

# 熱化学水素製造 IS プロセスの プロセスシミュレーション

松尾憲吾、桜井誠、亀山秀雄、久保真治<sup>1</sup>

東京農工大学 工学部

〒184-8588 小金井市中町2-24-16

1: 日本原子力研究所

## Process Simulation of Iodine-Sulfur Thermochemical Hydrogen Production Process

Kengo Matsuo, Makoto Sakurai, Hideo Kameyama, Shinji Kubo

Tokyo University of Agriculture and Technology

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

1: Japan Atomic Energy Research Institute

Cycle simulation of the Iodine-Sulfur thermochemical hydrogen production process was conducted for the establishment of the closed cycle continuous operation method. After the confirmation of validity of simulation model for each unit of the IS process, the effect of disturbance for the process on the continuous operation was investigated by changing flow rate of circulating substances. It was found that there were two cases of disturbance. One is that the disturbance amplifies the fluctuation in the process. Another is that the disturbance offsets the fluctuation. The operating condition of the latter case was found to close on the new steady state.

**Keywords:** Hydrogen production, IS process, Process simulation, Thermochemical cycle, Closed cycle

### 1. 緒言

化石燃料の過度な依存による地球規模での環境問題が懸念されている中で、化石燃料の代替となることのできるクリーンエネルギーシステムの二次エネルギー源として、水素エネルギーが注目されつつある。水を原料として水素を製造すれば、原料の水は枯渇することがなく、燃焼させても出てくるのは水で、地球温暖化の原因となる炭酸ガスをいっさい出さないという点からである。また、燃焼により大気汚染の原因となる  $\text{NO}_x, \text{SO}_x$  を発生することがないという点も非常に魅力的である。

水素エネルギーシステムを確立させるためには、水を原料として、化石燃料によらない一次エネルギーから水素を大量に、かつ低いコストで製造する必要がある。水からの水素製造法には、電気分解法、

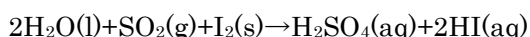
熱化学分解法、直接熱分解法などがある。直接熱分解法では、かなりの高温(3000°C程度)にしないとある程度の反応率が得られず、現実的ではない。現在の技術では水の電気分解が最も確実な方法ではあるが、発電効率に、水素製造の効率が制限されてしまう。

しかし、熱化学分解による水素製造法では、それほど高温ではない熱源(800°C程度)で操作でき、電気を介さないために、発電効率を考えなくてもすむ。また、熱源としては、高温核熱、太陽熱、製鉄排熱等の利用が可能である。熱化学分解水素製造法で現在実験的検討が行われているのは、IS プロセスと UT-3 サイクルの2つのプロセスである。

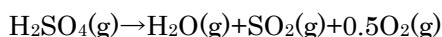
### 2. IS プロセス

IS(Iodine-Sulfur)プロセスとは米国 GA 社によって提案されたヨウ素-硫黄系プロセスの一種である。現在、本プロセスの開発は熱源を高温ガス炉の核熱に想定[1]し、日本原子力研究所によって進められている[2,3,4]。IS プロセスは次の3つ化学反応で構成される。[5,6]

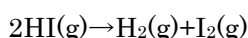
(ブンゼン反応)



(硫酸分解反応)



(HI 分解反応)



上記の 3 つの反応の繰り返しにより、 $\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{H}_2, \text{O}_2$  に分解する。

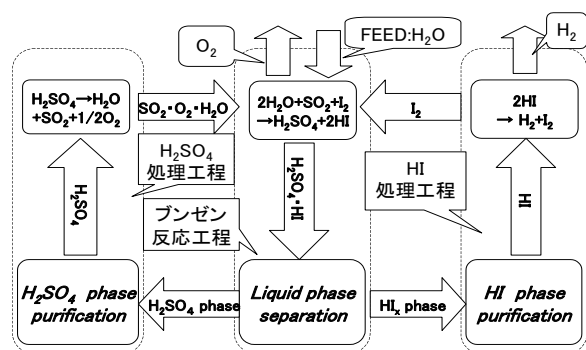


図 1. IS プロセスの工程図

また、IS プロセスの工程図を図 1 に示す。ブンゼン反応工程においては、ブンゼン反応で得られた  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{HI}_x$  の混合溶液は、過剰な  $\text{I}_2$  の共存下で混酸分離器において  $\text{H}_2\text{SO}_4$  相( $\text{H}_2\text{SO}_4$  が主成分の溶液)と  $\text{HI}_x$  相( $\text{HI}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$  溶液)に分離する。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  処理工程では  $\text{H}_2\text{SO}_4$  相中に混入している未分離の  $\text{HI}$ ,  $\text{I}_2$  の除去、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の濃縮が行われた後、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  分解反応により  $\text{O}_2$  と  $\text{SO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  が生成する。 $\text{HI}_x$  処理工程では、 $\text{HI}_x$  相中に混入している未分離の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の除去の後、 $\text{HI}$  は蒸留で過剰  $\text{I}_2$  から分離される。ついで  $\text{HI}$  を気相分解し、 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  を発生する。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  処理工程より循環してきた  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HI}$  処理工程より循環してきた  $\text{I}_2$ 、ならびに、原料水及び循環水がブンゼン反応工程の原料となる。この一連の操作により、

閉サイクルは完結する。

本プロセスの運転において、閉サイクルプロセスであるため、流量・組成の変化が次の工程に影響を及ぼし、さらにその次の工程に影響を及ぼし、最終的にはまた元の工程にその影響が循環していくので、安定な操作を保ち続けるのが困難であることが課題の1つとしてあげられる。この課題の解決のためには、実験によらないプロセスシミュレーションを行い、様々な操作条件について検討を行うことが重要である。そこで、本研究では、IS プロセスについてのプロセスシミュレーションを行った。

### 3. プロセスシミュレーション

将来的にダイナミックシミュレーションによる検討を行う予定であるが、本論文では、予備的検討として、定常状態のモデルを用いてシミュレーションを行った。具体的には、実験的に安定した連続運転が可能な条件を基準条件として[2]、定常シミュレーションが行えることを確認した後、系内の循環物質の流量をブンゼン反応工程の入口において変化させて、サイクル後の循環物質の流量、組成の変化を見た。シミュレータにはダイナミックシミュレータである Object DPS((株)日本科学技術研修所)を使用した。なお、本シミュレーションモデルはダイナミックシミュレーションによる検討を行うことを目的として開発しているシミュレーションモデルであるが、本検討では、閉サイクルプロセスの予備的検討としての定常シミュレーションに用いるため、各機器内のホールドアップは変化しないという条件にモデルを簡略化して用いた。

#### 一循環物質のサイクル内での挙動

本プロセスは、閉サイクルであるため、ブンゼン反応器から入った各成分が、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  処理工程、 $\text{HI}_x$  処理工程の出口に再び出てくる。そしてまた、その各成分の流量がブンゼン反応器入口での条件となる。したがって、プロセス内の循環物質、すなわち、 $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{I}_2$  が変動することにより、プロセス内にどのような影響を及ぼすかを検討することが重要である。そこで、循環物質の流量を基準条件からステップ状に変化させた場合の1サイクル後のそれらの変動の

影響をみた。具体的には、ブンゼン反応器入口の値を入口流量とし、サイクル後の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 処理工程、HI<sub>x</sub> 処理工程の出口での値の和を出口流量とした。また、1 サイクル後の出口流量を 2 サイクル目の入口流量とし、プロセス全体での閉サイクルシミュレーションを行った。この概念を図 2 に示す。

また、本検討における加えた変動に対する影響の評価の考え方を図 3 に示す。この図では、横軸に循環物質の入口流量、縦軸に循環して戻ってきた出口流量と入口流量との比をとっている。すると、安定に動く条件である基準条件ではこの比は 1 となる。入口流量を基準条件よりも増大させた際に、比が 1 よりも大きくなることは、出口流量が入口流量よりも増えているので、基準条件からの変動がさらに増大していることを示し(図中(a)の領域)、入口流量を基準条件よりも減少させた際に、比が 1 よりも小さくなることは、出口流量が入口流量よりも減少していることを示す(図中(b)の領域)。これらの変化の際には、変動が増大することになる。逆に、入口流量を基準条件よりも増大させた際に比が 1 よりも小さくなる場合、及び、入口流量を基準条件よりも減少させた際に比が 1 よりも大きくなる場合には、変動は打ち消される挙動を示す(図中(c),(d)の領域)。プロセスの安定操作という観点からは、変動を打ち消す挙動よりも変動を増大させる挙動の方に注目する必要があると考えられる。

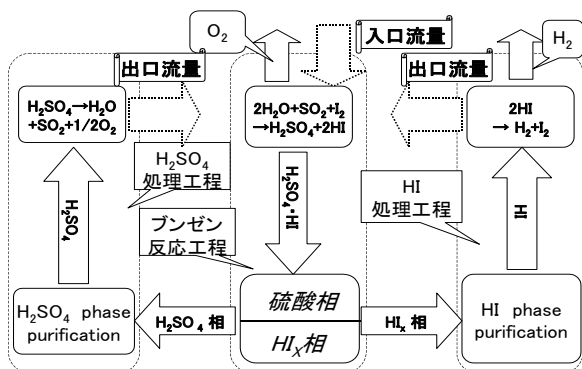


図 2. 閉サイクルシミュレーションの概念図

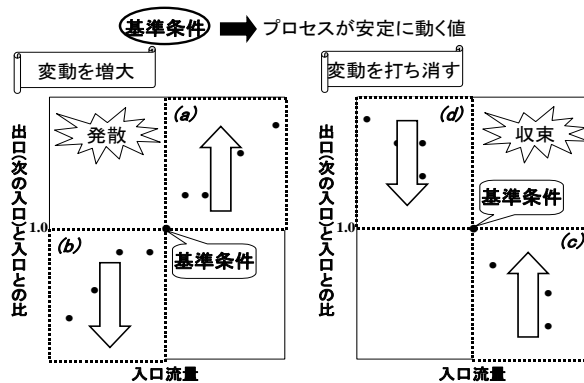


図 3. 循環物質の変動の影響のイメージ図

変動を打ち消す挙動を示した場合、縦軸に出口流量と入口流量との比、横軸にサイクル数をとると、図 4 のようになり、この比はサイクル数が増えるにつれ、1 に収束していくと考えられる。ここで、この比が 1 になるということは、この条件が基準条件の他に新たな定常操作条件となる可能性がある。そこで、ブンゼン反応器入口での循環物質の流量を基準条件から変化させた場合、実際に出口流量がどのような変化の挙動を示すのかを検討した。

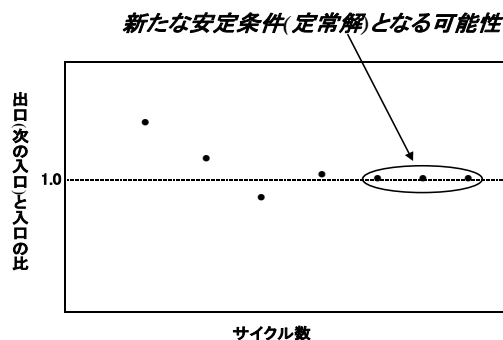


図 4. 循環物質の変動の影響(変動を打ち消す場合)

4. 結果及び考察

ブンゼン反応器入口での SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub> の流量を変動させた場合の 1 サイクル後の変動の様子をそれぞれ、図 5, 6, 7 に示す。なお、いずれの図においても、縦軸に 1 サイクル後の出口流量と入口流量の流量比を、横軸に入口流量をとった。

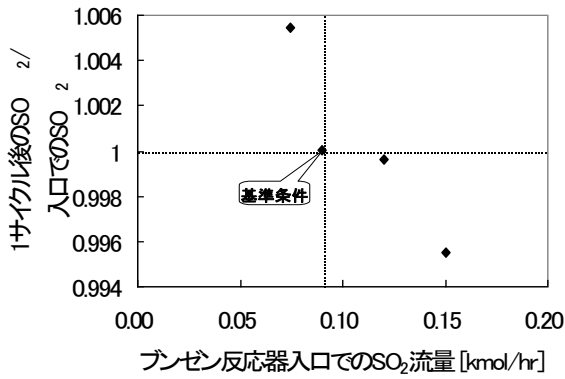


図 5. 循環物質の変動の影響(SO<sub>2</sub>)

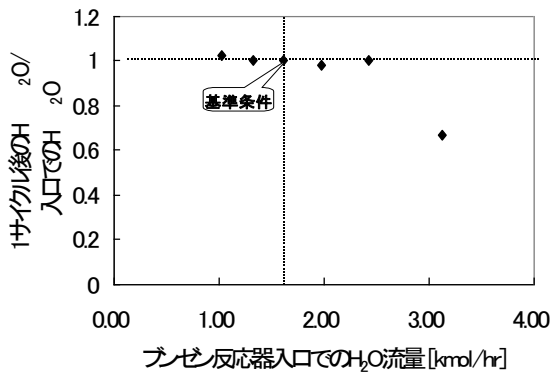


図 6. 循環物質の変動の影響(H<sub>2</sub>O)

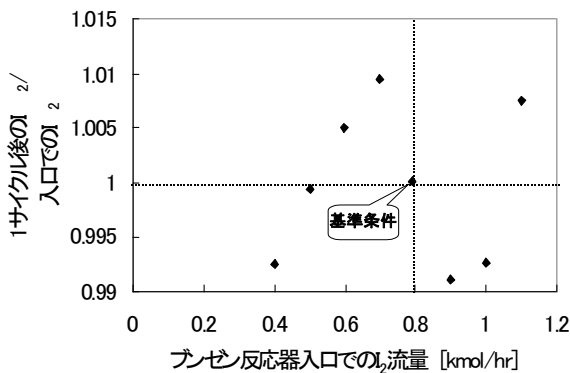


図 7. 循環物質の変動の影響(I<sub>2</sub>)

これらの図と前述の考え方より、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O は基準条件から変動させても変動を打ち消す挙動を示していることがわかる。しかし、I<sub>2</sub> の場合は、基準条件から変動させると、その変動を打ち消す挙動と変動を増大させる挙動の 2 種類の挙動が存在することが

わかった。そこで、I<sub>2</sub> について、基準条件より値を変動させ、数サイクル運転させた場合の影響について検討した。結果を図 8 に示す。

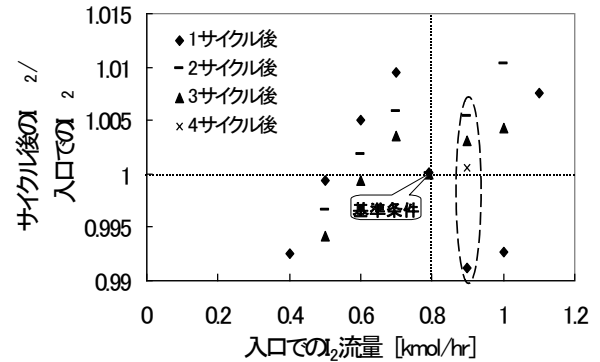


図 8. 循環物質の変動の影響(I<sub>2</sub>)

図 8 より、1 サイクル目において、変動を打ち消す挙動を示す場合は、サイクル数が増加するにつれ、比が 1 に収束する、つまり、安定になる傾向にあることがわかった(図中○で囲んだ条件)。そこで、この傾向にある I<sub>2</sub> = 0.9 kmol/hr の場合のサイクル毎の出口流量と入口流量との比の変化をみた。結果を図 9 に示す。

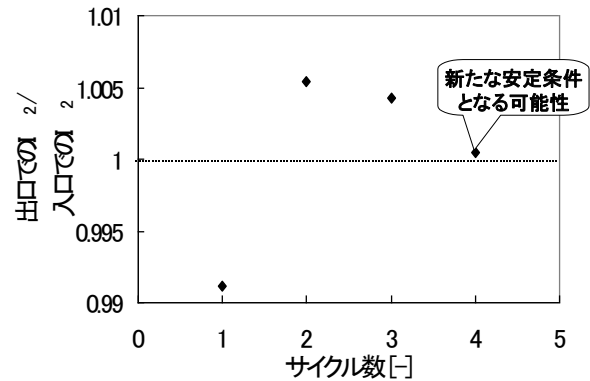


図 9. サイクル毎の出口と入口との比の変化 (I<sub>2</sub>=0.9 kmol/hr)

図 9 より、サイクル数が増すにつれ、比が 1 に近づいていることがわかった。そして、この条件が新たな定常操作条件となる可能性がある。しかし、他の成分の比の値も同じように 1 に近づいていることが必要で、今後他の成分についても同様に検討する必要があると思われる。

また、今後はさらに長いサイクルのシミュレーションを行い、安定性を保ち続けるかどうかの確認や、変動を加えた際の系内各部における流量、組成の変動についての詳細な検討を行うことが必要である。そして、ダイナミックシミュレーションへと検討を拡張し、どの程度の時間で変動の影響が出るかなどの評価をしていくことが重要である。

## 5. 結 言

IS プロセスのサイクルシミュレーションについて、予備的検討として定常状態におけるシミュレーションを行い、以下の知見を得た。ブンゼン反応工程入口において、循環物質の流量を変動させ、サイクル運転の挙動を見ることにより、プロセスの変動には、大きく分けて変動を収束させる場合と変動を増大させる場合の 2 種類が存在することがわかった。 $I_2$  については、変動を増大させる挙動を示す場合があり、他の変動を収束させる挙動を示す  $SO_2, H_2O$  に比べて、流量の制御の必要性が大きいことがわかった。また、変動が収束する挙動を示す場合には、その収束した点が新たな定常操作条件となる可能性が見出された。

## 参考文献

- [1] 大橋弘史・稲垣嘉之・林 光二・武田哲明・西原哲夫・稲葉良知；第 68 回化工年会 E309 高温ガス炉に接続する水素製造システムの炉外試験計画(原研)
- [2] 野村幹弘・池野谷和彦・久保真治・笠原清司・小貫薫；第 68 回化工年会 E306 熱化学水素製造法 IS プロセスのブンゼン反応へのメンブレンリアクターの適用(原研)
- [3] 笠原清司・野村幹弘・小貫薫；第 68 回化工年会 E307 熱化学水素製造法 IS プロセスの熱効率に対する操作条件の感度解析(原研)
- [4] 久保真治・東 俊一・中島隼人・真崎知郎・小貫薫・清水三郎；第 68 回化工年会 E308 熱化学水素製造法 IS プロセスによる水素製造試験(原研)
- [5] 日本原子力研究所;JAERI-Review 2001-006  
水素エネルギー研究の現状と高温ガス炉水素製

造システムの将来展望

- [6] 中島隼人・池野谷和彦・小貫薫・清水三郎  
化学工学論文 24 巻第 2 号 p.352~355 (1998)