

充填層型反応器によるUT-3サイクル 鉄系反応の繰り返し反応試験

※今川健一, 染谷公洋, 山本協子, 亀山秀雄

東京農工大学工学部
〒184 東京都小金井市中町 2-24-16

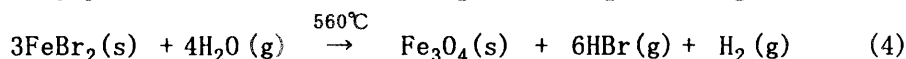
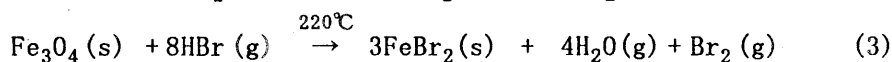
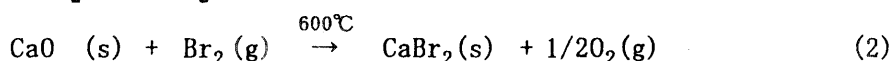
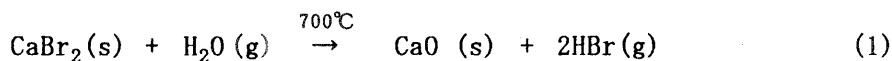
Cycle tests on the UT-3 hydrogen production process on iron
related reactions in a packed bed reactor

Ken-iti IMAGAWA, Kimihiro SOMEYA, Kyoko YAMAMOTO, Hideo KAMEYAMA

Cycle reactions of the UT-3 between bromination of magnetite and hydrolysis of ferrous bromide in the reaction pellet were studied with packed bed reactor. (1) In the early stage of the bromination, some delaying was observed in the production of Br₂. The delay was shortened as the number of the cycle proceeded. (2) H₂ and HBr were produced steadily and stoichiometrically in the hydrolysis. (3) About 50% of produced Br₂ was shown to be trapped in the bed during the bromination, and the trapped Br₂ was released by purge with N₂. A new type reactor was proposed, which enables to separate Br₂ and HBr using trapped Br₂, effectively.

1. 緒言

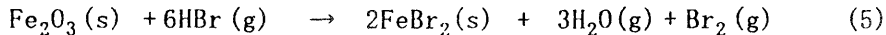
本研究が扱うUT-3サイクルは以下の反応式で示すように、鉄およびカルシウム化合物の臭素化・加水分解反応を組み合わせ700℃以下の温度で水の熱化学分解を行い、水素を製造するプロセスである¹⁾。このサイクルの特徴は輸送を要する物質が気体のみで固体反応物を動かす必要がないため物質分離の問題が回避できる点にある。当研究室ではこのUT-3サイクルの鉄系の反応(3)、(4)について安定した反応性を示す反応固体の調製法³⁾、反応速度⁴⁾、プロセスシミュレーション²⁾について研究を行ってきた。しかし、充填層における繰り返しが生成物生成速度に与える影響については未だ検討がされていない。そこで本研究では充填層において一定条件下での繰り返し反応を行い、層内で進行する反応の解析を行うことを目的としている。



2. 実験方法

2.1 反応固体の調製

使用したペレットは Fe_3O_4 粉末、シリカゾル、 ZrO_2 粉末（モル比で1:4.2:4.2）を原料とし、アミルらによって報告された方法³⁾によって調製した。これに40wt%のグラファイトを加え湿式混合した後、炭酸アンモニウムを加えてゲル化した。これを直径4mmの球状ペレットに成形した。ペレットは常温で24時間乾燥させ、400°Cで1時間、800°Cで1時間、1180°Cで6時間焼成を行った。焼成によって Fe_3O_4 は Fe_2O_3 となるのでまず反応(5)を行い臭素化し、これを加水分解することで Fe_3O_4 とした。このサイクルを0サイクルとして、1サイクル以後は反応(3)、(4)の繰り返しにより試験を行った。



2.2 実験方法

装置の概略をFig. 1に示す。内径22mm、長さ1000mmの石英ガラス製の反応管に層高10cm(34.4g)となるようにペレットを充填した。臭素化反応(3)ではHBr($d=1.47$, HBr 47wt%) 0.5ml/minを N_2 (500ml/min)で希釈し、220°Cで反応を行った。加水分解反応(4)では同様に0.5 ml/minの $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ を N_2 で希釈し、560°Cで反応を行った。昇温及び降温中は N_2 ガスを流通した。反応によって生成する Br_2 、HBrは吸収瓶でサンプリングした。臭素化時には生成する Br_2 と未反応のHBrを、加水分解時には発生する $\text{HBr} \cdot \text{H}_2$ を、 Br_2 は吸光光度法、HBrは臭素イオン電極、 H_2 は水素メーターによって測定した。

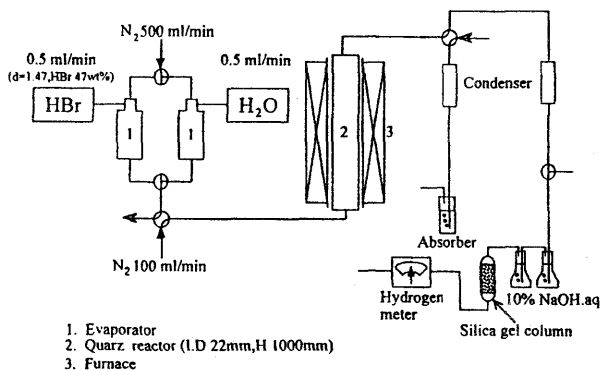


Fig. 1 Experimental Apparatus

3. 結果・考察

3.1 臭素化反応

Fig. 2は臭素化反応における Br_2 生成パターンのサイクルによる変化を示している。横軸は反応開始からの時間、縦軸は発生した Br_2 の生成速度である。これより以下の現象が観察された。 Br_2 は反応開始後すぐに発生するのではなく、立遅れがあった。サイクルの繰り返しの伴い Br_2 の発生までに要する時間が短くなり、同時に Br_2 の発生量が減少した。

これらの現象については以下のように考察している。

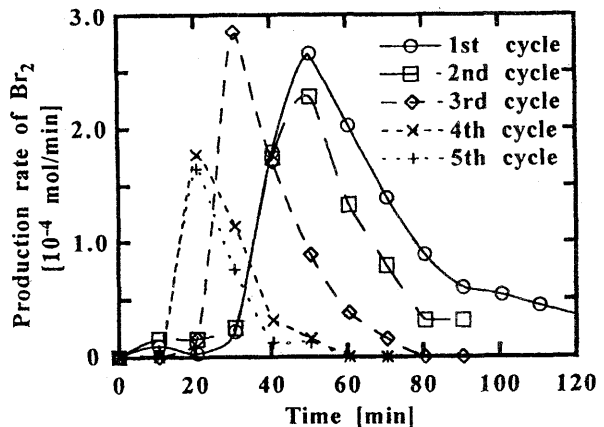
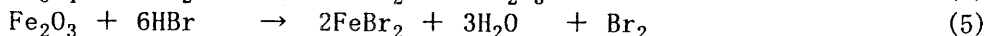
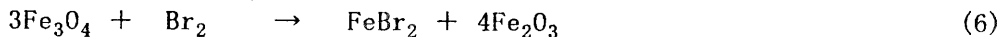


Fig. 2 Effect of cycle history on the production rate of Br_2 at bromination

a. Br₂発生立ち後れ

これまでに反応(3)と並行して進む反応として臭素吸収反応と呼ばれる反応(6), (5)が報告されている²⁾。



充填層の入口部分で発生したBr₂が充填層後部に存在する未反応のFe₃O₄と反応(6)を行うため、反応初期には反応器出口のガスにBr₂の発生が見られない。その後反応(5)によりBr₂が生成するために反応管出口ではBr₂の発生が遅れるものと考えられる。

b. 臭素発生速度および発生量のサイクルによる変化

FeBr₂の昇華・凝集による反応面積の変化、昇華による反応成分の減少が原因として挙げられる。加水分解反応温度の560℃ではFeBr₂は昇華しやすく、また昇華したFeBr₂が加水分解によってFe₃O₄となる際に微細粒子化したり、この微細粒子が凝集するという報告がある⁴⁾。また、昇華による鉄化合物の減少を確認するために臭素化時に反応したHBrの量のサイクルによる変化をFig. 3に示した。図のようにサイクル毎に反応量は減少し、5サイクル後には1サイクルで反応したHBrの量の半分程度になる。このように反応物が昇華・凝集した結果、反応面積の増加、反応量の減少といった現象が起こり、サイクルごとにBr₂の発生までに要する時間が短くなり、同時に発生量も減少するものと思われる。

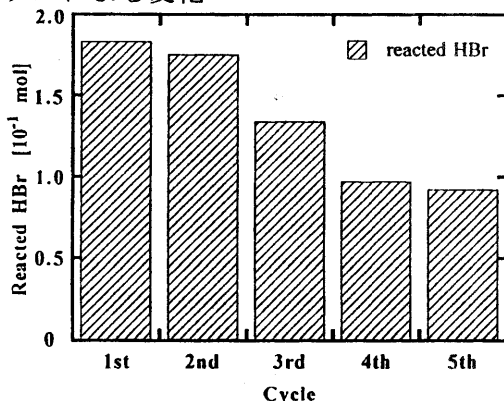


Fig. 3 Effect of cycle history on reaction of HBr

3.2 加水分解反応

Fig. 4にサイクルに伴う加水分解反応(4)におけるHBrの発生パターンの変化を示した。横軸に反応開始からの時間、縦軸にHBrの生成速度を示した。図からHBrの発生速度が一定になり、HBrは安定に生成することが確認された。このHBr発生パターンに見られる定常値はほぼ反応(4)の平衡値に等しい。水素の発生パターンにおいても同様の結果が得られた。また反応を繰り返すことでHBrの生成速度が一定である期間が短くなり、発生するHBrの量も減少した。これは臭素化のところでも述べたようにFeBr₂の昇華等によって鉄化合物が減少するためと考えられ、この点は今後の課題である。

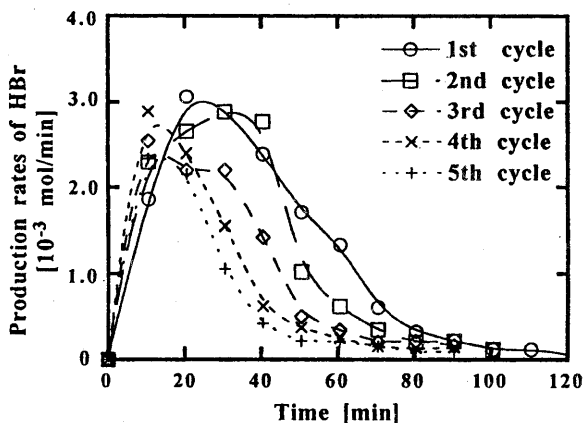


Fig. 4 Effect of cycle history on the rate of production of HBr at hydrolysis

3.3 臭素の残留

Fig. 5に各サイクルごとの Br_2 , HBr , H_2 の発生量と反応した HBr から推算される各生成物の理論的発生量との比を示す。この図から加水分解反応(4)では量論比(100%で示される)とほぼ一致した H_2 , HBr が測定されたが、臭素化時に発生した Br_2 は量論比の半分以下となった。これは Br_2 が何らかの形で充填層内に留まっていることを示している。

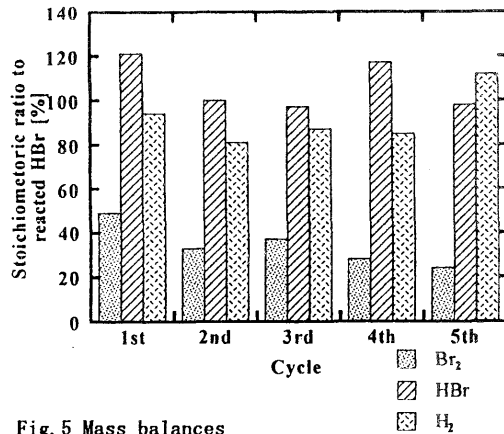


Fig. 5 Mass balances

一定時間 HBr を流して反応(3)を行った後、反応温度で N_2 のみを流した場合の Br_2 発生速度の変化をFig. 6に示した。図に示されるように N_2 のみに切り替えると反応管出口から Br_2 の流出が観察され、 Br_2 はペレット中に何らかの形で残留していたものと考えられる。

このように臭素化反応で発生する Br_2 は臭素吸収反応(6)によって発生に立ち後れが見られること、および Br_2 がペレット中に残留することによって量論通りに生成しにくいことがわかった。しかし、Fig. 6で示されるように HBr の供給を止めると Br_2 がでてくる現象を利用して、Fig. 7のような反応器を組むことで臭素と臭化水素の分離を行うことが可能になる。この反応器は短い反応器を組合わせて随時臭素追い出しを行うことで、臭素の安定な供給を可能にすると考えられる。

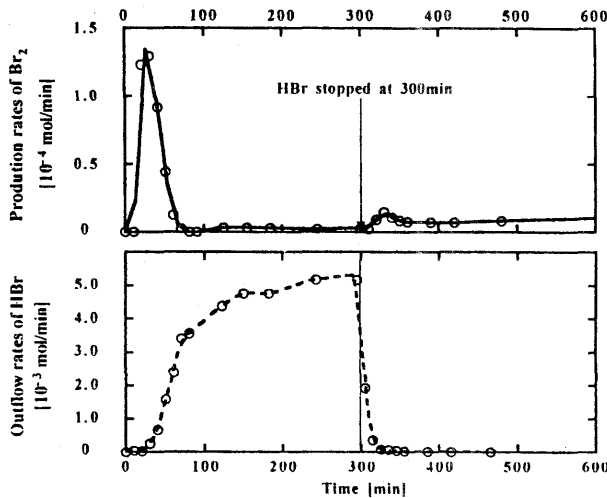
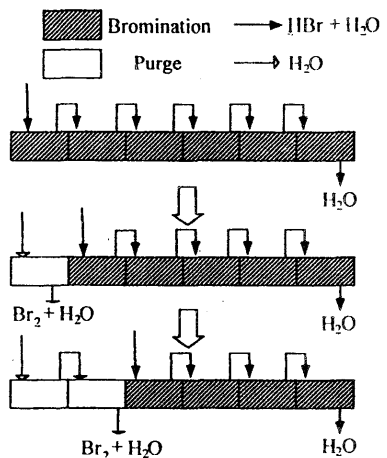
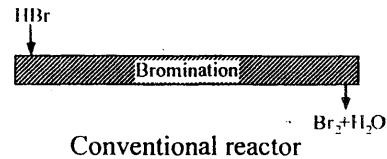


Fig. 6 Rates of HBr outflow and Br_2 production with time at bromination



Take advantage of remaining of Br_2
Fig. 7 Advantageous take out of remaining of Br_2
A new reactor design

4. 結論

鉄系反応固体について充填層型反応器で繰り返し反応を行ったところ以下のことが判った。

臭素化反応では

- ・ 臭素吸収反応によって Br_2 の発生時間に立ち後れが見られ、繰り返し反応によって Br_2 の発生までに要する時間が短縮された
- ・ ペレット中に Br_2 が残留していることが確認された

加水分解反応では

- ・ 反応は平衡になっており、安定に HBr , H_2 を発生した
- また、臭素の残留を利用した $\text{HBr}-\text{Br}_2$ の分離を行う反応器を新たに提案した。

[参考文献]

- 1) 亀山ら: 臭素-カルシウム-鉄系UT-3サイクルによる熱化学分解水素製造プロセス - 四酸化三鉄と臭化水素の反応 -, 日本化学会誌, 1980 (6), 1060-1071, (1980).
- 2) H. Kameyama, et al.: Cycle simulation of the UT-3 thermochemical hydrogen production process, *Int. J. Hydrogen Energy*, 17 (10), 789-794, (1992).
- 3) R. Amir, et al.: Design development of iron solid reactants in the UT-3 water decomposition cycle based on ceramic support materials, *Int. J. Hydrogen Energy*, 18(4), 283-286, (1993).
- 4) 椎崎ら: UT-3熱化学水素製造プロセスのFe系反応固体におけるサイクル使用に伴う反応速度と構造の変化、化学工学論文集, (印刷中). (1993).