

# 終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「水素・アンモニアの製造基盤技術」

研究題目「新熱化学プロセス：アルカリ金属を用いた新熱化学」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成27年3月31日

研究担当者：青木 隆典

所属研究機関：昭和電工（株）

## 目次

1. 本研究の目的
  - 1-1. 研究開発期間終了以降から事業化までのシナリオ
  - 1-2. 研究開発期間内に取り組む課題
2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン
3. 研究開発実施内容
  - 3-1. 新熱化学プロセス
  - 3-2. 酸化ナトリウム熱分解反応
  - 3-3. 酸化ナトリウム熱分解反応検討
    - (1) 実験方法
      - ①反応装置
      - ②反応基本条件
      - ③分析方法
      - ④安全対策
    - (2) 各種材質での検討
      - ①SUS 材質
      - ②ニッケル材質
      - ③銀材質
      - ④ジルコニア材質
      - ⑤モリブデン材質
      - ⑥石英材質
  - 3-4. まとめ
  - 3-5. 今後の課題
  - 3-6. 参加者
4. 外部発表実績
5. 特許出願実績
6. 参考文献

## 図表一覧

- 図-1. アンモニアエコノミーのイメージ図
- 図-2. 新熱化学プロセス反応
- 図-3. 縦型反応装置図及び写真
- 図-4. 横型反応装置図及び写真
- 図-5. 主反応の生成酸素とナトリウム
- 図-6. 水添加によるナトリウム化合物の変化
- 図-7. SUS 反応管とニッケル内筒管
- 図-8. 銀容器

図－ 9．モリブデンポート

図－ 10．石英ウールと石英管反応図

表－ 1．水素キャリアの特性

表－ 2．ガスクロマトグラフィー分析条件

表－ 3．SUS 材質検討結果

表－ 4．ニッケル材質検討結果

表－ 5．銀材質検討結果

表－ 6．ジルコニア材質検討結果

表－ 7．モリブデン材質検討結果－ 1

表－ 8．モリブデン材質検討結果－ 2

表－ 9．モリブデン材質検討結果－ 3

表－ 10．石英材質検討結果

## 1. 本研究の目的

### 1-1. 研究開発期間終了以降から事業化までのシナリオ

化石燃料の枯渇リスク、地球温暖化に対する懸念等の問題を解決するために、二酸化炭素を発生しない再生可能エネルギー(太陽熱・光、地熱、風力等)を高効率的に利用する社会へと移行することが期待されている。再生可能エネルギーは、エネルギー密度が低い上に自然を相手にするため、時間的な変動が大きく扱いにくいといった課題を有している。これらの再生可能エネルギーの中で太陽熱や風力を利用した水素製造コストは他の再生可能エネルギーに比べて経済的になることが報告されている (Jeffrey Ralph Bartels, A feasibility study of implementing an Ammonia Economy, <http://lib.dr.iastate.edu/etd/11132>)。

再生可能エネルギーの中で、究極の持続可能な一次エネルギー源は無尽蔵な太陽エネルギーである。地球に吸収される太陽光エネルギーの量は人類が消費している1次エネルギー量の約1万倍も大きい。(<http://www.iae.or.jp/publish/kihou/26-4/05.html>)。地上で実際に利用可能な量は現在の人類のエネルギー消費量の約50倍である(山田興一・小宮山宏「太陽光発電工学」ISBN 4-8222-8148-5)。太陽熱はレンズや反射鏡等を用いて太陽光を集光することで高効率に利用できる長所を持つ。具体的には、この太陽熱を用いた発電は太陽光発電に比べて高コストな太陽電池を使う必要がない、太陽電池より反射鏡のほうが製造・保守の面で有利、エネルギー密度が低い自然エネルギーを利用するのにも関わらずエネルギーの集中が可能、蓄熱により昼夜問わず24時間の大規模・安定操業が可能であると言った点が挙げられる。太陽熱発電は環境汚染が生じないクリーンな技術として、現在欧米では多数の建設計画が進められており、2020年以降、急速にシェアが拡大していくと考えられている。米国カリフォルニア州では1GWe(280MWeの発電所、4か所)の太陽熱発電所の建設が進み、中東(アブダビ)では100MWeの太陽熱発電所が完成、稼働している。今後太陽熱発電所の規模はさらに大きくなるものと考えられる。ところが電気を大量に貯蔵・輸送することは困難であり、エネルギー密度が高く、且つ二酸化炭素発生のない地球環境に優しい二次エネルギーが必要となる。水素はクリーンで貯蔵・輸送が可能な二次エネルギーとして考えられてきたが、常温・常圧で気体であり、高密度化するためには極低温或いは数10MPa以上の高圧を要する。そこで、水素の貯蔵・輸送が容易な化学物質(エネルギーキャリア)に変換して利用するエネルギーシステムが必要となる。アンモニアは質量水素密度が17.8%、液体の体積水素密度が液体水素の1.5倍(10.7kgH<sub>2</sub>/100L)と高く、室温、1MPa以下で液化できる。また、水素発生に要するエネルギーは燃焼エネルギーの10%程度であり、カーボンフリーな優れたエネルギーキャリアとして利用できる。

アンモニアをエネルギーキャリアとして利用する社会(アンモニアエコノミー、図1)を構築するためには、太陽熱からのCO<sub>2</sub>フリーの水素を利用したアンモニア(グリーンアンモニア)製造技術開発が必要である。太陽光を集熱システムによって集熱し、この熱を蓄熱して熱化学法あるいは水蒸気電解法により、水素を24時間製造する。水素の製造効率には温度が高いほど向上するものの、24時間連続運転するためには650℃対応の蓄熱材が必要となる。また、集熱システムや水素製造システムの構造材料を汎用材料であるステンレススチールとするために、供給される熱の温度はその耐熱温度(650℃)となる。実際の水素製造では熱交換によって集熱システムの熱が利用されるため温度が下がりがり600℃以下で利用されることが想定される。

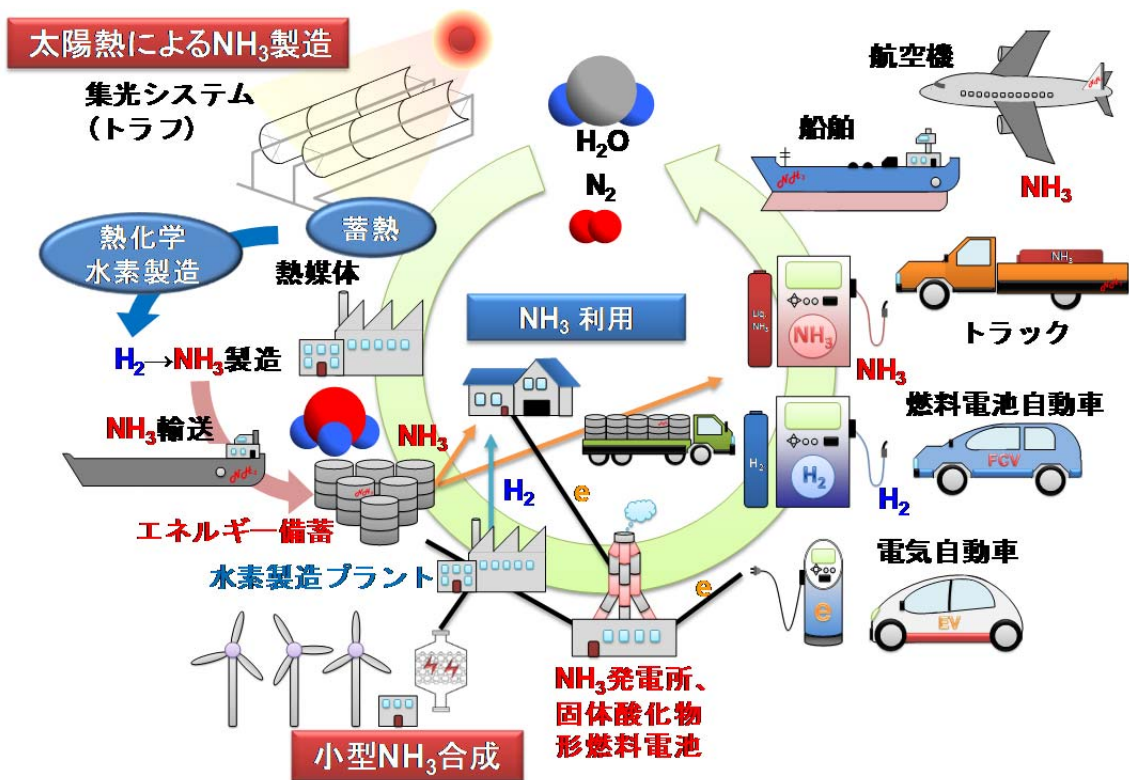


図1 アンモニアエコノミーのイメージ図

太陽熱から製造された水素は、アンモニアに変換された後に消費地に輸送される（アンモニアプラントのスケール：2000 トン/日）。アンモニアタンカーは一般に冷却船である。液体アンモニアの沸点は $-33.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ と液化天然ガス（ $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）に比べ高いため、船体構造や材料は液化天然ガス（LNG）船ほど厳しくない。消費地まで運ばれたアンモニアはエネルギーセキュリティのために一部備蓄される。アンモニアは「水素キャリア」として直接、或いは水素製造プラントで水素に変換された後、家庭の燃料電池用燃料、燃焼用燃料として供給される。家庭用分散型発電では、電気と熱を一緒に利用することが容易で、エネルギー効率が格段に上がる。家庭の燃料電池としては固体高分子形燃料電池（PEMFC）や固体酸化物形燃料電池（SOFC）が考えられる。貯蔵・輸送が容易なアンモニアは水素ステーションまで運ばれ水素に変換されて燃料電池車用燃料としても使用される。これにより、水素の輸送コストが大幅に削減され燃料電池自動車の普及を促進できる。アンモニアは燃焼しても二酸化炭素を発生しないため、「エネルギーキャリア」として大規模発電等に利用される。大規模発電所で電気を作る現在の集中型発電に対し、特に固体酸化物形燃料電池(SOFC)は60%を超える電気エネルギー変換効率を有し、分散型で火力代替発電としてのアンモニアを用いたSOFCが利用される。トラック、船舶、航空機等の大型移動体は燃料電池を用いた駆動が困難なため、アンモニアは二酸化炭素フリー燃料として内燃機関で利用される。アンモニアは、悪臭防止法に基づく特定悪臭物質のひとつであり、毒物および劇物取締法においても劇物に指定されているため、アンモニアがエネルギーキャリアとしてこれらの内燃機関や発電で利用される際には、安全性を確保するため厳重な管理下で取り扱われるものと考えられる。

通常のハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成は2000 トン/日規模の大量生産技術として確立

されているものの中小規模の再生可能なエネルギー源に対応できないのが現状である。そこで、小規模再生可能エネルギーに対応できるプラズマ技術を用いた気相アンモニア合成装置が開発されれば、余剰電力貯蔵に利用可能となる。その製造能力は 10 トン/日が望ましく、この場合およそ大型風車 5 基(1 基の発電量 2 MWe)の発電した電力をアンモニアに変換することができる(稼働率 10 時間(40%)、アンモニア生成効率: 36 GJ/NH<sub>3</sub>-ton)。海外ではすでに小型アンモニア合成装置が検討されており、プロトン社(オランダ)の合成装置の生産量は 20 トン/日、米国 R3 Sciences、LLC(米国)の合成装置の生産量は 100 トン以下/日である。ミネソタ大学では風力発電のエネルギーを使ってアンモニア合成システムの研究(2 kgNH<sub>3</sub>/h)が行われている。

本研究開発課題である太陽熱を用いたアンモニア(NH<sub>3</sub>)に競合する水素キャリアとしてメチルシクロヘキサン(有機ハイドライド)、メタノール(CH<sub>3</sub>OH)、ジメチルエーテル((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)、液体水素がある。それらを水素輸送に利用する場合の特性を表 1 に示す。

表 1 水素キャリアの特性(\*1, 1MPa, 298K, \*2, 0.1MPa, 240K) (ΔH: エンタルピー変化)

物性値(単位)	NH <sub>3</sub>	メチルシクロヘキサン(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> )	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O/3H <sub>2</sub> O	液体水素(H <sub>2</sub> )
分子量	17.03	98.19	32.04/ (18.02)	46.07/ (54.05)	2.016
沸点(K)	240	374	338	249	20.3
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.603 <sup>*1</sup> - 0.682 <sup>*2</sup>	0.769	0.792/ 1.00	0.67(0.5 MPa, 293 K)/ 1.00	0.0706
質量水素密度(mass%)	17.8	6.16	12.1	12.1	100
体積水素密度(kg/100L)	10.7 <sup>*1</sup> - 12.1 <sup>*2</sup>	4.73	10.3	9.86	7.06
水素放出に伴うΔH(kJ/molH <sub>2</sub> )	30.6	67.5	43.8	45.6	0.899
世界(日本)での必要量/億トン	230 (10)	790 (33)	230 (10)	170 (7.0)	37 (1.5)

水素キャリアとしてのアンモニアの特性は、メチルシクロヘキサン、メタノールの水蒸気改質(CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O)、ジメチルエーテルの水蒸気改質((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O/3H<sub>2</sub>O)よりも質量水素密度、体積水素密度の面で優れている。まず、アンモニアは 20 °C での圧縮により 0.86 MPa で液化し、液体状態での水素貯蔵量 17.8 質量%は、メチルシクロヘキサンの 2 倍以上、ジメチルエーテルやメタノールの約 1.5 倍となる。また、体積水素密度は 10.7~12.1 kg/100 L で、液体水素と比べても 50%以上も高く、このことから、アンモニアは「高容量の水素輸送媒体」ということができる。しかも、アンモニアを分解して水素を放出させるのに要するエネルギーはメチルシクロヘキサン、メタノール、ジメチルエーテルよりも低く、より効率的に水素に変換することが可能である。アンモニアはプロパンと同様の条件で液化できるため、少量~大量エネルギー輸送に向いている。メタノールやジメチルエーテルの水蒸気改質では水素放出時に CO<sub>2</sub> が発生する。また、空气中にわずか 0.04% 含まれる炭酸ガスを集めて水からメタノールやジメチルエーテルを合成することは技術的には可能であるが製造時のエネルギー効率が低いものと考えられる。アンモニアは水素から製造するため、水素よりも製造コストは上昇する

ものの、貯蔵、輸送の工程も含めると液体水素よりも低コストとなる (<http://lib.dr.iastate.edu/etd/11132>)。そのため、液体水素はロケット燃料等特殊用途以上には適当な方法ではないと考えられる。

世界の一次エネルギー消費量は石油換算 120 億トン、日本では 5 億トン(2010 年(H22 年))である。このエネルギーをすべてアンモニア等の水素キャリアで賄った場合の重量を表 1 に示す。メチルシクロヘキサンは石油系インフラを利用可であるが、生産量を 6 倍以上に増強する必要がある。水素放出後生成する大量のトルエンの回収貯蔵方法の確立も課題である。メタノール、ジメチルエーテルを用いた場合、水蒸気改質で水素を発生させるが、二酸化炭素の回収方法が技術課題である。アンモニアは世界で 230 億トン、日本で 10 億トン必要である。アンモニアは空気中の窒素から製造されるため、分解により水素を生成した際に放出される窒素は回収する必要が無い。アンモニア、メチルシクロヘキサン、メタノール、ジメチルエーテル、液体水素をエネルギーキャリアとして燃焼に利用した場合も、必要量は水素キャリアの場合とおなじである。日本では石油換算で年間 5 億トンの一次エネルギーを使用している。アンモニアのエネルギー密度は原油の約 1/2 であり、2.5 億トン/年で CO<sub>2</sub>フリーのアンモニアが製造、利用されると年間 25%の CO<sub>2</sub>削減が、8 億トン/年では年間 80%の CO<sub>2</sub>削減が可能である。

現在、アンモニア合成に必要な水素の製造は主に天然ガスや石炭等の化石燃料の水蒸気改質によって行われている。世界のアンモニアの製造量は約 1 億 5000 万トン/年であり、中国、インド、ロシア、アメリカ、トリニダードトバコ等で生産されている。その生産量の 80%は肥料の原料として利用されている。主に天然ガスの水蒸気改質により生産された水素はアンモニアに変換されて海外から国内に輸入されている。無水アンモニアの輸入価格は 30 円～50 円/kg (2010～2011(H22-23)) である。アンモニア 1 kg 中に水素は 2 Nm<sup>3</sup>含まれるため、水素の価格に換算すると 15 円～25 円/水素 1 Nm<sup>3</sup>となる。国内においては、水素は主に天然ガスの水蒸気改質により生産されていてその製造コストは 30 円/水素 1 Nm<sup>3</sup> である (2010 年(H22 年)の NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010 <http://www.nedo.go.jp/content/100086292.pdf>)。つまり、海外の天然ガスの生産地でアンモニアを製造して国内に輸入する方が、天然ガスを国内に輸入してから水素を製造するよりも低コストとなる。また、2012 年(H24 年)の第 20 回次世代エネルギー産業会議において、水素の陸揚配送まで含めた水素の末端コストが 60 円/Nm<sup>3</sup>と報告されている。このように、貯蔵・輸送まで含めるとアンモニアのコストは水素に比べ低くエネルギーキャリアとして優位であることがわかる。

前述したようにアンモニアの原料である水素の製造には現在化石燃料を使用しており、二酸化炭素の発生を伴っている。従って、これを太陽熱や風力等の再生可能エネルギー由来の水素に転換し、それを用いてアンモニア製造を行う CO<sub>2</sub>の発生しないクリーンなシステムが必要である。

本研究開発課題は、アンモニアをエネルギーキャリアとして利用するために必要なアンモニア合成や原料の水素製造技術に着目して、太陽熱エネルギーを用い熱化学法や水蒸気電解により、アンモニア・水素を合成する様々な技術を提案し、太陽熱を用いたアンモニア合成技術を確立することである。そのために、集光・集熱システム、集熱管、蓄熱材・熱媒体、膜分離新 IS プロセス、新熱化学プロセス、新水蒸気電解の研究開発を行う。再生可能エネルギーの中で、太陽熱は、蓄熱材料を用いて 24 時間利用可能であり、また集熱によるエネルギーの高密度化により大規模システムが比較的容易であるため、集熱・蓄熱技術を確立すれば時間変動等の制約を受けないエネルギー源としての利用が期待できる。

本研究課題における水素製造技術としては、水をヨウ素(I)や硫黄(S)の化合物と反応させて分解し水素を得る IS プロセスを主として想定している。水の熱化学分解で水素を製造する IS プロセスは、これまで約 900 ° C の高温熱を供給できる原子炉(高温ガス炉)を対象として研究開発が行われてきた。これを太陽熱(約 650 ° C)で利用するためには、高温ガス炉よりもかなり低い温度域(600 ° C)で反応を促進する必要がある、次節に述べるように分離膜、低温高活性触媒、スチールパイプ系の耐食材料などの要素技術開発が必要である。加えて、IS プロセスを基礎とした水と窒素から直接アンモニアを合成するプロセス、熱のみで還元が可能な軽元素物質を用いて 600 ° C で水から水素を製造する熱化学プロセス、電解質にプロトン伝導性酸化物を使用した水蒸気電解技術の研究開発も行う。

アンモニアの合成には、これまで高温高压合成法であるハーバー・ボッシュ法が用いられているが、近年、高性能触媒を用いた常圧アンモニア合成法の開発に関する研究も行われており、より革新的な技術の創出が期待されている。そこで、600 ° C の温度で水と空気から直接アンモニアを合成する新熱化学プロセスの探索研究も行う。

研究開発の過程で段階的にその規模の拡大、技術の向上をはかる。最終的に 650 ° C 以下の太陽熱を中心とした再生可能エネルギーを利用して水素を生産することにより、現在の化石燃料を原料とするアンモニア製造プラントと同規模である 2000 トン-NH<sub>3</sub>/日のアンモニア製造プラントの開発に必要な要素技術の確立を目指す。

## 1-2. 研究開発期間内に取り組む課題

太陽エネルギーをエネルギーキャリアであるアンモニアに変換する技術の開発に必要な要素技術として水素製造が挙げられる。アンモニア合成に必要な水素の製造は主に天然ガスや石炭等の化石燃料の改質によって行われており、資源的また二酸化炭素の排出という環境的な問題を有しているのが現状である。従って、これを太陽熱からの水素に転換する必要がある。そこで、新 IS プロセス開発グループでは、太陽熱(600 ° C 以下)を利用し、水から水素を合成する技術の開発を行う。水を直接分解するには 4000 ° C 以上の温度が必要となり、この温度を達成するのは困難である。これに対して複数の化学反応を組み合わせることによって、水をより穏やかな条件下で分解することができる熱化学水素製造法が検討されている。中でも熱化学 IS プロセスは、有望なエネルギー変換技術としてこれまでに先行研究が多くなされておられ、本プロジェクトにより制御温度の低温化(600 ° C 以下)が達成されれば、水素製造技術としての実用化への期待がさらに高まる。

広島大学では熱のみでの還元が可能なアルカリ金属(M : Li, Na, K)を利用し、600 ° C 以下の温度で水と空気から直接アンモニアを合成する技術、及び水から水素を製造する技術について検討を行っている。このアルカリ金属を用いたエネルギー変換技術は、広島大学小島教授らが低温型熱化学水分分解技術として 2012 年に報告した研究成果が基礎となっており、これまでに類似の研究が成されていないことから新規性、独創性が認められる。これらの技術の優位性としては、低温(500 ° C 以下)で制御が可能であり、蓄熱を用いて長時間利用する技術として期待されることが挙げられるが、トレードオフとして理論的な最大エネルギー効率は低くなる。アルカリ金属の利用にあたっては、その反応性の高さから安全な利用技術の確立が不可欠であるが、これまでの先行研究により容器材料の腐食が確認されている。従って、本研究では、このアルカリ金属を含む物質の腐食性が、研究の円滑な遂行に



おける阻害要因となり得るため、耐腐食性材料の研究開発を並行して実施する。上述のように、アルカリ金属元素は、その反応性の高さから危険視され、利用を避けられてきた経緯があるが、リチウムイオン電池やナトリウム-硫黄電池等の高容量電池に用いられるなど、実用材料としての利用が進められている。このように、近年利用技術が確立されつつある軽元素を積極的に用いることで、革新的な技術が創出されることが期待される。

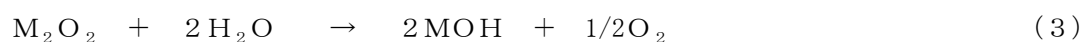
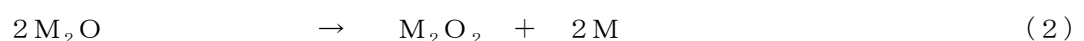
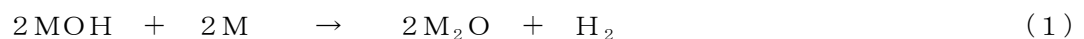
アルカリ金属を用いた熱化学プロセスにおける最も重要な特徴は、アルカリ金属の還元反応が熱のみで比較的低温で実現できる点である。この現象は、一般的な酸化物の熱還元が 1000 °C 以上の高温で分解によって起こることと大きく異なり、アルカリ金属系でのみ実現する反応であると考えられる。このアルカリ金属の低温熱還元を物質制御の観点からみると、生成するアルカリ金属は融点が低く、比較的低温で液化し、その温度に応じた蒸気圧分が気体として存在できるため、その気体を反応場から分離することで更なる熱力学な制御が可能であると考えられる。加えて、軽元素系のみで構成されていることから、固相を含む反応であっても拡散が速く、優れた動力学特性を示すことも期待される。広島大学のこれまでの研究成果において、反応で生成する気体生成物を反応場から積極的に分離し、エントロピーの制御(エントロピーの増大)を行なうことで、500 °C 以下でアルカリ金属の熱還元を制御できる可能性が示されている。一般的に、化学反応の熱力学特性は以下に示すギブスの自由エネルギー変化( $\Delta G$ )によって表わされる。

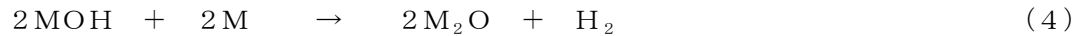
$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta S = \Delta S^0 + R \ln(P_0/P_{\text{pro}}) \quad (2)$$

ここで、 $\Delta H^0$  は標準反応エンタルピー(kJ/mol)、 $\Delta S$  は反応エントロピー(J/mol·K)、 $\Delta S^0$  は標準反応エントロピー(J/mol·K)、 $T$ (K)は反応温度、 $R$  は気体定数(8.314 J/mol·K)、 $P_0$ は標準圧力(~100 kPa)、 $P_{\text{pro}}$ は気体生成物の圧力(kPa)を表す。 $\Delta G = 0$  となる状態は、熱力学的平衡状態である。ある反応が自発的に起こる一般的な条件は、エンタルピーが負( $\Delta H < 0$ )つまり発熱反応で、且つエントロピーが正( $\Delta S > 0$ )である場合で、ギブスの自由エネルギーは負の値をとる。従って、このような反応では熱力学的に、外部からのエネルギー投入を必要とせず反応が進行する。一方で、吸熱反応( $\Delta H > 0$ )の場合は、熱力学的に反応を進行させるために反応のエンタルピー、及びエントロピーに応じた温度(熱)が必要である。吸熱反応において、ギブスの自由エネルギー変化の値が負となるために必要な温度を下げる、つまり反応が進行する温度の低温化を行うためには、気体反応物質及び気体生成物の圧力を制御すればよいことになる。これはすなわち、式(2)中のエントロピーを制御する(反応エントロピーを増大)ことを意味している。この様なエントロピーを制御することにより平衡状態となる反応温度をシフトさせ、且つ連続的に反応を進行させる技術が非平衡反応技術である。

当研究機関では広島大学と連携し、広島大学の研究であるアルカリ金属を用いた水素生成技術(下記反応式(1)～(3)もしくは(4)～(6))を基盤として、将来の量産化に耐えるプロセスを開発することを目的とする。





具体的には、プロセスをイメージするために必要な材質や安全性などの基礎データを取得し、そのデータを基に作製した装置により各工程での反応速度やプロセスデータなどのデータを取得する。次のステップとしてこれらのデータから、より量産化設備に近い反応設備（これを中型設備と呼ぶ）を設計する。これを利用し運転条件、マテリアルバランス、ヒートバランスなどのデータを取得することにより、将来の量産化設備プロセスの最適化と安全対策を確立する。

【項目 1】プロセス検討

【項目 2】材質検討

【項目 3】安全性検討

## 2. 研究開発目標と平成 26 年度末マイルストーン

量産化設備の基本設計を行う上で、最適なプロセス、材質および安全対策を確立・決定することが本研究の重要な要素であり、広島大学と常に連携しながら進めた。以下に H26 年度の研究開発目標を示す。

H26 年度：量産化設備をイメージしたプロセスでの各反応の基礎データを取得する。併せて、材質および安全対策を決定し、プロセス最適化による g スケール装置の設計を完了する。

次に H26 年度末のマイルストーンを示す。

初年度 (H27.3) 項目 1. 各反応の基礎データ取得による g スケール装置設計完了

項目 2. g スケール装置の材質決定

項目 3. g スケール装置の安全対策決定

参考として、以下に当初計画していた H27 年度から H30 年度までの研究開発目標及びタイムスケジュール、マイルストーンを記載しておく。

### 研究開発目標

H27 年度：g スケール装置を作製し、中型設備を想定したプロセス基本データを取得する。併せて材質候補選定および安全性基本データ取得を完了する。

H28 年度：g スケール装置での基本データを基に装置を改良し、プロセス詳細データを取得する。併せて、材質および安全対策を決定し、プロセス最適化による中型設備の設計を完了

する。

H29年度：中型設備を作製し、量産化設備を想定したプロセス基本データ、材質候補選定および安全性基本データ取得を完了する。

H30年度：中型設備での基本データを基に設備を改良し、更に詳細データを取得することで、最適なプロセス、材質および安全対策を確立・決定し、量産化設備の基本設計を完了する。

### タイムスケジュール

研究開発項目		初年度 (H26.7～H27.3) (4.0)	2年度 (H27.4～H28.3) (4.0)	3年度 (H28.4～H29.3) (4.0)	4年度 (H29.4～H30.3) (4.0)	5年度 (H30.4～H31.3) (4.0)
アルカリ金属を用いた 水素製造プロセスの開発			マイルストーン		マイルストーン	マイルストーン
【項目1】プロセス検討	各反応の基礎データ取得完了		gスケール装置設計完了		中型設備作製	
【項目2】材質検討	gスケール装置設計完了		gスケール材質決定		中型設備検証運転	
【項目3】安全性検討	gスケール装置の安全対策決定		プロセスデータ取得完了		量産化設備の最適プロセス決定	
			中型設備の材質決定		量産化設備の材質決定	
			中型設備の安全対策決定		量産化設備の安全対策決定	
					量産化設備基本設計完了	

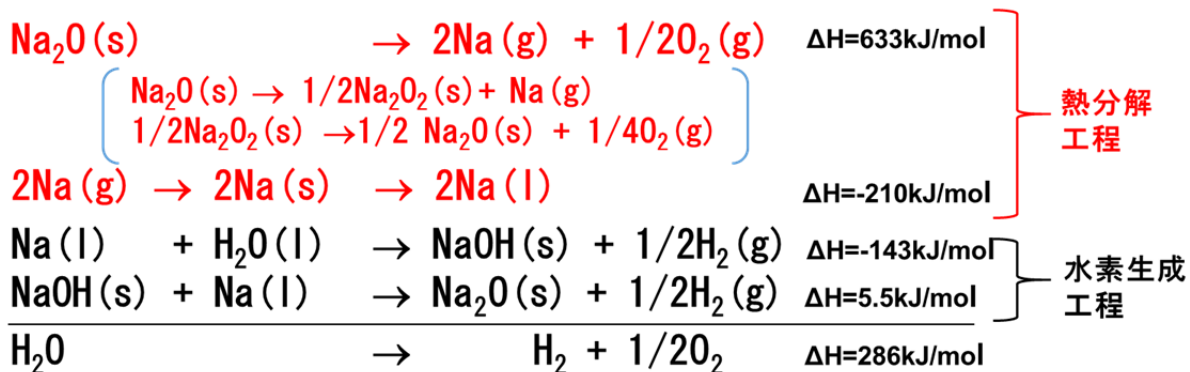
### マイルストーン

- 2年度(H28.3)
  - 項目1. gスケール装置作製によるプロセス基本データ取得完了
  - 項目2. 中型設備の材質候補選定
  - 項目3. 安全性基本データ取得完了
- 3年度(H29.3)
  - 項目1. gスケール装置でのプロセス詳細データ取得による中型設備設計完了
  - 項目2. 中型設備の材質決定
  - 項目3. 中型設備の安全対策決定
- 4年度(H30.3)
  - 項目1. 中型設備作製によるプロセス基本データ取得完了
  - 項目2. 量産化設備の材質候補選定
  - 項目3. 量産化設備の安全性基本データ取得完了
- 5年度(H31.3)
  - 項目1. 量産化設備の最適プロセス決定による量産化設備基本設計完了
  - 項目2. 量産化設備の材質決定
  - 項目3. 量産化設備の安全対策決定

### 3. 研究実施内容

#### 3-1. 新熱化学プロセス

図-2 新熱化学プロセス反応



ナトリウムを用いた熱化学プロセスは図-2の様な反応となる。大きく分けて2工程(水素生成工程、熱分解工程)に分別される。水素生成工程では水とナトリウムの反応により水素を生成する。この際の発熱は143kJ/molと予想され、この工程の温度制御は工業化においてポイントの一つとなる。熱分解工程は生成した酸化ナトリウムを還元する工程であり、633kJ/molの吸熱反応と予想され、500℃前後の加熱を必要とする。これらの工程によりナトリウム化合物が触媒となり水と水素を生成するプロセスが成立する。

#### 3-2. 酸化ナトリウム熱分解反応

研究の中で鍵となる最も重要な工程が熱分解工程である。そこで以下の3点に配慮し検討を実施した。

- ①プロセス検討：この反応は酸化ナトリウムが直接ナトリウムと酸素に分解するルート、過酸化ナトリウムを経由して還元されるルート等が考えられ、その反応メカニズムを解明する必要がある。その上で各工程のプロセス基本データを収集することが全体のプロセス構築において重要である。
- ②材質検討：ナトリウム、水酸化ナトリウム、酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム等の高温下での腐食性が懸念される。ナトリウムと材質との研究内容については多くの知見が得られるが、酸化ナトリウム、過酸化ナトリウムの耐腐食性能に関する知見は多くない。本実験では熱分解の反応検討を行うと同時に酸化ナトリウムや過酸化ナトリウムに対して耐腐食性の高い材質を調査、選定する。
- ③安全性検討：生成するナトリウムを中心としたナトリウム化合物等をgスケールまで安全に取り扱う装置、操作を確立する。

詳細について次の反応検討の項目で述べていく。

#### 3-3. 酸化ナトリウム熱分解反応検討

##### (1) 実験方法

反応装置、反応基本条件、分析方法、安全対策について以下に記す。

##### ①反応装置

反応に使用した実験装置を図-3及び図-4に示す。図-3は縦型、図-4は横型と以下呼称する。

パーツは全て SUS316 を材質として用い、実験装置を組んだ。実験初期は縦型で実験を進めた  
が、分解して生成したナトリウムと酸素が滞留により逆反応しやすい構造であると考え、横型  
への改造を実施している。

図－3 縦型反応装置及び写真

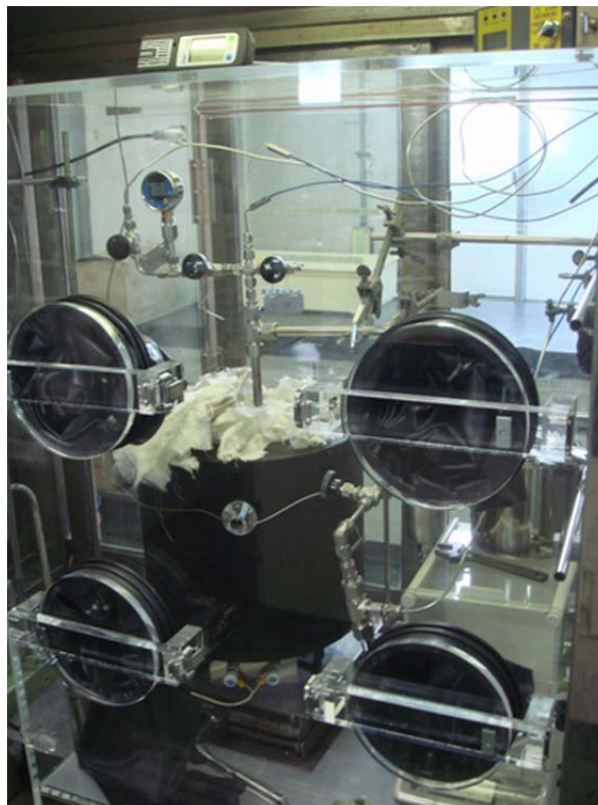
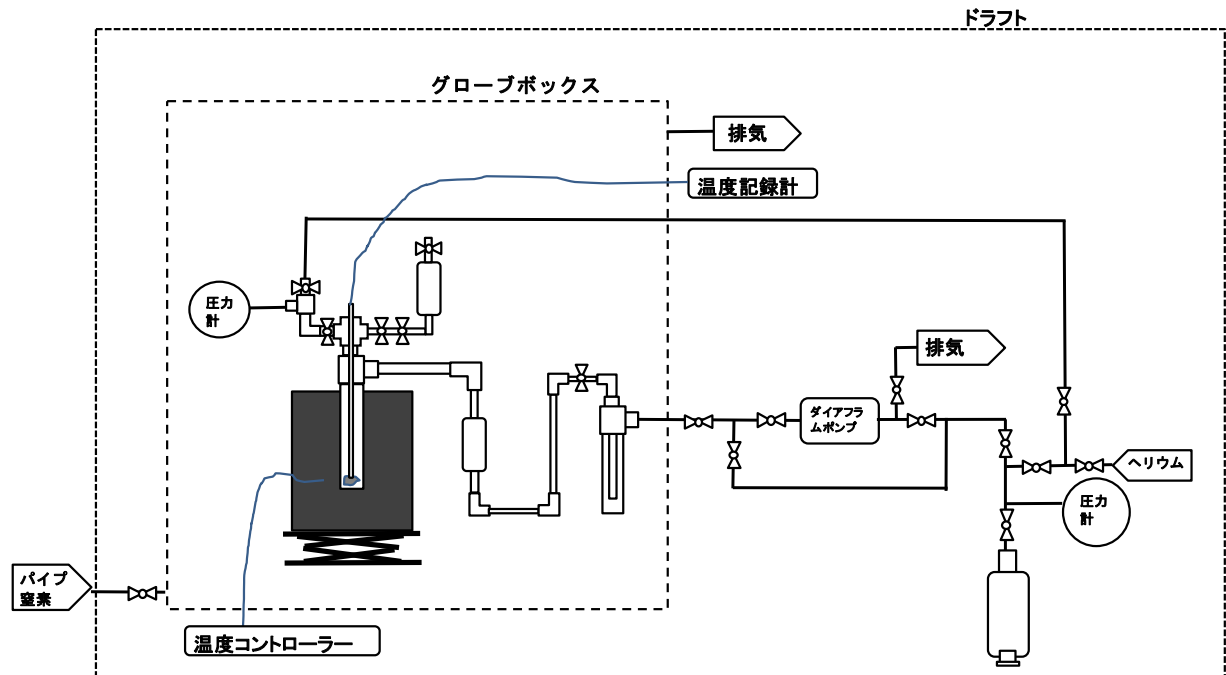
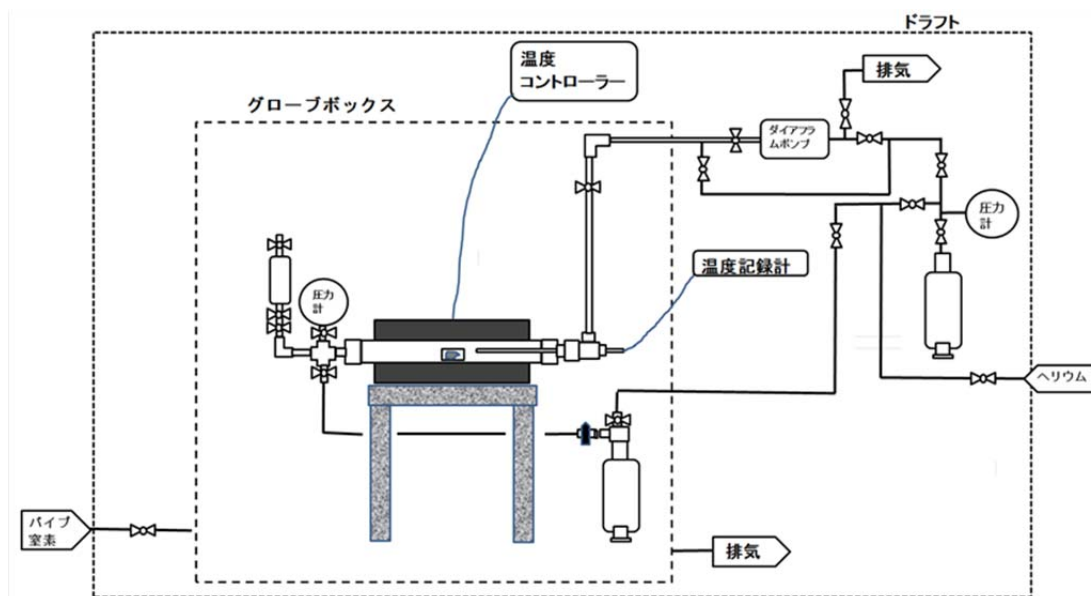


図-4 横型反応装置図及び写真



②反応基本条件

反応は試薬の酸化ナトリウムを使用した。一部の実験で過酸化ナトリウムも使用した。反応温度は太陽熱利用の観点から 600°C前後の条件で検討した。反応圧力は工業化レベルでの減圧度を考慮し、0.4KPaA までとした。

- a)反応試薬 : 熱分解は市販の試薬を利用して検討を実施。  
酸化ナトリウム : Alfa Aesar 製

(試験分析項目)

Appearance : Off-white beads

Titration with HCl : 96.3%

Titration with  $\text{KMnO}_4$  : 13.8% $\text{Na}_2\text{O}_2$

X-Ray Diffraction : Conforms

b)反応温度 : 400~700°C

c)反応圧力 : 0.4~1.3KPaA

d)反応手順 : 全て窒素(露点-70°C)を充満・流通させたグローブボックスの中で実施する。図-3、図-4の写真に示す通りグローブが2組ある構造で、試薬の秤量、反応管の締め付け、脱ガス等の操作を行う。グローブボックス内の窒素の管理はグローブボックス内部に酸素濃度計を設置し、酸素濃度が0.0%であることを確認し管理する。反応開始前に反応管および接続する全てのラインにおけるガスを真空ポンプを用いて除去する。減圧度を所定の圧力とし、ポンプの排気側をガス捕集用容器に送るようセットした後、温度を設定温度とした。反応終了後、冷却し水を添加し、生成したガス及び水酸化ナトリウムを分析する。

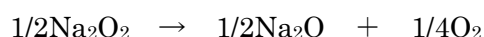
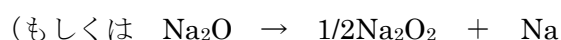
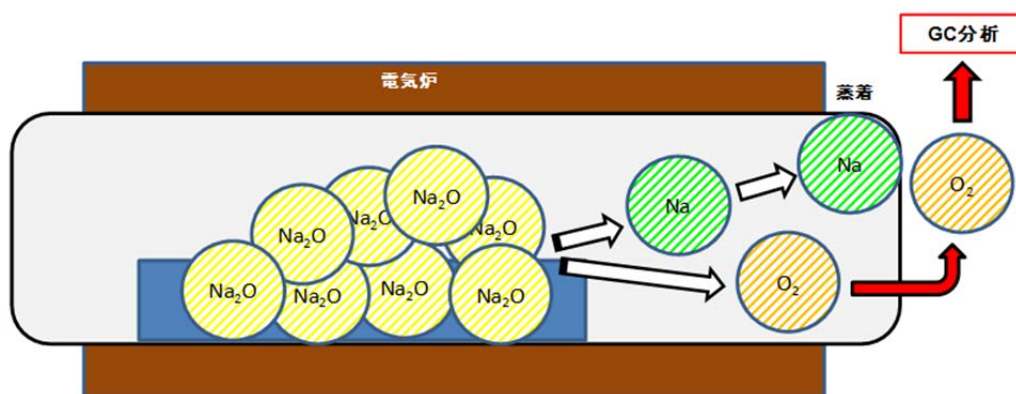
### ③分析方法

a)主反応で生成する酸素を分析する方法

:分析は主反応で生成する酸素の分析とそれ以外の成分分析とに分けて実施する。主反応において酸化ナトリウムは分解してナトリウムと酸素を生成する。生成したナトリウムは管の冷却部で析出し、酸素のみ捕集されガスクロマトグラフィーにより分析する(検討結果において酸素生成率として記載)。イメージを図-5に記す。

$$\text{酸素生成率(\%)} = (\text{熱分解による生成酸素原子} / \text{原料酸化ナトリウム中の酸素原子}) \times 100$$

図-5 主反応の生成酸素とナトリウム



b)主反応で生成する酸素以外の成分分析方法

: 生成したナトリウムは、未反応の酸化ナトリウムと、原料由来または生成した過酸化ナトリウムと共に分析を行う。これらの化合物は空気中の水分で反応して容易に水酸化ナトリウムを生成するため定量が難しい。そこで密閉環境下で水を添加することにより図-6の反応式の通り水素、酸素、水酸化ナトリウムが生成、捕集される。生成したガスはガスクロマトグラフィーで分析する。水素はNa生成量として計算する。Na生成率は以下の式から求められる。

$$\text{Na 生成率(\%)} = \left( \frac{\text{水添加後の生成水素から換算したナトリウム原子}}{\text{原料酸化ナトリウム中ナトリウム原子}} \right) \times 100$$

酸素は $\text{Na}_2\text{O}_2$ 生成量として計算する。 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 生成率は以下の式から求められる。

$$\text{Na}_2\text{O}_2 \text{ 生成率(\%)} = \left( \frac{\text{水添加後の発生酸素原子} \times 2}{\text{原料酸化ナトリウム中酸素原子}} \right) \times 100$$

また、生成した水酸化ナトリウムを中和滴定により定量を行い、後述する様にナトリウム、酸素のバランスを確認する。

c)ナトリウム、酸素のバランス確認

: ナトリウムのバランスは全ての化合物が水添加後に水酸化ナトリウムに変化することから、この水酸化ナトリウムを中和滴定により分析し、ナトリウム量を求めている。ナトリウムバランスは以下の様に原料酸化ナトリウム中のナトリウム量との比率で求められる。

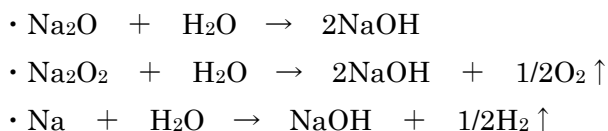
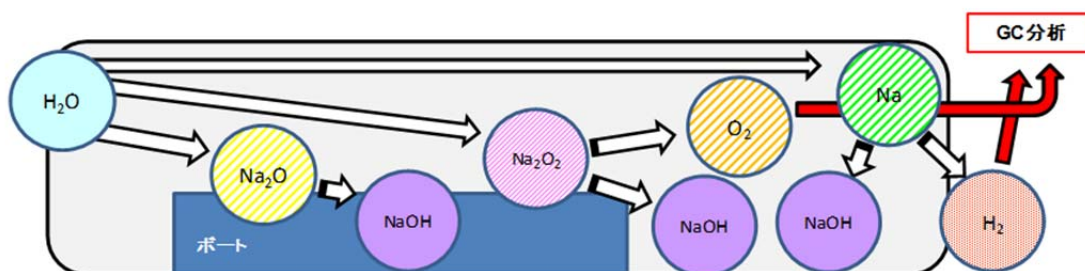
$$\text{Na バランス(\%)} = \left( \frac{\text{水酸化ナトリウムの中和滴定によるナトリウム原子}}{\text{原料酸化ナトリウム中ナトリウム原子}} \right) \times 100$$

酸素のバランスは水酸化ナトリウムの中和滴定により算出したナトリウム原子と水添加後に生成した水素・酸素分析により算出したナトリウムと過酸化ナトリウムの合計のナトリウム原子を差し引くことにより酸化ナトリウムの存在量が推定できる。この推定値と他の分析値から酸素量を求めている。酸素バランスは以下の様に原料酸化ナトリウム中の酸素量との比率で求められる。

$$\text{O バランス(\%)} = \left( \frac{\text{酸素と過酸化ナトリウム分析値及び酸化ナトリウム推定値の各酸素原子の合計}}{\text{原料酸化ナトリウム中酸素原子}} \right) \times 100$$



図-6 水添加によるナトリウム化合物の変化



d)ガスクロマトグラフィー分析条件  
 : 以下の通りである。

表-2 ガスクロマトグラフィー分析条件

Column	Packed Column SUS 5m × 3.0mm φ Molecularsieves 13X(60~80mesh)
Column Temp.	40°C
Detector	TCD 140mA
Carrier Gas	Helium
Flow Rate	25mL/min
Injection Temp.	100°C
Detector Temp.	170°C
Injection Volume	1mL

#### ④安全対策

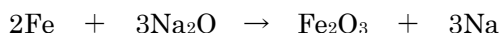
反応で使用または生成するナトリウム化合物を安全に取り扱うことが重要である。仮に漏洩により湿気を含んだ空気とのコンタミネーションにより水素が生成した場合でも着火・爆発を回避できることもポイントである。反応装置全体を窒素で充満・流通させたグローブボックス内に設置し、水素濃度を検知器でモニタリングすることにより、異常時に発生した水素が漏洩、着火する危険性を抑制した。反応後の内部観察時には比表面積の大きなナトリウムが発生するため、反応管の開放により微量の水分で発火する危険性が高いが、このグローブボックス内の操作で発火させずに安全に観察できることを確認した。非常時の消火方法としてグローブボックス内部に消火砂を設置、ドラフトの傍に金属火災用の消火薬剤（メタレックス（宮田工業株式会社））を設置した。また、ポンプへのナトリウム流入による発火防止のため、縦型反応装置使用時に反応器からポンプまでの流路の距離を長くし、トラップを数カ所設置した。但し、検討を進める中で実験範囲の減圧度において、ナトリウムは反応管出口までの移動に留まることが明らかとなり、横型反応装置ではトラップ等を撤去し装置を単純化している。

## (2) 各種材質での検討

以下にそれぞれの材質における実験結果を示す。

### ①SUS 材質

SUS 容器は元々高温下での水酸化ナトリウムとの腐食が知られているが、酸化ナトリウムの高温下における腐食性に関する研究データは乏しく、確認のため SUS を用い実験を行った。SUS は 316 を使用した。反応は SUS316 製の縦型反応装置を使用し、その中に直接酸化ナトリウムを充填して熱分解を行った。結果を表-3 に示した。酸素発生はほとんど見られず、また、分析方法に記載した通り反応終了冷却後に水を添加して生成した水素から求めたナトリウム、及び生成した酸素から求めた過酸化ナトリウムをそれぞれ確認したところ、ナトリウムの生成が高温になる程確認された。またナトリウム生成が高いデータでは O バランスが Na バランスに比べ低くなっており、反応後の反応管内部を観察すると鉄錆が多量に存在した。これは SUS の主成分である鉄が酸化ナトリウムによって以下の様に酸化されたためと推測している。



この結果から当初予定通りに酸化ナトリウムに対する耐腐食性を持つ材質を見つけることが重要であると考え、熱分解実験を耐腐食材の探索と並行しながら進めることとした。

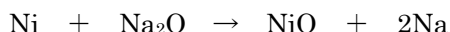
表-3 SUS 材質検討結果

縦型反応装置 材質:SUS316

No.	仕込み Na <sub>2</sub> O	反応温度			反応 圧力 (設定)	反応 時間	生成率			バランス	
		(設定)	電気炉	内温 (翰管)			酸素	Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na	O
R-1	0.12g	500℃	554℃	507℃	1.3KPaA	1hr	1.0%	2.1%	0.8%	85.5%	78.1%
R-2	0.15g	600℃	622℃	606℃	1.3KPaA	1hr	0.8%	52.4%	1.6%	77.2%	24.4%
R-3	0.23g	700℃	707℃	700℃	1.3KPaA	1hr	1.1%	46.8%	0.3%	79.0%	30.9%

### ②ニッケル材質

純ニッケルは水酸化ナトリウムなどアルカリの腐食に強いことが知られており、酸化ナトリウムに対する耐腐食性能を期待して検討した。反応は縦型反応装置を使用し、SUS 反応管の中に純ニッケル内筒管を設置し、その中に酸化ナトリウムを充填する方法で実験を行った。検討の結果を表-4 に示した。ニッケル内筒管は反応後取り出すと黒色粉末が底部に充満していた(図-7)。これは XRD から酸化ニッケルと判明、よって以下の様にニッケルが酸化され腐食が進行したと推測している。



しかし、検討の中でナトリウム由来の水素生成が確認されない実験が見受けられた。生成したナトリウムが同時に生成した酸素と逆反応により酸化ナトリウムへと戻る現象がニッケル内筒管で起きていると推測された。R-8、R-9 (反応温度 700℃) の実験において約 10%の水素

生成が確認されているが、SUS 容器での反応時では 50%前後の Na 生成率であった。ニッケル内筒管を使用したため反応場が狭くなり逆反応を助長しているものと推測された。また反応時間による影響も確認したが 1 時間から 5 時間に延ばすと Na 生成率は 10.9→17.7%へと増加したが SUS 材質での Na 生成率には及ばない。Na 生成率が高いデータでは Na バランスに比べ O バランスが低くなっていることから反応式に示した反応の進行が考えられる。なお耐腐食材料としては酸化された後の組成物（この場合 NiO）が被膜となり耐腐食性能が発揮されれば使用上問題はない。しかしながら生成した酸化ニッケルが粉末化するため被膜が安定せず内部のニッケルと反応してしまうと考えられ、ニッケルでの検討はペンディングとした。

表-4 ニッケル材質検討結果

縦型反応装置 材質: Ni (SUS管に内筒管として配置)

No.	仕込み Na <sub>2</sub> O	反応温度			反応 圧力 (設定)	反応 時間	生成率			バランス	
		(設定)	電気炉	内温 (鞘管)			酸素	Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na	O
R-4	0.23g	500℃	513℃	502℃	1.3KPaA	10hr	0.6%	0.0%	1.2%	77.8%	72.8%
R-5	0.23g	600℃	648℃	602℃	1.3KPaA	1hr	0.5%	0.0%	0.8%	99.0%	92.0%
R-6	0.25g	600℃	631℃	601℃	1.3KPaA	5hr	0.9%	0.0%	0.6%	61.9%	58.2%
R-7	0.23g	600℃	633℃	601℃	1.3KPaA	10hr	1.5%	1.1%	1.3%	88.8%	82.9%
R-8	0.25g	700℃	726℃	701℃	1.3KPaA	1hr	0.8%	10.9%	0.9%	64.7%	50.7%
R-9	0.22g	700℃	711℃	700℃	1.3KPaA	5hr	0.7%	17.7%	1.5%	89.8%	67.8%

図-7 SUS反応管とニッケル内筒管  
(内筒管底部: 写真右上、反応後内筒管底部: 写真右下)



### ③銀材質

銀は酸化ニッケルを熱分解する論文の中で反応容器として使用されていた。高温下における酸化抵抗性が高い可能性があると考え実験を試みた。ニッケル内筒管の底に作製した銀の小さな受器を設置しその上に酸化ナトリウムを充填した。結果を表-5 に示した。R-10 ではニッケルの温度鞘管、銀、酸化ナトリウムの3成分が反応を生じ、温度鞘管に穴が空き真空がブレイクした。R-11 では改良を加え、ニッケルが接触しないよう調整した上で反応を実施した。しかし、ナトリウムに由来する水素の生成は無く、酸素生成もほとんど無かった。反応後の銀容器を確認したところ、酸化ナトリウムと合金を形成していた（XRD における結晶の参照データは確認できなかった）。合金の形成によって耐腐食性が発揮されるかどうかについては、ニッケルと同様に被膜が安定せず内部の銀と反応してしまうことが考えられ、銀での検討はペンディングとした。

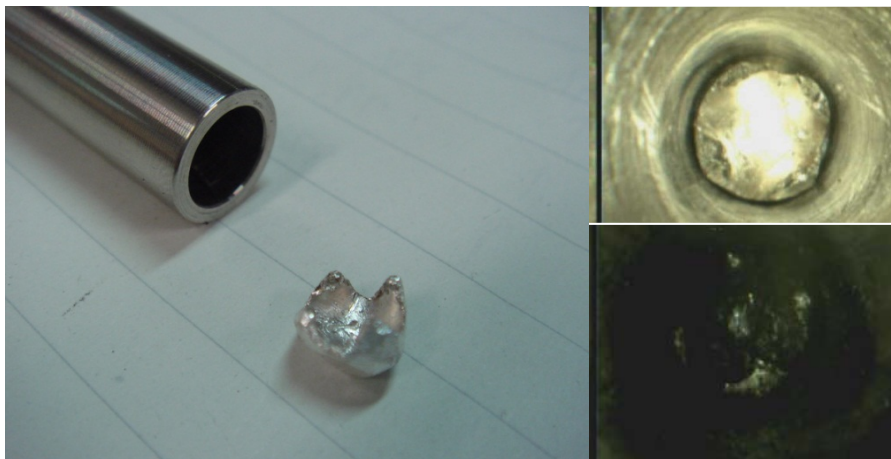
表-5 銀材質検討結果

縦型反応装置 材質:Ag (ニッケル内筒管の底部に小受器配置)

No.	仕込み Na <sub>2</sub> O	反応温度			反応 圧力 (設定)	反応 時間	生成率			バランス	
		(設定)	電気炉	内温 (鞘管)			酸素	Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na	O
R-10	0.25g	700℃	678℃	700℃	1.3KPaA	0.2hr	—	0.0%	—	47.1%	—
R-11	0.22g	600℃	626℃	601℃	1.3KPaA	5hr	1.2%	0.0%	1.4%	90.2%	84.9%

図-8 銀容器

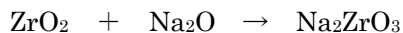
(銀容器反応前：写真右上、銀容器反応後：写真右下)



### ④ジルコニア材質

これまでの検討及び調査結果から純金属系では酸化ナトリウムによる腐食を抑制することは難しく、構造中に酸素を有する酸化金属系が有望ではないかと予測された。中でもジルコニアは当社における腐食予測計算により、いくつかの酸化金属の中で酸化ナトリウムと高温下の共存において反応せず、それぞれが安定に存在するとの計算結果が得られた。実験は縦型反応装置を用い、ニッケル内筒管の中にジルコニアの粉末を敷き詰め、その上に酸化ナトリウムを

充填し反応を行った。結果を表-6 に示した。反応後のニッケル内筒管底部を観察するとジルコニアと異なる固形分が生成していた。ナトリウムによる水素の生成も確認されず、Na バランスと O バランスが一致していることから、以下の反応により複合酸化物が生成したと推測した。



$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  による耐腐食性についてはニッケルや銀の腐食生成物と比べると硬度のある化合物が生成しており、この反応により安定な被膜が形成できれば、耐腐食材質として使用の可能性は考えられる。

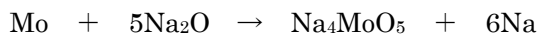
表-6 ジルコニア材質検討結果

縦型反応装置 材質:  $\text{ZrO}_2$  (Ni内筒管の底部に粉末を充填)

No.	仕込み $\text{Na}_2\text{O}$	反応温度			反応 圧力 (設定)	反応 時間	生成率			バランス	
		(設定)	電気炉	内温 (鞘管)			酸素	Na	$\text{Na}_2\text{O}_2$	Na	O
R-12	0.26g	700°C	713°C	699°C	1.3KPaA	10hr	3.1%	0.0%	0.6%	24.7%	26.2%

#### ⑤モリブデン材質

モリブデンは広島大学の検討において取り上げられた材質であり、酸化ナトリウムとは以下の反応を起こす。しかし反応で生成する  $\text{Na}_4\text{MoO}_5$  が被膜となって耐腐食性を示す可能性があると考えられた。



#### a)横型反応装置での検討

この反応装置を使用した理由は生成したナトリウムと酸素の逆反応を防止するためである。SUS 反応管の内部にモリブデンの薄板を折って作製したボート (以下ボートと呼ぶ) に酸化ナトリウムを充填した。結果を表-7 に示した。R-13~17 において 5 回、試薬の量を 0.2g から 1.0g まで増やししながら、500°C、5hr にて実験を行った。しかし酸素生成率は向上しなかった。

表-7 モリブデン材質検討結果-1

横型反応装置 材質:Mo (SUS管にポートとして配置)

No.	仕込み Na <sub>2</sub> O	反応温度			反応 圧力 (設定)	反応 時間	生成率			バランス	
		(設定)	電気炉	内温 (幹管)			酸素	Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na	O
R-13	0.25g	500℃	577℃	492℃	1.3KPaA	5hr	0.0%	58.1%	6.4%	80.2%	23.6%
R-14	0.22g	500℃	577℃	493℃	1.3KPaA	5hr	0.5%	63.2%	0.3%	65.4%	2.8%
R-15	0.46g	500℃	598℃	505℃	1.3KPaA	5hr	0.6%	38.9%	0.3%	79.0%	37.6%
R-16	0.86g	500℃	578℃	504℃	1.3KPaA	5hr	0.6%	48.6%	0.2%	79.0%	28.6%
R-17	1.02g	500℃	580℃	504℃	1.3KPaA	5hr	0.8%	22.5%	0.1%	80.3%	54.0%

b)ヘリウムフロー検討

ポンプによる減圧だけではガスの滞留が生じ、ナトリウムと酸素の逆反応を防ぐには十分でないと考え、R-18~22においてヘリウムを流しながら減圧を行うことによりナトリウムの滞留による逆反応防止する試みを行った。結果を表-8に示した。結果として1%程度の向上が見られた。この反応においてポートの周囲はSUSであり、観察の結果、ポート周辺に錆が発生していた。生成した酸素が直接、あるいは逆反応によって生成した酸化ナトリウムがSUS材質(主にFe)と反応することにより酸素が確認できなくなったと推測した。

表-8 モリブデン材質検討結果-2

横型反応装置 材質:Mo (SUS管にポートとして配置)

No.	仕込み Na <sub>2</sub> O	反応温度			反応 圧力 (設定)	反応 時間	He70-流量	生成率			バランス	
		(設定)	電気炉	内温 (幹管)				酸素	Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na	O
R-18	0.92g	500℃	558℃	509℃	1.3KPaA	5hr	6.8mL/min	1.6%	16.6%	0.1%	84.8%	64.5%
R-19	0.94g	500℃	580℃	522℃	1.3KPaA	5hr	6.3mL/min	0.0%	47.1%	0.1%	67.2%	18.6%
R-20	0.95g	600℃	658℃	610℃	1.3KPaA	5hr	6.5mL/min	1.2%	35.6%	0.0%	69.4%	32.3%
R-21	1.08g	700℃	749℃	705℃	1.3KPaA	5hr	6.0mL/min	1.0%	41.6%	0.1%	69.8%	27.0%
R-22	0.91g	500℃	580℃	524℃	1.3KPaA	5hr	11.0mL/min	1.7%	62.7%	0.1%	80.5%	31.0%

c)モリブデンポートと石英管の組み合わせ検討

SUS管との副反応を抑制すべくSUS管の中に石英内筒管を設置し、そこにモリブデンポートを置いて反応を行った。結果を表-9に示した。R-23において酸素生成率は4.1%まで向上した。またR-24でヘリウムフロー無し、石英管ありの条件で反応を行ったところ、酸素生成率は2.6%であり、ヘリウムフローによる効果も確認できた。しかし酸化モリブデンによる被膜が安定せず、内部のモリブデンと酸化ナトリウムが反応することが判明し、高温によって反応を加速させた場合最終的にモリブデンポートは腐食して穴が空いた(図-9)。このためモリブデン

材質での検討は中止とした。

表-9 モリブデン材質検討結果-3

横型反応装置 材質:Mo (石英内筒管にポートとして配置)

No.	仕込み Na <sub>2</sub> O	反応温度			反応 圧力 (設定)	反応 時間	Heフロー流量	生成率			バランス	
		(設定)	電気炉	内温 (鞘管)				酸素	Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na	O
R-23	0.27g	500℃	583℃	521℃	1.3KPaA	5hr	10.0mL/min	4.1%	30.2%	0.6%	77.0%	47.4%
R-24	0.44g	500℃	584℃	490℃	1.3KPaA	5hr	無し	2.6%	22.9%	1.4%	72.7%	49.2%

図-9 モリブデンポート

(Na<sub>2</sub>O/Mo ポート反応前：写真左、Mo ポート反応・後処理後：写真右)



#### ⑥石英材質

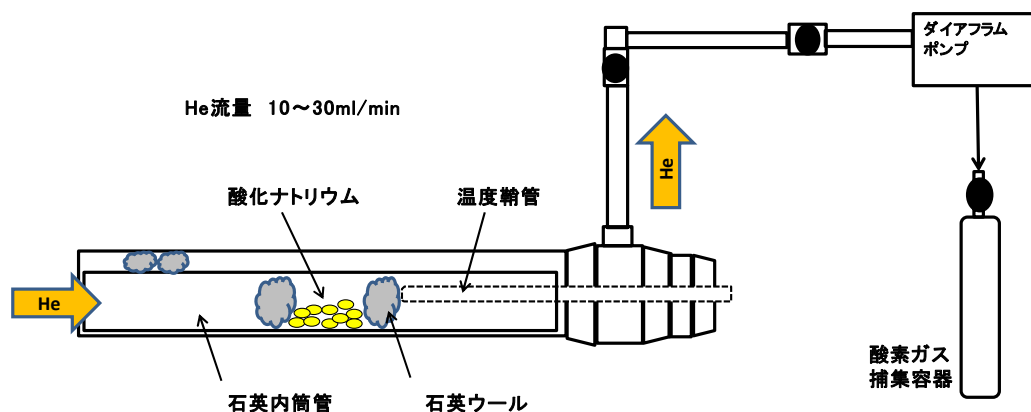
ここまでの検討からも純金属系では酸化ナトリウムの耐腐食性能を期待するのは難しいと考えた。金属酸化物と並行してここでは石英ガラスを容器として検討した。石英ガラスは酸化ナトリウムとは反応するものの酸素ガスとは反応しないため生成した酸素との反応は起こらないと推測され、酸素生成率の向上が期待された。ここでは、図-10 のような石英ウールと石英内筒管を用いた横型反応装置で検討を行った。この装置のメリットは今までで最も多くの酸化ナトリウムを仕込める点である。最大で 1.7g を仕込んで検討した。検討結果を表-10 に示した。これにより酸素生成率は 10%前後の成績が確認され、今までの検討の中で最も高い値を示したが、ナトリウム由来の水素はほとんど確認できていない。R-27 では水素が検出されているが、この実験時は石英管と酸化ナトリウムの反応により石英管に穴が空き、反応管本体の SUS に錆が発生しており、そこから発生したものと推測された。他の実験では錆は確認されなかったが水素の発生も確認されていない。原料に含まれる過酸化ナトリウムの分解による酸素生成のため水素が生じなかったのか、酸化ナトリウムの熱分解により生成したナトリウムが石英と反応して検出されなかったのかは判別できていない。

表-10 石英材質検討結果

横型反応装置 材質:石英 (石英内筒管にNa<sub>2</sub>O直置き、石英ウールで両端封止)

No.	仕込み Na <sub>2</sub> O	反応温度			反応 圧力 (設定)	反応 時間	Heフロー流量	生成率			バランス	
		(設定)	電気炉	内温 (鞘管)				酸素	Na	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Na	O
R-25	0.79g	500℃	585℃	511℃	1.3KPaA	5hr	11.3mL/min	10.6%	0.0%	0.2%	82.1%	86.3%
R-26	1.25g	500℃	584℃	516℃	1.3KPaA	5hr	22.8mL/min	10.7%	0.0%	0.1%	73.7%	78.5%
R-27	1.71g	600℃	684℃	615℃	1.3KPaA	5hr	23.7mL/min	10.3%	2.1%	0.1%	84.0%	85.7%
R-28	1.67g	500℃	585℃	512℃	1.3KPaA	20hr	5.9mL/min	9.9%	0.0%	0.1%	80.9%	84.4%

図-10 石英ウール/石英管反応図



### 3-4. まとめ

H26年度の検討によりマイルストーンに対して以下の結果が得られた。

- ①プロセス検討：量産化設備でのプロセスを構築する上で重要と考える酸化ナトリウムの熱分解工程に注力した。まずは、熱分解反応の基本データを取得するために、gスケールでの実験装置、反応方法および分析方法の検討を行った。その結果、熱分解反応における定量的な基本データを取得することが可能となった、しかしながら、酸化ナトリウム等のナトリウム化合物による装置材質の腐食性が高く、腐食による副反応を抑制できず、熱分解反応の有効なプロセスデータを取得するまでには至らなかった。
- ②材質検討：熱分解工程において、酸化ナトリウム等のナトリウム化合物に対して耐腐食性のある装置材質の選定が重要となる。そこで、候補材質として金属や金属酸化物を選定し、熱分解工程のプロセス検討を行うなかで、材質検討を行った。その結果、金属酸化物は、酸化ナトリウムによる酸化を受けにくい有効な材質である可能性が高いことを確認した。
- ③安全性検討：酸化ナトリウムの熱分解工程において、安全かつ安定に行うための安全対策、異常時対策を施したgスケールでの反応装置を設計、作製した。そして、プロ



セス検討において、安全かつ安定に熱分解反応を実施できることを確認した。これにより、スケールアップによる安全対策、異常時対策等の目処を得ることができた。

### 3-5. 今後の課題

以上の検討を受けて今後の課題を以下にまとめる。

- ①プロセス検討：量産化設備に向けて、熱分解反応においては、耐腐食性の高い装置材質において、プロセスデータを取得し、最適なプロセスを構築することが重要である。熱分解工程以外については、ナトリウムと水との反応による水素生成工程における発熱を制御する方法の確立も重要となる。全体での最適化を行い、連続運転が可能な量産プロセスを構築する必要がある。
- ②材質検討：量産化設備に向けて、酸化ナトリウムをはじめとしたナトリウム化合物に対する耐腐食性の高い材質を見極め、長期間での安定性や、装置材質としての加工性、強度等を確認する必要がある。
- ③安全性検討：量産化設備に向けて、より確実な安全対策、異常時対策を講じる必要がある。

## 4. 外部発表実績

### (1) 論文発表

<査読付き> 0件

<査読なし(総説等含む)> 0件

### (2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内0件、海外0件

<口頭発表> 国内0件、海外0件

<ポスター発表> 国内0件、海外0件

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内0件、海外0件

### (3) プレス発表

なし

### (4) マスメディア等取材による公表

なし

## 5. 特許出願実績

なし

## 6. 参考文献

- ・材料分野におけるナトリウム技術報告  
(日本原子力研究開発機構：JAEA-Review 2013-026)
- ・高温ナトリウムによるセラミックスの腐食特性  
(動力炉・核燃料開発事業団：PNC TN9410 98-054)
- ・Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による鉄基材料の高温腐食挙動観察試験  
(核燃料開発サイクル開発機構：JNC TN9400 2002-071)