

# ヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法の研究

清水三郎、中島隼人、小貫薫、池添康正、佐藤章一

日本原子力研究所 研究部

319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2の4

## Abstract

This paper describes the general view of Iodine-Sulfur cycles for thermochemical hydrogen production and the present state of IS process which has been studied at JAERI as a heat utilization system for HTGR's. A bench scale apparatus is under operation in order to verify chemical applicability of the process. The three key conditions for operation, namely, (1) a maximum amount of  $\text{SO}_2$  absorbable in Bunsen reaction, (2) relation between density and  $X(\text{H}_2\text{O})$  under phase separation of  $\text{HI}_x(\text{aq})$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , and (3) a removal of trace amount of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  from a  $\text{HI}_x$  phase, are clarified.

### 1. 始めに

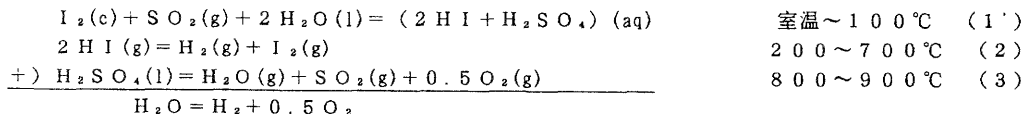
将来の有力なエネルギー媒体としての水素を製造するためには、炭素質燃料資源、太陽エネルギー、原子力エネルギー等のエネルギー源が必要である。これらを一次エネルギー源に用いる水素製造技術として、天然ガスの水蒸気改質法、光電気化学的水分解法、太陽光発電/水電解法、熱化学水素製造法、固体電解質を用いる高温水蒸気電解法等が提案されている。エネルギーと環境の観点から、本質的に水からの水素製造技術の確立が望まれる。

熱化学水素製造法は、高温吸熱反応を含む幾つかの熱化学反応の組み合わせにより水を水素と酸素に分解する方法であり、安価な熱源が豊富に得られる場合に有効と考えられる。現在、原研は、工学的な安全性に優れ、かつ、約1000℃の高温核熱を生産可能な高温ガス炉（高温工学試験研究炉、出力：30MWt、冷却材ヘリウム温度：850～950℃）の建設を進めている[1]。著者らは高温ガス炉の熱利用系の確立を目的として熱化学水素製造法の研究を行ってきた[2]。本報では、各種のヨウ素-硫黄系熱化学水素製造サイクルが反応及び分離操作の観点からどのように研究されてきたか述べるとともに、著者らが研究しているIS (Iodine-Sulfur) プロセスについてこれまでに得た結果を報告する。

### 2. ヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法の概要

#### 2.1 ヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法の基本反応

ヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法は、次に示す3つの反応の組み合わせにより熱エネルギーのみを用い水を分解し水素を製造しようとする方法である。



ブンゼン反応(1')ではヨウ素( $\text{I}_2$ )、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )と水からヨウ化水素酸( $\text{HI}$ )と硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )を得る。反応(2)で $\text{HI}$ の分解により水素を、反応(3)で $\text{H}_2\text{SO}_4$ の分解により酸素を、それぞれ、発生させることにより、 $\text{I}_2$ と $\text{SO}_2$ を循環使用しつつ水を分解することが可能である。単純化して考えれば、主に反応(3)における高温での吸熱量と反応(1')における低温での排熱量の差が水素の持つ化学エネルギーに変換されることになる。

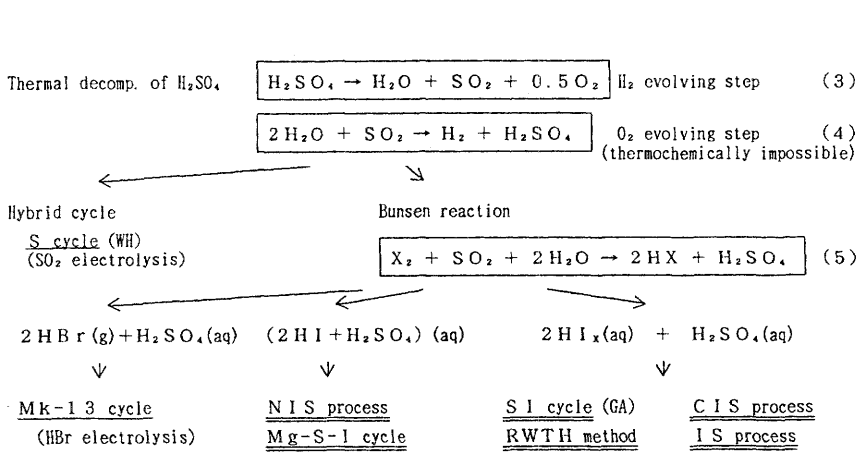


Fig. 1 A variety of Iodine-Sulfur cycles for thermochemical H<sub>2</sub> production.

### 2.2 硫黄系熱化学水素製造法

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解が酸素発生反応であるから、水素発生反応として反応(4)を組み合わせることができれば2段階からなるサイクルが成立する。しかし、実際には、反応(4)は熱化学的に実行することは不可能であり、これを亜硫酸の電解反応として行い水素を発生させつつH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を再生させるハイブリッドサイクルが提案された(S (Sulfur) サイクル、WH社) [3]。この系統に属するハイブリッドサイクルには、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を含有するSO<sub>2</sub>溶液の電解反応を組み込んだサイクル、水素製造熱効率に大きな影響を与える系内循環水量を低減するため熔融硫酸塩中のSO<sub>2</sub>の電解酸化を組み込んだサイクル等が提案されている[4]。

ハロゲンを循環物質として加えれば、水溶液中のブンゼン反応(Fig. 1中の反応(5))によりハロゲン化水素酸と硫酸が生成する。ハロゲンとしてBr<sub>2</sub>を用いればHBrガスと75wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液が得られる。イスプラMK-13では、Br<sub>2</sub>を再生させつつ水素を発生させるためHBrの分解を電解反応として行う。Br<sub>2</sub>を用いるブンゼン反応では、反応に必要な溶媒水量はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1molあたり1.6molと少ないが、HBr(45wt%水溶液)の電解電圧は1.03V(500mA/cm<sup>2</sup>, 46wt% HBr)と大きい[5]。HBrの電解電圧を低下させるために、電解質にリン酸溶液を用い、HBrを気相で電解する方法も検討された[6]。なお、現在活発な研究が行われている鉄-塩素系熱化学水素製造法のUT-3サイクルと同様に、FeBr<sub>2</sub>の加水分解とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の臭素化の組み合わせによりHBrを分解することもできる[7]。

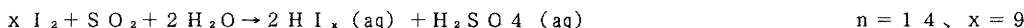
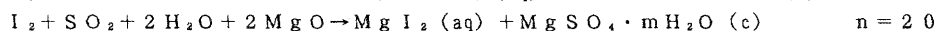
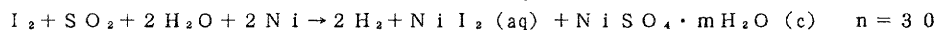
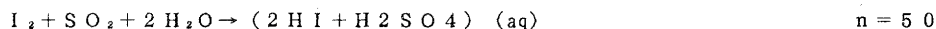
### 2.3 ヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法

I<sub>2</sub>を用いるブンゼン反応ではHIとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が生成する。この反応を組込んだサイクルをヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法と呼ぶ。HBrとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が蒸留により容易に分離できるに対し、HIとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の混合溶液では、酸濃度の増加に伴いブンゼン反応の逆反応で生成するSO<sub>2</sub>によりHIが著しく酸化される。このため蒸留法による分離は不可能である。そこで、酸の種々の分離法が検討された。

ブンゼン反応は、生成物(イオン)が水和により安定化する水溶液中でのみ定量的に進行する。室温ないし約60°Cの温度域では、水素1molあたり約50molの水が溶媒として必要である[8]。このような比較的low濃度の酸の混合溶液、(2HI + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(aq)、に対し、Niを反応させればNiI<sub>2</sub> + NiSO<sub>4</sub>の溶液が[9]、また、MgOを加えればMgI<sub>2</sub> + MgSO<sub>4</sub>の溶液が[10]、それぞれ、得られる。NIS(Nickel-Iodine-Sulfur)プロセスとMg-S-Iサイクルでは、金属ヨウ化物と硫酸塩とを晶析法等で分離することによりサイクルが成立した。塩の混合溶液を濃縮することにより、ヨウ化物溶液と硫酸塩水和物とを効率良く分離できる。これらのサイクルでは、当初、ブンゼン反応の後にNiまたはMgOを加えて塩を生成させた。その後に、反応中の酸の濃度を低く保つようにNi等の共存下でブンゼン反応を行わせることにより、溶媒として必要な水を20mol程度にまで減少させることができた[8]。なお、I<sub>2</sub>と亜硫酸マグネシウム水和物(MgSO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)の反応では、さらに効果的に溶媒水量を減少させ得ると報告されている[11]。

ブンゼン反応において、反応原料として必要な量以上の  $I_2$  を用いると、2つの酸が比重の小さな  $H_2SO_4$  溶液と比重の大きなポリヨウ化水素酸 ( $HI_x$ ) 溶液として分離生成することが、熱化学水素製造法の研究の初期の段階で J. Norman により見出された。後述するように、この場合、水素 1 mol あたり反応原料の他に必要な循環物質は水及び  $I_2$  の約 20 mol である。

ブンゼン反応 (1) における酸の分離と溶媒水量の低減は、溶媒水量 (結晶水を含む) を  $n$  として次のようにまとめて示せるであろう。



これらから、濃度が高いときに不安定となる酸の混合溶液を組み込むかわりに、金属塩を晶析法で分離させる、あるいは過剰  $I_2$  存在下で 2 液相を分離生成させるとの方法で、ブンゼン反応を利用するヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法における酸の分離及び溶媒水量の低減という 2 つの課題を解決できることが分かる。

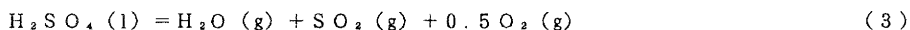
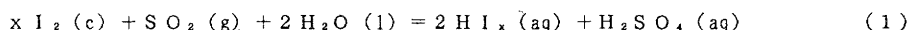
この 2 液相分離現象を基に、GA 社は S I (Sulfur-Iodine) サイクルを提案し、 $HI_x$  溶液からの HI の分離、及び、HI からの水素発生について詳細な研究を実施した [12]。S I サイクルでは、溶媒水量の低減は著しいが、 $I_2$  の使用量は増加している。ここでは、 $HI_x$  溶液を濃リン酸により脱水した後、さらに、HI- $I_2$  系の精留で純 HI を得る。S I サイクルの変形として、 $HI_x$  溶液中の HI の分離をメタノールの関与する化学反応として行う C I S (Carbon compounds-Iodine-Sulfur) プロセスがある [13]。C I S プロセスでは、 $HI_x$  溶液中の HI と  $CH_3OH$  とからの  $CH_4$  合成、 $CH_4$  の水蒸気改質による  $CO/H_2$  の生成、製品水素分離後のメタノール合成がサイクル構成に含まれる。RWTH (アーヘン工科大学) 法 [14] 及び I S プロセス [2] も、過剰の  $I_2$  の存在下における 2 液相分離現象に基づいて、GA 社法の変形または改良として提案されたものである。

以上のように、反応の組み合わせについてのみではなく、生成物の分離法及び循環する物質の低減を意図して、ヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法に関する研究が行われてきた (各サイクルの詳細については参考文献を見られたい)。現時点では、循環物質量はなお多く、特に、溶媒としての水がサイクル内で液/気の変換を経つつ循環する際に必要な蒸発熱が多量である。このため、水素製造の高い熱効率を達成するために複雑な排熱回収/再利用系を考慮しなければならない。排熱回収系を単純化するためには、循環水量の低減を目指した熱化学水素製造法の研究開発が望まれる。

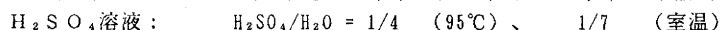
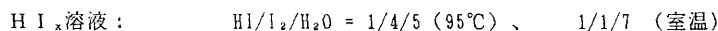
### 3. I S プロセス

#### 3.1 I S プロセスの構成

本プロセスは S I サイクルに基づいて提案したもので、次の反応 (1) ~ (3) からなる。



ブンゼン反応 (1) は過剰の  $I_2$  の存在下に室温 ~ 約 100 °C の温度範囲で進行し、下記の組成 (モル比) の 2 液相に分離した溶液が得られる。



HI と  $H_2SO_4$  との相互の分離は、 $I_2$  溶解量が一定であれば温度が低いほど、また一定温度では  $I_2$  濃度が高いほど良好であるが、 $I_2$  による効果が大きいため、 $I_2$  溶解量が増大する高温での分離が有利となる。 $HI_x$  溶液中の  $H_2SO_4$  含有量は、室温では 0.05 mol、95 °C では 0.001 mol 程度 (HI 1 mol あたり) である。本プロセスを熱化学水素製造サイクルとして確立するためには、①  $HI_x$  溶液からの HI の分離法と② HI の効率的分解法を確立することが重要である。

#### 3.2 I S プロセスにおけるヨウ化水素酸の分離法

本プロセスでは、蒸留により  $HI_x$  溶液から HI を分離する。HI- $H_2O$  の 2 成分系溶液は、100 kPa では組成が  $X(HI) = 0.156$  の時に沸点 126 °C の最高共沸混合物となると報告されている。HI- $I_2$ - $H_2O$

の3成分系について、その蒸留分離法の基礎データとして、ガラス製平衡蒸留器を用い100kPaにおける気液平衡を調べた。その結果、 $I_2$ の広い組成範囲で擬共沸溶液(HIと $H_2O$ )に着目するとその組成 $X(IH)$ は2成分系に比べ数%程度大きい $I_2$ が存在すること、3成分系における $I_2$ の揮発比 $Y(I_2)/X(I_2)$ は約0.3であることが明らかになった。これにより、常圧蒸留で $HI_x$ 溶液を共沸組成のHI溶液と $I_2$ に分離可能なことが分かる。但し、HIの濃度がほぼ共沸組成またはそれ以上であることが必要である。回分式蒸留器及び連続式蒸留器(棚段式、15段)を用いた実験により、ほぼ共沸組成のHI溶液(57wt%、 $\rho=1.68$ )を $HI_x$ から容易に分離することができた。

1~3MPaの圧力範囲の $HI_x$ の気液平衡データは蒸気圧の全圧測定法で得られている[15]。この測定の際、300°C近い高温におけるHI溶液の全圧測定後に、蒸気相に10vol%オーダーの水素が見出された。この現象は、高圧により共沸組成が変化して気相でのHI分圧が増加すること、気相HIの分解により水素が生成すること、及び、同時に生成する $I_2$ が液相(HI溶液)に吸収除去されるため分解反応が生成系に傾くこと、により説明された。現在、この方法による、すなわち、 $HI_x$ 溶液の高圧反応蒸留による水素発生が検討されている[14]。装置材料への要求は厳しくなるものの、熱効率の向上とプロセス構成の簡略化が可能な高圧反応蒸留法による水素発生法の進展を期待したい。

### 3.3 ISプロセスにおけるヨウ化水素の分解法

熱化学法の対象とする温度範囲ではHIの熱力学的平衡分解率は小さい(例えば127°Cで12.5%、527°Cで24.7%)。このため、効率よく水素を発生させるべく、生成物 $H_2$ または $I_2$ を分離しHIの分解率を向上させる方法が種々に検討された。例えば、①Pd $I_2$ 触媒を用いて液体HIを分解させ $H_2$ と $I_2$ を気相と液相に、それぞれ、分離する方法[11]、② $H_2$ の膜分離をねらいとするメンブレンリアクターを用いる分解法、③ $I_2$ の吸着分離をねらいとする触媒付き活性炭を用いる分解法[16]、等がある。

HIの3種の分解率、すなわち、熱力学的平衡分解率、触媒付き活性炭を用い $I_2$ を除去しつつ気相接触分解させた場合の分解率及びnヶの気相接触分解反応器を多段直列に接続し各段毎に凝縮分離法で $H_2$ を得る場合の分解率について、温度依存性を調べた。その結果をFig. 2に示す。触媒付き活性炭については、10種の活

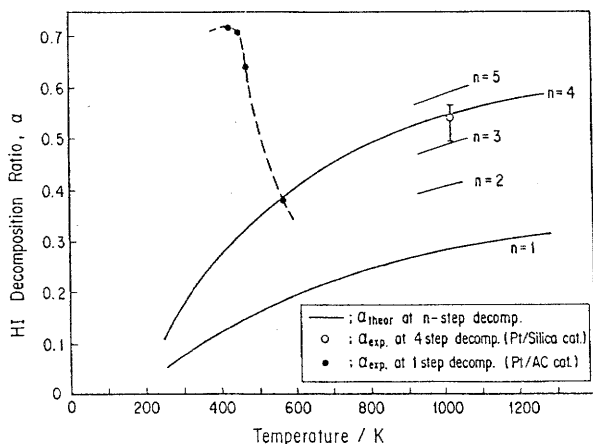


Fig. 2 HI decomposition ratio as a function of temperature in various decomposition methods.

性炭をスクリーニング試験し、ピートから調製した活性炭で最も大きな分解率が得られることがわかった。この活性炭に1wt%の白金を担持させた場合、反応温度200°C前後で60~70%の分解率で水素を得ることができる。200°C以下では温度の低下とともに分解率が減少しているが、これは分解反応速度が低下するためと考えられる。また、200°C以上では、温度の上昇とともにやはり分解率が減少する。これは、温度の上昇とともに活性炭上での $I_2$ 吸着の平衡分圧が増大するため、反応系(気相)中の $I_2$ 除去の効果が減少するからであろう。なお、本実験に使用した活性炭に対する $I_2$ の吸着平衡を、熱天秤を用いて150~350°Cの温度範囲で調べたところ、 $I_2$ の活性炭への吸着はフロイントリヒの吸着等温式で表されることが分かった。この型の吸着では、200°C前後では活性炭表面の吸着点の一部のみが有効と考えられる。200°Cで60~70%の分解率を得た実験条件下では、活性炭への $I_2$ 吸着量は約0.3g $I_2$ /gACと比較的小さかった。

触媒付き活性炭を用いるHIの分解では、 $I_2$ を脱着して触媒付き活性炭を再生しなければならない。当初、圧力スウィングによる $I_2$ 脱着を検討したが十分な脱着は困難であった。その後、温度及び圧力の2つを変え、300°Cで減圧下(10kPa)に窒素を流通させる方法で、 $I_2$ のほぼ100%が脱着できること、及び、5回の分解/脱着サイクルを経ても触媒付き活性炭の性能劣化の無いことが確認できた。

以上により、HIの蒸留分離と触媒付き活性炭による分解を組み込んでプロセスを実験室規模で閉サイクル化できることが明らかになった。後述する水素連続製造予備試験装置では、この方法では分解操作が複雑であるため、白金付きシリカ触媒を充填した反応器を4段用いてHI分解反応を行っている。反応原料はHI<sub>x</sub>溶液を蒸留して得られるHI溶液（57 wt%）である。1段目の反応で生成する水素を凝縮法で分離した後の凝縮液（未反応HI、I<sub>2</sub>と水の混合液）を2段目の反応器へ供給する。この方法で、反応温度750℃で約50%の分解率が得られる。

HI分解反応については、実験室レベルでの研究が行われているのみである。HI分解による水素発生を工業規模で実現させるためには、引き続き、①HIに随伴する水蒸気量を低減させる、②HI分解率を向上させるの2点を目的とする研究開発が必要である。

#### 4. 水素連続製造予備試験装置による試験

##### 4.1 装置の概要

本装置は、ISプロセスの反応、分離操作、反応物質の輸送等の特性を解明しつつ、実験室規模で水素製造を実証することを目的に、昭和63年に製作したものである。Fig. 3に示すように装置はブンゼン反応工程、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解工程及びHI分解工程の3つの工程と分析/制御部からなり、数ℓH<sub>2</sub>/h規模での水素製造を目指して設計及び製作を行った[16]。使用材料は主にパイレックスと石英ガラス、テフロンであり、一部にセラミクス製ポンプを使用した。

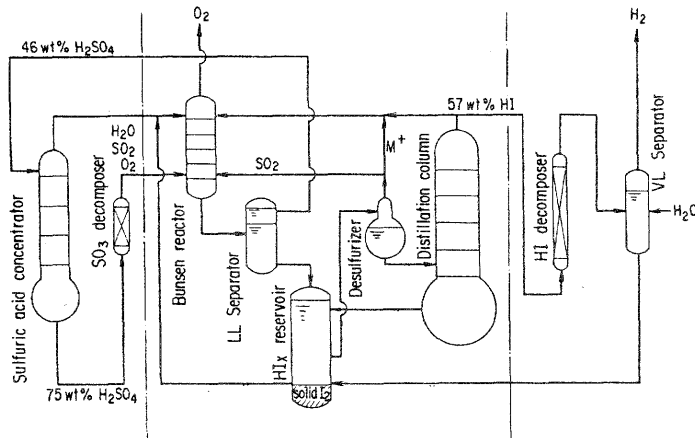


Fig. 3 Flow diagram of a bench scale apparatus for IS process.

ブンゼン反応工程では、上述したように高温における程HIとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の良好な分離が期待できるものの、室温以上での液輸送が困難（高濃度のI<sub>2</sub>を含有するHI<sub>x</sub>溶液からのI<sub>2</sub>析出による配管及びポンプの閉塞）なために、現在、反応を20℃で行っている。本工程では、他の2工程に比べ、①2液相分離の確保、②反応(1)による混酸の生成、③HI<sub>x</sub>溶液中の硫酸分の除去、の3点に関する種々のトラブルが発生した。以下にトラブルとその解決法を述べる。

##### 4.2 2液相分離の確保

Fig. 3に示したように、ブンゼン反応器には反応物質や循環物質が4つ以上の配管から流入する。流入及び流出する物質の組成と流量の制御が不十分であると、反応器と混酸分離器で2液相分離が消失する現象が生ずる。この場合、他の2工程へのHIやH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の供給が不可能となり、水素と酸素を発生させることができない。2液相分離を確保できる条件を明らかにするため、I<sub>2</sub>を飽和させたHI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>Oの4成分系において、HI / (HI + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)比をパラメーターとし、20℃での溶液密度ρと水のmol分率X(H<sub>2</sub>O)の関係を調べた。その結果をFig. 4に示す(X(H<sub>2</sub>O)は飽和溶解しているI<sub>2</sub>を除いて算出した)。X(H<sub>2</sub>O) > 0.92の領域ではρとX(H<sub>2</sub>O)の間に直線関係があり、HIとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は均一に混合した1液相

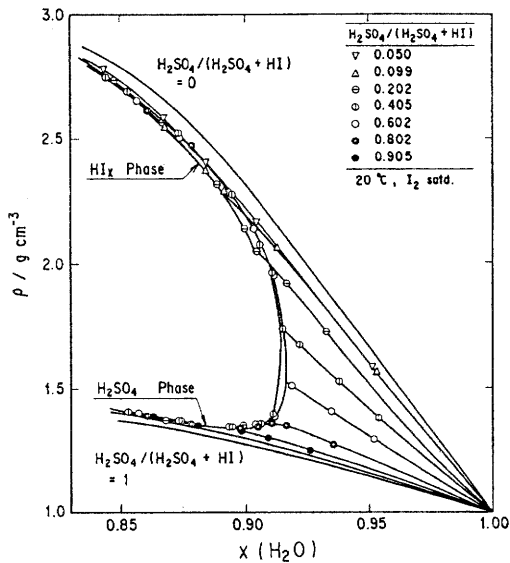


Fig. 5 Density of  $\text{HI}_x(\text{aq})$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  as a function of  $X(\text{H}_2\text{O})$  for  $\text{HI}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{I}_2$  system at  $20^\circ\text{C}$ .  $X(\text{H}_2\text{O})$  denotes a mole fraction among components excluding  $\text{I}_2$ .

#### 4.3 $\text{SO}_2$ の最大吸収

同時に進行する  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分解反応で生成した  $\text{SO}_2$  を用いて反応 (1) を行うためには、ある反応条件下で  $\text{SO}_2$  がどれだけ吸収されるかを知る必要がある。本装置の運転では、反応原料としての  $\text{I}_2$  は、固体または融解液ではなく、 $\text{I}_2$  を高濃度を含む  $\text{HI}_x$  溶液として供給する。そこで、 $\text{H}_2\text{O}-\text{I}_2-\text{HI}$  の3成分系に窒素ガスとともに  $\text{SO}_2$  を供給し、反応器出口での  $\text{SO}_2$  濃度が  $500\text{ ppm}$  に達した時点で反応を終了させた場合に生成する硫酸量を調べた。Fig. 5 にその結果を示す。x 軸は反応原系における  $\text{I}_2$  の濃度を  $\text{I}_2$  の ( $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )

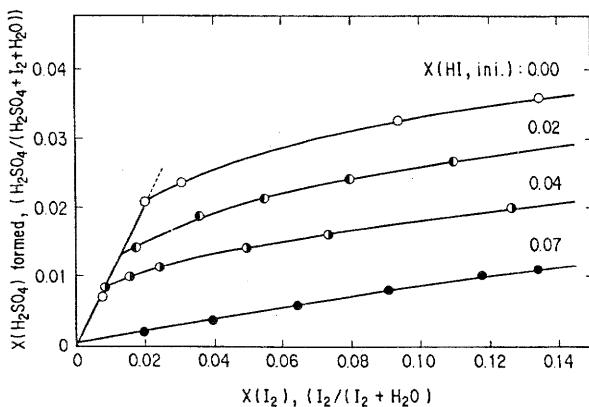


Fig. 4 Amount of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  formed via Bunsen reaction at  $20^\circ\text{C}$  as a function of starting  $\text{I}_2$  mole fraction.

の溶液を成す。この混合溶液では、 $X(\text{H}_2\text{O})$  の低下とともに  $\text{I}_2$  の溶解度が増加するので密度  $\rho$  も大きくなる。一方  $X(\text{H}_2\text{O}) < 0.91$  の領域では各直線は2つの曲線に分れ、 $\rho \approx 1.4$  の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液と  $\rho > 2$  の  $\text{HI}_x$  溶液の2つの溶液相が出現する。これは、ヨウ化物イオン  $\text{I}^-$  へ溶媒和する  $\text{I}_2$  が増加することにより  $\text{HI}_x$  溶液の疎水性が高まるためと考えられる。2液分離相が出現した状態では、 $X(\text{H}_2\text{O})$  が低下するに従って  $\text{HI}_x$  溶液の密度は2から2.8に増加するが  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液の密度はほぼ一定値、1.4、を保つ。系に含まれる水分の割合が減少するとき、 $\text{HI}_x$  溶液相中で水の減少及び  $\text{I}_2$  溶解量の増加が同時に生じているものと考えられる。本図で得た知見をもとに、生成物の組成が2液相分離領域に納まるようブゼン反応器への物質供給を制御することにより、2液相分離の消失を解消できるようになった。

なお、装置の運転においては反応及び分離操作の前後での循環溶液の組成を知る必要がある。多数の組成分析データを解析して、本装置の運転条件下では種々の溶液の組成と密度の間に相関関係のあることもわかった。このことから、密度の測定により溶液組成を推算することが可能となり、装置の運転が容易となった。

に対する比、y 軸は生成した  $\text{H}_2\text{SO}_4$  量を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ ) に対する比として、それぞれ、表す。原料中の  $\text{HI}$  の初期濃度をパラメーターとして数本の曲線が示されている。反応原系における  $\text{I}_2$  の濃度が  $0.02$  以下では、 $\text{HI}$  の初期濃度の違いにかかわらず、 $\text{SO}_2$  は  $\text{I}_2$  と定量的に反応して酸の混合溶液を与える。また、 $\text{I}_2$  濃度が  $0.1$  以上では  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液と  $\text{HI}_x$  溶液が2液相に分離して生成する。中間濃度域では  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{HI}_x$  は1液相の混合溶液となっている。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の生成量、すなわち、反応により  $\text{SO}_2$  が吸収される上限は反応原系における  $\text{HI}$  濃度と  $\text{I}_2$  濃度に依存しており、これらの曲線に基づいて任意の組成の反応原料溶液中におけるブゼン反応の収率を精度良く予測できるようになった。

#### 4.4 HI<sub>x</sub>溶液からのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の除去

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含むHI<sub>x</sub>溶液を蒸留すると、I<sub>2</sub>が除かれた塔の上部で副反応によりSやH<sub>2</sub>Sが生成するので、蒸留分離に先立ちH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を除去する必要がある。約100℃前後に加熱したHI<sub>x</sub>溶液では化学平衡下でのSO<sub>2</sub>分圧がかなり大きく、かつ、溶液中のI<sub>2</sub>濃度が高いため副反応が生じにくいことがわかった。これを利用して回分法により、HI<sub>x</sub>溶液中のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をSO<sub>2</sub>として窒素気流で放散させることができた。なお、こうして放散されるSO<sub>2</sub>の一部は、同時に蒸発した水及びI<sub>2</sub>と放散ガス出口の低温部分において、ブンゼン反応により再びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とHIを生ずる。本装置の種々の反応・分離操作のうち、このH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の除去操作は所要時間が長く、水素/酸素の同時連続発生を実施する上での大きな障害となっている。現在、SO<sub>2</sub>放散に及ぼす温度、放散ガス量の効果を調べつつ、連続方式でのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>除去に関する最適操作条件を検討している。

#### 4.5 実験室規模での水素の発生

4.2～4.4節で述べたプロセスの反応と分離の特性を反映させつつ、下記の手順で、水素連続製造予備試験装置によるサイクル試験を実施している。

- ① H<sub>2</sub>発生目標値(数ℓ/サイクル)を定め、HI<sub>x</sub>溶液採取、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>除去、HI<sub>x</sub>蒸留、HI分解反応(2)を順次行う。
- ② 上記の各ステップで排出される水、I<sub>2</sub>、未反応HI、SO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を定量する。これらの量は予め推測することができ、推測値と実測値を比較して、反応及び分離の進行を確認する。発生水素量に見合う水を補給し、これらをブンゼン反応(1)の原料とする。
- ③ 上記の反応原料に対し、どれだけのSO<sub>2</sub>が供給可能かをFig. 5から求める。SO<sub>2</sub>供給量からH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の分解量を定め、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解反応(3)とブンゼン反応(1)を同時に進行させる。サイクル試験の成否の基準は、水素発生量と酸素発生量が2:1であること、及び、運転前後での各工程の滞留液の組成及び量が不変であることの2点である。

これまで行った水素連続製造予備試験装置の運転による水素と酸素の発生の例をFig. 6に示す。水素の発生量は、約2.5ℓ/サイクルであり、発生速度もほぼ一定であった。

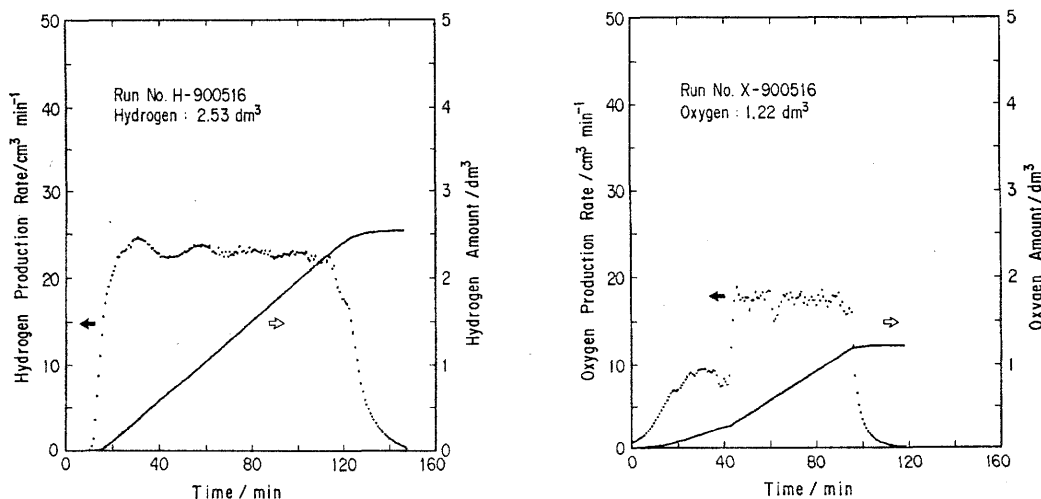


Fig. 6 H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> evolution obtained by the bench scale apparatus for IS process.

#### 5. 終わりに

本報では、反応、生成物分離及び循環水量の低減の観点からヨウ素-硫黄系熱化学水素製造法の概要を述べるとともに、高温ガス炉の熱利用系として原研で研究しているISプロセスの現状を報告した。ISプロセスについては、反応と生成物分離に関する特性を明らかにして実験室規模でのH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の交互発生モードのサイク

ル試験に見通しを得た。今後、現在20℃で行っているブンゼン反応を60乃至100℃で行うために必要な基礎データを取得するとともに、連続同時モードでの水素製造を可能とすることを目的にプロセスの特性の解明を進める。以下の各項についても検討を実施する：

- ①熱効率の向上とサイクル構成の簡略化を目的とする研究開発、
- ②熱化学水素製造に使用可能な耐食実用材料の評価／小型機器の試作と試験、
- ③物質収支と熱収支に基づく大型プラントの概略設計。

熱化学水素製造法を、高温ガス炉の熱利用系として確立するためには、水素製造プラントの運転維持費の低減化（高いプロセス熱効率と安価な熱源が必要）及びプラント建設コストの低廉化（安価な耐食材料と工程の単純化が必要）を成し遂げることが重要であり、これらの課題を解決するための研究開発が必要である。

## 引用文献

- [1] 齊藤伸三他、日本原子力学会誌、32、847(1990)。
- [2] K. Onuki et al., Proc. 8th World Hydrogen Energy Conf., Hawaii, July 1990, Vol.2, p.547.
- [3] P. W. T. Lu et al., Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo, June 1980, Vol.1, p.439.
- [4] 竹原善一郎他、電気化学、51、191(1983)；竹原善一郎他、日本化学会誌、1988、1289。
- [5] D. van Velzen et al., Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo, June 1980, Vol.1, p.423；G. E. Beghi, Int. J. Hydrogen Energy, 11, 761(1986)。
- [6] N. Yamazoe et al., Int. J. Hydrogen, 13, 345(1988)；W. Kondo et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2504(1983)。
- [7] K. Yoshida et al., Int. J. Hydrogen Energy, 15, 171(1990)；H. Kameyama et al., ibid., 14, 323(1989)。
- [8] 清水三郎他、電気化学、50、898(1985)。
- [9] S. Sato et al., Int. J. Hydrogen Energy, 8, 15(1983)。
- [11] S. Mizuta et al., Proc. 6th World Hydrogen Energy Conf., Vienna, July 1986, Vol.2, p.696。
- [12] C. F. W. Mason et al., Proc. 4th World Hydrogen Energy Conf., June 1982, Vol.1, p.665。
- [13] J. H. Norman et al., "Thermochemical Water-Splitting for Hydrogen Production", GR1-80/0105(1981)。
- [14] H. Engels et al., Int. J. Hydrogen Energy, 11, 703(1986)。
- [15] M. Roth et al., Int. J. Hydrogen Energy, 14, 545(1989)。
- [16] Y. Oosawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 2908(1981)。
- [17] 日本原子力研究所、"高温工学試験研究の現状/1988"、p.93(1988)。