(日本化学会誌, 1980, (12), p. 1913~1915)

© 1980 The Chemical Society of Japan

Sb-Br 系ハイブリッド水素製造プロセスの提案¹⁾²⁾

(1980 年 8 月 4 日 受理)

三浦 則雄・中川 修・山添 昇・清山 哲郎*

熱化学法による水素製造プロセスとして、著者らはすでにアンチモン化合物を主媒介物質としたいいくつかの興味あるプロセスを提案検討してきた^{3)~5)}。いずれも水素受容体としてヨウ素を用い、水素発生は HI の熱分解または電解によるものである。この場合の問題点は、ヨウ素の反応性が比較的低く、また HI の熱分解の平衡転化率が小さいことである。これに対し、臭素を水素受容体とすれば反応性が大きくなるが、HBr の熱分解は行ない難く、また電解しても HI にくらべて電解電圧が大きいという難点がある。しかし、分解電圧は HBr 水溶液の濃度に依存し、47.5 wt% (共沸組成) の高濃度の HBr 水溶液を用いた場合には、200~300 mA/cm² という高い電流密度でも約 0.7~0.8 V の槽電圧で済むという報告が最近出されている⁶⁾⁷⁾。このようなことから電解による水素発生反応を組み込んだ S-Br 系ハイブリッドプロセス (Mark 13)⁸⁾ は現在実用化の可能性が大きいプロセスの一つとして注目されている。このプロセスは、媒介物質がすべて流体であるというメリットを有するものの、酸素発生反応として濃硫酸の高温熱分解を含む点が問題で、耐蝕性材料の探索⁹⁾、あるいは硫酸塩を媒介とする分解反応の多段化¹⁰⁾などが現在検討中である。

本研究では、このような問題点を有する濃硫酸の分解反応を用いるかわりに、これまで著者らが取りあげてきた酸化アンチモンの熱分解を酸素発生反応として組み込んだつぎのような「Sb-Br 系ハイブリッドプロセス」を提案するとともに、とくに (1) の反応についての予備的な実験的検討を行ない、このプロセスに対する総合熱効率の試算を行なった。

このうち (3) の反応については、Sb₂O₅ は Sb₆O₁₃、Sb₂O₄ を経て 1273 K において約 2 時間で Sb₂O₃ まで完全に分解されることをすでに報告した³⁾。

反応は所定当量比の Sb₂O₃ 粉末 (約 5 g)、臭素および蒸留水を共栓付き三角フラスコに仕込み、288 K および 303 K においてマグネチックスターラーでかきまぜながら行なわせた。反応後、固相と液相は遠心分離器により分離した。生成する固体状の Sb₂O₅ は X 線回折および化学分析により確認し、Sb⁵⁺、Sb³⁺ および Br⁻ の定量は化学分析により行なった。

(1) の反応の熱力学的データは $\Delta H_{298}^\circ = -24.4 \text{ kcal/mol}$, $\Delta G_{298}^\circ = -19.9 \text{ kcal/mol}$ であり、室温で反応は十分進行すると予想される。実際、反応物の仕込み当量比を Sb₂O₃ : Br₂ : H₂O = 4 : 1 : 40 とした場合、288 K では約 4 時間で、303 K では約 2 時間で Br₂ の反応率は 100% に達した。ところで熱化学プロセス反応として見た場合、とくに重要なことはいかに高濃度の HBr 水溶液を得ることができるかということである。すなわち (2) の電解において電解電圧を小さくし、あるいは熱損失の大きい濃縮工程を少なくするには HBr 水溶液の濃度を極力高くする必要がある。図 1 に H₂O と Br₂ の仕込み当量比を変えたときの Br₂ の反応率を示した。

この図から、H₂O/Br₂ が小さくなると若干反応率は減少するが大幅な低下は起こらず、H₂O/Br₂ が一定のときには Br₂ に対して Sb₂O₃ を過剰に加えるほど Br₂ の反応率は大きく増加するこ

Fig. 1 Dependence of Br₂ conversion in reaction (1) on H₂O/Br₂

a=Sb₂O₃/Br₂ (equiv. ratio), Reaction time : 5h, Reaction temp.: 288 K

- 1) この報文を“熱化学法による水素製造プロセスの研究 (第 8 報)”とする。
- 2) 前報 (第 7 報), N. Miura, N. Yamazoe, T. Seiyama, *Int. J. Hydrogen Energy*, 4, 279 (1979).
- * 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 812 福岡市東区箱崎
- 3) 三浦則雄, 徳永喜久男, 原田泰造, 山添 昇, 清山哲郎, *電化*, 46, 113 (1978).
- 4) 三浦則雄, 山添 昇, 清山哲郎, *日化*, 1979, 474.
- 5) 三浦則雄, 山添 昇, 清山哲郎, *日化*, 1979, 479.
- 6) G. H. Schuetz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1, 379 (1977).
- 7) I. Uehara, E. Ishii, H. Ishikawa, M. Nakane, *Proc. of the 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo*, p. 477 (1980).
- 8) D. Van Velzen, H. Langenkamp, *ibid.*, p. 423 (1980).
- 9) F. Coen-Porisini, *ibid.*, p. 503 (1980).
- 10) K. E. Cox, W. M. Jones, C. L. Peterson, *ibid.*, p. 345 (1980).

Fig. 2. Flow sheet for the "Sb-Br hybrid process"

R : Reaction, Cond.: Condensation, Dehyd.: Dehydration, Evap.: Evaporation, Sepa.: Separation

とがわかる。図中 HBr の濃度がもっとも高くなっているのは $\text{H}_2\text{O}/\text{Br}_2=20$, $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Br}_2=4$ のときの約 32 wt% である¹¹⁾。したがってこの水溶液を共沸組成の 47.5 wt% まで濃縮するには, HBr 1 mol に対して 4.5 mol の H_2O を蒸発させればよい。

- 11) HBr の濃度があり高くなると Sb_2O_3 との反応により SbBr_3 を生成し, さらにこれが加水分解して SbOBr になる副反応が生ずる。ただし, この反応条件では副生成物への転化率は 2% 以下であり, あまり大きな問題とはならない。

Table 1 Total thermal efficiency (η_{LHV}) for the "Sb-Br hybrid process"

ϵ_R	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\eta_{\text{LHV}} (\%)$	25.2	27.8	31.1	35.2	40.6	47.9

以上の結果およびさきの報告などをもとにして, 本プロセスに対する作業物質と熱のフローシートをつぎのような仮定のもとで作成し図 2 に示した (熱量は kcal/mol- H_2 の単位で示した)。

i) 反応(1)では反応物質の仕込当量比は $\text{Sb}_2\text{O}_3 : \text{Br}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 20$ とし, 343 K において Br_2 の反応率は 100% とする。ii) 反応(1)終了後, 分離される固相は $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の混合物とし, これらの結晶水は 373 K で脱水される。iii) 反応(1)で生成する HBr 水溶液は 373 K で 47.5 wt% まで濃縮する。iv) 反応(2)においては, 47.5 wt% の HBr 水溶液を 373 K において, 槽電圧 0.7 V, 電流効率 100% で電解する。またこのときの熱から電気への発電効率は 40% とする。v) 反応(3)において, Sb_2O_3 は 1273 K で Sb_2O_5 まで完全に分解する。vi) 物質輸送, 分離, かきまぜなどに要する動力は無視する。

この図から全吸熱量 ($\sum Q_+$) は +317.0 kcal, また比較的熱回収しやすいと思われる 373 K 以上の全発熱量 ($\sum Q_- (>373\text{K})$) は -218.1 kcal と求められる。したがって次式で定義される総合熱効率, η_{LHV} ⁵⁾ を計算すると表 1 のようになる。

$$\eta_{\text{LHV}} = \frac{-\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(g)) \times 100}{\sum Q_+ + \epsilon_R \times \sum Q_- (>373\text{K})} \quad (4)$$

ここで, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(g)) = -57.8 \text{ kcal/mol}$, ϵ_R は熱回収率を表わす。

よって $\epsilon_R = 0.7 \sim 0.8$ では 35~40% の η_{LHV} が得られることになり, 熱回収をうまく行なうことができれば本プロセスはかなり有望と思われる。ただし実際の工程では動力, 水素の生成速度, 分離技術, 装置材料など今後検討すべき問題は多い。

研究費の一部は, 昭和 55 年度文部省科学研究費補助金・エネルギー特別研究(1), 課題番号 505031 によった。ここに感謝の意を表わす。

Sb-Br Hybrid Process for Thermochemical Hydrogen Production†

Norio MIURA, Osamu NAKAGAWA, Noboru YAMAZOE
and Tetsuro SEIYAMA

Department of Material Science and Technology, Graduate
School of Engineering Science, Kyushu University;
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812 Japan

A new hybrid thermochemical hydrogen production process, Sb-Br hybrid process, is presented together with relevant preliminary experimental data. The process consists of the following three steps.

The main reaction (1) was completed in about 2 h at 303 K to produce a 32 wt% HBr solution at optimum conditions. Reactions (2) and (3) already verified make the Sb-Br hybrid process feasible. A flow sheet estimation showed that the overall efficiency of this process, η_{LHV} , was 35~40% when heat recovery was 70~80%.

† Studies on Thermochemical Hydrogen Production. VIII.