



洁净煤技术
Clean Coal Technology
ISSN 1006-6772, CN 11-3676/TD

《洁净煤技术》网络首发论文

题目：热化学硫碘循环水分解制氢研究进展
作者：王智化，曾俊杰，何勇，李明阳，王晓丁
网络首发日期：2023-07-14
引用格式：王智化，曾俊杰，何勇，李明阳，王晓丁. 热化学硫碘循环水分解制氢研究进展[J/OL]. 洁净煤技术.
<https://kns.cnki.net/kcms2/detail/11.3676.td.20230713.1708.002.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

热化学硫碘循环水分解制氢研究进展

王智化^{*1}, 曾俊杰¹, 何勇¹, 李明阳², 王晓丁²

(1.浙江大学, 能源高效清洁利用全国重点实验室, 浙江, 杭州 310027; 2.东方电气股份有限公司, 四川, 成都 611731)

摘要: 随着化石能源的日益短缺和环境污染的日益严重, 寻求高效、清洁、可再生能源迫在眉睫。氢能, 作为现代能源体系新密码, 因有清洁、可再生、可存储、用途广泛等优点, 近年来受到广泛关注。目前制氢方式众多, 但大规模、高效、低成本、绿色的方式才是未来“氢能经济”的基础。其中, 热化学硫碘循环(也称为碘硫循环)水分解制氢因具备上述优点被公认为是最具有发展潜力的制氢方法之一。综述了热化学硫碘循环水分解制氢的基础研究情况, 分别从 Bunsen 反应、 H_2SO_4 分解和 HI 分解三方面展开介绍。其次, 对目前各国已经建立的硫碘循环系统进行了总结, 并着重介绍了核能耦合硫碘循环制氢流程的最新进展。最后, 从经济、环保和安全方面对目前的核能耦合硫碘制氢进行讨论与分析, 以期为未来的研究和未来发展提供新思路。针对 Bunsen 反应部分, 寻找到一种高效分离反应物的新方法至关重要; 而对 H_2SO_4 分解和 HI 分解部分, 现阶段的主要研究依然集中在开发稳定、高效、低成本的催化剂。经过几十年的研究, 热化学硫碘循环水分解制氢技术已经取得了长足发展。在实际产氢中, 苛刻的高温高腐蚀环境、复杂的耦合流程是限制其规模化、工业化的主要原因, 开发由工业结构材料制成的耐腐蚀和耐热系统, 继续对耦合流程进行优化和模拟是未来热化学硫碘循环水分解制氢技术的发展方向。

关键词: 硫碘循环; 核能; 制氢; 热化学

中图分类号: TK91

文献标志码: A

Research progress of thermochemical sulfur-iodine cycle water decomposition for hydrogen production

WANG Zhihua¹, ZENG Junjie¹, HE Yong¹, LI Mingyang², WANG Xiaoding²

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Dongfang Electric Co., Ltd., Chengdu 611731, China)

Abstract: With the increasing shortage of fossil energy and serious environmental pollution, it is urgent to seek efficient, clean and renewable energy. Hydrogen energy, as a new password of modern energy industry system, has attracted extensive attention in recent years due to its advantages of cleanliness, renewability, storage and wide application. At present, there are several ways to produce hydrogen, but the large-scale, efficient, low-cost and green way is the basis of hydrogen economy. Among them, thermochemical sulfur-iodine cycle (iodine-sulfur cycle) water splitting hydrogen production is recognized as one of the most promising hydrogen production methods due to its above advantages. This paper reviews the basic research on the thermochemical sulfur-iodine cycle water splitting hydrogen production, and introduces it from three aspects: Bunsen reaction, H_2SO_4 decomposition and HI decomposition. Secondly, the sulfur-iodine cycle systems that have been established in various countries are summarized, and the latest progress in the nuclear energy-coupled sulfur-iodine cycle hydrogen production process

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金资助项目 (52125605); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2022ZFJH004)

作者简介: 王智化 (1977—), 男, 河南郑州人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: wangzh@zju.edu.cn

is introduced. Finally, discuss and analyze the current nuclear energy coupling sulfur-iodine hydrogen production from the aspects of economy, environmental protection and safety, in order to provide new ideas for future research and development. For the Bunsen reaction part, it is very important to find a new method for efficient separation of reactants; for the decomposition of H_2SO_4 and HI, the main research at this stage is still focused on the development of stable, efficient and low-cost catalysts. After decades of research, thermochemical sulfur-iodine cycle water splitting hydrogen production technology has made great progress. In actual hydrogen production, the harsh high temperature and high corrosion environment and complex coupling process are the main reasons that limit its scale and industrialization. Developing corrosion-resistant and heat-resistant systems made of industrial structural materials, and continuing to optimize and simulate coupled processes are the future development directions of thermochemical sulfur-iodide cycle water splitting hydrogen production technology.

Key words: sulfur-iodine cycle; nuclear energy; hydrogen production; thermochemistry

0 引言

近年来, 随着经济社会的快速持续发展, 全球能源消耗不断增长。根据英国石油公司 (BP) 发布的《2022 年世界能源统计年鉴》^[1]显示, 2021 年全球一次能源需求增长了 5.8%, 比 2019 年高出 1.3%。同时, 我国最新发布的《中国能源统计年鉴 2022》^[2]指出, 我国 2021 年能源消耗总量超 52 亿吨标准煤, 较 2020 年相比增长 4.9%。从能源消费结构上看, 我国化石能源占能源消费总量的比重自 2007 年起开始稳步下降, 一次电力及其他能源占比逐年上升。虽然目前化石能源仍是人类利用的主要一次能源, 但无论从资源、环境还是社会角度看, 我们都要为向后化石能源时代过渡做好准备^[3]。作为联合国常任理事国之一, 我国早在 2016 年便签署了《巴黎气候变化协定》, 并承诺我国将于 2030 年前达到二氧化碳排放峰值, 2060 年前实现碳中和。随着时间的临近, 我国在节能减排方面面临的压力与日俱增, 开发能够大规模稳定运行的可再生能源迫在眉睫。当前, 可再生能源正在以高于预期的速度增长, 世界各国均在大力发展风力、光伏等可再生能源。但受地理、环境和气候条件的影响, 大部分可再生能源存在难以稳定供应的问题。而且随着可再生能源的比例不断提高, 这个问题会越来越突出, 因此迫切需要开发稳定可靠的能源载体, 即二次能源。

氢能作为一种能源载体, 具有高效、清洁、可持续发展的特点, 因而得到了各国的高度重视和深入研究^[4,5]。氢能具有以下优点: **a.** 氢来源丰富, 氢元素作为自然界中储藏量最丰富的元素之一, 广泛存在于水、天然气、生物质等中; **b.** 环保性好, 无论是通过直接燃烧还是利用燃料电池, 最终均转化成水, 能轻松实现零碳排放; **c.** 可再生, 水能通过电解^[6]、热化学分解^[7]、微生物分解^[8]等多种形式转变为氢;

d. 储存性好, 区别于目前应用最广泛的电能, 氢可通过高压气态储存^[9]、有机液化储存^[10]等多种方式进行长时间储存; **e.** 热值高, 氢作为最轻的元素, 具有最高的质量比能量。其燃烧值远高于烃类和醇类化合物, 约为天然气的 2.7 倍和煤的 3.5 倍^[11]; **f.** 氢是“和平”能源, 不同于石油、天然气、煤等化石能源, 每个国家或地区都有丰富的“氢矿”, 能避免世界各国因能源分别不均而引发的纠纷; **g.** 氢是安全能源, 由于氢的密度小, 当发生泄露或者燃烧时, 能非常迅速的向上扩散。而且因为氢本身的化学和物理性质, 不会引起中毒和温室效应。

目前主流的制氢方法为化石能源制氢, 其中的 48%来自于天然气, 30%来自于石油, 18%来自于煤炭, 其余 4%来自于电解水制氢^[12,13]。化石能源制氢主要是通过烃类重整和热解进行。其优点是技术成熟、产量高、成本低, 但由于燃料储量有限, 产物需除杂提纯, 且存在碳排放^[14], 不符合未来“双碳目标”的大背景, 长期来看并不适合作为主要供氢方式。电解水制氢则利用电作为水分解反应的驱动力, 将电能转化为储存在氢气和氧气中的化学能, 该方法具有制取氢气纯度高 (一般在 99.8%以上), 技术比较成熟, 应用范围广等优点, 但耗电量较大, 转化效率低^[15], 因此电解水制氢的应用受到一定的限制。在制氢的众多方法中, 热化学循环水分解制氢是一种未来最有可能实现规模化制氢的技术^[16-18]。该技术是利用水与中间物料在较适宜的反应温度下发生各种化学反应, 最终生成 H_2 和 O_2 。循环中每个反应所需的温度都相对温和, 通常伴随着高温吸热反应和低温放热反应, 能够耦合的热源范围较广, 包括太阳能^[19]和核能^[20]等。其中的热化学硫碘/碘硫循环水分解制氢利用 3 个简单的热化学反应实现水的分解, 可以使热分解温度降低到 900°C 以下, 制氢热效率高; 能在全流态下运行, 易于放大

和实现连续操作；以硫酸分解作为高温下的吸热过程，可以与高温气冷反应堆良好匹配^[21]。相比于其他制氢方法，硫碘制氢在技术上和经济上都更容易实现，被公认为热化学水分解领域内最具应用前景的制氢方式之一。同时，由于硫碘制氢所需的苛刻反应环境，目前该工艺仍未完全成熟，依然需要进行大量研究。

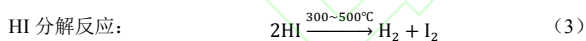
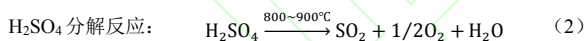
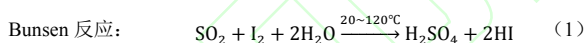
核能作为一种成熟的绿色能源，经过多年的发展，是目前唯一能大规模替代煤炭为电网提供全天候稳定运行的能源。2002年，核能系统国际论坛（GIF）提出6种第四代核反应堆堆型，其采用闭合循环的快中子堆或热中子堆^[22]，能使核能系统更加经济安全。在第四代核反应堆中，有4种反应堆被认为适用于制氢领域^[23]。考虑到硫碘循环制氢过程需要的温度与第四代核反应堆的温度高度重合，利用核反应堆的热量制取氢气极具前景。

本文对当前硫碘循环制氢基础研究进行了综述，并介绍了现阶段已完成的硫碘循环系统。在此基础上，阐述最新的核能耦合硫碘循环流程研究现状，从经济、环保和安全方面分析基于核能的硫碘循环制氢，为后续硫碘循环制氢研究提供参考。

1 Bunsen 反应单元

1.1 反应过程

热化学硫碘循环具体机理如图1，该循环由以下3步反应构成：



循环过程中， SO_2 、 I_2 和 H_2O 在 85°C 左右发生氧化还原反应生成 H_2SO_4 和 HI 。随后， H_2SO_4 经过纯化后，在 850°C 下分解成 SO_2 、 O_2 和 H_2O ， SO_2 循环回Bunsen反应与 I_2 和 H_2O 发生反应，产物 O_2 则被分离出去。 HI 分解步骤较为相似，纯化后的 HI 经电解-电渗析（EED）浓缩后，在 450°C 下被分解成 H_2 和 I_2 ， H_2 作为产物输出，剩余的混合溶液则循环回Bunsen反应。整个循环过程输入热量和 H_2O ，输出 H_2 和 O_2 ，其他物料循环使用。

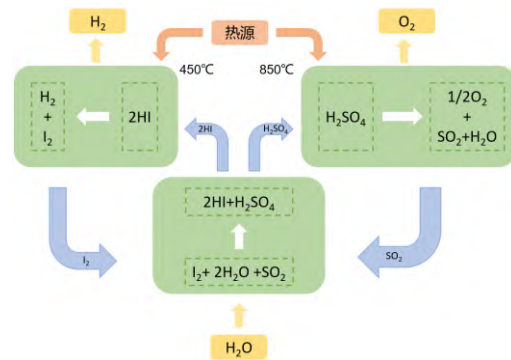
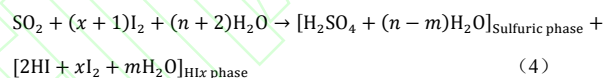


图1 热化学硫碘循环水分解原理图

Fig. 1 Schematic diagram of thermochemical sulfur-iodine cycle water splitting

Bunsen 反应作为硫碘循环的第一步反应，为后续的 H_2SO_4 和 HI 分解提供原料，是整个硫碘循环制氢的基础环节。在实际运行中，通过在反应时加入的过量碘和水^[24,25]，生成物会自然分为上层低密度的 H_2SO_4 相（ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ）和下层高密度的 HI_x 相（ $\text{HI-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ ）：



额外添加的水（ n ）越多，后期 H_2SO_4 和 HI_x 纯化和浓缩所需成本越高，整个硫碘循环的能源利用效率也越低。同样，过量的碘（ x ）也会对 HI_x 分解产生不利影响，造成后续处理步骤复杂^[26]。对于Bunsen反应自身而言，当 $n=0$ 时（无过量水），Bunsen反应的吉布斯自由能为正数，反应不能自发进行^[27]。基于此，早期研究对Bunsen反应的实际工况进行了研究，其中美国通用原子（GA）公司得出反应中 $n=14$ ， $x=8$ ，温度 $T=120^\circ\text{C}$ ^[28]。到目前为止，Bunsen反应的研究主要集中在两相分层特性和副反应两个方面。

1.2 两相分层与净化

为了研究两相分层特性，常见的作法是配置反应后的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HI-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四元混合溶液，通过改变初始物料比例、温度等参数比较分层效果。

Sakurai等^[34,35]早期研究 $0\sim 95^\circ\text{C}$ 下碘量对两相分层的影响，发现分层效果会随着碘浓度的增加而改善，当碘的摩尔分数下降到特定值时，两相分层现象会消失，这个特定值被称为“液-液分层下限”。“液-液分层下限”会随着温度的升高而不断提高。Colette等^[36]的研究结果同样表明，在 35°C 时碘的增加和水的减少能有效促进两相溶液分层。

为了确定最佳的分层环境，Giaconia等^[37]通过调节温度和碘量，评估了不同条件下的产物物相行

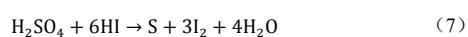
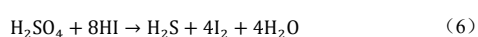
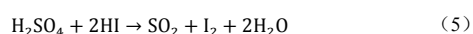
为。研究表明：随着碘浓度的增加，上层 H_2SO_4 相和下层 HI_x 相的纯度升高，分层效果也越佳，与 Sakurai 等^[34,35]和 Colette 等^[36]的研究结果一致。此外 Giaconia 等人的研究还显示，在 $\text{HI}/\text{H}_2\text{O}/\text{I}_2/\text{H}_2\text{SO}_4=0.11/0.61/0.22/0.06$ ，温度为 80°C 的条件下，两相分层效果最佳。需要注意的是，Giaconia 等只研究了 80°C 、 95°C 、 120°C 下的分层行为，对其他温度条件下的最佳分层环境没有进行讨论。Lee 等^[38]总结已发表的实验数据得出最优 Bunsen 反应初始条件为 $T=72\sim 85^\circ\text{C}$ ， $\text{I}_2/\text{SO}_2=5\sim 7$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2=13\sim 15$ 。此后，Zhu 等^[39]详细研究了 $18\sim 80^\circ\text{C}$ 范围内分层特性，发现最佳分层条件为 $T=72\sim 85^\circ\text{C}$ ， $\text{I}_2/\text{H}_2\text{SO}_4=2.45\sim 3.99$ 。

区别于其他研究者，清华大学核研院 (INET)^[40,41]在研究 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 下 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HI-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四元混合溶液的相分离特性的基础上，开发了一种计算机程序，能够确定给定成分的四元混合物相态。实验结果表明：过量碘和硫酸能促进两相分层并减少两相中的杂质，过量水则对两相分层起抑制作用；在 20°C 和水的摩尔分数大于 0.9 时，不存在分层现象。

Kim 等^[42]在 $25\sim 80^\circ\text{C}$ ， $\text{I}_2/\text{HI}=1.0\sim 3.8$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{HI}=6.17\sim 12$ 下进行两相分层研究时发现：随着温度的升高， H_2SO_4 相体积增大，各相杂质含量减少；增加碘量会减小 H_2SO_4 相体积，增大两相浓度差，导致分离出的 H_2SO_4 相非常少。Kim 等建议在两相分层过程中加入额外水以提高 H_2SO_4 相分离能力，促进硫碘循环的连续运行。此外，考虑到快速测定 Bunsen 反应成分和两相位置对系统连续运行的重要性，Kim 等^[43]提出仅利用 H^+ 、 I^- 含量和 HI 密度来快速测量 HI_x 相中各组分的方法。该方法的误差在 5% 以内，可以替代传统的 I_2 滴定步骤。同时，讨论了在两相分层过程中使用传感技术确定分层边界位置的可行性。

1.3 副反应与抑制

由于反应过程中两相溶液在分界面仍会直接接触，因而容易相互污染。这会加剧在分层后或者温度变化时副反应的发生，导致 H_2S 和 S 的生成，进而影响反应器传热和物料流动，破坏循环体系的稳定性。因此，对于 Bunsen 反应中副反应发生机理的研究必不可少。具体发生的副反应如下：



式 (5)、(6)、(7) 分别被称为 SO_2 形成副反应

(Bunsen 逆反应)、 H_2S 形成副反应、 S 形成副反应。

Sakurai 等^[44]在 $22\sim 95^\circ\text{C}$ 下研究了反应温度、酸浓度、碘浓度以及摩尔比对副反应的影响，发现高温、高酸浓度和低碘都会加剧副反应的发生。低碘情况下， S 形成副反应占主导；而高碘时， SO_2 形成副反应与 S 形成副反应速率相当。在整个过程中， S 形成副反应均比 H_2S 形成副反应容易进行。Hwang 等^[45]随后发现 H_2S 形成副反应受碘浓度影响，会出现反应速率随碘浓度先增大后减小的变化趋势。Giaconia 等^[46]着重研究了高温范围 ($80\sim 120^\circ\text{C}$) 内的副反应行为，结果表明 $\text{I}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 大于 3.4 时能抑制副反应的发生。

浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室 (CEU) 针对 Bunsen 副反应开展了系统性研究。张彦威等^[47]发现碘量或水量的增加能有效抑制副反应的发生，而温度增加则会促进副反应的发生。朱俏俏等^[48,49]通过一系列实验研究 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HI-I}_2\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系的副反应发生机理。结果表明：增加碘量和水量能够抑制副反应发生并缩短副反应的反应时间；由于 Bunsen 副反应的吸热性质和高温下混合酸的动力学属性，温度对副反应影响较大。同时，在 50°C ， $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HI}/\text{I}_2=1/2/1.6$ 时，仅发生 SO_2 形成副反应，此时增加水量对其影响不大，或可成为 Bunsen 反应的纯化工况；在 $60\sim 90^\circ\text{C}$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HI}/\text{H}_2\text{O}=1/2/12$ 下， H_2S 形成副反应和 S 形成副反应开始进行，但此时 SO_2 形成副反应仍占主导。

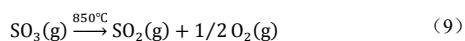
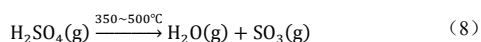
从上述研究不难看出，传统 Bunsen 反应由于需要实现两相分层，必须加入大量碘和水。这使得后续处理复杂化，为整个循环系统带来了负担。此外，由于上下层溶液的相互接触，进一步加剧了副反应的发生，破坏了系统平衡。所以现在的研究工作主要转向寻找 Bunsen 反应的新方法，以期能在不加入过多碘和水的情况下实现两相分离。因此，电化学法^[50]、沉淀法^[51]和非水溶剂法^[52]备受关注。

2 H_2SO_4 分解单元

2.1 反应过程

H_2SO_4 分解单元主要包括 H_2SO_4 相的纯化、浓缩和分解三个部分。 H_2SO_4 纯化是利用 Bunsen 反应的逆反应，将 H_2SO_4 相中的微量杂质转化为 SO_2 、 I_2 和 H_2O 。生成的 SO_2 经纯化塔顶直接离开，生成的 I_2 则因在 H_2SO_4 中溶解度小极易分离。由于纯化

后的 H_2SO_4 浓度依然很低, 若直接进行分解, 能量损耗较大, 因此一般将其先浓缩至 90wt% 以上。 H_2SO_4 的分解是整个 H_2SO_4 分解单元的关键, 主要分为以下两步反应:



其中, 反应 (8) 中硫酸分解迅速且转化率接近 100%^[53], 在实际硫碘循环过程中对 H_2SO_4 分解影响不大。反应 (9) 受反应动力学和热力学限制, 即使在高温条件下也很难进行^[54]。因此, 关于 H_2SO_4 分解过程, 最受关注且研究最深入的就是如何寻找促进 SO_3 快速分解的高效催化剂。

2.2 H_2SO_4 纯化与浓缩

Kumagai 等^[55]在 1984 年首次提出通过 Bunsen 反应的逆反应对 H_2SO_4 相和 HLx 相进行纯化。清华大学核研院 (INET)^[56,57]后续对 Bunsen 反应的逆反应进行了重点研究。主要开展了反应温度、 N_2 流量、进料流量对 Bunsen 反应产物纯化的实验, 结果发现: H_2SO_4 相纯化主要受温度影响, 其中的碘离子在 140°C 时会被完全去除; 对 HLx 相而言, 提高温度, 增大 N_2 流量, 降低进料流量都能提高纯化效果。Parisi 等^[58]研究了恒温 N_2 对 HLx 相的纯化效果, 最终发现当温度和碘量足够高时, 能在不需要二次反应的情况下去除 HLx 相中的硫化物。

Wang 等^[59]利用化学过程模拟器研究了硫碘循环制氢过程中纯化反应的反应平衡和相平衡。研究表明: 在 H_2SO_4 相的纯化过程中, H_2SO_4 与少量 HI 反应, 分别在 110°C 以下生成 S , 并在较高温度下生成 SO_2 ; 在 HLx 相的纯化过程中, 随着温度的升高, HLx 与少量 H_2SO_4 主要反应由生成 S 转变为生成 SO_2 , 而后由生成 SO_2 转变为生成 H_2S ; 高压 (1atm 以上) 不利于两相纯化。

经过早期的一系列研究, 证明在一定工况条件下能基本完成 H_2SO_4 纯化。此外, H_2SO_4 浓缩技术也较为成熟, 目前常采用多级闪蒸完成浓缩^[60]。因此, 不进行过多赘述。

2.3 催化剂研发

目前针对催化剂的研究主要分为贵金属、金属氧化物和复合金属氧化物三类。将具有代表性的文献结论制成表 1, 以便读者对各种催化剂进行比较。

2.3.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂中 Pt 的催化活性最好^[61], 现有研究主要包括 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 BaSO_4 等^[62,63] 负载 Pt 催化剂对 SO_3 分解的影响。Ginosar 等^[64]通过

对 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Pt/ZrO_2 、 Pt/TiO_2 (Pt 含量为 0.1~0.2wt%) 三种催化剂进行比较, 发现 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Pt/ZrO_2 活性高, 在反应过程中失活快; Pt/TiO_2 在短期测试中表现出良好的稳定性, 但在连续工作 200h 后活性开始缓慢下降。

Petkovic 等^[65]重点研究了 1wt% Pt/TiO_2 在 850°C 下的活性, 并进行了 548h 寿命试验。结果表明: 前 66h, 催化剂表现出快速的线性失活过程, 每小时失活 0.6%; 66~102h 期间, 活性逐渐恢复; 102~548h 继续缓慢失活, 每小时失活 0.03%。Li 等^[66]随后对 10% Pt/TiO_2 和 Fe_2O_3 进行了测试, 发现温度低于 700°C 时 Pt/TiO_2 催化性能优于 Fe_2O_3 ; 温度高于 700°C 时, 两种催化剂表现出相当的性能。

Banerjee 等^[67]在没有任何载体和稀释气体的情况下对 0.5wt% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行了深入研究, 发现: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 SO_2 产率随温度升高而增加, 在 825°C 时达到峰值 (83%); 在 800°C 下进行 100h 催化运行后, SO_2 产率由 80%降低到 73%。

Zhang 等^[68]为了克服 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 长时间运行不稳定的缺点, 将 Pt 负载到 SiC 上, 并与 CuCr_2O_4 和 CuFe_2O_4 进行对比。结果显示: 温度较低时 (780°C 左右), Pt/SiC 表现出较高的活性; 随着温度的升高, 三种催化剂活性都有所提高, CuCr_2O_4 和 CuFe_2O_4 增加幅度高于 Pt/SiC ; CuCr_2O_4 和 Pt/SiC 在 90h 寿命试验中活性比较稳定, CuFe_2O_4 在 45h 寿命试验中活性急剧下降。Lee 等^[69]制备了 1wt% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 1wt% $\text{Pt}/\text{SiC-coated-Al}_2\text{O}_3$, 对比了两者催化性能。结果表明: $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 650°C 和 700°C 时迅速失活, 但在 750°C 和 850°C 时较为稳定; $\text{Pt}/\text{SiC-coated-Al}_2\text{O}_3$ 在 650°C 、 750°C 和 850°C 都具有较高的稳定性。通过上述研究不难发现, 采用 SiC 载体是开发稳定催化剂的良好途径。

为了寻找性能更好的催化剂, Noh 等^[70]利用 $n\text{-SiO}_2$ 分散 Pt 金属制成 $n\text{-SiC}$ 载体, 并将制备的 1wt% $\text{Pt}/n\text{-SiC}$ 与 1wt% Pt/SiC 进行比较。研究发现: $\text{Pt}/n\text{-SiC}$ 在 650°C 、 750°C 和 850°C 下转化率为 37%、65%和 79%, 远高于 Pt/SiC 的 17%、38%和 64%。根据后续研究, 推测 $\text{Pt}/n\text{-SiC}$ 活性高的主要原因可能是 Pt 处于较高的氧化态且 Si 氧化物稳定了 Pt 的氧化态。Khan 等^[71]发现 Noh 等^[70]研究中采用常规浸渍法所制备的 Pt/SiC 活性较低, 因此提出使用不同的方法 (多元醇法) 制备 Pt/SiC 催化剂。结果发现采用酸处理和多元醇法制备的 1wt% $\text{Pt}/\text{SiC-AP}$ 具有较高的催化活性和稳定性。随

后, Khan 等又分别制备并研究了 Pt/SBA-15^[72]、Pt/mSiC-15^[72]、Pt-HMSS^[73]、Pt-SBA-15^[74]、Pt@mSiO₂^[75]等催化剂。

2.3.2 金属氧化物催化剂

考虑到贵金属催化剂价格昂贵,可能限制硫碘循环制氢的大规模应用。Dokiya 等^[76]在 1977 年开创性地利用金属氧化物催化分解硫酸。根据实验发现, Fe₂O₃ 是高温 (800~850℃) 下催化性能最好的低成本催化剂。

O'Keefe 等^[77]和 Norman 等^[78]总结了 GA 公司 SO₃ 分解实验的结果,分析表明: Co₃O₄、MgO 和 NiO 会因过度硫酸化而失活, Fe₂O₃ 是过渡金属氧化物中最好的催化剂;将 Fe₂O₃ 负载到 Al₂O₃、ZrO₂ 和 BaSO₄ 上能进一步提高催化性能。随后, Ishikawa 等^[79]研究了一些金属及氧化物在多孔载体上对硫酸的分解,发现:催化活性由高到低依次是 Pt>Fe₂O₃>V₂O₅>CuO>MnO₂>Cr₂O₃>CeO₂>CoO>ZnO>Al₂O₃;铁基和铜基催化剂随负载量的增大,活性有所上升;经过 1000h 测试, Fe₂O₃ 在 827℃ 仍保持显著的活性。

除了直接利用实验验证各种金属氧化物的催化活性, Tagawa 等^[80]创新性的利用热力学数据比较各种催化剂的活性。研究结果与 Ishikawa 等^[79]有明显差异:催化活性排序为 Pt~Cr₂O₃>Fe₂O₃>CuO>CeO₂>NiO>Al₂O₃。Tagawa 等认为这种差异的来源在于 Ishikawa 等人的实验不是在稳态条件下进行的。

Kim 等^[81]采用共沉淀法和浸渍法制备 Fe/Al 和 Al/Ti 催化剂,发现催化剂活性随 Fe 负载的增加而增加,并揭示了这些催化剂的反应机理。Giaconia 等^[82]主要对基于 Fe₂O₃ 的催化剂进行了研究,并制备了 Fe₂O₃ 涂层的 SiSiC 蜂窝催化剂。结果表明:相比于 Pt 基材料, Fe₂O₃ 可以提供相当的 SO₃ 分解催化剂涂层。Kondamudi 等^[83]在 Giaconia 等^[82]基础上详细研究了 Al₂O₃ 负载 Fe₂O₃ 的动力学特性,得出其表观活化能为 138.6kJ/mol。

2.3.3 复合金属氧化物催化剂

考虑到单金属氧化物催化剂在活性、稳定性方面难以兼顾,而采用金属氧化物载体的催化剂容易形成硫酸盐,使得催化性能下降。目前,复合金属氧化物有望取代贵金属和金属氧化物,成为未来制氢的主流催化剂。

Banerjee 等^[84]研究了铁铬二元金属氧化物 (Fe_{2(1-x)}Cr_{2x}O₃) 在硫酸分解反应中的活性和稳定

性,结果显示:所有 Fe_{2(1-x)}Cr_{2x}O₃ 样品都能在 550-800℃ 的温度范围内促进硫酸分解;Fe₂O₃ 晶格中固溶的 Cr 能有效防止催化剂在使用过程中的失活。同时, Banerjee 等^[85]还比较了三种铁尖晶石 (Co/Ni/CuFe₂O₄) 的催化活性,发现 CuFe₂O₄ 是所研究的三种铁尖晶石中最有希望进行硫酸分解反应的催化剂。

Abimanyu 等^[86]将 Yoldas 溶胶-凝胶法和油滴法相结合制备出 Cu/Al₂O₃、Fe/Al₂O₃ 和 Cu/Fe/Al₂O₃ 复合催化剂,研究发现 Cu/Al₂O₃ 催化活性明显强于 Fe/Al₂O₃,当两种金属(Cu 和 Fe)的复合材料存在于催化剂中时,催化活性明显增强。Ginosar 等^[87]对多种复合金属氧化物进行了研究,并与 1.0wt% Pt/TiO₂ 进行比较。发现当温度高于 850℃ 时, 2CuO·Cr₂O₃ 和 CuFe₂O₄ 活性高于 1.0wt% Pt/TiO₂。Karagiannakis 等^[88]继续评估了多种复合金属氧化物作为催化剂包覆在 SiSiC 蜂窝结构上的性能,发现:在相同反应条件下,以 SiSiC 为基础的体系催化性能优于以 Fe₂O₃ 为基础的体系。考虑到 CuFe₂O₄ 催化剂和 SiC 载体的优越性, Tomar 等^[89,90]采用浸渍法制备了 CuFe₂O₄/β-SiC,并于 CuFe₂O₄/SiO₂ 进行对比。结果表明:经过改性处理的 CuFe₂O₄/β-SiC 催化剂由于金属和载体相互作用更好,其活性和稳定性得到了进一步提高;CuFe₂O₄/SiO₂ 在长时间工作时热稳定性较差,容易产生烧结。

除了前面提到的 Cu-Fe 复合金属氧化物以外,不少学者对 Ce-Cu 复合金属氧化物体系也展开了详细研究。Zhang 等^[91]对 Ce_xCu_(1-x)O₂ (x: 0.2~0.8) 进行研究,发现其中 Ce_{0.8}Cu_{0.2}O₂ 的催化性能最好,并首次建立了 CuO-CeO₂ 在硫碘循环过程中分解 SO₃ 的机理。Yang 等^[92,93]随后将 CuO-CeO₂ 负载到 SiC 上,研究结果显示:在温度低于 800℃ 时, CuO-CeO₂/SiC 催化性能明显高于 CuO-CeO₂; (Cu+Ce)/Si 原子比为 5~10 mol.%, Ce/Cu 比值为 1/1 时能获得较好的催化性能;并建立了 CuO-CeO₂/SiC 分解 SO₃ 的催化机理。Wang 等^[94]为了进一步提高负载型氧化铈铜催化剂的吸附能力和氧化还原能力,将 CuO-CeO₂ 负载到几种高比面积的载体上。实验结果表明: SiC-Al₂O₃ 是 CuO-CeO₂ 的最佳载体。此外,在太阳能热化学制氢的研究中,有关钒的复合氧化物研究结果表明:具有均匀钒酸铜涂层的改性表面在低温 (600℃ 左右) 下能获得较好的催化性能^[95]。

总体来看,目前对于硫碘循环过程中 H₂SO₄ 分解的研究已经有了相当丰富的实验经验。复合金属

氧化物在 H_2SO_4 分解过程中不仅表现出与贵金属相当的催化性能，而且成本更低，一定程度上说明其代替贵金属的潜能，是未来很有前景的一类催化剂。但目前复合金属氧化物仍存在一定问题，如材料烧结、相变等。要获得廉价、稳定、高活性的复合金属氧化物催化剂，需要开展更多研究。



表 1 H₂SO₄ 分解催化剂研究工作汇总

Table 1 Summary of research work on H₂SO₄ decomposition catalysts

催化剂	主要结论	稳定性测试时长	参考文献
Pt/ Al ₂ O ₃ 、Pt/ ZrO ₂ 、Pt/TiO ₂ (Pt : 0.1~0.2wt%)	催化活性排序: Pt/ Al ₂ O ₃ > Pt/ ZrO ₂ > Pt/TiO ₂ ; Pt/TiO ₂ 催化稳定性最好	6h、200h	[64]
Pt/BaSO ₄ (Pt: 0.5~2wt%)	喷雾热解法制备的 Pt 分散性和定向结晶度最高		[63]
Pt/TiO ₂ (Pt: 1wt%)	Pt 烧结、挥发和氧化等是催化活性降低的主要原因; 催化剂硫酸盐化对活性影响不大	548h	[65]
10%Pt/TiO ₂ 、Fe ₂ O ₃	Pt/ TiO ₂ 催化性能优于 Fe ₂ O ₃ (<700℃); 反应器内停留时间越长, SO ₃ 转化率越高		[66]
Pt/ Al ₂ O ₃ (Pt: 0.5wt%)	Pt/ Al ₂ O ₃ 催化活性随温度升高而增强 (700~825℃); Pt 颗粒与硫酸盐氧化铝载体之间存在协同作用	100h	[67]
Pt/SiC (Pt: 1wt%)	用强酸对 SiC 进行预处理; 采用浸渍法和多元醇法制备催化剂; Pt/SiC-AP (多元醇法制备) 在 650~850℃ 有更好的活性和稳定性	6h、30h、90h	[68][69] [71]
Pt/ n-SiC (Pt: 1wt%)	Pt 稳定在 Si 氧化物上可能是 Pt/ n-SiC 催化活性高于 Pt/SiC 的主要原因	6h	[70]
Pt/ SBA-15、Pt/ mSiC-15 (Pt: 1wt%)	Pt/ mSiC-15 催化性能优于 Pt/ SBA-15; Pt/ mSiC-15 在 6h (850℃) 后转变为 Pt/ mSiO ₂ , Pt 颗粒嵌入多空 SiO ₂ 中; Pt 包埋结构能有效防止 Pt 的损耗, 提高催化稳定性	6h、50h	[72]
Pt-HMSS	Pt 负载到 SiO ₂ 球内壁制得 Pt-HMSS; 内壁的 Pt 颗粒对 Pt 的损失和烧结有一定抗性; SiO ₂ 空心球内壁负载 Pt 颗粒的催化效果较好	50h	[73]
Pt-SBA-15	采用 MPTMS 共缩合法对 Pt/SBA-15 进行表面改性, Pt 颗粒分布在 SBA-15 的介孔上, 使得 Pt 颗粒高度稳定	50h	[74]
Pt@mSiO ₂	核壳结构在最小化表面迁移和烧结方面发挥着重要作用, 该类催化材料适用于高温应用	100h	[75]
NiO、CoO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、ZnO、Cr ₂ O ₃ 、V ₂ O ₅ 、CuO、Fe ₂ O ₃ 、MnO、TiO ₂	催化活性按单位质量排序: Fe ₂ O ₃ > V ₂ O ₅ > CuO > Cr ₂ O ₃ > Co ₃ O ₄ > TiO ₂ > ZnO > MnO ₂ > NiO > SiO ₂ > Al ₂ O ₃ ; 催化活性按单位比表面积排序: Fe ₂ O ₃ > Co ₃ O ₄ > CuO > Cr ₂ O ₃ > ZnO > MnO ₂ > TiO ₂ > NiO > Al ₂ O ₃ > SiO ₂	120h	[76]
Fe ₂ O ₃ 、Co ₃ O ₄ 、MgO、NiO	Fe ₂ O ₃ 催化效果最好; Fe ₂ O ₃ 负载到 Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 和 BaSO ₄ 上能很好地提高催化性能		[77][78]
Pt、Fe ₂ O ₃ 、V ₂ O ₅ 、CuO、MnO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、CeO ₂ 、CoO、ZnO、Al ₂ O ₃	催化活性排序: Pt>Fe ₂ O ₃ >V ₂ O ₅ >CuO>MnO ₂ >Cr ₂ O ₃ >CeO ₂ >CoO>ZnO>Al ₂ O ₃	1000h	[79]
Pt、Fe ₂ O ₃ 、Cr ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、CeO ₂ 、NiO、CuO	根据热力学数据得出催化活性排序: Pt≈Cr ₂ O ₃ >Fe ₂ O ₃ > CuO > CeO ₂ >NiO >Al ₂ O ₃		[80]
Fe/Al 和 Al/Ti	催化剂活性随 Fe 负载的增加而增加; 金属硫酸盐的形成速率和分解速率是 SO ₃ 分解速率的决定因素		[81]
SiSiC (Fe ₂ O ₃ 涂层)	SiSiC 是耐硫酸盐的良好热导体, Fe ₂ O ₃ 负载在 SiSiC 上表现出良好的催化活性; 工作 100h 后未出现明显失活	100h	[82]
Fe _{2(1-x)Cr_{2x}O₃}	Fe ₂ O ₃ 晶格中固溶 10% Cr 取代不仅提高了催化剂在硫酸分解反应中重复还原-氧化循环的再现性, 而且防止了催化剂在使用过程中的失活		[84]

Co/Ni/CuFe ₂ O ₄	催化活性排序: CuFe ₂ O ₄ > NiFe ₂ O ₄ > CoFe ₂ O ₄		[85]
Cu/Al ₂ O ₃ 、Fe/Al ₂ O ₃ 、Cu/Fe/Al ₂ O ₃	Cu/Al ₂ O ₃ 催化活性强于 Fe/Al ₂ O ₃ , 当 Cu 和 Fe 的复合材料存在于催化剂中时, 催化活性明显增强; [Cu]/[Fe] = 1/2, [Cu] + [Fe] = 0.125 M 是 Al ₂ O ₃ 颗粒中分解 SO ₃ 的最佳金属载荷		[86]
FeTiO ₃ 、MnTiO ₃ 、NiFe ₂ O ₄ 、CuFe ₂ O ₄ 、NiCr ₂ O ₄ 、2CuO·Cr ₂ O ₃ 、CuO、Fe ₂ O ₃	催化活性排序: 2CuO·Cr ₂ O ₃ > CuFe ₂ O ₄ > NiCr ₂ O ₄ ≈ NiFe ₂ O ₄ > MnTiO ₃ ≈ FeTiO ₃	168h	[87]
SiSiC (Fe ₂ O ₃ 、CuO、Cu-Fe、Fe-Cr、Cu-Fe-Al 涂层)	Fe-Cr (Fe _{0.7} Cr _{1.3} O ₃) 是实验材料中性能最好的材料	100h	[88]
CuFe ₂ O ₄ /β-SiC、CuFe ₂ O ₄ /SiO ₂	CuFe ₂ O ₄ /β-SiC 的氧空位上有更多的电荷定位, 更有利于 SO ₃ 分子的解离, 催化性能更好	120h、300h	[89][90]
Ce _x Cu _(1-x) O ₂ (x: 0.2~0.8)	Ce _{0.8} Cu _{0.2} O ₂ 催化性能最好; 催化机制是将某个 SO ₃ 中提取的活性氧释放到另一个 SO ₃ , 最后生成 SO ₂ 和 O ₂	60h	[91]
CuO-CeO ₂ /SiC	CuO-CeO ₂ /SiC 催化性能优于 CuO/CeO ₂ (<800℃); (Cu + Ce)/Si=5 ~ 10 mol.%, Ce/Cu=1/1 能获得最佳催化性能	4h、20h	[92][93]
CuCe-SiC、CuCe-Al ₂ O ₃ 、CuCe-SiC-Al ₂ O ₃ -ball、CuCe-SiC-Al ₂ O ₃	CuCe-SiC-Al ₂ O ₃ 具有较高的催化性能, 在 625℃ 以上范围可使 SO ₃ 分解率快速达到热力学平衡值; 硫酸流速的增加会使得 SO ₃ 分解速率显著减低, 甚至导致催化剂短暂失活	50h	[94]
Cu ₂ V ₂ O ₇ 、CuV ₂ O ₆ 、CeV ₄ /SiO ₂ 、Cu-V-O/SiO ₂ 等	在铜催化剂中引入钒 (氧化物), 能提高铜催化剂低温下的抗失活能力		[95]

3 HI 分解单元

3.1 反应过程

HI 分解单元主要包括 HLx 相溶液的纯化、浓缩和分解。由 Bunsen 反应单元分离得到的 HLx 溶液中存在少量的 H_2SO_4 杂质。如果不加处理,会对后面的浓缩造成不良影响,而且可能导致 HI 分解过程的催化剂失活。目前,常采用 Bunsen 逆反应除去 HLx 溶液中的 H_2SO_4 杂质。研究表明,纯化时提高操作温度和吹扫气流量、降低 HLx 进料量有利于 H_2SO_4 的脱除^[96]。

纯化后的 HLx 溶液与准共沸 HLx 非常接近,但浓度较低,一般为 $10\text{mol HI/kg H}_2\text{O}$ 。如果直接进入分解器,HLx 溶液中的 H_2O 会消耗大量能量。因此,高效节能的浓缩工艺必不可少。为了打破 HI- H_2O 溶液的共沸限制 (HI 质量分数为 $57\text{wt}\%$),目前有三种主流浓缩方案:磷酸萃取精馏法^[97]、反应精馏法^[98]和电解-电渗析 (EED) 预浓缩耦合常规精馏法^[99]。萃取精馏法是向 HLx 相溶液 (HI- I_2 - H_2O) 中加入浓磷酸,把 I_2 以固体的形式萃取出来,再利用精馏塔分离得到高浓度的 HI,最后进入 HI 分解器进行分解反应制取氢气。尽管该工艺能得到纯净的 HI 气体,但在回收利用稀磷酸时能耗较大。同时,采用这种方法使得工艺非常复杂,不易工业化应用。为了克服这个问题,反应精馏法提出让精馏和分解在同一设备中进行。这简化了系统流程,提高了系统热效率。但这个过程操作条件苛刻,对设备材料要求较高。相比于前两种方法,电解-电渗析预浓缩耦合常规精馏法具有性能简单、热负荷低等优点^[100],是一种更具前景的 HI 浓缩方法。

在经过分离提纯得到 HI 气体后,进入最关键的 HI 分解环节。受到热力学平衡的限制,在没有催化剂的情况下,HI 实际分解率极低。因此,在分解过程中,低成本、高活性、长寿命的催化剂至关重要。

3.2 EED

EED 由 Onuki 等^[101]在 1997 年首次提出,其基本原理如图 2 所示。EED 主要由两个隔室组成,其中都是 HLx 溶液。在外接电源的情况下,阳极区的 H^+ 会在电场作用下穿过质子交换膜向阴极区移动 (同时携带少量水)。最终使得阳极区的 I_2 逐渐累积, H^+ 和 I^- 浓度下降 (HI 浓度下降),而阴极区则相反,HI 得到了浓缩。整个过程中不仅能有效提高 HLx 溶液中 HI 的浓度,还能削减对后续流程有害的

I_2 。

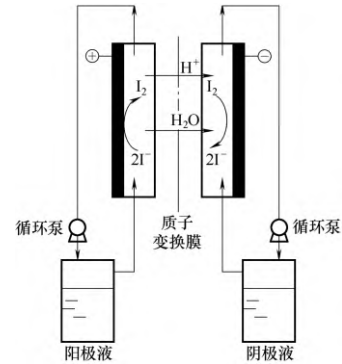


图 2 电解-电渗析浓缩 HLx 溶液原理图^[101]

Fig. 2 Schematic diagram of electrolysis-electrodialysis concentrated HLx solution

影响 EED 性能的最主要因素是交换膜的性能。近些年,不少学者致力于开发能实现 HI 高效分离的质子交换膜。Onuki 等^[99]在最初的研究中采用两膜三室结构,使用的质子交换膜为商用离子交换膜 CMH 和阴离子交换膜 APS (有效面积 3.46cm^2)。随后通过改进 EED 结构,设计了单膜两室的 EED 池,采用 CMH 作为质子交换膜 (有效面积 9.6cm^2)^[102]。在研究中,Onuki 等提出采用表观质子传输数 t_+ 和表观水渗析系数 β 来衡量膜性能。

基于对膜性能的重视,2002 年日本学者采用加速电子对 CMB 膜进行辐照交联改性^[103],制备出了选择透过性高于原始膜的质子交换膜,使得 EED 体现出了更好的浓缩效果。之后,韩国的 Hwang 等^[104]首次采用 Nafion117 膜 (CEM) 进行 EED 研究 (有效面积 5.06cm^2),并对交换膜进行了长达 3 个月的耐久性测试。由于 Nafion 膜在 EED 中的优越性能,之后的许多学者都在研究中采用 Nafion 系列膜进行实验。

经过日本 JAEA 的 Tanaka 等^[105]和 Yoshida 等^[106]对 EED 过程中电解池压降和浓缩效率的细致研究,学者们再次指出最影响 EED 效果的仍是膜性能。随后,在 2010 年,Tanaka 等^[107]以 $50\ \mu\text{m}$ 厚的 ETFE (乙烯-四氟乙烯共聚物) 膜为基底,采用 γ 射线辐射接枝法进行改性,得到了性能更加优越的辐射接枝聚合物电解质膜。经计算,该改性膜最多可比采用 Nafion117 膜减少浓缩过程中 32% 的能量消耗。

近年来, Das 等^[108]采用化学接枝法制备了 PVSU-1.72 CEM 膜。通过比较,发现该膜的结合水含量比 Nafion117 膜高了 2.6 倍,能有效避免膜脱水,显著提高膜性能。Tanaka 等^[109]采用辐射接枝聚

合方法研制了阳离子交换膜(CEMs),并考察了交联剂对 CEMs 膜的影响。发现交联剂能抑制吸收 HIx 溶液而引起的膨胀,降低水渗透导致的体积变化。

除了交换膜以外,温度^[110]、H₂SO₄浓度^[111]、HI 浓度^[112]等都会在不同程度影响 EED 性能。经过二十多年的发展,EED 的基础研究已比较深入,但作为一种较新颖的技术,其中试乃至工业应用中与精馏的协同可能成为未来研究的重点。

3.3 催化剂研发

到目前为止,研究者们开发了多种类型的 HI 分解催化剂,包括贵金属类(如 Ag、Pt 和 Au 等)、过渡金属类(如 Ni、Ce 等)和活性碳类催化剂等。最早的研究可以追溯到 1925 年,Hinshelwood 等^[113,114]以金属单质 Pt、Au 对 HI 催化分解形式展开了研究。在二十世纪 70 到 80 年代,日本的国家化学工业实验室(NCLI)和美国通用原子公司(GA)对热化学水分解中的 HI 非均相分解展开了大量研究^[115]。NCLI 研究了负载在 γ -Al₂O₃ 上的 Pt、Pd、Ni 和 Mo 等金属催化剂的活性及催化反应机理,发现 PdCl₂-Al₂O₃、PtCl₂-Al₂O₃、NiO-Al₂O₃、MoO₃-Al₂O₃ 的表观活化能分别为 54.39、54.39、92.04 和 75.1 kJ/mol。GA 则对多种金属催化剂(Mo、Ni、Ir、Rh、Pd 和 Pt)进行活性研究,发现 Pt 活性最高。此外,他们发现 Pt/AC 相比于 Pt/ γ -Al₂O₃、Ni/AC 和 Ni/ γ -Al₂O₃ 表现出更高的 HI 分解率。随着研究的深入,不少新型催化剂被开发出来。表 2 给出了 2015-2023 年期间发表的关于 HI 分解催化剂的研究情况。

到目前为止,清华大学核研院(INET)对活性炭负载的单金属和双金属催化剂展开了一系列研究。通过对比不同类型的催化剂,发现 Pt-Ir/AC 双金属催化剂表现出最好的催化性能^[116]。同时,考察了 Ir 含量^[117]和煅烧温度^[118]对 Pt-Ir/AC 催化剂的影响,结果表明:Ir 含量能改变负载金属纳米颗粒的粒径和分布状态,其中 2.5%Pt-2.5%Ir/AC 催化活性最好;煅烧温度则能改变催化剂比表面积和孔体积。为了进一步提高催化剂活性,该课题组提出利用空心碳球(HCS)负载单金属制备催化剂 M@HCS (M=Pt、Ir、Ni)^[119],结果发现由于活性金属和 HCS 的协同作用更强,M@HCS 表现出比 M/AC 更高的催化活性。

尽管 Pt 类催化剂的催化活性较好,但由于其价格昂贵、稳定性差,并不适合大规模使用。因此,浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室(CEU)

将研究重点转向 Ni 类催化剂,以期寻找低成本、高活性、高稳定性的催化剂。张彦威等^[120]于 2015 年对四种碳基催化剂在 Ni 浸渍前后的分解性能进行了详细分析,发现 Ni/AC 在 HI 分解中表现出最高的活性。此外,还通过研究不同碳材料的微观结构,揭示碳材料的催化分解机理^[121]。2016 年,傅广实等^[122]在张彦威等^[120]研究基础上系统的讨论了 Ni 含量对 Ni/AC 催化剂的影响,首先对 Ni 含量在 5%~15%之间的 5 种 Ni/AC 催化剂进行分析,发现在该范围内催化剂活性先升高后降低,12%时催化活性最佳。随后对 12%Ni/AC 进行了 24h 的寿命测试,结果表明在目前形式下催化效果波动较大,需要建立更好的 Ni 颗粒分散模式来提高稳定性。在之后的研究中,王丽建等^[123]提出利用氢氟酸改性半焦(SC)催化 HI 分解。实验结果显示,经 40wt% 氢氟酸改性后的半焦在所有温度范围内均表现出比 AC 更高的活性,是一种高效、低成本的 HI 催化剂。同时,催化活性测试表明,反应活性序列与无序石墨边缘碳位一致,这说明石墨边缘碳位是 HI 催化分解的活性位点。此外,王丽建等^[124]还研究了 500℃ 下硫中毒对 Ni/Al₂O₃ 和 Ru/C 催化剂的影响,发现硫酸浓度越高,催化剂失活程度越严重,其中的部分失活可逆。分析表明,硫的竞争吸附和催化剂表面性质的变化可能是催化剂失活的主要原因。

近些年,印度理工学院(IITS)也对 HI 分解催化剂进行了大量研究。在对活性炭负载双金属(Ni-Pt)的研究中,Singhania 等^[125]发现:在 400℃ 到 550℃,Ni(2.5%)-Pt(2.5%)/AC 的 HI 分解率从 18.1% 增加到 23.9%,非常接近平衡值,催化活性较好,且在 100h 的测试中性能稳定。2018 年,Singhania 等进行了更加详细的研究,重点探讨了各种情况下的 CeO₂ 催化剂。在对不同煅烧温度下 CeO₂-Pd 的研究中^[126],发现随着煅烧温度的提高,CeO₂-Pd 的平均粒径增大,比表面积和氧空位数减小。而后,研究了稀土(La、Pr、Nd)^[127]和过渡金属(Fe、Co、Ni)^[128]对 CeO₂ 的影响,实验表明:与纯 CeO₂ 相比,稀土掺杂 CeO₂ 材料能有效促进 HI 分解,并且对具有腐蚀性的 HI 表现出良好的耐腐蚀性能;相对于其他过渡金属,Ni 能提供更好的催化性能;HI 分解率随着催化剂煅烧温度的升高而降低。此外,首次将 Ir 掺杂的 CeO₂ 用于热化学硫碘循环的 HI 分解中^[129],实验结果表明 CeO₂-Ir 的催化性能优于 CeO₂-Pd。同年,Singhania 等还对活性炭负载 Ni、Co、Ni-Co 催化剂^[130],碳纳米管负载 Pd 催化剂^[131],

Pt/TiO₂ 催化剂^[132]进行了研究。

Li 等^[133]注意到学者们对活性炭的氮官能团作用缺少研究，因此制备了不同含量的氮掺杂活性炭 (NAC)，研究其对 HI 分解的影响。结果表明：氮官能团的掺杂可以重塑碳表面的局部电子密度和电荷分布，从而增强了 HI 分子在碳表面的吸附，提高催化活性；官能团中 N-6 结构有利于 HI 分解，N-5 和 N-Q 结构不利于 HI 分解，当三个含氮官能团同时存在时，吸附 HI 的能力增强。

Rong 等^[134]探讨了活性炭的物理性质（孔隙结构和比表面积）对催化活性的影响，发现：当大孔和微孔同时作用时，AC 具有分级孔隙结构，吸附催化能力达到峰值；对于给定的比表面积，微孔比过高或过低都会降低催化效率；微孔比例越接近 50%，催化效率越高。同一年，Wang 等^[135]首次提出在 Ni/SiO₂ 中引入 Ru，研究了 Ru 对催化活性和耐硫性的影响。通过实验和模拟得出：Ru 的存在增加了 HI 和 Ni 的相互作用，减少了 S 的吸附，最

大限度地降低了硫中毒的影响；Ni-Ru/SiO₂ 催化剂在不发生硫中毒的情况下表现出比 Ni/SiO₂ 催化剂更优越的催化性能。

最近，Rong 等^[136]继续进行活性炭含氮官能团的研究，通过实验和 DFT 计算探讨氮掺杂活性炭 (NAC) 的成孔机制和氮替代机制。结果显示，当物性参数和氮含量相近时，N-6 比例越高，HI 催化分解效率越高。并最终证明吡啶氮官能团是氮掺杂活性炭催化剂在 HI 分解反应中的催化活性中心。

从上述研究中不难看出，Pt 类催化剂在 HI 分解过程中具有较好的催化活性，但由于其高成本、易烧结的特点，目前并不适合大规模、长时间应用。其他催化剂（如 Ni 类、活性炭类）虽然能在一定程度上降低成本，但其催化活性仍有待提高。此外，现有研究中催化剂稳定性测试时长基本在 100h 以内，但实际应用应满足 1000~2000h。开发一种能够长时间 (>1000h) 高效稳定的非贵金属催化剂迫在眉睫。

表 2 2015-2023 年期间发表的关于 HI 分解催化剂的研究情况

Table 2 Published research on HI decomposition catalysts during 2015-2023

催化剂	主要结论	稳定性测试时长	参考文献
Pd/AC、Pt/AC、Ir/AC、Pd-Pt/AC、Pd-Ir/AC、Pt-Ir/AC	550℃时催化剂排序: Pt-Ir/C> Pd-Ir/C> Pd/C> Pd-Pt/C> Pt/C> Ir/C; 600℃时催化剂排序: Pt-Ir/C> Pd-Ir/C> Pd-Pt/C> Pt/C> Ir/C> Pd/C		[116]
Pt-Ir/AC	2.5%Pt-2.5%Ir/AC 催化剂催化活性最高; Pt 和 Ir 的相互作用可以提高 Pt-Ir/AC 催化剂的稳定性和抗烧结性; 催化剂的比表面积和孔体积随煅烧温度升高而减小	70h	[117][118]
M@HCS、M/AC (M=Pt、Ir、Ni)	催化剂活性排序: Pt@HCS> Ir@HCS> Ni@HCS; M@HCS 催化活性高于 M/AC		[119]
AC、MWCNT、CMS、GNS、Ni/AC、Ni/MWCNT、Ni/CMS、Ni/GNS	催化剂活性排序: AC> CMS> MWCNT> GNS, Ni/AC> Ni/CMS> Ni/MWCNT> Ni/GNS; AC 本身不仅是分解 HI 的良好催化剂, 而且是 Ni 的良好载体		[120]
AC、MWCNT、CB、CMS	催化剂活性排序: AC>CMS>CB>MWCNT	25h	[121]
Ni/AC (Ni: 5%~15%)	12%Ni/AC 催化活性最佳, 但稳定性有待提高	24h	[122]
SC	催化剂活性排序: SC-40HF> AC> SC-25 HF> SC-10HF> SC; SC 的石墨边缘碳位是 HI 催化分解的活性位点		[123]
Ni/Al ₂ O ₃ 、Ru/C	500℃下催化活性随硫酸浓度的提高而下降; 硫中毒引起的部分失活可逆	400min	[124]
Ni-Pt/AC、Ni-Pt/γ-Al ₂ O ₃ 、Ni-Pt/ZrO ₂ 、Ni-Pt/CeO ₂	催化剂活性排序: Ni(2.5%)-Pt(2.5%)/AC > Ni(2.5%)-Pt(2.5%)/γ-Al ₂ O ₃ > Ni(2.5%)-Pt(2.5%)/ZrO ₂ > Ni(2.5%)-Pt(2.5%)/CeO ₂ ; Ni(2.5%)-Pt(2.5%)/AC 催化过程中具有良好的稳定性	100h	[125]
CeO ₂ -Pd	煅烧温度升高, 催化剂平均粒径增大, 比表面积和氧空位数减小	5h	[126]
CeO ₂ -La、CeO ₂ -Pr、CeO ₂ -Nd	催化剂活性排序: CeO ₂ -La>CeO ₂ -Pr>CeO ₂ -Nd; 稀土元素能提高 CeO ₂ 催化性能	35h	[127]
CeO ₂ -Ni、CeO ₂ -Co、CeO ₂ -Fe	煅烧温度为 300℃时, 催化剂活性排序: CeO ₂ -Ni> CeO ₂ -Co> CeO ₂ -Fe; 催化活性随煅烧温度的升高而降低	5h	[128]
CeO ₂ -Ir	催化性能优于 CeO ₂ -Pd	5h	[129]
Ni-Co /AC、Ni/AC、Co/AC	催化活性排序: Ni-Co /AC> Ni/AC> Co/AC; Ni-Co 双金属催化剂中 Ni/Co 的组成是决定催化剂活性的关键因素, Ni/Co 在 3:1 的负载比下, 能获得最大的碘化氢转化率	70h	[130]
Pd/CNT、CNT	催化活性排序: Pd(3%)/CNT> Pd(5%)/CNT> Pd(1%)/CNT> CNT	100h	[131]
Pt/TiO ₂	催化剂的比表面积随着煅烧温度的升高而减小	3h	[132]
NAC	活性炭中掺杂 N 能提高催化剂活性; N-6 官能团比例越高, 活性提升越明显; 吡啶氮官能团是催化活性中心		[133][136]
Ni/SiO ₂ 、Ni-Ru /SiO ₂	Ni/SiO ₂ 中引入 Ru 能提高催化剂活性、稳定性和抗硫性	800min	[135]

4 硫碘循环系统搭建

尽管硫碘循环的基础研究中仍有许多问题需要解决,但不少机构已经开始尝试搭建硫碘循环制氢系统,例如美国通用原子(GA)公司等。然而,循环过程中苛刻的腐蚀性环境、较高的 H_2SO_4 分解温度和极其复杂的气液相变过程对连续稳定运行造成了很大的挑战。

作为硫碘循环工艺提出者的GA公司,是最早从理论研究转变到系统研发的研究机构。GA公司起初设计并建设了世界第一套闭路循环系统,理论产氢速率为4 NL/min,热效率为47%左右^[137]。该系统由3个独立单元组成,即Bunsen单元、 H_2SO_4 分解单元和HI分解单元,所有单元均由玻璃制成。其中Bunsen反应中温度控制在120℃左右,压力保持250kPa,反应后上层 H_2SO_4 相质量分数为50wt%,下层HIx溶液 $\text{HI}/\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}=1/3.8/5.0$ 。然而,由于一系列问题,该系统在间歇运行模式下实际产氢速率仅有20 ml/min。

国际核能研究计划由美国能源部核能办公室支持,桑迪亚国家实验室(SNL)、法国国家原子能委员会(CEA)和GA公司承接^[138],意在验证将硫碘循环用于核能制氢的可行性,为未来中试和工程化提供基础。硫碘循环的3个反应段分别由3个组织研发:SNL采用碳化硅完成高温硫酸分解段;CEA采用玻璃内衬钢完成Bunsen反应段;GA采用钼钨合金完成HI分解段。经过几个阶段的改造升级,整个系统最终以10~75 NL/h的产氢速率连续运行18h。由于这是首次采用工业结构材料搭建系统,受当时材料性能的限制,未能实现更长时间的稳定运行。

意大利国家新技术、能源和可持续经济发展署(ENEA)与意大利的一些大学合作,共同完成并成功运行了一个由玻璃和聚四氟乙烯(PTFE)搭建的10 NL/h的硫碘制氢系统^[139,140]。在运行过程中,研究人员采用手动的形式进行频繁调整,实现了该系统48h的连续运行。

韩国的多家机构对硫碘循环制氢进行了模拟和实验研究,并提出了各种不同的优化流程和反应器结构^[141,142],为韩国后期的放大系统建设提供了良好基础。现阶段,韩国原子能研究所(KAERI)已建成一个在加压环境下运行的50 NL/h硫碘试验装置,并开发了动态仿真程序(KAERI-DySCo)来分析各部分组件的启动行为。该试验平台中的硫酸分解精馏塔(SAMDC-50L)^[143]和HIx多级精馏塔

(HIxMDC-50L)^[144]分别于2012年和2013年完成安装,程序仿真表明两者能在启动30000s和1050s左右达到稳态,运行性能完全满足试验装置的生产要求。此外,还重点研究了硫酸热分解器(SATD-50L)和HIx热分解器(HITD-50L)的启动和静态行为^[145],结果发现SATD-50L的设计和运行参数合理,但HITD-50L要实现50 NL/h的产氢速率需要将操作温度提高到587℃。后期,KAERI还将基于50 NL/h试验装置建设1 Nm³/h放大系统,尽早实现核能耦合硫碘制氢的商业化应用^[146]。除了KAERI,韩国的能源研究院(KIER)重点研究了加压条件下由电渗析、精馏和HI分解反应器组成的HI分解段SEC3^[147]。最新的研究发现,在SEC3中嵌入电渗析堆,能有效避免伪共沸,使得硫碘循环制氢速率达到18.3~50 NL/h。

日本原子能机构(JAEA)从20世纪80年代末开始进行硫碘工艺的研发,并在之后的几十年间逐步推进核能耦合硫碘制氢的工业化(图3)。1997年,通过连续48h运行一套由玻璃制成的1 NL/h实验室规模装置,成功证实了硫碘制氢的可行性^[148]。为了进一步提高制氢速率和稳定性,JAEA开发了一种新型测量技术和一种新型运行控制技术,并于2004年建成和运行了30 NL/h左右的实验室放大系统^[149]。作为研发和实际应用的下一步,JAEA一直在开发耐腐蚀、耐压、耐高温的工业材料和设备。

2014年,JAEA建成了一个由工业材料制成的100 NL/h中试平台,用来验证各组件的完整性。该中试平台在首次试运行中连续运行了8h,产氢速率约为10 NL/h^[150]。为了解决试运行过程中出现的泵故障,开发了轴封技术以防止 I_2 从活塞和气缸之间的狭窄空隙中析出。通过使用配备了轴封技术的泵,中试制氢时间延长至31h,制氢速率提高到20NL/h^[151]。之后,提出了玻璃衬里保护套的改进方案^[152]和一种基于有效体积理论的大规模SiC构件强度估算新方法^[153],以此确保设备的可靠性和强度水平,降低破损风险。为了抑制因碘沉淀而引起的管道堵塞,提出了一种脱水方法用以调节工艺溶液浓度。最终,通过一系列改进措施,该中试平台实现了150h的连续运行,产氢速率在10~30 NL/h^[154]。

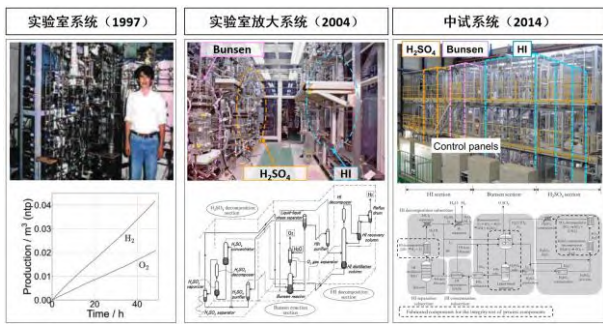


图 3 JAEA 各阶段硫碘制氢系统图^[148-150]

Fig. 3 JAEA sulfur-iodine hydrogen production system diagram of each stage

清华大学核研院 (INET) 在核能耦合硫碘制氢领域的研究可分为 4 个阶段, 即前期启动工作、制氢工艺验证、实验室扩大试验和与 HTR-10 耦合中试。为了验证制氢工艺, INET 设计并建立了一个由玻璃制成的产氢速率为 10 NL/h 的 IS-10 系统^[155,156] (图 4 (a), (b))。该系统首次将电渗析 (EED) 用于 HI 的闭路循环浓缩, 并于 2009 年成功实现以 10 NL/h 连续产氢 7h。而后, INET 在 IS-10 的基础上完成了实验室扩大系统 IS-100 的建设^[21](图 4(c), (d)), 并对该系统进行了如下优化^[157]: a. 开展了工艺仿真和流程模拟以便进行工况调整; b. EED 堆更大更复杂, 为此研制了有效面积为 20cm×20cm 的 7 个 EED 堆; c. 测试了多种工业材料的耐腐蚀性以便确认最佳材料; d. 为了提高杂质去除效果和抑制副反应进一步研究了纯化方法。通过上述措施, IS-100 运行时长达 86h (产氢时长超 60h), 氢气和氧气的速率分别达到 60 NL/h 和 30 NL/h。现阶段, INET 已经进入中试阶段, 后期还将继续对中试硫碘工艺的关键技术进行研究, 以期早日设计、建造和运行硫碘制氢的工程设施。

浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室 (CEU) 自 2004 年起开展了一系列硫碘循环的关键基础研究, 并于 2010 年完成了开路循环系统建设。在此基础上, CEU 搭建了产氢速率为 50 NL/h 的实验室规模装置, 通过试运行验证了各个模块的正常功能。目前, 为推动硫碘循环的工业化应用, CEU 采用工业材料建成了产氢速率 5 m³/h 的中试系统 (图 5), 详细探讨了材料选择、分段试验结果和整体运行情况^[158]。材料方面, 该系统的 Bunsen 段和 HI 分解段均选用 TC4 材料, 硫酸纯化塔和分解器采用 Hastelloy C276, 硫酸分解器则采用耐腐蚀的 SiC 材料。通过该系统的分段调试及工况优化, 各模块均实现正常运行, 为后面的整体运行奠定了基础。最后, 在进料摩尔比 H₂SO₄:HI:I₂:H₂O = 1:2:2:12 的情况下, 中试系统以 80 NL/h 和 40 NL/h

的产氢速率和产氧速率实现 4h 的连续运行。后期分析发现, 造成实际产氢速率偏低的原因主要包括: a. H₂SO₄ 纯化塔和闪蒸塔所用的 Hastelloy C276 合金不能满足试验要求; b. 系统中的换热器设计存在一定问题, 导致系统热效率偏低; c. HI 蒸发之前未过热; d. HI 精馏塔和蒸发器的功率较小。未来, CEU 将继续优化并改进中试系统, 尽早实现系统在设计产氢量下的连续稳定运行。

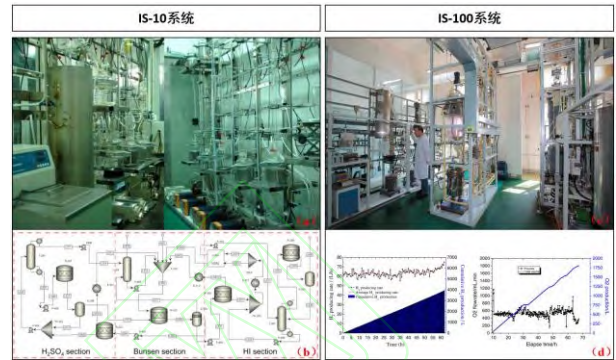


图 4 INET 硫碘循环系统 IS-10 (a) 试验装置^[21]和 (b) 系统流程^[21]

IS-100 (c) 试验装置^[21]和 (d) 运行结果^[157]

Fig. 4 INET sulfur-iodine cycle system IS-10 (a) test device and (b) system flow

IS-100 (c) test device and (d) operational results

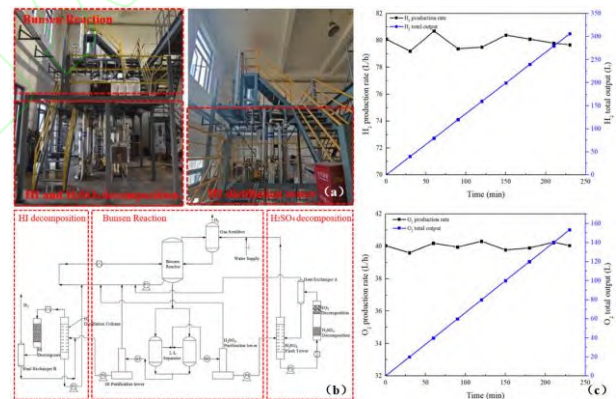


图 5 CEU 硫碘中试平台^[158] (a) 装置 (b) 系统流程和 (c) 运行结果

Fig. 5 CEU sulfur-iodide pilot platform (a) device (b) system flow and (c) operation results

5 耦合系统流程设计

在核能耦合硫碘循环制氢的正式工程应用之前, 为评估实际运行过程中的工艺效率、制氢成本和材料需求, 对耦合系统进行流程设计必不可少。近年来, 许多国家都开展了以核反应堆为基础的硫碘循环制氢项目, 并提出了各自的耦合流程。

日本原子能机构 (JAEA) 一直以来都在积极推

动 VHTR 的研究与开发,并希望借此实现硫碘循环制氢的商业化应用。早在 2007 年, JAEA 在高温气冷堆高温工程试验堆 (HTTR) 的基础上启动了硫碘制氢系统的初步设计^[159]。利用 HTTR 的二次氦回路将制氢系统与反应堆耦合,探讨非核级硫碘工艺作为常规化工厂使用的可能性,并提出了 HTTR-IS 系统的可用结构和热质平衡。流程评估结果表明: HTTR-IS 系统的制氢速率在 1100 Nm³/h 左右,热效率能达到 44%。

近年,为了加快推进硫碘制氢工艺, JAEA 启动了其主导的 HTTR-GT/H₂ 试验项目^[160,161]。项目中提出了一种与热电联产 300MW 燃气轮机高温反应堆(GTHTR300C)耦合的制氢概念设计。为了提高制氢效率,采用了一系列创新技术: a. 利用 Bunsen 反应余热对 H₂SO₄ 进行减压闪蒸浓缩; b. 通过引入第二闪蒸鼓中的 H₂SO₄ 溶液防止精馏塔中的 H₂SO₄ 汽化; c. HI 精馏塔中通过直接接触换热回收 I₂ 冷凝热。此外,还通过工艺改造使得热回收更加高效。最终的流程模拟结果显示,在输入 170 MWt 热量的情况下,产氢率达 31900 Nm³/h,热效率为 50.2%。创新技术的应用和工艺流程的改进使得产氢率和热效率分别提高了 30%和 10%。到 2030 年, JAEA 计划将开展对 HTTR 的实际运行测试,以此验证 HTGR 的安全性和无碳制氢技术的实用性^[162]。

巴西伯南布哥联邦大学(UFPE)近期利用过程模拟器 Aspen HYSYS 开发了一种新型的硫碘循环模型,用于评估和优化耦合到 VHTR 的硫碘循环制氢^[163]。该模型利用 IHX 型热交换器将硫碘循环和超高温核系统(TADSEA)进行封闭连接,采用热功率 100 MW 的布雷顿气体循环发电。根据模拟结果,系统产氢率为 200 kg/h,能量转换效率达 53.27%。对模型中涉及的组件进行能量平衡,最终计算得出优化后的流程总体效率为 22.56%。

此外, UFPE 还提出利用硫碘循环制氢和高温气冷反应器-球床模块(HTR-PM)项目作为能源进行海水淡化的新方案^[164]。HTR-PM 使用 72 kg/s 氦气进行兰金循环,可产生 153.04 MW 能量,其中的 1/3 用于热交换网络为硫碘循环提供热量。在反应物 H₂O/SO₂/I₂ 比例为 1.83684/1/1 的情况下,流程模拟显示所提出的硫碘循环模型的能源效率为 37.53%,证实了 HTR-PM 与硫碘循环耦合的可行性。

德国慕尼黑工业大学的 Wang 团队^[165]为了丰富现有的核能制氢方法,提出并研究了两种改进的 VHTR 耦合硫碘循环制氢系统(串联系统 SCS 和并联系统 PCS),并建立了完整的硫碘系统模型。同

时,利用 Aspen Plus 对制氢过程进行了模拟,采用能量分析和焓分析方法对两个体系展开热力学分析。模拟结果显示:系统输入能量的 99%以上被用于 H₂SO₄ 部分和 HIx 部分,50%以上的系统热消耗由 H₂SO₄ 和 HI 的精馏引起;系统用电的 80%被 EED 电池消耗,用于生产超恒沸 HI 溶液;通过改变余热回收比,系统热效率维持在 17.7%~43.3%之间。在对系统进行优化后发现,当制氢负荷为 0 时,PCS 和 SCS 可实现 172.8 MW 和 125.7 MW 的净电力输出,热效率为 49.36%和 35.91%,焓效率为 51.94%和 37.79%。随着制氢负荷的增加,两种系统的净发电量和整体效率均显著下降,但 PCS 下降更明显。最终得出:当制氢负荷较小或机组主回路氦出口温度接近反应堆入口温度时,PCS 比 SCS 更适合;否则,应考虑采用 SCS 或回收辅助冷却器的余热。

我国清华大学核研院(INET)在已设计运行的 HTR-10 和 HTR-PM 的基础上,提出了两种核能耦合硫碘制氢系统 S1 和 S2,并进行了详细的能量分析和焓分析^[166]。系统流程如图 6,两种系统发电机组的中间换热器(IHX)和蒸汽发生器(SG)均是串联。在 S1 中,硫碘循环过程所需的部分热量由 IHX 提供,部分热量由汽轮机提供;在 S2 中,硫碘循环过程所需的热量全部由 IHX 提供。对比两种系统,能明显发现:S1 可以直接从汽轮机中抽取蒸汽,流程更简单;S2 制氢回路和发电回路隔离,安全性更好。流程模拟分析表明,S1 的整体氢电效率高于 S2,且随着产氢量增加,S1 整体氢电效率提高,S2 效率下降;SG 是整个过程中焓损失系数最高的部分。

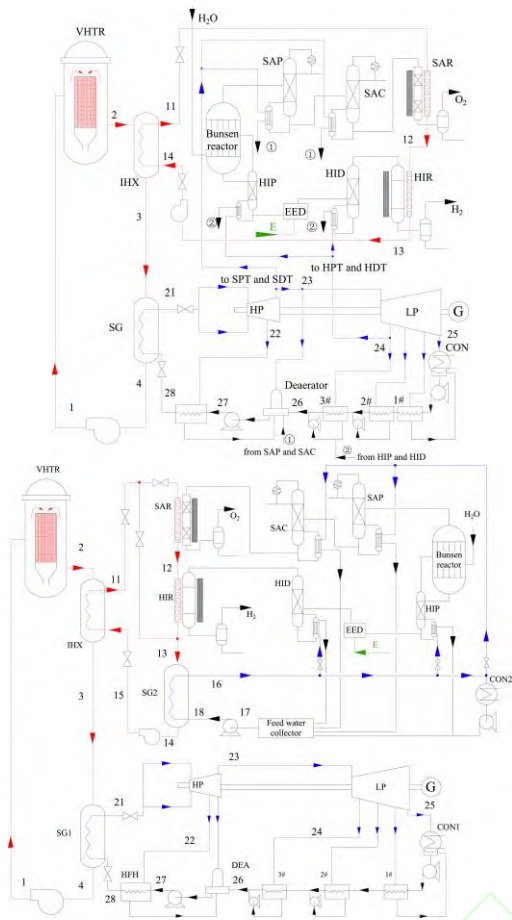


图 6 核能耦合硫碘制氢系统 S1 (上) 和 S2 (下) [166]

Fig. 6 S1 (up) and S2 (down) of nuclear energy coupled sulfur-iodine hydrogen production system [166]

为了更充分地实现 VHTR 高温热能的梯级利用, INET 还提出了一种新型的氢电热多联产系统 [167]。该系统将 VHTR 的高品位热用于制氢的高温过程, 低品位热用于制氢、发电、工艺热提取等低温过程, 能同时输出氢气、电能和高温蒸汽。在发电制氢功率比 (PR) 为 1 和主蒸汽供热抽汽份额 (α_{STSR}) 为 0.15 的情况下, 系统产氢率达 183.57 mol/s, 净输出功率为 48.78 MW, 整体能量效率和焓效率分别为 51.27% 和 66.96%。此外, 还通过模拟分析了碘硫循环制氢过程中各组分的热负荷。

在核能耦合硫碘循环制氢的基础上, INET 最近利用夹点技术重新设计了内部换热网络, 从而更大程度的提高制氢热效率 [168]。其中, 夹点温差对 H_2SO_4 段换热网络性能影响较小, 对 HI 段换热网络性能影响较大。当夹点温差为 5°C 到 20°C 时, H_2SO_4 段和 HI 段的输入热负荷较无换热网络段分别降低 23.9%~25.0% 和 20.8%~50.8%。若 H_2SO_4 和 HI 段换热器释放的热量均能全部回收利用, 硫碘过程的热效率上限将达 51.9%。

浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室 (CEU) 根据未来我国的实际情况出发, 重点研究

了与核能耦合的闭路硫碘循环和与硫酸工厂耦合的开路硫碘循环两种方案。在合理的假设下, 通过 Aspen Plus 分别对闭路和开路循环进行了具体设计与优化, 并从热效率、经济性和生命周期三方面对两种方案进行了综合比较 [169]。系统流程模拟结果显示, 在充分考虑内部换热条件的情况下, 闭路循环和开路循环的热效率能达到 50.94% 和 81.9%。同时, 通过评估氢气平准化成本 (LCHP), 发现闭路耦合系统中多发电少制氢的案例和开路耦合系统案例在经济性方面具有显著优势。此外, 全生命周期评价 (LCA) 显示, 闭路耦合系统中全制氢的案例和开路耦合系统案例对环境的影响较小。综合考虑热效率、经济性及环境影响等因素, 闭路耦合系统一半热量制氢, 一半热量发电和开路耦合系统联产氢气和硫酸最具前景。

6 经济、环保和安全分析

6.1 经济分析

经济性是核能制氢关注的重要方面。到目前为止, 已有多款制氢成本估算软件被成功开发。在这些软件中, G4ECONS 和 HEEP 应用最广泛。G4ECONS 是一个基于微软 Excel 和 GIF 经济建模工作组 (EMWG) 开发的应用程序, 能够通过制氢技术类型计算出单位氢气成本和单位电力成本。HEEP 则是由国际原子能机构 (IAEA) 和印度巴巴原子能研究中心 (BARC) 合作开发的单窗口软件, 该软件基于现金流量模型, 利用大约 20 个输入参数对制氢成本进行评估。

IAEA 的主要国家现在已经成功完成了一项对核能制氢技术经济方面的协同研究 (CPR), 成功评估了潜在核能制氢方案的各种技术可能和经济性 [170]。图 7 为不同核能制氢工艺的成本范围。从中可以明显看出, 不同核能制氢工艺之间的经济性差别较大。相比于质子交换膜 (PEM) 水电解制氢而言, 热化学循环制氢虽然成本变动范围大, 但是下限更低。通过表 3 中具体案例的对比可以发现, 随着制氢规模的扩大和核反应堆技术的成熟, 热化学制氢成本有可能被进一步降低。

值得注意的是, 尽管现阶段各国对核能制氢经济性进行了不少研究, 但由于反应堆堆型、制氢工艺、制氢规模和成本评估软件等均不尽相同, 因此具体情况仍需要结合实际进行分析。对以核能为热源的硫碘循环制氢而言, 不同流程及热交换网络对制氢成本有较大影响, 设备折旧、氢气储运等也可能造成制氢成本的波动。未来, 以核能为热源的

硫碘循环制氢路线潜力依然较大。

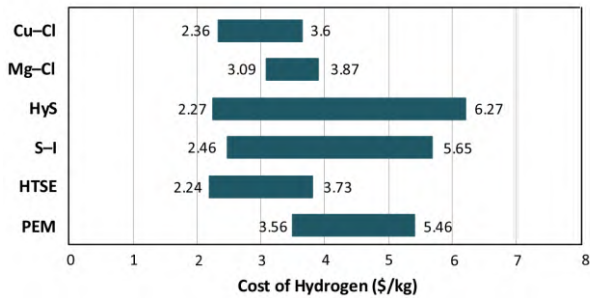


图 7 核能制氢不同工艺的成本范围^[171]

Fig. 7 Cost range of different processes for nuclear hydrogen production

表 3 核能制氢成本汇总^[172]

Table 3 Summary of nuclear energy hydrogen production costs

热源	制氢技术	制氢速率 (t/天)	成本 (\$/kg)
VHTR	HTSE	964.22	2.47
VHTR	HTSE	321.41	3.19
APWR	PEME	345.6	5.46
APWR	PEME	691.2	4.14
APWR	PEME	1382	3.56
HTGR	HTSE	345.6	2.24
MHR	HyS	580	1.77
PBR	HyS	160	5.34
SCWR	Cu-Cl	200	2.31
VHTR	Cu-Cl	200	2.02
SCWR	Cu-Cl	125	3.36
SCWR	Mg-Cl	172.8	3.67
MHR	SI	200	1.93
VHTR	SI	200	1.85
Nuclear	SI	1200	1.64
VHTR	SI	591.78	5.36
SCWR	SI	117.5	3.56
HTGR	SI	345.6	2.63
GT-HTR	SI	50.1	2.46
HTR-PM	SI	117.5	3.78

6.2 环保分析

关于环境方面，主要的指标有全球变暖潜能值（GWP）和酸化趋势（AP）。随着各国将征收 CO₂ 税提上日程，核能在环保方面的优势愈发明显。核电站的主要排放来自于核燃料的开采、制备、运输过程（占总排放的 60%以上）^[173]，相比于化石燃料而言，核能是一种非常清洁的能源。此外，当涉及到环境分析时，制氢工厂的影响也尤为重要。由于电解过程对贵金属等的使用较为频繁，会在一定程

度上影响环境，因此热化学循环对环境的影响要低于核驱动的高温蒸汽电解(HTSE)和 PEM^[171]。

表 4 给出了不同热化学循环的 GWP、热效率和优缺点。不难看出，SI 循环和 HyS 循环的 GWP 相比于其他两个循环而言更低，且热效率更高，说明其对环境更加友好。但 SI 循环和 HyS 循环均存在高温和 H₂SO₄ 腐蚀等问题，因此设备的耐腐蚀性和长期稳定性是一个巨大挑战。

表 4 不同循环的优缺点^[174]

Table 4 Advantages and disadvantages of different cycles

热化学循环	GWP/(kg·kg ⁻¹)	热效率/%	优点	缺点
SI	0.50	50	热效率高，制氢过程中不存在其他有害副产品	需要的温度较高，存在材料腐蚀问题
HyS	0.48	52	热效率高，原材料廉价	高温存在 H ₂ SO ₄ 的分解及材料的腐蚀
Cu-Cl	0.55	43	工作温度低，能有效利用低品位的废热从而提高能源利用率	腐蚀性工作环境，需要固体处理
Mg-Cl	1.03	44	工作温度低，有望实现与核能和太阳能的耦合	氧化镁氯化会快速生成 MgCl ₂ 水合物，需优化水解反应

6.3 安全分析

安全始终是实际生产中最值得关注的部分。由于氢气的可燃范围（爆炸极限为 4%~75%）远比其他可燃气体广，且具有较高的火焰传播速度，使得其爆炸风险极高。同时，氢气的理论能量是相同质量 TNT 的 24 倍，虽然一些实验表明实际过程中只有 10%左右的理论能量被释放出来，但仍不容小觑^[173]。因此，核能耦合硫碘循环制氢过程需要评估 3 种安全隐患：a. 制氢厂发生爆炸，对核设备造成的冲击和腐蚀；b. 耦合系统中的热交换器（IHx）运行失效，管道破裂导致放射性物质扩散；c. 核电站发生事故对氢工厂产生冲击。因此，在实际设计过程中，最好对核电站和制氢厂进行充分隔离，以消除爆炸和泄露的风险。

7 总结与展望

随着传统化石能源的日益枯竭和各国“碳达峰、碳中和”时间的临近，由化石能源主导的传统供能模式将逐步被以可再生能源为主的新型用能模式取代。氢能作为二十一世纪最具发展潜力的清洁能源，被认为是未来能源模式中不可或缺的重要组成部分。在众多制氢技术中，硫碘循环制氢被认为是目前最有发展前景的制氢方法之一。经过几十年的发展，硫碘循环基础研究领域已较为成熟。现阶段，国内外学者将研究重点逐渐转

向中试和工业应用，以期早日实现大规模无碳化制氢。核能作为清洁的一次能源，是制氢的良好能量来源。在未来，基于核能的硫碘循环制氢有望成为“氢经济”的重要一环，缓解能源需求与环境污染之间的尖锐矛盾。

为了进一步加快硫碘循环制氢，需要继续进行深入研究：

(1) 硫碘循环基础研究：对于 Bunsen 反应部分，传统方法需要加入过量的碘和水，使得后续处理过程复杂。因此，能否寻找到一种能高效分离 Bunsen 反应生成的 H_2SO_4 和 HI 的新方法至关重要。对于 H_2SO_4 分解和 HI 分解部分，未来的主要研究方向依然集中在稳定、高效、低成本催化剂的开发。

(2) 硫碘循环系统： H_2SO_4 、HI 等强酸在高温条件下具有强腐蚀性，这对整个系统的耐高温、耐腐蚀提出了极为苛刻的要求。目前迫切需要开发由工业结构材料制成的耐腐蚀和耐热系统，并探究各模块的动态匹配特性，以期实现硫碘循环系统的长期稳定运行。

(3) 基于核能的硫碘循环流程：耦合系统的复杂性导致流程换热网络的优化难度加大，后续需要继续对流程进行优化设计和深入模拟，寻找最合适的耦合流程。

参考文献(References):

- [1] 英国石油公司. BP 世界能源统计年鉴(2022 版) [R]. 2022.
- [2] 国家统计局统计司. 中国能源统计年鉴 2022[J]. 中国统计出版社, 2022.
- [3] Schindler J. National Strategies and Programs [M] // Detlef S. Hydrogen and Fuel Cell. Germany: Wiley-VCH2010: 449-463
- [4] B.C.R. EWAN, R.W.K. ALLEN. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(8): 809-819.
- [5] Jain I P. Hydrogen the fuel for 21st century[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(17): 7368-7378.
- [6] Chi J, Yu H. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(3): 390-394.
- [7] Mehrpooya M, Habibi R. A review on hydrogen production thermochemical water-splitting cycles[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 275(28): 123836.
- [8] Kalinci Y, Hepbasli A, Dincer I. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(21): 8799-8817.
- [9] Zheng J, Liu X, Xu P, et al. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 1048-1057.
- [10] Zhao J, Qi P, Jie X, et al. Current situation and prospect of hydrogen storage technology with new organic liquid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 39(30): 17442-17451.
- [11] 顾忠茂. 氢能利用与核能制氢研究开发综述[J]. 原子能科学技术, 2006(1): 30-35.
Gu Zhongmao. Summary of Research and Development on Hydrogen Energy Utilization and Nuclear Hydrogen Production [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2006(1): 30-35.
- [12] Ewan B , Allen R . A figure of merit assessment of the routes to hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(8): 809-819.
- [13] Abdin Z, Zafaranloo A , Rafiee A , et al. Hydrogen as an energy vector[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 120: 109620.
- [14] Holladay J D, Hu J, King D L, et al. An Overview of Hydrogen Production Technologies[J]. Catalysis Today, 2009, 139(4): 244-260.
- [15] 曲新鹤, 赵钢, 王捷, 等. 基于核能制氢的氢电联产系统能量梯级利用研究[J]. 原子能科学技术, 2021, 55(S1): 37-44.
Qu Xinhe, Zhao Gang, Wang Jie, et al. Research on energy cascade utilization of hydrogen electricity cogeneration system based on nuclear energy for hydrogen production [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2021, 55 (S1): 37-44.
- [16] Acar C, Dincer I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1): 1-12.
- [17] Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(34): 11094-11111.
- [18] Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67: 597-611.
- [19] Mao Y, Gao Y, Dong W, et al. Hydrogen production via a

- two-step water splitting thermochemical cycle based on metal oxide – A review[J]. *Applied Energy*, 2020, 267: 114860.
- [20] Orhan M F, Dincer I, Rosen M A , et al. Integrated hydrogen production options based on renewable and nuclear energy sources[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(8): 6059-6082.
- [21] Zhang P, Wang L J, Chen S Z, et al. Progress of nuclear hydrogen production through the iodine–sulfur process in China[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81(pt.2): 1802-1812.
- [22] Tim Abram, Ion S. Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science[J]. *Energy Policy*, 2008.
- [23] 王绩德, 冯岩, 韩东江. 超临界二氧化碳动力循环在钠冷快堆中的应用综述[J]. *核科学与工程*, 2019, 39(2): 289-297.
- Wang Jide, Feng Yan, Han Dongjiang. Review of the Application of Supercritical Carbon Dioxide Power Cycle in Sodium Cooled Fast Reactors [J]. *Nuclear Science and Engineering*, 2019, 39 (2): 289-297.
- [24] Sakurai M, Nakajima H, Amir R, et al. Experimental study on side-reaction occurrence condition in the iodine–sulfur thermochemical hydrogen production process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25(7): 613-619.
- [25] Lee B J, Cheon N H, Yoon H J, et al. An optimal operating window for the Bunsen process in the I–S thermochemical cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2200-2210.
- [26] Giaconia A, Caputo G, Ceroli A, et al. Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur–iodine thermochemical cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(5): 531-536.
- [27] Goldstein S, Vitart X, Borgard J M, et al. GENERAL COMMENTS ABOUT THE EFFICIENCY OF THE IODINE-SULPHUR CYCLE COUPLED TO A HIGH TEMPERATURE GAS COOLED REACTOR[M]. 2004.
- [28] Norman J H, Besenbruch G E, Brown L C, et al. Thermochemical water-splitting cycle, bench-scale investigations, and process engineering. Final report, February 1977-December 31, 1981.
- [29] Parisi M, Giaconia A, Sau S, et al. Bunsen reaction and hydriodic phase purification in the sulfur–iodine process: An experimental investigation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(3): 2007-2013.
- [30] Zhu Q, Zhang Y, Zhi Y, et al. Kinetic and thermodynamic studies of the Bunsen reaction in the sulfur–iodine thermochemical process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(21): 8617-8624.
- [31] Zhu Q, Zhang Y, Wang Z, et al. EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON EFFECTS OF WATER CONTENT ON SEPARATION CHARACTERISTICS IN BUNSEN REACTION[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2014, 35(2):360-365.
- [32] Zhou C, Chen S, Wang L, et al. Absorption behaviors of SO₂ in HI acid for the iodine-sulfur thermochemical cycle - ScienceDirect[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(47): 28164-28170.
- [33] Ying Z, Zheng X, Zhang Y, et al. Kinetic analysis of Bunsen reaction with HI existence in the thermochemical sulfur–iodine cycle for hydrogen production[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 129: 41-49.
- [34] Sakurai M, Nakajima H, Onuki K, et al. Preliminary process analysis for the closed cycle operation of the iodine-sulfur thermochemical hydrogen production process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, 24(7): 603-612.
- [35] Sakurai M, Nakajima H, Onuki K. Investigation of 2 liquid phase separation characteristics on the iodine–sulfur thermochemical hydrogen production process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25(7): 605-611.
- [36] Colette M S, Brijou M N, Tabarant M, et al. Study of the miscibility gap in H₂SO₄/HI/I₂/H₂O mixtures produced by the Bunsen reaction – Part I: Preliminary resultsat 308K[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(17): 7155-7161.
- [37] Giaconia A, Caputo G, Ceroli A, et al. Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur–iodine thermochemical cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(5): 531-536.
- [38] Lee B J, Cheon N H, Yoon H J, et al. An optimal operating window for the Bunsen process in the I–S thermochemical cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2200-2210.
- [39] Zhu Q, Zhang Y, Chao Z, et al. Optimization of liquid–liquid phase separation characteristics in the Bunsen section of the sulfur–iodine hydrogen production process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(8): 6407-6414.
- [40] Guo H, Ping Z, Lan S, et al. Study on the phase separation characteristics of HI-I₂-H₂SO₄-H₂O mixture at 20 °C[J].

- Fluid Phase Equilibria, 2012, 324: 33-40.
- [41] Lan S, Guo H, Zhang P, et al. Phase separation characteristics of HI-I₂-H₂SO₄-H₂O mixture at elevated temperatures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 342: 1-7.
- [42] Kim H S, Kim Y H, Ahn B T, et al. Phase separation characteristics of the Bunsen reaction when using HI x solution (HI-I₂-H₂O) in the sulfur-iodine hydrogen production process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(2): 692-701.
- [43] Kim H S, Park H K, Kim Y H, et al. A convenient method for phase separation and composition determination of the Bunsen reaction products in sulfur-iodine hydrogen production process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(7): 3955-3962.
- [44] Sakurai M, Nakajima H, Amir R, et al. Experimental study on side-reaction occurrence condition in the iodine-sulfur thermochemical hydrogen production process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25(7): 613-619.
- [45] HWANG G-J, KIM Y-H, PARK C-S, et al. Bunsen reaction in IS (iodine-sulfur) process for the thermochemical hydrogen production; proceedings of the Proceedings of the international hydrogen energy congress and exhibition IHEC, F, 2005[C]
- [46] Giaconia A, Caputo G, Ceroli A, et al. Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur-iodine thermochemical cycle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(5): 531-536.
- [47] 张彦威, 周俊虎, 陈云等. 热化学硫碘制氢中 Bunsen 反应分层现象及副反应的实验研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(7): 996-999.
Zhang Yanwei, Zhou Junhu, Chen Yun, et al. Experimental Study on Bunsen Reaction Stratification Phenomenon and Side Reactions in Thermochemical Sulfur-Iodine Hydrogen Production[J]. Acta Energetica Sinica, 2009, 30(7): 996-999.
- [48] 朱俏俏, 张彦威, 王智化, 等. 硫碘制氢中 Bunsen 副反应的研究[J]. 太阳能学报, 2012, 33(9): 1628-1633.
Zhu Qiaoqiao, Zhang Yanwei, Wang Zhihua, et al. Study on Bunsen side reaction in hydrogen production from sulfur-iodine[J]. Acta Energetica Sinica, 2012, 33(9): 1628-1633.
- [49] ZHU Q, ZHANG Y, YING Z, et al. Occurrence of the Bunsen side reaction in the sulfur-iodine thermochemical cycle for hydrogen production[J]. Journal of Zhejiang University-Science A (Applied Physics & Engineering), 2013, 14(4): 300-306.
- [50] Nomura M, Fujiwara S, Ikenoya K, et al. Application of an electrochemical membrane reactor to the thermochemical water splitting IS process for hydrogen production[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 240(1-2): 221-226.
- [51] Sau S, Giaconia A, Caputo G, et al. Decrease the rate of recycling agents in the sulfur-iodine cycle by solid phase separation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(22): 6439-6444.
- [52] Beni G D, Pierini G, Spelta B. The reaction of sulphur dioxide with water and a halogen. The case of iodine: reaction in presence of organic solvents[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1980, 5(2): 141-149.
- [53] Schwartz D, Gadiou R, Brilhac J F, et al. A Kinetic Study of the Decomposition of Spent Sulfuric Acids at High Temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(7): 2183-2189.
- [54] Brown N R, Revankar S T. A review of catalytic sulfur (VI) oxide decomposition experiments[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(3): 2685-2698.
- [55] Kumagai T, Okamoto C, Mizuta S. Thermal decomposition of magnesium sulfate and separation of the product gas mixture[J]. Denki Kagaku, 1984, 52(12): 812-819.
- [56] Bai Y, Zhang P, Guo H, et al. Purification of Sulfuric and Hydriodic Acids Phases in the Iodine-sulfur Process[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17(1): 160-166.
- [57] Guo H F, Zhang P, Bai Y, et al. Continuous purification of H₂SO₄ and HI phases by packed column in IS process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 2836-2839.
- [58] Parisi M, Giaconia A, Sau S, et al. Bunsen reaction and hydriodic phase purification in the sulfur-iodine process: An experimental investigation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(3): 2007-2013.
- [59] Wang L, Imai Y, Tanaka N, et al. Thermodynamic Considerations on the Purification of H₂SO₄ and HIx Phases in the Iodine-Sulfur Hydrogen Production Process[J]. Chemical Engineering Communications, 2012, 199(2): 165-177.
- [60] Corgnale C, Gorenssek M B, Summers W A. Review of Sulfuric Acid Decomposition Processes for Sulfur-Based Thermochemical Hydrogen Production Cycles[J]. Process, 2020, 8(11): 1383
- [61] Brown N R, Revankar S T. A review of catalytic sulfur (VI)

- oxide decomposition experiments[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(3): 2685-2698.
- [62] Norman J H, Mysels K J, Sharp R, et al. Studies of the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1982, 7(7): 545-556.
- [63] Nagaraja B M, Jung K D, Ahn B S, et al. Catalytic Decomposition of SO₃ over Pt/BaSO₄ Materials in Sulfur-Iodine Cycle for Hydrogen Production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009(48): 1451-1457.
- [64] Ginosar D M, Petkovic L M, Glenn A W, et al. Stability of supported platinum sulfuric acid decomposition catalysts for use in thermochemical water splitting cycles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(4): 482-488.
- [65] Petkovic L M, Ginosar D M, Rollins H W, et al. Pt/TiO₂ (rutile) catalysts for sulfuric acid decomposition in sulfur-based thermochemical water-splitting cycles[J]. *Applied Catalysis A General*, 2008, 338(1-2): 27-36.
- [66] Li H, Geng T, Zhang W, et al. Development of direct resistive heating method for SO₃ decomposition in the S-I cycle for hydrogen production[J]. *Applied Energy*, 2012, 93:59-64.
- [67] Banerjee A M, Pai M R, Tewari R, et al. A comprehensive study on Pt/Al₂O₃ granular catalyst used for sulfuric acid decomposition step in sulfur-iodine thermochemical cycle: Changes in catalyst structure, morphology and metal-support interaction[J]. *Applied Catalysis, B. Environmental*, 2015, 162: 327-337.
- [68] Zhang P, Su T, Chen Q H, et al. Catalytic decomposition of sulfuric acid on composite oxides and Pt/SiC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 37(1): 760-764.
- [69] Lee S Y, Jung H, Kim W J, et al. Sulfuric acid decomposition on Pt/SiC-coated-alumina catalysts for SI cycle hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 6205-6209.
- [70] Noh S C, Lee S Y, Yong G S, et al. Sulfuric acid decomposition on the Pt/n-SiC catalyst for SI cycle to produce hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(9): 4181-4188.
- [71] Khan H A, Kwang-Deog Jung. Preparation Scheme of Active Pt/SiC Catalyst and Its Phase Changes During Sulfuric Acid Decomposition to Produce Hydrogen in the SI Cycle[J]. *Catalysis Letters*, 2017, 147(8): 1931-1940.
- [72] Khan K D, Natarajan P, Kwang-Deog Jung. Synthesis of Pt/mesoporous SiC-15 and its catalytic performance for sulfuric acid decomposition[J]. *Catalysis Today*, 2018, 303: 25-32.
- [73] Khan H A, Iqbal M I, Jaleel A, et al. Pt encapsulated hollow mesoporous SiO₂ sphere catalyst for sulfuric acid decomposition reaction in SI cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(4): 2312-2322.
- [74] Khan H A, Jaleel A, Natarajan P, et al. Pt stabilization on Pt/SBA-15 through surface modification using MPTMS for sulfuric acid decomposition in SI cycle to produce hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(10): 5772-5782.
- [75] Khan H A, Jung K D, Ahamad T, et al. Pt-core silica shell nanostructure: a robust catalyst for the highly corrosive sulfuric acid decomposition reaction in sulfur iodine cycle to produce hydrogen[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(3): 1247-1252.
- [76] Masayuki D, Tetsuya K, Kenzo F, et al. The study of thermochemical hydrogen preparation. III. An oxygen-evolving step through the thermal splitting of sulfuric acid.[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1977, 50(10): 2657-2660.
- [77] O'Keefe D, Norman D, Williamson D. Catalysis research in thermochemical water-splitting processes[J]. *Catalysis Reviews*, 1980, 22(3): 325-369.
- [78] Norman J H, Mysels K J, Sharp R, et al. Studies of the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1982, 7(7):545-556.
- [79] Ishikawa H, Ishii E, Uehara I, et al. Catalyzed thermal decomposition of H₂SO₄ and production of HBr by the reaction of SO₂ with Br₂ and H₂O[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1982, 7(3): 237-246.
- [80] Tagawa H, Endo T. Catalytic decomposition of sulfuric acid using metal oxides as the oxygen generating reaction in thermochemical water splitting process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1989, 14(1): 11-17.
- [81] Kim T H, Gong G T, Lee B G, et al. Catalytic decomposition of sulfur trioxide on the binary metal oxide catalysts of Fe/Al and Fe/Ti[J]. *Applied Catalysis A General*, 2006, 305(1): 39-45.
- [82] Giaconia A, Sau S, Felici C, et al. Hydrogen production via sulfur-based thermochemical cycles: Part 2: Performance evaluation of Fe₂O₃-based catalysts for the sulfuric acid decomposition step[J]. *International Journal of Hydrogen*

- Energy, 2011, 36(11): 6496-6509.
- [83] Kondamudi K, Upadhyayula S. Kinetic studies of sulfuric acid decomposition over Al-Fe₂O₃ catalyst in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4): 3586-3594.
- [84] Banerjee A M, Pai M R, Bhattacharya K, et al. Catalytic decomposition of sulfuric acid on mixed Cr/Fe oxide samples and its application in sulfur-iodine cycle for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(1): 319-326.
- [85] Banerjee A M, Pai M R, Meena S S, et al. Catalytic activities of cobalt, nickel and copper ferrosinels for sulfuric acid decomposition: The high temperature step in the sulfur based thermochemical water splitting cycles[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(8): 4768-4780.
- [86] Abimanyu H, Jung K D, Jun K W, et al. Preparation and characterization of Fe/Cu/Al₂O₃-composite granules for SO₃ decomposition to assist hydrogen production[J]. Applied Catalysis A General, 2008, 343(1-2): 134-141.
- [87] Ginosar D M, Rollins H W, Petkovic L M, et al. High-temperature sulfuric acid decomposition over complex metal oxide catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(9): 4065-4073.
- [88] Karagiannakis G, Agrafiotis C C, Pagkoura C, et al. Hydrogen production via sulfur-based thermochemical cycles: Part 3: Durability and post-characterization of silicon carbide honeycomb substrates coated with metal oxide-based candidate catalysts for the sulfuric acid decomposition step[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(10): 8190-8203.
- [89] Tomar S, Gangwar S, Kondamudi K, et al. SO₃ decomposition over β -SiC and SiO₂ supported CuFe₂O₄: A stability and kinetic study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(41): 21287-21296.
- [90] Tomar S, Gill D, Kondamudi K, et al. SO₃ decomposition over silica-modified β -SiC supported CuFe₂O₄ catalyst: characterization, performance, and atomistic insights[J]. Nanoscale, 2022, 14(18): 6876-6887.
- [91] Zhang Y, Hui Y, Zhou J, et al. Catalytic decomposition of sulfuric acid over CuO/CeO₂ in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(5): 2099-2106.
- [92] Yang H, Zhang Y, Zhou J, et al. Influence of calcination temperature on CuO-CeO₂/SiC catalysts for SO₃ decomposition in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(5): 3339-3348.
- [93] Yang H, Zhang Y, Zhou J, et al. Study on CuO-CeO₂/SiC catalysts in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production[J]. International Journal of Energy Research, 2016, 40(8): 1062-1072.
- [94] Wang L, Zhu Y, Yang H, et al. SO₃ decomposition over CuO-CeO₂ based catalysts in the sulfur-iodine cycle for hydrogen production[J]. International journal of hydrogen energy, 2018, 43(32): 14876-14884.
- [95] Khan H A, Jaleel A, Ahmed S, et al. Development of catalysts for sulfuric acid decomposition in the sulfur-iodine cycle: a review[J]. Catalysis Reviews, 2022, 64(4), 875-910.
- [96] Xu L, Wang L, Zhang P, et al. Effects of the operation modes on the HIx phase purification in the iodine-sulfur thermochemical cycle for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(36): 15998-16001.
- [97] Lanchi M, Laria F, Liberatore R, et al. HI extraction by H₃PO₄ in the Sulfur-Iodine thermochemical water splitting cycle: Composition optimization of the HI/H₂O/H₃PO₄/I₂ biphasic quaternary system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(15): 6120-6128.
- [98] Roth M, Knoche K F. Thermochemical water-splitting through direct HI-decomposition from H₂O/HI/I₂ solutions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1989, 14(8): 545-549.
- [99] Onuki K, Hwang G J, Shimizu S. Electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 175(2): 171-179.
- [100] Kasahara S, Kubo S, Onuki K, et al. Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(6): 579-587.
- [101] Onuki K, Nakajima H, Shimizu S. Concentration of HIx solution by electrodialysis[J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1997, 23(2): 289-291.
- [102] Onuki K, Hwang G J, Arifal, et al. Electro-electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 192(1): 193-199.
- [103] Arifal, Hwang G J, Onuki K. Electro-electrodialysis of hydriodic acid using the cation exchange membrane cross-linked by accelerated electron radiation[J]. Journal of

- Membrane Science, 2002, 210(1): 39-44.
- [104] Hwang G J, Onuki K, Nomura M, et al. Improvement of the thermochemical water-splitting IS (iodine-sulfur) process by electro-electrodialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 220(1-2): 129-136.
- [105] Tanaka N, Yoshida M, Okuda H, et al. Evaluation of the cell voltage of electrolytic HI concentration for thermochemical water-splitting iodine-sulfur process[C]. Global 2007, Boise, Idaho: September 9-13, 2007.
- [106] Yoshida M, Tanaka N, Okuda H, et al. Concentration of HIx solution by electro-electrodialysis using Nafion 117 for thermochemical water-splitting IS process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(23): 6913-6920.
- [107] Tanaka N, Yamaki T, Asano M, et al. Electro-electrodialysis of HI-I-HO mixture using radiation-grafted polymer electrolyte membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 346(1): 136-142.
- [108] Das A K, Bhushan M, Shahi V K. Cation exchange membrane based on side chain grafted sulfonic acid with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for electro-electrodialysis of HIx mixture[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 580: 134-142.
- [109] Tanaka N, Sawada S I, Yamaki T, et al. Improvement of HI concentration performance for hydrogen production iodine-sulfur process using crosslinked cation-exchange membrane[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 237(24): 116575.
- [110] Tanaka N, Yamaki T, Asano M, et al. Effect of temperature on electro-electrodialysis of HI-I₂-H₂O mixture using ion exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 411-412: 99-108.
- [111] Tanaka N, Onuki K, Kubo S. Effect of sulfuric acid on electro-electrodialysis of HIx solution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1): 86-89.
- [112] Caputo G, Giaconia A, Sau S, et al. Experimental study for HIx concentration by electro-electrodialysis (EED) cells in the water splitting sulfur-iodine thermochemical cycle[J]. ChemEngineering, 2019, 3(2): 50.
- [113] Hinshelwood C N, Prichard C R. CCCII.-The relation of homogeneous to catalysed reactions. The catalytic decomposition of hydrogen iodide on the surface of platinum[J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1925, 127: 2896-2900.
- [114] Hinshelwood C N, Prichard C R. CCVII.-The relation of homogeneous to catalysed reactions. The catalytic decomposition of hydrogen iodide on the surface of gold [J]. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1925, 127: 1552-1559.
- [115] O'keefe D R, Norman J H, Williamson D G. Catalysis Research in Thermochemical Water-Splitting Processes [J]. Catalysis Reviews, 1980, 22:3(3): 325-369.
- [116] Hu S, Xu L, Wang L, et al. Activity and stability of monometallic and bimetallic catalysts for high-temperature catalytic HI decomposition in the iodine-sulfur hydrogen production cycle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(2): 773-783.
- [117] Wang L, Han Q, Hu S, et al. Influence of Ir content on the activity of Pt-Ir/C catalysts for hydrogen iodide decomposition in iodine-sulfur cycle[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164: 128-134.
- [118] Zhang Y, Zhang P, Hu S, et al. The stability of Pt-Ir/C bimetallic catalysts in HI decomposition of the iodine-sulfur hydrogen production process[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(35): 19128-19134.
- [119] Li Y, Xu L, Wang L, et al. Preparation and characterization of hollow carbon sphere supported catalysts (M@HCS [M=Pt, Ir, Ni]) for HI decomposition in the iodine-sulfur cycle for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(27): 14270-14276.
- [120] Zhang Y, Fu G, Wang Z, et al. HI Decomposition over Carbon-Based and Ni-Impregnated Catalysts of the Sulfur-Iodine Cycle for Hydrogen Production[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(5): 1498-1504.
- [121] Zhang Y, Wang R, Lin X, et al. Catalytic performance of different carbon materials for hydrogen production in sulfur-iodine thermochemical cycle[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 166-167: 413-422.
- [122] Fu G, He Y, Zhang Y, et al. Catalytic performance and durability of Ni/AC for HI decomposition in sulfur-iodine thermochemical cycle for hydrogen production[J]. Energy Conversion and Management, 2016, 117: 520-527.
- [123] Wang L, Fu G, Zhu Y, et al. Catalytic performance of semi-coke on hydrogen iodide decomposition in sulfur-iodine thermochemical cycle for carbon dioxide-free hydrogen production[J]. Energy Conversion & Management, 2018, 173: 659-664.
- [124] Wang L, Zhu Y, Fu G, et al. H₂SO₄ poisoning of Ru-based and Ni-based catalysts for HI decomposition in Sulfur-Iodine cycle for hydrogen production[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(20): 9771-9778.

- [125] Singhania A, Krishnan V V, Bhaskarwar A N, et al. Catalytic performance of bimetallic Ni-Pt nanoparticles supported on activated carbon, gamma-alumina, zirconia, and ceria for hydrogen production in sulfur-iodine thermochemical cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(25): 10538-10546.
- [126] Singhania A, Krishnan V V, Bhaskarwar A N, et al. Hydrogen-iodide decomposition over Pd-CeO₂ nanocatalyst for hydrogen production in sulfur-iodine thermochemical cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(8): 3886-3891.
- [127] Singhania A, Bhaskarwar A N. Effect of rare earth (RE - La, Pr, Nd) metal-doped ceria nanoparticles on catalytic hydrogen iodide decomposition for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(10): 4818-4825.
- [128] Singhania A. Catalytic Decomposition of Hydrogen-Iodide Over Nanocrystalline Ceria Promoted by Transition Metal Oxides for Hydrogen Production in Sulfur-Iodine Thermo-Chemical Cycle[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(5): 1416-1422.
- [129] Singhania A, Bhaskarwar A N, et al. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of CeO₂ and Ir-doped CeO₂ Nanoparticles for Hydrogen Iodide Decomposition[J]. *Chemistry Letters*, 2018, 47(9): 1224-1227.
- [130] Singhania A, Bhaskarwar A N. Performance of Activated-Carbon-Supported Ni, Co, and Ni-Co Catalysts for Hydrogen Iodide Decomposition in a Thermochemical Water-Splitting Sulfur-Iodine Cycle[J]. *Energy Technology*, 2018, 6(6): 1104-1111.
- [131] Singhania A, Bhaskarwar A N. Catalytic performance of carbon nanotubes supported palladium catalyst for hydrogen production from hydrogen iodide decomposition in thermochemical sulfur iodine cycle[J]. *Renewable Energy*, 2018, 127: 509-513.
- [132] Singhania A. Platinum-titania Catalysts for Hydrogen-iodide Decomposition in Sulfur-iodine Cycle for Hydrogen Production[J]. *Chemistry Letters*, 2018, 47(12): 1482-1485.
- [133] Li X, Zhang R, Zhu X, et al. Effect of N-doping on the catalytic decomposition of hydrogen iodide over activated carbon: Experimental and DFT studies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 4511-4520.
- [134] Rong S, Zhang R, Zhu X, et al. Exploring the relationship between the physical properties of activated carbon catalysts and their efficiency in catalyzing hydrogen iodide decomposition to produce hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(35): 18207-18223.
- [135] Wang L, Zhang K, Qiu Y, et al. Catalytic and Sulfur-Tolerant Performance of Bimetallic Ni-Ru Catalysts on HI Decomposition in the Sulfur-Iodine Cycle for Hydrogen Production[J]. *Energies*, 2021, 14(24): 8539.
- [136] Rong S, Zhang L, Yue Z, et al. Directional introduction of pyridine nitrogen functional groups in activated carbon catalysts for the catalytic production of hydrogen: An experimental and DFT calculation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139744.
- [137] Norman J H, Besenbruch G E, Brown L C, et al. Thermochemical water-splitting cycle, bench-scale investigations, and process engineering. Report No. GA-A16713; 1982.
- [138] Russ B, Buckingham R, Brown L, et al. Summary of the Sulfur-Iodine Process Integrated Laboratory-Scale Experiment[J]. *Nuclear Technology*, 2012, 178(1): 94-110.
- [139] Liberatore R, Caputo G, Felici C, et al. Demonstration of Hydrogen Production by the Sulphur-Iodine Cycle: Realization of a 10 NL/h Plant[R]. In: 18th world hydrogen energy conf, 2010.
- [140] Felici C, Caputo G, Liberatore R, et al. Completion and Operation of the thermo-chemical water splitting sulfur iodine process in a lab scale plant for a continuous hydrogen production[C]// *Clean Technology*. 2014.
- [141] Lee B J, Cheon N H, Yoon H J, et al. Development of a flowsheet for iodine-sulfur thermo-chemical cycle based on optimized Bunsen reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(5): 2133-2143.
- [142] Park J, Cho J H, Jung H, et al. Simulation and experimental study on the sulfuric acid decomposition process of SI cycle for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(14): 5507-5516.
- [143] Shin Y, Chang J, Lee T, et al. Start-up behaviors of a H₂SO₄-H₂O distillation column for the 50 NL H₂/H₂Sulfur-iodine cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(26): 14172-14177.
- [144] Shin Y, Lee T, Lee K, et al. Start-up dynamic behaviors of a HI-I₂-H₂O distillation column for the sulfur-iodine hydrogen production cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(39): 13264-13271.
- [145] Shin Y, Lee T, Lee K, et al. Modeling and simulation of HI and H₂SO₄ thermal decomposers for a 50NL/h sulfur-iodine hydrogen production test facility[J]. *Applied Energy*,

2016, 173: 460-469.

- [146] Shin Y, Lim J, Lee T, et al. Designs and CFD analyses of H₂SO₄ and HI thermal decomposers for a semi-pilot scale SI hydrogen production test facility[J]. *Applied Energy*, 2017, 204: 390-402.
- [147] Kang K S, Kim C H, Kim J W, et al. Hydrogen production by SI process, with electrodialysis stack embedded in HI decomposition section[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(8): 4560-4569.
- [148] Nakajima H, Ikenoya K, Onuki K, et al. Closed-cycle continuous hydrogen production test by thermochemical IS process[J]. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 1998, 24(2): 352-355.
- [149] Kubo S, Nakajima H, Kasahara S, et al. A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2004, 233(1-3): 347-354.
- [150] Kasahara S, Iwatsuki J, Takegami H, et al. Current R&D status of thermochemical water splitting iodine-sulfur process in Japan Atomic Energy Agency[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(19): 13477-13485.
- [151] Noguchi H, Takegami H, Kamiji Y, et al. R&D status of hydrogen production test using IS process test facility made of industrial structural material in JAEA[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(15): 12583-12592.
- [152] Kamiji Y, Noguchi H, Takegami H, et al. Reliability improvements of corrosion-resistant equipment for thermochemical water splitting hydrogen production iodine-sulfur process[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2020, 361: 110573.
- [153] Takegami H, Noguchi H, Tanaka N, et al. Development of strength evaluation method of ceramic reactor for iodine-sulfur process and hydrogen production test in Japan Atomic Energy Agency[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2020, 360: 110498.
- [154] Hiroki N, Yu K, Nobuyuki T, et al. Hydrogen production using thermochemical water-splitting Iodine-Sulfur process test facility made of industrial structural materials: Engineering solutions to prevent iodine precipitation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(43): 22328-22343.
- [155] Zhang P, Chen S Z, Wang L J, et al. Overview of nuclear hydrogen production research through iodine sulfur process at INET[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2883-2887.
- [156] Zhang P, Chen S Z, Wang L J, et al. Study on a lab-scale hydrogen production by closed cycle thermo-chemical iodine-sulfur process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(19): 10166-10172.
- [157] Zhang P, Zhou C, Guo H, et al. Design of integrated laboratory-scale iodine sulfur hydrogen production cycle at INET[J]. *International Journal of Energy Research*, 2016, 40(11): 1509-1517.
- [158] Ling B, He Y, Wang L, et al. Introduction and preliminary testing of a 5m³/h hydrogen production facility by Iodine-Sulfur thermochemical process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(60): 25117-25129.
- [159] Sakaba N, Kasahara S, Onuki K, et al. Conceptual design of hydrogen production system with thermochemical water-splitting iodine-sulphur process utilizing heat from the high-temperature gas-cooled reactor HTTR[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(17): 4160-4169.
- [160] Yan X L, Sato H, Sumita J, et al. Design of HTTR-GT/H₂ test plant[J]. *Nuclear Engineering & Design*, 2018, 329: 223-233.
- [161] Kasahara S, Imai Y, Suzuki K, et al. Conceptual design of the iodine-sulfur process flowsheet with more than 50% thermal efficiency for hydrogen production[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2018, 329: 213-222.
- [162] Shibata T, Nishihara T, Kubo S, et al. Present status of JAEA's R&D toward HTGR deployment[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2022, 398: 111964.
- [163] Rodriguez D G, Alberto B D O L C, Garcia Parra L R, et al. Computational model of a sulfur-iodine thermochemical water splitting system coupled to a VHTR for nuclear hydrogen production[J]. *Energy*, 2018, 147: 1165-1176.
- [164] Rodriguez D G, Lira C A B D O, Lima F R D A, et al. Exergy study of hydrogen cogeneration and seawater desalination coupled to the HTR-PM nuclear reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(7): 2483-2509.
- [165] Wang Q, Liu C, Li D, et al. Optimization and comparison of two improved very high temperature gas-cooled reactor-based hydrogen and electricity cogeneration systems using iodine-sulfur cycle[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2022, 47(33): 14777-14798.
- [166] Qu X, Zhao G, Wang J. Thermodynamic evaluation of hydrogen and electricity cogeneration coupled with very high temperature gas-cooled reactors[J]. *International*

journal of hydrogen energy, 2021, 46(57): 29065-29075.

- [167] Ni H, Peng W, Qu X, et al. Thermodynamic analysis of a novel hydrogen-electricity-heat polygeneration system based on a very high-temperature gas-cooled reactor[J]. Energy, 2022, 249: 123695.
- [168] Ni H, Qu X, Peng W, et al. Analysis of internal heat exchange network and hydrogen production efficiency of iodine-sulfur cycle for nuclear hydrogen production[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(11): 15665-15682.
- [169] Ling B, Wang Z, Zhang J, et al. Comprehensive comparative analysis of open-loop and closed-loop iodine-sulfur thermochemical cycle for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(40): 14941-14953.
- [170] El-Emam R S, Khamis I. Advances in nuclear hydrogen production: Results from an IAEA international collaborative research project[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(35): 19080-19088.
- [171] El-Emam R S, Ozcan H . Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production[J]. Journal of cleaner production, 2019, 220: 593-609.
- [172] Gabriel K S, El-Emam R S, Zamfirescu C. Technoeconomics of large-scale clean hydrogen production-A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(72): 30788-30798.
- [173] El-Emam R S, Ozcan H, Zamfirescu C. Updates on promising thermochemical cycles for clean hydrogen production using nuclear energy[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 262, 121424.
- [174] 李智勇, 于倩, 胡江等. 基于热化学循环的核能制氢技术经济分析与研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(9): 21-27.
Li Zhiyong, Yu Qian, Hu Jiang, et al. Economic analysis and research on nuclear energy hydrogen production technology based on thermochemical cycle [J]. Inorganic Salt Industry, 2022, 54(9): 21-27.