

## 熱化学水素製造法ISプロセスの実用材料製反応機器 およびヨウ化水素濃縮技術に関する研究開発

Research and Development on Chemical Reactors Made  
of Industrial Structural Materials and Hydriodic Acid Concentration Technique  
for Thermochemical Hydrogen Production IS Process

久保 真治 岩月 仁 竹上 弘彰 笠原 清司  
田中 伸幸 野口 弘喜 上地 優 小貫 薫

Shinji KUBO, Jin IWATSUKI, Hiroaki TAKEGAMI, Seiji KASAHARA  
Nobuyuki TANAKA, Hiroki NOGUCHI, Yu KAMIJI and Kaoru ONUKI

原子力科学研究部門  
原子力水素・熱利用研究センター  
水素利用研究開発ディビジョン

Hydrogen Application Research and Development Division  
Nuclear Hydrogen and Heat Application Research Center  
Sector of Nuclear Science Research

October 2015

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)  
より発信されています。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課  
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4  
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Institutional Repository Section,  
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,  
Japan Atomic Energy Agency.  
2-4 Shirakata, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2015

## 熱化学水素製造法 IS プロセスの 実用材料製反応機器およびヨウ化水素濃縮技術に関する研究開発

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力水素・熱利用研究センター  
水素利用研究開発ディビジョン

久保 真治、岩月 仁、竹上 弘彰、笠原 清司、田中 伸幸、  
野口 弘喜、上地 優、小貫 薫<sup>+1</sup>

(2015年8月17日 受理)

熱化学水素製造法 IS プロセスは、水素社会に向けた大量の水素を安定に供給できる水素製造技術の候補として期待されている。実用材料製反応機器の健全性及びヨウ化水素濃縮技術の研究を実施した。機器健全性の研究では、IS プロセスを構成する3つの反応工程について、実用材料製反応機器の試作試験を行った。ベンゼン反応工程では、フッ素樹脂被覆材等を素材とするベンゼン反応器を製作し、反応溶液を循環しつつ30回の熱サイクル負荷試験を行って健全性を確認した。硫酸分解反応工程では、炭化ケイ素製硫酸分解反応器を製作し、100時間の反応試験を行って健全性を確認した。同様に、ヨウ化水素分解反応工程では、ハステロイ C-276を装置材料に用いてヨウ化水素分解反応器を製作し、100時間の反応試験を行って健全性を確認した。ヨウ化水素濃縮技術の研究では、陽イオン交換膜を用いて HIx 溶液を濃縮する電解電気透析法に取り組み、アノード液中の微量硫酸は濃縮挙動に影響しないことを見出して、HIx 溶液の精製操作を簡略化できる可能性を明らかにした。さらに、Nafion<sup>®</sup>膜及び放射線グラフト重合法で試作した ETFE-St 膜の性能を予測するため、Nernst-Planck 式と Smoluchowski 式に基づいてプロトン輸率、水透過係数、膜内 IR 損を定式化し、HIx 溶液の電解電気透析における濃縮効率を支配する、膜におけるプロトン透過選択性、溶媒水透過性および膜の電気抵抗 (IR 損に伴う電位差) の推算を可能にした。

**Research and Development on Chemical Reactors Made of Industrial Structural Materials  
and Hydriodic Acid Concentration Technique for Thermochemical Hydrogen Production  
IS Process**

Shinji KUBO, Jin IWATSUKI, Hiroaki TAKEGAMI, Seiji KASAHARA,  
Nobuyuki TANAKA, Hiroki NOGUCHI, Yu KAMIJI and Kaoru ONUKI<sup>+1</sup>

Hydrogen Application Research and Development Division,  
Nuclear Hydrogen and Heat Application Research Center,  
Sector of Nuclear Science Research  
Japan Atomic Energy Agency  
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received August 17, 2015)

Japan Atomic Energy Agency has been conducting a study on IS process for thermochemical hydrogen production in order to develop massive hydrogen production technology for hydrogen society. Integrity of the chemical reactors and concentration technology of hydrogen iodide in HIx solution were studied. In the former study, the chemical reactors were trial-fabricated using industrial materials. A test of 30 times of thermal cycle test under circulating condition of the Bunsen reaction solution showed integrity of the Bunsen reactor made of fluororesin lined steel. Also, 100 hours of reaction tests showed integrity of the sulfuric acid decomposer made of silicon carbide and of the hydrogen iodide decomposer made of Hastelloy C-276. In the latter study, concerning electro-electrodialysis using cation-exchange membrane, sulfuric acid in the anolyte had little influence on the concentration performance. These results suggest the purification system of HIx solution can be simplified. Based on the Nernst-Planck equation and the Smoluchowski equation, proton transport number, water permeance, and IR drop of the cation exchange membrane were formulated. The derived equations enable quantitative estimation for the performance indexes of Nafion<sup>®</sup> membrane and, also, of ETFE-St membranes made by radiation-induced graft polymerization method.

Keywords: Thermochemical Hydrogen Production, IS Process, Integrity of Chemical Reactors, Concentration of HIx Solution, Electro-electrodialysis

---

<sup>+1</sup> Nuclear Hydrogen and Heat Application Research Center

## 目 次

1. はじめに	1
2. 反応機器	2
2.1 ブンゼン反応工程	2
2.1.1 機器の試作	2
2.1.2 試験	3
2.1.3 結果	3
2.2 硫酸分解反応工程	4
2.2.1 機器の試作	4
2.2.2 試験	5
2.2.3 結果	5
2.3 ヨウ化水素分解反応工程	6
2.3.1 機器の試作	6
2.3.2 試験	7
2.3.3 結果	7
3. ヨウ化水素濃縮	9
3.1 硫酸の影響	9
3.2 温度の影響	10
3.3 濃度の影響	13
3.4 HI 分離に要する所要エネルギー	14
4. まとめ	17
謝辞	18
参考文献	19

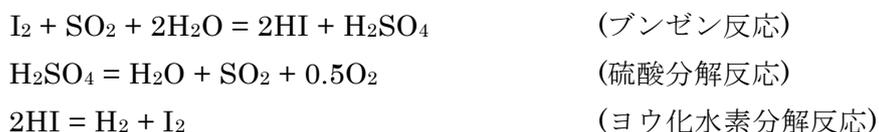
Contents

1. Introduction .....	1
2. Chemical Reactors .....	2
2.1 Bunsen Reaction Unit .....	2
2.1.1 Test Fabrication of Components .....	2
2.1.2 Experimental .....	3
2.1.3 Results .....	3
2.2 Sulfuric Acid Decomposition Unit .....	4
2.2.1 Test Fabrication of Components .....	4
2.2.2 Experimental .....	5
2.2.3 Results .....	5
2.3 Hydrogen Iodide Decomposition Unit .....	6
2.3.1 Test Fabrication of Components .....	6
2.3.2 Experimental .....	7
2.3.3 Results .....	7
3. Concentration of Hydrogen Iodide .....	9
3.1 Effect of Sulfuric Acid .....	9
3.2 Effect of Temperature .....	10
3.3 Effect of Concentration .....	13
3.4 Energy Consumption for HI separation .....	14
4. Concluding Remarks .....	17
Acknowledgement .....	18
References .....	19

## 1. はじめに

水素エネルギー利用に向けた機運が高まっており、大量の水素を安定に供給できる水素製造技術を開発し、水素社会に備えることはますます重要となっている。

このような要請に応えることのできる水素製造技術の有力候補に熱化学水素製造法がある。熱化学水素製造法は、高温吸熱反応と低温発熱反応を組み合わせた化学反応サイクルによって水の熱分解を実現する化学プロセスであり、Funk と Reinstrom<sup>1)</sup>によるサイクル探索を嚆矢として各国で研究されてきた。なかでも、General Atomics の研究者<sup>2)</sup>によって提案されたヨウ素と硫黄を反応物質とする以下の 3 反応で構成されるサイクル（反応物質の元素記号から SI プロセスあるいは IS プロセスと呼ばれている。以下、IS プロセスと略記）は、大規模化に適したガス・液のみを用いた流体プロセスであるなど、有望なサイクルとして、注目を集めてきた。



日本原子力研究開発機構（原子力機構）は、水素エネルギーの重要性を認識し、高温ガス炉が供給できる 1000℃近い高温の熱を利用して IS プロセスを駆動して水を分解し水素を製造する技術の研究開発を進めている。これまでに、IS プロセスの反応サイクルによる連続的な水分解が可能であることを検証し<sup>3)</sup>、さらに腐食性の強いプロセス環境で用いるセラミックス反応器のモデルを提示している<sup>4)</sup>。これらを踏まえて、実用装置材料を用いた反応機器における耐食性などの健全性に関する知見、並びに、水素製造効率に影響するヨウ化水素濃縮操作に関する知見を整備・拡充するため、本プロセスの実用装置材料を用いた反応器について、実環境（腐食性環境、高圧環境）に耐える機器・設備を開発し健全性を確認すること、また、水素製造効率 40%を可能とするプロセスデータを充足することを目指し、IS プロセスの研究開発に取り組んだ。本報告は平成 22～26 年度に実施した研究開発の結果をとりまとめたものである。

## 2. 反応機器

Fig.2.1 に、IS プロセスを構成する 3 つの反応工程における物質とエネルギーの流れ（上図）および主要反応機器とプロセス構成の概略（下図）を示す。ブンゼン反応は、原料水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）とヨウ素（ $\text{I}_2$ ）を溶解した水溶液に亜硫酸ガス（ $\text{SO}_2$ ）を吸収させる様式の反応である。100℃以下の低温域で発熱的に進み、ヨウ化水素（HI）と未反応ヨウ素（ $\text{I}_2$ ）を主成分とする水溶液（以下、HIx 溶液）と硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）を主成分とする水溶液（以下、硫酸溶液）を生成する。HI と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  は、それぞれ、蒸留などの分離操作により各溶液から分離する。次いで、HI を 400～500℃の気相で吸熱的に分解し、 $\text{I}_2$  を再生するとともに、水素（ $\text{H}_2$ ）を生成する。同様に、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を～850℃の気相で吸熱的に分解して、 $\text{SO}_2$  を再生するとともに、酸素（ $\text{O}_2$ ）を生成する。

IS プロセスの反応環境は極めて腐食性が強いことから、反応器をはじめとするプロセス機器の耐食性確保は、プロセス開発上の重要課題である。このため、多くの研究機関で、IS プロセス環境を模擬した条件で材料腐食試験が行われ、各種材料の耐食性が調べられてきた。これまでに行われた腐食試験で比較的良好な耐食性が認められた材料を Fig.2.2 に例示する<sup>5,6)</sup>。

これらの研究で蓄積された知見を踏まえ、IS プロセスの各反応工程について、実用装置材料製の反応機器を試作し、それらを各反応の雰囲気暴露して健全性を調べた。機器の製作では、実用装置材料を用いた製作と試験が可能な最小規模として、毎時 100 リットル程度の水素製造速度に相当する処理を行うことのできる規模とした。以下、反応工程ごとに、試験結果を述べる。

### 2.1 ブンゼン反応工程

ブンゼン反応工程の主要機器製作のための装置材料として、フッ素樹脂やガラスを耐食部材として鋼材に被覆した耐食被覆材を選んだ。この複合材料は、耐食性が要求される商用化学プラントなどにおいて使用実績があり、大型化に特段の開発が不要と見込まれる利点がある。一方、実用上の問題として、フッ素樹脂被覆では、ブリスター（薬液の透過・浸透に起因する被覆表面のふくれ）、変形・座屈（透過薬液により外管が腐食し腐食生成物が被覆材を押し込む）などの劣化・損傷が知られている。被覆材のクラックの原因にもなり得るブリスターは、熱サイクル条件下で発生しやすいとされている<sup>7)</sup>。

そこで、ブンゼン反応工程の主要機器を耐食被覆材で製作し、ブンゼン反応溶液の模擬液を循環しつつ、実プラントで想定される温度条件で熱サイクルを負荷する試験を行い、特にフッ素樹脂被覆に注目して、異常発生の有無を調べた。

#### 2.1.1 機器の試作

Fig.2.3 に、本試験で試作したブンゼン反応器の主要機器と流路および製作した各機器の写真を、Fig.2.4 に試験装置の外観写真を示す。この構成は、原子力機構が過去に実施した実験室規模連続水素製造試験<sup>3)</sup>で操作実績のある機能分離型のブンゼン反応器に基づくものである。ブンゼン反応の反応原料である  $\text{I}_2$  はヨウ化水素分解反応工程から HIx 溶液の 1 成分として返送され、 $\text{SO}_2$  は硫酸分解反応工程からガスとして返送される。これらの物質及び原料水を接触反応させるブンゼン反応器には、以下の機能が求められる。

- (i) 原料水と HIx 溶液と SO<sub>2</sub> ガスの接触による HI と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の生成
- (ii) 反応熱の除去
- (iii) ブンゼン反応で生成する二液相 (HIx 溶液と硫酸溶液) と SO<sub>2</sub> と同伴して硫酸分解工程から返送される酸素ガスの分離

機能分離型反応器は、貯槽、循環ポンプ、管型反応器及び冷却器の構成でこれら(i)(ii)(iii)の機能を実現する。すなわち、貯槽に蓄えた HIx 溶液を循環ポンプで系内を循環させつつ、反応器で HI と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を生成させ、冷却器で反応熱を除去し、貯槽で溶液や酸素ガスを分離する。各機能をそれぞれ独立した機器に受け持たせることによって、確実な反応分離操作が実現できる。

機器の製作では、設計条件(温度及び圧力)として、本試験の操作条件に裕度を持たせ、150℃、0.95 MPa を設定した。伝熱に伴い温度勾配の発生する冷却器は熱伝導率などの観点からガラス被覆材で製作し、他の機器は、ノズル数が多いなどの複雑形状に適用可能な施工性および配管割付が容易などの組み立て性に優れたフッ素樹脂被覆材で製作した。

### 2.1.2 試験

熱サイクル試験では、まず、ブンゼン反応溶液の模擬液 (HI, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O 混合液。濃度 : HI=23.2 wt%, I<sub>2</sub>=40.6 wt%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=2.0 wt%。密度 : 2.3 g/cm<sup>3</sup>。仕込み量 : 77.8 kg) を貯槽に仕込み、窒素ガスにより貯槽の内圧を操作圧力 (0.6 MPa (A)) に昇圧した。次いで、ブンゼン反応溶液模擬液を循環ポンプで系内循環させつつ (循環速度 : 5 L/min)、“冷却器”により溶液温度を変化させた。本試験では“冷却器”で試験溶液と恒温熱媒 (フッ素系不活性液体熱媒体、フロリナート) を熱交換させることにより、試験溶液の温度を室温から所定温度 (90℃) に上昇させ、次いで、恒温熱媒の温度を下げて試験溶液の温度を室温まで冷却した。昇温に要する時間は 2~3 時間、降温時間は約 1 時間であった。以上の操作を 1 サイクルとして、計 30 サイクルの熱サイクル試験を実施した。熱サイクル回数は、実用プラントに想定される起動停止回数 (年間の既定起動停止 1 回、予備起動停止 2 回で、10 年間稼動) を考慮して設定した。

機器健全性を評価するため、試験中及び試験後に、各機器の外観検査、ならびに、フッ素樹脂被覆の外観及び膜厚検査 (電磁誘導式膜厚計 : サンコウ電子製 SWT-8000II 型、プローブ Fe-10。測定範囲 : 0~10 mm。測定誤差 : ±(5 μm+指示値の 3%)[0.3 mm], 指示値の 3%以内 [3-10 mm]) を行った。

### 2.1.3 結果

30 回の熱サイクル試験を通して、各機器の外観に異常は認められず、試験装置も異常はなかった。また、試験後、耐食被覆の外観に特段の異常は認められなかった。5 サイクル試験後及び 30 サイクル試験後に、開放点検を行い、フッ素樹脂被覆の膜厚を測定した。Fig.2.5 に、膜厚測定結果を示す。図に見られるように、膜厚に有意な変化は認められなかった。

以上の結果、本試験で取り上げた耐食被覆材及び反応器は、当該反応条件下で十分使用に耐えるものと考えられる。

## 2.2 硫酸分解反応工程

硫酸分解反応工程では、ブンゼン反応工程から供給される 50 wt%程度の濃度を有する硫酸溶液を 90wt%程度の濃度に濃縮した後、濃硫酸を蒸発させ、生成する硫酸蒸気を 850°Cほどの高温まで加熱し、触媒と接触させて分解反応を起こさせる。反応後のガスは冷却してブンゼン反応工程に返送する。本試験では、この工程のなかで装置材料にとって最も過酷な濃硫酸の蒸発・分解操作を対象として行った。

濃硫酸の蒸発・分解のための材料と機器については、多くの検討例<sup>5,6)</sup>がある。アロイ 800Hのような大型プラント構造材として実績のある耐熱合金は、試験片を用いた腐食試験により、800°C以上の高温硫酸蒸気に耐食性を示すことが知られている。しかし、これらの金属は高温硫酸溶液に侵されるため、蒸発部には適用できず、また、異常時に高温硫酸溶液が金属部材に接触すると大きな損傷が懸念される。セラミックスについては、高温硫酸蒸気に対する耐食性については必ずしも明らかではないが、炭化ケイ素 (SiC) などのケイ素系セラミックスは 450°Cに至る高温の液体硫酸に対して優れた耐食性を示す結果が得られている。これらの知見を背景として、脆性材料である SiC セラミックスを装置材料とした画期的な反応器の実現が期待されている。

そこで、本試験では、SiC を用いて、濃硫酸の蒸発と分解に係わる機器を製作し、蒸発・分解反応試験を行い、材料、機器の健全性を調べた。

### 2.2.1 機器の試作

Fig.2.6 に、試作したバイヨネット型硫酸分解反応器の構造を示す。この反応器は、内筒と外筒（先端を封じた）の二つの SiC 円筒管からなり、内筒と外筒の隙間部に構成される環状流路の上方に固体触媒が充填される。反応管下部にのマンホール部に供給された濃硫酸は内筒と外筒の隙間に設けた環状流路を上昇し、外筒の外側からの加熱により蒸発する。生成した硫酸蒸気は加熱・昇温され、触媒との接触により分解する。分解後のガスは内筒内を下降し、反応管下部のマンホール部から流出する。下降の際、分解ガスは内筒と外筒の隙間を上昇する硫酸蒸気と熱交換する。本反応器は、硫酸の蒸発、分解、熱回収の機能が単一機器で実現できる簡素さに加え、技術的に困難な高温シールや熱膨張差緩和機構などを要しない利点をもつ。この基本構造はサンディア国立研究所が提案し試作試験を行ったものである<sup>8)</sup>。本機器を製作する際、実用装置材料であるガラス被覆材クロス管をマンホール部に適用できるように、構造や組立方法に工夫を加えた。なお、将来システムにおいては、硫酸分解反応器の加熱には高温ヘリウムガスを用いることが想定されるが、本試験では電気ヒーター加熱で代用した。

反応器の製作にあたり、設計温度及び圧力として、本試験の操作条件に裕度を持たせ、950°C、0.95 MPa を設定した。Fig.2.7 に、触媒、SiC 球、熱電対、腐食試験片の写真を示す。固体触媒は、チタニア担持白金触媒 (Pt/TiO<sub>2</sub>, 2mm 径ペレット)を用いた。触媒床の下部に、硫酸ミストの接触による触媒の劣化を防ぐため、伝熱を促進してドライな硫酸蒸気雰囲気確保できるように、SiC 球 (3mm 径) を充填した。内筒内側に設置した SiC 製さや管に複数の熱電対を挿入し、その指示値を用いて電気ヒーターの制御及び分解反応温度の測定ができるようにした。また、硫酸溶液の温度測定のため、内筒と外筒の隙間部の環状流路に硫酸沸騰環境で使用実績

のある金メッキを施した熱電対を挿入した。高温の硫酸分解反応環境における SiC の耐食性を定量的に調べるため、触媒床に腐食試験片 (20×10×3 mm) を配置した。

Fig.2.8 に試験装置の外観写真および試験装置の概略構成を示す。試作した反応器を用いて硫酸分解反応試験を行うために、硫酸供給系 (硫酸供給タンク、ポンプ)、分解ガス除害装置 (未反応硫酸を凝縮させて除去するための凝縮・冷却器、SO<sub>2</sub> ガスを除去するための SO<sub>2</sub> 吸着処理器、他)、分析系 (生成 O<sub>2</sub> 量を測定するためのガス流量計) を備えた試験装置を製作した。試験装置は排気ブローを備えたパネルハウス内に設置し、パネルハウスの床には万一の試験液漏洩に備えてキャッチパンを敷いた。

### 2.2.2 試験

試作機器の耐熱・耐食性の検証を行う硫酸分解反応試験に先立ち、常温、1.19 MPa (0.95MPa の 1.25 倍) の条件で、窒素ガスを用いて気密試験を行い、機器の耐圧性と気密性を確認した。

硫酸分解反応試験では、まず、反応器内を窒素ガスで置換し、次いで、電気ヒーターで所定反応温度 (850℃) に昇温した。定常温度到達後、濃硫酸 (90 wt%) の供給を開始し、硫酸分解に伴う流量増大を検知した後、所定の供給速度 (1.66 ml/min) に調整し、以後 5~8 時間にわたって一定供給速度で分解反応を行わせた。ここで、分解反応ガス雰囲気における腐食観察に重点をおき、試験圧力は大気圧とし、また、反応平衡組成が確実に実現できる十分な反応時間 (触媒と硫酸蒸気との接触時間) を確保するため、濃硫酸供給速度は反応器の処理能力より小さな値を設定した。また、硫酸の分解率については、硫酸分解反応後の凝縮液をサンプリングし、未分解硫酸の濃度を中和滴定により分析することで分解率を算出した。反応終了時は、まず、硫酸供給を停止し、次いで、ヒーター加熱を停止した。反応管冷却中に、ポンプで反応器内下部の液体硫酸を抜き出し、窒素ガスで反応器内をパージした。以上の操作を 1 サイクルとする分解反応試験を繰り返して、合計 100 時間の分解反応を行った。試験時間の合計値の設定にあたり、試験片の質量変化から腐食速度の定量評価を行うために必要な時間を考慮した。

試験中及び試験後に各機器の異常の有無を調べるとともに、試験後に試験片の外観、質量の変化を調べることによって、材料、機器の健全性を評価した。

### 2.2.3 結果

Fig.2.9 に、硫酸分解反応試験における反応管温度及び酸素発生速度の経時変化の一例を示す。図に示した“塔頂温度”は触媒床の出口に設置した熱電対の指示温度であり、“環状流路内温度”は SiC 球ベッドの入口部分に設置した熱電対 (金メッキ製) の指示温度である。酸素発生速度の経時変化において、硫酸供給開始直後に大きな酸素発生速度が見られるのは、硫酸供給の開始直後は反応管下部の死容積を迅速に硫酸で満たすために、所定供給速度より数倍大きな速度で硫酸を供給したためである。供給開始から 3 時間経過以降は安定した酸素発生速度 (約 7 L/h) が認められるが、この定常速度から算出される硫酸分解率 (70~80%) は当該条件の平衡分解率に等しい。この結果から、分解反応ガス雰囲気を実現できたことを確認した。

計 100 時間にわたる硫酸分解反応試験を通して、各機器の外観に異常は認められず、試験装置にも異常はなかった。また、試験後の開放点検において、腐食損傷の兆候は認められなかつ

た。Fig.2.10 に腐食試験片の写真を示す。外観からは、腐食試験片に顕著な腐食は認められなかった。試験片の質量はわずかに減少したが、十分な耐食性を有すると評価できる程度の値（年間腐食速度に換算して約 0.06 mm/y）であった。

以上の結果、本試験で検討した材料、機器は、当該反応条件下で十分使用に耐えるものと考えられる。

## 2.3 ヨウ化水素分解反応工程

ヨウ化水素分解反応工程における濃縮操作に電解電気透析法を適用することにより所要熱量（次章参照）の低減が期待できる。ブンゼン反応工程から供給される HIx 溶液中の HI を電解電気透析器を用いて濃縮した後、蒸留によって純粋に近い高濃度の HI ガスを分離する。ヨウ化水素分解反応器において、このガスを 400～500℃まで加熱し、固体触媒と接触させて分解反応を起こさせる。反応後のガスは冷却分離により、H<sub>2</sub>のみを生成物として取り出し、生成 I<sub>2</sub> はブンゼン反応工程に返送する。本試験では、この条件で操作されるヨウ化水素分解反応器を対象として、試作試験を行った。

気相のヨウ化水素分解反応環境における装置材料の耐食性については、最高 450℃の温度条件で最長 1000 時間の等温暴露試験が行われており、MAT21、ハステロイ C-276 などのニッケル基合金が良好な耐食性を示すとの結果が得られている<sup>6)</sup>。しかし、これまでの腐食試験は水蒸気を含む雰囲気で行われており、酸素ポテンシャルが小さい高濃度 HI ガス環境における耐食性については実験的検証が必要である。

そこで、本試験では、入手の容易さなどの観点からハステロイ C-276 を装置材料に用いて、ヨウ化水素分解反応器を製作し、純 HI ガスを反応ガスとして、最高温度 500℃にて、ヨウ化水素分解反応を実際に行わせて、材料、機器の健全性を調べた。

### 2.3.1 機器の試作

Fig.2.11 に、本試験で試作したラジアルフロー型ヨウ化水素分解反応器の構造を示す。この反応器では、多数の通気孔を有する内筒と外筒の二つの円筒管が圧力容器に収納され、内筒と外筒の間の空間に固体触媒が充填される。反応管の上部から流入する HI ガスは圧力容器と外筒の隙間を下降しつつ、外筒の通気孔から触媒床に流入し、400～500℃で接触的に分解される。分解後のガスは通気孔を通過して内筒へ流入し、内筒内を下降し、反応管から流出する。なお、ヨウ化水素分解反応は吸熱反応であるが吸熱量はわずかである。将来システムにおいては反応ガスの予熱と分解反応を簡素な構造の個別機器で行うことによって故障や腐食のリスクを低減したロバストなシステムを構成することが可能である。本試験の段階においては、圧力容器外側に電気ヒーターを設置して所要の加熱を行った。

反応器の製作にあたり、設計条件（温度及び圧力）として、本試験の操作条件に裕度を持たせ、500℃、0.95 MPa を設定した。Fig.2.12 に、熱電対、腐食試験片の設置位置および試験装置の外観写真と機器構成の概略を示す。固体触媒には、活性炭（3mm 径ペレット。日本エンバイロケミカルズ製）を用いた。触媒床に設置したさや管に複数の熱電対を挿入し、その指示値を用いて電気ヒーターの制御及び分解反応温度の測定ができるようにした。ヨウ化水素分解反

応環境における耐食性を定量的に調べるため、圧力容器と外筒の間、及び、触媒床に、ハステロイ C-276 及び SUS316 の腐食試験片 (20×10×1 mm) を配置した。SUS316 材は参考のために試験に加えた。

試作した反応器を用いてヨウ化水素分解反応試験を行うために、HI ガス供給系、分解ガス除害装置 (生成 I<sub>2</sub> ガスを固化分離するための分解ガス冷却器、未分解 HI ガスを水に溶解させて除去するための吸収槽、水分や微量のヨウ素をシリカゲルと活性炭で除去するための乾燥槽と除外吸収槽)、分析系 (生成 H<sub>2</sub> 量を測定するためのガス流量計及びガスクロマトグラフ) を備えた試験装置を製作した。試験装置は化学ドラフト内に設置した。

### 2.3.2 試験

試作機器の耐食性の検証を行うヨウ化水素分解反応試験に先立ち、室温、0.95 MPa の条件で、窒素ガスを用いて気密試験を行い、機器の耐圧性と気密性を確認した。

ヨウ化水素分解反応試験では、まず、反応器内を窒素ガスで置換し、次いで、電気ヒーターで所定反応温度 (500℃) に昇温した。定常温度到達後、HI ガス (合同資源産業製、純度 99.999%以上) を所定速度 (227 sccm あるいは 167 sccm) で供給し、以後、約 10 時間にわたって一定速度で原料ガスを供給し、分解反応を行わせた。ここで、分解反応ガス雰囲気における腐食観察に重点をおき、試験圧力を大気圧とし、また、反応平衡組成が確実に実現できる十分な反応時間 (触媒と HI ガスの接触時間) を確保するため、HI ガス供給速度は反応器の処理能力より小さな値を設定した。また、HI 分解後、冷却により大部分の I<sub>2</sub> を固化分離した後、分解ガスにキャリアーガス (N<sub>2</sub>) を混合して、除外処理と分析の迅速化を図った。HI の分解率は、除害装置から流出する H<sub>2</sub> ガス流量を測定して、その値と HI ガス供給速度との流量比から算出した。ここで、H<sub>2</sub> 流量は、除害装置流出ガスの流量 (流量計: シナガワ製、W-NKDa-0.5B) と H<sub>2</sub> 濃度 (ガスクロマトグラフ: 島津製作所製 GC-8A 型、MS-5A カラム、TCD 検出器) を測定して、算出した。反応終了時は、まず、HI ガスの供給を N<sub>2</sub> ガスの供給に切り替え、次いで、ヒーター加熱を停止した。その後、反応器内に残存する反応ガスを除去するため、窒素ガスで反応器内の加減圧 (ゲージ圧 2 気圧と大気圧) によるパージ操作を 10 回繰り返した。以上の操作を 1 サイクルとする分解反応試験を繰り返して、合計 100 時間の分解反応を行った。

材料、機器の健全性については、試験中及び試験後に各機器の異常の有無を調べるとともに、試験後に試験片の外観及び質量の変化を調べることによって、評価した。

### 2.3.3 結果

Fig.2.13 に、ヨウ化水素分解反応試験において測定した H<sub>2</sub> 濃度の経時変化の一例を示す。反応ガス供給開始後、H<sub>2</sub> 濃度は次第に増大し、ピークを示した後、低下し、以後一定値を示した。この一定となった H<sub>2</sub> 濃度は、当該反応条件で平衡分解率が得られた場合に見込まれる濃度と一致した。すなわち、想定した分解反応ガス雰囲気を実現できたと考えられる。なお、反応開始当初に観察された 500℃での平衡値を上回る H<sub>2</sub> 濃度は、以下の現象によるものと推定される。電気ヒーターによる加熱の不均一さのため、触媒として充填した活性炭の一部は比較的低温 (恐らく 200~300℃) であり、この活性炭が、HI 分解で生成した I<sub>2</sub> を吸着し気相 I<sub>2</sub>

濃度を低下させて、HI 分解反応を促進した。この反応促進現象は低温活性炭が I<sub>2</sub> 吸着平衡に達すれば消失する。

計 100 時間にわたるヨウ化水素分解反応試験（水素発生量 1.0 NL/h）を通して、各機器の外観に異常は認められず、試験装置にも異常はなかった。しかし、試験後の開放点検では、圧力容器内側、外筒、内筒ともに、表面に黒い変色が見られた。Fig.2.14 に、試験前及び試験後の腐食試験片の写真を示す。表面は黒色及び白色の物質で覆われ、腐食を受けた様子が認められた。試験片を水浴で超音波洗浄して、腐食生成物を溶解除去し、質量を測定した。その結果、SUS316 の腐食速度はおおよそ 6 mm/y、ハステロイ C-276 の腐食速度は最大 0.7mm/y であることが分かった。SUS316 は使用に耐えないほど激しく腐食したが、ハステロイ C-276 は予想通り SUS316 より優れた耐食性を示し、その腐食は使用に耐える範囲のものであった。

以上、電解電気透析法の適用により得られる純粋に近い高濃度の HI ガスを用いて、HI 分解反応試験を行い、候補材料、機器の健全性を検証し、使用に耐える耐食性が認められた。今後、健全性の一層の向上を図るため、腐食環境の緩和あるいは耐食性の向上などの観点に立って、原料ガスへの水蒸気共存あるいは材料表面の予備酸化処理などの検討を行うことが有効と考えられる。

### 3. ヨウ化水素濃縮

ブンゼン反応工程において、ヨウ化水素 (HI) はヨウ素 ( $I_2$ ) 及び水 ( $H_2O$ ) との混合物 (HIx 溶液) として生成される。 $I_2$  は HI 分解反応の生成物であるため、HI に多量の  $I_2$  が共存した状態では HI 分解反応は進まない。従って、分解に先立ち、HIx 溶液から HI を分離することが必要になる。この分離は蒸留で行うことができる。しかし、HIx 溶液には HI/ $H_2O$  比が気液相で等しい値をとる擬共沸組成が存在するため、常圧精留では共沸ヨウ化水素酸 (HI- $H_2O$  溶液) が留出する。この共沸混合物はおおよそ HI の 5 倍モル量の  $H_2O$  を含むため、蒸留に過大な熱量を要し、水素製造プロセスの熱収支を損なう。この対策として、リン酸を用いた抽出蒸留<sup>9)</sup>、高圧での反応蒸留<sup>10,11)</sup>などが提案されているが、第 3 物質導入に伴う複雑なプロセス構成、装置材料にとって過酷な腐食環境などの問題点がある。

われわれは、擬共沸組成以上の高濃度 HIx 溶液の蒸留で水留出が抑制できることに着目して、分離膜を用いた HIx 溶液の HI 濃縮を検討した。その結果、陽イオン交換膜を用いる電気透析法 (Electro-electrodialysis、EED) で HIx 溶液を濃縮できることを見出した<sup>12)</sup>。Fig.3.1 に EED による HIx 溶液濃縮の原理を示す。陽イオン交換膜におけるプロトン( $H^+$ )の選択的透過及び電極での  $I_2/I^-$ 系の酸化還元反応によって、カソード液に HI 濃度増加と  $I_2$  濃度減少が、アノード液に逆の濃度変化をもたらされる。すなわち、正味の変化としてカソード液中 HI が濃縮される。これまで我々は、イオン交換容量などの膜特性を広範囲にわたって制御できる放射線グラフト重合法を用いた製膜技術に着目し、その膜を用いることで、電気抵抗などの膜性能を EED に適するように改良できる可能性を示している<sup>13)</sup>。

本研究では、これらの知見を基に、EED を用いた HI 分離のプロセス設計及び陽イオン交換膜の改良に役立てるため、以下の課題に取り組んだ。

(1) ブンゼン反応で生成する HIx 溶液には微量の  $H_2SO_4$  が混入している。この微量成分が EED 挙動に及ぼす影響を明らかにする。

(2) EED による HIx 溶液濃縮では、陽イオン交換膜に対して、 $H^+$ の透過に対する高選択性、溶媒水の透過の抑制、低い電気抵抗が求められる。このような膜性能に対する操作温度及び溶液濃度の影響を明らかにする。

以下、これらの研究の概要を述べる。

#### 3.1 硫酸の影響<sup>14)</sup>

HIx 溶液に混入する微量硫酸の影響を実験的に調べた。Fig.3.2 に実験に用いた HI 濃縮試験装置および EED セルの構造<sup>13)</sup>を示す。陽イオン交換膜 (DuPont 製 Nafion<sup>®</sup>117 有効膜面積  $5\text{ cm}^2$ ) を備えたフィルタープレスタイプのセルであり、黒鉛ブロック製の集電板、カーボンフェルト電極、フッ素ゴム (Kalrez<sup>®</sup>) 製のスペーサーで構成した。

ブンゼン反応で生成する HIx 溶液組成を参考に、標準濃度として、 $[HI]=16\text{wt}\%$ 、 $[I_2]=70\text{wt}\%$  を定め、以下の 4 通りの溶液を調製して、EED による HI 濃縮試験を行った。

ケース A： アノード液、カソード液ともに、標準濃度の HIx 溶液 (以下、標準液)

ケース B： アノード液、カソード液ともに、標準液に  $0.1\text{wt}\% \sim 0.3\text{wt}\%$  の硫酸を添加し

た溶液

ケース C： カソード液は標準液、アノード液は標準液に 0.1wt%～0.3wt%の硫酸を添加した溶液

ケース D： アノード液は標準液、カソード液は標準液に 0.1wt%～0.3wt%の硫酸を添加した溶液

ケース A～Dのそれぞれの試験において、まず、アノード液及びカソード液のそれぞれの溶液タンクに、試験液（400 g）を仕込んだ。次いで、試験液を溶液タンクと EED セル間を循環させつつ、溶液タンクを加熱して溶液を昇温し、100℃に到達後、200 mA/cm<sup>2</sup>の定電流条件で 4 時間の通電を行った。試験中、定期的にアノード及びカソード液をサンプリングし、中和滴定及びヨウ素滴定により溶液濃度の変化を測定した。測定結果を基に次式で定義される H<sup>+</sup> 輸率 ( $t_+$ )、及び、水透過係数 ( $\beta$ ) を算出した。

$$\text{プロトン輸率：} \quad t_+ \equiv \frac{F\Delta A_{HI}^{cathode}}{I \cdot t} = \frac{\text{H}^+\text{の透過量}}{\text{電流量}} \quad (3.1.1)$$

$$\text{水透過係数：} \quad \beta \equiv \frac{F\Delta A_{H_2O}^{cathode}}{I \cdot t \cdot t_+} = \frac{\text{H}_2\text{Oの透過量}}{\text{H}^+\text{の透過量}} \quad (3.1.2)$$

ここで、F [96485 C/mol]はファラデー定数、 $I$  [A]は電流、 $t$  [s]は通電時間、 $\Delta A_k^n$  [mol]は通電前後の  $n$  極溶液の  $k$  成分のモル数変化を表す。また、 $t_+$ は膜を流れる電気量のうち H<sup>+</sup>が運ぶ電気量の割合で定義される膜のイオン選択性の指標であり、 $\beta$ はイオンに伴って膜を透過する溶媒水の透過性の指標である。実験方法及び分析方法の詳細については文献<sup>13)</sup>を参照されたい。

試験の結果、カソード側に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が混入していないケース A 及び C では、ほぼ等しいセル電圧で EED 操作を実施でき、 $t_+$ 及び $\beta$ の測定値もほぼ等しい値であった。また、試験後の膜の外観にどちらも変化は認められなかった。一方、カソードに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を混入したケース B 及び D では、先の 2 ケースと大きく異なるセル電圧と指標が観測された。さらに、試験後、それぞれの膜は透明から乳白色への変色が認められ、硫黄が副生し析出したものと考えられる。

以上の結果は、カソード液 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が含まれる場合は EED において、現時点で反応の詳細は不明であるが、HI と電気化学的あるいは熱的に反応することを示している。このことは、副反応物の析出による閉塞や濃縮効率の低下など IS プロセスの閉サイクル運転に望ましくない結果をもたらす可能性がある。この影響を避けるためには、“精製”（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を逆ブンゼン反応の生成物 SO<sub>2</sub>として分離回収する操作<sup>15)</sup>）などによりカソード液から H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を除去することが不可欠であることが言える。一方、本試験条件下では、アノード液に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含んでいたとしても EED に影響しなかった。すなわち、今回の結果は、アノード液の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>除去操作が不要であることを強く示唆している。

### 3.2 温度の影響<sup>16)</sup>

HIx 溶液の EED による濃縮効率を支配する因子は、陽イオン交換膜における H<sup>+</sup>透過の選択

性、溶媒水の透過量、及び、電気抵抗であり、H<sup>+</sup>選択透過性と溶媒水透過性については前節に記した  $t_+$  及び  $\beta$  を指標とすることができる。一方、EED による HI 濃縮の性能は、EED の操作条件である温度及び HIx 溶液濃度によって影響されることがわかっている<sup>17)</sup>。これら操作条件の膜の性能指標に対する影響を定式化することにより、プロセスの最適設計や膜の改良研究を加速できる。そこで、陽イオン交換膜内でのイオン及び H<sub>2</sub>O の透過挙動をモデル化して、性能指標に対する温度の影響を定量化することを検討した。膜の電気抵抗については、膜の両側の溶液組成が同一の場合を取り上げて、EED 通電時の膜内での IR 損に伴う電位差  $E_0$  を指標に用いることとした。以下に理論式を示す。式の導出の詳細は文献<sup>16)</sup>を参照されたい。

$t_+$  並びに  $E_0$  を定式化する基礎式として、電場におけるイオンの流れを記述する Nernst-Planck 式を用いた。イオン移動度と拡散係数を関係づける Nernst-Einstein 式、並びに電気的中性条件を考慮した上で、拡散係数にアレニウス型の温度依存性を仮定して、下記の表式を得た。なお、HIx 溶液には、ヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)の他にこれに I<sub>2</sub> が配位した錯イオン(I<sub>n</sub><sup>-</sup>)が存在することが知られているが、ここでは陰イオンは I<sup>-</sup> で代表させた。

$$t_+ = \left[ 1 + B \exp\left(-\frac{\Delta U_{I-H}}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (3.2.1)$$

$$B \equiv \frac{D_{I^-}^0 n_{I^-}}{D_{H^+}^0 n_{H^+}} \quad (3.2.2)$$

$$\Delta U_{I-H} \equiv \Delta U_{I^-} - \Delta U_{H^+} \quad (3.2.3)$$

$$E_0 = i_d dt_+ Y T \exp\left(\frac{\Delta U_{H^+}}{RT}\right) \quad (3.2.4)$$

$$Y \equiv \frac{V_0 R}{F^2 D_{H^+}^0 n_{H^+}} \quad (3.2.5)$$

ここで、 $T$  [K]は温度、 $R$  [8.31 J/mol K]は気体定数、 $D_m^0$  [m<sup>2</sup>/s]はイオン種  $m$  の膜内拡散係数の頻度因子、 $\Delta U_m$  [J/mol]はイオン種  $m$  の膜内拡散の活性化エネルギー、 $n_m$  [mol/kg]は乾燥膜重量当たりのイオン種  $m$  の膜内物質質量、 $i_d$  [A/m<sup>2</sup>]は EED 電流密度、 $d$  [m]は陽イオン交換膜の膜厚を表す。

溶媒水の透過については、H<sup>+</sup>に同伴して膜を透過する水分子の寄与が主と考え、また、その透過現象は“壁面が荷電している細孔内を溶媒水を同伴したプロトンが電場に駆動されて流れる”という描像で近似できると仮定した。このような動電現象に対する移動度の表式として知られる Smoluchowski 式を基礎式として、ゼータ電位、粘度、誘電率の温度依存性を考慮して、下記の表式を得た。

$$\beta = GT^{3/2} \exp\left(\frac{U_\beta}{RT}\right) \quad (3.2.6)$$

$$G \equiv \frac{F\phi_0 S_e n_{H_2O}}{8\pi z_{H^+} e \mu_0 S} \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_{r0} k}{n_{H^+} V_g N_A}} Y \quad (3.2.7)$$

$$U_\beta \equiv \Delta U_{H^+} - \Delta U_{vis} - \frac{\Delta U_{\varepsilon_r}}{2} \quad (3.2.8)$$

ここで、 $N_A$  [ $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ]はアボガドロ数、 $k$  [ $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ]はボルツマン定数、 $e$  [ $1.9 \times 10^{-19} \text{ C}$ ]は電気素量、 $S$  [ $\text{m}^2$ ]は膜面積、 $S_e$  [ $\text{m}^2$ ]は有効膜面積、 $\phi_0$  [ $\text{C/m}^2$ ]は表面電荷密度、 $z_m$  [-]はイオン  $m$  の価数、 $\mu_0$  [ $\text{Pa s}$ ]と  $\Delta U_{vis}$  [ $\text{J/mol}$ ]はそれぞれ粘性率の温度依存性を表すアンドレード式の前指数因子と流動の活性化エネルギー、 $\varepsilon_0$  [ $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ]は真空の誘電率、 $\varepsilon_{r0}$  [-]と  $\Delta U_{\varepsilon_r}$  [ $\text{J/mol}$ ]はそれぞれ比誘電率にアレニウス型の温度依存を仮定した場合の前指数因子と活性化エネルギー、 $V_g$  [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ]は乾質量基準の膜の体積を表す。

以上のモデルの妥当性を検証するため、市販の陽イオン交換膜 (Nafion<sup>®</sup> 212) 及び放射線グラフト重合合法による試作膜を用いて EED 実験を行い、膜の性能指標を測定し、導出した理論式による整理を試みた。

EED 実験は、3.1 節に記した装置及び方法で行った。カソード液、アノード液ともに、同一濃度 (HI、 $I_2$  いずれも  $10 \text{ mol/kg}$ ) の HIx 溶液を用いた。313 K、343 K、373 K の 3 通りの温度条件で、4 時間、定電流密度 ( $200 \text{ mA/cm}^2$ ) で EED 操作を行い、プロトン輸率  $t_+$ 、水透過係数  $\beta$ 、及び、通電開始直後のセル電圧  $E$  を求めた。なお、試作膜は、エチレン-四フッ化エチレン共重合体 (ETFE) フィルムを基膜としてスチレン (St) をグラフトし、固定イオンとしてスルホ基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) を導入したもの<sup>13)</sup>であり、 $-\text{SO}_3\text{H}$  導入量を変えて 3 種類の異なるイオン交換容量 ( $\text{IEC} = 1.1, 1.3, 1.6 \text{ mol/kg}$  乾質量基準) を有する膜 (ETFE-St 膜) を用いた。

一方、膜の性能指標に対する理論式(3.2.1)、(3.2.4)及び(3.2.6)は、それぞれ、以下のように変形できる。

$$\ln\left(\frac{1}{t_+} - 1\right) = \ln B - \frac{\Delta U_{I-H}}{RT} \quad (3.2.9)$$

$$\ln \frac{E_0}{t_+ T} = \ln idY + \frac{\Delta U_{H^+}}{RT} \quad (3.2.10)$$

$$\ln \beta T^{-2/3} = \ln G + \frac{U_\beta}{RT} \quad (3.2.11)$$

そこで、実測値からこれらの式の左辺の値を計算し、温度との相関を調べた。ここで、今回

の実験で測定したセル電圧は“膜内での IR 損に伴う電位差”と“電極反応の過電圧”及び“溶液の IR 損に伴う電位差”の和であるが、本実験条件では後 2 者の寄与は高々数%と考えられるので<sup>17)</sup>、セル電圧の測定値をそのまま  $E_0$  としてプロットした。各指標について、左辺の値を温度の逆数に対してプロットしたところ、4 種類の膜のいずれの指標についても、比較的良好的な直線関係が認められた<sup>16)</sup>。

以上の結果、上記理論式が、HIx 溶液の EED における各種陽イオン交換膜の性能指標の温度依存性をおおむね妥当に記述することが分かった。また、 $H^+$ の膜内拡散係数など、理論式の導出において温度依存を仮定した物性が EED 挙動の温度変化を支配していることが示唆された。

### 3.3 濃度の影響

陽イオン交換膜の性能に対する HIx 溶液の成分濃度の影響の定式化については、前節で導いた理論式に含まれる変数が成分濃度の線形関数であると仮定し、その係数を実測値へのフィッティングによって定めることを試みた。

濃度依存を示す可能性のある変数  $X$  は、 $B$ 、 $G$ 、 $Y$ 、 $\Delta U_{H^+}$ 、 $\Delta U_I$ 、 $U_\beta$  の 6 つであり、これらの変数の各々について HI 重量モル濃度 ( $m_{HI}$ ) 及び  $I_2$  重量モル濃度 ( $m_{I_2}$ ) との間に以下の関数関係を仮定した。

$$X = a + bm_{HI} + cm_{I_2} \quad (3.2.12)$$

ここで、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  は変数  $X$  にそれぞれ固有の定数である。

本法の適用性を調べるため、EED 試験により性能指標を測定した。試験は濃度条件を除き前項と同様に行った。陽イオン交換膜として Nafion<sup>®</sup> 212 及び ETFE-St 膜 (IEC:1.1 mol/kg) を用いた。温度、濃度条件は以下の通りである。

温度： 313 K、343 K、373 K

濃度：  $m_{HI} = 7, 10, 12, 13 \text{ mol/kg}$  ( $m_{HI}/m_{I_2} = 1$ )

$m_{HI}/m_{I_2} = 0.5, 1, 2$  ( $m_{HI} = 10 \text{ mol/kg}$ )

なお、本試験でもアノード液とカソード液は同一濃度とした。従って、本試験において、膜間の濃度差に伴う平衡電位は 0 であり、測定されるセル電圧は前節と同様に  $E_0$  とみなすことができる。

以上の条件で測定した性能指標を用いて、上記 6 変数の各々についてフィッティングパラメーター  $a$ 、 $b$ 、 $c$  の値を最小二乗法によって求めた。得られたパラメーターセットを Table 3.1 に示す。このパラメーターセットによる計算値と実測値との比較図を Fig. 3.3~3.5 に示す。計算値と実測値の相違は  $\pm 20\%$  程度であり、本パラメーターセットはおおむね実測値を再現した。

ここで取り上げた Nafion<sup>®</sup> 膜と ETFE-St 膜の 2 つの陽イオン交換膜は、組成も構造も大きく異なる。それにもかかわらず、膜の性能指標の温度依存性や濃度依存性が再現できたことは、前節で導いた理論式と本節で導入した濃度依存性表式が、HIx 溶液の EED における陽イオン交換膜内のイオンや  $H_2O$  の挙動の本質を捉えていることを示すものと考えられる。

### 3.4 HI 分離に要するエネルギー

本研究で導出した陽イオン交換膜の性能指標の表式は、前節に記したような回帰分析によって係数を定めることで、プロセス設計のための推算式として役立てることができる。本節では、この推算式を用いて、EED と蒸留により HIx 溶液から HI を分離する操作の熱物質収支を推算し、熱収支改善の指針を検討した。

Fig.3.6 に、検討した分離プロセスのフローシートを示す。ブンゼン反応工程から供給される HIx 溶液を 2 つに分流し、EED セルのアノード室及びカソード室に供給する。EED セルから流出する低 HI 濃度のアノード液はブンゼン反応工程に戻す。一方、濃縮したカソード液は HI 蒸留塔に送り、塔頂から純 HI を、塔底に擬共沸組成の HIx 溶液を得る。この塔底液はアノード供給液に合流させてブンゼン反応工程に返送し、塔頂留出 HI ガスは HI 分解反応器に送る。なお、HI 分解反応で生成する I<sub>2</sub> を主とする溶液は、濃縮カソード液と合流させて、蒸留塔に返送する。また、HI 分解反応の未反応 HI は、蒸留塔の還流液として用いる。HI 分解反応フローシートの詳細は既報<sup>18)</sup>を参照されたい。

上記の HI 分離プロセスについて、化学プロセスシミュレーター PRO/II (Invensys 社) 上にプロセスモデルを構築し、電解質溶液用熱物性推算プログラム OLI Engine (OLI 社) を用いて、プロセスシミュレーションを行い、定常状態の熱物質収支を推算した。

ここで、EED 廻りについては、前節で取得した性能指標のパラメーターセットを用いてセル電圧及びセル出口の溶液濃度を算出し定常状態流量と所要エネルギーを計算する Excel<sup>®</sup>シートを作成して、これをシミュレーターとリンクさせることによりプロセスモデルに組み込んだ。主な仮定は以下の通りである。

- ① 性能指標の推算で、“アノード液流量とカソード液流量を合計した仮想的な流れの成分濃度”を用いた。本パラメーターセットはアノード液とカソード液を同一濃度とした EED 実験の測定値を用いた回帰分析から求めたものであるが、IS プロセスの EED 操作条件ではアノード液とカソード液の間に濃度差が存在するため、この仮定を設けた。
- ② 陽イオン交換膜として、セル電圧推算の基礎データが揃っている Nafion<sup>®</sup>膜を想定した。EED セル電圧は、平衡電位、膜内の IR 損、溶液の IR 損、電極反応過電圧の和であるが、Nafion<sup>®</sup>膜を用いた EED については、後 2 者の寄与は他因子より小さいと報告されており<sup>17)</sup>、また、平衡電位も報告されている<sup>19)</sup>。よって、溶液 IR 損と電極過電圧を無視する仮定をとれば、本研究のパラメーターセットで膜内 IR 損を推算して平衡電位の報告値と合計することにより、Nafion<sup>®</sup>膜を用いた EED のセル電圧が推算できる。
- ③ アノード液とカソード液の HI 重量モル濃度の差 ( $\Delta m$ ) は、最大 5 mol/kg とした。Nafion<sup>®</sup>膜では溶媒水の透過などのためアノード液とカソード液の濃度差が大きくなり、おおよそ HI 質量モル濃度差が 5 mol/kg を超えると、濃縮できなくなることが観測されている<sup>17)</sup>ことを考慮した。

蒸留塔廻りについては、塔底液が擬共沸組成<sup>20)</sup>の HIx 溶液で塔頂留出物が純 HI となるように塔頂及び塔底からの流量を定めるとともに、リボイラー加熱量を計算する Excel<sup>®</sup>シートを作

成し、これをシミュレーターとリンクさせることによりプロセスモデルに組み込んだ。主な仮定は以下の通りである。

- ① 還流比は、以下のように定めた。まず、HI-H<sub>2</sub>O 系の気液平衡関係<sup>21)</sup>及び蒸留塔に流出入する HIx 溶液の I<sub>2</sub> を除く 2 成分の組成比を用いて、McCabe-Thiele 法で最小還流比を求めた。次に、この最小還流比が 3 成分 HIx 溶液の蒸留にも援用できると仮定し、裕度を含めその 1.2 倍の値を設定した。
- ② リボイラー加熱量は、HIx 溶液など蒸留塔に流出入する全物質のエンタルピー収支から算出した。

操作圧力及び隣接工程との接続については、以下の条件を設けた。

- ① 操作圧力に関して、EED は濃縮液からの気体発生を抑制するため常圧より高めの 200 kPa に設定した。一方、蒸留は、擬共沸組成の圧力依存性等によりある程度の高圧が蒸留熱量低減に有効との試算結果<sup>22)</sup>を考慮して、500 kPa を設定した。
- ② ブンゼン反応工程から供給される HIx 溶液に関して、以下の条件を設定した。液組成は、ブンゼン反応実験で観測された高濃度 HIx 溶液の報告値<sup>23)</sup>を採用した。ここで、混入している微量の硫酸は逆ブンゼン反応で SO<sub>2</sub> に転化し精製（放散操作）で除去されたものとした。アノード室への流量とカソード室への流量の比率については、陽イオン交換膜では、EED における仮定③に示すように、アノード液とカソード液の濃度差に限界があること<sup>17)</sup>、また、カソード液の HI 濃度が大きいほど効率よい蒸留分離が可能であることを考慮し、EED によるアノード液濃度の低下が少なくなるよう、アノード液流量をカソード液流量より大きく設定した（ブンゼン反応工程から HI 分離工程へのフィード流量において、全フィード流量に対し EED アノード側フィード流量が約 5%<sup>24)</sup>。EED セル内のアノード側流量は同カソード側流量の約 17 倍）。
- ③ 蒸留塔から HI の供給を受け未分解 HI 及び生成 I<sub>2</sub> を蒸留塔に返送する HI 分解に関して、500kPa、450°Cでの操作を想定して分解率 23%（平衡値）を仮定した。また、未分解 HI 凝縮液は、HI 蒸留の還流に必要な液量を蒸留塔に送り、残りは分解器に直接リサイクルさせるものとした。

Fig.3.6 中の表に、シミュレーションの収束解として得られた定常状態における組成と水素製造量 mol 当りの物質流量を示す。定常状態における Nafion<sup>®</sup>膜（膜厚 56 μm (Nafion<sup>®</sup>212 相当) の性能指標として、以下の値が算出された。

プロトン輸率 ( $t_+$ ) : 1.0 [mol/mol]

水透過係数 ( $\beta$ ) : 3.0 [mol/mol]

セル電圧 : 0.186 [V] (電流密度 100 mA/cm<sup>2</sup>、平衡電位の寄与 0.115V、  
膜内 IR 損の寄与 0.071V)

また、EED 所要電力とポンプ動力を発電効率 46.7%の高温ガス炉発電システム<sup>25)</sup>から得られるものと仮定して熱量換算し、蒸留熱量と合計した。その結果、ヨウ化水素分離の所要熱量が 397 kJ/mol-H<sub>2</sub> と算出された。

一方、理想膜 ( $t_+ = 1, \beta = 0, E_0 = 0$ ) を用いて類似条件下でヨウ化水素分離を行う場合の所要熱量として約  $90 \text{ kJ/mol-H}_2$  の値が試算されている<sup>22)</sup>。今回の推算熱量はこの値に比べ4倍以上大きい。上掲の Nafion<sup>®</sup>膜の性能指標をみると、今回のプロセス条件において、膜性能に関する要因を考えると、 $t_+$ は理想的だが、 $\beta$ の透過量は大きい。以上の結果、所要熱量を低減するには、Nafion<sup>®</sup>膜における水透過抑制が重要であることが示唆された。

そこで、パラメーターの感度解析を行い、Nafion<sup>®</sup>膜の水透過抑制の指針を検討した。Fig.3.7 に水透過係数を低下させた場合の HI 分離熱量を推算した結果を示す。ここで、水透過を抑制すると、同時に、アノード液とカソード液の濃度差を大きくすることが可能になると期待できるので、水透過係数 $\beta$ と  $\Delta m$  について、以下の組み合わせを仮定してシミュレーションを行った。

$$\beta = 3 [-], \quad \Delta m = 5 [\text{mol/kg}]$$

$$\beta = 2 [-], \quad \Delta m = 6 [\text{mol/kg}]$$

$$\beta = 1.2 [-], \quad \Delta m = 7 [\text{mol/kg}]$$

図に見られるように、改良により膜 (Nafion<sup>®</sup>) の水透過性を抑制することができれば所要熱量を  $100 \text{ kJ-H}_2$  以上削減できることが分かった。

以上、本研究で開発した推算式により、EED によるヨウ化水素濃縮操作の最適プロセス設計及び膜性能改善の指針を得ることが可能となった。膜性能の調整が容易な放射線グラフト重合法による製膜研究において、性能改善の指針を得るために大いに役立つと期待できる。

## 4. まとめ

原子力エネルギー利用の多様化として、温室効果ガスを排出しない熱源として水素製造等における熱需要に応えることかできるように、水の熱分解による革新的水素製造技術の研究開発に取り組み、以下の結果を得た。

IS プロセスの 3 つの反応工程について、実用装置材料製材料を用い耐食・耐圧性を持たせた反応機器を開発し、反応雰囲気暴露して健全性を確認した。

- (1) ブンゼン反応工程については、耐食性を有するフッ素樹脂あるいはガラスを耐圧性を有する鋼材に被覆した被覆材料を用いて機能分離型ブンゼン反応器を製作した。ブンゼン反応溶液模擬液を循環しつつ、室温～90℃にて 30 回の熱サイクル負荷試験を行った。その結果、フッ素樹脂被覆に懸念されるブリスタリング等の異常を起こさずことなく使用できることを確認することによって健全性を確認した。
- (2) 硫酸分解反応工程については、耐食性を有し高温強度に優れた炭化ケイ素材料を用いて装置材料に用いて耐食性・耐圧性を持たせたバイオネット型硫酸分解反応器を製作した。850℃にて計 100 時間に及ぶ硫酸分解試験を行い、機器の健全性を検証するとともに、機器内に設置した腐食試験片（機器と同じ材料）の減量測定により、本炭化ケイ素材料が優れた耐食性を有することを確認して健全性を確認した。
- (3) ヨウ化水素分解反応工程については、耐食耐熱合金であるハステロイ C-276 を装置材料に用いて耐食・耐圧性を持たせたラジアルフロー型ヨウ化水素分解反応器を製作した。500℃で計 100 時間に及ぶヨウ化水素分解試験を行い、機器の健全性を検証するとともに、機器内に設置した腐食試験片（機器と同じ材料）の減量測定でハステロイ C-276 が使用に耐える耐食性を有することを確認して健全性を確認した。

また、水素製造効率を 40%以上に向上させることを狙いとする HIx 溶液中の HI 濃縮する電解電気透析 (EED) 法について、操作条件（微量成分、温度、溶液組成）と濃縮特性（輸率、水透過係数、セル電圧）との関係に関するプロセスデータを充足した。

- (1) ブンゼン反応で生成する HIx 溶液に含まれる微量の硫酸について、カソード液では EED を阻害する副反応を生起するがアノード液では EED に影響しないことを見出し、精製操作の簡略化を示唆する知見を得た。
- (2) 操作温度の影響について、Nernst-Planck 式を基に膜内化学種の拡散係数の温度依存性を考慮して陽イオン交換膜のプロトン輸率と水透過係数を定式化し、また、Smoluchowski 式を基礎式とし拡散に加えてゼータ電位、粘度、誘電率の温度依存性を考慮して膜内 IR 損を定式化した。導いた式が、異なる組成、構造を有する Nafion<sup>®</sup> 膜及び ETFE-St 膜の 313 K～373 K における EED 性能指標の温度依存性を再現できることを確認して、HIx 溶液の EED における陽イオン交換膜の性能指標の温度依存性を記述する表式を得た。
- (3) HIx 溶液の組成の影響について、膜性能指標の温度依存性式の変数を濃度の線形関数

で表すことにより、313 K～373 K の温度域で、HI 濃度 7～13 mol/kg、I<sub>2</sub> 濃度 5～20 mol/kg の濃度範囲で行った HIx 溶液の EED の性能指標を再現できることを確認した。

- (4) 得られた表式をプロセス解析コードに組み込みこむことにより、Nafion<sup>®</sup>膜の性能を推算し、EED と蒸留によって HIx 溶液から HI を分離する操作の熱物質収支を検討し、熱収支改善には膜の水透過抑制が有効との示唆を得た。

今後、材料、機器の開発については、HI 分解反応環境での候補材料、機器の健全性の一層の向上を目指す観点から、水蒸気共存による原料ガスの酸素ポテンシャル増大による腐食環境の緩和、あるいは材料表面の予備酸化処理による耐食性の向上などを検討することが重要と考えられる。ヨウ化水素濃縮技術については、水素製造の熱収支向上を目指す観点から、本研究で開発した陽イオン交換膜の性能指標の表式を活用して、膜特性の調整が容易な放射線グラフト重合により、膜性能の最適化を図ることが重要と考えられる。

#### 謝辞

試験装置の整備、試験実施およびデータ取得に関し、原子力水素・熱利用研究センター IS プロセス信頼性確証試験グループの、会田秀樹氏、池野谷和彦氏、米川日出男氏、照沼孝志氏、鈴木文俊氏に感謝する。

## 参考文献

- 1) J.E.Funk and R.M.Reinstrom :“Energy requirements in the production of hydrogen from water”, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, vol. 5, no. 3, pp.336-342 (1966).
- 2) J.L.Russell,Jr., K.H.McCorkle, J.H.Norman, J.T.Porter II, T.S.Roemer, J.R.Schuster and R.S.Sharp :“Water Splitting - A Progress Report”, Proceedings of the 1st World Hydrogen Energy Conference, Miami Beach, Florida, USA, March 1976, vol. 1, pp.1A105-1A124.
- 3) S.Kubo, H.Nakajima, S.Kasahara, S.Higashi, T.Masaki, H.Abe and K.Onuki :“A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process”, Nuclear Engineering and Design, vol. 233, pp.347-354 (2004).
- 4) 寺田敦彦, 大田裕之, 野口弘喜, 小貫薫, 日野竜太郎 : “熱化学水素製造法 IS プロセスのための硫酸分解器の開発” , 日本原子力学会論文誌, vol. 5, no.1, pp.68-75 (2006).
- 5) K.Onuki, S.Kubo, A.Terada, N.Sakaba and R.Hino :“Thermochemical water-splitting cycle using iodine and sulfur”, Energy & Environmental Science, vol. 2, no. 5, pp.491-497 (2009).
- 6) S.Kubo, M.Futakawa, K.Onuki and A.Yamaguchi : Adaptability of Metallic Structural Materials to Gaseous HI Decomposition Environment in Thermochemical Water-Splitting Iodine-Sulfur Process, Corrosion Engineering vol. 62, no. 3, pp. 104-111 (2013).
- 7) 本田誠一 : “PFA ライニング配管の寿命診断” , ニチアス技術時報, 2013年4号 No.363, pp.1-7.
- 8) R.Moore, P.S.Pickard, E.J.Parma,Jr., M.E.Vernon, F.Gelbard, R.X.Lenard :“Integrated boiler, superheater, and decomposer for sulfuric acid decomposition”, US Patent 7645437, January 12, 2010.
- 9) J.H.Norman, G.E.Besenbruch and D.R.O’Keefe :“Thermochemical water-splitting for hydrogen production”, GRI-80/0105 (1981).
- 10) H.Engels, K.F.Knoche and M.Roth :“Direct dissociation of hydrogen iodide - an alternative to the General Atomic proposal, Proceedings of the 6th World Hydrogen Energy Conference, Vienna, Austria, July 1986, vol. 2, pp.657-662.
- 11) S.Goldstein, J.M.Borgard and X.Vitart :“Upper bound and best estimate of the efficiency of the iodine sulphur cycle”, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 30,no. 6, pp.619-626 (2005).
- 12) K.Onuki, G.J.Hwang, Arifal and S.Shimizu :“Electro-electrodialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature”, Journal of Membrane Science, vol. 192, no. 1-2, pp.193-199 (2001).
- 13) N.Tanaka, T.Yamaki, M.Asano, Y.Maekawa and K.Onuki :“Electro-electrodialysis of

- HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture using radiation-grafted polymer electrolyte membranes”, *Journal of Membrane Science*, vol. 346, no. 1, pp.136-142 (2010).
- 14) N.Tanaka, K.Onuki and S.Kubo :“Effect of sulfuric acid on electro-electrodialysis of HIx solution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no.1, pp.86-89 (2014).
- 15) 中島隼人, 池野谷和彦, 小貫薫, 清水三郎 : “熱化学法 IS プロセスの閉サイクル連続水素製造試験”, *化学工学論文集*, vol.24, no. 2, pp.352-355 (1998).
- 16) N.Tanaka, T.Yamaki, M.Asano, Y.Maekawa, T.Terai and K.Onuki :“Effect of temperature on electro-electrodialysis of HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture using ion exchange membranes”, *Journal of Membrane Science*, vol. 411-412, no.1, pp.99-108 (2012).
- 17) M.Yoshida, N.Tanaka, H.Okuda and K.Onuki :“Concentration of HIx solution by electro-electrodialysis using Nafion<sup>®</sup> 117 for thermochemical water-splitting IS process”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no.23, pp.6193-6920 (2008).
- 18) S.Kubo, M.Ijichi, M.Hodotsuka, M.Yoshida, S.Kasahara, K.Isaka, N.Tanaka, Y.Imai and K.Onuki :“Flowsheet evaluation for the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process (I)”, *Proceedings of the 2007 AIChE Annual Meeting*, Salt Lake City, UT, USA, November 4-9, 2007, in CD-ROM
- 19) N.Tanaka and K.Onuki :“Equilibrium potential across cation exchange membrane in HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solution”, *Journal of Membrane Science*, vol. 357, no.1-2, pp.73-79 (2010).
- 20) H.Engels and K.F.Knoche :“Vapor pressures of the system HI/H<sub>2</sub>O/I<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 11, no.11, pp.703-707 (1986).
- 21) Dirk Neumann : “Phasengleichgewichte von H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/J<sub>2</sub>-Lösungen” , *Diplomarbeit*, RWTH Aachen (1987) (in German).
- 22) H.Guo, S.Kasahara, N.Tanaka and K.Onuki :“Energy Requirement of HI separation from HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture using electro-electrodialysis and distillation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no.19, pp.13971-13982 (2012).
- 23) 今井良行, 中島隼人, 久保真治, 小貫薫 : “ブンゼン反応の生成物組成に対する二酸化硫黄分圧および反応温度の影響” , *化学工学論文集*, 36, 1, pp.70-73 (2010).
- 24) S.Kasahara, S.Kubo, N.Tanaka, X.Yan and K.Onuki, : “Reduction of Heat Input to IS (iodine-sulfur) Process by Removal of HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Mixture Purification”, 2013 *International Congress on Advances In Nuclear Power Plants*, FF213, Jeju Island, Korea, April 14-18, 2013, in CD-ROM.
- 25) X.Yan, K.Kunitomi, T.Nakata, S.Shiozawa : “GTHTR300 design and development” , *Nuclear Engineering and Design* vol. 222, pp.247-262 (2003).

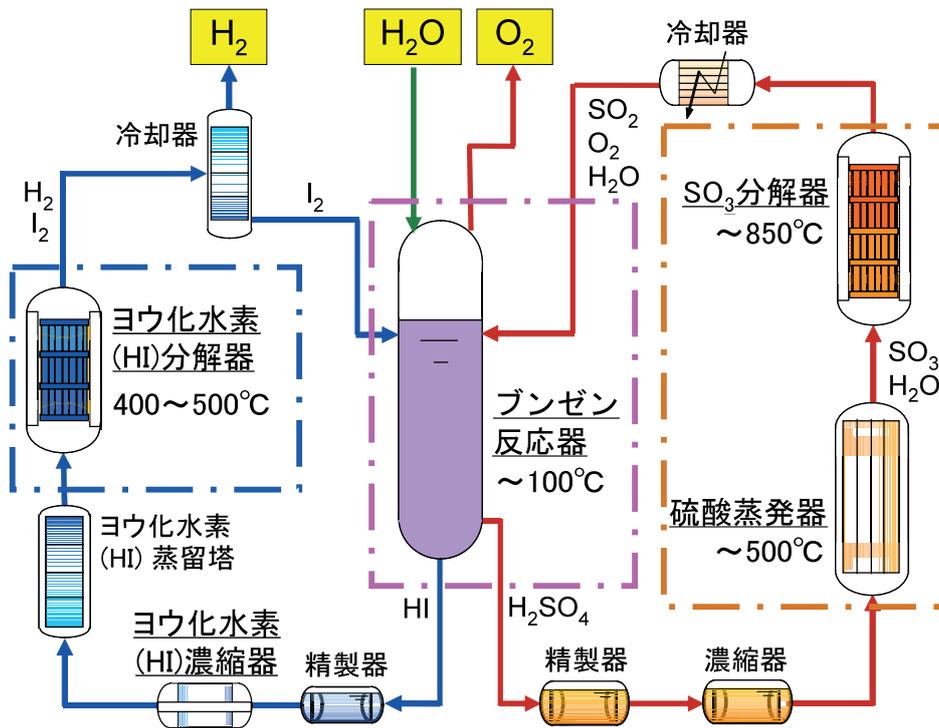
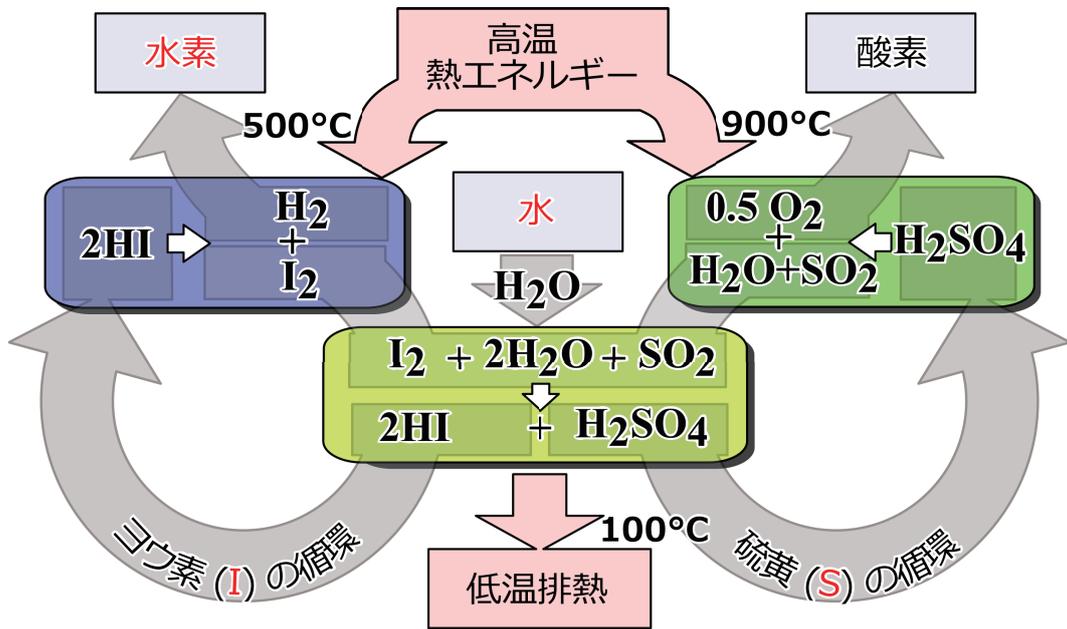


Fig.2.1 ISプロセスの反応構成および反応機器とプロセス構成

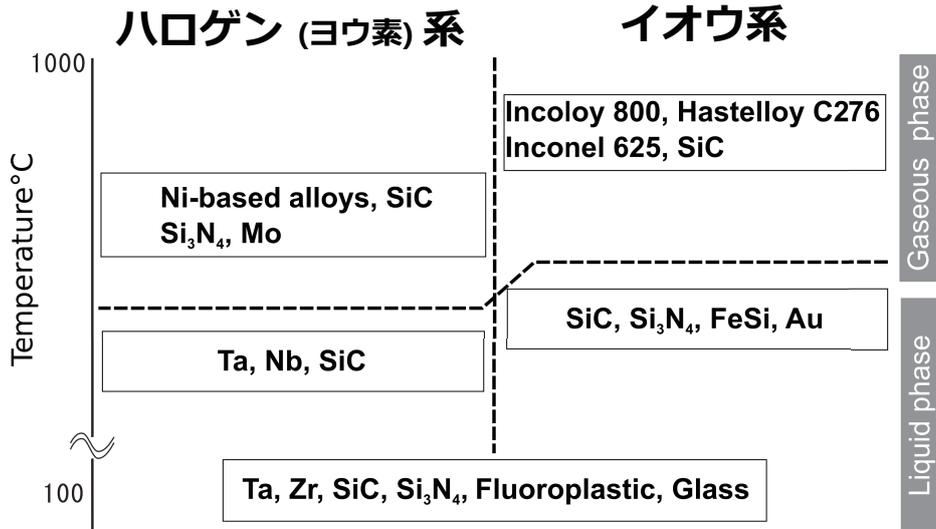


Fig.2.2 ISプロセスの耐食候補材料

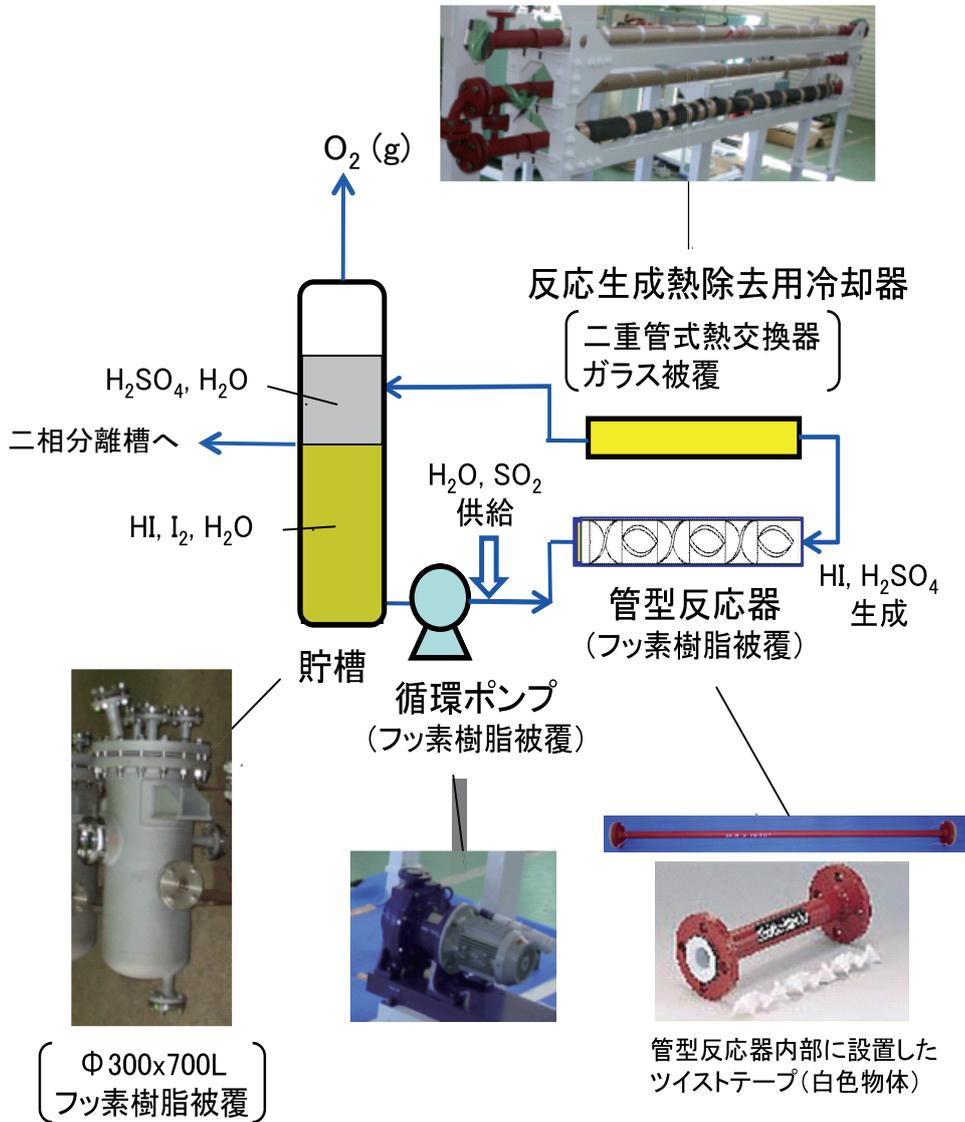


Fig.2.3 機能分離型ベンゼン反応器

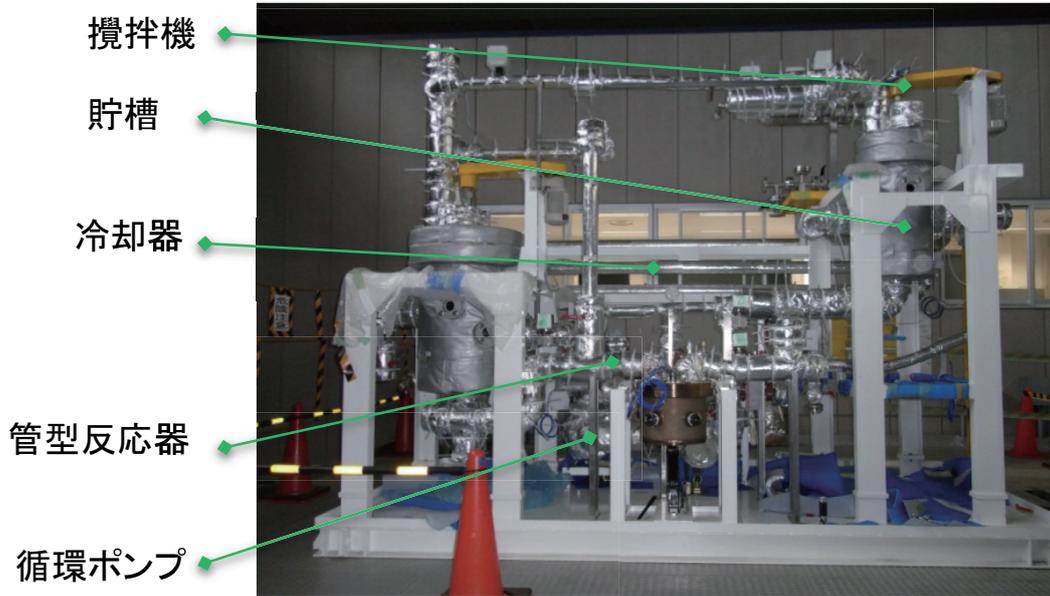


Fig.2.4 ブンゼン反応器試験装置

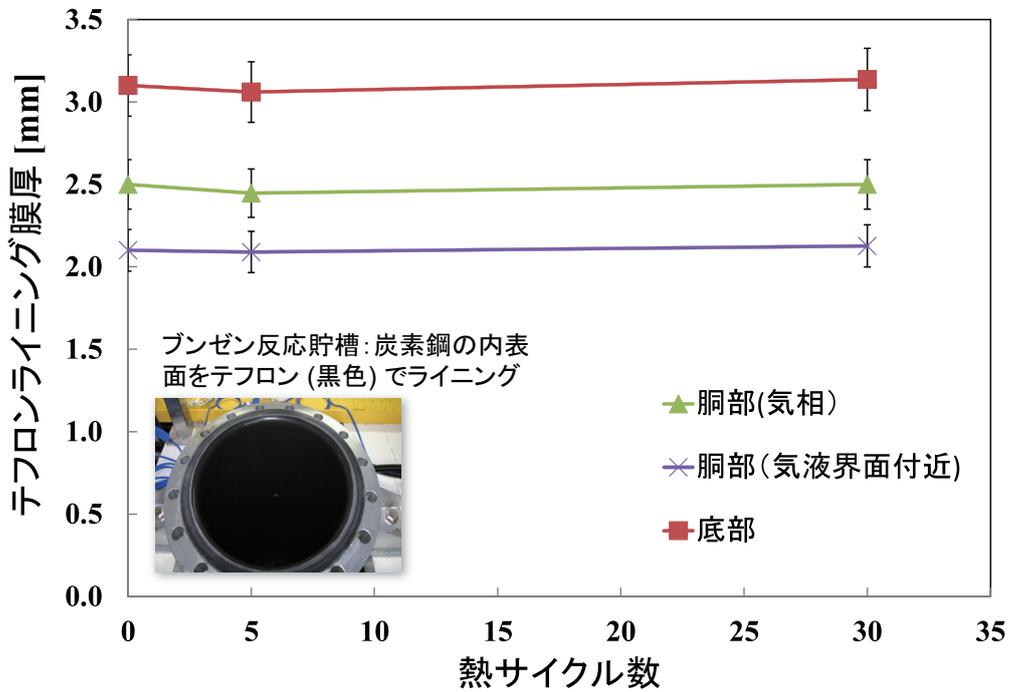


Fig.2.5 ブンゼン反応器耐食被覆の膜厚測定結果

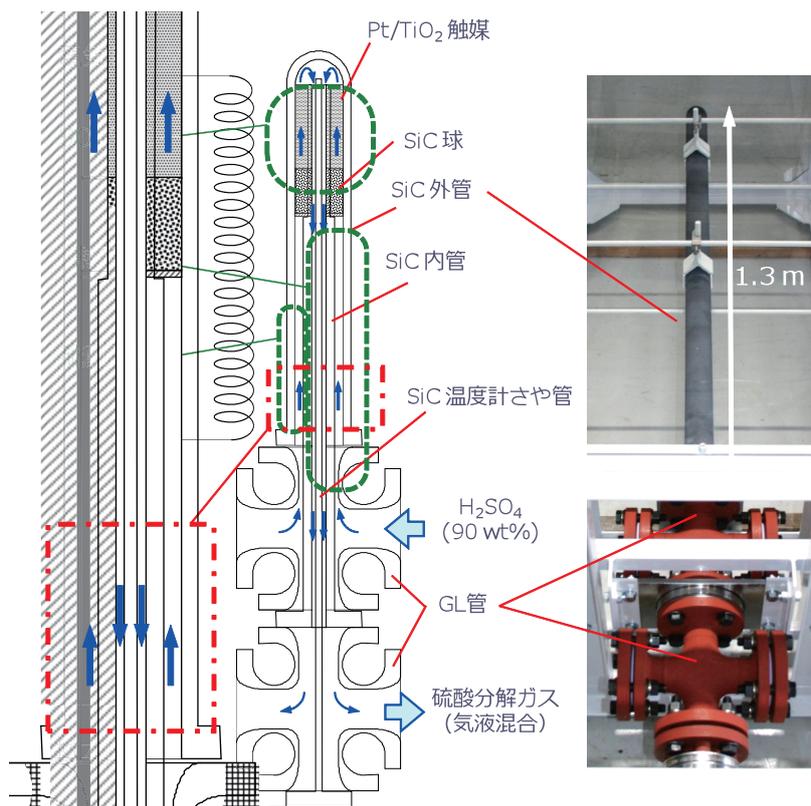


Fig.2.6 バイヨネット型硫酸分解反応器

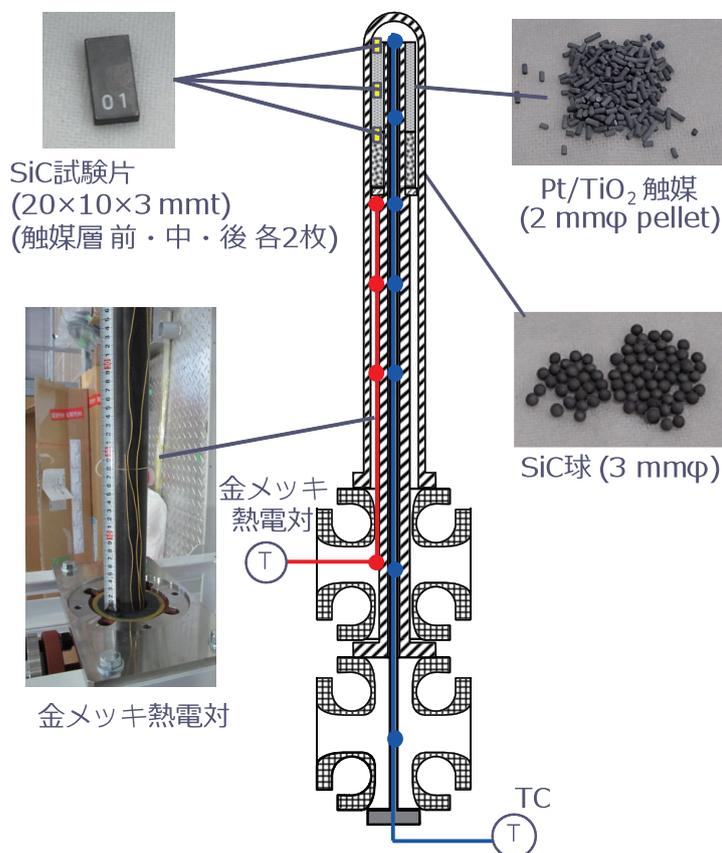


Fig.2.7 硫酸分解触媒及び腐食試験片

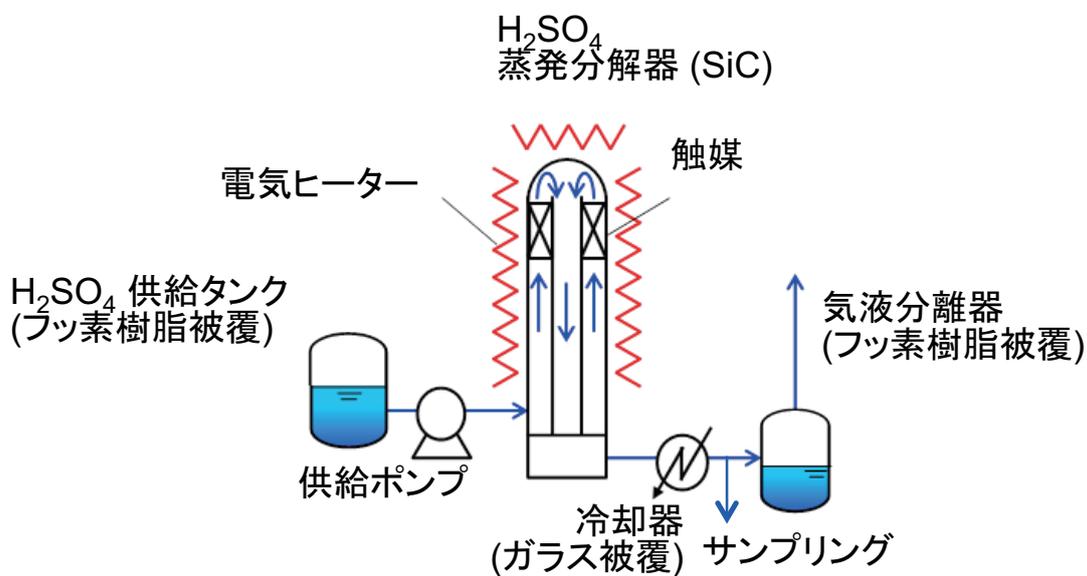
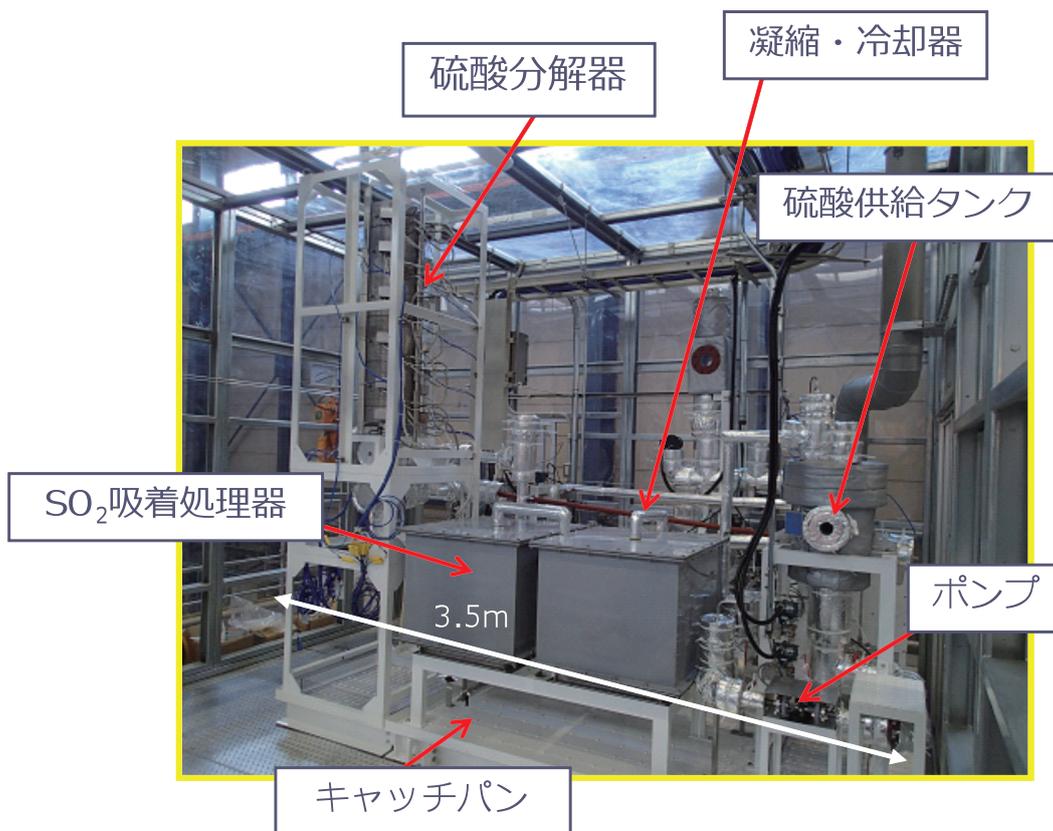


Fig.2.8 硫酸分解反応器試験装置

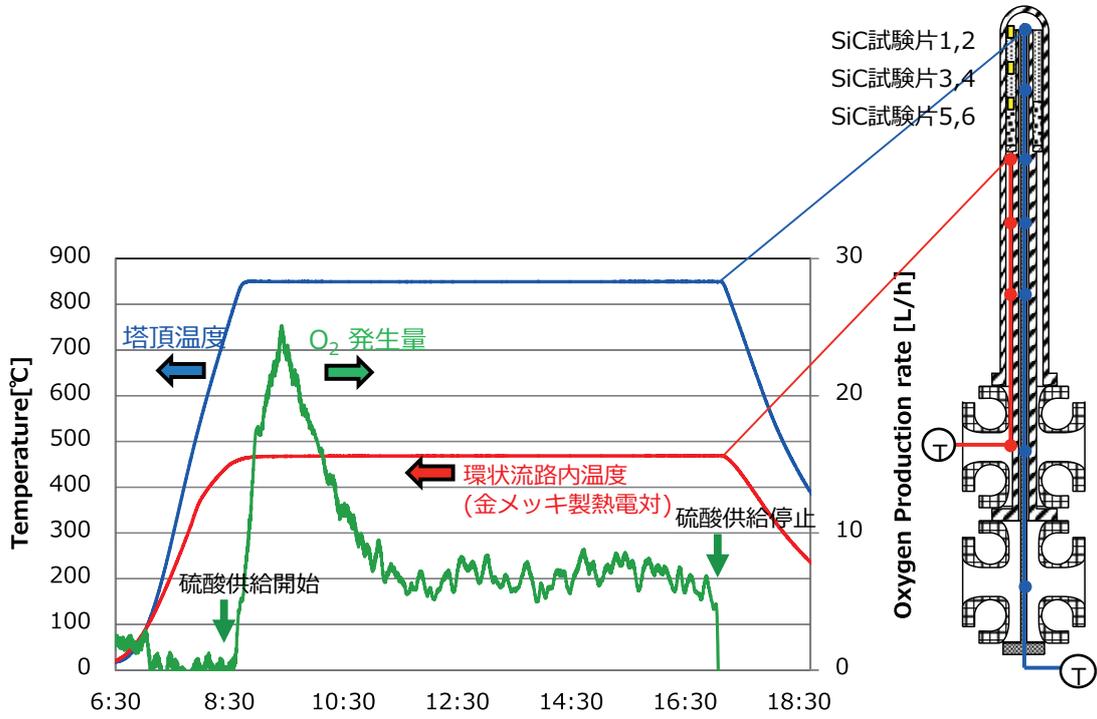


Fig.2.9 硫酸分解反応試験結果

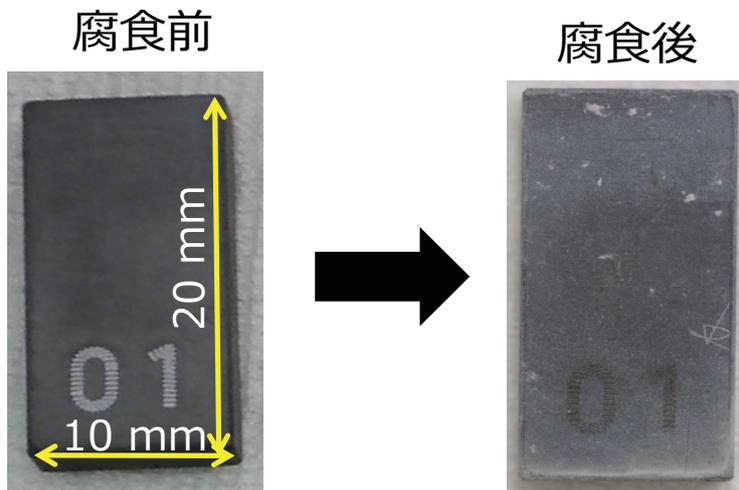


Fig.2.10 腐食試験片: 硫酸分解反応試験

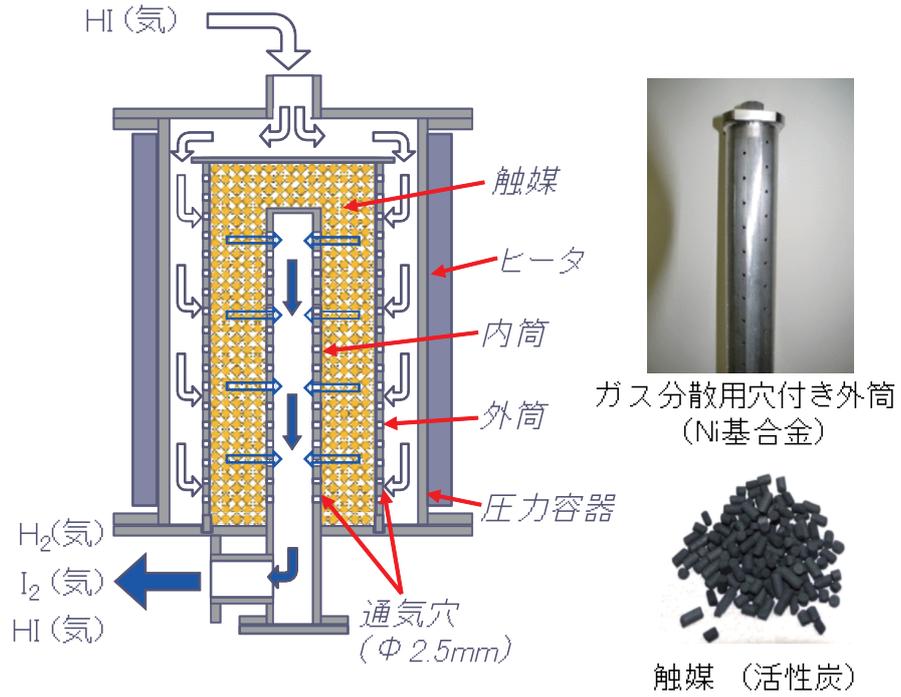


Fig.2.11 ラジアルフロー型ヨウ化水素分解反応器

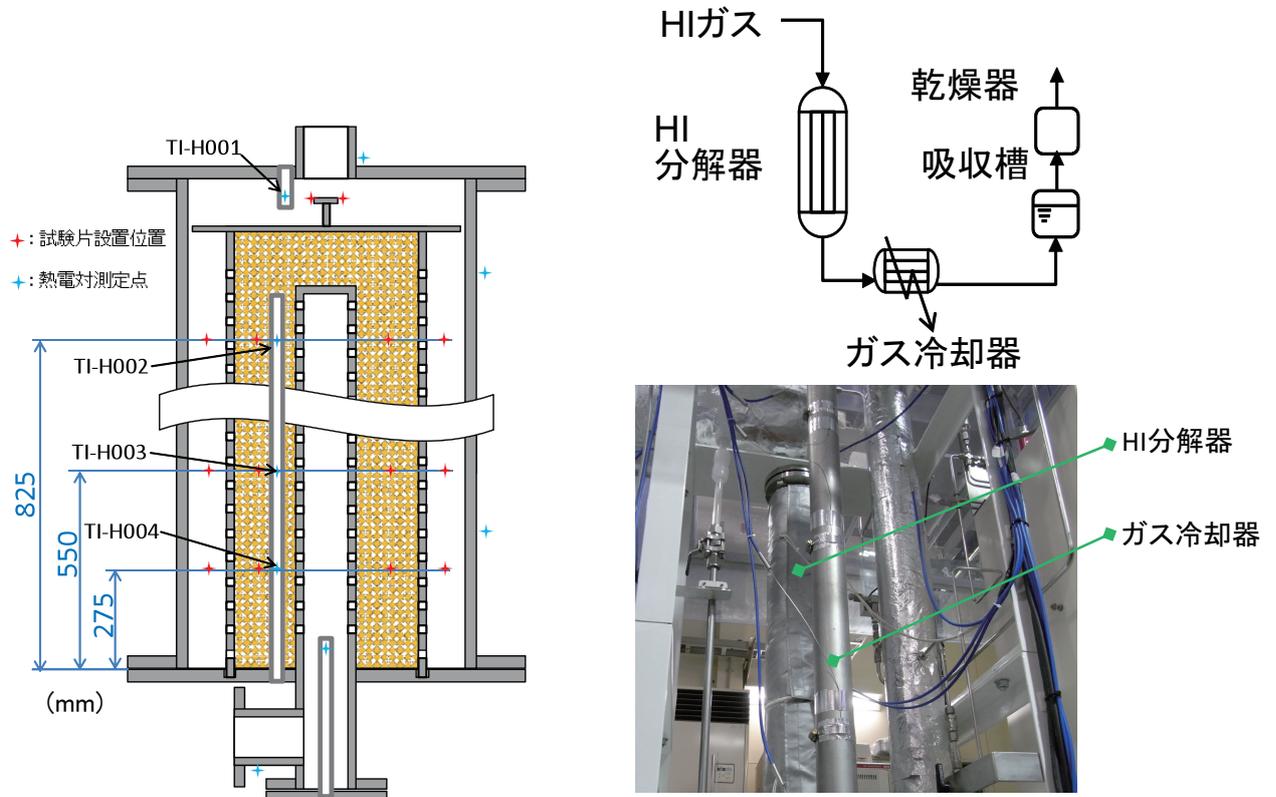
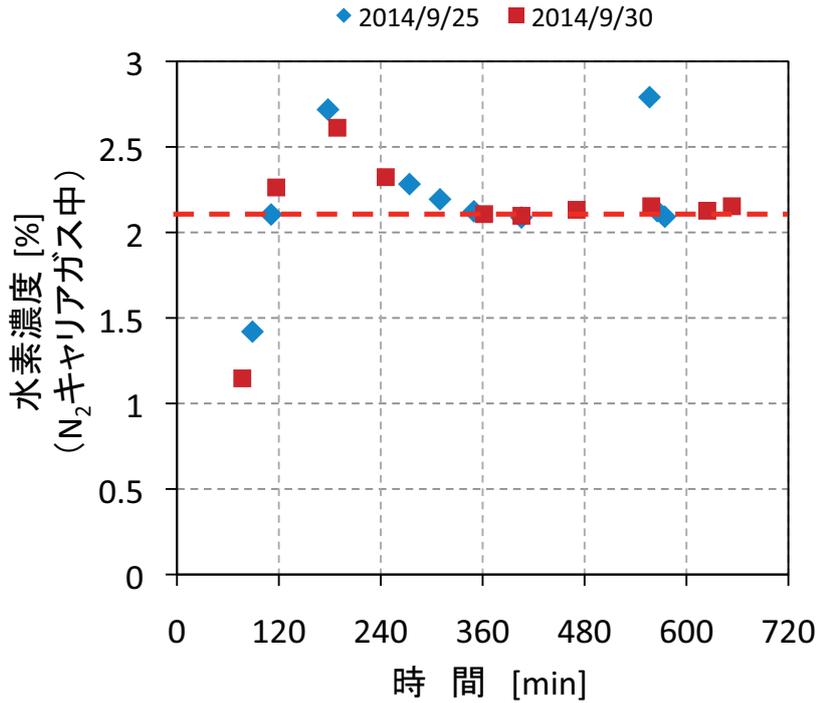


Fig.2.12 腐食試験片の設置 (左) およびヨウ化水素分解反応器試験装置 (右)



水素濃度測定: ガスクロマトグラフ (MS-5Aカラム、TCD検出器)  
 HI供給流量 : 227 sccm  
 - - - : 平衡水素濃度計算値

Fig.2.13 ヨウ化水素分解反応試験結果(一例)

	未暴露	TOP-1	550-3	cat 550-1
ハステロイ C-276				
SUS316				

試験片番号は、それぞれ以下を意味する。

TOP: HI分解器頭頂部設置

550: 試験片の下部フランジ面からの設置高さ、cat: 触媒床内設置  
 -以降の数字は各試験片設置位置における通し番号

Fig.2.14 腐食試験片の外観

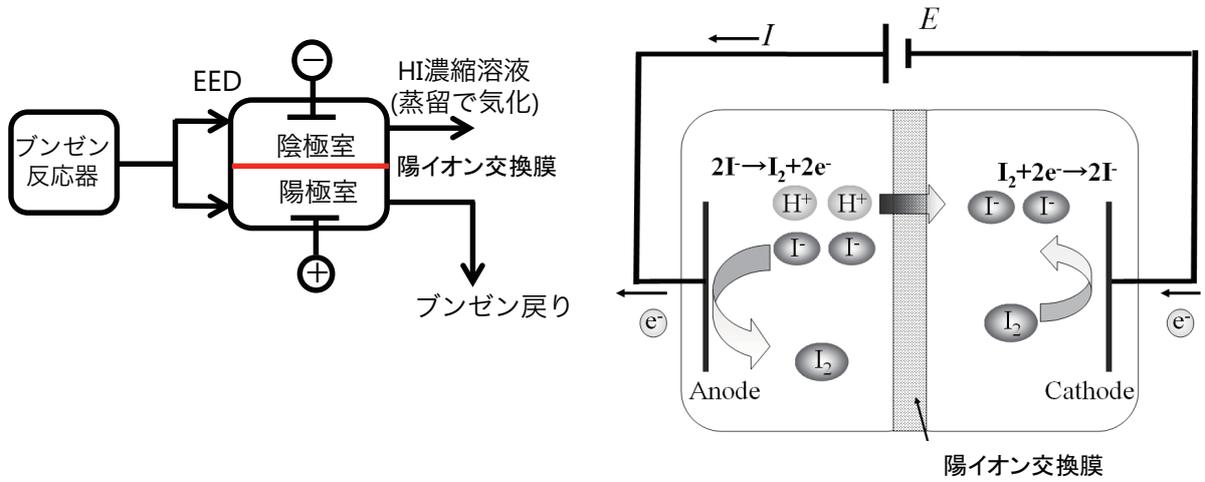
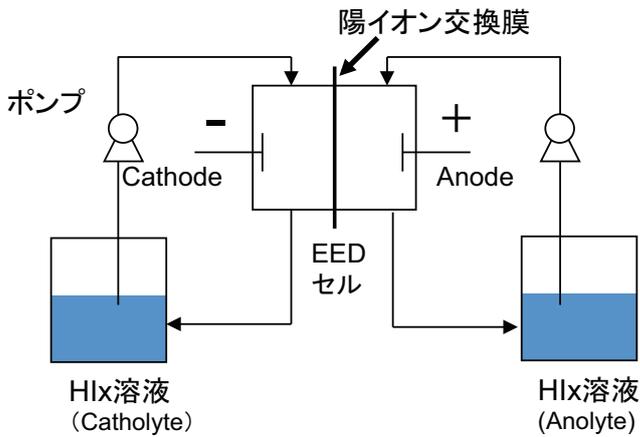
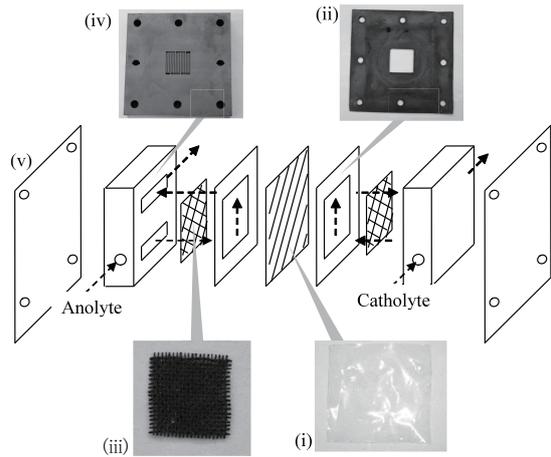
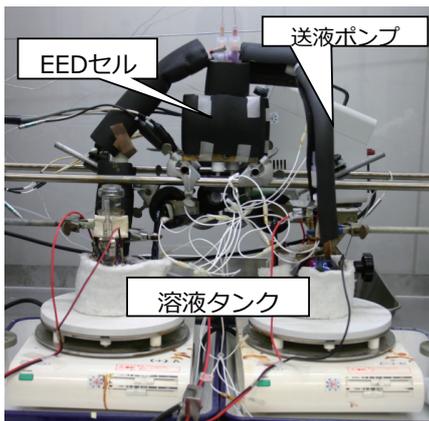


Fig.3.1 電解電気透析 (EED) によるHIx溶液の濃縮



- EEDセル**
- (i) 陽イオン交換膜
  - (ii) ガasket
  - (iii) カーボクロス
  - (iv) 黒鉛電極
  - (v) 集電板

Fig.3.2 ヨウ化水素濃縮試験装置およびEEDセルの構造

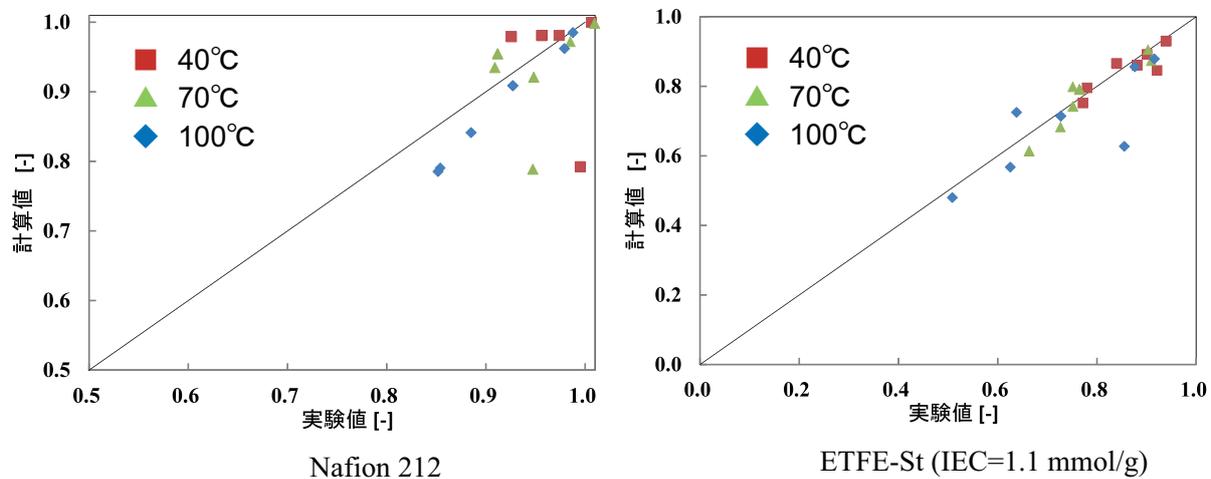


Fig.3.3 推算式によるプロトン輸率 ( $t_+$ ) 計算値と実測値の比較

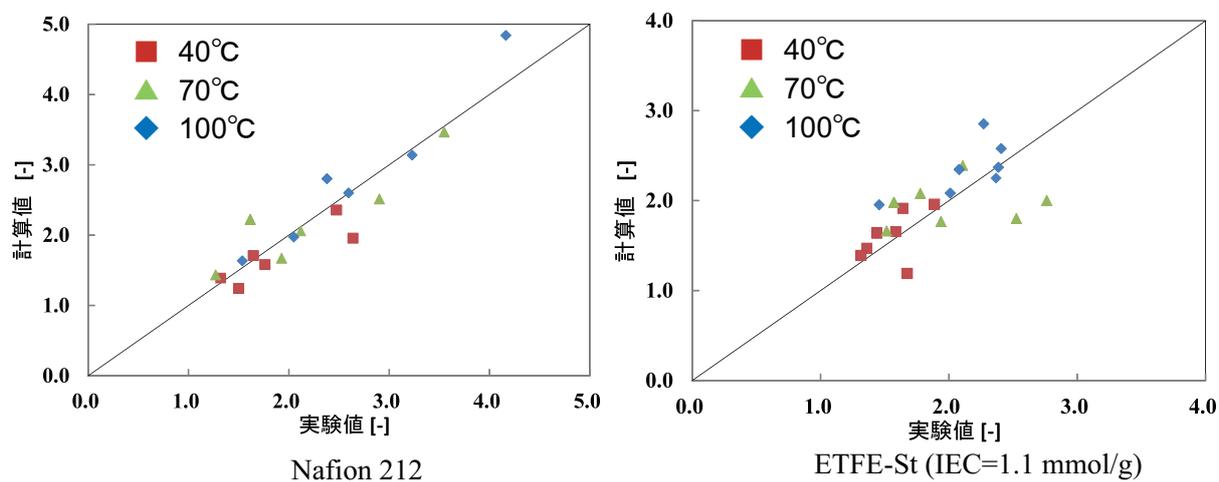


Fig.3.4 推算式による水透過係数 ( $\beta$ ) 計算値と実測値の比較

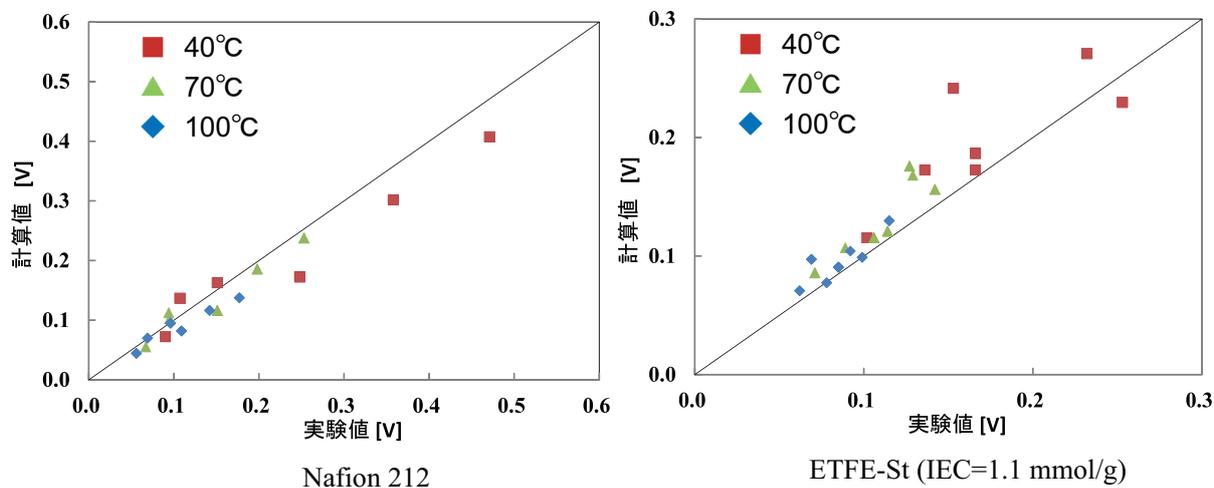
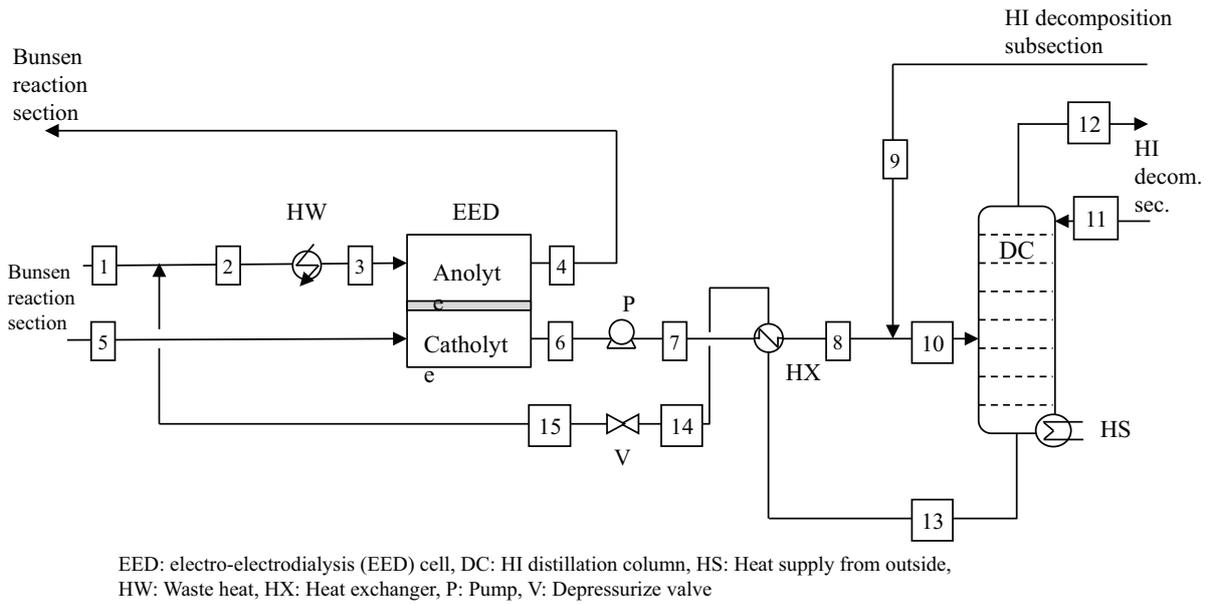


Fig.3.5 推算式によるIR損に伴う電位差 計算値とセル電圧実測値 ( $E_p$ ) の比較

Table 3.1 膜性能指標の推算パラメーター

<Nafion 212>				<ETFE-St (IEC=1.1)>			
$X$	$a$	$b$	$c$	$X$	$a$	$b$	$c$
$\ln B$	-13.03	0.44	1.44	$\ln B$	-4.41	1.19	-0.38
$\ln Y$	-9.26	-0.30	0.17	$\ln Y$	-9.97	0.060	-0.015
$\ln G$	-0.91	-0.57	0.0022	$\ln G$	-6.62	-0.30	0.21
$\Delta U_{H^+}$	$2.74 \times 10^3$	$1.60 \times 10^3$	$-0.51 \times 10^3$	$\Delta U_{H^+}$	$8.20 \times 10^3$	$0.22 \times 10^3$	$0.087 \times 10^3$
$\Delta U_{I^-}$	$-20.76 \times 10^3$	$1.40 \times 10^3$	$4.54 \times 10^3$	$\Delta U_{I^-}$	$7.67 \times 10^3$	$2.62 \times 10^3$	$-0.82 \times 10^3$
$U_\beta$	$-15.87 \times 10^3$	$1.17 \times 10^3$	$0.030 \times 10^3$	$U_\beta$	$-2.48 \times 10^3$	$0.73 \times 10^3$	$-0.63 \times 10^3$



Stream		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Phase		Liquid	Liquid	Liquid	Mixed	Liquid	Mixed	Mixed	Mixed	Liquid	Mixed	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid
Temperature	K	373.15	375.08	373.15	373.30	373.15	373.30	373.30	417.65	393.15	419.38	233.09	288.15	456.14	388.30	388.47
Pressure	kPa	200	200	200	200	200	200	500	500	500	500	500	500	500	500	200
Flow rate																
H <sub>2</sub> O	mol/mol-H <sub>2</sub>	136.51	161.22	161.22	146.07	9.27	24.42	24.42	24.42	0.00	24.42	0.30	0.00	24.72	24.72	24.72
HI	mol/mol-H <sub>2</sub>	28.50	33.21	33.21	28.23	1.93	6.92	6.92	6.92	0.04	6.95	2.13	4.36	4.72	4.72	4.72
I <sub>2</sub>	mol/mol-H <sub>2</sub>	106.38	112.11	112.11	114.60	7.22	4.73	4.73	4.73	0.75	5.48	0.25	0.00	5.73	5.73	5.73
Composition																
H <sub>2</sub> O	mole fraction	0.503	0.526	0.526	0.506	0.503	0.677	0.677	0.677	0.001	0.663	0.112	0.000	0.703	0.703	0.703
HI	mole fraction	0.105	0.108	0.108	0.098	0.105	0.192	0.192	0.192	0.047	0.189	0.794	1.000	0.134	0.134	0.134
I <sub>2</sub>	mole fraction	0.392	0.366	0.366	0.397	0.392	0.131	0.131	0.131	0.952	0.149	0.094	0.000	0.163	0.163	0.163

Fig.3.6 HI分離工程フローシートおよび物質収支  
(電解電気透析によるHI濃縮→蒸留塔によるHIガス留出)

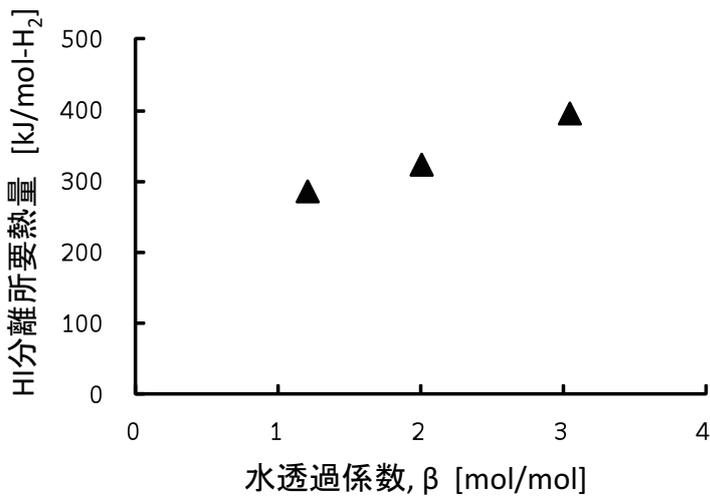


Fig.3.7 HI分離の所要熱量に対する水透過係数 ( $\beta$ ) の影響

# 国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質량	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI組立単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m <sup>2</sup>
体積	立方メートル	m <sup>3</sup>
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s <sup>2</sup>
波数	毎メートル	m <sup>-1</sup>
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m <sup>2</sup>
比体積	立方メートル毎キログラム	m <sup>3</sup> /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m <sup>2</sup>
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 <sup>(a)</sup> , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m <sup>3</sup>
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m <sup>3</sup>
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m <sup>2</sup>
屈折率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1
比透磁率 <sup>(b)</sup>	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。  
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(b)</sup>	rad	1 <sup>(b)</sup>	m/m
立体角	ステラジアン <sup>(b)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	1 <sup>(b)</sup>	m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>
周波数	ヘルツ <sup>(d)</sup>	Hz		s <sup>-1</sup>
力	ニュートン	N		m kg s <sup>-2</sup>
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m <sup>2</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
電荷, 電気量	クーロン	C		s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
静電容量	ファラド	F	C/V	m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup>
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V	m <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>3</sup> A <sup>2</sup>
磁束	ウェーバ	Wb	Vs	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
磁束密度	テスラ	T	Wb/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(e)</sup>	°C		K
光照射量	ルーメン	lm	cd sr <sup>(c)</sup>	cd
放射線量	グレイ	Gy	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
放射線当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト <sup>(g)</sup>	Sv	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
酸素活性	カタール	kat		s <sup>-1</sup> mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。  
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。  
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。  
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。  
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の間は同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。  
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。  
 (g) 単位シーベルト (PV, 2002, 70, 205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-1</sup>
表面張力	ニュートンメートル	N m	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s <sup>-2</sup>
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> = s <sup>-1</sup>
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s <sup>2</sup>	m m <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> = s <sup>-2</sup>
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m <sup>2</sup>	kg s <sup>-3</sup>
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
比エネルギー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
熱伝導率	ジュール毎キログラム	J/kg	m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup>
体積エネルギー	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>
電界の強さ	ジュール毎立方メートル	J/m <sup>3</sup>	m <sup>-1</sup> kg s <sup>-2</sup>
電荷密度	ジュール毎立方メートル	V/m	m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
電表面電荷	クーロン毎立方メートル	C/m <sup>3</sup>	m <sup>-3</sup> s A
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
誘電率	クーロン毎平方メートル	C/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> s A
透磁率	ファラド毎メートル	F/m	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
モルエネルギー	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s <sup>-2</sup> A <sup>-2</sup>
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル	J/mol	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>
照射線量 (X線及びγ線)	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
吸収線量率	クーロン毎キログラム	C/kg	kg <sup>-1</sup> s A
放射線強度	グレイ毎秒	Gy/s	m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup>
放射線輝度	ワット毎ステラジアン	W/sr	m <sup>4</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> = m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup>
酵素活性濃度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m <sup>2</sup> sr)	m <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> kg s <sup>-3</sup> = kg s <sup>-3</sup>
	カタール毎立方メートル	kat/m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> mol

表5. SI接頭語

乗数	名称	記号	乗数	名称	記号
10 <sup>24</sup>	ヨタ	Y	10 <sup>1</sup>	デシ	d
10 <sup>21</sup>	ゼタ	Z	10 <sup>2</sup>	センチ	c
10 <sup>18</sup>	エクサ	E	10 <sup>3</sup>	ミリ	m
10 <sup>15</sup>	ペタ	P	10 <sup>6</sup>	マイクロ	μ
10 <sup>12</sup>	テラ	T	10 <sup>9</sup>	ナノ	n
10 <sup>9</sup>	ギガ	G	10 <sup>12</sup>	ピコ	p
10 <sup>6</sup>	メガ	M	10 <sup>-15</sup>	フェムト	f
10 <sup>3</sup>	キロ	k	10 <sup>-18</sup>	アト	a
10 <sup>2</sup>	ヘクト	h	10 <sup>-21</sup>	ゼプト	z
10 <sup>1</sup>	デカ	da	10 <sup>-24</sup>	ヨクト	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI単位による値
分	min	1 min=60 s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm <sup>2</sup> =10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup>
リットル	L, l	1 L=1 l=1 dm <sup>3</sup> =10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> =10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>
トン	t	1 t=10 <sup>3</sup> kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 <sup>-19</sup> J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 <sup>-27</sup> kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 <sup>11</sup> m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100 kPa=10 <sup>5</sup> Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 <sup>-10</sup> m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm <sup>2</sup> =(10 <sup>12</sup> cm <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> =10 <sup>-28</sup> m <sup>2</sup>
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デシベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI単位で表される数値
エル	erg	1 erg=10 <sup>-7</sup> J
ダイン	dyn	1 dyn=10 <sup>-5</sup> N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm <sup>-2</sup> =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> =10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> cd m <sup>-2</sup>
フオト	ph	1 ph=1cd sr cm <sup>-2</sup> =10 <sup>4</sup> lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm s <sup>-2</sup> =10 <sup>-2</sup> ms <sup>-2</sup>
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm <sup>2</sup> =10 <sup>-8</sup> Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm <sup>-2</sup> =10 <sup>-4</sup> T
エルステッド <sup>(a)</sup>	Oe	1 Oe <sub>e</sub> =(10 <sup>3</sup> /4π)A m <sup>-1</sup>

(a) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 <sup>10</sup> Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 <sup>-4</sup> C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 <sup>-2</sup> Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 <sup>-2</sup> Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 <sup>-9</sup> T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 <sup>-15</sup> m
メートル系カラット		1 メートル系カラット=0.2 g=2×10 <sup>-4</sup> kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ), 4.184J (「熱化学」カロリ)
マイクロ	μ	1 μ=1μm=10 <sup>-6</sup> m

