水素製造システム（第7回）

熱化学水素製造

松本

KYUSHU
UNIVERSITY

本日の講義の目的

- 水の熱分解
- 熱化学水素製造の考え方
- エネルギー効率
- 実際の熱化学水素製造プロセス
  - UT-3
  - IS

本スライドには以下の資料を参考にした:

吉田、「エクセルギー工学－理論と実際」

原子力辞典「ATOMICA」http://www.rist.or.jp/atomica/index.html

再生可能エネルギーを利用した水素製造

（第1回スライドから再掲）

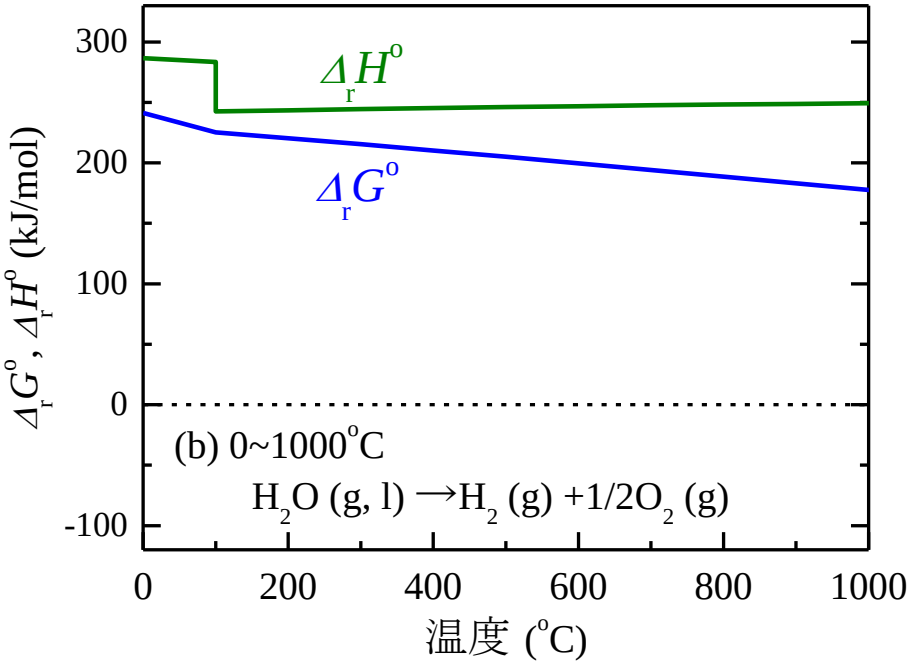
- バイオマス
  - ✓ 木質バイオマス→炭化水素改質
  - ✓ 下水汚泥→消化ガス→改質

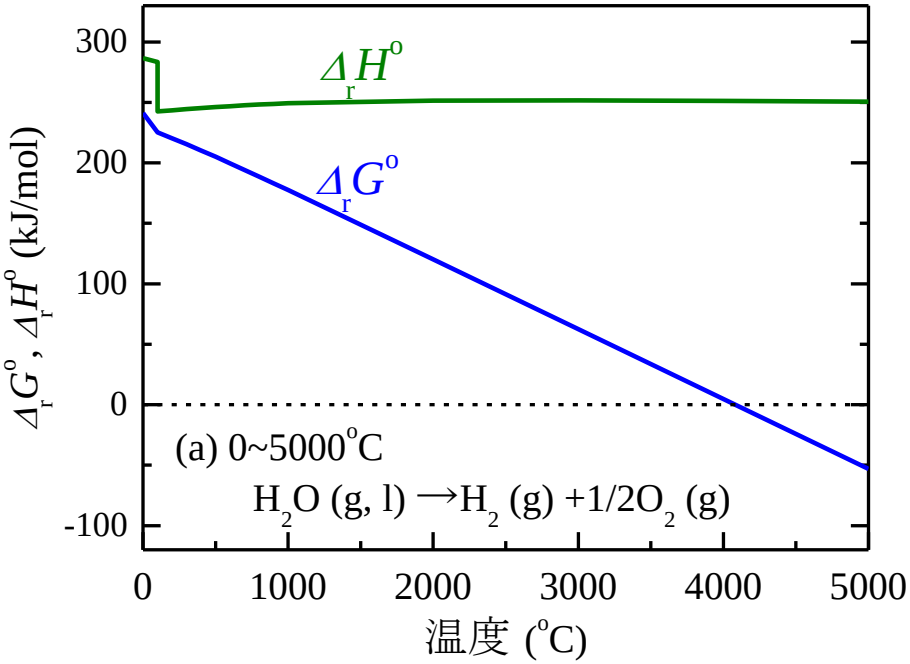
水の分解反応

- 熱化学水素
  - ✓ ISサイクル：ヨウ化水素、硫酸分解を利用した化学サイクルにより900℃程度の熱から水素を製造することができる。例＞日本原子力機構：高温ガス炉
- 光触媒（水分解）
  - ✓ 本多藤島効果。現在性能として変換効率2%。
- 水／水蒸気電解
  - ✓ アルカリ水電解、高分子電解質水電解、高温水蒸気電解
  - ✓ 電気から水素を作る手法

CO_2（GHG）排出抑制の観点から、上記の水素製造法の技術的な発展が重要。

水の熱分解反応

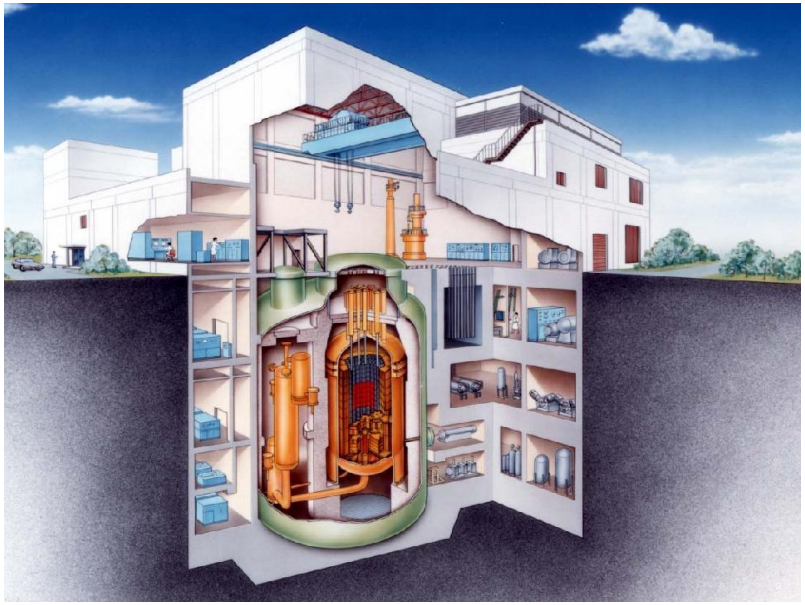




$H_2O \rightarrow H_2 + 0.5O_2$

- 4100℃では、自発的に進行。
- 4100℃では、生じた水素と酸素を分離するすべがない。

600℃-1000℃の熱



太陽熱を利用した水素製造
http://www.jfcc.or.jp/25_press/r14_8_2.html
・蓄熱を含め、600-650℃の熱を想定

高温ガス炉
http://httr.jaea.go.jp/C/sozai/tateya1.jpg
・950℃程度の熱を想定

熱化学水素製造の考え方

$H_2O \rightarrow H_2 + 0.5O_2$ (1)

(1)→(2)+(3)に分割。例えば、

$$\begin{cases} H_2O + X \rightarrow H_2 + XO & (2) \\ XO \rightarrow X + O_2 & (3) \end{cases}$$

あるいは、

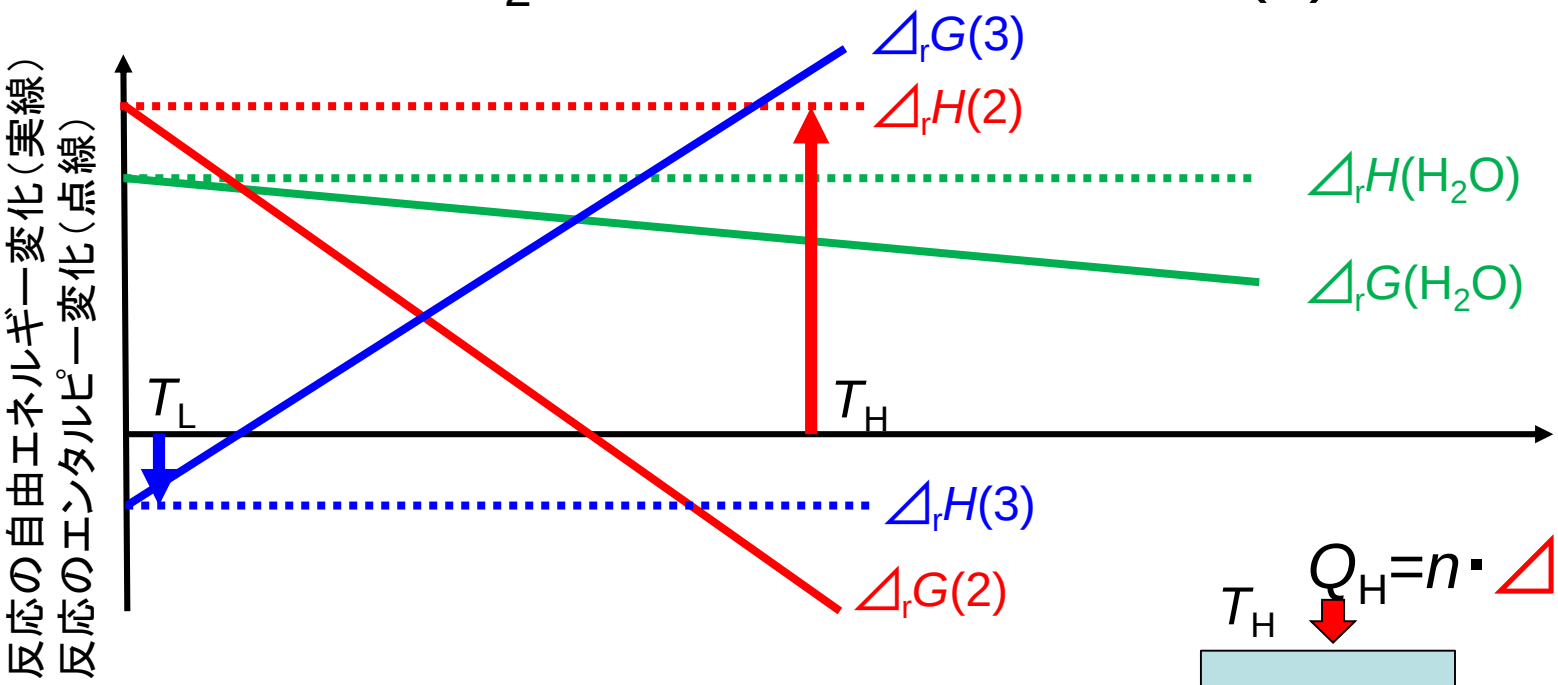
$$\begin{cases} H_2O + X \rightarrow H_2X + O_2 & (2)' \\ H_2X \rightarrow X + H_2 & (3)' \end{cases}$$

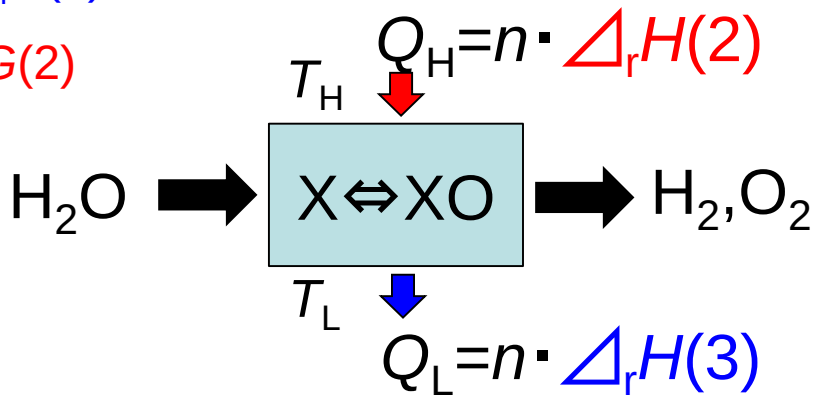
Xを「循環物質」という。

(2)および(3)が、望ましい条件（温度、圧力、ほか）において進行しうることが必要。

熱化学水素製造の考え方

$$\begin{cases} H_2O + X \rightarrow H_2 + XO & (2) \\ XO \rightarrow X + O_2 & (3) \end{cases}$$





※以下の関係は成り立っているはず。

$\Delta_r H(H_2O) = \Delta_r H(2) + \Delta_r H(3)$

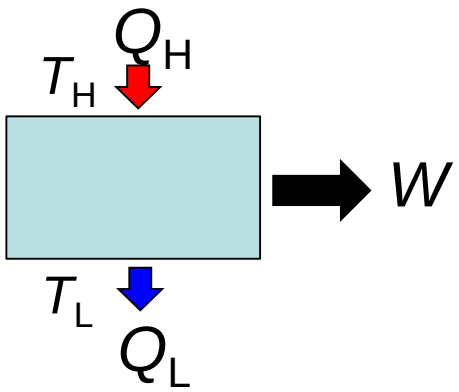
$\Delta_r G(H_2O) = \Delta_r G(2) + \Delta_r G(3)$

引用元：吉田、「エクセルギー工学－理論と実際」

エネルギー効率・水電解

カルノー効率

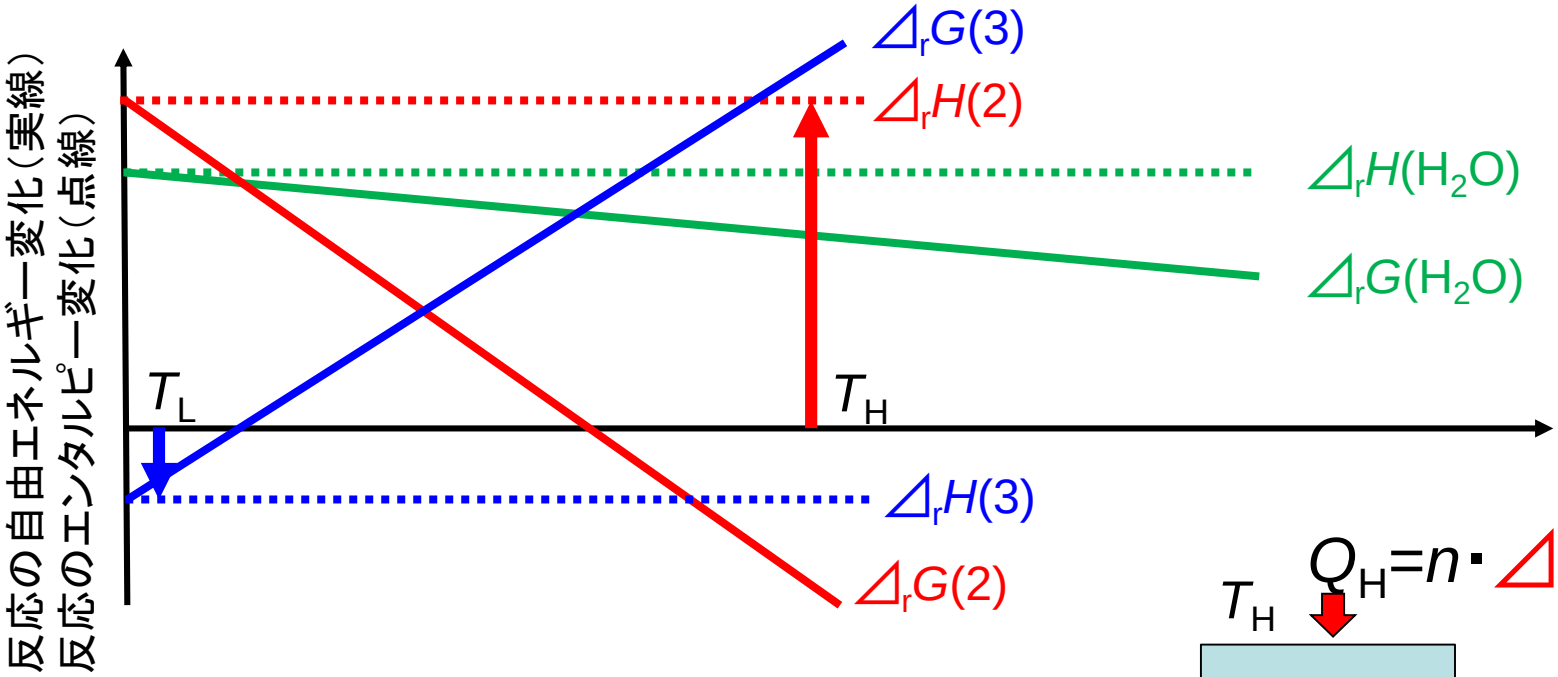
$$\eta_{\mathrm{th}} = \frac{W}{Q_{\mathrm{H}}} = \frac{Q_{\mathrm{H}} - Q_{\mathrm{L}}}{Q_{\mathrm{L}}} = \frac{T_{\mathrm{H}} - T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{L}}}$$

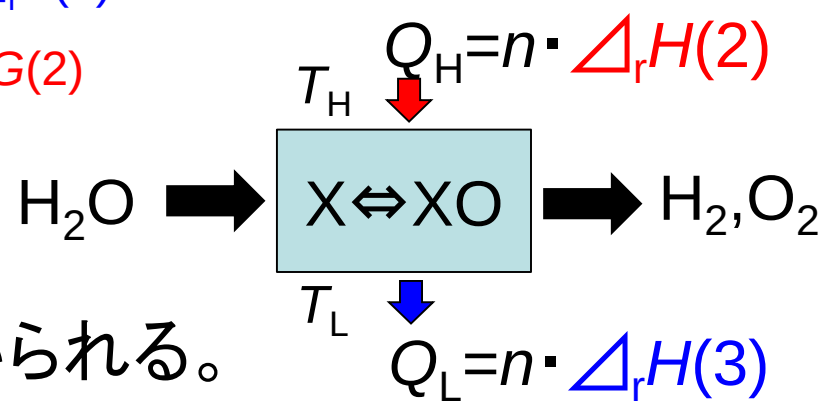


温度T_Hの熱Q_H用いて発電し、電気分解により水素を製造した時に、最大で、何molの水素を作ることができるか？

本日の小テスト

エネルギー効率・熱化学水素

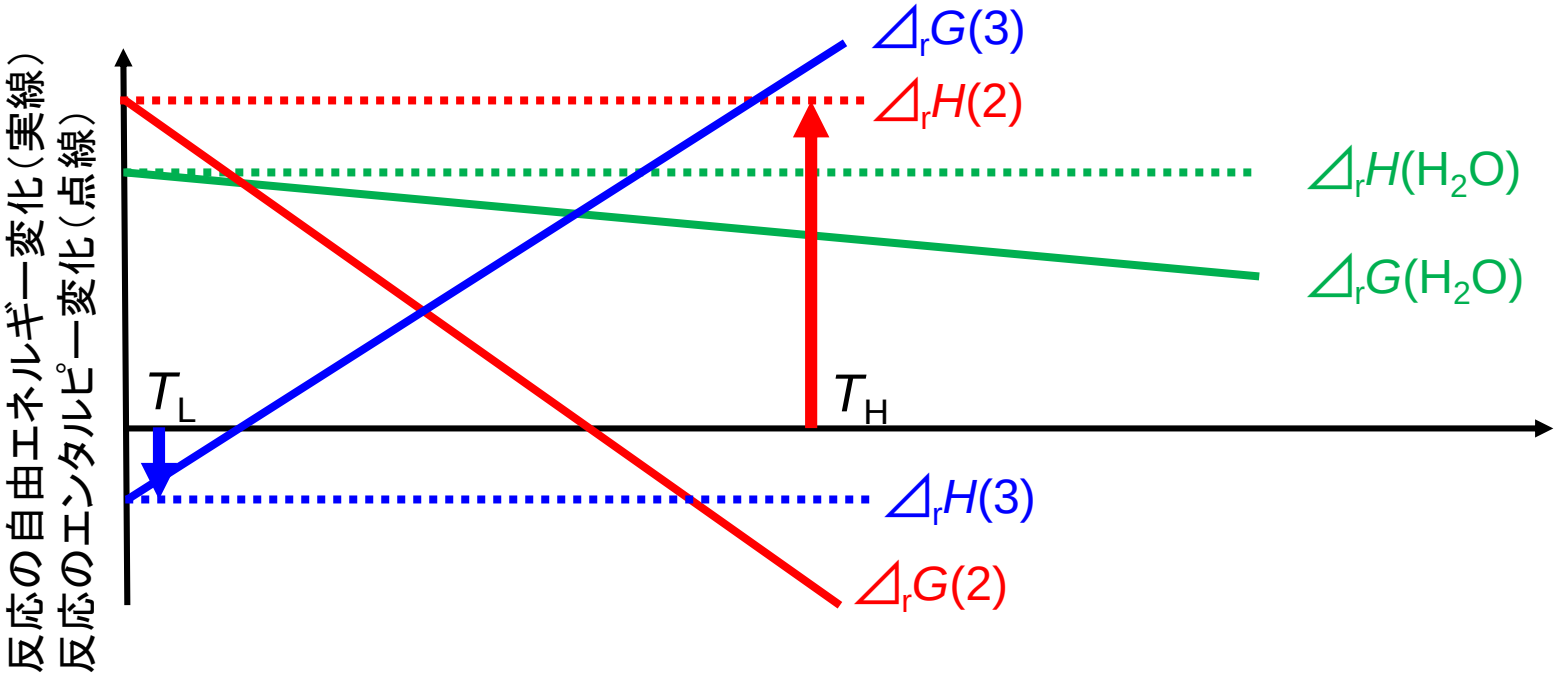




T_Hの熱Q_Hは吸熱反応(2)に用いられる。

$$n(H_2) = Q_H / \Delta_r H(2)$$

水電解 vs. 熱化学水素製造



水電解

$$n(H_2) = Q_H / \Delta_r G(H_2O) \cdot \frac{T_H - T_L}{T_L}$$

熱化学水素製造

$$n(H_2) = Q_H / \Delta_r H(2)$$

一概には言えないが、熱化学水素が上回る場合もある。

実際の熱化学水素製造プロセス

- ２段で行うのはなかなか難しい。実際には３反応、あるいは４反応によるプロセスが現実的である。
- 熱化学水素製造は、FunkとReinstormにより1960年代に提案された。依頼、様々なプロセスが提起されたが、現在残っているのは、以下の2プロセスである。
  - ◆UT-3サイクル：プロセス循環物質としてカルシウム、鉄、臭素などの化合物を用いる。
  - ◆IS（ヨード硫黄）プロセス：ヨウ化水素、硫酸を潤亜kン物質として用いる。

引用元原子力辞典「ATOMICA」http://www.rist.or.jp/atomica/index.html

UT-3サイクル

以下の4反応からなる:

(1) $CaBr_2+H_2O \rightarrow CaO+2HBr$

（吸熱、1123-1173K）

(2) $CaO+Br_2 \rightarrow CaBr_2+0.5O_2$

（発熱、800-923K）

(3) $Fe_3O_4+8HBr \rightarrow 3FeBr_2+4H_2O+Br_2$

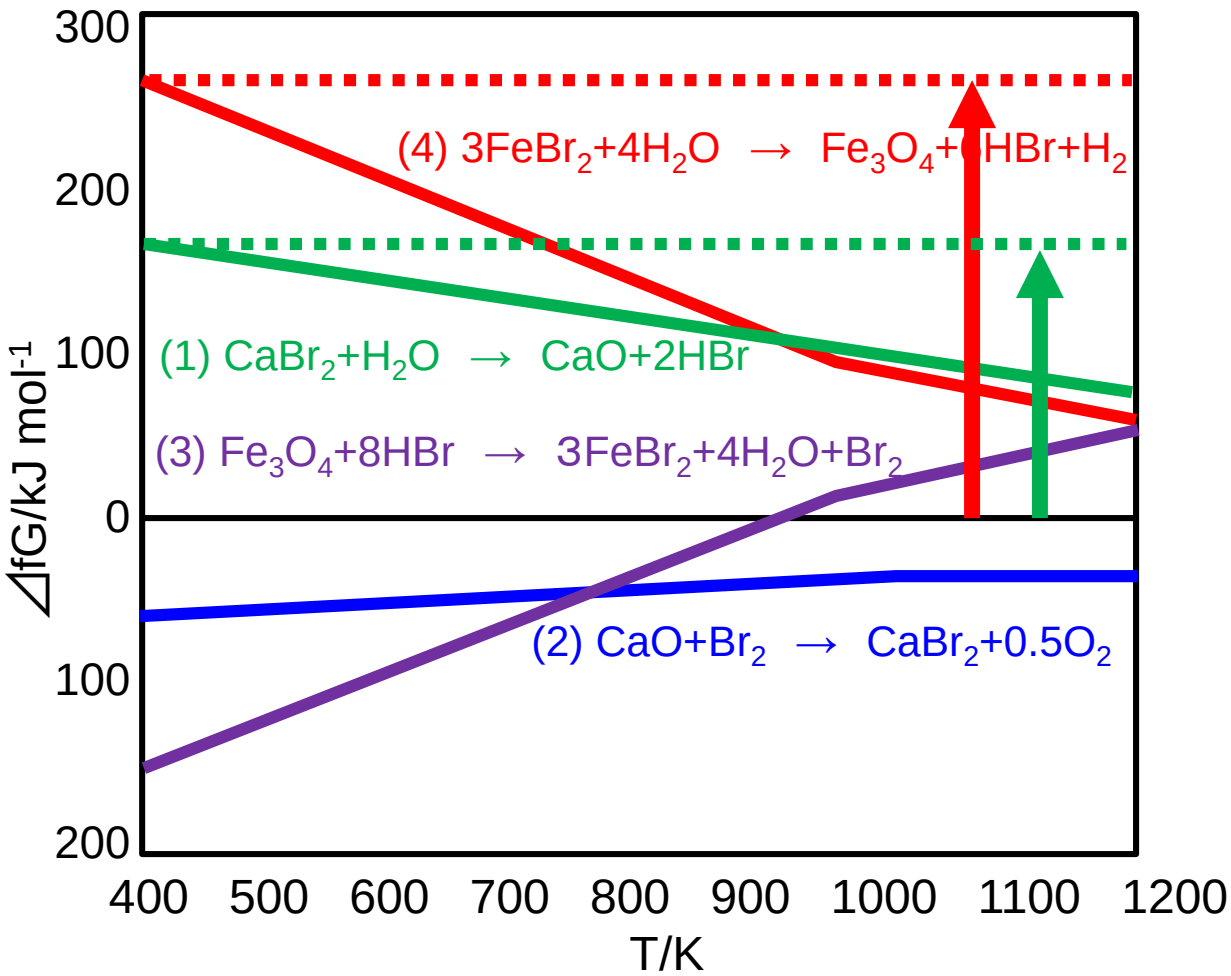
（発熱、493-578K）

(4) $3FeBr_2+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+6HBr+H_2$

（吸熱、923-1123K）

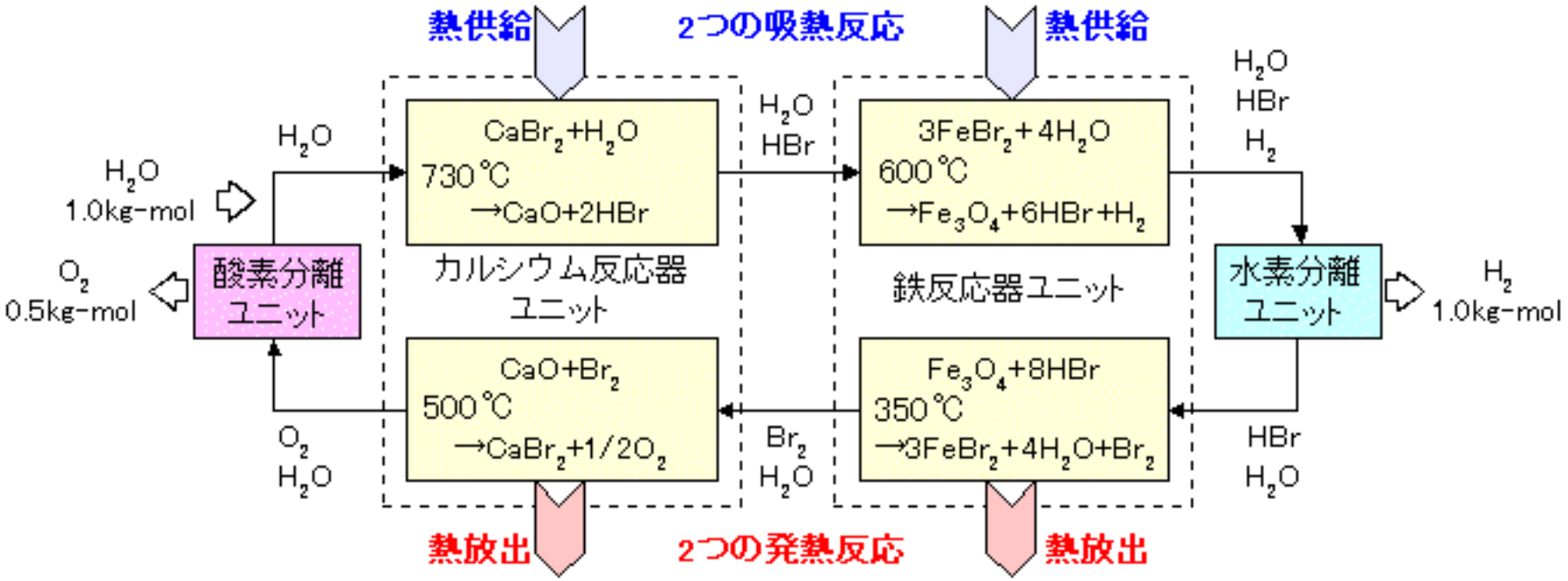
引用元:吉田、「エクセルギー工学－理論と実際」

UT-3サイクル



引用元：吉田、「エクセルギー工学－理論と実際」

UT-3サイクル



注: 下記の出典をもとに作成した。

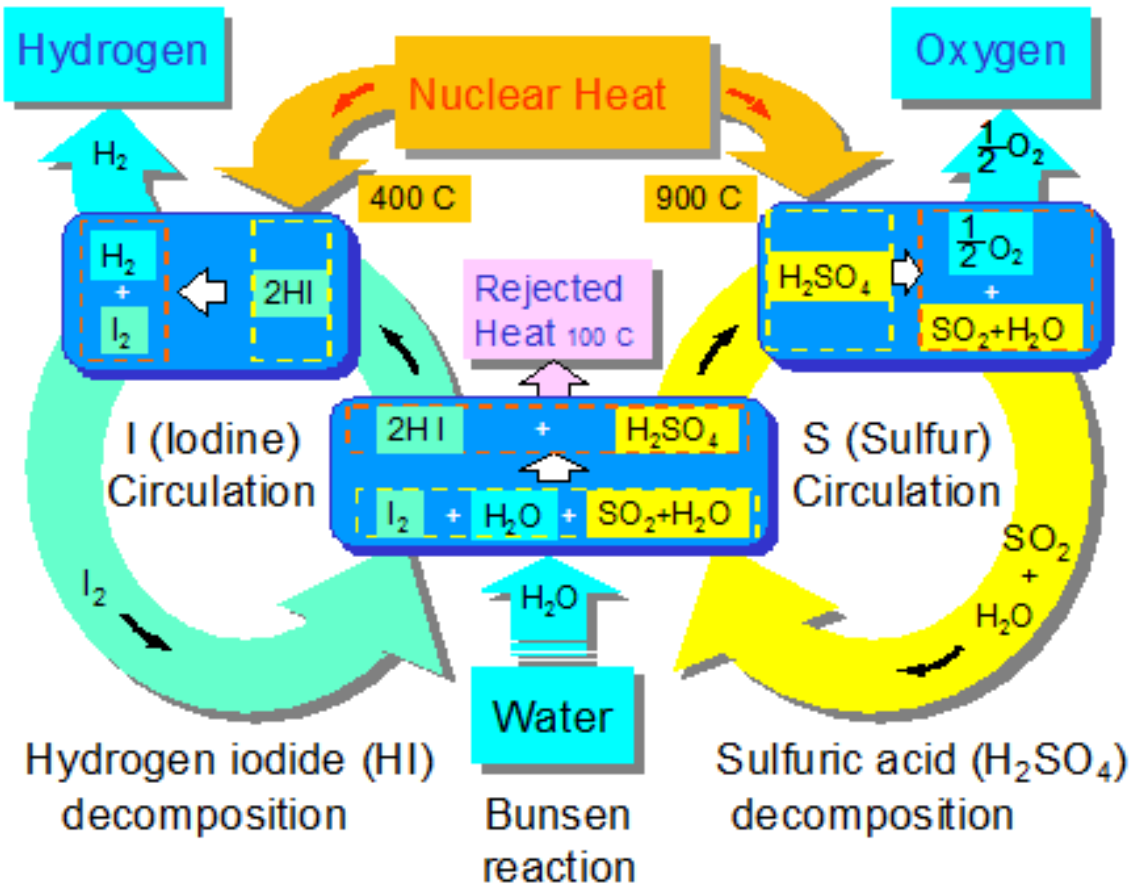
図3 UT－3プロセスの基本構成

[出典]太田時男(編): 水素エネルギー最先端技術、エヌ・ティー・エス (1995) p.100

引用元原子力辞典「ATOMICA」http://www.rist.or.jp/atomica/index.html

Thermochemical water splitting

Iodine-sulfur process (IS process)



http://www.jaea.go.jp/04/o-arai/nhc/en/intro/is/is-4.htm

Iodine-sulfur process (IS process)

- Formation of hydrogen iodide and sulfuric acid from water(Bunsen reaction),

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4 \quad (\sim 100^oC)$$

- Hydrogen generation (Decomposition of hydrogen iodide

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2 \quad (400\text{-}500^oC)$$

- Oxygen generation (Decomposition of sulfuric acid)

$$H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + 0.5O_2 \quad (800\text{-}900^oC)$$

http://www.jaea.go.jp/04/o-arai/nhc/en/intro/is/is-4.htm