

機関番号：82110
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760722
 研究課題名（和文） イオン液体を利用した熱化学法 IS プロセス水素製造システムの熱効率向上に関する研究
 研究課題名（英文） Study on the thermal efficiency improvement of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process using an ionic liquid
 研究代表者
 大橋 弘史（OHASHI HIROFUMI）
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力水素・熱利用研究センター・研究副主幹
 研究者番号：60370368

研究成果の概要（和文）：イオン液体を利用して反応溶液中のヨウ素濃度を増加させることによって、ブンゼン反応でヨウ化水素濃度が高い生成物が得られれば、熱化学法 IS プロセス水素製造システムの熱効率向上が期待できる。本研究では、ヨウ素系イオン液体がブンゼン反応の原料であるヨウ素及び二酸化硫黄の溶解性に優れていること、並びにイオン液体を利用することによって、通常のブンゼン反応を上回るヨウ化水素濃度が得られることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Thermal efficiency of the hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process will be improved by increasing the hydrogen iodide concentration in the hydriodic acid obtained by the Bunsen reaction using an ionic liquid. It was experimentally confirmed that the solubility of iodine and sulfur dioxide in the ionic liquids are higher than that in hydrogen iodide and water, respectively. The hydrogen iodide concentration in the hydriodic acid obtained by the Bunsen reaction using the ionic liquid was higher than that in the conventional Bunsen reaction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

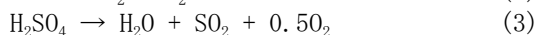
科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー効率化、化学工学、水素、二酸化炭素排出削減、反応・分離工学

1. 研究開始当初の背景

熱化学法 IS (Iodine-Sulfur) プロセスは、将来の水素エネルギー社会の実現に不可欠な二酸化炭素を排出しない大規模水素製造システムの有力候補として、我が国をはじめ、各国（米、仏、伊、韓、中）で活発な研究開発が進められている。IS プロセスでは、以下の反応式に示すように、水をヨウ素（ I_2 ）及び二酸化硫黄ガス（ SO_2 ）と反応させてヨウ化水素酸（ヨウ化水素（HI）の水溶液）と硫酸（ H_2SO_4 ）を生成（式（1）、ブンゼン反応と呼ぶ）し、ヨウ化水素の熱分解（式（2））と硫

酸の熱分解（式（3））により水素及び酸素を生成する。



IS プロセスによる水素製造を実用化する上での最大の課題は、「ブンゼン反応で生成したヨウ化水素酸からのヨウ化水素分離を如何に効率的に行うか」である。ヨウ化水素酸からのヨウ化水素分離における問題点は、

ベンゼン反応において生成するヨウ化水素酸中のヨウ化水素濃度が低く、共沸点であるヨウ化水素濃度を大きく超えられないことである。共沸濃度以下のヨウ化水素酸からヨウ化水素を得ることは通常の蒸留操作では不可能であり、抽出蒸留、反応蒸留、電気透析+蒸留、膜ベンゼンなどを利用する解決法が盛んに研究されているが、分離に要するエネルギー量および技術的課題から、いまだ決定的な手段はない。世界で最もベンゼン反応に精通している原子力機構は、ベンゼン反応でヨウ化水素が共沸濃度を超えるヨウ化水素酸を得るため、高圧により二酸化硫黄濃度を増加させたベンゼン反応の研究を進めている。一方、もう1つの原料であるヨウ素は、ヨウ化水素酸のようなヨウ化物イオン(I⁻)の存在下において、ポリヨウ化物イオン(I₃⁻など)となり反応溶液中に溶解し、水および二酸化硫黄と反応する。反応場におけるヨウ素濃度の増加によって、生成するヨウ化水素の濃度増加が可能となり、ヨウ化水素分離に要するエネルギーを大幅に削減することが期待できる。しかし、ヨウ素の溶解量はヨウ化水素濃度に依存しているために、現状以上のヨウ素濃度の増加は期待できない。

これに対して、研究代表者は、ヨウ化物イオン(I⁻)を生成する物質の添加によりヨウ素濃度の増大を図ることを考えた。ヨウ化物イオンを生成する物質としてイオン結合性化合物であるKI、NaIなどが挙げられるが、現状の条件下では既にポリヨウ化物イオン濃度が高いためにイオン結合性化合物は電離できず固体として析出し、ヨウ素濃度の増加は期待できない。そこで、研究代表者は、室温でも液状の塩であり、近年、新規機能性材料として注目を集めているイオン液体に着目した。ヨウ素を溶解できるイオン液体として色素増感太陽電池の電解質への応用が期待されているヨウ素系イオン液体がある。これをベンゼン反応に利用することにより、反応溶液中のポリヨウ化物イオン濃度が高い条件下においても他のイオン結合性化合物のように固体析出せず、液体として存在するイオン液体中のヨウ化物イオンの存在により反応溶液中のヨウ素濃度が増大でき、ベンゼン反応の促進が期待される。

2. 研究の目的

本研究は、熱化学法 IS プロセスの熱効率向上における課題「ベンゼン反応(水、ヨウ素及び二酸化硫黄からヨウ化水素酸と硫酸を得る反応)の生成物からの効率的なヨウ化水素分離」を解決するため、イオン液体を利用して反応溶液中の原料ヨウ素の濃度を増加させることによって反応を促進し、ヨウ化水素濃度が高い生成物を得ることが目的である。

3. 研究の方法

(1) ヨウ素系イオン液体

本研究では、ベンゼン反応溶液中のヨウ素濃度を増加させることをねらいとして、ヨウ素イオンをアニオンとするヨウ素系イオン液体を用いることとした。ベンゼン反応に用いるイオン液体を選定するにあたり、候補としたヨウ素系イオン液体(東京化成工業株式会社製)を表1に示す。

表1 ヨウ素系イオン液体

化学名	化学式
1-アミノピリジニウムヨード (1-Aminopyridinium Iodide)	C ₅ H ₇ IN ₂
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨード (1-Ethyl-3-methylimidazolium Iodide)	C ₆ H ₁₁ IN ₂
1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨード (1-Methyl-3-propylimidazolium Iodide)	C ₇ H ₁₃ IN ₂
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨード (1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide)	C ₈ H ₁₅ IN ₂
ヨウ化 2-クロロ-1-メチルピリジニウム (2-Chloro-1-methylpyridinium Iodide)	C ₆ H ₇ ClIN
テトラフェニルホスホニウムヨード (Tetraphenylphosphonium Iodide)	(C ₆ H ₅) ₄ PI

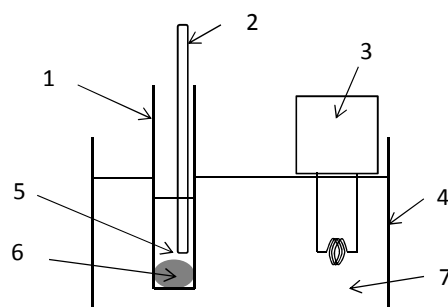
(2) ヨウ素の溶解度測定

① ヨウ素の溶解性確認

表1に示すヨウ素系イオン液体と固体ヨウ素(特級、関東化学株式会社製)とを室温で混合し、目視によりヨウ素の溶解性を調べた。

② ヨウ素の溶解度測定

有意なヨウ素の溶解性が確認されたイオン液体に対して、ヨウ素の溶解度の測定を行った。図1に実験装置の模式図を示す。試験管内でヨウ素(固体)とイオン液体を混合し、ヨウ素を溶解したイオン液体溶液を作製した。この際、ヨウ素が溶け残るようにイオン



- 1: 試験管
- 2: 温度計
- 3: 温度調節器
- 4: 恒温槽
- 5: ヨウ素飽和のイオン液体
- 6: ヨウ素(固体)
- 7: 水

図1 ヨウ素溶解度測定の実験装置

液体に対してヨウ素を過剰に加え、ヨウ素飽和のイオン液体溶液とした。次いで、このヨウ素飽和のイオン液体溶液を約1~2g採取し、エタノール（特級99.5%、関東化学株式会社製）で希釈溶解した。その後、この希釈液を用い、滴定法によりイオン液体とヨウ素の定量分析を行った。本試験に用いたヨウ素系イオン液体は、ヨウ素酸カリウム（関東化学株式会社製）を用いたヨウ素酸塩滴定でI⁻イオンを定量することによりイオン液体量として定量できることを確認した上で、本手法を用いた。ヨウ素は、チオ硫酸ナトリウム水溶液（関東化学株式会社製）を用いたヨウ素還元滴定によって定量した。実験条件は、室温~70℃、大気圧である。

(3) 二酸化硫黄の溶解度測定

ヨウ素を溶解することが確認されたイオン液体に対して、二酸化硫黄溶解度の測定を行った。実験には、図2に模式図を示すブンゼン反応実験装置を用いた。まず、イオン液体を反応器内に仕込み、重量を測定した。次いで、反応器を装置に設置し、二酸化硫黄(SO₂)ガスを高純度液化亜硫酸ガスボンベ（純度99.9%以上、住友精化株式会社製）から供給した。イオン液体の体積は、二酸化硫黄の溶解に伴い増加することが予備試験で確認された。このため、反応器内の液位変化を確認し、液位変化がなくなった時点をもって、二酸化硫黄が飽和に達した判断し、二酸化硫黄ガスの供給を終了した。その後、反応器を装置から取り外し、重量を測定した。実験条件は、室温、大気圧である。

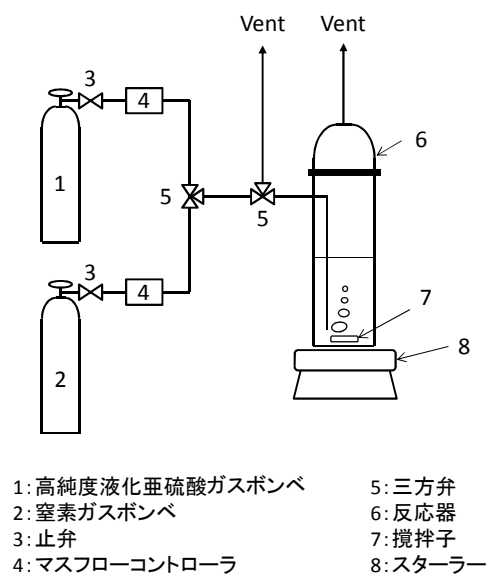


図2 ブンゼン反応実験装置

(5) ブンゼン反応実験

① 分析手法の検討

イオン液体を用いない通常のブンゼン反応では、滴定法によって反応溶液の分析を行っている。イオン液体を用いたブンゼン反応では、分析すべき反応溶液中に、新たにイオン液体が含まれるため、ブンゼン反応実験に先立ち分析手法の検討を行った。

② ブンゼン反応実験

ヨウ素溶解度及び二酸化硫黄溶解度の最も高かったイオン液体を用いてブンゼン反応を行った。ブンゼン反応実験には図2に示す実験装置を用いた。まず、反応器内にブンゼン反応の原料であるヨウ素及び水に加えて、イオン液体を仕込んだ。次いで、反応器を実験装置に設置した後、反応器内の溶液をスターラーで攪拌の上、ブンゼン反応の原料である二酸化硫黄(SO₂)ガスを高純度液化亜硫酸ガスボンベ（純度99.9%以上、住友精化株式会社製）から供給した。実験条件は、室温、大気圧、イオン液体:I₂:H₂O = 0.25:0.51~2.1:1.0（モル比）である。二酸化硫黄ガスの供給速度は60 cc/minとし、原料として仕込んだ水に対して等モルになる時間を通気した。二酸化硫黄ガスの通気終了後、溶液の攪拌を停止し、約60分間静置した。その後、約1~2gの反応溶液を希釈用の水を入れたメスフラスコに採取し、分析を行った。

4. 研究成果

(1) ヨウ素の溶解度測定

① ヨウ素の溶解性確認

ブンゼン反応に用いる候補としたヨウ素系イオン液体に対するヨウ素溶解性の結果を表2に示す。実験の結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド(C₆H₁₁IN₂)、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド(C₇H₁₃IN₂)及び1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド(C₈H₁₅IN₂)の3種類がヨウ素を溶解することを明らかにした。

表2 ヨウ素系イオン液体に対するヨウ素の溶解性（室温）

イオン液体	ヨウ素の溶解性
C ₅ H ₇ IN ₂	不溶
C ₆ H ₁₁ IN ₂	可溶
C ₇ H ₁₃ IN ₂	可溶
C ₈ H ₁₅ IN ₂	可溶
C ₆ H ₇ ClIN	不溶
(C ₆ H ₅) ₄ PI	不溶

②ヨウ素の溶解度測定

ヨウ素を溶解することが確認された 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_6H_{11}IN_2$)、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド ($C_7H_{13}IN_2$) 及び 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) に対する室温でのヨウ素の溶解度測定の結果を表 3 に示す。ここで、通常のベンゼン反応溶液中におけるヨウ素濃度は、ヨウ化水素に対するヨウ素溶解度に依存するため、この溶解度が一つの指標となる。そこで、ヨウ化水素酸 (ヨウ化水素約 57wt%の水溶液、関東化学株式会社製) を用いて同様に測定したヨウ化水素に対するヨウ素の溶解度もあわせて表中に示す。ここでの溶解度は、各イオン液体の単位物質あたり溶解したヨウ素の物質で表す。ヨウ化水素酸については、水に対するヨウ素の溶解度をゼロと仮定し、ヨウ化水素の物質に対するヨウ素量とした。実験の結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_6H_{11}IN_2$)、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド ($C_7H_{13}IN_2$) 及び 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) に対するヨウ素の溶解度は、各々、4.31 mol/mol、4.49 mol/mol、4.78 mol/mol であった。ヨウ化水素と比較すると、ヨウ素の溶解度は、各々2.23 倍、2.32 倍及び 2.47 倍であり、ヨウ化水素よりも高いヨウ素溶解度を示すことが明らかとなった。最も溶解度が高かった 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) に対するヨウ素溶解度の温度依存性を図 3 に示す。また、ヨウ化水素に対するヨウ素溶解度として、推算式(中島ら, JAEA-Technology 2009-082, JAEA (2010))から算出した値を同図中に示す。1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) 及びヨウ化水素ともに、ヨウ素溶解度は、温度の上昇に伴い増加するが、試験温度範囲 (室温~70°C) においては、常にヨウ化水素よりも 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) に対するヨウ素の溶解度が高いことを明らかにした。

表 3 ヨウ素の溶解度 (室温, 1atm)

溶媒	ヨウ素の溶解度	
	mol/mol	ヨウ化水素に対する割合 (倍)
$C_6H_{11}IN_2$	4.31	2.23
$C_7H_{13}IN_2$	4.49	2.32
$C_8H_{15}IN_2$	4.78	2.47
ヨウ化水素酸 (約 57wt%)	1.93*	1

※ヨウ化水素酸中のヨウ化水素に対するヨウ素の溶解度

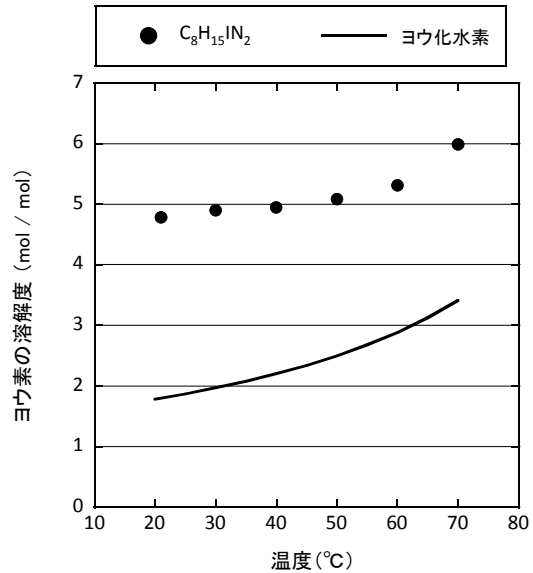


図 3 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) に対するヨウ素溶解度の温度依存性

(2) 二酸化硫黄の溶解度測定

1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_6H_{11}IN_2$)、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド ($C_7H_{13}IN_2$) 及び 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) に対する室温での二酸化硫黄の溶解度測定の結果を表 4 に示す。ヨウ素の溶解度と同様に、各イオン液体の単位物質あたり溶解している二酸化硫黄の物質で表す。実験の結果、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_6H_{11}IN_2$)、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド ($C_7H_{13}IN_2$) 及び 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) に対する二酸化硫黄の溶解度は、各々、3.26 mol/mol、3.24 mol/mol、3.42 mol/mol であり、ヨウ素の溶解度と同様に、二酸化硫黄についても、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) に対する溶解度が最も高いことが明らかとなった。二酸化硫黄の溶解度については、原料である水に対する溶解度が指標になると考えられる。水に対する二酸化硫黄の溶解度として、Shaw ら (Shaw et al., Int. J. Hydrogen Energy, 36, p. 4749-4756, 2011) によって 1.52 mol/kg H_2O (at 23.9°C, 1.28 atm) が報告されている。水 1mol あたりの二酸化硫黄の溶解度は 0.0274mol であり、各イオン液体に対する二酸化硫黄の溶解度はこの値に対して、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_6H_{11}IN_2$) が 119 倍、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド ($C_7H_{13}IN_2$) が 117 倍、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド ($C_8H_{15}IN_2$) が 125 倍であり、水と比較して非常に高い二酸化硫黄の溶解度を有していることを明らかにした。イオン液体の利用によ

って、通常のブンゼン反応と比較して反応溶液中のヨウ素及び二酸化硫黄濃度を増加させることが可能であり、ブンゼン反応の観点から非常に有利であると考えられる。

表4 二酸化硫黄の溶解度 (室温、1 atm)

溶媒	二酸化硫黄の溶解度	
	mol/mol	H ₂ O に対する割合 (倍)
C ₆ H ₁₁ IN ₂	3.26	119
C ₇ H ₁₃ IN ₂	3.21	117
C ₈ H ₁₅ IN ₂	3.42	125
H ₂ O	0.0274*	1

※文献値 (at 23. 9°C, 1. 28 atm) : Shaw et al., Int. J. Hydrogen Energy, 36, pp. 4749-4756, 2011.

(3) ブンゼン反応実験

① 分析手法の検討

イオン液体を用いない通常のブンゼン反応における反応溶液の分析では、中和滴定によってH⁺イオン、ヨウ素酸塩滴定によってI⁻イオンを定量し、これらの差に相当するH⁺イオン量から硫酸量、残りのH⁺イオン量 (I⁻イオン量に相当) からヨウ化水素量を算出している。しかし、今回、イオン液体起源のI⁻イオンが新たに含まれるため、従来の滴定法だけでは定量できない。そこで、炭酸バリウム (バリウム標準液、関東化学株式会社製) を用いて硫酸バリウム (BaSO₄) 沈殿を生成させ、重量測定により硫酸を定量することとした。そして、硫酸量と中和滴定によって定量したH⁺イオン量とからヨウ化水素量を算出し、その後、ヨウ化水素量とヨウ素酸塩滴定によって定量したI⁻イオン量からイオン液体量を定量することとした。ヨウ素については、従来と同様にヨウ素還元滴定により定量し、H₂O量は、採取した溶液の重量からヨウ化水素、硫酸、ヨウ素及びイオン液体の重量を差し引いて求めることとした。

イオン液体を用いたブンゼン反応の反応溶液には、ヨウ化水素、硫酸、ヨウ素、二酸化硫黄、水及びイオン液体が含まれる。反応溶液中に溶解しているヨウ素及び二酸化硫黄は、採取に際して、希釈水との反応 (ブンゼン反応) によってヨウ化水素及び硫酸を生成する。ヨウ素よりも二酸化硫黄が多く溶解している場合は、ヨウ素が全て消失し、二酸化硫黄が残るが、溶解している二酸化硫黄を定量することができない。このため、ヨウ素溶液 (0. 5mol/l、関東化学株式会社製) を加えてブンゼン反応を進行させ、二酸化硫黄を消失させた後 (目視により希釈した反応溶液がヨウ素色を呈することを確認) に分析を行い、添加したヨウ素溶液量を用いて補正を行

った。一方、二酸化硫黄よりもヨウ素が多く溶解している場合は、二酸化硫黄が全て消失しヨウ素が残るが、ヨウ素を溶解したイオン液体は、水では完全に溶解できないことが明らかとなった。滴定法を用いるためには、採取した反応溶液を何らかの溶媒で希釈溶解する必要がある。そこで、溶媒についての検討を行い、ヨウ素を溶解したイオン液体がエタノールで溶解できること、エタノールで希釈した場合においても従来の滴定法でイオン液体及びヨウ素を定量可能であることを明らかにした。しかし、ヨウ化水素をエタノールで希釈した場合、エタノールとの反応により、揮発性のヨウ化エチル等を生じるため定量できない。これに関しては、採取した反応溶液を水で希釈した際に、ヨウ化水素及び硫酸が水に溶出することが確認されたため、まず、採取した反応溶液を水で希釈して1番目の試料とし、溶け残ったヨウ素及びイオン液体をろ過器で分離後、エタノール (特級99. 5%、関東化学株式会社製) で希釈溶解して2番目の試料とし、この2つの試料について分析を行った。

② ブンゼン反応実験

候補としたヨウ素系イオン液体の中で、ヨウ素及び二酸化硫黄の溶解度が最も高かった1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド (C₈H₁₅IN₂) を選定し、これを用いてブンゼン反応実験を行った。ブンゼン反応後の静置の結果、一部の実験条件では、反応溶液は、通常のブンゼン反応での二液相に対して、三液相に分離することが目視で確認された。ま

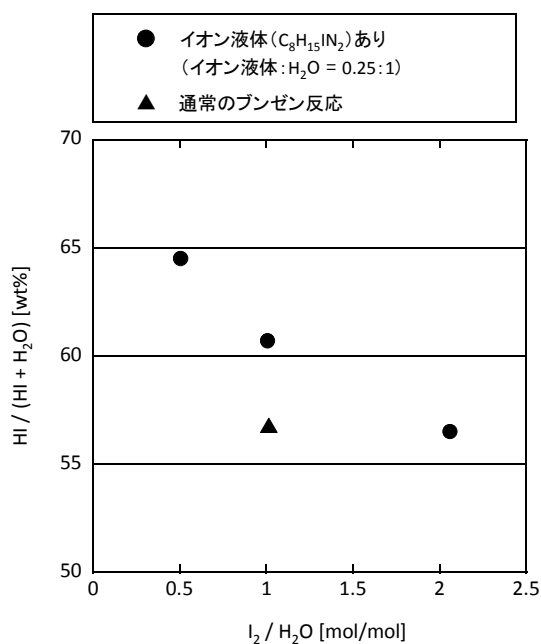


図4 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド (C₈H₁₅IN₂) を用いたブンゼン反応実験結果

た、目視で二液相しか確認されなかったものについても、分析の結果、組成の異なる三つの相に分離していることが示唆された。

水に対するイオン液体の割合を 1/4 (モル比) とした条件において、原料中のヨウ素量を変化させた場合の最下相のヨウ化水素酸中のヨウ化水素濃度 (定義式: $\text{HI}/(\text{HI}+\text{H}_2\text{O})$) を図 4 に示す。イオン液体を用いずに実施した通常のベンゼン反応 ($\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}=1.0$) における実験結果も同図中に示す。ここで、分析で得られるヨウ化水素及び硫酸には、反応溶液に溶解していたヨウ素及び二酸化硫黄が希釈水との反応で生成した分も含んでいる。しかし、採取後に希釈水との反応で生成した硫酸量を特定することができないため、過去の IS プロセスにおける評価 (中島ら, 化学工学論文集, 33(3), pp. 257-260, 2007) と同様に、全ての硫酸がベンゼン反応の逆反応 ($2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) によって二酸化硫黄に変化するよう組成を補正した「理想的脱硫後のヨウ化水素濃度」とした。

実験の結果、通常のベンゼン反応で得られたヨウ化水素濃度は、共沸濃度に近い 56.8wt% (=15.6mol%) であった。この条件では、ヨウ素が飽和状態であり、多くの固体ヨウ素が溶け残っていた。一方、イオン液体を用いたベンゼン反応では、 $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}=2.1$ (ヨウ素飽和条件) においては、通常のベンゼン反応とほぼ等しい 56.5wt% (=15.5mol%) であった。しかし、ヨウ素量の減少に伴いヨウ化水素濃度が増加し、 $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}=1.0$ (ヨウ素未飽和条件) では 60.7wt% (=17.9mol%)、 $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}=0.51$ (ヨウ素未飽和条件) では 64.5wt% (=20.3mol%) が得られた。これは、高圧により二酸化硫黄濃度を増加させたベンゼン反応実験で得られたヨウ化水素濃度 18.4±0.8mol% (今井ら, 化学工学論文集, 36(1), pp. 70-73, 2010) と同等あるいはこれを上回る値であった。

ヨウ素を溶解したイオン液体と水を混合した場合、二液相に分離し完全には混合しないことが予備試験で確認されていた。このため、本実験で変化させたヨウ素量がイオン液体への水の溶解量を変化させ、ベンゼン反応に影響を与えていると考えられる。イオン液体に対してヨウ素が飽和の条件 ($\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}=2.1$) では、水をほとんど溶解しないため、イオン液体はベンゼン反応に影響を与えず、通常のベンゼン反応と同程度のヨウ化水素濃度を示したと考えられる。一方、ヨウ素量の減少に伴いイオン液体中のヨウ素が未飽和になると、イオン液体への水の溶解量が増加し、通常のベンゼン反応溶液よりもヨウ素及び二酸化硫黄が多く溶解しているイオン液体中でベンゼン反応が進行したと考えられる。

以上、本研究では、反応溶液中のヨウ素濃

度を増加させることによってベンゼン反応でヨウ化水素濃度が高い生成物を得ることを目的として、ヨウ素系イオン液体に対するヨウ素及び二酸化硫黄の溶解度、ベンゼン反応について実験的検討を行った。この結果、ヨウ素の溶解度は指標となるヨウ化水素に対して 2 倍以上、二酸化硫黄の溶解度は指標となる水に対して 100 倍以上であり、ベンゼン反応溶液中の原料濃度増加の観点から、優れた性質を有していることを明らかにした。ベンゼン反応実験では、イオン液体を含む反応生成物の分析手法を確立するとともに、イオン液体を利用することにより、通常のベンゼン反応を上回るヨウ化水素濃度が得られることを明らかにした。

今回、イオン液体の利用によって通常のベンゼン反応よりも高いヨウ化水素濃度が得られることが実験的に確認され、熱効率向上に向けて本手法に期待される所は大きいと考えられる。今後、イオン液体を利用した新規プロセスの設計、熱効率評価を行うために、ベンゼン反応で得られたヨウ化水素とイオン液体との分離回収操作の検討、液液相分離特性の把握等を行う必要がある。また、研究の過程で、イオン液体と硫酸を等モル混合した際に、わずかながらヨウ素の生成が確認された (室温で 1 時間後にイオン液体量の約 0.3mol%)。以下の副反応が進行し、生成したヨウ化水素と硫酸がベンゼン反応の逆反応でヨウ素を生成したと考えられる。

$2\text{C}_8\text{H}_{15}\text{IN}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2)_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ (4)

実際の反応溶液中では、ヨウ化水素が存在するため、この副反応は抑制されると考えられるが、今後、挙動把握が必要と考えられる。さらに、プロセスの最適化検討等においては、イオン液体が関与した系におけるベンゼン反応、液液相分離特性等の反応溶液内のメカニズム解明が重要と考えられる。今後、反応溶液内の分子状態の把握について計算化学によるアプローチが期待される。

5. 研究組織

(1) 研究代表者

大橋 弘史 (OHASHI HIROFUMI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力水素・熱利用研究センター・研究副主幹

研究者番号: 60370368

(2) 研究協力者

今井 良行 (IMAI YOSHIYUKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力水素・熱利用研究センター・研究員

研究者番号: 90414531