

### 3. 解 説

#### Mg - S - I系サイクルによる熱化学的水素製造

化学技術研究所エネルギー化学部

熊谷 俊 弥 水 田 進

THERMOCHEMICAL HYDROGEN PRODUCTION BY THE Mg-S-I CYCLE

Toshiya KUMAGAI and Susumu MIZUTA

Energy Chemistry Division, National Chemical Laboratory  
for Industry, Tsukuba Research Center, Yatabe, Ibaraki  
305 JAPAN

#### ABSTRACT

The Mg-S-I thermochemical water-splitting cycle, consisting of (i) redox reaction of sulfur dioxide and iodine with magnesium oxide in aqueous phase, (ii) hydrolysis of magnesium iodide, (iii) thermal decomposition of magnesium sulfate and (iv) thermal dissociation of hydrogen iodide, was demonstrated on a laboratory scale by constructing an apparatus and by the repeated operations of chemical reactions and circulation of reactants through purely thermochemical processes below 1000 °C. With satisfactory performance of the system, 38 times of cycle operations were successfully repeated with roughly constant production of 0.3 liter of H<sub>2</sub> and 0.15 liter of O<sub>2</sub> per cycle. Surveys on the hydrogen production processes so far studied in this decade were also performed.

#### I はじめに

我国で総合的に、又本格的に水素エネルギーの研究が開始されたのは、1973~1974年頃であるから、これまで約10年が経過した事になる。1973年は、第一次石油危機の起こった年であり、同時に本会の前身である水素エネルギーシステム研究会が設立された年でもあった。

翌年の1974年にはサンシャイン計画がスタートし、この中で水素エネルギーが初めて国家的プロジェクトとして取り上げられた。

熱化学法は、無公害な水素エネルギーシステムに於ける水素の大量生産方式として広く関心を集め、諸外国も含めてこれまで数多くの報告がなされてきた。しかしながら、その研究の進展速度は当初期待された程ではなく、この10年間、この技術の難しさが次第に認識されるに従って、熱化学法の研究のより地道な展開を指向する考え方が主流を占めるようになり、また同時にこの方法に対する悲観的な見方も入り混って聞かれるようになってきた。

本稿では、これ迄の熱化学法の研究をふりかえりその問題点を整理すると共に、著者らが現在開発を続けているMg-S-Iサイクルに関連してその開発の基本的考え方について述べていただくこととする。

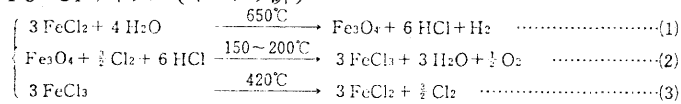
## II 熱化学法とその問題点

水を熱エネルギーだけを用いて直接分解するには、4000 K以上の温度が必要であるし、又常温付近で分解しようとするれば、分解の自由エネルギー変化に相当する仕事を外から加える必要がある。前者を直接熱分解法と称し、後者に属する方法としては電気分解法や光分解法がある。これらに対し、熱化学法は、化学物質を用いて分解工程を多段化する事により、最高温度が1000℃程度の熱エネルギーを用いて水を分解する方法である。即ち、熱源としては、高温ガス原子炉などが想定されており、複数個の化学反応の組み合わせによりサイクルを構成し、入力の水、出力は水素と酸素になる様、サイクル内で使用される化学物質はすべて循環して再使用されてゆくというものである。

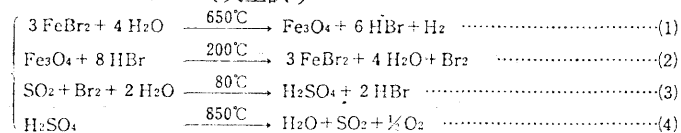
これまで提案された代表的なサイクルを表1に示す。この表から入力の水のみで水素と酸素とが出力としてとり出され他の物質はすべて循環するという熱化学サイクルの意味が理解されよう。

表1 主な純粋熱化学サイクル

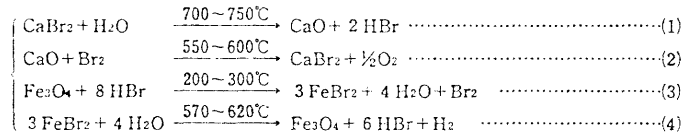
(1) Fe-Cl サイクル (イスブラ研)<sup>1)</sup>



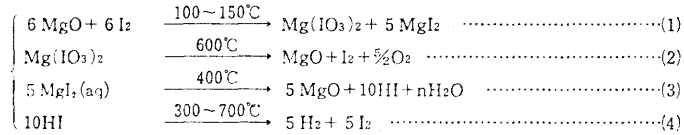
(2) Fe-S-Br サイクル (大工試)<sup>2)</sup>



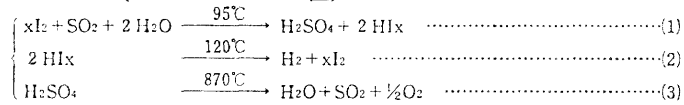
(3) UT-3 サイクル (東大)<sup>3)</sup>



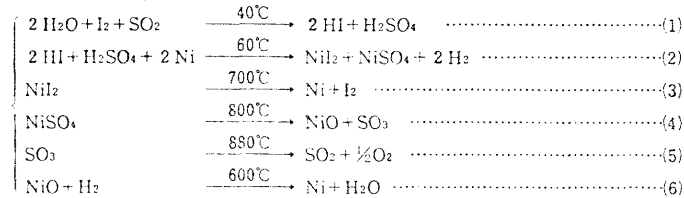
(4) Mg-1 サイクル (化技研)<sup>4)</sup>



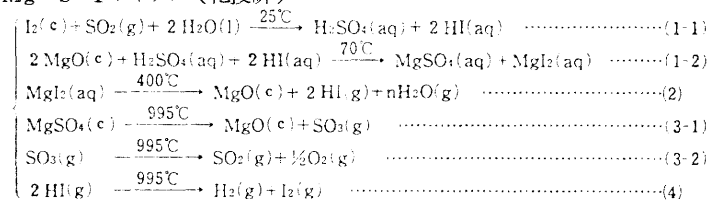
(5) GA サイクル (ゼネラルアトミック社)<sup>5)</sup>



(6) NIS サイクル (原子力研)<sup>6)</sup>



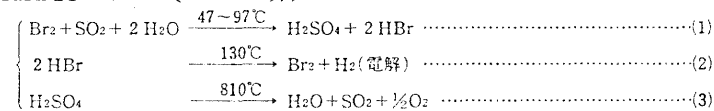
(7) Mg-S-1 サイクル (化技研)<sup>7)</sup>



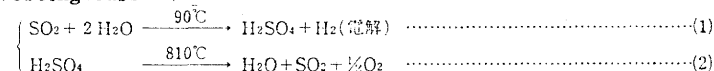
ここに挙げたものはすべて純粋な熱化学サイクルであるが、サイクルを構成する一部の反応を電解で補助するという所謂、熱-電気ハイブリッドサイクルもあり、これを表2に示す。この場合は、直接水電解に要する電力が熱化学反応によって軽減されるという点に利益があるが熱化学法のもつ本来の長所が減じられる可能性もある。

2 主なハイブリッド型サイクル

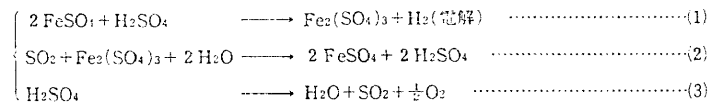
(8) Mark 13 サイクル (イスプラ研)<sup>8)</sup>



(9) Westinghouse サイクル<sup>9)</sup>



(10) 鉄-硫酸系サイクル(京大)<sup>10)</sup>



さて、熱化学サイクルを構成する場合、サイクルで使用される化学物質としては、全反応の和が水の分解反応となるような組み合わせであればよく、元素の選び方や組み合わせによって無数のサイクルの可能性はあるわけである。しかしながら提案されたサイクルについて実際に各要素反応を進行させ、サイクル全体を運転すると、これが大変難しいという事が判ってきた。その困難さを要約すると以下の様になる。

まず(i)サイクルを構成するすべての要素反応は十分な転化率をもたねばならないし、(ii)各反応の生成物は次のステップに進むためうまく分離されねばならない。この様なサイクルを見出すだけでもかなり困難なうえに更に、(iii)サイクル全体の効率という点に関して次の様な課題がある。即ち、1モルの水を分解するために数モルから場合によっては数十モルの反応物質を循環させる必要がある事、又1モルの水素を燃焼して得られるエネルギー68kcalを獲得するためにその数倍の熱エネルギーの出し入れを余儀なくさせられる事である。このため、当然サイクルの効率は低くなりがちである。即ち、サイクル物質の損耗を最低限におさえる努力と同時に熱回収技術も重要となるのである。又(iv)サイクルの循環物質としてイオウ、ハロゲン、アルカリ、アルカリ土類金属などは強い腐蝕性を示すため装置材料にも大きな制約が課せられる。更に(v)循環物質に固相を含む場合は、この固相物質の系内での移動も又、かなり困難な問題となり得るのである。

熱化学法のこの様な多くの問題点の故に、1964年ファンクとラインストロームが検討をはじめて以来、ユーラトムのイスプラ研究所や米国のゼネラルアトミック(GA)社などを含めて数十の研究グループが20年近くも取り組み、延べにして100近いサイクルが提案されてきたにもかかわらず、これまで反応物質の入れかえなしで実際にサイクル運動を数十回繰り返したという様な報告は見出されていなかった。

著者らも又、1974年以来サンシャイン計画の一環として熱化学法の研究に携ってきて、これらの困難性を充分味わってきた。当初開発したMg-I系サイクル(表1の(4))の場合では、装置材料の耐食性及び固体反応物の分離と輸送の問題に多分に悩まされた。これらの経験の中で著者らが感じたことは、熱化学法は極めて困難な方法であり、研究の歴史も未だ短くその萌芽期にあるのだから、性急な成果への期待というものを避け基礎的研究を息長く継続する必要があるという点と、熱効率やコスト、あるいは装置材料については現時点では不問に付し、小規模でも、熱効率は低くとも、又ガラス細工の装置でもよいから、とにかく化学反応の組み合

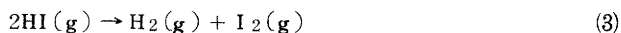
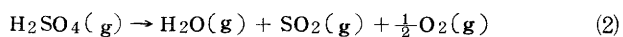
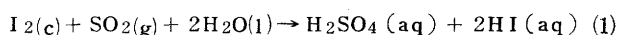
わせと反応物質の循環によって実際に水を熱化学的に分解する事を実証してゆくべきであろうという方向づけである。

現在我国では、純粋熱化学プロセスとしては東大のU T - 3 サイクルと我々化技研のMg - S - I サイクルが繰り返し実証運転を成功させているが実用化への道程は未だ遠く、以上述べた様な考え方で着実な歩みが望まれる。

さて、次節ではこのMg - S - I サイクルを見出すに至った試行錯誤の過程を述べてみたい。

### III S - I 系スキームの課題とその解決

純粋熱化学サイクルの中でこれまで最も関心を持たれてきたのが、以下に示されるS - I 系スキームである。



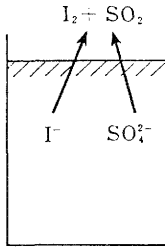
このプロセスの最大の問題点は、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{HI}$  の混合水溶液の分離であった。

即ち、この二成分を蒸留によって分離しようとすれば溶液が濃縮されるにしたがい両者が逆反応を生じ、 $\text{SO}_2$  と  $\text{I}_2$  とに戻ってしまうためである。ここで、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{HI}$  を分離する為過剰のヨウ素を加えるのがG A サイクル、又、Ni を加えるのが原子力研究所のN I S サイクルである(表1(5)(6)参照)。しかし、前者では、加えた過剰のヨウ素が $\text{HI}$  に結合するため、 $\text{I}_2$  が $\text{HI}$  の熱解離反応にまで混入するので、これを防ぐために濃厚な $\text{H}_3\text{PO}_4$  を加え、脱水しつつ $\text{HI}$  と  $\text{I}_2$  とを分離しなければならず、次には $\text{H}_3\text{PO}_4$  の濃縮プロセスが必要となってくる、という具合に次から次へと負荷が持ち越されてサイクル全体の複雑さが増している。又、後者では、Ni の添加によって生ずる $\text{NiSO}_4$  と  $\text{NiI}_2$  を結局分離する必要があるため工程が多くなるという点があった。

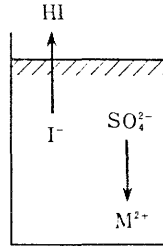
著者らは、図1に示す如く、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{HI}$  との分離に対する金属酸化物の添加効果を概念的にも実験的にも広く検討した。

まずCase 1は、逆反応が生じ、 $\text{I}_2$  と  $\text{SO}_2$  に戻ってしまう場合である。ここで $\text{HI}$  の方が $\text{H}_2\text{SO}_4$  よりも揮発性が高いという点に着目し、Case 2のように金属イオン $\text{M}^{2+}$  (ここでは説明の便宜上金属イオンは2価とした) が水溶液中で $\text{SO}_4^{2-}$  イオンと強い結びつきを示せば、 $\text{I}^-$  イオンは $\text{HI}$  ガスとして取り出せるのではないかと期待し $\text{M}^{2+}$  を少量加えてみた。(この際 $\text{M}^{2+}$  は、硫酸塩になった場合でも $1,000^\circ\text{C}$  以下の温度で熱分解することにより酸化物に再生できる事が必要なのでFe, Co, Ni, Zn, Mg, Cu, Pbなどが候補となる。)

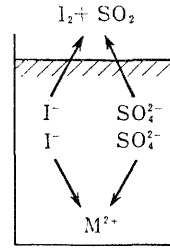
Case 1



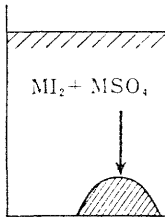
Case 2



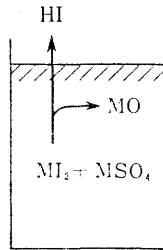
Case 2'



Case 3



Case 4



Case 5

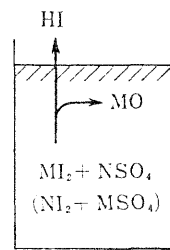


図1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{HI}$ の分離に対する金属イオンの添加効果  
( $M, N = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Pb}$ など)

Case 2 を期待して行なった実験の結果は、Case 2'であって $\text{M}^{2+}$ は $\text{I}^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ とに均等に結びついて $\text{MI}_2$ と $\text{MSO}_4$ を生成し、過剰分はすべて逆反応によって $\text{I}_2$ と $\text{SO}_2$ とに戻ってしまった。そこでこの実験から、金属イオンを添加する場合には $\text{MI}_2$ と $\text{MSO}_4$ の生成が不可避であること、又逆反応を完全に防ぐためには、 $\text{M}^{2+}$ の量を酸量( $2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ )に対して当量加える必要のある事が判明した。従ってこの場合にはCase 3のように溶解度差等を利用して $\text{MI}_2$ と $\text{MSO}_4$ を分離する事が必要となってくる。

しかしながらヨウ化物と硫酸塩を分離しなければならないという事では金属イオンを加えた意味が薄れる。そこで次に考えたのがCase 4である。即ち、 $\text{MI}_2$ と $\text{MSO}_4$ の混合物を直接加熱した時、 $\text{MI}_2$ だけが加水分解して $\text{HI}$ を発生し $\text{MSO}_4$ がそのままにとどまれば分離されたことになる。結局これを満足する金属イオンは、 $\text{Mg}^{2+}$ だけである事が実験的に見出された。 $\text{Cu}$ や $\text{Pb}$ ではヨウ化物が安定に過ぎ、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ の場合は、ヨウ化物の加水分解温度と硫酸塩の熱分解温度が近いと発生した $\text{HI}$ が硫酸塩を還元したり、あるいは、 $\text{SO}_3$ がヨウ化物を酸化したりして $\text{I}_2$ と $\text{SO}_2$ とに逆戻りしてしまうのである。 $\text{MgI}_2$ 含水塩の加水分解温度( $400^\circ\text{C}$ 以下)と $\text{MgSO}_4$ の熱分解温度( $1,000^\circ\text{C}$ 以上)とは実に $600^\circ\text{C}$ 以上も離れており、この事によって $\text{HI}$ と $\text{SO}_3$ との分離発生が可能となる。この様にして到達したのが表1(7)に示

すMg-S-Iサイクルである。

しかし又、 $MgSO_4$ の熱分解温度が高すぎる点が若干の不満であったので、更にCase 5のように2種類の金属イオン $M^{2+}$ と $N^{2+}$ を使いわけて加水分解温度と熱分解温度を調節するような工夫も行った。たとえば、 $MgI_2 + FeSO_4$ の様な混合物が生成し得るかどうかを実験的に調べてみたが、両者の溶解度に大きな差がない限りこの様な選択的結合は困難であって $MgSO_4 + FeI_2$ の生成の可能性も同等に存在することが判明した。結局Case 5を放棄して $MgSO_4$ の熱分解温度を下げることに努力を傾けたところ、窒素気流中では $1,000^\circ C$ 以下でも充分な反応率が得られることが見出されたので、実証運転を行なうことが可能となった。そこで、次にMg-S-I系サイクルの運転の詳細について述べることにする。

#### IV Mg-S-Iサイクルによる実験室規模の実証運転

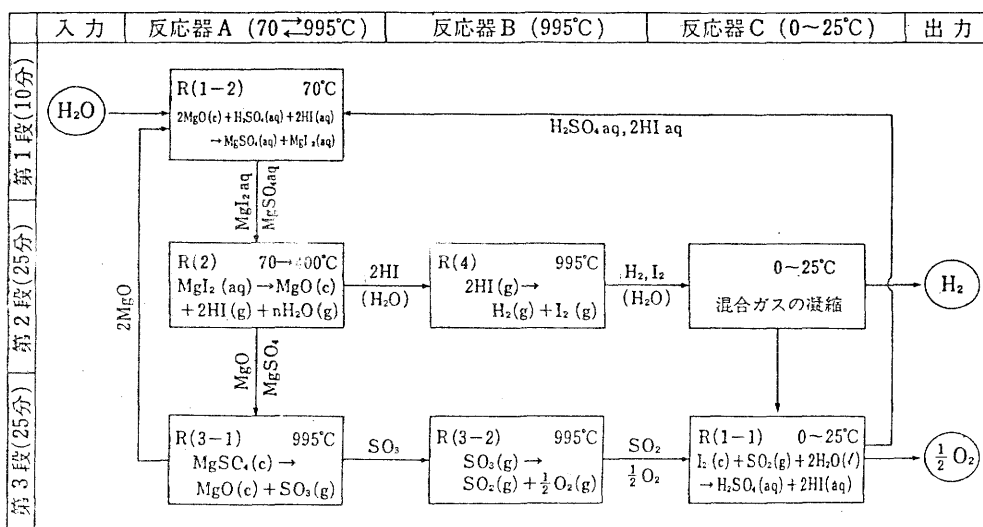


図2 Mg-S-I熱化学サイクルの物質フローシート

このサイクルのフローシートは図2に示した如く7つのブロックから成る簡明なものであるので、この全操作は3つの反応器(A, B, C)を3段階にわけて行なう事ができる。

反応装置は、図3に示す様に固相反応器A、気体の熱分解反応器B、及び凝縮・吸収によるガス分離反応器Cの3つの部分から成る。反応器Aは石英製であり、電気炉の昇降により70↔995°Cの間で温度を昇降させ反応(1-2)、(2)、(3-1)を行なわせる。反応器Bも石英製であり、電気炉により常時995°Cに保持し反応(3-2)及び(4)を行なわせる。反応器Cはパイレックス製で、内管にテーパをつけたリービッヒ型凝縮管と水浴で冷却されたガス吸引管とから成り、 $H_2-I_2-HI-H_2O$ 混合気体の凝縮による水素の分離及びこの凝縮液への $SO_2$ の吸収、即ち反応(1-1)による酸素の分離を行なわせる。反応器Cで生成した $H_2SO_4-HI$ 混合水溶液は分解された水を補給しポンプで反応器Aへ循環する。水素及び酸素濃度は濃度計

(H<sub>2</sub> - 熱伝導型, O<sub>2</sub> - ジルコニアセンサー) により連続的に測定している。

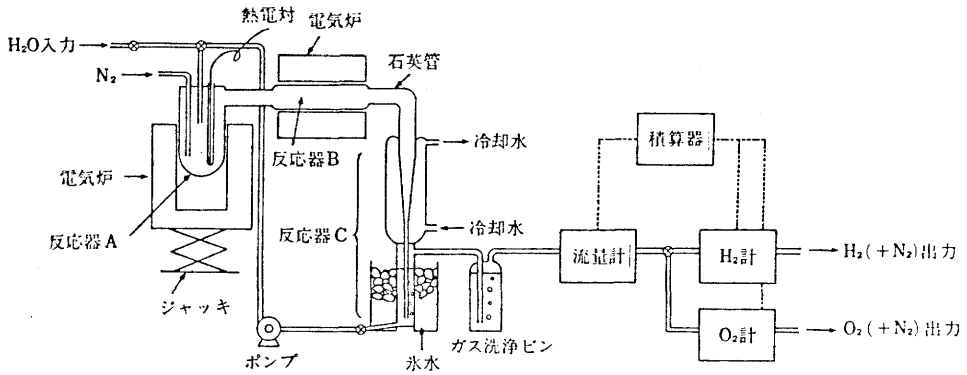


図3 Mg-S-I 熱化学サイクルの実証運転装置

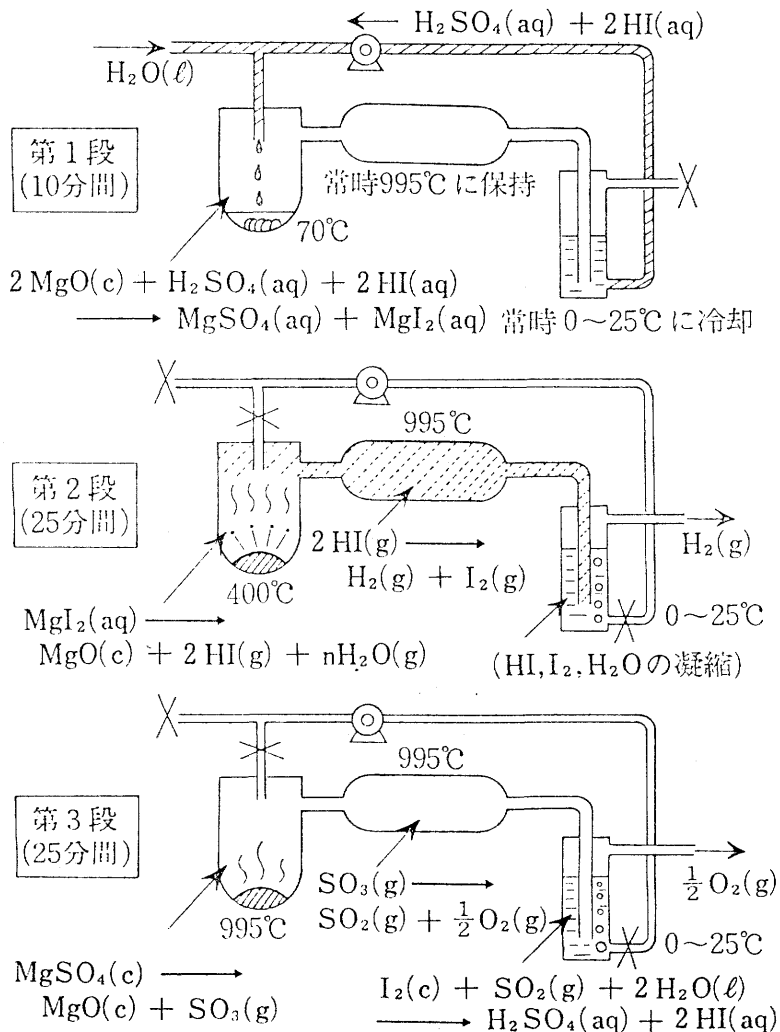


図4 Mg-S-I 熱化学サイクル各段の反応の様子



サイクルの運転操作は図4に示したように3つの段階より成り、水素と酸素が交互に生成する。次にこの操作を説明する。

#### <第一段>

第一段の開始時には、反応器Aには反応(2)及び(3-1)で生成したMgOが入っており、ここに反応(1-1)で生成したH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI混合水溶液をポンプで導入しMgOを溶解してMgSO<sub>4</sub>-MgI<sub>2</sub>溶液を得る(反応(1-2))。この間、電気炉は下げておく。(反応器A内温度は約70℃)

#### <第二段>

電気炉を徐々に上昇することにより反応器Aを昇温し(70→400℃)、水分の蒸発及びMgI<sub>2</sub>の加水分解を行なわせHI-H<sub>2</sub>O混合ガスを得る(反応(2))。発生したHIは、常時995℃に保持した反応器Bを通過する間にその平衡分解率までほぼ分解し(反応(4))、H<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>-HI-H<sub>2</sub>O混合ガスとなる。次いでこの混合ガス中のHI、I<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oはガス分離器Cにて冷却され、HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O溶液となりH<sub>2</sub>が分離される。全ガス流量及び水素濃度を測定し発生水素量を積算する。

#### <第三段>

電気炉を更に上げることにより反応器Aを昇温し(→995℃)MgSO<sub>4</sub>の熱分解を行なわせる(反応(3-1'))。発生したSO<sub>3</sub>ガスは反応管BでSO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>混合ガスとなり、(反応(3-2))ガス分離器CのHI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O溶液中に吹込まれSO<sub>2</sub>がI<sub>2</sub>と反応してH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI溶液を生成し(反応(1-1))、O<sub>2</sub>が分離される。発生したO<sub>2</sub>量が第二段で生成したH<sub>2</sub>量の1/2量に達した所で電気炉を下げMgSO<sub>4</sub>の熱分解反応を停止する。

結局、以上の操作を反応物の入れ換えなしで38回にわたり繰り返す事に成功した。

1サイクルに要する時間は約1時間で全反応物質が反応を行なうと共に完全に循環した。合計38サイクル、約38時間の繰り返し運転中、ほぼ定常的に0.3ℓ H<sub>2</sub>、0.15ℓ O<sub>2</sub>/サイクルの割合で水素と酸素とを製造した。

この運転は小さな実験室規模のものであり、装置もガラス細工であるから実用化という様な視点からは、まだまだの段階である。しかし、これまで化学反応と反応物質の循環を実際に数十回繰り返したという前例がないことから、著者らとしては、熱化学法の実証という意味で1つの前進と考えている。

## V おわりに

熱化学法は、化学プロセスでありながら、従来の化学工業とはその性格を大きく異にしている。即ち、単に原料から製品へと一方的に物質が流れ、製品の付加価値を高めるためにはかなりのエネルギーの消費が許されてきた従来のプロセスに対し、水素をエネルギーのキャリア

ーとして位置づけるため効率の点でプロセス全体に厳しい要求が課せられることになるのである。しかしながら、この方法は全く新しい「熱→化学エネルギー」の変換技術を提供するものであり、本技術が確立されることの波及効果は非常に大きいと期待される。このため、先にも述べた様に息の長い基礎研究の継続が必要であり表1, 2に示した如く、種々のサイクルが数多くの研究機関で21世紀に向けて幅広く研究され続けている。

以上述べてきたように熱化学法の研究開発は徐々に進歩し続けてはいるものの、今後も困難な道を歩むことになろう。しかし、水素が無公害で理想的なエネルギーシステムを将来提供してくれるものであれば、その製造法としての熱化学法は長期的に見てその価値を増しこそすれ、減ずる事はないと考えられる。この分野の研究の進展に対する諸兄の御理解をお願いして筆を置くこととする。

## 文 献

- 1) D. van Velzen and H. Langenkamp, Proceedings of 1st World Hydrogen Energy Conference (WHEC), Miami Beach, March 1976, Vol. 1, 8A-83.
- 2) H. Ishikawa, E. Ishii, I. Uehara and M. Nakane, Proceedings of 3rd WHEC, Tokyo, June 1980, Vol. 1, p.297.
- 3) H. Yoshioka, T. Nakayama, H. Kameyama and K. Yoshida, Proceedings of 5th WHEC, Toronto, July 1984, Vol. 2, p.413.
- 4) K. Fujii, W. Kondo, S. Mizuta, Y. Oosawa and T. Kumagai, Proceedings of 4th WHEC, California, June 1982, Vol. 2, p.553.
- 5) G. E. Besenbruch, K. H. McCorkle, J. H. Norman, D. R. O'Keefe, J. R. Schuster and M. Yoshimoto, Proceedings of 3rd WHEC, Tokyo, June 1980, Vol. 1, p.243.
- 6) S. Sato, S. Shimizu, H. Nakajima, K. Onuki and Y. Ikezoe, Proceedings of 5th WHEC, Toronto, July 1984, Vol. 2, p.457.
- 7) S. Mizuta and T. Kumagai, Proceedings of 5th WHEC, Toronto, July 1984, Vol. 2, p.421.
- 8) G. H. Schütz, Proceedings of 4th WHEC, California, June 1982, Vol. 2, p.493.
- 9) P. Lu, Proceedings of 4th WHEC, California, June 1982, Vol. 1, p.203.
- 10) 竹原善一郎, 野上光造, 清水義浩, 吉沢四郎, 電気化学, 51, 191(1983)。