

熱化学サイクルによる水素製造とアンモニア製造の現状

— ISサイクルとISNサイクルの紹介 —

亀山秀雄、桜井誠、増田明之、福井友亮

東京農工大学工学府

184小金井市中町2-24-16

小貫薫、久保真治、今井良行

日本原子力研究開発機構

311-1393 東茨城郡大洗町成田町 4002

Present status of hydrogen production and the ammonia production by the thermochemical cycle

— Introduction of IS cycle and ISN cycle —

Hideo KAMEYAMA, Makoto SAKURAI, Akiyuki MASUDA and Tomoaki Fukui

Tokyo University of Agriculture and Technology

2-24-16 Nakacyo Koganeichi Tokyo 184 JAPAN

Kaoru ONUKI, Shinji KUBO and Yoshiyuki IMAI

Japan Atomic Energy Agency

4002 Naritacho, Oaraimachi, Higashi-ibaraki-gun, Ibaraki-ken, 311-1393, JAPAN

The technical present status of hydrogen production process using IS thermochemical cycle was introduced. This process is experimentally investigated in Japan, USA, Germany, France, Italy, India, China and Korea. Japan Atomic Energy Agency succeeded in consecutive hydrogen production as a proof examination. The trend of the research and development about the reactions, separation technology, device materials and the process equipment were reported. Thermochemical ammonia production cycle was also introduced. This new cycle is named ISN cycle which was modified from IS cycle in order to produce ammonia from water and nitrogen.

1. はじめに

19世紀末に人口増加による食糧問題について、肥料の原料に使用していたチリ硝石の枯渇問題が契機になり、資源的に豊富な空中窒素固定によるアンモニア合成の必要性が叫ばれた。その結果生まれたのがハーバ・ボッシュ法によるアンモニア製造法であり、1913年に日産100トンのプラントが初めて稼働した。当時は、水素は豊富な石炭資源から製造されていた。現在は、天然ガスから作られた水素が使用されている。いずれも、化石燃料からの水素であり、CO₂発生を伴う製造方法に頼っているのが現状である。当時の人口は16億人程度であった。昨年は70億人を超えている。依然として食糧問題はより重大になってきているが、合わせてCO₂問題も

今日的な重要問題である。したがって、現在は、食糧問題とCO₂発生低減問題の解決が求められており、CO₂を発生しない方法で水素製造する技術を確認することが重要な問題となっている。ここでは、水を原料にして、CO₂を発生しないエネルギー源（高温ガス炉の核熱、太陽熱、製鉄の高炉排熱など）から水素を製造する熱化学水素製造法と熱化学アンモニア製造法について技術の現状を紹介する。

2. 熱化学法

熱化学法は、複数の吸熱反応と発熱反応を組み合わせた熱化学反応サイクルを用いて、水を水素と酸素に熱エネルギーのみで分解する方法である。反応の中に電気

化学反応を一部使用する場合はハイブリッド法と呼ばれる。

図1.に水の分解反応の ΔG - T 線図を示す。

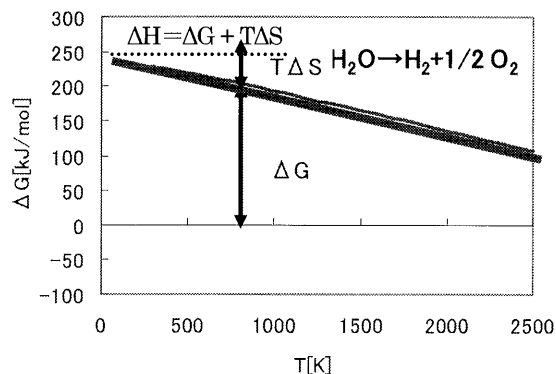


図1. 水の分解反応の ΔG - T 線図

この反応の自由エネルギー変化 ΔG は大きな正の値をとるため、常温でこの反応が進行する可能性は非常に低い。反応のエンタルピー変化 ΔH が正で、水を水素と酸素に分解するにはこれだけのエネルギーを外部から供給してやる必要がある。このとき $T\Delta S$ 項に相当するエネルギーは熱エネルギーとして、反応の自由エネルギー変化 ΔG に相当するエネルギーは仕事として供給する必要がある。したがって熱エネルギーのみでこの反応を進行させるには、 $4000\sim 5000^\circ\text{C}$ 相当の温度を必要とする。

これに対して、反応を一段で行わせるのではなく、数段の化学反応に分割させた熱化学サイクルを用いるのが熱化学法である。反応が進みにくかった原因である大きな水の分解反応の自由エネルギー変化 ΔG をいくつかの反応で分担させるのである。

反応分割による熱化学サイクルの原理を図2.に示す。

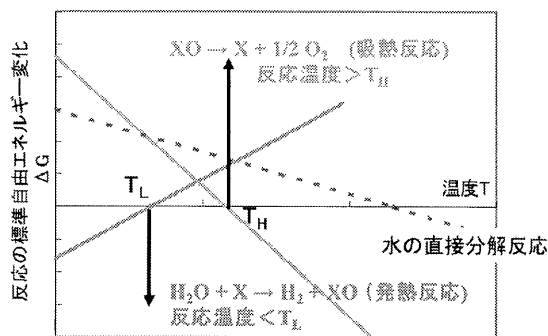
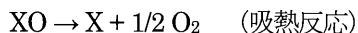
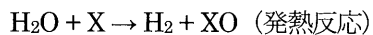


図2. 反応の分割によるサイクル合成

水の分解反応を図のような ΔG - T 特性をもつ次のような吸熱反応と発熱反応の組に分割できたとする。



原理的には、吸熱反応は温度 T_H 以上の高温で、発熱反応は温度 T_L 以下の低温で進行させることができる。したがって、このような熱化学サイクルを見つけることができれば、元の反応を一段で進行させる場合に比べて低い温度で、水を水素と酸素に分解できることになる。ここで、 X はサイクル物質と呼ばれ、系内を循環する。この場合、熱化学サイクルは、熱エネルギーを化学エネルギーに変換するエネルギー変換システムである。高温での吸熱反応で高い熱のエクセルギーを取り込み、低温での発熱反応で低い熱のエクセルギーを排出している。この熱エネルギーのエクセルギーの差が、サイクル内で仕事として生かされている。したがって、エネルギー変換としては、熱機関に同じ機能を果たしているということが理解できる。熱化学水分解は熱エネルギーを用いて水を水素に分解するという仕事を行う化学熱機関[1]というべきものである。

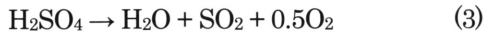
3. 熱化学水素製造サイクル

熱化学造法は、1964年米国General MotorsのFunkらによって、初めてその可能性について熱力学的な考察が行われた。1960年代後半になって、ヨーロッパ原子力共同体(EURATOM)のイスプラ研究所(Joint Research Center, Ispra Establishment)のDe Beniら[2]により、 1000°C 近い高温の熱を発生させることのできる高温ガス冷却型原子炉(以下、高温ガス炉とよぶ)を熱源に想定した最初の熱化学サイクル(MARK-1)が提案された。これを契機として、高温ガス炉で得られる 1000°C 近い温度が最高温度であるため直接熱分解に比べて装置材料面での実現可能性が高いこと、熱-電気変換を要しないため高い水素製造効率得られる可能性があること、スケールアップ効果が期待でき大規模製造に有利と考えられること、などの期待から、各国でサイクル探索や反応研究などが活発に行われた。その後10年間で100以上の反応サイクルが各国から提案された[3]。そして実験的な検証も含めて自然淘汰され、現在まで実証的に研究が続けられて連続実験まで行われているサイクルはUT-3サイクル[4]とISサイクル[5]の二つである。UT-3サイクルは、東京農工大学で研究が続けられてきている。一方のISサイクルは日本原子力研究

開発機構で実験が行われており、両者の間には技術と人材に関して良好な交流が行われている。

4. ISサイクル

ISサイクルは、以下の3つの熱化学反応を組み合わせ水分解する(図3.)。



反応(1)は、水、ヨウ素の混合溶液に二酸化硫黄ガスを反応させてヨウ化水素(HI)と硫酸(H₂SO₄)を生成するガス吸収反応であり、ブンゼン反応と呼ばれている。ブンゼン反応で生成したヨウ化水素及び硫酸を熱分解することにより、それぞれ、水素と酸素を得る。この熱分解に伴って生じるヨウ素と二酸化硫黄を、ブンゼン反応の原料として再利用することにより、ヨウ素と硫黄について閉じたサイクルが構成され、正味の変化として、水を分解できる。

硫酸分解は800℃以上で大きな吸熱を伴って進み、ブンゼン反応は100℃以下で発熱的に進行する。ヨウ化水素分解はわずかな吸熱反応で平衡分解率は温度に依存しない。従って、ISプロセスは、硫酸分解により熱エネルギーを吸収して反応サイクルで水分解の自由エネルギーを生み出し、ブンゼン反応により低温熱を排出する化学熱機関ということが出来る。

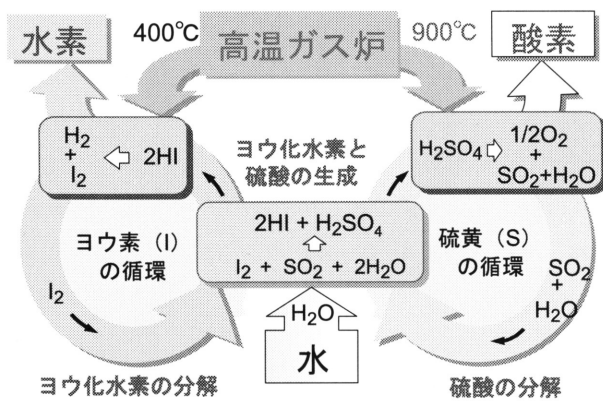
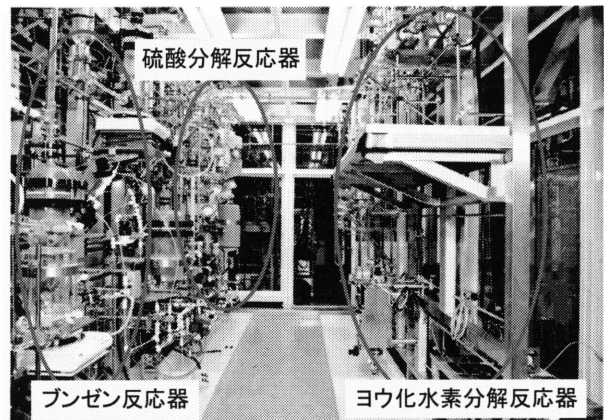


図3. 熱化学水素製造法ISプロセスの概要

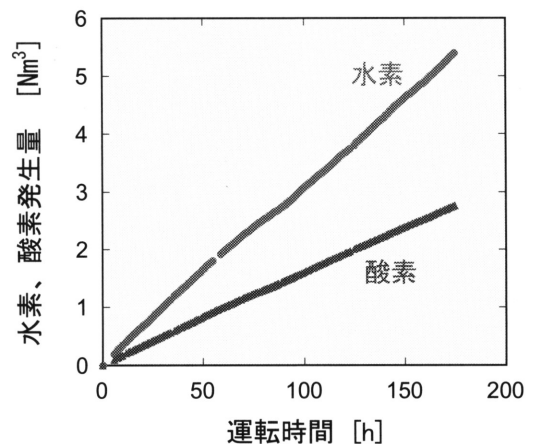
この反応構成は、1970年代、非化石資源の高温熱源(高温ガス炉、太陽、核融合)を用いた熱化学水素製造サイクルの探索研究において見出された。大規模化に適した熱反応のみで構成される純粋熱化学サイクルであ

り、これまでに提案された数多くのサイクルの中で最も反応段数の少ない簡素なプロセスである。また、スケールアップが容易な(固体を含まない)流体プロセス、40~50%の高い水素製造効率の可能性などの特徴をもつ。

1970年代中頃に始まるISプロセスの研究開発において、米国ゼネラルアトミック(GA)社の貢献が特筆される。1970年代半ばから1980年代にかけて、GA社は活発な研究開発を展開し、ブンゼン反応生成物の分離に役立つ二液相分離現象の発見などによりプロセス化学を進展させるとともに、腐食性プロセス環境に耐える装置材料の選定を進めた。また、この時期、アーヘン工大から、プロセスの大幅な簡素化が見込める反応蒸留によるヨウ化水素分解が提案された。1990年代から2000年代には、日本原子力研究所(現 日本原子力研究開発機構。以下 JAEA)が小規模のガラス製装置を用いてISプロセスによる連続水分解を実証した(図4)。



(a) 試験装置



(b) 試験結果

図4. 連続水素製造実証試験

また、プロセス環境における各種材料の耐食性データが拡充整備され、その知見に基づいて、現在まで、実用装置材料を用いた反応器などのプロセス機器の研究開発が各所で進められてきている。

近年、韓国や中国で、精力的な研究開発が進められている。韓国では、製鉄企業ポスコ社が水素製鉄をねらいとして、高温ガス炉-ISプロセスの研究開発を行っている韓国原子力研究所(KAERI)と共同研究に着手している[6]。

中国では、高温ガス炉の研究開発を進めている清華大学が、同炉を用いた水素製造のため、ISプロセス及び高温水蒸気電解の研究に着手し、すでに、ISプロセスによる実験室規模のセミバッチ式水素製造実験に成功している[7]。

以下、ISプロセスに係わる反応及び分離技術、並びに、装置材料及びプロセス機器に関する研究開発の動向を概説する。

5. 反応及び分離技術 [4, 7]

ISプロセスによる水分解を具体化するためのプロセス化学上の課題は、反応生成物の分離である。特に、ブンゼン反応で生成する硫酸とヨウ化水素酸の混合溶液は、加熱すると逆反応が進行し、通常の蒸留では分離できない。このため、ブンゼン反応生成物の分離方法の開発が初期のプロセス研究における最大の課題であった。溶媒抽出による分離、電気化学セルを用いて硫酸を陽極液、ヨウ化水素酸を陰極液として分離生成させるアイデア、ニッケルなどの金属を溶解させ金属塩として分離するアイデアなど、多くのアイデアが試みられたが、現在では、GA社の研究者が見出したヨウ素過剰共存下で生起する二液相分離(H_2SO_4 と H_2O を主成分とする硫酸相とHI、 I_2 及び H_2O を主成分とするHI相への分離)の利用が有力と考えられ、二液相分離に基づくプロセスの最適設計に向けて、反応及び分離データの拡充整備が進められている。

図5.に、二液相分離が生起するヨウ素飽和条件でのブンゼン反応について、反応原料である二酸化硫黄(SO_2)の分圧がHI相溶液組成に及ぼす影響を測定したJAEAのデータを示す。

二液相分離で分離した硫酸とヨウ化水素は、蒸留等により、それぞれの水溶液相から分離し、熱分解に供する

ことができる。ただし、HI相溶液からのヨウ化水素分離では、共沸現象のため、通常の蒸留では過大なリボイラー熱量を要し水素製造効率が損なわれることから、効率的分離方法の開発が必要である。

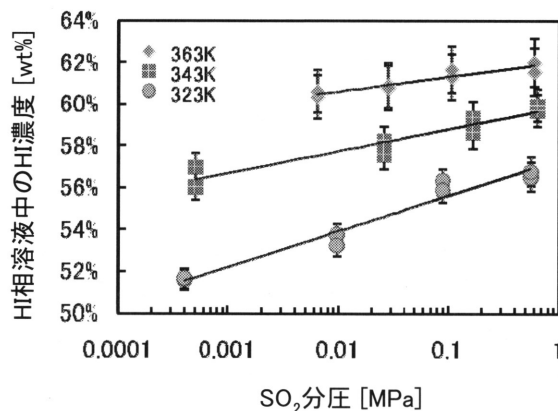


図5. ブンゼン反応に対する SO_2 分圧の影響

この課題に対し、GA社はリン酸を用いた抽出蒸留を考案し解決策を提示したが、第3物質使用に伴いプロセスが複雑化する難点がある。アーヘン工大のKnocheらは、気液平衡を研究し、ヨウ化水素の分離と分解を1基の蒸留塔で行う反応蒸留を考案した。本案は熱収支の大幅改善は期待できないが装置構成が極めて簡素化される大変興味深いアイデアである。後に、フランス原子力庁(CEA)のGoldsteinらは、反応蒸留塔にヒートポンプを組み合わせることにより、簡素さを損なわずに40%近い水素製造効率が期待できることを指摘した。反応蒸留案の課題は、腐食と水素脆化に耐える装置材料の選定あるいは開発にある。一方、近年、分離膜技術を活用してヨウ化水素分離問題の解決を目指す研究が活発に行われている。分離膜を用いてHI相溶液を濃縮することにより蒸留熱量を低減することが狙いである。JAEAの研究者らは電気透析をベースとするプロセスを考案しイオン交換膜の最適化研究を進めており、米国アイダホ国立研究所(INL)や英国シェフィールド大の研究者はフッ素系高分子電解質膜を用いたパーバレーション法を、また、イタリア国立新技術・エネルギー・持続的経済成長研究開発機構(ENEA)の研究者は膜蒸留法を検討している。

ヨウ化水素分解及び硫酸分解を実用的な速度で進めるには触媒が必要である。いずれの反応についても1970年代～1980年代に気相接触分解の触媒探索が行わ

れ、前者では白金、活性炭等が、後者では白金、酸化鉄等が、それぞれ、高活性を示すことが見出された。ヨウ化水素分解については、さらに、 I_2 -HI系の高圧気液共存条件では均一気相条件を上回る平衡分解率が見込めることに着目した触媒探索が行われ、白金、ルテニウムなどが活性を有することが見出されている。この液相分解は興味深いアイデアであり、耐食装置材料が今後の課題である。最近、インドのバーバ原子力研究所(BARC)の研究者は、安価な硫酸分解触媒の開発を狙いとする研究を行い、白金を上回る高温活性を示すCu-Fe系及びCu-Cr系複合酸化物触媒を報告している。また、熊本大の町田ら[9]は、太陽熱駆動ISプロセス用硫酸分解触媒の研究を行い、Cu-V系複合酸化物が高活性を示すことを明らかにした。硫酸分解触媒は過酷な高温環境で用いるため、安定性、耐久性が重要であり、さらなる検討が必要である。

6. 装置材料、プロセス機器 [5]

ISプロセスでは、硫酸やヨウ化水素酸など腐食性の高い物質を高温高压で取り扱うため、装置材料は、従来の化学プロセスに比べて格段に厳しい腐食環境に晒される。このため、耐食性を有する装置材料の選定がISプロセスを開発する上での重要課題であることは当初から認識され、GA社やJAEAにおいて、広範な市販材料を対象に、ISプロセスの代表的環境における最長1000時間の等温腐食試験が行われた。試験条件の設定では硫酸分解及びヨウ化水素分解はいずれも気相接触反応と想定された。2000年代半ばまでの検討の結果、気相環境は高温ではあるが従来の耐熱合金が使える可能性があること、一方、液相環境ではセラミックスやガラスなどの脆性材料あるいはTaなどの高価な希少金属を工夫して使う必要があることが明らかにされた。図6に、ISプロセスの代表的環境及び代表的な耐食材料を示す。図中、一点鎖線は気液共存環境を表し、より高温は気相環境、低温は液相環境である。

これらの知見をもとに、JAEAは、開発課題の多い機器の技術開発に進み、まず、硫酸蒸発器に取り組み、耐食性、熱伝導性に優れた炭化ケイ素を素材に選定し、単純な多孔円筒構造を有するセラミックス製熱交換ブロックを基本単位とする硫酸蒸発器を考案した。

次いで、この概念の成立性を検証するため、熱交換ブ

ロックを試作し、製作性、組立性、及び、気密性を確認した。

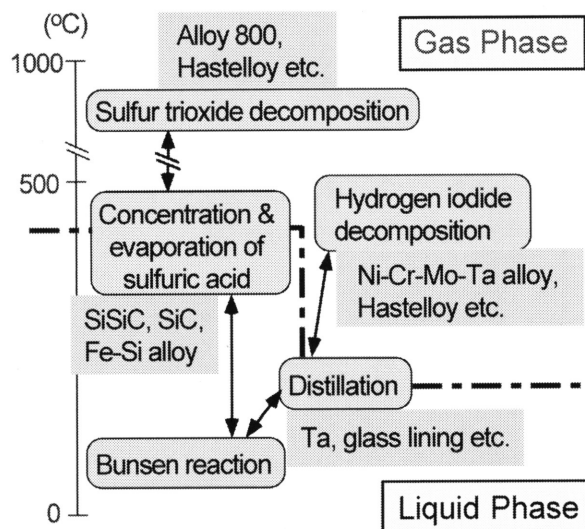


図6. ISプロセス環境における耐食材料

図7.に構造概念及び試作体を示す。

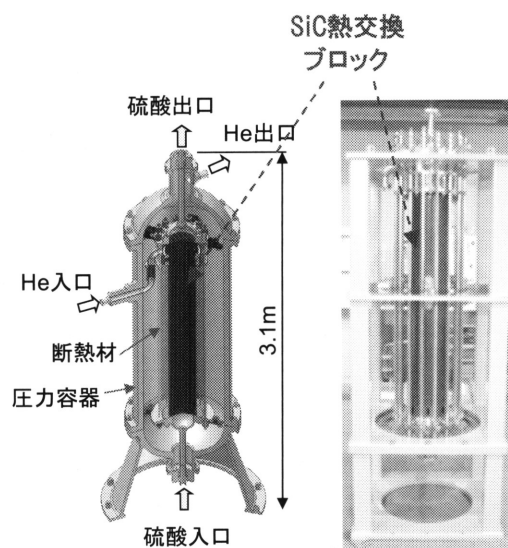


図7. 硫酸蒸発器

(左：構造図、右：熱交換ブロック組立試験体)

JAEAは、さらに、液相環境で用いる配管やポンプなどの機器の検討を行った。配管については、安価で化学プラントに実績のあるガラスライニング材に着目した。最高100°C~200°Cでの使用が奨められている市販ガラスライニング材について、ISプロセス条件を想定した耐熱性、耐食性試験を行い、300°C程度の高温まで硫酸環境に耐え、使用できることを確認した。図8.に、高温硫酸環境でのライニング用ソーダガラスの腐食試験結果

を示す。中濃度硫酸環境の試験において浸漬直後に観察された大きな腐食減量はアルカリ金属成分の溶解によるものであり、溶解が進みガラス表面に耐食性のシリカ層が形成されるとともに腐食はみられなくなった。この後、米国サンディア国立研究所(SNL)は、硫酸の蒸発、分解、及び、内部熱回収の3機能を統合したセラミックス製バイネット型硫酸分解器を考案・試作し、試作分解器を用いて、硫酸分解機能を検証している。

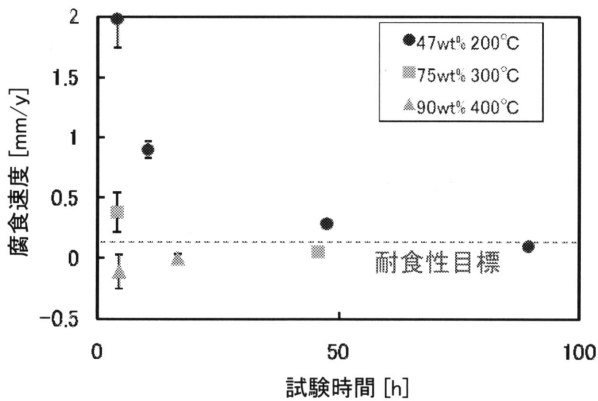


図8. ライニング用ガラスの高温硫酸浸漬試験結果

現在、JAEAでは、このような大型セラミックス機器の信頼性を確保するための方法論の確立を図るため、有効体積理論に基づくセラミックス構造体の強度評価手法の検討を進めている。一方、KAERIは、硫酸分解器について、セラミックコーティングによって耐食性を確保するアプローチを選択し、コーティング技術の研究開発を進めている。

高温強酸溶液の輸送ポンプについては、炭化ケイ素を接液部材として耐圧金属管体で覆った複合構造を有するプランジャーポンプの技術開発を行った。図9に、高温濃硫酸移送用に試作したポンプの外観写真を示す。

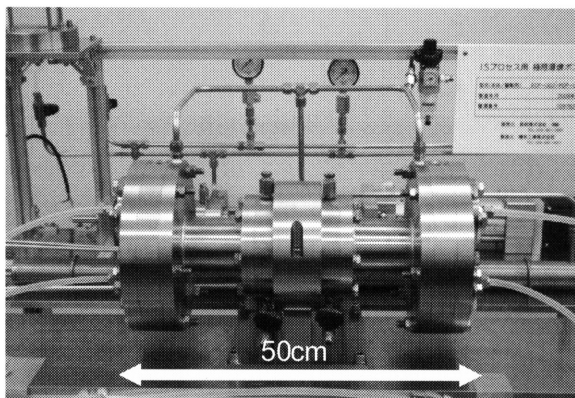
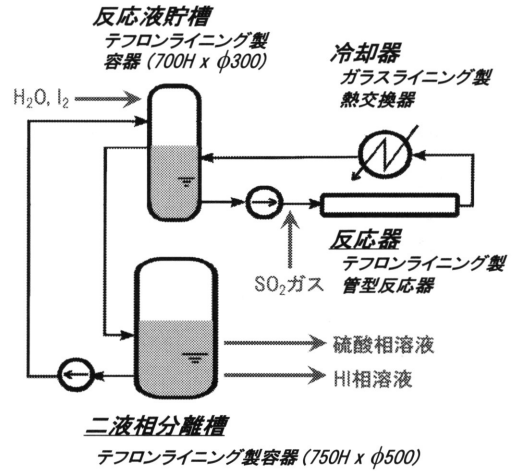
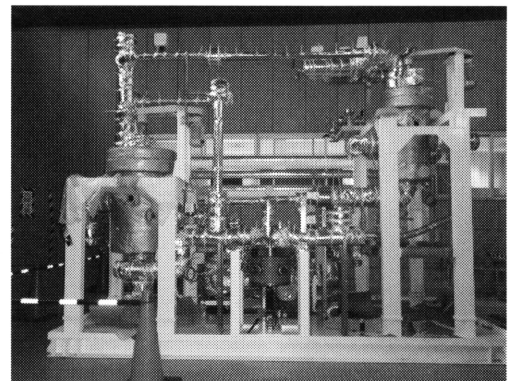


図9. 硫酸移送ポンプ

現在、JAEAは、これらの成果をもとに、実用装置材料で製作したISプロセス機器の実環境における健全性を検証するための試験装置の製作を進めている。図10に、ブンゼン反応系機器の試験装置の構成及び組み立て写真を示す。



(a) 試験装置の構成



(b) 試験装置の外観

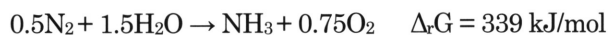
図10. ISプロセス信頼性試験装置 (ブンゼン反応系機器)

7. 熱化学法によるアンモニア製造

アンモニアは安全な水素のキャリアとしての需要も高まっている。また、近年、急激な人口増加により食糧不足が懸念されている。穀物生産のためにはこの肥料として用いられるアンモニアの需要が高まるが見込まれる。しかしながら、現在の合成法では化石燃料使用や高圧・高温での製造のため、資源の枯渇や環境面に問題がある。そこで東京農工大学では、熱化学法という技術を用いて窒素と水からアンモニアを製造するサイクルを検討した。

8. サイクル探索理論

単一反応である窒素と水からアンモニアを合成する反応



の Δ_rG は正である。熱化学サイクルはこの単一反応を分割することがその技術の根幹である。そこで反応サイクルは最低限2つになる(反応サイクル中の反応数を r とする)。この $r=2$ の反応サイクルで反応が進まない場合はサイクル中の反応をさらに細かく分割する。

表1に $r=2$ の6つの型に分類した反応サイクルを示す。探索の結果、2段反応は見いだされなかった。そこで、2段に分けた反応をさらに2段階に分ける4段サイクルの探索を行った結果、いくつかのサイクルが候補になった。そのうち実験的な検証が行われたサイクルでType 2の具体的な反応例を表2に示す。これをISNサイクルとする。このサイクルの各反応の内、2) はヨウ化アンモニウムの熱分解を、3) および4) は熱化学水素製造法のISサイクルの構成反応であり実験的な検証は行われている。そこで1) の反応を実証すれば、熱化学サイクルによるアンモニア製造プロセスを構成できる可能性があり、この反応の検証実験を行った。

表1. アンモニア合成経路

反応サイクル型	反応番号	反応式	反応温度
Type1	1	$0.5N_2 + 1.5H_2O + 1.5A \rightarrow NH_3 + 1.5AO$	低温
	2	$AO \rightarrow A + 0.5O_2$	高温
Type2	1	$0.5N_2 + 3HA \rightarrow NH_3 + 3A$	低温
	2	$3A + 1.5H_2O \rightarrow 3HA + 0.75O_2$	高温
Type3	1	$0.5N_2 + 3AHO \rightarrow NH_3 + 3A + 1.5O_2$	低温
	2	$3A + 1.5H_2O + 0.75O_2 \rightarrow 3AHO$	高温
Type4	1	$0.5N_2 + A \rightarrow AN$	高温
	2	$AN + 1.5H_2O \rightarrow NH_3 + A + 0.75O_2$	低温
Type5	1	$0.5N_2 + AO \rightarrow AN + 0.5O_2$	高温
	2	$AN + 1.5H_2O \rightarrow NH_3 + AO + 0.25O_2$	低温
Type6	1	$0.5N_2 + AHO \rightarrow AN + 0.5H_2O + 0.25O_2$	高温
	2	$AN + 2H_2O \rightarrow NH_3 + AHO + 0.5O_2$	低温

9. 実験方法

Fig.11.に示したオートクレーブを用いた回分装置で行った。この反応は25 °Cで $\Delta_rG < 0$ から熱化学的には常温で反応が進行すると考えられる。しかしながら、反応速度の関係から反応は温度を操作することで促進され

る。今回は180°Cで実験を行った。

表2. ISNサイクル

反応	反応式	Δ_rH [kJ/mol]	Δ_rG [kJ/mol]	T [°C]
1	$0.5N_2 + 4HI \rightarrow 1.5I_2 + NH_4I$	-307	-119	25
2	$NH_4I \rightarrow HI + NH_3$	170	-30	500
3	$0.5SO_2 + H_2O + 0.5I_2 \rightarrow$ $0.5H_2SO_4 + HI$	54	44	25
4	$H_2SO_4 \rightarrow 0.5O_2 + H_2O + SO_2$	204	-8	700

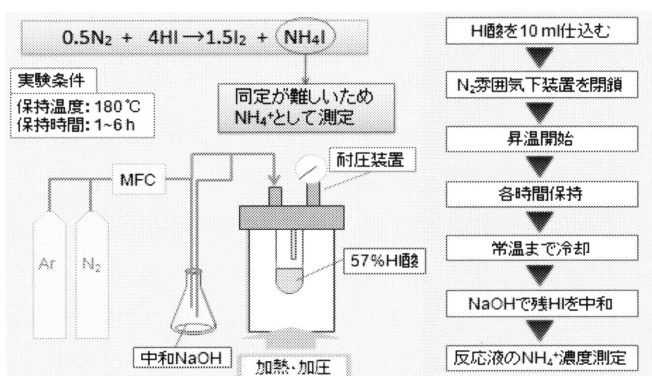


図11. 実験装置概略図

10. 実験結果

仕込んだ窒素基準の NH_4I の転化率は時間ごとに増加していった。また、同一反応条件において触媒を用いて実験を行った結果、転化率に向上が見られた。

反応液は、吸光度法とイオン電極法の2種類でアンモニウムイオンの評価を行った。絵結果を表3に示す。

表3. 3.5 hにおける NH_4^+ 濃度

測定法	吸光度法	イオン電極法
NH_4^+ 濃度[mg/L]	3.60	3.96

これにより、アンモニアの生成が確認されたので、現在は流通系で各種の触媒の活性評価を行っている。ISNサイクルは、ISサイクルの研究成果をさらにアンモニア製造サイクルに発展できる可能性があることを示した。図12.にサイクルのフローを示す。

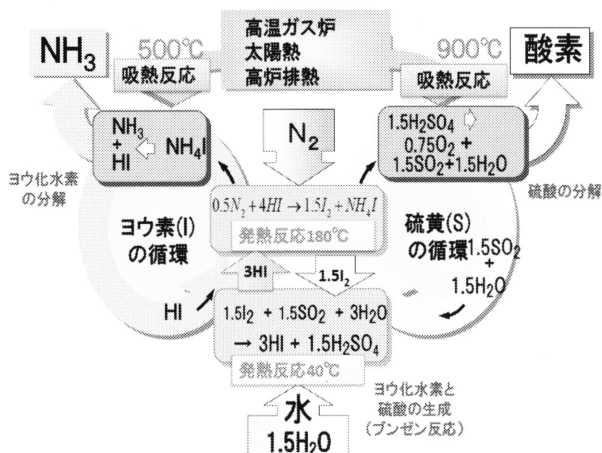


図12. ISNサイクルのプロセス構成概要

11. おわりに

ISサイクルによる水素製造ならびにISNサイクルによるアンモニア製造の現状を紹介した。今後、エネルギーの利用形態が多様になる中で、化石燃料に依存しないで自然ある水や空気を原料にして水素やアンモニアを製造することができれば、再生可能エネルギーの有効利用や人口増加に伴う食糧生産に不可欠な肥料の生産にこの熱化学サイクルは大きく貢献することになると考えられる。資源のない日本が技術で資源を確保するためにも、ISサイクルとISNサイクルが工業規模で実現することを期待したい。

謝辞

熱化学法アンモニア合成反応の検索ならびに触媒の検討において、株式会社日本触媒の協力を得たことを感謝いたします。

参考文献

1. 吉田邦夫, 亀山秀雄, 『熱・温度測定と熱分析』 (1980), p.11.
2. C. Marchetti, *Chemical Economy & Engineering Review*, **15**, 7 (1973)
3. 亀山秀雄, 化学経済, **41**, No.9, 67 (1994).
4. H. Kameyama and K. Yoshida, Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zurich, p.829 (1978).
5. K. Onuki, S. Kubo, A. Terada, N. Sakaba and R. Hino, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 491-497 (2009)
6. <http://yoonmi.egloos.com/m/2577547>
7. P. Zhang, S.Z. Chen, L.J. Wang, T.Y. Yao and J.M. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 10166-10172 (2010).

8. 小貫, 高温ガス炉による水素製造と触媒, 「エネルギー触媒技術」 室井監修, サイエンス&テクノロジー(株), 2010, pp.268-281.
9. 町田, 林田, 川田, 蛇島, 日隈, 竹島, ソーラー熱化学水素製造のための低温作動型硫酸分解触媒の開発, 第31回水素エネルギー協会大会, 平成23年12月, 東京.