昭和49年度サンシャイン計画委託研究開発

成　果　報　告　書

委託研究テーマ

熱化学法による水素製造技術の研究開発

昭和50年5月28日

三菱重工業株式会社

NEDO 図書・資料室
010018248-4

昭和49年度サンシャイン計画委託研究開発

成　果　報　告　書

委託研究テーマ

熱化学法による水素製造技術の研究開発

昭和50年5月28日

三菱重工業株式会社

昭和４９年度サンシヤイン計画委託研究開発成果報告書

委託研究テーマ

「熱化学法による水素製造技術の研究開発」

昭和５０年５月２８日

三菱重工業株式会社

はしがき

国民生活の質的向上に併うエネルギ需要の増大と，化石燃料資源の有限性とその遍在性，エネルギ生産，利用に併う環境への影響の減少を考えれば，とくに資源が乏しく，国土の有効面積が極めて狭く深刻な環境問題をかかえるわが国において，エネルギ源を従来の化石燃料から，クリーンであり豊富で安定した新代替エネルギに可及的速やかに，かつ大幅に転換させることにより福祉の向上を計ることは，２０世紀の我々に果せられた至上命題である。

先進各国とも同様に輸入石油依存度の低下が，エネルギ政策の基本的方向とされており，エネルギ自給度のもっとも高いアメリカでも，あらゆる分野で新エネルギ技術開発を強力に推進している。

昭和４９年度より発足したサンシャイン計画は，これらの環境下でまことに時宜を得たものであり，幸い弊社は，このプロジエクトに参画し得，新エネルギの研究開発の一端を担うことが出来たのは，〝社業を通じて社会に貢献する〟社是に適うもので，弊社固有のエンジニヤリングとハード技術を充分活用し，本プロジェクトの効率的達成を計る所存である。

さて現在のエネルギシステムをみると，一次エネルギとしては，その大部分が石油，石炭，天然ガスなどの化石燃料によっており，これにわずかの水力および原子力が加わっている。

このうち直接最終消費されるのは極く一部であり，残りの大部分は，ガソリン，灯，軽油，重油等の石油製品，都市ガス，コークス，電気等の二次エネルギに変換，加工されて消費される。この二次エネルギを最終形態から考えると，酸化反応熱を利用する化学エネルギ形態である燃料と電気エネルギとに分けられ，各々の特長，経済性およびその使用効率から現在総エネルギ消費量の約３０％程度が電力の形態で利用され，残りの７０％は化学的エネルギ形態で利用されている。

即ち化学的エネルギと電気エネルギは，競合的な面もあるが，一般には補充的な関係にあり，いずれか一方のみを使用する単一エネルギシステムでは，エネルギ需要の全領域を合理的に賄うことは出来ない。

従来の化石資源に代る新エネルギとして期待される原子力，太陽，地熱等のエネルギ源では，エネルギは熱エネルギの形でとり出されるので，近い将来現在の一次エネルギが，これらで置換えられた場合を考えると，熱料一電気のエネルギシステムを維持するためには，新しい二次エネルギシステムの開発が必要となる。即ち熱エネルギを電気エネルギに変換することは，従来の火力発電とあまり変らないにせよ，熱エネルギを大量に貯蔵出来る化学エネルギに変換するには，現在のような化石資源を加工する方式と全く異った，熱エネルギを直接，間接に利用した合成燃料の製造が必要となり，将来の二次エネルギ源としての合成燃料として，水素を本命とする考えが，大方の認めるところとなりつつある。

即ち一次エネルギとしては，核エネルギまたは太陽熱を考え，これらを熱源として水から水素を製造し，これを二次エネルギとして，電気とともに利用せんとするものである。

二次エネルギとして水素が選定されたのは，水素が合成燃料として必要な条件を満すのに充分な次の特徴を有することによる。

水素の特徴

i　原料に資源的制約がない。

ii　クリーンである。

iii　自然界の循環を乱さない。

iv　経済的効率的なエネルギ輸送ができる。

v　エネルギ貯蔵の手段となる。

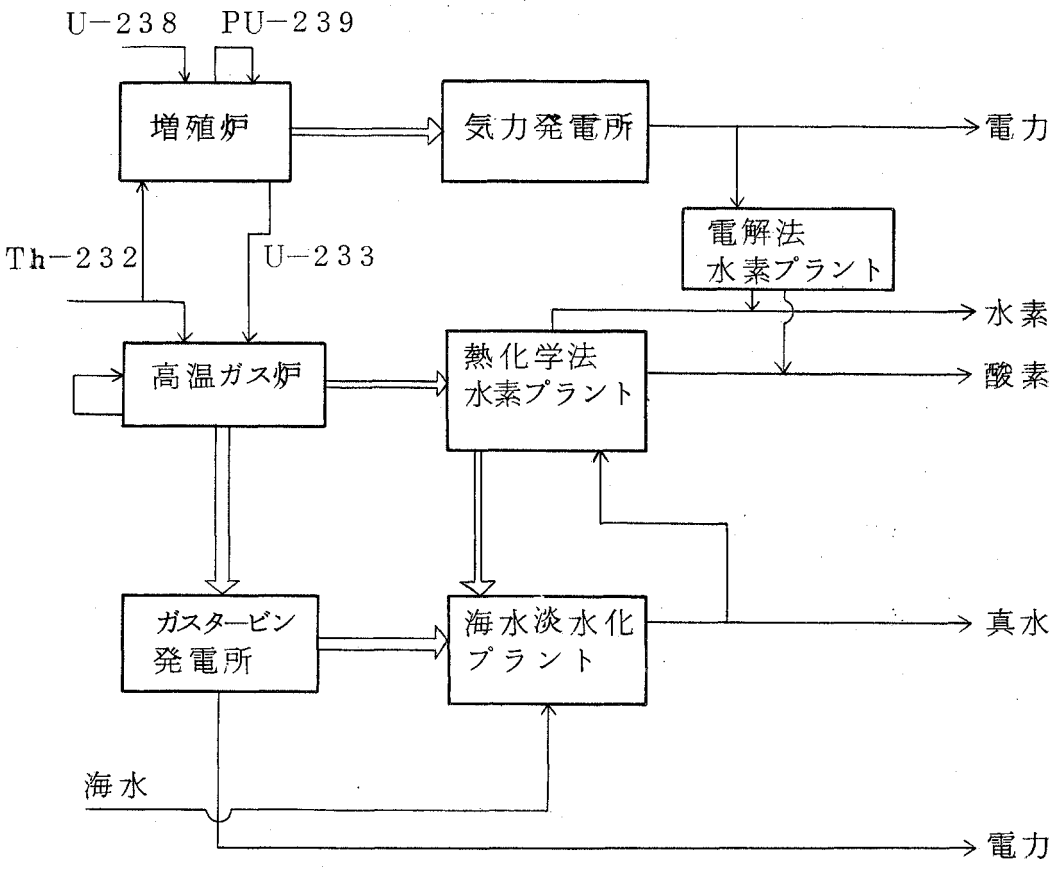
vi　水素は広汎な用途がある。

次に水を原料とした水素の製造法としては，現在直接熱分解法，熱化学法，電解法，放射線分解法および光分解法とこれらの組合せ法などが考えられているが，これらのうち技術的にある程度確立されているのは，電解法のみにすぎず，しかも電解法も，その大型化，高効率化等に問題があり，前述の大規模エネルギシステムを考えると電解法と共に電気を介さず熱エネルギにより直接水を分解する方法についての研究開発を行う必要があり，熱化学法の研究が開始

されたのである。

しかし，いずれの方法でも単一では将来の水素需要量を全量まかなえるとは考えられず，各地域の事情，条件に合った最適製造システムの検討が必要であり，全体システムの効率を上げるためには，高熱効率を得る熱化学法の探求と同時に，下図のような電力ー水素の複合生産システムの如き全体構想を常に念頭において総合的に評価をしながら開発を進めなければならない。

大規模エネルギ複合システム



弊社は熱化学法による水素製造法の研究開発を第一に考え，昭和４８年より基礎研究に着手したが，本サンシャイン計画では，工業技術院研究機関で実施されているサイクル探索の基礎研究と並行して，エンジニヤリング的研究を実施し，工業化に際しての問題点を摘出し，最適製造プロセス選定の判断資料を得ることにより，重複なく効率的な基礎研究の実施に役立てることとした。

最後に本報告書の構成につき簡単に説明する。

本報告書は，下記の3編より構成されている。さらに第2編は1．プロセスシミュレータの基本モデルの作成　2．プロセスフローの作成と　装置型式，機器構造材料の概略選定　3．エンジニヤリング的な研究課題の摘出と研究計画の立案の3章より成っている。

第1編　　概　要

第2編　　研究内容

第3編　　今後の研究開発計画

目　　次

頁

I　概　　要

1.　研究実施責任者名 …… 1

2.　報告書概要 …… 1

II　研究内容

1.　プロセスシミュレータの基本モデルの作成 …… 4

1.1　概　要 …… 4

1.2　プロセスシミュレーション概説 …… 6

1.2.1　プロセスシミュレーション開発の現状 …… 6

1.2.2　プロセスエンジニアリングにおけるシミュレータの必要性 9

1.2.3　熱化学法研究開発におけるシミュレータの必要性，有効性 10

1.2.4　物性定数推算システム …… 13

1.3　プロセスシミュレータ基本モデルの詳論 …… 14

1.3.1　プロセスシミュレータ計算フローチャート …… 14

1.3.2　プロセスシミュレータ作成上の留意点 …… 17

1.3.3　用語の説明 …… 18

1.3.4　メインプログラムの基本概念 …… 19

1.3.5　サブプログラムの詳細説明 …… 25

1.4　ケーススタディと計算結果の考察 …… 50

1.4.1　ケーススタディの条件 …… 50

1.4.2　計算結果とその考察 …… 55

1.5　考察および問題点 …… 90

1.5.1　考　察 …… 90

1.5.2　プロセスシミュレータ全体に対する改良点 …… 91

1.5.3　サブプログラムの改良点 …… 94

2.　プロセスフローの作成と装置型式，材料の概略選定 …… 99

2.1　概　要 …… 99

頁

2.2　素反応特性とサイクルの構成 …… 101
2.2.1　素反応の熱力学的特性の検討 …… 101
2.2.2　素反応の反応特性の検討 …… 108
2.2.3　反応生成物分離法の概説 …… 116
2.2.4　反応サイクルの構成 …… 138
2.2.5　まとめ …… 142
2.3　プロセス構成装置選定概論 …… 150
2.3.1　熱化学法水素製造プラントの特色 …… 150
2.3.2　構成装置選定上のチェックポイント概括 …… 151
2.3.3　反応装置型式選定のチェックポイント …… 151
2.3.4　分離精製プロセス選定のチェックポイント …… 163
2.4　装置型式の概略選定とプロセスフローの作成 …… 175
2.4.1　各種反応工程の装置型式選定とプロセスフロー …… 175
2.4.2　各種反応工程の分析評価まとめ …… 222
2.5　装置構造材料の概略選定 …… 225
2.5.1　塩素による腐食 …… 225
2.5.2　塩化水素による腐食 …… 236
2.5.3　塩酸による腐食 …… 245
2.5.4　有機塩化物による腐食 …… 257
2.5.5　濃硫酸による腐食 …… 257
2.5.6　主要機器構成材料の選定 …… 261
2.5.7　材料検討のまとめ …… 277
2.6　鉄一塩素系プロセスの総合評価 …… 279
3.　研究課題の摘出と研究計画の立案 …… 290
3.1　研究課題の摘出 …… 290
3.1.1　技術分析 …… 290

Ⅲ　今後の研究開発計画
1.　概　要 …… 308

頁
2. 研究開発項目 …… 309
2.1 プロセスシミュレータに関する開発項目 …… 310
2.2 構成素反応の確立に関する開発項目 …… 310
2.3 装置化に関する開発項目 …… 311
2.4 分離技術に関する開発項目 …… 311
2.5 熱回収技術に関する開発項目 …… 316
2.6 材料に関する開発項目 …… 317
3. 昭和５０年度，５１年度の研究計画 …… 317
4. 開発スケジュール …… 319

第Ⅱ編第１章　図面リスト

図番号	図名称	頁
図1.1	プロセスシミュレータの活用方法 ……	12
図1.2	プロセスシミュレータの計算フローチャート ……	16
図1.3	メインプログラムのフローチャート ……	22
図1.4	反応率の温数関数式曲線 ……	49
図1.5	Mark 1プロセスブロックダイヤグラムおよび計算計果 (Case 2) …	62
図1.6	Mark 7 〃 (Case 4) …	63
図1.7	Mark 9 〃 (Case 6) …	64
図1.8	MHI No.1プロセス 〃 (Case 7) …	65
図1.9	〃 〃 (Case 8) …	66
図1.10	〃 〃 (Case 14) …	67
図1.11	〃 〃 (Case 15) …	68
図1.12	GE-Agnes 〃 〃 (Case 17) …	69
図1.13	アーヘン工大 Fe-Cl 〃 (Case 19) …	70
図1.14	反応率とプロセス熱効率の関係（MHI No.1プロセス）…	75
図1.15	加熱流体パラメータの計算結果（MHI No.1プロセス）…	81
図1.16	第①反応工程のモデリングと計算結果 ……	85
図1.17	第②反応工程のモデリングと計算結果 ……	86
図1.18	第③反応工程のモデリングと計算結果 ……	88

第Ⅱ編第２章　図面リスト

図番号	図名称	頁
図2.1	反応（2.1）の反応熱―温度関係 ……	102
図2.2	反応（2.1）の自由エネルギー温度関係 ……	102
図2.3	反応（2.2）の反応熱―温度関係 ……	103
図2.4	反応（2.2）の自由エネルギー温度関係 ……	103

図2.5　反応（2.3）の反応熱一温度関係 …… 103
図2.6　反応（2.3）の自由エネルギー温度関係 …… 103
図2.7　反応（2.4）の反応熱一温度関係 …… 104
図2.8　反応（2.4）の自由エネルギー温度関係 …… 104
図2.9　反応（2.5）の反応熱一温度関係 …… 104
図2.10　反応（2.5）の自由エネルギー温度関係 …… 104
図2.11　反応（2.6）の反応熱一温度関係 …… 105
図2.12　反応（2.6）の自由エネルギー温度関係 …… 105
図2.13　反応（2.7）の反応熱一温度関係 …… 105
図2.14　反応（2.7）の自由エネルギー温度関係 …… 105
図2.15　反応（2.8）の反応熱一温度関係 …… 106
図2.16　反応（2.8）の自由エネルギー温度関係 …… 106
図2.17　反応(2.10)(2.11)の反応熱一温度関係 …… 107
図2.18　反応(2.10)(2.11)の自由エネルギー温度関係 …… 107
図2.19　塩化第一鉄加水分解反応装置 …… 109
図2.20　四三酸化鉄塩素化反応装置 …… 110
図2.21　(四三酸化鉄の塩素化反応実験結果)反応率と反応時間の関係 111
図2.22　四三酸化鉄の塩酸処理装置 …… 112
図2.23　(四三酸化鉄と塩化水素ガスの実験結果)反応率と反応時間の関係 112
図2.24　オキシ塩化酸の分解圧と温度の関係 …… 112
図2.25　塩化第二鉄と塩素の蒸気圧線図 …… 113
図2.26　塩化第二鉄分解装置 …… 113
図2.27　塩化水素，水素の水への溶解度と温度との関係 …… 116
図2.28　塩酸溶液のエンタルピ対濃度線図（低エンタルピ一部）… 117
図2.29　〃　（高　〃　）… 118
図2.30　塩化第一鉄，塩化第二鉄の水への溶解度と温度との関係… 121
図2.31　塩化第一鉄，塩化第二鉄の水への相互溶解度…… 121
図2.32　塩酸の沸点と濃度の関係 …… 126
図2.33　硫酸溶液上の総蒸気圧線図 …… 127

図2.34　硫酸の希釈熱と濃度の関係 …… 128
図2.35　硫酸水溶液上の硫酸とスチームの蒸気分圧線図 …… 129
図2.36　塩化第二鉄の蒸気圧線図 …… 131
図2.37　塩化第二鉄の相平衡図 …… 133
図2.38　塩素の蒸気圧線図 …… 135
図2.39　マーク・9サイクルのブロック線図 …… 138
図2.40　MHI. No.1プロセスのブロック線図 …… 138
図2.41　〃　No.2　〃 …… 139
図2.42　〃　No.3　〃 …… 139
図2.43　〃　No.4　〃 …… 140
図2.44　〃　No.5　〃 …… 140
図2.45　〃　No.6　〃 …… 141
図2.46　不活性熱媒循環式多段流動層 …… 179
図2.47　反応（2.1）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 180
図2.48　反応（2.1）工程フローシート …… 181
図2.49　反応（2.3）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 185
図2.50　反応（2.3）工程フローシート …… 186
図2.51　反応（2.4）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 189
図2.52　反応（2.4）工程フローシート …… 191
図2.53　反応（2.5）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 194
図2.54　反応（2.5）工程フローシート …… 195
図2.55　反応（2.6）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 198
図2.56　反応（2.6）工程フローシート …… 199
図2.57　反応（2.7）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 201
図2.58　濡壁塔式反応装置 …… 205
図2.59　反応（2.8）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 206
図2.60　反応（2.8）工程フローシート …… 207
図2.61　反応（2.9）まわりブロック線図と物質・熱収支
（$FeCl_2$ 混入の場合）…… 210

図2.62　反応（2.9）まわりブロック線図と物質・熱収支
（$FeCl_2$ 混入のない場合）… 211
図2.63　反応（2.9）工程フローシート …… 212
図2.64　反応（2.10）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 215
図2.65　反応（2.10）工程フローシート …… 216
図2.66　反応（2.10）工程フローシート（酸素と塩素の分離工程を含む）217
図2.67　反応（2.11）まわりブロック線図と物質・熱収支 …… 220
図2.68　反応（2.11）工程フローシート …… 221
図2.69　鉄の塩素による腐食速度の塩素濃度依存性 …… 226
図2.70　鉄の塩素による腐食速度の温度依存性 …… 226
図2.71　鉄の塩素による腐食速度のガス流速依存性 …… 227
図2.72　ニッケルの塩素による腐食速度の塩素濃度依存性
（塩素濃度1％以下の場合）… 228
図2.73　ニッケルの塩素による腐食速度の塩素濃度依存性
（塩素濃度数％の場合）…… 228
図2.74　ニッケルの塩素による腐食速度の塩素濃度依存性
（塩素濃度数10％の場合）…… 229
図2.75　ニッケルの塩素による腐食速度のガス流速依存性 …… 230
図2.76　ニッケルの塩素による腐食速度のガス流速依存性 …… 230
図2.77　ニッケルの塩素による腐食速度の温度依存性 …… 231
図2.78　高温塩化水素ガスおよび塩素ガス中におけるニッケルの
腐食速度（1 ata）…… 235
図2.79　鉄の塩化水素ガスによる腐食速度の濃度依存性 …… 237
図2.80　鉄の塩化水素ガスによる腐食速度の温度依存性 …… 237
図2.81　ニッケルの塩化水素ガスによる腐食速度の濃度依存性
（922°K以下の場合）…… 238
図2.82　ニッケルの塩化水素ガスによる腐食速度の濃度依存性
（1029°K以上の場合）…… 238
図2.83　ニッケルの塩化水素ガスによる腐食速度の実験結果との対応　239

図2.84　ニッケルに対する酸化剤の効果 …… 246
図2.85　ニッケルの腐食生成物の溶解度 …… 247
図2.86　腐食に対する塩酸濃度の影響 …… 247
図2.87　耐塩酸用材料選定線図 …… 256
図2.88　濃塩酸によるジルコニウムの腐食における鉄イオンの影響 256
図2.89　耐硫酸用材料選定線図 …… 259
図2.90　MHI No.6 プロセス・ブロック線図 …… 288

第Ⅲ編　図面リスト

図番号　図名称　頁
図2.1　熱化学法による水素製造のコンピュータ総合利用システム図 …… 313
図4.1　熱化学法による水素製造技術開発俯瞰パート …… 320

第Ⅱ編第1章　表リスト

表番号	表名称	頁
表1.1	代表的な Process Simulator	8
表1.2	インプットデータリストの1例	23
表1.3	プロセスシミュレータを構成するプログラム一覧表	27
表1.4	単位操作サブプログラム一覧表	29
表1.5	物性データ一覧表	41
表1.6	ケーススタディの対象プロセス一覧表	51
表1.7	ケーススタディ計算条件一覧表	52
表1.8	オペレーションテーブルの1例	58
表1.9	計算結果アウトプットリストの1例（部分結果）	59
表1.10	〃　（総合結果）	60
表1.11	熱効率，物質循環量に対する反応率，分岐率の影響	72
表1.12	第(1)反応の反応率をパラメータとした計算結果	74
表1.13	Case 8 と Case 15 の反応式と熱効率計算結果	77
表1.14	加熱流体パラメータの計算結果	80
表1.15	塩化第二鉄分解工程の分解率の影響	89

第Ⅱ編第2章　表リスト

表番号	表名称	頁
表2.1	素反応一覧表	101
表2.2	水素，塩化水素の分離法一覧	120
表2.3	〃	123
表2.4	〃	125
表2.5	塩酸からの塩化水素，水の分離法一覧	130
表2.6	塩化第一鉄と塩化第二鉄の分離法一覧	132
表2.7	塩化第二鉄蒸気，塩素と第三ガスの分離法一覧	134
表2.8	塩素ガスと酸素或は窒素の分離法一覧	136

表2.9　反応サイクルの形成表 …… 137
表2.10　素反応特性一覧表 …… 143
表2.11　〃 …… 144
表2.12　〃 …… 145
表2.13　〃 …… 146
表2.14　反応サイクル一覧表 …… 147
表2.15　熱化学法プラントと通常の化学プラントの相違点 …… 150
表2.16　流通方式別反応装置特性 …… 153
表2.17　不均一系反応における拡散抵抗の低減策 …… 155
表2.18　装置型式別反応特性一固気反応 …… 157
表2.19　装置型式別反応特性一気液（固）反応 …… 161
表2.20　装置型式別反応特性一気相反応 …… 162
表2.21　分離精製操作分類表 …… 163
表2.22　相変化を伴う分離精製操作 …… 164
表2.23　気体分散質の特性 …… 165
表2.24　濾過器の選択と原料の性質 …… 166
表2.25　乾燥器型式選定表 …… 167
表2.26　気液混合撹拌機の型式選定 …… 169
表2.27　蒸発缶型式選定表 …… 170
表2.28　可溶性および不溶性液々混合機の型式選定 …… 171
表2.29　固液混合撹拌機の型式選定（大型回分操作）…… 172
表2.30　固液混合撹拌機の型式選定（小型回分操作）…… 173
表2.31　反応（2.1），（2.5）工程の反応装置選定分析表 …… 178
表2.32　反応（2.3），（2.6）工程の反応装置選定分析表 …… 184
表2.33　反応（2.4）工程の反応装置選定分析表 …… 190
表2.34　反応（2.8）工程の反応装置選定分析表 …… 204
表2.35　反応（2.10）工程の反応装置選定分析表 …… 214
表2.36　反応（2.11）工程の反応装置選定分析表 …… 219
表2.37　各工程の分析評価表 …… 223

表2.38　塩素ガスに対する構造材料の使用限界温度 …… 233
表2.39　乾いた塩素ガスによる腐食 …… 234
表2.40　塩素ガスを含む溶液による各種金属の耐食性 …… 236
表2.41　乾いた塩化水素ガスによる腐食 …… 240
表2.42　塩化水素ガスに対する使用限界温度 …… 241
表2.43　金属材料の腐食率 …… 242
表2.44　非金属材料の塩化水素中における重量および圧縮強さの変化 … 243
表2.45　電気化学系列 …… 245
表2.46　塩酸水溶液に対する構造材料選定表 …… 249
表2.47　構造材料表 …… 251
表2.48　耐食データ …… 254
表2.49　四塩化炭素蒸留装置における腐食試験 …… 257
表2.50　濃度酸によるタンタルの腐食 …… 258
表2.51　反応（2.1）工程の主要機器構造材料リスト …… 263
表2.52　反応（2.3）工程の主要機器構造材料リスト …… 267
表2.53　反応（2.5）工程の主要機器構造材料リスト …… 269
表2.54　反応（2.6）工程の主要機器構造材料リスト …… 271
表2.55　反応（2.8）工程の主要機器構造材料リスト …… 272
表2.56　反応（2.10）工程の主要機器構造材料リスト …… 273
表2.57　反応（2.10）工程の主要機器構造材料リスト …… 275
表2.58　反応（2.11）工程の主要機器構造材料リスト …… 276
表2.59　MHI No.1 プロセス物質・熱収支 …… 282
表2.60　〃 No.2 プロセス物質・熱収支 …… 283
表2.61　〃 No.3 プロセス物質・熱収支 …… 284
表2.62　〃 No.4 プロセス物質・熱収支 …… 285
表2.63　〃 No.5 プロセス物質・熱収支 …… 286
表2.64　〃 No.6 プロセス物質・熱収支 …… 287
表2.65　プロセスの分析評価表 …… 289

第Ⅱ編第３章　　表 リ ス ト

表番号	表 名 称	頁
表 3.1	研究課題の摘出と技術分析 ……	293

第Ⅲ編第２章　　表 リ ス ト

表番号	表 名 称	頁
表 2.1	プロセスシミュレーション開発項目 ……	312
表 2.2	鉄一塩素系反応工程の問題点および検討項目 ……	314
表 2.3	鉄一塩素系プロセスの分離系と分離方法 ……	316

第Ⅰ編　概　要

1. 研究実施責任者名

三菱重工業株式会社機械事業本部

機械開発部　山崎　章

2. 報告書概要

本報告書は，昭和４９年７月１日付け工業技術院サンシャイン計画委託契約書第２５条第１項の規定により，委託研究テーマ〝熱化学法による水素製造技術の研究開発〟に関し，昭和４９年７月１日より昭和５０年３月３１日までの昭和４９年度に実施した研究成果を纏めたものである。

昭和４９年度は，上記研究テーマの第１段階として，鉄一塩素系サイクル（イスプラ，マーク９あるいは類似サイクルを含む）を対象に，エンジニヤリング的観点から，下記の項目を中心に研究開発を進めた。

2.1　プロセスシミュレータの基本モデルの作成

2.2　パイロットプラント規模を想定した装置型式，機器構造材料の概略選定

2.3　エンジニアリング的な研究課題の摘出と研究計画の立案

これらの研究によって得られた成果は，鉄一塩素系に対するのみでなく，広く工業技術院研究機関や大学，民間で開発される他の反応系に対しても，十分応用可能で，基礎研究開発の進度を加速するものと確信する。

昭和４９年度研究内容の詳細については次編で詳述するが，ここではその概要を順を追って述べることとする。

2.1　プロセスシミュレータの基本モデルの作成

プロセスシミュレータは，プロセスを構成する要素を数式モデルで表現し，電算機を利用してプロセス計算を行い，プロセスの物質，熱収支，熱効率等を求め，プロセス特性を把握するためのもので，クローズド熱化学プロセスの有利性比較，採否判定のための手段として極めて有効なものである。

昭和49年度は，このシミュレータの基本モデルを確立し，各種鉄一塩素系サイクルについてケーススタディを実施した。

本基本モデルは，反応，熱交換，凝縮，合流，分岐の5つの単位操作からなる簡単なモデルで，各単位操作の計算も可成り簡単化しているので，精度的には今後更に改良する必要があるが，プロセス全体の収支計算方式そのものは，ほぼ確立できた。又サイクル構成素反応の反応率のプロセスに与える影響，加熱流体の温度の影響などのパラメータサーベイ的検討も実施し，各種プロセスの第一次評価に有効な手段であることを確認した。

今後は計算精度の向上，ならびに適用範囲を拡大するため，計算精度で最も大きな影響を与える単位操作モデルの充実，特に物質データ（反応熱，比熱，相変化熱，相平衡，伝熱特性など）と反応データ（副反応など）等を追加し，熱交換モデル，反応モデルを充実し，精度の高いシミュレータに改良する予定である。

2.2　プロセスフローの作成と装置型式，機器構造材料の概略選定

本研究開始当初は，種々の既発表サイクルの中で，ノスプラ・マーク9サイクルが比較的実現の可能性が高いという評価のもとに，マーク9サイクルを対象例としてパイロットプラントを想定し，反応装置型式，材料の検討などを進めた。

しかしながら，当社において先行的に進めている常圧反応実験において，マーク9第2反応（$2Fe_3O_4 + 3C\ell_2 + 12HC\ell \rightarrow 6FeC\ell_3 + 6H_2O + O_2$）では酸素発生量がきわめて微量であり，また副反応の生起する可能性が高いという実験結果を得，国内，国外の研究機関との交流から，この実験結果はほぼ間違いなく，マーク9第2反応をそのまま用いてクローズドサイクルを完結させることは非常に疑問であるとの結論を得た。又第3反応（$FeC\ell_3 \rightarrow 3FeC\ell_2 + 1.5C\ell_2$）も反応完結度が悪く熱経済上問題があることが判った。

そこで鉄一塩素系の種々の素反応を再検討して反応の可能性を洗いなおし，鉄一塩素系サイクルとして6つのサイクルを見出し，これらの反応サイクルを対象として，主な装置の型式選定および構成材料の選定評価を行い，プロ

セスフローシートを作成し，プロセス相互の比較検討を行った結果，鉄一塩素系プロセスの今後の進め方に対してある程度そのサイクル構成素反応を限定することが出来た。

2.3　エンジニアリング的な研究課題の摘出と研究計画の立案

上記研究を実施する過程，即ちプロセスの詳細検討作業の中で，プロセス，反応，分離，材料などの技術的な問題点の摘出を行ない，技術分析を行なった。最後にこれらの検討結果より今後当面の計画をまとめ，俯瞰PERTとして示した。

以上昭和49年度委託研究内容の概要を述べたが，研究の対象例とした鉄一塩素系サイクルについては，先行的に進めている社内基礎試験の成果も活かし，工業化の検討を行なうことにより，所謂机上乃至はビーカーテストによるサイクル構成素反応検討のみでは，発見出来ない工業化のための研究課題の摘出と同時に鉄一塩素系サイクルにつき，かなり的をしぼることができ，第1年度として，所期の成果を収めたと考える。

第Ⅱ編　研究内容

1. プロセスシミュレータの基本モデルの作成

1.1 概　　要

本章は，昭和４９年度委託研究で，実施したイスプラ・マーク９プロセスを対象例とするエンジニアリング的研究のうち，プロセスシミュレータの基本モデルの作成について，その実施内容と研究成果につきまとめたものである。

プロセスシミュレータの作成に関する今年度の具体的な目標は，系内を鉄－塩素が循環し，単位操作として反応，熱交換などを含むクローズドプロセスの物質収支，熱収支を，電算機を利用して計算するプロセスシミュレータの基本モデルを作成することである。

当社は従来，有機化学プロセスに関してシミュレーション技術の豊富な経験を有し，これを応用して，昭和４８年度先行的に作成していた第１次プロセスシミュレータに対して大巾な改造を行ない，上記目標を満足する研究成果を得た。

今回開発したプロセスシミュレータを構成する単位操作は，反応操作，熱交換操作，凝縮操作，分岐操作，合流操作の５種類であり，これらの単位操作計算は種々の簡略化を行なったものである。

したがって今後改良すべき問題点は多いが，鉄－塩素系を中心とする数種類のプロセスのケーススタディ，および特定プロセスに対する反応率，部分計算，加熱流体などのパラメータサーベイ的検討を行なうことにより，プロセス全体の特性の把握，熱効率の面からのプロセス評価を行なうには，このプロセスシミュレータの計算結果が十分に有用であるとの見通しを得た。

最後に今後さらに実用性を高めるための問題点を抽出し，研究実施項目の摘出を行なった。

熱化学法による水素製造プロセスの開発は，エネルギーシステム的観点から大きく注目されているが，現在研究の緒についたばかりであるというのが実情であり，今後数年間は，実用化に耐える有望な反応サイクルの発掘に研究勢力の大部分がそそがれるであろうし，基礎反応が確立されたとしても，

プロセス的にさらに解決すべき技術的問題点は多いと思われる。

このような基礎研究の段階から，個々の要素反応にとらわれて研究の方向を見失なうことなく，プロセス全体を把握して，総合的に評価を行ないながら研究を進めることが早期の実用化を達成するために必要である。

プロセスシミュレータの開発は，この目標に対してコンピュータ利用技術を応用した1つの手段を確立することであり，今回作成した基本モデルは，今後の改良によってその有用性を高めてゆくための基礎となるものである。

以下に，本年度の研究成果として，プロセスシミュレータ構成の詳細，計算の適用性と実施したケーススタディの内容，および今後の研究項目について記述する。

1.2　プロセスシミュレーション概説

工学分野におけるシミュレーションとは，ある系の外見や運動，変化をほかの手段を使って模擬することであり，その手段としてコンピュータを利用することをコンピュータシミュレーションと言う。

特に，化学工業における有機および無機の各種プロセスを対象としてコンピュータシミュレーションを行なってそのプロススの特性を把握することを，プロセスシミュレーションと称し，本節では，プロセスシミュレーションの開発の状況および必要性について述べる。

1.2.1　プロセスシミュレーション開発の現状

「シミュレーション」または「シミュレータ」という言葉が，コンピュータの分野に出てきたのは，今から１５年程前であり，それ以後コンピュータのソフトウェア，ハード・ウェアの発展と，最適化手法をはじめとする各種の数学的手法の確立により，広い分野で各種の「シミュレータ」および「シミュレーション言語」GPSS, DYNAMO, SIMSCRIPT　およびCSMPなどが発表され効果をあげている。

化学プロセスの分野におけるプロセス・シミュレータの歴史は，１９６０年代の初めＩＢＭ社により開発されたGIFS (Generalized Interrelated Flow Simulation) に始まり，それ以来表1.1に示すように数多くのシミュレータが，化学会社，大学，ソフトウェア会社等により開発されてきた。

化学プロセスにおいても近年その姿は大形化，多角化がおこなわれ，プロセスの解析，合成，制御の面においても，その内容は次第に高度な技術，高精度化を必要とし，単なる設計計算式をプログラム化してコンピュータを利用する方法から総合的な利用方法を考慮したシステム開発にむかっているのは，周知のとおりである。

また今日特に省資源，省エネルギー，環境問題等，化学プロセスの開発は総合的に多面的な考察をする必要があり，プロセス・シミュレータは，必要欠くことのできないものとなってきている。

特にプロセス解析においては，その取扱われる成分の物性値が広い範囲の圧力，温度に対して必要であることはいうまでもなく，現在プロセス解析で多くの時間と労力をかけなければならないのが物性値の推算である。

この物性値推算システムについても各種の手法が発表されており，シミュレータの開発と共に開発研究が実施されているようである。

科学技術庁においてもNIST（科学技術情報の全国的流通システム）計画の一環として，５０年度から「物性データ・バンクシステム」の開発に着手することになっている。これは

新物質の合成や原子力，化学プラントなど各種機械構造物の設計，開発に当って，その基礎的データである物理物性，熱力学データ等が必要となるので，無機，有機物質の膨大なデータ量を蓄積し，ユーザの求めに応じて信頼度の高い必要なデータを提供する体制の確立を狙ったものである。

表 1.1　代表的なProcess Simulator

	略　　名	名　　称	開発会社	プログラム言語
1	CHEOPS	Chem.Eng.Optimization System	Shell Development Co.	FORTRANⅣ-FAP
2	CHES	Chemical Process Flow Simulator	千代田化工建設	FORTRANⅣ
3	CHELM	Chemical Process Flow Linear Model Simulator	〃	〃
4	Chevron System	Generalized Heat and Material Balancing System	Chevron Research Co.	FORTRANⅡFAP
5	CHIPS	Chem.Eng.Information Process Systems	Service Bureau Co.	FORTRAN
6	GIFS	Generalized Interrelated Flow Simulation	〃	FAP
7		Flexible Flow Sheet	M.W.Kellogg Co.	ASSEMBLER
8	JUSE-GIFS	Institute of Union of Japanese Scientist and Engineers - GIFS	日本科学技術研修所	FORTRANⅣ
9	MAEBE	Material & Energy Balance Exection	Univ.of Tennesses	FORTRANⅣ
10	PACER	Process & Case Evaluator Routine	Purdue Univ. & Daitmouth College	FORTRANⅡ
11	PACER (MAD)	〃	Univ.of Huston	MAD
12	PEDLAN	Process Design Language	Mobil Oil Co.	FORTRAN
13	PROSIM	Process Simulator	Scientific Design Co.	FORTRAN
14	SLED	Simpli-fied Language for Eng.Design	Univ.of Michigan	MAD
15	UOS	Unit Operation Simulator	Bonner & Moore Eng. Assoc	FORTRAN
16		Simulator	東洋エンジニヤリング	FORTRAN
17	PROSLATOR-S	Proeess Simulator for Static System	日本UNIVAC総合研究所	FORTRANⅣ
18	CHEPS	Chemical Process Simulator	三菱重工業	〃
19	MICEST	Mitsubishi Chemical Engineering Simulation Translator	〃	〃

1.2.2　プロセスエンジニアリングにおけるシミュレータの必要性

プロセスのシミュレーションには，その動特性の解析と静特性の解析をする場合とがあり，以後は静特性の解析を中心に述べる。

化学プロセスは今日大形化，複雑化され，多段，多相，多成分系で温度，圧力，流量など広い範囲にわたって操作されるが，この化学プロセスの大きな特徴としては，多くの単位操作（ユニット・オペレーション）が配管により結合された大規模な複合システムであることで，個々のユニット・オペレーション（蒸留，吸収，反応，伝熱，放散，合流，分岐など）が完全にでき，これらを組合せる技術，その解法技術が確立されれば，困難さは存在するが他の工学分野に比較してプロセス・シミュレータの開発に向いているということができるであろう。

このプロセス・シミュレータの必要性は，今日の化学プラント（プロセス）のおかれている次のような社会的情勢をみると，明らかとなる。即ち，

1）エチレン・プラントをはじめとして，プロセスはその生産規模の拡大と，原料と製品との関係が複雑に交差して多くのプロセスが互いに関連し，互いに影響をおよぼすようになっている。その結果，プロセスの計画，プロセスの設計，その運転に当って考慮しなければならない因子が多数となり，これを処理するための合理的組織的方法（システム）が必要となってきた。

2）物性，反応，混合，分離などの基礎工学の発展と，これらに関するプロセス上の技術的能力が蓄積された結果，

技術の専門化，分化が進み，これに伴って全体を構成するための組織的方法が必要となってきた。

3）新しいプロセスの開発，および生産性の高いプロセスを短い期間で完成させることが要求されてきた。

4）プロセスの解析に高精度化が要求されてきたために，物性値の正確さおよび多くの物性定数が必要とされてきた。

5）省資源，省エネルギー，環境問題を含めた総合的な視野に立脚したシステム開発，設計が必要となってきた。

その他多々あるであろうがこれらの要求に対して，コンピュータの大形化，高速化，それにともないソフトウェア技術が向上してきたために，膨大な数値計算を必要とする組織的方法が実際のプロセスの開発・計画，設計，運用に適用できるようになり，これらの技術を利用したシミュレータの開発が急務となってきた。

シミュレータが開発されれば，それを有効に利用することにより，プロセスの開発・計画，設計およびプロセス操作条件の改善などに大いに役立つとともに，プロセスのネックの評価，プラント運転計画立案のための操作条件の仮定などの問題解決ができるであろうし，プラント全体の最適化をおこなうモデルを適用することにより，最適システム設計が可能となる。また

シミュレータによる実績が積まれてくると，新しいシステム開発でパイロットテストなどを経ずにシミュレーション結果により工業化が可能（コンピュータによる実験）になるであろうし，シミュレータの開発により，各種要素技術の向上が期待できる。

1.2.3　熱化学法研究開発におけるプロセス・シミュレータの必要性，有効性

熱化学法による水素製造プロセスは，一般の石油精製，石油化学等の化学プロセスと根本的には，相異がなく，反応，熱交換等を中心とした単位操作が有機的に結合したものである。

しかしこの水素製造プロセスにおいては，現在まだ工業的に確立されたプロセスがなく，種々の既発表サイクルを工業化に結びつけるには，多くの問題点が存在しており，物質収支，熱収支の検討，プロセスの熱効率，循環量の把握においても十分な検討が必要となる。

一つの反応サイクルをプロセス（プラント）として展開するためには，サイクルストリームの設定，操作条件の設定など多くの状態が考えられ，これらの中から最適なプロセスを決定するには，コンピュータを利用したプロセス・シミュレータがなくては不可能である。

現在，反応サイクルについては，Ispraをはじめとして，研究機関，企業

等で多く発表されており，今後もサイクル探索の研究は続き，益々有望なサイクルが発見されることが予想される。このようなサイクルに対して，そのサイクルの実現性を検討するにもサイクルのプロセスへの展開，プロセスにおける物質等の挙動の検討等は重要な問題であり，これを適格且つ有効迅速に処理するためにもプロセス・シミュレータは欠くことのできない大きな武器になるであろう。

熱化学法による水素製造法プロセスの検討に当っては，単にプロセス・シミュレータのみで十分であるとは云い難いが，プロセスを広い角度の視野で検討するためには，まずその基礎となる物質収支，熱収支，熱効率等が迅速につかめなければならないであろう。

また後述するが，これらのプロセスの解析には，まだ多くの人間の判断基準が有効に生かされるシステムが望ましいものであり，我々は，そのシステム開発を目指している。

４９年度実施のプロセス・シミュレータにおいては，まだ改良すべき多くの点があるが，今後改良発展させるための土台ができ上ったということができる。

プロセス解析においては，単位操作モデルの拡充は勿論のこと，各化合物の熱力学物性値のデータ，その精度も欠くことのできない重要なものであり，今後はこの物性データバンクと直結した有効なシミュレータにする必要がある。

図 1.1 にプロセスシミュレータの活用方法の模式図を示す。

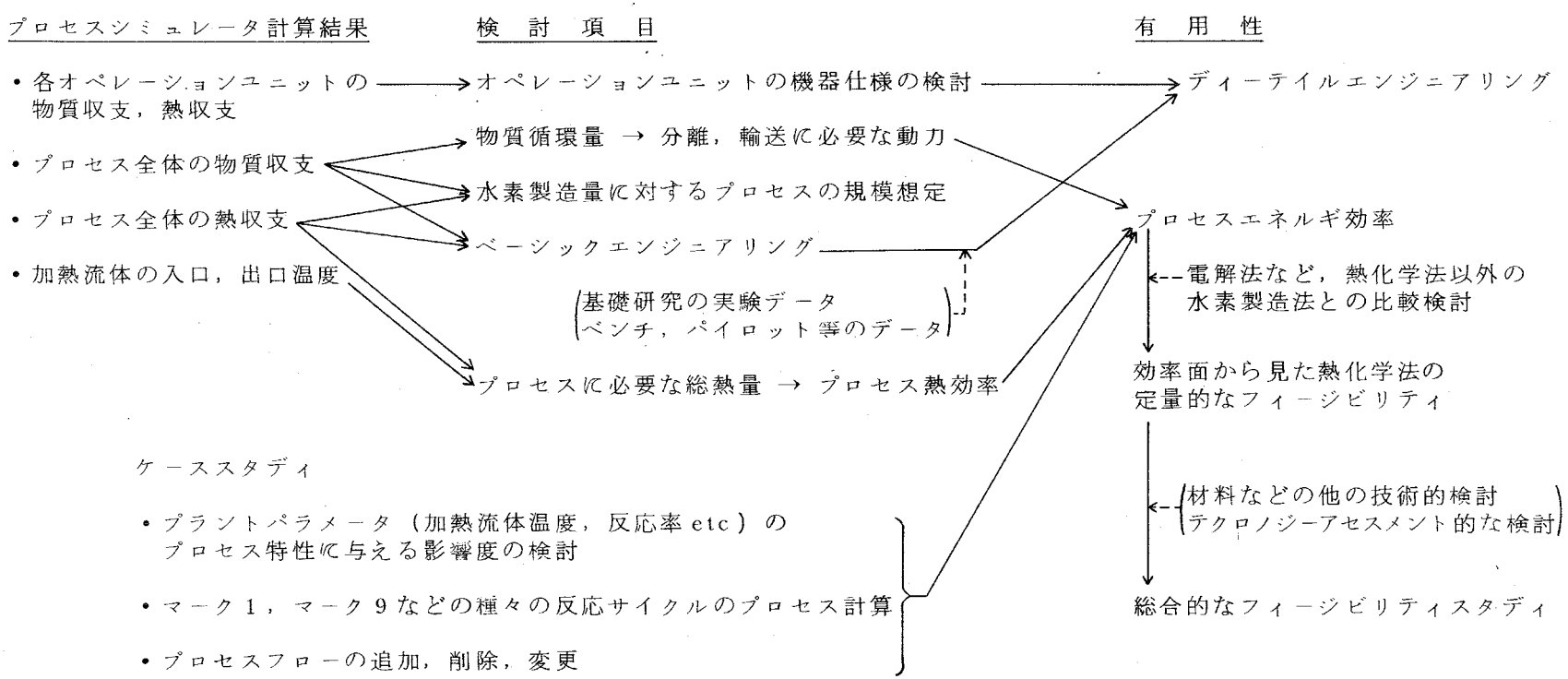


図 1.1　プロセスシミュレータの活用方法

1.2.4　物性定数推算システム

プロセスの開発，計画，設計等に十分シミュレータが活用されるためには，そのシミュレータで取扱われる物性値の処理方法が大きな比重を占める。

前述したように，科学技術庁においても５０年度よりデータ・バンクシステムの開発にとりかかっており，その結果がまたれる。

しかし今日までにも

(1)　AIChE Physical Property Estimation Program

(2)　JUSE−AESOPP (An Estimation of Physical Properties)

などが発表されており，(1)のAIChE のものは，１９６０年代から機械計算委員会で計画され，米国国立標準局と３３の民間企業の協賛を得て開発費２2,５００ドルで進められ，プログラムは１９６３年１０月から約２年で完成した。しかしこのプログラムは既存の推算法の利用に限られ，１９６５年２月までに発表されたものの中から１２０に近い推算式が採用され，対象の物性範囲は，

臨界諸定数から蒸発潜熱，表面張力，粘度，熱伝導度，拡散係数などの１１項目であり，主に分子構造因子，推算物性に比較してより基本的な物性にもとずいて推算する方式を採用している。

一方(2)のJUSE−AESOPP は，日本科学技術研修所を中心に１９６６年より作業を開始し，プログラムを作成した。

これは，推算式および実測値の集録によりつねに最新の実測値が検索できるようになっている。

この他企業においても個有の物性システムを作成し活用しているようである。

1.3　プロセスシミュレータ基本モデルの詳論

本節では，今回作成したプロセスシミュレータの基本モデルにつき，メインプログラム，および個々のサブプログラムの詳細な説明を行なう。

1.3.1　プロセスシミュレータ計算フローチャート

それぞれのプログラムの計算内容については後述するが，プロセスシミュレータ全体の計算フローチャートの概念，および，インプットデータとして計算の実行に必要な情報とアウトプットデータとして計算の結果得られる情報を図1.2に示す。

図1.2に示すように，シミュレータを用いてプロセスシミュレーションを行なう計算作業手順は，次のように分類して表現することができる。

第1ステップ；反応式の設定

計算対象とするプロセスを構成する反応サイクルを決定し，それぞれの要素反応の量論反応式，各成分の相，および反応温度，反応率を設定する。

第2ステップ；プロセスフローの作成

要素反応をもとにして，反応，熱交換などの単位操作を組みあわせることにより，プロセスブロックダイヤグラム，あるいは詳細フローを作成し，単位操作の計算に必要なデータ，および，それぞれの単位操作の関連性を明らかにする。

第3ステップ；インプットデータの作成

上記の2つの作業で作成したデータを，計算の実行に便利な様式で一定の規則のもとに，コンピュータのためのインプットデータを作成する。

第4ステップ；プロセスシミュレータによる計算の実行

計算のために必要な各種プログラム，すなわちシミュレータと，インプットデータをコンピュータにかけてプロセス計算を実行する。

第5ステップ；計算結果のチェック

計算結果として得られる各成分の流量，ラインの温度などの数値をチェックし，インプットデータのミスはないか，計算は収束しているか，計算結果の数値が物理的に妥当かどうかなどをチェックする。

第6ステップ；計算結果の評価

プロセス全体の物質収支，熱収支，プロセス熱効率などの計算結果に考察を与え，プロセスフローの修正による熱効率向上の方法などを検討する。

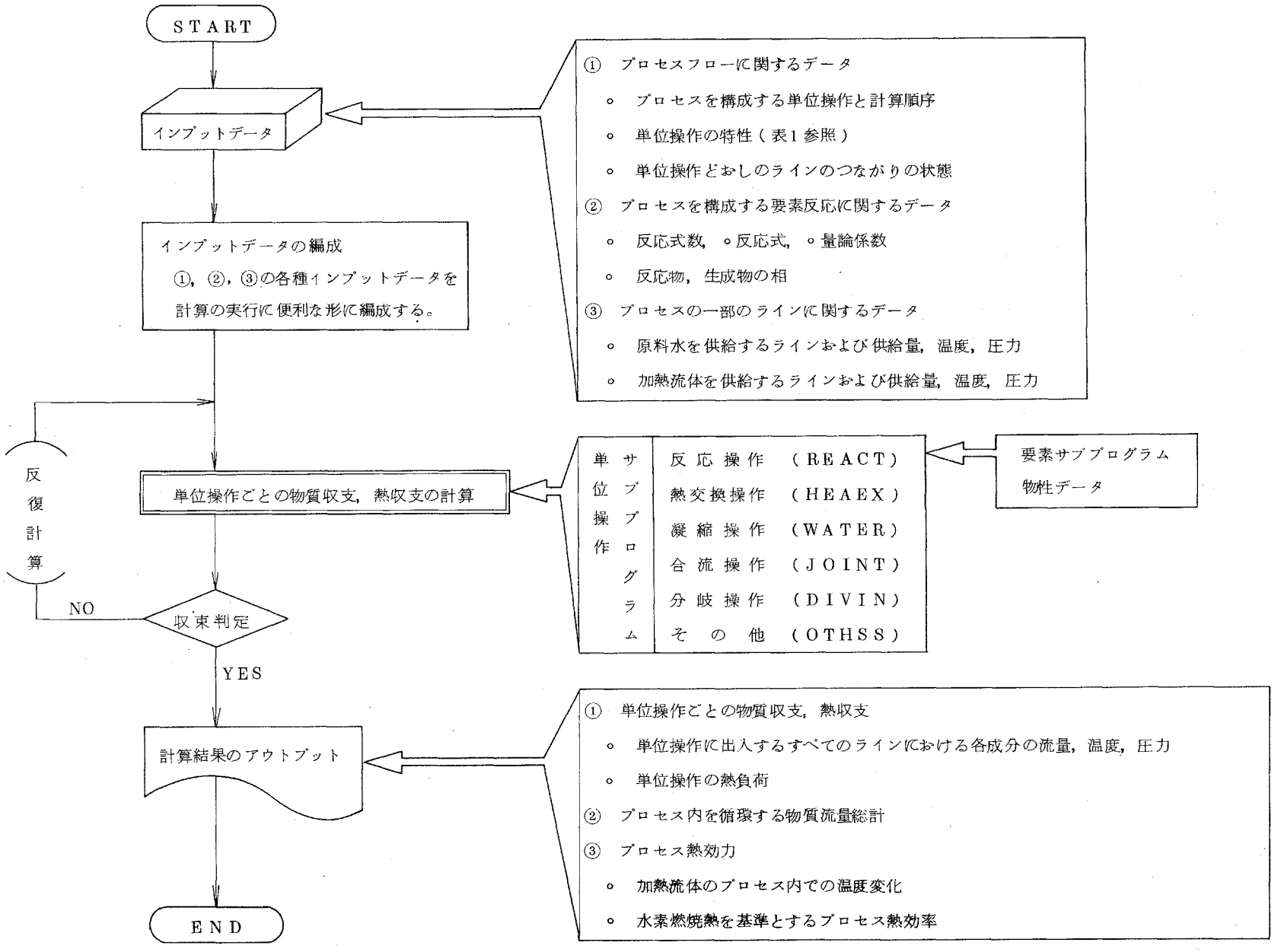


図1.2　プロセスシミュレータ計算フローチャート

1.3.2　プロセスシミュレータ作成上の留意点

プロセス・シミュレーションを実施するシミュレータの作成には

(1)　プロセス・システムの構造表現とコンピュータへの情報の伝達方法

(2)　シミュレーションの計算順序の決定

(3)　コンピュータへのインプット形式および結果のアウトプット形式

(4)　計算方法（収束計算方法等）

などの検討を十分しなければならない。

特にプロセス・シミュレーションを実行するに当りその計算方法（解法）としては，基本的には，次の２つの方法がある。

(a)　逐次計算法

この方法は，ユニット・プロセスの処理を逐次１つずつ処理をして行き，ユニット・プロセスを全部処理して，プロセス全体のシミュレーションを行なうもので，リサイクル・ストリーム等の初期値等は仮定し，それが処理された段階でなんらかの手法で改良して，ある条件（前回の計算結果との対比）に達するまでこれを繰返すものである。

この手法では，仮定すべき変数が多ければ多いほど収束計算に問題が出るが，プログラミングの容易さ，ユニット・プロセスの独立性などにより比較的使用されている方法である。

(b)　同時計算法

これは，プロセスをマトリックス表示し，全体を一度に解法しようとするものであるが，一般にプロセスは非線形となり，これを直接解法するために，非線形方程式を線形化し方程式の修正を行ないつつ線形連立方程式を解く方法である。

この計算方法に関しては(2)の計算順序の決定と直接関連し，計算時間が短かくプログラミングが容易な方法が有効であるが，リサイクル流れ，プロセスの分割の仕方等を考慮して計算順序を決め，それに合せて計算方式を決定すべきであろう。

なお，今回作成した基本モデルでは，~~(b)の同時~~(a)の逐次計算法を採用した。

1.3.3　用語の説明

つぎに，今回のシミュレータ作成の過程で用いた特別な用語の説明を行なう。

(1)　プロセスシミュレータ

プロセスシミュレータとは，プロセスを構成する要素（単位操作，オペレーションユニット）を数式モデルで表現して，コンピュータを利用してプロセス計算（物質収支，熱収支）を行ない，プロセスの特性を表現するものである。

(2)　オペレーションユニット（単位操作）

オペレーションユニットとは，化学工学でいう単位操作のことで，一般的には流動，伝熱，蒸留，混合，分離などの工業操作をさす。

化学プロセスは，多段，多相，多成分で複雑な系にみえるが，このプロセスは，単位操作（ユニット・オペレーション）が有機的に連結して大きなシステムを形成したものにすぎない。

そこで化学的立場から単位操作を分類してみると，

(a)　反応操作……物質変化操作
（液・液，気・液，固・気，固・液反応）

(b)　移動操作……物質移動操作
（蒸留，吸収，抽出，吸着，等温膨張，断熱膨張）
熱移動操作
（熱交換器，炉，蒸発器，凝縮器）

(c)　機械的操作……加圧，減圧操作
（圧縮機）
混合・分離操作
（沈降，分離，かくはん）
輸送操作
（配管，貯蔵）

などに大別できるであろう。

本シミュレータでは，化学反応も含めて，水素製造プラントを構成する各種の化学工業操作を表わし，それぞれの操作の計算のためのプログラムをオペレーションユニットプログラムと称する。現状では，反応，熱交換，凝縮，分岐，合流の5つのオペレーションユニットの計算が可能であるが，今後，他のオペレーションユニットの追加，および，各オペレーションユニットの計算精度の向上（実際の装置形状にあわせた計算をする）が必要である。

(3) オペレーションテーブル

前記オペレーションユニットと，その固有の特性を一覧表にしたもので，インプットデータをもとに，コンピュータ内でテーブル化する。固有の特性とは，それぞれのオペレーションユニットの熱・物質計算の実行に使用するもので，たとえば，ストリーム本数，反応温度（反応），反応率（反応），凝縮温度（凝縮），分岐比（分岐）などである。

(4) ストリーム

ストリームとは，物質の流れを示すもので実プラントでの配管に相当する。

そして，ストリームデータとは，この物質の流れの状態を示すデータで温度，圧力，相，各成分の流量のことである。

(5) イクエートテーブル

イクエートテーブルとは，オペレーションユニットどおしの，物質の流れの等しいストリームの関係を示すもので，インプットデータをもとにコンピュータ内でテーブル化する。

それぞれのオペレーションユニットの計算実行にあたり，このイクエートテーブルをもとに，ストリームデータの置換を行ないながら計算を進める。

1.3.4 メイン・プログラムの基本概念

化学プロセスのプロセス解析を実施する手法としては，

・同時処理方法

・逐次処理方法

の２つがあることは前述したが，本研究におけるシミュレータとしては，今後の単位操作モデルの拡充，リサイクル・ストリームによる収束性の問題を考慮して，逐次処理方法を採用した。

このメイン・プログラムにおいては，以下の操作を行なう。

(1) プロセスの構成データの設定

(a) 反応データ（リアクション・データ）

プロセスで処理される反応についての情報を与えるもので，反応式の量論数，反応物，反応生成物などの物質，相などを与えたデータで，反応の単位操作では，式番号を与えるのみでこれらの情報を取り出して処理する。

(b) 単位操作間の連結データ（イクエイト・データ）

逐次処理を実施するために，単位操作を連結（実プラントでは配管を示す）させるデータが必要であり，イクエイト・データとして与えプロセスを容易に構成できる。

(c) 単位操作データ（オペレーション・データ）

単位操作においては，後述するストリーム・データとは別に，幾つかの固有のデータ（反応操作における反応式番号，反応率，主成分など）が必要であり，このデータ処理が容易となる。

(d) ストリームの状態を示すデータ（ストリーム・データ）

リサイクル・ストリームの初期流量および温度，圧力等のストリームの状況を示すデータであり，ヘリウムラインのヘリウムの流量，温度，圧力，また分解させる水の流量等の設定に対して利用される。

(2) 単位操作のコントロール

単位操作データは，その操作の固有データを与えると共に，逐次処理の順序をも与える。これは，このオペレーション・データを与える順序が処理の順番を与えるもので，オペレーション・データで指示された単位操作

の実行を指示する。

(3) インプット・データのチェック

このチェック機構は，イクエイト・データに対するもので，二重の指定，生成ライン（水素，酸素，ヘリウム）以外のイクエイト・ミス等をチェックするものである。

メイン・プログラムは，主にインプット・データの処理を行なうものであるが構想作成上の思想は

(i) 単位操作の拡充が容易なこと

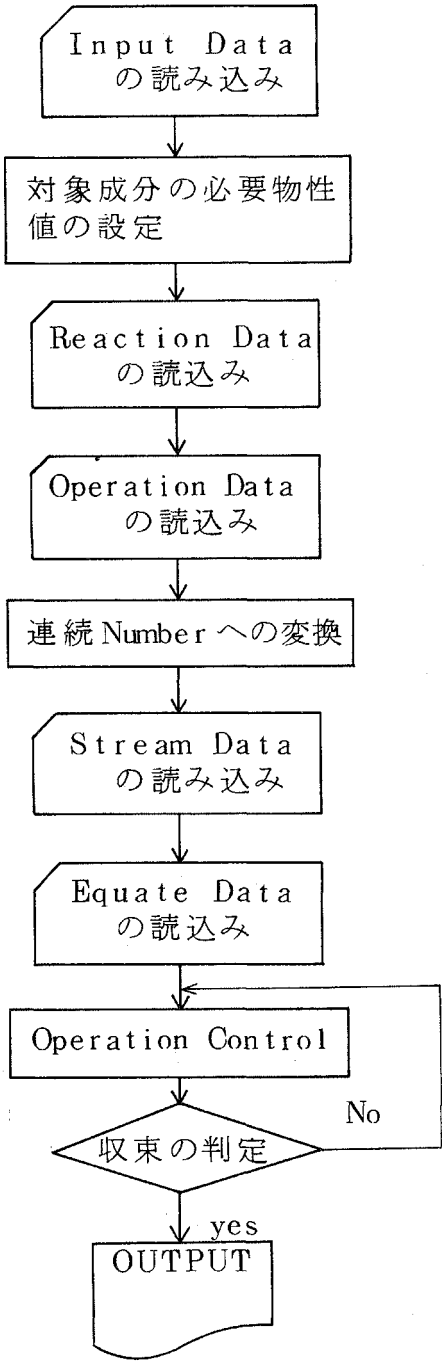
(ii) インプット・データが容易なこと

(iii) 物性データ・バンクシステムと容易に連結できること

を目標にし，汎用性を考慮して作成した。

このような考え方のもとに作成したメインプログラムのフローチャートを，説明用のコメントをつけて図1.3に示す。

又，1つのプロセスの計算に必要なインプットデータの1例として，データリストを表1.2に示した。



コメント
成分数，反応段数，オペレーションの数，流量対象成分

対象成分の物性値のセット
(比熱系数，標準生成熱，標準反応熱)

反応の量論数，各相

オペレーション固有データ
(処理順序にしたがって記入)

各オペレーションで固有番号を与えるので処理が容易な形に変換する

リサイクル・ストリームの初期値（流量温度圧力）
インレット・ヘリウム，H_2Oの値（　〃　）

ストリームのコネクション

単位操作計算へのコントロール

水素，酸素の生成量のチェックをし，計算のコントロールをする

シミュレーション結果のアウトプット

図 1.3　メインプログラムフローチャート

表 1.2 インプットデータリストの 1 例（MHI Fe−Cl №1 プロセスの場合） − 1/2

```
        3
0      TEST   DATA          DECEMBER  5.  1974.                                 ST200105
0      STK - 2              MARK - 9 MODIFY.   4 STEP REACTION                  ST200110
0      TAMAI . M.                                                               ST200115
      10      4     24    100      7
       1      2      3      4      8      6      7      9     10      5        ST200125
     0.0   -4.0    1.0    0.0    6.0   -3.0    1.0    0.0    0.0    0.0        ST200130
       0      1      1      1      1     -1     -1     -1      1      1        ST200135
     0.0    0.0    0.0    2.0    0.0    0.0   -1.0    3.0   -4.5    0.0        ST200140
       0      1      1      1      1     -1     -1     -1      1      1        ST200145
     0.0    0.0    0.0    0.0    0.0    0.0    0.0   -3.0    1.5    0.0        ST200150
       0      1      1      1      1     -1     -1     -1      1      1        ST200155
     0.0    3.0    0.0   -1.5   -6.0    0.0    0.0    0.0    3.0    0.0        ST200160
       0      1      1      1      1     -1     -1     -1      1      1        ST200165
REACT    A  6    1  2  5  6  8 10              1          0.9 650.0           T200170
REACT    C  6    1  2  5  6  8 10              2          0.9 900.0           T200180
HEAEX    B  4    1  2  6  7                             400.0                 T200175
HEAEX    I  4    1  2  6  7                             100.0                 ST200210
HEAEX    F  4    1  2  6  7                             300.0                 T200195
HEAEX    C  4    1  2  6  7                             400.0                 T200185
HEAEX   DD  4    1  2  6  7                             420.0                 T200185
REACT    E  5    1  5  6  8 10                 3          0.9 450.0           T200190
WATER    G  3    1  6  7                                         30.0          ST200200
DIVIN    H  3    1  6  7                                .83333                ST200205
WATER    J  3    1  6  7                                         30.0          ST200215
JOINT   JJ  3    1  2  6
REACT    K  2    1  6                          4          0.9 400.0           ST200220
HEAEX    U  4    1  2  6  7                                     100.0          ST200222
WATER    L  3    1  6  7                                         30.0          ST200225
JOINT    V  3    1  2  6                                                       ST200227
DIVIN    M  3    1  6  7                       1         0.95  0.95           ST200230
JOINT    N  3    1  2  6                                                       ST200232
JOINT    C  3    1  2  6                                                       ST200235
DIVIN    P  3    1  6  7                                   0.5                ST200240
OTHSS    G  4    1  2  6  7                                                    ST200245
OTHSS    R  4    1  2  6  7                                                    ST200250
JOINT    S  3    1  2  6                                                       ST200255
JOINT    T  3    1  2  6                                                       ST200260
STREAM                                                                         ST200265
            O  1  30.0   1.0   0.0  1     1.0
            C  3 950.0   1.0   1.0 10   200.0
           DC  1  30.0   1.0   1.0  1   500.0
END                                                                            ST200292
EQATE                                                                          ST200300
               A     1     D     3
               A     2     E     4                                             ST200310
               A     3     C     6
               B     1     N     3
               B     2     C     5
               C     1     B     3
               C     2     A     5
               D     1     F     3
               D     2     B     4
```

（第(1)反応、第(2)反応、第(3)反応、第(4)反応：反応式設定データの各 2 行に対応）

データⒶ；コメントデータ

データⒷ；反応式設定データ

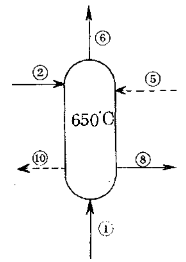
〔EX〕

第(1)反応　$3FeCl_2 + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

成分番号	6	2	7	8	3
量論係数	−3.0	−4.0	1.0	6.0	1.0
成分相	−1	1	−1	1	1

データⒸ；単位操作データ

〔EX〕　REACT A



データⒹ；ストリーム設定データ

データⒺ；ストリームのイクエートデータ

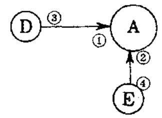


表1.2　インプットデータリストの1例（MHI №1プロセスの場合）　—　2/2

```
              OO     2     D     4                                              ST200350
              E      1    DD     4
              E      2     A     6                                              ST200360
              F      1     I     3                                              ST200365
              F      2     C     4                                              ST200370
              G      1     F     4                                              ST200375
              H      1     G     2                                              ST200380
              I      1     T     3                                              ST200385
              I      2     A     4                                              ST200390
              J      1     I     4
              JJ     1     J     3
              JJ     2     H     2                                              ST200395
              K      1    JJ     3                                              ST200405
              L      1     U     4
              V      1     H     3
              V      2     L     2                                              ST200406
              U      1     M     2                                              ST200407
              U      2     K     2                                              ST200410
              M      1     L     3                                              ST200415
              N      1     E     3                                              ST200420
              N      2     M     2     U     3                                  ST200425
              O      2     M     3                                              ST200430
              P      1     O     3                                              ST200435
              Q      1     V     3                                              ST200440
              Q      2     P     3                                              ST200445
              R      1     J     2                                              ST200450
              R      2     P     2                                              ST200455
              S      1     Q     4                                              ST200460
              S      2     G     3                                              ST200465
              T      1     S     3                                              ST200470
              T      2     R     4                                              ST200475
END
              C      3     E     5     O     1     R     3     Q     3
CHANGE        1
          C   3 950.0    1.0   1.0 10    150.0
CHANGE        1
          C   3 950.0    1.0   1.0 10    300.0
CHANGE        1
          C   3 950.0    1.0   1.0 10    400.0
CHANGE        1
          C   3 950.0    1.0   1.0 10    500.0
CHANGE        1
          C   31000.0    1.0   1.0 10    200.0
CHANGE        1
          C   31050.0    1.0   1.0 10    200.0
ENDSSS                                                                          ST200485
-----*---+-*-----*-+---*-----*-----*---+-*-----*-+---*-----*-----*---+-*-----*-+

END OF LIST
```

（以上がCase8のためのデータ）

データⒻ；水と加熱流体の供給，水素，酸素の取り出しストリーム

Case 20のためのデータ
Case 21のためのデータ
Case 22のためのデータ
Case 23のためのデータ
Case 24のためのデータ
Case 25のためのデータ

データⒼ ケーススタディのための変更データ

インプットデータの終了を示すコメントデータ

1.3.5　サブプログラムの詳細説明

一般によく使われる計算法や，あるプログラム中で，何度も繰り返して行なわれるまとまった同じ形式の計算などは，別個に独立した形でプログラムを作っておき，必要に応じて，ある規則に従って，そのプログラムを使用することを，指示するようにしておく方が便利である。このような，独立した形で作られ，他から指示されて用いられるプログラムをサブプログラムと称して，プログラム中の最も基本となるメインプログラムと区別した。

サブプログラムは，メインプログラムの中で用いられることもあり，また，他のサブプログラムの中で用いられる場合もある。

今回作成したシミュレータにおいては，シミュレータを構成するのは1本のメインプログラムと18本のサブプログラムであり，これらの名称，および計算機能を表1.3にまとめて示した。

このサブプログラムは，それぞれの計算実行内容に応じて，つぎのように分類される。

(a)　プロセスを構成する単位操作を計算するサブプログラム

OTHSS, JOINT, DIVIN, WATER, HEAEX, REACT

(b)　単位操作サブプログラムの中で用いられる要素サブプログラム

SRMASS, SRHEAT, SENTL, ORGIN, SGIVE, SKEY, PARAR

(c)　物性データをストアするサブプログラム

BLOCK DATA

(d)　データの変換，データ入出力に関するサブプログラム

EQUATE, CHANGE, PRINT, PRINK

プロセスシミュレータの計算精度にもっとも大きな影響を与えるのは，上記4分類のうちの(a)の単位操作サブプログラムの内容であり，このプログラムモデルをより厳密なものにすることによって，計算結果を実際のプロセスに近づけることが出来る。すなわち，より精度の高いシミュレーションを行なうことが可能となる。

本年度の研究では，シミュレータ全体の基本構想を確立し，ラインの結合，

分岐とデータのうけわたしによる収支計算の方式を確立することが主目的であるので，単位操作サブプログラムの内容は簡略化を行なっており，多分にブラックボックス的な要素を持つものである。

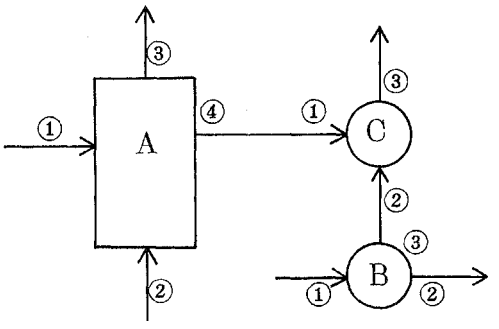
本年度の研究において，この基本構想を作成するという目的は達成されたので，今後は単位操作を中心とした各種サブプログラムの改良，充実を研究課題として実施しなければならない。

以下に，今回作成したそれぞれのサブプログラムの詳細とフローチャートを述べる。

(1) EQUATE

あるオペレーションの計算に際して，インレットストリーム，すなわちそのオペレーションに流れこむラインのデータ（流量，温度，圧力，相）は，他の関連オペレーションから流れ出るライン，すなわちアウトレットストリームから与えられるものである。

たとえば，右図の場合，オペレーションCの計算にあたって，Cのインレットストリームの情報はオペレーションAおよびBの計算結果から受け渡されるものである。



すなわち，Cの①はAの④と，またCの②はBの③のデータと等置であり，このサブプログラムでは，インレットストリームの情報として，このような等置なストリームの情報から受け渡して設定する操作を行なう。

計算フローチャートは次のとおりである。

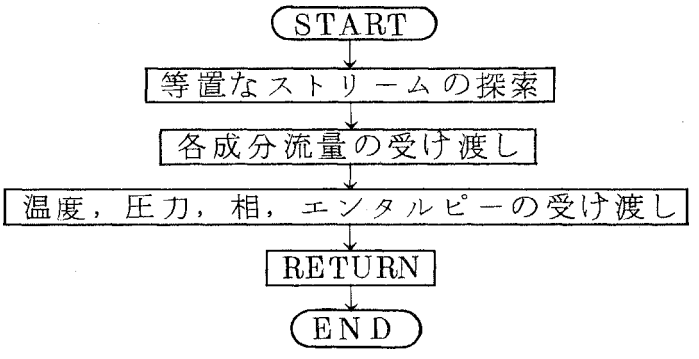


表 1. 3　プロセスシミュレータを構成するプログラム一覧表

プログラム名	種　類	このプログラムをコールするプログラム	計算に必要な情報	実行する計算内容
HYDROG	メインプログラム	―		インプットデータをセットし、計算の実行をコントロールする。
EQUATE	サブプログラム	HYDROG	ストリームの関連性	一方のストリームのデータ（流量、温度、圧力、相）を、それと等置なストリームのデータとしておきかえる。
OTHSS	サブプログラム	HYDROG	インレットストリームのデータ	表1.4 参　照
JOINT	サブプログラム	HYDROG	インレットストリームのデータ	表1.4 参　照
DIVIN	サブプログラム	HYDROG	インレットストリームのデータ	表1.4 参　照
WATER	サブプログラム	HYDROG	インレットストリームのデータ	表1.4 参　照
HEAEX	サブプログラム	HYDROG	インレットストリームのデータ	表1.4 参　照
REACT	サブプログラム	HYDROG	インレットストリームのデータ	表1.4 参　照
BLOCK	サブプログラム	SRHEAT		物性データ（標準生成熱、比熱係数）を記
DATA		SENTL		憶させる。
SRMASS	サブプログラム	REACT	各成分の流量、反応式、反応率	反応工程の物質収支を計算する。
SRHEAT	サブプログラム	REACT	反応工程の物質収支　反応熱	反応工程の熱収支を計算する。
SENTL	サブプログラム	OTHSS DIVIN WATER REACT HEAEX	ストリームのデータ （温度、圧力 各成分の旅量）	ストリームの２５℃を基準としたエンタルピーを計算する。
ORGIN	サブプログラム	REACT	インレットストリームの成分流量 反応式、反応率	反応工程でのインレットストリーム成分流量の初期値を設定する。
SGIVE	サブプログラム	REACT	反応工程の物質収支	反応工程の生成物、未反応物を成分の相に対応するアウトレットストリームにふりわける
SKEY	サブプログラム	REACT	反応工程インレットストリームの各成分の流量、反応式	反応の物質収支のキー成分（量論係数上、もっとも流量比率の少ない成分）を決める
PARAR	サブプログラム	HYDROG	反応工程の温度関数式番号 反応温度	反応工程の反応率を反応温度の関数として計算する。
CHANGE	サブプログラム	HYDROG	交換するデータ	直前に実行した計算のデータのうち、オペレーションデータとストリームデータの一部を交換する。
PRINT	サブプログラム	HYDROG	物質収支、熱収支の計算結果	計算結果をオペレーションユニットごとにアウトプットする。
PRINK	サブプログラム	HYDROG	物質収支、熱収支の計算結果	計算結果を、物質循環量、熱効率の面から総計してアウトプットする。

(2)　OTHSS

このサブプログラムは，今後，吸収操作あるいは，生成ガスの洗浄などの単位操作を行なわせるために作成したプログラムであるが，現在は物質収支，熱収支計算は行なわず，単にストリームデータのおきかえのみ実行している。

(表 1.4 参照)

(フローチャート省略)

(3)　JOINT

このサブプログラムは，合流操作を行なうものであり，2本のストリームを結合して1本のストリームにする。したがって，2本以上のストリームを結合させる場合は，この操作をくり返し行なえばよい。2本のインレットストリームの組成，温度，相などが似ている場合には計算は容易であるが，一方が水で，一方が水蒸気の場合，あるいは固液混相流と他のストリームとの合流の場合などには，熱収支計算が複雑である。

フローチャートは次のとおりである。

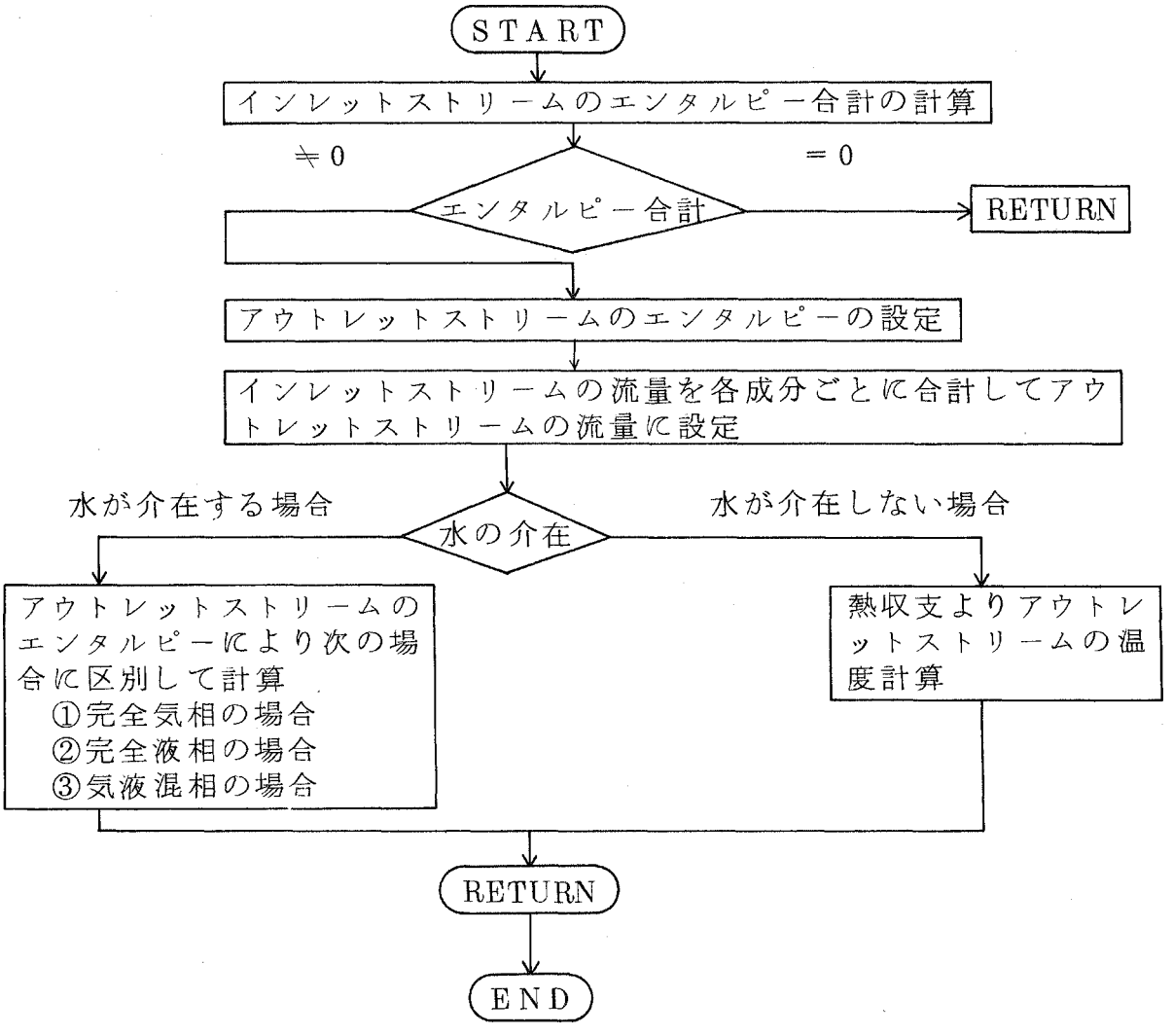
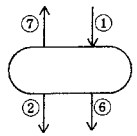
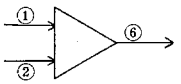
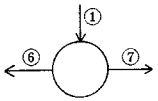
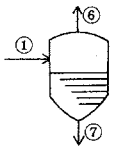
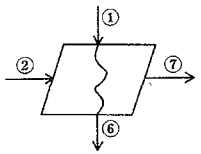
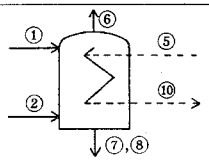


表 1.4　単位操作サブプログラム一覧表

単位操作名	オペレーションプログラム名	単位操作の形状とストリーム	物質収支・熱収支計算	固有インプットデータ（単位操作の特性）	アウトレットストリームの相と番号の関係	備考
	OTHSS		物質収支計算せず。 熱収支計算せず。	な　し	関係なし	インレットストリーム……2本 アウトレットストリーム……2本 ①のストリームの情報を⑥に置換する。 ②のストリームの情報を⑦に置換する。 （今後，吸収，洗浄の機能を持たせるもの）
合流	JOINT		物質収支 各成分ごとに合計する。 熱収支 計算して温度相を求める	な　し	関係なし	インレットストリーム……2本 アウトレットストリーム……1本 アウトレットストリームの相は，インレットの2本の相が等しい場合はその相とし，2本の相が異なる場合は熱収支計算から相を決定する。
分岐	DIVIN		物質収支，熱収支 インレットストリームの流量熱電を分岐の機能に応じて分岐する。 分岐の機能…備考参照	分岐機能番号 分岐率 分岐指定成分	関係なし	インレットストリーム……1本 アウトレットストリーム……2本 分岐機能 (1)インレットストリームの流量を単に分岐率のみでふりわける。 (2)インレットストリームの成分を，H_2OとH_2O以外の成分にふりわける。 (3)インレットストリームのうちの特定の指定成分と他の成分にふりわける。
凝縮	WATER		物質収支 H_2，O_2 以外は凝縮する水に含まれるとする。 熱収支 凝縮のための除去熱量を計算する。	凝縮温度	⑥……ガス相（H_2O_2） ⑦……液　相 （H_2，O_2 以外は液相で同伴）	インレットストリーム……1本 アウトレットストリーム……2本
熱交換	HEAEX		物質収支は計算不要 ①の流量を⑥に，②の流量を⑦に置換する。 熱収支 計算する。（備考参照）	管端温度差 ((⑦の温度) － (①の温度)	関係なし ただし ①→⑥…低温ストリーム ②→⑦…高温ストリーム	インレットストリーム……2本 アウトレットストリーム……2本 熱収支 ②，⑦の温度から交換熱量を計算し，⑥の温度相を決定する。 ただし，⑥の温度が②の温度より高くなる場合には，この2つの温度を等しくおき交換熱量より⑦の温度を計算する。
反応	REACT		物質収支 反応の物質収支を計算する。 熱収支 反応温度における反応熱，必要熱，放出熱を計算する。	反応率 反応温度 反応式番号 反応のキー成分 副反応の区別 反応率の温度関数式番号	⑤…インレットヘリウム ⑥…ガス相 ⑦…液　相 ⑧…固　相 ⑨…固　液 （⑥～⑨：アウトレット） ⑩…アウトレットヘリウム ①～④は相と関係なし	インレットストリーム……最大5本，最低1本 アウトレットストリーム……最大5本，最低1本 リアクションテーブルで反応式番号，量論係数，反応物の相を定義する。 インプットデータがない場合は，各成分の流入量と反応の量論係数からキー成分を決定する。

(4) DIVIN

このサブプログラムは，前述のJOINT とは逆に1本のストリームを2本のストリームに分岐する操作の計算を実行するものである。

したがって，1本のストリームを2本以上の多数本に分岐させたい場合には，この操作をくりかえし行なえばよい。

化学プロセスにおける，いわゆる分離操作としては，次のようなものが考えられる。

(a) 相による分離

固気分離

固液分離

気液分離

(b) 成分による分離

蒸留

抽出

深冷

(c) その他，微量成分，特殊成分の分離

今後は，このサブプログラムに上記各種の操作および装置の特性を考慮して計算を実行するように改良してゆく必要があるが，現在のDIVIN は下記の機能を持つものである。

分岐機能①

インレットストリームの各成分を，単にインプットデータの分岐率のみで2本のアウトレットストリームにふりわける。

この機能は，加熱流体の分岐，あるいは水の分離など，単一成分のストリームの分岐に使用するものである。

分岐機能②

インレットストリームの成分を，水のストリームと，水以外のストリームにふりわける。

この計算は，次の機能③でも計算可能である。

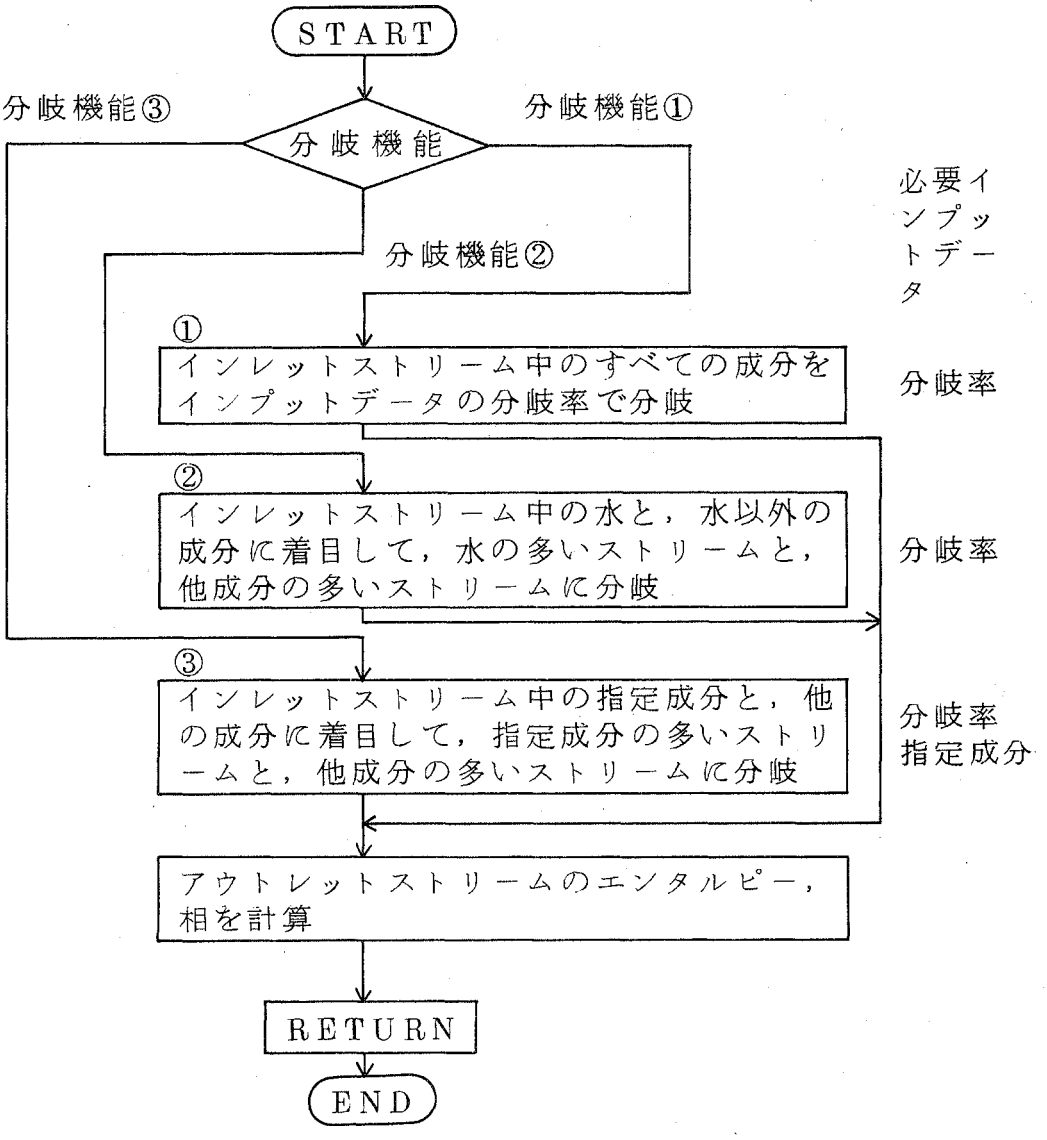
分岐機能③

インレットストリームの各成分を，1種類の指定成分のストリームと他の成分のストリームにふりわける。この操作をくりかえすことにより，多成分の混合ストリームからそれぞれの成分を取り出すことが可能である。

分岐機能②および③において，分岐率を1.0と与えれば完全に機能どおりに分岐し，分岐率を1.0以下の値にすれば，着目成分および他の成分もその比率で2本のアウトレットストリームにふりわけられる。

なお，水を冷却凝縮して他の非凝縮ガスから分離する操作も一種の分岐と考えられるが，この操作は，熱収支計算が必要であり，また，使用する頻度が高いので，次に述べる別個のサブプログラムとした。

フローチャートは次のとおりである。



(5) WATER

水成分を含む1本のガス相あるいは液相インレットストリームを冷却して，水を凝縮させ，水および水に溶解する成分の液相ストリームと，水に溶解しない，あるいは溶解度の低いガス相ストリームに分離する機能を持つサブプログラムである。

現時点では水に溶解しない成分として水素と酸素の2成分を指定しており，塩化水素，塩素など，水素，酸素以外の成分はすべて，水に溶解するとして水と同じストリームに同伴されるとしている。

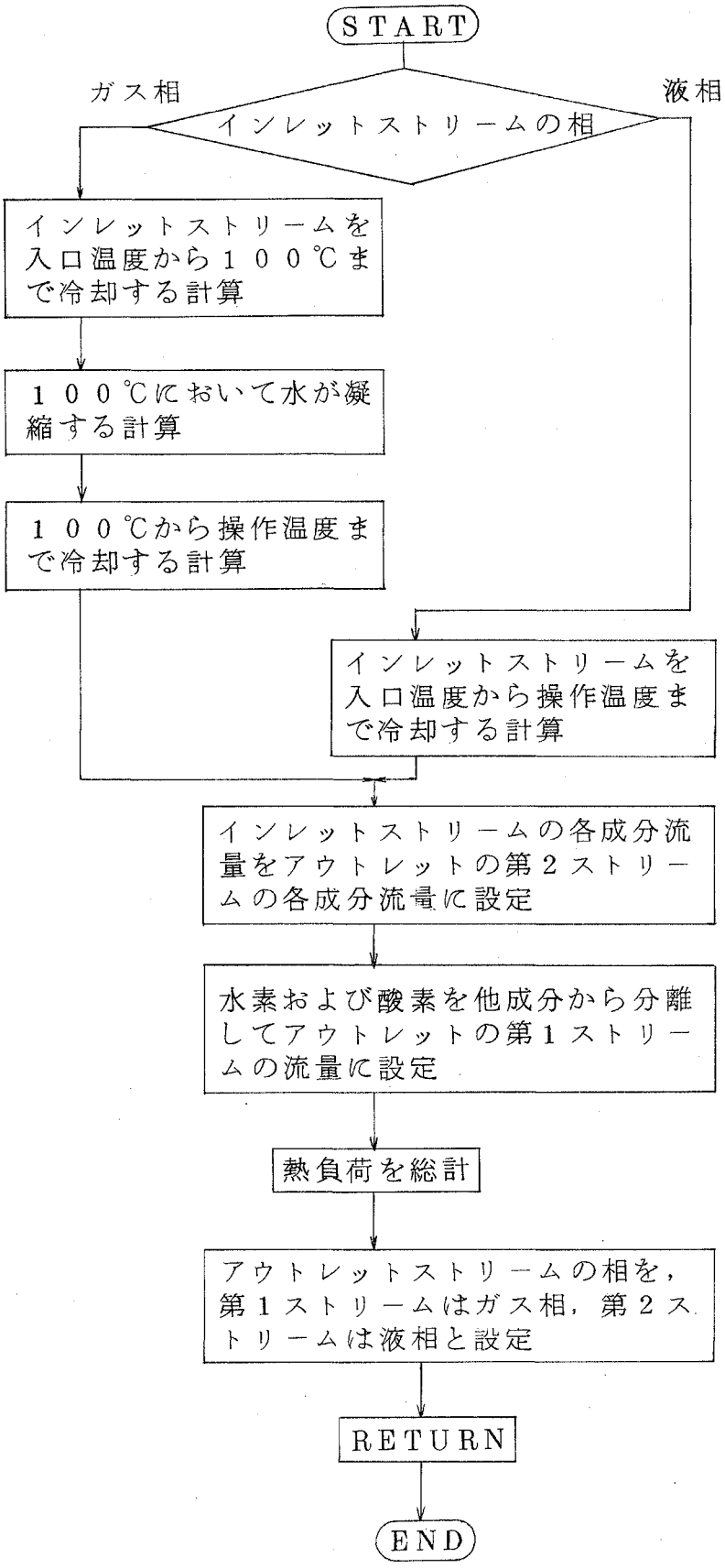
従って，種々の成分の混合ガスから水素あるいは酸素を取り出す操作を行なう場合に使用し，また，水素および酸素を含まないガスに対しては，このストリームをある温度まで冷却する操作を行なう場合に用いる。

一般に凝縮操作は，常温に近い比較的低温で行なわれるので，冷却によりこの操作から出る熱量は，比較的大きい量ではあるが廃熱と考えて，プロセス内の他の部分で熱回収するような内容にはなっていない。また，現在のプログラムでは，すべて常圧ベースでの計算を行なうので，水の凝縮は１００℃で起こるとし，凝縮潜熱は１００℃における物性値を用いる。

水素，酸素以外のすべての成分は，インレットストリーム中の全量が水に溶解して，水素および酸素のストリームには同伴されないとしているが，実際にはすべての成分に溶解度があり，塩素のように，水素と同じ程度にしか溶解しないものもあるので，今後，このような溶解度データを用いて物質収支計算をする必要がある。

また，熱収支計算においても，冷却の顕熱および水の凝縮の潜熱のほかに，溶解熱も考慮して熱負荷を求める必要がある。

フローチャートは次のとおりである。



必要インプットデータ

操作凝縮温度

(6)　HEAEX

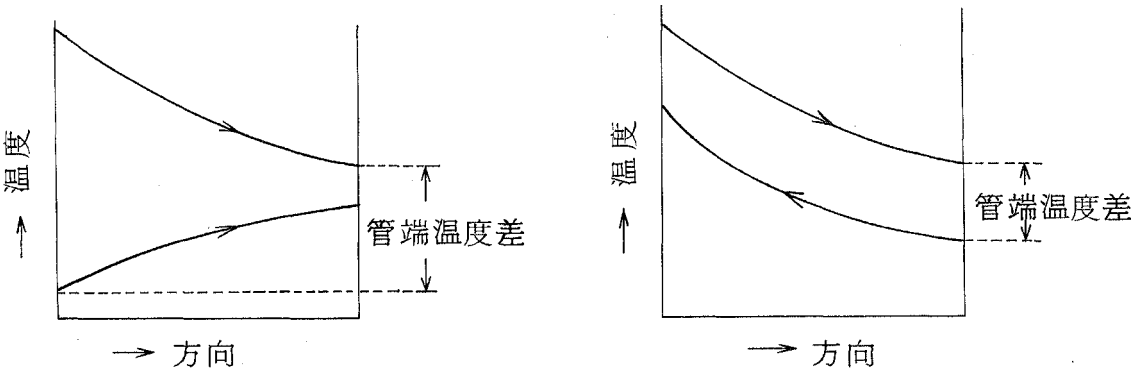
このサブプログラムは，１本の高温ストリームから，１本の低温ストリームに熱が移動する，物質収支計算の必要のない熱交換操作の計算を実行するものであり，次のような場合に用いる。

a．プロセスストリーム相互の熱回収のための熱交換操作

b．加熱流体によるプロセスストリームの加熱のための熱交換操作

c．冷却流体によるプロセスストリームの冷却のための熱交換操作

熱収支計算方法は，管端温度差設定法を用いる。管端温度差とは，低温ストリーム入口温度と高温ストリーム出口温度の温度差のことであり，下図に示す通りである。



並流熱交の場合　　交流熱交の場合

低温ストリームおよび高温ストリームの入口温度は，それぞれ既知であるから，設定した管端温度差により高温ストリームの出口温度が決まり，したがって，高温ストリームの放出熱量が求められる。そしてこの熱量により低温ストリームが加熱されるとして，低温ストリームの出口温度を求めるものである。そして，この冷却あるいは加熱操作において，相変化の計算のある場合には，蒸発，凝縮などの潜熱を計算してそれぞれのストリーム出口の温度および相を決定する。

ただし，現在，このプログラムで計算可能な相変化は水の蒸発および凝縮のみであり，これは，前述のWATER と同様，１００℃で起こるとして

いる。水以外の成分の相変化，たとえば塩化第二鉄の昇華

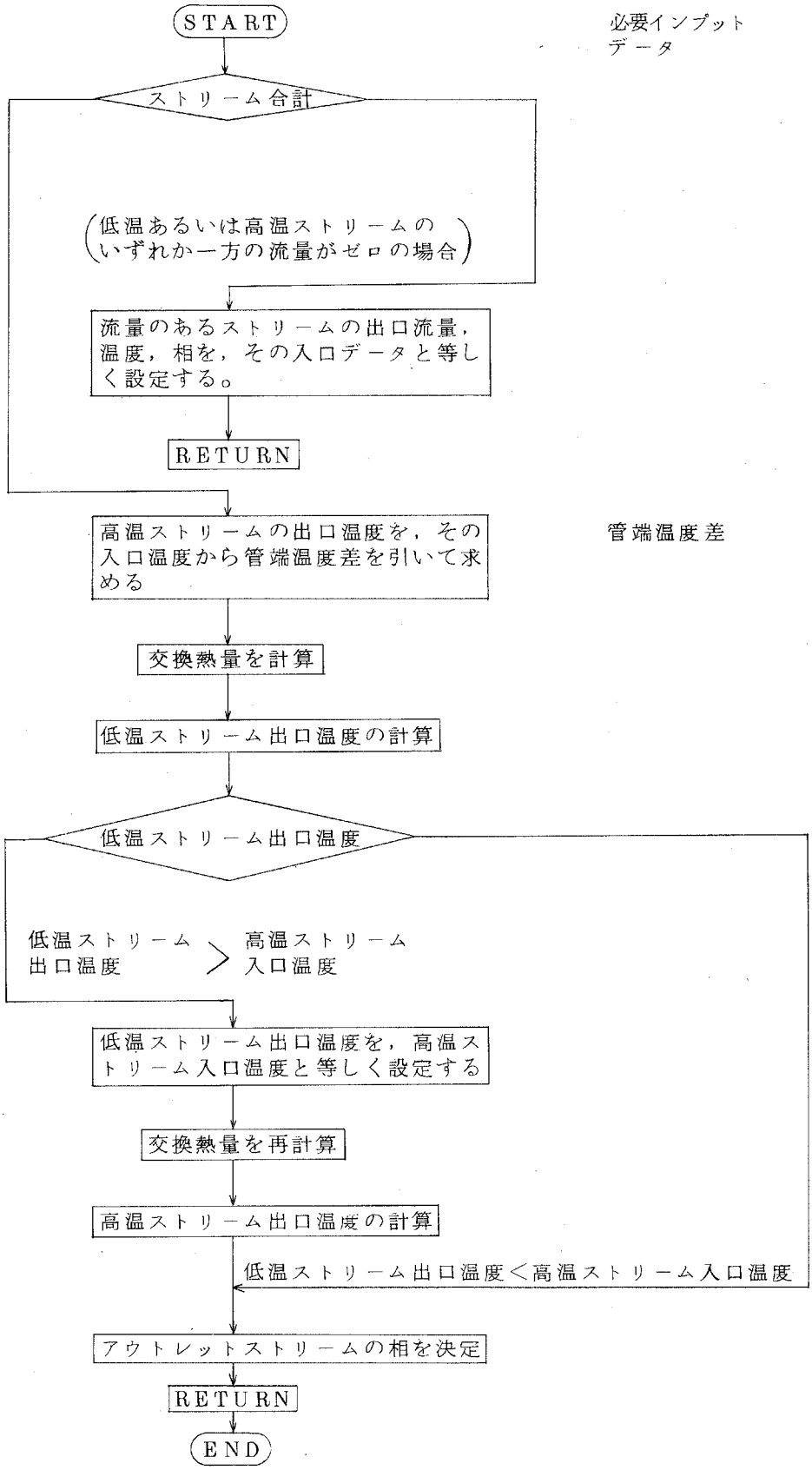
$FeCl_3$（固）　→　$FeCl_3$（気）

のような相変化は一種の反応と見なして，後述のサブプログラム REACT において計算を実行する。

管端温度差設定法の計算では，結果に矛盾を生じる場合がある。

すなわち，設定した管端温度差が妥当でない場合には，高温ストリームの放出熱量が多すぎて低温ストリームの出口温度が高温ストリームの入口温度よりも高くなることがある。このような現象は実際には生じえないことで，この場合には低温ストリームの出口温度を高温ストリームの入口温度に等しくおき，熱交換量を再計算して，高温ストリームの出口温度の計算を行なう。したがって，この場合には設定した管端温度差は意味を持たなくなる。

フローチャートは次のとおりである。


START
必要インプットデータ
ストリーム合計
(低温あるいは高温ストリームのいずれか一方の流量がゼロの場合)
流量のあるストリームの出口流量，温度，相を，その入口データと等しく設定する。
RETURN
高温ストリームの出口温度を，その入口温度から管端温度差を引いて求める
管端温度差
交換熱量を計算
低温ストリーム出口温度の計算
低温ストリーム出口温度
低温ストリーム出口温度 > 高温ストリーム入口温度
低温ストリーム出口温度を，高温ストリーム入口温度と等しく設定する
交換熱量を再計算
高温ストリーム出口温度の計算
低温ストリーム出口温度＜高温ストリーム入口温度
アウトレットストリームの相を決定
RETURN
END

(7) REACT

このサブプログラムは，反応操作工程における物質収支，熱収支を計算するものである。

従来の，特に有機化学プラントを対象にしたプロセスシミュレータにおいては，反応操作はあまり重要視されていないが，熱化学法プロセスでは水を複数段の化学反応によって分解するものであり，プラントは反応器を核にして成り立つと言える。したがって，このプラント解析のための本プロセスシミュレータにおいても，反応操作はもっとも重要であり，また，物質収支，熱収支の計算も他の単位操作と比較すると複雑である。

このサブプログラムで実行する反応操作の計算のために与えるデータは，反応式，量論係数，反応温度，反応率であり，これらのデータの与え方，および計算方法はつぎのとおりである。

(a) リアクションデータテーブル

リアクションデータテーブルとは，反応のバランス計算に必要なデータを，インプットデータにもとづき編成したもので，計算の実行にあたっては，このテーブルが活用される。

このリアクションデータテーブル編成のための反応式のインプット方法は，たとえば塩化第一鉄の加水分解反応を例にとると次のようになる。

$$3\,FeCl_2 + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6\,HCl + H_2$$

H_2O (e)	H_2O (g)	H_2	O_2	HCl	$FeCl_2$	Fe_3O_4	
0.0	−4.0	1.0	0.0	6.0	−3.0	1.0	……(i)
0	1	1	1	1	−1	−1	……(ii)

(i) 反応の量論係数

マイナス符号……反応物（反応式の左辺の成分）

プラス符号……生成物（反応式の右辺の成分）

数字……反応係数

(ii) 各成分の相パラメータ

1 ……ガス相

0 ……液相

－1 ……固相

(b) 反応のキー成分の決定

反応のキー成分とは，反応の原料となるいくつかの成分のうち量論的にもっとも少ない成分であり，反応の物質収支はこのキー成分を基準にして計算する。

決定方法はサブプログラムＳＫＥＹにて述べる。

(c) 反応の物質収支計算法

サブプログラムＳRMASS参照

(d) 反応の熱収支計算法

サブプログラムＳRHEAT参照

(e) 成分とアウトレットストリームとの対応法

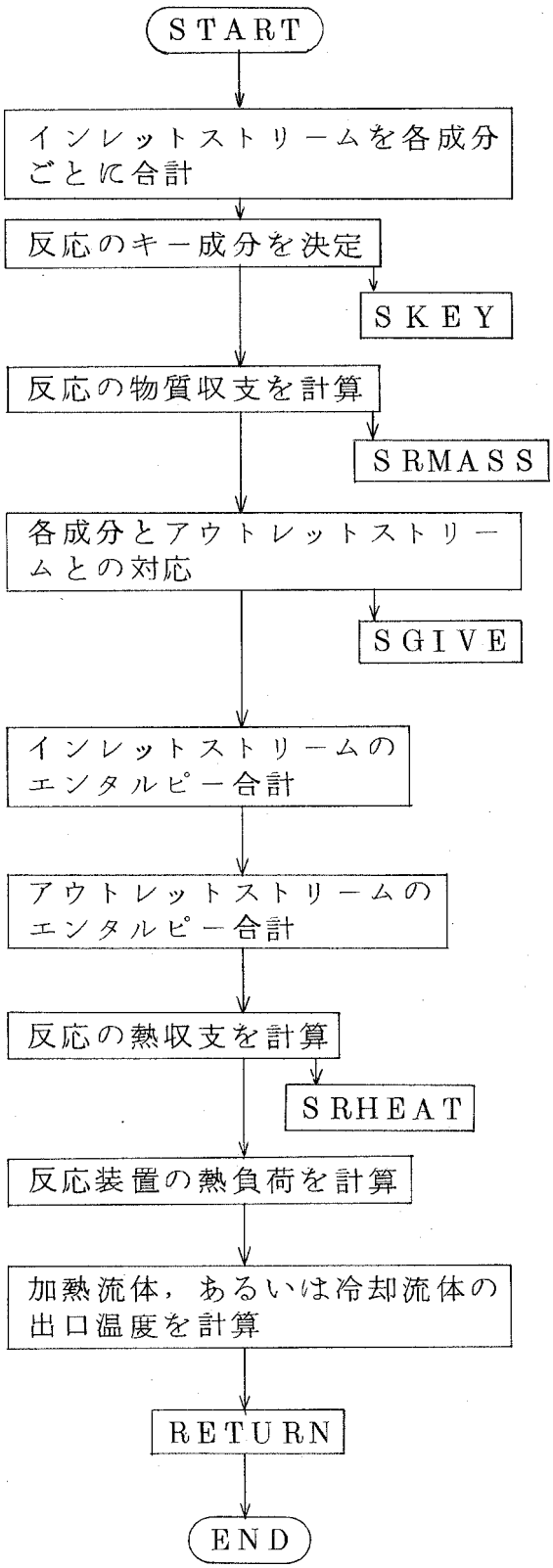
インレットストリームの種々の成分が反応して，未反応物，反応生成物，あるいは反応にまったく関与しない物質などがアウトレットストリームから出るわけであるが，アウトレットストリームが複数本ある場合，どのストリームからどの成分が出るかを設定しておく必要がある。

この，各成分とアウトレットストリームとの対応はサブプログラムSGIVE を用いて行なう。

現在のサブプログラム REACT では1つの反応式に対する収支計算しか実行せず，したがって副反応を伴なう場合には，2つあるいはそれ以上の REACT を直列に連結することにより計算が可能であるが，今後は，複数の反応を同時に処理する機構にする必要がある。

また，化学平衡論，反応速度論を考慮し，さらに反応式自体を与えずインレットストリームの各成分から自動的に主反応，副反応を選択して収支計算を行なうように改造する必要がある。

フローチャートは次のとおりである。



必要インプットデータ

反応式
量論係数

反応率

各成分の相

(8) BLOCK DATA

このサブプログラムは，取扱う成分と，プロセス計算に必要な各種物性データを記憶させておくものであり，現在は，表1.5に示すように２３の成分に対して，分子量，標準生成熱，比熱係数と，水の相変化熱をストアしている。

計算の実行にあたっては，対象プロセスで取扱われる成分のみを表1.5に示すデータテーブルから抜き出して使用する。

なお，プロセスの一部は，かなり高温になる場合が多く，その時には比熱係数が適用範囲からはずれ，熱収支計算に誤差を生じる恐れもあるが，この誤差は小さく現時点ではほとんど問題にならないと思われる。

プロセスシミュレータの汎用性は，いかに多くの成分を対象にして計算できるかということであって，物性データさえ整備されておれば，そのプロセスの計算は可能であるので，今後は，記憶させる成分の増加を行なう必要がある。

さらに，各種単位操作の計算を充実させるためには，溶解度，溶解熱，相平衡，粘度，熱伝導度，密度，粒径分布など，現在の項目よりさらに多くの項目が必要であり，これらの点に関しても巾広い調査とそのデータファイル化が必要である。

表 1.5　物性データ一覧表

番号	成　　分	分子量 g g−mol	標準生成熱 Kcal g−mol	比熱係数 ($Cp=A+BT+CT^2$) A	B×10³	C×10⁶	相変化熱 Kcal g−mol
1	H_2O (liq)	18.016	− 68.32	18.0	0.0	0.0	9.717
2	H_2O (gas)	18.016	− 57.8	7.256	2.298	0.283	9.717
3	H_2	2.016	0.0	6.95	−0.2	0.481	
4	O_2	3.1998	0.0	6.148	3.102	−0.923	
5	He	4.003	0.0	4.968	0.0	0.0	
6	$FeCl_2$	126.753	− 81.7	18.96	2.08	0.0	
7	Fe_3O_4	231.539	−267.8	41.17	18.82	0.0	
8	HCl	36.461	− 22.06	6.73	0.433	0.37	
9	$FeCl_3$ (sol)	162.206	− 95.5	14.9	27.5	0.0	
10	Cl_2	70.906	0.0	8.764	0.271	0.0	
11	$CaBr_2$	199.888	−163.2	13.96	7.86	0.0	
12	$Ca(OH)_2$	74.095	−235.8	25.17	2.86	0.0	
13	HBr	80.912	− 8.66	6.578	0.9549	0.1581	
14	$HgBr_2$	360.398	− 40.5	15.91	7.0	0.0	
15	HgO	216.589	− 21.68	8.614	7.083	0.0	
16	Hg (lig)	200.590	0.0	7.26	−2.74	0.0	
17	$FeCl_3$ (gas)	162.206	− 60.5	19.83	0.021	0.0	
18	$MgCl_2$	95.220	−153.3	18.90	1.42	0.0	
19	$Mg(OH)_2$	58.330	−221.0	11.23	24.581	0.0	
20	Fe	55.847	0.0	3.37	7.10	0.0	
21	Fe_2O_3	159.690	−197.3	23.49	18.6	0.0	
22	Hg (gas)	200.590	14.54	4.986	0.0	0.0	
23	N_2	28.000	0.0	6.66	1.02	0.0	

Cp；(Kcal／g−mol．℃)　　T；(°K)

(9)　ＳＲＭＡＳＳ

このサブプログラムは，反応操作の物質収支を計算するものである。

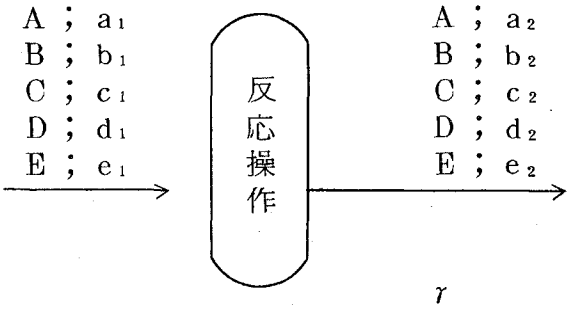
すなわち，サブプログラムＳＫＥＹで決定された反応のキー成分に着目して，次式の反応生起量を求める。

$$\text{反応生起量} = \frac{\text{キー成分の流入モル数}}{\text{キー成分の量論係数}} \times \text{反応率}$$

この反応生起量は，反応量論係数に対して実際に反応の生起する比率を与えるもので，この数字に各成分の量論係数を乗ずれば，それぞれの成分の反応による増減モル数が計算される。

したがって，各成分の流出モル数は，流入モル数と反応の増減モル数から計算され，また反応に関与しない成分は変化しない。

次の系を例にして具体的に述べる。



反応式　$a \cdot A + b \cdot B \xrightarrow{r} c \cdot C + d \cdot D$

ここで，　Ａ～Ｅ　；成分記号

$a \sim d$　；各成分の量論係数

$a_1 \sim e_1$　；各成分の流入モル数

$a_2 \sim e_2$　；各成分の流出モル数

r　；反応率

サブプログラムＳＫＥＹにおいて，反応のキー成分はＢになったとすると，反応生起量ｋは次式となる。

$$k = \frac{b_1}{b} \times r$$

そして，各成分の流出モル数は次式で求められる。

$$A ; \quad a_2 = a_1 + ak$$
$$b_2 = b_1 + bk$$

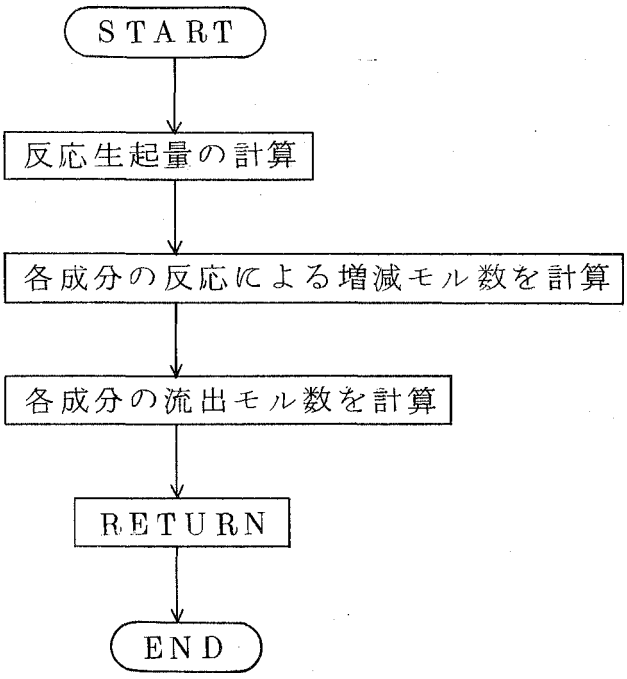
$$c_2 = c_1 + ck$$

$$d_2 = d_1 + dk$$

$$e_2 = e_1$$

実際には，反応物であるAとBの成分は，a_1およびb_1から反応による消失モル数を減じるのであるが，サブプログラムREACTで述べたように，反応物には量論係数にマイナスの符号を与えているので，計算式の上では反応物も生成物も同じように取扱うことができる。

フローチャートは次のとおりである。



(10) SRHEAT

このサブプログラムは，反応操作においてインプットした反応温度における反応熱を，反応式の量論係数基準で求める。

そして，反応生起量による換算，およびインレットストリームの温度と反応温度の相違による熱負荷の補正は，サブプログラムREACT にて行なう。

次式の反応式の場合，反応温度Tr ℃における反応熱Qr Kcalは以下のように計算する。

反応式　$n_1 \cdot A + n_2 \cdot B = n_3 \cdot C + n_4 \cdot D$

反応熱　$Qr = \triangle Hf \cdot 25℃ + \triangle a \left\{ (Tr + 273.15) - 298.15 \right\} + \frac{1}{2} \triangle b \left\{ (Tr + 273.15)^2 - 298.15^2 \right\} + \frac{1}{3} \triangle C \left\{ (Tr + 273.15)^3 - 298.15^3 \right\}$

ここで　$\triangle Hf \cdot 25℃$，$\triangle a$，$\triangle b$，$\triangle C$は次式で計算するものである。

$$\triangle Hf\,25℃ = (\triangle Hc + \triangle Hd) - (\triangle Ha + \triangle Hb)$$

$$\triangle a = (n_3 \cdot ac + n_4 \cdot a_D) - (n_1 \cdot a_A + n_2 \cdot a_b)$$

$$\triangle b = (n_3 \cdot bc + n_4 \cdot b_D) - (n_1 \cdot b_A + n_2 \cdot b_B)$$

$$\triangle C = (n_3 \cdot Cc + n_4 \cdot C_D) - (n_1 \cdot C_A + n_2 \cdot C_B)$$

ただし，$\triangle H$は各成分の標準生成熱，a，b，cは各成分の比熱係数で表1.5に示すものであり，計算の実行にあたっては，サブプログラムBLOCK DATAに記憶させているそれぞれのデータを用いる。

（フローチャート省略）

(11)　SENTL

このサブプログラムは，あるストリームの，その流量，温度における25℃を基準としたエンタルピーを計算するもので，計算式はつぎのとおりである。

$$Q_E = \sum_j \left[mj \int_{25℃}^{T℃} Cpj\,dt \right]$$

ここでmj；j成分の流量（モル数）

Cpj；j成分の比熱（Kcal／mol・℃）

（フローチャート省略）

(12)　ORGIN

水素製造プロセスは完全なクローズドプロセスで，プロセスへ流入するストリームは原料の水と加熱流体の2本，プロセスから流出するストリームは水素，酸素と加熱流体の3本であり，流出ストリームは計算結果として得られるものであるから，計算に必要なストリーム情報は最少限2本である。しかしながら，原料水のデータと加熱流体入口のデータを与えただ

けでは，プロセス内での循環物質は設定されず，サブプログラム REACT のためのデータとして反応式は与えるが，水以外に反応の原料となる物質がないので反応計算が実行されない。

これを解決する方法として，プロセス内の任意の数本に，ストリームデータとして初期仮定値をインプットし，くりかえし計算のスタートにあたって，この仮定値を用いる方法が考えられるが，この方法ではインプットデータの量が増加して，はん雑であり，また仮定した初期値が妥当でない場合には，計算結果に悪い影響を与える可能性がある。

サブプログラム ORGIN は，これを解決するために計算の初期に，反応操作を計算するにあたって，必要な成分の初期値をプログラム内で自動的に設定するものである。現在，この初期仮定値の設定方法は，リアクションデータテーブルで与えた，反応物の量論係数をインプットした反応式で割った値を用いる方法で，たとえば，マーク9サイクルの計算の場合には次のように行なう。

サイクル素反応

反応(a)　$3\,FeC\ell_2 + 4\,H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 6\,HC\ell + H_2$　　反応率　r_1

反応(b)　$Fe_3O_4 + \frac{3}{2}\,C\ell_2 + 6\,HC\ell \longrightarrow 3\,FeC\ell_3 + 3\,H_2O + \frac{1}{2}O_2$　　〃　r_2

反応(c)　$3\,FeC\ell_3 \longrightarrow 3\,FeC\ell_2 + \frac{3}{2}\,C\ell_2$　　〃　r_3

計算順序

反応(a) → 反応(b) → 反応(c)と計算を進める場合

初期仮定値

反応(a)　$FeC\ell_2$;　$3 / (r_1 \times r_2 \times r_3)$

　　H_2O ;　$4 / (r_1 \times r_2 \times r_3)$

反応(b)　Fe_3O_4 ;　$1 / (r_2 \times r_3)$

　　$C\ell_2$;　$\frac{3}{2} / (r_2 \times r_3)$

　　$HC\ell$;　$6 / (r_2 \times r_3)$

反応(c)　$FeC\ell_3$;　$3 / r_3$

ただし，反応(b)，反応(c)は，計算をすすめてきた値と，この設定による

仮定値を比較し，大きい値を用いる。

また，この初期値設定計算は，くりかえし計算のうち初期に5回実行することにしているが，これは，単位操作の計算おくれによる成分流量の消失を防ぐためである。

この方法は，必要な成分の初期値を自動的に設定してインプットデータを少なくするという利点があるが，設定値が妥当でなく多すぎて，必要以上の物質量が循環する場合もあり，プロセスの一部で，余剰な循環量を抜き出す方法も検討する必要がある。

（フローチャート省略）

(13) SGIVE

反応操作の物質収支計算の結果得られる反応生成物，未反応物，循環物質などの各成分を，その成分の相に対応した相のアウトレットストリームにふりわける必要がある。

これは，サブプログラムSGIVEの中で，以下のような方法で行なう。サブプログラムREACTの計算のために，反応操作のインレットストリームおよびアウトレットストリームの付番に次の規則を持たせる。

ストリーム番号　；　N

$1 \leq N \leq 5$ ……インレットストリーム

$N = 1$ ……ガス相インレットストリーム

$N = 2$ ……固　相　　〃

$N = 5$ ……加熱流体インレットストリーム

$6 \leq N = 10$ ……アウトレットストリーム

$N = 6$ ……ガス相アウトレットストリーム

$N = 7$ ……液　相　　〃

$N = 8$ ……固　相　　〃

$N = 9$ ……固液混相　　〃

$N = 10$ ……加熱流体アウトレットストリーム

各成分の相は，リアクションデータテーブルにおいて相パラメータで定

義しているので，上記ストリーム番号と，成分の相パラメータを対応させることにより，希望するストリームへそれぞれの成分をふりわけることができる。

したがって，インプットデータ作成時には，反応操作のストリーム番号決定は充分注意する必要がある。

(14) SKEY

反応操作の物質収支を計算する上で，反応のキー成分を定め，この成分を基準として物質収支を求める必要がある。

サブプログラムSKEYは，この反応キー成分を決定するものであり，反応の原料となる成分，すなわち反応物に着目して，数種の反応物の流入量をその量論係数で除し，流入量の量論係数に対する比率がもっとも小さい成分をキー成分とする。

くりかえしの収束計算を行なう過程で，各成分の流入量は変化するのでこのキー成分は固定しておくことはできず，反応操作の計算ごとに求める必要がある。

(フローチャート省略)

(15) PARAR

一般に化学反応の反応速度は温度の関数であり，したがって，反応率を決定する因子の1つに温度を挙げることができる。

一方，プロセスを構成する反応の反応率はプロセスの物質収支，熱収支に影響を与えるのは当然であり，反応率の向上がプロセスの特性，たとえばプロセス熱効率の向上にどのような効果を与えるかという，いわゆる感度解析的な検討も必要であり，反応率を温度の関数として反応温度をパラメータとしたケーススタディも興味深い点である。このサブプログラムは，反応率を温度関数式で与えるようにしたもので，現在，図1.4に示す10本の曲線を記憶させており，計算の実行にあたっては，関数式番号を設定することにより，反応率を求めるものである。

今後は，実験的うらづけにより，反応率と反応温度の関係を確認し，妥

当性のある関係式を用いて反応温度パラメータの計算を行なう必要がある。

（フローチャート省略）

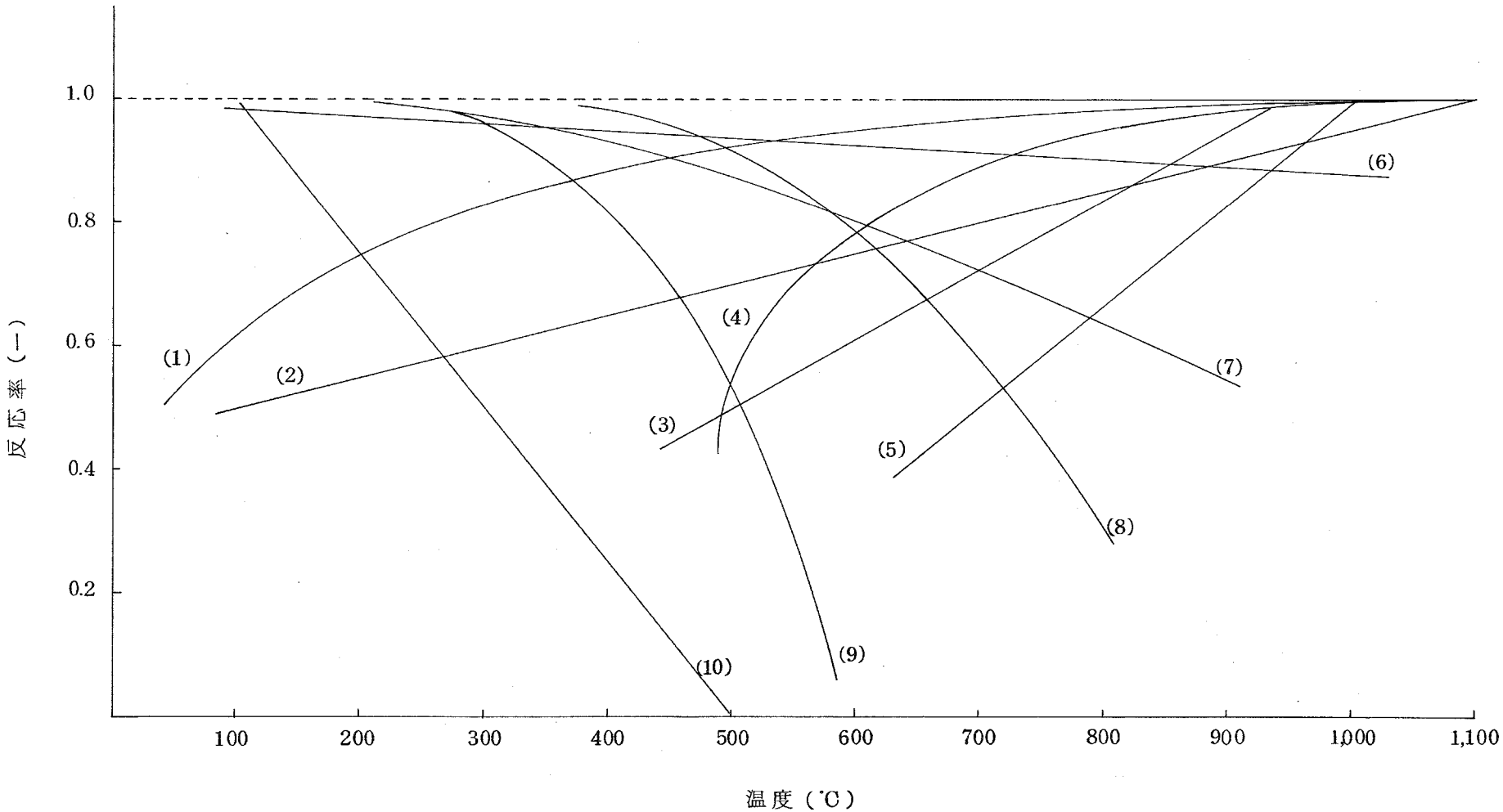


図 1.4　反応率の温度関数式曲線

1.4　ケーススタディと計算結果の考察

本プロセスシミュレータを用いて実施したケーススタディと，その計算結果の考察について本節で述べる。

1.4.1　ケーススタディの条件

計算の対象としたプロセスは，

イスプラMark－　1プロセス 1)

イスプラMark－　7プロセス 1)

イスプラMark－　9プロセス 1)

MHI－Fe－Cl－No. 1プロセス

GE Agnes　　プロセス 2)

アーヘン工大Fe－Cl プロセス　3)

の6種類のプロセスであり，これらのプロセスを構成する要素反応の一覧表を表1.6に示す。

現在世界中の各種研究機関で提唱され，あるいは開発されている熱化学法プロセスは非常に多くの数にのぼっているが，本研究では特に鉄－塩素系を中心としたプロセスを計算の対象とした。このような理由から，代表的なプロセスとしてイスプラMark-7,Mark-9，アーヘン工大のプロセスを選び，鉄－塩素系の中で第3元素であるマグネシウムを用いるという特異性を持つプロセスとして，GE Agnes プロセスを選んだ。そして，鉄－塩素系とはまったく異なったサイクルの例として，カルシウム－臭素－水銀系のイスプラMark－1プロセスを選んだ。さらに，鉄－塩素系で当社が現在基礎研究の対象としているサイクルの1つであるNo.1プロセスをとり上げ，より詳細なケーススタディはこのプロセスを対象にして計算を行なった。

実施したケーススタディのうちで，後で検討のために，引用するケースの番号と計算条件を一覧表にして表1.7に示す。

これらのプロセスを対象として，ケーススタディを実施するにあたり，必要となる前提条件について，次に述べる。

表 1.6　ケーススタディの対象プロセス一覧表

プロセス名	反　　応　　式	反応温度 (℃)
Mark 1	1) $CaBr_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2HBr$	730
	2) $2HBr + Hg \longrightarrow HgBr_2 + H_2$	250
	3) $HgBr_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaBr_2 + HgO + H_2O$	200
	4) $HgO \longrightarrow Hg + \frac{1}{2}O_2$	600
Mark 7	1) $3FeCl_2 + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650
	2) $Fe_3O_4 + \frac{1}{4}O_2 \longrightarrow \frac{3}{2}Fe_2O_3$	350
	3) $\frac{3}{2}Fe_2O_3 + 9HCl \longrightarrow 3FeCl_3 + \frac{9}{2}H_2O$	120
	4) $3FeCl_3 \longrightarrow 3FeCl_2 + \frac{3}{2}Cl_2$	320
	5) $\frac{3}{2}H_2O + \frac{3}{2}Cl_2 \longrightarrow 3HCl + \frac{3}{4}O_2$	800
Mark 9	1) $3FeCl_2 + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650
	2) $Fe_3O_4 + \frac{3}{2}Cl_2 + 6H \longrightarrow 3FeCl_3 + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2$	200
	3) $3FeCl_3 \longrightarrow 3FeCl_2 + \frac{3}{2}Cl_2$	400
MHI No.1	1) $3FeCl_2 + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650
	2) $Fe_3O_4 + \frac{9}{2}Cl_2 \longrightarrow 3FeCl_3 + 2O_2$	900
	3) $3FeCl_3 \longrightarrow 3FeCl_2 + \frac{3}{2}Cl_2$	450
	4) $6HCl + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$	400
Agnes	1) $3FeCl_2 + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650
	2) $Fe_3O_4 + 8HCl \longrightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$	90
	3) $2FeCl_3 \longrightarrow 2FeCl_2 + Cl_2$	320
	4) $Cl_2 + Mg(OH)_2 \longrightarrow MgCl_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O$	90
	5) $MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl$	350
Aachen	1) $3FeCl_2 + 3H_2 \longrightarrow 3Fe + 6HCl$	700
	2) $3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$	1050
	3) $Fe_3O_4 + 8HCl + \frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow 3FeCl_3 + 4H_2O$	580
	4) $3FeCl_3 \longrightarrow 3FeCl_2 + \frac{3}{2}Cl_2$	430
	5) $H_2O + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + \frac{1}{2}O_2$	630

表 1.7　ケーススタディ計算条件一覧表（1／2）

ケーススタディ番号	対象プロセス	反応の設定	分離の設定	その他
Case 1	Mark 1	反応条件(1)	分岐条件(1)	
Case 2	↓	反応条件(2)	分岐条件(2)	（図1.5参照）
Case 3	Mark 7	反応条件(1)	分岐条件(1)	
Case 4	↓	反応条件(2)	分岐条件(2)	（図1.6参照）
Case 5	Mark 9	反応条件(1)	分岐条件(1)	
Case 6	↓	反応条件(2)	分岐条件(2)	（図1.7参照）
Case 7	MHI No 1	反応条件(1)	分岐条件(1)	（図1.8参照）
Case 8	↓	反応条件(2)	分岐条件(2)	（図1.9参照）
Case 9	↓	第(1)反応の反応率 100％　その他 90％	↓	
Case 10	↓	80％　↓	↓	
Case 11	↓	60％　↓	↓	
Case 12	↓	40％　↓	↓	
Case 13	↓	20％　↓	↓	
Case 14	↓	反応条件(1)	分岐条件(1)	内部流体どおしの熱交換が少ない場合（図1.10参照）
Case 15	↓	↓	↓	副反応を考慮して6段反応プロセスとした場合（図1.11参照）
Case 16	Agnes	反応条件(1)	分岐条件(1)	
Case 17	↓	反応条件(2)	分岐条件(2)	（図1.12参照）
Case 18	Aachen	反応条件(1)	分岐条件(1)	
Case 19	↓	反応条件(2)	分岐条件(2)	（図1.13参照）

反応条件(1)；すべての要素反応の反応率を100％に設定

反応条件(2)；　〃　90％　〃

分岐条件(1)；分離操作のすべての分岐率を100％に設定

分岐条件(2)；　〃　一部の　〃　95％　〃　（残りは100％）

表1.7　ケーススタディ計算条件一覧表（２／２）

ケーススタディ番号	対象プロセス	反応の設定	分離の設定	その他
Case 20	MHI Fe−Cℓ No. 1	反応条件(2)	分岐条件(2)	加熱流体入口温度 1000℃
Case 21	↓	↓	↓	〃 1050℃
Case 22	↓	↓	↓	加熱流体流量 150mol/H_2
Case 23	↓	↓	↓	300
Case 24	↓	↓	↓	400
Case 25	↓	↓	↓	500

反応条件、分離条件は前ページ参照のこと。

(a) 反応操作計算上の前提

これらのプロセスは，表1.6に示す如く各種反応により3段，4段，5段の複数段で構成されるわけであるが，それぞれの反応に関する特性，たとえば反応温度，反応条件はいまだ把握されていないものがほとんどであり，反応の生起さえも確認されていないものも含まれている。さらに，基礎的な反応特性が把握されたとしても，反応の平衡的な特性および速度的な特性は，いかなる形式の反応装置を用いるかによっても大きく影響を受けるものである。

しかしながら，これらの未知な部分を現時点で考慮することは不可能であり，今後の研究により明らかにされた時点で，そのデータをおりこむものとして，当面は，表1.6の各種プロセスが発表されている文献データに若干の熱力学的な検討を加え，それぞれの要素反応は，ある一定の反応温度において，ある値の反応率で反応が進行するものという前提のもとに計算を進める。

さらに，反応に関与する物質の相についても，特に金属塩化物などのように物性値が十分に明らかになっていないものもあるが，この点についても現時点では無視することとした。

(b) 分離操作計算上の前提

本プロセスのように完全クローズド化を志向するプロセスにおいては，循環物質の損失を最少限にするという点からも，使用物質による環境破壊を防ぐ意味からも，各種物質の分離，回収操作はプロセスにとって非常に重要な操作である。

さらに，種々の成分の分離を，熱的エネルギーあるいは機械的エネルギーを，より少なくして，いかにうまく分離するかが，プロセス全体の効率にも大きく影響してくるものと思われる。

したがって分離操作は，厳密な計算を行なう必要があるが，反応操作と同様に未知な部分が多いため，ある値の分岐率でそれぞれの或分が分離するとして計算し，分離操作のために必要な熱的あるいは機械的なエネルギ

ーは考慮していない。

なおこの分岐率は，値を1.0と与えれば，それぞれの成分が完全に分離して，他成分のストリームには同伴されないという理想的な計算をするが，1.0以下の値を与えることによって，それぞれの成分が小さい比率で他成分のストリームにも同伴されるという計算も可能である。

(c) プロセスフロー作成上の前提

プロセスは，今回作成し，表1.4で述べた6種類の特性を持つ単位操作によって構成されるものとし，このプロセスシミュレータの計算に適合するように，プロセスを簡略化してフローシートを作成する必要がある。

したがって，計算結果として得られる物質収支，熱収支なども現時点では概念的なものでしかない場合もあるが，1.3.3に述べたそれぞれの単位操作サブプログラムの改良，および，新しい単位操作計算を追加することにより，実用プロセスの真の特性を表現するように近づけてゆくこととしたい。

なお，現時点のプロセスシミュレータにおいても，副反応の取扱い，金属塩化物の相変化，あるいはストリームの冷却，加熱など，単位操作サブプログラムを適切に組みあわせることによって，実プロセスに比較的近いフローシートにもとづく計算を行なうことも可能であるが，そのためには，それぞれの単位操作サブプログラムの計算方法および内容を十分に理解した知識が必要であり，またインプットデータの量も多くなって煩雑である。

今後は，計算内容の明解化とともに，いくつかの単位操作の代表的な組みあわせのパターンを1つのブロックとして扱うことによるインプットデータの削減なども考慮する必要がある。

1.4.2 計算結果とその考察

図1.2のプロセスシミュレータ計算フローチャートに示したように，プロセスフローに関するデータ，要素反応に関するデータ，供給ストリームに関するデータをインプットデータとして計算した場合その結果として，プロセ

ス全体の物質収支，熱収支に関する情報が得られる。

この計算結果のアウトプットリストの１例を表1.8～表1.１０に示す。

表1.8はプロセスを構成する単位操作と，その計算条件の一覧表である。

インレットおよびアウトレットの計算結果としては，まず

すべてのストリームの各成分流量，ストリームの温度，圧力，相が，フローシート上の各単位操作ごとに得られる。表1.9はCase　8の第(1)反応の反応器に関する計算結果リストであり，このようなリストの値をフローシート上にかきこんでゆくことによって，全体の計算結果が明らかとなる。

このリストにおいて，各成分流量の数字は，上段がモル数であり，下段がキログラム数に換算した値である。また，現在圧力は計算上考慮していないので，計算結果のうちの圧力の数字は現時点では意味のないものである。

図1.5～図1.１３に，今回対象とした６つのプロセスのブロックダイヤグラムと表1.7に示すいずれかの条件でのケーススタディの計算結果を示す。

これらのブロックダイヤグラムにおいて，各成分の数字は水素生成量１モルを基準にして，物質収支の収束した計算結果をモル流量数で示し，ほとんどの成分は小数点以下１桁でまるめたが，微量同伴量を示すために，それ以下の小さい数字についても記入した。また，各成分の相で特に表示のないものは，図中の素反応式の相であり，プロセス内で相変化を起こして反応式の相と異なるものについてはそれぞれのストリームで表わした。

さらにストリーム上，および単位操作中の ◯ の数字は温度(℃)である。

この図により，各成分の流量および温度の計算結果の妥当性がチェックでき，プロセス全体の数値を把握して，単位操作の追加，削除などプロセスフローの変更を行なって次のケーススタディを行なうことが可能となる。

この各単位操作のストリームごとのデータを，まとめた形のアウトプットリストが表1.１０であり，これはCase　8の計算結果例である。

表1.１０のうちAの部分は，単位操作の熱負荷，温度，熱交換の種類，およびその単位操作に流入する成分を，ガス相，液相，固相ごとに集計してモル数で表示したものである。

なお，熱交換の種類は，次のように分類している。

EXTERNAL ……加熱流体より与えられる熱量

INTERNAL ……内部流体どおしで交換する熱量

WASTE ……凝縮操作により，低温で除去する熱量

表1.10のBの部分は，各単位操作のうち，加熱流体が関与するものを抜き出したもので，加熱流体が供給する熱量，その時の加熱流体の温度変化と流量を示す。

そして，これらの熱負荷を総計し，水素燃焼熱を基準として計算した対象プロセスの熱効率が，表1.10のCの部分で，高位燃焼熱と低位燃焼熱のそれぞれに対する値としてプリントされる。

このような計算結果より，プロセスの特性をつかみ，熱的な評価を検討することが可能となる。

表 1.8　オペレーションテーブルの 1 例 (Case 8 の場合)

OPERATION TABLE

REACT	A	6	1	2	5	6	8	10	-0	-0	-0	-0	*	1	-0	-0	*	.90	650.00	-0.00
REACT	A	6	1	2	3	4	5	6	0	0	0	0	*							
REACT	C	6	1	2	5	6	8	10	-0	-0	-0	-0	*	2	-0	-0	*	.90	900.00	-0.00
REACT	C	6	7	8	9	10	11	12	0	0	0	0	*							
HEAEX	B	4	1	2	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	400.00	-0.00	-0.00
HEAEX	B	4	13	14	15	16	0	0	0	0	0	0	*							
HEAEX	I	4	1	2	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	100.00	-0.00	-0.00
HEAEX	I	4	17	18	19	20	0	0	0	0	0	0	*							
HEAEX	F	4	1	2	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	300.00	-0.00	-0.00
HEAEX	F	4	21	22	23	24	0	0	0	0	0	0	*							
HEAEX	D	4	1	2	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	400.00	-0.00	-0.00
HEAEX	D	4	25	26	27	28	0	0	0	0	0	0	*							
HEAEX	DD	4	1	2	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	420.00	-0.00	-0.00
HEAEX	DD	4	29	30	31	32	0	0	0	0	0	0	*							
REACT	E	5	1	5	6	8	10	-0	-0	-0	-0	-0	*	3	-0	-0	*	.90	450.00	-0.00
REACT	E	5	33	34	35	36	37	0	0	0	0	0	*							
WATER	G	3	1	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	30.00	-0.00
WATER	G	3	38	39	40	0	0	0	0	0	0	0	*							
DIVIN	H	3	1	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	.83	-0.00	-0.00
DIVIN	H	3	41	42	43	0	0	0	0	0	0	0	*							
WATER	J	3	1	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	30.00	-0.00
WATER	J	3	44	45	46	0	0	0	0	0	0	0	*							
JOINT	JJ	3	1	2	6	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	-0.00	-0.00
JOINT	JJ	3	47	48	49	0	0	0	0	0	0	0	*							
REACT	K	2	1	6	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	4	-0	-0	*	.90	400.00	-0.00
REACT	K	2	50	51	0	0	0	0	0	0	0	0	*							
HEAEX	U	4	1	2	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	100.00	-0.00
HEAEX	U	4	52	53	54	55	0	0	0	0	0	0	*							
WATER	L	3	1	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	30.00	-0.00
WATER	L	3	56	57	58	0	0	0	0	0	0	0	*							
JOINT	V	3	1	2	6	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	-0.00	-0.00
JOINT	V	3	59	60	61	0	0	0	0	0	0	0	*							
DIVIN	M	3	1	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	1	-0	-0	*	.95	.95	-0.00
DIVIN	M	3	62	63	64	0	0	0	0	0	0	0	*							
JOINT	N	3	1	2	6	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	-0.00	-0.00
JOINT	N	3	65	66	67	0	0	0	0	0	0	0	*							
JOINT	O	3	1	2	6	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	-0.00	-0.00
JOINT	O	3	68	69	70	0	0	0	0	0	0	0	*							
DIVIN	P	3	1	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	.50	-0.00	-0.00
DIVIN	P	3	71	72	73	0	0	0	0	0	0	0	*							
OTHSS	Q	4	1	2	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	-0.00	-0.00
OTHSS	Q	4	74	75	76	77	0	0	0	0	0	0	*							
OTHSS	R	4	1	2	6	7	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	-0.00	-0.00
OTHSS	R	4	78	79	80	81	0	0	0	0	0	0	*							
JOINT	S	3	1	2	6	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	-0.00	-0.00
JOINT	S	3	82	83	84	0	0	0	0	0	0	0	*							
JOINT	T	3	1	2	6	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	*	-0	-0	-0	*	-0.00	-0.00	-0.00
JOINT	T	3	85	86	87	0	0	0	0	0	0	0	*							

表 1.9　計算結果アウトプットリストの１例（Case8 の第１反応に関する計算結果）

上段……流量（kg／モル H_2 ）

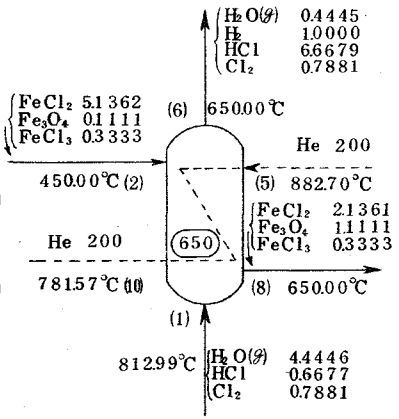
下段……流量（kg／モル H_2 ）

OPERATION NAME　REACT　CODE　A

STREAM		(1)	(2)	(5)	(6)	(8)	(10)
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
1	H2O(L)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	H2O(G)	4.4446	0.0000	0.0000	.4445	0.0000	0.0000
		.0801	0.0000	0.0000	.0080	0.0000	0.0000
3	H2	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	.0020	0.0000	0.0000
4	O2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	HCL	.6677	0.0000	0.0000	6.6679	0.0000	0.0000
		.0243	0.0000	0.0000	.2431	0.0000	0.0000
6	FECL2	0.0000	5.1362	0.0000	0.0000	2.1361	0.0000
		0.0000	.6510	0.0000	0.0000	.2708	0.0000
7	FE3O4	0.0000	.1111	0.0000	0.0000	1.1111	0.0000
		0.0000	.0257	0.0000	0.0000	.2573	0.0000
8	FECL3(S	0.0000	.3333	0.0000	0.0000	.3333	0.0000
		0.0000	.0541	0.0000	0.0000	.0541	0.0000
9	CL2	.7881	0.0000	0.0000	.7881	0.0000	0.0000
		.0559	0.0000	0.0000	.0559	0.0000	0.0000
10	HELIUM	0.0000	0.0000	200.0000	0.0000	0.0000	200.0000
		0.0000	0.0000	.8006	0.0000	0.0000	.8006
TEMPERATURE		812.99	450.00	882.70	650.00	650.00	781.57
PRESSURE		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PHASE		1.00	-1.00	0.00	1.00	-1.00	0.00

（°C）

（圧力は現在考慮せず）



（成分の数字はモル数…リストの上段の値）

反応式　$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

反応温度　650 ℃

反応率　90 %

（ストリームの相は次のとおり）

1.00	ガス相
1.00～0.00	気液混相
0.00	液相
−1.00	固相
10.00	固液混相

表1.10　計算結果アウトプットリストの1例（Case8の総合結果）　―　1/2

NAME	CODE	EX.HEAT	TEMP(C)	COMMENT	GAS	LIQUID	SOLID
REACT	A	.10048E+06	650.000	EXTERNAL	5.900	0.000	5.581
REACT	C	.65864E+05	900.000	EXTERNAL	9.482	0.000	0.000
HEAEX	B	.17393E+05		INTERNAL	6.152	0.000	5.581
HEAEX	I	.44381E+04		INTERNAL	8.900	6.169	0.000
HEAEx	F	-.10802E+04		INTERNAL	7.981	1.590	0.000
HEAEx	D	.40156E+05		INTERNAL	6.028	.141	5.581
HEAEx	CD	.28249E+05		INTERNAL	500.000	0.000	5.581
REACT	E	.30004E+05	450.000	EXTERNAL	0.000	0.000	5.581
WATER	G	-.11440E+05	30.000	WASTE	3.401	0.000	0.000
DIVIN	H	*.			2.000	0.000	0.000
WATER	J	-.11001E+05	30.000	WASTE	6.900	0.000	0.000
JOINT	JJ	*.			1.667	7.900	0.000
REACT	K	-.16132E+05	400.000		0.000	9.567	0.000
HEAEX	U	.14786E+05		INTERNAL	12.719	0.000	0.000
WATER	L	-.46742E+05	30.000	WASTE	8.067	0.000	0.000
JOINT	V	*.			.500	0.000	0.000
DIVIN	M	*.			0.000	7.900	0.000
JOINT	N	*.			5.905	0.000	0.000
JOINT	O	*.			0.000	4.495	0.000
DIVIN	P	*.			0.000	4.495	0.000
OTHSS	Q	0.			.500	2.248	0.000
OTHSS	R	0.			1.000	2.248	0.000
JOINT	S	*.			0.000	3.649	0.000
JOINT	T	*.			0.000	5.896	0.000
TOTAL		.19635E+06		EXTERNAL	589.104	56.298	27.903
		-.69183E+05		WASTE			
		.10454E+06		INTERNAL			

計算結果Ⓐ

表 1.10　計算結果アウトプットリストの1例（Case 8 の総合結果）　－　2/2

HEAT DUTY FROM HELIUM

NAME	CODE	EX.HEAT	TEMP(C)			FLOW RATE			
REACT	A	.10048E+06	882.701	--	781.575	200.000			計算結果Ⓑ
REACT	C	.65864E+05	950.000	--	883.712	200.000			
REACT	E	.30004E+05	781.575	--	751.378	200.000			
TOTAL		.19735E+06	950.000	--	751.378	200.000	--	200.000	

THERMAL EFFICIENCY (HIGH) = 34.610 (PERCENT)

THERMAL EFFICIENCY (LOW) = 29.289 (PERCENT)

計算結果©

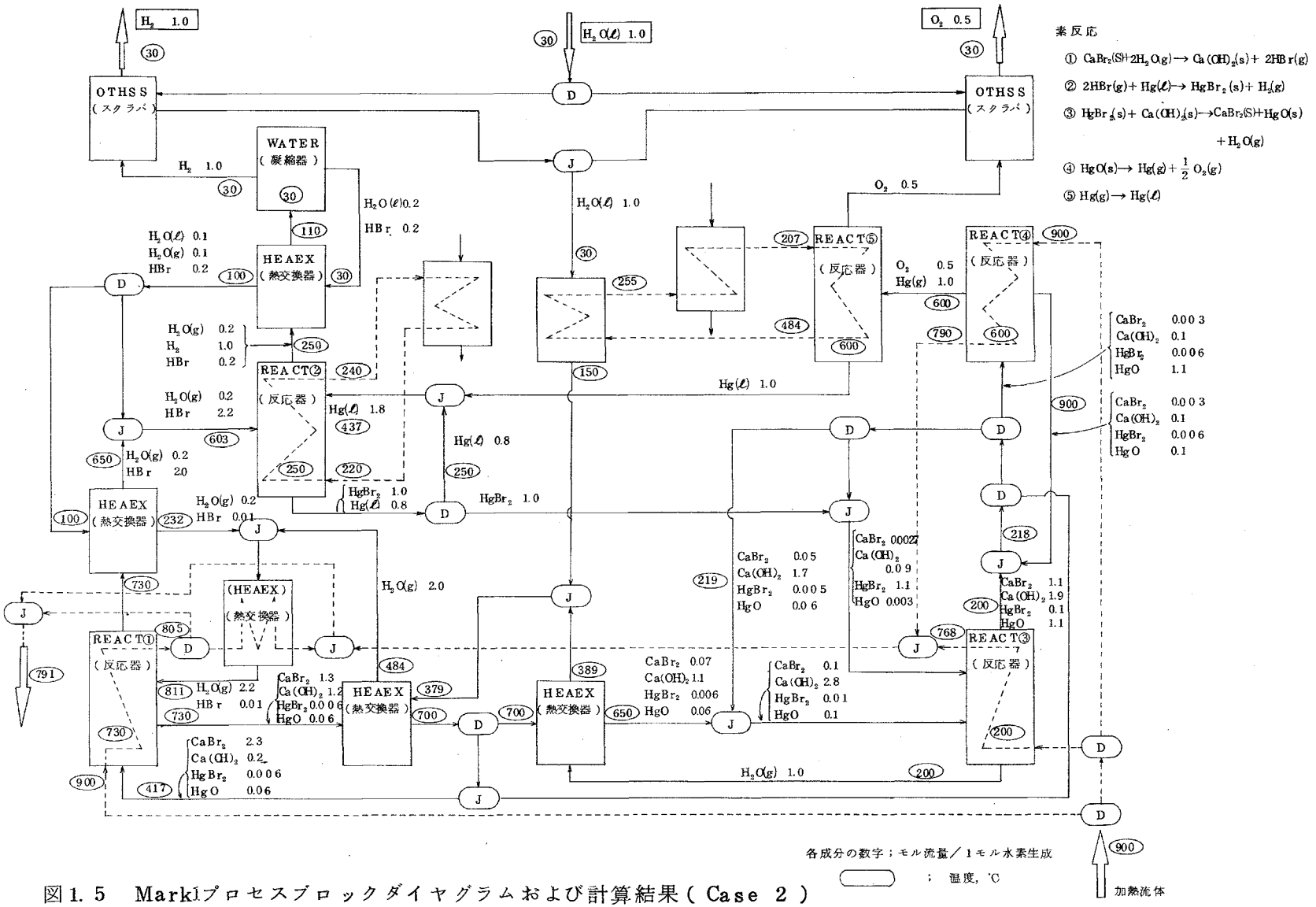


図1.5 Mark1プロセスブロックダイヤグラムおよび計算結果（Case 2）

素反応

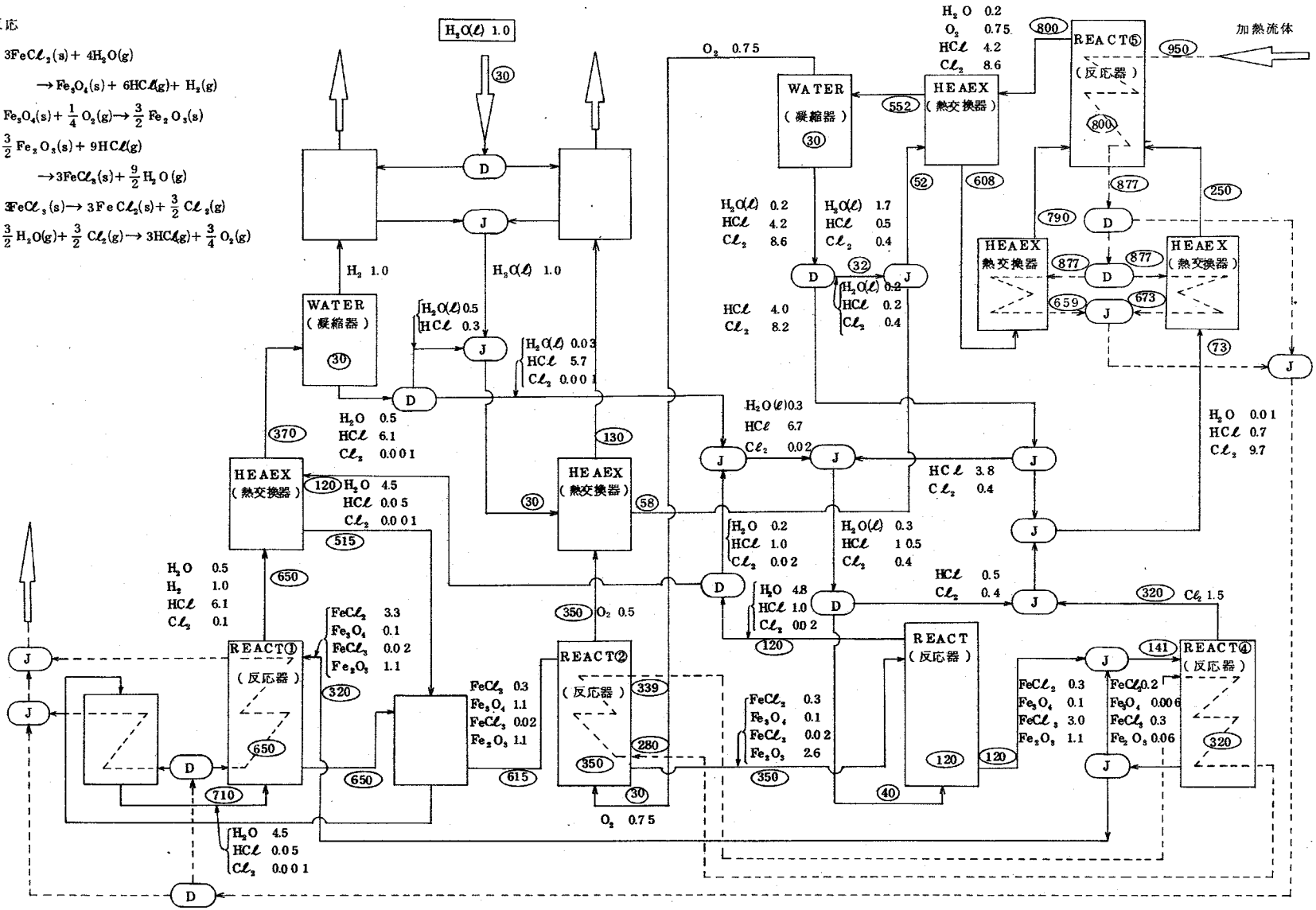
① $3FeCl_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$

② $Fe_3O_4(s) + \frac{1}{4}O_2(g) \rightarrow \frac{3}{2}Fe_2O_3(s)$

③ $\frac{3}{2}Fe_2O_3(s) + 9HCl(g) \rightarrow 3FeCl_3(s) + \frac{9}{2}H_2O(g)$

④ $3FeCl_3(s) \rightarrow 3FeCl_2(s) + \frac{3}{2}Cl_2(g)$

⑤ $\frac{3}{2}H_2O(g) + \frac{3}{2}Cl_2(g) \rightarrow 3HCl(g) + \frac{3}{4}O_2(g)$



各成分の数字：モル流量／1モル水素生成

○ ： 温度，℃

図1.6 Mark－7 プロセスブロックダイヤグラムおよび計算結果（Case 4）

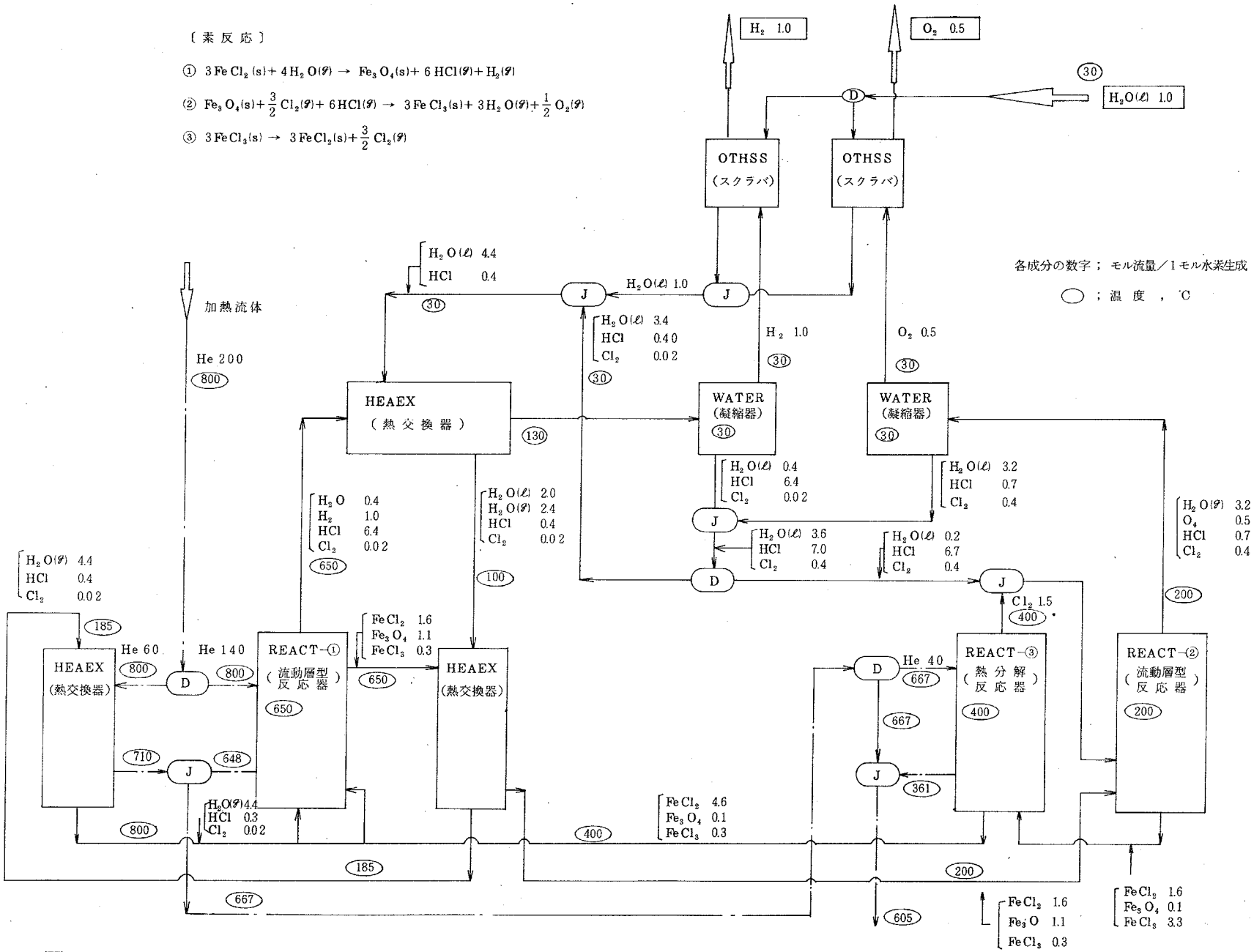


図 1.7　Mark−9 プロセスブロックダイヤグラムおよび計算結果（Case 6）

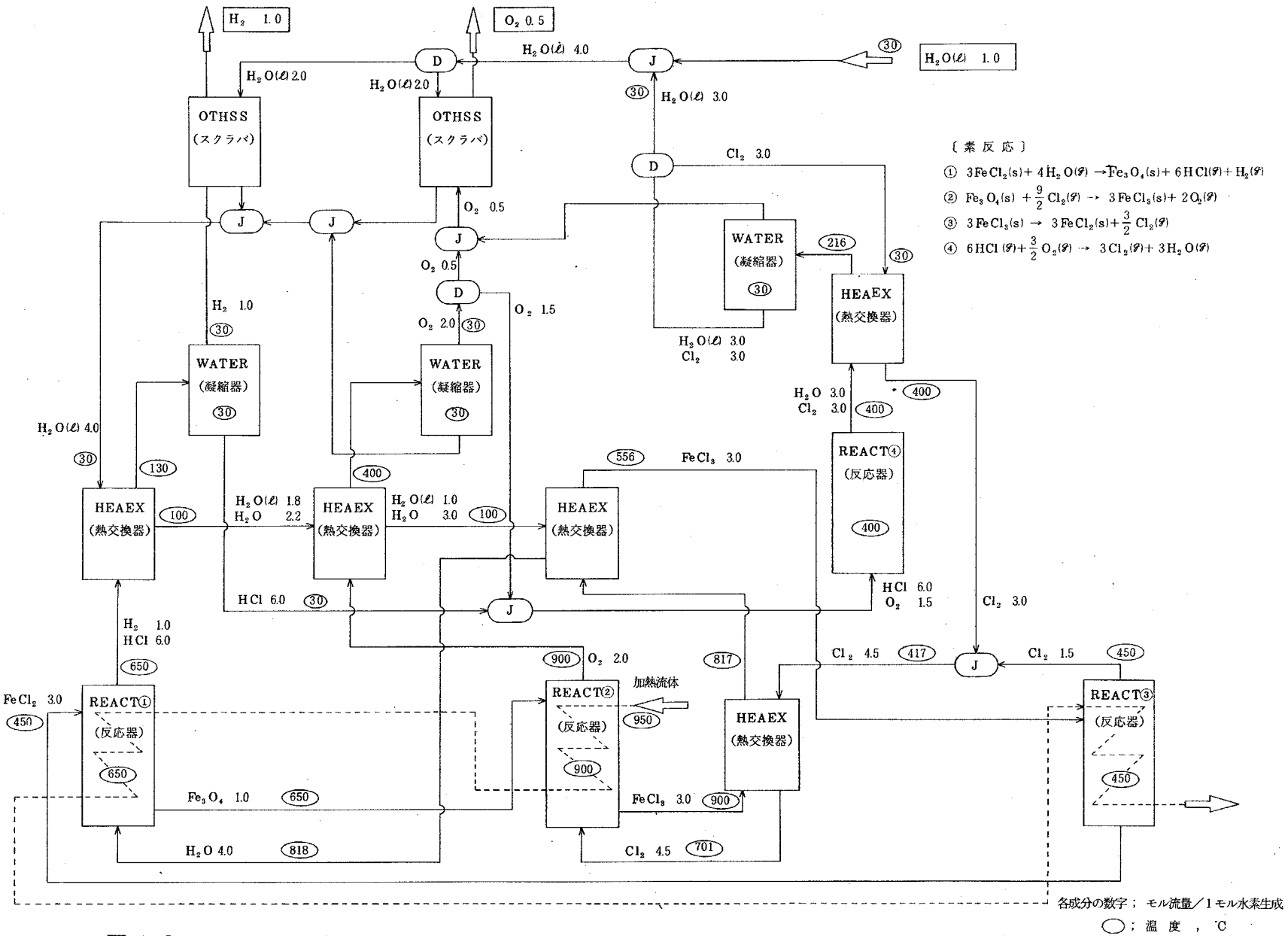


図 1.8　MHI No.1 プロセス ブロックダイヤグラムおよび計算結果（Case 7）

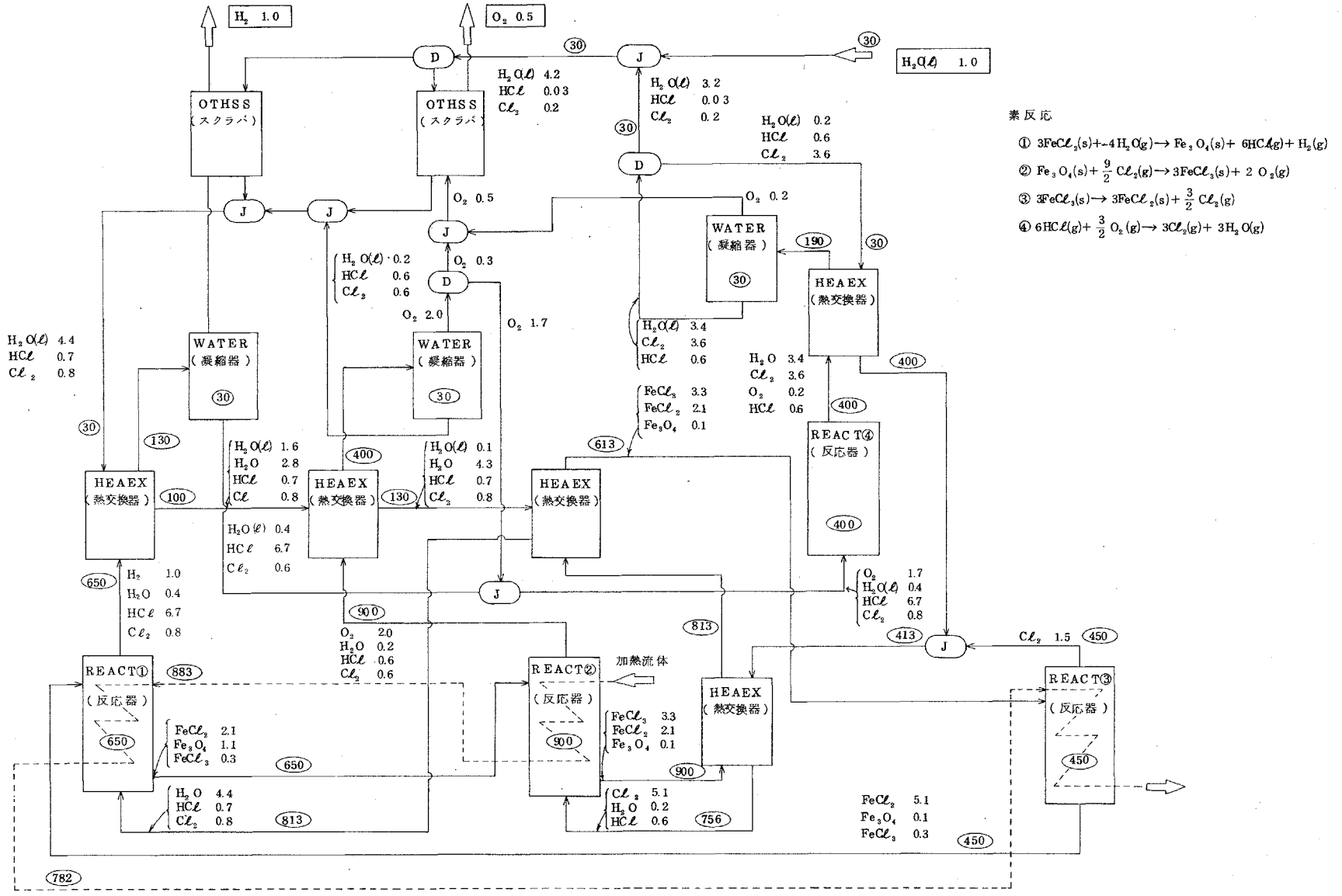
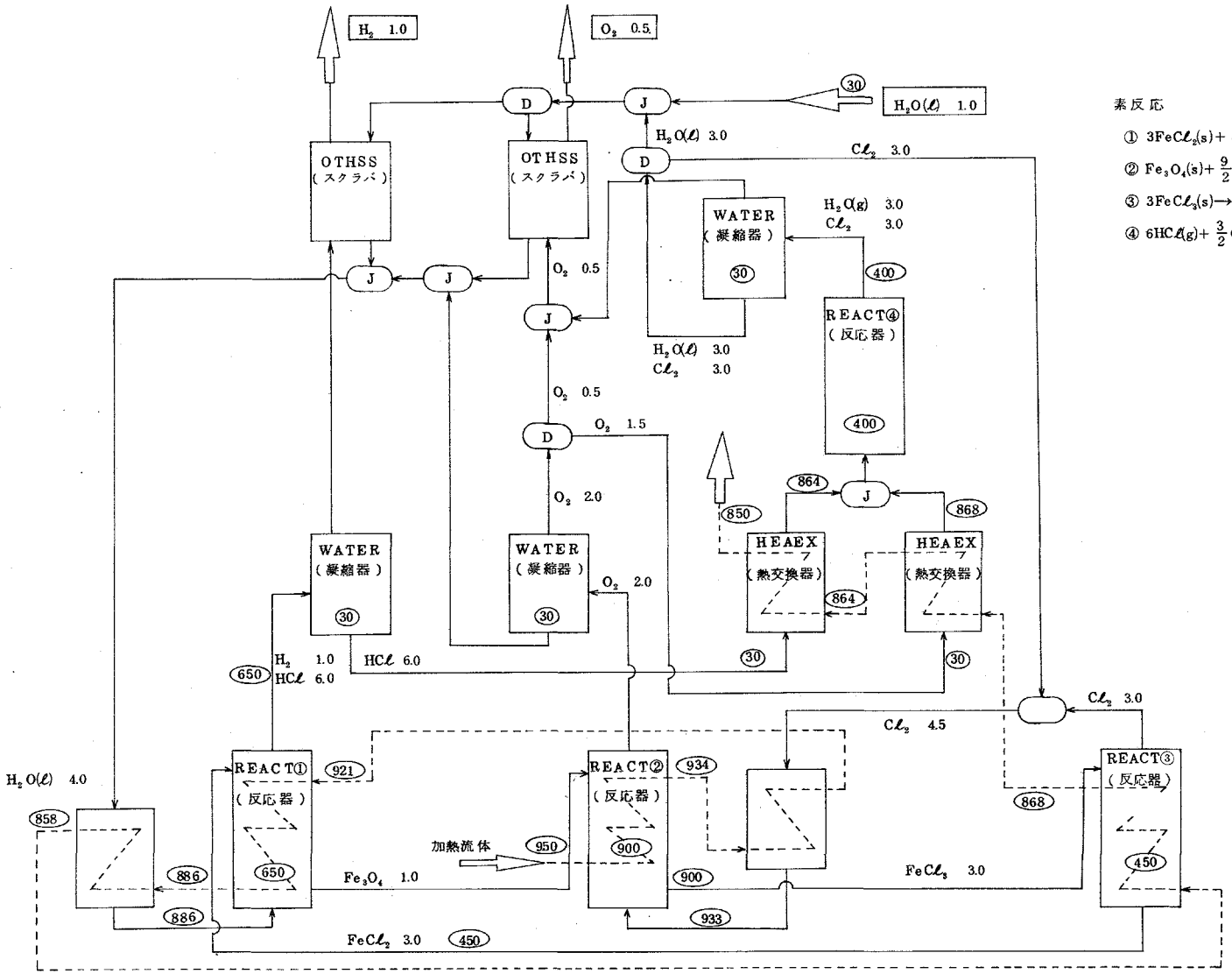


図 1.9　MHI　No.1 プロセスブロックダイヤグラムおよび計算結果（Case 8）



素反応

① $3FeCl_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$

② $Fe_3O_4(s) + \frac{9}{2}Cl_2(g) \rightarrow 3FeCl_3(s) + 2O_2(g)$

③ $3FeCl_3(s) \rightarrow 3FeCl_2(s) + \frac{3}{2}Cl_2(g)$

④ $6HCl(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow 3Cl_2(g) + 3H_2O(g)$

各成分の数字；モル流量／1モル水素生成

◯ ： 温度，℃

図 1.10 No. 1 プロセスブロックダイヤグラムおよび計算結果（Case 14）

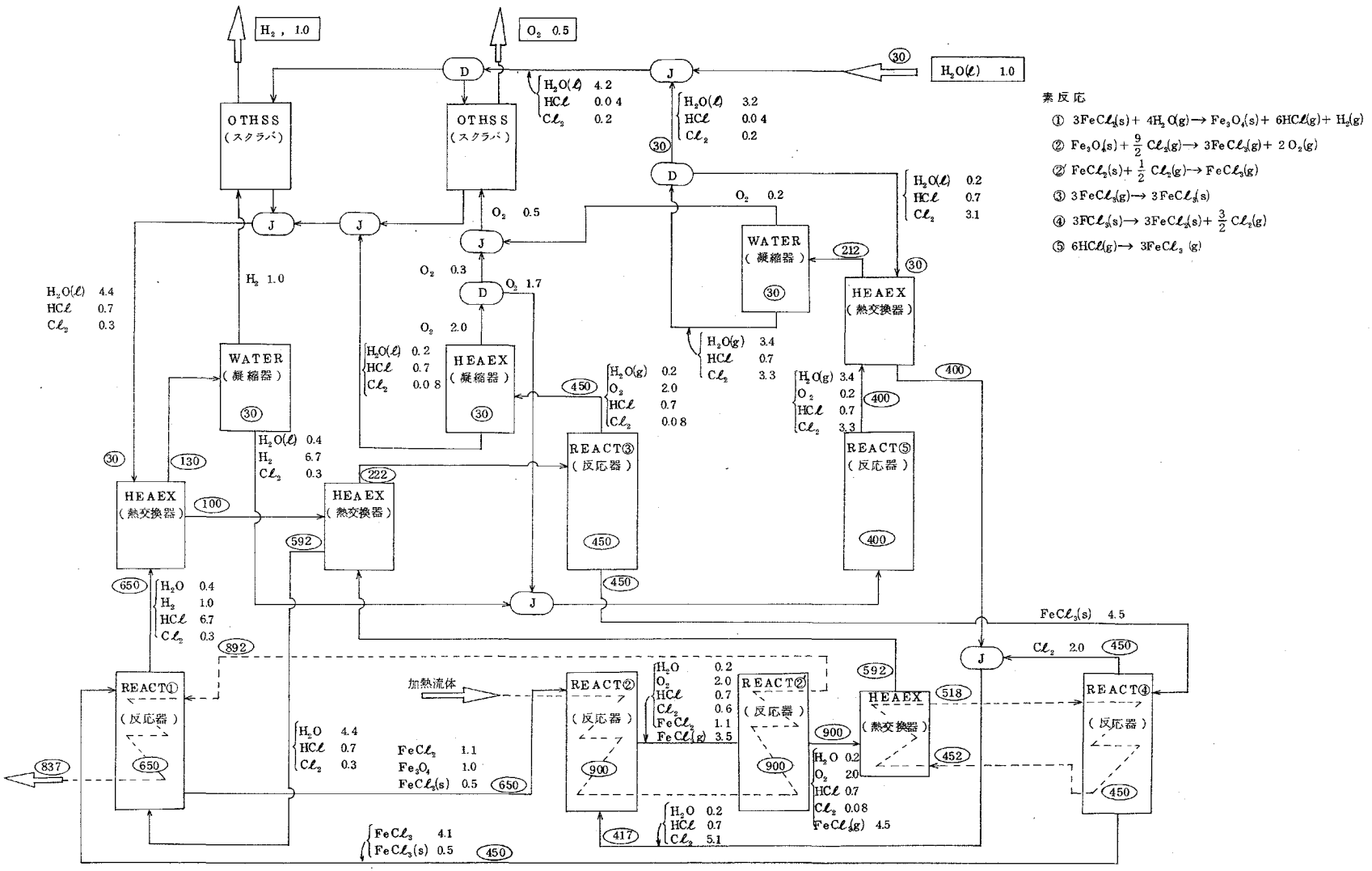


図 1.11 MHI №1 プロセスブロックダイヤグラムおよび計算結果（Case 15）

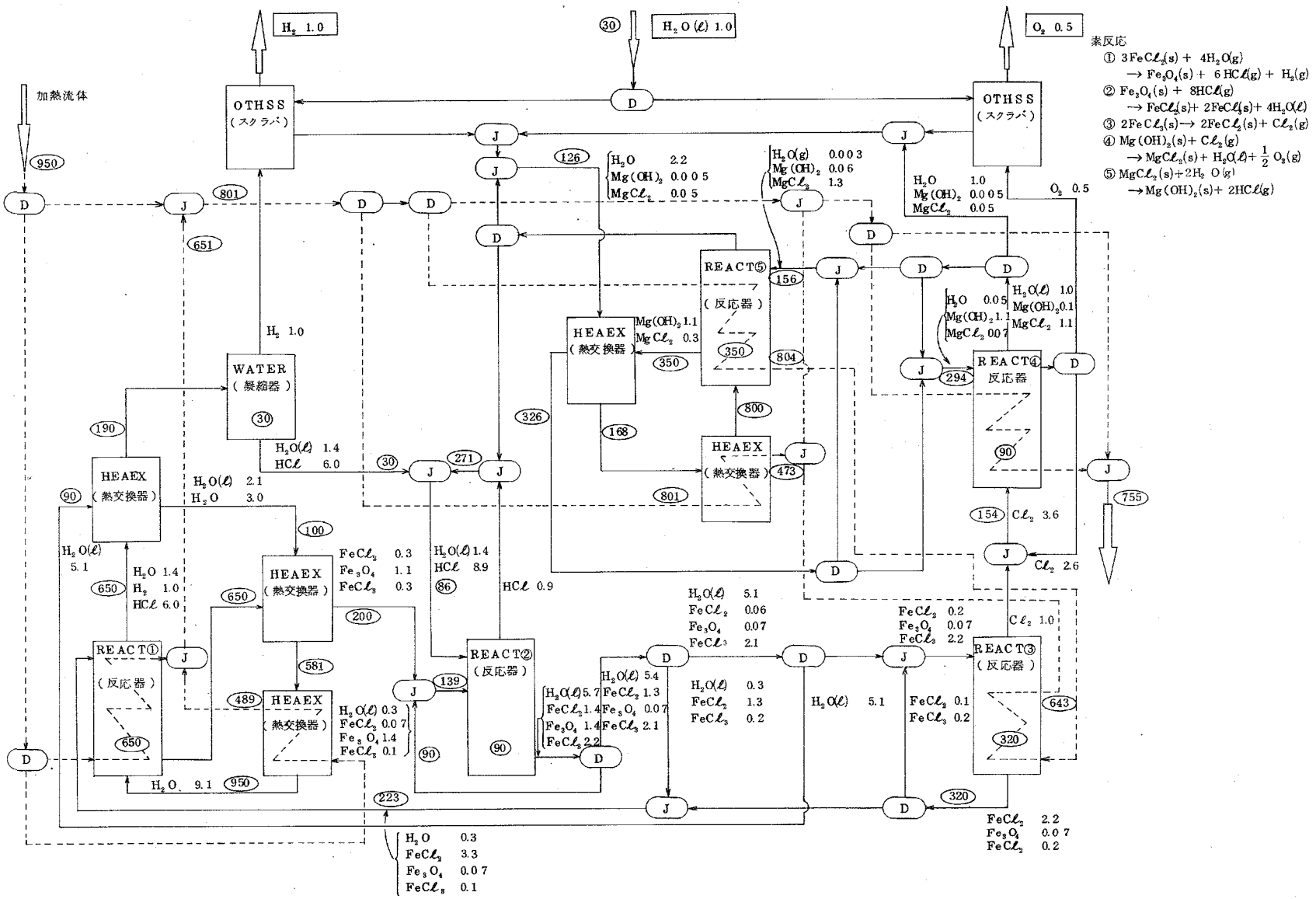


図 1.12 GE－Agnes プロセスブロックダイヤグラムおよび計算結果（Case 17）

各成分の数字；モル流量／1モル水素生成
◯ ；温度，℃

素反応

① $3FeCl_2(s) + 3H_2(g) \rightarrow 3Fe(s) + 6HCl(g)$

② $3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$

③ $Fe_3O_4(s) + 8HCl(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow 3FeCl_3(g) + 4H_2O(g)$

④ $3FeCl_3(g) \rightarrow 3FeCl_3(s)$

⑤ $3FeCl_3(s) \rightarrow 3FeCl_2(s) + \frac{3}{2}Cl_2(g)$

⑥ $H_2O(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

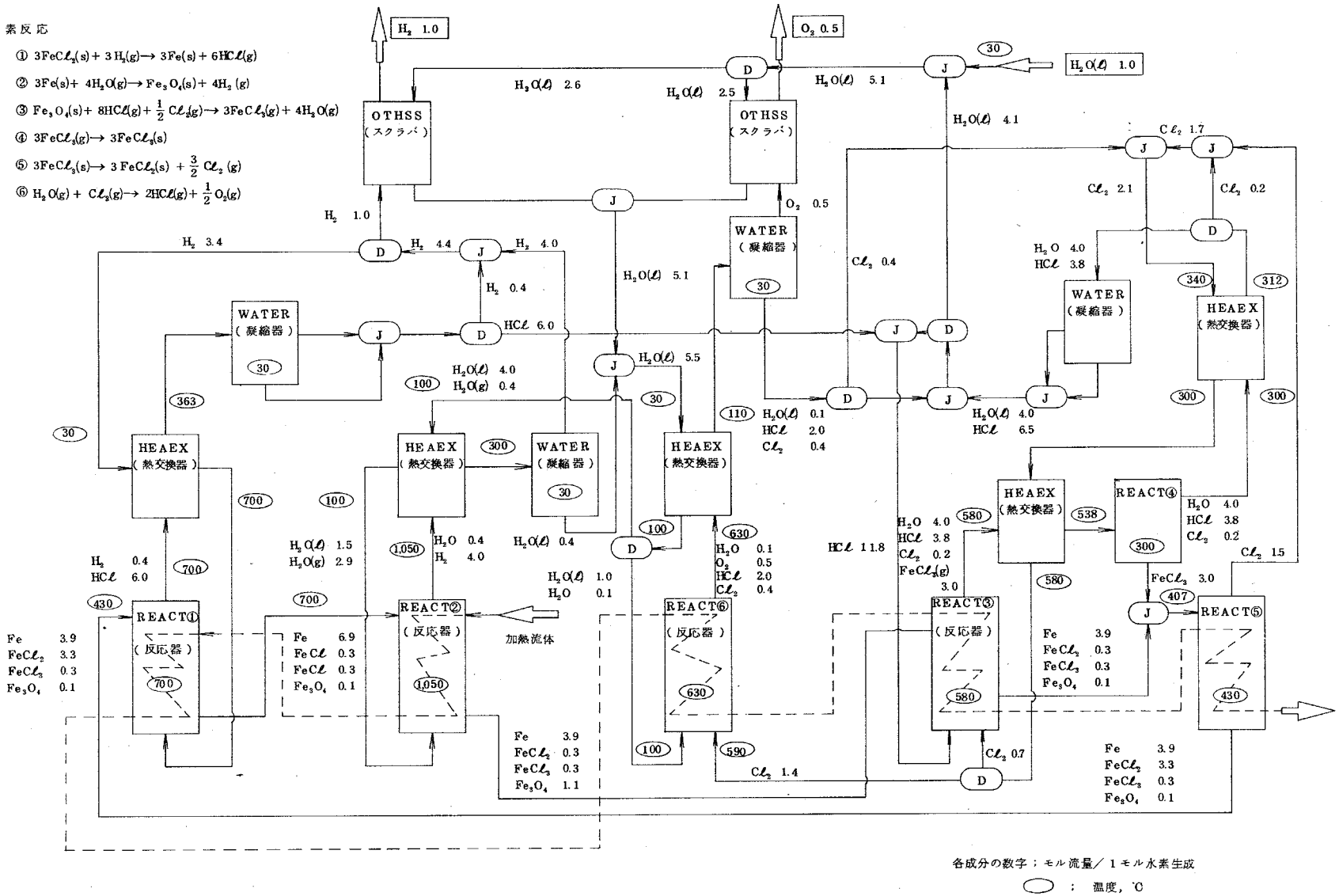


図 1. 13 アーヘン工大 Fe − Cl プロセスフローシートおよび計算結果（Case 19）

(1) 各種プロセスの計算結果

表1.6の6つのプロセスに対して，次の場合の計算を行なった。

条件(1) すべての要素反応の反応率を100%とし，すべての分離操作の分岐率を100%とした場合

条件(2) すべての要素反応の反応率を90%とし，分離操作の一部を95%，残りを100%とした場合

これらの計算のうち，それぞれのプロセスブロックダイヤグラムと成分流量，温度の計算結果について，Mark－1の条件(2)を図1.5，Mark－7の条件(2)を図1.6に，Mark－9の条件(2)を図1.7に，MHI No.1の条件(1)を図1.8に，同じく条件(2)を図1.9に，Agnesの条件(2)を図1.12に，Aachenの条件(2)を図1.13に示す。

図1.8と図1.9を比較すれば，対象プロセスは，ともにMHI No.1であり，ブロックダイヤグラムも同じであるが，図1.8は条件(1)，すなわち反応率，分岐率がすべて100%という理想的な場合の計算結果であり，各成分の流量は，それぞれの反応に必要な量論数のみで，他の不要な成分は同伴していないが，図1.9の条件(2)の場合は，反応率，分岐率に実現性を持たせたもので，各成分の流量が多く，また同伴する微量成分も多くて，図1.8にくらべて複雑な物質収支結果となっている。

他のプロセスの計算結果も同様な傾向を持っており，条件(2)の場合は条件(1)に比べると熱効率は当然低下することが予想される。

そこで，それぞれのプロセスの条件(1)の場合と条件(2)の場合につき，熱効率物質循環量の計算結果をまとめたものを表1.11,12に示す。

熱効率についてプロセス相互の比較をすると，条件(1)の場合と条件(2)の場合とも傾向的にはほとんど同じでMark－1が50%台のほかは，鉄－塩素系サイクルはすべてが30%台あるいはそれ以下となった。

今回の計算で得たプロセス熱効率は，あくまでも図1.5～図1.13に示したブロックダイヤグラムにもとづいたうえでの結果で，プロセスフローを組みかえることによって熱効率が変化するのは当然であり，表1.11の

表1.11　熱効率，物質循環量に対する反応率，分岐率の影響

対象プロセス	条件(1)の場合					条件(2)の場合				
	ケーススタディ番号	熱効率(%)	物質循環量（モル／モルH_2）			ケーススタディ番号	熱効率(%)	物質循環量（モル／モルH_2）		
			ガス相	液相	固相			ガス相	液相	固相
Mark 1	Case 1	56.1	21.0	10.0	25.0	Case 2	53.4	26.4	9.5	33.3
Mark 7	Case 3	32.8	119.8	125.0	15.5	Case 4	26.5	160.5	131.4	28.4
Mark 9	Case 5	31.4	40.5	34.5	8.0	Case 6	29.9	49.3	39.2	16.0
MHI Fe-Cℓ No 1	Case 7	34.0	62.2	44.3	15.0	Case 8	29.3	89.1	56.3	27.9
Agnes	Case 16	32.9	50.8	17.0	10.0	Case 17	29.9	59.0	20.6	13.4
Aachen	Case 18	25.3	122.5	13.0	60.9	Case 19	22.6	165.7	36.5	74.6

物質循環量とは，それぞれの単位操作へ流入する成分の流量を，ガス，液体，固体ごとに分類してプロセス全体で総計したもの。

熱効率をもとにそれぞれのプロセスを定量的に比較，評価することは不可能であるが，定性的に次のようなことが予想される。

(i) Mark－1プロセスの熱効率が他のプロセスに比較して高い数字になっている理由としては，反応パターンが比較的すっきりしていることと，水素1モルの生成に対して，水の循環が理論的には1モルしかないためと思われる。

他のプロセスについてはMark 7は4.5モル，Mark 9は3モル，MHI FeCℓ No. 1は3モル，Agnesは5モル，Aachenは4モルというように3～5モルの水が循環し，この水は凝縮，蒸発を繰り返してその潜熱は比較的大きいために，熱効率低下の大きな要因となる。

(ii) Aachenプロセスが他の鉄－塩素系プロセスよりも熱効率が低い原因の1つは，他のプロセスと異なり，このプロセスは，全体では1モルの水素を生成するために第2反応で4モルの水素を生成して，そのうちの3モルを第1反応に用いるという，生産モル数の3倍の水素がプロセス内を循環するという反応式になっているためと思われる。

反応率および分岐率に対する条件(1)と条件(2)の相違は，すべてのプロセスにおいて，条件(2)の場合のほうが，熱効率は低下し，物質循環量は増加するという結果となった。

しかしながら熱効率の低下は，2～5％と比較的小さいがこの原因としては，固体の循環において冷却操作がほとんどなく，ある反応器から出る固体は，高温度のまま輸送されて，次の反応器に供給されるフローとなっており，循環量が増加しても熱効率の低下にはあまり影響を与えていないものと思われる。

(2) 反応率の影響

前項において，各種プロセスの反応率を100％にした場合と90％にした場合のプロセス熱効率および物質循環量を比較したが，反応率に及ぼす影響の計算結果を見るために，MHI No.1プロセスを対象にして，4段のうちの第(2)，第(3)，第(4)反応の反応率は一定とし，第(1)反応の反応率を

パラメータとした場合の反応率の関係を求めた。

この結果を表1.12および図1.14に示す。

表1.12　第1反応の反応率をパラメータとした計算結果

対象プロセス；MHI No.1プロセス

条件　；　第(2)，第(3)，第(4)反応の反応率は90％

第(1)反応の設定反応率(%)	ケーススタディ番号	熱効率(%)	物質循環量（モル／モルH_2）		
			ガス相	液　相	固　者
100	Case 9	29.9	87.2	53.2	25.6
90	Case 8	29.3	89.1	56.3	27.9
80	Case 10	29.0	94.6	62.3	30.8
60	Case 11	27.4	105.0	77.9	39.3
40	Case 12	23.7	128.9	110.4	56.5
20	Case 13	15.8	204.3	213.9	107.9

物質循環量は，表1.11参照

この表1.12および図1.14からわかるように，プロセスを構成する4段の反応のうちの第(1)段の反応率を低下させると，反応率の低下につれて熱効率の低下の勾配がきつくなる結果を得た。

これは，4段の反応のうちの1つの反応のみの反応率をパラメータとしたものであり，すべての反応の反応率を変化させると，熱効率の変化は，さらに急激になることが予想させる。

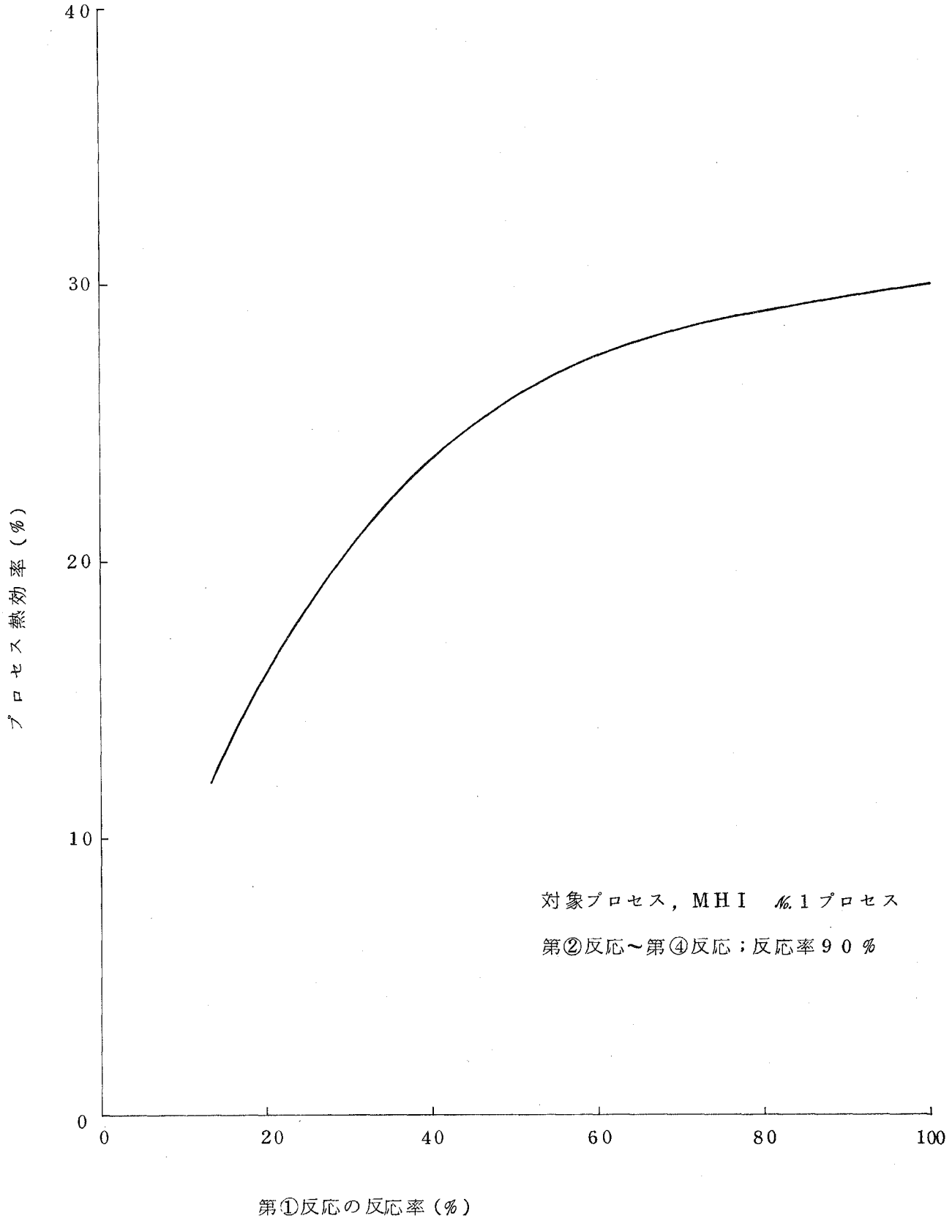


図 1. 14　反応率とプロセス熱効率の関係

(3) プロセス内の熱回収

最終的な熱化学法プロセスの実用性の評価は経済性であり，電解法との競合において，それぞれの熱効率が重要で，熱化学法の優位性を高めるためには，プロセス内でいかに効果的な熱回収を行なうかが一つの要因となる。

熱化学プロセスの要素反応は，それぞれ反応温度レベルが異なり，しかも反応のために必要な温度は，この要素反応のうちの一つが１０００℃近くのかなり高温になることはほぼさけられないと思われる。

この熱源としては，高温ガス炉などを熱源とする加熱流体の利用が考えられ，その熱量単価は安いと想定されるが，それぞれ温度レベルの異なる反応器あるいは熱交換器の中を，加熱流体をもっとも効果的な経過で流したり，プロセス流体相互の熱交換をうまく組み合わせ，加熱流体に依存する熱負荷量を少なくするなど，プロセス熱効率をより高めるようにプロセスフローを組むことが，エンジニアリングを行なううえで重要なポイントである。

そこで，この熱回収による熱効率を検討するケーススタディとして，ＭＨＩ№１プロセスを対象に，比較的プロセス流体どうしの熱交換による熱回収を行なった場合と，熱回収を意識的に行なわず，反応熱量および原料の予熱などをほとんど加熱流体で行なう場合との比較計算を行なった。それぞれのプロセスブロックダイヤグラムを図1.8および図1.１０に示す。

この結果

- 比較的熱回収を行なうプロセスフローの場合……熱効率３４.０％
- 意識的に熱回収を行なわないプロセスフローの場合……熱効率２３.２％

という熱効率が得られ，プロセスの組みあわせが多少異なるだけで，結果にこれだけの影響を与えるということが把握された。

しかしより多くの熱回収を行なおうとする場合には熱交換器などの機器が多くなり，プロセスのラインも複雑になるので，熱効率の向上が多少相殺される可能性もあるが，今後とも経済性を加味した熱効率向上のための

エンジニアリング的な検討が必要である。

(4) 副反応を考慮した計算例

1.4.1項の計算の前提でも述べたように，それぞれのプロセスの計算を行なう場合，シミュレータの計算機能にあわせてプロセスフローを簡略化，モデル化する必要があり，得られた計算結果が実際のプロセス特性と多少かけはなれたものとなる場合もあるが，この欠点は，現在のシミュレータでも，各単位操作の組みあわせを工夫して適切なモデル化を行なうことによって，実際のプロセス特性に比較的近い計算結果を得ることができる。

ただし，実プロセスに近いシミュレーションを行なおうとすれば，それだけプロセスフローのモデルは複雑となり，インプットデータの量も多くなるがこれはやむをえないことである。

この計算の1例として，MHI No.1プロセスに対して，反応のモデル化の異なる2種類のプロセスの計算を行なった。それぞれの反応式を表1.13に示す。

表1.13 Case 8とCase 15の反応式と熱効率計算結果

ケーススタディ番号	反応式	熱効率(%)
Case 8	① $3FeCl_2(S) + 4H_2O(g) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$ ② $Fe_3O_4(s) + \frac{9}{2}Cl_2(g) \longrightarrow 3FeCl_3(s) + 2O_2(g)$ ③ $3FeCl_3(s) \longrightarrow 3FeCl_2(s) + \frac{3}{2}Cl_2(g)$ ④ $6HCl(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow 3Cl_2(g) + 3H_2O(g)$	29.3
Case 15	① $3FeCl_2(s) + 4H_2O(g) \longrightarrow Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$ ② $Fe_3O_4(s) + \frac{9}{2}Cl_2(g) \longrightarrow 3FeCl_3(g) + 2O_2(g)$ ②' $FeCl_2(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow FeCl_3(g)$ ③ $3FeCl_3(g) \longrightarrow 3FeCl_3(s)$ ④ $3FeCl_3(s) \longrightarrow 3FeCl_2(s) + \frac{3}{2}Cl_2(g)$ ⑤ $6HCl(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow 3Cl_2(g) + 3H_2O(g)$	25.8

すなわち，Case 8とCase 15のプロセスモデルの相違は次の点である。

(i) Case 8では，過剰の未反応物は他の反応にはまったく関係せずに循環するが，Case 15では，第①反応の未反応$FeCl_2$は，第②反応の副反応として，第②'反応により塩素化されて$FeCl_3$となる。

(ii) 第②反応の反応率を，Case 8では90％，Case 15では100％とする。

すなわち，Case 8ではFe_3O_4が一部未反応のまま第③反応へゆくが，Case 15では未反応のFe_3O_4はないという条件である。

(iii) 第②反応の生成物である$FeCl_3$は，Case 8では固相，Case 15ではガス相とする。

(iv) Case 15では，第②反応の生成$FeCl_3$は，第③反応により固化したのち，熱分解反応の原料となる。

(v) したがって，構成反応段数は，Case 8では4段，Case 15では6段である。

以上のように，装置と反応の進行との関連性，および$FeCl_3$の物性を考慮に入れてCase 8のプロセスを修正し，実際の現象に近づけたものがCase 15である。

この2つのケーススタディのブロックダイヤグラムと物質循環量，温度の計算結果はそれぞれ図1.9，図1.11に示すとおりである。また，これらの熱効率は表1.13に示したように，Case 8の場合が，29.3％，Case 15の場合が25.8％となったが，これは，$FeCl_3$の相変化を考慮にいれたためと思われる。

今後種々のプロセスの検討を進めてゆく場合，文献調査および基礎実験などにより，反応の進行，反応率，各種成分の性質等のデータ精度を高め，プロセスフローシートそのものも，常に修正しながら計算を行なってゆく必要がある。

(5) 加熱流体との組みあわせの検討

本プロセスにおいて水を多段熱分解するに必要な高温熱量を供給する熱源プロセスとしては現在では高温ガス炉を想定しており，高温ガス炉の一次冷却材，あるいは一次冷却材と熱交換した二次冷却材を本プロセスの加熱流体として利用する。この，加熱流体の供給方法，およびプロセス内循環方法をいかに有効に行なうかがプロセス熱効率を決定する1つの要因になり，種々のケーススタディを実施し，その結果を比較検討する必要がある。

加熱流体に関するケーススタディ項目としては，

- ○加熱流体の供給量の変化
- ○加熱流体の入口温度の変化
- ○加熱流体のプロセス内循環径路の変更
- ○直列循環方式と並列循環方式
- ○中間で熱を抜き出して他のプロセスに利用する方法

などが考えられるが，これらを行なうには，プロセス内温度変化の，物質収支に与える影響を見出すために，反応率と加熱流体温度の関係を設定する必要がある。今回はこの関係を設定していないので，十分な検討はできなかったが，ケーススタディの一例として，加熱流体の供給量および入口温度をパラメータとした場合に，プロセスから出る加熱流体の温度がどのように変化するかを計算した。

この結果を表1.14および図1.15に示す。

表1.14　加熱流体パラメータの計算結果

対象プロセス；MHI No.1 プロセス

反応，分離条件；条件(2)

加熱流体；ヘリウムガス

ケーススタディ番号	加熱流体入口温度(℃)	加熱流体供給量(モル/モルH_2)	加熱流体出口温度(℃)
Case 20	950	150	685
Case 8	↓	200	751
Case 21	↓	300	818
Case 22	↓	400	851
Case 23	↓	500	871
Case 24	1000	200	801
Case 25	1050	200	851

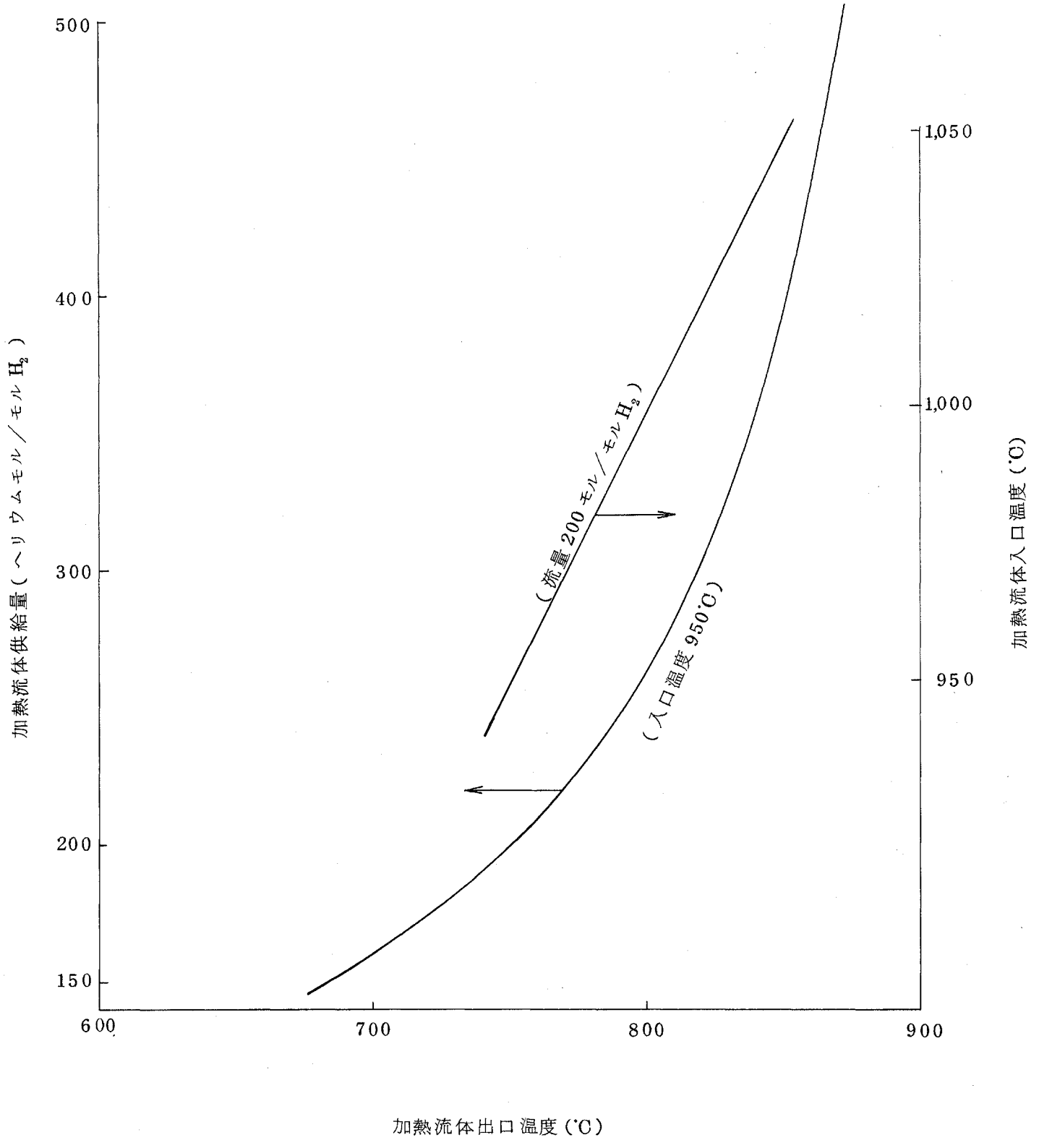


図 1.15　加熱流体パラメータの計算結果（ MHI No. 1 プロセス ）

これらの7種類のケーススタディにおいて，物質収支の計算結果はまったく同じであり，プロセスの必要とする熱負荷，すなわち，プロセス熱効率も同じ値となった。したがって表1.14および図1.15から明らかなように，加熱流体の供給量を増加させた場合には，加熱流体のプロセス出口温度に漸近的に接近し，入口温度を上昇させた場合には，出口温度は比例的に上昇する結果となった。

(6) プロセスの部分工程の計算

プロセスシミュレータの基本構想を作成した当初の計画では，図1.5～図1.13のような，トータルプロセスを対象とした計算を実行するものとして開発を進め，各種ケーススタディを実施してきた。

しかしながら，第2章において述べるプロセスフローの検討過程において，厳密な物質収支計算，熱収支計算の作業は非常に煩雑であり，今回作成したプロセスシミュレータを用いれば，プロセスフローに適切なモデリングを行なうことによって，現状のブラックボックス的な部分の多いプログラムでも十分に有用な計算結果を得ることが可能であるとの判断を行なった。

そこで，第2章において詳細に検討したＭＨＩ№1プロセスを対象に，それぞれの反応工程を中心にしてプロセスを分割し，第①反応の反応工程，第②反応の反応工程，第③反応の反応工程の部分計算のケーススタディを行なった。なお，第④反応工程については，乾燥のために硫酸を用いるプロセスとなっており，シミュレータにおいては硫酸の物性データを記憶させていないので，ケーススタディは行なわなかった。

また，ここに述べるケーススタディの結果が得られてから，さらに検討を進めた結果を，第2章に記述しており，したがって，それぞれの数値が多少くいちがう場合もある。

以下に，第①反応，第②反応，第③反応の反応工程につき，第2章で作成したプロセスフローシートと，それに対応したモデリング，およびその物質収支，熱収支の計算結果について述べる。ただし，プロセスフローそ

のものの説明は第２章において行なう。

ここで行なった物質収支，熱収支の計算の規模は，第２章と同じく，水素製造量５００ Nm³/Hr とした。

(i) 第①反応工程

この工程は，塩化第一鉄の加水分解反応であり，第２章のプロセスフローを部分的に抜き出した第①反応工程のフローシートは，２章の図2.48に示しているが，このフローシートにもとづいて簡略化したモデリング結果を図1.１６に示す。図中の各成分の流量，温度および熱負荷は，このフローのシミュレータによる計算結果である。

図2.４８においては，反応装置として４段の流動層R－１０１A，１０１B，１０１C，１０１Dを設置し，反応の大部分はR１０１C，１０１Dで生起せしめ，１０１A，１０１Bは反応生成ガスによる原料塩化第一鉄の予熱操作を行なうものである。そして，必要な反応熱を供給するために，同様に４段の流動層A－１０１A，１０１B，１０１C，１０１Dを設置し，また，D－１０１によって生成酸化鉄の熱を回収してスチームの予熱を行なう。

これに対してモデリングのフローでは，反応の生起は１個の単位操作でおこない，熱回収，および予熱はそれぞれ別個の熱交換器で行なうとした。

(ii) 第②反応工程

この工程は四三酸化鉄の塩素化による酸素発生工程であり，本来のフローシートは２章の図2.５０に示すようにR－２０１の１段の流動層で反応を起こさせ，反応に必要な熱量は，A－２０１の蓄熱器で与える。

そして，蓄熱器の負荷を減少させるために E－２０１，生成ガスの熱を回収して原料塩素を予熱するために E－２０２，E－２０３とそれぞれ複数のサイクロンを用いた直接熱交換方式，いわゆるサスペンジョンプレヒータを用いる。

シミュレータによる計算のためには，これらのサスペンジョンプレヒータは，それぞれ1個の熱交換と想定した。そして，R－201の反応器で反応のために必要な熱量をこの反応器とA－201の蓄熱器の間を往復する固体物質の顕熱によって与えるものとし，本来は酸化アルミナを用いるが，ここではこのアルミナのかわりに四三酸化鉄を用いて必要循環量を求めた。このモデリングと計算結果を図1.17に示す。

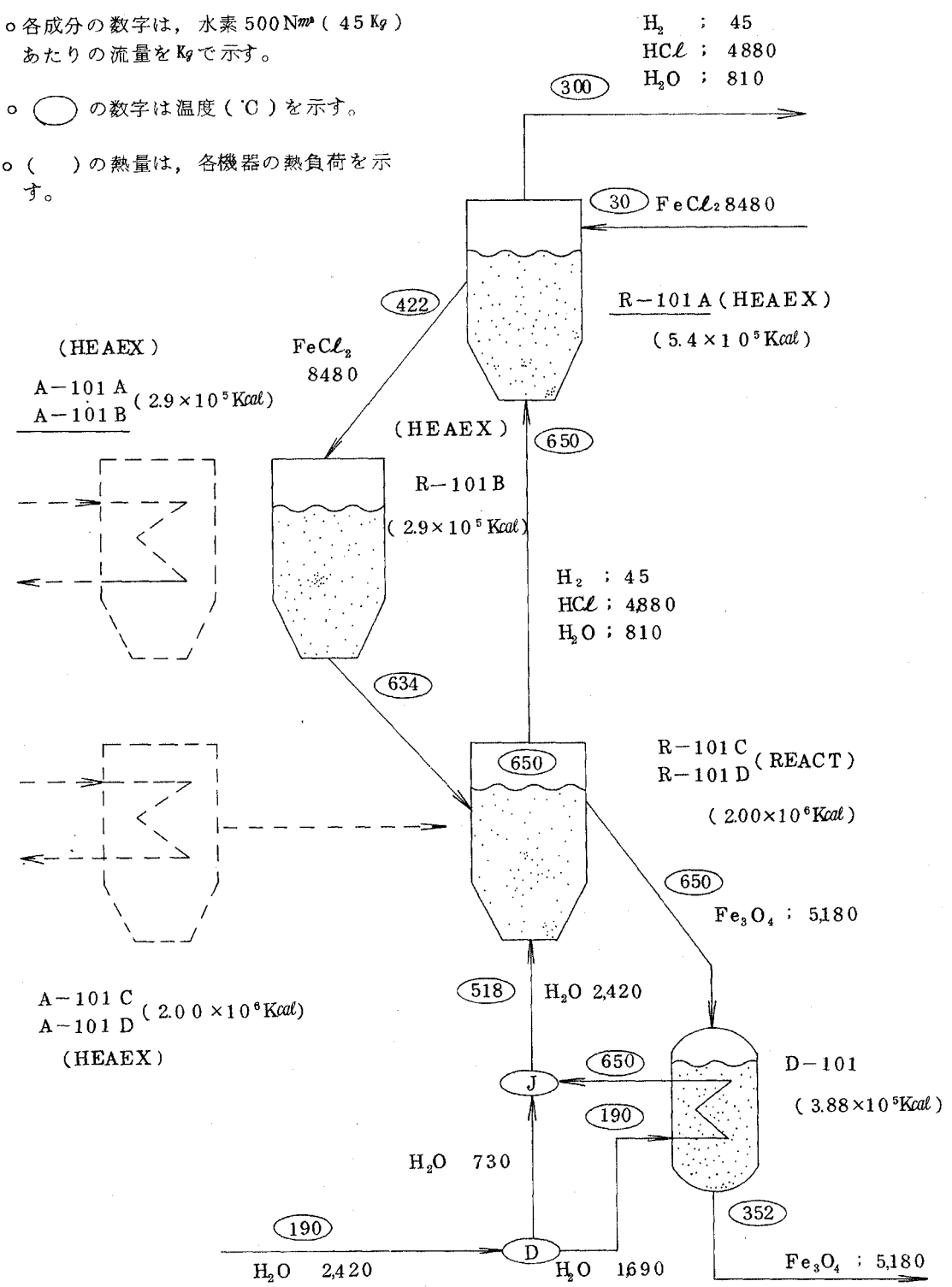


図 1.16　第①反応工程のモデリングと計算結果

反応式；$3FeCl_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$

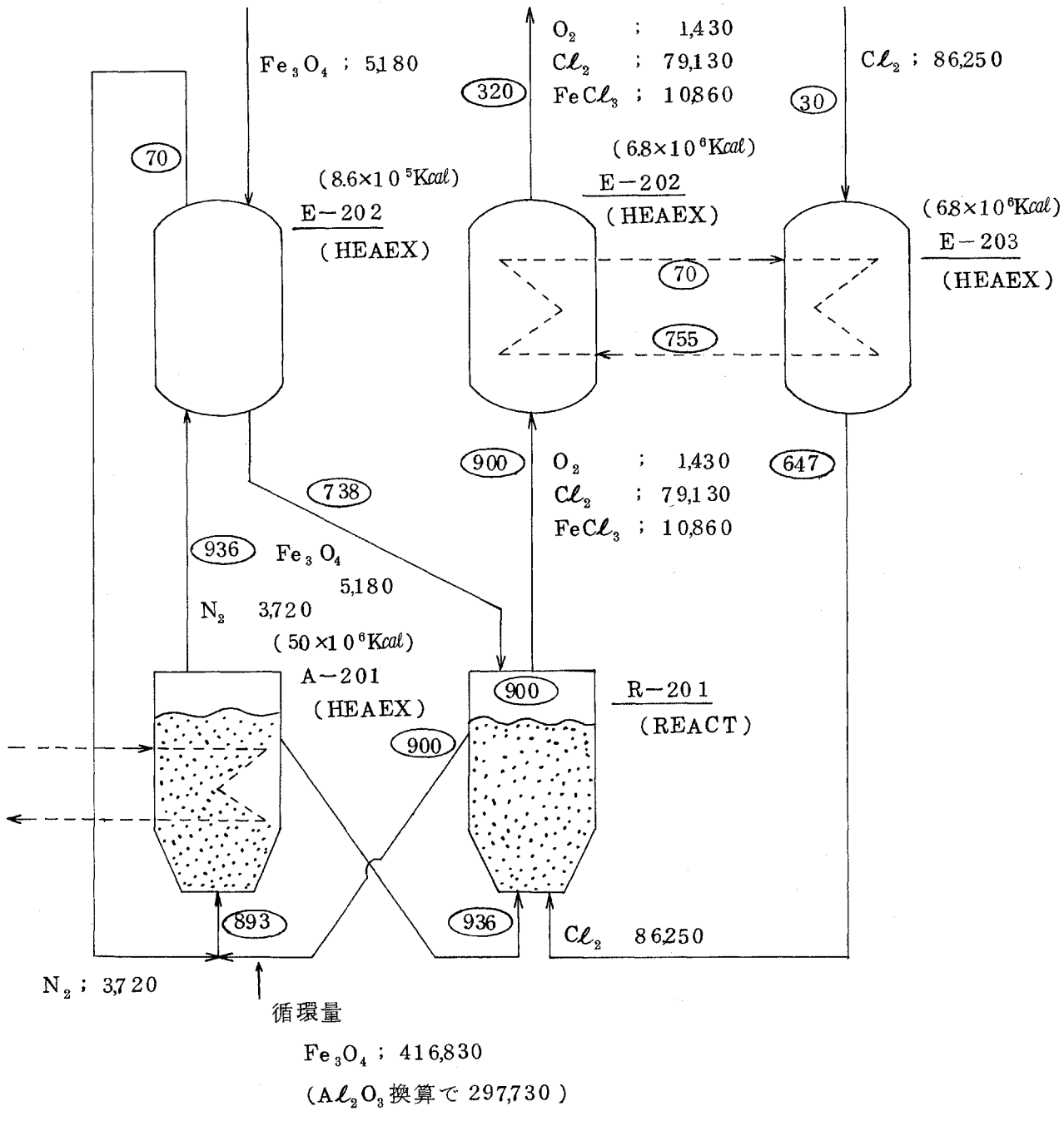


図 1. 17　第②反応工程のモデリングと計算結果

反応式　$Fe_3O_4(s) + \frac{9}{2} C\ell_2(g) \rightarrow 3FeC\ell_3(g) + 2O_2$

(iii) 第③反応工程

この工程の反応である塩化第二鉄の分解反応は，反応機構および反応速度，平衡などに関するデータが十分得られておらず，不明な点が多いが，図2.60に示すフローシートでは，R−301のぬれ壁塔式反応器を規定した。

そして，平衡上，分解率はきわめて低いというデータから，溶媒にとけた塩化第二鉄が，ぬれ壁塔の下部で加熱されて，大部分が昇華し，一部分は分解反応するという仮定で作製した。

したがって，ぬれ壁塔は，上部の冷却部と下部の加熱部からなっており，未反応の塩化第二鉄は，この間を循環し，昇華，凝縮をくり返すものとした。

これに対して図1.18に示すモデリングにおいては，反応器は3つの反応部を持つとした。すなわち，第1の部分はぬれ壁塔の冷却部に相当する部分で，ここでは，下部で昇華した未反応の塩化第二鉄が凝縮する部分，第2の部分は昇華部つまり冷却部から落下する塩化第二鉄がすべて昇華する部分，この部分で昇華した塩化第二鉄は分岐して未反応分は第1の冷却に行き，反応分は，第3の反応部に行く，そして第3の部分は分解反応して塩化第一鉄と塩素になる部分である。

このように計算すれば，第1の冷却部の熱負荷は，ぬれ壁塔の冷却部の熱負荷そのものであり，第2昇華部と第3の反応部の熱負荷を合計したものがぬれ壁塔の加熱部の熱負荷として求められる。

また，塩素とチッ素のガス分離操作も，図1.18のようなフローにすることによって熱負荷の概算を求めることができる。

なおこの計算において，イナートガスとして用いるチッ素は考慮に入れたが，塩化第二鉄の溶媒として用いる液は，適切な溶媒の検討およびそれらの物性値が不十分なので計算には考慮していない。

今後これらの物性値が判明した時点で，塩化第二鉄の溶解度から溶媒循環量を求め，この顕熱および潜熱を熱負荷に考慮する必要がある。

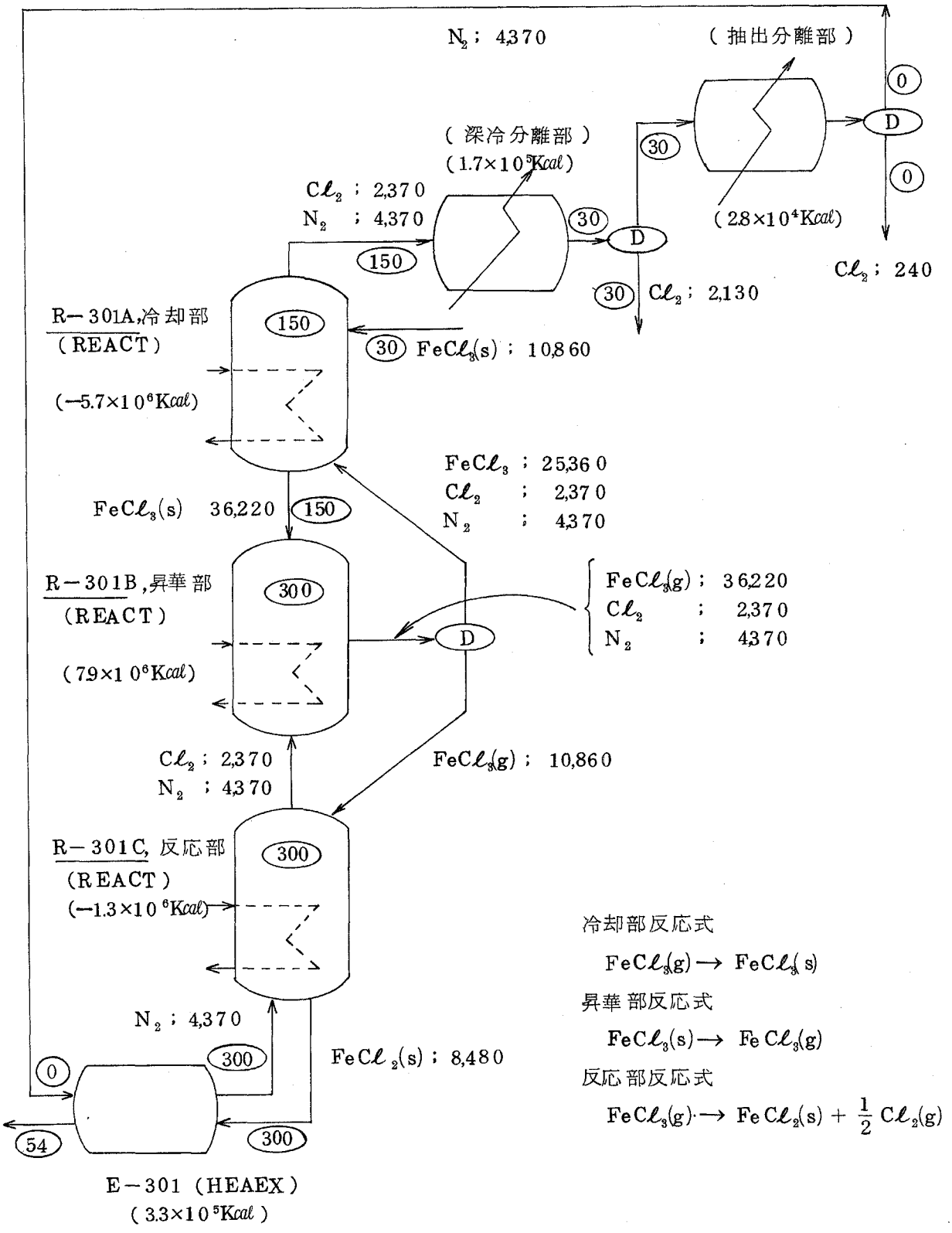


図 1.18　第③反応工程のモデリングの計算結果

反応式 ; $FeCl_3(g) \rightarrow FeCl_2(s) + \frac{1}{2} Cl_2$

以上，ＭＨＩNo.1プロセスを例にとって３段の反応を中心とした部分工程の計算例を示したが，これらの結果から得られる物質の循環量および熱負荷量は，構成機器の大きさ，必要伝熱面積，配管径などの概略値を算定し，プロセスの妥当性を判断するうえで非常に有用であると云える。

さらに，部分工程の中でも，ある変数をパラメータとしたケーススタディを行なう場合，今回作成したプロセスシミュレータを用いてモデリング計算をすることによって，希望する計算結果を迅速に入手することが可能となる。以下に，部分工程計算のケーススタディの１例として，前記の第③反応工程の分解率をパラメータとした場合の結果を述べる。

図1.１８においては，分解率は３０％つまり，Ｒ－３０１Ｂの昇華部で昇華する塩化第二鉄の３０％がＲ－３０１Ｃの反応部で分解反応し，残りの７０％は冷却部で凝縮し再び昇華部で昇華するという循環をくり返す場合の計算結果であるが，この分解率を２０％，１０％とした場合の物質循環量および熱負荷の変化は表1.１５に示す結果となった。

表1.１５　塩化第二鉄分解工程の分解率の影響

分解率(%)	塩化第二鉄循環量(kg)	熱負荷量(kcal)	
		冷却部(R−301A)	昇華部(R−301B)
３０	２５３６０	5.7×10^{6}	7.9×10^{6}
２０	４３４７０	9.8×10^{6}	1.2×10^{7}
１０	９７８１０	2.2×10^{7}	2.4×10^{7}

このように部分工程でのケーススタディを行なうことは，その工程でもっとも重要な因子を抽出して，その因子が変化した場合の工程全体の変化を追跡して，よりすぐれたプロセスに改良してゆくためにも効果的なことである。

1.5　考察および問題点

1.5.1　考　　察

プロセスシミュレータ開発の初年度として，基本モデルの計算構想を確立し，必要な各種プログラムを作成した。そして，このシミュレータを用いた計算例として，鉄一塩素系を中心とする各種プロセスに関して，ケーススタディを行ない，それぞれのプログラムの問題点の摘出と，シミュレータの実用性を高めるための改良点を検討した。

ケーススタディの実施においては，鉄一塩素系サイクルとして，イスプラ，マーク7，マーク9，MHI－№1，アーヘン工大の4種のプロセス，鉄一塩素系サイクルの変形としてGE－アグネスプロセス，鉄一塩素系と異質のものとしてイスプラ－マーク1プロセスの合計6種類を対象に，プロセスブロックダイヤグラムを作成し，構成素反応に対し同一条件を与えて計算した結果を示すとともに，各種プロセスの熱効率，物質循環量の比較と，設定反応率の影響を検討した。

又，本シミュレータによる計算の実施可能な範囲を確認するために，MHI №1プロセスを対象に，設定反応率を大巾に変化させた場合の影響，熱回収方法を変更したプロセスの計算，副反応を考慮した計算，加熱流体の条件を変化させた計算およびプロセスの部分工程の計算など，詳細なケーススタディを行ない，その結果を示した。

これらのケーススタディは，前述のように，計算に当り種々の仮定や，簡略化を行ない，また，プロセスフローもブロックダイヤグラムにもとづいて行ったものである。したがって，今回得られた計算結果は，ケーススタディおよび計算の適用範囲を示す一例に過ぎず，熱効率および物質循環量の計算結果の数値によって各種プロセスの優位性を定量的に判断するのは現状では困難であるが，定性的なプロセス特性の把握のためには十分に有効であることが確められた。

このプロセスシミュレータを更に改良し，各種熱化学法プロセスの有望性の比較，および電解プロセスと比較した熱化学法プロセスの実用性を評価す

るために，プロセスシミュレータが真に有効な手段となるための研究実施項目を以下に述べる。

1.5.2　プロセスシミュレータ全体に対する改良点

(1)　キャラクターディスプレイ装置の利用技術の確立

キャラクターディスプレイ装置とは，コンピュータの周辺機器の一種で，コンピュータと連結して使用する装置であり，コンソールディスプレイとキーボードから構成される。

コンソールディスプレイは，コンピュータの中で実行されている計算の状況を，必要に応じてテレビのような画面に英数字で表示させる機能を有しており，キーボードは，使用者の意志伝達のために使用するものである。

すなわち，キャラクターディスプレイは，コンピュータの利用をより効果的にするための一つの方法として，コンピュタ（プログラム）で処理，判断するには複雑難解な場合に，計算結果を画面に表示させ，それを見てキーボードを利用して人間の判断を伝達し，コンピュータに計算の続行，中止あるいは変更などを命令するものであり，いわば，人間とコンピュータの対話に有効な手段となる装置である。

現在プロセスシミュレータは，必要な情報はすべて計算開始時にカードで与え，計算の最終結果を見て人間が判断した後，次のケーススタディの条件を与える方法であるが，キャラクターディスプレイ装置を用いることにより，プロセスフローの変更，設定条件の変更など，計算の過程で人間が適切な判断を加えることにより，短時間で所望の計算結果が得られると同時に数多くの複雑なケーススタディも容易に実施可能となる。

このキャラクターディスプレイ装置自体がごく最近開発されたものであり，従来のプロセスシミュレータにこの装置を利用した例は見あたらないが，コンピュータ利用技術開発の一項目であるとともに，プロセスシミュレータの実用性を高めるうえで非常に有効な手段である。

(2)　プロセス分割計算システム

1.4節のケーススタディで述べたように，今回採用した計算法は，プロ

セスを簡単化した図1.5～図1.13のブロックダイヤグラムにもとづき，収束はプロセス全体で，くり返し計算を行なう方法で行った。

しかしながら，第2章で述べる詳細なプロセスフローに関して計算を行なう場合には，単位操作の数が膨大でストリームの関連性も複雑となり，また必要な計算機容量が増加し，計算の収束に必要なくり返し回数も多くなって，計算所要時間が長くなる。

そこで，インプットデータ作成作業を簡単にし，データ作成上のミスを防ぐとともに，計算時間を短縮するための一つの方法として，プロセス分割計算システムを検討する必要がある。

すなわち，たとえば反応工程ごとにプロセスを分割し，インプットデータは各工程を単位として作成し，収束計算も，各工程ごとにある程度収束させた後に全体で収束させる方法である。

(3) 計算の収束性

現在の計算収束のチェックは，次の2つの式の値で判定している。

$$\frac{\text{生成水素のモル数}}{\text{供給原料水のモル数}} \longrightarrow 1.0$$

$$\frac{\text{生成酸素のモル数}}{\text{供給原料水のモル数}} \longrightarrow 0.5$$

ケーススタディを行なった各種プロセスの計算結果の収束状況を見てみると，100回程度のくり返し計算を行なえば各成分の流量はほぼ完全に収束しているが，ストリームの温度計算の収束が多少おくれている部分も見られるので，熱収支計算の収束のチェックも併せてする必要がある。

なお，物質収支，熱収支の計算の総合的な収束性を向上させる方法として，物質収支計算と熱収支計算の分割，つまり，まず前半に熱収支は無視した物質収支計算のみを行ない，この収支が収束した時点で熱収支計算を収束させる方法がある。

この方法では，熱収支計算は比較的少ない回数で収束するが，反応操作の計算のように，熱収支計算が物質収支計算に影響する場合には特別な取扱いを要する可能性もある。

(4) インプットデータ量の削減

表1.2のインプットデータ例で示すように，1つのプロセスをブロックダイヤグラムで計算する場合でも，現在約100枚のカードのインプットデータが必要である。さらに，プロセスが複雑になると，データ量が多くなるので，データ作成作業が繁雑で所要時間も長くなり，データ作成上のミスの危険性も高くなる。従ってインプットデータ量はできるだけ少ないほうが望ましい。

この量をある程度少なくする方法としては，(1)のキャラクターディスプレイ装置が有効であるが，絶対量を削減する方法としては，例えば次の方法が考えられる。

(a) リアクションデータテーブルのファイル化

1.3.5項で述べたように，プロセスを構成する要素反応の量論係数および相に関する情報は，現在，インプットデータでそれぞれの反応に対して与える方法を取っているが，プロセスごとに必要な要素反応をプログラムの中に記憶させておき，計算の実行にあたっては，反応式のデータを与えることなく，プロセス名で指定することにより，必要な反応情報を呼び出すことが出来る。

(b) 複数単位操作の代表的組みあわせのパターン化

プロセスは，一個一個の単位操作がラインで結合したものであるが，プロセスの一部では，数個の単位操作がある順序で結合した代表的なパターンが考えられるので，これらは単位操作群をユニットと見なすことによりインプットデータ量を減らすことが出来る。

(5) 物性データファイルの充実

今回作成したシミュレータに限らず，すべてのプロセスシミュレータについて共通して言えることであるが，シミュレータの適応範囲と計算精度

の鍵をにぎるのは，いかに多くの項目の物性値が精度高いデータとして記憶させられているかということである。

熱化学法プロセスについても，種々の成分の物性値さえ判明しておれば，その成分を含むプロセスの計算が可能であり，また，溶解度，吸収熱など多くの項目を記憶させることによって，多くの単位操作の計算が可能となる。

この物性データの充実は，特に有機物質に比べてデータの少ない無機物質を対象とする熱化学プロセスの開発においては単にプロセスシミュレータの問題としてでなく，総合的な視野で蓄積するとともに，利用者が簡単に利用できる形式で集成する必要がある。

(6) プロセスのエネルギー総合効率の算定方法の確立

現在の計算結果のうち，プロセス効率の目安として得られるのは，プロセスの反応などに必要な熱エネルギーと水素燃焼熱を比較した，いわゆる熱効率であるが，プロセスの構成には，分離，輸送等の機械的エネルギーが必要であり，プロセス効率にはこの両者を考慮する必要がある。

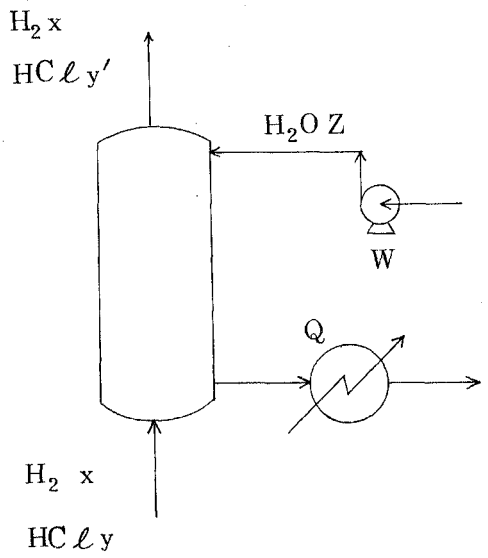
さらに，プロセス内各温度レベルの廃熱は，可能なかぎりプロセス内で再生するが，再生できないものを，他のより低温熱の利用できるプロセスと結合する，いわゆるコンバインドプロセスとして組合せることにより総合的な効率を向上させることを検討し，これらを含めて，妥当性のあるプロセス効率の算出方法を確立する必要がある。

1.5.3 サブプログラムの改良点

1.3 節で述べたそれぞれのサブプログラムの改良点を以下に述べる。

(1) OTHSS

水素，あるいは酸素を対象とする生成ガスに含まれる塩化水素などの微量成分を洗浄吸収する操作の計算を行なえるようにするものであり，計算の一例として次のようなモデルが考えられる。

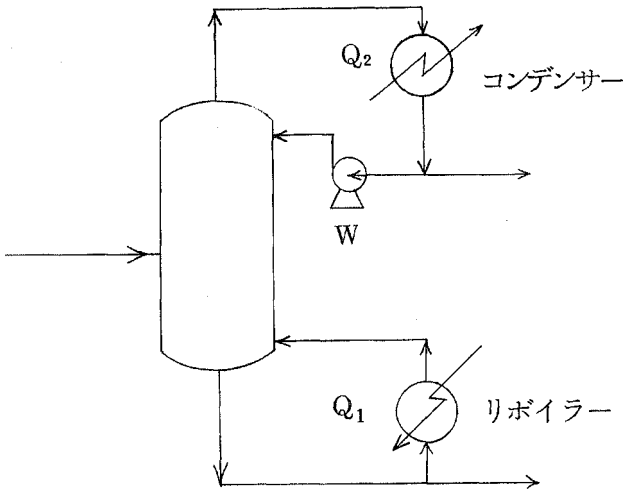


上図の場合，水素ガスを洗浄して（ y − y′ ）の塩化水素を除去するために，操作温度における溶解度データから必要な水の流量および輸送動力を求めると同時に吸収熱による水の温度上昇から，熱交換器を通して冷却除去すべき熱量Qを求めるものである。

これは硫酸を用いたガス乾燥のような計算にも通用できると思われる。

(2)　ＤＩＶＩＮ

分離操作に必要なエネルギーを考慮するもので，たとえば，次のようなものが考えられる。



この系の蒸留操作におけるリボイラーおよびコンデンサーの熱負荷Q_1，Q_2 およびポンプ動力Wを計算する。

また，固液系の分離のための遠心分離機の消費動力も対象となる。

(3) ＷＡＴＥＲ

このサブプログラムの改造点は次の点である。

◦操作圧力を考慮した凝縮温度の計算

◦溶解度データを考慮した各成分の同伴量の計算

◦溶解熱の熱負荷への加算

(4) ＨＥＡＥＸ

熱交換の種々のパターンを想定し，数種類の熱交換操作用サブプログラムを作成して，計算においてはプロセスの状況にもっとも近いモデルを使用するようにする。

具体的には，次のような計算パターンが考えられる。

◦管端温度差設定

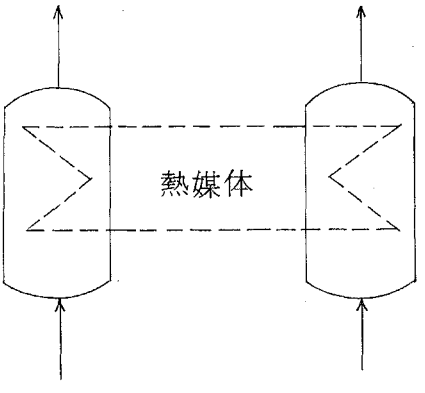
◦いずれかのストリームの出口温度設定

◦交換熱量設定

◦計算した熱交換量より，いずれかのストリームの流量を逆算する。

また，現在は熱交換率を１００％として熱収支計算をしているが，さらに熱損失を考慮する必要がある。

さらに，次の図のような自己熱交換を行なう場合は，それぞれの装置の熱負荷がほぼ同じ値でなければ熱媒体の温度が発散する結果となるので検討を要する。



(5) R E A C T

熱交換操作と同様に次のような反応因子を考慮して種々のパターンのモデルを考慮する。

混 合 特 性……完全混合モデル，押し出しモデル

滞留時間分布

反 応 系……均一系，不均一系

固一気

固一液

気一液

反 応 速 度

平 衡

触 媒 反 応，非触媒反応

また，副反応を考慮する場合に対し，複数の反応を1つの反応操作計算の中で同時に処理するように改良する必要がある。

さらに，現状，および上記方法でも，反応式は何らかの方法で指定する必要があるが，反応式を条件として与えず，計算の過程で反応式を選択する方法がよりよい方法である。

すなわち，反応に関係あるインレットストリームの各成分を合計し，存在する種々の成分から，可能性のある反応式を探索する。そして，探索した反応式の設定反応温度における反応自由エネルギーをもとに，それぞれの反応の生起の可能性を比較し，探索した反応式が非常に多い場合には，可能性の高いものから数種類を選んで，反応生起の優先率を決定し，物質収支，熱収支を取る方法である。

この方法によれば，同伴の微量成分が反応に関与する場合もあり，実際の反応器内の現象に，より近いシミュレーションを行なうこととなり，しかも，反応式をインプットデータで与える必要がなくなるので，インプットデータ量の削減ともなり効果的である。

このためには前述した精度の高い物性データが必要となる。

(6) BLOCK DATA

プロセスシミュレータ全体上の改良点で述べたように，大切な問題として，対象成分および物性値の項目の拡充に努力する必要があるがこれら物性値等のファイル化に当ってはシミュレータの中の1つのサブプログラムとしてやたらと複雑な構造をとらず計算程度に応じた簡便な構造とすることも考慮する必要がある。

(7) ORIGIN

このサブプログラムの改良点は次の項目である。

- 初期仮定値の適切な設定
- 過剰循環量の抜き出し方法の検討

プロセスシミュレータ参考資料

1) Hydrogen production from water using nuclear heat.
Progress report No.1～No.3 (1971～1973)
Joint Nuclear Research Center, Ispra.

2) Science, 26 July vol 185 (1974)

3) Conference Proceedings of THEME-2 (1975)

2. プロセスフローの作成と装置型式，機器構成材料の概略選定

2.1 概要

本章では，昭和49年度委託研究で実施したエンジニヤリング的研究のうち，イスプラ・マーク9を含め鉄一塩素系サイクルを対象として実施したプロセスプラントを思考した研究の検討結果について述べることとする。

全章6節より成り，2節では，主として自社研究として進めてきた基礎素反応実験の成果をもとに，現在迄に考えついた鉄一塩素系を構成する各素反応に対し，その熱力学的特性，反応特性，分離法およびサイクル構成等の各検討を実施した結果につき述べた。そして，マーク9プロセスは，サイクルとしては完結が非常に困難であるとの結論を得た。同時にサイクル的に可能性のあるMHI №1～№6 プロセスを，独自に開発し，3節以降に於ては，このプロセスを対象として装置，材料の概略選定とフローシート作成ならびに物質，熱収支を取り，各プロセスの比較検討を行なった。

3節では，熱化学法による水素製造プラントの装置選定上のチエックポイントを概説し，特に反応装置，分離精製プロセスにつき，文献等を中心にして選定基準を検討し，4節では，3節の概念をもとに各種反応工程の装置の概略選定を行い，プロセスフローシートを作成した。又これらの結果より各種反応工程の分析評価を行った結果を示した。

5節では各種反応工程の主要機器につき，その構造材料の一次選定を行った。

なほ3節，5節に於ては，鉄一塩素系に対象を限定はしたが，広く熱化学法水素製造プロセスに参考となる構成装置選定，分離精製プロセス選定および，材料選定上の考慮すべき事項をも示した。

最後に6節に於て，上記6つの鉄一塩素系プロセスに対する総合一次評価を実施し，問題点の摘出を行ない今後の研究対象プロセスをある程度限定することが出来た。

以下に詳細研究内容を記述するが，鉄一塩素系に限らず，本研究の如き工業化のためのエンジニヤリング的考察検討は，現在迄あまり実施されていな

いが，このような研究を基礎反応研究と併せて行ない，相互にその成果をフィードバックして開発することにより，開発がより加速されるものと確信する。

2.2　素反応特性とサイクルの構造

本節では，委託研究と並行して，昭和４８年より自社研究として実施してきた，MARK−9 を対象とする鉄一塩素系サイクル構成素反応の基礎実験結果を中心に，広く既発表鉄－塩素系反応につき全般的に考察した結果を述べ，次節以降の委託研究テーマとしての装置選定および構成材料選定の対象とすべき，反応生成の可能性のある鉄－塩素系サイクルの摘出結果（１次）について述べることとする。

2.2.1　素反応の熱力学的特性の検討

水の熱化学分解法のうち,鉄一塩素反応サイクルとしては，現在迄にISPRA研究所のMARK－７，７Ａ，７Ｂ，９，G.E. のAGNES, I.G.T.のIGT−２Ａ等種々のサイクルが提唱されている。

これらの反応サイクルを構成する塩化第一鉄の加水分解反応，酸化鉄の塩素化反応，塩化第二鉄の分解反応等を表 2.1 に示した。ここでは，これらの各素反応について，熱力学的検討を行なった結果につき述べることとする。

表 2.1　素反応一覧表

反応の分類	素　反　応	反応式番号
塩化第一鉄の加水分解反応	$3FeCl_2 + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	(2.1)
酸化鉄の塩素化反応	$Fe_3O_4 + 6HCl + 1.5Cl_2 \longrightarrow 3FeCl_3 + 3H_2O + 0.5O_2$	(2.2)
	$Fe_3O_4 + 4.5Cl_2 \longrightarrow 3FeCl_3 + 2O_2$	(2.3)
	$Fe_3O_4 + 8HCl \longrightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$	(2.4)
	$Fe_3O_4 + 4HCl \longrightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$	(2.5)
	$2FeOCl + 2Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3 + O_2$	(2.6)
	$2FeOCl + 4HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + 2H_2O$	(2.7)
塩化第二鉄の分解反応	$2FeCl_3 \longrightarrow 2FeCl_2 + Cl_2$	(2.8)
	$2FeCl_3\ (aq.) \longrightarrow 2FeCl_2\ (aq.) + Cl_2$	(2.9)
ディーコン反応	$2HCl + 0.5O_2 \longrightarrow H_2O + Cl_2$	(2.10)
逆ディーコン反応	$H_2O + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 0.5O_2$	(2.11)

(1) 塩化第一鉄の加水分解反応

$$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$$

本反応は大きな吸熱反応であり，平衡的には昇温，減圧した方が有利であり，反応の自由エネルギ変化は８５０℃以上で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ－温度の関係をそれぞれ図 2.1，図 2.2 に示した。

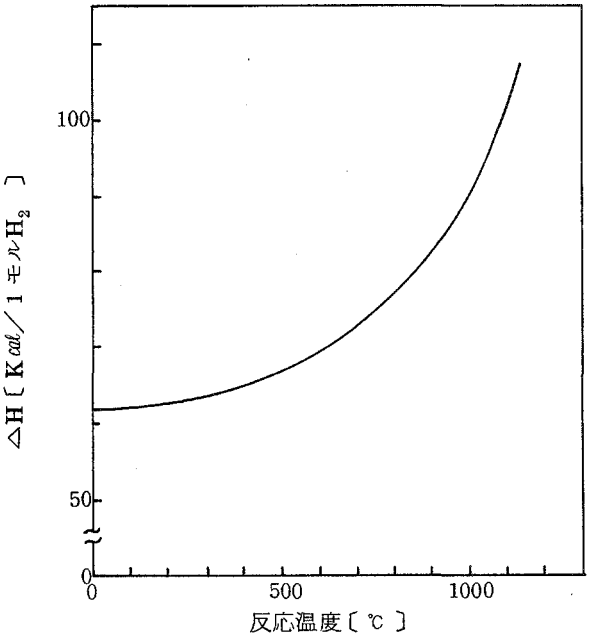


図2.1 反応（2.1）の反応熱－温度関係

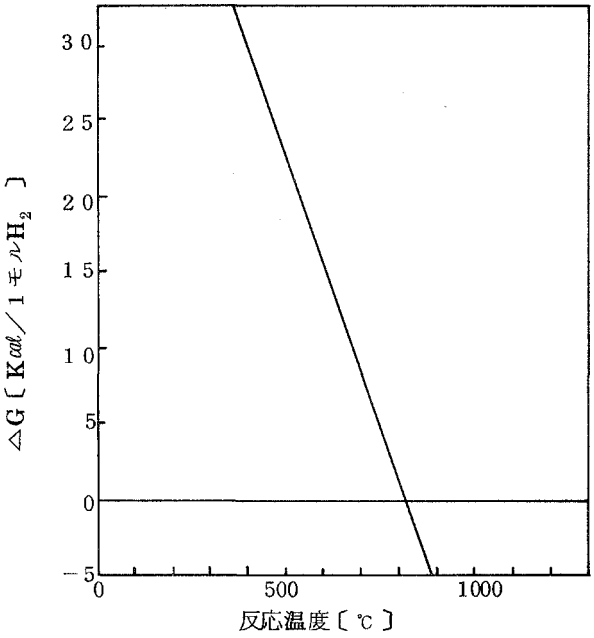


図 2.2 反応（2.1）の自由エネルギ－温度関係

(2) 酸化鉄の塩素化反応

a．四三酸化鉄と塩化水素，塩素混合ガスとの反応

$$Fe_3O_4 + 6HCl + 1.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3 + 3H_2O + 0.5O_2 \qquad (2.2)$$

本反応は大きな発熱反応であり，平衡的には冷却，加圧した方が有利となり，自由エネルギ変化は２２０℃以下で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ変化－温度の関係をそれぞれ図 2.3，図 2.4 に示した。

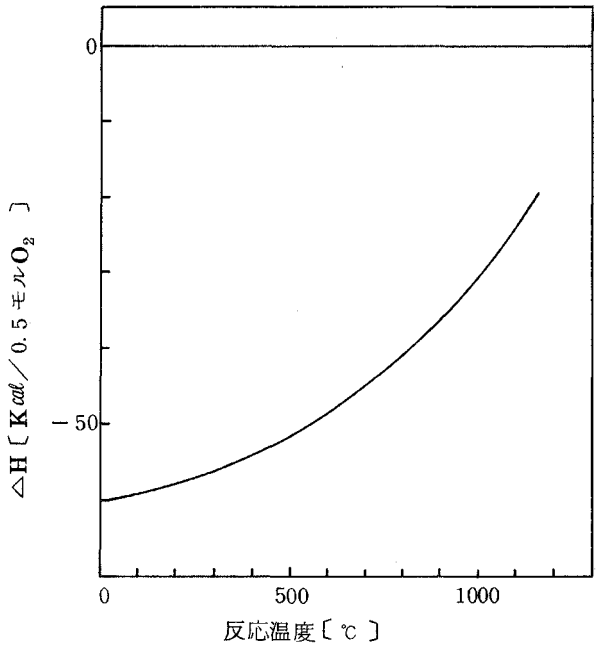


図 2.3　反応（2.2）の反応熱－温度関係

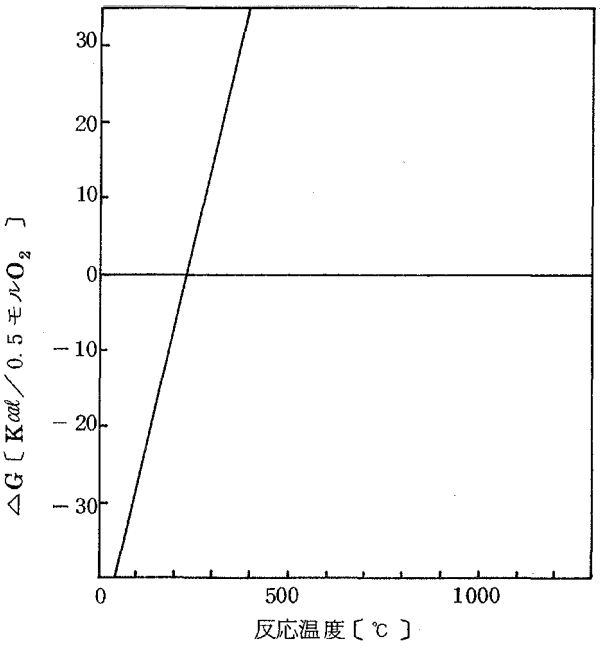


図 2.4　反応（2.2）の自由エネルギー温度関係

b．四三酸化鉄と塩素の反応

$$Fe_3O_4 + 4.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3 + 2O_2 \qquad (2.3)$$

本反応は大きな吸熱反応であり，平衡的には昇温減圧が有利であり，自由エネルギ変化は２２００℃以上で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ変化－温度の関係を図 2.5，図 2.6 に示した。

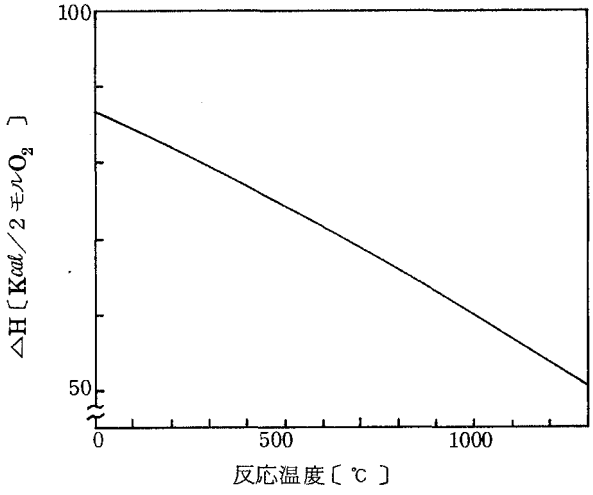


図 2.5　反応（2.3）の反応熱－温度関係

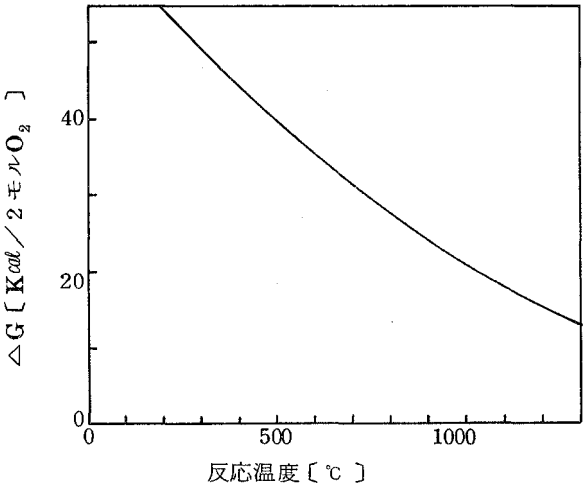


図 2.6　反応（2.3）の自由エネルギー温度関係

c．四三酸化鉄と塩酸溶液の反応

$$Fe_3O_4 + 8HCl\,(aq.) \rightarrow FeCl_2\,(aq.) + 2FeCl_3\,(aq.) + 4H_2O \qquad (2.4)$$

本反応は大きな発熱反応であり，平衡的には反応温度を低下させる方が有利であり，自由エネルギ変化は２５０℃以下で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ変化－温度の関係を図2.7，図2.8に示した。

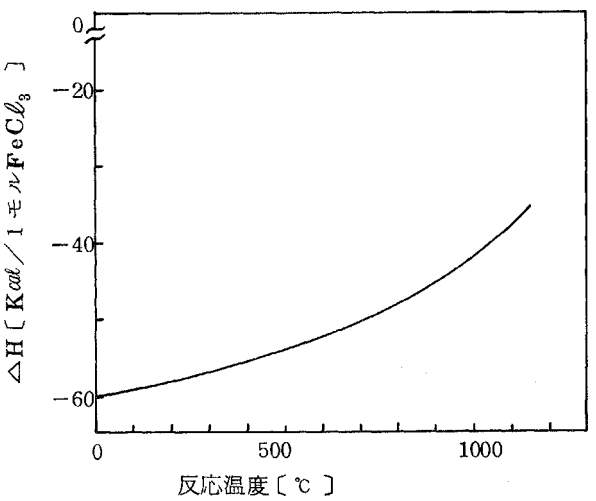


図2.7　反応(2.4)の反応熱－温度関係

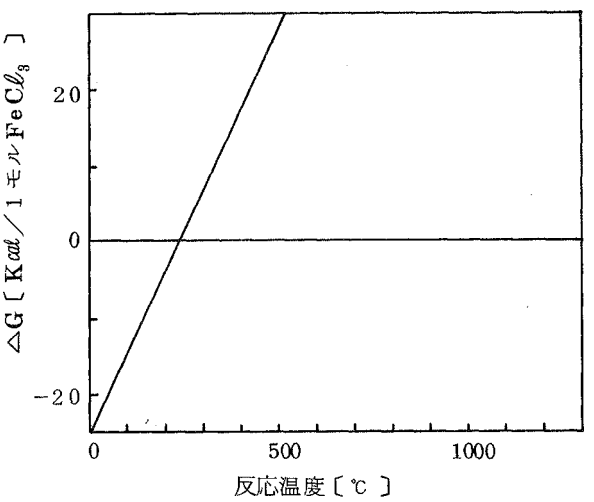


図2.8　反応(2.4)の自由エネルギ－温度関係

d．四三酸化鉄と塩化水素ガスとの反応

$$Fe_3O_4 + 4HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O \qquad (2.5)$$

本反応は比較的大きな発熱反応であり，平衡的には冷却，昇圧した方が有利で，自由エネルギ変化は３８０℃以下で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ変化－温度の関係を図2.9，2.10に示した。

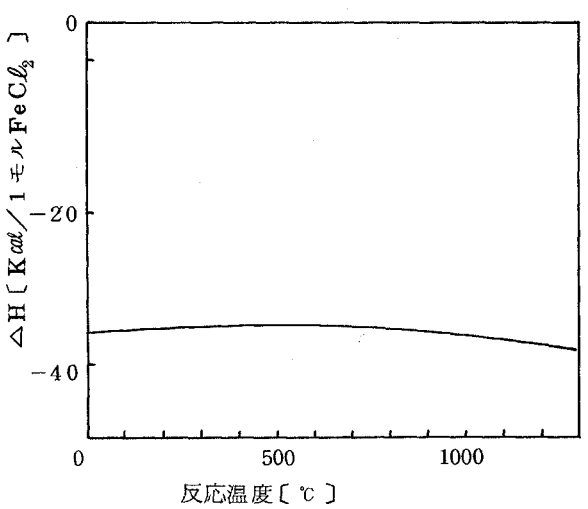


図2.9　反応(2.5)の反応熱－温度関係

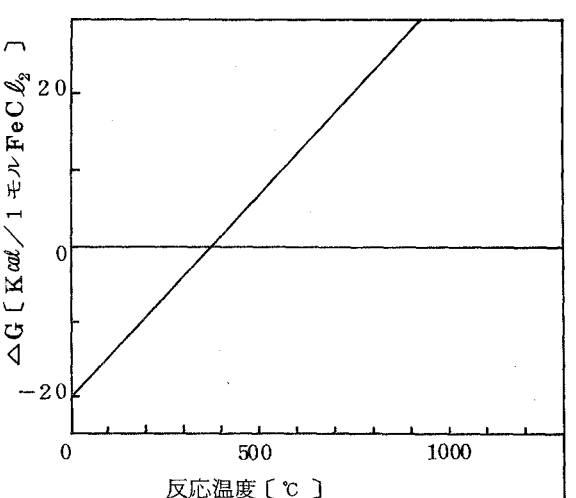


図2.10　反応(2.5)の自由エネルギ－温度関係

e．オキシ塩化鉄と塩素の反応

$$2FeOCl + 2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + O_2$$

本反応は大きな吸熱反応であり，平衡的には加熱，減圧した方が有利で，自由エネルギ変化は１２００℃以上で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ変化－温度の関係を図2.１１，図2.１２に示した。

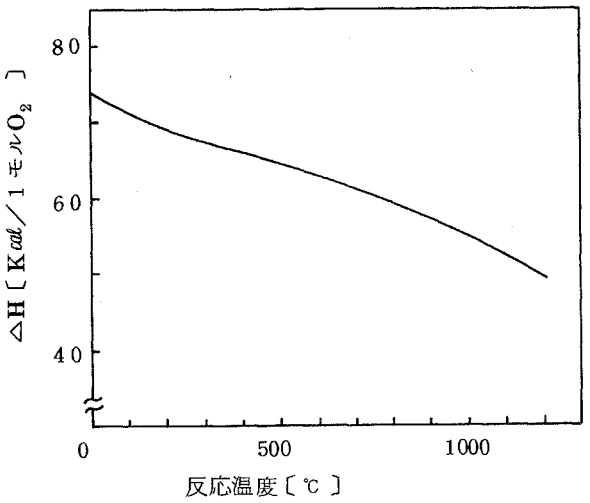


図2.１１　反応(2.6)の反応熱－温度関係

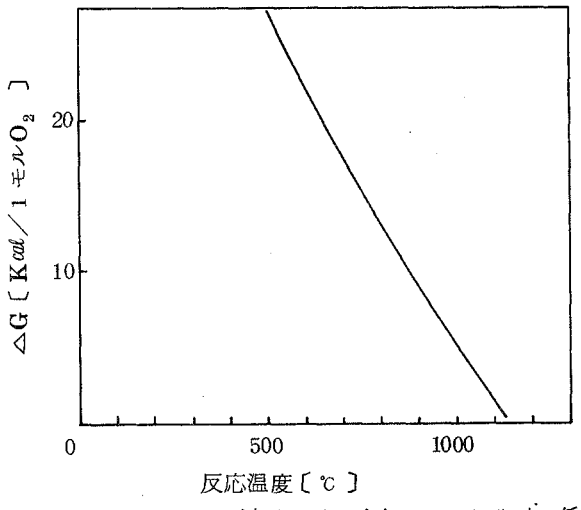


図2.１２　反応(2.6)の自由エネルギ－温度関係

f．オキシ塩化鉄と塩酸水溶液との反応

$$2FeOCl + 4HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 2H_2O \qquad (2.7)$$

本反応は小さな発熱反応であり，平衡的には温度を下げる方が有利となり，自由エネルギ変化は１３０℃以下で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ変化－温度の関係を図2.１３，図2.１４に示した。

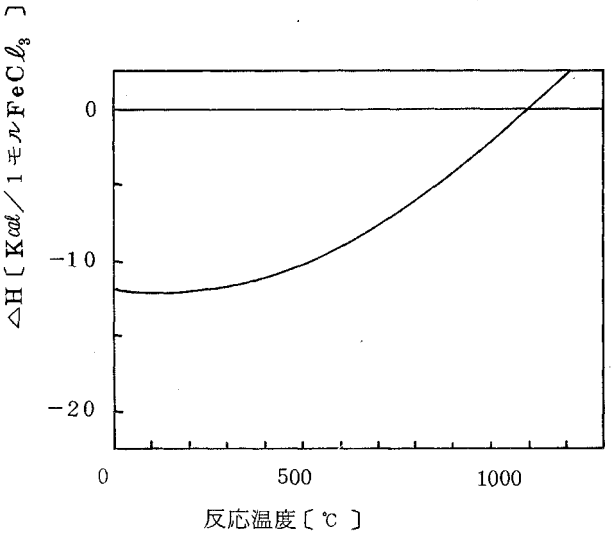


図2.１３　反応(2.7)の反応熱－温度関係

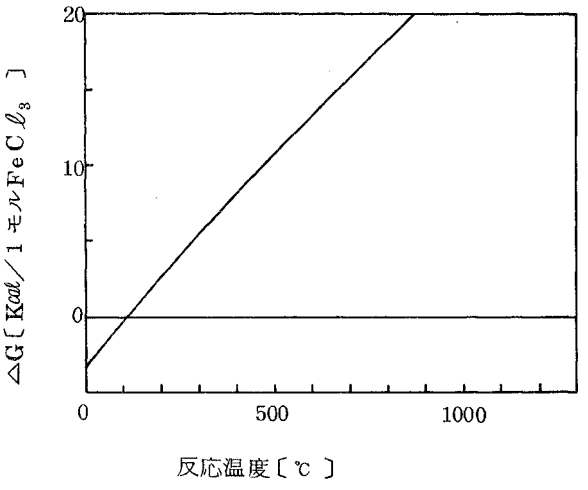


図2.１４　反応(2.7)の自由エネルギ－温度関係

(3) 塩化第二鉄の分解反応

a．塩化第二鉄（固体）の熱分解反応

$$2FeCl_3(s) \rightarrow 2FeCl_2(s) + Cl_2$$

本反応は小さな吸熱反応であり，平衡的には昇温，減圧した方が有利で，自由エネルギ変化は，３９０℃以上で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ変化－温度の関係を図2.１５，図2.１６に示した。

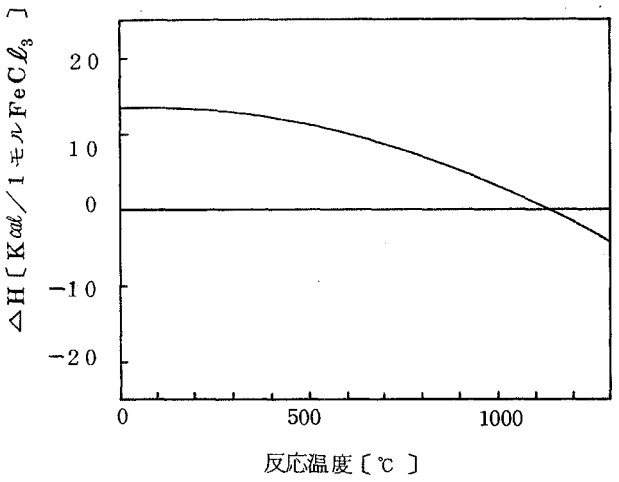


図2.１５　反応（2.8）の反応熱－温度関係

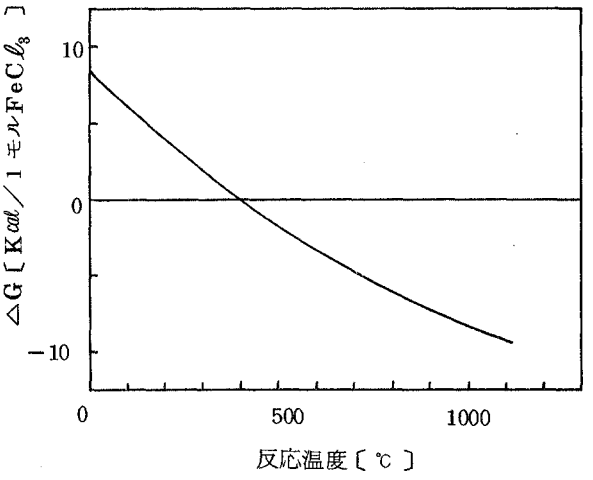


図2.１６　反応（2.8）の自由エネルギ－温度関係

b．塩化第二鉄溶液の電気分解反応

$$2FeCl_3\ (aq.) \rightarrow 2FeCl_2\ (aq) + Cl_2 \qquad (2.9)$$

本反応については，2.2.2 素反応の反応特性の項で述べる。

(4) ディーコン反応と逆ディーコン反応

a．ディーコン反応

$$2HCl + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2 \qquad (2.10)$$

本反応は小さな発熱反応であり，平衡的には減温，加圧した方が有利で，自由エネルギ変化は６００℃以下で負となる。反応熱－温度，自由エネルギ変化－温度の関係をそれぞれ図2.１７，図2.１８に示した。

b．逆ディーコン反応

$$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 0.5O_2$$

本反応はディーコン法の逆反応であり，平衡的には昇温，減圧した方が有利である。反応の自由エネルギ変化－温度の関係を図2.17，図2.18にディーコン法と併せて示した。

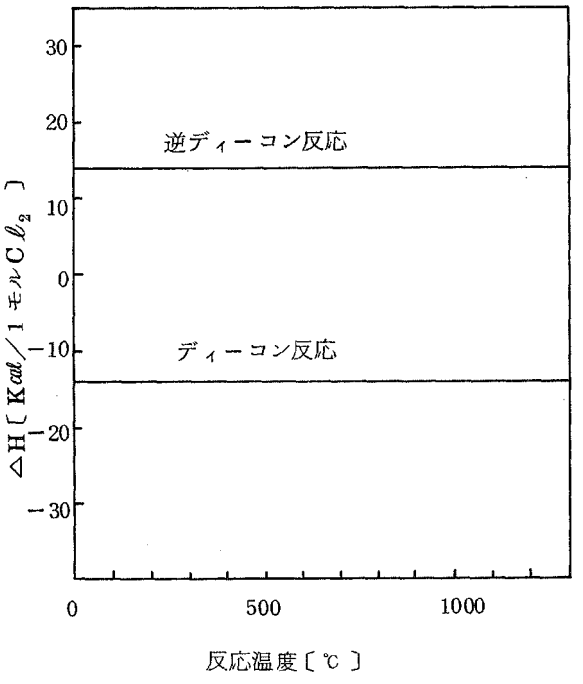


図2.17　反応(2.10)(2.11)の反応熱－温度関係

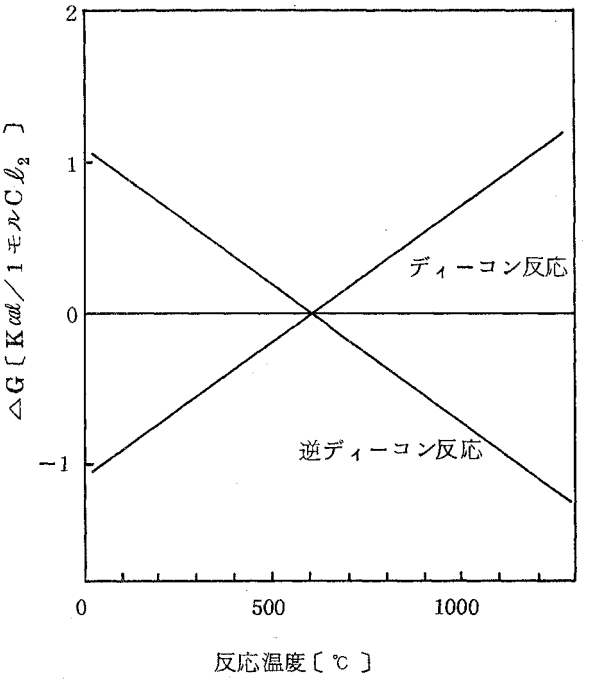


図2.18　反応(2.10)(2.11)の自由エネルギ－温度関係

2.2.2　素反応の反応特性の検討

鉄－塩素系サイクル構成素反応の熱力学的考察をしてきたが，ここでは，自社研究としての実験結果も織込み，各素反応について，その反応速度的考察結果を述べることとする。

(1)　塩化第一鉄の加水分解反応

$$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2 \qquad (2.1)$$

C.F.RAMMELSBERGによれば，赤熱状態の条件下で反応が生起することを確認している。なお，H.PRECHT とE.PREIFFERらは，反応（2.12）式が生起することを報告している[1)]。また比較的反応温度が低い反応条件下では反応（2.13）式が生起することも知られている。

$$6FeCl_2 + 3H_2O \rightarrow 4FeCl_2 + Fe_2O_3 + 3H_2 \qquad (2.12)$$

$$FeCl_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl \qquad (2.13)$$

図2.19に示した管状反応装置を用いて，塩化第一鉄の常圧加水分解実験を行った結果，反応温度600℃～650℃で，容易に水素ガスが生成し，反応速度は塩化第一鉄の一次反応として整理でき，次式の反応速度定数を得た。

$$K = 2.5 \times 10^{15} \cdot \exp(-5.8 \times 10^{4} / RT)$$

K：反応速度定数　〔1／hr〕

R：ガス定数　〔Kcal/Kg.mol.°K〕

T：反応温度　〔°K〕

なお，ISPRA研究所の報告によれば，反応温度600～650℃で95～98％純度の四三酸化鉄が生成し，反応機構としては反応式（2.14）（2.15）の逐次反応で

反応（2.14）式が律速であると予想している。

$$FeCl_2 + H_2O \rightarrow FeO + 2HCl \qquad (2.14)$$

$$3FeO + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2 \qquad (2.15)$$

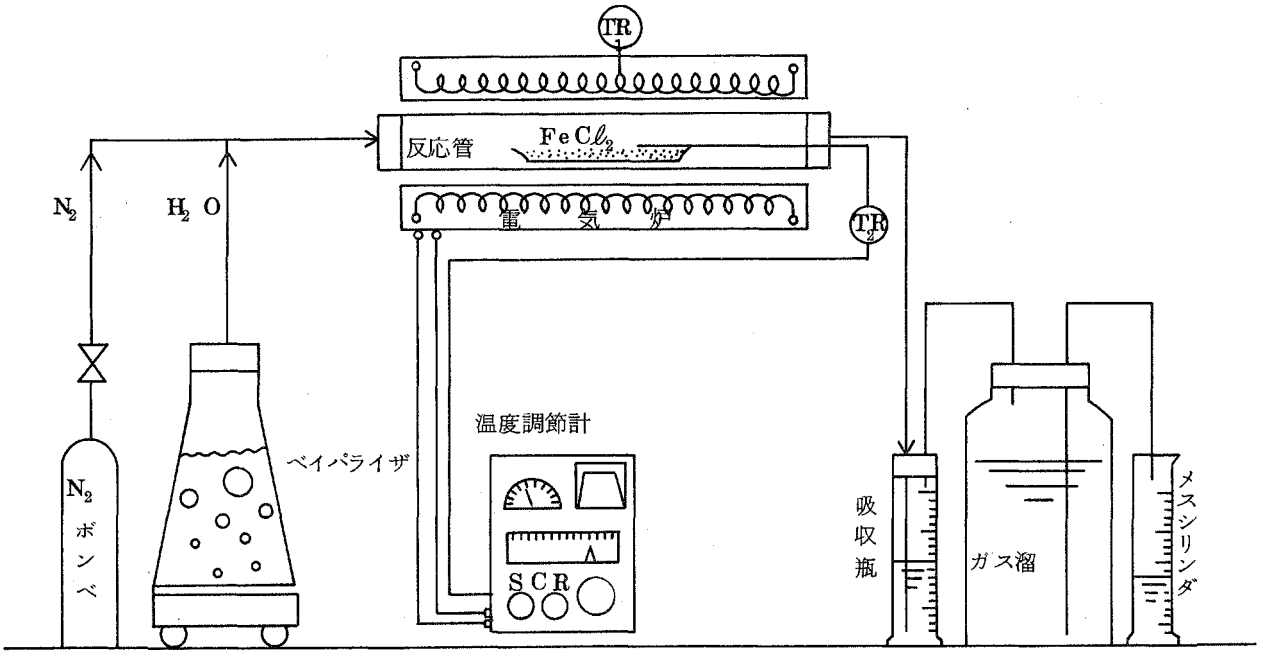


図 2.19　塩化第一鉄加水分解反応装置

(2)　酸化鉄の塩素化反応

a．四三酸化鉄と塩化水素，塩素混合ガスの反応

$$Fe_3O_4 + 6HC\ell + 1.5C\ell_2 \rightarrow 3FeC\ell_3 + 3H_2O + 0.5O_2 \qquad (2.2)$$

本反応は，MARK−9 サイクルの第二段反応であるが，この反応についての報告は見当らない。

図 2.20 に示した堅型充塡層を用いて，反応温度 100〜400℃の条件下で実験した結果，本条件下では酸素ガスの生成はほとんどなく，塩化第二鉄の加水分解反応が副反応として起きることがわかった。

$$FeC\ell_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3HC\ell \qquad 200℃以下 \quad (2.16)$$

$$6FeC\ell_3 + 9H_2O \rightleftharpoons 2Fe_2O_3 \cdot Fe_2C\ell_6 \cdot 3H_2O + 12HC\ell \qquad 150\sim220℃ \quad (2.17)$$

$$FeC\ell_3 + 1.5H_2O \rightleftharpoons FeOHC\ell \cdot 0.5H_2O + HC\ell + 0.5C\ell_2 \qquad 150\sim220℃ \quad (2.18)$$

$$FeC\ell_3 + H_2O \rightleftharpoons FeOC\ell + 2HC\ell \qquad 220\sim280℃ \quad (2.19)$$

$$8FeC\ell_3 + 9H_2O \rightleftharpoons 3Fe_2O_3 \cdot Fe_2C\ell_6 + 18HC\ell \qquad 300\sim340℃ \quad (2.20)$$

$$Fe_2C\ell_6 + 3H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 6HC\ell \quad 340℃以上 \quad (2.21)$$

$$Fe_2C\ell_6 + 2H_2O \rightleftarrows FeOC\ell + 4HC\ell \quad 340℃以上 \quad (2.22)$$

$$(n+1)Fe_2C\ell_6 + 3nH_2O \rightleftarrows nFe_2O_3 \cdot Fe_2C\ell_6 + 6nHC\ell \quad 340℃以上 \quad (2.23)$$

$$Fe_2C\ell_6 + 6H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 6HC\ell \quad 340℃以上 \quad (2.24)$$

$$Fe_2C\ell_6 \rightleftarrows 2FeC\ell_2 + C\ell_2 \quad 340℃以上 \quad (2.25)$$

$$Fe_2C\ell_6 \rightleftarrows 2FeC\ell_3 \quad 340℃以上 \quad (2.26)$$

$$6FeOC\ell \rightleftarrows 2Fe_2O_3 + Fe_2C\ell_6 \quad 340℃以上 \quad (2.27)$$

$$2FeOC\ell + H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + 2HC\ell \quad 340℃以上 \quad (2.28)$$

なお，ISPRA 研究所　　，反応式（2.2）の塩化水素ガスと塩素の量論比においては，酸素　　成は困難であるとみている。

AACHEN 工科大学の実験結果によると，反応温度９００℃前後で，塩素ガスリッチで塩素化すると，酸素発生が可能であることが確認されている。

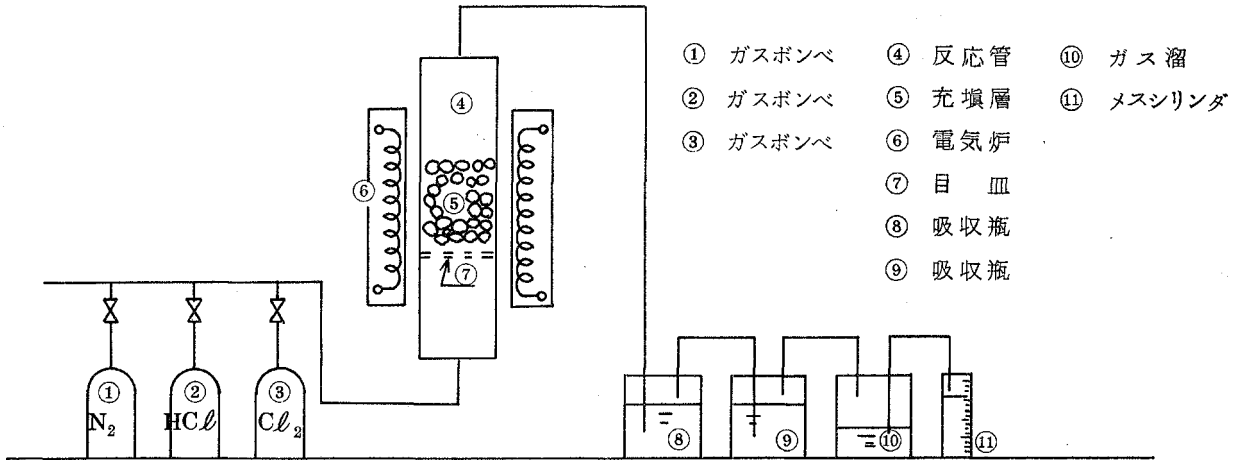


図 2.20　四三酸化鉄塩素化反応装置

b．四三酸化鉄と塩素の反応

$$Fe_3O_4 + 4.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3 + 2O_2 \qquad (2.3)$$

H.DABY[4]によれば，本反応は赤熱状態の条件下で，かなり進行するとしており，W.KANGRO とR.FLUGGE ら[4]によれば反応温度１０００℃反応時間２７０時間とした時に塩化第二鉄の収率が９９.４％であったと報告している。

前記図2.２０と同一の実験装置を用いて本塩素化反応実験を行ない，酸素ガス生成速度を測定した。

反応温度６００～８００℃の範囲では，ほぼ四三酸化鉄の一次反応と考えられ，速度定数は下式で示される。

$$K : 2.4 \times 10^6 \exp(-3.2 \times 10^4 / RT)$$

K＝反応速度定数〔１／ｈｒ〕

R：ガス定数〔Kcal/Kg・mol・°K〕

T：反応温度〔°K〕

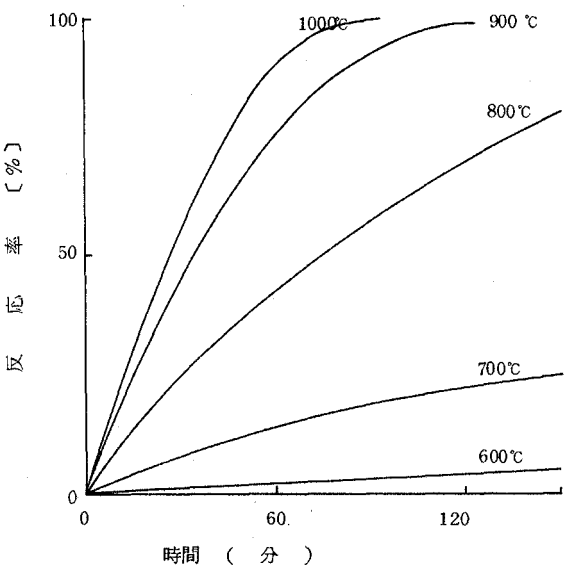


図2.２１　四三酸化鉄の塩素化反応における反応率と反応時間の関係

実験結果の一例を図2.２１に示した。

c．四三酸化鉄と塩酸溶液の反応

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O \qquad (2.4)$$

一般に，本反応は酸化鉄の湿式分析法[5]としてよく知られている。

図2.２２に示した攪拌槽を用いて実験した結果，反応は，反応温度８０℃，反応時間５～３０分で，ほぼ完全に進行することを確認した。

d．四三酸化鉄と塩化水素ガスの反応

$$Fe_3O_4 + 4HCl(g) \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O \quad (2.5)$$

本反応についての報告はみあたらないが，反応式（2.4）および反応式（2.19）の逐次反応と考えることができる。

$$Fe_3O_4 + 8HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O \quad (2.4)$$

$$2FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow 2FeOCl + 4HCl \quad (2.19)$$

前述の図2.19と同一装置を用い反応温度215℃で実験した結果の一例を図2.23に示した。

なお，反応温度が200℃以上では前述した反応（2.27）（2.28）式が生起する可能性もある。STIRNEMANNおよび稲垣らの実験結果[6]によれば，反応温度250℃以上で反応式（2.27）の反応が生起するものと考えられる。図2.24に稲垣らのオキシ塩化鉄分解反応実験の結果を示した。

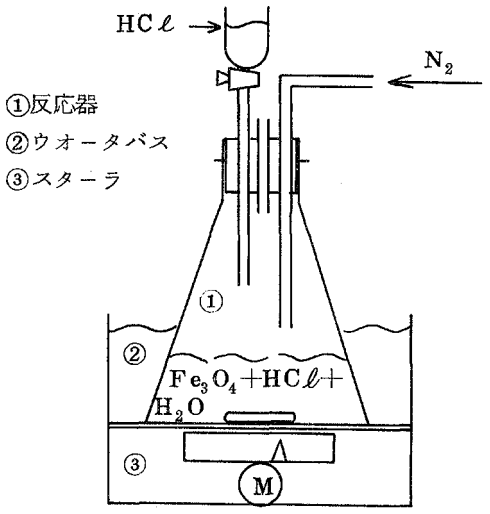


図2.22　Fe_3O_4 の塩酸処理装置

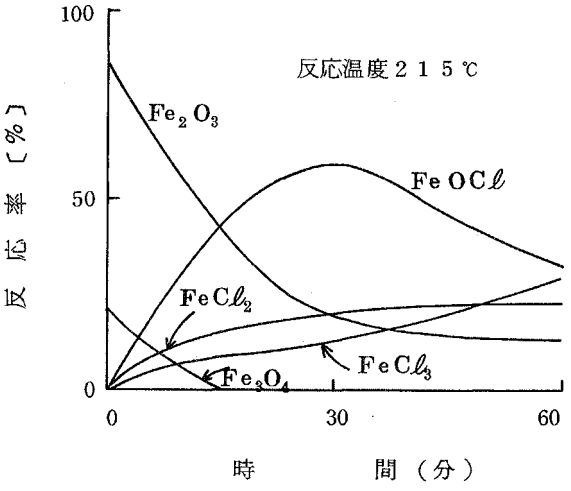


図2.23　（Fe_3O_4とHCℓ（g）の実験結果）反応率と反応時間の関係

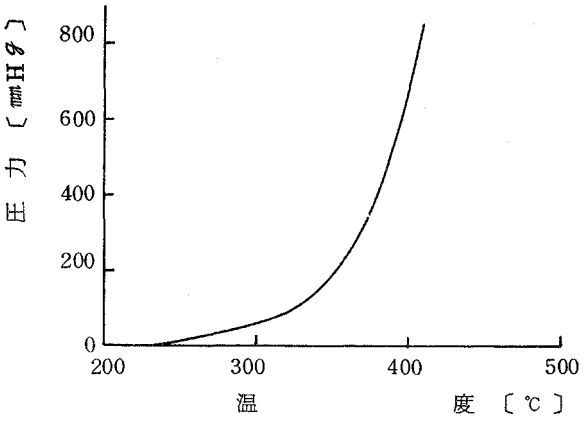


図2.24　FeOCℓ の分解圧

(3) 塩化第二鉄の分解反応

a．塩化第二鉄（固体）の熱分解反応

$$2FeCl_3(s) \rightarrow 2FeCl_2(s) + Cl_2 \qquad (2.8)$$

本反応が生起することは多くの研究者[7),8),9),10)]らによって明らかにされており，同時に本反応の条件下（300～400℃）では反応（2.25），（2.26）そして（2.29）式の反応も生起することがしられている。

$$Fe_2Cl_6 \rightarrow 2FeCl_2 + Cl_2 \qquad (2.25)$$

$$Fe_2Cl_6 \rightarrow 2FeCl_3 \qquad (2.26)$$

$$2FeCl_3(s) \rightarrow Fe_2Cl_6(g) \qquad (2.29)$$

なお，山崎ら[11)]によれば，塩化第二鉄の二量体は500℃以上では，単量体のガスに解離すると考えて反応（2.30）式を報告している。

$$Fe_2Cl_6(g) \rightarrow 2FeCl_3(g) \qquad (2.30)$$

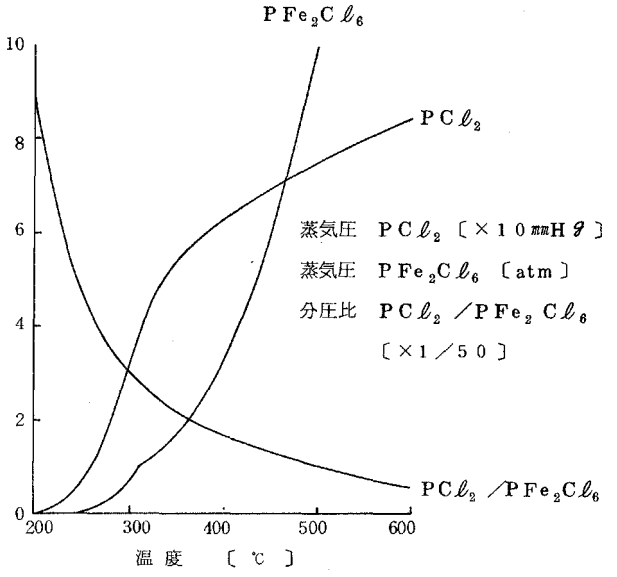


図2.25 塩化第二鉄と塩素の蒸気圧

図2.25に，山崎，太田ら[11)]の実験結果を示した。図2.25から反応温度300℃，400℃，500℃での塩化第二鉄の分解率を計算するとそれぞれ5.6％，2.4％，1.3％となり反応温度の上昇に伴い反応率が低下する。

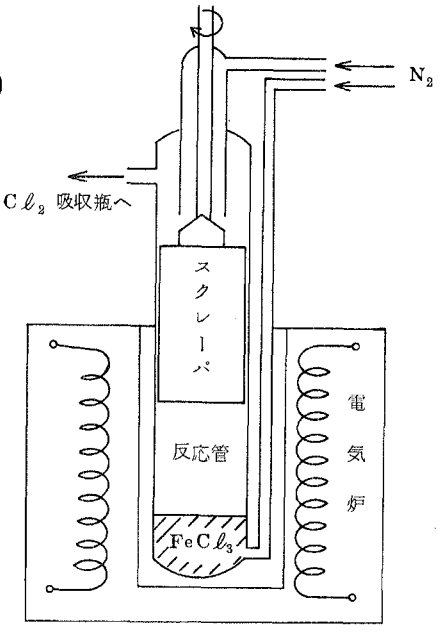


図2.26 塩化第二鉄分解装置

図2.26に示すようなスク

レーパ付堅型反応管を使用して，塩化第二鉄の分解反応実験を行なった結果，反応温度２００～４００℃，反応時間３０分の条件下では，塩化第二鉄の分解率は１０％以下であった。なお，アーヘン工大の実験例によると，同一形状の反応装置を使用して，反応温度３２０～３４０℃反応時間１時間で５０％の反応率が得られている場合もある。

b．塩化第二鉄溶液の電気分解反応

$$2FeCl_3\ (aq.) \xrightarrow{電解} 2FeCl_2\ (aq.) + Cl_2(g) \qquad (2.9)$$

本反応についての報文は見当らないが，電解反応の特色を生かせば反応を選択的に進行させることが可能である。電解における陰陽極での反応は反応式（2.31），（2.32）と（2.33）で示される。

$$\text{陰極反応} \quad Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \qquad (2.31)$$

$$\text{陽極反応} \quad Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e \qquad (2.32)$$

$$FeCl_3(aq.) \rightarrow FeCl_2\ (aq.) + \frac{1}{2}\ cl_2 \qquad (2.33)$$

上記反応式（2.33）における理論電解電圧は下式で示され，標準電極電位 $E^\circ(\frac{1}{2}Cl_2/Cl^-)$，$E^\circ(Fe^{2+}/Fe^{3+})$ は

$$E^\circ = E^\circ(\frac{1}{2}Cl_2)/Cl^- - E^\circ(Fe^{2+}/Fe^{3+}) \qquad (2.34)$$

それぞれ1.358ボルト，0.771ボルトであるから，理論電解電圧 E_0 は（2.35）式で示される。

$$E^\circ = 1.358 - 0.771 = 0.587\ (\text{ボルト}) \qquad (2.35)$$

本電解反応の過電圧は不明であるが，仮りに電力効率を食塩水溶液電解とほぼ同等の６０％とすると，塩化塩二鉄１モルあたりの所要電力Wは下式で示される。

$$W = 1 \times 26.8 \times 0.587 / 0.6 = 26.2\ wh \qquad (2.36)$$

電力の発電効率を３０％と考えれば，本反応の電解に必要なエネルギQは下式となる。

$$Q = W / 0.3 = 87.4\ wh = 75.2\ Kcal/FeCl_3\ 1モル \qquad (2.37)$$

なお，参考迄に電解質にＫＯＨ３０％溶液を使用した場合の水電解の必要エネルギ量は水素１モル当り約２２０Kcalである。

(4) ディーコン反応と逆ディーコン反応

a．ディーコン反応

$$2HC\ell + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + C\ell_2 \qquad (2.10)$$

本反応は，いわゆるディーコン反応として知られており，副生塩酸から塩素を製造する目的で(イ)〜(ニ)のような種々の方式があり，一部工業化されているものもある。

イ．塩化水素の触媒による酸化[12)，13)，14)，15)，16)，25)]

ロ．無機酸化物による塩化水素の直接酸化[13)，17)]

ハ．第一段で金属塩化物を生成し，これを空気または酸素で酸化する方法[18)，19)，20)，21)]

ニ．塩酸水溶液の電解[17)，22)，23)，24)]

このうちの(イ)に属するＳＲＩデータによると，塩化水素ガス６８０４Ton/Hr，空気５０５０ NM^3/Hr の原料を供給して，反応温度３６０℃反応圧力0.５４ ㎏/㎠・Ｇの条件で触媒を使用して４８９０Ton/Hrの塩素を製造している。

b．塩素とスチームの反応

$$H_2O + C\ell_2 \rightarrow 2HC\ell + 0.5O_2 \qquad (2.11)$$

本反応は，いわゆるディーコン反応の逆反応であり，M.K.SHELUDKO[26)]によればマグネシウム系の触媒を使用して反応が促進されたとの報告があり，またイスプラ研究所においても，マグネシウム系の触媒の開発を行なっているとの報告[27)]もある。

2.2.3　反応生成物分離法の概説

以上素反応の熱力学的特性と反応特性について述べたが，素反応を組合せて，反応サイクルを形づくる上において，反応生成物の分離の難易が，各反応サイクルが完結するかしないかに大きな影響を与えると共に水素と酸素に未分離物質が混入すればメイクアップが増え，予期しない環境汚染を引起す可能性もある。

ここでは，分離対象物質を選定し各物質の物性データをまとめた。

(1)　塩化水素と水素の分離

本項で述べる対象物質は，塩化第一鉄の加水分解反応での反応生成物と未反応物質の分離で分離法としては下記の三種類が考えられる。

a．水洗分離法

塩化水素と水素の水に対する溶解度（図2.27）差を利用して，前記ガスを水洗して，水素と塩化水素を分離する方法である。

ただし，塩酸溶液が濃い場合は，溶液上の塩化水素の分圧が無視できないので，再度水素ガスを水洗する必要がある。

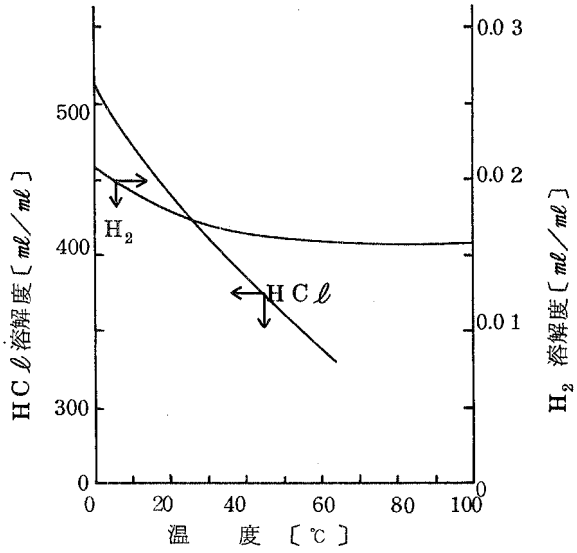


図2.27　HCℓ，H_2 の水への溶解度 28)29)

また，塩化水素を水に溶解させて塩酸溶液とする場合の25℃における標準溶解熱は塩化水素1モル当り－17.960 Kcal 30) の発熱となる。なお任意濃度の塩酸溶液の溶解熱を求めるには図2.28，図2.29 31) を使用して求めることができ，例えば30 wt %の溶液となる場合には－15.5 Kcal の発熱となることがわかる。表2.2にこれらをまとめて示した。

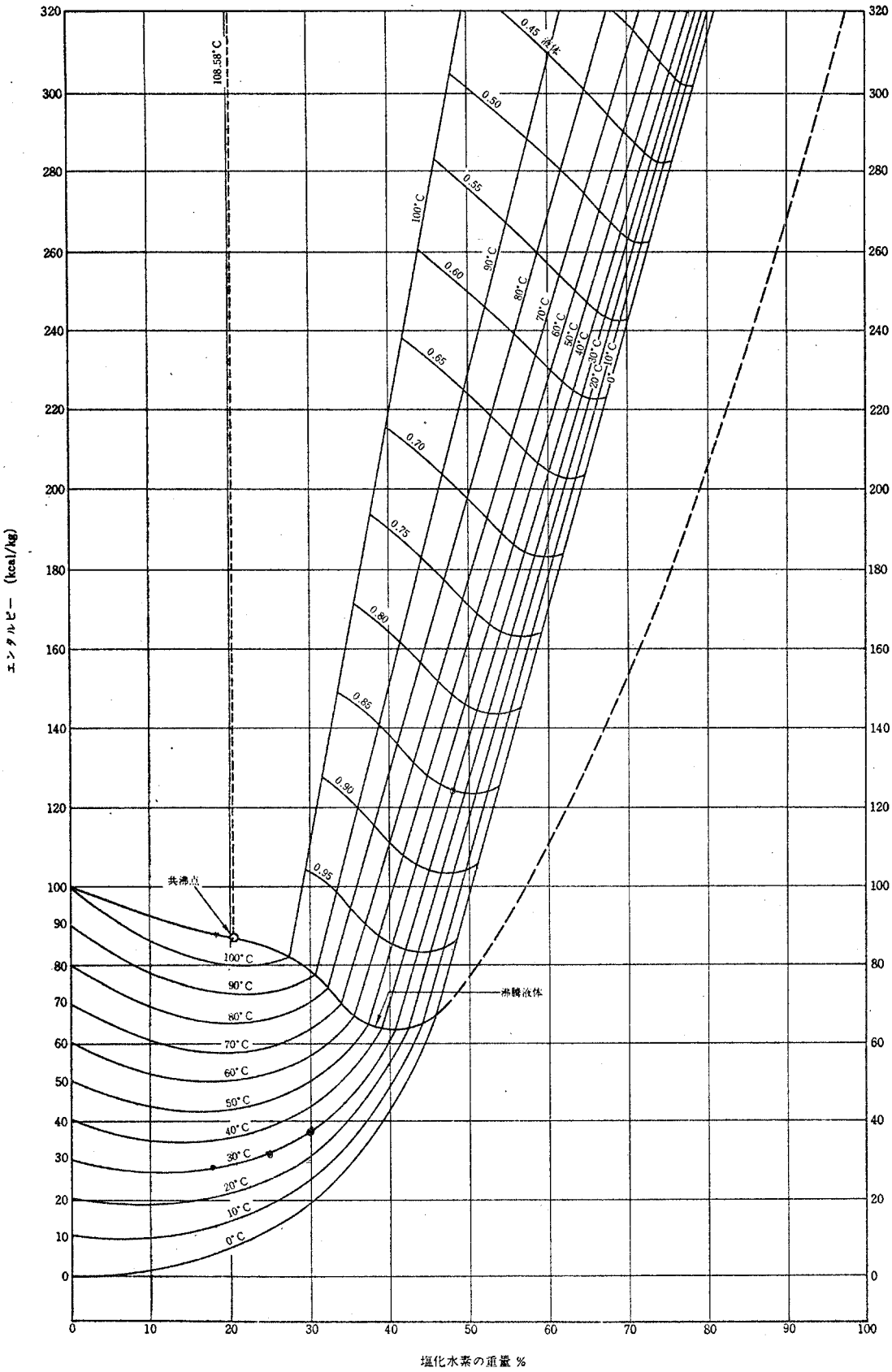


図 2.2 8 塩化水素水溶液のエンタルピー対濃度線図[2](低エンタルピー部)

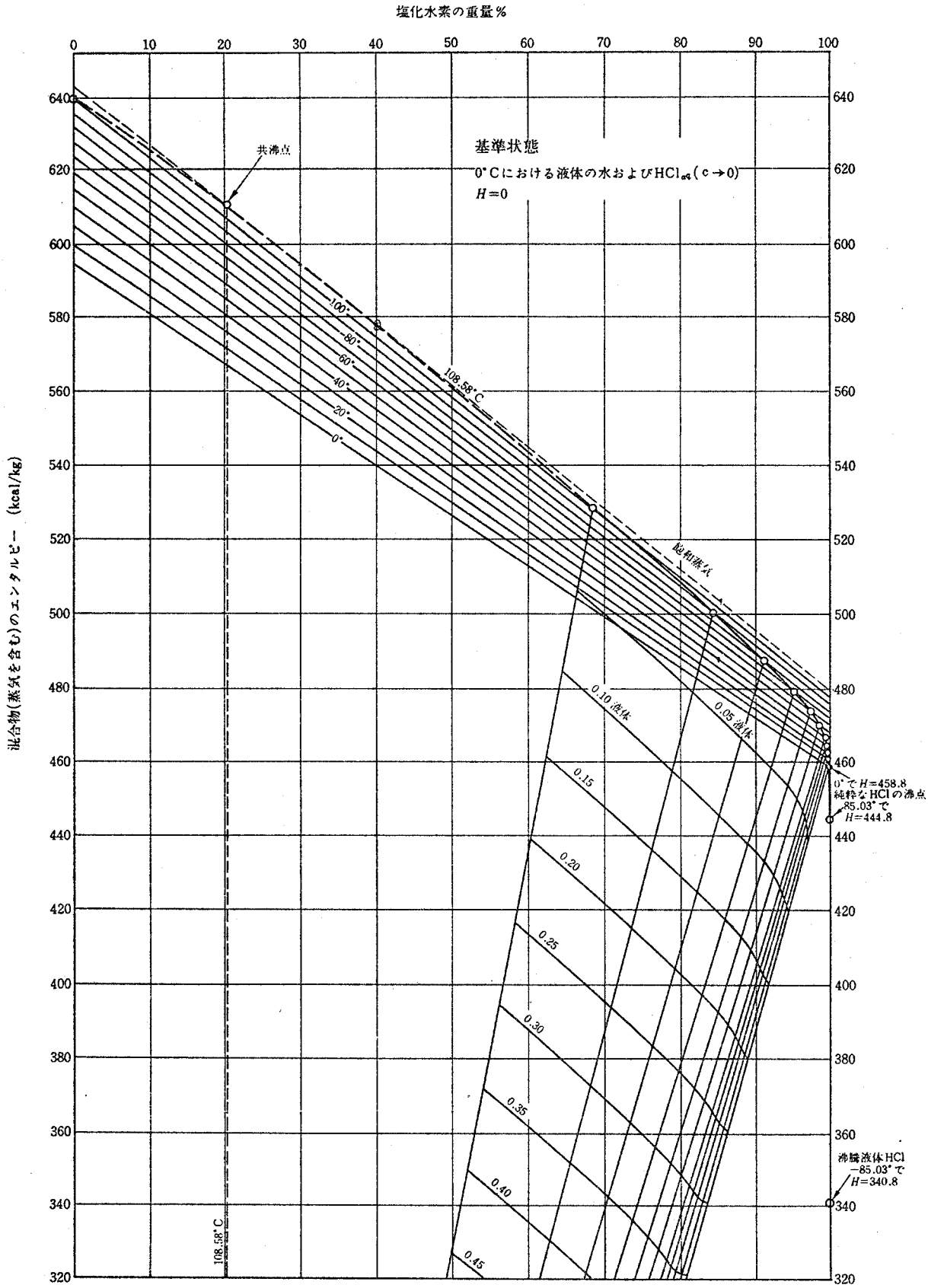


図 2.2 9 塩化水素水溶液のエンタルピー対濃度線図[2] (高エンタルピー部)

b．化学反応を使用する分離法

本法は，塩化水素が四三酸化鉄と反応することを利用した方法であり，分離温度により

イ．反応式（2.4）を使用する方法　　（108℃未満）

$$Fe_3O_4 + 8HCl\ (aq.) \rightarrow FeCl_2\ (aq.) + 2FeCl_3\ (aq) + 4H_2O$$

ロ．反応式（2.5）を使用する方法　　（108℃以上）　　（2.4）

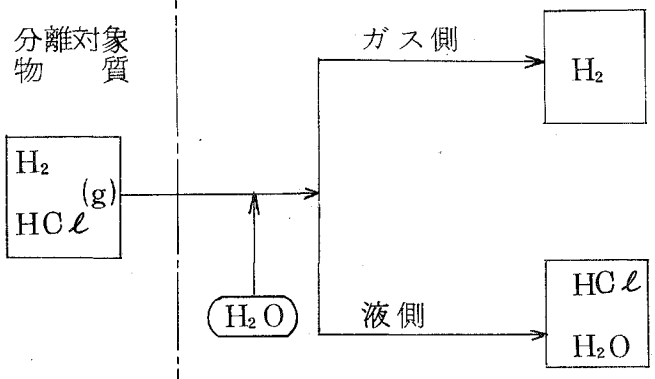
$$Fe_3O_4 + 4HCl(g) \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$$

二つに再分類される。

この2つの方法について次に述べる。

表 2.2　水素，塩化水素の分離法一覧

分離工程フロー



物性値

①HCl の H_2O への溶解度　67.3 g／100 g・H_2O（at 30℃，760 mmHg）

② HCl の H_2O への溶解熱　−17.96 Kcal／1mol・HCl（at 25℃，標準溶解熱）

③ HCl (aq.) 上の蒸気圧（at 30℃）

	全圧 P_T	HCl分圧 P_{HCl}	H_2O分圧 P_{H_2O}
HCl濃度	〔mmHg〕	〔mmHg〕	〔mmHg〕
18〔wt%〕	20.8	0.2	20.6
40〔wt%〕	631	627	4.1

適用装置

1. ○ 充塡塔
   ○ ベンチュリスクラバ
   ○ 槽

備考

1. ○ 比較的容易
   ○ 製品ガス H_2はアルカリ洗浄する必要あり。

イ．反応式（2.4）を使用する方法

本法は，前述した塩化水素を水洗して塩酸溶液とし，この塩酸溶液と四三酸化鉄を反応させる反応（2.4）式を組合せた第一段工程と，反応（2.4）式の生成物である塩化第一鉄と塩化第二鉄の分離を行なう第二段工程とからなる。

第一段工程については前述したので第二段工程について述べる。本工程においては，塩化第一鉄と塩化第二鉄の水溶液に対する溶解度の相違を利用して，水溶液を濃縮し，塩化第一鉄含水塩を晶析させるものであり，図2.30に塩化第一鉄，塩化第二鉄の水に対する溶解度[32]を，図2.31に塩化第一鉄と塩化第二鉄が共存する時の相互溶解度を示した。

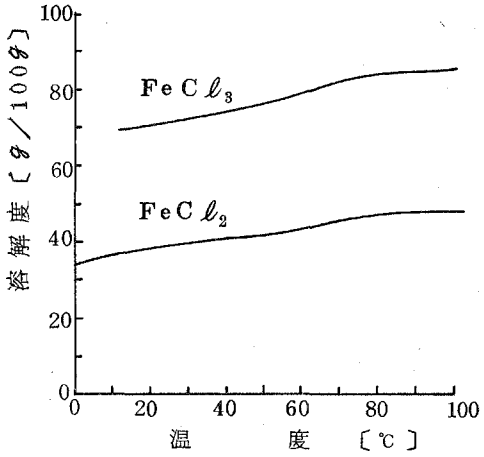


図2.30　FeCℓ2，FeCℓ3の水への溶解度

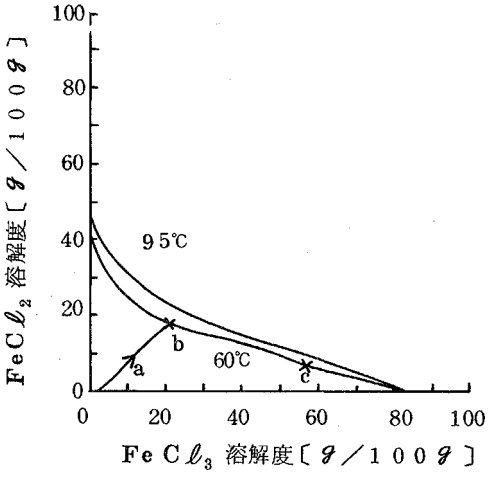
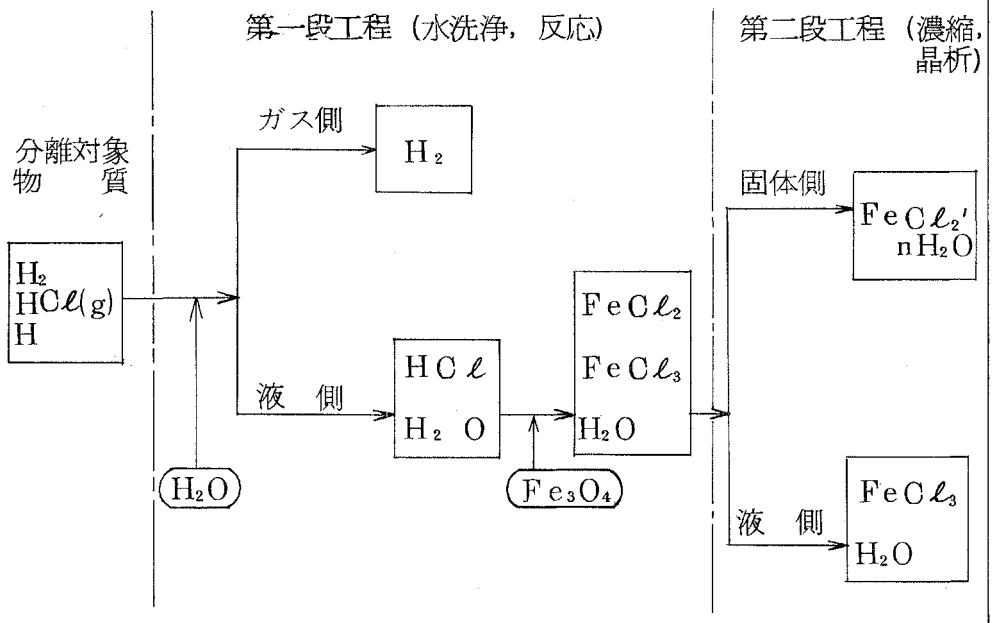


図2.31　FeCℓ2，FeCℓ3の相互溶解度

例えば塩化第一鉄と塩化第二鉄の濃度がa点である水溶液を濃縮晶析するには，a→b工程による濃縮部と，b→c工程による晶析部が必要で，設計には，濃縮部および晶析部における操作温度と，水の蒸発潜熱ならびに塩化第一鉄の結晶化熱が必要となる。濃縮部の温度を94℃とした場合の水の蒸発潜熱は水1Kg当り542Kcalの吸熱であり，晶析部の温度を60℃とした場合の水の蒸発潜熱は水1Kgあたり，563Kcal[33]である。塩化第一鉄の60℃における結晶化熱は不明であるが，18℃における1モルの塩化第一

鉄四水塩が水４００モルに溶解する溶解熱－2.75 Kcal の値を採用した。また同条件下で１モルの無水塩化第一鉄の溶解度は－17.9 Kcal で，この値を利用して，塩化第一鉄の四水塩を無水塩にする場合に必要な熱量とした。表2.3に以上のことをまとめて示した。

表 2.3　水素，塩化水素の分離法一覧

分離工程フロー	
物　性　質	① $FeC\ell_2$のH_2Oへの溶解度　48.7 wt%　(at 100℃) ② $FeC\ell_3$のH_2Oへの溶解度　84.3 wt%　(at 100℃) ③ $FeC\ell_2$のH_2Oへの溶解熱　−17.9 Kcal/1mol　$FeC\ell_2$ (at 18℃ 400mol　H_2O) ④ $FeC\ell_3$のH_2Oへの溶解熱　−31.7 Kcal/1mol　$FeC\ell_3$ (at 18℃ 400mol　H_2O) ⑤ $FeC\ell_2$，$FeC\ell_3$のH_2Oへの相互溶解度については図 2.31 参照 ⑥ $HC\ell$のH_2Oへの溶解度，溶解熱については，表 2.2 参照
適　用　装　置	1.水洗工程は表 2.2 と同じ 反応工程は槽　（第一段工程） 2.濃縮缶，結晶缶，遠心分離機（第二段工程）
備　考	1.第一段工程は比較的容易（表 2.2 参照） 2.第二段工程での濃縮缶の負荷が大きい。（参照 $FeC\ell_2$ の溶解度）

ロ．反応（2.5）を使用する場合

本法は，反応（2.5）が固気反応であることを利用して塩化水素ガスと四三酸化鉄を反応させることにより塩化水素ガス濃度を下げる第一工程と，前述した塩化水素を水洗分離する工程と，第一工程で生成する塩化第一鉄とオキシ塩化鉄を分離する第三工程からなる。

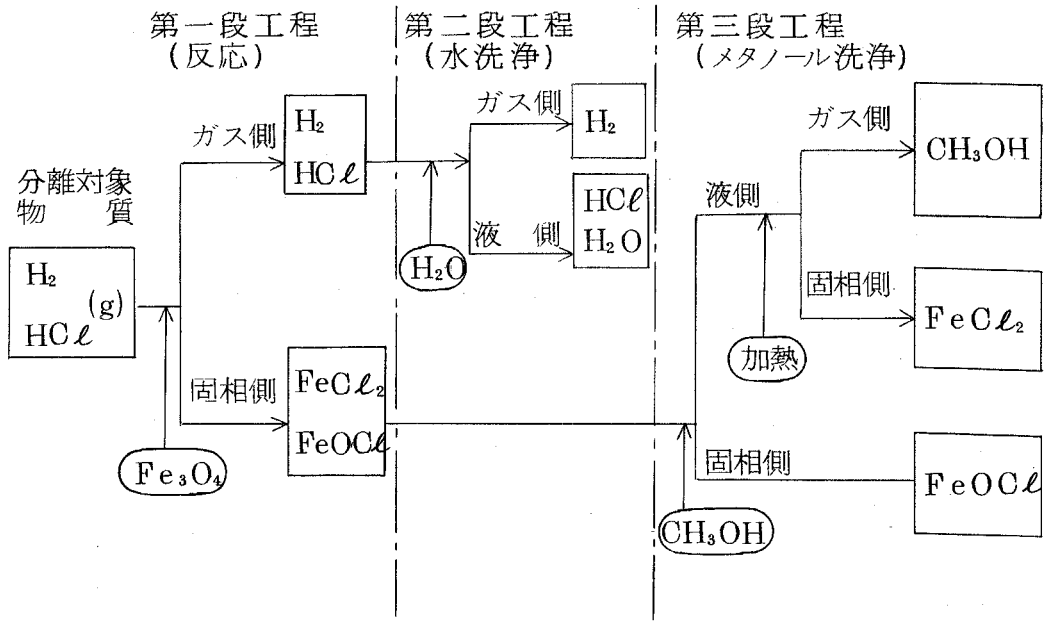
第一，第二工程については前記した通りであり，第三工程は塩化第一鉄とオキシ塩化鉄のメタノールに対する溶解度の相違を利用した分離が考えられる。ただしメタノールに対する塩化第一鉄とオキシ塩化鉄の溶解度ならびに溶解熱，結晶化熱のデータはないので水に対する物性データを使用して検討した。

オキシ塩化鉄の水に対する溶解度は，イスプラ研究所の報告[34)]によれば常温においては分析時間程度の短時間でほとんど無視できるとしている。

オキシ塩化鉄と塩化第一鉄の分離はメタノール洗浄により残査側と溶液側に分離可能であり，溶液は加熱することでメタノールと塩化第一鉄に分離できる。

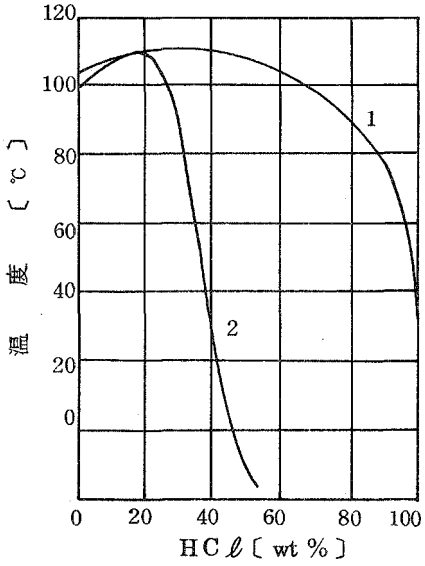
表2.4に以上のことをまとめて示した。

表 2.4　水素，塩化水素の分離法一覧

分離工程フロー	
物性値	① HCl の H_2O への溶解度・溶解熱については表 2.2 参照 ② $FeCl_2$ の CH_3OH への物性値なし cf. $FeCl_2$ の H_2O への物性値を使用（表 2.3 参照）
適用装置	1.多段流動層（第一段工程） 2.表 2.2 に同じ（第二段工程） 3.濃縮缶，結晶缶，乾燥機，遠心分離機（第三段工程）
備考	1.第一段，第二段工程は比較的容易（表 2.2 参照） 2. $FeCl_2$ － CH_3OH 系の物性収集の要あり

(2) 塩酸から塩化水素，水の分離

本法は，塩酸溶液から乾燥した塩化水素ガスを分離する工程である。なお塩酸はよく知れているように最高共沸物であり，共沸濃度以上の塩酸を蒸留する第一段工程，塩化水素ガスを乾燥する第二段工程，硫酸を濃縮する。第三段工程とからなる。



1はガス、2は残留液の組成を示す。
図2.32 塩酸の沸点

図2.32は，塩酸の沸点を示したものであり，第一段工程は図2.28，図2.29を利用して塩酸を蒸留することが可能である。

第二段工程では，高濃度の硫酸に湿った塩化水素を通じることにより，塩化水素中の水蒸気分は硫酸に吸収される。図2.33は硫酸溶液上の総蒸気圧線図であり[36]，例えば98％の硫酸に塩化水素を通して90％の硫酸になるとした時の硫酸上の水蒸気と硫酸の総蒸気圧は40℃で0.03㎜Hg であり非常に小さい。図2.34は硫酸の希釈熱と濃度の関係[37]であり，例えば98％の硫酸を85％にする時の希釈熱は，硫酸1モル当りに－6.5 Kcal である。

第三段工程では，低濃度の硫酸を蒸留することにより高濃度の硫酸とスチームとに分離する。図2.35は硫酸水溶液上の硫酸とスチームの蒸気分圧線図[38]であり，蒸留温度と濃度を決定すれば蒸気分圧が決まり，硫酸の濃縮熱は図2.34から求められる。

表2.5に以上のことをまとめて示した。

(3) 塩化第一鉄と塩化第二鉄の分離

本法は，反応式（2.4）で生成する塩化第一鉄，塩化第二鉄水溶液から無水塩化第二鉄を分離する工程である。

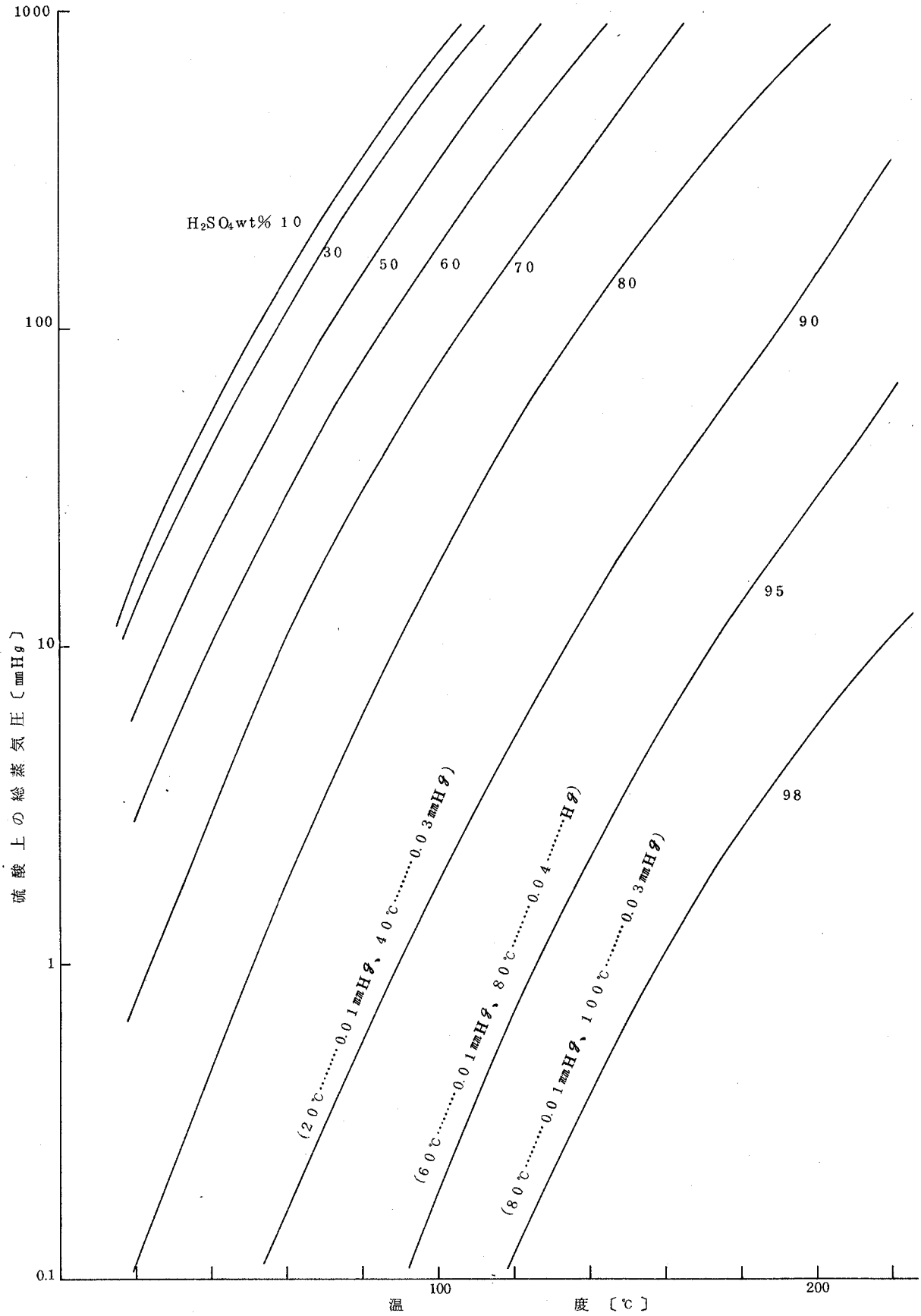


図 2.3 3　硫酸上の総蒸気圧

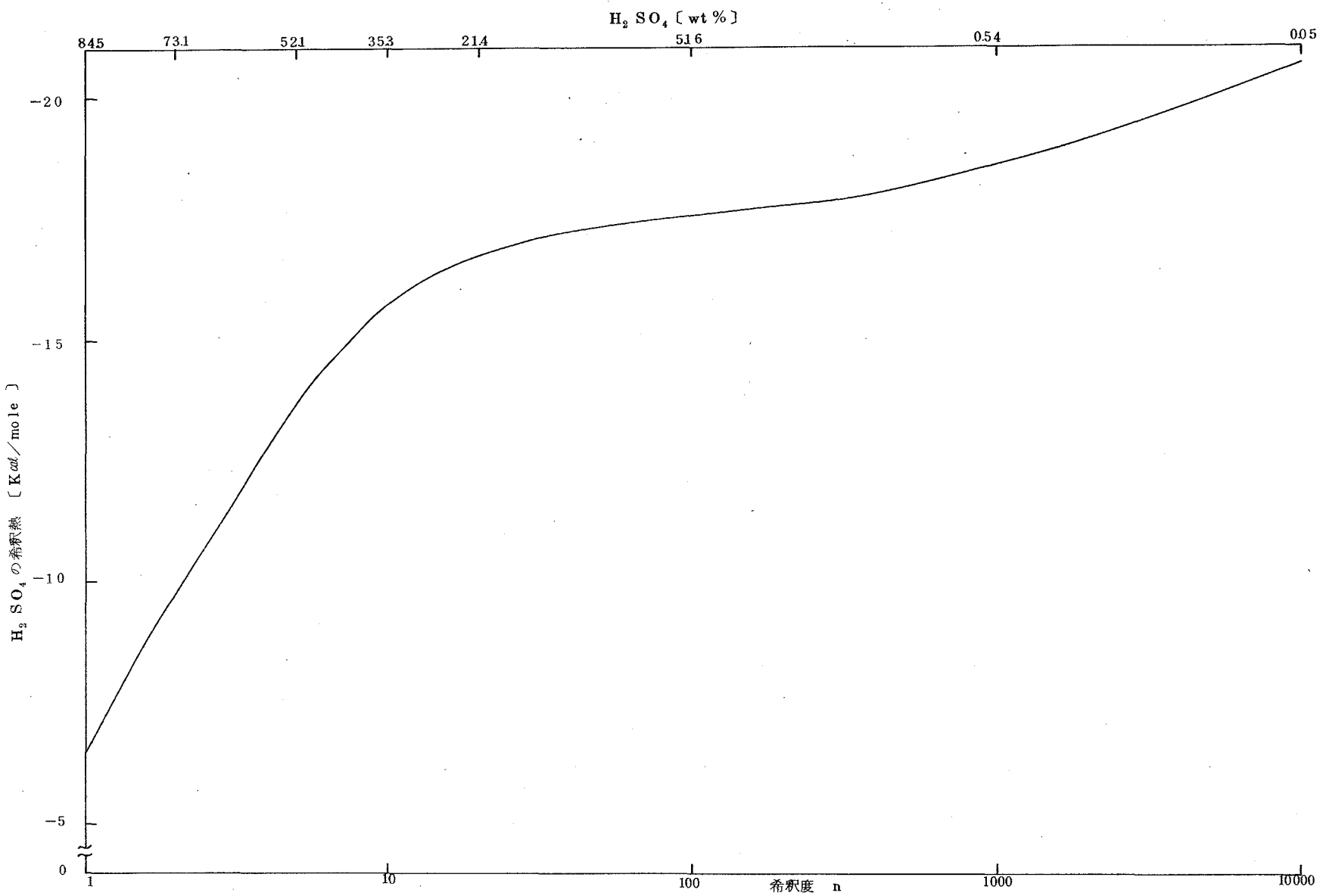


図2.34　硫酸の希釈度と希釈熱の関係

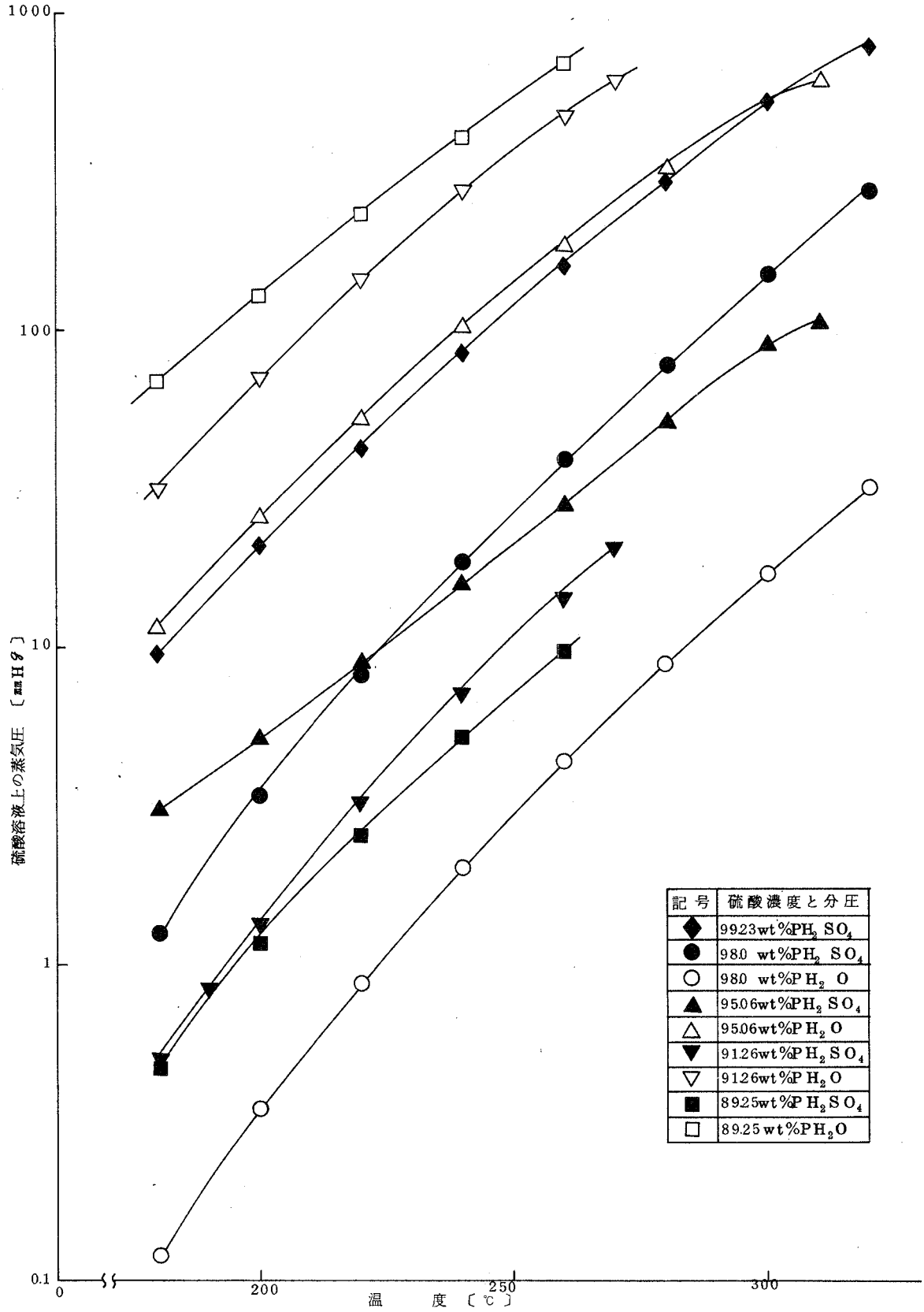
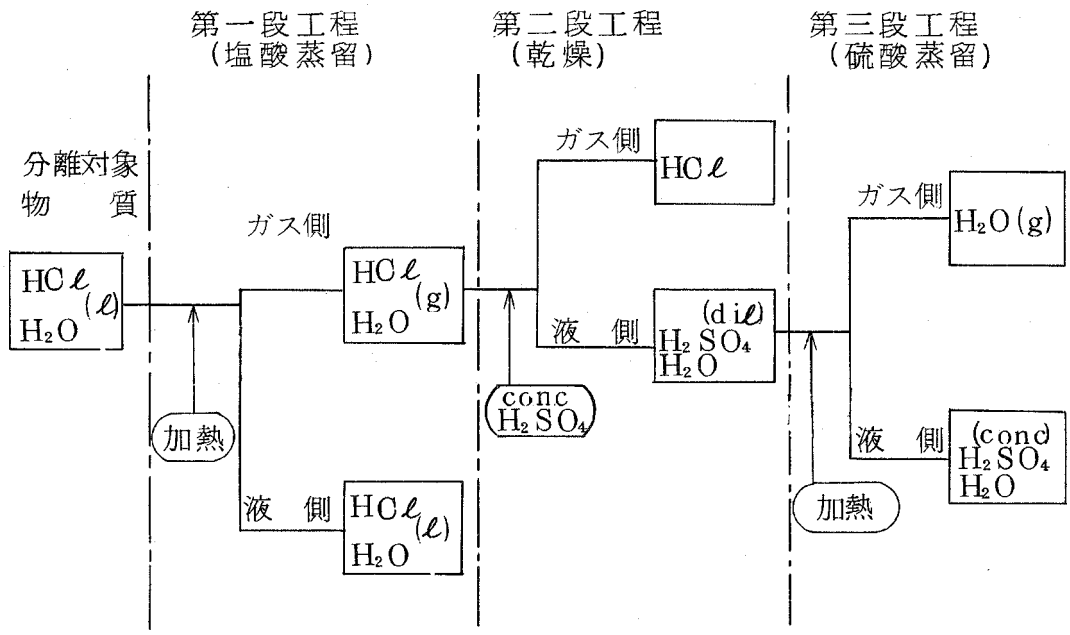


図2.35　硫酸溶液上のH_2SO_4とH_2Oの蒸気分圧力〔mmHg〕

表 2.5　塩酸からの塩化水素，水の分離法一覧

分離工程フロー



物性質

①塩酸の沸点は図 2.32 参照

②硫酸の希釈熱 − 17.75 Kcal/1mol

H_2SO_4 (H_2O : 200 mol)

③硫酸溶液上の蒸気圧〔mmHg〕

	硫酸濃度〔wt%〕		硫酸濃度〔wt%〕	
	温度〔℃〕		温度〔℃〕	
蒸気圧	98.0		89.3	
	250	180	250	180
$P_{H_2SO_4}$	19.0	1.25	5.2	0.47
P_{H_2O}	3.0	0.12	400	70.0

適用装置

1.充塡塔（第一段工程）

2.充塡塔（第二段工程）

3.充塡塔（第三段工程）

備　考

1.第一段工程は共沸濃度以上で操作する必要あり

2.蒸留工程は比較的容易

本工程は，ジエチルエーテルへの塩化第一鉄と塩化第二鉄の溶解度の差を利用してエーテル相と水相に分離する第一段工程，エーテル相のエーテルを分離して無水の塩化第二鉄を製造する第二段工程と，水相を濃縮して塩化第一鉄の結晶を晶析させる第三段工程とからなる。

第一段工程では，ジエチルエーテルに対する塩化第一鉄，塩化第二鉄の溶解度，溶解熱，水相からエーテル相への塩化第二鉄の分配率の物性が必要であるが，それらのデータは現在不明である。

第二段工程では，塩化第二鉄の結晶化熱，エーテルの蒸発潜熱の物性が必要であり，前者については不明であるが，後者は35℃における蒸発潜熱はジエチルエーテル1モル当り6.33 Kcal [39] の吸熱となる。

第三段工程は前述したので割あいするが，本工程では未知の物性が多いため，分離操作は仮定の域を出ない。表2.6に以上のことをまとめて示した。

(4) 塩化第二鉄蒸気，塩素と第3ガスの分離

本法は，反応式（2.3），反応式（2.6）と反応式（2.8）の生成ガスおよび未反応ガスの3成分の分離法であり，第3ガスとしては反応式（2.3），反応式（2.6）では酸素，反応式（2.8）では窒素ガスである。

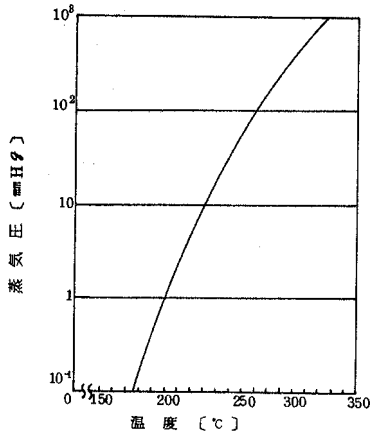


図2.36 塩化第二鉄の蒸気圧[39]

$$Fe_3O_4 + 4.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3 + 2O_2 \qquad (2.3)$$

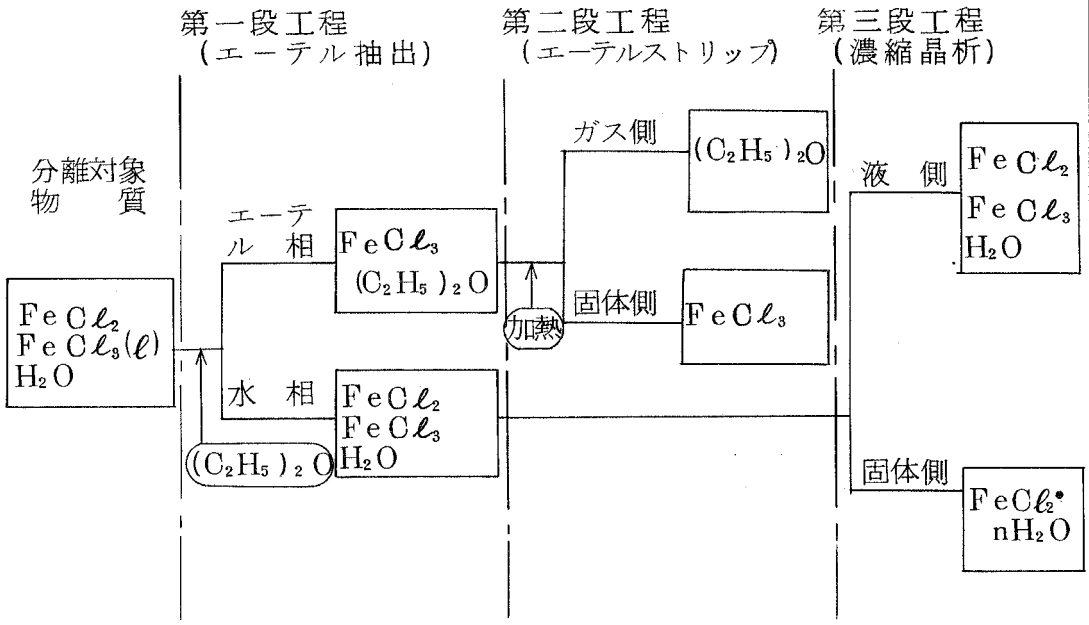
$$2FeOCl + 2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + O_2 \qquad (2.6)$$

$$2FeCl_3(s) \rightarrow 2FeCl_3(s) + Cl_2 \qquad (2.8)$$

第一段工程では，塩化第二鉄が175℃以下ではほとんど蒸気圧が無視できるので，ガスを冷却媒体で冷却して塩化第二鉄を凝固させる。第二段工程は塩化第二鉄に同伴される冷却媒体を抽出剤で洗浄する工程であり，第三段工程は塩化第二鉄と抽出剤の分離工程である。

塩化第二鉄が反応（2.29）式のよう

表 2.6　塩化第一鉄と塩化第二鉄の分離法一覧

分離工程フロー	
物性値	① $FeC\ell_3$ の $(C_2H_5)_2O$ への溶解度等の物性値不明 ② $FeC\ell_2$ ， $FeC\ell_3$ ， H_2O ， 3 成分の物性値については表 2.3 を参照
適用装置	① 槽　（第一段工程） ② 濃縮缶，結晶缶　（第二段工程） ③ 濃縮缶，結晶缶，遠心分離機　（第三段工程）
備考	1. $FeC\ell_3$ － $(C_2H_5)_2O$ 2 相間の物性収集の要あり 2. 第三段工程は表 2.3 参照

に昇華することは前述したが

$$2FeCl_3(s) \rightarrow Fe_2C\ell_6(g) \qquad (2.29)$$

J.DABYが報告[40]している相平衡図によれば，塩化第二鉄は三重点を有し液化することがわかる。

図2.36に塩化第二鉄の蒸気圧線図を図2.37に塩化第二鉄の相平衡図を示す。

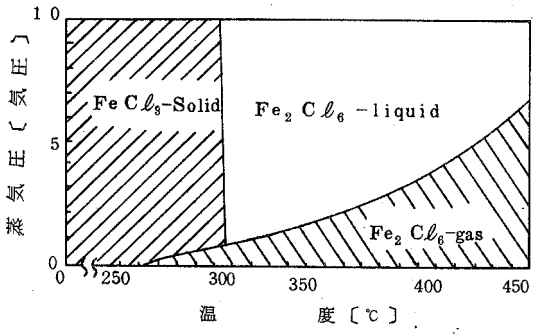


図2.37　塩化第二鉄相平衡図

第一工程で塩化第二鉄を固体で析出させるには，図2.36から，175℃以下とすればよいことがわかる。なお，塩化第二鉄のガスが塩化第二鉄の固体となる時の逆昇華熱は，塩化第一鉄1モル当り－35.5 Kcal[42]の発熱となる。本工程に使用する冷却媒体の条件としては，沸点が高いこと，175℃の温度で熱分解しないこと，対象ガスと反応しないことが必要である。

冷却媒体の一例としては二塩化二硫黄[4]があり，この沸点は138℃，分解温度は300℃以上であり，ジエチルエーテルに易溶である。

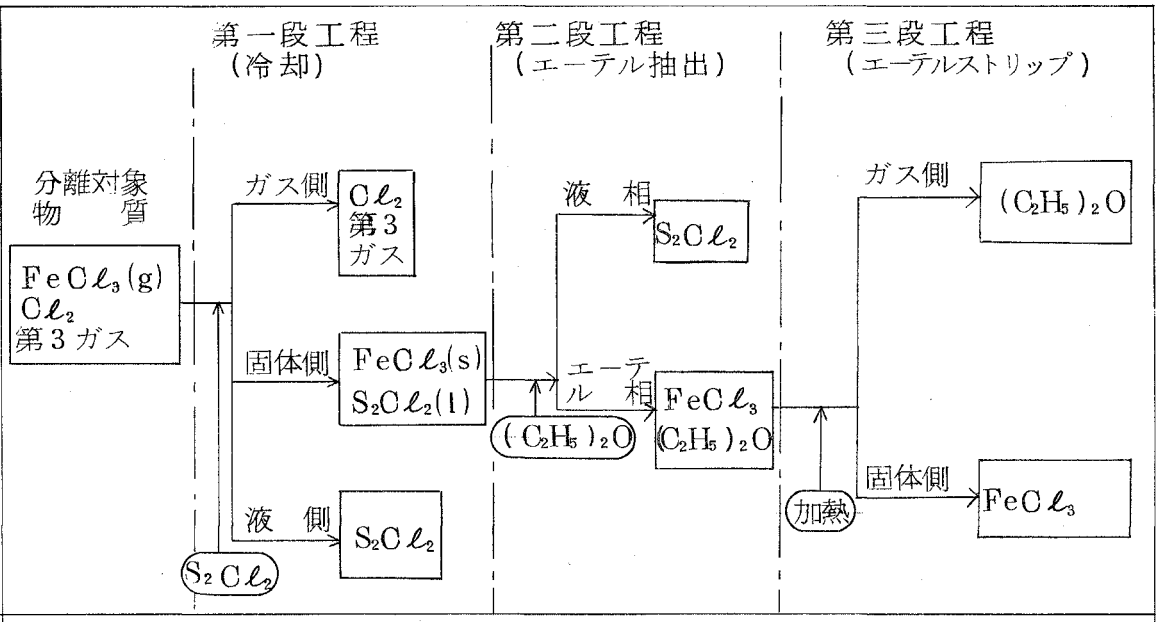
それゆえ，分離対象ガスを冷却媒体で冷却すれば塩素，第三ガスのガス側と塩化第二鉄の固体側と冷却媒体の液側に分離できる。なお，塩素と第三ガスの分離については後述する。

第二段工程は，二塩化二硫黄の抽出工程であるが，二塩化二硫黄のジエチルエーテルへの溶解度は不明である。

表2.7に以上のことをまとめて示した。

表 2.7　塩化第二鉄蒸気，塩素と第3ガスの分離法一覧

分離工程フロー



物性値

① $FeCl_3$ 融点 300℃　沸点 317℃

② $FeCl_3$ 蒸気圧　右表

温度〔℃〕	蒸気圧〔mmHg〕
175	10^{-1}
194	1
236	10
272	100
317	760

③ $FeCl_3$ 昇華熱　35.5 Kcal/1mol　$FeCl_3$

④ S_2Cl_2 融点 −80℃，沸点 138℃

⑤ S_2Cl_2 は 300℃以上で分解（→　$2S + Cl_2$）

⑥ S_2Cl_2 は常温で加水分解（→　$S + SO_2 + 2HCl$）

適用装置

①ベンチュリスクラバ，デカンタ

②槽

③結晶缶

備考

1. S_2Cl_2 の物性収集の要あり
2. $S_2Cl_2 - Cl_2$，$S_2Cl_2 - FeCl_3 - (C_2H_5)_2O$ 等多相間の物性値収集の要あり
3. 第一工程は比較的容易
4. 第二，第三工程は不明

(5) 塩素ガスと酸素あるいは窒素の分離

本法は，前項第一段工程からのガスと反応式（2.10）および反応式（2.11）の生成ガスならびに未反応ガスである塩素，酸素あるいはまた窒素ガスの分離である。

$$2HCl + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2 \qquad (2.10)$$

$$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 0.5O_2 \qquad (2.11)$$

本工程は，分離対象ガス中の塩素分圧が高い時に，ガスを圧縮することにより塩素を液化し，ガス中の塩素分圧を下げる第一段工程と，塩素ガスを吸収する溶媒を使って酸素あるいは窒素を分離する第二段工程と塩素ガスを吸収した溶媒から塩素を分離する第三段工程とからなる。

図2.38は塩素ガスの蒸気圧線図であり，例えば塩素ガスの分圧が0.6気圧の対象ガスを18気圧迄圧縮後－50℃に冷却すると，塩素ガスの蒸気圧は0.45気圧となり分離対象ガス中の塩素の9割が液化する。

なお，第一段工程では塩素ガスが凝縮するわけであるが，この凝縮熱は塩素1モル当り－4.878 Kcal の発熱である。

また，第二段工程と第三段工程では塩素の四塩化炭素への溶解度および溶解熱の物性が必要であるが現在のところ不明である。

表2.8に以上のことをまとめて示した。

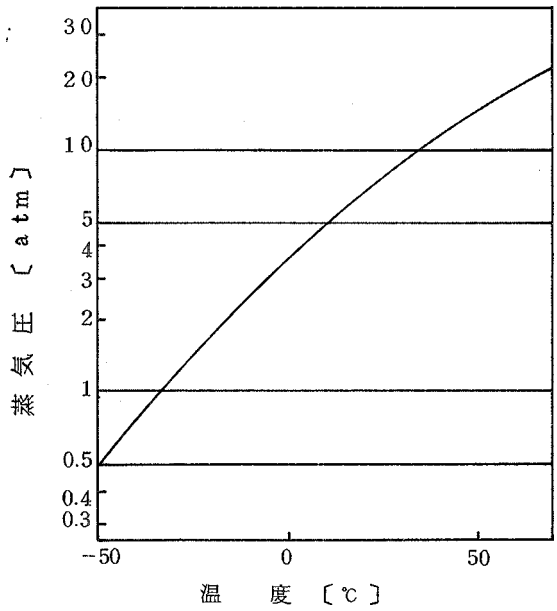


図2.38　塩素の蒸気圧

表 2.8　塩素ガスと酸素或は窒素の分離法一覧

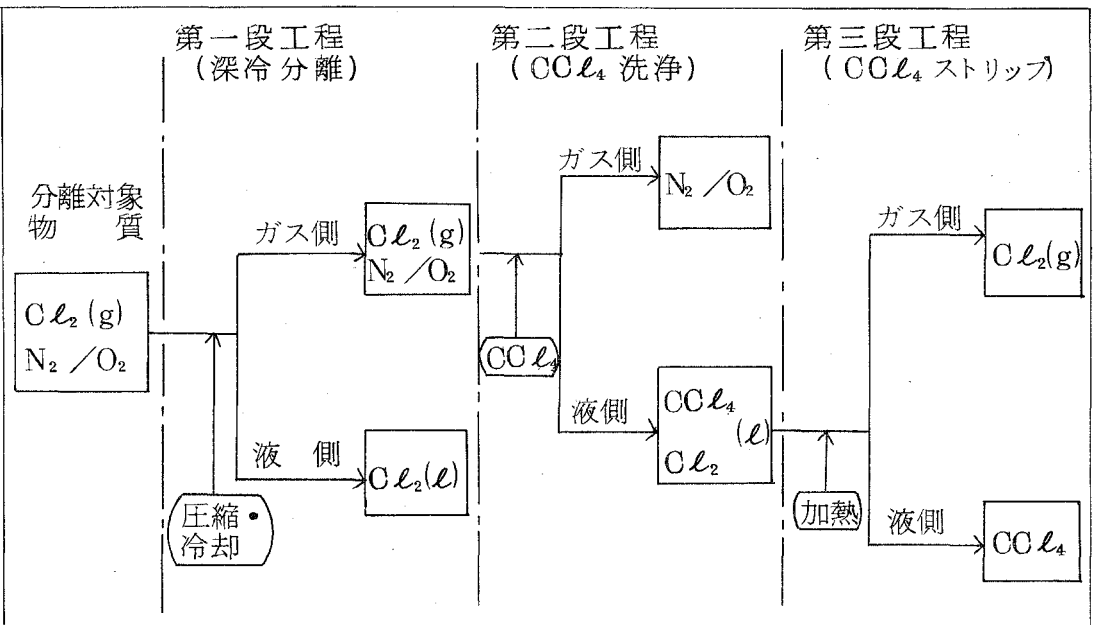
分離工程フロー	
物性値	① $C\ell_2$ 沸点　－34.07℃ ② $C\ell_2$ 蒸発潜熱　4.88 Kcal/1mole $C\ell_2$ ③ $CC\ell_4$ 沸点　76.68℃ ④ $CC\ell_4$ 蒸気圧，$C\ell_2$ の $CC\ell_4$ への溶解度，溶解熱等の物性値不明
適用装置	①コンプレッサ，コンデンサ　（第一段工程） ②充塡塔　（第二段工程） ③充塡塔　（第三段工程）
備　考	1. $CC\ell_4$，$C\ell_2$－$CC\ell_4$ の溶解度物性値収集の要あり 2.実機データあり，収集の要あり

表 2.9　反応サイクルの形成表

素反応分類	素　反　応　一　覧
塩化第一鉄 加水分解反応	(2.1) $3FeCl_2+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+6HCl+H_2$
酸化鉄 塩素化反応	(2.3) $Fe_3O_4+4.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3+2O_2$ (2.2) $Fe_3O_4+6HCl+1.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3+3H_2O+0.5O_2$ (2.4) $Fe_3O_4+8HCl \rightarrow FeCl_2+2FeCl_3+4H_2O$ (2.5) $Fe_3O_4+4HCl \rightarrow FeCl_2+2FeOCl+2H_2O$ (2.6) $2FeOCl+2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3+O_2$ (2.7) $2FeOCl+4HCl \rightarrow 2FeCl_3+2H_2O$
塩化第二鉄 分解反応	(2.8) $2FeCl_3(s) \rightarrow 2FeCl_2(S)+Cl_2$ (2.9) $2FeCl_3(aq) \rightarrow 2FeCl_2(aq.)+Cl_2$
ディーコン反応 逆ディーコン反応	(2.10) $2HCl+0.5O_2 \rightarrow H_2O+Cl_2$ (2.11) $H_2O+Cl_2 \rightarrow 2HCl+0.5O_2$

2.2.4　反応サイクルの構成

表2.1の素反応を組合せることにより反応サイクルを構成することができる。表2.9は各素反応の組合せにより，反応サイクルが形成できることを示したもので，以下図2.39～2.45に各サイクルのブロックダイヤグラムを示した。

(1)　イスプラ・マーク9サイクル

本プロセスの反応サイクルは次の3つの素反応で構成される。

① $3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{650℃} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

② $Fe_3O_4 + 6HCl + 1.5Cl_2 \xrightarrow{150\sim200℃} 3FeCl_3 + 3H_2O + 0.5O_2$

③ $3FeCl_3 \xrightarrow{420℃} 3FeCl_2 + 1.5Cl_2$

本反応サイクルの物質循環模式図を図2.39に示した。

(2)　M.H.I.No.1プロセス

本プロセスの反応サイクルは，次の4つの素反応で構成される。

① $3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{650℃} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

② $Fe_3O_4 + 4.5Cl_2 \xrightarrow{900℃} 3FeCl_3 + 2O_2$

③ $3FeCl_3 \xrightarrow{300℃} 3FeCl_2 + 1.5Cl_2$

④ $6HCl + 1.5O_2 \xrightarrow{360℃} 3H_2O + 3Cl_2$

本反応サイクルの物質循環模式図を図2.40に示した。

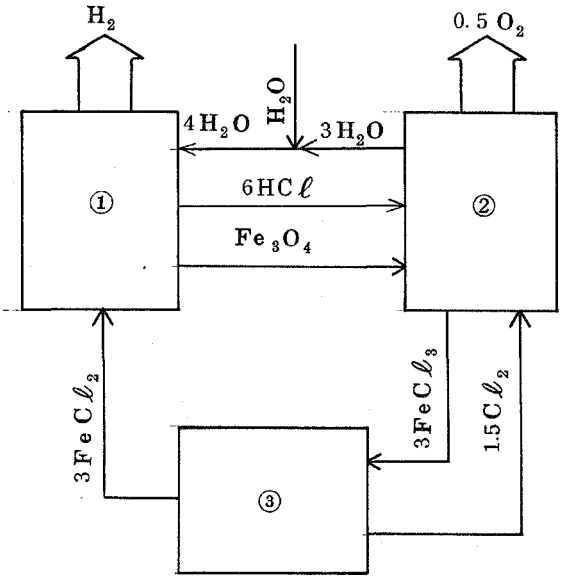


図2.39　マー7.9サイクルのブロック線図

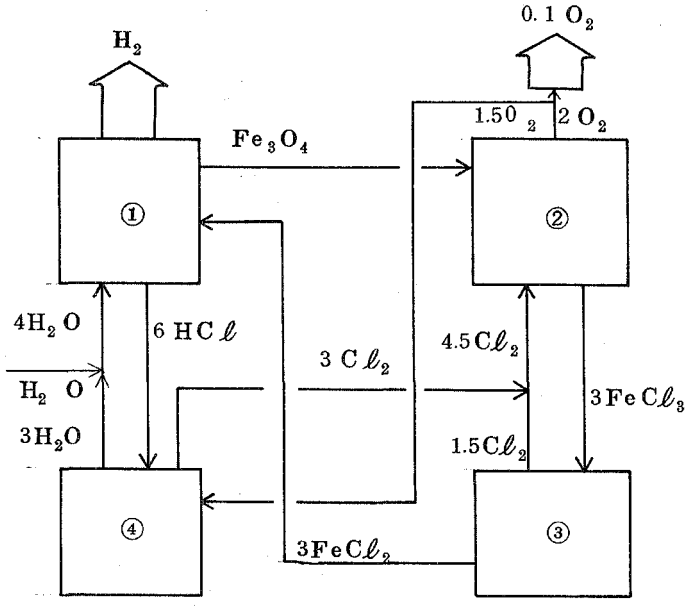


図2.40　M・H・I・No.1プロセスのブロック線図

(3) MHI－No.2・プロセス

本プロセスの反応サイクルは4つの素反応で構成される。

① $3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{650℃} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

② $Fe_3O_4 + 4.5Cl_2 \xrightarrow{900℃} 3FeCl_3 + 2O_2$

③ $3FeCl_3\ (aq.) \xrightarrow{電解} 3FeCl_2\ (aq.) + 1.5Cl_2$

④ $6HCl + 1.5O_2 \xrightarrow{360℃} 3H_2O + 3Cl_2$

本反応サイクルの物質循環の模式図を図2.41に示した。

(4) MHI－No.3・プロセス

本プロセスの反応サイクルは次の4つの素反応で構成される。

① $3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{650℃} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

② $Fe_3O_4 + 8HCl \xrightarrow{90℃} FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$

③ $2FeCl_2\ (aq.) \xrightarrow{電解} 2FeCl_2\ (aq.) + Cl_2$

④ $Cl_2 + H_2O \xrightarrow{800℃} 2HCl + 0.5O_2$

本反応サイクルの物質循環の模式図を図2.42に示した。

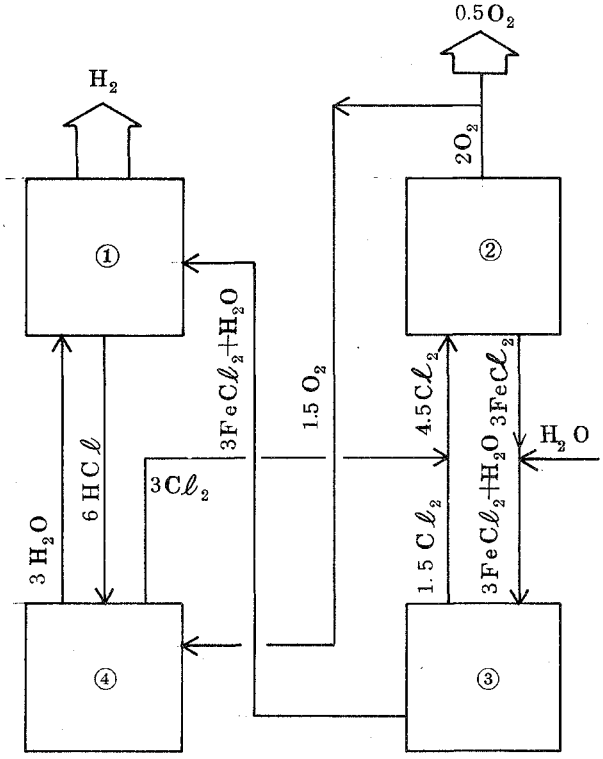


図2.41 MHI・No.2プロセスブロック線図

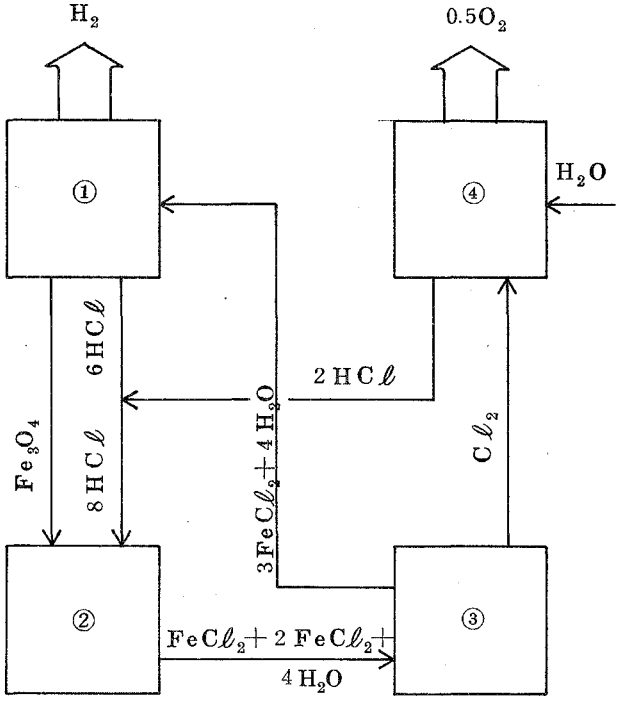


図2.42 MHI・No.3プロセスブロック線図

(5) MHI－No.4・プロセス

本プロセスの反応サイクルは，次の5つの素反応から構成されている。

① $3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{650℃} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

② $Fe_3O_4 + 4HCl \xrightarrow{200℃} FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$

③ $2FeOCl + 2Cl_2 \xrightarrow{800℃} 2FeCl_3 + O_2$

④ $2FeCl_3(s) \xrightarrow{300℃} 2Fecl_2(s) + Cl_2$

⑤ $2HCl + 0.5O_2 \xrightarrow{360℃} H_2O + Cl_2$

なお，本反応サイクルの物質循環の模式図を図2.43に示した。

(6) MHI－No.5プロセス

本プロセスの反応サイクルは，5つの素反応から構成されている。

① $3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{650℃} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

② $Fe_3O_4 + 4HCl \xrightarrow{200℃} FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$

③ $2FeOCl + 2Cl_2 \xrightarrow{800℃} 2FeCl_2 + O_2$

④ $2FeCl_3\ (aq.) \xrightarrow{電解} 2FeCl_2\ (aq.) + Cl_2$

⑤ $2HCl + 0.5O_2 \xrightarrow{360℃} H_2O + Cl_2$

本反応サイクルの物質循環模式図を図2.44に示した。

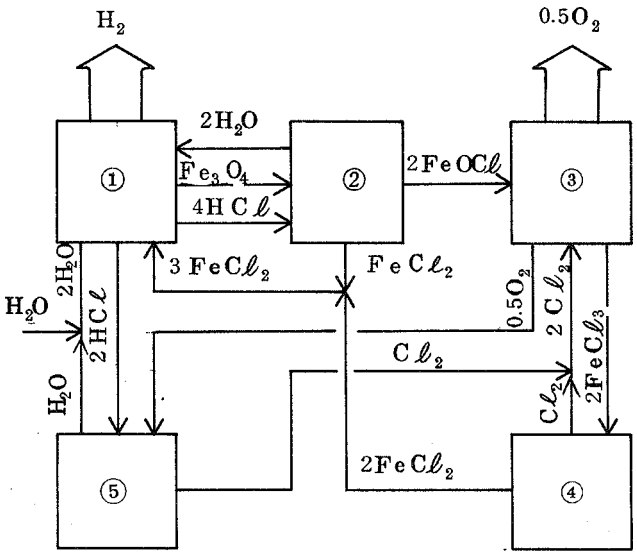


図2.43 MHI－No.4・プロセスブロック線図

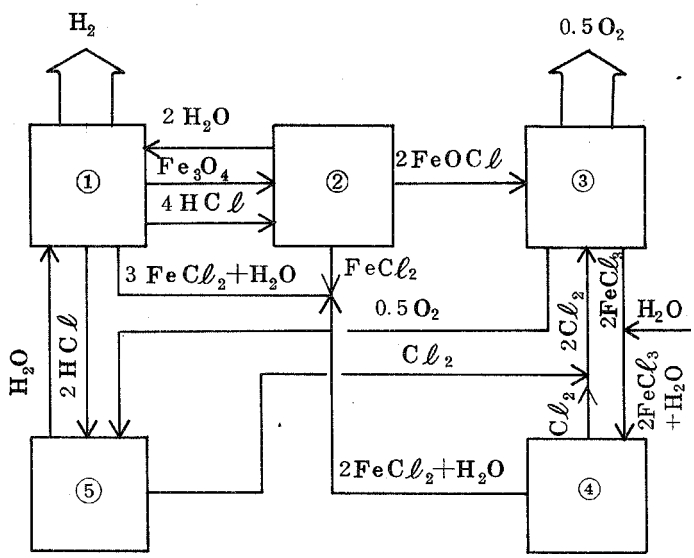


図2.44 MHI－No.5プロセスブロック線図

(7) MHI－No.6プロセス

本プロセスの反応サイクルは，次の素反応から構成される。

① $3FeCl_2 + 4H_2O \xrightarrow{650℃} Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

② $Fe_3O_4 + 4HCl \xrightarrow{200℃} FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$

③ $2FeOCl + 4HCl \xrightarrow{90℃} 2FeCl_2 + 2H_2O$

④ $2FeCl_3\ (aq.) \xrightarrow{電解} 2FeCl_2\ (aq.) + Cl_2$

⑤ $Cl_2 + H_2O \xrightarrow{800℃} 2HCl + 0.5O_2$

本反応サイクルの物質循環の模式図を図2.45に示した。

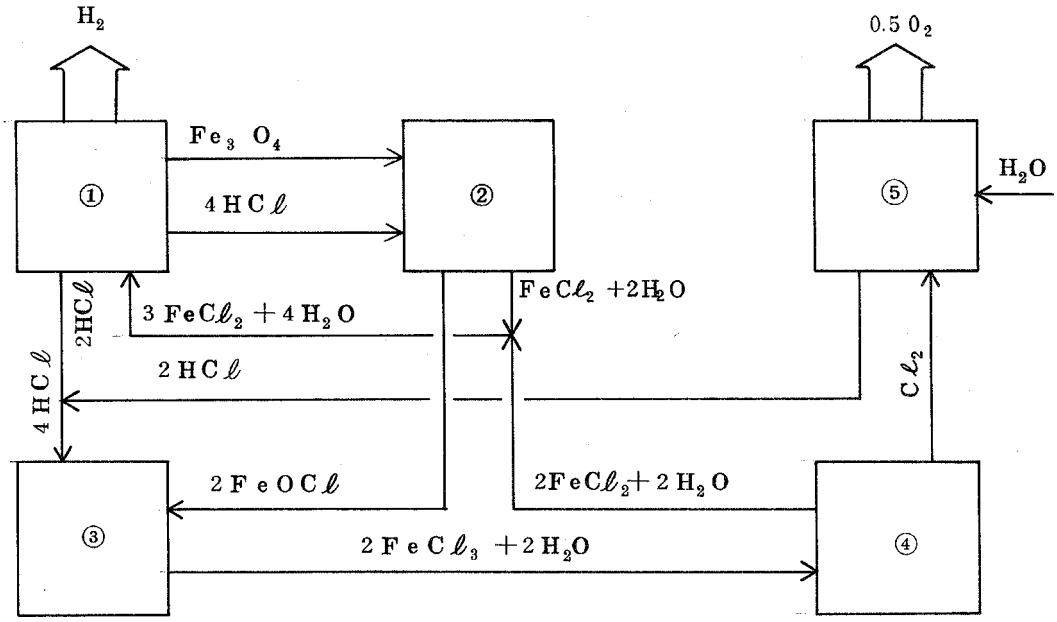


図2.45 MHI－No.6プロセスブロック線図

2.2.5 まとめ

鉄－塩素系サイクルを対象に，素反応の熱力学的特性，反応特性，分離特性について述べたが，前述したように鉄－塩素系サイクルにおいては，基礎データもとぼしく不明な点が多く，四三酸化鉄の塩素化による酸素発生反応と塩化第二鉄の分解反応部分がサイクル構成上，検討すべき点の多いことが判った。

例えば，マーク9サイクルの場合でも，現在提案されている三段反応では，酸素発生反応に問題があると考えられる。従って，現状で結論づけるのは困難であるが，現在提案されている鉄－塩素系サイクルは今後の研究課程において改良型サイクルに変わる可能性が大きい。

表2.10～2.13に，各素反応の反応特性および分離性の面から考えて，可能性のある反応についてまとめて示した。又表2.14には当社で提案しているMHI No.1～No.6プロセスの反応サイクルを示した。

当社で提案した上記6プロセスは，未だ問題もあるが，反応の生起は確認されており，又分離操作上からも一応可能であるので，次節以降本プロセスを対象として，プロセスの装置および材料の概略選定を行うこととした。

表 2.10　素反応特性一覧表

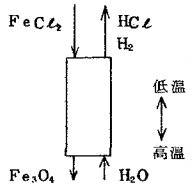
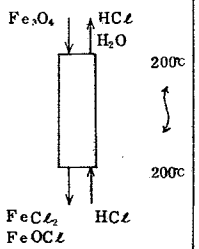
反応式・種類・相	平　衡	反　応　速　度	熱の与奪温度調節 流れ方向	腐蝕性、分離性 その他熱回収	所　見
$3FeCl_2(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 6HCl(g) + H_2(g)$ (2.1) 固気反応 逐次反応 1st Step $FeCl_2(s) + H_2O(g) \rightarrow FeO(s) + 2HCl(g)$ 2nd Step $3FeO(s) + H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + H_2(g)$ 固体の状態 粒径；微粉　$FeCl_2 \cdot 4H_2O$：450μ、Fe_3O_4：45μ 結晶水；　$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 融点；　$FeCl_2$　672℃	◦高温が有利（吸熱反応） ◦850℃以上で△G≦0 ◦反応完結のため向流接触有利（下図） 	◦実験結果あり スチーム過剰で$V = K[FeCl_2]$ A：2.5×10^{15}　1／hr E：5.8×10^{4}　Kcal/kg・mol ◦微粉の場合、拡散抵抗は無視できる ◦暴走反応の危険なし ◦生成物は安定 ◦触媒不要	◦吸熱反応（70 Kcal/H_2 mol 熱供給； ①入口ガスを排Fe_3O_4で予熱 ②入口固体を排ガスで予熱 ③途中で外部より熱供給 流れ方向； 熱経済の上からも左図の向流が有利	HCl、H_2O 混合ガスによる低温腐蝕あり。 H_2 の分離容易 HCl、H_2Oの分離に大量の熱必要。 $FeCl_2$ の溶融（672℃以上）によるつまり等注意。	◦素反応に特に問題なし ◦熱の供給法の確立の要あり。
$Fe_3O_4(s) + 4HCl(g) \rightarrow FeCl_2(s) + 2FeOCl(s) + 2H_2O(g)$ (2.5) 固気反応 蒸発反応 ①低温側； $Fe_3O_4(s) + HCl(l) \rightarrow FeCl_2(aq.) + 2FeCl_3(aq) + H_2O(l)$ 後記 ②高温側 $FeOCl(s) \rightarrow \frac{1}{3}FeCl_3(g) + \frac{1}{3}Fe_2O_3(s)$ 後記 固体は微粉　Fe_3O_4：45μ. $FeOCl$ 不明 結晶水；　$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 融点　$FeCl_2$：672℃	◦発熱反応 ◦380℃以下で△G≦0 ◦反応温度域100～300℃ ◦反応完結のため向流接触有利（下図） 	◦実験結果あり HCl過剰、215℃、30分で反応率80％ ◦100℃以下では左記①の溶液反応が起る ◦300℃以上では、左記②の分解反応が起る。 ◦温度制御に注意が必要	発熱反応（−36 Kcal/Fe_3O_4 1mol） 熱除去 ①途中でガスあるいは（および）固体の冷却必要 H_2O、HClの凝縮 $FeOCl$ の分解抑制のため濃度調節必要 流れ方向 熱経済上から特に指定なし	HCl、H_2O 混合ガスによる低温腐蝕あり。 （H_2 の分離容易）	◦反応温度の制御に要注意 ◦副反応の抑制上から、温度の局所的な上昇、降下を生起させないようにすること。

表 2.11　素反応特性一覧表

反応式、種類、相	平　衡	反応速度	熱の与奪,温度調節 流れ方向	腐蝕性、分離性 その他	所　見
$Fe_3O_4(s) + 8HC\ell(aq.)$ 100℃以下 $\longrightarrow FeC\ell_2(aq.) + 2FeC\ell_3(aq.) + 4H_2O(\ell)$ (2.4) 固液反応	◦発熱反応 ◦250℃以下で$\triangle G \leqq 0$ ◦反応温度域100℃以下	◦実験結果あり 塩酸過剰、80℃で5～30分で反応率100%	発熱反応(−59 Kcal/1moleFe_3O_4) 熱除去　at 90℃) ①コイル、ジヤケット等で間接冷却する。 ②濃縮を兼ねて、水を蒸発させ、その潜熱を奪う	◦腐蝕 $HC\ell$、H_2O混合ガス $HC\ell$、$FeC\ell_2$、$FeC\ell_3$溶液による腐蝕あり ◦分離 H_2、$HC\ell$、H_2混合ガスの分離 $FeC\ell_2$、$FeC\ell_3$、H_2Oの分離 $FeC\ell_3$の$(C_2H_5)_2O$への溶解性を利用して、$FeC\ell_2$と分離する $FeC\ell_2$とH_2O　は$FeC\ell_2$の濃縮・晶析による	◦素反応は問題なし ◦生成物に同伴される$HC\ell$に要注意 ($FeC\ell_2$、$FeC\ell_3$側)
$FeOC\ell(s) + C\ell_2(g) \rightarrow FeC\ell_3(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$　(2.6) 固気反応 並発反応(逐次反応?)……下記の通り ①$FeOC\ell(s) \rightarrow \frac{1}{3}FeC\ell_3(g) + \frac{1}{3}Fe_2O_3(s)$ 前記 ②$Fe_2O_3(s) + 3C\ell_2(g)$ $\rightarrow 2FeC\ell_3(g) + \frac{3}{2}O_2(g)$ 後記	◦吸熱反応 ◦1200℃以上で$\triangle G \leqq 0$ ◦高温側が有利	◦実験結果なし ◦300℃以上では左記①が起こるので、原料の予熱に注意 ◦②は後述	吸熱反応(30Kcal/1mole O_2) 熱供給;　at 800℃ ①$FeOC\ell$が分解しない程度に予熱する。 ②$C\ell_2$をできるだけ高温に予熱する ③反応器に必要な熱を供給する a．不活性粒子を循環する b．カーボンの供給燃焼を行なわせる	◦腐蝕 $C\ell_2$による高温腐蝕が存在する ◦分離 $C\ell_2$, O_2, $FeC\ell_3$の分離 a．150℃以下に冷却し$FeC\ell_3$を凝縮させる b．$C\ell_2$, O_2は深冷分離あるいは$C\ell_2$の$S_2C\ell_2$への吸収分離が考えられる	◦素反応に問題があると考えられる ㋑反応温度が比較的高いと予想される ㋺塩素を過剰に入れる必要がある ◦反応生成物の分離に大きな熱がいる $FeC\ell_3(g) \rightarrow FeC\ell_3(s)$ $C\ell_2$, $O_2 \rightarrow C\ell_2 + O_2$
①$Fe_3O_4(s) + 4.5C\ell_2(g) \rightarrow 3FeC\ell_3(g) + 2O_2(g)$ (2.3) ②$Fe_2O_3(s) + 3C\ell_2(g) \rightarrow 2FeC\ell_3(g) + 1.5O_2(g)$ 固気反応	①◦吸熱反応 ◦2200℃以上で$\triangle G \leqq 0$ ◦高温側有利 ②◦吸熱反応 ◦1700℃以上で$\triangle G \leqq 0$ ◦高温側有利	①◦実験結果あり 塩素大過剰で$V = K[Fe_3O_4]$ A：2.4×10^6〔1/hr〕 E：3.2×10^4〔Kcal/kg・mole〕 ◦生成物はすべてガス ②，①とほぼ同じと考えられる。	吸熱反応Fe_3O_4(33Kcal/1moleO_2)　at800℃ Fe_2O_3(41Kcal/1moleO_2) 熱供給; ①Fe_3O_4、Fe_2O_3をできるだけ高温に予熱する ②，③;$FeOC\ell$の場合に同じ	同　上	◦素反応上問題が多い ㋑反応温度が高い。 900℃以上 ㋺塩素を大過剰に入れる必要あり $PC\ell_2/Po_2 \geqq 25$ ◦反応生成物の分離に大きな熱が必要 $FeC\ell_3(g) \rightarrow FeC\ell_3(s)$ $C\ell_2$、$O_2 \rightarrow C\ell_2 + O_2$

表 2.12　素反応特性一覧表

反応式、種類、相	平　衡	反応速度	熱の与奪温度調節 流れ方向	腐蝕性、分離性 その他	所　見
①$FeCl_3(s) \rightarrow FeCl_2(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$　(2.8) 不均化反応 逐次反応 ②$FeCl_3(s) \rightarrow FeCl_3(g)$ ③$FeCl_3(g) \rightarrow FeCl_2(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$	◦①、②は吸熱、③は発熱 ◦①390℃以上で$\Delta G \leqq 0$ ②600℃以上で$\Delta G \leqq 0$ ③650℃以下で$\Delta G \leqq 0$ ◦反応温度域200～400℃ ◦①、②は上記温度で併発する 平衡圧$PCl_2/PFeCl_3(g)$は高温側に行くほど小となる	◦実験中 左記温度域で分解率は10%程度 ◦②の反応が主で①と③は従と考えられる	吸熱反応　14Kcal/$FeCl_3$ 1モル at 300℃ $FeCl_3(S) \rightarrow FeCl_2(s)$ Cl_3　+0.5Cl_2 32Kcal/$FeCl_3$・1mole:$FeCl_3(s) \rightarrow FeCl_3(g)$ −18Kcal/$FeCl_3$・1mole:$FeCl_3(g) \rightarrow FeCl_3(s) + 0.5Cl_2(g)$	腐蝕性 $FeCl_3$ (l、g)、 $Cl_2(g)$ ガス 分離 ◦$FeCl_3(g)$ $Cl_2(g)$ 不活性ガスの分離 FeOClの塩素化の場合と同様である	◦素反応上問題が多い ◦副反応($FeCl_3(s) \rightarrow FeCl_3(g)$)に大量の熱が必要 ◦反応生成物の分離に大量の熱が必要 $FeCl_3(g) \rightarrow FeCl_3(s)$ Cl_2、$N_2 \rightarrow Cl_2 + N_2$
$FeCl_3(aq.) \xrightarrow{\text{電気分解}} FeCl_2(aq.) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$ (2.9)	◦$FeCl_3$ 1モルの分解に1Frの電気量が必要 ◦理論分解電圧 0.587 V ◦電力効率60%、発電効率30%の仮定の基での分解必要エネルギは Q＝75.2Kcal/$FeCl_3$ 1モル	◦実験結果なし	電力　75.2 Kcal/$FeCl_3$・1モル	腐蝕性 $FeCl_2$、$FeCl_3$、H_2O溶液(Cl_2溶存) Cl_2、H_2O ガス について留意が必要である 分離 $FeCl_2$、$FeCl_3$の分離は濃縮、$FeCl_2$の析出による	◦理論的には反応に問題なし ◦未知の分野が多いので検討の要あり
$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$　(2.10) 気相接触反応	◦発熱反応 ◦600℃以下で$\Delta G \leqq 0$ ◦反応温度域400℃前後	◦実機あり、Shell 法等 ◦触媒が必要	発熱反応　−14Kcal/H_2・1モル at 360℃ 熱除去； 不活性粒子を循環する等で除熱する	腐蝕性 HCl、O_2、H_2O、Cl_2 混合ガスによる腐蝕 分離 ①HCl、H_2Oを凝縮させる ②O_2、Cl_2；前記 ③HCl、H_2O；前記	◦素反応上問題なし

表 2.13　素反応特性一覧表

反応式、種類、相	平　衡	反応速度	熱の与奪温度調節 流れ方向	腐蝕性、分離性 その他	所　見
$2H_2O(g) + 2C\ell_2(g) \rightarrow 4HC\ell(g) + O_2(g)$　(2.11) 気相反応	◦ディーコン法の逆反応 ◦吸熱反応 ◦600℃以上で$\triangle G \leqq 0$ ◦反応温度域800℃前後	◦実験結果なし ◦触媒が必要	吸熱反応　14Kcal/1mole H_2O •at 800℃ 熱供給； ①H_2O、$C\ell_2$をできるだけ高温に予熱する ②反応器に必要な熱を供給する （不活性粒子を循環する）		◦実験的検討の要あり ◦触媒の開発の要あり

表 2.14　反応サイクル一覧表

反応サイクル名称	塩化第一鉄加水分解反応	反応温度〔℃〕	反応式番号	酸化鉄塩素化反応	反応温度〔℃〕	反応式番号	塩化第二鉄分解反応	反応温度〔℃〕	反応式番号	その他の反応	反応温度〔℃〕	反応式番号
M.H.I. 瓜1.プロセス	$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650	(2.1)	$Fe_3O_4 + 4.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3 + 2O_2$	900	(2.3)	$3FeCl_3(s) \rightarrow 3FeCl_2(s) + 1.5Cl_2$	300	(2.8)	$6HCl + 1.5O_2 \rightarrow 3H_2O + 3Cl_2$	360	(2.10)
M.H.I. 瓜2 プロセス	$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650	(2.1)	$Fe_3O_4 + 4.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3 + 2O_2$	900	(2.3)	$3FeCl_3(aq.) \rightarrow 3FeCl_2(aq.) + 1.5Cl_2$	電気分解	(2.9)	$6HCl + 1.5O_2 \rightarrow 3H_2O + 3Cl_2$	360	(2.10)
M.H.I. 瓜3 プロセス	$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650	(2.1)	$Fe_3O_4 + 8HCl(aq.) \rightarrow FeCl_2(aq.) + 2FeCl_3(aq) + 4H_2O$	90	(2.4)	$3FeCl_3(aq.) \rightarrow 3FeCl_2(aq.) + 1.5Cl_2$	電気分解	(2.9)	$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 0.5O_2$	800	(2.11)
M.H.I. 瓜4 プロセス	$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650	(2.1)	$Fe_3O_4 + 4HCl(g) \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$ $2FeOCl + 2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + O_2$	200 800	(2.5) (2.6)	$2FeCl_3(s) \rightarrow 2FeCl_2(s) + Cl_2$	300	(2.8)	$2HCl + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$	360	(2.10)
M.H.I. 瓜5 プロセス	$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650	(2.1)	$Fe_3O_4 + 4HCl(g) \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$ $2FeOCl + 2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + O_2$	200 800	(2.5) (2.6)	$2FeCl_3(aq.) \rightarrow 2FeCl_2(aq.) + Cl_2$	電気分解	(2.9)	$2HCl + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$	360	(2.10)
M.H.I. 瓜6 プロセス	$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	650	(2.1)	$Fe_3O_4 + 4HCl(g) \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$ $2FeOCl + 4HCl(aq.) \rightarrow 2FeCl_2(aq.) + 2H_2O$	200 90	(2.5) (2.7)	$2FeCl_3(aq.) \rightarrow 2FeCl_2(aq.) + Cl_2$	電気分解	(2.9)	$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 0.5O_2$	800	(2.11)

（素反応，参考資料）

1. H. Precht et al. : Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. XIV. 21
2. H.V. Ionin et al. : Zu. prikl. Khim. 35. 900 (1962)
3. E. Stirneman : Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. XIV. 59

   G. Rousseau : ibid XIV. 72

   E. Wedekind : ibid XIV. 72
4. H. DABY et al : ibid XIII. 758
5. JIS M8212

   JIS M8213
6. 稲垣 et al. : 電化. 31. 163 (1963)
7. H. Schäfer, Z, anorg. allege. chem. 266, 269 (1951)
8. W. Kangro, E. Peterson, Z. anorg. chem. 261, 157 (1950)

   W. Kangro, H. Bernstoff, Z. anorg. allege, chem. 263, 361 (1950)
9. H. Schäfer, L. Bayer, Z. anorg. allege. chem. 272, 265 (1953)

   H. Schäfer, G. Brell, ibid. 283, 304 (1956)
10. 山崎，稲垣 et al；電化，31，115（1963）
11. 大田 et al；水素エネルギーシステム開発 96（1974）
12. Harbie, D.W.F. The place of the Deacon Process in the History chlorine Manufacture, Industr. chem. Mfe 27, 502 (1951)
13. Johnstone, H.F, Chlorine production-Non electrolytic process, chem. Eng. Progr. 44, 657. (1948)
14. B. Waessy. Chlorine and Hydrochloricacid. chem. Fabr. 13, 238 (1940)
15. B. Waessy. Progress in Inorganic heavy chemical industry. part 8 chlorine and Hydrochloric acid. chem. Tech. 17, 50 (1944)
16. W.F. Engel, M.J. Weak, S. Muller, Chemistry and Industry. 76 (1962)
17. Gordon J. Wanted : Chlorine without caustic, chem. Engr. 60. May. 187 (1953)
18. U.S.P. 2206399 (1937-40) W.M. Grosvenor Laboratories Inc.
19. U.S.P. 2577808 (1947) Dow Chem. Co.
20. U.S.P. 2436870 (1942-48) Standard Oil Der. Co.
21. U.S.P. 2418930 (1943-47) Sccony Vacum Oil Co.

    U.S.P. 2418931 (1945-47)
22. FIAT final report 832 : Hydrochloric acid electrolysis at walfer.
23. U.S.P. 2468766 (1949) Westvaco-Low
24. Chem. Eng. July 25, 63 (1960)
25. A Private report by the economics program. SRI. report 61, chlorine, 127 (1970)

26. M.K. Sheludk, Ukrain, khem. Zmur. 9, 410 (1914)

27. Working Paper. Hydrogen production from water using nuclear heat. Progress Report No.3 (Annual Report ending December (1972). 72

28. 化学便覧 基礎編Ⅱ； 6 2 1

29. ibid 598

30. ibid 787

31. Chemical Engineer's Handbook/Fourth Edition/by John H. Perry. 3-174.

32. 化学便覧 基礎編Ⅱ； 6 3 2

33. 化学工学便覧 ； 3 3

34. Working Paper. Hydrozen Production from water using nuclear heat. Progress Report No.3 (Annual Report ending December (1972)。72

35. 無機化学全書, Ⅲ, ハロゲン. 1 3 0

36. 硫酸工学. 5 8 7

37. 化学便覧 基礎編Ⅱ； 7 4 2

38. 硫酸工学. 5 8 7

39. 化学便覧 基礎編Ⅱ； 7 8 2

40. J. Daby; Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. IIX. 50

41. 化学大辞典； Ⅰ, 1 0 2 1.

42. Thermochemical property's of inorganic substances

2.3. プロセス構成装置選定概論

本節では，前節で選定された鉄－塩素系サイクルの６種類のプロセスを対象として，その主要機器の装置型式の選定を行なうが，それに先立ち，装置選定にあたって念願におかなければならない一般的な検討事項につき，特に反応装置および分離精製工程の選定に重点をおいて概説する。

2.3.1 熱化学法水素製造プラントの特色

熱化学法水素製造プラントは化学プラントの範ちゅうに属する。

しかし，種々の点で従来の化学プラントと異なり，それらをまとめて示せば表2.１５のようになる。

表 2.１5. 熱化学法プラントと通常の化学プラントの相違点

項　　目	熱化学法水素製造プラント	従来の化学プラント
供給原料	水	不純な物質，水
使用エネルギー	核熱，太陽熱（電気）など 化石燃料不使用	核熱（電気） 化石燃料
目　的	水素（酸素）を得る	付加価値の高い物質の製造 有害物質，不要物質の分離除去
問題点	クローズド化 （関与物質の封込） エネルギー効率確保	同　左

しかし現今，資源の保存と環境の保全の両面から，従来の化学プラントも上表の問題点の解決に重点がおかれており，熱化学法水素製造プラントと同様，廃棄物を無公害化して排出することを考えなければならないなど，両者に本質的相違はないと言えるが，熱化学法では最初から完全なクローズド化をねらっている点で，プロセス選定がよりむつかしくなる。

なお，電気分解法は，クローズド化の点では問題なく，エネルギー効率の向上，建設コスト低減につき改善が必要であると言われている。

2.3.2. 装置選定上のチェックポイント概括

鉄－塩素系熱化学法水素製造プラントでは，多くの場合次のような事象があらわれるので，事前にそれに適した対策を考えておく必要がある。

(1) 固体（特に粉体）

これらの取扱い（流動，伝熱，反応，分離精製等）は流体に比し，一般に困難であるので，擬似流体化に留意する必要がある。

(2) 塩素および塩素化合物等の腐蝕性物質

これらの物質との熱交換を伝熱面に介して行なう場合，伝熱面の選定が特に問題になるので，できるだけ直接伝熱を指向すべきである。

(3) 高温，吸熱反応

核熱を伝熱面を介して反応物質に伝える場合の，温度差（伝熱推進力）の減少，伝熱面その他の材料の耐熱特性が問題になるので，向流接触，直接熱交換等に留意する必要がある。

(4) 分離精製

クローズドサークルを構成させるための循環物質の分離精製は，その交通整理と言う意味で極めて重要であり，かつ熱経済性を支配する重要な部分であるので，充分留意する必要がある。

上記諸点に留意した上で次に反応装置型式，分離精製プロセスの選定についてのチェックポイントについて概説する。

2.3.3. 反応装置型式選定のチェックポイント

反応装置型式の選定に当っては，あらかじめそれぞれの反応装置選定因子ならびに，選定基準を整理しておき常にチェックする必要がある。

(1) 反応装置選定因子

(a) 反応物質，生成物質および共存物質（触媒，不活性物質等）の相

(b) 単一，並発，逐次，可逆，非可逆等の反応の種類

(c) 平衡定数，反応速度式，反応速度定数，次数，活性化エネルギー，頻度因子

(d) 不均一相系における拡散抵抗

(e) 副反応抑制，反応開始に必要な温度範囲

(f) 反応熱の正負，大小と温度調節法

(g) 副反応抑制のための滞留時間制限

(h) 分離精製の難易，未反応物の循環の是非

(i) 反応率調節のための反応圧の範囲

(j) 触媒の性状変化と再生交換の必要性

(k) 反応物，生成物および共存物質の腐蝕性と耐蝕材料
器壁材料による汚染と反応妨害

(l) 安全性，運転の不安定要因その他

(2) 反応装置選定基準

(a) 流通方式

表2.16に示すように，鉄－塩素系においては気相反応，固相触媒気相反応，気液（固）反応および固気反応があるが，回分，半回分方式は考えられず，連続反応の各種流通方式について検討する必要がある。特に不均一系の可逆反応の場合，反応完結度を高めるために向流接触させること，およびそれがそのまゝ実現されない場合，たとえ並流，あるいは完全混合であっても，多段化することで系として向流となるようにする必要がある。

なお，熱経済性を含めて，分離が困難でなければ，1回通過にこだわらず，未反応物の循環を考えることができる。

(b) 温度調節方式

温度調節の種類としては，断熱，外部熱交換，自已熱交換の他．反応装置外部循環熱交換および第3物質添加が挙げられる。高温ガス炉よりの受熱，スチームの発生，分離の困難な場合などでは外部熱交換となるが，腐蝕性物質を扱う関係上，断熱あるいは熱媒等の循環による方式を考える必要がある。

温度調節方式の選定基準も表2.16にあわせて示した。

表2.16　流通方式別反応装置特性

回分連続	方式	相 A	相 B	接触	特性	温度調節 −ΔH/mcp大 適温範囲小	〃 中 〃 中	〃 小 〃 大	ΔH/mcp大 高温	触媒適性 寿命短い	寿命長い
回分	コークス炉		固定層		C−1,4 T，θ−3 α−5	ET（小径多管）	同左 CT，AUT	CT，AUT	ET（多管式） CT（高温ガス）	—	—
	攪拌槽	完全混合			T，C−1,3　外部熱交換可能 θ−3 α−5	ET CET		CT，AT	同上	—	—
半回分	攪拌槽	完全混合（回分） 〃　（連続）	— —	準並流	T，C　反応熱大　適温範囲小のものに θ，回−3　適す θ，連−4	ET（第2成分連続供給） CT（水，スチーム，潜熱） CET　およびその組合せ		AT	AT	—	—
	シャフトキルン	ピストン流れ （不完全混合流れ） 完全混合（回分）	固定層（回分）	十字流	T−1,3 相A；C−1,4,θ−3 相B；C−1,　θ−3	ET	AUT ET	AUT	ET CT	—	—
	攪拌槽	完全混合（回分）	ピストン流れ （不完全混合流れ）	準十字流	T−1,3 相A；C−1,3,θ−4 相B；C−1,4,θ−3	ET CET（相A）		AT	同上	—	—
	固定層		完全混合流れ	準並流	T，C−1,3 θ−3 α−5	ET CET（相A，B）			同上	—	—
連続	槽式	完全混合流れ	—		T，C−3 θ−4 α−6	ET CET（反応物質） CT−CET（熱媒循環）			ET CT，CET （熱媒循環）	液中懸濁触媒	固定触媒
	攪拌槽 流動層 液柱ガス吹込	〃	ピストン流れ （不完全混合流れ）	準十字流	T−3 相A；C−3,θ−3,α−6 相B；C−4,θ−4	同上〔CET（相B）〕			同上	同上（固気）	— —
		〃	完全混合流れ	準並流	T，C−3 θ−4 α−6	同上〔CET（相B）〕			同上	同上	—
	管式 固定触媒層 充塡塔 ロータリキルン シャフトキルン 粒子落下式 輸送層 濡壁塔	ピストン流れ （不完全混合流れ）	—		T−4 C−2,4 θ−3 回分の時間的変化を流れ方向に置換した場合の特性に同じ	ET（小径長多管）	同左 AUT（固定触媒）		AT（熱ガス燃管） ET	流動層触媒 輸送相触媒	固定触媒
		〃	ピストン流れ （不完全混合流れ）	向流	〃 逐次反応の中間生成物の収率向上に適す	AT ET			同上	—	—
		〃	〃 —	並流	〃 向流は可逆反応の完結度向上に適す	ET			同上	—	—
	水平移動層式 移動グレート	〃	〃	十字流	T，C−2,4 θ−3 半回分不均一系（両相完全混合を除く）の時間的変化を，流れ方向変化に置換した場合の特性に同じ	AT CT AUT			AT	—	—
		流れに垂直な方向の完全混合	〃	準十字流	〃	同上			同上	—	—
	外部循環式 （循環塔）				管式から槽式の特性に近付く	CET			ET	流動層触媒	固定触媒
	直列多段槽式 （棚段塔，多段流動層）				槽式から管式の特性に近付く	ET（段間） CET CT−CET（熱媒循環）			ET（段間） CET	同上 液中懸濁触媒	同上

使用記号説明　1.時間的に変化する　2.流れ方向に変化する　3.均一である　4.分布あり　T，温度　C．濃度
θ.滞留時間　α．同一容積の反応完結度（単一反応の場合）　5.高い，大きい　6.低い，小さい
AT；断熱　ET；外部熱交換　CT；第3物質添加
AUT；自己熱交換　CET；外部循環熱交換

(c) 拡散抵抗の低減方式

均相では問題ないが，不均一相の反応では反応物質が相互に接触して反応し，しかる後，反応部より去る間に流体物質の拡散の抵抗が存在するが，それが反応速度に影響を与える場合，その低減をはかるか，またはそれを考慮した別の装置の選定，設計が必要な場合もある。低減策としては一般に有効界面を大きくすること，相間の相対速度を大にし，連続相の境膜を薄くすること，非連続相を連続相に均一分散させることの他，固体粒子内の拡散抵抗を低減するために粒径を小さくすること等があるが，それらは他方では前記の両者の向流接触，ピストン流れによる反応完結の向上を阻害するので，両者の分離の難易等も勘案する必要がある。

これらの検討結果をまとめて表 2.17 に示す。

(d) 触媒の寿命に対する処置，その他

固体触媒についてであるが，触媒寿命の短い場合は固定触媒よりは移動，流動取出しの容易な懸濁触媒が好ましい。

しかし，固定触媒は充塡密度が高く，装置がコンパクトになることから，寿命の長い場合適している。

その他，腐蝕性をもつ場合，外部熱交換をさけるとか，構造を単純化すること等に留意する必要がある。

表 2.17,　不均一系反応における拡散抵抗の低減策

反応	連続相		非連続相		低減策
	相本体	界面	界面	相内	
液液相（固） 装置例 槽 噴霧式 分散板	○				攪拌速度増大 均一分散 } 攪拌層
		○			界面面積増大（粒径縮小） 相対速度大
			○		界面比表面積大（粒径縮小）
				○	粒径縮小 合体抑制
気液相 装置例 槽 充塡塔 段塔	液体 ○	○	ガス ○	○	液液相に類似
気液相 装置例 噴霧式 ベンチュリスクラバ	ガス ○		液体		ガス速度大（混合，乱れ促進） 均一分散
		○			界面々積増大（粒径縮小） 相対速度大
			○		界面比表面積大（粒径小）
				○ ○	粒径縮小 合体抑制
固気相 装置例 固定層 移動層タテ ヨコ	○	○			気液相（連続相：ガス）に同じ
			既反応殻 ○		粒径縮小
				多孔質（触媒） ○	粒径縮小

(3) 反応装置の型式別特性

鉄－塩素系に適用の可能性のある固気，気液（固），気相の３種の反応について装置型式別特性を表2.１８～表2.２０に示す。

この表は反応の種類について，装置型式によって，それぞれの相がどのような挙動を示すか，温度変化，分布，温度調節のための熱交換法と適性，それぞれの相の反応完結度および事例について，典型的，一般的なもののみを記した。したがってその変型については，反応特性によってその都度考慮されるべきである。

表 2.18　装置型式別反応特性—固気反応（1／4）

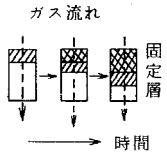
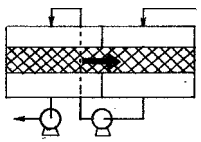
装置型式	固体の挙動	ガスの挙動	熱交換，温度調節	拡散抵抗，反応完結度	事例
固定層式	静止したまゝ，時間的変化を受ける（非定常）。 粒子の相対位置は変らない。 粒径の変化の大きいものは，固定層の維持が難しい。 固体の装入，抜出しが繁雑である。 固体が寿命の短い触媒である場合，取換が困難である 粒子の摩耗が少ない。 充填率が高い。 拡散抵抗	一端から他端へ向かうプラグフローを示す（滞留時間一定） 固気は十字流的接触を示す  固気の接触は良好である。 ダストは少ない。	間接式（外壁から間接的に加熱（冷却）する） 直接式（加熱（冷却）ガスを固定層に直接流通させる） ◦等温反応 間接式；中心軸部の調節におくれを生じる……小径多管式が適している 直接式；入口，出口部に温度差が生じやすい……ガス量を大にするか，薄層にすべきである ◦非等温反応 入口，出口部に温度差が生じる （発熱反応直接式）　当初 → 中間 → 終末 ガス　高温　低温　低温 入口部　高〃　中〃　低〃 中間部　中〃　高〃　中〃 出口部　低〃　中〃　高〃 （吸熱反応直接式） ガス　高〃　高〃　高〃 入口部　高〃　高〃　高〃 中間部　中〃　高〃　高〃 出口部　低〃　中〃　高〃	拡散抵抗 反応済の殻に拡散抵抗が存在し，反応末期，高温時に速度を律する可能性がある。 多孔質ペレットの場合，高温時多孔部の拡散が問題になる。 反応完結度 並流よりもすぐれているが，向流に比して劣る。 固体粒；入口部は完結度が高いか，反応過度になるが，出口部は不足となり，製品にこれらが混在する*。 しかし，処理時間に制限のない場合は，完結度を高めることは可能である。 ガス；当初は完結度が高いか，反応過度になるが，次第に低下し，不足する。したがって完結度上昇のためには，未反応分の循環が必要になる。 ＊；表面と芯との間にも，同様のことがある。	固体が反応物の場合 コークス炉（外部熱交換） ルルギ式石炭ガス化炉（断熱） 固体が触媒の場合 NH_3 合成反応器（外部熱交換，自已熱交換） SO_2 接触酸化反応器（〃） ナフサ水蒸気改質炉（外部熱交換） NH_3 酸化反応器（断熱）
水平移動式 （移動グレート）	グレートと共に水平に移動（連続的）。 粒子の相対位置の変わるものとそうでないものとがある。 グレート上への均等積載の問題あるも，装入，排出容易，滞留時間確保容易その他固定層に同じ。	固体流れに対して十字流，下図のように仕切を設け，多段向流化がはかれる。  高圧は不向き ダストは少ない。	加熱（冷却）ガスを水平移動層に直接通気させる。 ◦等温反応 薄層にして，直接式熱交換を行なわせる ◦非等温反応 本質的には固定層に同じ（定常的）	固定床に類似 多様化すれば向流に近ずく	鉄鉱石焼結（焼成）炉（断熱） 石灰石仮焼炉（断熱） 石炭焚ストーカ（断熱）

表 2.18　装置型式別反応特性—固気反応　(2/4)

装置型式	固体の挙動	ガスの挙動	熱交換，温度調節	反応の完結度	事例
垂直移動層式 （シャフトキルン）	重力により下降（連続的）均等下降抜出しに若干問題あり，粒子の相対位置は変らない。充塡率が高く滞留時間の確保容易，粒径の変化の大きいもの，強度の小さいものは層の維持が難しい。 粒子の摩耗は少い。	向流接触（ピストン流れ）。偏流（壁の影響が生ずる。排出方法の制限からガス吹込位置方法が異なり，偏流を生ずる） 固気の接触は良好である。 ダストは少ない。	◦等温反応 小径，多管式の間接式熱交換の適用が可能である。 直接式は不適当である。 ◦非等温反応 直接式（あるいは断熱式）が広く適用されているが，温度範囲，処理時間の制限が厳しい場合，温度調節，均一化に問題がある。	すぐれて高い。	製銑高炉（断熱） 石灰仮焼炉（〃） セメント焼成炉（〃）
回転炉式	傾斜円筒の回転と重力の相互作用により，下端へ移動する（ピストン流れ）。装入，排出は容易である。微粉から粗粒まで広範囲の粒径，形状に対して適用可能である（半融物，スラリも適用可能）。 滞留時間の確保が容易である。 充塡率は低い。 粒子の摩耗が僅かある。 軸方向の混合性は回転数，傾斜によって変化する。軸に垂直な方向の混合性は大きい。	固体に対して，並流，向流いずれも可能である。 固気の接触は不良である。 微粉の場合，ダストは多い。 シールが困難である。	◦等温反応 小規模の場合，間接式熱交換の適用が可能である。 ◦非等温反応 直接式（あるいは断熱式）が適用可能である。 温度調節，均一化は回転数，傾斜次第で可能である。	固気接触に難があり，拡散律速になる場合が多い，直接式で温度の均一化が実現された場合，固体の反応の完結度が低下する。	セメント焼成炉（断熱） 石灰石仮焼炉（〃） 活性炭製造炉（外部熱交換）
棚段式 （水平攪拌翼付）	多段の棚上を回転する水平攪拌翼により，固体を上段から下段に逐次落下移動させる（セミピストン流れ）。 装入，排出は容易である。 固体の粒径，形状，流動性の広範囲にわたり，適用可能である。	固体流れに対してほゞ向流になる。 固気の接触は回転炉よりも良好である。 微粉の場合，ダストは多い。 シールは比較的容易，高圧化は可能である。	◦等温反応 棚段に伝熱管を設置，間接式熱交換を行なうことができる。 固気共に各段より抜き出し，熱交換，再供給可能であり，温度範囲の制限が緩ければ，本法も適用可能である。 ◦非等温反応 等温反応と同様	回転炉に同じく，拡散律速になる。	硫化鉱焙焼炉（断熱） 汚泥焼却炉（〃）

表 2.18　装置型式別反応特性　(3／4)

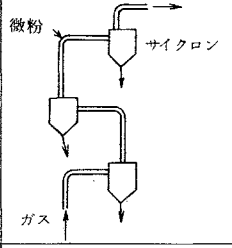
装置型式	固体の挙動	ガスの挙動	熱交換，温度調節	反応の完結度	事例
	滞留時間の確保が容易である。 充塡率は低い。 粒の摩耗が僅かである。 各段の混合は良好である。				
輸送層式	ガス流で搬送される（ピストン流れ）。供給，排出は容易である。 粘着性のない微粉に適用される。 滞留時間が極めて短い。充塡率も極めて低い。粒，壁の摩耗が激しい固気の分離が必要である。	並流である。 固気の接触は良好である。 シールも比較的容易であり，高圧化が可能である。下図のように多段化して，向流に近づけることができる。  	固気の接触良好で，直接式がもっとも適している。 多段化した場合，各段で固体，ガスを適当な方法で加熱（あるいは冷却）する。 温度調節，均一化は容易である。	反応律速で拡散律速より有利。しかし，滞留時間が短いこと，並流であり，推進力が小さいことから未反応粒子の循環，多段化が必要である。 多段化すれば高い。	セメント仮焼装置（断熱） 微粉炭の燃焼， ガス化装置（　〃　） 活性マンガンによる 脱硫装置（　〃　）
流動層式	溢流；粒径大きく，流動化速度の小さい場合，粒子の排出は溢流あるいは層底よりの抜出しにより行なわれる。 流出し：粒径小さく，流動化速度の大きい場合，粒子はガスに搬送により行なわれる。 いずれにしろ，完全混合，滞留時間に広い分布がある。 多段化すれば向流に近づく。	気泡が合一を伴ないながら上昇する（ピストン流れ）。 固気の接触は予想した程度にはよくない。ダストが多い。 シールは比較的容易，高圧化が可能である。 ガス速度の上下限が存在する。 固気の分離が必要である。	反応温度の調節，均一化極めて容易である。 間接式；流動層内にコイル，管束等の伝熱管を設置し，加熱（冷却）する。 熱媒循環式；流動層より粒子を抜出し，加熱（あるいは冷却）後，再供給する。 潜熱利用式；流動層に水を吹込み蒸発させる等，潜熱を利用する。 多管式も適用可能である。	粒子に滞留時間分布があり，反応完結度を高めるために多段化が必要である。 固気の接触が予想したほどよくなく，ガス側反応率を高めるためには気泡の細分化，多段流動層による必要がある。 多段化すれば高い。	石灰石仮焼炉（断熱） 石油接触分解装置（〃） 硫化鉱焙焼装置（　〃　） 流動層ボイラ（外部熱交換）

表 2.18　装置型式別反応特性—固気反応　(4/4)

装置型式	固体の挙動	ガスの挙動	熱交換，温度調節	反応の完結度	事例
	粒子の装入排出は容易である。 粒径の大きいものは流動化困難である。小さいものは，不活性粗粒流動層へ供給し，飛出し速度を抑える。 粘着性のある粒子は不適である。 粒子壁の摩耗がある。				
粒子落下式	上昇するガスの攪乱を受けながら，重力で下降する。 装入，排出は容易である。 滞留時間は輸送層に比し長い（粒径によって分布がある） 粒子の摩耗がある。 粘着性のあるものは不適である。	向流接触である。 固気の接触は流動層よりもわるい。 シールは比較的容易，高圧化は可能である。 ガス速度の上限（フラッティング）が存在する。 ダスト分離が必要である。	直接式が適用可能である。 間接式は不適である。	高い	セメント予熱，仮焼装置（断熱） 無水ナフタリン製造装置（〃）

表2.19　装置型式別反応特性—気液(固)反応

装置型式	液体/固体の挙動	ガスの挙動	熱交換，温度調節	反応の完結度	事例
攪拌槽式	液（固体）は攪拌機で攪拌される 完全混合である。 液深に限度がある。	槽底に吹込まれた気泡が攪拌機の分断を受けながら上昇する。 気泡滞留時間が限られるので小気泡の発生，拡散抵抗の低減が必要である。（通気速度の増大等）	ジャケット，コイルによる間接熱交換の適用が多い。 液の蒸発による除去も有効である	連続の場合液側の完結度を高めるために多段化が必要である。 反応速度が小さく，滞留時間を要するものに適する。	ベンゼンの塩素化装置 （半回分式） (外部熱交換，外部循環）
液柱ガス吹込み式	上昇気泡で攪拌されて完全混合とみなせる。 液深を大きくとれる。	直立円筒内の液に塔底から連続的にガスを吹込み，液を攪乱させる。 気泡上昇速度に上限がある。 圧損失が大である。	同　上	同上，ただしガスの滞留時間を増し，ガス側完結度を増す。	亜硫酸カルシウムの酸化装置 （断熱） 尿素合成塔（不活性油スラリ断熱，外部循環）
充塡塔または段塔式	充塔塔；充塡物を濡らして下降する。液均一分布に問題 段塔；溢流しながら下段へ移る（液深浅い）。 液滞留量が少ない。	充塡塔；充塡物の間を上昇する。 段塔；各段は液柱ガス吹込式と同様である。 ガス速度に上限がある。 ミスト同伴がある。	段塔の場合各段にコイルを設ける。 充塡塔の場合は液の蒸発熱による熱除去が適している……温度の均一保持が困難である。（多管式による外部熱交換も考えられる。）	反応速度が小さく，滞留時間を要するものは不適である。 反応速度が大きく，拡散律速の場合適する。 反応完結度は高い。	ベンゼンのスルフォン化装置 （断熱外部循環）
濡壁塔	管壁に沿って流下する（ピストン流れ）。 液の滞留量が少ない。	管内を上昇する（ほゞ完全な向流）。	管壁を通して，熱交換する……温度調節は容易である。	同上で，反応熱除去が重要な場合に適する。	ベンゼンの塩素化装置 （外部熱交換）
ベンチュリスクラバ式	減圧加速されたガス中へ液が吹込まれ，微粒化される。 相対速度増大に伴ない，液，ガスとも拡散抵抗減少。	縮流で増速，拡大部で減速圧力の一部回復。	外部循環熱交換による。	液側の抵抗が低減される。	
噴霧塔式	塔上方で噴霧，散布される。	塔上方から下降させる。 向流は飛沫同伴多く適用に問題がある。	同　上	同　上	硫合製造装置（断熱）

表 2.20　装置型式別反応特性—気相反応

装置型式		ガスの挙動	熱交換温度調節	反応の完結度	事例
管式		ピストン流れ	外部熱交換式 不等温反応として出口温度等の調節は容易である。	反応速度大で，滞留時間が短くてすむ反応，特に滞留時間を厳守する必要の反応に適する。	ナフサの熱分解炉 塩酸製造装置
槽式		完全混合 （ペンチュリ型混合装置設置）	断熱式 予熱等で温度調節は可能である。	反応速度が小さく，滞留時間を長くとる必要がある場合適当である。	メタンの塩素化装置
バーナ式		完全混合	同上 （反応凍結のため出口で急冷する場合がある）	自己発熱で反応温度が維持され，反応速度の極めて大なる反応に適する。	炭化水素ガスの部分ガス化装置
蓄熱炉式		不活性高温固体層に通気する。 ピストン流れ	不活性固体の顕熱により直接加熱する（加熱→反応→加熱を切換え使用する）	高温熱分解等に適する。	炭化水素ガスのガス化装置
流動層式		流動層内に反応ガスを通気させる。 ピストン流れ	再記流動層（固気反応）に同じ。	ガス反応に広く適する。	ナフサの熱分解炉

2.3.4. 分離精製プロセスの選定のチェックポイント

化学プラントは物質の合成，転換を除き，大部分が分離精製工程であると言える。自然の物質は構造，組成，形状等複雑であって一般に化学プラントでは，分離精製を行ない，均質，単純化して反応を行なわせ，未反応分，副生物を分離し，目的の生成物を高純度で取り出している。工程が複雑になっても，このパターンはほとんど変らない。熱化学法水素製造プラントでは，原料が水であり，製品がH_2，O_2 であり，もちろんこれらの精製が重要であるが，クローズドサイクルを構成させるための循環物質の分離精製は，交通整理と言う意味で極めて重要であると共に，その成否がプロセスの死命を制すると言っても過言ではない。

(1) 分離精製操作の種類

分離精製の操作の種類を整理すれば下表の通りである。

表 2.21　分離精製操作分類表

相系		操作
異相系	固気系	重力および遠心沈降，沪過，慣性，静電，音波，洗浄
	気液系	同　上（ただし沪過は除く）
	固液系	重力および遠心沈降，沪過，圧搾，乾燥，晶析
同相系	固体系	篩分，磁気および静電分離，比重差，粒径差を利用した風力および水力分離分級，溶解
	液体系	蒸留，蒸発，抽出，透析
	気体系	吸収，吸着，液化蒸留，凝縮，昇華（化学的および物理的）

以上のうち相変化すなわち熱の出入を伴なうものは表2.22の通りである。

表2.22　相変化を伴なう分離精製操作

操　作	成　分	分離媒	相　変　化	逆現象
乾　燥	固A，液B	—	固A，気B	凝　縮
晶　析	液A，B	—	液A，固B	溶　解
溶　解	固A，B	液C	固A，液BC	晶　析
蒸　留	液AB	—	液A，気B（→液）	—
蒸　発	液AB	—	液A，気B	凝　縮
抽　出	液AB	液C	液A，液BC	—
吸　収	気A	液B	液AB	放　散
吸　着	気A	固B	固AB	脱　着
液化蒸留	気AB	—	液A，気B（→液B）	—
凝　縮	気A	—	液A	蒸　発
凝　結	気A	—	固A	昇　華
放　散	液A，B	—	液A，気B	吸　収

なお，分離精製を支援する操作として攪拌，混合，伝熱，輸送，貯蔵，粉砕，成型造粒等の操作が必要である。

(2) 分離精製操作選定の因子，基準

それぞれの操作によって，異なるので，一括することは困難であるが，上記相変化を伴なう操作については反応装置に類似した因子が多く，それらを準用することができる。

それぞれの操作に固有のものは，要因が明確なものは便覧，参考文献等により，また要因の不明確なものはメーカのカタログ，使用実績等の調査によるものが望ましい。

選定基準について，反応装置におけるものがかなり準用できるが操作に固有のものは要因同様の扱いをすることになる。

この分離精製操作選定の因子，基準を文献より引用して表2.23から表2.30に示す。

表 2. 23　　気 体 分 散 質 の 特 性

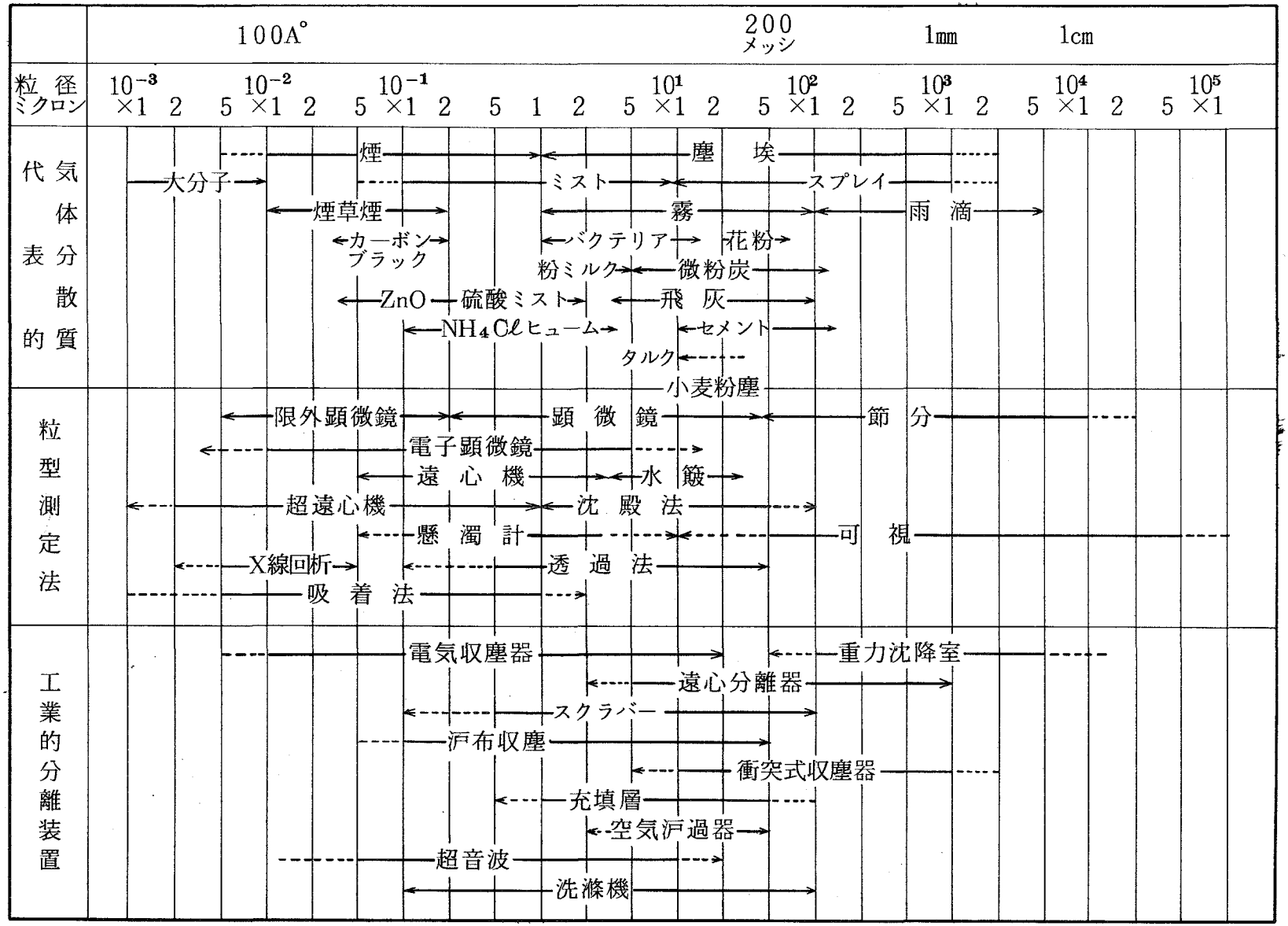


表 2.2 4　沪過器の選択と原料の性質

泥漿の種類	泥漿の特性	沪過圧力（真空 mmHg 加圧 kg／cm²）	沪過能力〔kg／cm²・day〕	適当な沪過器の型式*
青化鉱泥漿	微粉砕石英鉱	460～640〔mmHg〕	2,000～ 9,800	C
浮遊選鉱濃縮泥漿	微粉砕鉱物	同　上	2,000～ 8,800	C
沈降分離せる鉱泥及び砂	殆んど鉱泥を含まぬ金属性並に非金属性鉱物	50～150〔mmHg〕	49,000～340,000	C
セメント泥漿	微粉砕せる石灰石，粘土石	460～640〔mmHg〕	2,000～ 9,800	C
パルプ並に紙	繊維	150～500〔mmHg〕	980～ 5,900 1～14〔ℓ水／m².hr〕	C
結晶，塩類等	結晶性粒状物質	50～150〔mmHg〕	15,000～ 59,000	C
蔗糖汁飲料の清澄	少量の固体及び助剤を含んだシロップ及び溶液	2.8～3.5〔kg／cm²〕	25～950〔ℓ／m².hr〕	F.S
顔料	粘着非晶性の微粉	500～690〔mmHg〕	980～ 2,400	C
		2.8～35〔kg／cm²〕	回分操作	F.S
活性汚泥	コロイド性泥状	560～690〔mmHg〕	70～ 200	C
ワニス	混濁性粘液，助剤使用，高温沪過	約 1.1〔kg／cm²〕	25〔ℓ／m².hr〕	F
鉱油（含臘及び無臘）	石油製品よりの脱色粘土の除去 粘土1～20%	最大 3.5〔kg／cm²〕	15～150〔ℓ／m².hr〕（潤滑油）	S
			125～370〔ℓ／m².hr〕（ガソリン）	S
甘蔗泥	植物繊維及び甘蔗汁	—	—	C

＊F＝圧沪器　　S＝加圧タンク型　　C＝真空連続式

表 2. 25　乾燥器型式選定表（Perry, p. 872より）

乾燥機の種類			液体	泥漿	ペースト及び沈澱物	流動性粉末	粒状結晶又は繊維状固体	大型又は特殊形固体	連続シート	不連続のシート
			真性又はコロイド性溶液 例：無機塩溶液，抽出物，ミルク，血液，廃液，ゴム，ラテックス，その他	ポンプで輸送出来る様な懸濁液。 例：顔料のスラリー石けん，炭酸石灰，ベントナイト，粘土その他。	例：フィルタープレスのケーキ，沈澱物，遠心分離せる固体。澱粉その他。	100メッシュ以下の湿潤状態で比較的流動性で，乾燥すると飛塵性になるもの。 例：遠心分離せる沈澱物，顔料，粘土，セメント，その他。	100メッシュ以下のもの。 例：レーヨンステープル，塩類の結晶，砂，鉱石，馬鈴薯細片，合成ゴム。	例：陶器，煉瓦，レーヨンケーキ，帽子，塗装物，レーヨン縄，木材。	例：紙，浸染布，織物，セロファン，プラスチックシート等。	例：ベニヤ，壁板，写真のプリント，レザー，ゴムシート。
直接式	回分式	箱型	不適	小量の回分式操作，実験用などに適す。	回分式操作に適す。大量処理にはコストが高く乾燥時間も長い。	飛塵性が問題となる以下左項参照。	回分操作には適す。大量処理にはコスト高く，長時間を要す。	左項参照	不適	粒状物の項参照
直接式	回分式	回分貫流式	不適	不適	原料を成型し得る場合にのみ適す。回分式，乾燥時間は箱型よりも短い。	不適	通常30メッシュ以下には不適。小規模の回分操作に適す。	原則として小型の物の乾燥には適す。	不適	不適
直接式	連続式	トンネル型 竪型ターボ式	不適	不適	大小両規模の生産に適す。労賃，運転費は高い。	左項参照	大規模で半連続的の乾燥に適す。労賃，運転費は高い。	物体の形が種々ある場合に適する。操作は連続的で広く用いられる。	不適	レザー，壁板，ベニヤ等に適す。
直接式	連続式	連続貫流式	不適	結晶物の乾燥のみに適す。	予備的に成型され得るものに適す。大量処理が可能。	一般には不適	30メッシュ以下のものには不適。	互に積み重ねられる様な小型の物に適す。	不適	特殊の設計が必要 ベニヤには適す
直接式	連続式	直接回転型	不適	不適	製品が壁に附着せず，塵埃を出さないものに適す。製品の一部を環流すると附着を防ぎ得る。	大部分の物質及び規模にわたり適す。	前項参照。飛塵性又は結晶のくずれ易いものは不適。	不適	不適	不適
直接式	連続式	気流式	不適	製品の一部を環流して供給し易い状態になし得るものにかぎり適。	前項参照，大量処理には好適。普通粉砕装置を必要とする。	容易に気流中にサスペンドして水分を失うものの大量処理に好適	前項参照。製品は物理的な分解をうける恐れあり。	不適	不適	不適
直接式	連続式	噴霧式	大量処理に適す。製品は粉末球状，自由流動性，充填密度小。高い乾燥温度を用い得る。	左項参照	アトマイザーに供給するのに特殊なポンプ装置が必要。左項参照。	不適	不適	不適	不適	不適
直接式	連続式	連続シート式	不適	不適	不適	不適	不適	不適	高温の表面に接触しないで乾燥する必要のあるものに適す。	不適

（次ページに続く）

（前ページより続く）

間接式	回分式	真空棚段式	不　適	不　適	回分操作，小規模の熱に敏感なもの，酸化し易いもの，溶剤回収の場合に適す。	左項参照	左項参照	左項参照	不　適	粒状物の項参照
		真空凍結式	ペニシリン，血液等の医薬品のみに用いる。熱に敏感なもの酸化し易いものに適。	左項参照	左項参照	左項参照	左項参照	左項参照	特殊の場合にのみ適す。	粒状物の項参照
		平鍋型	真空又は大気圧下で小規模，回分式操作に適す。ソルベント回収に用い得，清掃容易	左項参照	左項参照	左項参照	左項参照	不　適	不　適	不　適
	連続式	真空回転式	不　適	特別の場合にのみ用いる。	使用には難点あり，材料が壁に附着する傾向あり。溶剤回収には適。	壁に附着しないもの熱に敏感なもの。溶剤回収などに適す。	左項参照	不　適	不　適	不　適
		間接回転式	不　適	不　適	一般に製品の一部を環流する。少し飛塵を伴う。	飛塵による損失の少いのが利点。適用範囲は広い。特に蒸気温度で乾燥するものに適す。	左項参照	不　適	不　適	不　適
		スクリューコンベア式	不　適	不　適	物質が壁に附着しない場合にのみ適す。	通常含水率の小なるものに適。材料の輸送を兼ねる。	左項参照	不　適	不　適	不　適
		振動板型	不　適	不　適	不　適	飛塵性のものに適，通常蒸気温度で操作する。	振動板で運ばれる流動性物質に適す以下左項参照。	不　適	不　適	不　適
		ドラム型	大気圧又は真空下で用い製品は薄片状で一般に飛塵性，維持費は高い。	左項参照，一対ドラムが広く用いられる。	ペースト又は沈澱物が流動性のとき適す。左項参照。	不　適	不　適	不　適	不　適	不　適
		円筒型	不　適	不　適	不　適	不　適	不　適	不　適	薄いもの又は機械的強度の弱いもので加熱された表面に接触して乾燥されるものに適。	平面である必要のないもの又は加熱面に接しても損傷をうけないものに適す。
	回分又は連続式	赤外線式	実験的な報告のみ得られている。コストが高い。	左項参照	左項参照	製品の高価なものに一部用いられる。過熱の危険あり。コストは高い。	原則として表面水分を乾かすのに適す。厚い層には不適。コストは高い。	特にペイント，エナメルの乾燥，焼附に適す。	普通他法と結合して用いられる。面積に制限ある場合に有効。	実験室には便利。又他法と結合して工業的に用いられることあり。
		高周波式	非常に高価，工業的にはペニシリンにのみ用いられている。	左項参照	左項参照	非常にコストは高い工業的に使用された報告はまだ得られていない。	左項参照	大型の物の迅速乾燥に適。動力費は高い。	まだ応用された例はない。	スポンジゴムには有効。他の物質にはまだ応用されていない。

表 2.26　気液混合撹拌機の型式選定

液相は1又はそれ以上，気相は1 固体は存在してもしなくてもよい	回分式 （液，気双方共）	高圧（約140kg/cm²） 例：水素添加	ターボ吸収機：回転ポンプ
		低圧又は開放 （約3.5kg/cm²） 例：塩素化	タンク中に気泡 塔中を再循環 ノズルを通じて再循環 ターボ吸収機
	連続式 （液，気共）	高圧（同上） 例：天然ガスの脱硫	インゼクタ，塔 連続式ターボ混合機
		低圧又は開放（同上） 例：亜硫酸液の調整	カスケード式，インゼクタ 連続式ターボ混合機，塔
液相は1又はそれ以上，気相は2又はそれ以上 固体は存在してもしなくてもよい	液一回分 気一連続	加圧又は開放 例：空気からCO_2の除去	タンク中に気泡，ターボ吸収機，塔を通じて再循環，ノズルを通じて再循環，滝を通じて再循環，洗滌器
	連続式 （液，気共）	加圧又は開放 例：灯用ガスの水洗滌	カスケード式，インゼクタ， 塔，スクラバ

表 2.27　蒸発罐型式選定表

型式		伝熱係数	高粘性溶液	結晶生成	スケール生成	起泡性液	飛沫同伴防止	備考
水平管型	管内蒸汽式	小	×	×	×	×		
	管外蒸汽式（Yaryan型）					◉		
垂直管型	標準型	小	○	○	○	○		
	バスケット型	小	○	○	○	○		
	長管型	大	○	○	○	○	○	
	強制循環式	大	◉	◉	◉	◉	○	設備費高
傾斜管型		大		×	×			
蛇管型					○			汽罐給水用のみ

○適当　◉特に適当　×不適

表 2.28　可溶性および不溶性液液混合機の型式選定

可溶性

操作基準		混合速度		粘稠度		
				低粘度（約100 c.p.）例　ガソリンの調合	中粘度（約2,500 c.p.）例　潤滑油，ディゼル油	高粘度（約200,000 c.p.）例　ピロオキシリン
小型	高粘度 20 m³以下	低速	低中粘度 15min 高粘度 1hr	空気撹拌：外部循環式，櫂型 プロペラ型：タービン型		櫂型：タービン型
小型	低中粘度 75 m³以下	高速	低中粘度 30sec 高粘度 10min		プロペラ型 タービン型	タービン型
大型	高粘度 75 m³以下	低速	低中粘度 15min 高粘度 3hr			
大型	低粘度 750 m³以下	高速	低中粘度 20～30min	プロペラ型 タービン型		
連続	容量に制限なし	低速	＜ 6 hr（例：汚泥処理）	空気混合(特殊設計) 櫂型，タービン型		
連続	容量に制限なし	高速	1～60sec	インゼクタ：オリフィス塔 ポンプ：プロペラ型，タービン型	ポンプ タービン型	

不溶性

容量		粘稠液					
		低粘度（100 c.p.以下）		高粘度（200,000 c.p.以下）			
		分散度					
		粗（可視適）例　ガソリンのアルカリ洗滌	細（不可視適）例　ガソリンの酸処理	微細（ブラウル運動）例　アイスクリーム，乳剤	粗(可視)(稀)	細（不可視適）例　潤滑油の硫酸処理	微細（ブラウル運動）例　肝油に依る麦芽抽出
小型	＜ 4 m³	櫂型，外部循環式，空気撹拌 プロペラ型 タービン型	櫂型乳化機， プロペラ型 タービン型			櫂型 タービン型	タービン型 櫂型 ターボ分散機
大型	＜75 m³	外部循環式空気撹拌 プロペラ型 タービン型	プロペラ型 タービン型			タービン型 櫂型	
連続	容量に制限なし	ノズル，オリフィス プロペラ型 タービン型	オリフィス，ノズル，ポンプ プロペラ型 タービン型	コロイドミル ホモジナイザ		ポンプ タービン型	タービン型 ターボ分散機，コロイドミル

表 2.29　固液混合撹拌機の型式選定（大型回分操作）

粘稠度	固体の性質	例 A＝懸濁液 B＝緊密分散 C＝溶解	懸濁液 粗分散 緩沈降 緩浸出	緊密混合或いは分散 急速沈澱或いは浸出 常用	最速	溶解 緩	速
低 （見掛粘度） ＜100 c.p.	比較差小 （＜1）	A 砂糖の清澄 B $A\ell(OH)_3$ の沈澱 C 水中に氷	空気撹拌 外部循環式 櫂型，プロペラ型，タービン型	櫂型 プロペラ型	タービン型 プロペラ型	外部循環式 櫂型 プロペラ型 タービン型 移動櫂型	タービン型 プロペラ型
	比較差大 （＞1）	A 燐鉱石の浸出 B 硫酸バリウムの沈澱 C 硫酸ソーダ	プロペラ型 タービン型				タービン型
	繊維質	A 2％紙パルプ懸濁水 B 同上明バン処理 C 溶剤中にニトロセルローズ	空気撹拌 櫂型 プロペラ型 タービン型	プロペラ型			
中 （見掛粘度） ＜2,500 c.p.	比較差小 （＜1）	A 澱粉洗滌 B 粘土捏和 C 珪藻土処理	櫂型 プロペラ型 移動櫂型 エアリフト	低粘度の場合と同様			タービン型 プロペラ型
	比較差大 （＞1）	A 精錬泥漿 B 青化法（金） C 重晶石処理	タービン型 エアリフト				タービン型
	繊維質	A 5％紙パルプ懸濁水 B 同上漂白剤処理 C アセトン中に醋酸繊維素	櫂型 プロペラ型 タービン型 移動櫂型				
高 （見掛粘度 2,500） 200,000 c.p.	比重差小 （＜1）	A 活泥処理 B 鋳物化粧土 C 穀粒と水	櫂型 タービン型 エアリフト 移動櫂型	櫂型 タービン型 熊手型 移動櫂型		櫂型 タービン型 エアリフト	
	比重差大 （＞1）	A セメント泥漿 B アスファルト舗装 C 酸化銅の溶解		櫂型 タービン型 移動櫂型			
	繊維質	A 7％紙パルプ懸濁水 B アスファルト中にアスベスト25％ C アセトン中の醋酸繊維素	プロペラ型 回転円錐型 移動櫂型	櫂型 プロペラ型 移動櫂型			

表 2.30　固液混合撹拌機の型式選定（小型回分操作）

粘稠度	固体の性質	例 A＝懸濁液 B＝緊密分散 C＝溶解	懸濁液 粗分散 緩沈澱 緩浸出	緊密混合或いは分散急速沈澱或いは急速浸出		溶解	
				常用	最速	緩	急速
低 （見掛粘度） ＜100c.p.	比重差小 （＜1）	A　水中に$CaCO_3$ B　水中に蠟 C　水中に塩類	櫂型 環外部循環式 空気撹拌 プロペラ型	櫂型 プロペラ型 タービン型	プロペラ型 タービン型 ターボ分散機	外部循環式・櫂型・水平回転筒型・プロペラ型	櫂型 タービン型 プロペラ型
	比重差大 （＞1）	A　水中に砂 B　顔料の洗滌 C　酸中の金属	プロペラ型 タービン型				
	繊維質	A　水中に2％の製紙パルプ B　パルプと染料との混合 C　溶剤中にニトロセルローズ	空気撹拌 外部循環式 櫂型,プロペラ型,タービン型,回転円錐型	櫂型 プロペラ型 タービン型	プロペラ型 タービン型 叩解機		
中 （見掛粘度） ＜2,500c.p.	比重差小 （＜1）	A　水中の$Mg(OH)_2$ B　潤滑油中の白土 C　ゴムの溶解	低粘度の場合と同様	低粘度の場合と同様	水平回転筒型 プロペラ型 タービン型 ターボ分散機		櫂型 タービン型
	比重差大 （＞1）	A　アルコール中のHgI_2 B　亜麻仁油中の鉛顔料 C　NaOH中にリサージ			ホールミル プロペラ型 タービン型 ターボ分散機		
	繊維質	A　5％製紙パルプ懸濁水 B　同上の染料との混合 C　溶剤中のニトロセルローズ			プロペラ型 叩解機 タービン型 回転円錐型		
高 （見掛粘度） 2,500 200,000c.p.	比重差小 （＜1）	A　ベントナイト懸濁水 B　アスファルト中スレート粉 C　ガソリン中にゴム	櫂型 プロペラ型 タービン型	櫂型 タービン型	ボールミル 櫂型 タービン型 ターボ分散機		タービン型
	比重差大 （＞1）	A　壁塗料 B　ラッカー中の鉛顔料 C　皮革塗料中の可塑剤					
	繊維質	A　7％紙パルプ懸濁水 B　同上と染料の混合 C　溶剤中にニトロセルローズ	プロペラ型 回転円錐型	プロペラ型			

プロセス構成装置選定概論参考資料

1) 渡 会 正 三　　工業反応装置　　日刊工業新聞社（昭和３５年）

2) 大 竹 伝 雄 他　　反応工学　　丸　善　　（昭和４０年）

3) 桑 井 源 禎　　化学機械の型式選定　共立出版　　（昭和２７年）

2.4　装置型式の概略選定とプロセスフローの作成

2.4.1　各種反応工程の装置型式選定とプロセスフロー

2.2節で述べたようにFe－Cℓ系サイクル中イスプラマーク－9サイクルはその第2反応である

$$Fe_3O_4 + 6HC\ell + 1.5C\ell_2 \rightarrow 3FeC\ell_3 + 3H_2O + 0.5O_2$$

の反応が，生起しなかったことから検討を重ね，MHI No.1からNo.6までの6つのサイクルを考案した。これらを構成する素反応は，それが含まれるサイクルの種類が異なっても，若干前後の処理が変化するだけで，主要部である反応条件，装置型式は変化しないと考えられる。そこで，まず素反応毎に適した装置型式を選定すると共に，その素反応を中心とする前後の工程を組合わせたフローを作成し，熱物質収支をとり，検討評価することとした。

なお，プロセスフローの検討にあたって，水素製造量500Nm³／Hrのパイロットプラントを想定して物質収支，熱収支の計算を行なった。

(1)　$FeC\ell_2$の加水分解工程

反応（2.1）；$3FeC\ell_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HC\ell + H_2$

(a)　主な特性ならびに望ましい条件

(イ)　$FeC\ell_2$ は結晶水をもっており，それを利用してペレット化することは可能であるが，高反応率，高温時反応済の殻をガスが通過する抵抗が大きくなること，外部熱交換に難があることから，できれば避けるべきである。

(ロ)　平衡的には高圧化は，反応完結度を低下させるが，装置のコンパクト化，動力の低減をもたらす。

(ハ)　$FeC\ell_2$ の反応の完結を求めるより，供給したH_2Oの消失をはかるべく，$FeC\ell_2$ を過剰に加える方が，H_2Oの相変化に伴なう熱の出入が少なく，かつ生成ガスの分離精製等の負担が軽減する。

(ニ)　この反応は吸熱反応であり，高温であればある程，平衡は右側へ傾き，反応速度も増すが，$FeC\ell_2$ の融点が672℃であることから，

それ以下で処理する必要があり，反応の完結のためには固気の接触を向流とすべきである。

(ホ) 熱供給については，腐蝕性物質の存在下であり反応物質との分離の容易な不活性熱媒の循環によることが好ましい。

(b) 反応装置型式の選定

表 2.3 1 に示した本反応に対する装置型式選定分析結果から，次に記す不活性熱媒循環式多段流動層を選定し，フローを図 2.4 6 に示した。

多段の対をなす流動層が配置されており，反応物質の $FeCl_2$ は反応流動層 I へ供給され，上昇するガスに搬送されて，サイクロンに導かれ，固気分離ののち，$FeCl_2$ は反応流動層 II へ供給される。以下，固体は逐次，流動層，サイクロンを経て，最終段のサイクロンより排出される。

他方，反応物質 H_2O は反応流動層 IV（反応流動層 I に対して末端）の下底より吹込まれ，内部に充塡された不活性粒子を流動化して，上方より排出され，サイクロンに入る。以下ガスは反応流動層 III，サイクロン……反応流動層 I，サイクロンを経て排出される。

また，反応流動層と対になる蓄熱流動層では，ガスが IV′段より I′段へと運ばれ，各段の不活性粒子を流動化し，サイクロンを経て，再び蓄熱流動層 IV′へ循環される。各段の蓄熱流動層には伝熱管が埋設されており，それぞれ熱媒によって，加熱される。

不活性熱媒粒子は流動化速度によって，飛出さない粒径を有しており，不活性熱媒粒子循環管によって，対の反応流動層と蓄熱流動層間をガスリフト作用によって循環する。そのキャリヤガスとしては，蓄熱流動層側は不活性ガス，反応流動層側は H_2O が適当である。

反応物質である H_2O と $FeCl_2$ は，循環不活性熱媒粒子より熱を受けて，反応し，H_2，HCl と Fe_3O_4 に変化する。

以上のように装置化，および操作されることによって次のような効果が発揮される。

(イ) 蓄熱流動層の伝熱管は直接腐蝕性物質に触れず，腐蝕についての問

題が大半解消される。

(ロ) ガスと固体は，各段では並流であるが，段群としては向流接触しており，平衡定数の小さい反応の完結度と，熱効率を高めることになる。

(c) フロー作成と物質収支，熱収支

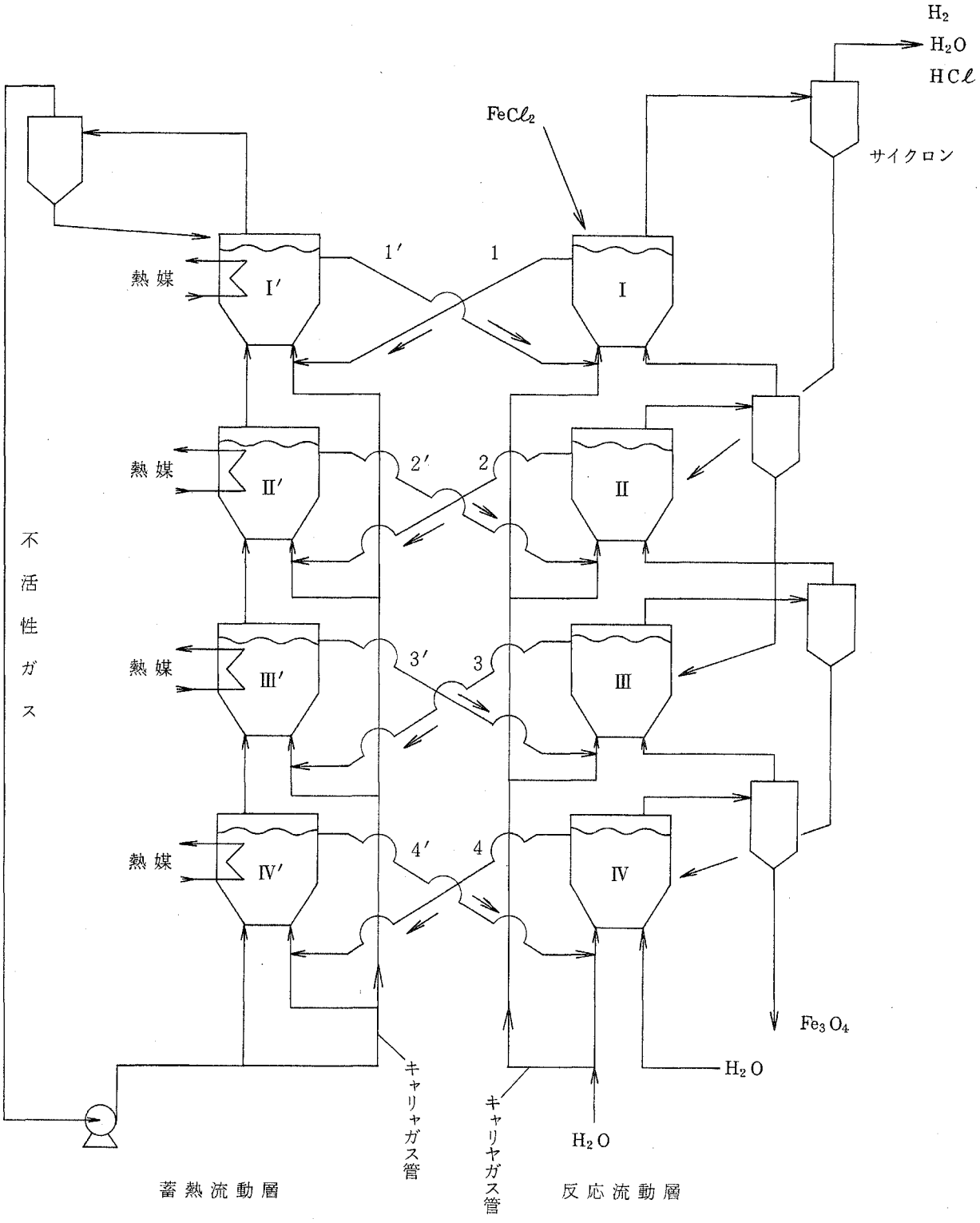
塩化第一鉄加水分解工程の物質収支，熱収支の計算結果を図 2.47 に示し，この工程のプロセスフローを図 2.48 に示す。

表 2.31　反応（2.1）（2.5）工程の反応装置選定分析表

反応（2.1）；$3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$
反応（2.5）；$Fe_3O_4 + 4HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$

	固定層	水平移動層式	垂直移動層式	回転炉式	棚段式	輸送層式 ※	流動層式 ※	粒子落下式
反応の完結度（ガス）	C；十字流のため完結度が変化する	C；同　左	A	A	A	B	A	A
〃　（固または液）	A	A	A	A	A	B	B	B
相間の熱・物質移動難易	A	A	A	C；接触不良	C；同　左	A	A	A
伝熱、温度調節の難易	C；間欠的	B	C；中間での加熱に難	C；同　左	B	B	A	B
滞留時間調節の難易	B	A	A	A	A	B	B；滞留時間分布あり	C；風速に上限あり
シールの難易	A	C；グレート駆動のためシール不完全	A	C；回転部あり	B	A	A	A
運転の難易（輸送、供給、排出）	C；間欠的	A	B；高温排出難	A	A	A	B	B
〃　（原料制限）	B；ペレット化が必要	B；同　左	B；同　左	A	A	A	A	A
触媒の取扱難易	−	−	−	−	−	−	−	−
材料の制限（温度）	A	B；グレートが金属である	A	A	B；攪拌翼が金属である	A	A	A
〃　（圧力）	A	C；シールに難	A	C；シールに難	B	A	A	A
〃　（腐蝕）	A	C；グレートが金属である	A	A	C；攪拌翼が金属である	A	A	A
装置コスト	A	C；構造複雑	A	C；能力小	C；構造複雑	B；多段化のため	B；同　左	A
保守の難易	A	B	A	A	B	A	A	A
						＊　多段化必要	＊　多段化必要	
総合	C	C	B；ペレット化と伝熱に難あるも適用可能	C	C	A	Ⓐ　多段化すれば適用できる	B；垂直移動層式に次ぐ

A；適用可、B；適用やや困難、C；適用困難



1 , 1′
2 , 2′
3 , 3′
4 , 4′
} 不活性熱媒粒子循環管

図 2.46 , 不活性熱媒循環式多段流動層

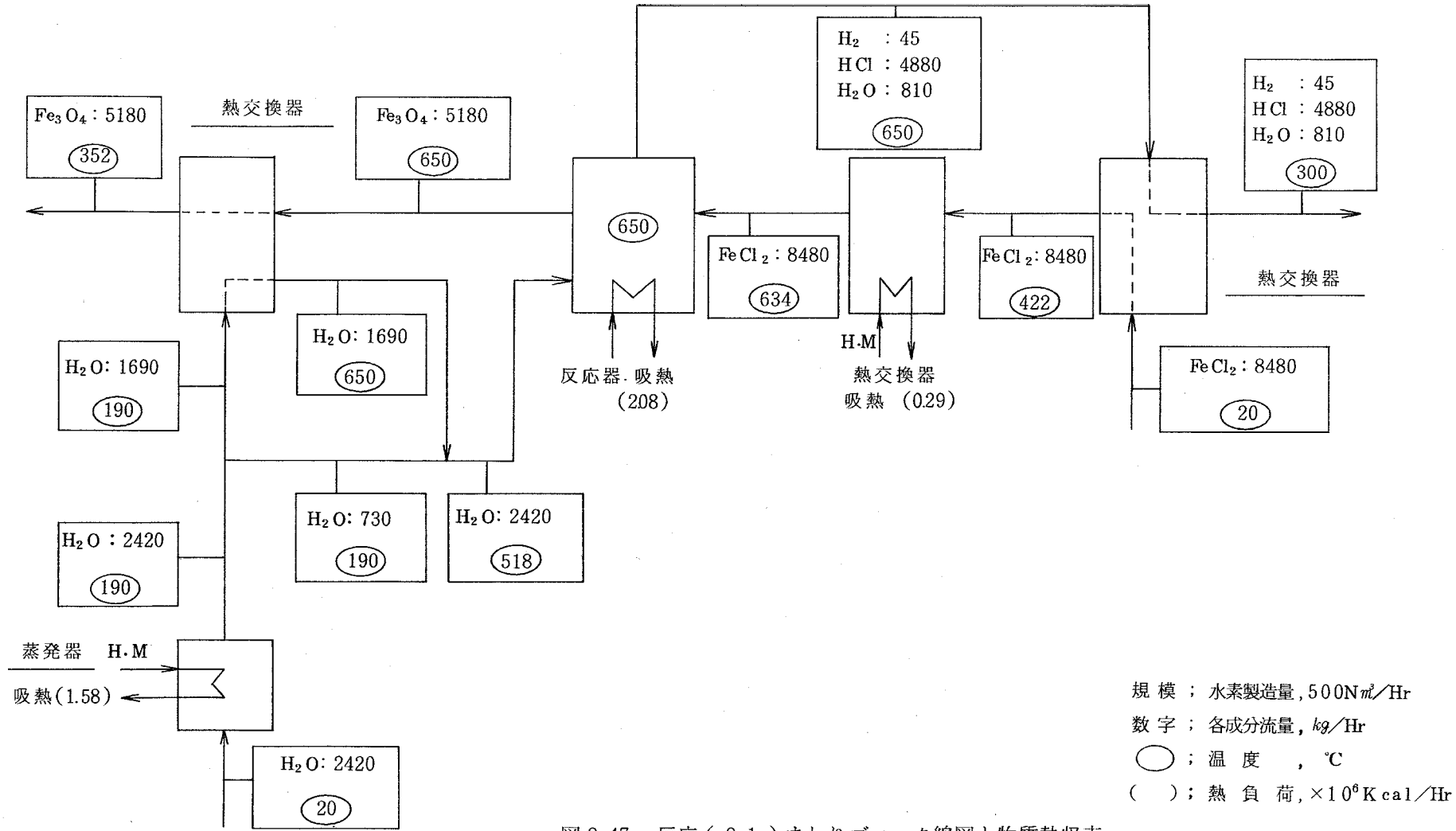


図 2.47 ，反応（ 2.1 ）まわりブロック線図と物質熱収支

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

(2) Fe_3O_4 の高温塩素化による $FeCl_3$，O_2 生成工程

反応（2.3）；$Fe_3O_4 + 4.5\,Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3 + 2O_2$

(a) 主な特性ならびに望ましい条件

(イ) 高温ガス炉の熱媒の温度範囲では，熱力学的に問題はあるが，基礎実験の結果によると，塩素循環量を所要理論量の１０倍程度（９００°C）で反応することにより，酸素発生可能である。

(ロ) 生成した $FeCl_3$ はガスであるため，固体で取出せるとした場合に比し，必要熱量が３５.５ Kcal/mol $FeCl_3$ も大きい。しかし，固体側に反応済の殻が生じないため，固体側に拡散抵抗はない。

(ハ) $FeCl_3$ の昇華，O_2,Cl_2 の深冷分離，Cl_2 の溶剤吸収等分離精製は可能であるが，塩素の循環率が大きいために，熱的負担は大きい。

(ニ) 熱供給については腐蝕性物質の存在と，高温と言う条件から，不活性熱媒あるいは Fe_3O_4 自身を循環加熱することが望ましいが，温度差を大きくとれないので，循環動力，伝熱面積等負担は著しく大きい。

(ホ) ガスが高温で取出されるため，その顕熱熱回収（特に大量循環の予熱）に努める必要がある。

(b) 反応装置の型式の選定

表 2.3 2 に示す選定分析結果から，不活性熱媒粒子循環式流動層を選定した。本装置においては，不活性熱媒のかわりに Fe_3O_4 が腐蝕性がないため循環熱媒として使うこともできるが，微粉を用いる場合，循環に難がありそうである。本工程の流動層としては，$FeCl_2$ の加水分解に用いたものが一段だけであるが，原料の予熱には，蓄熱流動層の排ガスと向流式固気熱交換装置（粒子落下式あるいは直列多段サイクロン）を用いて行なうことにし，また塩素の予熱には次の装置と方法によった。

(イ) まず，反応流動層排ガスで不活性熱媒粒子を加熱する。装置としては前記の向流式固気熱交換装置（前記の他ペブルヒータがある）を用いる。

(ロ) (イ)で加熱された不活性熱媒粒子と塩素とを向流接触させて，塩素を

予熱する（装置は図2.46の単段流動層に同じ）。

(ハ) (ロ)で冷却された不活性熱媒粒子は(イ)の固気熱交換装置塔頂に戻される。

なお，$FeCl_3$（ガス）とO_2，Cl_2との分離は不活性液媒によるベンチュリスクラバでの冷却，凝縮により酸素，塩素を分離し，つぎに不活性液媒と$FeCl_3$の分離は傾斜・炉過等による。

(c) フロー作成と物質収支，熱収支

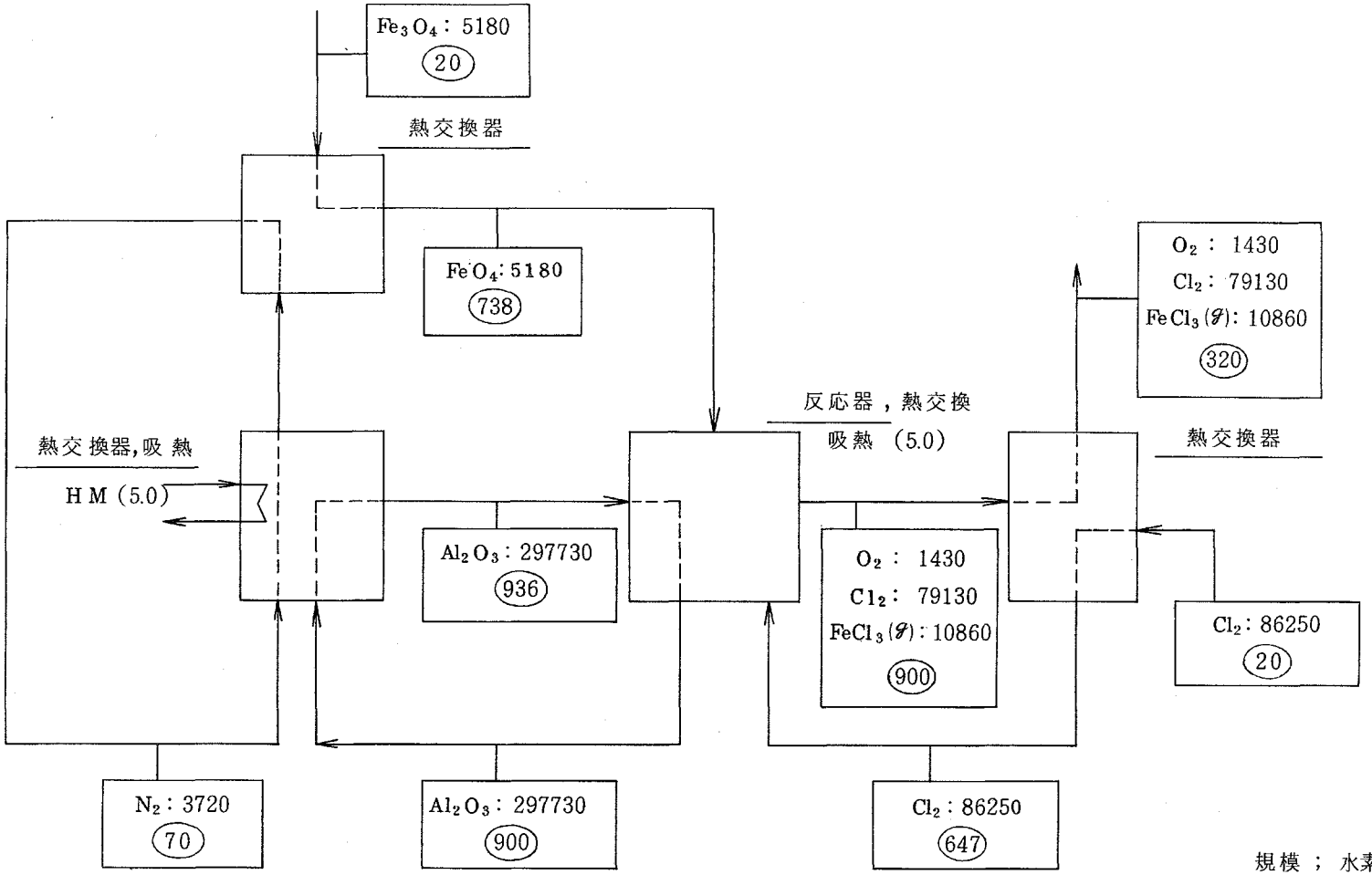
図2.49，2.50の通りである。Fe_3O_4の反応率をあげるために，10倍以上の塩素を循環していること，$FeCl_3$の固気の相変化熱が水素500Nm^3あたり2.38×10^6Kcal，Cl_2とO_2の分離のためのCCl_4への溶解熱が5.51×10^6Kcalと高く，これだけでも，水分解の理論熱量の5.2倍となり，Fe_3O_4の全量塩素化を含むサイクルの実現性は非常に困難である。

表2.32　反応（2.3）、（2.6）工程の反応装置選定分析表

対象反応、反応（2.3）　$Fe_3O_4 + 4.5C\ell_2 \rightarrow 3FeC\ell_3 + 2O_2$
反応（2.6）　$2FeOC\ell + 2C\ell_2 \rightarrow 2FeC\ell_3 + O_2$

	固定層	水平移動層式	垂直移動層式	回転炉式	棚段式	輸送層式	流動層式	粒子落下式
反応の完結度（ガス）	C；熱力学的に難	C；同　左	C；同　左	C；同　左	C；同　左	C；同　左	C；同　左	
〃　（固または液）	A	A	A	A	A	A	A；	
相間の熱・物質移動難易	A	A	A	A	A	A	A；	
伝熱、温度調節の難易	C	B	A	C	A	B；固体加熱に難	A；熱媒循環容易	
滞留時間調節の難易	A	A	A	A	A	B；固気分離 固体循環 }が必要	B；同　左	
シールの難易	A	B；グレート駆動部	A	C；回転部のシールに難	A	A	A	
運転の難易（輸送、供給、排出）	C；粒径変化、粉化つまりあり	C；同　左	C；同　左	(A)	A	A	A	
〃　（原料制限）	B；ペレット化必要	B；同　左	B；同　左	(A)	A	A	A	
触媒の取扱難易	—	—	—	—	—	—	—	
材料の制限（温度）	(A)	(A)	(A)	(A)	C；攪拌翼が金属である。	A	A	
〃　（圧力）	—	—	—	—	—	—	—	
〃　（腐蝕）	(A)	(C)	(A)	(A)	(C)；攪拌翼が金属である	A	A	
装　置　（コスト）	(A)	(C)	(A)	(C)；能力小	(C)；能力小	A	A	
（保守）	(A)	(C)	(A)	(A)	(C)	A	A	
総　　合	C　C　C 粒径変化、粉化、つまりあり、不適			C　シールに難,有毒ガス取扱いのため不適	C；攪拌翼使用不能	B；伝熱にやや難	Ⓑ　一応使用可能	

A；適用可、B；適用やや困難、C；適用困難



規模 ； 水素製造量 500N㎥/Hr

数字 ； 各成分流量 kg/Hr

◯ ； 温 度 ℃

( ) ； 熱 負 荷 $\times 10^6$ Kcal/Hr

図 2.49 ，反応（ 2.3 ）まわりブロック線図と物質・熱収支

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

(3) Fe_3O_4の低温湿式HCℓ処理による$FeCℓ_2$，$FeCℓ_3$生成工程

反応（2.4）：$Fe_3O_4 + 8HCℓ \rightarrow FeCℓ_2 + 2FeCℓ_3 + 4H_2O$

(a) 主な特性ならびに望ましい条件

(イ) 常温で生起し，発熱反応である。

(ロ) 単に固体の酸への溶解とするよりも，液中に懸濁した固体とガスとを反応させ，固体の塩化物を析出させる方が，余分の水を使わないので，操作はやや繁雑であるが，熱経済的に有利と言える。

(ハ) 除熱は外部熱交換より，自己蒸発の方が，伝熱面の腐蝕，熱抵抗，冷媒の節約等ですぐれていると言える。なお，後の工程で$FeCℓ_2$と$FeCℓ_3$の分離をするために濃縮，$FeCℓ_2$を析出させるには，この方法が適用できる。

(b) 反応装置型式の選定

表2.33の選定分析結果より内部循環式ガス吹込塔を選定した。

(c) フロー作成と熱，物質収支

図2.51に本工程のブロック線図と物質・熱収支結果を示す。濃度は，$FeCℓ_2$，$FeCℓ_3$特に前者の溶解度を考慮した上で最大限とする（$FeCℓ_2$ 16.6 %，$FeCℓ_3$ 42.4 wt%）。また溶液中にHCℓが残留するのを避けるため，Fe_3O_4が過剰となるよう供給し，不溶分は分離循環する。本フローでは熱除去は一応外部熱交換とした。

なお，水の蒸発による濃縮，塩化物の析出等については今回検討不足で割愛する。

物質収支は

図2.51に示すように，インプットとしては$FeCℓ_2$の加水分解工程よりのFe_3O_4（350℃），H_2，HCℓ，H_2O混合ガス（300℃）およびHCℓの酸化工程よりのHCℓ，H_2O（30℃）があり，アウトプットとしてはH_2および$FeCℓ_2$，$FeCℓ_3$水溶液（$FeCℓ_3$の電気分解工程へ送る）がある。

熱収支はFe_3O_4，H_2，HCℓ，H_2Oガスを高温のまま導入しているので，

除去しなければならない熱量が水素５００Nm^3当り4.45×10^{6}Kcal となる。そのうち，反応熱が1.32×10^{6}Kcal(含む$FeCl_2$，$FeCl_3$ の溶解熱) HCℓの溶解，H_2Oの凝縮が2.68×10^6 Kcal あり，ここから得られる熱は９０℃と言う低レベルで，$FeCl_2$，$FeCl_3$ の溶解熱,HCℓの溶解熱,H_2Oの凝縮熱等無益の熱発生を避ける努力が必要であり，今後水の蒸発による濃縮，塩化物の析出等の方法につき検討の必要がある。

上記検討にもとづくこの工程のフローシートを図2.52に示す。

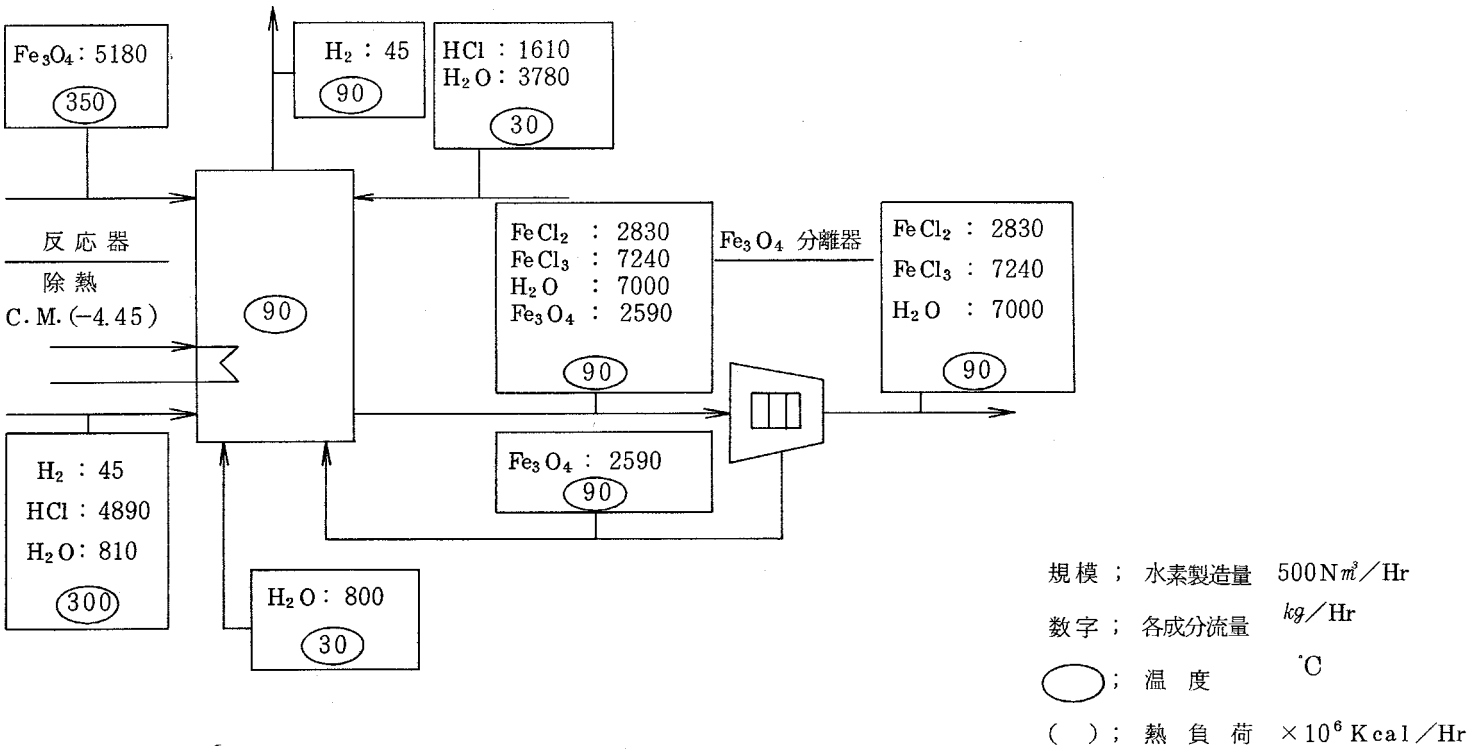


図 2.51 ，反応（ 2.4 ）まわりブロック線図と物質・熱収支

表2.33　反応（2.4）工程の反応装置選定分析表

対象反応、反応（2.4）　$Fe_3O_4(s) + 8HC\ell(aq) \rightarrow FeC\ell(aq) + 2FeC\ell_3(aq.) + 4H_2O(\ell)$

	攪拌槽	液柱ガス吸込	棚段式（蒸留塔式）	濡壁塔	ベンチュリスクラバ	噴霧塔	←	
反応の完結度（ガス）	B	A	A	A	B	B		
〃　（固または液）	A	A	A	A	B	B		
相間の熱・物質移動難易	B	A　液の循環を考える	A	A	B	B		
伝熱・温度調節の難易	A；スチームストリッピングまたは液循環冷却	A；同　左	A；同　左	A；間接冷却またはスチームストリップ	A	A		
滞留時間調節の難易	A；	A	A	B；液循環必要（滞留量少）	B；同　左	B；同　左		
シールの難易	A	A	A	A	A	A		
運転の難易（輸送、供給、排出）	A	A	B；フラッディング、沈積の懸念	A	A	A		
〃　（原料制限）	A	A	A	A	C；スラリの噴霧に難	A；円盤式でスラリの噴霧可能		
触媒の取扱難易	—	—	—	—	—	—		
材料の制限（温度）	—	—	—	—	—	—		
〃　（圧力）	A	A	A	B；濡壁の強度に難（耐蝕考慮のため）	A	A		
〃　（腐蝕）	A	A	B；棚段腐蝕	A	A	A		
装　置　（コスト）	A	A	B；構造複雑	B；同　左	A	A；能力小		
〃　（保守）	A	A	A	A	A	A		
総　合	A　適用可能	Ⓐ　適用可能	B；$HC\ell$、H_2Oの蒸留も兼ねることが可能	B　同　左	B	B		

A；適用可、B；適用やや困難、C；適用困難

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

(4) Fe_3O_4の低温乾式$HC\ell$処理による$FeC\ell_2$，$FeOC\ell$ 生成工程

成分（2.5）；$Fe_3O_4 + 4HC\ell \rightarrow FeC\ell_2 + 2FeOC\ell + 2H_2O$

(a) 主な特性ならびに望ましい条件

(イ) 温度範囲が狭く，１００～２００℃で生起する。$FeOC\ell$ の生成は一旦生成した$FeC\ell_3$ の加水分解によるものと考えられるで，向流接触させ，$FeC\ell_3$ にとどめることも可能であり，$FeC\ell_2$ との分離が不要であれば，後の工程の負担を軽減する。

(ロ) $FeC\ell_2$ の加水分解工程の生成ガスを導き，本反応を行なわせることは，(3)の工程と同様H_2 と凝縮性ガスの分離を容易にするので好ましい。

(ハ) 徐熱については，$FeC\ell_3$ の加水分解工程同様，不活性熱媒の循環によることが望ましい。

(ニ) $FeC\ell_2$ はメタノールに溶けるが，$FeOC\ell$ は溶けないので両者の分離は容易である。

(b) 反応装置型式の選定

表2.31の選定分析結果にもとづき，$FeC\ell_2$ の加水分解反応と同様，不活性熱媒循環式多段流動層を選定した。

(c) フロー作成と物質収支，熱収支

図2.53に本工程のブロック線図と物質・熱収支の結果を示す，分離精製は一応生成した$FeC\ell_2$ と$FeOC\ell$ を分離し，$FeC\ell_2$ は加水分解工程へ，また$FeOC\ell$ は次のHCl処理工程か，$C\ell_2$による塩素化工程へ送るようになっている。$FeC\ell_2$，$FeOC\ell$ をメタノールに分散させ$FeC\ell_2$を溶解，抽出する工程，$FeC\ell_2$ メタノール溶液と$FeOC\ell$ を炉過，遠心力等で分離する工程，溶剤メタノールを蒸発し，$FeC\ell_2$ を析出させるか，乾燥する工程，メタノール蒸気の凝縮回収工程から成立っており，特に問題はない。

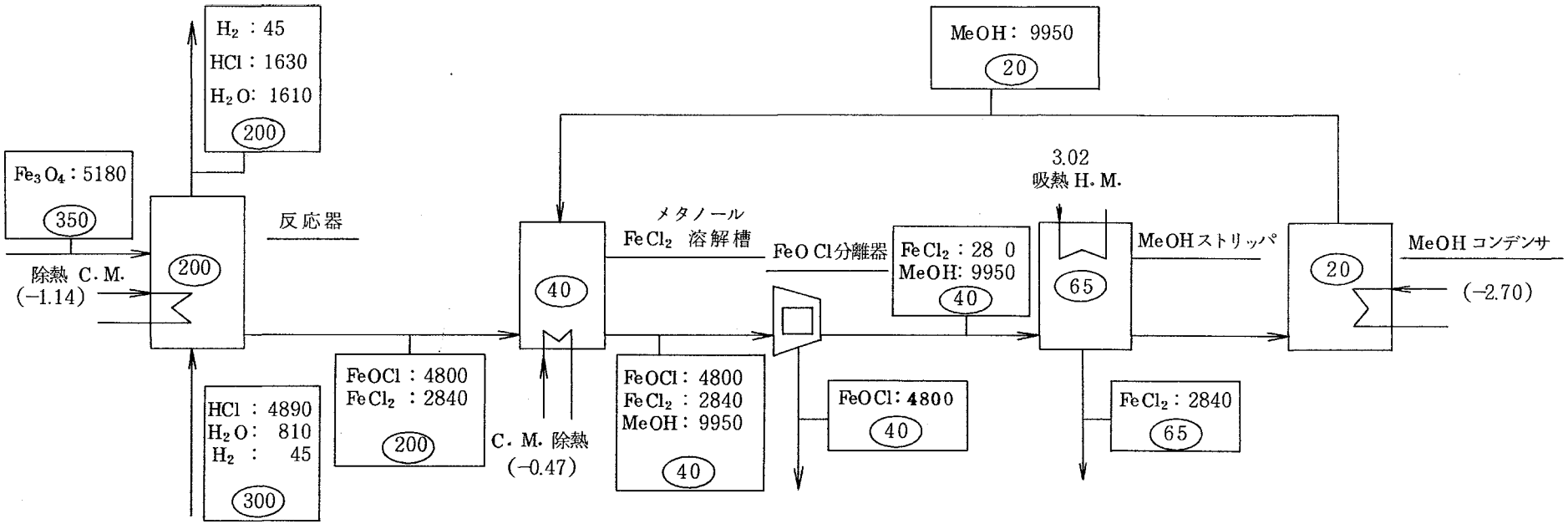
物質収支は図2.53に示すように，インプットとしては$FeC\ell_2$ の加水分解工程よりのFe_3O_4（３５０℃），H_2，$HC\ell$，H_2Oの混合ガス(300

℃）である，Fe_3O_4を$FeCl_2$と$FeOCl$に転換するためには$FeCl_2$の加水分解工程で生成したHClは過剰であり，反応器上部より，H_2，HClおよびH_2Oは，もともとあったものに，生成分も追加されて排出される。アウトプットとしては生成した$FeCl_2$と$FeOCl$であり，それらの分離に使われた多量のメタノールが循環している。

物質収支で顕著な数字としては$FeCl_2$の加水分解工程よりのHClが，この処理によって3分の2使用され，H_2とHCl，H_2Oの分離の負担が軽減されること，大量のメタノール（$H_2$500Nm^3あたり9950Kg）が$FeCl_2$，$FeCl_3$分離のため循環することである。

熱収支に関してはFe_3O_4，HCl反応器での除熱量は溶解，凝縮等の熱がなく，原料がそれぞれ高温で供給されても，$H_2$500Nm^3当り1.14×10^6Kcal（反応0.78×10^6Kcal，顕熱0.36×10^6Kcal）と比較的小さく問題はなさそうである。しかし，メタノールの相変化熱，$FeCl_2$の溶解熱がそれぞれ$H_2$500Nm^3当り270×10^6Kcal，0.47×10^6 Kcalと大きい。これはメタノール蒸発の温度は低く，熱源に一応不足はないが，もし，あるとすれば多重効用鑵等の利用が考えられる。

このような検討の結果作成した本工程のフローシートを図2.54に示す。



規模 ： 水素製造量 500 N㎥／Hr

数字 ： 各成分流量 kg／Hr

◯ ： 温 度 ℃

( ) ： 熱 負 荷 ×10^6 Kcal／Hr

図 2.53 ，反応（ 2.5 ）まわりブロック線図と物質・熱収支

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

(5) $FeOCl$ の高温塩素化による $FeCl_3$，O_2 生成工程

反応（2.6）；$2FeOCl + 2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + O_2$

(a) 主たる特性ならびに望ましい条件

(イ) $FeOCl$ は高温（２００℃以上）に保持すれば，Fe_2O_3 と $FeCl_3$ に分解する，このことが，高温塩素化を促進するのを阻害するかどうかは不明であるが，熱力学的に $FeOCl$ の塩素化の方が，Fe_2O_3，Fe_3O_4 よりも容易と推定される。

(ロ) その他は Fe_3O_4 の塩素化と同様に考えればよい。

(b) 反応装置の型式選定

不活性熱媒粒子循環式流動層が，Fe_3O_4 の塩素化同様に適している。

(c) フロー作成と物質収支・熱収支

図 2.5 5 に本工程のブロック線図と物質・熱収支計算結果を示す。ここでは Fe_3O_4 の乾式 HCl により生じた $FeOCl$（２０℃）と $FeCl_3$ の熱分解工程，HCl の酸化工程よりの Cl_2（２０℃）が入り，過剰の Cl_2，生成した O_2，$FeCl_3$ の混合ガスがまず排出され（８００℃）さらに，混合ガスは冷却されて（１２０℃），$FeCl_3$ を凝縮，分離する。

反応器よりの排ガスは Fe_3O_4 の高温塩素化の場合と同様，塩素を予熱するために２段の向流式固気熱交換装置（粒子落下式，直列多段サイクロン，あるいはペブルヒータ）を使って，冷却される。

物質収支の問題点はこの反応の平衡定数が著しく低く，供給した塩素の１０％しか反応せず，塩素の循環率が極めて高いことである。

熱収支については反応温度が高く，高温ガス炉熱媒との温度差が小さく，不活性熱媒の循環量も問題になるが，固体として必要な $FeCl_3$ をガス状で取出し，冷却するための熱の出入が H_2 ５００ N m^3 当り 2.5 6 × 1 0^6 Kcal と大きく，反応器の給熱 2.7 8 × 1 0^6 Kcal，$FeCl_3$ 凝縮器での除熱が 2.5 6 × 1 0^6 Kcal と熱交換には，熱経済的にみて問題がある。

また，循環塩素と生成 O_2 の分離は，CCl_4 による吸収，深冷液化等の際の熱の出入が約 2.8 × 1 0^6 Kcal あり，特に圧縮の際の発熱 2.0 × 1 0^6

Kcal は動力として供給されたものであり，それを高温ガス炉等の熱により変換するとすれば，さらに約5倍の熱量が必要となる。

本工程のフローシートを図2.5 6に示す。

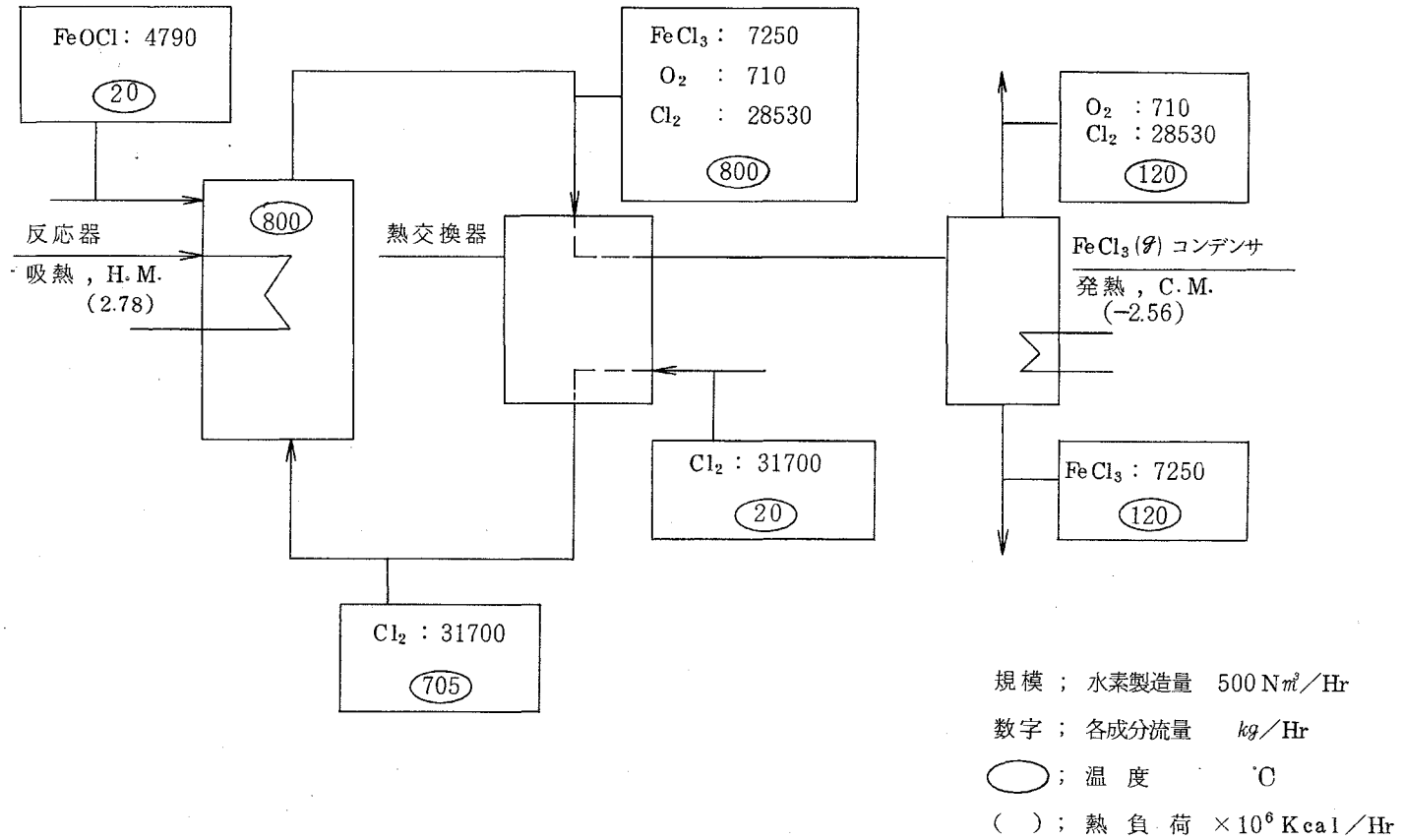


図 2.55 ,反応(2.6)工程まわりブロック線図と物質・熱収支

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

(6) $FeOC\ell$の湿式$HC\ell$処理による$FeC\ell_3$の生成工程

反応（2.7）；$2FeOC\ell + 4HC\ell \rightarrow 2FeC\ell_3 + 2H_2O$

(a) 主たる特性，望ましい条件

Fe_3O_4の湿式$HC\ell$処理とほぼ同様と考えられる。

(b) 反応装置型式の選定

Fe_3O_4の湿式$HC\ell$処理とほぼ同様であり，反応装置選定分析表は省略する。

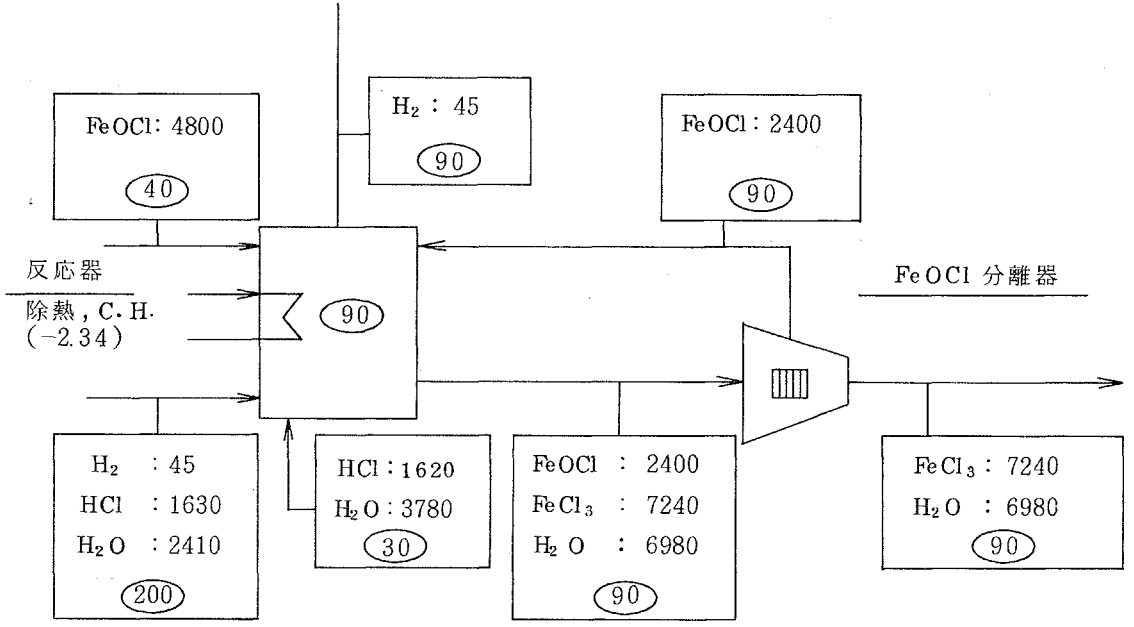
(c) フロー作成と物質収支・熱収支

図2.57に本工程のブロック線図と物質・熱収支を示す。Fe_3O_4の湿式$HC\ell$処理とほぼ同様である。

Fe_3O_4の乾式$HC\ell$処理によって生じた$FeOC\ell$，排ガス（$HC\ell$，H_2O，H_2），および$C\ell_2 - H_2O$反応工程で生じた$HC\ell$水溶液がインプットであり，H_2，$FeC\ell_3$水溶液がアウトプットである。$FeC\ell_3$ 中の$HC\ell$ の残存を防止するため$FeOC\ell$を常に過剰に加え循環することとする。

熱収支は反応器での除熱量は2.34×10^6Kcal（反応5.4×10^6Kcal，$HC\ell$，H_2O 凝縮1.8×10^6Kcal）であり，Fe_3O_4の湿式処理工程の4.45×10^6Kcalの約半分となっているが，依然として大である。

なお，本工程のプロセスフローは，図2.51の反応（2.4）工程プロセスフローとほとんど同じであり省略する。



規模；水素製造量 500 N㎥／Hr
数字；各成分流量 kg／Hr
◯；温度 ℃
（ ）；熱負荷 ×10⁶ Kcal

図 2.57 ，反応（ 2.7 ）まわりブロック線図と物質・熱収支

(7) $FeCl_3$の熱分解による$FeCl_2$，Cl_2生成工程

反応（2.8）；$2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + Cl_2$

(a) 主たる特性ならびに望ましい条件

(イ) 実験によれば，$FeCl_3$ は固体のままでは，反応しない。

$FeCl_3$ は気体になってはじめて反応するが，平衡定数は$FeCl_3$の蒸気圧の低い，低温側で大になり，しかも極めて低いので，未反応の$FeCl_3$ の循環率を9倍（300℃）にする必要がある。

(ロ) Fe_3O_4の高温塩素化の工程の項で述べたように，$FeCl_3$の 昇華の潜熱が大きく，循環率が著しく高いことによる加熱，冷却の負担は極めて大きい。

(ハ) $FeCl_3$ の熱分解では相変化（気化，固体，液体の生成）が伴なうので，液化，固化の際の壁への付着，熱交換時の伝熱管の腐蝕等問題が多い，$FeCl_3$ の不活性液媒への分散，加熱，あるいは不活性液媒とガスの直接熱交換，液化，固化等が適しているようである。

(b) 反応装置の型式の選定

表2.34の選定分析結果から，次のような不活性熱媒への分散スラリによる漏壁塔を選定した。概念的構造ならびに，機能について，図2.58に示した。すなわち，漏壁管の上方は外部より冷却，下方は外部より加熱するようになっており，不活性熱媒に分散された$FeCl_3$ が漏壁を伝つて降下する。漏壁の加熱部で$FeCl_3$ は加熱されて，ほとんどすべて気化され，同時に僅かに分解して，$FeCl_2$ とCl_2を生成する。$FeCl_2$は固体であるから，液と共に降下し，塔底にたまる。他方ガス状の$FeCl_3$およびCl_2（場合によって塔底より導入された不活性熱ガスも含まれる）は管内を上昇するが，上方の冷却部で急冷され，$FeCl_2$ を析出する。析出した$FeCl_3$ は下降液に分散，再び加熱，ガス化される。なお，冷却部で析出しなかった$FeCl_3$ は，他のガスと共にベンチュリスクラバに運ばれ，同じ液で洗浄，冷却され，完全に$FeCl_3$ を液側に移すと共に液とガスを分離する，ベンチュリスクラバで捕集された少量の$FeCl_3$

を含む不活性液媒は，フィードタンクに運ばれ，新しく供給された$FeCl_3$と共に漏壁塔へ供給される。また塔底にたまった不活性液媒中の$FeCl_2$は固液セパレータに運ばれ，液と分離される。

この装置の特徴は，反応率が小さく，しかもガス化する$FeCl_3$をできるだけ小さい回路で循環し，反応の機会を多くしてやることと，気，液，固と相を変化する物質に対しては，できるだけ，壁面を漏れた状態にして，その付着を防止することにある。大型化に問題は残るが，本工程では適した装置と考えられる。

(c) フロー作成と物質収支・熱収支

図2.59にブロック線図と物質・熱収支を示す。

平衡に達するとして，供給した$FeCl_3$の10%しか反応せず，残りは相変化を繰返えすので，漏壁管内の$FeCl_3$の循環量はFe_3O_4を完全に塩素化した場合，$H_2$500Nm^3当り108.6トンと驚くべき数字に達する。さらにそれを分散するための不活性液媒の量は$FeCl_3$濃度が1/3としても，2×108.6トンが必要である。

熱収支について，給熱，除熱の量は上記ベースでそれぞれ22.1×10^6Kcal，22.5×10^6Kcalであり，これもまた驚くべき数字となる。

本工程のプロセスフローを図2.60に示した。

表2.3 4　反応（2.8）工程の反応装置選定分析表

対象反応、反応（2.8）；$FeCl_3 \rightarrow FeCl_2 + \frac{1}{2}Cl_2$

	不活性液媒 スラリ満壁式	回転炉式	棚段式	輸送層式	流動層式	溶液電気分解		
反応の完結度（ガス）	C；平衡的に難	C	C	C	C	A		
〃　（固または液）	C；$FeCl_3$ の循環必要	C	C	C	C	B；$FeCl_3$ の循環必要		
相間の熱・物質移動難易	B	B	B	A	A	A		
伝熱、温度調節の難易	B；満壁による間接加熱	A；不活性熱媒（固または気）使用	A；同　左	C；同　左	C；同　左	A		
滞留時間調節の難易	B；	B；	B；	B；	B；	A		
シールの難易	A	C；回転部あり	A	A	A	A		
運転の難易（輸送、供給、排出）	A	C；$FeCl_3$ の低温での凝縮つまり	C；同　左	C；同　左	C；同　左	A		
〃　（原料制限）	A；	A	A	A	A	A		
触媒の取扱難易	–	–	–	–	–	–		
材料の制限（温度）	A	A	A	A	A	A		
〃　（圧力）	–	–	–	–	–	–		
〃　（腐蝕）	A	A	C；撹拌翼	A	A	B；電極の腐蝕		
装　置　（コスト）	B	B	B；同　上	A	A	BorC；スケールメリットなし		
〃　（保守）	B	A	B；	A	A	B；		
生成物の分離	B；特に問題なし	C；冷却時の壁の固結等	C；同　左	C；同　左	C；同　左	A		
総　合	B	C	C	C	C	B　電気消費量大		
		冷却時の $FeCl_3$ 固気不連続点での壁への固結等あり，不適						

A；適用可、B；適用やや困難、C；適用困難

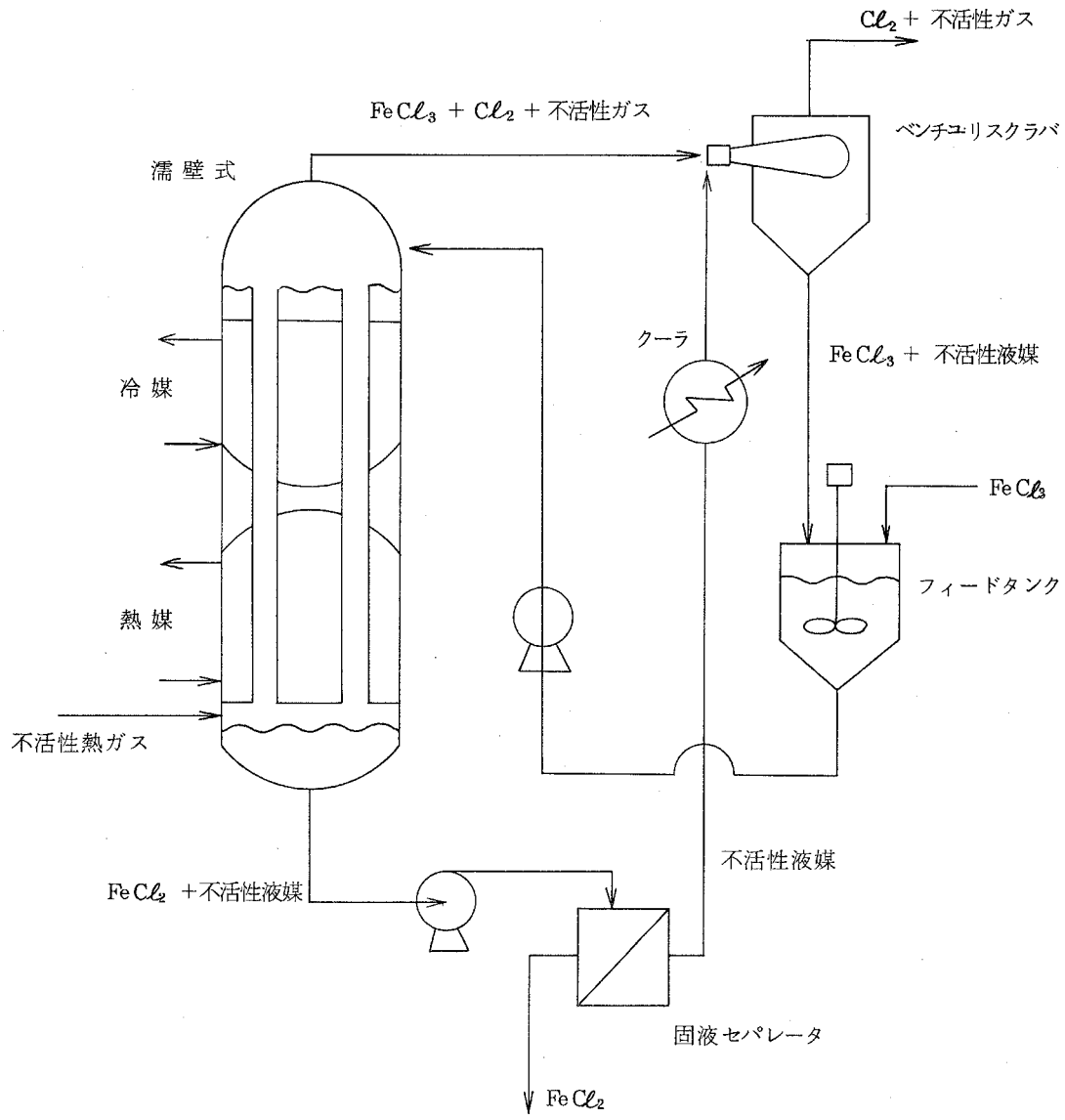


図2.58，濡壁塔式反応装置

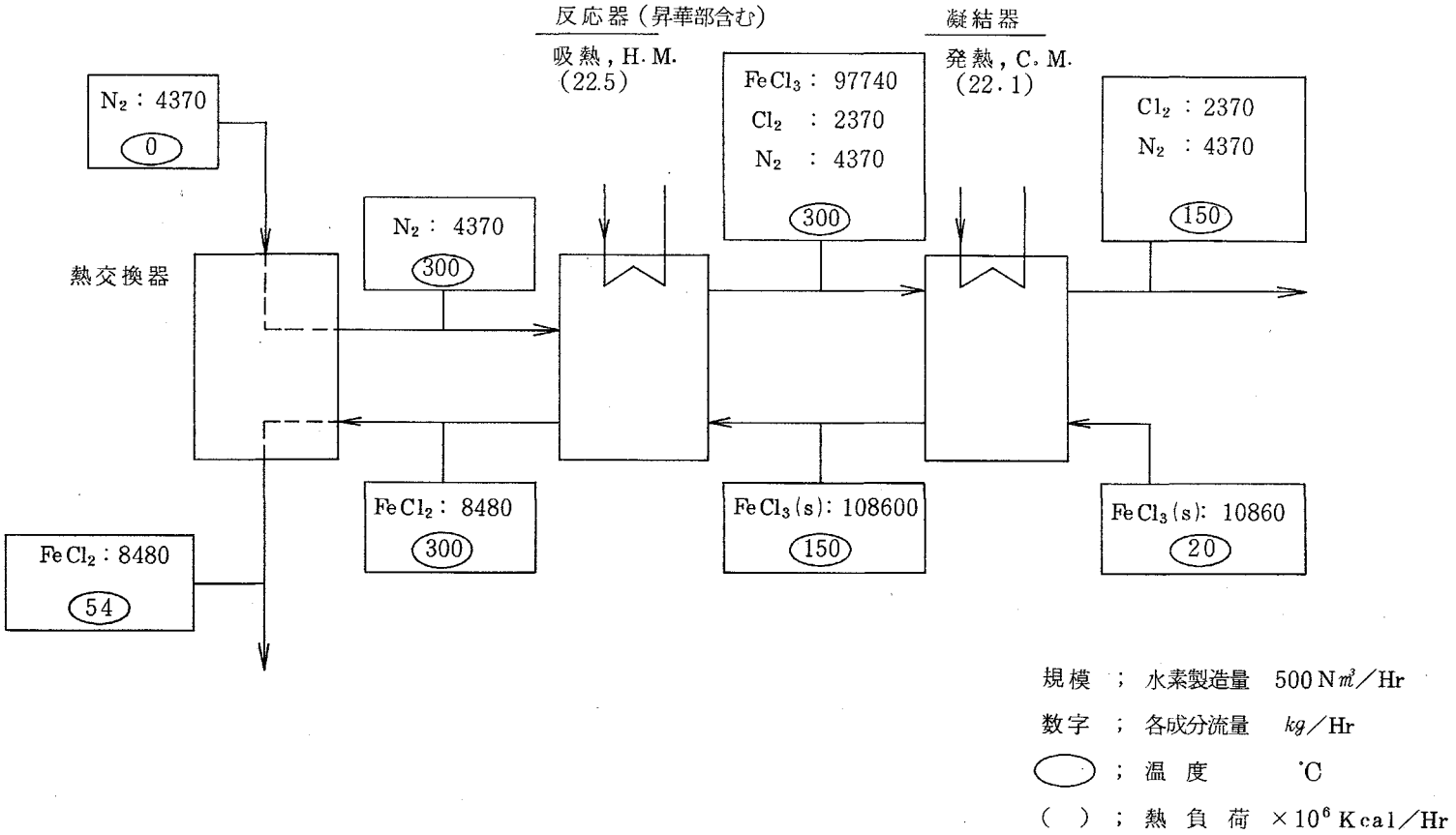


図 2.59 ，反応（ 2.8 ）まわりブロック線図と物質・熱収支

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

(8) $FeCl_3$ の電気分解による $FeCl_2$，Cl_2 の生成工程

反応（2.9）；$2FeCl_3\ (aq) \xrightarrow{電気分解} 2FeCl_2\ (aq) + Cl_2$

(a) 主たる特性ならびに望ましい条件

(イ) 塩化第二鉄溶液を電気分解すれば，塩化第一鉄溶液と塩素ガスが生成する。理論分解電圧は，0.587ボルトであるが，過電圧がかかるため電解槽の浴電圧はこれより大きくする必要がある。ただし浴電圧を大きくしすぎると，陽極で酸素，陰極で鉄が析出する副反応が生起する可能性がある。

(ロ) 回分式の電解反応では，反応の進行に伴ない塩化第二鉄の濃度が変化したり，塩化第一鉄が陰極に析出したりするため，反応を完結させるには浴電圧を変化させる必要があり，これは工業的には実現性が薄い。

それゆえ，工業的には反応率を低くして浴電圧を一定にするという流通式操作が必要である。

(ハ) 電解槽内での $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ の酸化還元反応を抑制するため，陽極と陰極間に隔膜を設るか，あるいは陰極をスケルトン構造とする必要がある。

(b) 反応装置の型式選定

隔膜を設けた流通式電解槽が適していると思われる。

(c) フロー作成と物質収支・熱収支

フロー作成

図2.61，図2.62に本工程のブロック線図と物質・熱収支を示す。ここでは，酸化鉄の塩素化で生じた塩化第二鉄の溶液（塩化第一鉄が混ることもある。）の液溜め，塩化第二鉄の電解工程，塩化第一鉄と塩化第二鉄混合液の濃縮工程，塩化第一鉄含水塩の晶析工程，塩化第一鉄結晶と母液の固－液分離工程，そして塩化第一鉄含水塩の結晶水分離，乾燥工程からなる。

物質収支についてこの電解反応では，浴電圧を一定としたため電解効

率が５０％となるため電解反応生成液を濃縮した後，塩化第一鉄結晶を晶析させ残留母液を再度循環する必要がある。また塩化第一鉄の乾燥に比較的多量のエネルギを必要とする。

熱収支の検討はつぎのとおりである。すなわち，

電解槽，濃縮鑵で塩化第一鉄が析出しない条件下で操作するには大量の水を循環させる必要があり，そのため結晶鑵，濃縮鑵での水の蒸発潜熱が8.8×10^{6}Kcal/Hr（水素５００Nm^3あたり）と大きいが，温度レベルが近いので他の反応での廃熱を利用すれば熱効率的に改善される余地がある。

塩化第一鉄結晶水の分離，乾燥工程での結晶水離脱熱と水の蒸発潜熱も比較的大きいが，塩化第一鉄の加水分解工程に，この工程を組込めば比較的熱負荷を低減できると考えられる。

この工程のプロセスフローの検討結果を図2.63に示す。

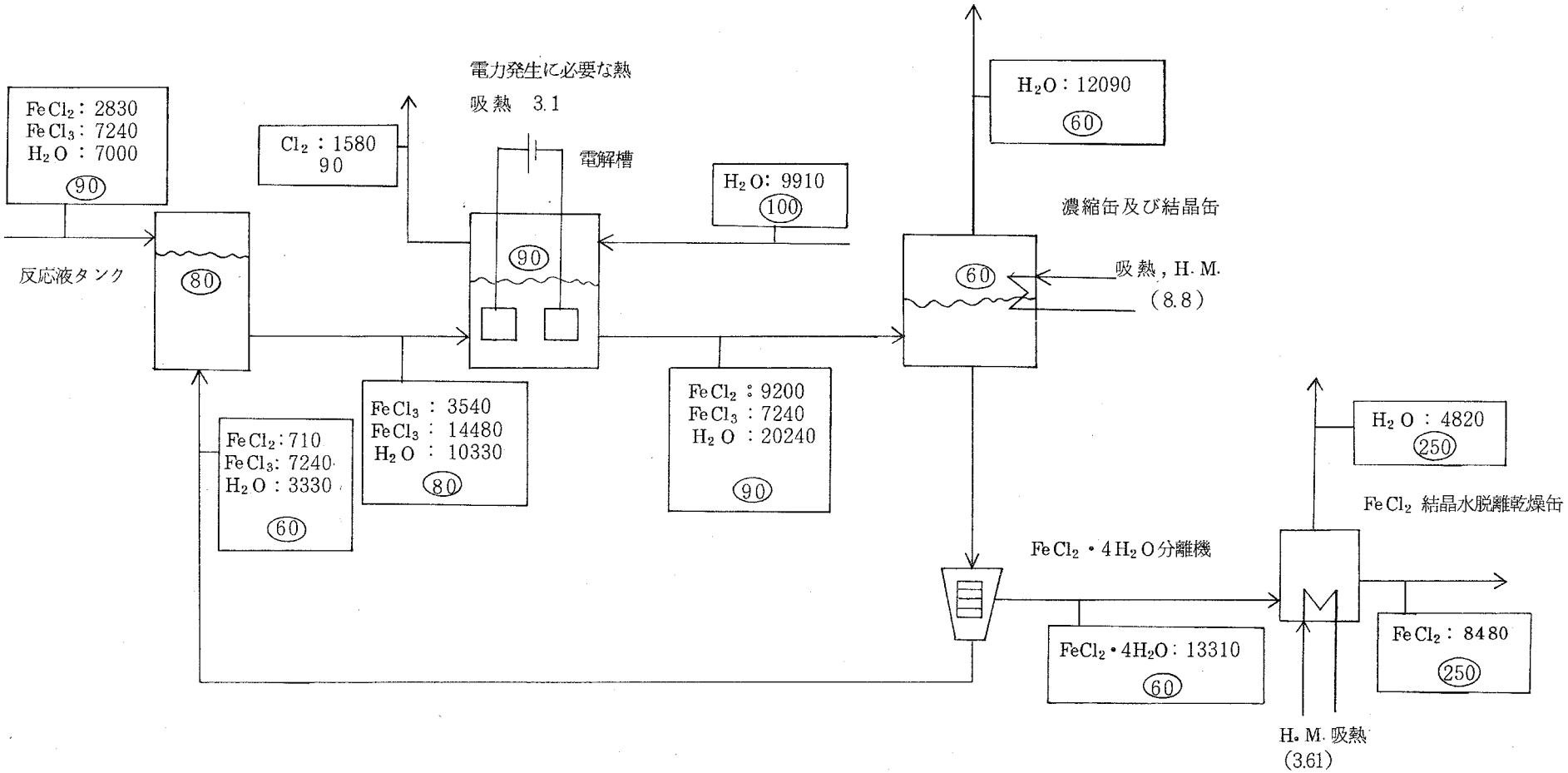


図 2.61 ，反応（ 2.9 ）まわりブロック線図と物質・熱収支

（ $FeCl_2$ 混入の場合 ）

規模 ； 水素製造量 500 N㎥／Hr

数字 ； 各成分流量 kg／Hr

◯ ； 温 度 ℃

（ ）； 熱 負 荷 $\times 10^6$ Kcal／Hr

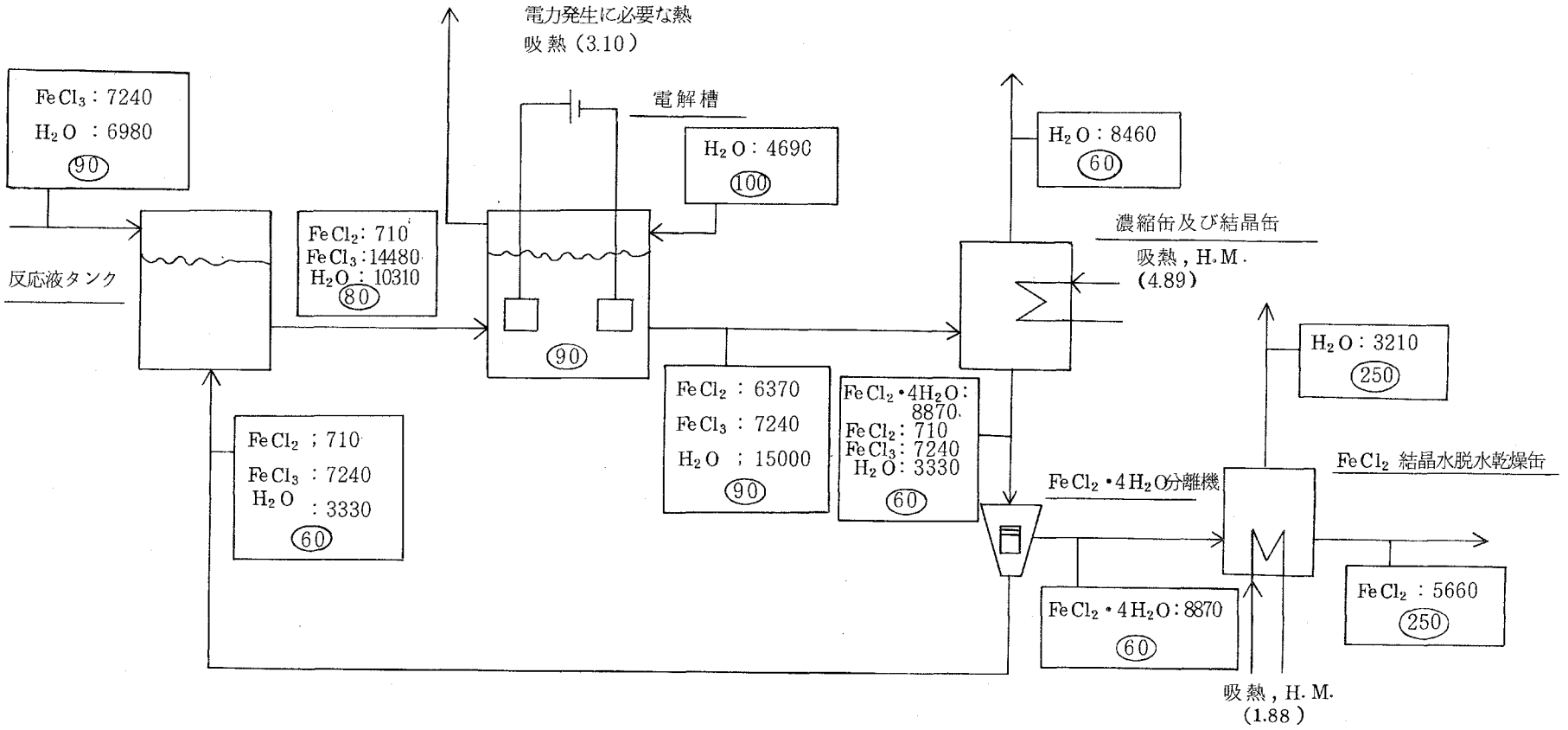


図 2.62 ， 反応（ 2.9 ）まわりブロック線図と物質・熱収支

（ $FeCl_2$ 混入のない場合）

規模 ； 水素製造量 500 N㎥／Hr

数字 ； 各成分流量 kg／Hr

◯ ； 温 度 ℃

（ ）； 熱 負 荷 ×10^6 Kcal

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

(9) $HC\ell$の酸化によるH_2O，$C\ell_2$の生成工程（ディーコン反応）

反応（2.10）；$2HC\ell + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + C\ell_2$

(a) 主たる特性と望ましい条件

(イ) ディーコン法として知られるプロセスで技術的に完成されたものであり，固相触媒気相反応である（発熱反応）。$HC\ell$の酸化には通常空気を用いるが，ここでは純O_2あるいは少量のH_2O，$C\ell_2$を含むO_2を用いる。

(ロ) (イ)により，$HC\ell$の反応完結度を上げ，H_2O，$HC\ell$の分離の負担を軽減すること，ガスの熱容量を増し，断熱的に反応させ，熱除去の負担を軽減するため，O_2の割合を大過剰に用いることが望ましい。

(ハ) 触媒はFe_2O_3が使えるので，反応物質の汚染については何ら不安がない。触媒の寿命についてはデータがないが，温度の均一化，交換も容易な流動層が適している。

(ニ) 反応器出口ガスの顕熱を，他へ有効に利用することに留意する必要がある。

(b) 反応装置型式の選定

表2.35の選定分析結果にもとづき，前項でも記したように触媒を流動物質とする流動層を選定した。

(c) フロー作成と物質収支・熱収支

図2.64に示す通りである。これは$HC\ell$ O_2を量論比で混合した場合である。O_2を過剰に加えて，$HC\ell$を最小限にすることは分離精製の上から好ましいことであるので，検討を要する。

フローシートを図2.65に示し，酸素ガスと塩素ガスを分離する工程を組みこんだフローシートを図2.66に示す。

表2.35　反応（2.10）工程の反応装置選定分析表

対象反応、反応（2.10）　$4HC\ell+O_2 \rightarrow 2H_2O+2C\ell_2$　（ディーコン反応）

	固定層	流動層	垂直移動層式（内熱式）	垂直移動層（外熱式）	輸送層式	粒子落下式		
反応の完結度（ガス）	B	B	B	B	B	B		
〃　（固または液）	−	−	−	−	−	−		
相間の熱・物質移動難易	A	A	A	A	B	B；		
伝熱、温度調節の難易	C；時間的に変化	A	B；両立にやや難	A	A	B；		
滞留時間調節の難易	A	A	B；両立にやや難	A	C；触媒滞留量不足	B；触媒滞留量やや少		
シールの難易	A	A	A	A	A	A		
運転の難易（輸送、供給、排出）	A	A	A	A	A	A		
〃　（原料制限）	A	A	A	B	A	A		
触媒の取扱難易	C；交換に難、ペレット化が必要	B；粉化	B；ペレット化が必要	B；同　左	B；粉化（摩耗熱衝撃）	B；粉化（摩耗熱衝撃）		
材料の制限（温度）	A	A	A	A	A	A		
〃　（圧力）	A	A	A	A	A	A		
〃　（腐蝕）	A	A	A	C 耐蝕金属のコスト高	A	A		
装置（コスト）	A	A	A	C 耐蝕金属のコスト高	A	A		
（保守）	A	A	A	A	A	A		
総合	C	A	B	C	B	B		

A；適用可、B；適用やや困難、C；適用困難

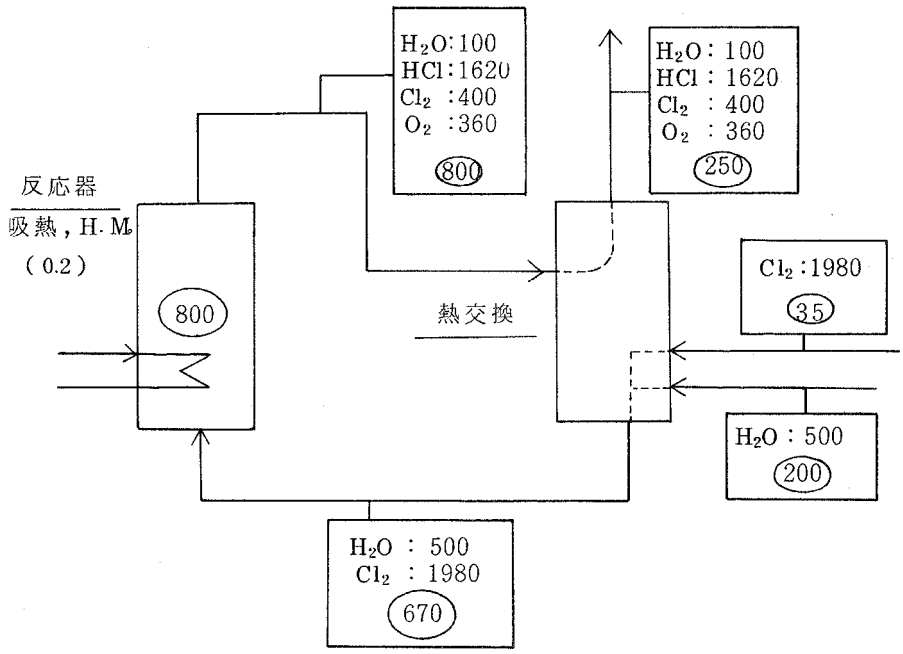


図 2.64 ，反応（2.10）まわりブロック線図と物質・熱収支

規模 ； 水素製造量 500 N㎥／Hr
数字 ； 各成分流量 kg／Hr
◯ ； 温 度 ℃
（ ）； 熱 負 荷 $\times 10^6$ Kcal／Hr

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

(10) $C\ell_2$ の H_2O 処理による $HC\ell$, O_2 の生成工程（逆ディーコン反応）

反応（2.11）；$H_2O + C\ell_2 \rightarrow 2HC\ell + 0.5O_2$

(a) 主たる特性と望ましい条件

(イ) 触媒の要，不要が不明であるが，高温であるので，触媒なしで，考えるべきである。適当な触媒が得られれば，温度も低減可能であるが，平衡的には好ましくない。

(ロ) いずれか一方の反応完結度をあげるために，他方を過剰に加えた場合の熱負荷の軽減策を検討する必要がある。

(ハ) 熱供給は高温，腐蝕物質存在下であるため，不活性熱媒粒子の循環を考えるべきであろう。

(ニ) 排ガスは高温であり，その顕熱は他へ有効に利用することに留意すべきであろう。

(b) 反応装置型式の選定

表2.36の選定分析結果にもとづき，不活性熱媒粒子循環流動層を選定した。排ガスは Fe_3O_4 の塩素化と同様，原料ガスの予熱に利用した。

(c) フロー作成，熱物質収支

図2.67に示した通りである。これは $HC\ell$, O_2 を量論比で混合した場合の結果であり $HC\ell$ あるいは O_2 のいずれか一方を過剰にした場合には必要熱量，出口組成が変化し，また分離工程の姿も変ることになる。今後最適化のための検討が必要である。

検討結果の作成フローシートを図2.68に示す。

表2.36　反応（2.11）工程の反応装置選定分析表

対象反応、反応（2.11）　$2H_2O+2Cl_2 \rightarrow 4HCl+O_2$（逆ディーコン反応）

	管　式	垂直移動層式（内熱式）	垂直移動層式（外熱式）	輸送層式	流動層式	粒子落下式		
反応の完結度（ガス）	B	B	B	B	B	B		
〃　（固または液）		−	−	−	−	−		
相間の熱・物質移動難易	−	A	A	A	A	A		
伝熱、温度調節の難易	A	B；ガス加熱が必要	A	B；不活性粒子の加熱循環	A	C；ガス加熱が必要		
滞留時間調節の難易	A	A		A	A	A		
シールの難易	A	A		A	A	A		
運転の難易（輸送、供給、排出）	A	A		A	A	A		
〃　（原料制限）	A	B；不活性粒子の粉化		A	A	B		
触媒の取扱難易	−	−		−	−	−		
材料の制限（温度）	C	A	C	A	A	A		
〃　（圧力）	C	A	C	A	A	A		
〃　（腐蝕）	C	A	C	A	A	A		
装置（コスト）	C	A	C	A	A	A		
（保守）	C	A	C	A	A	A		
	管コストと耐蝕耐熱性との整合に難		管コストと耐蝕性との整合に難					
総　合	C	B	C	A　A 多段化が熱経済上ベター		A　下に流動層一段追加すればベター		

A；適用可、B；適用やや困難、C；適用困難

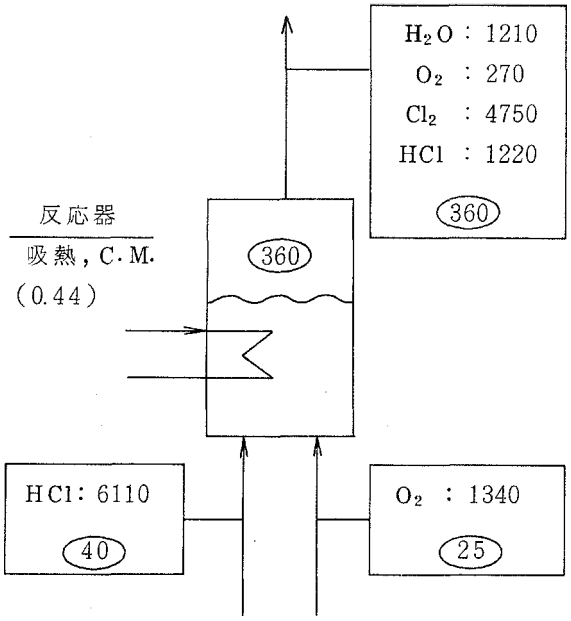


図 2.67 ，反応（ 2.11 ）まわりのブロック線図物質・熱収支

規模； 水素製造量 500 N㎥／Hr

数字； 各成分流量 kg／Hr

◯； 温 度 ℃

（ ）； 熱 負 荷 $\times 10^6$ Kcal／Hr

頁サイズが大きいため
原本を参照下さい

2.4.2　各反応工程の分析評価まとめ

以上各工程について，装置型式，フロー作成，物質・熱収支，考察を行なつて来たが，これらを整理すれば表2.37の通りとなる。それによれば，

(1)　すべての反応が生起し，それぞれに対し装置型式選定，フロー作成が可能である。

(2)　Fe_3O_4の高温塩素化は，高温ガス炉の温度範囲内では膨大な量の$C\ell_2$を循環する必要があり，$FeC\ell_3$の固相→気相の潜熱が大きいこと等から，熱的にはもちろん，装置的にも，問題が大きい。

(3)　$FeOC\ell$の高温塩素化は，Fe_3O_4に比し，若干問題が低減される。

(4)　$FeC\ell_3$の熱分解は平衡的に完結度が抵く，反応に際して$FeC\ell_3$が気化されることから，循環のための固相→気相の潜熱が著しく大であり，熱的に不適と判断されるので，迂回反応を考える必要がある。

(5)　Fe_3O_4の$HC\ell$処理に当っては，水量をできるだけ減じ，$FeC\ell_2$，$FeC\ell_3$を固相で生成させることを考える必要がある。

(6)　$HC\ell$の酸化，$H_2O-HC\ell$反応は反応完結度を向上させるためにいずれか一方の反応物質を過剰とすること，分離精製工程を合理化することに努力する必要がある。

(7)　$FeC\ell_3$の電解については，発電，電解の効率とスケールエフエクトに難があるが，鉄－塩素系サイクルを完成させるための一つの方法として検討に値する。

表2.37　各工程の分析評価表（1／2）

規模；水素製造量　500Nm³/Hr

反応式番号	工程反応式	工程の複雑性	循環量（H_2 1モルに対するモル数）	熱消費（10^4 Kcal/Hr）	反応、分離精製の難易度	材料の苛酷度 装置の複雑化	総合所見
(2.1)	$FeCl_2$ の加水分解 $3FeCl_2+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+6HCl+H_2$	槽の多段化（各段固気分離）による向流化,不活性熱媒粒子循環等複雑	H_2O ：4モル × 1.5 $FeCl_2$：3 HCl ：6 Fe_3O_4：1 不活性熱媒粒子	反応 208 $FeCl_2$ 顕熱 29 H_2SO 脱水 190 (427) 237	反応；平衡定数が低（向流化でカバー） 固気分離；最終段が完全分離に難 ガス（凝縮性,非凝縮性）の分離；可能	材料：不活性熱媒粒子循環流動層により回避　；多段化、熱媒粒子循環、多段固気分離、高圧下シール	OK
(2.3)	Fe_3O_4 の高温塩素化 $Fe_3O_4+4.5Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3+2O_2$	・排ガス顕熱回収によるCl₂予熱；2段向流固気熱交換器必要 ・不活性熱媒粒子循環等やや複雑 ・Cl_2の大量循環が必要	Fe_3O_4：1 Cl_2：4.5 × 12.2 $FeCl_3$：3 O_2 ：2	反応、Cl_2 顕熱 500 CCl_4-Cl_2 分離 511 計 1,011	反応；塩素所要量大い（高温化に限界あり） $FeCl_3$と非凝縮性ガスの分離；可能（発熱大） Cl_2、O_2 の分離；可能	材料；一応回避 装置；熱媒粒子循環流動層1対（簡単）二段向流熱交換装置（やや複雑）	反応に問題あり、Cl_2の循環量、必要熱量共異常に大　採用に問題がある。
(2.4)	Fe_3O_4 の湿式HCl処理 $Fe_3O_4+8HCl \rightarrow FeCl_2+2FeCl_3+4H_2O$	簡単	Fe_3O_4：1 × 1.5 HCl：8 $FeCl_2$：1 $FeCl_3$：2 H_2O：4 × 4.3	発熱 400	反応；容易 $FeCl_2$、$FeCl_3$ 分離；濃縮晶析 $FeCl_2$ 結晶水；加熱（200℃以上）	材料；反応装置、晶析装置は内張り（ゴム、ガラス） 蒸発缶； 装置；簡単	OK；水量の低減必要である
(2.5)	Fe_3O_4 の乾式HCl処理 $Fe_3O_4+4HCl \rightarrow FeCl_2+2FeOCl+2H_2O$	$FeCl_2$の加水分解とほぼ同様なるも低温	Fe_3O_4：1 HCl：4 × 1.5 $FeCl_2$：1 $FeOCl$：1 H_2O：2 × 2.0	発熱 114	反応：容易、$FeOCl$不安定 $FeCl_2$、$FeOCl$ 分離； $FeCl_2$ がメタノールへ溶解する	材料；$FeCl_2$ の加水分解とほぼ同様しかし低温 装置；同　上	OK
(2.6)	$FeOCl$ の高温塩素化 $2FeOCl+2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3+O_2$	Fe_3O_4 の高温塩素素化に同じ	$FeOCl$：2 Cl_2：2 × 10 $FeCl_3$：2 O_2 ：1	反応 132 （顕熱 146） CCl_4・Cl_2分離 66 344	Fe_3O_4 の高温塩素化に同じ（やや容易）	同　左	反応に問題あるもOK
(2.7)	$FeOCl$ の湿式HCl処理 $2FeOCl+4HCl \rightarrow 2FeCl_3+2H_2O$	簡単	$FeOCl$：2 HCl：2 × 1.5 $FeCl_3$：2 H_2O：2 × 8.5	発熱 HCl、H_2O 凝縮 180 反応 54 234	反応；容易 分離；電解後はFe_3O_4湿式HClに同じ、	材料、装置；Fe_3O_4湿式処理に同じ	OK；水量の低減につき要検討
(2.8)	$FeCl_3$ の熱分解 $2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2+Cl_2$	$FeCl_3$の大量循環が必要である	$FeCl_2$と$FeCl_3$分離の場合 $FeCl_3$：2×13.5 $FeCl_2$：2 Cl_2：2	反応 27 $FeCl_3$昇華 1,473 CCl_4・Cl_2分離 15 計 1,515	反応；平衡定数極めて低い $FeCl_3$、Cl_2 分離；冷却凝縮、不活性熱媒へ分散	装置；上方加熱、下方冷却の組合濡壁塔	$FeCl_3$ の循環量、その昇華に要する熱、共に異常に大、採用に問題がある。

表 2.37 各工程の分析評価表（2／2）

規模；水素製造量　500Nm³／Hr

反応式番号	工程反応式	工程の複雑性	循環量（H_2 1モルに対するモル数）	熱消費量（×10⁴ Kcal）	反応、分離・精製の難易度	材料の苛酷度 装置の複雑性	総合所見
(2.9)	$FeCl_3$の電気分解 $2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + Cl_2$	生成 $FeCl_2$ の濃縮晶析工程があるが、簡単	$FeCl_3$ ： 2×2 $FeCl_2$ ： 2 cl_2 ： 1	分解 314 $Fe_2 4H_2O$ 脱水 361 675	反応：一回完結度小 分離：濃縮、$FeCl_2$ の晶析（容易）	装置；簡単、大型化に難	必要熱量大、大型化難、注意
(2.10)	HClの酸化 $2HCl + 0.5O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$	簡単（触媒使用） 分離工程が複雑	HCl ： 2 O_2 ： 0.5 H_2O ： 1 Cl_2 ： 1	H_2SO_4 脱水 13	反応；O_2 過剰であれば完結度高い 分離；HCl、H_2Oの凝縮、HClの放散非凝縮、Cl_2 O_2 分離等複雑	材料；反応部内張 分離部；内張、脱水等ハステロイ等で回避 装置；簡単	OK
(2.11)	H_2O、Cl_2 の反応 $H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 0.5O_2$	簡単（不活性熱媒粒子循環必要） 分離工程が複雑	H_2O ： 1 Cl_2 ： 1 HCl ： 2 O_2 ： 0.5	反応 335 顕熱 68 $CCl_4 \cdot Cl_2$分離 24 643	分離；HCl酸化にほぼ同じ	材料；反応部内張、不活性熱媒循環 装置；簡単	OK

2.5，装置構造材料の概略選定

前述のようにFe-Cℓ系サイクルにおいては，腐蝕性物質であるHCℓ Cℓ₂ 等のCℓ 化合物を取扱うため，材料選定の範囲が著しく狭くなる。したがって我々は，熱交換に当っても，伝熱管を用いる間接法よりも，不活性熱媒粒子を循環させる直接法を採用するよう留意した。

一般に材料選定に当つての因子（特に腐蝕）は次の通りである。

(1) 取扱い物質の腐蝕の機構，形態

(2) pH と濃度

(3) 腐蝕促進あるいは抑制剤の存在

(4) 保護皮膜の生成，消夫

(5) 温度，圧力の範囲，変化の形態

(6) 流速

(7) 材料の均質度，異種金属との接触の有無

(8) 材料に残留する応力，生ずる歪

(9) 取扱い物質の腐蝕にもとづく汚損，着色

以下腐蝕物質とその腐蝕機構，耐蝕材料の通性について，当社の廃塩酸回収プラント，二塩化エチレン，その他の経験ならびに文献等からデータを整理し，さらに各装置の材料の概略選定を行った結果について述べる。

2.5.1 塩素による腐食

(1) 塩素ガス－鋼系の腐食機構

鉄が高温の塩素ガスに接すると，先ず（2.40）式の反応が起る。

$$Fe(s)+C\ell_2(g)=FeC\ell_2(s) \qquad (2.40)$$

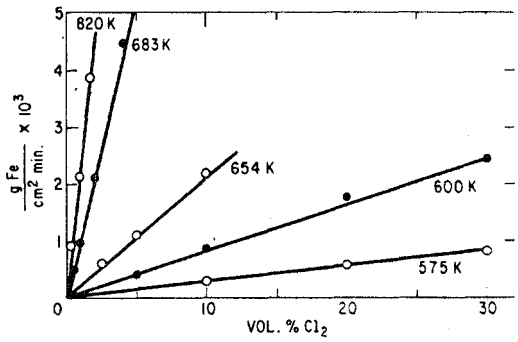
このFeCℓ₂は蒸気圧が小さいので鉄表面にはFeCℓ₂の皮膜が形成される。次に，このFeCℓ₂は（2.41）式によりCℓ₂と反応してFeCℓ₃となるが，FeCℓ₃は蒸気圧が大きく，皮膜が生成せずFeCℓ₃の生成速度が腐食を律速する。

$$2\ FeC\ell_2(s)+C\ell_2(g)=(FeC\ell_3)_2(g) \qquad (2.41)$$

なお，この$FeCl_3$は580°K の沸点を有し，その蒸気圧は（2.42）式で表わされる。

$$\log P\ (\mathrm{mm\ Hg}) = -\frac{10{,}754}{T} - 12.64 \log T + 55{,}898 \qquad (2.42)$$

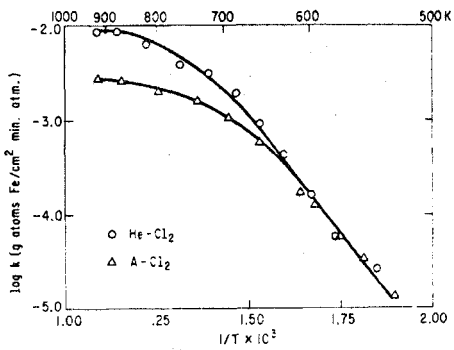
腐食速度はCl_2濃度に比例して増大する。（図2.69参照）温度の効果は図2.69を引き直した図2.70のとおりであり，Arrheniusの式にほゞ従うけれども高温域では直線関係が得られない。これは（2.41）式の反応のCl_2の供給速度が律速因子であるためであって，鉄表面の境膜におけるCl_2の移動速度が問題になる。現実的にはガス流速が大きい影響を有し，図2.71の関係が成り立つとされている。



Rate of chlorination of iron in He-Cl_2 mixtures at 2l (STP)/min.

図2.69

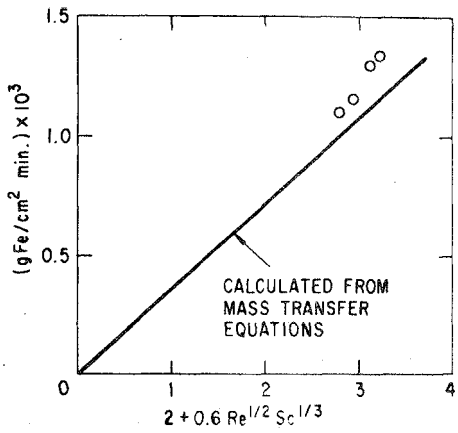
鉄の塩素による腐食速度の塩素濃度依存性



The temperature dependence of the rate constant for the reaction of iron in Cl_2-He and Cl_2-A mixtures.

図2.70

鉄の塩素による腐食速度の温度依存性



Rate of chlorinization of iron spheres (d = 1.5 cm) at 923 K in He-0.5 pct Cl_2 mixture.

図2.71[1)]

鉄の塩素による腐食速度のガス流速依存性

但し，

Re Reynolds number

Se：Schmidt number

(2) 塩素ガス－ニッケル系の腐食機構

ニッケルが高温の塩素ガスに接すると（2.43）式の反応が起る。

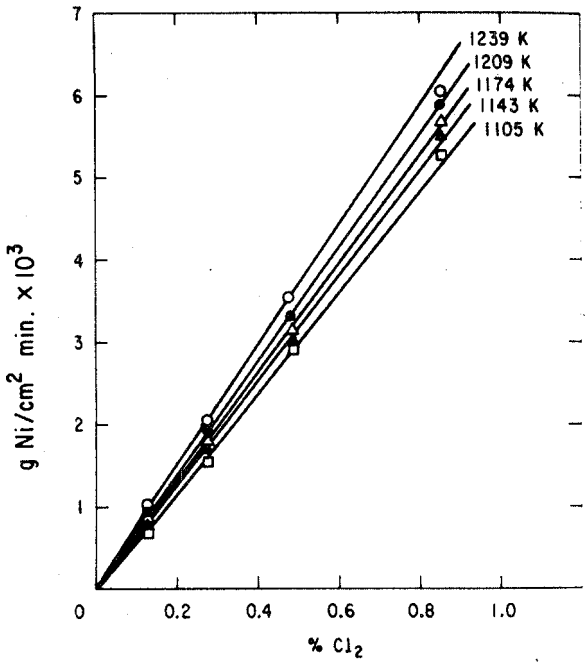
$$Ni(s)+C\ell_2(g)=NiC\ell_2(g) \qquad (2.43)$$

このNi$C\ell_2$は1041°Kの沸点を有し，その蒸気圧は（2.44）式で表わされる。

$$\ell og\ P\ (mm\ Hg)=-\frac{13,300}{T}+2.68\ell og\ T+21.88 \qquad (2.44)$$

鉄に比しニッケルの腐食が小さいのは，蒸気圧が小さいことが主因である。

腐食速度は$C\ell_2$濃度に関連がある。$C\ell_2$濃度が小さい領域では，図2.72の如く腐食速度は$C\ell_2$濃度に比例して増加するが，$C\ell_2$濃度が数パーセントになると図2.73，図2.74の如く$C\ell_2$濃度増加と共に腐食速度は減少する。これは$C\ell_2$濃度が増すと境膜中のNi$C\ell_2$拡散速度が小さくなるため

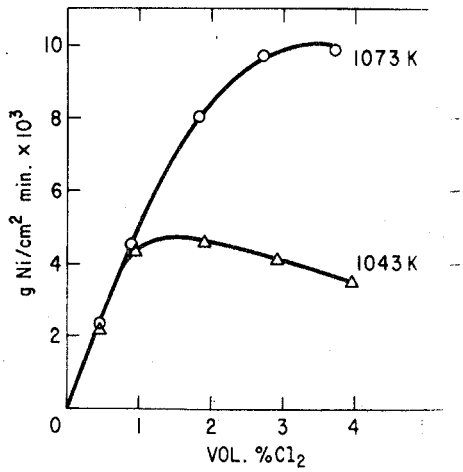


Rate of the Ni-Cl_2 reaction as a function of chlorine concentration in He-Cl_2 mixtures at a flow rate of 4ℓ STP/min

図 2. 7 2 [1)]

ニッケルの塩素による腐食速度の塩素濃度依存性

（塩素濃度 1 %以下の場合）



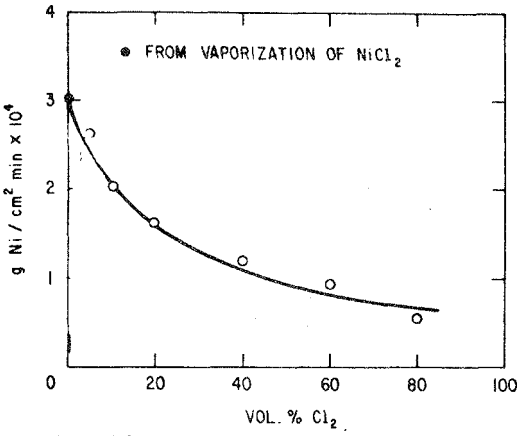
Rate of the Ni-Cl_2 reaction as a function of chlorine concentration in He-Cl_2 mixtures at 1043 and 1073 K [2l (STP)/min].

図 2. 7 3 [1)]

ニッケルの塩素による腐食速度の塩素濃度依存性

（塩素濃度数%の場合）

である。



Rate of the Ni-Cl_2 reaction as a function of chlorine concentration in He-Cl_2 mixtures at 969 K (u = 7.5 cm/s).

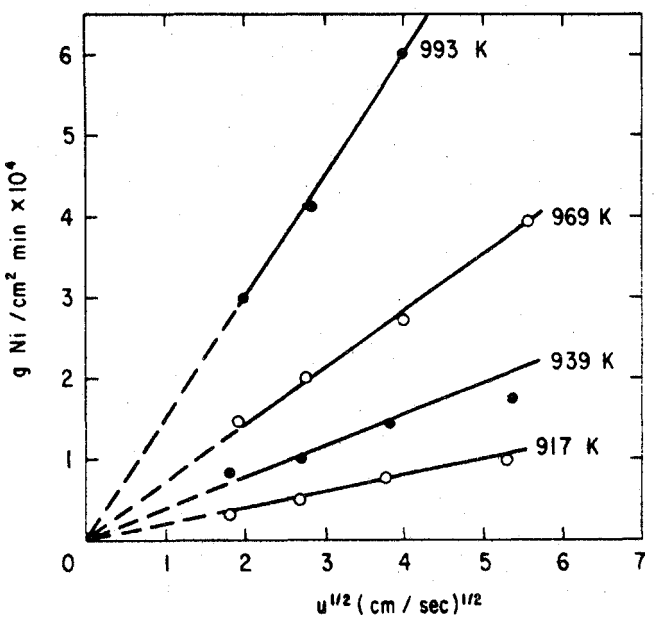
図 2.7 4 [1)]

ニッケルの塩素による腐食速度の塩素濃度依存性

（塩素濃度数１０％の場合）

境膜中のＮｉＣℓ$_2$の移動は流速の影響が大きく，図 2.7 5 と図 2.7 6 の如く流速の $\frac{1}{2}$ 乗に比例する。

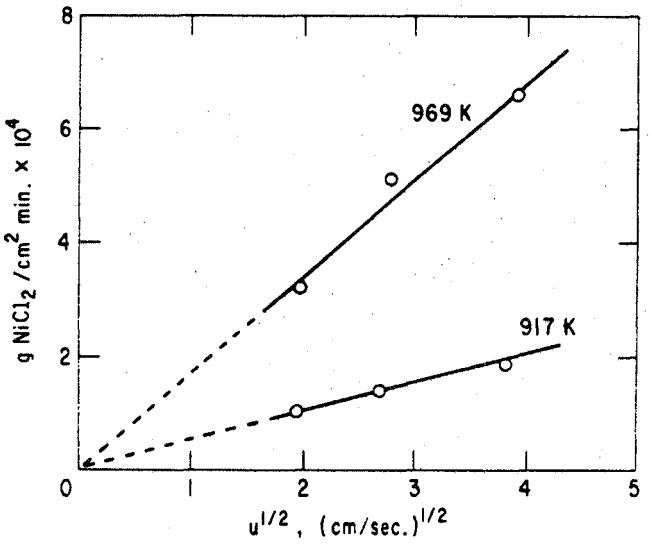
次に，温度の影響は（ 2.4 4 ）式の反応速度，ＮｉＣℓ$_2$の拡散速度などを支配する大きい要因であり，図 2.7 7 の如く Arrhenius の式にほゞ一致している。



—Rate of the Ni-Cl_2 reaction in a 10 pct Cl_2-He mixture as a function of gas velocity.

図 2. 7 5 [1)]

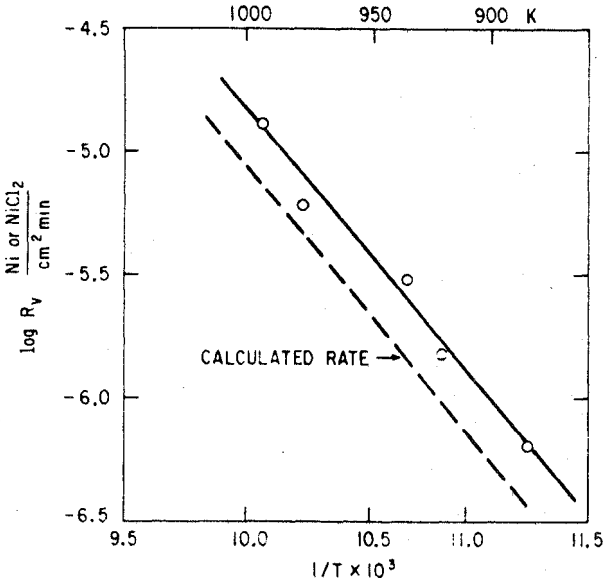
ニッケルの塩素による腐食速度のガス流速依存性



—Rate of vaporization of $NiCl_2$ in He as a function of gas velocity.

図 2. 7 6 [1)]

ニッケルの塩素による腐食速度のガス流速依存性



Rate of the Ni-Cl_2 reaction in 10 pct Cl_2-He at a velocity of 25 cm/s as a function of temperature.

図 2.7 7 [1)]

ニッケルの塩素による腐食速度の温度依存性

(3) 塩素ガスによる材料の腐食のdata

温度が高くない乾き塩素ガス，湿り塩素ガスは，すでに工業設備として多くの実績があり，特に３００°F（１４９°C)以下の乾き塩素ガスに対しては炭素鋼が広く用いられており，何ら問題を生じていない。表2.３８は経験を加味した各種構造材料の使用限界温度を示す。また，表2.３９は短時間実験室試験結果である。腐食が流速，温度などの要因で変化することは前述のとおりであるが，表2.３９のニッケルのdataを線図化すると図2.78が得られる。この図から温度が４９３℃から５８８℃に上昇すると（温度差９５℃），腐食速度が１０倍に増加することが知られ，最も耐食性の良いニッケルでも５５０℃以上の使用は不可能と考えられる。共存ガスとしての酸素が腐食に及ぼす影響は小さい。

従って，５５０℃以上の温度では耐火煉瓦の如き材料を用いる必要がある。アルミナ煉瓦，シリマナイト煉瓦，溶融シリカの使用限界温度は約１０００℃とされている。これは耐火煉瓦を構成する金属酸化物と塩素との反応速度が温度と共に増加するためである。尚，金属酸化物と塩素の反応速度は，酸化鉄，酸化マグネシウム，酸化珪素，酸化チタン，酸化ジルコニウム，酸化アルミニウムの順に小さくなるとされている。

従って，耐火煉瓦は重金属酸化物を含有しないものが良く，普通のシャモット煉瓦は不純物の酸化鉄が塩化鉄となってガス化し，脱離されると共に著しい強度劣化を起すとされている。

表2.38　塩素ガスに対する構造材料の使用限界温度[2)]

材　　料	乾き塩素ガス	湿り塩素ガス
炭素鋼	149℃	使用不能
ステンレス鋼，304，316	316℃	〃
Duriron	149℃	〃
Durichlor	149℃	38℃
タンタル	149℃	149℃
チタン	使用不能	93℃
Hastelloy C	538℃	93℃
ニッケル	538℃	使用不能
モネル	427℃	〃
インコネル	538℃	〃
鉛	93℃	93℃
銅，銅合金	204℃	使用不能
銀	93℃	38℃
白金	316℃	93℃
ガラス	93～149℃	93℃
ガラス内張鋼	204～316℃	93℃
磁器	93℃	93℃
硬質ゴム	好ましくない	66℃
弗素樹脂	66℃	66℃
塩ビ樹脂	66℃	10℃
カーベイト	177℃	10℃

表2.39　乾いた塩素ガスによる腐食

in/mon	短期間試験において与えられた侵食度を示す概略温度(℃)					期待される連続使用温度の上限(℃)
	0.0025	0.005	0.01	0.05	0.1	
ニッケル	510	538	593	649	677	538
インコネル	510	538	566	649	677	538
ハステロイ B	510	538	593	649	—	538
〃 C	482	538	566	649	—	510
〃 A	482	538	593	649	677	482
クロメル A	427	482	538	621	—	454
モネル	399	454	482	538	538	427
ステンレス鋼316	316	343	399	454	482	343
〃 304	288	316	343	399	454	316
白金	482	510	538	566	566	260
ハステロイ D	204	232	288	—	—	204
脱酸銅	177	232	260	260	260	204
軟鉄	121	177	204	232	232	204
鋳鉄	93	121	177	232	232	177

塩素ガスに水が共存する場合はその露点温度が問題になる。露点温度以上の温度では乾き塩素ガス，露点以下で湿り塩素ガスとして取扱う。

湿り塩素に対しては，プラスチック，FRP，ゴム，グラスライングが広く用いられており，金属ではチタニウムが特にすぐれた耐食性を示す。（表2.40参照）

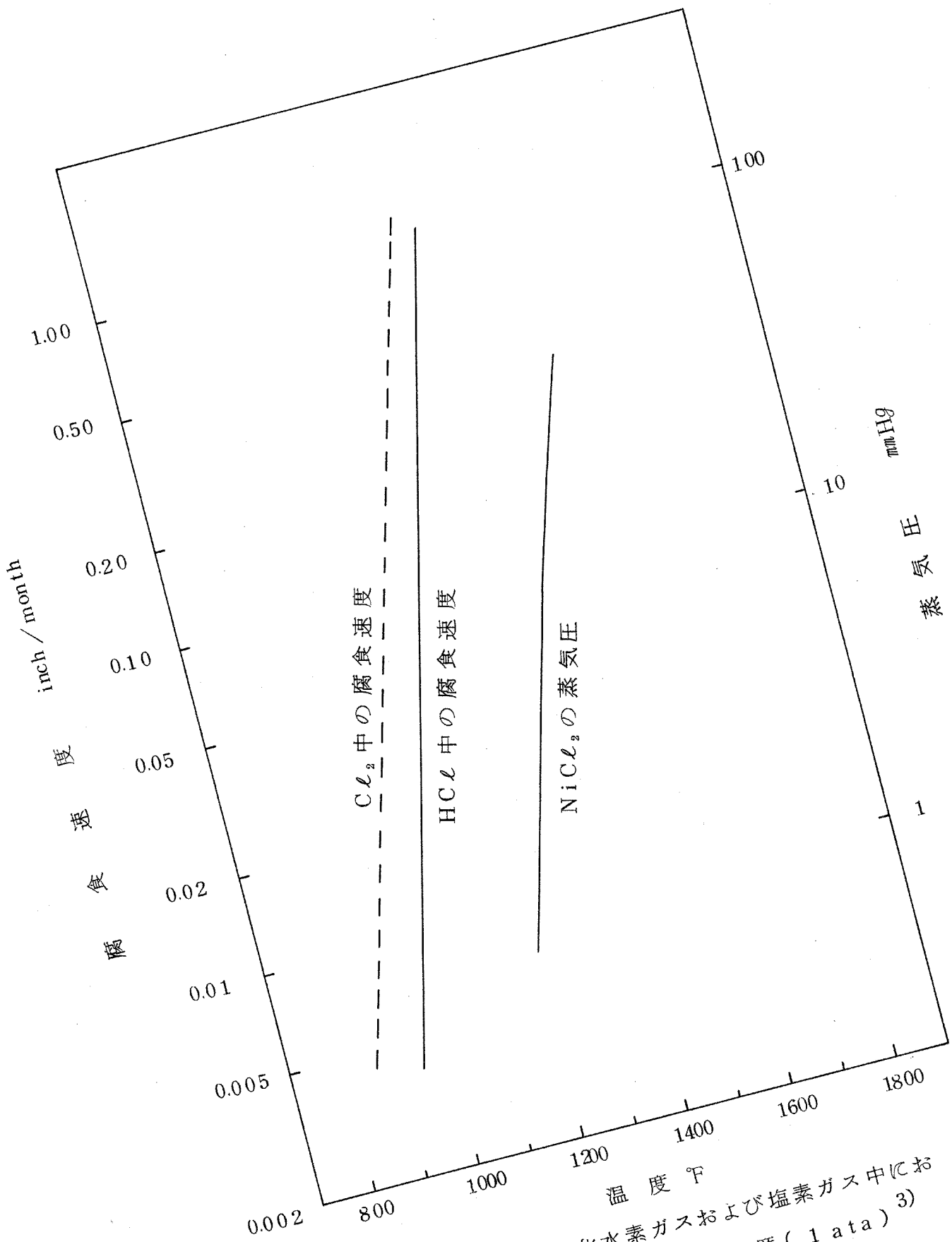


図2.78　高温塩化水素ガスおよび塩素ガス中における ニッケルの腐食速度（1ata）3)

表2.40　塩素ガスを含む溶液による各種金属の耐食性[4)]

実験 No.	腐食率 Mils/year				
	チタニウム	ジルコニウム	モネル	ハステロイC	クロリメット 3
1	1	46	−	32	38
2	0.03	94	−	3	14
3	0.4	> 90	98	3	26
4	0.02	29	−	44	156
5	0	> 150	158	155	186
6	0.002	−	−	−	−
7	0	> 29	−	25	97

表2.40における腐食環境は次表の如くである。

実験 No.	腐食環境	温度 ℃	試験日数
1	塩素ガス，一酸化炭素および炭酸ガスで飽和した1％塩酸	26.7	22
2	塩素ガスを飽和した河水	93	14
3	〃　海水	95	63
4	〃　20％　食塩水	88	28
5	〃　〃	96	40
6	〃　〃	90.5	46
7	〃　〃	93	204

2.5.2　塩化水素による腐食

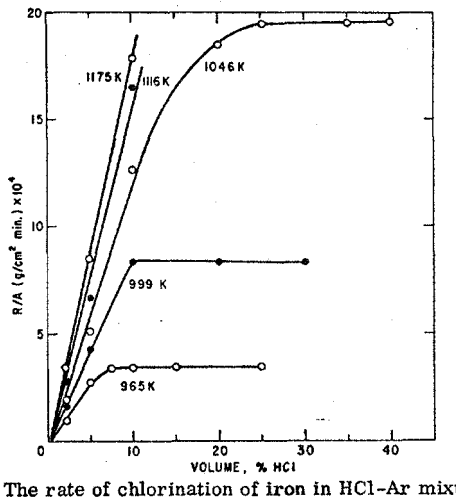
(1)　塩化水素ガス－鉄系の腐食機構

鉄が高温の塩化水素ガスに接すると（2.45）式の反応が起る。

$$Fe(s)+2\ HC\ell(g)=FeC\ell_2(s)+H_2(g) \qquad (2.45)$$

この塩化水素の場合は塩素の場合の（2.41）式の反応は起らない。即ち，$FeC\ell_2$が$FeC\ell_3$に酸化されて腐食が進むのではなく，（2.45）式の反応のみで腐食が起るが，$FeC\ell_2$の蒸気圧が小さいため腐食速度は塩素－鉄系よりもかなり小さい。

腐食速度は$HC\ell$濃度により影響されるが，1050°K 以下ではある圧力で飽和に達する。



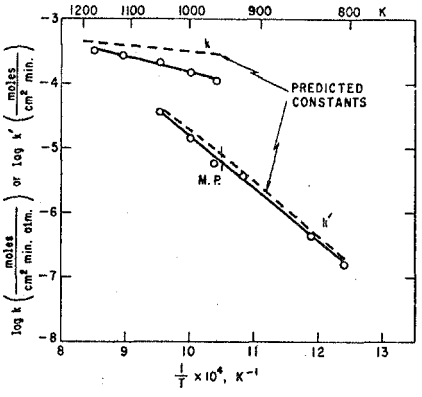
The rate of chlorination of iron in HCl-Ar mixtures 2*l* (STP/min).

図 2.7 9 [5)]

鉄の塩化水素ガスによる腐食速度の濃度依存性

これは腐食速度が反応速度律速から$FeCl_2$蒸発速度律速に変化するためであって，腐食速度はガス流速により強く影響される。

図 2.8 0は，蒸気圧と境膜の物質移動から計算した腐食速度を実験結果と比較したものであるが，両者は可成り良く一致している。$FeCl_2$は鉄表面に固体もしくは液体として存在するが，溶融により腐食が増加する現象はないようである。



Rate constants for the formation of $FeCl_2(g)$ (k') and vaporization of $FeCl_2$ (s or l) (k) in HCl-Ar mixtures at 2*l* (STP/min).

図 2.8 0 [5)]

鉄の塩化水素ガスによる腐食速度の温度依存性

(2) 塩化水素－ニッケル系の腐食機構

ニッケルが高温の塩化水素ガスに接すると（2.46）式の反応が起る。

$$Ni(s)+2\,HC\ell(g)=NiC\ell_2(g)+H_2(g) \qquad (2.46)$$

ニッケル表面の反応生成物は塩素－ニッケル系の場合と同一の$NiC\ell_2$であり，腐食挙動は類似点が多い。

腐食速度に対する$HC\ell$濃度の影響は図2.81のとおりであるが，図2.81の920°K 以下の場合は（2.46）式の$NiC\ell_2$生成速度よりも$NiC\ell_2$蒸発速度の方が小さいのでニッケル表面には$NiC\ell_2$（s）の皮膜が形成され，

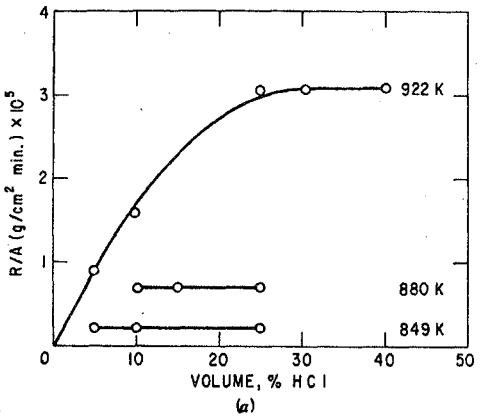
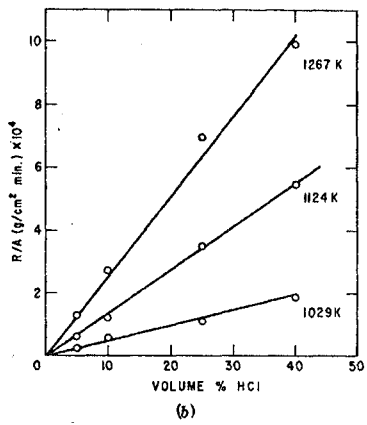


図2.81 [5]

ニッケルの塩化水素ガスによる腐食速度の濃度依存性

（922°K 以下の場合）



(a) Rate of chlorination of Ni in HCl-Ar mixtures 2l (STP/min). (b) Rate of chlorination of Ni in HCl-Ar mixtures 2l (STP/min).

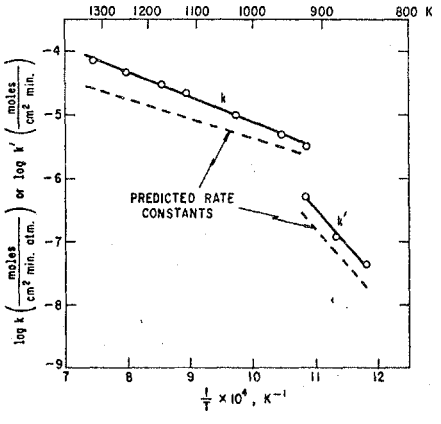
図2.82 [5]

同　上（1029°K 以上の場合）

腐食速度はNiCℓ₂蒸気圧と境膜中の拡散速度により支配される。従って，低温域ではHCℓ濃度の影響は小さい。

一方，1000°K 以上の高温域では，図2.82の如く，腐食速度はHCℓ濃度と温度の関数となる。この図では表面反応(2.46)式が律速であるように見えるが，ガス流速の影響が大きいこと，およびAr 稀釈とHe 稀釈で大きい差があることから，境膜中の物質移動も大きい要因である。

図2.83はNiCℓ₂の蒸気圧と境膜の物質移動から計算した腐食速度を実験結果と比較したものであるが，両者はかなり良く一致している。



Rate constants for the formation of $NiCl_2(g)$ (k') and vaporization of $NiCl_2(s)$ in HCl-Ar mixtures at 2ℓ (STP/min).

図2.83 5)

ニッケルの塩化水素ガスによる腐食速度の実験結果との対応

(3) 塩化水素ガスによる材料の腐食のdata

乾き塩化水素ガスによる腐食機構は乾き塩素ガスによる腐食機構に類似しているが，腐食速度は若干小さい。表2.41は表2.40と同様な実験室腐食試験結果である。

表2.41　乾いた塩化水素ガスによる腐食 [3)]

	短時間試験において与えられた侵食度を示す概略温度（℃）					期待される連続使用温度の上限（℃）
	0.0025 (in/mo)	0.005 (in/mo)	0.01 (in/mo)	0.05 (in/mo)	0.1 (in/mo)	
白金	1,260	—	—	—	—	1,204
ニッケル	454	510	566	677	704	50
インコネル	427	482	538	677	732	482
ハステロイ B	371	427	482	649	704	454
〃 C	371	427	482	621	677	454
〃 A	343	399	482	621	677	427
〃 D	288	371	454	649	—	427
ステンレス鋼316	371	371	482	593	649	427
Nb 〃 309	343	399	454	566	621	427
〃 304	343	399	454	593	649	399
軟鋼	260	316	399	566	621	260
ニレジスト	260	316	371	538	593	260
モネル	232	260	343	482	566	232
鋳鉄	204	260	316	454	510	204
テユリクロン	177	204	260	343	399	177
〃	177	204	260	343	371	177
銅	93	149	204	316	371	93

また，表2.42も使用限界温度data の1例である。

表 2.4 2　塩化水素ガスに対する使用限界温度[6)]

RECOMMENDED MAXIMUM TEMPERATURES FOR USE OF VARIOUS METALS AND NICKEL ALLOYS WITH HCI OR CHLORINE

Material	Indicated Maximum Temperature for Use in Contact With :			
	Hydrogen Chloride		Chlorine	
	°C	°F	°C	°F
Nickel	540	1000	540	1000*
Ni, 13% Cr, 6.5% Fe (Inconel)	540	1000	540	1000
Ni, 30% Mo, 5% Fe (Hastelloy B)	450	850	540	1000
Ni, 20% Mo, 20% Fe (Hastelloy A)	370	700	540	1000
Ni, 17% Mo, 15% Cr, 8% Fe (Hastelloy C)			510	950
Ni, 30% Cu (Monel)	425	800	450	850
Silver	425	800	425	800
Carbon steel	225	450	200	400
Copper	below 225	450	below 260	500

* In dry chlorine, at 315℃ (600℉), nickel is superior to Inconel, Monel, or any of the Hastelloys

次に，表 2.4 3 と表 2.4 4 は当社の試験結果を示したものである。表 2.4 3 の金属材料の腐食では，塩素共存により腐食が著しく増加する現象および水蒸気の効果が小さい現象がある。表 2.4 4 の非金属材料の腐食では，焼成耐火材は 1 0 0 0℃ まで使用可能なものが多いが，目地材としてのモルタルやキャスタブルは 6 0 0℃ でも侵食されるものがある。従って，その選定には注意を要する。但し，当社が製作納入した廃塩酸回収装置では，耐火レンガ，キャスタブルのガス侵食による損傷事故は皆無である。

7)

表 2.43 金属材料の腐食率

材質 ＼ ガス雰囲気	腐食率 mm／year								
	HCℓ	50%	HCℓ	50%		HCℓ	50%	HCℓ	50%
	O_2	10%	O_2	10%		O_2	10%	O_2	10%
	N_2	40%	N_2	20%		N_2	30%	N_2	10%
	$C\ell_2$	—	$C\ell_2$	20%		$C\ell_2$	—	$C\ell_2$	20%
	H_2O	—	H_2O	—		H_2O	10%	H_2O	10%
	600℃	400℃	600℃	400℃	200℃	600℃	400℃	600℃	400℃
SUS 22	21.7	0.18	358	14.3	0.07	12.4	0.18	49.6	1.35
〃 24	12.3	—	445	—	—	4.75	—	62.1	—
〃 27	10.9	0.11	189	0.77	0.04	3.65	0.07	22.6	0.05
〃 32	12.0	0.11	113	1.38	0.07	5.11	0.02	17.5	0.04
〃 33	4.38	0.07	41.8	0.47	0.04	2.19	0.02	17.5	0.04
〃 35	23.7	0.07	61.3	1.24	0.07	5.11	0.05	21.2	0.07
HastelloyB	4.89	—	4.02	—	—	11.0	—	6.57	—
〃 C	3.39	—	5.84	—	—	0.73	—	4.75	—
Carpenter 20	7.19	—	11.0	—	—	4.02	—	9.86	—
316T(SUS29)	7.79	—	95.3	—	—	6.94	—	29.9	—
NL	6.42	—	9.49	—	—	6.94	—	14.6	—
TAC 522	5.44	—	5.84	—	—	5.84	—	8.03	—
Monel	29.2	—	367	—	—	255	—	271	—
ML	185	—	75.9	—	—	204	—	77.0	—
SS 41	169	4.26	338	623	17.0	457	2.63	205	146
Cast iron	95.4	—	258	—	—	234	—	449	
Aℓ	41.6	—	107	—	—	1,540	—	1,340	
Ti	10.8	—	24.4	—	—	113	—	1,460	
Ta	増量(0.4)	—	1,010	—	—	125	—	438	

表 2.44 非金属材料の塩化水素中における重量および圧縮強さの変化[7)] (1／2)

材質 ＼ 試験条件		変化率 (mm／y) 1	2	3	4	圧縮強さ Kg／cm² 試験前	試験後
レアフラックス	窒化珪素結合炭化珪素質	−0.033	+0.125	+0.049	+3.55	1,000±120	1,440±220
ネオフラックス A	炭化珪素質	−0.073	+0.380	+0.018	+1.49	620± 30	500±130
〃 D	〃	+0.055	+0.033	+0.018	+1.16	1,070± 50	1,050±125
ムロフラックス	電融ムライト	+0.028	+0.044	+0.026	+0.209	650±240	250± 65
アロフラックス K	熔融アルミナ	−0.022	+0.009	+0.002	−0.421	910± 40	870± 25
M−1 モルタル	Na 水ガラス質	−0.251	−0.022	+0.004	−3.14	285± 5	277± 24
HFR モルタル	K 水ガラス質	−0.332	−0.357	−0.094	−3.80	480± 30	380± 45
耐酸耐熱煉瓦HW	シリカ質	+0.022	+0.013	+0.033	+0.149	990	1,570±100
カーボン煉瓦	黒鉛質	—	—	—	—	—	—
トーカーベイト №11	不浸透性黒鉛	—	—	—	—	—	—
№13	〃	—	—	—	—	—	—
ハイシット P_2	シリカ質	+0.019	+0.004	+0.049	+0.026	405±200	680±210
〃 P_3	〃	+0.008	+0.003	+0.003		570± 65	420± 45
耐酸モルタル	—	+0.004	+1.27	−0.071	−3.26	125± 20	106± 25
キャステックス CFC	—	−3.82	+0.984	+0.121	−5.35	180± 17	150± 25
パーマキャスタブル Mg−16	マグネシア質	+2.85	—	—	—	12.5	—
〃 CR−16	クロム質	+2.09	+1.70	+0.086	—	140	23± 3
クリンカータイル	—	+0.029	+0.074	+0.043	−0.128	310±170	780±280
アシブルフアイト F−2モルタル	—	−1.74	+0.030	+0.078	−11.6	120± 10	260± 50
〃 F−3キャスタブル	耐酸セメント	−0.222	+0.083	+0.020	−4.19	70	85± 11
〃 F−2 〃	〃	−2.89	−0.067	+0.033	−8.35	140± 15	140± 11

注 1) 変化率 $= \dfrac{\text{試験前の重量} - \text{試験後の重量}}{\text{見掛けの表面積} \times \text{密度}} \times \dfrac{365 \times 24\ (\text{hr})}{\text{試験時間}\ (\text{hr})}$ (mm／y)

2) 試験条件は表 2.44 参照

3) カーボン煉瓦，およびトーカーベイトは条件1の試験において全部腐食消失した。

4) パーマキャスタブルは試験中に崩壊した。

表　2.44　非金属材料の塩化水素中における重量および圧縮強さの変化[7)]　（2／2）

材質（商品名）	試験条件	変化率（mm／y）1	2	3	4	圧縮強さ（Kg／cm²）試験前	試験後
GC　613	ロー石質	−0.061	+0.166	+0.036	+0.039	450±80	560±120
興亜　No.3	珪石質	+0.053	+0.069	+0.024	−0.387	250	10
〃　No.8	ジルコン質	+0.004	+0.035	+0.018	−0.109	920±190	860±55
コルナックス　90	コランダム高アルミナ質	+0.004	+0.025	+0.014	−0.188	500±136	600±40
アルハイト　B	高アルミナ質	−0.002	+0.012	+0.012	−0.027	230±45	270±57
ダイナックス　No.1	シリマナイト高アルミナ質	−0.001	+0.007	+0.012	−0.041	480±34	440±92
〃　No.2	〃	−0.015	+0.012	+0.011	−0.041	310±13	350±20
シャモット　SK32	粘土質	−0.029	+0.045	+0.047	−2.04	80±25	90±8
〃　SK34	〃	+0.023	+0.077	+0.048	+0.966	100±30	160±15
NCM−C	クロム質	+0.012	+0.037	+0.022	−0.110	550±39	680±67
NCM−4（CM）	クロマグ質	+0.040	+0.455	+0.123	−0.577	590±170	600±53
NCM−M	マグネシア質	+0.158	+0.480	+0.352	−0.069	1,200±220	1,120±110
ラデヒット　L	ロー石質	+0.009	+0.003	+0.036	+0.001	880±56	1,050±150
キューポラ　Cu	〃	−0.124	+0.016	+0.124	+0.006	280±44	310±30

非金属材料の腐食環境

条件番号	温度（℃）	ガス組成（%）HCℓ	Cℓ₂	O₂	N₂	H₂O	air	ガス流量（mℓ/min）	試験時間（Hr）
1	600	50	20	10	10	10	−	400	327
2※	600〜100	50	20	10	10	10	−	400	160
3※	600〜100	19	−	−	−	71	10	4,000	477
4	1,000	19	−	−	−	71	10	4,000	150

注）　2および3の試験は600℃になった後通風冷却して100℃までにし，再び加熱して600℃にすることを繰返したので，冷却および加熱にはそれぞれ10時間以上要した。

2.5.3 塩酸による腐食

(1) 塩酸－金属系の腐食機構

塩酸水溶液中の金属の腐食反応は，ニッケルを例とすれば2.47式で示される。

$$Ni + 2HCl \rightarrow NiCl_2 \qquad (2.47)$$

この（2.47）式を分解すると（2.48），（2.49），（2.50）式となる。

$$Ni \rightleftarrows Ni^{++} + 2e \qquad (2.48)$$

$$2H^{+} + 2e \rightleftarrows 2H \qquad (2.49)$$

$$Ni^{++} + 2Cl^{-} \rightleftarrows NiCl_2 \qquad (2.50)$$

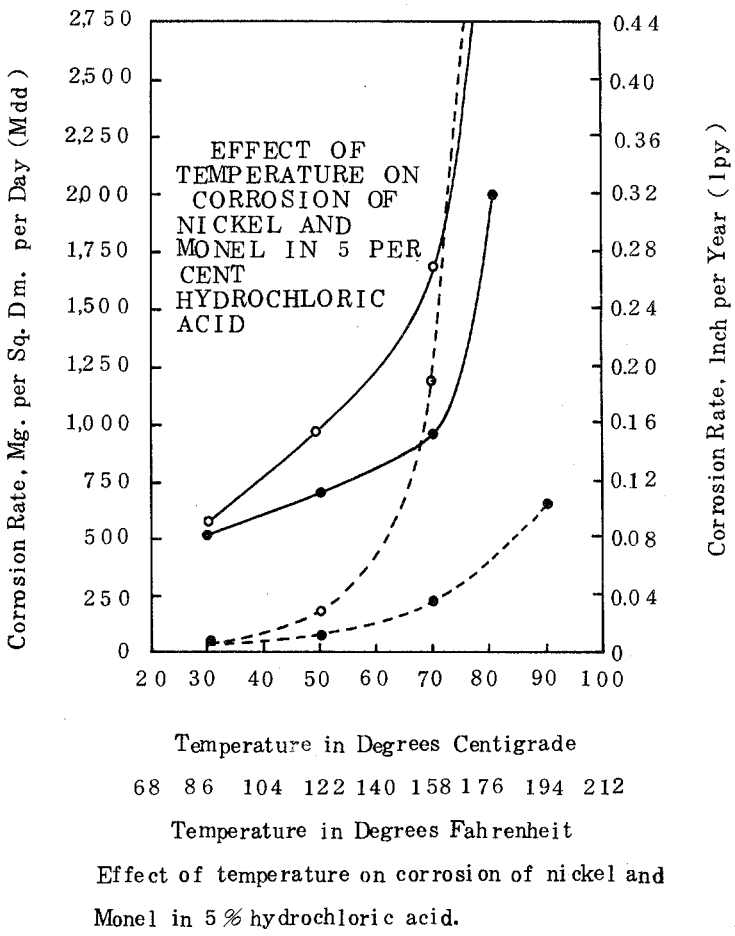
（2.47）式が成り立つか否かは（2.48）式と（2.49）式の電位差によって決まるが，各金属間の比較は表2.45から定性的に知ることができる。

表 2.45 電気化学系列

電気化学反応	E_H (Volt)
$Au^{2+} + 2e \rightleftarrows Au$	+1.7
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^{+} + 2e \rightleftarrows H_2O$	+1.23
$Pt^{2+} + 2e \rightleftarrows Pt$	+1.2
$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg$	+0.85
$Ag^{+} + e \rightleftarrows Ag$	+0.80
$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$	+0.34
$2H^{+} + 2e \rightleftarrows H_2$	0.00
$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	−0.13
$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$	−0.25
$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	−0.40
$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0.44
$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	−0.70
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0.76
$Ti^{2+} + 2e \rightleftarrows Ti$	−1.63
$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	−1.66
$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	−2.38

金属表面の反応速度は理想的には表2.4 5のエネルギー差，水素イオン濃度，温度に支配されArrheniusの式に従うが，現実には，腐食速度は①反応生成物（例えば$NiC\ell_2$）の溶解度と拡散速度，②水素過電圧，③共存物質の酸化環元性能，④イオン濃度偏析，など多くの要因に支配されて非常に複雑な挙動をする。従って，耐食材料data sheetと現実の機器の腐食が2ケタ違うことも珍らしくない。

ニッケルに対する酸化剤の効果の1例は図2.8 4のとおりである。



Effect of temperature on corrosion of nickel and Monel in 5% hydrochloric acid.

図　2.8 4　ニッケルに対する酸化剤の効果

ニッケルの腐食生成物の溶解度の例は図2.8 5のとおりであり，$NiC\ell_2$の溶解度は$HC\ell$濃度と共に減少する。図2.8 6に於いて$HC\ell$濃度増加と共に腐食速度が増加せず，むしろ減少しているのは$NiC\ell_2$の溶解度低下

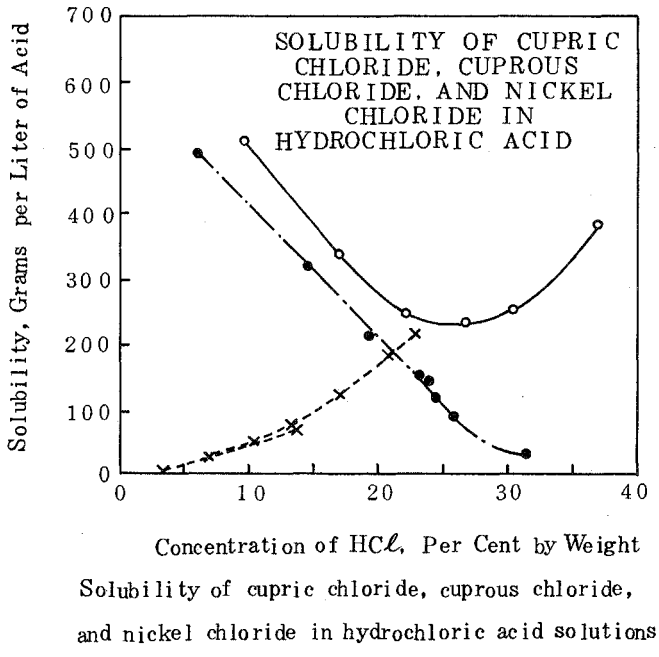


図 2.8 5 [8] ニッケルの腐食生成物の溶解度

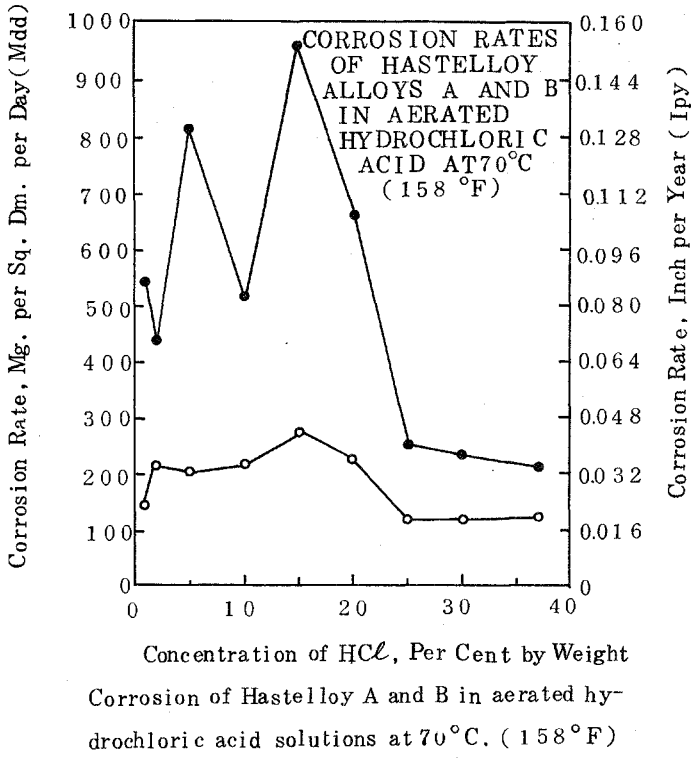


図 2.8 6 [8] 腐食に対する塩酸濃度の影響

によるものと説明されている。

また，金属自体の性能ではなく表面酸化膜の性能がすぐれているために耐食材料として使用されているものもある。クロム，チタン，タンタルがその好例であるが，このような材料は酸化膜維持のための液中の酸化剤濃度が耐食性に大きい影響を有することが多い。例えば，塩酸によるチタンの腐食は液中に塩化第二鉄を添加することにより著しく減少できる。

次に，合金化により材料の性能を改善することもできる。

１８－８ステンレス鋼はその好例であるが，ニオビウムの場合もタンタルを３０％以上含有させると純タンタルと同様な塩酸耐食性を

有せしめることができるとされている。かかる合金化は材料コスト低減に有効であるが，純金属よりも金属学的な問題（例えばステンレス鋼の孔食，粒界腐食）が多く，慎重な検討を要する。

(2) 塩酸水溶液による材料の腐食のdata

塩酸水溶液は腐食作用が強いことで良く知られており，塩酸用機器構造材料としては，カーベイト，ゴム，塩ビ，FRPが常識になっている。表2.46～表2.48，図2.87は経験を加味した耐食材料選定dataとして知られているものである。

尚，実際の工業プロセス液は塩化水素だけでなく若干量の不純物（例えば塩化第二鉄）を含有しているのが普通であり，その効果も考慮する必要がある。（図2.83参照）ジルコニウム，銀，Durichlorもニッケルと同様に酸化剤により腐食速度が増す（図2.88参照）が，チタンはこれとは逆に塩化第二鉄により腐食速度が著しく減少する。タンタルは金属材料の中で最も耐塩酸腐食性がすぐれており，熱交換器の伝熱管など非金属材料が使用できない個所に使用され，高価ではあるが満足な成績が得られている。

このように，塩酸を取扱う機器構造材料は，金属材料は何れも高価であり，機器構造設計の際に耐酸煉瓦，炭素煉瓦，合成ゴム，FRP，プラスチック類，グラスライニングを如何に巧妙に使用するかがコスト的に重要な問題点になる。

9)

表　2.46　塩酸水溶液に対する構造材料選定表　(1/2)

〔表中の材料記号の対応は表 2.47 を参照〕

% By Weight	Class A Materials		
	At Room Temperature Only (up to 30°C, 85°F)	Up to Intermediate Temperature Indicated	Up to Boiling Point at Indicated Concentration
Up to 1%	13_A	13_C and 24_A up to 50°C (120°F); 24_E up to 65°C (150°F); 25_A, B, C, D, E up to 80°C (180°F)	13_B; 19; 20_A, B, C; 22_A, B, C; 23_A, B, C, D; 24_B, C, D
1 to 5%	13_A, C	24_A up to 50°C (120°F); 24_E up to 65°C (150°F); 25_A, B, C, D, E up to 80°C (175°F)	13_B; 19; 20_A, B, C; 22_A, B, C; 23_A, B, C, D; 24_B, C, D
5 to 10%	13_A, C	13_B up to 70°C (160°F); 24_A up to 50°C (120°F); 24_B, C, D up to 100°C (120°F); 24_E up to 65°C (150°F); 25_A, B, C, D, E up to 80°C (175°F)	20_A, B, C; 22_A, B, C; 23_A, B, C, D.
10 to 20%	13_A, C	13_B up to 70°C (160°F); 24_A up to 50°C (120°F); 24_B, C, D up to 100°C (210°F); 24_E up to 65°C (150°F); 25_A, B, C, D, E up to 80°C (175°F)	20_A, B, C; 22_A, B, C; 23_A, B, C, D
Over 20%	13_A, C	13_B up to 70°C (160°F); 24_A up to 50°C (120°F); 24_B, C, D up to 100°C (120°F); 24_E up to 65°C (150°F); 25_A, B, C, D, E up to 80°C (175°F)	20_A, B, C; 22_A, B, C; 23_A, B, C, D

注　class A：耐食性良好で critical parts にも使用可能，金属材料では腐食速度 0.005 inch／year 以下。

class B：僅かな腐食が許容される non－critical parts に使用。金属材料では腐食速度 0.005～0.05 inch／year 。

表 2.4 6　塩酸水溶液に対する構造材料選定表[9]（ 2／2 ）
〔表中の材料記号の対応は表 2.4 7 を参照〕

% By Weight	Class B Materials		
	At Room Temperature Only (up to 30°C, 85°F)	Up to Intermediate Temperature Indicated	Up to Boiling Point at Indicated Concentration
Up to 1%	1_A, B, C*; 2*; 8_B; 17_A, B, C, D; 18_A, B	4_A, B, C up to 50°C (120°F); 9_A, B, C up to 80°C (175°F); 13_C, 14_A up to 70°C (160°F); 15 up to 60°C (140°F); 16_A, B, C up to 50°C (120°F); 24_A above 50°C (120°F) up to 75°C (165°F)	3_A, B; 10; 11; 12; 13_A; 18_C
1 to 5%	8_B, 15; 16_A, B, C; 17_A, B, C, D; 18_A, B	3_A up to 70°C (160°F); 4_A, B, C up to 40°C (105°F); 9_A, B, C up to 45°C (115°F); 10 and 11 up to 55°C (130°F); 12 up to 75°C (165°F); 13_A, C up to 70°C (160°F); 14_A up to 45°C (115°F); 24_A above 50°C (120°F) up to 75°C (165°F)	3_B; 18_C
5 to 10%	9_A, B, C; 10; 11; 12; 14_A; 15; 16_A, B, C; 17_A, B, C, D; 18_A, B		3_B; 13_B; 18_C
10 to 20%	10; 11; 12; 15; 16_A, B, C; 17_A, B, C, D	3_A up to 50°C (120°F); 13_A up to 70°C (160°F); 13_C up to 50°C (120°F); 18_A, B up to 80°C (175°F); 18_C up to 100°C (210°F); 19 up to 70°C (160°F); 24_A above 50°C (120°F) up to 75°C (165°F)	3_B; 13_B
Over 20%	10; 13_C; 19	13_A up to 70°C (160°F); 18_A, B up to 30% up to 80°C (175°F); 24_A above 50°C (120°F) up to 75°C (165°F)	3_B; 13_B

9)

表 2.4 7 構造材料表 (1/3)

〔表2.4 6の材料記号に対応するもの〕

Type	Nominal Composition
1. Aluminum and Aluminum-Base Alloys	(A) Commercially pure aluminum. Not more than 1% total impurities, mainly iron and silicon. (B) High-purity aluminum, containing up to 99.85% Al. (C) Al-Mn alloy, containing 1.2% Mn. (D) Duralumin-type alloy; containing 4.0% Cu, 0.5% Mn, and 0.5% Mg. (E) Al-Mg silicide alloy; containing 0.7% Si, 1.3% Mg, and 0.25% Cr. (F) Al-Si alloys, containing 5 to 12% Si. (G) Al-Mg alloys, containing 3.8 to 10% Mg.
2. Iron and Steel	Includes commercially pure iron, wrought iron, low-alloy irons, mild steel, low-alloy steels, gray cast iron (with and without small alloy additions), and malleable cast iron.
3. High-Silicon Cast Irons	(A) Not less than 14.25% Si. (B) Not less than 14.25% Si; approximately 3% Mo.
4. High-Nickel Cast Irons	(A) 13.5 to 17.5% Ni; 5.5 to 7.5% Cu; 1.5 to 2.5% Cr. (B) 18.0 to 22.0% Ni; nil to 4.0% Cu; 1.5 to 3.0% Cr. (C) 28.0 to 32.0% Ni; 2.5 to 4.5% Cr.
5. 4 to 10% Chromium Steels	4 to 10% Cr; 0.5 to 1.5% Mo or W; 0.15% C (max.).
6. Stainless Steels (Martensitic)	(A) 11.5 to 14.0% Cr; 0.15% C (max.). (B) 11.5 to 14.0% Cr; 0.35% C (max.). (C) 16.0 to 18.0% Cr; 0.65 to 0.75% C.
7. Stainless Steels (Ferritic)	(A) 15.0 to 18.0% Cr; 0.15% C (max.). (B) 3.0 to 28.0% Cr; 0.25% C (max.).
8. Stainless Steels (Austenitic)	(A) 18.0 to 20.0% Cr; 8.0 to 10.0% Ni; 0.08% C (max.). (B) 17.5 to 20.0% Cr; 10.0 to 14.0% Ni; 2.0 to 4.0% Mo; 0.10% C (max.). (C) 22.0 to 24.0% Cr; 12.0 to 15.0% Ni; 0.20% C (max.). (D) 24.0 to 26.0% Cr; 19.0 to 22.0% Ni; 0.25% C (max.).

表 2.4 7　構造材料表 [9] (2／3)

Type	Nominal Composition
9. Special Fe-Cr-Ni Alloys (Austenitic)	(A) 19 to 20% Cr; 22 to 24% Ni; 2 to 3% Mo; 1.0 to 1.75% Cu; 1.0 to 3.25% Si; 0.07% C. (B) 20% Cr; 29% Ni; 2% Mo; 4% Cu; 1% Si; 0.07% C. (C) 25% Cr; 35% Ni; 5% Mo; 0.20 - 0.50% C.
10. Nickel	Commercially pure nickel.
11. Ni-Cr-Fe Alloy	79.5% Ni; 13.0% Cr; 6.5% Fe; 0.2% Cu.
12. Ni-Cu Alloys (more than 50% Ni)	63.0 to 67.0% Ni; 29.0 to 30.0% Cu; 0.9 to 2.0% Fe; 0.10 to 4.0% Si; nil to 2.75% Al.
13. Ni-Mo-Fe (Cr) Alloys	(A) 55.0 to 60.0% Ni; 15.0 to 20.0% Mo; 15.0 to 20.0% Fe. (B) 60.0 to 65.0% Ni; 25.0 to 35.0% Mo; 5.0% Fe. (C) 55.0 to 60.0% Ni; 15.0 to 20.0% Mo; 6.0% Fe; 12.0 to 16.0% Cr; 5.0% W.
14. Ni-Cr-Cu-Mo Alloy	(A) 56.0 to 57.0% Ni; 23.0 to 24.0% Cr; 8% Cu; 4% Mo; 2% W; 1.0% Si or Mn.
15. Ni-Si Alloy	85% Ni; 10% Si; 3% Cu; 2% Al.
16. Cu-Ni Alloys (more than 50% Cu)	(A) 80% Cu; 20% Ni. (B) 75% Cu; 20% Ni; 5% Zn. (C) 70% Cu; 30% Ni.
17. Copper and Copper-Base Alloys	(A) Commercially pure copper. Not more than 0.1% total impurities. (B) Cu-Al alloys; containing 8.5 to 11.0% Al and nil to 4% Fe. (C) Cu-Si alloys; containing 1 to 4% Si; nil to 1% Mn; nil to 1.75% Sn; and nil to 1% Zn. (D) Cu-Sn alloys; containing 4 to 12% Sn with not more than 0.25% of either Pb or Zn. (E) Cu-Sn-Zn alloys; containing Sn up to 20%; Zn less than 17%; and Zn less than Sn. With or without Pb. (F) Cu-Sn-Zn and Cu-Zn alloys; containing Zn less than 17% with Sn less than Zn. With or without Pb. (G) Cu-Zn alloys; containing more than 17% of Zn.
18. Lead	(A) 99.9% Pb; 0.08% Cu (max.); 0.005% Bi (max.). (B) 99.85% Pb; 0.08% Cu (max.); 0.005% Bi (max.); 0.05% Te. (C) 4 to 10% Sb; remainder Pb; additions as in (A) or (B) above.

表 2.4 7　構造材料表 [9)]　(3/3)

Type	Nominal Composition
19. Silver	"Fine" silver; 99+ %
20. Noble Metals and Tantalum	(A) Tantalum. (B) Platinum and platinum alloys. (C) Gold.
21. Magnesium and Magnesium-Base Alloys	
22. Ceramic Materials	(A) Glass. (B) Porcelain. (C) Chemical stoneware.
23. Carbon and Graphite	(A) Carbon. (B) Graphite. (C) Impervious carbon. (D) Impervious graphite.
24. Plastics	(A) Vinylidene chloride-type resin. (B) Phenolic resin, asbestos-filled. (C) Phenolic resin, graphite-filled. (D) Furane resin, asbestos or graphite-filled. (E) Polyvinyl chloride-type resin.
25. Rubbers and Synthetic Elastomers	(A) Natural rubber: (1) soft; (2) hard. (B) GRA (butadiene-acrylonitrile): (1) soft; (2) hard. (C) GRS (butadiene-styrene): (1) soft; (2) hard. (D) GRI (butadiene-isobutylene). (E) GRM (chloroprene).

表　2.48　耐食データ[10)]　(1/2)

高圧における沸点曲線

塩　酸

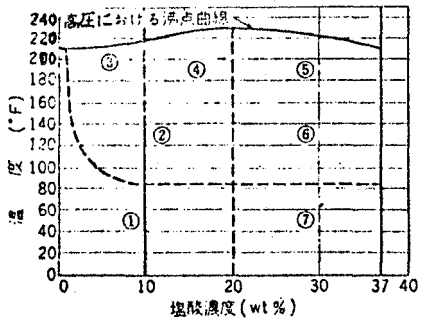


図1　塩酸に対する材料選定図

注：Au, Pt, Ta……HCI溶液に対し条件によらず耐食性良好。
ジルコニウム……0～30％HCIに対し375°Fまで良好。
Mo, W……375°F以下で全濃度に対し良好。

①
Chlorimet 2
Hastelloy B, C, F
Hastelloy D (140°Fまで)
Durichlor
銀
モネル(無通気)
ニッケル(無通気)
銅合金, Low Zn (無通気)
Ni-Resist (120°Fまで)
鉛
20alloy (10%まで, max.175°F)
ポリエチレン
グラファイト
PVC(120°Fまで)
Haveg 41
ゴム
サラン(125°Fまで)
塩化ポリエーテル
エポキシ
ポリエステル

②
Hastelloy B
Hastelloy C (>5%)
(max.120°F)
Durichlor
銀
モネル(無通気, 5%まで)
けい素青銅(無通気)
鉛
グラファイト
Haveg 41
PVC(120°Fまで)
ゴム
ポリエステル

③
Chlorimet 2
Hastelloy B
Durichlor
鉛(Sb)
銀(5%まで)
グラファイト
Haveg 41(210°Fまで)
塩化ポリエーテル,
ポリエステル
ガラス

④
Hastelloy B
Durichlor
鉛(Sb)(212°Fまで)
鉛(Cr)(175°Fまで)
グラファイト
Haveg 41(210°Fまで)
ガラス
塩化ポリエーテル

⑤
Hastelloy B
Duricholor
鉛(Cr)(175°Fまで)
グラファイト
Haveg 41(210°Fまで)
ガラス
塩化ポリエーテル
ポリエステル(210°Fまで)

⑥
Hastelloy B
Chlorimet 2
Durichlor
鉛(Cr)
グラファイト
PVC(120°Fまで)
Haveg 41
ゴム
ガラス
サラン(125°Fまで)
塩化ポリエーテル
ポリエステル

⑦
Hastelloy B, C, F.
Durichlor
銀
けい素青鉛(無通気)
鉛(Cr)
グラファイト
PVC
Haveg 41
ゴム
ポリエチレン(140°Fまで)
サラン
塩化ポリエーテル
エポキシ
ポリエステル

表2.48　耐食データ[10)]（2／2）

塩酸は非常に腐食性が強いので図1の材料選定図に示すように非金属材料を用いることが多い。

たとえば，ガラスやグラスライニング鋼に沸点までの温度においてはもちろん，沸点以上でも全濃度範囲に対し使用することができる。不浸透グラファイトも沸点までの温度で全濃度範囲にわたり使用可能であり，またHaveg 41は約210°Fまで用いることができる。サランライニング鋼管もまた沸点以下の温度で適用できる。120°F以下の温度では，ポリ塩化ビニル，サラン，ポリエチレンなどが満足すべき耐食性を示す。ゴムライニング装置も150°F以下ではすぐれている。

以上述べた非金属材料は，塩酸中に第2鉄塩や銅塩のような酸化促進剤が含まれていたり，酸が通気されているようなときにとくに有効である。

非金属材料が機械的に危険であるとか，熱による破壊の恐れがある場合には，通常，金属材料が代わって選ばれる。塩酸に対する金属材料，合金材料を選択するにさいしては，酸化促進剤の有無をあきらかにすることが重要である。銅塩や第2鉄塩，または空気が酸中に存在するとほとんどの金属材料の腐食率は急速に大きくなる。

タンタルは酸化剤の有無にかかわらず塩酸に対し最も強い耐食性を示す金属である。230°Fで37%濃度の塩酸に対するタンタルの腐食率はゼロである。水素ぜい弱（Hydrogen emblittement）は30%以上の濃度の酸の中で370°C以上のと起きこる。しかしタンタルと接触する白金がわずかでもあるとぜい弱を避けることができる。

Hastelloy Cは室温で全濃度の塩酸に対し，酸化を促進する塩類の存在下でもすぐれた耐食性を示す。酸化条件の有無にかかわらずこの範囲での腐食率は，一般に1mpy以下である。

比較的新しい合金のDurichlor 51は，塩化第2鉄，塩化銅または湿った塩素ガスを含む塩酸に対する抵抗性がすぐれている。

塩酸中に酸化促進剤が存在しないなら，DurichlorやHastelloy Bが最も一般的に用いられる材料である。Durichlorは200°F以下で濃度を問わず用いうる。Hastelloy Bの塩酸に対する耐食性は，図2の等腐食線図に示されている。この線図は無通気状態での実験室データに基づいたもので，酸が純粋である限り適用できる。

モリブデンも塩酸に対し強い耐食性を示す金属材料である。濃塩酸に対し230°Fで腐食率は0.3mpyに過ぎない。

チタンは5%以上の純粋な塩酸に対し，よい抵抗体ではないが，酸化促進剤が存在するときには耐食性が強くなる。たとえば5%の酸の中に1%の硫酸銅が入ると，腐食率は275mpyから2mpyに下がる。またチタンに少量のパラジウムを加えた合金は耐食性が一段と強くなる。

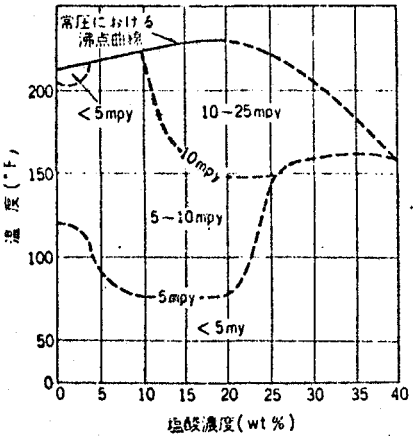


図2　塩酸に対する

ハステBロイの等腐食線図

以上示した以外に塩酸に対しある範囲で使用できるものに，Duriron，Hastelloy F，ニッケル，モネル400，Hastelloy D，けい素青銅などがある。Durironは10%以下の濃度，150°Fまでの温度で有効である。Hastelloy Fは全濃度範囲で腐食率8mpy以下であり，Hastelloy Dは15%以下で室温において10mpy以下である。純ニッケルは塩酸に対しHastelloy Dと類似した耐食性を有す。また，高温の乾燥，湿潤両塩化水素ガスに対してもすぐれた抵抗体である。たとえば1,000°Fで，乾燥した塩化水素ガスに対し，37mpyの腐食率を示すに過ぎず，0.25%の水分を含んだガスに関しては28mpyである。

けい素青銅は，室温で濃度20%までなら5mpy以下なので，使用範囲は限られるが有用な材料である。純銅や銅－亜鉛（Cu－Zn）合金は，塩酸を扱うさいには一般に推奨されていない。モネル400は，86°Fで濃度10%以下のとき10mpyの腐食率を示す。4%以下の濃度では，室温以上でも使用可能である。

あらゆるステンレス銅，Ni－O－nel 825，インコネル600は稀塩酸によっても急速に侵食される。

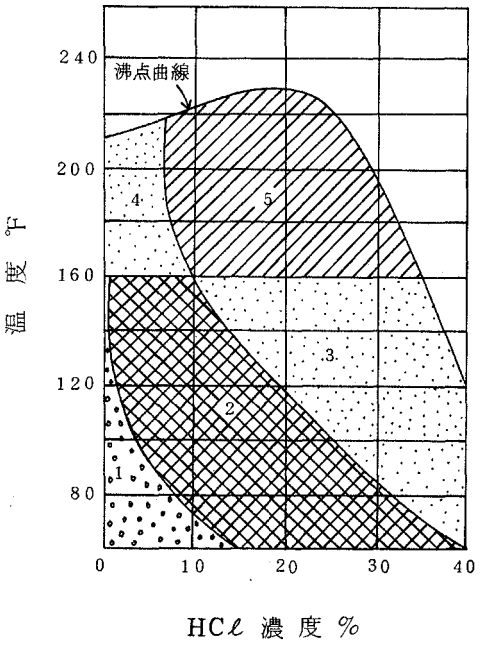


図 2.8 7 耐塩酸用材料選定線図[11)]

(0.020 inch／year 以下)

領　域　1

クロリメット 2.ガラス, Ag, Pt, Ta, ハステロイB. デュリクロール($FeCl_3$ なし), ハベーグ, サラン, ゴム, シリコンブロンズ(空気なし), Cu(空気なし), Ni(空気なし), モネル(空気なし), Zr, W, Ti(室温, 10 %HCl まで)

領　域　2

クロリメット 2.ガラス, Ag, Pt, Ta, ハステロイB, デュリクロール($FeCl_3$ なし), ハベーグ, サラン, ゴム, シリコンブロンズ(空気なし), Zr, Mo, 不透性黒鉛

領　域　3

クロリメット 2,ガラス, Ag, Pt, Ta, ハステイロB, (塩素なし), デュリクロール($FeCl_3$ なし), ハベーグ, サラン, ゴム, Mo, Zr, 不透性黒鉛

領　域　4

クロリメット 2,ガラス, Ag, Pt, Ta, ハステイロB, (塩素なし), デュリクロール($FeCl_3$ なし), モネル(空気なし, 0.5 %HCl まで), Zr, 不透性黒鉛, W

領　域　5

クロリメット 2,ガラス, Ag, Pt, Ta, ハステイロB. (塩素なし), Zr, 不透性黒鉛

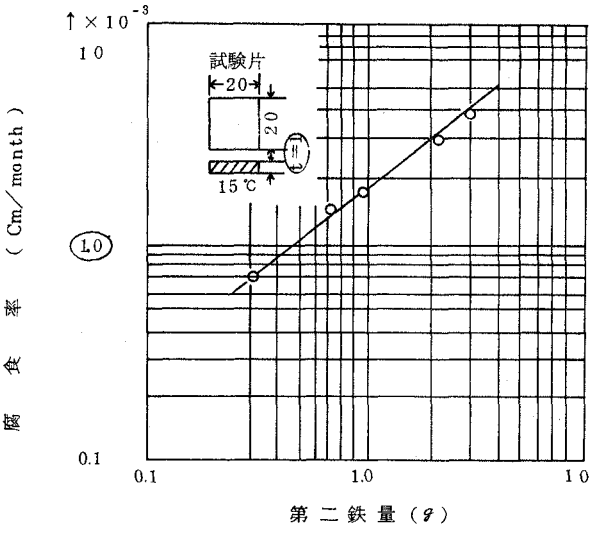


図　2.8 8

濃塩酸によるジルコニウムの腐食における鉄イオンの影響[12)]

2.5.4　有機塩化物による腐食

四塩化炭素，トリクロールエチレンなどの有機塩素化合物は元来腐食性がないが，水が存在し，温度が高く（沸点付近）なると加水分解反応により塩酸が生じて腐食性を示すようになる。鉄，亜鉛，アルミとその塩は加水分解反応の触媒となる。腐食性の強さは表2.49の実験例程度であって，水が存在しない時はステンレス鋼が良好な耐食性を示す。

表　2.49　四塩化炭素蒸溜装置における腐食試験[13)]

単位　inch／year

材　料	TEST A	TEST B	
		液　相	気　相
炭素鋼	0.008	0.22	0.22
鋳鉄	0.007	0.13	0,16
鉛	腐食消失	腐食消失	腐食消失
ニレジスト	0.00005	0.002	0.001
ステンレス　304	0.00002	0.00008	0.00004
ステンレス　316	0.00002	0.00004	0.00004
モネル	0.00003	0.00009	0.00003
ニッケル	0.00002	0.00003	0.00003
インコネル	0.00002	0.00006	0.00004

TESTA－CCl_4　99.6%　温度170°F，期間133 day
TESTB－S_2Cl_2　98.3%　CCl_4 0.13%，$FeCl_3$ 0.01%
温度280°F，期間133 day

2.5.5.　濃硫酸による腐食

濃硫酸はその酸化力のため稀硫酸よりも腐食作用が小さいことは良く知られており，室温濃硫酸に対しては鋳鉄，炭素鋼が広く用いられている。しかし，濃硫酸は沸点が高く，腐食反応速度も温度の関数として増大するため高温域の構造材料は著しく限定される。図2.89は代表的な材料選定図として

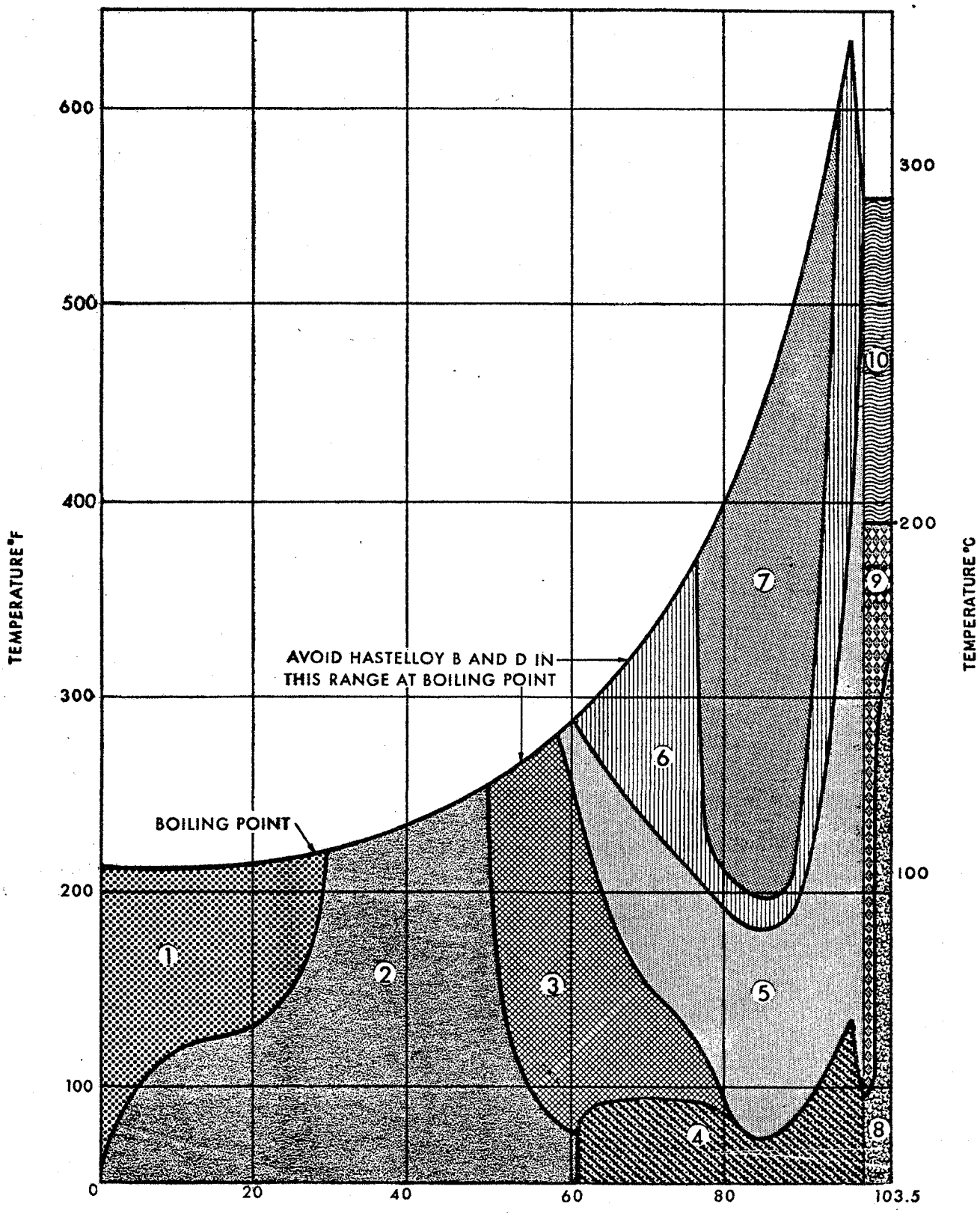
良く知られているものである。尚，表2.50のdataからも知られる如くタンタルも温度が高いと強く腐食される。

表2.50　濃硫酸によるタンタルの腐食[15)]

温　度　°F	腐食速度 mils／year
66～　79	0.00
297	0.00346
347	0.123
392	1.53
482	28.8
572	344.0

注．硫酸濃度はConcentrated H_2SO_4と記載してあるだけで，具体値は不明。但し発煙硫酸では腐食速度が更に一段と大きくなる。

図　2.89　耐硫酸用材料選定選図（コードは次ページ参照）　14）



CORROSION RESISTANCE OF MATERIALS TO SULFURIC ACID[14)]

CORROSION RATE LESS THAN 0.020 INCHES PER YEAR

CODE FOR SULFURIC ACID CHART

Materials in shaded zones having reported corrosion rate less than 0.020" per year

Zone 1

10% Aluminum Bronze (Air Free)
Illium G
Glass
Hastelloy B and D
Durimet 20
Worthite
Lead
Copper (Air Free)
Monel (Air Free)
Haveg 41
Rubber (up to 170°F
Butyl (up to 170°F)
Impervious Graphite
Tantalum
Gold
Platinum
Silver
Zirconium
Nionel
Molybdenum
Type 316 Stainless (up to 10% Aerated)

Zone 2

Glass
Silicon Iron
Hastelloy B and D
Durimet 20 (up to 150°F)
Worthite (up to 150°F)
Lead
Copper (Air Free)
Monel (Air Free)
Haveg 41
Rubber (up to 170°F)
Butyl (up to 170°F)
10% Aluminum Bronze (Air Free)
Ni Resist (up to 20% at 75°F)
Impervious Graphite
Tantalum
Gold
Platinum
Silver
Zirconium
Nionel
Molybdenum
Type 316 Stainless (up to 25% at 75°F) Aerated

Zone 3

Glass
Silicon Iron
Hgstelloy B and D
Durmet 20 (up to 150°F)
Worthite (up to 150°F)
Lead
Monel (Air Free)
Impervious Graphite
Tantalum
Gold
Platinum
Zirconium
Molybdenum

Zone 4

Steel
Glass
Silicon Iron
Hastelloy B and D
Lead (up to 96% H_2SO_4)
Durimet 20
Worthite
Ni Resist
Type 316 Stainless (above 80%)

Impervious Graphite (up to 96% H_2SO_4)
Tantalum
Gold
Platinum
Zirconium (up to 80% in aerated acid)

Zone 5

Glass
Silicon Iron
Hastelloy B and D
Durimet 20 (up to 150°F)
Worthite (up to 150°F)
Lead (up to 175°F and 96% H_2SO_4)
Impervious Graphite (up to 175°F and 96% H_2SO_4)
Tantalum
Gold
Platinum

Zone 6

Glass
Silicon Iron
Hastelloy B and D (0.020" to 0.050")
Tantalum
Gold
Platinum

Zone 7

Glass
Silicon Iron
Tantalum
Gold
Platinum

Zone 8

Glass
Steel
18 Cr-8 Ni
Durimet 20
Worthite
Hastelloy C
Gold
Platinum

Zone 9

Glass
18 Cr-8 Ni
Durimet 20
Worthite
Gold
Platinum

Zone 10

Glass
Gold
Platinum

2.5.6　主要機器構成材料の選定

以上のデータおよび記述できないノウハウ等にもとづき，Fe−Cℓ系サイクルの主要機器の材料選定を行ない，その結果を表2.5 1〜表2.5 8に示す。評価は次のA，B，Cの3段階で行なった。

A：問題なく使用できる，今後の検討不要

B：一応使用可能と考えられるが，問題点があるため今後検討が必要である。

C：現在市販されている材料には，使用可能なものがなく，プロセス設計の変更など根本的な検討が必要である。

また，上記評価に当っての補足事項を次のように示した。

B−1：分離器などの分離効率を100％と仮定する。分離効率によっては再検討が必要である。

B−2：高温ガス炉用耐熱材料の開発待ち。

B−3：ガスポケット，粉粒体堆積，低負荷運転で湿り状態になると使用不能，乾き状態では問題なく使用できる。

B−4：水が共存しないものと仮定，水の量によっては再検討を要する。

B−5：レンガの脱落がなければ問題なく使用できる。

B−6：アルミナ等不活性粒子による摩耗を考慮する必要がある。

B−7：皮膜のピンホールがないものとする。

B−8：その他

C−1：圧力，温度の設計条件を変更しなければ適材がない。

C−2：パッキングサポートなど一部の部材に適材がない。

C−3：熱衝撃，作用応力，大型化などの力学的要因に大きい問題がある。

C−4：その他

なお，参考までに二三の例について詳細な説明を行ってみる。

先ずB−3項の1例としては，計画運転温度300℃の$HC\ell-H_2O$混合ガスを取扱う機器がある。300℃の乾き$HC\ell$−ガスに対してはSUS304が満足に使用できるので，この報告では，このような設計条件に対しSUS304を採用した。しかし，何らかの理由で機器壁温が露点以下の温度にな

るとその個所に塩酸水溶液が生成され，ステンレス鋼は短時日で腐食損傷される。この乾湿の問題は機器の構造と運転の条件で決まるものであり，現時点では明確にされていないので今後引き続き検討する必要がある。

次に，C－2項の1例としては300℃の硫酸濃縮塔がある。300℃の95％H_2SO_4は，高珪素鋳鉄，タンタル，金，白金，ガラス，耐酸レンガ，磁器以外には耐え得る材料がないが，高珪素鋳鉄は脆弱で，タンタルは耐食性に不安があり，金，白金は高価である。ガラス，耐酸レンガ，磁器は硬脆で使用方法に制約がある。この報告では濃縮塔本体に炭素鋼板耐酸レンガ内張りを採用したが，レンガの脱落が起ると塔が急速に腐食損傷されるだけでなく内部トレイの支持方法，目地材料は現時点では妥当なものが見当らない。

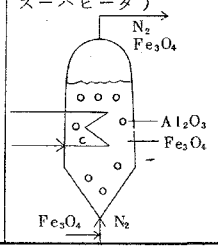
また，配管，ポンプ，バルブ，リボイラーの材料は脆弱な高珪素鋳鉄，磁器以外には考えられないが，これらの材料は非常に割れ易く濃硫酸の流出事故が度々起ると予想される。換言すれば大形の塔による硫酸の濃縮は工業的には不可能である。

また，特殊な問題としてはB－2項の耐熱材料とB－7項のピンホール検査がある。

現在，高温の内圧管としてエチレン，肥料工場などで工業的に用いられているのはHK40，インコロイなどの耐熱合金管であるが，これらの材料は常用1,000℃以上では問題があり，現在実施されている高温ガス炉用耐熱合金管の開発研究が終了した時点で材料を決定することにしたい。尚，この加熱管は反応器へ熱を供給するための固体熱媒のアルミナ粒を加熱するのであるが，アルミナ粒の流動摩耗およびアルミナ粒と共に運ばれて来る少量のCl_2，HClによる腐食も問題になる。

次に，高圧高温（例えば200℃，20 Kg／cm²）の塩酸系水溶液を取扱う熱交換器では圧力の点でカーベイトが使用できずメトンコーティング以外に使用可能なものがない。しかし，小さいピンホールが1個でもあると全プラントの運転が不可能になるため，如何なる検査方法を開発できるか，今後の検討課題である。また，使用限界温度の高いメトンの開発も検討課題にならう。

表 2.5 1　反応（2.1）工程の主要機器構造材料リスト（1／4）

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg／cm²）	構造材料	評価	備考
TK－001	$3FeC\ell_2+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+6HC\ell+H_2$	原料水タンク	H_2O……液体（容量 2,420 ton=2,420M³）（＋塩）	25	0	炭素鋼エポキシライニング	A	
P－001	同　上　（H_2O）	原料水用ポンプ	H_2O……液体　242ton／Hr=242M³／Hr	25	1	炭素鋼，鋳鉄	A	
D－001	同　上　（H_2O）	脱塩塔	H_2O……液体　242M³／Hr	25	0～	炭素鋼	A	
TK－002	〃	精製水タンク	H_2O……液体（容量 2,420M³）	25	0～	〃　エポキシライニング	A	
P－002	〃	〃　ポンプ	H_2O……液体　242M³／Hr	25	～1	炭素鋼，鋳鉄	A	
E－001	〃	脱気塔（予熱器含）	H_2O　$\ell \rightleftarrows g$　242 ton／Hr	～100	～1	炭素鋼　SUS304	A	
D－002	〃	脱気塔	H_2O　$\ell \rightleftarrows g$　242 ton／Hr	～100	～1	〃　SUS304	A	
P－003	〃	精製水ポンプ	H_2O　$C\ell_2$　242 ton／Hr	～100	15	炭素鋼，鋳鉄	A	
E－002	〃	エコノマイザー	H_2O　$\ell \rightarrow g$　242 ton／Hr	100～	15	炭素鋼	A	
B－001	〃	ボイラー	$H_2O(g)$	200	15	炭素鋼	A	
		配管	$H_2O(g)$　34,800M³／Hr 20m／sec → 0.48M²　0.78mφ	200	15	炭素鋼	A	
D－101	噴流層（Fe_3O_4 側，H_2O スーパヒータ）  	H_2O スーパヒータ（層内コイルチューブ） 層内環境 H_2 配管 Fe_3O_4 用インジェクタ	内部流体（H_2O，管内流速 20m／sec） 外　〃　（N_2，空塔速度 2～3m／sec） Fe_3O_4 50μ，$A\ell_2O_3$ 500μ N_2（2～5m／sec） N_2 流速　10m／sec Fe_3O_4 の空気輸送，固気比 35Kg／Kg Fe_3O_4 処理量 518 ton／Hr	200～500 入　出 200～500 入　出 200～500	△P=1 15 15～14	ステンレス，Cr－Mo 鋼 温度で使い分け	B－1 B－6	摩耗作用が大きいのでその対策を検討する必要がある。

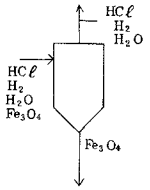
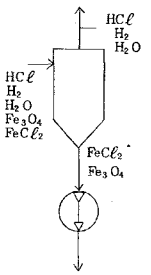
機器番号は図 2.4 8 のフローシート参照

表 2.51　反応（2.1）工程の主要機器構造材料リスト（2／4）

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
R−101D	反応器	内部 および出口	$H_2O:HCl:H_2$ =50:5:1(vol) 内塔速度　2m/sec $FeCl_2$：85 ton/Hr Fe_3O_4：466 ton/Hr $FeCl_2$? Fe_3O_4 45μ　Al_2O_3 500μ	650	15〜14	鋼板レンガ張り キャスタブル	B−5 B−6	Al_2O_3 供給方法をロックホッパー等の摩耗が少い形式にすることを検討
		流動化ノズル		650	mmAq △P=400	SUS347	B−3	
		Al_2O_3イジェクタ	3,600 ton/Hr，固気比 56Kg/Kg H_2O流速 10m/sec（配管内）	600	15			市販キャスタブルの選定については，実用化の際に検討
		H_2O配管	H_2O 流速 20m/sec　dry	600	15			
		出口配管	ガス流速 10m/sec　dry $H_2O:HCl:H_2$ =50:5:1(vol)	~600	14	キャスタブル	B−6	
A−101D	蓄熱器	内部	N_2 のみ　空塔速度　3m/sec	700	15	本体 ①炭素鋼にキャスタブル	B−6	
		Heチューブ	内部 He　20m/sec 外部 N_2　3m/sec Al_2O_3 流動媒体　500μ	750 700	40 15	コンクリート ③加熱管インコロイ，HK40	B−1 B−6	Al_2O_3 インジェクターは R101D反応器と同一形式
		Al_2O_3イジェクタ	N_2 流速　10m/sec 固気比 35Kg/Kg Al_2O_3 処理量　3,600 ton/Hr	600	15			
		N_2出口配管	N_2 流速　20m/sec	700	15	炭素鋼キャスタブル	B−6	
R−101A	反応器	内部および出口	$H_2O:HCl:H_2$ =2:6:1 空塔速度　2m/sec $FeCl_2$：764 ton/Hr Fe_3O_4：52 ton/Hr	300	12〜11	SUS304	B−3 B−6	場合によっては鋼板キャスタブルでも良い。
		流動化ノズル Al_2O_3イジェクタ		300	mmAq △P=400			
		入口配管	ガス流速　20m/sec　dry $H_2O:HCl:H_2$ =3:12:2	300	12			
		出口配管	ガス流速　10m/sec　dry $H_2O:HCl:H_2$ =2:6:1 Fe_3O_4：552 ton/Hr $FeCl_2$：764 ton/Hr　固気比 30Kg/Kg	300	11			
C−101	N_2サイクロン	内部	N_2	300	11	炭素鋼	B−1	

機器番号は図 2.48 のフローシート参照

表 2.5 1　反応（ 2.1 ）工程の主要機器構造材料リスト（ 3／4 ）

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
E－101	N_2 クーラ							
B－101	N_2 ブロワー		N_2	100	11→15	炭素鋼	B－1	
E－102A～C	N_2 ヒータ		N_2 He	100～600 800～700	15 40	ステンレス，低合金鋼 インコロイ，HK40	B－1 B－6	温度によって使い分ける。
C－102D 	サイクロン	内部 入口配管 出口 〃（ガス） 出口 〃（固体）	$H_2O:HC\ell:H_2$ ＝50：5：1 Fe_3O_4セパレータ：518 ton／Hr dry で保持の要あり ガス流速　10m／sec 〃　20m／sec Fe_3O_4 ：518 ton／Hr で抜出し	650 650 650 650	14～14.5 14 14.5	鋼板キャスタブル	B－6	
C－102A 	サイクロン	内部 入口配管 出口 〃（ガス） 〃　（固体） 二重ダンパ	$H_2O:HC\ell:H_2$ ＝2：6：1 $FeC\ell_2$，Fe_3O_4 セパレータ $FeC\ell_2$：764 ton/Hr，$FeC\ell_2$：52 ton/Hr dryで保持の要あり。H_2O ドレンの発生は$HC\ell$及び$FeC\ell_2$の溶解を引き起こす。 10m／sec 20m／sec $FeC\ell_2$：764 ton/Hr，Fe_3O_4：52 ton/Hr サイクロン側（入口） 反応器側（出口） △P＝1.5Kg/cm²G 位ある。 シール部も保温の要あり，wet で $FeC\ell_2$ は潮解性あり	300 350 300	11～10.5 10.5 12	SUS304	B－3	WET にならないように対策を考える。
F－101	バッグフィルター	バッグ	$H_2O:HC\ell:H_2$ ＝2：6：1 dry　$FeC\ell_2$，Fe_3O_4 若干 wet では$HC\ell$(aq)及び$FeC\ell_2$：$4H_2O$（潮解性あり）がでる。	300	10.5	SUS304	B－3	外部加熱などを考える。

機器番号は図 2.4 8 のフローシート参照

表2.51　反応（2.1）工程の主要機器構造材料リスト（4／4）

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
BS－101	ベンチュリスクラバ	スロート 内部	㊇ HCℓ：489 ton／Hr　wet H_2O：81 ton／Hr H_2：4.5 ton／Hr	300～100	105～	チタン，ゴムライニング 耐酸レンガの組合せ	B－8	塩酸回収装置で実績あり Fe^{III}の供給の要否の検討要求
T－101	H_2 SCROBBES	内部	H_2：4.5 ton／Hr　20℃ HCℓ(dil)$^{18\%}$→ HCℓ(cone)$^{29wt\%}$			本体 鋼板ゴムライニングもしくはFRP 内部装置，配管はプラスチック，FRP	A	
P－102	HCℓポンプ		HCℓ(aq)$^{29wt\%}$　3300M³／Hr （P=1.14）	100	10～10.5	磁製ゴムライニング アシッドエッグ	C－3 B-7, 8	大型化については要検討
E－104	HCℓクーラー	シェル チューブ	H_2O HCℓ(aq)$^{29wt\%}$　2m／sec	20 100～20	～10 10.5	シェル　炭素鋼板管 炭素鋼メトンコーティング	A B－7	圧力の点でカーバイトは問題あり
E－105	HCℓクーラー	シェル チューブ	H_2O HCℓ(aq)$^{18wt\%}$　2m／sec	20 150～20	～10 10.5	同　上	B－7	

機器番号は図2.48のフローシート参照

表 2.5 2　反応（2.3）工程の主要機器構造材料リスト（1／2）

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
E－201	サスペンションプレヒータ	サイクロン内部	N_2 及び $A\ell_2O_3$（層内ガス速度 10m/sec）					
			最下段 dry	1000	2000mmAq	①本体　鋼板レンガ張	B－5	
			最上段 dry	300	500mmAq			
		2重ダンパ	$A\ell_2O_3$（N_2 零囲気，dry）	300～900	△P≒250 mmAq	③ダンパー耐熱鋼	B－6	
						500℃まではSUS304	C－4	高温用は可成り難しく検討する必要あり
E－202	サスペンションプレヒータ	サイクロン内部	$C\ell_2$ ：O_2 ：$FeC\ell_3$ ＝50：2：3	900～300	7000mmAq			
			dry $C\ell_2$，但し，320℃以下では $FeC\ell_3$		～500mmAq			
			が固体となり析出する。$FeC\ell_3$ 吸湿性大，			SS＋		
			$FeC\ell_3 \cdot 6H_2O$ では潮解性あり			耐火レンガ　ライニング	B－5	
			$FeC\ell_3$(solid)，常温，ゴム，テフロンは			キャスタ		
			容易に腐食される。シリコン，塩ビは			ダン　350℃までSUS304		
			まあまあもつ。			パー　350～550℃インコネル	B－6	
			ガス流速 10m/sec，$A\ell_2O_3$ 蓄熱媒体					
		2重ダンパ	$A\ell_2O_3$（$C\ell_2$，$FeC\ell_3$ 零囲気）	300～800	500mmAq ～2000mmAq			高温用は検討する必要あり
E－203	サスペンションプレヒータ	サイクロン内部	$C\ell_2$ のみ dry　ガス流速 10m/sec	25 ～300	4000mmAq ～2000mmAq		C－4	
		2重ダンパ	$A\ell_2O_3$，$C\ell_2$ 零囲気			SUS304	B－6	
R－201	反応器	内部	ガス空塔速度　2m/sec	900	2000mmAq			
			$C\ell_2$ ：O_2 ：$FeC\ell_3$ ＝50：2：3					
			$C\ell_2$ による，$FeC\ell_3$ の高温腐食			SS＋		
		$A\ell_2O_3$ イジェクタ スロート	$C\ell_2$（配管内 10m/sec）	25		耐火レンガ　ライニング	B－5	
		$C\ell_2$ 入口配管	$C\ell_2$　20m/sec	700～800	2000mmAq	ステライト溶射	B－6	
		出口配管	ガス速度　10m/sec	900	1500mmAq			
			$C\ell_2$ ：O_2 ：$FeC\ell_3$ ＝50：2：3					
		流動化ノズル	$C\ell_2$ 流速			インコネル	B－3	
A－201	蓄熱器	内部	N_2 及び $A\ell_2O_3$（流動化媒体）	900～	2000mmAq	①本体　耐火レンガライニング	B－5	
			$A\ell_2O_3$ 500μ	1050				
			空塔速度　2m/sec			②加熱管　耐熱鋼	B－1	具体的には高温ガス炉用材料の今後の研究に期待
		He チューブ	He 流速　20m/sec（$A\ell_2O_3$ 流動化用）	1050	40Kg/cm²G		B－2	
			N_2 風速　2m/sec（$A\ell_2O_3$ 流動化用）	900～1050	2000mmAq		B－6	
		流動化ノズル	N_2 零囲気	100	2000mmAq			
		入口配管	N_2 20m/sec	100	2000mmAq			
		出口 〃	N_2 10m/sec	900	1500mmAq			

機器番号は図 2.5 0 のフローシート参照

表 2.52　反応（2.3）工程の主要機器構造材料リスト（2／2）

機器番号	名称		環境（成分，相 流速，硬度等）	温度（℃）	圧力（Kg／cm²）	構造材料	評価	備考
	機器	部分						
V－201	ベンチュリスクラバ	スロート	S_2Cl_2 流速　10m／S ガス流速　100m／S ガス組成　Cl_2 : O_2 : $FeCl_3$ ＝50：2：3 P　$FeCl_3$ ≧ 0　at 120℃	INガス 320℃ IN液 100℃ OUT 120℃	△P≃200 mmAq ～1000mmAq	発熱 ステンレス鋼　SUS304	B－4	S_2Cl_2 はSUS304で使用可。 水がなければSUS304でOK
		スクラバ内部	Cl_2 : O_2 ＝25：1 $FeCl_3$ (solu)……S_2Cl_2 溶媒	120	500mmAq			
		スクラバ出口	S_2Cl_2 と $FeCl_3$ のスラリ　流速5m／sec	120	500mmAq			
E－204	S_2Cl_2 クーラー	シェル	$H_2O(\ell)$	25～				
		チューブ	$S_2Cl_2(\ell)$ S_2Cl_2 は加水分解するので S_2Cl_2 側に圧をかける必要あり	120～100	1000～1500 mmAq	ステンレス鋼　SUS304	B－4	

機器番号は図2.50のフローシート参照

表2.53　反応(2.5)工程の主要機器構造材料リスト(1／2)

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境(成分，相 流速，硬度 等)	温度(℃)	圧力(Kg/cm²)	構造材料	評価	備考
R−201D	反応器	入口配管	$HCl:H_2:H_2O$ = 6：1：2 dry 20m/s	300	11	SUS304，外部保温	B−3	
		内部	HCl $H_2:H_2O$ = 28：5：11 空塔速度 2m/sec $FeCl_2$ $4H_2O$：450μ $FeOCl$ Fe_3O_4 45μ $FeOCl$物性 at 200℃ 0mmHg 300℃ 10 〃 400℃ 400〜600mmHg $3FeOCl \rightarrow Fe_2O_3 + FeCl_3$	200	10.5		B−6	
		Al_2O_3インジェクタ	$HCl:H_2:H_2O$ = 6：1：2 ガス速度 10m/s ドレンが出る可能性大 Al_2O_3 100〜150℃	300	11	SUS304	B−3	
		流動化ノズル				SUS304	B−3	
		出口配管	$HCl:H_2:H_2O$ = 28：5：11 10m/sec dry(少しドレン)			SUS304		
A−201D	冷却器	入口配管	N_2 20m/sec	100	11	炭素鋼	B−6	
		内部	N_2 2m/sec Al_2O_3 500μ	100〜120	10.5	同上		
		冷却用蛇管	内部流体 H_2O 外部 〃 N_2，Al_2O_3 2m/sec，HClドレン可能性大			同上	B−6	
		出口配管	N_2 wet 5m/sec			同上	B−6	
		Al_2O_3インジェクタ	N_2 10m/sec wet (40℃)			同上		
R−201A	反応器	内部	$HCl:H_2:H_2O$ = 2：1：4 wet (HCl) 2m/sec	200	9	SUS304	B−3 B−6	温度次第では耐酸レンガとゴムの二重ライニング
		出口配管	$HCl:H_2:H_2O$ = 2：1：4 10m/sec wet	200	9	〃	〃	〃
		Al_2O_3インジェクタ	$HCl:H_2:H_2O$ = 12：5：17 wet (HCl) 12m/sec	200	8.5	〃		〃

機器番号は図2.54のフローシート参照

表2.53　反応（2.5）工程の主要機器構造材料リスト（2／2）

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
C-202・A~D	サイクロン	内部	$HCl:H_2:H_2O=2:1:4$ Ⓐ $HCl:H_2:H_2O=28:5:11$ Ⓓ HCl一部ドレン 加熱要注意 FeOCl 300℃以上で分解	200	8.5~10.5	SUS304	B－3 B－6	前頁に同じ
		二重ダンパ	FeOCl $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ 450μ Fe_3O_4 45μ wetと考える △P=500mmAqで注入	200	△P 2500mmAq	SUS304	B－3 B－6	温度を高めてdryに保てないか
D－201	$FeCl_3$溶解槽	内部	$MeOH+FeCl_3$溶解 FeOCl沈澱	40	0	SUS316	B－4	
		出口配管	FeOClスラリ　3m/sec以上	40	0	SUS316	B－4	
		冷却管	内部　H_2O	40	0	SUS316	〃	
			外部　$MeOH+FeCl_3$ (sol)	40	0	SUS316	〃	
E-204~5	$FeCl_3$・MeOH濃縮缶 結晶缶，MeOHストリッパ	内部	$MeOH+FeCl_3$ (sol)	65	減圧	SUS316	B－4	
E－203	MeOHコンデンサ	内部	MeOH	20	常圧	炭素鋼	B－1	

機器番号は図2.54のフローシート参照

表 2.5 4　反応（2.6）工程の主要機器構造材料リスト

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
R－301	反応器	内部	$C\ell_2$：$FeC\ell_3$：O_2 ＝18：2：1 2m/s　dry $C\ell_2$ $FeC\ell_3$ の高温腐食不明 $FeC\ell_3$ 常温でゴム，テフロンを容易に腐食。シリコン，塩ビはある程度もつ （1週間程度）	800	常温	耐火レンガ張 （キャスタブル）	B－5	
		$A\ell_2O_3$ イジェクタスロート	$C\ell_2$（流速 10m/sec）			耐火レンガ張もしくはキャスタブル	B－5 B－6	
		$C\ell_2$ 入口配管	$C\ell_2$ 20m/sec	700	〃	〃		
		出口配管	ガス速度　10m/sec			〃		
			$C\ell_2$：$FeC\ell_3$：O_2 ＝18：2：1	800		〃		
		流動化ノズル	$C\ell_2$ 流速不明			インコネル等	A	
E－301	サスペンションプレヒータ	内部	$C\ell_2$：$FeC\ell_3$：O_2 ＝18：2：1 ㊟ $FeC\ell_3$ 蒸気圧，過冷却すると $FeC\ell_3$ が析出する。 ガス速度 10m/sec，熱媒体 $A\ell_2O_3$	800～320		耐火レンガもしくはキャスタブルのライニング	B－5 B－6	
A－301	蓄熱器 R-1と同一（A-201）					耐火レンガ（もしくは キャスタ）ライニング	B－5 B－6	
V－301	ベンチュリスクラバ	スロート	$S_2C\ell_2$ 流速　10m/s ガス　〃　100m/s $C\ell_2$：$FeC\ell_3$：O_2 ＝18：2：1 P $FeC\ell_3$ ≅ 0mmHg 10^{-1}mmHg　at 175℃	IN ガス 320℃ IN 液 100℃ OUT 120℃	△P 200 ～1000mmAq	SUS304	B－4	
		内部	$C\ell_2$：O_2 ＝18：1　後は $S_2C\ell_2$ の蒸気圧					
		出口	$S_2C\ell_2$ ＋$FeC\ell_3$ スラリ　5m/s $S_2C\ell_2$ 物性注意 $S_2C\ell_2 \xrightarrow{300℃} 2S+C\ell_2$ H_2O 存在下 $S_2C\ell_2 + H_2O + 0.52 \rightarrow S + SO_2 + 2HC\ell$ 有機物質の溶剤となるので注意 ゴムはだめ	120				
F－303	$S_2C\ell_2$ クーラー R-1，E-204と同じ					SUS304	B－4	

機器番号は図 2.5 6 のフローシート参照

表 2.55　反応（2.8）工程の主要機器構造材料リスト

機器番号	名称		環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度 (℃)	圧力 (Kg/cm²)	構造材料	評価	備考
	機器	部分						
R－301	反応器	反応部	$FeCl_3$ (g)：Cl_2：N_2＝20：1：5 ＋循環媒体	300	1000mmAq	インコネル(伝熱面…下部HE) SUS304(〃 上部HE) 本体SUS304	B－3	
		冷却部	Cl_2：N_2＝1：5＋循環媒体 $FeCl_3$腐食性大	150	1000mmAq			
		入口配管	N_2：20m/sec	100	1000mmAq	炭素鋼　SUS304	B－3	
		出口配管	Cl_2：N_2＝1：4　20m/sec	150	1000mmAq			
BS－301	ベンチュリスクラバ	スロート	循環媒体流速　10m/s ガス流速　100m/s Cl_2：N_2＝1：4 P $FeCl_3$ ≪ 0			SUS304	B－3	

機器番号は図2.60のフローシート参照

表 2.5 6　反応（2.10）工程の主要機器構造材料リスト（1／2）

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
R－401	反応器	内部	$H_2O:O_2:Cl_2:HCl=8:1:8:4$ 流動化風速　2m/sec 流動化媒体（触媒）＝$CuCl_2$ ＋rCl_3 $CuCl_2$ 腐食性大 $CuCl_2$ 単独　350℃　28mmHg　rCl_3 を入れて蒸気圧を低下させている。	360	0.54	ネオプレン，耐酸レンガ二重張り インコネル（サイクロン）	B－5 B－3	
		入口配管	$HCl:O_2=4:1$　dry 20m/sec	常温	1.5	強化塩ビ	A	
		出口配管	$H_2O:O_2:Cl_2:HCl=8:1:8:4$ 10m/sec　dry	360	0.54	インコネルもしくはネオプレン耐酸レンガ二重張り	B－5	
		冷却用蛇管	H_2O：10m/sec	300	0.5	インコネル	B－8	管表面温度を露点以上に維持すること
T－404	HClストリッパ	内部	HCl，H_2O　WET	151	3	本体耐酸レンガとゴムの二重ライニング	C－2	トレイサポート等につき検討要す 小径管はグラスライニングが使用可能
		入口配管	HCl(aq)　30wt%　2m/s	25	3			
		出口配管	HClガス濃度　59wt%　WET 5m/sec	146	3			
		(HCl,H_2O(g))						
		出口(HCl(aq))	HCl(aq)：20wt%　2m/s	151	3			
		入口配管(aq)	HCl　：20wt%　2m/s	200	3			
E－407	HClパーシャルコンデンサ	内部	IN　HCl(g)　59wt%　WET 5m/sec	151	3	カーベイトもしくはメトンコーティング	C－1 B－7	
			OUT　HCl(g)　86wt%　dry　10m/sec	50	3	塩ビ，FRP		
			OUT　HCl(aq)　48wt%　wet 2m/sec	50	3			
E－408	HCl(aq)リボイラ	シェル	HCl(ag)　20wt%　2m/sec	250	3	炭素鋼……胴	C－1	但し，液循環量を増して180℃程度まで下げる。シエルとチューブの圧力差を小さくする。
		チューブ	HCl	300	40	カーベイト……バンドル		
	配管							
T－403	HCl乾燥塔	内部	HCl(g)，H_2SO_4(98wt%)→H_2SO_4（86%）	30～40		鉛・耐酸レンガ二重張り	C－2	
		クーラー	シェル（H_2O） チューブ（H_2SO_4）→98wt%　2m/sec	25		E410に同じ	C－1	

機器番号は図 2.6 5 のフローシート参照

表 2.56　反応（2.10）工程の主要機器構造材料リスト（2／2）

機器番号	名称		環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg／cm²）	構造材料	評価	備考
	機器	部分						
T－407	H_2SO_4 濃縮塔	内部	H_2SO_4（86wt%）→ 98wt% wet	200~300		耐酸レンガと鉛の二重ライニング	C－2	
E－410	H_2SO_4 リボイラ	シェル チューブ	He H_2SO_4（98wt%）	300~350		鋼板 実用的な適材が現在見当らない	C－1	高珪素鋳鉄のブロック熱交などが考えられる。
	リサイクルポンプ 配管					高珪素鋳鉄	C－3	高珪素鋳鉄配管は安全対策を考えておく。
	T403張込ポンプ 〃　パイプ					鋳鉄 炭素鋼		

機器番号は図2.65のフローシート参照

表 2.57　反応（2.10）工程の主要機器構造材料リスト（酸素と塩素の分離）

機器番号	名称		環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
	機器	部分						
T－401	Cl_2 吸収塔	内部	CCl_4，Cl_2，イナート Cl_2：イナート＝1：4（配管20m/sec） CCl_4 に Cl_2 は溶解	35		炭素鋼	B－4	評価は無水の場合
T－402	Cl_2 ストリッパ	内部	上部　Cl_2 ガス 下部　CCl_4（ℓ）	40 200		炭素鋼 SUS304	B－4 B－4	
E－406	CCl_4 リボイラ	シェル チューブ	He CCl_4　2m/sec	300 250	40	SUS304	B－4	
K－401	Cl_2 コンプレッサ	内部	Cl_2：イナート＝1：4		出口18	炭素鋼	B－4	
E－401	Cl_2 パーシャルコンデンサ	内部	Cl_2，イナート（Cl_2：気液混相） Cl_2：N_2＝1：40（(g)：(ℓ)＝1：9 (Cl_2)）	−50	18	SUS304	B－4	

機器番号は図 2.66 のフローシート参照

表 2.58　反応（2.11）の主要機器構造材料リスト

機器番号	名称 機器	名称 部分	環境（成分，相 流速，硬度 等）	温度（℃）	圧力（Kg/cm²）	構造材料	評価	備考
R−401	反応器	内部	$H_2O:HCl:Cl_2:O_2=1:8:1:2$ 空塔速度　2m/sec 流動媒体　Al_2O_3	800	2〜3	SSに耐火レンガ張	B−5	
		入口配管	$Cl_2:H_2O=1:1$ dry ガス速度　20m/sec	670	2〜3	耐火レンガ張，キャスタブル	B−5	レンガハクリ
		Al_2O_3 イジェクタ	$Cl_2:H_2O=1:1$ dry ガス速度　10m/sec	700		耐火レンガ張，キャスタブル	B−5 B−6	
		流動化ノズル	ガス　$Cl_2:H_2O=1:1$ ガス速度	400〜500		インコネル	A	
		出口配管	$H_2O:HCl:Cl_2:O_2=1:8:1:2$ dry　10m/sec	800	～2	SS＋キャスタ	B−6	
A−401	蓄熱器	内部	N_2　空塔速度　2m/sec	800	2〜3	耐火レンガ張，	B−5	
		入口配管	N_2　20m/sec	200	2〜3	SS鋼	B−5	
		Al_2O_3 イジェクタ	N_2　10m/sec	700		耐火レンガ張り，キャスタブル	B−6	
		He配管	内He 20m/sec	1000	40	耐熱鋼管	B−1 B−2 B−6	今後の研究課題 高温ガス炉材料を使用 耐摩耗性材料の開発
			外N_2 20m/sec	950	2〜3	〃		
C−401A	サイクロン	内部	N_2　dry 入口 10m/sec	950	2	耐火レンガ張，	B−5	
C−401B	サイクロン	内部	$H_2O:HCl:Cl_2:O_2=1:8:1:2$ 入口 10m/sec dry	800	2	耐火レンガ張，キャスタブル	B−5 B−6	
E−401	サスペンジョンプレクーラ	内部	$H_2O:HCl:Cl_2:O_2=1:8:1:2$ dry	800〜250	～2	耐火レンガ張 キャスタブル	B−5 B−6	

機器番号は図 2.68 のフローシート参照

2.5.7, 材料検討のまとめ

以上，Fe－Cℓ系サイクルについて材料の概略選定を行なったが，問題が若干ある。すなわち，

(1) 硫酸濃縮塔の大型化（充填物サポート，ポンプ等）に適材がない。

(2) HClの吸収，蒸留工程におけるポンプ，（磁製，ゴムライニング）熱交換器（カーベイト，メトンコーティング）に不安が残る。

(3) 不活性熱媒粒子による高温伝熱管の摩耗のおそれがある。

(4) 高温耐熱耐HCℓ，$C\ell_2$ 無機材料の崩壊等の不安がある。

等である。

しかし，これらについては現時点でこれ以上の検討を集中的に行なうことよりは，プロセスの確立を先行させることが重要であり，必要に応じて，その都度検討することとしたい。

〔材料　参考資料〕

1) R. J. Fruehan, Metallurgical Transactions, Vol. 3, No. 10, p.2585 (1972).
2) J. S. Sconce, "Chlorine - its manufacture, properties and uses", Reinhold Publishing Co., (1962), p.67.
3) M. H. Brown, Ind. Eng. Chem. Vol. 39, No. 7, p.839 (1947).
4) P. J. Gegner, Corrosion, Vol. 15, No. 6, p.341 (1959).
5) R. J. Fruehan, Metallurgical Transactions, Vol. 4, No. 12, p.2789 (1973).
6) H. H. Uhlig, "Corrosion Handbook", John Wile Inc. (1966), p.682.
7) 山崎他，三菱重工業社内研究報告2666017A（1966）
8) "Resistance of nickel, monel and other high-nickel alloys to corrosion by hydrochloric acid, hydrogen chloride and chlorine", INCD - Technical Bulletin T-29 (1945).
9) H. H. Uhlig, "Corrosion Handbook" p.764.
10) ケミカルエンジニアリング
11) G. A. Nelson, "Corrosion Data Survey" NACE (1967), p.11.
12) W. E. Kuhm, Corrosion, Vol. 16, No. 3, p.136 (1960).
13) G. P. Gladis, Chem. Eng. Prog., Vol. 56, No. 10, p.43 (1960).
14) G. A. Nelson, "Corrosion Data Survey" p.17.
15) E. C. Fetter, Chem. Eng. July, 1948, p.227.

2.6. 鉄－塩素系プロセスの総合評価

本章のこれまでの検討結果にもとづき，前述の6プロセスにつき熱，物質収支をとり，それぞれを表2.59～表2.64に示した。又代表的一例として，№6プロセスのブロック線図を図2.90に示した。

以下，各プロセスについて，分析評価する。

(1) №1プロセス

これは，$FeCl_2$ の加水分解，Fe_3O_4 の高温塩素化，$FeCl_3$ の熱分解，HCl の酸化の4反応工程の他，それぞれの分離精製工程より成立っている。

(a) Fe_3O_4 の塩素化，$FeCl_3$ の熱分解に難がある。

(b) Fe_3O_4 の塩素化には水素製造量毎時500 Nm^3 につき86,250 Kg（理論量の10倍以上）という多量の Cl_2 循環が必要で，それと O_2 の分離の負担が大きい。

(c) $FeCl_3$ の熱分解には $FeCl_3$ の固→気間の相変化に伴なう大量循環（97,740 Kg 理論量の9倍）を要し，その熱負荷は膨大である（22.5×10⁶ KCal 理論値の10倍以上）。

(d) 材料の苛酷度については，Fe_3O_4 の高温塩素化における加熱伝熱管の流動層粒子による高温摩耗の不安があること，Cl_2，O_2 ガスの乾燥に使用する硫酸の濃縮のため，伝熱管の腐蝕があり，材料の選定が困難であること等の問題がある。

(e) 全プロセスに要する熱量は水素500 Nm^3 につき36.88×10⁶ KCal であり，理論値の28.6倍になる。

(2) №2プロセス

$FeCl_3$ の熱分解を電気分解に変えたものである。

(a) 電気分解のために，乾 $FeCl_3$ を水容液とすることの無駄があるが，電気分解で生成した $FeCl_2$ の分離のための，電解液の濃縮は，温度が低く，廃熱が利用でき，負担は小さい。

(b) 晶出した $FeCl_2$ は4分子の結晶水をもっており，それの分離のための熱量が5.42×10⁶ KCal と大きい。

(c) 材料の苛酷度については，№1サイクルとはぼ同じである。

(d) 全プロセスに要する熱量は24.45×10⁶ KCal と№1サイクルより

は小さいが，依然大きい。

(3) №3プロセス

これは，$FeCl_2$の加水分解，Fe_3O_4 の湿式HCℓ処理，$FeCl_3$水溶液の電気分解，Cl_2とH_2Oとの反応の4反応工程の他，それぞれの分離精製工程よりなっている。

(a) 問題は比較的少なく$FeCl_2 \cdot 4H_2O$の脱水の熱負担が3.61×10^6 KCaℓ（内1.58×10^6 KCaℓは加水分解に利用できる）となり，低減をはかる必要がある。

(b) 電気分解に要する熱量が3.10×10^6 KCaℓあり，他の熱化学反応の探索により，その低減をはかる必要がある。

(c) 材料苛酷度については，Cl_2，H_2O の反応器における高温ガス炉熱媒を流す伝熱管の流動層粒子による高温摩耗の不安があること，Cl_2，O_2ガスの乾燥に伴なう硫酸濃縮用伝熱管の腐蝕の問題がある。

(d) 総必要熱量は13.22×10^6 KCaℓであり，効率9.76％となる。

(4) №4プロセス

これは$FeCl_2$の加水分解，Fe_3O_4 の乾式HCℓ処理，FeOCℓ の高温塩素化，$FeCl_3$の熱分解，HCℓの酸化の5反応工程の他それぞれの分離精製工程より成立っている。

(a) Fe_3O_4の乾式HCl処理は，(2.1)反応で生じたHCℓ，H_2，H_2Oの分離を一部兼ねている。

(b) FeOCℓ の高温塩素化は反応完結度がFe_3O_4の場合に比して高く，理論的な必要Cl_2量も$\frac{4}{9}$になり，800℃における循環量が31,700 Kgになる等，メリットはある。

(c) (2.1)の反応の残HCℓには多量のH_2Oを含んでいるので脱水乾燥に使用するH_2SO_4の濃縮のための熱が5.62×10^6 KCaℓと大きい。

(d) よって$FeCl_3$の熱分解はそれが№1プロセスに比し$\frac{2}{3}$とはなったが，依然として高く，全必要熱量は25.77×10^6 KCaℓとなる。

(5) №5プロセス

これは，№4プロセスのうち$FeCl_3$の熱分解を電気分解に変えたものであり，それだけ熱量が低減している（17.48×10⁶ KCal）。№4，№5プロセス共，H_2SO_4の濃縮熱を低減するため，合理化が必要である。

(6) №6プロセス

これは，$FeCl_2$の加水分解，Fe_3O_4の乾式HCl処理，FeOClの湿式HCl処理，$FeCl_3$水溶液の電気分解，Cl_2–H_2O反応の5工程とそれぞれの分離精製工程より成っている。このプロセスは電気分解，$FeCl_2 \cdot 4H_2O$の脱水に，節約可能な熱量が消費されており，合理化検討が必要である。全必要熱量は10.97×10⁶ KCalとなり，効率11.8％である，ことから可能性のもっとも高いプロセスと言えるが，№3プロセス同様，電気分解反応を他の熱化学反応で置換える努力が必要である。

(7) まとめ（表2.65 参照）

以上の検討から現時点では次のように結論される。

(a) Fe_3O_4の塩素化を含むサイクル，$FeCl_3$の直接熱分解を含むプロセスは問題が多く，避けるべきである。

(b) №3プロセス，№6プロセスは種々の面で問題はあるが可能性が大きいので，その工程の簡易化，熱経済性の向上，ならびに$FeCl_3$の電気分解を有利な熱化学反応（迂回反応を含む）へ変換することに焦点を絞り，今後研究を進める必要がある。

(c) 装置材料についても，問題が少くないので，さらに調査検討すると共に，必要に応じて基礎研究を行なう必要がある。

以上，当社が先行的に行なってきた鉄－塩素系素反応社内試験の現在までの結果に，委託研究としての装置，材料面を含めたエンジニアリング的検討を行なうことにより，鉄－塩素系サイクルに対するプロセス・プラント化の問題が明確になった。

このことは，単なる素反応実験では，思考の及ばない面が多いと考えられ，本研究の成果として評価されるべきと考える。

表 2.59　MHI No. 1 プロセス物質・熱収支

サイクル素反応

(1). $3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

(2). $Fe_3O_4 + \frac{9}{2}Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3 + 2O_2$

(3). $3FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2 + \frac{3}{2}Cl_2$

(4). $6HCl + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 3H_2O + 3Cl_2$

水素　500 Nm^3/Hr 当り

全必要熱量　36.88×10^6 Kcal/Hr

熱効率　高位　4.13 %

　　低位　3.50 %

反応区分	吸熱量 (×10⁶Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	熱媒温度 (℃)	内訳	発熱量 (×10⁶Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	冷媒温度 (℃)	内訳
第1反応	1.1) 2.08	650	750~700	反応	3.75	35	35~	HCl溶解
	1.2) 0.29	650	700~690	顕熱 $FeCl_2$	8.01	40	40~	HCl部分凝縮
	1.3) 1.58	200	300~250	潜熱 H_2O	0.40	40	40~	$H_2SO_4-H_2O$ 溶解
	1.4) 11.59	150	250~100	HClストリップ				
	1.5) 1.90	300	400~350	$H_2SO_4-H_2O$ ストリップ				
第2反応	2.1) 5.00	900	1050~943	反応・Cl_2 顕熱	4.76	120	320~120	$FeCl_3 \cdot Cl_2$ 凝縮
	2.2) 5.11	200	300~250	CCl_4-Cl_2 分離	5.56	10	10~	Cl_2 深冷
	2.3) 6.31	10	10~	Cl_2 潜熱	5.51	25	25~	CCl_4-Cl_2 吸収除熱
					0.75	25	25~	Cl_2 部分凝縮
第3反応	3.1) 22.50	300	500~350	$FeCl_3$ 昇華・反応	22.10	150	350~150	$FeCl_3$ 凝縮
	3.2) 0.26	0	0~	Cl_2 潜熱	0.23	−50	−50~	Cl_2 深冷
	3.3) 0.23	200	300~250	CCl_4-Cl_2 ストリップ	0.24	25	25~	CCl_4-Cl_2 吸収除熱
					0.03	20	20~	Cl_2 コンデンス
第4反応	4.1) 4.35	150	250~180	HClストリップ	0.90	360	360~	反応熱除去
	4.2) 0.39	300	400~350	$H_2SO_4-H_2O$ ストリップ	0.33	95	150~95	HCl顕熱
					3.48	35	35~	H_2O 凝縮
					1.92	40	40~	HCl 〃
					1.29	40	40~	$H_2SO_4-H_2O$ 溶解

熱効率計算に加えていない熱量；

○吸熱の温度域が比較的低いので，廃熱を回収するもの（1.3，1.4，2.3，4.1，4.2）

○吸熱の温度域が常温以下のもの（2.3，3.2）

表 2.60　MHI №2 プロセス物質・熱収支

サイクル素反応

(1). $3FeC\ell_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HC\ell + H_2$

(2). $Fe_3O_4 + \frac{9}{2}C\ell_2 \rightarrow 3FeC\ell_3 + 2O_2$

(3). $3FeC\ell_3\,(aq.) \xrightarrow{電解} 3FeC\ell_3(aq.) + \frac{3}{2}C\ell_2$

(4). $6HC\ell + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 3H_2O + 3C\ell_2$

水素　500Nm³/Hr 当り

全必要熱量　24.45×10⁶ Kcaℓ

熱効率　高位　6.23%

　　低位　5.28%

反応区分	吸熱量 (×10⁶Kcaℓ/Hr)	反応温度 (℃)	熱媒温度 (℃)	内訳	発熱量 (×10⁶Kcaℓ/Hr)	反応温度 (℃)	冷媒温度 (℃)	内訳
第1反応	1.1) 2.08	650	750~700	反応	3.73	35~	35~	HCℓ溶解
	1.2) 0.29	650	700~690	顕熱	8.01		150~	HCℓ部分凝縮
	1.3) 1.58	200	300~250	潜熱	0.40	40	40~	$H_2SO_4-H_2O$ 溶解
	1.4) 11.59	150	250~200	HCℓストリップ				
	1.5) 1.90	300	400~350	$H_2SO_4-H_2O$ストリップ				
第2反応	2.1) 5.00	900	1050~943	反応. $C\ell_2$ 顕熱	4.76	120~	320~120	$FeC\ell_3$, $C\ell_2$ 凝縮
	2.2) 5.11	200	300~250	$CC\ell_4-C\ell_2$ ストリップ	5.56	10~	10~	$C\ell_2$ 深冷
	2.3) 6.31	10	10~	$C\ell_2$ 凝縮	5.51	25~	25~	$CC\ell_4-C\ell_2$ 吸収除熱
					0.75	25~	25~	$C\ell_2$ 部分コンデンス
第3反応	3.1) 4.65	−	−	電気分解	2.12	90	90~	$FeC\ell_3$ 溶解
	3.2) 7.34	60~90	100~60	濃縮・結晶化				
	3.3) 5.42	250	350~300	$FeC\ell_2 \cdot 4H_2O \rightarrow FeC\ell_2 + 4H_2O(g)$				
第4反応	4.1) 4.35	150	250~180	HCℓストリップ	0.90	360~	360~	反応
	4.2) 0.39	300	400~350	$H_2SO_4-H_2O$ストリップ	0.33	95	150~95	HCℓ 顕
					3.48	35	35~	H_2O 凝縮
					1.92	40	40~	HCℓ 〃
					1.29	40	40~	$H_2SO_4-H_2O$ 溶解

熱効率計算に加えていない熱量；

○吸熱の温度域が比較的低いので，廃熱を回収するもの（1.3，1.4，3.2，4.1，4.2）

○吸熱の温度域が常温以下のもの（2.3）

表 2.61　MHI No. 3 プロセス物質・熱収支

サイクル素反応

(1). $3FeC\ell_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HC\ell + H_2$

(2). $Fe_3O_4 + 8HC\ell \rightarrow FeC\ell_2 + 2FeC\ell_3 + 4H_2O$

(3). $2FeC\ell_3\,(aq.) \xrightarrow{電解} 2FeC\ell_2\,(aq.) + C\ell_2$

(4). $C\ell_2 + H_2O \rightarrow 2HC\ell + \frac{1}{2}O_2$

水素　500 Nm^3/Hr 当り

全必要熱量　13.22×10^6 Kcal/Hr

熱効率　高位　11.5 %

低位　9.76%

反応区分	吸熱量 (×10^6 Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	熱媒温度 (℃)	内訳	発熱量 (×10^6 Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	冷媒温度 (℃)	内訳
第 1 反応	1.1) 2.08 1.2) 0.29 1.3) 1.58	650 650 200	750~700 700~690 300~250	反応 顕熱 $FeC\ell_2$ 潜熱 H_2O				
第 2 反応					1.32 2.68	90 90	90~ 300~	反応 $HC\ell.H_2O$ 凝縮
第 3 反応	3.1) 3.10 3.2) 6.99 3.3) 3.61	— 60 250	— 100~80 350~300	電力 濃縮,結晶缶,結晶化熱 $FeC\ell_2 \cdot 4H_2O \rightarrow FeC\ell_2 + 4H_2O$				
第 4 反応	4.1) 0.40 4.2) 0.24 4.3) 0.04	800 200 30	1000~850 300~250 30~	反33.5＋顕6.5 $CC\ell_4 - C\ell_2$ ストリップ $C\ell_2$ 潜熱	0.78 0.03 0.27	30 25 30	250~30 25~ 200~30	$HC\ell.H_2O$ 凝縮 $CC\ell_4 - C\ell_2$ 溶解 $CC\ell_4$ 顕．$C\ell_2$ 凝縮

熱効率計算に加えていない熱量；

○吸熱の温度域が比較的低いので，廃熱を回収するもの（ 1.3 , 3.2の50％）

○吸熱の温度域が常温以下のもの（ 4.3 ）

表2.62　MHI No.4 プロセス物質・熱収支

サイクル素反応

(1). $3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

(2). $Fe_3O_4 + 4HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$

(3). $2FeOCl + 2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + O_2$

(4). $2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + Cl_2$

(5). $2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$

水素　500Nm³/Hr 当り

全必要熱量　25.77×10⁶ Kcal/Hr

熱効率　高位　5.92%

　　低位　5.01%

反応区分	吸熱量 (×10⁶Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	熱媒温度 (℃)	内訳	発熱量 (×10⁶Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	冷媒温度 (℃)	内訳
第1反応	1.1) 2.08	650	750~700	反応熱				
	1.2) 0.29	650	700~690	顕熱 ($FeCl_2$)				
	1.3) 1.58	200	300~250	潜熱 (H_2O)				
第2反応	2.1) 3.02	65	150~ 90	潜熱 (MeOH)	1.14	200	200~	反応＋顕熱
	2.2) 2.83	150	200~180	HCl ストリップ	0.47	40	40~	$FeCl_2$ 溶解熱
	2.3) 5.62	300	400~350	$H_2SO_4-H_2O$ 分離	2.70	20	20~	MeOH 凝縮熱
					2.92	25	25~	HCl 溶解
					1.18	40	40~	$H_2SO_4+H_2O$ 溶解
第3反応	3.1) 2.78	800	1000~850	反応＋顕熱	2.56	120	320~	$FeCl_3(g) \rightarrow (s)$
	3.2) 0.66	200	300~250	CCl_4-Cl_2 ストリップ	2.00	0	0~	Cl_2 深冷
	3.3) 2.10	10	10~	Cl_2 潜熱	0.81	25	25~	CCl_4-Cl_2 吸収除熱.コンデンス
第4反応	4.1) 15.00	300	500~350	$FeCl_3$ 昇華＋反応	14.73	150	300~	$FeCl_3$ 凝縮
	4.2) 0.17	0	0~	Cl_2 潜熱	0.15	−50	−50~	Cl_2 深冷
	4.3) 0.15	200	300~250	CCl_4-Cl_2 ストリップ	0.16	25	25~	CCl_4-Cl_2 吸収除熱
					0.02	20	20~	Cl_2 コンデンス
第5反応	5.1) 1.45	150	250~180	HCl ストリップ	0.30	360	360~	反応
	5.2) 0.13	300	400~350	$H_2SO_4-H_2O$ 分離	0.11	95	150~95	HCl 顕
					1.16	35	35~	H_2O 凝縮
					0.64	40	40~	HCl 凝縮
					0.43	40	40~	$H_2SO_4-H_2O$ 溶解

熱効率計算に加えていない熱量；

○吸熱の温度域が比較的低いので，廃熱を回収するもの（1.3，2.1，3.2，4.3，5.1，5.2）

○吸熱の温度域が常温以下のもの（3.3，4.2）

表 2.63　MHI 16.5 プロセス物質・熱収支

サイクル素反応

(1). $3FeCl_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

(2). $Fe_3O_4 + 4HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$

(3). $2FeOCl + 2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 + O_2$

(4). $2FeCl_3\,(aq.) \xrightarrow{電解} 2FeCl_2(aq) + Cl_2$

(5). $2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$

水素　500Nm^3/Hr 当り

全必要熱量　17.48×10^6 Kcal/Hr

熱効率　高位　8.72%

低位　7.38%

反応区分	吸熱量 (×10^6Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	熱媒温度 (℃)	内訳	発熱量 (×10^6Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	冷媒温度 (℃)	
第1反応	1.1)　2.08	650	750~700	反応				
	1.2)　0.29	650	700~690	顕熱 $FeCl_2$				
	1.3)　1.58	200	300~250	潜熱 H_2O				
第2反応	2.1)　3.02	65	150~90	潜熱 (MeOH)	1.14	200	200~	反応＋顕熱
	2.2)　2.83	150	200~180	HCl ストリップ	0.47	40	40~	$FeCl_2$ 溶解 (MeOH)
	2.3)　5.62	300	400~350	$H_2SO_4-H_2O$ 分離	2.70	20	20~	MeOH 凝縮
					2.92	25	25~	HCl 溶解
					1.18	40	40~	$H_2SO_4-H_2O$ 溶解
第3反応	3.1)　2.78	800	1000~850	反応＋顕熱	2.56	120	320~	$FeCl_3(g) \rightarrow (s)$
	3.2)　0.66	200	300~250	CCl_4-Cl_2 ストリップ	2.00	10	10~	Cl_2 深冷
	3.3)　2.10	10	10~	Cl_2 潜熱	0.81	25	25~	CCl_4-Cl_2吸収, Cl_2 コンデンス
第4反応	4.1)　3.10	−	−	電気分解	1.41	90	90~	$FeCl_3$ 溶解
	4.2)　6.99	60	100~80	濃縮. 結晶化熱				
	4.3)　3.61	250	350~300	$FeCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow FeCl_2 + 4H_2O(g)$				
第5反応	5.1)　1.45	150	250~180	HCl ストリップ	0.30	360	360~	反応
	5.2)　0.13	300	400~350	$H_2SO_4-H_2O$ ストリップ	0.11	95	150~95	HCl 顕熱
					1.16	35	35~	H_2O 凝縮
					0.64	40	40~	HCl 〃
					0.43	40	40~	$H_2SO_4-H_2O$ 溶解

熱効率計算に加えていない熱量；

○吸熱の温度域が比較的低いので，廃熱を回収するもの（1.3，2.1，3.2，4.2，5.1，5.2）

○吸熱の温度域が常温以下のもの（3.3）

表 2.64 MHI No 6 プロセス物質・熱収支

サイクル素反応

(1). $3FeCl + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$

(2). $Fe_3O_4 + 4HCl \rightarrow FeCl_2 + 2FeOCl + 2H_2O$

(3). $2FeOCl + 4HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 2H_2O$

(4). $2FeCl_3(aq.) \xrightarrow{電解} 2FeCl_2(aq.) + Cl_2$

(5). $Cl_2 + 4H_2O \rightarrow 2HCl + \frac{1}{2}O_2$

水素 500 Nm^3/Hr

全必要熱量 10.97×10^6 Kcal/Hr

熱効率 高位 13.9%

低位 11.8%

反応区分	吸熱量 (×10⁶Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	熱媒温度 (℃)	内訳	発熱量 (×10⁶Kcal/Hr)	反応温度 (℃)	冷媒温度 (℃)	内訳
第1反応	1.1) 2.08 1.2) 0.29 1.3) 1.58	650 650 200	750~700 700~690 300~250	反応 顕熱 $FeCl_2$ 潜熱 H_2O				
第2反応	2.1) 3.02	65	100~ 80	MeOH 潜熱	1.14 0.47 2.70	200 40 20	200~ 40~ 20~	反応＋顕熱 $FeCl_2$+MeOH溶解+etc MeOH 凝縮
第3反応					1.80 0.54	90 90	90~ 90~	HCl, H_2O 凝縮 反応
第4反応	4.1) 3.10 4.2) 4.98 4.3) 2.41	− 90 250	− 100~ 60 350~280	電気分解 濃縮，結晶化熱 $FeCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow FeCl_2 + 4H_2O(g)$				
第5反応	5.1) 0.40 5.2) 0.24 5.3) 0.04	800 200 30	1000~850 300~250 30~	反応＋顕熱 CCl_4-Cl_2 ストリップ Cl_2潜熱	0.78 0.03 0.23 0.04	30 30 30 30	30~ 30~ 30~ 30~	HCl, H_2O 凝縮 CCl_4-Cl_2 溶解 CCl_4顕熱 Cl_2 部分凝縮

熱効率計算に加えていない熱量；

○吸熱の温度域が比較的低いので，廃熱を回収するもの（1.3，2.1，4.2の50%）

○吸熱の温度域が常温以下のもの（5.3）

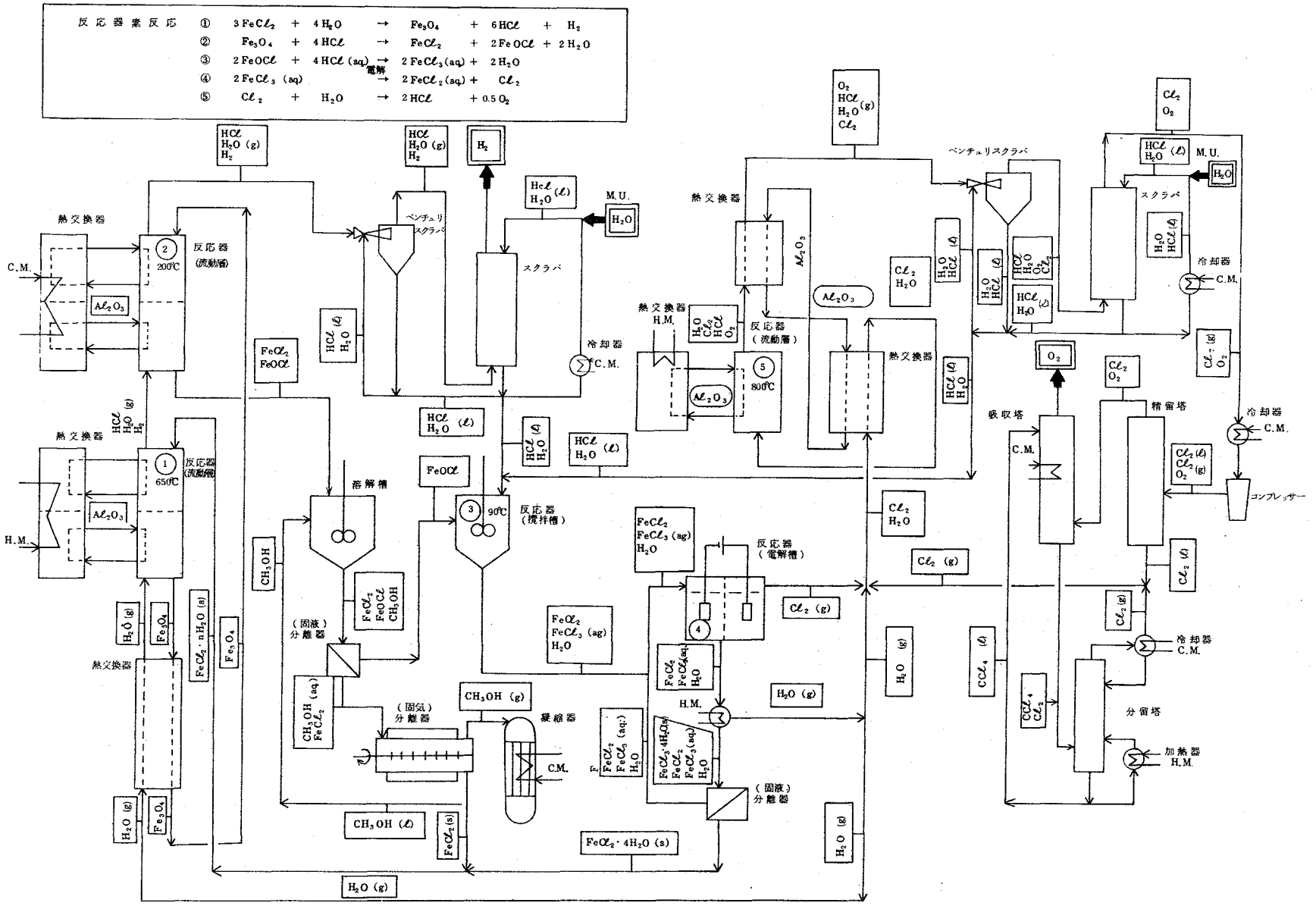


図2.90　MHI. No.6プロセスブロック線図

表 2.65　プロセスの分析評価表

プロセス	反応工程	工程の複雑性 運転の難易	循環量 H_2 1モルに対するモル数	熱消費 各段必要熱量 (×10⁶Kcal/Hr)	熱消費 各段必要熱量 (%)	熱消費 全必要熱量 (×10⁶Kcal/Hr)	熱消費 低位熱効率 (%)	反応，分離精製 難易度	材料の苛酷度 装置の複雑性 保守難易	総合所見
MHI No. 1	$FeCl_2$の加水分解 Fe_3O_4の高温塩素化 $FeCl_3$の熱分解 ディーコン	4段の反応の他 H_2O, HCl, H_2 分離工程 塩素分離工程 HClの酸化後のガス分離工程	H_2O : 6 Cl_2 : 55 $FeCl_3$: 27 —	4.27 10.11 22.50 —	11.6 27.4 61.0 —	36.88	3.5	$FeCl_3$の高温塩素化難 $FeCl_2$の熱分解難 $FeCl_3/H_2 = 3$	$FeCl_2$加水分解装置複雑 $FeCl_3$の熱分解装置複雑 (以下サイクル共通)	熱消費量異常に大，採用見合す。
MHI No. 2	$FeCl_2$の加水分解 Fe_3O_4の高温塩素化 $FeCl_3$の電気分解 ディーコン	5段の反応の他 同上 電解後の$FeCl_2$, $FeCl_3$分離工程	H_2O : 6 Cl_2 : 55 — —	4.27 10.11 10.07 —	17.5 41.3 41.2 —	24.55	5.3	Fe_3O_4の高温塩素化難 $FeCl_3/H_2 = 3$	蒸発缶材料高価 電解スケールメリットなし	同上
MHI No. 3	$FeCl_2$の加水分解 Fe_3O_4の湿式HCl処理 $FeCl_3$の電気分解 逆ディーコン	5段の反応の他 電解後の$FeCl_2$, $FeCl_3$分解，H_2O, Cl_2反応後のガス分離工程	H_2O : 6 — — —	2.37 — 10.21 0.64	18.0 — 77.2 4.8	13.22	9.8	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$の脱水熱大	同上	電解部を他の効率的反応に転換することを含め，今後合理化検討を進める。
MHI No. 4	$FeCl_2$の加水分解 Fe_3O_4の湿式HCl処理 $FeOCl$の高温塩素化 $FeCl_3$の熱分解 ディーコン	5段の反応の他 塩素分離工程 $FeCl_2$, $FeOCl$分離工程 HCl酸化後の塩素工程	H_2O : 6 HCl : 6 Cl_2 : 20 $FeCl_3$: 27 —	2.37 5.62 2.78 15.00 —	9.2 21.8 10.8 58.2 —	25.77	5.0	$FeCl_3$の熱分解難 $FeCl_3/H_2 = 2$	$FeCl_3$の熱分解装置複雑	Fe_3O_4の乾式HCl処理後の排ガスのH_2O吸収H_2SO_4濃縮熱大，熱消費量異常に大，採用見合す。
MHI No. 5	$FeCl_2$の加水分解 Fe_3O_4の湿式HCl処理 $FeOCl$の高温塩素化 $FeCl_3$の電気分解 ディーコン	5段の反応の他 同上 電解後の$FeCl_2$, $FeCl_3$分離工程	H_2O : 6 HCl : 6 Cl_2 : 20 — —	2.37 5.62 2.78 6.71 —	13.6 32.2 15.9 38.3 —	17.48	7.4	H_2SO_4濃縮熱大 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$の脱水熱大	(3)に同じ	Fe_3O_4の乾式HCl処理後の排ガスのH_2O吸収H_2SO_4濃縮熱大，熱消費量大，採用見合す。
MHI No. 6	$FeCl_2$の加水分解 Fe_3O_4の乾式HCl処理 $FeOCl$の湿式HCl処理 $FeCl_3$の電気分解 逆ディーコン	5段の反応の他 同上（塩素分離工程を除く）	H_2O : 6 HCl : 6 — — —	2.37 — — 7.96 0.64	21.6 — — 72.6 5.8	10.97	11.8	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$の脱水熱大	同上	電解部を他の効率的反応に転換することを含め，今後合理化検討を進める。

○ 各段必要熱量のパーセントは，熱消費量合計のうちの，その工程の必要熱量の比率を示す。

3. 研究課題の摘出と研究計画の立案

熱化学法による水素製造プロセスは化学プロセスではあるが，前述のように色々な面で既存の化学プロセスとは異なっている。したがって当社は高温での固体の処理技術，ストリップの塩酸々洗廃液回収技術，各種溶液の濃縮，晶析技術，プロセスシミュレーション技術等，関連技術を有しているが，鉄一塩素系に限ってみても，数多くの研究課題と言うより，未知な事項が存在する。

鉄一塩素系サイクルの成立の可能性（熱化学法水素製造法の成立の可能性と言ってもよい）については，有望であり，今後一層の研究開発が必要であると言えるが，今後いかなるスケジュールで，いかなる項目をどう解決して行くかとなるとあまりにも問題が多く，今これを完全に明らかにすることは非常に困難である。

以下現時点においてどのようなことに留意すればよいか，何から先に手をつけたらよいかについて検討した結果について述べる。なお，研究計画の立案についてはⅢ編で記述する。なお，当社の本開発に対する立場は，国の研究機関でサイクルの探索等主としてサイエンスに関する研究を進められるのに対して，プロセスの確立，装置化，経済性等主としてエンジニヤリングに関する研究を進めることにある。よって，国の研究機関での研究との調整もはかり協力して熱化学法の実現に邁進したい。

3.1 研究課題の摘出

上述のように，研究課題をすべて明らかにすることは困難であるが，俯瞰的に関連する技術要素を列挙し，それに鉄一塩素系に特有の現象，操作，反応，装置，システム，手法等を組合わせ整理してみる。

3.1.1 技術分析

(1) 無機物性値

自然発生的に，経験的に成立した技術ならば，現象についても，それにかかわる物性についても，解明されないままでも用は足りる。しかし，本プロセスに関する限り，単なる経験のつみ重ねや思いつきで進めるには，

あまりに内容が広く，複雑である。またプロセスは定量的評価を経なければ，実現困難である。したがってその基礎となる物性は可能な限り，既存の文献等より収集，整理し，不十分のものは，これから調査研究して行く必要がある。

(2) サイクルの構成

現在まだ，サイクルは一本に絞られていない。鉄一塩素系に限定しても，サイクルは探索し尽されたとは言えない。また，迂回反応によることが得策である場合もある。したがって，今後も既存の文献，熱力学的平衡計算予先実験，およびシステム的探索により，有望なサイクルの探索を続ける必要がある。

(3) 単位反応，操作技術

単位反応における反応機構の解明，装置型式選定，その設計手法の確立単位操作におけるその特性の把握，装置型式選定，その設計手法の確立，これらはケミカルエンジニヤリングにおける中心的作業である。機構，特性の解明，装置型式，設計手法等かなりの部分はパターンがあって，それがそのまま当てはまるか，それの変型で間に合うものが多いと考えられる。しかし，粉体，高温，腐蝕性等従来経験の少ない物質，反応，操作だけに，特許，ノウハウとして具体化されるような様々な問題と工夫の余地が存在する。

特にクローズドシステムであるだけに，各種分離操作が重要である。

(4) クローズド化技術

ガス，水処理，循環物質の汚染劣化防止，再生等，クローズド化に伴なって生じる問題は，鉄一塩素と通常用いられる元素を扱っているものの，少なくないと考えられる。

(5) 計装，材料等の支援技術

粉，高温，腐蝕性はこれら支援技術にとって極めて苛酷な問題である。まず，現象の安定性，検出の可否，バルブ等操作部の寿命等が計装の上から問題になろう，また材料に対しても，鉄一塩素系サイクルは種々苛酷な

条件を課している。これは装置型式で回避するよう努力したが，なほ不十分である。

(6) プロセスの技術評価，経済性評価

研究をはじめる前，次段階へ進むとき，位プロセスと比較するとき，かならずその精粗は別としてプロセスの技術評価，経済評価が必要である。特に長期プロゼクトにおいては，方向を見失ないためにも，また研究の進退の判断のためにも必要である。評価は定型的なものはできるだけ電算化し，総合化する必要があり，また，チエックポイント，基準等は欠落がないこと，重みづけをすること，客観化することに留意すべきであるが，現段階では困難なことである。

(7) パイロットプラント，工業化技術

パイロットプラントをつくる段階に至れば，的はかなり絞られるので，問題もほぼ明確に解決出来ると考える。性能の確認，運転の難易，安定性，安全性の判断，工業設計のデータ取得等この段階では，理論だけでなく，総合的な実績がものを言うことになる。

以上(1)～(7)に述べたことを

鉄一塩素系サイクルに限定して，研究課題，チエックポイント，解決の手法等を整理すれば，表 3.1 のようになる。これらの内容はかなり範囲を限定しており，的も絞ったつもりであるが，なほ不明の点が多い。

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　（1）

研究課題	無機物性値の収集整理	
目的	実施内容	
1) 無機物性値の収集整理 a．既存サイクルの評価，新サイクルの探索検討，プロセスの熱，物質収支に必要な熱力学的物性値の収集整理 b．プロセスのエンジニヤリング的検討に必要な流れ，熱，物質移動，カイネテイクス物性値の収集整理 c．固体処理に必要な物性値（含スラリ） d．電気・磁気的物性質（電解，磁選のための）	当面は Fe－Cℓ系サイクルに関連する物質に絞って収集，整理するが，新サイクル探索評価のためには範囲の拡大を計る。 a．Fe－Cℓ 系サイクル関連物質の種類 鉄酸化物　FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4 〃塩化物　$FeCl_2, FeCl_3$ 〃酸化塩化物　$FeOCl$ 〃水酸化物　$Fe(OH)_2, Fe(OH)_3$ 〃硫酸塩　$Fe(SO_4)_2, Fe(SO_4)_3$ 塩化水素系　$HCl, HCl\ aq$ その他　H_2, O_2, Cl_2, H_2O （結晶，溶液も含む） b．熱力学的物性値 熱；比熱，溶解熱，混合熱，水和熱，中和熱，燃焼熱，水素化熱，イオン化熱，生成熱，生成ギブスエネルギ，生成エントロピ，相変化に伴なう熱 化学平衡定数Kp，Kc，電解質の活量係数，解離定数（結晶水，解離圧） 相平衡；蒸気圧，気液平衡，溶解度，沸点上昇，氷点降下 臨界定数，P－V－T線図，熱力学的線図 c．流れ，熱，物質移動，カイネテイックス関連物性値（含スラリ） 流れ；比重，粘度，表面張力 熱移動；熱伝導度，プラントル数 物質移動；拡散係数，シュミット数 d．固体処理関連物性値 硬度，比重，粉砕性，粒度分布	文献調査 大学，官公研究機関，他社などの外力利用 溶融塩については一部社内で測定 蓄積した物性値はコンピュータへの組込を図り，プロセスシミュレータに結合させたい。

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　（ 2 ）

研究課題	無機物性値の収集整理
目的	実施内容
	粉体；形状係数，堆積構造（充填率） 静力学的物性 ― 内部摩擦係数，粉体圧 流動 ― 安息角，見掛の比重，粘度，凝集性 伝熱 ― 熱伝導率 濡れ，吸着性 e．電気，磁気的物性値 電導度，イオン化率，拡散係数，電気化学的当量 過電圧

表 3.1　研究課題の摘出と技術分析　（3）

研究課題	サイクルの探索検討
目的	実施内容
2) サイクルの探索検討 a．既存サイクルの検討評価（含む電解熱化学ハイブリッド方式） b．Fe－Cℓ系新サイクルの探索評価（含む迂回のための第3物質） c．探索シミュレータ（文献併用）による新サイクルの探索評価 以上は机上検討ならびにビーカスケール実験による。 光化学反応，放射線については別途検討	(1) 手段 a．化学平衡計算シミュレータによる評価 熱力学的物性値さえ与えられれば，サイクルを構成する素反応の各温度における自由エネルギ平衡組成と反応熱が計算可能なシミューレータを有しており，平衡面での概略評価が可能である。 b．既往文献による素反応特性の調査 既往文献より，H_2，O_2 発生反応を探索，特性把握 → 同族への適用を検討，サイクル形成反応の探索特性把握（あるいはaによる平衡値計算による評価）等を行なう。 c．ビーカスケール実験 特にaにより可能性ありと判定されたものにつき，簡単なビーカ・スケールの実験を行ない，速度，反応率を求め，概略評価を行なう。 d．探索シミュレータによる新サイクルの探索 陽イオン，陰イオン（原子価つき）を考えられるものすべてを電算機にストアさせる。 指示する元素の組合せの単体，化合物をすべて摘出させる。 加水分解反応，H_2 生成反応，O_2 生成反応　〃 化学平衡計算シミュレータを組合わせ，上記反応の生起の可能性を判定する。 上記反応でサイクルの構成させられるか否かを判定，以下キャラクタディスプレー等を使い，サイクル迂回のための反応を模索する計算を実施させる（反応のパターン等与えておけば，トライアル回数減） (2) 進め方 物性値の入手の問題があり，システム的な解決は容易でなく，目的欄に記された項目について，(1)の手段を適宜に活用して進めることとする。吸熱の小さい反応で電解の適用の可能なものは，熱化学のみに依存するよりも得策であること，低温での発熱は温水をつくるしか利用法がないこと，分離に難のあるものは結果的に効率を悪化させること等は，この段階で留意すべきことであろう。

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　(4)

研究課題	単位反応，単位操作技術の確立（単位反応－1）
目的	実施内容
1) 単位反応技術の確立 a．反応機構の解明（反応速度定数の取得，反応モデルの作成） (a) 反応モデルの仮定（反応分類，反応速度定数，熱物質移動，流れ混合因子を考慮） (b) 反応速度，支配因子の選定 (c) 実験，解析 (d) 反応モデル作成 b．反応装置の選定，設計手法の確立 (a) 設計因子の決定 (b) 装置型式（形状も含む）の選定 (c) 装置設計手法の確立	当面はFe－Cℓ系サイクルに絞って，作業を進める。（○印優先実施） a．反応種類 ○(a) $3\,FeC\ell_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 6HC\ell + H_2$ （固気不均一系，非触媒，多段希薄流動層，移動床） ○(b) $Fe_3O_4 + 8HC\ell \rightarrow FeC\ell_2 + 2\,FeC\ell_3 + 4H_2O$ （同上） ○(c) $2Fe_3O_4 + 9C\ell_2 \rightarrow 6FeC\ell_3 + 4\,O_2$ （固気不均一系，非触媒流動層，蓄熱式固定床） (d) $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6Fe_2O_3$ （(a)に等しい） (e) $Fe_2O_3 + 6HC\ell \rightarrow 2FeC\ell_3 + 3H_2O$ （(b)に同じ） (f) $2Fe_2O_3 + 6C\ell_2 \rightarrow 4FeC\ell_3 + 3O_2$ （(c)に同じ） ○(g) $2FeC\ell_3 \rightarrow 2FeC\ell_2 + C\ell_2$ （(c)左に同じ，固液気不均一系，溶融塩スラリ浴） ○(h) $2H_2O + 2C\ell_2 \rightarrow 4HC\ell + O_2$ （ガス均一系，答式反応器，流動層） ○(i) (h)の逆反応 （ガス不均一系触媒，流動層，固定床） その他関連反応として，次の反応が考えられる。 (j) $2\,Mg(OH)_2 + 2C\ell_2 \rightarrow 2\,MgC\ell_2 + 2\,H_2O + O_2$ （(a)に同じ） (k) $MgC\ell_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2\,HC\ell$ （同上） (l) $3\,FeO + H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + H_2$ （同上） (m) $2\,FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ （同上） (n) $Fe_2O_3 + SO_2 \rightarrow FeSO_4 + FeO$ （同上，攪拌槽） 電解反応で代替できるものとして，(g)(n)が考えられる。 b．反応機構の解明 (a) 反応モデルの仮定 反応分類；反応機構（不可逆，可逆，並発，逐次），相（均一，不均一）触媒，非触媒反応 反応速度定数；反応分子数，次数，頻度因子，活性化エネルギ

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　（ 5 ）

研究課題	単位反応，単位操作技術の確立（単位反応－2）
目的	実施内容
	熱物質移動；熱，物質移動律速，反応律速 流れ，混合；ピストン流れ，完全混合 (b)　反応速度支配因子の選定 上記の他，温度，圧力，容積，面積，組成，時間，熱，機械的エネルギの中から摘出 (c)　実験，解析 o　実験 常圧実験装置；①水平空管（内部に試料入りボート配置，必要ならばガスを一方から送入，管を外部より加熱，排出ガス残存試料の量，組成を測定……(a)，(b)，(c)に適用） ②垂直固定床（内部に試料粒子，あるいは試料コーテイング不活性粒子を充塡，一方よりガスあるいは液を送入，排出ガス，液の量，組成を測定，必要ならば外部より温度制御……(b)，(i)に適用） ③フラスコー1（①の垂直版，上方首部を外部より冷却，発生ガスの凝縮成分を下方へリターン，必要ならば，首部にスクレーパを設置，外部より温度制御……(a)，(b)，(c)，(g)に適用 ④フラスコー2（内部に溶液を入れ，第2物質を添加，攪拌，排出ガス量，組成，液組成を測定する，外部より温度制御……(b)に適用） ⑤電解槽（ガス，液をサンプリング，量，組成測定……(g)に適用），⑤を除き現有 高圧実験装置；①～⑤の高圧化，現在①，②の高圧装置保有 サンプリング，分析の合理化が必要である。 o　解析 典型的反応のシミュレーションモデルの作成 データ群の近似式化モデルの活用　等により解析の迅速処理

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　（ 6 ）

研究課題	単位反応，単位操作技術の確立（単位反応－3）
目的	実施内容
	o　反応モデルの作成 解析結果をベースに反応モデルを修正確立 c．反応装置の選定，設計手法の確立 (a)　設計因子の決定 相，温度範囲，熱と熱移動（等温，断熱，非断熱非等温），操作圧力（高圧，真空定容，定圧），滞留時間と空間速度，均一系（温度，圧力，組成）あるいは分布系（並流，向流，十字流の別），回分操作あるいは連続操作，腐蝕性，反応率，生産量，原料の特性，製品の規格 (b)　装置型式（形状も含む），材料の選定 o　攪拌槽式反応器 o　管式　〃 o　固定床　〃 o　移動床　〃 o　流動層　〃 炉式 } 特性と適用性検討，変型等の修正 (c)　装置設計手法の確立 反応モデル；均一系等温反応，断熱あるいは温度制御反応，攪拌槽式連続反応（単槽，槽列），均一系流通反応（管式） 〔b(c)〕　非触媒不均一反応，不均一系触媒反応，固定床および流動層 スケールアップ；物理的，化学的相似則 最適化　；効率，収率，生産量，経済性（別記） 制御　；動特性と安定性（別記） 反応器強度；（別記） (a)(b)をベースに既存の手法を加えて，(c)の全項目についての手法を確立する。

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　（ 7 ）

研究課題	単位反応，操作技術の確立（単位操作）
目的	実施内容
1) 単位操作技術の確立 a．単位操作特性の把握 流動，熱移動（輻射，対流，伝導）物質移動（晶析，吸収，抽出，吸着等）熱，物質同時移動（蒸発，凝縮，昇華，吸収，放散，調湿，乾燥） 固体の取扱（輸送，貯蔵，供給，ふるい分造粒，成型，粉砕，つまり） 固液あるいは固気分離（沈降，ろ過，集塵，空気分級，液体サイクロン） 高圧，真空，冷凍 (a) 支配因子の摘出 (b) 実験，解析 (c) 特性式作成 b．単位操作装置，型式選定，設計手法の確立 (a) 設計因子の決定 (b) 装置型式，材料選定 (c) 設計手法の確立	当面は$Fe-C\ell$系サイクルに絞って作業を進める。 a．主たる単位操作 流動；粗粒，微粉混合流動層の微粉飛出速度　ペレット内のガス拡散特性 ガスリフト（固気比上限，圧損失，ノズル形状）特性　粉体の空気輸送特性（チョーキング限界） 溶融塩スラリの流動特性，気泡攪拌効果，ミスト同伴 向流式固気接触装置の流動特性（フラッディング限界，圧損，粒子滞留量，逆混合） 熱移動；腐蝕性ガスとの熱交換法（流動層，移動床，固定床） 流動層と浸漬伝熱管との伝熱係数 溶解塩スラリと壁との　〃 物質移動；熱との同時移動； ；$FeC\ell_3$の昇華（固⇆気），$FeC\ell_3$の蒸気，凝縮（液⇆気）特性（含フラッシング） $FeC\ell_2$，$FeC\ell_3$の蒸発濃縮および晶析特性，O_2，$C\ell_2$の分離法， 固体の取扱；高圧下の供給，固体の壁への付着，つまり， 固液あるいは固気分離 ；$FeC\ell_2$，$FeC\ell_3$の沈降，沪過特性，ペブルベッドによる除塵法 ガス中より$FeC\ell_3$を固化分離する方法 高圧； b．単位操作の把握 (a) 支配因子の摘出 *1 (b) 実験解析 実験装置；流動層（単一，多段，対，粒子循環ループ，伝熱管浸漬） 溶融塩スラリ浴（対，スラリループ，伝熱管浸漬）

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　（ 8 ）

研究課題	単位反応，操作技術の確立（単位操作）
目的	実施内容
	向流式，固気接触装置 $FeC\ell_3$相変化特性実験装置，蒸発缶 ペブルベッド，ガス中より$FeC\ell_3$を固化分離するための試験装置 測定法，サンプリング法等計測の合理化が必要 解析；　単位反応と同様の考え方（無次元化等） c．単位操作装置型式選定，設計手法の確立 (a)，(b)，(c)共単位反応と同様に考える（略） ＊1 o 流動； 流れ分類；圧縮性，非圧縮性の別，ニュートン，非ニュートン流体（複相，高粘度物質，相変化） 定常，非定常の別，脈動 流れ環境；管路（含蛇管），管群，充塡塔，流動層，段塔，濡壁塔，渦 流路急変（急拡大，縮少，助走区間，末端，バルブ，継手等） 基礎事項；運動方程式，エネルギ式，次元解析，相似則，（モーメンタムバランス），圧損係数，フルード数，レイノルズ数，混合，ウイーピング，エロージョン，ローディング，フラッディング，チョーキング，飛出し，飛沫同伴 o 熱移動； 熱移動分類； 伝導；定常，非定常（空隙の存在考慮が必要） 対流；管内，管外（管群，裸管，フイン付管），充塡塔，流動層，攪拌槽，非ニュートン流，スケール，自然対流，沸とう，凝縮，凝固，昇華――流れとの組合わせで検討必要 放射；固体，ガス，輝炎

表 3.1　研究課題の摘出と技術分析　（9）

研究課題	単位反応，操作技術の確立（単位操作）
目的	実施内容
	熱媒；水，スチーム，ペブル等 基礎事項；エネルギ式，次元解析，相似則，プラントル数，レイノルズ数，グラスホーフ数，熱伝導度，温度伝導率，ヌッセルト数，反射，吸収，透過，放射率，角関係，有効ガス厚さ，その他流れ関係因子 o 物質移動，熱物質，同時移動 吸収；　等温吸収，非等温吸収，多成分ガスの吸収，化学反応随伴吸収 充塡塔，段塔，スプレー塔，スクラバ，濡れ壁塔，気泡塔，同攪拌塔 溶解度，平衡，物質収支と最小液ガス比，シュミット数，レイノルズ数，流れ関係因子 蒸留；　単蒸留，平衡蒸留（平衡分縮），水蒸気蒸留，2成分系，多成分系，共沸蒸留，抽出蒸留 泡鐘塔，多孔板塔，充塡塔，活量係数，平衡比，気液平衡，塔効率，飛沫同伴 ウイーピング，圧損失，充塡塔，HTU，コンデンサ，リボイラ 蒸発；　Raoult の法則と Duhring 線図，沸点上昇，スケール生成と防止 単一蒸発缶，多重効用蒸発缶，蒸気圧縮式蒸発缶，多段フラッシュ蒸発法，伝熱係数 晶析；　過溶解度，結晶種，生成速度，回分式冷却晶析装置，連続式混合型晶析装置，連続式分級層晶析装置 乾燥；　恒率，減率乾燥速度，平衡含水率，風化および潮解，収縮，装置（略） o 固体の取扱い；輸送，貯蔵，供給，造粒，粉砕 o 沈降，ろ過；流体中の粒子群の運動，分級（湿式，乾式）沈でん，遠心沈降 o 集塵；慣性，遠心，フイルタ，電気，洗浄，その他 o かくはん；混合，かくはん機構造，効力，均相，異相，捏和，固体混合

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　（10）

研究開発項目	材料の選定
目的	実施内容
Fe－Cℓ 系サイクルに限定し 1. Cℓ 化合物に対する耐蝕材料の概略選定 a．選定因子の整理 b．選定基準の整理（既往文献，データ等選理） c．プロセス条件にマッチした材料の選定 d．問題点の摘出 2. 腐蝕実験（含耐熱，耐圧） a．腐蝕作用の基礎機構の解明 b．腐蝕防止法の探索 c．パイロットランプによる複雑な条件下の腐蝕，防蝕性の確認 3. 耐蝕材料の選定とその設計法確立	1. Cℓ 化合物に対する耐蝕材料の概略選定 a．選定因子の整理 (a) 取扱い物質の腐食性 腐蝕形態，機構（均一，電池作用，孔蝕，粒界腐蝕，応力腐蝕われ，疲れ腐蝕，摩蝕と壊蝕，高温腐蝕液体金属による腐蝕） (b) ＰＨと濃度 (c) 腐蝕促進あるいは抑制剤の存在（O_2，硝酸，クロム酸，濃硫酸，クロム酸塩，リン酸塩等） (d) 保護皮膜の生成（皮膜の溶解度，透過性，強度） (e) 温度範囲，変化の状態（解離度，溶解度，皮膜の溶解度） (f) 流速（流体側の拡散低抗，濃度，温度の分布，皮膜剥離による濃淡電池生成） (g) 材料の均質度 (h) 異種金属との接触の有無 (i) 処理物質の汚損，着色 (j) 材料に残留する応力 b．選定基準の整理 (a) 主要装置材料の組成，形状，機械的，物理的性質 〃　供給性，加工性についての性質 〃　耐蝕性（耐蝕環境，腐蝕環境） (b) 腐蝕物質（水，土壌，無機的，アルカリ，無機塩類，有機化合物，高温ガス，溶融金属，塩，等）と耐蝕材料 (c) 腐蝕の評価と防止法

表 3.1　研究課題の摘出と技術分析　(11)

研究開発項目	材料の選定
目的	実施内容
	c．プロセス条件にマッチした材料の選定（別紙） d．問題点の摘出 (a)　300℃硫酸濃縮塔，配管，ポンプ，バルブ，リボイラの材料選定，防蝕法 (b)　高温耐熱，耐摩耗管 (c)　高温，高圧（200℃，20 Kg／cm^2）のHCℓ水溶液熱交換器の材料選定，防蝕法 (d)　高温耐熱，耐HCℓ，耐$C\ell_2$無機材料の選定 2.　腐蝕実験 a．腐蝕作用の基礎機構の解明 b．腐蝕防止法の探索 c．パイロットプラントによる複雑な条件下の腐蝕性の確認 （a～c：未検討） 3.　耐蝕材料の選定とその設計法確立

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　（12）

研究課題	クローズド化技術
目的	実施内容
1) ガス処理 a. H_2 中のHCℓ除去技術の確立 b. O_2 中のHCℓ，$C\ell_2$　〃 2) 水処理 a. PH　b. COD c. 溶解鉄　d. 固形分 の処理技術の確立 3) 原料水不純物装置材料によるサイクル循環物質の汚染防止 a. 原料水よりの不純物の混入量の低減 b. サイクル循環物質の再生処理技術の確立	(1) ガス処理 1) 装置 a. 液分散型吸収装置（充塡塔，スプレー塔，サイクロンスクラバ，ベンチュリスクラバ，濡壁塔） b. ガス　〃　（段塔，気泡塔） c. 吸着装置（固定体，移動床，流動床） 2) 吸収剤 a. $C\ell_2$ の場合 ガス量小，高濃度；$CC\ell_4$，シリカゲル 〃 中　$FeC\ell_3$，$SC\ell_4$ 〃 大，低濃度；$Ca(OH)_2$，NaOH，$FeSO_4$ ag b. HCℓ 水，HCℓ ag，NaOH，$Ca(OH)_2$，Fe_3O_4 (2) 水処理 a. PH；$Ca(OH)_2$，NaOH等で中和 b. COD c. 溶解鉄 } 曝気 d. 固形分；沈殿，ろ過 (3) 原料水不純物，装置材料によるサイクル循環物質の汚染防止 a. 原料水よりの不純物の混入量の低減　多段フラッシュエバポレータ，多重効用蒸発缶，イオン交換膜等 b. サイクル循環物質の再生，処理技術の確立 (a) アルカリ，アルカリ土類金属 (b) Ni，Crその他　〃 (c) 陰イオン } の分離

表 3. 1　研究課題の摘出と技術分析　(13)

研究課題	計装技術の確立
目的	実施内容
計装技術の確立 (1) プロセスの特性把握 (a) プロセス変数の把握 (b) 静特性 } の把握 (c) 動特性 } (2) 制御方式の選定 (a) 検出部の検討 (b) 計測器の機能把握，選定 (c) 制御動作の選定 (d) 操作部の機能把握，選定 (e) 方式 (3) 運転監視警報システム (4) 設計手法の確立	(1) プロセスの特性把握 (a) } 略 (b) } (c) 動特性の把握 理論，あるいは回帰モデル法によるシミュレーション作成と実データによる修正 o シミュレーションに用いる計算機 アナログコンピュータ，デイジタルコンピュータ，ハイブリッドコンピュータ (2) 制御方式の選定 (a) 検出部の検討（高温，腐蝕性物体の非接触検出法） (b) 計測器の機能把握，選定 温度，圧力，流量，レベル，成分，PH (c) 操作部 調節弁と流量特性 型式，材質，耐摩耗，耐腐蝕性 (d) 制御アルゴリズムの確立 制御量，操作量の選定，カスケード制御の要否 多変数制御 比率制御，多変数制御，無駄時間系のサンプリング制御 (3) オペレーションマニアルの作成 o オペレーション，ノウハウ把握 o 運転トラブル洗出，原因予測 (4) 設計手法の確立 最適設計，最適運転法の確立

表 3.1　研究課題の摘出と技術分析　(14)

研究課題	プロセスの技術評価と経済性評価
目的	実施内容
(1) プロセスの技術評価 a. フローシートの作成と熱物質収支の計算 b. 主要機器の概略設計 c. プロセスの技術評価 (2) プロセスの経済評価 a. プラント投資額の推算 b. 製造コスト推算	(1) プロセスの技術評価 a. フローシートの作成と熱物質収支の計算 (a) プロセスシミュレータの作成 物性モデル，熱力学的平衡モデル，フローの熱，物質収モデルを作成，結合する。 (b) 設計基準の設定 年間製造量および操業率，原料および製品の規格，乾湿球温度，冷却水の種類と温度，冷媒，熱源，動力，環境汚染 (c) フローシートの作成 熱物質収支の計算 } 収率，効率を求める。 b. 主要機器の概略設計 (a) 主要機器の型式，材料選定 (b) 主要機器の簡易設計モデル作成 (c) 主要機器の概略設計 c. プロセスの技術評価 収率，効率と共に，原料，運転，保守，材料，性能の劣化，公害等の問題点を摘出評価する (2) プロセスの経済性評価 a. プラント投資額 (a) 主要機器のコスト (b) プラント建設費 (c) オフサイドの建設費 } 推算モデル作成，試算 b. 製造コストの推算 (a) 人件費　(b) 原料費 (c) コーテイリィ費　(d) その他　推算モデル作成，試算

表 3.1　研究課題の摘出と技術分析　(15)

研究課題	パイロットプラントテスト，工業化技術の確立
目的	実施内容
(1) プロセス設計 a．基本計画 b．プロセス計画設計 c．プロセス基本設計	(1) オンサイト設備のプロセス設計 a：基本計画　プロセスの選定，粋組決定 b．プロセス計画設計　機器の概略選定とフローの決定，設計基準の設定，資料の整理 c．プロセスの基本設計 (a) プロセス計算　物質および熱収支 単位プロセス設計計算（予めモデル作成） (b) プロセスフローシート作成 (c) プラントレイアウト，配管レイアウト作成 (d) プロセスコントロールフローシート作成 （PFO，P&I作成） (e) 各部基本設計　機器，配管，計装，ユーテイリテイ → エンジニヤリングフローシート (f) 安全設計 (g) 運転要領書作成
(2) オフサイト	(2) オフサイド設備の総合計画，設計
(3) 詳細設計と施工	(3) 同左
(4) 建設費見積，調達，建設工事，検査	a．機器　b．ポンプ，圧縮機　c．土木　d．建築　e．配管　f．電気　g．計装
(5) 安全，環境保全，関連法規	h．貯槽　i．保温保冷　j．塗装．防蝕
(6) 試運転，運転	(6) 同左 準備，総合点検，ユーテイリテイ設備の起動，模擬運転，スタートアップ，シャットダウン 性能実証，確認（オーバロード，アンダロード，ノルマルロード，ロングランテスト） 運転後の点検
(7) 性能解析評価	性能解析，評価
(8) 最適化検討	（熱，物質収支，単位プロセス，オペレーションの特性把握，モデル修正 制御性，圧損失，材料の耐久性，収率，効率，経済性評価）

第Ⅲ編　今後の研究開発計画

1. 概　要

II編3章において，熱化学法による水素製造技術開発の全般に関する研究課題の摘出を行なったが，これらのすべてに関して熱化学法の実現に至るまでの研究計画を現時点で立案することは非常に困難である。

そこで本編においては，49年度の研究項目の実施過程で摘出した問題点を整理し，今後当面の研究開発計画について述べる。

熱化学法による水素製造プロセスを実用化するという最終目標を達成するための研究開発に於ては，その基礎研究と並行して実用化をより早期に達成するための応用装置化研究が必要であり，また実用化に至ってもさらに改良のための研究が必要となるように，開発段階を完全に分割することは困難であるが，一応，基礎研究段階と実用化研究段階に区別して考えることができる。

又，本研究は完成までに相当の長期間を要することが予想されるので，研究成果のチェックと，研究方針の修正を随時行ないながら開発を進めることが必要であるが，研究全体の総括的な評価として，基礎研究段階のある時期での第一次評価と，実用化研究段階のある時期での第二次評価が考えられる。

第一次評価とは，基礎研究の成果をもとに，次段階の実用化研究，即ちパイロットプラントを想定しての研究に進むが，あるいは，基礎研究をさらに継続して新サイクルの探索，反応実験などの期間を延長するか等を決定するための評価である。

また第二次評価とは，基礎研究を終了し，実用化研究の過程で，パイロットプラントの概念設計を行なう時期に於ける評価で，パイロットプラントの詳細設計および実証プラントの建設に進むべきか，あるいは，要素技術，関連技術をさらに開発する必要があるか等の判定を行なうものである。

この第二次評価を行なう段階では，技術的な問題点は多小残されていても，根本的な熱化学法の実用化そのものに対しては，ほぼ凝いない状態であると言うことができる。したがって，熱化学法が電解法に比べて経済的に有利か，技術的に可能性があるか，新しい重大な環境破壊を起こす危険性はないかな

ど，熱化学法の実現の可能性を決定する評価は，基礎研究の成果にもとづいた第一次評価の結果で左右されると思われる。

そして，この第一次評価において，熱化学法の実現性を検討するための評価項目として，当面の研究課題と結びつけて考えると一次的には次のような項目が挙げられる。

(1) プロセス効率

(2) 要素反応技術

(3) 分離技術

(4) 装置構造材料

これらの評価項目は，たとえば，要素反応技術，分離技術が向上することによってプロセス効率が向上するとともに材料の苛酷度も緩和されるなど，相互に関連性を持っているものである。

従って，今後研究を進めながら，それぞれの項目にどのような評価基準を設定するかを検討して行く必要がある。

当社は49年度，鉄一塩素系を主対象として研究を進め，その結果はII編に述べたとおりであるが，結論としては，非常に多くの問題が摘出された。これらの問題点から考えると，現時点では熱化学法を有望視することに，いささか凝問をもつ状況であるが，このような問題点は，単に鉄一塩素系サイクルに限定したものではなく，程度の差は多少あるにせよ，熱化学法全般に共通した問題点として見ることができ，国内各研究機関で実施している基礎研究とあわせて，開発効率を高める一助となるものと考える。

以下に記述する研究開発項目は，熱化学法について，鉄一塩素系サイクルを例として，特に当社が開発担当を希望するエンジニアリング的研究の課題とみなすことができる。

2. 研究開発項目

前述のように，本年度，鉄一塩素系サイクルを対象として行なった結果，摘出された問題点をもとに，研究開発項目を整理して次に述べる。

2.1　プロセスシミュレータに関する開発項目

一般的なプロセスシミュレーションの目的は，プロセス内の物質収支，熱収支を計算してプロセス設計のためのデータを提供することであるが，熱化学法研究に特殊な目的の1つとしては，水の電解法との競合において熱化学プロセスの優位性を高めるための効率検討の手段とすることである。

そして，当面の基礎研究段階においては，後者の目的を満足することが重要であり，第一次評価を行なうにあたって，プロセス効率の面からの判断データを得るための信頼性を持つことが要求される。

本研究においては，本年度から昭和51年までの3ケ年で，この使用目的に合致するような，精度が高く汎用性のあるシミュレータを完成することを目標としている。

表2.1に，II編で述べたプロセスシミュレータの問題点と考察をまとめて，示した。

また，参考に，熱化学法による水素製造のコンピュータ総合利用システム図を図2.1に示した。

2.2　構成素反応の確立に関する開発項目

熱化学法の実用化の鍵をにぎるもっとも大きな要因は，プロセスを構成する素反応であり，いかなる物質で，いかなる反応を用いて，最終的に水素と酸素とに分解するかによって，プロセス効率，材料の苛酷度，分離の難易度などが大きく左右される。

したがって，より実用性の高い反応サイクルの探索は長期的に研究を継続する必要があり，その場合，必要反応温度の低下，反応率の向上，副反応の生起の抑制などを検討しながら，常に装置化を念頭に入れて研究を進めなければならない。

鉄一塩素のみに限っても，可能性のある反応の探索がすべて網羅されたとは言えず，今後さらに続けて検討する必要があるが，本年度の研究で対象とした各反応工程に対する検討項目を表2.2にまとめて示した。

なお，II編で述べたように，今回，塩化第二鉄の分解反応として，熱分解

では平衡的に分解率がきわめて低いことから，本工程に電気分解法をくみこむことを検討した。電気分解法については実験データも乏しく，現時点では予備検討の域を出ないが，この反応に限らず，熱化学反応単独プロセスの効率的な壁をのりこえる一つの方法として，熱化学法一電気分解法混成のハイブリッド方式も検討に値すると考えられ，翌年度以降の研究テーマの一つとして取り上げることとした。

2.3　装置化に関する開発項目

鉄一塩素サイクルのみに限らず，現在提唱されている熱化学サイクルのほとんどすべてが固体の介在するプロセスである。

従来の化学プラントにおいても，固体の取扱いがプラント運転上のトラブルの大きな要因であり，プロセスクローズド化という観点にとっても，トラブルによる不安定運転が有害物質の系外流出につながる場合が多い。

したがって，熱化学プロセスの開発においても，固体の介在する系での伝熱，輸送，分離などの装置化研究が重要である。

特に，今回の検討において，高温固気反応工程につき，腐蝕性雰囲気での反応熱供給法として不活性熱媒循環方式を考案し，反応の完結度を上げるために流動層の多段化を計画した。

今後は，固体取扱い技術のエンジニアリング的検討とともに，ベンチスケール規模での実証テストを行なって，各種単位操作の装置開発を実施してゆく必要がある。

2.4　分離技術に関する開発項目

一般に化学プラントは，合成操作と分離操作から成り立つと言われているが，熱化学プロセスにおいても分離技術は非常に重要である。

たとえば，効果的な分離を行なうことにより，必要熱量や余剰物質の系内循環量を低減して，プロセス効率を向上させることができ，また，100％近い分離効率を達成すれば，装置材料の苛酷度も緩和することができる。鉄一塩素系プロセスの中で今回検討した内，重要な分離系と分離方法を表2.3にまとめて示したが，今後，これらの分離データの把握，分離機構や

表 2.1　プロセスシミュレーションの開発項目

項　　目	方　　法
シミュレーション精度の向上	物性データの精度向上 単位操作モデルの充実 反応モデルの作成
適用範囲の拡大	物性値，成分と項目の追加 単位操作モデルの作成，追加 プロセス効率算定方法の検討 熱回収方法の計算式の検討
シミュレーション計算の合理化，迅速化	キャラクターディスプレイ装置の利用技術の開発
インプットデータ量の削減	プロセス分割計算システム 複数の単位操作群の一括ユニット化
計算時間の短縮	計算収束法の改善

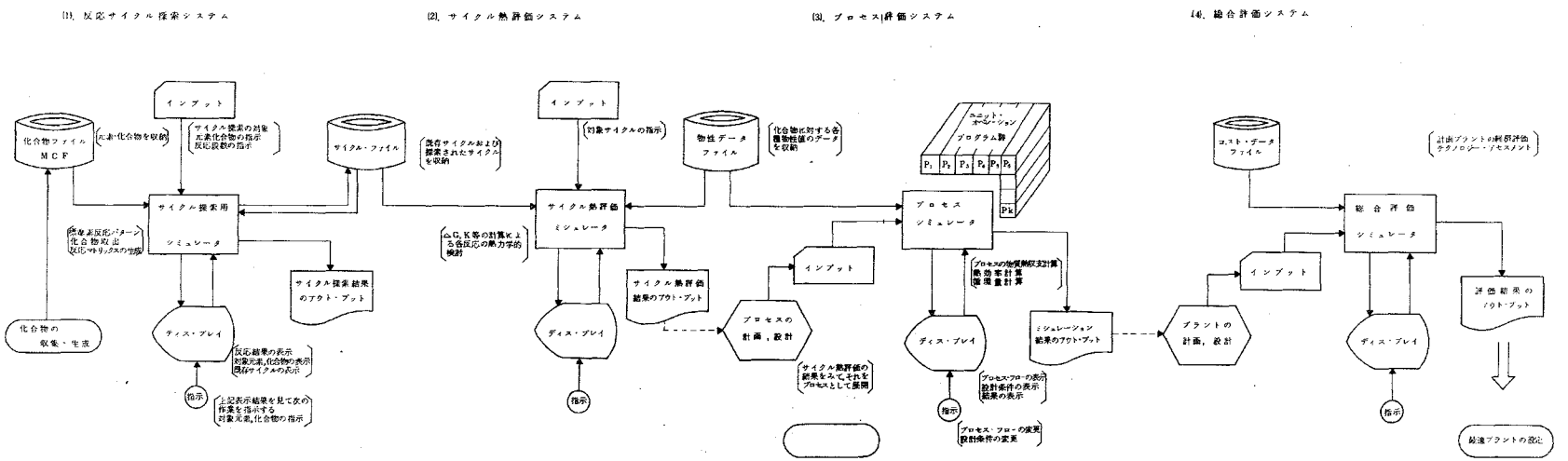


図2－1　「熱化学法による水素製造」のコンピュータ利用総合システム図

表 2.2　鉄一塩素系反応工程の問題点および検討項目　（1／2）

反応工程	使用プロセス	問題点および検討項目	優先度
1. 塩化第一鉄の加水分解 $3FeCl_2+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+6HCl+H_2$	(1) 〜 (6)	○反応の進行は一応問題なし ○過剰スチーム供給量の低減 ○反応条件を有利にするための結晶水の取扱い方法	
2. 四三酸化鉄の塩素化 $Fe_3O_4+\frac{9}{2}Cl_2 \rightarrow 3FeCl_3+2O_2$	(1) (2)	○塩素循環量の削減 ○反応温度の低下 ○反応熱の供給方法	
3. 四三酸化鉄の湿式塩化水素処理 $Fe_3O_4+8HCl \rightarrow FeCl_2+2FeCl_3+4H_2O$	(3)	○反応の進行に関しては問題なし（酸化鉄湿式分析法として既知）	
4. 四三酸化鉄の乾式塩化水素処理 $Fe_3O_4+4HCl \rightarrow FeCl_2+2FeOCl+2H_2O$	(4) (5) (6)	○オキシ塩化鉄の安定領域での取扱い ○副反応（オキシ塩化鉄の分解）の抑制 ○反応データの把握	○
5. オキシ塩化鉄の塩素化 $2FeO_4+2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3+O_2$	(4) (5)	○塩素循環量の削減 ○副反応（酸化第二鉄の生成）の抑制 ○反応データの把握	○
6. オキシ塩化鉄の湿式塩化水素処理 $FeOCl+2HCl \rightarrow FeCl_3+H_2O$	(6)	○反応データを把握する必要があるが，問題は比較的少ないと思われる。	○
7. 塩化第二鉄の熱分解 $FeCl_3 \rightarrow FeCl_2+\frac{1}{2}Cl_2$	(1) (4)	○分解率の向上 ○未反応塩化第二鉄の昇華，凝固のくり返しによる熱損失の軽減	

表 2.2　鉄一塩素系反応工程の問題点および検討項目　（2／2）

反　応　工　程	使　用 プロセス	問題点および検討項目	優先度
8.　塩化第二鉄の電気分解 $FeC\ell_3$ $\rightarrow FeC\ell_2+\frac{1}{2}C\ell_2$	(2) (3) (5) (6)	o 電解槽，電極，隔膜の開発 o 反応データの把握 o スケールアップ	○
9.　ディーコン反応 $2HC\ell+\frac{1}{2}O_2$ $\rightarrow H_2O+C\ell_2$	(1) (2) (4) (5)	o 反応の進行は一応問題ないと思われる。 o 過剰塩化水素供給量の低減	
10.　逆ディーコン反応 $H_2O+C\ell_2$ $\rightarrow 2HC\ell+\frac{1}{2}O_2$	(3) (6)	o 触媒の開発 o 過剰スチーム，塩素供給量の低減（反応率の向上）	

(注) o 使用プロセスの番号は，II編で述べたMHI №1～MHI №6までのプロセス番号を示す。

o 優先度の○印は，当面，実験による反応データの把握を優先的に実施する必要があることを示す。

分離効率の検討と，分離装置の開発，新規な分離方法の研究が必要となる。また，プロセスの完全クローズド化を達成するために，微量成分の分離技術の確立も必要である。

表 2.3　鉄一塩素系プロセスの分離系と分離方法

分　離　系	分　離　方　法
塩化水素 － 水素の分離	水による洗浄，化学反応の利用
塩酸から塩化水素ガスと水分の分離	塩酸蒸留 → 硫酸による乾燥 → 硫酸蒸留
窒素 － 塩素の分離	溶剤抽出（四塩化炭素），深冷分離
酸素 － 塩素の分離	同　上
ガス中の塩化第二鉄蒸気の分離	冷却媒体（二塩化イオウ）による固体析出 → 溶剤抽出
塩化第一鉄 － 塩化第二鉄の分離	溶剤抽出（ジエチルエーテル）→ 晶析，乾燥 濃縮，晶析，遠心分離，沪過
塩化第一鉄 － オキシ塩化鉄の分離	同　上　（メタノール）
固体 － 水分の分離	濃縮，晶析，遠心分離，ろ過

2.5　熱回収技術に関する開発項目

熱化学プラントは，熱プロセスの一種で，プロセス効率の向上のために，プロセス内で，いかに効果的に熱回収を行なうかが大きな研究課題であり，熱回収技術としてのプロセスエンジニアリングが重要である。

そのためには，効率のよい熱交換装置の開発が必要で，例えば今回，フローシートにおりこんだ不活性熱媒粒子を循環させる固気直接熱交換装置等も今後詳細に検討する必要がある。

また，プロセス内では，固体の濃縮，晶析のために水分を蒸発させる工程が多く，この工程では水の潜熱分として非常に多くの熱量が必要であるので，この工程に多重効用缶を用いることによって必要熱量を低減してプロセス効率を上げることも可能である。

たとえば，II編表 2.65 のプロセス分析評価表の№3 プロセスを例にとると，全必要熱量のうちの７７％を塩化第二鉄の分解工程で消費し，そのうちの２６％を塩化第一鉄と塩化第二鉄の分離に要している。そこで，こ

の分離に多重効用缶を用いて必要熱量を少なくし，さらにその熱量をプロセス内の他の工程の廃熱を有効利用して，まかなえばプロセス熱効率は9.8％から約14％に向上し得る。

上記の方法は一例であるが，今回作成したフローシートをさらにエンジニアリング的に検討することにより，プロセス効率を向上させる可能性が残されており，そのための詳細検討が必要である。

また，トータルシステムとしては，フレオンタービンなど低温廃熱利用技術の開発と，その熱化学プロセスへの組込みや，海水淡水化プロセスなど，熱化学プロセスに比べて低温熱の利用できるプロセスと結合させたいわゆる複合プロセスを考えることにより，総合的な熱回収と熱効率の向上をはかることが出来るので，トータルシステム的な研究も今後重要である。

2.6　材料に関する開発項目

鉄一塩素系プロセスでは，塩化水素，塩素，塩化第二鉄蒸気など，金属に対する腐食性の激しい物質を，しかも高温で取扱う工程が多いため，装置型式の工夫である程度は回避出来るにしても，従来の化学プラントの材料技術で対処するのが困難な部分もある。

したがって，このような苛酷な条件に耐える耐食性材料が存在するか，あるいは新たに開発の可能性があるかが，ある意味では熱化学プロセスの死命を制するとも考えられ，今後，プロセス条件が煮詰ってくるとともに，材料選定テストなどを含めて，詳細な検討を進めて行かなければならない。

3.　昭和50年度，51年度の研究計画

以上を総合して，当面（50，51年度）の研究計画を次に示した。

(1)　50年度研究計画

鉄一塩素系プロセスを対象例とするエンジニアリング的研究の第2年度として，具体的内容は下記の通りである。

(イ) プロセスシミュレータの開発

前年度作成のプロセスシミュレータに対して，問題点の改良，物性データのくみこみ，単位操作モデルの追加により，シミュレータの充実をはかり，あわせて，計算の迅速化，汎用化のための方法を検討する。

(ロ) 鉄一塩素系サイクルにおける要素反応の高圧下での反応特性の把握，鉄一塩素系サイクルの各種要素反応につき高圧下での実験を行ない，反応速度，反応率，反応ガス組成，副反応の有無を把握し，反応の進行が困難な場合には，電解反応との組み合せ等についても予備検討することにより反応の最適条件を選定して，装置化およびシミュレータ充実のための基礎データを取得する。

(ハ) 固気反応装置の基本構造，仕様の検討

反応特性の実験データをもとに固気反応に適した装置型式を検討し，昭和５１年度製作予定のベンチスケール実験装置の試設計を行なう。

(2) ５１年度研究計画

未完成な技術分野の多い本研究は，国内や国外の各種研究機関の開発状況，およびエネルギー市場の情勢などを勘案しながら開発を進めなければならない。

したがって，研究計画は常に見なおしと修正を行なう必要があり，確定的ではないが，現在計画中の５１年度計画の研究項目は次のとおりである。

(イ) プロセスシミュレータの完成

計算に必要な単位操作モデル，物性データなどを完備する。

そして，５０年度に利用方法を検討するキャラクターディスプレイ装置を用いて，その時点までに発掘される各種サイクルのプロセス計算を実際の工程に近い状態で行ない，プロセス効率の面から，各種サイクルの比較，あるいは，電解法と比較した熱化学プロセスの優位性の検討を行なう。

(ロ) 電解法による金属塩化物分解反応の検討

塩化第二鉄の分解反応を対象として実験室規模の電解槽を製作して，電解反応特性の実験的把握を行ない，熱化学プロセスへの組込みを検討する。

(ハ) 固気反応装置の製作と試運転

５０年度に試設計を行なう固気反応のベンチスケール試験装置を製作し，伝熱テスト，流動テストなどの擬似モデルテストを行なう。

(ニ) 塩化鉄分解工程の基本計画

プロセスの中でもっとも問題の多いと思われる塩化第二鉄分解工程に対して，トータルプロセスの一部として，原料供給部および塩化第一鉄，塩化第二鉄分離方法まで含めて，本工程の基本計画を行なう。

4. 開発スケジュール

熱化学法による水素製造技術の工業化評価に至るまでの開発スケジュールを，俯瞰パートにして図 4.1 に示した。

この図よりも明らかな如く，第１次評価は予定より１年遅れ５２年末頃と考えられる。

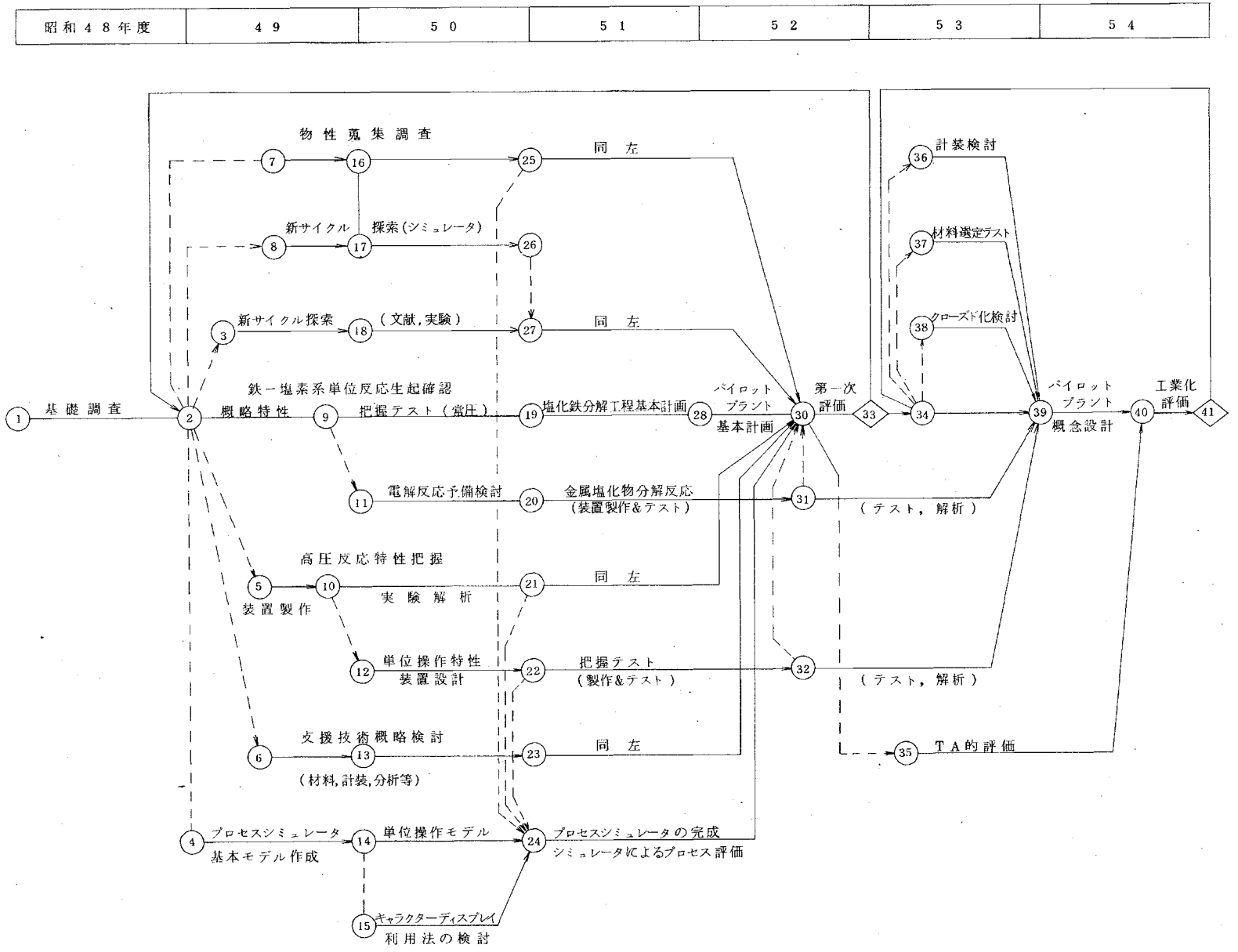


図 4.1　熱化学法による水素製造技術開発俯瞰　パート　(基礎調査より工業化評価まで)

本報告書の内容を公表する際は，あらかじめ工業技術院の許可を受けて下さい。

JN0040203