

JAERI-M

8828

閉サイクル水素製造法の研究・IV

(1978, 1979年度)

1980年4月

佐藤 章一・池添 康正・清水 三郎・中島 隼人

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、複製などのお問合せは、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・IV  
(1978, 1979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

(1980年3月27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ついて、昭和53・54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、硫黄サイクルの改良法である、ニッケル、沃素、硫黄を用いたプロセス(NISプロセス)を研究した。熱重量測定法により、硫酸ニッケルの熱分解、沃化ニッケルと硫酸ニッケルの脱水の速度を求めた。無水のニッケル塩と、硫酸ニッケル1水塩の無水および含水エタノール中への溶解度を測定した。無水沃化ニッケルと硫酸ニッケル1水塩の混合物は、両塩の混合無水物と同様に、効率的にエタノール抽出分離が可能なことを見出した。NISプロセス・フローシートの概念設計を行い、総合熱効率34%が期待できることが示された。上記の発見によって溶媒抽出条件を変更すれば、この効率は36%まで上昇するであろう。

新しい熱化学プロセス、関連化学反応の熱力学的検討を行い、問題点を確定した。一酸化炭素転化反応を、鉄触媒を用いて予備的に実験した。

放射線化学法の研究では、二酸化窒素とプロパンを添加物とする炭酸ガス放射線分解を研究した。炭酸ガスと水の放射線分解について、エネルギー変換効率を議論した。

Studies on Closed-Cycle Processes for Hydrogen Production, IV  
(Progress Report for the F. Y. 1978 and 1979)

Shoichi SATO, Yasumasa IKEZOE, Saburo SHIMIZU and Hayato NAKAJIMA

Division of Research, Takasaki Radiation  
Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received March 27, 1980)

Studies made in fiscal 1978 and 1979 on the thermochemical and radiation chemical processes for hydrogen production are reported.

In the thermochemical process study, an improved process of the sulfur cycle containing nickel, iodine and sulfur (NIS process) was studied. The kinetics of thermal decomposition of nickel sulfate, and of dehydration of nickel iodide and sulfate were measured by thermogravimetry. Solubilities of anhydrous nickel salts, and of nickel sulfate monohydrate into pure or water-containing ethanol were measured. It was found that the mixture of anhydrous nickel iodide and monohydrate of nickel sulfate can be as efficiently separated by ethanol extraction method as that of anhydrous iodide and sulfate. Conceptual flowsheet was studied for the NIS process, and an overall thermal efficiency of 34 % was shown to be expected. By changing the solvent extraction conditions according to the finding above, the efficiency could be increased to 36 %.

New thermochemical processes and related reactions were analyzed thermodynamically and problem areas were identified. Carbon monoxide shift reaction was studied preliminarily with iron catalysts.

In the radiation chemical study, radiolysis of carbon dioxide has been studied, with nitrogen dioxide and propane as additives. Energy conversion efficiency was discussed for radiolysis of carbon dioxide and water.

Keywords: Hydrogen Production, Closed-cycle Process, Thermochemical Process, Nickel, Iodine, Sulfur, Thermal Decomposition, Ethanol Solvent, Thermal Efficiency, Radiolysis, Carbon Dioxide, Nitrogen Dioxide

## 目 次

1. 閉サイクル水素製造プロセス研究の概要 .....	1
2. ニッケル・沃素・硫黄系熱化学水素製造プロセス .....	3
2.1 ニッケル塩の熱分解 .....	3
2.1.1 解析法の検討 .....	3
2.1.2 硫酸ニッケルの熱分解 .....	6
2.1.3 沃化ニッケル含水塩の脱水 .....	6
2.1.4 硫酸ニッケル含水塩の脱水 .....	10
2.1.5 混合塩の直接熱分解 .....	10
2.2 ニッケル塩の分離 .....	12
2.2.1 分離法改良の重要性 .....	12
2.2.2 含水エタノールによる分離 .....	12
2.2.3 晶析分離 .....	13
2.3 プロセス熱収支 .....	16
2.3.1 NIS プロセスフローシート .....	16
2.3.2 NIS-1 プロセス .....	19
3. その他の熱化学水素製造法の研究 .....	23
3.1 硫酸アンモニウムプロセス .....	23
3.2 金属酸化物一亜硫酸ガスプロセス .....	24
3.3 沃化水素の分割 .....	24
3.4 一酸化炭素転化反応 .....	27
3.4.1 触媒の調製 .....	27
3.4.2 反応実験 .....	28
3.4.3 実験結果 .....	29
4. 放射線化学的水素製造プロセス .....	34
4.1 炭酸ガスの放射線化学反応・エネルギー変換効率 .....	34
4.1.1 炭酸ガスの放射線分解 .....	34
4.1.2 炭酸ガスと水蒸気の放射線分解の比較 .....	38
4.2 炭酸ガス一二酸化窒素系の放射線分解 .....	49
4.2.1 実験法 .....	49
4.2.2 実験結果と考察 .....	49
4.3 炭酸ガスープロパン系の放射線分解 .....	44
4.3.1 実験法 .....	44
4.3.2 実験結果と考察 .....	44
5. まとめ .....	46
謝 辞 .....	48
参考文献 .....	49

## CONTENTS

1. Outline of the Closed-Cycle Hydrogen Production Process Study...	1
2. Thermochemical Hydrogen Production Process of Nickel-Iodine-Sulfur System	3
2.1 Thermal decomposition of nickel salts	3
2.1.1 Methods of kinetic analysis	3
2.1.2 Thermal decomposition of nickel sulfate	6
2.1.3 Dehydration of nickel iodide hydrate	6
2.1.4 Dehydration of nickel sulfate hydrate	10
2.1.5 Direct thermal decomposition of mixed salt	10
2.2 Separation of nickel salts	12
2.2.1 Significance of improving separation method	12
2.2.2 Separation by water-containing ethanol	12
2.2.3 Separation during crystallization	13
2.3 Heat balance	16
2.3.1 Flowsheet for NIS process	16
2.3.2 NIS-1 process	19
3. Other Thermochemical Studies	23
3.1 Ammonium sulfate process	23
3.2 Metal oxide-sulfur dioxide process	24
3.3 Splitting of hydrogen iodide	24
3.4 Carbon monoxide shift reaction	27
3.4.1 Preparation of catalysts	27
3.4.2 Reaction experiments	28
3.4.3 Results	29
4. Radiation Chemical Hydrogen Production Process	34
4.1 Energy conversion efficiency	34
4.1.1 Radiolysis of carbon dioxide	34
4.1.2 Comparison of radiolysis of carbon dioxide with that of water	38
4.2 Radiolysis of carbon dioxide-nitrogen dioxide system	39
4.2.1 Experimental	39
4.2.2 Results and discussion	39
4.3 Radiolysis of carbon dioxide-propane system	44
4.3.1 Experimental	44
4.3.2 Results and discussion	44
5. Conclusion	46
Acknowledgement	48
Reference	49

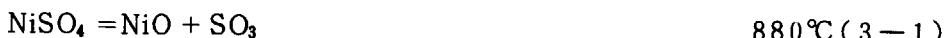
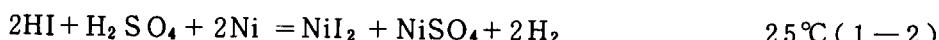
## 1. 閉サイクル水素製造プロセス研究の概要

本報告書は昭和 53 年度から 54 年末までの期間における、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 年度における所内の調査検討<sup>1)</sup>の結果から出発して現在に至っている<sup>2-7)</sup>。主な対象は、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水素製造プロセスであるが、長期的な展望と放射線化学反応研究の蓄積を生かす意味とから、放射線化学的水素製造プロセスの基礎的研究も並行して進めている。

熱化学法による水素製造については、一酸化炭素転化反応と組合せて水分解閉サイクルを構成できる、炭酸ガス分解プロセスの研究を行ってきた。この炭酸ガス分解プロセスとしては、(1)遷移金属ハロゲン化物と炭酸ガスの高温反応を用いる系統のプロセスと、(2)炭酸塩の高温分解で一酸化炭素を得るプロセスとをとりあげてきた。(1)の系統では、塩化鉄(II・I プロセス)および沃化鉄(II・J プロセス)を用いるプロセスが実行可能であると結論した<sup>4, 9)</sup>。また(2)では、炭酸セリウムが高温分解するとき定量的に一酸化炭素を生成することを用いて、やはり実行可能なプロセスを見出した<sup>10, 13)</sup>。セリウムのプロセスでは、部分反応として塩化アンモニウムまたは硫酸アンモニウムの分解が必要となり、それぞれ塩化マグネシウム、硫酸銅などを中間に用いて二段反応で効率よく分解できることを明らかにした<sup>11, 12)</sup>。以上により現在継続している一酸化炭素転化反応についての実験を除き、炭酸ガスの熱化学分解プロセスの研究は終了し、前報<sup>4)</sup>でやはり実行可能性を明らかにできた新しい硫黄系プロセスの研究に努めることとした。

. 本プロセス<sup>27)</sup>は、ニッケル、沃素、硫黄を用いる(NIS)プロセスで次の反応から成っている。<sup>14, 15)</sup>



このNISプロセスは、General Atomic社の硫黄・沃素プロセス<sup>28-30)</sup>。



と比較して明らかなように、その一つの変型である。GAプロセスは、初期の可能性の検討として熱効率の最高限度 52 %, 予備的なプロセス設計で 41 %, 実験値を大幅に用いた改良設計で 45 %が出されている<sup>30)</sup>, 優れたプロセスである。しかし反応(5)で沃化水素酸と硫酸を、過剰の、沃素を用いて分離する方法は独特であるが、この沃素の分離と、さらに沃化水素酸の脱水の過程で、ある程度のエネルギーを消費するはずであり、操作上も単純でないと思われる。

NIS プロセスでは、二つの酸の混合物にニッケルを加えて水素を発生させ、生じた二種のニッケル塩を無水塩とし、溶媒抽出で分離する。NIS プロセスの特徴として、(1)反応、生成物分離の各ステップに困難、低収率のものがなく、(2)最高温反応となる二酸化硫黄の分解の際、水素、水蒸気が共存しない点があり、また酸化硫黄、沃素を扱う温度は他のプロセスと大差ない（装置材料の問題では条件が同じ）。不利な点としては、固体の加熱分解を行うため伝熱上の工夫が必要であり、固体の輸送もGA プロセスのような全流体プロセスより困難と思われる。熱経済上でも、塩の水溶液やアルコール溶液の加熱、蒸発乾固に大量の低温（100—300°C）の熱を要するため、その熱回収にも努める必要がある。現在は、NIS プロセスについて反応条件等の確定と改良を目指した研究を進めている。これまで、ニッケル塩の脱水、熱分解および溶媒抽出分離に関連した溶解度などについて実験を行った。

ニッケル塩の結晶水を蒸発させる過程は、NIS プロセスで最大の吸熱ステップであるので、その速度測定を熱天秤による熱重量測定法（TG）により行った。当初、解析手法の検討のため、シュウ酸カルシウムの結晶水脱離過程を標準反応として解析した。800°C付近の硫酸ニッケル熱分解を一通り測定し、添加物効果についても検討した（効果はなかった）。次に、硫酸ニッケル含水塩が300—350°Cで無水塩になるまでの速度と、沃化ニッケル含水塩が150°C付近で無水塩になるまでの速度を測定した。後述のように、硫酸ニッケル脱水過程は、速度論的にかなり複雑であった。550—730°Cで進む沃化ニッケルの熱分解は、装置的問題があつて今後に改めて実験することになる。

ニッケル塩の溶媒抽出分離の基礎データとして、水、無水および含水エタノール中のニッケル塩の溶解度測定を進めた。この結果、ニッケル塩混合物のエタノール抽出を、無水沃化ニッケルと硫酸ニッケル1水塩の混合物に対し、5~10%程度の水を含むエタノールを用いて行うことができるを見出し、NIS-1 プロセスとして改良されたプロセスが可能となった。さらに、エタノール抽出を全く不要とする、ニッケル塩の分離も可能性があり、本プロセスの熱効率はさらに向上の見込みがある。,

プロセスの熱効率等に関連して、高温ガス炉の他の利用系と比較しつつ、NIS プロセスによる水素製造プラントの概念的検討が行われ、予備的なフローシートが作成された。その結果、プロセス熱効率 34 % の値が推定され、コスト計算も行われた。

一酸化炭素転化反応の実験は、クロム、アルミニウムなどを添加した酸化鉄触媒について活性測定を行っている。活性の経時変化が大きく結論的な段階に至っていない。

放射線化学プロセスの研究では、純炭酸ガスおよびプロパンまたは二酸化窒素添加炭酸ガスについて、添加物効果、線量、線質の効果などを測定した<sup>24, 25)</sup>。特に二酸化窒素は、添加物としての効力が高線量（高反応率）まで持続する点で特異である。純炭酸ガスの分解では、線質効果を解析して、逆反応機構の検討を進めた。

放射線化学プロセスの可能性を、広い立場で眺めるため、放射線エネルギーの化学エネルギーへの変換効率についての考察<sup>19)</sup>と、核融合エネルギーのプロセス利用についての調査<sup>20)</sup>を行った。

水素エネルギーシステムの将来<sup>7)</sup>、熱化学法の研究の進歩<sup>8)</sup>についてまとめて行った。本報告に重なる部分もあるが、54年前半までの状況を英文でまとめる機会があり<sup>5)</sup>、簡略な報告<sup>6)</sup>とした。

## 2. ニッケル・沃素・硫黄系熱化学水素製造プロセス

前章の反応（1—1）から(4)まで6つの化学反応からなる、ニッケル・沃素・硫黄系熱化学水素製造プロセス（NISプロセス）を提案<sup>4,6)</sup>し、ビーカースケールでの反応実験、ニッケル塩の分離操作、および予備的な熱効率の推算結果などについて前報<sup>4)</sup>で述べた。

本プロセスにおいては、ニッケル塩の結晶水の脱水と無水塩の熱分解という固体の加熱分解の操作、ならびにニッケル塩の晶出、溶媒抽出による分離の2種類の操作が、極めて重要になる。固体の熱分解反応を追跡する適当な方法として、熱天秤による重量変化の測定を行った。まず、標準試料（シュウ酸カルシウム）を用いて熱重量曲線の解析法を検討した後、硫酸ニッケル熱分解、沃化ニッケルと硫酸ニッケルの結晶水の脱水を調べた。

ニッケル塩の分離に関連して、これまでに無水の沃化ニッケルと硫酸ニッケルの純エタノールへの溶解度測定を行ってある<sup>4)</sup>が、今回さらに、硫酸ニッケル1水塩も加えて、5—10wt%の水を含むエタノールでの溶解度測定を行った。また、沃化ニッケルと硫酸ニッケルが水に溶けるとき、沃化ニッケルが全量水中にあり、硫酸ニッケルが大部分（含水塩として）固相として存在する条件があることを確認し、硫酸ニッケル1水塩での溶媒抽出操作を中心とするプロセス改良（NIS—1プロセス）に統いて、さらにプロセスが改良できる見込が生じてきた。

NISプロセスについて、予備的なフローシートの検討が行われ、これと、NISプロセスとのプロセス熱収支の計算を試みた。

### 2.1 ニッケル塩の熱分解

#### 2.1.1 解析法の検討

NISプロセスで生成する硫酸ニッケルや沃化ニッケルの脱水あるいは熱分解に関する最近のデータは、ほとんどない。将来、NISプロセスを装置化する場合には、当然これらの資料が必要となる。最初に、熱天秤によって得られる熱重量曲線（TG曲線）から、反応速度を解析する方法について検討した。

TG曲線から反応速度を解析する方法は、大別して定温測定と定速昇温測定に分けられる。現在、使用している熱天秤（理学電機製）は昇温速度が0.625~20°C/minの範囲で変えられるものの、定温測定の場合には、一定温度に達するまでの時間が長く、反応速度の大きな試料は扱えない。ここでは定速昇温測定を主として用い、シュウ酸カルシウム、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oの脱水反応の解析をモデルとした。

##### (1) 差分法

Freeman-Carroll法とも呼ばれる<sup>31)</sup>。固体→気体の不均一系分解反応を考え、その反応速度式を次式のように仮定する。

$$\frac{dx}{dt} = k (1-x)^n \quad (1)$$

ここで、 $\frac{dx}{dt}$  は反応速度、k は反応速度定数、x は反応した部分の全反応原料量に対する

割合,  $n$  は反応の次数である。 $k$  が Arrhenius の式を満足するものとすると,

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

$A$  は頻度因子,  $E_a$  は見かけの活性化エネルギー,  $R$  は気体定数,  $T$  は反応温度(絶対温度)である。

(1), (2)より,

$$dX/dt = A \cdot \exp(-E_a / RT) \cdot (1-x)^n \quad (3)$$

$X = 1 - x$  とすれば,

$$-dX/dt = A \cdot \exp(-E_a / RT) \cdot X^n \quad (4)$$

両辺の対数をとると,

$$\log(-dX/dt) = \log A - E_a / 2.303RT + n \log X \quad (5)$$

$1/T$  の微少変位  $\Delta(1/T)$  に対する各項の変化量を差分  $\Delta$  で表すと,

$$\Delta \log(-dX/dt) = -(E_a / 2.303R) \cdot \Delta(1/T) + n \Delta \log X \quad (6)$$

変形して,

$$\Delta \log(-dX/dt) / \Delta \log X = -(E_a / 2.303) \cdot \Delta(1/T) / \Delta \log X + n \quad (7)$$

結局, TG 曲線から各項を計算し,  $\Delta \log(-dX/dt) / \Delta \log X$  vs.  $\Delta(1/T) / \Delta \log X$  を作図する。そして得られた直線の勾配から  $E_a$  が, 切片より  $n$  が求められる。 $E_a$  と  $n$  がわかれれば, (5)および(2)式から  $A$  と  $k$  が算出される。

つぎに  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の脱水の TG 曲線をもとに解析した結果を調べる。なお, 測定条件は昇温速度,  $0.625$  と  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  について, それぞれ試料重量を  $15 \sim 1000\text{ mg}$  の範囲で変え, 空気中で脱水を行った。昇温速度  $0.625^\circ\text{C}/\text{min}$  のときの  $\Delta \log(-dX/dt) / \Delta \log X$  vs.  $\Delta(1/T) / \Delta \log X$  を Fig. 1 に  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  の場合を Fig. 2 に示した。図から, 試料重量が少ないほど, また同一重量では昇温速度の遅い方が  $E_a$  および  $n$  の値は大きくなることがわかる。しかしながら, 試料重量が増えるにつれて  $E_a$ ,  $n$  ともにある値に収束していく。この時の値は,  $E_a = 18\text{ kcal/mol}$ ,  $n = 0$  と推定される。

## (2) Berlin-Robinson による解析法

試料の分解終了温度を試料重量, 試料面積に関係づける方程式が, Berlin と Robinson<sup>32)</sup> によって導かれた。試料重量, 試料面積を一定にし, 昇温速度を変化させて得られた分解終了温度の逆数と, 昇温速度の逆数の対数をプロットすれば直線が得られ, 勾配から活性化エネルギーが求まる。この方程式を次に示す。

$$\begin{aligned} 1/T &= -R/E_a [\ln(dx/dT) - \ln(1-x)^2 - \ln A_0 (GMSvm/W_o N)] \\ &\quad + R/E_a \ln(dt/dT)_c \end{aligned} \quad (8)$$

ここで,  $T$ ; 試料の分解終了温度,  $x$ ; 試料の分解率,  $A_0$ ; 初期の界面の面積,  $M$ ; 分解しつつある試料の分子量,  $S$ ; エントロピー因子,  $v$ ; 振動数,  $m$ ; 界面における  $1\text{ cm}^2$ あたりの分子数,  $W_o$ ; 試料の初期重量,  $N$ ; アボガドロ数,  $(dt/dT)_c$ ; 昇温速度の逆数

また,  $G = (1 - n_B M_B / n_A M_A)^{-1}$  と表わし,

$n_A, n_B$ ; 反応物質A, 生成物質Bのモル数

$M_A, M_B$ ; 反応物質A, 生成物質Bの分子量

である。式の詳細な説明は省くが,  $1/T$  vs.  $\ln(dt/dT)_c$  を作図することにより  $E_a$  が求められる。

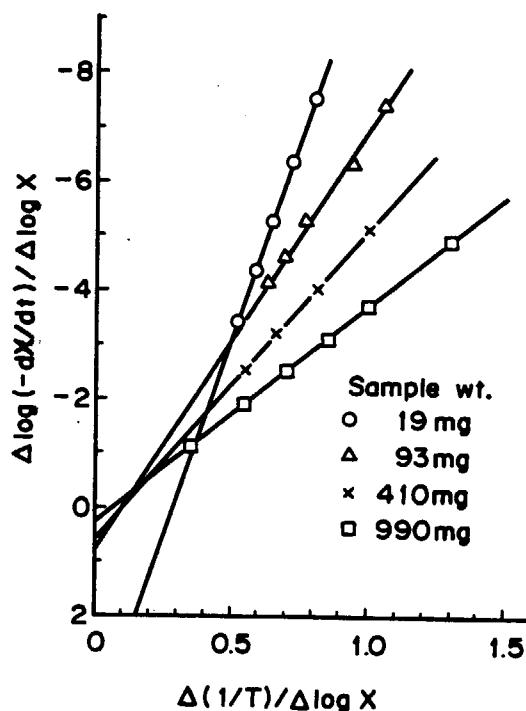


Fig. 1.  $\Delta \log(-dX/dt)/\Delta \log X$  vs.  $\Delta(1/T)/\Delta \log X$  plot of dehydration of calcium oxalate at a heating rate of  $0.625^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

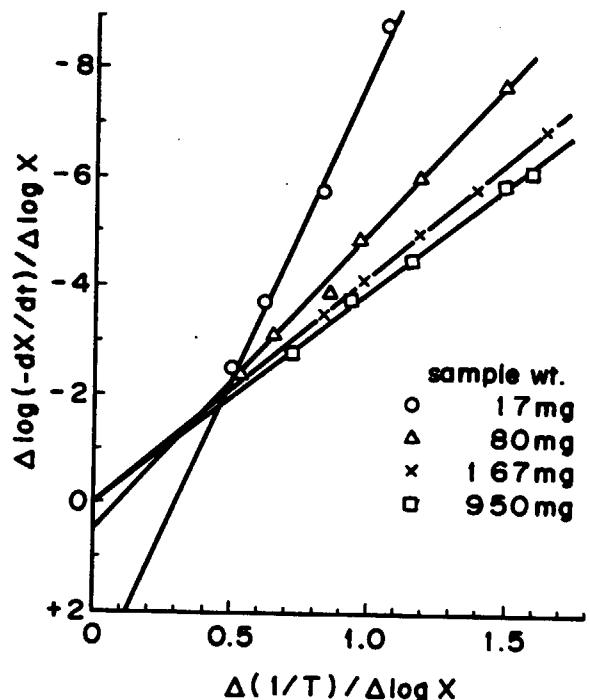


Fig. 2.  $\Delta \log(-dX/dt)/\Delta \log X$  vs.  $\Delta(1/T)/\Delta \log X$  plot of dehydration of calcium oxalate at a heating rate of  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

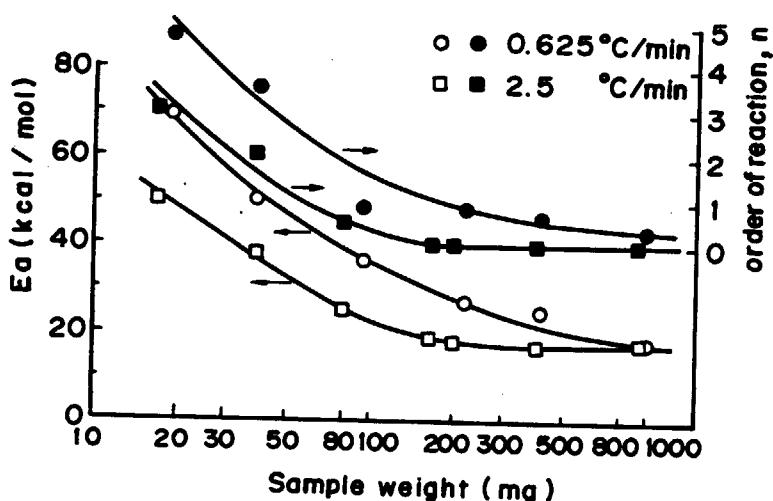


Fig. 3. Effects of sample weight on activation energy and order of reaction in dehydration of calcium oxalate (Freeman-Carroll method).

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の重量を 20 mg および 400 mg 一定とし、昇温速度を  $0.625 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$  まで変化させた時の結果を Fig. 4 に示した。図から求めた活性化エネルギーは  $18 \sim 19 \text{ kcal/mol}$  となり、差分法の場合とよく一致している。

### 2.1.2 硫酸ニッケルの熱分解

試薬の  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を空気中、 $500^\circ\text{C}$  で脱水したものを試料とし、前述の方法により TG 曲線を解析した。差分法による解析結果を Fig. 5 に、Berlin-Robinson のそれを Fig. 6 に示した。Fig. 5 より活性化エネルギー  $90 \text{ kcal/mol}$ 、反応次数 2 が求められた。Fig. 6 からは活性化エネルギー、 $73 \sim 74 \text{ kcal/mol}$  となり、解析方法によって異なる値が得られた。なお、定温測定法で  $65 \sim 80 \text{ kcal/mol}$  という結果が報告されている<sup>33)</sup>。

### 2.1.3 ヨウ化ニッケル含水塩の脱水

試料のヨウ化ニッケル含水塩は試薬 ( $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) をそのまま用いた。 $750 \text{ mg}$  の試薬をアルゴンガス雰囲気で、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で脱水した時の TG 曲線を Fig. 7 に示した。図中、横軸は時間 (min)、縦軸は  $\text{NiI}_2$  1 モルと結合している水のモル数である。 $80^\circ\text{C}$  付近から脱水が始まり、昇温につれて重量減少が著くなる。しかし、 $150^\circ\text{C}$  を過ぎると重量減少はゆるやかになり、1 水塩の存在が推察される。また、重量減少が終了した時を無水塩とすれば、この試料の組成は  $\text{NiI}_2 \cdot 6.4\text{H}_2\text{O}$  となる。この結果をもとに  $100 \sim 180^\circ\text{C}$  の温度範囲で、定温条件における脱水を調べた。測定結果の一部を Fig. 8 に示した。図の TG 曲線はほぼ 3 段階に分けることができる。すなわち、直線的に減少する段階  $6.4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$  と 2 つの曲線部分  $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1\text{H}_2\text{O}$ 、 $1\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  無水塩である。これらの段階をそれぞれ  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  とし、次のように考察した。

第一段階 ( $k_1$ ) では結晶水は一定速度で減少する。したがって、脱水速度は  $dx/dt = k_1$  で与えられる。Fig. 8 の直線の勾配から  $k_1$  を求め、その対数と絶対温度の逆数をプロットすると Fig. 9 で示すように、直線が得られる。この直線の勾配から活性化エネルギー、 $8 \text{ kcal/mol}$  が計算される。

第二段階 ( $k_2$ ) は 1 次反応を考えると、速度は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} dx/dt &= k_2(1-x) \\ \log \{1/(1-x)\} &= k_2 t / 2303 \end{aligned} \quad (9)$$

測定値から  $\log 1/(1-x)$  vs.  $t$  を作図すると、各温度についてほぼ直線関係が得られる。その勾配から速度定数  $k_2$  を求めて対数をとり、絶対温度の逆数に対してプロットすると Fig. 10 のように直線となる。Fig. 10 から活性化エネルギー、 $8 \text{ kcal/mol}$  が求められる。

第三段階 ( $k_3$ ) も 1 次反応と考えると、 $k_2$  の場合と同様にして Fig. 11 が得られる。図より計算された活性化エネルギーは  $18 \text{ kcal/mol}$  となり、1 水塩の脱水の活性化エネルギーは、他の段階に比べてかなり大きい。

6.4 水塩から 3 水塩への脱水は、3 水塩から 1 水塩への脱水と同程度の活性化エネルギーを示している。このことは、3 水塩の存在が不安定であることを意味していると思われる。また、第三段階において活性化エネルギーが急に大きくなることから、1 水塩は比較的安定であると考えることができる。

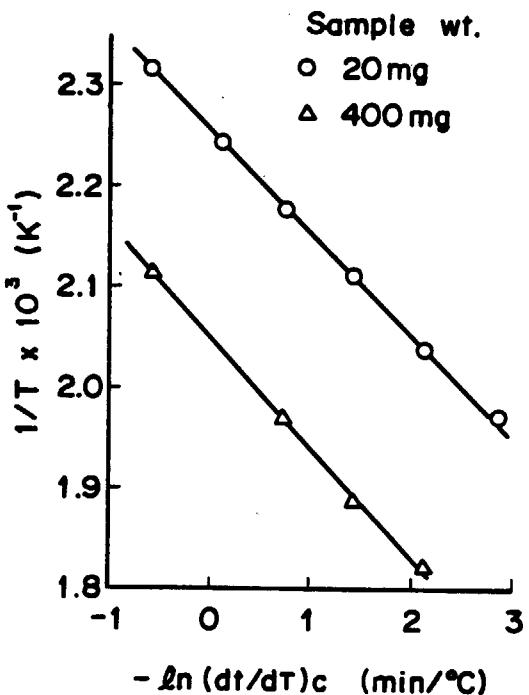


Fig.4. Final dehydration temperature as a function of rate of heating for dehydration of calcium oxalate (Berlin-Robinson method).

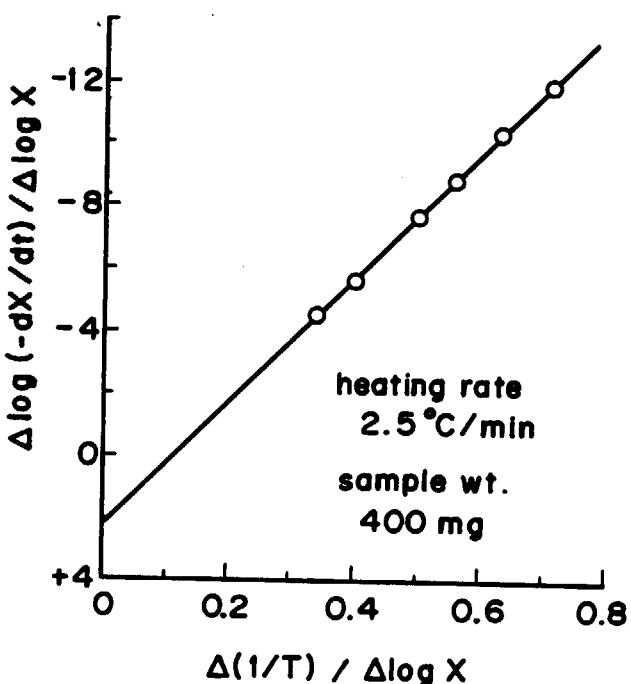


Fig.5. Thermogravimetric analysis of decomposition of nickel sulfate by Freeman-Carroll method.

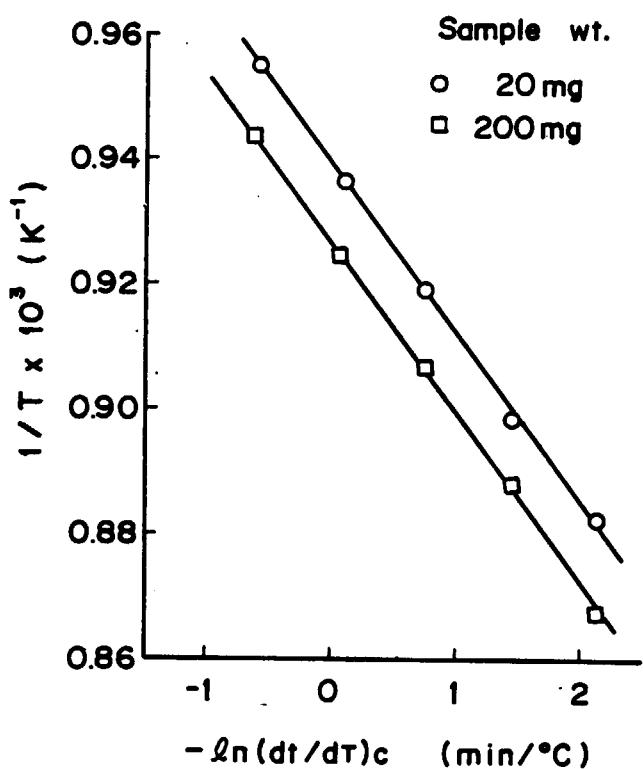


Fig.6. Thermogravimetric analysis of decomposition of nickel sulfate by Berlin-Robinson method.

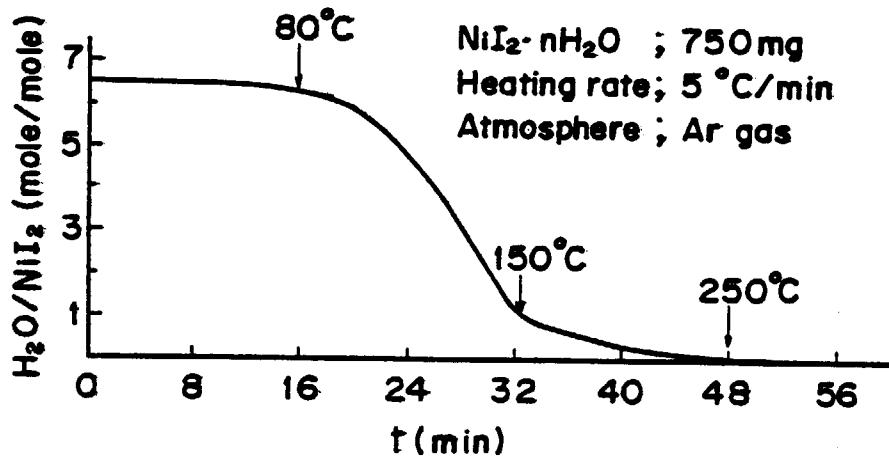


Fig. 7. Thermogravimetric curve for dehydration of nickel iodide.

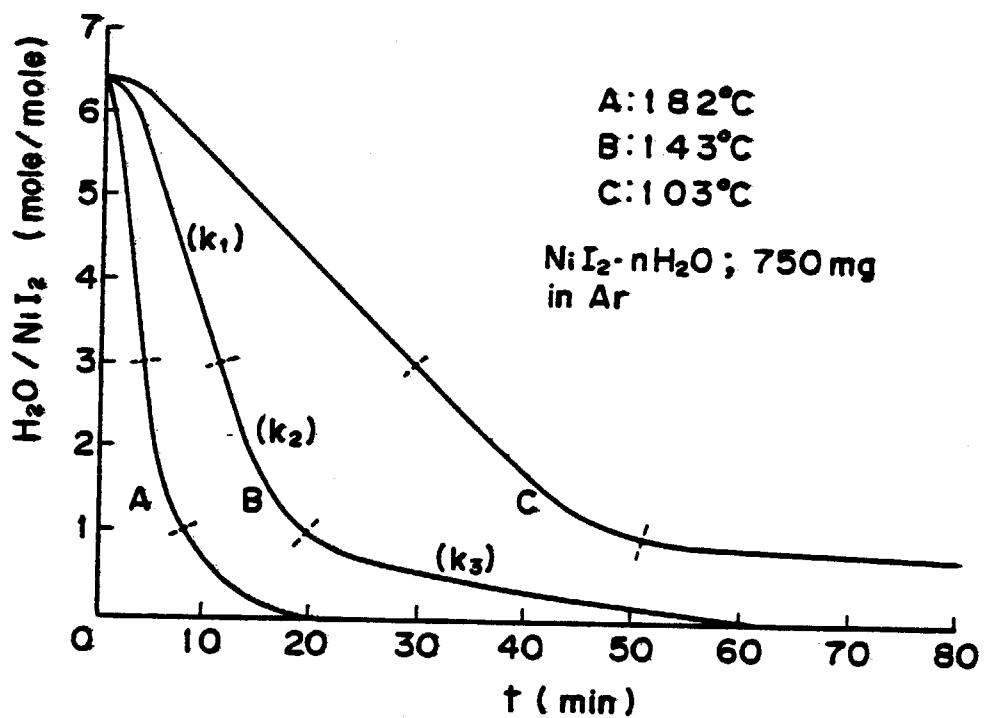


Fig. 8. Thermogravimetric curves for dehydration of nickel iodide at constant temperature.

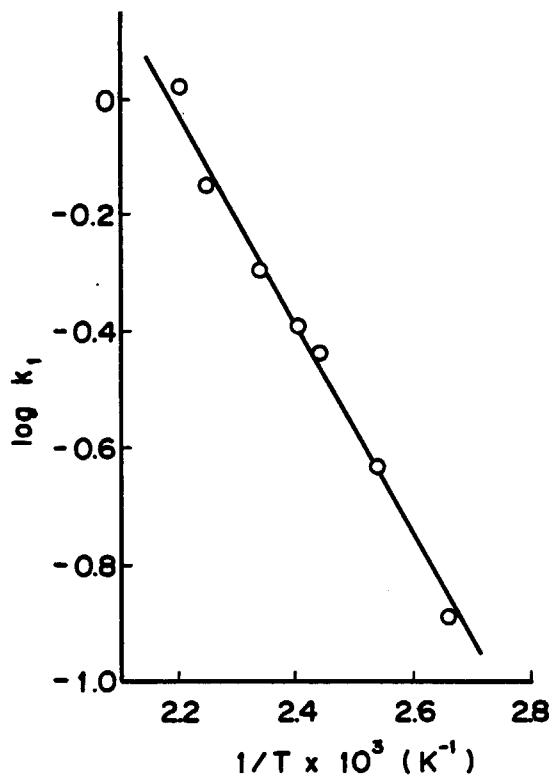


Fig. 9.  $\log k_1$  vs.  $1/T$  plot of dehydration of nickel iodide.

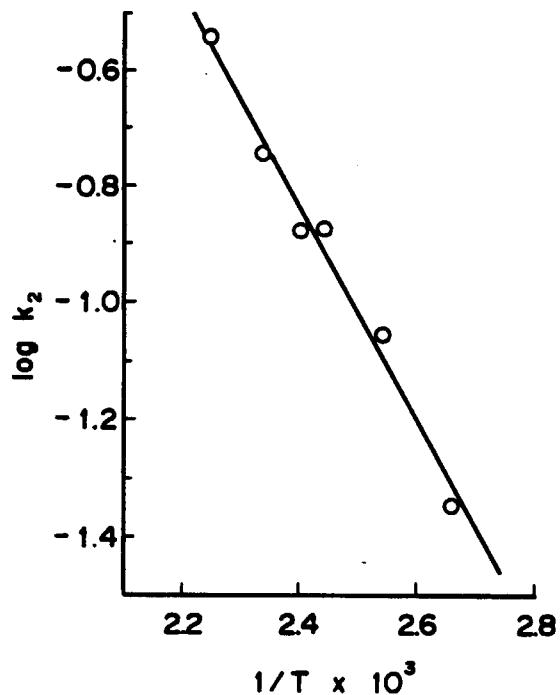


Fig. 10.  $\log k_2$  vs.  $1/T$  plot of dehydration of nickel iodide.

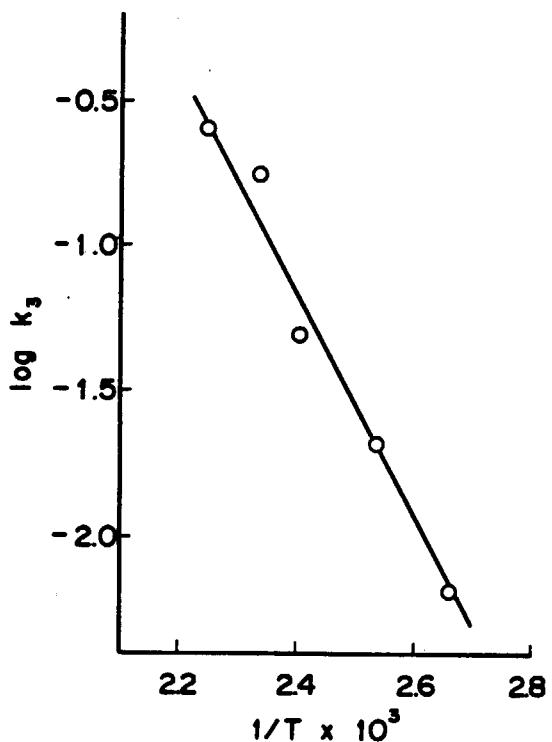


Fig. 11.  $\log k_3$  vs.  $1/T$  plot of dehydration of nickel iodide.

### 2.1.4 硫酸ニッケル含水塩の脱水

試料は試薬 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を乳鉢で粉末化したものを約 400 mg とり、測定に用いた。アルゴンガス雰囲気中、 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温した時の TG 曲線を Fig. 12 に示した。図から明らかなように、6 水塩から無水塩への脱水過程で 2 つの安定な領域がみられる。1 つは  $120^\circ\text{C}$  付近で現われる 4 水塩であり、もう 1 つは  $200\sim280^\circ\text{C}$  間にみられる 1 水塩である。

脱水温度を  $100\sim350^\circ\text{C}$  の間で一定に保った時の TG 曲線を Fig. 13 に示す。 $100^\circ\text{C}$  では 4 水塩に、 $200^\circ\text{C}$  以下では 1 水塩にそれぞれ収束していることがわかる。

### 2.1.5 混合塩の直接熱分解

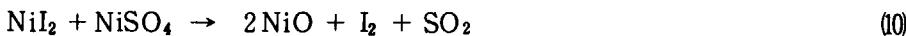
沃化水素酸と硫酸からなる混酸と、ニッケル金属との反応で得られる沃化ニッケル、硫酸ニッケル混合物は、エタノールによる抽出分離で各塩に分離してから、それぞれを熱分解する。この分離を省略できる方法があれば、大きな改善といえる。

このため、エタノールを使用しない分離法を開発することを目的とし、乾燥混合塩の直接熱分解を試みた。沃化ニッケル(II)および硫酸ニッケル(II)の熱分解は、それぞれ  $600^\circ\text{C}$  および  $800^\circ\text{C}$  前後の温度で進行する。このように、両塩の熱分解温度には約  $200^\circ\text{C}$  の差があるので、混合塩の熱分解においても適当な分解条件では沃化塩のみが分解し、生成した金属ニッケルと未分解硫酸塩との混合物が得られる可能性がある。

沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の等モル混合水溶液を不活性ガス気流中で  $200^\circ\text{C}$  にて加熱脱水して得た乾燥混合塩約 20 mg を試料とし、TG-DTA を用いて調べた。その熱分解挙動を Fig. 14 に示す。重量減少は、両塩のそれぞれの熱分解温度よりも低温域で、すなわち  $500^\circ\text{C}$  前後で開始している。 $550^\circ\text{C}$  付近で重量減少曲線に折れ曲りが観察される。 $600\sim700^\circ\text{C}$  では一定重量に保たれるが、 $700^\circ\text{C}$  以上で最後の重量減少が生じている。示差熱曲線においても、重量減少曲線に対応して、三つの吸熱ピークが観察された。

混合塩の熱分解により得られる固体熱分解生成物中に金属ニッケルが存在するか否かを粉末 X 線法で調べた。試料は、混合塩を He 雰囲気下にて石英ポート中で  $400\sim430^\circ\text{C}$  に加熱して得た重量減少率 14 および 25% のものである。X 線法による同定結果から、試料中のニッケルは  $\text{NiI}_2$ 、 $\text{NiSO}_4$  および  $\text{NiO}$  としてのみ存在しており、金属ニッケルは生成していないことが明らかとなった。なお、測定試料はいずれも、TG による最初の重量減少に対応するものである。

これらのことから、低温度領域における重量減少は、混合塩中の沃化ニッケル(II)が硫酸ニッケル(II)により酸化されて酸化ニッケル(II)を生成する反応(10)に基づくものと考えられる。さらに、引



き続く重量減少は、未反応沃化ニッケル(II)の熱分解、高温度領域の重量減少は硫酸ニッケル(II)の熱分解によるものと考えられる。

混合塩の熱分解が三段階に分れることは、両塩の混合状態を反映しているからと考えられる。沃化ニッケルの熱分解反応は両塩がミクロによく混合された部分 ( $\text{NiI}_2 : \text{NiSO}_4 = 1 : 1$ ) のみならず、どちらかの塩が過剰に存在する部分でも、一方の塩が消費されてしまうまでは進行すると考えてよい。そして、微少領域で過剰に存在した塩の未反応残存物がさらに高温域で二段に分れて熱分解しているものと考えられる。粉末 X 線法による同定用サンプルとして実測されたもの

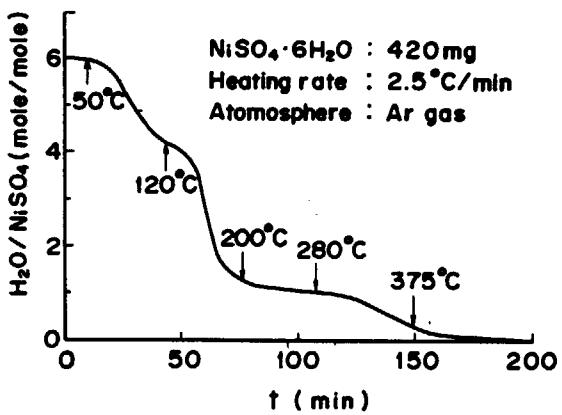


Fig. 12. Thermogravimetric curve for dehydration of nickel sulfate.

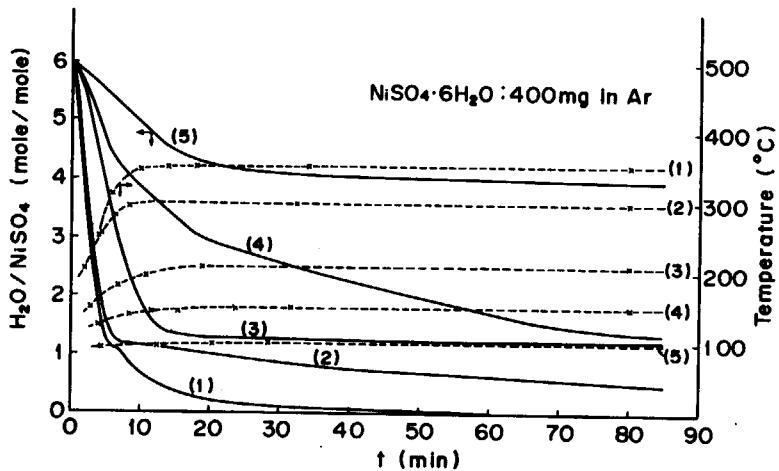


Fig. 13. Nickel sulfate dehydration depending on time and temperature.

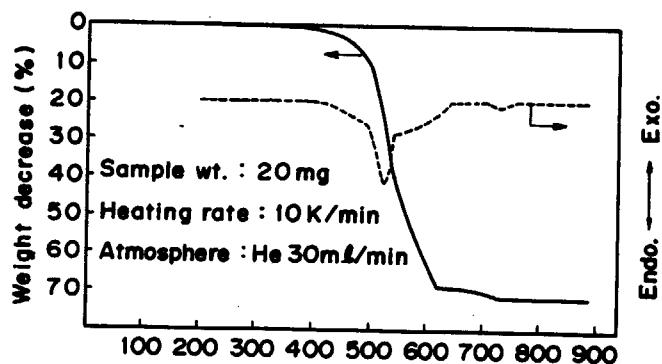


Fig. 14. TG-DTA curve of thermal decomposition of  $\text{NiI}_2\text{-NiSO}_4$  mixture.

は、最初の重量減少に対応したものであった。第二の重量減少に対応するサンプルからは恐らく金属ニッケルが検出されるものと考えられ、この点は次年度での確認を予定している。

以上の結果から、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の混合水溶液を加熱脱水する過程において、一方の塩が局所的に高濃度に折出することによる両塩の部分的な分離があるものと考えられる。しかし、これを用いての高効率の分離法を確立することは可能ではない、と考えられる。

## 2.2 ニッケル塩の分離

### 2.2.1 分離法改良の重要性

NIS プロセスの構成上の特徴は、沃素と亜硫酸との反応によって水溶液中に生成する沃化水素 HI と硫酸H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を直接分離するかわりに、この混合酸溶液に金属ニッケルNiを反応させて、生成する沃化ニッケル(II)NiI<sub>2</sub>と硫酸ニッケル(II)NiSO<sub>4</sub>を分離することにある。これまでに検討してきた分離法は、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の混合水溶液を加熱脱水して得られる混合無水塩から沃化ニッケル(II)を無水エタノールに溶解抽出して分離する方法である。

本プロセスでの供給熱量を考えると、2.3 節で述べるように、混合塩の加熱脱水のために極めて大きな熱量を要し、これに次ぐのが溶媒抽出のための熱量である。水素の製造に直結した反応・昇温以外の操作では、できるだけ供給熱量を低減しなければならないから、前節に述べたような脱水過程の研究と共に、分離過程の研究も重要である。特に、ここで述べるように分離に関係した研究から、プロセスの熱経済上の改良につながる結果が得られた。

さらに、分離溶媒であるエタノールは、吸湿性が強く、さらに含水率 4wt% の共沸組成を有するため、完全に無水エタノールとして使用することは実用的ではない。このため、含水エタノールの使用が可能であれば本プロセスの改良につながるし、有機溶媒を用いぬ分離法の開発はさらに望ましい。

### 2.2.2 含水エタノールによる分離

含水エタノールによる沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の分離を検討するために、含水率 0.5 および 10wt % のエタノールに対するこれらの塩の溶解度を、それぞれ調べた。硫酸ニッケル(II)・無水塩と 1 水塩は、試薬特級硫酸ニッケル(II)・6 水塩（小宗化学）を、それぞれ 500°C および 200°C にて脱水して得たものを用いた。沃化ニッケルは試薬の 6 水塩（キシダ化学）を窒素気流中 150°C で乾燥させて用いた。溶解度測定は、共栓付 100cc ガラス容器を用いて、20~60°C の温度範囲で行った。

硫酸塩の溶解度測定結果をFig. 15に示す。硫酸ニッケル(II)・無水塩の溶解度は、含水率 0wt% において約 20mg 無水塩 / 100g 溶液を示すが、含水率の増加に伴ない数 mg の程度にまで減少する。また、溶解度は低温における程小さい。硫酸ニッケル(II)・1 水塩の溶解度は、含水率 0 で約 1 mg 無水塩 / 100g 溶液であり、含水率の増加とともに増大する傾向がある。しかし、含水率 10wt % では両塩の溶解度は、ほぼ等しい。これらの溶解度の測定にあたり、一定温度で 24 時間以上攪拌した溶液を約 12 時間静置した後、上澄液中の溶解度を求めた。しかし、これらの過程で、1 水塩の一部は含水エタノール中で無水塩へ、変化していることが観察された。この現

象は、エタノール中の含水率の変化として、GCによる測定でも確認された。

沃化ニッケル(II)・無水塩の溶解度測定結果をFig. 16に示す。溶解度は、硫酸塩のそれより $10^8$ 倍程度大きく、含水率の増加および温度の上昇にともない、増大している。

以上の結果から、これまでの無水塩混合物—無水エタノール系での分離法に対し、乾燥塩混合物( $\text{NiSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + \text{NiI}_2$ )—含水エタノール系での抽出分離がより効果的な分離法である、と考えられる。前述したように、硫酸ニッケル・無水塩を得るために $300\sim 350^\circ\text{C}$ での加熱脱水が必要であるのに、その1水塩は $150^\circ\text{C}$ で容易に得られる。この脱水温度の低下も、プロセス熱効率の改善に寄与するものと考えられる。

### 2.2.3 晶析分離

これまでに、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の混合水溶液を濃縮脱水する過程で、局所的に両塩が分離して折出することが観察されている。沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)が共存する場合に、水に対する溶解度が著しく異っていればこれを利用して晶析による、エタノールを用いない分離が可能であろう。そこで、2.2.2項と同様な方法で、沃化ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、およびこれらの混合塩の水に対する溶解度を調べた。試料は、いずれも6水塩をそのまま用いた。溶解度測定は $10\sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲を行った。測定にあたっては、所定温度より $5^\circ\text{C}$ 高温の湯浴中で24時間攪拌した後に設定温度で約12時間静置してサンプリングした。

Fig. 17に硫酸ニッケル(II)と沃化ニッケル(II)の単独での水に対する溶解度を示す。<sup>34)</sup> 実線は文献値による溶解度曲線を、プロットした点は実測値を、それぞれ示す。両者はよく一致している。なお、固相の化学形は、沃化ニッケル(II)は $10\sim 40^\circ\text{C}$ で $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 以上では $\text{NiI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ であり、硫酸ニッケル(II)は $30^\circ\text{C}$ 以下で $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 以上で $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ である（文献による転移温度は $\text{NiI}_2$ に対し $43^\circ\text{C}$ 、 $\text{NiSO}_4$ に対し $31.2^\circ\text{C}$ である）。

Fig. 18に、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の混合塩の水に対する溶解度を示す。混合塩—水系の組成は、 $\text{NiI}_2 : \text{NiSO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 20, 1 : 1 : 30$ （モル比）の2系列であり、これらは、それぞれ混酸生成物反応で生成する $\text{HI} 35\text{wt\%} + \text{H}_2\text{SO}_4 13\text{wt\%}$ および $\text{HI} 27\text{wt\%} + \text{H}_2\text{SO}_4 10\text{wt\%}$ の混酸溶液が金属ニッケルと反応して得られる混合塩水溶液の組成にはほぼ対応している。高濃度側の組成の系においては、 $20^\circ\text{C}$ における沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の溶解度（g 無水塩/100g 溶液）はそれぞれ53.9および0.483である。この場合、固相は硫酸塩のみから成り立っており、沃化物はすべて溶液相に存在する。なお、この系では沃化ニッケル(II)の総量は、単独での飽和溶解度（Fig. 17参考）59.7よりも少ない。溶液相での両塩のモル比をTable 1に示す。

Table 1. Molar Ratio of  $\text{NiI}_2/\text{NiSO}_4$  in Solution Phase  
of  $\text{NiI}_2-\text{NiSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  Systems.<sup>x</sup>

Temperature (°C)	10	20	30	40	50	60
$\text{NiI}_2/\text{NiSO}_4$ (mol/mol)	77.1	55.1	47.1	23.5	15.5	9.3

<sup>x</sup> Molar ratio of total compounds,  $\text{NiI}_2/\text{NiSO}_4/\text{H}_2\text{O}=1/1/20$ .

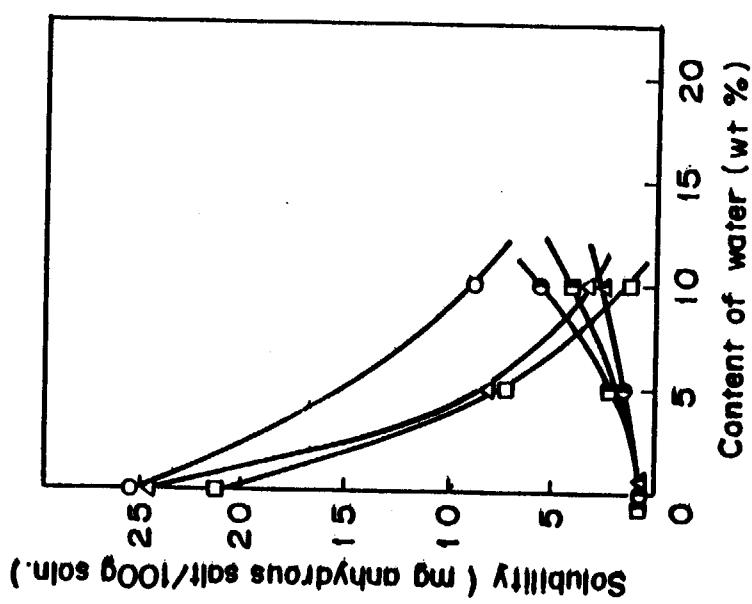


Fig.15. Solubility of nickel sulfate  
in water-containing ethanol  
 $\text{NiSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$   $\square : 20^\circ\text{C}$ ,  $\Delta : 40^\circ\text{C}$ ,  
 $\text{O} : 60^\circ\text{C}$   
 $\text{NiSO}_4 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$   $\square : 20^\circ\text{C}$ ,  $\Delta : 40^\circ\text{C}$ ,  
 $\text{O} : 60^\circ\text{C}$

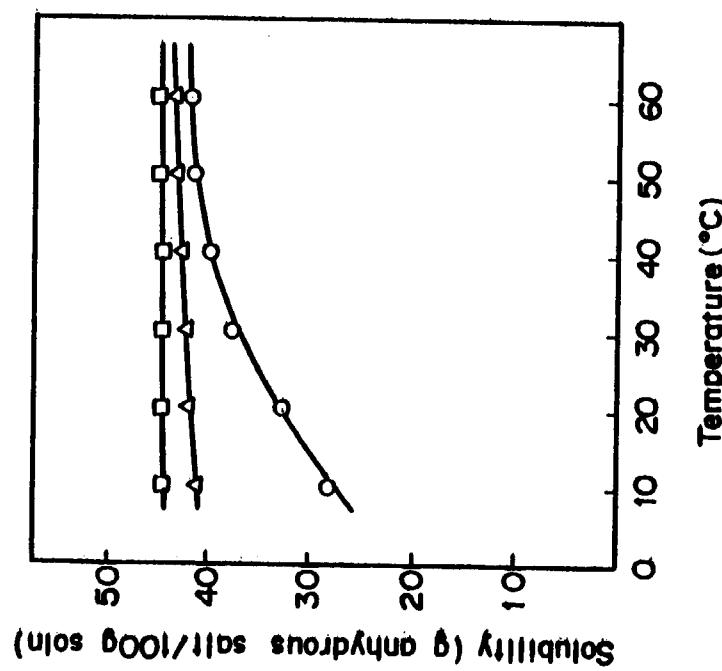


Fig.16. Solubility of anhydrous nickel iodide  
in water-containing ethanol.  
Content of water,  $\text{O} : 0\text{wt\%}$ ,  $\Delta : 5\text{wt\%}$ ,  
 $\square : 10\text{wt\%}$

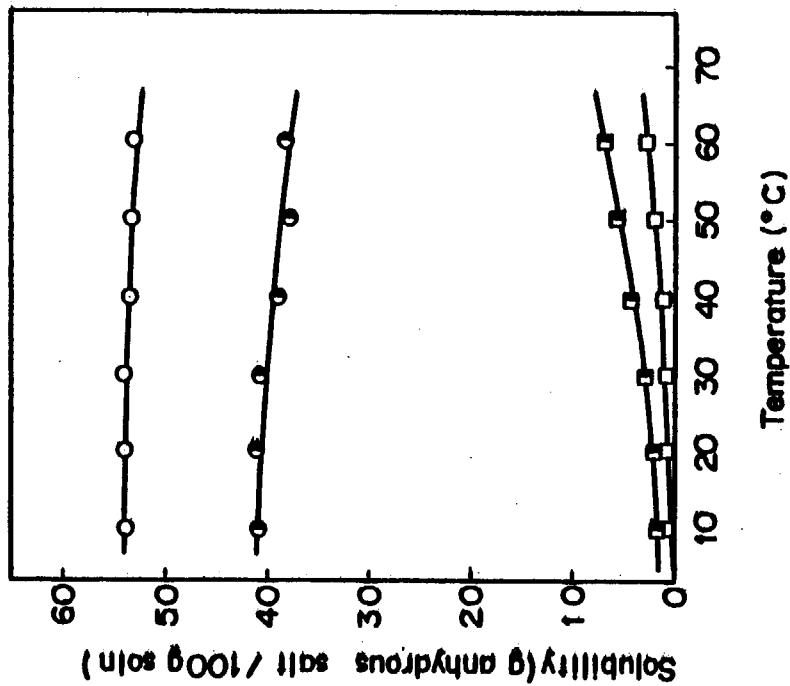


Fig. 18. Solubility of mixed nickel salt hydrates in water.  
molar ratio of mixture: NiI<sub>2</sub> (○)  
: NiSO<sub>4</sub> (□) : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 20,  
NiI<sub>2</sub>(○) : NiSO<sub>4</sub> (□) : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 30.

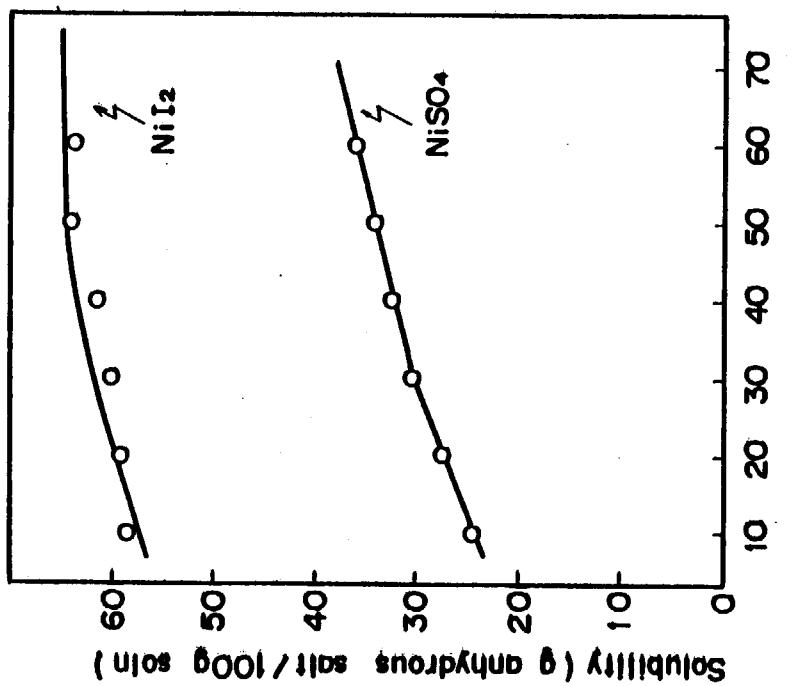


Fig. 17. Solubility of nickel salt hydrates.  
plotted data ; observed, full line;  
data reported in literature .

20°Cにおいては  $\text{NiI}_2/\text{NiSO}_4 = 55.1$  であり、両塩が、溶液相と固相とによく分離して存在することが明らかである。温度の上昇に伴ない、沃化物の溶解度は減少し、硫酸塩のそれは増大している。低濃度組成系においても、沃化ニッケル(II)の溶解量が減少していることに対応して硫酸ニッケル(II)の溶解度が増大しているものの、前者と同様の傾向が認められる。

2種の無機化合物の水に対する溶解度は、他の化合物系に対しすでに多数測定され、このニッケル塩の系と同様な結果が報告されている<sup>35)</sup>。沃化ニッケル—硫酸ニッケルの場合にも、共通イオン効果と硫酸ニッケルの水和による安定性とのために、両塩が分離して存在するものと考えられる。

以上の結果から、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)の分離は、共存時の両塩の水に対する溶解度の大きな差に基づく晶析現象を利用することによって、可能であると考えられる。このことに関連して、定性的には、沃化水素と硫酸とから調製した混合酸溶液に金属ニッケルを反応させて水素を発生させる過程において、硫酸ニッケル・6水塩の析出する現象を観察している。

## 2.3 プロセス熱収支

### 2.3.1 NIS プロセスフローシート

前節での分離に関する改良を行う前の、NIS プロセスの原型は、簡略化されたフローシートにまとめれば、Fig. 19 のようになる。これに対応する熱収支の計算結果は、Table 2<sup>⑥</sup> のようになり、水素 1 モル発生に要する供給熱量  $Q_+$  は 2567 kJ (発熱量  $Q_-$  は 2261 kJ) となった。

Fig. 19 のフローシートを基本とし、前回までに得られている実験データ<sup>4)</sup> を用いて、NIS プロセスのフローシートを概念的にまとめる試みが行われた。その結果を Fig. 20 に示す。

このフローシートは、3000 MWt、原子炉出口冷却材温度 1000°C の多目的高温ガス実用炉（低濃縮酸化ウラン燃料、被覆燃料粒子、黒鉛減速、ヘリウム冷却型）を仮定、これに合せて NIS プロセスによる水素製造プラントを建設するとした時に考えられるものである。フローシート構成にあたっての主な仮定として、次のように考えた。

- ニッケル塩の脱水、乾燥は、温度差 10°C で蒸発した水蒸気を再圧縮し、その凝縮潜熱を回収利用する。エタノール系統でも同様なエタノール蒸気の再圧縮を考える。
- 高温固体粉末の熱交換。NIS プロセスでは、固体を加熱し、また反応後これから熱回収することが必要である。窒素を媒体とした、サスペンションプレヒーター型の固気熱交換器を、固体の反応器の前後に設けた。ガス発生がある反応器（Fig. 20において  $\text{NiSO}_4$  熱分解用の RE-32 と  $\text{NiI}_2$  用 RE-23）および塩の乾燥器類（混合塩脱水用 DH-13-1, -2,  $\text{NiSO}_4$  用 DH-31, と  $\text{NiI}_2$  よりエタノール乾燥用の DH-22）は、発生ガスによる流動床中に、加熱用媒体のヘリウム、加圧凝縮水またはエタノールの加熱管を入れた。固体反応器類については、反応速度が大きいものもないが、伝熱速度の方がより律速的と考え、伝熱面積をえた装置寸法としている。
- 材料。本設計で最も問題となる点であるが、次のように仮定した。
  - 混酸系。低温故ガラスまたはテフロン被覆の炭素鋼などの構造材。
  - 高温  $\text{NiSO}_4$  系。オーステナイト系ステンレス鋼のカロライズ処理。

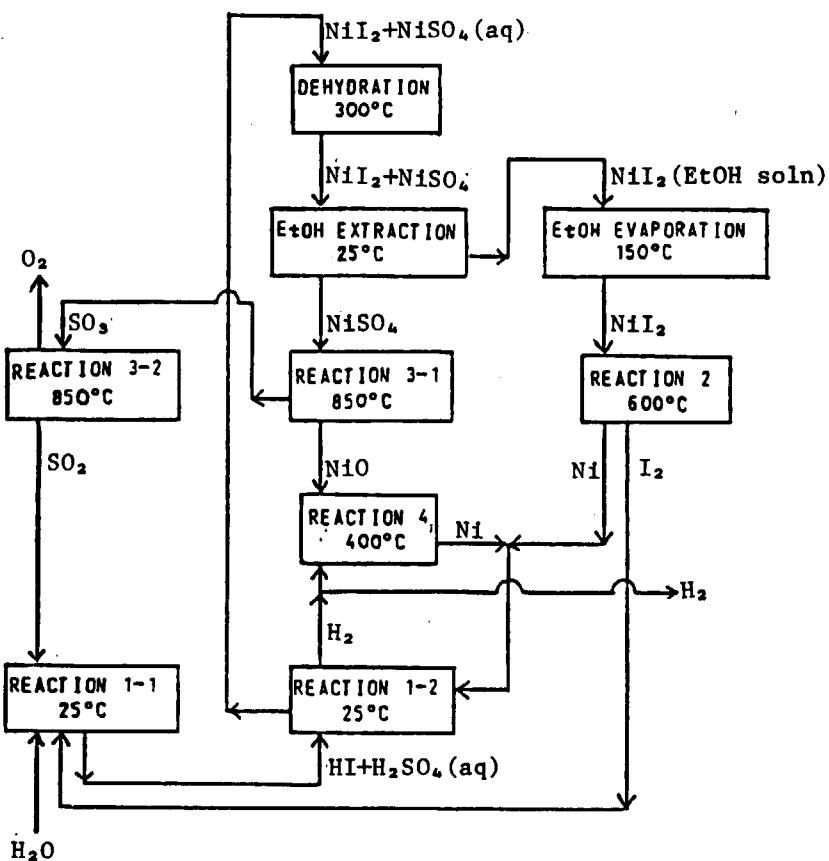


Fig. 19. Simplified flowsheet of NIS process

Table 2. Heat Balance of NIS Process<sup>6)</sup>

Step	Temp. (°C)	$Q(\text{kJ/molH}_2)$
1. $2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{I}_2(c) + \text{SO}_3(g) = 2\text{HI}(aq) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq)$	25	-151.4
2. $2\text{HI}(aq) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) + 2\text{Ni}(c) = \text{NiI}_2(aq) + \text{NiSO}_4(aq) + 2\text{H}_2(g)$	25	-107.8
3. $\text{NiI}_2(aq) + \text{NiSO}_4(aq) = \text{NiI}_2(c) + \text{NiSO}_4(c) + 20\text{H}_2\text{O}(g)$	25 → 300	+1306.2
4. $20\text{H}_2\text{O}(g) = 20\text{H}_2\text{O}(l)$	300 → 25	-1065.2
5. $\text{NiI}_2(c) + \text{NiSO}_4(c)$ cooling	300 → 25	-64.4
6. $\text{NiI}_2(c) + 10\text{EtOH}(l) = \text{NiI}_2(\text{EtOH soln.})$	25	-86.2
7. $\text{NiI}_2(\text{EtOH soln.}) = \text{NiI}_2(c) + 10\text{EtOH}(g)$	25 → 150	+575.7
8. $10\text{EtOH}(g) = 10\text{EtOH}(l)$	150 → 25	-517.0
9. $\text{NiI}_2(c)$ heating	150 → 600	+37.8
10. $\text{NiI}_2(c) = \text{Ni}(c) + \text{I}_2(g)$	600	+140.5
11. $\text{I}_2(g) = \text{I}_2(c)$	600 → 25	-87.9
12. $\text{Ni}(c)$ cooling	600 → 25	-19.8
13. $\text{NiSO}_4(c)$ heating	25 → 850	+131.1
14. $\text{NiSO}_4(c) = \text{NiO}(c) + \text{SO}_3(g)$	850	+238.1
15. $\text{SO}_3(g) = \text{SO}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g)$	850	+126.9
16. $\text{SO}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g)$ cooling	850 → 25	-57.1
17. $\text{NiO}(c)$ cooling	850 → 400	-28.9
18. $\text{H}_2(g)$ heating	25 → 400	+11.0
19. $\text{NiO}(c) + \text{H}_2(g) = \text{Ni}(c) + \text{H}_2\text{O}(g)$	400	-5.4
20. $\text{H}_2\text{O}(g) = \text{H}_2\text{O}(l)$	400 → 25	-57.2
21. $\text{Ni}(c)$ cooling	400 → 25	-12.9

$$Q_+ = +2567.3 \quad Q_- = -2261.2$$

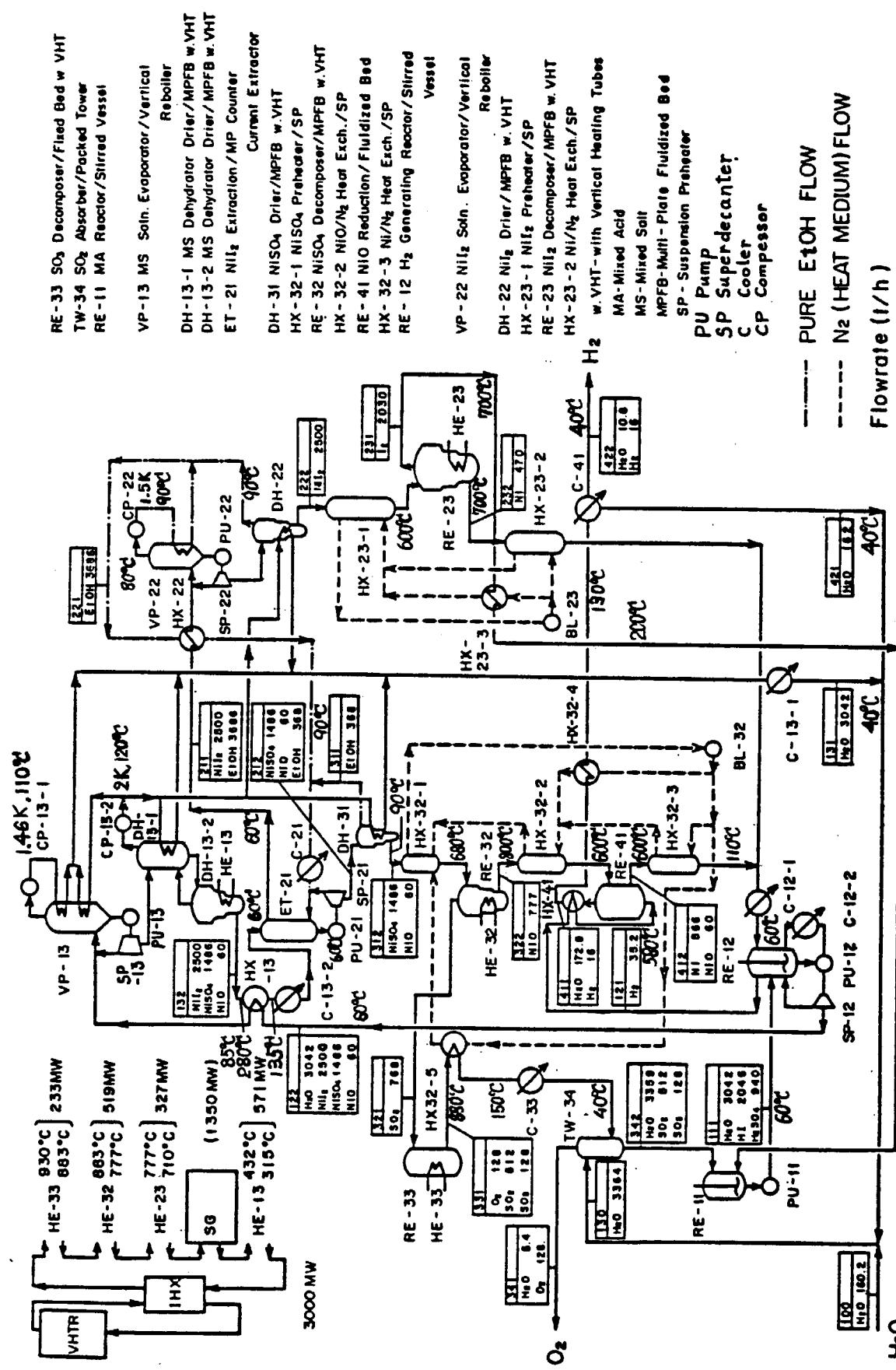


Fig. 20. Conceptual Flowsheet of NIS Process

- ハ) 高温NiI<sub>2</sub>系, ZrO<sub>2</sub>溶射被覆の構造材。この仮定は、最も問題があると思われる。
- ニ) SO<sub>3</sub>分解系。構造材炭素鋼の内面をキャスタブルライニングし、表面温度を下げる。伝熱管は Inconel で可とする。
4. 動力。脱水工程でのスチーム再圧縮、2次ヘリウムの循環などに総計 80MWe 程度を要する。
5. 热効率。以上の仮定のもとに、Fig. 20 のフローシートを組んでみると、本プロセスの特性として 700-880°C 付近の高温域と、300°C 以下の低温域での供給熱が大きいため、3000 MWt のうち、水素製造プラントへ熱として供給されるのは、計 1650 MWt となる。残りの中間温度域は、スチームサイクルの発電に最も効率的に利用可能な温度範囲であるから、残りの 1350 MWt からは、熱効率 38 % で発電を行う。生じた 513 MWe のうち、上述の水素プラント用の 80 MWe を除いた 433 MWe は外販電力とする。
- フローシートから、核熱 1650 MWe と電力 80 MWe を用いて 16 t/h (= 8000 kg-mol H<sub>2</sub>/h) の水素が得られるから、熱効率  $\eta_{HHV}$  は 34 % になる。

$$\eta_{HHV} = \frac{(285.8 \text{ kJ/mol H}_2)(8000 \text{ mol})}{((1650)+(80)/(0.38))(3600)} = 0.341$$

以上により、3000 MWt の VHTR から 16 t/h の水素が（熱効率 34 % で）と、433 MWe の外販電力（発電効率は 38 % と仮定）とが得られる計算になった。この計算は、NIS プロセスの原型にあたる条件に対応しているが、前述（2.2.1）のような、硫酸ニッケル 1 水塩を含む分離条件などのプロセス改良（NIS-1 とする）を行ったときの効果を、次に推定してみる。

### 2.3.2 NIS-1 プロセス

前節 Fig. 19 に対応するプロセスに、次の変更を行う。

1. 混合塩脱水温度を 300°C から 200°C に下げる。これにより、混合塩は NiI<sub>2</sub> + NiSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O の組成となる。
2. 沃化ニッケルのエタノール溶液の蒸発乾固の温度を 150°C から 80°C に下げる。塩とエタノールの含水率が充分低ければ、この温度で沃化ニッケル無水（無エタノール）塩が得られる。
3. 混合塩から沃化ニッケルを抽出した後に残る硫酸ニッケル 1 水塩の脱水を 300 °C で行う過程を、新たに追加する。
4. 硫酸ニッケルと三酸化硫黄の分解を 850°C で一段で行うと考えたのを、それぞれ 800°C と 880°C とで行うこととする。

実験結果から考え、より妥当またはより良い変更を以上のように行ったときの、簡略化したフローシートを Fig. 21 に、計算結果を Table 3 に、計算の前提となったデータを Table 4 に示した。結果をまとめると、

#### NIS-1 熱収支

全吸熱量  $Q_+ = 2403.3 \text{ kJ/H}_2\text{ mol}$

全排熱量  $Q_- = 2098.2 \text{ kJ/H}_2\text{ mol}$

Table 2 の結果と比較してプロセスへの供給熱量にして (2567.3 - 2403.3 = ) 164 kJ/molH<sub>2</sub> が低減された。

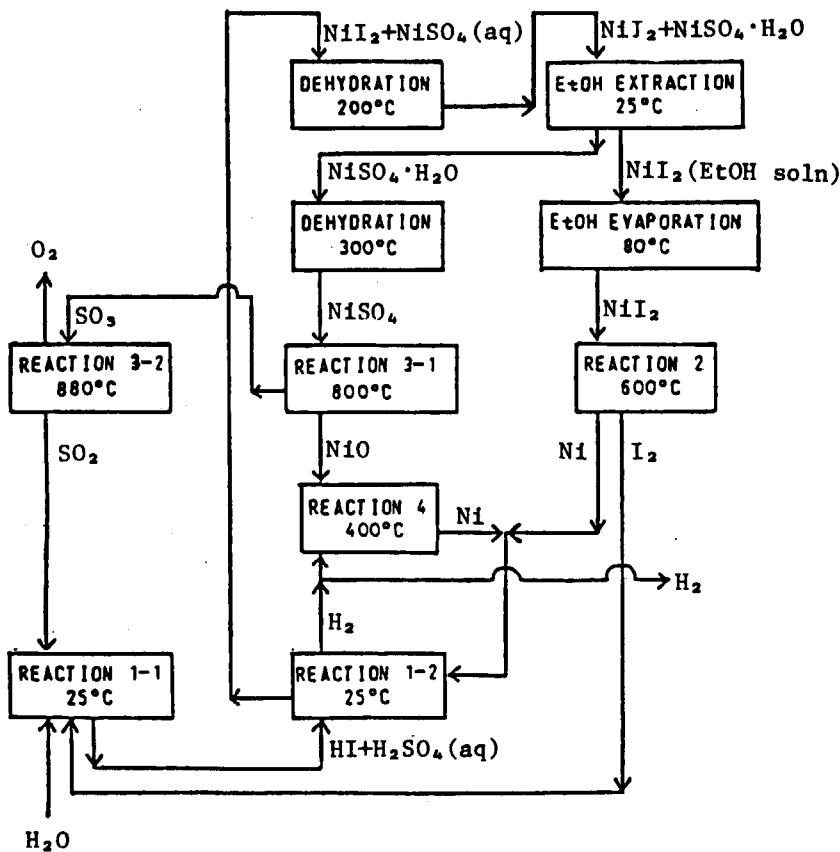


Fig. 21. Simplified flowsheet of NIS-1 process

Table 3. Heat Balance of NIS-1 Process<sup>16)</sup>

Step	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	$Q(\text{kJ/molH}_2)$
1. $2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{I}_2(c) + \text{SO}_2(g) = 2\text{HI}(aq) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq)$	25	-151.4
2. $2\text{HI}(aq) + \text{H}_2\text{SO}_4(aq) + 2\text{Ni}(c) = \text{NiI}_2(aq) + \text{NiSO}_4(aq) + 2\text{H}_2(g)$	25	-107.8
3. $\text{NiI}_2(aq) + \text{NiSO}_4(aq) = \text{NiI}_2(c) + \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(c) + 19\text{H}_2\text{O}(g)$	$25 \rightarrow 200$	+1180.2
4. $19\text{H}_2\text{O}(g) = 19\text{H}_2\text{O}(1)$	$200 \rightarrow 25$	-949.4
5. $\text{NiI}_2(c) + \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(c)$ cooling	$200 \rightarrow 25$	-54.2
6. $\text{NiI}_2(c) + 10\text{EtOH}(1) = \text{NiI}_2(\text{EtOH soln.})$	25	-86.2
7. $\text{NiI}_2(\text{EtOH soln.}) = \text{NiI}_2(c) + 10\text{EtOH}(g)$	$25 \rightarrow 80$	+538.1
8. $10\text{EtOH}(g) = 10\text{EtOH}(1)$	$80 \rightarrow 25$	-447.3
9. $\text{NiI}_2(c)$ heating	$80 \rightarrow 600$	+43.7
10. $\text{NiI}_2(c) = \text{Ni}(c) + \text{I}_2(g)$	600	+140.5
11. $\text{I}_2(g) = \text{I}_2(c)$	$600 \rightarrow 25$	-87.9
12. $\text{Ni}(c)$ cooling	$600 \rightarrow 25$	-19.8
13. $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(c) = \text{NiSO}_4(c) + \text{H}_2\text{O}(g)$	$25 \rightarrow 300$	+102.6
14. $\text{H}_2\text{O}(g) = \text{H}_2\text{O}(1)$	$300 \rightarrow 25$	-53.6
15. $\text{NiSO}_4(c)$ heating	$300 \rightarrow 800$	+75.0
16. $\text{NiSO}_4(c) = \text{NiO}(c) + \text{SO}_3(g)$	800	+209.1
17. $\text{SO}_3(g)$ heating	$800 \rightarrow 880$	+6.7
18. $\text{SO}_3(g) = \text{SO}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g)$	880	+96.4
19. $\text{SO}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g)$ cooling	$880 \rightarrow 25$	-59.2
20. $\text{NiO}(c)$ cooling	$800 \rightarrow 400$	-25.7
21. $\text{H}_2(g)$ heating	$25 \rightarrow 400$	+11.0
22. $\text{NiO}(c) + \text{H}_2(g) = \text{Ni}(c) + \text{H}_2\text{O}(g)$	400	-5.4
23. $\text{H}_2\text{O}(g) = \text{H}_2\text{O}(1)$	$400 \rightarrow 25$	-57.2
24. $\text{Ni}(c)$ cooling	$400 \rightarrow 25$	-12.9

$$Q_+ = 2403.3 \quad Q_- = -2098.2$$

Table 4. Thermodynamic Data for Heat Balance Calculation of NIS-1 Process

1) Specific Heat,  $C_p$  (J/K mol)

NiI <sub>2</sub>	c	84	(at 600 K)
NiSO <sub>4</sub>	c	142.5	(at 400 K)
		159.2	(at 800 K)
NiO	c	55.2	(at 1000 K)
Ni	c	34.4	(at 600 K)
SO <sub>3</sub>	g	82.7	(at 1000 K)
SO <sub>2</sub>	g	52.4	(at 800 K)
O <sub>2</sub>	g	33.7	(at 800 K)
H <sub>2</sub>	g	29.3	(at 600 K)
H <sub>2</sub> O	l	75.2	(at 298 K)
	g	36.3	(at 600 K)
I <sub>2</sub>	c	54.4	(at 298 K)
	g	37.6	(at 600 K)

2) Heat of Formation,  $\Delta H_f^\circ$  (kJ/mol)

NiI <sub>2</sub>	c	-78.2
NiSO <sub>4</sub>	c	-872.9
NiO	c	-239.7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	l	-813.99
SO <sub>3</sub>	c, I	-454.51
SO <sub>2</sub>	g	-296.83
H <sub>2</sub> O	l	-285.83
HI	g	+26.36

3) Latent Heat,  $\Delta H$  (kJ/mol)

SO <sub>3</sub>	c, I → g	41.8	(at 316.5 K)
H <sub>2</sub> O	l → g	40.66	(at 373.15 K)
I <sub>2</sub>	c → g	62.3	(at 457 K)

4) Standard Heat of Solution,  $\Delta H_{soln}^\circ$  (kJ/mol)

NiI <sub>2</sub>	c(in water)	-86.19(*)
NiSO <sub>4</sub>	c(in water)	-90.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	l(in water)	-95.27
HI	g(in water)	-81.67

(\*) The same data used for EtOH solution.

Fig. 20に示した概念的なフローシート作成の結果、プラント熱効率34.1%という値が出ている。排熱回収率を  $r$  とすると、 $(286)/(Q_+ - rQ_-) = 0.341$  であるから  $r = 0.764$  に相当する。同じ  $r$  が用いられると仮定し、NIS-1の吸、排熱量をあてはめると、 $(286)/((2403)-(0.764) \cdot (2098)) = 0.358$  となる。すなわち 164 kJ の吸熱量低減は、プロセス熱効率に対し 1.7% の向上をもたらし得る。

熱収支に関しては、Table 3 の計算について、より詳細な熱データ（比熱の温度変化、エタノールへの塩の溶解熱を水への値で代用したことなど）をとり入れることのほか、次のような点で精度の向上が望ましい。混合塩の抽出分離の条件がより明らかになれば、その点も今後考慮しなければならない。

1. 混酸濃度と、混合塩水溶液濃度のとりかた。これまでの想定値としては（前報<sup>4)</sup>で40 HIと称した），混酸濃度は、より正確には  $34.7\text{wt\%HI} + 13.3\text{wt\%H}_2\text{SO}_4 (= 8.23\text{mol\%HI} + 4.12\text{mol\%H}_2\text{SO}_4)$  に相当する。この混酸にニッケル粉末を十分加えて、酸を 100% 反応させたとすれば、得られる混合塩水溶液の濃度は  $36.7\text{wt\%NiI}_2 + 18.2\text{wt\%} (= 4.30\text{mol\%NiSO}_4)$  となる。モル比に換算すると  $\text{NiI}_2/\text{NiSO}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1/21.26$  となり、熱収支計算に用いた比  $1/1/20$  より薄い。温度を考えて、副反応を無視できる限界は、計算の仮定の値付近に存在するかもしれないが、さらに実験を要する。
2. エタノール抽出時の、沃化ニッケルのエタノール溶液中の濃度は、常温付近での値に対応してモル比で  $\text{NiI}_2/\text{EtOH} = 1/10$  で計算してある。無水混合塩をエタノール中に入れて沃化ニッケルを抽出した実験値では、モル比が  $\text{NiI}_2/\text{NiSO}_4/\text{EtOH} = 1/1/10$ , 60°C, 60 分攪拌（バッチ）の条件で、沃化ニッケル抽出率 85% であった。しかし、50°Cでの沃化ニッケルのエタノール中の飽和溶解度は  $135.4\text{gNiI}_2/100\text{gEtOH}$ （モル比換算  $\text{NiI}_2/\text{EtOH} = 1/5.01$ ）であるから、連続向流抽出、60°C以上の抽出温度を考えれば、モル比  $1/10$  は  $1/5$  以下にすることも可能と思われる。
3. 反応(1-1), (1-2), エタノール抽出は 25°C で行っているが、60°C でも行える。これにより吸熱分は減少する。

以上の点を、NIS-1を基準にして影響を換算してみると、第1項に関し、Table 2のstep 3で蒸発させる水が 1.26 モル増えれば  $Q_+$  は 50 kJ 増、第2項に関し、step 7で蒸発させるエタノールが 5 モル減れば、 $Q_+$  は 224 kJ 減となる。1, 2 項を行わず 3 項のみ考えても step 3, 7, 13, 21 でそれぞれ 60.8, 41.9, 7.9, 1.0 kJ, 総計 112 kJ の減がある。

2.2.2 項の結果からエタノール抽出を不要とすれば、表から  $Q_+$  として約 500 kJ が減らせるのが明らかである。その場合、前述と同様に排熱回収率  $r = 0.764$  と仮定できれば、 $(286)/((1900)-(0.764)(1600)) = 0.42$  であるから、熱効率 42%まで改良されるであろう。この場合、Fig. 20 のフローシートにあてはめて考えると、炉熱（ヘリウム温度にして 930℃ から 315 ℃ まで）のうち、混合塩の脱水 (DH-13-2) に供給される 571 MWt の熱が大幅に減少することにつながる。従って 3000 MWt の炉熱により生産される水素量はほとんど変らず、外販電力量が増す効果を生じよう。

### 3. その他の熱化学水素製造法の研究

1978, 79年度の研究の中心はNISプロセスであったが、その他のプロセスに関連した研究も行った。前報<sup>4), 6)</sup>までで主に検討を終った炭酸ガス系のプロセスの研究については、一酸化炭素転化反応を残して他は終結した。転化反応についての研究は今期終了に至らなかったが、これまでの結果を中間に本章最後に述べる。

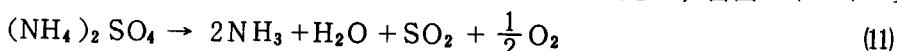
熱化学水素製造法の研究は、Ⅰプロセス考察、Ⅱおよびその反応収率測定（フローシート作成）Ⅲ詳細反応データ測定の各段階を得て、ベンチスケール、パイロットスケールへと進んでいくべきものと考えられる。しかし、これらを実施しつつ、常に新しいプロセスの考察について努力することが、真に熱化学法に寄せられた期待に応えるために、不可欠であると思われる。

ここでは、今期に行った3つの新プロセス探索研究の結果をまず述べる。

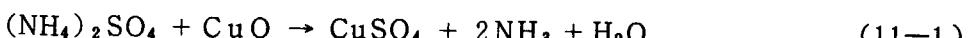
#### 3.1 硫酸アンモニウムプロセス

炭酸セリウムを循環物質とする水素製造プロセス<sup>4), 12)</sup>の考案において、硫酸アンモニウムの熱分解を試みた。この硫酸アンモニウムを循環物質とする新しいプロセスの可能性を検討した結果を述べる。

プロセスは、次の二つの基本反応からなる。これらの反応の、自由エネルギー変化の温度依存



性をFig. 22に示す。反応(11)は、800K以上の高温で $\Delta G$ が負となるべき、吸熱的な反応であり、一方反応(12)は470K以下の低温で $\Delta G$ が負である、発熱的な反応である。さらに、反応(11)は、実際上は次の2つの反応に分割して行なえるものであるが、すでにそのchemical feasibilityは我々のグループで確立されている。従って、このサイクルでは、



水素発生反応(12)が未知の反応である。この反応を、いくつかの考え得るサブ反応に分割し、25℃における自由エネルギー変化を求めた。この結果から、いずれの反応も低温での自由エネルギー

	$\Delta G$ (kcal/reaction)
$SO_2(g) + H_2O(g) + 2NH_3(g) \rightarrow (NH_4)_2SO_3(c)$	-13.6
$SO_2(g) + H_2O(g) + NH_3(g) \rightarrow (NH_4)HSO_3(c)$	-8.7
$(NH_4)HSO_3(c) + NH_3(g) \rightarrow (NH_4)_2SO_3(c)$	-5.1
$(NH_4)HSO_4(c) + NH_3(g) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(c)$	-17.9
$(NH_4)_2SO_3(c) + H_2O(g) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(c) + H_2(g)$	-12.8
$SO_2(g) + 2H_2O(g) + NH_3(g) \rightarrow (NH_4)HSO_4(c) + H_2(g)$	-9.6
$(NH_4)HSO_3(c) + H_2O(g) \rightarrow (NH_4)HSO_4(c) + H_2(g)$	-0.9
$(NH_4)HSO_3(c) + H_2O(g) + NH_3(g) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(c) + H_2(g)$	-17.0

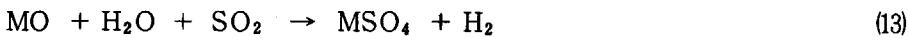
変化は負であり、熱力学的に実行可能なことが期待される。

反応(12)の chemical feasibility を検討するため、亜硫酸ガス-アンモニア-水蒸気系反応を均一相反応および不均一反応 (0.4% Pt on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) として調べた。しかし、100~500°C の温度範囲では、水素の発生は観察されなかった。

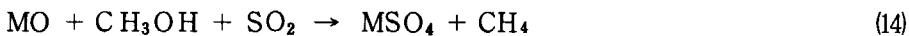
反応(12)を行わせるための触媒が見出された場合には、本プロセスに関する、より詳細な実験的検討が必要になるものと考えられる。

### 3.2 金属酸化物-亜硫酸ガスプロセス

金属酸化物と亜硫酸ガス、あるいは金属亜硫酸塩と水から硫酸塩と水素を生成させようとの試みはすでに報告されているが<sup>3), 36)</sup>、反応は全たく進行しない。しかし、この型の水素発生反応の自由エネルギー変化は低温で負の値をとることが多く、触媒の探索が呼びかけられている<sup>37)</sup>。



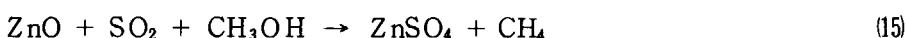
我々は、反応(13)で水のかわりにメタノールを原料としメタンを生成させることを考え、これを熱力学的に検討した。いくつかの金属に対する、反応の自由エネルギー変化の温度依存性をFig.



23 に示す。水を原料とする場合に比較してメタノールを用いる系での自由エネルギー変化量は約 30 kcal 低下している。このため、これらの反応はより高温域においてなお生成系に有利であり、メタノールの熱分解が始まると考えられる 700Kまでの温度での触媒の探索はより実現性が高いものと考えられる。

金属としてニッケルを用い、反応(14)を無触媒および白金触媒の存在下に 100~500°C の温度範囲で調べた。しかし、この反応によるメタンの発生は観察されなかった。

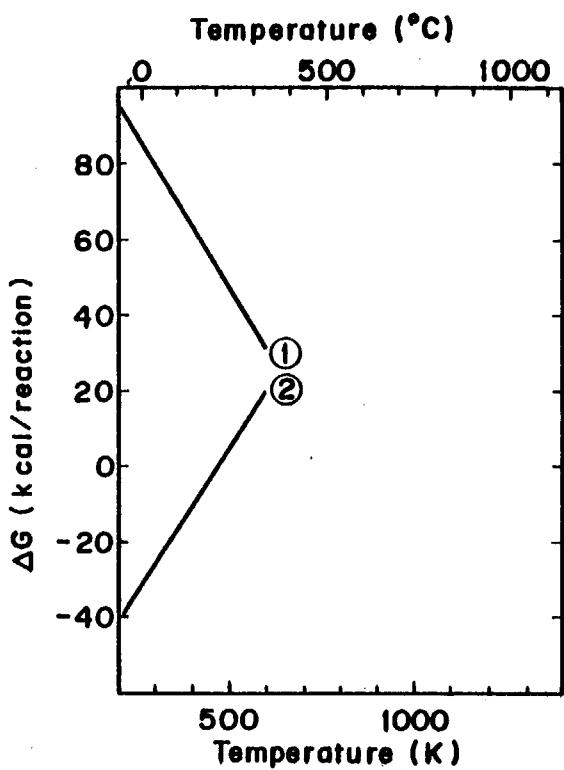
前項の硫酸アンモニウム系と同様に、有効な触媒が見出された時点で、この系に対する再検討が必要と考えられる。反応(17)を用いるプロセス例を示す。反応(17)は、实际上は、2つの反応、



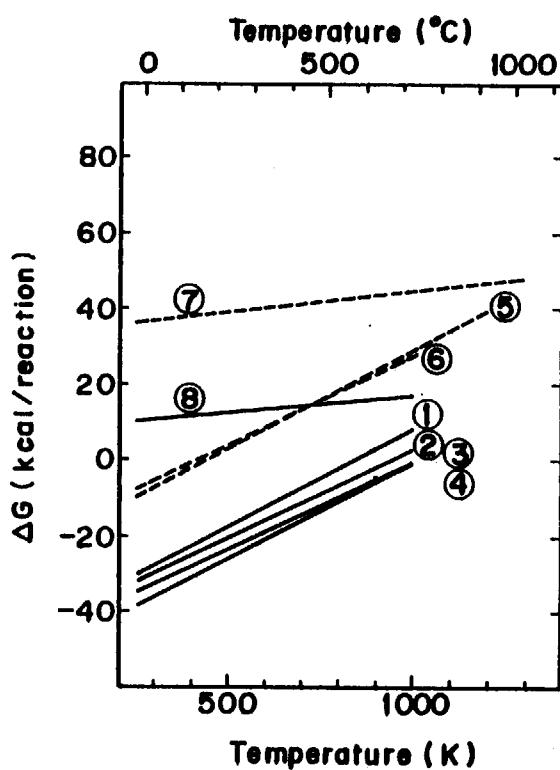
CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → CO + 3H<sub>2</sub>, CO + 2H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH に分割して行われる。

### 3.3 沢化水素の分割

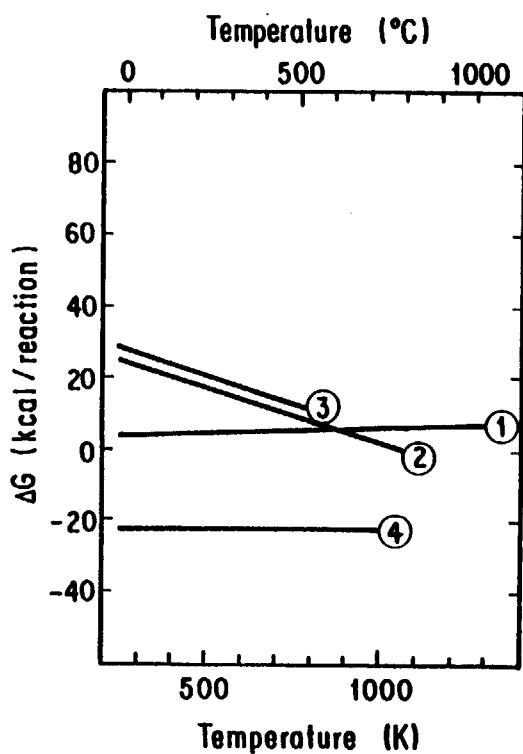
澤化水素の熱分解は、これまでに提案された多くの水素製造サイクルにおいても、重要な課題の一つである。熱分解させるための方法を大きく分ければ、(a)直接熱分解、(b)金属澤化物の熱分解、(c)メタノール-メタン系の三つに分類できる。これらの場合についての各反応の自由エネルギー変化の温度依存性を Fig. 24 に示す。各反応はいずれも実行可能であり、種々のプロセスを取り上げられている。

Fig. 22.  $\Delta G$  vs. temperature plots $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  cycle :

- ①  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$
- ②  $\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$

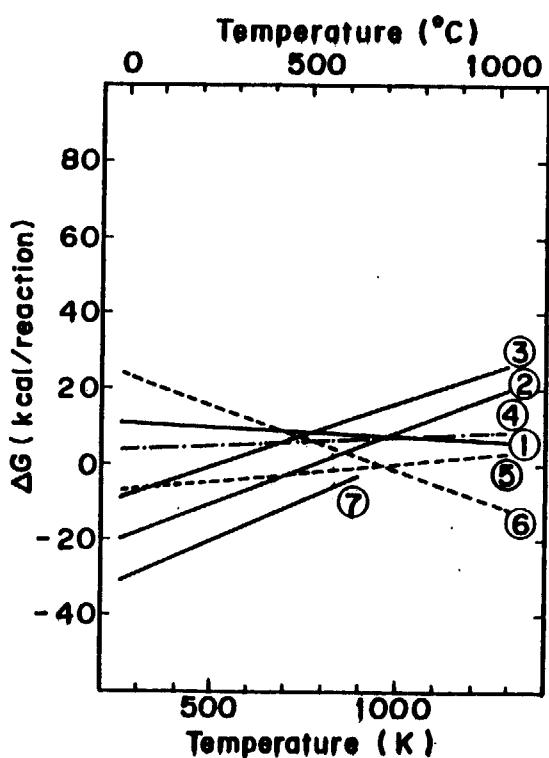
Fig. 23.  $\Delta G$  vs. temperature plotsMO -  $\text{SO}_2$  -  $\text{CH}_3\text{OH}$  cycles :

- ①  $\text{CuO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\ell, \text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CuSO}_4(\text{s})$
- ②  $\text{CoO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\ell, \text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CoSO}_4(\text{s})$
- ③  $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\ell, \text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{ZnSO}_4(\text{s})$
- ④  $\text{NiO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{OH}(\ell, \text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{NiSO}_4(\text{s})$
- ⑤  $\text{NiO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{NiSO}_4(\text{s})$
- ⑥  $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{ZnSO}_4(\text{s})$
- ⑦  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$
- ⑧  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$

Fig. 24.  $\Delta G$  vs. temperature plots.

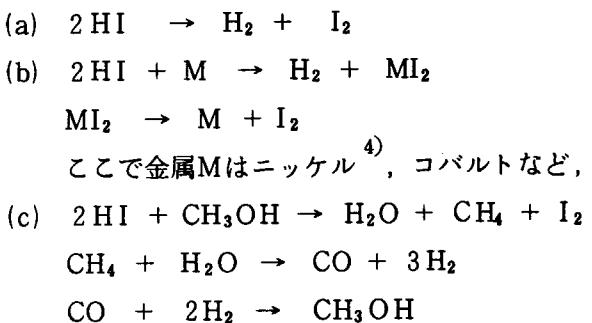
Splitting of HI (1) :

- ①  $2\text{HI(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$
- ②  $\text{NiI}_2\text{(s)} \rightarrow \text{Ni(s)} + \text{I}_2\text{(g)}$
- ③  $\text{CoI}_2\text{(s)} \rightarrow \text{Co(s)} + \text{I}_2\text{(g)}$
- ④  $2\text{HI(g)} + \text{CH}_3\text{OH(l,g)} \rightarrow \text{CH}_4\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$

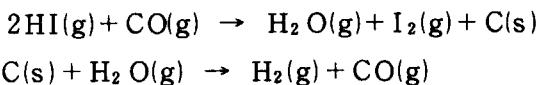
Fig. 25.  $\Delta G$  vs. temperature plots.

Splitting of HI (2) :

- ①  $2\text{HI(g)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)} + \text{I}_2\text{(g)} + \text{CO(g)}$
- ②  $2\text{HI(g)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(g)} + \text{I}_2\text{(g)} + \text{C(s)}$
- ③  $4\text{HI(g)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O(g)} + \text{I}_2\text{(g)} + \text{C(s)}$
- ④  $2\text{HI(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$
- ⑤  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
- ⑥  $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
- ⑦  $2\text{CO(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{C(s)}$



我々は、一酸化炭素を利用する沃化水素の分割法を熱力学的に検討した。一酸化炭素と沃化水素から炭素が生成する反応は770K以下で自由エネルギー変化が負であり、さらに炭素と水から



水素と一酸化炭素が生成する反応は950K以上の温度で可能と考えられるので、この方法による沃化水素の分割の可能性は大きい。ただし、一酸化炭素の不均化による炭酸ガスと炭素の生成する副反応が生ずる懼れもある。この方法に関する諸反応の自由エネルギー変化の温度依存性をFig. 25に示す。なお、これらの反応に関する実験的検討はまだ行われていない。

熱力学的検討においては、文献<sup>39, 40)</sup>の熱力学データを用いた。

### 3.4 一酸化炭素転化反応

この反応は、閉サイクル炭酸ガス分解プロセスが成立したとき、これと組合せて一酸化炭素を水素に転化するために用いることができる。その他、この反応についての研究の意義を既に検討した（文献<sup>3)</sup> p. 22）。炭酸ガス分解プロセスについての研究が既にまとめに入っている関係で、比較的低温で、鉄触媒を用いた場合の実験のみを行ってある。今後、高温側のデータを一通りとって、本反応研究は終了する計画である。

#### 3.4.1 触媒の調製

一酸化炭素転化反応は、ナフサの水蒸気分解の後での転化工程として行われるとき、通常2段階で行われる。第一段は鉄・クロム系の高温転化触媒により350～500°Cで、第二段は銅・亜鉛系の低温転化触媒により200～250°Cで行う。原料ガスは水蒸気が一酸化炭素に対し3～5倍で供給される。大部分の一酸化炭素は第一段で反応し、第二段ではほぼ完全に反応してしまう。

今回、高温側での逆反応にも興味があるので、鉄系触媒を調製し、その特性を調べた。転化反応用鉄触媒は主触媒が $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ （hematite）、 $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ （maghemite）であるが、水蒸気過剰の反応雰囲気中では $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （magnetite）になっている<sup>41)</sup>。実験的には硝酸鉄(Ⅲ)を原料とし、またはアンモニア水溶液との反応で沈殿したゲルの乾燥、焼成により調製される。沈殿法により得た酸化鉄触媒は、転化反応では原料ガスによる還元処理が行われる。

添加物として最も良く用いられるクロミア( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )は、まず $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相中に固溶し、固溶母体が触媒として使用されている間に $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に変化したとき、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相の結晶成長を防止して表面積増大による活性増加効果を現わすとされている。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ も同様な効果を有し、耐熱性が高いが、活性増の効果は低いとされる。また、別の反応であるが、炭化水素の完全酸化触媒とし

ては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  60% +  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  40% の触媒が用いられる。このときの  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の結晶成長は防止され、過剰酸素量が増大するとされている。別に、 $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{K}_2\text{O}$  触媒は炭化水素の脱水素触媒となり、また一般にアルカリ土類酸化物は炭化水素の分解において、炭素の析出を防ぐといわれている（文献<sup>41)</sup> 第2章）。以上の理由により、鉄に、クロミア、アルミナ、酸化マンガン、マグネシアを添加した触媒を調製して、反応を行った。

共沈法鉄触媒の調製のため、デンマーク、Halder Tops Ø0 研究所で行われた方法（文献<sup>41)</sup> p. 428）に準じて、次のような操作を行った。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に対し 5 wt%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (FC 触媒)、5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (FA)、10%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (FN)、または 10%  $\text{MgO}$  (FG) となるように、試薬の硝酸塩  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、または  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を 30~70 g, 480 g の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  と共に 1500 mL の蒸留水に溶解する。これと、28% アンモニア水 (s.g. 0.90) 270 mL に水 1080 mL を加えて作った 3N  $\text{NH}_4\text{OH}$  とを、それぞれ 50~70°C 程度に加熱し、沈殿生成がなくなるまで硝酸塩溶液にアンモニア溶液を加え、攪拌混合して一晩放置し、傾斜する。蒸留水を加えて煮沸、静置、傾斜を繰り返し、最後に 125°C で空気浴中で乾固し、粉碎して使用した。

### 3.4.2 反応実験

原則としてバージガスとして  $\text{CO}_2$  を用い、反応温度で水を触媒上に流して、前処理を行った。反応原料の水はイオン交換蒸留水、主にバージガスに用いた  $\text{CO}_2$  は、ガスクロマト分析で  $\text{N}_2$  約 0.01%,  $\text{O}_2$  は 0.01 以下で、99.98% 以上の純度、反応に用いた CO は、同じく  $\text{N}_2$  0.04% 以下、 $\text{O}_2$  0.01% 以下、 $\text{H}_2$  0.015%，で 99.93% 以上の純度であった。

触媒 10 g を用い、1 晩前処理後反応ガス ( $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}$ ) を流し、反応後のガスを空冷し水を除いた後のガス中の  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  を分析した。

反応器は SUS 310 製内径 23 mm, 外径 29 mm の縦型反応管で、流量計で流量測定したガスとマイクロチューブポンプで定流量で送出する蒸留水を、反応ガスとして上部から触媒層部に送り込む。触媒は石英ウール上に充填し、その上にも押さえとして石英ウールを乗せる。反応後のガスは、反応管下部の出口から流出し、空冷して水を凝縮させて分離した後、逆流防止用水封を通って排出させる。水封前の位置に電磁弁を経てガスクロマトグラフへ通じる、分析系の試料サンプリング経路を設けた。

ガスクロマトグラフでは、1.5 mL の計量管を用い、活性炭 1 m のカラムの後に、(1) 時間調整用空カラム 5 m + 活性炭 1 m + シマライト Q 1 m のカラムと、(2) モレキュラーシーブ 5 A 2 m のカラムとに切替可能な電磁弁を設けた。ガスクロマトグラフ (GC-4CIT) には、そのカラム切替用コックとサンプリングコックをつけ、その操作をプログラマー (PRG-102A) で制御できる。プログラマーは、制御信号をデータ処理記録計 (C-R1A) から受ける。ガスクロ検出器信号はデータ処理記録計で演算記録される。

標準的な分析操作では、サンプリングコックを 2 分間開き、計量管に試料ガスを満たし、サンプリングコック (6 方弁) を切替えてカラムにガスを流す (時間 0)。2.7 分後にカラム切換用コック (4 方弁) をカラム(2) (モレキュラーシーブ) から(1) (活性炭) へ切換える。12 分後に 2 つのコックを復帰する。キャリアガスは、アルゴンを用い、ポンベ出口で 6 k, カラム入口圧 2 k, TCD 55mA, カラム 70°C, 検出器 80°C とした。

### 3.4.3 実験結果

鉄系触媒の転化反応に対する活性は、経時変化が著しく、300°C付近で1週間の反応後も徐々に変化することが多かった。このため、当初クロミア添加触媒で種々の条件で試験したほかは、まず300°Cで原料ガス中のH<sub>2</sub>O/CO比を2点とり、1回の触媒充填で各1週間前後の反応を行った。Table 5に示したように通常3時間毎に分析を行った結果を約1日分づつ平均してデータをまとめてみた。標準条件として、原料ガス組成がH<sub>2</sub>O 21mℓ/h + CO 40mℓ/minの場合そのモル比H<sub>2</sub>O/CO = 10.9, H<sub>2</sub>O 3.8mℓ/min + CO 80mℓ/minのときH<sub>2</sub>O/CO = 1.02となる。

Table 5の値のうち、各実験での最終の水素濃度をTable 6にまとめた。

重量基準での活性を、このTable 6の流出ガス中の水素濃度で見ると、水蒸気過剰雰囲気でマグネシア添加触媒(FG)が最も活性が高く、クロミア添加触媒(FC)は意外に低い。水蒸気/一酸化炭素の等モルガス中での活性はFCおよびアルミナ添加触媒(FA)が高い。FC触媒は、H<sub>2</sub>O/CO比が10倍になったときH<sub>2</sub>濃度が(1.9→18%)約10倍になり、FG触媒では(5.5→7.5%)H<sub>2</sub>がほとんど変わらない。酸化マンガン添加触媒(FN)はH<sub>2</sub>濃度のH<sub>2</sub>O/CO比依存性が(2.5→7%)両者の中間といえよう。FA触媒は(0.4→14%)原料ガス中のCO濃度の増加率よりも高いH<sub>2</sub>濃度を与えた。

以上、主に300°Cでのみの結果であるが極めて興味ある結果といえる。今後(クロミア添加以外の)高温活性に興味ある触媒の活性も、有意義と考えられる。ただし、分析の自動化が進んで手間はかからなくなったとはいえ、1回の実験に2週間の連続運転が必要故、これから実験も、急速に進めることは難しいであろう。

Table 5-1. Water Shift Reaction

RUN	REACTION CONDITION			TAIL GAS ANALYSIS					
	temp. (#1)	feed		measurement(#2)			tail gas composition		
#1		H <sub>2</sub> O ml/h	CO ml/min	CO <sub>2</sub> ml/min	No. of analysis	period h	H <sub>2</sub> %	CO %	CO <sub>2</sub> %
FC1	1	450	9.6	20	14.6	5	23 - 27	20.59±0.67	10.28±0.46
	2	450	9.6	40	0	6	20 - 28	40.19±0.88	18.54±0.88
FC2	1	300	11.3	40	0	5	27 - 28	8.22±0.18	83.59±0.27
	2	300	11.3	80	0	4	0 - 1.5	6.02±0.03	88.10±0.02
	3	300	11.3	120	0	6	18 - 19.5	10.61±0.28	78.75±0.42
	4	300	11.3	160	0	5	1 - 2	8.63±0.14	82.85±0.28
	5	300	11.3	40	0	5	1.5- 2.7	7.75±0.18	84.73±0.32
	6	300	3.35	40	0	5	18 - 19	25.76±1.48	49.98±1.87
	7	300	3.35	80	0	4	0.7- 2.2	20.41±1.98	60.61±1.83
	8	300	3.35	120	0	4	1.0- 2.1	14.26±1.42	71.56±1.48
	9	300	3.35	160	0	5	0.6- 1.6	11.22±0.27	77.27±0.22
	10	300	3.35	40	0	6	16.5- 18.5	22.70±2.64	55.37±2.11
	11	300	3.35	40	0	5	18 - 19.6	26.26±2.47	51.40±2.59
	12	350	3.35	40	0	9	0.8- 5.4	39.84±5.33	24.53±3.10
	13	400	3.35	40	0	6	16.6- 18.0	33.22±3.90	26.92±4.97
	14	450	3.35	40	0	6	0.4- 3.7	43.15±8.69	16.16±7.52
	15	500	3.35	40	0	5	0.3- 2.5	39.27±10.02	21.02±9.05
	16	450	3.35	40	0	7	3.5- 21.7	36.62±8.26	23.94±7.06
	17	450	3.35	160	0	6	2.6- 4.5	29.35±6.07	27.54±5.77
	18	450	3.35	200	0	4	0.3- 1.5	19.94±4.00	34.15±3.86

Table 5-2. Water Shift Reaction (Cont'd)

RUN No.	REACTION CONDITION			measurement (#2)			TAIL GAS ANALYSIS		
	temp. (#1) °C	H <sub>2</sub> O mL/h	CO mL/min	CO <sub>2</sub> mL/min	No. of analysis	period h	H <sub>2</sub> %	CO %	CO <sub>2</sub> %
<b>FC3</b>									
1	300	21	40	0	8	14 - 35	2.15±0.46	87.73±3.04	7.00±3.00
					8	38 - 59	2.00±0.33	92.14±0.44	2.73±0.37
					8	62 - 83	1.83±0.21	92.79±0.37	2.13±0.09
					8	86 -107	1.90±0.22	92.78±0.34	1.88±0.09
2	300	3.69	80	0	8	14 - 35	16.77±6.18	62.50±6.10	18.51±1.80
					8	38 - 59	14.41±4.42	66.13±5.38	16.85±1.16
					6	62 - 83	17.63±2.23	61.53±1.90	17.95±0.90
					8	86 -107	17.80±4.56	61.70±4.14	17.77±1.12
<b>FA1</b>									
1	300	22.1	40	0	8	12 - 33	0.396±0.072	95.09±2.90	4.46±2.96
					8	36 - 57	0.453±0.064	98.67±0.28	0.822±0.248
					8	60 - 81	0.475±0.045	99.03±0.05	0.446±0.019
					8	84 -105	0.465±0.031	99.17±0.14	0.361±0.017
					4	108 -117	0.408±0.059	99.22±0.06	0.315±0.016
2	300	3.61	80	0	8	12 - 33	13.03±2.37	72.37±2.15	14.59±0.31
					8	36 - 57	14.89±1.45	70.37±2.07	14.68±0.92
					8	60 - 81	15.56±2.54	68.95±2.50	15.47±0.63
					4	84 - 93	13.73±1.52	71.63±1.29	14.63±0.89
<b>FN1</b>									
1	300	22.8	40	0	9	14 - 35	2.96±0.28	93.92±0.15	2.95±0.30
					8	38 - 59	3.08±0.11	94.04±0.13	2.83±0.09
					8	62 - 83	2.79±0.16	94.54±0.23	2.62±0.12

Table 5-3. Water Shift Reaction(Cont'd)

RUN	REACTION CONDITION				TAIL GAS ANALYSIS			
	temp.	feed	measurement(X2)				tail gas composition	
No.	H <sub>2</sub> O (X1) ml/min	CO ml/min	No. of analysis	period h	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
1	300	22.8	40	0	8	86 -107	2.54±0.12	94.63±0.47 2.41±0.06
					8	110 -133	2.47±0.20	94.19±0.20 2.30±0.03
2	300	3.83	80	0	8	14 - 35	6.10±0.79	85.66±0.78 8.22±0.32
					8	38 - 59	8.81±0.77	83.77±0.81 7.40±0.19
					8	62 - 83	6.07±1.39	86.85±1.20 7.07±0.24
					5	86 - 98	6.88±1.78	86.21±1.78 6.89±0.30
FG1	300	21.8	40	0	8	14 - 35	7.83±0.31	83.91±0.98 8.22±0.70
					7	38 - 59	6.96±0.48	86.54±1.83 6.47±1.50
					8	62 - 83	6.06±0.27	88.09±0.34 5.81±0.11
					8	86 -107	5.84±0.20	88.29±0.31 5.83±0.13
					8	110 -134	5.48±0.07	89.08±0.13 5.40±0.07
2	300	3.83	80	0	8	14 - 35	8.48±0.62	83.35±0.68 8.15±0.16
					8	38 - 59	8.15±1.06	83.93±1.03 7.90±0.23
					8	62 - 83	7.33±1.08	85.07±0.99 7.58±0.23
					6	86 -101	7.55±0.81	85.09±0.81 7.34±0.20

(X1) Pretreatment for each run, with catalyst composition after heating in air at 300°C for 10 h,

FC1 FC catalyst(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.0 wt%+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 10 g, 450°C, 24 h, in H<sub>2</sub>O 9.6 ml/h+CO<sub>2</sub> 14.6 ml/min.FC2 FC catalyst 10 g, 300°C, 22 h, in H<sub>2</sub>O 11.3 ml/h+CO<sub>2</sub> 14.6 ml/min.FC3 FC catalyst 10 g, 300°C, 16 h, in H<sub>2</sub>O 21.0 ml/h+CO<sub>2</sub> 14.6 ml/min.

FA1 FA catalyst( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.0 wt%+ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 10 g, 300°C, 20 h, in  $\text{H}_2\text{O}$  22.1ml/h+ $\text{CO}_2$  15ml/min.  
 FN1 FN catalyst( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 10.0 wt%+ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 10 g, 300°C, 18 h, in  $\text{H}_2\text{O}$  22 ml/h+ $\text{CO}_2$  29ml/min.  
 FG1 FG catalyst( $\text{MgO}$  10.0 wt%+ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 10 g, 300°C, 19 h, in  $\text{H}_2\text{O}$  22 ml/h+ $\text{CO}_2$  70ml/min.

(\*) Measurements of tail gas composition were made for the number of times indicated during the designated period. The time of measurement (h) is after the start of reaction, or the change of reaction conditions.

Table 6.  $\text{H}_2$  % (Summary of Table 5).

Catalyst	$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}(\text{mol/mol})$ in Feed Gas	11-12	0.94-1.00
FC		1.9	17.8
FA		0.41	13.7
FN		2.5	6.9
FG		5.5	7.6

## 4. 放射線化学的水素製造プロセス

放射線エネルギーの直接利用により水素を製造するプロセスとして、炭酸ガスを分解して得た一酸化炭素を水素に転化する経路を、これまで研究してきた。水を分解するより、炭酸ガス分解の方が、エネルギー変換の効率の観点から好ましいことを、初期反応のエネルギー収支データの考察から根拠づける試みを行った。

炭酸ガスにプロパンを添加した系についてのデータの主なものは前期までに出たので、今期に主に行った二酸化窒素添加系について実験結果を、プロパン系でのデータと共に述べた。

### 4.1 炭酸ガスの放射線化学反応（エネルギー変換効率）

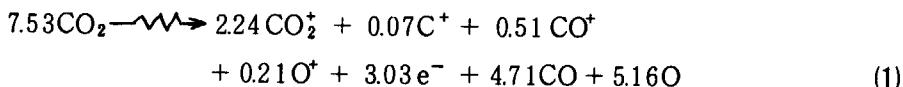
放射線化学反応は、現象の時間経過をもとにして、①物理過程（初期過程）（放射線によるイオン化、励起など、 $\sim 10^{-16}$ 秒以内）、②物理化学過程（イオン-分子反応、励起種の断片化、イオン種の中和反応、 $10^{-15} \sim 10^{-3}$ 秒）、③化学過程（主にラジカル反応、 $10^{-6} \sim 10^4$ 秒）の三過程に分けられる<sup>42)</sup>。現在、各過程における素反応の速度、収率が定量的に求められる段階になった。放射線のエネルギーを一定量（100 eV）反応系が吸収した時、反応系でいかなる化学反応が進行するかについて調べる。またその結果、化学エネルギー（反応前後におけるエンタルピー差）がどのように変化するか、各過程におけるエネルギー変換効率を決定している因子は何であるかについて考察し、エネルギー変換効率向上化の方法についても検討する。

炭酸ガスおよび水蒸気の放射線化学反応について、エネルギー変換の観点から比較する。前者は実験的に高いエネルギー変換効率が得られている。後者は、実験的には低いエネルギー変換効率しか得られていないが、水素製造プロセスに用いると最も単純な閉サイクルを構成できる反応である。

#### 4.1.1 炭酸ガスの放射線分解

##### (1) 初期過程

炭酸ガスの放射線分解の初期過程は、式(1)で表わされる<sup>43)</sup>。



生成系の生成熱（40.8 eV）と原系の生成熱（-30.7 eV）とから、放射線のエネルギー 100 eV を吸収した時、化学エネルギーは 71.5 eV 増加したことになる。残りの 28.5 eV は、直接熱になつたのではなく、亜励起電子の運動エネルギーと生成活性種の励起エネルギーとになっている。亜励起電子の運動エネルギーや活性種の励起エネルギーがその後の反応により、化学エネルギーに変換することは難しいが、原理的には可能である。それらのエネルギーを無視した場合の化学エネルギーの増加が 71.5 eV である。

## (2) 物理化学過程

物理化学過程で進行する反応は、主にイオン種の反応である。炭酸ガスの初期過程で生成するイオン種は、 $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $e^-$ であり、これらの活性種の炭酸ガス中での主な反応は以下の通りである<sup>44)</sup>。



$$\Delta H = -72.5 \text{ kcal/mol}, (k = 1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



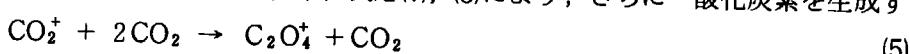
$$\Delta H = -0.7 \text{ kcal/mol}, (k = 1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H = -28.4 \text{ kcal/mol}, (k = 0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$

反応(2), (3), (4)はいずれも初期生成活性種が炭酸ガスと反応し、一酸化炭素を生成する反応である。いずれも発熱反応であり、反応速度定数も大きい。三反応の中では反応(2)が最大の発熱量を示し、反応系の化学エネルギーの減少に寄与している。 $\text{C}^+$ イオン1個は反応(2), (3)により、一酸化炭素2分子を生成する。

これらの反応により、イオン種は安定なイオン種、 $\text{CO}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$ に変化する。 $\text{CO}_2^+$ と $\text{O}_2^+$ とはクラスター反応(5), (6)を経た後、中和反応(7), (8)により、さらに一酸化炭素を生成する。



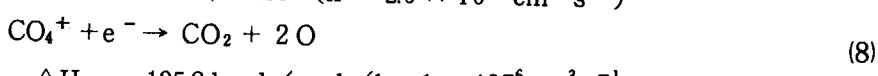
$$\Delta H = -5 \text{ kcal/mol} \quad (k = 2.2 \times 10^{-28} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H = -4.4 \text{ kcal/mol} \quad (k = 2.8 \times 10^{-28} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H = -186 \text{ kcal/mol} \quad (k = 2.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H = -135.8 \text{ kcal/mol} \quad (k = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$

高圧においては、クラスター反応が速くなり、中和反応に関与するイオン種は、 $\text{CO}_2^+(\text{CO}_2)_n$  ( $n > 1$ )となる。この時は中和反応によって一酸化炭素が生成するか否かは不明である。 $n$ の値が大きい時には、一酸化炭素が生成しないと、定性的に言われている<sup>43)</sup>。

反応(2)～(8)が化学量論的に進行すると、物理化学過程終了の時点で、炭酸ガスの放射線化学反応は式(9)で表わされる。



生成系と原系のそれぞれの生成熟 (11.9eVと-34.2eV) の差 (46.1eV) から、この時点でのエネルギー変換効率 (46.1%) がえられる。初期過程におけるエネルギー変換効率 71.5%から 46.1%へと低下した。この原因は、反応(2)～(8)全部が発熱反応であり、化学エネルギーが熱に変換されたことにある。

## (3) 化学過程

化学過程では、主にラジカル反応が進行し、最終生成物が生成する。それと共に、活性種（主にラジカル。イオンであることもある）の反応により反応原系が再生する逆反応が並行して進む。

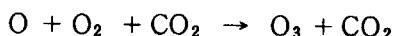
化学過程における炭酸ガス中の主な活性種は酸素原子であり、以下の諸反応がある。



$$\Delta H = -118.3 \text{ kcal/mol}, \quad (k = 3 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1})$$



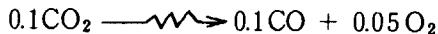
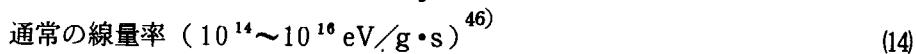
$$\Delta H = -61.3 \text{ kcal/mol}, (k = 5.6 \times 10^{-36} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H = -25.2 \text{ kcal/mol}, (k = 3.6 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}) \quad (12)$$

反応(10)は発熱量が高く、反応系の化学エネルギーを低下せしめる反応である。他の反応と比較して、反応速度が大であり、酸素原子の主な反応である。反応(11)は発熱量は(10)より低いが、一酸化炭素を炭酸ガスへ再酸化する逆反応である。エネルギー変換効率と共に反応収率も低下させる。ただし、スピン禁制反応 ( $\text{CO}(^1\Sigma^+)$ ,  $\text{O}(^3\text{P})$ ,  $\text{CO}_2(^1\Sigma_g^+)$ ) であるため、反応速度が非常に低い。化学過程での主な活性種である酸素原子による逆反応が非常に遅いことは、炭酸ガスの放射線分解反応のエネルギー変換反応として良い特性である。

最終生成物を表わす放射線化学反応は、線量率や線量によって異り、次の反応式(13), (14)が知られている。



高線量率の場合、最終的なエネルギー変換効率は 22.9% である。低線量率の場合はほぼ 0% (0.3%) である。低線量率の場合、エネルギー変換効率が低いのは、イオン種による逆反応が進行しているためである。

#### (4) 逆反応

炭酸ガスの放射線分解における逆反応としては、イオン種によるものとラジカルによるものとの二つが考えられる。イオン種は速い反応である中和反応 ( $k \sim 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) によって消滅する。イオン種が中和反応によって消滅する前に、この逆反応が進行するためには、逆反応の速度定数は大きな値を持っていなくてはならない。また高線量率 (パルス照射や核分裂片照射でえられる) では、イオンの濃度が高く、その寿命が短くなる。その場合はイオン種による逆反応は抑制され、 $G(\text{CO})$  値は高くなる。

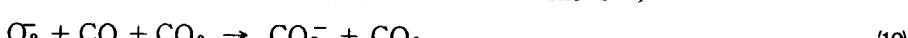
逆反応に寄与する陰イオンとしては、 $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$  およびそのクラスターイオン  $\text{O}^-(\text{CO}_2)_n$ ,  $\text{O}_2^-(\text{CO}_2)_n$  がある。 $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^-$  は反応(15), (16), (17) によって生成する。



陰イオンによる逆反応には以下の諸反応がある。



$$\Delta H = -92.2 \text{ kcal/mol}, (k = 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H = -85 \text{ kcal/mol}, (k < 1.2 \times 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1})$$



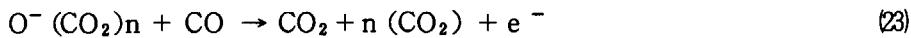
$$\Delta H = -51 \text{ kcal/mol}, (k ?)$$



$$\Delta H = -37 \text{ kcal/mol}, \quad (k < 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H = -66 \text{ kcal/mol}, \quad (k < 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$(\Delta H ?) \quad (k \approx 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$

反応(18), (23)が速い反応である。

陽イオンによる逆反応には以下の諸反応がある。



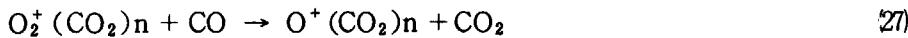
$$\Delta H = 18.5 \text{ kcal/mol}, \quad (k \sim \text{slow})$$



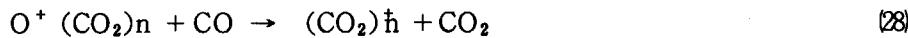
$$\Delta H = -70 \sim -100 \text{ kcal/mol}, \quad (k \approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H \approx 2 \sim 32 \text{ kcal/mol}, \quad (k \sim \text{slow})$$



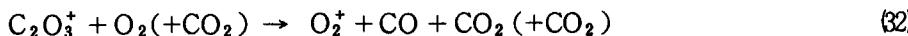
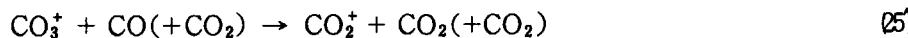
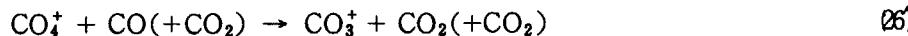
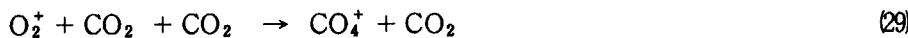
$$\Delta H ? \quad (k ?)$$



$$\Delta H ? \quad (k ?)$$

反応(25)は早い反応である。しかし、各陽イオン生成熱が求められていないため、各反応が発熱反応か吸熱反応か明らかでなく、反応速度定数も確かでない。

Kummeler らは  $\text{O}_2^+$  イオンを連鎖担体とする、陽イオン連鎖反応を提案している<sup>44)</sup>。



これらの反応全てが、イオンの中和反応(7), (8)よりも速い反応であることには多少疑問がある。しかし、逆反応が連鎖反応によって進行している可能性は高い。

炭酸ガスの放射線分解で、イオン種による逆反応は多くの研究者によって研究されてきた。しかし、いまだにそのメカニズムは同定されていない。何種類かのイオン反応によって逆反応が進んでいるものと考えられる。

ラジカルによる逆反応としては、先に述べた反応(11)の他に、反応(33), (34)がある。



$$\Delta H = -8.5 \text{ kcal/mol}, \quad (k = 2 \times 10^{-13} \exp(-35000/R T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$



$$\Delta H = -101.7 \text{ kcal/mol}, \quad (E_a > 28 \text{ kcal})$$

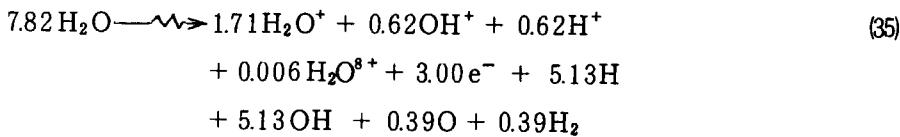
いずれの反応も遅い反応であり、他のラジカル反応、たとえば、反応(10), (12)に比較して、無視で

きる。すなわち、一酸化炭素は、ラジカルによる酸化反応に対して安定である。

#### 4. 1. 2 炭酸ガスと水蒸気の放射線分解の比較

##### (1) 初期過程

水の放射線分解の初期過程は式(35)式で表わされる<sup>47)</sup>。

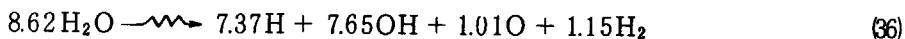


式(35)を用いてエネルギー収支を求めると、化学エネルギー 70.4 eV の増加となる。(生成系の生成熱； 50.8 eV, 原系の生成熱； -19.6 eV)。すなわち初期過程でのエネルギー変換効率は 70.4% である。この値は炭酸ガスの放射線分解の初期過程における変換効率 71.5% にはほぼ等しい。さらに、反応(1)と(35)を比較すると、炭酸ガスと水蒸気の放射線分解初期過程には、良い対応 (2.24CO<sub>2</sub><sup>+</sup>と 1.71H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 0.51CO<sup>+</sup>と 0.62OH<sup>+</sup>, 0.21O<sup>+</sup>と 0.62H<sup>+</sup>, 3.03e<sup>-</sup>と 3.00e<sup>-</sup>, 4.71 CO と 5.13OH, 5.16O と 5.13H など) があることがわかる。

両者間の相異点としては、炭酸ガスの放射線分解の初期過程では最終生成物の一つである一酸化炭素が高い収率 (G = 4.71) で生成するのに対し、水蒸気のそれからは最終生成物として水素が低い収率 (G = 0.39) でしか生成しないことである。

##### (2) 物理化学過程

水の放射線分解の物理化学過程で、イオン種の反応が終了した時点では、反応は(36)で表わされる<sup>44)</sup>。



反応式(36)の生成系の生成熱 (22.6 eV) と原系の生成熱 (-21.6 eV) の差から、44.2 eV の吸熱反応が進行したことになる。物理化学過程終了の時点でのエネルギー変換効率は 44.2% である。この値は、炭酸ガスの対応するエネルギー変換効率 46.1% にはほぼ等しい。

しかし、反応(9)と(36)とを比較すると、初期過程における時よりも、対応性が良くない。反応(9)は生成物が、CO と O の 2 種類であるのに対し、反応(36)は H, OH, O, H<sub>2</sub> と 4 種類もある。反応(9)では最終生成物である一酸化炭素が高い収率 (G = 8.39) でえられているのに対し、反応(36)では水素の収率が低い (G = 1.15)。

##### (3) 化学過程

水の放射線分解の化学過程で作用する活性種としては、O, OH, H, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> などがある。これは炭酸ガスの化学過程のそれと比較して多い。水の放射線分解の場合、最終生成物である水素と酸素は、これらの数多くの活性種に攻撃されて、水を再生する可能性が高い。

これと対照的に、炭酸ガスの場合は、化学過程で作用する活性種が少い (ほゞ O 原子のみ)。また、一酸化炭素と O 原子との反応がスピニ禁制のため、速度定数が低いこともあり、炭酸ガスの化学過程は、水のそれより非常に簡単である。

水の放射線分解と比較して、炭酸ガスの放射線分解は以下の特徴を持っている。

- ① 初期過程、物理化学過程において、最終生成物である一酸化炭素が高い収率で生成する。
- ② 化学過程で関与するラジカルの種類が少く、最終生成物が安定に存在しうる。

この特徴は、エネルギー変換のための放射線化学反応系としては水よりも炭酸ガスの方が基本的にすぐれていることを示している。

#### 4.2 炭酸ガス-二酸化窒素系の放射線分解

前報<sup>4)</sup>においては、炭酸ガス-二酸化窒素系の $\gamma$ 線による放射線分解を調べた。その結果、反応系中の生成一酸化炭素濃度が4.2%まで達すること、二酸化窒素濃度の低い(<0.5%)の時、 $G(O_2)/G(CO)$ は $1/2$ に近づくことなどが見出された。今回は核分裂片による炭酸ガス-二酸化窒素系の放射線分解を調べた。

##### 4.2.1 実験法

炭酸ガス(日本酸素, 99.99% up.)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(43mℓ, ステンレス鋼製)は特級エタノールと熱水とで十分洗浄して用いた。照射は45kCi<sup>60</sup>Coガンマ線源と低温化学照射装置(LTFL)とによって、行った。

低温化学照射装置で照射する場合の線量率の測定は、1) 热中性子束(<sup>59</sup>Coの放射化で測定)を使っての計算と、2) エチレン線量率( $G(H_2) = 1.3$ )による測定、の二つの方法によって行った。二つの方法は相互に矛盾しない値を与えた。

生成物はガスクロマトグラフ(一酸化炭素、酸素、窒素)と質量分析計(一酸化窒素)とで、分析定量した。二酸化窒素の残存量は水銀と反応させた( $4Hg + 6NO_3 \rightarrow Hg_2(NO_3)_2 + Hg_2(NO_2)_2 + 2NO$ )後、生成した一酸化窒素を質量分析計で定量した。

##### 4.2.2 実験結果と考察

###### (1) 純炭酸ガスの放射線分解

純炭酸ガスのFFn $\gamma$ 線(核分裂片; 6.8, ガンマ線; 3.4Mrad/h, 高速中性子線<0.1Mrad/h)およびガンマ線(1.1Mrad/h)による放射線分解を調べ、その結果をFig. 26に示した。核分裂片照射とガンマ線照射とでは、一酸化炭素の生成曲線が異なる。この系においては核分裂片照射の特異効果があることを示している。吸収線量10Mradでの $G(CO)$ 値は、それぞれ0.7(FFn $\gamma$ ), 0.07(ガンマ線)である。この値は、逆反応を阻止した時にえられる $G(CO)$ 値(3~6)よりも小さく、逆反応が進行していることがわかる。

###### (2) 二酸化窒素添加効果

Fig. 27に二酸化窒素を添加した場合の、 $G(CO)$ 値、 $G(O_2)$ 値を示す。 $G(CO)$ 値は、FFn $\gamma$ 線照射による値の方が、 $\gamma$ 線照射によるそれよりも大きい値を示している。しかし、二酸化窒素添加により、 $G(CO)$ 値が急激に増大することは両者とも同じである。 $G(O_2)$ 値は、二酸化窒素濃度の高いとき(>0.5%),  $G(CO)/2$ よりも小さいが、低濃度のとき $G(CO)/2$ に近く。二酸化窒素濃度の高い時は反応が複雑になっている。

###### (3) 核分裂片照射における圧力効果

純炭酸ガスおよび炭酸ガス(二酸化窒素0.2%添加)を、FFn $\gamma$ 線照射した時の $G(CO)$ 値の圧

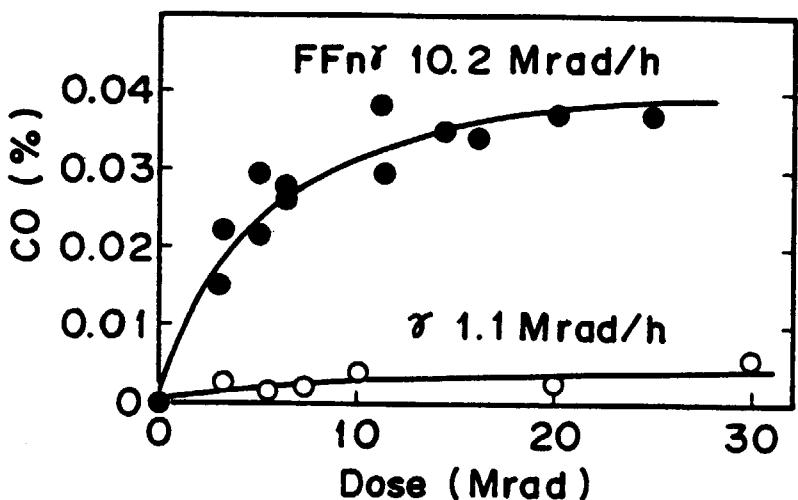


Fig.26. CO<sub>2</sub> Radiolysis by FF<sub>n</sub>γ and γ.

FF<sub>n</sub>γ; 10.2 Mrad/h, (FF; 6.8,

$n < 0.1$ ,  $\gamma$ ; 1.1 Mrad/h )

$\gamma$ ; 1.1 Mrad/h, CO<sub>2</sub>; 6.2 atm,

303K, in 41.9 ml stainless

steel capsules.

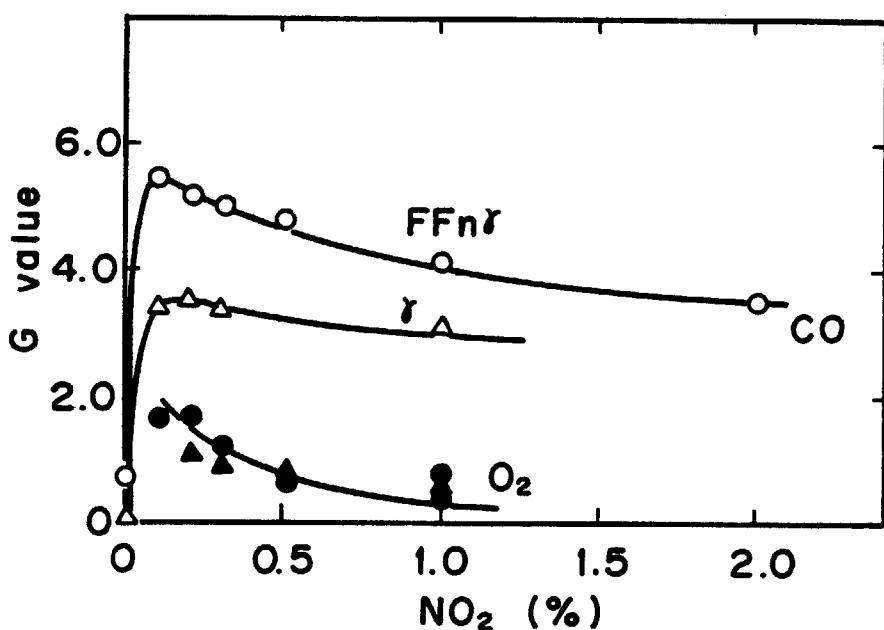


Fig.27. Radiolysis of CO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub> by FF<sub>n</sub>γ and γ-rays.

CO<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>; 6.2 atm, 303 K in 41.9 ml stainless

steel capsules, FF<sub>n</sub>γ; 10 Mrad/h, 1 h irrad,

γ-rays; 1 Mrad/h, 8 h irrad.

力依存性をFig. 28 に示す。純炭酸ガスのG(CO) 値は、高圧でわずかに増大する。炭酸ガス(二酸化窒素 0.2% 添加) のG(CO) 値は高圧でわずかに減少する。これらの圧力依存性はいずれも微少であり、実験誤差による可能性もある。本実験の圧力範囲(2~14 atm)では、核分裂片飛跡の圧力による構造変化は、化学反応に本質的な変化をもたらしていないことを示唆している。

#### (4) 二酸化窒素

炭酸ガス一二酸化窒素系の放射線分解において、二酸化窒素は、逆反応を阻止し、一酸化炭素収率を高めることは、よく知られている。しかし、二酸化窒素自身がどのように変化するかについては分っていない。

炭酸ガス(二酸化窒素 0.5% 添加)系の放射線分解と反応系中の二酸化窒素残存量とをFig. 29 に示す。一酸化炭素と酸素はほぼ 2 対 1 の割合で生成している。二酸化窒素は、吸収線量約 50 Mradにおいても、初濃度 0.5% がそのまま残っている。G(CO) 値は 5.2(5 Mrad, 6 atm) であり、エネルギー変換効率として 15.2% に相当する。

二酸化窒素は反応性に豊んだ気体であり、イオン化ポテンシャルも低いので、炭酸ガスの放射線化学反応に関与していることは間違いない。二酸化窒素濃度が変化しないのは見掛け上のことである、二酸化窒素の再生反応が照射中に進行しているためと考えられる。

#### (5) 高線量照射

反応系中の一酸化炭素濃度は、高線量照射下で、生成と分解とが均衝し、飽和に達する。生成系と反応原系との分離とのためには、一酸化炭素濃度が高い方が望ましい。高線量照射下での一酸化炭素および酸素の生成を調べた。

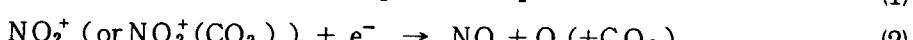
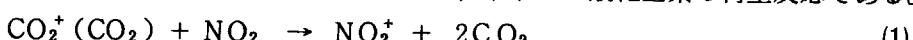
実験は次のように 2 段に分けて行った。まず、1) 炭酸ガス(二酸化窒素 0.5% 添加) 試料を 6 個用意し、それぞれ 0 ~ 1000 Mrad の線量で照射する。その結果生成した一酸化炭素と酸素とを Fig. 30 に白丸、白三角で示した。次に、2) 反応系中から生成した一酸化炭素、酸素を取り除いた残り分(液体窒素トラップに凝集する成分)を改めて、照射アンプルに封じ、80 Mrad の線量で照射する。その結果生成した一酸化炭素、酸素を黒丸、黒三角で示した。同一試料の結果は、点線で結んだ。

第 1 段の実験結果において、一酸化炭素濃度は 5% 以上に達すること、また、線量 1000 Mrad で飽和濃度に近いことが明らかである。

第 2 段の実験結果は興味深い。第 1 段の実験で 1000 Mrad 照射した試料も、一酸化炭素と酸素とを反応系から取り除くと、一酸化炭素、酸素が、高い収率で生成する。この結果は、最初に添加した 0.5% の二酸化窒素は 1000 Mrad 照射後でも、逆反応阻止能を保持していることを示している。さらに、一酸化炭素濃度、酸素濃度の高い場合は二酸化窒素存在下でも逆反応が進行し、見掛け上飽和現象があらわれることも示している。

#### (6) 反応機構

炭酸ガス一二酸化窒素系の放射線化学反応は完全には解明されていない。次の諸反応が重要な役割をはたしていると考えられる。反応(4), (4') は二酸化窒素の再生反応である。



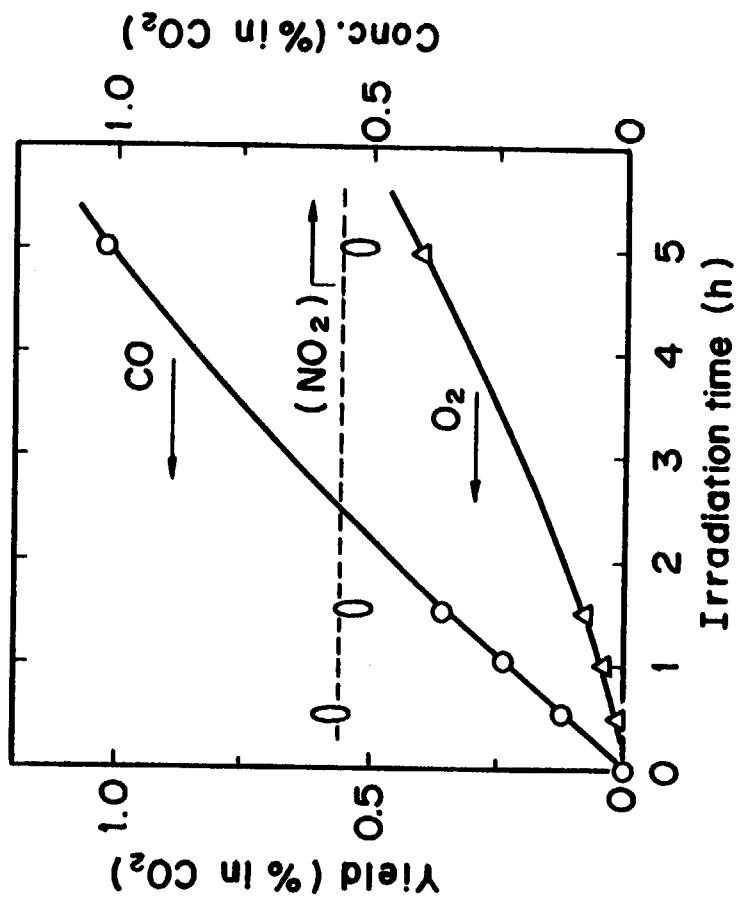


Fig.28. Pressure dependence of  $G(\text{CO})$  by  $FFn\bar{t}$  of  $\text{CO}_2-\text{NO}_2$  and pure  $\text{CO}_2$ .  
 $FFn\bar{t}$ ; 9.9–10.9 Mrad/h,  $\frac{(\text{Dose rate})_{FF}}{(\text{Dose rate})_{nr}} = 1.9 \pm 0.1$ ,  $G$  values at 5 Mrad.

$\text{CO}_2-\text{NO}_2$  (0.5%); 6.2 atm, 303K, 41.9 mrad  
stainless steel capsules,  $FFn\bar{t}$ ; 10.2  
Mrad/h.

Fig.29. Fission fragment radiolysis of  $\text{CO}_2-\text{NO}_2$ .

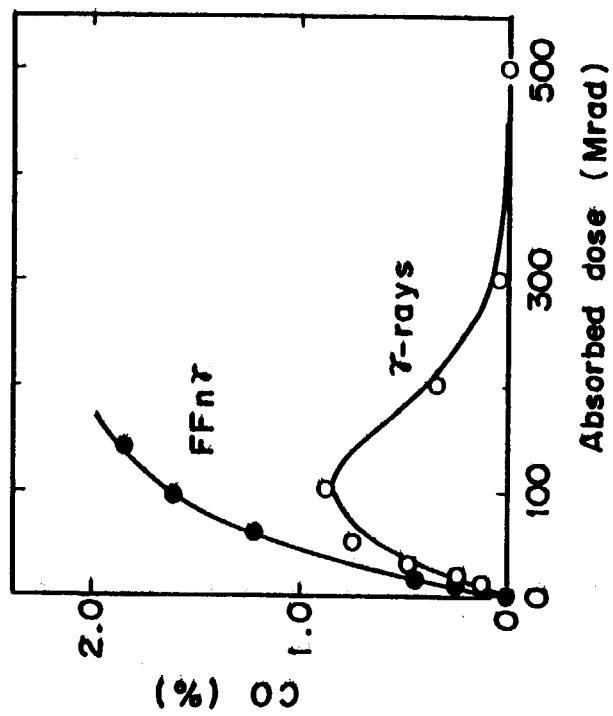


Fig. 31. CO formation in  $\text{CO}_2$  (99%)- $\text{C}_3\text{H}_8$  (1%) by  $\text{FFn}\tau$  and  $\gamma$ -rays.  
 $\text{CO}_2$ - $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 6.2 atm, 303K, 43ml stainless steel capsules,  $\text{FFn}\tau$ ; 10.2 Mrad/h,  $\gamma$ -rays; 1.0 Mrad/h.

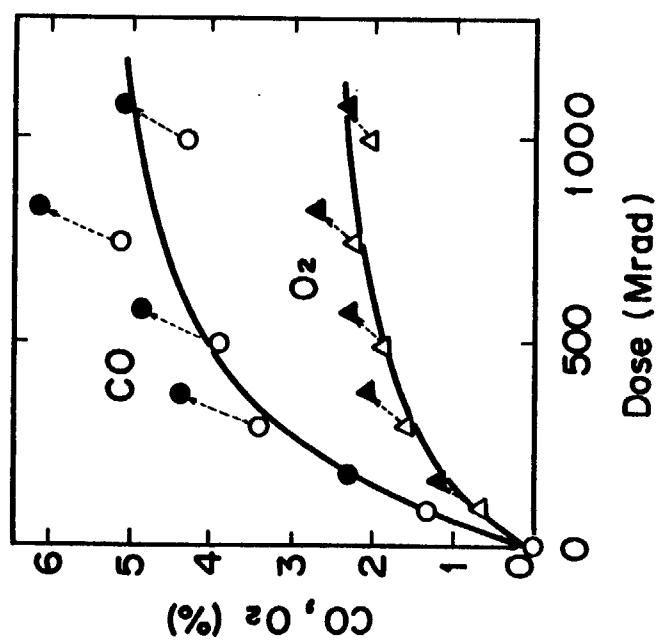
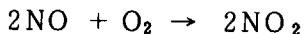


Fig. 30.  $\gamma$  radiolysis of  $\text{CO}_2$ - $\text{NO}_2$  (0.5%).  
 $\gamma$ -rays; 1.0 Mrad/h,  $\text{CO}_2$ - $\text{NO}_2$  (0.5%); 6.2 atm 303K, 43ml capsules.



(4)



(4')

#### 4.3 炭酸ガス-プロパン系の放射線分解

炭酸ガス-プロパン系の放射線化学反応については、これまで、核分裂片飛跡内反応<sup>46)</sup>、逆反応<sup>22)</sup>について研究した。この反応系の核分裂片照射効果をさらに詳しく調べた。

##### 4.3.1 実験法

炭酸ガス（日本酸素、99.99% up.）とプロパン（Matheson, 99.7% up.）をそのまま反応ガスとして用いた。

生成物の分析はガスクロマトグラフと質量分析計とによった<sup>4)</sup>。反応容器、照射方法、線量測定法は、前節の炭酸ガス-二酸化窒素系の場合と同様である。

##### 4.3.2 実験結果と考察

###### (1) 高線量照射効果

ガンマ線およびFFn $\gamma$ 線を高線量（100Mrad）照射した場合の一酸化炭素の生成を調べ、Fig. 31に示した。反応系は、炭酸ガス-プロパン（1%添加）、6.2気圧、303Kである。反応の初期、低線量においても、FFn $\gamma$ 線（10.2Mrad/h）による一酸化炭素の生成収率は $\gamma$ 線（1.0Mrad/h）によるそれを上回っているが、高線量においては、両者の相違が著しくなる。 $\gamma$ 線照射の場合、吸収線量100Mradで最高値0.8%に達し、それ以後は減少し、500Mradではほど0%になる。FFn $\gamma$ 線照射の場合、140Mradで、一酸化炭素濃度は1.8%に達した。

$\gamma$ 線照射の場合、100Mrad以上で、一酸化炭素濃度が減少するのは、反応系中にプロパンが存在しなくなり、逆反応が進行するためであると考えられる。 $\gamma$ 線照射よりも、FFn $\gamma$ 線照射の方が、高線量まで一酸化炭素が生成するのは、反応系中のプロパンが残存しているためと推定される。

###### (2) 微量プロパン添加系における核分裂片照射効果

微量のプロパンを添加した炭酸ガスの場合、核分裂片飛跡内反応にはプロパンは関与することが少ない。さらに、核分裂片飛跡外の均一反応については、 $\gamma$ 線照射時と同じく、逆反応を阻止することにより、放射線化学反応を簡単化する。したがって、微量プロパン添加系においては、核分裂片飛跡内反応の効果が顕著に現われることが期待できる。

FFn $\gamma$ 線による炭酸ガス-プロパン（0.2%添加）系からの一酸化炭素、メタン、アセトンの生成をFig. 32に示す。比較のため、 $\gamma$ 線による同様の結果をFig. 33に示す。FFn $\gamma$ 線によるG(CO)値は5.5であり、 $\gamma$ 線によるG(CO)値、3.6よりも大きい。逆に、G(CH<sub>4</sub>), G(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)はFFn $\gamma$ 線による方が、 $\gamma$ 線によるよりも小さい。飛跡内反応が進行することにより、一酸化炭素の生成は加速され、メタン、アセトンの生成は抑制される。アセトンの先駆体について、これまで不明とされてきた<sup>22)</sup>。飛跡内反応が進行する条件下で、アセトンの生成が大巾に抑制されていることから、飛跡内反応に関与する活性種(CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(CO<sub>2</sub>)と陰イオン又は電子等のイオン種)が

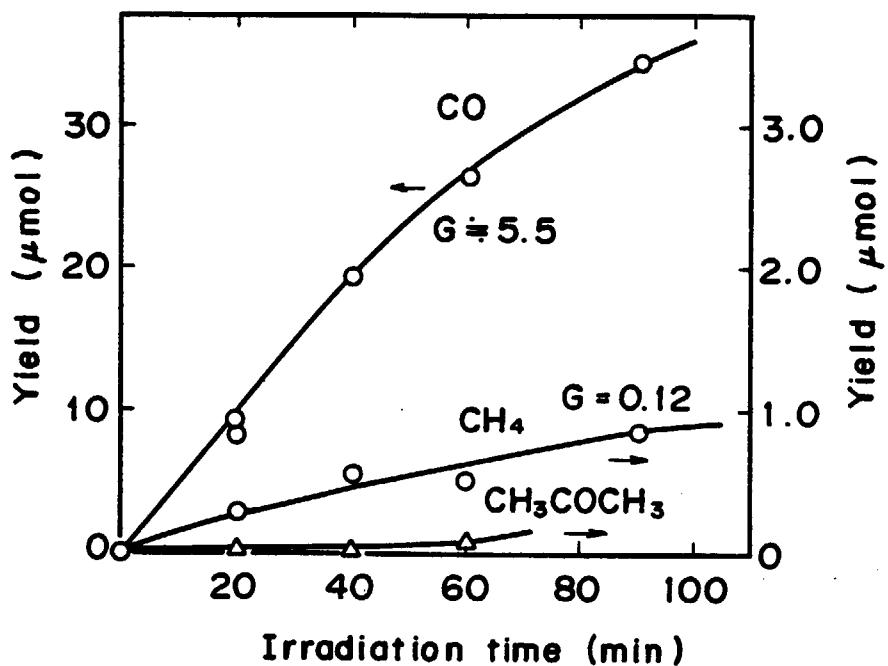


Fig.32. Radiolysis of  $\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_8$ (0.2 %) by  $\text{FFn}\gamma$ .

$\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_8$ (0.2 %); 6.2 atm, 303K in 41.9ml stainless steel capsules,  $\text{FFn}\gamma$ ; 10.2Mrad/h.

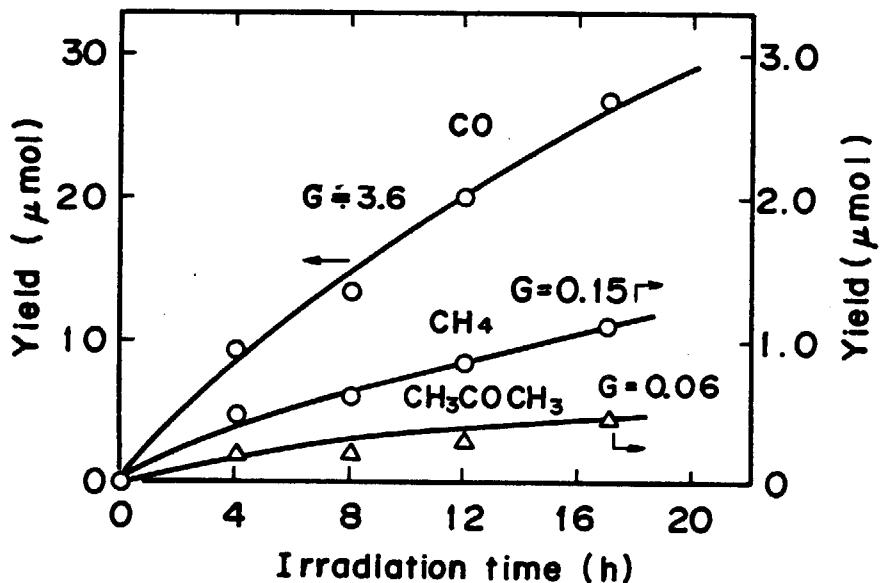


Fig.33. Radiolysis of  $\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_8$ (0.2 %) by  $\gamma$ -rays.

$\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_8$ (0.2 %); 6 atm 295K in 43ml stainless steel capsules,  $\gamma$ -rays; 1.0 Mrad/h.

アセトンの先駆体になっていると推論できる。

### (3) 核分裂片照射における圧力効果

核分裂片飛跡内反応について、速度論的解析を行った結果<sup>46)</sup>、高圧(>10気圧)においては飛跡内反応が他の反応に優越して起るが、低圧(<1~2気圧)では、拡散、電荷移動反応などが進行し、均一反応に移行すると結論された。この結論の実験による検証を試みた。

Fig. 34, 35 に、1気圧、10気圧におけるG(CO)値、G(n-butane)値、G(i-PrOH)値のプロパン濃度依存を示した。1気圧において、プロパン濃度が1%から10%へと高くなると、G(CO)値は5.0から3.4まで1.6減少した。10気圧においては、同じプロパン濃度変化に対して、G(CO)値は5.2から4.3と0.9減少した。n-ブタンと2-プロパノールのプロパン濃度依存性も、1気圧の方が10気圧におけるよりも大きい。

これらの結果は、定性的には次のように解釈できる。1気圧においては、飛跡内反応がプロパン添加によって効果的に抑制され、一酸化炭素、n-ブタン、2-プロパノール等の生成がプロパン濃度に大きく依存する。10気圧においては、飛跡内反応が速く、プロパン濃度、1~10%の変化では、飛跡内反応の方が優越して進行し、そのため、一酸化炭素、n-ブタン、2-プロパノールの生成はプロパン濃度にそれ程依存しない。

ただし、Fig. 34とFig. 35とでは実験条件(全線量、FF線量率比)が異っているので、圧力による飛跡内反応の変化のみで、実験結果の全てを説明することは合理的でない。しかし、これらの結果は、定性的に、飛跡内反応の速度論的解析と矛盾していないといえる。

## 5. まとめ

熱化学的水素製造についての研究では、ニッケル・沃素・硫黄を用いたプロセス(NISプロセス)について、基礎的データの測定と、プロセスの改良を目指した研究を行った。NISプロセスは次の反応から成る。



反応(1-1), (1-2)の後、反応(2)以降に進む間に、沃化ニッケルと硫酸ニッケルの混合物を水溶液から乾固し、脱水(300°C)して無水塩混合物とし、NiI<sub>2</sub>をエタノール抽出によりNiSO<sub>4</sub>から分離させる工程が入る。この脱水と分離の工程は、熱収支からも明らかのように、プロセスへの供給熱量中で最大の項目となり、プロセス熱効率に影響が大きい。このため、この脱水過程を中心とした熱重量測定と、水+エタノール系での溶解度測定を行った。

ニッケル塩脱水過程では、

(1) 沃化ニッケル脱水では、6.4水塩→3水塩→1水塩→無水塩という3段階の脱水過程があり、

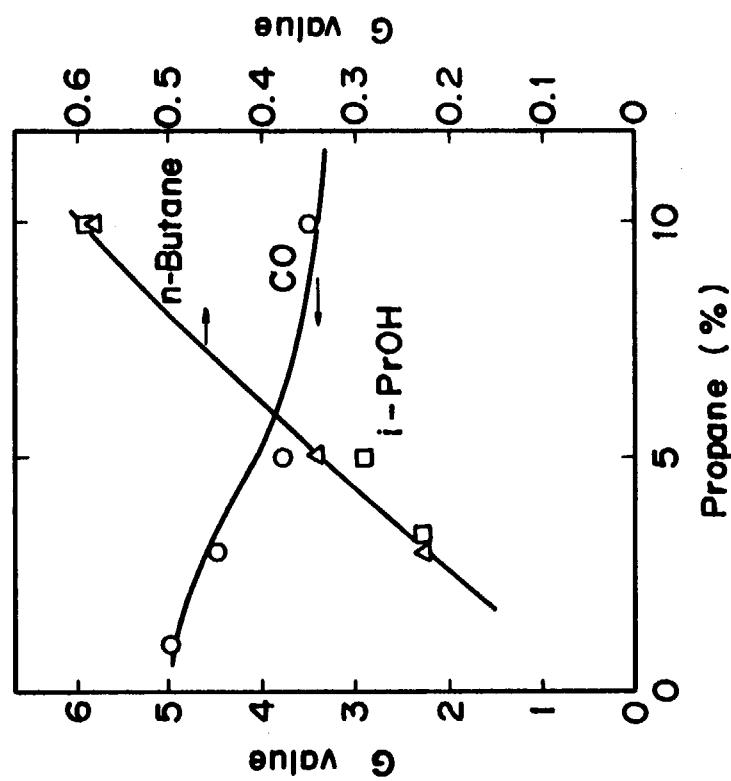


Fig.34. G value as functions of propane concentration at 1 atm by  $FFn\gamma$ .  
 $CO_2-C_3H_8$ ; 1atm 303K in 41.9 ml stain-  
less steel capsules,  $FFn\gamma$ ; 45 Mrad.

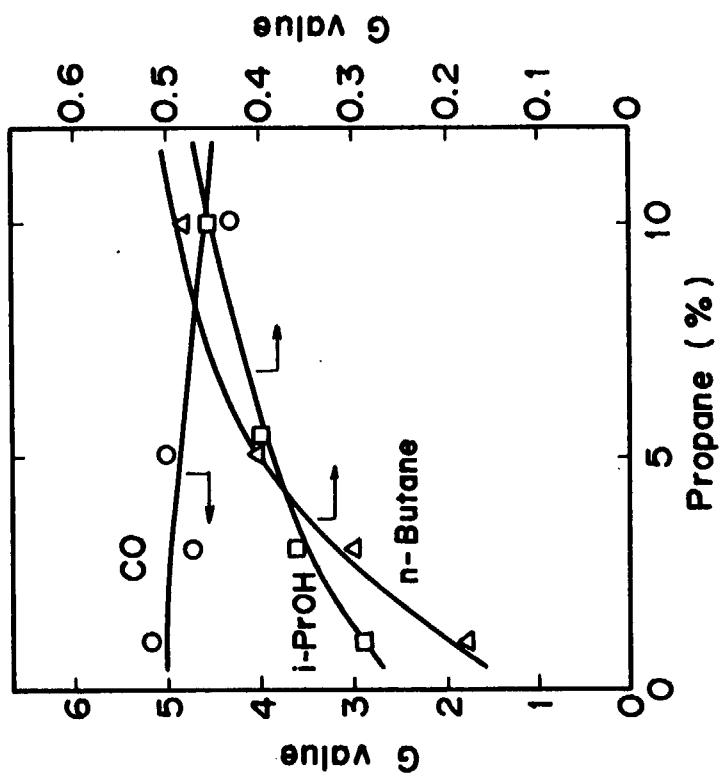


Fig.35. G value as functions of propane concentration at 10 atm by  $FFn\gamma$ .  
 $CO_2-C_3H_8$ , 10.3atm, 303K in 41.9 ml stain-  
less steel capsules,  $FFn\gamma$ ; 7.6 Mrad.

それぞれ0次、1次、1次の速度式で表現された。

(2) 硫酸ニッケル脱水では、6水塩→4水塩→1水塩→無水塩という3段階の脱水過程があるが、加熱条件により速度式が変わる複雑さをもつ。

硫酸ニッケル熱分解についても同様な解析を行い、70～90 kcal/mol の高い活性化エネルギーを有する2次反応と考えられる。

分離に関連しては

(1) 10%までの含水エタノール中の溶解度測定を行い、含水率がこの程度では、十分な分離が可能であること、および、無水塩でなく、硫酸ニッケル1水塩と沃化ニッケル無水塩の混合物の分離も可能であることを明らかにした。

この結果をもとに、混合塩の脱水温度を200°Cとし、硫酸ニッケル1水塩と沃化ニッケル無水塩の混合物で溶媒抽出分離を行う改良プロセス(NIS-1)を構成した。

(2) さらに、沃化ニッケルと硫酸ニッケルが水溶液中に適当な濃度にあるとき、硫酸ニッケルが優先的に晶出することを見出し、この晶析分離法によるプロセス改良を検討中である。

この他、NISプロセスについて概念的にプラントフローシートを作成する試みを行った。

また、新プロセスの探索として、硫酸アンモニウムを用いるプロセスと、金属酸化物と二酸化硫黄を用いるプロセスを検討し、問題点を明らかにした。

炭酸ガスを用いるプロセスの研究に関連し、一酸化炭素転化反応について、低温側での鉄触媒による反応実験を行った。鉄系触媒の低水蒸気分圧条件での特性を調べた。

放射線化学的水素製造の研究については、一般的に炭酸ガスと水との放射線化学分解の初期過程のエネルギー収支を検討し、炭酸ガス分解が有利な点を明らかにした。反応実験では、核分裂片照射の特異効果が、圧力効果と生成物分布(プロパン添加の場合)に現われることを見出した。また、二酸化窒素添加の場合、二酸化窒素の反応に伴う減少がほとんどないことを実測した。高線量照射によって、一酸化炭素濃度約4%が達成されることも確認した(1000 Mrad でほぼ飽和濃度)。

## 謝 辞

粉末X線回折測定に協力していただいた固体物理第3研究室正木典夫副主任研究員に感謝します。また、NISプロセスプラントの概念設計研究は、三井物産による調査報告の結果を用いた。本調査に関して、オーナーズ・エンジニアズ社鷲見弘一氏および東洋エンジニアリング社中口省三氏に御協力いただいた。

## 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) 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, III. 1977年度」. JAERI-M 7927, 1978年10月.
- (5) S. Sato, Y. Ikezoe, S. Shimizu, and H. Nakajima, "Thermochemical and Radiation Chemical Hydrogen Production." Presented at the Joint ACS/CSJ Chem. Congress, Apr. 1-7, 1979. Honolulu, Hawaii. Paper No. INDE 154.
- (6) S. Sato, Y. Ikezoe, S. Shimizu, and H. Nakajima, "Thermochemical and Radiation Chemical Hydrogen Production." JAERI-M 8490. Oct., 1979.
- (7) 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), 481-7 (1978).
- (8) S. Sato, "Thermochemical Hydrogen Production," in T. Ohta, ed., "Solar-Hydrogen Energy Systems." Pergamon Press, Oxford. Oct., 1979.
- (9) 佐藤章一, 清水三郎, 中島隼人, 池添康正, 小林敏明, 「炭酸ガスと遷移金属ハロゲン化物を用いる閉サイクル水素製造法」. 日本化学会第37(春)年会講演 3G 14. 1978年4月3日 (日吉)
- (10) 中島隼人, 清水三郎, 佐藤章一, 「炭酸セリウムを用いる水素製造法」. 日特願昭53-113742 1978年9月16日出願.
- (11) 中島隼人, 清水三郎, 佐藤章一, 「塩化アンモニウムからアンモニアと塩化水素を分離する方法」. 日特願昭 53-113743. 1978年9月16日出願.
- (12) 中島隼人, 清水三郎, 佐藤章一, 「硫酸アンモニウムからアンモニアと三酸化硫黄を分離する方法」, 日特願昭 53-139701. 1978年11月13日出願.
- (13) 中島隼人, 清水三郎, 佐藤章一, 池添康正, 「炭酸セリウムを用いる熱化学的水素製造」. 第5回水素エネルギーシステム研究発表会講演. 1978年11月24日. (芝)
- (14) 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)年会講演 3G 15. 1978年4月3日 (日吉)
- (15) 清水三郎, 佐藤章一, 中島隼人, 池添康正, 「ニッケル・沃素・硫黄系プロセスによる熱化学的水素製造」. 第5回水素エネルギーシステム研究発表会講演. 1978年11月24日(芝)

- (16) S. Sato, S. Shimizu, H. Nakajima, Y. Ikezoe, "Nickel-Iodine-Sulfur Process for Thermochemical Hydrogen Production," to be presented at 3rd World Hydrogen Energy Conf., June 1980, Tokyo.
- (17) 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), 26-28, 18 (1978).
- (18) 佐藤章一, 「核分裂片による気相放射線化学反応」. 化学と工業 31(4), 99 (1978) (トピックス)
- (19) 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10月.
- (20) 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10月.
- (21) 池添康正, 佐藤章一, 小林敏明, 清水三郎, 中島隼人, 「炭酸ガス-プロパン系の放射線分解, 含酸素化合物の生成」. 日本化学会第37春年度講演 3N 27. 1978年4月3日(日吉).
- (22) Y. Ikezoe, S. Sato, "Radiation Chemical Reactions in Carbon Dioxide-Propane System III. Formation of Oxygen Containing Products." Bull. Chem. Soc. Jpn. 51(4), 1016-9 (1978).
- (23) 池添康正, 「核分裂による気相での化学反応に関する研究」, 東京大学工学部・博士論文 1978年10月.
- (24) Y. Ikezoe, S. Sato, S. Shimizu, H. Nakajima, "Fission Fragment Radiolysis of Carbon Dioxide." 6th. Int. Congress Radiation Res. Paper No. A-18-4. May 14, 1979 (Tokyo).
- (25) 池添康正, 佐藤章一, 清水三郎, 中島隼人, 「核分裂片による炭酸ガス一二酸化窒素系の放射線分解. (線量効果)」. 第22回放射線化学討論会講演. 1979年10月13日(名古屋)
- (26) Y. Ikezoe, S. Sato, S. Shimizu, H. Nakajima, "Potentiality of Carbon Dioxide Radiolysis for Hydrogen Production." to be presented at 3rd. World Hydrogen Energy Conf., June 1980, Tokyo.
- (27) 清水三郎, 佐藤章一, 「水素及び酸素製造法」. 特願昭52-145880. 1977年12月5日出願. 特公昭54-78394, 1979年6月22日公開.
- (28) J. H. Norman, K. J. Mysels, D. R. O'Keefe, S. A. Stowell, D. G. Williamson, "Chemical Studies on the General Atomic Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle." in T. N. Veziroglu, W. Seifritz, eds., "Hydrogen Energy System. Proc. 2nd. World Hydrogen Energy Conf." Zurich, Aug. 1978 (以後2WHECと略す). vol.2, p.513. Pergamon Press. (1978).
- (29) J. D. de Graaf, K. H. McCorkle, J. H. Norman, R. Sharp, G. B. Webb, T. Ohno, "Engineering and Bench-Scale Studies on the General Atomic Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle, "2WHEC. vol.2, p.545.

- (30) J. D. de Graaf, K. H. McCorkle, J. H. Norman, R. Sharp, G. B. Webb, T. Ohno, "Engineering and Bench-Scale Studies of the Sulfur-Iodine Cycle at General Atomic." Proc. 13th. Intersoc. Energy Conversion Engg. Conf., vol.2 p.1150. Soc. Automotive Engrs. (1978).
- (31) Eli S. Freeman, Benjamin Carroll, "The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics." *J. Chem.*, 62, 394 (1958)
- (32) Alexander Berlin, Rex J. Robinson, "Thermo-gravimetric Analysis: Temperature Limits and Rate of Heating." *Anal. Chim. Acta*, 27, 50 (1962)
- (33) Tadeusz Karwan, "Equilibrium Parameters of Nickel Sulfate Decomposition and its Rate." *Thermochimica Acta*, 23, 269 (1978).
- (34) 日本化学会編, 「化学便覧, 基礎編 II」. p.789. 丸善 (1975).
- (35) W. F. Linke (A. Seidel), "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds." 4th. ed., vol.I. D. van Nostrand (1958); vol. III. American Chemical Soc. (1965).
- (36) 小寺嘉秀, 「水素エネルギー研究のヨーロッパの現状」. 化学工業, 26, 715 (1975).
- (37) 福田健三, 「水の熱化学的分解と触媒」. 触媒, 20, 64 (1978).
- (38) J. L. Russell, Jr., K. H. McCorkle, J. H. Norman, J. T. Porter, II., T. S. Roemer, J. R. Schuster, R. S. Sharp, "Water Splitting-A Progress Report." IWHBC. vol.1. 1A-105 (1976).
- (39) 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).
- (40) 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).
- (41) 触媒学会編, 「触媒工学講座, 10. 元素別触媒便覧」. 地人書館. (1967). 第17章.
- (42) R. L. Platzman, "Energy Spectrum of Primary Activations in the Action of Ionizing Radiation." *Radiation Research*, Proc. 3rd Intern. Congress of Radiation Research, G. Silini, ed., North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1967). p.20.
- (43) C. Willis, A. W. Boyd, "Excitation in the Radiation Chemistry of Inorganic Gases." *Intern. J. Radiat. Phys. Chem.*, 8, 71 (1976).
- (44) R. Kummler, C. Leffert, K. Im, R. Piccirelli, L. Kevan, C. Willis, "A Numerical Model of Carbon Dioxide Radiolysis." *J. Phys. Chem.*, 81, 2451 (1977).

- (45) C. Willis, A. W. Boyd, P. E. Binder, "Radiolysis of Carbon Dioxide." Can. J. Chem., 48, 1951 (1970).
- (46) Y. Ikezoe, S. Sato, "Radiation Chemical Reactions in CO<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>." J. Nucl. Sci. Technol., 13, 503 (1976).
- (47) K. Okazaki, S. Sato, S. Ohno, "G-values for Ionization and Excitation of Methane, Ammonia, and Water." Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 174 (1976).