

高温高压アルカリ水溶液電解法による水素の製造

Hydrogen Production from Advanced High Temperature-High Pressure Alkaline Water Electrolysis Methods

藤 卷 隆*

Takashi Fujimaki

1. 水電解法による水素工業

アルカリ水溶液電解水素製造法は、アンモニア合成法とともに古くから商業実績を持っている。合成アンモニアは、大正2年(1913年)にハーバー法が工業化されて以来世界的に生産能力が急増した。それに伴って水素の需要も急激に高まった。我が国においては、大正12年(1923年)に日本窒素肥料(株)がカザレ法によるアンモニア合成工場を延岡に最初に建設した。その後、昭和6年(1931年)に昭和肥料(株)(現在の昭和電工)が東京工業試験所法による工場を川崎で操業開始した。

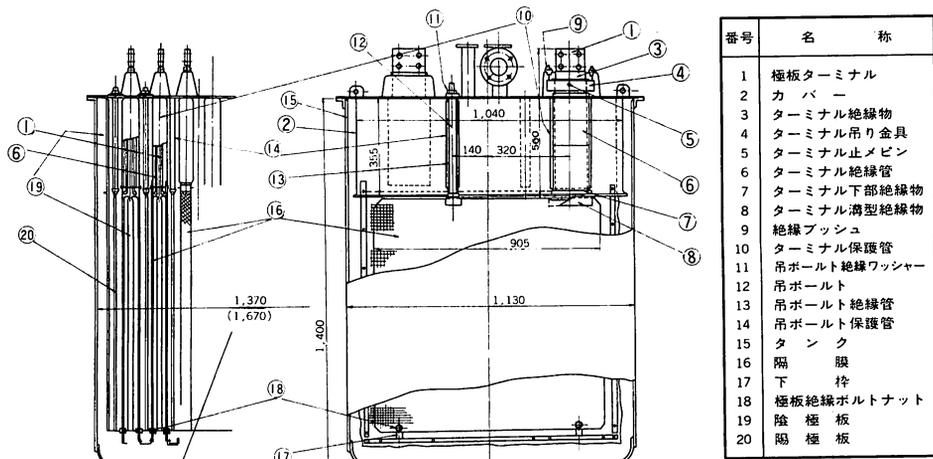
昭和10年(1935年)における合成アンモニアの生産能力は全世界で280万トン/年に達し、方式別シェアはハーバーポッシュ法38%、カザレ法17%、ファウザー法12%、クロード法10%、東京工業試験所法2%(5.4万トン/年、日本国内シェアの約30%)などであった¹⁾。

その当時の我が国は水力発電の余剰時代であったので、水素源は殆んどがアルカリ水電解法で供給された。水電解槽は、単極式タンク型のファウザー槽、ノールス

槽および国産の日立槽が採用された。その後、水電解水素—合成アンモニア—硫酸(合成肥料)の工業は、戦前の発展期をささえた。しかしながら、第2次世界大戦で大被害を受けたので、戦後は再びそれらの工業が食糧自給の重点政策によって再建されねばならなかった。

アルカリ水電解法は、昭和30年代前半までは、アンモニアおよび硫酸工業の主役として活躍した。昭和電工(川崎)だけでも、昭和20年代の全盛期にいて常圧単極式タンク型水電解槽(水素4~5Nm³/h・槽、電解電力20~25KW/槽、図-1)が約5,000槽も設置され、全水素製造能力約2万Nm³/hおよび電力消費量約11万KWであった(図-2)。アンモニア用水素源は、その後少しでも安いガス源を求めて、図-3のように水電解法→石炭乾留ガス(COG)→水性ガス→原油の部分酸化→石油オフガス→ナフサ・メタンの水蒸気改質へと急激に移行した。

日本の水素使用量は、第1次石油危機時の昭和48年度が過去最高となり約180億Nm³/年に達したと推定される。また、最近の昭和54年度は約160億Nm³/年に



水素5 Nm³/h・槽・常圧・75°C・1200 A

図-1 単極式タンク型水電解槽(日立式)²⁾

* 昭和電工(株)総合技術研究所 主幹研究員

〒105 東京都大田区多摩川2-24-25

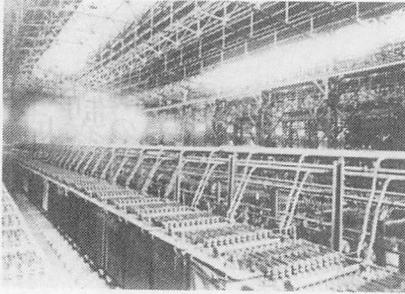


図-2 昭和電工・川崎工場の単極式タンク型水電解槽

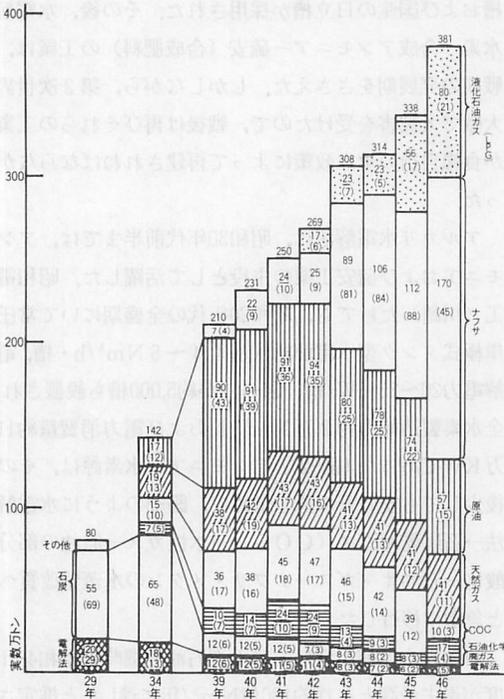


図-3 我国のガス源別アンモニア生産能力の推移
通商産業省統計より、括弧内は内訳

低下しており、その内訳はアンモニア合成用37%、石油精製用35%、メタノール合成用12%（以上、この上位3用途で合計84%）であり、いぜんアンモニア用が

第1位を占めている。

アルカリ水電解法が経済性を喪失した理由は、下記のように考えられる。

イ 電解水素の製造原価は大部分が電気代であるが、電力単価が極度に安価だった水力余剰電力の比率が大規模石油火力発電の出現で相対的に低下してしまい徐々にコスト高になったこと。

ロ 水電解槽大型化の速度がアンモニア合成の大型化に追従できなかったこと（この件については後記で検討する）。

このような衰退理由は世界的にはほぼ同じであり、従って現在まで存命して操業中のアンモニア用水電解工場は表1に示されたように電力の需要が少いが安価な大規模水力発電所のある立地に限定されている。

2. 水電解法と水素エネルギー

現状において水素は、石油、天然ガスおよび石炭などの化石燃料と水から製造するのが一番経済的である。しかしながら、昭和48年の石油危機によって水から直接水素を製造することが国際エネルギー機関（IEA）で提案された。アルカリ水電解法は、商業実績があるが電力効率が悪く、規模も小さいなどの欠点が多いので、その改良研究が国際的に行われている。我が国では工業技術院のサンシャイン計画により、アルカリ水電解法の改良研究が昭和49～58年度（10年間）に行われた。

水電解水素が再脚光をあげているのは、下記の理由による。

- イ 大規模水力発電立地国で、合成肥料を自給することに利用する。
- ロ 原子力発電立地国で、電力の負荷調整に利用する。
- ハ 将来的には、化石燃料の炭素サイクルは環境インパクトが大きいため核燃料の水素サイクルを採用し

表1 代表的な水電解工場の例³⁾

設置場所 (国名)	装置企業	水素製造能力 (Nm ³ /h)	電解電力 (MW)	電解槽の形式
Aswan (エジプト)	ブラウン・ボーベリ	33,000	182	常圧・複極式フィルタープレス型
Nangal (インド)	デノーラ	30,000	165	〃
Rjukan (ノルウェー)	ノルスク・ヒドロ	27,900	153	〃
Ghomfjord (ノルウェー)	ノルスク・ヒドロ	27,100	149	〃
川崎 (日本)	日立 (昭和電工)	(20,000)*	(110)*	常圧・単極式タンク型
Trail (カナダ)	トレイル	15,200	83.6	〃
Cuzco (ペルー)	ルルギ	4,500	24.8	高圧・複極式フィルタープレス型
Huntsville (アメリカ)	エレクトロライザー	535	2.94	常圧・単極式タンク型

註：*印は最盛時の数字であり、現状はその一部のみ

てそれを低減する。

これらの課題を達成するには、アルカリ水電解法の大規模化が重要となる。

3. 水電解水素製造法の原理

水を直流電気で分解して水素と酸素を製造することは古くから知られている。電解質が硫酸水である場合には装置の材料腐食が激しいので好ましくない。従って水の電気分解は材料腐食が比較的少ないアルカリ水を電解質として永年商業化されてきた。最近高分子固体電解質 (Solid Polymer Electrolyte, SPE) を使用する技術も開発されているので合わせて紹介したい。

水の電気分解の反応原理を図-4と図-5に示した。

隔膜式アルカリ水電解法は、天然産石綿隔膜 (最近多孔質テフロン隔膜) の両側に鉄製陰極およびニッケルメッキ鉄製陽極を配置して直流により20% NaOH または30% KOH水溶液を電気分解する方法である。

隔膜の細孔は水素および酸素を通さないが、OH⁻を陰極側から陽極側に透過させる機能をもつ。陰極で水素が発生すると共に水が消費されるので、こちら側に純水を補給する必要がある。従来の石綿隔膜では電流密度を5~20 A/dm² (0.5~2 KA/m²) 程度にしかなかったが、電解装置材料として鉄、ニッケル鍍金鉄およびステンレス鋼を使用できる利点をもっている。

SPE式純水電解法は、イオン交換基の-SO₃Hを有する弗素系イオン交換膜 (無孔質膜) の両面に多孔質白金電極を担持させたSPEに直流を通じて純水を電気分解する方法である。電解質と電極とが密着しているのでオーム損失が少く、電流密度を100 A/dm²

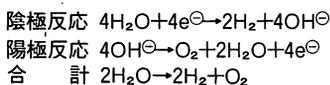
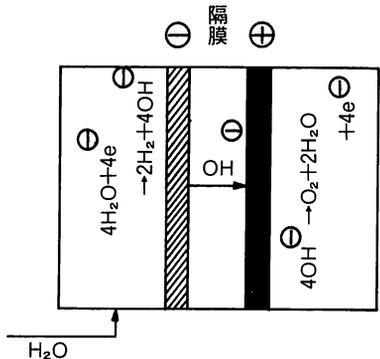


図-4 アルカリ水電解法の原理図

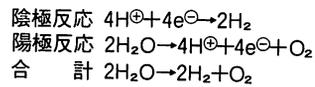
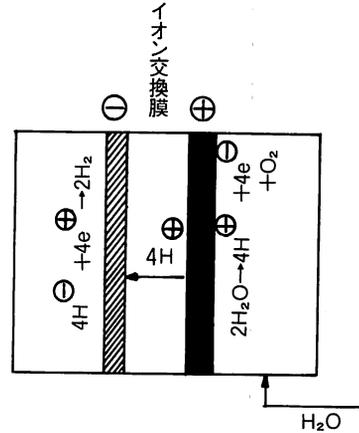


図-5 高分子固体電解質水電解法の原理図
Solid Polymer Electrolyte (SPE)

(10KA/m²) 以上に高めることが出来る利点をもっている。白金電極およびイオン交換膜の性能が鉄およびクロム等の金属イオンの沈着によって低下するので、装置材料として鉄およびステンレス鋼が使用できないこと、アルカリ水の場合と異なって流体の純水が抵抗体 (通常100万Ω・cm以上) なのでSPEへの直流の導入が電解槽の大型化と共に困難になる事等の課題をもっている。

水の電気分解反応における理論電解電圧Erは、次式で与えられる。右辺第1項はギブス自由エネルギーΔGに関係し、温度の関数であるので昇温とともに低下する。第2項は水素および酸素の分圧と水の活量に関係し、電解圧力の増大とともに上昇する。

$$E_r = \frac{\Delta G}{F} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{H}_2} (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

30% KOH水溶液のErは25℃・常圧で1.23Vおよび120℃・20気圧で1.19V程度である。これ以下では理論的に水電解は起らない。一方、水素および酸素の燃焼による水の生成熱ΔHは-68.32 Kcal/molであるから、その電圧換算の非熱電位Etは25℃・常圧で1.48Vとなる。これ以上で初めて実質的な意味で水電解が起る。

水1モルから2ファラデーの電気量(2F=53.6AH)によって水素1モル(1mol=22.4Nℓ)が生成するので、標準状態の水素1Nm³を製造するのに必要な電気量は2,392AH/Nm³となる。電解槽の単セル電圧E(V/セル)は上記のErのほか電極過電圧による非可

逆電位 E_{ir} および電解液などの抵抗による抵抗電圧 E_{ohm} が加算されるので、通常 $1.6 \sim 2 \text{ V}$ 程度になる。

従って、水素 1 Nm^3 を製造するに必要な電解電力単位 PC は、次式のようになる ($E = 2 \text{ V}$ のとき $PC = 4.78 \text{ KWH/Nm}^3 - \text{H}_2$)。

$$PC(\text{KWH/Nm}^3) = 2.392 \times E(\text{V/セル})$$

実際は、電解槽の電流効率、ブスバーおよび整流器の損失および電解液循環ポンプ動力などによる電力損失が約 5% 生じるので、操業電力原単位 PC_o は $PC_o = 2.512E$ となる ($E = 2 \text{ V}$ で $PC_o = 5.02$, $E = 1.9 \text{ V}$ で $PC_o = 4.77$, $E = 1.65 \text{ V}$ で $PC_o = 4.1 \text{ KWH/Nm}^3$)。

4. アルカリ水電解装置

水電解槽は、前記でも一部を説明したように、下記の二形式に分類される (図-6)。

- ① 単極式タンク型水電解槽
- ② 複極式フィルタープレス型水電解槽

電極の結線方式が夫々並列式および直列式であることによっており、一長一短がある。個々の電極に導電体を連結する単極式は、漏電が少なくて電流効率が 100% に近いという長所があるが、大電流および大型で極室を薄く出来ないという短所を持つ。電解槽の両端のみに直流を導入する複極式は、大電流下で電流および電圧の分布を均一にでき、かつ大型槽でも極室を数ミリと薄く出来るという長所があるが、しかしセル間に漏電が起って電流効率を通常数%下げるといふ短所を持つ。

以前には常圧の単極式タンク型電解槽が操業の安定性および電流負荷変動への迅速追従性のために主として使用されてきた。近年には複極式フィルタープレス型電解槽が部品の大量生産と組立保修が容易であり、

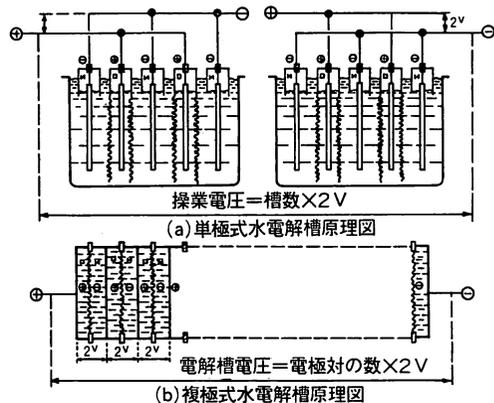


図-6 水電解槽 2 つの形式

かつコンパクトで大容量化に適するためにヨーロッパ企業を中心に製作されている。

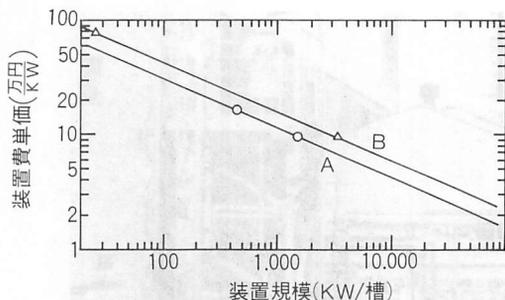
表 2 にアルカリ水電解商業槽の例を、また図-7 に電解槽規模と装置費単価の例を示した。商業水電解槽はコストダウンのため、装置材料に軟鋼か又は酸素側にのみ高々ニッケル渡金した軟鋼を使用している。従って電解温度はアルカリおよび酸素の腐食に耐える 90°C 以下を採用している。隔膜には安価な天然産石綿を使用しているため、電流密度は $5 \sim 25 \text{ A/dm}^2$ にとどまっている。セル電圧は $1.75 \sim 2.05 \text{ V/セル}$ であり、電解電力原単位 PC は $4.19 \sim 4.90 \text{ KWH/Nm}^3$ 水素 (操業電力原単位 $PC_o = 4.40 \sim 5.14 \text{ KWH/Nm}^3$ 水素) である。

商業水電解槽の最大規模は、高圧槽では図-8 に示されたルルギ式の水素 $750 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ・槽 (操業電力約 $3,750 \text{ KW/槽}$) であり、常圧槽ではデノーラ式の水素 $540 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ・槽 (操業電力約 $2,700 \text{ KW/槽}$) である。ブラウン・ボーベリ式常圧槽の組立風景を図-9 に示したが、

表 2 隔膜式アルカリ水電解 (商業) 槽の最大規模

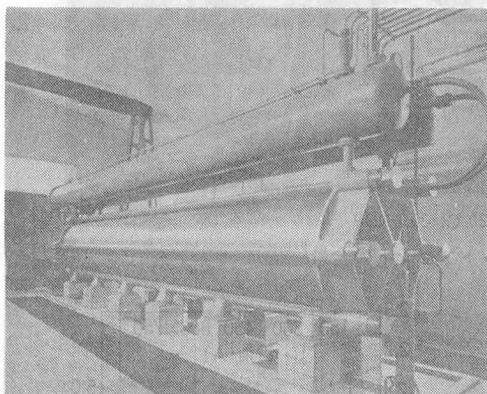
企業	形式	水素製造能力 (Nm ³ /h・槽)	電極寸法 (m)	電極面積 (m ² /断面)	セル数 (セル/槽)	電解槽寸法 (m)	装置自重 (トン/槽)	セル電圧 (V/セル)	温度 (°C)	圧力 (気圧)	電流密度 (A/dm ²)	電解質液 (%)	文献
ルルギ (西独)	複極式フィルタープレス型	750	1.5φ	1.7	556	外径1.8×長12.5×高4 巾5×長5.5×高15		1.86	90	30	20	KOH 25	2), 4)
デノーラ (イタリア)	"	540*	2×4*	8.0*	108			1.85	80	常圧	15	KOH 29	3)
ノルスク・ヒドロ (ノルウェー)	"	340	1.6φ*	2.1	235	長11×高2.5	59	1.75	80	常圧	17.5	KOH 25	3), 5)
バマッダ (西独)	"	320	1.5×2	3	100	巾2.2×長3×高3*		1.94	80	常圧	25	KOH 28	6)
ブラウン・ボーベリ (スイス)	"	300	1.5×3*	4.5*	80	巾3.2×長7.1×高4.9	66	2.04	80	常圧	20	KOH 25	3), 7)
エレクトロライザー (カナダ)	単極式タンク型	12.5	0.6×0.8*			巾0.7×長1×高1.9*	1.4	1.90	70	常圧	13.4	KOH 28	3), 8)
日立 (日本)	"	5	0.9×0.9	0.81	15	巾1.2×長1.6×高1.5	2.0	2.00	75	常圧	5	NaOH 20	2)
サンシャイン計画 (パイロット) (日本)	複極式フィルタープレス	20	0.92φ	0.60	20	外径1.4φ×長0.94×高1.8	7.5	1.73	120	20	40	KOH 30	9)
概念設計 (日本)	"	1,600	1.2×1.8	2.1	480	巾2.1×長6.3×高2.1	65	1.9	110	2	40	KOH 30	10)

注: *印は文献からの推定値である



直線A：常圧式装置，直線B：加圧～高圧式装置
電解電力原単位 4.5 KWH/Nm³，直流電源を含む
複極式フィルタープレス型のみ

図-7 商用アルカリ水電解装置の規模と装置単価
(1981年価格)²⁾



水素750Nm³/h・槽，90℃，30気圧，25%KOH

図-8 ルルギ式高圧水電解槽の外観³⁾

これらの隔膜式アルカリ水電解槽の重量は60～100トン/槽(アルカリ液を含まない)に達しており，組立，運転調整および保修等を考慮すると重量および寸法ともほぼ限界に近づいていると考えられよう。

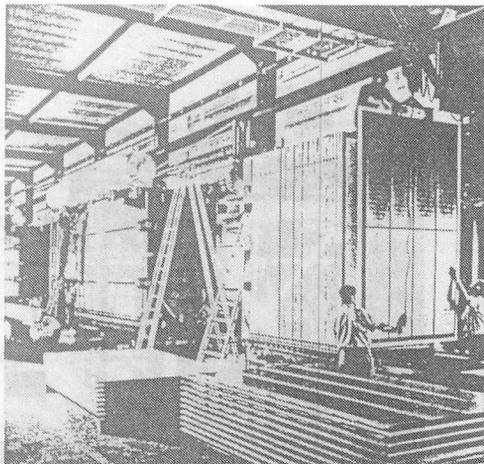
アルカリ水電解槽を大容量化するためには，電流密度を従来の20 A/dm² (2,000 A/m²)から大巾に引上げなければならないと言えよう。

5. 高温高圧アルカリ水溶液電解法の技術開発経過

「サンシャイン計画」の一環として行われた隔膜式アルカリ水電解法の技術開発は，下記の目的で実施された。

- ① 大規模の水素供給技術を確立する。
- ② 電解効率を90%程度に改良する。

昭和49年の研究開始時には複極式フィルタープレス型アルカリ水電解槽の商業実績が我が国に無かった。幸いなことに，サンシャイン計画によって下記のような



水素225Nm³/h・槽，80℃，常圧，25%KOH

図-9 ブラウン・ボーベリ式常圧水電槽の組立⁷⁾

工程によって，その技術が国産化率ほぼ100%にて確立された(図-10および図-11)。

(I) 水素4 Nm³/hのテストプラント(昭和55年3月完成)

電解槽 有効径460mmφ×20セル，重量2トン
運転期間 昭和55年4月～56年12月

電解時間 7,442 h (120℃換算 1,730 h)

(II) 水素20Nm³/hのパイロットプラント(昭和57年9月完成)

電解槽 有効径920mmφ×20セル，重量8トン
運転期間 昭和57年10月～58年3月

電解時間 3,425 h (120℃換算 2,829 h)

このパイロットプラント電解槽の開発実績を商業槽と比較するために表2下部に示した，外国技術に比べて本アルカリ水電解槽は，寸法および重量は遜色がなく，一方120℃・20気圧・40A/dm²・30%KOHという一番厳しい電解条件に耐えて，セル電圧1.73Vという一

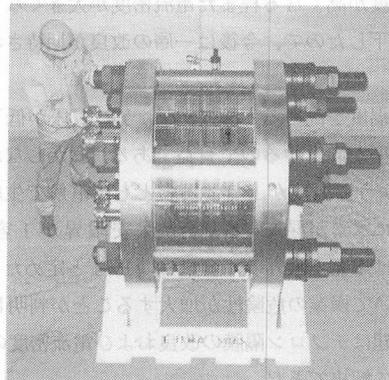
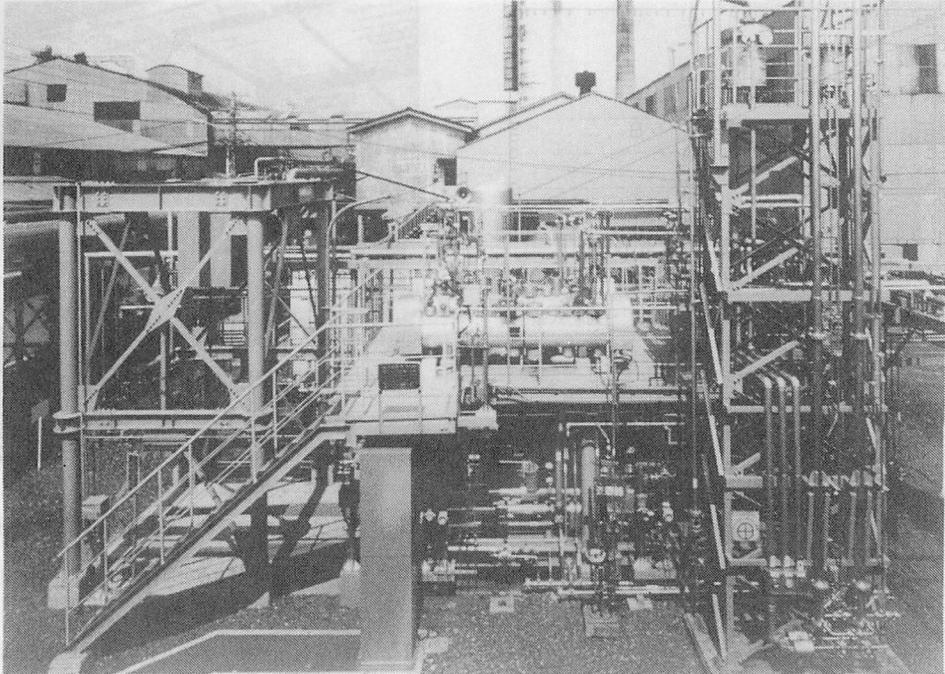


図-10 高温高圧複極式水電解槽(サンシャイン計画)²⁾



水素20Nm³/h, 20気圧, 120℃, 30%KOH

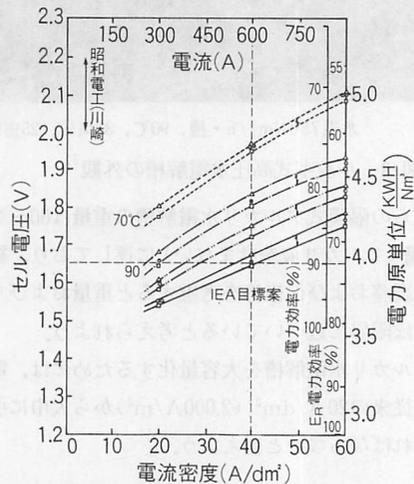
図-11 高温高压水電解パイロットプラントの全景⁹⁾

番優れた電解効率85% (4H基準)を達成した。また、漏洩電流の防止対策によって電流効率を約99%にすることが出来た。

本開発の重要成果のひとつは、テフロン系多孔質隔膜を使用したので電流密度を石綿隔膜を使用する従来槽の2倍の40A/dm²に高めることが出来たことである。短時間であれば電流密度を、更に高い60A/dm² (図-12のテストプラント) および50A/dm² (図-13のパイロットプラント) にして試験運転することが出来た。テフロン隔膜の寿命は基礎研究によって~140℃・常圧・~100A/dm²・50%KOHの条件下で実施されたが、温度が高くなる程また電流密度が大きくなる程急激に低下したので、今後は一層の改良が期待されている。

電解温度を高めると図-13のように電圧が低下して電解効率が向上するので有益である。しかしながら図-14のように温度が上昇するとともに電解で生成する酸素中に水素が混入する割合が保安限界が1容量% (これは爆発下限界の4容量%の1/4と定めたもの) に近づいて操業の危険性が增大することが判明した。この問題はテフロン隔膜の改良および電流密度の増大によって解決できた。

電解圧力のセル電圧に及ぼす影響は、図-15に示した



圧力10気圧, 30%KOH

図-12 水素製造能力4Nm³/時アルカリ水電解テストプラントの試験データ(電流-電圧曲線)²⁾

ように電解生成ガスを迅速に電解槽から除去する構造を工夫することによって、圧力1~20気圧および電流密度20~60A/dm²の範囲において殆んど無くすることが出来た。従来の文献によれば、ネゲラートは500~1,500Aの大電流下において (図-16), またGM社は30~50A/dm²の高電流密度下において (図-17) 圧力を10~30気圧まで増大させることによってセル電圧を低

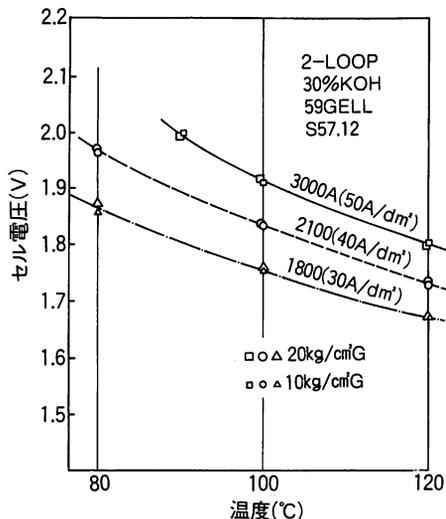
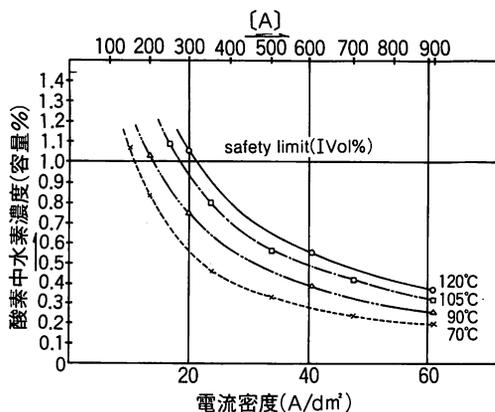


図-13 水素20Nm³/時高温高压アルカリ水電解パイロットプラントのセル電圧におよぼす温度および圧力の影響(2ヶ月後のデータ)⁹⁾



圧力10気圧, 30%KOH

図-14 水素4Nm³/時高温高压テストプラントのガス純度と電解条件¹¹⁾

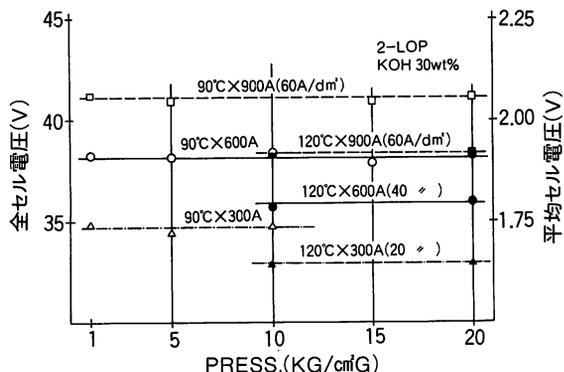


図-15 同上テストプラントの電解圧力とセル電圧の関係¹¹⁾

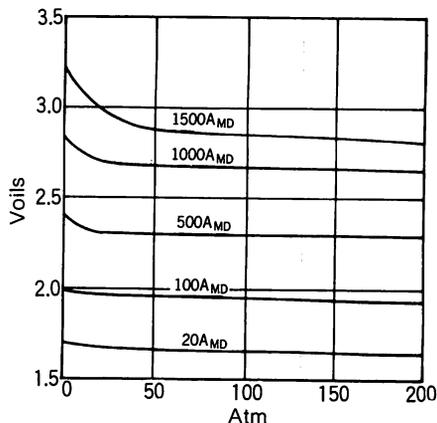
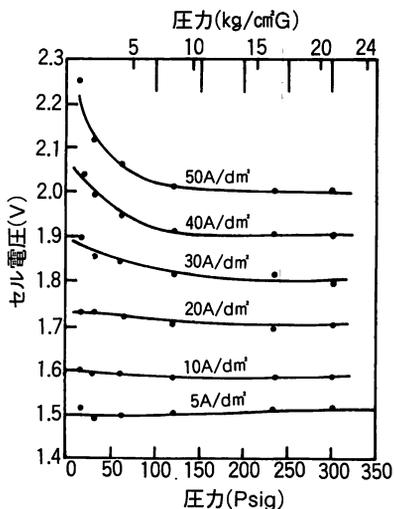


図-16 圧力のセル電圧に与える効果の例(ネゲラート, 1928)¹²⁾



75°C, 27.8%KOH, 電極間4.8mm(1.5dm²)

図-17 圧力とセル電圧の文献例(アリソン)¹³⁾

下させることができると報告していた。前記の図-7によれば、アルカリ水電解装置の設備費は常圧式が高压式よりも3~4割程度も安価なので、パイロットプラントの開発成果は極めて貴重であるといえる。

6. アルカリ水電解法技術の将来性

上記の1で水電解法はアンモニアプラントの大型化に対応できなかったとした(アンモニカ1,000トン/日に対して水素約8万Nm³/hおよび電力40万KWが相当する)が、水素エネルギー産業に対しても同様のことが想定された。

今、100万KWの原子力発電所から余剰電力が30%生じると仮定した場合について、アルカリ水電解工場

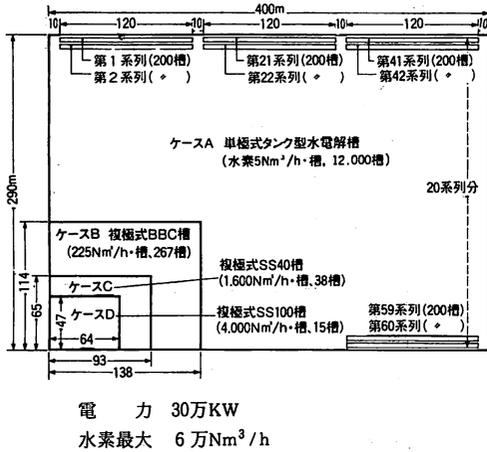


図-18 大規模アルカリの水電解装置の配置図モデル

の電解槽配置図を検討すると図-18のようになる。電解槽モデルは四つのケースを検討した。ケースAは単極式タンク型（電流密度 5 A/dm^2 ）であり、ケースBは複極式ブラウン・ボーベリ型（同上 20 A/dm^2 ）であり、ケースCはサンシャイン計画の概念設計による複極式・電流密度 40 A/dm^2 のタイプ（表2）であり、またケースDはケースCの電流密度を 100 A/dm^2 にした将来タイプの電解槽とした。

ケースAでは大規模化に対応できないが、ケースBからケースCおよびケースDへとなるにつれて対応でき易くなることが理解される。以上に示されたように大規模化については目的が達成されつつある。第2の目的の電解効率の向上については、図-12および図-13に示されたように優れた成果が得られている。

アルカリ水電解法は、現状では電力単価が 5 円/KWH 以下の限られた地域で経済性を有している。将来は原子力発電の負荷調整としての役割が期待されている。

今後の技術的課題は、下記のように考えられている。

- ① 高電流密度 (100 A/dm^2) 下で作動できるテフロン隔膜、高活性触媒電極および電解槽構造の実証
- ② 複極式フィルタープレス型水電解槽の大量生産方式による大巾コストダウン。

引用文献

- 1) 庄司 務; 人造肥料工業(1951), 共立出版
- 2) 藤巻 隆; 水電解法による水素の製造, 化学機械技術セミナー第36回要旨集(1984), 化学工学協会関西支部
- 3) Bockris, J. O'M. et al.; Comprehensive Jreatise of Electrochemistry, Vol. 2, Electrochemical

Processing (1982), Plenum Press.

- 4) Lurgi Apparate-Technik GmbH; Hydrogen from Water, Lurgi Express Information, T 1084/6. 73 (1973).
- 5) Grundt, T., Christiansen, K.; Hydrogen by Water Electrolysis as Basis for Small Scale Ammonia Production. A Comparison with Hydrocarbon based Technologies, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 3 (1982), 247~257.
- 6) 藤巻 隆; 調査資料(1981).
- 7) Aeschlimann, M.; Electrolyzers for Producing Hydrogen, Brown Boveri Rev., 10/11-75(1975), 501~508.
- 8) LeRoy, R. L., Stuart, A. K.; Advanced Unipolar Electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 6, No. 6 (1981), 589~599.
- 9) 新エネルギー総合開発機構; 昭和57年度の水素製造プラントの成果概要, 昭和57年度成果年報(1983), 554~556.
- 10) 工業技術院; 昭和58年度サンシャイン計画・水素エネルギー成果報告概要集(1984).
- 11) 藤巻 隆; 高温高圧水電解, 水素エネルギー技術開発会議要旨集(1984) 日本能率協会.
- 12) Von Noeggerath,, J. E.; Elektrolytischer Druckzersetzer für die Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff bei hohem Druck ohne Kompressoren, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, Band 72, Nr. 11(1928), 373~378.
- 13) G. M. Allison Div.; Final Report Energy Depot Electrolysis Systems, EDR 3714, Vol. 1 and 2 (1964).