

JAERI-M

5642

核エネルギーを利用した水からの水素製造法

1974年3月

上田 隆三・田川 博章・佐藤 章一
安野 武彦・大野 新一・前田 充

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

核エネルギーを利用した水からの水素製造法

日本原子力研究所

上田隆三・田川博章・佐藤章一

安野武彦・大野新一・前田 充

(1974年2月12日受理)

クリーン・エネルギー源としての水素について、とくに核エネルギーを利用した水からの水素の製造法について、最近の研究を中心に総説に纏めた。内容は下記の通り：

1. まえがき——水素エネルギーの意義と必要性
2. 水の分解に関する熱力学——一段反応、多段反応による水の熱分解法と熱化学的方法として知られたプロセスの熱力学的可能性の検討。
3. 熱化学的方法——MARK, GE, ANL, EOSの各プロセスの概要の紹介と特に重要と思われるいくつかのプロセスについて詳述。
4. 熱化学的方法の熱源と効率——熱源として的高温ガス冷却炉とMARK 1プロセスの結合と熱収支・効率の検討。
5. 放射線化学的方法——放射線分解の特徴と水、炭酸ガスの分解、放射線源。
6. 光化学方法——光化学反応の概要と水の光分解。

Production of Hydrogen from Water using
Nuclear Energy (A review)

Ryuzo UEDA, Hiroaki TAGAWA, Shoichi SATO
Takehiko YASUNO, Shin-ichi OHNO and Mitsuru MAEDA

Japan Atomic Energy Research Institute

(Received February 12, 1974)

Hydrogen, which is inexhaustible in the form of water, could be substituted for petroleum-based fuels and natural gas. Nuclear energy would be the primary energy source for decomposing water. Information available to the production of hydrogen from water is reviewed. The following are described: thermodynamics in the decomposition of water-one-step and multistep processes; thermochemical decomposition process-description of MARK, GE, ANL and EOS processes; nuclear energy as heat source and thermal efficiency in MARK 1 process; radiolysis of water and carbon dioxide; and photolysis of water.

目 次

1. まえがき (上田)	1
2. 水の分解に関する熱力学 (田川)	3
2.1 水の熱力学関数	3
2.2 水の熱分解法の熱力学	4
2.2.1 一段反応	4
2.2.2 多段反応	6
2.2.3 Mollier 線図	7
2.3 熱化学的方法のプロセスの組立て方	8
2.3.1 加水分解反応	8
2.3.2 二段反応のプロセス	9
2.3.3 三段反応のプロセス	9
2.3.4 四段反応のプロセス	10
2.4 熱化学的方法の熱力学	10
2.4.1 Mark 1 プロセス	10
2.4.2 Mark 9 プロセス	12
2.4.3 GE (Agnes) プロセス	12
2.4.4 GE (Beulah) プロセス	13
2.4.5 ANL プロセス	14
2.4.6 EOS プロセス	15
2.4.7 GM プロセス	15
3. 熱化学的方法 (佐藤)	25
3.1 水素製造の研究の現状	25
3.1.1 熱化学的方法導入の目的と目標	25
3.1.2 プロセスの構成	25
3.1.3 プロセスの評価	26
3.2 プロセス例	27
3.2.1 Ispra グループの提案したプロセス	27
3.2.2 General Electric 社の提案したプロセス	30
3.2.3 その他のプロセス	31
3.3 Mark 1 プロセス	33
3.4 Mark 9 プロセス	35
3.5 ANL プロセス	37
4. 熱化学的方法の熱源と熱効率 (Mark 1 プロセスを例として)	41
4.1 多目的高温ガス炉の熱利用 (安野)	41
4.1.1 水素製造プロセスの熱源	41

4.1.2	高温ガス炉の熱利用	41
4.1.3	水素製造プロセスと多目的高温ガス炉の結合	44
4.1.4	プロセス熱交換器の条件	45
4.1.5	技術的問題点	46
4.2	エネルギー収支と熱効率(前田)	46
4.2.1	Mark 1 プロセスのフローシート	46
4.2.2	エネルギー収支	46
4.2.3	熱効率	49
4.2.4	まとめと技術的問題	49
5.	放射線化学的方法(大野)	56
5.1	放射線反応の特徴	56
5.2	エネルギー源としての放射線の利用	56
5.3	反応促進剤としての放射線の利用	59
5.4	水の放射線分解	59
5.5	核分裂片を用いる化学用原子炉における水の放射線分解	60
5.6	炭酸ガスの放射線分解	61
5.7	放射線源(佐藤)	61
6.	光化学的方法(大野)	64
6.1	はじめに	64
6.2	光による水の分解	64
6.3	太陽光エネルギーの貯蔵	66
6.4	水素製造用の ANL プロセス	67
6.5	太陽エネルギー利用のむつかしさ	67
6.6	光合成の概要	67
	あとがき(田川)	69

1. ま え が き

一国の経済の開発の度合の尺度として通常国民1人当りの国民総生産を使うが、これは国民1人当りのエネルギー消費量と密接な関係にあることが明らかにされている。世界のどの国においてもエネルギー消費量は年とともに増大しているが、その主要なエネルギー源は石油を主とした化石燃料である。

最近とみに高まったエネルギー危機は、地球上の限りある資源の化石燃料がいずれは枯渇するのではないかという危惧から生じたものであるが、さらに石油産出国と消費国との種々の問題が安定供給に対する不安を招き一層の拍車をかけている。また一方、化石燃料の消費量の増大とともに、その燃焼によって生ずる硫黄酸化物、窒素酸化物による大気の直接汚染、炭酸ガスの増大による自然サイクルの乱れは自然環境の破壊として国民の不安をかき立てている。

こうしたことから両者を含めたエネルギー問題のために新しいエネルギー資源を開発することの必要に迫られてきた。いわゆるクリーンエネルギー源としてはいくつかのものがある：太陽エネルギー、水力、地熱、潮力、風力などの自然エネルギーと人工的に創り出せる原子力である。これらエネルギー源の中で今後の膨大なエネルギー需要に対して安定して供給できる最も具体的なものは原子力であり、太陽エネルギーはこれにつづくものであろう。

二次エネルギーとして代表的なものは電力であるが、最近になって水素エネルギーがクローズアップされてきた。それは電力とは形態が異なるというだけでなく、水素を燃焼した場合の生成物は水であって、多量の消費によっても空気の汚染は起らず、自然環境のバランスの破壊もないという理由による。そこで原子力による核熱と、地球上に無限に存在する水を使って、水素を製造する研究に非常な関心が集められている。

水から水素を製する方法は大別すると一段法と多段法になる。一段法には電気分解法、直接熱分解法、放射線分解法がある。電解法は水の生成自由エネルギーに相当するエネルギーを電力の形で供給し、水素と酸素に分解するものである。直接熱分解法は水が高温において解離する性質を利用して、2500℃以上の温度で水素と酸素に分離する方法である。水の放射線分解法は放射線の持つ高いエネルギーを利用して直接水と水素と酸素に分解するもので、前二者が熱力学の法則に従って分解するのに対し、この方法では必ずしも熱力学に縛られないことを特徴とする。

多段法としては熱化学的方法があり、3ないし4あるいはそれ以上の数の化学反応の組合せによって1000℃以下の比較的低い温度で水を分解するものである。この方法はまた放射線分解反応、光分解反応を組込んだサイクルを構成することも可能であろう。

さて、当研究所ではIspra 研究所材料部長C. Marchetti博士の来日を機会に昭和48年7月に臨時に水素エネルギー利用研究会を発足させた。そしてIspraのMark プロセスの検討を行うとともに、原研で開発中の多目的高温ガス炉の熱エネルギー利用を考慮しながら、熱化学的方法全般について検討し、さらに放射線化学的方法、光化学的方法についても検討を加えた。この研究会には次の人々が参加した。

本部 上田隆三, 小池 満 (現在高崎研)

動力炉開発管理室

武谷清昭, 下川純一, 安野武彦

東海研究所

燃料工学部

白石健介, 前田 充

原子炉化学部

石森富太郎, 辻村重男, 田川博章, 大野新一

高崎研究所

望月 勉, 武久正昭, 川上和市郎, 佐藤章一

この研究会で検討した事柄に新たな知見を加えて纏めたものが本レポートである。内容については水素を製するための一次エネルギーとして原子力を用い、熱化学的方法を中心に構成することにした。

編集は田川が担当した。

2. 水の分解に関する熱力学

2.1 水の熱力学関数

298.15 Kにおける水および水蒸気の標準状態における生成熱, 生成自由エネルギー変化, およびエントロピーは次のとおり:^{2-1, 2-2)}



$$\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -68.3174 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G_{f, 298}^{\circ} = -56.6902 \text{ kcal/mole}$$

$$S_{298}^{\circ} = 16.716 \text{ cal/deg-mole}$$



$$\Delta H_{f, 298}^{\circ} = -57.7979 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G_{f, 298}^{\circ} = -54.6357 \text{ kcal/mole}$$

$$S_{298}^{\circ} = 45.106 \text{ cal/deg-mole}$$

水および水蒸気の生成のエントロピー変化は, 水素および酸素の298.15 Kにおけるエントロピーがそれぞれ31.211, 49.003 cal/deg-moleであるから,

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \ell) = -38.997 \text{ cal/deg-mole}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -10.607 \text{ cal/deg-mole}$$

となる。

水の生成熱 ΔH_f° は温度が高くなるとわずかに減少するが, 生成自由エネルギー変化 ΔG_f° は逆に増加する傾向にある。表2.1, 図2.1に水蒸気の熱力学関数(2-2)を示す。

表2.1 水の熱力学関数²⁻²⁾

T, K.	cal.mole ⁻¹ deg ⁻¹			kcal.mole ⁻¹			-Log K _p
	C _p ^o	S ^o	-(G ^o H ₂₉₈ ^o)/T H ^o -H ₂₉₈ ^o	ΔH _f ^o	ΔG _f ^o		
0	.000	.000	INFINITE	- 2.367	- 57.103	- 57.103	INFINITE
100	7.961	36.396	52.202	- 1.581	- 57.433	- 56.557	123.600
200	7.969	41.916	45.837	- .784	- 57.579	- 55.635	60.792
298	8.025	45.106	45.106	.000	- 57.798	- 54.636	40.048
300	8.027	45.155	45.106	.015	- 57.803	- 54.617	39.786
400	8.186	47.484	45.422	.825	- 58.042	- 53.519	29.240
500	8.415	49.334	46.026	1.654	- 58.277	- 52.361	22.886
600	8.676	50.891	46.710	2.509	- 58.500	- 51.156	18.633
700	8.954	52.249	47.406	3.390	- 58.710	- 49.915	15.583
800	9.246	53.464	48.089	4.300	- 58.905	- 48.646	13.289
900	9.547	54.570	48.749	5.240	- 59.084	- 47.352	11.498
1000	9.851	55.592	49.382	6.209	- 59.246	- 46.040	10.062
1100	10.152	56.545	49.991	7.210	- 59.391	- 44.712	8.883
1200	10.444	57.441	50.575	8.240	- 59.519	- 43.371	7.899
1300	10.723	58.288	51.136	9.298	- 59.634	- 42.022	7.064
1400	10.987	59.092	51.675	10.384	- 59.734	- 40.663	6.347
1500	11.233	59.859	52.196	11.495	- 59.824	- 39.297	5.725

T, °K.	cal. mole ⁻¹ deg. ⁻¹			kcal. mole ⁻¹			-Log K _p
	C _p	S°	-(G°-H ₂₉₈ °)/T	H°-H ₂₉₈ °	ΔH _f °	ΔG _f °	
1600	11.462	60.591	52.698	12.630	- 59.906	- 37.927	5.180
1700	11.674	61.293	53.183	13.787	- 59.977	- 36.549	4.699
1800	11.869	61.965	53.652	14.964	- 60.041	- 35.170	4.270
1900	12.048	62.612	54.107	16.160	- 60.099	- 33.786	3.886
2000	12.214	63.234	54.548	17.373	- 60.150	- 32.401	3.540
2100	12.366	63.834	54.976	18.602	- 60.198	- 31.012	3.227
2200	12.505	64.412	55.392	19.846	- 60.242	- 29.621	2.942
2300	12.634	64.971	55.796	21.103	- 60.282	- 28.229	2.682
2400	12.753	65.511	56.190	22.372	- 60.321	- 26.832	2.443
2500	12.863	66.034	56.573	23.653	- 60.359	- 25.439	2.224
2600	12.965	66.541	56.947	24.945	- 60.393	- 24.040	2.021
2700	13.059	67.032	57.311	26.246	- 60.428	- 22.641	1.833
2800	13.146	67.508	57.667	27.556	- 60.462	- 21.242	1.658
2900	13.228	67.971	58.014	28.875	- 60.496	- 19.838	1.495
3000	13.304	68.421	58.354	30.201	- 60.530	- 18.438	1.343
3100	13.374	68.858	58.685	31.535	- 60.562	- 17.034	1.201
3200	13.441	69.284	59.010	32.876	- 60.596	- 15.630	1.067
3300	13.503	69.698	59.328	34.223	- 60.631	- 14.223	.942
3400	13.562	70.102	59.639	35.577	- 60.666	- 12.818	.824
3500	13.617	70.496	59.943	36.936	- 60.703	- 11.409	.712
3600	13.669	70.881	60.242	38.300	- 60.741	- 10.000	.607
3700	13.718	71.256	60.534	39.669	- 60.782	- 8.589	.507
3800	13.764	71.622	60.821	41.043	- 60.822	- 7.177	.413
3900	13.808	71.980	61.103	42.422	- 60.865	- 5.766	.323
4000	13.850	72.331	61.379	43.805	- 60.910	- 4.353	.238

2.2 水の熱分解法の熱力学

水を水素と酸素に分解するためには少くとも生成熱に相当するエネルギーを何らかの形で加える必要がある。温度Tで働く、あるプロセスに原料として一方から水蒸気を送り、他方から水素と酸素を生成物として取り出すことを考える。このプロセスに仕事の形でw、熱の形でqのエネルギーを供給すると、必要なエネルギーの最小値は水の生成熱になる。また、wとqとの間には次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 w &= \Delta G \\
 q &= T \Delta S \\
 \Delta H_f &= \Delta G_f + T \Delta S_f = w + q
 \end{aligned}
 \tag{2-3}$$

図2.1から明らかなように、生成熱は系の温度にはほとんど影響されないが、生成自由エネルギー変化は温度が高くなると増加する。したがって分解のための仕事は高温ほど少なくてすむ。水の電気分解はΔGに相当するエネルギーを電気エネルギーの形で与え、TΔSの熱エネルギーを外界から供給する方法である。

高温における水の熱分解法は利用する反応の数によって一段反応と多段反応に分けられる。

2.2.1 一段反応

(2-4)式で表わせる。



いずれの温度においても、生成自由エネルギー変化に相当する分解エネルギーと、 $T\Delta S$ の熱エネルギーを供給する必要がある。

熱力学的取扱いの便宜のために、水の状態は 298.15 K においても水蒸気とし、とくに断わらない限り 1 mole の水蒸気を対象とし、標準状態とする。

熱力学関数の温度依存性は一般に (2-5) 式で書き表わす。

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \\ \Delta S_T^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \\ \Delta G_T^\circ &= \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \end{aligned} \right\} (2-5)$$

水を分解する場合の熱力学関数は次のようになる。

$$\Delta C_p^\circ = C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}) - C_p^\circ(\text{H}_2) - \frac{1}{2}C_p^\circ(\text{O}_2)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 68.32 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 10.607 \text{ cal/deg-mole}$$

近似的取扱いとして原系と生成系の比熱の差 ΔC_p° を零とすると (2-5) 式の積分項が消えて、

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ \\ \Delta S_T^\circ &= \Delta S_{298}^\circ \\ \Delta G_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ \end{aligned} \right\} (2-6)$$

この関係を用いると、 ΔC_p° の温度依存性がわからなくても、近似的に高温における反応系の熱力学的検討ができる。

基準となる温度 T_1 、水を分解する作業温度 T_2 とすると、各温度における必要な仕事量は

$$w_{T_1} = \Delta G_{T_1} = \Delta H_{T_1} - T_1 \Delta S_{T_1} \quad (2-7)$$

$$w_{T_2} = \Delta G_{T_2} = \Delta H_{T_2} - T_2 \Delta S_{T_2} \quad (2-8)$$

(2-8) 式から (2-7) 式を引き、(2-6) 式の関係、すなわち、 $\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2}$ 、 $\Delta S_{T_1} = \Delta S_{T_2} \equiv \Delta S$ を用いると

$$w_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \Delta S(T_2 - T_1) \quad (2-9)$$

が得られる。また熱エネルギーについては

$$q_{T_1} = T_1 \Delta S_{T_1} \quad (2-10)$$

$$q_{T_2} = T_2 \Delta S_{T_2} \quad (2-11)$$

であるから、(2-11) 式から (2-10) 式を引き整理すると

$$q_{T_2} = q_{T_1} + \Delta S(T_2 - T_1) \quad (2-12)$$

になる。(2-9)、(2-12) の両式はそれぞれ T_2 において一段反応で水を分解するのに必要な仕事と熱エネルギーを与える。 $T_1 = 298.15 \text{ K}$ では、 $w_{T_1} = -\Delta G_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\Delta S = -\Delta S_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O})$ であるから、 w_{T_2} を減らすためには作業温度 T_2 を高くする以外に方法はな。これが直接熱分解法の原理であって、水の解離の平衡定数を図 2.2、表 2.1 からみ

ると、2800K以上の温度が必要になる。

2.2.2 多段反応

水を反応体の1つとして組んだいくつかの化学反応の組合せからなる1組の反応群を考える。閉じた系とし、1サイクルによって水が分解するように組立てる。一段反応では例えば水電解のように、室温付近では大きな分解仕事 $\Delta G_f(\text{H}_2\text{O})$ が必要であり、この仕事を極力小さくして分解しようとするとき2800K以上の高温が必要になる。そこでいくつかの化学反応を組合せて、さらにこれら各反応の操作温度を変えると、分解のための仕事を化学的に減少させることができる。これが熱化学的方法の基本的発想である。

いま総数 I の化学反応からなるサイクルを考える。 i 番目の反応について仕事 $w(i)_{T_2}$ と熱エネルギー $q(i)_{T_2}$ は(2-9)、(2-12)式を導いた手順と同じように求められる。

$$w(i)_{T_2} = w(i)_{T_1} - \Delta S(i)(T(i)_2 - T_1) \quad (2-13)$$

$$q(i)_{T_2} = q(i)_{T_1} + \Delta S(i)(T(i)_2 - T_1) \quad (2-14)$$

i 番目の反応のエントロピー変化 $\Delta S(i)$ が正であれば、この反応を行うのに必要とする仕事 $w(i)_{T_2}$ は温度 T_2 が高くなると減少するが、熱エネルギー $q(i)_{T_2}$ は逆に増加する。 $\Delta S(i) < 0$ であれば、必要とする仕事を減らすためには T_2 を T_1 にするか、ないしはできるだけ T_1 に近い温度を選ぶ方がよい。

反応のサイクルを行うために必要なエネルギーは全反応の仕事と熱エネルギーの和を求めればよい。

$$w = \sum_{i=1}^I \left[\Delta G(i)_{T_1} - \Delta S(i)(T(i)_2 - T_1) \right] \quad (2-15)$$

$$q = \sum_{i=1}^I \left[q(i)_{T_1} + \Delta S(i)(T(i)_2 - T_1) \right] \quad (2-16)$$

全反応の和は水の分解反応になるので、 $\sum \Delta G(i)_{T_1} = \Delta G_{T_1}$ 、 $\sum q(i)_{T_1} = \Delta S_{T_1}$ となる。したがって(2-15)、(2-16)式はそれぞれ(2-17)、(2-18)式になる。

$$w = \Delta G_{T_1} - \sum_{i=1}^I \Delta S(i)(T(i)_2 - T_1) \quad (2-17)$$

$$q = \sum_{i=1}^I \Delta S(i) T(i)_2 \quad (2-18)$$

(2-17)、(2-18)式は一段反応の場合の(2-9)、(2-12)式に対応する。一段反応と多段反応との本質的違いは、(2-9)式から明らかなように、分解のための仕事 w_{T_2} は温度 T_2 を決めると一義的にその値が決まるが、多段反応の場合にはサイクルを構成する反応の選び方と作業温度の適当な選択によって、(2-17)式右辺の第二項を任意の値に変えることができることである。したがって、この場合には水蒸気の熱力学関数に直接支配されることなく、 w と q を選ぶことが可能である。

これは定量的に次のように取扱うことができる。多段反応のプロセスが2種類の反応群から構成されるとする；(1)エントロピー変化が負の値を持つ総数 J の反応、(2)エントロピー変化が正の値を持つ総数 L の反応、したがって $I = J + L$ になる。水を分解するのに必要な仕事を最小にするために(1)の反応群は T_2 で、(2)の反応群を T_1 で行なわせると、(2-17)式は次

のようになる。

$$w_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \sum_{j=1}^J \Delta S(j)(T_2 - T_1) - \sum_{\ell=1}^L \Delta S(\ell)(T_1 - T_1) \quad (2-19)$$

(2-19)式の右辺第二項は零であるから、(2-20)式の条件を満たすことができれば、必要な仕事 w_{T_2} を零にすることが理論的に可能になる。

$$\sum_{j=1}^J \Delta S(j) = \frac{\Delta G_{T_1}}{T_2 - T_1} \quad (2-20)$$

また同時に(2-21)式の条件をも満たすこともできる。

$$\sum_{i=1}^I \Delta S(i) = \sum_{j=1}^J \Delta S(j) + \sum_{\ell=1}^L \Delta S(\ell) = \Delta S \quad (2-21)$$

(2-20)、(2-21)の両式を満足する条件は一段反応の場合には存在しない。

2.2.3 Mollier 線図

反応系と生成系のエンタルピーとエントロピーの関係を図に示すと、熱力学量の相関を直接視覚に訴えることができる。いわゆるMollier 線図と呼ばれるものである。原理を図2-3に示した。エンタルピー H とエントロピー S 、温度 T の間には、系の圧力 P を一定にすると次の関係が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \quad (2-22)$$

反応系を状態1とし、生成系を状態2とすると、反応系(系の圧力 p_1)の $H-S$ 線の接線の勾配は(2-22)式から温度 T になる。生成系における勾配 T の点を求めると状態2のエンタルピー、エントロピーが得られる。状態1と2のエントロピー差は(2-23)式で示される。

$$\Delta S_{irr} = S_2 - S_1 + \frac{H_1 - H_2}{T} \quad (T, p = \text{一定}) \quad (2-23)$$

熱力学的に平衡状態にある可逆反応では $\Delta S_{irr} \rightarrow 0$ になるので、反応系の接線と生成系の接線が重なる。生成系の圧力 p_2 は直接図から読取ることができる。

図2-4は水蒸気の直接熱分解を示すMollier 線図である。²⁻³⁾ 図の下部の曲線群は温度、圧力の異なる水蒸気の熱力学量を表わし、図の上部の曲線群は分解生成物、水素と酸素の混合物の熱力学量を示す。上部と下部の曲線群を結ぶ直線は水蒸気の2000K、1気圧における $H-S$ 曲線の接線であって、これに対応する2000Kの生成物の圧力は 3×10^{-2} 気圧になる。一方この値は表2-1に示された水の解離の平衡定数 $\log K_p = 3.54$ から求めたものと等しくなる。

かようにMollier 線図は反応系と生成系の熱力学量を直読できる点において便利である。しかしながら線図を作ることが複雑なこと、各種反応の熱力学量との組合せが容易ではないなどの難点がある。そこで本章では反応の熱力学量の検討のために反応の自由エネルギー変化と温度との関係を使うことにした。

2.3 熱化学的方法のプロセスの組立て方

2.3.1 加水分解反応

いくつかの化学反応を組合せて一つのサイクルを構成すると、水の解離の平衡定数のかなり小さい1300K以下の温度でも、水を水素と酸素に分離できることを熱力学的に2.2で示した。反応の組合せ方はいろいろあると思われるが、また実際にMarkプロセスを初めとする多くのプロセスが提案されているが、基本的には水の生成の自由エネルギーをいくつかの反応で分担することに外ならない。平衡定数の大きさから考えると実現可能な反応の自由エネルギー変化の大きさはせいぜい10kcalどまりで、これよりも小さくないと反応は事実上進行しない。

反応群を組立てるために、まず水を水素を含む化合物と酸素を含む化合物に変える必要がある。いわゆる加水分解反応であって、3つに大別できる。

(I) 金属または金属酸化物と水蒸気の反応



(II) 金属ハロゲン化物と水蒸気の反応



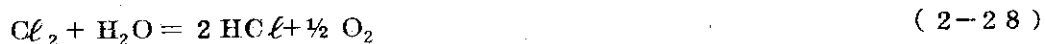
(III) ハロゲンと水蒸気の反応



(I)の反応形式では水から酸素を直接引き抜いて水素が生成する。出発物質である金属または金属酸化物の酸化の自由エネルギー変化が水の生成の自由エネルギーに近い値を持たなければ水素は得られない。Mark 2, EOS プロセスはこの反応形式である。

(II)の反応形式では金属のハロゲン化物を水蒸気によって加水分解する。生成物はハロゲン化水素と金属酸化物、あるいは水酸化物である。水素-酸素の結合を水素-ハロゲンの結合に変えて、水素の持つ自由エネルギーを増加させることを狙いとする。水蒸気では水素1モル当りの生成自由エネルギーは $\Delta G_{f298}^\circ(H_2O)/2 = -27.32 \text{ kcal/mole}$ であるが、塩化水素では $\Delta G_{f298}^\circ(HCl) = -22.77 \text{ kcal/mole}$ 、臭化水素では $\Delta G_{f298}^\circ(HBr) = -12.72 \text{ kcal/mole}$ 、ヨウ化水素では $\Delta G_{f298}^\circ(HI) = 0.31 \text{ kcal/mole}$ であって、それぞれ4.55, 14.60, 27.63 kcal/moleの自由エネルギー増加がある。この形式はMarkプロセスのうち1, 5, 7, 8, 9, GEプロセス, ANLプロセスに使われている。

(III)の反応は水蒸気をハロゲン化水素の形に変えるので、(II)の反応形式の変形とも考えられる。熱力学的に最も容易な物質は塩素である。反応は次式で示される。



塩素と水蒸気との反応のエンタルピー変化は298~1200Kにおいてほぼ14kcal/moleであるが、自由エネルギー変化は298Kでの9.1kcal/moleから1200Kでの-5.4kcal/moleに減少する(図2.5)。したがって作業温度を900K以上にすれば、水蒸気を塩化水素に変えることが容易になる。この反応を採用したプロセスにはMark 3, 4, 6, GMプロセスがある。

臭素、ヨウ素の場合には反応がかなり左に偏っているので、たとえ高温になっても臭化水素、ヨウ化水素の分圧は高くならない。そこで、生成酸素を化学的に捕捉する物質を加えて反

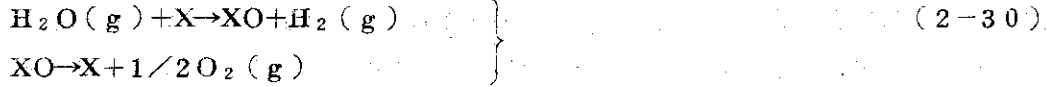
応を右に移すことが一つの方法として考えられる。次の反応はその一例であって、酸素の捕捉剤として二酸化イオウを使う。²⁻³⁾



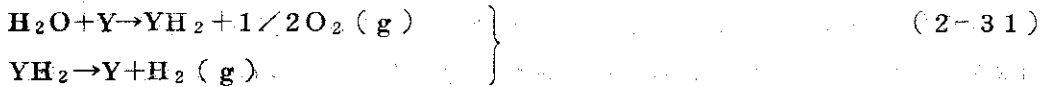
2.3.2 二段反応のプロセス

水分解のプロセスの可能性は2つある。

(1) 酸化物反応系



(2) 水素化合物反応系



酸化物反応系では水から酸素を引抜くことによって水素を作り出すが、これは(2-24)、(2-25)式に相当する。水素化合物反応系では水から水素を引抜いて酸素を作り出す。その1例は(2-28)式で示される。これら両プロセスの可能性については系の自由エネルギー変化として $\Delta G \leq 10 \text{ kcal}$ 、系の最高温度が 800°C という条件の下でFunkとReinstromが熱力学的に検討し、X、Yの両物質の仕様を提案したが、これに合致する化合物は見出されていない。^{2-4, 2-5)}物質“X”の仕様は(i)ガス相、(ii)分子量が300程度の巨大分子であること、(iii)酸素1原子の付加で4原子ガスになること、(iv)生成自由エネルギーが $\Delta G_f^\circ = -44 \sim -46 \text{ kcal/mole}$ 、(v)生成のエントロピー変化 $\Delta S_f^\circ = -7 \sim -10 \text{ kcal/deg. mole}$ 、(vi)X、XOは $298 \sim 1100 \text{ K}$ の間で気相。Yの仕様は(i)~(iii)の各項目はXの場合と同じであるが、(iv)については $\Delta G_f^\circ = -4.5 \sim -5.5 \text{ kcal/mole}$ 、(v)については $\Delta S_f^\circ = -1 \sim -1.2 \text{ cal/deg. mole}$ 、(vi)はY、YH₂は $298 \sim 1100 \text{ K}$ にて気相である。

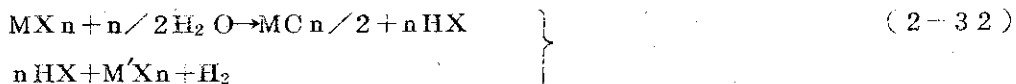
実際の物質について例えば酸化物反応系(2-30)式について検討してみると、水と反応して容易に水素を発生できる物質は生成酸化物の生成自由エネルギーが水のそれと比較しうる大きさをなければならず(例えばアルカリ金属)、 1000 K で水の値が $\Delta G_f^\circ = -46 \text{ kcal/mole}$ であるからXOの値としては -36 kcal/mole が(3-28)式の反応の最高値になる。次にXOをXと酸素に熱分解するわけであるが、この反応が操作可能なためには自由エネルギー変化が $\Delta G < 10 \text{ kcal}$ でなければならず、 36 kcal/mole の値は大き過ぎる。したがって、熱化学的に水を二段反応で分解することは実際的にかなり難しい。

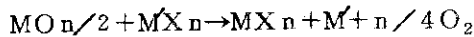
2.3.3 三段反応のプロセス

水の生成自由エネルギーは 1000 K では -44 kcal/mole であるから、3つの反応を組合せたサイクルで水を分解する可能性はかなり増大する。3つの反応が均等に水の生成自由エネルギーを分担すると 15 kcal/reaction になるが、熱エネルギー $T\Delta S$ がある程度自由エネルギーの引下げに寄与すれば $\Delta G < 10 \text{ kcal/reaction}$ の条件を満たすことが可能になる。

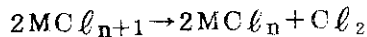
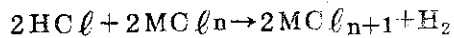
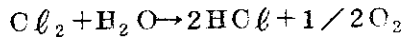
加水分解反応としては(2-24)~(2-27)の3つの型の反応はいずれも使うことができるであろうが、中でも(ii)、(iii)の反応を組み込むとサイクルの構成は容易になる。

(ii)の型では





(iii)の型では



(2-33)

のサイクルが考えられる。ハロゲン化水素は一般に高温になるほど安定になり、金属ハロゲン化物は高温になるほど不安定さが増すので(2-32)、(2-33)の両プロセスともに第1と第3の反応は高温で、第2の反応はなるべく低い温度で操作するという条件が生まれる。

2.3.4 四段反応のプロセス

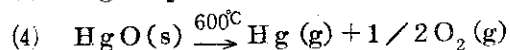
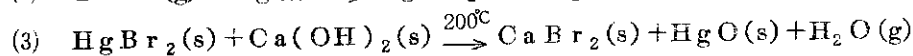
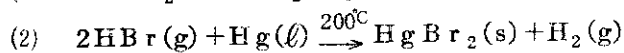
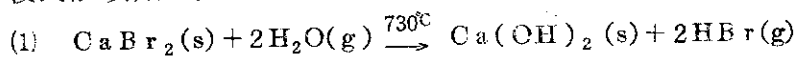
サイクルを作る基本的考え方は3段の場合と全く同じであって、その原理は(2-17)、(2-18)式である。反応物質、反応式の選択には多くの可能性があるが、水の分解という反応の性格上、反応の多くは酸化・還元反応になる。したがって、系としては2またはそれ以上の酸化状態が必要である。カチオンは遷移金属元素(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu など)、そのほかハロゲン(塩素, 臭素, ヨウ素), イオウ, 窒素, 燐などが主な対象になろう。

2.4 熱化学的方法の熱力学

今までに報告されたプロセスの熱力学的検討を示した。各プロセスについて、反応の自由エネルギー変化の温度依存性を図示し、作業温度を矢印で示した。 ΔG_T° の温度変化は $\Delta C_p^\circ = 0$ として(2-6)の關係式を用いて計算した。熱力学データは主としてRossiniらによってまとめられたSelected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Vol. I²⁻¹⁾とKubaschewskiらのMetallurgical Thermochemistryの表からとった。²⁻⁶⁾なお、ここで取り上げた物質の298Kにおける生成のエンタルピー ΔH_f° , 自由エネルギー ΔG_f° およびエントロピー S° を表2-2に一括して示した。反応の詳細はGmelins Handbuch der anorganischen Chemieによって調べたが、とくに引用文献として記載しなかった。

2.4.1 Mark 1 プロセス

水銀, カルシウム, 臭素の化合物の組合せによってこのプロセスは構成されている。反応は4段式から成立っている。

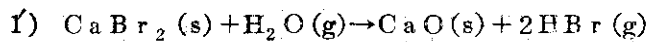


298 Kにおける各反応の熱力学関数は次の値になる。

反応	ΔH_{298}° (kcal/mole)	ΔS_{298}° (cal/deg-mole)	ΔG_{298}° (kcal/mole)
1	23.78	-8.14	26.31
1'	49.88	28.27	41.6
2	-23.18	-41.45	-10.93
2'	17.30	14.84	12.78
3	35.52	34.40	25.27
3'	-0.79		
4	36.22	49.1	21.58

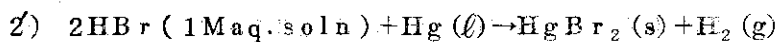
図 2-6 は各反応について反応の自由エネルギー変化と温度との関係を示した。

反応 1 は水蒸気圧が 40 atm の条件下で考えられているが、水蒸気圧が下ると水酸化カルシウムの熱分解が起り ($P_{H_2O}=1$ atm の分解温度は 550°C), 反応 1' になる。

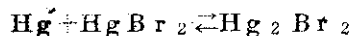
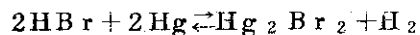


反応が (1) 式によるか, (1') 式によるかによって平衡定数は $K_1 = \frac{P_{\text{HBr}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ または $K_1' = \frac{P_{\text{HBr}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ になる。 $P_{\text{H}_2\text{O}}=1$ atm では 550°C 以下において K_1' になる。この平衡測定は De Beni²⁻⁷⁾ によってなされているが、文献値との一致は必ずしも良くない。 CaBr_2 の融点は 760°C である。作業温度 730°C では 相は当然固相であるが、 CaO の共存により融点が下り、12.5 wt% CaO では 510°C まで下る。²⁻⁸⁾ 厳密には自由エネルギー変化の計算にこれを考慮する必要があるが、ここでは CaBr_2 を固相として取扱った。図 2-7, 8 は Knoche²⁻³⁾ によって計算された反応 1, 1' の Mollier 線図を示す。

反応 2 は水素の生成反応である。 HBr は気相として扱ったが、Ispra 研究所における実験では HBr は水溶液として使用している。^{2-7, 8, 9)} $\text{HBr}(\text{g})$ の生成熱 $\Delta H_f^{\circ} 298$ は -8.66 kcal/mole であり、水に溶解すると発熱し、さらに安定化する。標準状態 (1 モル溶液) では $\Delta \bar{H}_{298}^{\circ}$ (HBr, aq) = -28.90 kcal/mole, 1:1, 1:5, 1:10, 1:20, 1:100 水溶液ではそれぞれ, -18.56, -26.27, -27.72, -28.25, -28.65 kcal/mole である。²⁻¹⁾ $\text{HBr}(\text{g})$ と水銀との反応は発熱反応であるが ($\Delta H_{298}(2) = -23.18$ kcal); 水溶液中での反応は吸熱的になる。 ($\Delta H_{298}(2') = 17.4$ kcal)。

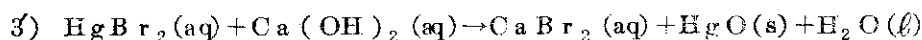


吸熱の程度は HBr 水溶液の濃度によって異なる。生成物は HgBr_2 としたが、条件によっては Hg_2Br_2 ができる。^{2-7, 8, 9)}



Hg_2Br_2 はこの反応条件下では安定でないこと、熱力学データが無いことのために検討しなかった。

反応 3 は水溶液中で起ると $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaBr_2 , H_2O の熱力学量が変わり、反応は吸熱的 ($\Delta H_{298}(3) = 35.52$ kcal) から無熱的になる ($\Delta H_{298}(3') = -0.79$ kcal)。



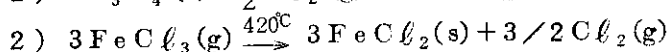
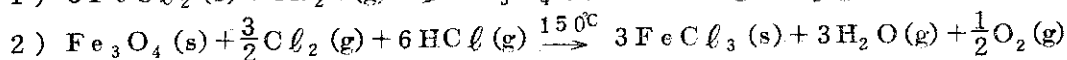
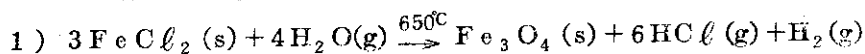
反応4は酸化第二水銀の熱分解であって、加熱によって容易に起る。分解圧は多くの研究者によって測定されているが、TaylorとHulettによって得られた水銀と酸素の全圧Pは次式で示される。

$$\log P(\text{Torr}) = -5273.5/T + 1.751 \log T - 0.001033T + 5.9461$$

彼等によると673, 713, 753Kでの全圧はそれぞれ231, 642, 1581Torr, 酸素分圧は77, 214, 527Torrとなる。749Kにて全圧は1.89 atm, 平衡定数K(=P_{Hg}²·P_{O₂})は1になる。

2.4.2 Mark 9 プロセス

プロセスは3つの反応から構成されている。



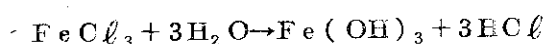
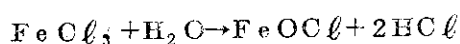
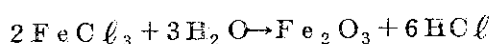
298Kにおける各反応の熱力学関数は次の値になる。

反 応	ΔH_{298}° (kcal/mole)	ΔS_{298}° (cal/deg-mole)	ΔG_{298}° (kcal/mole)
1	76.32	67.69	56.15
2	-64.42	-126.21	-26.81
3	45.9	69.13	

図2-9は各反応の自由エネルギー変化と温度の関係を示す。図からわかるように、熱力学的にこれらの反応の進行は難かしくないように思われる。

反応1は吸熱的である。FeCl₂の融点は677°Cであるから、作業温度650°CではFe₃O₄と共晶を作らない限り固体である。

反応2においては生成物はFeCl₃, H₂O, O₂であるが、FeCl₃の加水分解は容易であって、さらに次の反応が起り、生成物はFeOClになることも考えられる。



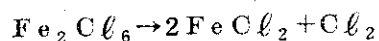
} 高温

< 250°C

反応3はFeCl₃の熱分解であって、古くから多くの研究者によって調べられている。FeCl₃は少なくとも440°C以下ではFe₂Cl₆の二量体であり、沸点315°C以上での蒸気圧は次式に従う。

$$\log P(\text{atm}) = 4.138 - 2544/T$$

実際の熱分解はFeCl₃が二量体であるから次式になる。



塩素分圧の測定値は必ずしも良い一致を示さないが、565, 575, 773Kでそれぞれ24, 32, 76Torrの報告がある。FeCl₃の蒸発熱, 昇華熱, 融解熱はそれぞれ7.3, 16.4, 9.0 kcal/mole of FeCl₃である。

2.4.3 GE(Agnes) プロセス

プロセスは5段の反応によって構成されている。

- 1) $3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{450-750^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- 2) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{HCl}(\text{g}) \xrightarrow{100-110^\circ\text{C}} \text{FeCl}_2(\text{s}) + 2\text{FeCl}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- 3) $2\text{FeCl}_3(\text{s}) \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- 4) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \xrightarrow{50-90^\circ\text{C}} \text{MgCl}_2(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- 5) $\text{MgCl}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$

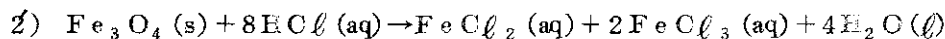
298Kにおける各反応の熱力学関数は次の通りである。

反 応	ΔH_{298}° (kcal/mole)	ΔS_{298}° (cal/deg-mole)	ΔG_{298}° (kcal/mole)
1	76.32	67.69	55.55
2	-62.80	-118.51	-27.21
2'	-42.92		
3	30.6	46.09	16.87
4	9.8	22.63	3.06
4'	-31.78		
5	3.87	-7.29	6.04

図2-10は各反応の自由エネルギー変化と温度との関係を示したものである。いずれの反応も $\Delta G \leq 10$ kcalの条件を満たしている。

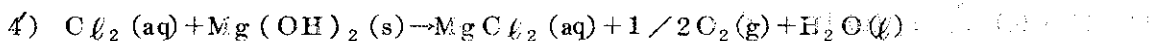
反応1, 3はMark 9プロセスの反応1, 3と共通である。ただ反応3の作業温度がこのプロセスでは300°Cであるから FeCl_3 は固相である。

反応2は固-気相反応として取扱ったが、作業温度が100~110°Cでは生成した水蒸気にHClガスが混って塩酸になり、実際には液相における反応になる可能性もあろう。この場合には反応(2')になり、エンタルピー変化 ΔH_{298}° は -62.80から -42.92 kcalに増加するが、平衡には



ほとんど影響がない。

反応4も恐らく水溶液中での反応になり反応4'で示される。298Kにおける反応のエンタルピー



変化は吸熱的 ($\Delta H_{298}^\circ(4) = 9.8$ kcal) から発熱的 ($\Delta H_{298}^\circ(4') = -31.78$ kcal) になり、反応はさらに容易になる。

2.4.4 GE (Beulah) プロセス

プロセスは5段反応である。

- 1) $2\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \xrightarrow{100^\circ\text{C}} 2\text{CuCl}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
- 2) $4\text{CuCl}(\text{s}) \xrightarrow{30-100^\circ\text{C}} 2\text{CuCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cu}(\text{s})$
- 3) $2\text{CuCl}_2(\text{s}) \xrightarrow{500-600^\circ\text{C}} 2\text{CuCl}(\ell) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- 4) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- 5) $\text{MgCl}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$

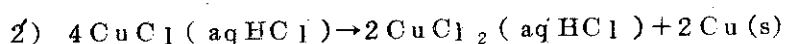
各反応の298Kにおける熱力学関数を次に示す。

反 応	ΔH_{298}° (kcal/mole)	ΔS_{298}° (cal/deg-mole)	ΔG_{298}° (kcal/mole)
1	-20.27	-30.14	-11.26
2	30.40	-20.02	36.40
2'	-7.80		
3	34.00	45.43	20.40
4	9.80	22.63	3.06
5	3.87	* -7.29	6.04

図2-11は各反応の自由エネルギー変化と温度の関係を示す。

反応1に関する熱力学的研究は古くから行なわれ、平衡定数の測定結果も多い。反応は著るしく右に偏り、平衡定数 $K = P_{H_2} / P_{HCl}^2$ は 593Kで16.9, 663Kでも36の値を示す。

反応2は disproportionationの形をとっているが、相平衡的には起りえない。水の存在下、とくに塩酸中での分解反応になる。



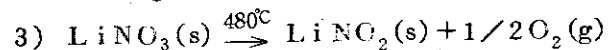
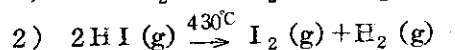
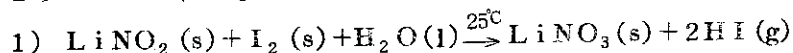
反応2'のエンタルピー変化は-7.8 kcalである。発熱反応であり、熱力学的に充分に起りうる反応である。

反応3は加熱による $CuCl_2$ の分解反応である。400℃以上では液相の $CuCl$ に $CuCl_2$ が溶けて、 $CuCl_2(s) - (CuCl_2 - CuCl)(l) - Cl_2(g)$ 系の相平衡が成り立つ。分解圧は773Kで270Torr, 823Kで900Torrに達する。圧力測定から求めた分解熱は27 kcal/mole $CuCl$, ヘルムホルツの近似式からは29 kcal/mole $CuCl$ になり、熱的方法の値よりもわずかに低い。

反応4, 5はAgnes プロセスのそれと同じである。

2.4.5 ANL プロセス

このプロセスは3段の反応からできている。

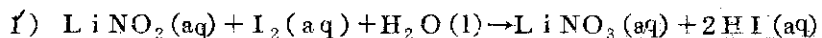


これらの反応の298Kにおける熱力学関数を次に示す。

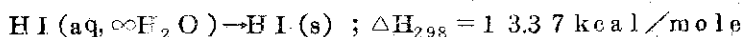
反 応	ΔH_{298}° (kcal/mole)	ΔS_{298}° (cal/deg-mole)	ΔG_{298}° (kcal/mole)
1	62.24	50.57	47.17
1'	17.9		
2	-12.60	-39.59	-0.75
3	18.68	28.22	10.27

図2-12は各反応の自由エネルギー変化の温度依存性を示したものである。

反応1は室温における水溶液中の反応になるので、実際には(1')の反応になる。



$\text{LiNO}_2(\text{aq})$ の値は知られていないが、 $\text{LiNO}_2(\text{s})$ のそれとほぼ等しいとすると、 $\text{LiNO}_2(\text{aq})$ と $\text{LiNO}_3(\text{aq})$ の値は双殺される。したがって(I)の反応の吸熱の大きさはかなり減少し、反応の実行は有利になる。逆に水溶液から生成物 LiNO_3 、 HI を取り出すためにかなりの熱が必要になる。すなわち、



であって、熱的には無視できない反応である。

反応2はHIの解離反応である。熱力学的にはよく調べられた系である。解離定数を図2-13に示した。これによると600Kを越えると温度依存性の小さくなることがわかる。

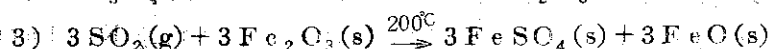
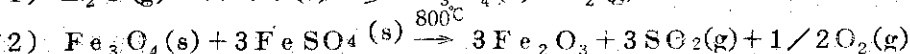
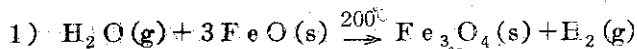
反応3は LiNO_3 の熱分解反応であって、酸素圧が実測されている。これら分解の自由エネルギー変化を求めてみると

$$\Delta G_T^\circ(3) = 17.87 - 25.52(T/1000) \quad (\text{kcal/mole})$$

になる。作業温度における酸素圧は1atmを遙かに越えた値になっている

2.4.6 EOS プロセス

このプロセスは3段の反応からできている。

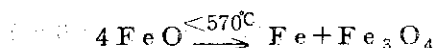


298Kにおけるこれら各反応の自由エネルギー変化を次に示す。

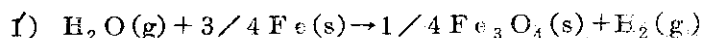
反 応	ΔH_{298}° (kcal/mole)	ΔS_{298}° (cal/deg-mole)	ΔG_{298}° (kcal/mole)
1	-18.1	-17.60	-125.6
I	-8.95	-10.01	-5.96
2	126.12	155.1	77.46
3	-50.22	-126.9	-10.26

図2-14は各反応の自由エネルギー変化の温度依存性を示す。ただし、反応2, 3の値は1/3の値を示してある。

反応1における FeO は安定相ではない。600°C以下において FeO は Fe , Fe_3O_4 に分解することが知られている。



したがって実際の反応は(I)のようになる。

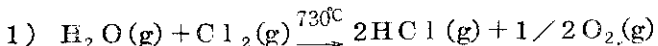


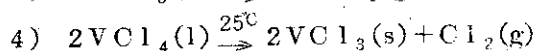
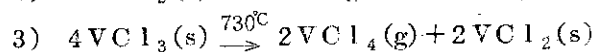
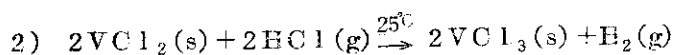
自由エネルギー変化はわずかに増加するが、その大きさは反応に影響を与えるものではない。

反応2, 3については検討するためのデータが見当たらない。

2.4.7 GM プロセス

このプロセスは4段の反応によって構成されている。





これらの反応の 298K における熱力学関数を次に示す。

反 応	ΔH_{298}° (kcal/mole)	ΔS_{298}° (cal/deg-mole)	ΔG_{298}° (kcal/mole)
1	13.67	15.34	9.10
2	-13.87	-41.82	-0.46
3	0	33.6	10.06
4	5.8	3.49	57.8

図 2-15 は各反応の自由エネルギー変化の温度依存性を示す。いずれの反応も $\Delta G \leq 0$ であり、反応の実行は有利である。

反応 1 は Deacon 反応と呼ばれるものの逆反応であって、この系に関する研究は多い。 ΔH° ; ΔG° の温度依存性はすでに図 2-4 に示してあるが、900K を越えると ΔG° は負の値になる。

反応 2 による水素生成の可能性はかなり大きいのが、反応挙動の詳細に関する報告はない。

反応 3 は VCl_3 の熱分解であって、 VCl_4 の分解圧の測定がなされている。798~948K において $\log P_{\text{VCl}_4} (\text{Torr}) = 11.449 - 8237/T$ の蒸気圧を持ち、 $961 \pm 3\text{K}$ で 1 atm になる。分解のエントルピー、エントロピー変化は $\Delta H_{873} = 37.7 \text{ kcal/mole}$, $\Delta S_{873} = 39.2 \text{ cal/deg-mole}$ である。

反応 4 は室温で起ることが報告されている。分解圧は 298~350K の間で 1.5 atm であるが、温度が高くなると、 VCl_4 は液相から気相になり（沸点は 150°C）、安定な化合物になる。400°C では反応 4 は $\text{VCl}_4(\text{g}) \rightarrow \text{VCl}_3(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$ となり、塩素圧は $2.5 \times 10^{-3} \text{ atm}$ まで下る。

文 献

- 2-1) F.D. Rossini et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", Part I. Tables, NBS Circular 500-Part I (1961).
- 2-2) "JANAF Thermochemical Tables", Dow Chemical Co. (1965).
- 2-3) Round Table on Direct Production of Hydrogen with Nuclear Heat, EUR/C-1S/1062/1/69e (1969).
- 2-4) J.E. Funk and R.M. Reinstrom, "System study of hydrogen generation by thermal energy", TID-20441 (Vol.2) (Suppl.A).
- 2-5) J.E. Funk and R.M. Reinstrom, "Energy requirements in the production of hydrogen from water", I&EC Process Design and Develop. 5, 336 (1966).

- 2-6) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press (1967).
- 2-7) EURATOM, Joint Nuclear Research Centre, Ispra-Italy, "Hydrogen Production from Water Using Nuclear Heat" (Progress Report No 1), EUR/C-IS/551/71.e (EUR4776e) (1971).
- 2-8) Ibid, (Progress Report No 2), EUR/C-IS/379/72.e (EUR 4955e) (1972).
- 2-9) Ibid, (Progress Report No 3), EUR/C-IS/35/73.e (1973).

表 2-2 各プロセスに使用した物質の熱力学関数

プロセス名	物質	状態	ΔH_{f298}° kcal/mole	ΔG_{f298}° kcal/mole	S_{298}° cal/deg-mole
共通物質	H ₂	g			31.211
	O ₂	g			49.003
	H ₂ O	g	- 57.80	- 54.64	45.106
	H ₂ O	liq	- 68.32	- 56.69	16.716
	Cl ₂	g			53.286
	Cl ₂	aq	- 6.0		
	HCl	g	- 22.06	- 22.77	44.617
	HCl	aq, m=1	- 40.02	- 31.35	13.16
Mark 1	CaBr	s	-161.3	-156.8	31.
	CaBr	aq	-187.57	-181.33	25.4
	Ca(OH) ₂	s	-235.80	-214.33	18.2
	Ca(OH) ₂	aq	-239.68	-207.37	-18.2
	CaO	s	-151.9	-144.4	9.5
	HBr	g	- 8.66	- 12.72	47.437
	HBr	aq, m=1	- 28.90	- 24.57	19.29
	Hg Br ₂	s	- 40.5	- 36.37	40.71
	Hg Br ₂	aq	- 37.1		
	HgO	s, red	- 21.68	- 13.99	17.2
	Hg	g	14.54	7.59	41.8
	Hg	liq			18.5
Mark 9	FeCl ₂	s	- 81.5	- 72.2	28.6
	FeCl ₃	s	- 96.8	- 80.6	32.2
	Fe ₃ O ₄	s	-267.0	-242.4	35.0
GE(Agnes)	FeCl ₂	s	- 81.5	- 72.0	28.6
	FeCl ₂	aq, m=1	-101.0		
	FeCl ₃	s	- 96.8	- 80.6	32.2
	FeCl ₃	aq	-127.9		
	Fe ₃ O ₄	s	-267.0	-242.4	35.0
	MgCl ₂	s	-153.40	-141.57	21.4
	MgCl ₂	aq, m=1	-190.46	-171.69	-1.9
	Mg(OH) ₂	s	-221.00	-199.27	15.09

Beulah
と共通

プロセス名	物質	状態	ΔH_{f298}° kcal/mole	ΔG_{f298}° kcal/mole	S_{298}° cal/dég-mole
GE(Beulah)	Cu	s			7.96
	CuCl	s	-332.2	- 28.4	21.9
	CuCl	aq HCl	- 25.8		
	CuCl ₂	s	- 49.2	- 38.6	25.83
	CuCl ₂	aq HCl	- 55.5		
ANL	LiNO ₂	s	- 96.6		
	LiNO ₃	s	-115.28		
	LiNO ₃	aq, m=1	-115.93	- 96.63	38.0
	HI	g	6.30	0.38	49.351
	HI	aq, m=1	- 13.37	- 12.35	26.14
	I ₂	g	14.88	4.63	62.280
	I ₂	s			13.14
E. O. S	Fe	s			6.49
	FeO	s	- 63.7	- 58.4	12.9
	Fe ₃ O ₄	s	-267.0	-242.4	35.0
	Fe ₂ O ₃	s	-196.0	-177.1	21.5
	FeSO ₄	s	-220.56	-193.91	25.7
	SO ₂	g	- 70.96	- 71.79	59.40
GM	VCl ₂	s	-108	- 97	23.2
	VCl ₃	s	-137	-120	31.3
	VCl ₄	g	-166.0	-148.90	56.2
	VCl ₄	ℓ	-138		

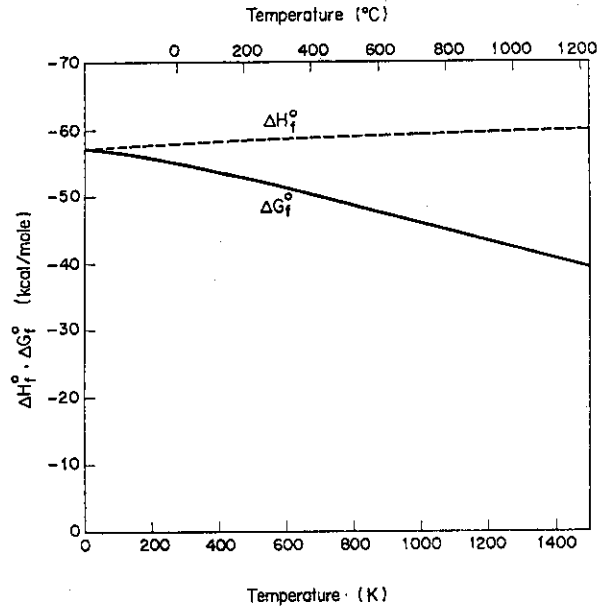


図 2 - 1 水の生成のエントルピー，自由エネルギー変化の温度依存性

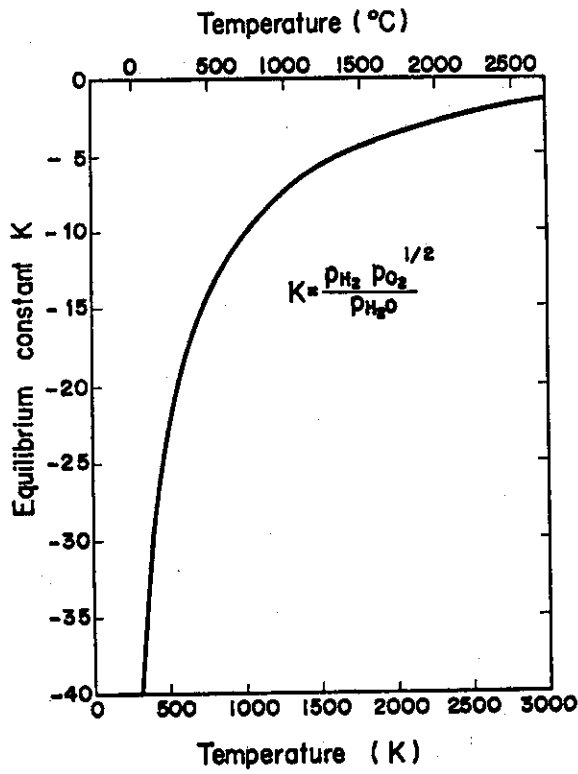


図 2 - 2 水の解離の平衡定数

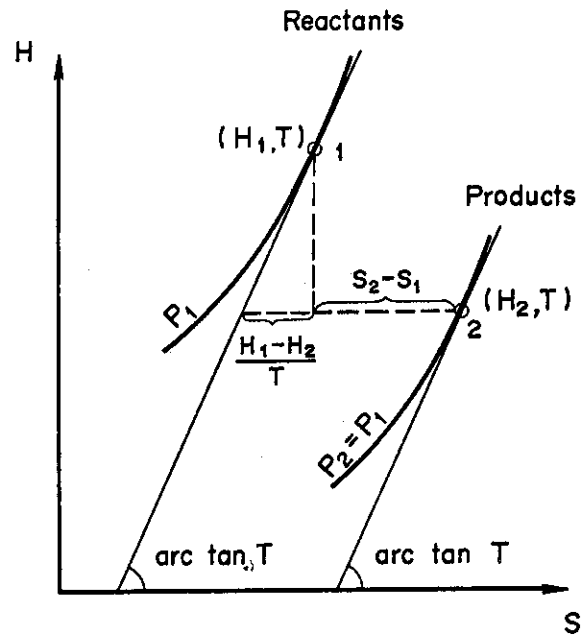


図 2 - 3 Mollier 線図の原理

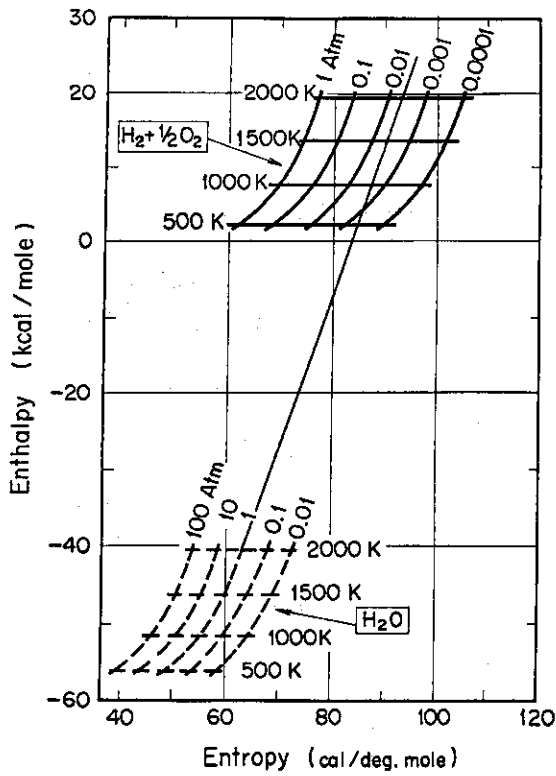


図 2-4 水の解離の Mollier 線²⁻³⁾

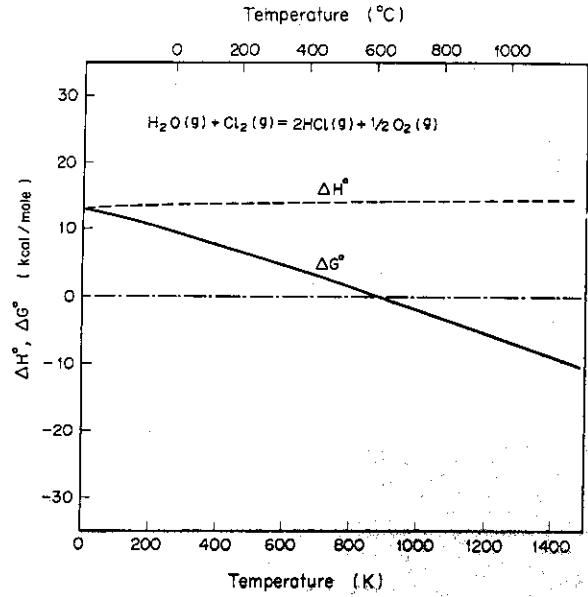


図 2-5 $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$ のエンタルピーと自由エネルギー変化の温度依存性

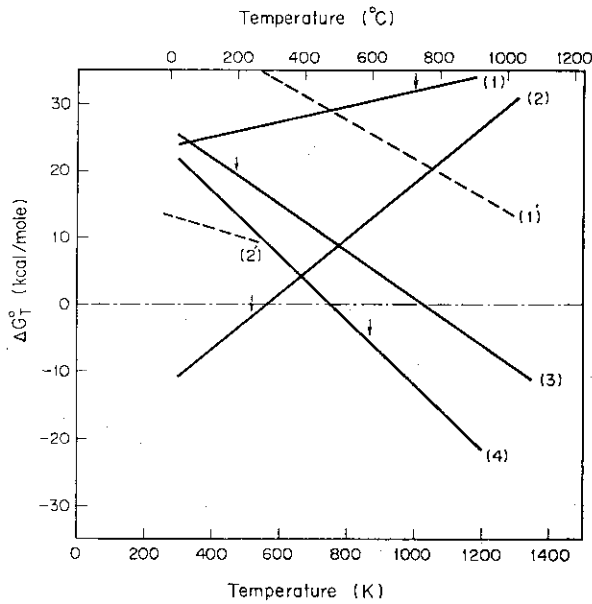


図 2-6 Mark 1 プロセスを構成する反応の自由エネルギー変化。図中の括弧内の数字は本文中の各反応式に対応する。

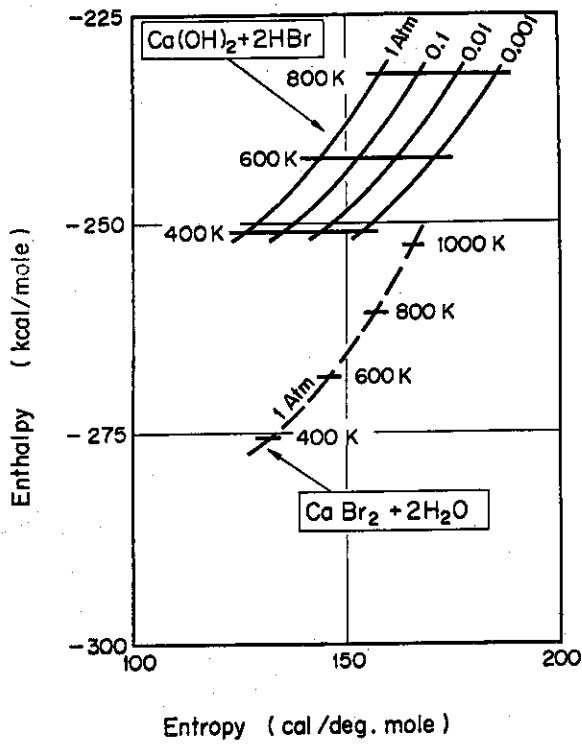


図 2 - 7 $\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}$ の Mollier 線図

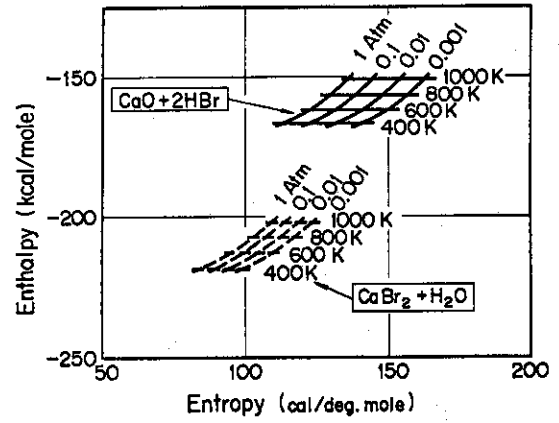


図 2 - 8 $\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{HBr}$ の Mollier 線図

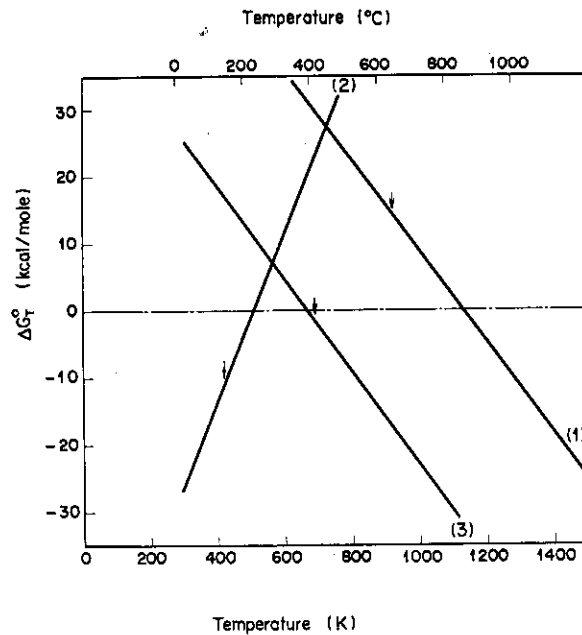


図 2 - 9 Mark 9 プロセスを構成する反応の自由エネルギー変化

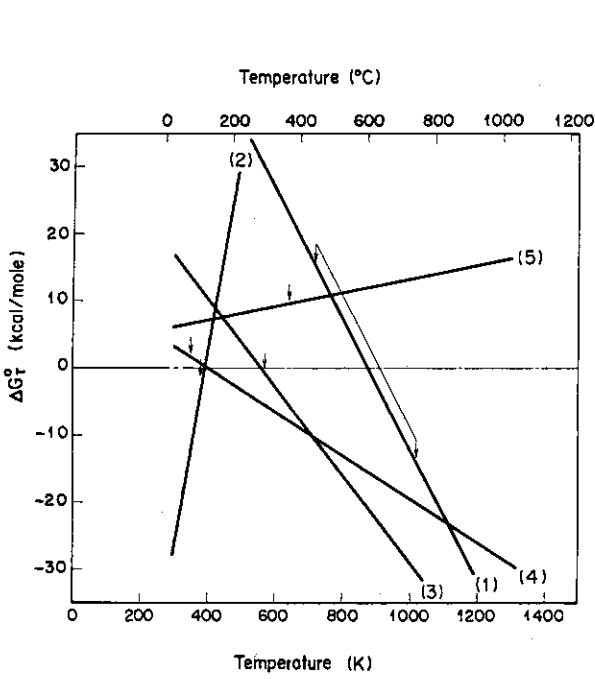


図 2-10 GE(Agnes) プロセスを構成する反応の自由エネルギー変化

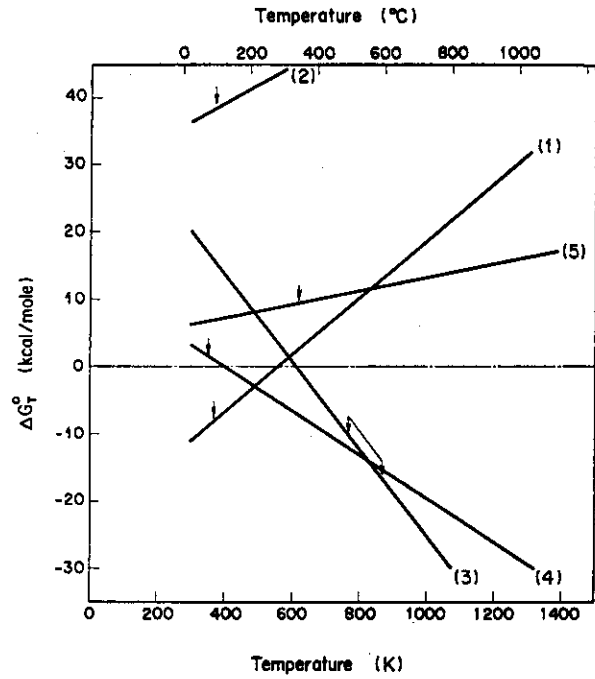


図 2-11 GE(Beulah) プロセスを構成する反応の自由エネルギー変化

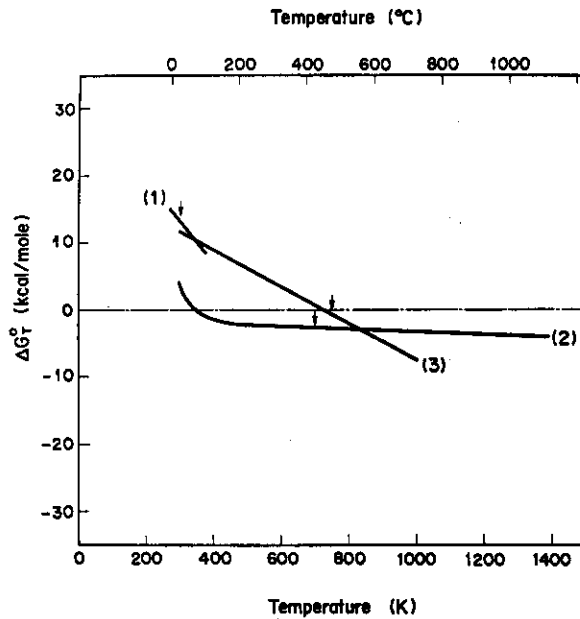


図 2-12 ANL プロセスを構成する反応の自由エネルギー変化

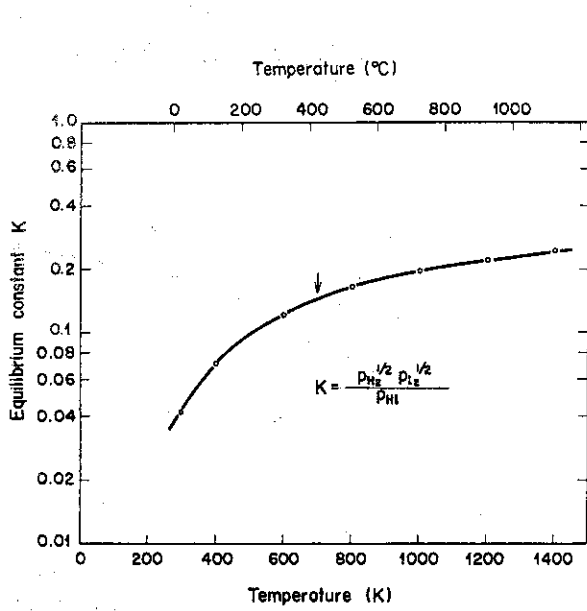


図 2 - 1 3 HI の解離の平衡定数の温度依存性

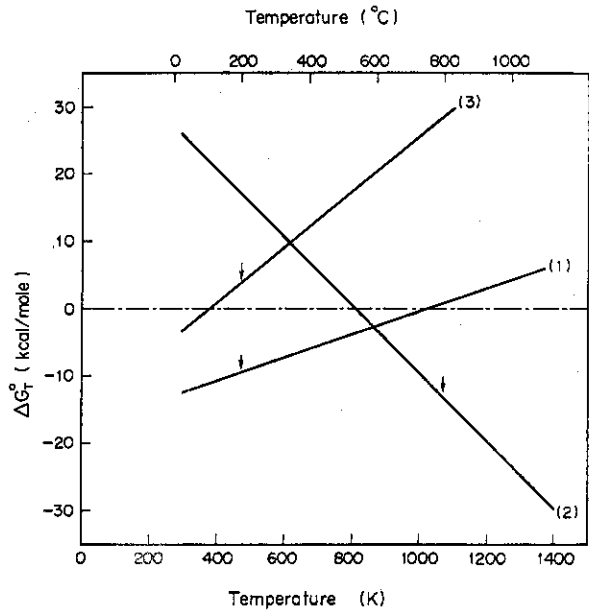


図 2 - 1 4 EOS プロセスを構成する反応の自由エネルギー変化

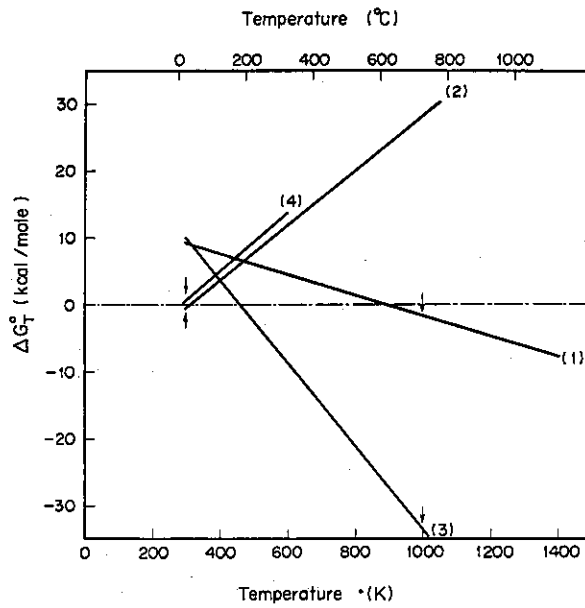


図 2 - 1 5 GM プロセスを構成する反応の自由エネルギー変化

3. 熱化学的方法

3.1 水素製造研究の現状

3.1.1 熱化学的方法導入の意義と目標

エネルギー源としての物質を製造プロセスを開発する場合、入力として何を熱源にするか？、何を原料物質とするか？、生産物質を何にするか（水素、一酸化炭素、メタノール、アンモニアなど）？、開発期間をどれ位の長さにするか？、などの基本命題に対する答を用意しなければならない。

まず熱源として化石燃料に代るものは核熱であろう。現在すでに実験炉ではあるが高温ガス炉の冷却材出口温度として850℃が実現し、当研究所では1000℃を目標にした多目的高温ガス炉の開発が進められている³⁻¹⁾。したがって、このような原子炉と発電、あるいは水素製造プロセスとの有機的結合システムの研究は、重要な問題である³⁻²⁾。水素を新たな二次エネルギー源とする³⁻³⁾と、その原料は水が恰好であろう。

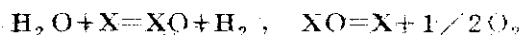
一次エネルギーを核熱に限らないと、水素エネルギーシステムには次のような種々の提案がある：(i)核熱から発電し、水電解を行うシステム³⁻⁴⁾、とくに最近開発されつつある高効率電解法³⁻⁵⁾との組み合わせを重視するシステム³⁻⁶⁾、(ii)短期的には石炭の利用を考え、長期的には核熱を利用し水素へ発展させるシステム³⁻⁷⁾、(iii)長期的に、核融合炉からの直接水素製造と発電、水電解を組み合わせるシステム³⁻⁸⁾、(iv)日本の資源状況等を考慮し、太陽熱、核融合熱を利用した水素製造と水電解、燃料電池を結合する水素エネルギーシステム³⁻⁹⁾。

10～20年後を水素製造研究開発の目標とすれば、高温ガス炉をエネルギー源とする熱化学的方法は原子力発電と電解を組み合わせた方法との比較の上で検討されることになる。熱化学的水素製造法を研究しているMarchettiらのIspraグループは、高温ガス炉による水素エネルギーの有利さを強調している^{3-10), 3-11)}。

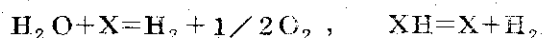
3.1.2 プロセスの構成

熱化学的方法による水素製造の研究は、近年、前述のIspraのグループ、米国のInstitute of Gas Technology, Gulf General Atomic, General Electricなどのほか、ドイツでも関連した研究が行われている。これらに先立つものとして、General MotorsのAllison DivisionのFunkらによる水分解プロセスの研究がある³⁻¹³⁾。

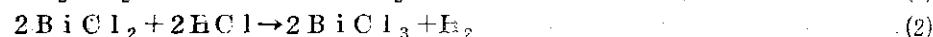
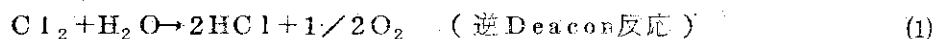
Funkらは、ほとんど全周期律表にわたる熱力学的データ検討の結果、800℃以下の温度では、1段階はもちろん、簡単な2段階プロセス（X：元素または化合物）



または



を構成することも不可能であるが、次のような多段階プロセスなら熱力学的に可能であると結論した。



一般に水分解プロセスは、 H_2 放出が容易になるように考えれば O_2 放出が困難になり、その逆も成り立つ。3 段以上の反応を組み合わせて水の酸素-水素の結合を切るためには、多価元素とハロゲンなどから成る中間物質を用いて、段階的にその結合エネルギーを減少させるように、エネルギーを供給することが必要となる。たとえば、GE でのプロセス検討にあっては、陽イオンとして Fe, Ni, Co, Mn, Cu, V その他の多価遷移金属、陰イオンとして S, Cl, Br, I, N, P などを含む中間物質で、可能なプロセスを検討した。³⁻¹⁴⁾

既発表プロセスの大半は、 $CaBr_2$, $FeCl_2$, $SrBr_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$, LiI の加水分解によるハロゲン化水素(またはこれと水素)の生成と、ハロゲンを仲介として含酸素化合物からの酸素放出の組み合わせである。このほか、前述の逆 Deacon 反応により O_2 を得、ハロゲン化物を得るための HCl と共に H_2 を得る方法も有力である。このいずれにも属さない型として、複合酸化物 $2Na_2O \cdot MnO_2$ の加水分解を考えた Mark 2, Fe_3O_4 と $FeSO_4$ から $SO_2 + O_2$ 放出を考えた Jülich のプロセス、あるいは CO と CO_2 の間で炭酸塩を働かせ、Water Gas Shift 反応で H_2 を得る Mark 2C があげられる。また、水分解反応を 3 成分で行う Mark 5, Abraham らのプロセス,³⁻¹⁵⁾ およびドイツの Schulten, Knoche らの検討しているプロセスも,³⁻¹⁶⁾ 独自の分類をされるべきである。

提案された諸プロセスが、可能な反応の組み合わせのすべてであるとはいえない。第 1 に、高温ガス炉の利用可能な最高温度が、さらに上昇する可能性がある。長期的には 2200 °C の太陽炉で CO_2 を分解するプロセス、あるいは超高温、低圧の水素プラズマ中にアルミニウム等を導入して得られる 1849 Å 以下の短波長紫外線による水の光分解プロセス³⁻¹⁷⁾ など核分裂エネルギー以外のより高温の熱源を考えて反応を組み立ててもよい。第 2 に反応物質として 3 種以上を含む反応系の研究はさらに可能性が大きく、新プロセスはこの方向で生れると考えられる。

3.1.3 プロセスの評価

最高所要温度、熱効率、および反応物質の容器腐蝕または排出による環境汚染の問題の 3 点が、判断の主要基準となる。

(1) 最高所要温度。冷却材の原子炉出口温度を約 800 °C, 900 ~ 1000 °C, あるいはそれ以上と想定³⁻¹⁸⁾ することは、プロセス開発期間の設定に強く関係する。反応器の耐圧、耐蝕等の点からは温度の低いプロセスが望ましいが、熱効率および反応の選択という点では、高温利用の方向も検討の価値がある。

(2) 熱効率。熱化学方法相互の比較のみでなく、原子力発電と水電解の組み合わせによる水素製造法との比較にあたっては、この点は重要である。熱エネルギーの電解経由の水素製造の効率(熱エネルギーの水素の化学的ポテンシャル(燃焼熱)への変換効率)は、発電の熱効率(現在は最高約 40%)と水の電解効率(60 ~ 80%)の積(25 ~ 35%)である。この値は、発電効率と電解効率が将来さらに向上すれば、40 ~ 50%になると予想される。閉回路ヘリウムガスタービンと高温ガス炉の組み合わせでは、熱効率 45% が目標とされている。熱化学的方法が電解法に対抗するには、上記以上の効率が望ましいが、反応物質、反応条件の選択によっては、この値を越え得るとみられる。たとえば、Mark 1 のフローシートの解析結果では 49.3%,³⁻¹⁹⁾ Mark 7 では 44.8%,³⁻²⁰⁾ また、Agnes, Beulah および Catherine

プロセスではそれぞれ41.53および64%である。³⁻¹⁴⁾

(3)反応物質と材料に関する問題。プロセスに含まれる反応物質は、当然のことながら、反応容器等の腐蝕や排出時の環境汚染のおそれのないものでなければならない。しかし、既発表プロセスの多くは、高温でハロゲンを含む物質を扱う反応を含み、また水銀、クロムなど排出されたとき問題の大きい物質を用いるものもあるため、プロセス実現のためには、何等かの対策が必要となる。たとえばMark 1プロセスには、700~750℃での臭化物と水の反応があり、また水銀が用いられている。この場合、正面からたとえば750℃で臭化物と水に耐える材料を開発するという解決法のほか、ハロゲンを用いないMark 2、2C、あるいは水銀の代わりに鉛を用いるMark 1Cのように、より問題の少ない物質を用いたプロセスに変型して行くことも、可能な解決法である。

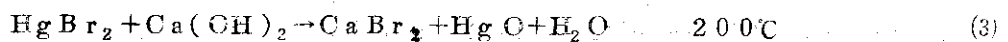
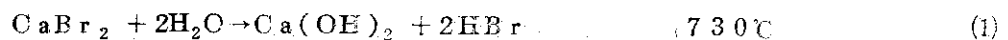
3.2 プロセス例

3.2.1 Ispraグループの提案したプロセス

Marchettiらが発表した16種のプロセスのうち、重要なのは、反応研究の進んでいるMark 1。比較的性質の明らかな物質のみを含むMark 7、および最高所要温度が最低のMark 9の3つである。全プロセスを最高温度800℃以下、800~900℃、900~1000℃の3群に分けて列挙する。

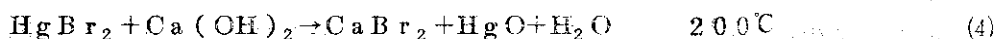
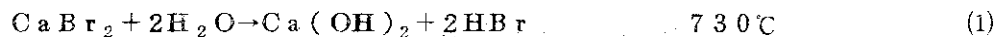
(I) 最高温度が800℃以下のプロセス

(a) Mark 1



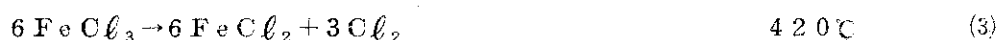
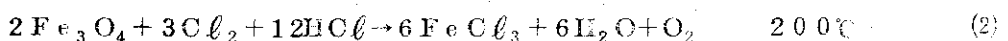
このプロセスは、後述のように全過程について一通りの反応速度測定が行われている。最も研究が進んだプロセスである。

(b) Mark 1E



Mark 1プロセスの反応(2)を分割し、所要温度を200°から120℃に下げると共に反応速度の増大を可能にしたプロセスである。Mark 1プロセスの反応研究の過程から生じた改良法である。

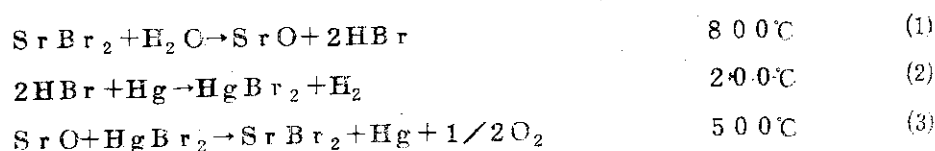
(c) Mark 9



3段階から成っていて、最高温度もMarkプロセスのうちでは最も低い。反応(2)において3成分系反応となっている点も注目される。この系については後に更に検討を行う。

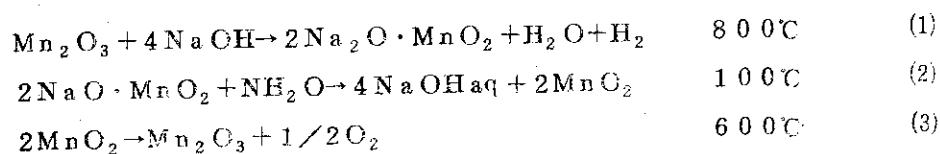
(II) 最高温度が 800°~900°C のプロセス

(d) Mark 1S



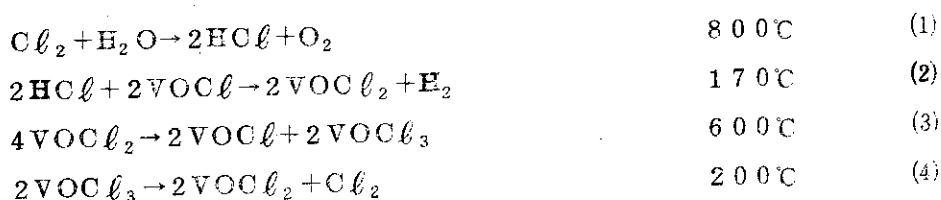
反応(3)が固体-気体反応となること、Mark 1の反応(1)より低濃度で反応(1)が進むとみられること、また反応が3段階であることがこのプロセスの特徴である。反応(2)はMark 1Bの反応(2)、(3)で置き換えられる。

(e) Mark 2.



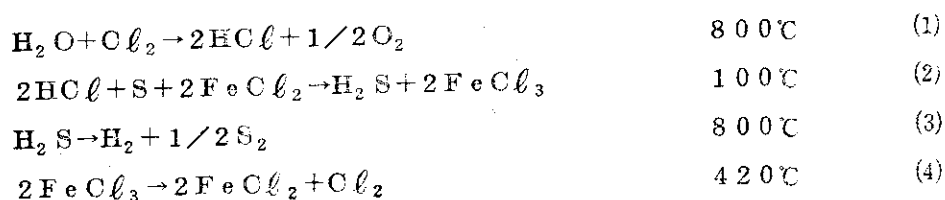
反応(1)が困難であったため、一時的に実験が中断されている。3段階の反応であり、典型的には水の分解反応(2)で複合酸化物を反応相手に選んでいる点で今後の新プロセス考案の一つの方向を暗示している。

(f) Mark 3.



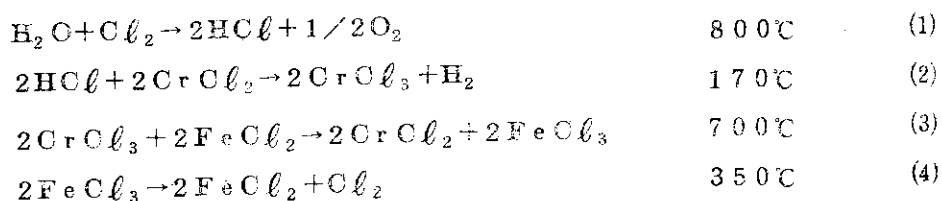
前節で述べた逆Deacon反応を用いたFunk等のプロセスの変型と見られる。現在まででは熱力学的な計算のみが行われている。

(g) Mark 4.



このプロセスも逆Deacon反応を用いているが、反応(2)で3成分の反応を行い、反応(3)と(4)でその反応生成物を別々に分解している点と、Markプロセス中で硫黄を用いている唯一の例である点が特異である。

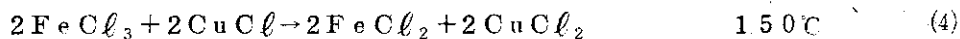
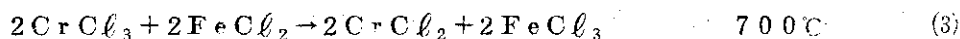
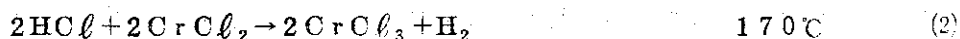
(h) Mark 6.



反応(3)は固体-固体反応となるので $\text{KCl} + \text{CuCl}$ などの熔融塩中の反応が考えられる。反応(3)、(4)では FeCl_2 、 FeCl_3 に代えて VOCl_2 、 VOCl_3 の使用が可能とみられる。このプロセスもDeacon法の逆反応を用いている。熱力学的検討のみが行われている点で前の2プロセ

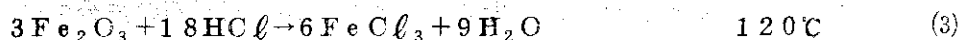
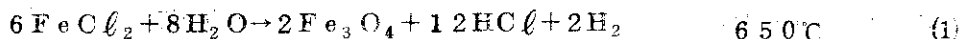
スと同様である。

(i) Mark 6 C



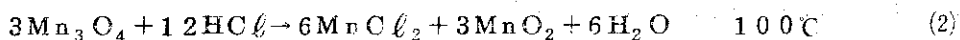
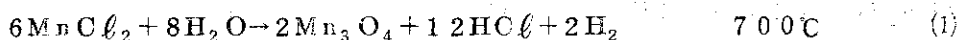
このプロセスは前のMark 6での反応(4)を、このプロセスの反応(4)(5)に分割して、 FeCl_3 の熱分解を間接化した変型である。

(j) Mark 7.



やはり逆Deacon法(反応(5))を用いるが、後述のMark 7 A, 7 Bおよび9と同様鉄と塩素のみが関与している点と、固体-固体反応が含まれていない点で、5段階の反応ではあるが、比較的よいプロセスであろう。反応実験とプロセスのフローシートによる検討が行われた。

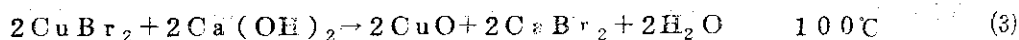
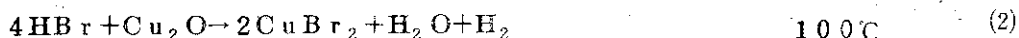
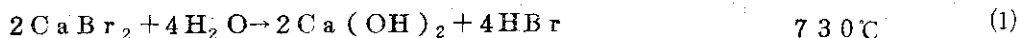
(k) Mark 8.



Mark 7.9 が鉄と塩素を用いているのに対し、このプロセスはマンガンと塩素を用いている3段階プロセスである。反応(1)は、文献から、^{3-23~25)}(2)は文献からの類推により³⁻²⁶⁾組み立てられた。

(III) 最高温度が900°C以上のプロセス

(l) Mark 1 C



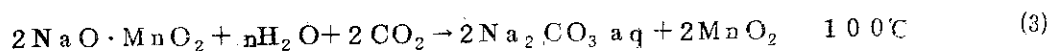
このプロセスはMark 1での水銀の使用を避け、代りに銅を用いている。より高温を要し、 CuO が Cu まで熱分解されず、 Cu_2O までで止まるため循環モル数にしてMark 1の2倍を要することが不利である。予備的な実験結果では反応(2)は



のように進みやすく、200°Cで始めて約1.0%が反応(2)のように H_2 生成を示した。

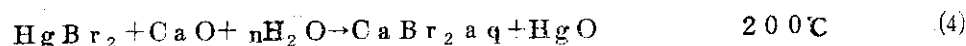
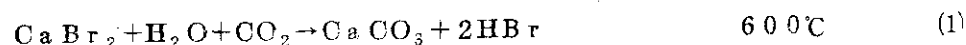
(m) Mark 2 C





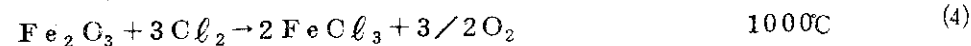
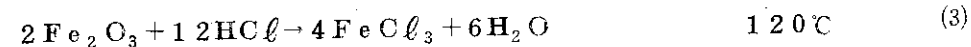
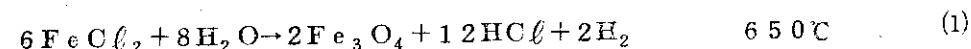
まずCOを得てから反応(2)のWater Gas Shift 反応によりH₂を得ている点でMarkプロセス群中では特異なプロセスである。しかし反応(1)を熔融塩中で進める試みは不満足な結果に終わった。この他、Naの代りにKを用いることも可能と考えられる。

(n) Mark 5



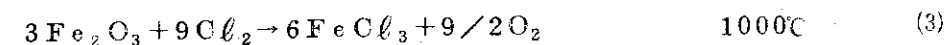
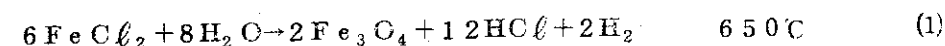
このプロセスもMark 1プロセスの変型であるが、反応(1)の反応温度が約200°C低下し、材料問題を緩和している。この反面反応(2)の所要温度が高いが、石灰石の熱分解は確立した既存技術であるから、全体としてMark 1より条件はよくなっているといえよう。このプロセスで、Mark 1 CのようにHgの代りにCuを用いたり、Mark 1 Bのように反応(3)を2段に分割することが可能である。

(o) Mark 7 A



Mark 7の変型であり、反応(1)~(3)は同じである。反応(4)(5)でMark 7の逆Deacon法の代りに塩素による酸化鉄の塩素化を行っている点が異なるが、反応温度が高くなっているので、特に改良が著るしいとはいえない。

(p) Mark 7 B



反応(1), (2)はMark 7と同じである。反応(2), (5)に用いる酸素を、反応(3)の酸化鉄の塩素化過程から供給している。

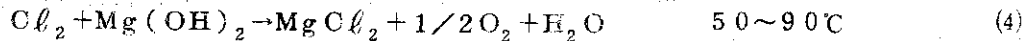
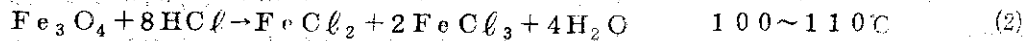
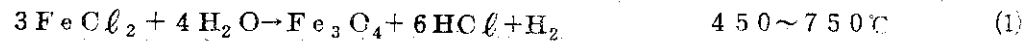
3-14)

3.2.2 General Electric社の提案したプロセス

GEでは、1980年代の商業的高温ガス炉から得られる最高温度を約900°Cと想定し、これに合わせたプロセス検討を行っている。この開発目標は、短期的には化石燃料も併用するOpen-Cycleシステムが産業用水素供給に重要であるが、その後はClosed-Cycleシステムが成立するという予測に基づいて立てられた。研究の結果生れた3プロセスのうちでは、Catherine

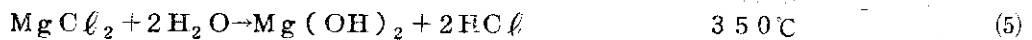
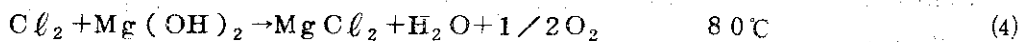
プロセスが最も熱効率がよい(64%)。金属元素で用いられているのは、Cu, Fe, Ni, Mg, Li で、Hg, Crのような環境汚染につながる元素を含まない点も注目される。

(q) Agnes プロセス



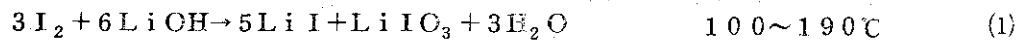
反応(1)と(5)はMark 1の反応(1)(CaBr₂の加水分解)に対応し、(3)、(4)がMark 1の反応(3)と(4)(HgBr₂+Ca(OH)₂の反応とHgOの熱分解)に対応するとも考えられる。

(r) Beulahプロセス



このプロセスはAgnesプロセスと反応(4)と(5)は同じである。反応(1)の銅の塩素化反応と組み合わせで反応(2)、(3)で巧妙に塩化銅の分解反応を用いている点も特徴である。またG.E.の3プロセス中で最高温度が600℃と最も低い。

(s) Catherineプロセス

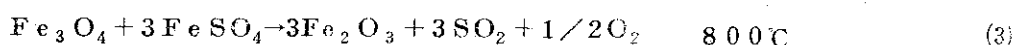
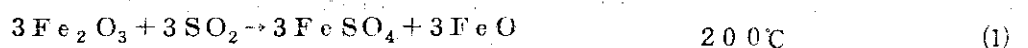


このプロセスは今まで発表されたもののうち最も長い6段階の反応から成っている。Mark 1の反応(1)(CaBr₂の加水分解)に対応する反応(4)でLiIを用い、HIに入った水素を反応(5)、(6)で、LiOHに入った酸素を反応(1)(2)(3)で放出していると考えられる。このプロセスは熱効率が高く高温の反応(3)(4)(6)に塩素でなくヨウ素を用いている点で、Markプロセスの大部分やAgnes, Beulahプロセスより材料問題に関してやや有利と思われる。段数は多いが優れたプロセスの一つである。

3.2.3 その他のプロセス

以上のほかにも散発的に数種のプロセスが文献に現われているので、それらを拾ってみる。

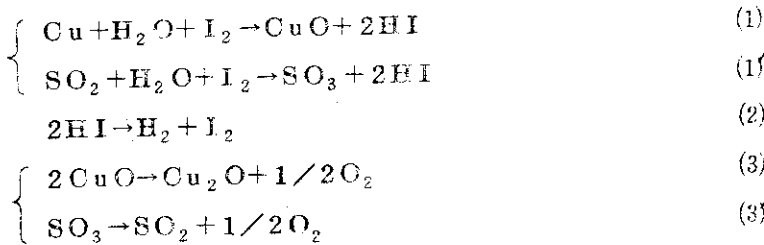
(t) E.O.S. プロセス



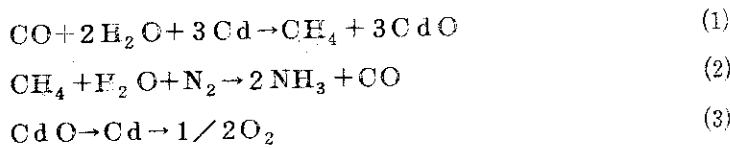
Jülich 研究所で考えられてたプロセスの1つで、 SO_2 を中間に用いた3段階プロセスである。反応(3)が固体-固体反応である点で難がある。

(u) その他のJülich 研究所のプロセス案³⁻²⁷⁾

Jülich 研究所は、ドイツに豊富な石炭資源を考慮したOpen-Cycle プロセスを、現在の主な研究開発の対象としてしているとみられるが、中、長期的観点からのClosed-Cycle プロセスも検討されている。Euratom での円卓会議でSchul ten, Knocheにより出されたプロセス案として、次のようなものがある。



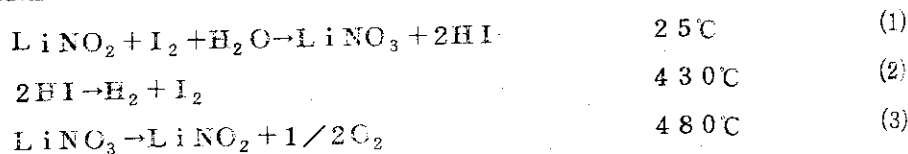
これらは反応(1), (1')のようにヨウ素を用いた3成分反応系を考えている点に特色がある。反応(2)はCatherine プロセスの反応(5), (6)で置き換えられよう。この他、 H_2 ではなく NH_3 を目標とした次のプロセスもある。



これも熱力学的に考察されたもので、反応(1)は高压で、反応(2)は高温高压で(例えば 1000°C , 100 気圧で 10% 程度の反応率)進むと計算されている。

一般に熱力学的な考察では、反応熱は大きな生成熱データの差として求められるため、相対誤差が大きくなりやすい。熱力学的計算による反応の平衡定数が多少不利であっても、場合によっては実験で確める必要が生じることもあろう。特に高温での生成熱データの信頼性は化合物によってはあまり高くないことに留意する必要がある。

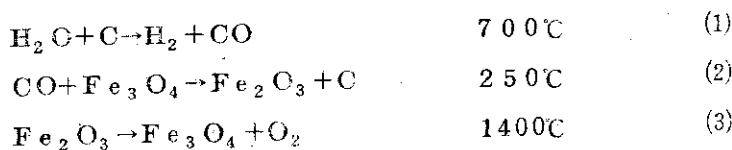
(v) ANL プロセス³⁻¹⁵⁾



このプロセスは3段階の反応で成立っている。Li の代りに他のアルカリ金属を用いることも可能である。なおこのプロセスでは、反応(1)ではヨウ素の水への溶解度が相当小さいこと、反応(3)では他のアルカリ金属を用いたときの所要温度が $50\sim 100^\circ\text{C}$ 高くなることが問題である。このプロセスについては後に改めて検討を行う。

(w) DeBeni の高温プロセス

これも(u)で触れた円卓会議で述べられているもので、最高利用可能温度が高まれば、Mark プロセス群は更に拡張できるという一例として、DeBeni が提案しているプロセスである。



反応(2)の反応生成物が固体混合物による点に問題があるが熱力学的には可能とみられる。

3-21)
3.3 Mark 1 プロセス

Mark 1 は Mark プロセス群中最初のものであり、最も研究が進んでいる。^{3-16, 28, 29)} 前述のように4段階の反応から成り立っているので、それぞれの反応についての研究結果等を以下に述べる。まず反応全体について、関連する物質の特性を表3-1にまとめた。反応(3)に関連して、 Hg_2Br_2 がかなり溶解度を有するのにも、 $HgBr_2$ は難溶性があること、反応(1), (2)に関連して、 HBr が H_2O と共沸系となることなどが読み取れる。

表3-1 Mark 1 反応物質の性質

化合物	比重(温度)	融点(°C)	沸点(°C) ^{*2}	水に対する溶解度(温度)
$CaBr_2$	3.353(25)	760	810	125(0), 312(105)
$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	2.313	38.2	150	594(0), 1360(25)
$Ca(OH)_2$	2.24		580(d)	0.185(0), 0.077(100)
CaO	3.37	2572	2850	0.131(0), 0.07(80)
$HgBr_2$	7.307		345(s)	4×10^{-6} (25)
Hg_2Br_2	6.109	232	320.3	0.5(20), 25(100)
HgO	11.14		500(d)	0.052(25), 0.040(100)
Hg	13.5585(15)	-38.87	356.58	2×10^{-6} (20), 6×10^{-5} (100)
HBr	3.6445 ^{*1}	-86.86	-66.72	221(0), 130(100) ^{*3}

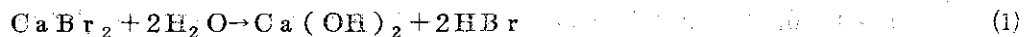
*1 単位 g / ℓ

*2 d, 分解, s, 昇華

*3 共沸 4.7% $HBr + H_2O$, 共沸点 126°C

(a) 反応(1)

水蒸気圧 30 気圧, 750~780°程度が反応条件として選ばれている。



この反応は常圧での反応速度研究が終り、高圧での速度測定が進んでいる。その他、 $Ca(OH)_2$ の解離圧, $CaBr_2 + CaO$ 系の相図, $CaBr_2 + H_2O$ 系の濃度, 平衡圧, 粘度の測定などが行われた。

$Ca(OH)_2$ の解離については、次の反応(1a)で生じる水蒸気圧が



平衡圧 0.01~40 気圧, 800°C 以下の範囲で測定された。³⁻²⁸⁾ 水蒸気圧 1 気圧となる温度は 547°C である。従って、反応温度 550°C 以上で常圧実験を行えば、反応(1)は反応(1b)で進む。



また、700~800°C で水蒸気圧 10~30 気圧を保てば反応(1)が成立し、反応(1a)の反応熱約 15 Kcal/mole を失わずにすむ。反応(1)の反応熱は約 25 Kcal/mole であるから、熱収支上反応(1)か(1b)かは大きな差である。

常圧下での反応(1b)は、中間段階では $CaBr_2 + CaO$ 系となる。 $CaBr_2$ (m.p.=760°)

と CaO (m.p. = 2850°) の系には $2\text{CaBr}_2 \cdot \text{CaO}$ (12wt. % CaO) と $\text{CaBr}_2 \cdot \text{CaO}$ (35wt. % CaO) の間で融点が一定 (約 510°C) の範囲が存在する。³⁻²⁹⁾ のため反応 (1b) の速度測定を常圧で行うと、 CaBr_2 が固体で出発しても、反応率約 20% まで一次反応で進むが、それ以上になると反応は拡散律速となり著るしく遅くなる。すなわち、反応初期において CaBr_2 固体と水蒸気の接触面積が大きければ速度が大きい、反応が 20% 近く進むと表面は $\text{CaBr}_2 + \text{CaO}$ の熔融物で覆われ、一時期表面が融け、さらに反応の進行と共に再び固化するという経過をたどる。このほか、 750°C 以上では CaBr_2 の蒸気圧も高くなって、 $\text{CaBr}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の気相均一反応もある程度寄与してくることが明らかになった。

高温高压では、反応 (1) の平衡定数 $K_D = \frac{[\text{HBr}]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$ の値が $650^\circ \sim 950^\circ$ の範囲で測定されている。³⁻¹⁶⁾

$\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 系の 100°C 以下での粘度の CaBr_2 濃度依存性が測定され 350°C 以下での粘度測定と $\text{CaBr}_2 + \text{CaO}$ 系の 900°C 以下での粘度測定が進められている。

(b) 反応(2)

Mark 1 で示される反応は (2) であるが、(2a)、(2b) のように 2 段に分けて行うことが可能であり、反応も進みやすいことが見出された。そこで Mark 1B プロセスが考えられるようになった。



反応 (2) は 200°C でもかなり遅く、特に液体の水銀を気体の HBr または共沸組成前後の HBr 水溶液と充分接触させることが難しい。このため、反応 (2a)(2b) を開発すると共に、触媒により反応 (2) を行わせる研究も進められた。触媒としては Pt 系または、より HBr に侵され難い Ir 系のアルミナあるいは多孔質タングステン担特触媒が開発され、特に $\text{Ir}/\text{por. W}$ は 200°C で反応速度を数倍以上に高めることが見出された。

反応 (2) は $90 \sim 120^\circ\text{C}$ で約 24 Kcal/mole 、 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ で 15 Kcal/mole の活性化エネルギーが観測され、触媒を用いてもかなり進みにくい反応である。このため反応 (2a)、(2b) が研究され、反応温度を約 100°C 下げて、しかも充分速く反応を行うことができることが示された。

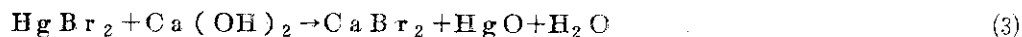
反応 (2) は $\text{HBr}(\text{g})$ でも行えるか、反応 (1) との組み合わせを考えると、共沸組成に近い HBr 水溶液を用いることが考え易い。この場合、 Hg_2Br_2 が酸性溶液中で不安定であるため結局 HgBr_2 となりやすいが、 $\text{HgBr}_2 + \text{HBr}$ の水溶液系では次のような錯塩生成平衡がある。



反応 (2a) について反応速度を測定すると、 $90 \sim 110^\circ\text{C}$ で反応は数分以内に終わり平衡に到達するが、 HBr 濃度と温度が反応 (2a) の平衡に影響する。このうち HBr 濃度は 40% 以下では高濃度ほど進むが 40% ~ 48% の範囲ではほぼ一定である。

(c) 反応(3)

加圧沸騰水中で HgBr_2 水溶液に $\text{Ca}(\text{OE})_2$ を懸濁して行われる。



この反応は予備実験で100℃ 数分で進むことが確認され、145℃で10気圧の不活性ガス加圧下で速度測定が行われたが、再現性が悪かった。しかし、定性的にはCa(OH)₂を過剰に入れ、CaBr₂(またはBr⁻)が充分存在する条件で反応が加速されることが判っている。

この他HgBr₂の48% HBr水溶液への溶解度測定が50~80℃で、またHgBr₂の溶解度測定が行われた。

(d) 反応(4)



この熱分解反応は古くから知られ、分解圧と温度の関係も明らかである。また、Pt, Fe₂O₃, MnO₂, CdOの存在で分解が加速されることも知られている。この反応は約600℃で行うことが考えられているが、予想される問題は、反応後水銀と酸素を分離するため冷却するとき再び酸化(逆反応)が起きることである。このため、急冷による生成Hgの除去率について平衡値からの推定が行われ、静置法、流通法による反応速度測定装置が準備されつつある。

(e) 材料問題

Mark 1について、その実現性について最も多く批判される点の1つは反応容器等の材料問題である。このため、48% HBr水溶液とHgに耐える材料の探索が始められている。

HBr+H₂O系については、200℃以下ではTa, Mo, Teflonが使用可能で、glass-lined Steelは48% HBrには耐えるがかえって10% HBrで侵される。Moは600℃, 48% HBr, 100時間, 20気圧の試験に耐えたが、800℃では170時間の試験で不良となった。しかし、Mo合金は800℃でもかなり耐蝕性を示した。この他、Alumina, Zircovia, Mullite等のセラミック材料は800℃でも耐蝕性をもつことが確かめられた。

耐水銀性については、450~750℃での試験結果からTa, Mo, Nb, Wが使用可能であった。Zr合金, Ni(Cr)合金は不良であった。低合金鉄はかなりよく、Zr, Tiの少量添加で更に良好であるが、HBr+H₂O系が共存すると耐蝕性はない。材料に関する主な結果を定性的に述べると上記のようになり、これらのことからMark 1の材料に関しては解決不能の問題ではないように思われる。

3.4 Mark 9プロセス

このプロセスはMarkプロセス中で発表されたもののうち最も新しいほか、最高所要温度が最低(650℃)であり、3段階の反応で短いこと、酸化鉄、塩化鉄などのよく知られた物質のみを含むことからプロセスの開発方針が立ち易いことなどで注目するに値すると考えられる。このプロセスに關与する化合物等の性質を表3-2に示す。

表 3-2 Mark 9 反応物質の性質

化合物	比重	融点 (°C)	沸点 (°C)	水に対する溶解度 (温度)
FeCl ₂	2.99 (18)	672	1023.4	64.4 (10), 105.7 (100)
FeCl ₂ · 4H ₂ O	1.926	*5		160.1 (0), 415.5 (100)
FeCl ₃	2.804 (11)	300	317	74.4 (0), 535.8 (100)
FeCl ₃ · 6H ₂ O		36.5	280	246 (0), ∞ (100)
Fe ₃ O ₄	5.2	1538(d) ^{*2}		不溶
Fe ₂ O ₃	5.1-5.2	1550(d) ^{*3}		不溶
Cl ₂	3.214(0) ^{*1}	-100.48	-34.1	146 (0), 0.57 (30)
HCl	1.639(0) ^{*1}	158.91°K	188.07°K	82.31 (0), 59.6 (50) ^{*4}

*1 ()内温度, 気体の比重は g/l

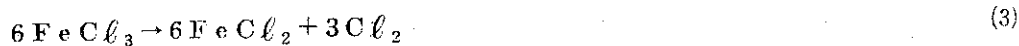
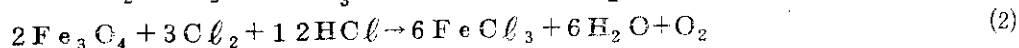
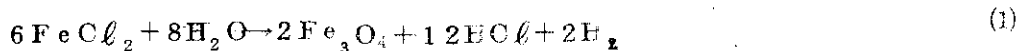
*2 (d): 分解

*3 400-700°で^a

*4 共沸 20.24% HCl + H₂O, 共沸点 110°C

*5 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{123^\circ} 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{76.5^\circ} 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{120^\circ} 1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}_2\text{O}$

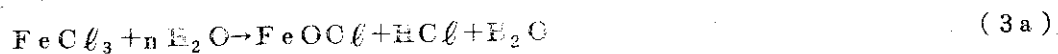
このプロセスは次の3段階の反応から成っている。



反応(1)はMark 7, 7A, 7B,にも用いられた吸熱反応 (650°C ; $\Delta H_T = +81.8 \text{Kcal/mole}$, $\Delta G_T = +13.45 \text{Kcal/mole}$)である。反応(3)も同じくMark 4, 6, 7, 7A, 7B,に用いられた反応で, 420° で行うことになっているが, Mark 6では 350° となっている。反応(2), (3)は熱力学データから発熱反応(反応(2), 180°C ; $\Delta H_T = -120.0$, $\Delta G_T = 8.5$, 反応(3), 420°C ; $\Delta H_T = -7.0$, $\Delta G_T = +2.9$)であり割合容易に進行すると考えられる。³⁻³⁰⁾

反応(1)は純Fe₃O₄を得る方法,³⁻³¹⁾あるいは塩化鉄から塩酸を回収する方法として研究されている。また予備実験の結果, $600\sim 650^\circ\text{C}$ でほぼ反応(1)の式の通りに反応し, 水素が生成し微粉末状の酸化鉄が得られた。FeCl₂の融点は 672°C であるから反応はその融点の近くである。この反応でどの程度のHCl濃度が未反応の水と混合して得られるかがプロセス効率に影響するであろうが, この点は確実でない。HCl(気)の溶解熱 $\Delta H^{\circ}\text{sol} = -17.96 \text{Kcal/mole}$ である。

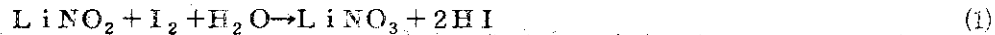
反応(2)でも反応生成物FeCl₃が $\Delta H^{\circ}\text{sol} = -31.7$ で更に大きく(FeCl₂は $\Delta H^{\circ}\text{sol} = -17.9$)反応後, 未反応のHCl, Cl₂と生成物FeCl₃, H₂Oの混合物からFeCl₃を乾燥状態で得ることは簡単ではないであろう。反応(3)に湿ったFeCl₃が行けば, 420°C にも加熱した場合,



の反応によりオン塩化物あるいは水酸化物が残る可能性も考えられる。これらは塩酸により溶けるにしても反応(3)から(1)へ戻るFeCl₂の反応の効率に影響すると思われる。

3.5 ANL プロセス³⁻¹⁵⁾

このプロセスは Abraham と Schreiner が、文献にある反応を用いて組み立てた。3段階の反応からなる。



これらの反応に関与する物質の性質を表 3-3 にまとめた。

表 3-3 ANL プロセス反応物質の性質

化合物	比重	融点 (°C)	沸点 (°C)	水に対する溶解度 (温度)
LiNO ₂		223 ^{*1}		
LiNO ₃	2.37 (20)	261	600(d)	53.4 (0), 19.4 (110)
LiNO ₃ · 3H ₂ O		29.88		34.8 (0), 57.48 (29.6)
Li ₂ O	2.013 (25)	>1700		6.67 (0) ^{*3} , 10.02 (100)
HI	5.66 (0) ^{*2}	-50.8	-35.4	42.5 (10) ^{*5}
I ₂	4.93 (25)	113.6	184.4	0.02 (0), 0.078 (50)
NiI ₂	5.834 (25)	797 ^{*4}		124.2 (0), 188 (90)
Ni	8.845 (25)	1455	3000	

*1 融点約 223°, 約 200° で分解開始

*2 単位 g/l

*3 水に溶解して分解

*4 昇華性。融点は封管中の値。

*5 単位 ml/100 ml

(a) 反応(1)

反応(1)は Dhar 等によって光化学反応と暗(熱)反応として Na 塩で研究された³⁻³³⁾。即ち、 $1/6\text{NCH}_3\text{COONa}$ を緩衝剤とし



て $1/3\text{NNaNO}_2$ と $1/30\text{NI}_2$ を 40~60°C で暗反応させた場合では速度は亜硝酸塩とヨウ素濃度に 1 次であるが 25, 35°C における光反応ではヨウ素濃度の平方根で進むことを示した。また 31°C で $1/3.15\text{NNaNO}_2$, $1/1.26\text{NCH}_3\text{COONa}$, $1/210\text{NI}_2$ を反応させたときの 3880Å 付近の光反応量子収率はヨウ素 1 分子の分解に対し、 $1/49$ の程度であるという結果が得られた。

この反応は後に Berger 等により、K 塩で $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 系緩衝液中で再実験された³⁻³⁴⁾。Dhar 等のチオ硫酸塩を用いる I₂ 滴定法に問題がある点が指摘され、反応速度式としては、次式が光反応と暗反応で、ほとんど同様に成り立つという結果が得られた。

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{K\text{I}_0 [\text{KI}_3] [\text{KNO}_2]}{[\text{I}] [\text{I}] + b [\text{KNO}_2]}$$

なお、反応(1)は I_2 の溶解度が極めて小さいため、反応速度は光、暗反応のいずれにしてもかなり小さい。このため、 I_2 と KNO_3 を乳針で少量の水と共にすりつぶしてスラリー状にして反応させることを試みたが、 HI の発生は極めて遅い。このスラリーを加熱沸騰させると、スラリー状の I_2 が一部昇華すると共に再結晶し、水溶液相と分離して表層付近に晶出する。Berger等の報文から考え、 KI を更に添加した場合、スラリーからの加熱による I_2 再結晶分離はほとんど無いが、 HI 発生はやはり極めて遅かった。

(b) 反応(2)

反応(2)は Bodenstein の古典的研究で有名である。³⁻³⁵⁾ 反応が起こることは問題ないが、反応後 I_2 を分離するための急冷などの分離操作が、この反応の生成物、原系共に気体であるため簡単ではないかもしれない。この点、G. E. の Catherine プロセスの反応(5), (6)に従い、 HI と Ni の反応で H_2 を $150^\circ C$ で放出させ、 NiI_2 は 700° で再び Ni と I_2 に分解する2段階法を取ることも可能である。

(c) 反応(3)

硝酸塩は一般に加熱により分解して酸化物となるが、アルカリ金属硝酸塩に限り中間温度で亜硝酸塩となり、この時酸素を放出することが知られている。

Centnerszwer³⁻³⁶⁾ は Li, Na, K, Rb, Cs の硝酸塩の分解平衡圧が全部、温度 ($T^\circ C$) と平衡圧 ($P\text{mmHg}$) との間で $T=a+bP$ の形で示される関係にあることを示し、常圧での分解開始温度として表4の値を与えた。

表3-4 硝酸塩の常圧下の分解開始温度

硝酸塩	$LiNO_3$	$NaNO_3$	KNO_3	$RbNO_3$	$CsNO_3$
温度	474.1	528.5	532.7	548.5	584.0

また、彼は、 $LiNO_3$ と $NaNO_3, KNO_3, CsNO_3$ の組み合わせで、混合硝酸塩の分解開始温度が、 $LiNO_3$ 単独のときの $474^\circ C$ から更に $430\sim 440^\circ C$ 前後に低下することを報告している。これは、プロセスの熱効率の点で重要な問題となり得ると考えられる。

その後 Gordon³⁻³⁷⁾ 等は昇温速度 $15^\circ C/min$ での硝酸塩類の示差熱分析結果を報告した。彼の実験結果をまとめると表5のようになる。尚表中の融点も同文献中の値で、一部は普通に知られている値と異っている。また、最後列 (SN-RB) の項は SN の温度と RB の温度の差をとったもので、これらアルカリ金属でも亜硝酸塩の分解温度が硝酸塩の分解温度に極めて近いことを考え、一つの目安としてとったものである。これからみて、ある程度の速度で NO (または NO_2 の形で) 放出が起こるのは、一般に酸素放出開始温度より $100^\circ C$ 前後高いとみられ、ANL プロセスの反応(3)は一通り目標通り進む可能性がある。Gordon等の表現が実際どの程度の O_2 放出速度と対応しているか判らないが、Abraham等の反応(3)の温度 $750^\circ K$ は Gordon等の $LiNO_3$ の RB の温度に対応するのであろう。また、 Li 塩を Na, K 塩に替えた場合、 $150^\circ C$ 前後高い温度を要するようになるが、 Li 塩との混合塩を用いれば再び $40^\circ C$ 前後分解温度を下げる事が可能である。

表 3-5 アルカリ金属硝酸塩の熱分解 (°C)^{*1}

	mp	SB	RB	SN	RN	(SN~RB)
LiNO ₃	252	365	477	612	635	135
NaNO ₃	304	520	612	710	753	98
KNO ₃	332	628	642	805	—	168
RbNO ₃	294	609	642	—	—	—
CsNO ₃	404	531	655	849	—	194

*1 mp:融点, SB: slight bubbling, RB: rapid bubbling, SN: slight nitrous bubbling (brown fume), RN: rapid nitrous bubbling.

文 献

- 3-1) 日本原子力研究所: 多目的高温ガス炉開発の現状, 1973年8月
- 3-2) 動力炉開発管理室, JAERI-memo (公開) 4419 (1971)
- 3-3) 村田浩, 原子力工業 19 [11], 31 (1973); 19 [12], 73 (1973)
- 3-4) D.P.Gregory, Scientific American 228 [1], 13 (1973); サイエンス, 1973年3月, p.34
- 3-5) Chem.Eng.News, 48, (Nov., 4, 1968)
- 3-6) N.Hausz, G.Leeth and C.Meyer, Proc. 7th. Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., San Diego, Sept., 1972, p.1316.
- 3-7) W.E.Winsche, K.C.Hoffman and F.J.S. Izano, Proc. 6th. Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., Boston, Aug., 1971, p.23; Proc. 7th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., San Diego, Sept., 1972, p.1366; Science 180, 1325 (1973)
- 3-8) K.C.Tanner and R.A.Huse, Proc. 7th Intersociety Energy Conversion Eng. Conf., San Diego, Sept., 1972, p.1323.
- 3-9) 太田時男, サイエンス, 1973 [5], 68; 日本の科学と技術, 1973 [10] 37.
- 3-10) C.Marchetti, Eurospectra 10 [4], 117 (1971); Chem. Economy Eng. Rev. 5 [1], 7 (1973).
- 3-11) G.Beghi, EUR 4838e (1972)
- 3-12) TID-26136 (1972)
- 3-13) J.E.Funk and R.M.Reinstrom, TID-20441 (1964); Ind. Eng. Chem., Process Design and Development 5, 336 (1966); Paper presented at Boston Meeting of Am. Chem. Soc., Apr. 6, 1972

- 3-14) Chem.Eng. News, 32.(Sept.3, 1973)
- 3-15) B.M.Abraham and F.Schreiner, Science 180, 959(1973)
- 3-16) EUR/C-IS/1062/1/69e(1969)p.24-26
- 3-17) TID26136(UC-80), 32.(1972)
- 3-18) 文献3-16)のp.3
- 3-19) 文献3-16)のp.150
- 3-20) 文献3-16)のp.158
- 3-21) G.DeBeni, F.P. 2, 035, 558(1970); G.DeBeni and C.Marchetti, Eurospectra 9[2], 46(1970)
- 3-22) 文献3-16)のp.8-18
- 3-23) G.I.Zvorikina, Zh.Prikl.Khim. 30, 1582(1957)
- 3-24) A.Glosner and I.Mager Bull. Res. Council of Israel 9A, 161(1960)
- 3-25) V.V.Pechkorskii et al Zh. Neorg. Khim. 9(9)1113(1964)
- 3-26) I.Brenet et al Compt. Rend. Acad. Sci., Paris 267C, 1749(1968)
- 3-27) 文献3-16)のp.24-26
- 3-28) EUR 4776e(1972)
- 3-29) EUR 4955e(1973)
- 3-30) 文献3-16)のp.22
- 3-31) M.V.Ionin et al, Zh. Prikl. Khim. 35, 900(1962)
- 3-32) J.Remond, Rev. Prod. Chim. 64, 371(1961)
- 3-33) R.C.Banerji and N.R.Dhar, Z. Anorg. Chem. 134, 172(1924); B.K.Mukerji and N.R.Dhar, Z. Elektrochem. 31, 621(1925)
- 3-34) A.Berthoud and W.Perger, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 25, 543(1928); Helv. Chim. Acta 11, 364(1928)
- 3-35) M.Bodenstein, Z. physik. Chem. 13, 56(1894); 22, 1(1897); 29, 295(1899)
- 3-36) M.Centnerszwer, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 27, 9(1930)
- 3-37) S.Gordon and C.Campbell. Anal. Ohem. 27, 1102(1955)

4. 熱化学的方法の熱源と熱効率 (Mark 1 プロセスを例として)

4.1 多目的高温ガス炉の熱利用

4.1.1 水素製造プロセスの熱源

熱化学的方法による水素の製造はいくつかの化学反応を組合せて水を水素と酸素に分解するものであり、ここに含まれる化学反応および蒸発などの分離プロセスの多くは吸熱的である。したがって、これらの反応を進行させるためには熱エネルギーの供給がどうしても必要になる。

今までに報告された熱化学反応による水素製造プロセスの最高温度を表4-1に示した。ここに示した熱化学反応プロセスは、ISPRA研で開発されたものであるが、注目すべき点は反応に必要な最高温度のほとんどが800から900°Cの範囲に入っていることである。ここに示した以外の反応プロセスにおいても同じ程度の温度が要求されるであろう。

一方熱量の面から考えると、水1モルの分解には68.3 Kcalのエネルギーが必要であり、複雑なプロセスを構成する場合には、熱回収に注意しても理論値の2倍程度のエネルギーを供給することになる。

熱化学的方法による水素製造の熱源としては

- (a) 800°C ないしはそれ以上の温度であること
- (b) 膨大な熱量を供給できること
- (c) 長時間に安定した熱の供給が可能であること
- (d) 熱の発生量を容易に制御できること

などが要求される。これらの条件を満たすエネルギー源としては、化石燃料のほかには当面核エネルギーにおいて他にない。

核エネルギーを水素製造の熱源として用いる場合、最大の問題は条件aの最高温度である。核エネルギーの利用方法としては原子炉の冷却材の熱をプロセス加熱に用いるのが順当であり、この温度が高いほど有利である。現在稼働中ならびに今後建設・運転される各種の原子炉の冷却材温度を表4-2に示した。これで明らかのように、プロセス加熱に利用可能な原子炉としては高温ガス炉(HTGR)になる。

4.1.2 高温ガス炉の熱利用

現在世界で運転されているHTGRは全て実験炉であり、1973年末には原型炉Fort St Vrain 炉が運転開始された。これら高温ガス炉の特性を表4-3に示した。AVRの原子炉出口における冷却材温度は850°Cであり、さらに高温化(950°C程度)を計画している。

HTGRの炉心には燃料体(ウラン、トリウムの酸化物または炭化物)の他に中性子減速材として黒鉛を使い冷却材として不活性ガスであるヘリウムを用いるので、本質的に高温化の可能性を有している。

HTGRの高温化を基幹とし、核エネルギー(熱)の効率的利用を目標とする多目的高温ガス炉の技術開発計画が日本原子力研究所で進められている。この計画では核熱の利用として鉄鉱石直接還元法による製鉄のための還元ガス製造およびガスの加熱、ならびに閉サイクル・ガスタービンによる発電を具体的に検討した。

表 4-1 熱化学的水素製造プロセスに必要な最高温度⁴⁻³⁾

プロセス名	反応に加わる元素	最高温度(°C)
Mark 1	Hg, Ca, Br	730-780
" 1B	Hg, Ca, Br	730-780
" 1C	Cu, Ca, Br	900
" 1S	Hg, Sr, Br	800
" 2	Mn, Na (K)	800
" 2C	Mn, Na (K), C	850
" 3	V, Cl, O	800
" 4	Fe, Cl, S	800
" 5	Hg, Ca, Br, C	900
" 6	Cr, Cl, Fe (V)	800
" 6C	Cr, Cl, Fe (V), Cu	800
" 7	Fe, Cl	800
" 7A	Fe, Cl	1000
" 7B	Fe, Cl	1000
" 8	Mn, Cl	900
" 9	Mn, Cl	650

表 4-2 種々の原子炉型の温度条件*

原子炉名	型式	冷却材	熱出力 (MW)	冷却材温度(°C)		冷却材圧力 (kg/cm ²)
				原子炉入口	原子炉出口	
Ohio 2	PWR	H ₂ O	3423	289	325	157
Tokai 2	BWR	H ₂ O	3293	216	286	72
Bruce	重水炉	D ₂ O	2515	261	~299	112
Dungeness B	AGR	CO ₂	1500	300	670	34
Phil. Elec. HTGR2	HTGR	He	3000	338	777	49
Super-Phenix	FBE	Na	3000	380	540	~1

* 建設中, 計画中の原子炉

表 4-3 世界の高温ガス炉の特性

原子炉名 項目	Dragon (イギリス)	Peach Bottom (アメリカ)	Fort St. Vrain (アメリカ)	AVR (西ドイツ)
臨 界	1964年	1966年4月	1973年(予定)	1964年
熱出力 MWth	20	115.5	842	46
電気出力 MW	-	40.0	330	15
熱効率 %	-	34.6	39.4	32.6
出力密度 kWth/1	14.0	8.3	6.3	2.2
冷却材	He	He	He	He
入口温度 °C	350	344	404	180
出力温度 °C	750	728	777	850
圧 力 kg/cm ²	20	24.6	49.2	10.3
流 量 t/h	34.6	200.4	1540	49.0
炉心寸法 m	1.1φ×2.5h	2.8φ×2.3h	5.9φ×4.8h	3.0φ×4.3h
燃 料	(U, Th)C 環状ペレット	(U, Th)C ₂ 環状ペレット	(U, Th)C ₂ ブロック燃料要素	(U, Th)C ₂ ボール状(6cmφ)
比出力* kW/kgU ²³⁵	1428	523	1100	885
蒸気温度 °C	-	538	538	505
蒸気圧力 kg/cm ²	-	102	169	75
製 作 会 社	(OECD)	GGA社	GGA社	Brown Boveri. Knupp社

*比出力 kW/kgU²³⁵ = 炉心の全熱出力 kWth/U²³⁵ の装荷量 kg.

表 4-4 多目的高温ガス実験炉主要目

原子炉熱出力 (MWt)	50	軸方向反射体 (黒鉛)	100
1次冷却系 (He)		炉心平均 C/U 比	360
冷却回路数	2	炉心平均熱中性子束 (n/cm ² ·sec×10 ¹³)	4.8
冷却材圧力 (kg/cm ² ·G)	40	炉心平 出力密度 (W/cm ³)	4.7
冷却材原子炉入口温度 (°C)	400	被覆燃料粒子 (4重シール被覆)	
冷却材原子炉出口温度 (°C)	1,000	カーネル物質	UO ₂
炉心燃料要素形状	六角ブロック状	²³⁵ U濃縮度 (%)	4,6,8
炉心寸法 (cm)		カーネル直径 (μ)	500
直 径	234	粒子直径 (μ)	780
高 さ	250	燃料公称最高温度	1,350
半径方向反射体 (黒鉛)	98		

この還元ガスは周知のように一酸化炭素と水素の混合ガスであり、メタンの水蒸気改質によって製造される。

多目的高温ガス実験炉は原子炉出口における冷却材温度1000°Cを目標としている。この実験炉の予備設計ならびに将来の多目的炉の姿を予想する大型炉システム試設計を終り、建設を前提とする実験炉基本概念設計に着手した。予備設計による実験炉の主要目を表4-4に示した。

すでに述べたように、水を原料とした熱化学的方法による水素の製造には800°C程度の温度が必要である。プロセス加熱を行なう熱交換器(化学反応器)にヘリウムを流し、高温の熱を供給する。すなわち、原子炉の冷却系としてプロセス熱交換器を使用するもので、発電用原子炉における蒸気発生器に対応している。蒸気発生器では原子炉で発生するエネルギーが水の潜熱により持ち去られるのに対して、プロセス熱交換器では化学反応エネルギーに利用される。

4.1.3 水素製造プロセスと多目的高温ガス炉の結合

多目的高温ガス炉の冷却材を熱源として、熱化学的方法による水素製造プロセスに用いる場合の条件を調べてみる。プロセスとしてはISPRのMark-1を選び、原子炉条件は多目的高温ガス実験炉予備設計に採用された値を用いる。

Mark-1プロセスのフローシート⁴⁻²⁾を図4-1に示した。これは、反応器の温度条件を考慮して種々の検討が行なわれているものの、最適なフローとは考えられない。しかしここでは原子炉とプロセスの関係が対象であるため、原子炉系条件に影響することはない。図の中では加熱源として加熱流体(Heating Fluid)を指定している。これに原子炉冷却材のヘリウムを使用すると原子炉に結合できる。加熱流体によって保たれる化学反応系の温度は780, 600, 450および260°Cである。

一方、原子炉系については、原子炉出口における冷却材温度が1000°Cであるから、このヘリウムを直接利用できれば加熱源として条件を十分に満足している。しかしながら、原子炉1次系には炉心より核分裂生成物の放出、冷却材中の不純物の放射化などにより放射性物質を含む恐れがある。プロセス熱交換器に微細であっても欠陥がある場合に放射性物質の原子炉外への放出が起ることが考えられる。従って当面は、原子炉2次系を設け、プロセス加熱流体に原子炉2次系を用いる方法が採用されるであろう。

原子炉系の概念を図4-2に示した。このモデルでは原子炉出、入口における冷却材温度を1000, 400°Cとし、中間熱交換器における温度降下を100°Cと想定したため2次系の温度は熱交換器の出、入口においてそれぞれ900, 300°Cとなる。すなわち、プロセス加熱に使用できる温度範囲は900から300°Cまでとなる。プロセス熱交換器の温度条件を、各反応ステップの所要熱量(負荷)の割合から求めると図4-3に示した値となる。以上の結果をまとめて表4-5に示した。

おのおののプロセス熱交換器(化学反応器)はヘリウムの流れが直列になるように配列されており、ヘリウム温度の高い方から順次、熱をカスケード的に利用している。これらの温度条件は最初の想定(原子炉出口、中間熱交換器出口温度)に矛盾がないことを示している。

ISPRのプロセス熱交換器の検討においても加熱流体の温度として850~900°Cを採用している。これらのことから、熱源として高温ガス炉を利用するかぎり、原子炉出口冷却材温

度 1000°C 程度が必要になると結論される。

表 4-5 Mark-1 プロセスの加熱条件

反応器番号	化学反応	反応物質温度(°C)		反応器負荷 の割合(%)	ヘリウム温度(°C)	
		反応器入口	反応器出口		反応器入口	反応器出口
11	$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}$	680	780	12.3	900	764
12	(同上)	730	780	10.4	900	764
40	$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	200	600	25.0	764	614
34	CaBr_2 と H_2O の分離	260	450	33.0	614	413
33	(同上)	200	260	18.8	413	300

表 4-6 プロセス熱交換器の条件

反応器番号	反応系		ヘリウム系		対数平均温度差**	加熱側・受熱側 圧力差(kg/cm^2)
	平 温度 (°C)	圧 力 (kg/cm^2)	平 温度 (°C)	圧 力* (kg/cm^2)		
11	730	30	832	40	101	10
12	755	30	832	40	68	10
40	400	10	689	40	211	30
34	355	23	514	40	159	17
33	230	25	357	40	125	15

* 想定した値(圧力損失は無視)

** 向流型とする。

4.1.4 プロセス熱交換器の条件

種々の仮定を設けて構成した多目的高温ガス炉-Mark-1 プロセス結合システムにおけるプロセス熱交換器の条件を表 4-6 に示した。熱交換器において、加熱側の温度と受熱側の温度の差ならびに圧力差が重要である。温度差は熱交換器の伝熱面積(すなわち熱交換器の大きさ)を決める要因となり、圧力差は構造強度条件を支配する。表に示す通り、温度差はほぼ 70°C 以上が得られ、設計条件としてはそれほど無理のない値であるが、従来の熱交換器条件に比較すると小さな値であるため、大型化は避けられない。伝熱部の圧力差は最大 30 kg/cm^2 程度になり、温度条件を考慮すれば構造材料の問題が生ずる。

このほか、重要な点として、反応系が不均質(固体、液体、気体の混合系)であるため伝熱の面で大きな障害が予想される。伝熱面上のスケール生成防止方法、反応系の均一加熱方法な

どプロセス熱交換器の構造上の工夫が必要であろう。

4.1.5 技術的問題点

これまで多目的高温ガス炉とMark-1プロセスの結合システムの考察を進めて来た。熱化学的方法による水素の製造では原子炉山口における冷却材温度は1000°C程度の温度が必要であることを示した。この場合の技術的問題点をまとめてみる：

- (a) システム構成上、原子炉の負荷が直列に結合しているため、前段の変動が後段に影響し、原子炉系まで及ぶおそれがある。このため最終段に変動吸収の配慮が必要である。
- (b) プロセス熱交換器（化学反応器）の受熱側は極めて複雑（非質系）であるため構造上の問題がある。
- (c) プロセス熱交換器における加熱側・受熱側の温度差を大きくできないため装置は大型化する。
- (d) プロセス熱交換器の加熱側・受熱側の圧力差が大きいこと、温度が高いことなどから構成材料に問題がある。

以上概括的な検討結果を示したが、原子炉系、プロセス系それぞれ固有の問題、さらにシステム構成の問題などがあり、今後の詳細な検討が必要である。

4.2 エネルギー収支と熱効率

4.2.1 Mark 1 プロセスのフローシート

提案されている多くの水素製造プロセスの中で、前述のようにMark 1プロセスは具体的なフローシートの設定とそれに基づく熱収支および熱効率を示した殆んど唯一のプロセスである。

このフローシート^{4-1,2)}を図4-1 (Version I)、図4-4 (Version II)に示す。最新のフローシートであるVersion IIでは、熱効率50%、改良により将来は65%にし得ると報告されている。⁴⁻³⁾

しかしながら、上記の効率には動力が考慮されていない。Mark 1の欠点として単位量水素の製造に要する循環物質の多い点が指摘されている。エネルギー収支におけるその所要動力を把握しておくことは重要であろう。

また上記のフローシートの基礎となる物質収支については、速度データの蓄積が十分でなく、この面での考慮が不足していると思われる。とくに反応(1) ($\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}$)における転化率に関して、既知熱力学データから求めた平衡値に対し実測値が $\sim 10^3$ も高い。⁴⁻³⁾これが工業プロセスとして評価される根拠の一つであるだけに、問題点として指摘される。

そこでIspra研究所で示されたMark 1フローシートに関する熱収支・熱効率について上記の指摘を考慮しつつ、これを評価する目的で以下のような検討を行った：

- (i) プロセスヒート以外に動力・放熱などを包含するプラント全体のエネルギー収支を求める。
- (ii) 上記エネルギー収支に及ぼす反応(1)の転化率の影響の大きさを把握する。

4.2.2 エネルギー収支

プラントのエネルギー収支に係わる主な因子は次の三項である。

- (i) プロセスヒート

(ii) 物質の循環に要する動力

(iii) 機器および配管表面からの放熱

以下にそれぞれのエネルギーの大きさを反応(i)の転化率をパラメーターとして推定する。

(1) プロセスヒート

前述のフローシートに基づく概略のプロセス熱収支を表4-7に示した。表で明らかのようにVersion IIの熱効率は、主として次のような物質収支・フローシート上の変更により著しく改善されている。

表4-7 マーク1プロセスのプロセス熱収支とプロセス熱効率

フローシート	Version I ¹⁾	Version II ²⁾
入熱：熱媒より与えられる熱	144 kcal/mol·H ₂	113 kcal/mol·H ₂
出熱：反応熱	68	68
アフタークーラによる廃熱	68	5
低圧蒸気のエンタルピー	27	45
凝縮水、プロダクトのエンタルピー	1	1
不付合(不足)	-20	-6
熱効率(LHV基準)	40%	50%

(i) 反応(i)において高い転化率を仮定し原水循環比 ϕ を下げ、HBrの濃縮工程を省略した。ここに ϕ は1モルのH₂を生成するために循環されるフィード原水(モル)量である。(ii) 反応(3)のフィードCa(OH)₂の冷却に伴う廃熱を反応系に参与しない伝熱媒体を用いて回収した。

表中、クーラーおよび低圧蒸気による廃熱を低減化することが熱収支の改善をもたらす。理論最小仕事量から偏倚してプロセスに加えられるこれらの熱は主として次のような不可逆操作に起因していると考えられる：

(i) 高い温度差による伝熱…有限の伝熱面積で熱交換を行う限り、循環系が完結するためには、循環量に応じた余分の熱補給を要する。

(ii) 生成物の循環物質による稀釈…分離のための仕事を要する。

不可逆性の程度は対象とする装置における正味のエントロピー増分 ΔS_{total} で示される。これに基づくプロセスの最終的廃熱量 Q_{waste} の最小値は $T_0 \cdot \Delta S_{total}$ である。ここで T_0 は周囲温度であり、Mark 1の場合には冷却水温である。

原水循環比 ϕ による廃熱量の変化は、それぞれの ϕ における物質収支に基づいて操作性・装置寸法を考慮した最適のフローシートを選定し、その熱収支を求めることによって最も probable な数値が期待される。しかし多くの ϕ についてこれを実行することは不可能であるので、粗い議論の目的には上のエントロピー変化に基づく概括的な把握の方がより有用であろう。

そこで Version II のフローシート・物質および熱収支を基本とし、反応(1)における原水循環量の変化に伴うエントロピー増分 (ΔS) を次に示す前提に基づいて求める。これによる ($T_0 \cdot \Delta S$) は、 ϕ の変化に伴う Version II から廃熱の増分であり、プロセスヒートに加算されるべきものである。

a 伝熱に基づくエントロピー増分

(i) 熱交換系におけるエントロピー増加 ΔS_e を次式で求める。ただし被加熱流体 (供給原水) だけでなく、加熱流体側にも相変化があると仮定する。

$$\Delta S_e = W_H \left[\int_{T_1^H}^{T_c^H} (C_{p \cdot v}^H / T) dT - \left(\frac{\lambda_H}{T_c^H} \right) + \int_{T_c^H}^{T_2^H} (C_{p \cdot l}^H / T) dT \right] \\ + W_L \left[\int_{T_1^L}^{T_c^L} (C_{p \cdot l}^L / T) dT + \left(\frac{\lambda_L}{T_c^L} \right) + \int_{T_c^L}^{T_2^C} (C_{p \cdot v}^L / T) dT \right]$$

ここで W , $C_{p \cdot v}$, $C_{p \cdot l}$, λ , T_1 , T_2 , T_c はそれぞれ循環流量, ガス比熱, 液比熱, 蒸発潜熱 (または凝縮潜熱), 入口温度, 出口温度, 蒸発温度 (または凝縮温度) を示す。上ツキ添字 H, L は加熱流体, 被加熱流体を示す。

(ii) 上式で $W^H \approx W^L$, $C_p^H \approx C_p^L$, $\lambda^H \approx \lambda^L$ と仮定する。熱交換系の組み合わせは種々考えられるのでこの仮定はあまり実際的ではないが、個々の熱収支が満たされる限り影響は小さい。

(iii) 全ての熱交換系は常に平均 40°C の温度落差で操作されるものとする。

b 稀釈に基づくエントロピー増分

(i) 混合のエントロピー増加 ΔS_m を次式で求める。

$$\Delta S_m = -W \cdot R (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$$

ここで, R , y_1 , y_2 はそれぞれガス定数, HBr, H_2O のモル分率を示す。

(ii) 分離操作における不可逆性を考慮して実際の Q_{waste} として 100% を余分に見込む。上の仮定に基づく計算結果を図 4-5 に示した。図より伝熱に伴う Q_{waste} の増加が最も支配的であることが理解される。Version II における Q_{waste} の内訳は上記と異なる根拠に基いているので対比はあまり意味がない。

(2) 動力

Mark 1 の動力には、プロセス流体と熱媒体 (He ガス) の循環動力が考えられる。ここではプロセス流体に関する動力についてのみ検討する。仮想的なフローシートに基づいて細かな積算を行うことは意味がないので、次のような仮定を設けて試算する：

(i) 送液量；Version I の物質収支を基本とする。プロセスの特性から、原水循環比 ϕ の変動は HBr 濃縮以降の工程に影響が及ばないと仮定する。

(ii) 揚程 = 実揚程 + 管路圧損 (100 m)

(iii) ポンプ効率 = 50% (全効率)

(iv) フロントに示されない雑ポンプなどを考慮して 100% の余裕を見込む。

上の仮定に基づくポンプ動力の計算値を図 4-5 に示した。循環比 ϕ が広範囲に変化しても

全体のエネルギー収支に占める動力の割合は小さく、動力エネルギー的には、循環量の増加がプロセスを評価する上での重要な因子とならないことを示している。

(3) 放熱

プラント全体の放熱量の予測は、プロセス・装置規模によって保温投資のための最適化基準が異なるため一般的な指針を求めることは困難である。放熱量 Q_L は、 $Q_L \propto (\Sigma Q_{ex})^n$ なる相関にあると一般に考えられ、ここに ΣQ_{ex} は総交換熱量であり、 $n = 0.3 \sim 1.0$ と予想される。したがって循環プロセスでは循環量の増加に伴い放熱量も増加する。

熱交換器などの設計では、流体の温度レベルによって交換熱量の 1～20% が放熱として見込まれる。⁴⁻⁴⁾ また Version II 規模の既存水素プラントでは 5% 以下が設計目標でないかと推定される。

そこで $n = 1$ かつ総交換熱量の 2% が放熱されると仮定し、 ϕ の函数として放熱量を試算した結果を図 4-5 に示す。2% と仮定した場合エネルギー収支上放熱は動力に比べやや大きな因子となるが、 ϕ に対する依存性は小さい。これは Mark 1 プロセスの場合、原水の循環に伴う交換熱量は全交換熱量に比べ相対的に小さいためであると理解される。

4.2.3 熱効率

熱効率 η を次のように定義する。

$$\eta = \frac{-\Delta H}{Q}$$

ここで $(-\Delta H)$ は水素の燃焼熱、 Q は単位製造水素量あたりプロセスに与えられた熱である。Funk は理論的な最大効率を次式で示した。⁴⁻⁵⁾

$$\eta_{\max} = \frac{(-\Delta H)}{(-\Delta G)} \cdot \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \\ \approx 1.2 \eta_{\text{carnot}} \quad (\text{ただし } 1 \text{ を越えない})$$

ここで $(-\Delta G)$ は水の生成自由エネルギー、 T 、 T_0 はそれぞれ熱源および周囲の温度、 $\eta_{\text{carnot}} = (T - T_0)/T$ である。Mark 1 の操作条件では $\eta_{\max} \approx 87\%$ となる。

Version I, II におけるプロセス熱効率は既に表 4-7 に示した。また前項の試算に基づく動力・放熱を包含したプラント熱効率を原水循環比 ϕ の関数として図 4-6 に示した。原水循環比の増加に伴い効率は相当量低下する。したがって熱効率よりこのプロセスの評価を行うには、より実現性の高い物質収支に基づくフローシートの設定されるべきことが指摘される。

4.2.4 まとめ

Mark 1 に関し Ispra 研究所で検討されたフローシートおよび熱収支の概要を紹介した。さらに、それを基に、より実際のエネルギー効率を把握する観点から考察を行った。その結果次の結論を得た。

- (i) 熱収支上重要な因子は、反応熱の他に循環系を完結させるために補給されるプロセス熱であり、動力や放熱は比較的小さな因子に過ぎない。
- (ii) したがって、Mark 1 に関する過大な循環物質という指摘は、動力エネルギー的には特別重要な問題ではない。

- (iii) プロセス熱の中、伝熱の不可逆操作に原因する循環系の熱損失が重要である。その定量的把握は与え得る伝熱温度差、換言すれば熱交換器の伝熱面積と係わるので一般的に示すことは困難である。
- (iv) 以上より Mark 1 プロセスをエネルギー効率の面から評価するには、より実現可能なフローシートを示すことが重要である。それには各反応における速度データを蓄積し、工業操作として probable な物質収支を得ることが重要であると考えられる。

引用文献

- 4-1) Grassi, G.P. et al ; Hydrogen production from water using Nuclear Heat (Progress Report No 2) 78~109 (1971)
- 4-2) Agazzi, A. et al ; ibid (No 3) 134~159 (1972)
- 4-3) Marchetti, C. ; Chemical Economy & Engineering Review, 5, 7~25 (1973)
- 4-4) 化学工学協会 ; “化学装置便覧”, 丸善, p. 1260 (1970)
- 4-5) Funk, J.E. and Reinstrom, R.M. ; I & E.C., 5, 336~342 (1966)

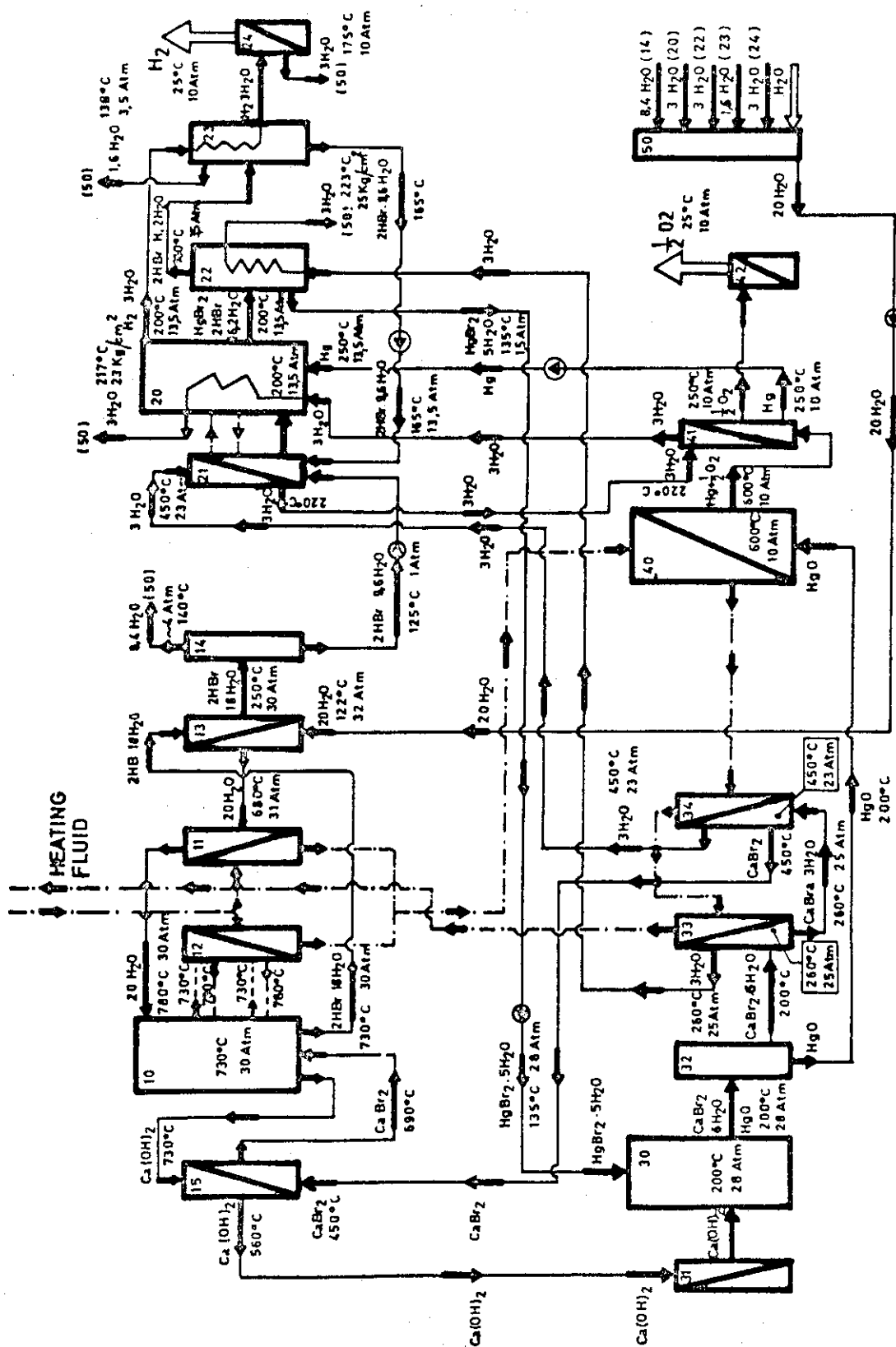
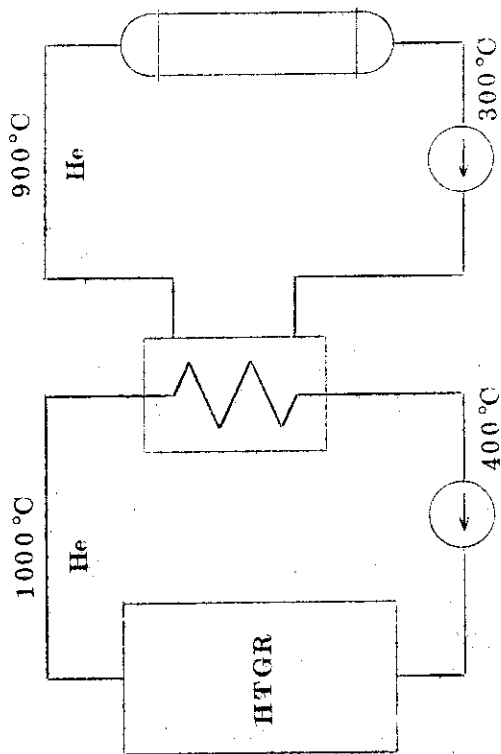


図 4-1 Mark-9 プロセス・フローシート

(仮定)

原子炉出口温度 1000°C
 原子炉入口温度 400°C
 中間熱交換器温度降下 100°C



原子炉 中間熱交換器 Mark-1プロセス

図 4-2 Mark-1 プロセスに高温ガス炉の熱を供給するシステムの概念

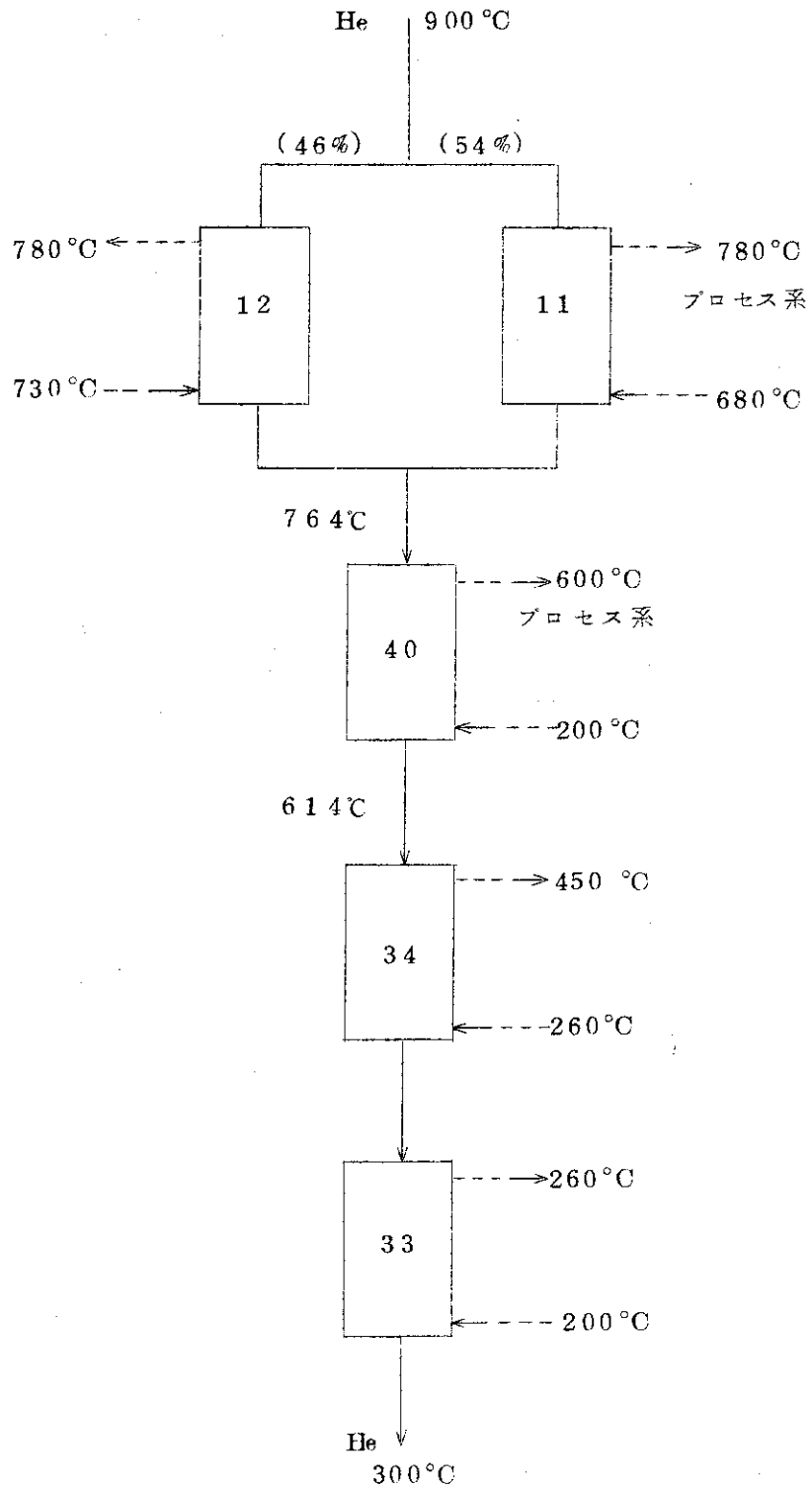


図4-3 Mark-1プロセスの温度条件

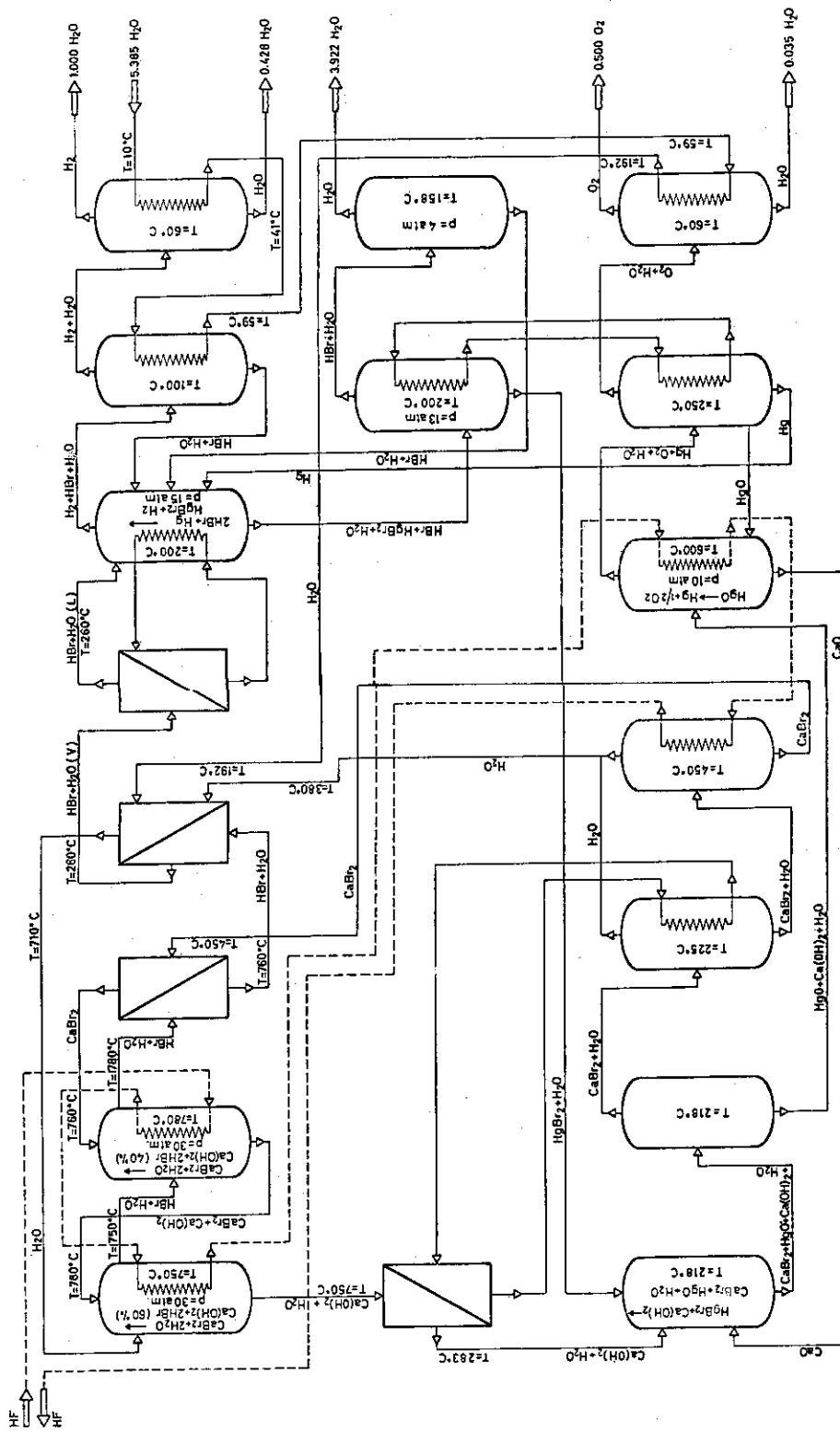


図 4 - 4

原子力発電所の熱効率

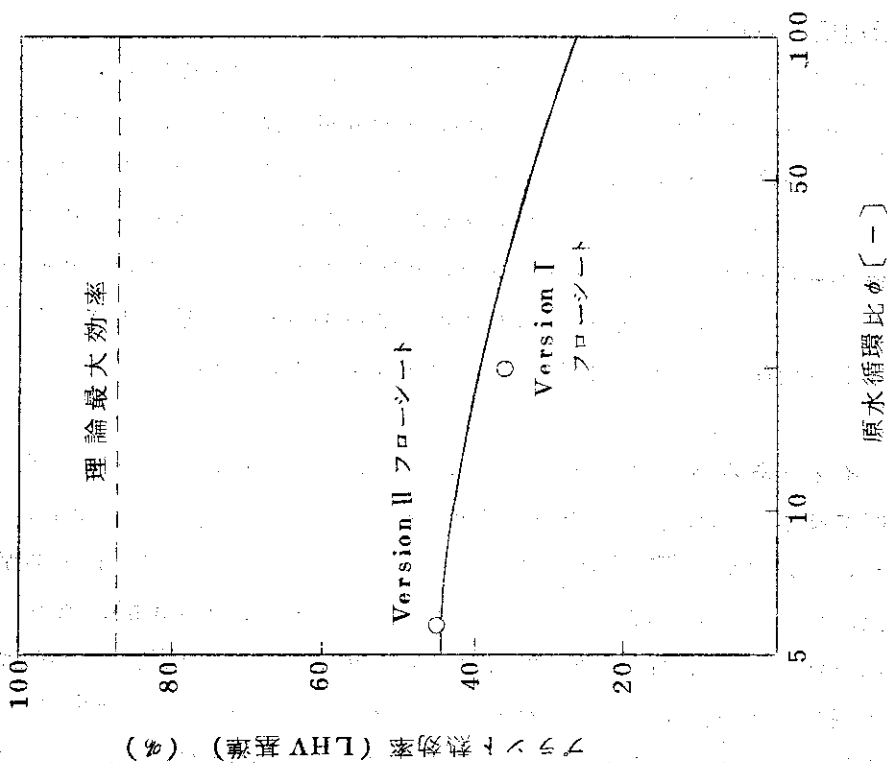


図 4-6 Mark 1 のプラント熱効率

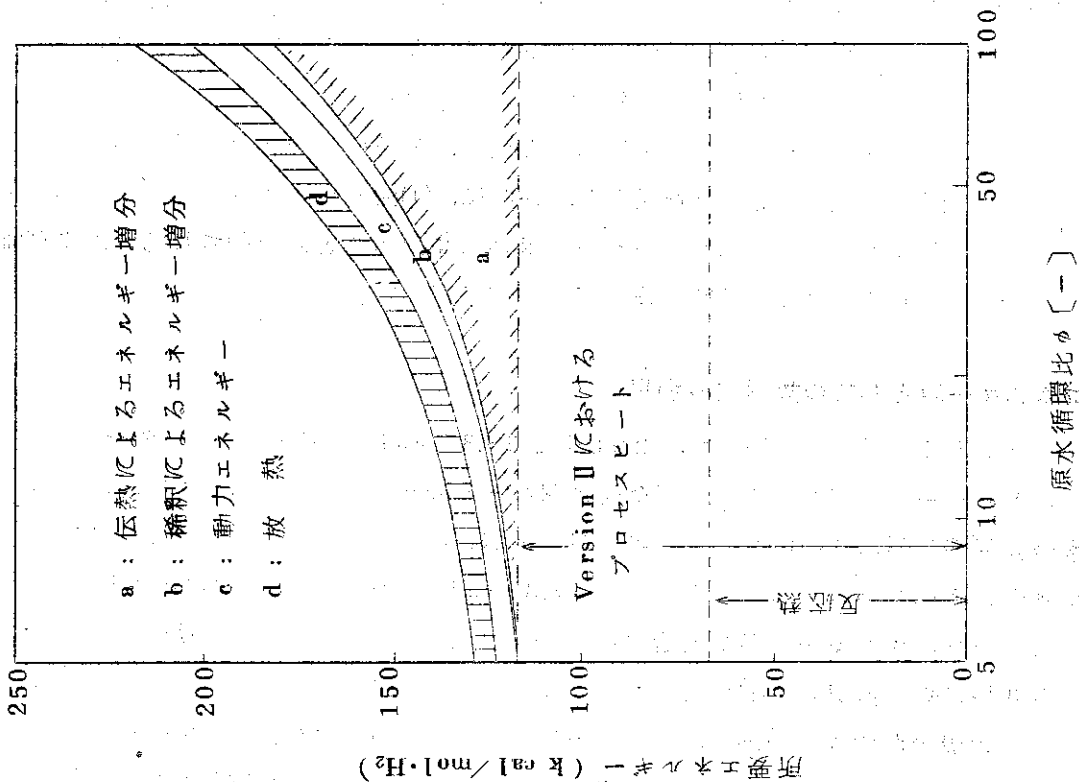


図 4-5 Mark 1 プロセスのエネルギー收支
に及ぼす循環比の影響

5. 放射線化学的方法

5.1 放射線反応の特徴

あえて放射線反応の描像を古典力学に求めてみる：高速電子が原子・分子の集合に入射する。入射電子は標的原子（分子）内の電子と Rutherford 散乱して、そのさい運動エネルギーの一部を移す。標的側電子は、入射電子から受けたエネルギーの大きさに応じて励起状態になり、場合によっては束縛状態を脱してイオン化する。入射電子およびイオン化で飛びだした電子も、つぎの衝突を繰返す。同一の分子に属する2個の電子が連続して励起されたり、内殻電子が励起されることもある。ところで運動エネルギー 10 eV の電子は 1 \AA の空間を 10^{-16} 秒で走るから、以上の物理過程、すなわちイオン化と励起は 10^{-16} 秒のオーダーの時間で終ることになる。

つづいてイオンあるいは励起分子の分解、イオンの再結合、イオン・分子反応、励起原子と原子との間に起こるイオン化反応などの物理化学過程が起こる。分子の回転、振動、移動に要する時間から考えて $10^{-(9\sim 13)}$ 秒を要することがわかる。こうしていわゆる放射線初期生成物が系内に出現する。ガンマ線照射のさいの水を例にとれば、 H (0.5), 水と電子 (2.6), H_2 (0.4), OH (2.5), H_2O_2 (0.7), H_3O^+ (2.6) である。括弧内は G 値である。これらの化学種は周囲の媒体とはすでに熱平衡の状態にある。 10^{-8} 秒以降では化学種の拡散が起こる。相互に反応したり、存在する溶質と反応したりする通常の化学反応である。ここでは特別の性質をもつ添加剤、あるいは反応条件を変えることで、ある程度まで、反応をコントロールできる。

以上のことを念頭にして、放射線反応の特質を考えてみる。まず反応の起因が電子励起であり、熱反応とは違う。つぎにその電子励起が多種多様であること。通常の光化学がもっとも低い方からいくつかの電子励起を個別的に研究してゆくのは対照的である。さらに電子励起の反応の特徴として、励起がきわめて短時間に起こるため、分子結合の切断などがかならずしも追従できないことがある。このような特徴から、一般に、(i)活性化エネルギーの大きい反応も容易に起こり得る可能性がある。(ii)エネルギー利用効率は低いことが予想される、および(iii)熱化学反応のさいの制御に関する知見は部分的にしか有効でない。

5.2 エネルギー源としての放射線の利用

水を水素と酸素に分解するためには、 298 K で 68.3 kcal/mole のエネルギーが必要である。そのエネルギーの全部もしくは一部を放射線エネルギーという形で供給することが考えられる。水の放射線分解によって水素と酸素を得る方法は、所要エネルギーの全部を放射線エネルギーでまかなう例である。所要エネルギー 68.3 kcal/mole の一部を放射線エネルギーでまかない、残りを熱エネルギーの形で供給する方法も考えられる。炭酸ガスの放射線分解で生成される一酸化炭素を水蒸気と反応させて水素を得る方法は、この1例である。この場合、炭酸ガスから一酸化炭素ができる段階で、すでに 67.5 kcal/mole の化学エネルギーを獲得しているので、熱エネルギーとして供給される割合は、ごく少ない。丹念に探せば、もっと適切な

例を見いだせるであろう。

放射線エネルギーの化学エネルギーへの変換を考えると、つぎの点を考察する必要がある。

(i) 放射線エネルギー源

現時点において工業的規模で得られる放射線源は、原子炉に由来するものか、ないしは加速器を利用するものである。

1個の ^{235}U 核分裂によっておよそ200 MeVのエネルギーが放出され、最終的には熱となって原子炉の熱出力に寄与する。その内訳は、核分裂片の運動エネルギー(80%)、核分裂とほとんど同時に放出される中性子、ベータ線、ガンマ線などのエネルギー(15%)、および核分裂から時間を経て放出される放射線のエネルギー(5%)である。たとえば核分裂片を用いる化学用原子炉では、熱出力値の $80 + 15 = 95\%$ の放射線エネルギーが利用できる。固体燃料を使用する原子炉では、核分裂片やベータ線の大部分は、飛程が短いため燃料体を熱するにとどまり、化学反応に利用できない。熱出力の10~13%の値の放射線エネルギーが利用できるに過ぎない。

使用済み燃料を放射線源にする場合、利用できるエネルギーが熱出力値の5%を超えないことも予想できる。つぎに原子炉を用いて ^{60}Co などのRI線源をつくることを考えてみる。 ^{235}U 核分裂のさいに放出される平均2.5個の中性子のうち、連鎖反応持続に必要なものを除くと、RI製造に利用できる中性子は約1個である。そのRIがいま1 MeVの放射線を放出するとすれば、結局、熱出力の0.5%に相当する線源が製造可能な限度であると結論できる。以上の数値に基づいてエネルギー源としての放射線を考えると、現在の原子力発電効率が熱出力の30%であるという事実を銘記すべきであろう。

他方、加速器で荷電粒子の加速に要する電力を原子炉から得るとすれば、加速粒子がもたらす放射線エネルギーは原子炉熱出力の30%である。

(ii) 放射線エネルギーの化学エネルギーへの変換効率

エンタルピー変化 ΔH の化学反応を進行させるのに反応系が吸収した放射線エネルギーがEであるとき、 $\Delta H/E$ をエネルギー変換効率と定義する。

放射線化学反応の収率はG値で報告されている。反応の ΔH と実測されたG値から、エネルギー効率(放射線エネルギーの化学エネルギーへの変換効率)が計算される。表5-1は、Steinbergがまとめたものである。⁵⁻¹⁾この表の範囲内では、エネルギー効率のもっとも高い反応は



である。すなわち、放射線として核分裂片やアルファ線を用了場合のエネルギー効率は、およそ30%である。しかしガンマ線の場合は12~15%である(後述)。

(iii) 放射線エネルギー源とエネルギー効率の組み合わせ

もっとも効率の高い組み合わせ、化学用原子炉で核分裂片を使用して CO_2 を分解する場合、熱出力の25~30%を化学エネルギーとして取り出せる。高速中性子とガンマ線だけを利用する化学用原子炉(炭酸ガス冷却の不均質炉)の場合は、放射線エネルギー源は熱出力の15%であるが、この放射線は燃料自体、原子炉の構造材、炭酸ガスの3者にそれぞれの質量にほぼ比例する割合で吸収される。したがって炭酸ガスに吸収される放射線エネルギーは15%よ

表 5-1 吸熱反応におけるG値, エネルギー効率 (Steinberg⁵⁻¹⁾による)

反 応	生 成 物	反 応 熱 ΔH (298K, kcal/mole)	G _{exp} (実測)	エ ネ ル ギ ー 効 率 (%)	放 射 線
$\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2(g) + 1/2 \text{O}_2(g)$	水 素	+ 68.3	1.7	5.0	F.F.
$2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{O}_2(\ell) + \text{H}_2(g)$	過 酸 化 水 素	+ 182.4	1.7	13.4	F.F.
$1/2 \text{N}_2(g) + \text{O}_2(g) = \text{NO}_2(g)$	二 酸 化 窒 素	+ 8.1	{ 5 7.4 }	{ 1.8 2.6 }	{ n, γ F.F. }
$\text{N}_2(g) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{N}_2\text{O}(g)$	亜 酸 化 窒 素	+ 19.6	3.0	2.5	n, γ
$\text{CO}_2(g) = \text{CO}(g) + 1/2 \text{O}_2(g)$	一 酸 化 炭 素	+ 67.6	10.0	29.4	α, F.F.
$2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2 \text{Fe}^{2+}(\ell)$ $= 2 \text{Fe}^{3+}(\ell) + \text{H}_2(g) + 2 \text{OH}^-(\ell)$	水 素	+ 45.8	4.1	8.2	γ
$2 \text{NH}_3(\ell) = \text{N}_2\text{H}_4(\ell) + \text{H}_2(g)$	ヒ ド ラ ジ ン	+ 48.0	{ 0.13 1.9 }	{ 0.27 4.0 }	{ γ F.F. }
$3/2 \text{O}_2(g) = \text{O}_3(g)$	オ ゾ ン	+ 34.0	15	22.0	β
$2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell) = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2(\ell) + \text{H}_2(g)$	エチレングリコール	+ 3.6	3	0.47	F.F.
$2 \text{CH}_4(g) = \text{C}_2\text{H}_6(g) + 2 \text{H}_2(g)$	エ チ レ ン	+ 48.3	0.05	0.11	β
$1/3 \text{C}_6\text{H}_6(\ell) = \text{C}_2\text{H}_2(g)$	ア セ チ レ ン	+ 90.0	0.42	0.90	α
$\text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_2\text{O}(\ell) + \text{O}_2(g)$	ホルムアルデヒド	+ 134.7	0.85	4.4	γ
$\text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{CH}_2\text{O}_2(\ell) + 1/2 \text{O}_2(g)$	ギ 酸	+ 64.6	0.25	0.7	γ

りもかなり少くなる。さらに、エネルギー効率は、よく見積って15%である。結局、熱出力の1%を超えることはまずあり得ない。使用済み燃料やRIなどの場合は、同様な考察から、²³⁵U核分裂エネルギーの利用効率はもっと低いことがわかる。

5.3 反応促進剤としての放射線の利用

発熱反応ではあるが活性化エネルギーが大きいため、高温においてのみ反応が進行する例をとる。放射線照射によって、このような反応が低温で進むこともある。

さらに放射線が最初の引きがねの役をして連鎖反応となる場合も知られている。Steinbergがまとめた表を参照されたい(表5-2)⁵⁻¹⁾

表5-2 発熱反応におけるG値、エネルギー効率(Steinberg⁵⁻¹⁾による)

反 応	生 成 物	反 応 熱 ΔH (298K, kcal/mole)	G_{exp}	放 射 線
$1/2 N_2(g) + 3 H_2(g) = NH_3(g)$	ア ン モ ニ ャ	- 11.0	1.0	α
$2 N_2O(g) = 3/2 N_2(g) + NO_2(g)$	二 酸 化 窒 素	- 47.3	5.0	F. F.
$C_6 H_6(l) + 1/2 O_2(g) = C_6 H_5 CH$	フ ェ ノ ール	- 1.9	33.7	γ
$n C_2 H_4(g) = (C_2 H_4)_n (s)$	ポ リ エ チ レ ン	- 22.0	6,500	γ
$C_6 H_6(l) + 3 Cl_2(g) = C_6 H_6 Cl_6(l)$	ヘキサクロロベンゼン	-	85,000	γ
$n C_2 H_2(g) = (C_2 H_2)_n (s)$	ポ リ ア セ チ レ ン	-	75	α
$3 CO(g) = C_3 O_2(s) + 1/2 O_2$	亜 酸 化 炭 素	-	2	α

5.4 水の放射線分解

1個の水分子の近傍を高速電子が通過するさい、水分子のうける瞬時的な電場の変化を考える。その電場は時間tの関数であるが、数学的に、tの調和関数の和として書きあらわす、すなわち周波数 ω でフーリエ分解することができる。その各成分は振動数 $\omega / 2\pi$ の光が通過するとき分子が受ける電場に相当する。これがいわゆる放射線作用の光学近似である。

図5-1は水の光学スペクトルである⁵⁻²⁾。放射線によってたとえば励起状態sが生成される割合は、sに相当する光学的振動子強度 f_s (光学スペクトル図でsに相当する部分の面積に相当)をそのときの励起エネルギー E_s で割った量 f_s / E_s に比例する。

イオン化エネルギー12.6 eVより低いところでは、 X_1, X_2, X_3 の3種類の励起水分子が生成される。光化学的方法によってそれぞれの励起状態が調べられている。 X_1 は180 nmの光励起に相当し、HとOHに分解する。この部分が全体に占める割合は3%、 X_2, X_3 に励起された水は、 $H + OH^*$ ないしは $H_2 + O$ を与える。 OH^* は光を放出して安定化する。超励起状態(Superexcitation)は、イオン化エネルギー以上の励起をうけてはいるがイオン化しないで中性状態にいるものをいう。この状態から水の分解が起こると H^* (電子的励起状態の水素原子)が生ずる。しかしその収量は測定されていない。イオン H_2O^+ もいろいろに励起されたものができる。励起エネルギーの大きいものはさらに分解する。K電子イオン化が起こるとオージェ効果により H_2O^{2+} が生成する。以上の各過程の収量は、 $G(\text{励起}) = 0.5, G$

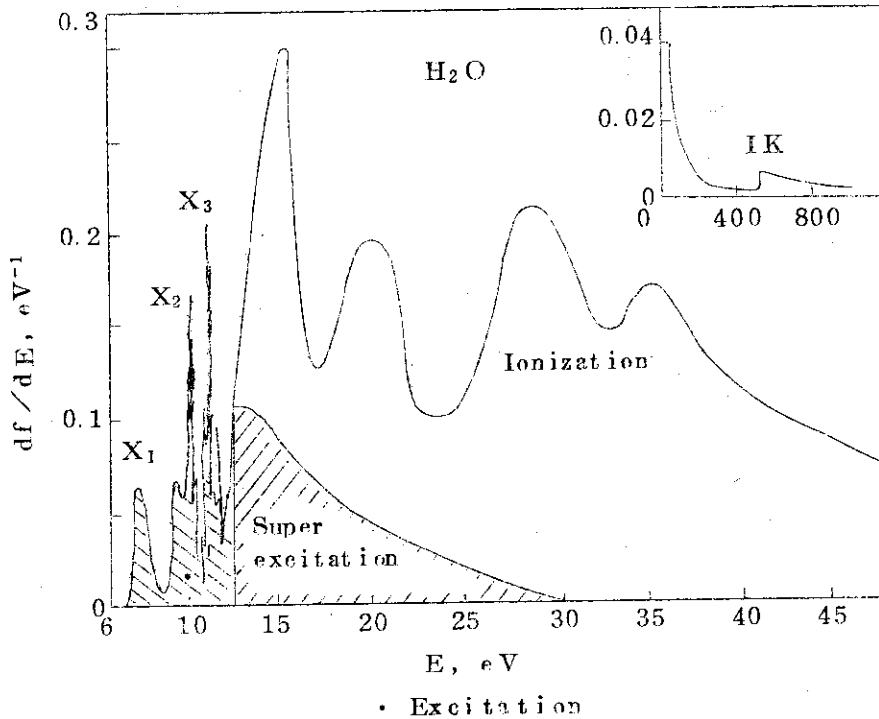


図 5-1 水の光学スペクトル

(イオン化) = 3.5 (うちKイオン化は0.04) およびG (超励起) = 0.9で、合計4.9と計算されている。⁵⁻²⁾

以上の過程は非常に速く、放射線通過後、電子励起は 10^{-16} 秒後、また原子解離を含む過程は 10^{-14} 秒後に終る。イオン化で飛びだした電子は、運動エネルギーを失うにつれ、適当な場所にトラップされる。つづいて水和されて安定化する。この水和された電子が2個集まると H_2 が生ずることも知られている。しかしながら低速電子が H_2O に捕獲されたときに、 H^- と OH ができるという説もある。水中では、 H^- はすぐに H_2 になる。また励起H原子が他の水分子からHを引きぬいて H_2 になるという考えも可能である。このようなメカニズムはほとんど説明されないままになっている。最終的に実測される H_2 の収量を問題にするほかない。

5.5 核分裂片を用いる化学用原子炉における水の放射線分解

放射線をエネルギー源として利用する場合に、もっとも効果的な方法は核分裂片による放射線分解である。このことはすでに5.2で説明した。

核分裂片を用いる化学用原子炉内の水の分解については、いくつかの実例がある。いわゆるWater-Boiler炉である。HRE炉(1 MW熱出力, 250°C, 67 atm)から発生する H_2 は、毎分、1 kWあたり0.28ℓであった⁵⁻³⁾。これはG値に換算すると、約1.3である。またアンブルを用いた測定もなされている。その結果は、硫酸ウラニル水溶液の場合で、⁵⁻⁴⁾

$$G(H_2) = 1.83 - 0.048 [UO_2^{2+}]^{1/2}$$

また硝酸ウラニル水溶液の場合で、

$$G(\text{H}_2) = 2.0 - 0.8 [\text{NO}_3^-]^{1/2}$$

で表わされる。〔 〕はモル濃度である。以上の数値から、たとえば1000 MW熱出力炉を用いれば $5 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{day}$ の H_2 製造が期待される。

さて、 $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ の分解熱 $\Delta H(298\text{K}) = +68.3 \text{ kcal/mole}$ から計算される最大可能の $G(\text{H}_2)$ は34である。これに対して実測値 $G = 1.7$ をとれば、エネルギー効率は5%となる。エネルギー効率が低いのは、水の放射線分解機構に関連して説明される。現在までの実験結果を矛盾なく説明できるいくつかの H_2 生成機構のうち、2個の水和電子から1個の H_2 ができる機構を例にとり、説明を試みる。光学近似法の計算結果からは、 H_2O のイオン化には平均 $12.6 + 8 \approx 20 \text{ eV}$ のエネルギーを消費することがわかる⁵⁻²⁾。したがって1個の H_2 ができるためには、 $40 \text{ eV} = 920 \text{ kcal/mole}$ を消費する。熱力学的分解熱が 68 kcal/mole であるから、エネルギー効率が10%に満たないことが理解される。

なお当然のことながら、核分裂片を用いる原子炉において5%のエネルギー効率で水素が生成されるとき、残りの95%のエネルギーは熱になるので通常の発電その他に利用できる。

5.6 炭酸ガスの放射線分解

炭酸ガスの放射線分解の研究は多いが、分解収量の報告値は一致せず、分解機構も確立していない。炭酸ガスだけを照射してもほとんど変化は起こらないが、これは逆反応が速いためである。高線量率の照射下では CO と O_2 がある定常濃度で存在する。 NO_2 などの微量の添加物が存在すると、逆反応がおさえられるので分解が進む。生成物は CO と O_2 である。添加物 NO_2 は酸素原子の捕捉剤であると言われる。添加物として ^{14}CO や C^{18}O_2 を用いれば、同位体交換反応が起きることがわかる。また液体 CO_2 を照射するときは、添加物がないときでも分解が進む。報告された分解収量の主なものを表5-3に示す⁵⁻⁵⁾。原子炉照射の実験値がとくに一定しないのは、線量測定の困難なことに関係している。

5.7 放射線源

放射線化学反応用線源の選択の指標としては、5.2でふれたエネルギー効率のほか、照射コストおよび照射条件、試料調製、照射後試料取り扱いに関連した技術的難易などがあると考えられる。

線源を分類すると次のとおり：

(1) 化学用原子炉^{5-1, 5-6)}

a) 核分裂片照射可能な化学用原子炉

b) ガンマ線、高速中性子照射を行う化学用原子炉⁵⁻⁷⁾

c) 放射化同位体を用いる照射ループ⁵⁻⁸⁾

(2) 加速器

(3) 放射性同位元素

a) 長寿命放射性同位元素

b) 混合線源

表5-3 炭酸ガス放射線分解の収率⁵⁻⁵⁾

放射線	測定方法	収率, G (CO)
$^{60}\text{Co}^{-\gamma}$	NO_2 捕捉剤	4.5 ± 0.4
	NO_2/SO_2 捕捉剤	3.5 ± 0.23
	^{14}CO 交換	4.2 ± 0.5
	^{14}CO 交換	4.4 ± 0.4
	^{14}CO 交換	4.5 ± 0.5
	$^{14}\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$	4.4
	^{14}CO 交換	4.15 ± 0.29
	液体 CO_2	$5 \rightarrow 3.5$; $G(\text{O}_2) = 0.2 - 0.6$ $G(\text{O}_3) < 0.7$
X線	C^{18}O_2 交換	~ 11
	H^+ 高速ガスフロー	4.25 ± 0.25 ; $G(\text{O}_2) = 2.24 \pm 0.1$
$\text{Rn}^{-\alpha}$	^{14}CO 交換	4.2 - 4.6
	NO_2 捕捉剤	10
原子炉放射線	固体 CO_2	9 - 10
	NO_2/SO_2 捕捉剤	7 - 8.5
	液体 CO_2	4 - 5
	液体 $\text{CO}_2 + \text{NO}_2$	4 - 5
	^{14}CO 交換	3.0 ± 0.3 ; 4.10 ± 0.19
	$^{14}\text{CO}_2$ 交換	4.19 ± 0.12
	NO_2 捕捉剤	2.49 ± 0.18 ; 2.8 ± 0.3

(1-a) はエネルギー効率がよく、大量照射用として原理的に優れているが、技術的困難が大きいため、水素製造に限らず実用化の見込みが立っていない。しかし、この構想が強く進められていた1960年代前半に比較して、化石燃料コストが急増した現在、その相対的経済性は上昇しているはずである。水素製造の一つの可能性として放射線化学的方法も考えられ、⁵⁻⁹⁾これまでの研究を脱皮して検討すべきであると提案⁵⁻¹⁰⁾されている。

(1-b) は、炉中で減速材、反射材、遮蔽材の位置に化学反応物質を通して照射を行う方法で、技術的困難は(1-a)より少ない。

(2)では、現在出力数kWオーダーの種々の電子線加速器が、高分子製品の加工を中心に実用化されていて、後述のコスト以外では、優れた点が多い。(3)と共に、5.3で述べた反応促進剤としての使用に可能性がある。

(3)としては、現在 ^{60}Co と ^{137}Cs 線源が広く用いられている。とくに ^{137}Cs は核分裂生成物であるので、今後の燃料再処理工業の発達と共に ^{60}Co に代って主流となるとみられる。⁵⁻¹¹⁾しかし、再処理工業からの一種の廃棄物であっても、線源として利用するにはそのための工程が必要であるし、経済性の著るしい向上は考え難い。混合線源とは、再処理工業からの廃棄物を

ほとんど核種別に分離せずに用いるものであるが、ガンマ線強度と減衰の点などが問題である。

大まかに核分裂片利用の化学用原子炉と ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、加速器について、同じ照射線量を考えたときのコストの比較を、線源の規模別にまとめると表5-4のようになる。

表5-4 放射線コスト (\$/kWh) の比較⁵⁻⁶⁾

容 量	3 kW	30 kW	19 MW
原子炉*	-	0.85	0.005 ~ 0.008
^{60}Co	9.5	3.3	-
^{137}Cs	11.5	4.3	-
加速器	8.5	20	-

*核分裂片利用の化学用原子炉でスチームクレジットも考慮した場合。

これから、大量照射の場合は原子炉からの放射線が最も安く、中、小規模では加速器や放射性同位元素線源が使い易い傾向が読み取れる。

文 献

- 5-1) Steinberg M., Adv. Nucl. Sci. Tech., 1, 247 (1962)
- 5-2) Platzman R.L., "Radiation Research", Silini G.編, North-Holland, p.20 (1967)
- 5-3) Robertson R.F.S., "Progress in Nuclear Energy", Pergamon, Ser.6, Vol. 1, p.265 (1956)
- 5-4) Boyle J.W. et al., 第1回ジュネーブ会議報告文集, 7, 576 (1956)
- 5-5) Anderson A.R., "Fundamental Processes in Radiation Chemistry", Ausloos P.編, Interscience Publ., p.281 (1968)
- 5-6) 内藤奎爾, 大島恵一, 化学工業 1964年3月, p.43.
- 5-7) W. Bauer, Atomkernenergie 6, H11, 425 (1961)
- 5-8) A. Kh. Ereger et al., Large Radiation Sources in Industry, Vienna, IAEA, 1960, p.55; E.L. Andronikashvili et al., "新型式のガンマ線源の設置とその物理的基礎の研究-研究用原子炉に設置した液体金属照射ループ," Karpov Inst.-Phys. Inst. of Georgian SSR-Phys. Inst. Latvian SSR, 1971年; 佐藤訳, JAERI-memo 5198, 1973年3月
- 5-9) J.W. Michel, CONF-730807-3, Aug., 1973
- 5-10) TID-26136 (UC-80), Sept., 1972, p.32, 34, 36
- 5-11) 佐藤章一, 化学工業 1973年8月, p.78

6. 光化学的方法

6.1 はじめに

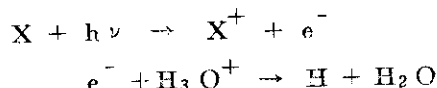
光は、分子の電子的励起をもたらすことでは、放射線と同じである。ただ使用する光のエネルギーに応じて、選択的に特定の励起をもたらす点が異なる。

光源としては、気体放電、金属の加熱、太陽光などがある。将来、核融合炉からの光も対象となろうが、これは太陽光と同じ原理によって発生するものである。熱あるいは電気エネルギーの光エネルギーへの変換効率はあまり高くない。さらに得られる光のエネルギーは広い分布をとるので、エネルギー利用効率の観点からは有望でない。これに対して、太陽エネルギーは資源的に豊富であり、また安価である。公害の原因にもならないと期待される。

太陽エネルギーのおよそ半分は赤外領域の電磁波として、残りが可視・紫外光線として地表に達する。大気圏外にいれば、波長100～300 nmの紫外線を利用することも可能である。

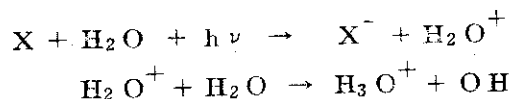
6.2 光による水の分解

たとえば185 nmの光を水蒸気または液体の水に照射すると、量子収率0.4でHとOHに分解する。147 nmの光では量子収率は0.7と報告されている⁶⁻¹⁾。しかし200 nm以上の光では水は分解しないし、光の吸収もない。そこで光の吸収剤を含む水に長波長の光を照射して水を間接的に分解する方法、光増感分解、が考えられる。これは光吸収中心と周囲の水分子との間に電子のやりとりが行われて水が分解されるのである。光吸収中心が酸化される場合の例を表6-1に示す^{6-2, 7, 8)}。その反応は

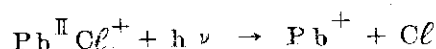


と表わされ、2個のHからH₂ができる。酸化体X⁺がXよりも安定な場合では、X⁺をXに戻すのにさらにエネルギーが必要である。

逆に、周囲の水から光吸収中心に電子が移動する光反応は、



で表わされ、OH同士の反応によりH₂O₂、さらにはO₂ができる。このような光反応の例を表6-2に示す。たとえばPbCl⁺はUriの提唱した無機光合成の例である⁶⁻³⁾：



このとき有機物の存在によりCl原子を反応系から除く。するとPb⁺はH₂Oを還元してH₂を発生させるといふ：



表 6-1 光による電子移動反応 (酸化型)

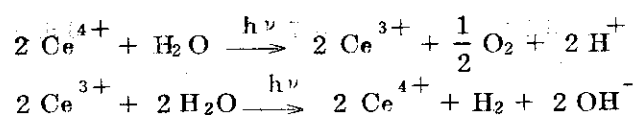
イオン	生成物	波 長 (nm)	量子収率	ΔF (kcal/mole)
Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	254	10 ⁻³	28.6
Fe ²⁺	Fe ³⁺	254	0.18	49.0
I ⁻	I ₂	254	0.36	35.1
Cl ⁻	Cl ₂	190		
Co ²⁺	Co ³⁺	220		
Mn ²⁺	-	225		
NO ₃ ⁻	-	198		
CNS ⁻	-	224		
Ni ²⁺	-	220		
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻	254	0.7	

表 6-2 光による電子移動反応 (還元型)

イオン	生成物	波 長 (nm)	量子収率	ΔF (kcal/mole)
Fe ³⁺	Fe ²⁺	313	0.07	230.0
Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	365	-	55.0
PbCl ⁺	Pb ⁺ , Cl ⁻	226		
Ce ⁴⁺	Ce ³⁺ , O ₂	400	0.006	-3.8 (ΔH)

この例では完全に元の光吸収中心 PbCl⁺ は再生されない。塩化物イオンを反応系に補う必要がある。

Heidt の提案した例は、光還元生成物 (X⁻) をさらに光によって酸化して元の X を再生するものである⁶⁻⁴⁾ :



正味の反応は光による水の分解であり、254 nm の光を用いて確認された。

その後の研究によれば、この反応の活性種は Ce(W) の 2 量体、たとえば (H₂O)₂HO Ce(OH)₃ Ce(OH)₃⁴⁺ といわれ、OH⁻ より Ce(W) に電子が移動して生じる OH と Ce³⁺ が元に戻らないようにもう 1 個の Ce(W) が OH を酸化する。生成する OH⁺ は水と反応して H₂O₂ + H⁺ となり、H₂O₂ は Ce(W) によって酸化され O₂ を発生する⁶⁻⁵⁾。

水分子が他の分子に化学結合し、その化学種の分解が結果的には水の分解になっていることも考えられる。その例にアロキサン水和物がある。これはアロキサンの中央の -CO が -C(OH)₂

となっており、光照射によりOHを放出するためである⁶⁻⁶⁾。しかしこれも254 nmの光による反応である。

表6-1と表6-2の電子移動反応の大部分は200~300 nmの光、すなわち大気圏外で容易に得られる光による反応である。地表で容易に得られる可視光による水の分解は可能である。現に植物の光合成の実例がある。そこでは量子的過程を経て光エネルギーが化学エネルギーに変換され、水の分解とCO₂の還元が行われている(後述)。

6.3 太陽光エネルギーの貯蔵

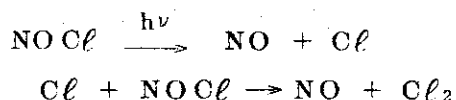
光合成以外には、可視光による水の分解はあまり知られていない。そこで水を分解して水素を得る反応にとらわれずに、より一般的な立場、すなわち可視光エネルギーを化学エネルギーに変換するという立場から考察を進めてみよう。それは化学結合の中に貯蔵されたエネルギーを用いて、もし望むならば、水を分解することもできるからである。この種の反応として有望と考えられているものを表6-3にあげる^{6-2, 7, 8)}。

表6-3 太陽光による化学反応

反応物	生成物	波長 (nm)	量子収率	ΔH (kcal/mole)
NO ₂	NO, O ₂	435	0.3	13.5
NOCl	NO, Cl ₂	637	2	9.0
AgCl	Ag, Cl ₂	405		30.4
AgBr	Ag, Br ₂	460		23.8
AgI	Ag, I ₂	440		14.9
Fe(CO) ₅	CO	440		
Ni(CO) ₄	Ni, CO	366		
BiOCl	BiO, Cl ₂	-		37.4
Fe ²⁺ , I ₃ ⁻	Fe ³⁺ , I ⁻	546		-8.6
I ₂ , NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻ , HI	579		7.0
RbI	Rb, I ₂	370		87.8
I ₂	2I	520	0.7	36.0
Cl ₂ O	ClO, Cl			
ClO ₂	ClO, O		2	

この表に関連して少し説明を加える：I₂は500 nmの光を吸収してI原子に分解する。I原子は直ちに再結合してI₂となり、吸収した光エネルギーは熱エネルギーとして放出される。もしもI原子同士の再結合を制御できれば、光エネルギーの貯蔵が可能となる。

NOClの例をみよう。つぎの反応機構により量子収率が2である説明がつく：



この反応は、気相で起きるが、 CCl_4 溶媒中でも同じように起きる。生成物のうち Cl_2 が CCl_4 に溶け、 NO は溶けないので容易に分離できる。望むときに NO と Cl_2 を接触させて結合反応を起こし、熱を得ることができる。

6.4 水素製造用の ANL プロセス⁶⁻⁹⁾

ANL プロセスの第 1 反応は光による



である。光解離した I 原子が NO_2^- に捕えられて、I 原子同士の再結合がおさえられる。I 原子と NO_2^- イオンの反応の詳細はまだ何もわかっていない。ただ生成物 HI の水和エネルギーがあるために、熱力学的に生成系は安定化されている。反応は進み易いが、その代わり蓄積される化学エネルギーは小さい。50 kcal/mole に相当する光を使用しながら、蓄積は 7 kcal/mole である。水を分解するのにおよそ 60 kcal/mole は必要であるから、あと 50 kcal/mole を別の反応で供給しなければならない。結局、ANL プロセスは光化学的方法を採用してはいるが、光化学的方法の特長がかならずしも有効に生かされていない。むしろ熱化学的方法による水素製造プロセスの性格を多く含んでいる。

6.5 太陽エネルギー利用のむつかしさ⁶⁻¹⁰⁾

太陽から地球上にふりそそがれるエネルギーの約半分は大気や雲による散乱と吸収で失われる。残りのおよそ 6×10^{20} kcal/年のエネルギーが地表に達する。人類が消費する化石燃料のエネルギー量は、この 1 万分の 1 よりも小さい値である。しかし地球表面積 $5.1 \times 10^{14} \text{m}^2$ で割ると、 1m^2 あたり約 160W にしかならない。すなわち、総量としてはほり大であるが、その密度が希薄である点に太陽エネルギー利用の困難さがある。加うるに時刻、季節、天候に左右され、光の波長が広範囲に分布してエントロピー的に高い状態にあるので、利用を困難にしている。

6.6 光合成の概要⁶⁻¹¹⁾

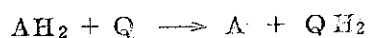
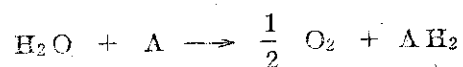
緑色植物の葉緑体によって光エネルギーが化学エネルギーに変換される。つぎに、その化学エネルギーによって水が分解され、炭酸ガスが還元される。エネルギー源として太陽光を考えると、問題解決の糸口を植物の光合成に求めるのは当然であろう。

葉緑体中に存在する色素に吸収された光エネルギーがクロロフィル a に移動し、クロロフィル a から電子が放出される。この電子は種々の酸化還元系を経て還元性物質（ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸の還元体）とエネルギー貯蔵物質（アデノシントリン酸）を生み出す。この 2 者による暗反応で CO_2 の還元が起こる（カルビン回路）。この反応は多くの酵素による触媒反応である。他方、別の光化学反応によって水から電子がとられ、この電子は種々の酸化還元系を経て前述のクロロフィル a に戻る。電子を失った水は、分解して O_2 を

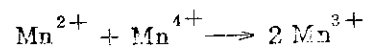
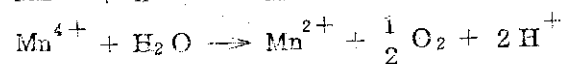
放出する。このような複雑なステップを経るが、その中には光による水の分解反応が含まれている。

葉緑体は、種々の色素分子がある秩序をもって配向しているラメラと呼ばれる要素を含んでいる。この部分は一種の有機半導体であるので、ここに他の色素からエネルギーが移動してくると荷電分離が起こる。正孔と電子は対をなして半導体中を移動するが、さらにエネルギーが与えられるか、または不純物に出会うと、両者は別々に酸化剤および還元剤として作用する。すなわち光エネルギーが化学エネルギーに変換されたことになる。

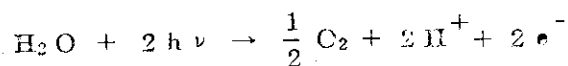
光による水の分解は、たとえば単離した葉緑体に適当な酸化剤 (Q) を共存させて光照射するとき観測される (Hill 反応) :



A は葉緑体中にある酸化剤である。ここで光によって水が直接に分解するのではなく、まず高い酸化ポテンシャルをもつ化合物 A が生成される。Calvin らは、A として Mn の 4 価状態を考えている :



ここで Mn^{3+} は実際には Mn(III) - ヘマトポルフィリンであり、さらにこのポルフィリン環はタンパク質で安定化していると推定されている。全体としての反応は、



である。

Kosower は、クロロフィル-塩素アニオン- $\text{Fe}(\text{II})$ のテトクロムを水の分解の中心と考え、光エネルギーの集積によって $\text{Fe}(\text{IV})$ が生じると考えた。この考えでは、 O_2 1 分子の発生には 4 光量子が連続して同一の中心に集まる必要がある。

文 献

- 6-1) Calvert J.C., Pitt J.N., "Photochemistry", John Wiley (1966)
- 6-2) Korsunovskii G.A., "Elementary Photo-Processes in Molecules," Nepovent B.S. 編, Consultants Bureau, p. 97 (1968)
- 6-3) Uri N., J. Chem. Phys. 22, 923 (1954)
- 6-4) Heidt L.J., McMillan, Science 117, 75 (1953)
- 6-5) Heidt L.J., J. Chem. Educ., 43, 623 (1966)
- 6-6) 大辻吉男, "化学の領域増刊", 南江堂, 93, 291 (1970)
- 6-7) Marcus R.J., Wehlers H.C., Solar Energy, 5, 44 (1961)
- 6-8) Marcus R.J., Science, 123, 399 (1956)
- 6-9) Abraham B.M., Schreiner F., Science, 180, 959 (1973)
- 6-10) 押田勇雄, 科学, 43, 658 (1973)

6-11) 藤田佳平衛, 化学, 26, 372 (1971)

あ と が き

本レポートでは水からの水素製造の一次エネルギーとして核分裂のエネルギーの利用を最初に設定したので、内容としては熱化学的方法と放射線化学的方法が中心になった。なお光は広義の放射線と考えてこれに含めたが、実際に水素を製造している方法—化石燃料の水蒸気改質法、水の電気分解法—には触れなかった。燃料電池の技術を生かした電気分解法に関する新しい提案は、もしこれが成功すれば高いエネルギー効率を持つので、学問的にも興味のある話題である。また2500°C以上の温度で可能になる水の直接熱分解法についても、核熱の利用では到底2500°Cには達することが難しいという理由で省略した。

核エネルギーを熱の形で取り出すと、最高温度は当研究所で開発している多目的高温ガス炉の目標温度である1000°Cということになる。700°Cあるいはそれ以上の温度を使えば化学反応の組合せによって水を水素と酸素に分けることが熱力学的に可能であることを知った。温度は高ければ高いほど熱力学的にも、また反応の選択にも都合が良くなる。今までに発表された熱化学的方法に属する各プロセスはいずれも興味深いものであるが、実際の反応の操作の点からみると、必ずしも容易ではないように思われる。プロセスを探するための指導原理を見出すことができれば、反応群の探索は容易になるであろう。また放射線化学的方法、光化学的方法によって水を分解することは単独ではかなり難しいように思われるが、熱化学的方法との組合せをも考慮すれば、その可能性は大きくなるものと思われる。

謝 辞

原子炉化学部分析センター室長大西寛博士、技術情報部図書課長代理志知大策氏に情報提供を受けた。

6-11) 藤田佳平衛, 化学, 26, 372 (1971)

あ と が き

本レポートでは水からの水素製造の一次エネルギーとして核分裂のエネルギーの利用を最初に設定したので、内容としては熱化学的方法と放射線化学的方法が中心になった。なお光は広義の放射線と考えてこれに含めたが、実際に水素を製造している方法—化石燃料の水蒸気改質法、水の電気分解法—には触れなかった。燃料電池の技術を生かした電気分解法に関する新しい提案は、もしこれが成功すれば高いエネルギー効率を持つので、学問的にも興味のある話題である。また2500°C以上の温度で可能になる水の直接熱分解法についても、核熱の利用では到底2500°Cには達することが難しいという理由で省略した。

核エネルギーを熱の形で取り出すと、最高温度は当研究所で開発している多目的高温ガス炉の目標温度である1000°Cということになる。700°Cあるいはそれ以上の温度を使えば化学反応の組合せによって水を水素と酸素に分けることが熱力学的に可能であることを知った。温度は高ければ高いほど熱力学的にも、また反応の選択にも都合が良くなる。今までに発表された熱化学的方法に属する各プロセスはいずれも興味深いものであるが、実際の反応の操作の点からみると、必ずしも容易ではないように思われる。プロセスを探するための指導原理を見出すことができれば、反応群の探索は容易になるであろう。また放射線化学的方法、光化学的方法によって水を分解することは単独ではかなり難しいように思われるが、熱化学的方法との組合せをも考慮すれば、その可能性は大きくなるものと思われる。

謝 辞

原子炉化学部分析センター室長大西寛博士、技術情報部図書課長代理志知大策氏に情報提供を受けた。