多段型ヨウ化水素分解器を用いた熱化学法 IS プロセスにおける ヨウ化水素工程の検討

大橋 弘史^{1,*}, 坂場 成昭¹, 今井 良行¹, 久保 真治¹,
佐藤 博之¹, 加藤 竜馬², 橘 幸男¹, 國富 一彦¹

Hydrogen Iodide Processing Section in a Thermochemical Water-Splitting Iodine-Sulfur Process using a Multistage Hydrogen Iodide Decomposer

Hirofumi OHASHI^{1,*}, Nariaki SAKABA¹, Yoshiyuki IMAI¹, Shinji KUBO¹,
Hiroyuki SATO¹, Ryoma KATO², Yukio TACHIBANA¹ and Kazuhiko KUNITOMI¹

¹Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency, 4002 Narita-cho, Oarai-machi, Higashi-Ibaraki-gun,
Ibaraki 311-1393, Japan

²Toshiba Corporation, 8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama 235-8523, Japan

(Received May 26, 2008 and accepted in revised form November 5, 2008)

A multistage hydrogen iodide (HI) decomposer (repetition of HI decomposition reaction and removal of product iodine by a HIx solution) in a thermochemical water-splitting iodine-sulfur process for hydrogen production using high-temperature heat from the high-temperature gas-cooled reactor was numerically evaluated, especially in terms of the flow rate of undecomposed HI and product iodine at the outlet of the decomposer, in order to reduce the total heat transfer area of heat exchangers for the recycle of undecomposed HI and to eliminate components for the separation. A suitable configuration of the multistage HI decomposer was countercurrent rather than cocurrent, and the HIx solution from an electro-electro dialysis at a low temperature was a favorable feed condition for the multistage HI decomposer. The flow rate of undecomposed HI and product iodine at the outlet of the multistage HI decomposer was significantly lower than that of the conventional HI decomposer, because the conversion was increased, and HI and iodine were removed by the HIx solution. Based on this result, an alternative HI processing section using the multistage HI decomposer and eliminating some recuperators, coolers, and components for the separation was proposed and evaluated. The total heat transfer area of heat exchangers in the proposed HI processing section could be reduced to less than about 1/2 that in the conventional HI processing section.

KEYWORDS: *thermochemical water-splitting, iodine-sulfur process, hydrogen production, high-temperature gas-cooled reactor, multistage hydrogen iodide decomposer, hydrogen iodide processing section, hydrogen iodide, iodine*

I. はじめに

近年の地球温暖化への対策として、二酸化炭素排出量削減の観点から化石資源に依存しないエネルギー供給システムが望まれる。自然エネルギーはクリーンなエネルギー源であるが、低密度であるためにすべてのエネルギー需要を賄うことは不可能と考えられ、二酸化炭素を排出しない大規模なエネルギー供給システムである原子力の役割に期待

されるところは大きい。高温ガス炉¹⁾は、約1,000°C近い高温が得られる経済的な小型炉であり、高効率水素製造、高温熱利用、高効率ガスタービン発電、ガスタービン発電の廃熱を利用した地域暖房、海水淡水化等の多目的利用が可能な特長を有している²⁾。現在、世界各国で活発に研究開発が進められており、今後、我が国のような先進国に留まらず、開発途上国等においても多目的の分散エネルギー源として重要な役割を果たすと考えられる。日本原子力研究開発機構(以下、「原子力機構」と呼ぶ。)では、我が国初となる高温ガス炉、HTTR (High Temperature Engineering Test Reactor: 高温工学試験研究炉)により、2004年に世界で初めて950°Cの高温の冷却材(ヘリウムガス)を

¹ ㈱日本原子力開発機構

² ㈱東芝

* Corresponding author, E-mail: ohashi.hirofumi@jaea.go.jp

原子炉圧力容器の外に取り出すことに成功し³⁾, その運転を通して, 商用炉に向けた貴重なデータの蓄積を行っている。また, 将来の水素社会への原子力の貢献を目指し, 二酸化炭素を排出しない水素製造法として, 熱化学法 Iodine-Sulfur プロセス(以下, 「IS プロセス」と呼ぶ。)の開発を進め, 2004年に世界で初めて閉ループ実験室規模での連続水素製造に成功した^{4,5)}。

IS プロセスは, 以下の化学反応の組み合わせにより, 1,000°C以下の熱エネルギーのみで水を分解し, 水素を得る水素製造法である。

(1)式の反応はブンゼン反応と呼ばれ, ヨウ素(I_2), 二酸化硫黄ガス(SO_2)および水から硫酸(H_2SO_4)およびヨウ化水素(HI)を生成する。生成した溶液中には未反応の水およびヨウ素が混入しており, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ を多く含む相と $\text{HI-H}_2\text{O-I}_2$ を多く含む相(以下, 「ヨウ化水素酸溶液」と呼ぶ。)に分離される(以下, これらの反応と分離を行う工程を「ブンゼン工程」と呼ぶ。)。各相は, 各々, 硫酸工程およびヨウ化水素工程において, 精製, 濃縮, 蒸発され, 最終的には気相の硫酸とヨウ化水素が(2)式および(3)の反応式に従い, 高温で熱分解され, 酸素および水素が得られる。分解生成物のうち, 水素と酸素はプロセスの生成物として取り出され, そのほかの成分はブンゼン反応の原料としてブンゼン工程へ戻される。

原子力機構では, 世界で初めて原子炉の熱を直接用いた水素製造を実証し, 熱効率および水素価格等のユーザー要件の充足および原子力設備と化学プラントの接続に関する安全論理の確立等, 商用炉(GTHTR300C²⁾)への道筋を示すため, HTTRの2次冷却材を熱源としたISプロセス(以下, 「HTTR-IS システム」と呼ぶ。)の概念設計を進めている⁶⁾。この中, IS プロセス全体および商用炉プラント全体の製作コスト削減の観点から, IS プロセスの化学反応器および熱交換器の機器製作コストを削減することが課題として挙げられ, 複数の機能を単一の機器に保有させるグルーピング化により機器数を削減し, 機器物量の削減を図ることを方針に, HTTR-IS システムの主要な化学反応器である硫酸分解器およびブンゼン反応器の概念設計を行った⁷⁾。さらに, 水素を製造する反応器であるヨウ化水素分解器について, 約20%と低い分解率を改善することによって系統内の未反応ヨウ化水素のリサイクル量を低減し, 再生熱交換器および冷却器での交換熱量を低減することを目的として, 反応生成物ヨウ素を系統内のヨウ化水素酸溶液との接触により除去した上で, 分解反応を繰り返す多段型ヨウ化水素分解器の概念を提案した⁷⁾。未反応ヨウ化水素のリサイクル量を半減できれば, ヨウ化水素工程での熱交換器(再生熱交換器, 冷却器および蒸留塔)における交換熱量が約40%減少し, 伝熱面積を約20%削減するこ

とができる。これにより, IS プロセスの機器製作コストを概算で約10%削減することが可能となる。未反応ヨウ化水素のリサイクル量の半減により熱交換器の伝熱面積を約20%削減することを目標とし, 本報では, 平衡モデルにより多段型ヨウ化水素分解器の解析評価を行い, 分解器出口のヨウ化水素ガス流量低減のために最適な気液の流れ方向および供給するヨウ化水素酸溶液の運転条件を検討するとともに, 再生熱交換器, 冷却器および分離回収に使用する機器を削減した新たなヨウ化水素工程を提案し, 伝熱面積の削減効果および熱効率を評価した。これらの結果について報告する。

II. 多段型ヨウ化水素分解器の概要

本研究で対象としたヨウ化水素工程として, 通常のヨウ化水素分解器を用いたヨウ化水素工程(以下, 「通常プロセス」と呼ぶ。)を Fig. 1 に示す。ブンゼン工程からヨウ化水素工程へ供給されたヨウ化水素酸溶液は, HIx 精製塔で精製された後, 電気透析器において擬共沸濃度以上に濃縮される。濃縮されたヨウ化水素酸溶液は, ヨウ化水素吸収塔を介した後に蒸留塔へ供給され, 塔頂からヨウ化水素ガスが得られる。また, 蒸留塔の釜底から得られたヨウ化水素酸溶液は, ブンゼン工程へ戻される。塔頂から得られたヨウ化水素ガスはヨウ化水素分解器へ供給され, (3)式の反応式に従い分解され, 水素およびヨウ素が得られる。ヨウ化水素分解反応の平衡分解率は500°Cにおいても20%程度であり, 約80%の未分解のヨウ化水素をリサイクルする必要がある。このため, 未分解のヨウ化水素, ヨウ素および水素から構成される分解ガスの温度を下げ, 沸点の差により分離を行う。具体的には, まず, ヨウ素回収塔においてヨウ素を液化分離し, 蒸留塔入口へリサイクルする。この際, 気液平衡関係により一部のヨウ化水素がヨウ素に同伴し, 蒸留塔へとリサイクルされる。次いで, さらに温度を下げたヨウ化水素回収塔において, ヨウ化水素を水素から液化分離し, 蒸留塔の塔頂へリサイクルする。水素に同伴するヨウ化水素は, ヨウ化水素吸収塔において, 電気透析器の濃縮側出口からのヨウ化水素酸溶液(以下, 「電気透析器濃縮液」と呼ぶ。)との接触により回収される。ヨウ化水素吸収塔においても回収できなかったヨウ化水素は, 水素分離器において水に溶解させブンゼン工程へと戻される。このように, ヨウ化水素のリサイクルにおいては, 分離のために温度を下げるとともに反応温度への再昇温が必要となる。ヨウ化水素のリサイクル量を低減できれば, 再昇温のためにプロセスへ投入する熱量あるいは再生熱交換量が低減できるとともに, 分離回収プロセスの簡素化も期待できる。このリサイクル量低減の手法として, 多段型ヨウ化水素分解器の概念を前報⁷⁾で提案した。多段型ヨウ化水素分解器では, 系統内を循環するヨウ化水素酸溶液と反応後の分解ガスを接触させることにより, 反応生成物であるヨウ素をヨウ化水素酸溶液に溶解させて除去・回

分解器の容器サイズの概算値は、Fig. 2 中に示すとおりであるが、今後の機器設計において詳細な検討が必要である。多段型ヨウ化水素分解器は、反応筒を設置した棚段を設けた構造とし、反応筒の内部にヨウ化水素分解用の触媒を装荷する。ヨウ化水素ガスは、ヨウ化水素分解器の下部から供給され、触媒層を上昇し分解する。分解ガスは、反応筒の上部で折り返し、触媒層内の反応ガスと熱交換しながら下降する。その後、棚段上のヨウ化水素酸溶液と接触し、上の段の反応筒に移動する。これを繰り返し、分解ガスは、ヨウ化水素分解器の上部から排出される。一方、ヨウ化水素酸溶液は分解器の上部から供給され、ヨウ化水素分解器の下部から排出される。また、反応筒の内部を二重管構造とし、ヘリウムガスにより触媒層内の反応ガスに反応熱および昇温に必要な熱を供給する。

IS プロセスでは、腐食性の高い硫酸およびヨウ化水素酸を高温高压で使用するため、材料の耐食性は重要な課題であり、耐食材料の探索を進めている。多段型ヨウ化水素分解器も、ヨウ化水素およびヨウ化水素酸溶液を内包するため、これまでの検討⁸⁾において耐食性が示されている Ta, Nb, SiC, ガラスライニング等が使用材料の候補である。

III. 解析モデル

1. 多段型ヨウ化水素分解器の熱物質収支

気液の流れを向流とした多段型ヨウ化水素分解器の解析モデルを Fig. 3 に示す。本解析モデルは、反応筒内での熱移動および反応を考慮したガスの「昇温部」、「反応部」および「熱交換部」、ならびに棚段上での気液の接触を考慮した「気液接触部」で構成した。

昇温部では、境界条件として与える反応温度まで反応ガ

スの昇温を行うこととし、前段の気液接触部出口温度と反応温度におけるエンタルピーの差を計算し、これを n 段目での昇温熱量とした。

$$Q_{gas(n)} = H_{reac,in(n)} - H_{VL,out(n-1)} \quad (4)$$

ここで、

$Q_{gas(n)}$: n 段目での昇温熱量 (kJ)

$H_{reac,in(n)}$: n 段目反応部入口ガスの反応温度におけるエンタルピー (kJ)

$H_{VL,out(n-1)}$: $(n-1)$ 段目気液接触部出口ガスの気液接触部出口温度におけるエンタルピー (kJ)

反応部の物質収支については、境界条件として与える反応平衡温度において、(3)式の化学平衡を仮定した平衡計算を行い、反応後の流量を算出する。以下に物質収支を示す。

$$f_{HI,n,out} = f_{HI,n,in} \cdot (1 - x_n) \quad (5)$$

$$f_{H2,n,out} = f_{H2,n,in} + f_{HI,n,in} \cdot x_n / 2 \quad (6)$$

$$f_{I2,n,out} = f_{I2,n,in} + f_{HI,n,in} \cdot x_n / 2 \quad (7)$$

ここで、

$f_{i,n,out}$: n 段目反応部出口における気体 i 成分の物質流量 (mol/s)

$f_{i,n,in}$: n 段目反応部入口における気体 i 成分の物質流量 (mol/s)

x_n : n 段目でのヨウ化水素の分解率 (-)

また、化学平衡状態では、各成分の物質流量と圧平衡定数について(8)式がなり立つ。(5)～(7)式を(8)式に代入することにより x_n を算出し、各段反応部出口での物質流量を求める。

$$\frac{f_{H2,n,out} \cdot f_{I2,n,out}}{(f_{HI,n,out})^2} = K_P \quad (8)$$

ここで、

Fig. 3 Analytical model for the multistage HI decomposer

K_P : 圧平衡定数(—)

圧平衡定数については、反応の自由エネルギー変化を用いて、以下の式により算出した。

$$K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (9)$$

ここで、

ΔG° : 反応の自由エネルギー変化(J/mol)

また、反応部の熱収支については、反応前後のエンタルピー差を算出し、これを反応熱とした。

$$Q_{\text{reac}(n)} = H_{\text{reac}, \text{out}(n)} - H_{\text{reac}, \text{in}(n)} \quad (10)$$

ここで、

$Q_{\text{reac}(n)}$: n 段目での反応熱(kJ)

$H_{\text{reac}, \text{out}(n)}$: n 段目反応部出口ガスの反応温度におけるエンタルピー(kJ)

反応部(実機では触媒層)を出た反応後の分解ガスについては、境界条件として与える熱交換最小温度差まで触媒層内の反応ガスと熱交換することを想定し、気液接触部入口ガス温度を以下で表す。

$$T_{VL, \text{in}(n)} = T_{VL, \text{out}(n-1)} + \Delta T_{\min} \quad (11)$$

ここで、

$T_{VL, \text{in}(n)}$: n 段目の気液接触部入口ガス温度(°C)

$T_{VL, \text{out}(n-1)}$: (n-1)段目の気液接触部出口ガス温度(°C)

$\Delta T_{\min}$: 熱交換最小温度差(°C)

これより、反応後の分解ガスと触媒層内の反応ガスとの熱交換量を以下の式で算出する。

$$Q_{HX(n)} = H_{\text{reac}, \text{out}(n)} - H_{VL, \text{in}(n)} \quad (12)$$

ここで、

$Q_{HX(n)}$: n 段目の熱交換量(kJ)

$H_{VL, \text{in}(n)}$: n 段目気液接触部入口ガスの気液接触部入口温度($T_{VL, \text{in}(n)}$)におけるエンタルピー(kJ)

熱収支より、反応部入口ガスの昇温のために外部熱源(ヘリウムガス)から供給する熱量は、以下となる。

$$Q_{\Delta T(n)} = Q_{\text{gas}(n)} - Q_{HX(n)} \quad (13)$$

ここで、

$Q_{\Delta T(n)}$: n 段目で反応部入口ガスの昇温のために外部熱源から供給する熱量(kJ)

なお、反応熱も外部熱源から供給するため、外部熱源から供給する熱量の合計は、以下となる。

$$Q_{He(n)} = Q_{\text{reac}(n)} + Q_{\Delta T(n)} \quad (14)$$

ここで、

$Q_{He(n)}$: n 段目で外部熱源から供給する熱量の合計(kJ)

気液接触部では、気液平衡を仮定し、流入する液体および気体の各成分流量および流入温度から算出されるエンタルピーの総和が保存するように、HI-I₂-H₂O-H₂の4成分系断熱フラッシュ計算を行い、気液接触部出口の気液流量および温度を算出した。この際、ヨウ素、ヨウ化水素および水の潜熱、ヨウ素およびヨウ化水素のヨウ化水素酸溶液への溶解熱を考慮した。また、水素はヨウ化水素酸溶液に

溶解しないものと仮定した。なお、エンタルピー計算および断熱フラッシュ計算に必要となる各成分のエンタルピー、潜熱、溶解熱、HI-I₂-H₂O-H₂系の気液平衡における各成分の気液比等の物性値は、OLI Stream Analyzer (OLI systems, Inc.)⁹⁾により算出した。

多段型ヨウ化水素分解器の単体計算における境界条件は、総段数、圧力、反応温度、反応平衡温度、反応後ガスの熱交換の有無(有りの場合は、最小熱交換温度差)、入口におけるヨウ化水素酸溶液の流量および温度、ならびにヨウ化水素ガスの流量および温度である。気液の流れが向流型の多段型ヨウ化水素分解器では、収束計算が必要となる。まず、第1回目の計算として各段入口のヨウ化水素酸溶液流量および温度を境界条件である多段型ヨウ化水素分解器入口の値に仮定し、各段での昇温計算、反応計算、熱交換計算、気液接触計算をガスの流れ方向に沿った1段目から出口段まで順次、行う。次いで、第2回目の計算として、各段入口のヨウ化水素酸溶液流量および温度を第1回目の計算結果で置き換え、第1回目と同様に1段目から出口段までの計算を行う。第2回目以降の計算終了後は、各段出口における気液の各成分流量について前回値との相対誤差、温度については前回値との温度差を算出し、流量の相対誤差の最大値および温度差の最大値が各収束判定値(流量の相対誤差: 1×10^{-4} , 温度差: 0.01°C)以下となるまで、計算を繰り返す。

実際の多段型ヨウ化水素分解器内では、化学反応速度および伝熱速度に起因し、少なからず平衡状態とのズレが生じている。本解析モデルは、化学平衡を仮定するとともに温度を境界条件として与えるため、解析結果には実際の状態とのズレが含まれることとなる。また、本解析モデルでは、触媒量および多段型ヨウ化水素分解器内の伝熱面積は評価できないため、速度を考慮した機器の基本設計は今後の課題である。

2. ヨウ化水素工程の熱物質収支

通常プロセスの評価では、Fig. 1の点線で示す範囲を解析範囲とし、電気透析器から下流の機器を対象とした。また、多段型ヨウ化水素分解器を用いたヨウ化水素工程の系統構成については後述するが、通常プロセスと同様に、電気透析器から下流を解析範囲とした。蒸留塔の熱物質収支計算においては、缶底から擬共沸組成のヨウ化水素酸溶液、塔頂からヨウ化水素のみが得られることを仮定した。また、最小還流比を簡便的にHI-H₂O系と仮定してマッケープ・シーレ法により求め、一般的に最適還流比は最小還流比の1.5倍ないし2倍程度の値を用いればよいとされていることより¹⁰⁾、還流比を最小還流比の1.5倍とした。この還流比にヨウ化水素の蒸発潜熱を乗じて還流に必要な熱量を算出し、蒸留塔出入口のエンタルピー差に加算することにより、蒸留塔の所要熱量とした。分離回収に使用する機器(ヨウ素回収塔、ヨウ化水素回収塔、ヨウ化水素吸

Table 1 Boundary conditions for the calculation of the conventional HI processing section and alternative HI processing section by using multistage HI decomposer

Items		Conventional HI processing section (Fig. 1)	Alternative HI processing section by using multistage HI decomposer (Fig. 8)
Pressure (MPa)	HI processing section	5.0	5.0
Temperature (°C)	Outlet of the concentrated side of EED	110.0	110.0
	HI decomposer (reaction temperature)	500.0	500
	I ₂ recovery column	60.0	—
	HI recovery column	40.0	—
	HI absorption column	40.0	—
	H ₂ separator	40.0	40.0
	Feed water	25.0	25.0
	Inlet of multistage HI decomposer of HIx solution	—	40.0
Minimum temperature difference at recuperator (°C)	HX-1	20.0	—
	HX-2	20.0	20.0
	HX-3	50.0	—
	HX-4	20.0	—
Flow rate (mol/s)	HIx solution at the outlet of the concentrated side of EED	H ₂ O	20.5
		HI	4.83
		I ₂	1.18
	feed water	1.00	1.00

収塔および水素分離器)では、気液平衡を仮定し、エンタルピーが保存するように出口における気相および液相の各流量を求めた。再生熱交換器は向流型とし、高温および低温流体の最小温度差を境界条件として各出口温度を算出するとともに、出入口のエンタルピー差を計算し、これを再生熱交換器による交換熱量とした。冷却器では、温度および各成分流量から計算した出入口のエンタルピー差を冷却器で冷却すべき熱量とし、この値より、冷却器の所要熱量を算出した。なお、多段型ヨウ化水素分解器のモデルと同様に、各成分のエンタルピー、潜熱、溶解熱、気液平衡における各成分の気液比等の物性値は、OLI Stream Analyzer により算出した。

境界条件の項目を **Table 1** に示す。本システムではリサイクルラインが存在するため、まず、第1回目の計算として境界条件のほかに **Table 2** に○印で示す変数に適切な初期値を与え、最上流側である電気透析器出口濃縮液 (Stream No. S001) から流体の流れに沿って、上記手順に従い各機器出口の流量および温度を算出する。次いで、第2回目として、**Table 2** に○印で示す変数の値を第1回目の計算結果で置き換え、第1回目と同様に上流側から順次、計算を行う。第2回目以降の計算終了後は、各機器出口の各成分流量について前回目との相対誤差、各機器出口の温度については前回目との温度差を算出し、流量の相対誤差の最大値および温度差の最大値が各収束判定値 (流量の相対誤差: 1×10^{-4} , 温度差: 0.01°C) 以下となるまで、計算を繰り返す。

Table 2 Initial conditions for the calculation of the conventional and alternative HI processing sections

Type of HI processing section	Stream No.*	Items of initial value	
		Flow rates of each component	Temperature
Conventional	S004	○	—
	S005	○	○
	S008	○	○
	S009	○	○
	S012	○	○
	S013	○	○
	S016	○	—
	S017	○	○
	S020	○	—
Alternative	S105	○	○
	S106	○	○

* corresponds to the stream No. shown in Fig. 1 or Fig. 8.

3. 熱効率

本解析モデルで算出したヨウ化水素工程の熱量を用いて、以下の式で定義する IS プロセスの熱効率を評価した。

$$\eta = \frac{\Delta H_c}{Q} \quad (15)$$

ここで、

η : 熱効率(—)

ΔH_c : 水素の高位燃焼熱 (kJ/mol)

Q : 単位水素量を得るために必要な IS プロセスへの

投入熱量 (kJ/mol)

なお, 前述のように, 本解析モデルでは, ヨウ化水素分解器での外部熱源からの供給熱量, 蒸留塔の所要熱量, 冷却器の所要熱量を評価するが, それ以外の IS プロセスへの投入熱量は, **Table 3** に示すこれまでの検討結果¹¹⁾を基にした。

IV. 解析結果および考察

1. 通常のヨウ化水素分解器を用いたヨウ化水素工程の熱物質収支

多段型ヨウ化水素分解器およびこれを用いたヨウ化水素工程の検討に先立ち, 本解析モデルを用いて Fig. 1 に示す通常プロセスの熱物質収支を評価した。解析に用いた境界条件の値を Table 1 に示す。ここで, ヨウ化水素分解器については, 多段型ヨウ化水素分解器モデルと同様に平衡を仮定した。再生熱交換器の最小温度差は, 液体/液体の熱交換となる再生熱交換器 (HX-1, HX-2 および HX-4) については 20°C, 気体/気体の熱交換となる再生熱交換器 (HX-3) については 50°C とした。

Table 4 に流量の解析結果を示す。水素 1 mol/s を得るためのヨウ化水素分解器へのヨウ化水素ガス供給量は 8.81 mol/s, ヨウ化水素分解器出口でのヨウ化水素流量は, 6.81 mol/s であった。また, 水素分離器から 2.59×10^{-2} mol/s のヨウ化水素がヨウ化水素工程を流出するため, ヨウ化水素工程内のヨウ化水素のリサイクル量は, 6.78 mol/s であった。また, 以下の式で定義するヨウ化水素の分解率は, 23% であった。

Table 3 Thermal input for the IS process

Items	Values
H ₂ SO ₄ processing section	373.0 kJ/mol-H ₂ ¹¹⁾
EED (electro-electro dialysis)	143.7 kJ/mol-H ₂ *
Pump in HI processing section	10.7 kJ/mol-H ₂

* parameters of EED: apparent electro-osmosis coefficient = 2.2, apparent transport number of proton = 0.9, molality difference at EED outlet = 5 mol/kg-H₂O and initial voltage = 0.20 V.

Table 4 Calculation results of flow rate in the conventional HI processing section

	Boundary condition			Calculation results			
	Outlet of the concentrated side of EED	Feed water	Bottom of the HI distillation column	Inlet of the HI decomposer	Outlet of the HI decomposer	Outlet of H ₂ separator	
Stream No.*	S001	S025	S008	S011	S012	S023	S024
HI (mol/s)	4.83	0.00	2.80	8.81	6.81	2.59×10^{-2}	0.00
I ₂ (mol/s)	1.18	0.00	2.18	0.00	1.00	0.00	0.00
H ₂ O (mol/s)	20.5	1.00	20.5	0.00	0.00	0.999	1.42×10^{-3}
H ₂ (mol/s)	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	1.00
Total (mol/s)	26.5	1.00	25.5	8.81	8.81	1.03	1.00

* corresponds to the stream No. shown in Fig. 1.

$$x = 2 \cdot f_{H_2, out} / f_{HI, in} \quad (16)$$

ここで,

x : ヨウ化水素の分解率 (-)

$f_{H_2, out}$: ヨウ化水素分解器出口での水素流量 (mol/s)

$f_{HI, in}$: ヨウ化水素分解器入口へのヨウ化水素ガスの供給量 (mol/s)

ヨウ化水素工程に投入する熱量の合計は 426 kJ/mol-H₂ であった。Table 3 に示す硫酸工程への投入熱量 373 kJ/mol-H₂ を用いると, IS プロセス全体に投入する熱量の合計は 799 kJ/mol-H₂ であり, 本解析モデルおよび条件下での熱効率は 35.8% であった。ここで, 物質収支および熱量の解析範囲内への流入量に対する流出量の相対誤差を **Table 5** に示す。なお, ヨウ化水素およびヨウ素の流出量は, 反応により変化しているため, 水素の生成量を用いて換算を行った。流量の最大相対誤差および熱量の相対誤差を用いて評価した熱効率の相対誤差は, $\pm 1.2 \times 10^{-4}$ であった。なお, 本検討では, 電気透析器の所要熱量の算出に当たり, 電気透析膜の性能として, 現在の技術で達成可能と考えられる Table 3 の脚注に示す条件を使用した。電気透析膜の膜抵抗の低減化によるセル電圧低減が可能となれば, 電気透析器での所要熱量が削減でき, さらなる熱効率の向上が期待できる。

Table 5 Relative errors of the heat and mass balance in the calculation result of the conventional HI processing section and alternative HI processing section by using multistage HI decomposer

Items	Relative errors (-)	
	Conventional HI processing section	Alternative HI processing section by using multistage HI decomposer
HI	-8.59×10^{-5}	-7.37×10^{-4}
Mass I ₂	1.16×10^{-4}	6.46×10^{-4}
H ₂ O	-1.35×10^{-10}	1.50×10^{-6}
Enthalpy	8.27×10^{-6}	-4.07×10^{-4}

2. 多段型ヨウ化水素分解器の性能評価

本節では、多段型ヨウ化水素分解器の単体解析モデルを用いて、気液の流れ方向および供給するヨウ化水素酸溶液の最適条件を検討した。

(1) 温度流量分布

まず、多段型ヨウ化水素分解器内における気液の熱物質収支を把握するため、気液の流れを向流とした多段型ヨウ化水素分解器の解析を行った。反応部および気液接触部出入口における温度および流量に関する解析結果の一例を Fig. 4 に図示するとともに、解析条件および出口でのガ

ス流量の解析結果を Table 6 に示す。なお、比較のため、通常のヨウ化水素分解器の解析結果も合わせて示す。

反応部において反応温度まで昇温された反応後の分解ガスは、気液接触部において分解ガスよりも低温のヨウ化水素酸溶液と接触する。気液接触部出口での液温度およびガス温度は等しく、入口と比較して、液温度は上昇、ガス温度は低下した。ガス側の温度は、反応および気液接触の繰り返しにより、上昇および下降を繰り返す。ヨウ化水素酸溶液の温度は、気液接触の繰り返しにより入口温度よりも上昇し、多段型ヨウ化水素分解器を流出した。流量につい

Fig. 4 Heat and mass balance in a countercurrent flow type multistage HI decomposer
Boundary conditions are listed in Table 6.

Table 6 Boundary conditions and calculation results for the calculation of the conventional and the multistage HI decomposers

			Type of HI decomposer		
			Conventional	Multistage (countercurrent)	Multistage (cocurrent)
Boundary conditions	Number of stages (—)		—	3	3
	Pressure (MPa)		5.0	5.0	5.0
	Reaction temperature (°C)		500.0	500.0	500.0
	Equilibrium temperature of reaction (°C)		500.0	500.0	500.0
	Heat exchange in multistage HI decomposer		—	without	without
	Liquid inlet	Temperature (°C)	—	110.0	110.0
		HI (mol/s)	—	4.83	4.83
		I ₂ (mol/s)	—	1.18	1.18
		H ₂ O (mol/s)	—	20.5	20.5
	Gas inlet	Temperature (°C)	500.0	500.0	500.0
		HI (mol/s)	8.81	4.81	6.07
Calculation results	Gas outlet	HI (mol/s)	6.81	1.99	3.34
		I ₂ (mol/s)	1.00	9.58×10^{-3}	3.35×10^{-2}
		H ₂ (mol/s)	1.00	1.00	1.00
		H ₂ O (mol/s)	0.00	0.315	0.741
		Total (mol/s)	8.81	3.32	5.12

ては、第1段目の反応部においてヨウ化水素が分解し水素およびヨウ素が生成するが、下流の第1段目の気液接触部においてヨウ素が除去され、第2段目反応部入口におけるガス側のヨウ素流量は低い値であった。同様に、第2段目以降の反応部で生成したヨウ素は、後段の気液接触によりガス中から除去され、これに伴い、液側のヨウ素流量が増加した。また、分解ガス中からのヨウ素の除去により、分解反応を繰り返すことができるため、水素流量は段数を増すごとに増加した。ガス側のヨウ化水素の流量は、反応部で分解反応により減少したが、第1段目および第2段目の気液接触部において、液体ヨウ化水素の気化により増加した。一方、分解ガスの出口となる最も温度が低い最後段(第3段目)の気液接触部においては、ガス側のヨウ化水素の流量が減少し、液側に回収されていることが確認された。これは、分解器出口のヨウ化水素ガス流量低減の観点からは好ましいことである。一方、気液接触によりヨウ化水素酸溶液中の水の一部が気化し、ヨウ化水素分解器出口での分解ガスに混入することが確認された。また、ヨウ化水素の分解率は42%となり、通常のヨウ化水素分解器での23%から向上した。

水素 1 mol/s を得るためのヨウ化水素ガスの供給量は、通常のヨウ化水素分解器での 8.81 mol/s に対し、本条件下での多段型ヨウ化水素分解器では 4.81 mol/s と約55%に低減できた。ここで、通常のヨウ化水素分解器では、分解器出口のヨウ化水素ガス流量は以下の式で記述できる。

$$f_{HI,out} = 2 \cdot f_{H2,out} \cdot \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \quad (17)$$

ここで、

$f_{HI,out}$: ヨウ化水素分解器出口でのヨウ化水素ガス流量 (mol/s)

通常のヨウ化水素分解器では、分解率の23%から42%への向上に伴い、分解器出口でのヨウ化水素ガス流量は、約41%へ減少することとなる。これに対して、多段型ヨウ化水素分解器の出口でのヨウ化水素ガス流量は、通常のヨウ化水素分解器における 6.81 mol/s から 1.99 mol/s へと約29%に低減した。これは、最終段での気液接触により、ガス側のヨウ化水素が液側に回収されるためである。また、分解器出口のヨウ素ガス流量は、通常のヨウ化水素分解器の約1%へと低減できた。このように、多段型ヨウ化水素分解器出口のガス流量は、分解率だけでなく、気液接触によるヨウ化水素ガスおよびヨウ素ガスのガス側から液側への移行に大きく影響を受けることが明らかとなった。このため、以下の検討では、分解器出口のガス流量を指標として多段型ヨウ化水素分解器の性能を評価した。

(2) 気液流れ方向の影響

次いで、気液の流れを並流とした多段型ヨウ化水素分解器についての検討を行った。解析モデルは、向流の解析モデルをもとにし、液体の流れ方向を反転させて第1段目の気液接触部へ供給した。なお、気液の流れが並流の場合は、収束計算は不要であり、境界条件である気液の入口条件から順次、各段の計算結果が得られる。解析条件は、Table 6 に示すように、流れが向流の場合と同条件にし、水素 1 mol/s が得られるように供給するヨウ化水素ガス流量を調整した。反応部および気液接触部出入口における温度および流量の解析結果を Fig. 5 に図示するとともに、出口でのガス流量の解析結果を Table 6 に示す。並流の場合、最も温度の低い第1段目の気液接触部でガス側のヨウ化水素が液側へ移動し、ガス側のヨウ化水素流量が減少する。これは、反応ガスの損失であるため、同じ水素 1 mol/s を得るために供給すべきヨウ化水素ガス量が、向流

Fig. 5 Heat and mass balance in a cocurrent flow type multistage HI decomposer
Boundary conditions are listed in Table 6.

での 4.81 mol/s から 6.07 mol/s に増加した。また、気液接触部は、最後段が最も温度が高く、このため液側のヨウ化水素が気化し、ガス側のヨウ化水素流量が増加した。この結果、分解器出口でのヨウ化水素ガス流量は、向流での 1.99 mol/s から 3.34 mol/s に増加した。また、分解器出口でのヨウ素ガスおよび蒸気の流量も向流よりも高い値を示した。このように、分解器出口のガス流量については、気液の流れを並流よりも向流とした場合が有利であったため、以下の検討では、向流の多段型ヨウ化水素分解器のみを評価の対象とした。

(3) 液供給流量の影響

多段型ヨウ化水素分解器へ供給するヨウ化水素酸溶液はプロセス内の一部を分岐して供給することも可能と考えられる。このため、多段型ヨウ化水素分解器へ供給するヨウ化水素酸溶液流量の分解器出口のガス流量に対する影響について評価した。ここで、多段型ヨウ化水素分解器へ供給するヨウ化水素酸溶液としては、電気透析器出口濃縮液、ヨウ化水素吸収塔の出口液、蒸留塔入口の供給液および蒸留塔釜底液が挙げられるが、ヨウ化水素吸収塔の出口液および蒸留塔入口の供給液はヨウ化水素工程内でのリサイクル流量に依存し、リサイクルがない場合には、電気透析器出口濃縮液と等しくなる。このため、電気透析器出口濃縮液および蒸留塔釜底液を対象として検討を行った。Table 4 に示す電気透析器出口濃縮液流量および蒸留塔釜底液流

量を基準とし、流量を変化させた場合の分解器出口のガス流量の解析結果を Fig. 6 に示す。流量以外の解析条件は Table 6 と同条件とし、水素 1 mol/s を生成する条件での結果である。なお、ここでの分解器出口のガス流量の合計値は、水素を含まない値とした。また、通常プロセスにおける分解器出口のガス流量を合わせて示す。ヨウ化水素酸溶液流量の減少に伴い、全成分ともに分解器出口のガス流量が増加した。これは、気液接触時における液温度がガス温度よりも低いため、液流量の減少に伴い気液接触後の流体温度が上昇し、気化量が増加するためである。このため、分解器出口のガス流量低減の観点からは、電気透析器出口濃縮液および蒸留塔釜底液ともに、全量を供給する条件が最適である。また、電気透析器出口濃縮液と蒸留塔釜底液を比較すると、ヨウ化水素の分解器出口のガス流量については同程度であったが、蒸留塔釜底液を用いた場合には、蒸気の分解器出口のガス流量が多いことが確認された。

(4) 液供給温度の影響

通常プロセスにおけるヨウ化水素酸溶液の温度条件は、電気透析器出口から蒸留塔入口の範囲では約 40～260℃、蒸留塔釜底からブンゼン工程入口の範囲では約 120～280℃である。ヨウ化水素酸溶液供給温度の最適条件を明らかにするため、液供給温度の分解器出口のガス流量に対す

Fig. 6 Effect of varying feed flow rate of HIx solution from the electro-electro dialysis outlet and the bottom of a HI distillation column on the flow rate of process gas at the outlet of the multistage HI decomposer

Fig. 7 Effect of varying feed temperature of HIx solution from the electro-electro dialysis outlet and the bottom of a HI distillation column on the flow rate of process gas at the outlet of multistage HI decomposer

た上でヨウ化水素工程の所要熱量を比較するため、本検討では、蒸留塔釜底液ラインの蒸留塔入口再生熱交換器(HX-2)の下流に冷却器を設置した。上記の機器削減により、機器製作コスト削減が可能となる。一方、多段型ヨウ化水素分解器出口におけるヨウ化水素ガス流量が通常プロセスにおいてヨウ化水素工程を流出する流量よりも多い場合には、ヨウ化水素の損失となるため、ヨウ化水素工程へ供給するヨウ化水素酸溶液量が通常プロセスよりも増加し、電気透析器、ポンプおよび蒸留塔での所要熱量が増大する。これらの影響については、解析結果で述べる。

(2) 境界条件

本研究で提案する新規プロセスの熱物質収支を計算し、熱効率および熱交換器(再生熱交換器、冷却器および蒸留塔)の伝熱面積を評価した。また、多段型ヨウ化水素分解器の解析モデルは、化学反応速度および伝熱速度を考慮していない平衡モデルであり、解析結果は、実際の状態と平衡状態とのズレを誤差として含むこととなる。このため、本解析モデルによる熱物質収支の誤差が、本検討での評価変数である熱効率および熱交換器の伝熱面積に与える影響を把握するため、速度が無限大の状態である平衡状態から反応速度および伝熱速度が著しく低下した状態を境界条件の変更により模擬し、評価を行った。多段型ヨウ化水素分解器に関する解析条件を **Table 7** に示す。Case 1 は、最も理想的な条件として、反応平衡温度を反応温度である 500°C に設定するとともに、反応後の分解ガスが触媒層内の反応ガスと最小温度差 50°C まで熱交換できるとした。Case 2 では反応速度の影響を評価するため、平衡状態とのズレが比較的大きくなるように反応平衡温度を 400°C とし、反応温度 500°C に対して 100°C 低い温度での平衡までしか反応が進行しない状態を模擬した。Case 3 では、反応後の分解ガスと触媒層内の反応ガスとの熱交換の影響を評価するため、全く熱交換が行われないこととした。解析範囲は、Fig. 8 の点線内とし、その他の境界条件は Table 1 に示すように通常プロセスに同様とした。なお、新たに境界条件として設定する多段型ヨウ化水素分解器入口の液温度は、40°C とした。また、蒸留塔釜底液の解析範囲出口における温度が通常プロセスと同温度(123°C)となるように、蒸留塔入口再生熱交換器の下流に設置した冷却器での所要熱量を考慮した。なお、新規プロセスでは、ヨウ化水素ガスをリサイクルしないため、多段型ヨウ化水素分解器出口のヨウ化水素ガス流量が通常プロセスにおけるヨウ

化水素吸収塔出口で水素に同伴するヨウ化水素ガス流量よりも多い場合、生成する水素量は 1 mol/s よりも小さくなる。このため、各解析結果の比較を行うに当たり、生成水素量を用いて水素 1 mol/s を生成する際の所要熱量および流量を算出した。

(3) 解析結果

リサイクルできずにヨウ化水素工程から流出するヨウ化水素量に関して、通常プロセスで水素分離器からヨウ化水素工程を流出するヨウ化水素ガス流量(2.59×10^{-2} mol/s)に対する多段型ヨウ化水素分解器出口のヨウ化水素ガス流量の割合を **Fig. 9** に示す。総段数の増加に伴い、ヨウ化水素工程から流出するヨウ化水素ガス流量は減少し、Case 1 では総段数が 5 段以上、Case 2 では 6 段以上で、通常プロセスよりも低い値を示した。一方、Case 3 では、反応後の分解ガスと触媒層内の反応ガスとの熱交換が行われないため、気液接触部入口のガス温度が高くなり、気液接触部の温度が上昇する。このため、ヨウ化水素ガスの液による回収が不十分となり、通常プロセスよりも多く

Fig. 9 Effect of varying the number of stages on the ratio of the HI effluent flow rate from the alternative HI processing section using the multistage HI decomposer to that from the conventional HI processing section

Table 7 Boundary conditions for the calculation of the alternative HI processing section by using multistage HI decomposer

Case No.	Reaction temperature (°C)	Equilibrium temperature of reaction (°C)	Heat exchange in multistage HI decomposer	Minimum temperature difference of heat exchange in multistage HI decomposer (°C)
1	500	500	with	50
2	500	400	with	50
3	500	500	without	—

のヨウ化水素ガスが多段型ヨウ化水素分解器から流出する結果となった。

Figure 10 に、ヨウ化水素工程へ供給するヨウ化水素酸水溶液流量を、通常プロセスでの流量に対する割合として示す。ヨウ化水素工程から流出するヨウ化水素量の増加に従い、ヨウ化水素酸水溶液の供給流量が増加した。通常プ

Fig. 10 Effect of varying the number of stages on the ratio of the feed flow rate of the HIX solution in the alternative HI processing section using the multistage HI decomposer to that in the conventional HI processing section

Fig. 11 Effect of varying the number of stages on the thermal efficiency of the IS process using the alternative HI processing section

ロセスよりもヨウ化水素酸水溶液の供給流量が多い条件では、電気透析器、ポンプおよび蒸留塔での所要熱量が増大し、熱効率の低減要因となる。

Figure 11 に熱効率を示す。なお、全解析ケース中での熱効率の最大相対誤差は、 $\pm 9.3 \times 10^{-4}\%$ であり、このときの熱物質収支の相対誤差は Table 5 に示す値であった。Case 1 では総段数 5 段で最大値 33.0% であった。また、Case 2 は総段数 6 段で最大値 32.8% を示したが、総段数 5 段での熱効率は 32.7% であり、その差はわずかであった。総段数 5 段における Case 1 に対する Case 2 の相対誤差を Table 8 に示す。Case 1 と Case 2 との熱効率の差は小さく、熱効率に対する反応速度の影響は小さいことが確認された。一方、Case 3 は、ヨウ化水素酸水溶液の供給流量が Case 1 および Case 2 と比べて多いため、熱効率は低い値を示した。Case 3 では、ヨウ化水素酸水溶液の供給流量の増加の他に、反応後の分解ガスと触媒層内の反応ガ

Table 8 Relative errors of the thermal efficiency of the IS process and total heat transfer area of heat exchangers in the HI processing section

Relative errors (—)		
Case No.	Thermal efficiency	Total heat transfer area
2	9.74×10^{-3}	-9.79×10^{-3}
3	1.75×10^{-1}	2.98×10^{-2}

The number of the stages : 5.

Fig. 12 Effect of varying the number of stages on the ratio of the total heat transfer area of the recuperators, coolers and reboiler of the HI distillation column in the alternative HI processing section using the multistage HI decomposer to that in the conventional HI processing section

スとの熱交換が行われないため、熱源からの加熱量が多いことも熱効率低下の要因の1つである。また、Case 3でも総段数5段および6段で熱効率は、ほぼ一定となった。総段数5段における熱効率は27.2%であり、Table 8にCase 1に対する相対誤差を示すように、伝熱速度の影響によって比較的大きな誤差を含む結果となった。また、熱効率に対しては、多段型ヨウ化水素分解器内の伝熱速度の向上を図るための機器設計が重要な課題であると考えられる。

Figure 12に熱交換器の伝熱面積の合計を通常プロセスに対する割合として示す。また、総段数5段におけるCase 1に対するCase 2およびCase 3の相対誤差をTable 8に示す。各Caseの差は小さく、伝熱面積に関しては、反応速度および熱交換の影響がわずかであることが確認された。総段数の増加に伴い伝熱面積は減少し、各Caseとも総段数5段以上ではほぼ一定となり、通常のプロセスに対して、約45%に伝熱面積を低減(削減割合約55%)することができた。

上述のように、多段型ヨウ化水素分解器出口のヨウ化水素ガス流量は、ヨウ化水素工程へ供給するヨウ化水素酸水溶液流量へ影響を与え、これらにより熱効率および熱交換器の伝熱面積が変化する。最終的な評価指標である水素製造コストに影響を与える熱効率および熱交換器の伝熱面積に関する評価の結果、総段数を5段以上に増加させても熱効率および熱交換器の伝熱面積が大きく変化しないこと、および総段数の増加に伴い多段型ヨウ化水素分解器の機器製作コストが増加することを考慮すると、総段数は5段以下が好ましく、反応速度および伝熱速度を詳細に検討しても同様の結論が得られると考えられる。一方、総段数の増加に伴い熱効率を向上および熱交換器の伝熱面積を低減できるため、総段数は5段が最適のようにみられるが、実際には、水素製造コストを最小化することを目標とし、熱交換器の機器製作コスト削減効果に加えて多段型ヨウ化水素分解器の機器製作コスト増加の影響を考慮したISプロセス全体の機器製作コスト、および熱効率を用いて総段数5段以下で最適段数を決定する必要がある。総段数の増加により触媒量および多段型ヨウ化水素分解器内の伝熱面積が増加するため、今後、反応速度および伝熱速度を考慮した評価により、多段型ヨウ化水素分解器の機器製作コストを把握することが必要である。また、多段型ヨウ化水素分解器内の伝熱は、熱効率に大きく影響を与えることが明らかとなったため、今後、伝熱速度を考慮した機器設計が必要である。

V. おわりに

高温ガス炉からの核熱により水素を製造する熱化学法ISプロセスのヨウ化水素工程においては、ヨウ化水素分解反応の分解率が約20%と低いために、未分解のヨウ化水素はプロセス内でリサイクルされている。これに起因す

る再生熱交換器による再生熱交換量の低減および分離回収機器の削減を目的とし、プロセス内のヨウ化水素酸溶液による反応生成物ヨウ素の除去と分解反応を繰り返す多段型ヨウ化水素分解器についての検討を行った。解析による性能評価の結果、ヨウ素除去による分解率の向上および未分解ヨウ化水素の回収により、リサイクルすべきヨウ化水素分解器出口のヨウ化水素ガス量を大幅に低減することが可能であり、ヨウ化水素分解器出口のヨウ化水素ガス量低減の観点からは、気液の流れは向流とし、電気透析器の濃縮側出口からのヨウ化水素酸溶液の全量を低温で供給することが最適であることが明らかとなった。さらに、複数の再生熱交換器、冷却器および分離回収のために設置していた機器を削除することにより簡素化した新たなヨウ化水素工程の系統構成を提案した。提案したヨウ化水素工程の熱物質収支を評価した結果、ヨウ化水素工程内における熱交換器(再生熱交換器、冷却器および蒸留塔)の伝熱面積を、通常プロセスに対して、目標値(約20%)以上となる約55%削減可能であることを示せた。また、熱効率、ヨウ化水素工程内における熱交換器伝熱面積および多段型ヨウ化水素分解器の機器製作コストの観点から総段数の最適値は5段以下に存在することが明らかとなったが、最適段数を決定するためには、水素製造コスト評価のために、今後、多段型ヨウ化水素分解器の機器製作コストを評価する必要がある。熱効率に対しては、多段型ヨウ化水素分解器内の伝熱速度が大きな影響を与えることが確認されたため、今後、触媒量および多段型ヨウ化水素分解器内の伝熱面積の算出、および高い熱効率を維持するために伝熱速度の向上を図ることを目的とし、反応速度および伝熱速度を考慮した機器設計が課題である。また、今後の速度を考慮した評価に当たっては、使用条件(高圧)における触媒の反応速度等の基礎データの取得、模擬試験装置等による解析モデルの検証が必要と考えられる。

— 参考文献 —

- 1) S. Saito, T. Tanaka, Y. Sudo *et al.*, *Design of high temperature engineering test reactor (HTTR)*, JAERI 1332, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) (1994).
- 2) K. Kunitomi, X. Yan, I. Minatsuki, "Deployment of GTHTR300 cogeneration for hydrogen and electric generation," *Proc. ICAPP 04*, Pittsburgh, PA, USA, Jun. 13-17, 2004, 2116-2121 (2004).
- 3) S. Fujikawa, H. Hayashi, T. Nakazawa *et al.*, "Achievement of reactor-outlet coolant temperature of 950°C in HTTR," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **41**, 1245-1254 (2004).
- 4) S. Kubo, H. Nakajima, S. Kasahara *et al.*, "A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process," *Nucl. Eng. Des.*, **233**(1-3), 347-354 (2004).
- 5) A. Terada, J. Iwatsuki, S. Ishikura *et al.*, "Development of hydrogen production technology by thermochemical water splitting IS process pilot plan," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **44**[3],

- 477-482 (2007).
- 6) N. Sakaba, S. Kasahara, K. Onuki *et al.*, “Conceptual design of hydrogen production system with thermochemical water-splitting iodine-sulphur process utilizing heat from the high-temperature gas-cooled reactor HTTR,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**[17], 4160-4169 (2007).
- 7) 坂場成昭, 大橋弘史, 佐藤博之, 他, “高温ガス炉による水素製造; HTTR-IS 水素製造システムにおける化学反応器の概念設計,” 日本原子力学会和文論文誌, **7**[3], 242-256 (2008).
- 8) 田中伸幸, 野口弘喜, 岩月 仁, 他, “IS プロセス水素製造装置のための耐食材料,” 硫酸と工業, **60**[10], 171-176 (2007).
- 9) A. Anderko, P. Wang, M. Rafal, “Electrolyte Solutions: From Thermodynamic and Transport Property Models to the Simulation of Industrial Processes,” *Fluid Phase Equilibria*, **194-197**, 123-142 (2002).
- 10) 小島和夫, 越智健二, 加藤昌弘, 他, 入門化学工学, 培風館, 64-65 (1989).
- 11) S. Kubo, M. Ijichi, M. Hodotsuka *et al.*, “Flowsheet evaluations for the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process (I),” *Proc. 2007 AIChE Ann. Meeting*, Salt Lake City, UT, USA, Nov. 4-9, 2007 (2007) [CD-ROM].
-