

# 熱化学水素製造法 IS プロセスの パラメータ最適化検討

笠原清司<sup>1)</sup>・小貫薫<sup>1)</sup>・野村幹弘<sup>2)</sup>・中尾真一<sup>2)</sup>

1) 日本原子力研究所 大洗研究所 核熱利用研究部  
311-1394 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀 3607

2) 東京大学工学部化学システム工学科  
133-8676 東京都文京区本郷 7-3-1

## Sensitivity Studies of Parameters for the Thermochemical Water Splitting IS Process

Seiji KASAHARA<sup>1)</sup>, Kaoru ONUKI<sup>1)</sup>, Mikihiro NOMURA<sup>2)</sup> and Shin-ichi NAKAO<sup>2)</sup>

1) Department of Advanced Nuclear Heat Technology, Oarai Research Establishment,  
Japan Atomic Energy Research Institute

Niibori 3607, Narita-cho, Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki 311-1394

2) Department of Chemical System Engineering, Faculty of Engineering,  
University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Sensitivity analysis of operation parameters on thermal efficiency to produce hydrogen, on flow rate and on exchanged heat in the thermochemical water splitting IS process was conducted. HI compositions before and after the electro-electrodialysis (EED) cell, properties of the cation exchange membrane (CEM) in the EED cell, pressure in the HI distillation column and HI decomposition rate at the hydrogen permselective membrane reactor were considered as operation parameters. Vapor-liquid equilibrium data of the pseudo-azeotropic mixture of HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> at the HI distillation column was also discussed. HI compositions before and after the EED cell had great effects on thermal efficiency, flow rate and exchanged heat. The flow rate in the HI concentration/separation part was much influenced by those operation parameters. HI composition in the HI concentration/separation part was important for process design, and the composition should be optimized for effective operation. The influences of operation parameters on flow rate and exchanged heat were correlated. The pseudo-azeotropic composition of HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> mixture was an important data. Accuracy of the data should be within around 2 % to design the flow rate within 10 % of error.

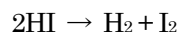
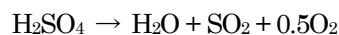
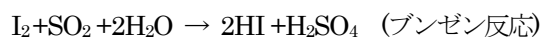
**Key words:** Hydrogen production, Thermochemical water splitting, IS process, Operation parameters, Sensitivity analysis

### 1. 緒言

化学反応の組み合わせによって水素を得る熱化学水素製造法は、水素源として水を、エネルギー源として原子力や自然エネルギーといった非化石エネルギーを用いる

事によって CO<sub>2</sub>フリーの水素製造が可能である。熱化学法として数百種のプロセスが考案されたが、現在研究が行われているのは主に、鉄、カルシウム、臭素のサイクル反応である UT-3(University of Tokyo-3)プロセス[1]と、以下の式で示される IS(Iodine-Sulfur)プロセス(またはSI

プロセス)の2つである。



IS プロセスは General Atomics によって提案されたプロセスであり[2]、現在では日本原子力研究所(原研)[3]などで研究が続けられている。最近、原研でプロセスプラントの水素製造量  $35 \text{ NL} \cdot \text{h}^{-1}$  での 6.5 時間連続運転が報告された[4]。

IS プロセスの設計においては熱物質収支の評価が不可欠であり、プロセスの高効率化のための操作パラメータ解析が行われている[5,6]。これらの解析によって、操作パラメータを最適化することで、56.8 %の水素製造熱効率が得られることが示された。HI 処理工程においては HI 濃縮/分離操作が熱効率に対して大きい影響を及ぼす事が明らかになった。また、プロセス内熱交換温度差が 0 K から 10 K になったときに熱効率の最適値は 5.7 % 低下した。しかし、これらの解析では、操作パラメータ同士の定量的な比較は行われていない。また、プロセス内の機器サイズ設計に必要な物質流量、熱交換量に関する操作パラメータの感度解析についての体系的な評価はなされていない。本研究では、IS プロセスの水素製造熱効率、物質流量、熱交換量に関する操作パラメータ等の感度解析を行った。操作パラメータの影響の大きさの順序を示し、プロセス設計に要求される操作パラメータ等の精度を示唆した。

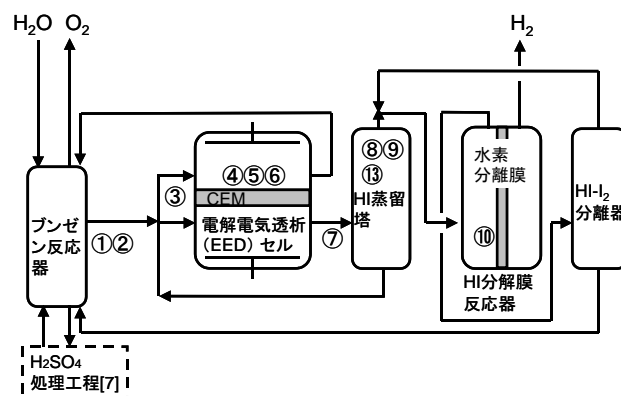


図1. ブンゼン反応工程と HI 処理工程のフローシート

## 2. 計算

ブンゼン反応工程と HI 処理工程の  $H_2$  生成量  $1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$  当たりの熱物質収支を計算し、操作パラメータ等の感度解析を行った。ブンゼン反応工程と HI 処理工程のフローシートを図1に示す。 $H_2SO_4$  処理工程については4重効用管による  $H_2SO_4$  濃縮と  $H_2SO_4$  の熱分解を行った時の熱物質収支計算のフローシート[7]を用いた。解析した操作パラメータ等を表1に示し、フローシート内でそのパラメータ等に関連する箇所を図1に丸数字で示す。基準値の欄で示した数値が感度解析における基準となる。

ブンゼン反応の生成溶液は  $H_2SO_4$  水溶液と  $HI \cdot H_2O \cdot I_2$  混合溶液の2相に分離され、前者は  $H_2SO_4$  処理工程に、後者は HI 処理工程に導入される。HI 処理工程ではまず、

表1. 感度解析を行った操作パラメータ等

	パラメータ等	記号	基準値	単位	番号
EEDセル前	HI濃縮前溶液中HI分率	$x_{inlet\_HI}$	9.9	mol%	①
	HI濃縮前溶液中 $I_2$ 分率	$x_{inlet\_I_2}$	37.6	mol%	②
EEDセル	EEDセルアノード側に対するカソード側入口流量比	$R_{EED}$	1.0	-	③
	CEMの見かけのプロトン輸率	$t_+$	0.80	-	④
	CEMの見かけの電気浸透係数	$\beta$	1.20	-	⑤
	EEDセルの過電圧	$\Delta V_{EED}$	0.200	V	⑥
	EEDセルによるHI濃縮濃度	$m_{EED}$	13.50	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	⑦
HI蒸留塔	HI蒸留塔内圧	$P_{distl.}$	20.3	$\times 10^5 \text{ Pa}$	⑧
	HI蒸留塔還流比	$R_{distl.}$	0.5	-	⑨
HI分解反応器	HIワンパス分解率	$r_{DEC.}$	50	%	⑩
プロセス全体	プロセス内熱交換温度差	$\Delta T_{exc.}$	10.0	K	⑪
	排熱からの電力回収率	$\eta_{rec.}$	0.0	%	⑫
物性	HI- $H_2O$ - $I_2$ 擬共沸混合物中HI分率	$x_{az\_HI}$	11.2	mol%	⑬

電解電気透析(EED, electro-electrodialysis)セルによって溶液中のHIが濃縮される。低HI濃度溶液の蒸留では塔頂から得られるのはHI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>擬共沸組成の蒸気だが、溶液中のHIを擬共沸組成を超える濃度にまで濃縮することで、蒸留によってHIを分離することが可能となる。EEDセルの電圧についてはHI濃縮に必要な電圧に一定値の過電圧を加えたものとして評価した。電流はHI濃縮の際にEEDセル内カチオン交換膜(CEM, cation exchange membrane)を透過したHI物質から算出した。EEDセルによってHIが濃縮された溶液はHI蒸留塔に導入される。蒸留塔では塔頂から純HI蒸気が、塔底からはHI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>擬共沸溶液が取り出されるとみなした。塔頂からの純HI蒸気はHI分解膜反応器に導入される。膜反応器で生成したH<sub>2</sub>の全てが水素分離膜を透過して生成物として取り出されるとみなした。プロセス内熱交換は熱交換されるフロー間の温度差が一定値となるように定めた。プロセスからの313 K以上の排熱のうち一定割合をEEDセルで消費される電力として回収したとみなした。

操作パラメータ等の評価対象として水素製造熱効率、HI蒸留塔直前の物質流量、HI蒸留塔直前フローとHI蒸留塔底戻りフロー間の交換熱量を算出した。プロセス熱効率は、水素の燃焼熱(285.8 kJ・mol<sup>-1</sup>)に対する、正味の所要熱量と所要電力の発電に必要な熱量の和の比として導いた。発電効率は40%とした。

詳細な計算方法は文献[5]に示してある。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 水素製造熱効率

水素製造熱効率に対する操作パラメータ等の感度解析を表2に示す。基準値の欄に示した操作パラメータ等を用いた場合の熱効率は34.3%であった。この熱効率を基準に、熱効率がこの値から1%大きくなった場合と1%小さくなった場合のパラメータ等の変化を示した。また、パラメータ等が基準値から相対的にどの程度変化すると熱効率が1%小さくなるかを示した。示した順序はこの値の絶対値の小さい順であり、上にある方が熱効率に対する感度が大きいことを示す。

HI処理工程入口での溶液中HIモル分率(①  $x_{inlet, HI}$ )が熱効率に対して最も大きい影響を与え、値が相対的に4.0%減少したとき熱効率が1%低下した。それに次ぐのがHI濃縮操作のパラメータであり、HI蒸留操作や分解

操作のパラメータの影響は小さかった。HI濃縮/分離操作部分を循環する物質流量は評価基準となる場合でH<sub>2</sub>生成量1 mol・s<sup>-1</sup>当たり53.9 mol・s<sup>-1</sup>と、HI分解操作部分の4.0 mol・s<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>処理工程での5 mol・s<sup>-1</sup>オーダーと比較して約10倍だった。そのため、HI濃縮操作の入口でもあるHI処理工程の入口やHI濃縮操作の操作パラメータの変動はプロセスに大きく影響した。HI処理工程入口の組成については、HIモル分率(①  $x_{inlet, HI}$ )の方がI<sub>2</sub>モル分率(②  $x_{inlet, I_2}$ )よりも熱効率への影響が大きかった。HI濃縮操作におけるHI濃度変化がEEDセルの電流変化に直結するためである。HI濃縮操作のパラメータについてはHI濃縮濃度(⑦  $m_{EED}$ )の影響が最大で、このパラメータが相対的に5.0%増加したとき熱効率が1%減少した。また、熱効率の誤差範囲を1%に収めるためには、HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>擬共沸溶液のHIモル分率(⑬  $x_{az, HI}$ )の相対誤差は4.5%に抑える必要がある。

#### 3.2 HI蒸留塔直前の物質流量

HI蒸留塔直前物質流量に対する操作パラメータ等の感度解析結果を表3に示す。パラメータ等の基準値における計算では物質流量はH<sub>2</sub>生成量1 mol・s<sup>-1</sup>当たり53.9 mol・s<sup>-1</sup>となった。このときの物質流量から10%大きくなった場合と10%小さくなった場合のパラメータ等を示した。流量の10%低下を引き起こすようなパラメータ等の相対変化を小さい順に示した。

物質流量に対する影響の大きさはHI処理工程入口の濃度とEEDセルのパラメータが同程度で、それよりもHI蒸留操作のパラメータの影響は弱く、分解操作のパラメータの影響はわずかだった。EEDセルによるHI濃縮濃度(⑦  $m_{EED}$ )の感度が最も大きく、このパラメータの1.5%の差異によって流量が10%変動した。HI処理工程入口の組成については、水素製造熱効率の場合とは逆にI<sub>2</sub>モル分率(②  $x_{inlet, I_2}$ )の方がHIモル分率(①  $x_{inlet, HI}$ )よりも影響が大きかった。HIよりもI<sub>2</sub>の方が物質流量の絶対値が大きいので、組成の相対的変動が小さくても物質流量への影響は大きいといえる。HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>混合溶液の擬共沸組成データに精度が必要なのは熱効率評価の場合と同様で、HI濃度(⑬  $x_{az, HI}$ )の2.7%の誤差によって流量は10%変動した。

#### 3.3 HI蒸留塔直前フローとHI蒸留塔戻りフロー間の交換熱量

HI蒸留塔直前での熱交換における交換熱量に対する操

作パラメータ等の感度解析の結果を表 4 に示す。基準値の欄に示したパラメータ等の場合の交換熱量は生成水素1

mol・s<sup>-1</sup> 当たり 398.2 kJ・s<sup>-1</sup> であった。交換熱量が基準値から 10%大きくなった場合と 10%小さくなった場合の

表 2. 水素製造熱効率に対する操作パラメータ等の感度解析

パラメータ等	番号	パラメータ等の値			単位	熱効率1%低下をもたらすパラメータ等の相対変化 (%)
		基準値	熱効率 1%増加時	熱効率 1%減少時		
$x_{inlet\_HI}$	①	9.9	10.2	9.5	mol%	-4.0
$x_{az\_HI}$	⑬	11.2	-*	11.7	mol%	4.5
$m_{EED}$	⑦	13.50	-*	14.17, 11.58**	mol・kg <sup>-1</sup>	5.0, -14.2**
$t_+$	④	0.80	0.85	0.75	-	-6.3
$x_{inlet\_I2}$	②	37.6	40.0	34.6	mol%	-8.0
$\Delta V_{EED}$	⑥	0.200	0.171	0.231	V	15.5
$\beta$	⑤	1.20	0.98	1.40	-	16.7
$R_{EED}$	③	1.00	0.77	1.22	-	22.0

\*熱効率の極大値は基準値からの変動幅1%以内

\*\*熱効率に極大値が存在するため熱効率が基準値より1%小さくなるパラメータの値が2個存在。

表 3. HI 蒸留塔直前物質流量に対する操作パラメータ等の感度解析

パラメータ等	番号	パラメータ等の値			単位	物質流量10%低下をもたらすパラメータ等の相対変化 (%)
		基準値	物質流量 10%増加時	物質流量 10%減少時		
$m_{EED}$	⑦	13.50	13.27	13.70	mol・kg <sup>-1</sup>	1.5
$x_{az\_HI}$	⑬	11.2	11.3	10.9	mol%	-2.7
$x_{inlet\_I2}$	②	37.6	39.8	35.3	mol%	-6.1
$t_+$	④	0.80	1.01	0.69	-	-13.8
$x_{inlet\_HI}$	①	9.9	11.3	8.4	mol%	-15.2
$\beta$	⑤	1.20	0.85	1.45	-	20.8
$P_{distl.}$	⑧	20.3	15.4	26.9	× 10 <sup>5</sup> Pa	32.5
$R_{EED}$	③	1.00	0.50	1.44	-	44.0

表 4. HI 蒸留塔直前フローと HI 蒸留塔戻りフロー間の交換熱量に対する操作パラメータ等の感度解析

パラメータ等	番号	パラメータ等の値			単位	交換熱量10%低下をもたらすパラメータ等の相対変化 (%)
		基準値	交換熱量 10%増加時	交換熱量 10%減少時		
$x_{az\_HI}$	⑬	11.2	11.3	11.0	mol%	-1.8
$m_{EED}$	⑦	13.50	13.32	13.76	mol・kg <sup>-1</sup>	1.9
$x_{inlet\_I2}$	②	37.6	39.2	35.9	mol%	-4.5
$t_+$	④	0.80	0.91	0.73	-	-8.8
$x_{inlet\_HI}$	①	9.9	10.8	9.0	mol%	-9.1
$\beta$	⑤	1.20	0.99	1.37	-	14.2
$R_{EED}$	③	1.00	0.80	1.21	-	21.0
$P_{distl.}$	⑧	20.3	-*	13.9	× 10 <sup>5</sup> Pa	-31.5

\*交換熱量の極大値は基準値からの変動幅10%以内

パラメータ等の値と、交換熱量の10%低下をもたらすようなパラメータ等の相対変化量を示した。

交換熱量に対する影響が大きいパラメータ等の順序は表3の物質流量の場合とほぼ同じであった。パラメータの中で最も感度が大きかったのも、物質流量の場合と同じEEDセルによるHI濃縮濃度(⑦  $m_{EED}$ )であり、相対的に1.9%増加したときに交換熱量が10%減少した。HI蒸留塔での擬共沸組成(⑬  $x_{az\_HI}$ )におけるHI組成の1.8%の誤差によって交換熱量に10%の変動を生じうる。擬共沸組成の正確なデータは交換熱量の決定のためには特に重要である事が示唆される。

パラメータ等の物質流量と交換熱量への影響の相関を図2に示す。横軸が表3の右端の欄に示される物質流量の10%の低下をもたらすパラメータ等の変化量で、縦軸が表4の右端の欄にある交換熱量10%の低下をもたらすパラメータ等の変化量である。左下にプロットされているものが感度が高いパラメータである。感度の高いパラメータ等について、物質流量への影響と交換熱量への影響には線形の相関があった。この相関は、プロセス内の同じ箇所でも物質流量と交換熱量を計算しており、熱交換量は主に熱交換されるフローの物質流量によって決まる事が原因であった。また、一般に交換熱量の方がパラメータに対する感度が高く、プロセス設計時にはより慎重な扱いが要求される。

#### 4. 結言

パラメータの中では、HI濃縮前溶液中HI、I<sub>2</sub>分率とEEDセルによるHI濃縮濃度が、水素製造熱効率、HI蒸留塔直前の物質流量、HI蒸留塔直前フローとHI蒸留塔戻りフロー間の交換熱量のいずれに対しても影響は顕著であった。これらのパラメータについては、6%以下の相対変化によって、熱効率は1%以上、物質流量や交換熱量は10%以上変動した。HI処理系等入口でのHI、I<sub>2</sub>組成については、プロセスの評価基準によっていずれの精度を優先すべきかが違った。HI濃縮過程のパラメータではHI濃縮濃度を最優先で決定すべきである。HI蒸留操作や分解操作におけるパラメータの影響はHI処理工程入口とHI濃縮過程のパラメータよりは小さかった。最も感度の大きいHI蒸留塔内圧でも、値が30%以上変動しないと物質流量、交換熱量は10%変化しなかった。パラメータ等の変動に対する物質流量と熱量変化の変化

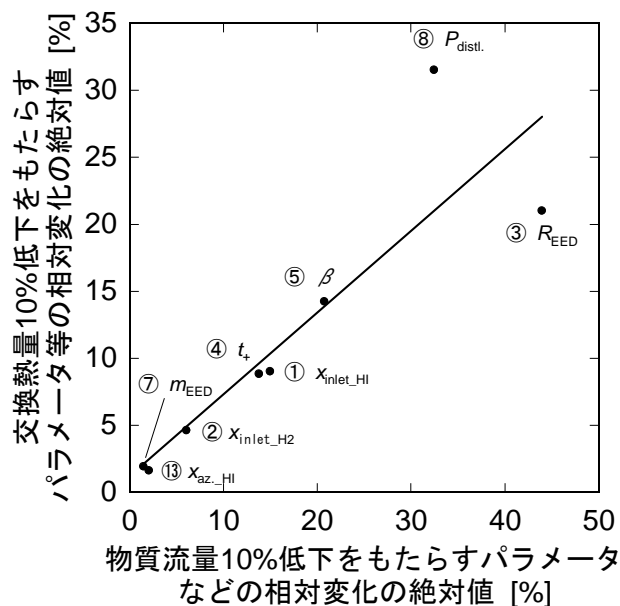


図2. パラメータ等の物質流量と交換熱量への影響の相関

には線形の相関があり、より感度の大きい交換熱量の取り扱いには注意を要する。HI蒸留塔におけるHI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>擬共沸混合物中HI分率はいずれの評価基準においても重要であり、データの精度が最も要求される交換熱量については2%以下の精度が必要であった。

#### 参考文献

1. H. Kameyama and K. Yoshida; Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf., Zurich, Switzerland, 2, 829-850, 1979
2. J. L. Russell, Jr., K. H. McCorkle, J. H. Norman, J. T. Porter II, T. S. Roemer, J. R. Schuster, and R. S. Sharp; Proc. 1st World Hydrogen Energy Conf., Miami Beach, U. S. A., 1A105-1A124, 1976
3. K. Onuki, M. Nomura, H. Nakajima, S. Kubo, S. Kasahara, S. Higashi, S. Ishiyama, N. Akino and S. Shimizu; Proc. AIChE Spring National Meeting, 153d, New Orleans, Louisiana, U. S. A., 2003
3. 日本原子力研究所ホームページ  
<http://www.iaeri.go.jp/jpn/open/press/2003/030821/index.html>
5. S. Kasahara, G.-J. Hwang, H. Nakajima, H.-S. Choi, K. Onuki and M. Nomura; J. Chem. Eng. Jpn., 36(7), 887-899, 2003
6. S. Kasahara, S. Kubo, K. Onuki and M. Nomura; Int. J. Hydrogen Energy, 29 (2004) 579-587
7. K. F. Knoche, H. Schepers and K. Hesselmann; Proc. 5th World Hydrogen Energy Conf., Toronto, Canada, 487-502, 1984