

第1期(昭和49～55年度)

サンシャイン計画研究開発成果報告書

水素エネルギー

熱化学法による水素製造技術の研究

(鉄系サイクル等の研究)

昭和56年3月

通商産業省 工業技術院

大阪工業技術試験所

NEDO 図書・資料室



010018349-0

熱化学法による水素製造技術の研究 正誤表

ページ	行	誤	正	ページ	行	誤	正
4	上, 3	基礎的	基礎的	65	上, 6 下, 4	反応(21) 反応(21)	反応(12) 反応(12)
14	化学式 (8)	3FeBr_2	3FeI_2	80	下, 4	なお、この実験は、	なお、この実験では、
17	図2-5 化学式 2, 5	H_2O SrI	$4\text{H}_2\text{O}$ SrI_2	86	図3-40 説明	5: $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$	5: $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$
21	上, 17 化学式	O_2	9O_2	93	上, 14	昇華が起こる。	昇華する。
21	下, 9	As_2O_3	As_2O_3	103	表3-8 その他	P0.11	P0.011
23	上, 3	低い温度アンモ...	低い温度でアンモ...	105	表3-10	インコロイ-800	インコロイ-825
25	上, 12 化学式	$\frac{1}{2}\text{O}_2$	5I_2	110	図3-55	時間(hr)	時間(hr) (320°C)
32	上, 11 化学式	Cl_2	3Cl_2	116	図3-62 横軸		時間(hr)
35	上, 11	自由エネルギー 変化 ΔG 900°K Fe-Br	自由エネルギー変 化は ΔG 900°K Fe-Br	119	参 11	J. Michalek,	J. Michalek,
39	脚注 *1 下, 1	ZnOの場合 800°Cで37% と図中の実線	ZnOの場合 800°Cで43% 900°Cで37% と図中の実線...	124	脚注 *2 上, 2	水素イオン、臭化水素 の標準生成.....	水素イオン、臭化水素 の.....
42	下, 3 化学式	⑥	⑪		" 下, 2	$\mu_{\text{HBr}} = -53237$	$\mu_{\text{HBr}} = 53237$
49	図3-5 縦軸		水素 気 反 応 率 (%)		上, 2	10.4 mol kg^{-1}	10.4 mol kg^{-1}
53	上, 2	FeOを得るためには	FeOを得るには	127	下, 10 化学式	$A_{\text{Br}} = \gamma_{\text{Br}} k_{\text{Br}} m_{\text{Br}}$	$A_{\text{Br}} = \gamma_{\text{Br}} k_{\text{Br}} m_{\text{Br}}$
58	上, 9	粒子中心部まで 反応が進行	粒子中心部まで 反応を進行		下, 2	$1/k_{\text{Br}_2} = K$	$1/k_{\text{Br}_2} = K$
59	上, 4	還元し、 Fe_2O_3	還元し、 Fe_3O_4	130	上, 1	一定のもので	一定のもので
63	化学式 (20)	$\log k' = \frac{E}{2.303RT}$	$\log k' = -\frac{E}{2.303RT}$	132	表4-5 脚注(b)	CHBr , CBr_2 , など	CHBr , CBr_2 , P など
				138	参 5	New	New
					参 6	1977	1997
				150	脚注 *1 下, 2	... HgO(s)	... $\text{HgO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$
					脚注 *2 下, 3	$\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{FeCl}_3(\text{s})$ + ...	$\text{FeCl}_2(\text{s}) + 2\text{FeCl}_3(\text{s})$ + ...
				162	上, 11 表題目	SO_2 with and H_2O	SO_2 with Br_2 and H_2O

第1期(昭和49～55年度)

サンシャイン計画研究開発成果報告書

水素エネルギー

熱化学法による水素製造技術の研究

(鉄系サイクル等の研究)

昭和56年3月

通商産業省 工業技術院

大阪工業技術試験所

水素エネルギー技術の研究開発

水素製造技術の研究

熱化学法による水素製造技術の研究
(鉄系サイクル等の研究)

大阪工業技術試験所

研 究 目 標

- 1 総合的な探索研究を行い新規サイクルを発見する。
- 2 有望なサイクルについてはその基本反応及びサイクル化確認研究を行い実用化への基礎的条件を明らかにする。

目 次

序 文	1
1 概 要	3
2 熱化学サイクルの探索研究	13
2・1 基本反応の探索	13
2・2 アンモニア-ヨウ素系サイクル	19
2・3 鉄-ハロゲン系サイクル	32
2・4 鉄-臭素系サイクルの提案	35
2・5 結 語	43
3 鉄-臭素系サイクルの研究	45
3・1 緒 言	45
3・2 臭化鉄(II)の加水分解	45
3・3 酸化鉄(III)鉄(II)の臭素化反応	58
3・4 二酸化硫黄と臭素及び水の反応	71
3・5 硫酸の接触分解	82
3・6 サイクル化における問題点	91
3・7 鉄-臭素系サイクルの装置材料	100
3・8 結 語	117
4 臭素系ハイブリッドサイクルの研究	120
4・1 緒 言	120
4・2 臭化水素酸の電気分解	121
4・3 酸素発生ループの探索	134
4・4 結 語	137
5 鉄-臭素系サイクルの熱効率の推算	140
6 研究の今後の課題	154
7 お わ り に	157
8 研究成果一覧	158

序 文

通商産業省工業技術院では、エネルギー源の多様化による安定供給の確保とクリーン・エネルギー化を目標として、我が国初の長期的かつ総合的エネルギー技術研究開発計画、いわゆるサンシャイン計画を策定し、昭和49年7月より研究を開始した。この計画の重要テーマの一つとして取り上げられたのが水素エネルギーである。

水素は普遍的かつ無限に存在する水が原料となり得ること、燃焼により容易に水に戻るため自然の循環を妨げず、クリーンなエネルギーであること、それ自身貯蔵が可能であるなど優れた特徴を有していることから、将来の二次エネルギーとして注目された。しかし、将来水素エネルギーシステムとしてこれを実用化するためには、まず大量の水素を効果的かつ安価に製造する技術の開発が重要な課題であった。そして、最も可能性がある製造法として注目されたのが熱化学法による水からの水素製造法である。

研究開発は、総合的な探索研究による新規サイクルの発見と、有望なサイクルについてはその基本反応の研究及びサイクル化確認研究を行い、実用化への基礎的条件を明らかにすることを目標として国立研究機関と民間企業等への委託により並行的に行われた。

本報告書は、昭和49年度から7年間にわたり、大阪工業技術試験所で行われた熱化学法による水素製造に関する研究開発の結果をまとめたものである。

1. 概 要

1・1 研究の背景と目標

現在のエネルギーシステムでは、一次エネルギーとして石油などの化石燃料が利用されているため、二次エネルギーとしての燃料は、原油の精製や改質などの比較的簡単な化学プロセスによって安価にしかも大量に得ることができる。しかし、将来化石燃料消費の割合が低下し、一次エネルギーとして自然エネルギーや原子力などの非化石燃料の使用が増大してくると、それぞれのエネルギー源に対応した最も効率的なエネルギーシステムを完成させるためにも、最適な二次エネルギーの開発が課題となる。

これら新しいエネルギー源から得られるエネルギー、主として熱エネルギーを用いた効率的な二次エネルギー（燃料：化学エネルギー）の合成法の開発が必要となる。合成燃料のうちで化学的に最も簡単なものは水素であり、水素が得られれば、これより他の合成燃料に転換することも容易である。一方、合成燃料をつくるための原料としては、資源的に豊富で、しかも安価であり、その上化学原料として取扱いの容易なものが望ましい。このような要求を満たすものとして水が考えられる。水を原料とし、熱エネルギーを用いて水素を製造する。これが“水素エネルギーシステム”の基礎であり、これの成否の鍵を握るものは安価でしかも大量の水素を製造する方法、特に熱化学法による水素製造法ということになる。

熱化学法による水素製造技術とは必要な反応熱を外部から供給し、化学反応を利用して水を分解して水素を得る方法であり、1964年 J. E. Funk らによって熱化学法の理論的解明が行われ、これに基づいて最初の熱化学サイクル、Mark-1、が1971年 E C の Ispra 研究所の C. Marchetti, De Beni らによって発表された。以来この10年間に E C、西独、米国、日本などを中心に研究開発が進められ、数多くの熱化学サイクルが提案された。しかし、その多くは単に熱力学的データに基づく反応の組み合わせを提案したにすぎず検討を重ねるにつれて思わぬ副反応を伴うもの、反応速度が遅いものなどサイクルの完成が困難であることがわかり姿を消したものが多い。いくつかのサイクルについては定常運転のフローシートを仮定し、熱効率の推定がなされたが、連続運転によりその熱効率を実証するまでにはいたっていない。

サンシャイン計画においては研究開発の目標を、総合的な探索研究による新規サイクルの発見と、有望なサイクルについてはその基本反応の研究及びサイクル化確認研究を行い、実用化への基底的条件を明らかにすること、に設定したが、大阪工業技術試験所においては、特に水素製造法としての熱化学法の実用化の可能性を評価することも目標の一つとして、広範囲な基本反応の探索から研究を進めることにした。

1・2 第一期における研究の経過

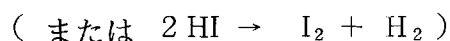
1・2・1 鉄-臭素系サイクルを選択するまでの経過

熱化学法による水素製造技術の開発は、熱エネルギーを水素という化学エネルギーへの新しいエネルギー変換技術の開発にはかならない。しかも、熱エネルギーを用いて水から水素と酸素を得るばかりでなく、関連化学物質を循環使用して環境に対する影響を完全に断ち切る、クリーンなクロード・プロセスを構成しなければならないので、熱化学法の開発には未踏革新的な技術を盛り込む必要のあることが予想された。

熱化学サイクルの成否が平衡関係だけで決るのであれば、熱力学的数値からそれを容易に判断できるわけであるが、速度論的検討なくしては意味がない。大阪工業技術試験所では熱化学法の原理を十分把握した上で、新しい熱化学サイクルを提案するため、サイクルを構成することのできる基本反応を広範囲にわたって探索することから研究を開始した。

この場合特に留意したのは、熱化学法を高温熱源の多目的利用法の一つと考えて、1000℃以下で進行する反応を探索の対象としたことであり、完全なクロード・プロセスとするため、再生反応の容易な化合物を選択することであった。

まず、最初に基本反応として取り上げたのが次の反応である。



すなわち、ヨウ化アンモニウムの熱分解による水素の生成反応であり、これを基本反応の一つとして構成するサイクルを組み立てるため、ヨウ化アンモニウムの生成反応などについて種々検討を加えた結果、アンモニア-ヨウ素系サイクルとして、銅、バリウム、又はヒ素が関与する三つの熱化学サイクル、及びその変法のいくつかを組み立てることができた。そこで、これらサイクルを構成する基本反応について詳細な検討を行った。そして、反応率の低いものについてはその効率向上法について検討した。その結果、個々の問題点については解決できたものもあるが、好ましくない副反応が起こり、循環使用すべき成分

の一つが消費されるため、完全なクローズド・サイクルの成立が困難なものもあることがわかった。

図1-1は、大阪工業技術試験所で検討した、熱化学法を評価するための流れ図である。

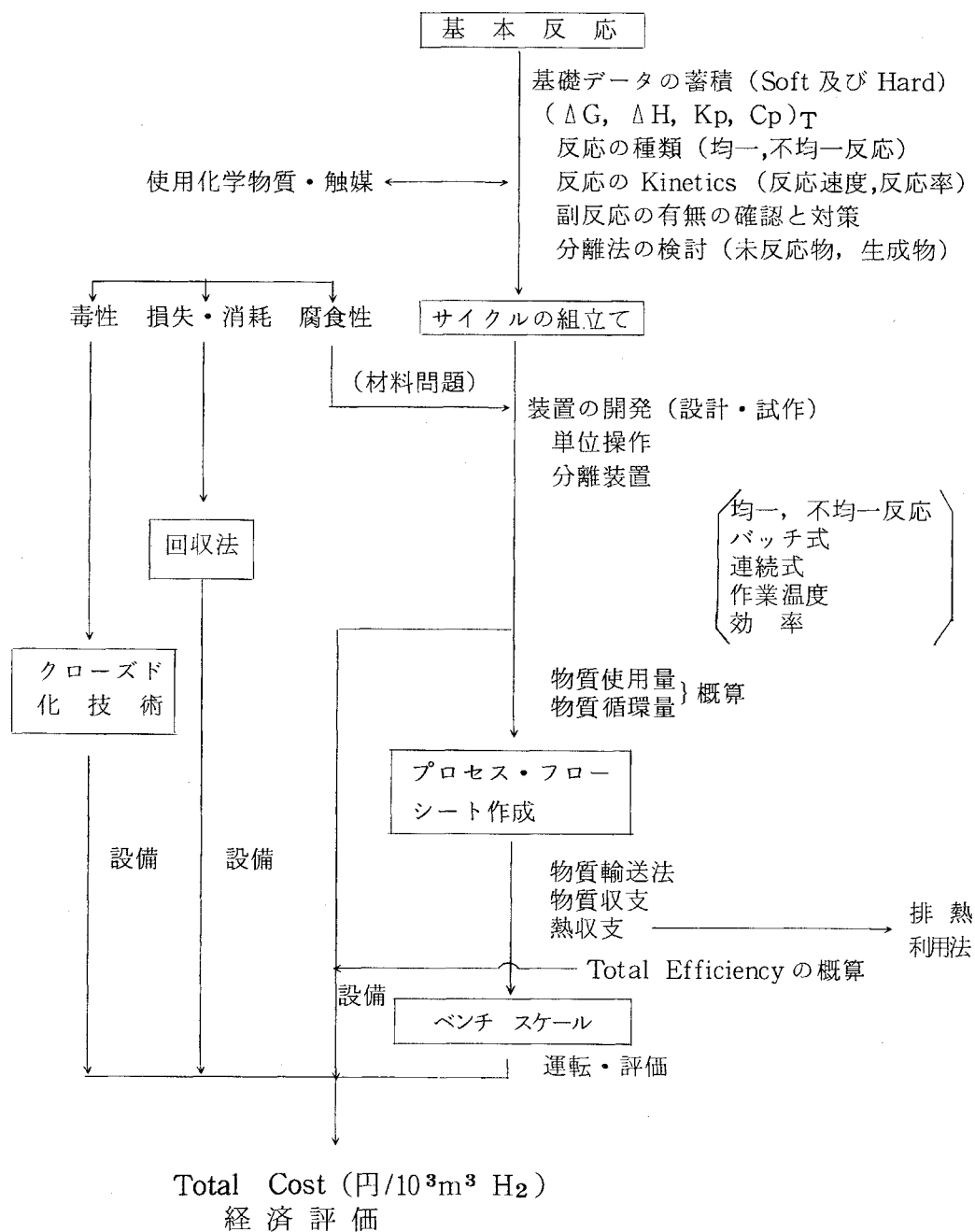
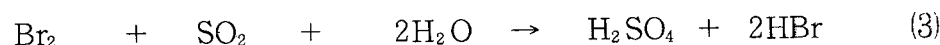
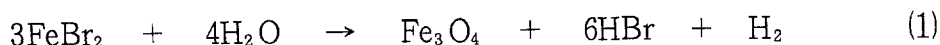


図1-1 熱化学法の評価方法の流れ図

この図はまた熱化学法の開発の手順をも示している。すなわち、基本反応の検討結果をもとにしてサイクル化を考え、それが可能か否かを検討する。そして、実用化の可能性のあるものについては、物質収支や熱収支などのプロセス・フローシートを作成し、一方ではベンチ・スケール装置を試作し、その運転結果からこのサイクルの熱効率を概算し評価する。更に生成物の分離法、排熱の利用法、熱効率向上に対する対策など、重要な条件について基礎資料の蓄積を図ることは勿論である。前述のアンモニア－ヨウ素系サイクルは、一部に問題点が摘出されたので、もう一度原点に立ち戻って基本反応についての再検討を行ってきた。

Mark-9で代表される鉄－塩素系サイクルは、これまで提案された熱化学サイクルの中では最も詳細に検討されており、データの蓄積も一番多い。しかし、これらサイクルにおいてもまだ多くの問題点のあることが予備的検討の結果明らかとなった。大阪工業技術試験所では、それら問題点の解決法を見いだすべく検討を加え、個々の基本反応については改善の方法を見いだしたが、サイクルとしてみた場合必ずしも改善とはならず、あらたな問題点が派生することも認めた。一カ所だけの手直しではサイクル全体の改善とはならず基本反応の選択がいかに重要であるかがあらためて認識させられた。

大阪工業技術試験所では、より有望な熱化学サイクルを提案すべく基本反応の探索を続けた結果、鉄と臭素を反応循環物質とする新しいサイクルを提案するに至った。このサイクルは下記の4段の反応から構成されている。



鉄－臭素系サイクルを構成する上記四つの基本反応について検討した結果、これらの反応はいずれも、特に問題となる副反応は存在せず、ほぼ順調に進行することを認めた。

この段階で、これまで提案した幾つかの熱化学サイクルのうちから、より実現の可能性が大きいと考えられるサイクルを選択するために、比較評価を行った。対象としたサイクルは、銅、バリウム、ヒ素がそれぞれ関与するアンモニア－ヨウ素系サイクルと鉄－臭素

系サイクルである。アンモニア-ヨウ素系サイクルに属する三つのサイクルは、いずれも好ましくない副反応が存在するため、完全なクローズド・サイクルを組み立て得ないもの、反応率の向上が期待できないものなど、なんらかの問題点を有している。これに対し、鉄-臭素系サイクルは、水素発生反応に若干問題はあるが、不都合な副反応もなく、特に困難と思われる分離の問題もない。しかも、固体が関与するサイクルではあるが、固体の移動を伴わずに装置化が可能であるなど、いくつかの特徴を有していることからみて、更に検討を続ける価値があると判断し、昭和52年度からは、鉄-臭素系サイクルの研究を重点的に進めることとした。

1・2・2 鉄-臭素系サイクルの研究

(a) 基本反応の研究

第1段反応は臭化鉄(II)の加水分解反応でありその相変化に応じて気-固、気-液、気-気の三種の形態で行うことができる。気-液反応は気-固反応に比較して水蒸気反応率は高い値を示すが、反応を円滑に行わせることが困難であることを認めた。気-気反応は反応速度が大きいという利点はあるが気-固、気-液の反応に比較し、特に反応率が高いということもなく、一方では臭化鉄(II)の蒸発潜熱の回収の面からも問題があると考えられた。これらの結果から気-固反応を採用することとし、速度論的な検討を行った。その結果、反応速度は臭化鉄(II)の試料履歴にはほとんど影響なく、水蒸気反応率は10%前後と決して高い値とは言えないが、速度論的にはほぼ問題ないものと結論した。

第2段の臭素化反応は実際には2段の逐次反応として進行することを明らかにした。臭素化反応率の実験値は熱力学データから求めた平衡反応率とよい対応を示した。臭素化剤として無水臭素ガスを用いるときはこれら逐次反応のいずれも90%以上の反応率を示したが、共沸臭化水素酸を用いるときは水蒸気分圧の影響を受け、250℃以上の反応温度では反応率が急激に低下することを認めた。平衡論的検討と並行して速度論的検討を行い、逐次反応の反応機構の解明を行った。臭素化反応初期では反応界面での化学反応が律速であるが、それ以後は臭化水素ガスの内部拡散が律速となることを解明した。本臭素化反応は平衡論的には非常に有利な反応であるが、試料履歴の影響を受けることは第1段反応における臭化鉄(II)の場合と全く逆であり、速度論的に若干問題となり、特にサイクル化においてなんらかの対応策が必要であることが予想された。

亜硫酸ガスと臭素と水より臭化水素と硫酸を生成する第3段の反応は、水溶液中で

は容易に進行する。しかし、実用化を考えた場合生成物が容易に分離できる反応形式が望ましい。そこで、反応方式について検討した結果、反応蒸留方式を考案して装置化を図り、生成する臭化水素はガスとして反応塔上部から、硫酸は高濃度の硫酸として装置下部から連続的に取り出すことができる装置化に成功した。しかし、本反応の可逆性のため、得られる臭化水素ガス中に1mol %程度の SO_2 が含まれ、このままでは、第2段反応に供給した場合好ましくない副反応の原因となる。そこで、微量 SO_2 の除去方法を検討し、臭素を添加した飽和臭化水素酸と接触させることによって SO_2 を効率よく吸収除去する方法を確立した。また、微量成分の除去は勿論、物質収支を求める上からも必要であるので、臭化水素を飽和させた $\text{Br}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 溶液上の SO_2 の分圧測定及びその他ガス成分についての詳細な気液平衡データ、臭素を含む臭化水素酸飽和溶液中への SO_2 の吸収速度など基礎データの蓄積を行った。

第4段の硫酸の接触分解反応については、まず第1に触媒の探索と、触媒活性が認められた CuO , Fe_2O_3 , Pt などについてはその触媒作用を考察すると同時に、担体に5wt % 触媒を保持したものをを用いて、導入ガスの空間速度と分解率の関係や触媒の耐久性についても検討した。

(b) サイクル化における問題点

鉄-臭素系サイクルを構成する四つの基本反応についての平衡論的及び速度論的研究の結果、それぞれの反応共に適当な反応速度のもとで平衡反応率に近い値が得られた。そこで、鉄-臭素系サイクルを便宜上水素発生ループ(反応(1)、(2))と酸素発生ループ(反応(3)、(4))に分割して装置化を図り、サイクル化における問題点の摘出とその解決法について研究を行った。

水素発生ループは FeBr_2 あるいは Fe_3O_4 のような固体を含む反応であり、これら固体を移動させることは実用操作上不利となる。そこで、ある種の担体に FeBr_2 を保持させ、水蒸気あるいは臭化水素ガスなどの反応ガスを交互に切り換えることにより反応させる方式を採用し、繰り返し実験を行った。その結果、短時間では問題なく両反応は進行するが、繰り返しの回数を重ねるにつれて Fe_3O_4 の臭素化の反応性が漸減し反応率が低下する現象のあることを認めた。そこで FeBr_2 の蒸気圧を低下させて昇華を防ぐ一方、生成する Fe_3O_4 の反応性の低下を防ぐことを目的として熔融塩の利用を考案した。すなわち、 KBr--LiBr 共融物に FeBr_2 を溶解させたものを担体に保持させ、加水分解及び臭素化の両反応を交互に行ったところ、いずれの反応も円滑に進行し、

臭素化反応の繰り返しに伴う反応率の低下は見られず、問題点の解決に一応の目安を得た。

一方、酸素発生ループには特に問題はなく、熱化学サイクルにおける酸素発生ループとしては優れたものと判断できた。これまで得られた基礎データを基にして、酸素発生能力として1時間当り1gmolの装置を設計・試作して詳細な運転試験を進め、物質収支を求めることができた。

(c) 鉄-臭素系サイクルの装置材料

鉄-臭素系サイクルは幾つの特徴を持っているが、実用化のためには装置材料の選択が問題となる。そこで、各段の反応条件下における各種材料（合金、金属、セラミックス、合成樹脂など）の腐食試験を行い、材料の耐食性を評価した。熱化学サイクルにおける反応条件は、従来の常識からみて極めて苛酷な場合が多く、既存の材料がそのまま利用出来る場所はほとんどないと言っても過言でなく、今後における重要な研究課題であることを指摘した。

1・2・3 臭素系ハイブリッド法の研究

鉄-臭素系サイクルの唯一の問題点は水素発生反応にある。そこで、水素発生反応の代替反応として、臭化水素酸の電気分解法について基礎研究を行った。臭化水素酸濃度の影響は著しく、酸濃度の増加と共に水素電極平衡電位はより貴に、臭素電極平衡電位はより卑に移行することを明らかにした。このことは、酸濃度が高いほど理論分解電圧は減少し実用上有利となる。一方、電解槽の電圧収支を評価するに必要な陰陽両極の過電圧や臭化水素酸の溶液物性、特に臭素を含む場合の電気伝導度などを測定し、陰陽両極における過電圧は共に小さく、溶液の抵抗も槽電圧に影響を及ぼすほど大きくなく、臭化水素酸の電解が水素発生反応として極めて優れた反応であることを確認した。

臭化水素酸の電解による水素発生反応と組み合わせる目的で、酸素発生反応として酸化物の熱分解を利用する基本反応の探索研究を行い、ヒ素が関与する新しいヒ素-臭素系ハイブリッドサイクルを提案した。

1・2・4 鉄-臭素系サイクル等の熱効率の推算

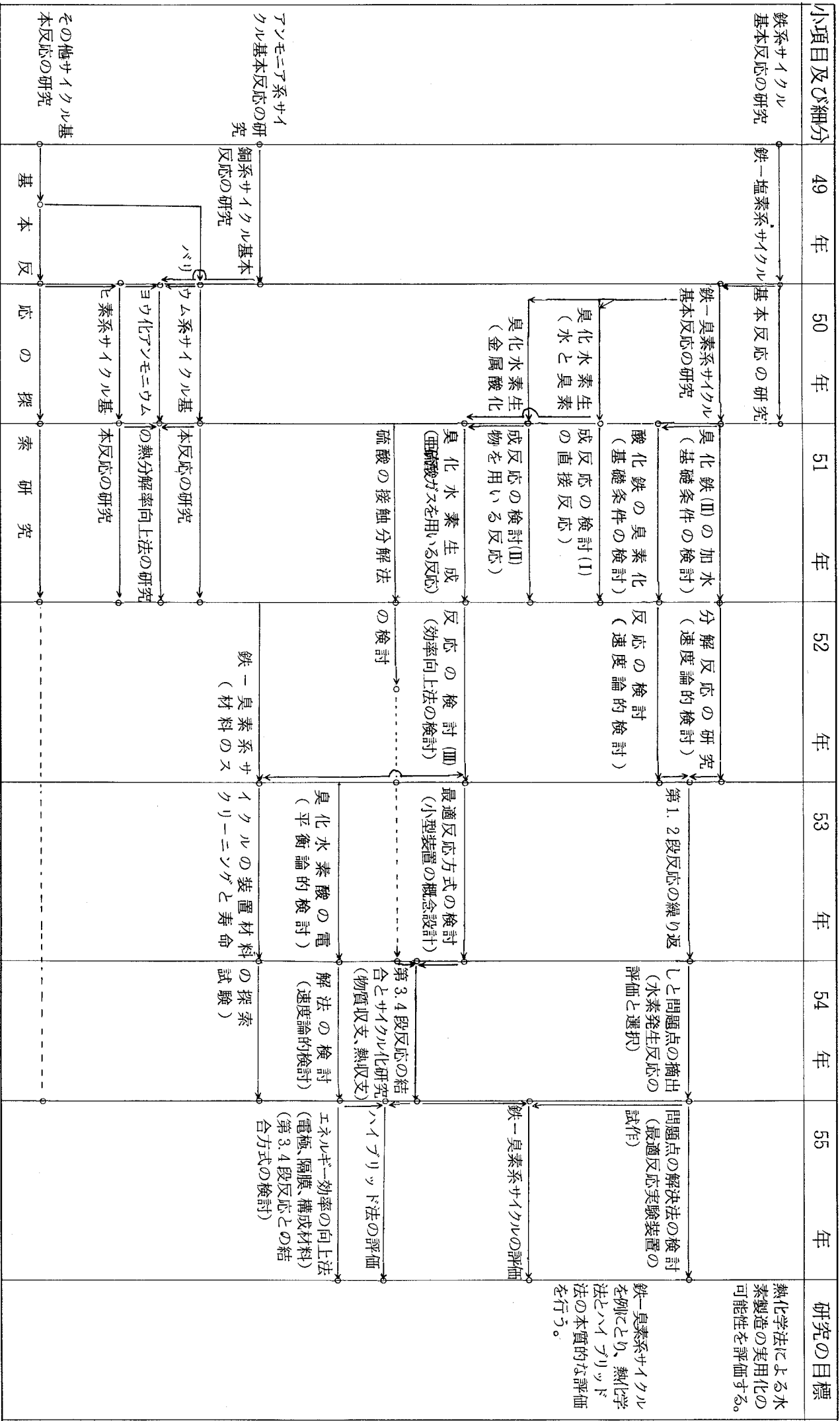
鉄-臭素系サイクルを用いる水素製造法の予備的評価を目的として、熱化学法、電気分解法、ハイブリッド法などについて総合熱効率、 η 、の推算を行った。

水の電気分解法は、今後の技術開発により、 η が30%を越えると予想される。そのため他の製造法の η は、その値に匹敵することが要求されることになる。

鉄-臭素系サイクルでは、臭化鉄(Ⅱ)の気相加水分解と硫酸の熱分解反応を組み合わせた Fe-Br-S(g) が代表的サイクルと判断され、このサイクルの予備的評価によれば、 η は 40% 程度まで可能と推算された。ハイブリッド法は熱化学法と共通の構成反応からなり、特徴的な利点を有しているため、熱化学法と並行して研究することの必要性が認められた。臭素系ハイブリッドサイクルでは、臭化水素の電気分解を 1 V 以下の槽電圧で実行可能であれば、有望な水素製造法になり得るものと評価した。

以上、昭和49年度より7年間における研究開発の概要を各項目ごとに述べた。図1-2はこの期間中に大阪工業技術試験所で行って来た研究の経過を示したものである。

図1-2 研究開発経過図



2. 熱化学サイクルの探索

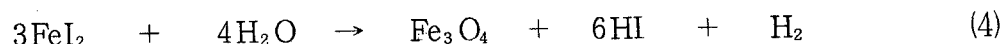
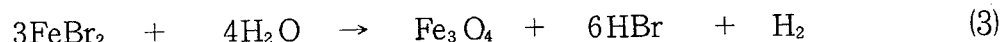
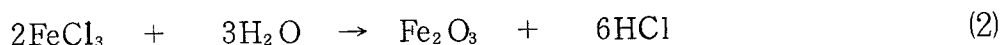
実用化の可能性がある新規サイクルを発見する目的で、サイクルに組み込むことができると考えられる基本反応の探索研究を行った。

2・1 基本反応の探索

2・1・1 鉄系サイクル基本反応の研究

(a) ハロゲン化鉄の加水分解反応

鉄の酸化還元反応を利用する熱化学サイクルを見いだすために、水素発生反応としてのハロゲン化鉄の加水分解反応について定性的検討を行った。



生成するハロゲン化水素を定量することにより、各反応の反応率を求める一方、ガスクロマトグラフにより生成する水素の量を各温度について求めた。一例としてヨウ化鉄(II)の加水分解反応（式(4)）の結果を図2-1に示した。この実験における水蒸気送入速度は10mg/minである。

FeI_2 の融点は587℃、沸点は827℃であるので図2-1に示した実験範囲は気-固、気-液の反応についての結果を示している。水素生成量が500℃付近で不連続を示しているのは気-固反応から気-液反応

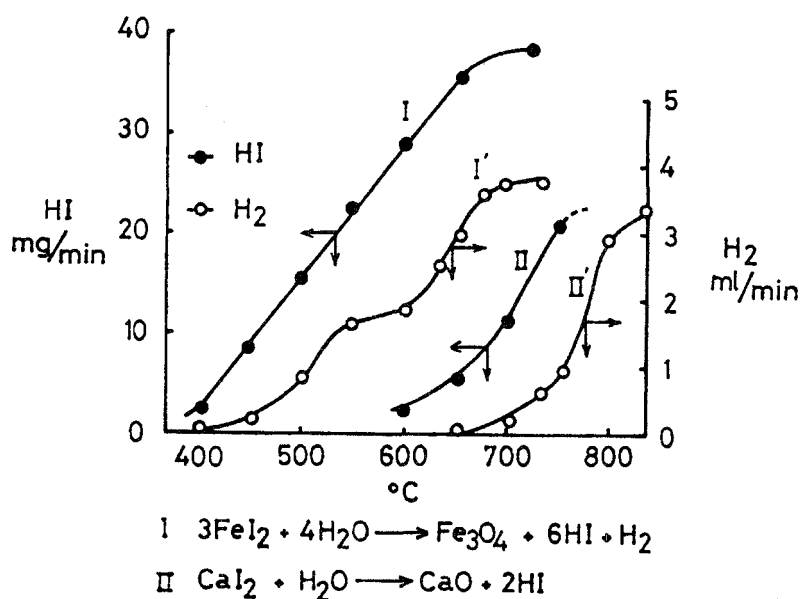
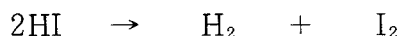


図2-1 ヨウ化鉄(II)の加水分解反応

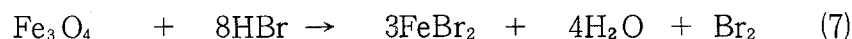
への移行を示していると考えられる（これについては3・2の臭化鉄(II)の加水分解で詳述する）。水素生成量が理論値より常に高い値を示しているのは、生成したヨウ化水素の熱分解反応による水素の生成に伴うものであり、このことは水素発生を伴わな



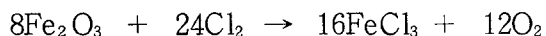
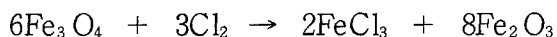
いヨウ化カルシウムの加水分解反応においても水素が生成することから裏付けられる。

ハロゲンを塩素、臭素、ヨウ素と変えた場合のハロゲン化鉄(II)の加水分解の難易を比較すると、 $\Delta G_{\text{Fe}-\text{Cl}}^{1000\text{K}} = 9.6 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta G_{\text{Fe}-\text{Br}}^{1000\text{K}} = 23.1 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta G_{\text{Fe}-\text{I}}^{1000\text{K}} = 19.2 \text{ kcal/mol}$ の値から予測されたとおり塩化物の場合が幾分有利であると考えられる。

(b) 酸化鉄とハロゲン又はハロゲン化水素酸の反応



反応(5)(6)は酸化鉄の塩素化反応であり、いずれも FeCl_3 を生成し酸素を放出する。この実験結果を図2-2に示した。上図は塩素を通じながら1分間 10°C の割合で 1000°C まで昇温させた場合の熱重量分析図であり、反応(5)が反応(6)より若干低い温度から塩素化が始まる。試料を一定温度に保持して塩素ガスを送入した場合の結果を示したのが下図であり、酸化鉄(III)鉄(II)（反応(5)）の場合反応初期において反応速度の幾分速い反応が含まれていることが認められた。反応生成物のX線回折などの結果 Fe_2O_3 の存在が認められたことから、反応(5)は実際には次に示すような逐次反応として進行することが明らかとなった。



それぞれの反応の活性化エネルギーを求め、反応

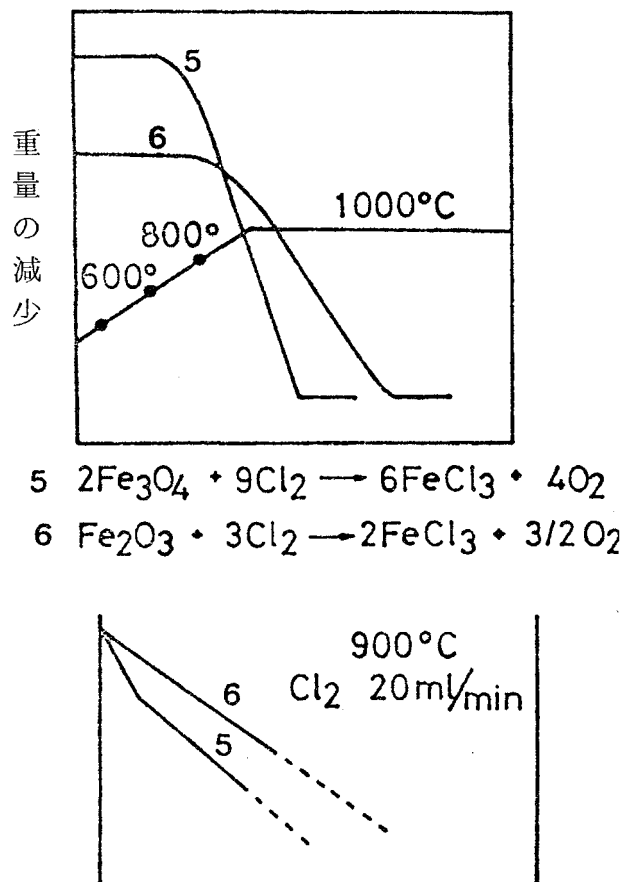


図2-2 酸化鉄の塩素化反応

(5)の反応速度は Fe_2O_3 の塩素化速度に支配されることを明らかにした。鉄-塩素系サイクルにおける Fe_3O_4 の再生反応として $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 + 12\text{HCl}$ の反応が利用されることが多いが(例えば Ispra Mark - 9)、塩素と塩酸の混合モル比を厳密に調節しなければ種々の副反応が起こることを考えると、反応(5)は反応温度が高温側にずれるという欠点はあるが、不都合な副反応が認められない点は有利と考えられる。

反応(7)(8)は湿式、乾式のいずれにも容易に進行するが、実用化を考えると後者の反応形式が有利である。反応(7)については3・3で詳しく述べるのでここでは省略する。反応(8)の最適反応温度は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ である。この反応の最大の利点は、反応(7)の場合も同様であるが、生成物であるヨウ化鉄は常温以上の温度では FeI_2 のみしか安定に存在しないことであり、サイクルを構成する基本反応の一つとして用いた場合、熱分解効率が低いため問題が多い FeCl_3 の熱分解のような反応を考慮する必要がなく、効率の向上が期待できる点である。

2・1・2 銅系サイクル基本反応の研究

(a) Beulah 法の追試

まず、GE社より提案されたBeulah法の基本反応である下記の3種の反応を追試し、問題点を明らかにした。

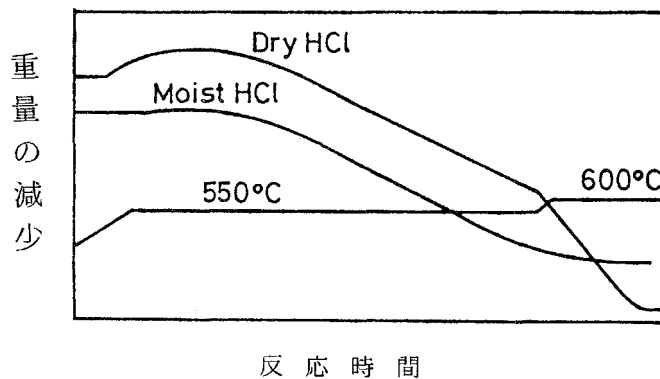
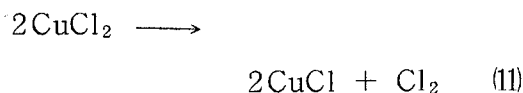
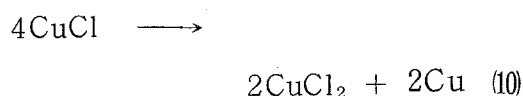
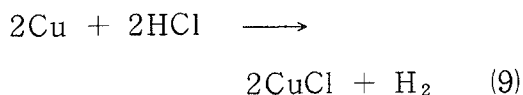


図2-3 銅と塩酸の反応

反応(9)を流通法によって検討した。図2-3はその結果を示したものである。乾燥塩化水素を使用した場合は 550°C より反応は進行し、生成した CuCl は徐々に昇華する。この場合反応は完全に進行する。しかし、湿潤塩化水素を用いると 600°C 以上で反応の進行は急速に低下することを認めた。Beulah法では MgCl_2 の加水分解によって生成する塩化水素を使用するわけで、このままでは反応(9)は円滑に進行しないものと

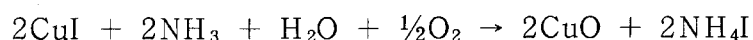
思われる。反応(10)の不均化反応は問題が多く、基本反応としては適当とは思われない。すなわち、CuCl をカラムに充てんし、上部より希塩酸を流すことにより生成したCuCl₂を系外に取り出してやると反応ははじめて徐々に進行し、金属銅がカラム中に残留することになる。この場合の塩酸濃度、酸素の影響の除去、CuCl₂の濃縮など困難な問題が多い。反応(11)は特に問題はない。その熱分解過程は図2-4のとおりである。450℃付近よりCuCl₂の熱分解が始まり、500℃を越える頃から生成したCuClの昇華が認められた。

(b) 銅系サイクル基本反応の研究

上記実験の過程でヨウ化第一銅、CuI、の加水分解反応、



に注目し、予備的検討を行ったが、このままでは反応は進行しなかった。そこで、第3物質を添加した場合について検討した結果、アンモニアの存在が反応を進行させる効果のあることを見いだした。すなわち、



CuI のアンモニア水溶液を加温しながら空気を吹き込むことによりCuOが沈澱し、ヨウ化アンモニウム水溶液が得られた。そこで、この反応を組み込んだサイクルの可能性について検討を加えた。

2・1・3 その他の基本反応の検討

新しい熱化学サイクルを開発する目的で、種々の反応について定性的な実験を行い、基本反応として利用できる反応の探索を行った。検討した反応は大別すると次のとおりである。

- 1) $\text{MI}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + 2\text{HI}$
- 2) $\text{MI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}$
- 3) $\text{MCO}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{MI}_2 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- 4) $\text{MO} + \text{I}_2 \rightarrow \text{MI}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- 5) $\text{MO} + 2\text{NH}_4\text{I} \rightarrow \text{MI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

反応1)は金属ヨウ化物と水蒸気の反応によりヨウ化水素を生成させる反応であり、M

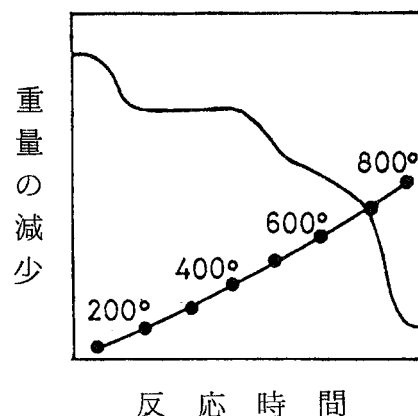


図2-4 塩化第二銅の熱分解

としてアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いて実験した。結果の一例を図2-5に示した。この種の反応は一般に週期表の同族元素では原子番号の小さいほど円滑に進行する傾向があることを認めた。すなわち、アルカリ金属ではリチウムが、アルカリ土類金属ではマグネシウム、カルシウムが比較的容易に進行した。

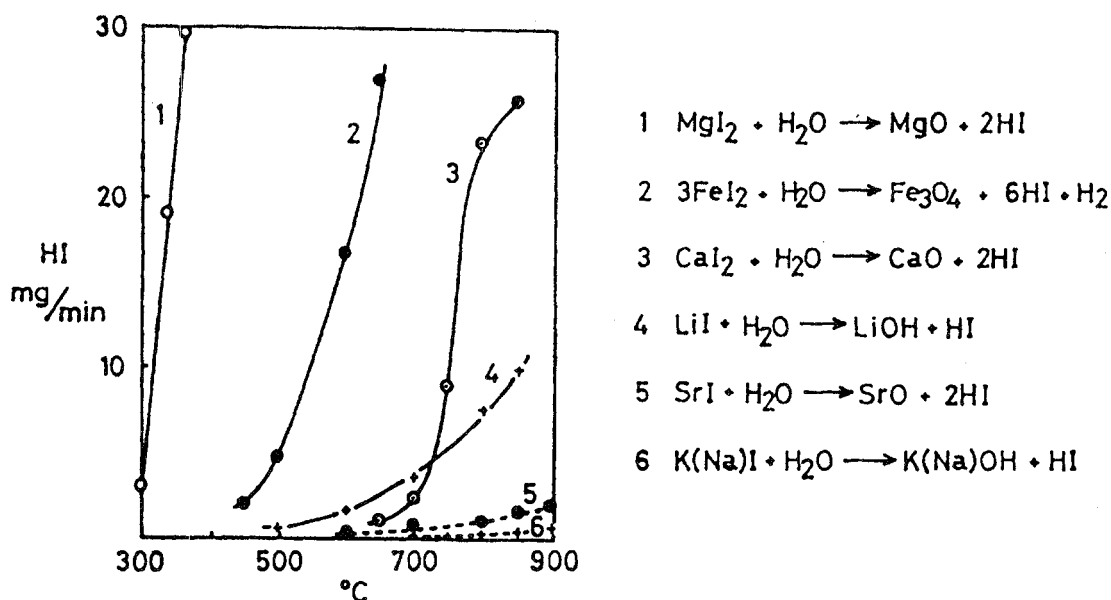


図2-5 各種ヨウ化物の加水分解反応

反応2)は、炭酸塩の溶解度が小さいものほどよく進行する。アルカリ土類金属の場合はすべて円滑に反応は進行し、その反応性は $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg}$ の順に増大する。反応性の低いバリウムの場合でもほぼ100%進行した。アルカリ金属ではナトリウムも同様反応した。

反応3)は、炭酸ガス及び酸素の放出反応である。この反応の進行する金属炭酸塩の種類はかなり制限され、アルカリ金属では炭酸ナトリウムが、アルカリ土類金属ではバリウムが比較的容易に進行するのみであった。

反応4)が進行する金属の種類もかなり制限される。バリウム、ストロンチウム及び酸化銅(I)の場合反応は比較的進行することを認めた。

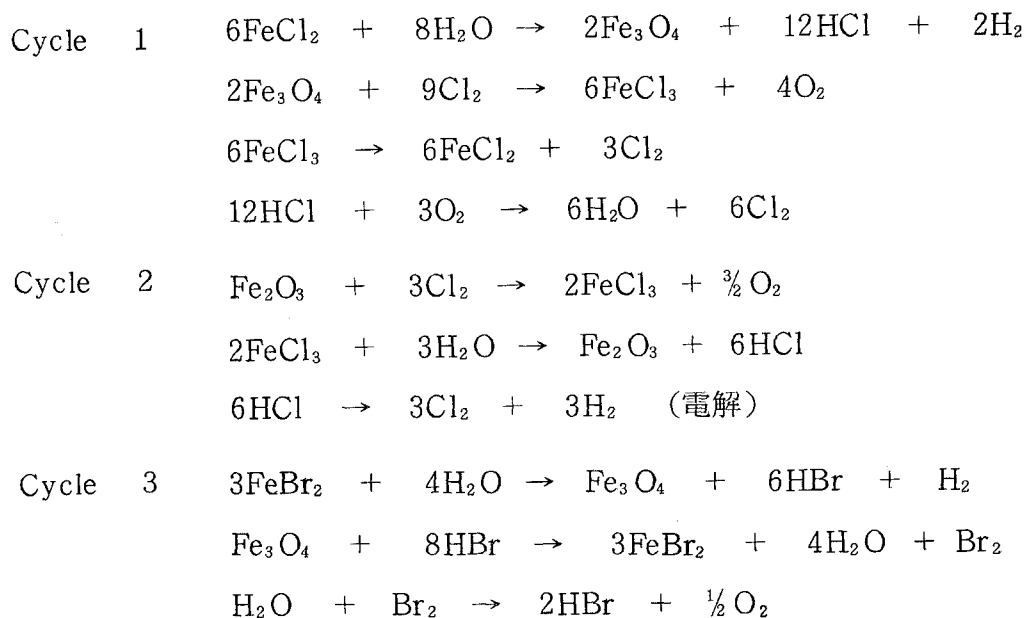
反応5)は金属酸化物とヨウ化アンモニウムとの反応である。図2-6は実験結果の一部であり、かなりの種類の酸化物はこの種の反応が比較的円滑に進行することを認めた。

以上の実験から、直ちに熱化学サイクルの基本反応として利用し得るものはそれほど多くは存在しなかったが、熱化学サイクルを開発するための基礎資料として蓄積することができた。以上の実験は主としてヨウ素あるいはヨウ化物の場合についての結果であり、ヨウ素以外のハロゲンについても或程度反応の進行を予測する手がかりを得ることができた。

2・1・4 熱化学サイクルの提案

以上の基本反応の探索の結果を基にして熱化学サイクルを組み立てることを試み、以下に示すようないくつかのサイクルを提案することができた。

(a) 鉄—ハロゲン系サイクル



(b) アンモニア—ヨウ素系サイクル

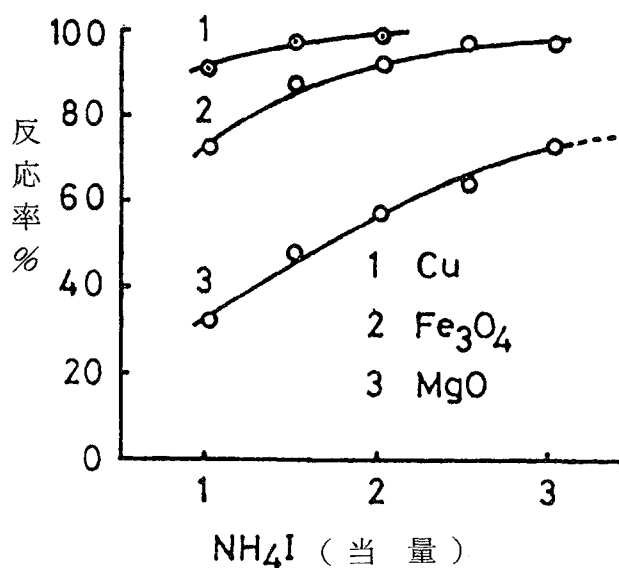
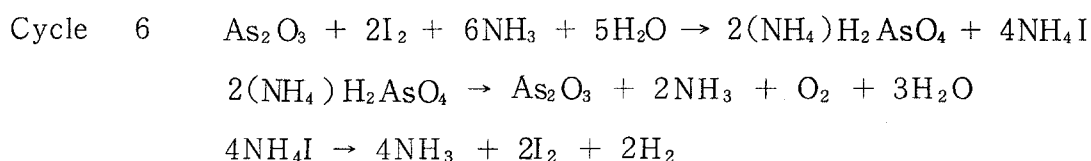
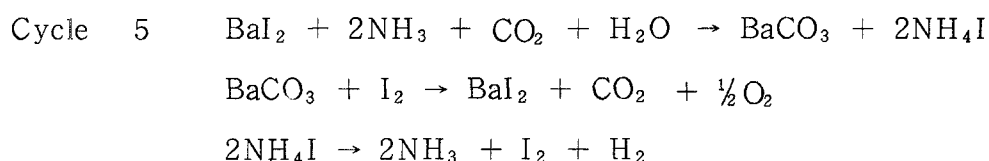
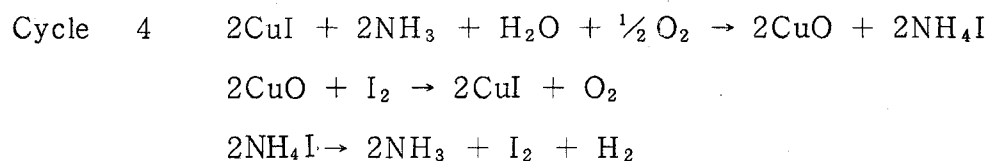
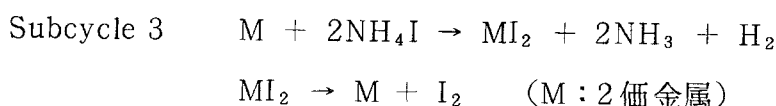
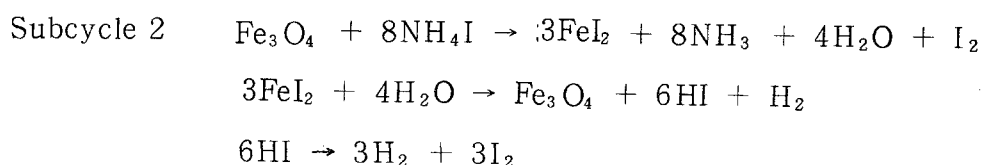
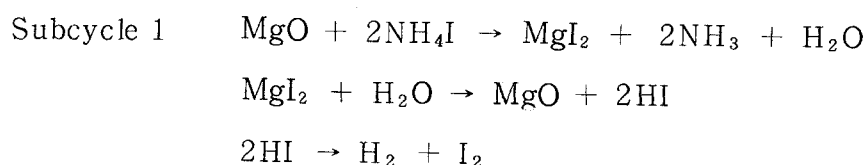


図2-6 金属酸化物と NH_4I の反応



(c) ヨウ化アンモニウム分解のためのサブサイクル



2・2 アンモニア-ヨウ素系サイクル

基本反応の探索の結果、アンモニア-ヨウ素系に属する三つの熱化学サイクルを組み立てることができたので、更に詳細な検討を加え、実用化に際しての可能性など特長と問題点を明らかにする一方、アンモニア-ヨウ素系サイクルに共通して含まれる基本反応であるヨウ化アンモニウムの熱分解の効率向上法を提案した。これらの結果について以下に概説する。

2・2・1 銅—アンモニア—ヨウ素系サイクル

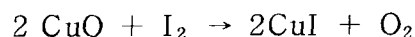
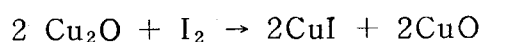
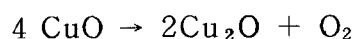
Cycle 4 に示した三段の反応からなるサイクルである。

(a) CuI と NH₃ と H₂O の反応

この反応は水溶液反応であり、80℃までの温度で容易に進行する。ただし、この反応はCuIの比較的希薄溶液中でのみ進行し、CuIの2.5%溶液中では90%の反応率が得られるが、5% CuI溶液の場合反応率は60%に低下することが明らかとなった。生成したCuOの分離は容易であるが、ヨウ化アンモニウムの回収のためにはできるだけ濃厚溶液で得られることが実用上有利となる。この反応が希薄溶液中でしか進行しない点が問題であると考えられる。

(b) CuO と I₂ の反応

この反応は実際には次のように2段に進行する。第1段はCuOの熱分解によって、Cu₂Oが生成する反応であり、第2段はCu₂OとI₂との反応である。



前段の反応は800℃で進行するが、反応速度は余り速くない。後段の反応は200℃付近より進行し、CuIとCuOの混合物として得られる。反応を600℃付近の温度で行うことにより、生成したヨウ化銅は徐々に昇華し、酸化銅はそのままとどまることからある程度分離は容易である。この場合分離が完全でなくとも第1段の反応には何ら支障はない。しかし、物質循環量の増加をきたすことになり不利はまぬがれない。高温で反応させる方が得か、循環量が少々増加しても低温で反応させる方が得策かは今後の課題として残される。

2・2・2 バリウム—アンモニア—ヨウ素系サイクル

Cycle 5 として示したサイクルであり、これも3段の反応から構成されている。

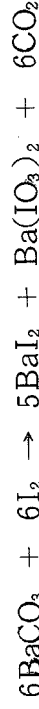
(a) BaI₂ と NH₃ と CO₂ の反応

水溶液中での反応である。BaI₂のアンモニア水溶液に炭酸ガスを吹き込むことによって炭酸バリウムが沈殿しヨウ化アンモニウム水溶液が得られる。この反応はヨウ化アンモニウム溶液中でも進行する。実験結果を図2-7に示す。ヨウ化アンモニウム飽和溶液の100mlにBaI₂ 15gの割合で溶解した場合でも反応率はほぼ100%であった。図には銅系サイクルの第1段目の反応の結果を併記したが、この場合5%水溶液です

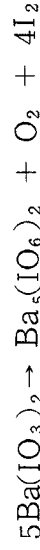
でに60%に反応率が低下することから考えると、バリウム系サイクルの第1段階目の反応がはるかに優れている。

(b) BaCO_3 と I_2 の反応

第1段階反応で生成した BaCO_3 と第3段階の反応で得られる I_2 との気—固反応である。生成する CO_2 あるいは BaI_2 を定量することによって求めた反応率は、 850°C においてそれぞれ70%、64%であった。しかし、この反応には問題点が多く、もし、



で示されるような副反応が起こると、生成する $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ の熱分解によって $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ という安定な化合物を生成し、 $\frac{1}{6}$ の Ba がサイクルに組み込まないことになる。今後



の問題点として、上記副反応の有無の確認と、若し副反応が予想された場合その対策を講じなければならない。

2・2・3 ヒ素—アンモニア—ヨウ素系サイクル

(a) As_2O_3 と I_2 と NH_3 と水の反応

As_2O_3 と I_2 及び水あるいはヨウ化アンモニウム水溶液の一定量を取り、かくはんしながらアンモニアガスを吹き込み反応させた。実験に使用した装置を図2—8に示す。この反応における反応温度とアンモニアガスの消費量との関係を表2—1に、反応生成物の固相及び液相への分配状況を表2—2に示した。溶液中のヨウ素の色が消失する点をもってアンモニアの消費量とした。表から明らかのように、反応温度によって沈殿の組成が $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$ (60°C 以上) から $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ (50°C 以下) のように変化する。すなわち、反応温度が高ければアンモニアの消費量は少なくてすむが溶解度が増加する。一方反応を 50°C 以下で行うとアンモニアの消費量は増加するが、 $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ は完全に沈殿するので、生成物の分離は容易となる。このような結果から、反応温度に

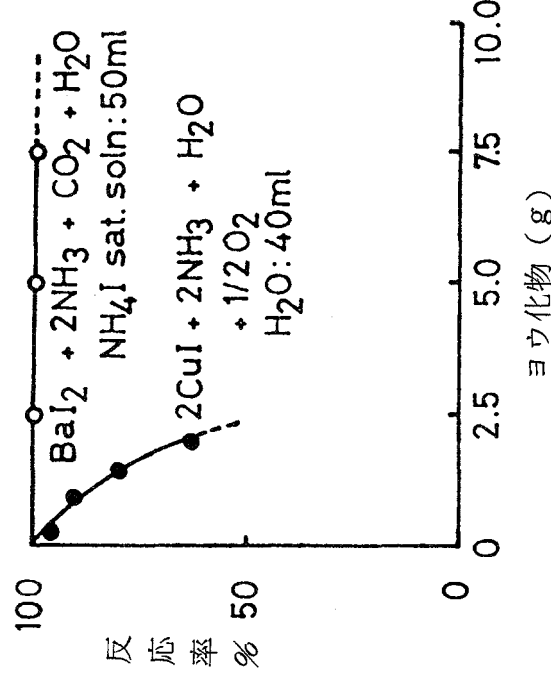
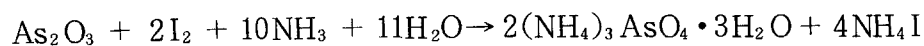


図2—7 バリウム系及び銅系サイクル
第1段階反応の反応率

よって次に示すような反応が進行しているものと推察した。

50℃以下



60℃以上

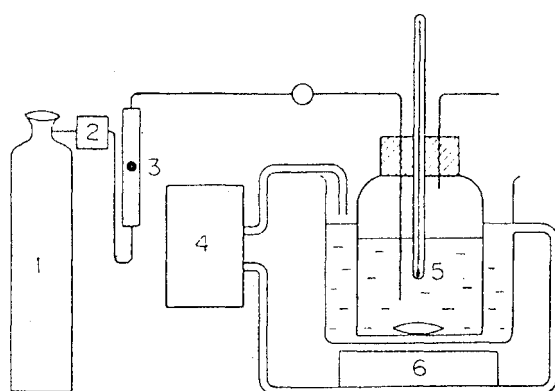
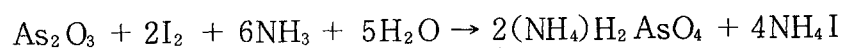


図2-8 実験装置

- 1 アンモニアボンベ
- 2 流量調節器
- 3 流量計
- 4 循環式クーリング
- 5 反応容器
- 6 マグネチックスターラ

表 2-1 As_2O_3 と I_2 と NH_3 の反応

As_2O_3 : 5.0 g , I_2 : 12.2 g (0.95当量)

No.	アンモニアガス		溶 媒	反応温度 (℃)	反 応 率 (%)
	必要量 (g) *	反応時間(分)			
1	5.98	31	H_2O , 25 ml	16 ~ 30	—
2	5.10	26	H_2O , 25 ml	38 ~ 43	98.4
3	4.14	21	H_2O , 25 ml	42 ~ 52	98.9
4	2.64	13	H_2O , 25 ml	60 ~ 65	99.3
5	2.78	13.5	H_2O , 25 ml	65 ~ 82	98.2
6	2.52	13	H_2O , 25 ml	72 ~ 83	—
7	2.52	13	NH_4I 飽和溶液, 25ml	70 ~ 81	—
8	2.77	14	NH_4I 飽和溶液25ml + H_2O 25ml	60 ~ 70	—
9	飽 和	—	NH_4I 飽和溶液25ml + H_2O 25ml	20 ~ 30	—

* NH_3 理論値 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$ 2.45g , $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4$ 4.09g

** 使用した I_2 量から求めた。

このことは表 2-1、2-2

の No. 9 から明らかなように、

30°C 付近の低い温度アンモニア

ガスを飽和させると、ヒ素

はすべて $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

結晶として析出し、溶液中に

はヨウ化アンモニウムだけで

あることから裏づけられる。

本反応はヨウ化アンモニウム

の存在がこの反応のアンモニア消費量に影響しないばかりでなく、反応自身阻害され

ることがないため、生成物分離後の母液が循環使用できることが実用上有利となる。

(b) $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱分解

上記反応で生成したヒ酸アンモニウム

の熱分解過程の解明を行った。図 2-9

は示差熱分析と発生ガス分析の結果を示

したものである。

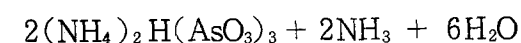
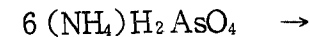
ヒ酸アンモニウムの熱分解は複雑で、

初めにアンモニアと水の放出があり、約

200°C では $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{AsO}_3)_3$ に近い組成に

なる。Gallagher¹⁾によれば、260°C 付近

における減量は次式に示すように

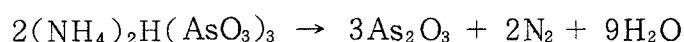


$(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{AsO}_3)_3$ の生成であると言われ

ているが、この温度領域では安定でなく

確認できなかった。260°C 以降 475°C まで

の減量は次式の酸化還元によると言われ



ている。図 2-9 からわかるように、480°C までの温度で水の発生はほぼ 4 段にわ

たって起こることが確認され、またガスクロを用いた別の実験では、400°C において窒

表 2-2 反応生成物の分布状況

温度：20°C

No.	固 相		容 積 (ml)	液 相	
	AsO_4^{3-} (%)	NH_4I (%)		AsO_4^{3-} (%)	NH_4I (%)
6	82.9	11.3	13	17.1	88.7
7	89.1	55.4	17	10.9	44.6
8	84.1	—	21	15.9	—
9	100.0	3.8	41.4	0.	96.2

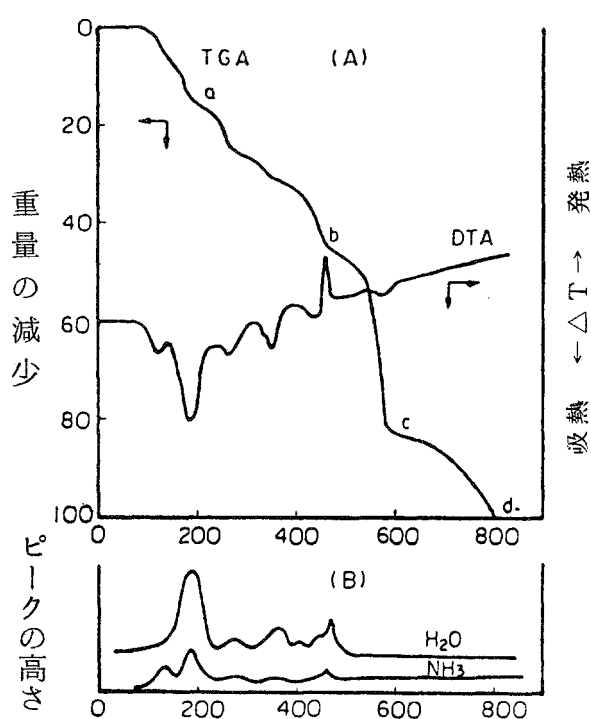


図 2-9 $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱分解曲線と発生ガス分析

素の発生が認められた。従って、 $320^{\circ}\sim 480^{\circ}\text{C}$ の段階では上式に示したような酸化還元反応が進行していることが裏付けられた（図2-10参照）。更に 600°C 以上ではあらたな熱分解反応が起こることが認められ、ガスクロの実験で 600°C 付近より酸素が発生することと対応している。この反応がヒ

素のどのような酸化状態の酸化物の分解に起因するかを確認するため、次の実験を行った。

As_2O_3 , $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_3$ 及び $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱重量曲線を図2-11に示した。 As_2O_3 単独の場合（曲線A）は $200^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$ で完全に昇華し終えるが、 $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中に共存する As_2O_3 の場

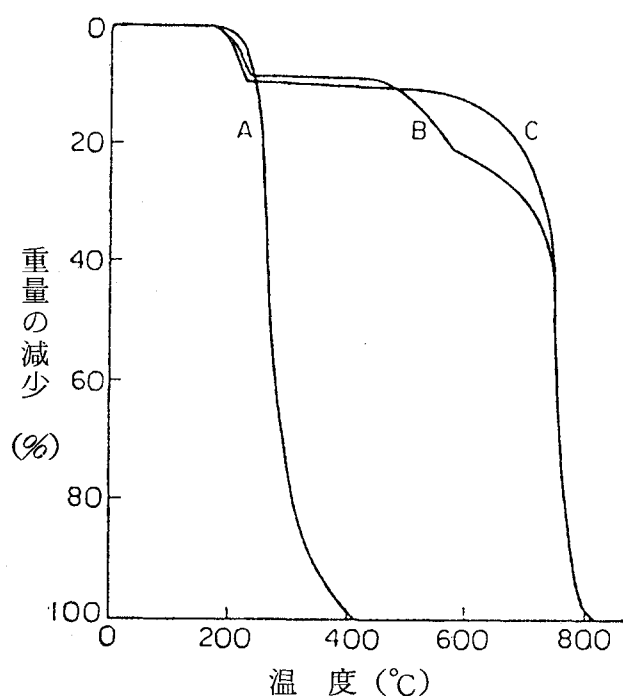


図2-11 As_2O_3 , $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_3$, 及び $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱分解曲線
昇温速度: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
キャリアガス: Ar 180 ml/min
A: As_2O_3
B: $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{As}_2\text{O}_3$
C: $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

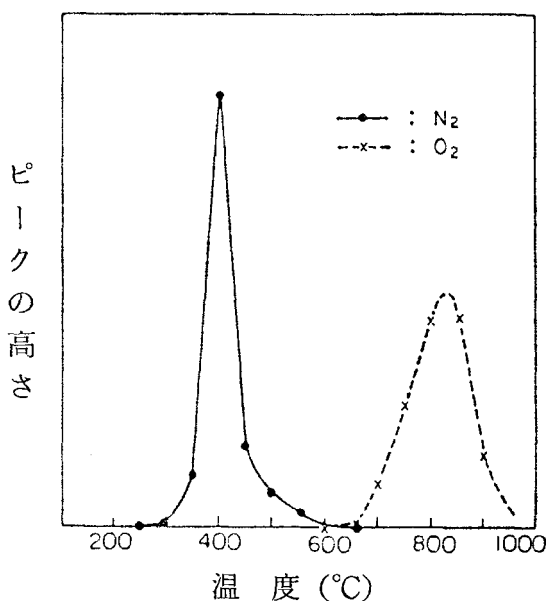


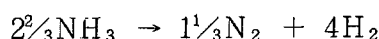
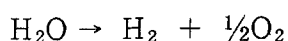
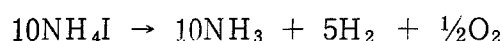
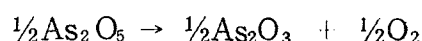
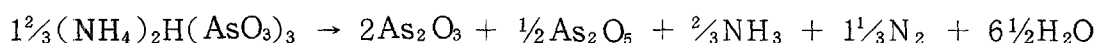
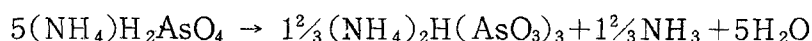
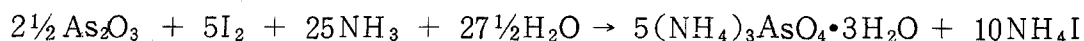
図2-10 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ の熱分解過程
での N_2 と O_2 の発生
 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$: 20g

合（曲線B）は $460^{\circ}\sim 580^{\circ}\text{C}$ で昇華した（これは図2-9のb～cに相当）。また $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のみの場合（曲線C）は、 $600^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ で熱分解を起こしつつ昇華し、これは図2-9のc～dに一致した。結局、 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ の熱分解の最後の過程は、残存する As_2O_5 が 600°C 以上の温度で酸素を発生しながら熱分解し、生成した As_2O_3 が昇華する過程であることが明らかになった。

$(\text{NH}_3)_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 又は $(\text{NH}_4)_2\text{AsO}_4$ を試料として窒素雰囲気中で $300^{\circ}\sim$

800℃において加熱した場合の $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$ の変化率を求める実験を行い、 $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$ の変化が起こるのは 300℃～500℃で、その割合は約80%、残りの20%は 600℃～800℃であることがわかった。最初にかかる変化はアンモニアと As^{5+} 間の酸化還元反応によるもので、次に起こる反応は As_2O_5 の熱分解反応であると結論できた。

以上の結果から、先に3段の反応として提案したヒ素—アンモニア—ヨウ素系サイクル（2・1・4のCycle 6）は結局次のように書き改めねばならぬことになる。



本サイクルは結果的には水の分解と同時にアンモニアの分解を伴うこととなり、実用化に際してはアンモニアの消費を抑えることが重要な鍵となる。

前述のとおり、 As^{5+} とアンモニアの反応は 300℃～500℃の温度範囲で進行するので 300℃までの段階でヒ酸アンモニウム中のアンモニアを取り除きヒ酸、 H_3AsO_4 、の形でできれば、後の熱分解でアンモニアが消費されることはないと考え、試みにヒ酸アンモニウムを水蒸気雰囲気中で加熱することによるアンモニアの除去効果を検討したが、特に効果的であるという根拠は得られなかった。

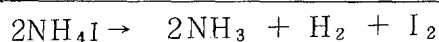
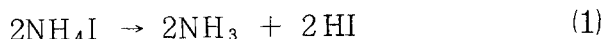
As_2O_3 を定量するためヨウ素滴定を用いることは分析化学的によく利用される方法であるが、この反応の定量性を良くするため炭酸水素ナトリウムを加えることにより生成する HI を NaI の形に変えている。この方法を利用し、炭酸水素ナトリウムの代りに NH_3 を用いたのがヒ素—アンモニア—ヨウ素系サイクルの第1段反応であり、反応の進行及び生成物の分離法は極めて容易となるが、ヒ酸アンモニウムの熱分解過程でこのアンモニアが妨害する結果となった、アンモニアを使用せず、生成物であるヒ素とヨウ化水素酸のいずれか一方を連続的に系外に取り除くことによって反応を進行させることが可能となれば、ヒ素—ヨウ素系サイクルはかなり有望なサイクルになり得ると考えている。生成物の効果的分離法の確立がこのサイクルの成否の鍵を握ってい

ると考えている。

2・2・4 ヨウ化アンモニウム及びヨウ化水素の熱分解反応

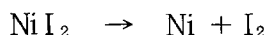
これまで述べてきた銅、バリウム及びヒ素が関与するアンモニア-ヨウ素系サイクルは勿論、カルシウム-ヨウ素系²⁾、ナトリウム-ヨウ素系³⁾などのサイクルにおいてはヨウ化アンモニウムあるいはヨウ化水素の分解が水素発生反応となっている。

ヨウ化アンモニウムの直接熱分解は次のような2段の反応からなっている。



反応(1)は500℃で平衡分解率はほぼ100%であるのに対し、反応(2)の平衡分解率は、500～800℃で20～30%である(図2-12参照)。従って、水素の収率は結局ヨウ化水素の分解率に支配される。本田ら³⁾は白金触媒を用いて13%程度の実験値を得ているが理論分解率自身高い値とはいえず、しかもヨウ化アンモニウムの場合500℃付近からアンモニアの分解という副反応が起こるなど直接熱分解については問題点が多い。

ヨウ化アンモニウムの直接熱分解における上記のような問題点を改善する目的で、ニッケルなどの金属を媒体とした次のような2段の反応からなるサブサイクルを考え



た。ニッケルとヨウ化アンモニウムあるいはヨウ化水素との反応を収率よく行わせることができれば、水素とヨウ素の発生が別々の工程で行われるため、ガス分離の面からも非常に有利になるものと考えられる。Wentorf⁴⁾らは、ヨウ化水素酸とニッケルを湿式で反応させる方法を提案している。そこで、ヨウ化アンモニウムに対してニッケルを用いた場合の反応条

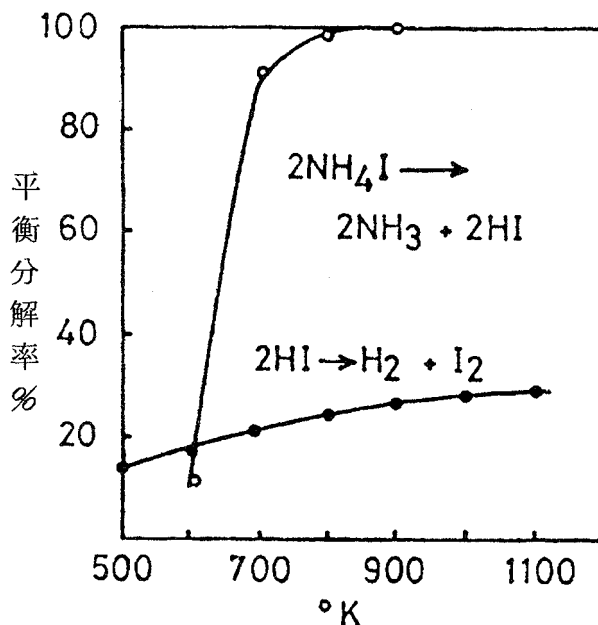


図2-12 平衡分解率と温度の関係

件などについて詳細な検討を行った。図2-13
に関する各反応の自由エネルギー変化を示した。

(a) ニッケルとヨウ化アンモニウム混合物
の加熱による反応

硝酸ニッケル(II)の水素還元により得られ
たニッケル粉末 100mg と所定量のヨウ化
アンモニウムを乳鉢でよく混合したもの
を 10mm φ × 20mm h の試料容器に入れ、熱
天びんを用いてアルゴン気流 (50ml/min)
中における重量変化を測定することによ
り反応率を求めた。図2-14は熱重量曲
線の一例である。300°C 付近からヨウ化

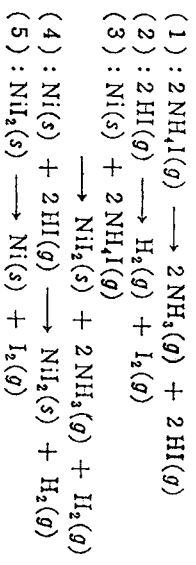
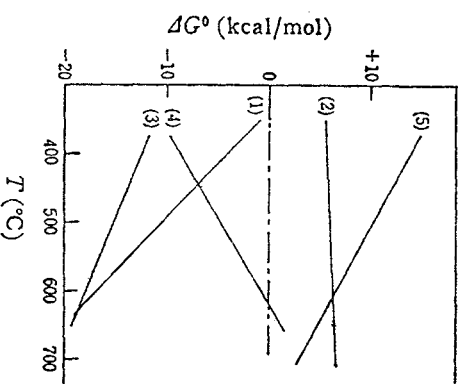


図2-13 自由エネルギー変化—温度曲線

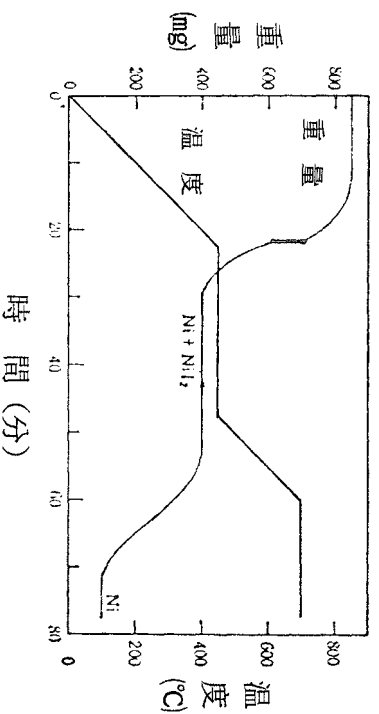


図2-14 NiとNH₄Iの反応とNiI₂の分解

試料 : Ni 100mg + NH₄I 750 mg 昇温速度 : 20°C/min

アンモニアの昇華及びニッケルとの反応による重量減少が始まり、430°C 付近では
げしい反応による重量曲線のフレが観察された。ガスクロマトグラフによれば水素発
生量もこの付近で最大となる。したがってこの温度付近が最適反応温度と予想される。
生成したヨウ化ニッケル(II)は 600°C 付近から分解し始め、ニッケルが再生される。な
お、700°C においてはヨウ化ニッケル(II)が若干昇華する傾向が認められた。

図2-15は昇温速度 10°C/min において、保持温度及びニッケル/ヨウ化アンモニ
ウム混合比を変化させた場合のヨウ化アンモニウムに対する反応率である。ニッケル/
ヨウ化アンモニウム混合比が一定の場合、保持温度 430°C 付近が最も反応率が高く、

先の熱重量曲線からの予想と一致した。そして、保持温度 430°C 一定の場合、ヨウ化アンモニウムに対し当量ないし 3 倍当量のニッケルを用いた場合のヨウ化アンモニウムに対する反応率は 50~75% であった。また、保持温度までの昇温速度は当然大きいほどよいと思われるが、10°C/min 以上ではほぼ同じ反応率が得られた。

なお、ヨウ化ニッケル(II)の熱分解により再生したニッケルを用いた場合は乳鉢でよく粉碎して用いれば、反応率の低下は特に認められなかった。

(b) ニッケルと気相ヨウ化アンモニウム又はヨウ化水素との反応

ニッケル粉末あるいはイソライトーニッケル（イソライト工業耐火断熱レンガ、JISB 5 相当品を粉碎し塩酸処理により鉄などの不純物を除いた後、硝酸ニッケル(II)水溶液に浸漬し、乾燥後水素還元することによりニッケルを微粉末として付着させたもので、ニッケル含有量 10 wt%）粉末試料及びヨウ化アンモニウム容器を図 2-16 に示すように所定の位置にセットし、コック(1)、(2)の操作により、アルゴンガスを上から下方へ流しながら試料部及びヨウ化アンモニウム昇華部を所定の温度にしたのち、コックを切り換えヨウ化アンモニウム蒸気をアルゴンガスとともに一定速度で上方の試料部へ導入し、ヨウ化ニッケル(II)の生成による重量増加速度を測定することによって反応速度を求めた。なおヨウ化水素の場合はヨウ化水素のポンプを用いヨウ化アンモニウムの場合と同様に行った。

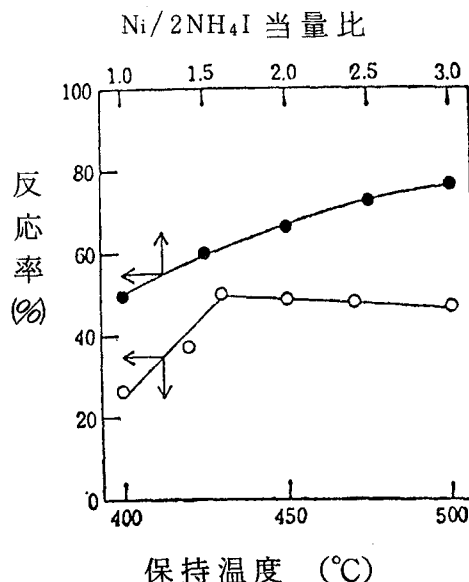


図 2-15 Ni + NH₄I 混合物の反応

● : 保持温度 430°C
○ : Ni/2NH₄I 1.0

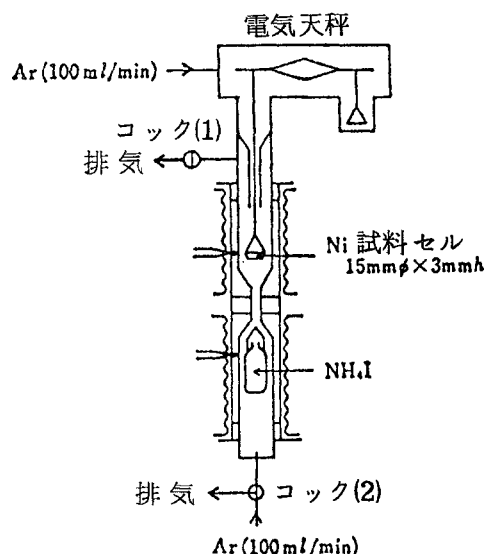


図 2-16 NiとNH₄Iの固-気反応装置

図2-17はニッケルとヨウ化アンモニウム蒸気の反応を行わせた場合の重量増加曲線である。ニッケル粉末の場合反応速度は急速に低下し、反応率は10%以下であった。この原因は、ヨウ化アンモニウムあるいはヨウ化水素が生成したヨウ化ニッケル(II)層を通して拡散するのが非常に困難であるためと考えられる。一方、担体中にニッケルが微粒子として分散しているイソライトニッケルの場合は、すべてのニッケルが反応に関与するため、すみやかな重量増加が得られる。

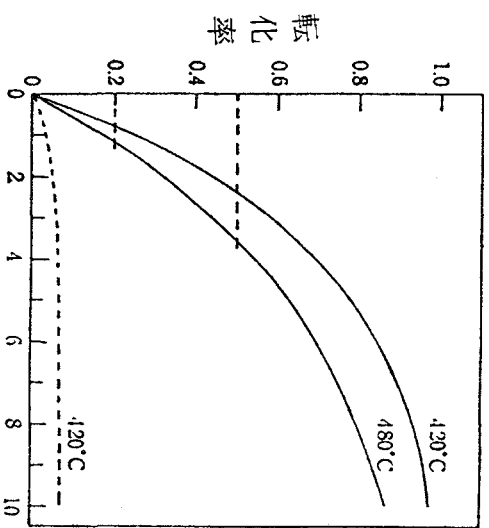


図2-17 NiとNH₄Iとの反応

ここで、導入ガス中のヨウ化アンモニウム濃度を一定とし、ガス供給速度を2倍とした場合もほぼ同じ重量増加曲線が得られることから、ニッケルとヨウ化アンモニウムの反応速度式

$$\frac{dN}{dt} = k (N_0 - N)^m [NH_4I]^n \quad \text{①} \quad \begin{matrix} N_0 : & \text{初めのNi粒子数} \\ N : & \text{反応したNi粒子数} \end{matrix}$$

において、供給するヨウ化アンモニウムについて物質移動速度が十分大きく $[NH_4I] = \text{const}$ とおけるならば、 $m = 1$ の場合の積分式は

$$\ln \left(\frac{N_0}{N_0 - N} \right) = k [NH_4I]^n t = k' t \quad \text{②}$$

となり、反応率 χ となる時間を τ_χ とすれば次式が得られる。

$$k' = \frac{1}{\tau_\chi} \ln \left(\frac{1}{1 - \chi} \right) \quad \text{③}$$

そこで、図2-17において、反応温度 420°C の場合の反応率曲線について、各反応率 χ と反応時間 τ_χ から反応速度定数 k' を求めると、反応率 0 ~ 90% の範囲内でほぼ 0.3 という一定値を示し、ヨウ化ニッケル(II)の生成により反応が妨げ

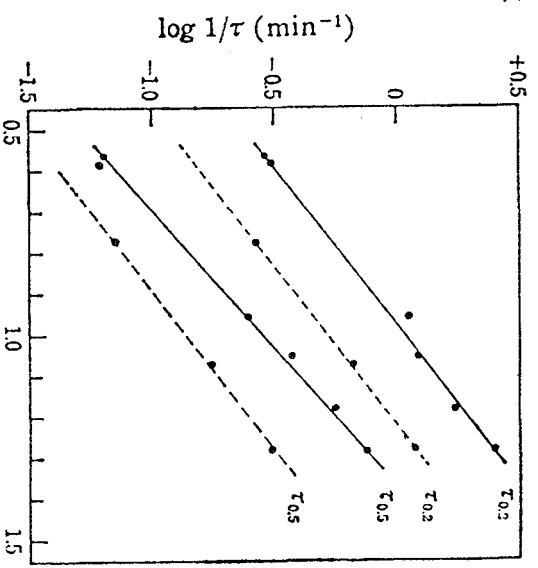


図2-18 反応次数の決定

—: NH₄I -o-o-: HI
反応温度 : 420°C

られることなく、ニッケルに対し一次反応で円滑に進行していることがわかる。また、ニッケルの一定量を試料とし、一定反応率 χ_c となる時間 $\tau_{\chi c}$ をとれば②式から次の④式が得られ、ヨウ化水素の場合も同様である。

$$n \log [\text{NH}_4\text{I}] = \log \frac{1}{\tau_{\chi c}} + \text{const} \quad (4)$$

図2-18は導入ガス中のヨウ化アンモニウムあるいはヨウ化水素濃度と $\tau_{0.2}$ $\tau_{0.5}$ の関係をプロットしたものであり、直線の傾きから見かけの反応次数としてヨウ化アンモニウムに対して約1.4、ヨウ化水素の場合で約1.3の値が得られた。

図2-19は $\tau_{0.2}$ を用いた場合のArrheniusプロットである。ヨウ化水素の場合は反応温度の上昇とともに反応速度は若干大きくなる。ヨウ化アンモニウムの場合は400°～450°Cではほぼ一定であるが、450°C以上では急速に低下する。図中点線で示したのは、導入ガス中のヨウ化アンモニウムあるいは、ヨウ化水素の分圧がいずれも100 mmHg(ヨウ化アンモニウム、ヨウ化水素ともに解離することなく分子として存在するものと仮定した)の場合について反応速度を比較したものである。これからヨウ化アンモニウムは400°～450°Cでヨウ化水素の約2倍の反応速度をもち500°C付近ではほぼ等しくなる。この見かけ上の反応速度の低下は、温度の上昇と共にヨウ化アンモニウムがアンモニアとヨウ化水素に分解するため、実質上ヨウ化水素との反応が律速となるためと考えられる。また、500°C付近よりアンモニアによるヨウ化ニッケルの還元反応が起こるための影響も考えられる。

以上の結果から、ニッケルとヨウ化アンモニウム蒸気との反応は400°～450°C、ヨウ化水素との反応は500°C付近が適当と考えられる。

8～10メッシュのイソライトーニッケル(30wt%) 35gを充てんした場合と、ニッケル粉末5gを8～10メッシュのイソライ

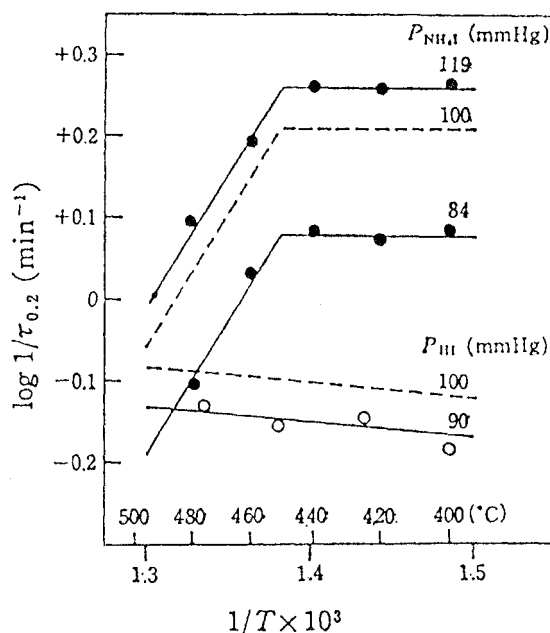


図2-19 NiとNH₄IまたはHIとの固-気反応のArrheniusプロット
—●— : NH₄I, —○— : HI

ト30gにまぶして充てん(23mm ϕ ×200 mmh)

した場合の結果を図2-20に示す。

縦軸の反応率は水素発生量より求めた。図中の数字は水素発生速度が低下し始めた時点で反応をいったん中止し、650°~700°Cに加熱することによりニッケルを再生したのち繰り返し使用した場合の回数を示している。ニッケル粉末をまぶして使用した場合は、ヨウ化ニッケルの熱分解過程で、ニッケル粒子の凝集、焼結が進行するため、繰り返し使用により急激な反応率の低下が見られた。なお、ヨウ化水素については反応率は反応温度に対しほぼ直線的に大きくなり、400°~500°Cで40~60%であった。

イソライトーニッケルを使用した場合は、ニッケル粒子がイソライト内に微粒子として分散し

ているため、反応はより円滑に行われ、繰り返し使用による低下もわずかである。このように、ニッケルを耐熱性多孔質の担体上に分散させて用いることにより反応性を大幅に向上させることができるが、ニッケルの付着量を多くすると、ヨウ化ニッケル(Ⅲ)の熱分解過程でニッケル粒子どうしの凝集焼結が起こり反応性が劣化するなどの現象が認められるので、担体の種類及びニッケルの付着量と耐久性の関係などについての検討が必要と考えられる。しかし、ヨウ化アンモニウムに対し過剰のニッケルを用いることにより、1回の反応操作で80%以上の分解率を得ることは十分可能であり、直接熱分解にくらべかなり有利になるものと考えられる。

2・2・5 まとめ

銅、バリウム、ヒ素のそれぞれが関与するアンモニアーヨウ素系サイクルを組み立て、それぞれのサイクルを構成する基本反応について詳細な検討を行い、問題点の摘出を行った。また、これらアンモニアーヨウ素系サイクルに共通して含まれるヨウ化アンモニウムの分解法についても検討を加え、直接熱分解法の欠点を改善する方法としてニッケルを用いるサブサイクルを検討し、ニッケルをイソライトのような多孔質の担体に保持させる方法が極めて効果的であることを見いだした。しかし、これらサイクルを構成するほかの反

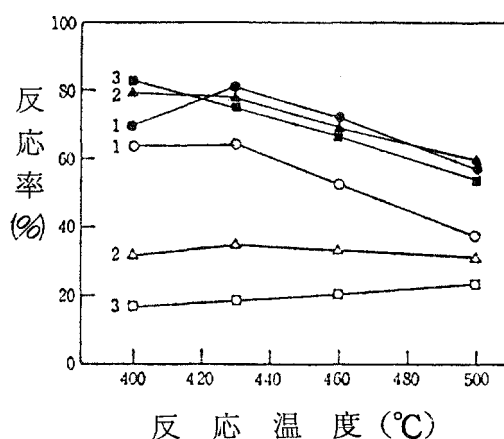


図2-20 充てん層反応塔によるNiとNH₄Iの反応

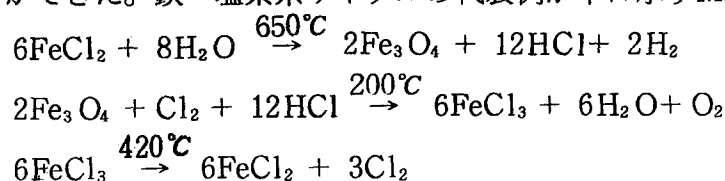
● : イソライト-Ni (30wt %) 35 g
○ : イソライト 30g + Ni 粉末 5g
□ : NH₄I: 10mg/min, Ar: 100ml/min

応に反応速度が遅いもの、副反応を伴うなど問題点があり、それを改善するための検討を行ったが効果的な方法を見いだすことができず、有効な方法として提案したサブサイクルを役立てるまでにはいたらなかった。

2・3 鉄—ハロゲン系サイクル

2・3・1 鉄—塩素系サイクル

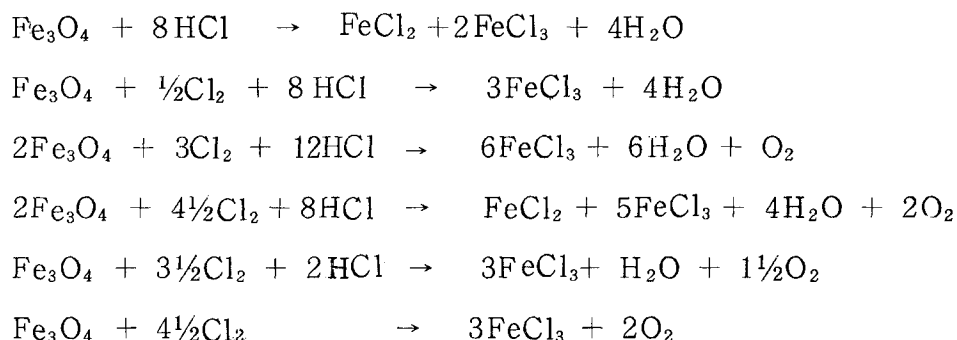
鉄—塩素系サイクルによる水素の熱化学的製造法に関しては、これまで多くのサイクルが提案された。そして個々の基本反応についての詳細な研究が行われ、基礎資料の蓄積も多い。2・1で述べたように、基本反応の探索の結果、Cycle 1, 2で示すようなサイクルを提案することができた。鉄—塩素系サイクルの代表例が下に示すMark — 9である。



このサイクルは使用する最高温度が650℃と比較的低い、サイクルの段数が3段と少ないなど有利であるとして発表以来注目を集め、多くの研究者によって追試が行われ、問題点も明らかとなる一方、種々の改良研究が提案された⁵⁾。

(a) 酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)の再生反応

Mark — 9 の第2段反応は、塩化鉄(Ⅱ)の加水分解反応によって生成する酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)と塩素+塩酸混合ガスとの反応であるが、塩素と塩酸の混合モル比によって種々の反応が起こることが予想される。すなわち、



これらの反応式からもわかるように、塩素と塩酸の混合モル比によっては酸素発生を伴わない場合もある。第2段反応は単に酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)の再生反応であるばかりでなく、このサイクルにおける酸素発生反応でもあるわけで塩素と酸素の混合モル比を厳密に調節することが必要である。また反応条件によっては生成物である塩化鉄(Ⅲ)と水

蒸気間に好ましくない副反応が起こることも問題である。

(b) 塩化鉄(III)の熱分解反応

鉄—塩素系に属するサイクルは、上に示した種々の反応式からも明らかなように、塩化鉄(III)の熱分解反応を含んでいる。しかし、塩化鉄(III)は比較的低温で昇華するし、この反応の平衡転化率を計算すると10%を上回ることにはあり得ず、実際には未反応の塩化鉄(III)を循環させることによって、みかけの効率を高めているに過ぎない。したがって、当然物質循環量が多くなるという欠点があり、何らかの手段で転化率の向上を図ることが、ひいては鉄—塩素系サイクルの効率向上につながると考えられていた。そこで、塩化鉄(III)の熱分解率の向上法について研究を行った。

塩化鉄(II)と塩化鉄(III)の温度と自由エネルギー変化の関係は図2-21に示したとおりである。塩化鉄(III)の沸点は320°C付近であり、塩化鉄(II)のそれを下回り安定であるこ

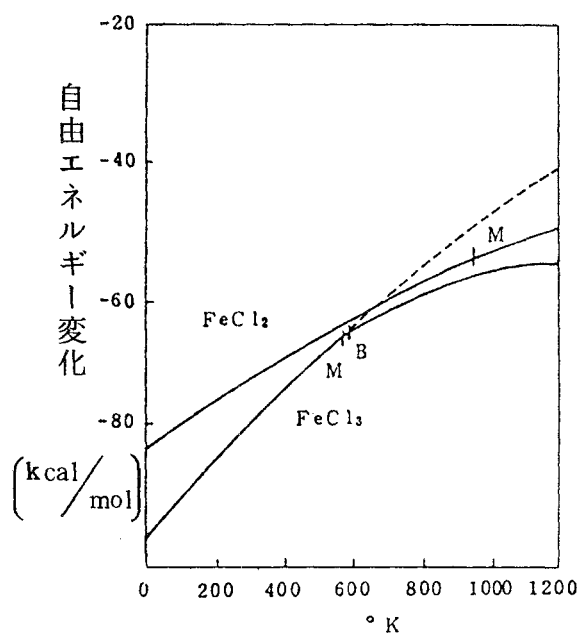


図2-21 FeCl_2 , FeCl_3 の自由エネルギー変化

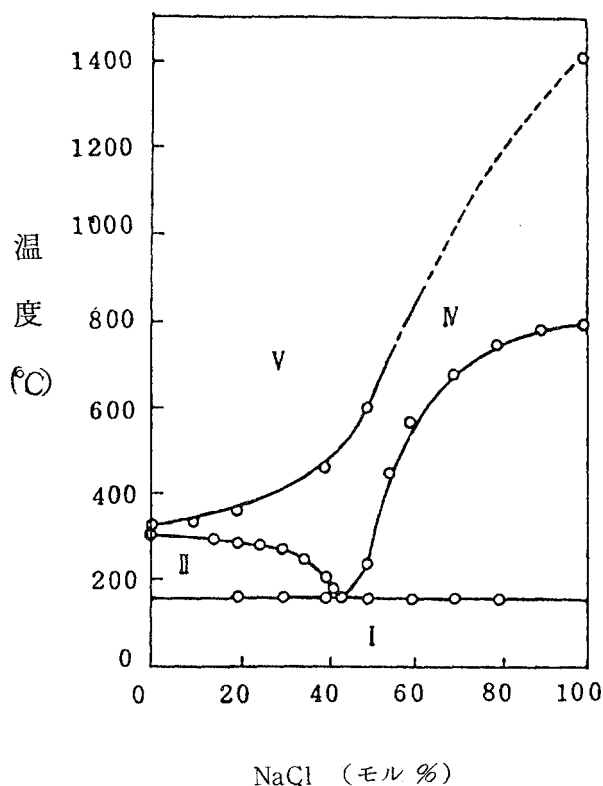


図2-22 FeCl_3 - NaCl 系の状態図

とを示している。もし塩化鉄(III)を昇華させないことができれば、自由エネルギーの温度変化は点線で示したようになり、350°C以上では塩化鉄(II)のそれを上回るようになる。このことは350°C以上の温度では塩化鉄(II)のほうが塩化鉄(III)より安定であること、

換言すれば塩化鉄(Ⅲ)は容易に熱分解し塩化鉄(Ⅱ)になることを意味している。

そこで、塩化鉄(Ⅲ)自体の昇華をできるだけ抑制する手段について種々検討した結果、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物などは塩化鉄(Ⅲ)と容易に共融物をつくり、蒸気圧を低下させるのに有効であることが認められた。図2-22は塩化鉄(Ⅲ)―塩化ナトリウム系の平衡状態図である。この図から明らかなように、塩化ナトリウムの添加により、塩化鉄(Ⅲ)共融物の液相範囲は著しく高温領域まで広がっている。このように、塩化鉄(Ⅲ)の昇華を抑制し、液相状態を維持させながら高温で熱分解を行った場合の効果を、混合すべき塩化物の種類、添加モル比、温度と分解率の関係などについて詳細に検討した。一例として、塩化ナトリウムを用いた場合の結果を示したのが表2-3である。

表 2 - 3 塩化鉄(Ⅲ)の熱分解

温 度 (°C)	500	550	600	700	700	700	700	800	900
NaCl (モル%)	50	50	50	52	68	76	80	63	70
分解率 (%)	—	5	11	25	37	52	54	57	88

塩化鉄(Ⅲ)と塩化ナトリウムの混合比が一定の場合は温度が高くなるほど、また、温度が一定であれば塩化ナトリウムの混合モル比が大きくなるほど熱分解率は増加する。熱分解により生成する塩素を定量することによって塩化鉄(Ⅲ)の熱分解の時間変化を検討した結果、昇温後10分間が最も塩素の発生量が多く、以下漸減する傾向を示した。熱分解反応は最初の20分間で80%以上が進行し、1時間以上に反応時間を延長しても熱分解率の著しい向上は期待できない。また、種々のアルカリ金属塩の添加効果を比較したところ、その効果はKCl<NaCl<LiClの順に増加した。

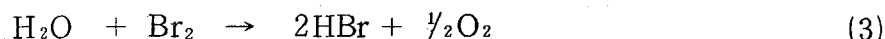
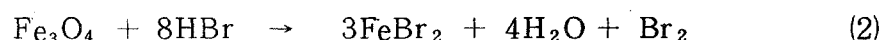
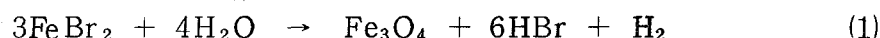
塩化ナトリウムの混合モル比と温度を適当に選び、塩化鉄(Ⅲ)を液相状態で加熱することにより90%近い分解率が得られることが確認できた。

この方法は確かに塩化鉄(Ⅲ)の熱分解率向上に関しては著しい効果を示したが、クロード・サイクルとしてみた場合、大量に使用した塩化ナトリウムの分離という実用操作上で新しい問題を提起することになった。一カ所だけの手直しではサイクル全体の改良とはならず、基本反応の選択が如何に重要であるかがあらためて認識された。

2・4 鉄-臭素系サイクルの提案

2・4・1 鉄-臭素系基本サイクルの構成

鉄-塩素系サイクルの種々の問題点を改善し、より有望な熱化学サイクルを見いだすべく基本反応の探索を行った結果、鉄と臭素を反応循環物質として使用する新しいサイクルを提案するに至った。このサイクルは、臭化鉄(II)と酸化鉄(III)鉄(II)の間に鉄の原子価の変化が起ることを利用したものであり、次に示すように三段の反応から構成されている。



上記、鉄-臭素系基本サイクルの水素発生反応は、鉄-塩素系サイクルと同種の反応である。900 °K (=627 °C) における反応の自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{Fe-Br}}^{900^\circ\text{K}} = +27.8 \text{ kcal/mol}$ であり、 $\Delta G_{\text{Fe-Cl}}^{900^\circ\text{K}} = +13.4 \text{ kcal/mol}$ と比較した場合若干不利と思われる。水蒸気の平衡転化率は10%前後と求められ、このことは、1 molの水素を得るためには44molの水蒸気の供給が必要であることを示している。しかし、鉄-塩素系に比較し著しく有利な点は、酸化鉄(III)鉄(II)の再生反応である。すなわち、鉄の臭化物は80°C以上では臭化鉄(III)より臭化鉄(II)の方が安定に存在することである。そこで、反応生成物はすべて臭化鉄(II)であり、鉄-塩素系において問題である塩化鉄(III)の熱分解反応という工程を省略できることになる。水と臭素の反応はこのサイクルにおける酸素発生という重要な反応である。水と塩素の反応の ΔG は1200 °Kで-5.2 kcal/molであるのに対し、水と臭素の反応の ΔG は13.9 kcal/mol であり、直接反応の場合の反応率は供給する臭素に対し13%程度、ある種の触媒を用いることにより25%程度の反応率が得られた。この反応の効率を向上させるためには、生成物である臭化水素あるいは酸素のいずれかを連続的に分離することにより平衡をずらしてやる必要がある。後述するように、酸素発生反応について種々検討し熱化学サイクルの基本反応として最も優れた反応と考えられるサブサイクルを見だし、この問題を解決することができた。

2・4・2 酸素発生反応の改良

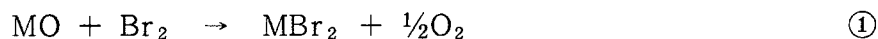
(a) 水と臭素の直接反応

活性アルミナを空気中900°Cで1時間焼成したものを触媒として用いると、ほぼ理論平衡反応率に近い値を得ることができたが、反応温度900°Cで臭素に対し5～15倍の水を用いた場合、臭素に対する反応率がほぼ25%と反応率自体あまり高いとは言え

ず、この反応を鉄-臭素系サイクルの基本反応の一つとして用いることはできない。

(b) 金属酸化物を媒体とする方法

水と臭素の反応を次のような2段の反応からなるサブサイクルで行う方法について検討した。



まず、反応①、②において使用する金属Mが、反応にともなって原子価変化を起こさないものとして熱力学データ表⁶⁾などから利用できる金属を探索してみると図2-23に示したように、一応 $\text{ZnO}-\text{ZnBr}_2$, $\text{NiO}-\text{NiBr}_2$, $\text{CoO}-\text{CoBr}_2$, $\text{MnO}-\text{MnBr}_2$ の系を挙げる事ができる。正確な熱力学データが見あたらなかったため図2-23には載せていないが、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{InBr}_3$ の系も加えることができる。図中s、l、gはそれぞれ固体、液体、気体の状態を示す。図2-23から、このサブサイクルの加水分解反応において

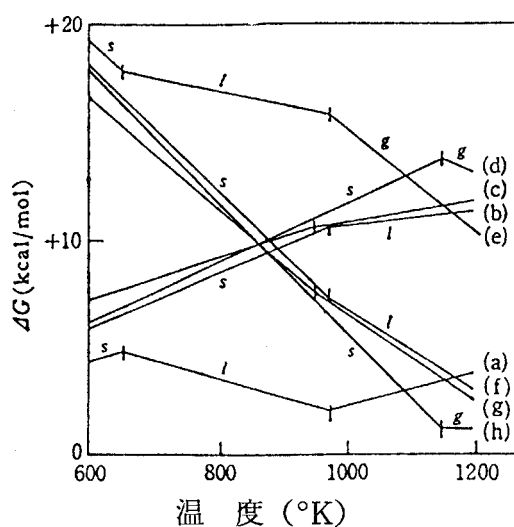


図2-23 自由エネルギー変化-温度曲線

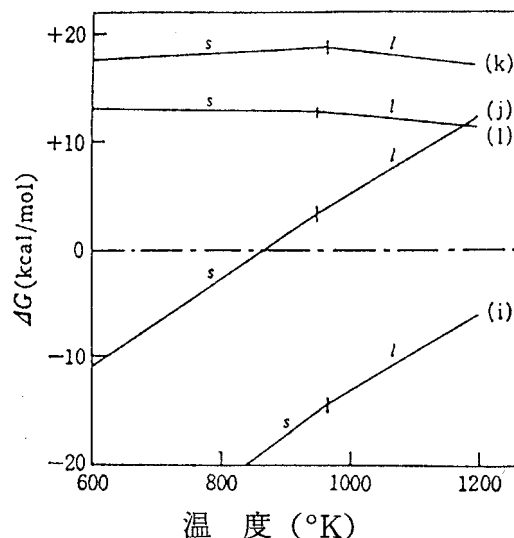


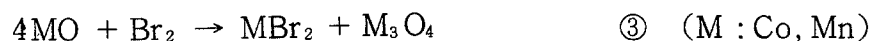
図2-24 自由エネルギー変化-温度曲線

- (a) : $\text{ZnO} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{ZnBr}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- (b) : $\text{MnO} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{MnBr}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- (c) : $\text{CoO} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CoBr}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- (d) : $\text{NiO} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{NiBr}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- (e) : $\text{ZnBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{HBr}$
- (f) : $\text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO} + 2\text{HBr}$
- (g) : $\text{CoBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoO} + 2\text{HBr}$
- (h) : $\text{NiBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + 2\text{HBr}$

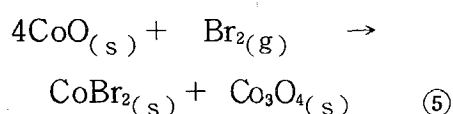
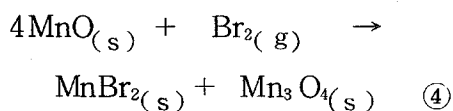
- (i) : $4\text{MnO} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{MnBr}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4$
- (j) : $4\text{CoO} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CoBr}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$
- (k) : $\frac{1}{3}\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{MnBr}_2 + \frac{2}{3}\text{O}_2$
- (l) : $\frac{1}{3}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CoBr}_2 + \frac{2}{3}\text{O}_2$

は平衡論的には高温が必要とされるが、臭素化反応は低温が一応有利なように見える。ただし、図2-23では金属Mの原子価変化が起こらないものと仮定したが、実際には

Mn, Co などの酸化物は低温において MnO, CoO よりも Mn_3O_4 , Co_3O_4 などが安定な領域となるため、臭素化に際しては①式の反応ではなく、図 2-24 に示したように次の③式が優先することが予想される。そして、いったん生成した M_3O_4 の臭素化は非常に困難であることも予想される。



初めに、図 2-25 に示した装置を用い、各金属酸化物と臭素の反応性を調べ、反応による重量変化を観察すると同時に、ガスクロマトグラフにより発生酸素の確認を行った。図 2-26 は MnO, CoO の臭素気流中における重量変化曲線を示したものである。この重量変化量及び反応生成物の X 線回折の結果から、前に予想したように、 300°C 付近から酸素発生反応ではなく、次の反応が起こることが確認された。



生成した MnBr_2 及び CoBr_2 はそれぞれ 650°C 及び 600°C 付近から昇華する。そして、上記反応によって生成した Mn_3O_4 は 900°C 以下においては臭素と反応せず、 Co_3O_4 は 820°C 付近から熱分解して CoO となるが、 850°C 以上において次の反応はほとんど進行しないことも明らかとなった。

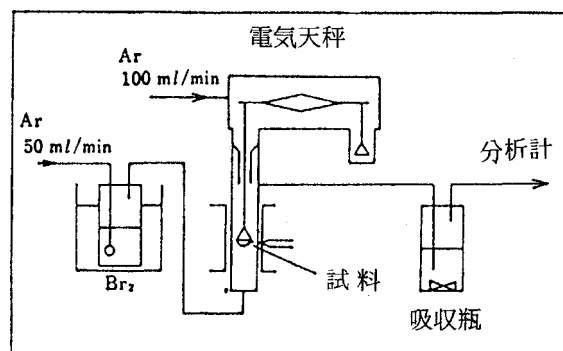
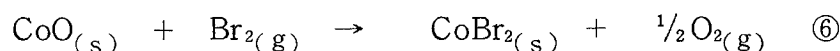


図 2-25 酸化物と臭素の反応装置

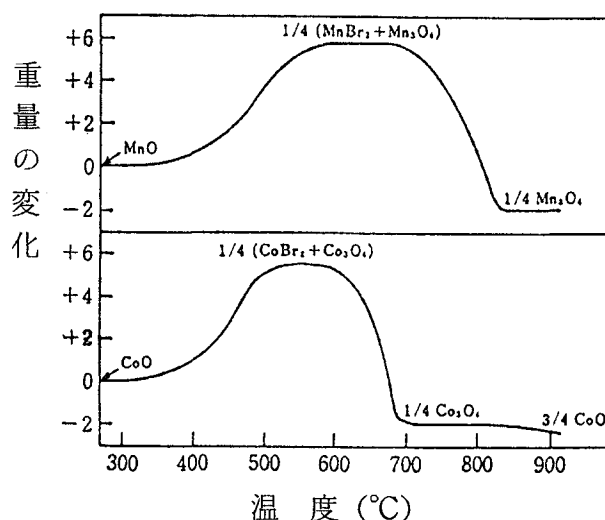


図 2-26 臭素化反応の重量変化曲線

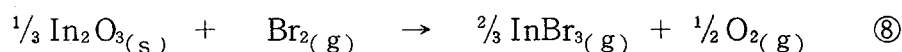
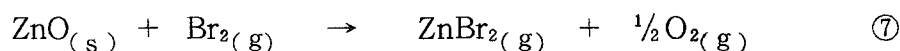
試料 : 10mg

昇温速度 : $10^\circ\text{C}/\text{min}$

また、NiO は850℃以上で臭素とわずかに反応するが、低温ではほとんど反応しないことも認められた。

以上の実験結果から、MnO, CoO, NiOについては900℃以下では臭素との反応による酸素の発生が極めて困難であることが明らかになったため、実験の対象から除外した。

上述の酸化物に比較すると、ZnO, In₂O₃ はそれぞれ600℃及び700℃付近から臭素と反応し、ZnBr₂, InBr₃の生成とその昇華が始まり、円滑な重量減少が観察された。そして、ガスクロマトグラフによる酸素の測定結果から次のような酸素発生反応が進行することが確認できた。



また、十分な量の試料を用い、反応に伴う試料の減量が無視できる範囲で一定温度での重量減少速度を測定し、この反応温度と重量減少速度の関係から見かけの活性化エネルギーを求めると700～900℃の温度範囲でZnOについて+34 kcal/mol、In₂O₃について+38 kcal/molの値が得られた。

図2-27は、直径2 cmの縦型反応管に金属酸化物粉末を5 cmの高さに充てんし、アルゴンガスと共に導入される臭素と反応させ、未反応臭素を定量することにより、導入臭素に対する反応率を求めた結果である。

この場合、生成する金属臭化物は逐次昇華し系外に除かれるため、金属臭化物の十分な量が存在する間は反応率の経時変化はない。図2-27においてZnOの場合比較的高い反応率を示すが、In₂O₃の場

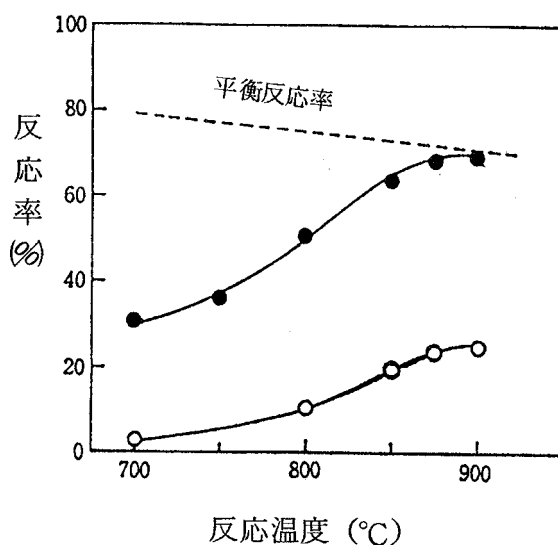


図2-27 縦型充てん層による臭素化反応の反応率

○—: ZnO, —●— In₂O₃

キャリアーガス(Ar) : 50 ml/min

臭素供給速度 : 22 mg/min

合はかなり低い値となる。図中点線はZnOの場合について⑦式の自由エネルギー変化の値から次の関係を用いて本実験における平衡反応率（理論値）を求めたものであり、900℃付近では実験値とのよい対応を示している。また、平衡論的には低温において

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

$$K_p \textcircled{7} = \frac{n_{\text{ZnBr}_2} \cdot n_{\text{O}_2}^{1/2}}{n_{\text{Br}_2}} \left(\frac{1}{n_{\text{Br}_2} + n_{\text{ZnBr}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}}} \right)^{1/2}$$

n : 平衡状態における各成分モル数
 キャリヤーガスを用いない場合は $n_{\text{Ar}} = 0$ * 1

も高い反応率が期待できるが、実験値はこれを大きく下回っており、実際には反応の活性化エネルギーが大きいため低温では進みにくい反応であるといえる。

In₂O₃の場合はInBr₃の生成自由エネルギーの値が見あたらず正確な平衡反応率を計算することはできなかったが、図2-27の実験結果からみられるとおり、臭素の転化率がZnOの場合と同様900℃付近ではほぼ一定となることから、⑧式の反応が900℃で平衡状態にあると考え、⑧式的全圧1 atmにおける平衡定数の値は次の式から約 9×10^{-2} (at 900℃) となり、自由エネルギー変化の値は + 5.6 kcal/mol と求められる。

$$K_p \textcircled{8} = \frac{n_{\text{InBr}_3} \cdot n_{\text{O}_2}^{1/2}}{n_{\text{Br}_2}} \left(\frac{1}{n_{\text{Br}_2} + n_{\text{InBr}_3} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}}} \right)$$

これから、キャリヤーガスを用いない場合の平衡反応率を推算すると約10%となる。

次に、金属臭化物の加水分解反応について検討した。対象とした金属臭化物は700℃以上ではすべて昇華性を有するため、金属臭化物はアルゴン気流中一定速度で昇華させ、反応管上部から吹き込まれる水蒸気と反応させる方式を採用し、発生する臭化水素を定量することにより金属臭化物に対する反応率を求めた。装置の概略を図2-28に示した。

* 1 熱化学サイクルでは生成物との分離が問題となるためキャリヤーガスの使用は実際的でない。そこで、キャリヤーガスを用いない場合の平衡反応率を計算すると、ZnOの場合800℃で37%と図中の点線より低い値となる。

MnBr₂, CoBr₂, NiBr₂などは 800°～900 °CでいずれもMnO, CoO, NiOが生成し、②の反応が起こることが認められた。しかし、前述のように臭素化反応に問題があり、サブサイクルの成立は不可能である。

ZnBr₂ 及び InBr₃ についての実験結果を図2-29に示した。加水分解反応は臭素化反応とは逆にインジウムの場合比較的容易であるが、亜鉛の場合困難であることがわかる。図2-30は亜鉛の場合について、次に示す反応の自由エネルギー変化の値から平衡反応率を求めたものである。

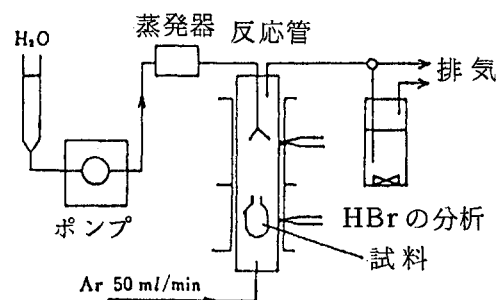


図2-28 金属臭化物の加水分解反応装置

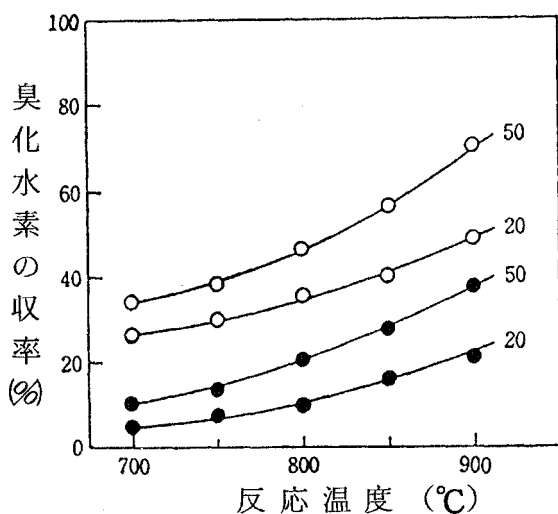


図2-29 ZnBr₂, InBr₃ の気相加水分解

● : ZnBr₂, ○ : InBr₃

キャリアーガス (Ar) : 50 ml/min

水蒸気供給速度 : 当量の20, 50倍

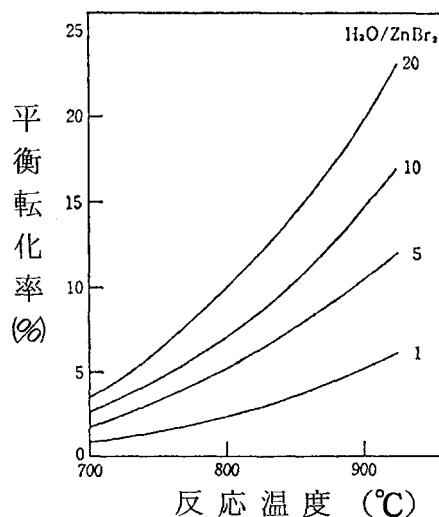


図2-30 ZnBr₂ の加水分解反応の平衡反応率



この反応はガス成分の体積変化を伴わないため平衡論的にはキャリアーガスの影響を受けない。そこで、たとえば20倍当量の水蒸気を用いた場合の実験値はほぼ平衡反応率に近い値が得られていることがわかる。(図2-29及び2-30参照)。インジウムについては、臭素化反応⑧式の900℃における自由エネルギーの値(+5.6kcal/mol)を用いると、次の式の自由エネルギー変化の値は+8.7kcal/mol、平衡定数 2.6×10^{-2} と求められる。



この反応はガス成分の体積増加をともなうため、反応率はキャリアーガスの影響を受けることになる。上記平衡定数の値を用いて、図2-29の実験条件(900℃、 H_2O :20倍当量)におけるInBr₃の平衡反応率を計算すると47%の値が得られ実験値とよい対応を示している。キャリアーガスを用いない場合のこの反応の平衡反応率を推算すると、反応温度900℃、水蒸気量1、5、10、20倍当量に対しそれぞれ10、19、30、43%という値が得られた。

以上の実験結果及び平衡反応率の計算結果に基づいて亜鉛系及びインジウム系サイクルの物質循環量を求めると、加水分解反応について当量の水蒸気を用いる場合図2-31及び図2-32のようになる。

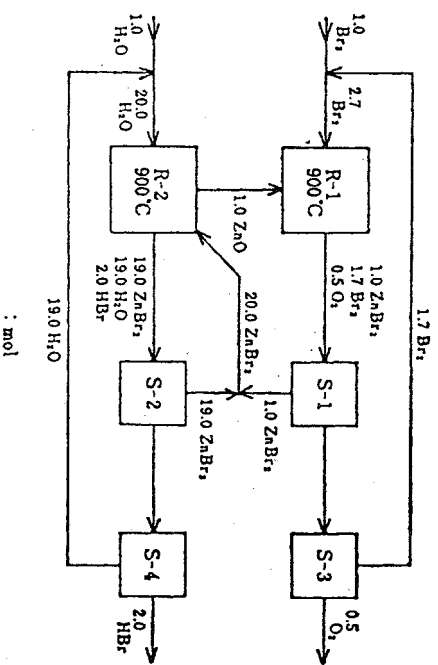


図2-31 ZnO-ZnBr₂系サイクルの物質循環量

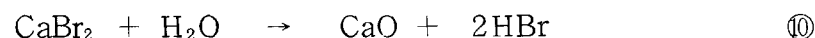
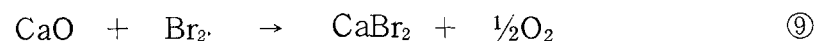
InBr₃の循環量は図2-31、2-32の約 $\frac{1}{2}$ となり、水蒸気循環量は2.5倍となる。また、10倍当量の場合は約 $\frac{1}{3}$ 及び3.5倍となる。いずれにし

でも、亜鉛系及びインジウム系サブサイクルにおいては 900 °C という高い反応温度を想定したにもかかわらず、大量の未反応物質の再循環が必要とされ、これに要する熱量及び仕事量は膨大なものとなることが予想される。

なお、本法においては常圧での反応を考えたが、臭素化に際しては平衡論的に低温で行うのが有利である。そこで、より低い反応温度で例えば高圧下において生成する金属臭化物が固体又は液体の状

態で反応させることができれば、より高い反応率が期待でき、物質循環量の削減が可能と考えられる。しかし、この場合は皮膜生成反応となるため反応速度が問題となるであろう。

以上、亜鉛系及びインジウム系のサブサイクルについて検討してきたが、これらと同様のものとして、次のようなカルシウム系を考えることもできる^{7,8)}。



反応⑨は反応の自由エネルギー変化の値が負であり、300 °C 以上で比較的容易に進行させることができるが、CaBr₂ の皮膜生成のため反応速度の低下がいちじるしい。更に、500 °C 付近で CaBr₂・CaO ~ 2 CaBr₂・CaO の組成範囲で共融物が生成するため⁹⁾、この組成範囲において熔融状態で臭素の吹き込みを行うことなども考えられる。しかし、反応⑩については 900 °C においても反応の自由エネルギー変化の値が +20 kcal/mol 以上であり、極めて困難な反応である。De Beni¹⁰⁾ は封管反応により 1000 °K、20 atm の条件下で次の反応の平衡定数 $K_p = [\text{HBr}]^2 / [\text{H}_2\text{O}]^2$ として約 2×10^{-2} という



値を得ているが、この時の水蒸気の反応率は 12% 程度であり、しかも反応速度は極めて小さいと述べている。

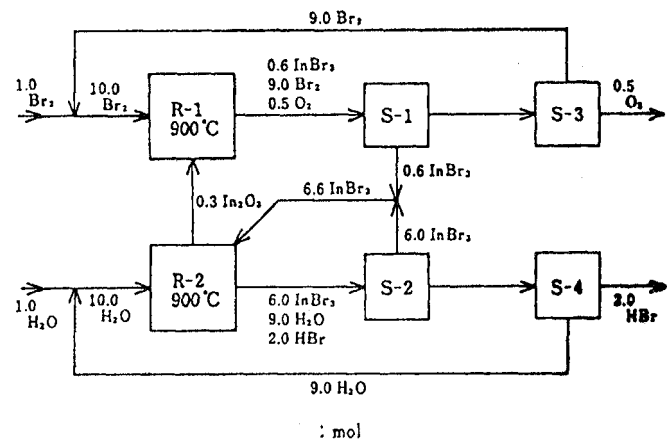
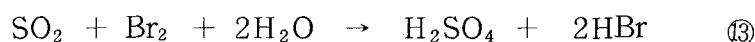
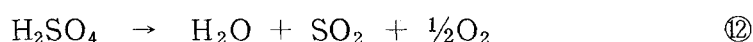


図 2-32 In₂O₃ - InBr₃ 系サブサイクル
の物質循環量

以上、臭素と水から臭化水素及び酸素の生成工程について金属酸化物を媒体とするサブサイクルの検討を行った。金属としては亜鉛及びインジウムを考えることができるが、反応率の低い反応を含み、亜鉛の場合、臭素化反応における臭素の平衡反応率は900℃で37%、加水分解反応における臭化亜鉛のそれは当量の水蒸気を用いた場合900℃で5%、インジウムの場合、同様の条件下でそれぞれ10%及び10%となった。この結果は、未反応物質の再循環は避け難くしかもその量は膨大となり、効率的なサブサイクルの成立は極めて困難であり、水と臭素の直接反応と比較して特に有利となる点は見だし得なかった。

(c) 硫酸を媒体とする方法

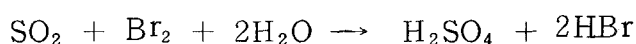
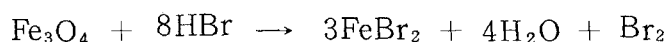
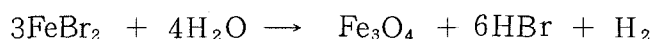
硫酸を媒体とするサブサイクルは、次のような2段の反応で示すことができる。

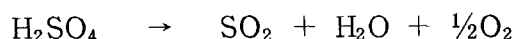


反応⑫は硫酸の熱分解反応であり、多くの触媒について検討した結果、Pt, Pd, CuO, Fe₂O₃, V₂O₅などは比較的広い温度範囲で平衡分解率に近い値が得られ、効率よく行い得ることを認めた。また、反応⑬は、亜硫酸ガスと臭素と水より臭化水素と硫酸を生成する反応であり、水溶液中でも容易に進行する。サイクル化を考慮すると、生成物である硫酸はできるだけ高い濃度で、しかも、臭化水素はガスとして得ることが得策であるので、気相における反応について検討した結果、反応蒸留方式を考案し、反応の円滑な進行と生成物の分離も容易に行えることを確認した。これらの結果については章をあらためて述べることにするが、反応⑫及び⑬から構成されるサブサイクルが水と臭素の直接反応に代り得る最も効率的なものであると判断した。

2・5 結 語

以上、熱化学サイクルの探索研究についての実験結果とその考察を行ってきた。その結果、提案したいくつかの熱化学サイクルの中で一番問題の少ないと判断した鉄—臭素系サイクルに研究の焦点を絞ることにした。鉄—臭素系サイクルは次の4段の反応から構成される。





そして、鉄一臭素系サイクルは次のような特長を持っていると考えられる。

- 1) 酸化鉄(III)鉄(II)の臭素化の反応は、塩素化の場合と比較し容易である。
- 2) この場合の生成物は臭化鉄(II)のみであり、反応条件下では臭化鉄(III)は全く生成しない。
- 3) 鉄一塩素系の場合最大の問題点である塩化鉄(III)の熱分解反応に相当する反応を回避できる。
- 4) 鉄一臭素系サイクルを構成する個々の基本反応にはサイクル化に際して妨害となるような副反応は全く認められない。
- 5) 鉄一臭素系サイクルにおいては特に困難であるような生成物の分離の問題は含まれない。
- 6) 臭化鉄(II)や酸化鉄(III)鉄(II)などの固体を含むサイクルであるが、固体の移動を考えずに反応させる手段を講ずることが可能である。

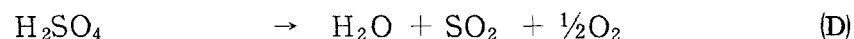
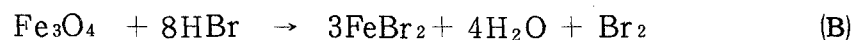
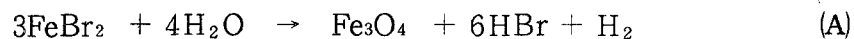
参 考 文 献

1. P. K. Gallagher . *Thermochimica Acta*, 14, 131 (1976)
2. 藤井、近藤、水田 , 第1回HESS研究発表会要旨集 P. 3 (1974)
3. 本田、丹野、古谷, 第2回HESS研究発表会要旨集 P. 12 (1975)
4. R. H. Wentrof, Jr, R. E. Hanneman *Science*, 185, 311 (1974)
5. 玉井、小野、山崎 , 第3回HESS研究発表会要旨集 P. 6 (1976)
6. "JANAF Thermochemical Tables", Dow Chemical Company, Michigan (1967)
"Thermochemical Properties of 65 Elements", NBS, Washington (1963)
7. 上原、石井、石川, 中根、三宅, 化学工学協会 第10回秋季大会要旨集, P. 493 (1976)
8. 亀山、吉田、国井, 同上 P. 491 (1976)
9. Prog. Rept., No. 2, J. R. N. C., Ispra, P. 18 (1971)

3. 鉄－臭素系サイクルの研究

3・1 緒 言

第2章において、新規な熱化学サイクルの探索と予備評価を行ったなかで、一応技術的にも問題点が少なく、熱効率の面でも検討に値するものとして、4段の反応からなる鉄－臭素系サイクルを提案した。



このサイクルについて、具体的なプロセスの設定と、操作条件に基づいた評価を行うためには、まず、各構成反応について更に詳細な化学的解析、すなわち、個々の構成反応について、自由エネルギー変化の値と関連させながら平衡論的な考察を行うと同時に、速度論的な検討が必要となる。

熱化学サイクルでは、関与する化学物質は循環使用することによって、クリーンなクローズド・プロセスを組み立てねばならず、各構成反応における生成物の分離の問題は勿論、サイクル化と、そのために装置化を図らなければならない。

また、熱化学サイクルを構成する反応は極めて苛酷な反応条件下で行われるものが多く、実用化に際しての大きな問題点の一つが装置材料の問題であり、時には技術の成否を左右する場合もある。この問題は鉄－臭素系サイクルの場合も例外ではない。

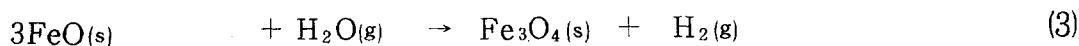
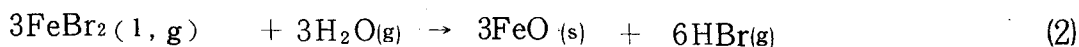
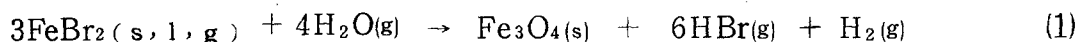
そこで、鉄－臭素系サイクルを構成する個々の反応の反応工学的な検討、サイクル化とその問題点、生成物の分離ならびに装置材料の問題など、これまで検討を加えてきた結果についてまとめたのが本章である。

3・2 臭化鉄(Ⅱ)の加水分解 (第1段反応)

3・2・1 反応の理論的考察

鉄－臭素系サイクルの第1段反応である臭化鉄(Ⅱ)の加水分解による水素発生反応について、まず、理論的考察を行った。

臭化鉄(Ⅱ)の加水分解反応はその相変化((mp 691℃, bp 934℃)に応じて、気-固、気-液、気-気の3種の形態が考えられる。通常の流通法において予想される反応は、次の(1)及び(2)式であり、(3)式は(2)式で生成したFeOの加水分解である。



それぞれの反応についての温度と自由エネルギー変化の関係を図3-1に示したが¹⁾、以下実験値との比較のため、二三の反応条件について平衡論的な検討を行った。

まず、(1)式による気-固反応を考えるとガス体積増加反応であるので、キャリアガス(アルゴン)を用いた場合平衡反応率は当然大きくなる。そこで、全圧1 atmのときの平衡定数Kpを

$$K_p = \frac{n_{\text{HBr}}^6 \cdot n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}^4} \left(\frac{1}{n_{\text{Ar}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{HBr}} + n_{\text{H}_2}} \right)^3$$

n : 平衡時における各成分モル数

とおき、900℃におけるキャリアガス量の水蒸気平衡反応率におよぼす影響を計算すると、表3-1に示したようになる。

同様に(2)式による気-液反応を考

表 3 - 1 水 蒸 気 の 平 衡 反 応 率

Ar/H ₂ O (モル比)	0	1	2	5	10	20
水蒸気の平衡反応率(%)	9.2	12.0	14.0	18.2	22.7	28.0

えると、1000℃及び1100℃においてキャリアガスを用いない場合の反応率はそれぞれ11.8、18.9%となる。

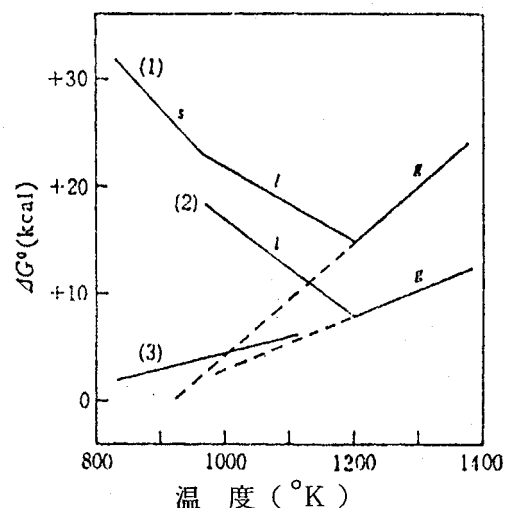
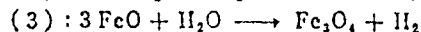
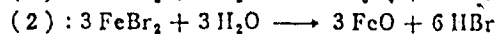


図 3 - 1 自由エネルギー変化と温度曲線



次に、臭化鉄(II)はその沸点 (1207 °K) 以下においても $\Delta G(g) = -RT \ln p$ で表わされる蒸気圧をもっているため、気相での加水分解を行うことができる。この場合、(1)、(2)式による気-気反応はガス成分の体積変化を伴わないため、平衡論的にはキャリアガスの影響を受けず、全圧 1 atm における反応の平衡定数 K_{p1} 、 K_{p2} は次のようにおくことができる。

$$K_{p1} = \frac{n_{HBr}^6 \cdot n_{H_2}}{n_{FeBr_2}^3 \cdot n_{H_2O}^4}$$

$$K_{p2} = \frac{n_{HBr}^2}{n_{FeBr_2} \cdot n_{H_2O}}$$

これから、1000 °K 及び 1100 °K における(1)、(2)式を仮定した気-気反応の平衡反応率を求め、導入ガス中の水蒸気と臭化鉄(II)のモル比に対して水蒸気及び臭化鉄(II)の反応率をプロットすると図3-2のようになる。

これから、平衡論的には、 $H_2O / FeBr_2$ のモル比が小さい場合は(2)式が主であり、水蒸気量を多くするにつれて(1)式の割合

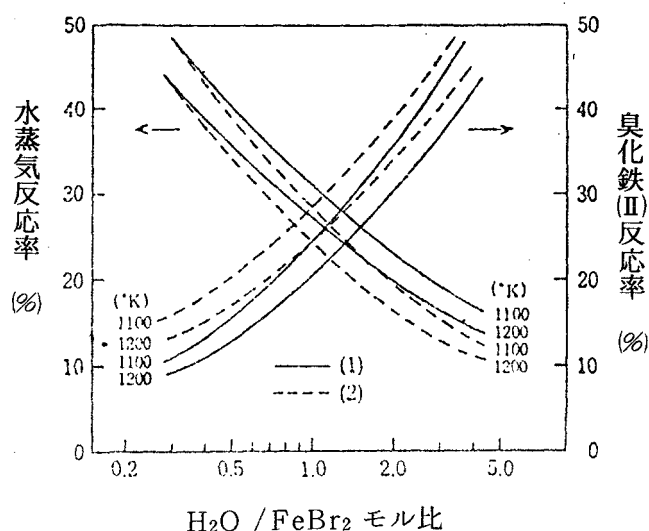


図3-2 反応(1)、(2)による気-気加水分解における水蒸気と臭化鉄(II)の平衡反応率

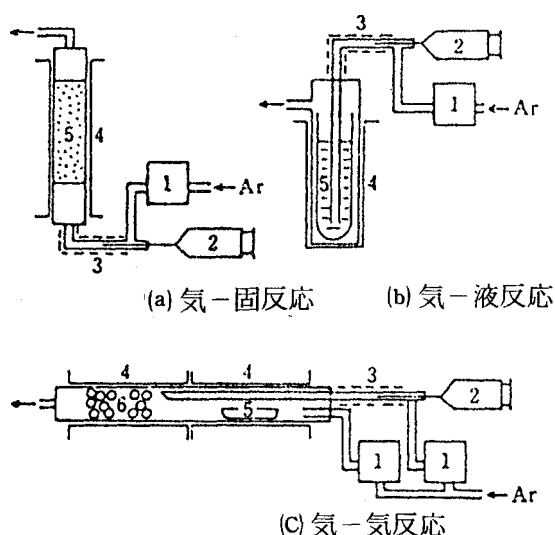


図3-3 実験装置

1. 流量調節器 2. 水蒸気供給器 3. テープヒーター
4. 電気炉 5. 臭化鉄(II)試料 6. アルミナボール

が大きくなっていくものと予測される。

3・2・2 基礎的反応条件の検討

はじめに、図3-3(b)の気-液反応装置を用いて、700 °C までの反応温度と水素及び臭化水素の発生量の関係性を求めた。その結果を図3-4に示す。反応はいずれも導

入水蒸気量に対して臭化鉄(Ⅱ)が大過剰の状態である。水素の発生は 490℃ 付近から始まり、620℃ で最大を示す。温度がそれ以上になると臭化鉄(Ⅱ)が熔融し始め、それに伴って水素の発生は急激に減少し、660℃ では認められなくなる。一方、臭化水素は温度の上昇とともに増加し、特に臭化鉄(Ⅱ)の融点以上で急激に増加する。

また、620℃ における気-固反応及び 700℃ における気-液反応の残存物の X 線回折の結果は前者が Fe_3O_4 、後者が FeO であった。これらのことから、流通反応系においては 620℃ までの温度で反応(1)が、660℃ 以上では反応(2)がそれぞれ起こるものと結論された。

(a) 気-固反応

前述の予備実験の結果をもとにして、図 3-3(a)の装置を用い、反応温度 620℃ におけるキャリアガス量の水蒸気反応率におよぼす影響を調べた。この装置の反応部は直径 25mm の石英ガラスからなり、これに臭化鉄(Ⅱ) 120 g を 150mm の高さに充てんし、マイクロフィーダーより一定速度で供給される水蒸気と反応させた。キャリアガスを用いないで行う場合は、あらかじめアルゴンガスで反応系内の空気を置換したのち反応を開始した。このようにして実験した結果を図 3-5 に示す。水蒸気反応率はキャリアガスの増大につれて大きくなり、それがモル比で 3.4 倍になるとき 60% に達することが認められた。これは理論値にくらべると相当高い値であり、理由の一つとして気-気反応の介在が考えられる。すなわち、臭化鉄(Ⅱ)の 900°K における蒸気圧は $\Delta G(g) = -RT \ln p$ から 374 mm Hg と求められ、図 3-1 の自由エネルギー変化から(1)式の 900°K における気-気反応の外挿点を求めると気-固反応のそれよりもはるかに低く、気-気反応の優先が理解できる。

本反応でのキャリアガスの存在は、あとでガス分離の問題を生じ実際的ではない

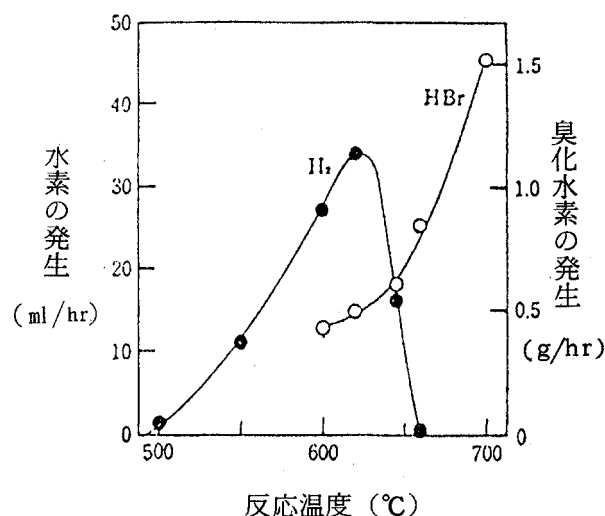
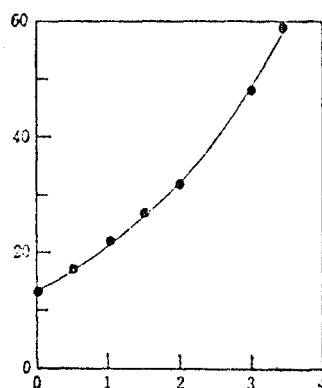
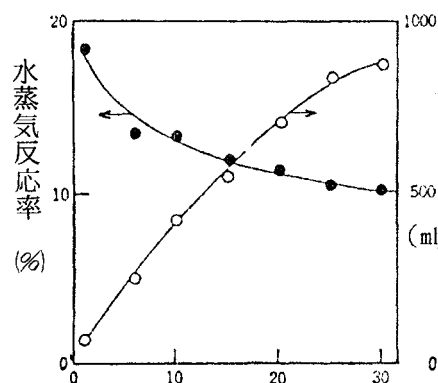


図 3-4 臭化鉄(Ⅱ)の加水分解における水素及び臭化水素の発生
 H_2O : 0.25 g/hr
 Ar : 75 ml/min



Ar / H₂O モル比



H₂O 供給速度
(g/hr)

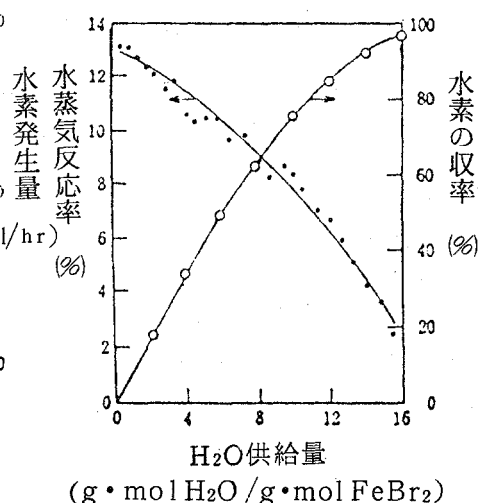


図 3-7 水蒸気反応率の時間変化

FeBr₂: 120 g (= 0.56 g mol)

H₂O 供給速度: 20 g/hr (1.11 g mol/hr)

温度: 620 °C

図 3-5 水蒸気反応率に及ぼす

キャリアーガスの影響

H₂O: 10 g/hr

温度: 620 °C

図 3-6 水蒸気反応率に及ぼす

水蒸気供給速度の影響

温度: 620 °C

キャリアーガス: 使用せず

と考えられるので、以下、キャリアーガスを用いないで実験を行った。その結果を図 3-6 及び図 3-7 に示す。

図 3-6 は図 3-3(a)の実験規模で、水蒸気送入速度を 1~30 g/hr と変化させたときの水蒸気反応率を示しており、18.3~10.0%と理論値の 9.2% よりも高い値を示し、特に、水蒸気供給速度の小さいほど前にのべた気-気反応の影響が大きく上のせされることが認められる。

図 3-7 は水蒸気の供給速度 20 g/hr で臭化鉄(II)のほぼ全量が反応し終るまで反応をつづけた場合の水素発生量及び水蒸気反応率の時間変化であり、これより、臭化鉄(II)から酸化鉄(III)鉄(II)への転換はかなりの体積変化をともなう(生成する酸化鉄(III)鉄(II)はさらさらした微細粉末)が、下部から順次に反応が行われており、それゆえ、臭化鉄(II)層を上から下へ少しずつ移動させながら反応させれば、10%程度の水蒸気反応率は維持できると思われる。なお、水蒸気反応率が10%であるときに得られる臭化水素酸の濃度は 43wt %となる。

(b) 気-液反応

図 3-3(b)の気-液反応装置を用いて実験を行った。すなわち、臭化鉄(II) 100 g

をアルミナ製タンマン管（日本化学陶業SSA-S、30mmφ × 150mm）に入れ、700℃に加熱溶融させたところにアルミナ製導管（6mmφ）により水蒸気をアルゴンガスとともにバブルさせる方式である。図3-8に実験結果を示す。

気-液反応の特徴は水蒸気反応率が高いことであり、水蒸気供給速度が1~30 g/hrのとき52~18%の値を示した。これは同じような条件下での気-固反応の反応率よりもかなり高い値である。また、この場合の生成ガスは図3-4に示したように臭化水素のみであり、一方ではFeOが生成する。このことは、3・2・1の理論的考察でのべたように反応(2)が優先していることが確認できた。いま、(2)式の気-液反応による水蒸気平衡反応率を計算すると、キャリアーガスを用いない場合、700℃で約11%と求められるが、実験値がこの値を大きく上回っていることは、この場合も気-気反応

の上のせがかなり大きいことを示している。実際、反応管上部にかなりの量の臭化鉄(II)が昇華していることが認められた。ただ、本反応は水蒸気導入管の先端内部が、FeO析出のため反応開始後しばらくして閉そくするなど、継続的に円滑に行わせることはなほだ困難である。そこで、ZnBr₂などの融剤を添加し、共融物の生成により融点及び粘性を低下させるなどの方法も検討した。実際、水蒸気導入管の閉そくはほぼ避けることができた。しかし、融剤の添加により臭化鉄(II)の昇華が抑制されるため、気-気反応の上のせがなくなり、結果的に水蒸気反応率は低下した。しかも溶融塩中への水蒸気吹き込みでは気-液接触効率が極めて悪く、水蒸気を効率よく反応させることは困難である。

また、石英ガラスは溶融臭化鉄(II)によりかなり侵され、Fe₂SiO₄を生成するなど、装置材料の面での問題もある。

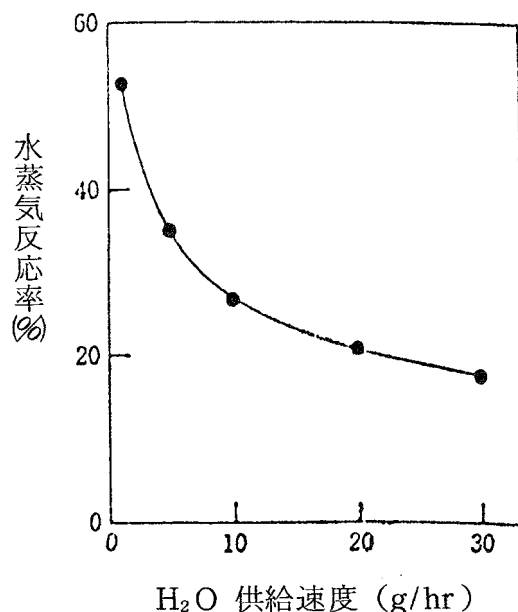


図3-8 気-液加水分解における
水蒸気反応率
温度：700℃
アルゴン：200 ml/min

(c) 気-気反応

図3-3(c)の装置を用いて実験した。反応管はアルミナ製であり、臭化鉄(II)蒸発部と加水分解反応部からなる。臭化鉄(II)はアルミナ製ボートに入れ、一定温度で気化させ、アルゴンガスと共に反応部に供給した。この場合の供給速度は実験前後の重量差から求めた。

800° ~ 900°C で行った結果の一例を表3-2に示す。ここで、(1)式による反応率は水素発生量から求め、(2)式による反応率は、臭化水素の定量値から(1)式による臭化水素発生量を差し引いた値から求めた。

ただこの場合、生成した酸化鉄の大部分が水蒸気吹き出し口の周囲に付着している

表 3 - 2 臭化鉄(II)の気相加水分解

温 度 °C	供 給 側			生 成 側		水 蒸 気 転 化 率		
	FeBr ₂ (g/hr)	H ₂ O (g/hr)	H ₂ O/ FeBr ₂ (モル比)	H ₂ (ml/hr)	HBr (g/hr)	(1) 式 (%)	(2) 式 (%)	計 (%)
800	5.2	0.13	0.3	1.4	0.51	4.0	44.0	48.0
800	5.2	0.25	0.6	17.8	0.77	23.0	19.0	42.0
800	5.2	0.50	1.2	20.7	0.78	13.0	8.0	21.0
900	3.1	1.00	3.8	29.7	1.29	10.0	7.0	17.0

ことから、均一な気相反応が起こっているとはいえない。したがって、本実験結果から正確な評価をすることはできないが、一応合計の反応率を見るとほぼ図3-2に求めた平衡反応率に近い値を示しており、水蒸気が少ない場合は(2)式が主であり、水蒸気の量が増すにしたがって(1)式の割合が大きくなっていく傾向も一致している。なお、生成物のX線回折も定性的にはほぼ同様の結果を示した。

更に、臭化鉄(II)に対してモル比で1~10倍量の水蒸気を用いた場合の臭化鉄(II)の反応率は、反応温度が800°Cから900°Cの範囲では、温度による差はほとんどなく、65~80% (水蒸気反応率は13~8%)であった。

3・2・3 加水分解の反応形態による問題点と相対評価

第5章において、簡単な総合熱効率の推算式を設定し、臭化鉄(II)の加水分解による水素発生反応を熱力学的立場から相対評価を行い、気-固、気-液、気-気の順に熱力学的構成は有利になると予備評価された。

3・2・3においては、これまで述べた実験結果も考慮して問題点の考察と相対評価を行うわけである。なおこの場合、臭化鉄(Ⅱ)の加水分解生成物である酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ) (FeO が生成する場合は、 $400^{\circ} \sim 500^{\circ}\text{C}$ で更に水蒸気と反応させて水素を発生させ、 Fe_3O_4 を得ることになる) は次の反応、すなわち、 $250^{\circ} \sim 500^{\circ}\text{C}$ で臭化水素と反応させて臭化鉄(Ⅱ)を再生する第2段目の反応に供給されることも考慮しておかねばならない。

まず、気-固反応で行う場合は、水蒸気の平衡反応率が10%程度と決して高い値とは言えないが、臭化鉄(Ⅱ)は完全に酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)に転換し、反応操作自体は比較的容易である。3・2・2(a)の実験では臭化鉄(Ⅱ)を単独で用いたが、この場合担体の使用も考えられ、固定層、移動層のいずれにおいても装置化が可能である。

気-液反応で行う場合は、気-固反応よりも高い水蒸気反応率が期待できる。しかし、生成物である FeO ないし Fe_3O_4 が固体であるため、反応操作は極めて困難となる。たとえば熔融臭化鉄(Ⅱ)中への水蒸気吹き込みによる方法を想定すると、生成 FeO が固体として折出するため臭化鉄(Ⅱ)の全量を反応させることはできない。したがって、得られた FeO を更に水蒸気と反応させて水素を発生させるためには、いったん熔融臭化鉄(Ⅱ)との分離を行わなければならないが、このような熔融塩と固体の分離は極めて困難な操作と考えなければならない。そこで、 400°C 以下で熔融する融剤(たとえば $\text{KBr}-\text{LiBr}$ 系は38対62のモル比で融点 334°C の共融物を生成する²⁾)を用いれば、生成 FeO を融剤中に分散させた状態で更に水蒸気の吹き込みを行い、 Fe_3O_4 を生成させると共に水素を発生させ、ひき続き融剤との分離を行うことなく臭化水素ガスを吹き込み臭化鉄を再生することによって循環使用するという手段を取ることも考えられる。しかし、熔融塩中に分散した固体と気体を反応させるためには、単に気体を吹き込むだけでは接触効率が悪く、効率向上のためには何らかの工夫が必要となる。結局、気-液反応においては反応のさせ方が重要な問題であるが、これら熔融塩、特に湿潤状態では極めて強い腐食性を示すので、装置材料の選択にあたっての大きな問題点でもある。

気-気反応においても実際の反応装置を想定すると更に困難が予想される。第5章で述べる熱力学的構成の評価では、操作条件として 1273°K での反応(2)による FeO の生成、 700°K での反応(3)による水素の発生を仮定した。ここで、反応(2)の設定温度 1273°K は若干高すぎるが、いずれにしてもキャリアガスを用いないで臭化鉄(Ⅱ)をガス状で反応系内に供給するには臭化鉄(Ⅱ)の沸点 1207°K 以上の温度が必要とされる。そして、実際には図3-2の平衡反応率の計算値及び表3-2の実験結果に示したように、導入さ

れる臭化鉄(Ⅱ)と水蒸気のモル比によって反応(1)と反応(2)がある割合で同時に進行するため、いったん FeO を得るためには水蒸気に対し過剰の臭化鉄(Ⅱ)ガスを供給しなければならない。たとえば、水蒸気に対してモル比で3倍の臭化鉄(Ⅱ)ガスを供給すれば、ほぼ FeO のみを得られ、その時の水蒸気反応率は45%前後となるが、臭化鉄(Ⅱ)の側からみた反応率は15%程度の低い値となる。したがって、まず第1の問題はこの多量の未反応臭化鉄(Ⅱ)ガスを他のガス成分と分離し再循環する方法である。臭化鉄(Ⅱ)の液化分離を考えれば、その蒸発潜熱(約 $30 \text{ kcal/mol FeBr}_2$)の回収率が問題となる。しかも、この反応系は装置材料に対して極めて強い腐食性を有することも考慮しておかなければならない。もう一つの問題は、生成する FeO ないし Fe_3O_4 が反応管壁などに付着してしまうことであり、この現象は反応装置の連続運転に際して大きな障害となる。

以上、臭化鉄(Ⅱ)の加水分解について気-固、気-液、気-気の三種の反応形態についての評価をまとめると次のようになる。

まず、気-液反応は融剤などを用いて移動性を容易にし、第2段目の臭素化の工程とを組み合わせた連続的反応装置が組める可能性もあるが、実際問題として装置材料及び技術的な面から、若し装置化を図る場合何らかの工夫が必要になると考える。

気-気反応では反応速度が大きいという利点はあるが、やはり、反応方式、分離方法など技術的に解決されなければならない問題が多々あり、装置化は困難と判断される。したがって、現段階では熱力学的構成が若干不利にはなるが、腐食性の少ない、反応操作の比較的容易な気-固反応で行わざるを得ないと判断される。

なお、上記反応形態の比較においては、一応臭化鉄(Ⅱ)と水蒸気を別々に反応部に導入することを想定したが、Flamm ら³⁾が MarK-1 の開発にあたって CaBr_2 の加水分解反応に適用したように、臭化鉄(Ⅱ)を水に溶解し、これを反応部に直接噴射又は滴下する方法が考えられる。すなわち、いま反応(1)における水蒸気反応率を10%とすると、臭化鉄(Ⅱ)1モルに対する水蒸気供給量は10倍当量の13.3モルとなり、これを水溶液とすれば47wt%の臭化鉄(Ⅱ)水溶液に相当する。この水溶液の噴射方法を用いれば、材質腐食の問題はさておくとして、同一の反応装置を用いて、反応温度を変えるだけで気-固、気-液、気-気いずれの反応形態をとることもできる。ただ、この方法は、実験室規模でバッチ形式で行うのは比較的容易であるが、水の蒸発熱その他反応に必要な熱を反応系内で一度に与えなければならぬため、大規模な反応装置ではこの熱の供給方法が問題となる。熱媒体粒子を用いた流動反応層など何らかの対策が必要となると推察される。

3・2・4 気一固反応の速度論的検討

前項までの検討で臭化鉄(Ⅱ)の加水分解反応に対しては、当面、気一固反応系として装置化するのが妥当と判断されたので、更にこの気一固反応について速度論的検討を行った。

まず、固体臭化鉄(Ⅱ)の加水分解に対する反応速度式を求めるため、昇華精製したリン片状臭化鉄(Ⅱ)を試料として、熱天びんを用いて Coats 法による解析を行った。すなわち、いま反応速度式を(4)式で表わし、Arrhenius の関係式(5)を用いると、積分式は次の(6)式で表わされる。

$$dx/dt = k (1 - x)^n \quad (4)$$

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

$n \neq 1$ のとき

$$\ln \frac{1 - X^{(1-n)}}{T^2 (1-n)} = \ln \frac{A \cdot R}{B \cdot E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

n : 臭化鉄(Ⅱ)に対する反応次数

X : $(1 - x)$, 未反応部分

B : dT/dt , 昇温速度

図3-9は昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した Coats プロットである。これから $n=0.3 \sim 0.5$ で直線関係が得られ、反応の活性化エネルギーは $23 \sim 24 \text{ kcal/mol K}$ と求められる。そこで、(4)式において $n = 0.3 \sim 1/3$ 、または $n = 0.5 = 1/2$ とおくと積分式は

$n = 1/3$ のとき

$$1 - (1 - x)^{2/3} = kt \quad (7)$$

$n = 1/2$ のとき

$$1 - (1 - x)^{1/2} = kt \quad (8)$$

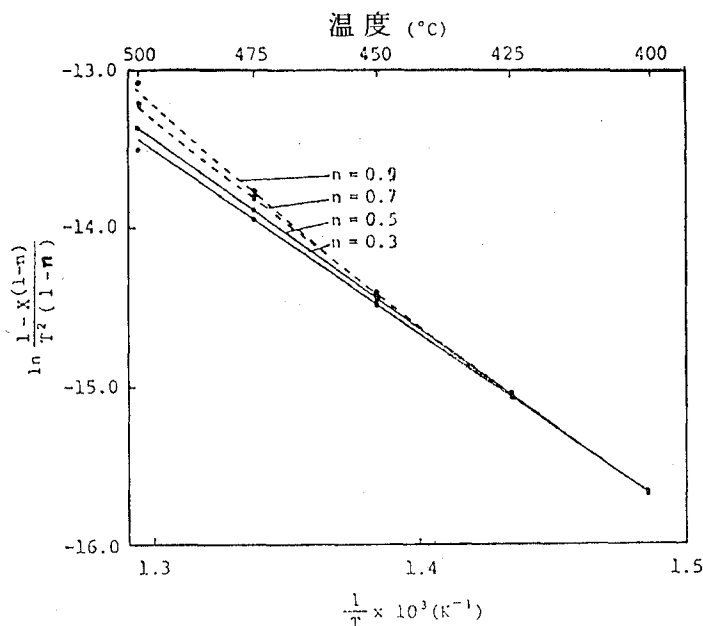


図3-9 臭化鉄(Ⅱ)加水分解反応の Coats プロット

と求められる。この(7)、(8)式の適合性を調べるために、次に一定温度法により反応時間と反応率の関係を測定したところ、図3-10に示すように、反応速度式(7)が臭化鉄(II)の変化率 $x = 0 \sim 1.0$ の全範囲で良い適合性を示した。また(8)式は凹型の曲線を示し適合しなかった。なお、図3-10からみかけの活性化エネルギーを求めたところ、Coats 法の場合より若干小さい 18.5 kcal/mol K が求められ、更に、導入ガス中の水蒸気濃度を変化させた実験結果図3-11から速度定数 K に対する水蒸気の反応次数として 0.45 という値が得られた。

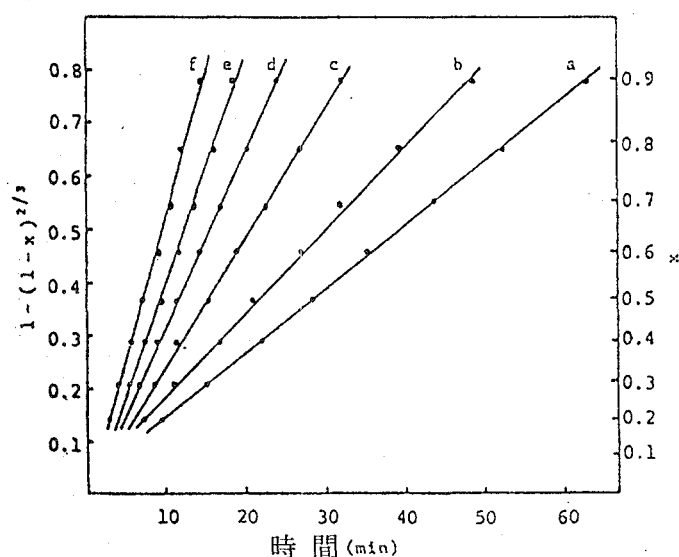


図3-10 臭化鉄(II)の反応速度に関する(7)式の適合性

FeBr_2 : 50 mg

導入ガス : H_2O 38.4 mol%,

Ar 61.6 mol%

温度(°C)	速度定数観測値, $k(\text{min}^{-1})$
(a) 480	1.25×10^{-2}
(b) 500	1.72×10^{-2}
(c) 520	2.50×10^{-2}
(d) 540	3.31×10^{-2}
(e) 560	4.05×10^{-2}
(f) 580	5.20×10^{-2}

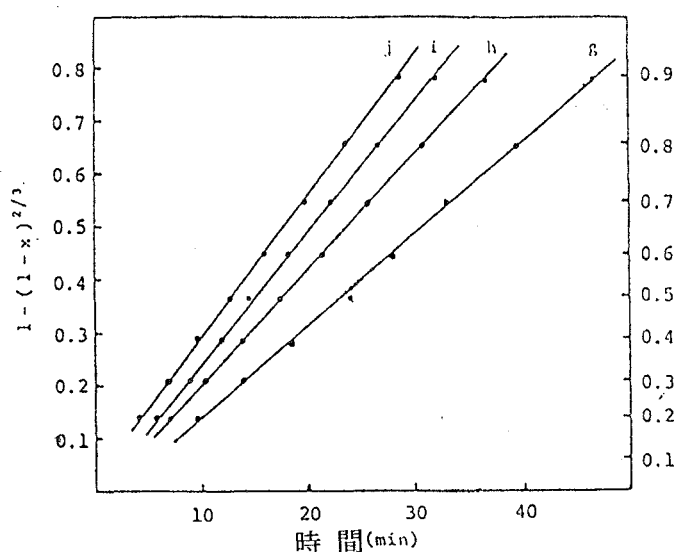


図3-11 臭化鉄(II)の反応速度におよぼす導入ガス中の水蒸気濃度の影響

FeBr_2 : 50 mg

温度 : 520 °C

CH_2O (mol%)	速度定数観測値, $k(\text{min}^{-1})$
(g) 17.2	1.75×10^{-2}
(h) 29.3	2.19×10^{-2}
(i) 38.4	2.52×10^{-2}
(j) 45.3	2.69×10^{-2}

このように気-固反応の速度式としては(7)式が良い適合性を示すことがわかったが、この速度式(7)は板状あるいは球状の臭化鉄(II)粒子のモデルを想定し、理論的に導かれた速度式のいずれにも合致しない。更に、あらかじめ加水分解を50%程度進行させたものを出発原料とし、この時点での臭化鉄(II)の変化率を零として、残分についての反応速度を測定すると(7)式は適合しないことが認められた。したがって、本加水分解反応は、実際には反応初期とそれ以降とで理論的に導出可能な二種類の異なった速度式で表わされると考えるのが妥当である。

そこで、まず反応中期以降について考えると、試料としてリン片状臭化鉄(II)を用いたことにより、反応期間中の反応界面面積はほぼ一定とみなすことができ、生成 Fe_3O_4 層の厚さは変化率 x に比例するとみなすことができる。いま、この生成 Fe_3O_4 層を通過するガス成分又はイオンの拡散が律速であると仮定すると、反応速度式は次の放物線則で表わされることになる⁴⁾。

$$x^2 = mt + \text{const} \quad (9)$$

いま、図3-10に用いた実験結果について(9)式の適合性を調べると図3-12に示したように加水分解率40%、すなわち、臭化鉄(II)変化率 x が0.4以上でよい適合性を示し、みかけの活性化エネルギーは19.0 kcal/mol Kと求められた。

ここで、たとえば水蒸気の Fe_3O_4 層を通過する反応界面への拡散が律速であるとするれば、次の(10)式から拡散速度係数 K_D に対する水蒸気濃度次数は一次のはずである。

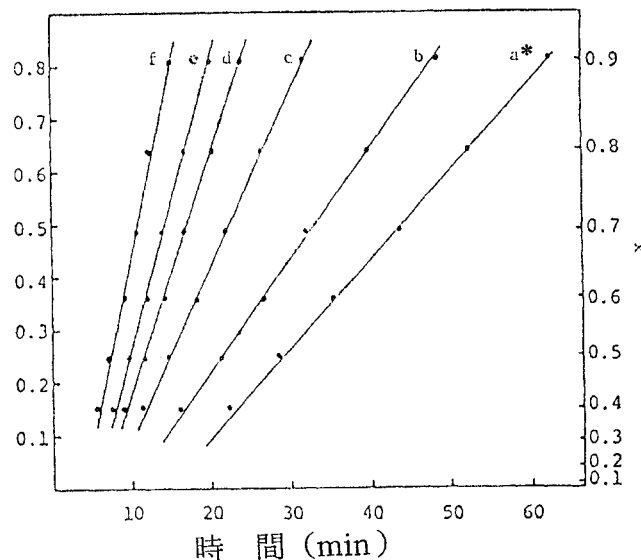


図3-12 臭化鉄(II)の反応速度に関する(9)式の適合性

* : 図3-10の記号に対応

拡散速度係数の観測値, K_D (min^{-1})

(a) 1.68×10^{-2} (b) 2.22×10^{-2} (c) 3.23×10^{-2}

(d) 4.32×10^{-2} (e) 5.60×10^{-2} (f) 7.22×10^{-2}

$$m = 2 K_D = 2 D C \quad (10)$$

K_D : 拡散速度係数

D : 拡散速度定数

C : 気相成分濃度

そこで、図3-11に用いた実験結果から、 K_D に対する水蒸気濃度次数を求めると 1.0 よりもかなり小さい 0.4 という値が得られた。したがって、律速となる内部拡散は水蒸気のそれだけでなく、生成 HBr の離脱拡散あるいは酸素イオンの拡散なども考えなければならない。

次に、臭化鉄(II)の変化率 0.4 以下の反応初期について考察すると、まず、反応は化学反応律速と考えられ、更に、反応初期においては原料固体の表面積がその重量に比例するとみなすことができるため、次の一次反応速度式が適用できるものと推測される。

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt \quad (11)$$

実際、図3-10の実験結果について(11)式の適合性を調べると、図3-13に示すように、臭化鉄(II)の変化率 0.4 以下で良好な直線関係が得られた。また、みかけの活性化エネルギーは 18.0 kcal/mol K、水蒸気に対する反応次数は理論値 1.0 に近い 0.9 という値が得られた。

以上、臭化鉄(II)の変化率 x が 0.4 以下の反応初期においては(11)式の一次反応速度式が適用でき、変化率がこれ以上では(9)式の放物線則が適用できる。すなわち、反応の進行に伴って、化学反応律速から拡散律速に変化していくが、いずれの場合もみかけの活性化エネルギーの値が 18~19 kcal/mol K とほぼ等しく、結果的に変化率 0~1.0 の全範囲に

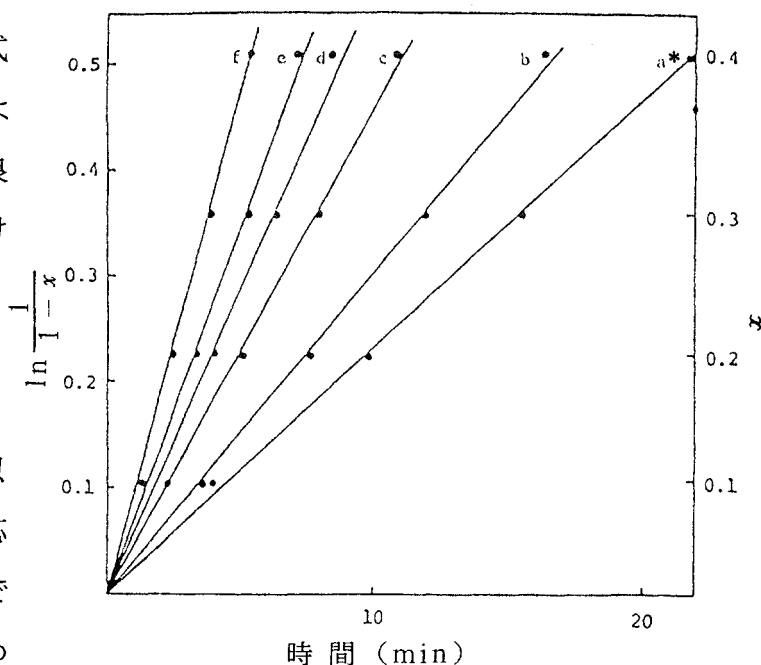


図3-13 臭化鉄(II)の反応速度に関する(11)式の適合性

* : 図3-10の記号に対応

速度定数の観測値, $k(\text{min}^{-1})$

(a) 2.25×10^{-2}	(b) 2.97×10^{-2}	(c) 4.48×10^{-2}
(d) 5.50×10^{-2}	(e) 6.56×10^{-2}	(f) 9.00×10^{-2}

わたってひとつの速度式(7)が適用できるものと考えられる。

なお、上記実験結果は昇華精製したリン片状の臭化鉄(Ⅱ)を試料とした場合であるが、実際の反応工程では、次の項で述べる第2段反応の臭素化反応で得られた臭化鉄(Ⅱ)が供給されることになる。すなわち、担体上に分散させた Fe_3O_4 又は粉末状の Fe_3O_4 を HBr ガスと反応させて得られたものである。したがって、臭化鉄(Ⅱ)粒子を球形とみなせば反応速度式の決定に当っては、反応の進行に伴う反応界面面積の変化などについても考慮しなければならない。しかし、実際には、次の項で述べるように、 Fe_3O_4 粒子の臭素化反応は粒子中心部までは進行しない(反応率にして80%以下)ため、加水分解反応においても、粒子中心部まで反応が進行させる必要はなく、このことは、反応の進行に伴う界面の面積変化は小さいものと考えられ、先にのべたリン片状試料の場合と同様に速度式として(7)式が適用できるものと推測される。

3・3 酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)の臭素化反応(第2段反応)

3・3・1 気-固反応による臭素化

酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)の臭素化反応は、第1段反応の工程で生成した Fe_3O_4 と臭化水素の反応で臭化鉄(Ⅱ)を再生すると共に臭素を発生させる工程である。 Fe_3O_4 と臭化水素の反応は、簡単には水溶液反応として行うことができる。しかし、この場合生成する臭化鉄(Ⅲ)(FeBr_3)が水溶液中あるいは結晶水をもった状態では比較的安定であるため、臭素を遊離させ臭化鉄(Ⅱ)とするためには、 FeBr_2 が無水物となる温度、すなわち、 250°C 前後に加熱してやらなければならない。更に第5章で鉄-臭素系サイクルの熱力学的構成の評価で言及したように、本臭素化反応を水溶液反応として低温で行うことは、この反応が大きな発熱反応であるにもかかわらずその反応熱の有効利用が期待できないことになる。そこで、この反応熱の有効利用及び反応の操作性を考えると、平衡論的にあまり不利とまらない範囲で、できるだけ高い反応温度で気-固反応として行うのが有利と考えられる。

したがって、ここでは、 Fe_3O_4 と臭化水素の気-固反応について、まず、充てん層反応塔による実験結果から平衡論的考察を行い、次に、 Fe_3O_4 の水素還元によって得られた比較的反応性の良好な Fe_3O_4 粉末を用いて臭素化反応の速度論的検討を行い、更に、臭化鉄(Ⅱ)の加水分解により再生された Fe_3O_4 粉末を試料とした場合の最適反応条件について検討を加えることにした。

3・3・2 充てん層による反応率の測定及び平衡論的考察

8～12メッシュのイソライト担体に硫酸鉄(Ⅲ)アソモニウム水溶液をしみ込ませ、600℃で焼成し、いったん Fe_2O_3 として付着させた。これを、水蒸気を含む水素気流中400℃で還元し、 Fe_2O_3 として約10wt%付着させたものを試料として図3-14の装置を用いて実験した。実験は内径23mmの石英製縦型反応管に予熱層として石英ガラス粒をおき、その上部にイソライト- Fe_3O_4 (10wt%) 試料の20gを充てんし、下方より、47wt% 臭化水素酸を定量ポンプを用いて一定速度で供給し、蒸発部で気化させアルゴンガスと共に反応部に導入することによって反応を行わせた。排出ガスはヨウ化カリウム水溶液に一定時間吸収させ、0.1 N ナオ硫酸ナトリウム及び1 N 水酸化ナトリウムで滴定し、発生臭素量と未反応臭化水素量を求めた。その結果を図3-15に示す。

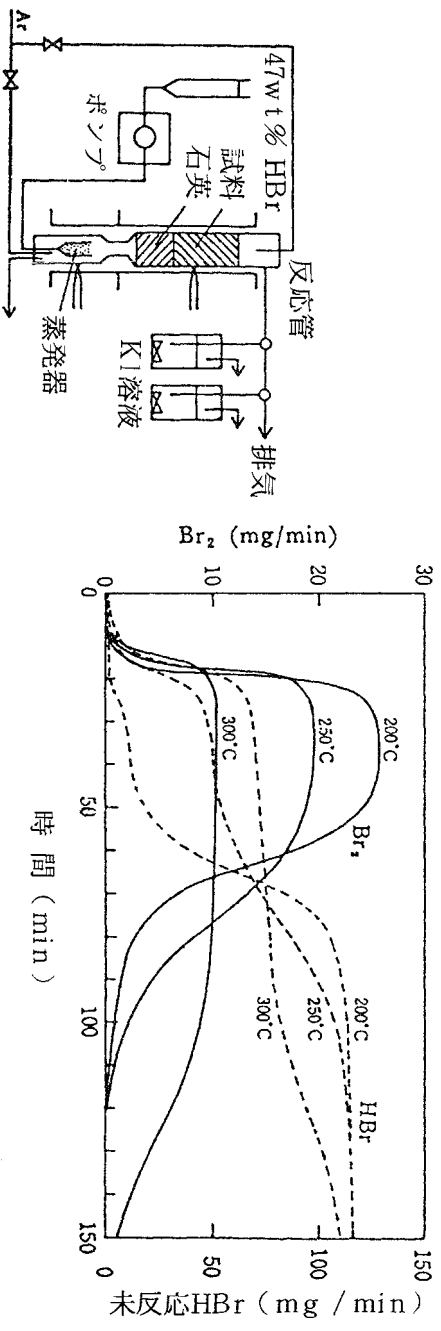


図3-14 縦型臭素化反応装置

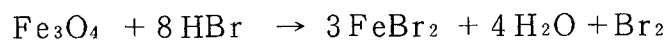
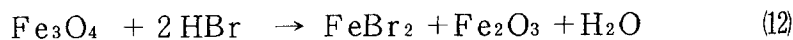
図3-15 Fe_3O_4 の臭素化における反応時間と臭素発生量の関係

充てん量：イソライト- Fe_3O_4 (10 wt%) 20g

共沸臭化水素酸供給量：247mg/min

キャリアーガス (Ar)：50 ml/min

反応開始後10分間は臭素の発生がほとんど認められず、若干の未反応臭化水素のみが排出されていることがわかる。つまり、反応初期とそれ以後では異なった種類の反応が起っていることを示しており、 Fe_3O_4 と臭化水素の反応は次のような逐次反応(Ⅱ)、(Ⅲ)として進行するものと推測される。なお、反応初期の試料についてX線回折で調べたところ α - Fe_2O_3 が生成していることが確認された。なお、図3-16に反応温度と標準自由エネルギー



一変化の関係¹⁾で示したように、反応(12)は平衡論的にも進みやすい反応といえる。ちなみに、 Fe_3O_4 の塩化水素ガスあるいは塩素ガスによる塩素化反応においても同様に、いったん Fe_2O_3 が生成することを認めている。(2・1・1(b)を参照)。

全圧 1 atm における反応(12)、(13)の平衡定数 K_p (12), K_p (13)は、キャリアーガスとしてアルゴンを用いた場合、次のようにおくことができる。

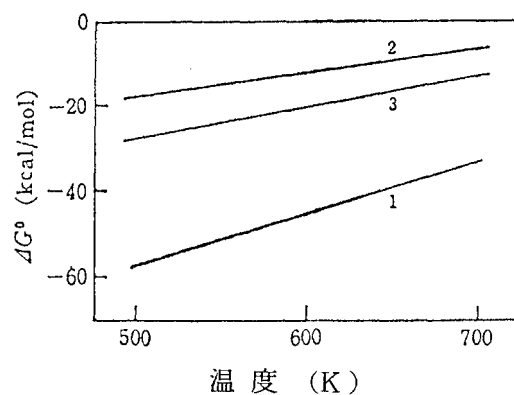


図3-16 自由エネルギー変化(ΔG°)と温度

- (1) : $4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{HBr} \rightarrow 4 \text{FeBr}_2 + 4 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$
 (2) : $4/3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{HBr} \rightarrow 8/3 \text{FeBr}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 4/3 \text{Br}_2$
 (3) : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{HBr} \rightarrow 3 \text{FeBr}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$

$$K_{p(12)} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{HBr}}^2} \left(\frac{1}{n_{\text{Ar}} + n_{\text{HBr}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{-1} \quad (14)$$

$$K_{p(13)} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^3 \cdot n_{\text{Br}_2}}{n_{\text{HBr}}^6} \left(\frac{1}{n_{\text{Ar}} + n_{\text{HBr}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Br}_2}} \right) \quad (15)$$

n : 平衡時における各成分モル数

また、平衡定数と標準自由エネルギー変化の関係は次のように表わされる。

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_p \quad (16)$$

そこで、図3-16の標準自由エネルギー変化の値から(14)、(15)、(16)の関係式を用いて図3-15の実験条件での反応(12)、(13)による臭化水素の平衡転化率（理論値）を求めた。実験値と共に図3-17に示す。ここで、臭化水素転化率の実験値は反応(12)については反応開始後10分間における末反応臭化水素の量から、反応(13)については反応開始後40～50分において臭素の発生速度がほぼ一定となった時点で、その生成量から求めたものである。図3-17

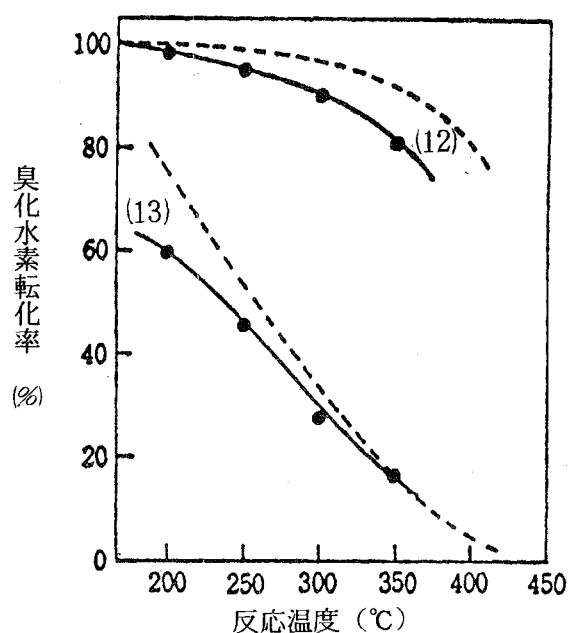


図3-17 反応(12)、(13)による Fe_3O_4 臭素化の
臭化水素転化率
-----: 平衡転化率(理論値)
●: 実験値
供給ガス組成
HBr: 13.1 mol%, H_2O : 66.5 mol%
Ar: 20.4 mol%

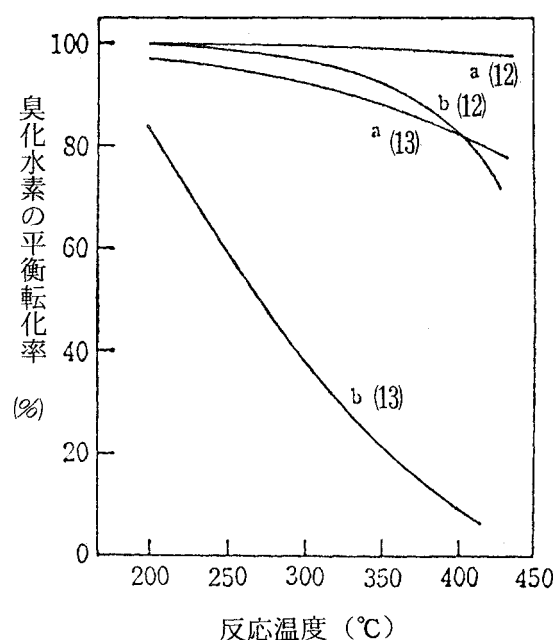


図3-18 反応(12)、(13)による Fe_3O_4 臭素化の
臭化水素平衡転化率
キャリアーガス使用せず
a(12), a(13): 無水 HBr ガス
b(12), b(13): 共沸組成 HBr

において実験値は理論値とよい対応を示している。図3-18は、アルゴンガスなどのキャリアーガスを用いないで無水臭化水素ガスあるいは共沸組成臭化水素酸蒸気を供給した場合の平衡転化率を示したものである。これから、反応(13)は水蒸気の濃度により大きな影響を受け、反応温度が高くなると急激に転化率が低下することを示している。そこで、 Fe_3O_4 の臭素化は、平衡論的には反応温度が低いほど有利といえる。

3・3・3 熱天びんを用いた速度論的検討

島津製作所製熱天びんTG-20を用い重量法で行った。すなわち、粉末試料の一定量を内径5mm、深さ1mmの石英セル（セルの底部は反応ガスの外部拡散を容易にするため、石英ガラスのフィルター状とした）に入れ、天びんにセットし、アルゴンガス気流中所定の反応温度に設定したのち、コックの切り換えによって、アルゴンガスと臭化水素ガスの混合ガス、あるいはこれに水蒸気もしくは臭素ガスを混合したものを導入することによって臭化鉄(II)の生成による重量の時間変化を測定した。なお、臭化水素ガスはボンベ入りの無水臭化水素ガスを用い、水蒸気あるいは臭素ガスの混合は、アルゴンガスを、一定温度に保持した水あるいは臭素中にバブルさせて行った。本実験において使用した試料は、市販の Fe_2O_3 粉末及びこれを水素還元して得られた Fe_3O_4 粉末（BET法窒素吸着表面積が $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度のもの）、又は FeBr_2 を加水分解して得られた Fe_3O_4 粉末などである。

(a) Fe_2O_3 粉末と無水臭化水素ガスの反応

まず、 Fe_2O_3 粉末を試料として、反応(13)の検討を行った。いま、 Fe_2O_3 粒子と臭化水素ガスの気-固反応が固体表面あるいは内部界面での反応（反応ガスの吸着及び生成ガスの離脱過程を含む）が律速であると仮定すると、 Fe_2O_3 粒子を球形とみなした場合の反応速度式は、次の界面の面積変化を考慮した式(17)で表わされる。⁴⁾

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{k}{3} \cdot W_0^{-1/3} \cdot t$$

$$= k' t \quad (17)$$

x : Fe_2O_3 の変化率

t : 反応速度

W_0 : Fe_2O_3 の初期重量

図3-19は Fe_2O_3 粉末試料について重量増加率の時間変化の測定結果から、反応時間 t に対して $1 - (1 - x)^{1/3}$ をプロットしたものである。この場

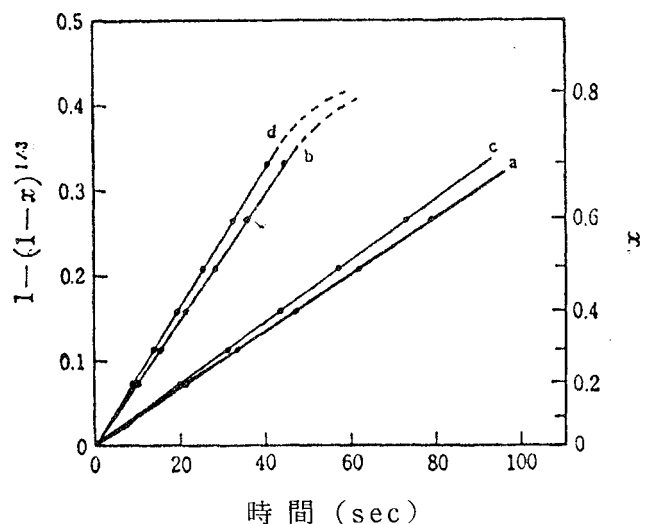


図3-19 無水HBrガスを用いる臭素化反応速度における(17)式の適合性

Fe_2O_3 (mg)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	CHBr (mol%)	反応速度定数観測 値, $k'(\text{sec}^{-1})$
(a): 2.0	200	14.0	3.35×10^{-3}
(b): 2.0	200	25.0	7.15×10^{-3}
(c): 2.0	350	14.0	3.70×10^{-3}
(d): 2.0	350	25.0	7.97×10^{-3}

合 Fe_2O_3 の約70%が反応した付近から反応速度は急激に低下し、最終反応率は反応温度にかかわらずほぼ80%前後であった。そして、 Fe_2O_3 の変化率 x が0.7以下においては図3-19のプロットは良い直線関係を示し、この範囲では一応内部界面上での反応が律速であると考えることができる。なお、直線部分の傾き k' の値は図中に実験条件とともに記したとおりである。

次に、速度定数 k に対する臭化水素濃度依存次数は次の(18)式から200°C、350°Cいずれの場合も約1.3と求められた。一方、供給ガス中に水蒸気あるいは臭素ガスを

$$n \log C_{\text{HBr}} = \log k' + \text{const.} \quad (18)$$

1.0 ~ 10.0 mol% 混合して行った実験結果から、水蒸気ならびに臭素に対する次数は、それぞれ-0.2及び-0.06と求められた。したがって、(17)式における反応速度定数 k は実験式として次のようにおくことができる。

$$k = k_0 \cdot C_{\text{HBr}}^{1.3} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.2} \cdot C_{\text{Br}_2}^{-0.06} \quad (19)$$

また、見かけの活性化エネルギー E は次の関係から $E = +0.4 \text{ kcal/mol K}$ と求められた。

$$\log k' = \frac{E}{2.303 RT} + \text{const.} \quad (20)$$

以上のことから、 Fe_2O_3 粉末の臭素化反応(13)は、変化率が0 ~ 0.7の範囲ではほぼ内部界面上での反応が律速であるとしてすることができ、更に、水蒸気及び臭素に対する次数がほぼ零に近いことを考慮すると、その律速素反応は、生成 H_2O 及び Br_2 の離脱過程であると推測される⁵⁾。そして、内部界面上での反応が律速となる範囲では、生成臭素の離脱などにより生じた細孔を通過する臭化水素ガスの内部界面への拡散は比較的容易であると考えられ、反応率が70%以上となり、臭化鉄(II)層の厚さが増すと反応ガスの内部への拡散が律速となり、更には、臭化鉄(II)結晶の成長などによりガス拡散が妨げられ、反応率80%付近で反応が停止してしまうものと考えられる。なお、反応温度が150°C以下の場合には臭化鉄(II)の水和物などが生成し、この生成物被膜により反応ガスの内部への拡散が著しく妨げられるため、 Fe_2O_3 粒力の表面のみしか反応しなかった。

(b) Fe_3O_4 粉末と無水臭化水素ガスの反応

図3-20に Fe_3O_4 粉末と無水臭化水素ガスの反応における重量変化率曲線を Fe_3O_4 の全量が臭化鉄(II)となる場合の理論増加率を100%として示した。ここで反応初期とそれ以後では明らかに異なった種類の反応が起こっていることが認められ、3・3

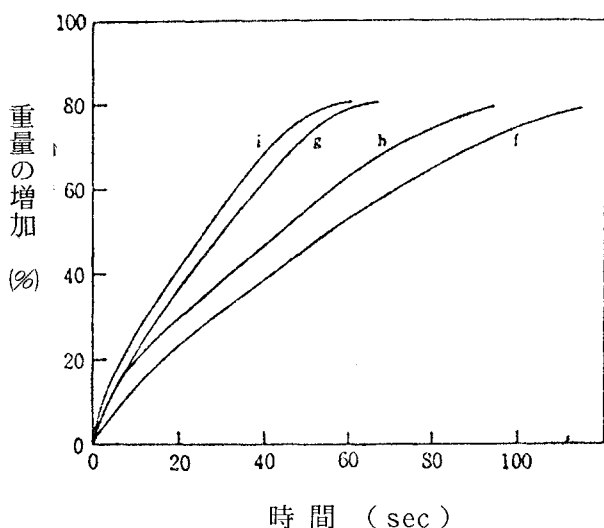


図3-20 Fe_3O_4 の臭化反応における
重量変化率曲線
 Fe_3O_4 : 4.0 mg

温度(°C)	CHBr(mol %)
(f): 200	14.0
(g): 200	25.0
(h): 350	14.0
(i): 350	25.0

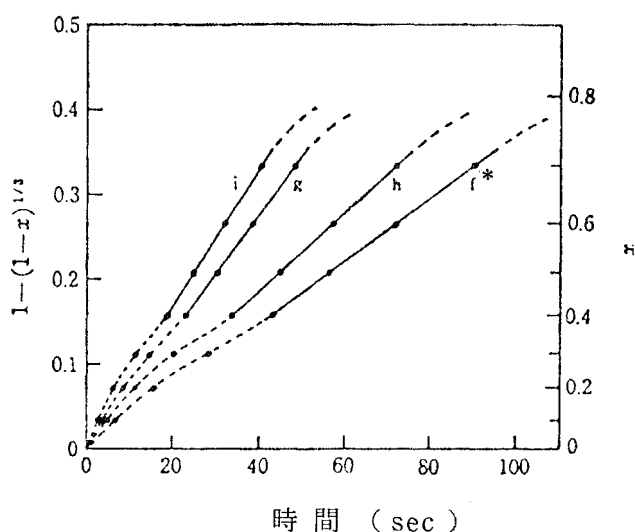


図3-21 Fe_3O_4 転化速度に対する(17)式の
適合性

* : 記号は図3-20のそれに対応

反応速度定数観測値, k' (sec⁻¹)

(f) 3.70×10^{-3}	(g) 6.90×10^{-3}
(h) 4.50×10^{-3}	(i) 8.10×10^{-3}

・2で述べた反応(12)、(13)の逐次反応が進行していると考えることができる。なお、この Fe_3O_4 粉末試料の場合についても、 Fe_2O_3 粉末の場合と同様に、反応率70%以上で反応速度が急激に低下し、最終反応率は80%前後であった。また、未反応物は Fe_3O_4 であった。

そこで、反応時間 t に対して $1 - (1 - x)^{1/3}$ をプロットすると図3-21が得られる。なお、反応率 x は Fe_3O_4 の全量が反応(12)、(13)を経て完全に臭化鉄(II)となる場合を

$x = 1$ とした。図3-21において、 $x = 0.4 \sim 0.7$ の間では直線関係が得られることから、この間で反応が内部界面上での反応律速（これは、後で述べるように反応(13)が律速となって、反応(12)と反応(13)がほぼ同一界面上で進行していると考えられる）で進行していると考えることができる。そして、図中直線部分を延長すると $t = 0$ の原点を通る。これは反応開始後ただちに反応(12)より粒子表面に Fe_2O_3 が生成するわけであるが、この反応(12)の界面は反応(13)の界面の内側にあるため、反応(13)に対しては反応(21)による Fe_2O_3 生成速度に関係なく速度式(17)において $W_0 = \text{const.}$ とおけることを示している。すなわち、逐次反応であるにもかかわらず反応(13)は独立して解析できる。そこで、まず図中に示した直線部分の傾き k' の値を用いると、前項と同様にして反応(13)に対する臭化水素の次数は1.0、見かけの活性化エネルギーは約0.7 kcal/molKと求められた。

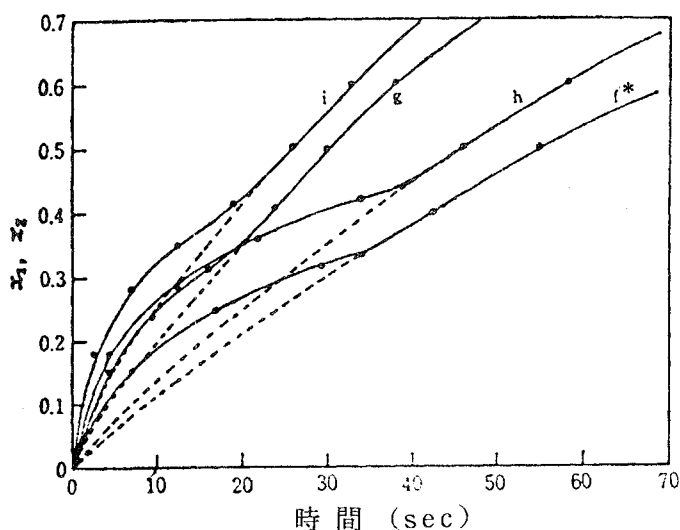


図3-22 臭素化反応への反応(12)と反応(13)の寄与の割合

*: 各記号は図3-20のそれに対応
 —: 反応(12), x_1
 ...: 反応(13), x_2

$$1 - (1 - x_2)^{1/3} = k't \quad (21)$$

$$x_1 = \frac{(3M_{\text{FeBr}_2} - M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \cdot x - (2M_{\text{FeBr}_2} - M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \cdot x_2}{(M_{\text{FeBr}_2} + M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - M_{\text{Fe}_3\text{O}_4})} \quad (22)$$

x_1 : 反応(12)の変化率, x_2 : 反応(13)の変化率, M: 分子量

次に、反応(12)の解析を行うために図3-21の x と t の関係及び直線部分の傾き k' の値を用いて、次の(21)式から $x = 0 \sim 0.7$ における反応(13)の変化率 x_2 を求め、(x が0.4以上では $x = x_2$ となる)、更にこの時の反応(21)の変化率 x_1 を(22)式から求めて図3-22に示した。図3-22から、反応開始直後は反応(12)の界面が反応(13)の界面に先行して粒子内部に向って進行するが、その進行速度は急激に低下し、200°Cでは変化率0.35付近で、350°Cでは0.45付近で反応(13)の界面が反応(12)の界面に追いつき ($x_1 = x_2$ と

なる)、以後は反応(13)が律速となって反応(12)、反応(13)ともほぼ同一界面上で進行するものと考えることができる。

そこで、反応(12)に対しては変化率 x_1 が0.4以下の場合について、次の内部拡散律速の速度式(23)⁴⁾を仮定し、 $t^{1/2}$ に対して $1 - (1 - x)^{1/3}$ をプロットすると図3-23に示すように直線関係が得られ、よい適合性を示した。

$$1 - (1 - x_1)^{1/3} = k'' \cdot t^{1/2} \quad (23)$$

ここで

$$k'' = \frac{(2DC)^{1/2}}{r_0} \quad (24)$$

C: 気体成分の濃度 D: 拡散定数 r_0 : 原料固体の半径

なお、ここで(23)式は反応の進行に伴う反応界面面積の変化を考慮した速度式であるが、変化率 x_1 が0～0.4程度の狭い範囲では次の(25)式の放物線則も適用できる。すなわち、 x_1 と $t^{1/2}$ の関係も直線性を示す。

$$x^2 = mt + \text{const.} \quad (25)$$

ここで、

$$m = 2K_D = 2DC \quad (26)$$

そして、図中直線部分の傾き k'' の値から見かけの活性化エネルギーは約1.2 kcal/molKと求められた。この活性化エネルギーの値は Fe_2O_3 中の鉄イオン拡散の値55kcal、あるいは、酸素イオンに対する値24kcalなど⁶⁾の結晶中のイオン拡散に対する値よりもはるかに小さく、一般的な細孔内分子拡散の1～3 kcal⁴⁾

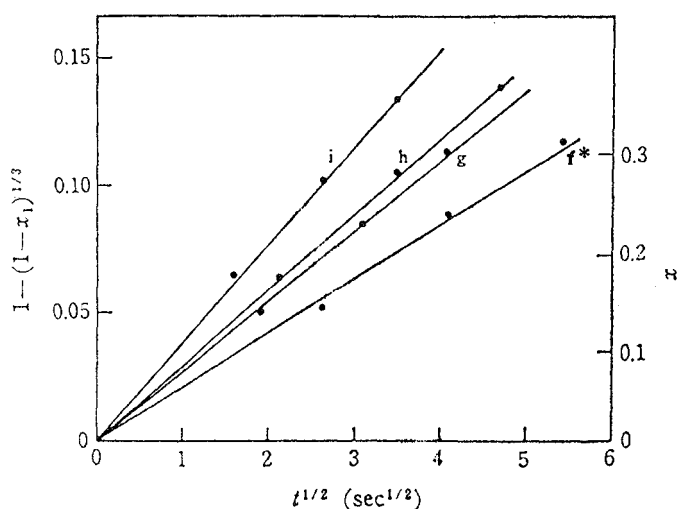


図3-23 (12)式の反応速度に対する(23)式の適合性

*: 各記号は図3-21の記号に対応

反応速度定数観測値, $k''(\text{sec}^{-1/2})$	
(f) 2.1×10^{-2}	(g) 2.8×10^{-2}
(h) 2.9×10^{-2}	(i) 3.8×10^{-2}

と同程度である。また、臭化水素濃度依存次数の実測値もほぼ 0.5 であり (24) 式を満足した。したがって、反応初期における反応 (12) に対しては内部拡散律速の速度式が適用でき、それは固体粒子表面付近の細孔を通過しての臭化水素ガスの内部界面への拡散であるとすることができる。

以上のことから、 Fe_3O_4 粉末と臭化水素ガスの反応過程は、次のように考えることができる。すなわち、反応開始と共に平衡論的にも進みやすい反応 (12) が固体粒子表面付近の細孔を通過しての臭化水素ガスの内部界面への拡散が律速で粒子内部へ向って先行する。一方、反応 (12) で生成した Fe_2O_3 と臭化水素ガスとの反応 (13) もただちに内部界面での反応律速で粒子内部に向って進行する。そして、反応 (12) によっては臭化水素ガスの内部への拡散に十分な大きさの細孔が新たには生じないため、反応の進行と共にこの反応 (12) 界面の進行速度は急速に低下し、変化率 0.4 付近で反応 (13) 界面が反応 (12) 界面に追いつき、この時点から見かけ上反応 (12) の速度も再び大きくなり、以後は反応 (13) が律速となって進行する。このことは、前項の Fe_2O_3 粉末の場合と同様、反応 (13) の生起に伴う臭素の離脱、結晶構造の変化などによって新たに生ずる細孔は臭化水素ガスの反応界面への拡散を容易にすることを示している。しかし、反応率が 70% 以上となり、生成 FeBr_2 層の厚さがある程度以上になると、この細孔を通過しての臭化水素ガスの拡散も次第に困難となり、ついには FeBr_2 結晶の成長に伴ってガス拡散が完全に妨げられ、それ以上は反応が進まなくなるものと考えることができる。

(c) Fe_3O_4 粉末と共沸組成臭化水素酸蒸気との反応

図 3-24 は天びん試料部の下方に臭化水素酸の蒸発部を設け、 Fe_3O_4 粉末を共沸組成臭化水素酸蒸気とアルゴンガスの混合気流中で臭素化した場合の重量変化率曲線を示したものである。これから反応 (12) の初速度は $200^\circ \sim 300^\circ\text{C}$ の間では、前項と同様に反応温度が高いほど大きくなるが、それ以上の温度では逆に小さくなることがわかる。これは図 3-17 の平衡転化率曲線からもわかるように、反応ガス中に多量の水蒸気が含まれる場合は高い反応温度で平衡定数の影響が大きくなり、化学反応律速となるためである。また、反応 (13) も 250°C 以上で平衡定数の影響が大きくなり、反応速度が低下し、 400°C ではほとんど進行しないことが認められる。そして、 400°C における (12) の最終変化率は 0.5 程度であり、前項でのべたように、反応 (13) が生起しないとそれ以上は反応が内部へ進行しないことを示している。

3・3・4 再生 Fe_3O_4 粉末の臭素化

前項までは Fe_2O_3 を水素還元して得られた、表面積 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の Fe_3O_4 粉末についての実験結果について述べた。

鉄-臭素系サイクルにおいては、臭化鉄(II)を加水分解して得られる Fe_3O_4 の臭素化を行うことになり、これら一連の操作は繰り返されることになる。ちなみに、本実験に使用した Fe_3O_4 試料をいったん臭素化したのち、水蒸気気流中 $450^\circ \sim 500^\circ \text{C}$ で加水分解を行って再生した Fe_3O_4 粉末はほぼもとの原料に近い反応性を示したが、繰り返し使用を行うにつれて、再生される Fe_3O_4 粉末の比表面積は急激に減少し、このものの臭素化反応率は大巾に低下した。表 3-3 はその一例を示したものであり、熱天びんを用いて、 Fe_3O_4 粉末の 1.0 g を出発原料として、臭素化-加水分解を繰り返した場合、再

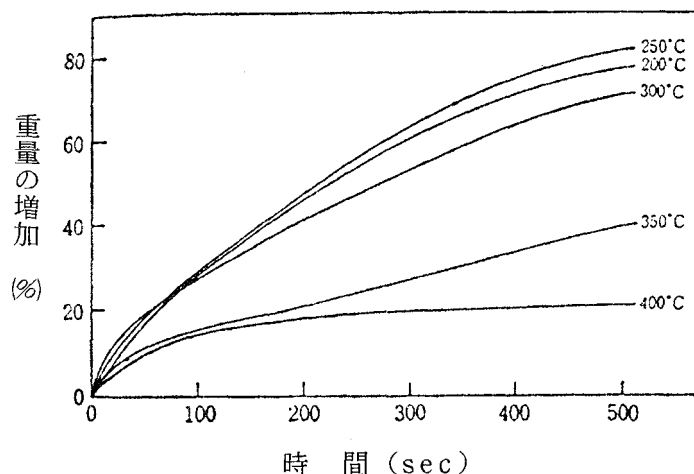


図 3-24 共沸組成臭化水素酸を用いる Fe_3O_4 の臭素化反応における重量変化率曲線

Fe_3O_4 : 4.0 mg

供給ガス組成: HBr $6.0 \text{ mol}\%$, H_2O $30.4 \text{ mol}\%$
 Ar $63.6 \text{ mol}\%$

表 3-3 再生 Fe_3O_4 粉末の臭素化

繰り返し回数	比表面積 $S(\text{cm}^2/\text{g})$	臭素化反応率 $x(-)$	反応層の深さ $dx(\text{cm})$
0	5.5×10^4	0.83	5×10^{-6}
1	3.0×10^4	0.70	6×10^{-6}
2	—	0.55	—
3	2.0×10^4	0.35	4×10^{-6}
4	—	0.15	—
5	—	0.06	—
•	•	•	•
•	•	•	•
•	•	•	•
10	0.2×10^4	0.03	3×10^{-6}

Fe_3O_4 粉末: 1.0 g , 臭素化 250°C , 共沸臭化水素酸 30 g/hr
加水分解 550°C , 水蒸気 13 g/hr

生した Fe_3O_4 の比表面積と臭素化反応率の変化を示したものである。勿論、 FeBr_2 の加水分解により再生される Fe_3O_4 の比表面積はその反応条件にも大きく影響される。非常にゆっくりと加水分解した場合は1回の繰り返しを行っただけでも比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度に下ることもある。なお、表3-3に示した反応層の深さは Fe_3O_4 粉末に対して均一な球形粒子と仮定して求めたものである。すなわち、比表面積 $S (\text{cm}^2/\text{g})$ 及び比容積 $v (\text{g}/\text{cm}^3)$ の粉末の結晶粒子半径 r は次の(27)式で表わされる。

$$r = \frac{3 \cdot v}{S} = \frac{3}{\rho \cdot S} \quad (27)$$

ρ : 密度 (Fe_3O_4 の場合 $5.2 \text{ g}/\text{cm}^3$)

そして、臭素化の反応率を x 、この時反応した Fe_3O_4 層の深さを dx とすると、これらの関係は(28)式で示される。

$$\frac{r^3 - (r - dx)^3}{r^3} = x \quad (28)$$

表3-3から、比表面積の大きいものほど臭素化反応率も大きい、反応が Fe_3O_4 結晶内へ進行する深さは、反応温度が 250°C と一定の場合は、せいぜい $500 \text{ \AA}$ 程度ではぼ一定であることがわかる。

また、 Fe_3O_4 粉末の充てん層を用いた繰り返し反応では、図3-15とは異なり、反応開始直後から臭素の発生が認められるようになり、反応初期における反応(12)界面と反応(13)界面の進行速度の差が観察されなくなる。すなわち、3・3・3(b)にも述べたように、反応(12)は Fe_3O_4 原料の比表面積が大きく、細孔容積が大きい場合は反応(13)よりも粒子内部へ向って先行するが、細孔のほとんどないものについては初めから反応(13)が全体の律速反応となるものと考えられる。更に、この反応(13)が化学反応律速、すなわち生成 Br_2 及び H_2O の離脱が律速となって結晶内部へ進行する深さはせいぜい数百 $\text{ \AA}$ であり、これより深部への反応は HBr ガスの生成 FeBr_2 層を通過の内部拡散などが律速となってくるものと考えられる。

そこで、比表面積の小さい Fe_3O_4 粉末の臭素化に際して、臭素化反応率を上げるためには、より高い反応温度が必要と考えられる。反応温度を高くすることは図3-18の HBr 転化率で示したように平衡論的に不利となる。すなわち、共沸組成の臭化水素酸蒸気を用い

ることができないため、いったん水を分離した臭化水素ガスを供給しなければならない。

図3-25は、比表面積 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の Fe_3O_4 粉末 10 mg を試料として無水臭化水素ガス気流中で臭素化を行った結果について、23式の内部拡散律速の速度式への適合性を調べたものである。これから、 Fe_3O_4 の変化率 0.1 以上で23式のプロットは直線関係を示す部分があるが、その傾きはほとんど温度の影響を受けず、反応速度がほぼ一定であることを示している。ただ、最終変化率は温度が高いほど大きくなり、 500°C を境として再び低下する。

図3-26は、反応温度と Fe_3O_4 の最終

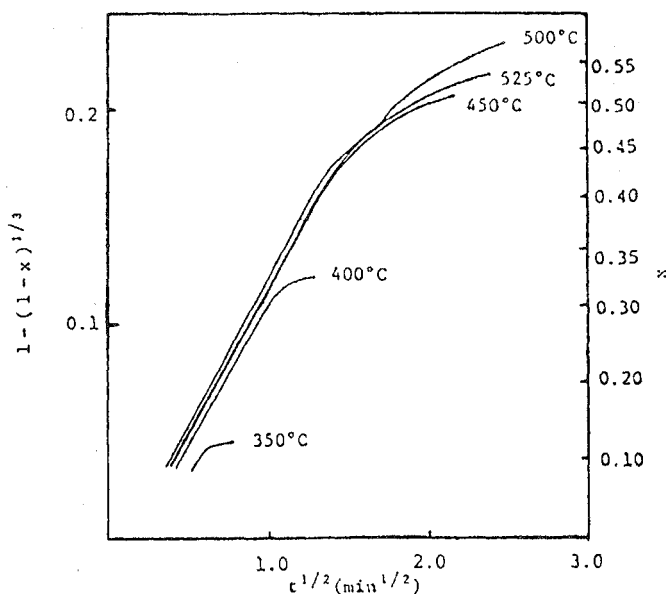


図3-25 Fe_3O_4 臭素化反応速度に対する23式の適合性

Fe_3O_4 粉末 ($S : 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$) : 10 mg

供給ガス : HBr $50 \text{ mol } \%$, Ar $50 \text{ mol } \%$

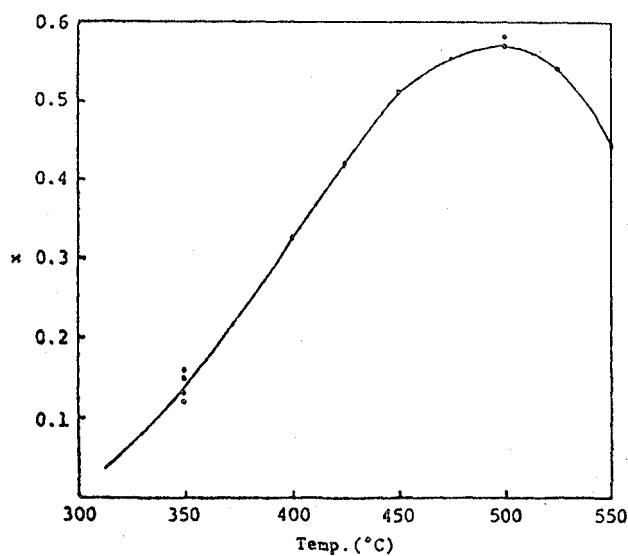


図3-26 Fe_3O_4 の最終反応率と反応温度の関係

Fe_3O_4 粉末 ($S : 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$) : 10 mg

供給ガス : HBr $50 \text{ mol } \%$, Ar $50 \text{ mol } \%$

反応率の関係である。臭素化反応率は温度とともに大きくなり、反応温度 475°C ~ 500°C で極大値 56% 前後に達する。この時の反応層の深さは前述の27、28式から $7000 \text{ \AA}$ 程度と求められ、 250°C の場合の $10 \sim 20$ 倍となる。なお、 500°C 以上で反応率が低下するのは生成 FeBr_2 のシンタリング、結晶化の速度が大きくなり、臭化水素ガスの内部への拡散が妨げられるためと考えられる。

前述のように、反応温度を高くすることは平衡論的には不利となる。例えば、反応ガスとして無水臭化水素ガスを用いた場合、反応温度を250°Cから500°Cに上げることにより、反応(13)による臭化水素の平衡転化率は95%から70%に低下する。気相の存在する反応系では、本臭化反応のように容積が減少する不可逆反応に対して、加圧下での反応が平衡を生成に有利な方向に進行させる。そこで、技術的問題はともかく、この臭化反応を加圧下で行うことを想定し、加圧下における反応(13)の臭化水素転化率を計算した。図3-27がその結果である。例えば、500°Cにおいては全圧5 atmで操作することにより臭化水素転化率を70%から80%に上げることが可能である。

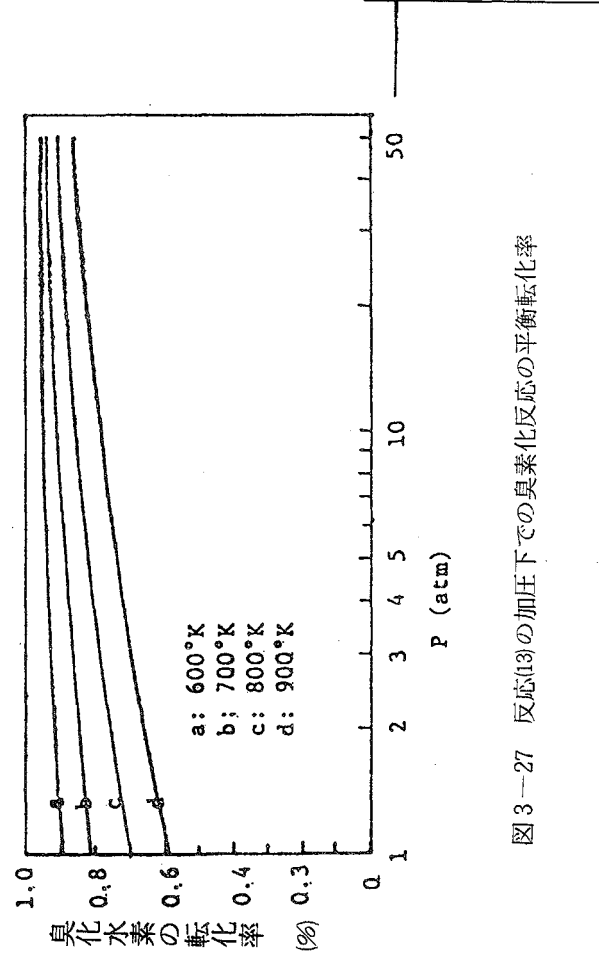
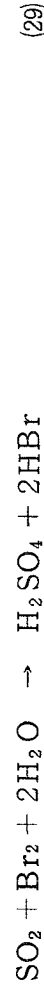


図3-27 反応(13)の加圧下での臭化反応の平衡転化率

3・4 二酸化硫黄と臭素及び水の反応 (第3段反応)

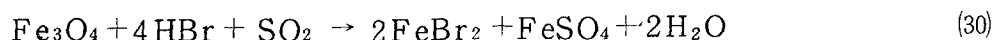
水溶液中におけるハロゲンと二酸化硫黄の酸化還元反応は一般的に良く知られた反応である。なかでも、 Cl_2-SO_2 系は化学平衡が生成系に非常に有利であり、反応は定量的に進行する。そして、実際に化学プラントからの排出ガス中の SO_2 の吸収など⁷⁾に利用されている。一方、本項で述べようとす Br_2-SO_2 系の反応²⁹⁾は若干の可逆性を有し、実験室規模でのHBr 製造法としての提案⁸⁾もなされているが、実際工業的に利用するためには、更に詳細な検討が必要である。



また、 Br_2-SO_2 系の反応はI spr a の Schuetz ら⁹⁾によって提案されたMark -13

サイクルにも用いられた反応であり、Velzen ら¹⁰⁾により若干の気-液平衡測定及び動力学的な検討が行われている。

鉄-臭素系サイクルにおいては、この第3段反応で得られるHBrガスは第2段反応のFe₃O₄の臭素化の工程に供給されることになる。したがって、このHBrガスは未反応SO₂を含んでいてはならない。すなわち、未反応SO₂の混入は次のような望ましくない副反応の原因となるからである。



この反応(30)の標準自由エネルギー変化の値は、500°Kで-34.7 kcal/mol、800°Kで-5.9 kcalである。この場合、いったん生成したFeSO₄ (Td = 671°C)はFeBr₂の加水分解工程で一部分分解するが、サイクル化を繰り返すごとに蓄積されることになる。蓄積されたFeSO₄はいったん熱分解させてFe₂O₃とし、再循環することも可能である。しかし、このような余分な工程を入れることは、サイクル構成上好ましいことではない。

本項では、まず充てん反応塔を用いた連続的なHBrガスの発生方法の予備的検討を行い、ついでSO₂を含まないHBrガスの製造を目的として、HBrガスを飽和させたBr₂-H₂SO₄-H₂O溶液上のSO₂分圧の測定及びその他ガス成分についての詳細な気-液平衡関係の測定を行った。更に、Br₂を含むHBr飽和水溶液中へのSO₂の吸収速度についても若干の検討を加えた。

3・4・1 充てん層反応塔を用いたHBrガスの連続製造

SO₂、Br₂及びH₂Oの連続的反応によるHBrガス及び濃硫酸の生成は図3-28に示した装置を用いて予備的な検討を行った。すなわち、10～20メッシュのイソライトを内径2.0 cmのガラス管に14.0 cmの高さに充てんしたものを反応部とした。下方には流下してくる硫酸の捕集とその中に含まれる未反応Br₂、SO₂の追い出しを行うためマントルヒーターで200°～250°Cに保持したフラスコを取り付けた。反応塔下部からはBr₂及びSO₂を当量組成で導入し、上部からは共沸組成の臭化水素酸をH₂Oの供給量が他の反応成分の約1.3倍となるように導入した。なお、共沸組成の臭化水素酸を用いたのは、鉄-臭素系サイクルの第1段反応、FeBr₂の加水分解工程、で得られる臭化水素酸の一部を使用することを想定したためであり、同時に、H₂OとHBrの分離を行うためである。

反応に際し充てん層部分の温度調節は特に行わなかったが、充てん層下部の温度は発熱反応のため幾分上昇し、上部は逆にHBrガスの気化のため冷却される。実験条件と塔頂か

らの排出ガスの分析結果の一例を表 3 - 4 に示す。ここで、キャリアガスの使用は当然反応ガス濃度の低下、接触時間の減少をまねき、SO₂ 転化率を低下させる。表の実験 No. 2 から明らかなように、酸素の存在は化学反応自体には影響を与えないことがわかる。すなわち、生成する HBr ガス中に酸素が含まれてもさしつかえない場合は、第 4 段反応の硫酸の熱分解の工程から得られる SO₂ と O₂ の混合ガスをそのまま用いることができる。次に、キャリアガスを用いないで行った No. 3 においては、発生 HBr ガス中の SO₂ 濃度は 1.0 mol% となり、これは SO₂ 転化率 97% に相当する。そして、発生した

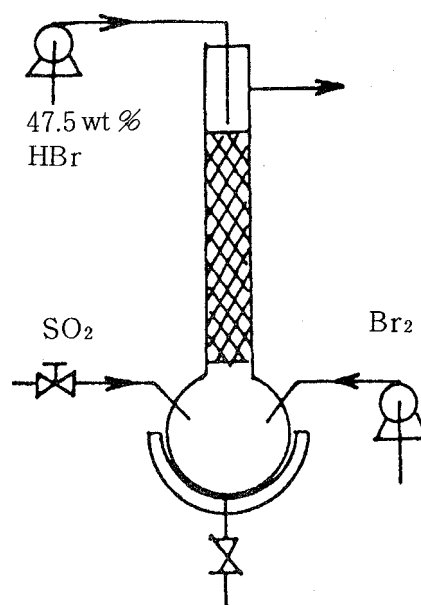


図 3-28 SO₂ と Br₂ の連続反応装置

表 3-4 充てん層反応塔を用いた実験結果

〔I〕 実験条件

カ ラ ム : 2.0 cm ϕ $\times$ 14.0 cmh

供給ガス組成 : 47.5wt% 臭化水素酸 : 9.8 ml/h

HBr	0.085 mol/h
H ₂ O	0.423 mol/h
SO ₂ : 3.54 ℓ (N.T.P)/h	0.158 mol/h
Br ₂ : 25.3g/h	0.158 mol/h
キャリアーガス No.1 : N ₂ 6.0 ℓ /h	0.268 mol/h
No.2 : O ₂ 1.8 ℓ /h	0.080 mol/h
No.3 :	使用せず

〔Ⅱ〕 排気ガス組成分析

		No. 1	No. 2	No. 3
HBr	g/h	28.1	32.1	32.4
	mol/h	0.347	0.396	0.400
	mol %	89.0	95.4	97.2
SO ₂	g/h	1.31	0.77	0.26
	mol/h	0.020	0.012	0.004
	mol %	5.1	2.9	1.0
Br ₂	g/h	3.65	1.08	1.08
	mol/h	0.023	0.007	0.007
	mol %	6.9	1.7	1.8

HBrの量 0.400 mol/h は理論値 0.41 mol とほぼ一致している。この理論HBr発生量はSO₂とBr₂の反応による生成量に供給される共沸組成臭化水素酸から分離されてくるHBr量を加えたものであり、反応と同時に分離もうまくいくことを示している。なお、厳密に言えば、原料の供給量と生成物の間で完全な物質収支は成立していないが、これは実験に用いたポンプ類の精度不良によるものと思われる。

また、下部のフラスコ中に捕集された液は約90 wt %の硫酸であり、HBr、SO₂、Br₂のいずれも含まれていなかった。

このように、充てん層反応塔を用いたHBrガス及び濃硫酸の生成は円滑に進行することを知った。ただ、発生HBrガス中に含まれる未反応SO₂の処理は別途考慮しなければならない。そこで、反応(29)の詳細な気-液平衡関係を測定し、SO₂を効果的に除去するための方法について検討した。

3・4・2 SO₂/Br₂/HBr/H₂SO₄/H₂O系の気-液平衡測定

HBr飽和Br₂-H₂SO₄-H₂O 溶液上の気-液平衡関係は図3-29に示した装置を用い半流通法で大気圧下25℃で行った。容器は直径4 cm、高さ13cmの円筒形のものを用い、これにHBrガス分散用フィルター(ボールフィルター、No.1)、Br₂及び硫酸導入用、液相試料採取用の3本のPTFE製チューブ、いずれも内径1.0 mmのものを取り付けた。容器は湯浴中に浸し、25℃一定に保持した。

まず、液相をHBrで飽和させたのち、かくはん下にBr₂又は98 wt %硫酸の所定量を導入し、同時にHBrガスを50 ml/min の速度で通じた。排出ガスはBr₂の定量及びHBrのH₂SO₄による酸化、すなわち、反応(2)の逆反応により発生するSO₂の定量を行うために高次導関数吸光分光分析装置の試料セルに導いた。そして、気相中のBr₂及びSO₂濃度変化を3.5分間隔で交互に観察した。約20分後、気相中のBr₂及びSO₂濃度が一定となった時点でいったんHBrガスの導入を止め、気相中のBr₂とSO₂の濃度を決定すると同時に、液相試料をガラス製シリンジを用いて約5 mlをメスフラスコ中にとり水で希釈して全量を50 mlとした。Br₂、HBr、H₂SO₄及びH₂O からの液相の組成は、臭素量、全酸量及び硫酸量を化学分析することにより決定した。すなわち、まず希釈試料の一定量を取り、ヨードメトリにより臭素を定量し、ついで、中和滴定を行い全酸量を求めた。また、硫酸量は希釈試料に硝酸を加えて臭化水素を酸化し生成した臭素と過剰の硝酸を湯浴上で蒸発させ、残留した硫酸を中和滴定することによって求めた。

図3-29の装置を用いて実験した結果を図3-30に示す。この図は排出ガス中のSO₂及びBr₂濃度の時間変化を示したものである。硫酸の注入中にSO₂及びBr₂濃度が高くなるのは、局所的にHBrの濃硫酸に

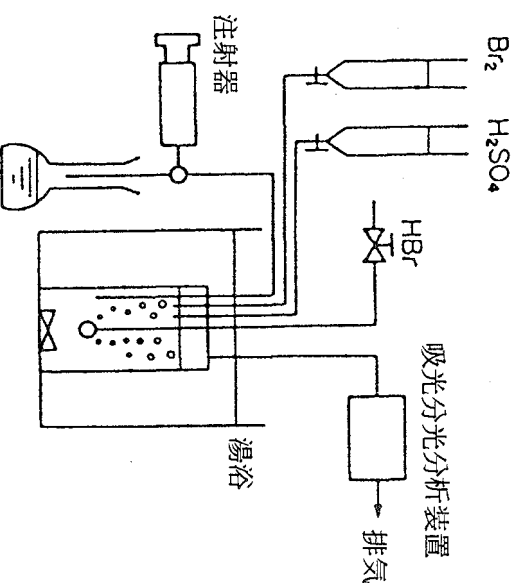


図3-29 気液平衡測定用装置

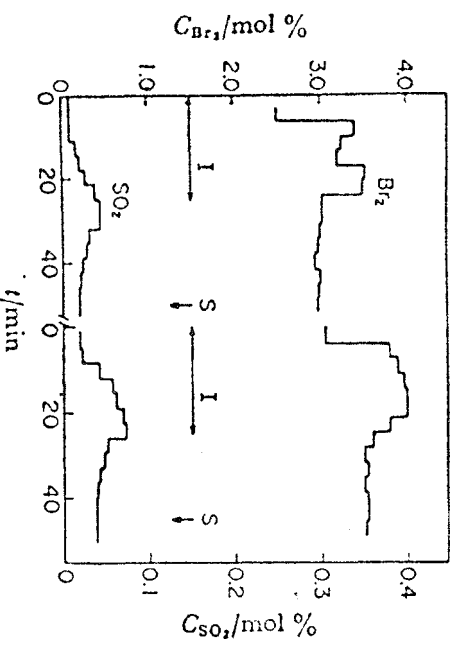


図3-30 気相中のBr₂、SO₂濃度の変化
I : 硫酸の注入
S : 液相の試料採取と気相及び液相組成の分析

による酸化が起こるためと、一時的に液相の温度が上昇するためと考えられる。硫酸の注入が終了し、約20分経過すると気相中のSO₂及びBr₂濃度はほぼ一定となり平衡に達する。この時点でいったんHBrガスの導入を止め、気相の組成を決定すると共に液相試料を採取し、その化学分析を行った。

実験は液相中のH₂SO₄濃度 0.0 ～ 80 wt % 及びBr₂濃度 0 ～ 10 wt % の範囲で行った。表3-5はその実験結果の一部である。ここで液相の組成決定にあたっては、その中に溶解しているSO₂は無視した。これは表3-5からも明らかなように、気相中のSO₂分圧が非常に小さく、しかも、硫酸中¹¹⁾及び塩酸と硫酸の混酸中¹²⁾へのSO₂の溶解度データから、本実験範囲では液相中のSO₂濃度は 0.1 wt % 以下であると推測されるためである。

表 3 - 5 SO₂—Br₂—HBr—H₂SO₄—H₂O系の25℃における平衡

実験 番号	液 相								気 相	
	Br ₂		H ₂ SO ₄		HBr		H ₂ O		Br ₂	SO ₂
	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	mol %	mol %
1	—	—	—	—	67.5	31.6	32.5	68.4	—	—
2	6.8	1.7	—	—	62.7	30.8	30.5	67.5	1.7	—
3	8.6	2.2	7.8	3.3	54.6	27.8	27.0	66.7	3.2	0.04
4	7.8	2.0	15.8	6.8	48.3	25.2	28.1	66.0	3.8	0.07
5	3.8	1.0	28.7	12.5	39.9	21.0	27.6	65.5	3.5	0.21
6	3.0	0.8	39.2	17.8	31.8	17.4	26.0	64.0	4.6	0.31
7	4.0	1.1	45.6	21.1	25.3	14.2	25.1	63.6	9.6	0.19
8	1.7	0.5	55.0	26.7	20.2	11.8	23.1	61.0	6.9	0.47
9	0.7	0.2	62.7	31.2	14.4	8.6	22.2	60.0	7.0	1.06
10*	1.6	0.5	67.7	34.6	9.3	5.7	21.4	59.2	28.0	0.38

* 液相中に不溶の臭素が存在する。

(a) HBrの溶解度

表3-5の実験1は水に対するHBrの溶解度の確認をするために行ったものでありこの値はHaaseら¹³⁾が報告した値 66.0 wt % より少し大きく 67.5 wt % であった。

液相のH₂SO₄濃度と飽和HBr濃度の関係を図3-31に示す。ここで、それぞれの濃度は相対モル濃度（〔mol〕／〔mol〕）又は相対重量濃度（〔wt〕／〔wt〕）で

示した。〔mol〕及び〔wt〕はそれぞれ各成分濃度を mol% 及び wt% で表わしたものである。すなわち、例えば H_2SO_4 の相対濃度は次の(31)式で表わされ、単位は無次元となる。

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 相対濃度 } (C_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{H}_2\text{O}]} \quad (31)$$

$$[\text{mol}]/[\text{mol}] \text{ 又は } [\text{wt}]/[\text{wt}]$$

図 3-31 から液相中への HBr の飽和溶解度は H_2SO_4 濃度 0.0 から 0.40 〔mol〕/〔mol〕の増加に対して 0.31 から 0.06 〔mol〕/〔mol〕と減少することがわかる。

次に、気-液平衡関係はヘンリー定数(H)を用いて表わすこともできる。すなわち、

$$H = \frac{P_A}{X_A} \quad (32)$$

atm/wt/wt
又は atm/mol/mol

ここで、 P_A は気相における成分 A の分圧、 X_A は液相における成分 A の濃度を重量分率あるいはモル分率で表わしたものである。図 3-32 には液相の H_2SO_4 濃度と HBr に対するヘンリー定数の関係を

示す。この図から、HBr の溶解度は H_2SO_4 濃度に強く依存することがわかり、高い硫酸濃度領域でのヘンリー定数の測定値は Velzen ら¹⁰⁾ が報告した値とよく一致している。

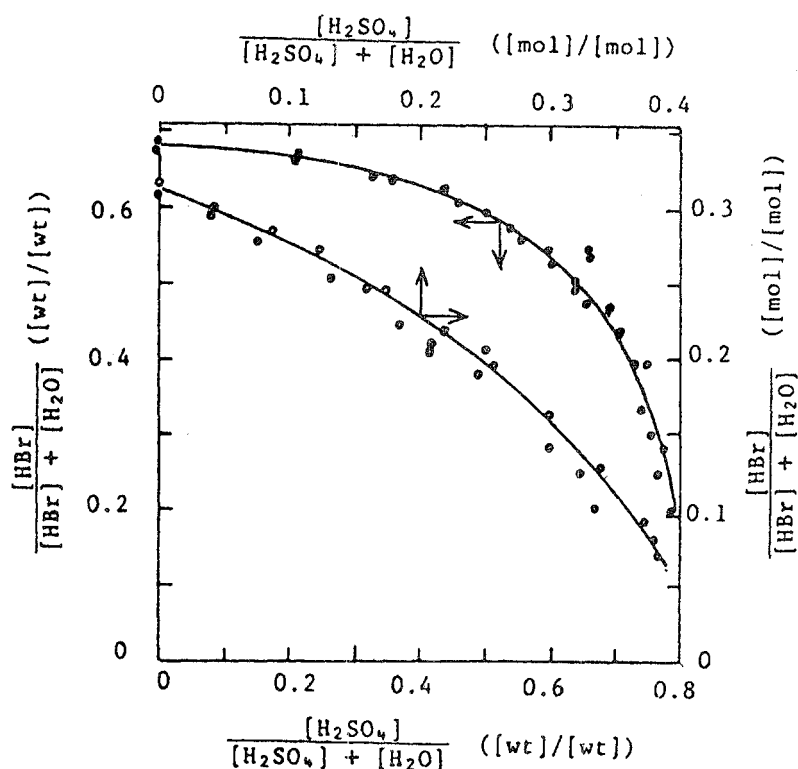


図 3-31 $\text{Br}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 混合物への HBr の溶解度

臭素濃度：0～10wt%

温度：25℃

なお、この場合の液相中の Br_2 濃度は 0～10wt % であり、この程度の Br_2 の存在は、 HBr の溶解度にほとんど影響しないことがわかる。

(b) Br_2 の溶解度

液相中への Br_2 の溶解度は HBr 濃度に強く依存する。すなわち、図 3-33 には Br_2 に対するヘンリー定数を HBr 濃度の関数として示した。ここで、液相の HBr 濃度 0.06～0.31 [mol]/[mol] に対応する H_2SO_4 濃度は図 3-31 から求められ、0.40～0.0 [mol]/[mol] であることがわかる。

図 3-33 において Velzen らが報告した 55℃ におけるヘンリー定数の値は本実験の 25℃ におけるデータとよく一致している。すなわち、Velzen らも述べているとおり、ヘンリー定数の値は 25℃ と 55℃ ではほぼ等しく、温度の影響は小さいことがわかる。これは、純水中への溶解と異なり、 Br_3^- 、 Br_5^- などの形で溶解するためと考えられる。

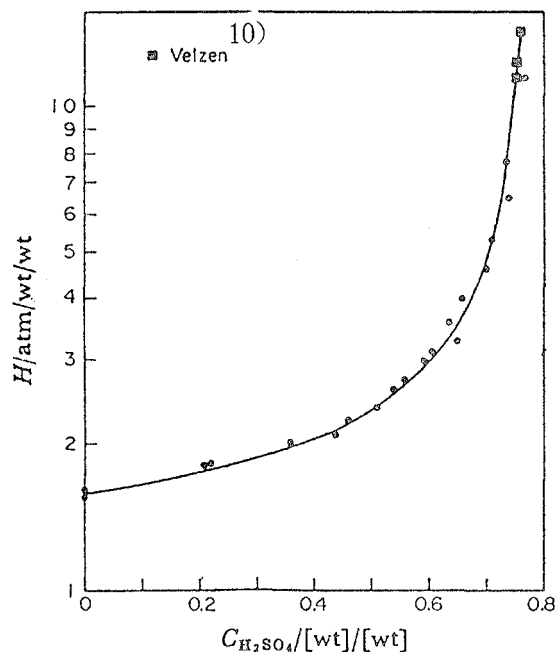


図 3-32 HBr に関するヘンリー定数と硫酸濃度の関係 (25℃)

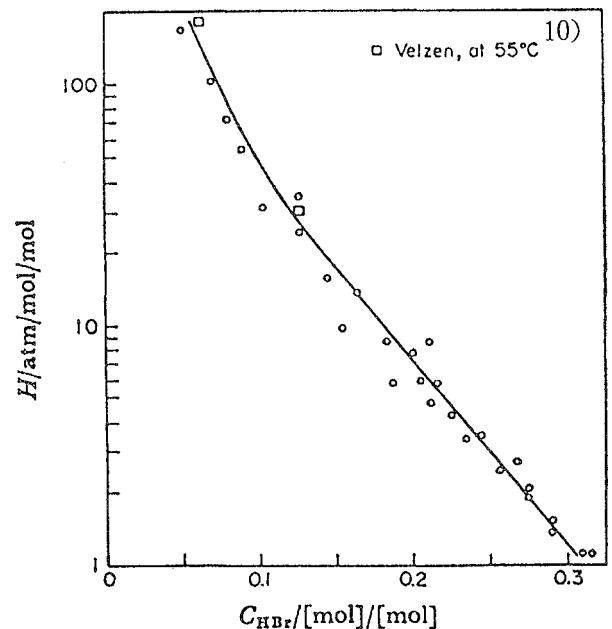


図 3-33 Br_2 に関するヘンリー定数と HBr 濃度の関係 (25℃)
硫酸濃度：0.40 → 0.0 [mol]/[mol]

次に、図 3-34 には液相中の H_2SO_4 濃度が高く、したがって、 HBr 濃度が低い場合における液相中への Br_2 の飽和溶解度を示している。この場合、容器中には溶液中に溶解していない液体 Br_2 相が存在し、気相中の Br_2 分圧は液体 Br_2 のそれに等しい。すなわち、表 3-5 の実験 No.10 に示したように 25°C で 0.28 atm である。

(c) 気相中の SO_2 分圧

本実験では、先に述べたように、液相中の SO_2 濃度は不明である。しかし反応 (29) に対する動力学的な検討を行い、実際の反応装置を組み立てるには気相中の SO_2 平衡分圧を知るだけで十分である。液相と平衡状態にある気相中の SO_2 分圧は、液相中の H_2SO_4 濃度と Br_2 濃度に強く依存した。そして、液相成と SO_2 分圧の関係は次の実験式で表わされることがわかった。

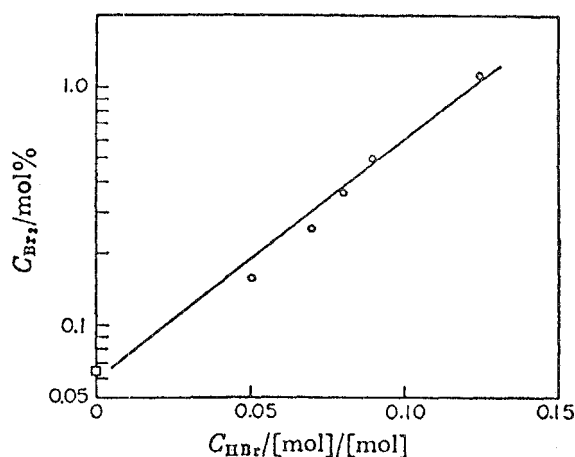


図 3-34 HBr 飽和 H_2SO_4 - H_2O 混合溶液中への Br_2 の溶解度 (25°C)
硫酸濃度: $0.43 \rightarrow 0.34$ [mol]/[mol]

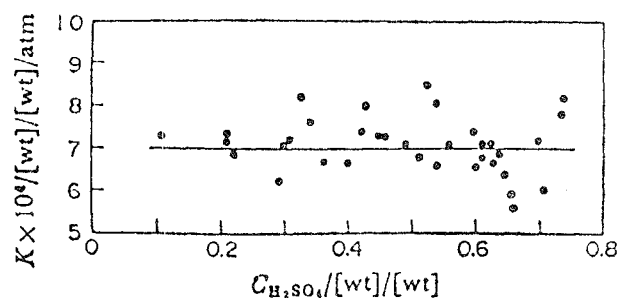


図 3-35 実験式 (3) の妥当性

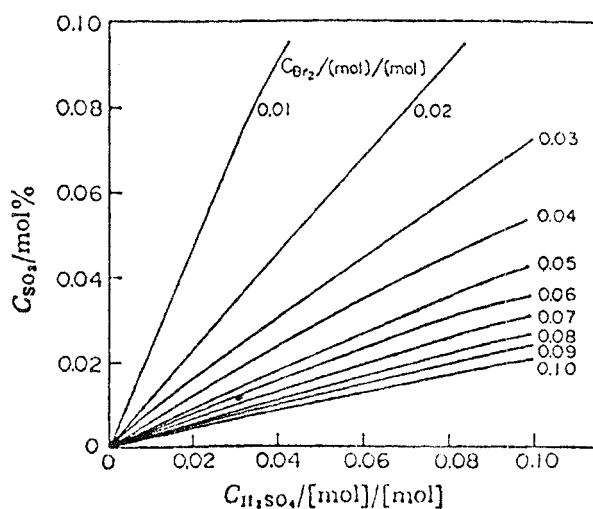


図 3-36 気相中の SO_2 濃度と液相中の H_2SO_4 及び Br_2 濃度の関係

$$P_{SO_2} = K \cdot \frac{X_{HBr} \cdot X_{H_2SO_4}}{X_{Br_2}} \quad (33)$$

ここで、それぞれの液相成分濃度 X を相対重量濃度又は重量分率で表わしたときの K の値は約 7×10^{-4} であった。図 3-35 にこの(33)式の適合性を示した。また、 X を相対モル濃度あるいはモル分率で表わしたとき、 K の値は 8×10^{-4} であった。図 3-36 に(33)式の関係式及び図 3-31 の H_2SO_4 濃度と HBr 濃度の関係を用いて、気相中の平衡 SO_2 濃度を液相中の Br_2 及び H_2SO_4 濃度の関数として計算し、その関係を示した。

これらの実験結果を用いれば、例えば次のような気-液平衡関係の推測を行うことができる。いま未反応 SO_2 を含む HBr ガスを H_2SO_4 及び Br_2 の相対濃度がそれぞれ 0.03 及び 0.07 [mol]/[mol] の HBr 飽和溶液と接触させるとすると、平衡状態での気相中の SO_2 濃度は図 3-36 から 0.01 mol % が求められる。また、図 3-31 からは液相の H_2SO_4 相対濃度 0.03 に対応する HBr 相対濃度 0.30 [mol]/[mol] が求まり、この時の Br_2 に対するヘンリー定数は図 3-33 から 1.2 atm/mol/mol とわかる。したがって、液相中の Br_2 濃度は各成分の相対濃度の値から 4.9 mol % と求められるゆえ、上記ヘンリー定数の値を用いると、気相中の平衡 Br_2 濃度は 5.9 mol % となる。

このように、3・4・1 で述べた連続反応装置から得られる HBr ガス中の未反応 SO_2 は、過剰の Br_2 を含む HBr 飽和溶液と接触させることによって吸収除去できるものと期待でき、この吸収液と平衡にあるべき気相 HBr ガス中の SO_2 や Br_2 の濃度は上記のような手順に従って求めることができる。

(d) SO_2 の吸収速度

HBr ガス中に 1 mol % 程度含まれる SO_2 の吸収速度を求めるための予備的な検討として、図 3-29 に示した装置を用い、バブリング方式で測定した。すなわち、所定量の Br_2 及び H_2SO_4 を含む HBr 飽和溶液中に SO_2 の 0.6 ~ 1.2 mol % を含む HBr ガスをバブルさせることによって SO_2 の除去率を測定した。なお、この実験は、ボールフィルターを中心部から液面までの高さは約 4 cm と一定にして行った。

一般的なガス吸収塔におけるガス境膜基準の総括移動単位数 NOG は次の(34)式で表わされる¹⁴⁾。

$$N_{OG} = \int \frac{dy}{y-y^*} = \ln \frac{y_1 - y^*}{y_2 - y^*} \quad (34)$$

ここで、 y は気相中の SO_2 のモル分率であり、 y_1 は入口における濃度、 y_2 は出口における濃度を示す。また、 y^* は吸収液と平衡にあるべき気相中の SO_2 のモル分率であり、図 3-36 に求めたものである。

次に、吸収塔における物質収支を考慮すると N_{OG} はまた (35) 式で表わされる。

$$N_{OG} = \frac{K_G \cdot a \cdot S \cdot Z}{G} \quad (35)$$

- K_G : 総括ガス吸収係数
- a : 単位容積当りの気液接触面積
- Z : 吸収塔の高さ
- G : 全ガス流量
- S : 吸収塔断面積

いま、本実験のようなバブル方式による吸収では、液面の高さ及び、ガス流速を一定とすると、右辺の K_G 以外はすべて一定とおくことができる。すなわち、

$$N_{OG} = k \cdot K_G \quad (36)$$

そして、総括ガス吸収係数 K_G はガス境膜における物質移動係数、 k_G 、と液相における化学反応の寄与、 R 、とで表わすことができる。

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{R} \quad (37)$$

表 3-6 は、0.6 ~ 1.1 mol % の SO_2 を含む HBr ガスをバブルさせた場合の SO_2 除去率から (34) 式を用いて総括移動係数 N_{OG} を求めたものである。ここで N_{OG} の値はほぼ 1.1 という一定値を示し、吸収液中の Br_2 濃度、 H_2SO_4 濃度のいずれにも影響されない。すなわち、(37) 式において液相における抵抗、 $1/R$ 、は無視できるほど小さいことがわかる。このことは、液相における化学反応の速度が十分大きく、 SO_2 の吸収を促

表 3 - 6 SO₂ の吸収と総括移動係数

実験 番号	C _{H₂SO₄}	C _{Br₂}	y ₁	y ₂	y*	N _{OG}
	[mol]/[mol]	[mol]/[mol]	mol/mol	mol/mol	mol/mol	
1	0. 0	0. 0 4	0.6×10 ⁻²	0.2×10 ⁻²	0. 0	1. 1
2	0. 0 3	0. 0 4	0.8×10 ⁻²	0.3×10 ⁻²	0.02×10 ⁻²	1. 0
3	0. 0 6	0. 0 4	1.1×10 ⁻²	0.4×10 ⁻²	0.03×10 ⁻²	1. 1

進することを示しており、全体の SO₂ 吸収速度は気相（気泡）中の SO₂ の気液界面への到達速度に支配されているものと推察される。したがって、HBr ガス中の微量の SO₂ の吸収除去を行うためには、充てん塔などを用いて効率的な気液接触を計らなければならないことがわかった。

なお、ここで述べた結果は、気相中の SO₂ 濃度が非常に小さな場合であり、SO₂ 濃度が高くなれば、当然液相における化学反応の寄与が大きくなってくる¹⁰⁾。

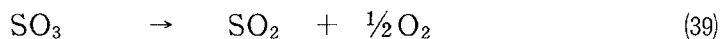
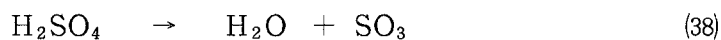
3・5 硫酸の接触分解（第 4 段反応）

硫酸の熱分解は多くの硫黄系熱化学サイクル及びハイブリッドサイクルに共通した酸素発生反応である。これらのサイクルにおいて得られる硫酸はほとんどが水溶液の形で得られるのに対して、鉄－臭素系サイクルにおいては、3・4 で述べたように、第 3 段反応から 90wt % 程度の硫酸が供給される。

硫酸の熱分解については、Spewock ら¹⁵⁾ によって SO₃ ガスの接触分解について速度論的な検討が行われたが、触媒の化学種及び組成は明らかにされていない。そこで、98wt % の硫酸を対象に、触媒として有効な化学種の探索を行うと同時に若干速度論的検討を行った。

3・5・1 理論分解率

硫酸の分解は次のような 2 段の反応によって進行するものと考えられる。



これら反応の温度と標準自由エネルギー変化の関係は次のように求められる¹⁾。これから、

T (°K)	600	800	1000	1200
$\Delta G_{(38)}$ (kcal/mol)	+ 2.289	- 4.931	- 11.985	- 18.895
$\Delta G_{(39)}$ (kcal/mol)	+ 10.129	+ 5.639	+ 1.189	- 3.222

実際に硫酸の分解を行う 750℃以上においては反応 (38) はほぼ 100% 進行しており、反応 (39) の SO₃ 分解に関しては共存する水蒸気は平衡論的には不活性ガスとみなして特に差し支えはないと考えられる。したがって、キャリアーガスとしてアルゴンを用いた場合の SO₃ の分解に対する平衡定数は次のようにおくことができる。

$$K_p = \frac{n_{SO_2} \cdot n_{O_2}^{1/2}}{n_{SO_3}} \left(\frac{1}{n_{SO_3} + n_{SO_2} + n_{O_2} + n_{Ar}} \right) \quad (40)$$

n : 平衡状態における各成分のモル数

図 3-37 は、この平衡定数と標準自由エネルギー変化の関係から、1 atm、各反応温度において導入ガス中の SO₃ 初濃度を変化させた場合の SO₃ の平衡転化率を計算したものである。反応温度が低くなるほど、また、SO₃ 濃度が小さくなるほど不活性ガスの影響は大きくなることがわかる。ちなみに、98 wt% 硫酸中の SO₃ 濃度は約 47 mol% である。したがって、本実験において導入ガス中の SO₃ 初濃度 40 mol% で行った結果については、理論分解率の差がわずかであることから、実際にキャリアーガスを用いないで、98 wt% 硫酸を処理する場合に近似できる。

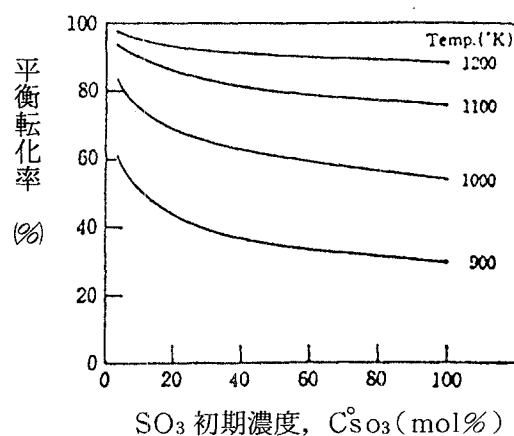


図 3-37 SO₃ 初期濃度と平衡転化率の関係

3・5・2 触媒の探索と熱力学的考察

図 3-38 に使用した実験装置を示す。内径 0.88 cm の石英管に予熱層として石英ガラス粒を 10 cm、触媒を 5 cm、更にその上部にガス流通による触媒の移動を防止するために石英ガラス粒を 5 cm の高さに充てんしたものを反応管とした。温度測定用の熱電対は触媒層外壁

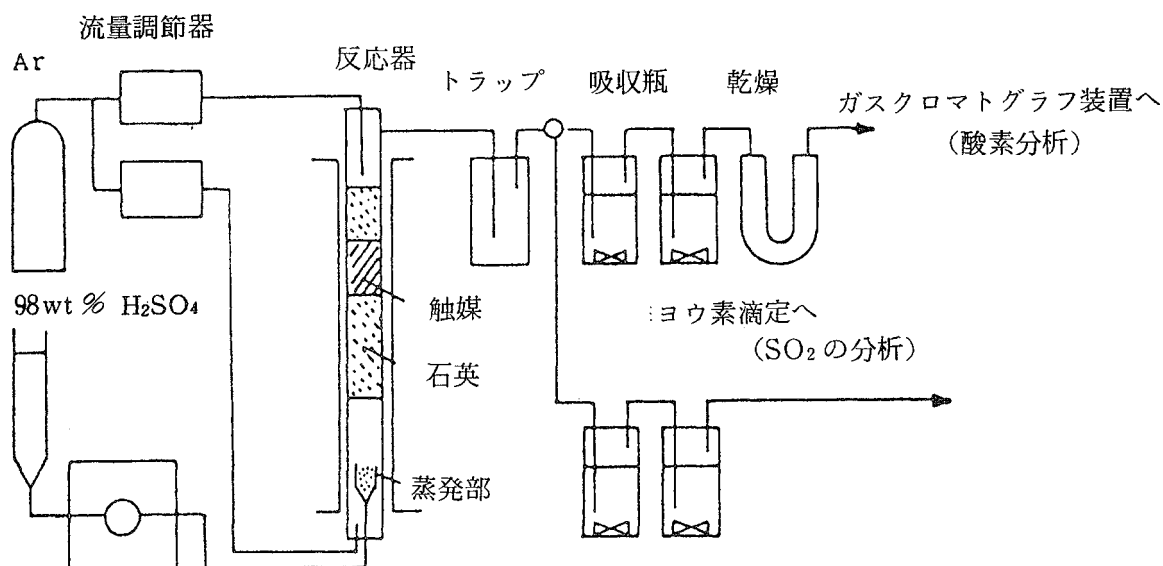


図 3—38 硫酸の接触分解装置

に接触させ固定した。98wt % 硫酸は定量ポンプを用いて 2～80 ml/hr 一定速度で供給した。硫酸は蒸発部で気化し予熱層においてほぼ SO_3 と H_2O に分解した後触媒層に導入されるわけであるが、後で述べる空間速度を一定に保つために間欠的な蒸発は極力避けなければならない。反応管下部からのアルゴンガスは、反応管内でのガス流通を円滑に行わせるためのものであるが、 SO_3 の分解が体積増加反応であり、不活性ガスとの混合比により平衡分解率が変化するため、導入ガス中の SO_3 濃度が 6mol % あるいは 40mol % と一定になるようその流量を調節した。反応管上部からは分解ガスの冷却、追い出しをかね、分析系特にガスクロマトグラフへのガス流通を円滑に行わせるため、下方からのアルゴンガスとの合計が 400 ml/min と一定になるように所定量のアルゴンガスを供給した。

SO_3 の分解率は次のようにして求めた。まず、分解ガスを吸収液（ヨウ化カリウムの 1 mol 水溶液に所定量のヨウ素酸カリウム及び塩酸を加え、ヨウ素を遊離させたもの）に一定時間通し、捕集された SO_2 をヨウ素滴定法で定量した。そして通常は、自動ガスサンプラー及びプログラマーを装備した高速ガスクロマトグラフを用いて酸素を分析した。この酸素のピーク面積値と SO_3 の分解率の関係はヨウ素滴定による SO_2 の分析値と対応させて求めた。

なお、導入ガスの触媒層中における空間速度あるいは接触時間因子の定義の方法は種々あるが⁴⁾、本実験においては1時間当りの全導入ガス体積 ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ として標準状態における体積) を触媒充填層体積 ($\pi \times 0.44^2 \times 5 \text{ cm}^3$) で除した値を空間速度とし、その逆数を接触時間因子とした。

また、本実験に使用した触媒は次のようにして調整した。10～20メッシュのアルミナ（住友化学：活性アルミナKDG—814を1000℃以上で5時間加熱することにより大部分を α -アルミナとしたもの）を担体として、これに各種金属硫酸塩、硝酸塩などの水溶液をしみ込ませ、800℃以上で焼成することにより、金属または酸化物の形で1、5及び10 wt % 付着させた（金属としての付着量）ものを触媒とした。

SO_3 の分解は高温での反応であるにもかかわらず、熱のみでは反応速度が小さく、反応を効率よく行わせるためには触媒の使用が不可欠である。そこで、まず触媒の探索を目的として、各種金属あるいは金属酸化物をアルミナ担体上に1 wt % 付着させたものについて導入ガス中の SO_3 初濃度6mol %、空間速度 4400 hr^{-1} における SO_3 分解率の温度変化を調べた。

図3-39に、一応の触媒効果が認められたものについての結果を示したが、Pt、Pd、CuO、 Fe_2O_3 、 V_2O_5 について広い範囲で図3-37に求めた平衡分解率に近い値が得られた。

ここで、Pt、Pdについては、いわゆる吸着活性機構などで説明される触媒効果¹⁶⁾と考えられる。一方、CuO、 Fe_2O_3 などの酸化物系の触媒については SO_3 との反応による硫酸塩の生成が可能な温度範囲であり、この硫酸塩の生成・分解の難易が触媒活性に関係しているためと考えられるため、以下に若干平衡論的な考察を試みた。

まず、図3-40にCu、Fe、Zn を例にとり、その硫酸塩及び酸化硫酸塩の分解について平衡状態における発生ガス圧 ($P_{\text{SO}_3} + P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2}$) の温度変化を示した。ここで、各成分の分圧、 P_{SO_3} 、 P_{SO_2} 及び P_{O_2} は次の関係式から求められる。

$$K_1 = P_{\text{SO}_3} \quad (41)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{SO}_3}} \quad (42)$$

$$P_{\text{SO}_2} = 2P_{\text{O}_2} \quad (43)$$

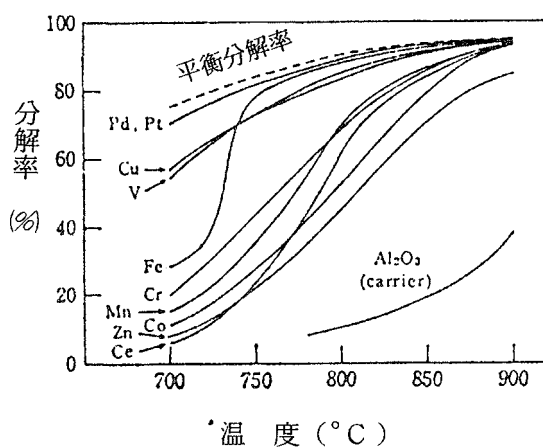


図3-39 SO₃分解用触媒の効果
 触媒量：担体の1 wt %
 SO₃初期濃度：C°SO₃：6 mol %
 空間速度(S_v)：4400 hr⁻¹

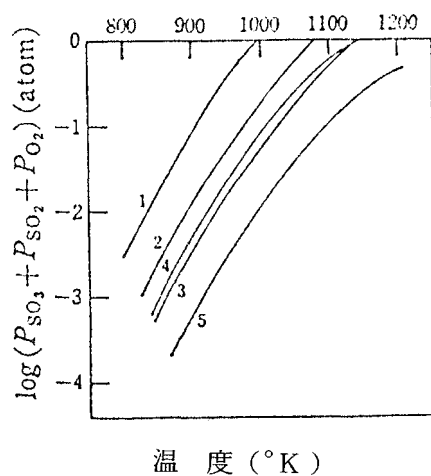
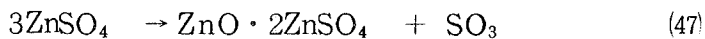
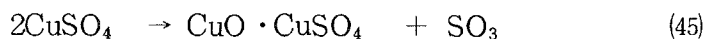
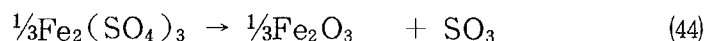


図3-40 硫酸塩，酸化硫酸塩などの
 平衡分解圧
 1：Fe₂(SO₄)₃ 2：CuSO₄
 3：CuO・CuSO₄ 4：ZnSO₄
 5：ZnO・ZnSO₄

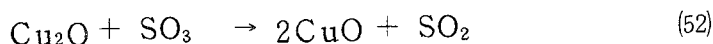
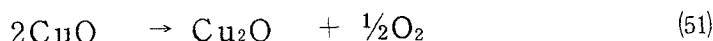
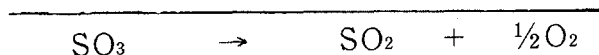
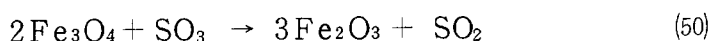
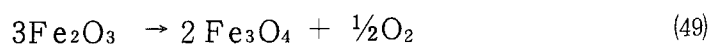
ここでK₁はそれぞれ次に示すような反応の平衡定数¹⁷⁾であり、K₂はSO₃の分解反応の平衡定数である。



これら硫酸塩及び酸化硫酸塩の分解に際し、SO₃が平衡定数 K₂ を満足する割合でSO₂とO₂に分解して離脱するものと考えれば、これら酸化物の触媒作用の一つとしてSO₃との反

応による硫酸塩あるいは酸化硫酸塩の生成及びその熱分解の繰り返しを考えることができる。そこで、図 3-39の実験結果を参照すると、一応硫酸塩あるいは酸化硫酸塩が分解しやすいものほど触媒活性が大きい傾向を示している。しかし、 Fe_2O_3 、 CuO などと比較して ZnO の活性が小さすぎる。また、 Fe_2O_3 において 750°C を境に低温側で急激に活性が小さくなること（この活性が低下し始める温度は導入ガス中の SO_3 初期濃度が高くなれば更に高温側にずれる）などは、硫酸塩の生成・分解の繰り返しだけでは説明できない。

そこで、更にこれら酸化物系触媒の反応機構として清山ら¹⁸⁾が CO 及び SO_2 の接触酸化について提案したのと同様な酸化還元反応の繰り返しを考える必要がある。すなわち、図 3-40から明らかなように 700°C 以上では触媒層に Fe_2O_3 及び CuO が存在可能な温度領域であり、この Fe_2O_3 と CuO について次のような酸化還元反応の繰り返しを考える。

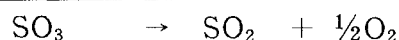
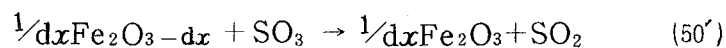
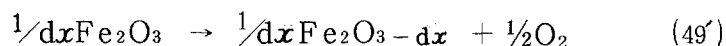


それぞれの反応の標準自由エネルギー変化の値は次のとおりである。

T ($^\circ\text{K}$)	1 0 0 0	1 1 0 0	1 2 0 0	1 3 0 0
$\Delta G_{(49)}$ (kcal/mol)	+ 24.0	+ 20.7	+ 17.4	+ 14.2
$\Delta G_{(50)}$ (kcal/mol)	- 22.8	- 21.7	- 20.6	- 19.6
$\Delta G_{(51)}$ (kcal/mol)	+ 8.7	+ 6.5	+ 4.3	+ 2.1
$\Delta G_{(52)}$ (kcal/mol)	- 7.5	- 7.5	- 7.5	- 7.5

これから、 CuO については反応(51)及び(52)の繰り返しが可能であるが、 Fe_2O_3 については反応(49)が生起しにくいという結果になる。そこで更に Fe_2O_3 については遷移金属酸化物半導体として化学量論組成からのずれが容易に起こり得ることから、次のような微小酸化還元

反応の繰返しを考える。



ここで、反応(49')の標準自由エネルギー変化の値は、酸化鉄を Fe_2O_x の形で表わし、 x に対して FeO 、 Fe_3O_4 及び Fe_2O_3 など既知の標準生成自由エネルギーの値をプロットした $\Delta G - x$ 曲線の $x = 3$ における接線の傾きから求められ¹⁸⁾、正確な値を得ることは困難であるが、 1000°K では 9kcal/mol 、 1300°K で 5kcal/mol 前後の値を得ることができる。したがって、 Fe_2O_3 についても(49')及び(50')のような微小酸化還元を考えればその生起は十分可能であり、 SO_3 の分解に対して活性を示し得るものと結論される。また、 V_2O_5 についても同様のことがいえよう。更に、 ZnO など原子価変化及び化学量論組成からの偏位が起こりにくいものについては触媒としての効果が低いこともうなづける。

以上、酸化物系触媒についての考察をまとめると、その触媒作用は平衡論的に化学量論組成からの微小な偏位を含めた酸化還元反応の繰返しにより説明でき、これに硫酸塩あるいは酸化硫酸塩の生成・分解が加味されたものと考えることができる。なお、 Fe_2O_3 における低温測での急激な触媒活性の低下は、上記微小酸化還元反応が硫酸塩の生成により大きく影響され、その生起が妨げられるためと考えられる。

3・5・3 速度論的検討

前項の予備実験の結果から、 V_2O_5 は 690°C において熔融し反応管を侵すことから一応除外し、 Pt 、 CuO 及び Fe_2O_3 について導入ガス中の SO_3 初濃度を40mol%として更に詳細な検討を行った。

まず、 SO_3 の分解が一次反応とすると、反応速度式は次の(53)式で表わされる。

$$kt = \ln \frac{C_{\text{SO}_3}^0}{C_{\text{SO}_3}} \quad (53)$$

この式において、反応時間因子として $1/Sv$ を用いると Arrhenius の関係式は次のように表わすことができる。

$$\ln \left\{ \ln \frac{C_{\text{SO}_3}^0}{C_{\text{SO}_3}} \right\} = -\ln \frac{Sv}{A} - \frac{E}{RT} \quad (54)$$

図3-41は、Pt、CuO及びFe₂O₃を各1 wt % 付着させたものについて、分解率が反応速度支配領域にあると考えられる空間速度 15000 hr⁻¹における Arrhenius プロットである。Ptについては全温度範囲で良好な直線関係が得られる。一方、CuO、Fe₂O₃については高温側ではPtとほぼ等しい分解率を示すが、低温側では触媒効果は低下し、Arrhenius プロットは上に凸の曲線となる。これは前項で述べたように触媒活性が酸化還元反応によるものであるとすれば、硫酸塩の生成による活性点の減少であり、特に、Fe₂O₃についてその触媒活性におよぼす導入ガス中のSO₃濃度の影響が大きいことを示している。更に、硫酸塩の生成・分解を考えれば、本実験結果は導入ガス中のSO₃濃度に対して担体に付着しているCuO、Fe₂O₃が不足していることを示している。

図3-42は、アルミナ担体にPt、CuO及びFe₂O₃を各5 wt % 付着させたものについての空間速度-分解率曲線である。CuOについてはPt とほぼ同一の分解率曲線上にのっており、5 wt % 付着させれば低温側における触媒能の低下も改善できることを示している。またFe₂O₃については、800℃では空間速度が大きくなるほどやはり触媒能の低下は避けられないが、850℃～900℃ではCuO、Ptと同程度の効果を示している。

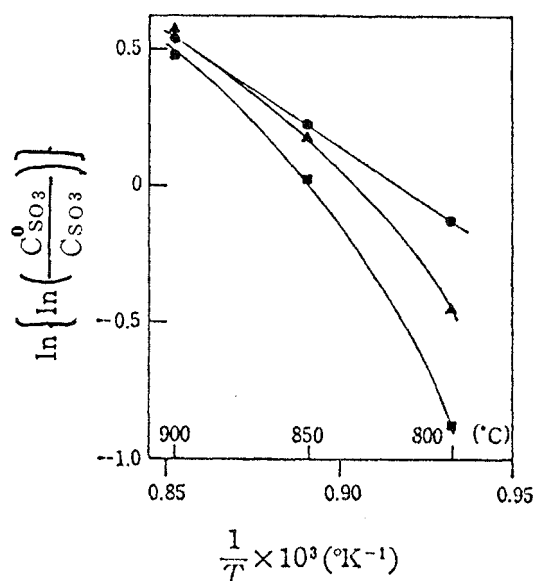


図3-41 SO₃還元のアレニウスプロット

●: Pt-Al₂O₃ (1 wt %)
 ▲: CuO-Al₂O₃ (1 wt %)
 ■: Fe₃O₄-Al₂O₃ (1 wt %)
 Sv: 15000 hr⁻¹
 Cso₃: 40 mol%

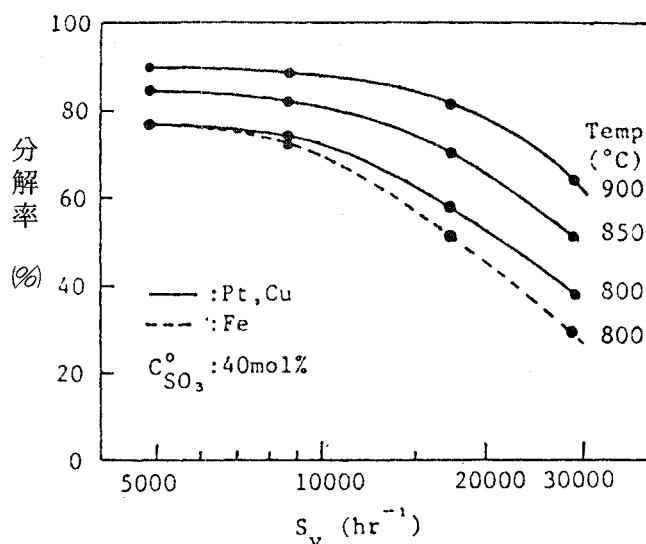


図3-42 触媒上でのSO₃分解率と空間速度の関係

触媒量: 各触媒とも5 wt %

なお、空間速度 10000 hr^{-1} 以下では、いずれの触媒についても分解率はほぼ一定値を示すようになり、この値は図3-37に示した理論分解率に一致する。すなわち、共存する水蒸気は平衡論的に不活性ガスとみなしてさしつかえない。

図3-43は図3-42のPtにおける空間速度-分解率曲線の結果を(54)式を用いてArrheniusプロットしたものである。空間速度 20000 hr^{-1} 以上で分解率が反応速度支配領域にはいり、Arrheniusプロットは直線となる。これから SO_3 の分解の活性化エネルギーとして 16.9 kcal/mol K 、ヒン度因子Aとして $4.2 \times 10^7/\text{hr}$ という値が得られた。ちなみに、Spewockら¹⁵⁾は市販の触媒（化学種、組成は明らかにされていない）を用いて活性化エネルギーとして、 $17.46 \text{ kcal/mol } ^\circ\text{K}$ 、ヒン度因子として $2.45 \times 10^8/\text{hr}$ という値を得ている。

次に、担体に対する触媒付着量を10wt%とした場合について実験を行ったが、Ptについては5wt%の場合とほとんど変わらないが、CuO及び Fe_2O_3 については逆に低下の傾向を示した。これはCuO、 Fe_2O_3 の場合、触媒付着量を多くすると高温での使用であるため触媒粒子間でのシンタリングが起こり、有効表面積が小さくなるためと考えられる。

3・5・4 耐久試験

図3-44はPt- Al_2O_3 (5wt%) 触媒

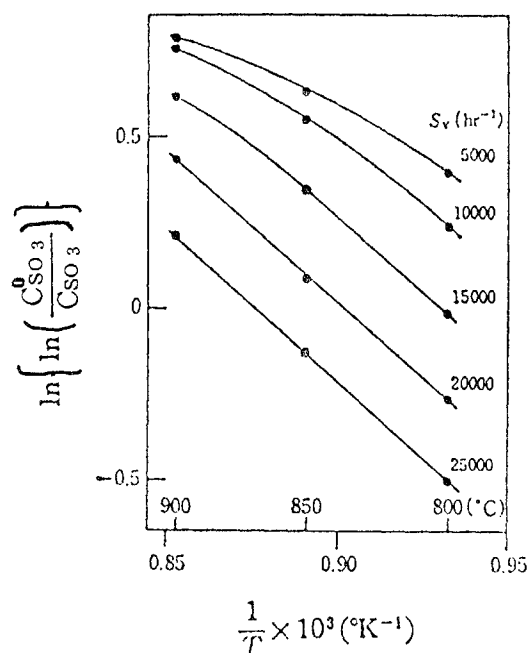


図3-43 Pt- Al_2O_3 (5 wt %) を用いた SO_3 分解のArrheniusプロット

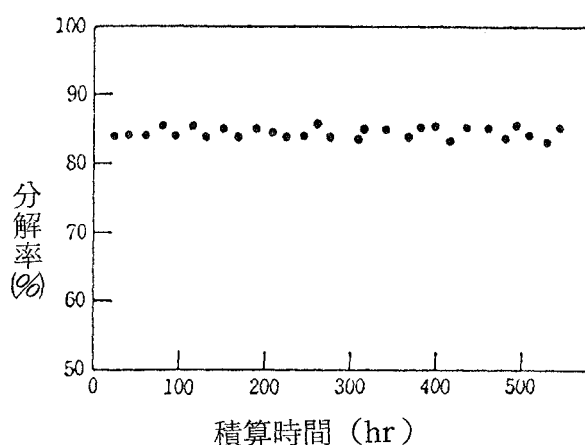


図3-44 Pt- Al_2O_3 (5 wt %) 触媒の寿命試験

について導入ガス中の SO_3 濃度 40mol %、温度範囲 $800^\circ \sim 950^\circ\text{C}$ （分解率の測定は 850°C 、空間速度 5000hr^{-1} で行った）において断続的に使用した場合の耐久試験の結果であり、積算時間 500 hr 程度では性能劣化は認められなかった。また、 $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 wt %)、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (5 wt %) についても同様に 500 時間程度では特に劣化は認められなかった。

3・6 サイクル化における問題点

前項までに述べたように、鉄-臭素系サイクルを構成する個々の基本反応には特に問題となる副反応もなく、ほぼ順調に進行することを認めた。そこで、鉄-臭素系サイクルを便宜的に水素発生ループ（反応(A)と(B)）と酸素発生ループ（反応(C)と(D)）に分割して装置化を図り、サイクル化における問題点の摘出と、その解決法について検討した。

3・6・1 水素発生ループの検討

(a) 水素発生ループの装置化における基本的考え方

熱化学サイクルの実用化に際して、一般に固体が関与する反応は、流体系のみ反応に比べて分離が容易である反面、反応速度が遅く、固体の移動を伴う場合その循環操作が大がかりになることが予想され、できるだけ固体の関与しないサイクルが好ましいと考えられていた。

鉄-臭素系サイクルの水素発生ループの場合、臭化鉄(Ⅱ)あるいは酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)のような固体が関与する反応であり、これら固体を循環移動させるとなると実際操作上不利はまぬがれないことになる。そこで、固体が関与する水素発生ループの装置化に際し種々検討した結果、基本的な考え方として、ある種の担体に臭化鉄(Ⅱ)を保持して充てん層に充てんし、反応ガスすなわち、水蒸気あるいは臭化水素ガスを交互に切換えることによって、固体の移動を伴うことなく、反応させる方式を考案した。図3-45はその概念を示したものである。いま、図中のA、B、Cは臭素化反応塔を、E、F、Gは加水分解反応塔とする。例えば、臭素化の終了した反応塔Aは、加水分解の反応温度まで加熱された後、加水分解反応塔群の最後尾に連結される（図ではHで示された位置）。同様な方式で、加水分解反応の終了した反応塔Eは、いったん、臭素化反応に適する温度まで冷却され、臭素化反応塔群の最後尾（図ではDで示された位置）に連結される。

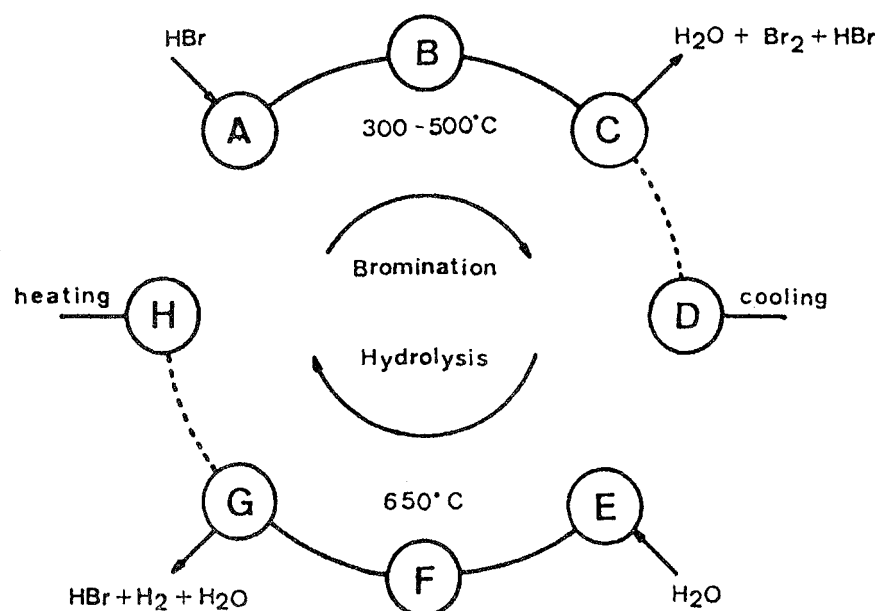


図3-45 水素発生ループの装置化の概念図

(b) 加水分解と臭素化反応の繰り返し実験

前項で述べた基本的な考え方に基づいて、充てん層反応塔による水素発生ループの繰り返し実験を行った。

その結果、短時間では問題なく両反応は進行するが、繰り返しの回数を重ねるにつれて Fe_3O_4 の臭素化の反応性が漸減し、反応率も低下した。この時の反応過程を解明するため、 FeBr_2 の加水分解反応とその再生反応である Fe_3O_4 の臭素化反応について熱天びんを用いて速度論的な検討を行った。その結果については既に3・3・4において詳細に述べたのでここでは省略するが、逐次反応の第1段反応（反応(12)）界面が先行して粒子内部に進行する現象はなくなり、最初から第2段反応（反応(13)）が律速となった。しかも、第2段反応は初め化学反応律速であったものが、内部拡散律速となることが明らかとなった。この傾向は、前段の加水分解反応をゆっくり行うほど著しく、生成する Fe_3O_4 の比表面積が著しく減少（最初 $5.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ のものが繰り返し10回後は $0.2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、表3-3参照）していることが確認された。結局、臭素化反応率低下の原因は、 Fe_3O_4 の結晶化の進行→比表面積の減少→生成 FeBr_2 被膜

の緻密化による HBr ガスの内部拡散の困難化と推察された。

酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)の臭素化反応は平衡論的には極めて有利な反応であるにもかかわらず、その反応速度は反応温度 $200^{\circ} \sim 250^{\circ}\text{C}$ において、比表面積が $5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ 程度と比較的大きな Fe_3O_4 粉末を共沸組成臭化水素酸蒸気を用いて臭素化する場合、内部界面での化学反応律速の速度式が適用でき、 Fe_3O_4 の臭素化反応率は約80%に達するが、比表面積が $0.2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ と非常に小さい Fe_3O_4 粉末の臭素化には、水を分離した臭化水素を用いる場合、 $450^{\circ} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の反応温度が必要であり、生成物層内拡散律速の反応式に従い、 Fe_3O_4 の臭素化反応率は約50%程度であった。

したがって、反応の繰り返しに伴って再生される Fe_3O_4 の結晶化が進行し、例えば比表面積が $0.1 \times 10^4/\text{g}$ 程度と非常に小さなものが生成すると、 250°C で共沸組成臭化水素酸蒸気を用いると、 Fe_3O_4 の FeBr_2 への転化率はたかだか数%ということになる。そこで、生成物層内への臭化水素ガスの拡散速度を大きくするために、反応温度を例えば 500°C と高くすると、なるほど、反応率の向上はみられるが、生成する臭化鉄(Ⅱ)が昇華が起こる。

水素発生ループの基本的な考え方として、固体物質を移動させないことを前提としているわけであるが、臭化鉄(Ⅱ)が昇華するとなると固体の移動を伴うことになり実際の操作上不利となる。そこで、これらの問題点を解決する方法のひとつの試みとして、 $\text{KBr} - \text{LiBr}$ 共融物存在下に反応を行わせる方法について検討した。すなわち、 FeBr_2 を共融物中に溶解させることにより蒸気圧を低下させると共に、臭素化反応では生成する FeBr_2 を逐次共融物中に溶解させることにより、 FeBr_2 被膜生成に起因する反応速度の低下を防ごうと考えたわけである。

(c) $\text{KBr} - \text{LiBr}$ 共融物存在下での臭化鉄(Ⅱ)の加水分解反応と再生反応

この目的に使用できる共融物は、加水分解工程及び臭素化工程を勘案して、共融物自身加水分解を受けないことと、融点が低く、かつ FeBr_2 の溶解度が大きいことが選択の条件となる。そこで、 $\text{KBr} - \text{LiBr}$ 系を用いた場合の FeBr_2 の溶解度と温度の関係及び複合化合物の生成の有無などを明らかにするために、 $\text{KBr} - \text{LiBr}$ 、 $\text{LiBr} - \text{FeBr}_2$ 、 $\text{KBr} - \text{FeBr}_2$ 及び $\text{KBr} - \text{LiBr} - \text{FeBr}_2$ 系について詳細な検討を行った。

図 3-46 は $\text{KBr} - \text{LiBr} - \text{FeBr}_2$ 三成分系平衡状態図であり、E は $\text{KBr} - \text{LiBr}$ 二成分系の共融点 (325°C) であり、この共融物中への FeBr_2 の溶解度は 500°C で 50mol %、 600°C で 68mol % と求められた。

熔融塩中に溶解した FeBr_2 は熱力学的に安定化することが考えられるので、 FeBr_2 を単独に加水分解して得られる水蒸気転化率と同程度の値を得るためには、高い反応温度が必要であり、一方、臭素化反応においても、生成する Fe-Br_2 を逐次熔融塩中に溶解させることが必要であるため、少くとも 400°C 以上の反応温度が必要であることが推察できる。また、平衡論的にみて水蒸気を多量に含む共沸組成臭化水素酸を用いることは反応率が激減することからみて、得策でなく、臭化水素ガスの使用が必要となる。

図3-47は本実験に使用した装置であり、 KBr-LiBr 共融物に FeBr_2 を20mol %溶解させたもの50 g (FeBr_2 含有量 0.08mol)を直径3～5 mmのコランダム多孔質アルミナ担体 182 gに担持させ、これを内径 3.5 cmの高純度アルミナ管に充てんした。まず加水分解反応は水蒸気を導入し、生成する臭化水素ガスは水に吸収させたのち中和滴

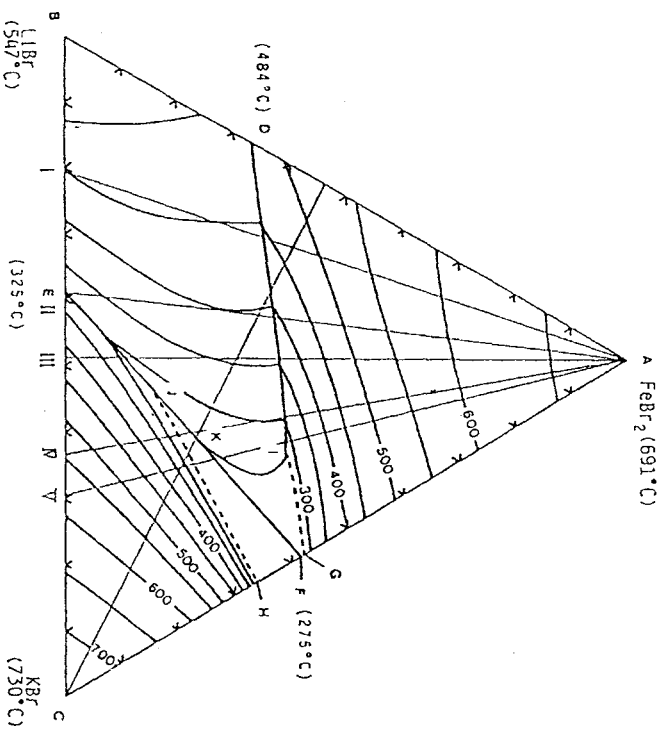


図3-46 KBr-LiBr-FeBr_2 三成分系平衡状態図

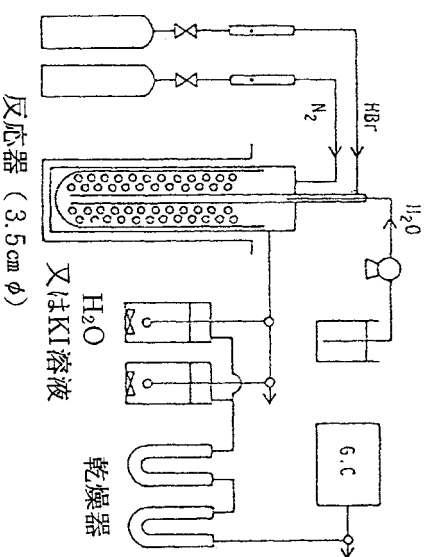


図3-47 実験装置

定することにより定量した。一方臭素化反応にはボンベ入り臭化水素ガスを用い、生成する臭素をヨウ化カリウム溶液に吸収させ、遊離するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム標準溶液を用いて滴定することにより定量した。

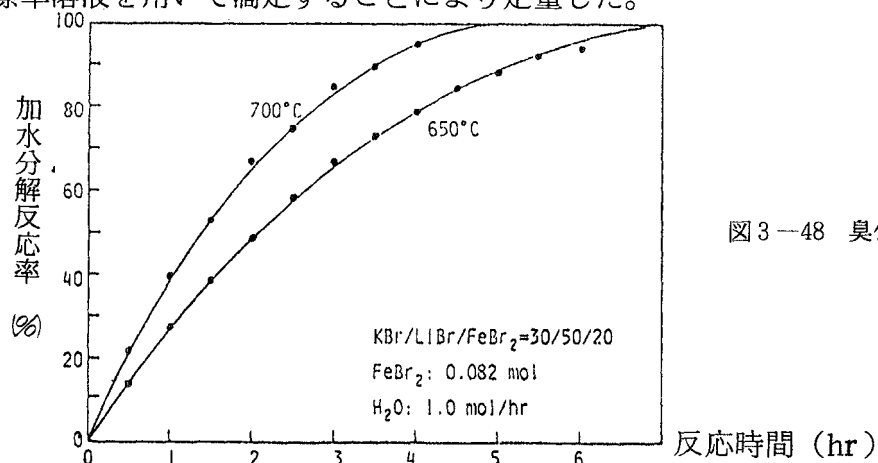


図3-48 臭化鉄(II)の加水分解反応

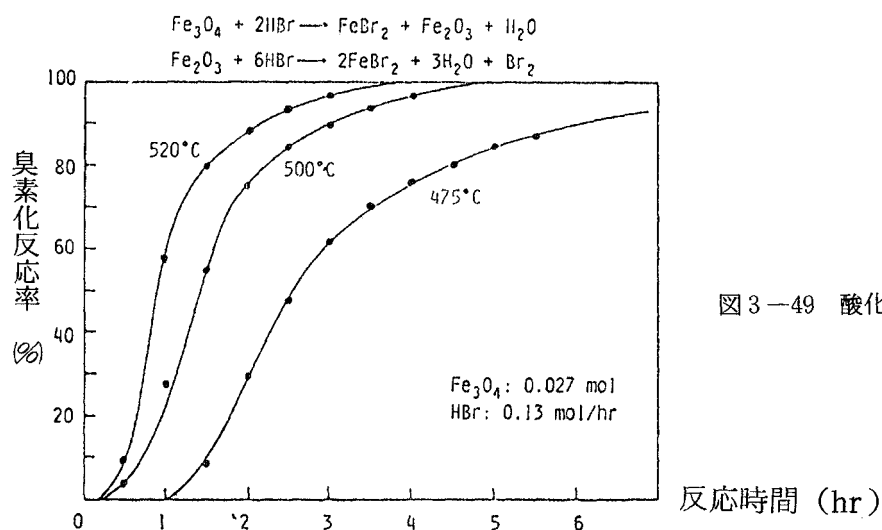


図3-49 酸化鉄(III)鉄(II)の臭素化反応

図3-48は加水分解反応の反応率を示したものであり、650°～700°Cの温度で反応は円滑に進行し、ほぼ6時間で臭化鉄(II)の仕込み量の全量が反応した。しかも、この温度領域では臭化鉄(II)の昇華は全くみられなかったが、更に反応温度を高めると若干臭化鉄(II)の昇華が認められた。なお、加水分解反応率は発生した臭化水素の量から求めた。

次に、加水分解によって生成したFe₃O₄の臭素化反応の結果を図3-49に示した。これは、臭素の発生量から求めたFe₃O₄の反応率の時間変化である。臭素化反応は3・3・2で述べたように2段の逐次反応(図3-49の上段に示した)で進行する。臭素の発生が少し時間が経過したのちに認められるのは、反応初期においては上の反応が進行することを裏付けている。この図から明らかなように、臭素化には500°C以上の

温度が必要であり、 Fe_3O_4 は完全に臭素化されることがわかる。なお、この場合も生成する臭化鉄(Ⅱ)の昇華は全く認められなかった。

以上の予備実験で共融物中での加水分解及び臭素化の両反応がいずれも円滑に進行することを認めたので、共融物中への添加量を20mol%から50mol%に増加させたものを、先の予備実験と同様の方式により、加水分解を700°C、臭素化を500°Cで10回の繰り返し実験を行った。この場合臭化鉄(Ⅱ)の添加量50mol%は、臭素化に必要な温度として設定した500°Cにおける飽和溶解度を示している。

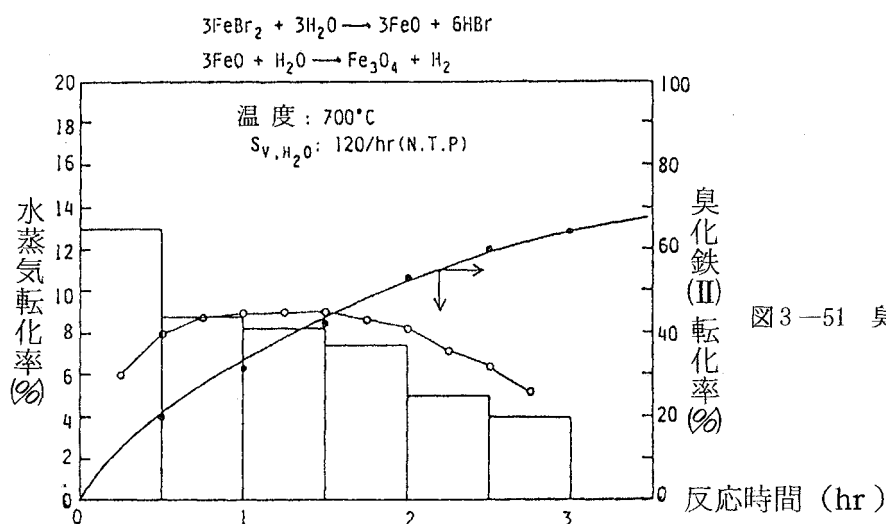
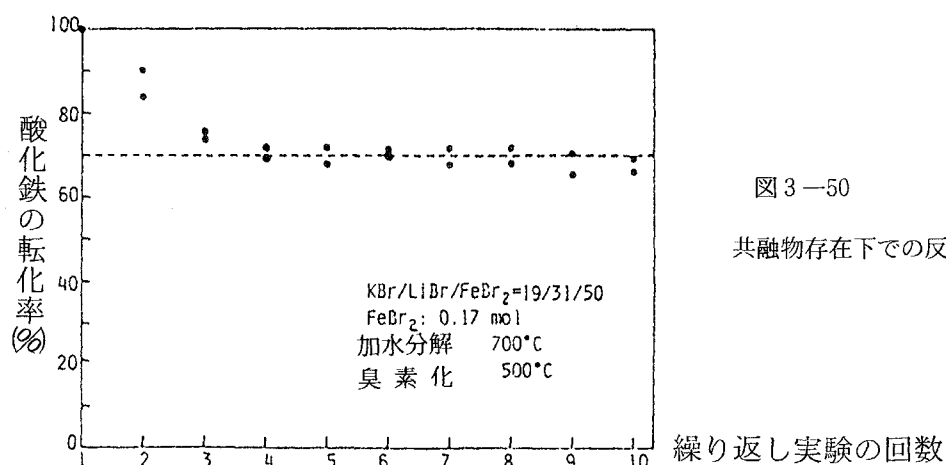


図 3-50は繰り返し反応を行った場合、有効に反応に関与する Fe_3O_4 の割合を示したものであり、繰り返し反応回数が少ない場合は反応に関与する Fe_3O_4 の割合は漸減するが、4回以降は仕込み量の約70%が一定して反応にあずかっていることがわかる。

そこで、一定の値に落ち付く4回目以降での加水分解反応がどのように進行するかについて検討した。図 3-51はその結果を示したものである。図に示したヒストグ

ラムは充てん層内における水蒸気の空間速度が 120 のときの臭化水素発生量からみた水蒸気転化率を示したものであり、反応初期においては13%程度の値が得られた。また、白丸で示したものは水素発生量から求めた水蒸気転化率であり、初期反応では逆に小さな値を示している。このことは、図の上段に示したように、いったんFeO が生成するためと考えられる。なお、反応開始後30分から2時間の間で8～9 %の転化率が得られた。この値が反応温度（700℃）での平衡反応率に到達しているか否かについては理論的な計算結果と比較しなければならないが、FeBr₂を単独に使用した場合と比べ反応温度が100℃高くなっているが、同程度の水蒸気転化率を得ることは充分可能であると考えている。

以上、熔融塩中での加水分解及び臭素化反応についての検討結果を述べた。この方法を用いることにより、臭化鉄(Ⅱ)単独での繰り返し実験で摘出された、臭素化の反応率が低下するという問題点を回避できる見通しを得た。この方法の可能性を評価するためには、なお十分な検討が必要と考えているが、後述する酸素発生ループと結合させた一貫したサイクル化実験を行い得る一応の目安が得られた。

3・6・2 酸素発生ループの検討

(a) 酸素発生ループの装置化における基本的な考え方

反応(C)と反応(D)の2段の反応を組み合わせることにより酸素発生ループを構成するわけであるが、このループは結局1 molの臭素と1 molの水と反応して臭化水素の2 molと0.5 molの酸素を生成するものであり、H₂SO₄及びSO₂はこのループ内を循環することになる。

実際操作上は、反応に必要な水は純粋な水でなく、臭化鉄(Ⅱ)の加水分解反応（反応(A)）で得られるほぼ共沸組成の臭化水素酸を用いることがHBrとH₂Oの分離の面からみても得策となる。また、硫酸の接触分解反応、より正確にはSO₃の分解反応は23 kcal/molの吸熱反応であるので、通常の充てん床方式では、触媒層の温度を均一に保持することが困難である。そこで、流動床方式を採用することにした。一方、SO₂とBr₂の反応は若干可逆性を有しており、生成臭化水素中にはSO₂の混入は避けられない。SO₂の共存する臭化水素はFe₃O₄の臭素化において副反応を生起する原因となり得るので、これを除去するための設備を考慮した。SO₂中に存在する酸素は、SO₂とBr₂の反応に際して特に妨害となることはなく（表3－4の実験No.2参照）、差し支えない場合もあるが、本サイクルではやはり完全に分離しなければならない。大規

模倣業を考えると、 SO_2 と O_2 の分離法としては当然圧縮分離法が採用されることが考えられるが、サイクル化試験装置の設計に当っては冷却による凝縮分離法を採用した。

以上の諸点を考慮しながら、1時間当たり1molの酸素を発生させる能力を持つ、酸素発生ループのサイクル化試験装置を試作することにした。

(b) サイクル化試験装置

3・5・2で述べたように、硫酸の接触分解用触媒としてはPt、CuO、 Fe_2O_3 など良好な触媒活性を示すが、実用上は安価で耐久性のよいものが有利であることから Fe_2O_3 を選び、0.6mmφの球状アルミナ担体に Fe_2O_3 を被覆した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3wt%)を使用することとした。

Fe_2O_3 を触媒に用いた場合の SO_3 転化率は、図3-42からわかるように、反応温度 850°C 、空間速度5000/hr以下では85%であることから、酸素発生量を1mol/hrとするに必要な硫酸の供給量は2.35molと計算される。図3-52の硫酸分解装置④の下部から硫酸2.35molが90wt%の硫酸として供給されると、 850°C の触媒層を通過することによって分解し、 O_2 1mol、 SO_2 2.00molと未反応 SO_3 0.35molが排出されることが、この図から読みとれる。

未反応硫酸を凝縮器⑤で分離したあとの $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 混合ガスは⑥の凝縮分離器で SO_2 を液化して分離するが、 SO_2 分離後の酸素中には若干量の SO_2 が混入するので、これを完全に除去する目的で SO_2 吸収塔⑦の下部に導き、吸収塔上部より供給される臭素0.29molを含んだ16.7mol%の臭化水素酸溶液によって SO_2 は完全に除去され、純粋な酸素が塔頂より得られる。吸収塔⑦で得られる SO_2 吸収後の液組成は、未反応臭素0.18molを含む19.7mol%の臭化水素酸と0.11molの硫酸溶液の混合溶液として得られるが、後述するように、 $\text{SO}_2/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 反応塔⑧で得られるHBrガス中の SO_2 除去のために、 SO_2 吸収塔⑦における吸収液として利用されることになる。

$\text{SO}_2/\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 反応塔⑧の下部より、 Fe_3O_4 の臭素化で得られた1.89molの臭素と、凝縮分離器⑥で分離された SO_2 1.89molが貯蔵容器⑨より供給され、塔頂からは、臭素0.10molと硫酸0.81molを含む25.0mol%の臭化水素酸溶液が供給される。反応完結後、反応塔⑧の底部より約83wt%の硫酸と塔頂より未反応 SO_2 を含む3.92molの臭化水素ガスが得られる。

前にも述べたとおり、ここで得られる臭化水素は、水素発生ループを構成する酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)の臭素化反応に使用するために循環されるが、この場合 SO_2 が存在すると

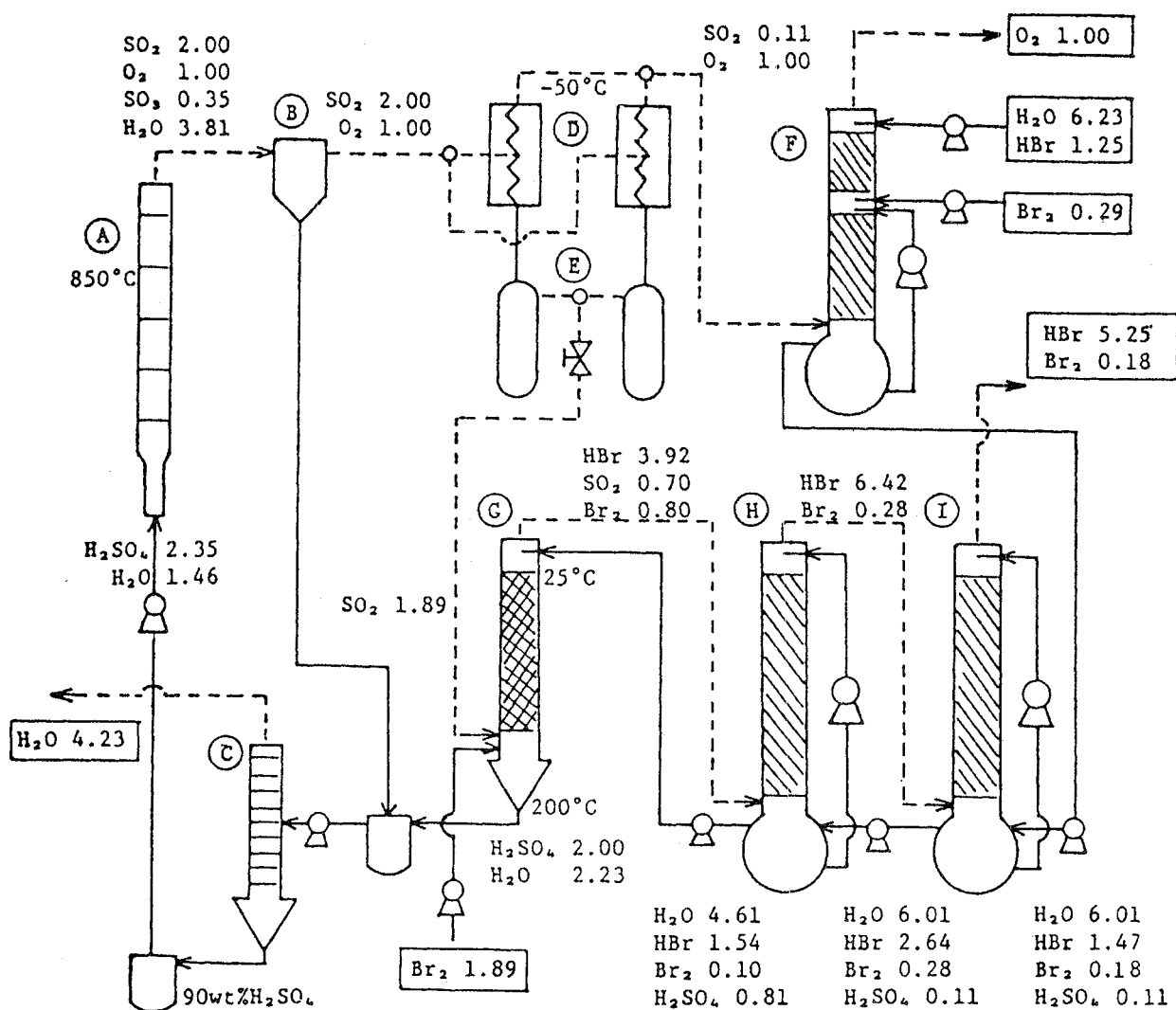


図3-52 酸素発生ループのサイクル化試験装置
(酸素発生能力: 1 g mol/hr)

好ましくない副反応の原因となるので完全に除去することが要求される。そこで、 $\text{SO}_2 / \text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$ の反応塔⑩で SO_2 を完全に除去することになる。すなわち、反応塔⑥の塔頂より排出される0.70 molの SO_2 と0.80 molの Br_2 を含む臭化水素ガス3.92 molを反応塔⑩の下部に導入し、吸収塔①より供給される0.28 molの Br_2 と0.11 molの H_2SO_4 を含む30.5 mol%の臭化水素酸を塔内で循環させることによって十分反応させる。この過程で塔頂から臭素0.28 molを含んだ臭化水素ガスの6.42 molが連続的に排出されて、次の吸収塔①に供給される一方、0.10 molの臭素と0.81 molの硫酸を含む25.0 mol%の臭化水素酸溶液は反応⑥の塔頂に循環される。

吸収塔①は、臭化水素ガス中に含まれる SO_2 除去の仕上げと HBr と H_2O の分離を目的としており、反応塔⑩の塔頂より供給される臭素を含む臭化水素ガスと、吸収塔⑥より供給される0.18 molの臭素と0.11 molの硫酸を含む19.7 mol%の臭化水素酸と向流接触することにより、 SO_2 を含まない臭化水素ガス5.25 mol(0.18 molの臭素を含む)が得られる。

なお、反応塔⑥から得られる約83 wt%の硫酸は、凝縮器⑧で凝縮液化した未反応硫酸と共に濃縮器③で約90 wt%まで濃縮され、再び反応塔④に供給されることになる。

図3-52は、鉄-臭素系サイクルの酸素発生ループのサイクル化試験装置を示したものである。反応塔④の高温反応部は石英ガラス、その他はすべて硬質ガラスで製作しており、大部分の配管類はテフロン管を使用している。硫酸の蒸発部及び触媒層は電気炉で、反応塔⑥と⑩の底部はマントルヒーターで、それぞれ 850° 、 200°C に加熱できるようにした。硫酸及び臭素を供給するためには接液部がテフロン製の定量ポンプ、臭化水素酸溶液の循環には同じくテフロン製の循環ポンプを使用した。本装置の運転試験による反応の進行の監視ならびに物質収支を決定するために、高次導関数吸光分光分析装置を使用して各成分の定量を行った。

3・7 鉄-臭素系サイクルの装置材料

技術の中で材料の占める割合は極めて大きく、時には技術の成否を左右する場合もあり得ると考えられる。水素の熱化学的製造法においてもしかりである。これまで提案された熱化学サイクルをみると、どのサイクルもハロゲン、ハロゲン化水素、金属ハロゲン化物 H_2SO_4 、 SO_2 など腐食性の激しい物質を高温で用いる場合がほとんどである。このような条件は今までの化学工業の常識をはるかに越えるものであり、装置材料を既存の中から見

いだそうとすると全く不可能といっても過言でない。熱化学サイクルの研究開発と同時に装置材料開発のためなんらかの方策を確立すべきであると考える。

鉄-臭素系サイクルにおいても例外ではなく、臭化水素酸、臭化水素ガス、臭素、臭化鉄(Ⅱ)、硫酸、亜硫酸ガス、無水硫酸などを種々の温度条件下で使用するようになる。そこで、これら条件下で利用できる装置材料を探索する目的で、種々の金属及び合金、セラミックス、プラスチック材料などについて耐食試験を行った。

3・7・1 耐食性の評価

(a) 形状、外観及び重量変化

鉄-臭素系サイクルを構成する各反応条件下で腐食試験を行った後の試料片は、十分水洗、乾燥を行った後、重量の変化を測定し試験前のそれと比較した。また、形状、外観及び表面状態の変化は、顕微鏡あるいは走査型顕微鏡などを用いて腐食の状況を観察した。

(b) 腐食生成物の確認

試験後の試料片表面に形成される皮膜についてはX線回折法によって化合物の同定を行った。

(c) 腐食試験の結果による

耐食性の評価

金属などの耐食性を評価するには種々の方法があるが、最もよく利用される重量損失に基づく方法を採用することとし、表3-7に示すような基準を用いて耐食性の格付けを行った¹⁹⁾。

表3-7 耐食度の評価

格付け		mdd*
A	優	0 ~ 5
	良	5 ~ 10
B	可	10 ~ 100
C	否	> 100

* mdd=mg-per sq-dm per day

3・7・2 供試材料

(a) 金属及び合金試料

腐食試験に使用した金属及び合金の種類と試料片の大きさは次のとおりである。

- ① タンタル：真空冶金KK製で、10mm×20mm×1mm（厚さ）。
- ② タングステン，モリブデン：いずれも国産品で、13mmφ×3mm。
- ③ チタニウム：国産品で、10mm×20mm×1mm（厚さ）。
- ④ インコネルー825，インコネルー600，インコネルー625，ニッケルー200，モネルメタルー400：いずれもHuntington Alloys社製(米)で、10mm×20mm×

1 mm (厚さ)。

- ⑤ ハステロイ B, ハステロイ G : 三菱金属 KK 製で、10mm × 20mm × 1 mm (厚さ)。
- ⑥ ハステロイ C, SUS 304, インコネル— 600 : 神戸製鋼所製で、10mm × 20mm × 1 mm (厚さ)。
- ⑦ 1398 (HK— 40) , HO, Ni—Cr— 3, Ni—Cr— 7, Ni—Cr—10 : いずれも神戸製鋼所製の遠心鑄造管で、10mm × 20mm × 4 mm (厚さ) に切り出して使用した。
- ⑧ Durichlor , Duriron, ハステロイ D : 製品が入手できなかったなので、成分金属粉末を表 3— 8 [B] の組成 (重量百分率)²⁰⁾ に混合し、タブレットに成型したのち、島津製作所製弧光式高温真空溶解炉を用いて合金としたものをそのまま使用した。

以上の金属及び合金の化学組成を表 3— 8 [A][B] に示す。なお成分は重量%で示した。

(b) セラミックス

表 3— 9 に示した各種セラミックスを使用した。試料片は 10mm × 20mm × 3 mm (厚さ) である。表中の数字は各成分の重量%を示す。なお試料は日本化学陶業製である。

表 3— 9 セラミックス試料の化学組成

試料 \ 成分	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	MgO (%)	Y ₂ O ₃ (%)
NC	4 7	4 8	—	—	—
HB	4 1	5 5	—	—	—
Zr—M	—	—	9 5	5	—
Zr—Y	—	—	9 5	—	5
SSA—H	4	9 5	—	—	—
SSA—S	0.1	9 9.5	—	—	—

(c) プラスチックなど

以下に示すような試料を 10mm × 20mm × 1 mm (厚さ) の大きさとし試料片とした。
 クロロスルホン化ポリエチレン (ハイパロン) , フッ素ゴム (バイトン) , ポリカーボネイト (PC) , ポリプロピレン (PP) タイゴン, フッ素樹脂 (4 F 及び 6 F) ,
 アクリル (MA) , ポリエステル, 塩化ビニル (PVC) , ポリアセタール (ジ

表 3-8 金属及び合金の化学組成

(A)

試料 \ 成分	C %	Mn %	Fe %	S %	Si %	Cu %	Ni %	Cr %	Mo %	Ta %	そ の 他 %
インコロイ — 825	0.01	0.25	28.36	0.003	0.22	1.79	43.2	22.21	3.04	—	Al 0.07, Ti 0.85
インコネル — 600	0.02	0.19	8.44	0.002	0.1	0.38	74.7	16.17	—	—	—
インコネル — 625	0.02	0.1	4.5	0.003	0.21	—	61.59	21.38	8.38	—	Al 0.2, Ti 0.22 P 0.11, Ta+Nb 3.39
ニッケル — 200	0.08	0.2	0.02	0.002	0.06	0.01	99.57	—	—	—	—
モネルメタル — 400	0.9	0.7	1.92	0.008	0.13	32.16	64.99	—	—	—	—
ハステロイ B	0.005	0.54	4.73	0.005	0.18	—	66.91	0.18	26.87	—	Co 0.21, V 0.37 P < 0.005
ハステロイ G	0.03	1.56	19.77	0.005	0.23	2.02	45.43	21.58	6.34	—	Co 0.41, P 0.005 W 0.32, Ta+Nb 2.3
タ ン タ ル	0.003	—	0.001	—	0.002	0.001	0.001	—	0.003	99.96	Ti 0.001, Co 0.01 Nb 0.006
ハステロイ C	0.05	0.75	—	—	0.4	—	67.72	15.39	15.69	—	—
SUS — 304	0.05	0.98	70.65	—	0.55	—	9.38	18.39	—	—	—
インコネル — 600 *	0.04	0.4	9.82	—	0.2	—	73.86	15.68	—	—	—
1398 (HK-40)	0.39	0.51	52.26	—	1.14	—	20.77	24.93	—	—	—
HO	0.5	1.05	41.71	—	1.28	—	28.4	27.06	—	—	—
Ni—Cr—3	0.45	1.15	48.21	—	0.98	—	18.74	30.47	—	—	—
Ni—Cr—7	0.45	1.16	43.19	—	0.94	—	18.35	35.91	—	—	—
Ni—Cr—10	0.43	0.86	28.71	—	0.99	—	34.24	34.77	—	—	—

* 神戸製鋼所製 (メーカーにより若干組成が異なる)

(B)

試料 \ 成分	Fe (%)	C (%)	Si (%)	Mo (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cu (%)	Al (%)
Durichlor	81.3	0.85	14.5	3.0	0.35	—	—	—
Duriron	84.35	0.80	14.5	—	0.35	—	—	—
ハステロイ D	—	—	9.5	—	—	86.5	3.5	0.5

ユラコン)、アクリルニトリルブタジエンスチレン(ABS)、ポリエチレン、グラファイト(黒鉛化質、試料片は15mm×15mm×1mm(厚さ))。

3・7・3 HBr—H₂O系雰囲気中での試験

鉄—臭素系サイクルにおいて臭化水素は、ある場合は反応ガスとして、またある場合は反応生成物として取り扱われるが、温度条件もそのつど異なっている。例えば、臭化水素酸の蒸発器、臭化鉄(Ⅱ)の加水分解工程、Fe₃O₄の臭素化工程の温度はそれぞれ120℃、650℃、500℃と異っており、その場合の雰囲気も水素が共存する場合もあれば臭素の場合もあり、それらに適する装置材料も当然異なることが予想される。

(a) 共沸組成臭化水素酸中での浸漬試験

共栓つき丸底フラスコに47wt%臭化水素酸300mlをとり、これに還流冷却器を接続し、還流加熱を行った。この場合試料片は液中に浸漬し、一定時間経過後試料片の重量変化を測定した。この場合フラスコ内の液温は124℃であった。結果を表3-10にまとめた。

最初の24時間で、ニッケル-200、モネルメタル-400、SUS-304、Ni-Cr-3、Ni-Cr-10は完全に溶失、HO、Ni-Cr-7は強い腐食を受けて変質し秤量不能であった。インコネル-600は両者とも溶失寸前、インコロイ-825、インコネル-625、ハスデロイC、フッ素ゴムなどもかなりの腐食を受けることが明らかとなった。

セラミックス類はかなり耐食性を示したが、高アルミナ質であるSSA-Sが耐食性に乏しい結果が得られたことは意外であった。プラスチック類及びグラファイトは良好な耐食性を示したが、当然のことながらプラスチック類は比較的低い融点を持っているので、温度によって制限を受けることになる。

タンタル、タングステン、モリブデンなどの金属、セラミックス(NC、HB、SSA-H)などは浸漬時間534時間後までかなり良好な耐食性を有することが明らかとなった。

表 3 - 10 HBr-H₂O系（液相）における浸漬試験

試料	最初の24時間	次の100 時間	次の100 時間	次の310 時間	格付け	
	mdd	mdd	mdd	mdd		
インコロイ-800	976	1990	—	—	C	否
インコネル-600	42900	—	—	—	C	否
インコネル-625	102	117	—	—	C	否
ハステロイ B	15.2	4.1	22.4	5.7	B	可
タンタル	0	1.6	0	0.7	A	優
ハステロイ C	234	284	—	328	C	否
インコネル-600*	37600	—	—	—	C	否
タングステン	0	0.6	0	0	A	優
モリブデン	0	3.1	0	0	A	優
NC	5.2	1.2	2.1	0.4	A	優
HB	13.8	3.3	2.1	0	A	優
Zr-M	5.2	49.7	2.9	0.5	B	可
Zr-Y	0	—	41.8	4	B	可
SSA-H	1.7	0.4	0	0.8	A	優
SSA-S	29.3	35.6	62.1	67.7	B	可
フッ素ゴム	—	1009	—	—	C	否
ポリプロピレン	—	1.6	0	0	A	優
フッ素樹脂(6 F)	—	0.5	0	0	A	優
フッ素樹脂(4 F)	—	0.5	0.5	0	A	優
グラファイト	—	0	0	0.6	A	優

(b) $\text{HBr} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気 (気相, 650°C) における試験

鉄-臭素系サイクルの第1段反応では、 650°C で臭化鉄(Ⅱ)の加水分解を行うが、この場合の生成物は $\text{HBr} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ である。そこで、この条件での各種材料の耐食性を試験した。使用した装置は図3-53に示したように、縦型石英ガラス製反応管内に試料片を置き、この部分を 650°C に保持した。フラスコに47% HBr 450 mlを入れ、(1)より5%の水素を含むアルゴンガスを 100 ml/min の割合で送りながら、フラスコを加熱し、 650°C に保持した反応管に送入了。共沸組成臭化水素酸は凝縮器で液化しフラスコ内に還流した。

表3-11に試験結果を示した。ハステロイB、タンタルは激しい腐食を受け、白色のアッシュ状となり秤量不能であった。タングステンもかなり腐食が進行しており、写真3-1にみられるようにクラックが発生した。モリブデンはタングステンほど腐食されなかったが、黒色の皮膜が形成

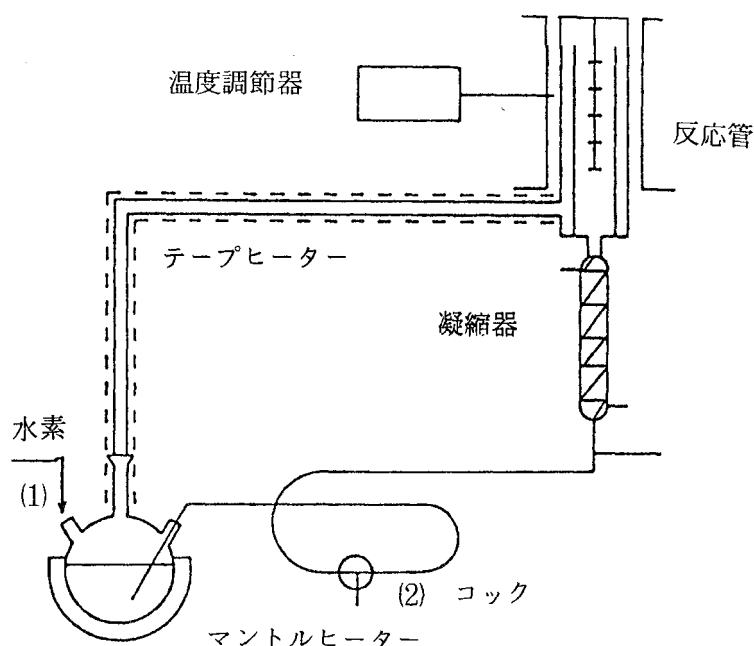


図3-53 $\text{HBr} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系の試験装置

表3-11 $\text{HBr} - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (気相, 650°C) での試験
試験時間 : 310 時間

試 料	mdd	格 付 け	
タ ン グ ス テ ン	2020	C	否
モ リ ブ デ ン	107	C	否
N C	3.1	A	優
H B	4.1	A	優
Zr - M	0.3	A	優
Zr - Y	2.5	A	優
SSA - H	3.3	A	優
SSA - S	0.3	A	優
グ ラ フ ァ イ ト	5.9	A	良

ほとんどの試料は耐食性を示したが、モリブデンは完全に溶失した。

同じ雰囲気でも温度により耐食性に大きな差が認められた。ハステロイ B は顕著な例であり、腐食の進行が認めら

れた。雰囲気が完全に気相ばかりでなく若干液相が関与するような条件下では耐食性が異なる場合もあり、注意が肝要である。(表 3-13 参照)。

(d) 共沸組成 HBr 及び臭素中での浸漬試験

表 3-14 共沸組成 HBr 中浸漬試験
(温度: 20℃, 試験時間 20 時間)

試料	mdd	格付け	
インコロイ-825	0.3	A	優
インコネル-600	2.5	A	優
インコネル-625	0	A	優
ニッケル-200	4.3	A	優
モネルメタル-400	29.8	B	可
ハステロイ B	0.3	A	優
ハステロイ C	0	A	優
インコネル-600*	4.6	A	優
チタニウム	8.6	A	優

共沸組成臭化水素酸あるいは臭素中での常温における浸漬試験の結果が表 3-14 及び表 3-15 であり、臭素中での合金試料の耐食性は一般に劣ることが明らかとなった。

表 3-13 HBr-Br₂-H₂O (140℃) での試験
(試験時間: 100 時間)

	mdd	格付け	
タングステン	2.5	A	優
タantal	0	A	優
ハステロイ B	6010	C	否

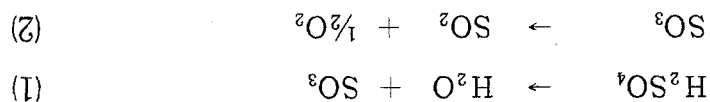
表 3-15 臭素中浸漬試験
(温度 20℃, 試験時間 170 時間)

試料	mdd	格付け	
ハステロイ B	332	C	否
タantal	0	A	優
タングステン	2.9	A	優
モリブデン	69.1	B	可
1398 (HK-40)	17.9	B	可
HO	20.1	B	可
Ni-Cr-3	77.9	B	可
Ni-Cr-7	22.9	B	可
Ni-Cr-10	3.8	A	優
フッ素ゴム*	121	C	否
ポリプロピレン*	7.1	A	良
フッ素樹脂 (4F)	0	A	優
フッ素樹脂 (6F)	0	A	優
ポリエチレン*	8.9	A	良
グラファイト*	197	C	否

* : 重量増加によるもの

3・7・4 硫酸の熱分解の雰囲気中での試験

硫酸の分解は次のような2段の反応によって進行する。



(1)式の反応は750℃以上ではほぼ100%進行しているものと考えられる。それ故、耐食性を試験する雰囲気としては、濃硫酸中(液相、320℃)、 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (気相、800℃)、 $\text{SO}_2 - \text{SO}_3 - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (気相、800℃)などについての試験が必要となる。

(a) 熱濃硫酸中での浸漬試験

図3-54に示すような装置を

石英ガラスで組み立てた。フラスコ内に97%硫酸の50mlを入れ

試料はこれの中に浸漬し、加熱沸騰させながら一定時間試験した。

この場合、気化したガスは凝縮器を通してることにより液化し、フラスコ内に還流した。

図3-55及び表3-16に結果をまとめて示した。ハステロイ

G、ハステロイD、ハステロイCなどニッケル系合金は、短時間

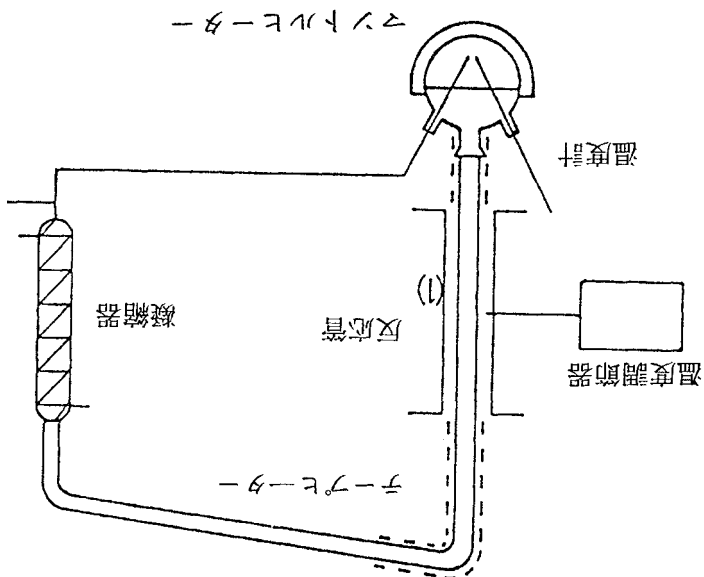
間に著しく腐食を受けた。

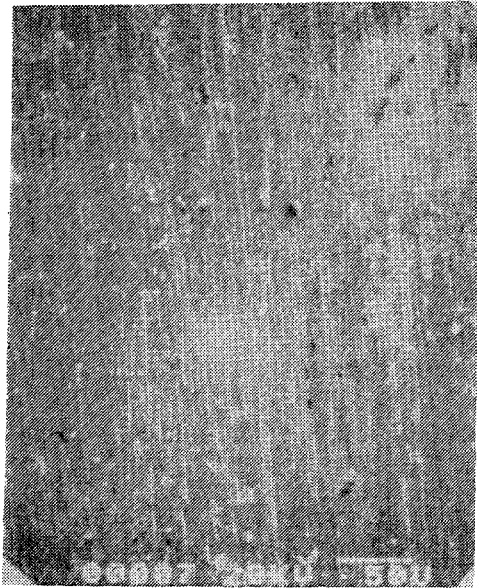
ハステロイGの試験前後の写真と走査型電子顕微鏡写真を写真3-3及び写真3-4に示した。

腐食が著しく進行していることが明瞭に観察される。

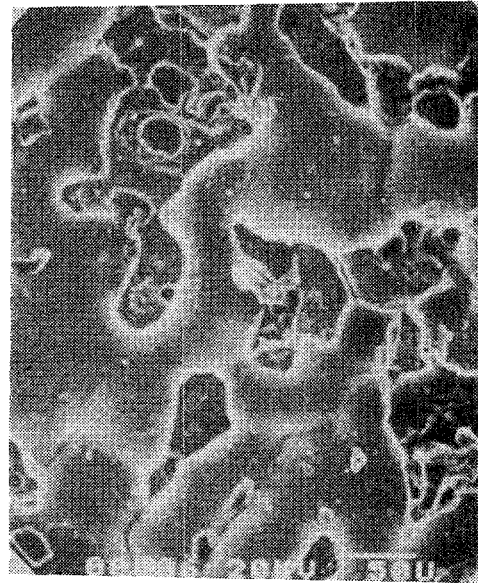
図3-56は耐食性が認められたDurichlor、Durironなどの合金及びセラミックスなどの重量変化曲線であり、前者では皮膜形成が原因と考えられる重量増加が認められた。セラミックス系ではむしろ高アルミナ質の材料は耐食性が劣る傾向のあることを認めた。

図3-54 熱濃硫酸中での浸漬試験装置





(試験前)



(試験後)

写真 3-4 試験前後の Hastelloy G の表面

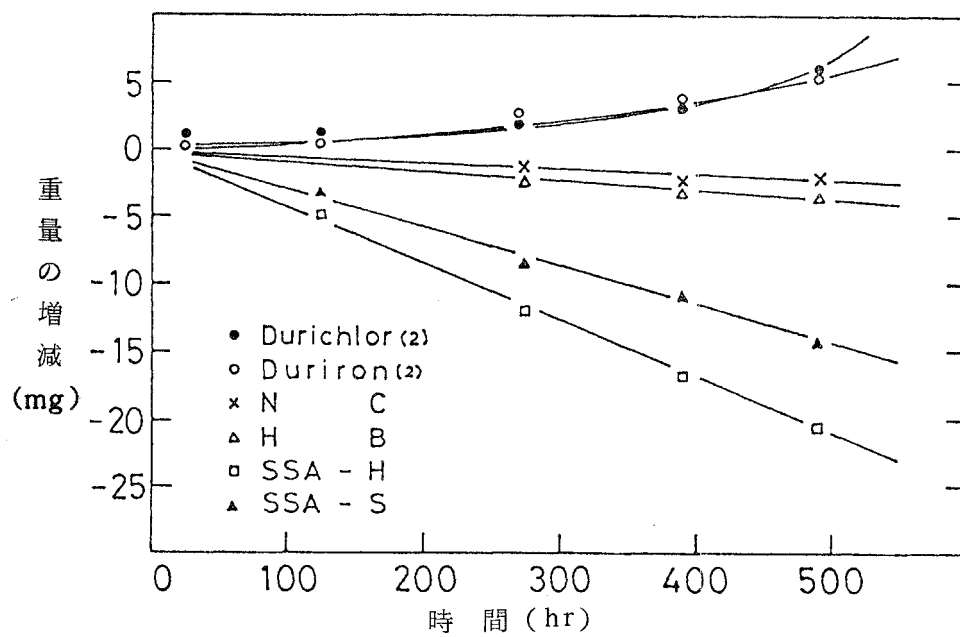


図 3-56 熱濃硫酸中での浸漬試験 (320 °C)

(b) SO₃-H₂O系雰囲気(気相、800℃)での試験

前項と同じ装置を用い、試験片は反応部(図中(1))に白金線を用いて保持し、この部分を電気炉を用いて800℃に保持した。前項における液相(320℃)での試験で優れた耐食性を示した高ケイ素鉄系のDurironは、気相800℃の条件では著しく腐食を受けることがわかった(図3-57, 表3-17参照)。

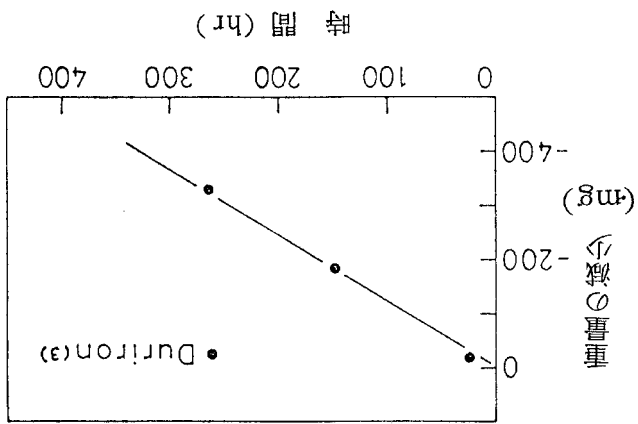


図3-57 SO₃-H₂O雰囲気中の試験
(試料: Duriron, 温度800℃)

表3-17 SO₃-H₂O系(気相,800℃)の試験

試料	mdd	格付け
ハステロイG	60	B 可
Durichlor (3)	122	C 否
Duriron (3)	758	C 否

試験時間: ハステロイG 392 hr

Durichlor(3) 364 hr

Duriron (3) 264 hr

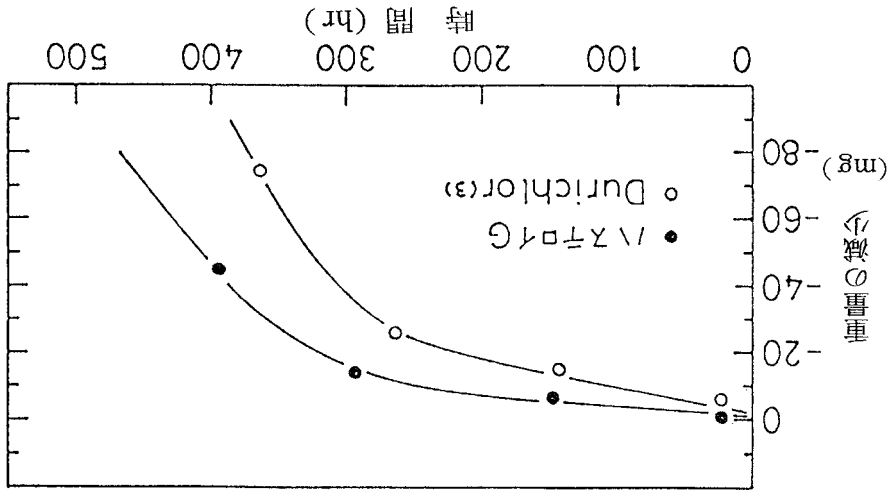


図3-58 SO₃-H₂O系(気相,800℃)の試験

比較的良好な耐食性が認められたハステロイ G 及び Durichlor について重量変化曲線を示したのが図 3-58 である。始めの約 300 時間は重量の減少もわずかであるが、それ以後急速な重量減少を示している。これは、試験の初期において形成された表面皮膜がこの時点で剥離することに原因があると推察された。

ハステロイ G の場合生成する皮膜については、X 線回折で化合物の同定を行ったところ、図 3-59 の (2) に示すように Fe_3O_4 であることが確認できた。

以上の結果から、 $\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系雰囲気中で耐食性を示す合金材料を見いだすことはできなかった。

(c) $\text{SO}_2-\text{SO}_3-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系雰囲気 (気相, 800°C) での試験

この雰囲気は、硫酸の熱分解において触媒層を通過した後のガス組成を示しており

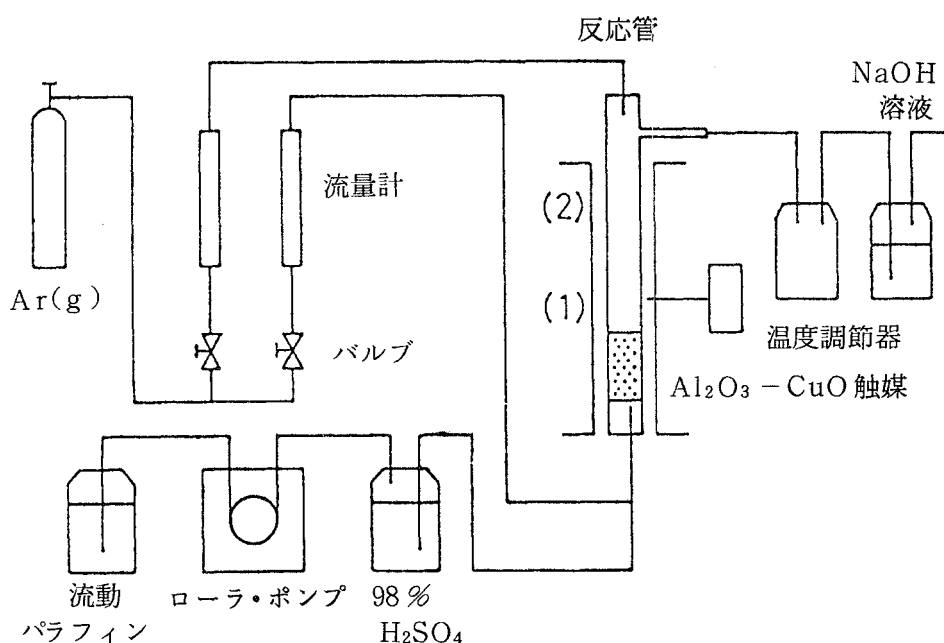


図 3-60 $\text{SO}_2-\text{SO}_3-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系雰囲気 (気相, 800°C) の試験装置

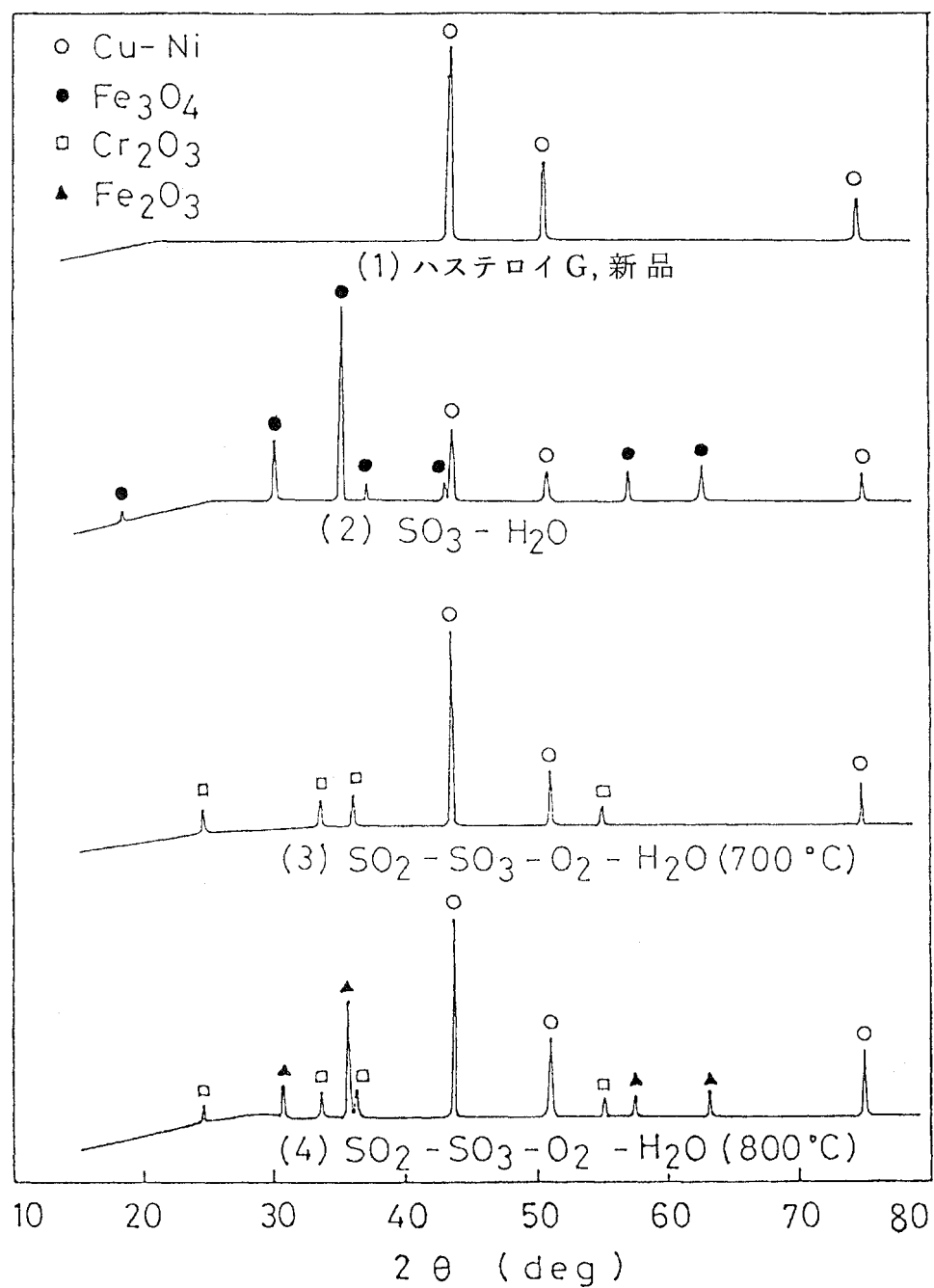


図3—59 各種雰囲気下で試験後のハステロイGの
表面皮膜のX線回折図

未反応のSO₃とSO₃の分解によるSO₂とO₂及び水蒸気の4成分からなっている。実際の操作では触媒層の温度を800℃に保持するので、試験条件も一応800℃に設定した。

本実験に使用した装置は図3-60に示したように、熱分解装置と全く同じ構成からなっている。すなわち、縦型石英ガラス製反応管の下部に触媒としてCuO-Al₂O₃ (1 wt%)を充てん(充てん体積20 cm³)し、この上部に試料片を白金線を用いて保持した。97% H₂SO₄はローラポンプで流動パラフィンを定量的に送り込むことによってH₂SO₄を間接的に供給(10 ml H₂SO₄/hr)し、蒸発部で気化させ、アルゴンガスと共に、温度800℃(図中(1))及び700℃(図中(2))に保持した試料部を通過させた。試料部におけるガス組成は表3-18に示したとおりである。

表 3 - 18 SO₂-SO₃-O₂-H₂O 系ガス組成

導入ガス中の SO ₃ 濃度	$\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}} = 35 \text{ mol } \%$		
導入ガス速度	$11.7 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{hr} \quad (\text{NTP})$		
触媒層中の 空間速度	$\frac{11.7}{20} \times 10^3 \div 600 \text{ hr}^{-1}$		
SO ₃ 理論分解率	78 %		
試 料 部 ガ ス 組 成	SO ₃	0.040 (mol)	6.7 (%)
	SO ₂	0.144	24.2
	H ₂ O	0.205	34.5
	Ar	0.134	22.5
	O ₂	0.072	12.1
	合 計	0.595	100

表3-19はハステロイG及び高ケイ素鉄試料の試験結果をまとめたものである。ハステロイGは比較的良好な耐食性を示し、図3-61の重量変化曲線から明らかなように、反応初期(最初の24時間)に皮膜形成が原因と考えられる重量増加が認められた。この皮膜はX線回折の結果、700℃ではCr₂O₃、800℃ではCr₂O₃、Fe₂O₃が生成し

表 3-19 $\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系雰囲気 (気相) での試験

温度 : 800°C * 700°C

時間 ハステロイ G 620 hr ; その他 416 hr

	mdd	格 付 け	
ハステロイ G	1.2	A	優
ハステロイ G*	4.0	A	優
Durichlor (1)	15.2	B	可
Duriron (1)	75.2	B	可

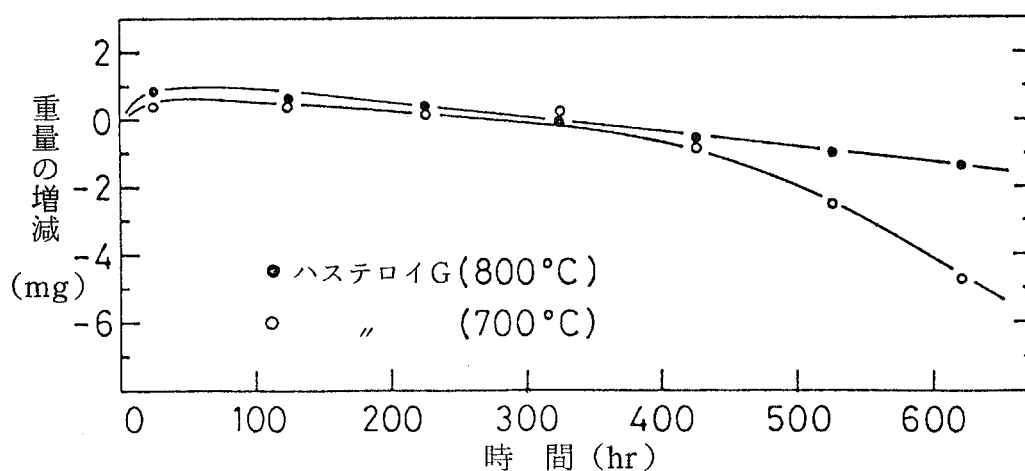


図 3-61 $\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系雰囲気 (気相) での試験
(ハステロイ G の場合)

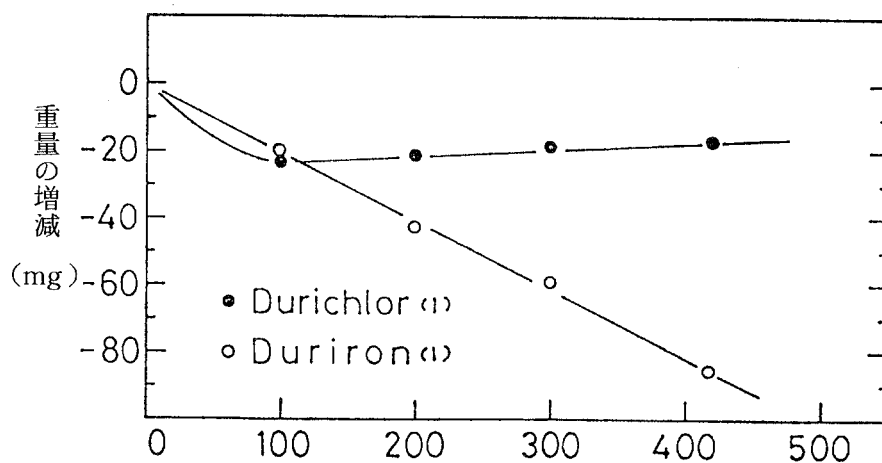


図 3-62 $\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系雰囲気 (気相) での試験
(Durichlor, Duriron の場合)

ていることが認められる（図3-59参照）。これら皮膜の形成がハステロイGの耐食性に寄与しているものと推察される。

図3-62は高ケイ素鉄系試料の結果であり、Durichlorの場合初期に重量の減少が認められるが、100時間経過後はほぼ一定の重量を示しており、この場合も皮膜形成が耐食性を保つのに役立っているものと考えられた。

3・8 結 語

熱化学サイクルの探索と予備的評価を行ったなかで一応技術的に可能性があり、熱効率の面からみても研究開発を進めるだけの価値があると判断された鉄-臭素系サイクルの各構成反応について、サイクル化を前提としたより詳細な反応工学的解析を行った。

第1段の臭化鉄(II)の加水分解反応は、平衡論的に決して有利な反応とは言えないが、速度論的には FeBr_2 試料の履歴に関係なく円滑に進行する。これに反し、第2段の臭素化反応は平衡論的に極めて有利な反応であるが、臭素化反応速度は Fe_3O_4 粉末の性状に大きく影響され、どの程度の比表面積を持つ Fe_3O_4 が生成するかによって臭素化に必要な条件が大きく変わることを見明らかにした。第3段の臭化水素生成反応と第4段の硫酸の接解分解反応については、いずれも特に問題点は見当らなかった。

そこで、このサイクルを便宜上水素発生ループと酸素発生ループに分割し、サイクル化の検討を行った。酸素発生ループに関しては特に問題はなく、熱化学サイクルにおける酸素発生ループとして極めて優れたものと考えられた。そこで、得られた基礎データを基に酸素発生能力として1時間当たり1 g molを発生できる装置を試作し、現在詳細な物質収支を求めるための実験を進めている。一方、水素発生ループは、固体が関与する反応であるので、実際の操作を考え固体の移動を伴わない反応方式を考案し、繰り返し実験を行った結果、短時間では問題なく両反応は進行するが、繰り返し回数の増加と共に Fe_3O_4 の臭素化の反応性が漸減し、反応速度及び最終反応率共に低下した。その原因を解析した結果、臭素化反応率が低下する原因は、 Fe_3O_4 の結晶化の進行→比表面積の減少→生成 FeBr_2 被膜の緻密化によるHBrガスの内部拡散の困難化であると結論づけた。臭化水素ガスの反応界面への拡散が律速であるので、温度を高めることにより拡散速度は大きくなり臭素化反応は促進されることが期待できるが、反面、生成する FeBr_2 の昇華が避けられず、このままでは固体の移動を伴うことになり操作上不利となる。そこで、 FeBr_2 の蒸気圧を低下させて昇華を抑制する一方、 FeBr_2 の被膜生成による反応速度の低下を防ぐ目的で、熔融塩

中での FeBr_2 の加水分解及び臭素化反応について検討したところ、いずれの反応とも円滑に進行し、繰り返し回数を重ねても、 FeBr_2 単独の場合みられたような臭素化反応率の低下の現象は全くみられず、しかも、 FeBr_2 の昇華も防ぐことができ、固体物質を移動させることなく、単に反応ガスを切り換えるだけで操作できるという見通しを得ることができた。この方法の実用化の可能性を評価するためには、なお十分な検討が必要であるが、水素発生ループの一つの問題点が解決できる目安が得られ、更には、酸素発生ループと結合させた、鉄-臭素系サイクルの一貫したサイクル化試験を行えるまでに至ったことは、一つの成果であると考えられる。

最後に、鉄-臭素系サイクルの各段の反応条件下で利用できる装置材料を探索する目的で、入手可能な各種材料についてスクリーニング・テストを行った。その結果、いずれの条件においても満足すべき材料を見いだすことはできなかった。装置材料に要求される必要条件として、(1)十分な耐食性を有し、長時間の使用に耐え得ること、(2)装置を組み立てた場合、機械的強度に対して問題がないこと、(3)加工性が良好であること、(4)安価で入手し易いことなどがあげられる。適性を持つ材料を開発することは極めて時間のかかることであり、将来を見通してそれなりの対策を立てるべきであると考えられる。

参 考 文 献

1. D. R. Stull, "JANAF Thermochemical Tables", Dow Chemical Company, Michigan (1967)
2. "Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. I Molten Salts : Eutectic Data", NBS Washington, (1978)
3. J. Flamm, R. Denis, G. Fiombo, Progress Report, J. N. R. C., Ispra, No. 3 (1974), p. 19
4. 鍵谷 勤, "化学反応の速度論的研究法", 化学同人 (1970), p. 389
5. 慶伊富長, "反応速度論", 東京化学同人, (1970), p. 111
6. 村田義夫, 笠岡成光, 工化, 61, 1440 (1958)
7. S. E. Sadek, D. A. Naurocki, E. E. Sterbis, J. E. Vinian, Ind. Eng. Chem., Fundam., 16, 36 (1977)
8. E. Léger C. R. Acad. Sci., 115, 946 (1892)

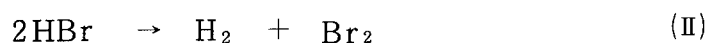
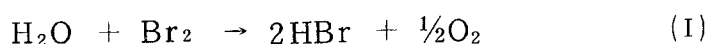
9. G. Schuetz, D. Fiebelmann, Progress Report J. N. R. C., Ispra, No. 5, (1974) p. 76
10. D. van Velzen, H. Langenkamp, A. Ferrari, Progress Report J. N. R. C., No. 7 (1978), p. 51 ; ibid., No. 8 (1979), p. 97
11. A. Simecek, J. Mchalek, B. Kadlec, J. Volsolsobe, Chem. - Ing. - Tech., 41(19), 1077 (1970)
12. I. G. Syrkina, A. A. Krashennnikova, V. M. Zaliopo, Zh. Fiz. Khim., 46(3), 805 (1972)
13. R. Haase, H. Naas, H. Tkumm, Z. Phys. Chem., Neue Folge, 37, 210 (1963)
14. T. H. Chilton, A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem., 27, 255 (1935)
15. S. Spewock, L. Brecher, F. Talks, Proceedings of 1st World Hydrogen Energy Conference, Miami, (1976), 9A-53
16. 太田暢人, "触媒工学講座", 7, 地人書館 (1967), p. 21
17. H. H. Kellogg, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 230, 1622 (1964)
18. 清山哲郎, 末永昭夫, 坂井 渡, 日化, 82, 292 (1961)
19. 化学工学協会編, "化学工学便覧", 改訂3版, 丸善, (1968)
20. J. H. Perry, "Chemical Engineers Handbook", 3rd Ed., (1950), P. 1529

4. 臭素系ハイブリッドサイクルの研究

4・1 緒 言

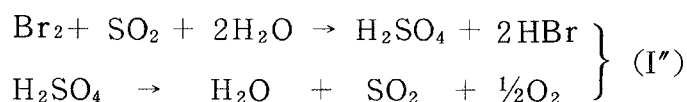
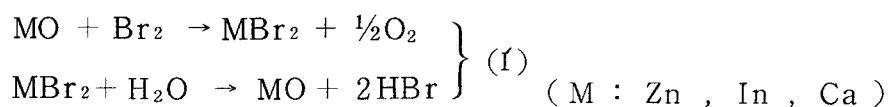
水を熱化学的に水素と酸素に分解する一つの試みとして、第3章においては臭素を媒体とする、いわゆる、鉄-臭素系サイクルについての検討結果を詳細にのべた。

臭素系サイクルは基本的には次のような二つの反応からなっている。



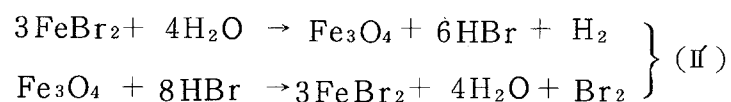
すなわち、(I)式で示される酸素発生反応と、(II)式で示される水素発生反応から構成されている。

ここで、反応(I)は $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$ 系の逆 Deacon 反応と類似の反応であるが、反応率が低く、また、ガス分離にも問題があるため、次のような二段のサブサイクル(I')と(I'')を検



討したところ、(I'')のサブサイクルがいずれの反応も効率よく進行することから、現時点では最良の方法と考えられた。

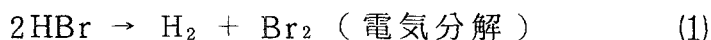
次に反応(II)の臭化水素の分解による水素の発生は直接熱分解は不可能であり、これも次のような二段のサブサイクルで行うことを考えた。



(I'')と(II')のサブサイクルを組み合わせた四段の反応が、前章までに述べた鉄-臭素系サ

イクルである。このうち、臭化鉄(Ⅱ)の加水分解反応の反応率が低いことが、鉄-臭素系サイクルの総合熱効率を低下させる原因と判断された。

そこで、(Ⅱ')のサブサイクルを電解反応に置き換える方法が考えられる。熱化学サイク



ルに電解反応を組み込む場合、電気分解時の電圧収支を十分認識し、大電流操作でどこまで槽電圧の低下が図られるかを知る必要がある。臭化水素酸の電解についてはSchuetzが 1.0 A cm^{-2} の電流密度の条件で槽電圧 1.0 V 以下の結果を報告しているが¹⁾、電解に要するエネルギーを評価するに必要な槽電圧の電圧収支が示されていない。

一方、反応(1)はその逆反応である水素-臭素燃料電池と組み合わせることにより、電力の負荷調整を行うシステムとして最近注目されており、Yeoらにより固体高分子電解質を用いる電解法が提案されたが²⁾、この場合も、電圧収支の詳細は述べられていない。

水からの水素製造に臭化水素酸の電解を利用するには、槽電圧低下のため濃厚臭化水素酸での操作が特に要求されるが、この条件での理論分解電圧、陰陽両極の過電圧などの基礎データが明らかにされていないのが現状であった。そこで、これらの測定を行い、臭化水素酸電解を高いエネルギー効率で行うための可能性について検討すると同時に、酸素発生反応に酸化物の熱分解を利用するハイブリッドサイクル探索について若干の検討を行った。それらの結果をまとめたのが第4章である。

4・2 臭化水素酸の電気分解

平衡電位の測定は、水素電極に白金黒付着白金電極、臭素電極に平滑白金板電極を用い、水素電極と参照電極、臭素電極と参照電極の電池を組み、それらの起電力を求める方法で行った。参照電極には飽和KCl銀-塩化銀電極を用いた。

分極特性の測定は図4-1に示した装置を用いて行った。作用電極には背面をテフロン棒でおおった $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の平滑白金板を、対極には、 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の30%イリジウム-白金板を使用した。円筒形ガラス製セルの両極部の内容積は 80 cm^3 であるが、測定中の濃度変化は臭化水素で 0.1 mol l^{-1} 、臭素で 0.05 mol l^{-1} 以下であり、結果に影響をおよぼさない範囲内であった。電流電位の測定はポテンショスタット (HA-201) とファンクションジェネレーター (HB-103) 及びエレクトロメーター (HE-101A) (いずれも北斗電工製) を用

いて、電位走査法、電位あるいは電流規制下定常法で行った。溶液抵抗によるオーム損の

補正はカレントソフター(HC-112、

北斗電工製)とトラジエントコンバー

ター(TCB-1000S-11、理研電子製)

を用いて行った。

溶液は市販の特級試薬を用いて調製し

た。試料溶液にヨウ化カリウムを加えて

ヨウ素を遊離させ、 $0.1\text{N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液

で滴定し、終点に達したのち、 1N NaOH

溶液で更に滴定することにより、臭素と

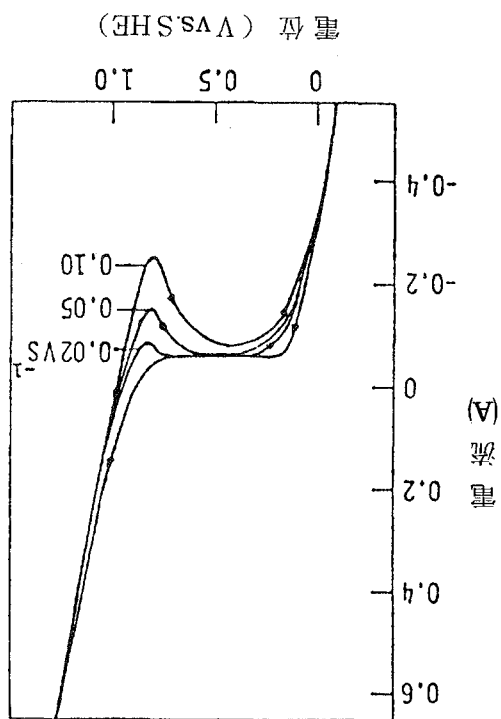


図4-2 HBr-Br₂ 溶液の電流-電位曲線

$m_{\text{HBr}} : 10.5 \text{ mol kg}^{-1}$
 $m_{\text{Br}_2} : 1.0 \text{ mol kg}^{-1}$
温度 : 25°C

4・2・1 電流-電位曲線

1 mm φ 白金線を作用電極に用い、 -0.1

$\pm 1.25\text{V}$ (vs. SHE) の電位走査領域の

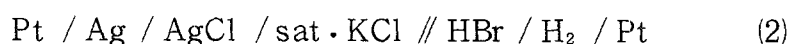
電流-電位曲線から、濃厚臭化水素酸電解

の陰陽両極での反応を検討した。図4-

2にその一例を示したように、0.1 ⇄ 0.75 Vの範囲では、臭素濃度の増加、電解液のかきまぜ、電位走査速度の増大により増加する臭素電極への拡散が支配する還元電流が流れ、水素発生は0.1 V付近から開始した。0.85 V付近から、臭素発生に起因する酸化電流が流れ、電流値は1.25 Vまで単調に増加した。

4・2・2 水素電極平衡電位

Faitaら³⁾が報告しているように、臭化銀が本研究の目的とする4 mol kg⁻¹以上の臭化水素酸に溶解するため、銀-臭化銀電極を参照電極として用いることができない。そこで、次に示す電池の起電力を測定し、液間起電力を計算により補正する方法を採用した。



起電力は30分以内に定常値を示し、その再現性は各濃度、温度において±5mV以下であった。測定値変動の主要因は、液-液界面によるものと認められた。

水素電極平衡電位 E_{H_2} は

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^\circ + (RT/F) \ln (r_{\text{HBr}} m_{\text{HBr}} / \sqrt{P_{\text{H}_2}}) \quad (3)$$

で与えられる。 E_{H_2} と電池(2)の起電力 V_{H_2} との間には次の関係が成り立つ。

$$V_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2} - E_{\text{Ag} / \text{AgCl}} + E_j \quad (4)$$

ここで、 E_{H_2} は標準水素電極電位、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はFaraday定数、 r_{HBr} は水素イオン平均活量係数、 m_{HBr} は臭化水素重量モル濃度、 P_{H_2} は水素分圧、 $E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}$ は飽和KCl銀-塩化銀電極電位、 E_j はHBrとKCl両溶液間の液間電位である。 P_{H_2} の値は臭化水素酸溶液の蒸気圧データ⁴⁾⁵⁾から推算した。 $E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}$ は25、35、50°Cでそれぞれ199、189、173mvである。それらの結果を表4-1に示す。 E_j の値はHendersonの式から推算し、 V_{H_2} から E_{H_2} を求め、更に、(3)式から r_{HBr} を求めた。

25°Cでは濃厚臭化水素酸の熱力学データがいくつか発表されているため、それらを用いて求めた E_{H_2} と本実験による25°Cの E_{H_2} の値とを図4-3に比較した。図中の■印は、Haaseら⁵⁾が起電力測定から求めた r_{HBr} の値を用い(3)式から E_{H_2} を求めた値である。

表 4—1 臭化水素酸溶液中における水素電極平衡電位

m_{HBr} (mol kg ⁻¹)	Temp. (°C)	V_{H_2} (mV)	$E_3^{a)}$ (mV)	$E_{\text{H}_2}^{b)}$ (mV)	γ_{HBr} (kg mol ⁻¹)	$\gamma_{\text{HBr}} m_{\text{HBr}}$ (—)
10.7	25	— 80	—35	154	37.0	396
10.7	35	— 70	—34	153	29.2	312
10.7	50	— 51	—32	154	22.8	244
10.5	25	— 82	—35	152	34.6	363
10.5	35	— 73	—34	150	26.4	277
10.5	50	— 53	—32	152	21.6	226
9.3	25	—101	—33	131	17.8	165
9.3	35	— 90	—32	131	14.9	139
9.3	50	— 72	—30	131	11.7	108
9.0	25	—102	—33	130	17.6	158
9.0	35	— 91	—32	130	14.8	133
9.0	50	— 75	—30	128	11.1	99
7.5	25	—116	—31	114	11.3	85
7.5	35	—104	—30	115	10.1	76
7.5	50	— 88	—28	113	7.5	57
6.5	25	—131	—30	98	6.9	45
6.5	35	—121	—29	97	5.8	38
6.5	50	—105	—27	95	4.5	29
4.9	25	—144	—27	82	4.9	24
4.9	35	—135	—26	80	4.0	20
4.9	50	—118	—24	79	3.5	17

(a) Henderson の式から計算

(d) mV vs. SHE

また、▲印は蒸気圧データ⁴⁾⁵⁾を用い、それから γ_{HBr} を計算し^{*1}、 E_{H_2} を求めた値である。本測定から求めた E_{H_2} はHaaseらによる値とよく一致したが、蒸気圧から求めた値よりわずかに貴の電位を示した。これは本測定値からの γ_{HBr} が蒸気圧値からの γ_{HBr} にくらべ大きくなっているためである。

E_{H_2} の臭化水素酸濃度依存性は高く、濃度が大になると E_{H_2} は大きく貴方向に変化した。例えば、臭化水素酸48wt%の共沸組成では、 E_{H_2} が150mvを越えている。これは、臭化水素酸濃度が大となると共に γ_{HBr} がいちじるしく大となるためであり、臭化水素酸電解の理論分解電圧は臭化水素酸濃度の増加と共に低下するものと予想される。25°～50℃の温度範囲内では、 E_{H_2} は温度の影響はほとんど受けなかった。

$$*1 \quad \mu_{\text{H}^+}^{\circ} + \mu_{\text{Br}^-}^{\circ} + RT \ln (\gamma_{\text{HBr}} m_{\text{HBr}})^2 = \mu_{\text{HBr}}^{\circ} + RT \ln P_{\text{HBr}}$$

ここで、 $\mu_{\text{H}^+}^{\circ}$ 、 $\mu_{\text{Br}^-}^{\circ}$ 、 μ_{HBr}° は水素イオン、臭化水素の標準生成自由エネルギーであり、25℃では、 $\mu_{\text{H}^+}^{\circ} = 0 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\mu_{\text{Br}^-}^{\circ} = -102.751 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\mu_{\text{HBr}}^{\circ} = -53237 \text{ J mol}^{-1}$ の値である。 P_{HBr} は水溶液と平衡にある臭化水素蒸気圧である。

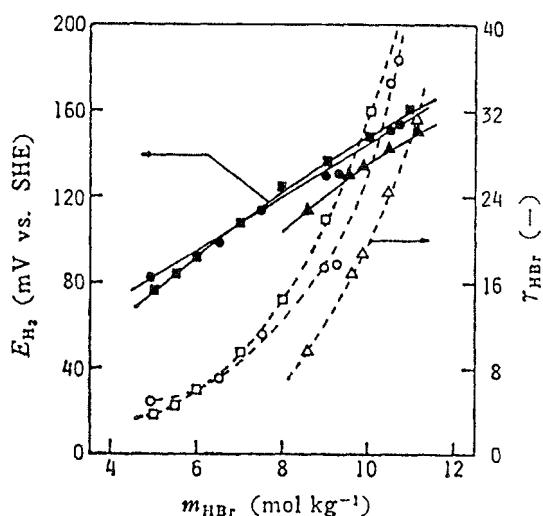


図4-3

水素電極平衡電位の比較と臭化水素酸中の平均活量係数 (25℃)

- : 水素電極平衡電位
- : 平均活量係数
- ○ : 本研究における実験値
- □ : Haase らの値⁵⁾
- ▲ △ : 蒸気圧データからの計算値^{4) 5)}

4・2・3 臭素電極平衡電位

臭素の水への溶解度は小さいが、臭化水素酸にはよく溶解することが知られている。その溶解度を実測したところ、図4-4のように、臭化水素酸濃度を越える臭素が溶ける結果を得た。この大きな溶解度は Br_2 が Br^- と反応し、 Br_3^- と Br_5^- を生成するためである。図4-2に示したように、電位走査領域 0.7 ⇄ 1.1 V において可逆的で一つのピークのみを示す電流-電位曲線が得られる。その曲線は電極を30%イリジウム-白金板に変えても変化せず、単一電極反応が起こっていることが示唆される。

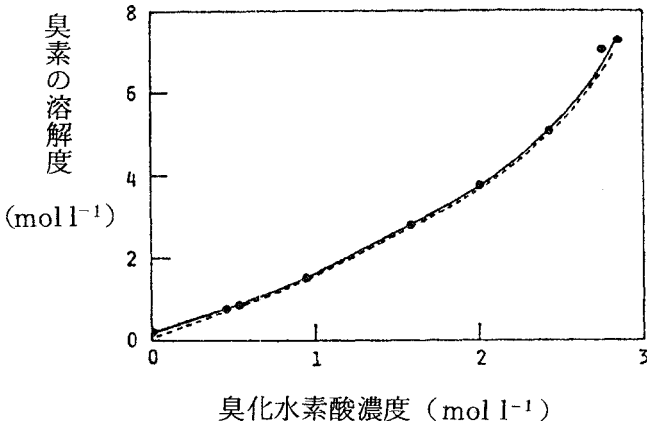
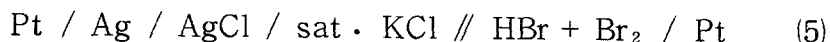


図4-4 臭化水素酸中への臭素の溶解度
—●— : 20℃ : 30℃

次の電池の起電力測定から、臭素電極平衡電位 E_{Br_2} を求めた。



臭素電極反応の Nernst 式及びこの電池の起電力 V_{Br_2} と E_{Br_2} との関係は

$$E_{\text{Br}_2} = E_{\text{Br}_2}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left(\sqrt{a_{\text{Br}_2}} / a_{\text{Br}^-} \right) \quad (6)$$

$$V_{\text{Br}_2} = E_{\text{Br}_2} - E_{\text{Ag} / \text{AgCl}} + E_j \quad (7)$$

で表わされる。ここで、 $E^\circ_{\text{Br}_2}$ は標準臭素電極電位で、25°、35°、50°Cで 1087、1082、1075 mV である。 a_{Br_2} は臭素活量、 a_{Br^-} は臭化物イオン活量である。液間電位 E_j を求めるにあたって、 Br^- 、 Br_3^- 、 Br_5^- の活量とイオン移動度を考慮する必要があるが、それらは不明であるため、 Br^- の分析濃度とイオン移動度で代用し、Henderson 式により E_j を推算した。

実測値 V_{Br_2} を(7)式に代入して得られた E_{Br_2} の結果を表 4-2 に示す。これら実測値

表 4-2 臭素を含む臭化水素酸溶液中の
臭素電極平衡電位 (実測値)

m_{HBr} (mol kg ⁻¹)	m_{Br_2} (mol kg ⁻¹)	E_{Br_2} (mV vs. SHE)		
		25°C	35°C	50°C
10.4	0.10	837	831	810
10.5	0.45	859	853	835
10.5	1.15	865	861	840
10.4	1.88	875	864	849
9.5	0.54	878	876	850
9.5	1.02	880	870	852
9.5	1.49	884	876	858
9.5	1.86	887	888	860
7.6	0.10	882	873	851
7.6	0.24	893	885	866
7.4	0.74	910	902	884
7.3	1.24	919	912	892

を(6)式の Nernst 式と比較し、 E_{Br_2} の溶液濃度依存性を検討するためには、溶液中での Br^- と Br_2 の濃度と活量を知らねばならない。 Br_2 と Br^- と反応し、 Br_3^- と Br_5^- とを生成するので、それらの濃度は添加した HBr 、 Br_2 の濃度 m_{HBr} 、 m_{Br_2} とは異なっている。そこで、希薄溶液の化学平衡をそのまま濃厚溶液に適用するのは適當でないが、各成分濃度 $[\text{Br}_2]$ 、 $[\text{Br}^-]$ 、 $[\text{Br}_3^-]$ 、 $[\text{Br}_5^-]$ の換算を 25°C について次の関係式によって試みた。

$$[\text{Br}^-] + [\text{Br}_3^-] + [\text{Br}_5^-] = m_{\text{HBr}} \quad (8)$$

$$[\text{Br}_2] + [\text{Br}_3^-] + 2[\text{Br}_5^-] = m_{\text{Br}_2} \quad (9)$$

$$(\gamma_{\text{Br}_3^-} [\text{Br}_3^-]) / (\gamma_{\text{HBr}} [\text{Br}^-] \gamma_{\text{Br}_2} [\text{Br}_2]) = K_3 \quad (10)$$

$$(\gamma_{\text{Br}_5^-} [\text{Br}_5^-]) / (\gamma_{\text{HBr}} [\text{Br}^-] \gamma_{\text{Br}_2}^2 [\text{Br}_2]^2) = K_5 \quad (11)$$

生成定数 $K_3 = 16.9$ と $K_5 = 18.3$ は各成分の生成自由エネルギー変化から求めた⁶⁾。 Br^-

の活量係数は γ_{HBr} で代用し、 Br_2 、 Br_3 、 Br_5 の活量係数 γ_{Br_2} 、 γ_{Br_3} 、 γ_{Br_5} は成分濃度が低いため 1 と仮定した。例えば、 25°C 、 $m_{\text{HBr}} = 10.4 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $m_{\text{Br}_2} = 0.4 \text{ mol kg}^{-1}$ のとき、 $[\text{Br}^-] = 10.0 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 $[\text{Br}_2] = 8.97 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ となり、 $[\text{Br}_2]$ は非常に小さくなっている。これらの計算をもとに、(6)式の活量項に $\sqrt{\gamma_{\text{Br}_2} [\text{Br}_2]} / (\gamma_{\text{HBr}} [\text{Br}^-])$ を代入して E_{Br_2} を求めた。そのさい、 Br_2 の活量係数 γ_{Br_2} は 1 とし、 γ_{HBr} は臭化水素酸での値を使用した。それらの値と実測値とを比較し図 4-5 に示す。それらの値は、実測値より卑の電位を示し、とくに m_{HBr} が高いところで実測値からはずれる傾向が著しかった。これは、希薄溶液での平衡関係を濃厚溶液に対し適用したためと考えられる。

臭化水素酸電解の理論分解電圧の推算にあたって、 E_{Br_2} の溶液濃度依存性に関する実験式を得ておくことは有用である。そのため、分析濃度 m_{HBr} と m_{Br_2} を Br^- と Br_2 の真の濃度に補正する係数 k_{Br^-} と k_{Br_2} を導入すれば

$$\begin{aligned} a_{\text{Br}} &= \gamma_{\text{Br}} k_{\text{Br}} m_{\text{Br}} \\ a_{\text{Br}_2} &= \gamma_{\text{Br}_2} k_{\text{Br}_2} m_{\text{Br}_2} \end{aligned}$$

で表わせる。(6)式に、実測値の E_{Br_2} 、 m_{HBr} 、 m_{Br_2} を代入し、 γ_{HBr} に臭化水素酸での値を近似値として適用すると、 m_{HBr} が $9.0 \sim 10.5 \text{ mol kg}^{-1}$ 、 m_{Br_2} が $0.1 \sim 2.0 \text{ mol kg}^{-1}$ の濃度範囲で、 25° 、 35° 、 50°C の温度に対して $\sqrt{\gamma_{\text{Br}_2} k_{\text{Br}_2}} / k_{\text{Br}^-} = K$ の値として、それぞれ 8.5×10^{-2} 、 7.5×10^{-2} 、 5.5×10^{-2} の値が得

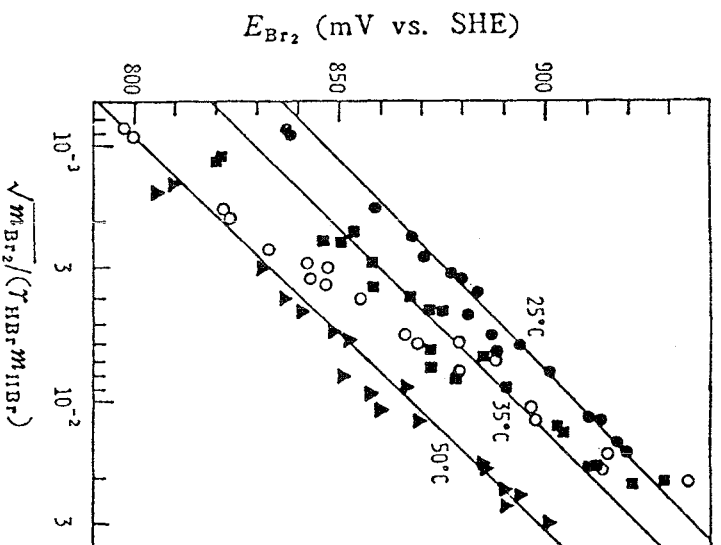


図 4-5 E_{Br_2} と $\sqrt{m_{\text{Br}_2} / (\gamma_{\text{HBr}} m_{\text{HBr}})}$ の関係

実測値
 ● : 25°C ■ : 35°C ▲ : 50°C
 計算値

○ : $E_{\text{Br}_2} = E_{\text{Br}_2}^\circ + (RT/F) \ln(\sqrt{m_{\text{Br}_2}} / (\gamma_{\text{HBr}} [m_{\text{HBr}}]))$
 — : $E_{\text{Br}_2} = E_{\text{Br}_2}^\circ + (RT/F) \ln(K \sqrt{m_{\text{Br}_2}} / (\gamma_{\text{HBr}} m_{\text{HBr}}))$
 $K = 0.085$ (25°C)
 $K = 0.075$ (35°C)
 $K = 0.055$ (50°C)

られた。このようにして求めた(6)式の関係による推算を図4-5に併せて示す。

4・2・4 水素発生反応の過電圧

図4-6は、共沸組成臭化水素酸において、平滑白金板電極での陰極の分極曲線である。50 mAcm⁻²以下の電流密度では、約30mV/decadeの傾きをもち、Tafel式

$$\eta = a + b \log i \quad (12)$$

に従う水素過電圧 η を得た。そのパラメータ a と b 及び交換電流密度 i_0 の実測値を表4-3に示す。それらの値は、硫酸や塩酸での白金電極の水素過電圧⁷⁾とほぼ一致しており、臭化水素酸においても他の酸性溶液での電極反応と同様な過程、すなわち、吸着水素原子の再結合が律速段階である反応過程で水素発生反応が進むと推定される。

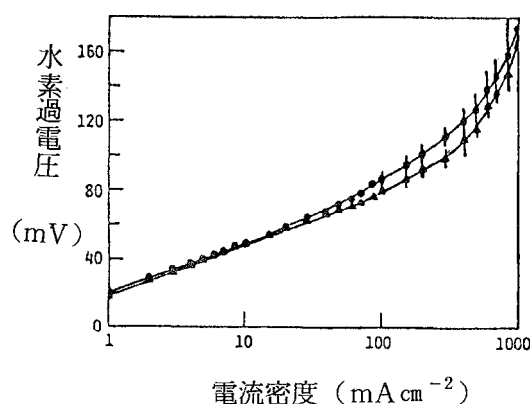


図4-6 水素発生反応の分極曲線
 $m_{\text{HBr}} : 10.5 \text{ mol kg}^{-1}$
 平滑白金電極
 ↓ : 25 °C ↑ : 50 °C

しかし、100 mAcm⁻²の電流密度となると、電極面が気泡におおわれ、電極面積減少に伴う過電圧の増加が認められ、Tafelの直線関係からはずれる傾向を示した。

表4-3 水素発生反応のTafelパラメーター と交換電流密度 (共沸組成臭化水素酸中)	温 度	a	b	$i_0 \times 10^4$
	(°C)	(V)	(V)	(A cm ⁻²)
	25	0.105 ± 0.005	0.028 ± 0.002	2.0 ± 0.5
	35	0.110 ± 0.003	0.030 ± 0.002	2.7 ± 0.5
	50	0.108 ± 0.002	0.030 ± 0.001	2.6 ± 0.5

4・2・5 臭素発生反応の過電圧

臭素含有臭化水素酸における平滑白金板上での陽極分極性の例を図4-7に示す。電解液はスターラでかきまぜ、定常状態での電流-電位関係を求めた。

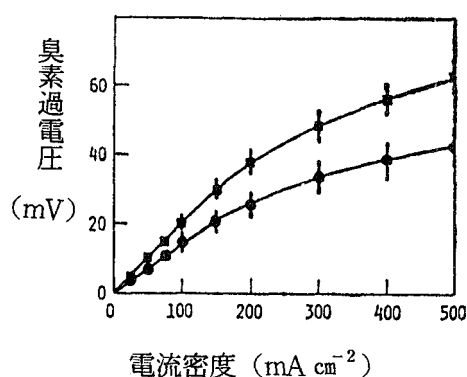


図4-7 臭素発生反応の分極曲線
(25°C)
平滑白金電極

● : $m_{\text{HBr}} = 10.5 \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{Br}_2} = 0.2 \text{ mol kg}^{-1}$
▲ : $m_{\text{HBr}} = 6.3 \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{Br}_2} = 0.2 \text{ mol kg}^{-1}$

m_{HBr} が $6 \sim 10.5 \text{ mol kg}^{-1}$ で m_{Br_2} が 1.5 mol kg^{-1} 以下の濃度範囲で、25、35、50 °C の温度について測定した。この実験条件下では、 m_{Br_2} が 0.05 mol kg^{-1} 以下と極めて低い場合を除いて、図4-7のような電流-電位の直線関係が約 100 mA cm^{-2} の電流密度まで得られた。なお 1000 mA cm^{-2} 以下で拡散限界電流密度は現われなかった。

図4-7に示すように、臭素発生反応の過電圧には電解液濃度依存性が存在し、その過電圧は、臭素濃度の増加により若干減少する傾向を示し、臭化水素濃度の増加と共に減少した。例えば、 m_{HBr} が 6 mol kg^{-1} の電解液では、 1000 mA cm^{-2} の電流密度で $75 \pm 10 \text{ mV}$ 過電圧を示したが m_{HBr} が 10.5 mol kg^{-1} の共沸組成臭化水素酸を用いた場合は $50 \pm 10 \text{ mV}$ に減少した。また、過電圧の温度効果はこの範囲では少なく、その変化は実験誤差範囲内であった。

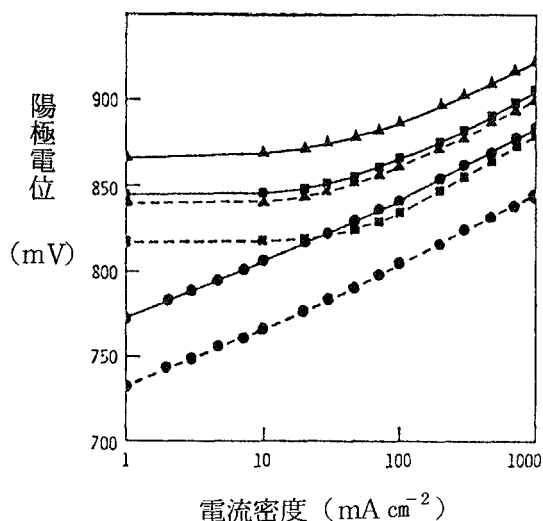


図4-8 陽極電位の温度及び濃度
依存性
— : 25°C : 50°C

● : $m_{\text{HBr}} = 10.5 \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{Br}_2} < 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$
■ : $m_{\text{HBr}} = 10.0 \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{Br}_2} = 0.15 \text{ mol kg}^{-1}$
▲ : $m_{\text{HBr}} = 10.4 \text{ mol kg}^{-1}$, $m_{\text{Br}_2} = 1.00 \text{ mol kg}^{-1}$

図4-8は、臭化水素酸濃度一定のものと臭素濃度と温度とを変化させた場合について、種々の電解電流で陽極の示す電位を溶液抵抗などによるオーム損の補正を加えて示す。臭素濃度が極めて低い条件では逆反応の寄与が小さいため、分極曲線にTafelの関係が観測され、しかも、低い陽極電位を示す。しかし、この分極特性が認められるのは m_{Br_2} が 0.05 mol kg^{-1} 以下であり、それ以上の臭素濃度では逆反応の効果が現われ、図4-7のような分極特性を示すため、陽極電位は臭素濃度の増加と共に図4-8のように変化する。

図4-7と図4-8から明らかなように、臭素発生反応に対する過電圧は、水素過電圧と比較しても小さいため、槽電圧に及ぼす影響は比較的小さいと考えられる。また、陽極電位の電解液濃度や温度条件による変化は、過電圧のそれらによる変化より、平衡電位の変化に基づいたものであり、陽極電位を低下させ槽電圧の減少を図るには、臭素電極平衡電位が卑になる条件での電解操作が望ましい。

4・2・6 臭化水素酸—臭素—水系の電気伝導度

電導度測定用の電極としては、一般に白金黒付着電極が使用される。しかし、白金黒は臭化水素酸に溶解するため、 1 cm^2 の平滑白金板電極を有するガラスセルを用い、測定周波数を高くする方法を用いて試料溶液抵抗を測定し、これより電気伝導度を求めた。溶液抵抗は、デジタルLCRメータを用い、 120 Hz 、 1 KHz 、 10 KHz の周波数で測定したが各周波数でのセル定数を KCl 、 HCl あるいは HBr 水溶液など電気伝導度既知の溶液で算出した。セル定数の周波数変化は2%以下であり、1%以内の誤差で溶液抵抗値が求められた。

臭化水素酸の各重量モル濃度 m_{HBr} における 25°C 、 35°C 、 50°C での電気伝導度の測定結果を表4-4に示した。なお、表中には、 m_{HBr} を求めるために実測した 25°C での容量モル濃度 C_{HBr} と密度 ρ_{HBr} も示した。

臭化水素酸の電気伝導度は、Haase ら⁸⁾ によって $-20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ の温度、 $0.5 \sim 8.5 \text{ mol kg}^{-1}$ の濃度範囲で測定された。本実験では濃度範囲を 10.7 mol kg^{-1} の共沸組成まで広げて測定した。本測定値とHaase らの値と比較して図4-9に、また、容量濃度と密度との関係についても、本測定値と文献値^{8) 9)} とを比較して図4-10に示した。いずれも、両者の測定値に良好な一致が認められる。図4-9から明らかなように、臭化水素酸の電気伝導度は約 6.5 mol kg^{-1} で最大になり、それ以後共沸組成液濃度までは漸次低下していく。

つぎに、臭化水素酸に臭素を加え、電気伝導度に及ぼす影響を調べた。各実験条件下での結果を示したのが表4-5である。同一濃度の臭化水素酸に臭素を加えて調製した溶液

表 4-4 臭化水素酸溶液の電気伝導度

C _{HBr} ^{a)} (mol dm ⁻³)	ρ_{HBr} ^{a)} (g cm ⁻³)	mHBr (mol kg ⁻¹)	電気伝導度 (S cm ⁻¹)		
			25 °C	35 °C	50 °C
2.144	1.1156	2.276	0.597	0.675	0.789
3.240	1.1764	3.545	0.740	0.839	0.982
4.204	1.2318	4.715	0.811	0.917	1.077
4.926	1.2681	5.665	0.834	0.941	1.102
5.785	1.3203	6.788	0.834	0.943	1.108
6.440	1.3565	7.709	0.818	0.925	1.086
7.468	1.4173	9.185	0.780	0.882	1.035
8.515	1.4748	10.836	0.727	0.822	0.968

a) 25°C における測定結果

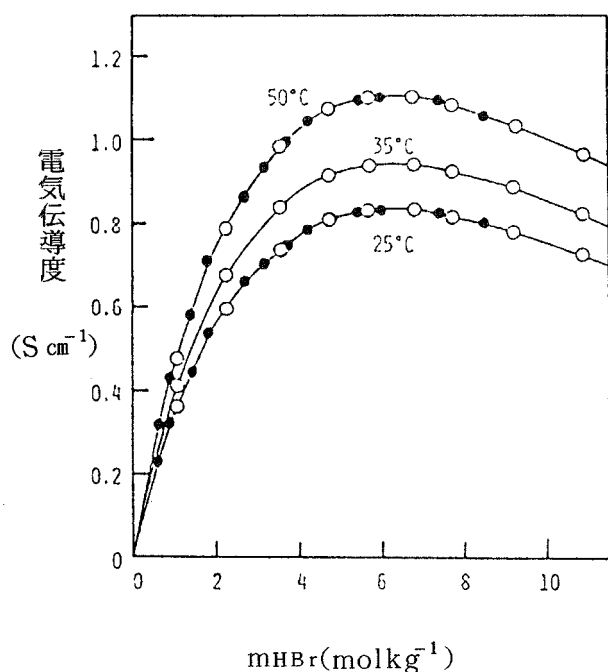


図 4-9 電気伝導度と臭化水素酸濃度の関係

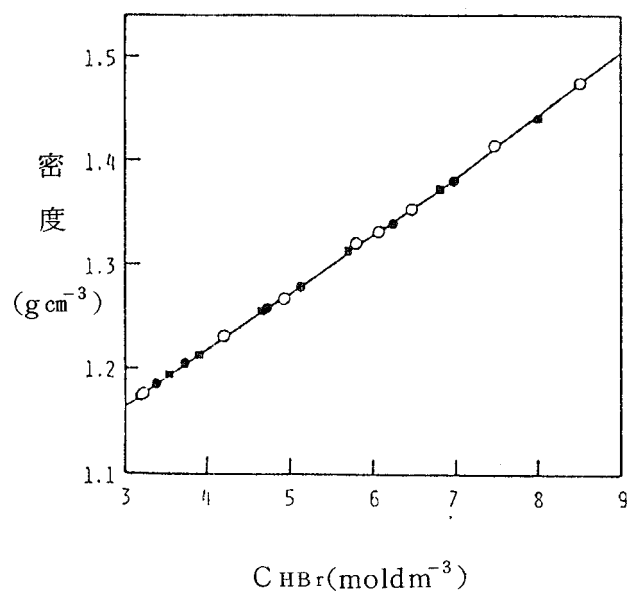


図 4-10 密度と臭化水素酸容量モル濃度の関係

での結果は、試料番号の英文字記号を同じにして表わしている。図4-11と図4-12は、表4-5の電気伝導度と臭素濃度との関係を示したものであり、電気伝導度は臭素濃度の増加と共に直線的に低下していく。そして、臭素を 1.0 mol kg^{-1} 程度含有させると約5%の低下となる。一方、温度による電気伝導度の変化は大きく、各濃度条件下で、25℃と50℃で測定した値を比較すると、後者は前者より約30%増加している。

表4-5 臭素含有臭化水素酸溶液の電気伝導度

試料番号 ^{a)}	C_{HBr} ^{b)}	C_{Br_2} ^{b)}	ρ ^{b)}	m_{HBr}	m_{Br_2}	電気伝導度 (S cm^{-1})		
	(mol dm^{-3})	(mol dm^{-3})	(g cm^{-3})	(mol kg^{-1})	(mol kg^{-1})	25℃	35℃	50℃
A-0	4.204		1.2318	4.714		0.811	0.917	1.077
A-1	4.154	0.230	1.2553	4.707	0.260	0.800	0.907	1.064
A-2	4.103	0.407	1.275	4.672	0.463	0.787	0.895	1.050
A-3	4.045	0.606	1.297	4.633	0.695	0.779	0.884	1.039
A-4	4.002	0.785	1.319	4.600	0.902	0.768	0.872	1.026
B-0	5.785		1.3203	6.788		0.834	0.943	1.108
B-1	5.705	0.171	1.3382	6.718	0.202	0.823	0.931	1.097
B-2	5.633	0.402	1.363	6.681	0.477	0.816	0.923	1.086
B-3	5.578	0.572	1.381	6.653	0.682	0.805	0.913	1.074
B-4	5.491	0.802	1.406	6.587	0.963	0.794	0.900	1.060
C-0	6.472		1.3572	7.764		0.820	0.926	1.086
C-1	6.446	0.194	1.3765	7.824	0.236	0.809	0.916	1.078
C-2	6.400	0.394	1.340	7.818	0.481	0.803	0.909	1.066
C-3	6.360	0.482	1.409	7.783	0.590	0.793	0.900	1.060
C-4	6.324	0.588	1.417	7.791	0.724	0.790	0.896	1.052
C-5	6.263	0.839	1.442	7.822	1.048	0.781	0.886	1.043
D-0	7.468		1.4173	9.185		0.780	0.882	1.035
D-1	7.427	0.217	1.439	9.243	0.270	0.768	0.869	1.024
D-2	7.362	0.420	1.460	9.233	0.527	0.760	0.861	1.017
D-3	7.275	0.662	1.483	9.229	0.840	0.754	0.854	1.006
D-4	7.215	0.762	1.493	9.162	0.967	0.747	0.848	1.003
E-0	8.515		1.4748	10.836		0.727	0.822	0.968
E-1	8.445	0.242	1.499	10.871	0.311	0.718	0.814	0.960
E-2	8.427	0.455	1.525	10.935	0.590	0.710	0.814	0.950
E-3	8.406	0.551	1.533	10.997	0.721	0.704	0.798	0.944
E-4	8.330	0.755	1.553	10.977	0.995	0.698	0.793	0.936
E-5	8.221	0.995	1.576	10.932	1.323	0.690	0.784	0.927

(a) 同じアルファベット記号で示した試料は一定濃度の臭化水素酸に臭素を添加して調製した。

(b) C_{HBr} 、 C_{Br_2} 、などは25℃で測定した。

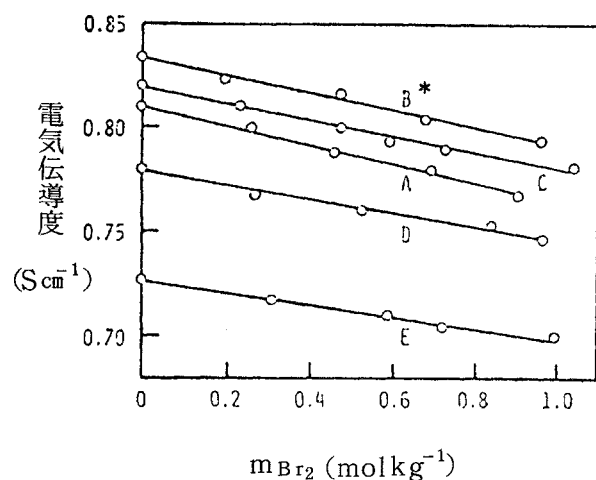


図4-11 HBr-Br₂-H₂O系の電気伝導度
への臭素濃度の影響
(25°Cの場合)

* 記号は表4-5中のそれに対応

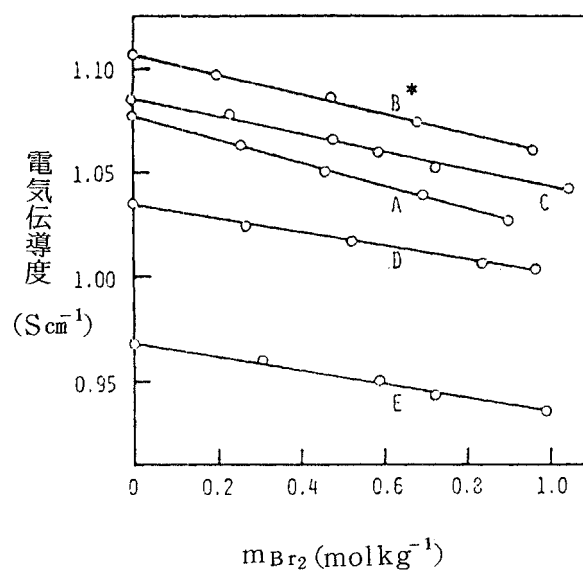


図4-12 HBr-Br₂-H₂O系の電気伝導度
への臭素濃度の影響
(50°Cの場合)

* 記号は表4-5中のそれに対応

4・2・7 電圧収支

以上、濃厚臭化水素酸の陰陽両極の平衡電位と白金電極上での分極特性、更には、臭化水素酸-臭素-水系の電気伝導度などについて個別に検討してきた。電解工程を考えた場

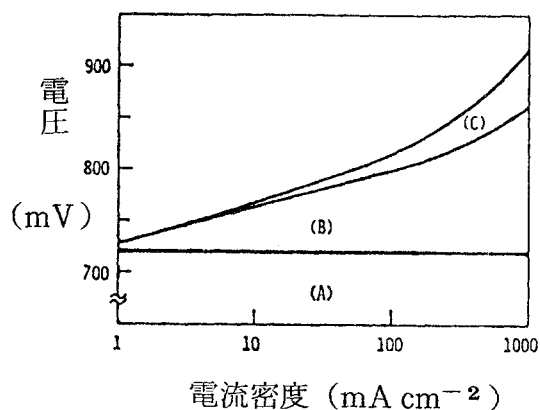


図4-13 電圧収支

- (A): 理論分解電圧
- (B): 水素過電圧
- (C): 臭素過電圧

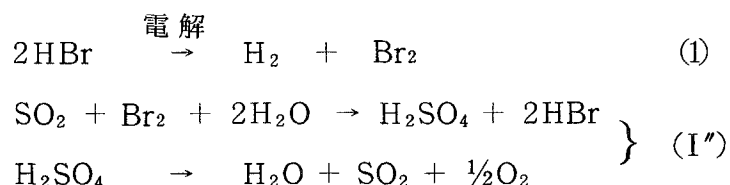
平滑白金板電極,
共沸臭化水素酸,
陽極での臭素濃度
1.0 mol kg⁻¹, 25°C

合、一定条件下での電圧収支を示し、電解槽の性能評価の参考となるデータを示すことも必要であると考えられる。

そこで、図4-13に、電解液に共沸臭化水素酸を用い、陽極で発生する臭素濃度を 1.0 mol kg^{-1} とし、白金板電極を使用した 25°C での電解について、理論分解電圧と陰陽両極での過電圧を模式的に示す。この条件での理論分解電圧は 715 mV であるが、臭化水素酸濃度増加、臭素濃度減少、温度上昇により減少し、例えば、 50°C で 685 mV 程度となる。水素発生反応と臭素発生反応との過電圧を比較した場合、前者がはるかに大きな特徴を有しており、電極表面の増大などにより水素過電圧の減少を図ることが、槽電圧を減少させる点で有効と考えられる。

4・3 酸素発生ループの探索

4・1で述べたように、鉄-臭素系サイクルにおける第1段反応、すなわち、臭化鉄(II)の加水分解の反応率が低いことが、このサイクルの総合熱効率を低下させる原因となっている。そこで、鉄-臭素系サイクルにおける水素発生ループ(II')を臭化水素酸の電解で代替すると、鉄-臭素系サイクルは次に示すような臭素系ハイブリッド法に変形することができる。



このサイクル中 (I'') で示されるサブサイクルは酸素発生ループとして優れた反応であり第3章で述べたように、既に装置化と運転試験を終了している。また、(1)式で示した臭化水素酸の電解法も4・2で述べたように、まだ実用化のための研究は残っているものの、水素発生反応として優れていると判断している。結局、上記臭素系ハイブリッド・サイクルは実用化の可能性の大きなものと言える。しかし、このハイブリッド・サイクルはIspraで提案されたMark-13と同一である。

そこで、酸素発生反応に酸化物の熱分解を利用するサブサイクルの探索を行った。表4-6に示すようなタイプのサイクルを組み、熱力学データ⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾を利用して、以下の基準のもとに探索を行った。

- 1) 水素、酸素に加え、反応物質として二種類以下の元素を使用し、反応段数は3段以

下とする。

- 2) 反応温度(T)は $298^{\circ}\text{K} < T < 1300^{\circ}\text{K}$
- 3) 熱化学反応の自由エネルギー変化 (ΔG°)は $\Delta G^{\circ} < 0.0 \text{ kcal}$
- 4) 理論分解電圧(V)は、 298°K で $V < 1.23 \text{ V}$

表 4-6 サイクルの形式

$2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	(A)
$\text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}$	(A 1 - 2)
$\text{MO} \rightarrow \text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(A 1 - 3)
$\text{MO}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_2^{2-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}$	(A 2 - 2)
$\text{H}_2\text{MO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(A 2 - 3)
$2\text{X}^{-} \rightarrow 2\text{X} + 2\text{e}$	(A 3 - 2)
$\text{M} + 2\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + 2\text{HX}$	(A 3 - 3)
$\text{MO} \rightarrow \text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(A 3 - 4)
$\text{M} + 2\text{X}^{-} \rightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{X}^{-} + 2\text{e}$	(A 4 - 2)
$\text{MX}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO} + 2\text{HX}$	(A 4 - 3)
$\text{MO} \rightarrow \text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(A 4 - 4)
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^{-} + \text{H}_2$	(B)
$\text{M} + 2\text{OH}^{-} \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	(B 1 - 2)
$\text{MO} \rightarrow \text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(B 1 - 3)

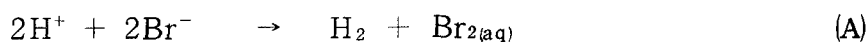
M, X: 単体, 化合物, イオン等
MO: Mの酸化物

表 4-7 酸化物の熱分解

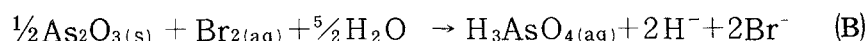
$\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(B 1)
$\text{As}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	(A2, A3)
$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(A 3)
$\text{CrO}_3 \rightarrow \text{CrO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	
$2\text{CrO}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	
$2\text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{O}_2$	(A 1)
$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(B 1)
$2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	
$3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	
$3\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	
$\text{N}_x\text{O}_y \rightarrow \frac{x}{2}\text{N}_2 + \frac{y}{2}\text{O}_2$	
$3\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	
$\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(B 1)
$2\text{PrO}_2 \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	
$\text{Re}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{ReO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	
$\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	(A2, A3)
$\text{Tl}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Tl}_2\text{O} + \text{O}_2$	

データの存在する酸化物のうち、上記条件 2)と3)を満足するものを表 4-7 に示した。それらの中で、サイクルを組むことができた反応は、右側にその反応形式を示した。これらのデータを基にして検討したところ、例えばヒ素系サイクルとして次に示すような二つの新しいサイクルを提案することができた。

ヒ素系ハイブリッド・サイクル 1



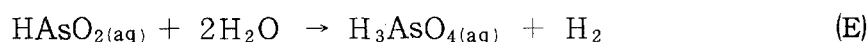
$$(\text{V} = 1.087\text{V}, 25^\circ\text{C})$$



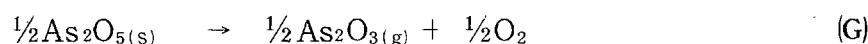
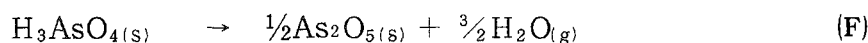
$$(\Delta G^\circ = -23.5 \text{ kcal}, \Delta H^\circ = -22.2 \text{ kcal}, 25^\circ\text{C})$$



ヒ素系ハイブリッド・サイクル 2



$$(\text{V} = 0.560 \text{ V}, 25^\circ\text{C})$$



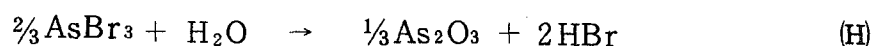
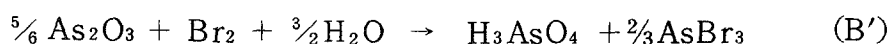
$$(\Delta G^\circ = -0.1 \text{ kcal}, \Delta H^\circ = 39.3 \text{ kcal}, 1000^\circ\text{K})$$

ヒ素系ハイブリッド・サイクル 2 では亜ヒ酸 (H_3AsO_3) の電気分解、反応(E)で水素を、同時に生成するヒ酸の熱分解反応で酸素を発生させるものであり、サイクルを構成する反応が2段と少なく、また特に高温を必要としないことから一見有望と考えられた。そこで反応(E)の亜ヒ酸の電解について検討したところ、 As_2O_3 の水への溶解度 (As_2O_3 を水に溶解して H_3AsO_3 を作成するので)が 100°C においても $6\text{g As}_2\text{O}_3 / 100\text{g H}_2\text{O}$ と極めて小さいため、当然 H_3AsO_3 の濃度がうすく、電解電圧が高くなる。電流密度を増加させると電圧が著しく高く、陽極での酸素発生を伴うことになり、実質的にこの電解反応は利用できないことが判明した。

ヒ素系ハイブリッド・サイクル 1 は、水素発生反応に臭化水素酸の電解反応と酸素発生反応としてヒ酸の熱分解から成り立っている。反応(A)及び反応(C)、(D)については既に4・2及び2・2・3(b)において詳述した。反応(B)は分析化学的によく知られた反応であり水溶液中で容易に進行するが、この反応が有する可逆性のため、平衡を生成系に有利となるよう工夫をこらしている。その一つの試みとしてアンモニアを添加した場合、なるほど生成物の分離は容易となるが、アンモニアの添加が別の工程で邪魔をすることになった。

(2・2・3(b)参照)。このように生成物が混酸として得られる場合の分離法の確立が急務と考えられる。

反応(B)について種々の検討を重ねたが、その過程で水の量が微妙に作用し、反応が急速かつ円滑に進行する条件のあることを見出した。この場合生成物は2相になって得られた。各相について分析した結果、カッ色油状を呈する下層は臭化ヒ素(Ⅲ)、上層はヒ酸溶液であることが判明した。このことは、反応(B)のように進行するのではなく、次式に示すような新しい反応が生起しているものと推察した。ちなみに、この場合得られたヒ酸の溶液は



75%前後の濃厚な水溶液であることも実用化に際し有利となる。

このように、水の量を少なくすることによって、生成物の分離は極めて容易となり反応(B)で示される問題点の一つは解決できた。反応(B')を採用すると反応(H)で示すような臭化ヒ素(Ⅲ)の加水分解の工程が必要となる。臭化ヒ素(Ⅲ)の加水分解反応は過剰の水を用いると容易に行うことができる。しかし、できるだけ水の少ない状態で行うことが当然有利となる。そこで、気相分解法を採用すべきと考えており、現在研究を続けている。

4・4 結 語

臭化水素酸の電気分解について検討し、電解の基礎的条件を明らかにした。すなわち、臭化水素酸濃度が大きくなると共に平均活量係数が著しく大きくなるため、水素電極平衡電位は貴に、臭素電極平衡電位は卑に移行し、理論分解電圧は著しく減少する。

臭素は臭化水素酸によく溶け、ほとんどが Br_3^- 又は Br_5^- として存在するため、電極反応に寄与する臭素活量は極めて小さい。そのため、臭素電極平衡電位は卑となり、理論分解電圧が小となる。

白金電極上での水素発生反応は、その過電圧が30mV/decadeの傾きを持つTafel式に従い、塩酸や硫酸での場合と同様な分極特性を示す。また臭素発生反応の過電圧は電解液濃度に依存し、臭化水素酸濃度については、濃度増加と共に過電圧が減少する。共沸臭化水素酸では、電解液をかきまぜれば、1000mA cm^{-2} の電流密度でも拡散限界電流密度が現われず、その過電圧は50mV $\pm$ 10mVであり、水素発生反応の過電圧と比較し小さな値である特徴を有している。

一方、溶液抵抗によるオーム損が低下する電解条件として、温度を高くする、臭化水素酸濃度を 6.5 mol kg^{-1} 程度とする、生成する臭素濃度を低く保つことがあげられる。しかし臭素濃度が 1.0 mol kg^{-1} 以下では臭素の含有による溶液抵抗への影響は小さい。また、理論分解電圧と臭素発生反応の過電圧が小さくなる共沸組成臭化水素酸を用いても、その有利さを打ち消すほど大きくは電気電導度が臭化水素酸濃度の増加により低下しない。

酸素発生反応に酸化物の熱分解を利用するサブサイクルの探索を行った結果、ヒ素—臭素系ハイブリッド・サイクルを提案し、サイクルを構成する基本反応、特に、亜ヒ酸—臭素—水の反応について定性的検討を行った結果、水の添加量が微妙に影響し、水の添加量を少なくした場合、生成物の分離が容易な新しい反応を見いだした。ヒ素—臭素系ハイブリッド・サイクルは最高使用温度がさほど高くない、腐食性が強くないなど特徴を有していることから、引き続き研究を続けるべきであると判断した。

参 考 文 献

1. G. H. Schuetz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1, 379 (1977)
2. R. S. Yeo, D. T. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 549 (1979)
3. G. Faita, T. Mussini, R. Oggioni, *J. Chem. Eng. Data*, 11, 162 (1966)
4. "International Critical Tables", McGraw-Hill Book Co., (1928) Vol. III p. 306, Vol. VII, p. 234
5. R. Haase H. Naas, H. Tkumm, *Z. Phys. Chem., New Folge*, 37, 210 (1963)
6. D. Gilroy, *Electrochim. Acta*, 13, 1977 (1968)
7. 喜多英明, *電化*, 33, 782 (1965)
8. R. Haase, P. F. Sauermann, K. H. Dücker, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, 47, 224 (1965)
9. 日本化学会編, "化学便覧", 基礎編, 改訂2版, 丸善, p 671 (1975)
10. W. M. Latimer, "Oxidation Potentials"
11. I. Barin, et. al., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement"
12. M. W. Chase, et. al., "JANAF Thermochemical Tables, 1975, Supplement"
13. C. E. Wicks, F. E. Block, "Thermodynamic Properties of 65 Elements. Their oxide, halide, carbide nitrides"

14. 電気化学協会編, “電気化学便覧” 新版, 丸善, (1976)

5. 鉄－臭素系サイクル等の熱効率の推算

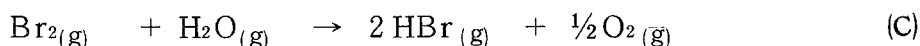
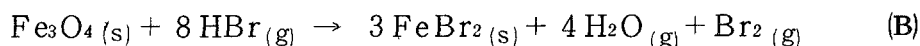
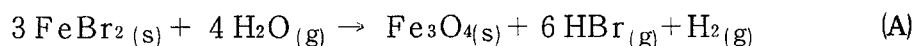
熱化学法が将来の水素製造法として確立されるためには、サイクルを構成する化学反応のみならず、反応操作、分離操作、熱交換法、装置材料などの化学工学的諸条件、更に安全性、環境への影響なども含めて、実用性が総合的に評価されなければならない。(図1－1 熱化学法の評価方法の流れ図参照)。その上、一次エネルギーの水素への変換効率、すなわち総合熱効率を事前評価し、エネルギー有効利用の点で他の水素製造法と競合できるか否かを判断する必要がある。その比較基準として水の電気分解法の技術開発を想定するならば、この総合熱効率の目標値を上回る可能性のある熱化学サイクルをまず見出すことが熱化学法の開発にあたって重要な条件と考えられる。

大阪工業技術試験所においては、新しく提案した鉄－臭素系サイクルについて上記諸条件を詳細に検討すると同時に、予備的な判断を行うことを目的として、総合熱効率の簡単な推算を試みた。そして、熱化学サイクル総合熱効率の推算式の提出と、種々の鉄－臭素系サイクルの評価結果を、水の電気分解法及び熱化学反応と電気化学反応を組み合わせたいわゆるハイブリッド法と比較した。以下はその結果をまとめたものである。

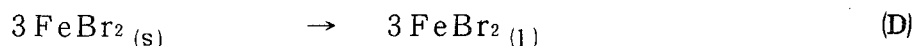
5・1 評価の対象とした化学反応

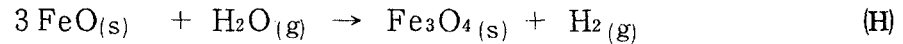
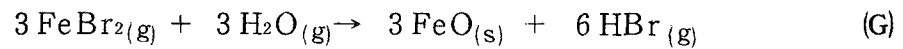
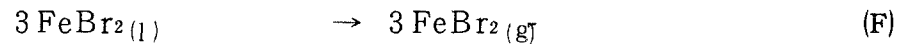
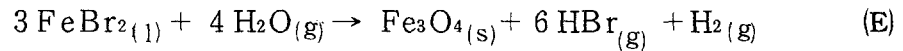
水を熱化学的に水素と酸素に分解する方法として、臭素を反応媒体とする熱化学サイクルの探索を行い、第2章、第3章で述べたように、水素発生反応として臭化鉄(Ⅱ)の加水分解反応を利用し、臭素と水蒸気の反応を酸素発生反応に組み合わせた鉄－臭素系基本サイクルを新しく提案した。

鉄－臭素系基本サイクル

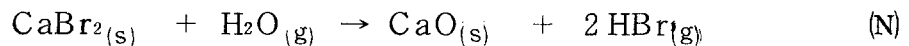
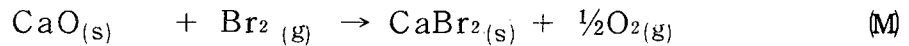
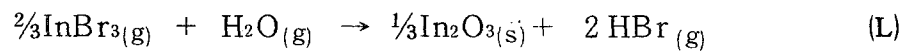
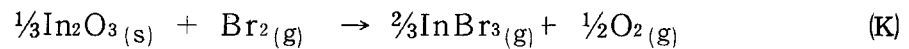
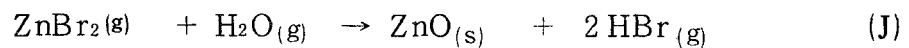
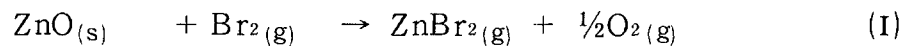


更に、上記基本サイクルの改良を目的として、反応(A)を臭化鉄(Ⅱ)の相変化に応じ、反応(D)と(E)、あるいは、反応(F)、(G)、(H)に分解することを試みた。

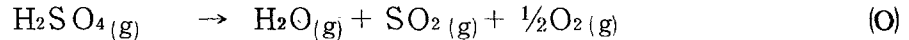




酸素発生反応(C)についても、金属酸化物を媒体とする二段のサブサイクルに分割する方法について検討した。これらの中では亜鉛を用いる反応(I)と(J)の組み合わせ、インジウムを用いる(K)と(L)の組み合わせ、カルシウムを用いる(M)と(N)の組み合わせに注目した。



また、硫酸の熱分解反応を利用するサブサイクル(O)と(P)で反応(C)を分割進行させる方法についても検討した。



5・2 総合熱効率の推算法

5・2・1 総合熱効率の定義

高温熱源を利用する水からの水素製造法の総合熱効率 η は、得られた水素の使用目的に応じて異った定義がなされている^{1, 2, 3, 4)}。ここでは、常温常圧の水分解エンタルピー変化($-\Delta H^{\circ}_f, \text{H}_2\text{O}(l), 298 = 68.3 \text{ kcal/mol}$)を基準とする Funk らの定義¹⁾を採用した。 η と $-\Delta H^{\circ}_f, \text{H}_2\text{O}(l), 298$ と水素製造プロセスに要求される高温熱との関係を次式に示す。

$$\eta = -\Delta H^{\circ}_f, \text{H}_2\text{O}(l), 298 / (Q_H + Q_{WH}) \quad (1)$$

ここで、 Q_H (kcal/mol H_2)：吸熱操作に必要な熱量の総和、 Q_{WH} (kcal/mol H_2)

：プロセスに必要な仕事を得るための熱量の総和である。

水素製造プロセス中の個々の吸熱操作に必要な熱を q_{ai} (kcal/mol H_2)、必要な仕事を

w_i (kcal/molH₂)、及び放出される熱を q_{di} (kcal/molH₂) とすると $-\Delta H^{\circ}f, H_2O(l), 298$ との間には次の関係が成立する。

$$-\Delta H^{\circ}f, H_2O(l), 298 = \sum q_{ai} + \sum w_i - \sum q_{di} \quad (2)$$

また、 Q_H と Q_{WH} はそれぞれ

$$\begin{aligned} Q_H &= \sum q_{ai} - \sum q_{di} \eta_{ri} \\ &= -\Delta H^{\circ}f, H_2O(l), 298 + \sum q_{di} (1 - \eta_{ri}) - \sum w_i \end{aligned} \quad (3)$$

$$Q_{WH} = \sum w_i / \eta_{wi} \quad (4)$$

と表わすことができる。ここで、 $\eta_{ri}(-)$ ：放出熱の回収利用率、 $\eta_{wi}(-)$ ：熱の仕事への変換効率である。これらの関係を(1)式に代入し、整理すると

$$\eta = -\Delta H^{\circ}f, H_2O(l), 298 / (-\Delta H^{\circ}f, H_2O(l), 298 + \sum q_{di} (1 - \eta_{ri}) + \sum w_i (1/\eta_{wi} - 1)) \quad (5)$$

となり、これから水素製造プロセスの総合熱効率を求めることができる。

5・2・2 熱化学サイクルの熱力学的検討

(a) 熱化学サイクルの構成

Funk ら^{1,5)}は熱化学法の熱力学的基本原理を示し、Schreiner ら²⁾はエントロピー温度図を使う評価を行った。また、増子ら³⁾は水素製造プロセスの熱力学的背景を詳しく説明している。そこで、これらを参考にし、熱化学サイクルの基本的な構成を検討しながら、熱力学的に必要な熱と仕事の推算を試みた。

熱化学サイクルの一例として、反応(A)、(B)、(C)、及び水の水蒸気への相変化(Q)を組み合わせた鉄-臭素系基本サイクルをとりあげ、そのエントロピー温度図を図5-1に示した。サイクル化に必要な熱と仕事は、個々の過程でのエントロピー変化 ΔS と温度 T の積によって求められる。実線サイクルは、反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^{\circ}_{r,i,T}$ が零となる温度条件下の理想サイクルを示し、その面積は $-\Delta H^{\circ}f, H_2O(l), 298$ に等しい。一方、点線で示したサイクルは表5-2で示した条件下での実用サイクルを表わしたものである。反応のエントロピー変化 $\Delta S_{r,i,T}$ を点線で表わした $\Delta S^{\circ}_{r,i,T}$ と、太い実線で表わした $\Delta H^{\circ}_{r,i,T}/T - \Delta S^{\circ}_{r,i,T}$ とで示した。それら

に反応温度 T をかけあわせた値は、構成反応を進行させるのに必要な熱 $T\Delta S^{\circ}_{r,i,T}$ と仕事 $\Delta G^{\circ}_{r,i,T}$ に等しい。

熱化学サイクルは、高温側での吸熱反応と低温側での発熱反応によって構成されている。これは熱機関と類似であり、熱力学第二法則で説明される。

熱化学反応を効率よく行わせるには $\Delta G^{\circ}_{r,i,T} < 0$ の条件が望ましく、一般的に吸熱反応では理想サイクルより高温に、発熱反応ではより低温に反応温度を設定する必要がある。しかし温度範囲が高温熱源と環境によって限定され、更には、副反応の発生や反応物の相変化が起きることが多く、その条件を十分に満足させた熱化学サイク

ルはまだ提案されていないのが現状である。鉄-臭素系基本サイクルにおいても熱源温度と臭化鉄(II)の溶融を考慮しながら反応温度が決定された。

(b) 反応熱

反応における標準エンタルピー変化 $\Delta H^{\circ}_{r,i,T}$ と標準エントロピー変化 $\Delta S^{\circ}_{r,i,T}$ の温度変化は、反応物の相変化が起こらないとき、ある温度 T_0 の基準値に対して次の式で与えられる。

$$\Delta H^{\circ}_{r,i,T} = \Delta H^{\circ}_{r,i,T_0} + \int_{T_0}^T (\Delta C_{pi}) dT \quad (6)$$

$$\Delta S^{\circ}_{r,i,T} = \Delta S^{\circ}_{r,i,T_0} + \int_{T_0}^T (\Delta C_{pi}/T) dT \quad (7)$$

ΔC_{pi} は反応物の定圧モル比熱の和である。熱化学法の考察範囲では、 $\Delta H^{\circ}_{r,i,T} \doteq \Delta H^{\circ}_{r,i,T_0}$ 、 $\Delta S^{\circ}_{r,i,T} = \Delta S^{\circ}_{r,i,T_0}$ と仮定することが許される¹⁾。この仮定の妥当性は図5-1で、サイクルがほぼ平行線から構成されていることから推察される。

熱化学サイクルのエネルギー収支を概算するに当たって、反応物の昇降温に伴う顕熱変化の総和がほぼ零であり、反応熱と反応物の潜熱の総和が $-\Delta H^{\circ}_f, \text{H}_2\text{O}(1), 298$ に

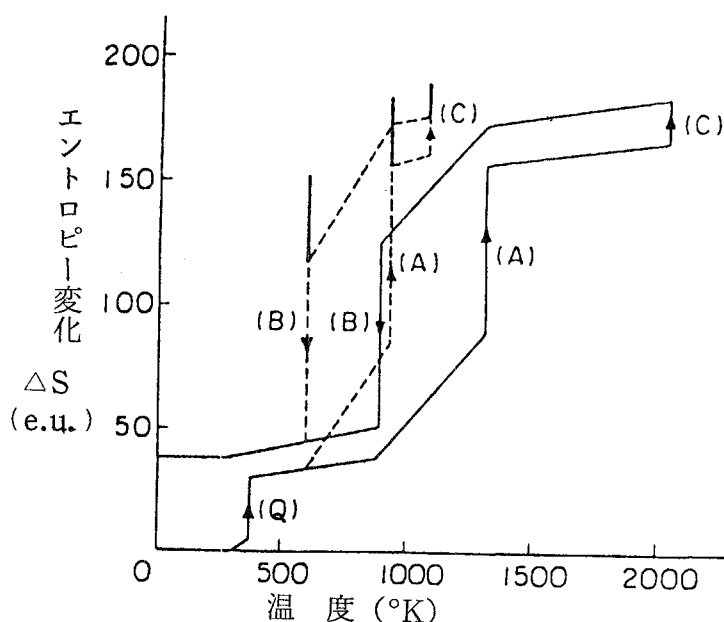


図 5-1 鉄-臭素系基本サイクルの

エントロピー-温度図

なる近似が、これらの仮定より示される。

(c) 分離仕事

構成反応を熱的に進行させたとき、生成物と反応物が混合した状態で平衡になる。サイクル化するためにはそれらの分離が必要であり、分離仕事を算出しなければならない。特に $\Delta G^{\circ}_{r,i,T} > 0$ の条件下では、反応が自発的に進まず $\Delta H^{\circ}_{r,i,T}$ に相当する熱を加えて仕事を与えなければならない。

Funk ら¹⁾は反応と分離操作が連結されたプロセスを想定し、化学平衡状態における分離仕事量 $W_{sep,i}$ を求めた。彼らは理想気体の混合エントロピーを計算して、 $W_{sep,i}$ に $\Delta G^{\circ}_{r,i,T}$ を関係づけており、1 気圧では次の式となる。

$$W_{sep,i} = \Delta G^{\circ}_{r,i,T} - (1/\alpha) RT (\sum \nu_i \ln X_i) \quad (8)$$

ここで、 α : 反応率、 R : 気体定数、 ν_i : 反応物 i の化学量論係数、 X_i : 反応物 i のモル分率である。

上式は反応と分離を同じ温度で行う場合であるが、実用プロセスではそれらを異なる温度で行うことが多いと考えられる。反応温度 T と分離温度 T_s が異なる場合の分離仕事量は、前述した $\Delta S^{\circ}_{r,i,T} \div \Delta S^{\circ}_{r,i,T_s}$ の仮定を用いることにより

$$\begin{aligned} W_{sep,i} &= \Delta G^{\circ}_{r,i,T} T_s/T - (1/\alpha) RT_s (\sum \nu_i \ln X_i) \\ &\geq \Delta G^{\circ}_{r,i,T} T_s/T \end{aligned} \quad (9)$$

で概算される。

5・2・3 熱化学サイクル総合熱効率の推算式

熱化学法が複数の反応を含み、多岐にわたる化学プロセスから構成されるため、評価の基本となる物質収支とエネルギー収支をプロセス全体にわたって検討することは容易でない。しかも、提案された熱化学サイクルが工業的実績に基づいたものでなく、熱力学的データと経験的な化学反応から組み立てられることから、その評価はかなりの不確定要素を含むものとなっている。そこで、総合熱効率を適当な仮定を用いて試算することにより、提案された熱化学サイクルの優劣と実用化の可能性が検討される。その試算については、幾つかの算出法が提案されており、亀山ら⁴⁾がそれらのまとめを行っている。そこで、前節の熱力学的検討と(5)式を考慮して、以下の仮定を導入することにより、簡単な推算式の算出を試みた。

- 1) 反応物の循環に伴う顕熱変化の総和がほぼ零であることから、降温過程の放熱が昇温過程の吸熱操作に有効利用されると仮定し、それらの評価を省略する。
- 2) 熱交換における熱損失を無視し、反応熱 $\Delta H^{\circ}_{r,i,T}$ をそのまま q_{ai} と $-q_{di}$ の値とする。また、反応物の潜熱を反応熱として取り扱う。
- 3) 発熱反応熱はそれより低温の吸熱反応にのみ有効利用できるものとする。
- 4) 分離操作は定温で行われ、分離仕事は $\Delta G^{\circ}_{r,i,T} > 0$ の構成反応のみ取り扱い、その値は $\Delta G^{\circ}_{r,i,T} T_s/T$ とする。その過程で放出される熱の有効利用は考えない。
- 5) 反応物質を循環する動力及びその他サイクル化のため要求されるエネルギーは無視する。

これらの仮定の導入により、熱化学サイクル総合熱効率の推算式を次式のように定義した。

$$\eta = -\Delta H^{\circ}_{f,H_2O(l),298} / (-\Delta H^{\circ}_{f,H_2O(l),298} + \sum -\Delta H^{\circ}_{r,i,T}(1-\eta_{ri}) + \sum (\Delta G^{\circ}_{r,i,T} T_s/T) / \eta_{wi}) \quad (10)$$

$$\Delta H^{\circ}_{r,i,T} < 0, \Delta G^{\circ}_{r,i,T} > 0$$

上式中のパラメータ η_{ri} は反応温度が決まればその値を決定できるため、 η は分離仕事効率 η_{wi} に依存することになる。上式は、構成反応の簡単な熱力学的データ $\Delta H^{\circ}_{r,i,T}$, $\Delta G^{\circ}_{r,i,T}$ 及び T より η を推算することを目的としており、得られる η の結果は、熱化学サイクルの熱力学的構成を主に評価したものとなる。

5・2・4 水及び水蒸気の電気分解法

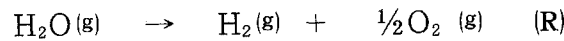
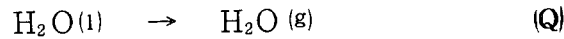
水を電気分解するとき、電極反応の過電圧と電解液の抵抗のため、実際には熱力学的に必要な仕事 $-\Delta G^{\circ}_{f,H_2O(l),T}$ より大きな値の電気エネルギーが電解槽に加えられることになる。電気分解の効率を η_{ed} 、発電効率を η_{ele} とすると、必要な高温熱は

$$Q_{WH} = -\Delta G^{\circ}_{f,H_2O(l),T} / (\eta_{ed} \eta_{ele}) \quad (11)$$

で表わされる。通常の水電解法では、この過剰電気エネルギーの消費により発生する熱量が熱力学的に必要な熱量より多いため、外部熱源を必要としない。したがって、 $Q_H = 0$ であり、総合熱効率は次式で算出される。

$$\eta = (-\Delta H^{\circ}_{f,H_2O(l),298} / -\Delta G^{\circ}_{f,H_2O(l),T} \eta_{ed} \eta_{ele}) \quad (12)$$

高温で水蒸気を電気分解する方法は外部熱源が必要なため、 $Q_H = 0$ の仮定はなりたない。そこで、次のような反応(Q)と(R)からなる二段のハイブリッドサイクルとみなし、



次節と同じ仮定を採用すれば、水蒸気電気分解の総合熱効率を次式で推算することができる。

$$\eta = -\Delta H^{\circ}_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298} / (-\Delta H^{\circ}_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298} + \Delta G^{\circ}_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}, T} (1 / \eta_{\text{ed}} \eta_{\text{ele}}) - 1)) \quad (13)$$

5・2・5 ハイブリッド法

ハイブリッド法は熱化学法と比較して反応段数が少なくなる、分離操作が簡単になる、サイクルを循環する反応物質と熱量が減少するなどいくつかの利点を有しているため、熱化学法とハイブリッド法は併列に議論した方がよい。

そこで、ハイブリッドサイクルの総合熱効率を推算するに当たっても、熱化学法の場合と同じ仮定を採用し、更に電気分解の評価の仕事の項を導入するため、次の仮定を付け加えた。

6) 電気分解を用いる構成反応(j)において、反応(j)によりサイクルが受ける仕事 w_j を $\Delta G^{\circ}_{\text{r}, j, T}$ とし、それに要求される高温熱量を $\Delta G^{\circ}_{\text{r}, j, T} / (\eta_{\text{ed}j} \eta_{\text{ele}})$ とする。ここで、 $\eta_{\text{ed}j}$ は電解効率である。この過程で放出される熱の有効利用はできないものとする。

7) 反応(j)で必要な分離仕事は省略する。

これらの仮定により、推算式を次式で定義する。

$$\eta = -\Delta H^{\circ}_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298} / (-\Delta H^{\circ}_{\text{f}, \text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298} + \sum -\Delta H^{\circ}_{\text{r}, i, T} (1 - \eta_{\text{ri}}) + \sum (\Delta G^{\circ}_{\text{r}, i, T} T_s / T) / \eta_{\text{wi}} + \sum \Delta G^{\circ}_{\text{r}, i, T} (1 / (\eta_{\text{ed}j} \eta_{\text{ele}}) - 1)) \quad (14)$$

5・3 結果と考察

5・3・1 水の電気分解法

常温水電解法の総合熱効率 η を電解効率 η_{ed} と発電効率 η_{ele} とをパラメータにして計算し、結果を図5-2に示した。種々の電解槽の電流-電位の比較によれば⁶⁾、従来法の η_{ed} は 0.6 程度であるが、新しい実験的な電解槽では 0.7 ~ 0.8 になっている。また、

化石燃料を使わない発電システムでは、現在、軽水炉の η_{ele} が 0.3 程度であるが、将来、技術開発により 0.4～0.5 に向上するものと予想される。したがって、水の電解法の η は、図 5-2 の点 A で示した約 20% 程度から、将来は斜線の範囲内の値に向上していくものと予想される。これらの領域の値は、熱化学法や他の水素製造法を評価する際重要な基準となる。

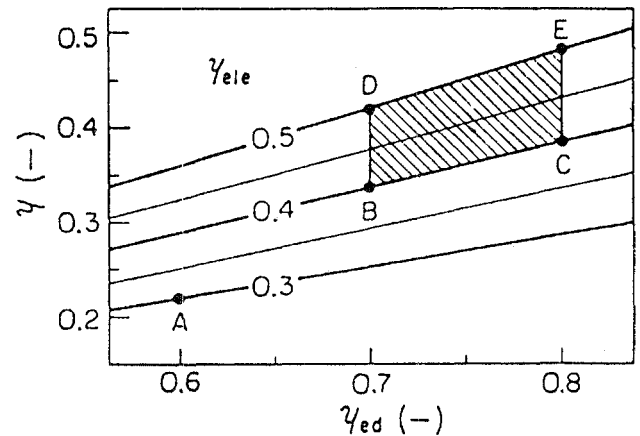


図 5-2 水電解法の効率

5・3・2 鉄-臭素系サイクル

(a) 酸素発生反応の評価

鉄-臭素系基本サイクルと酸素発生反応を変形したサイクルについて、(10) 式によって η を推算し、結果を図 5-3 に示した。各サイクルは表 5-1 に与えた反応により構成されており、それらの反応温度と熱力学定数の値は表 5-2 に示したとおりである。なお、反応物の相変化をも考慮した。

図中、上部の値は反応熱 $\Delta H^{\circ}_{r,i,T}$ の η への寄与を強く、分離仕事の寄与を弱く評価するため、分離温度 T_s を常温の 298°K に設定し η を求めたものである。下部

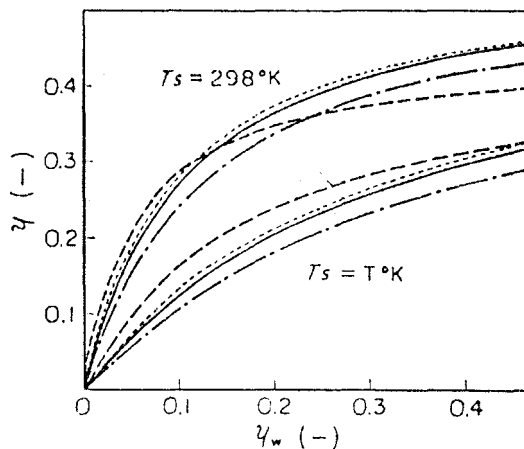


図 5-3 酸素発生反応の評価

Fe-Br 基本サイクル

Fe-Br-Zn

Fe-Br-Ca

Fe-Br-S(s)

表 5-1 鉄-臭素系サイクルの構成

サイクル	構成反応
Fe-Br 基本サイクル	A, B, C, Q
Fe-Br-Zn	A, B, I, J, Q
Fe-Br-Ca	A, B, M, N, Q
Fe-Br-S (s)	A, B, P, S, T, U, Q
Fe-Br-S (l)	D, E, B, P, S, T, U, Q
Fe-Br-S (g)	D, F, G, H, B, P, S, T, U, Q
ハイブリッド	P, S, T, U, V, Q

表 5 - 2 構成反応の反応温度と熱力学定数

反 応	T (°K)	$\Delta H^{\circ}r,i,T$ (kcal/mol)	$\Delta G^{\circ}r,i,T$ (kcal/mol)
(A)	9 2 3	9 1. 5	2 6. 2
(B)	6 0 0	— 6 4. 4	— 2 1. 1
(C)	1 0 7 3	3 3. 5	1 6. 0
(D)	9 6 4	3 6. 0	
(E)	1 0 0 0	5 4. 7	2 2. 1
(F)	1 2 0 7	9 1. 2	
(G)	1 2 7 3	— 3 2. 1	8. 1
(H)	7 0 0	— 1 2. 6	0. 3
(I)	1 2 0 0	2 2. 9	— 0. 1
(J)	1 2 0 0	1 0. 9	1 4. 0
(M)	1 0 0 0	— 1 7. 2	— 8. 8
(N)	1 0 0 0	5 0. 7	2 5. 0
(P)	4 0 0	— 3 1. 3	— 2. 6
(Q)	3 7 3	9. 7	
(S)	6 0 9	1 3. 4	
(T)	7 0 0	2 3. 9	— 1. 3
(U)	1 1 0 0	2 3. 2	— 1. 0
(V)	6 0 0	2 5. 2	2 7. 5

は、逆に、分離仕事の η への寄与を大きく評価するため、 T_s を反応温度 T に設定し、 η を算出した。分離仕事効率 η_{wi} が 0.5 をこえる η の評価は意味がないと判断し、図には、 η_{wi} が 0.5 以下のときの推算値を示した。

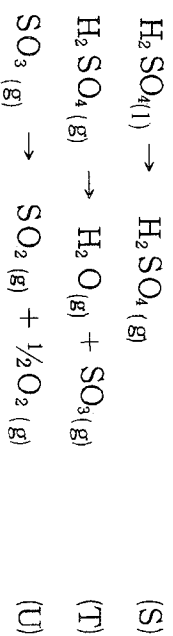
得られた η の結果は、鉄-臭素系サイクルの特徴を反映して水素発生サブサイクルの寄与を大きく受けたものとなっている。水素発生反応(A)の $\Delta G^{\circ}r, A, 923$ が 26.2 kcal/mol であること、再生反応(B)の $\Delta H^{\circ}r, B, 400$ が -64.4 kcal/mol と大きな値であることが原因となっている。ちなみに、酸素発生反応系として硫黄系サブサイクルを例にとり比較すれば、構成反応(O)と(P)の $\Delta G^{\circ}r, i, T$ は負であり、発熱反応 P の $\Delta H^{\circ}r, p, 400$ は -31.3 kcal/mol である。そのため、 η の値そのものを議論することは妥当ではなく、ここでは酸素発生反応を相対的に評価するにとどめる。

インジウム系サブサイクルは臭化インジウムの熱力学データがなかったため省略したが、金属酸化物の臭素化と金属臭化物の加水分解を利用する酸素発生サブサイクル

は、必ずしも η を高める方法とはなっていない。その原因は、後者の反応に難点があり、二段に分割したにもかかわらず、 $\Delta G^\circ, r_i, T_i$ の値が小さくならないことによる。

硫酸の熱分解を利用する硫黄系サザイクルでは、 η の向上が認められる。 $T_s = T^\circ K$ を採用したとき、硫黄系の η が最も大きな値を示しており、 $T_s = 298^\circ K$ を採用した場合は、 η_{wi} が0.15以上になると硫黄系が他のサイクルの η よりも悪くなる。この理由は、分離仕事量を小さく見積ったため、反応(P)の $\Delta H^\circ, r_i, P, 400$ が η の評価に大きな影響を及ぼしたことによるものである。この η の逆転を重視すると、硫黄系サザイクルを過小評価することになる。

大気圧下において硫酸は $350^\circ C$ 以上で気相になり、次のような三段の反応により熱分解が進行する。



熱分解反応(U)の分解率は、3・5に詳しく述べたように、 Fe_2O_3 などの触媒を用いることにより $800^\circ C \sim 900^\circ C$ で80%程度になり、硫酸と臭化水素を得る再生反応(P)も反応装置を工夫することにより効率的に進行する。

総合熱効率の推算と化学反応の両方の評価により、硫黄系サザイクルが最良の酸素発生法と考えられる。

(b) 水素発生反応の評価と総合熱効率の検討

臭化鉄(II)の相変化に応じて水素発生反応を変形した場合の η への効果を検討し、図5-4に鉄-臭素-硫黄系サイクルの結果を示した。

固相臭化鉄(II)の加水分解系では、 η が分離仕事 $W_{sep, i}$ の見積り値と η_{wi} に強く依存している。 η_{wi} が0.2から0.4程度可能と仮定すると、図5-3

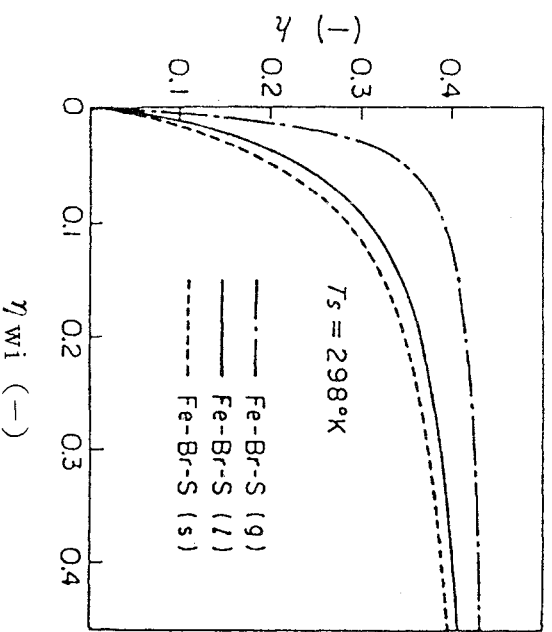


図 5-4 水素発生反応の評価

及び図5-4から、 η は0.3～0.35と推察される。これらの値は水の電気分解法の目標値と同程度になっているが、実用プロセスを想定して η を評価するとさらに低い η の値になると予想されるため、この固相系サイクルの実用化の見込みはうすいものと判断される。気-液反応を採用すれば η は若干向上することが認められる。

気-気反応系サブサイクルを利用する方法は、 η が大幅に向上し、熱効率の点で、最もすぐれた水素発生反応とみなされ

る。このFe-Br-S(g)サイクルは、 η_{wi} が0.15のとき η が0.4に到達しており、総合熱効率が改善された熱化学サイクルであると考えられる。

次に、Fe-Br-S(g)サイクルと他の反応媒体を利用する熱化学サイクルとの総合熱効率推算値の比較を行い、それらの特徴と相違点の検討を試みた。

Euratom Ispra研究所で提案された、水銀と臭素を利用する有名なMark-1^{*1}と鉄-塩素系の代表的サイクルであるMark-15^{8)*2}を例として(10)式で推算した η の結果を図5-5に示した。

Mark-1とFe-Br-S(g)が対照的な傾向を示しており、Mark-15が中

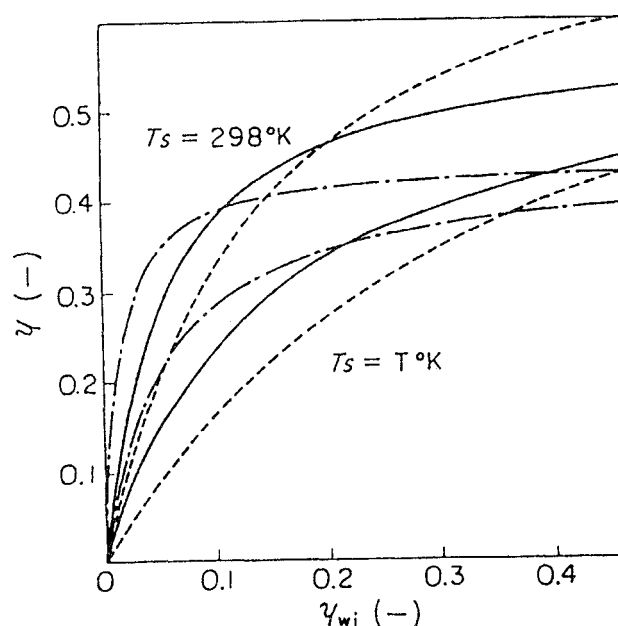
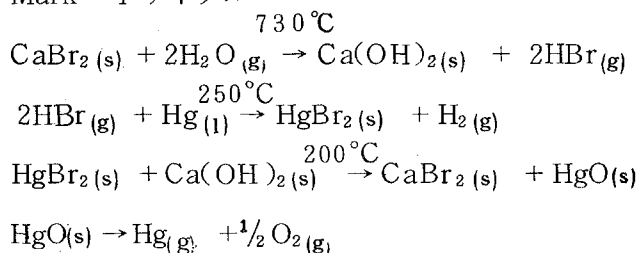


図 5-5 熱化学サイクルの総合熱効率の推算

----- Ispra Mark-1
 ————— Ispra Mark-15
 - · - · - Fe-Br-S(g)

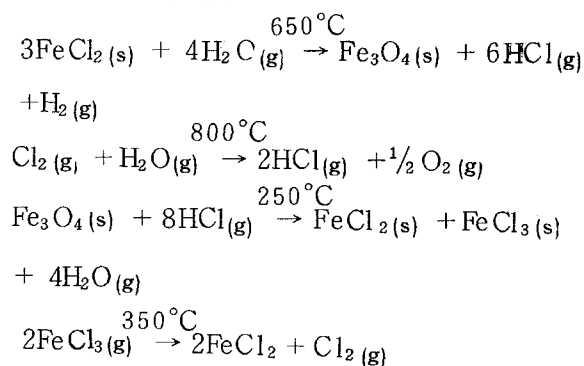
*1

Mark-1 サイクル



*2

Mark-15 サイクル



間的存在となっている。Fe-Br-S(g)はパラメータ η_{wi} による依存性が最も小さい。すなわち、サイクル化に必要な仕事が総合熱効率に影響することの少ないサイクルと推察される。更に、 η_{wi} が小さいところで η の値が他のサイクルより大きく、しかも相当な値を示しているのが特徴的である。

以上、総合熱効率の推算による予備的な評価により、Fe-Br-S(g)が鉄-臭素系の代表サイクルと結論づけられる。更に、実用化の可能性の判断は、具体的なプロセスの設定と操作条件に基づく検討にまたねばならない。

5・3・3 ハイブリッド

図5-6は臭化水素の電気分解(V)と硫黄サブサイクルを組み合わせたハイブリッド・サイクル⁹⁾の予備的な評価を行うため、その一例に臭化水素の溶融塩電解を想定し、(14)式より η を推算した結果である。

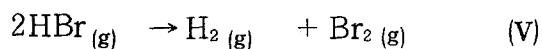


図5-6の黒点は、図5-2に示した水の電気分解法の評価値に対応している。このハイブリッド・サイクルが水の電気分解法や鉄-臭素系サイクルに匹敵する水素製造法であるためには、 η_{edv} が0.6程度になることが当面の目標と考えられる。臭化水素ガスの分解反応(V)に対する理論分解電圧は、 $\Delta G_{r,v,600}^{\circ} = 27.5\text{kcal/mol}$ より、0.597 Vとなり、電解効率0.6以上、すなわち、1 V以下の槽電圧で電解が行わなければならない。

気相臭化水素の電解の実施例は今のところ見当たらないが、Schuetz¹⁰⁾は白金電極等で共沸臭化水素酸の水溶液電解を試み、電流密度100～1000 mA/cm²の場合電解電圧は1 V以下であったと報告している。4・2で述べたように、この事実を実験で確かめており、生成する臭素の濃度が高くなっても槽電圧に大きな影響を及ぼさないことも確認している。したがって、この臭素系ハイブリッド・サイクルは、更に詳細な検討を行い、実用化への可能性を追求するに値する水素製造法であると考えられる。

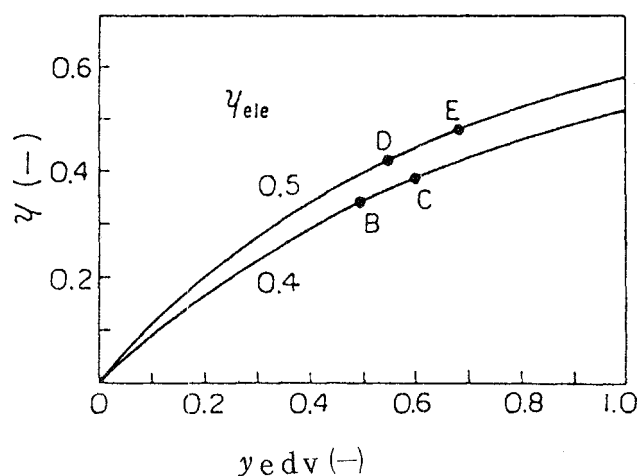


図 5-6 ハイブリッド・サイクルの総合熱効率の推算

5・4 結 語

鉄-臭素系熱化学サイクルによる水素製造法の予備的評価を目的として、熱化学法、電気分解法、それらのハイブリッド法について総合熱効率 η の推算を行った。

水の電気分解法は、改良により η が30%を超えるものと予想される。そのため、他の製造法の η はその値に匹敵する可能性が要求されることになる。

鉄-臭素系サイクルでは、気相臭化鉄(II)の加水分解と硫酸の熱分解反応を組み合わせた $\text{Fe}-\text{Br}-\text{S}(\text{g})$ が代表的なサイクルと判断された。予備的評価によれば、このサイクルの η は40%程度まで可能と推算された。更に具体的なプロセスの設定と操作条件に基づく評価を行い、実用の可能性が検討されなければならない。

ハイブリッド法は熱化学法と共通の構成反応からなり、特徴的な利点も有しているため熱化学法と並行して研究する必要が認められる。臭素系ハイブリッドサイクルでは、臭化水素の電気分解を1 V以下の槽電圧で行うことができれば、有望な水素製造法であると評価できた。

参 考 文 献

1. J. E. Funk and R. M. Reinstrom : "System Study of Hydrogen Generation by Thermal Energy", Allison Division, General Motors, Rept. EDR 3714, Vol. II, Suppl. A (1964)
2. B. M. Abraham and F. Schreiner : Ind. Eng. Chem., Fundam., 13, 305 (1974)
3. 増子, 高橋, 材料基礎工学研究 (横浜国立大学) No. 10, p 1 (1975)
4. 亀山, 吉田, 国井, 化学工学論文集, 1, 541 (1975)
5. J. E. Funk and R. M. Reinstrom, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 5, 337 (1966)
6. J. O'M. Bockris, "Energy - The Solar - Hydrogen Alternative"
7. "Hydrogen Production from Water Using Nuclear Heat", Progress Report No. 2 Joint Nuclear Research Center, Ispra (1973)
8. A. Broggi, G. DeBeni and D. Van Veljen, : "Conference Proceedings for 1st World Hydrogen Energy Conference, March 1976, Miami Beach Florida 8 A-69 (1976)

9. G. H. Schuetz , *ibid.* , 8 A-49 (1976)
10. G. H. Schuetz , *Int. J. Hydrogen Energy* , 1 , 379 (1977)

6 研究の今後の課題

6・1 鉄－臭素系サイクルについて

第1期における研究過程で、鉄－臭素系サイクルが包含する最大の問題点は、サイクル化を前提とした繰り返し実験の結果摘出された、水素発生ループの反応率低下にあり、その解決を図るべく努力を傾注してきた。その結果、固体の移動を伴うことなく操作できるという鉄－臭素系サイクルの特徴を失うことなく、しかも、反応性の低下をも防ぐ方法として、熔融塩を用いる新しい反応方式を考案した。現在実験室規模においては上記問題点を回避できる見通しを得ている。この方法の効果を確認し、結論を出すにはもう少し時間をかけて十分検討しなければならないと考えるが、この方法の効果の確認と、酸素発生ループとを結合させた上で、鉄－臭素系サイクルの一貫した運転試験を行うことによって実験事実に基づいた総合効率を求め、よって水素製造法としての熱化学法の可能性を評価することが、昭和56年度より始まる第2期における最大の課題と考えている。なんとなれば現在までのところ、一貫した運転結果に基づいた総合熱効率を求めた例は皆無であり、鉄－臭素系サイクルの研究を続行する意義もそこに見いだすことができる。

6・2 新しい熱化学サイクルの探索

熱化学法による水素製造技術は、高温ガス炉などの熱源を直接利用するため、高い総合効率が期待できるとして各国で競って研究開発が行われ、数多くの熱化学サイクルが提案された。しかし、検討が進むにつれて問題点が明らかになり、実証されないまま消滅したものが多く、また、反応に用いられる化学種も多様であったが、これも次第に姿を消し、硫黄・鉄・臭素・ヨウ素・アルカリ土類など幾つかの元素に収斂してきている。

本文中に述べたように、熱化学法は完全にクローズド・サイクルを組み立てなければならず、反応生成物の分離及び再生法の容易であるような基本反応の選択や化合物の使用を誤ることのないようにすることが肝要である。第1期の研究過程において、個々の基本反応については改善の方法を見いだしたが、サイクルとしてみた場合必ずしも改善とはならずかえって新しい問題点が派生するという例を幾つか経験してきた。一カ所だけの手直しではサイクル全体の改良とはならず、基本反応の選択がいかに重要であるかがあらためて認

識させられた。

熱化学法による水素製造技術はまだ揺籃期にあり、この方法による水素製造法が実用化の可能性があるか否かの結論は、評価に耐え得るだけの熱化学サイクル（最適の化学物質を含めて）を見いだして初めて可能であると考ええる。このためには、第1期で蓄積してきた多くの経験を生かしながら、よりよい熱化学サイクルの探索を含めた基礎研究を積み重ねることが今後も継続して研究しなければならない重要な課題であると考ええる。

6・3 ハイブリッド・サイクル

ハイブリッド・サイクルにおいて問題となるのは、熱エネルギーばかりでなく電気エネルギーを利用する点にあり、水の電気分解法と比較して果して有利であるかという点にあると考えられる。

確かに、将来の水素製造法としての優位性は純粋な熱化学法であると思われるが、それが現在大きな壁に突き当たっているとき、過渡的にはハイブリッド・サイクルに頼らざるを得ないと考えられ、現在有望と考えられているサイクルのほとんどがハイブリッド法であることからこのことがうなずける。また、一次エネルギーの多様化を図るという点からみても、ハイブリッド・サイクルはやはり研究開発の課題と考える。

6・4 要素技術の研究

熱化学法による水素製造技術はいま一つの壁に突き当たっていると言われている。熱化学法の開発は、熱エネルギーを水素という化学エネルギーへの新しいエネルギー変換技術の開発にほかならず、末踏革新技术を盛り込む必要のあることが予想された。事実、熱化学法の研究においては、生成物の分離・濃縮技術、サイクル化を前提とした効率的反応方式の開発とその装置化などの各種要素技術の解決が必要であることを痛感してきた。熱化学法が現在直面しているこれら技術的問題点を一つずつ解決していかなければならないことも課題の一つにあげられる。

6・5 装置材料の問題

これまで提案されている種々の熱化学サイクルをみると、どのサイクルも例外なくハロゲン、ハロゲン化水素、金属ハロゲン化物、硫酸、亜硫酸ガスなど腐食性の激しい物質が関与しており、しかも、高温で使用するものばかりである。このような条件は今までの化

学工業の常識をはるかに越えるものであり、装置材料を既存の材料の中から見いだそうとすると全く不可能と言っても過言でない。装置材料の開発のためのなんらかの方策を確立すべきであるし、今がその時期であると考えてる。

7 お わ り に

昭和 49 年度から昭和 55 年度まで、大阪工業技術試験所において行ってきた「熱化学法による水素製造に関する研究」の 7 年間の研究結果をまとめたものが本報告書である。

熱化学法による水素製造技術は、高温熱源を直接利用できるため高い熱効率が期待できるとして各方面から注目された。そして熱化学法に関する研究は国外は勿論国内でも活発に行われた。しかし、研究が進められるに従って、熱化学法の開発の困難性が浮き彫りになってきた。

大阪工業技術試験所では本研究の発足の当初より、熱化学法による水素製造法が実用化の可能性はあるか否かの結論をだすためには、評価に耐え得るだけの熱化学サイクルを見いだすことが先決と考え、終始基礎研究に重点をおき、必要な基礎資料の蓄積を図ってきた。重点的に研究を行ってきた鉄-臭素系サイクルが最良のものとは決して考えていないが、これまで研究の前進を阻んでいた一つの問題点の解決に見通しがつけられ、熱効率の問題は別として、一貫したサイクル実験を行い得るまでに進展できる目安をつけたことは第 1 期における大きな成果と考えている。

熱化学法はエネルギー変換の革新的技術と言われている。研究が進むと共に種々の困難に遭遇することは十分予想されることであるが、技術的ブレークスルーを図りながら、地道な研究を続けるべきだと考えている。拙速は誠に謹しむべきであろう。

本研究開発の遂行に当たって多くの方々の御支援御協力を得た。特に、格別の御高配をいただいた工業技術院サンシャイン計画推進本部の歴代の水素エネルギー担当開発官並びに開発官付の方々、水素製造ワーキング・グループの各委員の方々に御礼申し上げます。また、招へい研究員として有益な御助言御討論をいただいた京都大学工学部竹原善一郎助教授に対して衷心より感謝の意を表します。

8 熱化学法による水素製造技術の 研究に関する研究成果の一覧表 (昭和49年7月～56年3月)

1. 特 許

- (1) 日 本 特 許 19 件
(2) 外 国 特 許 (米 国) 3 件

2. 研究発表

- (1) 誌 上

発 表 題 目	発表日	発 表 者 名	誌 名 , 講 演 会 名
ヨウ化アンモニウムおよびヨウ化水素からの水素とヨウ素の分離生成	52・10	石川,中根,石井 上原,三宅	日本化学会誌 No. 10 P. 1457 (1977)
硫酸の接触分解	52・12	石川,中根,石井 上原,三宅	日本化学会誌 No. 12 P. 1817 (1977)
熱化学法による水素の製造技術——新しいエネルギー変換技術の開発をめざして——	52・2	中根	大工試ニュース Vol. 21 No. 2 (1977)
臭化鉄(Ⅱ)の加水分解	53・4	石川,石井,上原 中根,三宅	日本化学会誌 No. 4 P. 530 (1978)
臭素と水からの臭化水素および酸素の生成反応における金属酸化物の使用	53・8	石川,中根,石井 上原,三宅	日本化学会誌 No. 8 P. 1087 (1978)
臭化水素酸—硫酸—水系の気液平衡	53・8	石川,中根,石井 上原	日本化学会誌 No. 8 P. 1156 (1978)

鉄-臭素系熱化学サイクルによる水素製造法の総合熱効率の推算	53・4	上原, 石井, 石川 中根, 三宅	大工試季報 Vol. 29 No. 4 P. 302 (1978)
ヨウ化アンモニウム及びヨウ化水素からの水素とヨウ素の分離生成	53・4	石川, 中根, 石井 上原, 三宅	大工試季報 Vol. 29 No. 4 P. 327 (1978)
硫酸の接触分解	53・4	石川, 中根, 石井 上原, 三宅	大工試季報 Vol. 29 No. 4 P. 333 (1978)
臭化鉄(II)の加水分解	53・4	石川, 中根, 石井 上原, 三宅	大工試季報 Vol. 29 No. 4 P. 340 (1978)
酸化鉄(III)鉄(II)と臭化水素の気-固反応	54・7	石川, 石井, 上原 中根	日本化学会誌 No. 7 P. 817 (1979)
ヒ素-アンモニア-ヨウ素系サイクルによる水素の熱化学的製造	54・3	石井, 石川, 上原 中根	大工試季報 Vol. 30 No. 3 P. 167 (1979)
Catalyzed thermal decomposition of H_2SO_4 and production of HBr by the reaction of SO_2 with Br_2 and H_2O	55・6	石川, 石井, 上原 中根	Proceeding of the 3rd World Hydrogen Conference. Vol. 1 P. 297 (1980)
Hydrolysis and preparation of FeBr_2 and electrolytic decomposition of HBr .	55・6	上原, 石井, 石川 中根	Proceeding of the 3rd World Hydrogen Conference. Vol. 1 P. 477 (1980)
新しい燃料としての水素	55・4	中根	自動車技術 34巻4号 P. 361 (1980)
水からの水素の製造	55・1	中根	エネルギー資源 1巻 1号 P. 23 (1980)

Vapor Liquid —Equilibrium for Sulfur Dioxide—Bromine—Hydrobromic Acid—Sulfuric Acid—Water System.	55・9	石川, 石井, 上原 中根	Bulletin Chemical Society of Japan. Vol. 53 No. 9 P. 2510 (1980)
水からの水素製造	55・7	中根	水火汽論 No. 266 (1980) 7月号
熱化学法による水素の製造	56・1	中根, 石井, 石川 上原	サンシャイン・ジャーナル Vol. 2 10 (1981)
臭化水素酸の電気分解	56・2	上原, 石井, 石川 中根	日本化学会誌 No. 2 P. 221 (1981)

(2) 口 頭

発 表 題 目	発表日	発 表 者 名	誌 名 , 講 演 会 名
各種金属ヨウ化物と水蒸気の反応	50・4	石井, 中根, 石川 三宅	日本化学会第32春季年会
ヨウ化アンモニウム系反応サイクルによる水素の熱化学的製造方法	50・4	石川, 中根, 石井 三宅	日本化学会第32春季年会
新エネルギー源としての水素の製造技術	50・9	中根	新エネルギー源としての水素製造とその周辺技術 第1回セミナー
ヒ素—ヨウ素系サイクルによる水素の熱化学的製造	51・4	石井, 石川, 上原 中根, 三宅	日本化学会第34春季年会
ヨウ化アンモニウムの分解による水素の生成	51・4	石川, 中根, 石井 上原, 三宅	日本化学会第34春季年会

鉄—塩素系サイクルにおける 塩化第二鉄の熱分解	51・4	上原, 石井, 石川 中根, 三宅	日本化学会第34春季年会
鉄—臭素系サイクルによる水 素の熱化学的製造法	51・8	石川, 石井, 上原 中根, 三宅	日本化学会第35秋季年会
鉄—臭素系サイクルによる水 素の熱化学的製造法	51・10	上原, 石井, 石川 中根, 三宅	化学工学協会第10回秋季 大会
鉄—臭素系サイクルによる水 素の熱化学的製造法	51・11	中根, 石井, 石川 上原, 三宅	水素エネルギーシステム 研究会 第3回研究発表会
鉄—臭素系サイクルによる水 素の熱化学的製造法——臭 化鉄(Ⅱ)の加水分解	52・4	石井, 中根, 石川 上原, 三宅	日本化学会第36春季年会
鉄—臭素系サイクルによる水 素の熱化学的製造法——硫 酸の接触分解	52・4	石川, 中根, 石井 上原, 三宅	日本化学会第36春季年会
臭素と亜硫酸ガスと水の反応 並びに生成物分離	52・11	石井, 上原, 石川 中根, 三宅	水素エネルギーシステム 研究会 第4回研究発表会
熱化学的水素製造法の簡単な 熱収支評価法	52・11	上原, 石井, 石川 中根, 三宅	水素エネルギーシステム 研究会 第4回研究発表会
HBr - H ₂ SO ₄ - H ₂ O 三成分 系気液平衡	53・4	石川, 中根, 石井 上原, 三宅	日本化学会第37春季年会
酸化インジウム(Ⅰ)と炭酸 ガス又は水蒸気との反応	53・4	石井, 中根, 石川 上原, 三宅	日本化学会第37春季年会
水素エネルギー開発の現状と 課題	53・9	中根	第83回安全工学研究会
酸化鉄(Ⅲ)鉄(Ⅱ)と臭化水素 ガスの反応	53・10	石川, 石井, 上原 中根	日本化学会第38秋季年会

水素エネルギー研究の現状と展望	54・1	中根	電気化学協会関西支部総会
大工試における水素エネルギーの研究開発状況	54・4	中根	低温工学協会関西支部役員会
臭化水素酸の電気分解	55・4	上原, 石井, 石川 中根	日本化学会第41春季年会
ハイブリッドサイクルによる水素製造法の探索	55・4	上原, 石井, 石川 中根	電気化学協会 第47回大会
Catalyzed thermal decomposition of H_2SO_4 and production of HBr by the reaction of SO_2 with and H_2O	55・6	石川, 石井, 上原 中根	Proceeding of the 3rd World Hydrogen Energy Conference
Hydrolysis and preparation of FeBr_2 and electrolytic decomposition of HBr	55・6	上原, 石井, 石川 中根	Proceeding of the 3rd World Hydrogen Energy Conference
新しい燃料としての水素	55・6	中根	日本機械学会関西支部 第87回講演会
サンシャイン計画における水素エネルギー研究開発の現状と展望	55・3	小松	シンポジウム 新エネルギー技術開発の 現状と展望

TN0040304