

JAERI-M

7 3 1 6

閉サイクル水素製造法の研究・II

(1975・1976年度)

1977年10月

佐藤 章一・池添 康正・清水 三郎

中島 隼人・小林 敏明

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.

閉サイクル水素製造法の研究・II
(1975・1976年度)

日本原子力研究所・高崎研究所・研究部
佐藤 章一・池添 康正・清水 三郎
中島 隼人・小林 敏明

(1977年9月7日受理)

核エネルギーによる閉サイクル水素製造プロセスに関して、昭和50、51年度に行った研究を報告した。

ハロゲン化鉄と炭酸ガスの反応では、炭酸ガス中の一酸化炭素濃度として、 FeCl_2 では2%、 FeBr_2 では6%、 FeI_2 では22%の値を観察した。ハロゲン化鉄への塩類添加による一酸化炭素濃度の著るしい変化は見出せなかった。この高温反応で生成する酸化鉄は、 Fe_3O_4 のみであることが、X線回折により確かめられた。

気相または水溶液中で Fe_3O_4 の X_2 または HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)によるハロゲン化反応を研究した。 Cl_2 の反応でのみ、 O_2 発生が認められた。

一酸化炭素転化反応を、水素製造プロセスに応用することについて論議した。

プロパンを添加した炭酸ガスを照射して、以下のような生成物を同定し、定量した： CO 、 H_2O 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 $i\text{-PrOH}$ 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_4H_{10} 、 C_5H_{12} 、 C_6H_{14} 。吸収された放射線エネルギーのうち、生成物のポテンシャルエネルギーに転換された効率は、 γ 線では15%、核分裂片では2.0%と求められた。

Studies on Closed-Cycle Processes for Hydrogen Production. II.
Progress Report for the F. Y. 1975 and 1976.

Shoichi SATO, Yasumasa IKEZOE, Saburo SHIMIZU,
Hayato NAKAJIMA and Toshiaki KOBAYASHI
Division of Research, Takasaki Radiation
Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received September 7, 1977)

Studies on the closed-cycle processes for hydrogen production by nuclear energy are reported, which have been carried out in the F. Y. 1975 and 1976.

Reactions of FeX_2 with CO_2 were studied. The highest CO concentrations observed experimentally in the CO_2 stream were 2 % by FeCl_2 , 6 % by FeBr_2 and 22 % by FeI_2 . Salt additions to iron halides did not increase significantly the CO concentration. By x-ray diffractometry, Fe_3O_4 was the only iron oxide from the high temperature reaction.

Halogenation of Fe_3O_4 was studied in aqueous or gaseous phase with X_2 and HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). O_2 was formed only by the reaction of Cl_2 .

Employment in the hydrogen production processes of CO shift reaction was discussed.

CO_2 admixed with C_3H_8 was irradiated. The following products were identified and their yields measured; CO , H_2O , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $i\text{-PrOH}$, H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , C_5H_{12} and C_6H_{14} . Efficiencies of the conversion of the absorbed radiation energy to potential energies of the products were calculated to be 1.5 % for γ -rays and 2.0 % for fission fragments.

Keywords: Hydrogen Production, Thermochemical Process, Metal Halide, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Radiolysis

目 次

1. 熱化学的水素製造プロセス研究の概要	1
1.1 研究概況	1
1.2 プロセス研究の現状	2
1.2.1 熱化学プロセスの評価	2
1.2.2 水素製造コストの推定	4
2. 一酸化炭素生成高温反応	6
2.1 示差熱天秤を用いた実験	7
2.1.1 実 験	7
2.1.2 結 果	7
2.2 大容量熱天秤を用いた実験	7
2.2.1 実 験	8
2.2.2 結果と考察	8
2.3 一酸化炭素生成濃度等の測定	10
2.3.1 実 験	10
2.3.2 一酸化炭素生成濃度の反応温度依存性	11
2.3.3 一酸化炭素生成濃度の炭酸ガス流量依存性	11
2.3.4 酸化鉄の同定	11
2.4 炭酸ガス分解反応のまとめと熱力学的計算	12
3. 後続反応	20
3.1 酸化鉄のハロゲン化と酸素発生	20
3.1.1 実 験	20
3.1.2 ハロゲン化水素による酸化鉄(II)鉄(III)の ハロゲン化と酸素の発生	20
3.1.3 ハロゲンによる酸化鉄(II)鉄(III)のハロゲン 化と酸素の発生	21
3.1.4 酸素発生反応のまとめと熱力学的計算	22
3.1.5 ヨウ素を用いる酸素発生反応	22
3.2 一酸化炭素転化反応	22
4. 放射線化学的水素製造プロセスの研究	29
4.1 炭酸ガス—プロパン系の放射線分解	29
4.1.1 これまでの研究との比較	29
4.1.2 実験と結果	29
4.2 物質収支と熱収支	31
4.3 結果の評価と今後の研究方針	32
5. まとめ	33
謝 辞	33
参考文献	36

1. 熱化学的水素製造プロセス研究の概要

1.1 研究概況

本報告書は、昭和50・51年度における原研高崎研究所研究部での、核エネルギーを利用する水素製造プロセス研究のプログレスレポートである。

本研究グループは、原研内の水素エネルギー問題についての研究会（水素エネルギー利用研究会）¹⁾による、初期の調査検討結果に基づいて、昭和49年度から閉サイクル水素製造プロセスの本格的²⁾研究を開始した。プロセスとして、多目的高温ガス炉の炉熱を前提とする熱化学法、および原子炉、使用済燃料、高レベル廃棄物等を考えた放射線化学法による、水からの水素製造を目標とした。

両分野共、これまでに種々の検討がなされてきているが、比較的研究が少い方向として、次の点に着目した。すなわち、炭酸ガス閉サイクル分解プロセスをまず成立させる。これができれば、これと水性ガス転化反応（一酸化炭素転化反応： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）を組合せることにより、全体として水の閉サイクル分解が可能となる。このため、熱化学法と放射線化学法による炭酸ガス分解プロセスの研究を、これまで行ってきた。炭酸ガスを中間反応物質とするプロセスは、これまで石炭ガス化に関連して行われたのみで、水素製造プロセスの一環として検討された例は少い。

昭和49年度には、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルのハロゲン化物が定性的には（鉄以外の臭化物は実験しなかったが）全部、炭酸ガス中で 900° から 950°C 以下に加熱したとき、一酸化炭素を生成することを見出し、この反応を基礎にした炭酸ガス分解閉サイクル反応と一酸化炭素転化反応³⁻⁶⁾を組み合わせ、新しいプロセスの一群を考案することができた。また放射線化学法⁷⁾においても、プロパン添加炭酸ガスからの一酸化炭素収率が高いことから、プロセスの考案⁷⁾ができた。

昭和50、51年度には、以上の考案を具体化するため反応度の反応物質による差異を定性的に比較する探索実験を行った。その結果、50年度までで、鉄塩系のプロセスが高温での炭酸ガス分解反応による一酸化炭素生成濃度が比較的高いこと、および反応原料コスト、安全性（低毒性）などの点から、最も有望と考えられた。その後の実験は、主に鉄塩系の中で、高温反応における添加物効果の探索と10%程度の固体を用いた一酸化炭素平衡濃度の測定、および高温反応からの生成物である酸化鉄からの酸素発生、ハロゲン化の反応（後続反応）の研究を中心として行った。さらに、炭酸ガス分解反応と組み合わせる一酸化炭素転化反応についての調査、実験準備を開始した。転化反応は、工業的にメタン、ナフサなどの水蒸気改質ガス中の一酸化炭素から水素を得るために用いられてきている反応であるが、閉サイクルプロセス中への応用という意味からは改めて検討が必要と思われる。

熱化学法⁸⁻¹¹⁾、および放射線化学法によるプロセス研究¹²⁾を行うと共に、原子炉と化学プロセスプラントの結合の問題を検討した。また、1976年3月のマイアミの水素エネルギー会議前後

に、最も実験とプロセスとしての解析が進んでいるものの一つと考えられた、Westinghouse^{13,14)}社の硫酸熱分解と亜硫酸電解からなる熱化学・電気化学ハイブリッドプロセスについての検討も行った。ただし、本報告には結合問題とハイブリッドプロセスの検討は含めなかった。

1.2 プロセス研究の現状

水素製造プロセス研究の今後の方針を考えるにあたって、重要と思われる、熱化学プロセス評価の基準、水素製造コストの予測などの最近の考え方、研究の進められ方にふれてみたい。

1.2.1 熱化学プロセスの評価

熱化学法に限らず、二次エネルギー源物質としての水素製造を考えるとき、最も重要な点は水素の製造コストである。一次エネルギーの種類性質、あるいはそのコスト、また水素製造での熱効率、採用する反応の特性、あるいは製品純度等の、ほとんど全部の因子の影響がこれに集約される。水素製造コストに充分含み切れない因子としては、いわゆる環境問題とセキュリティの問題が考えられる。

この点を念頭におき、反応の組み合わせという意味でのプロセスの評価基準について考えてみる。^{1,12)}

- (1) 最高所要温度：核熱利用可能な温度範囲内で、プロセス実行可能でなければならない。

核熱利用可能であるためには、高温ガス炉冷却材ヘリウムの炉出口温度の50-100℃（中間熱交換器なしの場合）下、おそらく100-150℃（中間熱交換器、二次ヘリウムループがある場合）下であることが必要であろう。たとえばWH社の硫黄サイクルプラント概念設計¹⁴⁾では、一次ヘリウム原子炉出口温度1010℃、中間熱交換器によって加熱される二次ヘリウム最高温度927℃、二次ヘリウムによって最も高温に加熱される硫酸分解ガス（ H_2O, SO_2, SO_3, O_2 混合ガス）の最高到達温度871℃である。最高反応温度とヘリウム原子炉出口温度とで139℃の温度差がとられている。すなわち、原子炉出口温度1000℃の炉を用いるとき、反応の所要最高温度は850-900℃の間に抑える必要がある。

これは原子炉側からの温度制約条件であるが、反応容器、配管、機器の側からも、扱う物質によって制約があり、場合によっては、炉側の制約より反応物質による制約が厳しい可能性もあることに留意しなければならない。

- (2) 熱効率：原子炉のエネルギーを利用して水から閉サイクルで水素を得るのに、実現性が高いルートは2つある。1つは、高温ガス炉の熱を直接利用した熱化学プロセスによる方法である。他は、一度発電を行い、この電力で水の電気分解を行う方法である。後者では、高温ガス炉+ヘリウムガスタービン発電と軽水炉+スチーム発電が代表的パターンであろう。水電解では高温高圧電解が考えられる。軽水炉での発電の効率は現在約34%（たとえば、日本原子力発電・東海第二（BWR）は33.4%、関西電力・大飯1号（PWR）は34.3%）である。発電用高温ガス炉（あるいは液体金属冷却高速炉）では40-41%とされる。他方、水電解の効率は実用的には70-80%とされるから、総合熱効率（炉熱の

うち水素の燃焼エネルギーに転換された割合)は、軽水炉ルートで24-28%程、高温ガス炉ルートで28-36%(高効率のガスタービン発電で効率45%程度になったとして)程度になる。従って熱化学プロセスも30%前後の総合熱効率が目標となる。ただし、この値はあくまで目安であり、数%の差では水素製造コストで逆転する可能性が充分あると考えられる。

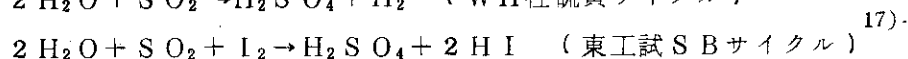
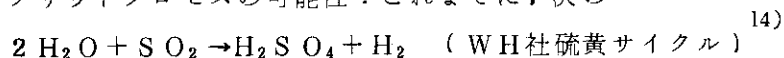
熱化学プロセスの熱効率の、プラントになったときの値を、熱力学データ等から実験前に推定できれば、探索の努力が大いに節約されるであろう。そのような提案も種々行われてきた。少なくともプロセスの比較を行うとき、その順位がきめられればかなり探索努力が軽減される。しかし、プロセスの各ステップでの熱回収率、反応率、生成物分離効率等のパラメーターが変われば、熱効率はもちろん、幾つかのプロセス間の順位も変わることが実例で示された。プロセスの熱効率の理論的最高値は、熱力学的に求められるが、これは多くの場合に、たとえば50%以上になり充分高い。実験的に反応を確定して速度を求め、実現性ある操作条件の幅を相当狭めた上で、フローシートを構成して求めた熱効率が、真の議論の対象となる。

(3) 反応段数：これは一般論として少いほどよいが、単純に5段反応プロセスが3段反応より劣っているとはいえない。むしろ反応率(反応器1回通過による転化率)が高く、生成物分離が容易な反応は、全体として段数が多くても優れたプロセスとなり得る。熱交換、混合物分離(蒸発濃縮、抽出、吸脱着等)、輸送などと共に、反応も単位操作の1つであると考えれば、当然の結論である。

(4) 反応物質の選定：定常時、事故時の反応物質のプラント系外放出の可能性を考えれば、危険物、毒物の使用はなるべく避けねばならない。循環反応物質は、生成物と共に必ず少量ながら定常的に系外放出されるものである。このことは、環境への影響という安全性の面のほか、ある程度以上の価格の原料を用いている場合にはプラント運転費へ、原料補給¹⁶⁾の費用として影響する面があることに留意しなければならない。プロセス構成にあたって、安価で資源的に問題ない中間物質を選定することは、多くの場合環境的にも受け入れられやすい結果を生むであろう。

この他、特に高温になる部分の熱交換器、反応器、配管などで、装置材料と反応物質の両立性も大いに問題となろう。850-900℃で使用できる構造材料の選択の幅は割合狭いから、実験室的に石英、アルミナ製容器で成功した反応が実際には利用できない可能性もある。

(5) ハイブリッドプロセスの可能性：これまでに、次の



ような電解反応を組み込んだ、電気化学・熱化学ハイブリッドプロセスが提出されている(この他、HCl, HBr等の電解を含むものもある)。電気化学反応のステップを入れると、その他の熱化学反応として反応が容易に進行しやすいものを選べる可能性が大きくなり、反応の組み合わせが簡単になり得る利点がある。しかし電気化学反応を常識的な速度で進めるには、特に常温付近の水溶液電解では分極に打勝つために必要な過電圧分のエネルギー

損失が大きくなりやすいし、大規模な原子炉の熱量に対応するような装置としては、いわゆるスケールメリットが期待できない。

放射線化学反応と熱化学反応のハイブリッドプロセスは、水素製造に限らず以前から提案がある。放射線エネルギーの化学的利用の立場から、エネルギー効率のよい反応が幾つか知られ、放射線源として原子炉、RI、使用済燃料、高レベル廃棄物などが考えられている。¹⁸⁾最近でも、使用済燃料または高レベル廃棄物の放射線化学的利用についての議論はなされている。¹⁹⁾しかし、そこでも指摘されているように、高線量(すなわち高分解率)まで照射を行って、温度、圧力等の生成物分布、収率への影響を、プロセスとして評価できるほどのデータは、意外に少ない。我々が考えている添加物混合炭酸ガス分解の放射線化学反応も、基礎研究の歴史は古いが、水素製造、エネルギー利用のプロセスとして考えるに適したデータはほとんどない。本プログレスレポートで報告する(4.2節)エネルギー収支のデータは、残念ながら結果論的に添加物が分解(酸化)されるエネルギー損失が大きかったため、エネルギー変換効率は低くなってしまったが、このような評価可能な珍しいデータとなった。

1.2.2 水素製造コストの推定

前節で述べたように、エネルギー源水素の製造法の最終的評価基準はコストである。最近までに出された水素の製造コスト予測を、表1にまとめた。

熱化学法で核熱から水素を製造する方法に対抗して、現在実現可能(大規模実用はないが、技術的には可能で、近い将来の、ある程度の改良の見込みも含める)に近いライバル技術は、主要なものが2つある。1つは原子炉(専用または非専用の軽水炉、高温ガス炉、高速炉等)による電力を用い水を電気分解する方法で、電解法として高温高圧電解、アリス・チャルマーズ法などが想定される。他の1つは、石炭ガス化法で、ルルギ式、コッパース・トチェック法、あるいはバイ・ガス法などが想定される。熱化学法での想定技術は、イスプラMark 1プロセス、GE法などと、WH社の電気化学・熱化学ハイブリッドプロセスである。

以上3種のプロセスによる水素製造コストは、表から見る通り予測幅において重なっているといえる。それぞれの最適化技術でのコストは、相互に競争的であり得る。なお、現在我国のアンモニア用水素は主にナフサの水蒸気改質によって得られている。1970年頃における水素コストは、9000円/tのナフサを用い、約3-4円/m³H₂とされていたが、現在は29000円/kℓのナフサを用い20円/m³H₂(~7.4ドル/10⁶Btu)となっている。このような物価上昇は、全部のプロセスについてそれぞれ影響しているから、原子力発電・水電解法では電力価格が、石炭ガス化法では石炭価格が、それぞれ現在のレベルに保たれば、水素源の転換は割合近い将来に起きる可能性がある。熱化学法(ハイブリッドも含め)は、プロセスの構成が工学的に成立すれば、当然そのライバルになり得よう。これらの水素製造法間の選択は、いわゆるセキュリティーの問題も含めた、資源論的観点からなされるであろう。

表1 水素製造コスト (ドル/10⁶Btu) の予測 (表注)

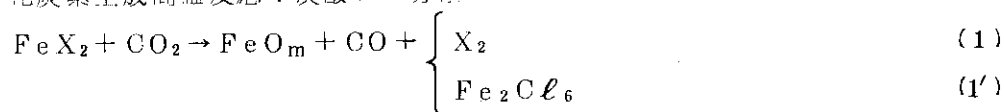
文献(年) (研究機関)	NASA (1973) ²⁰⁾ (Houston大 学, 他)	パリ会議 (1975) ²⁵⁾ (KFA)	NASA (1975) ²³⁾ (JPL)	NSF (1976) ²¹⁾ (Stanford 研究所)	マイアミ会議 (1976) ²²⁾ (IGT)	NASA (1976) ²⁴⁾ (WH社)
原子炉発電+水電解法	2.2-3.8	5.5-6.6 (1.2c/kWh)	2.8-33.9 (2-5c/kWh)	3.8-4.8 (1.0c/kWh)	3.1-5.1 (専用炉)	8.6
高温ガス炉熱 +熱化学法	1.0-2.0	1.8-4.6 (0.6-0.9\$/ 10 ⁶ Btu炉熱)	2.2-32.1	2-8 (130-260 \$/kWh)		4.4-4.7
石炭ガス化	1.0-1.4	0.5-4.3 (0.2-1.8\$/ 10 ⁶ Btu石炭)	1.3-5.2 (0.6-1.6\$/ 10 ⁶ Btu石炭)	~4 (15\$/ t石炭)		3.7-3.9
注	1973年 ドル基準	1974年ドル 現在~将来 技術(独,米)	1975年ドル 1985-2000 年技術	1975年ドル	1975年ドル 1985年技術	1975年ドル

(表注) 270円/ドルとすれば, 10⁶Btu ~ H₂ 100 m³ 故, 1\$/10⁶Btu ~ 2.7円/m³

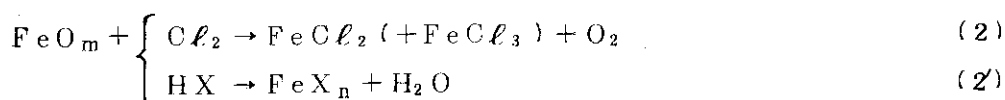
2. 一酸化炭素生成高温反応

我々の考案した，炭酸ガスを反応中間体とする閉サイクル水分解プロセスは，鉄系プロセス¹⁰⁾では表1Aのようである。これをまとめれば次のような反応のパターンの組合せである。第一^{25a)}段の高温反応で，どの系でも重要な，塩の蒸気圧データをまとめて，図1Aに示した。

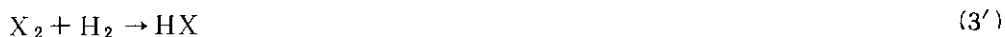
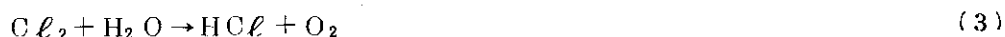
(1) 一酸化炭素生成高温反応(炭酸ガス分解)



(2) 酸化鉄ハロゲン化



(3) ハロゲンの反応



塩化鉄(III)の分解



(4) 一酸化炭素転化反応



たとえば，反応(1)，(2)，(3)，(3'')の組み合わせのように，反応(4)を除く反応の組み合わせでは，炭酸ガス分解の閉サイクルプロセスとなる。その生成物一酸化炭素は，反応(4)により水素に転化される。

反応(1)は， $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ で成立する高温反応である。Fig.1Aの蒸気圧データを用いて，ハロゲン化鉄と炭酸ガスの気相反応で，生成する一酸化炭素平衡濃度を温度に対して求めるとFig.1Bのようになる。

反応(1)で生成する酸化鉄は，ハロゲンの種類に依らず Fe_3O_4 であることが，探索実験で明らかにされた。このため Fe_3O_4 を用いた反応(2)，(2')の実験を開始した。

本章では，反応(1)に関する探索実験，収率向上のための実験の結果について述べる。次章で，酸化鉄のハロゲン化の実験，および一酸化炭素転化反応の検討について述べる。この転化反応と，ハロゲンの反応については実験は準備段階である。

示差熱天秤，大容量熱天秤を用いて，炭酸ガスの高温分解反応による一酸化炭素の生成を探索的に検討し，二価の金属塩($\text{FeCl}_2, \text{FeBr}_2, \text{FeI}_2, \text{MnI}_2, \text{CoI}_2$)と炭酸ガスの高温反応によって，比較的高い濃度で一酸化炭素が生成することを明らかにした。さらに，炭酸ガスと鉄塩10g規模での一酸化炭素生成反応を行い，反応温度依存性，炭酸ガス流量依存性を検討し，平衡反応での一酸化炭素生成濃度を求めた。この反応で同時に生成する酸化鉄を同定し，後続反応実験に備えた。

2.1 示差熱天秤を用いた実験

2) 前報にひきつづき、ヨウ化マンガン(II)、臭化鉄(II)、ヨウ化鉄(II)と炭酸ガスの反応を示差熱天秤で行い、反応生成ガスをガスクロマトグラフにより分析した。

2.1.1 実験

ヨウ化鉄以外の試料は市販試薬をそのまま用い、ヨウ化鉄については後述する方法により製造したものをを用いた。また、炭酸ガスは昭和炭酸製の液化炭酸ガス(純度99.99Vol%)を使用した。不純物としては空気が数ppm程度ガスクロ分析により検出されたが、実用上さしつかえないものと思われる。

実験方法は前報で詳しく述べたので、ここでは簡単に説明する。まず、試料を示差熱天秤の試料セルに六分目程入れた後、系内を真空引きして130℃、2時間で試料を乾燥する。次に、系内を炭酸ガスで置換し、一定流量に保つ。系内の置換の程度を知るためパージガスをサンプリングし、ガスクロで分析する。その結果、酸素の濃度が30ppm以下であれば実験を開始する。実際は、系外から空気の混入があり、その対策に苦勞したことを付記しておく。なお、実験条件は次のとおりである。

試料重量(測定開始時)；試料により異なるが20～50mg

炭酸ガス流量；30ml/min

昇温速度；20℃/min

生成ガスのサンプリングについては、温度を一定にし、反応が定常状態になってから行うのが一般的であるが、この実験の場合は装置上の問題点として、①反応時間が長くなると(10分程度で)気化した試料によってガス出口の閉塞が生じる②気化速度の大きな試料では、短時間にセル内の試料が消費されてしまう、などがあるため、昇温中にサンプリング、ガス分析を行わなければならなかった。

2.1.2 結果

ヨウ化マンガン(II)、臭化鉄(II)、ヨウ化鉄(II)と炭酸ガスの反応により発生した一酸化炭素の炭酸ガス中の濃度をTable 2に示した。前項で述べたように装置上の理由により、この実験結果から各試料の比較は困難であるが、ヨウ化鉄の系における一酸化炭素の発生量が、他の系よりも1オーダー多い(750℃のとき数千ppm)ことは、注目すべきであろう。

2.2 大容量熱天秤を用いた実験

ハロゲン化金属と炭酸ガスの反応により得られる一酸化炭素の発生量を比較検討するためには、一定温度における反応の定常状態での測定が必要である。示差熱天秤では固相反応を主目的としているので、本実験のように気相反応の可能性のあるものに対しては、その機能を發揮しえない。そこで、熱天秤に部分的な改造を行い、この実験に適した装置にした。主な改造点を次に記す。①試料セルを大きくし、1,000～2,000mgの試料を入れられるようにした。その

結果、反応時間が長くとれるようになった。②気化した試料によるガス出口の閉塞を防ぐため、冷却部分をもうけ、強制的に付着させてガス流量を確保した。この大容量型の熱天秤からのページガスは、ガスクロマトグラフに直結してあるサンプラーへ常時流し、コック操作によつて分析が行えるようにした。熱天秤、ガスサンプラー、ガスクロマトグラフを含むガス流路をFig. 1に示す。分析されるガスは、ほとんどが炭酸ガスであるため、前段のシリカゲルカラムでこれを分離し、酸素、窒素、一酸化炭素などをモレキュラーシーブ5Aのメインカラムで分析した。シリカゲルカラムに吸着した炭酸ガスは、分析中に逆洗できるように弁をつけた。

2.2.1 実験

(1) 方法および条件

試料は1,000~2,000mgを石英製のセル(15φ×20mm)に入れ、系内を真空引きしたまま130~150℃で乾燥した。この際、試料の重量変化から乾燥の程度を判断し、試料が充分に乾燥してから炭酸ガスを送り、流量を一定(30ml/min)に保った。つぎに、ガスクロでページガスの分析を行い、炭酸ガス中の酸素濃度が10ppm以下であることを確認した後、実験を開始した。ガスクロの操作条件を次に記す。

カラム；プレカットカラム(シリカゲル, 140cm)

メインカラム(モレキュラーシーブ5A, 140cm, 35℃)

検出器；TCD, 90mA, 70℃

キャリアーガス；ヘリウム, 30ml/min

(2) 試料の精製

実験に用いた試料のうちヨウ化鉄(FeI_2)は、空气中で酸化されやすいため、実験のつど試料を製造することにした。鉄粉とヨウ素の直接反応による FeI_2 の製造は困難であったので、市販のヨウ化第二鉄水溶液(FeI_3 , 60%)を、不活性ガス気流中で加熱脱水する方法を用いた。この方法で得られた FeI_2 の純度は、TG-DTA測定結果から95%程度であると思われる。他の試料については、特に問題を生じなかったため、市販品の試薬をそのまま実験に用いた。

(3) 試料セルの温度分布

セルは高さが20mmあり、セルの上端が最高温度になるようセットしてあるため、セルの底面で検出しているセル温度は、最高温度よりもいく分低くなっている。一方、気相反応が主であるとの観点からデータの整理にあたっては、セルの上端温度を反応温度とし、セルの底面温度を試料の温度とした。

2.2.2 結果と考察

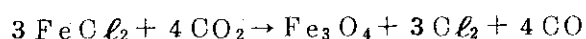
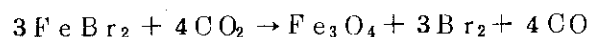
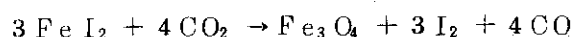
炭酸ガス流量30ml/min, 一定温度における炭酸ガス中の一酸化炭素濃度を塩化マンガン(II), ヨウ化マンガン(II), 塩化鉄(II), 臭化鉄(II), ヨウ化鉄(II), 塩化コバルト(II), ヨウ化コバルト(II), 塩化ニッケル(II), ヨウ化ニッケル(II)の各試料について調べた。結果をFig. 2に示す。(MnCl₂, CoCl₂, NiCl₂, NiI₂はCOの生成量が少いので図から除いた)

一般に塩化物よりもヨウ化物の方が一酸化炭素の生成量は多く、その中でもヨウ化鉄は900

℃で一酸化炭素濃度8%となり、本実験中、最も高い値を示した。また、各試料の平衡蒸気圧を調べると、いずれもヨウ化物、臭化物、塩化物の順に低くなっており、蒸気圧と一酸化炭素の生成量がよく対応している。

(1) ハロゲン化鉄(II)と炭酸ガスの反応

実験条件において一酸化炭素濃度は、反応温度900℃でヨウ化鉄8%、臭化鉄0.9%、塩化鉄0.5%となった。これは、900℃における平衡蒸気圧がヨウ化鉄0.8 atm、臭化鉄0.55 atm、塩化鉄0.35 atm であることから、一酸化炭素の発生量はハロゲン化鉄の平衡蒸気圧と対応していることがわかる。また、熱力学的計算結果とも良い対応を示している。ここで反応式を次のように仮定する。



熱天秤で測定されるハロゲン化鉄の減量速度をその気化速度とし、気化したハロゲン化鉄のモル数から反応式に従った場合に生成すべき一酸化炭素生成速度を求める。この値に対して、炭酸ガス中の一酸化炭素濃度と流量とから求められる実測された一酸化炭素生成速度との比をとる。このようにして得られた値を転化率とすれば900℃で、ヨウ化鉄では70~90%、臭化鉄と塩化鉄では大差なく10%の転化率となる。実際は塩化鉄の場合など冷却部分に塩化第二鉄(FeCl_3)の付着が見られ、消費された塩化第一鉄のうち塩化第二鉄に変わるものもあるので、正確な意味での転化率にはならないが、初期の仕込量に対し、何%が酸化物に変わったかを考えるには充分である。

以上をまとめると、塩化鉄、臭化鉄では一酸化炭素濃度が1%以下であり、しかも反応して酸化物となるのは全体の10%程度で、残りは未反応のまま、あるいは第二鉄塩となる。したがって、水素製造サイクルとしての実用性を考えてみると単位操作が多くなり、熱効率の面から有利であることは言いがたい。これに対し、ヨウ化鉄は一酸化炭素濃度、転化率だけを考えて場合ある程度、実用的な値を示している。ただし、水素製造を閉サイクルで行うには、次の段階で酸化物から酸素を発生させなければならないので、この点についての検討を含めて、各ハロゲン化鉄の実用性をより明確に判断することが必要となろう。

(2) ヨウ化ニッケル(II)、ヨウ化コバルト(II)と炭酸ガスの反応

ハロゲン化金属の平衡蒸気圧と一酸化炭素の発生量について、対応のあることは前に述べた。しかしながら、ヨウ化ニッケル(II)の場合、900℃では本実験に用いた試料のうちで最も高い蒸気圧を示しながら、その一酸化炭素濃度は100 ppm程度でしかない。この系では、ヨウ化ニッケルの分解反応の可能性もあるので、熱天秤を用い次のような実験を行った。

まず、ヨウ化ニッケル1,820 mgをヘリウムガス雰囲気中で加熱し、重量が一定になるまで600℃に保った。この結果、320 mgで重量は一定となった。ここで、 $\text{NiI}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{I}_2$ の分解反応が起ったものとすれば、1,820 mgのヨウ化ニッケルから342 mgのニッケルが得られるはずである。実測との差、 $342 - 320 = 22$ mgに相当するヨウ化ニッケルは、気化により失われたと考えられる。つぎに、ヘリウムガスを炭酸ガスに切換えて800℃に昇温すると、一酸化炭素が生成し、炭酸ガス中の濃度は1,800 ppmに達した。一酸化炭素濃度は時間とともに減少し、

試料重量は、わずかながら増加した。これらを考え合せると、この系ではヨウ化ニッケルの分解反応が優先的に起り、ついでニッケルと炭酸ガスの反応により一酸化炭素が生じるものと思われる。

ヨウ化コバルトについても同様な実験の結果、分解反応が確認された。ただし、ニッケルの場合と異り、分解反応を起しているのは仕込量の60%程度である。

(3) ヨウ化マンガン(II)と炭酸ガスの反応

生成した一酸化炭素の濃度は900℃で約1%である。生成系の酸化物を同定することは重要であり、熱天秤の実験結果からこれを行うこともできる。たとえば、1,810mg仕込んだ実験では、一酸化炭素の生成量が約 2×10^{-3} モル、試料セル内および管壁に付着した酸化物の総重量は136mgであった。生成した酸化物が一種類のみであるとすれば、一酸化炭素 2×10^{-3} モルの生成に見合う酸化マンガンの重量は、 MnO (140mg), Mn_3O_4 (114mg), Mn_2O_3 (105mg)となる。したがって、実験値136mgと良い一致を示しているのは MnO であることがわかる。

(4) 添加剤の効果

塩化鉄(II)およびヨウ化鉄(II)に添加剤(塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、ヨウ化カリウム)を、それぞれ単独で加えた時の一酸化炭素の生成量(炭酸ガス中の濃度)と試料の気化速度を各温度で測定し、添加剤の無い場合と比較検討した。実験結果をFig. 3~5に示す。

図から明らかなように、添加剤を10mol%加えた場合には、その種類によらず一酸化炭素濃度、試料の気化速度とも大きな変化は見られない。ただし、添加量が50mol%になると一酸化炭素濃度、気化速度は減少する傾向が明らかである。たとえば900℃における塩化鉄-塩化カリウムの系では、一酸化炭素濃度が0.5%から0.06%へ、気化速度は10mg/minから1.5mg/minへと、一けた近くも低い値になっていることがわかる。添加剤50mol%のときのヨウ化鉄および塩化鉄の系について、前述した酸化物への転化率を求めてみると、それぞれ80%、5%となり、添加剤の無い場合とあまり変らない値である。したがって、この実験では、一酸化炭素の生成に関して有利な効果は得られなかった。

2.3 一酸化炭素生成濃度等の測定

炭酸ガスとハロゲン化鉄(II)との反応において、ある反応温度でどれだけの一酸化炭素が生成するかは、この炭酸ガスを用いる水素製造プロセスを評価する上での重要なポイントである。ここでは、反応生成物としての一酸化炭素濃度の反応温度依存性、炭酸ガス流量依存性、と粉末X線回折法により酸化鉄を同定した結果について述べる。

2.3.1 実験

反応容器：本実験には縦型の石英ガラス製反応容器(内容積60ml)を用いた。反応ガスは反応容器下部に吹き込まれる。反応器は最高約1000℃まで坩堝型電気炉で加熱した。

試薬：塩化鉄(II) ($FeCl_2 \cdot nH_2O$, 関東化学, 特級)は、エタノールによる抽出精製の後

130℃で真空乾燥して用いた。臭化鉄(II) ($\text{FeBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 小宗化学)は130℃で真空乾燥して用いた。ヨウ化鉄(II) (FeI_2 , 60%水溶液, 柳島製薬)はヘリウムを通気しつつ加熱脱水・脱ヨウ素して用いた。炭酸ガスは, 昭和炭酸製の高純度炭酸ガス(99.99%)を用いた。ハロゲン化鉄(II)は, 脱水後の試薬を約10g用い, 炭酸ガス流量は, 標準条件として30 ml/min (室温)とした。

分析: 反応容器からの炭酸ガスを随時サンプリングし, ガスクロマトグラフ(キャリアガス: He, カラム: MS-5A)により一酸化炭素濃度を定量した。

2.3.2 一酸化炭素生成濃度の反応温度依存性

炭酸ガスとハロゲン化鉄(II)の反応により生成する一酸化炭素の反応温度依存性をFig. 6に示す。実験した温度範囲においては, ヨウ化鉄(II)との反応による一酸化炭素生成濃度は, 他のハロゲン化鉄(II)の場合より大きく, 700℃で約3%, 800℃で約9%となり, 920℃では23%に達した。臭化鉄(II)および塩化鉄(II)との反応によつては, 950℃でそれぞれ7および1.6%濃度の一酸化炭素を得た。炭酸ガスと塩化鉄(II)との反応生成物には塩化鉄(III)が認められた。一酸化炭素と同時に, ハロゲン(Cl_2 , Br_2 , I_2)が副生している。

2.3.3 一酸化炭素生成濃度の炭酸ガス流量依存性

反応温度を一定とし炭酸ガス流量を10 ml/minから110 ml/minの範囲で変化させた場合の, 一酸化炭素の生成濃度をFig. 7に示す。いずれの鉄塩(II)との反応においても反応温度800℃では, 一酸化炭素生成濃度は炭酸ガス流量80 ml/min以下でほぼ一定値を示す。反応温度700℃では, 一酸化炭素生成濃度は, 炭酸ガス流量によりやゝ影響を受け, 高流量領域での低下が比較的大きい。しかし, 炭酸ガス流量30 ml/min前後での生成濃度の流量依存性は小さいので, この炭酸ガス流量下では, 一酸化炭素生成反応は事実上平衡に達しているものと考えられる。前節における反応温度依存性を検討した実験においても, 一酸化炭素生成濃度は反応平衡に達しているものと考えて良いであろう。

2.3.4 酸化鉄の同定

ハロゲン化鉄(II)は炭酸ガスとの反応によつて酸化鉄に変る。この酸化鉄が, 酸化鉄(II) (FeO), 酸化鉄(III) (Fe_2O_3)あるいは酸化鉄(II)鉄(III) (Fe_3O_4)のいずれであるかを同定することが必要である。そこで, 塩化鉄(II), 臭化鉄(II)およびヨウ化鉄(II)と炭酸ガスとの反応により得た各々の酸化鉄を粉末X線回折法で分析し同定した。酸化鉄試料は2.3.2と2.3.3の反応生成物をアセトンで洗浄したものであり, 理学電機製粉末X線回折装置により, $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて, HT800V, 30kV-15mAの条件で測定した。

Fig. 8に各種酸化鉄試料の回折図形を示す。いずれの酸化鉄の回折図形も, 酸化鉄(II)鉄(III)の標準パターンによく一致しており, 得られた酸化鉄が酸化鉄(II)鉄(III)であることを示す。

2.4 炭酸ガス分解反応のまとめと熱力学的計算

前節までに述べた、炭酸ガス分解（一酸化炭素生成）高温反応の実験の結果、次のことが明らかになった。

- (1) ハロゲン化鉄(II)と炭酸ガスの反応で生成する酸化鉄は、ハロゲンの種類によらず酸化鉄(II)鉄(III)である。
- (2) この反応で、必ず一酸化炭素とハロゲンが生じる。
- (3) 生成する一酸化炭素濃度は、沃化鉄(II) > 臭化鉄(II) > 塩化鉄(II)の順である。
- (4) 炭酸ガス流量を充分低くしたときの一酸化炭素濃度の測定値は、気相のハロゲン化鉄と炭酸ガスの反応を仮定して求められる熱力学的平衡濃度に近い。

ハロゲン化鉄(II)と炭酸ガスからの一酸化炭素生成反応を表3のように考え、これらの反応の自由エネルギー変化を文献値²⁶⁾を用いて計算した。反応原系でハロゲン化鉄(II)が気相の場合には、固・液相である場合よりも一般的に ΔG 値は低い。従って、ハロゲン化鉄(II)の蒸気圧の高い高温では気相反応が重要と考えられる。

熱化学水素製造サイクルにおいては、各反応ステップでの転化率が大きくなければならない。塩素、臭素を含む反応では一酸化炭素濃度はかなり低い。ヨウ化鉄(II)と炭酸ガスの系においても、900℃での炭酸ガスの一酸化炭素への転化率は20%程度であり、何らかの方法で、転化率を向上させる努力が必要であろう。なお、この系での鉄に関する転化率($\text{FeI}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)は、熱天秤実験の項ですでに述べたように、70~90%になり得る。

Table 1 A Hydrogen Production Processes of FeX₂-CO₂ System

Process No.	Reaction	Temp. (°K)	ΔH (kcal)	ΔS (kcal)	ΔG (kcal)
IIA	F1 FeCl ₂ +CO ₂ =FeO+Cl ₂ +CO	1100	71.0	23.7	48.2
	O3 CO+H ₂ O=CO ₂ +H ₂	700	-8.9	-6.0	-3.0
	F6b FeO+2HCl=FeCl ₂ +H ₂ O	300	30.6	-9.0	-21.6
	O4 Cl ₂ +H ₂ O=2HCl+1/2O ₂	1100	14.3	17.9	-3.6
IIB	F2c 6FeCl ₂ +3CO ₂ =Fe ₂ O ₃ +2Fe ₂ Cl ₆ +3CO	1100	109.3	12.6	96.7
	O3 3CO+3H ₂ O=3CO ₂ +3H ₂	700	26.7	-17.9	-8.9
	F6d Fe ₂ O ₃ +6HCl=2FeCl ₃ +3H ₂ O	300	-35.1	-25.6	-9.5
	F5d 3Fe ₂ Cl ₆ =6FeCl ₂ +3Cl ₂	1000	52.6	31.4	21.2
IIC	O4 3Cl ₂ +3H ₂ O=6HCl+3/2O ₂	1100	42.9	53.7	-10.8
	F2c 6FeCl ₂ +3CO ₂ =Fe ₂ O ₃ +2Fe ₂ Cl ₆ +3CO	1100	109.3	12.6	96.7
	O3 3CO+3H ₂ O=3CO ₂ +3H ₂	700	-26.7	-17.9	-8.9
	F7c Fe ₂ O ₃ +3Cl ₂ =Fe ₂ Cl ₆ +3/2O ₂	600	40.4	12.1	28.2
IID	F5d 3Fe ₂ Cl ₆ =6FeCl ₂ +3Cl ₂	1000	52.6	31.4	21.2
	F3c 9FeCl ₂ +4CO ₂ =Fe ₃ O ₄ +3Fe ₂ Cl ₆ +4CO	1100	158.6	24.9	133.7
	O3 4CO+4H ₂ O=4CO ₂ +4H ₂	700	-35.7	-23.8	-11.8
	F6j Fe ₃ O ₄ +8HCl=FeCl ₂ +2FeCl ₃ +4H ₂ O	300	-60.7	-34.5	-26.2
IIE	O4 4Cl ₂ +4H ₂ O=8HCl+2O ₂	1100	57.2	71.6	-14.4
	F5d 4Fe ₂ Cl ₆ =8FeCl ₂ +4Cl ₂	1000	70.2	41.8	28.3
	F3c 9FeCl ₂ +4CO ₂ =Fe ₃ O ₄ +3Fe ₂ Cl ₆ +4CO	1100	158.6	24.9	133.7
	O3 4CO+4H ₂ O=4CO ₂ +4H ₂	700	-35.7	-23.8	-11.8
IIF	F6f Fe ₃ O ₄ +2HCl=FeCl ₂ +Fe ₂ O ₃ +H ₂ O	300	-25.1	-8.9	-16.8
	F7c Fe ₂ O ₃ +3Cl ₂ =Fe ₂ Cl ₆ +3/2O ₂	600	40.4	12.1	28.2
	F5d 4Fe ₂ Cl ₆ =8FeCl ₂ +4Cl ₂	1000	70.2	41.8	28.3
	O4 Cl ₂ +H ₂ O=2HCl+1/2O ₂	1100	14.3	17.9	-3.6
IIG	F15b 2FeI ₂ =Fe ₂ I ₄	1200	15.9	6.5	9.4
	F12 Fe ₂ I ₄ +3CO ₂ =Fe ₂ O ₃ +2I ₂ +3CO	1200	40.8	17.8	23.0
	F16i Fe ₂ O ₃ +4HI=2FeI ₂ +2H ₂ O+1/2O ₂	600	7.0	-12.9	19.9
	F18 2I ₂ +2H ₂ =4HI	600	-5.7	4.8	-10.5
IIH	O3 3CO+3H ₂ O=3CO ₂ +3H ₂	700	26.7	-17.9	-8.9
	F15b 6FeI ₂ =3Fe ₂ I ₄	1200	47.8	19.5	28.2
	F13 3Fe ₂ I ₄ +8CO ₂ =2Fe ₂ O ₃ +6I ₂ +8CO	1200	111.6	66.5	45.0
	F16o 2Fe ₂ O ₃ +4HI=2Fe ₂ O ₃ +2FeI ₂ +2H ₂ O	600	-50.4	-32.0	-18.4
IIH	F16i 2Fe ₂ O ₃ +8HI=4FeI ₂ +4H ₂ O+O ₂	600	13.9	-25.8	39.8
	F18 6I ₂ +6H ₂ =12HI	600	-17.1	14.3	-31.4
	O3 8CO+8H ₂ O=8CO ₂ +8H ₂	700	-71.3	-47.6	-23.7
	F25b 6FeBr ₂ =3FeBr ₄	1200	68.9	55.3	13.6
IIH	F23 3Fe ₂ Br ₄ +8CO ₂ =2Fe ₂ O ₃ +6Br ₂ +8CO	1200	253.6	61.6	190.7
	F26o 2Fe ₂ O ₃ +4HBr=2Fe ₂ O ₃ +2FeBr ₂ +2H ₂ O	400	-59.6	-23.6	-36.0
	F26i 2Fe ₂ O ₃ +8HBr=4FeBr ₂ +4H ₂ O+O ₂	400	-4.8	-22.1	17.3
	F28 6Br ₂ +6H ₂ =12HBr	400	-150.0	11.0	-160.9
O3 8CO+8H ₂ O=8CO ₂ +8H ₂	700	-71.3	-47.6	-23.7	

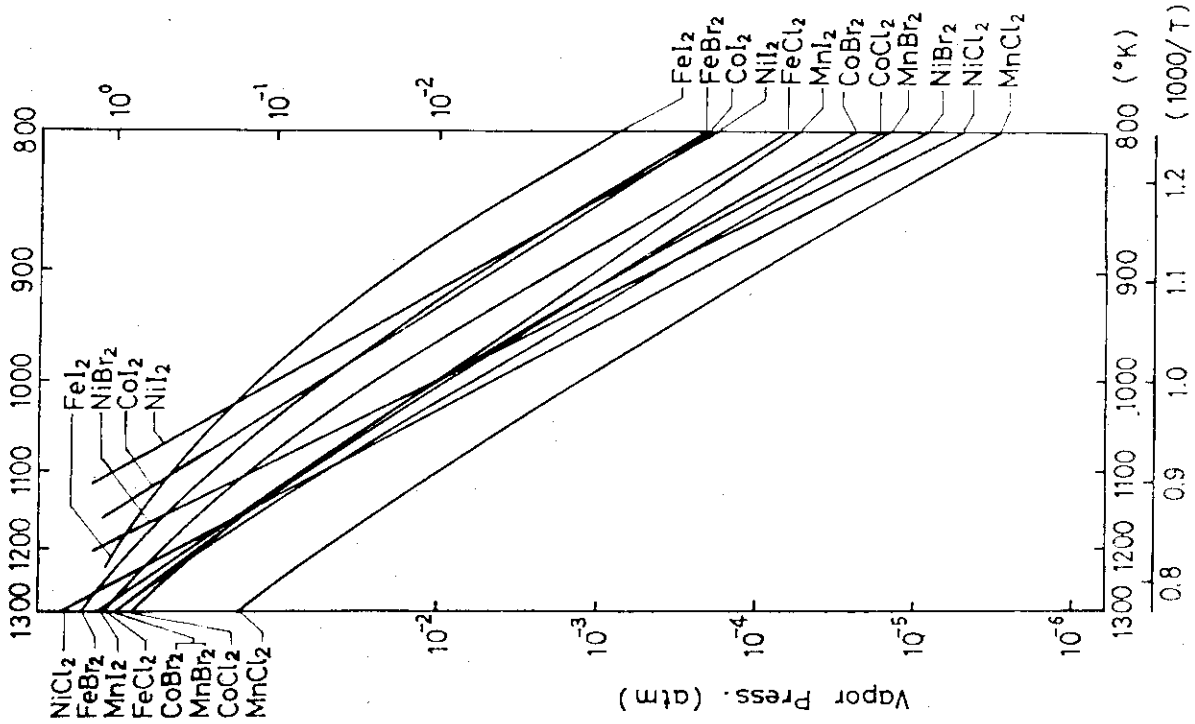
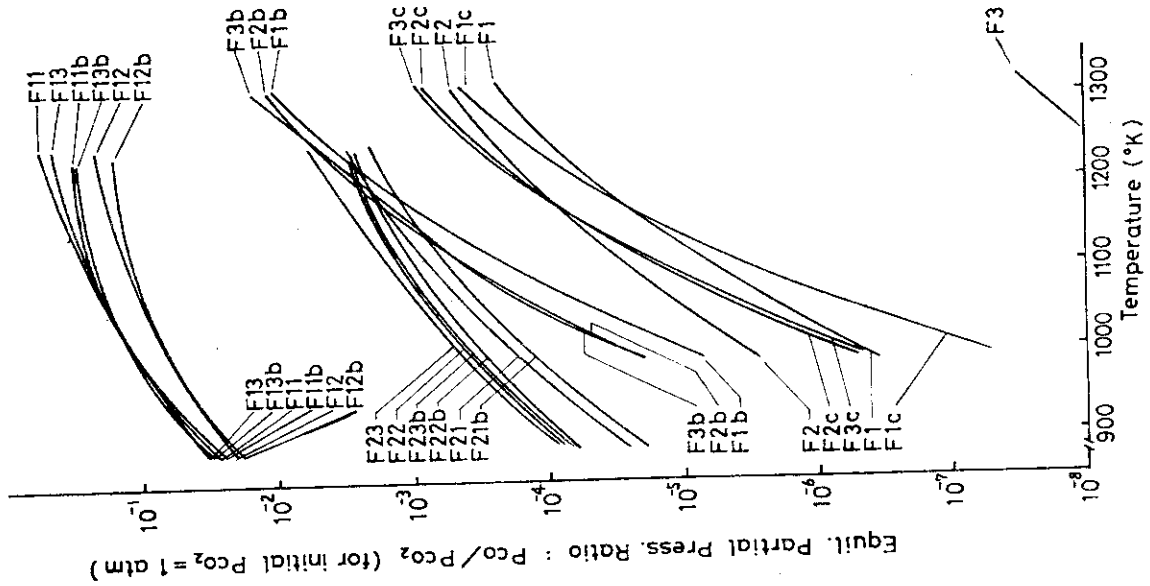


Fig. 1 A Vapor Pressure of Halides.



$\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{CO}$	(F1)
$2/3\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{CO}$	(F2)
$3/4\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/8\text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{CO}$	(F3)
$3\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{FeO} + 2\text{FeCl}_3 (\text{g}) + \text{CO}$	(F1b)
$2\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4/3\text{FeCl}_3 (\text{g}) + \text{CO}$	(F2b)
$9/4\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/2\text{FeCl}_3 (\text{g}) + \text{CO}$	(F3b)
$3\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 (\text{g}) + \text{CO}$	(F1c)
$2\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{Fe}_2\text{Cl}_6 (\text{g}) + \text{CO}$	(F2c)
$9/4\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 = 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/4\text{Fe}_2\text{Cl}_6 (\text{g}) + \text{CO}$	(F3c)
<hr/>	
$1/2\text{Fe}_2\text{Br}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{Br}_2 (\text{g}) + \text{CO}$	(F21)
$1/3\text{Fe}_2\text{Br}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 = 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{Br}_2 + \text{CO}$	(F22)
$3/8\text{Fe}_2\text{Br}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 = 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/4\text{Br}_2 + \text{CO}$	(F23)
$\text{FeBr}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{Br}_2 (\text{g}) + \text{CO}$	(F21b)
$2/3\text{FeBr}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 = 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{Br}_2 + \text{CO}$	(F22b)
$3/4\text{FeBr}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 = 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/4\text{Br}_2 + \text{CO}$	(F23b)
<hr/>	
$1/2\text{Fe}_2\text{I}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{I}_2 + \text{CO}$	(F11)
$1/3\text{Fe}_2\text{I}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 = 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{I}_2 + \text{CO}$	(F12)
$3/8\text{Fe}_2\text{I}_4 (\text{g}) + \text{CO}_2 = 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/4\text{I}_2 + \text{CO}$	(F13)
$\text{FeI}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 = \text{FeO} + \text{I}_2 + \text{CO}$	(F11b)
$2/3\text{FeI}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 = 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{I}_2 + \text{CO}$	(F12b)
$3/4\text{FeI}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 = 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/4\text{I}_2 + \text{CO}$	(F13b)

Fig. 1 B $\text{FeX}_2 + \text{CO}_2$ の反応で生成する CO 平衡圧計算結果

Table 2 TG-DTA-GC Results for MX_2

run No.	sample	weight (mg)	temp. (°C)	TG (%)	CO gas (ppm)	melting point (°C)	
						obs.	lit.
122	MnI ₂	46	800	86	480	650	-
123	FeBr ₂	38	750	70	310	700	684
129	FeI ₂	18.5	750	34	6,280	570	587

CO₂ flow rate: 30 ml/min., heating rate: 20 °C/min.

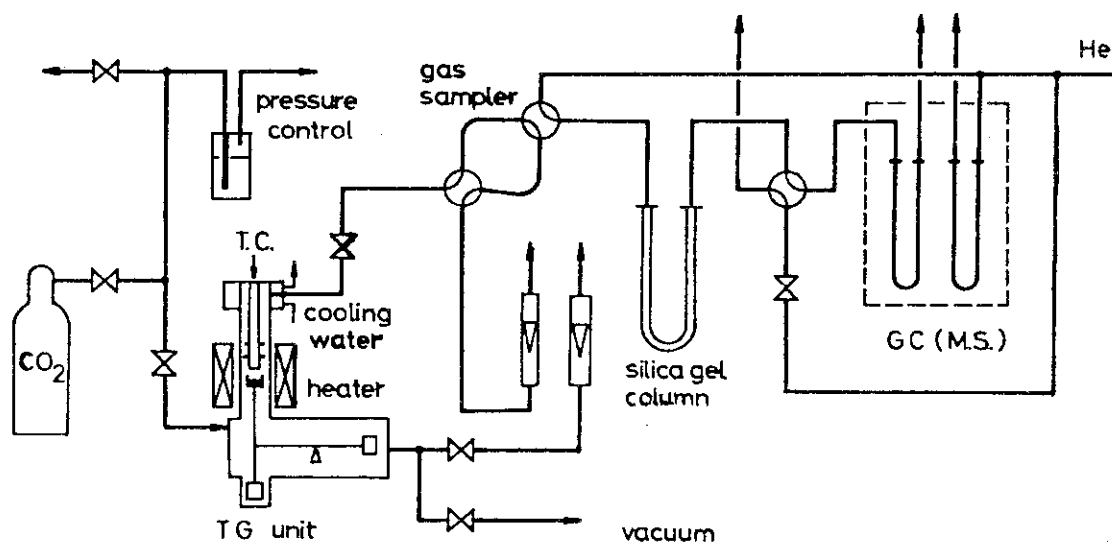


Fig.1 Schematic Diagram of TG-GC Apparatus.

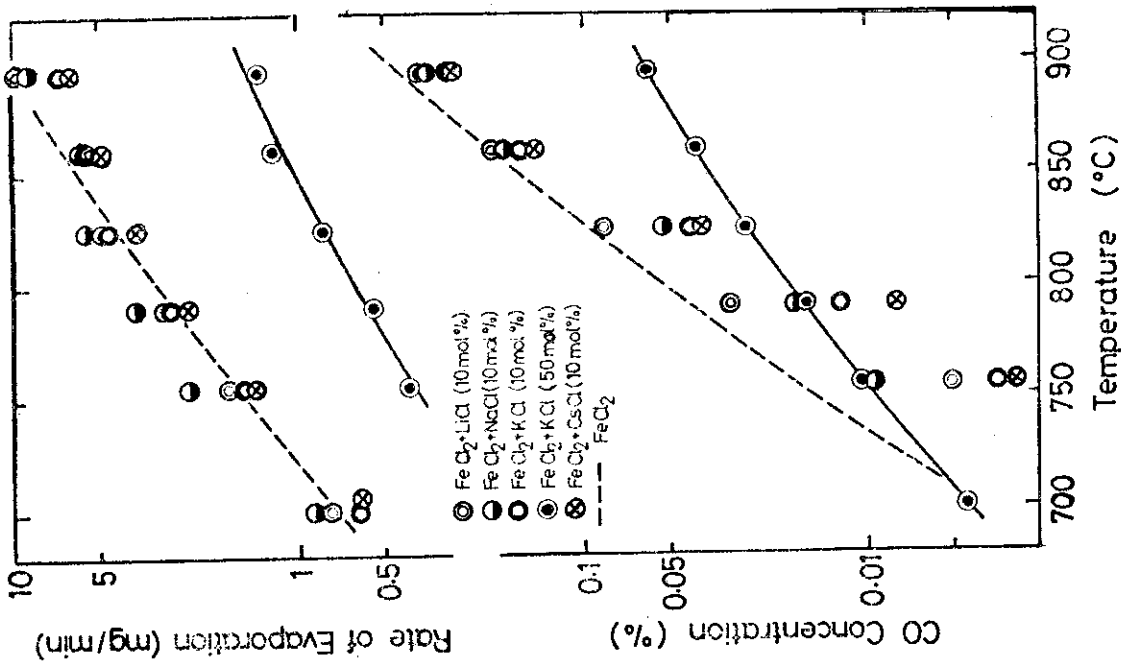


Fig.3 CO Production from CO₂-FeO_x System (TG).
Effect of Alkaline Salt Addition.
CO₂ flow rate; 30 ml/min, sample weight; 1~2g.

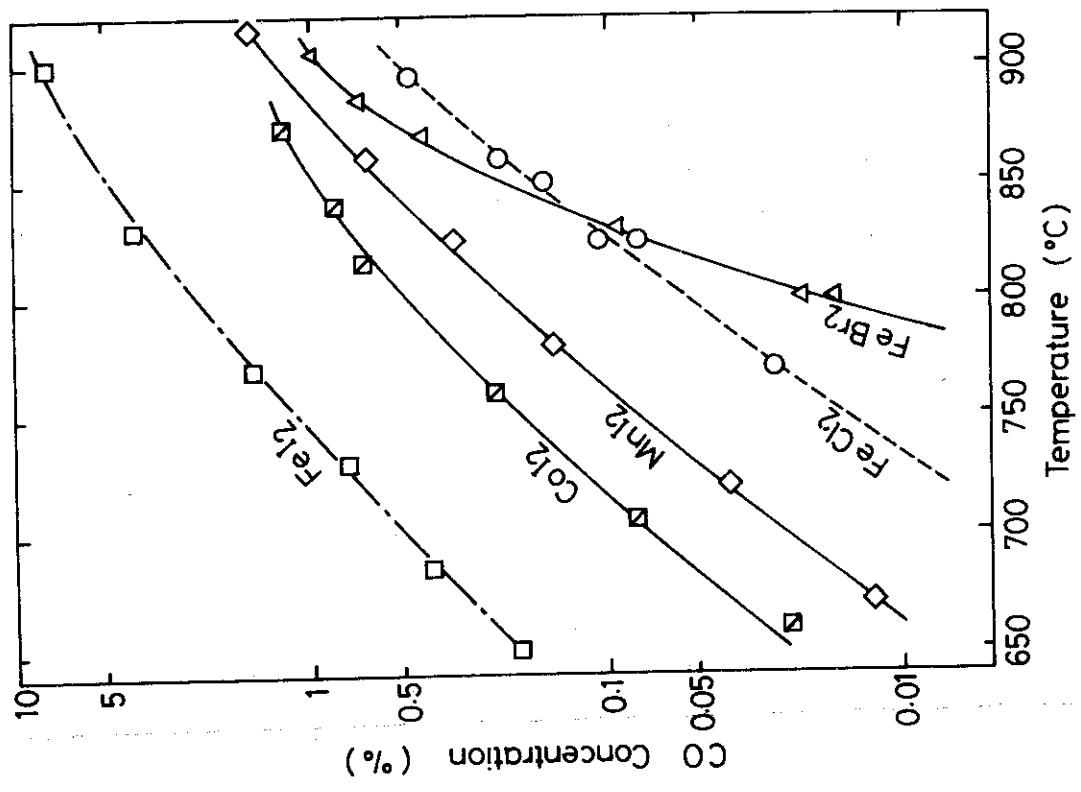


Fig.2 CO Production from CO₂-MX₂ System (TG).
Effect of Reaction Temperature.
CO₂ flow rate; 30 ml/min, sample weight; 1~2g.

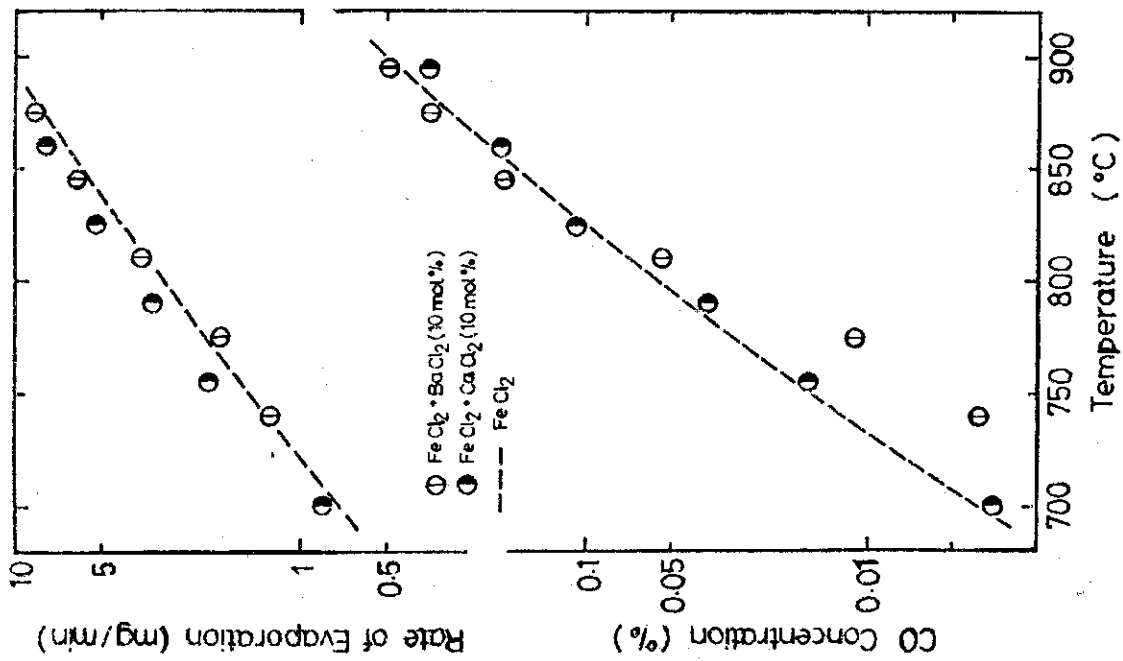


Fig. 4 CO Production from CO₂-FeCl₂ System (TG).
Effect of Alkaline Earth Salt Addition.
CO₂ flow rate; 30 ml/min, sample weight; 1~2 g.

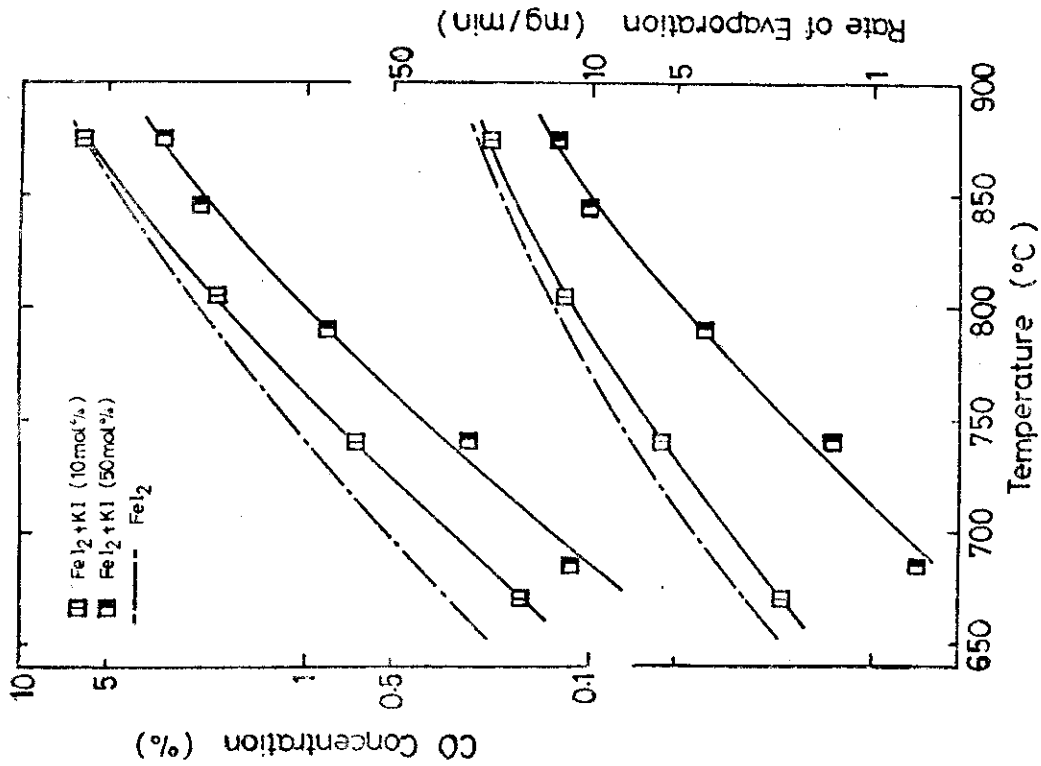


Fig. 5 CO Production from CO₂-FeI₂ System (TG).
Effect of Alkaline Salt Addition.
CO₂ flow rate; 30 ml/min, sample weight; 1~2 g.

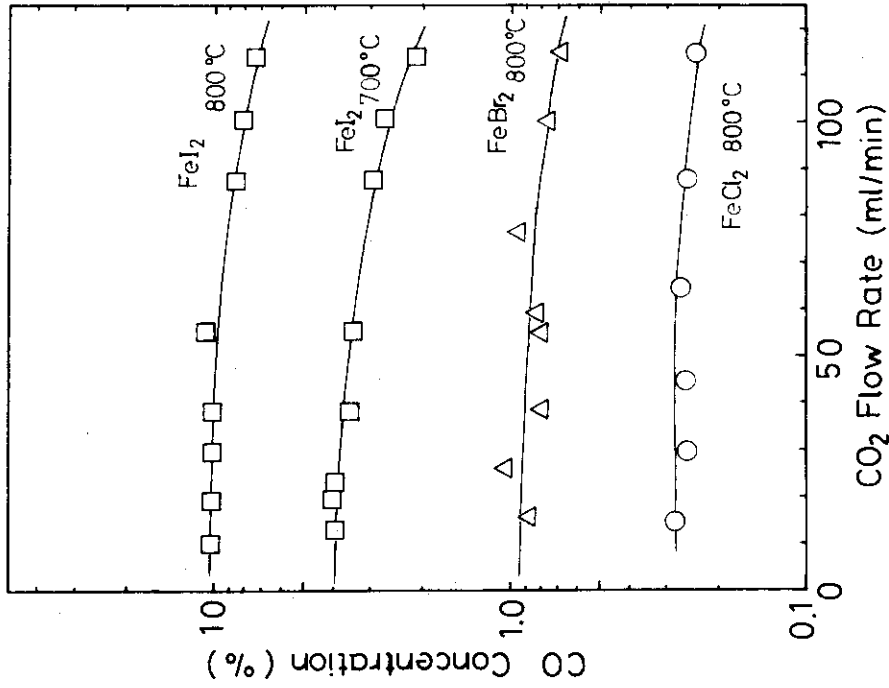


Fig. 7 CO Production from CO₂-FeX₂ System.
Effect of CO₂ Flow Rate.
quartz reactor, FeX₂; 10g.

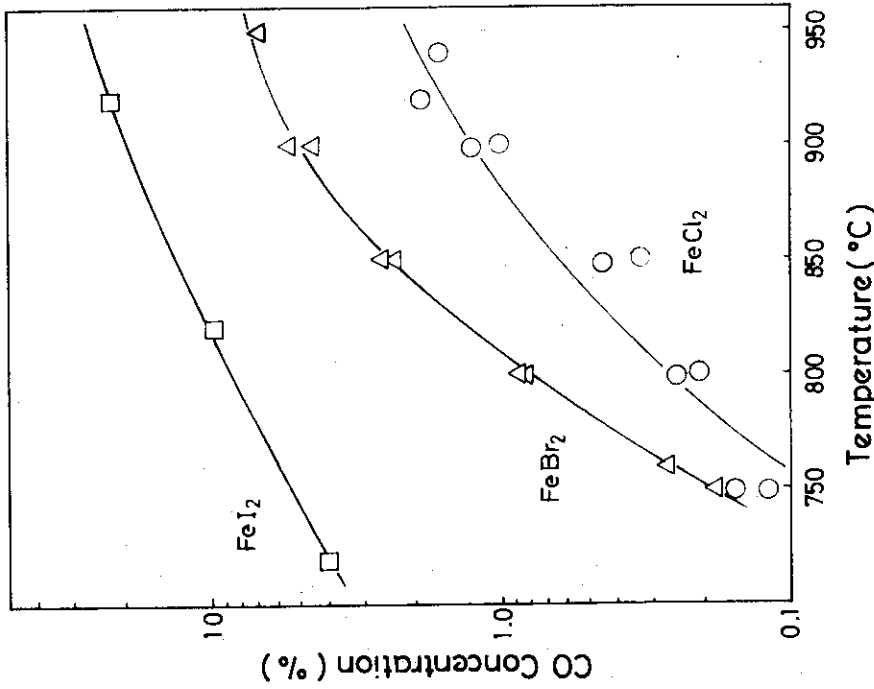


Fig. 6 CO Production from CO₂-FeX₂ System.
Effect of Reaction Temperature.
quartz reactor, FeX₂; 10g, CO₂; 30ml/min.

表3 一酸化炭素生成反応の自由エネルギー変化

反 応	ΔG (kcal/mole of CO)	
	800 °K	1200 °K
(1) $\frac{3}{4} \text{FeCl}_2 (\text{Sl g}) + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \frac{3}{4} \text{Cl}_2$	43.6	36.4
(2) $\frac{9}{4} \text{FeCl}_2 (\text{Sl g}) + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \frac{3}{2} \text{FeCl}_3 (\text{g})$	45.1	29.3
(3) $\frac{9}{4} \text{FeCl}_2 (\text{Sl g}) + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \frac{3}{4} \text{Fe}_2\text{Cl}_6 (\text{g})$	39.3	32.9
(4) $\frac{3}{4} \text{FeBr}_2 (\text{Sl}) + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \frac{3}{4} \text{Br}_2$	32.2	25.4
(5) $\frac{3}{4} \text{FeBr}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \frac{3}{4} \text{Br}_2$	32.1	24.9
(6) $\frac{3}{4} \text{FeI}_2 (\text{Sl}) + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \frac{3}{4} \text{I}_2$	13.7	9.1
(7) $\frac{3}{4} \text{FeI}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 \rightarrow \frac{1}{4} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \frac{3}{4} \text{I}_2$	4.1	6.7

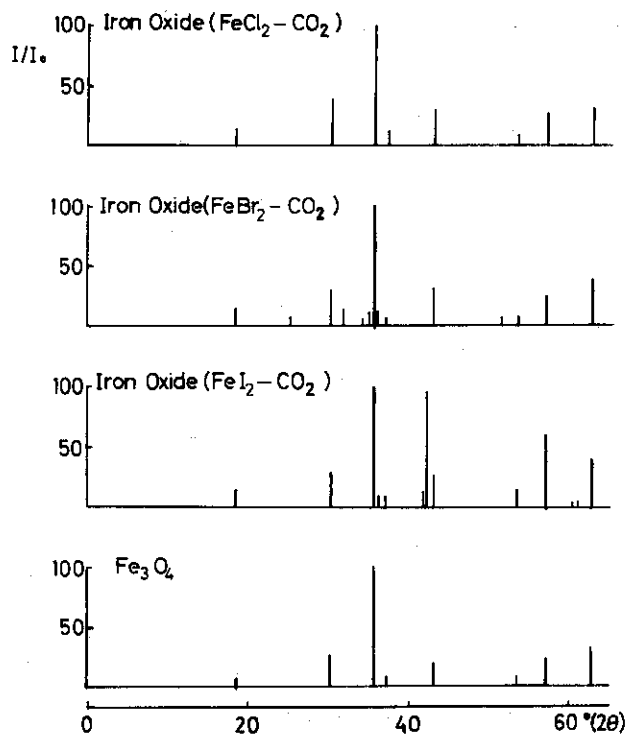


Fig.8 Powder Xray Diffraction Pattern of Iron Oxide obtained from $\text{FeX}_2\text{-CO}_2$ System.
 $\text{CuK}\alpha$, HT800V, 30kV-15mA.

3. 後 続 反 応

3.1 酸化鉄のハロゲン化と酸素発生

前章では、一酸化炭素生成反応について述べた。これと水性ガス転化反応とを併用すれば、水素発生が可能である。従って、さらに酸化鉄を再びハロゲン化鉄に戻す反応と酸素発生反応とを組み合わせれば、閉サイクル水素製造プロセスとなる。高温での一酸化炭素生成反応に組み合わせべき後続反応についての実験を行なった。

3.1.1 実 験

反応容器：石英ガラス製反応容器と100ml栓付三角フラスコを用いた。前者では、ハロゲン化水素蒸気あるいはハロゲンと酸化鉄の反応を、後者ではハロゲン化水素溶液と酸化鉄の反応を調べた。

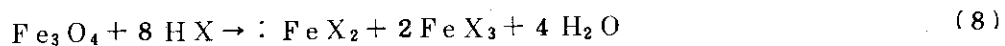
試薬：酸化鉄(II)鉄(III) (Fe_3O_4 , キンダ化学)は130°Cで真空乾燥したものをそのまま用いた。1回の使用量はすべて10gである。ハロゲン化水素溶液 (HI; 柳島製薬, HBr: 小宗化学, HCl; 小宗化学, いずれも試薬特級) は市販品をそのまま用いた。またハロゲン化水素としては, HClとHIは, その溶液から常法に従い気化・乾燥させて, HBrはボンベ入り (Matheson) をそのまま用いた。ヨウ素 (和光純薬) と臭素 (関東化学) は市販品をそのまま、塩素は常法に従って製造したものを, それぞれ用いた。なお, 気相実験では, ハロゲンあるいはハロゲン化水素の使用量は10~20 ml/minでありヘリウム30 ml/minと共に流した。

分析：酸素の分析には, 前述のガスクロを使用した。鉄塩(II)と鉄塩(III)の分析はo-フェナントロリンによる発色・吸光度測定 (波長510 μ , 日立101型分光光度計) によった。

3.1.2 ハロゲン化水素による酸化鉄(II)鉄(III)のハロゲン化と酸素の発生

(1) ハロゲン化水素水溶液中の反応

ハロゲン化水素溶液中で酸化鉄(II)鉄(III)がハロゲン化され鉄塩が生成することは良く知られている。このハロゲン化に伴って, 酸素を放出 (反応(9)), または吸収 (反応(10))する可能性がある。ここでは, 生成したハロゲン化鉄の組成と酸素の吸収・放出について調べた。



る可能性がある。ここでは, 生成したハロゲン化鉄の組成と酸素の吸収・放出について調べた。

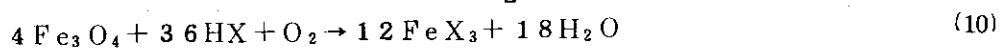
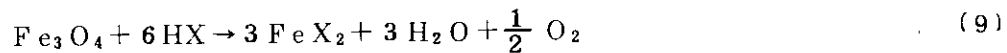


表4にハロゲン化水素溶液中での酸化鉄(II)鉄(III)のハロゲン化における鉄を基準とした転化率, 鉄塩(II)と鉄塩(III)の生成比を示す。酸化鉄(II)鉄(III)10.0gとハロゲン化水素0.470モルとを石英ガラス反応容器中で, ヘリウムあるいは空気を流通させつつ, 室温で約1時間反応させた結果である。いずれのハロゲン化反応もほぼ完全に容易に進行した。しかし, 酸素の放出・吸収は観測出来なかった。

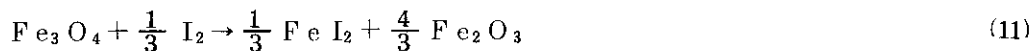
(2) 気相ハロゲン化水素による反応

表5に気相ハロゲン化水素による酸化鉄(II)鉄(III)のハロゲン化における転化率、鉄塩(II)と鉄塩(III)の生成比を示す。酸化鉄(II)鉄(III)10.0gに石英ガラス反応容器中200℃でハロゲン化水素を流して反応させた。ハロゲン化水素の全流量は約10ℓであり、10~20 ml/minの流速でヘリウム30 ml/minと共に反応容器に送った。ハロゲン化においては、鉄塩(III)の生成比が溶液系反応に比べて少ない。酸素の発生はない。

3.1.3 ハロゲンによる酸化鉄(II)鉄(III)のハロゲン化と酸素の発生

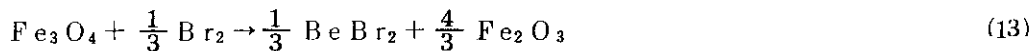
一酸化炭素生成反応において、ハロゲンが副生する。ここでは、ハロゲンを用いての、酸化鉄(II)鉄(III)のハロゲン化とそれに伴う酸素の発生について調べた結果を述べる。

ヨウ素：管状炉内で、アルミナ製ボートに入れた酸化鉄(II)鉄(III)を加熱し、ヘリウム(30 ml/min)と共にヨウ素蒸気(10~20 ml/min)を導入してヨウ素化反応を試みた。しかし、600℃以下では反応は全く進行せず、600℃以上で酸化鉄(II)鉄(III)の表面がわずかに着色する。酸素は室温から800℃までの反応温度領域では生成していない。この系では、高温で次の反応が若干進行したものと考えられる。



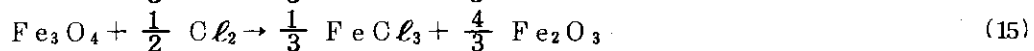
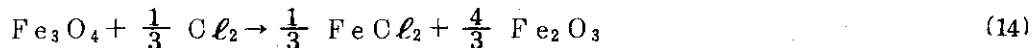
臭素：酸化鉄(II)鉄(III)10.0gを石英ガラス製反応容器に仕込み、臭素(10~20 ml/min)をヘリウム(30 ml/min)と共に導入して、臭素化反応および酸素発生について調べた。

この反応系では反応温度200℃で次の反応が急速に定量的に進行する。しかし、反応はここで止まり、さらに800℃まで昇温させても酸素発生反応は起こらない。ただし臭化鉄(II)の一部はさらに臭素化されて臭化鉄(III)となっている。



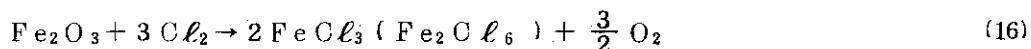
反応生成物から臭化鉄を取り除いた後の酸化鉄試料の粉末X線回折図形をFig.9に示す。これは強磁性体である $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折図型に一致しており、酸化鉄(II)鉄(III)と同様スピネル型結晶構造を持つ。この試料を空气中で赤熱したところ、重量変化はなく、強磁性が失なわれた。赤熱により $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化したと考えられる。

塩素：臭素の場合と同様に実験した。この系でも200℃付近の反応温度において次の反応が速やかに並行して進行する。



さらに反応温度を上げると、500℃から酸素の発生が観測された。表6に500℃から800℃における酸素発生量を全ガス(He+Cl₂)中に占める濃度および塩素ガス中に占める濃度として示す。反応温度が900℃以上であれば発生する酸素濃度は10%以上になると期待できる。

酸素の発生に伴ない反応管上部に副生する塩化鉄を化学分析してその組成を求めた。総塩化鉄量1.42gに対し吸光度分析から求めた塩化鉄(II)は0.05g、塩化鉄(III)は1.54gであった。従って、この高温反応は、次式によって表わすことができる。



3.1.4 酸素発生反応のまとめと熱力学的計算

ハロゲンの関与する酸素発生反応として前項までに考えられた反応および関連する反応について、 ΔG を計算した。その結果を表7に示す。

この表から、平衡論的にみて可能な酸素発生反応として塩素を用いる反応系をあげることが出来る。すなわち、塩化鉄(III)および酸化鉄(III)の生成反応(15)と酸化鉄(III)の塩素化に伴う酸素発生反応(16)との組合せである。ヨウ素と臭素の場合には前段の反応は共に可能であるが、酸化鉄(III)のハロゲン化に伴う酸素の発生は、熱力学的にみて困難であり、実際、実験によってもこのことが示された。

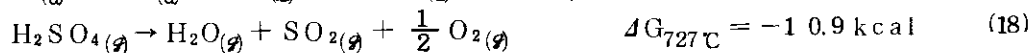
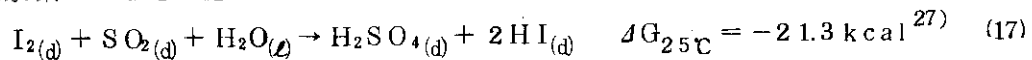
ハロゲン化水素による酸化鉄(II)鉄(III)のハロゲン化について3.1.2に述べた。熱力学的にみれば、ハロゲンの種類に関係なく、反応(8)の ΔG 値は反応(9)に比べて小さく、従って、ハロゲン化水素を用いての酸素発生も困難である。

前章で、一酸化炭素生成反応(転化反応と組み合わせて、水素発生反応となる)は、ヨウ化鉄(II)-炭酸ガス系で最も効果的に進行し、反応温度900℃において約20%の一酸化炭素濃度が得られることを述べた。しかし、このヨウ素を用いる系での酸素発生反応は理論上も、実験上も極めて困難である。また、塩素-酸化鉄(II)鉄(III)系では酸素の発生は容易であるが、一酸化炭素の生成濃度は低い。

3.1.5 ヨウ素を用いる酸素発生反応

ヨウ化鉄(II)を用いる高温反応では一酸化炭素生成濃度が比較的高く、塩化鉄(II)での反応のような反応容器の激しい腐蝕もないので、ヨウ素系でサイクルが閉じれば、反応はやり易い。そのため、ヨウ素を用いる酸素発生反応を検討した。

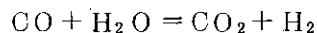
酸化鉄(II)鉄(III)のヨウ素化を伴う酸素発生反応の自由エネルギー変化は、1200Kにおいておよそ+70 kcal/mol of O_2 である。従って、この酸素発生ステップは単独の反応としては実行困難であり、いくつかのサブステップに分割して考える必要がある。すでに、ヨウ素を用いる閉サイクル熱化学水素製造プロセスとして多くのプロセスが考案されているが、ここでは、それらの一つ、ヨウ素-二酸化硫黄-水系の反応ステップを取り上げることにする。これによれば、酸素は、反応(17)での生成物硫酸の熱分解により発生する。反応(17)は、硫酸¹⁷⁾とヨウ化水素の分離を考慮して電池反応として扱うことが提案されているが、反応(18)と共に



平衡論的にみて可能な反応である。反応(17)で生成するヨウ化水素を用いて、反応(8)に従い、酸化鉄(II)鉄(III)のヨウ素化を行えば、閉サイクル化が完成する。

3.2 一酸化炭素転化反応

次の反応(一酸化炭素転化反応)は、現在までに石炭からの発生炉ガスあるいはナフサやメタンの水蒸気改質ガス中の、一酸化炭素を水素に転化するため工業的に実現されている反応である。



この反応の概要を、アンモニア製造用水素のナフサ改質による製造プロセス中の場合について簡単にまとめてみる。

ナフサ (C/H~5) は $30\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, 最高 800°C で水蒸気 (水蒸気と炭化水素の C とのモル比は 3.0~3.5) 過剰の条件で第 1 改質工程を行い, N_2 配合, CH_4 分解 (7~8% → 0.2~0.3%), 昇温 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ の反応が高温ほど右へ進むため) の目的で, 最高 1000°C の第 2 改質工程を行う。改質ガスは次に CO 転化工程に送られて, 上記転化反応を行う。転化工程は 2 段に行われ, 第 1 段は鉄・クロム系の高温転化触媒により $350^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で, 第 2 段は銅・亜鉛系の低温転化触媒により $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ で行う。この 2 段転化工程の前後でガス組成の 1 例は, 表 8 のようになっている。²⁸⁾

表を見て明らかことは, 反応ガス組成が極めて H_2 濃度が高い条件で, 残りの CO を更に H_2 に転化するために, 過剰の水蒸気を加えていることである。表の例では CO に対し H_2O はモル比で 3.5 倍加えられ, 反応後も添加量の 71% の H_2O が残る。

反応後のガスは冷却 (熱交換) により水が除かれ, CO_2 , CO がそれぞれ除かれる。脱 CO_2 工程では以前は高圧水洗法が行われたが, 現在は熱 K_2CO_3 水溶液 (時に As 化合物, アミン類を添加) またはモノエタノールアミンなどのアミン類水溶液による溶液吸収法が用いられる。脱 CO 工程でも, 以前に用いられた液体窒素洗浄法や銅液洗浄法, あるいは 2 段転化 2 段洗浄法は現在は行われなくなった。代わりに CO 0.3~0.4% 以下の (CO_2 も脱 CO_2 工程で 0.1~0.2% 以下になっている) ガスに対して有効なメタネーション法 (ニッケル触媒上 300°C 付近で $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ などの反応を行う) が採用されている。

以上概観したように一酸化炭素転化反応は水を大過剰に用いた条件で行われて来ているから, もしそのようなことが難しい場合には種々の問題が生じるであろう。問題点としては, H_2O , H_2 過剰の場合と, 触媒, 反応器材料などに予想される変化である。酸化鉄は, 水蒸気過剰雰囲気では酸化鉄 (II) 鉄 (III), Fe_3O_4 が安定であり, 触媒もその組成になっている。²⁹⁾ 従って, ガス組成 ($\text{CO} + \text{H}_2 / \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 比など) が酸化側の場合, 触媒はかなり低温でも, また, 配管ではより高温 (500°C 以上) で, 既知の工業的反應条件における異なる状況が予想される。閉サイクルプロセスの構成にあたっては, このような状況が起きる可能性もあろう。

反応の平衡定数 K_p は, 次式で与えられ, この式によって計算した結果を表 9 に示した。²⁹⁾

$$K_p = (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}) / (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$\log_{10} K_p = (2019.8) / T - (0.911) \log T + (0.000973) T$$

$$-0.000000149 T^2 - 0.331$$

転化反応は, 前述のように閉サイクル炭酸ガス分解反応が行われるとき, これと組合せて, 閉サイクル水分解反応が構成できる。一方, 次のようにその逆反応を考えれば, 逆に閉サイクル水分解が行えるとき, これと組合せて, 炭酸ガス分解閉サイクルが構成できる。この関係を,

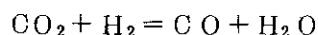


図 10 に示した。

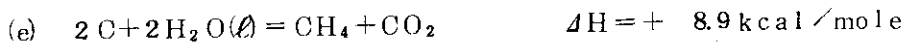
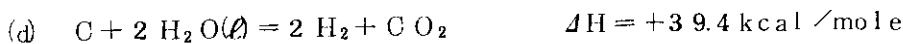
このように, 一酸化炭素転化反応 (およびその逆反応) は, 水または炭酸ガスの閉サイクル分解法と組み合わせてその価値を増すが, さらに他の面への応用も考えられることを指摘してお

きたい。

その1つは、石炭ガス化に関連した反応との組み合わせである。石炭は水素があれば反応(a)の発熱反応でメタンに転換できる。しかし水素源がない場合は、石炭の一部を燃焼させて、次の



ように水蒸気との吸熱反応を行わせて、水素、一酸化炭素あるいはメタンを得ることが行われ



てきた。この吸熱分を原子炉から供給できれば、石炭所要量の30~40%の節約になるとされる。石炭のほか、石油系の重質油等の水素、一酸化水素への転換についても大筋は同様である。これらの反応は、反応自体と原料の性質で、水素、一酸化炭素、あるいはメタンの組成がきめられるため、これら生成物組成を目的に応じて変えることが行われる。このために一酸化炭素転化反応は広く用いられている。

他の1つの応用は、水素の同位元素濃縮プロセスへの応用である。重水炉からのトリチウム含有重水から、あるいは再処理工場からのトリチウム含有軽水から、トリチウムを回収するため、さらに天然水からの重水の採取にも原理的には応用可能である。

原料水を、水素/水の交換反応塔をへて、一酸化炭素転化の正・逆反応ループに供給する。原料水中の水素は水素ガス中に移行し、交換塔で重い水素は再び水相へ移行する。この重い水素は供給される水素と共に、転化反応にループし、結局、酸化還元装置と交換塔の間で重い水素が捕えられる。この関係を図11に、重水炉からのトリチウムの濃縮システムの場合を例として示した。

実際には、酸化還元装置内の正・逆の転化反応は、反応の平衡定数が表9に示すようにある程度の反応速度が得られる600°K付近以上の温度で1からあまり離れていないから、正・逆反応共ある程度の段数が必要であろう。すなわち、反応器と分離器を数段づつ重ねないと反応は完全に進まない。

このように、一酸化炭素転化反応の応用は種々考えられ、その研究は必ずしも水素製造研究のみの分野に結果が限定されない。しかし、詳述は避けるが、目的、条件によってこれまで実用化されてきた反応ではあるが、再検討が必要になることは充分予見できる。その第一は前述の触媒、反応器、など反応ガス組成や不純物の影響が大きいと思われる点での検討である。

表 4. ハロゲン化水素溶液中での酸化鉄(II)鉄(III)の反応

ハロゲン化水素	転化率(%)	鉄塩(III)/鉄塩(II)
HCl	100 (100)	4.8 (4.3)
HBr	96.6 (98.4)	4.7 (6.0)
HI	100 (100)	1.4 (1.7)

上段は空気中での反応，下段()内はヘリウム中での反応

表 5. ハロゲン化水素気流中での酸化鉄(II)鉄(III)の反応

ハロゲン化水素	転化率(%)	鉄塩(III)/鉄塩(II)
HCl	26.2	0.67
HBr	89.6	0.06
HI	98.6	0.00

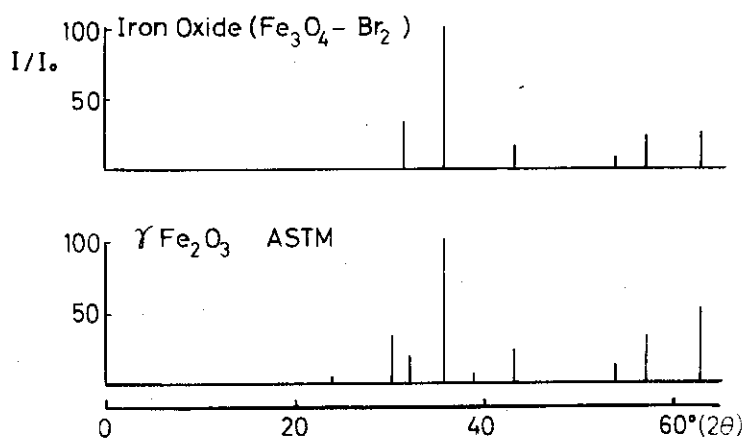


Fig.9 Powder Xray Diffraction Pattern of Iron Oxide obtained from Fe₃O₄-Br₂ System.
CuK_α, HT800V, 30KV-15mA.

表6. 酸化鉄(II)鉄(III)一塩素反応系からの酸素発生

発生酸素濃度 (%)	反応温度 (°C)			
	500	600	700	800
塩素ガス中の濃度	0.27	1.33	4.05	7.92
全ガス中の濃度	0.09	0.44	1.35	2.64

表7. 等圧自由エネルギー変化 ΔG (計算)

	ΔG(kcal/reaction)		
	500°K	800°K	1200°K
(1) $Fe_3O_4 + \frac{1}{3} I_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{3} FeI_2(s) + \frac{4}{3} Fe_2O_3$	-1.8	2.3	6.5
(2) $\frac{2}{3} Fe_2O_3 + \frac{4}{3} I_{2(g)} \rightarrow \frac{4}{3} FeI_2(s) + O_2$	108.1	90.2	67.9
(3) $Fe_3O_4 + \frac{1}{3} Br_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{3} FeBr_2(s) + \frac{4}{3} Fe_2O_3$	-10.4	-5.8	-0.6
(4) $\frac{2}{3} Fe_2O_3 + \frac{4}{3} Br_{2(g)} \rightarrow \frac{4}{3} FeBr_2(s) + O_2$	76.4	58.2	35.5
(5) $Fe_3O_4 + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{3} FeCl_3(s) + \frac{4}{3} Fe_2O_3$	-16.4	—	—
(6) $\frac{2}{3} Fe_2O_3 + 2Cl_{2(g)} \rightarrow \frac{2}{3} Fe_2Cl_6(g) + O_2$	31.9	21.4	8.7

表8. CO転化工程でのガス組成の一例 (vol %)

	H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	Ar
CO転化工程入口	35.1	6.1	10.5	33.7	0.1	14.3	0.2
高温転化器出口	27.1	14.1	2.5	41.7	0.1	14.3	0.2
低温転化器出口	24.9	16.3	0.3	43.9	0.1	14.3	0.2

28)
文献のデータによる。

表9. CO転化反応平衡定数, K_p ²⁹⁾

温度 (°K)	300	400	500	600	650	700	750	800	900
平衡定数 K_p	4608	7823	6967	1428	7836	4715	3054	2099	1.140
温度	1000	1100	1200	1300					
K_p	0.7109	0.4897	0.3631	0.2847					
$1/K_p$	1.407	2.042	2.754	3.513					

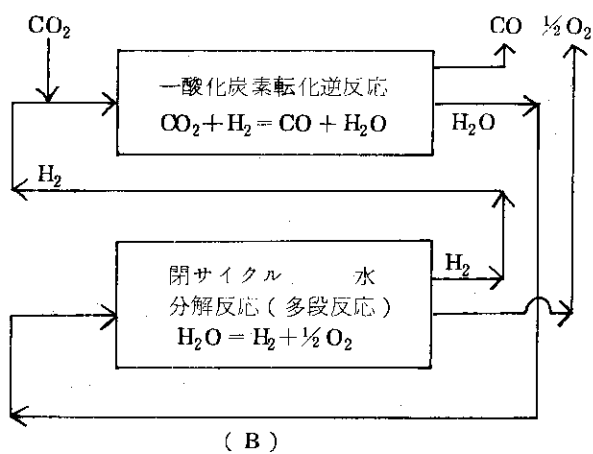
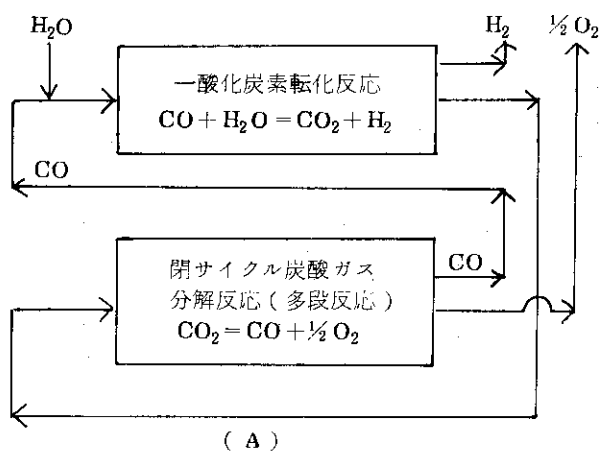


図10 転化反応(正・逆)と水・炭酸ガス分解反応の組合せ

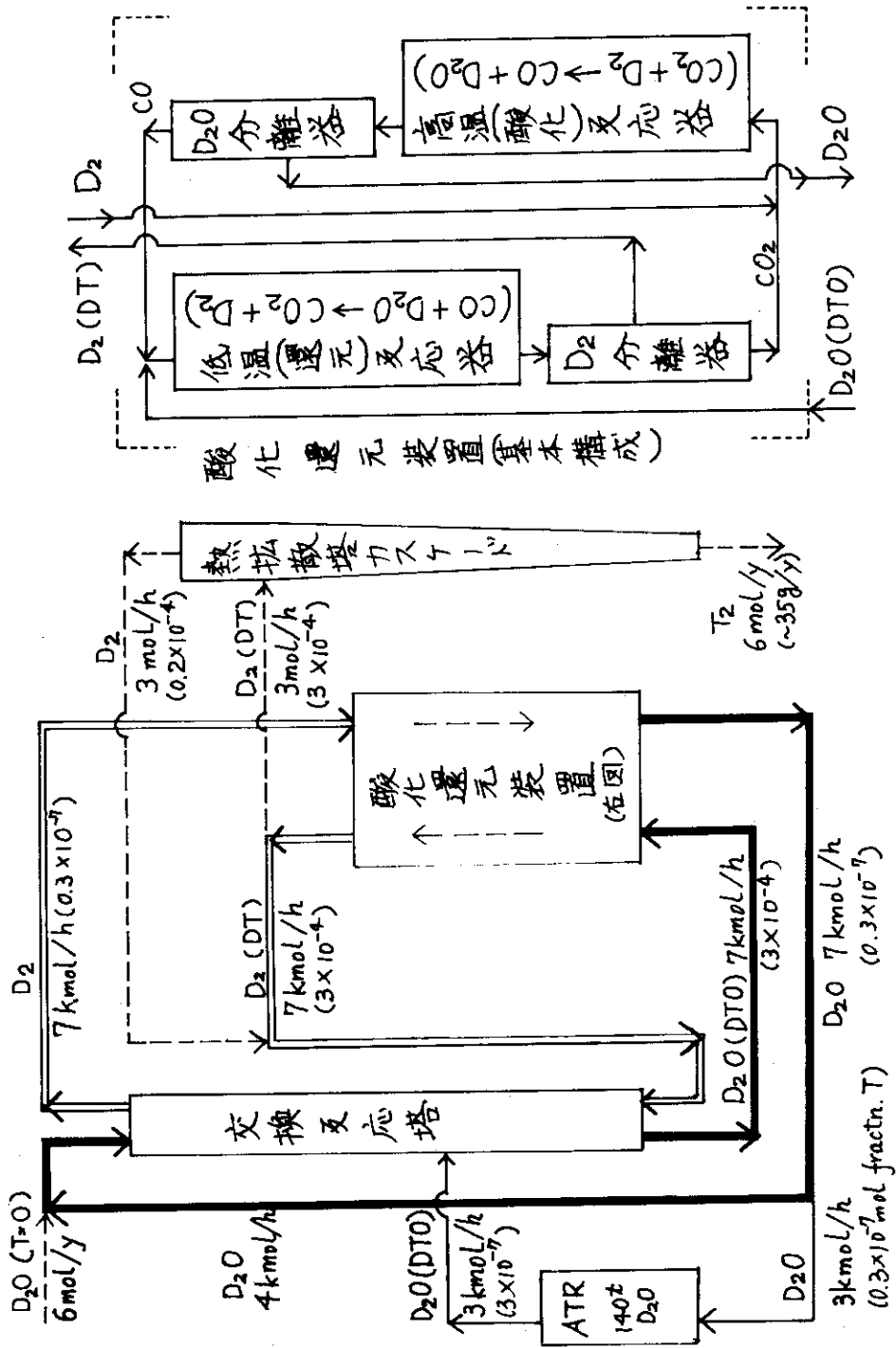


図 1.1 転化反応を用いたトリチウム濃縮システム例

4. 放射線化学的水素製造プロセスの研究

放射線化学反応は水素製造プロセス中の一段の反応として用いられる可能性がある。そのため我々は現在のところ最も有望と考えられる炭酸ガスの放射線分離について研究してきた。他所においても、放射線化学反応を利用して、放射線のエネルギーを化学的なエネルギーに変換する試みがあり、最近特許や考察が出ている。用いられる反応としては炭酸ガスの放射線分解がもっとも多く、他には塩化水素、臭化水素の放射線分解がある。放射線源としては、使用済核燃料や原子炉等があるが、それ以外に核融合炉からの放射線も考えられているのが新しい傾向である。

4.1 炭酸ガス-プロパン系の放射線分解

4.1.1 これまでの研究との比較

純粋の炭酸ガスでは放射線照射によって生成した一酸化炭素が再酸化され（逆反応）、見掛け上放射線分解が進行しない。この逆反応をプロパンで阻止して一酸化炭素の生成を調べる。逆反応阻止剤としては、プロパンの他にも、 NO_2 、 CH_4 、 SO_2 、 C_3H_6 など多くの化合物が挙げられている。プロパンの阻止剤としての特長は以下の点が考えられる。1) 一酸化炭素を再酸化する酸化種として考えられるO原子、 O^\pm 、 $(\text{CO}_2)_n^\pm$ 、 O_2^\pm 、 $(\text{CO}_2)_n^\pm$ 、 $(n \geq 0)$ など全ての活性種と反応して逆反応を阻止する。2) プロパンとこれら酸化種との反応の結果、含酸素化合物が生成する。その結果、一酸化炭素の生成G値が大きいことを期待できると共に、含酸素化合物の生成を調べることにより酸化種の性質についても知見がえられる可能性がある。

逆反応に関与している酸化種の性質や逆反応のメカニズムなどは重要な問題である。なぜなら、反応それ自身が学問的に興味があるばかりでなく、炭酸ガスの放射線分解を水素製造プロセスに組込むためにも、逆反応のメカニズムの解明は必要なことだからである。

4.1.2 実験と結果

(1) 実験法

炭酸ガス（高千穂化学，pure gas，99.99%以上）とプロパン（高千穂化学，research grade，99.7%以上）とは液体窒素トラップで凝縮しないガスを取り除いて用いた。バイレックスガラスアンプル（160 ml と 64 ml）は蒸留水で充分洗浄した後、よく乾燥した。アンプル中の反応ガスの圧力はステンレス製ブルドンゲージで測った。照射は $^{60}\text{Co}-\gamma$ （ $0.32 \sim 4.2 \times 10^6 \text{ R/h}$ ）で行い、吸収線量一定（ $7.6 \times 10^6 \text{ Rad}$ ）でG値を求めた。

(2) 分析法

炭酸ガス-プロパン系の放射線分解によつては、一酸化炭素の他にも多数の生成物が生成する。それらを完全に同定、定量することは困難であるが、四種類のカラムによるガスクロマトグラフィーと質量分析計によつてその大略を分析することができた。用いたカラムは以下の通

りである。カラム I ; モレキュラーシーブ 5 A, 1 m 室温 (O₂, N₂, CH₄, CO を分離定量)。カラム II ; ポラパック Q, 2 m, 室温 (CH₄, C₂H₆, C₂H₄)。カラム III ; ポラパック T (2m) と PEG を 0.5 % ポラパック T に塗付したもの (5 cm), 120°C (CO, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, H₂O, MeOH, Me₂CHCH₂Me, n-C₅H₁₂, $\begin{matrix} \text{Me} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & & / \\ & \text{O} & & \end{matrix}$, EtOH, Me₂CO 等 11 成分を分離定量)。カラム IV ; ポラパック Q, 2 m, 120°C (CO₂, i-PrOH, 2 メチルペンタン)。質量分析計では水素, メタン, 一酸化炭素, 酸素を定量した。Fig. 12 にカラム III で分析したガスクロによる分析例を示す。

各生成物の中でも水の分析は, 大気中の水分や反応容器壁面に付着した水分などの混入, 分析器具壁面への生成水の付着等があり, 分析が困難であった。以下の諸点に注意して分析を行った。① 反応容器, 分析用真空ライン, ガスクロサンプラー等の乾燥方法を一定にする。② カラムはガラスカラムとし, キャリヤーガス流路中のデッドボリュームを小さくするようにガスクロを改造した。③ 分析ガスはカラムの容量の範囲で多量 (7ml 中 2 気圧) とした。(水の量として 0.1 μmol 以上)。④ 分析ガスをガスクロサンプラーに採取する前に真空ライン, ガスサンプラーの内壁に同じ分析ガスをふれさせる。(5 分間) ⑤ 軽く上記ガスを真空ポンプで排気 (約 2 秒) した後, 分析ガスを導入する。⑥ その他分析ガスのサンプラー導入からガスクロ注入までの諸操作を厳格に同一条件で行う。

(3) 逆反応機構

プロパン濃度が十分高いと逆反応は完全に阻止されるが, プロパン濃度を低くすると逆反応が起る。そのため G(CO) 値が小さくなることが期待できる。そのようなプロパン濃度領域があれば, そこで反応をしらべることにより, 逆反応のメカニズムが解明できる。

プロパン濃度を 1 % から 0.1 % まで低くした時の G(CO) 値を Fig. 13 に示す。プロパン濃度が 0.5 % 以下で逆反応が起り, G(CO) 値が減少している。プロパン濃度が 0.5 % 以下の G(CO) 値の圧力依存性と線量率依存性とを調べた (Fig. 14, 15)。これらの図の結果は, 逆反応は高圧程又低線量率程進行することを示している。

逆反応のメカニズムは以下の如くであると考えられる。



ただし $\begin{cases} X^- : \text{O}^- (\text{CO}_2)_n \text{ 又は } \text{O}_2^- (\text{CO}_2)_n \\ Y^- : X^- \text{ 以外の陰イオンおよび電子} \\ X^+ : \text{陽イオン} \end{cases}$

(4) 一酸化炭素の最大収率 (転化率)

炭酸ガスの放射線分解が水素製造プロセス中の一段の反応として成立しうるためには, エネルギー変換効率が高いと共に, 転化率 (1 回の照射によって仕込炭酸ガスが一酸化炭素に転化する割合) も高いことが必要である。プロパン添加量を 1 %, 5 % とした時の最大転化率を求めた所 0.8 %, 2.5 % であった。それに要した線量は, それぞれ, 10⁸ Rad, 4 × 10⁸ Rad であった。転化率を高めるためにはプロパン添加率を増せばよい。この時にはしかし初期 CO 生

成収率が低下する³¹⁾。

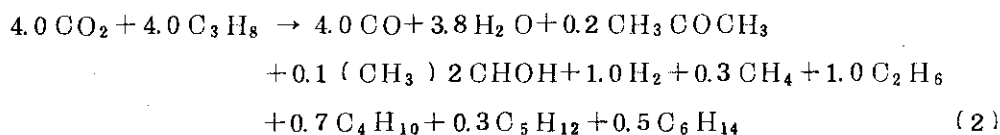
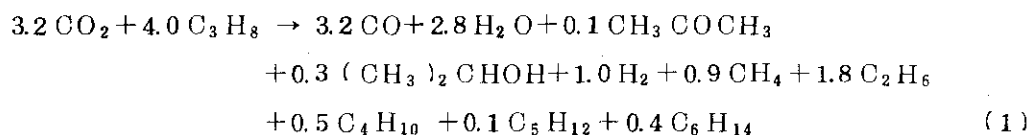
4.2 物質収支と熱収支

閉サイクル水素製造プロセス中の一段の反応として使うためには、反応の物質収支を完全に取る必要がある。さらに放射線のエネルギーが化学的エネルギー（反応の生成系と原系の生成熱の差をとる）へ有効に変換されたか否かを知るためには熱収支を求める必要がある。

4.2.1 物質収支

^{60}Co - γ 線および原子炉内放射線（FF+n γ ）のエネルギー一定量（ $6.0 \times 10^{23} \times 100 \text{ eV} = 2306 \text{ kcal}$ ）を反応系が吸収した時に進行した反応は（1）、（2）式の如くであった。各物質の係数が放射線化学反応におけるG値に等しい。線量率（ γ 線： $0.96 \times 10^6 \text{ Rad/h}$ 、（FF+n γ 線による反応

γ 線による反応



n γ 線； $11 \times 10^6 \text{ Rad/h}$ ）と照射時間以外は反応条件をそろえた。反応容器；43mlステンレスカプセル，全圧；6気圧，組成；95% CO_2 +5% C_3H_8 ，吸収線量； $20 \sim 30 \times 10^6 \text{ Rad}$ 。反応式の各係数は炭酸ガス以外は全部実測値である。炭酸ガスの係数は酸素原子の物質収支から計算によって求めた。

反応式（1）、（2）を比較すると、 γ 線照射と（FF+n γ ）線照射に関して、以下のことが明らかである。①COの生成は（FF+n γ ）線照射による方が多い。②水の生成も（FF+n γ ）線照射による方が多い。③2-プロパノールの生成は γ 線による方が多い。④炭化水素類の生成に関しては、プロパンの分解生成物である、メタン、エタンは γ 線照射による方が多い。ブタン、ペンタン、ヘキサンの生成は（FF+n γ ）線照射による方が多い。

①、②、③は逆反応のメカニズムと関係のある結果であり、④はFF照射による気相でのLET効果と考えられる。（1）、（2）式を用いて物質収支が求められる。

(1) γ 線による反応の物質収支

	C	H	O
原系	15.2	32.0	6.4
生成系	13.8	36.8	6.4

(2) (FF+n γ)線による反応の物質収支

	C	H	O
原系	16.0	32.0	8.0
生成系	14.5	36.4	8.1

物質収支は完全とはいえないが、反応式(1)、(2)は反応全体の大体の傾向を表わしていると考えられる。

4.2.2 熱収支

反応式(1)、(2)において、原系と生成系の生成熱の差は、放射線のエネルギー一定量(2306 kcal)吸収当りの化学エネルギー増加であり、次の如くなる。

(1) γ 線(2306 kcal)による反応の熱収支

$$\begin{aligned} \Delta H_f \text{生成系} - \Delta H_f \text{原系} &= -365.90 - (-399.98) \\ &= 34.08 \text{ kcal} \end{aligned}$$

(2) (FF+n γ)線(2306 kcal)による反応の熱収支

$$\begin{aligned} \Delta H_f \text{生成系} - \Delta H_f \text{原系} &= -427.65 - (-475.16) \\ &= 47.51 \text{ kcal} \end{aligned}$$

反応(1)、(2)共約34 kcal、47 kcalの吸熱反応である。エネルギー変換効率としてはそれぞれ、1.5%、2.0%である。 γ 線より原子炉内放射線の方がエネルギー変換効率が高いという興味ある結果がえられたが、両者共実用化を考えると効率としては低い。

4.3 結果の評価と今後の研究方針

炭酸ガス—プロパン系の放射線分解についてこれまでに研究した結果以下のことが明らかになった。

- ① 反応全体の熱効率が1~2%と低い。
- ② 多数の生成物が生成する。主生成物は一酸化炭素と水である。
- ③ プロパン低濃度領域での生成一酸化炭素の再酸化反応(逆反応)を調べることにより、そのメカニズムが明らかになった。

①の熱効率の低い原因としては、一酸化炭素の生成(吸熱反応)と共に水が生成(発熱反応)していることが挙げられる。プロパン添加を変えない限り、この水の生成を阻止することは困難と考えられる。さらに②の多数の生成物も、閉サイクルプロセス中の反応としては良くない特性である。①、②のことからこの反応系は、プロセス中の一段の反応としては、不適である。③の逆反応のメカニズムが明らかにされたことは、今後炭酸ガスの放射線分解を利用して、エネルギー変換を考えるための基礎の一つである。

今後は、逆反応阻止剤として、プロパンの代りに簡単な無機ガス(たとえば、NO₂、NO、SO₂など)を用いて炭酸ガスの放射線分解を試みる。水の生成のような発熱反応が進行しない

こと、又生成物の数がすくないこと等が予想され、プロセス中の反応としてより有望と考えられる。

5. ま と め

ハロゲン化物と炭酸ガスを中間反応物質とする、閉サイクル熱化学法水分解プロセスの研究について次のことが明らかになった。

(1) 炭酸ガスと塩の高温反応により、一酸化炭素を生成するが、その濃度は多くは数%以下であり、沃化鉄でのみ、20%以上となった程度であった。

(2) この高温反応で生ずる酸化鉄は、塩化鉄(II)、臭化鉄(II)、沃化鉄(II)のどれを原料としても、酸化鉄(II)鉄(III)であることが判った。

(3) 塩化鉄(II)を用いる場合、効率は悪いが閉サイクルを構成することは可能である。

(4) 沃化鉄(II)を用いる場合、高温反応の一酸化炭素濃度はある程度高く、また生成する酸化鉄(II)鉄(III)を沃化水素水溶液により沃化鉄(II)とすることは可能である。しかし、酸化鉄を用いて酸素発生反応を行うことは困難である。

(5) 鉄系サイクルで、鉄塩に他の塩類を添加して活性を変え、一酸化炭素濃度を向上させようとして試みた、塩類添加効果は、認められなかった。

(6) 一酸化炭素転化反応の実験に先立つ検討で、この反応が、広い応用分野を有することが明らかになった。

炭酸ガスの放射線分解により一酸化炭素を得、転化反応によって水素を得る、放射線化学法水分解プロセスの研究で、次のことが明らかになった。

(1) プロパン添加炭酸ガスは、一酸化炭素がかなり高く、特に核分裂片による収率は大きい。

(2) しかし、同時にプロパン分解収率(分解反応生成物の収率)も高く、放射線エネルギーのうち2%前後が化学的なエネルギーに転換されるのみであった。この効率を求めめるため、分析について努力を払い、かなり完全に近い物質収支を得た。

(3) プロパン添加系での低効率は、添加剤をたとえば酸化窒素に変えることによって向上できると思われる。

謝 辞

熱化学反応生成物についての粉末X線回折測定にあたり、中性子回折研究室正木典夫副主任研究員の御協力を得たことを記して、感謝致します。

こと、又生成物の数がすくないこと等が予想され、プロセス中の反応としてより有望と考えられる。

5. ま と め

ハロゲン化物と炭酸ガスを中間反応物質とする、閉サイクル熱化学法水分解プロセスの研究について次のことが明らかになった。

- (1) 炭酸ガスと塩の高温反応により、一酸化炭素を生成するが、その濃度は多くは数%以下であり、沃化鉄でのみ、20%以上となった程度であった。
- (2) この高温反応で生ずる酸化鉄は、塩化鉄(II)、臭化鉄(II)、沃化鉄(II)のどれを原料としても、酸化鉄(II)鉄(III)であることが判った。
- (3) 塩化鉄(II)を用いる場合、効率は悪いが閉サイクルを構成することは可能である。
- (4) 沃化鉄(II)を用いる場合、高温反応の一酸化炭素濃度はある程度高く、また生成する酸化鉄(II)鉄(III)を沃化水素水溶液により沃化鉄(II)とすることは可能である。しかし、酸化鉄を用いて酸素発生反応を行うことは困難である。
- (5) 鉄系サイクルで、鉄塩に他の塩類を添加して活性を変え、一酸化炭素濃度を向上させようとして試みた、塩類添加効果は、認められなかった。
- (6) 一酸化炭素転化反応の実験に先立つ検討で、この反応が、広い応用分野を有することが明らかになった。

炭酸ガスの放射線分解により一酸化炭素を得、転化反応によって水素を得る、放射線化学法水分解プロセスの研究で、次のことが明らかになった。

- (1) プロパン添加炭酸ガスは、一酸化炭素がかなり高く、特に核分裂片による収率は大きい。
- (2) しかし、同時にプロパン分解収率(分解反応生成物の収率)も高く、放射線エネルギーのうち2%前後が化学的なエネルギーに転換されるのみであった。この効率を求めめるため、分析について努力を払い、かなり完全に近い物質収支を得た。
- (3) プロパン添加系での低効率は、添加剤をたとえば酸化窒素に変えることによって向上できると思われる。

謝 辞

熱化学反応生成物についての粉末X線回折測定にあたり、中性子回折研究室正木典夫副主任研究員の御協力を得たことを記して、感謝致します。

こと、又生成物の数がすくないこと等が予想され、プロセス中の反応としてより有望と考えられる。

5. ま と め

ハロゲン化物と炭酸ガスを中間反応物質とする、閉サイクル熱化学法水分解プロセスの研究について次のことが明らかになった。

- (1) 炭酸ガスと塩の高温反応により、一酸化炭素を生成するが、その濃度は多くは数%以下であり、沃化鉄でのみ、20%以上となった程度であった。
- (2) この高温反応で生ずる酸化鉄は、塩化鉄(II)、臭化鉄(II)、沃化鉄(II)のどれを原料としても、酸化鉄(II)鉄(III)であることが判った。
- (3) 塩化鉄(II)を用いる場合、効率は悪いが閉サイクルを構成することは可能である。
- (4) 沃化鉄(II)を用いる場合、高温反応の一酸化炭素濃度はある程度高く、また生成する酸化鉄(II)鉄(III)を沃化水素水溶液により沃化鉄(II)とすることは可能である。しかし、酸化鉄を用いて酸素発生反応を行うことは困難である。
- (5) 鉄系サイクルで、鉄塩に他の塩類を添加して活性を変え、一酸化炭素濃度を向上させようとして試みた、塩類添加効果は、認められなかった。
- (6) 一酸化炭素転化反応の実験に先立つ検討で、この反応が、広い応用分野を有することが明らかになった。

炭酸ガスの放射線分解により一酸化炭素を得、転化反応によって水素を得る、放射線化学法水分解プロセスの研究で、次のことが明らかになった。

- (1) プロパン添加炭酸ガスは、一酸化炭素がかなり高く、特に核分裂片による収率は大きい。
- (2) しかし、同時にプロパン分解収率(分解反応生成物の収率)も高く、放射線エネルギーのうち2%前後が化学的なエネルギーに転換されるのみであった。この効率を求めめるため、分析について努力を払い、かなり完全に近い物質収支を得た。
- (3) プロパン添加系での低効率は、添加剤をたとえば酸化窒素に変えることによって向上できると思われる。

謝 辞

熱化学反応生成物についての粉末X線回折測定にあたり、中性子回折研究室正木典夫副主任研究員の御協力を得たことを記して、感謝致します。

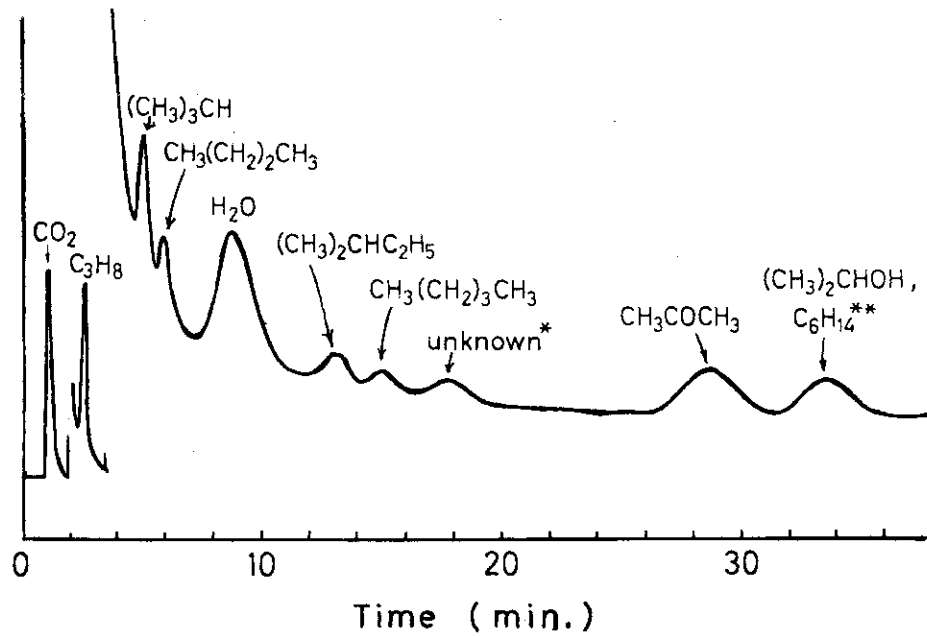


Fig.12 Gaschromatogram of Irradiated Gas
 Column ; Porapak T(2m) + Porapak T coated with
 0.5% polyethylene glycol(7cm), 120°C

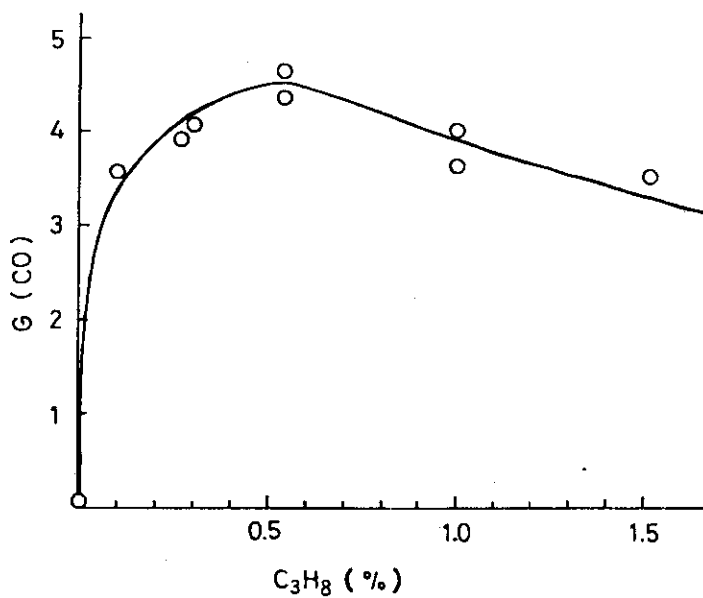


Fig.13 Effect of Propane Addition
 160ml glass ampoule, 1 atm, γ -rays; 0.95R/h,
 absorbed dose; 6.7Mrad

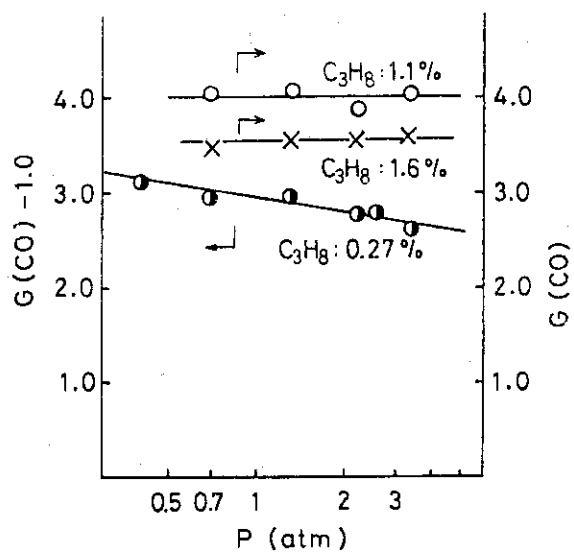


Fig. 14 Pressure Dependence of G(CO)
 64 and 160 ml glass ampoule, γ -rays; 0.95R/h,
 6.7Mrad

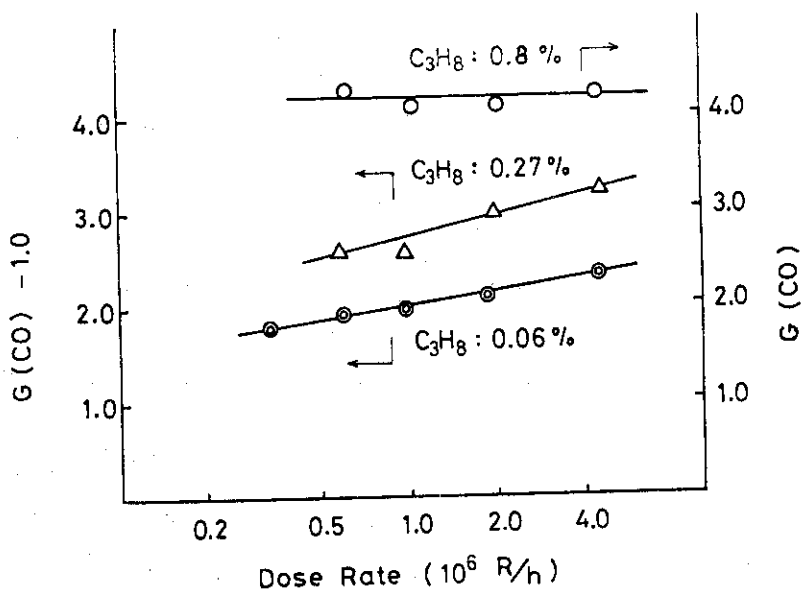


Fig. 15 Dose Rate Dependence of G(CO)
 64ml glass ampoule, 3.2 atm, 6.7Mrad

参 考 文 献

- 1) 上田隆三, 田川博章, 佐藤章一, 安野武彦, 大野新一, 前田充, 「核エネルギーを利用した水からの水素製造法」, JAERI-M 5642, 1974年3月
- 2) 佐藤章一, 中島隼人, 池添康正, 小林敏明, 清水三郎, 「閉サイクル水素製造法の研究・I (1974年度)」, JAERI-M 6139, 1975年5月
- 3) 佐藤章一, 池添康正, 「水素製造法」 日特願昭49-82547(74/7/18), 特開昭51-11088(76/1/28), USP595,324(77/2/28)
- 4) 佐藤章一, 「鉄塩と炭酸ガスを用いる閉サイクル水素製造法」 日特願昭49-128652(74/11/8), 特開昭51-54890(76/5/14), USP628,930(77/3/11)
- 5) 佐藤章一, 「コバルト塩と炭酸ガスを用いる閉サイクル水素製造法」 日特願昭49-133789(74/11/12), 特開昭51-59792(76/5/25)
- 6) 佐藤章一, 「ニッケル塩と炭酸ガスを用いる閉サイクル水素製造法」 日特願昭49-136054(74/11/26), 特開昭51-61496(76/5/28)
- 7) 池添康正, 佐藤章一, 清水三郎, 小林敏明, 中島隼人, 「添加物を用いた炭酸ガスの高収率放射線分解法」, 日特願昭50-26395(75/3/4), 特開昭51-100990(76/9/6)
- 8) S.Sato, H.Nakajima, "A New Class of Thermochemical Hydrogen Production Processes," J.Nucl.Sci.Technol. 12(10), 659(1975)
- 9) S.Sato, Y.Ikezoe, M.Takehisa, R.Ueda, "Closed-Cycle Hydrogen Production via CO₂ Decomposition," T.N.Veziroglu, T.Ohta, eds, "Proceedings for U.S.—Japan Joint Seminar on Key Technologies for the Hydrogen Energy Systems," Yokohama Natl Univ., (1975), p.55
- 10) 佐藤章一, 池添康正, 中島隼人, 小林敏明, 清水三郎, 「核エネルギーによる水素製造, I. 炭酸ガスとハロゲン化鉄を用いる熱化学プロセス」, 原子力学会昭和51年年会講演, H25, 1976年3月
- 11) 池添康正, 佐藤章一, 小林敏明, 清水三郎, 中島隼人, 「核エネルギーによる水素製造, II. 炭酸ガスを用いる放射線化学・熱化学ハイブリッドプロセス」, 同上, H26, 1976年3月
- 12) 佐藤章一, 「核熱利用と水素エネルギー」, 原子力学会誌18(11), 685(1976)
- 13) 佐藤章一, 「ハイブリッド水素製造プロセス」, 1976年5月
- 14) 佐藤章一, 清水三郎, 「硫黄サイクル水分解システムを用いる複合核熱利用水素製造プラント概念設計(抄訳)」, 1976年12月, 原報: NASA CR-134976, 1976年4月
- 15) 亀山秀雄, 吉田邦夫, 国井大蔵, 化学工学論文集1, 541(1975)
- 16) R.E. Chao, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 14, 276(1975)
- 17) M.Dokiya, K.Fukuda, T.Kameyama, et al., Denki Kagaku(J. Electrochem. Soc.Jpn.) 45, 139(1977)

- 18) M. Steinberg, "Advances in Nuclear Science and Technology," vol. 1, E. J. Henley and H. Kouts (eds.), Academic Press. (1962), p.247.
- 19) C. Bettinali, Trans. Am. Nucl. Soc. 20, 793 (1975)
- 20) R. L. Savage, et al. eds., "A Hydrogen Energy Carrier," vol. 1 (Summary), NASA-CR-135995 (N74-11727), 1973年9月. p. 16. Fig. 26 による。
- 21) E. M. Dickson, et al. eds., "The Hydrogen Economy. A Preliminary Technology Assessment," NP-20932, 1976年2月 p. 184-197 による。
- 22) W. J. D. Escher, et al., "Hydrogen Energy. 1st. World Conference," T. N. Veziroglu (ed.), CONF-760304-P1~3, (1976) p. 2A-1.
- 23) J. H. Kelly, et al., "Hydrogen Tomorrow," NASA-CR-146416 (N76-18654~18668), 1975年12月. p. 99, Table VII-9 による。
- 24) Westinghouse Electric Corp., "Studies of the Use of Heat from High Temperature Nuclear Sources for Hydrogen Production Processes," NASA-CR-134918, 1976年1月.
- 25) H. Barnert, in "Nuclear Energy Maturity," P. Zaleski, et al., (eds.), vol. 9, Pergamon Press. (1976). p. 157, Table 2 による。
- 25a) L. Brewer, G. R. Somayajulu, E. Bracket, Chem. Rev. 63, 111 (1963), Table IX による。
- 26) I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," Springer-Verlag, Berlin-Verlag Stahleisen, Dnsseldorf. (1973)
- 27) M. Kh. Karapet'yants, M. L. Karapet'yants, "Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds." Translated by J. Schmorak, Ann Arbor - Humphrey Science Publishers, Ann Arbor. (1970)
- 28) 化学工学協会編, 「化学プロセス集成」, 東京化学同人, (1970). p. 151.
- 29) 触媒学会編, 「触媒工学講座10. 元素別触媒便覧」, 地人書館, (1967). p. 421, 437.
- 30) 池添康正, 佐藤章一, 清水三郎, 森山昇, 小林敏明, 「炭酸ガスの放射線分解」, JAERI-M 5498, 1973年12月
- 31) Y. Ikezoe, S. Sato, "Radiation Chemical Reactions in Carbon Dioxide-Propane System. Formation of Carbon Monoxide by Fission Fragments." J. Nucl. Sci. Technol. 13, 503 (1976)
- 32) J. D. Fish, "Measured Yields of CO in the Radiolysis and Photolysis of CO₂." COO-3028-24, July 1976.
- 33) C. G. von Fredersdorff, "Non-fossil Fuel Process for Production of Hydrogen and Oxygen," U.S. Pat. 3,802,993 (April, 1974).
- 34) H. J. Gomberg, "Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff," German Pat. 2,953 (May, 1975).
- 35) H. J. Gomberg, et al., French Pat. 2,250,818/A (Oct., 1974):

2, 251, 517/A (Oct., 1974) : 2, 251, 518/A (Oct., 1974) : 2, 251, 890/A (Oct., 1974).

- 36) V.C. Rogers, G.M. Sandquist, R. Baird, "Radiolytic Hydrogen Production from a Laser Fusion System," 11th. Intersociety Energy Conversion Engg. Conf., vol. II., 1130-1135 (1976)
- 37) A.R. Anderson, D.A. Dominey, "The Radiolysis of Carbon Dioxide," Radiation Res. Rev., 1, 269 (1968).