

(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2019-163180
(P2019-163180A)

(43) 公開日 令和1年9月26日(2019.9.26)

(51) Int. Cl.

C01B 3/02 (2006.01)

F 1

C01B 3/02

テーマコード(参考)

D

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2018-50782(P2018-50782)
(22) 出願日 平成30年3月19日(2018.3.19)

(71) 出願人 505374783
国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
1
(71) 出願人 712003270
大日機械工業株式会社
神奈川県横浜市西区北幸1-11-15
(74) 代理人 110001922
特許業務法人 日牽国際特許事務所
(72) 発明者 野口 弘喜
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地
国立研究開発法人日
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

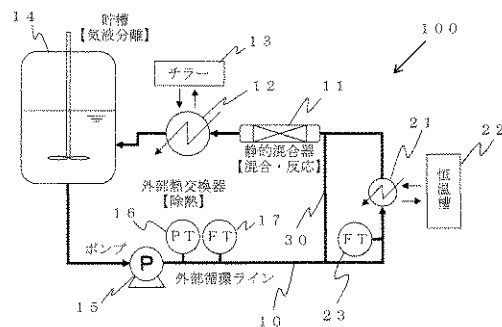
(54) 【発明の名称】 プンゼン反応器

(57) 【要約】

【課題】外部循環ラインに設けられた外部熱交換器における固体ヨウ素の析出を事前に検知できるプンゼン反応器を提供すること。

【解決手段】プロセス流体の混合・反応を行う前記静的混合器と、除熱を行う外部熱交換器と、気液分離を行う貯槽とが、順に流体的に直列接続された外部循環ラインを備えたプンゼン反応器において、外部熱交換器におけるヨウ素析出よりも前に、ヨウ素を析出する構造の冷却器を備えている固体ヨウ素析出検知機能付プンゼン反応器。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プロセス流体を静的混合器に供給するためのポンプと、プロセス流体の混合・反応を行う前記静的混合器と、プロセス流体の除熱を行う外部熱交換器と、プロセス流体の気液分離を行う貯槽とが、順に流体的に直列接続され、前記貯槽にて分離されたブンゼン反応液が前記ポンプに供給されるように構成された外部循環ラインを備え、さらに該外部循環ラインには外部循環ラインを流れる流量を測定する第 1 の流量計と前記ポンプの吐出圧力を測定するポンプ吐出圧力計を備えたブンゼン反応器において、

前記ポンプと前記静的混合器の間に、前記外部熱交換器における固体ヨウ素析出よりも前に、固体ヨウ素を析出するように構成されたヨウ素溶解度低下検知用冷却器と、該冷却器に流れるプロセス流体の流量を測定する第 2 の流量計とを設けると共に、さらに前記外部循環ラインに前記冷却器のみをバイパスするラインを設け、前記第 2 の流量計で測定された流量測定値の変化から前記ヨウ素溶解度低下検知用冷却器における固体ヨウ素の析出を検知すると共に、前記冷却器が閉塞したときでも、前記外部循環ラインを流れるプロセス流体が常時前記バイパスラインを介して流れるようにしたことを特徴とする固体ヨウ素析出検知機能を有するブンゼン反応器。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の固体ヨウ素析出検知機能付ブンゼン反応器において、前記ヨウ素溶解度低下検知用冷却器は、該冷却器へ流れるプロセス流体の流量を測定するための第 2 の流量計と、前記冷却器の加熱・冷却を行う恒温槽とを備え、前記冷却器に固体ヨウ素が析出したときに、前記恒温槽の設定温度を上昇させて、前記冷却器に析出した固体ヨウ素を溶解させるようにしたことを特徴とする固体ヨウ素析出検知機能を有するブンゼン反応器。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、高温ガス炉から得られる高熱を利用し、IS（ヨウ素硫黄）プロセスを用いて水を熱分解し、水素を製造するシステムにおいて使用されるブンゼン反応器に係り、特に外部熱交換器における固体ヨウ素析出を事前に検知する機能を有するブンゼン反応器に関する。

【背景技術】

30

【0002】

IS プロセスは、図 1 に示されるような高温ガス炉を熱源とする水素製造システムにおいて、効率的な水素製造方法として期待されている。熱化学法である IS プロセスは、ブンゼン反応（硫酸とヨウ化水素の生成反応）、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、高温ガス炉で発生する高温ガスを利用して、原料である水を分解して水素を製造する。

【0003】

ここで、ブンゼン反応の化学反応式は、図 2 に模式的に示すように、具体的には以下のように表される。

【0004】

40



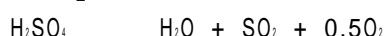
【0005】

ブンゼン反応工程においては、二酸化硫黄（ SO_2 ）ガスをヨウ素（ I_2 ）と水（ $2\text{H}_2\text{O}$ ）の混合物中に導入することで、共に強酸性を示す、軽液相（硫酸（ H_2SO_4 ））及び重液相（ポリヨウ化水素酸（ HI 、 I_2 、 H_2O の混合物））に液液の二相分離する生成溶液が得られる。

【0006】

軽液相の H_2SO_4 及び重液相の 2HI は、それぞれ別々の系統によって、次の反応をもたらされ、それぞれ酸素及び水素を生成する。

【0007】



50



【0008】

ISプロセスは、水以外のヨウ素、二酸化硫黄の反応物質がプロセス内で繰り返し使用する閉サイクルであるため、環境に優しく、非常に効率的に水素を生成できるプロセスとして注目されている。

【0009】

そのような水素製造システムの一例を、図3を参照して説明する。まず、図の中央に示されたブンゼン反応器に水(2H₂O)とヨウ素(I₂)ガスが供給され、そこに二酸化硫黄(SO₂)ガスが導入され、ブンゼン反応を起こさせる。その結果得られるH₂SO₄と2HIは、二相分離器に送られ、ここでヨウ化水素(HI)を主成分とする重液と硫酸(H₂SO₄)を主成分とする軽液に分離させられ、それぞれ別の系統に送られる。

10

【0010】

ヨウ化水素(HI)は精製・濃縮された後、ヨウ化水素(HI)蒸留塔で気体として分離される。その後、ヨウ化水素(HI)分解器において、水素(H₂)、ヨウ素(I₂)などから成る混合気体に熱分解させられる。これらのガスは、水素分離塔を介して最終的に水素(H₂)として取り出される。

【0011】

一方、硫酸(H₂SO₄)は、精製された後、硫酸分解反応工程の硫酸濃縮塔にて濃縮され、硫酸分解器に送られる。硫酸分解器において、硫酸蒸発によって気相化され、三酸化硫黄(SO₃)などを含む混合気体とされ、触媒にて二酸化硫黄(SO₂)等に分解させられた後、SO₂ガス分離器を介して前述のブンゼン反応器に送られる。

20

【0012】

上述のブンゼン反応器においては、混合、反応、除熱、気液分離等の工程が必要であるが、大型のプラントにおいては、確実な反応分離操作を行うのが困難である。そのため、外部循環ラインを設け、各機能を分離したシステム構成が提案されている(特許文献1)。このようなシステム構成は、例えば図5に示したように、循環ポンプにて反応溶液を外部循環させ、管型反応器(静的混合器により気液の混合を促進)、冷却器、貯槽と、各機能をそれぞれ独立した機器に受け持たせることによって、確実な反応分離操作ができるようにしている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】「工業材料で製作した熱化学法ISプロセス水素製造試験装置による水素製造に成功—実験室段階から高温ガス炉による水素製造の研究開発が前進— | 日本原子力研究開発機構:プレス発表」(<https://www.jaea.go.jp/02/press2015/p16031801/03.html>)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

しかし、ブンゼン反応器は、別の系統からのさまざまな溶液及びガスが供給されるため、組成が変化しやすく、外部循環ラインを有するブンゼン反応器においては、最も低温の外部熱交換器の伝熱面に固体ヨウ素が析出し易い。固体ヨウ素が析出し、流路が閉塞すると、当然のことながら連続運転が困難となる。そのため、外部熱交換器が閉塞する前に、プロセス溶液が固体ヨウ素を析出しやすい組成に変化し始めている初期段階において検知する必要があるが、ヨウ素析出に伴う循環流量の減少やポンプ吐出圧力の上昇は初期段階では検出困難であり、閉塞に至るまで事象が進展してしまうという問題がある。

40

【0015】

従って、本発明の目的は、外部熱交換器に固体ヨウ素が析出することにより閉塞する前に、ブンゼン反応工程のプロセス溶液が固体ヨウ素を析出しやすい組成に変化していることを検知できる、ブンゼン反応器を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】**【0016】**

上記目的を達成するため、本発明の一つの観点に係るブンゼン反応器では、プロセス流体を静的混合器に供給するためのポンプと、プロセス流体の混合・反応を行う前記静的混合器と、プロセス流体の除熱を行う外部熱交換器と、プロセス流体の気液分離を行う貯槽とが、順に流体的に直列接続され、前記貯槽にて分離されたブンゼン反応溶液が前記ポンプに供給されるように構成された外部循環ラインを備え、さらに該外部循環ラインには外部循環ラインを流れる流量を測定する流量計と前記ポンプの吐出圧力を測定するポンプ吐出圧力計を備えたブンゼン反応器において、

前記ポンプと前記静的混合器の間に、前記外部熱交換器におけるヨウ素析出よりも前に、ヨウ素を析出するように構成されたヨウ素溶解度低下検知用冷却器と、該冷却器に流れるプロセス流体の流量を測定する第2の流量計とを設けると共に、さらに前記外部循環ラインに前記冷却器のみをバイパスするラインを設け、前記第2の流量計で測定された流量測定値の変化から前記ヨウ素溶解度低下検知用冷却器における固体ヨウ素の析出を検知すると共に、前記冷却器が閉塞したときでも、前記外部循環ラインを流れるプロセス流体が常時前記バイパスラインを介して流れるようにしている。

10

【発明の効果】**【0017】**

本発明によれば、外部熱交換器におけるヨウ素析出よりも前に、ヨウ素を析出する構造のヨウ素溶解度低下検知用冷却器を外部循環ラインに設けているので、外部熱交換器の閉塞を事前に検知できる。また、ヨウ素溶解度低下検知用冷却器のみをバイパスするバイパスラインを外部循環ラインに設けているので、ヨウ素溶解度低下検知用冷却器が万一閉塞したときでも、プロセス流体の流量が失われる心配がなく、ヨウ素溶解度低下検知用冷却器の閉塞に対して早急に対応する必要がない。

20

【図面の簡単な説明】**【0018】**

【図1】高温ガス炉を利用した水素製造システムの概略説明図。

【図2】ISプロセスの概略説明図。

【図3】ISプロセスを用いた水素製造装置の概略説明図。

【図4】本発明の一実施例に係る固体ヨウ素析出検知機能付ブンゼン反応器の概略説明図

30

。【図5】従来の外部循環ライン型ブンゼン反応器の概略説明図。

【発明を実施するための形態】**【0019】**

図4を参照して本発明の一実施例について説明する前に、理解を早めるため図5を参照して、従来の外部循環ライン型ブンゼン反応器の構成について説明する。

【0020】

最初に図5を参照する。外部循環ライン型ブンゼン反応器100は、プロセス流体を静的混合器11に供給するためのポンプ15と、プロセス流体の混合・反応を行う前記静的混合器11と、プロセス流体の除熱を行う外部熱交換器12及びチラー13と、プロセス流体の気液分離を行う貯槽14とが、順に流体的に直列接続され、前記貯槽14にて分離されたブンゼン反応溶液が前記ポンプ15に供給されるように構成された外部循環ライン10を備え、さらに該外部循環ライン10には前記ポンプの吐出圧力を測定するポンプ吐出圧力計16と、外部循環ライン10を流れる流量を測定する流量計17が設けられている。

40

【0021】

このような構成においては、貯槽溶液のヨウ素濃度が高まるか、またはヨウ化水素濃度が薄まると、最初に最も低温の外部熱交換器の伝熱面にヨウ素が析出し始め、やがて外部熱交換器12が閉塞状態となる。このため、外部熱交換器12にヨウ素が析出する前に、そのようなヨウ素析出状態になるかどうかを検知する必要がある。

50

【 0 0 2 2 】

次に、図 4 を参照する。図 4 は、上述した外部熱交換器 1 2 へのヨウ素析出問題を解決した、本発明の一実施例に係るブンゼン反応器 1 0 0 の概略説明図である。

【 0 0 2 3 】

新たなブンゼン反応器 1 0 0 では、外部循環ライン 1 0 にプロセス流体を循環させるポンプ 1 5 と静的混合器 1 1 の間に、ヨウ素溶解度低下検知用冷却器 2 1 と恒温槽 2 2 が設けられている。また、冷却器 2 1 への流路の前段には、冷却器 2 1 に流れるプロセス流体の流量を測定する流量計 2 3 が設けられている。さらに、万一、冷却器 2 1 が急速に閉塞しても系統全体のプロセス流体の流量を確保するため、冷却器 2 1 をバイパスするバイパスライン 3 0 が設けられている。

10

【 0 0 2 4 】

冷却器 2 1 は、固体ヨウ素の析出が容易なように、その熱媒体温度が、恒温槽 2 2 によって外部熱交換器の冷却水温度より低い温度に設定されている。すなわち、冷却器 2 1 は、外部熱交換器 1 2 におけるヨウ素析出よりも前に、ヨウ素を析出するように構成されている。

そして、ヨウ素溶解度低下検知用冷却器 2 1 の流量計 2 3 の測定値の急激な変化から、前記ヨウ素溶解度低下検知用冷却器における固体ヨウ素析出を検知する。

【 0 0 2 5 】

ヨウ素溶解度低下検知用冷却器 2 1 に固体ヨウ素が析出した場合、恒温槽の設定温度を上昇させることによってヨウ素を溶解させる。固体ヨウ素が析出してプロセス流体の流量が減少しても、プロセス流体はバイパスライン 3 0 を介して静的混合器 1 1 に供給されるので、プロセスが遮断されることはない。そのため、外部熱交換器 1 2 のヨウ素析出に対して事前に余裕のある対応を取ることができる。

20

【 0 0 2 6 】

以上のような手段で外部熱交換器 1 2 に固体ヨウ素が析出する前にブンゼン反応器の組成の変化が検知された場合、固体ヨウ素が析出しやすくなる溶液（水、ヨウ素）の供給量の調整等により、プロセス流体のヨウ素の溶解度が増加する。

【 0 0 2 7 】

以上の実施例では、外部循環ライン 1 0 にヨウ素溶解度低下検知用冷却器 2 1 を設けることで、事前に外部熱交換器 1 2 における固体ヨウ素析出を事前に検知しているが、外部熱交換器 1 2 に固体ヨウ素が析出し始めた際には、析出したヨウ素が熱抵抗となり、外部熱交換器の伝熱性能が低下し、溶液温度が急勾配で上昇するため、これを監視することで、初期段階のヨウ素の析出を検知することもできる。

30

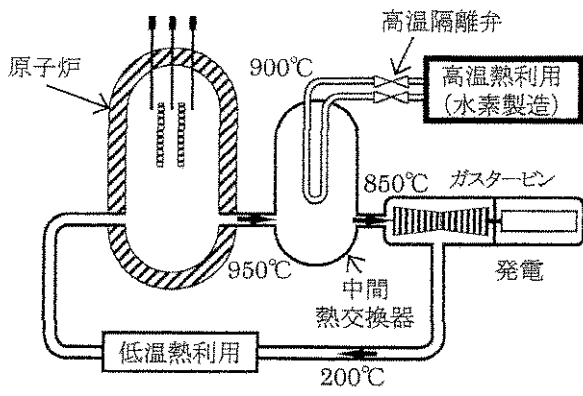
【 符号の説明 】

【 0 0 2 8 】

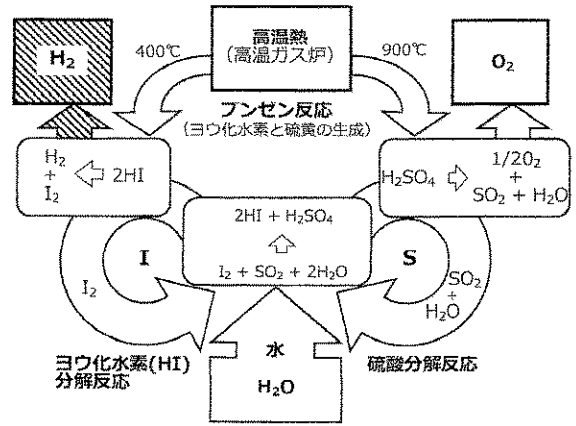
- 1 0 外部循環ライン
- 1 1 静的混合器
- 1 2 外部熱交換器
- 1 3 チラー
- 1 4 貯槽
- 1 5 ポンプ
- 1 6 ポンプ吐出圧力計
- 1 7 流量計
- 2 1 ヨウ素溶解度低下検知用冷却器
- 2 2 恒温槽
- 3 0 バイパスライン

40

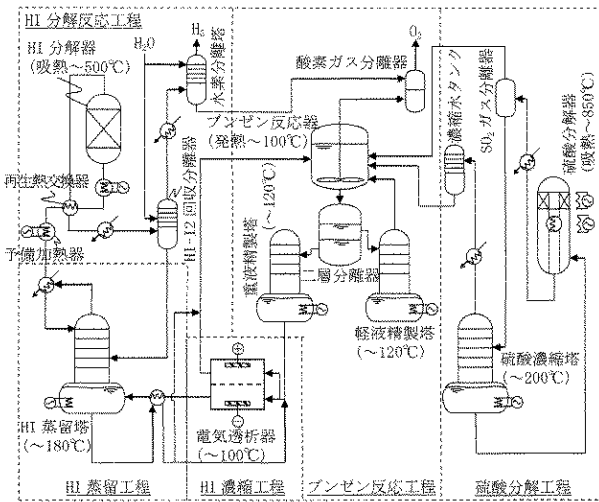
【図1】



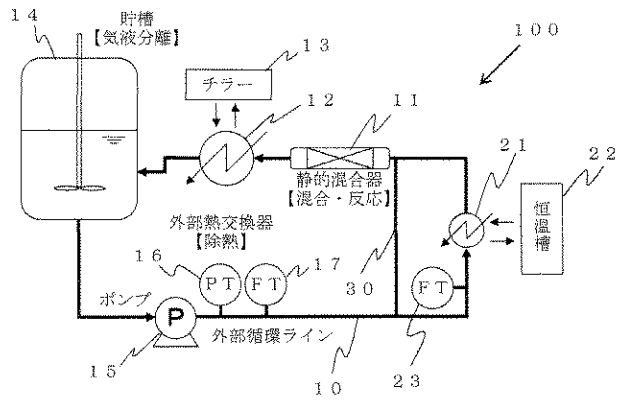
【図2】



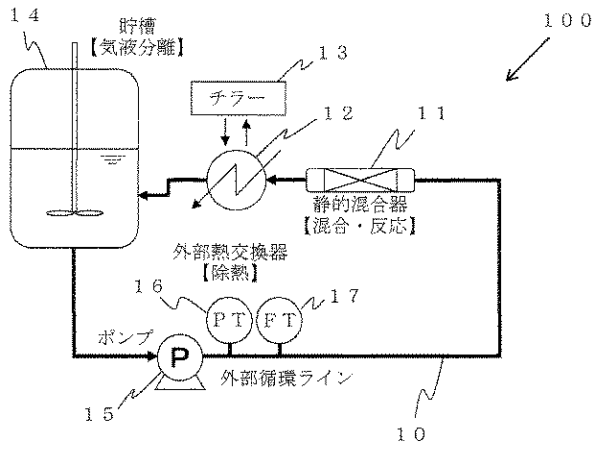
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 今 肇
神奈川県横浜市西区北幸 1 - 1 1 - 1 5 大日機械工業株式会社内
- (72)発明者 田中 伸幸
茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 番地 国立研究開発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 久保 真治
茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 番地 国立研究開発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 直井 登貴夫
神奈川県横浜市西区北幸 1 - 1 1 - 1 5 大日機械工業株式会社内