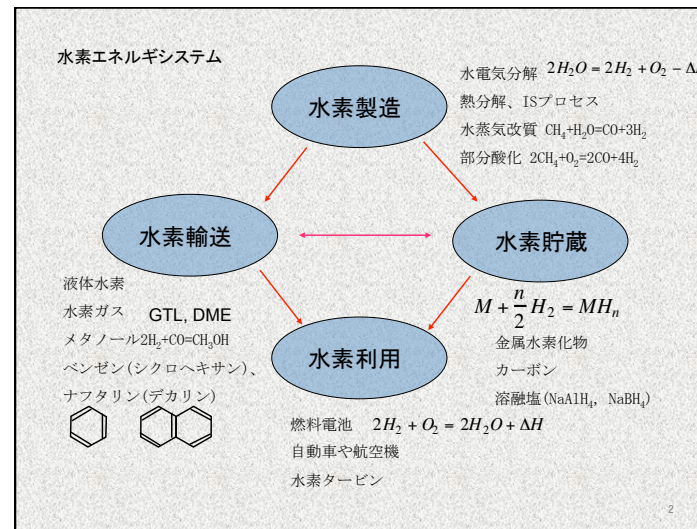


原子力-高温水素製造に関する 話題

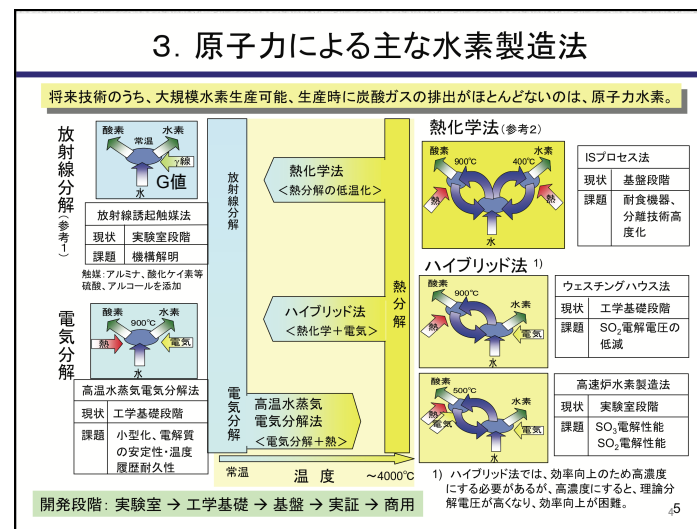
九州大学総合理工学研究院
深田智

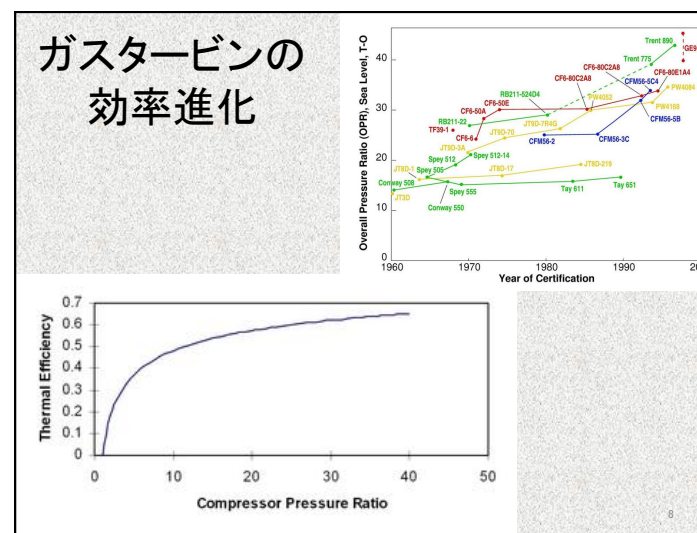
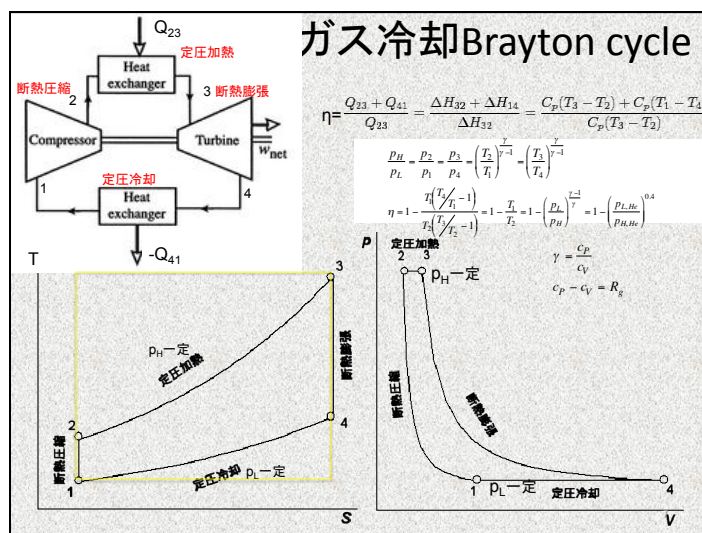
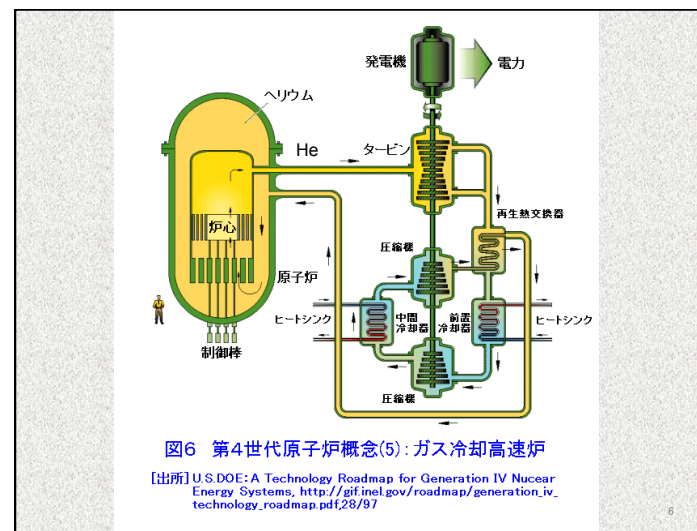
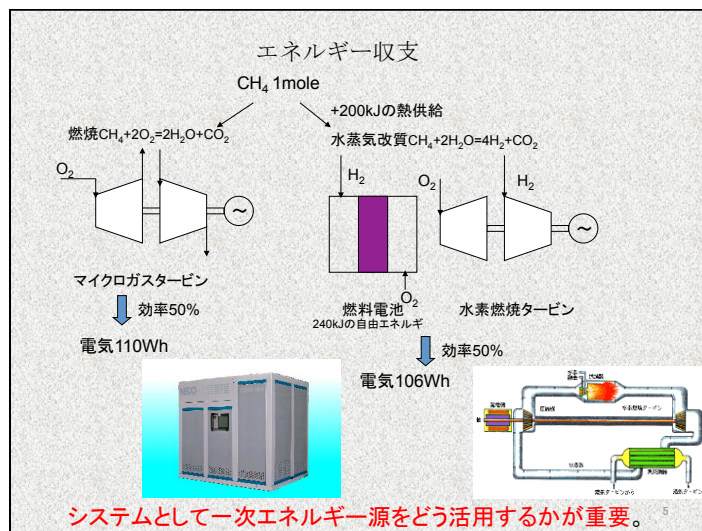


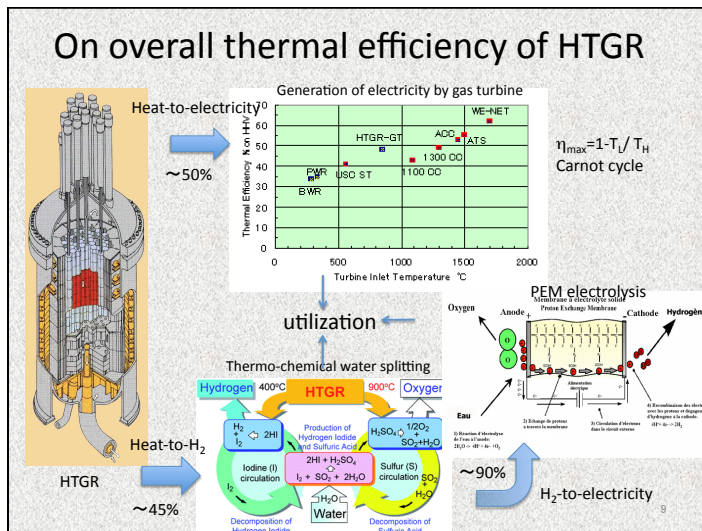
工業的 水素製造法

	水素製造法	原料	エネルギー	評価
既存技術	メタン改質法	水+メタン	熱	安価(世界の90%を生産) 炭酸ガス排出
	アルカリ水電解 $2K^+ + 2H_2O + 2e^- = 2KOH + H_2$ $2OH^- + H_2O + 1/2O_2 + 2e^-$	水 (KOH水溶液)	電気	電力が高価 炭酸ガス排出なし
将来技術	副生水素 ・製鉄 $C + H_2O = CO + H_2$ ・ソーダ工業 (NaCl電気分解)	石炭 海水	熱 電気	直近(2020-2030年ごろまで) の需要に対応可能 炭酸ガス排出
	石炭ガス化法+CCS*	水+石炭	熱 (化石燃料)	大規模集中型 低炭素廃棄物 炭酸ガス排出なし
	メタン改質法+CCS*	水+メタン	熱、電気 (原子力)	大規模集中型 放射性廃棄物 炭酸ガス排出なし
	・熱化学法 ・ハイブリッド法 ・高温水蒸気電気分解法	水	熱、電気 (原子力)	放射性廃棄物の有効利用 小規模 炭酸ガス排出なし
	放射線分解法 (G値として整理)	水	放射線 (原子力)	放射性廃棄物の有効利用 小規模 炭酸ガス排出なし
	・熱化学法 ・電気分解等	水	熱、電気 (自然エネルギー: 太陽光、バイオマス等)	小規模分散型 炭酸ガス排出なし

* CCS: 炭酸ガスの回収・貯留 Carbon dioxide Capture and Storage







水から水素を製造

$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$

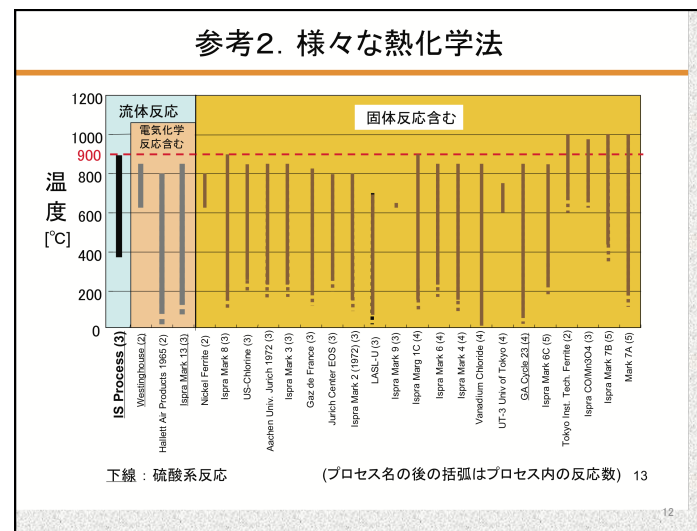
- 酸化法 : A=Fe, Mg, SO₂
A+H₂O=AO+H₂
AO=A+1/2O₂
- 還元法 : B=Cl, Br, I
B₂+H₂O=2BH+1/2O₂
2BH=2B+H₂

表1 正価熱化学サイクル

図 10	反応	温度	効率
Mg: 1 ナイタル (乾熱)	Mg + H ₂ O	100~150°C	0.43%
	Mg(OH) ₂ + H ₂	600°C	(1)
	Mg(OH) ₂ + H ₂ O	600°C	MgO + H ₂ + 1/2 O ₂ (2)
	MgO + H ₂ O	600°C	MgO + H ₂ (3)
Mg: 5:1 ナイタル (乾熱)	Mg + H ₂ O	100~150°C	0.43%
	Mg(OH) ₂ + H ₂	600°C	(1-1)
	Mg(OH) ₂ + H ₂ O	600°C	MgO + H ₂ + 1/2 O ₂ (1-2)
	MgO + H ₂ O	600°C	MgO + H ₂ (1-3)
Fe: 3:2 ナイタル (水蒸気)	Fe + H ₂ O	25°C	0.40%
	Fe(OH) ₂ + H ₂	20°C	(1)
	Fe(OH) ₂ + H ₂ O	20°C	FeO + H ₂ + 1/2 O ₂ (2)
	FeO + H ₂ O	20°C	FeO + H ₂ (2)
UT-3 ナイタル (水蒸気)	CaBr ₂ + H ₂ O	700~750°C	0.40%
	CaO + Br ₂	650~600°C	(1)
	CaO + Br ₂	650~600°C	CaBr ₂ + 1/2 O ₂ (2)
	CaBr ₂ + H ₂ O	650~600°C	CaBr ₂ + H ₂ (3)
NIS ナイタル (水蒸気)	Ni + H ₂ O	40°C	0.39%
	Ni(OH) ₂ + H ₂	60°C	(1)
	Ni(OH) ₂ + H ₂ O	60°C	Ni + H ₂ + 1/2 O ₂ (2)
	NiO + H ₂	600°C	Ni + H ₂ (3)
Mark 13 ナイタル (水蒸気)	Br ₂ + H ₂ O	47~57°C	0.213%
	Br ₂ + H ₂ O	130°C	H ₂ + H ₂ SO ₄ (1)
	Br ₂ + H ₂ O	130°C	Br ₂ + H ₂ (2)
	Br ₂ + H ₂ O	130°C	H ₂ + SO ₂ + 1/2 O ₂ (3)
GA ナイタル (水蒸気)	Al + H ₂ O	25°C	0.17%
	Al(OH) ₃ + H ₂	100°C	(1)
	Al(OH) ₃ + H ₂ O	100°C	Al ₂ O ₃ + H ₂ + 1/2 O ₂ (2)
	Al ₂ O ₃ + H ₂	100°C	Al ₂ O ₃ + H ₂ (3)
Westinghouse ナイタル	SO ₂ + H ₂ O	80°C	0.17%
	SO ₂ + H ₂ O	80°C	H ₂ SO ₄ + 1/2 O ₂ (1)

熱化学法による代表的な水素製造法

製造法	概要	備考
Znプロセス	亜鉛(Zn)を循環物質として使用。 ① H ₂ O + Zn → ZnO + H ₂ ② ZnO → Zn + 0.5O ₂	②の反応に約2000°Cの熱が必要 → 太陽熱を熱源として研究開発 ・ 固気反応 → バッジ方式
ISプロセス	ヨウ素(I)と硫黄(S)を循環物質として使用。 ① I ₂ + SO ₂ + 2H ₂ O → 2HI + H ₂ SO ₄ ② 2HI → I ₂ + H ₂ ③ H ₂ SO ₄ → SO ₂ + H ₂ O + 0.5O ₂	②及び③の反応に約400~900°Cの熱が必要 → 高温ガス炉に適用可能 ・ 気液反応 → 連続循環方式
UT-3プロセス	カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、臭素(Br)を循環物質として使用。 ① CaBr ₂ + H ₂ O → CaO + 2HBr ② CaO + Br ₂ → CaBr ₂ + 0.5O ₂ ③ Fe ₃ O ₄ + 8HBr → 3FeBr ₂ + 4H ₂ O + Br ₂ ④ 3FeBr ₂ + 4H ₂ O → Fe ₃ O ₄ + 6HBr + H ₂	②~④の反応に約300~800°Cの熱が必要 → 高温ガス炉に適用可能 ・ 固気反応 → バッジ方式
Westing-House プロセス	硫黄(S)を循環物質として使用。 ① SO ₂ + 2H ₂ O → H ₂ SO ₄ + H ₂ ② H ₂ SO ₄ → SO ₂ + H ₂ O + 0.5O ₂	①の反応に電気を使用 ②の反応に約900°Cの熱が必要 → 高温ガス炉に適用可能 ・ 気液反応 → 連続循環方式



Characteristics of Nuclear Production of H₂ by I-S cycle

- After the Bunsen exothermic reaction

$$\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 - \Delta H_4$$
- Three different temperatures according to endothermic reaction

$$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \Delta H_1 \quad 400\text{-}500^\circ\text{C}$$

$$\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) + \Delta H_2 \quad 800\text{-}900^\circ\text{C}$$

$$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2 + \Delta H_3 \quad 300^\circ\text{C}$$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 + \Delta H_0$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4$$

13

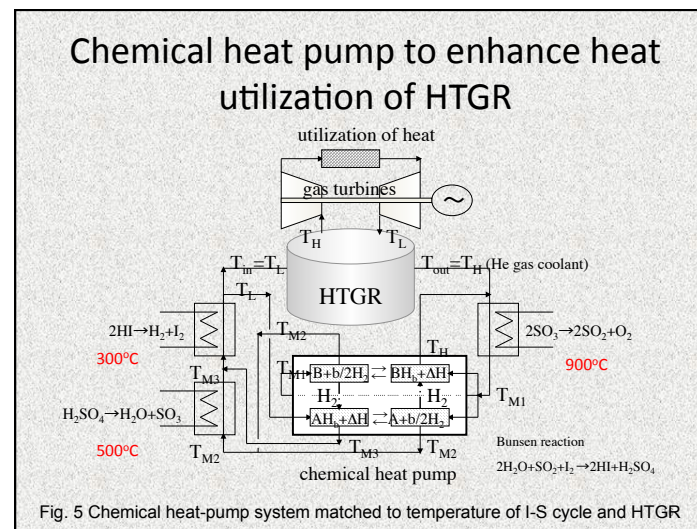
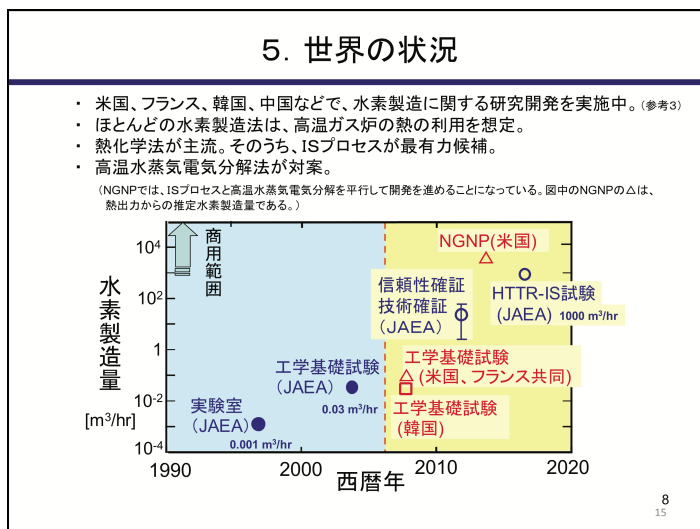
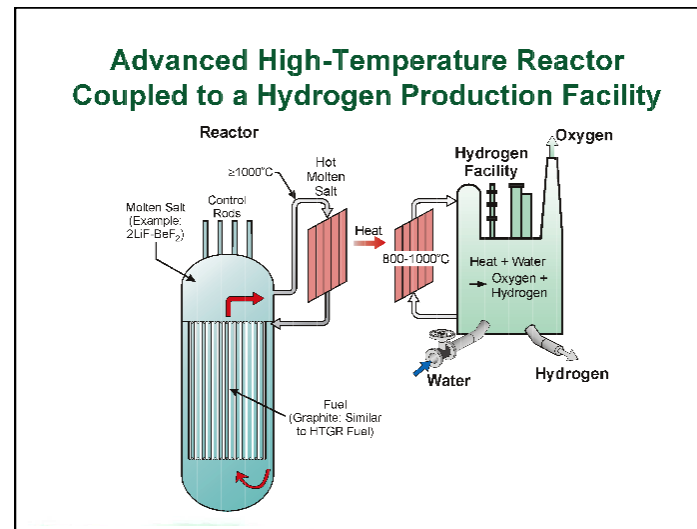
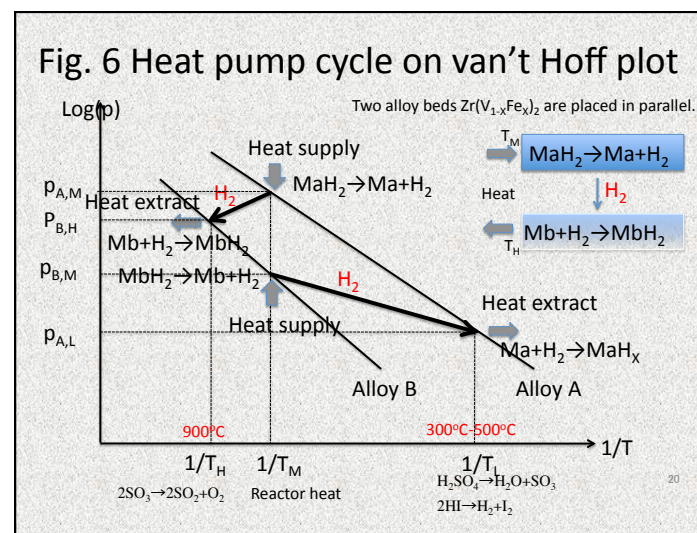
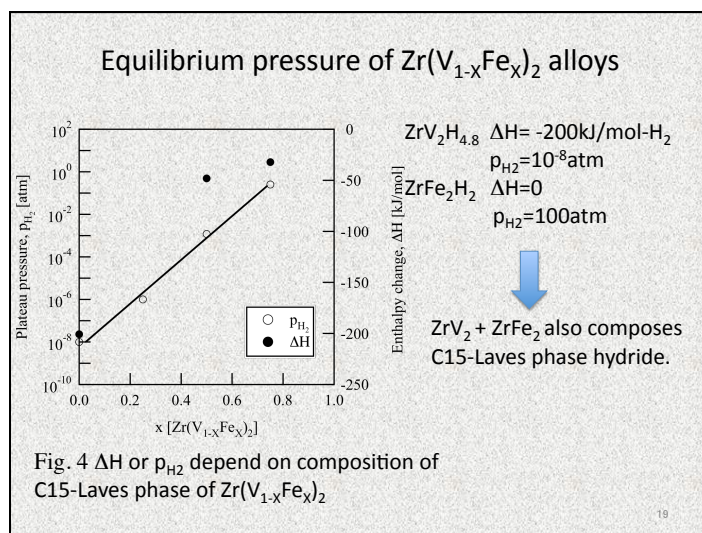
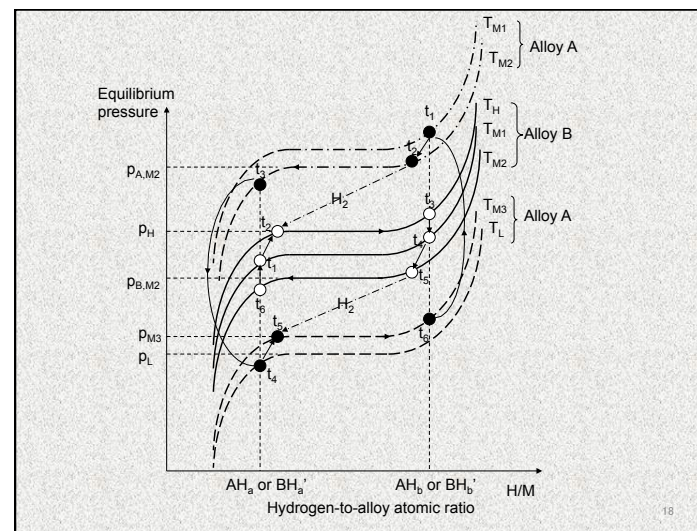
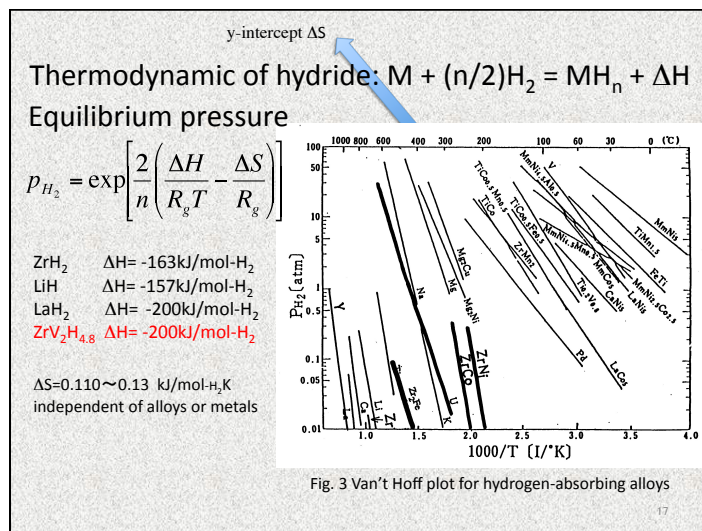
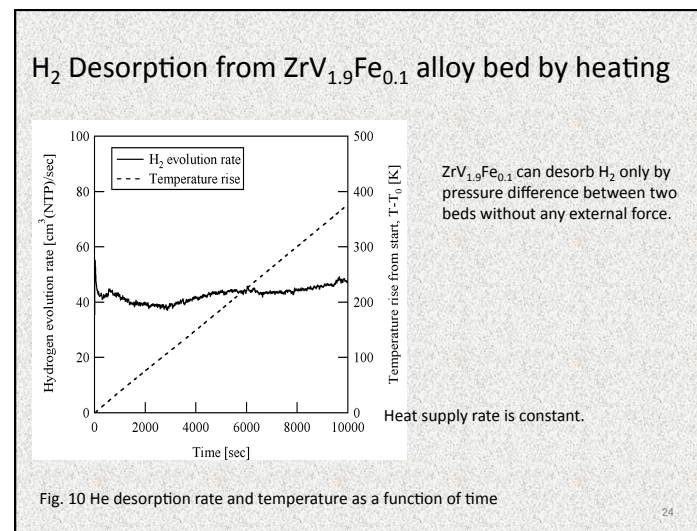
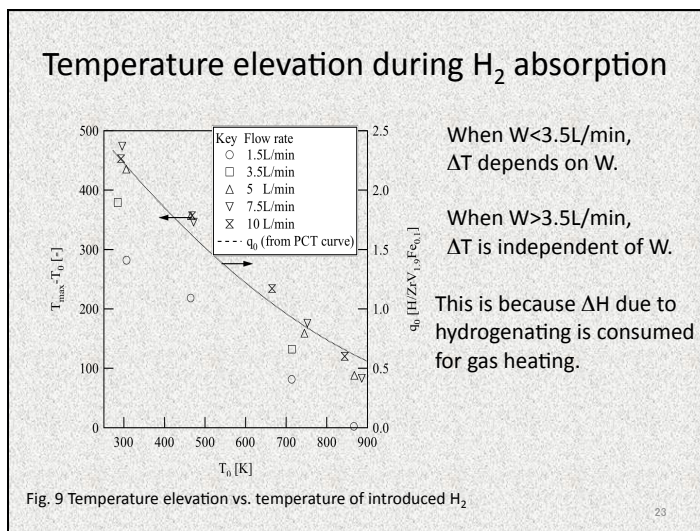
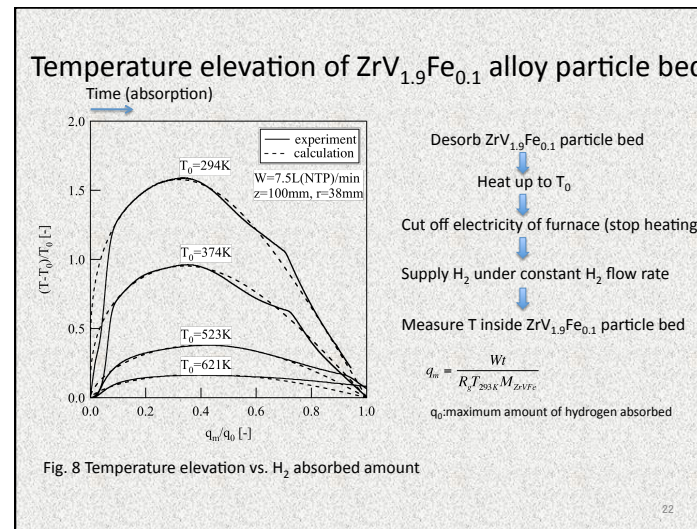
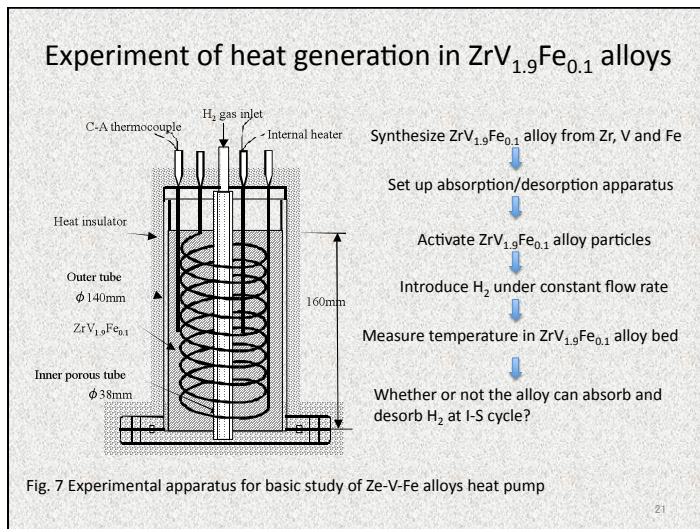
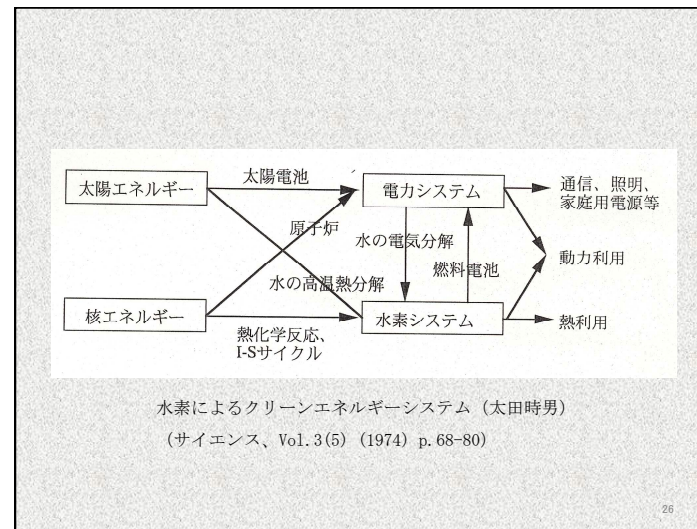
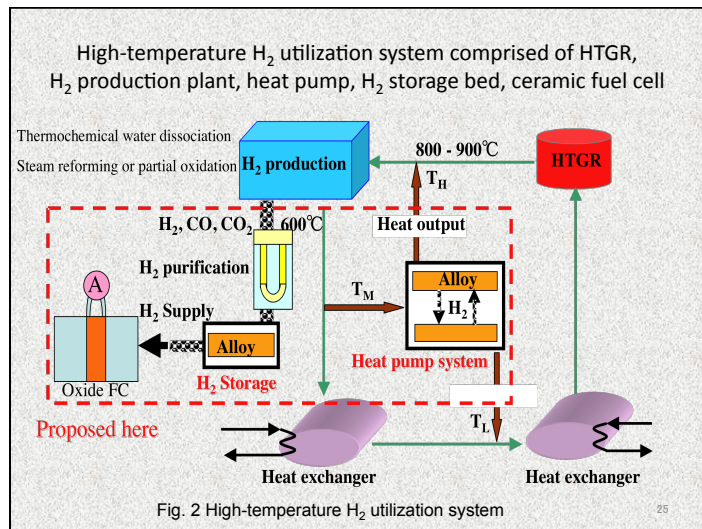


Fig. 5 Chemical heat-pump system matched to temperature of I-S cycle and HTGR







燃料排ガス中のメタン分解回収のためのニッケル製透過反応器の性能評価

Separation Science and Technology, 37 (2002) 3065-3079.
Journal of Nuclear Science and Technology, 38 (2001) 273-277, 42(2005) 305-311,
Journal of Nuclear Materials, 333 (2004) 1365-1369, 348 (2006) 28-32.
J. Radio-analytical and Nuclear Chemistry, 261 (2004) 291-294.
International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004) 619-625, 861-866.
Fusion Science and Technology, (2006)

H₂ permeable membrane tube supplied with CH₄

Methods to produce H₂ from CH₄

- Water-reforming $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ Need catalyst, need to supply heat, 800°C
- Partial oxidation $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$ Overall reaction (Texaco method) No catalyst, no need to supply heat 1300°C

Reaction mechanism

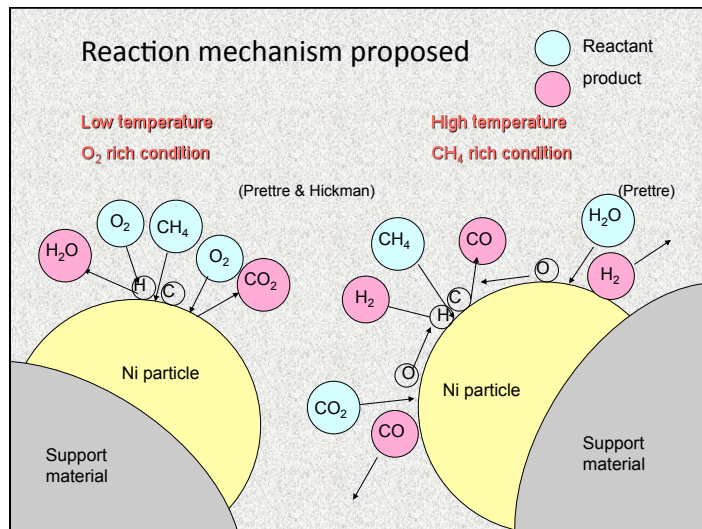
Prettre(1946) Complete oxidation $3CH_4 + 2O_2 \rightarrow 3CO + 6H_2$ Two-step reaction of CH₄ reforming

Hickman(1993) $CH_4 + (1/2)O_2 \rightarrow C + 2H_2$ Direct catalytic oxidation of CH₄ use catalyst, 700°C

Catalyst bed

$CH_4 + O_2 \rightarrow H_2, CO, H_2O, CO_2, CH_4, O_2$

Study effects of flow rate, CH₄/O₂ ratio and temperature on conversion ratio



ΔG values of CH₄ oxidation

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2 \quad (1)$$

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \quad (2)$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \quad (3)$$

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \quad (4)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (5)$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 \quad (6)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O \quad (7)$$

Fig. 3 conversion ratio

$$\eta = \frac{v x_{H_2}^{out}}{2 u x_{CH_4}^{in}} = \frac{H_2 \text{ mole in product}}{2 CH_4 \text{ mole in feed}}$$

Material balance of C, H, O

$$u p_{CH_4}^{in} = v (p_{CO}^{out} + p_{CO_2}^{out} + p_{CH_4}^{out})$$

$$4 u p_{CH_4}^{in} = v (2 p_{H_2}^{out} + 2 p_{H_2O}^{out} + 4 p_{CH_4}^{out})$$

$$2 u p_{O_2}^{in} = v (2 p_{CO}^{out} + p_{CO_2}^{out} + 2 p_{O_2}^{out} + p_{H_2O}^{out})$$

$$p_{CH_4}^{in} + p_{O_2}^{in} = p^{in}, \quad p^{out} = p^{in} + \Delta P$$

$$p_{CH_4}^{out} + p_{O_2}^{out} + p_{H_2}^{out} + p_{H_2O}^{out} + p_{CO_2}^{out} + p_{CO}^{out} = p^{out}$$
