

熱化学水素製造プロセスの ダイナミックシミュレーション

桜井 誠・森山 梢・亀山 秀雄

東京農工大学 工学部 化学システム工学科

〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16

Dynamic Simulation on the Thermochemical Hydrogen Production Process

Makoto SAKURAI, Kozue MORIYAMA and Hideo KAMEYAMA

Tokyo University of Agriculture and Technology

2-24-16 Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan

Thermochemical hydrogen production process named UT-3 cycle consists of four gas-solid reactions. In this process, these four reactions are conducted cyclically under the condition of closed loop of gas flow. A dynamic simulation model of the UT-3 process was built and the simulation study using this model was conducted to find out the optimum balanced operating condition of the process. The effects of reaction rate and reaction temperature on the progress of each reaction and cyclic reaction were investigated.

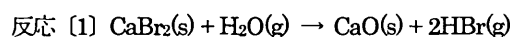
Key words: hydrogen production, thermochemical process, closed cycle, dynamic simulation

1. はじめに

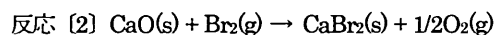
将来のクリーンなエネルギー媒体として、水素エネルギーへの期待が強くなっている。クリーンエネルギーという観点を考えると、水から水素を製造するプロセスを構築することが重要である。水からの大量の水素製造方法としては、電気分解法が実用に最も近い段階にあると考えられるが、水の熱化学分解サイクルによる水素製造法も魅力的な方法の一つである。この方法では、複数以上の化学反応を組み合わせることで反応サイクルを構築し、一次熱源を導入してそのサイクルを繰り返し操作することにより、水を直接熱分解するよりもずっと低温で分解することができる。水の熱化学分解サイクルでは、一般的に、熱源が必要となる吸熱反応過程に必要な温度は、800℃程度以下であるので、一次熱源として、太陽熱、核熱、工業廃熱など幅広い熱源の選択が可能である。また、熱化学分解サイクルは、原料の水、製品の水素、酸素以外の化学物質は、全て系内を循環する閉サイクルプロセ

スである、という大きな特長を持っている。

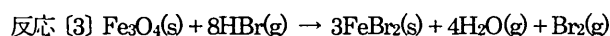
UT-3プロセスも、水の熱化学分解水素製造サイクルの一つであり、ここに示すような4段の気固反応より構成されている。



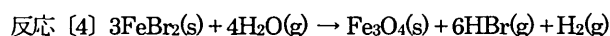
at 973.15 K (R1)



at 873.15 K (R2)



at 493.15 K (R3)



at 833.15 K (R4)

このUT-3プロセスについては、提案以来、各反応性向上のための固体反応物の改良、プロセスフローシートの改良などの研究が続けられている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。実プロセスでの操作は、図1に示すように、4つの反応器をループ状に

2002年2月12日 受理

連結させてガスの流れる向きをサイクル終了ごとに切り替えて流すという運転方法を想定している。

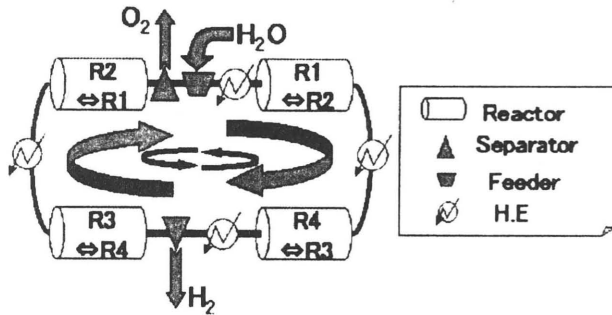


図1 UT-3 プロセス運転操作のイメージ

UT-3 プロセスの実用化のためには、装置材料の開発、プロセス効率の向上、プロセス安定操作条件の確立、というような課題がある。中でも、プロセスの安定操作が困難であるという問題は、本プロセスの閉サイクル性に起因するところが多い。図1に示したような操作方法においては、ある反応器での出口ガスを次の反応器の入口ガスとして供給するので、ある反応器での変動がそのまま下流の反応器に影響し、閉サイクル性から、再び元の反応器にも影響を及ぼすことになる。そして、系内を循環する物質のバランスが崩れると、未反応物質の流出、それによる、原料水に対する水素、酸素の発生量のバランスの崩れ、など閉サイクル運転上大きな問題が起こってくる。バランスのとれた状態、バランスの崩れた状態の閉サイクルのイメージを図2に示す。

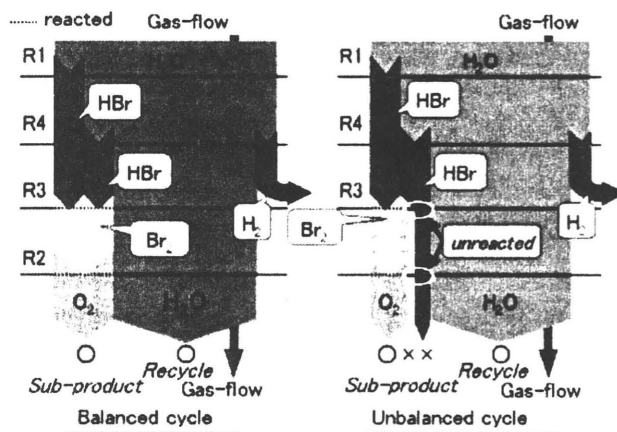


図2 閉サイクルのイメージ

また、未反応物が系外に流出しない条件でサイクル運転を行う際には、4反応器のうち、最初に未反応物が流出してしまう反応器によりサイクルの切り替え時間が決められてしまう。したがって、反応の進行にずれがあると、進行の遅い反応については、反応器内の固体反応物

のうち反応に関与する部分が少なくなってしまう。言い換えれば実際の反応に必要な固体の体積以上に反応器の体積が大きくなってしまい、プラント設計上問題であり、バランスをとりつつ、いかに各反応において固体反応物を有効に利用するか、ということも重要な問題である。固体反応物の有効利用法およびプロセスの安定操作方法の確立のためには、実験的な検討のみを行うのは、現実的ではなく、各反応器での反応挙動をモデル化し、そのモデルにもとづいたシミュレータを作成し、シミュレーションにより検討する方法が非常に有効である。また、このようなプロセス内の変動の影響などを考察するためには、非定常状態をシミュレーションすることが必要となる。そこで、本研究では、UT-3 プロセスについて、ダイナミックシミュレーションにより、プロセスの安定操作方法についての検討を行った。

2. シミュレーションモデル

本研究ではエキスパートシステム G2(米国 Gensym 社製)を用いて、UT-3 プロセスのダイナミックシミュレーションモデルを構築し、そのモデルにより前述のような課題を解決し、最適なプロセスの運転制御法を検討している。

シミュレーションモデルを構築するにあたり採用した反応器のモデルは、東洋エンジニアリングが提案した、水素製造能力 10,889 Nm³/h のプラントモデルである。モデルの概略は、以下に記す通りである。本プロセスの4つの反応は、全て気固反応で、反応器断面積 36 m² (6m × 6m)、長さ 10m で、内部の反応固体はピッチ 0.45cm、シート厚み 0.2cm のハニカム構造で充填したと想定し、空隙率は 31%となっている。また、シミュレーション計算においては、反応器は押し出し流れ型を基本とし、断熱反応器と仮定した。そして、反応器を微小幅で分割し、個々の反応ユニットセル内において完全混合が成り立っているという仮定の下で、計算を行いそれらを統括する事で、押し出し流れ反応器に近似した。このモデルの概念図を図3に示す。各反応の反応速度式は、単一球固体反応物の速度解析より得られたものを用い、いずれも固体内で均一に反応が進行するとする、均一反応モデルにもとづいて導出されたものである。また、気相側、固体側の各物質の熱容量は反応器内で一定とした。その値は、JANAF の Thermochemical Tables より、発熱反応系につ

いては、反応器入り口ガス温度における値と反応器入り口温度+100°Cにおける値との算術平均値、吸熱反応系については、反応器入り口ガス温度における値と反応器入り口温度-100°Cにおける値との算術平均値をそれぞれ用いた。そして、反応温度は反応器入り口でのガス側の温度を初期温度とし、反応中はガス側の熱収支より、分割した各反応ユニットセルの温度を計算し反応温度とし、ガス側と固体側の温度差は無いとした。

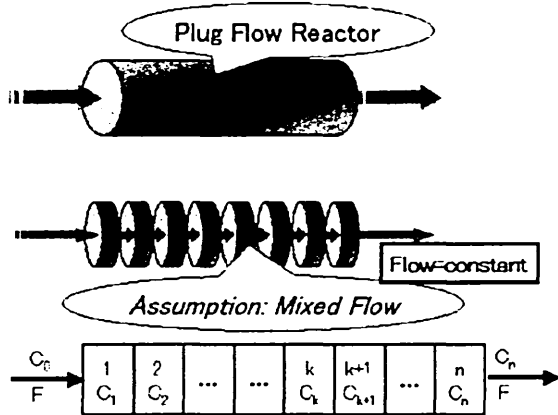


図3 シミュレーションモデルの概念

3. シミュレーション結果

3-1. 固体の反応速度 R2, R3 の影響

まず、4つの反応器による閉サイクルシミュレーション計算ができることの確認も含め、1サイクル目の各反応器において、各反応の進行のバランスをとることを考え、シミュレーションを行った。4つの反応のうち、R2の反応器からの出口ガスに注目し、ここから未反応ガス(HBrおよびBr₂)ができるだけ流出しない条件について検討した。前述のように、未反応ガスが流出すると、反応のバランスがとれなくなり、サイクル反応の進行が破綻するからである。構成反応のうち、この未反応ガスとして考えているHBrとBr₂が反応物質として関わる、R2とR3の反応速度(速度定数)を変化させて、未反応ガス流出への影響を見た。R3からの出口ガスの経時変化について、図4に示す。ここでは、R2, R3の反応速度を10倍に向上させて計算を行った結果と、通常(基準反応速度)における計算結果とを併せて示している。10倍に上げることで、未反応ガスであるHBrとBr₂いずれも、流出開始時間が反応開始後20分程度が40分程度まで遅くなり、最大の流出速度も半分以下にま

で減少した。本条件では、サイクルの切り替えを40分程度とすれば未反応ガスの流出はほとんど無くなる。

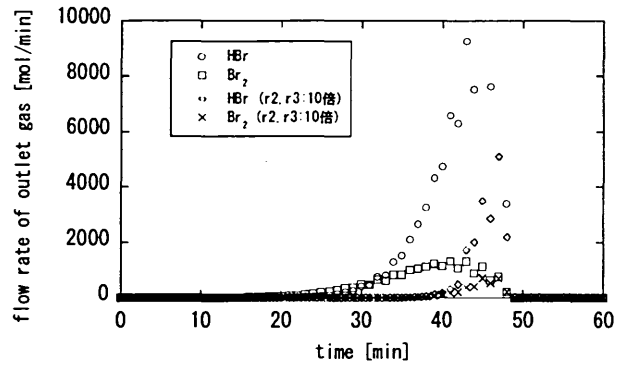


図4 R3 出口ガスの経時変化

また、図5に、基準反応速度と反応速度10倍とした場合の、未反応物が流出する時点(基準反応速度:20分、10倍反応速度:40分)での、反応器R3内での反応固体の濃度分布を示す。横軸は反応器の入り口からの位置を示す。反応速度を10倍にすると、未反応物流出までに使用される固体の量が増大し、反応器内の固体が有効に使用されるようになることがわかった。これらの結果から、各反応の反応性をさらに向上させることが有効であることがわかった。このうち、R2のカルシウム系臭素化反応については、カルシウム系固体反応物の調製法にアルコキッド法を導入し、固体内での反応成分の均一な分散が可能になり、その結果、本計算で採用している固体と比較して、反応速度がかなり向上している。そこで、R3の鉄系臭素化反応についても、鉄系固体反応物の調製法にこれまでの粉末を用いた方法にかわってアルコキッド法を導入することにより、反応性の向上をめざして検討中である。

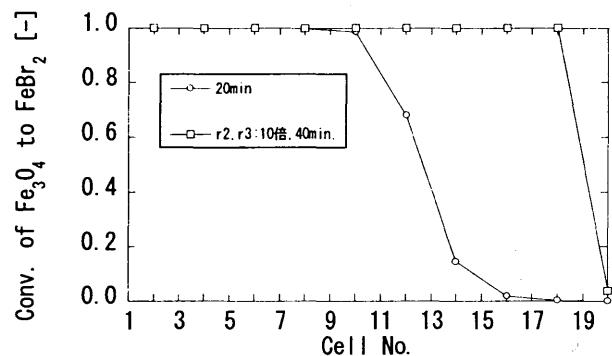


図5 R3内での反応固体濃度分布

3-2. モデルの改良(平衡の考慮)

本モデルは固体充填層反応器での反応を想定しているので、反応器内での反応ガスと生成ガスとの反応平衡を

考慮する必要がある。これまでのモデルでは、計算の簡略化のため、および各反応器を接続しての計算の実行を確認することを優先させたことなどの理由により、平衡を考慮せず、単一球反応における反応速度式をそのまま用いていた。実際に、R2, R3 については平衡転化率が高いために、実際の充填層反応器における実験でも平衡転化率を考慮する必要は無いが、R1 と R4 では、充填層反応における転化率が低くなっている。このことはプロセス実用化に向けての課題の一つになっているため、実際の実験結果により近づけ、計算結果を厳密に評価するために、平衡転化率を考慮するように、モデルの改良を行った。平衡転化率としては、充填層による実験により得られた値を採用し、R1 に対しては 4%、R4 に対しては 10%、という値を用いた。また、同時に、R2, R3 についても使用する反応速度式をその後の反応固体の改良による新しい実験結果にもとづいて更新した。以降は、この改良したモデルを用いて検討を進めた。

3-3. R1 の反応速度の影響

平衡転化率を考慮すると、R1 の反応進行が遅くなるので、まず R1 のみについて、この反応速度をパラメータとして、シミュレーションを行い、反応進行の様子を検討した。R1 の速度式の頻度因子を、1, 10, 200 倍と変化させて、反応挙動を調べた。反応器内の固体の濃度分布の経時変化を図 6~8 に示す。反応速度向上により、反応器内に反応ゾーンが形成されるようになってきており、反応固体の有効利用が促進されることがわかる。図 9 には、反応速度 200 倍とした場合の、R1 からの出口ガス中の水蒸気量、および水蒸気の反応転化率の経時変化を示す。ここに示すように、反応速度 200 倍においては、35 分過ぎで転化率の計算値に多少のばらつきが見られたが、出口水蒸気量、反応転化率ともに 35 分程度まで安定していることがわかる。

次に、反応器入口での反応ガスの温度を変化させた。入口温度上昇は、用いている速度式により、反応速度向上の効果がある。今回は、R1 の入口温度を 973 K から、本反応が吸熱反応であることを考慮し、反応器内の固体生成物の CaBr₂ の融点を超えない、1013 K に上昇させて計算を行った。反応器内の固体の濃度分布の経時変化を図 10 に示す。前述の、速度定数を変化させた結果と比較すると、操作温度を 1013 K まで上昇させることは、速度定数を数倍程度まで向上させることと同様な効果が

あることがわかった。

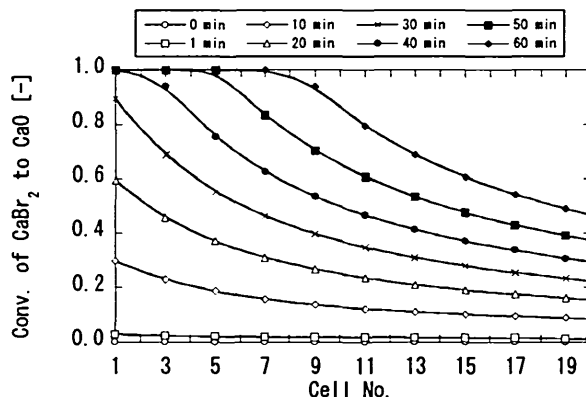


図 6 R1 内反応固体濃度分布 (基準反応速度)

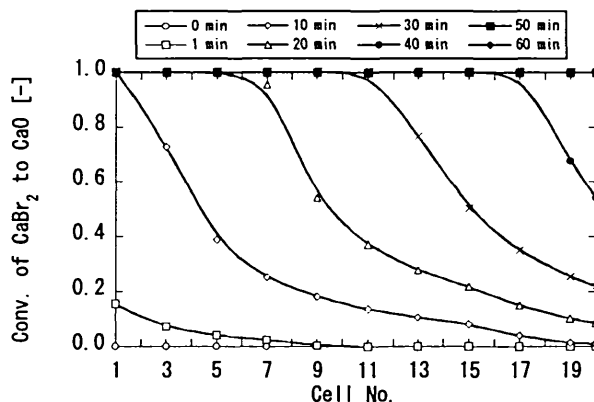


図 7 R1 内反応固体濃度分布 (反応速度 10 倍)

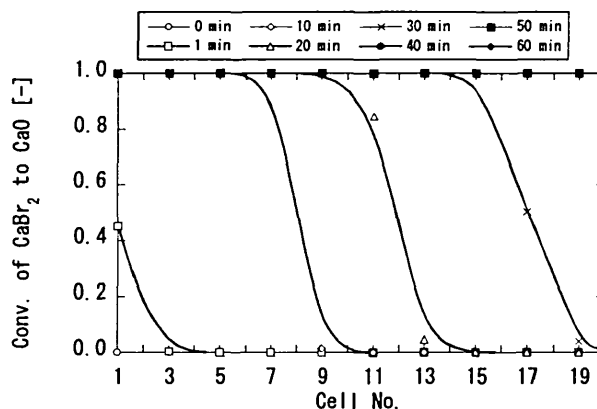


図 8 R1 内反応固体濃度分布 (反応速度 200 倍)

次に、反応器入口での反応ガスの温度を変化させた。入口温度上昇は、用いている速度式により、反応速度向上の効果がある。今回は、R1 の入口温度を 973 K から、本反応が吸熱反応であることを考慮し、反応器内の固体生成物の CaBr₂ の融点を超えない、1013 K に上昇させ

て計算を行った。反応器内の固体の濃度分布の経時変化を図10に示す。前述の、速度定数を変化させた結果と比較すると、操作温度を1013Kまで上昇させることは、速度定数を数倍程度まで向上させることと同様な効果があることがわかった。

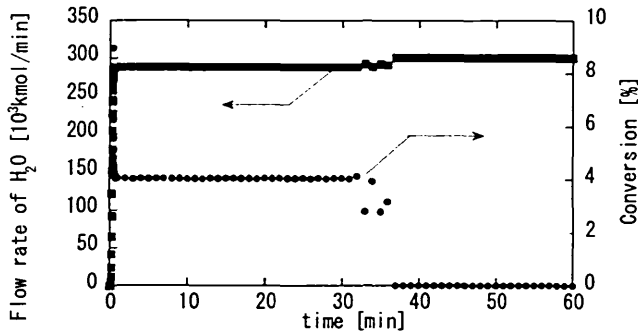


図9 R1 出口水蒸気の経時変化

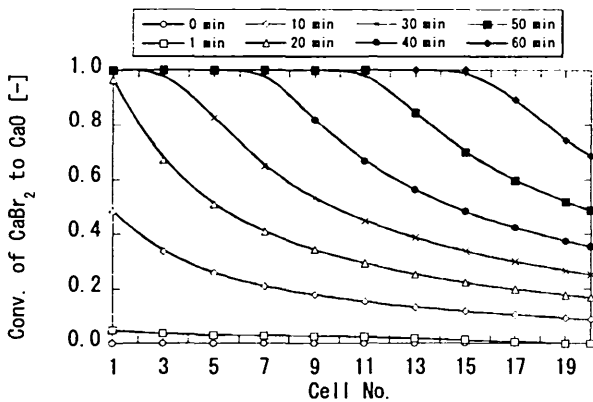


図10 R1内反応固体濃度分布 (反応温度 1013K)

さらに、温度を1013Kに向上させ、同時に速度定数を10倍向上させてシミュレーションを行い、R1の反応器内の反応固体濃度分布を調べた。その結果を、図11に示す。速度定数を10倍とした結果では、基準反応速度と比較し、固体内で反応ゾーンが形成され、固体が有効に使用されていることがわかる。前述のように、温度の上昇により反応速度を数倍程度向上できると見込むと、このケースでは、速度定数の10倍と併せ、973Kにおける基準反応速度と比較し、数10~100倍程度まで反応速度を向上させた効果をもつものと考えられる。前述のように、アルコキッド法の導入で、カルシウム系固体反応物の反応性は、実際に向上しており、操作温度の上昇を

併用すれば、この程度までの反応速度の向上は、それ程非現実的なものではない、と考えられる。

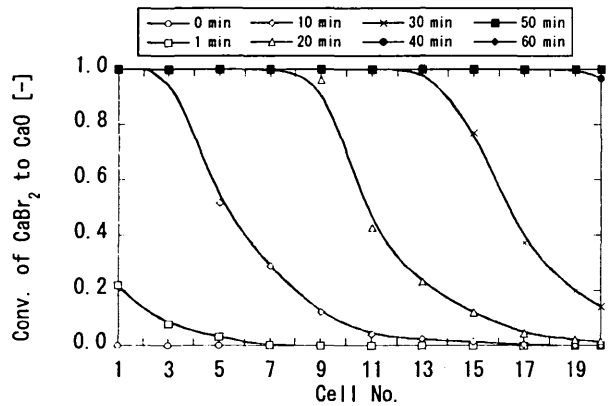


図11 R1内反応固体濃度分布 (反応速度10倍, 反応温度1013K)

3-4. サイクル反応の解析

本シミュレーションモデルを用い、4反応器を連結し、反応ガスの流れる方向を切り替え、閉サイクル操作を行い、2回の繰り返し反応をシミュレーションし、繰り返し反応による反応器内固体反応物の濃度の変化を評価した。なお、前述のように、反応速度を973Kの基準反応速度の200倍に向上させることは、温度上昇も併用すれば、非現実的な値ではないので、本計算ではこの場合について検討した。本操作は1サイクル目順方向のみ15分、後の操作は10分で反応ガス切り替えを行った。図12~15に、R1~R4の4反応器について、サイクルの切り替え時における反応器内固体反応物の濃度分布を示す。各図の縦軸は、1サイクル目の開始時に充填されていた固体反応物の反応成分の割合を示している。また、図中各サイクル戻りとは、各サイクルでガスの流れを切り替え、逆反応を開始した時点を示している。本条件では、反応ガスの流れを切り替えるまでの時間が短く、反応固体の全充填量に対する利用割合が低く、R1の各時点、R3の1, 2サイクル戻り時の分布に多少のずれはあるが、2サイクルにわたる繰り返し操作においては、その他の反応挙動は非常に安定していることがわかった。今後はさらにサイクル数を増やしての検討が必要である。

4. まとめ

熱化学水素製造UT-3プロセスのダイナミックシミュレーションにおいて、以下のような知見を得た。

反応器内固体反応物の有効利用のために、各反応速度のさらなる向上が有効であることがわかり、特に、反応器内での反応平衡を考慮した改良モデルにおいては、R1の反応速度をさらに向上することが、必要であることが明らかになった。

R1の反応速度向上には操作温度の上昇も有効であることがわかった。

4反応器をつなげた閉サイクルシミュレーションを2サイクルにわたって行い、R1およびR3の反応固体の分布が安定していないが、R2とR4については、繰り返し反応操作において、反応固体の分布が安定していることがわかった。

今後は、さらに繰り返し数を増やすとともに、最適操作条件や運転制御法などを検討する必要がある。

謝辞

本研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業の助成を受けて行われた。

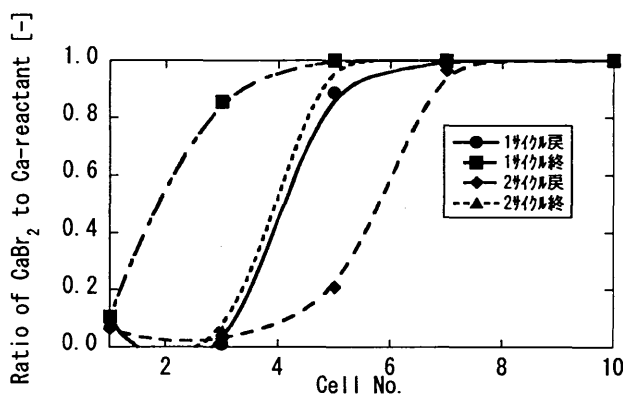


図12 サイクル反応の結果 (R1 固体分布)

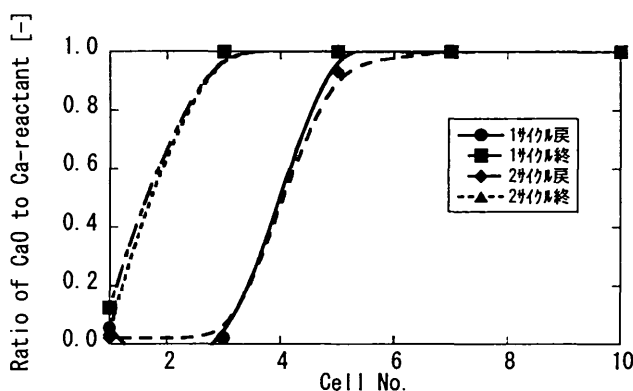


図13 サイクル反応の結果 (R2 固体分布)

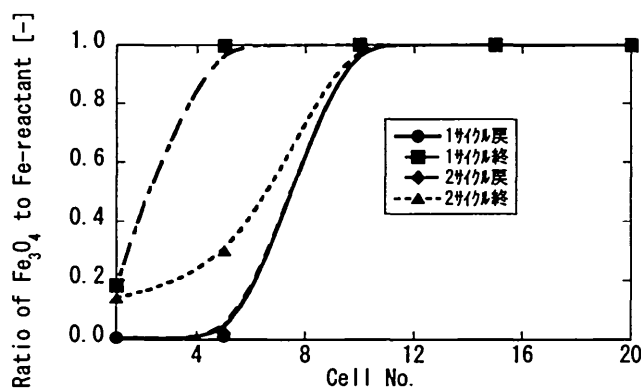


図14 サイクル反応の結果 (R3 固体分布)

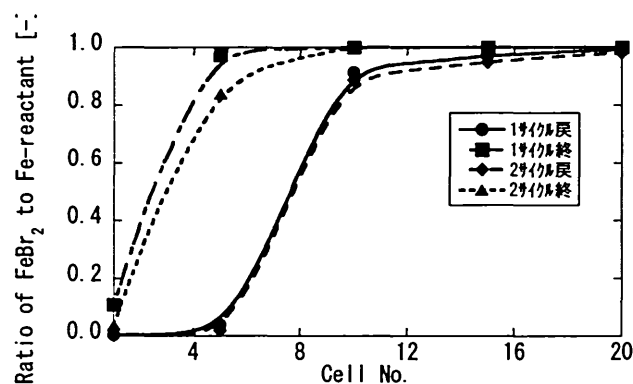


図15 サイクル反応の結果 (R4 固体分布)

参考文献

- (1) H. Kameyama and K. Yoshida, Br-Ca-Fe water-decomposition cycles for hydrogen production, Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf., Zurich, Vol.II, pp.829-850, (1978)
- (2) H. Kameyama, Y. Tomino, T. Sato, R. Amir, A. Orihara, M. Aihara and K. Yoshida, Process simulation of "MASCOT" plant using the UT-3 thermochemical cycle for hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy, Vol.14, No.5, p.323-330, (1989)
- (3) R. Amir, S. Shiizaki, K. Yamamoto T. Kabe and H. Kameyama, Design development of iron solid reactants in the UT-3 water decomposition cycle based on ceramic support materials, Int. J. Hydrogen Energy, Vol.18, No.4, p.283-286, (1993)
- (4) M. Sakurai, A. Tsutsumi and K. Yoshida, Improvement of Ca-pellet reactivity in UT-3 thermochemical hydrogen production cycle, Int. J. Hydrogen Energy, Vol.20, No.4, p.297-301, (1995)