード大学の CLARENDON LABORATORY で、31 ℓ/H の液化機を製作した例がある。⁸⁾ これは、作動圧力 68 Kg/cm^2 で、予冷として液体窒素 (77°K、64°K) を使用している。この液化プロセスの FLOW DIAGRAM を図 2. 9 に示す。ガスホルダーから送られた供給水素は、圧縮機で加圧された後、精製器で精製される。水と油の滴は、granite chips が充填している塔で除去され、油および水の蒸気は、16/32 mesh の活性アルミナで、酸素は Deoxo 触媒でそれぞれ除去される。さらに、水素ガスは、液体窒素で 77°K に冷却され、活性炭で純化される。そして、水素ガスの 20% は、64°K の減圧液体窒素により、さらに冷却される。残りの 80% は、2 方向に分かれ熱交換器 Q 1、Q 2 でそれぞれ冷却される。熱交換器 Q 3 で最終的に冷却後、J-T 弁で液化する。なお 64°K でも活性炭により供給水素ガスの精製は行なわれている。液体窒素の量や膨張弁などは、自動制御されており、液化効率を一定に保つことができる。この液化機の諸性能を表 2. 4 に示す。

一般に、液化機の運転に際しては、水素の化学的性質、液体から気体への急激な圧力上昇、液化機と高圧ガスの結合状態などによる突発的な事故が発生しても、被害が最小であるように設計されねばならない。

装置のレイアウトを図 2. 10 に示す。この装置では、操作ミスや機械的な欠陥による急激な圧力上昇に対しては安全弁を設け、高圧での系の機械的安全性については、2 回の水圧テストが行なわれている。特に、配管は、使用圧力の 5 倍の圧力をかけてチェックしている。また、水素の化学的性質による爆発に対しては、燃焼混合物の生成をさけるために、運転前と運転中に、気体不純物の monitoring、換気などに注意している。そして、運転操作は、装置より離れた所で、慎重に行なっている。

次に、イギリスで液体水素 - 液体酸素 ロケット 実験用に設置した 100 ℓ/H (約 0.17 TON/日) の能力を持つ水素液化機について述べる。⁹⁾ この液化機

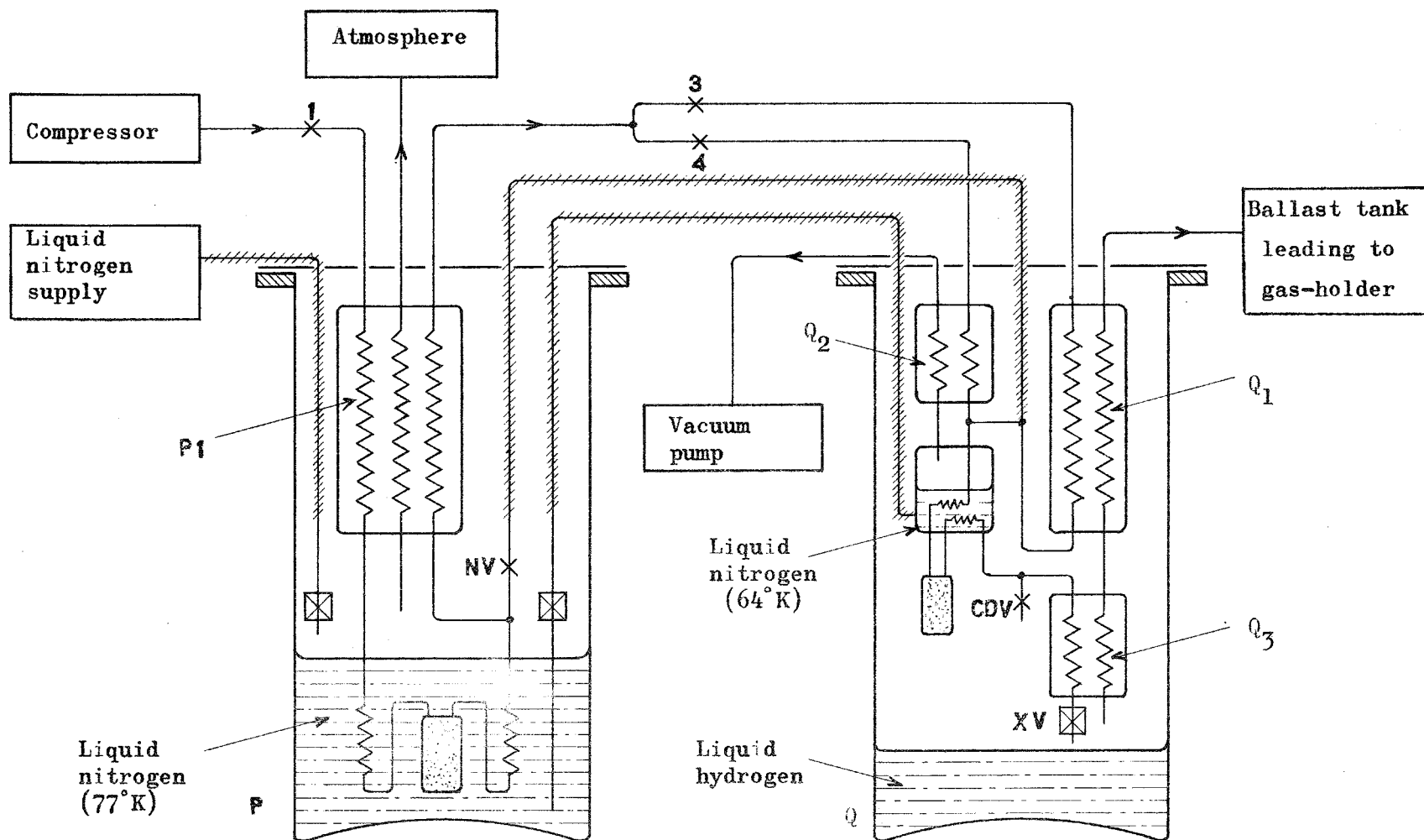
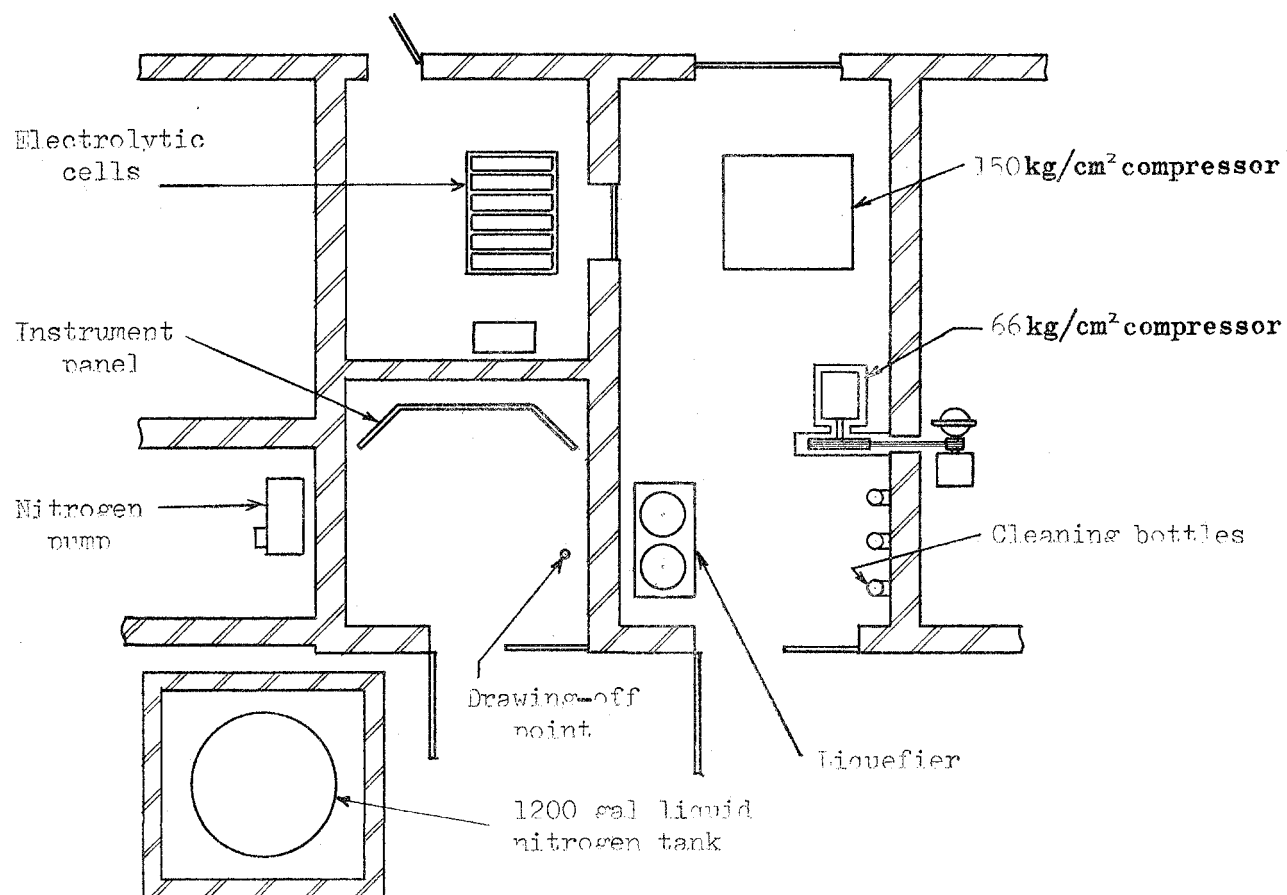


图 2.9 Flow diagram

表 2. 4 3 1 ℓ /H 液化機 の性能

Liquefaction rate (internal)	3 1 ℓ /H
Pressure before expansion	5 2 atm (Pre-cooling temp. 6 3 °K mean)
Compressor output	1 2 5 M ³ /H
Liquefaction efficiency Corresponding to yield of 3 1 ℓ /H at 15 °C out- side temperature	0.2 0 4
Liquefaction efficiency calculated from enthalpy data for 6 3 °K and 5 2 atm	0.2 1 4
Liquid nitrogen consumption	1.2 ℓ / ℓ LH ₂



⊗ 2.10 Plan view of layout

では、液化後にオルソ・パラ変換を行っており、触媒として20～30 meshの水酸化第2鉄を使用している。最終的には、85～90%のパラ水素が得られるが、ノーマル液体水素で100 L/Hの液化能力が、85～90%のパラ水素で70 L/Hと低下している。この液化プロセスに用いた原料水素は、電解水素である。圧縮機は、4段圧縮コンプレッサーを使用し、水素ガスは1段圧縮したのち、オイル・フィルター、D E O X O精製器、モレキュラーシーブによって純化され、再び圧縮機で加圧され、オイル分離器、エアゾール・フィルター、モレキュラーシーブ（常温と77°K）の各精製器によって純化されて、液化機本体に入る。液化機本体の概念図を図2.11に示す。水素は熱交換器1、2で冷却され、最終熱交換器3を経て、J-T弁で液化され、オルソ・パラ交換器により85～90%のパラ液体水素となる。なお、原料水素中の酸素不純物は、0.5 v.p.m以下にして使用している。この液化機の性能を表2.5に示す。運転操作中の安全については前例と同じであり、爆発事故による被害を最小にするために、最大限の準備がなされている。特に、運転中危険状態が発生すると、パネルに信号が表われ、たとえば、圧縮機の停止、高圧ガスのバイパスなどの手段が直ちに行なえるように設備されている。

2.3 原料水素・精製・貯蔵・配管

液化プロセスにおいて、供給ガス（ここでは、原料水素）の微量不純物が、液化機に重大な影響を及ぼすことが予想される。したがって、供給ガスの純度（これは、製造法により異なる）が高いものを選び、液化する前の段階での精製により、不純物を取り除かねばならない。この節では、供給ガスの不純物、特に、各製造法による供給ガスの純度の比較と精製方法及び貯蔵、配管について述べる。

2.3.1 原料水素

液体水素を生成するための水素ガスは、いくつかの工業的製造方法から得られるし、化学プラントの副産物としての水素ガス製造もある。いずれの方法による原料水素を選択するかは、経済的な問題（たとえば、原料コスト、水素の

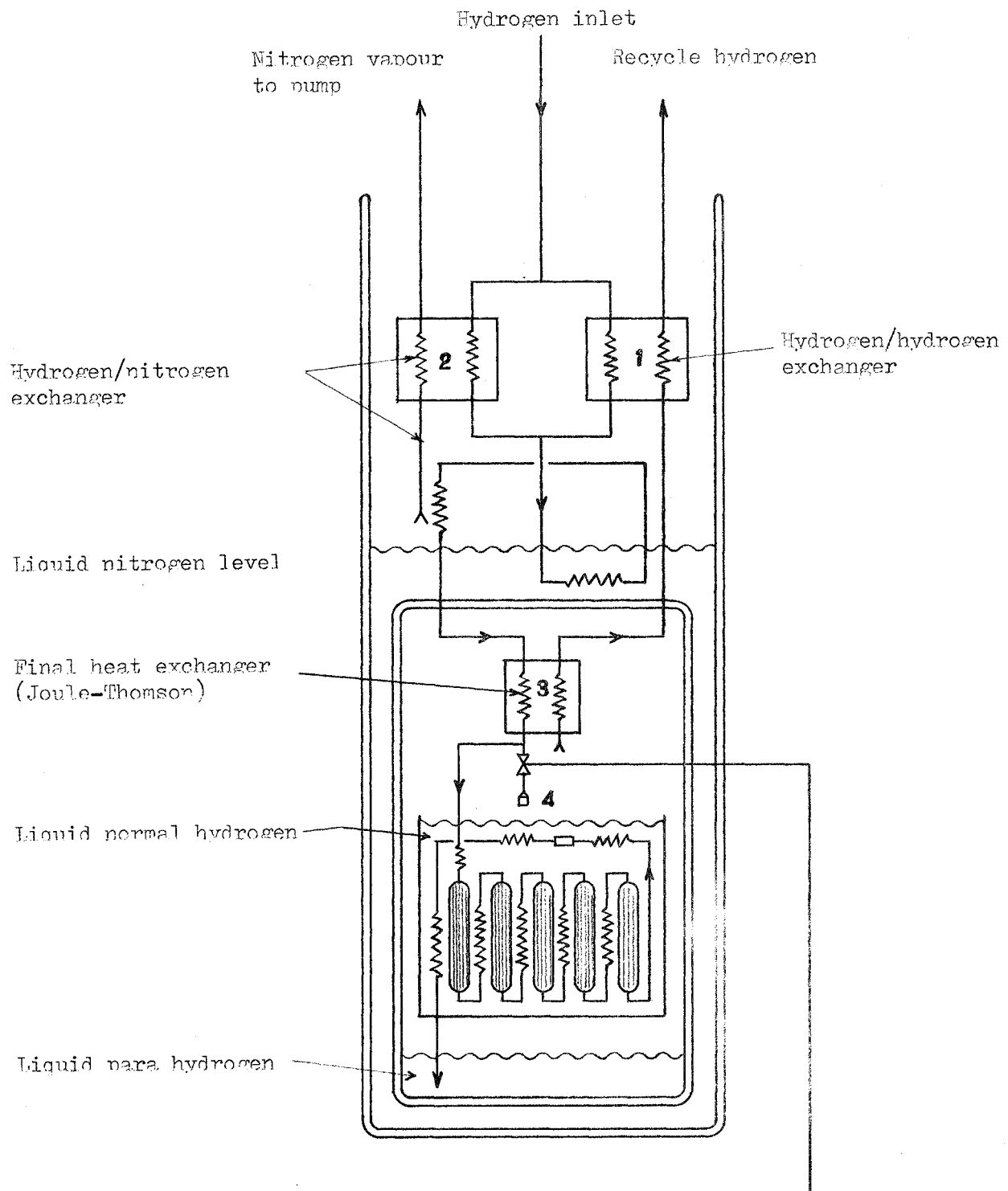


図 2.11 100 l/H シンプルリンデサイクル
水素液化機本体概念図

表 2. 5 オルソ・パラ変換時の液化機の性能

	Cycle 1	Cycle 2
Throughput g/s	4.18	4.35
Production rate l/H	33.7	37.2
Para-hydrogen concentration %	85-90	85-90
Fractional liquefaction, measured	0.159	0.170
Fractional liquefaction, theoretical	0.165	0.166
Pre-coolant temperature $^{\circ}K$	64.5	64.5
Cycle operating pressure, measured at the expansion valve Kg/cm^2	110	163
Final heat exchanger warm end temperature difference $^{\circ}K$	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{4}$
Ortho-para-hydrogen converter data ; orifice mean diameter, mm	0.145	0.135
Over-all pressure drop for converter chain Kg/cm^2	2.07	2.07
Pressure differential between the condensation coil and the liquid hydrogen dewar Kg/cm^2	2.62	2.76
Liquid nitrogen consumption l/lLH_2	2.9	
Transfer losses, % of total production	9.0	
Total power consumption KWH/lLH_2	2.5	

必要量、必要な期間など、多くの要因がある)によって決まる。表 2. 6 にいくつかの製造方法を掲げる²⁾。さらに、各方法の中で代表的な製造方法により生成される水素ガスの成分を表 2. 7 に掲げる¹⁰⁾。この表からわかるように、いずれの製造方法の場合でも、直接水素を液化するには不純物が多すぎる。したがって、原料水素を液化する場合には、後述する精製法を用いて不純物を 1 ppm 程度まで取り除くことが必要である。一般に、小型液化機で液化する場合は、原料水素として、電解水素からの市販ボンベが使用され、水素純度が 99.7 % ~ 99.8 % で、不純物としては、酸素が 0.1 % 以下、その他水分が少量と希ガス類が微量含まれている。一方、大型液化機の場合、原料水素として炭化水素の水蒸気改質水素を使用することが多い¹¹⁾。改質後の粗精製、たとえば M E A scrubber (monoethanol amine) 後の水素純度は 98.8 % で不純物として CH_4 0.6 %、 CO 0.3 %、 $\text{N}_2 + \text{Ar}$ 0.3 %、その他 CO_2 、 H_2S 、 H_2O 、 O_2 などが微量含まれている。

以上述べたように、原料水素ガス中には、不純物が含まれているので、液体水素を製造する場合には、不純物(特に酸素)の濃度を 1 ppm 以下にする¹²⁾ために、種々なガス精製法が行なわれている。

2. 3. 2 精 製

先述したように、原料水素ガス中の不純物は、液化プロセス過程において腐食、爆発の危険性、凍結などの影響を及ぼすため、水素ガスが液化される前に精製プロセスを設けて取り除かなければならない。一般に、現在採用されている精製法としては、化学反応を利用する化学的方法、冷却サイクルを利用した凝縮方法と吸着作用による方法とに大別できる。

(1) 化学的方法

不純物を洗浄溶液と化学反応させることにより吸収する。

たとえば Amine-scrub ; 少量の CO_2 をアミン溶液と反応させ、取り除く。 CO_2 の最終濃度は 25 ~ 10 ppm となる。

表 2. 6 水素の製造法

製 造 方 法	方 法 の 説 明 及 び 特 徴
化合物の触媒による分解 Ex. $2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ ($1\sim 2\text{Kg}/\text{cm}^2$, $925\sim 980^\circ\text{C}$) $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ($21\text{Kg}/\text{cm}^2$, $640\sim 760^\circ\text{C}$)	アンモニアまたはメタノールを触媒を用いて熱分解させ、水素ガスを得る。原料が水素ガスより成っているため、コストが高く少量の使用にのみ適している。
水の電気分解 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	電解液として10～25%濃度のNaOH溶液を用い、ニッケルメッキした電極板に直流を通じ、水を分解させ水素ガスを発生させる。得られる水素ガスには、硫黄が含まれていないし純度も非常に高い。
蒸気-鉄反応 $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ ($2\sim 3\text{Kg}/\text{cm}^2$, $955\sim 980^\circ\text{C}$)	蒸気と鉄を反応させ、酸化鉄を形成し、そのとき発生する水素ガスを得る。
炭化水素の水蒸気改質 $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $n\text{CO} + (0.5m+n)\text{H}_2$ ($1\sim 20\text{Kg}/\text{cm}^2$, $705\sim 925^\circ\text{C}$)	天然ガス(主としてメタン)を原料として、高温でしかも触媒を介して水蒸気との反応により、水性ガス($\text{CO} + \text{H}_2$)を生成させ、さらにCOは一酸化炭素転化法により $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ を生成する。 $(\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2)$
炭化水素の部分酸化 $\text{C}_n\text{H}_m + \frac{1}{2}n\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO} + \frac{1}{2}m\text{H}_2$ ($20\sim 42\text{Kg}/\text{cm}^2$, $1100\sim 1480^\circ\text{C}$)	炭化水素原料(天然ガスから重油又は石炭までの範囲)を高温で水蒸気の代わりに酸素を用いて部分酸化させ、水性ガス($\text{CO} + \text{H}_2$)を生成する。炭化水素の水素への転化率は水蒸気の場合に比べて高い。
炭化水素の触媒による直接分解 Ex. $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ($640\sim 980^\circ\text{C}$)	炭化水素を触媒の存在下で炭素と水素とに分解して水素ガスを得る。この方法によるとCO量が少なく、 CO_2 が存在しないので、精製プロセスが省ける。
水性ガス $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ($1000\sim 1100^\circ\text{C}$)	赤熱したコークスまたは石炭に水蒸気を通して反応させ水性ガス($\text{CO} + \text{H}_2$)を得る。
Coke-oven gas	コークスまたは瀝青炭の直接熱分解プロセス中に発生する。このガス中の水素成分は多く、部分酸化または、一酸化炭素転化により水素ガスを生成する。
Refinery Off gas	重油精製や石油化学プロセスにおいての副産物として発生する。

表 2. 7 代表的製造法による水素ガスの成分

	炭化水素の 水蒸気改質	炭化水素の 部 分 酸 化	水の電気分解	Refinery Off Gas	Coke oven Gas
ヘ リ ウ ム	0.002	—	—	—	—
水 素	95.0	95.5	99.76	80.93	56.9
窒 素	0.3	0.4	0.14	0~0.06	4.5
一酸化炭素	1.4	2.4	—	0~0.2	5.0
ア ル ゴ ン	—	1.1	—	—	—
酸 素	—	—	0.10	0~0.02	0.9
メ タ ン	3.3	0.6	50 ppm	4~9	28.6
エ チ レ ン	—	—	—	—	2.8
エ タ ン	—	—	—	2~7	1.3
プ ロ パ ン	—	—	—	0~2	—
ブ タ ン	—	—	—	0~0.3	—
ペ ン タ ン	—	—	—	0.2~2.0	—
ベ ン ゼ ン	—	—	—	—	500ppm

- Water-scrub ; 原料ガス中に CO_2 量が多い場合、高温・高圧で水に溶かす。
- Copper liquor scrub ; 常温・大気圧で CO を取り除く。
- Caustic scrub ; 5～15%の NaOH で低濃度の CO_2 を除く。
- Oil absorption ; 軽質炭化水素オイルで水素ガスから炭化水素を取り除く。

などの方法がある。

(2) 凝縮方法

原料水素の不純物（たとえば、水蒸気、オイル蒸気など）を、液体窒素、フロンなどの冷媒と熱交換させ、凝縮させて除去する。この方法は最も簡単で98～99%の水素ガスが得られ、いずれの液化プロセスにおいても使用されている。

(3) 吸着方法

これは、最終的な精製方法であり、吸収又は凝縮方法によって除去できない不純物を、液体窒素温度で吸着剤を使用して吸着させる。吸着剤としては、活性炭、シリカゲル、酸化アルミ、合成ゼオライト、molecular sieveなどがあるが、これらの吸着剤は、一酸化炭素、二酸化炭素、炭化水素類、窒素、酸素などを除去でき、99.995%以上の水素を得ることが可能である。しかし、この方法は、低温に保つために多量の冷媒が必要であり、加えて再生装置も必要とするため高価なプロセスとなっている。

(4) その他として、パラジウム拡散法がある。これはパラジウム合金の膜を格子拡散方式で水素のみを選択透過させる方法であり、最終的には99.995%以上の水素が得られる。しかし、この方法は、拡散装置が高価でしかも大型化されていないため、多量の水素精製には適さない。

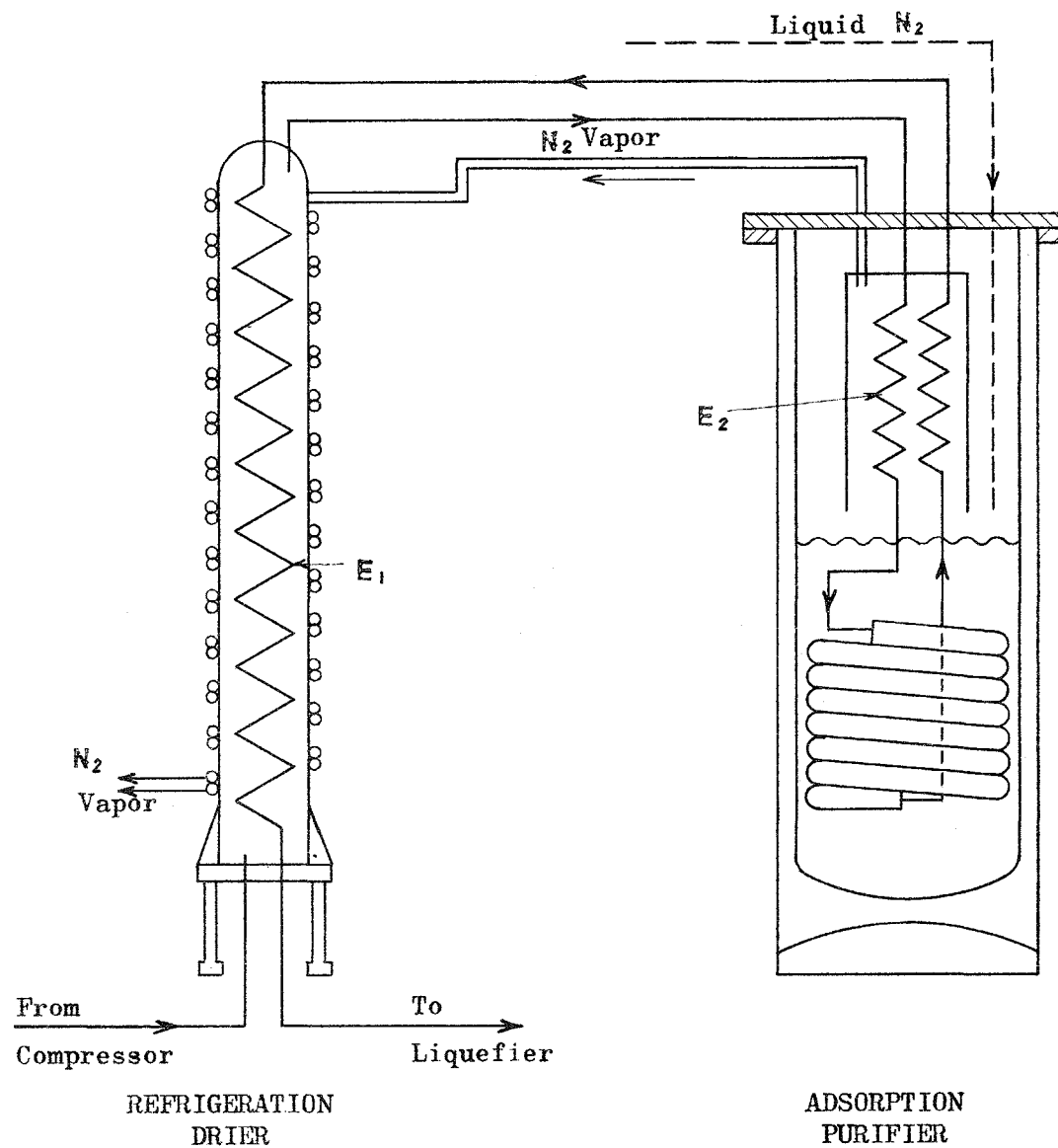
以上述べたように、精製方法は種々あるが、不純物を最小にするために、各方法を単独または、いくつか組み合わせることにより精製の効果を上げている。以下に実用例を掲げる。

図 2. 12 は、凝縮方法と吸着方法とを並用しているアメリカの NATIONAL BUREAU OF STANDARD 水素液化システム⁶⁾の例である。圧縮機からの高圧水素ガスは、熱交換器 (E1) により冷却されガス中の不純物 (特に、水と油の蒸気) は冷却管の表面に凝縮し、熱交換器内を通る水素ガス流速はそれ程大きくないので分離される。水素ガスは、さらに熱交換器 (E2) により冷却され、液体窒素温度にあるシリカゲル吸着剤で、他の不純物 (窒素ガスや揮発性ガス) が吸着される。精製された水素ガスは熱交換器 (E2) (E1) で原料水素ガスと熱交換して液化機本体へ入る。ただし、数時間運転すると水素ガス通路に氷が蓄積されるので、取り除く必要がある。したがって、精製器を別に用意してバイパスさせ、その間に氷を融解し水にして除去する必要がある。また、図 2. 13 は 30 TON/日 水素液化機¹¹⁾で、原料水素は、石油又は天然ガスの Texaco 法による部分酸化法により得られ、この部分酸化のため 75 TON/日 の空気分離機が附置されている。原料ガスの成分組成は、 H_2 99.8%, CH_4 0.6%, CO 0.3%, N_2 または Ar 0.3%, その他微量の CO_2 , H_2S , H_2O などである。精製はまず、圧縮機に入る前にアルカリ洗浄器で、 CO_2 を除き、 H_2O は常温のアルミナ、 CH_4 は $100^\circ K$ の活性炭からなるメタン除去器で除去する。最後に $80^\circ K$ のシリカゲル吸着器で N_2 , CO 及び Ar を取り除いている。

2. 3. 3 貯蔵及び配管

ここでは、液化機で生成された液体水素の貯蔵タンクと配管について簡単に述べる。貯蔵タンクは、国内では現在実験室規模であるため、数 100 ℓ 程度であるが、欧米特にアメリカの例では、主として NASA 計画に関係して 1000 ~ 4000 M^3 の大型のものが実用化している。現存する大型貯蔵タンクをまとめたものを表 2. 8 に示す。

大型貯蔵タンクになると機械的強度や侵入熱を少なくするため球型が主であり、断熱は Evacuated powder (PERLITE) Insulation 方式か、super insulation 方式が用いられているようである。タンクは二重構造で、材質として内装はステンレス鋼 SUS304、外装は carbon steel が



⊠ 2.1 2 Refrigeration purifier of the NBS hydrogen liquefier. The illustration includes an associated adsorption purifier to show the source of refrigeration

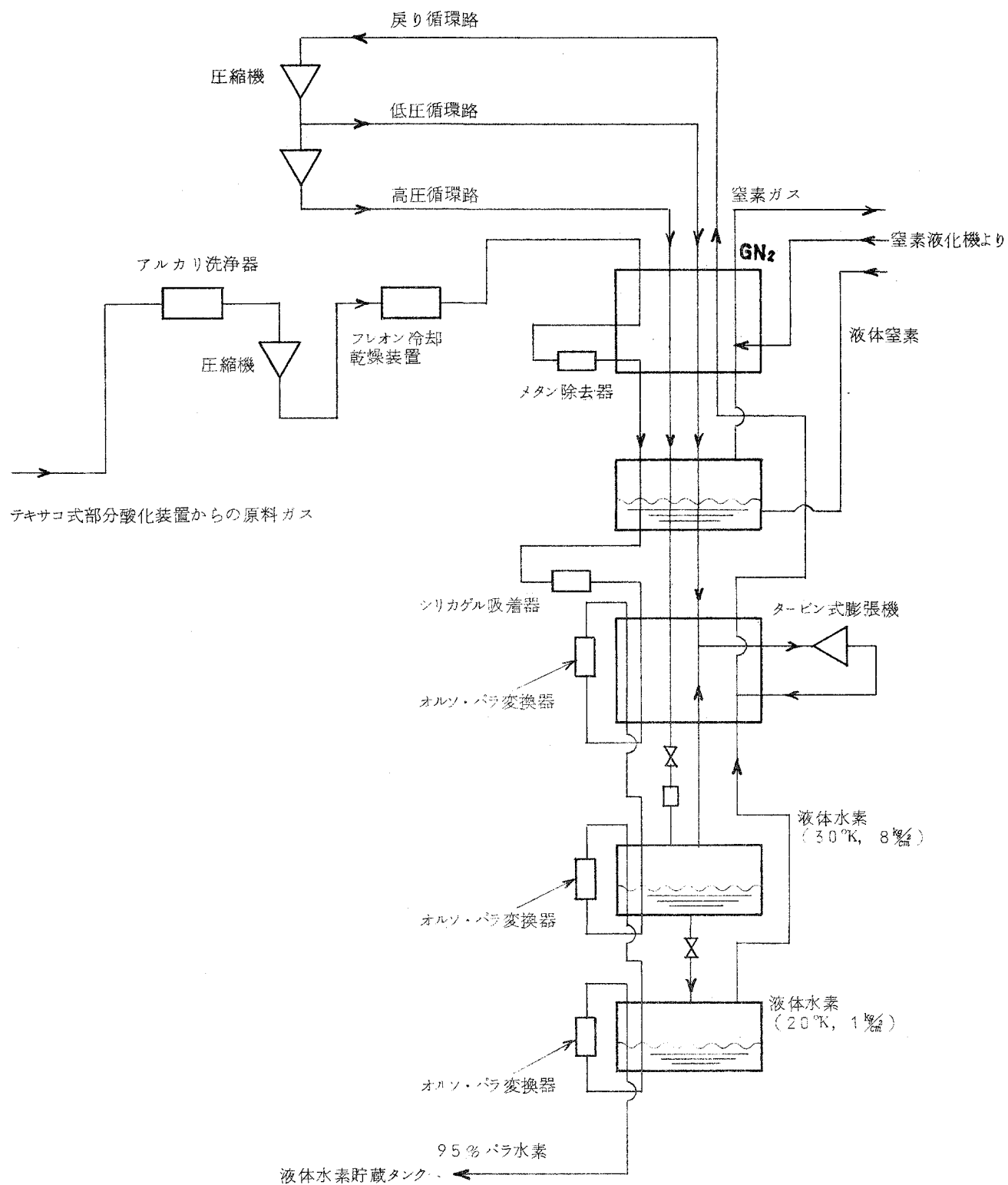


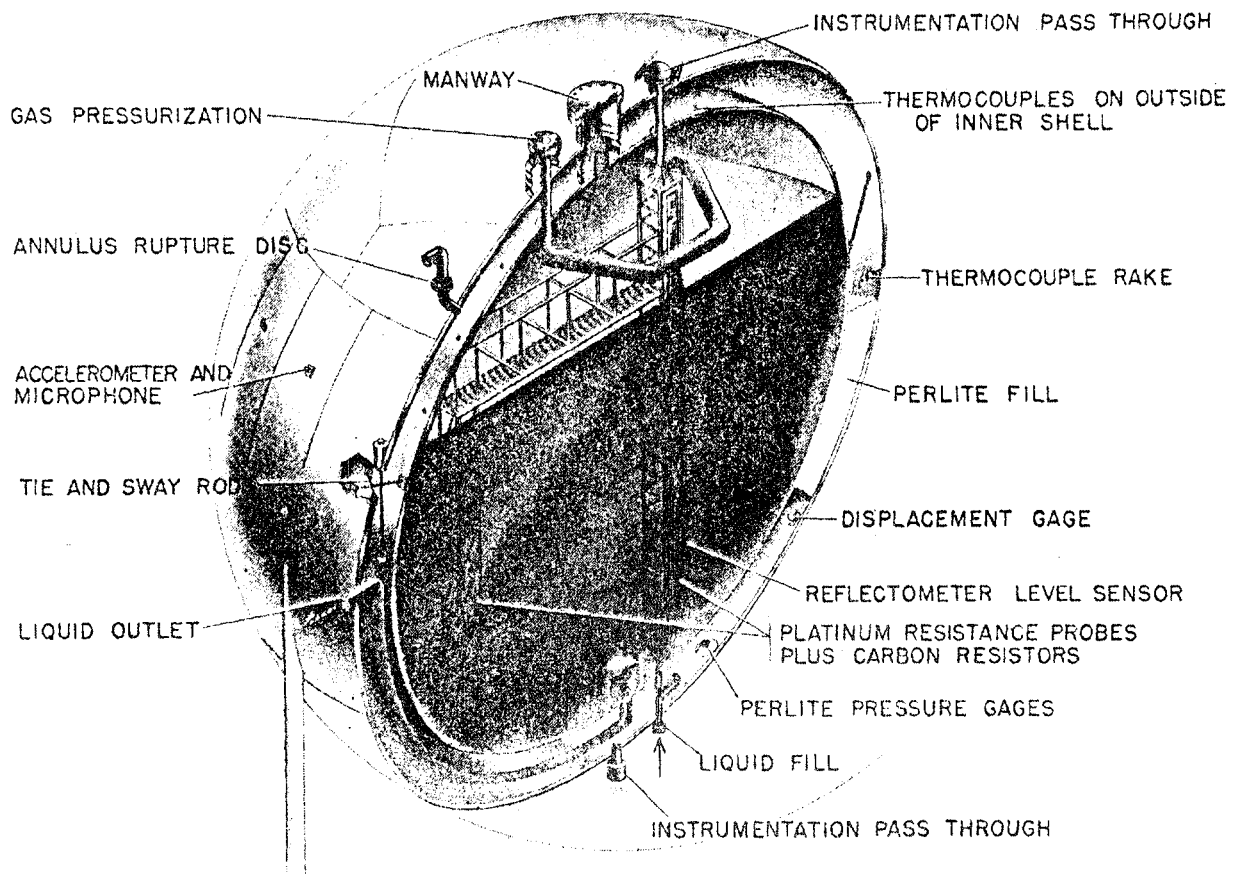
図 2.13 30 TON/日 水素液化機本体フローシート

表 2.8 液体水素大型貯蔵タンクの主要諸元

Location	Type	Capacity (M ³)	Inner Wall	Insulation	Boil off (% /day)
Los Alamos Scientific Laboratory, Univ. of California	Double Wall Sphere	200	sus	Evacuated Perlite	0.2
Los Alamos New Mexico	〃	1,900	—	〃	—
USAF LH ₂ Plant West Palm Beach Florida	〃	380	—	—	—
L'Air Liquide LH ₂ Plant Frais Marais, Nord	—	50	—	Evacuated Perlite	—
Air Products New Orleans Louisiana	—	3,870	—	〃	0.5
Union Carbide Linde Division Sacramento California	—	3,000	—	Multilayer Insulation	0.1

使用されている。タンク内液体の蒸発率は、大型タンクでも 0.2 %/日 以下である。1900 M³ の球型貯蔵タンクの断面構造図を図 2. 14¹³⁾に示す。

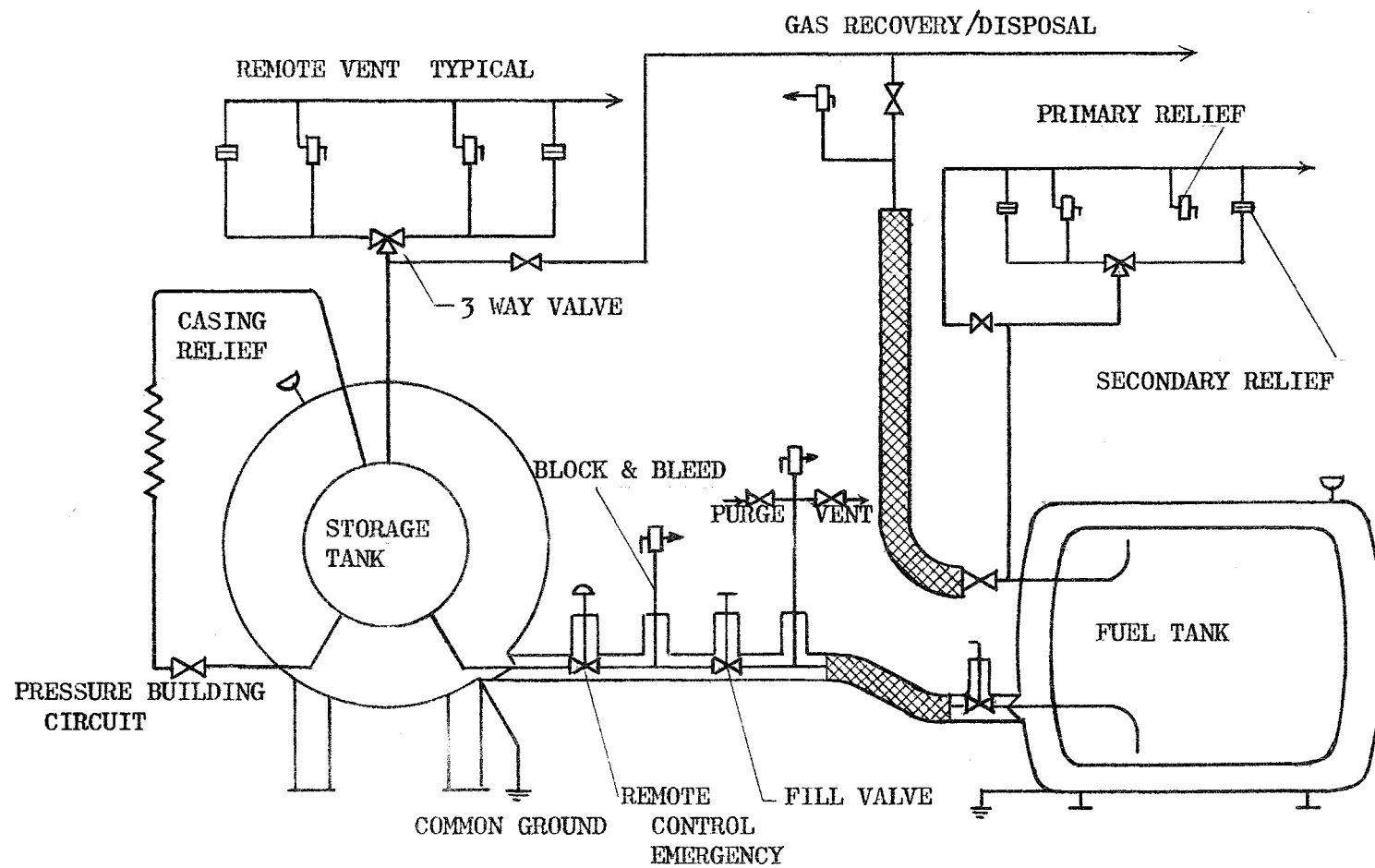
配管類は、貯蔵タンクと同じようにすべて真空断熱方式の二重管を用いており、材質としてはステンレス鋼が使用されている。また、配管の内径は、大型のものでも 30 cm 程度である。貯蔵タンクから液体水素を移送する方法は、ガス圧による加圧送液かまたは遠心式の液中ポンプを用いているが、信頼性の点から加圧送液の方が望ましいようである。以上貯蔵タンク，配管，送液方法などをまとめると表 2. 9 のようになる。また、液体水素貯蔵移送システムの概略図を図 2. 15¹⁴⁾に示す。



☒ 2. 1 4 Cutaway view of a 500,000-gal liquid hydrogen dewar showing instrumentation.

表 2. 9 貯 蔵 タ ン ク 仕 様

	大 型 貯 蔵 タ ン ク	中 型 貯 蔵 タ ン ク	小 型 貯 蔵 タ ン ク
容 積	$3000 \sim 4000 \text{ M}^3$ (球 型 静 置 型) 1000 M^3 (シ リ ン ダ ー 型 バ ー ジ)	$30 \sim 100 \text{ M}^3$ (シ リ ン ダ ー 型 静 置 型) タ ン ク 車 , ロ ー リ ー	$150 \text{ l} \sim 4 \text{ M}^3$ (シ リ ン ダ ー 型 移 動 式)
断 熱 方 式	・ Evacuated perlite ・ Super insulation	同 左	同 左
材 質	内 装 : SUS 304 外 装 : Carbon steel	同 左	同 左
蒸 発 率	0.2 % / 日 以下	1 % / 日 以下	1 % / 日 以下
配 管	SUS 製真空断熱方式の二重管	同 左	同 左
送 液 法	遠心式液中ポンプ	加 圧 式	加 圧 式



2.15 Liquid hydrogen transfer system

3. 液化プロセスにおける不純物の影響

前章で液化プロセス中に混入する不純物の種類、量がわかった。液化機本体中では、これら不純物が固化付着して詰りを生じることが考えられる。特に、不純物が酸化剤として働く場合には水素と反応する恐れがある。本章では、液化機内の温度分布、不純物の固化温度より、液化機内でトラブルの起こる可能性のある場所を推定している。また、水素-酸素系相平衡より水素への酸素の最大許容濃度を推定し、爆発のおこる可能性について検討している。また、圧縮機の問題や貯蔵時の断熱の破壊による危険性も液化プロセスではおこりうる。

以上の事柄を考慮しながら液化プロセスにおける危険性を調査し、最後に水素液化プロセスにおける爆発事故例および類似の爆発事故例を述べる。

3. 1 液化サイクルの温度分布と不純物の挙動

不純物が、液化プロセスに及ぼす影響は、プロセス中に不純物が固化付着して、詰まりを生じることが最も大きな問題である。そこで、実用液化サイクルとして、リンデサイクルおよびクロードサイクルを例にあげ、各部位の温度分布により種々の不純物がどこで固化付着するかを推定した。

原料水素ガス中に含まれる不純物の凝固温度を表 3. 1 に示す。さらに、各サイクルの温度分布を図 3. ¹⁵⁾1, 図 3. ¹¹⁾2 に示す。

まず、リンデサイクル(図 3. 1)では、原料水素ガスとして、電解水素より得られた市販高純度水素ボンベガス(含有不純物は、窒素 0.14%、酸素 0.10%、その他少量の水分と微量のアルゴンなどである。)を使用し、液化機本体へ入る前に、設けてある精製器①により、ガス不純物濃度を 1 ppm 程度にしている。①を破過して出てきた不純物を考えてみると、水分は熱交換器②または③付近で、アルゴンは熱交換器④または⑤の部分で固化するものと思われる。また、酸素、窒素は熱交換器⑤と J-T 弁との間で固化すると考えられるが、両者とも、凝固温度が低いので、J-T 弁部で固化付着する可能性が大きいと思われる。参考例であるが、液化プラント中での不純物であるメタン、エタンの挙動を調べた報告¹⁶⁾でも、メタン、エタンが熱交換器④と⑤の間に付着

表3. 1 液化プロセス中に混入する各種不純物の凝固温度

物 質 名	凝 固 温 度
水	2 7 3 °K
酸 素	5 4.4
窒 素	6 3.1 5
メ タ ン	9 0.6 8
一酸化炭素	6 8.1
ア ル ゴ ン	8 4.0
二酸化炭素	2 1 7 (at 5.1 Kg/cm ²)
塩 素	1 7 2.1 7
窒素酸化物	1 0 9.4 5 以上

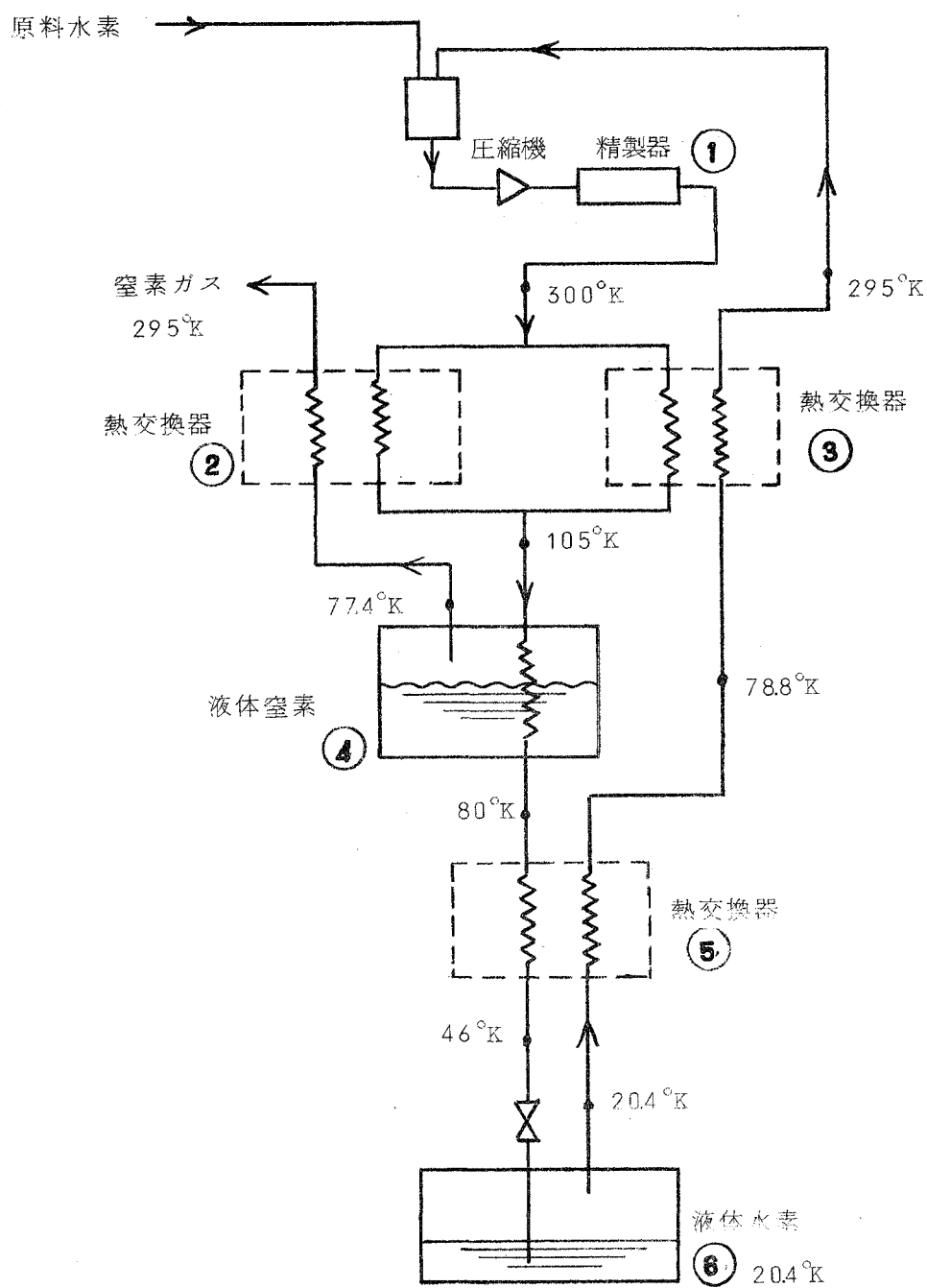


図 3.1 シンプルリンデサイクルの温度分布

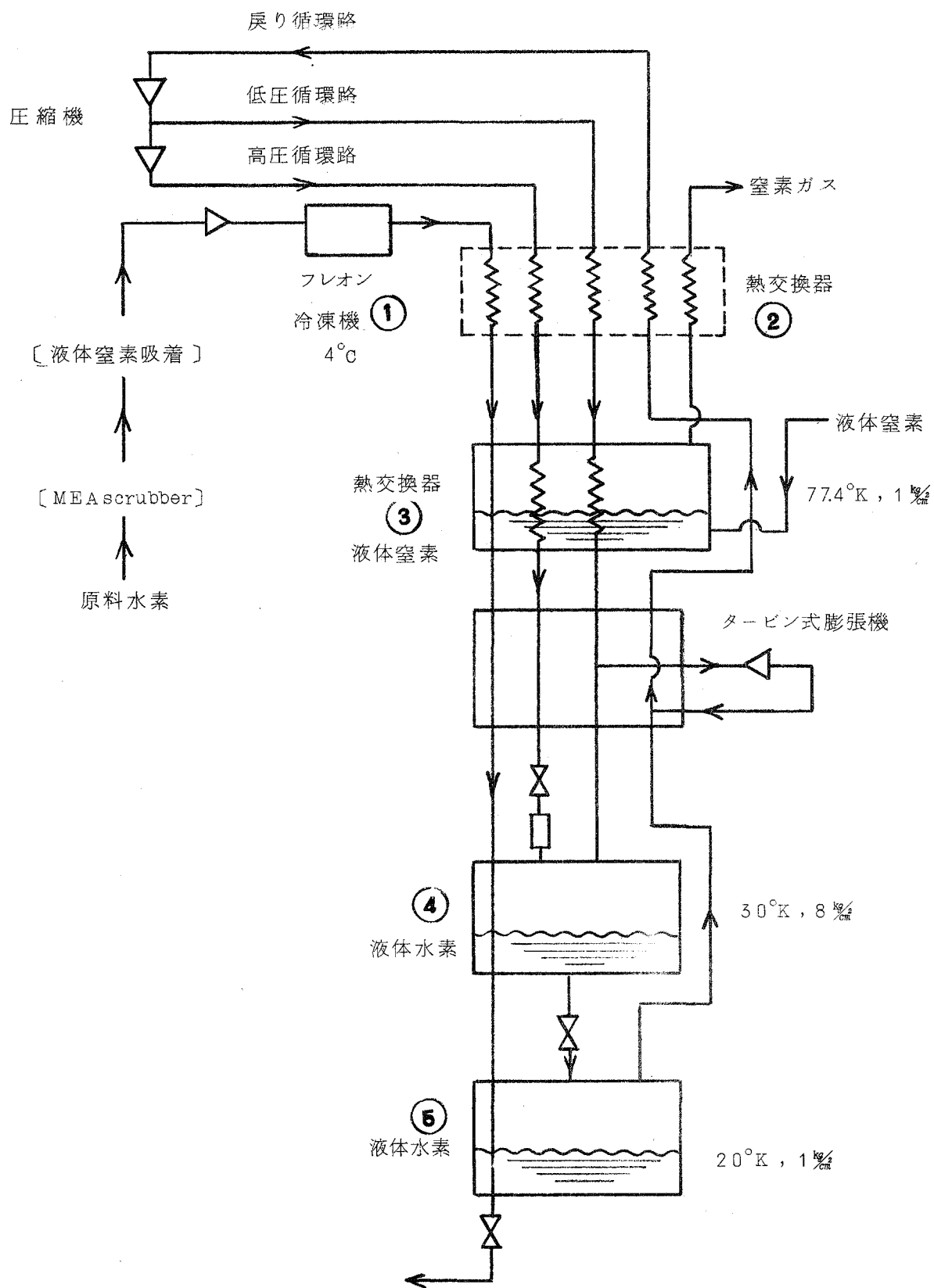


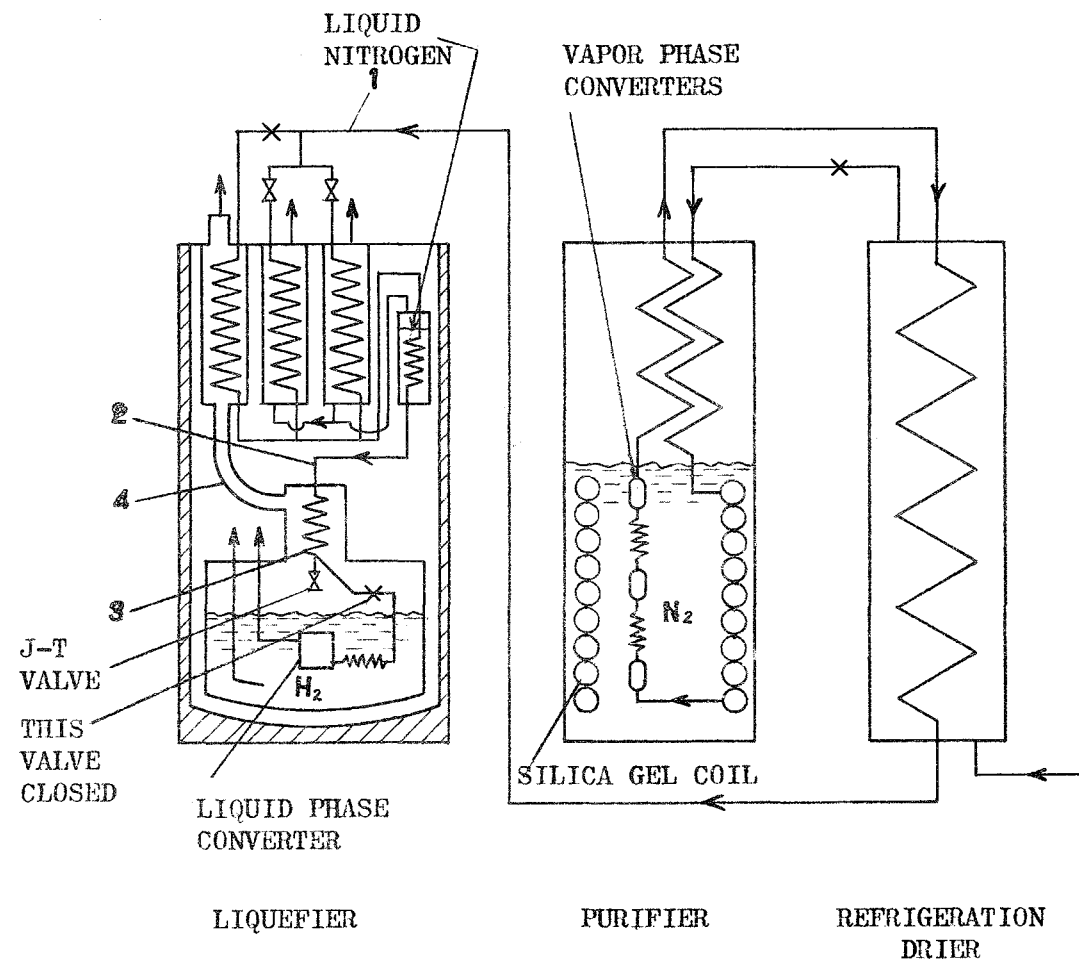
図 3.2 クロードサイクルの温度分布

し、液化能力の低下を引き起こし、濃度が大きいときには、数分から数十分でプラントがストップしてしまふことがわかっており、メタン、エタンの許容最大濃度はそれぞれ30 ppm、1 ppmと報告されている。この実験に使用した装置と実験結果を図3.3、表3.2に示す。

図3.2のクロードサイクルでは、原料水素ガスとして、主として炭化水素改質水素を使用しており、不純物としては、 CH_4 0.6%、 CO 0.3%、 $\text{N}_2 + \text{Ar}$ 0.3%、 CO_2 、 H_2S 、 O_2 が微量含まれている。液化される前に、液体窒素温度での低温吸着精製により、不純物濃度は1 ppm程度になっている。低温吸着塔を破過して出てくる不純物を考えてみると、このサイクルでも、炭化水素類は、熱交換器③で固化され、 CO_2 、 H_2O は熱交換器②までで固化してしまい、J-T弁部および膨張機関では、酸素、窒素のみが固化するものと思われる。以上の事柄より、J-T弁部に固化付着する可能性のある不純物は、酸素、窒素のみと考えてよいであろう。

3.2 水素-酸素系相平衡

前節で述べた如く、液化機のJ-T弁付近まで侵入し固化付着する可能性のある不純物で、安全上問題となるのは酸素である。しかし、たとえ酸素が水素中に入っているとしても、その濃度が水素と平衡あるいは、それ以下であるなら固化しないことになる。すなわち、液体水素に対する酸素の容解度以下の濃度しか酸素が入っていなければ、固化析出しないし、水素ガスに対する酸素ガスの平衡圧以下の酸素量であれば固化付着しないことになる。したがって、水素に対する酸素の平衡圧および溶解度を知ることは重要であると思われる。現在までの所では、液体水素に対する酸素の溶解度を測定した文献は見あたらない。Z. DOKOUPIL¹⁷⁾は、水素-窒素、水素-酸素、水素-メタン系、水素-一酸化炭素系に対する平衡曲線を発表しているが、液体水素に対する酸素の溶解度は測定していない。この理由は、装置自体の問題と試料のサンプリングが困難であるため、再現性に乏しいことによるものと思われる。DOKOUPILが使用した装置の略図を図3.4に示す。



⊠ 3.3 Schematic of liquefier. (1, 2, 3, and 4 are ports suitable for injection of hydrogen-hydrocarbon gas mix or withdrawing gas samples for analysis.)

表 3. 2 Summary of Experimental Data

Run	Injection point	Injected gas, mol %	Injection flowrate, cc/min	Calculated vpm hydrocarbon to J-T valve	Plugging time, min	Product analysis
1	1	100% CH ₄	500-1000	27-54	<15	Pieces settled out of liquid, N.A.
2	1	100% CH ₄	<600	<32	<10	N.A., N.O.
3	1	10% CH ₄ in H ₂	1000-2000	5-11	<15*	—
4	1	0.08% CH ₄ in H ₂	146,000	6	*	Very slightly cloudy; N.A.
5	1	0.08% CH ₄ in H ₂	820,000	35	slight plugging at J-T valve	Pieces settled out; N.A.
6	1	0.08% CH ₄ in H ₂	520,000	23	*	Pieces settled out; N.A.
7	3	0.08% CH ₄ in H ₂	160,000	7	*	Pieces settled out, 55.8 vpm
8	2	0.47% CH ₄ in H ₂	38,500	10	*	Pieces only on walls, 47.7 vpm
9	1	0.47% CH ₄ in H ₂	39,000	10	*	Pieces settled out; N.A.
10	3	0.47% CH ₄ in H ₂	39,000	10	<5, injection line plugged	N.A.
11	1	0.17% C ₂ H ₆ in H ₂	17,000	1.5	‡	Product liquid clear; N.A.
12	1	0.17% C ₂ H ₆ in H ₂	35,000	3	‡	Product liquid clear; N.A.
13	1	0.17% C ₂ H ₆ in H ₂	70,000	6	‡	Product liquid clear; N.A.
14	1	0.17% C ₂ H ₆ in H ₂	140,000	13	‡	Product liquid clear; N.A.
15	1	0.17% C ₂ H ₆ in H ₂	(300,000)	27	‡	Product liquid clear; N.A.
16	1	0.17% C ₂ H ₆ in H ₂	940,000	85	12	1.7 vpm
17	3	0.17% C ₂ H ₆ in H ₂	17,000	1.5	7	0.66 vpm
18	3	0.17% C ₂ H ₆ in H ₂	34,000	3	0.5	N.A.

* 15-20 min with no signs of plugging.

‡ Deposition occurring but no plugging evident in 10-15 min.

N.A. = Not analyzed.

N.O. = Not observed.

Mはmercury circulating pump、Vはcommutating valve、Cはcapillaryであり、Fはmanometerに連結されている。2相混合ガスをMによってCに導入し、液体水素温度で不純物を固化付着させたときの圧力と常温にもどしたときの圧力の相違から平衡圧を測定しているようである。この方法による水素-窒素系等圧線図を図3.5に、また、液体水素中への窒素の溶解度を表3.3に示す。これらの値は、液化機のJ-T弁付近の圧力・温度とは異なっているであろうが、一応これらの値から類推すると、J-T弁付近では窒素の最大許容濃度（固化析出しない濃度）は約1~10 ppm程度となるであろう。酸素に対しては、前述した如く溶解度データは発表していないが等圧曲線は得ている。表3.4に結果を示す。窒素と同じく、液化機内部とは条件が異なっているが、55°K~40°Kでの値は窒素のその約1/10となっている。したがって、液体水素中への酸素の溶解度は0.1~1 ppm程度と推察され、この値以上の濃度の酸素が混入していると、J-T弁付近で固化付着する可能性があると思われる。また、他の文献¹⁸⁾によると、液体水素に対する酸素の溶解度は0.2 ppm程度との値が示されているので、酸素の最大許容濃度を0.1~1 ppmと推定することは妥当と思われる。しかし、たとえ酸素が固化したとしてもSuspensionとなって液化機を通り抜けてしまうならば、操作上では不都合はないことになり、どうしても酸素濃度を1 ppm以下にしなければならぬわけでもないであろう。（貯蔵時には、固体酸素が沈澱するので当然、何らかの影響があるように思われるが）したがって、実験的に酸素の最大許容濃度を調べることは、液化プロセスの安全対策上重要となってくると思われる。

3.3 主要構成機器における危険性

液化プラント中で起こると思われる不純物の影響は、

(1)原料水素を液化プロセスへ供給するための高純度ガスにするための精製器に及ぼす影響

(2)液化プロセス中に混入した不純物が、液化機本体中で詰まることによつ

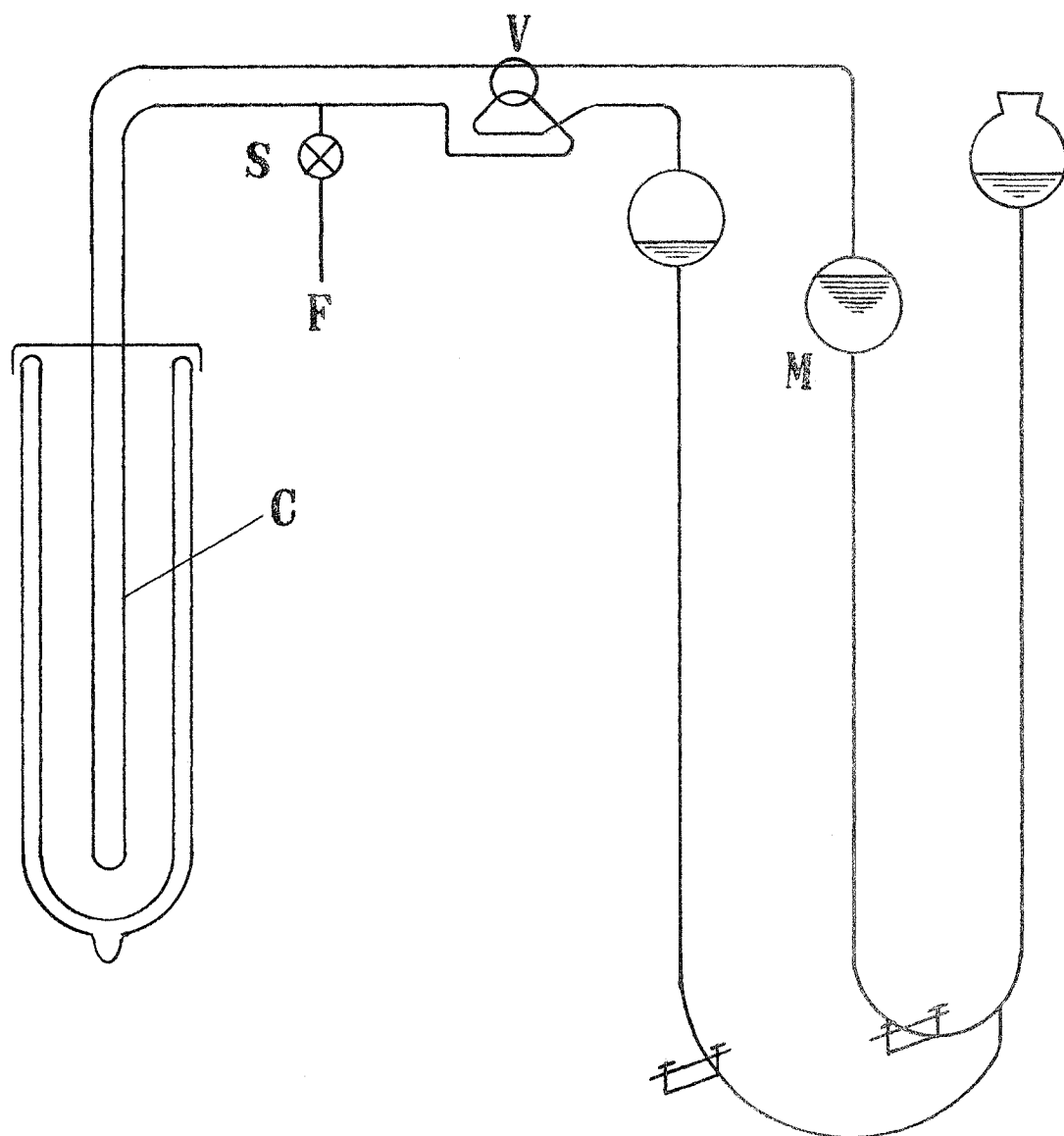
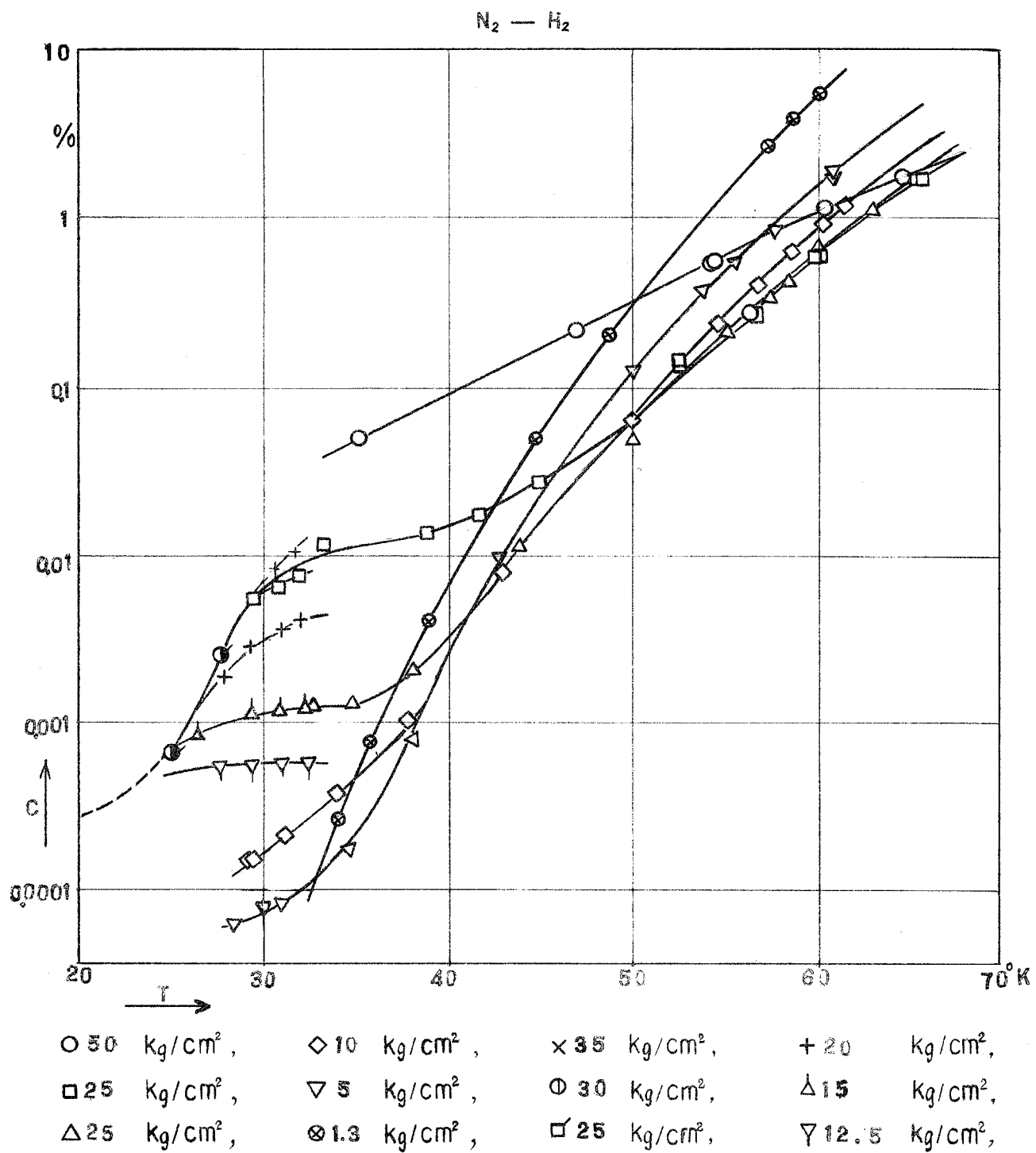


图 3.4 平衡压测定装置



3.5 c, T -isobars of H_2-N_2 -mixture

表 3.3 液体水素に対する窒素の溶解度

Temperature (°K)	Mole concentration	Pressure ($\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$)
32.5	7.0×10^{-6}	15.3
32.0	1.6×10^{-5}	17.0
32.0	2.6×10^{-5}	14.5
32.0	6.8×10^{-6}	13.0
31.5	8.0×10^{-6}	13.5
30.3	9.4×10^{-6}	12.2
30.3	7.4×10^{-6}	12.0
30.0	5.5×10^{-6}	10.0
29.5	4.0×10^{-6}	11.0
29.2	4.2×10^{-6}	12.0
29.05	6.6×10^{-6}	11.0
29.0	7.4×10^{-6}	11.0
29.0	3.8×10^{-6}	9.5
28.5	3.5×10^{-6}	11.7
28.5	4.0×10^{-6}	10.0
28.5	4.9×10^{-6}	—
28.0	5.4×10^{-6}	11.0
27.5	1.7×10^{-6}	13.2
27.5	1.1×10^{-6}	11.0
27.0	1.1×10^{-6}	8.9
27.0	1.1×10^{-6}	7.5
27.0	2.5×10^{-6}	7.4
27.0	1.8×10^{-6}	7.0
27.0	2.5×10^{-6}	6.8
27.0	2.7×10^{-6}	6.0
26.5	1.4×10^{-6}	13.5
26.5	4.0×10^{-7}	10.0
26.5	9.5×10^{-7}	8.2
26.3	4.4×10^{-7}	16.5
26.3	5.4×10^{-7}	6.0

表 3.4 $H_2 - O_2$ 等压平衡值

Oxygen-hydrogen isobar at 15%		
Temperature (°K)	Partial pressure (mmHg)	Concentration (%)
53.0	1.4	0.013
52.0	0.91	0.0080
50.9	0.75	0.0065
49.7	0.83	0.0073
48.9	0.47	0.0047
48.0	0.31	0.0028
46.0	0.16	0.0014
44.0	0.090	0.00079
40.0	0.013	0.00011
Oxygen-hydrogen isobar at 10%		
Temperature (°K)	Partial pressure (mmHg)	Concentration (%)
54.7	2.6	0.035
52.0	0.85	0.011
49.1	0.29	0.0038
47.1	0.15	0.0020
45.8	0.093	0.0012
44.0	0.049	0.00063
Oxygen-hydrogen isobar at 5%		
Temperature (°K)	Partial pressure (mmHg)	Concentration (%)
54.7	1.8	0.048
52.2	0.65	0.016
49.1	0.021	0.0056
47.1	0.083	0.0022
45.8	0.066	0.0017
44.0	0.036	0.00097
42.0	0.0086	0.00022
41.4	0.0076	0.00020
40.0	0.0036	0.00012

て生じる影響

本報告では(2)に主眼を置いているので以下に不純物の種類による液化プロセスの主要機器への影響を考える。

A. 熱交換器

凝固温度と比較的高い炭化水素類や NO_x などは、熱交換器の蛇管中に固化付着すると思われる。この場合には、可動部でないこともあって、たとえ酸化剤が付着しても詰まりを生じて液化能力を低下させるだけであり、爆発の危険性は少ないと思われる。しかしながら熱交換器に付着した固体の N_2O を除去するため暖めていたら爆発したという報告がなされている¹⁸⁾。この場合の N_2O 濃度は $0.3 \sim 0.5 \text{ ppm}$ の範囲で制御されており、熱交換器の温度は 66°K であった。(図3.6参照)

B. J-T弁部付近

酸素の如く凝固温度の低い物質は、熱交換器とJ-T弁間または、J-T弁部で固化付着するものと考えられる。この場合は、水素-酸素反応が起こる可能性が大であり、かつJ-T弁の狭い部分に酸素が固化付着した場合には衝撃力・摩擦熱などの発火エネルギー源が存在するので爆発の危険が存在する。

現在までのところ、この部分での爆発例は見当たらないが、この理由は水素の液化機を運転中にしばしば経験することであるが、詰まりを生じて液化効率が低下してしまい、その時点で運転を中止するため水素-酸素混合物が出来ても発火しないためと思われる。しかしながら、J-T弁付近で固体酸素が生成され蓄積して水素と固体酸素が反応を起こす可能性は十分にあると思われるので、この部分の実験は必要であろう。

同様なことは、空気分離装置の液体酸素溜でもいえる。空気分離の場合、供給空気中の不純物、とくに微量のアセチレンが問題となっているようであるが、液体酸素中に固体の炭化水素類が濃縮され、爆発に至ると考えられている¹⁹⁾。

これらのことは次のように考えられると思う。すなわち、固化濃縮した粒子の表面と液体の接触面(固-液界面)を微視的に見れば、純物質同志の接触となり、発火エネルギーさえあれば反応する状態となっている。



⊗ 3. 6 H₂—N₂O explosion. (*Courtesy of Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.*)

したがって液体水素を製造する場合、酸素の溶解度以下にガス中の酸素濃度を低下させれば何らの影響、危険性はないと思われるが、実際にはこれは不可能に近い。そのために、液化プロセス供給ガス中の酸化剤（特に酸素）濃度の最大許容濃度を把握することが危険防止上重要な問題となるであろう。

C. 圧 縮 機

水素圧縮機として潤滑油使用のものをを用いた場合、水素中への炭化水素類の混入および潤滑油中の溶存空気の混入の可能性が考えられる。

前者の場合には爆発の危険性はないが、液化能力の低下をもたらすであろうし、後者では爆発の可能性が十分に考えられる。事実アメリカのブルックヘブン国立研究所において、水素泡箱用液化機に潤滑油使用のレシプロ型圧縮機を用いていたところ、液化プラント中でトラブルを起こしたとのことである。この潤滑油中から真空ポンプにより溶存空気（酸素）を除去したところ、トラブルが起これなかったとのことから考えてこの原因は油中に溶存していた酸素によるものと思われる。

D. 精 製 器

供給ガス中の酸素を除去するのに、低温での活性炭吸着法を用いる場合、活性炭の再生時には減圧などの方法で酸素を脱着させねばならない。この時の排ガスは酸素濃度が大であり、真空ポンプによって減圧するとポンプの中の油と酸素が反応し、トラブルを起こす可能性が存在する。これを防止するには、減圧せずに高温の不活性ガス（窒素など）を流して酸素を脱着させるなどを考える必要がある。

E. 貯蔵タンク

貯蔵タンクの概略図を図2. 14¹³⁾に示す。液化機のコールドボックスと同じく二重構造となっており、断熱のためには壁間に evacuated perlite を入れ 10^{-3} トール程度の真空にする方法が主である。ここで考えられる危険性は、

(1) タンク中に沈澱した固体酸素が液体水素と反応する。

(2) 細いパイプ中を高速で固体酸素を含む水素の懸濁液が流動した場合、壁面と粒子間の摩擦エネルギーにより発火する。

(3)真空外装壁が破れたら、空気が流入し酸素・窒素が内壁外面に固化付着する。この時、何らかの原因で内壁にクラックが入れば、液体水素と固体酸素が反応する。

(4)内壁の熱による膨張・収縮の繰り返しにより、perlite粉末がある特定の場合に集積され内壁に応力をかけることにより、内壁にクラックが入り、(3)の事故の可能性はある。

などが考えられる。断熱方式は真空方式の他にウレタンフォームなどを使用することも考えられるが、断熱効果が低い上に、クラックが入り易く、上記真空断熱方式やsuper insulation方式を使用すべきである。

F. 配 管

低温部の配管は貯蔵タンクと同様なことが言え、二重管による真空断熱方式またはsuper insulation断熱方式にする必要がある。

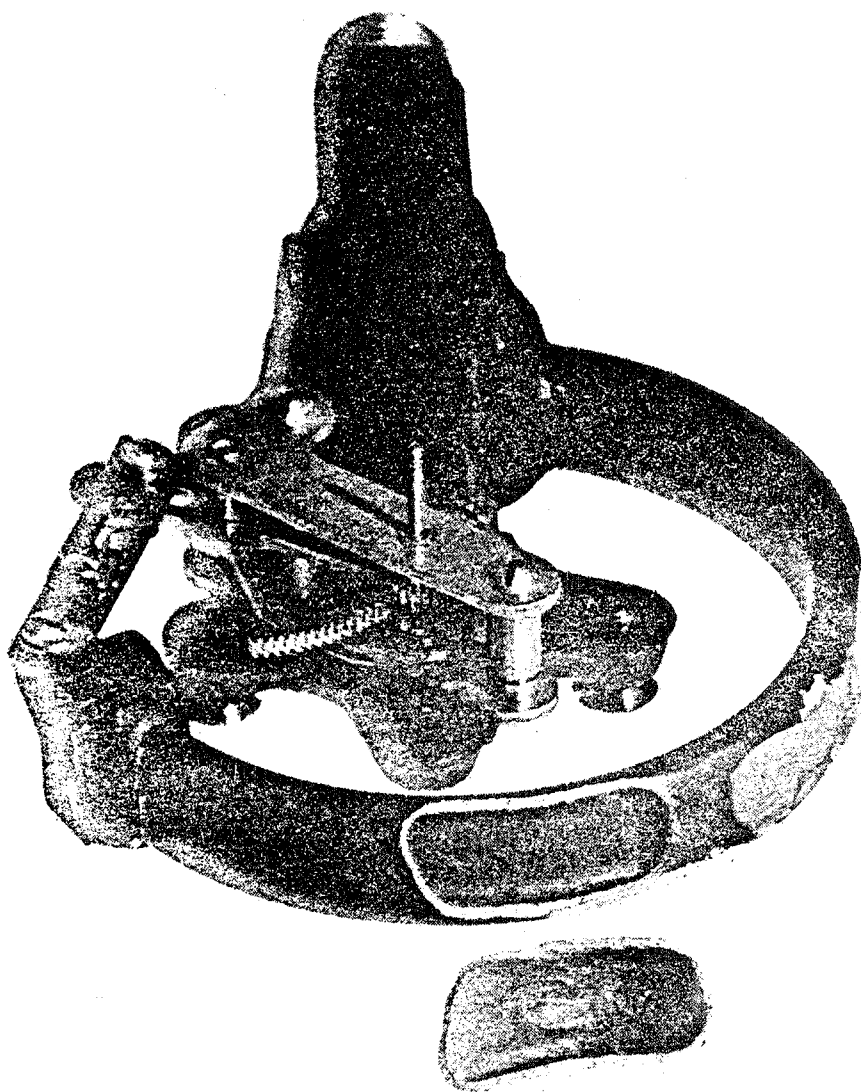
大型配管では、真空度の測定にリークディテクターを用い、 $8\text{ }\mu\text{Hg}/\text{日}$ の変化を問題としている。これは空気の混入により内管に酸素が付着する可能性があるためである。

G. そ の 他

液化プラント構成機器では材料の問題を考えなければならない。図3. 7²⁾に示したのは圧力計用ブルドン管の破壊である。これはマルテンサイト系ステンレス(SUS403)を用いたため、水素脆性を起こしたものと考えられる。したがって、たとえば水素脆性のないオーステナイト系ステンレス鋼SUS304などを用いる必要がある。

3. 4 爆発事故例

1. 2で述べたように、水素は爆発混合範囲が広く、空気との混合の場合、 $18.3\% \sim 59\%$ 、また可燃範囲は $4 \sim 75\%$ で、しかも発火エネルギーが極めて小さいので非常に危険である。しかしながら、近年、高エネルギー粒子検知器である泡箱(bubble chamber)に、液体水素が多量に使用されてきている。液体水素が関係した爆発例が1件あるので、その事故例を掲げる。



☒ 3. 7 Gauge failure attributed to hydrogen embrittlement.

1965年7月5日に、アメリカのMITの電子加速研究室における液体水素泡箱から爆発、火災事故が発生した。²⁰⁾これは、研究所のような十分な設備と注意のあるところでの大事故であり、非常に問題とされた。MITの電子加速器研究室では、大型水素泡箱(1 m)を設備し、素粒子の実験的研究を行っていた。液体水素を多量に扱うので、装置の配置、隔壁、強制通気、必要な部分の防爆計測、水素漏れのモニターなど十分な設備と用意をもっていた。この1 m水素泡箱にはじめて液体水素をみたすとき、500 lはいったときに突然、水素に着火し、数分後、付近のLPG容器からのガス噴出と爆発、さらに20分後、プロパン容器の爆発が起こり、建物の火災となった。この事故で、死者1名、重軽傷6名が出た。二次、三次の爆発、火災については、ここでは問題にしない。最初の水素着火爆発が水素システムをとりあげる上で、一番問題である。この大事故のあと、アメリカ原子力委員会の事故調査委員会の報告によると、次のようである。この泡箱には、二重のベリリウム板の窓があつて、高エネルギー粒子線を泡箱に入れる内側のベリリウム窓は、液体水素槽と真空とをへだて、外側の窓は、真空と大気とをへだてる。まず、内側のベリリウム窓が内部の水素圧と板の熱ヒズミとのために脆性破壊し、ついでその破片のショックと温度急変のショックとが原因で、外側のベリリウム窓が破れた。この外側のベリリウム窓の破壊エネルギーが水素に着火する原因になったと推測されている。ベリリウム板に加わった応力を推算すると、 1400 Kg/cm^2 ぐらいで、この板の破壊応力 3500 Kg/cm^2 に対して、はるかに低いが、製作時の切削のための表面の欠陥が応力を大きくすることになって、破壊に至ったと考えられる。すなわち、液体水素がこぼれて、付近のスパークなどで着火したのでなく、金属板の破裂エネルギーの放出が着火のエネルギーになったと報告している。

一方、BUREAU OF MINES で、泡箱に液体水素が多量に使用されるため、その際に生じる危険性を予想して実験をした報告がある。²¹⁾この報告は、観察ガラス窓の破壊状況、ガラス破片が泡箱真空タンクの材質に及ぼす影響、高圧水素蒸気の排気システム性能、水素-空気混合物の発火方式、閉空間で発火したときの影響などについて実験し、データを得ている。観察ガラス窓は、

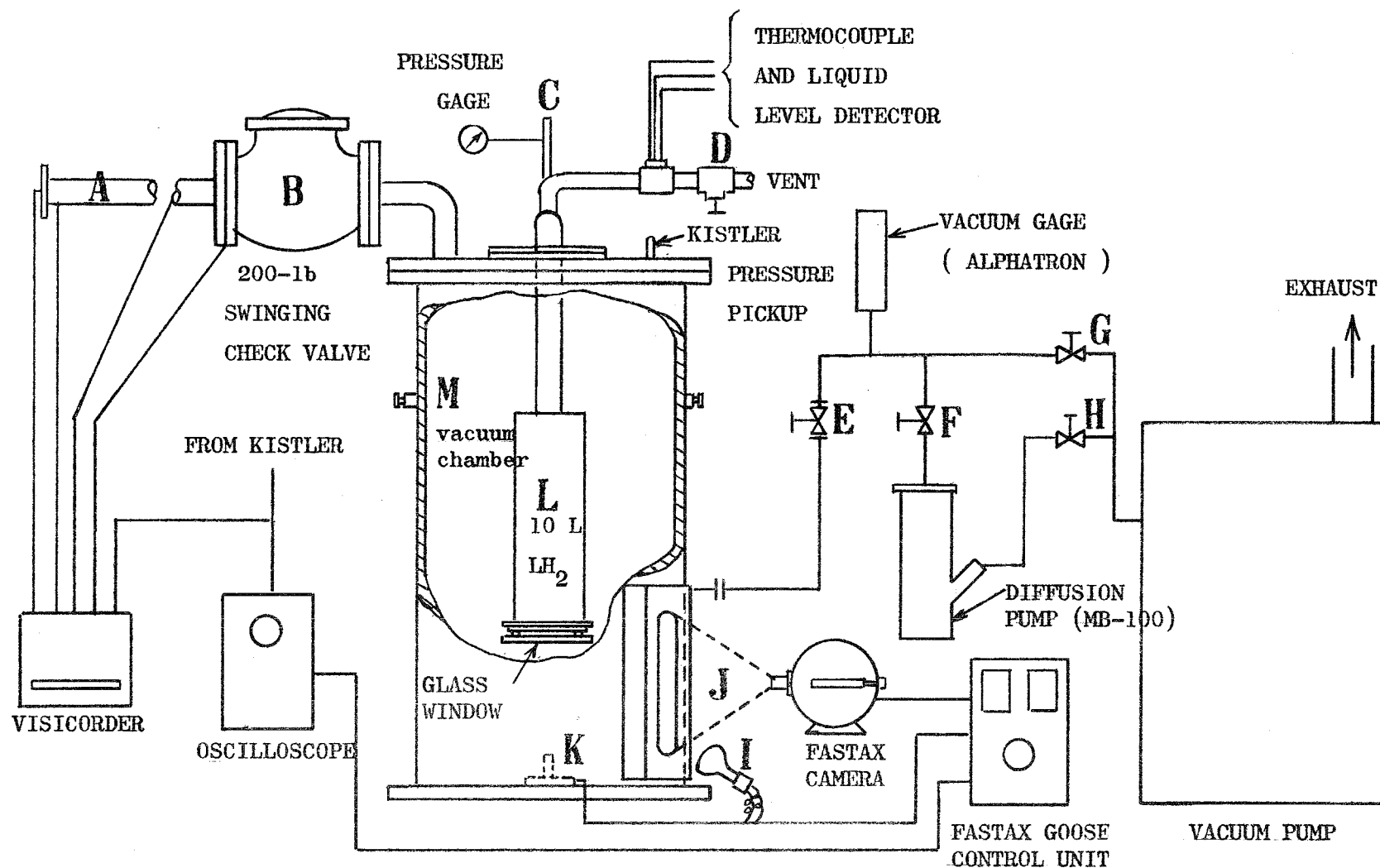


图 3.8 Glass-Window Failure Equipment.

機械的または熱的な衝撃により破壊すると考えられるので、実験では、図 3. 8 に示してあるように、vacuum chamber に設置された gun で 2.5 cm の鋼球を発射し、水素タンクのガラス窓を破壊させる方法と、水素タンクに 7 ~ 14 Kg/cm²G の圧力を加えて、ガラス窓を破壊させる方法を用いている。前者による破壊状況を図 3. 9 に示す。このとき、液体水素の圧力は 3.85 Kg/cm²G で、ガラスは外に排出されなかった。後者によると、圧力 7 Kg/cm²G のとき、ガラス片の速度は、だいたい 90 m/sec ~ 190 m/sec である。次に破壊したガラス片が vacuum chamber 内へ飛散し、chamber を構成している材質に突きささる程度を図 3. 10 の実験により調べている。一般に、7 Kg/cm²G の水素圧で粉々に碎かれ飛散した焼入れガラス (tempered glass) の小片は、アルミニウムやステンレス鋼には簡単に貫通しない。しかし、焼入れしていないガラスの小片は、同じ条件下で比較的やわらかい材料、たとえば、ゴムガスケットや鉛の薄い壁を貫通することがわかった。また、観察窓の破壊により、水素が vacuum chamber へ流出したときの圧力上昇を測定した実験結果を図 3. 11 に示す。これは、排気システムがない evacuated chamber (容積 346 ℓ) に液体水素が 10 ℓ 流出したときの圧力上昇を、ピエゾ電気トランスジューサーで測定したものである。流出した瞬間、液体水素は、フラッシュ蒸発をして、急激な圧力上昇を引き起こした。流出 3 秒後には 4.9 Kg/cm²G になり、その後はゆるやかに上昇し、周囲からの熱伝導により、さらに蒸発は続く。したがって、閉空間内での圧力上昇は、その空間内での表面積 (すなわち、伝熱面積) から液体水素の蒸発状態を仮定することにより、推定できる。実際に、この伝熱面積を最小に保てば、万一、液体水素が流出しても、圧力上昇を小さくすることが可能となる。蒸発した水素ガスは、evacuated chamber に設けられた排気システムにより除去できる。この際、蒸気圧力は、排気管の長さに比例し、断面積に逆比例するので、排気管は短かく、しかも太いものが望ましい。次に、液体水素が閉空間に流出したときに、点火源により着火、爆発させ、設備の破壊を観察することにより、爆発のすごさを確認している。実験で使用したブロック建の建家は、図 3. 12 に示すように、6.4 ×

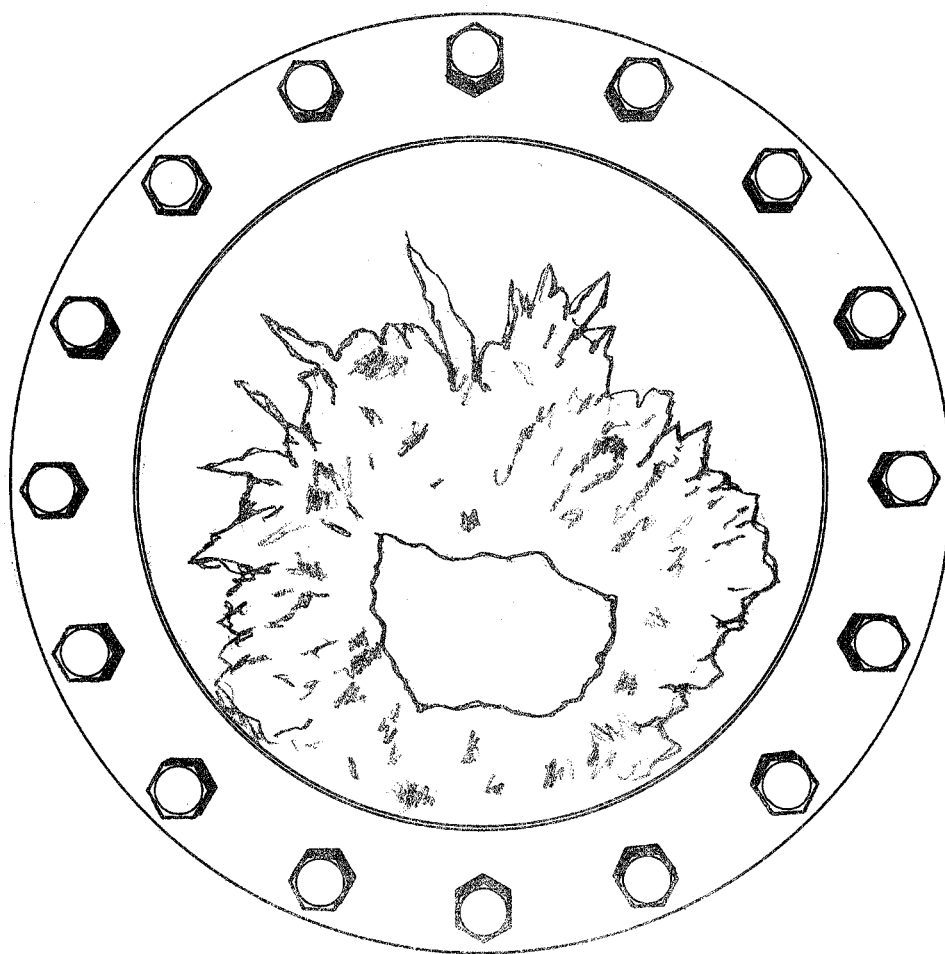


图 3.9 液氢罐端部在 1 英寸钢板球冲击后 1 英寸板玻璃窗破碎后的状态

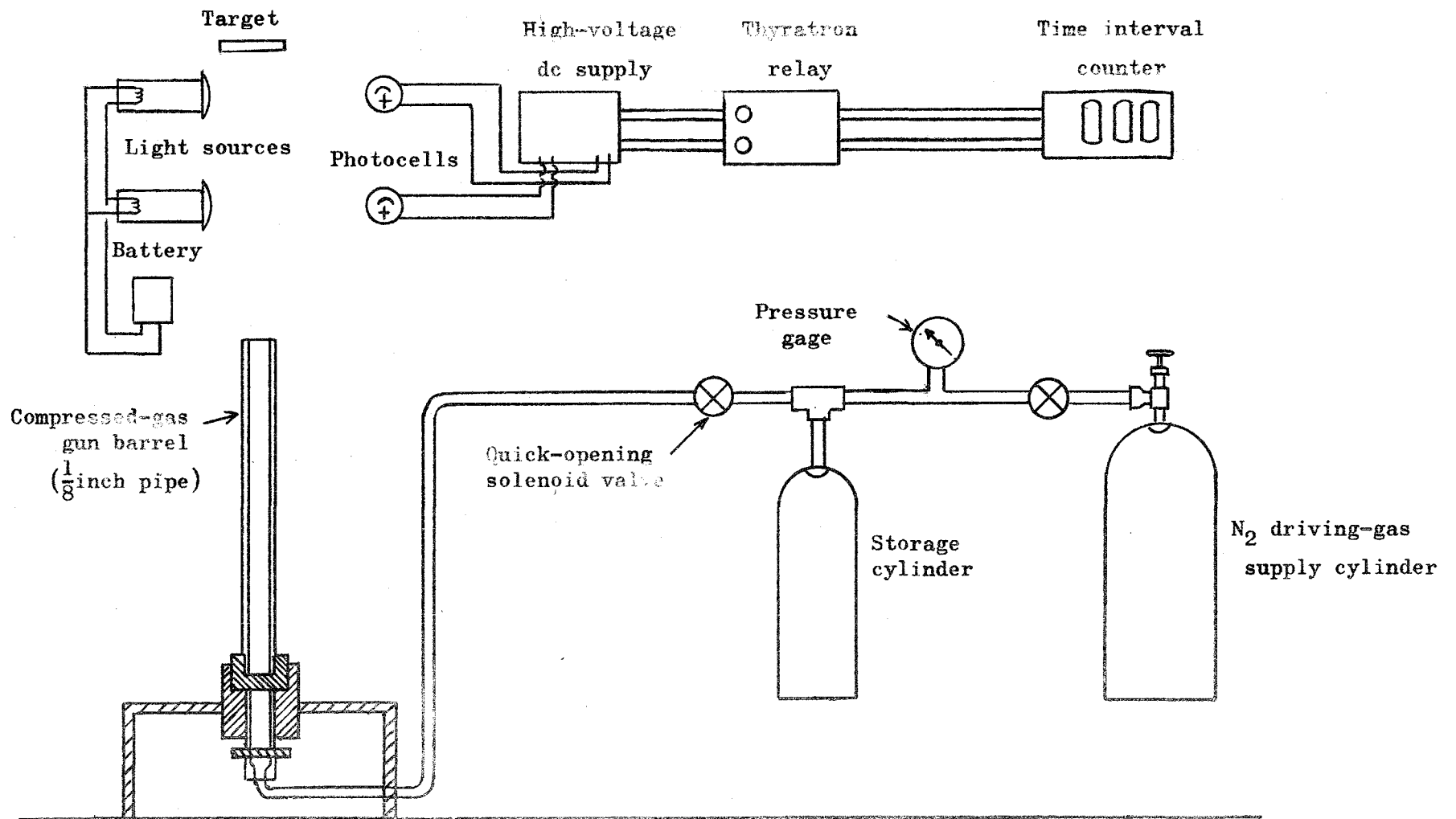
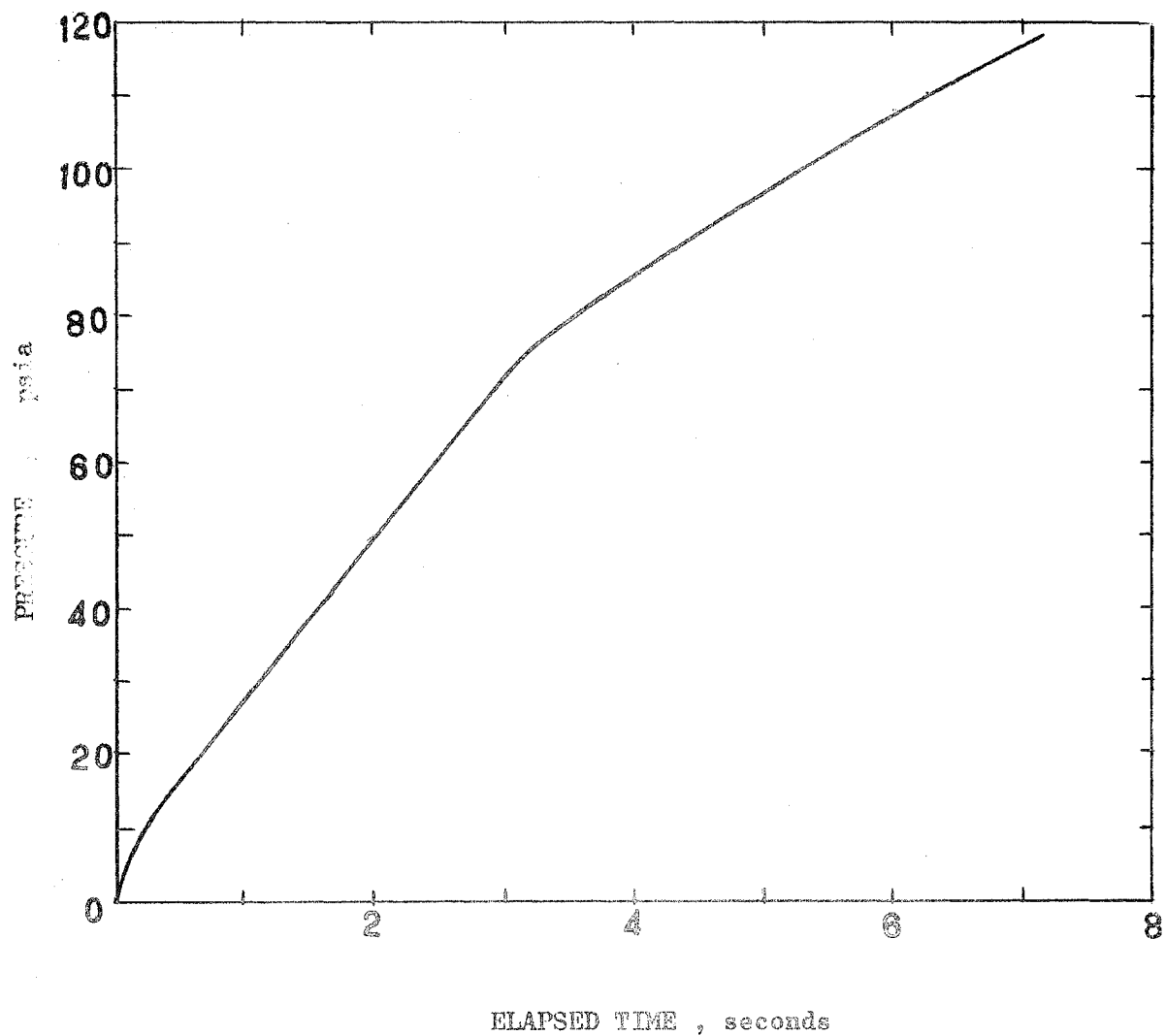


图 3.10 压缩气体枪和测速设备的示意图。



⊠ 3.1.1 Pressure Produced by Spillage of 10 Liters of Liquid Hydrogen Into an Un-vented, Evacuated 346-Liter Chamber.

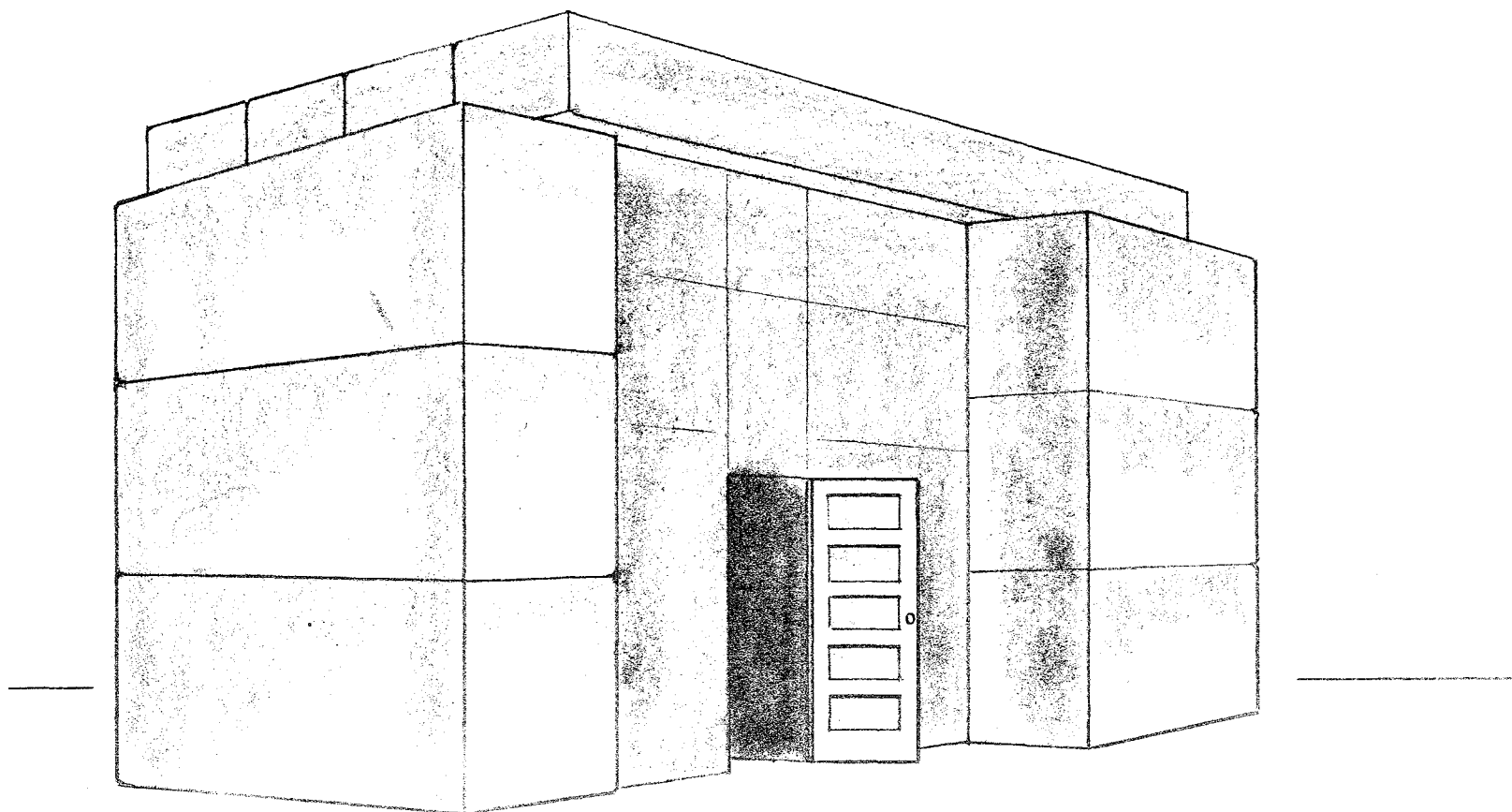
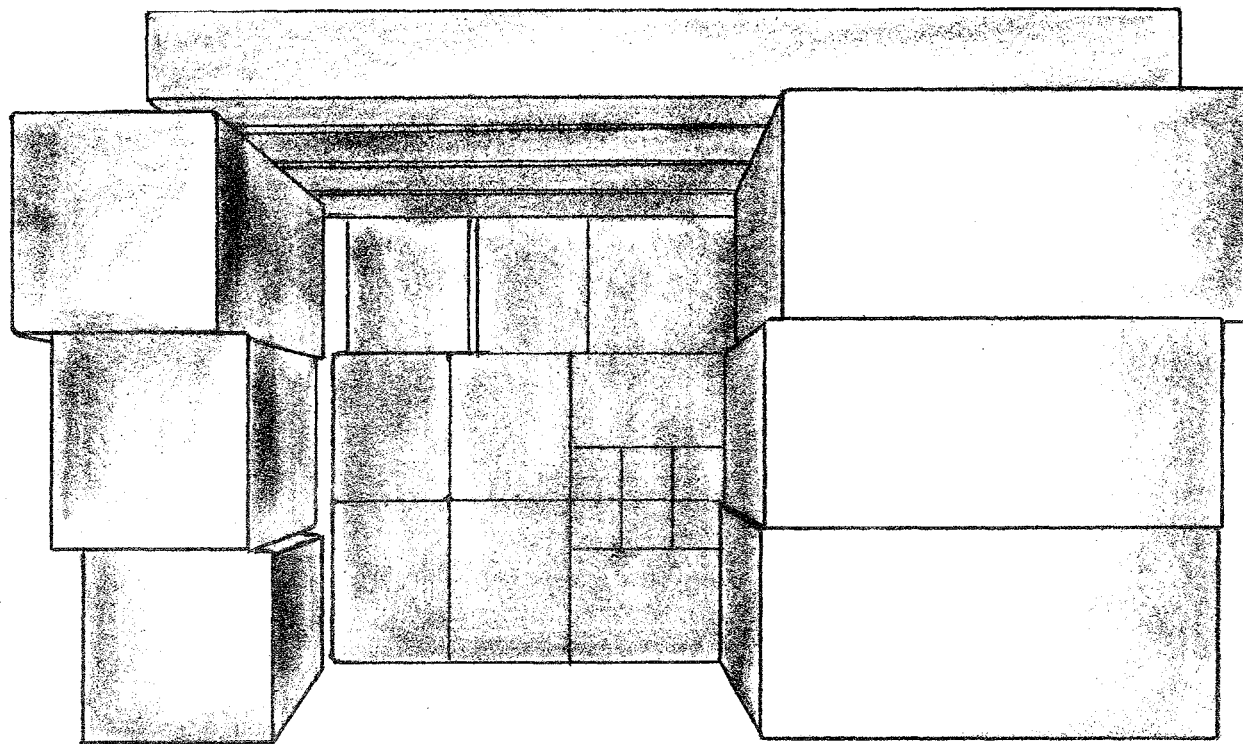
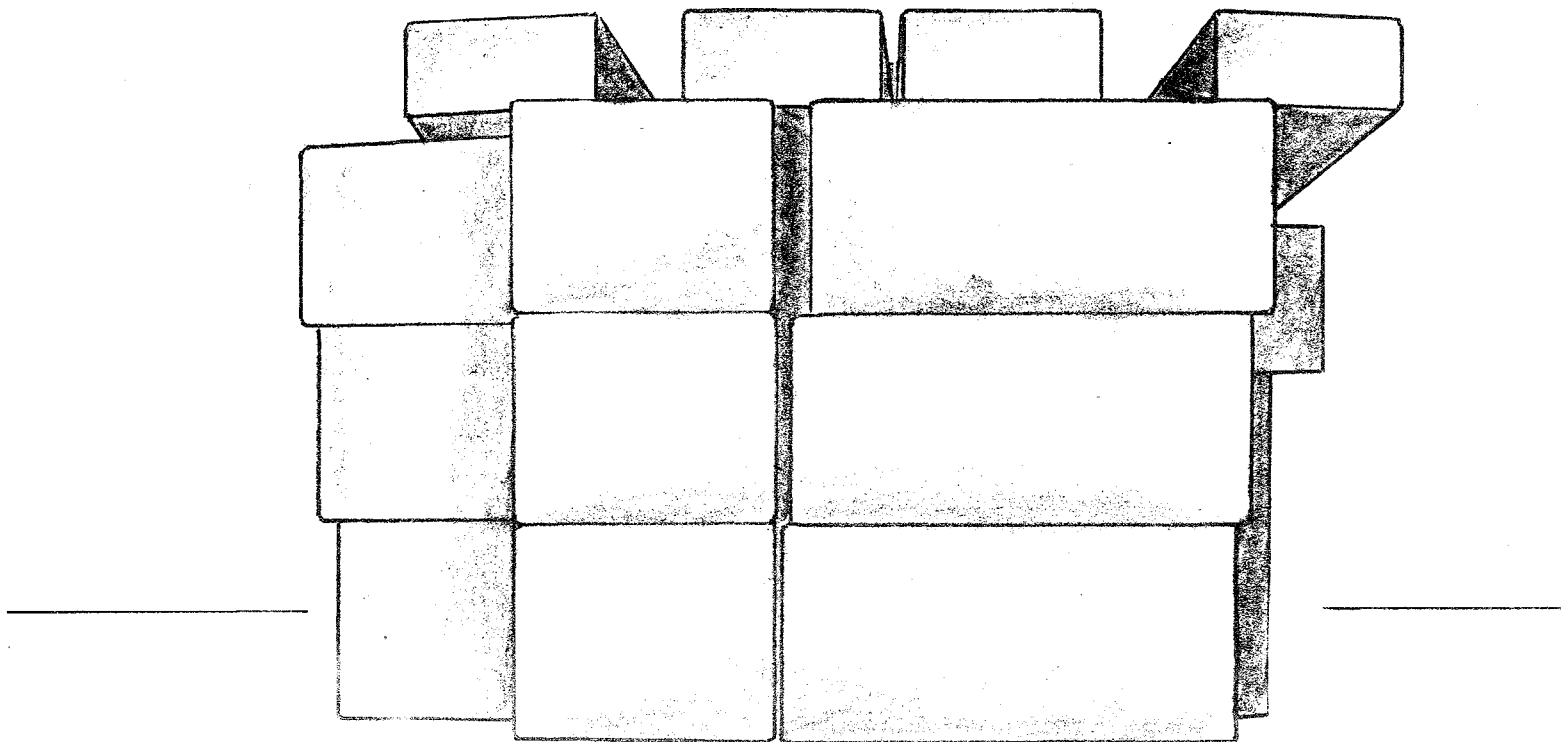


图 3.1 2 Blockhouse used in liquid-hydrogen spillage and ignition studies

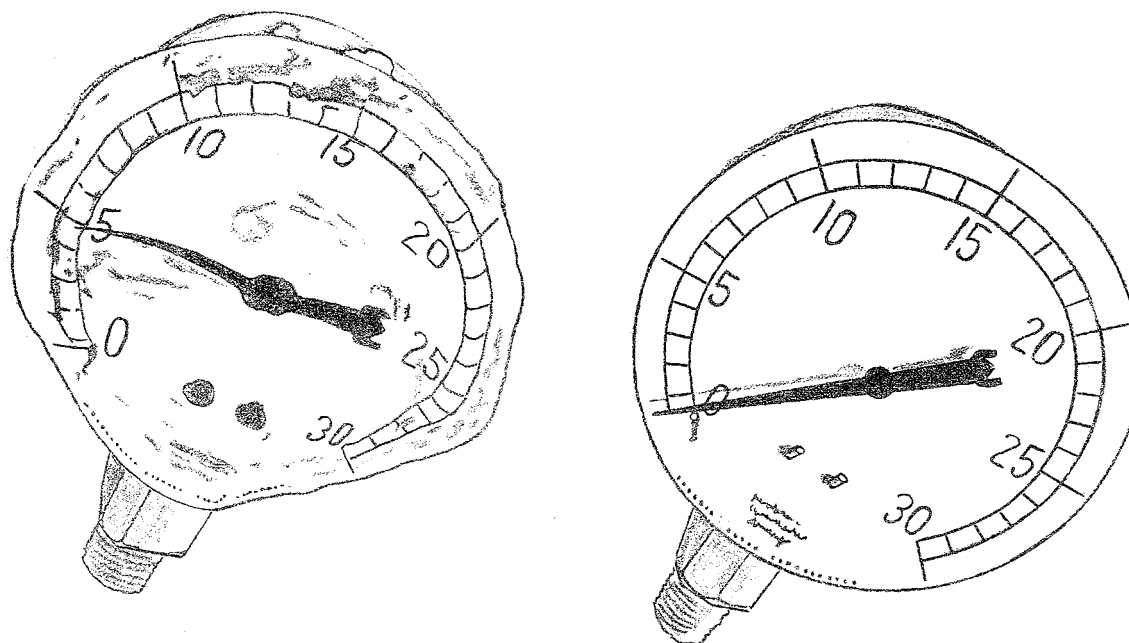


⊠ 3.13 Blockhouse interior and 75-liter dewar after ignition of vapors from 40 liters of liquid hydrogen. (Ignition by electric-match about 30 seconds after rapid spillage of liquid hydrogen.)

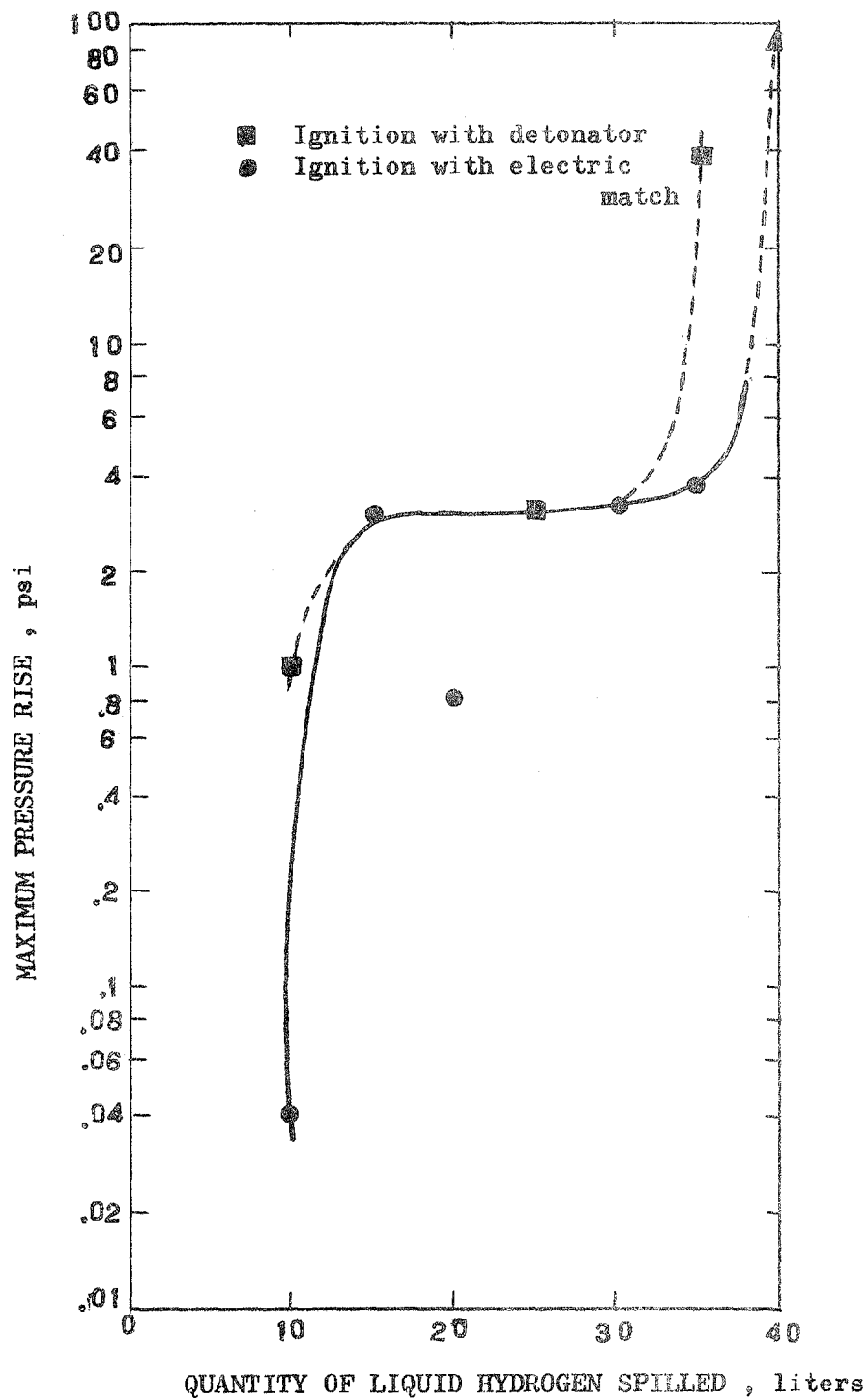


☒ 3.1 4 Left wall of blockhouse

4.1 × 4.1 m の建物である。液体水素 40 ℓ が流出した 30 秒後に、electric match で着火したときの爆発による破壊を図 3. 13、図 3. 14 に示す。いずれも、爆発のすごさをよく表わしている。さらに、本実験で使ったブルドン管圧力計の破壊状態を図 3. 15 に示す。この爆発実験で、液体水素流出量と爆発による圧力上昇との関係を示したのが図 3. 16 である。図からわかるように、液体水素の流出量により圧力上昇が異なり、10 ℓ 付近と 30 ~ 40 ℓ 付近では、オーダーが 1 ケタも異なっている。10 ℓ 付近では、爆燃 (deflagration) が起こり、蒸気は排気システムにより排出され、建家への害は小さい。30 ~ 40 ℓ 付近では、爆轟 (detonation) が起こり、排気システムは役立たず、建家への害も大きくなる。したがって、液体水素の漏れ (または流出) を探知することは、極めて重要であり、爆発を未然に防ぐ最良の手段となるであろう。



☒ 3.15 Bourdon Gage Damaged by Hydrogen- Air Explosion in Blockhouse.
Undamaged gage photographed for comparison purposes.



☒ 3.1 6 Maximum Pressure Rise Obtained During Combustion of Vapors from 10 to 40 Liters of Liquid Hydrogen Spilled in a 21- by 13.3- by 13.5- Foot Blockhouse. (Time of ignition : 10 seconds after spillage except for 20- and 40- liter spills which were 2 and about 30 seconds, respectively.)

4. 水素－酸素系の反応

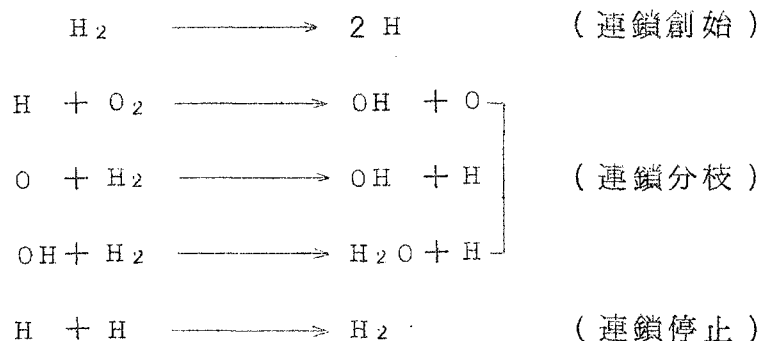
前章までで概観したように、原料水素を精製した後では、液化機本体に供給される水素ガス中の不純物のうち J-T 弁部に固化付着し、爆発の危険性を生じさせ得る可能性のあるものとしては酸素のみを考えればよい。液化機内に混入する酸素濃度は ppm オーダーの極微量と推察されるが、このような多量の水素と極微量の酸素の反応実験例は見あたらない。しかしながら、固体酸素と水素の界面に着目すれば、理論的には水素－酸素系反応と見なすことが可能と思われるし、また化学量論比に近いところでの反応を基にして考えざるを得ないであろう。

4. 1 水素－酸素系反応の理論

常温ないし高温における気体状態での水素－酸素反応は、反応速度論などにより相当研究が行なわれているが、²²⁾低温におけるこの系の理論考察は行なわれていないように思われる。したがって、本報告書のテーマである、低温における水素－酸素系反応に関する理論を論じることが、推論の域を出ないであろうが、常温における気相反応の機構を基にして考える他はないと思われる。

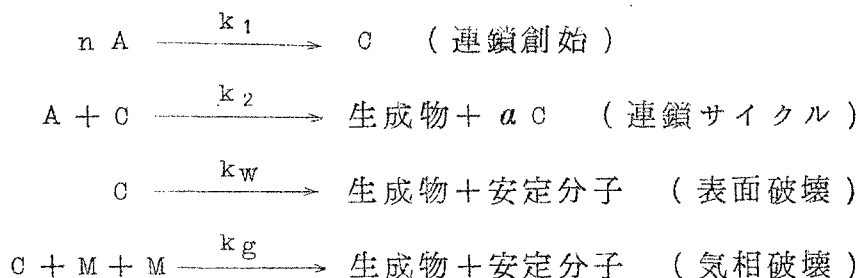
そこで本節では気相の水素－酸素系反応を中心に考えてみる。水素の空気中および酸素中における燃焼範囲はそれぞれ 4～7.4%，4～9.4% であり、他の燃料と比較すると非常に広い。したがって、微視的に見て固体酸素濃度が 4% を越える容量だけ液化機内部に蓄積されれば、燃焼・爆発の可能性があるとと思われる。

気相における水素－酸素系反応は「連鎖分枝反応」と呼ばれるものであり、条件によっては反応が時間とともに指数関数的に増加し、まったく制御不可能ともなる。これが水素－酸素連鎖分枝爆発である。これは次のような反応と考えられている。^{23) 24) 25)}



この反応の1サイクルの間に反応系内で2個の水素原子が増加し、もし連鎖反応が十分速くて同じ時間内に2個の水素原子を消費しつくすのでなければ、この反応の速度は時間とともに指数関数的に増加し爆発を起こすのである。

連鎖分枝爆発が起こるための一般条件を、一般形を用いて論じると次のようになる。すなわちCを連鎖担体、Mを不活性な第3の衝突分子とすると、一組の素反応



は典型的な連鎖分枝反応を表わす。安定状態においては、

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{C}]}{dt} &= 0 \\
 &= k_1[\text{A}]^n - k_2[\text{C}] \cdot [\text{A}] + a k_2[\text{C}] \cdot [\text{A}] - k_g[\text{C}] \cdot [\text{M}]^2 - k_w[\text{C}]
 \end{aligned}$$

これから

$$[\text{C}] = \frac{k_1[\text{A}]^n}{k_2[\text{A}](1-a) + k_g[\text{M}]^2 + k_w}$$

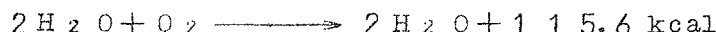
$[\text{C}]$ が有限かつ正の値を持つためには

$$a < 1 + \frac{k_g[\text{M}]^2 + k_w}{k_2[\text{A}]}$$

したがって

$$a \geq 1 + \frac{k_g[\text{M}]^2 + k_w}{k_2[\text{A}]}$$

ならば連鎖分枝爆発となる。この連鎖分枝反応は次のような仮定の上に立っている。すなわち



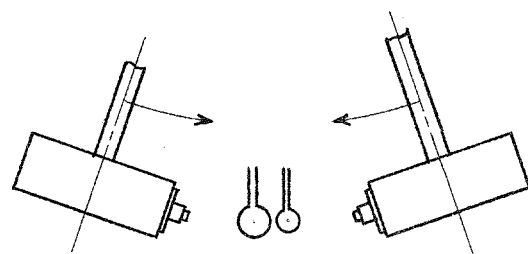
の反応機構は、互に反応すべき水素と酸素を比較すると、水素の解離熱が、
102 kcal であるのに対して酸素のそれは 117 kcal であるので解離熱の
少ない水素が先に解離して $H_2 \rightarrow 2H$ となり遊離の水素原子 H ができる。この
遊離原子 H が他のものと化合して反応が進行する。しかしながら、低温におけ
る水素－酸素反応では、水素の解離熱に相当する 102 kcal が熱として加え
られるとは考えられず、別の何らかの方法により水素が解離するのではないか
と思われる。しかし遊離基が形成されて反応が進行する機構は同じものと考え
てよいと思われる。現在までの所、このような考え方に立脚した低温での反応
速度理論を論じた文献は見あたらず、反応現象のみを観察している文献が多い。^{26) 27) 28) 29)}

4. 2 低温での水素－酸素系実験

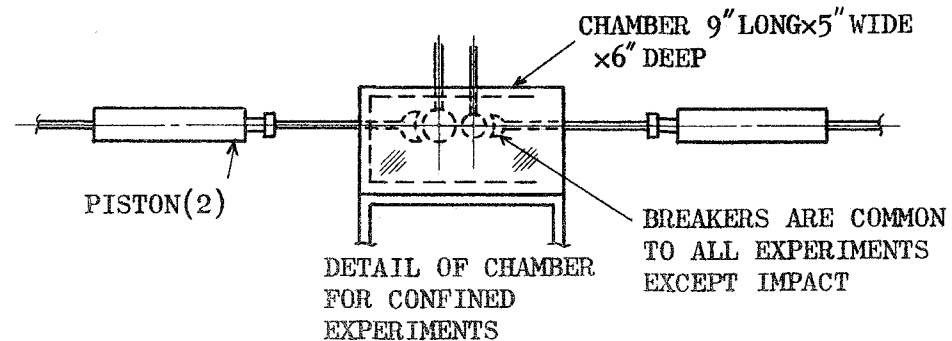
低温において、水素－酸素反応を行なわせる場合、水素と酸素の各相の組合
せが考えられる。すなわち

- ① 気体水素－固体酸素系
- ② 液体水素－固体酸素系
- ③ 気体水素－液体酸素系
- ④ 気体水素－気体酸素系

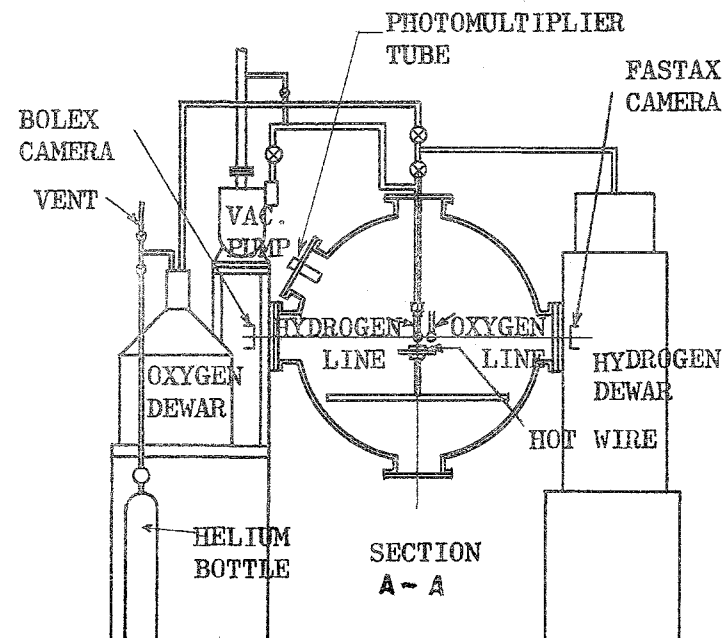
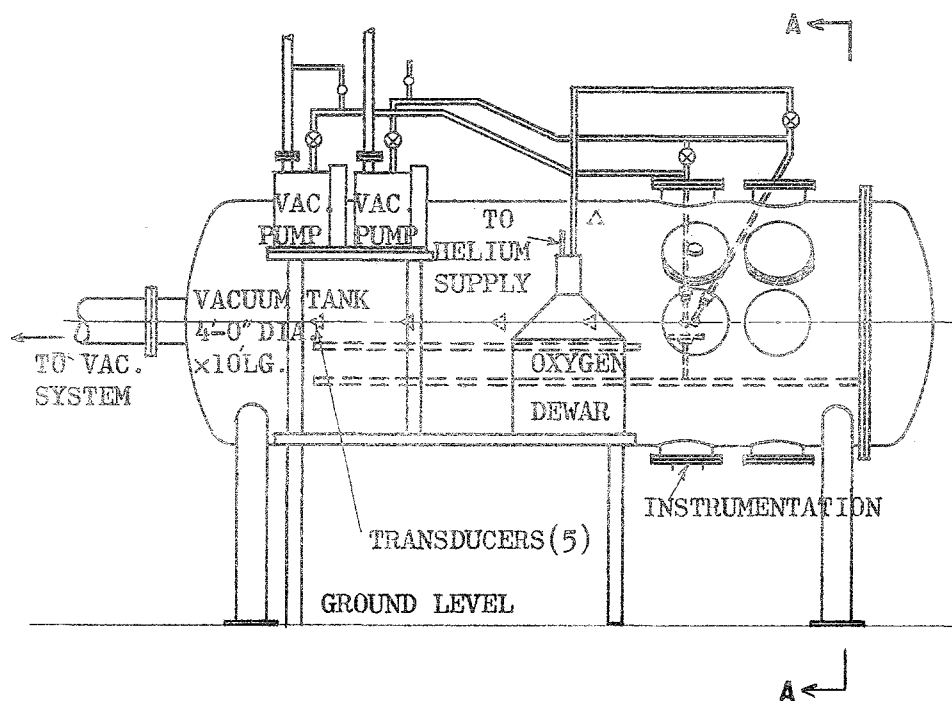
などであるが、本研究テーマから考えると①、②が主題となる。これらの相
の水素－酸素系を反応させるための装置は、気相どうしの場合と違った工夫が
必要となる。実験装置の 1 例を示すと水素と酸素を別々のガラス容器に入れ、
何らかの方法でガラス容器を破壊し両者を混合点火させるものである。水素－
酸素混合物の発火エネルギーは、その混合比にもよるが、最小値は約 0.02
ミリジュールとも言われており相当小さなエネルギーで発火することがわかっ
ている。したがって、点火方法としては、hot surface, hot wire,
spark, flame, impact などが考えられている。現在までに入手した低
温での水素－酸素反応実験は、ほとんどロケット燃料用に液体水素と液体酸素
を使用するための研究であり、本研究テーマである液化機内部に近い条件での
実験データは見あたらない。図 4. 1 に典型的な実験装置の略図と diagram²⁶⁾



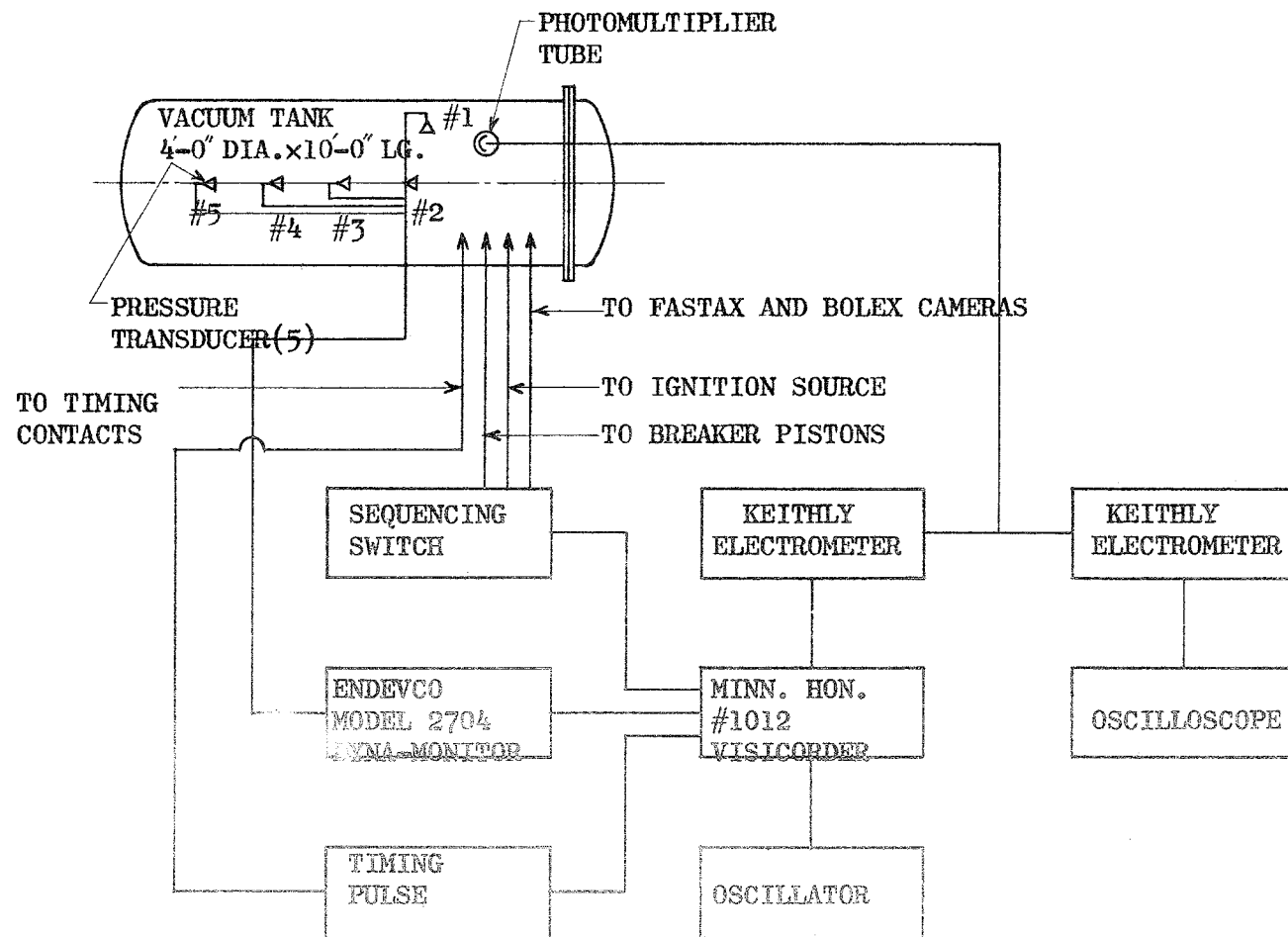
DETAIL OF HAMMERS FOR
IMPACT EXPERIMENTS



DETAIL OF CHAMBER
FOR CONFINED
EXPERIMENTS



⊗ 4.1 Schematic arrangement of the apparatus.



Schematic diagram of the instrumentation

を示す。

この装置では、ガラス容器内に水素と酸素を入れ、ガラス容器を破壊して両者を混合したのち、下の点火源で着火するようになっている。点火源としては

hot surface	 ニッケル板で 700 ~ 1000 °C
hot wire	 ワイヤーのグリッド
spark	 800 V, 20 mA, 60 Hz (開放系) 15 KV, 15 mA (密閉系)
flame	 デュポン S-94 火薬
impact	 36 ポンドの鉛

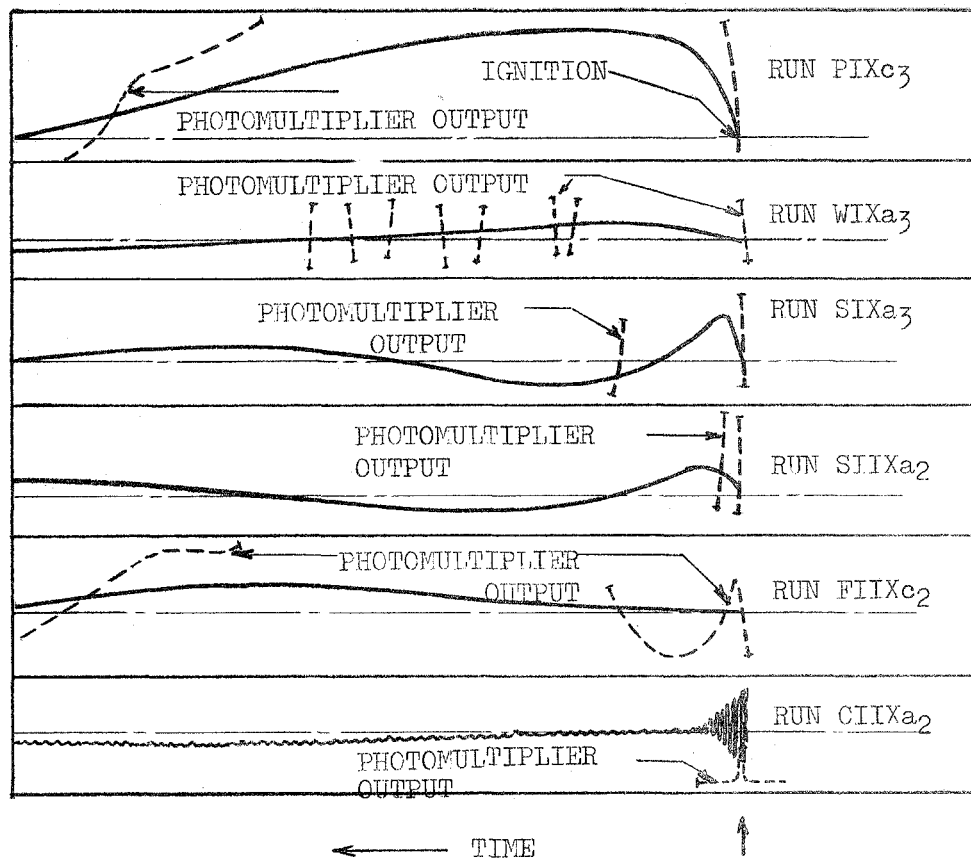
を使用している。発火の確認は、圧電素子により圧力のパルスをおシログラフに出している。また発光は、光電増幅器を使用して探知している。表 4. 1 にその結果を示す。 ϕ は水素と酸素の比、圧力は全系の蒸気圧力であり、太線が発火が起こったものであり×印は発火しなかったものを示す。この結果からわかる通り、液-液系や固-液系では spark, hot plate などが有効であり、impact ではあまり発火しない。これは impact の際に液体が押しつけられてしまい混合が十分行なわれないためと思われる。これに反して固-固系反応においては、impact が有効となり得る。本研究テーマである液化機内部で起こると予想される J-T 弁部での固体酸素の付着による水素-酸素反応においては点火源として弁部の接触による impact が考えられるが、以上のことから推察すると発火の可能性が零であるとは言い切れないと思われる。図 4. 2 に発火が起こった場合の圧力および光の検出データを示すが、点火後数ミリ秒の遅れ時間があつた後に圧力が上昇してくる。一番下の RUN CH Xa₂ は impact による圧力変化であるが、ノイズが大きくて発火が起こったか否か確認できない。このことから impact 方式による点火は測定技術上困難な問題を提起するものと思われる。また図 4. 2 は開放系であるが、液化機内部のような密閉系であると圧力上昇はもっと急激であると思われる。図 4. ²⁷⁾3 は別の実験装置の図であるが、原理的には図 4. 1 とほぼ同じである。この実験例では、密閉系であるので圧力上昇は図 4. 1 のものより大となる。点火源は、ガラス

表 4.1 Experimental program, unconfined propellants.

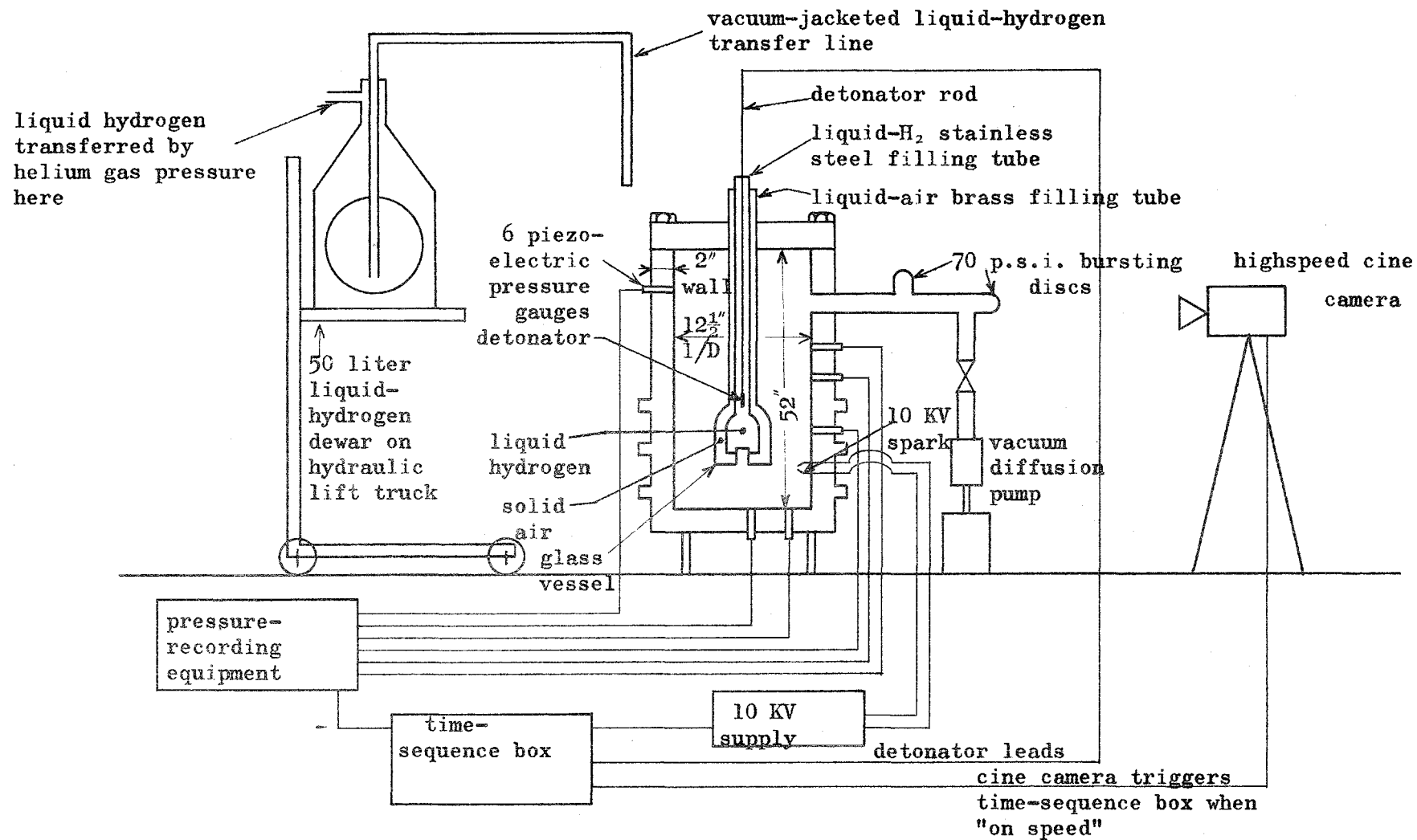
COMBINATION I LIQUID-LIQUID "X" (UNCONFINED)																		
5 5 mm						6 5 mm						7 5 mm						
Ø	SYMBOL	PLATE	WIRE	SPARK	FLAME	IMPACT	SYMBOL	PLATE	WIRE	SPARK	FLAME	IMPACT	SYMBOL	PLATE	WIRE	SPARK	FLAME	IMPACT
.2	A ₁					×	B ₁					×	C ₁					×
.5	A ₂				×	×	B ₂					×	C ₂					×
1.0	A ₃					×	B ₃					×	C ₃					×
5.0	A ₄		×			×	B ₄					×	C ₄					×

COMBINATION II SOLID-LIQUID "X" (UNCONFINED)																	
4 5 mm						3 0 mm						1 0 mm					
.2	A ₁		×			×	B ₁		×			C ₁	×	×	×	×	×
.5	A ₂				×		B ₂					C ₂	×	×	×		×
1.0	A ₃		×				B ₃		×			C ₃	×	×	×		×
5.0	A ₄		×			×	B ₄					C ₄	×	×	×		×

COMBINATION III SOLID-SOLID "X" (UNCONFINED)																	
2 mm						1 mm						0 mm					
.2	A ₁	×	×	×	—	×	B ₁	×	—	—	—	C ₁	×	—	×	×	×
.5	A ₂	×	×	×	—	×	B ₂	×	×	—	—	C ₂	×	×	×	×	×
1.0	A ₃	×	×	×	—	×	B ₃	×	—	—	—	C ₃	×	—	×	×	×
5.0	A ₄	×	×	×	—	×	B ₄	×	×	—	—	C ₄	×	×	×	×	×



⊠ 4.2 Pressure-time profiles for various ignition sources



4.3 Schematic arrangement for liquid-hydrogen test.

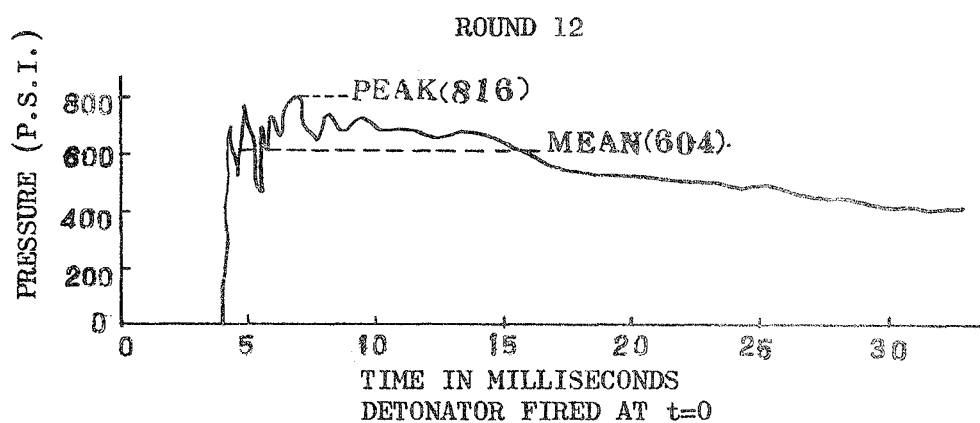
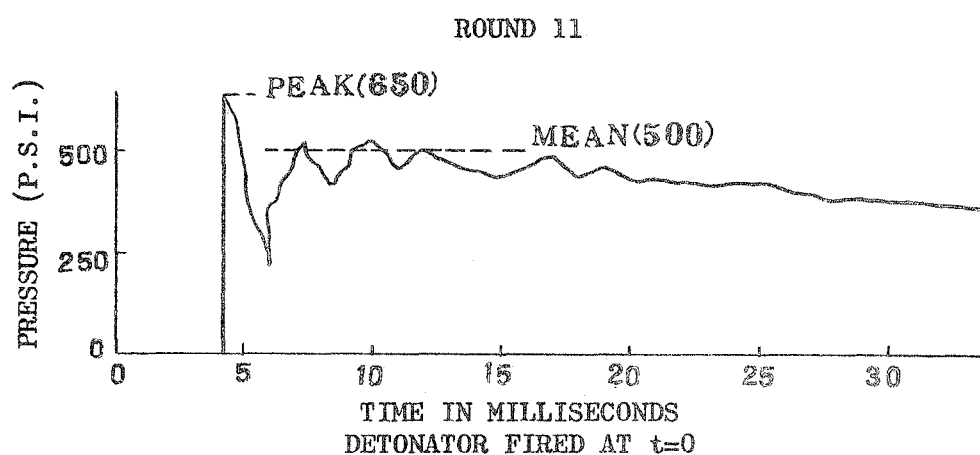
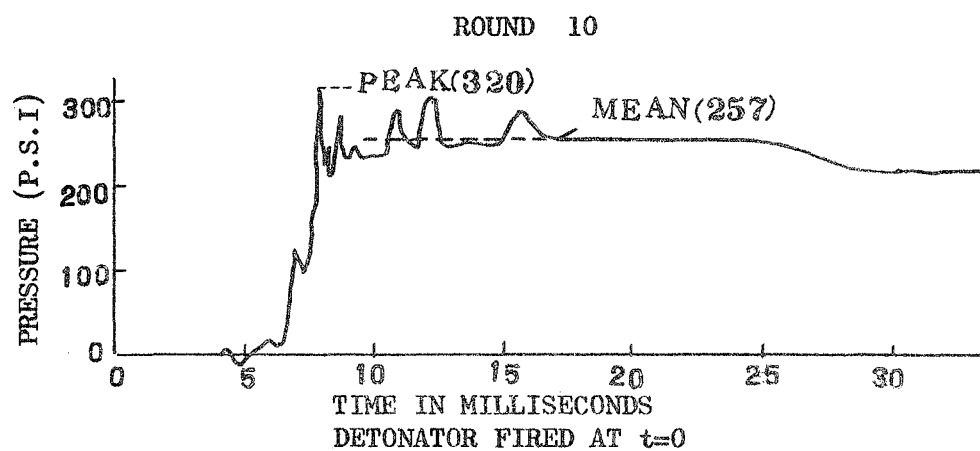
容器の首部につけた雷管および10 KV sparkであるが、雷管でガラス容器を破壊し両者を混合すると同時に発火してしまいsparkはほとんど必要ないくらいであった。表4. 2および図4. 4に実験結果を示す。この結果からわかるように、液体水素200 ccで圧力は320 psi (21.4 Kg/cm²) 程度、液体水素980 ccで600~800 psi (42~56 Kg/cm²) 程度である。(ただし容器の内容積は約0.1 M³である。)

以上の事柄を整理すると次のようになる。すなわち、一般的な低温の水素-酸素系反応実験では

- (1) 点火方式による発火の仕方には差異があり、液化機のJ-T弁の場合に考えられる衝撃力による点火方式は発火しにくい。しかし発火しないわけではなく危険性は内在するものと思わねばならない。
- (2) 爆発の確認は一応出来ているが、実験例ではすべて化学量論比に近い割合の場合であり、微量酸素の場合でも確認できるかどうかはわからない。
- (3) 発火遅れ時間、反応期間はミリ秒~秒の単位であり、十分に測定可能であると思われる。
- (4) 圧力上昇は、その系の容積、使用した水素および酸素量により変化するので液化機内部での圧力がどの程度になるか推定できない。さらに、液体水素や固体酸素が反応熱により蒸発することがあれば、反応圧力の他に蒸発圧の上昇も加わってくるであろう。しかしながら、水素が流動している場合に静的な実験データを基にして推論することが適当かどうかという疑問もある。
- (5) 当然のことであるが、反応場所が密閉系であれば圧力上昇は大となり、危険性は増大する。

表 4.2 Liquid Tests

Estimated state at time of firing					
Round	Initial pressure	Volume	Stoichio-	Peak pressure	General pres-
No	before	of liquid	metric pro-	level,	sure level,
	ignition	hydrogen,	portion of	psia	psia
		cc	air, %	(average of	(average of
				6 gauges)	6 gauges)
8	Vacuum	200	15	No Reaction	
9	Vacuum	200	150	321	157
10	Vacuum	200	150	329	269
11	Vacuum	980	15	619	543
12	Vacuum	980	15	815	552



⊗ 4.4 Typical pressure vs. time curves for liquid explosion

5. 微量不純物の分析

水素液化プロセスでは、供給水素ガス中の不純物濃度が重要な問題となることがわかった。原料水素を精製した後の供給ガス中の不純物濃度は、2. で述べたように ppm オーダーとなっている。したがって液化プロセスでの不純物の分析は極微量物質の分析となる。

一般にガスの分析法は、その測定の対象となるガスの種類、濃度範囲などにより方法が異なるが、本研究テーマの主旨から言ってガスの種類は、水素中の CH_4 などの炭化水素類、 N_2 、 NO_x 、 CO 、 CO_2 、 O_2 などであり濃度範囲は ppm の極微量である。しかも保安技術の点から考えると精度も相当高い方法が必要であり、連続測定できるものが望ましいことになる。このような条件を満足させる測定方法として考えられるのは、ガスクロマトグラフィー、質量分析計であろうと思われる。したがって、不純物の分析は試料が液体の場合にはガス化しガスクロマトグラフィーなどで分析する方法を採用せざるを得ないであろう。

精製水素ガス中の不純物の測定例³⁰⁾(Pd 合金膜透過法により精製した水素ガスの分析)では、液体酸素で冷却した 30~50 メッシュのシリカゲルに一定量の水素ガスを通して、不純物を凝縮捕集し、不純物を脱ガスせしめてガスクロマトグラフィーで定量している。この分析法を図 5. 1 に示す。

図 5. 1 高純度水素ガス中の不純物分析用低温吸着装置

(A)の状態、水素を一定流速(350~400 ml/min)で通しながら吸着管を液体窒素などで冷却し、不純物を吸着剤に吸着させて捕集する。

所定量の水素を通した後(B)の状態にし吸着管内の水素を真空ポンプで排出する。次に(C)の状態にした後、液体窒素などのトラップを除去して吸着管を室温まで上昇させる。ガスクロによる測定は(A)の状態に戻し出口をガスクロにつなぎ、水素ガスをキャリアーとして測定する。

この方法により、水素中の不純物量を測定した結果は不純物として窒素: 0.03~0.7 ppm, 酸素: 0.01~0.08 ppm であると報告されている。

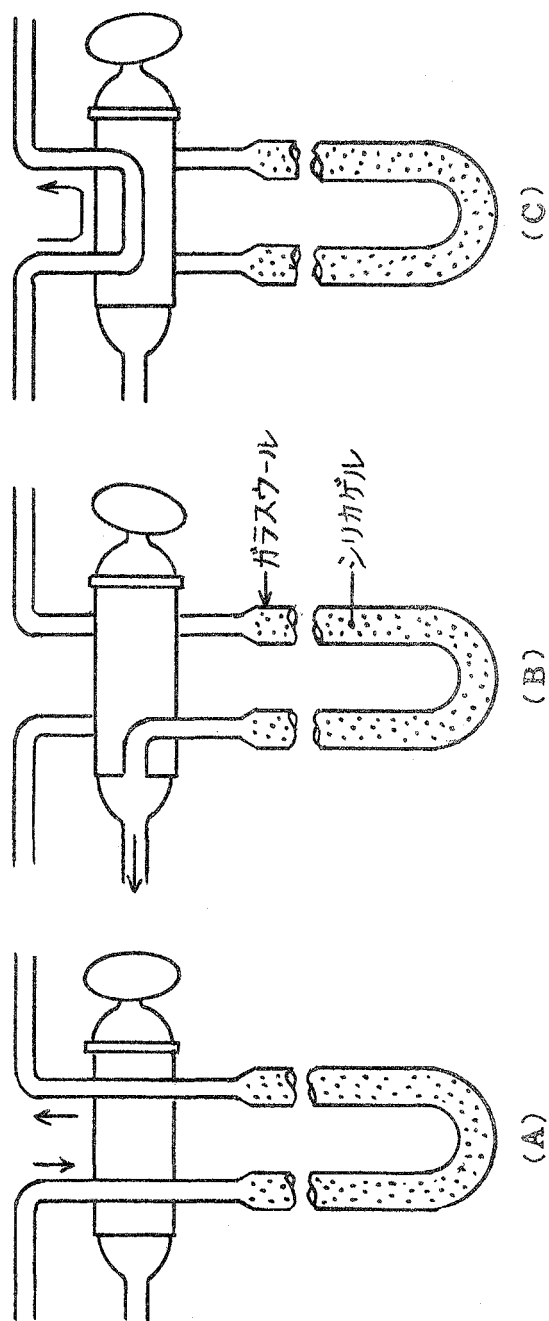


図 5.1 高純度水素ガス中の不純物分析用低温吸着装置

したがって、同様な方法を採用することにより小数点以下1桁～2桁のppmオーダーの酸素量まで測定可能であろう。その他大越³¹⁾らは水素ガス中の不純物として、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2O の同時測定を行なっている。

He中に不純物を添加し、その濃度を同時測定する実験ではH. I. D. (ヘリウムイオン化検出器)ガスクロマトグラフィーを用いて測定すると、酸素濃度0.1 ppm、一酸化炭素0.5 ppm、窒素0.5 ppm程度まで測定可能である。

6. 結 言

本報告書は、通産省工業技術院の「サンシャイン計画」の一環として、主に液体水素製造過程における不純物の挙動に関して調査を行ない、保安技術の確立に役立てることを目的としたものである。

本調査により知り得た事柄を列挙すると以下の如くなる。

- ・ 水素液化に関する現状

欧米においては、水素の液化技術は相当進歩しており、最大の水素液化プラントでは60 TON/日の製造能力がある。しかし、我国においては、これらの技術は遅れており早急に技術の確立、保安体制の整備を行なう必要がある。

- ・ 原料水素

原料水素ガスは、炭化水素類の水蒸気改質によるものが多く、炭酸ガス、窒素、酸素などの不純物がかなり含まれている。この原料水素を種々の方法により精製しているが、最終的な精製法は、活性炭による低温吸着が主流である。このようにして精製水素ガス中の不純物濃度を1 ppm程度にし液化している。

- ・ 液化サイクル

Simple Linde 方式, Claude 方式, He 冷凍式の3つのサイクルが主流となるが、それぞれ長所, 短所を持っている。現在の大型液化プラントではClaude 方式を採用しているが、この理由は消費動力が小さいことによると思われる。

- ・ 不純物の挙動

液化プロセス中に混入する不純物は、炭酸ガス、窒素、酸素などであるが、自由膨張弁(J-T弁)付近の低温部まで混入するガスは、主として酸素、窒素であり、他はその前段階までの熱交換器などに固化付着する。酸素はJ-T弁付近で固化、付着、蓄積されると弁部の接触による衝撃力などの原因により爆発を起こす可能性を生じさせる。

- ・ 水素と酸素の爆発反応

水素と酸素の混合物は、その混合比にもよるが、最小値約 0.02 ミリジュールという非常に小さいエネルギーで発火するので、爆発の危険性が高い。爆発の大きさは、容積、水素及び酸素の量により変化するので、液化装置が爆発したとしてもその爆発の大きさは推定できない。また、水素-酸素系爆発実験例は、ロケット推進剤としての液体水素の利用などのために行なわれたものが報告されている。

以上のような調査結果から将来大型水素液化機を製作する際に、特に注意すべき事柄を、危険防止の点からまとめると次のようになる。

- (1) 水素-酸化剤混合物が形成されると爆発を起こす可能性が存在する。酸素以外の酸化剤は、J-T 弁の前段階の熱交換器などに固化付着し爆発する危険があるが、酸素はその固化温度 (54.4°K) から考えると J-T 弁部で固化付着されると思われる。固体酸素が J-T 弁部に蓄積されると弁部の接触の衝撃力により爆発を起こす可能性がある。したがって、J-T 弁部での爆発確認実験を行なう必要がある。
- (2) 混入酸素の最大許容濃度は、1 ppm 程度以下と推定されるが、爆発事故の防止および運転操業の点から明確なる許容酸素濃度を実験的に把握することが水素の液化・貯蔵に関して重要な問題となるであろう。
- (3) 水素ガス中の不純物濃度は ppm オーダーであるため、この不純物濃度を連続でしかも精度よく測定する技術の確立を計る必要がある。

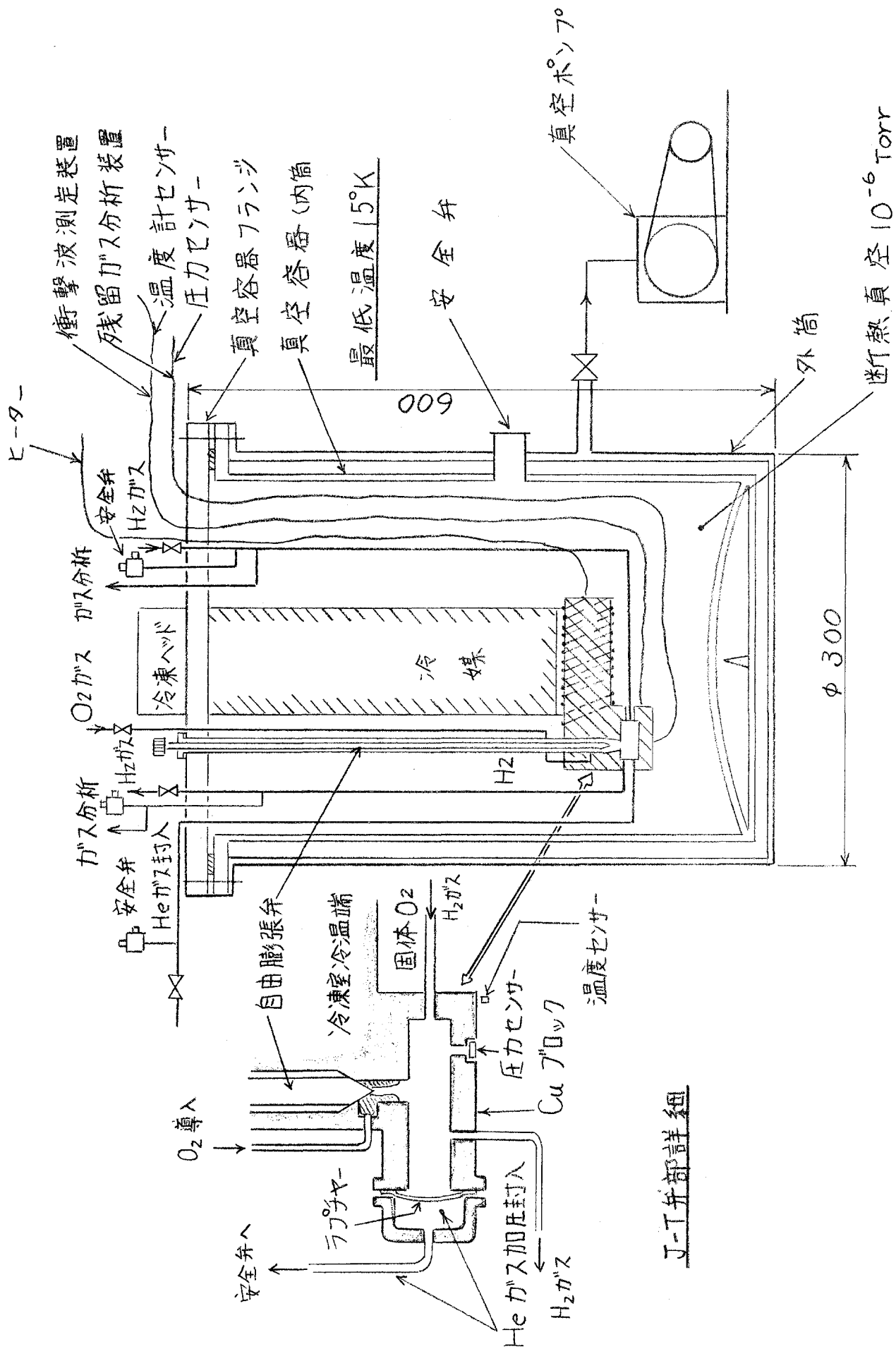
7. 今後の研究開発計画

昭和49年度の調査により、酸素がJ-T弁部付近に固化・付着・蓄積する可能性があることがわかった。この固体酸素と低温の気体水素が、J-T弁部の接触による衝撃力によって発火・爆発を起こす可能性が零であるとは言えず、危険が内在するものと推察される。万一、爆発が起こりその爆発圧力により装置が破壊されれば、大気中の空気と水素の混合物ができ、大事故の原因となるであろう。したがって、J-T弁部に固体酸素が付着した場合、爆発の可能性があるか否か、また爆発を起こした場合には、どの程度の圧力が発生するかを実験的に把握する必要があると思われる。そこで、昭和50年度以降に、この現象を確認するための実験を行なう予定である。

初期の実験目的は、J-T弁部に固体酸素が付着した場合、どの程度の爆発が起こるのかを確認することである。したがって、添図の如き小規模実験装置を試作し、温度、圧力、および水素ガスと酸素ガスの混合比をパラメータにして爆発確認のテストを行なう。

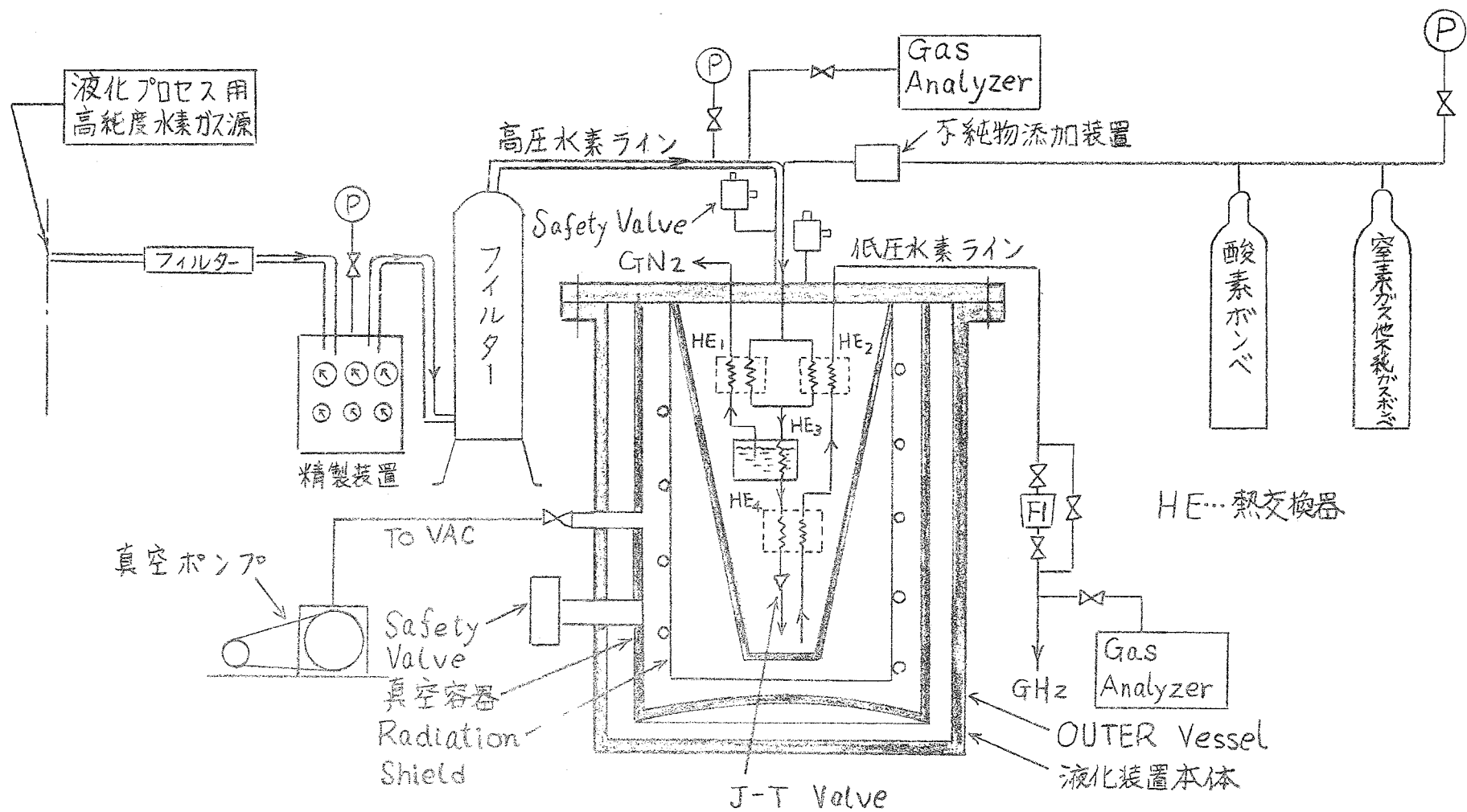
次の段階では、初期の実験データを基にして、実験室規模の水素液化装置を試作する。この装置により、液化プラントにおける不純物の固着状態を調べ将来の水素取扱い技術および大型液化プラントの設計データの基礎資料を得ることを目標とする。

(なお、昭和50年度および昭和51年度用の実験装置の概念図を次に示す。)



J-I 弁部詳細

昭和50年度用 実験装置



昭和51年度用 実験装置

附録 - 1 水素の物性値

主な水素の物性値を示すと以下の如くなる。

	Normal Hydrogen 75% o-H ₂	204 °K Equilibrium Hydrogen 0.21% o-H ₂	p-H ₂
Molecular weight	2.016	2.016	2.016
Freezing point	13.95 °K	13.81 °K	13.8 °K
Heat of fusion	13.89 cal/g	—	13.9 cal/g
Boiling point	20.39 °K	20.27 °K	20.3 °K
Heat of vaporization	106.59 cal/g	—	106.5 cal/g
Critical temperature	33.19 °K	32.9 °K	33.0 °K
Critical pressure	12.98 Kg/cm ²	12.7 Kg/cm ²	12.8 Kg/cm ²
Critical density	—	—	31g/l
Liquid density at 203 °K	—	—	71g/l
Vapor density at 203 °K	—	—	1.3g/l
Gas density at 300 °K	—	—	0.082g/l
Molar volume(STP)	—	—	22.420 l
Liquid-to-gas expansion ratio	—	—	865
Heat of combustion(net)	—	—	57.8 kcal/mole
Limits of flammability in air	—	—	4~75 vol %
Limits of flammability in oxygen	—	—	4~95 vol %
Stoichiometric composi- tion in air	29.53 vol %	—	—

PVT Properties

- ☒ 1. 1¹⁸⁾ Pressure-temperature-volume chart for normal hydrogen gas
☒ 1. 2³²⁾ Solid and Liquid Vapor Pressures of the Various Hydrogens
 表 1. 1⁶⁾ Vapor pressure of e-H_2 (0.21% ortho and 99.79% para at 20.4°K)
☒ 1. 3⁶⁾ Vapor-pressure differences for Liquid ortho-para H_2 mixtures
☒ 1. 4⁶⁾ Vapor-pressure differences for solid ortho-para H_2 mixtures

Specific Heat

- ☒ 1. 5³²⁾ The Heat Capacity (C_s) of Solid Hydrogen
☒ 1. 6³²⁾ Isobars of C_p for Compressed Solid Parahydrogen
☒ 1. 7³²⁾ The Heat Capacities C_p , C_v and C_s for Liquid Parahydrogen
☒ 1. 8⁶⁾ Heat capacity of saturated liquid and solid parahydrogen
 表 1. 2⁶⁾ The heat of conversion orthohydrogen to parahydrogen

Transport properties

- ☒ 1. 9³²⁾ Thermal conductivity of the hydrogens, Saturated Liquid and Gas
 表 1. 3⁶⁾ Thermal conductivities of liquid hydrogen and deuterium
☒ 1. 10³²⁾ Thermal conductivity of the Solid hydrogens
 表 1. 4⁶⁾ The viscosity of liquid hydrogen and deuterium

Electrical properties

- ☒ 1. 11³²⁾ Breakdown Voltage of Cryogenic Liquids
 表 1. 5⁶⁾ The dielectric constant of liquid hydrogen and deuterium
☒ 1. 12³²⁾ Parahydrogen, Dielectric Constant for Saturated Solid and Liquid

Modification phase charge

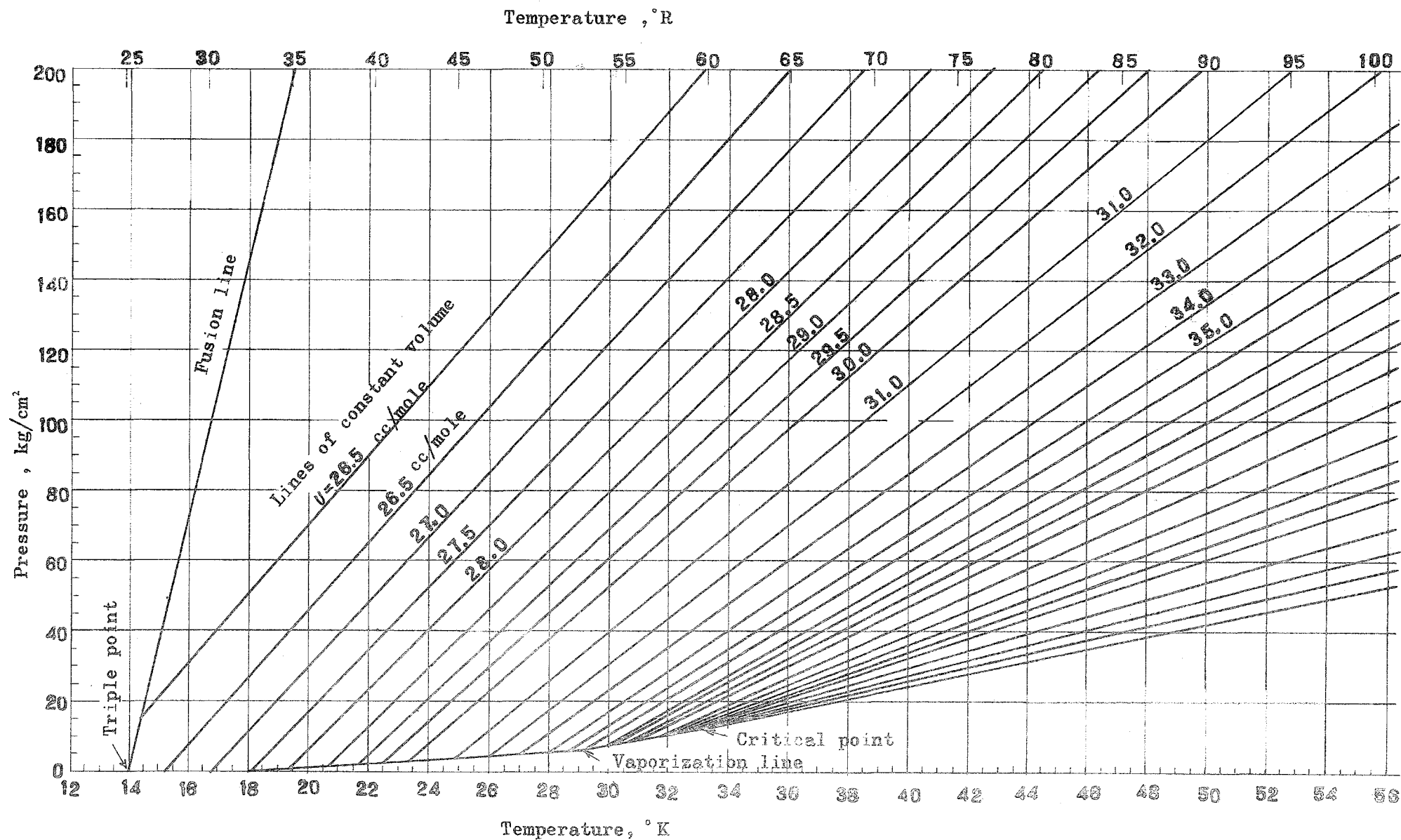
表 1. ³²⁾6 Latent Heats for n- and p-H₂

Fixed Point Properties of Hydrogen

表 1. ³²⁾7 Fixed Point Values for the Hydrogens

表 1. ³²⁾8 Fixed Point Properties of Normalhydrogen

表 1. ³²⁾9 Fixed Point Properties of Parahydrogen



⊗ 1.1 Pressure-temperature-volume chart for normal hydrogen gas

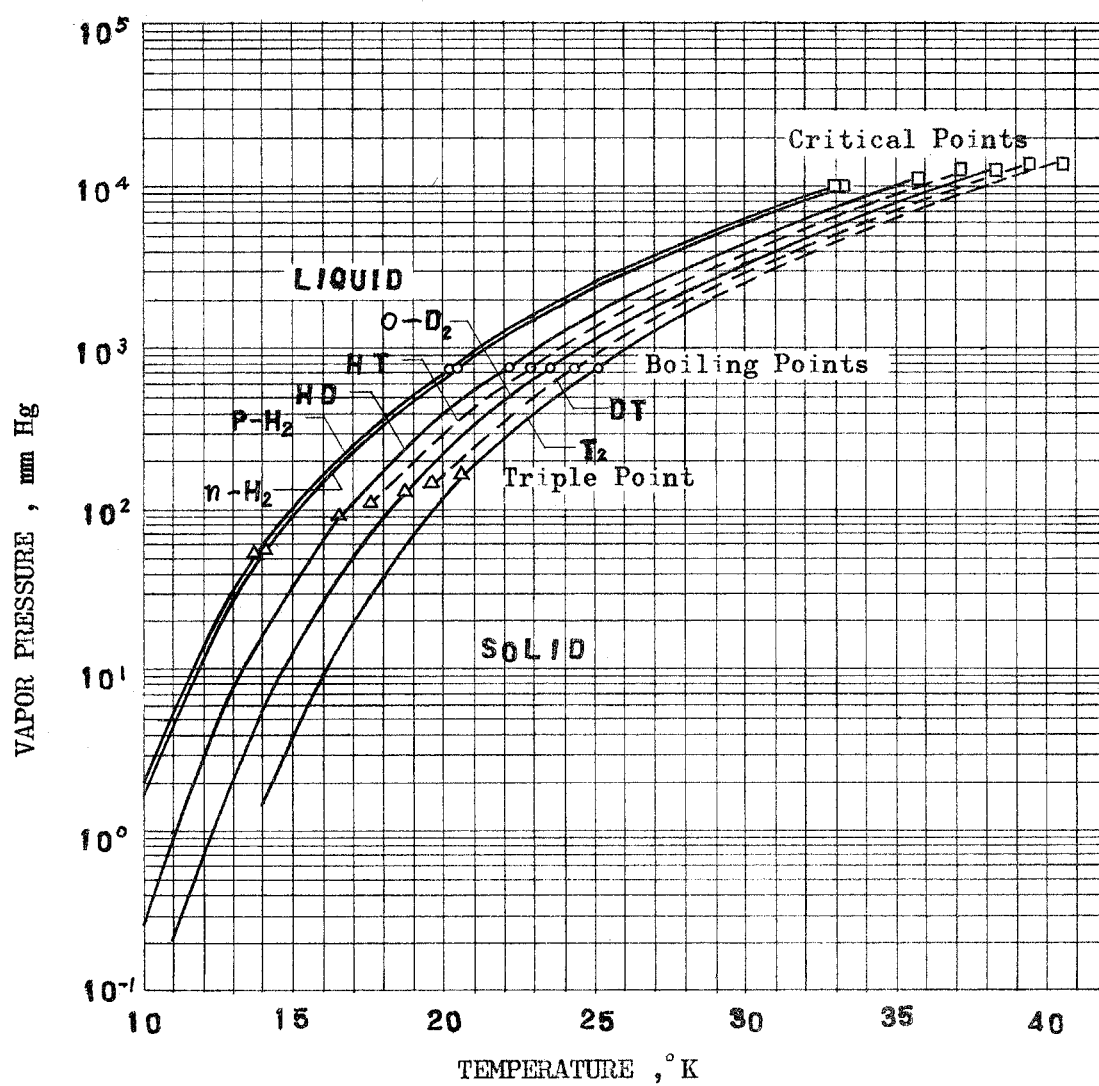
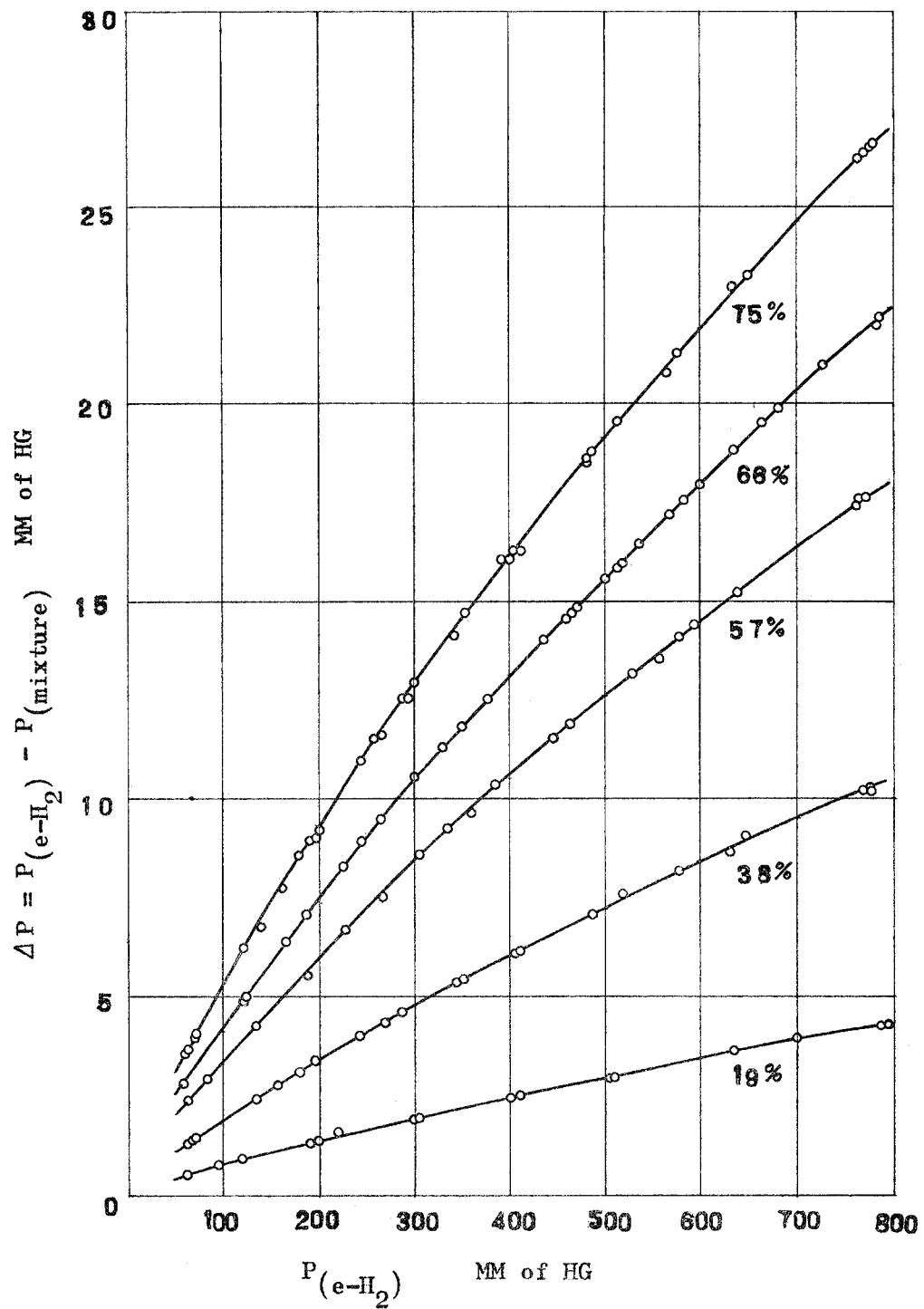


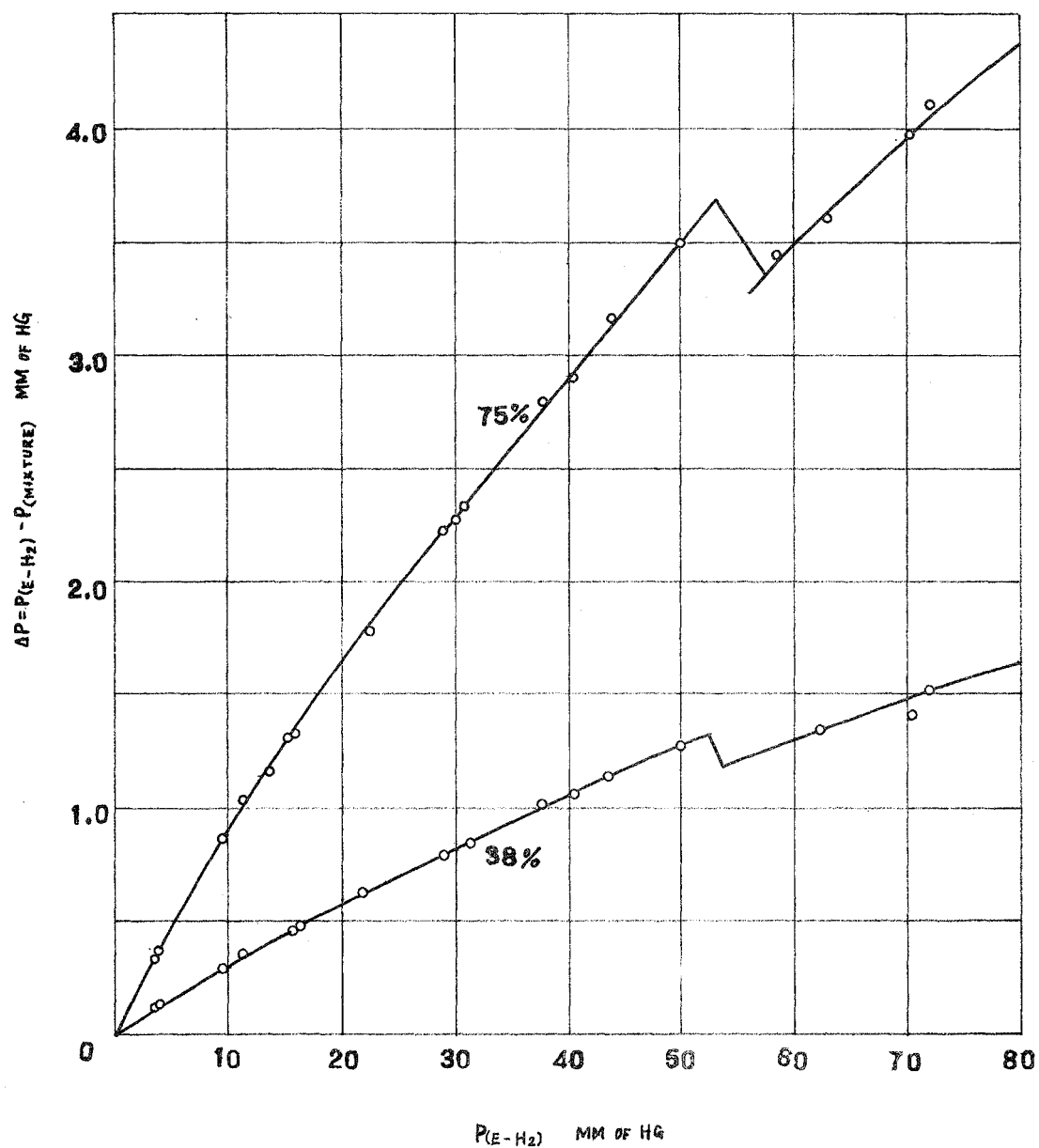
Fig. 1.2 Solid and liquid vapor pressures of the various hydrogens

表 1.1 VAPOR PRESSURE OF $e\text{-H}_2$ (.21% ORTHO
AND 99.79% PARA AT 20.4°K)

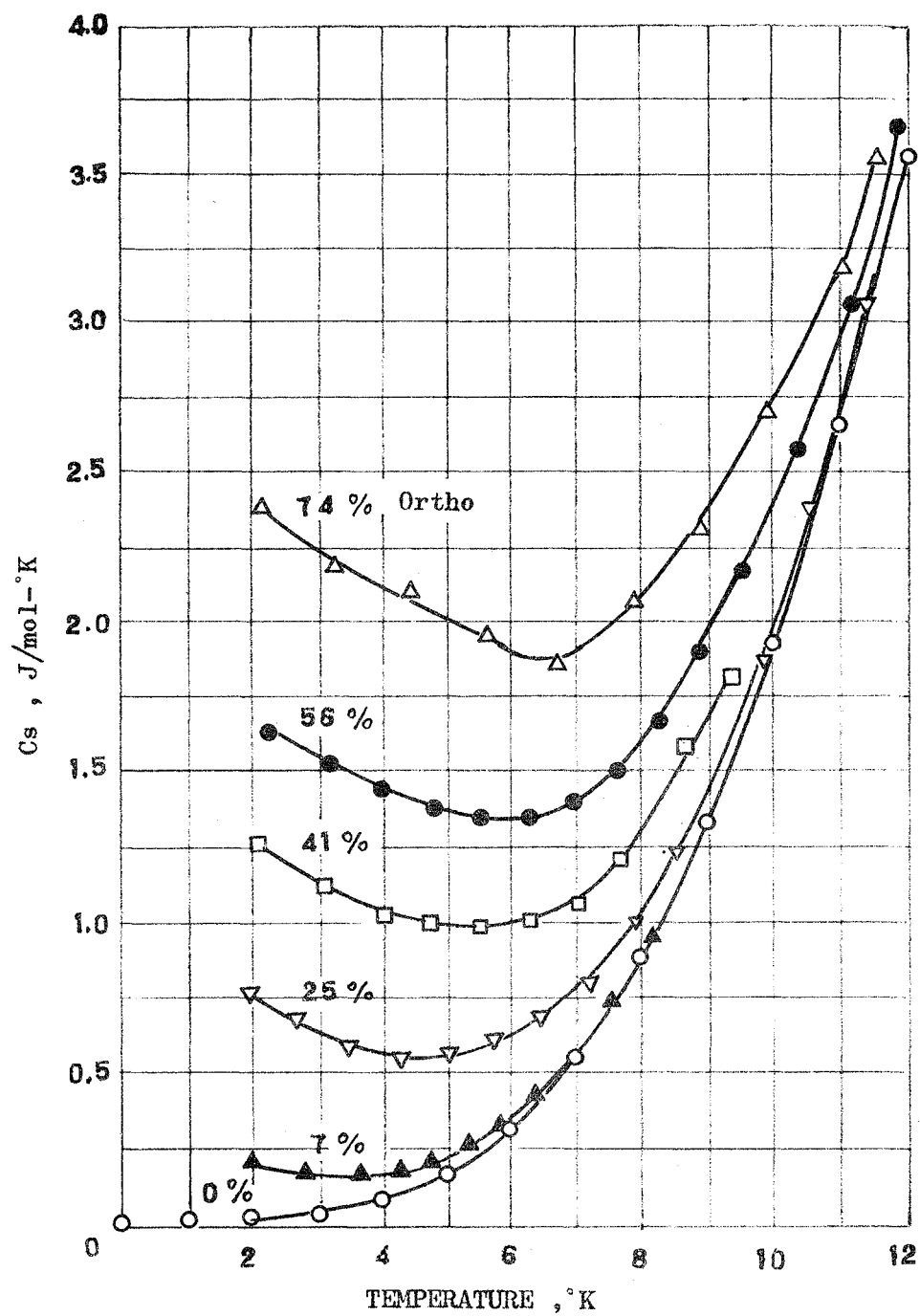
	Temp, °K	Pressure			Temp, °R
		mmHg	atm	psia	
Solid	10	1.93	.00254	.0373	18.0
	11	5.62	.00739	.109	19.8
	12	13.9	.0183	.269	21.6
	13	30.2	.0397	.584	23.4
Liquid	14	58.8	.0774	1.137	25.2
	15	100.3	.1320	1.939	27.0
	16	161.1	.2120	3.115	28.8
	17	246.0	.3237	4.757	30.6
	18	360.3	.4741	6.967	32.4
	19	509.5	.6704	9.852	34.2
	20	699.2	.9200	13.520	36.0
	21	935.3	1.2307	18.086	37.8
	22	1223.7	1.6101	23.663	39.6
	23	1570.5	2.0664	30.369	41.4
	24	1981.8	2.6076	38.322	43.2
	25	2463.8	3.2418	47.642	45.0
	26	3022.9	3.9775	58.45	46.8
	27	3665.1	4.8225	70.87	48.6
	28	4396.8	5.785	85.02	50.4
	29	5227.	6.877	101.07	52.2
	30	6162.	8.108	119.16	54.0
	31	7210.	9.486	139.41	55.8
	32	8383.	11.031	162.10	57.6



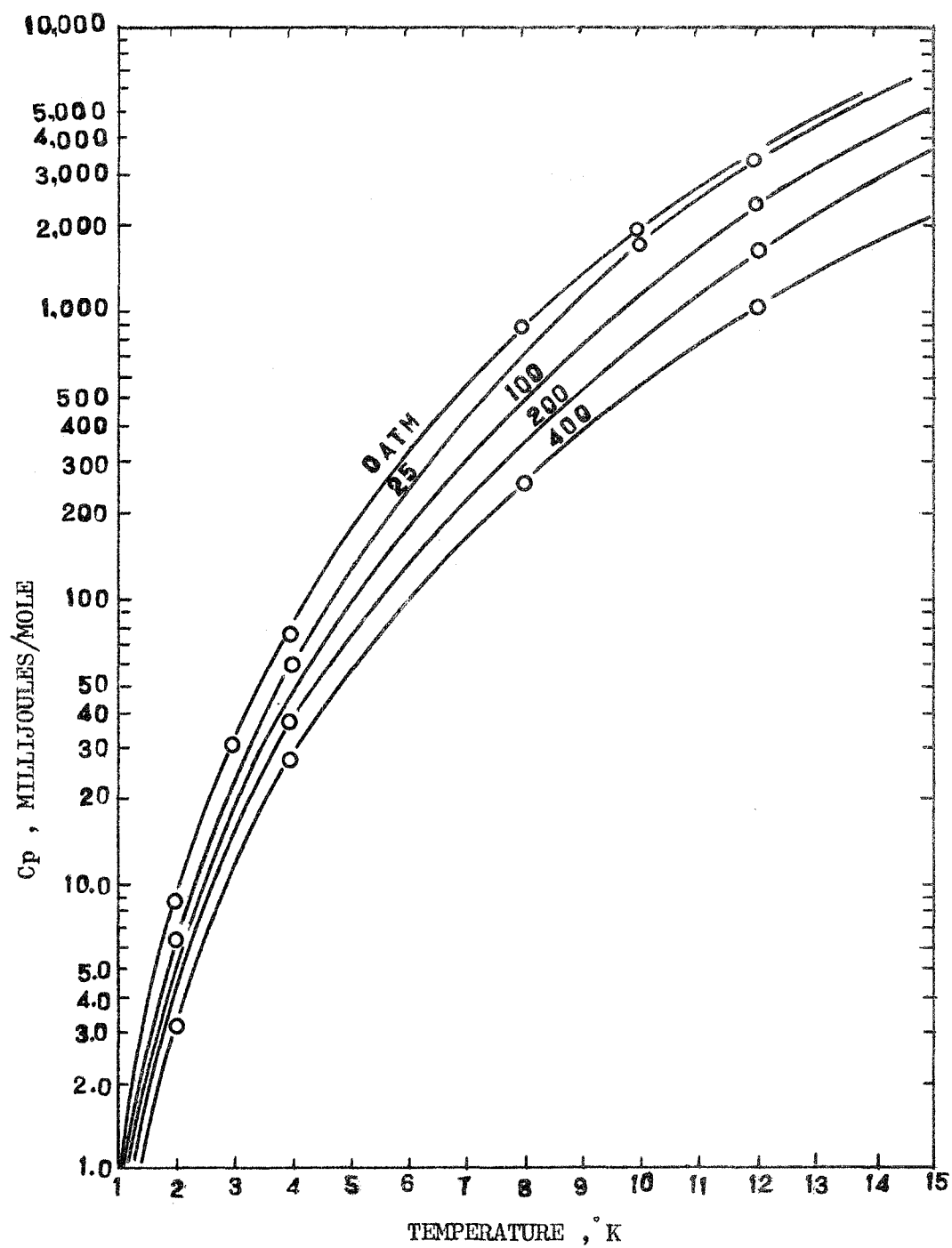
⊠ 1.3 Vapor-pressure differences for liquid ortho-para H_2 mixtures



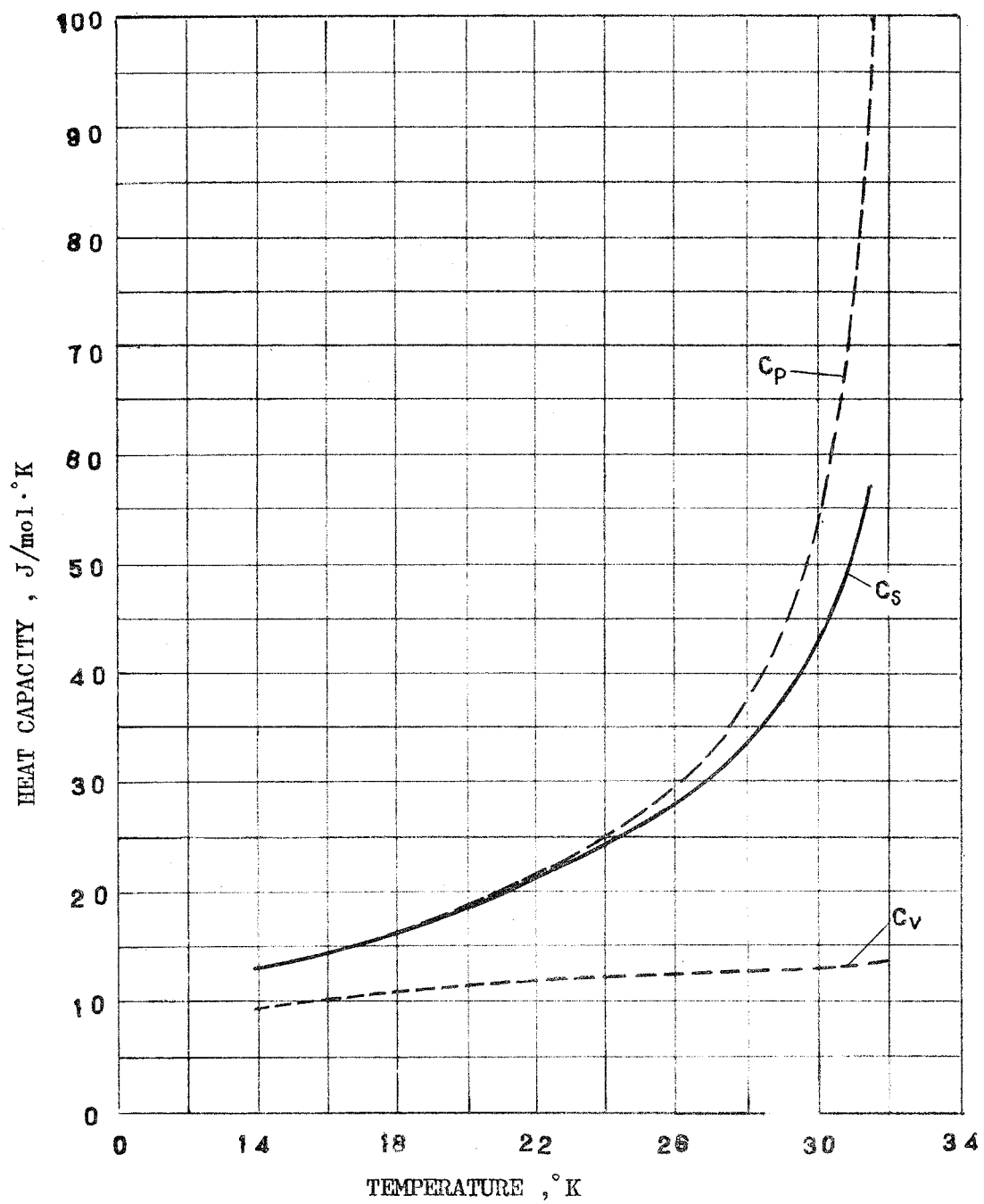
⊠ 1.4 Vapor-pressure differences for solid ortho-para H_2 mixtures



⊠ 1.5 The heat capacity (C_s) of solid hydrogen



⊗ 1.6 Isobars of C_p for compressed solid parahydrogen



⊠ 1.7 The heat capacities C_p , C_v , and C_s for liquid parahydrogen

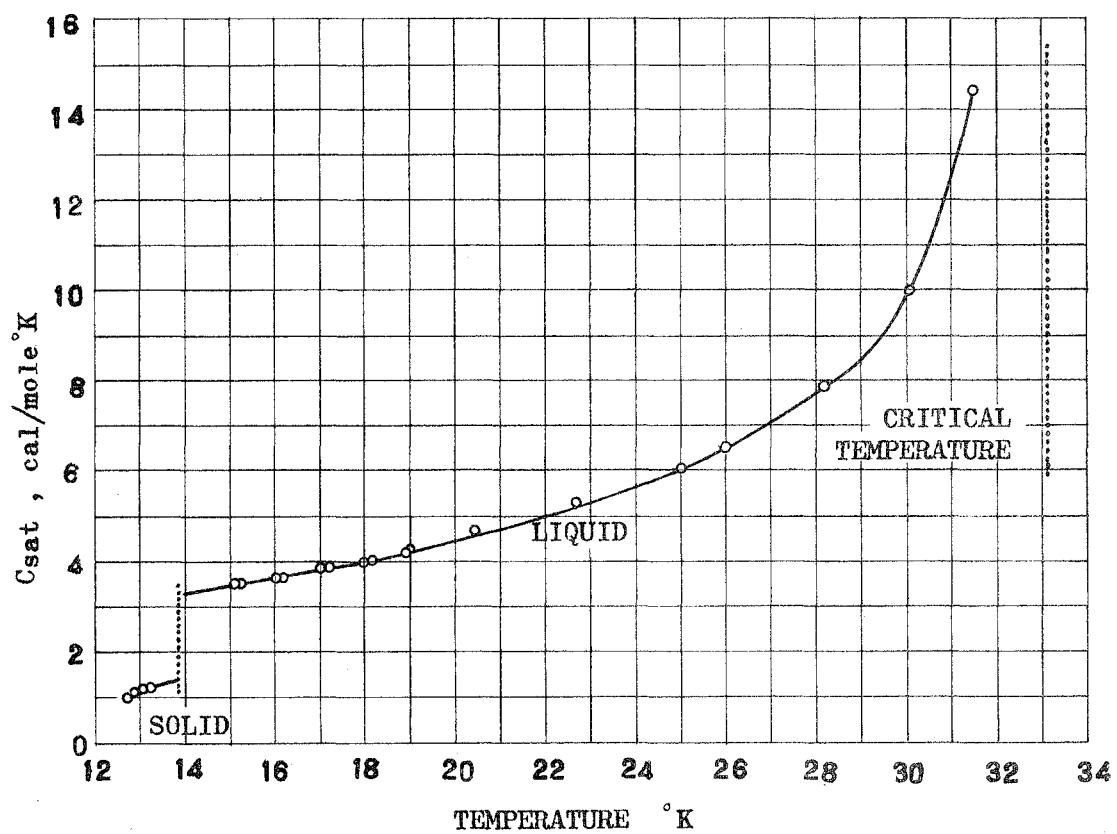
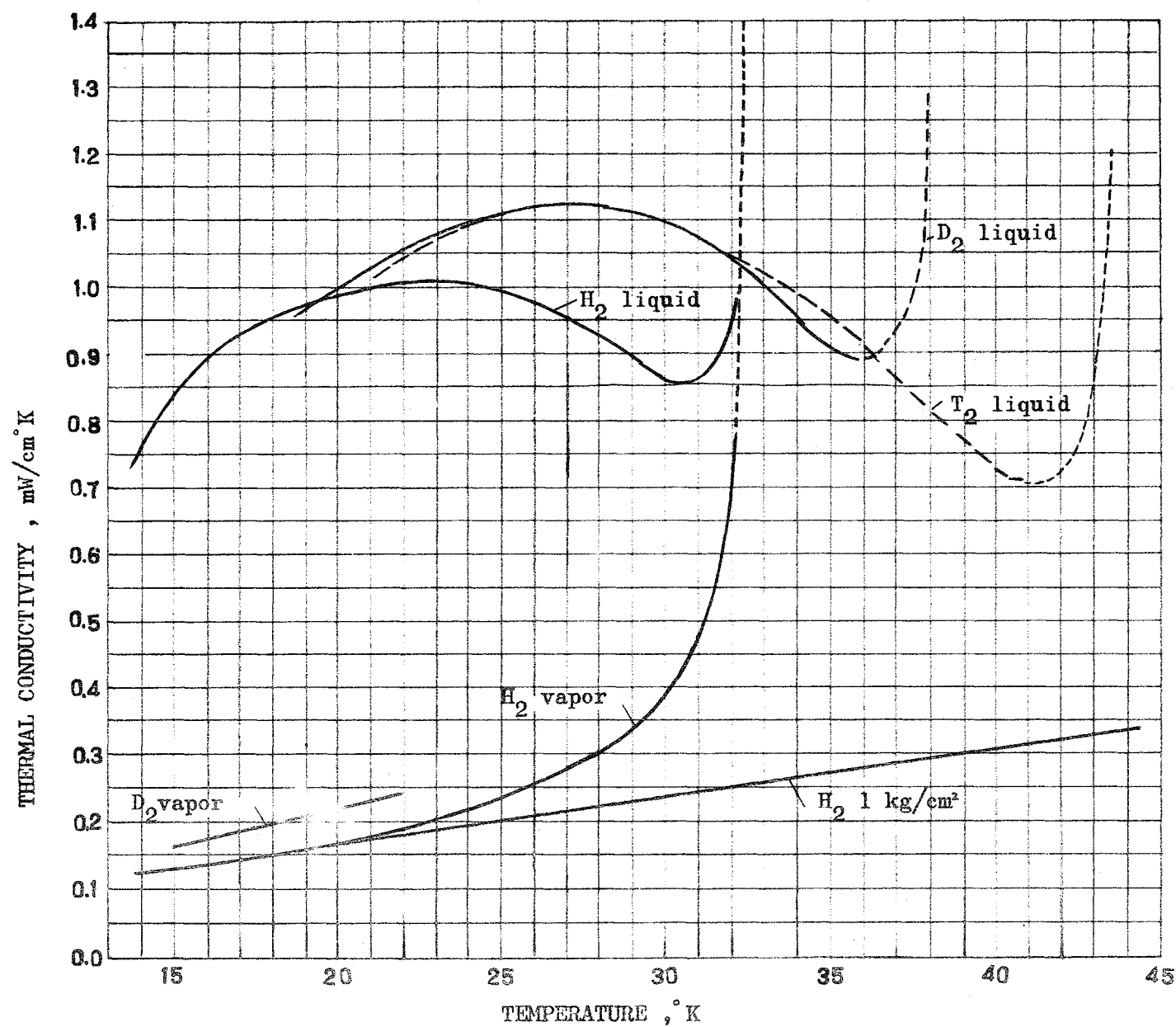


图 1.8 Heat capacity of saturated liquid and solid parahydrogen

表 1. 2 THE HEAT OF CONVERSION,
ORTHOHYDROGEN TO PARAHYDROGEN

Temp, °K	Δh , cal mole ⁻¹
1 0	3 3 8.6 4 8
2 0	3 3 8.6 4 9
2 0.3 9	3 3 8.6 4 8
3 0	3 3 8.6 4 8
3 3.1	3 3 8.6 4 8
4 0	3 3 8.6 3 4
5 0	3 3 8.4 6 0
6 0	3 3 7.6 1 6
7 0	3 3 5.2 0 0
8 0	3 3 0.1 6 4
9 0	3 2 1.7 0 0
1 0 0	3 0 9.4 4 0
1 2 0	2 7 4.4 7 5
1 5 0	2 0 7.1 7 5
2 0 0	1 0 5.2 0
2 5 0	4 5.3 1
2 9 8.1 6	1 8.3 5
3 0 0	1 7.7 1



⊠ 1.9 Thermal conductivity of the hydrogens, saturated liquid and gas

表 1. 3 THERMAL CONDUCTIVITIES OF LIQUID
HYDROGEN AND DEUTERIUM

	Thermal Conductivity Watts $\text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \times 10^4$	
Temp, $^\circ\text{K}$	Hydrogen	Deuterium
1 6	1 0.8 5	
1 8	1 1.3 2	
2 0	1 1.7 9	1 2.6 1
2 2	1 2.2 5	1 3.0 3
2 4	1 2.7 2	1 3.4 4
2 6	1 3.1 8	1 3.8 5
2 8	1 3.6 5	1 4.2 7
3 0	1 4.1 2	1 4.6 9

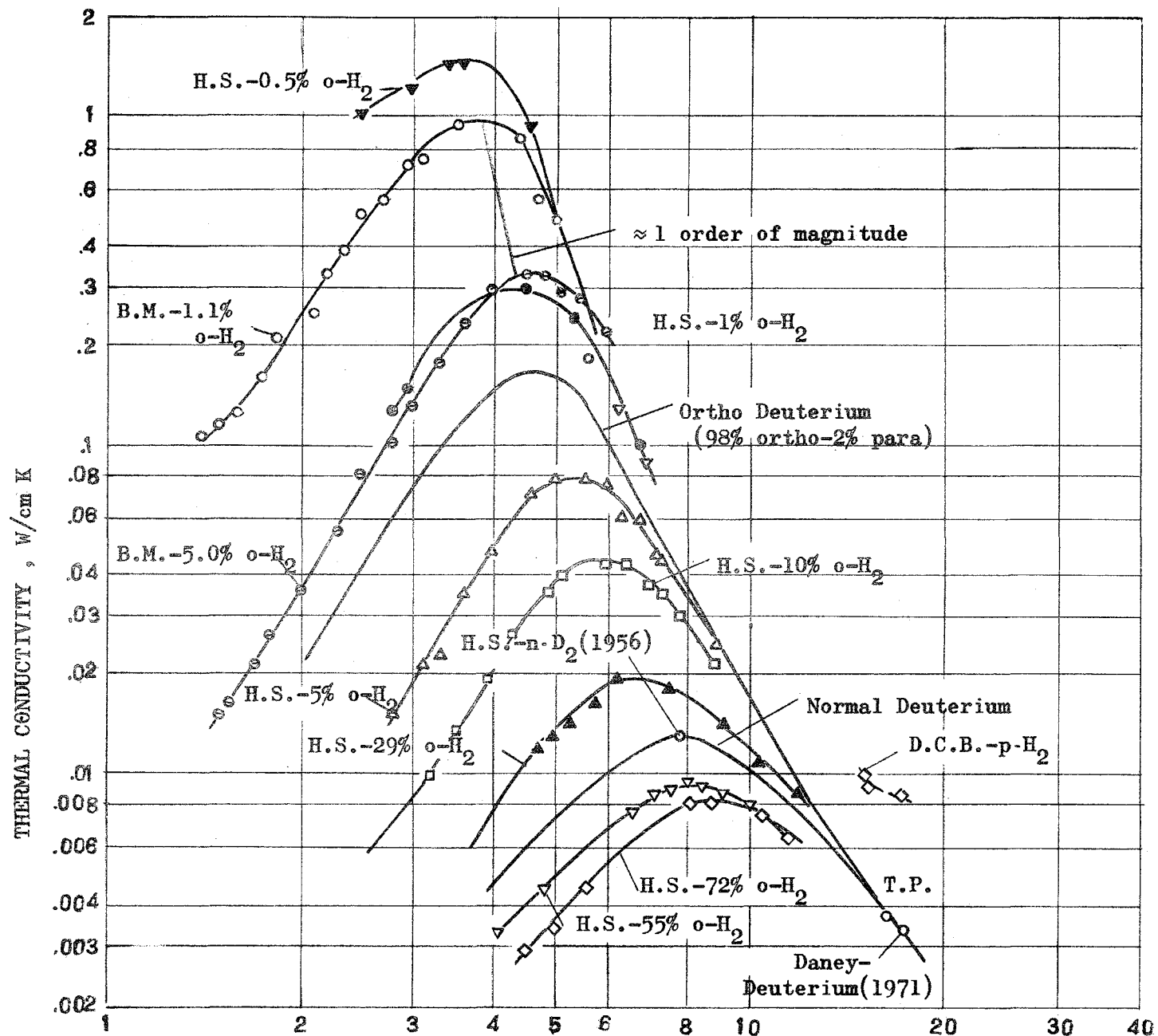


图 1.10 Thermal conductivity of the solid hydrogens

表 1. 4 THE VISCOSITY OF LIQUID HYDROGEN
AND DEUTERIUM

Temp, °K	Viscosity	
	Hydrogen Micropoise	Deuterium Micropoise
1 5	2 3 4	
1 6	2 0 9	
1 7	1 8 8	
1 8	1 7 0	
1 9	1 5 5	4 8 8
2 0	1 4 2	4 2 0
2 1	1 3 1	3 7 4
2 2		3 4 0
2 3		3 1 0
2 4		2 8 4

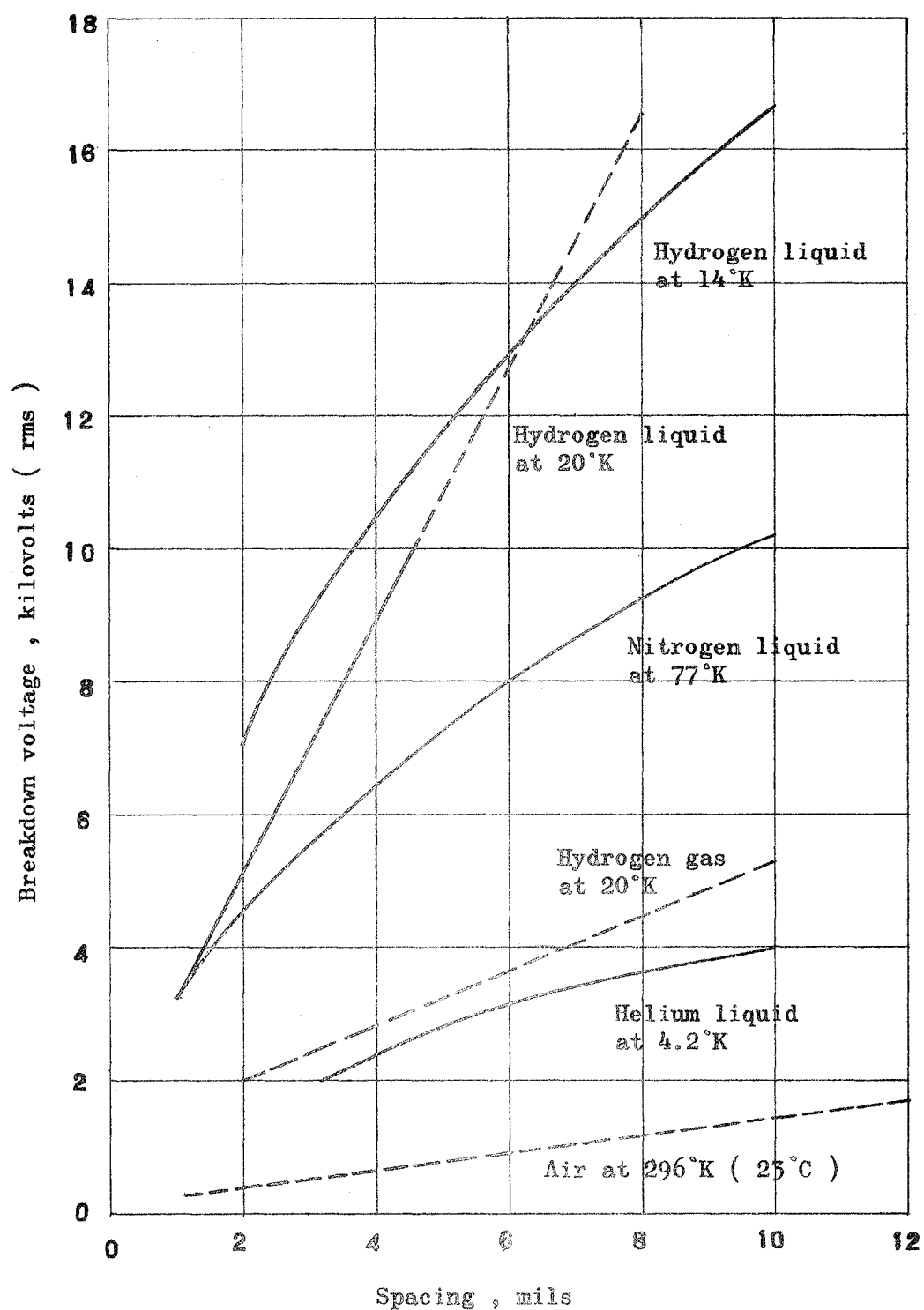
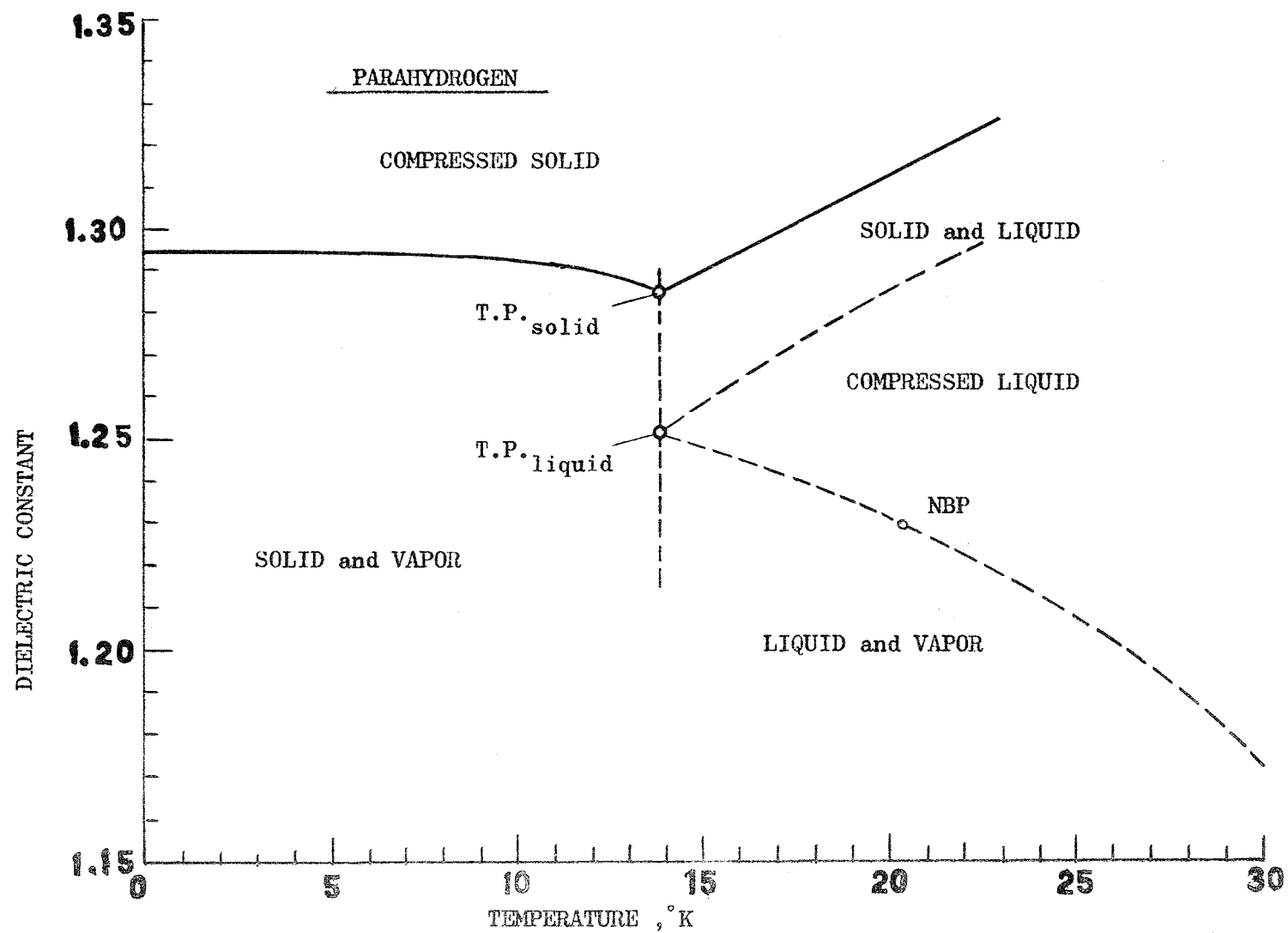


图 1.11 Breakdown voltage of cryogenic liquids

表 1. 5 THE DIELECTRIC CONSTANT OF LIQUID
HYDROGEN AND DEUTERIUM

Temp., °K	Dielectric Constant	
	Hydrogen	Deuterium
1 4	1.2 4 8	
1 5	1.2 4 4	
1 6	1.2 4 1	
1 7	1.2 3 7	
1 8	1.2 3 4	
1 9	1.2 3 0	1.2 8 1
2 0	1.2 2 7	1.2 7 7
2 1	1.2 2 4	1.2 7 3
2 2	1.2 2 0	1.2 6 9
2 3	1.2 1 7	1.2 6 5
2 4	1.2 1 4	1.2 6 1
2 5		1.2 5 7



⊠ 1.12 Parahydrogen, Dielectric constant for saturated solid and liquid

表 1. 6 Latent Heats for n- and p-H₂

T, K	Latent Heat of Vaporization, cal/mol		
	Narmal	Para	Difference
1 4	2 1 9.9	2 1 7.1	2.8
1 5	2 2 0.7	2 1 8.3	2.4
1 6	2 2 1.1	2 1 8.5	2.6
1 7	2 2 1.1	2 1 8.4	2.7
1 8	2 2 0.6	2 1 7.9	2.7
1 9	2 1 9.6	2 1 6.8	2.8
2 0	2 1 8.0	2 1 5.2	2.8
2 1	2 1 5.7	2 1 2.5	3.2
2 2	2 1 2.7	2 0 9.5	3.2
2 3	2 0 8.9	2 0 5.6	3.3
2 4	2 0 4.2	2 0 0.8	3.4
2 5	1 9 8.5	1 9 5.0	3.5
2 6	1 9 1.5	1 8 7.8	3.7
2 7	1 8 3.1	1 7 9.2	3.9
2 8	1 7 3.0	1 6 8.7	4.3
2 9	1 6 0.6	1 5 5.8	4.8
3 0	1 4 5.2	1 4 0.1	5.1
3 1	1 2 5.4	1 1 9.8	5.6
3 2		9 0.8	

表 1.7 Fixed Point Values for the Hydrogens

Hydrogen Modification	Author	Triple Point		Normal Boiling Point (760 mmHg)	Critical Point	
		T , K	P, mmHg	T , K	T , K	P , mmHg
o-H ₂	Woolley , et al. 1948	<u>(14.05)</u>	<u>(55.1)</u>	<u>(20.454)</u>		
n-H ₂	Woolley , et al. 1948	<u>13.957</u>	<u>54.04</u>	<u>20.39</u>	<u>33.19</u>	<u>9865</u>
p-H ₂ or e-H ₂	Roder , et al. 1965	<u>13.803</u>	<u>52.82</u>	<u>20.268</u>	<u>32.976</u>	<u>9696.8</u>
o-D ₂ or e-D ₂	Woolley et al. 1948	18.691	128.5	23.52		
	Kerr et al. 1951	18.63	127.5	23.59		
	Hoge and Arnold 1951	<u>18.691</u>	<u>128.5</u>	<u>23.63</u>		
	Hoge and Lassiter 1951				<u>38.262</u>	<u>12374.</u>
n-D ₂	Woolley et al. 1948	18.72	128.5	23.57		
	Grilly 1951	18.73	128.6			
	Friedman et al. 1951	18.72	128.5	23.57	38.35	12488.
	Grenier and White 1964	18.698				
	Prydz 1967	<u>18.71</u>	<u>128.5</u>	<u>23.66</u>	<u>38.34</u>	<u>12488.</u>
p-D ₂ 75.1%p	Woolley et al. 1948	<u>(18.78)</u>	<u>(128.5)</u>	<u>(23.66)</u>		
	Grenier and White 1964	18.781				
	Grenier and White 1964	18.787				

— preferred values

表 1.8 Fixed Point Properties of Normal Hydrogen

PROPERTIES ↓		CONDITIONS →	Triple Point			Normal Boiling Point		Critical Point††	Standard Conditions	
			Solid	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor		STP (0°C)	NTP (20°C)
Temperature (K)			13.957			20.390		33.19	273.15	293.15
Pressure (mmHg)			54.04			760		9865	760	760
Density (mole/cm³) × 10³			43.01	38.30	0.0644	35.20	0.6604	14.94	0.04460	0.04155
Specific Volume (cm³/mole) × 10⁻³			0.02325	0.026108	15.519	0.028409	1.5143	0.066949	22.423	24.066
Compressibility Factor, $Z = \frac{PV}{RT}$			—	0.001621	0.9635	0.01698	0.9051	0.3191	1.00042	1.00049
Heats of Fusion & Vaporization (J/mole)			117.1		911.3	899.1		0	—	—
Specific Heat (J/mole-K)	Cs, @ saturation		5.73	13.85	-46.94	18.91	-33.28	(very large)	—	—
	Cp, @ constant pressure		—	13.23	21.22	19.70	24.60	(large)	28.59	28.89
	Cv, @ constant volume		—	9.53	12.52	11.60	13.2	(19.7)	20.30	20.40
Specific Heat Ratio, $\gamma = C_p/C_v$			—	1.388	1.695	1.698	1.863	(large)	1.408	1.416
Enthalpy (J/mole)			321.6	438.7	1350.0	548.3	1447.4	1164	7749.2	8324.1
Internal Energy (J/mole)			317.9	435.0	1234.8	545.7	1294.0		5477.1	5885.4
Entropy (J/mole-K)			20.3	28.7	93.6	34.92	78.94	54.57	139.59	141.62
Velocity of Sound (m/sec)				1282	307	1101	357		1246	1294
Viscosity, μ	(N-sec/m²) × 10³		—	0.0256	0.00074	0.0133	0.00111	(0.0035)	0.00834	0.00875
	(centipoise) ††		—	0.0256	0.00074	0.0133	0.00111	(0.0035)	0.00834	0.00875
Thermal Conductivity (mW/cm-K), k			9.0	0.74	0.105	1.00	0.165	(*)	1.739	1.842
Prandtl Number, $N_{pr} = \mu C_p/k$			—	2.27	0.742	1.30	0.821		0.680	0.681
Dielectric Constant, ϵ			1.287	1.253	1.00039	1.231	1.0040	1.0937	1.000271	1.000253
Index of Refraction, $n = \sqrt{\epsilon}$ †			1.134	1.119	1.000196	1.1093	1.0020	1.0458	1.000136	1.000126
Surface Tension (N/m) × 10³			—	3.00	—	1.94	—	0	—	—
Equiv. Vol./Vol. Liquid at NBT			0.8184	0.9190	546.3	1	53.30	2.357	789.3	847.1

† Long Wavelengths

* Anomalous Large

†† Units for pois are : g/cm-sec

Gas Constant : $R = 62,362.7$ cm-mmHg/mole-K

†† Values in parenthesis are estimates

Molecular Weight = 2.01594

"mole" = gram mole

表 1.9 Fixed Point Properties of Parahydrogen

PROPERTIES ↓	CONDITIONS →	Triple Point			Normal Boiling Point		Critical Point †	Standard Conditions	
		Solid	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor		STP(0°C)	NTP(20°C)
Temperature (K)		13.803			20.268		32.976	273.15	293.15
Pressure (mmHg)		52.82			760		9696.8	760	760
Density (mole/cm ³)×10 ³		42.91	38.207	0.0623	35.11	0.6636	15.59	0.05459	0.04155
Specific Volume (cm ³ /mole)×10 ⁻³		0.02330	0.026173	16.057	0.028482	1.5069	0.064144	22.425	24.069
Compressibility Factor, $Z = \frac{PV}{RT}$		—	0.001606	0.9850	0.01712	0.9061	0.3025	1.0005	1.0006
Heats of Fusion & Vaporization (J/mole)		117.5		905.5	898.3		0	—	—
Specific Heat (J/mole-K)	Cs, @ saturation	5.73	13.85	-46.94	18.91	-33.28	(very large)	—	—
	Cp, @ constant pressure	—	13.13	21.20	19.53	24.50	(very large)	30.35	30.02
	Cv, @ constant volume	—	9.50	12.52	11.57	13.11	19.7	21.87	21.70
Specific Heat Ratio, $\gamma = C_p/C_v$		—	1.382	1.693	1.688	1.869	(large)	1.388	1.383
Enthalpy (J/mole)		-740.2	-622.7	282.8	-516.6	381.7	77.6	7656.6	8260.6
Internal Energy (J/mole)		-740.4	-622.9	169.8	-519.5	229.0	5.7	5384.5	5822.0
Entropy (J/mole-K)		1.49	10.00	75.63	16.08	60.41	35.4	127.77	129.90
Velocity of Sound (m/sec)		—	1273	305	1093	355	350	1246	1294
Viscosity, μ	(N-sec/m ²)×10 ³	—	0.026	0.00073	0.0133	0.0011	0.0035	0.00834	0.00875
	(centipoise) ††	—	0.026	0.00073	0.0133	0.0011	0.0035	0.00834	0.00875
Thermal Conductivity (mW/cm-K), k		9.0	0.73	0.104	1.00	0.163	(*)	1.826	1.897
Prandtl Number, $N_{pr} = \mu C_p/k$		—	2.33	0.738	1.288	0.8202	—	0.6873	0.6867
Dielectric Constant, ϵ		1.286	1.252	1.00038	1.230	1.0040	1.098	1.00027	1.00026
Index of Refraction, $n = \sqrt{\epsilon}$ *		1.134	1.119	1.00019	1.109	1.0020	1.048	1.00013	1.00012
Surface Tension (N/m)×10 ³		—	2.99	—	1.93	—	0	—	—
Equiv. Vol./Vol. Liquid at NBT		0.8181	0.9190	563.8	1	52.91	2.252	787.4	845.1

* Long Wavelengths

(*) Anomalous Large

†† Units for poise are : g/cm-sec

Gas Constant : $R = 62,362.7 \text{ cm}^3\text{-mmHg/mole-K}$

† Values in parenthesis are estimates

Molecular Weight = 2.01594

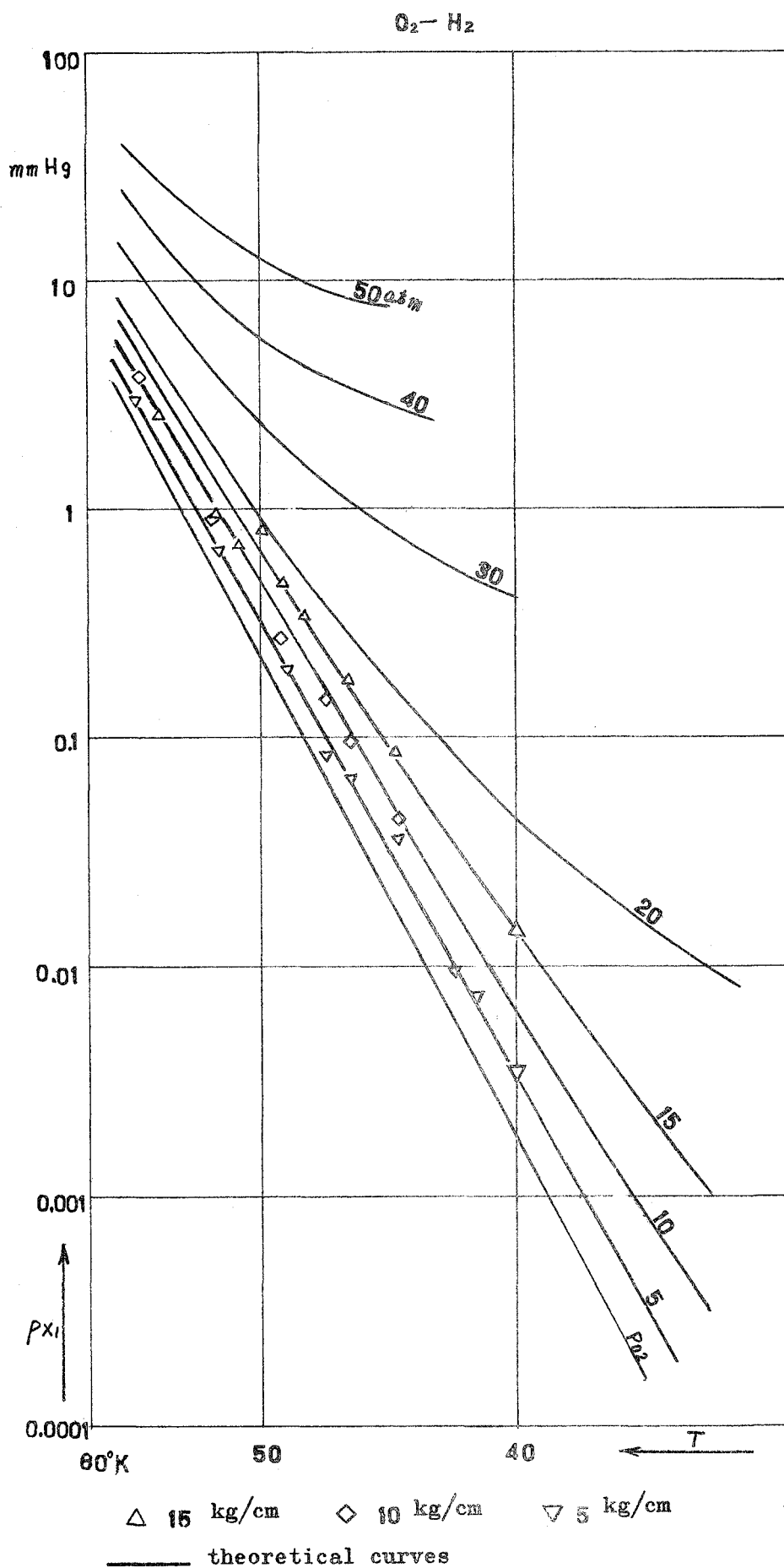
"mole" = gram mole

水素液化プロセスにおける酸素の存在が、爆発の潜在的危険性を生じる。そこで酸素及び考えられる他の酸化剤の物性を示す。

水素中の酸素の分圧は図 2. 1¹⁷⁾に示す如くである。また、表 2. 1 に酸化剤類の物性値を示す。

これらのものが水素ガス中に不純物として存在すると蓄積された場合に反応を起こす可能性がある。

比較のために、水素と酸素の主な物性値を並べると表 2. 2³⁴⁾のようになる。



⊗ 2.1 Partial pressure of O_2 in H_2 as a function of temperature at constant pressures

表 2. 1 O₂, Cl₂, NO_x の物性表

	色	比 重	融 点	沸 点	気体に対する反応性	液体に対する反応性 (溶解度)
O ₂	無 色 (気体) 淡青色 (液体)	1.4289g/l (273 °K) 1.14 (90 °K) 1.426 (205 °K)	542.3 °K	90.2 °K	・活発で多くのものと直接化合	・水に対して 4.89ml (0 °C) 3.16 (25 °C) 2.45 (50 °C) 2.30 (100 °C) ・エタノールには微量 融解銀には吸収
Cl ₂	黄 緑 (気体) 黄 色 (液体) 黄白色 (固体)	3.214g/l (273 °K) 1.557 (239 °K) 2.13 (78 °K)	172.2 °K	239 °K	・活発でありH ₂ と はHCl ・N ₂ , O ₂ とは直接 反応せず ・ハロゲンとはCl _x ・NH ₃ とは NH ₄ Cl + NCl ₃ ・H ₂ S とは (HCl + S) ・CO とはCOCl ₂	・水100gに対して 310ml (10 °C) 197ml (30 °C) 一部はHCl + HClO となる ・CH ₃ Cl には 25 g / 100ml (10 °C) ・アルカリ溶液に溶 解
N ₂ O	無 色 (気体) 無 色 (液体)	1.977g/l 1.226 (184 °K)	182.25 °K	184.6 °K		・水100ml に対し て130.52ml (0 °C) 60.42ml (24 °C) ・硫酸、エタノール に溶解
NO	無 色 (気体) 青 色 (液体) 青 色 (固体)	1.3402g/l 1.269 (1228 °K)	109.45 °K	121.35 °K		・水 1cm ³ に対して 7.34cm ³ (0 °C) 2.37cm ³ (60 °C) ・H ₂ SO ₄ 1C 3.5cm ³ ・エチルアルコールに 26.6 cm ³ ・Fe SO ₄ , OS ₂ には溶解
N ₂ O ₃	赤かつ色 (気体) 青 色 (液体)	1.447 (275 °K)	171.2 °K	3.5 °C		・冷水に溶解 ・熱水で分解 ・酸、アルカリ、 エーテルに溶解
N ₂ O ₄	赤かつ色 (気体) 黄 色 (液体)	1.491 (273 °K)	263.9 °K	21.3 °C		・冷水に溶解し分解 ・濃硫酸、アルカリ、 OS ₂ 、CHCl ₃ に 溶解
N ₂ O ₂	無 色	1.642 (18 °C)	324 °C で昇華			・冷水に溶解し分解 してHNO ₃ となる ・CHCl ₃ に溶解

※比 重……例えば 1.14 (90 °K) は90 °Kにおいて4 °Cの水と比較して比重が1.14。

1.4289g/l (0 °C) は0 °Cにおいて気体1 lの重量が1.4289g

表 2. 2 水素と酸素の主要物性値の比較

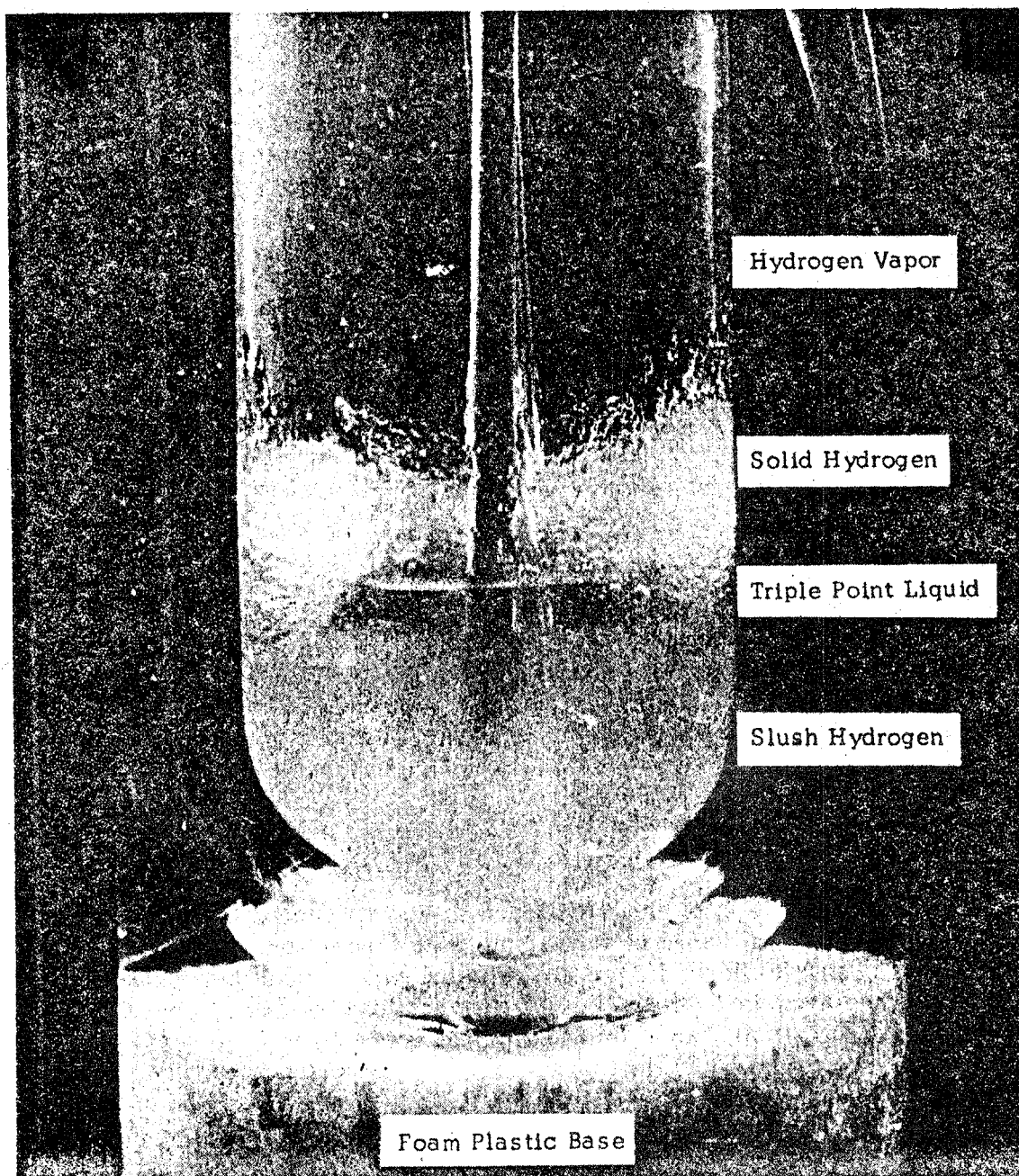
	Hydrogen (p-H ₂)	Oxygen (O ₂)
Molecular weight	2.016	31.999
Freezing point	13.8 °K	54.4 °K
Boiling point	20.3 °K	90.2 °K
Heat of fusion	13.9 cal/g	3.3 cal/g
Heat of vaporization	106.5 cal/g	50.9 cal/g
Critical temperature	33.0 °K	154.8 °K
Critical pressure	12.8 Kg/cm ²	50.1 Kg/cm ²
Critical density	31 g/l	410 g/l
Liquid density	71 g/l (at 20.3 °K)	1410 g/l (at 90.2 °K)
Vapor density	1.3 g/l (at 20.3 °K)	4.3 g/l (at 90.2 °K)
Gas density at 300 °K	0.082 g/l	1.3 g/l
Molar volume (STP)	22.420 l	22.40 l
Liquid-to-gas expansion ratio	865	875
Solid density	8651 g/l (at 13.8 °K)	1426 g/l (at 20.5 °K)

固体水素と液体水素の混合物であり、貯蔵・運搬に関しては、密度，熱容量が大きい点で液体水素より優れている。(温度 13.8°K ，圧力 52.8 mmHg で存在する。) 固体約 50% 強以下でないと流動性が悪くなり移送困難となる。

図 3. 1³³⁾ に実験室内で形成した Slush hydrogen の図を示す。最下部が、Slush hydrogen であり三重点で生じた固体が重力により沈澱している。これは固体重量 50% 強の固 - 液混合物である。液体表面上の固体水素は、真空引きにより形成された固体水素粒子である。

Slush hydrogen の物性を表 3. 1 に示す。表からわかる通り 50% Solid の Slush hydrogen を 1 気圧の液体水素にするのに約 0.56 cal/g の熱を必要とする。すなわち液体水素に比較して 0.56 cal/g だけ熱容量が大きいことになる。したがって運搬の際の損失が小さくなり、また、密度も液体と比べて大となるので大量運搬可能となる。

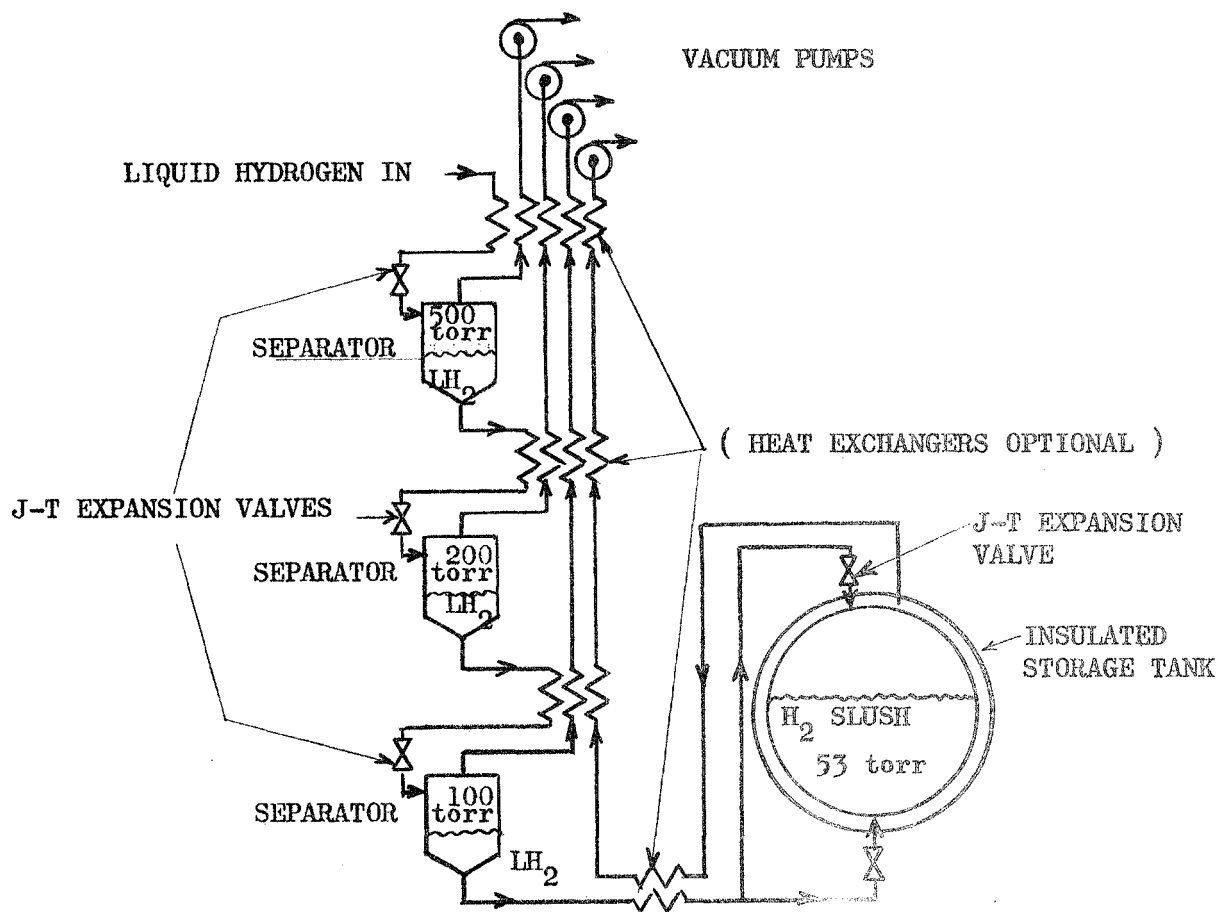
図 3. 2 に液体水素により Slush hydrogen を作るフローシートを示す。また図 3. 3 は Slush hydrogen 1 ポンド (454 g) を作るのに要する液体水素の重量を示す。



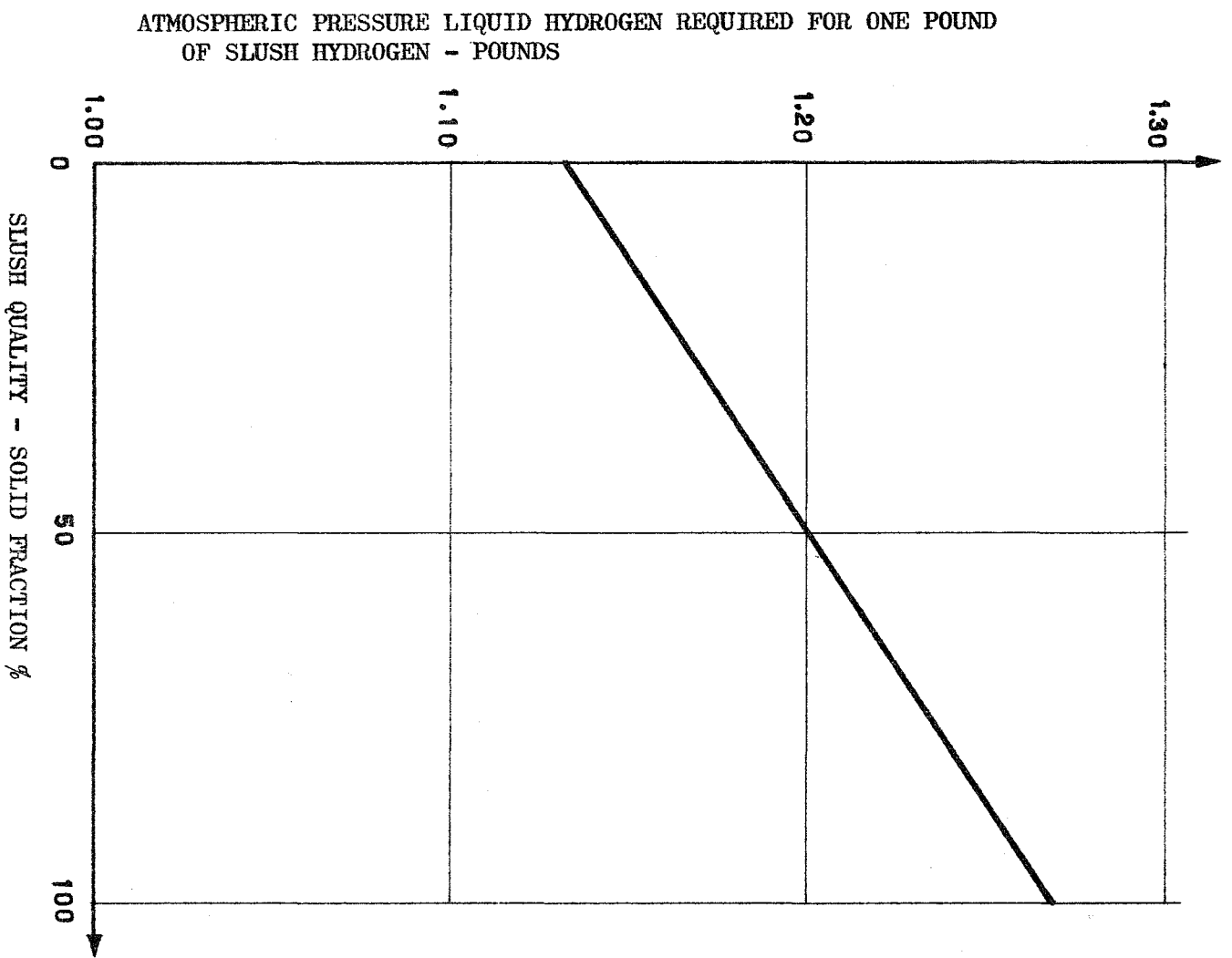
☒ 3. 1 Slush hydrogen.

表 3.1 Some Properties of Slush Hydrogen

Property	Triple point H ₂	Slush H ₂ 50% solid	Triple point liquid H ₂	Triple point H ₂ vapor	Atmospheric saturated liquid H ₂	Atmospheric saturated H ₂ vapor
Temperature- °K	13.8	13.8	13.8	13.8	20.3	20.3
Pressure-psia	1.02	1.02	1.02	1.02	14.7	14.7
Density-lb/ft ³	5.41	5.09	4.81	0.0078	4.42	0.084
Specific volume-ft ³ /lb	0.185	0.196	0.208	128	0.226	11.9
Enthalpy-Btu/lb	4.55	17.06	29.58	223.2	52.61	244.4
Heat input above 50% solid-Btu/lb	—	0	12.52	206.1	35.55	227.3
Heat input above at- mospheric saturated liquid-Btu/lb	—	—	—	—	0	191.8
Heat input advantage for 50% solid slush H ₂ - %	—	—	—	—	—	18.5
Specific volume below atmospheric saturated liquid-ft ³ /lb	0.041	0.030	0.018	—	0	—
Volume advantage for slush H ₂ - %	18	13	8	—	0	—



☒ 3.2 Cascaded vacuum pumping system



3.3 Liquid hydrogen required for slush production

文 献

- 1) NASA-CR-7 3 2 2 6, N. C. Hallett ; Study, Cost, and System Analysis of Liquid Hydrogen Production, Final Report June, 1968
- 2) R. B. Scott ; Technology and Uses of Liquid Hydrogen ; Pergamon Press 1964
- 3) Safety Relief Device Standard, Part I. II; Compressed Gas Association Inc. New York 1966
- 4) J. Macinko ; Advances in Cryogenic Engineering, Vol. 3, 1968 P1~101 及び楠井教氏 他 ; 住友重機械技報 Vol. 22, 1974 P48~54
- 5) Randall Barron ; Cryogenic Systems ; McGRAW-HILL SERIES IN MECHANICAL ENGINEERING 1966 P84
- 6) R. B. Scott ; Cryogenic Engineering ; D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC. 1962
- 7) 水素エネルギーシステムの開発 ; フジ・インターナショナル 1974
- 8) A. J. Croft ; The New Hydrogen Liquifier at the Clarendon Laboratory ; Cryogenics June 1964 P143~152
- 9) R. Bainbrige et al. ; The Production of Liquid Hydrogen at the Rocket Propulsion Establishment ; Cryogenics December 1971 P456~468
- 10) Pure and Applied Cryogenics Vol. 5 ; Liquid Hydrogen ; Pergamon Press 1966 Chapter 7
- 11) Vander Arend et al. ; Liquid Hydrogen - The Ultimate Fuel ; Chemical Engineering Progress Symposium Series No. 34 Vol. 57 P1~7 1961
- 12) NBS : Safety Instruction and Safety Guide for Handling Gaseous and Liquid Hydrogen at the Boulder Laboratories ; January 1960
- 13) F. J. Edeskuty ; Advances in Cryogenic Engineering Vol. 17 P52 1972
- 14) F. A. Martin ; The Safe Distribution and Handling of Hydrogen Commercial Application ; Intersociety Energy Conversion Engineering

- 15) 楠井教氏 ; 住友重機械技報 Vol. 20 1972 P 48~53
- 16) J. R. Bartlit et al. ; J-T Liquefaction of Hydrogen-Hydrocarbon Gas Mixtures ; Advances in Cryogenic Engineering Vol. 15 1970 P 452~456
- 17) Z. Dokoupil ; Some Solid-Gas Equilibria at Low Temperatures ; Progress in Low Temperature Physics Vol. III P 454~480 1961
- 18) R. W. Vance ; Applied Cryogenic Engineering ; University of California Engineering and Physical Sciences Extension Series, Chapter 10 P 255~292 1962
- 19) 安全工学協会編 ; 空気分離装置の災害事例調査, 1964
- 20) Bulletin ; Cambridge Electron Accelerator Explosion on Monday, July 5, 1965 July 21 1965
- 21) M. G. Zabetakis ; Hazards in Using Liquid Hydrogen in Bubble Chambers ; Bureau of Mines 6309, 1963
- 22) R. S. Brokaw ; Analytic Solutions to the Ignition Kinetics of the Hydrogen Oxygen Reaction ; International Symposium on Combustion 10th, 1964
- 23) 千谷利三 ; 燃焼と爆発 第5章 ; 槇書店, 1972
- 24) R. A. ストリーロ著, 水谷幸夫訳 ; 基礎燃焼学 第4, 6章 ; 森北出版, 1973
- 25) ムーア ; 新物理化学 第8章 ; 東京化学同人, 1968
- 26) S. Kaye ; Hazard Studies with Hydrogen and Oxygen in the Liquid and Solid Phases ; Advances in Cryogenic Engineering Vol. 11 P 277~286, 1966
- 27) D. L. Ward et al. ; Liquid-Hydrogen Explosions in Closed Vessels ; Advances in Cryogenic Engineering Vol. 9 P 390~400, 1964
- 28) G. B. Yates et al. ; Spark Ignition Parameters of Cryogenic Hydro-

- gen in Oxygen and Nitrogen Mixtures ; Advances in Cryogenic Engineering Vol. 10 P 265~272, 1965
- 29) S. Kaye et al. ; High-Altitude Explosion Properties of the Hydrogen-Oxygen System in Vented Tanks ; Advances in Cryogenic Engineering Vol. 13 P 545~554, 1968
- 30) 日本純水素㈱, 都立大荒木研 ; Pd合金膜による精製純水素中の不純物について, 1970
- 31) 大越純雄 他 ; 示差濃縮ガスクロマトグラフィによる高純度水素中不純物の同時定量法 ; 高圧ガス Vol. 9 No. 5 P 673~680, 1972
- 32) NBS Technical note 641 ; Survey of the Properties of the Hydrogen Isotopes Below their Critical Temperatures, 1973
- 33) R. R. Carney ; "Slush Hydrogen" Production and Handling as a Fuel for Space projects ; Advances in Cryogenic Engineering Vol. 9 P 529~536, 1964
- 34) Zabetakis ; Safety with Cryogenic Fluids ; Plenum press, 1967

その他一般参考文献

- 日本化学会編 : 化学便覧 基礎編 I, 丸善, 1971
- 理化学辞典 : 岩波書店, 1974
- 米国政府研究文献シリーズ, Contract No. 2346 (0-258-1) ;

Hydrogen Handbook 1960

JN0040208