

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-219331

(P2011-219331A)

(43) 公開日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.
C01B 3/02 (2006.01)

F I
C O 1 B 3/02

テーマコード (参考)

D

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-92720 (P2010-92720)
(22) 出願日 平成22年4月14日 (2010. 4. 14)

(71) 出願人 505374783
独立行政法人日本原子力研究開発機構
茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(74) 代理人 100074631
弁理士 高田 幸彦
(72) 発明者 久保 真治
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
独立行政法人日本原
子力研究開発機構 大洗研究開発センター
内
(72) 発明者 笠原 清司
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
独立行政法人日本原
子力研究開発機構 大洗研究開発センター
内

最終頁に続く

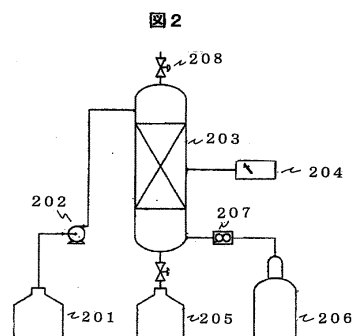
(54) 【発明の名称】 熱化学水素製造方法

(57) 【要約】

【課題】 副反応の発生を避けるために、微量のHI及びH₂SO₄を含む、ヨウ素-硫黄サイクルにおけるブンゼン反応生成物であるH₂SO₄相及びHIx相を精製することが求められる。

【解決手段】 H₂SO₄相及びHIx相の精製に、酸素と不活性ガスの混合ガスを用いることを提案する。このプロセスは、これまでの不活性ガスのみを用いた精製機構、すなわち逆ブンゼン反応： $2HI + H_2SO_4 = SO_2 + I_2 + 2H_2O$ とは異なる、HI酸化： $4HI + O_2 = 2I_2 + 2H_2O$ によって、H₂SO₄を消費することなく、H₂SO₄相の完全な精製が実現できる。ストリッピングガスとして酸素含有混合ガスを用いるHIx相の精製では、混合ガス中の酸素が適切に副生成物SあるいはH₂Sと反応し、SO₂を形成するので、これまでの不活性ガスのみを用いた精製と比べてSO₂の選択率を増大できる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

原材料である H_2O から、ブンゼン反応によって H_2SO_4 相及び HI_x 相を形成する段階、形成された H_2SO_4 相及び HI_x 相を分離する段階、その後、反応性ストリッピングガスを用いて、 H_2SO_4 相及び HI_x 相の各相に含まれる不純物を精製する段階、最後に、精製された HI_x から H 分解反応によって水素を製造する段階からなる熱化学水素製造方法において、

前記精製段階で用いられる反応性ストリッピングガスが、酸素と不活性ガスから成る混合ガスであることを特徴とする熱化学水素製造方法。

【請求項 2】

原材料である H_2O から、ブンゼン反応によって H_2SO_4 相及び HI_x 相を形成する段階、形成された H_2SO_4 相及び HI_x 相を分離する段階、その後、反応性ストリッピングガスを用いて、 H_2SO_4 相及び HI_x 相の各相に含まれる不純物を精製する段階、最後に、精製された HI_x から H 分解反応によって水素を製造する段階からなる熱化学水素製造方法において、

前記精製段階で用いる前記反応性ストリッピングガスが、酸素と不活性ガスから成る混合ガスであって、微量成分 HI に対する、前記反応性ストリッピングガス内の反応性酸素ガスの流入モル比が、少なくとも4:1以上であることを特徴とする熱化学水素製造方法。

【請求項 3】

原材料である H_2O から、ブンゼン反応によって H_2SO_4 相及び HI_x 相を形成する段階、形成された H_2SO_4 相及び HI_x 相を分離する段階、その後、反応性ストリッピングガスを用いて、 H_2SO_4 相及び HI_x 相の各相に含まれる不純物を精製する段階、最後に、精製された HI_x から H 分解反応によって水素を製造する段階からなる熱化学水素製造方法において、

前記精製段階で用いる前記反応性ストリッピングガスが、酸素と不活性ガスから成る混合ガスであって、微量成分 H_2SO_4 に対する、前記反応性ストリッピングガス内の反応性酸素ガスの流入モル比が、1:0より大きく、1:2以下であることを特徴とする熱化学水素製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 又は 3 に記載の熱化学水素製造方法において、

酸素と不活性ガスから成る前記混合ガスが、窒素、ヘリウム、アルゴンを含有する 1 種又は数種の不活性ガスと、酸素の混合ガスであることを特徴とする熱化学水素製造方法。

【請求項 5】

原材料である H_2O から、ブンゼン反応によって H_2SO_4 相及び HI_x 相を形成する段階、形成された H_2SO_4 相及び HI_x 相を分離する段階、その後、ストリッピング塔において反応性ストリッピングガスを用いて、 H_2SO_4 相及び HI_x 相の各相に含まれる不純物を精製する段階、最後に、精製された HI_x から H 分解反応によって水素を製造する段階からなる熱化学水素製造方法において、

前記精製段階では、前記ストリッピング塔の温度が 90 から 160 に制御され、組成を計測された H_2SO_4 相の溶液が、該ストリッピング塔の上部から該ストリッピング塔内に汲み上げられ、同時に、反応性ストリッピングガスが該ストリッピング塔の下部から流され、最後に、精製液が該ストリッピング塔から放出されると共に、

前記反応性ストリッピングガスが、酸素と不活性ガスから成る混合ガスであって、微量成分 HI に対する、前記反応性ストリッピングガス内の反応性酸素ガスの流入モル比が、少なくとも4:1以上であることを特徴とする熱化学水素製造方法。

【請求項 6】

原材料である H_2O から、ブンゼン反応によって H_2SO_4 相及び HI_x 相を形成する段階、形成された H_2SO_4 相及び HI_x 相を分離する段階、その後、ストリッピング塔において反応性ストリッピングガスを用いて、 H_2SO_4 相及び HI_x 相の各相に含まれる不純物を精製する段階、最後に、精製された HI_x から H 分解反応によって水素を製造する段階からなる熱化学水素製造方法において、

前記精製段階では、前記ストリッピング塔の温度が 90 から 160 に制御され、組成を計測された HI_x 相の溶液が、該ストリッピング塔の上部から該ストリッピング塔内に汲み

10

20

30

40

50

上げられ、同時に、反応性ストリッピングガスが該ストリッピング塔の下部から流され、最後に、精製液が該ストリッピング塔から放出されると共に、

前記反応性ストリッピングガスが、酸素と不活性ガスから成る混合ガスであって、微量成分 H_2SO_4 に対する、前記反応性ストリッピングガス内の反応性酸素ガスの流入モル比が、1:0より大きく、1:2以下であることを特徴とする熱化学水素製造方法。

【請求項7】

請求項5又は6に記載の熱化学水素製造方法において、

酸素と不活性ガスから成る前記混合ガスが、窒素、ヘリウム、アルゴンを含有する1種又は数種の不活性ガスと、酸素の混合ガスであることを特徴とする熱化学水素製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素製造効率に優れた熱化学水素製造方法に係り、特にヨウ素-硫黄（IS）水素製造サイクルにおいて H_2SO_4 及びHIx相を精製するための精製プロセスを改良した、熱化学水素製造方法に関する。この改良された水素製造方法では、上述の精製プロセスにおいて用いるストリッピングガス（stripping gas）としては、これまで使用されてきた窒素に代わって、酸素と不活性ガスから成る混合ガスを使用する。

【背景技術】

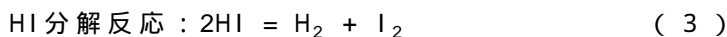
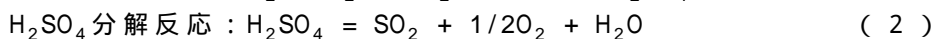
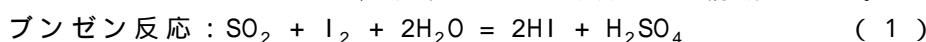
【0002】

水素は、最良の二次エネルギーと考えられ、人類の次世代のエネルギーとしても知られている。しかし、これまでの水素製造方法は、 CO_2 放出、低効率などの欠点により、水素エネルギーの開発に制限が与えられていた。そのため、これまで、クリーンで、効率的で、かつ持続可能な水素製造方法についての研究に、より多くの注意が払われてきた。多くの熱化学水素製造方法の中でも、とりわけ、ゼネラルアトミック社（General Atomic）によって最初に提案された、ヨウ素-硫黄（IS）サイクルは、クリーンで、経済的であり、高温の核熱エネルギーを使用する大規模水素製造の持続可能な方法であると思われる。しかし、ISプロセスを用いて工業的に水素製造を行うためには、今なお、解決されるべき技術的課題が幾つか存在する。そのような課題の一つに、 H_2SO_4 相及びHIx相から成るブンゼン反応生成物の精製がある。

20

【0003】

上述のISプロセスは、以下の3つの反応から構成される。

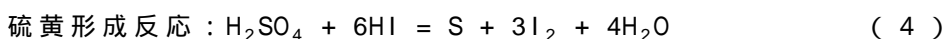


30

【0004】

過剰なヨウ素が存在すると、ブンゼン反応生成物は、軽い H_2SO_4 相と重いHIx相の2相に分離される。配分平衡となることにより、 H_2SO_4 相及びHIx相内に、それぞれ少量のHI及び H_2SO_4 が生ずることは避けがたいことである。二つの相内の微量成分の存在は、以下に示されるような、硫黄形成（4）や硫化水素形成（5）などの幾つかの副反応を発生させる。

40

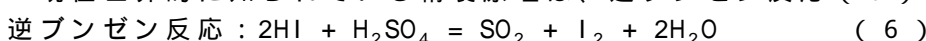


【0005】

副反応は、プロセス原料バランスへの影響、全体効率の悪化、閉サイクルの連続運転を妨げる配管の詰まりなど、多くの重大な問題を引き起こす。したがって、副反応の発生を防止するためには、 H_2SO_4 相及びHIx相を精製し、微量成分を除去することが不可欠となる。

【0006】

現在世界的に知られている精製原理は、逆ブンゼン反応（6）である。



50

【 0 0 0 7 】

日本、韓国、及び中国の研究者らは、それぞれ非特許文献 1、2 及び 3 において報告しているように、上述の精製反応 (6) を採用し、ストリッピングガスとして窒素を使用するストリッピング塔によって、 H_2SO_4 相及び HIx 相を精製するようにしている。

【 0 0 0 8 】

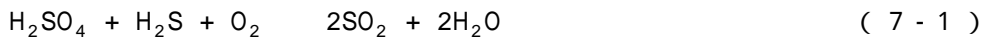
上述のプロセスを用いて二つの相を精製する際に幾つかの欠点がある。 H_2SO_4 相内の少量の HI は、逆ブンゼン反応によって取り除かれるが、同時に、ある量の硫酸が消費されざるを得ない。上述のプロセスを用いる HIx 相の精製は、度々、精製効率を低下させる、硫黄あるいは硫化水素発生などの副反応を伴う。この課題を解決するための一つの手段が特許文献 1 に開示されている。

10

【 0 0 0 9 】

上述の特許文献 1 では、精製プロセスにおける副反応 (式 (5) 参照) の結果生成する硫化水素を除去する手段として、酸素ガスの添加が提案されている。酸素ガスの添加により、以下の反応が進行する。

【 0 0 1 0 】



また、この反応の生成物である二酸化硫黄及び水を、(1) ブンゼン反応を進行する容器に輸送し水素を製造することで、水素製造効率を向上できる。さらにまた、特許文献 1 では、精製プロセスにおける (4) 副反応の結果生成する硫黄を除去する手段として、ろ過器の導入が提案されている。硫黄を蓄積したろ過器に酸素ガスを導入することで以下の反応が進行する。

20

【 0 0 1 1 】



そして、上述の特許文献 1 には、この反応の生成物である二酸化硫黄を、(1) ブンゼン反応を進行する容器に輸送し水素を製造することで、水素製造効率を向上させることができる旨記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開 2008-137824 号 公 報

30

【 非特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 非特許文献 1 】 Kubo S, Nakajima H, Kasahara S, Higashi S, Masaki T, Abe H, Onuki K 著 熱化学水分解ヨウ素-硫黄プロセス 233 : 347-354 頁 Nucl Eng 2004年12月

【 非特許文献 2 】 Ki-Kwang Bac, Chu-Sik Park, Chang-Hee Kim, Kyung-Soo Kang, Sang-Ho Lee, Bab-Jin Hwang, Ho-Sang Choi 著 熱化学水分解 I S プロセス、WHEC 16/13-16 2006年6月 リヨン フランス

【 非特許文献 3 】 Guo HF, Zhang P, Bai Y, Wang LJ, Chen SZ, Xu JM 著 IS プロセスにおける充填カラムによる H_2SO_4 及び HI 相の連続精製 Int. J 水素エネルギー、2009年 doi:10.1061/J.ijhydene.2009.05.009

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

課題について説明する前に、本願明細書において使用する用語の定義について解説する。すなわち、本願明細書では、例えば IF_{HI} 、 C_{HI} など、様々な記号や式を用いているが、これらは、以下の表 1 及び表 2 の定義に基づいている。例えば、表 2 の最上段にある CHI (HI 変換率) の計算式において、 OF_{tHI} 及び IF_{HI} は、それぞれ、成分 HI の合計流出量及び成分 HI の流入量を示している。

【 0 0 1 5 】

【表 1】

表 1.

記号 名称, 単位			
T	温度, °C	P	圧力, atm
V	体積流量, L/hr	SA	硫酸, H ₂ SO ₄
IF _i	成分 i の流入量, mol/h	OF _{ti}	成分 i の合計流出量, mol/h

10

【 0 0 1 6 】

【表 2】

表 2.

式	定義	計算式	単位
C _{HI}	HI 変換率	$1 - \frac{OF_{tHI}}{IF_{HI}}$	%
C _{SA}	H ₂ SO ₄ 変換率	$1 - \frac{OF_{tSA}}{IF_{SA}}$	%
Y _{HI}	HI 収率	$\frac{OF_{tHI}}{IF_{HI}}$	%
Y _{SA}	H ₂ SO ₄ 収率	$\frac{OF_{tSA}}{IF_{SA}}$	%
S _{I2}	I ₂ 選択率	$\frac{2OF_{tI2}}{IF_{HI} - OF_{tHI}}$	%
S _{HIO3}	HIO ₃ 選択率	$\frac{OF_{tHIO3}}{IF_{HI} - OF_{tHI}}$	%
S _{HIO}	HIO 選択率	$\frac{OF_{tHIO}}{IF_{HI} - OF_{tHI}}$	%
S _{SO2}	SO ₂ 選択率	$\frac{OF_{tSO2}}{IF_{SA} - OF_{tSA}}$	%
S _S	S 選択率	$\frac{OF_{tS}}{IF_{SA} - OF_{tSA}}$	%
S _{H2S}	H ₂ S 選択率	$\frac{OF_{tH2S}}{IF_{SA} - OF_{tSA}}$	%

20

30

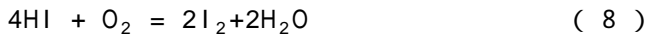
40

50

【0017】

さて、特許文献1に記載の酸素添加では、以下の問題があることがわかった。すなわち、 H_2SO_4 相の模擬溶液に酸素ガスを 0.5mol/h 加えた系に対する反応温度影響を調べた結果、後述されるように、硫酸の収率 Y_{SA} がいずれの温度においても100%近くに保たれるものの、ヨウ素の選択率 S_{I_2} を100%近く得るためには、140 以上の反応温度が必要となる。この系においては、下記の反応が進行したことが予想される。

【0018】



硫酸相における不純物であるヨウ化水素が反応性ガスである酸素と反応した結果、ヨウ素や HIO_3 に変化し、逆ブンゼン反応(6)の進行が阻害されたために硫酸の収率が改善したものと考えられる。また、高温では HIO_3 の安定性が損なわれ、ヨウ素の選択率 S_{I_2} が向上したものと考えられる。また、反応温度を120 に保った HIx 相の模擬溶液に加えた酸素ガスの流量の影響を調べた結果、流量が増加するに従って、二酸化硫黄の選択率 S_{SO_2} が向上するものの、硫酸の変換率 C_{SA} とヨウ化水素の収率 Y_{HI} の減少がみられた。

【0019】

したがって、二つの相の精製方法をさらに改善し、 H_2SO_4 相の精製では反応温度を140 から低減させ、 HIx 相の精製においては硫酸の変換率と SO_2 の選択率を同時に100%近く増大させることが求められている。そこで、本発明の主たる目的は、ヨウ素-硫黄サイクルにおいて H_2SO_4 相及び HIx 相を精製するための改良された精製プロセスを与えることにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

ストリッピングガスとして、これまでの酸素や不活性ガスに代えて酸素と不活性ガスから成る混合ガスを用いて、 H_2SO_4 相及び HIx 相を精製するプロセスを採用することによって、上述の要求は満たされ、問題点が解決される。

【0021】

本発明は、ヨウ素-硫黄水素製造サイクルにおいて H_2SO_4 相を精製するための一つのプロセスを提供する。そのプロセスの特徴は以下の通りである。なお、以下の説明では特徴を分かり易く説明するため、具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0022】

最初に、ストリッピング塔の温度が90 から200 に制御される。次に、 H_2SO_4 相溶液が、ストリッピング塔の上部からストリッピング塔内に汲み上げられる。同時に、反応性ストリッピングガスがそのストリッピング塔の下部から流される。最後に、精製液がストリッピング塔から放出される。蒸気は、ストリッピング塔の上部にある出口から放出する。ここで、反応性ストリッピングガスは、酸素と不活性ガスから成る混合ガスである。微量成分 HI に対する、ストリッピングガス中の反応性酸素ガスの流入モル比は、少なくとも4:1以上である。上述の、酸素と不活性ガスから成る混合ガスは、窒素、ヘリウム、アルゴンを含有する1種又は数種の不活性ガスと、酸素の混合ガスである。

【0023】

本発明はまた、ヨウ素-硫黄水素製造サイクルにおいて HIx 相を精製するための一つのプロセスを提供する。そのプロセスの特徴は以下の通りである。なお、以下の説明では特徴を分かり易く説明するため、具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0024】

最初に、ストリッピング塔の温度が90 から200 に制御される。次に、 HIx 相溶液が、ストリッピング塔の上部からストリッピング塔内に汲み上げられる。同時に、反応性ストリッピングガスがそのストリッピング塔の下部から流される。最後に、精製液がストリッピング塔から放出される。蒸気は、ストリッピング塔の上部にある出口から放出する。ここで、反応性ストリッピングガスは、酸素と不活性ガスから成る混合ガスである。微量成

10

20

30

40

50

分 H_2SO_4 に対する、ストリッピングガス中の反応性酸素ガスの流入モル比は、1:0より大きく、1:2以下である。上述の酸素と不活性ガスから成る混合ガスは、窒素、ヘリウム、アルゴンを含む1種又は数種の不活性ガスと、酸素の混合ガスである。

【0025】

反応性ストリッピングガスを用いることによって、 H_2SO_4 相精製のこれまでの精製反応、すなわち逆ブンゼン反応： $2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ は、HI酸化反応： $4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ に置き換えられる。反応性ストリッピングガスを用いることによって、HIx相の精製から生成される副生成物 H_2S 及び S_2 は、次の反応によって酸化され、 SO_2 になる。
 $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ 及び $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$

【発明の効果】

10

【0026】

現在の技術と比較して、本発明は、次の利点及び顕著な技術的效果を有する。すなわち、本発明のプロセスは、これまでの精製機構、すなわち逆ブンゼン反応： $2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ とは異なる、HI酸化： $4\text{HI} + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ によって、 H_2SO_4 を消費することなく、 H_2SO_4 相の完全な精製が実現できる。ストリッピングガスとして反応性酸素又は酸素含有混合ガスを用いるHIx相の精製では、酸素が副生成物Sあるいは H_2S と反応し、 SO_2 を形成するので、 SO_2 の選択率を増大できる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の熱化学水素製造方法のプロセスを示す概略図である。

20

【図2】ヨウ素-硫黄水素製造サイクルにおける、 H_2SO_4 相及びHIx相を精製するためのプロセスの一実施例を示す概略図である。

【図3】本発明の比較例1を説明するための図であって、比較例1の効果を示すグラフである。

【図4】本発明の比較例2を説明するための図であって、比較例2の効果を示すグラフである。

【図5】本発明の比較例3を説明するための図であって、比較例3の効果を示すグラフである。

【図6】本発明の実施例1を説明するための図であって、実施例1の効果を示すグラフである。

30

【図7】本発明の実施例2を説明するための図であって、実施例2の効果を示すグラフである。

【図8】本発明を説明するための図である。

【図9】本発明の比較例4を説明するための図であって、比較例4の効果を示すグラフである。

【図10】本発明の比較例5を説明するための図であって、比較例5の効果を示すグラフである。

【図11】本発明の実施例3を説明するための図であって、実施例3の効果を示すグラフである。

【図12】本発明の実施例4を説明するための図であって、実施例4の効果を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0028】

図1及び図2を参照して、本発明の熱化学水素製造方法について説明する。図1は本発明の熱化学水素製造方法の全プロセスを示し、図2は、図1に示された、 H_2SO_4 相及びHIx相の精製プロセスの詳細を示している。図1において、初めに原材料である水 H_2O から、ブンゼン反応によって二層分離器により H_2SO_4 相及びHIx相を得る。その後、それぞれ H_2SO_4 相及びHIx相が独立に取り出され、精製器にかけられる。図1では、上層の H_2SO_4 相が紙面に向かって左側の閉ループの精製器に、下層のHIx相が同じく右側の閉ループにある精製器にかけられる。これらの精製器において、それぞれの相を反応性ストリッピングガス

50

を用いて精製する。右側の閉ループにおいて、最後に精製されたHIx（精製液）からHI分解反応によって H_2 が製造され、製品として外部に取り出される。また、それぞれ、左側の閉ループにおいて製造された SO_2 、右側の閉ループで製造された I_2 は、水素製造に循環利用される。次に、本発明の特徴である H_2SO_4 相及びHIx相の各相を精製するためのプロセスについて、図2を参照して詳細に説明する。

【0029】

なお、図2では、説明の都合上、精製プロセスをバッチ処理として取り扱っているが、各種弁機構や配管等を使用して、この装置を図1の閉ループに設置することは極めて容易であるので、ここでは説明を省略する。また、図1においては、熱源として、高温ガス炉の廃熱を利用しているが、図1に示された所望の温度が得られれば良く、製鉄所の廃熱、太陽熱などを熱源と使用しても良い。

10

【0030】

図2を参照する。 H_2SO_4 相及びHIx相の精製プロセスは、 H_2SO_4 相又はHIx相用の材料タンク201、ポンプ202、ストリッピング塔203、温度制御器204、生成物タンク205、ストリッピングガスタンク206、流量計207、及び弁機構208などから成る装置によって行なわれる。ストリッピング塔203は、精製プロセスの実行に先だててあらかじめ所望の温度に加熱される。精製プロセス中、 H_2SO_4 相又はHIx相が、加熱されたストリッピング塔203内にその上部入口から汲み入れられると共に、流量計207によってその流量が制御される反応性ストリッピングガスが、ストリッピング塔203の下部から流入させられる。最後に、ストリッピング塔203からの流出物が、精製液として得られる。蒸気はストリッピング塔203

20

【0031】

次に、上述の精製装置を使用して行った本発明の各比較例及び実施例について、図2乃至図12を参照して説明する。図3から図7は、硫酸(H_2SO_4)相の精製に関する実験結果を示す説明図であり、図8から図12は、ポリヨウ化水素酸(HIx)相の精製に関する実験結果を示す説明図である。以下に述べる各比較例及び実施例を通して、硫酸相の模擬溶液の量及びポリヨウ化水素酸相の模擬溶液の量は、それぞれ段落[0033]及び段落[0039]に示したものが使用された。

【0032】

これらの実験結果は、米国のOLI Systems, Inc. 社製の物性推算ソフトウェアであるESP (The Environmental Simulation Program, 環境プロセスシミュレータ)を用いて算出したものである。本ソフトウェアの特徴として、MSEモデル(混合溶媒系電解質熱力学モデル)に基づく熱力学データベースの適用性が挙げられる。計算に際しては、[11]以下の条件設定で算出した。

30

パラメータ：温度、ストリッピングガス流量

温度範囲：60 ~ 160

ストリッピングガス：窒素(不活性ガスとして)、酸素(反応性ガスとして)

H_2SO_4 相ストリッピングガス流量範囲： N_2 , 0 ~ 16mol%, O_2 , 0 ~ 9mol%

HI相ストリッピングガス流量範囲： N_2 , 0 ~ 4.7mol%, O_2 , 0 ~ 2.4mol%

圧力：1atm

40

平衡組成計算：反応速度を考慮せず

ブンゼン反応生成物組成：ゼネラルアトミック社(General Atomic)測定結果相当

H_2SO_4 相不純物含有量：HI = 2mol%

HIx相不純物含有量： H_2SO_4 = 1mol%

本発明の硫酸(H_2SO_4)相への適用性

【比較例1】

【0033】

図3(従来技術)に、100における H_2SO_4 : 1mol/h, H_2O : 4mol/h, HI: 0.1mol/hの硫酸相の模擬溶液に対して添加する窒素ガスの流量の効果を示す。図1から、流量が増加するに従って、ヨウ素、二酸化硫黄の選択率 S_{I_2} , S_{SO_2} が100%近くに向上するものの、硫酸

50

の収率 Y_{SA} の減少がみられることがわかる。

【比較例 2】

【0034】

図 4 (従来技術) に、硫酸相の模擬溶液に窒素ガスを 0.5mol/h 加えた系に対する反応温度影響を示す。図 4 から、 90 以上において、 S_{I_2} 、 S_{SO_2} が 100% 近くに向上するものの、 Y_{SA} の減少がみられ、逆ブンゼン反応による硫酸収率の低下が予想されることがわかる。

【比較例 3】

【0035】

次に、酸素ガスのみを硫酸相の模擬溶液に添加した効果について述べる。図 5 (従来技術) に、模擬溶液に、酸素ガスを 0.5mol/h 加えた系に対する反応温度影響を示す。図 5 から、硫酸の収率 Y_{SA} がいずれの温度においても 100% 近くに保たれるものの、ヨウ素の選択率 S_{I_2} を 100% 近く得るためには、 140 以上の反応温度が必要となることがわかる。この理由は、先に特許文献 1 に関連して説明した通りである。

【実施例 1】

【0036】

次に、本発明に従って、窒素と酸素の混合ガスを硫酸相の模擬溶液に添加した効果について述べる。図 6 に、 100 において模擬溶液と 0.5mol/h の窒素の混合系に添加した酸素ガスの流量の効果を示す。ヨウ素の選択率 S_{I_2} を 100% 近くに保ちつつ、二酸化硫黄の選択率 S_{I_2} を 0% 近くに維持できる酸素流量として、 0.025mol/h が得られた。

【実施例 2】

【0037】

図 7 に、硫酸相の模擬溶液に 0.5mol/h の窒素と 0.025mol/h の酸素の混合ガスを加えた場合の反応温度の効果を示した。 110 以上では、硫酸の収率 Y_{SA} およびヨウ素の選択率 S_{I_2} を 100% 近くに保つことができることが示唆される。

【0038】

これらの結果から、硫酸相に窒素と酸素の混合ガスを添加して精製プロセスを行うことで、以下の二つの効果を示すことが予想される。

(A) 窒素ガス単体の添加に比べて 100% 近い硫酸の収率

(B) 酸素ガス単体の添加に比べて 140 から 110 への反応温度低下

上述の (A) の結果、ISプロセス内での硫酸循環量が低減し、水素製造熱効率の向上につながることを期待される。

上述の (B) の結果、硫酸相精製プロセスの操作温度が低減し、ISプロセスの水素製造熱効率の向上につながることを期待される。

本発明のポリヨウ化水素酸酸 (HI x) 相への適用性

【0039】

まず、ポリヨウ化水素酸酸相における温度の効果について述べる。

図 8 に、HI: 2mol/h 、 H_2O : 10mol/h 、 I_2 : 8mol/h 、 H_2SO_4 : 0.2mol/h のポリヨウ化水素酸相の模擬溶液の反応温度を変化させた効果を示す。反応温度が増加するにしたがって、硫酸の変換率 C_{SA} が向上するものの、ヨウ化水素の収率 Y_{HI} が減少し、二酸化硫黄の選択率 S_{SO_2} が 120 にピークを持つ。そこで、反応温度 120 における C_{SA} と S_{SO_2} の向上を狙って各種ガスの効果について以下のように実験を行なった。

【比較例 4】

【0040】

従来技術の窒素ガスのみをポリヨウ化水素相に添加した効果について調べた。

図 9 に、 120 におけるHI: 2mol/h 、 H_2O : 10mol/h 、 I_2 : 8mol/h 、 H_2SO_4 : 0.2mol/h のポリヨウ化水素酸相の模擬溶液に対して添加する窒素ガスの流量の効果を示す。流量が増加するに従って、硫酸の変換率 C_{SA} が向上するものの、二酸化硫黄の選択率 S_{SO_2} とヨウ化水素の収率 Y_{HI} の減少がみられる。

【比較例 5】

【0041】

10

20

30

40

50

次に、やはり従来技術である酸素ガスのみをポリヨウ化水素酸相に添加した効果について調べた。

図10に、120における模擬溶液に対して添加する酸素ガスの流量の効果を示す。流量が増加するに従って、二酸化硫黄の選択率 S_{SO_2} が向上するものの、硫酸の変換率 C_{SA} とヨウ化水素の収率 Y_{HI} の減少がみられる。この系においては、硫酸相の場合と同様に前述の式(8)及び式(9)に従った反応が進行したことが予想される。

【0042】

ポリヨウ化水素酸相における製品であるヨウ化水素が反応性ガスである酸素と反応した結果、ヨウ素や $HI O_3$ に変化し、ヨウ化水素の収率が減少したものと考えられる。このヨウ化水素の酸化反応は、競合する副反応(4)、(5)を抑制する結果、逆ブンゼン反応の進行度が高まり、 SO_2 の選択率が向上したと考えられる。酸素ガスの流量 0.1mol/h 程度において C_{SA} と S_{SO_2} が最大化される。

10

【実施例3】

【0043】

次に、窒素と酸素の混合ガスをポリヨウ化水素酸相に添加した効果について調べた。

図11に、120において模擬溶液と純酸素ガス添加の解析で得られた最適流量である 0.1mol/h の酸素の混合系に添加した窒素ガスの流量の効果を示す。純窒素ガスを模擬溶液に添加した場合と同様に、流量が増加するに従って、硫酸の変換率 C_{SA} が向上するものの、二酸化硫黄の選択率 S_{SO_2} とヨウ化水素の収率 Y_{HI} の減少がみられた。しかし、 C_{SA} の向上率に対して、 S_{SO_2} の減少率は小さく、純酸素ガスを 0.1mol/h 添加した場合に比べて、精製プロセスとしての最適化が可能となった。窒素ガスの流量 0.4mol/h 程度において、 C_{SA} と S_{SO_2} が最大化された。

20

【実施例4】

【0044】

図12に、模擬溶液に 0.4mol/h の窒素と 0.1mol/h の酸素の混合ガスを加えた場合の反応温度の効果を示す。反応温度が増加するにしたがって、硫酸の変換率 C_{SA} が向上するものの、ヨウ化水素の収率 Y_{HI} が減少し、二酸化硫黄の選択率 S_{SO_2} は110でピークを示した。 C_{SA} と S_{SO_2} が最大化する反応温度として、120が得られた。

【0045】

これらの結果から、ポリヨウ化水素酸相に窒素と酸素の混合ガスを添加して精製プロセスを行うことで、以下の二つの効果を示すことが予想される。

30

(C) 窒素ガス単体の添加に比べて同等の硫酸の変換率と100%近い二酸化硫黄の選択率

(D) 酸素ガス単体の添加に比べて同等の二酸化硫黄の選択率と100%近い硫酸の変換率

上述の(C)の結果、精製プロセスにおける副反応の進行を抑制し、単体硫黄や硫化水素の発生を防止できる。

上述の(D)の結果、後段のプロセスへの不純物の流入を防ぎ、精製プロセスの本来の機能を達成できる。

【0046】

以上の事実から、窒素ガス単体、酸素ガス単体の添加では、ポリヨウ化水素ガスの精製プロセスとして不完全であり、窒素と酸素の混合ガスを用いて初めてヨウ化水素収率が高く副反応を抑制した精製プロセスが可能となる。

40

【符号の説明】

【0047】

201... (H₂SO₄相又はHIx相用) 材料タンク、

201... ポンプ、

203... ストリッピング塔、

204... 温度制御器、

205... 生成物タンク、

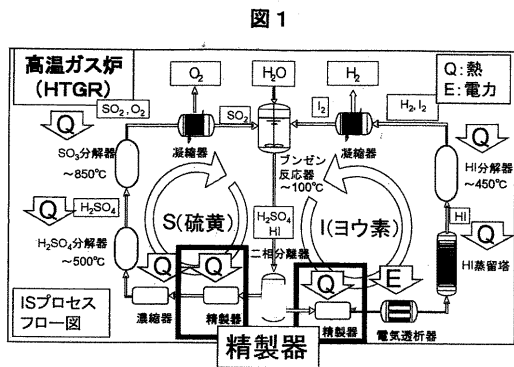
206... ストリッピングガスタンク、

207... 流量計、

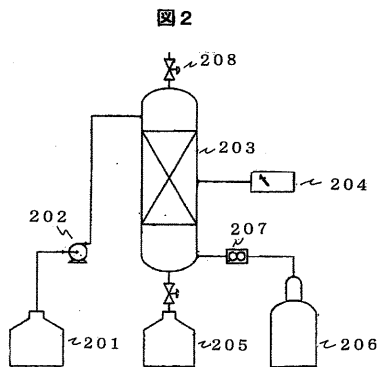
50

208... 弁機構

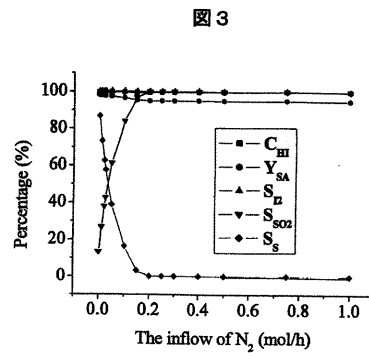
【 図 1 】



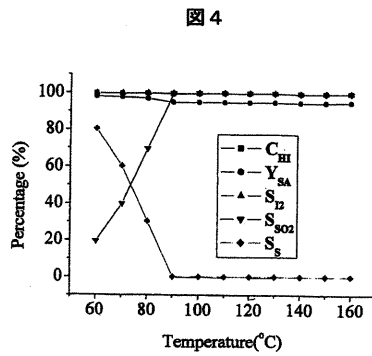
【 図 2 】



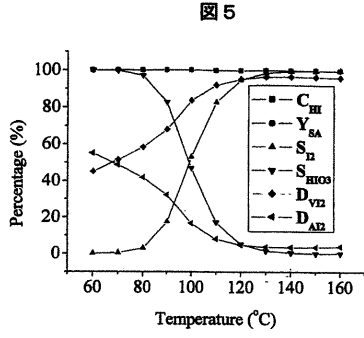
【 図 3 】



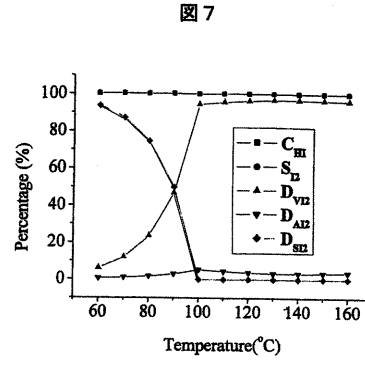
【 図 4 】



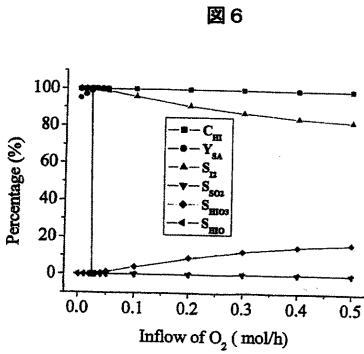
【 図 5 】



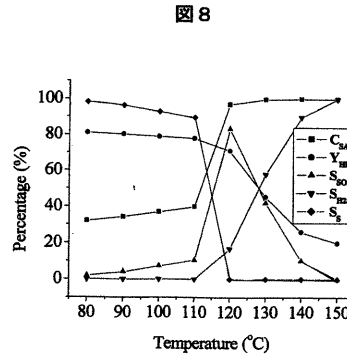
【 図 7 】



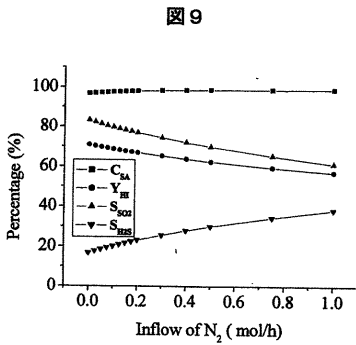
【 図 6 】



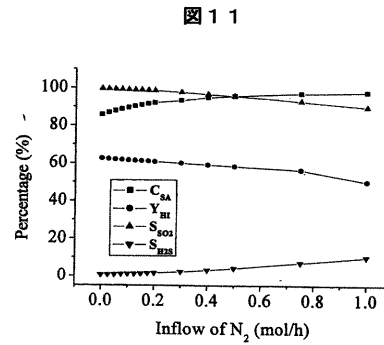
【 図 8 】



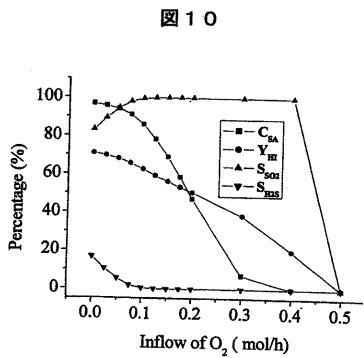
【 図 9 】



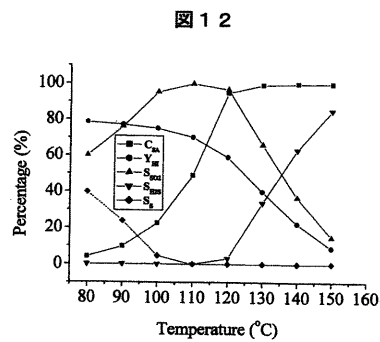
【 図 1 1 】



【 図 1 0 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 田中 伸幸
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 今井 良行
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 小貫 薫
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 ワン ライチン
中華人民共和国100084北京市海淀区清華 園
エネルギー研究所 201号内
清華大学原子力・新