

JAERI-M

7927

閉サイクル水素製造法の研究・III

(1977年度)

1978年10月

佐藤 章一・池添 康正・清水 三郎

中島 隼人・小林 敏明

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・Ⅲ
(1977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⁺

(1978年9月28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52年度に行った研究について報告した。

熱化学プロセスの研究では、炭酸セリウム(Ⅲ)を中間反応物質として用いる8段反応の実行可能なプロセスを見出した。また炭酸ガスを高温で塩化鉄Ⅱまたは沃化鉄Ⅱと反応させて一酸化炭素を得る反応を用いて、別の実験的に可能な4段または5段反応プロセスを見出した。さらに、硫黄サイクルの改良プロセスとして、溶媒抽出によるニッケル塩の分離を用いた方法を研究した。このプロセスでは、排熱回収率70～80%を仮定すると、高燃焼熱基準の熱効率が30～40%になる。

放射線化学プロセスの研究では、炭酸ガスにプロパンまたは二酸化窒素を添加して、放射線照射したときの反応機構について検討した。

⁺ 現在高温工学室・大型構造機器試験準備室。

Studies on Closed-Cycle Processes for Hydrogen Production. III.
Progress Report for the F. Y. 1977.

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

(Received September 28, 1978)

Studies made in fiscal 1977 on the thermochemical and radiation chemical processes for hydrogen production are reported.

In the thermochemical process, cerium (III) carbonate was used as an intermediate, and a workable process was found, which consisted of eight reaction steps. In other feasible processes, carbon dioxide was made to react with iron (II) chloride or iodide at high temperature to form carbon monoxide, and three or four reaction steps ensued. Also, an improved process of the sulfur cycle was studied. In this process, nickel salts were separated by solvent extraction. Estimated thermal efficiency (HHV) of the process was 30-40 %, assuming 70-80 % heat recovery.

In the radiation chemical process, carbon dioxide was added with propane or nitrogen dioxide and radiolyzed: reaction mechanisms are discussed.

Keywords: Hydrogen Production, Closed-Cycle Process, Thermochemical Process, Cerium Carbonate, Iron Halide, Carbon Dioxide, Sulfur Cycle, Thermal Efficiency, Radiolysis.

⁺) Division of High Temperature Engineering, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1. 閉サイクル水素製造プロセス研究の概要	1
2. 炭酸ガス系熱化学水素製造プロセス	4
2.1 炭酸塩の熱分解	4
2.2 サイクル化のための熱力学的検討	5
2.3 炭酸セリウム(III)を用いたサイクルの実験的検討	7
2.4 遷移金属ハロゲン化物を用いたサイクルのまとめ	8
参 考 文 献	9
3. ニッケル・沃素・硫黄系熱化学水素製造プロセス	18
3.1 沃素・硫黄系水素製造プロセスの改良	18
3.2 NISプロセスの構成と熱力学的検討	18
3.3 NISプロセスの反応実験結果	19
3.4 NISプロセスの熱効率の推算	22
3.5 NISプロセスの改良実験	23
3.6 NISプロセスに関する研究のまとめ	25
参 考 文 献	26
4. 放射線化学的水素製造プロセスの研究	33
4.1 放射線化学的水素製造プロセスの特長	33
4.2 炭酸ガス-プロパン系の放射線分解	35
4.3 炭酸ガス-二酸化窒素系の放射線分解	37
参 考 文 献	38
5. まとめ	42
謝 辞	43

CONTENTS

1. Outline of the Closed-Cycle Hydrogen Production Process Study.....	1
2. Thermochemical Hydrogen Production Processes of Carbon Dioxide Family	4
2.1 Thermal decomposition of carbonates	4
2.2 Thermodynamic study for process closing	5
2.3 Experimental study of the cycle with cerium(III) carbonate	7
2.4 Summary of cycles with transition metal halides	8
Reference	9
3. Thermochemical Hydrogen Production Process of Nickel-Iodine-Sulfur Family	18
3.1 Improvement of iodine-sulfur family hydrogen production process	18
3.2 Composition and thermodynamic examination of NIS process.....	18
3.3 Results of reaction experiments of NIS process	19
3.4 Estimation of thermal efficiency of NIS process	22
3.5 Improvement study of NIS process	23
3.6 Summary of studies on NIS process	25
Reference	26
4. Radiation Chemical Hydrogen Production Process Study	33
4.1 Characteristics of radiation chemical hydrogen production processes	33
4.2 Radiolysis in carbon dioxide - propane system	35
4.3 Radiolysis in carbon dioxide - nitrogen dioxide system	37
Reference	38
5. Conclusion	42
Acknowledgement	43

1. 閉サイクル水素製造プロセス研究の概要

本報告書は昭和52年度における研究部での核エネルギーを利用した水素製造に関する研究のプログレスレポートである。

本研究は、昭和48年に始められた水素エネルギーに関する原研内の研究会（水素エネルギー利用研究会）による調査検討¹⁾が出发点となった。昭和49年度からは閉サイクル水素製造プロセスの研究をテーマとして、本格的な研究を開始し現在に至っている。^{2, 3)} これまで、本テーマの中では、原研で開発が進められている多目的高温ガス炉の熱利用を目標とする熱化学的プロセスの研究と、より長期的な構想からする放射線化学的プロセスの基礎的研究とを、並行して進めてきた。

熱化学法による水素製造については、炭酸ガス分解閉サイクルを構成し、一酸化炭素転化反応と組合せて、水分解閉サイクルとする方法を中心に研究を行ってきた。放射線化学的に炭酸ガス分解反応を行うことができれば、転化反応に関する部分は共通の研究分野となる。



（熱化学法多段反応，または放射線化学反応）



（転化反応）

式(1.1)と(1.2)の和は水分解反応となる。炭酸ガス分解閉サイクルとしては、49～51年にかけて主に遷移金属ハロゲン化物と炭酸ガスとの高温反応(1.3)を用いるプロセスを研究してきた。51～52年ではこのほか、炭酸塩の高温分解反応(1.4)を用いる研究を進めた。



ハロゲン化物の高温分解を用いるサイクルとしては、鉄塩を用いるサイクルが比較的優れているとみられるので塩化鉄、臭化鉄、沃化鉄についてサイクル化のための反応実験を行った。前報³⁾までで主な結果が出ているが、結論として、2.4節で述べる塩化鉄(II・Iプロセス)および沃化鉄(II・J)を用いるプロセスが、実行可能で比較的効率が高いと考えた。

炭酸塩を用いるサイクルでは、マンガン、鉄、セリウムによる反応を試み、セリウムを用いて段数はやや多いが、反応率が高く、分離も容易なサイクルを見出した。

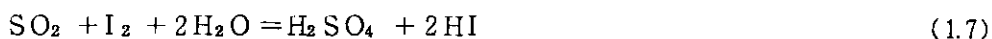
以上の(1.1)式に対応する炭酸ガス閉サイクル分解のほか、現在までで熱化学法として有力になってきた硫黄(および沃素)を用いる水分解サイクルの改良法について新しく考案ができたので、反応実験による実行可能性の確認、効率推算、改良法の検討を行った。硫黄を用いるサイクルとしては、Westinghouse社のハイブリッド法⁴⁾と、General Atomic社の熱化学法⁵⁾があり、我々も注目していた。^{6, 7)} 二法共、硫酸熱分解の高温反応(1.5)は共通で、亜硫酸の酸化を電気化学的1段で行うか、熱化学的多段反応で行うかが異なる。

ハイブリッド法





熱化学法



熱化学的なG. A社の方法は、(1.7)、(1.8)両式の反応生成物分離が難しいと思われるが、WH社のサイクルと共に反応そのものは簡単で(1.8)以外は反応転化率も充分高い点で優れたサイクルといえよう。この分離の問題も考慮して、炭酸ガス系のサイクルと同様に、最高温反応で水素が含まれないサイクルを考案することができた(第3章参照)。

放射線化学的な水素製造法について、水の分解よりもエネルギー変換効率の点で有利とみられる炭酸ガス分解をとりあげて研究してきた。^{2,3)}炭酸ガス分解生成物の一酸化炭素と酸素(実際は酸素イオンの炭酸ガスクラスタ⁸⁾)の逆反応についての研究により、プロパン添加の場合の変換効率低下の原因となる反応について明らかにした。すなわち、プロパン添加の場合に、一酸化炭素の収率を逆反応によって下げ、水やアルコールを生成する変換効率を低下させる反応に寄与しているのが、酸素イオンクラスターであることを示した。⁹⁾

以上の反応研究のほか、研究の位置づけに役立つことを目的に、水素エネルギーシステムの将来性¹⁰⁾放射線化学プロセスの意味¹¹⁾熱化学法水素製造の現状を中心とした解析¹²⁾などについてまとめた。さらに放射線化学プロセスにおけるエネルギー変換効率¹³⁾と、核融合反応エネルギーの利用¹⁴⁾についての考察も進めている。

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, 清水三郎, 中島隼人, 小林敏明, 「閉サイクル水素製造法の研究, II. (1975・1976年度)」. JAERI-M 7316. 1977年10月.
- (4) L. E. Brecher, C. K. Wu, U. S. Pat. 3,888,750, June 10, 1975.
実際のプロセスについては, Ist. WHEC, Miami Beach, 1976, Proc. p. 9A-1, 9A-17, 9A-29, 9A-53など.
- (5) J. L. Russell, Jr. et al., "Water Splitting - A Progress Report," Ist. WHEC, Miami Beach, 1976, Proc. p. 1A-105.
- (6) 佐藤章一, 「ハイブリッド水素製造プロセス」, 未公開資料, 1976年5月
- (7) 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(NASA CR-134976抄訳)」未公開資料, 1976年12月.
- (8) Y. Ikezoe, S. Sato, "Radiation Chemical Reactions in Carbon Dioxide-Propane System. II. Reoxidation of Carbon Monoxide at Low Propane Concentration," Bull. Chem. Soc. Jpn. 51(1), 33 (1978).

- (9) Y. Ikezoe, S. Sato, "Radiation Chemical Reactions in Carbon Dioxide-Propane System. III. Formation of Oxygen Containing Products," Bull. Chem. Soc. Jpn. 51(4) 1016 (1978).
- (10) 佐藤章一, 「将来のエネルギーシステムの中での水素」, ペトロテック 1(5), 481 (1978)。
- (11) 池添康正, 佐藤章一, 「水素エネルギーと放射線プロセス」, 原子力工業 24(4), 26 (1978)。
- (12) S. Sato, "Thermochemical Methods," in T. Ohta, ed., "Solar-Hydrogen Energy System," Pergamon Press., to be published.
- (13) 池添康正, 佐藤章一, 「低分子放射線化学反応におけるエネルギー変換効率」 未公開資料, 1978年9月。
- (14) 佐藤章一, 池添康正, 「核融合エネルギーのプロセス利用(調査報告)」未公開資料, 1978年9月。

2. 炭酸ガス系熱化学水素製造プロセス

2.1 炭酸塩の熱分解

炭酸塩を用いた水素製造サイクルを考える場合、第一に炭酸塩の分解により一酸化炭素の発生が見られるかどうか問題となる。一酸化炭素が得られれば、これを用いて $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の反応を行い水素を発生させることは容易である。前報までの実験では炭酸マンガンのしか一酸化炭素の発生が確認されなかった。今回の探索実験では炭酸マンガンの他に炭酸セリウム(III)、炭酸鉄も分解と同時に、一酸化炭素を発生させることがわかった。

炭酸マンガンの、炭酸セリウム(III)、炭酸鉄について熱天秤とガスクロマトグラフを用い、熱分解と同時に発生した一酸化炭素を定量した結果を以下に述べる。

2.1.1 炭酸マンガンの熱分解

試薬の炭酸マンガンを 1.5 g を用い、昇温速度 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、キャリアガス（炭酸ガスあるいはヘリウム）流量 $30\text{ ml}/\text{min}$ で実験を行った。一酸化炭素は $400\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ の間で発生した。結果を Fig. 2.1 に示す。一般に炭酸マンガンの分解は次式



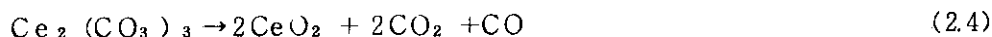
のように一段では進まず



の2段になるとされている。¹⁾ 本実験で得られた一酸化炭素の総発生量は式(2.1)から求めた計算値の3%以下であった。これは、炭酸マンガンの分解により生成した酸化マンガ(II)が急速にその活性を失うため、式(2.3)の反応は一部分でしか進まないものと考えられる。また、分解生成物を粉末X線回折法で分析した結果を Fig. 2.2 に示したが、この結果からも明らかなように、大部分の生成物は酸化マンガ(II)であることがわかる。

2.1.2 炭酸セリウム(III)の熱分解

塩化セリウム(III)の水溶液に炭酸アンモニウムを加えて生成した沈殿を²⁾ 分別、乾燥し、400 mg を試料とした。昇温速度 $2.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、炭酸ガス流量 $30\text{ ml}/\text{min}$ で実験を行った。一酸化炭素は $450\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ の間で発生した。結果を Fig. 2.3 に示す。この結果から積分して得られた一酸化炭素の総発生量は、炭酸セリウム(III)の分解反応式



から求めた値と良く一致している。

2.1.3 炭酸鉄の熱分解

炭酸ガスで飽和した塩化鉄(II)の水溶液に重炭酸ナトリウムを加え、生成した炭酸鉄の沈殿を炭酸ガス雰囲気中で²⁾ 分別したものを試料とした。この試料を熱天秤にす早くセットして、真空中、

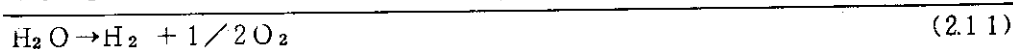
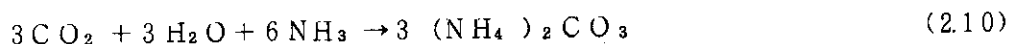
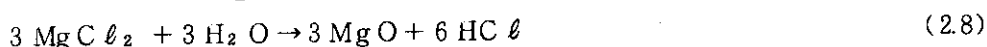
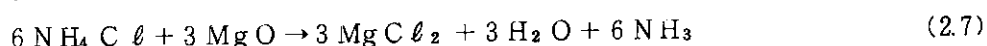
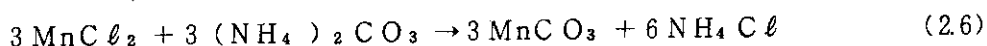
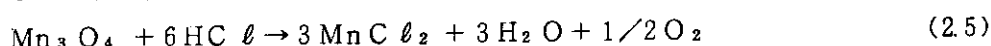
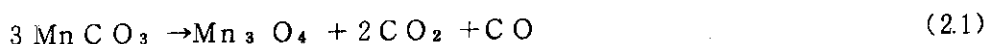
100℃で重量変化がみられなくなるまで乾燥した(この時の試料重量, 625mg)。ついで系内に炭酸ガスを送り, 流量30ml/minに保ちながら昇温速度10℃/minで加熱した。重量減少の著しくなった時点で温度を一定(340℃)にしてガスをサンプリング分析した結果, 一酸化炭素濃度は4%であった。そして10分後のサンプリングでは, 一酸化炭素濃度は2%に減少した。以後, 700℃まで昇温したが, 一酸化炭素濃度は0.04%程度となった。なお, この実験で400mgの黒色粉末を得た。

2.2 サイクル化のための熱力学的検討

2.2.1 炭酸マンガンを用いたサイクル

各サイクルを構成する諸反応の温度に対する自由エネルギー変化をBarin and Knacke²⁾のデータを用いて計算し, 検討を加えた。

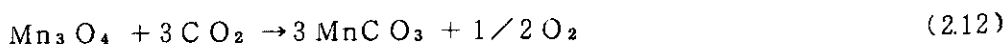
炭酸マンガンの分解反応を利用した場合, 次のような反応ステップが考えられる。



炭酸マンガンの分解により生成した酸化マンガ(II)マンガン(III)を塩化水素と反応させて, 塩化マンガンを得るとともに酸素を発生させる(2.5)。得られた塩化マンガと炭酸アンモニウムの反応により, 炭酸マンガンを回収することができる(2.6)。また, 副生した塩化アンモニウムは, 酸化マグネシウムを循環物質に用いて2段の反応を行い(2.7), (2.8), アンモニアと塩化水素とに分離して回収することができる。(2.1), (2.9)から回収した炭酸ガスと(2.7)で得たアンモニアから炭酸アンモニウムを作り(2.10), これを(2.6)へ供給する。以上で, 炭酸マンガンをを用いた閉サイクルが可能となる。

各反応についての温度に対する自由エネルギー変化(ΔG)をFig. 2.4に示す。反応(2.5), (2.6), (2.9)は低温側でその ΔG が負となり, (2.1), (2.7), (2.8)は550℃以下で負となる。しかしながら, 炭酸マンガンの分解(2.1)は ΔG が負であっても(2.3)が正であるため, 一酸化炭素の収量は少ないことが当然予想される。したがって, この系では一酸化炭素の発生が問題点となるものと思われる。

炭酸マンガンをを用いたサイクルとして, 以下に示すステップも発表されている。³⁾

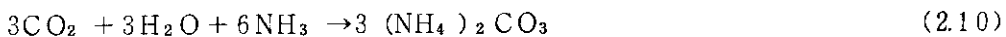
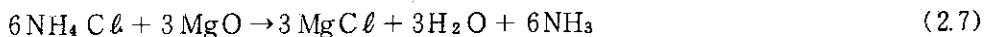
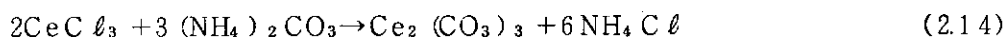
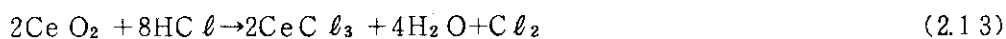


しかしながら, (2.1)式による一酸化炭素生成が式量の数%以下の低収率であるうえ, (2.12)

の反応を試みた結果、酸素の発生がほとんど認められなかった。すなわち、炭酸塩を熱分解して自製したものと試薬の酸化マンガン(II)マンガン(III)を、それぞれ1g ステンレス鋼製容量30mℓの反応器に入れ、3.8ℓ NTPの炭酸ガスを入れて、60℃または100℃で、4時間から2時間反応させた。また、同じ自製酸化マンガン(II)マンガン(III)と炭酸ナトリウムを、湿らせた状態と乾燥状態で、同様に60℃から200℃、2日から4日間反応させた。いずれの場合も、酸素の発生量は0.1mℓ以下であった。従って(2.12)式は事実上進まないと結論した。

2.2.2 炭酸セリウム(III)を用いたサイクル

炭酸セリウム(III)を用いたサイクルとして、次の諸反応が考えられる。



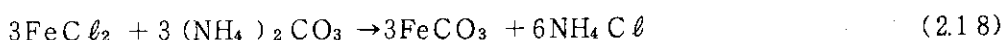
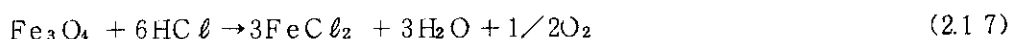
炭酸セリウム(III)の分解により生成した酸化セリウム(IV)と塩化水素を反応させて塩化セリウム(III)と塩素を得(2.13)、塩化セリウム(III)は炭酸アンモニウムと反応させて炭酸セリウム(III)として回収し(2.14)、塩素は逆ディーコン反応により酸素を発生させる(2.15)。副生した塩化アンモニウムは、炭酸マンガンの場合と同様にしてアンモニアと塩化水素とに分離、回収し、アンモニアは炭酸アンモニウムを作る反応(2.10)へ、塩化水素は(2.13)へ、それぞれ供給する。

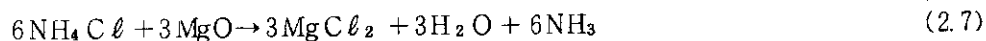
各反応についての温度に対する自由エネルギー変化をFig 2.5に示す。炭酸セリウム(III)の熱力学データが無いため、反応式(2.4)、(2.14)および(2.10)は、3式を加えた全体としての自由エネルギー変化を示してあるが、炭酸セリウム(III)の分解式(2.4)が高温側でΔGが負と予想されること、炭酸アンモニウムを生成する反応(2.10)が常温で進むこと、全体としてのΔGが低温側で負となることなどから、炭酸セリウム(III)を生成する反応(2.14)のΔGは低温側で負の値を示すものと考えられる。高温側でΔGが負になる反応では、(2.15)が630℃で負の値を示し、他の反応はこれよりも低い温度である。したがってこの炭酸セリウムサイクルは、熱力学的に実行可能な反応によって構成されていることがわかる。

本サイクルとは別に、炭酸セリウム(III)の生成する反応を変えたサイクルも報告されている⁴⁾。

2.2.3 炭酸鉄を用いたサイクル

炭酸鉄の場合、炭酸マンガンとほとんど同じ反応が考えられる。





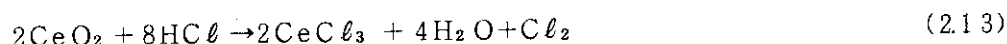
各温度に対する反応の ΔG を Fig. 2.6 に示す。この図も炭酸マンガンの場合と似ているが、炭酸鉄の分解 (2.16) の方が ΔG は小さく、(2.17) の酸素を発生させる反応 (実際は、中間物質として塩化第二鉄も生成している) は、逆に炭酸マンガンの時よりも大きな値を示している。つまり、炭酸鉄のサイクルでは、一酸化炭素の発生よりも酸素の発生に難点があると考えられる。

2.3 炭酸セリウム(III)を用いたサイクルの実験的検討

炭酸マンガンの、炭酸セリウム(III)、炭酸鉄のうちで最も実行可能なサイクルとして炭酸セリウム(III)を取り上げ、これについて実験的な検討を加えることにした。

炭酸セリウム(III)を用いたサイクルを構成する諸反応のうち、炭酸セリウム(III)が分解して一酸化炭素を発生する反応 (2.4) は、定量的に進むことを前に述べた。また、一酸化炭素転化反応 (2.9)、逆ディーコン反応 (2.15) および炭酸アンモニウムを生成する反応 (2.10) は良く知られている。ここでは、酸化セリウム(IV)の塩素化反応 (2.13)、炭酸セリウム(III)を生成する反応 (2.14) および塩化アンモニウムの分解反応 (2.7)、(2.8) についての実験結果を述べる。

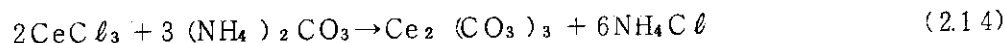
2.3.1 酸化セリウム(IV)の塩素化



この反応を水溶液および気相で行い、発生した塩素はヨウ素滴定法により定量した。

試薬の炭酸セリウム(III)を 300 °C、空気中で焼成し、1 g (5.8×10^{-3} mol) を試料とした。これを 4 N の塩酸 7.5 ml と 90 °C で反応を行い 2.7×10^{-3} mol の塩素を得た。しかしながら、試薬の酸化セリウム(IV)を用いた場合は、塩素の発生がほとんどなかった。これは酸化セリウム(IV)の製造過程で受ける温度により、反応性が異なるものと考えられる。一方、気相で塩化水素と反応させた場合には、試薬の酸化セリウム(IV)を用いても 200 ~ 300 °C で、塩素の発生が認められた。

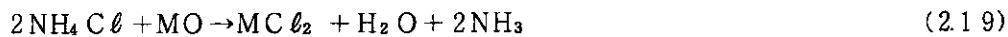
2.3.2 炭酸セリウム(III)の生成



この反応は水溶液で行った。まず、前述の塩素化反応で得られた反応液に炭酸アンモニウムの水溶液を過剰に加え、生成した沈殿物を濾別した後、80 °C で乾燥し、炭酸セリウム(III) 1.24 g を得た。この時の炭酸セリウム(III)を無水塩とすれば 2.7×10^{-3} mol となり、前の反応の塩素発生量と良く一致している。また、濾液を蒸発乾固して 0.81 g すなわち 1.52×10^{-2} mol の塩化アンモニウムが得られた。これは理論値の 94% の値である。

2.3.3 塩化アンモニウムの分解

塩化アンモニウムは、炭酸セリウム(III)を生成する際に副生するもので、これをアンモニアと塩化水素とに分離して回収しなければ、閉サイクルにならない。しかしながら、塩化アンモニウムの熱分解による分離回収は困難であるため、塩化アンモニウムと金属酸化物との反応によりアンモニアが発生することを利用した、塩化アンモニウムの分解法を次のように考えた。



まず、塩化アンモニウムと金属酸化物から金属塩化物とアンモニアガスを得(2.19)、ついで金属塩化物の加水分解により金属酸化物と塩化水素をそれぞれ得ることができる(2.20)。この反応で消費されるのは塩化アンモニウムだけで、金属酸化物と金属塩化物は循環物質として作用する。循環物質としては、たとえばアルカリ土類金属のうちバリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウムの各酸化物が(2.19)すなわち、塩化アンモニウムと反応してアンモニアを発生させることが可能である。この反応が容易に進む物ほど次の(2.20)の加水分解が難しいことは、熱力学的に予想される。そこで、どちらの反応も比較的容易に行える循環物質として、マグネシウムの化合物を選んだ。

塩化アンモニウム 2.5×10^{-3} mol と酸化マグネシウム 2.5×10^{-3} mol を乳鉢で良く混ぜ合せ、これを石英製反応容器中で窒素ガスを通じながら、300℃、3時間加熱してアンモニアを発生させた。アンモニアは硫酸水溶液に吸収させた後、中和滴定法により定量し、 2.1×10^{-3} mol の値を得た。次に、反応容器内に窒素ガスと共に水蒸気を供給し、600℃で4時間加熱して 1.9×10^{-3} mol の塩化水素を得た。この時、反応容器内に、仕込量と同量の酸化マグネシウムを再生することができた。また、塩化アンモニウムと酸化マグネシウムの反応は水溶液中でも行うことが可能である。この場合は、未反応の塩化マグネシウムが昇華することがないので、100%反応させることができる。ここで、蒸発乾固して得られた塩化マグネシウムは結晶水を有しているため、次に行う加水分解反応には水を供給する必要はない。

2.3.4 炭酸セリウムサイクルのまとめ

サイクルを構成している諸反応のうち、一酸化炭素転化反応(2.9)、逆ディーコン反応(2.15)、炭酸アンモニウムを生成する反応(2.10)については、良く知られているので、特に実験は行わなかったが、他の反応については、今回の実験結果により閉サイクルとして可能な反応であることが確認できた。しかしながら、このサイクルでは炭酸セリウム(III)を得るために水溶液中で反応を行うので、ここで副生した塩化アンモニウムの濃縮に多量の熱を必要とする事、また、反応の段数が多く、プロセスとしてかなり複雑になりやすい事などが特に問題になるものと思われる。

2.4 遷移金属ハロゲン化物を用いたサイクルのまとめ

本研究の発足時、まず定性的にCr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの第一塩化物に、800～

900℃で炭酸ガスを通じる実験により、Cu 塩を除く塩化物全部で一酸化炭素の生成を認めた。このことを出発点として、一酸化炭素濃度の高い塩の探索実験を行った。熱天秤とガスクロマトグラフを結合した反応装置を主に用いて、炭酸ガスまたはヘリウム中の分解生成ガスと固体側の重量変化を追った。一定条件における塩からの一酸化炭素生成濃度の例を Table 2.1 に示した。鉄塩が有利であることがわかる。塩化鉄(II)、臭化鉄(II)、沃化鉄(II)を比較すると、この順序で一酸化炭素濃度が高いが、サイクル化のための後続反応として、この高温反応で生成する酸化鉄(II)鉄(III)をハロゲン化するのが逆に困難になる。塩化鉄(II)と沃化鉄(II)について、第三成分を添加することによる反応促進を狙ったが、Table 2.2 に示すように、用いた塩は単なる希釈剤になっている。

後続反応のうち、酸化鉄(II)鉄(III)のハロゲン化については、ハロゲン元素、気相または水溶液のハロゲン化水素を用いて実験した。

結論的に、塩化鉄を得るには塩素ガスによる塩素化、沃化鉄を得るには、気相沃化水素がよいと考えた。塩素と反応して、酸化鉄(II)鉄(III)は、200℃付近から酸化鉄(III)への酸化が始まり、500℃から酸素の発生がある。700℃、800℃で塩素ガスの4%、8%にあたる酸素が発生した。このとき得られるのは塩化鉄(II)をほとんど含まない塩化鉄(III)である。一方酸化鉄(II)鉄(III)を200℃で気相沃化水素と反応させると、純沃化鉄(II)を生じる。水溶液では沃化鉄(III)が多い。

以上の点から、鉄塩で可能なサイクル(炭酸ガス分解閉サイクルとして)を、プロセスII・IとII・JとしてTable 2.3 に示した。またプロセス構成にあたって検討したハロゲン化鉄の系の反応のギブス自由エネルギーデータをFig. 2.7~2.13 に示した。

参考文献

- (1) たとえば千谷利三著“無機化学”p. 1038.
- (2) I. Barin and O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," Springer-Verlag (1973), (1977).
- (3) P. Courvoisier, J. Rastoin and Z.C. Tilliette, Proc. International Conf. on Advanced Nuclear Energy Systems, p.371, 1976 ASME-ANS.
- (4) E.J. Peterson, E.I. Onstott and M.G. Bowman, "Carbonation of Cerium Oxychloride," LA-UR-77-2030 (1977).

Table 2.1 CO Concn. (%) from CO₂+MX₂.

	Mn	Fe	Co	Ni
Cl	0.005	0.2	0.01	0.005
Br		0.25		
I	0.55	4.5	0.95	*

reaction temperature ; 850°C
 CO₂ flow rate ; 30 ml/min
 sample weight ; 1-2 g
 * decomposition

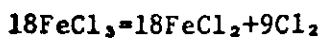
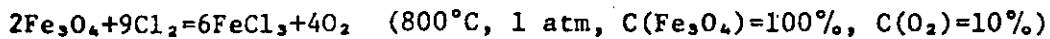
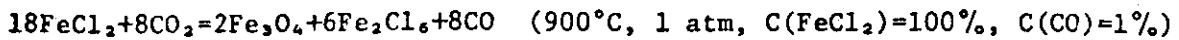
Table 2.2 CO Concn. (%) from CO₂+FeX₂+Salt.

FeCl ₂						
salt	LiCl	NaCl	KCl	KCl	CsCl	
mol%	0	10	10	10	50	10
CO(%)	0.18	0.16	0.14	0.12	0.04	0.10
FeCl ₂			FeI ₂			
salt	CaCl ₂	BaCl ₂		KI	KI	
mol%	10	10	0	10	50	
CO(%)	0.17	0.20	4.5	4.2	2.3	

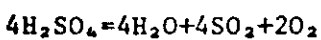
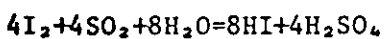
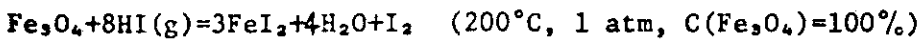
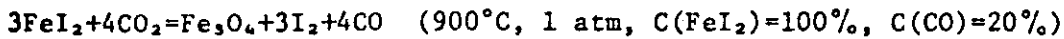
reaction temperature ; 850°C
 CO₂ flow rate ; 30ml/min, sample weight ; 1-2g

Table 2.3 Feasible Iron Processes.

Process II I



Process II J



C(X), conversion or concentration of X.

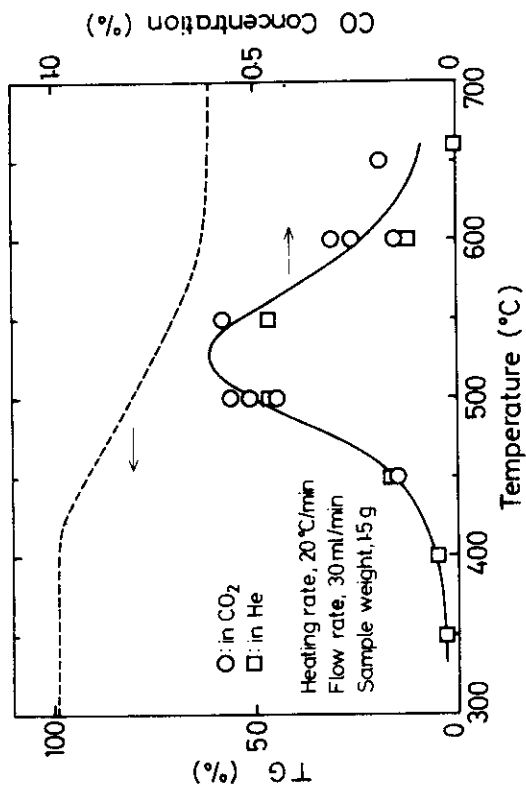


Fig. 2.1 TG-GC Measurement of MnCO₃ Decomposition

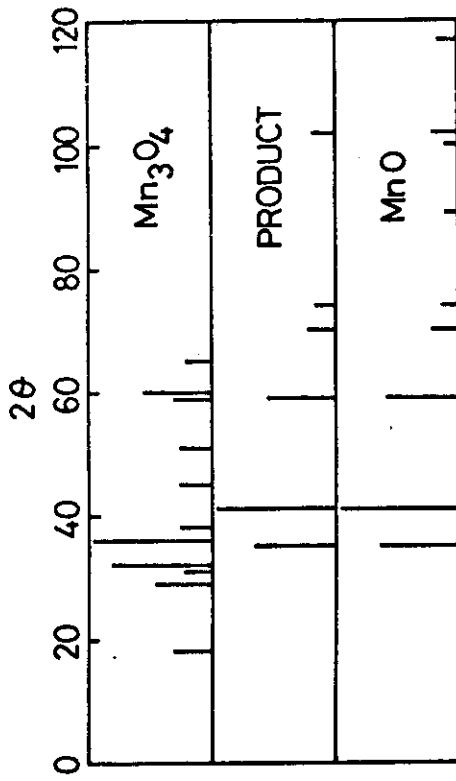


Fig. 2.2 Powder X-ray Diffraction Patterns of Manganese Oxides and Decomposition Product of MnCO₃.
 CuKα, HT800V, 30kV-15mA.

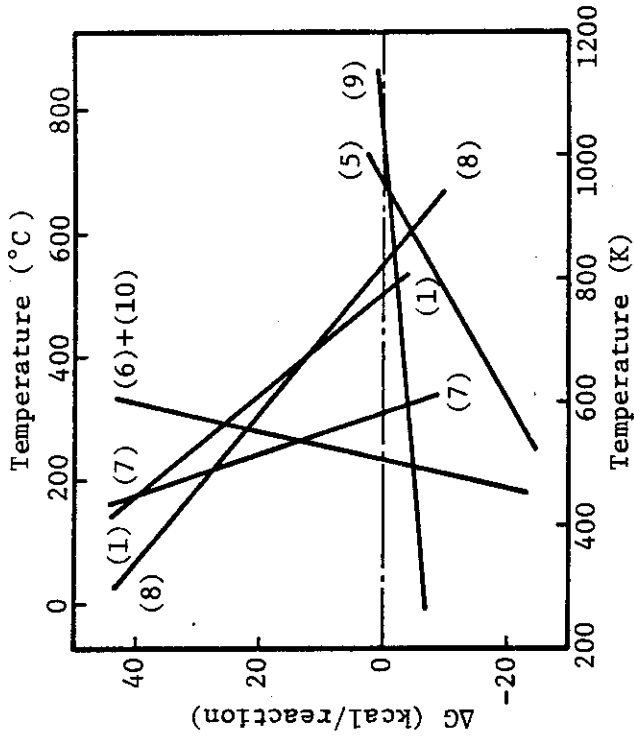


Fig. 2.4 ΔG vs. Temperature, Mn-CO₂-Cycle.

- (1) $3\text{MnCO}_3(\text{s}) = \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- (2) $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g}) = 3\text{MnCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- (3) $3\text{MnCl}_2(\text{s}) + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) = 3\text{MnCO}_3(\text{s}) + 6\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- (4) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (5) $6\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + 3\text{MgO}(\text{s}) = 3\text{MgCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{NH}_3(\text{g})$
- (6) $3\text{MgCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 3\text{MgO}(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g})$
- (7) $3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) = 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$
- (8) $3\text{MnCO}_3(\text{s}) = \text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- (9) $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g}) = 3\text{MnCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- (10) $3\text{MnCl}_2(\text{s}) + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) = 3\text{MnCO}_3(\text{s}) + 6\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

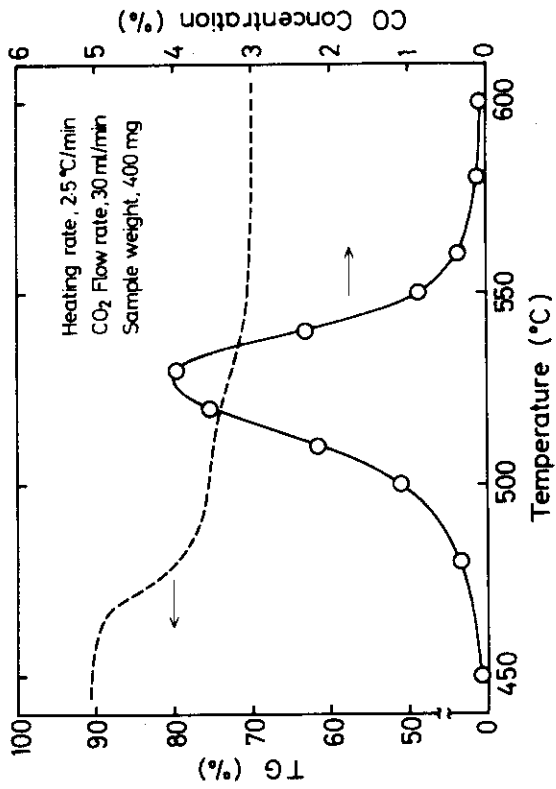


Fig. 2.3 TG-GC Measurement of Ce₂(CO₃)₃ Decomposition

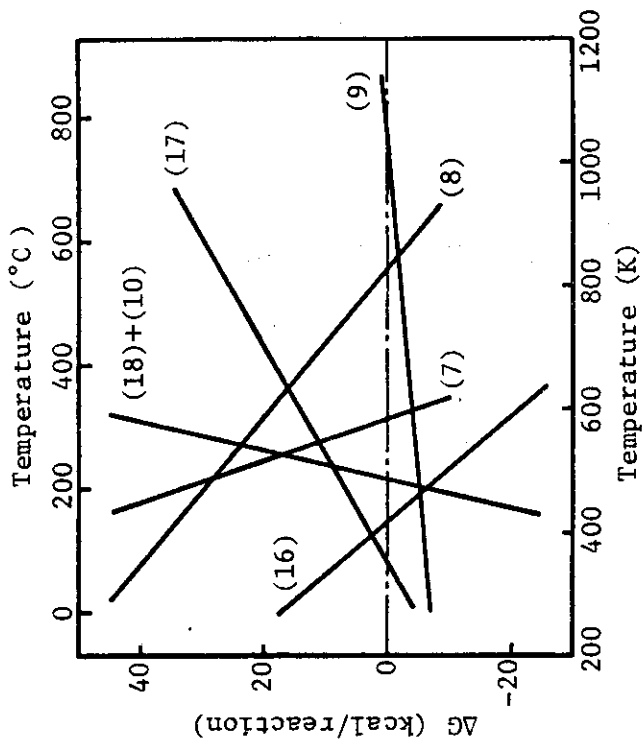


Fig. 2.6 ΔG vs. Temperature, Fe-CO₂-Cycle.

- (16) $3\text{FeCO}_3(\text{s}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- (17) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g}) = 3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- (18) $3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) = 3\text{FeCO}_3(\text{s}) + 6\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- (9) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (7) $6\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + 3\text{MgO}(\text{s}) = 3\text{MgCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{NH}_3(\text{g})$
- (8) $3\text{MgCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 3\text{MgO}(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g})$
- (10) $3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) = 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$

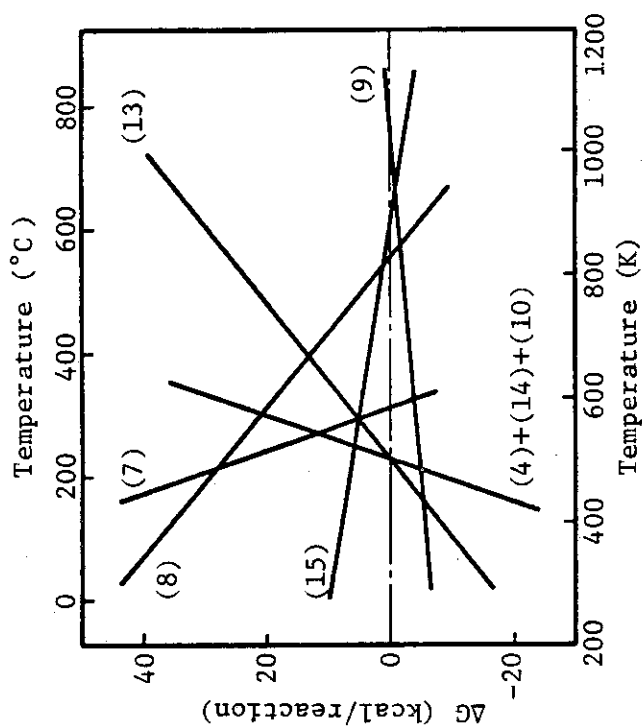


Fig. 2.5 ΔG vs. Temperature, Ce-CO₂-Cycle.

- (4) $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s}) = 2\text{CeO}_2(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- (13) $2\text{CeO}_2(\text{s}) + 8\text{HCl}(\text{g}) = 2\text{CeCl}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- (14) $2\text{CeCl}_3(\text{s}) + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) = \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s}) + 6\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- (9) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (15) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- (7) $6\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + 3\text{MgO}(\text{s}) = 3\text{MgCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{NH}_3(\text{g})$
- (8) $3\text{MgCl}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 3\text{MgO}(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g})$
- (10) $3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{NH}_3(\text{g}) = 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s})$

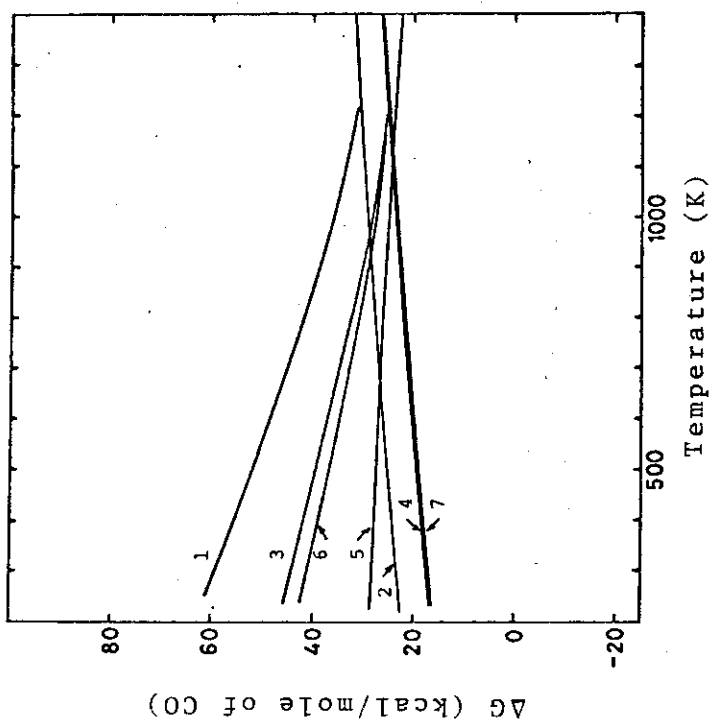


Fig.2.8 ΔG vs. Temperature. FeBr₂-CO₂

1. FeBr₂ (sl)+CO₂=FeO+CO+Br₂
 2. FeBr₂ (g)+CO₂=FeO+CO+Br₂
 3. 3/4FeBr₂ (sl)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/4Br₂
 4. 3/4FeBr₂ (g)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/4Br₂
 5. 3/8Fe₂Br₄ (g)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/4Br₂
 6. 2/3FeBr₂ (sl)+CO₂=1/3Fe₂O₃+CO+2/3Br₂
 7. 2/3FeBr₂ (g)+CO₂=1/3Fe₂O₃+CO+2/3Br₂
- FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃; s, CO, CO₂, Br₂; g

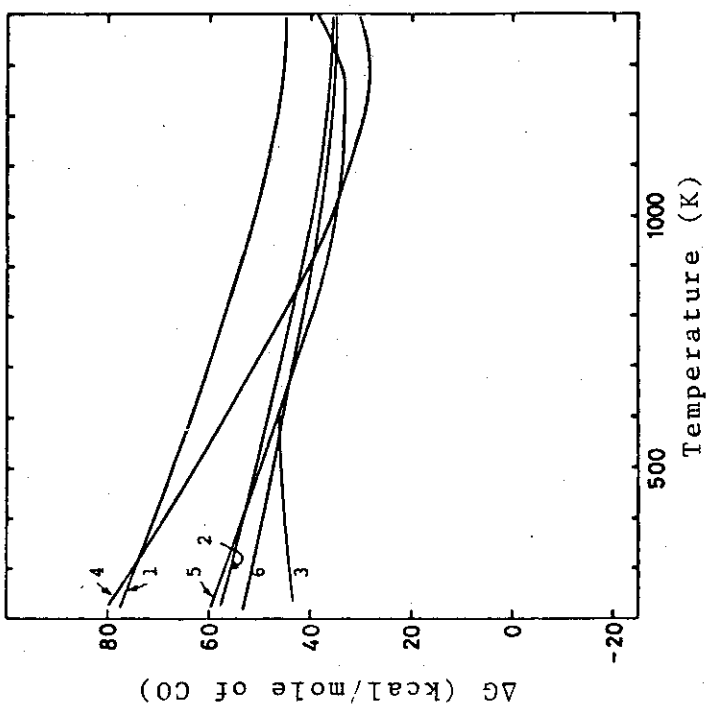


Fig.2.7 ΔG vs. Temperature. FeCl₂-CO₂

1. FeCl₂ (slg)+CO₂=FeO+CO+Cl₂
 2. 3/4FeCl₂ (slg)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/4Cl₂
 3. 9/4FeCl₂ (slg)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/2FeCl₃ (sl)
 4. 9/4FeCl₂ (slg)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/2FeCl₃ (g)
 5. 9/4FeCl₂ (slg)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/4Fe₂Cl₆ (g)
 6. 2/3FeCl₂ (slg)+CO₂=1/3Fe₂O₃+CO+2/3Cl₂
- FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃; s, CO, CO₂, Cl₂; g

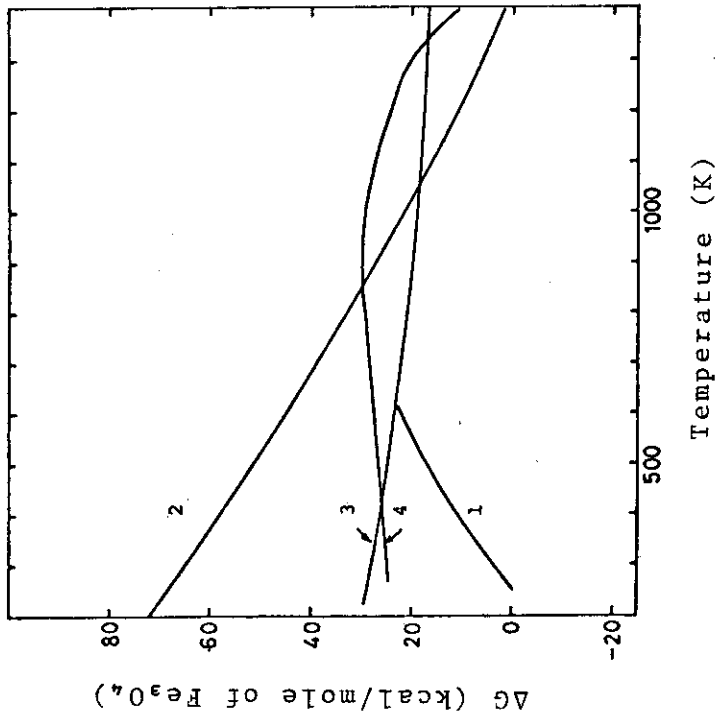


Fig.2.10 ΔG vs. Temperature. Fe₃O₄-Cl₂

1. Fe₃O₄+9/2Cl₂=3FeCl₃(sl)+2O₂
2. Fe₃O₄+9/2Cl₂=3FeCl₃(g)+2O₂
3. Fe₃O₄+9/2Cl₂=3/2Fe₂Cl₆(g)+2O₂
4. Fe₃O₄+3Cl₂=3FeCl₂(sig)
Fe₃O₄:s, Cl₂,O₂:g

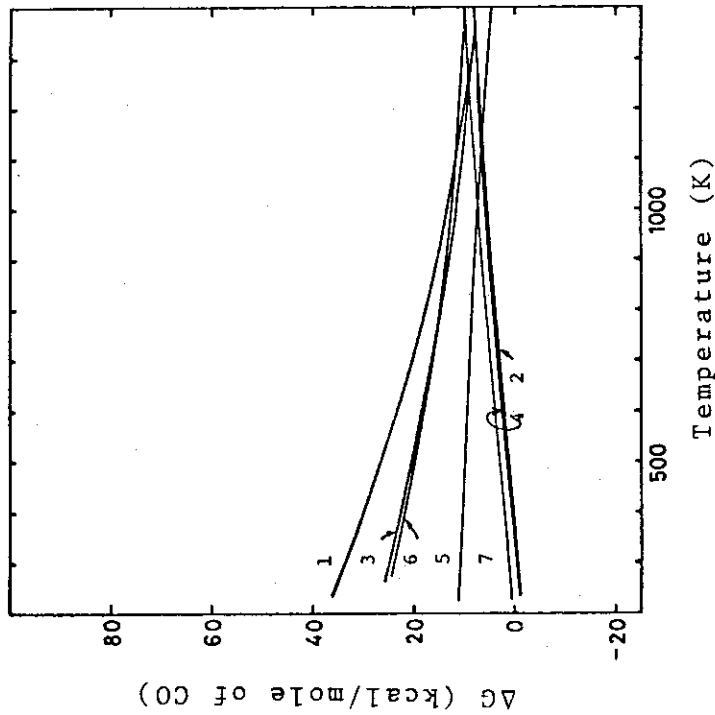


Fig.2.9 ΔG vs. Temperature. FeI₂-CO₂

1. FeI₂(sl)+CO₂=FeO+CO+I₂
2. FeI₂(g)+CO₂=FeO+CO+I₂
3. 3/4FeI₂(sl)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/4I₂
4. 3/4FeI₂(g)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/4I₂
5. 3/8Fe₂I₄(g)+CO₂=1/4Fe₃O₄+CO+3/4I₂
6. 2/3FeI₂(sl)+CO₂=1/3Fe₂O₃+CO+2/3I₂
7. 2/3FeI₂(g)+CO₂=1/3Fe₂O₃+CO+2/3I₂
Fe₃O₄,Fe₂O₃:s, CO,CO₂,I₂:g

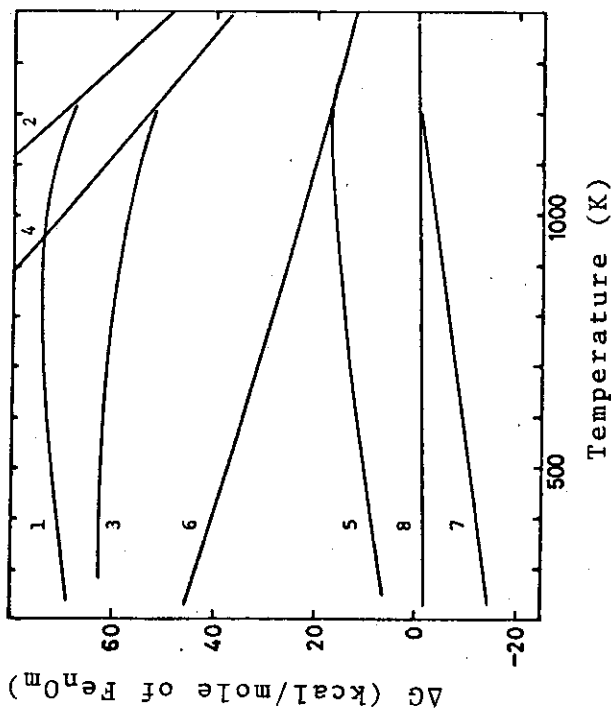


Fig.2.12 ΔG vs. Temperature. $Fe_nO_m-Br_2$

1. $Fe_3O_4+3Br_2=3FeBr_2(sl)+2O_2$
 2. $Fe_3O_4+3Br_2=3FeBr_2(g)+2O_2$
 3. $Fe_2O_3+2Br_2=2FeBr_2(sl)+3/2O_2$
 4. $Fe_2O_3+2Br_2=2FeBr_2(g)+3/2O_2$
 5. $Fe_3O_4+Br_2=Fe_2O_3+FeBr_2(sl)+1/2O_2$
 6. $Fe_3O_4+Br_2=Fe_2O_3+FeBr_2(g)+1/2O_2$
 7. $Fe_3O_4+1/3Br_2=1/3FeBr_2(sl)+4/3Fe_2O_3$
 8. $Fe_3O_4+1/3Br_2=1/3FeBr_2(g)+4/3Fe_2O_3$
- $Fe_3O_4, Fe_2O_3:s, Br_2, O_2:g$

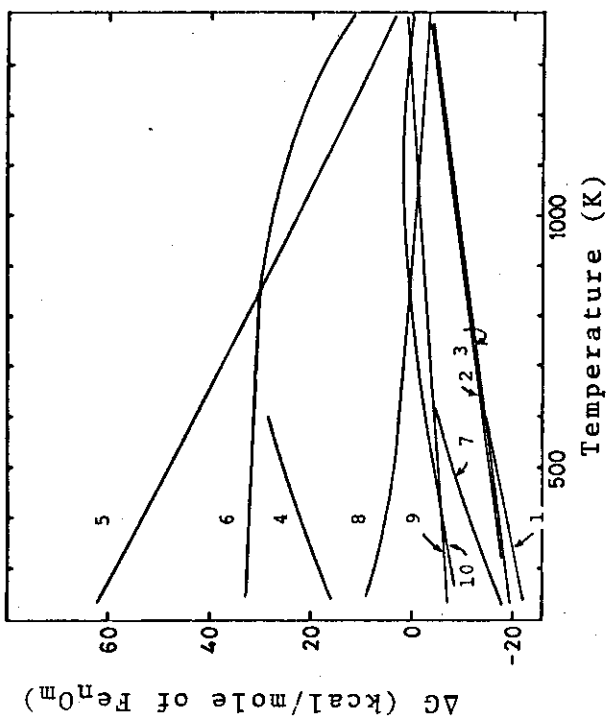


Fig.2.11 ΔG vs. Temperature. $Fe_nO_m-Cl_2$

1. $Fe_3O_4+1/2Cl_2=1/3FeCl_3(sl)+4/3Fe_2O_3$
 2. $Fe_3O_4+1/3Cl_2=1/3FeCl_2(slg)+4/3Fe_2O_3$
 3. $Fe_3O_4+1/2Cl_2=1/6Fe_2Cl_6(g)+4/3Fe_2O_3$
 4. $Fe_2O_3+3Cl_2=2FeCl_3(sl)+3/2O_2$
 5. $Fe_2O_3+3Cl_2=2FeCl_3(g)+3/2O_2$
 6. $Fe_2O_3+2Cl_2=2FeCl_2(slg)+3/2O_2$
 7. $Fe_3O_4+3/2Cl_2=FeCl_3(sl)+Fe_2O_3+1/2O_2$
 8. $Fe_3O_4+3/2Cl_2=FeCl_3(g)+Fe_2O_3+1/2O_2$
 9. $Fe_3O_4+3/2Cl_2=1/2Fe_2Cl_6(g)+Fe_2O_3+1/2O_2$
 10. $Fe_3O_4+Cl_2=FeCl_2(slg)+Fe_2O_3+1/2O_2$
- $Fe_3O_4, Fe_2O_3:s, Cl_2, O_2:g$

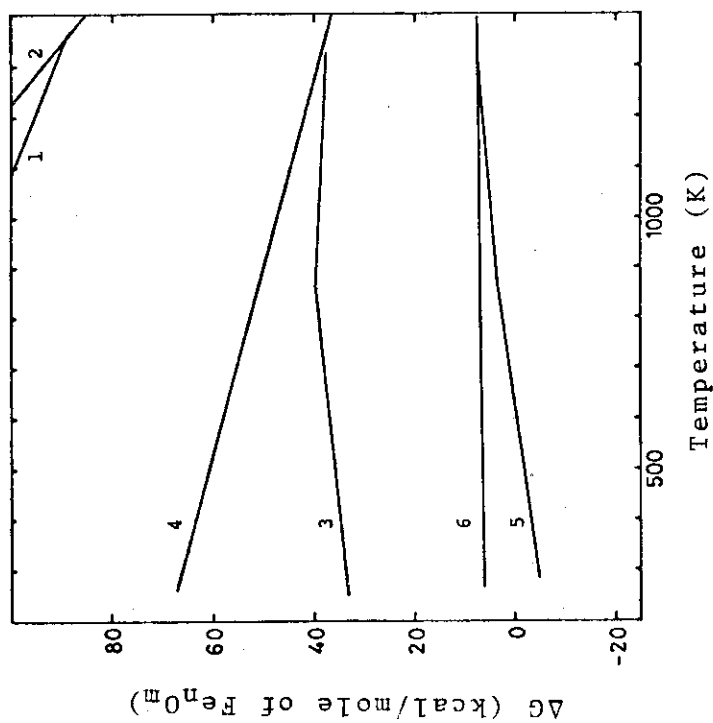


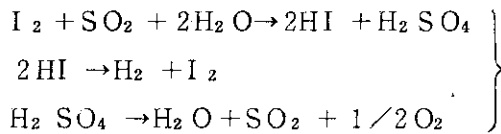
Fig.2.13 ΔG vs. Temperature. Fe_nO_m-I₂

- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{I}_2 = 3\text{FeI}_2(\text{sl}) + 2\text{O}_2$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{I}_2 = 3\text{FeI}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2$
 1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{I}_2 = 2\text{FeI}_2(\text{sl}) + 3/2\text{O}_2$
 2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{I}_2 = 2\text{FeI}_2(\text{g}) + 3/2\text{O}_2$
 3. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{I}_2 = \text{FeI}_2(\text{sl}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$
 4. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{I}_2 = \text{FeI}_2(\text{g}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$
 5. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/3\text{I}_2 = 1/3\text{FeI}_2(\text{sl}) + 4/3\text{Fe}_2\text{O}_3$
 6. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/3\text{I}_2 = 1/3\text{FeI}_2(\text{g}) + 4/3\text{Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3; \text{S}, \text{I}_2, \text{O}_2; \text{g}$

3. ニッケル・沃素・硫黄系熱化学水素製造プロセス

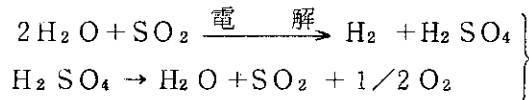
3.1 沃素・硫黄系水素製造プロセスの改良

酸化硫黄を循環物質として用いる水分解プロセスの代表的な一例は次に示す沃素・硫黄系サイクル¹⁾である。



このサイクルの最大の問題点は、最初の反応で生成する沃化水素と硫酸の分離が困難なことにあり、次いで沃化水素の平衡分解率が低いこと（500℃で約20%）、水共存下での三酸化硫黄の分解における腐蝕性を挙げることができる。

水素発生ステップを亜硫酸溶液の電解で行う方法がWestinghouse社で開発されている^{2,3)}



電解反応の理論電解電圧は0.17Vであり、水電解に要求される電圧のおよそ15%である。電解触媒の検討、単体硫黄析出反応の抑制などはこれからの開発項目であろう。総合熱効率として45.2%

(HHV基準)が提出されているものの、大量の電力を消費すること、電解ステップにスケールエフェクトを見込めぬことなどが本プロセスの弱点といえる。

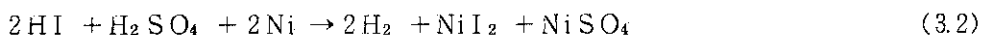
沃化水素と硫酸の分離に関してはいくつかの解決方法が提案されている。例えば、沃素と二酸化硫黄の反応を電解で行い両極室のそれぞれに沃化水素と硫酸を発生させる方法⁴⁾、大過剰の沃素を用いた場合に生ずる二液相の分離（HIとI₂を高濃度に含む高比重液相と高濃度硫酸からなる低比重液相）を利用する方法¹⁾である。

我々は、酸の分離に替えて金属の沃化塩と硫酸塩の分離を行う新しいサイクルを考案した⁵⁾。次節以降で、ニッケル・沃素・硫黄プロセス（NISプロセスと略称する）についてこれまでに得た結果を報告する。

3.2 NISプロセスの構成と熱力学的検討

3.2.1 NISプロセスの構成

本プロセスは反応(3.1)～(3.5)と沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の分離操作とから構成される。





反応(3.1)で、水・沃素・二酸化硫黄から沃化水素と硫酸の混合水溶液を得る。次いで金属ニッケルを加え、水素を発生させると共に、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の混合水溶液を得る(反応(3.2))。さらに、この溶液を加熱蒸発乾固して無水混合塩とする。この混合塩から溶媒抽出により、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケルを分離し、引続いて、両塩の熱分解反応を行う(反応(3.3,4))。硫酸ニッケル(II)の熱分解生成物である酸化ニッケルを水素還元して金属ニッケルを回収する(反応(3.5))。以上のサイクル化により、熱エネルギーのみを消費して水を水素と酸素とに分解することが可能となる。他の化学物質は循環物質として系内にとどまる。

3.2.2 NISプロセスの熱力学的検討

NISプロセスを構成する諸反応の温度に対する自由エネルギー変化(ΔG)をFig. 3.1に示す。計算に用いたデータ⁶⁾は主として固相と気相に関するものであるが、希薄水溶液系のデータ⁷⁾も利用した。

反応(3.1)は、気相ではその ΔG が正(室温でおよそ20 kcal/reaction)であるが、水溶液系では生成する酸が水和して安定化しつつ、充分に進行する。希薄水溶液中での ΔG は約-20 kcal/reactionである。水素発生反応(3.2)は、気固反応の場合に室温での ΔG が-50 kcal/reactionであるが、水溶液中でも $\Delta G < -5$ kcal/reactionとなり、平衡論的にみて可能な反応である。

反応(3.3)の ΔG は常温で23 kcal/reactionであるが、高温では減少し、600℃前後から熱分解反応が開始する。反応(3.4)については硫酸ニッケル(II)の酸化ニッケルと三酸化硫黄への分解反応、および三酸化硫黄の二酸化硫黄と酸素への分解反応に分割して示した。両分解反応共、高温ガス炉を熱源と想定した場合の上限温度である、1000℃以下の反応温度で熱分解は充分に進行し得るものと考えられる。反応(3.5)の ΔG は、常温から1000℃の温度範囲で負の値であり、充分に高い転化率が得られるであろう。

3.3 NISプロセスの反応実験結果

3.3.1 沃化水素と硫酸の生成反応

沃素を亜硫酸水溶液に加えると沃化水素と硫酸が生成することを示す反応(3.1)は沃素滴定法の一種⁸⁾であり古くから知られていた。この反応を水素製造プロセスに組み込み得るためには、生成する混酸の濃度が充分に高くなければならない。そこで常法⁹⁾に従って発生させた二酸化硫黄を室温で沃素の懸濁液に導入して生成する混酸について、その上限濃度をアルカリ滴定により求めた。

混酸中の沃化水素濃度を、過剰水に対する沃化水素濃度すなわち $100 \text{ HI} / (\text{HI} + \text{H}_2\text{O}) \text{ wt}\%$ と定義すると、沃化水素濃度30 wt%以上の混酸が容易に得られた。しかし、40 wt%では混酸は少量の未反応沃素による可視光の吸収のため着色しており、さらに混酸の生成濃度を高めようとすると次の様な副反応(3.6)が進み遊離硫黄が析出する¹⁰⁾。



反応(3.6)は、未反応あるいは過剰の二酸化硫黄と沃化水素との間の全反応であるが、硫黄析出の前段階として硫化水素が発生する。気相においては反応(3.7)は、熱力学的にみて反応



(3.6)より進み易い反応であり(ΔG(3.7), 気相, 室温 = -47 kcal/ reaction)これが、混酸の蒸留による分離を不可能とする一因である。

沃化水素濃度が40 wt %の混酸は、事実上、製造可能であることが確立されたので、以後の実験ではこれに相当する混酸を沃化水素酸と硫酸から調製して用いた。

沃化水素と硫酸とをその混合水溶液から分離することが困難であることを既に述べた。いくつかの条件での混酸溶液を加熱した場合において副反応により生成する硫化水素量を調べた結果を次に述べる。

沃化水素0.02モルと硫酸0.01モルの混酸A(HI, 40 wt %)とB(HI, 30 wt %)を調製し、これに90分間所定温度で加熱しつつ窒素ガス(100 ml/min)を通じた。出口窒素ガス中に含まれる硫化水素を沃素標準液中に導き、沃素の消費量から硫化水素生成量を定量した(実際は、反応(3.1)の逆反応で生ずる二酸化硫黄も窒素ガス中に含まれるが、ここではすべて硫化水素とみなして定量した)。その結果をTable 3.1に示す。沃化水素濃度が30 wt %の場合には硫化水素の発生量は少ないが、40 wt %の場合には、50℃では全硫黄の9.4%が副反応により失われる。さらに40 wt %-60℃の系では、硫黄の析出が観察された。これらの結果から、沃化水素と硫酸の混合水溶液の蒸留を試みても、水が失われ混酸濃度が高まるにつれ、副反応が進み、蒸留による酸分離は不可能であるとの結論が導かれる。

3.3.2 水素発生反応

水素発生反応(3.2)は、混酸と金属ニッケルとの、溶液内反応である。反応温度、混酸濃度、および金属ニッケル仕込量を変えて、水素の発生について検討した。

沃化水素酸0.02モルと硫酸0.01モルとを混合して所定濃度の混酸を調製した。この混酸を容積100mlの反応容器に入れ、金属ニッケル粉末(Ni, powder, 100 mesh, 和光純薬)の0.02, 0.1, および0.5モルを仕込み、所定温度に加熱して、発生する水素ガスをガスビュレットで定量した。

Fig. 3.2と3.3に反応温度50℃と60℃における水素発生量を反応時間に対してプロットした結果を示す。発生水素の計算値は448 ml(25℃, 1気圧)であるが、反応温度60℃で十分に金属ニッケルを仕込んだ場合には、反応開始後1時間でその90%に相当する水素が発生している。水素の発生量が金属ニッケル仕込量に大きく依存しているが、これは次の2つの原因のためである。第1に、仕込量が少ない場合にはニッケルの表面積も少ないので水素の発生量が低下すること、第2に、混酸の大部分がニッケルと接触することなく加温されて、前節で述べたように、副反応により硫化水素(二酸化硫黄も含む)が発生してしまうことである。

Fig. 3.2においてこの副反応で発生する硫化水素(含二酸化硫黄)の総量は、沃化水素濃度が30 wt %の場合には水素発生量(計算値)の0.23%(Ni 0.5モル)から1.95%(Ni 0.02モル)

と少ないが、沃化水素濃度が40 wt %の場合には同1.3% (Ni 0.5モル), 7.0% (Ni 0.1モル), および49.4% (Ni 0.02モル) となった。

水素発生用の反応装置の製作にあたっては、副反応を抑制するための工夫が必要である。

3.3.3 沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の分離

沃化水素と硫酸からなる混酸に金属ニッケルを加えて水素を発生させた後に残る溶液は、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)との等モル混合溶液である。これから沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)とを分離して得ることが、本プロセスを閉サイクル化するために不可欠である。

沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の無水塩のエタノールに対する溶解度をTable 3.2 に示す。沃化ニッケル(II)の溶解度は実測値であるが、硫酸ニッケル(II)のそれは文献値¹¹⁾より20℃と50℃の値を補間法で求めた値である。

Table 3.2 に示されている両塩のエタノールに対する溶解度の著しい差を利用すれば、両塩の混合無水塩からそれぞれの塩を分離して得ることが可能である。

混合無水塩からのエタノールによる沃化ニッケル(II)の抽出の可能性を検討した結果を以下に述べる。

混合無水塩は、両塩の等モル混合水溶液をアルゴン雰囲気中350℃で蒸発乾固して得たものを使用した。両塩を0.04モルずつ含む混合無水塩に試薬特級エタノール0.4モル(25℃におけるNiI₂のエタノール飽和溶液中でのNiI₂とEtOH量のモル比は1:10である)を加えスターで攪拌しつつ随時サンプリングして、エタノール相中に抽出された沃化ニッケル(II)量を調べた。その結果をFig. 3.4に示す。抽出温度が60℃の場合には、抽出開始後20分で全沃化ニッケル(II)の68.6%が、60分で83.7%が、エタノール相中へ移行する。より高温で抽出すれば、抽出速度はさらに増加するものと考えられる。

3.3.4 沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の熱分解反応

沃化ニッケル(II)から沃素とニッケルを、硫酸ニッケル(II)から酸化ニッケルと三酸化硫黄を得、さらに三酸化硫黄の分解により二酸化硫黄を回収すると共に酸素を発生させ、酸化ニッケルを水素還元すれば、本プロセスの閉サイクル化が完了する。

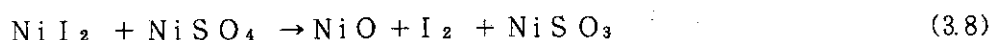
沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の熱分解反応を大容量熱天秤で調べた結果を述べる。

試料は、前節で述べたエタノール抽出により分離した沃化ニッケル(II)と、未抽出沃化物を含む硫酸ニッケル(II)である。これらの試料の約1gを用い、ヘリウムガス雰囲気中において昇温速度10℃/minで大容量熱天秤により熱分解反応を試みた。その結果をFig. 3.5に示す。

沃化ニッケル(II)の沃素とニッケルへの熱分解は600℃前後の反応温度で開始し、650℃に昇温した場合には熱分解反応は約30分で完了する。沃化ニッケル(II)は、昇華により失われる1~2%を除き完全に熱分解するが、得られる金属ニッケルの結晶性は熱分解温度に依存している。水素発生反応に及ぼす金属ニッケルの影響を考えれば、反応速度と共に、金属ニッケル結晶性の反応温度依存性も、今後の検討の対象となろう。この熱分解曲線からは、混合無水塩からエタノール抽出により得た沃化ニッケル(II)が不純物を含まぬ高純度な試料であることも明らかとなった。

硫酸ニッケル(II)の場合には、未抽出の沃化塩を含むために、熱分解曲線上に二つの重量減少が

観察される。350℃前後における熱分解は、未抽出沃化ニッケル(II)の硫酸ニッケルによる酸化であり、反応(3.8)に従う。



亜硫酸ニッケルの一部もこの温度領域で熱分解し酸化ニッケルと二酸化硫黄を与えるものと考えられる。硫酸ニッケル(II)の熱分解は800℃前後の温度で開始する。850℃に加熱した場合にはこの熱分解反応は約30分間で完了する。この熱分解曲線から得られる試料中の硫酸ニッケル(II)の含有率は84.1wt%であり、無水塩混合物からの沃化ニッケル(II)抽出量より求めた含有率85.9%とよく一致している。

酸素発生反応は、実際上は硫酸ニッケル(II)の熱分解生成物である三酸化硫黄の、金属酸化物触媒を用いて行われる熱分解反応である。酸化ニッケル(II)の触媒作用は乏しいので^{1,2)}、酸化第二鉄、五酸化バナジウムなどの触媒を使用する。

石英反応管中で、硫酸ニッケル(II)3.19gから発生する三酸化硫黄を850℃の酸化第二鉄触媒床に導き、120mlの酸素を得た。これは計算値(231ml)の52%であるが、反応条件の改善により90%前後の分解率が得られるであろう¹³⁾。

3.3.5 酸化ニッケルの水素還元反応

反応(3.2)で発生する水素の半量を用いて硫酸ニッケル(II)の熱分解生成物である酸化ニッケルの水素還元を行う。

石英反応管中で酸化ニッケル(NiO, 小宗化学)3.5gを石英ポートに充てんし、ヘリウムキャリアーガス(60ml/min)と共に水素ガス(30ml/min)を導入して還元反応を調べた。還元率と反応時間の関係をFig. 3.6に示す。

反応温度600℃では、還元は2時間でほぼ100%進行した。この還元温度においても、金属ニッケルの半融化は観察されず、生成物の外見は微粉である。

3.4 NISプロセスの熱効率の推算

熱化学水素製造プロセスは、その開発段階に応じて、種々の判定基準に照し合せて評価される。これまでの研究結果からNISプロセスの技術的可能性が明らかとされたので、ここでは、本プロセスで達成可能な熱効率の上限について検討した結果について述べる。

ここで採用する熱効率は次式で定義されるHigher Heating Value効率 η_H である¹⁴⁾。この定義は、水素を

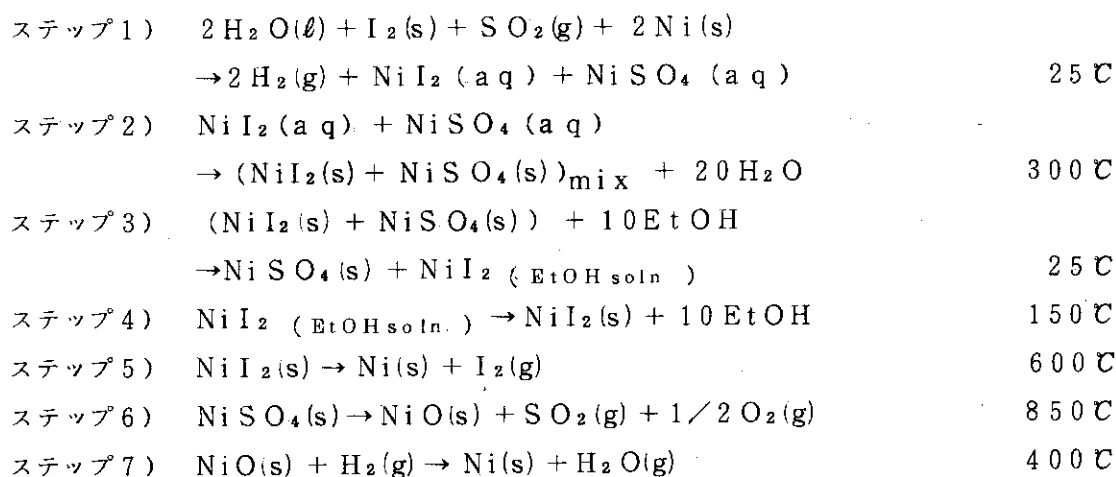
$$\eta_H = -\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \ell) / Q = 68 \text{ kcal} / Q \text{ kcal}$$

燃料として考えた場合の水素の燃焼熱による定義の一つで、燃焼熱としては水素が燃焼して生成する水蒸気の凝縮熱をも含むものである。Qはプロセスに必要な熱エネルギーであり、適当な熱源から供給されるが、各ステップで放出される熱エネルギーもその回収率rで再使用できるものとする。従って、Qは次のように表現できる。

$$Q = Q_+ - r Q_-$$

Q₊ : 供給すべ全熱量, Q₋ : 排出される全熱量

推算にあたり、諸反応の転化率と分離操作の効率はずべて100%と仮定した。主要なステップを以下のように与えた。Fig. 3.7 に概念的なプロセスフローシートを示す。



ステップの完全なリストと、各ステップに供給すべき熱量 Q_+ と排出される熱量 Q_- との計算値をTable 3.3に示す。沃化ニッケル(II)の熱力学データは完全なものではないので、その比熱については沃化鉄(II)の値 $84\text{J/K}\cdot\text{mole}$ を用い、さらに沃化ニッケル(II)のエタノールに対する希釈熱は水に対するそれ -8.62kJ/mole に等しいものと仮定した。計算に必要な熱力データをTable 3.4に示した。

ステップ2)においては、沃化水素濃度が40wt%のとき、脱水すべき量が $20\text{H}_2\text{O}$ である。ステップ3)に関しては、25℃において10EtOHに対する NiI_2 の飽和溶解度が1 NiI_2 である。

常温の液体の水を原料とし、常温1気圧の水素1モルを得るために必要なすべてのステップについて供給すべき熱量 Q_+ と放出される熱量 Q_- との計算値を用いて熱効率 η_H を推算した。

排熱回収率 r の関数としての熱効率 η_H をFig. 3.8に示す。熱回収率を70~80%と見積ると、本プロセスで達成可能な熱効率は30~40%となる。この値は、軽水炉の発電効率と電解効率とから導かれる水電解水素製造プロセスにおける熱効率約30%という値を上回るものである。熱効率 η_H が熱回収率 r に依存して大きく変化しているが、これは、このプロセスに必要な供給熱量 Q_+ が大きな値を持つためである。 Q_+ は、約2500kJであり、このうち、ステップ2)が占める割合は50%となっている。

3.5 NIS プロセスの改良実験

3.5.1 改良の分野

NIS プロセスは、いわゆる沃素・硫黄プロセス(3.1参照)の改良プロセスとして考案されたものである。反応転化率、分離効率、および熱効率は良好なものであるが、さらにプロセスとして優れた系を指向するとき、次のような分野における改良が考えられる。

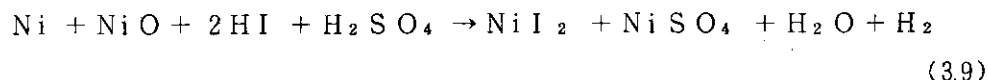
- (1) サイクル構成の簡略化
- (2) 混合塩分離工程からのエタノールの除去
- (3) サイクル内における循環水量の低減化

3.5.2 実験結果

NIS系プロセスの改良の試みは現在も継続して行われているが、ここでは、これまでに明らかとなったことを述べる。

(1) サイクル構成の簡略化

硫酸ニッケル(II)の熱分解反応で酸化ニッケルが生成する。この酸化ニッケルを水素還元により金属ニッケルとすることなく、直接、沃化水素と硫酸との混合酸溶液へリサイクルさせて、塩とすることが可能であるならば、サイクルを簡略化できる。すなわち、反応(3.2, 3.5)に換えて、次の反応(3.9)を導入することとなる。



このため、沃化水素酸、硫酸、および混合酸のそれぞれに対する酸化ニッケルの反応性を調べた。硫酸(5~20%)に対しては、酸化ニッケルは反応して硫酸ニッケル(II)を与えるが、沃化水素酸および混合酸に対しては24時間40℃で加温しても反応は全然進行しなかった。沃素の影響を調べるために、15wt%の硫酸溶液に酸化ニッケルと共に硫酸の1/1000モルの沃素を添加して反応を試みたが、反応速度は1/20以下に低下した。沃素にかえて沃化カリウムを同モル添加した場合にも同様な結果が観察されたことから、沃素イオンI⁻が混合酸と酸化ニッケルの反応を著しく抑制しているものと考えられる。結局、反応(3.9)の導入によるNISプロセスの簡略化は不可能であった。

(2) 混合塩分離工程からのエタノールの除去

混合塩から沃化ニッケル(II)をエタノール抽出することにより、分離を行った。しかし、沃化ニッケル(II)のエタノール溶液の乾燥に必要とする熱エネルギーは比較的大きなものであり、供給全熱量 Q_+ 約2500kJのおよそ20%を占めている。もしエタノールを必要としない分離が可能であれば、熱回収率80%の場合の熱効率 η_H を40%から45%へと向上させることができる。

水素発生反応(3.2)における金属ニッケル仕込量を1モルとすれば、水素の発生後に残された溶液は硫酸ニッケル(II)と沃化水素の混合水溶液とみなして良い。



この溶液を蒸留して、沃化水素を硫酸ニッケル(II)から効率よく分離できるならばエタノールを不要とする分離法が成立することとなる。

硫酸ニッケル(II)0.05モルと沃化水素0.1モルの混合水溶液を調製(HI 40 wt%)し、この溶液からの沃化水素の蒸留による分離を試みた。蒸留はアルゴンガス雰囲気下で最初150℃にて、末期には300℃にて行った。蒸留の終了後、留出液中の酸量をアルカリ滴定により、沃素量(I⁻を除く)をチオ硫酸ナトリウムによる滴定により、それぞれ求めた。沃化水素と考えられる留出液中の酸量は0.039モル、沃素の生成量は沃化水素量に換算して0.051モルであった。

現段階では、仕込沃化水素の10%がどのような形で存在するかという点と蒸発残渣に関する分析についての検討が充分ではないが、蒸留による分離は、沃化水素の留出量が仕込量の50%以下であることから、実用的なものではないと考えられる。

(3) サイクル内における循環水量の低減化

ニッケル塩混合水溶液の蒸発乾固のために多量の熱エネルギーを要し、このため排熱回収率の

低い領域における熱効率が大きく低下している。サイクル内における循環水量の低減化は本プロセス改良のための大きな課題であるが、本格的な検討は昭和 53 年度に実施する予定である。

3.6 NIS プロセスに関する研究のまとめ

これまでの研究により、NIS 熱化学水素製造プロセスについて次のような成果を得た。

1. NIS プロセスの熱力学的実行可能性を明らかにした。
2. 沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)のエタノール抽出による分離法を確立した。
3. プロセスを構成する諸反応を検討し、いずれも優れた転化率で実施できることを明らかにした。
4. 熱回収率 r を 70 ~ 80 % とするとき、達成可能な熱効率として 30 ~ 40 % が得られることを示した。

NIS プロセス開発のための今後の主要な課題は次のようなものであると考えられる。

1. 硫酸ニッケル(II)の熱分解反応をはじめとする諸反応の速度データの集積。
2. 熱効率向上のためのプロセス改良。
3. エネルギーフローとマスフローを明らかにすること。

参考文献

- (1) J.L. Russel, Jr., et al., "Water Splitting - A Progress Report," 1st. W.H.E. Conf., Proceeding, 1, 1A-105 (1976).
- (2) L.E. Brecher, C.K. Wu, U.S.Pat., 3,888,750 (June 10, 1975).
- (3) 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)」, 未公開資料, 1976年12月, 原報: NASA CR-134976, 1976年4月.
- (4) M. Dokiya, K. Fukuda, T. Kameyama, Y. Kotera, S. Asakura, "The Study of Thermochemical Hydrogen Preparation (II). Electrochemical Hybrid Cycle Using Sulfur-Iodine System," *Denkikagaku* 45, 139 (1977).
- (5) 清水三郎, 佐藤章一, 「水素及び酸素製造法」, 日特願昭52-145880, 清水三郎, 佐藤章一, 中島隼人, 池添康正, 小林敏明, 「ニッケルを用いる沃素・硫黄系閉サイクル水素製造法」日本化学会第37春季年会講演, 3G15, 1978年4月.
- (6) I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," Springer-Verlag, Verlag Stahleisen m.b.H. Dusseldorf (1973).
I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewsky, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement," (1977).
- (7) 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).
- (8) C.A. Jacobson, "Encyclopedia of Chemical Reactions," Vol.III, p.714, Reinhold Publishing Corporation, New York (1949).
- (9) $2\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$, 日本化学会編, 「実験化学講座」9巻, p608, 丸善(1958).
- (10) (8)のp.714.
- (11) W.F. Linke, "Solubilities. Inorganic and Organic Compounds," Vol.II, p.1225, American Chemical Society, Washington, D.C. (1965).
- (12) M. Dokiya, T. Kameyama, K. Fukuda, Y. Kotera, "The Study of Thermochemical Hydrogen Preparation III. An Oxygen-evolving Step through the Thermal Splitting of Sulfuric Acid," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 2657 (1977).
- (13) 文献12)および, 石川博, 中根正典, 石井英一, 上原斎, 三宅義造, 「硫酸の接触分解」, 日化, 1977, (12), 1817.
- (14) 水素周辺技術委員会, 「水素の周辺技術に関する研究(サンシャイン計画委託研究開発昭和50年度成果報告)」, 工技院(1976).

Table 3.1 H₂S evolution by the heating of mixed acid solution

Temperature (°C)	30	40	50	60
H ₂ S from acid A (mole)	1.1×10^{-4}	4.6×10^{-4}	9.4×10^{-4}	5.9×10^{-4}
H ₂ S from acid B (mole)	————	0.2×10^{-4}	0.5×10^{-4}	————

acid A (HI40wt%), acid B (HI30wt%), heating time: 90 min.,
bubbling rate of N₂: 100ml/min., HI:0.02mole. H₂SO₄: 0.01mole.

Table 3.2 Solubilities of NiI₂ and NiSO₄ in EtOH.

Temperature (°C)	20	50
solubility of NiI ₂ ^{a)}	58.3	135.4
solubility of NiSO ₄ ^{b)}	0.018	0.024

solubility: gms. Ni salt per 100 gms. EtOH.

a): observed, b): obtained by extrapolation from original data.

Table 3.3 The list of calculated values of Q₊ and Q₋

Step	Temperature (°C)	Q(kJ/H ₂)
1. 2H ₂ O(l)+I ₂ (c)+SO ₂ (g)+Ni(c)=NiI ₂ (aq)+NiSO ₄ (aq)+2H ₂	25	-259.2
2. NiI ₂ (aq)+NiSO ₄ (aq)=NiI ₂ (c)+NiSO ₄ (c)+20H ₂ O(g)	25 → 300	+1306.2
3. 20H ₂ O(g)=20H ₂ O(l)	300 → 25	-1065.2
4. NiI ₂ (c)+NiSO ₄ (c) cooling	300 → 25	-64.4
5. NiI ₂ (c)+10EtOH(l)=NiI ₂ (EtOH soln)	25	-86.2
6. NiI ₂ (EtOH soln)=NiI ₂ (c)+10EtOH(g)	25 - 150	+575.7
7. 10EtOH(g)=10EtOH(l)	150 → 25	-517.0
8. NiI ₂ (c) heating	150 → 600	+37.8
9. NiI ₂ (c)=Ni(c)+I ₂ (g)	600	+140.5
10. I ₂ (g)=I ₂ (c)	600 → 25	-87.9
11. Ni(c) cooling	600 → 25	-19.8
12. NiSO ₄ (c) heating	25 → 850	+131.1
13. NiSO ₄ (c)=NiO(c)+SO ₂ (g)+1/2O ₂ (g)	850	+335.6
14. SO ₂ (g)+1/2O ₂ (g) cooling	850 → 25	-57.1
15. NiO(c) cooling	800 → 400	-28.9
16. H ₂ (g) heating	25 → 400	+11.0
17. NiO(c)+H ₂ (g)=Ni(c)+H ₂ O(g)	400	-5.4
18. H ₂ O(g)=H ₂ O(l)	400 → 25	-57.2
19. Ni(c) cooling	400 → 25	-12.9

$$\Sigma Q_+ = 2537.9, \quad \Sigma Q_- = 2261.2$$

Table 3.4 List of Thermodynamic Data for Table 3.3

Thermodynamic data			
i)	Specific Heat C_p		(J/K mole)
	NiI ₂	c	84 (at 600K)
	NiSO ₄	c	150 (at 600K)
	NiO	c	64.3 (at 500K)
	Ni	c	34.4 (at 600K)
	SO ₂	g	52.4 (at 800K)
	O ₂	g	33.7 (at 800K)
	H ₂	g	29.3 (at 600K)
	H ₂ O	l	75.2 (at 298K)
	H ₂ O	g	36.3 (at 600K)
	I ₂	c	54.4 (at 298K)
	I ₂	g	37.6 (at 600K)
ii)	Heat of Formation H_f°		(kJ/mole)
	NiI ₂	c	-78.2
	NiSO ₄	c	-872.9
	NiO	c	-239.7
	SO ₂	g	-296.8
	H ₂ O	l	-295.8
iii)	Latent Heat		(kJ/mole)
	H ₂ O	(l → g)	40.7 (at 298K)
	I ₂	(c → g)	62.3 (at 457K)
iv)	Heat of Dilution H		(kJ/mole)
	NiI ₂		-86.2* (in Water)
	NiSO ₄		-90.4 (in Water)

* The same data is used for EtOH dilution.

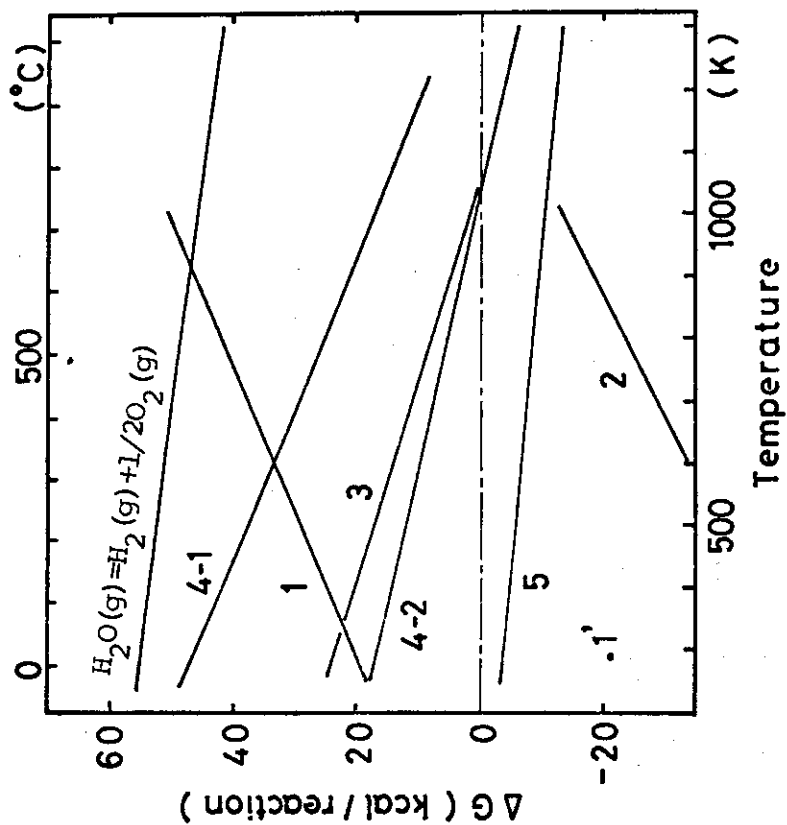


Fig. 3.1 Free energy change (ΔG) vs temperature plot

- (1) $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$
- (1)' Reaction (1) in dilute aqueous solution
- (2) $2\text{HI}(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) + 2\text{Ni}(\text{s}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{NiI}_2(\text{s}) + \text{NiSO}_4(\text{s})$
- (3) $\text{NiI}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{g})$
- (4-1) $\text{NiSO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{NiO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$
- (4-2) $\text{SO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- (5) $\text{NiO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

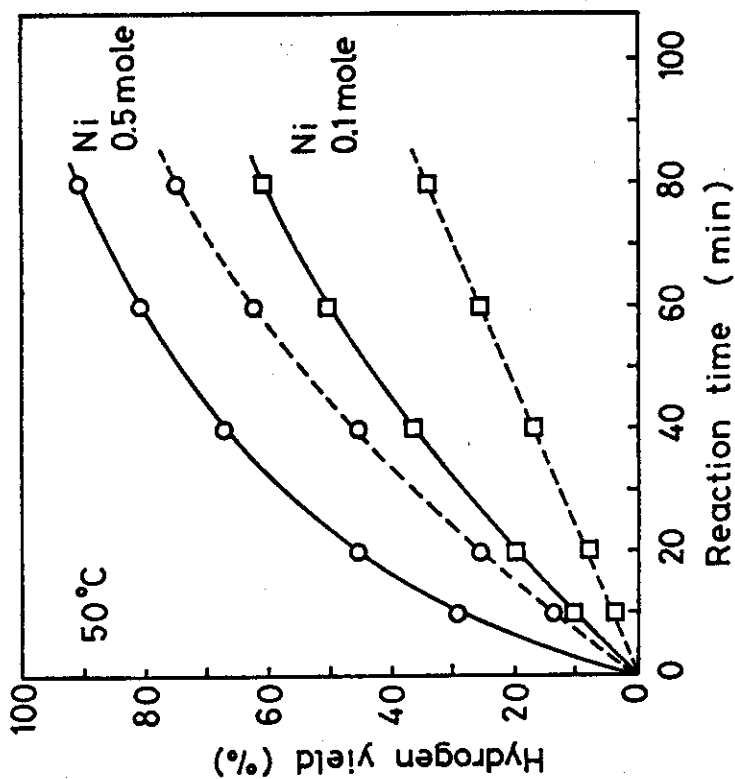


Fig. 3.2 Hydrogen evolution by reaction (2).
 50°C, HI (0.02 mole), H_2SO_4 (0.01), Ni (0.1, 0.5)
 — HI 40 wt%, - - - HI 30 wt%

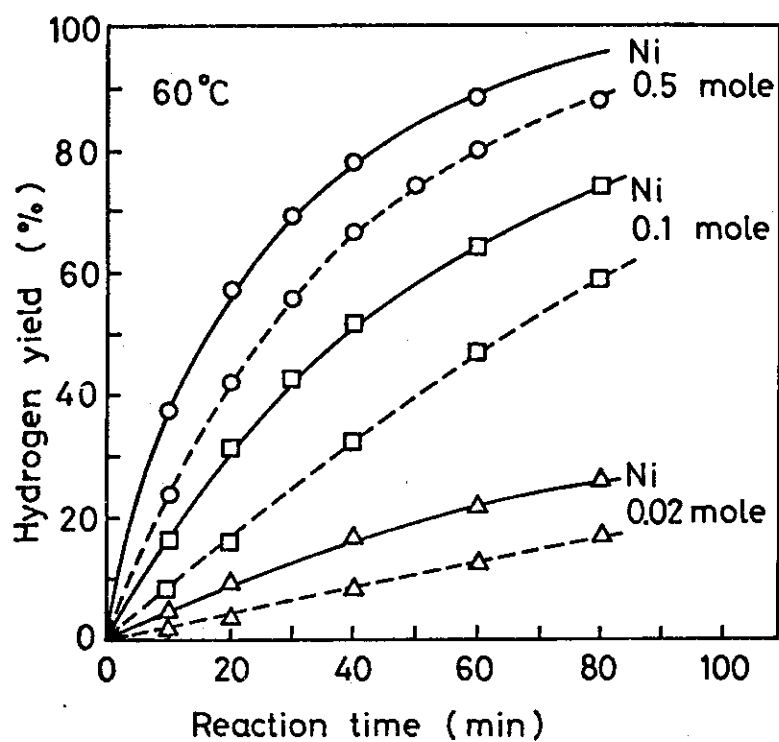


Fig. 3.3 Hydrogen evolution by reaction (2).
 60°C, HI(0.02 mole), H₂SO₄(0.01), Ni(0.02,0.1,0.5)
 — HI 40 wt%, - - - HI 30 wt%

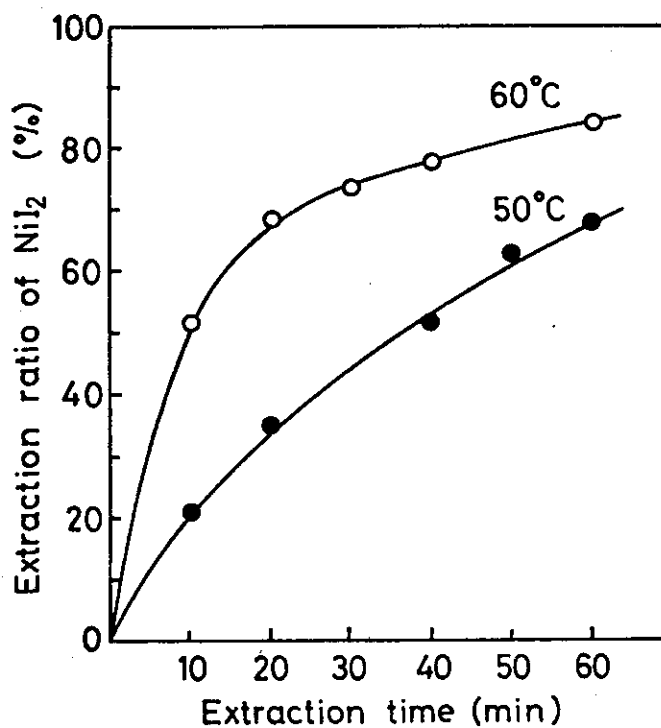


Fig. 3.4 Extraction of NiI₂ by EtOH
 NiI₂(0.04 mole), NiSO₄(0.04), EtOH(0.4)
 —○— 60°C, —●— 50°C

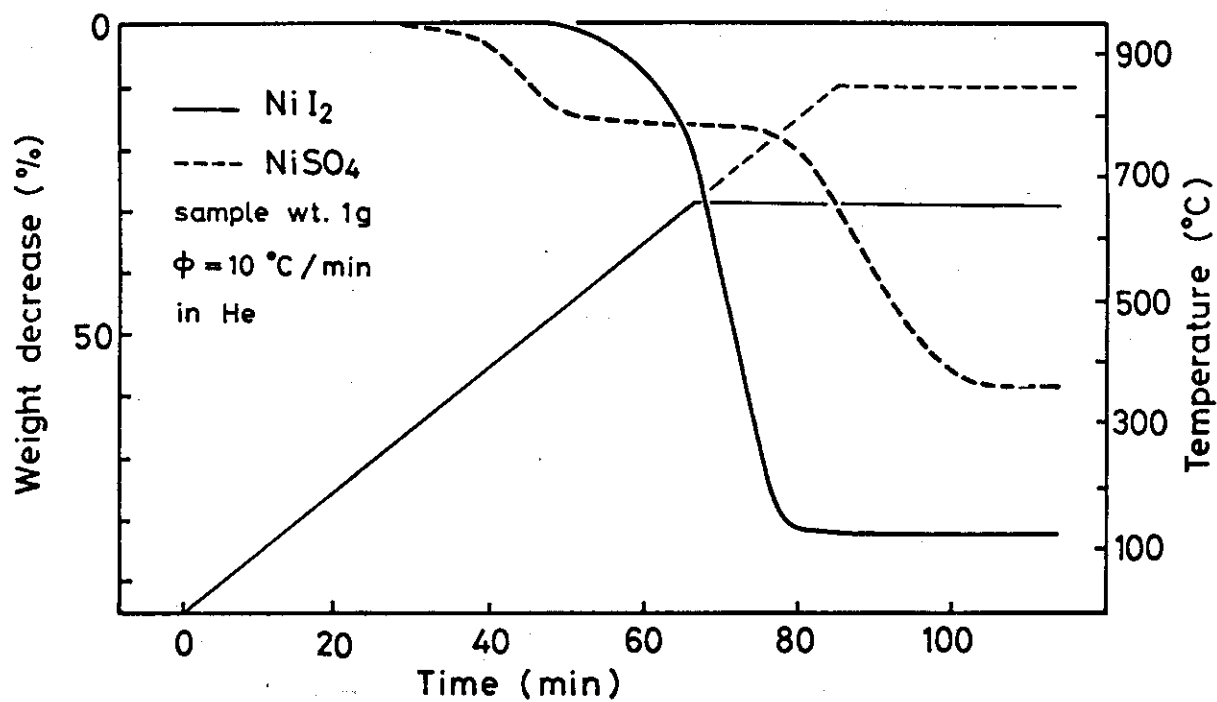


Fig. 3.5 TG curves of NiI₂ and NiSO₄

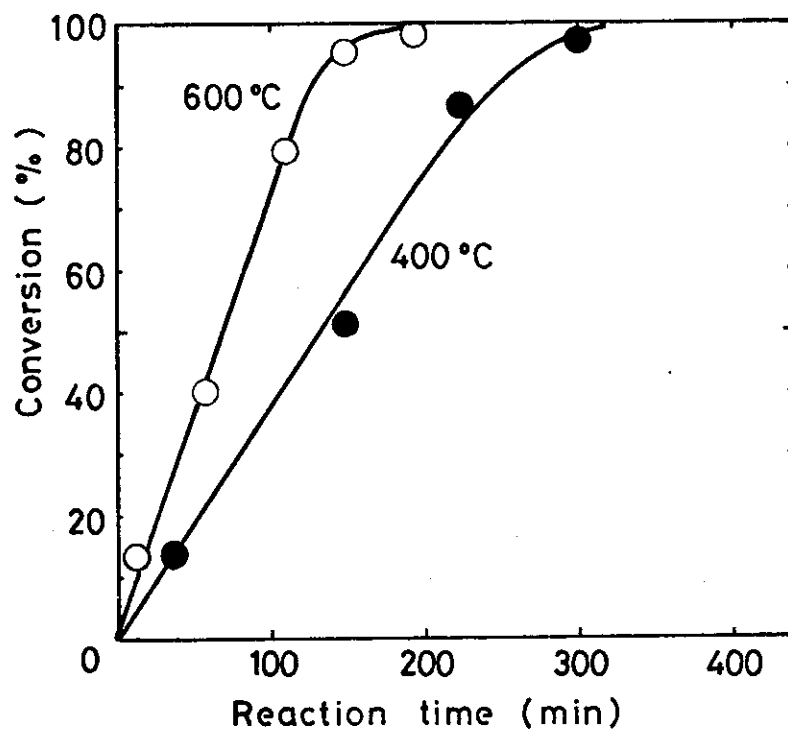


Fig. 3.6 Reduction of Nickel Oxide (II).
NiO; 3.5g, H₂(30 ml/min) in He(60 ml/min)

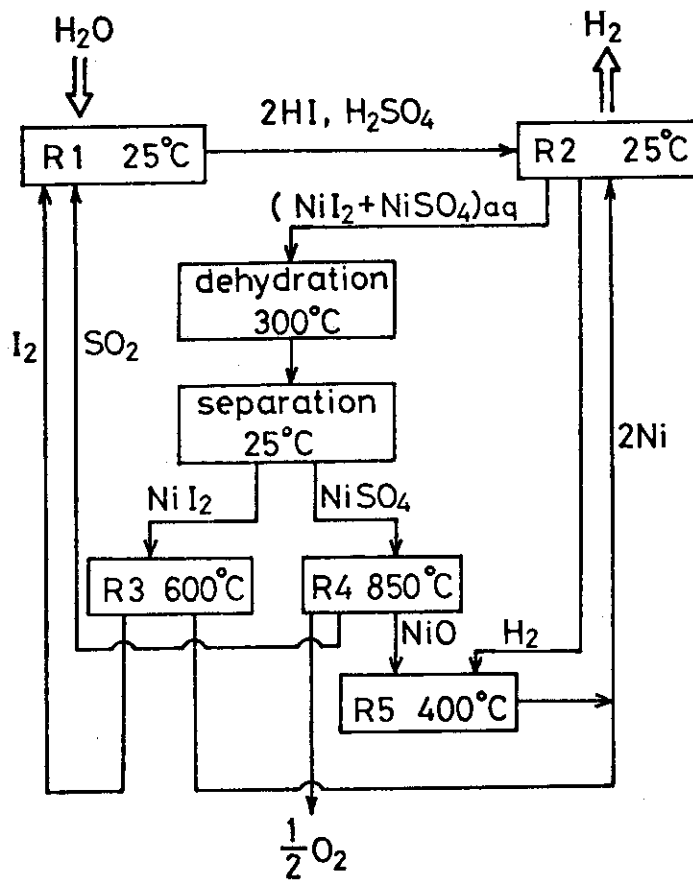


Fig. 3.7 NIS Process flow sheet

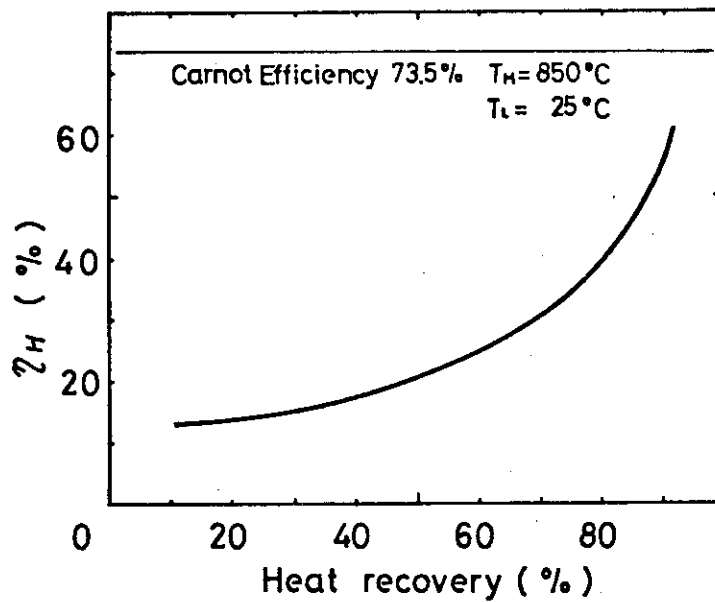


Fig. 3.8 Thermal efficiency of NIS process

4. 放射線化学的水素製造プロセスの研究

放射線化学反応を用いて水素製造プロセスを構成することは、種々考えられる水素製造プロセス中でも未開拓の分野である。我々には核エネルギーの有効利用という長期的展望のもとに、炭酸ガスの放射線分解も研究している。炭酸ガスの放射線分解は、①一酸化炭素転化反応と組合せることにより、水素製造閉サイクルプロセスを構成できる。②エネルギー変換効率が高い、という特長があり、水素製造プロセスに適した反応の一つである。

前期まで実験を継続してきた炭酸ガス—プロパン系（4.2節）は実験を大略終了し、データの解析、整理を行った。今期実験を開始した炭酸ガス—二酸化窒素系（4.3節）では、一酸化炭素生成収率、二酸化窒素濃度の効果について実験を行った。

それらの実験の他に、放射線化学的水素製造プロセスの特徴（4.1節）について検討した。放射線プロセスにとって基本的な条件である放射線源について、考えられる線源を挙げ、放射線プロセス用の線源としての優劣を論じた。また他の水素製造プロセス（石油、石炭、熱、光、電気を用いた）と放射線プロセスとの比較、水の放射線分解と炭酸ガスの放射線分解との比較を行った。このようにして、現在実験中の炭酸ガスの放射線分解が、広い水素製造という視野の中でどのように位置づけられるかについて検討した。

4.1 放射線化学的水素製造プロセスの特徴¹⁾

4.1.1 放射線源

放射線源の性能、コストは、放射線化学反応の応用化に対して影響する所が大きい。水素製造プロセス用の放射線源としては、1) ^{60}Co — γ 線源と加速器、2) 高レベル放射性廃棄物と ^{137}Cs 、3) 原子炉、核融合炉などが考えられる。いずれにしても、放射線プロセスが経済的に成立するためには、低廉な放射線源が必須の条件となる。

1) ^{60}Co — γ 線源と加速器

現在広く用いられている放射線源は ^{60}Co — γ 線源と各種加速器である。これらの線源は高分子の架橋、塗料のキュアリング、医療器具の殺菌、じゃがいもの発芽防止などのために種々の形で実用化に供されている。これらの線源は、その出力規模、出力当りのコストを考えると水素製造用の線源として実用化する可能性は低い。放射線プロセス開発のための基礎研究用の線源として、今後も使われよう。

2) 高レベル放射性廃棄物と ^{137}Cs

使用済核燃料の再処理によって生ずる高レベル放射性廃棄物は、現在酸溶液（高レベル廃液）として貯蔵、保管されている。この廃液の最終処分方式は未定であるが、廃液全体としてか、または群分離（ ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、の放射体を分離）した後、固化（ガラス固化、セラミック固化）処分されることになろう。

100万KWe年の発電によって発生する高レベル廃棄物の量を表4.1に示す。原子力発電の

開発が進展し、60GW（1990年目標）程度の規模で行われる頃には、毎年150M Ci生成する。この出力規模は、日本のエネルギー総需要と比較すると微々たるものであるが、放射線プロセス用の線源としては適当な大きさである。

使用済核燃料の再処理は核燃料の保障措置と密接に関係する。従って高レベル放射線廃棄物を線源として利用することは、技術的、経済的な問題であると共に、政策的な条件にも依存する。

3) 原子炉・核融合炉

現在、原子炉は発電用熱源として、主に利用されている。原子炉を低廉な放射線源として利用する考え（化学原子炉）は、1960年代米国のM. Steinbergらによって提案された。豊富な石油資源という時代背景と技術的困難のため、化学原子炉の開発は中断された。しかし、化石燃料枯渇後のエネルギー、資源問題という長期的展望に立てば、原子炉を線源として開発する概念の再評価も考えられる。

核融合炉を線源として利用することの可能性について、検討されている。重水素と三重水素を燃料とする場合は、核融合反応（4.1）が起こる。その時、エネルギーの大半



（80%）は中性子の運動エネルギーとして放出される。高速中性子は物質中の透過力が高く、プラズマ炉心から空間的に離れた領域で放射線化学反応を行なわせる。核融合炉の炉心と化学反応器の反応部分とを離すことが可能となる。これは核融合炉を線源として利用する場合の良い点である。

4.1.2 放射線プロセスの特徴

1) 他の水素製造プロセスとの比較

水素の製造プロセス²⁾として現在工業的に運転されているのは、①石油の酸化による方法である。その他の水素製造法としては、②石炭の部分酸化、③水の電気分解、④水の熱化学分解、⑤水の光分解、および⑥放射線プロセスが挙げられる。②石炭の部分酸化と③水の電気分解とは、過去に工業的に実施されたことがあり、技術的に完成したものである。④熱化学分解法はイスプラ研究所のC. MarchettiらがMarkプロセスを提案して以来、各国でさかんに研究されている。⑤水の光分解は太陽エネルギーの利用という観点から研究されている。半導体を用いた光分解（本多-藤島プロセス）が有名である。

⑥放射線プロセスを他の水素製造法と比較すると、以下の諸点を特徴として挙げるができる。1) 化学反応プロセスとして未開拓な段階にある。これは放射線化学反応の研究の歴史が、他の熱化学、電気化学、光化学反応のそれと比較して短いことによっている。しかし、イオンの関与する反応の研究発展は著しく、それにつれて、放射線化学反応も詳しく解明されつつある。2) 放射線プロセスの一次エネルギー（放射線）が他の水素製造法における一次エネルギー（石油、石炭、熱、電気、光など）に比較して、歴史の浅いエネルギーであり、その利用技術もこれから開発されるべきものである。

各種の水素製造法は、製造コストという面からは相互に競争関係にある。しかし、エネルギー、資源の多様化をはかっていく上では互いに補い合う関係にもある。一次エネルギーとして

熱エネルギーが低廉ならば熱化学法による水素製造が採用されうるし、放射線エネルギーが低廉であれば放射線プロセスの採用が考えられてよい。

2) 炭酸ガスの放射線分解と水の放射線分解の比較

水素製造放射線プロセスに対して、炭酸ガスと水の放射線分解反応は代表的な候補となっている。両者の放射線分解の初期過程を比較してTable 4.2に示す。初期過程とその収率において、両者の間には定量的に近い対応関係があることがわかる。両者が共に二種類の原子からできている三原子分子であること、放射線の作用（イオン化、励起）が無差別、均等に作用することから、両者の初期過程に類似性のあることが理解できる。

しかし、最終生成物収率には大きな相違がある。水の初期過程では、HやOHが生成し、さらに化学反応を経た後最終生成物（ H_2 、 H_2O_2 、 O_2 など）になる。一方炭酸ガスの初期過程では、最終生成物である一酸化炭素が高い収率（ $G \approx 4.2$ ）で生成する。一酸化炭素はその他、活性種同志の反応（4.2）、活性種と炭酸ガスの反応（4.3）、（4.4）によっても生成する。



有用な最終生成物を高い収率で得ることを目的とすると、水の放射線分解よりも炭酸ガスの放射線分解が秀れている。

炭酸ガスの放射線分解での問題点としては、生成した一酸化炭素が炭酸ガスに逆戻りする反応（4.5）、（逆反応）があり、そのメカニズムが未解明であることがある。



4.2 炭酸ガス-プロパン系の放射線分解⁴⁾

この系でプロパン添加により、逆反応は阻止される。しかし、それと共に含酸素化合物として、水、2-プロパノール、アセトンが生成し、反応全体のエネルギー変換効率が低下した³⁾。

本期は、逆反応に関与する酸化種、Xがプロパンと反応して、如何なる含酸素化合物が生成するかについて調べた。

4.2.1 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）とはそれぞれ液体窒素で凝縮し、非凝縮ガスは取り除いた。パイレックスガラスアンブル（160 ml）は蒸留水で洗浄し、乾燥して用いた。アンブル中の圧力はステンレス鋼製ブルドンゲージで測定した。照射は ^{60}Co γ 線（0.32~4.2 MR/h）で行い、吸収線量一定（7.6 Mrad）でG値を求めた。

生成物の分析はガスクロマトグラフィーと質量分析計とによった。ガスクロマトグラフィーのカラムとしては三種類のカラムを用いた。カラムⅠはモレキュラーシーブ5A，70 cm，（30℃），カラムⅡはPorapak R，1.5 m（120℃），カラムⅢはPorapak T，2m とポリエチレン

グリコール0.5%塗付したParapak T, 5cm とを連結, (120°C)。含酸素生成物として, 一酸化炭素の他に, 水, 2-プロパノール, アセトンと同定, 定量した。水の定量は実験的に困難であった。³⁾

4.2.2 実験結果

1) プロパン濃度

含酸素化合物の生成G値に対するプロパン濃度の効果をFig. 4.1に示す。G値は, 7.6Mrad, 1.88×10^5 Pa, 308 K, 0.95MR/h の条件で求めた。G(CO)値の最大値 (4.3 ± 0.1) はプロパン濃度0.5%の点で得られた。プロパン濃度が0.5%以下では逆反応が進行し, そのためG(CO)値が低下していると考えられる。すなわち, 本実験のプロパン濃度範囲 (0.1~1.1%) では, 逆反応はプロパン濃度に依存している。

水, 2-プロパノール, アセトンの中, 水が最大のG値 (1~2.2) を持ち, 2-プロパノール, アセトンはそれより約1桁小さい。水と2-プロパノールの生成G値はプロパン濃度に依存する。プロパン濃度を零に外挿した時, 2-プロパノールの生成G値は零に収束するが水は零に収束しない。アセトンの生成はこのプロパン濃度範囲ではプロパン濃度に依存しない。

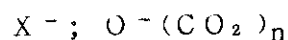
2) 照射温度

照射温度の生成G値に対する効果をFig. 4.2に示す。照射温度 (30 - 250 °C), 気体密度 (4.58 mg/m^3), プロパン濃度 (1.1%), 照射線量率 (0.45 MR/h), 吸収線量 (6.7 Mrad) の条件で実験を行った。Fig. 4.1より明らかなように, プロパン濃度1.1%では逆反応は阻止され, 含酸素化合物が充分生成する。一酸化炭素と水の生成G値は温度と共に上昇する。2-プロパノールの生成G値は濃度が30°Cから120°Cまでは増加 (0.2 → 0.4) するが, 120°Cから250°Cでは減少 (0.4 → 0.15) する。アセトンのG値はこの温度範囲で一定値 (0.1 ± 0.01) を保持する。

4.2.3 考案

1) 含酸素生成物の生成と逆反応

逆反応 (4.5) に関する酸化種, Xは一酸化炭素と反応すれば炭酸ガスを生成する。プロパンと反応すれば含酸素化合物を生成する。すなわち, 逆反応と含酸素化合物生成反応とは同一の酸化種, Xに関する競争反応である。逆反応が優越すれば, 含酸素化合物の生成は抑制される。前報^{3), 5)}で逆反応のメカニズムとして, 以下の諸反応を提案した。酸化種Xとしては $\text{O}^-(\text{CO}_2)_n$ なるクラスター陰イオンが考えられた。

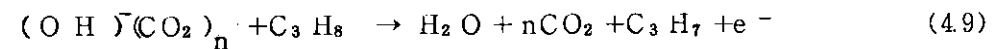
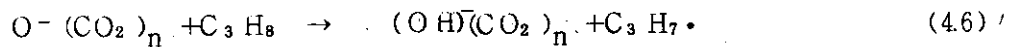


2) 水と2-プロパノールの生成

水と2-プロパノールの生成は逆反応と競争反応であることをFig. 4.1は示している。この

ことから、それらの生成反応として以下の諸反応を考えることができる。

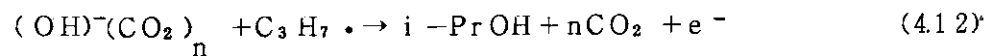
水の生成 (イオン機構)



水の生成 (ラジカル機構)



2-プロパノールの生成



4.3 炭酸ガス-二酸化窒素系の放射線分解

炭酸ガスに二酸化窒素を添加 (約 0.5%) した時、炭酸ガスの放射線分解の逆反応が阻止される。この反応系には、エネルギー変換効率を低下させる発熱反応の存在が考えられず、エネルギー変換のための反応系として適している。本反応系は化学原子炉中における反応系としても考えられたことがあり⁶⁾、 $G(CO)$ 値の圧力依存性、温度依存性、核分裂片照射効果が調べられている。また、本反応系からの一酸化炭素の生成収率を基準にして、気体化学線量計として使われることもある⁷⁾。今回の実験の目標は、水素製造プロセスにとって重要な諸因子 (CO 生成 G 値、物質収支、エネルギー変換効率、転化率) を調べることである。

4.3.1 実験法

炭酸ガス (日本酸素 pure gas, 99.99%) と二酸化窒素 (Matheson, 99.5% up) をそのまま反応ガスとして用いた。反応容器 (43 ml, ステンレス鋼製) は特級エタノールと熱水とでよく洗浄し、乾燥して用いた。照射は 45 kCi ^{60}Co γ 線源を用いて行った。低温化学照射装置 (LTFL) による原子炉内放射線照射も行った。

LTFL 照射試料は現在分析中である。

照射カプセルを真空ライン中で開封し、生成物の分析を行う。液体窒素トラップで非凝縮成分 (CO , O_2 , N_2 , NO) はテプラーポンプを使って捕集し、その全量を容積、圧力により定量した。ガスクロマトグラフ (モレキュラーシーブ 5A) と質量分析計 (日立 RMS-4) とを用いて組成を求めた。液体窒素トラップに凝縮した成分 (CO_2 , NO_2 , N_2O) は別に集め、質量分析計で分析した。炭酸ガス中の NO_2 は水銀と反応し、分析の誤差の原因となった。

4.3.2 実験結果と考察

1) 転化率

二酸化窒素を 1% 添加した場合の照射時間と一酸化炭素生成量との関係を Fig. 4.3 に示す。(全圧: 6 気圧, 43 ml ステンレス鋼カプセル, 1.0 MR/h)。比較のためにプロパン 1% 添加の場合の照射時間と一酸化炭素生成量との関係も示した。二酸化窒素添加もプロパン添加も一酸化炭素の初期生成収率はほぼ同じ ($G(CO) \approx 3.3$) である。照射時間が長くなり、

一酸化炭素の蓄積量が多くなると、両者の相違が顕著になる。プロパン1%添加の場合、一酸化炭素は全量中約0.8% (照射時間; 100h) で飽和に達し、それ以上照射すると一酸化炭素量は減少する。二酸化窒素を1%添加した場合、一酸化炭素が4.2% (照射時間; 400h) になっても飽和に達しない。すなわち、プロパン添加系に比較して、二酸化窒素添加系は一酸化炭素への転化率を高くとることができる。

2) 二酸化窒素濃度の効果

二酸化窒素濃度を変化(0~5%)した時のG(CO)値, G(O₂)値をFig. 4.4に示す。(43mlステンレス鋼カプセル, 全圧; 6気圧, 9.0×10⁵R/h, 9h irradiation)。二酸化窒素濃度0.3%附近で最大G(CO)値, 3.6がえられた。二酸化窒素濃度がそれ以上でもそれ以下でも, G(CO)値は減少する。実験した全濃度範囲(0~5%)で

$$G(O_2) / G(CO) < 1/2$$

である。炭酸ガスの放射線分解で生成した酸素原子は酸素以外の生成物にもなっている。一酸化炭素, 酸素以外に窒素, 酸化窒素が生成している。反応全体の物質収支は現在までのところ, 特に二酸化窒素が高濃度の領域で不完全である。

参考文献

- (1) 池添, 佐藤, 「水素エネルギーと放射線プロセス, 原子力工業, 24(4), 26(1976)。
- (2) 田川, 「水素製造について」, 化学工業, 26(7), 69(1975)。
- (3) 佐藤, 池添, 清水, 中島, 小林, 「閉サイクル水素製造法の研究・II. 1975・1976年度」, JAERI-M7316 (1977)。
- (4) Y. Ikezoe, S. Sato, "Radiation Chemical Reactions in CO₂-C₃H₈. III." Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, (4) 1017 (1978)。
- (5) Y. Ikezoe, S. Sato, "Radiation Chemical Reactions in CO₂-C₃H₈. II." Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, (1) 33 (1978)。
- (6) J.H. Cusack, P.A. King, "Fission Chemical Development Program." AGN-8196 (1966)。
- (7) Y. Ikezoe, S. Sato, A. Danno, "Chemical Dosimeters for Mixed Radiations in a Nuclear Reactor," J. Nucl. Sci. Technol., 8, 394 (1971)。

Table 4.1 High level radiative wastes^{a)}
from production of 1000 MWyre

	Activity	Thermal power	Volume
Solidified high level waste (total) ^{b)}	170 MCi	960 kW	3.1 m ³
¹³⁷ Cs	2.6 MCi	14 kW (γ , 9 kW)	30 kg

a) At the time of waste generation.

b) F.L. Culler, ORNL Review, Fall (1977), p.3.

Table 4.2 Primary yields in the radiolysis of CO₂^{a)} and H₂O^{b)}

Reaction	G-value	Reaction	G-value
CO ₂ $\xrightarrow{\gamma}$ CO+O	4.05	H ₂ O $\xrightarrow{\gamma}$ OH+H	4.54
CO ₂ $\xrightarrow{\gamma}$ CO ₂ ⁺ +e ⁻	2.30	H ₂ O $\xrightarrow{\gamma}$ H ₂ O ⁺ +e ⁻	2.06
CO ₂ $\xrightarrow{\gamma}$ CO ⁺ +O+e ⁻	0.46	H ₂ O $\xrightarrow{\gamma}$ OH ⁺ +H+e ⁻	0.52
CO ₂ $\xrightarrow{\gamma}$ CO+O ⁺ +e ⁻	0.16	H ₂ O $\xrightarrow{\gamma}$ OH+H ⁺ +e ⁻	0.52
CO ₂ $\xrightarrow{\gamma}$ C ⁺ +2O+e ⁻	0.07	H ₂ O $\xrightarrow{\gamma}$ H ₂ +O	0.65

a) C. Willis, A.W. Boyd, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8, 71 (1976).

b) S. Ohno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 2153 (1975).

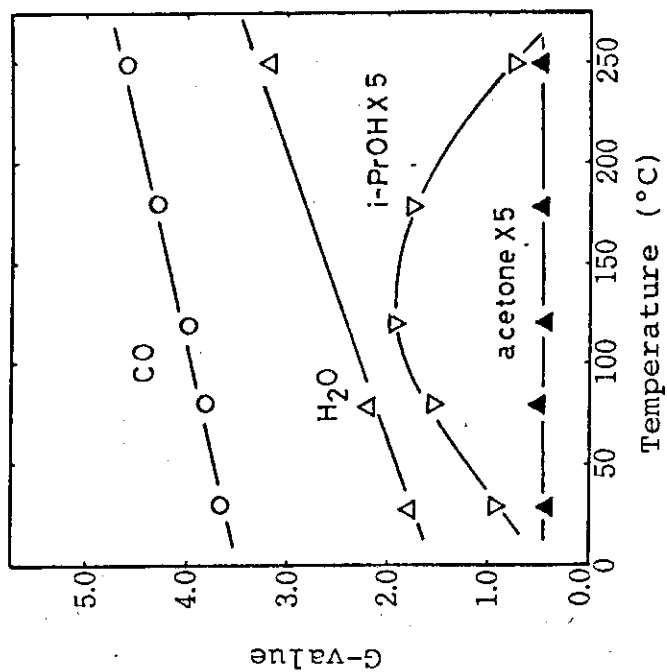


Fig. 4.2 Effect of irradiation temperature

64 ml glass ampoule, C₃H₈; 1.1%,
CO₂+C₃H₈; 4.6 mg/ml, 0.45MR/h, 6.7 Mrad.

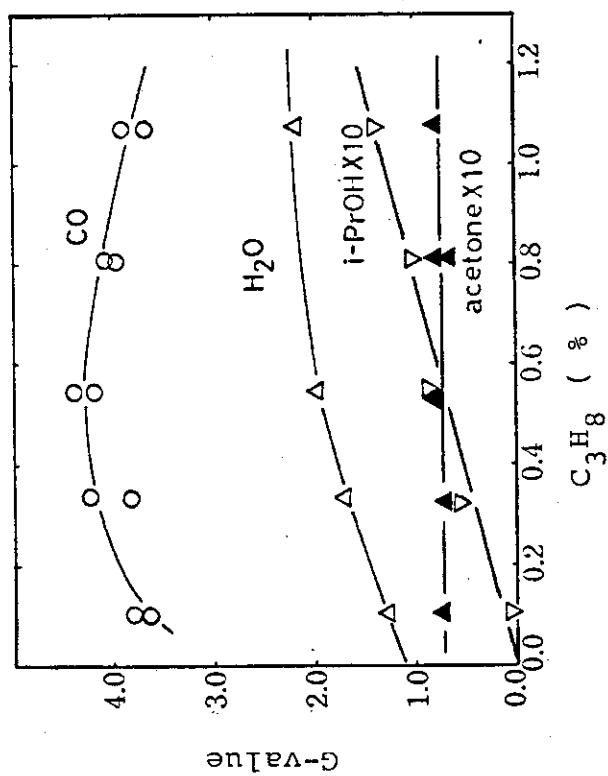


Fig. 4.1 Effect of propane concentration

160 ml glass ampoule, CO₂+C₃H₈; 1.8 atm,
0.95MR/h, 6.7Mrad.

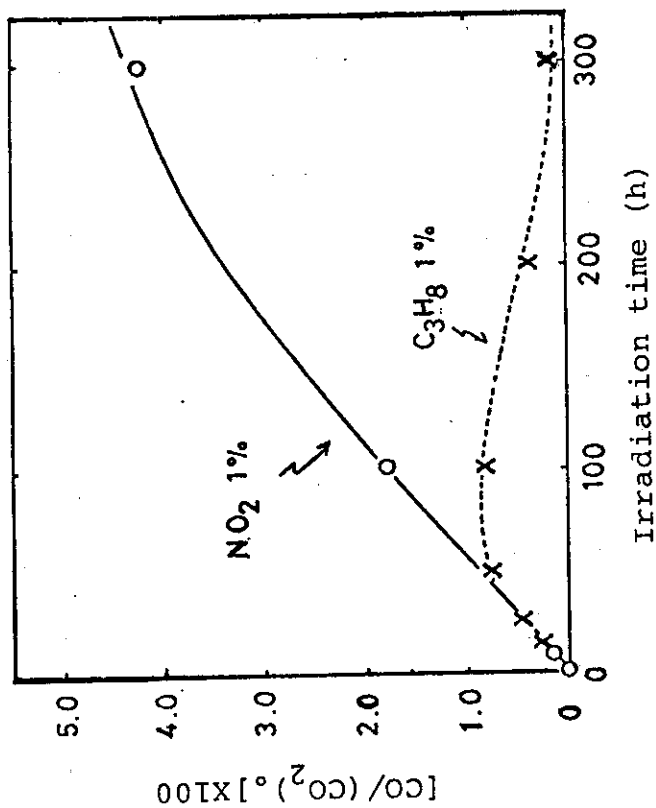


Fig. 4.3 CO formations in CO_2-NO_2 and $CO_2-C_3H_8$.
43ml stainless steel capsule, 6 atm, 1.0MR/h.

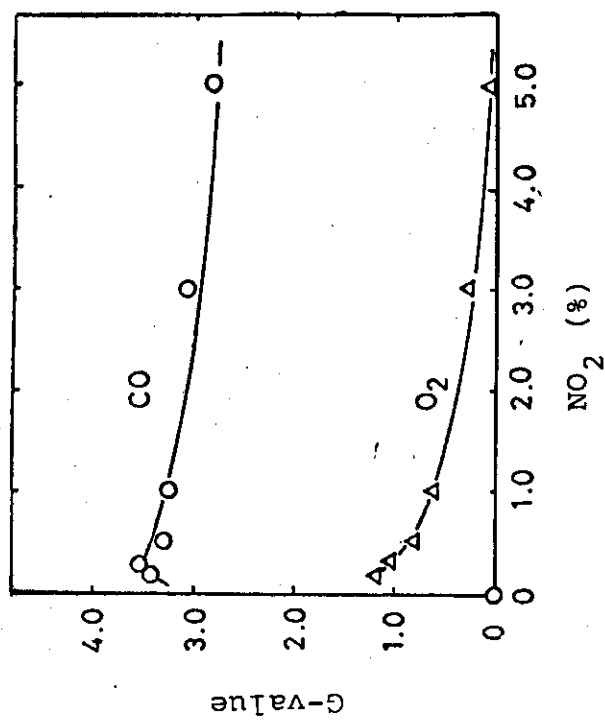


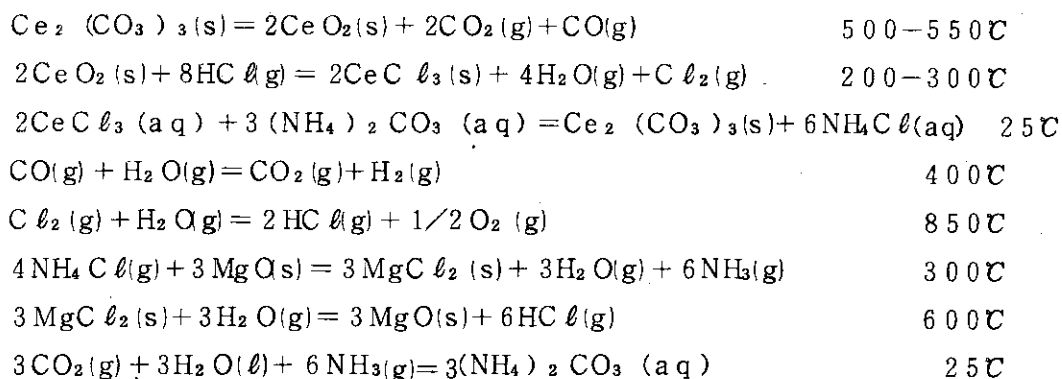
Fig. 4.4 $G(CO)$ and $G(O_2)$ in CO_2-NO_2
43 ml stainless steel capsule, 6 atm,
0.90 MR/h, 8h irradi., γ - rays.

5. ま と め

本報告に述べられた研究結果をまとめれば、以下のようである。

(1) 8段反応の熱化学法水素製造プロセスとして、炭酸セリウムを用いるプロセスを見出した。

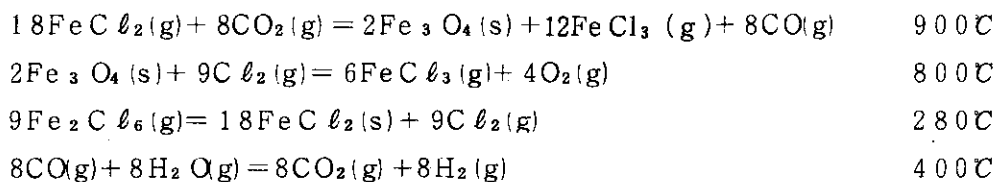
炭酸セリウムプロセス：



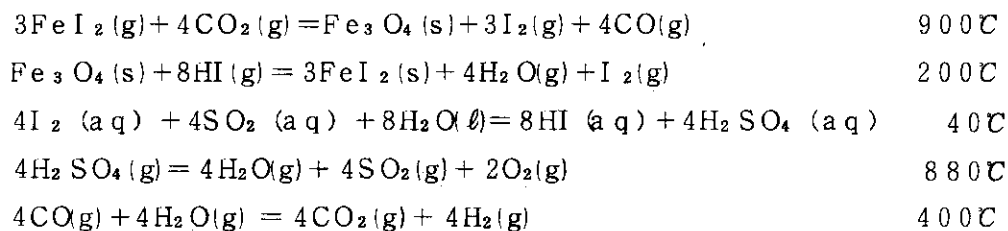
本プロセスは、段数は多いが大部分の反応で反応率が高く、分離も容易である。6, 7番目の2反応を組合せると塩化セリウムの分解法となる。このように適当な部分反応の組合せが、水分解以外に意味をもつことができる。

(2) 炭酸ガスとハロゲン化鉄の反応を用いるプロセスとして、プロセスII・IとII・Jを見出した。

プロセスII・I：



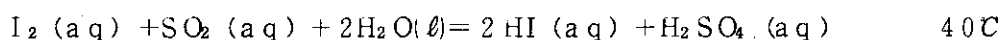
プロセスII・J：

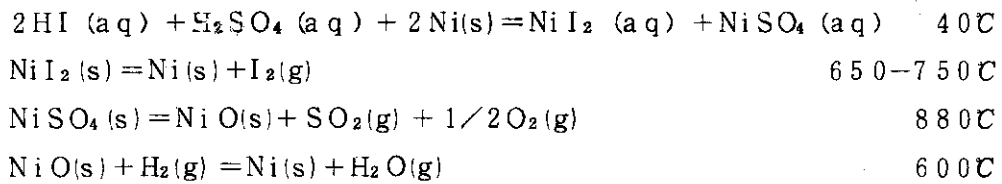


両プロセス共、最終段を除けば炭酸ガスの一酸化炭素と酸素への分解反応になっている。塩化鉄を用いるプロセスII・Iは第一段反応で得られる一酸化炭素濃度が低いが段数は少ない。II・Jはその逆で一段階多い。

(3) 酸化硫黄を用いるプロセスは最近注目を集めているが、沃素と酸化硫黄の反応を用いるプロセスの改良として、ニッケルを用いるプロセスを見出した。

NISプロセス：



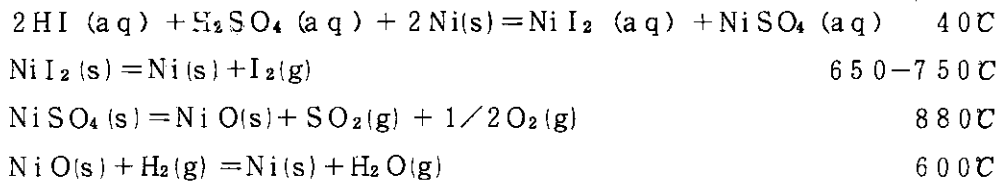


本プロセスは、一番目の反応で生じた混酸をニッケル塩混合物とし、沃化ニッケルは無水エタノールに溶けるが硫酸ニッケルは難溶であることを利用して溶媒抽出による分離を行うことが一つの特徴である。各反応共問題は少ないが、一番目の反応は混酸濃度が高いと副反応が起きる。

(4) 放射線化学プロセスによる水素製造を考え、炭酸ガスの放射線分解の研究を行った。放射線エネルギーを化学エネルギーに変換する効率を下げる主な反応である、一酸化炭素再酸化反応の機構を検討した。プロパン添加の場合、再酸化反応に寄与するのは、炭酸ガスがクラスターした酸素陰イオン $\text{O}^-(\text{CO}_2)_n$ であると推論した。二酸化窒素添加の場合、実験的に4.2%の一酸化炭素濃度が得られた。この値はかなり高いので反応収率(G値)と共に、転化率を高めることも可能になってきた。

謝 辞

炭酸マンガンの分解生成物などの粉末X線回折測定に協力していただいた、中性子回折研究室 正木典夫副主任研究員に感謝致します。



本プロセスは、一番目の反応で生じた混酸をニッケル塩混合物とし、沃化ニッケルは無水エタノールに溶けるが硫酸ニッケルは難溶であることを利用して溶媒抽出による分離を行うことが一つの特徴である。各反応共問題は少ないが、一番目の反応は混酸濃度が高いと副反応が起きる。

(4) 放射線化学プロセスによる水素製造を考え、炭酸ガスの放射線分解の研究を行った。放射線エネルギーを化学エネルギーに変換する効率を下げる主な反応である、一酸化炭素再酸化反応の機構を検討した。プロパン添加の場合、再酸化反応に寄与するのは、炭酸ガスがクラスターした酸素陰イオン $\text{O}^-(\text{CO}_2)_n$ であると推論した。二酸化窒素添加の場合、実験的に4.2%の一酸化炭素濃度が得られた。この値はかなり高いので反応収率(G値)と共に、転化率を高めることも可能になってきた。

謝 辞

炭酸マンガンの分解生成物などの粉末X線回折測定に協力していただいた、中性子回折研究室 正木典夫副主任研究員に感謝致します。