



水素分離改質器を用いたナトリウム冷却 水素製造プラントの概念設計

近澤 佳隆 堀 徹 此村 守 佐藤 裕之* 内田 正治*¹

大洗工学センター システム技術開発部

*三菱重工業株式会社

*新型炉技術株式会社

Conceptual Design Study of a Hydrogen Production Plant with a Sodium
Cooled Reactor Using a Membrane Reformer

Yoshitaka CHIKAZAWA Toru HORI Mamoru KONOMURA Hiroyuki SATO* Shoji UCHIDA*¹

System Engineering Technology Division, O arai Engineering Center

* Mitsubishi Heavy Industries Ltd.

*¹ Advanced Reactor Technology Co., Ltd.

FBRサイクル実用化戦略調査研究フェーズの小型炉設計研究では、電源以外の多目的利用を幅広く想定して、経済性、安全性などの要求条件を満たすナトリウム冷却小型炉の検討を進めており、多目的利用に関する調査の結果、水素分離改質器を用いた水素製造が有望であることが示された。本研究では熱出力375MWt（電気出力150MWe相当）の25%の熱により70,000Nm³/hの水素製造を行う水素製造・発電併用プラントの概念具体化を実施し、安全性・経済性・保守性の概略評価を行った。水素製造コストは二酸化炭素固定費を含め約21円/Nm³と評価され、目標値の17円/Nm³を現状では上回っている。パラジウムを使用した水素分離膜性能の限界から必要表面積が増大し水素分離改質器が大型化していることが主因であり、今後、水素分離膜の高性能化により上記の目標値を達成可能な見通しと考えられる。

In Phase II of the feasibility study on commercialized FBR cycle systems of Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC) one of promising concepts is a multi purpose small reactor with various requirements, such as safety and improved economical competitiveness. In the previous study, hydrogen production using a hydrogen separation reformer was studied as one of the promising concepts. This study investigated the conceptual design study of a hydrogen and electric co production plant. The thermal output of a fast reactor is 375MW and 25% of the thermal output is used for hydrogen production (70,000 Nm³/h) The hydrogen production cost is estimated at 21yen/Nm³ that is higher than the economical goal of 17yen/Nm³. The major reason for the high cost is the large membrane reformer required because the palladium membrane is limited in its hydrogen separation efficiency. A new highly efficient hydrogen separation membrane is required to reduce the cost of hydrogen using a membrane reformer.

キーワード

水素製造，水素分離改質器，パラジウム水素分離膜，ナトリウム冷却炉，多目的炉，水蒸気改質法，小型炉，実用化戦略調査研究

Hydrogen Production, Membrane Reformer, Palladium Membrane, Multi purpose Reactor, Steam Reforming, Small Reactor, Feasibility Study on Commercialized Fast Reactor Cycle System



近澤 佳隆

FBRシステムグループ所属
副主任研究員
小型炉概念設計に従事
工学博士



堀 徹

FBRシステムグループ所属
小型炉概念設計，燃料取扱
設備概念設計に従事



此村 守

FBRシステムグループ
グループリーダー
実用化戦略調査研究に従事
工学博士



佐藤 裕之

原子力技術部
新型炉技術課所属
首席技師
高速炉設計に従事



内田 正治

新型炉技術部所属
主監
高速炉設計に従事

1. はじめに

FBRサイクル実用化戦略調査研究では、経済性、安全性などの開発目標達成の見通しを有する高速増殖炉概念の構築に向けて、冷却材種類（ナトリウム、重金属、ガス、水など）や、出力規模をパラメータに、各炉型の特徴を最大限活用することを目指した検討を行っている。

その中で、比較的出力規模の小さい小型高速増殖炉では、電源以外の多目的利用を幅広く想定して、経済性、安全性などの要求条件を満たす小型高速増殖炉をフェーズ（2001年度～2005年度）の間に提示することを目標としている。検討の進んでいる基幹電源用高速増殖炉の結果から、当面ナトリウム冷却炉を主体として考えており、これと水素製造を組み合わせた概念について、2001年度から検討作業を開始した¹⁾。

水素利用は現在注目されている分野であり、国により燃料電池自動車及び定置型燃料電池の導入目標が設定されている²⁾。燃料電池自動車及び定置型燃料電池の導入目標を図1、図2に示す。この計画では2020年までに原子炉の熱を利用するなど大規模な水素製造プラントを設置する必要がある。

水素製造による熱利用温度と原子炉の炉型により供給可能な温度の関係を図3に示す。ナトリウム冷却炉で供給可能な温度範囲では、低温水蒸気

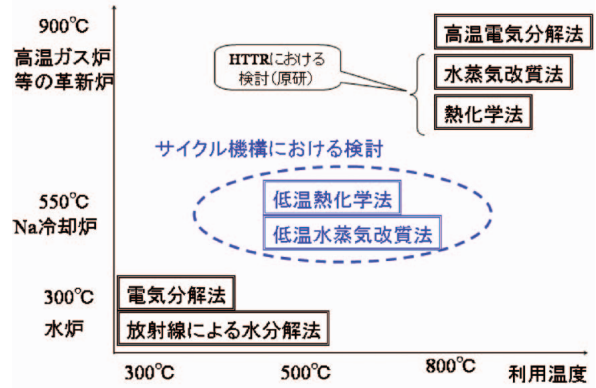


図3 原子力による水素製造方法

改質法及び低温熱化学法の適用が考えられる^{1,3)}。本研究では、水素分離改質器を利用することにより低温化したメタンガスの水蒸気による改質法を対象とする。水蒸気改質法の熱化学方程式は以下のとおりである。



この反応は本来は800 以上の高温で触媒により、メタンガスの約0.8が転化される平衡反応である。触媒層の水素分圧を強制的に低下させた場合は、平衡反応が右辺に傾くため、通常、低効率の低温領域でも水素製造が可能となる。この原理を応用した水素分離膜を設置した水素分離改質器を用いると、500 の温度領域でも約0.5の転化率を得られることが報告されている³⁾。

本検討では、ナトリウム冷却炉の2次系に水素分離改質器を設置した水素製造プラントの概念設計を実施して、経済性、安全性などの成立性見通しを評価した。

2. 水素製造プラント概要

2.1 基本方針

本検討では以下の点を考慮して、原子炉冷却系及び水素製造系の系統構成を設定した。

- ・ 2次系に水素分離改質器を設置して、原子炉の熱により水素製造を行う。
- ・ 原子炉出入口温度550 / 395 とするなど、実用化戦略調査研究（レファレンス）で成立可能と判断されている技術を適用する。
- ・ 原子炉の熱を利用して可能な限り多くの水素製造を行う構成とするが、低温領域での熱が余剰する場合は、発電に利用して水素製造・発電併

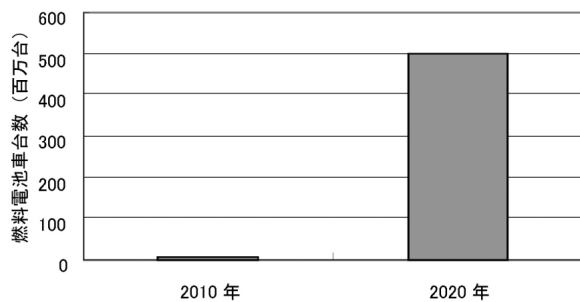


図1 国による燃料電池自動車導入目標

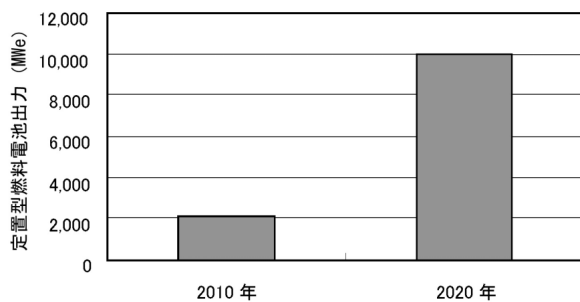


図2 国による定置型燃料電池導入目標

用プラントとする。

- ・水素分離改質器の水素分離膜は高価なパラジウムを使用するため、予備改質器を設置して水素分離膜面積を低減し、必要なパラジウム量を極力削減する構成とする。

2.2 基本構成

プラント基本仕様を表1に、原子炉冷却系の系統概念を図4に示す。水素分離膜は低温で性能が著しく低下するため、500以上の温度に維持する必要がある。このため、中間熱交換器の伝熱面積増加が過大とならない範囲で、2次系の中間熱交換器出口温度を540と高温化した。また、改質器出口温度の514から335までのナトリウムの熱は蒸気発生器における水・蒸気の加熱に利用し、一部を水素製造、他を発電に利用する構成とした。

表1 プラント基本仕様

項目	仕様
原子炉型式	ナトリウム冷却炉
水素製造方法	水蒸気改質法
プラント種類	水素製造・発電併用プラント
熱出力 (MWt)	375
電気出力 (MWe)	113
水素製造量 (Nm ³ /h)	70,000
ループ数	1
1次ナトリウム系温度(原子炉出口)()	550
(原子炉入口)()	395
2次ナトリウム系温度 (IHX出口)()	540
(IHX入口)()	335
主蒸気温度 ()	500
主蒸気圧力 (MPa)	16.7
改質圧力 (MPa)	2
改質温度 ()	500
転化率 ()	0.5

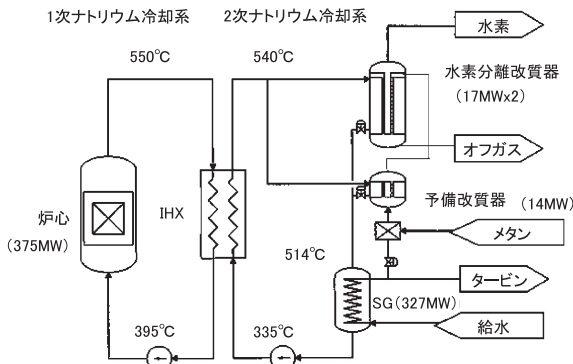


図4 原子炉冷却系統概念図

原子炉の熱利用の割合を模式的に図5に示す。原子炉熱出力375MWのうち水素製造には水素分離改質器で34MW、予備改質器で14MW、蒸気発生器で46MW、合計で原子炉出力の25%の熱が利用され、70,000Nm³/hの水素を製造する。また、残りの75%の熱で水素製造と平行して113MWeの発電を行う。

また、蒸気発生器での加熱蒸気は発電に利用することを考慮して主蒸気温度500 圧力16.7MPaとしているが、この蒸気の一部を水素製造に使うために2MPaまで減圧する。これは、水素分離膜の圧力制限が2MPaであるためである。減圧後の蒸気はメタンと混合する。その後、減圧膨張と低温のメタン混合により低下した温度を上昇させるため、予備改質器で500 まで加熱し、500の平衡状態で触媒の作用によって水素分圧を高めた後、水素分離改質器に導くことにより、水素分離膜面積を可能な限り低減している。

2.3 水素製造系

水素製造系の系統概念図を図6に示す。水素分

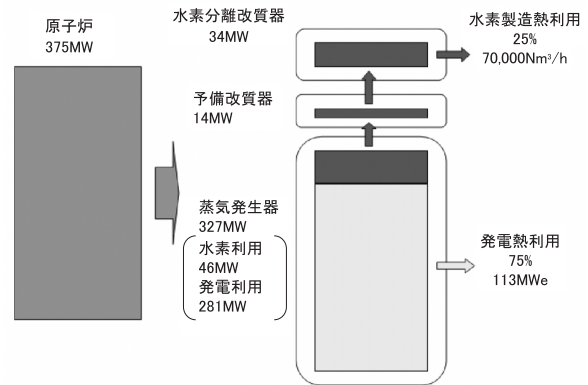


図5 原子炉の熱利用割合

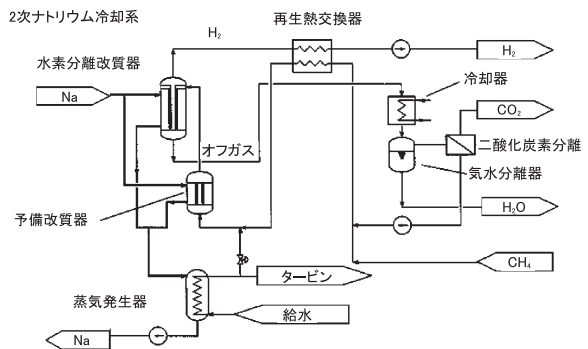


図6 水素製造系系統概念図

離改質器からのオフガスはメタン、水蒸気、二酸化炭素の混合ガスである。オフガスは50℃まで冷却され、気水分離器により水からメタン及び二酸化炭素を取り出した後、一般工業の化学プロセスにより、二酸化炭素とメタンを分離し、二酸化炭素は固定化、メタンは再利用する。回収メタンは、新規に供給されるメタンと混合した後、製造水素の廃熱により再生熱交換器で加熱する。

水素分離改質器の構造概念を図7に、基本仕様を表2に示す。1基の水素分離改質器は3,653本

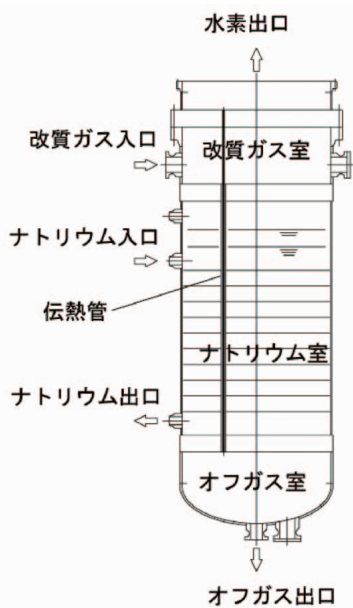


図7 水素分離改質器構造概念図

表2 水素分離改質器 基本仕様

項目	仕様
基数 (基)	2
交換熱量 (MW)	17
入口ナトリウム温度 (°C)	540
出口ナトリウム温度 (°C)	513.4
ナトリウム流量 (t/h)	1,822
改質ガス温度 (°C)	500
改質ガス圧力 (MPa)	2
改質ガス流量 (t/h)	46
水素製造量 (Nm ³ /h)	35,000
水素分離管外径 (mm)	20
ナトリウム管外径 (mm)	60.3
ナトリウム管肉厚 (mm)	2.9
ナトリウム管ピッチ (mm)	80
管長 (m)	6.6
管本数 (本)	3,653
容器径 (m)	5.3
容器高さ (m)	15.5

の直管伝熱管を有しており、交換熱量は17MWである。伝熱管の概念図を図8に示す。伝熱管は2重構造で、内側はパラジウム水素分離膜を利用した水素分離管、外側はナトリウムバウンダリのナトリウム管の構成となっている。水素分離管とナトリウム管の間には触媒が充てんされており、改質反応で生じた水素は水素分離管を透過することにより回収される。

予備改質器は、パラジウム水素分離膜を使用せず、内部に触媒を充てんさせた単管直管の伝熱管から構成される。これは水素分離改質器の前段に設置し、触媒のみの作用により、可能な範囲で水素を生成することにより、分離前の水素濃度を高めることで水素分離改質器の水素分離膜面積を低減している。

2.4 全体配置

水素製造プラントの全体配置を検討した。本検討では原子炉設備と水素製造設備を近接して配置することとし、原子炉建屋壁強化等の設備対応により、水素製造系における水素漏えいに起因した水素爆発が生じた場合でも原子炉の安全性を確保する方針とした。原子炉側の配置はタンク型ナトリウム冷却小型炉の配置¹⁾を参考にした。プラント鳥瞰図を図9に示す。水素分離改質器の大型化及び上部に伝熱管保守作業用の空間を確保したため、原子炉建屋容積54,800m³のうち改質器室容積は22,400m³と約40%を占めている。

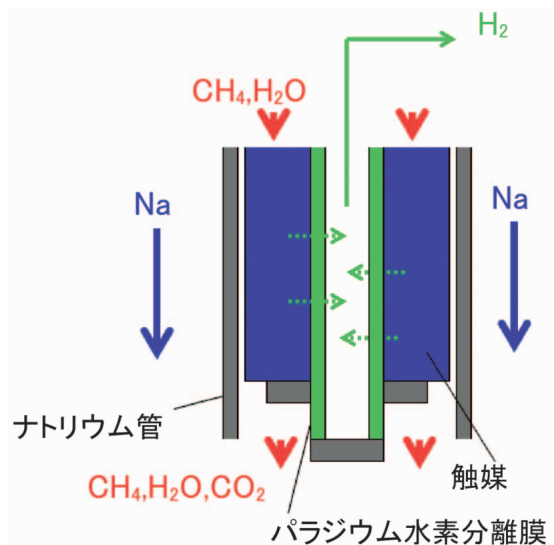


図8 水素分離改質器伝熱管概念図

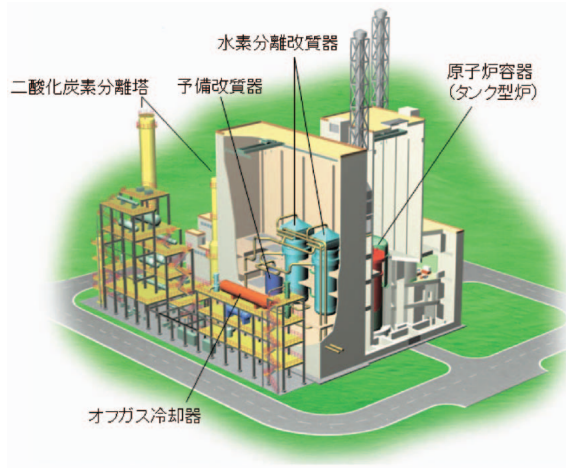


図9 プラント鳥瞰図

3. 評価

3.1 安全性

本概念に特有の安全課題の抽出が行なわれた¹⁾。その中で以下が主な課題と考えられる。

- ・水素及び原料ガスの漏えい対策
- ・水素分離改質器伝熱管破損時の影響

従来、原子力プラントは原子炉等規制法、水素製造側は高圧ガス保安法等で規制されるため、原子力を利用した水素製造プラントは、新たな規制及び安全基準を設ける必要がある。日本原子力研究所等で高温ガス炉と水素製造系設備の離隔距離の検討⁵⁾等が実施されているが、原子力水素製造プラントの安全基準の議論は結論に達していない。

(1) 水素及び原料ガスの漏えい対策

原子力水素製造プラントでは、水素製造系設備において水素及び原料ガスが漏えいして引火により爆発した場合に、原子炉建屋に安全上の影響がないようにする必要がある。現状では対策として以下が考えられる。

- ・離隔距離設置
- ・原子炉の地下設置
- ・原子炉建屋の強化

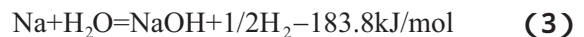
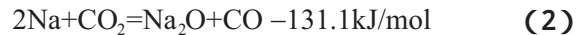
原子力プラントと化学プラントの近接設置など法規制上の課題を有するが、敷地面積コンパクト化の観点より、原子炉建屋の強化方策を採用して、図9の建屋配置を計画した。

(2) 水素分離改質器伝熱管破損時の影響

水素分離改質器伝熱管が破損した場合はナトリウムと改質ガス（水蒸気、メタン、二酸化炭素）の反応を生じる。本項では、ナトリウム - 水反応

とナトリウム - 改質ガス反応を比較することにより、安全性への影響を評価した。

水素分離改質器伝熱管破損時には原子炉格納バウンダリ（中間熱交換器伝熱管など）の健全性確保する必要がある。水素分離改質器の伝熱管破損が生じた場合に起こり得る化学反応を表3に示す。このうちガスを発生して、2次系の圧力上昇の原因となる反応（ナトリウム - 水反応については主な反応）は以下の2式である。



ナトリウムと水蒸気、メタン、二酸化炭素の混合ガスの反応のデータはないが、単体同士の反応速度から推定して、ナトリウム - 水反応速度の方が大きく、式(3)の反応が支配的になり、ナトリウム - 改質ガスとナトリウム - 水反応で安全性の面からは大きな差異はないと考えられる。水素分離改質器の伝熱管破損時の安全性確保の対策は、蒸気発生器における従来の考え方がほぼ適用できると考えられる。

3.2 製造水素へのトリチウム移行

原子炉の熱出力で水素製造を行う場合、高温ガス炉でも指摘されているように、原子炉で生成するトリチウムが製造水素設備に移行することが懸念される⁶⁾。

高速炉トリチウム挙動解析コード⁷⁾を参考に、本概念におけるトリチウム移行量を検討し、製造水素に混入するトリチウム濃度を約 $3 \times 10^{-4} \text{ Bq/g}$ と評価した⁸⁾。この値は環境の放射化を考慮したトリチウム濃度限度 11.8 Bq/g 、及び高温工学試験研究炉（HTTR）でのトリチウム濃度 10.9 Bq/g ⁶⁾ と比較して十分小さい。ヘリウムガス冷却炉ではトリチウムソースとして燃料FP、黒鉛減速材中のLi、¹⁰B及びHe冷却材中の³Heがあるが、ナトリウム冷却炉では燃料FPと制御棒中の¹⁰Bしか存在しないため、製造水素中のトリチウム濃度はヘリウムガス冷却炉と比較して低くなったものと考えられる。

3.3 保守補修性

水素分離改質器で使用する成形触媒及び水素分離管は性能低下が予想されるため、定期的な交換を予定している。ここでは水素分離改質器の保守

表3 ナトリウム - 改質ガス接触時に予測される化学反応

反応組成	反応ガス	推定反応式	反応熱	生成物	まとめ
ナトリウム Na	一酸化炭素 CO	$2\text{Na} + \text{CO} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{C}$	- 303.5 kJ	カーボンの生成	運転温度では酸化ナトリウムとカーボンの生成に留まるが、反応熱しだい高温になり得るのでカーバイドの生成の可能性はある。
		$4\text{Na} + 3\text{CO} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	- 782.2 kJ	625 ~ 780 でカーバイド生成	
ナトリウム Na	二酸化炭素 CO ₂	$2\text{Na} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}$	(- 131.1 kJ)	酸化ナトリウムの生成を経て炭酸ナトリウムが生成	炭酸ナトリウムの生成が推定される。(カーボンの生成もあり得る)
		$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$	- 454.3 kJ		
		$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$	- 451.4 kJ	水酸化ナトリウムの生成を経て炭酸ナトリウムが生成	
		$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
		$4\text{Na} + 3\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$	- 1080.9 kJ	炭酸ナトリウムとカーボンの生成	
$4\text{Na} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{C}$	- 757.7 kJ	炭酸ナトリウム、酸化ナトリウムとカーボンの生成			
ナトリウム Na	水(水蒸気) H ₂ O	$2\text{Na(L)} + 2\text{H}_2\text{O(L)} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$	- 279.6 kJ	水酸化ナトリウムの生成と水素ガスの発生	運転状態ではナトリウムは液体であるため、水酸化ナトリウムと水素ガスが生成されると推定される。
		$2\text{Na(L)} + 2\text{H}_2\text{O(G)} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$	- 367.6 kJ	水酸化ナトリウムの生成と水素ガスの発生	
		$2\text{Na(S)} + \text{H}_2\text{O(L)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O(S)} + \text{H}_2$	- 128.2 kJ	酸化ナトリウムの生成と水素ガスの発生	
		$2\text{Na(L)} + \text{H}_2\text{O(G)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O(S)} + \text{H}_2$	- 172.2 kJ	酸化ナトリウムの生成と水素ガスの発生	
ナトリウム Na	水素ガス H ₂	$2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaH}$	- 56.5 kJ	水素化ナトリウムの生成	水素ガスリッチ条件水素(分圧が高い)では水素化ナトリウムが生成されるが、他のガスの影響で、生成しない場合もあり得る。(例;酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム、またそれらに関連して、炭酸ナトリウムが生成)
ナトリウム Na	メタンガス CH ₄	$4\text{Na} + \text{CH}_4 \rightarrow 4\text{NaH} + \text{C}$	- 151.3 kJ	水素化ナトリウムとカーボンの生成	水素化ナトリウムとカーボンの生成が推定される。

方法の検討を行った。

水素分離改質器の保守工程の概念を図10に示す。プラント停止後、上部管板、水素分離管、成形触媒を一体引き抜きする。水素分離改質器本体に残されたナトリウム管はリークテスト後、ECT(渦電流検査)又はUT(超音波検査)により検査し、必要があれば新しいナトリウム管に交換する。引き抜いた水素分離管群は成形触媒除去及び水素分離管の交換を行い、PT(浸透探傷試験)及びリークテスト後、新しい触媒を充てんする。最後に、テンプレートを利用し管群を改質器本体に挿入し、水素分離管のリークテストを実施する。

3.4 経済性

水素製造コストについて10~20円/Nm³の目標値が報告されているが^{9,11)}、本研究では燃料電池自動車への適用を想定して、税込みのガソリン価格と競争可能な17円/Nm³を目標値とした。本概念の

水素製造コストを評価した結果を表4に示す。水素製造コストは二酸化炭素固定費込みで21円/Nm³と(二酸化炭素固定費なし16.4円/Nm³)と評価され上記の目標値を上回る結果となった¹⁾。

コスト低減の観点からは、水素製造系資本費(8.3円/Nm³)の削減が重要である。水素製造系資本費の約7割を水素分離改質器コストが占めている。この水素分離改質器の小型化のために水素分離膜面積を低減可能な高性能水素分離膜の材料開発が必要である。

4. おわりに

水素分離改質器を用いたナトリウム冷却小型炉による水素製造プラントの概念設計を実施した。水素製造コストは二酸化炭素固定費込みで21円/Nm³と評価され、目標値17円/Nm³を上回った。現状では水素分離膜の水素透過性能の限界から水素分離改質器の物量が増加しており、今後、改質

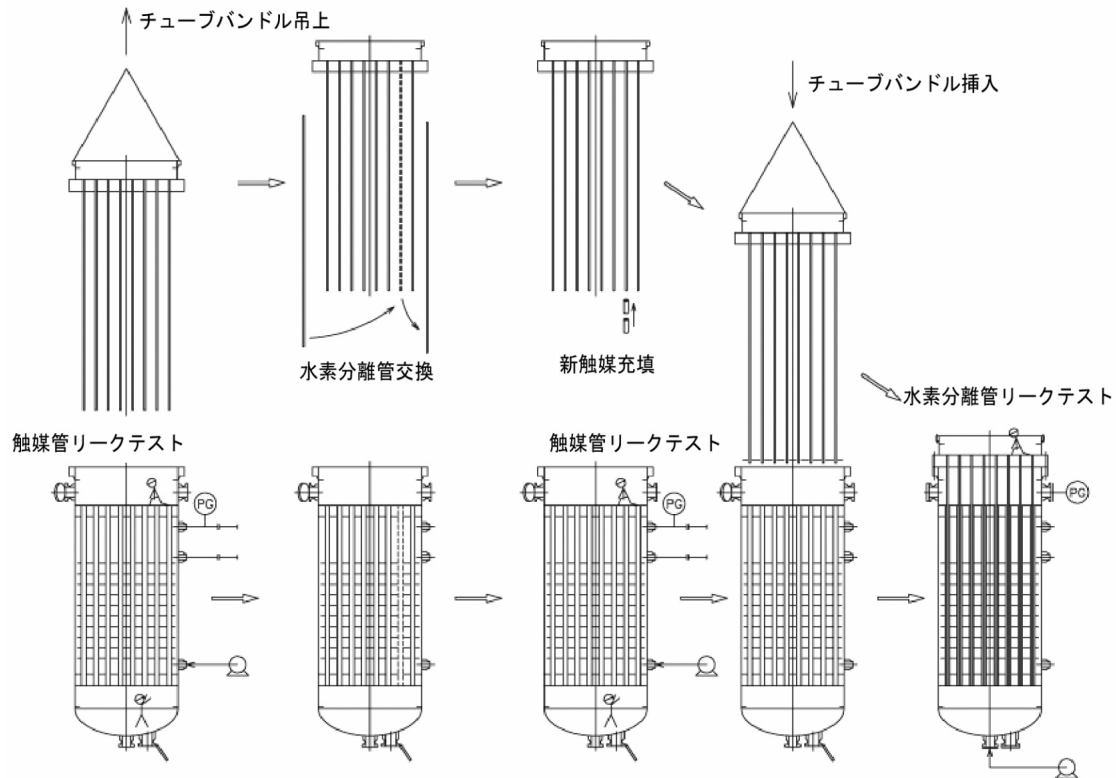


図10 水素分離改質器の保守工程概念図

表4 水素製造単価内訳

項目	単価 (円/Nm ³)
核熱費	2.35
資本費	8.29
運転費	0.29
外部電源費	0.00
燃料ガス費	5.25
給水費	0.01
CO ₂ 固定費	4.59
水素製造原価	20.78

器物量削減のための高性能水素分離膜の開発が重要になると考えられる。

参考文献

- 1) 近澤佳隆, 他: “Na小型炉のシステム設計研究 - 平成13年度の研究成果のまとめ -”, JNC TN9400 2002 055 (2002)
- 2) 古屋圭司, 他: “燃料電池プロジェクトチーム報告書”, 経済産業省副大臣会議燃料電池プロジェクト, (2002)
- 3) 中桐俊男: “水素製造技術に関する調査”, JNC TN9420 2002 002(2002)
- 4) 黒田健之助, 他: “都市ガスを原料としたメンブレンリアクタ型水素発生装置”, 三菱重工技報, Vol. 33, No. 5(1996)
- 5) 西原哲夫, 他: “高温ガス炉水素製造システムの可燃性蒸気雲爆発に対する離隔距離の検討”, 日本原子力学会「2001年秋の大会」, K37, (2001)
- 6) 西原哲夫, 他: “高温ガス炉水素製造システムの製品水素へのトリチウム移行量評価”, 日本原子力学会誌, Vol. 41, No. 5(1999)
- 7) 飯沢克幸, 鳥居建男: “高速炉トリチウム挙動解析コードの開発”, サイクル機構技報, No. 10 (2001)
- 8) 近澤佳隆, 他: “原子力水素プラントのシステム設計研究 - 平成14年度の研究成果のまとめ -”, JNC TN9400 2003 048(2003)
- 9) “水素利用技術に関する調査” NEDO WE NET 報告書サブタスク7, (1997, 1998)
- 10) “水素製造技術の開発” NEDO WE NET 報告書サブタスク4, (1999, 2000)
- 11) 緒方寛, 福田健三: “水素のコスト評価”, 水素エネルギーシステム, Vol. 27, No. 2(2003)