

原子力水素製造システム

Nuclear Hydrogen Production Systems

尾崎 章 久保田 健一 山田 和矢

■ OZAKI Akira

■ KUBOTA Kenichi

■ YAMADA Kazuya

東芝では、将来のエネルギー源として注目されている水素を、原子力エネルギーによって製造するための研究開発を行っている。軽水炉の250℃程度の低温熱源を使う場合にはジメチルエーテル(DME)の改質を、ガス炉や高速炉の500℃以上の熱源には高温水蒸気電解法を、更に900℃を超える高温が得られる高温ガス炉には水の熱化学分解法の一つであるIS(Iodine-Sulfur)法を、それぞれの水素製造方法として選定した。

DME改質は高性能触媒の開発、高温水蒸気電解法はセル開発、IS法は反応効率向上と材料開発に重点を置いている。

Hydrogen is now attracting attention as a future energy carrier. Toshiba is engaged in research and development of hydrogen production using nuclear energy. We have selected three hydrogen production technologies according to the heat source temperature. Steam reforming of dimethyl ether (DME) can utilize the low-temperature heat of approximately 250℃ produced by a light-water reactor. High-temperature steam electrolysis can be realized with higher temperature heat sources exceeding 500℃ such as a gas reactor or a fast reactor. At high temperatures of more than 900℃, thermochemical processes such as the iodine-sulfur (IS) method, using a high-temperature gas-cooled reactor, are applicable.

Our R&D efforts are focused on the development of a high-performance catalyst for steam reforming of DME, cell development for high-temperature steam electrolysis, and efficiency improvement as well as material development for the IS method.

1 まえがき

水素(H₂)は燃焼しても水(H₂O)しか排出せず、また逆に水から生成できるため、究極のクリーンエネルギーとしての期待が高まっている。2020年には国内の燃料電池で使用される水素需要が300億m³に達するとの予測もあり、この水素をどのように製造するかが問題となってくる。

現在、水素製造方法としては、天然ガスを改質する方法が技術とコストの両面から確立されている。ただし、この改質に限らず、水から水素を生成する場合においても、化石燃料や電気などのエネルギー源が必要である。このエネルギー源として、二酸化炭素(CO₂)を排出しない原子力を利用することが理想的である。

原子力エネルギーを利用した水素製造としては、種々の方法が提案されているが、東芝は、適用する原子炉のタイプ(冷却材温度領域)に応じて、図1に示す3種類の方式の開発を進めている。以下に、当社における技術開発の現状を述べる。

2 DME改質

わが国の原子炉のほとんどは軽水炉であり、そこから供給される熱源は約250℃の水蒸気である。この比較的低温の熱源で水素製造が可能な方法がジメチルエーテル(DME)

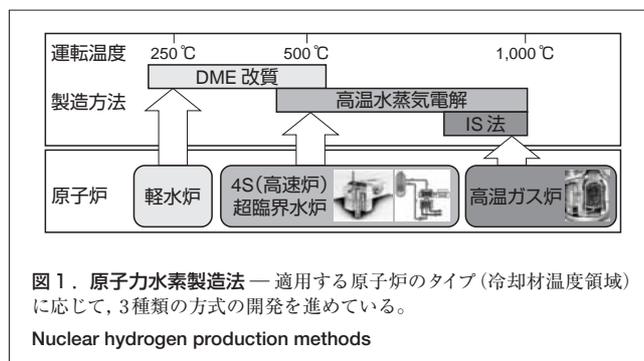


図1 原子力水素製造法 — 適用する原子炉のタイプ(冷却材温度領域)に応じて、3種類の方式の開発を進めている。

Nuclear hydrogen production methods

改質である。

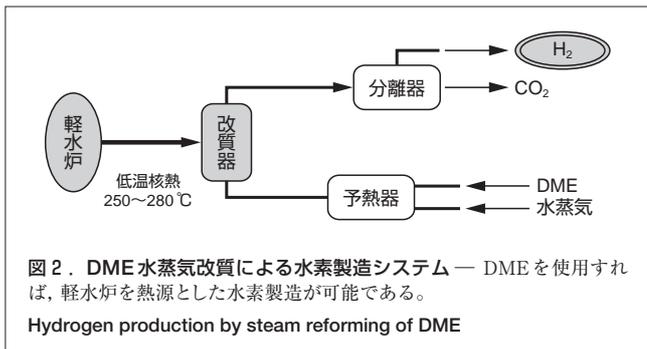
2.1 原理と特徴

DMEは石炭層の炭層ガスや天然ガスから化学的に合成されるため、成分が純粋で燃焼時に黒煙や硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)などを排出しない次世代のクリーン燃料として注目されている。

DME(CH₃OCH₃)からの水素製造は下式の反応によって行われ、DMEと水から最終的に水素と二酸化炭素が生成される。



天然ガス改質の場合は脱硫装置が必要であるが、DMEには硫黄(S)分がほとんど含まれないためシステムが簡素化でき、また発生する二酸化炭素の純度が高いため分離・回収



が比較的容易であることが特長である。

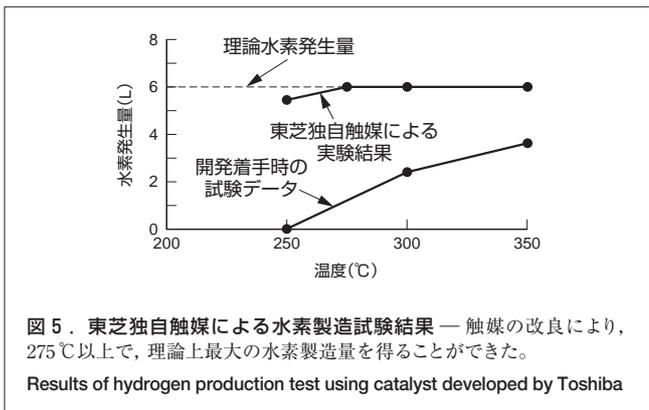
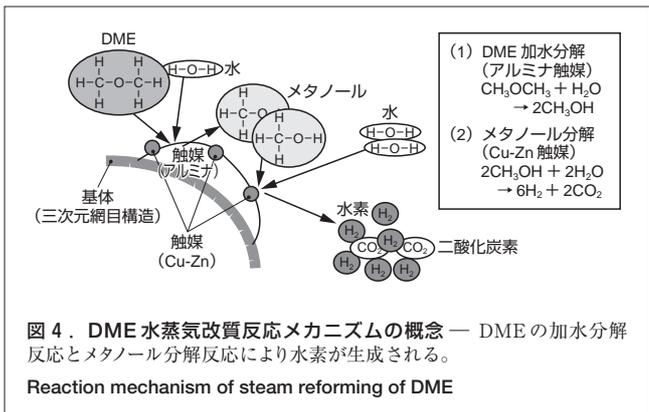
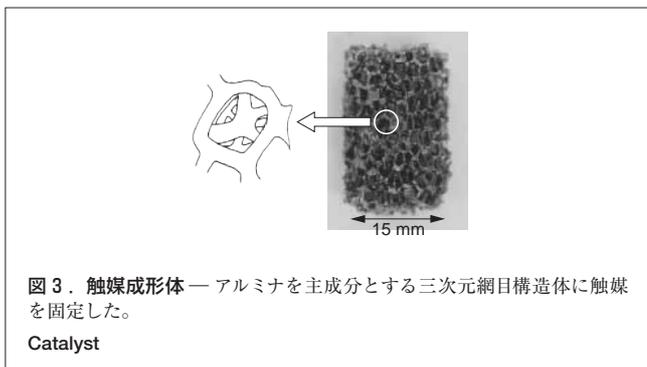
熱力学的平衡解析により、250～300℃の温度でほぼ100%の水素を取り出せることが確認できたため、図2に示すような軽水炉を熱源とした水素製造システムの成立性を調べるための小規模試験を実施した。

2.2 開発状況

300℃以下の温度で効率よく水素製造するためのキー技術は触媒である。当社は、静岡大学と共同で、ゾル-ゲル法により調製した銅(Cu)、亜鉛(Zn)、アルミナで構成された触媒を、アルミナを主成分とする三次元網目構造の成形体に固定した新しい触媒成形体を開発した。触媒成形体を図3に示す。

この触媒は多孔質であるため、反応器に充填(じゅうてん)した際、ガス流による圧力損失を極めて小さく抑えることができるとともに、表面全体が水素製造に有効に使えるという特長を持っている。この触媒によるDME水蒸気改質反応のメカニズム概念を図4に示す。まず、アルミナ触媒の作用でDMEと水からメタノールが生成し、次いで、銅触媒の作用でメタノールと水から水素が生成する。銅、亜鉛をアルミナ上に適度に分散させることにより、効率よく水素が生成できる。

この触媒を反応管に充填して水蒸気改質試験を実施した。DMEと水蒸気を所定の温度に予熱して反応管に供給し、出口ガスの成分をガスクロマトグラフで分析した。試験パラメータは空間速度(SV)、温度、圧力とした。試験結果の一例を図5に示す。図5は圧力が大気圧、触媒1g当たりのDME流量が0.25 mmol/h、DME/H₂O比が1/8での結果である。縦軸はDME 1リットル(L)当たりの水素製造量である。反応式



から明らかのように、供給したDME 1Lが100%反応すると、理論的に6Lの水素が製造される。この結果により、275℃以上では理論上最大の水素製造量を得ることができた。

また、生成ガスに含まれる副生成物(不純物)を分析したところ、固体高分子型燃料電池(PEFC)において触媒劣化の原因となる一酸化炭素については、300℃以下の低温条件では検出されなかった。

2.3 今後の計画

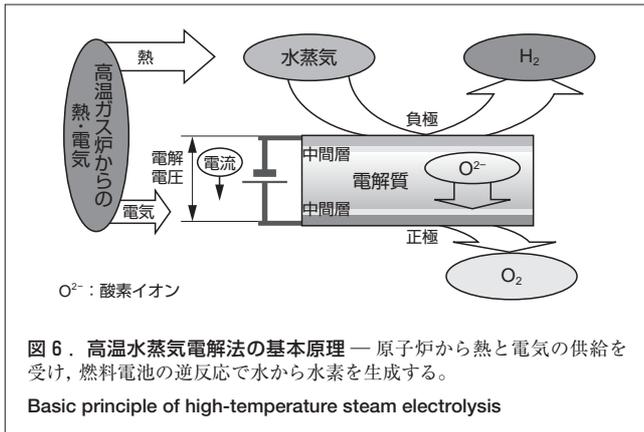
軽水炉からの水蒸気改質反応への熱供給は水蒸気で行われるため、現在、実機を想定した水蒸気加熱型の改質反応器による水素製造試験を実施している。今後、試験データを蓄積してシステム設計に反映していく予定である。

3 高温水蒸気電解

高温水蒸気電解は水蒸気の電気分解であるため、二酸化炭素を放出しないことを特長としている。

3.1 原理と特徴

高温水蒸気電解による水素製造の基本原理を図6に示す。この方式は、900℃程度の高温で作動する固体酸化物型燃料電池(SOFC)の逆反応を利用したものである。原料が高温水蒸気であるため、通常の水の電気分解に比べ分解効率が高く、高温ガス炉を熱源とした場合は、水素製造効率



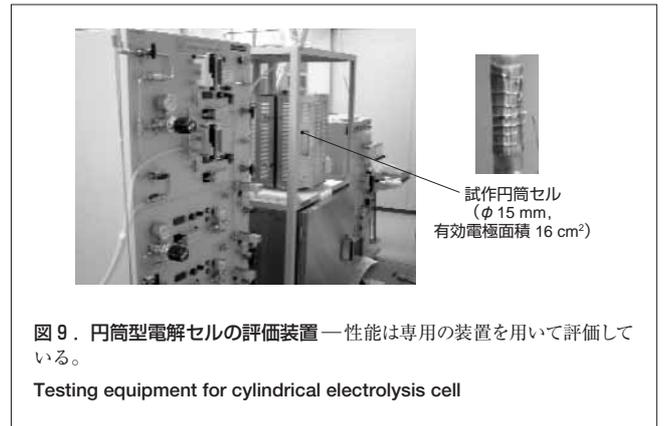
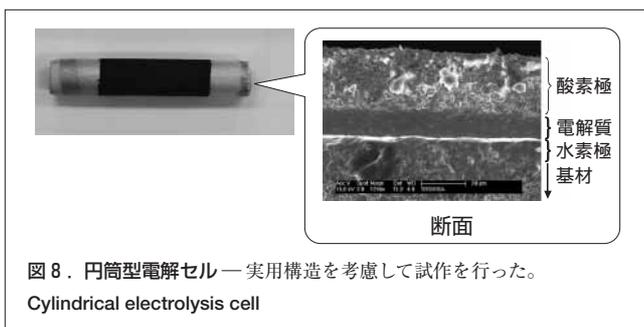
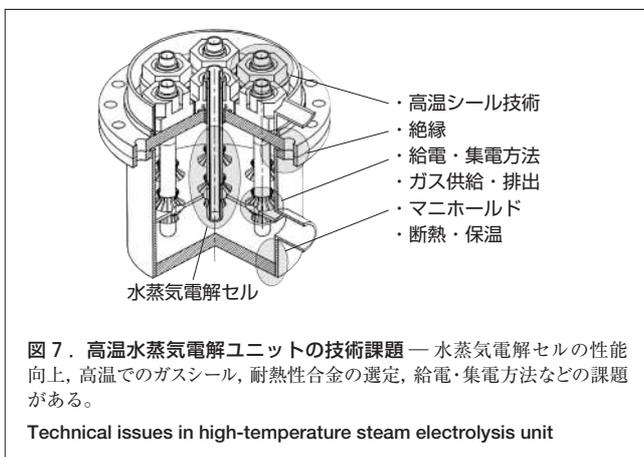
約50%以上が期待される。

3.2 開発状況

図7は開発中の円筒型電解セルを用いたユニット試験装置である。技術課題としては、高温でのガスシール技術、耐熱性合金の選定、給電・集電方法などもあるが、ここでは水蒸気電解セルの開発状況について紹介する。

水素製造試験に用いている円筒型電解セルを図8に示す。直径13mm、長さ70mmで、表面には、各々20~30μm厚の水素極(ニッケルサーメット: Ni-YSZ) / 電解質層(イットリア安定化ジルコニア: YSZ) / 酸素極(ランタンストロンチウムコバルト酸化物: LSC)が形成される。

試作した円筒型電解セルに対しては、産業技術総合研究所



燃料電池グループとの共同研究の下、専用評価装置にて性能評価・解析を行っている(図9)。

3.3 今後の計画

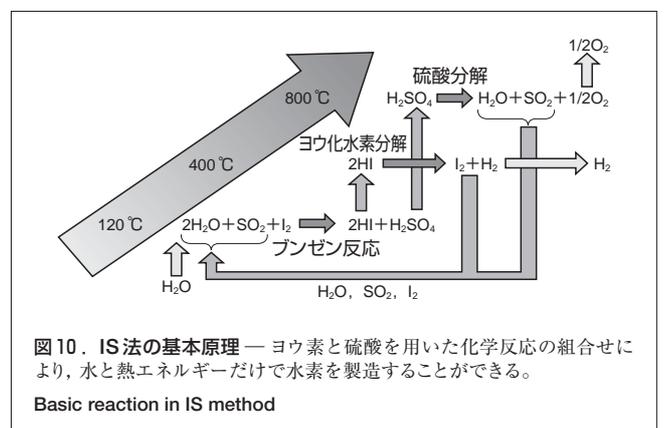
現在、円筒型電解セルを開発中であり、2004年度末にマルチセルユニット(10セル程度)での水素製造、2005年度に20kWクラス(水素製造能力:約2.8Nm³/h)の試験装置を製造し、2006年度上期にその水素製造試験を予定している。また、小型高速炉(4S)への適用を目指し、約500~700℃で作動可能な電解セルの開発も進めていく。

4 水の熱化学分解 (IS法)

4.1 原理と特徴

熱によって水を直接分解するには約4,000℃まで加熱する必要があるが、化学反応を利用することにより約800℃程度で分解が可能になる。熱化学法には100以上の方法があるが、そのなかでも特にヨウ素(I)と硫酸(H₂SO₄)を利用したIS法は、高い水素製造効率が期待でき、高温ガス炉の熱利用系として開発が進められている。

IS法の基本プロセスを図10に示す。IS法は、硫酸を熱分解して酸素を得る硫酸分解プロセス、ヨウ化水素を熱分解して水素を得るヨウ化水素分解プロセス、これらの熱分解で



できた生成物と水から硫酸とヨウ化水素を作るブンゼン反応プロセスの3プロセスから構成されており、これらによって、水と熱エネルギーだけで水素を製造することができる。

4.2 開発状況

IS法は、原子炉との接続を含めたシステム開発、反応効率の改善を目指したサブシステム開発、硫酸やヨウ化水素などの強酸に対する耐食性を考慮した材料及び機器開発に重点を置いて開発を行っている。

4.2.1 システム開発 IS法の特徴を詳細に評価するため、三つの反応プロセスごとに試験装置を製作し、それらの特性を評価した。水素を発生させるヨウ化水素の分解プロセスでは、供給したヨウ化水素の20%しか分解しなかったが、触媒材質と構造を見直すとともに滞留時間の最適化を図った結果、発生する水素量は約1.5倍に増加した。また、ブンゼンプロセスではラインミキサの改良と反応時間の最適化により、硫酸分解プロセスで発生する二酸化硫黄(SO₂)を100%、硫酸に戻す見通しが得られた。なお、連続運転時の最適なプロセス制御法を確立するため、水素発生量1L/hの試験装置を完成させ(図11)、連続運転を通して運転に必要なノウハウを蓄積するとともに解決すべき技術的課題を抽出している。

4.2.2 材料・機器開発 IS法では硫酸やヨウ化水素という強酸を使用しているため、材料の耐腐食性が問題となる。特に、約400℃で硫酸を蒸発させ、約650℃の熱で硫酸の分解を行う硫酸分解プロセスでは、原子炉から供給される熱を硫酸に伝えるための熱交換器が必要となり、使える材料は貴金属やガラス、炭化ケイ素セラミックス(SiC)などに限られてくる。現状、考えられる材料のなかではSiCがもっとも有望であり、当社は、自社で開発した高強度反応焼結SiC^{(1),(2)}を用いた熱交換器の開発を行っている。当社の反応焼結SiCは焼結収縮が±1%と小さく、従来のSiCの2倍の強度(平均曲げ強度850MPa)を持っており、大型構造体の製造に適している。また、反応焼結による接合方法の開発により、SiCどうしの接合部でも平均曲げ強度で約700MPa⁽³⁾の高い接合強度を持つという優れた特長を持っている。

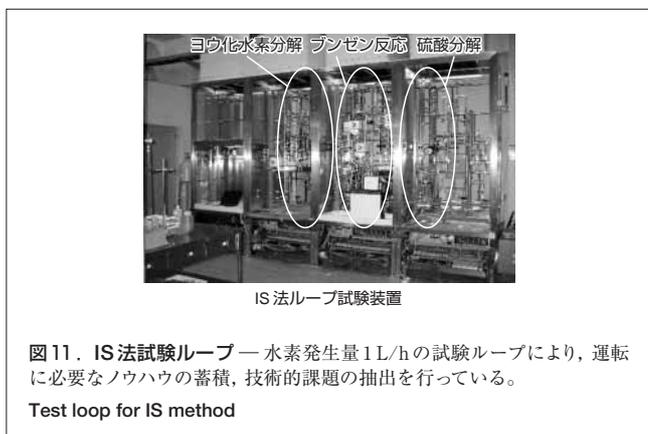


図11. IS法試験ループ—水素発生量1L/hの試験ループにより、運転に必要なノウハウの蓄積、技術的課題の抽出を行っている。

Test loop for IS method

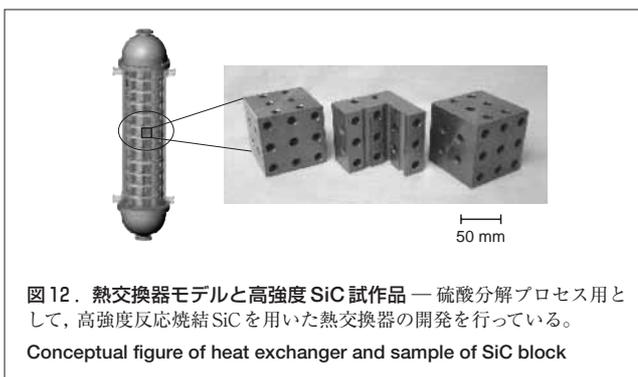


図12. 熱交換器モデルと高強度SiC試作品—硫酸分解プロセス用として、高強度反応焼結SiCを用いた熱交換器の開発を行っている。

Conceptual figure of heat exchanger and sample of SiC block

熱交換器モデルと高強度反応焼結SiCによる熱交換ブロックの試作品を図12に示す。

4.3 今後の計画

国内外で高温ガス炉の熱を利用した熱化学法の研究が盛んに行われており、試験プラントの建設も計画されている。当社は、2006年には工学的規模(水素製造量:数m³/h)の実験ループを実用材料で完成させ、システムの効率改善や機器設計を検証する予定である。

5 あとがき

当社は、水素需要が顕在化したときの社会環境に柔軟に対応できるよう、様々な炉型に応じた原子力水素製造技術を開発している。また、水素の特長は電気と比べて貯蔵に適していることであり、今後は水素製造だけでなく、その貯蔵方法についても検討を進めていきたい。

文献

- (1) 須山章子, ほか. 高強度反応焼結炭化ケイ素セラミックス. 東芝レビュー. 58, 5, 2003, p.46-49.
- (2) Suyama, S., et al. Development of high strength reaction-sintered silicon carbide. Diamond and Related Materials. 12, 2003, p.1201-1204.
- (3) 須山章子, ほか. 高強度反応焼結SiC接合体の微構造と強度特性. 日本セラミックス協会2004年年会予稿集, 湘南工科大学, 2004-3.



尾崎 章 OZAKI Akira

電力・社会システム社 原子力事業部 原子力開発営業部長。
原子力開発分野の営業、マーケティングに従事。
Nuclear Energy Systems & Services Div.



久保田 健一 KUBOTA Kenichi

電力・社会システム社 原子力事業部 原子力開発設計部長。
新型炉(もんじゅ, HTTRなど)の開発部門で設計・建設業務に従事。
Nuclear Energy Systems & Services Div.



山田 和矢 YAMADA Kazuya

電力・社会システム社 電力・社会システム技術開発センター
化学システム開発部グループ長。原子力発電所水処理・廃液処理システムの開発に従事。日本原子力学会, 化学工学会会員。
Power & Industrial Systems Research and Development Center