

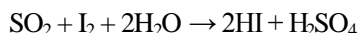
P302

ブンゼン反応生成溶液の精製プロセス

(原子力機構) ○(正)今井良行*・久保真治・(正)小貫薫

1. 緒言

高温ガス炉を熱源とする水素製造法として期待される熱化学法 IS プロセスは、硫酸とヨウ化水素の生成反応（ブンゼン反応）、硫酸の熱分解反応、ヨウ化水素の熱分解反応の3化学反応工程により構成され、二酸化炭素を発生することなく、原料である水を分解して水素を製造する。高温ガス炉の発生する 900°Cの熱をできる限り高い効率で水素の化学エネルギーに変換することが課題として挙げられている。この中で、ブンゼン反応の化学反応式は以下のように表される。



ブンゼン反応工程においては、二酸化硫黄 (SO₂) ガスを水とヨウ素の混合物中に導入することで、硫酸相（軽液）及びポリヨウ化水素酸相（重液）に液-液の二相分離する生成溶液が得られる。軽液ではヨウ化水素、ヨウ素のヨウ素系不純物、重液では硫酸、SO₂ の硫黄系不純物が含まれる。これらの不純物は副反応により単体硫黄・硫化水素の発生を引き起こし、プロセスのマスバランスを崩す要因となる。そのため、軽液・重液中の不純物の精製分離が必要である。この不純物精製の有効な手法として昇温と不活性ガス導入による不純物のガス中への同伴があげられる。IS プロセスの水素製造熱効率の向上のためには、反応温度、不活性ガス導入量といった不純物精製条件の最適化が必要である。そこで、本研究では熱効率に与える影響の大きい重液中の不純物精製について、昇温および不活性ガス導入による硫黄系不純物除去率および精製熱負荷の解析を行い、それぞれの手法の定性的評価を行った。

2. 解析方法

不純物精製の反応平衡計算を行う熱力学的物性推算ソフトウェアとして、OLI MSE モデル(混合溶媒系電解質熱力学モデル)を用いた。モデルには、これまで原子力機構で得られた物性測定値が含まれるプライベートデータベースを適用した。解析条件は以下の通りである。重液組成として前報[1]で示した反応温度 70°C、SO₂ 分圧 0.6kPa における測定値を用いた。この重液中には不純物として SO₂ が約 0.1mol% 含まれる。不活性ガスとして窒素ガスをを用い、0~3mol% の範囲で導入した。90~160°C の範囲で重液+窒素ガスの気液分離計算を行った。気相中に移行した硫黄分から硫黄系不純物除去率を算定した。重液の初期温度 100°Cからの昇温

に要する熱量から水素製造量 1mol 当たりの精製熱負荷を計算した。

3. 結果

図1に窒素ガス導入量に応じた反応温度に対する硫黄系不純物除去率と精製熱負荷を示す。反応温度上昇に応じて精製熱負荷は大きく増大する傾向を示した。いずれの窒素ガス導入量においても、120°Cへの昇温により 100kJ/mol-H₂ 以上の精製熱負荷が必要となる。一方、窒素ガスの導入により重液の初期温度と同じ 100°Cの反応温度において 50kJ/mol-H₂ 以下の精製熱負荷で硫黄系不純物の除去が可能である。特に窒素を 3mol% 導入した場合には、70%以上の硫黄系不純物が除去されており、高い不純物除去率を達成できる。これらの結果から、精製熱負荷を抑えつつ硫黄系不純物を除去するためには、不活性ガスの導入が有効であり、求められる不純物除去率に応じてガス導入量を決定する手順が望ましいことが示唆された。今後、後段の濃縮・熱分解プロセスにおいて許容される不純物濃度を明らかにし、本研究で得られた知見をもとに、プロセス熱効率の観点からブンゼン反応生成物組成および重液精製条件の最適化を行う予定である。

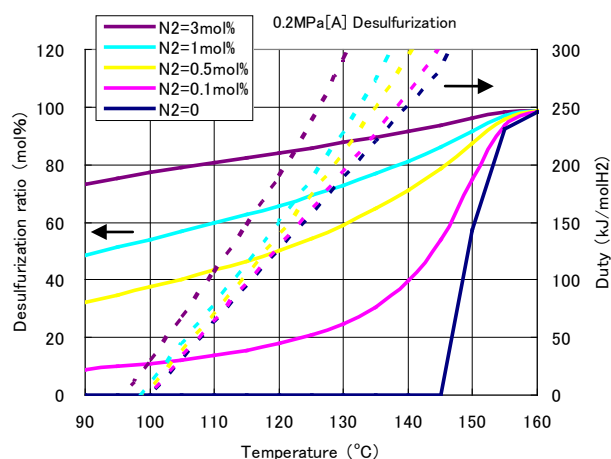


図1 反応温度、窒素ガス導入量に対する硫黄系不純物除去率と精製熱負荷

[1] 今井ほか 化学工学会第41回秋季大会 V301

* Tel: 029-266-7324, e-mail: imai.yoshiyuki@jaea.go.jp