

JAERI-M

9 7 2 4

閉サイクル水素製造法の研究・V

—1980年度—

1981年10月

佐藤 章一・池添 康正・諏訪 武
清水 三郎・中島 隼人・小貫 薫

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・V

— 1980 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・諏訪 武⁺

清水三郎・中島隼人・小貫 薫

(1981年9月14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55年度に行った研究について報告した。

有望な熱化学プロセスとして、ニッケル、沃素、硫黄を含む、NIS プロセスの研究を行った。

(1)三成分系 $I_2-SO_2-H_2O$ の液相中の沃素量と酸量を滴定で求め、この系の研究を進めた。

(2) NiI_2 と $NiSO_4$ の脱水および分解の平衡圧を、Pyrex と石英の Bourdon ゲージで測定した。沃化ニッケルと硫酸ニッケルの分解圧は、807 °C と 878 °C で 1 気圧に達した。(3)硫酸ニッケルの脱水と沃化ニッケル熱分解の速度測定、解析を行った。沃化ニッケルの分解は、界面律速、界面減少型反応である。(4)三酸化硫黄を白金触媒と鉄触媒により分解した。そのほか、高温ガス炉温度の低下の NIS プロセスへの影響を解析し、また、メタノールを用いた、NIS プロセスの問題点を考慮した新サイクルについて予備的に検討した。

放射線化学的水素製造の 1 ステップとして、炭素ガスの放射線分解を研究してきた。この反応に対する、速い逆反応と遅い逆反応の役割について解析し、また水と一酸化炭素の影響が著しいことを見出した。

+ 東海研究所原子炉化学部

Studies on Closed-Cycle Processes for Hydrogen Production, V
(Progress Report for the F. Y. 1980)

Shoichi SATO, Yasumasa IKEZOE, Takeshi SUWA⁺

Saburo SHIMIZU, Hayato NAKAJIMA and Kaoru ONUKI

Division of Research, Takasaki Radiation

Chemistry Research Establishment, JAERI

(Received September 14, 1981)

Studies made in the F. Y. 1980 on the thermochemical and radiation chemical processes for hydrogen production are reported.

A hopeful thermochemical process has been studied which contains nickel, iodine and sulfur(NIS process). (1) Amounts of iodine and acid could be titrated in the liquid phase of the ternary system I₂-SO₂-H₂O for further study of this system. (2) Dehydration and decomposition equilibrium pressures of NiI₂ and NiSO₄ were measured by Pyrex and quartz Bourdon gages. Decomposition pressures of nickel iodide and sulfate reached 1 atm at 807°C and 878°C. (3) Kinetics of nickel sulfate dehydration and nickel iodide pyrolysis were measured and analysed. The iodide decomposition could be explained as a phase-boundary controlled contracting interface reaction. (4) Sulfur trioxide could be decomposed by Pt and Fe oxide catalysts. In addition, the effect of lowering VHTR temperature to the NIS process was analysed. And a new cycle was studied preliminarily to overcome problems with the NIS process, using methanol as a reactant.

Radiolysis of carbon dioxide has been studied as a step for radiation chemical hydrogen production. In the radiolysis, roles of fast and slow back reactions were analysed, and a significant effects of water and carbon monoxide was found.

Keywords; Hydrogen Production, Closed-cycle Process, Thermochemical Process, Nickel, Iodine, Sulfur Oxide, Water, Equilibrium, Kinetics, Decomposition, Radiolysis, Carbon Dioxide

+) Division of Chemistry, 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. ニッケル・沃素・硫黄系熱化学水素製造プロセス	5
2.1 混合酸の製造	5
2.2 分解平衡圧	7
2.3 $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応速度	20
2.4 NiI_2 の熱分解反応速度(I)	22
2.5 NiI_2 の熱分解反応速度(II)	27
2.6 SO_3 の熱分解反応	53
2.7 NiO の水素還元	67
2.8 固体熱分解反応器の試験	72
2.9 プロセス熱効率	76
3. プロセスの改良	90
3.1 NIS プロセスの問題点	90
3.2 改良プロセスの検討	91
4. 放射線化学的水素製造プロセス	96
4.1 CO_2 の放射線分解	96
4.2 核分裂片によって誘起される化学反応と核分裂片飛跡	107
4.3 使用済核燃料の線源特性	115
5. まとめ	119
参考文献	120

CONTENTS

1. Outline of the Study on the Closed-Cycle Hydrogen Production Processes	1
2. Thermochemical Hydrogen Production Process of Nickel-Iodine-Sulfur System	5
2.1 Formation of mixed acid	5
2.2 Equilibrium vapor pressure of decomposition	7
2.3 Dehydration rate of $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	20
2.4 Thermal decomposition rate of $\text{NiI}_2(\text{I})$	22
2.5 Thermal decomposition rate of $\text{NiI}_2(\text{II})$	27
2.6 Catalytic decomposition of SO_3	53
2.7 Reduction of NiO by hydrogen	67
2.8 Test of solid decomposition reactor	72
2.9 Process thermal efficiency	76
3. Process Improvement	90
3.1 Problems of NIS process	90
3.2 Study of a new process	91
4. Radiation Chemical Hydrogen Production Process.....	96
4.1 Radiolysis of CO_2	96
4.2 Radiation chemical reactions induced by fission fragments and fission fragment tracks	107
4.3 Characteristics of spent fuel as a radiation source	115
5. Summary	119
Reference	120

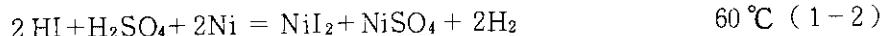
1. 閉サイクル水素製造プロセス研究の概要

本報告書は、昭和 55 年度に研究部で行った核エネルギーによる水素製造に関する研究のプログレスレポートである。

水素製造の研究は、昭和 48 年に所内で熱化学法水素製造に関する調査検討¹⁾が行われたのを契機に、昭和 49 年度から開始し現在に至っている。主な目標は、原研で開発を進めている多目的高温ガス実験炉の熱利用プロセスとしての、熱化学的水素製造プロセスである。あわせて、長期的展望と、放射線化学反応のエネルギー変換プロセスとしての可能性の探索の意味から、放射線化学的水素製造の基礎的研究も行ってきた。²⁻⁵⁾

これまでの熱化学法の研究では、まず適当なプロセスの探索から出発し、(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をとりあげ、塩化鉄(II)および沃化鉄(II)を用いるプロセスが実行可能であることを見出した。^{4,7)}その後、硫黄系プロセスの新しい変型を考案し、⁴⁾その実験、研究を進めてきた。特に、この新プロセス (NIS プロセス)²⁶⁾では、当初の構成から、反応生成物分離法などに大きな改善法を見出し、熱効率の向上などの結果を得た。昭和 54 年度までの NIS プロセスの研究^{5,13)}で、すでに主要な反応についての予備的研究は行ったが、さらに^{16,17,24,25)}実験的に平衡条件も含めて、より詳細な NIS プロセスの各ステップの研究を続けた。

NIS プロセスは次の反応から構成されている。



このプロセスは、次の反応から構成される General Atomic 社の硫黄・沃素プロセス²⁷⁻³²⁾の変型にあたる。



硫黄・沃素プロセスの最大の特徴は、反応(5)で過剰の沃素を用いることにより、ポリ沃化水素酸と硫酸を二液相として分離する点にある。NIS プロセスでは、反応(1-1)で生じた混合酸に、反応(1-2)でニッケルを加え、生成するニッケル塩を、無水塩にしてから沃化ニッケル(II)のエタノール抽出 (NIS-0)⁴⁾、または沃化ニッケル無水塩と硫酸ニッケル 1 水塩の混合物から無水または含水エタノールで抽出 (NIS-1)^{5,17)}する方法に特徴がある。さらに、前報⁵⁾に基づきデータを示したが、溶媒抽出は行わず、塩の混合水溶液から硫酸ニッケル 6 水塩のみを選択的に晶出させる分離法 (NIS-2) を考案し、熱効率が一段と向上した。Fig. 1.1 に NIS-2 プロセ

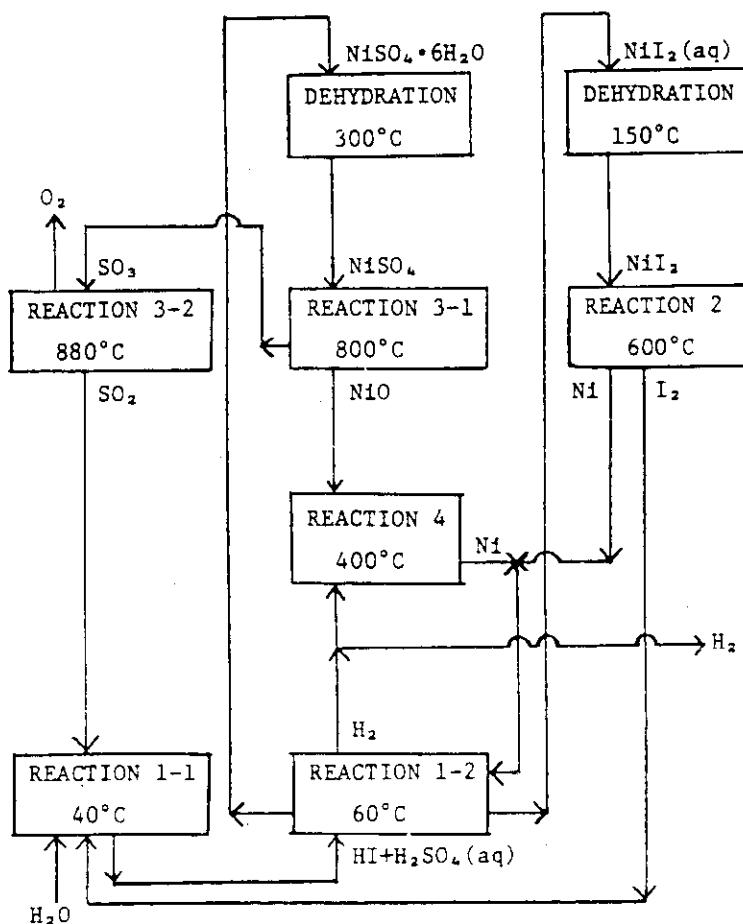


Fig. 1.1 Simplified flowsheet of NIS-2 process

Table 1.1 Heat Balance of NIS-2 process

Step		Temp. ($^\circ\text{C}$)	$Q(\text{kJ/molH}_2)$
1.	$2\text{H}_2\text{O}(1) + \text{I}_2(\text{c}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	40 \rightarrow 60	-94.4
2.	$2\text{HI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{Ni}(\text{c}) = \text{NiI}_2(\text{aq}) + \text{NiSO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	60	-107.8
3.	$\text{NiI}_2(\text{aq}) = \text{NiI}_2(\text{c}) + 14\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	60 \rightarrow 150	+728.2
4.	$14\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 14\text{H}_2\text{O}(1)$	150 \rightarrow 40	-656.4
5.	$\text{NiI}_2(\text{c})$ heating	150 \rightarrow 600	+36.0
6.	$\text{NiI}_2(\text{c}) = \text{Ni}(\text{c}) + \text{I}_2(\text{g})$	600	+133.8
7.	$\text{Ni}(\text{c})$ cooling	600 \rightarrow 60	-18.6
8.	$\text{I}_2(\text{g}) = \text{I}_2(\text{c})$	600 \rightarrow 40	-79.4
9.	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c}) = \text{NiSO}_4(\text{c}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	60 \rightarrow 300	+427.7
10.	$6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 6\text{H}_2\text{O}(1)$	300 \rightarrow 40	-314.6
11.	$\text{NiSO}_4(\text{c})$ heating	300 \rightarrow 800	+79.6
12.	$\text{NiSO}_4(\text{c}) = \text{NIO}(\text{c}) + \text{SO}_3(\text{g})$	800	+227.6
13.	$\text{SO}_3(\text{g})$ heating	800 \rightarrow 880	+6.7
14.	$\text{SO}_3(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	880	+96.4
15.	$\text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ cooling	880 \rightarrow 40	-58.2
16.	$\text{NIO}(\text{c})$ cooling	800 \rightarrow 400	-22.1
17.	$\text{NIO}(\text{c}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ni}(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	400	-8.3
18.	$\text{Ni}(\text{c})$ cooling	400 \rightarrow 60	-11.7
19.	$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(1)$	400 \rightarrow 40	-55.4

$$Q_+ = +1736.0 \quad Q_- = -1426.9$$

Note. 1) For step 1, heat of reaction was calculated at 25°C ($= -151.4 \text{ kJ}$). Heat needed for a temperature rise of 20°C ($= +57.0 \text{ kJ}$) was calculated for the mixture, $20\text{H}_2\text{O}(1) + 2\text{HI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, and added to the heat of reaction.
 2) For step 2, heat of reaction was calculated also at 25°C .
 3) For step 3, water of crystallization was assumed to evaporate at $100^\circ\text{C}(\text{H}_2\text{O}(1) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}))$, and heated to 150°C .
 4) Heats of reaction in steps 6, 8, 12, 14 and 17 were calculated using the data book by Barin and Knacke.
 5) For step 9, heat of crystallization of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from $\text{NiSO}_4(\text{aq})$ was neglected, but heat of dissolution of $\text{NiSO}_4(\text{c})$ into water ($= -90.4 \text{ kJ}$) was subtracted in this step. Water of crystallization was assumed to evaporate at 100°C and heated to 300°C .

スの簡略化したフローシートと、Table 1.1 にその熱収支を示した排熱回収率 $r = 0.7$ として、高燃焼熱効率 η_{HHV} を $\eta_{HHV} = \Delta H / (\Sigma Q_+ - r \Sigma Q_-)$ で計算すると、水素の高燃焼熱 $\Delta H = 285.8 \text{ kJ/mol H}_2$ 、表の吸熱量の計、 $Q_+ = 1736 \text{ kJ}$ と発熱量の計、 $Q_- = 1427 \text{ kJ}$ より、熱効率は 38.8 % となる。なお、本文中に特に述べなかったが、前年度より NIS-0 を基準としたプロセスプラント概略設計と水素製造コスト推定の試みが行われ、^{26a)} 3000 MWt の高温ガス炉から熱供給される NIS プラントでは、16 t H₂/h と 433 MWe の外販電力が得られる結果となった。装置材料、設計、運転条件に仮定を設けて計算した水素の製造コストは、3.56 円 / 10³ kcal の核熱を供給され、副生電力 10 円 / kWh、酸素 12 円 / m³ とするとき 41.7 円 / m³ となった。値の精度にはまだ大きな誤差を含むと思われるが、この値自体はかなり有望な値といえよう。

本年度の研究では、次のような結果を得た。

- (1) 混合酸の製造に関連して、沃素+二酸化硫黄+水の系について研究し、液相中の沃素量と酸量をそれぞれ滴定で求める方法で、この系の状態を調べている。
- (2) 含水塩、無水塩の分解平衡圧測定は、かなり実験が進んだ。まず、沃化ニッケル含水塩の平衡圧は含水量に依らない特徴があること、60.3 °C を境に 2 つの蒸気圧式が成立することを観察した。また、DTA 測定も用いて、高温域では固体の水が、ほとんど液体の水に近い状態にあることを確めた。²⁴⁾ 硫酸ニッケル含水塩の平衡圧は、熱処理条件、含水率によって蒸気圧が変わり、複雑な性状を示した。無水塩では、沃化ニッケル上の蒸気圧は、764 °C を境に 2 つの蒸気圧式が成立した。沃化ニッケルと硫酸ニッケル上の蒸気圧はそれぞれ 807 °C と 878 °C で 1 気圧となった（分解ガス、未分解ガス圧を含む全圧）。
- (3) 硫酸ニッケル含水塩の脱水反応速度を熱天秤 (TG) によって測定し、6, 5, 1, 0 水塩への脱水過程の速度式を求めた。¹⁶⁾
- (4) 無水沃化ニッケルの熱分解反応を、下皿式 TG により試料量、アルゴン (キャリアーガス) 流量、反応温度を変えて測定した。また模型反応管中の石英ポートを用いた反応実験でも、速度式を求め、この反応が界面律速、界面減少型反応であると結論した。²⁵⁾
- (5) 三酸化硫黄の熱分解反応を、白金触媒と酸化鉄触媒を用いて実験し、800 °C 以上の高温域では鉄触媒も充分活性があることなどを確認した。
- (6) その他、酸化ニッケル水素還元反応についての文献調査、固体の連続反応用に試作したスクリュードライヤー型およびパドルドライヤー型反応器を、硫酸ニッケル 1 水塩に用いた結果、および、NIS プロセス熱効率に関する検討を行った結果、について述べた。特に、NIS プロセスに供給される高温ガス炉熱の最高温度が数十度程度低下したときのプロセス中の最高温反応への影響を検討し、この程度の温度低下では、熱効率の低下はあまりないこと（ただし、処理量は急減する）を確認した。
- (7) また、NIS プロセスの主な問題点（固体反応、吸熱過程の高温域集中、高温での沃素反応）を避ける新しいプロセスとして、ニッケルの代りにメタノールを含むプロセスを提案し、その特性と実行可能性を予備的に検討した。

放射線化学法の研究では、継続して主に、炭酸ガスの放射線分解反応の研究を行った。

- (1) 炭酸ガスの分解反応については、逆反応（再酸化）についての研究¹⁸⁾を進め、イオン種の

関与する速い逆反応と、酸素原子による遅い逆反応があると考えた。核分裂片を用いた反応と共に、LINAC パルス X 線照射実験も行って反応機構を検討した。後者では O_2^+ (H_2O)_n (CO_2)_m, OH などが、微量の水分が含まれた系で重要であると考えた。^{22,23)}

(2) 核分裂片トラックの半径について、トラック中では中和反応が主で、外では電荷移動が主である点を考慮し、種々の反応系の実験結果からトラック半径を求める試みを行った。²¹⁾ また、エチレン線量計におけるn - ブタン生成のG値が、 γ 線における1.1に対し、核分裂片では約8 (2 atm) から6.5 (6 atm) の程度に著しく高いことを見出し、この場合はトラック外の励起エチレン分子の断片化が重要であると考えた。

(3) さらに、使用済核燃料の線源利用の文献調査結果について簡単に述べた。²⁰⁾

2. ニッケル・沃素・硫黄系熱化学水素製造プロセス

前章で述べたように、NIS プロセスは 6 反応から成っている。各反応の平衡、速度については特に想定条件に近い条件での文献はあまりないものが多いため、前年度に統一して、測定を行った。これまで得られた結果を、前章の反応式の順に述べる。

2.1 混合酸の製造

これまで、沃素-二酸化硫黄-水系で生成する沃化水素と硫酸からなる混合酸の最高濃度として、 $\text{HI} : 35.7 \text{ wt \%}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 : 13.7 \text{ wt \%}$ ((2 HI + $\text{H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ H}_2\text{O}$) 系に相当する) を想定して来た。⁴⁾ 混合酸の最高濃度を明らかにするため、混合酸中の未反応沃素の定量法の確立と混合酸濃度の予備的測定とを試みた。

実用的な混合酸製造工程は沃素の懸濁水溶液中へ二酸化硫黄を吹き込む方法と考えられる。従って、反応の解析さらに制御のためには、この過程における未反応沃素を定量しなければならない。沃化水素 0.5 モルと硫酸 0.25 モルを混合し、これに水を所定量加え、 $\text{HI} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$ の割合が 2 : 1 : 20, 2 : 1 : 30 および 2 : 1 : 40 である混合酸溶液を調製した。各溶液の 1/10 づつに、沃化水素 1 モルにつき 0.2 ~ 4 モルの割合で沃素を加えた。この溶液中に含まれる沃素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して定量した結果を Fig. 2.1 に示す。混合酸溶液の水と沃化水素のモル比 $N = 10$ の場合には、沃素の仕込量と分析値とは完全に一致した。 $N = 15$ と 20 の場合には、沃素の仕込量が $5.59 (2.2 \times 10^{-2} \text{ モル})$ 以下で仕込量と分析値が一致している。仕込量と分析値が一致しない領域では、混合酸溶液に沃素を加えた時に未溶解の固体沃素が観察されており、チオ硫酸ナトリウム滴定時の試料のサンプリングを溶液に限ったためにこのような現象が認められた。最も濃度の低い混合酸溶液でも、 $2.2 \times 10^{-2} \text{ モル}$ の沃素が完全に二酸化硫黄と反応した場合の沃化水素対硫酸対水のモル比は 2 : 1 : 20 となる。従って、混合酸溶液の最高濃度を調べる際に未反応(過剰)沃素量は滴定法による測定結果から求めることができる。

沃化水素と硫酸の混合酸溶液の最高濃度を決定するため、次のような予備的検討を行った。すなわち、あらかじめ、 $\text{HI} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{I}_2$ のモル比が(A) 2 : 1 : 40 : 1 と(B) 2 : 1 : 30 : 1 の二種の混合系を調製し、これに二酸化硫黄を導入して酸生成反応を進めた。この混合系中の未反応沃素量を溶液のチオ硫酸ナトリウム滴定から、また全酸量をアルカリ滴定で求め、これから達成し得る混合酸濃度を調べた。

混合系(A)においては、二酸化硫黄の導入量が仕込沃素の $\frac{1}{2}$ (モル比) までは、未反応沃素の減少量およびアルカリ滴定により求めた酸生成量は一致しており、反応が定量的に進む。だが、さらに二酸化硫黄導入量を増加させると反応の定量性が失われ、仕込沃素と等モルの二酸化硫黄を導入した場合には沃素と二酸化硫黄の約 30% は未反応のまま反応系に溶解していることが明らかになった。混合系(B)においても同様な傾向が認められ、沃素と等モルの二酸化硫黄を導入した場合にはそれぞれの約 50% が未反応のまま残っている。この時の、系内での $\text{HI} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$

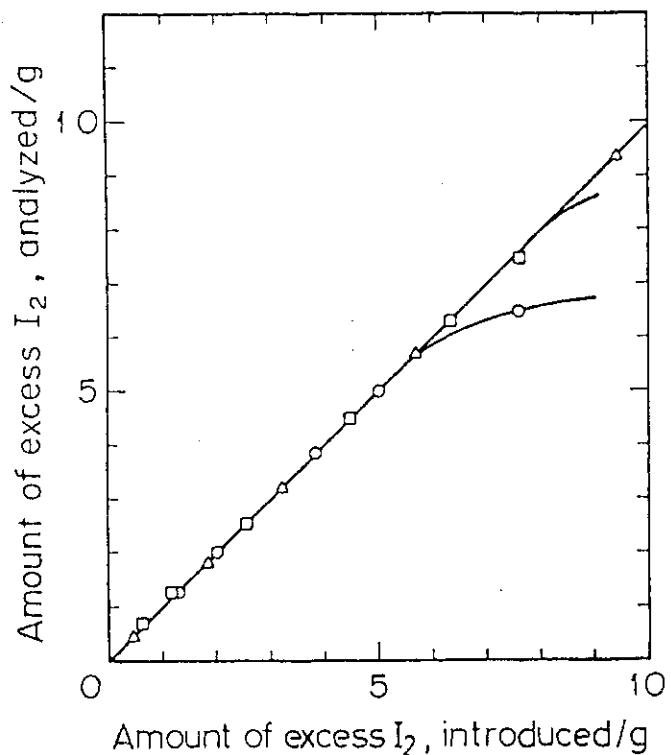


Fig. 2.1 Analysis of unreacted iodine added to mixed acid solution.

HI in starting solution: 0.05 mol, composition of starting solution(molar ratio):(o):2/1/40, (□):2/1/30, (Δ):2/1/20

- (1) Sample holder
- (2) Bourdon gage
- (3) Needle of gage
- (4) Upper needle
- (5) Needle valve for leak
- (6) Needle valve to R.P.
- (7) Hg manometer
- (8) Breakable seal
- (9) Leak cock
- (10) Electric furnace
- (11) Microscope

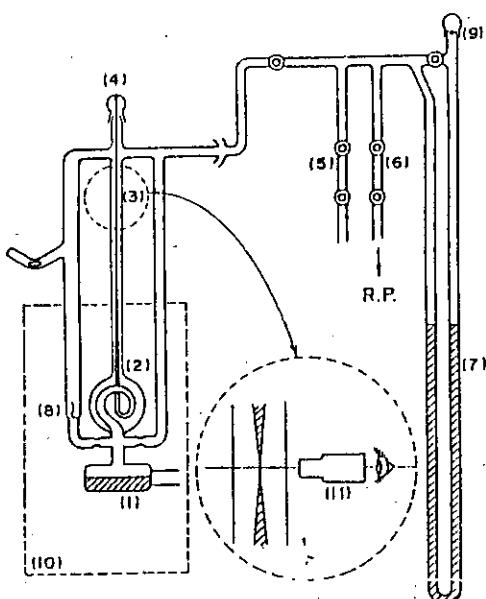


Fig. 2.2 Apparatus for vapor pressure measurement.

の比は 3 : 1.5 : 30 程度であり、NIS プロセスでの混合酸濃度の想定値 (2 : 1 : 20) にほぼ等しい。沃素、二酸化硫黄と水を原料として沃化水素と硫酸を生成させるためには、これらの最適混合比、反応温度、未反応原料濃度などについて調べることが必要であり、今後も検討を続ける。

2.2 分解平衡圧

NIS プロセスの循環物質にはニッケルの沃化物と硫酸塩（含水塩と無水塩）が含まれている。これらの化合物に関する平衡蒸気圧と平衡分解圧が温度にどのように依存しているかは、NIS プロセスにおける基礎データとして重要である。本節では、沃化ニッケル(II)含水塩、沃化ニッケル(II)と硫酸ニッケル(II)（各無水塩）の分解平衡圧の測定結果を述べ、さらに硫酸ニッケル(II)含水塩についてはなお測定中であるがその一部を述べる。

2.2.1 実験法

(1) 平衡圧測定装置：平衡圧を測定するための装置を原理的に分類すれば(i)静的方法と(ii)動的方法に基づく二つの系統に分けられる³³⁾。そして、対象とする化合物により、測定温度範囲、測定平衡圧力の大きさ、さらに分解生成物の腐蝕性の有無などが変化するので、装置はさらに多様化している。我々が測定対象とする化合物は、NiI₂ と NiSO₄ の含水塩および無水塩である。測定平衡圧は 1 ~ 1000 Torr、測定温度範囲は室温から約 900°C と想定され、また無水塩については分解生成物である I₂、SO₃ は腐蝕性が著しく、発生ガスと圧力測定部を隔離しなければならないと考えられる。

そこで本実験においては、零示型静的平衡測定装置の一典型であるガラス製ブルドンゲージ³⁴⁾を採用し、これに水銀マノメーターを組合せた測定装置（水戸理化ガラス製）を用いた。ブルドンゲージは、低温域で含水塩蒸気圧測定を行うためにはパイレックスガラス製とし、高温域で無水塩分解圧測定を行うためには石英ガラス製とした。装置の概要を Fig. 2.2 に示す。次に、本装置を用いて平衡圧測定を実施する際の手順を示す。(イ)試料の一定量を Sample holder に入れ大気圧下で開口部を融封する。この時ゲージ上方の針の先端(3)に(4)の針先きを一致させる。(ロ)油回転ポンプ RP で全系を真空引きし試料を脱気する。(ハ)脱気終了後、sample holder 右上方の毛管を融封し試料部と水銀マノメーター(7)を分ける。(ニ)電気炉を加熱し測定温度に制御する。すると発生する平衡圧により(3)が変位するので、零変位に戻るように真空ラインの圧を調整する。変位が零のとき発生した分解圧と(7)の示す圧力は一致している。(ホ)所定の温度範囲の測定終了後、ゲージを破損せぬよう注意して真空ラインを減圧しつつ電気炉を降温させる。(ヘ)ゲージが零変位を示していることを確認した上で、ブレーカブルシール(8)を破り、試料ホルダーを開口して試料を取り出す。(ト)ブルドンゲージを取りはずし、(8)を新しいシールに取り換える、等の作業を行う。以上の(イ)~(ト)に従って操作すれば一試料についての平衡圧の温度依存性が求まる。

温度コントロールは千野製作所製デジタル指示 PID 調節計 DD-163 を、点弧ユニット OL-12 およびサイリスタユニット OP-1020 と共に使用して行った。低温域（室温 +10°C ~ 250°C）では電気炉として槽内強制攪拌用ファン付恒温槽を用いた。槽内寸法は 180 W × 240 D × 120 H (mm) であり試料ホルダーとゲージ本体（うずまき部）は ± 0.1°C の温度幅内に置いた。温度測

定は精密温度計で補正した棒状温度計を用いた。高温域（500°C ~ 900°C）では電気炉としてルツボ炉を用いた。炉内寸法は $10\phi \times 16H$ (cm) であり、試料ホルダーは底部から 5 cm 高の所に置いた。底部より 3 ~ 7 cm が $\pm 1^\circ\text{C}$ の等温帶である。温度は、CA 热電対（試料ホルダー中央に热電対插入孔を設け、試料温度を実測）による DD-163 の表示温度を測定値とした。温度の較正のために、炭酸バリウム（相転移温度 810°C）と金属亜鉛（融点 419.58°C）を各 15 g づつ用いた窒素雰囲気下での冷却曲線を検討したが前者では表示温度 811°C、後者では 418 ~ 419°C でそれぞれ水平部があらわれ、これらの表示温度と転移温度の文献値³⁵⁾との差は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内であった。

ブルドンゲージの零変位は読取顕微鏡ピカ PRM-2 ($\times 50$) で確認した。パイレックス製ゲージでは ± 0.1 Torr、石英ガラス製ゲージでは ± 1.0 Torr の精度で零変位を定めた。いずれの材質のゲージも測定温度域での零変位の変動は $10^{-2} \sim 760$ Torr の圧範囲では微少である。

ブルドンゲージの性能を調べるために、パイレックス製ゲージを用いて水の平衡蒸気圧の温度依存性を求めた。その結果を Fig. 2.3 に示す。試料として、蒸留水を 5 回凍結脱気して使用した。Fig. 2.3においては（●）が実測した平衡蒸気圧であり、実線で示した文献値³⁶⁾とよく一致した値が得られた。

(2) その他の測定装置：平衡圧測定により得られる実験結果を解析するため、示差熱分析装置（理学電機製 TG-DTA）と熱重量測定装置（島津製作所製 TG-31）を用いて DTA 曲線と TG 曲線を得た。特に、熱重量測定に際してはキャリヤーガスであるヘリウムが一定の水蒸気分圧をもつよう水蒸気発生装置を設けた。この装置はマントルヒーターと三口丸底フラスコ (500 ml) を組み合せた蒸気発生部と定温循環水槽と玉入冷却管（長さ 30 cm）を組み合せた蒸気圧コントロール部から成る。80 $\pm 5^\circ\text{C}$ に保ったフラスコ中の水にヘリウムガス (20 ml/min) を吹き込んで水蒸気を含ませ、さらに $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に制御された冷却水 (5 ℥/min) を流した冷却管を通すことにより、12.8 ~ 118 Torr の範囲で水蒸気分圧を任意の値に設定可能である。本章での示差熱分析に際しては、パイレックスガラス製の密閉型セル ($0.5\phi \times 0.7H$) を用いた。試料を入れた後、セルを融封して測定すると、発生ガスが逃げないためガス発生を伴う熱分解反応のピークが現われず試料物質の相転移の吸・発熱ピークのみを観察できる。

2.2.2 $\text{Ni I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の脱水反応

(1) 平衡蒸気圧測定：市販沃化ニッケル 6 水塩 ($\text{Ni I}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、キシダ化学) の平衡蒸気圧の室温から 126.3°C の範囲における温度依存性を Fig. 2.4 に示す。さらに、Clausius-Clapeyron 式に従って整理した結果を Fig. 2.5 に示す。蒸気圧は 32.8°C で 1.26×10^{-2} atm (9.6 Torr) を示し、126.0°C で 1.00 atm に達する。これらの測定値から市販 $\text{Ni I}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の蒸気圧式を求める

$$\log P (\text{atm}) = 6.24 - 2.49 \times 10^3 / T \quad 32.8 \sim 126.3^\circ\text{C} \quad (1)$$

となり、脱水反応のエンタルピー変化 $\Delta H = 11.4 \text{ kcal/mol}$ が得られた。なお、測定試料の含水率を TG 測定したところ、水は Ni I_2 1 モルあたり 6.4 モル含まれていた ($\text{Ni I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 6.4$)。

市販沃化ニッケル 6 水塩を再結晶法で精製した後室温で真空乾燥させ部分的に脱水して $n = 4.0$, 1.7 と 0.28 である

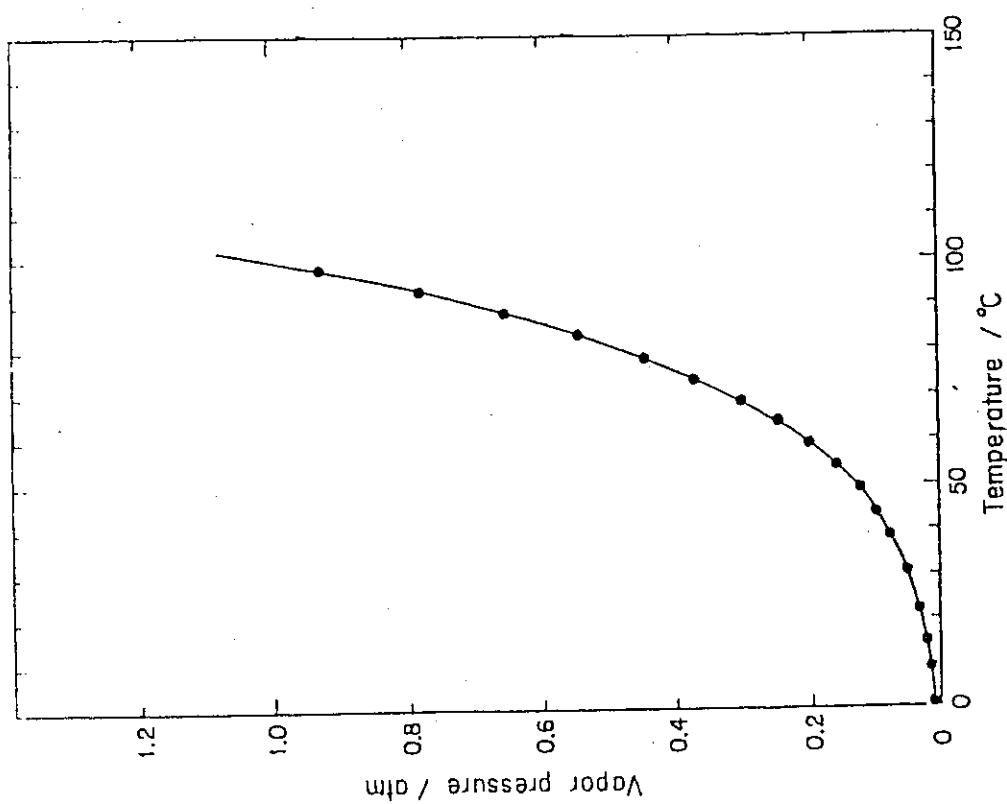


Fig. 2.3 Equilibrium vapor pressure of pure water.
●: measured, full line: literature 36) value

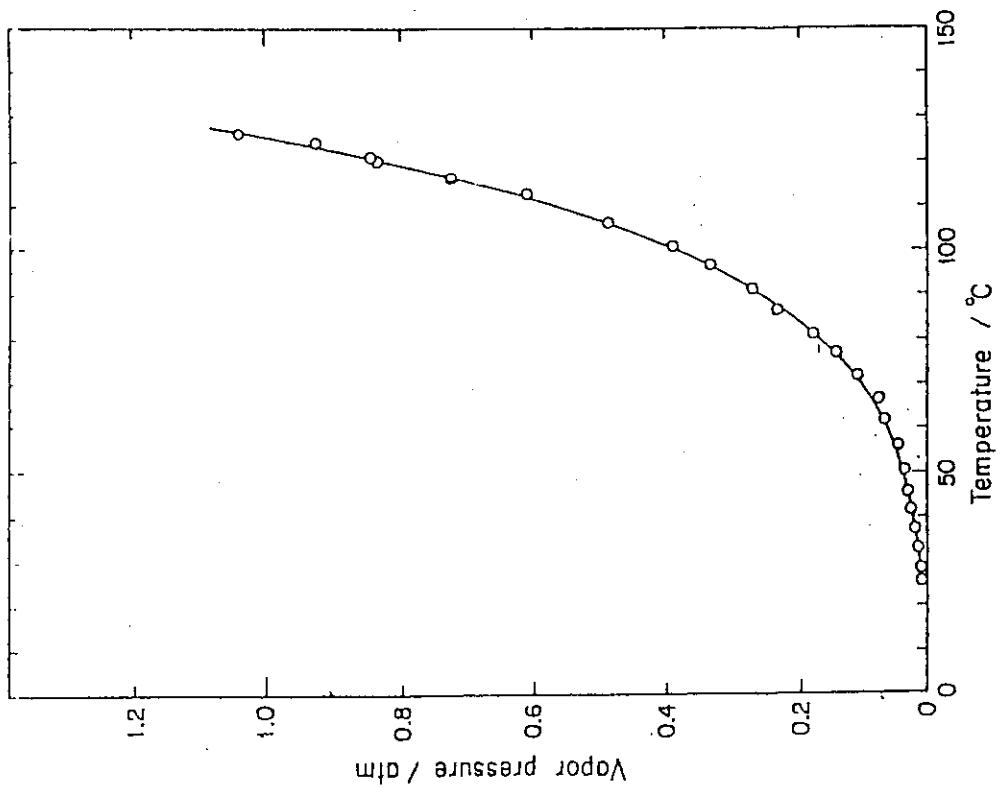


Fig. 2.4 Equilibrium vapor pressure of commercial nickel iodide(II) hexahydrate.
○: measured, full line: literature 36) value

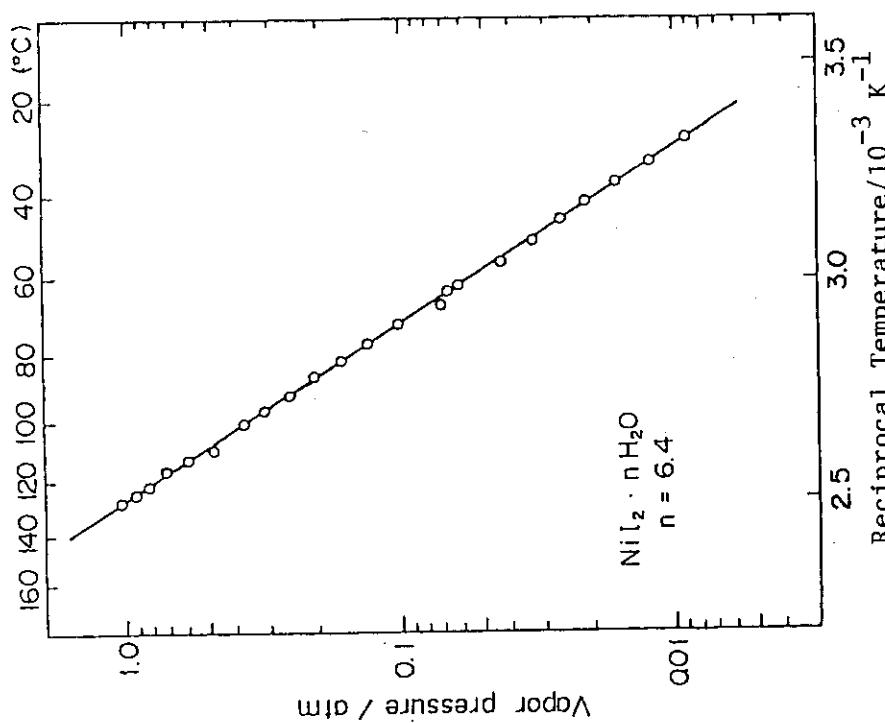
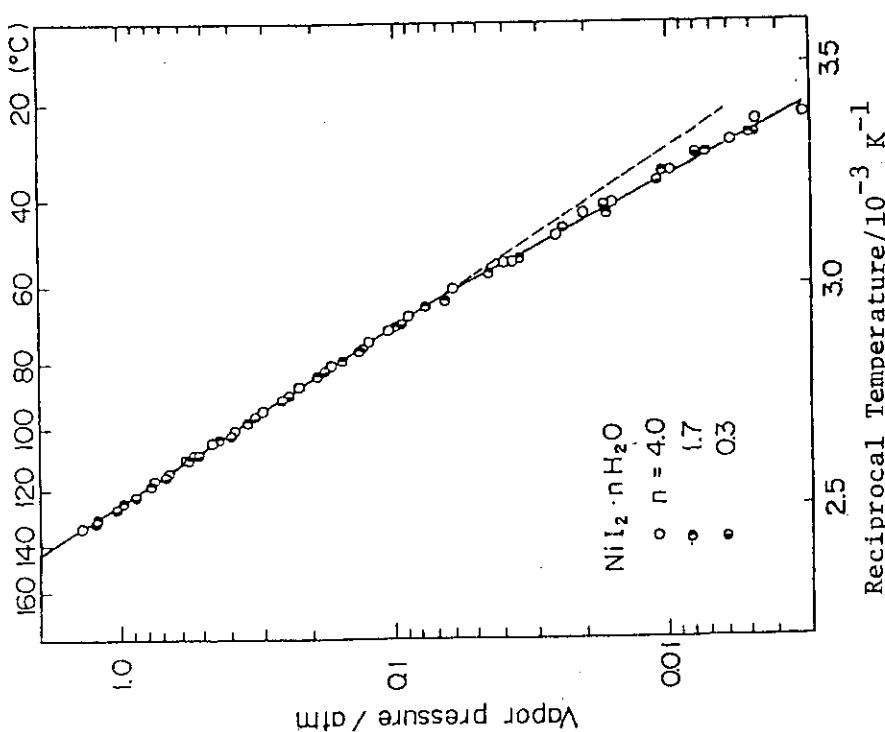


Fig. 2.5 Vapor pressure vs. $1/T$ plot of equilibrium vapor pressure of commercial nickel iodide(II) hexahydrate.

Fig. 2.6 Vapor pressure vs. $1/T$ plot of equilibrium vapor pressure of $\text{NiI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

\circ : $n=4.0$, \bullet : $n=1.7$, \times : $n=0.3$

$\text{Ni I}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ を調製し、これら試料についての平衡蒸気圧の温度依存性を Clausius-Clapeyron 式に従って整理した結果を Fig. 2.6 に示す。蒸気圧と温度の間には、含水率に依存しない、一定の関係が認められる。すなわち、60.3 ~ 130°C の温度範囲では脱水の ΔH として 11.5 Kcal/mol を与える一本の直線が、室温から 60.3°C の温度範囲では脱水の ΔH として 14.5 kcal/mol を与える直線が得られた。高温域と低温域の蒸気圧式はそれぞれ式(2)と(3)で与えられる。

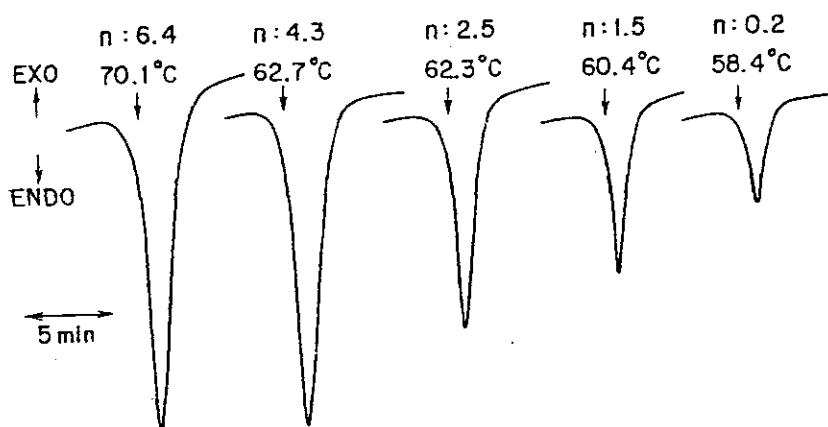
$$\log P (\text{atm}) = 6.34 - 2.52 \times 10^3 / T \quad 60.3 \sim 130^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$\log P (\text{atm}) = 8.23 - 3.15 \times 10^3 / T \quad 16 \sim 60.3^\circ\text{C} \quad (3)$$

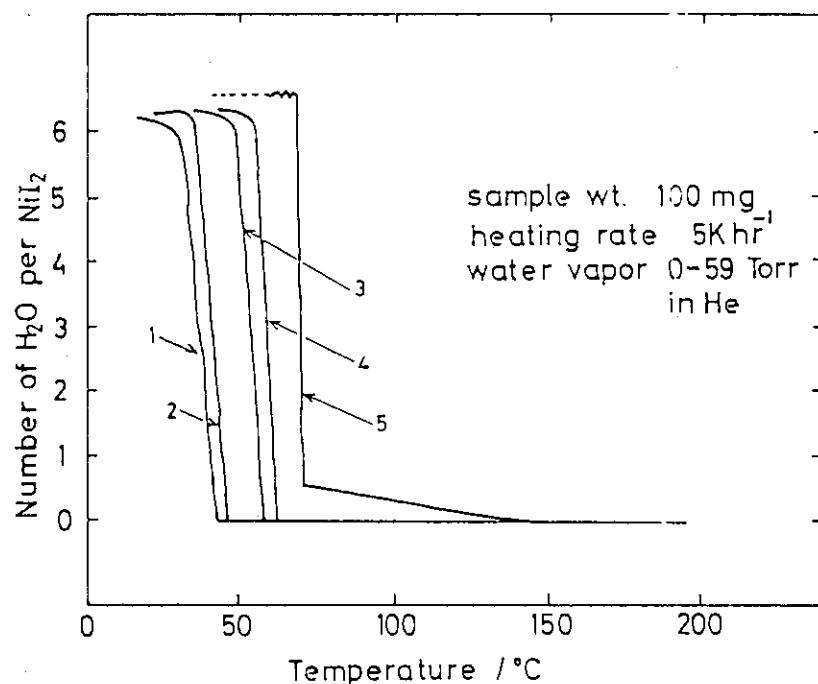
本含水塩系の平衡蒸気圧測定結果の示す際立った特徴は、(1) 60.3°C を境とする温度域で二つの蒸気圧式が成立していること、(2) 平衡蒸気圧に含水率依存性がないこと、の二点である。低温域では、 ΔH (14.5 kcal/mol H_2O) は清水ら³⁷⁾による $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ など 10 種の含水塩系における結晶水の脱水反応の ΔH (13.0 ~ 17.9 kcal/mol H_2O) と同程度の値であり、本含水塩中の水は結晶水として固体状態で存在するものと考えてよい。しかし、高温域での ΔH は水の平均的な蒸発の潜熱 10.0 kcal/mol に近く、含水塩中の水は液体に近い状態で存在するものと考えられる。Fig. 2.5 に示したように、市販 $\text{Ni I}_2 \cdot 6.4 \text{H}_2\text{O}$ の平衡蒸気圧は一つの蒸気圧式により表され、脱水反応の ΔH は測定温度の全域で 11.4 kcal/mol H_2O であった。だが、1 モルの Ni I_2 あたりの水のモル数は $n = 6.4$ であり、市販含水塩は部分的に潮解した飽和溶液と固体の含水塩との二相からなるものとみなし得る。この場合、飽和 Ni I_2 溶液相中の液体状態の水の平衡蒸気圧を測定したことになり、 ΔH も固体状態の結晶水に比較すれば小さな値となるのは当然である。また、潮解した相中の水には 0°C 以上の温度での液-固の転移を考えなくてもよいので、一つの蒸気圧式で整理され得る。市販含水塩 ($n = 6.4$) と 60.3°C 以上の低次の含水塩 ($n = 4.0, 1.7, 0.28$) の脱水反応の ΔH がよく一致していることから、後者についても水は液体状態で存在していることが明らかであろう。

(2) $\text{Ni I}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ の DTA 測定：DTA 測定により、 Ni I_2 含水塩中の水の存在状態の変化を調べた結果を Fig. 2.7 に示す。試料には、市販 $\text{Ni I}_2 \cdot 6.4 \text{H}_2\text{O}$ と、これを再結晶法により精製した後 n が 4.3, 2.5, 1.5 および 0.2 となるように脱水したものをそれぞれメノウ乳鉢で粉碎し、 3.3×10^{-5} mol づつ用いた。昇温速度は 5 K/min である。各試料の示す吸熱ピークの補外開始温度は 70.1°C ($n = 6.4$), 62.7°C (4.3), 62.3°C (2.5), 60.4°C (1.5) および 58.4°C (0.2) で市販試料を除き、蒸気圧式の交点から求まる 60.3°C によく一致している。各含水塩の吸熱ピーク面積を n で割り単位含水量あたりのピーク面積を求めるとき、 $n = 6.4$ では過少であり、また $n = 0.2$ では過大であるが、 $n = 4.3 \sim 1.5$ の試料の関してはほぼ同一の値が得られた。硝酸カリウムを標準物質として、この三試料に関する吸熱量を求めたところ、2.4 kcal/mol H_2O が得られた。これは、60.3°C の前後の ΔH の差、3.0 kcal/mol H_2O によく対応している。 $n = 0.2$ の試料の吸熱量は 3.4 kcal/mol H_2O と大きいが、試料の秤量、封入の操作の際に吸湿により、見かけ上大きな値が得られたものと考えられる。

$n = 6.4$ の試料については、全含水量から溶液相中の水を差引いた残りを結晶水と考えることができる。60°C での Ni I_2 の水に対する溶解度 64.8 g/100 g 溶液と潮解による過剰水 0.4 モル/mol Ni I_2 を基に結晶状態の水を算出して低次の含水塩と同じ形式で表現すると、試料は ($\text{Ni I}_2 \cdot 5.3 \text{H}_2\text{O} + \text{Ni I}_2$ 飽和溶液) となる。従って、 $n = 6.4$ と $n = 4.3 \sim 1.5$ の試料の間の吸

Fig. 2.7 DTA of $\text{NiI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ near 60.3°C .

Sample amount: 3.3×10^{-5} mol, rate of temperature rise: 5 K h^{-1} , sample was sealed in a glass cell.

Fig. 2.8 TG curves of $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ under the water vapor at slow temperature rise.

run No.	1	2	3	4	5
V.P. (H_2O)/Torr	0	6.4	21	31	59
T. (V.P.)/°C	--	32.6	48.5	54.2	63.9
T. (TG)/°C	30	37	50	55	64

熱面積、より正確には吸熱量/mol H₂O の差は大きなものではない。また、補外開始温度が市販含水塩のみ高温側にずれているが、この試料のみ微粉化が困難であったためにやや粒径の大きな状態で測定に供したことによるのではないか、と思われる。ここに示した Ni I₂ · n H₂O 系の DTA 測定結果は、60.3°C での結晶水の存在状態の変化に関する平衡蒸気圧データから導かれた推論を強く支持するものである。

(3) Ni I₂ · 6.4 H₂O の TG 測定：Ni I₂ 含水塩の平衡圧について第二の特徴として前述した、低温域の平衡蒸気圧に含水率依存性がないという現象は、低次の安定な含水塩が存在しないということを意味している。通常の昇温速度(数 K/min)での TG 測定では、熱分解開始温度は反応の活性化エネルギーに支配されて高温にずれることが多いが、数 K/hr 程度の昇温速度ではそれは反応の自由エネルギーにより支配される。一定の水蒸気圧下では対応する自由エネルギーに達した時に脱水反応が開始し、理想的にはその温度で反応は 100% 進行して鋭いステップ状の重量減少曲線が得られるであろう。³⁸⁾ 昇温速度 5 K/hr で測定した沃化ニッケル(II) 6 水塩(n = 6.4) 100 mg の試料に関する重量減少曲線を Fig. 2.8 に示す。キャリヤーガスを He(40 ml/min) とし、前述の方法で 0 ~ 59.0 Torr の水蒸気分圧となるようにしてある。水蒸気分圧が 0 ~ 31.0 Torr の場合には、重量減少曲線も直線的に無水塩に到るまで低下している。水蒸気分圧が 59.0 Torr の場合には、重量減少曲線は 0.6 水塩までは急激に低下しているものの、これ以後の脱水速度は著しく低くなっている。キャリヤーガス中の水蒸気分圧に相当する平衡蒸気圧を与える温度を T(VP) とし、T(VP) と重量減少の開始温度 T(TG) を比較すると、T(VP) が 48.5 °C 以上では両温度は良く一致している。

T(VP) と T(TG) がよく一致することは、本実験条件で脱水反応が自由エネルギーに支配されていることを示す。さらに、重量減少が直線的に無水塩まで進む点からみて、脱水過程においては、安定な低次の含水塩は存在しないことがわかる。

水蒸気分圧が 59.0 Torr の場合のみ、重量減少が直線的でなく、かなりの高温まで一定にならないことが、ほかと異っている。この場合の T(VP) は 63.9°C で、転移温度 60.3°C より高いから、高温域での固体中の水は液体状態にあるであろう。また、他の試料は実験終了時に粉末のままであるが、この場合のみ試料中に板状晶が観察された。従って、脱水途中で生じる無水 Ni I₂ がこの場合板状晶を形成して、内部からの水の透過を抑える作用をするため、全体として脱水速度が著しく小さくなる、と考えられる。前報⁵⁾ で、沃化ニッケル 1 水塩が比較的安定であると考えていたが、これは、脱水温度が 60.3°C より高く、板状晶が形成される条件であったため、脱水速度が見掛け上小さくなつたことによる、と説明できる。

2.2.3 Ni SO₄ · n H₂O の脱水反応

硫酸ニッケル(II) 含水塩の蒸気圧挙動は、試料の熱履歴、含水率などの因子により著しく影響され、現時点ではその全体像は明らかではない。ここでは、これまでに得た実験結果を簡単に述べる。

市販 Ni SO₄ · 6 H₂O (和光純薬、特級) およびそれを脱水して得た粉末状の Ni SO₄ · 1.2 H₂O の蒸気圧 - 温度の関係を Clausius-Clapeyron 式に従って整理した結果を Fig. 2.9 に示す。ただし、これらの蒸気圧データは昇温時の測定により得られたもので、平衡圧か否かは確められて

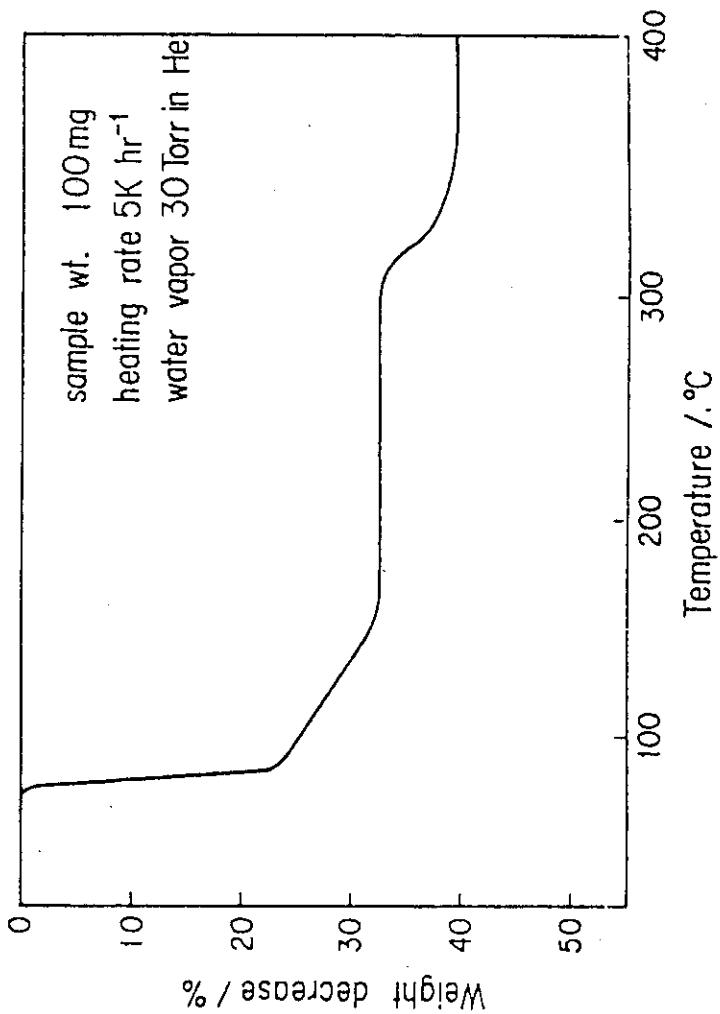


Fig. 2.10 TG curve of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at slow temperature rise.

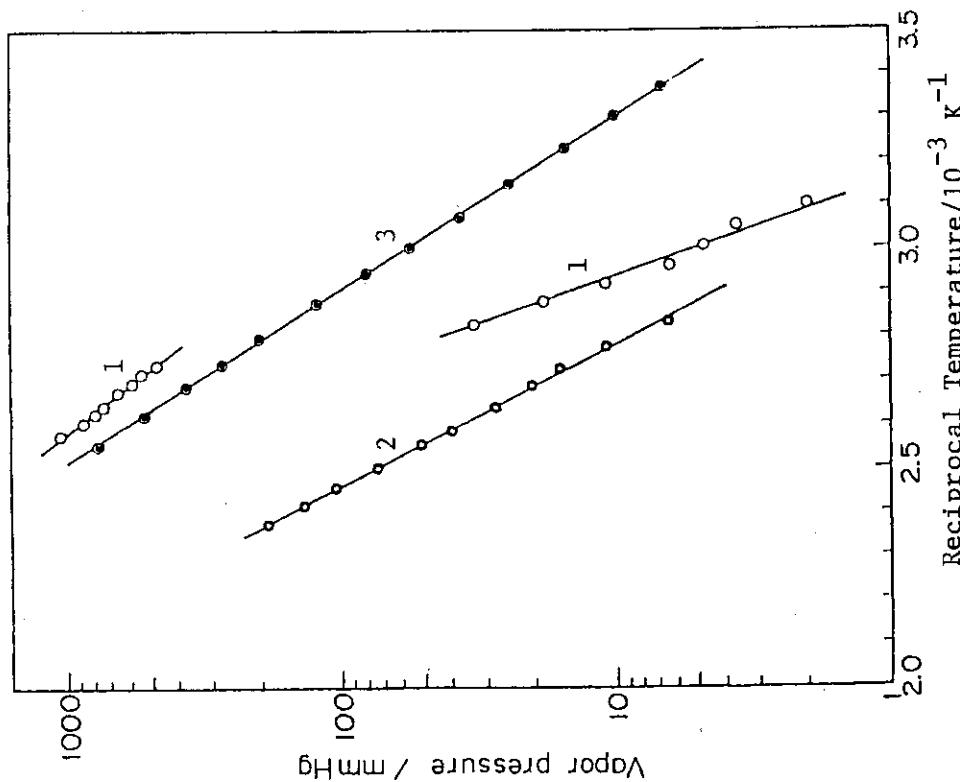


Fig. 2.9 Vapor pressure over $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vs. $1/\text{T}$.
1: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2: $\text{NiSO}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$, 3: $\text{NiSO}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$
after heat treatment at 160°C. Pressures measured while elevating temperature.

いない。6水塩の蒸気圧は50～80°Cと90°C以上の二つの温度領域で異なる $\log P - 1/T$ 直線で表わされる。脱水反応の ΔH は低温領域で 21.3 kcal/mol H₂O, 高温領域で 10.1 kcal/mol H₂O である。H.G. Wiederman らは Ni SO₄ · 6 H₂O の脱水過程で結晶内部における核の生成・成長を顕微鏡で観察している。³⁹⁾ それによれば、核は 84°C 以上で発生・成長し、また表面より結晶内部における発生・成長が著しいことが指摘されている。蒸気圧が 80～90°C で著しく増加しているが、これは生成した核からの蒸気圧の寄与によるものと考えられる。同様な蒸気圧の増加は $n = 1.2$ の含水塩でも観察された。すなわち、80～150°C の温度領域では一つの $\log P - 1/T$ 式で表わされる蒸気圧も、試料を 160°C の熱処理をほどこすと、蒸気圧は増大し、別の $\log P - 1/T$ 式が成立する。いずれにせよ、硫酸ニッケル(II)含水塩系の示す蒸気圧の挙動は複雑であり、次年度にさらに詳しく検討する予定である。本含水塩系では脱水反応の進行する過程で、数種の安定な含水塩の生成することをすでに報告⁵⁾ しているが、低昇温速度での TG で安定な含水塩の有無を検討した重量減少曲線の一例を Fig. 2.10 に示す。n = 6 と 1 の他に、3～4 にかけて、安定な含水塩の存在が暗示されている。

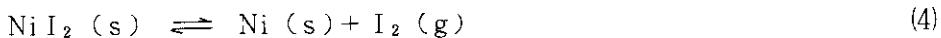
2.2.4 Ni I₂ 分解反応

沃化ニッケル(II)に関する熱力学データは比較的乏しく、封管中の融点 (797°C)⁴⁰⁾, 298～1070K の熱力学関数⁴¹⁾ が散見される程度である。このため、我々は石英ガラス製ブルドンゲージを用いて分解圧測定を試みた。試料は市販 NiI₂ · 6 H₂O を精製した後 55°C で真空乾燥して得た粉末試料である。本法のような分解圧の静的測定においては、装置内壁から発生する揮発性不純物(主として水)による圧が測定値に大きな誤差を与える。そこで、乾燥窒素を流しながら 600°C に 1 時間ゲージを加熱して不純物を除いた。電気炉を下げ、試料封入部と試料容器右上の毛管部を真空下で熔封し、ゲージ内部圧を零とした状態で加熱による圧の発生の有無を検討した。ゲージを電気炉内にセットし 800 および 900°C でそれぞれ 1 時間加熱したが、圧の発生は観察されず、従って、乾燥窒素気流中で 600°C に 1 時間加熱処理を行うことによりゲージ内壁から揮発性不純物は完全に取り除かれているものと考えられる。ゲージ内壁の処理は充分に行われたとしても、試料の脱気・脱水が不充分であればやはり分解圧測定時に不純物のガス圧が生ずるであろうことが予想される。この経路でゲージ内に発生するガスを取り除くために、ゲージの背面に Fig. 2.2 のブレーカブルシール(8)と同じシールを付加的に設けた。試料を正しい手順でセットし 700°C 前後に加熱して揮発性不純物からのガスを発生させ(試料の分解ガスも無論発生している)た状態でシールを破り真空引きすることにより、発生ガスを取り除くことが可能である。

乾燥窒素気流中 600°C/hr の加熱脱不純物処理を行った石英製ゲージに 55°C で 1 昼夜真空乾燥した Ni I₂ 5 g を仕込みさらに 200°C に加熱脱気しつつ封じた系での圧力測定においては低温でも圧の発生は著しく、250°C で 1 気圧に達した。しかし、250°C でも発生ガスは沃素による着色(紫色)が希薄であり、ガス圧の大部分は試料からの水に起因するものと考えられる。試料の脱水を充分に行うために、さらに高温で試料を乾燥させた。すなわち、ゲージと真空ラインの間に発生する水と沃素を捕集するための液体窒素トラップを設け、試料を仕込んだ後 200～520°C まで段階的に昇温させて脱水を促した。この時点では試料插入部のみを封じてあり、系は窒素雰囲気下で真空引き用毛管部を経て真空ライン部に通じている。520°C に 10 分保った後、脱気して素

早く毛管部を封じた。この系に対する圧力測定結果で次のような結果を得た。昇温方向での圧力は 500, 549, 609, 670 および 718°C でそれぞれ 3.3, 12.6, 42.7, 110.0 および 249.1 Torr であるが、597°Cまで降温させると 43.6 Torr を示し、さらに 500°C でも 42.3 Torr を示した。500°Cでの昇温・降温方向での圧力差は 500°C 以上の温度で発生した不純物(水)による圧力と考えられるので、再び 600°C で加熱した後、前述したゲージ背面のブレーカブルシールを破り素早く脱気して、これを取り除いた。このようにして不純物を除去した試料の圧力測定結果を Fig. 2.11 に○印で Plot した。測定温度範囲は 640°C から 829°C で圧力範囲は 43 Torr から 982.6 Torr である。640°C から 764°C までは圧力は一様に 43.0 ~ 457.0 Torr まで増加するがそれ以上の温度範囲では圧力増加の割合は小さくなっている。また、この測定結果に示された圧力は昇温・降温のいずれの方向でも、一致しており、不純物に基づくガスの圧力が完全に除かれていることがわかる。

Ni I_2 を熱分解させる時、反応(4)の熱分解平衡と共に



式(5)に従う昇華平衡も存在する。それ故、ここに述べた測定圧力は、熱分解生成物である沃素と昇華したガス状沃化ニッケル(II)すなわち $\text{Ni I}_2 (\text{g})$ の二種の化学種の与える平衡圧力の和、全平衡圧力である。反応(4)に関する平衡分解圧は全圧から平衡昇華圧を差し引いて与えられる。

$$P_{\text{解}} (\text{反応(1)の平衡分解圧}) = P_{\text{実測全圧}} - P_{\text{(Ni I}_2 (\text{g}) \text{の平衡昇華圧)}}$$

しかしながら、現在のところ、昇華圧を評価する方法がないので、実測全圧をもって平衡分解圧として議論を進めることとする。

Fig. 2.12 に、 Ni I_2 に関する平衡分解圧と文献⁴³⁾に記載の熱力学データより算出した平衡分解圧とを $\log P - 1/T$ 図に整理した結果を示す。 Ni I_2 の平衡分解圧は次の 2 つの式で表される。

$$\log P = 7.38 - 7.89 \times 10^3 / T \quad 640^\circ\text{C} \sim 764^\circ\text{C} \quad (6)$$

$$\log P = 5.50 - 5.94 \times 10^3 / T \quad 764^\circ\text{C} \sim 829^\circ\text{C} \quad (7)$$

実測値は 700°C 以下でやや文献値より低いが、より高温域では両者は良く一致している。全圧が 1 気圧になる温度は 807°C である。測定した平衡分解圧の $\log P - 1/T$ 線は 764°C で折れ曲っており、低温領域と高温領域での熱分解反応の ΔH はそれぞれ 36.1 および 27.2 kcal/mol である。平衡分解圧の測定時に 764°C 以上に昇温すると、粉末状態の試料が融解する現象を観察しており、従って、 ΔH の差 8.92 kcal/mol は Ni I_2 の固一液間の融解熱である。この値は FeCl_2 ($\Delta H_m = 10.28 \text{ kcal/mol}$)、 PbI_2 ($\Delta H_m = 5.2 \text{ kcal/mol}$) 等の融解熱(文献³⁶⁾の p. 780) と同程度である。先に述べたように Ni I_2 の融解点の文献値は 797°C であるが、今回の測定結果では 764°C と 30°C 以上低い値が得られた。

Ni I_2 の平衡、分解圧測定の結果から、600, 650 および 700°C での分解圧はそれぞれ 0.0220 (16.7 Torr)、0.0679 (51.6) および 0.187 (141.8) 気圧であり、これらの温度での熱分解が充分に実行可能であることがわかった。しかし、低温 (600°C 前後) では、分解圧が比較的低いので発生した $\text{I}_2 (\text{g})$ を効率よく除去しなければならないし、高温では、過熱により塊状金属 Ni が生成しないよう温度制御に充分留意すべきこと、なども明らかになった。

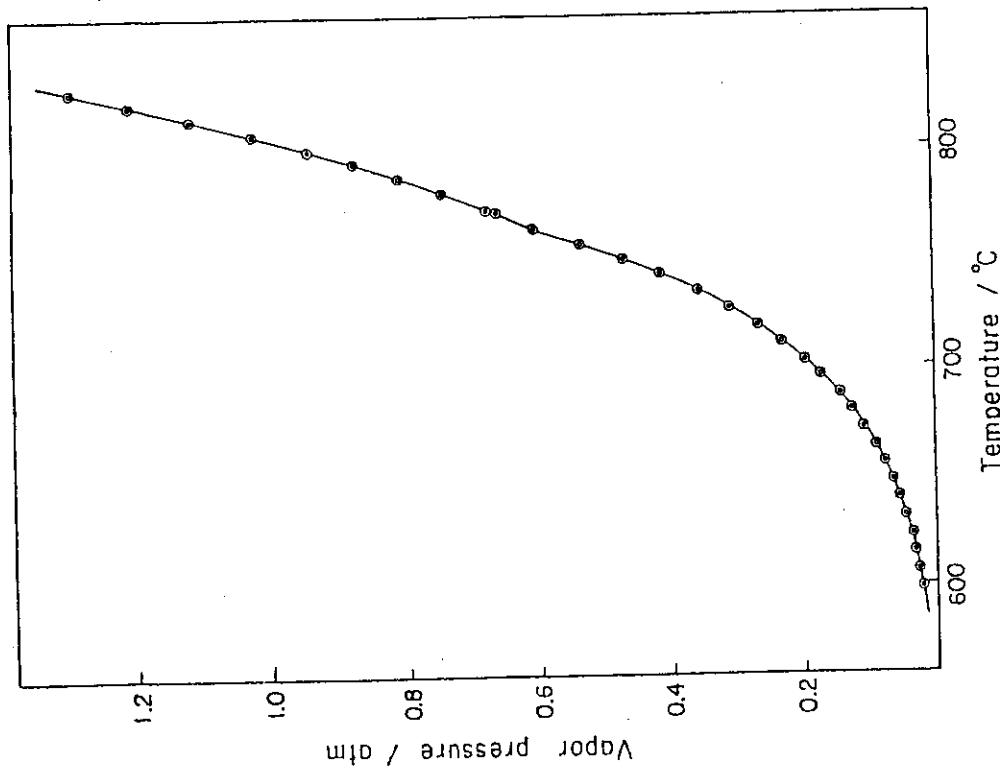
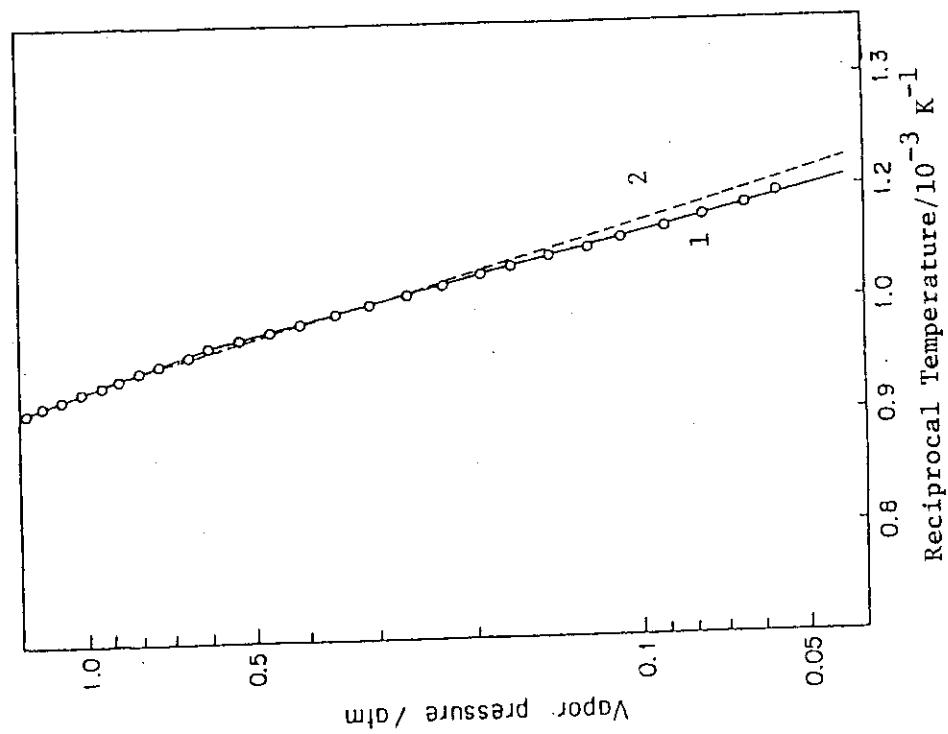
Fig. 2.11 Equilibrium decomposition pressure of NiI_2 .

Fig. 2.12 Decomposition pressure vs. $1/\text{T}$ plot of NiI_2 .
1: observed, 2: literature (41) (broken line)

2.2.5 Ni SO₄ 分解反応

硫酸ニッケル(II)の熱分解反応に関する報告は数多い。しかしながら、その代表例として T. Karwan の報告⁴²⁾と Barin-Knacke 共編によるデータ集⁴³⁾とをとり両者を比較すると、800°C での SO₃ の解離圧は 0.013 および 0.0012 atm と 1 術の相違がある。これは、反応(8)に関する自己エネルギー変化量 ΔG の一致する温度が二つの報告で約 100°C も異なることを示しており、正確なデータの測定が望ましい。そこで、市販 Ni SO₄ · 6 H₂O (和光純薬、特級)を精製した後 600°C にて大気中で脱水した試料を用いて、平衡分解圧を測定した。ブルドンゲージは、600°C にて脱水した石英ガラス製ゲージである。試料(5 g)を仕込み後 600°C にて 2 時間乾燥窒素を通じた上で試料導入部を封じ、脱気後真空引き用毛管部を封じた。この系における 599 ~ 864°C の温度範囲での圧力測定では、Ni I₂ の場合と同様に不純物による圧力が観察された。そのため、600°C に保ちつつ、ブルドンゲージ背面のブレーカブルシールを破り発生したガス(昇温開始時 0 Torr, 864 → 600°C へ降温時 23.2 Torr)を取り除いた。この系に対する 739 ~ 889°C の温度範囲での平衡分解圧の測定結果を Fig. 2.13 に示す。平衡分解圧は 750, 800 および 850°C でそれぞれ、0.0573 気圧 (43.6 Torr), 0.192 (145.6) および 0.575 (436.9) であり、平衡圧は 878°C で 1 気圧に達する。

Ni SO₄ の熱分解反応においては、反応(8)に従って発生した SO₃ が反応(9)に従ってさらに



SO₂ と O₂ に分解するので、気相中には SO₃, SO₂ および O₂ が共存している。これは Ni SO₄, Ni O が低いながら反応(9)に触媒活性をもつためである。このため反応(9)が確実に平衡に達するよう、試料ホルダー中に白金線を共存させて測定を行った。従って反応(8)に関する平衡分解圧を次のように算出することができる。圧力の単位に水銀マノメーターから直読した Torr の値を使用すると、次の関係が成立している。ここで

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{P_{SO_3}}{760} \\ K_2 &= \frac{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{760^{1/2} \cdot P_{SO_3}} \\ P_{total} &= P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2} \\ P_{SO_2} &= 2 P_{O_2} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

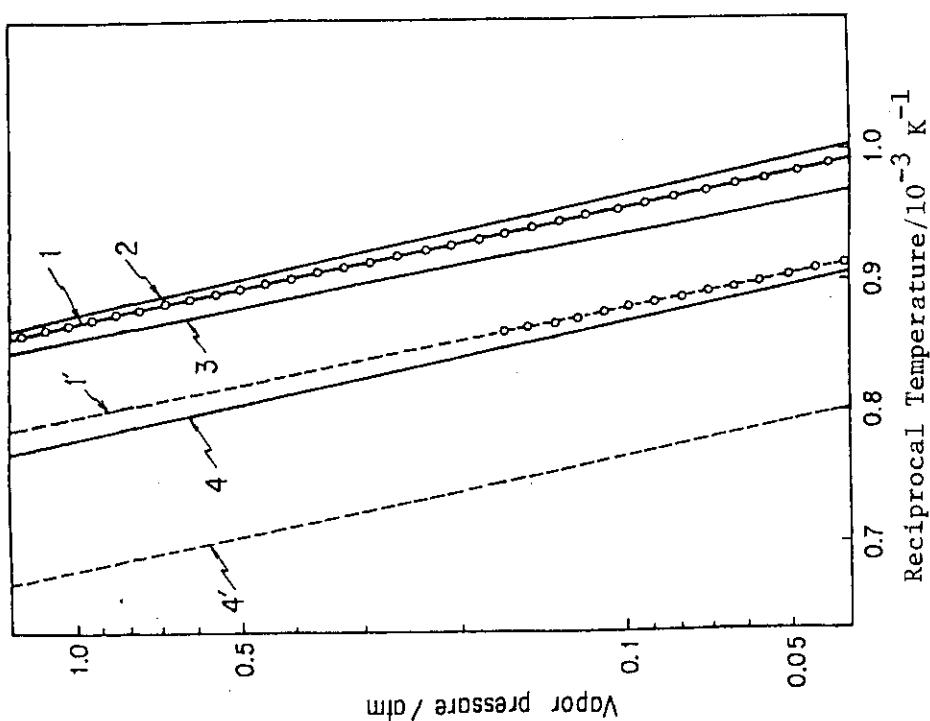
K₁, K₂ はそれぞれ反応(8)と(9)の平衡定数であり、P_i は全平衡分解圧あるいは化学種 i の分圧である。Kubaschewski の関係式(11)⁴²⁾から

$$\Delta G_2 = 22600 - 21.36 T \quad (11)$$

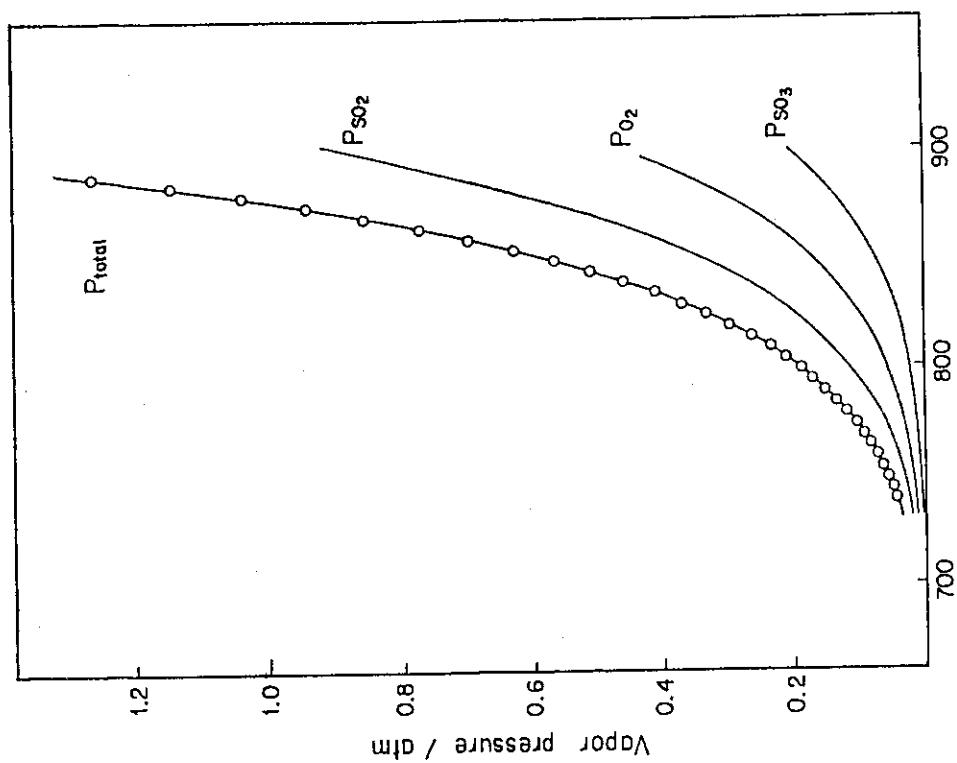
反応(9)に関する任意の温度における自由エネルギー変化量 ΔG_2 を求め、次いで K₂ を得る。

P_{total} と P_{SO₂} の間に次の三次方程式が成立しているから、これに K₂ と平衡分解圧 P_{total} の

$$(\sqrt{P_{SO_2}})^3 + \frac{3}{2} K_2 \sqrt{760} (\sqrt{P_{SO_2}})^2 - P_{total} \cdot K_2 \sqrt{760} = 0$$

Fig. 2.14 Decomposition pressure vs. $1/T$ plot of NiSO_4 .

1: observed total press., 1': SO_3 partial
press. calcd. from observed total press. (1),
2: total press. (4)
3: total press. (42)
4: total
press. calcd. from data (41)
4': SO_3 partial
press. calcd. from data (41)

Fig. 2.13 Equilibrium decomposition pressure of NiSO_4 , and calculated partial pressures of component gases.

実測値を入れて P_{SO_2} を求めることができる。 P_{SO_2} が得られれば、式(9)の下の二つの関係式を用いて、反応(8)に関する平衡分解圧 P_{SO_3} が算出できる。平衡分解圧 P_{SO_3} は次式で表わされる。

$$\log P = 10.1 - 12.6 \times 10^3 / T \quad (12)$$

Fig. 2.14 に、本測定で得た P_{total} と P_{SO_3} を $\log P - 1/T$ に整理して示す。久島,⁴⁴⁾ T. Karwan⁴²⁾ Barin-Knacke⁴¹⁾ による P_{total} さらに文献⁴¹⁾による P_{SO_3} も同時に示す。実測値は、久島のデータと近く、大きな平衡分解圧となっている。

2.3 Ni SO₄ • n H₂O の脱水反応速度

2.3.1 実験

NIS プロセスの循環物質である硫酸ニッケル 6 水塩の脱水反応を、大容量熱天秤(理学電機製)を用い、定温法により解析した。試料は試薬の硫酸ニッケル 6 水塩(小宗化学製)を乳鉢で粉末にしたもの約 450 mg 用いた。試料容器には蓋がのせられるようにし、蓋のある場合とない場合について測定した。測定中に発生した水蒸気は Ar ガス(流量 60 ml/min)により系外へページした。

2.3.2 結果と考察

77 ~ 370°C の温度範囲で測定した重量減少曲線(TG 曲線)を次のように区切り、解析した。

(1) 6 H₂O → 5 H₂O の脱水反応

5 水塩までの脱水速度は一定となり、速度式は

$$dx/dt = k_1 \quad (1)$$

で与えられる。TG 曲線から勾配 k_1 を求め、その対数と絶対温度の逆数をプロットし、Fig. 2.15 に示した。図から明らかのように 140°C 付近で直線が折れているのがわかる。図の直線の勾配から活性化エネルギーを求めると、140°C 以下では蓋のない場合が 8 kcal/mol、蓋のある場合は 13 kcal/mol、140°C 以上ではどちらの場合も 4.5 kcal/mol が得られた。

(2) 5 H₂O → 4 ~ 3.5 H₂O の脱水反応

5 水塩からの重量減少は曲線的に進むが、130°C 以下では 4 ~ 3.5 水塩で脱水反応は停止してしまう。この段階の脱水速度は

$$dx/dt = k_2 (1-x)^{1/2} \quad (2)$$

と仮定すると、積分式

$$2 \{ 1 - (1-x)^{1/2} \} = k_2 t \quad (3)$$

が得られ、 $2 \{ 1 - (1-x)^{1/2} \}$ を t に対してプロットすると原点を通る直線関係が得られる。この直線の勾配から k_2 を求め、その対数を $1/T$ に対してプロットしたものを Fig. 2.15 に示す。図から活性化エネルギー 8.5 kcal/mol(蓋のない場合)と、12 kcal/mol(蓋のある場合)が求められた。

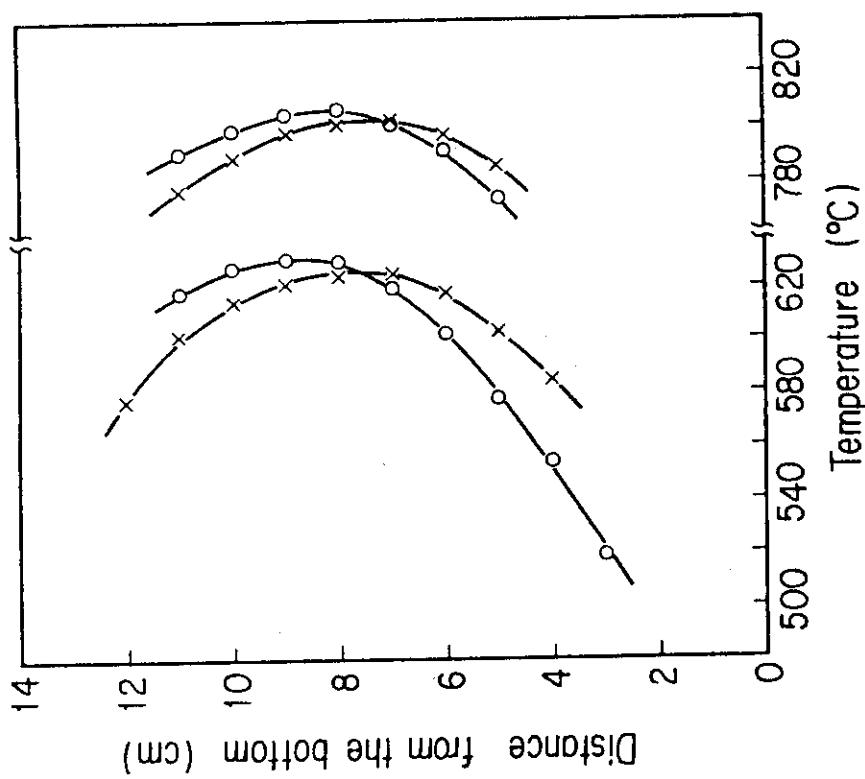


Fig. 2.16 Temperature distribution along the reactor axis. (Temperature measured by inserting a thermocouple from the top (x) and from the bottom (o) of the reactor).

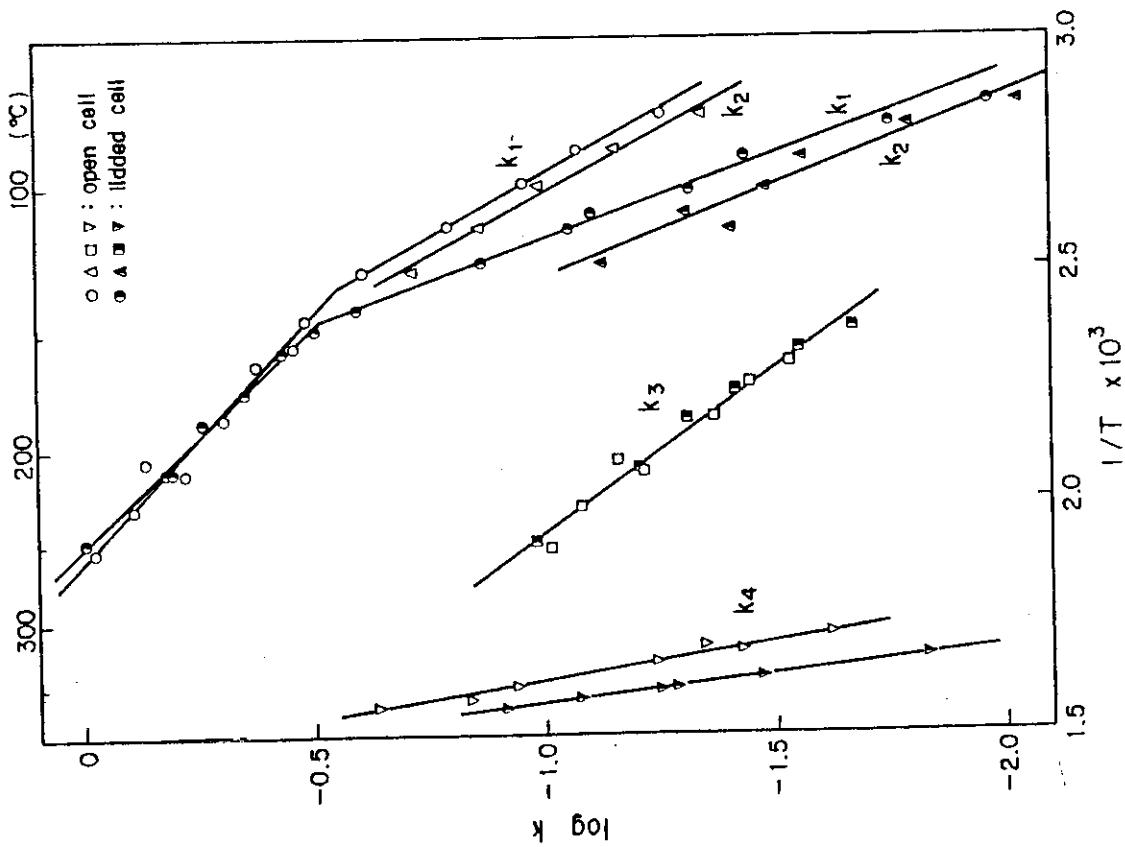


Fig. 2.15 Arrhenius' plot of dehydration of hydrous nickel sulfate.

(3) $5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応

140 ~ 250°C の間では 1 水塩まで脱水反応が進む。ここでは表面反応が律速の場合を考える。

試料重量を W とすれば速度式

$$-\frac{dw}{dt} = kW^{2/3} \quad (4)$$

が与えられる。これを積分し、 $t = 0$ のときに $W = W_0$ (初期重量) を代入すると

$$W_0^{1/3} - W^{1/3} = \frac{1}{3} kt \quad (5)$$

が得られる。変化率 x を用いて $W = W_0 (1 - x)$ を代入すると

$$1 - (1 - x)^{1/3} = \frac{k}{3} W_0^{-1/3} t \quad (6)$$

となり、 W_0 は定数であるから $\frac{k}{3} W_0^{-1/3} = k_3$ とおけば

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_3 t \quad (7)$$

となる。 $1 - (1 - x)^{1/3}$ を t に対してプロットすると原点を通る直線が得られ、この勾配から求めた k_3 の対数と $1/T$ の関係を Fig. 2.15 に示す。図から計算するとこの段階の活性化エネルギーは、蓋のあるなしにかかわらず 6.5 kcal/mol である。

(4) $1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 無水塩の脱水反応

300°C 以上では 1 水塩が無水塩まで脱水される。脱水の速度式を

$$\frac{dx}{dt} = k_4 (1 - x) \quad (8)$$

と仮定し、その積分式

$$\ln \{ 1/(1 - x) \} = k_4 t \quad (9)$$

から $\ln \{ 1/(1 - x) \}$ を t に対してプロットすると原点を通る直線が得られた。この勾配から k_4 を求め、前述したようにプロットしたものを Fig. 2.15 に示した。図より計算した活性化エネルギーは蓋のない場合が 29 kcal/mol、蓋のある場合は 39 kcal/mol である。

以上をまとめると、6 水塩から 5 水塩までの脱水は反応が 0 次で進むことから、水蒸気の容器外部への拡散が律速と考えられる。これは、試料容器に蓋をのせて水蒸気の拡散を抑制した場合、著しく反応速度が小さくなることからも肯定できる。しかしながら、140°C 以上では水蒸気圧が高くなり、蓋の影響はほとんどみられない。5 水塩から 4 ~ 3.5 水塩までの脱水は 130°C 以下の観察される。蓋の影響がはっきりと現れ、外部拡散が律速となることを示している。5 水塩から 1 水塩までの脱水は 140 ~ 250°C で起り、表面反応が律速段階になっている。蓋の影響は全く無いことから、平衡蒸気圧はかなり高いものと考えられる。1 水塩の脱水は 300°C 以上で始まり反応は 1 次で進む。蓋の影響が強くみられ平衡蒸気圧はあまり高くない。解析結果を Table 2.1 にまとめて示した。

2.4 Ni I₂ の熱分解反応速度(I)

NIS プロセスの循環物質である沃化ニッケルの熱分解反応を下皿型の熱天秤を用い、定温測定法により反応速度を求めた。

Table 2.1 Dehydration of hydrous nickel sulfates

reactions	rate equations	temp. (°C)	n	E _a (kcal/mol) open cell lidded cell
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\frac{dx}{dt} = k_1$	80 - 140 140 - 250	0	8 4.5
$\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\frac{dx}{dt} = k_2 (1-x)^{1/2}$	80 - 130	1/2	8.5
$\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$	$1-(1-x)^{1/3} = k_3 t^*$	140 - 250	2/3	6.5
$\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\frac{dx}{dt} = k_4 (1-x)$	300 - 370	1	2.9
				3.9

n ; order of reaction, E_a ; activation energy, * for convenience

2.4.1 実験法

沃化ニッケルの熱分解で生成した沃素のために、2.3で用いたような上皿型の熱天秤では天秤室の腐食がはげしく、故障の原因となることがわかった。そこでこの実験では下皿型である島津製熱重量測定装置（TG A-31）を使用した。また、一定温度で測定を行うため速やかに所定の温度が得られるような電気炉が必要となった。この条件に合う電気炉として赤外線イメージ炉を選び、石英反応管の外側を白金箔で包み、これを加熱制御することによって反応管内の温度を一定に保った。反応管内の温度分布をFig. 2.16に示したが、反応管の上部から熱電対を入れた場合と下部から入れた場合とでは同じ位置でも測定値が異り、したがって2種類の温度分布が得られた。これは熱電対先端からの伝熱状態が異なるためと考えられる。そこで2つの温度分布曲線が交わっている部分、すなわち電気炉下端から7~8 cmの部分に試料セルが位置するようにし、この部分の温度を反応温度とした。

予備実験の結果、普通の型の試料セルでは分解生成物である沃素がセル内に滞留し、そのため試料付近の沃素分圧が高くなり分解反応速度が抑えられることが明らかとなった。ここではセル内にアルミナ粉末を充填し、その上に試料を乗せて沃素の排出を容易にした。

試料は試薬の沃化ニッケル6水和物 ($\text{Ni I}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) をヘリウムガス雰囲気で60°C以下で脱水したものを粉末化してデシケータ内に保存した。試料セルの大きさは10 mm(外径)なので、試料は直径7 mm程度の部分に均一に乗るようにした。

キャリヤーガスは高純度ヘリウムを用い、反応管までの配管は二重管として外側にアルゴンガスを流し、空気の混入を防いだ。テールガスはチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いたガス洗びん中にバブリングし、沃素をトラップした。

温度は最初300°Cで一定に保ち、重量変化が無くなったのを確認した後に所定の温度まで昇温した。温度が一定になるまでの所要時間は4~5分程度であった。

2.4.2 結果と考察

(1) 試料量の影響

反応温度493°C、キャリヤーガス流量120 ml/min(流速; 38 cm/min)において試料量を変えた時の反応率と反応時間の関係をFig. 2.17に示した。装置上の制約から試料量は10~50 μmol (3~16 mg) の範囲で変化させた。図より反応の初期の直線部分の勾配から初期反応速度を求め、試料量に対してプロットしたものをFig. 2.18に示した。初期反応速度は試料の仕込量が減少するにつれて大きくなるが、25 μmol (8 mg) 附近から急激に増加する。これは、一定面積上に試料の粉末を乗せた場合、その充填状態が25 μmol 附近を境にして異なるためと考えられる。すなわち、25 μmol 以下では粒子間のすき間が大きくなり、分解生成物である沃素の排出が速やかに行われるものと思われる。この実験では測定精度も考慮して、17~18 μmol (5.3~5.6 mg) の試料量を標準条件とした。

(2) キャリヤーガス流量の影響

反応温度493°C、試料量18 μmol 、ヘリウムガス流量60~330 ml/min(流速; 20~105 cm/min)の条件における反応率と反応時間の関係をFig. 2.19に示した。図から1)の場合と同様にして初期反応速度を求め、ヘリウムガス流速に対してプロットしたものをFig. 2.20に示した。

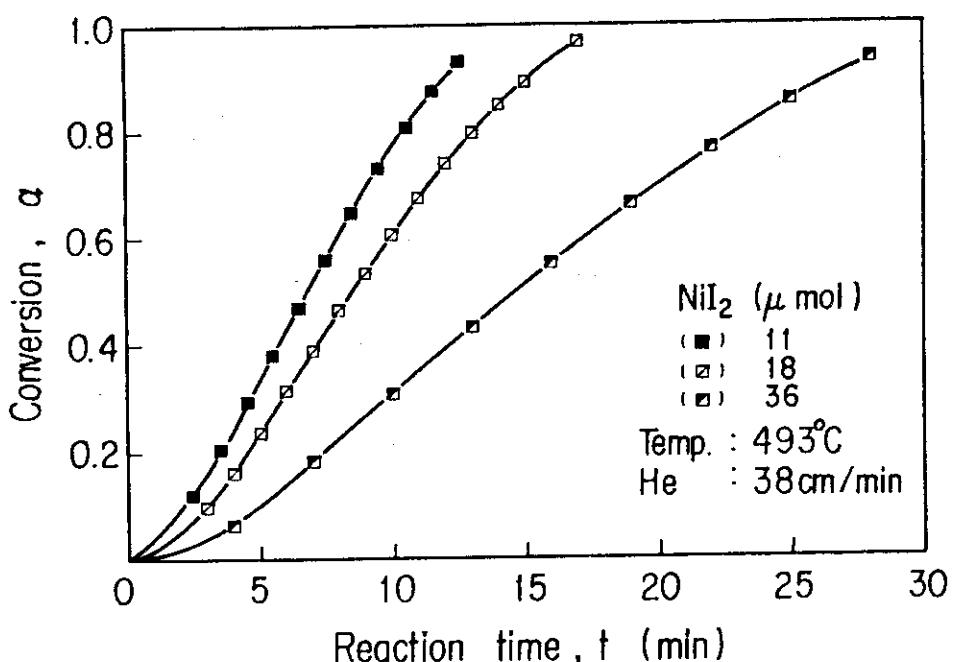


Fig. 2.17 Time dependence of conversion with various NiI_2 amounts.

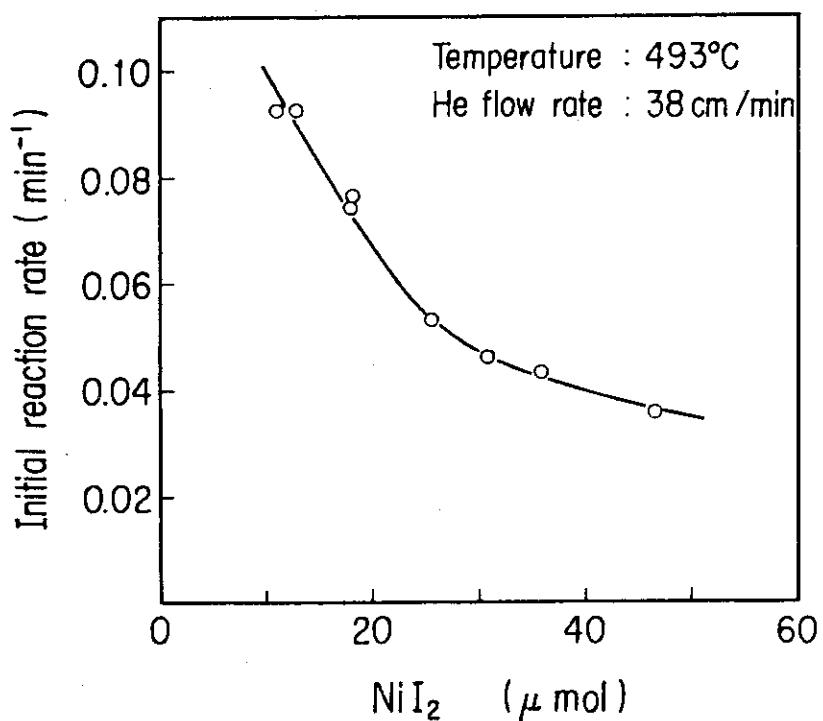


Fig. 2.18 Effect of NiI_2 amount on the initial reaction rate.

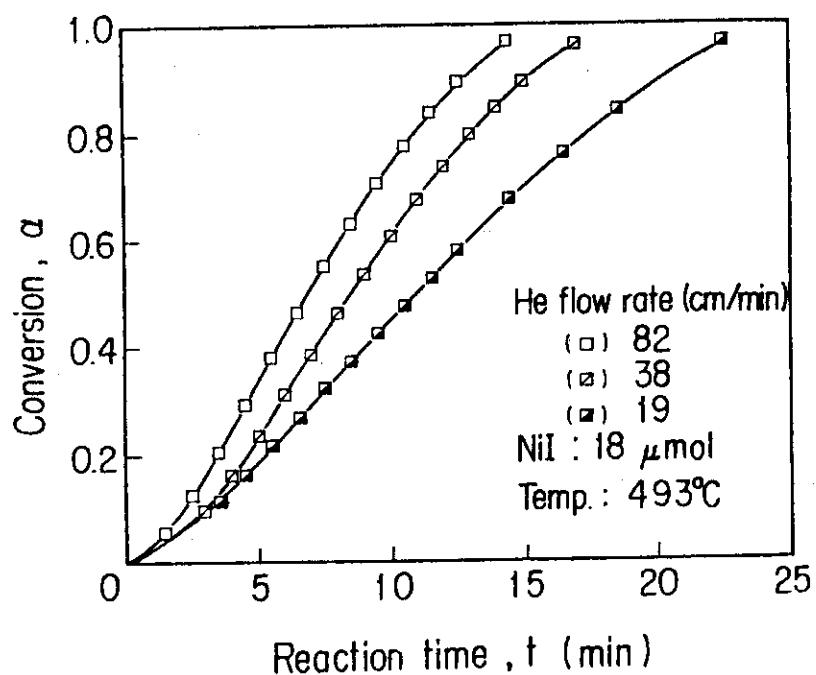


Fig. 2.19 Time dependence of conversion at various He flow rates.

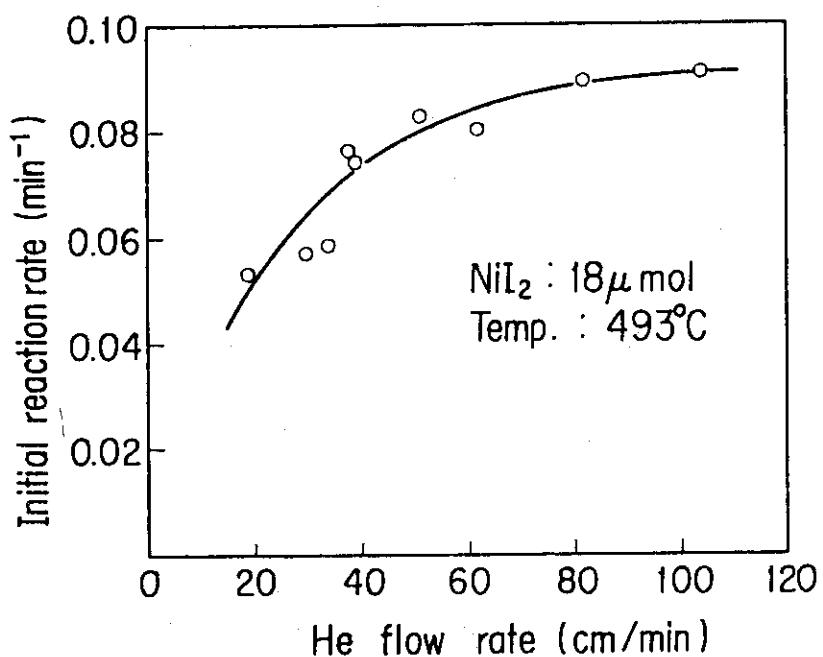


Fig. 2.20 Effect of He flow rate on the initial reaction rate.

図から明らかなように 80 cm/min (250 ml/min) 以上の流速では初期反応速度は一定値 (0.09 min^{-1}) をとり、この領域では試料内部での拡散律速あるいは反応律速になっているものと考えられる。一方、(1)での測定条件 (38 cm/min) ではまだ流速が充分でなく、ここでは試料表面からの拡散が律速となっていることがわかる。以降の測定ではヘリウムガス流速 80 cm/min を標準条件とした。

(3) 反応温度の影響

試料量 $18 \mu\text{mol}$, ヘリウムガス流速 80 cm/min, 反応温度 $438 \sim 493^\circ\text{C}$ での測定結果を Fig. 2.21 に示した。この結果をもとに Achar らの方法 (2.5 で詳しく述べる) を用いて速度式を推定した。すなわち、反応時間 t と反応率 $\alpha = 0.5$ のときの反応時間 $t_{0.5}$ との比を求め、 α と $t/t_{0.5}$ の関係を Fig. 2.22 に示した。図からここで実験結果は反応速度式 $[-\ell \ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$ と $1 - (1-\alpha)^{1/2} = kt$ の間に存在していることがわかる。つぎに、いま微分形の速度式を次のように仮定する。

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

両辺の対数をとると

$$\log(d\alpha/dt) = \log k + n \log(1-\alpha) \quad (2)$$

もし、 $\log(d\alpha/dt)$ VS. $\log(1-\alpha)$ をプロットした時に直線関係が得られれば、その勾配から反応次数 n が、また直線と $1-\alpha = 1$ の交点から反応速度定数 k が求められる。そこで Fig. 2.21 から各反応率における反応速度 $d\alpha/dt$ を曲線の接線の勾配から求め、未反応率 $(1-\alpha)$ に対して $\log - \log$ プロットしたものを Fig. 2.23 に示した。この結果 $n = 0.27 \sim 0.33$ が得られ、微分形の速度式は

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^{1/3} \quad (3)$$

となる。(3)式を積分形にすると

$$1 - (1-\alpha)^{2/3} = (2/3)kt \quad (4)$$

ここで測定結果から左辺を計算し、反応時間 t との関係を Fig. 2.24 に、また前述の積分形速度式からも同様にして Fig. 2.25, 26 に示した。これらのうちで直線関係の最も良いのが Fig. 2.24 であり、したがってここで測定結果は(3)式をもとに整理した。Fig. 2.23 および Fig. 2.24 から、それぞれ速度定数 k を求め、その Arrhenius プロットを Fig. 2.27 に示した。微分法 Fig. 2.23 から得られた速度定数も、積分法 Fig. 2.24 から求めたその値もほぼ等しく、Fig. 2.27 から計算された活性化エネルギーおよび頻度因子は、 37 kcal/mol , $4.3 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ である。

2.5 Ni I₂ の熱分解反応速度 (II)

沃化ニッケル (Ni I₂) の熱分解反応に関する研究はほとんど行われていない。そこで 2.4 節で報告した熱天秤 (TG) 法による基礎実験と平行して、実験装置のスケールアップに必要な工学的基礎データを得ることを主な目的として研究を進めた。

まず、沃化ニッケルの熱分解反応速度を測定するために、生成した沃素 (I₂) の定量法を検討し、次いで、熱分解反応速度の各種反応条件による影響を検討した。

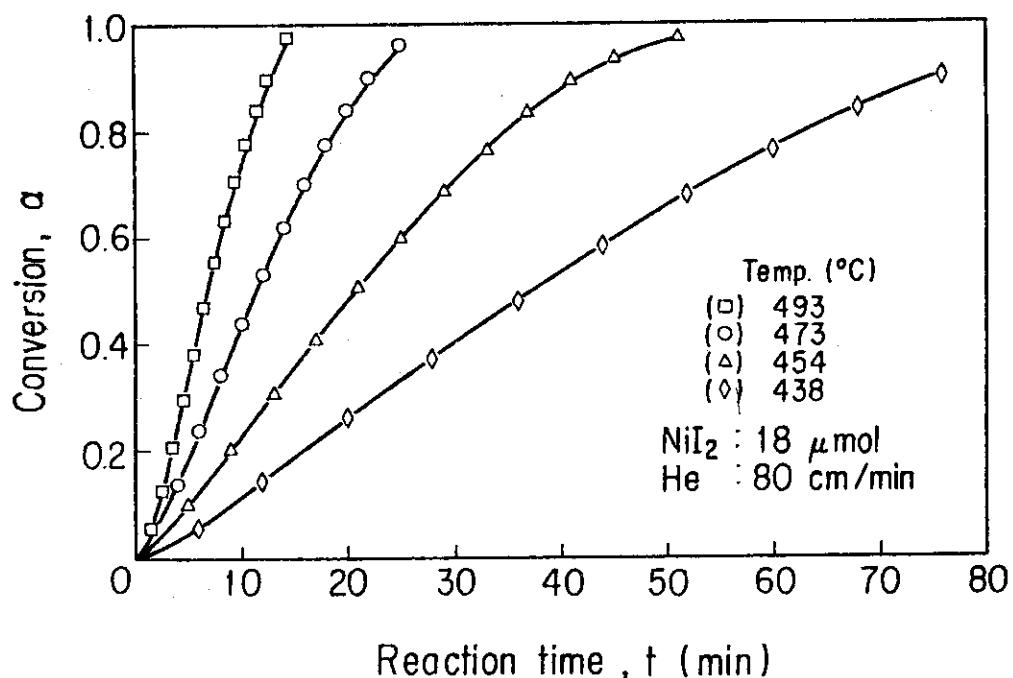


Fig. 2.21 Time dependence of conversion at various reaction temperature.

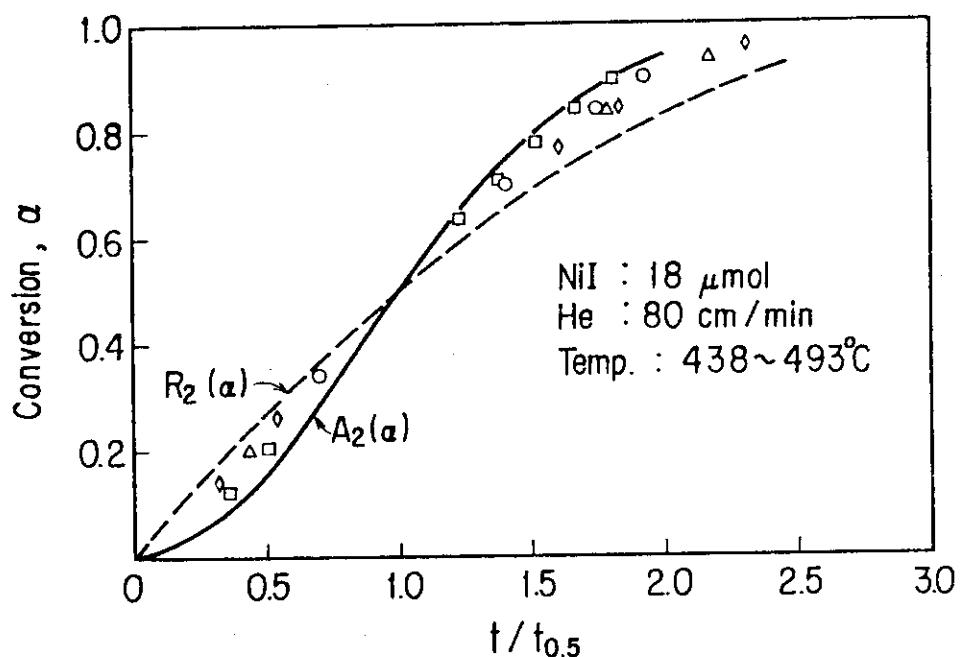


Fig. 2.22 Observed and calculated decomposition of NiI₂ by equations: $A_2(\alpha)$, $kt = (-\ln(1-\alpha))^{0.5}$, $R_2(\alpha)$, $kt = 1 - (1-\alpha)^{0.5}$.

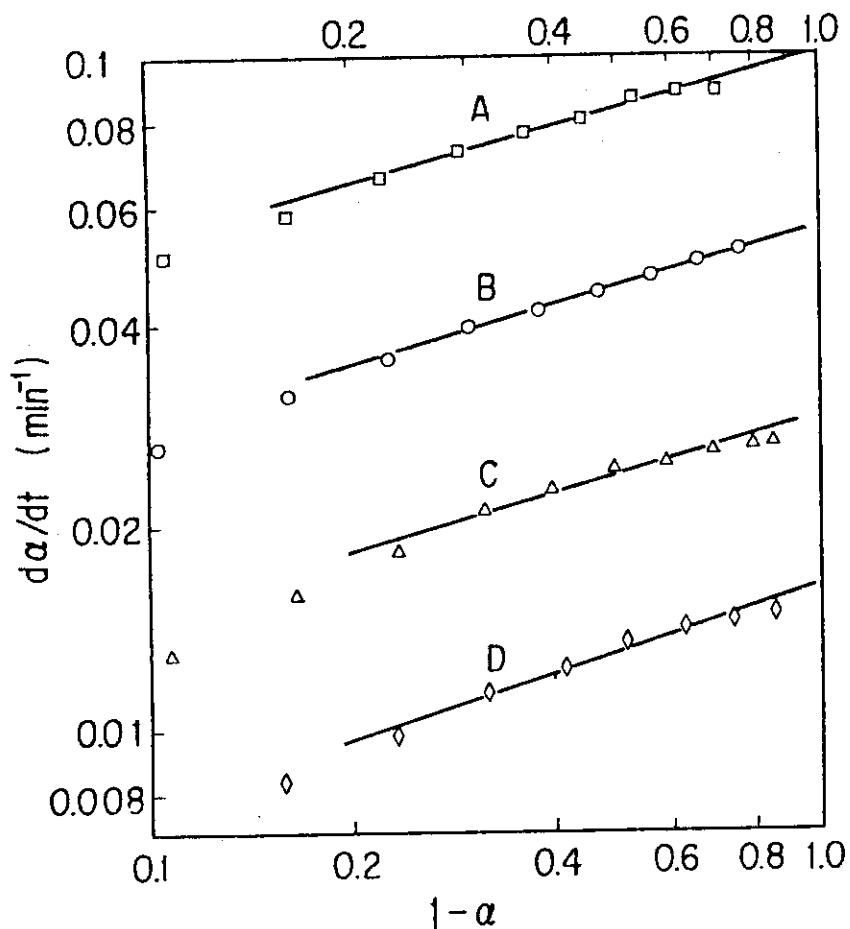


Fig. 2.23
 $d\alpha/dt$ vs. $(1-\alpha)$ for decompositon of NiI_2 .
 A) 493°C , B) 473°C , C)
 454°C , D) 438°C

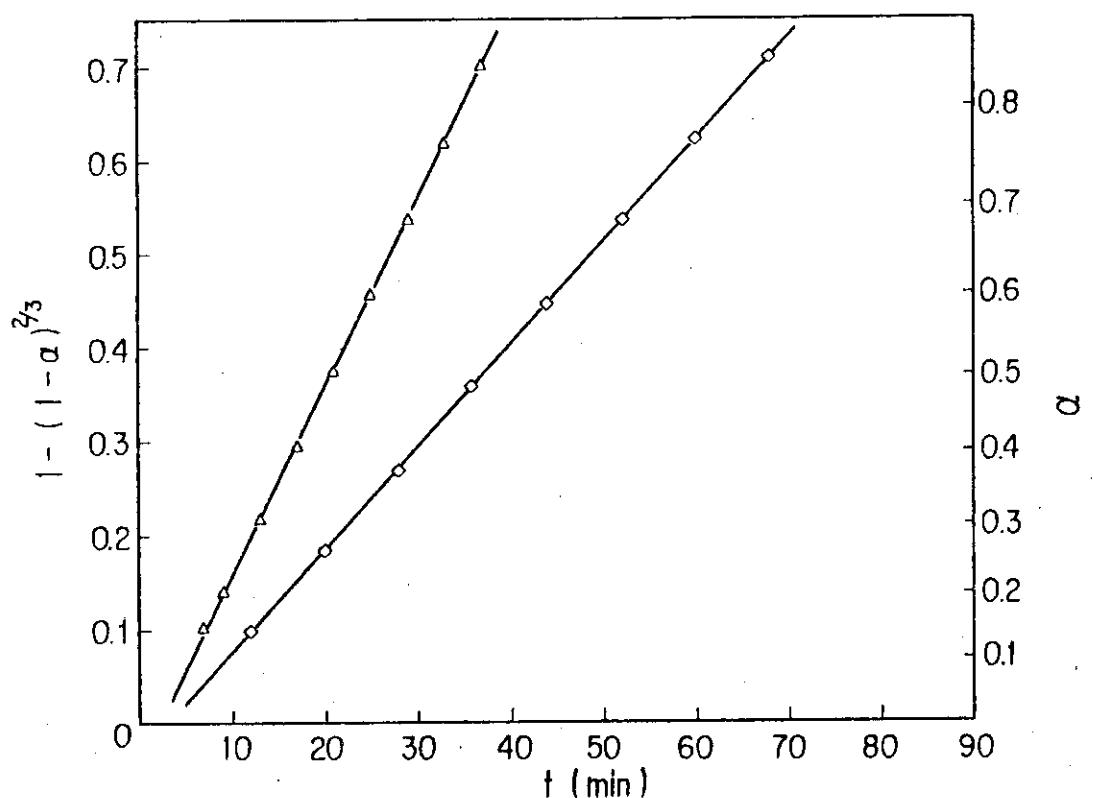


Fig. 2.24 $1 - (1-\alpha)^{2/3}$ vs. reaction time for decompositon of NiI_2 .
 (Δ) 454°C , (◇) 438°C

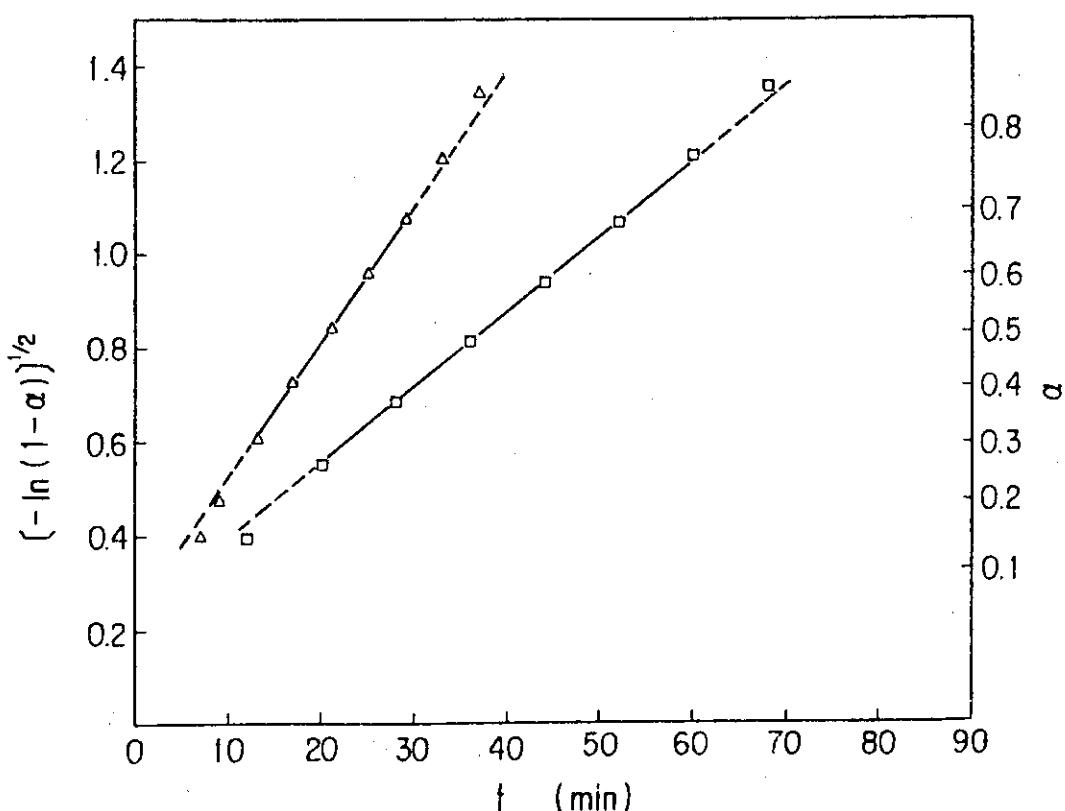


Fig. 2.25 $(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$ vs. reaction time for decomposition of NiI_2 .
 (Same symbols as in Fig. 2.24)

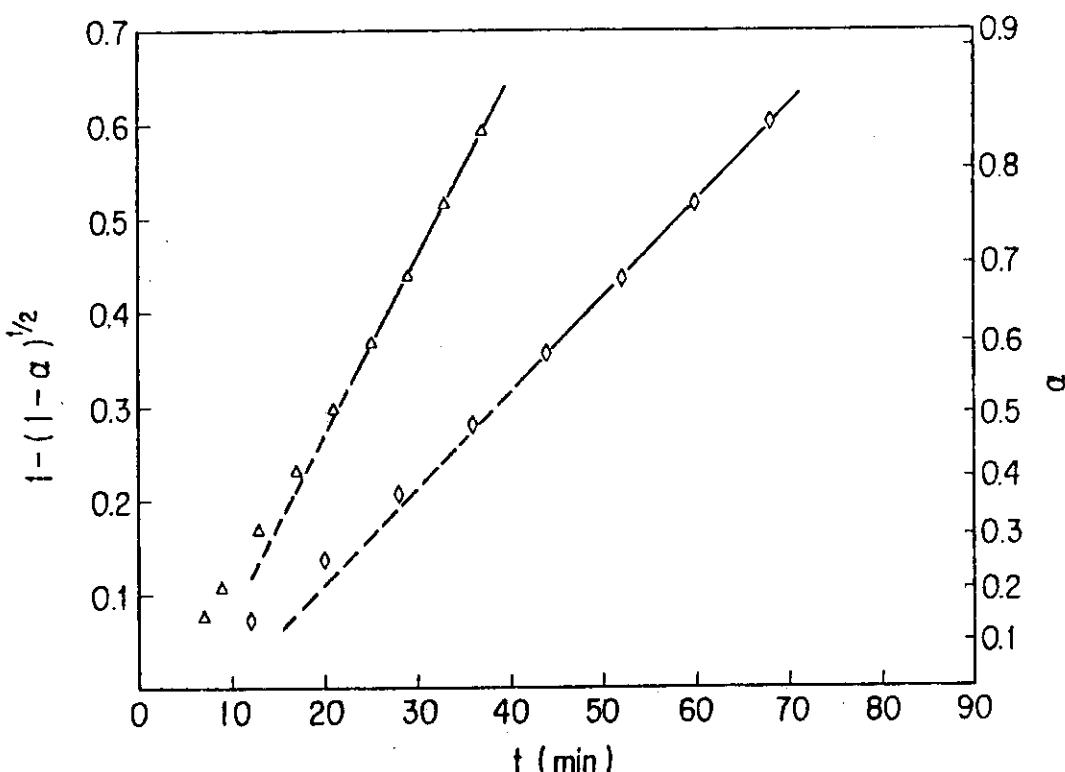
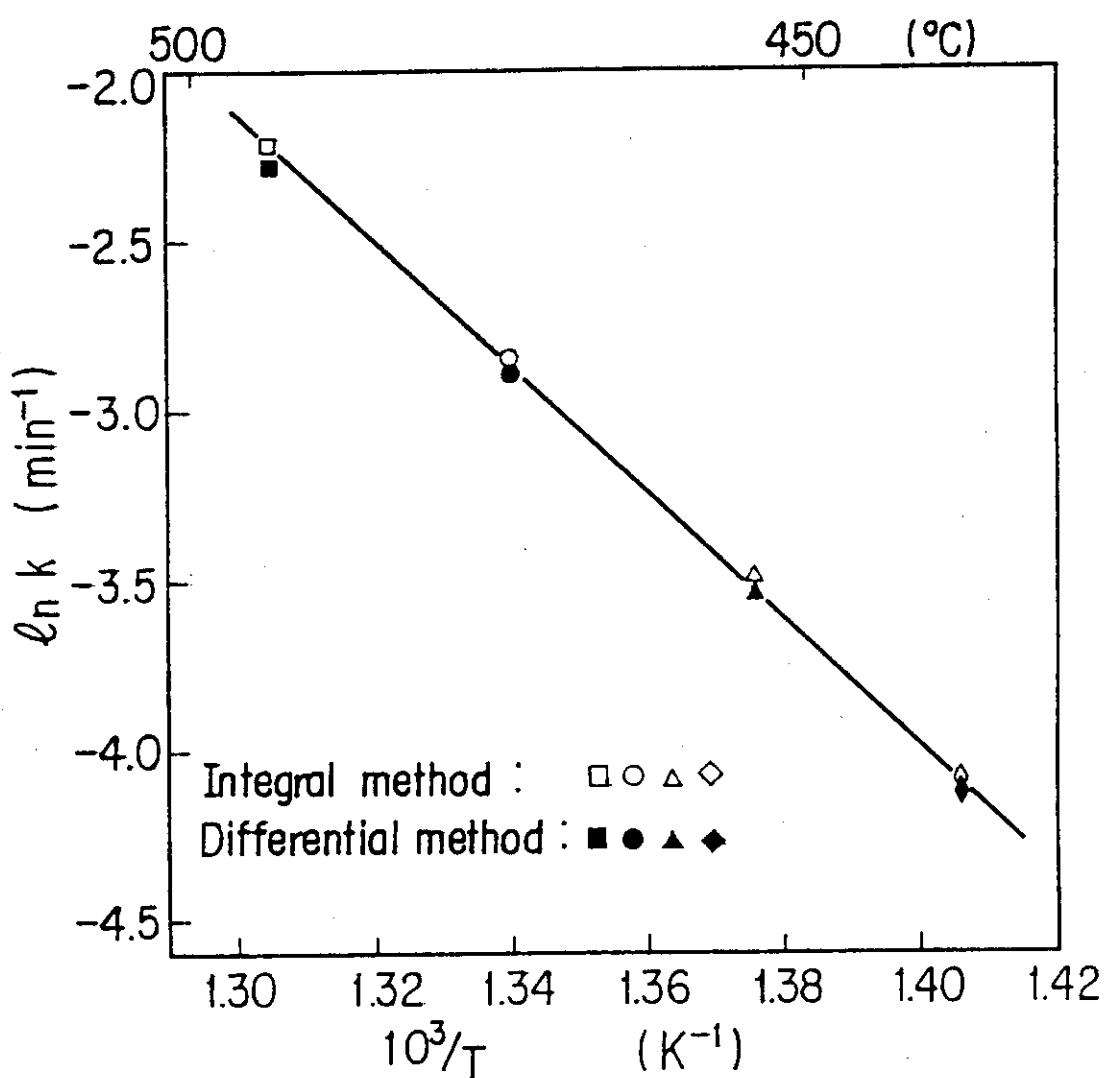


Fig. 2.26 $1-(1-\alpha)^{1/2}$ vs. reaction time for decomposition of NiI_2 .
 (Same symbols as in Fig. 2.24)

Fig. 2.27 $\ln k$ vs. $1/T$ for decomposition of NiI_2 .

(Open symbols calculated from slopes in Fig. 2.24. Solid symbols from extrapolation of straight lines to $(1-\alpha)=1$ in Fig. 2.23)

2.5.1 沃素の分析法

(1) 沃素の捕集および定量法^{45,46)}

沃化ニッケルの熱分解を行う場合、生成する沃素の捕集法の検討は二つの点で重要である。第1は熱分解反応速度を求めるために、生成した沃素を正確に定量すること、第2はNISプロセスの1ステップとして大量の沃素を効率よく固体で捕集することである。ここでは、第1の目的について検討した。この場合、以下に列挙したようにいくつかの定量法が考えられる。

- 1) 沃化カリウム(KI)水溶液に捕集し、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)水溶液で直接滴定する。
- 2) 固体で捕集した沃素にKI水溶液を加えて、チオ硫酸塩水溶液で滴定する。
- 3) 沃素をチオ硫酸ナトリウムあるいは亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)水溶液に捕集し、還元して沃素イオン(I^-)にしてイオンメータで測定する。
- 4) その他、電位差滴定、クーロメトリー滴定等により定量する。

以上の中で1)は最も多用されているが、熱分解反応速度を求めるにはサンプリング等に問題があり、連続的に測定可能な3)の方法が適していると考え、この測定法を中心に沃素の定量法を検討した。

(2) 沃素イオン電極を用いた測定法

1) 沃素の捕集

沃化ニッケルの熱分解反応速度を求めるためには、熱分解で生成した沃素を全て水溶液に捕集しなければならない。そこで固体の沃素を丸底フラスコ(500 ml)に入れて加熱し、アルゴンガスをキャリアーに用いて沃素の挙動を検討した。

フラスコに沃素25 gを入れ、135°C($P_{\text{I}_2} = 190 \text{ Torr}$)に加熱し、アルゴンを200 ml/min流した。ラインはパイレックスガラス管を用い、沃素の析出を防止するためにリボンヒーターを巻いて150°C程度に加熱した。捕集溶液には0.1~1 NのKI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, および Na_2SO_3 水溶液を用い、それぞれの溶液への沃素の溶解状態を観察した。この場合捕集容器としてガス洗浄びん(内容積約200 ml)を用い、捕集溶液100 mlを入れた。

実験の結果、熱分解反応を行う場合に注意しなければならない問題点がいくつか明らかになった。

a) 沃素はアルゴンより重いため、フラスコ内によどむ傾向が観測された。そのために、沃素はアルゴンとの分圧から計算した値の約20%しか捕集容器へ流れなかった。このことから実際の熱分解を行う場合には反応管は横型にすることが望ましい。

b) ライン途中での沃素の析出は150°Cで十分に防止できるが、捕集容器入口は加熱できなかったために、この部分に沃素が集中的に析出した。熱分解実験では捕集容器の構造を工夫する必要がある。

c) 捕集水溶液への沃素の溶解速度は速く、いずれの溶液でも0.1 N程度の濃度で十分である。

2) 捕集溶液の選択

沃素イオン電極を用いて測定するためには、捕集される沃素は水溶液によって還元($\text{I}_2 + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$)されなければならない。さらに、沃素イオン電極がその水溶液中で安定に作動することが必要である。そこで、容易入手できそうな化学薬品の水溶液中の還元電位(vs. SHE)を

調べ、沃素の還元電位と比較した⁴⁷⁾:

反応	応	還元電位(V)
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$		-1.4
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$		-0.9
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$		-0.58
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		0.17
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		0.20
$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$		0.20
$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^-$		0.5355

上記の反応は、 I_2 の還元電位よりすべて卑なものばかりであるから、 I_2 はこれらの反応と組合せることによって還元される。このことから、 SO_3^{2-} あるいは $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の溶液を選ぶのが適当である。そこで亜硫酸ナトリウムとチオ硫酸ナトリウム水溶液について検討することにした。

3) 沃素イオン電極による測定

沃素イオン電極（東亜電波製、I-125）と塩化銀参照電極をイオンメータ（東亜電波製、1M1B型）に接続して、0.1Nの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と Na_2SO_3 水溶液について沃素を無添加の場合について、先ず測定した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液では、イオンメータの指示は約570 ppmと高い値を示したが、 Na_2SO_3 水溶液中では約0.5 ppmであった。

そこで、 Na_2SO_3 水溶液の濃度(N)を変えて測定したときのブランク試験の結果をまとめてTable 2.2に示した。イオンメータの指示は、水溶液濃度が高くなるにつれて大きくなるが、1Nで3 ppm、2Nでも11.5 ppmであることから、1N以下では熱分解反応速度の測定に十分使用できることが明らかになった。

次に、イオンメータによる測定精度を検討した。 I_2 を0.1モル秤量して0.5N Na_2SO_3 水溶液に溶解して1ℓ(I⁻濃度0.2N、25400 ppm)とし、この沃素イオン水溶液をTable 2.2に示した各濃度の Na_2SO_3 水溶液50 mlに滴下して、実際の濃度(C_{cal})とイオンメータによる指示(C_{obs})を比較した。 Na_2SO_3 水溶液濃度が1N以上になると、 C_{obs} は C_{cal} より低い値を示すようになった。^{*}この結果から捕集溶液は0.5Nを用いることに決定した。また、長時間、試料溶液中に参照電極を浸漬しておくと、電位が徐々に変化することが明らかになつたので、塩橋(寒天4%を含んだ飽和塩化カリウム溶液をゲル状にしたもの)を用いて試料溶液と接続することとした(測定温度は25°C一定に保つた)。

以上の検討結果を基にしてさらに、0.5N Na_2SO_3 水溶液中の沃素イオン濃度を詳細に測定し、その結果をTable 2.3に示した。表には、0.5N Na_2SO_3 水溶液50 ml中に、沃素イオン標準液(10000 ppm in 0.5N Na_2SO_3)を滴下してI⁻濃度を変えたときの計算値(C_{cal})と実測値(C_{obs})、それに測定経過時間を示している。3000 ppmまでは計算値と実測値はほぼ一致することが明らかである。3000 ppm以上になると、実測値は計算値(真の濃度)より低い傾向を示す。30分以内の測定であれば、5000 ppmの場合でも測定誤差は5%以内である。Table 2.4に

* 1N Na_2SO_3 水溶液中に一晩沃素イオン電極を浸漬したのち、測定に用いると応答速度が著しく低下した。

Table 2.2 The value of pH and blank value of I⁻ concentration observed by use of iodine ion-selective electrode for Na₂SO₃ solution at 25°C

Concentration of Na ₂ SO ₃ N	pH	Blank value ppm
0.1	9.3	0.55
0.2	—	0.70
0.5	9.8	1.40
1.0	9.8	3 - 4.5
2.0	—	11.5

The blank value is 570 ppm in 0.1 N Na₂S₂O₃ solution.

Table 2.4 Comparison of I⁻ concentration observed by use of iodine ion-selective electrode with calculated one in 0.5 N Na₂SO₃ at 25°C

Volume of I ⁻ solution added ^a v (10 ⁻³ dm ³)	I ⁻ concentration, ppm		Elapse of time min
	C _{cal} ^b	C _{obs}	
2.0	977	1050	0
4.0	1880	1900	
6.0	2720	2650	30
8.0	3500	3200	
10	4230	3650	60
12	4920	4100	
15	5860	4500	90
20.5	7390	5200	
25	8470	5600	
30	9530	6000	
35	10500	6300	130
40	11300	6600	140

^aThe solution is I⁻ concentration of C, 2.54 × 10⁴ ppm in 0.5 N Na₂SO₃.

^bThe C_{cal} is calculated from the equation: C_{cal} = C[v/(v + v_o)], where v_o is 50 × 10⁻³ dm³.

Table 2.3 Comparison of I^- concentration observed by use of iodine ion-selective electrode with calculated one in 0.5 N Na_2SO_3 at 25°C

Volume of I^- solution added ^a $v (10^{-3} dm^3)$	I^- concentration, ppm		Elapse of time min
	C_{cal} ^b	C_{obs}	
0	0	1.4	0
0.2	39.8	43	
0.4	79.4	85	
0.6	119	125	
0.8	158	160	
1.0	196	200	7
1.5	291	300	
2.0	385	390	
2.5	476	480	
3.0	566	570	
4.0	741	750	
5.0	909	920	16
6.0	1070	1100	
8.0	1380	1400	
10	1670	1700	22
14	2190	2200	
16	2420	2400	
18	2650	2650	
20	2860	2850	29
25	3330	3300	
30	3750	3650	
35	4120	4000	
40	4440	4250	
45	4740	4500	35
50	5000	4750 → 4100 ^c	

^aThe solution is I^- concentration of C, 1×10^4 ppm in 0.5 N Na_2SO_3 .

^bThe C_{cal} is calculated from the equation: $C_{cal} = C[v/(v + v_0)]$, where v_0 is $50 \times 10^{-3} dm^3$.

^cThe value of 4750 ppm decreased to 4100 ppm after ca. 60 min.

I^- 濃度が高い場合の結果を示した。この場合には用いた沃素イオン標準溶液が高濃度であり、(25400 ppm in 0.5 N Na_2SO_3)、測定時間も長くした。 $C_{obs} = 2650$ ppmの場合には C_{obs}/C_{cal} ≈ 0.97、であるが $C_{obs} = 3200$ ppmになると、 C_{obs}/C_{cal} ≈ 0.91と測定誤差が急激に増大する。

以上の検討結果から、 NiI_2 の熱分解反応速度は、生成した沃素を0.5 N 亜硫酸ナトリウム水溶液に捕集し、イオンメータで連続的に測定できることが明らかになった。この場合の沃素イオン濃度は最高でも3000 ppm以下にすれば、測定誤差は5%以内である。また、3000 ppm以上になるときは硝酸銀による沈澱滴定法（次の項目で詳細を記す）を併用することにした。

(3) 滴定法

単体沃素は単独ではあまり水に溶解しない(0.2 g/ ℓ , 10°C)ために、通常沃化カリウム(KI)水溶液を用いて三沃化物錯イオン($I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$)として使用することが多い。一般には、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム溶液のような還元剤を三沃化物錯イオン溶液に加えると、当量点に達すると褐色から無色になる。また、終点決定には澱粉溶液を試料に添加すると青色～青紫色を呈するので、これを微量沃素滴定法に用いている。

イオンメータで測定する場合、亜硫酸ナトリウムで沃素を還元してしまうので、上記の滴定法は適用できない。この場合には、一般に硝酸銀水溶液を用いた沈澱滴定により沃素濃度を測定する方法が用いられている。本測定法を(2)で記した沃素イオン標準液の濃度決定に用いた。

以上の二方法について概略を記す。

1) チオ硫酸ナトリウムによる滴定⁴⁶⁾

標定ずみの0.1 N $Na_2S_2O_3$ 水溶液で0.1 Nの I_2 水溶液* 25 m ℓ を滴定する。溶液が微黄色になった後、澱粉指示薬を加え青色が消失まで（実用上は指示薬を添加せず褐色から無色になるまでの滴定で十分である）滴定する。下記のような反応が起り、 I_2 12.69 mg が



0.1 N $Na_2S_2O_3$ 1 m ℓ に相当する。この場合、KIは無関係である。 $I_2 \rightarrow 2 I^-$ となり、 I^- としての濃度は0.1 Nとなる。

0.1 N $Na_2S_2O_3$ 標準液の調製法は、新しく煮沸ずみの水1 ℓ に $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 約25 gを溶解し炭酸ナトリウム0.1 gを加える。0.01 N KIO_3 標準液20 m ℓ , KI 0.2 g, 6 N HCl 0.5 m ℓ をビーカーにとり、上記の0.1 N $Na_2S_2O_3$ で滴定してfactor(f)を求めた。当量点までに $Na_2S_2O_3$ 水溶液は11.9 m ℓ を要した。このときの反応は：



であるから、 $0.01 \times 6 \times 20 = 0.1 \times 11.9 \times f$ より、 $f = 1.0084$ が求まる。6倍することを忘れないようにすることが大切である。なお、0.1 N $Na_2S_2O_3$ 1 m ℓ は KIO_3 3.567 mg に相当する。

2) 硝酸銀による滴定⁴⁸⁾

これは沈澱滴定の一種であり、ハロゲンイオンの定量法として広く用いられている。測定は銀電極と参照電極を電位差計（北斗電工製、Potentiostat/Galvanostat, HA-104型）に接続し、一定量のハロゲンイオン溶液をビーカーにとり、0.1 N 硝酸銀水溶液で滴定すると電位が変

* I_2 12.7 g 秤量し、KI 40 g とともに水30m ℓ に溶解する。さらに水で希釈し1 ℓ にしたもの。

化する。この電位変化より当量点が求まる。ここでは参考電極にダブルジャンクション型の塩化銀電極を用いた。電極の内側は飽和 KCl 水溶液、外側にはハロゲンイオンと無関係な 1N KNO₃ 溶液を用い、試料中のハロゲンイオンの混入を防止した。

この滴定法は、0.5N Na₂SO₃ 水溶液中の I⁻ イオン標準液を調製する場合と、熱分解で捕集した I⁻ 濃度を時々測定し、イオンメータによる測定値が正しいかどうか確認するのに用いた。

0.5N Na₂SO₃ 水溶液中の I⁻ イオン標準液の調製は次のようにして行った。

a) 0.2N I⁻ (25400 ppm) 溶液

0.1モル I₂ を 0.5N Na₂SO₃ 水溶液に溶解して 1ℓ とした。この溶液 5mℓ をとり、0.5N Na₂SO₃ 水溶液を 20mℓ 添加し、0.1N AgNO₃ で滴定して濃度を決定した (Fig. 2.28 参照)

b) 10000 ppm I⁻ (0.0787N) 溶液

0.2N I⁻ 溶液 98.43mℓ をとり、0.5N Na₂SO₃ 水溶液で希釈して 250mℓ とした。

c) 1000 ppm I⁻ 溶液

0.2N I⁻ 溶液 39.37mℓ をとり、0.5N Na₂SO₃ 水溶液で希釈して 1ℓ とした。

d) 10 ppm I⁻ 溶液

1000 ppm I⁻ 溶液 10mℓ をとり、0.5N Na₂SO₃ 水溶液で希釈して 1ℓ とした。

1000 ppm と 10 ppm の標準溶液は、以降の測定で、イオンメータを校正するのに用いた。

0.1N AgNO₃ 標準液の調製は、0.1N KCl 標準液を 10mℓ とり、水を 20mℓ 添加した。この溶液を前述した I⁻ 溶液のときと同様、AgNO₃ 水溶液で滴定し、このときの電位変化から factor を決定した (Fig. 2.28 参照)。この溶液は褐色ガラス瓶に入れ、暗所に保存した。古くなると銀が還元されて析出し、濃度が変化するおそれがあり、使用のたびに塩化カリウムまたは塩化ナトリウム標準溶液で標定した方がよいといわれているが、保存が十分であれば 3ヶ月程度ではほとんど濃度が変化していないことを確認した。

AgI および AgCl の当量点について簡単に記す。



当量点では [I⁻] は AgI の溶解によって生じたものと同じであるから [I⁻] = [Ag⁺] である。

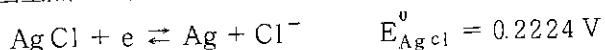
溶解度積、S_{AgI} は 25°C で 1.5×10^{-16} であるから

$$S_{\text{AgI}} = 1.5 \times 10^{-16} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = [\text{I}^-]^2$$

それゆえ [I⁻] = 1.2247×10^{-8} であり、当量点の電位、

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{AgI}}^{\theta} - 0.0591 \log [\text{I}^-] \\ &= -0.151 - 0.0591 \log [1.2247 \times 10^{-8}] = 0.3166 \text{ V} \end{aligned}$$

この E は標準水素電極電位 (SHE) に対する値であるから、塩化銀参考電極 ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.2224 \text{ V}$) に対する当量点の電位は 0.0942 V である。



AgI と同様に計算すると、 $S_{\text{AgCl}} = 1.1 \times 10^{-10}$ であるから $[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-5}$ それゆえ

$E = 0.518 \text{ V}$ となる。塩化銀参考電極に対する当量点の電位は 0.2956 V である。

Fig. 2.28 に示した AgNO₃ の滴定による I⁻ および Cl⁻ の当量点の電位は上記の計算値とはほぼ一致している。

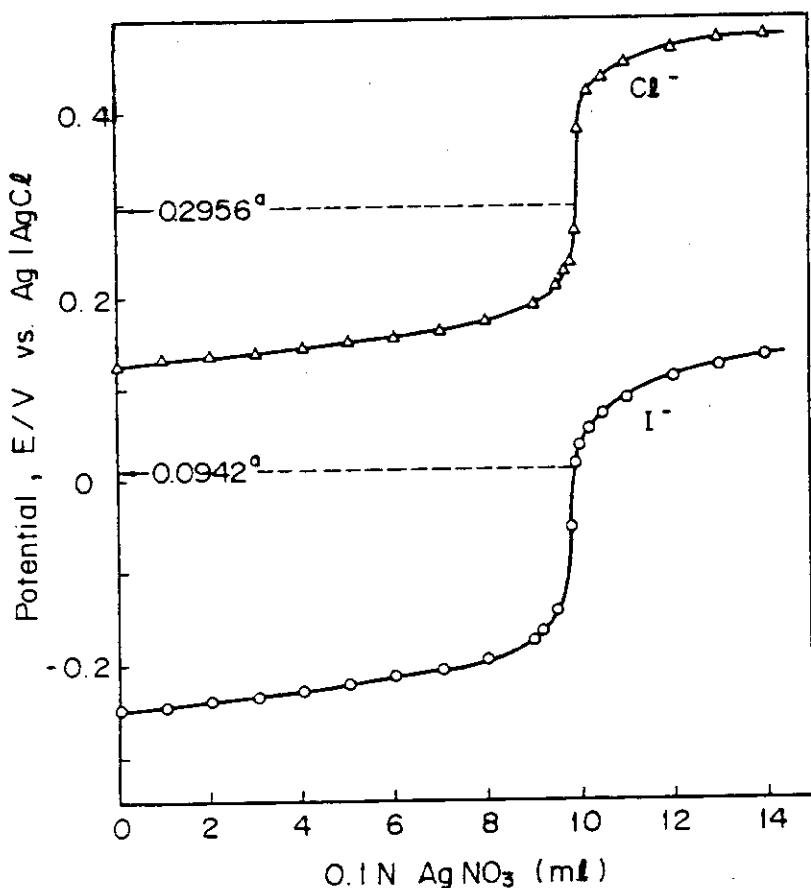


Fig. 2.28
Potentiometric titration
curves of Cl^- and I^- on
Ag electrode.
(Δ), 10 ml of 0.1 N KCl
diluted with 20 ml of
water,
(\circ), 5 ml of 0.2 N I^- in
0.5 N Na_2SO_3 diluted with
20 ml of 0.5 N Na_2SO_3 ,
^aelectrode potential at
equilibrium point calcu-
lated from Nernst equa-
tion.

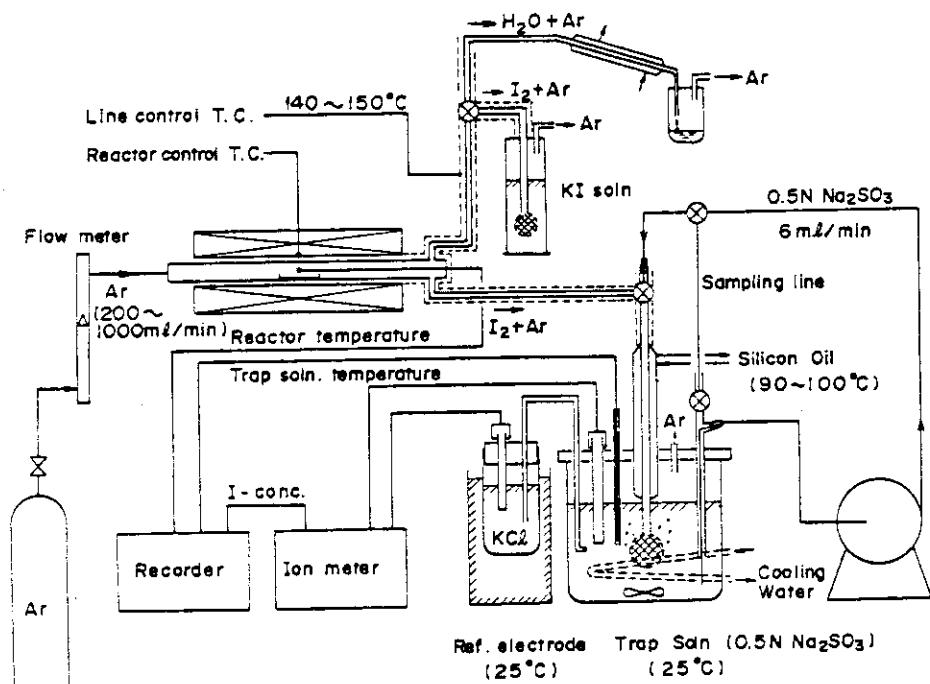


Fig. 2.29 Experimental apparatus for NiI_2 decomposition.

2.5.2 実験法

(1) 実験装置

沃化ニッケル熱分解用実験装置の概略を Fig. 2.29 に示した。沃化ニッケル試料は試薬の 6 水塩 ($\text{Ni I}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, キシダ化学製) を使用した。石英ポート (長さ 10 cm, 幅 1.5 cm, 深さ 0.8 cm) に所定量の試料をのせ、これを石英反応管 (長さ 30 cm, 内径 2.2 cm) 内の中央部に入れ、電気炉で加熱して熱分解を行った。熱分解で生成した沃素 (I_2) を除去するためにキャリアーガスとしてアルゴン (Ar) を用いた。生成した沃素の析出を防止するために、捕集容器までのラインは 150°C に保った (2.5.1(2)参照)。とくに沃素の析出を防止するのに困難であった場所は、捕集容器内で溶液中に浸漬した部分の、 I_2 と Ar の混合気体をバーリングするところである。そのためにマイクロポンプを使用して一部ラインは捕集溶液を循環 (約 6 ml/min) して析出を抑えた。捕集容器はパイレックス製で、沃素イオン電極と (塩化銀参照電極と接続した) 塩橋、熱電対、それにバーリング用保温管 (外側にシリコンオイルを循環し 90~100°C に保った) を備え付けた。さらに、捕集溶液を一定温度 (25°C) に保つため容器内に冷却管を備え付けて温度制御を行った。

石英反応管内の温度分布を Fig. 2.30 に示した。これは中央部を 700°C に設定したときの温度分布であり、中央部の 10 cm 前後はほぼ一定温度であるが両端は約 100°C 低下している。そこで石英ポート内に試料を入れるときに試料は長さ 7~8 cm 位の範囲におさまるようにした。また熱電対は 2 本用い、一本は反応管の外側におき電気炉温度制御用に、もう一本は反応管内に外径 6 mm の石英管をとうしてその中に入れて熱分解温度を測定した。

標準実験条件は、試料 0.01 モル (4.205 g), 热分解温度 600°C, Ar 流量 500 ml/min (流速 2.2 cm/sec) である。また捕集溶液は 0.5 N Na_2SO_3 水溶液を 1 ℥ 用いた (2.5.1(2)参照)。

(2) 試料の脱水法

沃化ニッケル試料は水和物であるので、熱分解の前に脱水を行う必要がある。石英反応管で脱水を行う前にフラスコに 0.01 モルの試料を入れ、加熱して脱水挙動を観察した。約 5 分で室温から 80°C に昇温し、10 分間この温度を保っている間に、試料は青緑色から灰黒色に変化した。さらに約 8 分で 315°C に昇温した。試料の塊が細粒化するときにわずか飛散することが観測されたが、全体としての試料の様子に変化は見られなかった。さらに、この試料を室温にもどし、水を過剰に加えサスペンションの状態 (濃緑青色) にしてから、再度昇温して 250°C にした。この過程で試料は突沸して飛散するが塊状になることはなかった。放冷した後、試料を取出すとさらさらした状態であった。⁴⁹⁾ 以上の結果から、脱水は 200°C で 30 分程度行えば十分であると結論した。

石英反応管で熱分解を行う場合の温度設定は、先ず脱水を行うために、室温から 200°C に昇温し、30 分程度脱水を行い、その後 350°C に昇温し、一定温度に達した後、さらに昇温して所定の熱分解温度に設定した。

(3) 热分解反応速度の測定

沃素捕集容器に 0.5 N Na_2SO_3 水溶液 1 ℥ を入れ、生成した沃素を I^- に還元して、前述したように沃素イオン電極をイオンメータに接続して (2.5.1(2)参照)、濃度変化を連続的に測定した。

熱分解で、0.01 モルの Ni I_2 が 100 % 分解して捕集容器内の Na_2SO_3 水溶液に溶解したときのイオン濃度は、 Na_2SO_3 水溶液 1 ℥ では 2540 ppm (0.02NI^-)、0.5 ℥ では 5080 ppm (0.04NI^-) である。それゆえ、転化率はイオンメータの指示値から簡単に求まる。

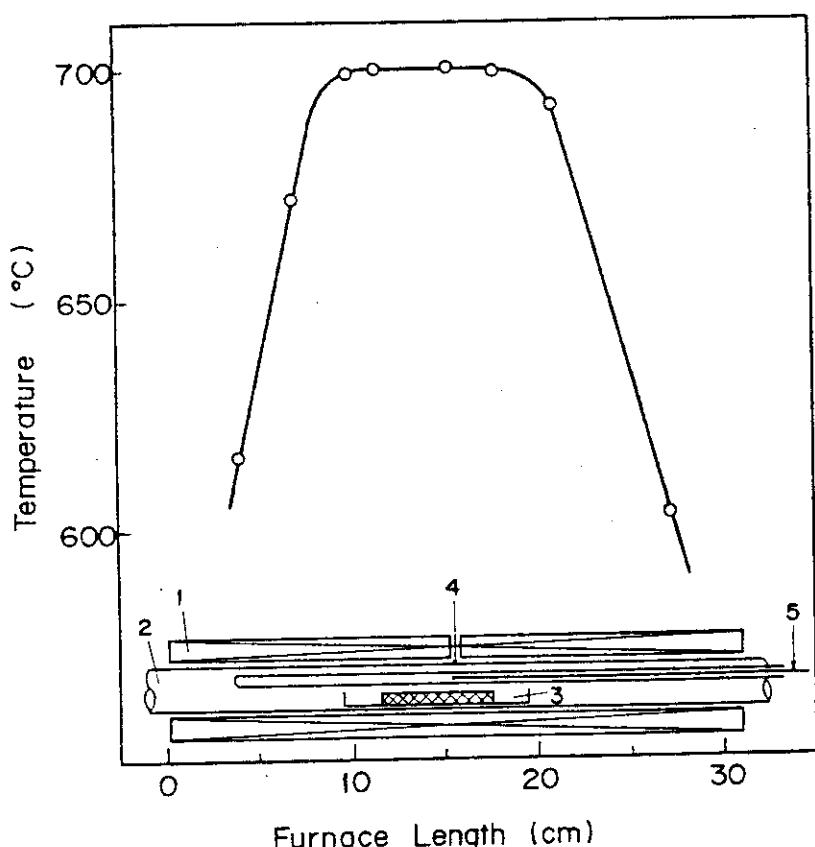


Fig. 2.30
Temperature distribution
in quartz reactor.
1, electric furnace,
2, quartz tube,
3, quartz boat,
4, TC for temp. control,
5, TC for reactor temp.

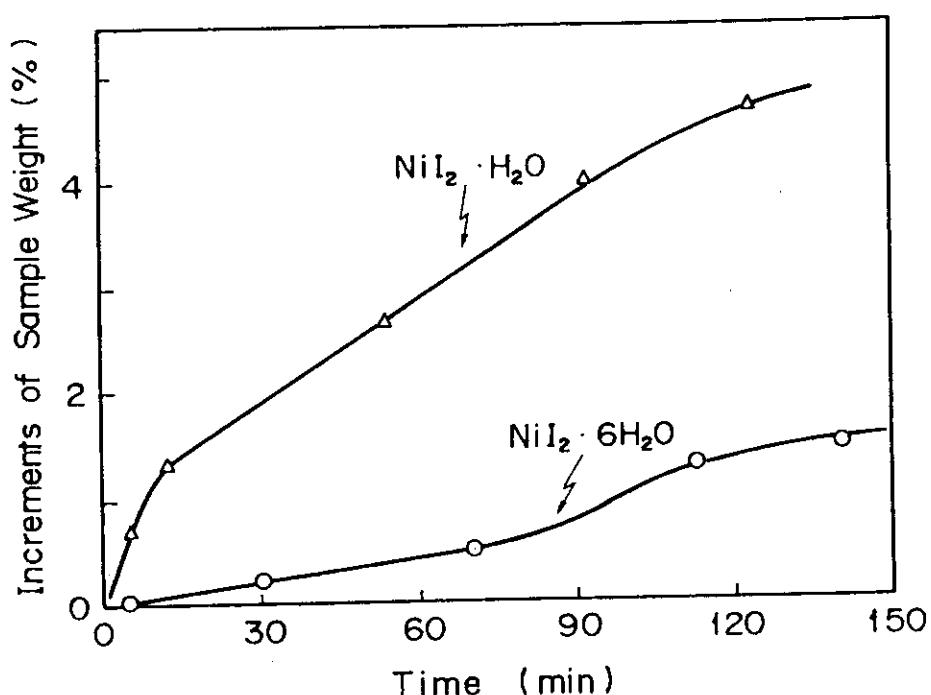


Fig. 2.31 Hygroscopic weight increase of hydrous NiI_2 .
(○), reagent grade $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Δ), $\text{NiI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
obtained by spray drying

熱分解反応速度は、分解率一時間曲線（熱分解曲線と呼ぶ）の勾配から% / min として求めた。これは熱分解曲線が分解率60%近くまではほぼ直線であることから、十分近似値として適用できる。

(4) 試料の吸水性

沃化ニッケルは吸水性が大きいために、秤量中に水を吸って重量変化を起す懸念がある。そこで、熱分解反応の実験に先だって試料の吸水性を検討した。試料は沃化ニッケル6水和物（キシダ化学製試薬、 $\text{Ni I}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を3.85 g 秤量し、大気中に放置しその重量増加から吸水率を求めた。比較のためにミニスプレー（ヤマト化学製）で乾燥した1水塩（ $\text{Ni I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を1.48 g 秤量し同様に吸水率を求めた。これらの結果をFig. 2.31に示した。

6水和物の吸水率は放置時間5～10分ではほとんど無視できる。一方、1水塩では10分で1%程度の吸水率があることが明らかになった。

2.5.3 実験結果

沃化ニッケルの熱分解反応について、キャリアーガス流量、熱分解温度および試料の仕込量の影響について検討した。これらの典型的な実験条件と熱分解反応速度および昇華量をまとめてTable 2.5に示した。これらについての詳細な結果を以下に記す。

(1) キャリアーガス流量の影響

熱分解温度600°C、仕込量10mmolで、キャリアーガス（Ar）流量を変えたときの沃化ニッケルの熱分解を検討した。Fig. 2.32に熱分解曲線を示した。また、この熱分解曲線の初期（図中点線で示した直線）の勾配から求めた熱分解反応速度とAr流量の関係について、500, 550および600°Cの場合をFig. 2.23に示した。いずれの温度においてもAr流量が増加するにつれて熱分解反応速度は増大し、約500 ml/minに達すると一定になる。この結果は、試料雰囲気中の沃素気体の分圧が熱分解反応速度に大きな影響を与えることを示している。

以上の結果から、今後の実験ではAr流量は500 ml/minを標準条件とした。

(2) 热分解温度の影響

仕込量10mmol、Ar流量500 ml/minで、熱分解温度を変えたときの沃化ニッケルの熱分解曲線をFig. 2.34に示した。600°Cの場合に、比較のために捕集溶液5 mlをとり0.1N AgNO_3 溶液で滴定して求めたデータも示した。イオンメータで測定した値よりわずかに小さい値を示したが、両者の誤差は1～2%でほぼ一致している。

熱分解曲線の初期（図中点線で示した直線）の勾配から求めた沃化ニッケルの熱分解反応速度 R_x の温度依存性についてArrheniusプロットをFig. 2.35に示した。この図には、Fig. 2.34から求めた結果（○印のプロット）のみならず、仕込量を5, 2, 1 mmolと減少したときの値、およびAr流量を200 ml/minと低下させたときの値についても示した。いずれの条件においても直線の勾配は一定で、この勾配から得られるみかけの活性化エネルギーは37.5 kcal/mol（156.9 kJ/mol）である。2.4節では37 kcal/molでほぼ一致する。また、○印のプロットで示される直線は次式で表わされる：

$$R_x = 3.45 \times 10^9 \exp(-37,500/RT)$$

(3) 仕込量の影響

沃化ニッケルの熱分解については、2.4節で述べるように、石英反応管による実験と平行し

Table 2.5 Effects of temperature, flow rate of Ar, and sample amount on pyrolysis rate of NiI₂ and sublimation

Run No.	Reaction conditions			Pyrolysis rate ^a mol%/min	Sublimation mol%
	Sample mmol	Temperature °C	Flow rate of Ar dm ³ /min		
1	10	550	0.5	0.35	5.9
2	"	600	"	1.43	4.5
3	"	625	"	2.70	8.3
4	"	650	"	4.24	10.2
5	"	600	0.05	0.37	4.3
6	"	"	0.10	0.68	4.3
7	"	"	0.40	1.30	5.5
8	1	"	0.50	8.0	9.1
9	2	"	"	4.03	5.5
10	5	"	"	2.90	5.5

^aThe pyrolysis rate in the range from 10 to 50 mol% conversion.

^bThe sublimation amount obtained from (100 - final conversion).

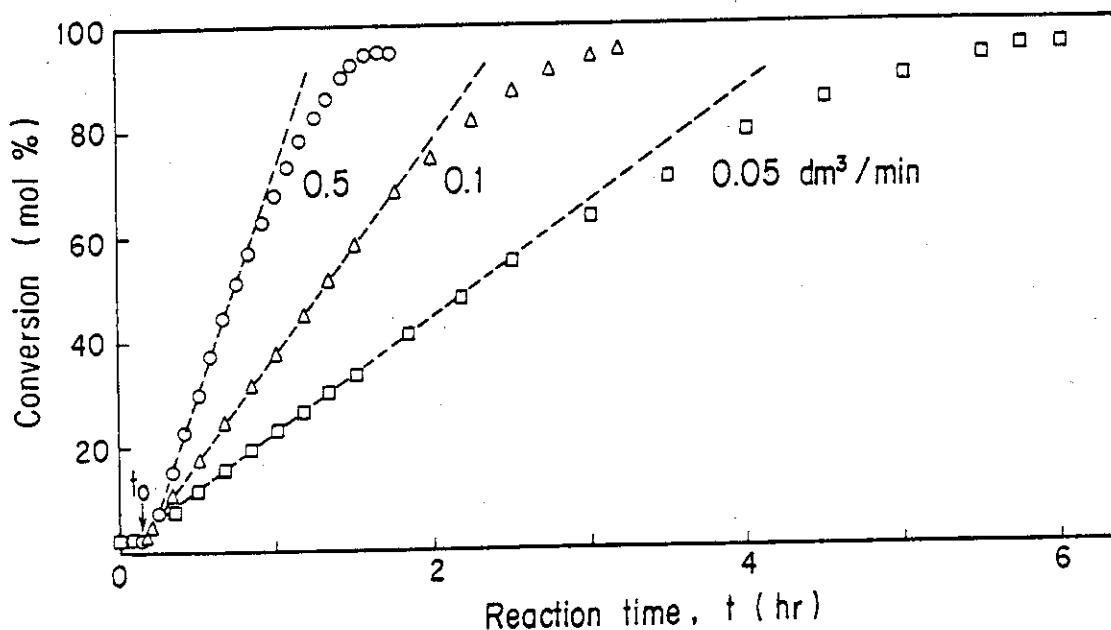


Fig. 2.32 Conversion vs. reaction time at various flow rates of Ar.
(○), run 2, (Δ), run 6, (□), run 5. Cf. Table 2.5 for
reaction conditions.

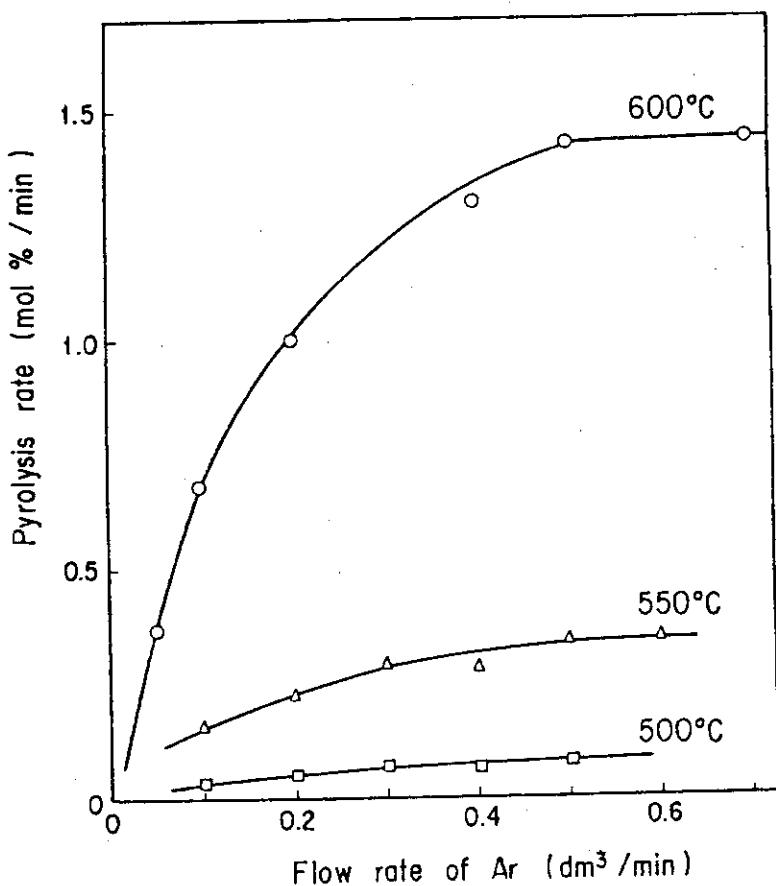


Fig. 2.33 Effect of Ar flow rate on pyrolysis rate of NiI_2 .
Sample amount, 10 mmol.

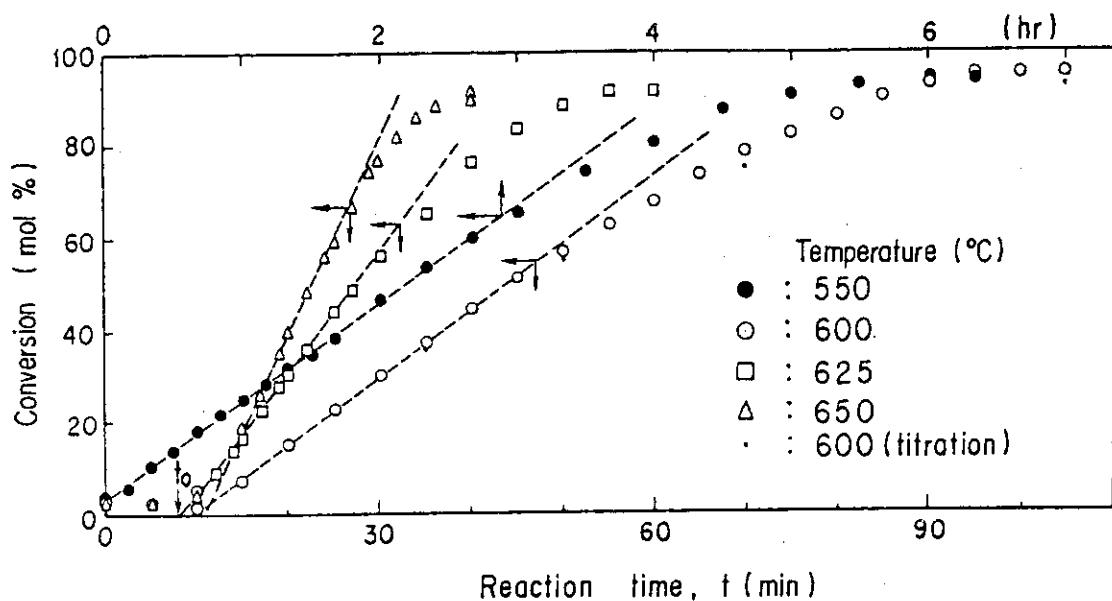


Fig. 2.34 Conversion vs. reaction time at various reaction temperature.
 (●), run 1, (○), run 2, (□), run 3, (Δ), run 4. Cf. Table
 2.5 for reaction conditions. Values of small closed circles
 at 600°C obtained by potentiometric titration.

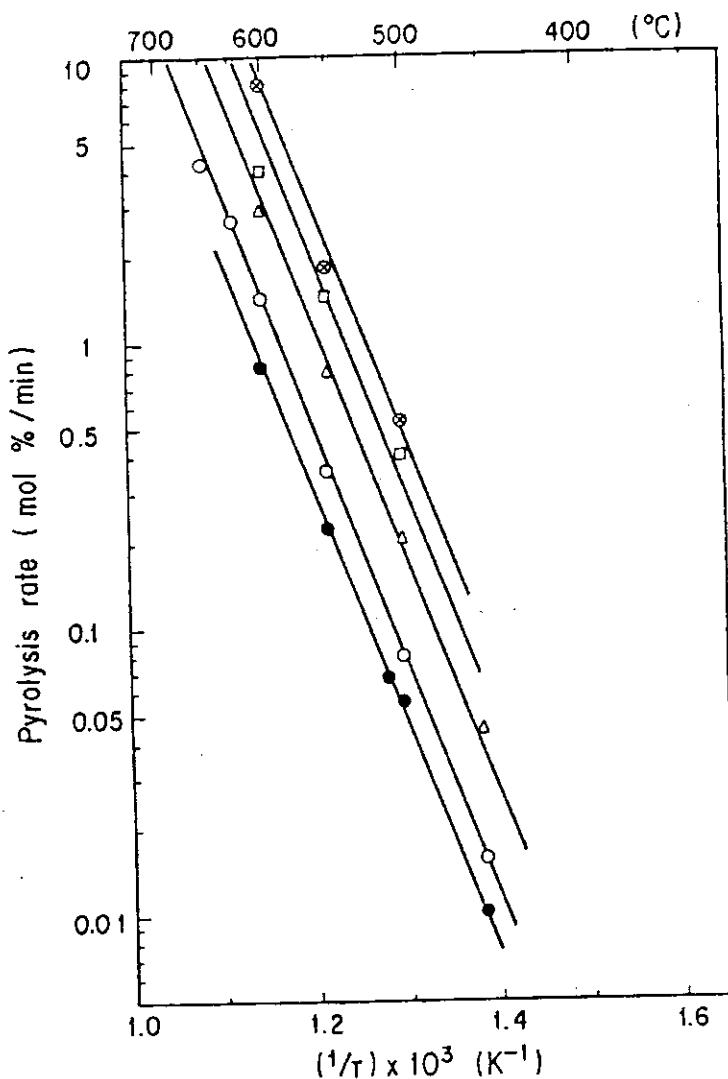


Fig. 2.35
 Effect of temperature on
 pyrolysis rate of NiI_2 at
 various sample amounts.
 Ar flow rate, $0.5 \text{ dm}^3/\text{min}$,
 (○), 10 mmol, (Δ), 5, (□),
 2, (●), 1, (●), 10 at $0.2 \text{ dm}^3/\text{min}$.

て熱天秤による重量減少からも熱分解反応を検討してきた。ところが、ほぼ同一温度での測定結果において、熱天秤による値が石英反応管で得た値より2桁大きいことが見出された。この原因として、両実験法で最大の相異点である仕込量（石英反応管で 10^{-2} mol、熱天秤で約 2×10^{-5} mol）に着目した。

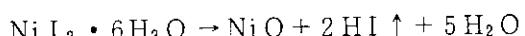
Fig. 2.36 は、石英反応管で温度 600°C、Ar 流量 500 ml/min で仕込量 1, 2, 5 および 10 mmol の場合についての熱分解曲線を示している。仕込量が減少するにつれて熱分解反応速度は大きくなっている。

Fig. 2.37 は、熱分解反応速度の仕込量依存性を log-log プロットで示している。いずれの熱分解温度においても熱分解反応速度は仕込量が増加するにつれて減少しており、その傾向はほぼ同一である。図中左上の 495°C のプロットは熱天秤による測定値で、石英反応管での 500°C の測定値とはほぼ同一直線上にあり、両実験法による測定値はよく対応することが明らかになった。

(4) 脱水中の沃化ニッケルの分解

熱分解反応を行う前に試料の脱水を 200°C で行っているが、この脱水過程で仕込量の 2% 前後であるが、沃素の生成が認められた。これらの結果を Fig. 2.38 に示した。温度の上昇に伴ない脱水反応が開始すると沃素の生成速度も大きくなり、脱水中は 175°C 付近で温度は一定となり、脱水の終了に伴ない再び温度が上昇してくる。しかし、脱水の終了とともに、沃素の生成もほとんど起らず濃度は一定になる。さらに温度を 350°C に昇温しても、沃素の生成はごくわずかである。また、Ar 流量を 50, 100 および 200 ml/min と大きくするにつれて、200°C における沃素生成量は減少してくる。これは流量が大きいほど試料雰囲気の水蒸気圧が低下してくることに起因するものと推測される。

以上の結果から、脱水反応の過程で沃化水素 (HI) が生成している可能性を考えられる。脱水反応過程での沃素の生成は次の反応：



によるものと考えられる。この反応を確認するためには、今後、水蒸気存在下で脱水反応を行ない、沃化ニッケルの分解量が増加するかどうかを検討する必要があろう。

(5) 沃化ニッケルの昇華

熱分解反応中に沃化ニッケルが昇華することはすでに知られている。昇華が大きくなると、NIS プロセスの熱効率の低下をまねくだけでなく、プラント運転での操作法等にも影響をおぼすであろう。そこで、昇華量と熱分解条件について検討した。

昇華した沃化ニッケルが反応管内で析出するように、反応管出口付近は 300°C 以下になるようにした。反応終了後石英ポート内の残存ニッケル量を秤量し、仕込量から計算した残存ニッケル量と比較したところ、600°C 以下ではほとんど実験誤差の範囲で一致し、昇華量は少ないことが確認された。さらに、石英反応管出口付近に昇華により析出した沃化ニッケルを観察すると、管壁にわずかに付着している程度であった。そこで、昇華量は、熱分解曲線の最終分解率と 100% 分解率の差としても大きな誤差はないものと仮定して求めた。この結果を Table 2.5 に示した。

昇華は、熱分解温度 600°C 以下では Ar 流量の影響をほとんど受けず、5% 前後である。

600°C 以上になると急激に昇華量は増大し、650°C で 10% に達する。

古谷らの実験では、600°C (Ar 流量 20 ml/min) で、分解率は 30 min で 10 モル%，昇華は

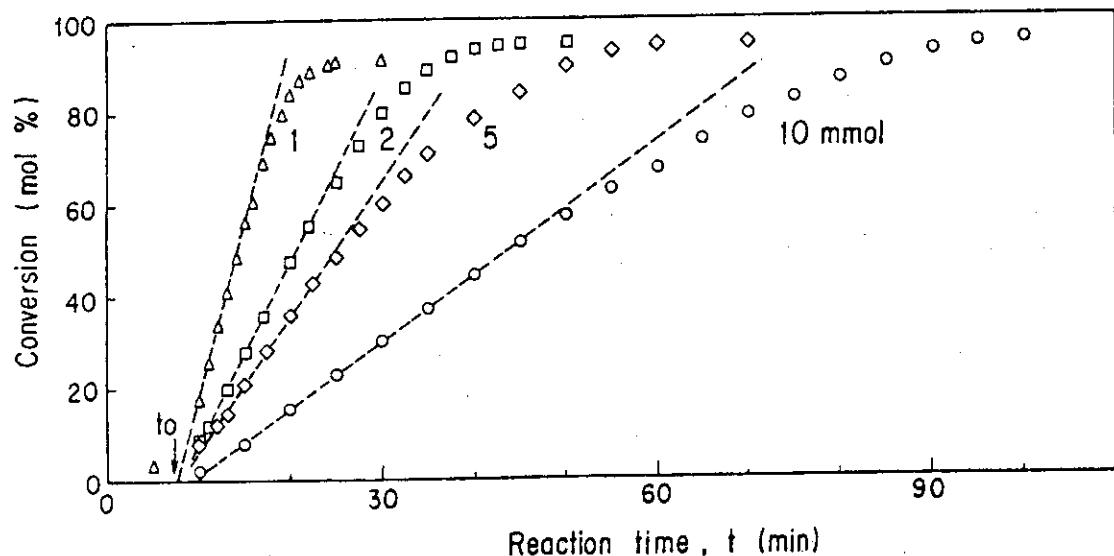


Fig. 2.36 Conversion vs. reaction time at various sample amounts.

(Δ), run 8, (□), run 9, (◇), run 10, (○), run 2. Cf. Table 2.5 for reaction conditions.

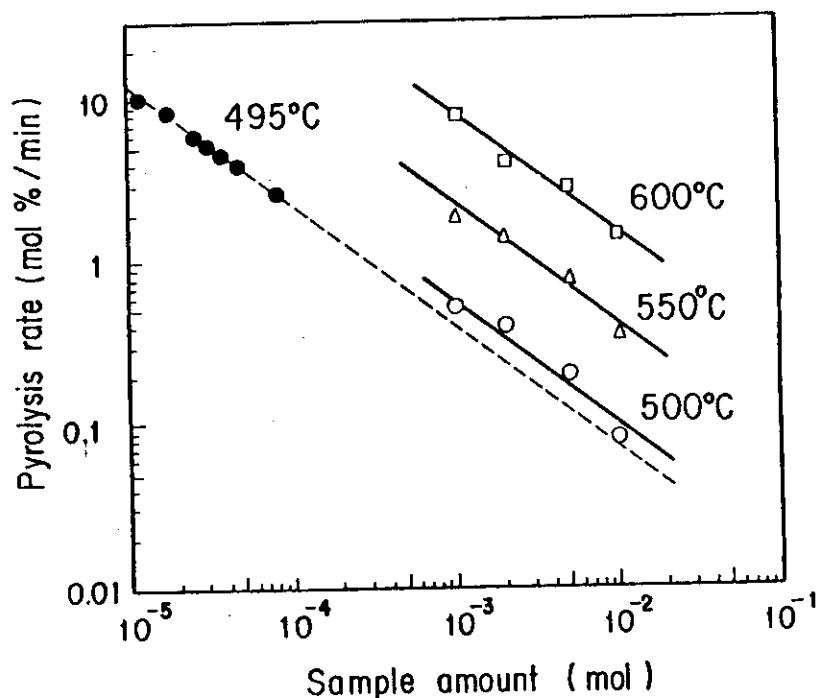


Fig. 2.37 Effect of sample amount on pyrolysis rate of NiI_2 .

○, Δ, □, reaction in quartz tube reactor at Ar flow rate of $0.5 \text{ dm}^3/\text{min}$. •, reaction by thermogravimetry at He flow rate of $0.2 \text{ dm}^3/\text{min}$.

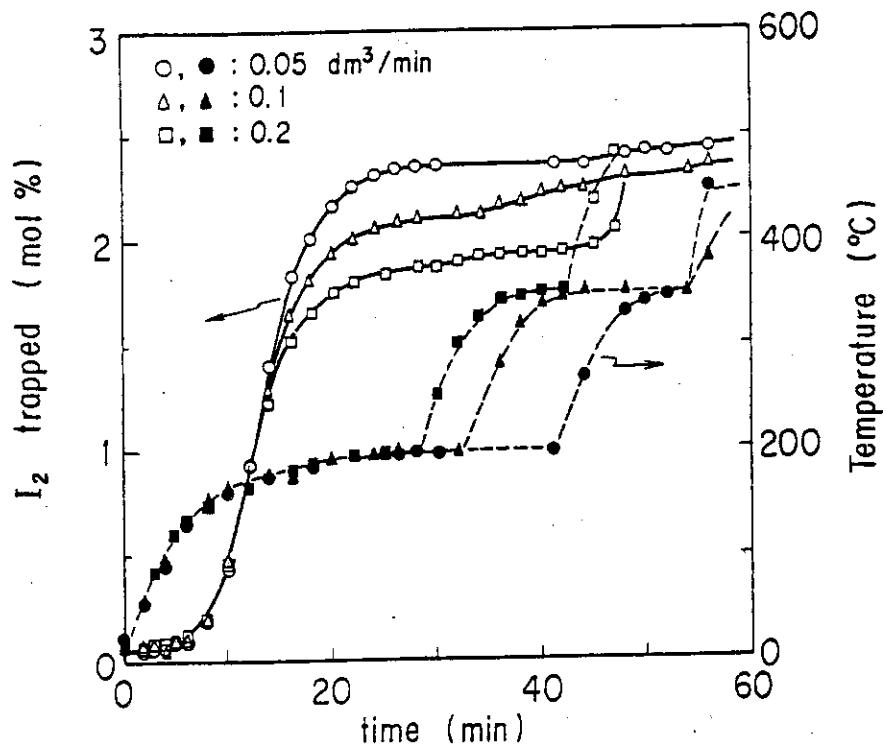


Fig. 2.38 Iodine released from $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in early stage of dehydration at various Ar flow rates.
 \circ, Δ, \square , amount of I_2 trapped vs. time
 $\bullet, \blacktriangle, \blacksquare$, temperature vs. time

Table 2.6 Values of m^* for solid-state reaction rate equations

Function	Equation	m
$D_1(\alpha)$	$\alpha^2 = kt$	0.62
$D_2(\alpha)$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha = kt$	0.57
$D_3(\alpha)$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$	0.54
$D_4(\alpha)$	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$	0.57
$F_1(\alpha)$	$-\ln(1 - \alpha) = kt$	1.00
$R_2(\alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt$	1.11
$R_3(\alpha)$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$	1.07
Zero order	$\alpha = kt$	1.24
$A_2(\alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt$	2.00
$A_3(\alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt$	3.00

$$^* \ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln B + m \ln t$$

20モル%に達すると報告されているが⁵⁰⁾、この値は本実験結果の5倍ほど大きい。熱分解温度が高くなると昇華量が増大する傾向は一致しているが、昇華量は大きすぎる。これはFig. 2.33で示されるように、Ar流量が小さいため反応管内試料雰囲気中の沃素の分圧が高く、熱分解反応が抑えられて昇華しやすい状態になっているものと考えられる。一方、本実験では、昇華した沃化ニッケルの一部が反応管壁に付着してさらに熱分解していることも考えられ、全体としては昇華量を過少評価する傾向にある。しかし、石英ポート内の残存ニッケル量の測定から、その誤差は小さいものと考えられる。

2.5.4 考察

(1) 熱分解曲線の解析法⁵¹⁾

固体の熱分解に関する反応速度式は多数報告されており、熱分解曲線($\alpha - t$ 曲線)が多くの速度式のうちどれに適合するかを判別する方法が提案されている。

1) Sharp, Brindly と Achar の方法⁵²⁾

多くの固体反応の速度式は $F(\alpha) = kt$ の形で表わすことができる。いま、 $\alpha = 0.5$ に至るまでの時間を $t_{0.5}$ とすれば、 $F(0.5) = kt_{0.5}$ となり、この式で前式を割ると、

$$F(\alpha) = F(0.5) \cdot t / t_{0.5} \quad (1)$$

を得る。 $F(0.5)$ はそれぞれの式について計算でき、定数である。したがって(1)式に $\alpha = 0 \sim 1$ の値を順に代入し、それぞれの $(t / t_{0.5})$ を求めれば、 $F(\alpha)$ に対する $\alpha - (t / t_{0.5})$ の曲線を簡単に求められる。熱分解曲線のデータから求めた $\alpha - (t / t_{0.5})$ をこれらの曲線と比較してどの式が適用されるかを判別する

2) Hancock と Sharp の方法⁵³⁾

固体の化学反応を表わす一般式に Avrami-Erofeev の式

$$\alpha = 1 - \exp(-B t^m) \quad (2)$$

を用い、両辺の対数をとると：

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln B + m \ln t \quad (3)$$

したがって左辺と $\ln t$ をプロットすると直線を与える、 m はその勾配である。Avrami がこの式を導いたとき、 B は核生成の頻度と粒界生長の一次速度に基づく定数、 m は核成長の形状による因子として用いたが、そのような意味を無視し、さらに他の多くの式に拡張したのが、ここに提案された方法である。

前述した $F(\alpha) - (t / t_{0.5})$ の理論曲線を用い、各 $(t / t_{0.5})$ における α を(3)式の左辺に代入して、 $\ln(t / t_{0.5})$ との関係をみると $\alpha = 0.15 \sim 0.5$ の範囲でいずれも直線関係が得られ、各速度式に固有の勾配 m をもつ。したがって、実験値で(3)式のプロットを作ればその勾配からどの速度式が適合するか判別できる。Table 2.6 に各速度式と m の値を示した。これらの速度式は反応機構に対応していくつかに分類できる：

- (a) 拡散律速、界面減少型： $D_1(\alpha) \sim D_4(\alpha)$,
- (b) 界面律速、界面減少型および1次反応型： $R_2(\alpha), R_3(\alpha), F_1(\alpha)$
- (c) Avrami-Erofeev 式型： $A_2(\alpha), A_3(\alpha)$

(2) 沃化ニッケルの熱分解機構

前述した解析法に基づいて、熱分解曲線のデータから反応速度式を決定し、沃化ニッケルの熱分解機構を推定した。

Fig. 2.32, 2.34 および 2.36 に示した熱分解曲線のデータを Hancock と Sharp の方法に基づいて、 $\ell n[-\ell n(1-\alpha)]$ と $\ell n t'$ をプロットした結果を Fig. 2.39 に示した。ここで $t' = t - t_0$ であり、 t_0 は熱分解曲線で点線で示した直線が t 軸と交わる時間である。Fig. 2.39 で明らかなように、Ar 流量、熱分解温度および仕込量に無関係に、直線の勾配 m は 1.15 であった。 $m = 1.15$ に近い速度式は Table 2.5 で $R_2(\alpha)$, $R_3(\alpha)$ および $F_1(\alpha)$ の 3 式が挙げられる。分解率 α の小さいところ ($\alpha = 0.15 \sim 0.5$) ではこれ以上の判別は困難である。そこで、Sharp, Brindley と Achar の方法、すなわち α と $t/t_{0.5}$ をプロットした結果を Fig. 2.40 に示した。この図より実験値に最も近い速度式は $R_2(\alpha)$ である。

以上のことから、Fig. 2.32, 2.34 および 2.36 に示した熱分解曲線 ($\alpha - t$ 曲線) を $1 - (1-\alpha)^{1/2}$ と t' で再プロットした結果を Fig. 2.41-43 に示した。いずれの場合もほぼ直線になることから、沃化ニッケルの熱分解の速度式は：

$$1 - (1-\alpha)^{1/2} = \kappa t \quad (4)$$

で表わされる。

この速度式は、一般的には Mampe l の式：

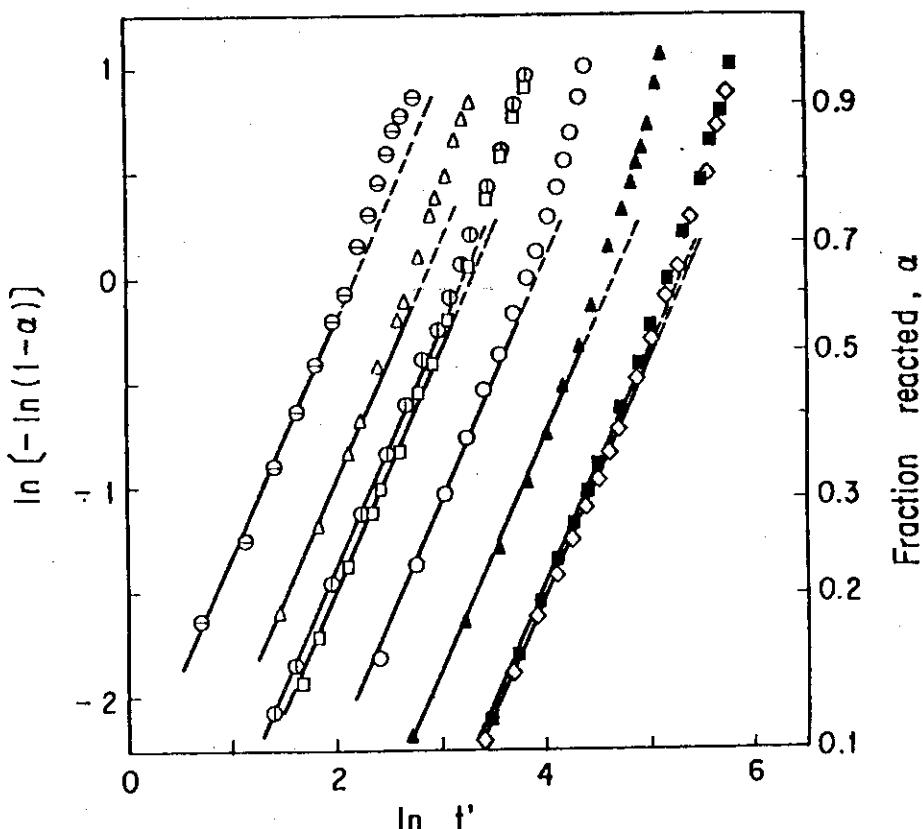
$$1 - (1-\alpha)^{1/n} = \kappa t \quad (5)$$

で表わされ、球殻状に生成物が粒子をおおい、界面の面積が反応の進行につれて縮小してゆく場合が三次元型 ($n = 3$)、円筒状あるいは円盤状の試料の表面から内部に進行してゆくのが二次元型 ($n = 2$) であり、(4)式で表わされる。

沃化ニッケルの熱分解機構は、速度式から推測すると拡散律速反応ではなく、界面律速、界面減少反応 (phase boundary controlled contracting interface reaction) でしかも二次元型の反応である。

上記の反応機構に基づいて、Fig. 2.33 および 2.37 の結果は定性的に説明できる。いま、キャリアーガスを流さないで沃化ニッケルを熱分解したときを考える。熱分解は粒子表面から内部へと進行し、生成した沃素は粒子表面に滞まり、沃素分圧はやがて平衡分解圧に達して、反応はみかけ上停止した状態になる。キャリアーガスを流すと、沃素は粒子表面から除去されて分圧が低下するために反応は進行する。Fig. 2.33 で Ar 流量が増加するにつれて熱分解速度も大きくなる領域は、石英ポート内の試料表面上の分圧が Ar 流量の増加とともに低下する領域である。さらに流量が大きくなり、熱分解反応速度が Ar 流量によらず一定な領域は、試料表面の沃素分圧は十分に低下しており、界面律速反応になっているものと考えられる。

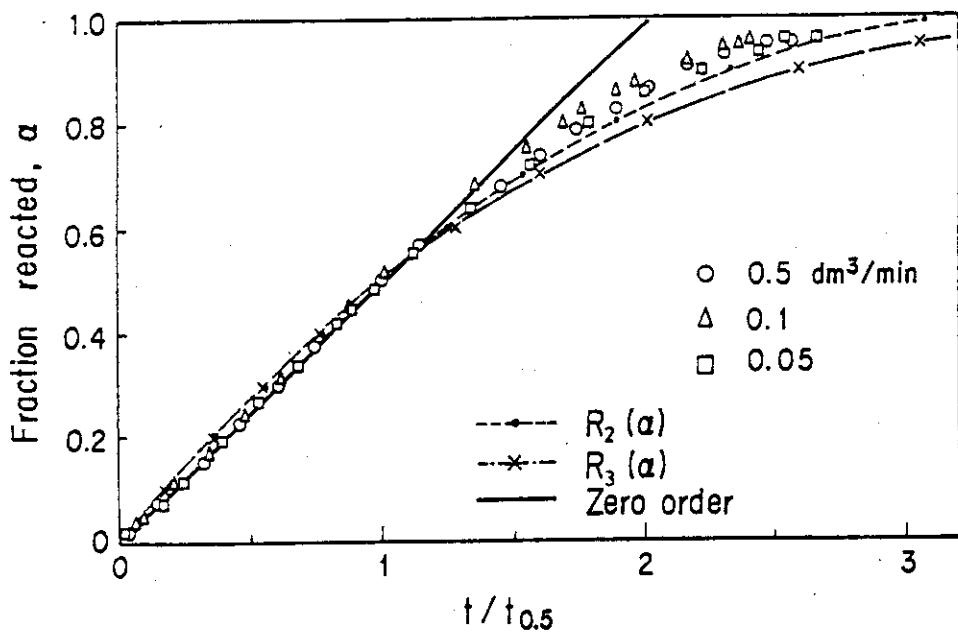
Fig. 2.37 の結果、すなわち、仕込量の増加とともに熱分解反応速度、 R_x が低下することも同様に説明される。石英ポート内で Ar ガスと接している試料表面積は、仕込量によらずほぼ一定であるが、仕込量が増加するにつれて試料の厚さは増す。したがって、前述したように、試料内部では生成した沃素がその粒子表面近傍に滞り、沃素分圧が試料表面より高い状態になり、熱分解反応が抑制される。仕込量が増加するにつれて、沃素分圧の高い領域が増大するために全体としての熱分解反応速度は低下するものと考えられる。

Fig. 2.39 $\ln(-\ln(1-\alpha))$ vs. $\ln t'$ for pyrolysis of NiI_2 .

◊, run 1, ○, run 2, □, run 3, △, run 4,

■, run 5, ▲, run 6, ⊖, run 8, ⊕, run 10.

Cf. Table 2.5 for reaction conditions.

Fig. 2.40 Conversion vs. normalized reaction time for pyrolysis of NiI_2 .Curves calculated by equations $R_2(\alpha)$ and $R_3(\alpha)$ in Table 2.6. Same experimental data as in Fig. 2.32.

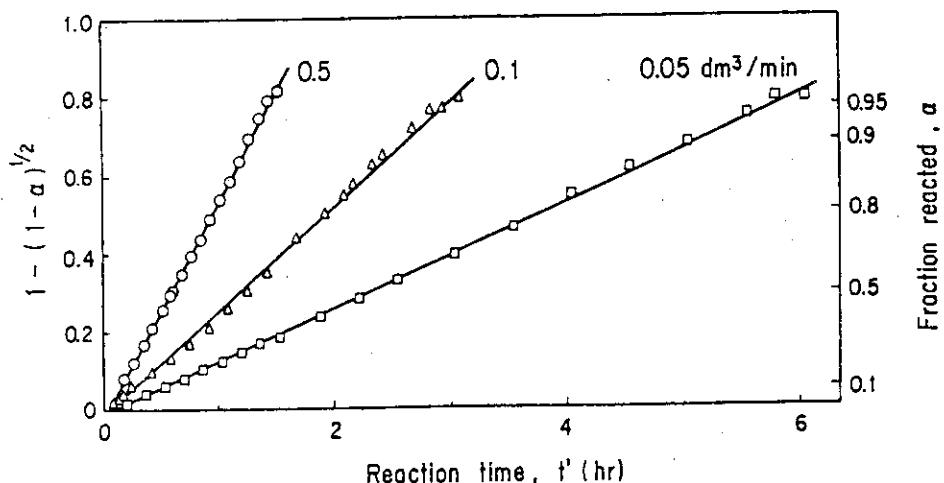


Fig. 2.41 $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ vs. t' for pyrolysis of NiI_2 .
Same experimental data as in Fig. 2.32.

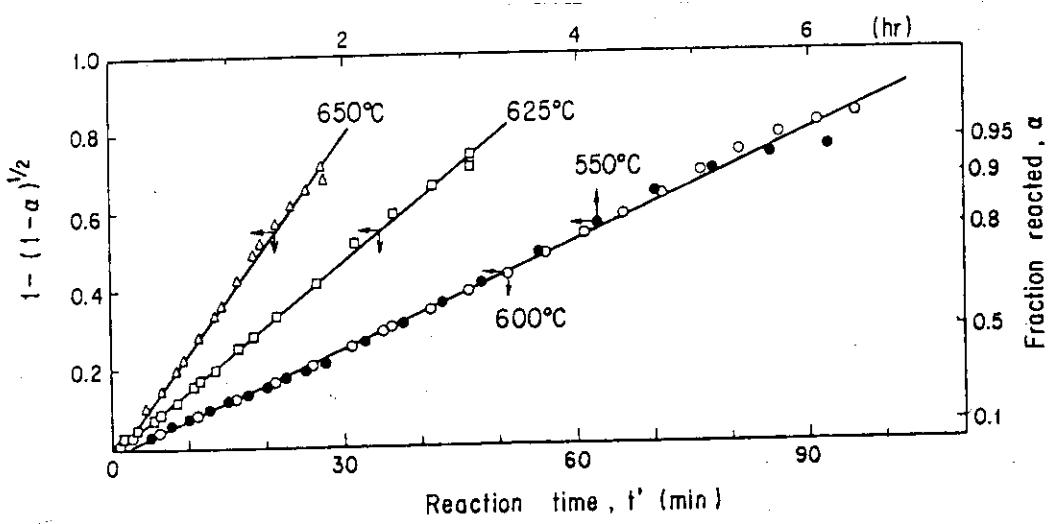


Fig. 2.42 $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ vs. t' for pyrolysis of NiI_2 .
Same experimental data as in Fig. 2.34.

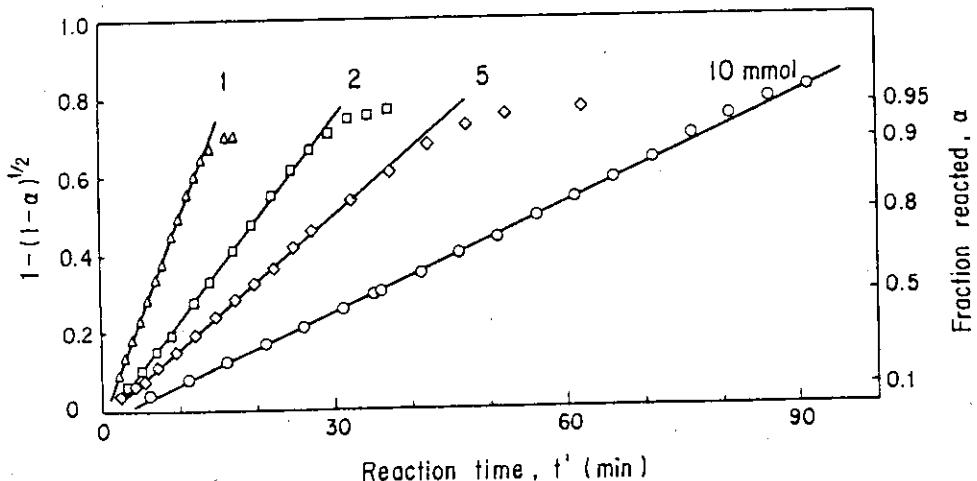


Fig. 2.43 $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ vs. t' for pyrolysis of NiI_2 .
Same experimental data as in Fig. 2.36.

しかし、Fig. 2.37 で示した熱分解反応速度と仕込量を乗じた値、すなわち沃素の全生成量で表わした反応速度、 R_m (mol/min) は、仕込量が 10^{-5} モルから 10^{-2} モルへと 1000 倍に増加しても 10^{-4} から 10^{-3} mol/min へと 10 倍にしかならない。このように、 R_m は試料表面積、すなわちキャリアーガスとの接触面積に大きく依存し、仕込量にはわずかしか依存しない。この事実からも、沃化ニッケルの熱分解は試料表面から内部へと徐々に進行していることが示唆される。

Fig. 2.37 で 495°C における直線は次式で表わされる：

$$\ln R_x = -0.7391 \ln M - 6.02$$

ここで、M は試料の仕込量 (モル) である。

さらに、Arrhenius プロット (Fig. 2.35) から求めた活性化エネルギーが、Ar 流量および仕込量を変えた場合でも同一であることから、試料表面で熱分解反応を起こしている領域 (試料の厚さ) は、ほぼ一定で徐々に内部へと進行し、しかも熱分解の終了した領域に残存する Ni の容積は Ni I_2 に比べて減少するために、沃素の表面への拡散には影響を及ぼさないものと考えられる。

2.5.5 まとめ

本実験によって得られた重要な知見および問題点を列挙する。

(1) 沃化ニッケルの熱分解機構は、反応速度式から推定すると、界面律速、界面減少型反応である。すなわち、熱分解は、沃化ニッケル粒子 1 個に着目すると、円筒あるいは円盤状の試料の表面から内部へと進行する。

(2) 全生成量から求められる反応速度 (R_m , mol/min) は、仕込量にわずかしか依存せず、キャリアーガスと接触する試料表面積に大きく依存することから、試料粒子 1 個の場合だけではなく、集合体としてみた場合にも、試料表面から内部へと徐々に進行しているものと考えられる。

(3) 以上の結果から、熱分解反応速度を大きくするためには、反応管内で生成した沃素を効率よく除去するために、キャリアーガスと試料の接触面積を大きくすることが重要である。

(4) 升華量は、熱分解温度 600°C 以下では 5 % 前後であるが、 625°C で 8 %、 650°C で 10 % と増加する。温度が高くなるほど、熱分解反応速度も大きくなり実際の装置では升華量の観点から最高熱分解温度は制約を受けるであろう。また、回収方法も考える必要がある。

(5) 沃化ニッケル 6 水和物の脱水反応の過程で 2 % 前後の沃化ニッケルが反応して沃化水素と酸化ニッケルを生成することが推測される。実際の装置では分解生成物の分離、回収方法を考える必要がある。

* 前述の反応速度 (mol %/min) を R_x で表わし、区別するために、モル反応速度 (mol/min) を R_m で表わす。

2.6 SO₃ の熱分解反応

三酸化硫黄 (SO₃) の分解は、NIS プロセスにおける最高温反応であり、酸素発生ステップの役割を果たす。この反応は、また、硫黄化合物を循環物質として用いる熱化学法水素製造プロセス（いわゆる、硫黄サイクル）に共通するものであり、最近、いくつかの研究例が報告されている。^{28,31,54-59)}

本反応は、NIS プロセスにおいては、1 atm, 1153 K の反応条件が想定されている。この条件下において、本反応のギブス自由エネルギー変化は負であるが、均一気相反応としての反応速度はきわめて遅く、実用的には触媒を用いねばならない。このため、いわゆる硫黄サイクルの研究においても、本反応に関しては触媒の探索に主眼が置かれている。本研究においては、それらの研究をふまえて、白金および酸化鉄触媒を用いて速度論的検討を行なった。

2.6.1 実験方法

(1) 触 媒

本反応に対する種々の金属および金属酸化物の触媒活性については、すでにいくつかの報告がなされている。

大阪工業試験所では、浸漬法により、各種金属および金属酸化物をアルミナに付着させた触媒⁵⁴⁾を調製し、970~1170 K の温度範囲にて、常圧流通式の装置を用いて活性の比較を行なっている。それによれば、貴金属 (Pt, Pd) が最も高い触媒活性を有しており、酸化物では、Fe₂O₃, CuO, V₂O₅ 等がそれに近い活性を示す。また、化学技術研究所では、1100 K の高温に加熱した金属酸化物粉末に硫酸を滴下し、発生する酸素を定量するという方法によって、各種金属酸化物の触媒活性を比較した。⁵⁵⁾ その結果も、Fe₂O₃, V₂O₅, CuO 等が優秀な触媒能を有していることを示した。

そこで、本研究では、これらの報告から、本反応に対して有望な触媒と考えられる Pt/Al₂O₃, Fe₂O₃/Al₂O₃ 固体触媒について、反応速度測定を試みることとした。以下に、本研究で用いた触媒の調製法を記す。

(1-1) 1 wt % 白金触媒

担体には α -アルミナ (Al₂O₃) を使用した。 α -アルミナは、東海高熱工業製 (4 φ, 気孔率 44~53%, 吸水率 24~27%, カサ比重 1.8~2.0) のものを、鉄製の乳鉢にて粉碎した後、フルイにて分別し、10~20メッシュのものを用いた。このように作製した α -アルミナのカサ密度は 1.12 g/cm³ である。白金は、まず、塩化第一白金 (PtCl₂) の特級試薬 (小宗化学製) を塩酸に溶解させ塩化白金酸溶液とした。上述の α -アルミナをこの溶液に浸漬し一夜放置した。次いで脱水乾燥し白金塩の付着した α -アルミナを得た。続いて、このアルミナを電気炉 (三陽理化製、オートマチックコントロール型ルツボ炉 SYK-462-TA型) にて、773 K, 3 h 処理し塩素を除去した。最後に、同上の炉を用いて、1280 K にて 5 h 加熱焼成した。

(1-2) 5 wt % 酸化鉄触媒

担体は、白金触媒に用いたものと同一のものを使用した。鉄は、硝酸第二鉄 (Fe (NO₃)₂ • 9 H₂O) の特級試薬 (純正化学製) を規定量精秤し、必要最小限の水に溶解させ硝酸塩溶液とし

て使用した。以下、 α -アルミナとの親和、乾燥、脱硝酸根、焼成は、白金触媒の調製と全く同様に行なった。

(2) 実験装置

実験は、常圧流通系で行なった。装置の概略を Fig. 2.44 に示す。反応管には、内径 5 mm の石英管を縦型に配置したものを用いた。反応管下部には反応気体の予熱と触媒の保持のため、石英ウールを 50 mm 長充てんした。触媒は、この予熱層の上部に載せられ、さらに触媒層の上部には、気体の流通に伴なう触媒の移動を防ぐために、石英ウールを 20 mm 長充てんした。反応管以外の流通系は、内径 8 mm のパイレックスガラス管で構成し、コックは耐食性の観点からすべてテフロン製のものを使用した。反応温度は、反応管外壁に設置したクロメルーアルメル (C A) 熱電対によって測定した。その精度については、触媒を除いた反応管内に熱電対を挿入し、キャリヤガス流通下で、反応管内外の熱電対起電力差を測定することによって、あらかじめチェックした。この予備実験の結果を Fig. 2.45 に示す。横軸は温度、縦軸は反応管軸方向の長さである。図にみられるように、反応管内外では 20 K, ないし 30 K の温度差があるが、軸方向の温度分布は、触媒層においてはほぼ一定である。この結果より、本実験においては、外壁に設置した熱電対の指示値から 20 K ないし 30 K 差し引いた値を反応温度とした。なお、反応管の加熱には、電気炉（高林理化製、管長 300 mm、内管径 30 mm）を用い、比例制御式の温度調節器 (EUROTHERM 社製 PID 調節計 021 型) によって反応温度を一定に保った。反応圧力は、抵抗線ひずみ計 (wire-strain gauge) を内蔵したピックアップをセンサーとして流通系に設置し、その起電力をブリッジ回路により検出して測定した。ピックアップおよび平衡箱は、新興通信工業製の CS-5604 型を用い、起電力は、同社製 5001-DH 型の増幅器を通して読み取った。反応圧力は、全実験を通して、1.1 atm に保った。 SO_3 を含む仕込みガスは、60 wt % 発煙硫酸（小宗化学製特級試薬）を、定量ガラスポンプにより、一定温度に保った SO_3 発生器に導入しキャリヤガスと向流接触させることにより一定組成のものを得た。 SO_3 発生器は、Fig. 2.44 に示すように、還流管の上端に発煙硫酸導入口を、下端に発煙硫酸受器（抽出ロートを改造）を取り付けたものである。キャリヤガスは受器の側面より吹き込んだ。還流管の温度調節は、恒温槽（ヤマト科学製、COOLNICS MODEL CTR-120）を用いて水循環により行なった。発煙硫酸流量を調節するポンプは、ガラスポンプ（東京理化製 G.M 型）を用いた。 SO_3 発生量は、発生管温度、および発煙硫酸流量の調節により任意に調節できるが、ここではそれらの条件は一定に保ち（発生管温度 298 K、発煙硫酸流量 3 ml/min）、導入ガス組成は、全実験を通して一定 (SO_3 濃度 12 mol %) とした。キャリヤガスは、市販の高純度アルゴンガス (99.999%) をそのまま用いた。キャリヤガス流量は、マスフローメーター（ヘイスティングス社製、ALL-1 KP 型）によって測定した。反応後の気体混合物は、N/10 沃素溶液の一定量を入れた吸収瓶に一定時間導入し、硫黄化合物を吸収させ、分析に供した（分析については後述する）。吸収瓶は、グラスフィルター (G-2) 付ガス洗瓶の出口側に、グラスフィルター (G-3) を 2 ケ直列に取り付けて、硫酸ミストをトラップできるように改造したものを用いた。

なお、触媒の充てん量は、1 g 程度とし、空間速度は、キャリヤガス流量を変えることによって調節した。本研究においては、空間速度 (Sv.) は次式で定義した。

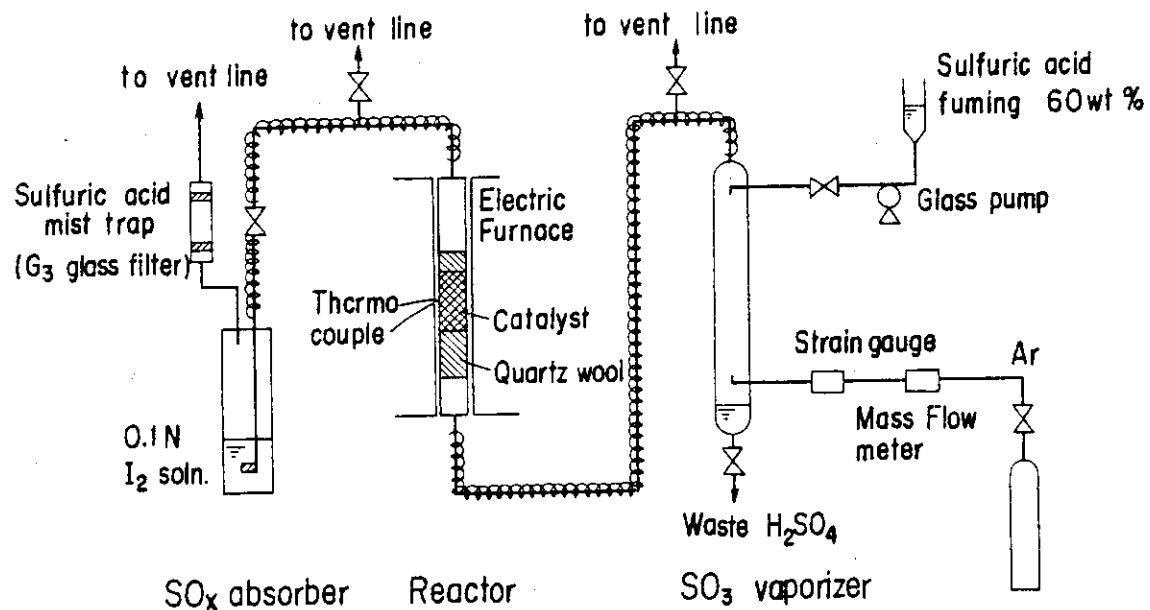


Fig. 2.44 Experimental apparatus for SO_3 decomposition.

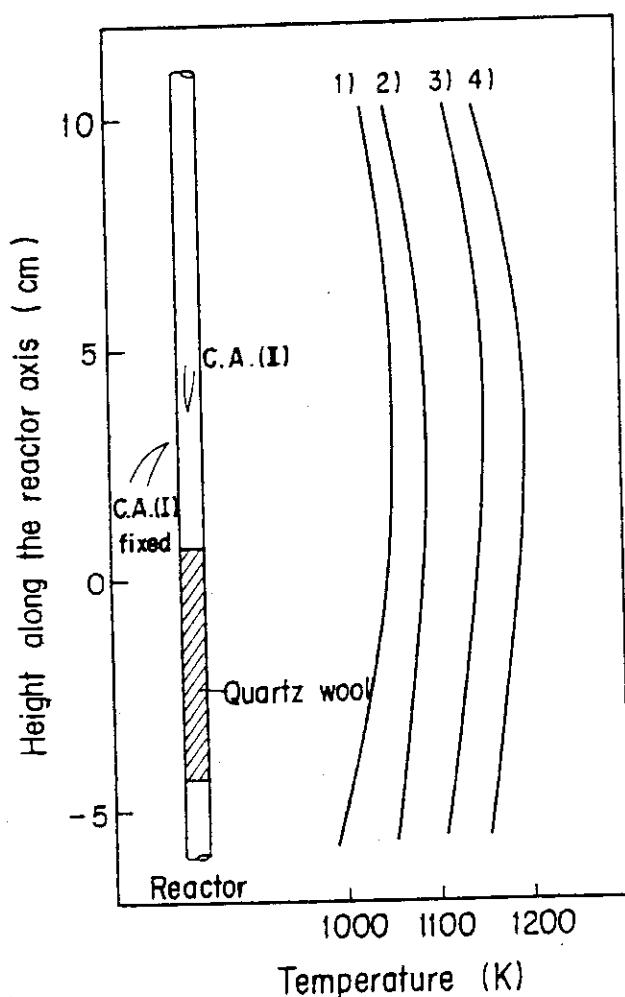


Fig. 2.45
Temperature distribution
along reactor axis.
C.A.(I) reading, 1) 1073 K,
2) 1123 K, 3) 1173 K, 4)
1223 K,
Ar flow rate, 300 ml/min.

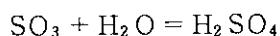
$$S_v = \frac{\text{導入ガスの体積流量 (STP基準)}}{\text{触媒層体積}}$$

本実験では、キャリヤーガス流量は、0.1 ($\ell\text{-STP}/\text{min}$) から 0.45 ($\ell\text{-STP}/\text{min}$) の範囲で変化させ、これにより、空間速度 10000 h^{-1} から 50000 h^{-1} にわたって測定を行なった。

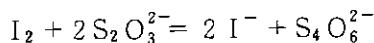
(3) 分析

上述の吸収液に吸収した硫黄化合物は、容量滴定により分析した。すなわち、分解生成物である SO_2 は沃素滴定により、反応物である SO_3 は硫酸として中和滴定により定量した。沃素滴定は、0.1 N チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液を滴定液として、中和滴定には0.1 N 水酸化ナトリウム (NaOH) 溶液を滴定液として用いた。

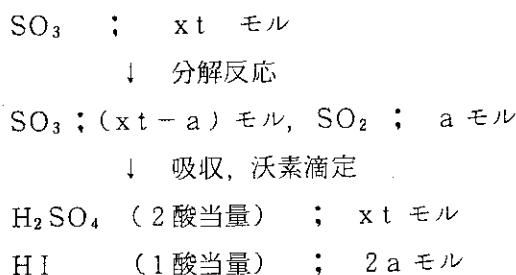
SO_3 の転化率は以下のように計算した。すなわち、吸収液による SO_2 および SO_3 の吸収は、



と表わされる。この吸収液を、まず、チオ硫酸ナトリウム溶液にて滴定（沃素滴定）すると、



により、沃素消費量が、さらには、 SO_2 吸収量が求まる（ a モルとする）。次に、その溶液を水酸化ナトリウム溶液にて滴定すると、全酸量が求まる（1酸当量として b モルとする）。ここで、反応前の SO_3 流量を x (モル/min) とし、サンプリング時間を t (min) とすると、 b は以下のように表わされる。



よって、

$$b = 2 x t + 2 a$$

したがって、転化率(α)は、

$$\alpha = \frac{a}{x t} = \frac{2 a}{b - 2 a}$$

により求められる。

この方法には、次のような原因から生ずる誤差が考えられるので予備実験によりチェックした。⁶²⁾

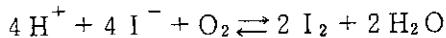
(3-1) 沃素の揮発

沃素は揮発性であり、実験に際しては、反応後の気体を溶液中にバブルさせるので通常の放置条件より厳しい。

(3-2) 沃素イオンの酸化

沃素溶液は、過剰の KI により I_2 を I_3^- の形態で溶媒和しているものであるから、酸性溶液に

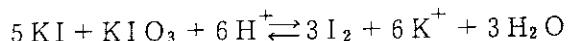
においては、



により、溶液の力価が変化する恐れがある。この酸化は光、および熱によって促進されるので、本実験条件下では、チェックを要する。

(3-3) 試薬のKIに含まれるKIO₃による誤差

沃素溶液調製に用いるKIには、製造原料に由来するKIO₃を含む可能性があり、その場合、酸性溶液においては、



なる平衡により、I₂を遊離する恐れがある。

以上による誤差を見積るため、Table 2.7に示すような試料を作成し、チオ硫酸ナトリウム溶液により滴定した。同表に示した結果により、(3-1)、(3-2)、(3-3)に基づく誤差は、本実験条件下では無視できるものとみなした。ただし、試料3は、開放容器に溶液を入れ一夜放置したもので、沃素の揮発による負誤差(約5%)がみられた。

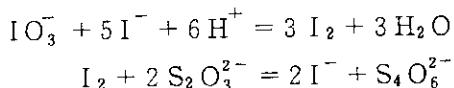
本実験に用いた溶液の調製、および標定は以下のように行なった。

(a) 0.1 N 沃素溶液

沃素(I₂) (小宗化学製特級試薬)、約12.7 g を40% KI溶液100mℓに溶解させ、H₂O 25mℓを加える。希塩酸を数滴加えたのち、H₂Oを加えて1ℓとする。褐色瓶に密栓して保存する。

(b) 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液

チオ硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₃・5H₂O) (関東化学製特級試薬) 26 g を脱炭酸水に溶解させ1ℓとする。標定は、沃素酸カリウム(KIO₃) 約0.1 g を精秤し、H₂O 25mℓ溶解させ、40% KI溶液5mℓ、希硫酸10mℓを加えて、密栓し10分間放置後、H₂O 100mℓを加えた溶液を標定液として行なった。ここで反応は、



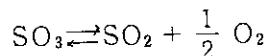
である。

2.6.2 結果および考察

(1) 平衡転化率

Table 2.8に、本反応の平衡定数の文献値を示す。⁴³⁾ このデータをもとに、本反応の平衡転化率を計算した。計算は以下のように行なった。

SO₃、SO₂、O₂系



の平衡定数(K_p)は次式で表わされる。

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2, e} \cdot P_{\text{O}_2, e}^{1/2}}{P_{\text{SO}_3, e}} = P^{1/2} \frac{x_{\text{SO}_2, e} \cdot x_{\text{O}_2, e}^{1/2}}{x_{\text{SO}_3, e}} \quad (1)$$

ここで、P_{i,e}；成分iの平衡分圧(atm)

P；全圧(atm)

Table 2.7 Stability of I₂ solution (SO_x absorbent).

No.	pH	Condition before titration	Factor change (%)
1.	neutral	• starting solution (0.05012 M I ₂)	0
2.		• air bubbled (100 ml/min., 3 min.) and kept overnight in a sealed flask	+0.500
3.		• kept overnight in an open flask	-5.22
4.	acidic	• starting solution (0.03830 M I ₂)	0
5.		• air bubbled (100 ml/min., 3 min.) and kept overnight in a sealed flask	+0.627

Table 2.8 Isobaric equilibrium constant data of the reaction SO₃ = SO₂ + 0.5O₂.

Temperature (K)	Equilibrium Constant
600	2.025 × 10 ⁻⁴
700	3.428 × 10 ⁻³
800	0.02828
900	0.1455
1000	0.5339
1100	1.540
1200	3.703
1300	7.771

$x_{i,e}$: 成分 i の平衡モル分率

さらに、 SO_3 希釀の効果をみるために、希釀ガス(D)を加えたモル比(θ_i ; SO_3 を基準とする)

$$\theta_1 = \frac{F_{\text{SO}_2,e}}{F_{\text{SO}_{3,0}}}, \quad \theta_2 = \frac{F_{\text{O}_{2,e}}}{F_{\text{SO}_{3,0}}}, \quad \theta_3 = \frac{F_D}{F_{\text{SO}_{3,0}}}$$

ここで、 $F_{i,0}$; 成分 i の仕込み量

(流通系では、モル流入速度)

を導入し、また、平衡転化率(α)を

$$\alpha = \frac{F_{\text{SO}_{3,0}} - F_{\text{SO}_{3,e}}}{F_{\text{SO}_{3,0}}}$$

と定義すると、(1)式は次のように変形される。

$$K_p = P^{1/2} \frac{(\theta_1 + \alpha)(\theta_2 + \frac{\alpha}{2})^{1/2}}{(1 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \frac{\alpha}{2})^{1/2}(1 - \alpha)} \quad (1')$$

こうして、定圧反応系における平衡転化率は、平衡定数(K_p)、全圧(P)、仕込みガス組成(θ)、の関数として表わされた。(1')式は、 α について3次方程式なので、カルダノの方法を用いて解を求めた。計算結果をFig. 2.46からFig. 2.48に示す。Fig. 2.46では、 α を SO_3 仕込み組成($x_{\text{SO}_{3,0}} = \theta_3^{-1}$)の関数として表わした。ここで $\theta_1 = \theta_2 = 0$ とし、 $P = 1 \text{ atm}$ とした。パラメーターは、反応温度である。この図より、 SO_3 初濃度が50%以上の場合は、希釀率は平衡転化率にほとんど影響を与えないことがわかる。Fig. 2.47では、 α を反応圧力(P)の関数として示した。ここで、 $x_{\text{SO}_{3,0}} = 0.5$ とした。パラメーターは反応温度である。ル・シャトリエの原理から明らかなように低圧ほど高転化率が得られるのがわかる。また、反応温度が1070 K以下では、平衡転化率は反応圧力に著しく影響されるが、1170 K以上の高温条件下では圧力の影響は小さいことがわかる。Fig. 2.48では、温度を変数として平衡転化率を図示した。ここで反応圧力は1 atmとした。

(2) 空試験

Fig. 2.49に空試験、および担体として使用した α -アルミナの触媒活性試験の結果を示す。縦軸は転化率、横軸は反応温度である。この実験では接触時間を十分長くとって反応させ、石英ウール、石英壁、アルミナ粒子等の触媒活性を調べることを目的とした。空間速度は、 2000 h^{-1} とした。図には、参考のため、白金触媒を充てんした場合の結果($S_v = 5000 \text{ h}^{-1}$)も併せて示した。この図にみられるように、石英ウールのみ充てんした場合は、1170 Kの高温でも反応は全く進まず、アルミナ粒子も、1000 K以上の温度でわずかな活性を示すのみであることがわかった。

(3) 白金触媒

以上の検討により、白金および酸化鉄以外による触媒作用は無視できることがわかったので、統いて、調製した触媒を用いて実験を行なった。Fig. 2.50に、1 wt % Pt触媒を用いた場合の実験結果を示す。図の縦軸は転化率、横軸は空間速度、パラメーターは反応温度である。図から

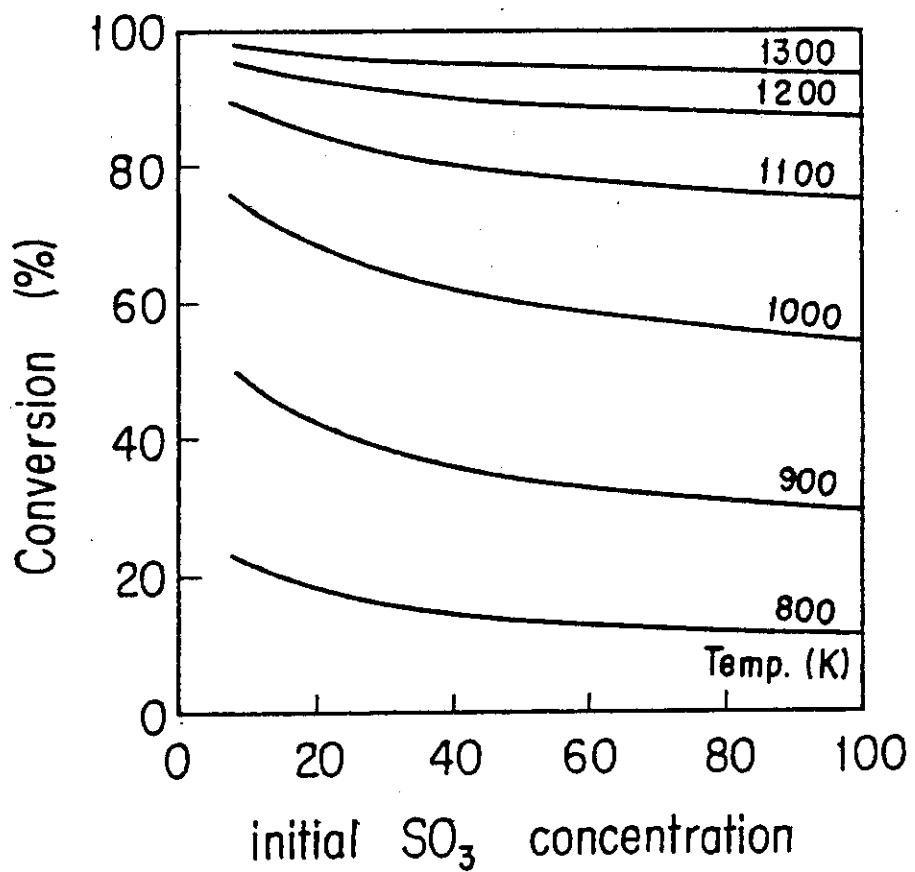


Fig. 2.46 Effect of initial SO_3 concentration in carrier gas on equilibrium SO_3 conversion.

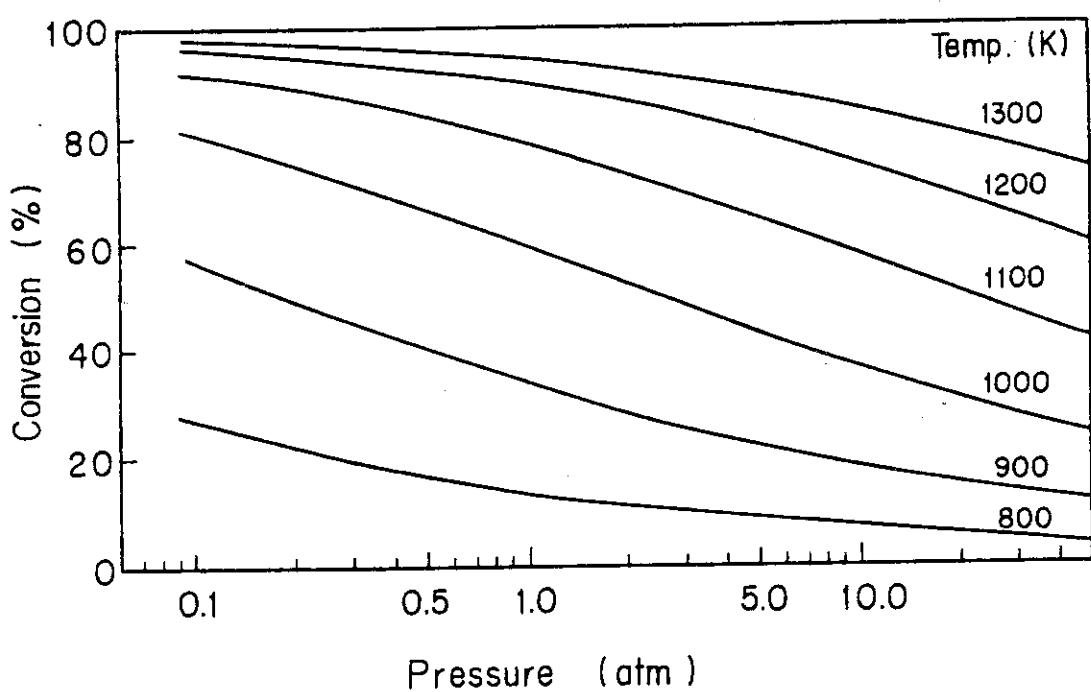


Fig. 2.47 Effect of pressure on equilibrium SO_3 conversion
(100 % SO_3).

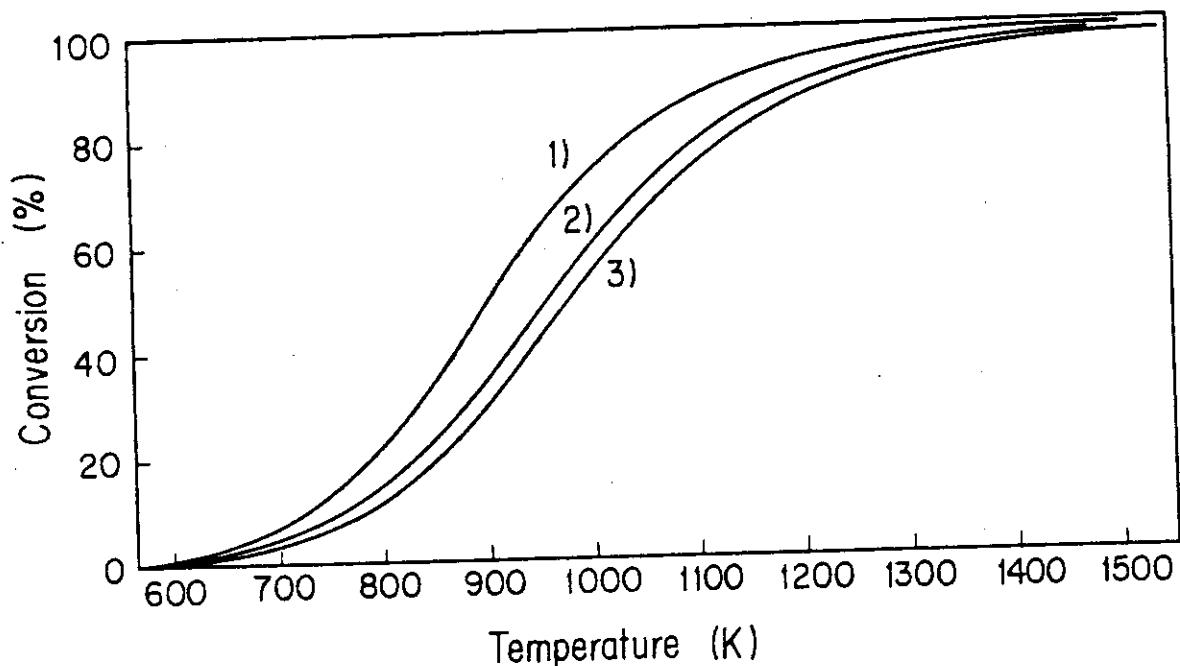


Fig. 2.48 Effect of temperature on equilibrium SO_3 conversion.
Initial SO_3 concentration in carrier gas, 1) 10 mol%,
2) 50 mol%, 3) 100%.

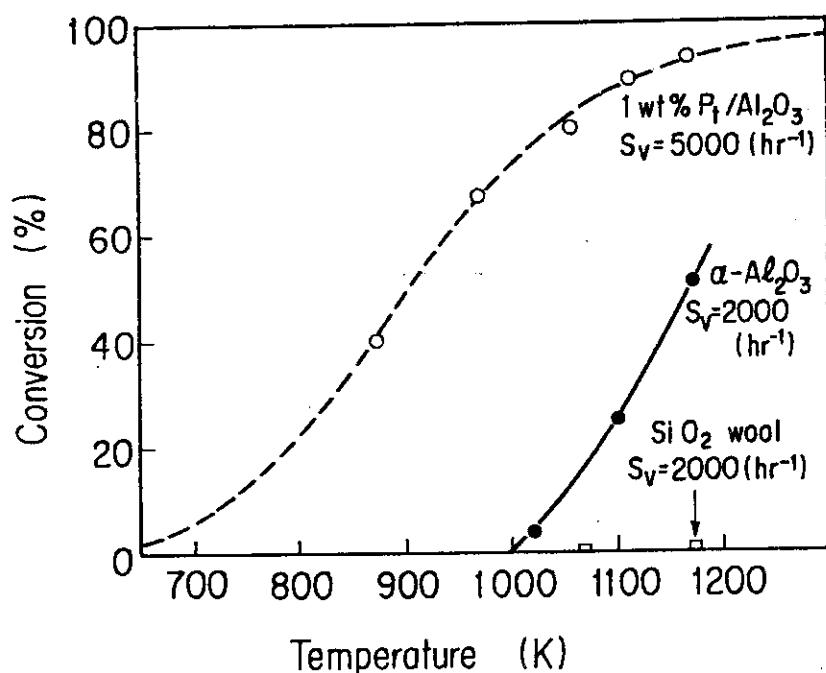


Fig. 2.49 Catalytic activity of Pt catalyst and α -Al₂O₃ support.
Initial SO₃ concentration in Ar, 12 mol %. -----, equilibrium conversion.

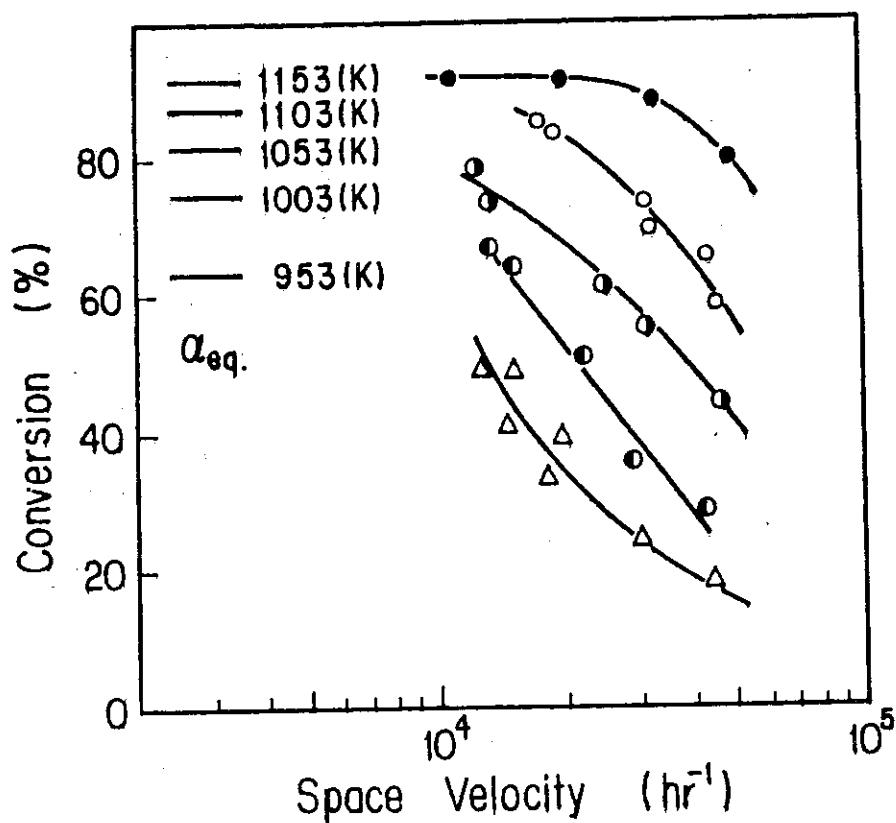


Fig. 2.50 SO₃ decomposition over 1 wt% Pt/ α -Al₂O₃ catalyst.
Initial SO₃ concentration in Ar, 12 mol %. ●, 1153 K,
○, 1103 K, ●, 1053 K, ○, 1003 K, △, 953 K.

明らかなように、白金は非常に高い触媒活性を有し、特に 1070 K 以上の高温条件下では、空間速度 10000 h^{-1} にて平衡転化率まで反応を進める。

この結果は、以下のように整理できる。SO₃ の接触分解速度を高転化率領域において、みかけ上、SO₃ 濃度 (C_{SO_3}) の一次に比例すると仮定すると、

$$\frac{dC_{\text{SO}_3}}{d(S_v^{-1})} = k C_{\text{SO}_3}$$

すなわち、 $C_{\text{SO}_3} = C_{\text{SO}_{3,0}} e^{-k/S_v}$ (2)

ここで、みかけの速度定数 (k) をアレニウス型

$$k = A e^{-E/RT}$$

と仮定し、転化率 $\alpha (= C_{\text{SO}_3} / C_{\text{SO}_{3,0}})$ を導入すると、(2)式は、

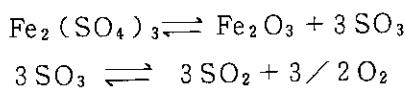
$$\ln \left(\ln \frac{1}{1-\alpha} \right) = \ln \left(\frac{A}{S_v} \right) - \frac{E}{RT} \quad (2')$$

となる。この仮定に基づいて、Fig. 2.50 の結果のアレニウスプロットを試みた結果を Fig. 2.51 に示す。この図にみられるようにアレニウスプロットは良好な直線性を示し、高転化率領域では、本反応は、みかけ上 SO₃ に関して一次の反応とみなせることがわかった。この整理により得られたみかけの活性化エネルギー (E)、およびみかけの頻度因子 (A) は、それぞれ 24 kcal/mol および $2.8 \times 10^9 \text{ h}^{-1}$ であった。比較のため、現在までに報告されている速度パラメーターを Table 2.9 に示す。ここで、Spewock ら⁵⁶⁾ (Westinghouse 社) の報告にみられる触媒 WX-1、および WX-2 の組成、構造等は不明である。なお、空間速度 20000 h^{-1} 付近を境として、低空間速度域では、アレニウスプロットの直線性は失なわれるが、この領域は、拡散律速ないしは、反応律速と拡散律速の遷移領域に対応するものと考えられる。

さて、白金の触媒作用機構に関しては、逆反応である SO₂ の接触酸化（この反応は、近代重化学工業の先駆的役割をなした硫酸製造の主反応である）について非常に多くの研究例がある。そこでは、種々の機構、反応中間体が提案されているが、いずれの場合も酸素 (O₂) の吸着活性化⁶³⁾ が主要な役割を果すとされている。

(4) 酸化鉄触媒

Fig. 2.52 に、5 wt % Fe₂O₃ / Al₂O₃ 触媒を用いた場合の転化率曲線を示す。この結果を白金触媒の結果と比較すると、1070 K 以上では、ほぼ同等な活性を有していることがわかる。ただし、970 K での実験では、著しい活性の低下がみられる。この活性低下は、大工試の報告⁵⁴⁾にもみられるが、他にもいくつかの報告がある。そこでは、この現象は、触媒として低活性な硫酸塩の生成によるものと説明されている。^{31, 54)} Norman ら³¹⁾ は、この解釈に基づき、酸化鉄が触媒として有効に作用する反応条件を、次の反応



の平衡データから推定している。それによれば、H₂SO₄ 分圧 ($P_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) 1 atm では、触媒活性

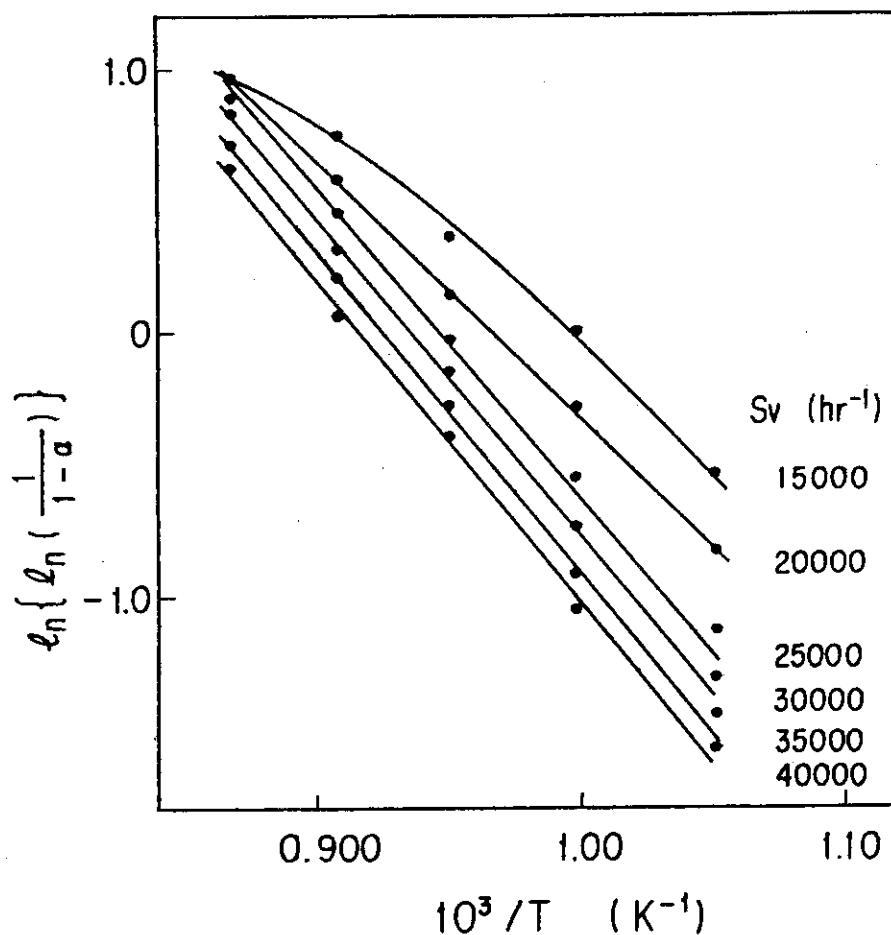


Fig. 2.51 Arrhenius plot of SO₃ decomposition over Pt catalyst.
Initial SO₃ concentration in Ar, 12 mol %.

Table 2.9 Rate parameters for catalytic decomposition of SO₃

Investigators	Catalyst	Preexponential factor (hr ⁻¹)	Activation energy (kcal/mol)
Spewock et al. ⁵⁶⁾	WX-1	7.66×10^{13}	54.5
	WX-2	2.45×10^8	17.46
Ishikawa et al. ³¹⁾	1wt%Pt/Al ₂ O ₃	4.2×10^7	16.9
Author	1wt%Pt/Al ₂ O ₃	2.8×10^9	24

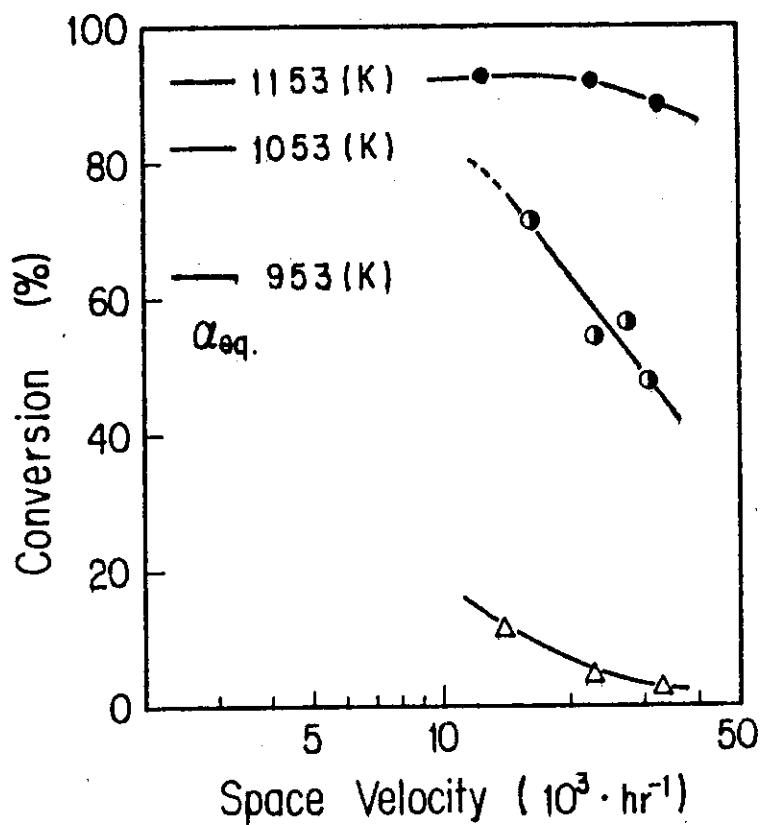


Fig. 2.52 SO_3 decomposition over 5 wt% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst.
Initial SO_3 concentration in Ar, 12 mol %.
●, 1153 K, ○, 1053 K, △, 953 K.

Table 2.10 Onset of failure temperature (T_f) of various catalysts for H_2SO_4 decomposition³¹⁾
(~0.5 s residence time)

Catalyst	T_f (K)	Failure mode
0.5% Pt/ Al_2O_3	890	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, poisoning
0.1% Pt/ Al_2O_3	950	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, poisoning
0.5% Pt/ SiO_2	850	Gradual temperature cut off
0.1% Pt/ TiO_2	900	Gradual temperature cut off
0.08% Pt/ TiO_2 (surface)	800	Gradual temperature cut off
0.08% Pt/ TiO_2	790	Gradual temperature cut off
0.07% Pt/ $\text{BaSO}_4\text{-TiO}_2$	780	Gradual temperature cut off
Pt/ ZrO_2 (surface)	830	Sulfate formation
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1000	Sulfate formation
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	1090	Unknown
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaSO}_4$	980	Sulfate formation
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	1020	Sulfate formation

の低下は、約1000 Kを境として起こるが、 $P_{H_2SO_4} \approx 20 \text{ atm}$ とすると、反応温度を1100 Kとしても触媒としての有効性は失われる。従って、熱化学プロセスの連続化にあたって、本反応を高圧下で行なうような場合、金属酸化物触媒の使用には、常に硫酸塩生成平衡条件からの制約を考慮しなければならないものと考えられる。

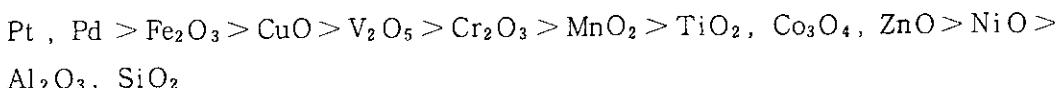
また、触媒の担持量についても、硫酸塩生成条件を考慮して決定すべきことが報告されている。石川ら⁵⁴⁾は、アルミナ担体に、酸化鉄を1, 5, 10重量%付着させた触媒について活性を比較し、5重量%付着させたものが最高の触媒活性を示すことを報告している。この結果は担持量が少ない場合は、硫酸塩の生成による活性点の減少、担持量が多い場合は、酸化鉄粒子のSinteringによる有効表面積の減少によるものと説明されている。彼らの実験によれば、1 wt % Fe_2O_3 / Al_2O_3 触媒を用いた場合、 SO_3 初濃度40 mol %、空間速度15000 h^{-1} の条件下で、反応温度1120 Kにおいてさえ、 SO_3 転化率は、同一条件下での1 wt % Pt / Al_2O_3 触媒を用いた場合に比べて低い値を示している。

2.6.3 まとめ

ここでは、以上述べてきた本研究室で得られた知見とともに、従来の本反応に関する知見を一括して述べ、研究の現状を把握し、今後の課題を明らかにする。

(1) 金属および金属酸化物の触媒活性序列

大工試⁵⁴⁾⁵⁷⁾、化技研⁵⁵⁾、G. A³¹⁾の報告をまとめると、触媒活性序列は、



である。ただし、1073 K以上の高温条件下では、 V_2O_5 , Cr_2O_3 は溶融する。これにより、(a)有効表面積の減少、(b)蒸気が反応管下流に凝縮し、逆反応触媒として作用する、等の難点が生じる。

(2) 速度パラメーター

本接触反応が、高転化率域で、 SO_3 濃度に関して、みかけ上、一次の速度で進むことは、Spewockら⁵⁶⁾により指摘された。調査した範囲では、速度パラメーターを求めた例は、本研究も含めて3例のみであった(Table 2.9)。

(3) 反応機構

触媒の作用機構に対する研究報告は全くない。

(4) 触媒の被毒

遷移金属では、低活性な硫酸塩生成による活性低下が起こる。貴金属触媒では、担体の金属酸化物が硫酸塩となり触媒粒子表面を汚染することが報告されている。この現象は、Normanら³¹⁾により報告され、彼らによれば、担体としては、 Al_2O_3 よりも、 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , $BaSO_4$ などが優れている。これらは、各々、硫酸塩が生成しにくいもの(SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2)、安定な硫酸塩($BaSO_4$)である。⁶⁴⁾彼らの実験結果の1例をTable 2.10に示す。これは、 SO_3 分圧0.5 atm、接触時間0.5 sの条件下で、反応が平衡転化率まで進まなくなる温度を求めたものである。

ただし、硫酸塩の生成による被毒は、反応条件を規制するものではあるが、一旦被毒した触媒

も硫酸塩分解に有利な条件下にて操作することによって、容易に活性を回復することができる。

(5) 触媒の寿命

触媒の寿命に関する研究としては、Westinghouse 社⁵⁶⁾および大工試^{54, 57)}から、1000 h にわたる試験の報告がある。前者では、触媒を明らかにしていないが、後者は 3 wt % Fe₂O₃/Al₂O₃ 触媒を用いており、いずれの場合にも活性の低下は認められていない。また、Ispra 研究所からは、1976 年より硫酸分解反応試験装置 (2 g-mol/hr) の連続試験を、Fe₂O₃/Al₂O₃ 触媒を用いて運転しているとの報告があるが^{58, 59)}、触媒の耐久性については何も述べられていない。

(6) 反応器構造材料

今までに行なわれた反応試験は、すべて石英製反応管が用いられている。構造材料に関する研究報告は、Westinghouse 社⁶⁰⁾, G. A. 社⁶¹⁾等から提出されているが、詳細なものではない。G. A. 社からの報告によれば、アルミナイズした Incoloy 800 H 鋼が有望とのことである。

(7) 今後の課題

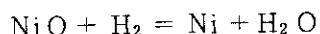
上述のように、触媒の活性に関しては、今までに一応の知見が得られ、白金および酸化鉄が有望と結論された。速度についても、高転化率領域でべき表示の速度式が得られた。ただし、触媒の寿命、劣化要因等の解明は未だ十分とは考えられない。触媒を用いた化学反応装置においては、触媒の活性とともに触媒の寿命は、装置の維持、管理に係わる重要な問題であり、今後、十分な研究が必要と考えられる。また、本反応は、非常な高温で、腐食性物質を扱うため、装置の構造材料も重要な問題として、今後、十分な検討が必要と考えられる。

2.7 NiO の水素還元

本反応は、工業的には、ニッケル製錬に関連する重要な反応の一つである。また、反応機構的には、中間酸化物を経由しない単純な反応であることが知られている。このような性質から、本反応は、金属酸化物の還元に関する研究において、一つのモデル反応として取り上げられることが多く、多数の研究例が報告されている。本研究室においても、先に報告したように、予備的な実験を行ない、反応は特に問題なく進むことを確認しているが⁴⁾、より詳細な検討を行なうに先立って、従来の研究例の調査を行なったので、本節では、その調査結果を述べる。

2.7.1 热力学

反応



の化学平衡に関するデータ ($\Delta G_f(T)$; ギブス自由エネルギー変化, $\Delta H_r(T)$; 反応熱) を Table 2.11 に示す。^{41, 43)} 表より明らかなように、本反応は、すべての温度範囲で右辺に有利であり、したがって、平衡論からは、任意の温度で反応を進めることができると結論される。また、反応熱は、1~3 kcal/mol と小さく、したがって、反応系を解析するに際して、反応熱の寄与はあまり問題とならないと考えられる。すなわち、反応系は等温反応と近似できる。

Table 2.11 Heat of reaction, ΔH_r and Gibbs energy change, ΔG_r of NiO reduction.

T (K)	ΔH_r (kcal/mol)	ΔG_r (kcal/mol)
400	0.820	-5.171
500	-1.355	-6.201
600	-1.824	-7.117
700	-2.097	-7.981
800	-2.429	-8.798
900	-2.751	-9.575
1000	-3.053	-10.32
1100	-3.331	-11.03

Table 2.12 Activation energies by investigators.

Investigators	Activation energy (kcal/mol)	Temperature range (K)
Yamaguchi, et al. ⁶⁵⁾	25.6	473 - 533
Hasegawa ⁶⁷⁾	16.4	473 - 513
Szekely, et al. ^{69,77)}	31.8	497 - 532
	10.6	532 - 581
Bandrowski, et al. ⁷²⁾	14.4	534 - 571
Kivnik, et al. ⁷³⁾	10.2	450 - 673
Charcosset, et al. ⁷⁴⁾	12.4	534 - 571
	14.4	552 - 576
Evans ⁷⁵⁾	13.7	552 - 576
Chiesa, et al. ⁷⁶⁾	26.3	453 - 523
	11.3	523 - 573
Pospisil ⁷⁸⁾	22.27	513 - 593
	8.29	593 - 713
Parravano ⁷⁹⁾	26.4	428 - 473
Mine, et al. ⁸⁰⁾	12±1	473 - 523
Fretty ⁸¹⁾	28.3	493 - 528
Evans, et al. ⁸³⁾	9.9	623 - 788
Szekely, et al. ⁸²⁾	13.7	630
	12.7	630

2.7.2 反応速度

(1) 速度式、反応モデル

酸化ニッケルの水素還元反応において、還元率と時間との関係（以後、還元率曲線と呼ぶ）はいわゆるシグモイド曲線を示すことが知られている。

山口ら⁶⁵⁾は、熱天秤を用いて、粉末酸化ニッケル（150 メッシュ以下）の水素還元を 494 K から 541 K の温度範囲で測定し、速度定数を求めた。彼らは、還元率曲線において、還元率（x）が 25～30% に至るまでの速度が時間とともに増大する区間を反応初期、その後、反応が最大速度で進行する区間（x ≈ 75% まで）を反応主期、還元率が 75% 以上の区間を反応後期と呼び、各々の区間について、次のような速度式で整理した。

$$\text{初期} \quad x = k_1 t^4 \quad (1)$$

$$\text{主期} \quad 1 - (1 - x)^{1/3} = k_2 t \quad (2)$$

$$\text{後期} \quad \{1 - (1 - x)^{1/3}\}^2 = k_3 t \quad (3)$$

ここで、 k_1 は速度定数、 t は反応時間を表わす。これらの式は、同様な反応曲線を示す固体の熱分解反応のモデルに対して導かれた速度式である。⁶⁶⁾ 式(1)は、反応が結晶内の構造不整の位置（点欠陥、転位、不純物など）から開始し、そこに発生した生成物の小領域（核）が周期に成長するというモデルをもとにしている。式(2)は、いわゆる未反応核モデル（Unreacted Core Shrinking Model）をもとにしており、それは粒子が生成物に球殻状におおわれ、界面の面積が反応の進行に伴ない減少してゆくという考え方から導かれた。このような反応は、トポケミカルであるといわれる。式(3)は、球形粒子が緻密な生成物にとり囲まれ、その層を通っての気体成分の拡散が律速のときに対して導かれた（Jander の式）。

本反応が上記の式で記述されることは、他にも多くの報告がある。Hasegawa⁶⁷⁾ は、熱天秤による測定で、反応主期において、式(2)の成立を認めている。Evans ら⁶⁸⁾ は、流動床式反応管による実験と、熱天秤による実験とを並行して行ない、やはり(2)式の成立を認めている。

Szekely ら⁶⁹⁾ は、酸化ニッケル粉末を圧縮成型したペレット状試料の水素還元速度を、500～1100 K にわたって測定した。その結果をもとに、還元反応における見かけ上の温度の影響を列挙すれば、

- (i) 反応初期における誘導期間の短縮、さらには、その消失（～600 K）。
- (ii) 主期の反応速度は、温度の増大とともに著しく増大する。しかし、この増大は、700 K 付近で頭打ちとなり、以後は変化しない。
- (iii) より高温域では、反応速度は、反応が一定の還元率に達すると急激に減少する。その還元率のしきい値は、温度の増大とともに減少する。

等となる。Szekely らは、この結果を次のように解釈している。すなわち、600 K 以下の温度範囲では、反応は未反応核モデルにおいて仮定されているような明瞭な反応界面を有する表面反応律速で進行するが、より高温域では、細孔内拡散抵抗が界面反応抵抗と同程度に関与するようになる。さらに 900 K 以上の温度では、粒子の焼結が反応を阻害するようになる。

以上が、反応温度の変化に伴なう反応の様相の変化の概略であるが、より詳細な検討によれば、反応速度はある特定の温度で不規則な変化を示すことが知られている。その一つは、520 K 付近で起こる。この温度は酸化ニッケルにおける磁気転移温度（ネール温度、反強磁性～常磁性）

である。このネール点における還元速度の異常変化は、Delmonら⁷¹⁾が報告している。彼らは、半流動床式の反応管を備えた実験装置を用いて、粉末酸化ニッケルの水素還元速度を480～560Kの温度範囲で測定した。その結果によると、還元速度は、530K付近において急激に増大し、その温度を越えると再び急激に減少する。すなわち、速度を温度の関数として表示すると、グラフはネール点付近で上に凸の曲線を描く。また、ネール点を境として速度定数の温度係数も數kcal/mol変化することも報告されている。⁶⁹⁾

また、Szekelyら⁶⁹⁾は、590～650Kにかけて、アレニウスプロットが直線関係を示さなくなることを見出している。この温度範囲での異常は、Bandrowskiら⁷²⁾も報告しており、彼らは590K付近での異常は、反応律速から、細孔内拡散抵抗の関与する遷移領域への移行に伴なうものであり、630K付近での異常は、金属ニッケルの磁気転移（強磁性↔常磁性）に伴なうものとしている。ニッケルの磁気転移温度（キュリー温度）は630Kである。

速度に及ぼす温度の影響を定量的に表示するためには、通常、アレニウスの活性化エネルギーが用いられる。反応初期における誘導期間に及ぼす温度の影響は、山口ら⁶⁵⁾が、次のような整理をしている。すなわち、還元率曲線における変曲点の接線と時間軸の交点（ t_i とする）を誘導期間の長さの目安とし、 t_i の温度係数をアレニウスプロットより求める方法で誘導期間の短縮を定量的に示す。彼らは、温度係数として-36.8 kcal/molを得ている。同様な整理は、Szekelyら⁶⁹⁾も行っており、-25.0 kcal/molを得ている。負の温度係数は、温度の増大とともに t_i が減少することを示している。

反応主期における活性化エネルギーに関しては、非常に多くの報告がある。Table 2.12に報告されている値を示す。^{65, 67-69, 72-83)}ここで、大部分の速度定数は、既述のように、Mampelの式（(2)式）に従って求めたものであるが、還元曲線の主期が、均一一次反応式と同型の式で表現し得るとしたもの^{73, 78)}、シグモイド曲線全体を单一の速度式で表現しようと試みたもの（Prout-Thompkins式）⁶⁹⁾などに従って算出した例もある。ただし、以上述べたいずれの解析においても、反応速度は水素濃度の一次に比例すると仮定されている。この点は、後述する速度に及ぼす圧力の影響からみても正確なものとはいえない。水素分圧が1気圧付近の場合に成り立つ近似的なモデルとみなすべきであると考えられる。また、Szekelyら⁸²⁾は、遷移領域における活性化エネルギーを求めている。この値は、彼らが、粒子の構造因子を考慮したモデル（未反応核モデルを改良したものである。後述）に従って結果を整理し、速度定数は実測値に適合するパラメーターとして求めたものである。

反応温度が600K以上の遷移領域ないしは、細孔内拡散律速領域での反応速度の温度依存性については、この他に、Pospisil⁷⁸⁾およびEvansら⁸³⁾の熱重量法による報告がみられる。

このように活性化エネルギーに関しては、多くの報告があるが、表にみられるようにそれらの値の一致はあまりよくない。ただし、酸化ニッケルの相転移点（520K）近傍以下では、25～30kcal/mol、その温度から600K付近の間では、10～15kcal/mol、それ以上では、8～10kcal/molの範囲に入るようであり、先に述べた律速段階の変化点等に関する考察と一致するものと考えられる。

一方、頻度因子に関する報告は少ない。これは、Mampelの式（(2)式）のような形式的反応速度式に含まれる速度定数は、いわば、みかけの速度定数であり、反応物である固体の個性に関する

る情報一すなわち、粒子の粒径、空隙率等の構造因子一を含んでいて、一般性に欠けることに起因する。眞の界面反応の速度定数、あるいは、気体の細孔内拡散の速度定数を実験結果より抽出しない限り、普遍性のあるデータを得ることはできない。⁸⁴⁾粒子の個性が反応に影響を及ぼすことは、山口ら⁶⁵⁾が指摘している。彼らは、一定温度で一定の還元率まで還元した試料を用いて、その後の還元温度を種々変化させて還元率曲線を測定するという手法（反応中断法）を用いた場合と、終始同一温度で還元した場合とで活性化エネルギーが異なる結果を得た。

このような反応物固体の構造（比表面積、細孔分布）は、前述のように、未反応核モデルでは取り扱うことができないため、近年、多くの研究者が改良したモデル⁸⁴⁻⁸⁷⁾を提案している。⁸⁴⁻⁸⁷⁾Evans ら⁶⁸⁾は、異なる圧力下で圧縮成型したペレットを試料として還元率曲線を測定し、改良モデルの一つである“grain model”⁸⁴⁾に従って整理している。彼らの実験は反応律速条件下で行なわれ、“grain model”は、この場合、下式の成立を示唆する。

$$1 - (1 - x)^{1/F_g} = \frac{k C_A S}{F_g} t \quad (4)$$

ここで、
 k : 反応速度定数
 C_A : 反応ガス濃度
 S : 比表面積
 F_g : 形状因子
 t : 反応時間
 x : 還元率

彼らの実験では、異なる圧力下で圧縮成型したペレット試料のアレニウスプロットは、勾配は等しく切片の異なる直線を与えた。しかし、(4)式に従って比表面積の補正を行なうと、アレニウスプロットは一本の直線で表わされたのである。彼らは、この結果、速度定数として(546 ~ 637 Kで)、

$$k = 1.083 \times 10^6 \exp \left\{ -26.1 (\text{kcal/mol}) / RT \right\} \text{(cm/s)}$$

を得ている。この活性化エネルギーは、Table 2.12 に示した他の値と大きく異なっている。Evans らは、この相違も構造因子に帰している。

(2) 水素分圧の影響

反応速度に対する水素分圧の影響は、黒沢ら^{67, 88)}が検討している。彼らは、反応温度 473 ~ 513 K、水素圧 1 ~ 31 気圧にわたって反応条件を変化させて、還元速度を求めた。水素分圧の効果は温度の効果と相似で、圧力の増大とともに誘導期間の短縮、主期反応速度の増大がみられた。彼らは、この結果を Mampe l の式 (2)式) に従って整理し速度定数を求め、さらに、速度定数と水素分圧の関係を求めた。この結果は、Langmuir の吸着等温式と同型の次式で表わされた。

$$k = \frac{a P_{H_2}}{1 + b P_{H_2}} \quad (5)$$

注) これらのモデルは、固体の構造の影響の定量的取り扱いとともに、未反応核モデルにおける反応領域が鋭い界面であるという非現実的な仮定を取り除くことも目指している。

ここで, P_{H_2} は、水素分圧, a , b は定数である。ただし、(5)式からも明らかのように、圧力の増大に伴なう速度の増大は、数気圧を越えると頭打ちの傾向を示した。この現象は、固体表面に吸着した水素のみが反応に関与すると仮定することによって、圧力の増大とともに吸着水素量が増大する間は反応が促進されるが、飽和吸着に達したのちは加圧の効果はなくなると説明された。

2.7.3 NIS プロセス内の反応ステップとしての酸化ニッケルの水素還元

NIS プロセスは、閉サイクルであるため、それを構成する反応の操作条件に対しては、速度、収率に関して厳しい条件が課せられている。すなわち、副反応の生起は、循環物質の増大等によりプロセス熱効率の低下を招くし、各ステップの速度の不均一は、装置のサイズの不均一となって、やはり熱効率の低下を招く。⁸⁹⁾ 本反応については、副反応の生起はほとんど問題ないと考えられるが、反応速度は、他のステップ（2.4節～2.6節参照）に比べて遅いので、今後、操作条件の決定には、十分な検討を要するであろう。本節では、そのような観点から、還元速度に関する種々の研究例を列記した。その結果、反応温度、水素分圧とともに、最適条件の存在することを定性的に知ることができた（～700 K、数気圧）。しかし、調査した範囲では、このような高温条件下における速度パラメータは実測例が少なく、また、この条件は混合律速ないしは拡散律速領域に相当し、その速度式も解析的な形では表現できないようである。この点に関しては、今後の研究が必要と考えられる。また、本反応は、反応物である酸化ニッケルを粉体として取り扱うため、その構造因子の影響も考慮せねばならない。

なお、このほかに、生成物である水蒸気雰囲気による反応阻害効果、酸化ニッケル中の不純物が反応に及ぼす影響も明らかにする必要がある。

2.8 固体熱分解反応器の試験

2.8.1 反応器の設計

NIS プロセス中には、含水ニッケル塩の脱水、無水沃化ニッケルと無水硫酸ニッケルの熱分解のステップがあり、それぞれ固体の熱分解で気体を発生する反応である。このため、これらの反応を連続的に行うための装置として、スクリュー型とパドル型の反応器を試作した。

装置は、それぞれ 1.5 kW の電気炉で中央部を加熱できるようにした透明石英製の反応器部と、その前後に固体試料の貯蔵と供給を行うための内容量 2 ℥ のビンとロータリー弁が各 1 組付属している。スクリュー型反応器の全体構成と、パドル型反応器本体部分を、Fig. 2.53 に示した。

スクリュー型反応器は、内径 41 mm、長さ 620 mm の外管の中にスクリュー部が入れてある。スクリューは外径 18 mm、長さ 730 mm の取付軸上に、1巻きのピッチ 30 mm で 14巻きし、取付け長さ 420 mm、スクリュー外径は 40 mm である。両端はネオプレン製 O リングで気密を保ち、一端はユニバーサルジョイントを介して減速機構付変速モーターに接続する。上部のビンに入れた固体試料は、やはり減速機構付き変速モーター駆動のロータリー弁で、反応器に定速で供給される。反応器の前後には、ページ用ガスの入口、出口と、端部の水冷ジャケット部が付属している。この装置を用いて行った、硫酸ニッケル 1 水塩の脱水反応実験の結果を次節に述べた。

パドル型反応器は、内径 82 mm、長さ 620 mm の外管の中に、全体外径 80 mm のパドル部を

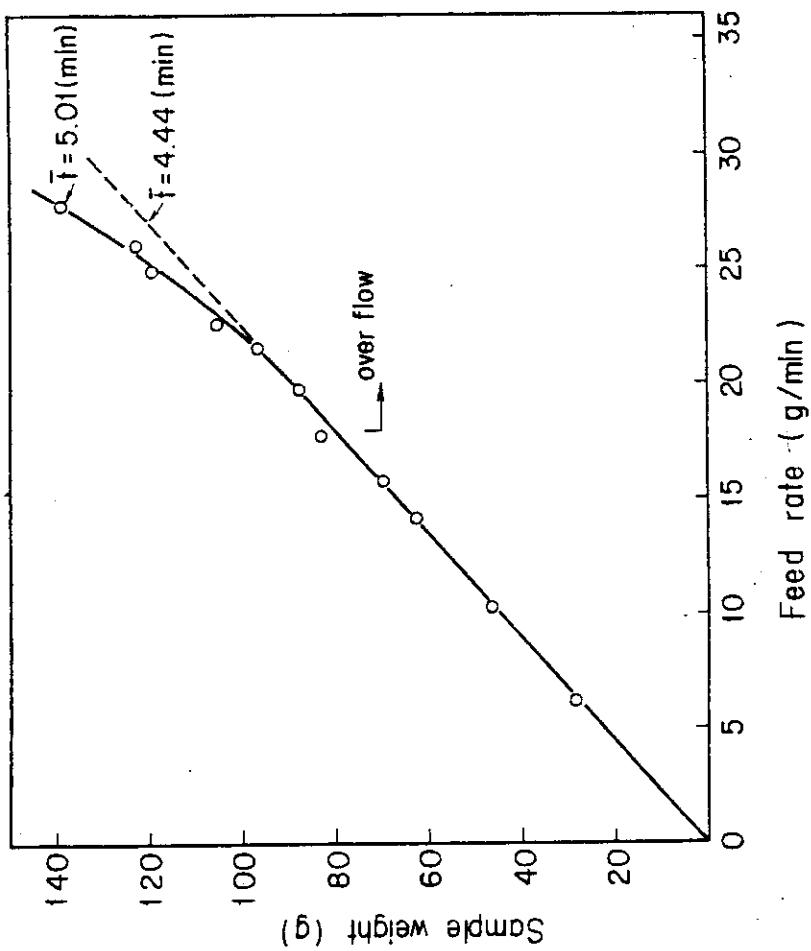
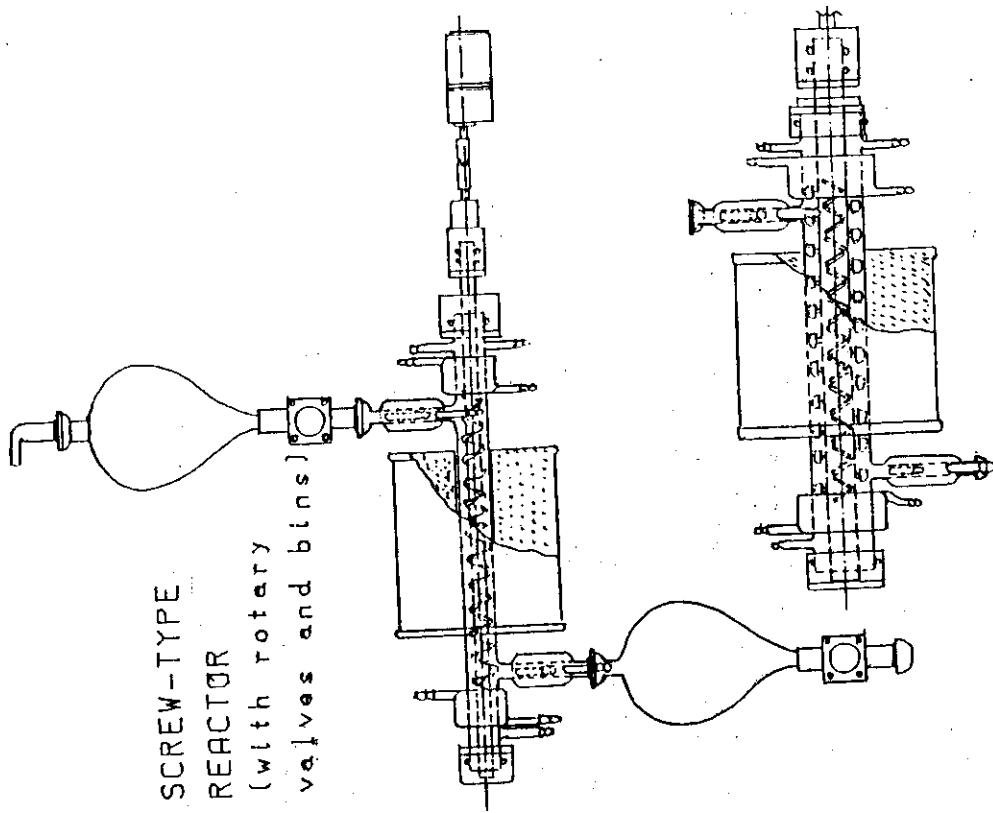


Fig. 2.54 Hold-up in screw-type reactor and sample feed rate. (\bar{t} , average residence time)
Screw rotation, 3 rpm



PADDLE-TYPE REACTOR

Fig. 2.53 Continuous reactors for solid decomposition.

入れている。パドルは、1枚の幅25mm、高さ最高15mmの羽根に5mm径、5mm長の軸をつけ、ピッチ(1周4枚当り)40mmで、計43枚が、取付軸に植えつけてある。パドル取付長さは420mm、取付軸外径40mm、長さ730mmである。

両反応器共、1000°C加熱可能である。また、スクリューまたはパドルは、1~8 rpmで回転するが、それぞれ1 rpmでも電気炉加熱部の実質長さ約15cmを4~5分で通過してしまうので、回転軸駆動モーターの回路に、断、接時間各最長60秒のタイマーリレーを追加設置し、反応が遅い場合の対策とした。

2.8.2 Ni SO₄ · H₂Oの脱水反応実験

スクリュー型反応器を用い、硫酸ニッケル1水塩を脱水した場合の反応率を反応容器内における混合状態(E関数)を考慮して調べた。

(1) 実験方法

E関数の測定はインパルス応答法を用い、硫酸ニッケルを定常流とし、炭酸バリウムをトレーサーとした。硫酸ニッケルは、試薬の6水塩を130°Cで3昼夜乾燥したものを用いた。この試料の組成は熱重量測定の結果 Ni SO₄ · (1.26) H₂Oであり、そのかさ密度は0.85 g/cm³であった。サンプリングはスクリューの1ピッチごとに行い、蒸留水で硫酸ニッケルを完全に溶解した後、ロ過、乾燥し、炭酸バリウムの重量を測った。

硫酸ニッケルの供給量と平均滞留時間の関係を調べるために述べる予備実験を行った。スクリュー回転数: 3 rpm、供給量: 6~28 g/min の条件で運転し、定常状態での反応容器内の硫酸ニッケル量を測定して平均滞留時間を求めた。結果をFig. 2.54に示す。供給量 18 g/min 以下では供給量に関係なく平均滞留時間は4.4 min で一定値をとるが、供給量が 18 g/min をこえるとスクリュー軸をオーバーフローするようになり、28 g/min では 5.0 min となる。この結果をもとに、次のように実験条件を決めた。スクリュー回転数はサンプリングしやすいように1 rpmとし、それに対応して供給量はオーバーフローしない領域を4.9 g/min、オーバーフローする場合を8.2 g/min で代表した。また、トレーサー量は前者が1 g、後者を2 gとした。

(2) 結果と考察

サンプリングして求めたトレーサー濃度(炭酸バリウム/硫酸ニッケル)と滞留時間の関係をFig. 2.55に示した。いま、硫酸ニッケルの供給量をG(g/min)、トレーサー量B(g)、トレーサー濃度C(-)、時間t(min)とすれば、トレーサーに関する物質収支は次式で表わされる。

$$B = G \int_0^{\infty} C dt \quad (1)$$

ここで平均滞留時間 \bar{t} は次のように定義される。

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t C dt / \int_0^{\infty} C dt \quad (2)$$

また滞留時間分布関数Eおよび無次元滞留時間θは次式で定義される。

$$E = G \bar{t} C / B \quad (3)$$

$$\theta = t / \bar{t} \quad (4)$$

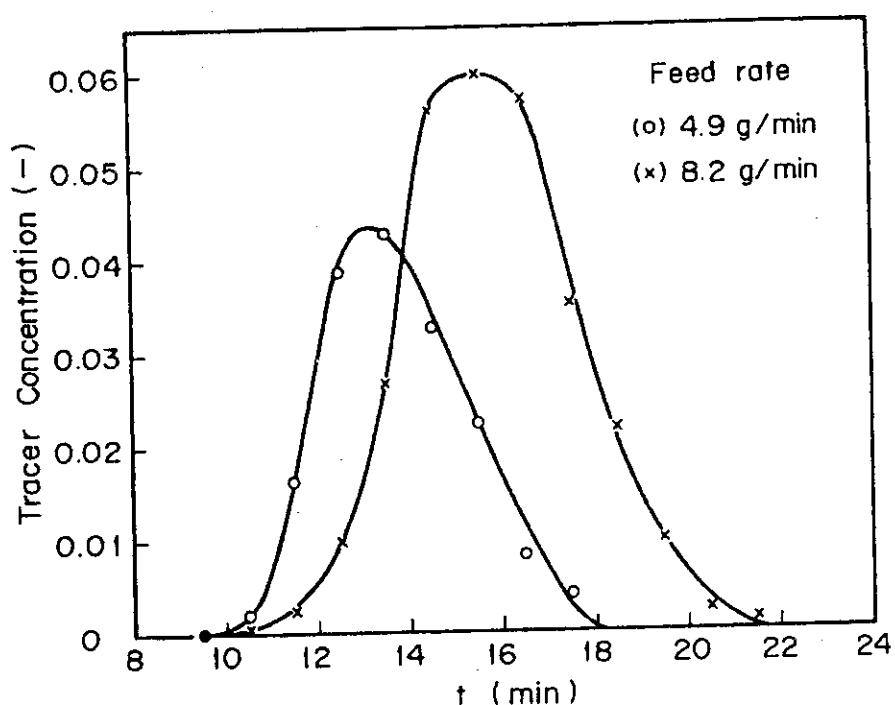


Fig. 2.55 Tracer concentration at exit of screw-type reactor vs. time after feed of tracer.

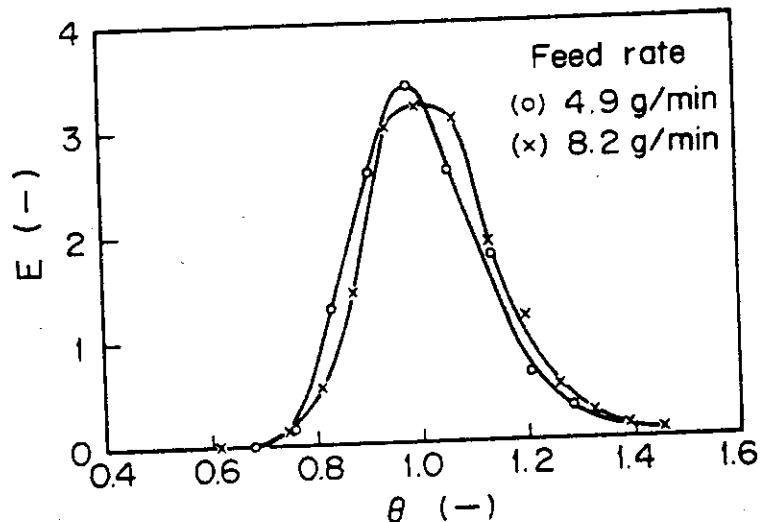


Fig. 2.56 Residence time distribution curves for screw-type reactor.

Fig. 2.55 をもとにして(3)式および(4)式を計算し、得られた滞留時間分布曲線を Fig. 2.56 に示した。平均滞留時間はオーバーフローしない場合で 13.24 min, オーバーフローする場合は 15.45 min となった。

2.3 節で述べたように $\text{Ni SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応は 1 次で進むことから、E 関数を考慮した反応率 x は次式により求められる。

$$x = 1 - \int_0^\infty \exp(-k\bar{t}\theta) E d\theta \quad (5)$$

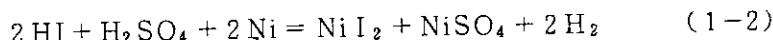
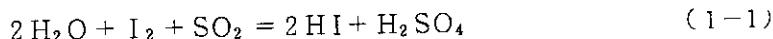
Fig. 2.15 から速度定数 k を、Fig. 2.56 より θ , E を得て(5)式を数値積分した結果を Fig. 2.57 に示した。比較のため、E 関数を考慮しない場合（滞留時間 13.24 min）を押出し流れと仮定して計算し、Fig. 2.57 に示した。図から明らかなように、スクリュー軸をオーバーフローする程に供給量を増加しても反応率への影響はほとんどなく、また滞留時間分布の効果もありないことわかった。したがって、スクリュー型反応器を用いて $\text{Ni SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応を行う場合、反応器内の混合状態は押出し流れと考えて差しつかえない。押出し流れのときの反応率と時間の関係を Fig. 2.58 に示した。

2.9 プロセス熱効率

NIS プロセスは、見かけ上水分解を行なう物質変換器であるが、本質的には、エネルギー変換器（熱または仕事→化学エネルギー（水素））とみなすべきものである。従って、プロセスの性能は、主にエネルギー変換効率（ここでは、仕事も炉熱より得るとして熱効率）で評価される。本節では、現時点での可能な範囲で、熱効率の推算を行なった結果を述べる。2.9.1 では、NIS プロセスの構成を明らかにし、2.9.2 では、極く粗い仮定のもとに熱効率の推算を試みた結果を述べる。また、プロセス内の最高温反応(3-2)の反応温度を変化させた場合の熱効率への影響も検討した。

2.9.1 NIS-2 プロセスの構成

NIS プロセスは、以下の化学反応により構成される。⁵⁾



このうち、反応(1-2)において生成するニッケル塩溶液の分離乾燥方法に対して実験的検討を重ねた結果、以下の様な方法が考案された。

NIS-0；混合塩溶液→脱水→無水エタノールによる抽出分離→乾燥

NIS-1；混合塩溶液→乾燥塩($\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ni I}_2$)→含水エタノールによる抽出
分離→乾燥

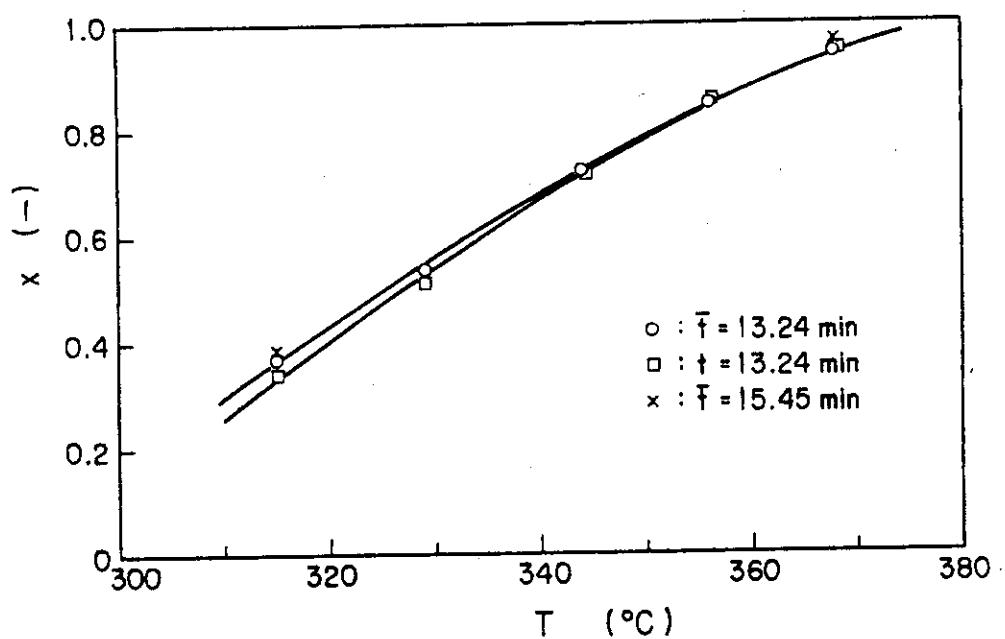


Fig. 2.57 Dehydrated fraction vs. temperature for dehydration of $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in screw-type reactor.

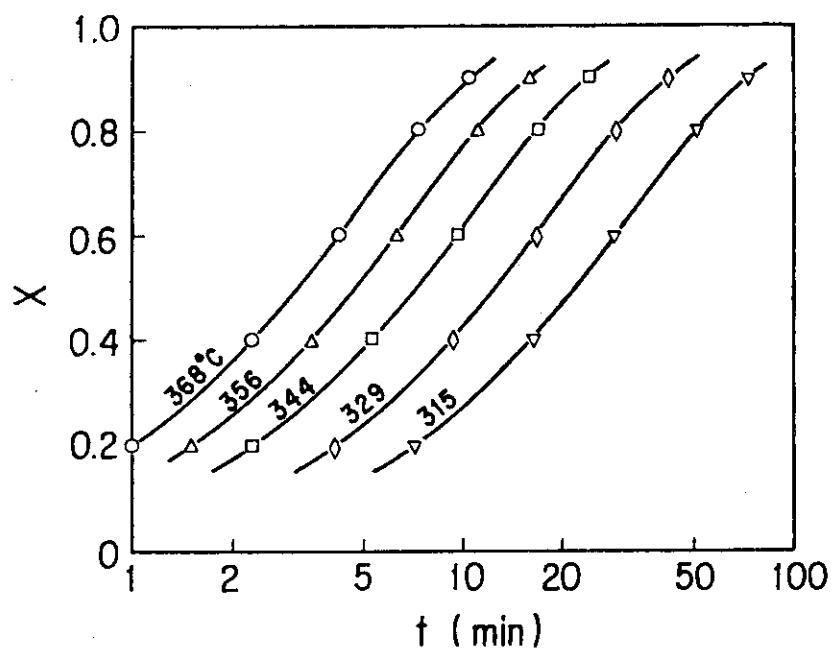
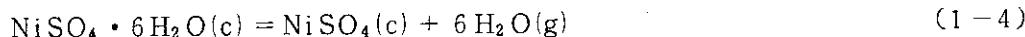
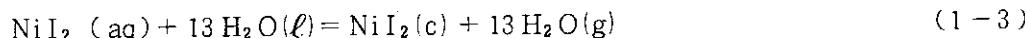
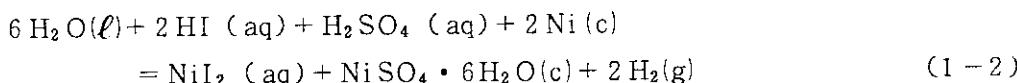
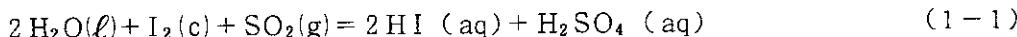


Fig. 2.58 Dehydrated fraction vs. reaction time at various reaction temperatures for dehydration of $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

NIS-2 ; 混合塩溶液 \rightarrow $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の晶析による分離 \rightarrow 乾燥

そこで、現在、プロセスの熱効率からみて最も優れていると考えられる NIS-2 プロセスに対して、改めて熱力学的解析を行ない、その特性を検討した。

NIS-2 プロセスに関する化学種の物理変化および化学変化を詳細に示すと以下のようになる。



ここで、c, ℓ , g, aq はおののの、固相、液相、気相、水溶液相を表わす。この NIS-2 プロセスに関するすべての化学種の熱力学データ（標準生成エンタルピー (ΔH_f°)、標準生成ギブス自由エネルギー (ΔG_f°)、定圧モル比熱 (C_p)、相転移に伴なう潜熱 (ΔH_t)）を Table 2.13 に示す。^{36, 41, 43)} ここで、標準状態は、298 K, 1 atm とし、標準状態における元素の最も安定な形態を生成エンタルピー、生成ギブス自由エネルギーの基準とする通常の定義を採用した。以下の考察では、すべて Table 2.13 の値を用いた。また、本節では、計算と図式表現を簡単にするため、エントロピーの温度変化を無視し、かつ、反応系と生成系の比熱は等しく、従って昇降温過程は相殺すると仮定する。これらの近似により、T- ΔG 線図は直線となり、かつ、プロセス内で起るエントロピー変化は化学反応によるもののみとなる。この近似は $\pm 5\%$ 以内で成立するといわれる。⁹⁰⁾

Table 2.13 のデータを用いて NIS-2 プロセスの T- ΔG 線図を構成すれば、Fig. 2.59 となる。NIS-2 プロセスを熱のみをエネルギー入力として進行させるには、この図で各反応ステップを $\Delta G_r = 0$ なる温度で行なえばよい。ただし、酸化ニッケルの水素還元反応(4)には $\Delta G_r = 0$ なる温度は存在しないので、便宜上、室温で $\Delta H_r = -0.51 \text{ kcal/mol}$ の発熱反応を行なうものと仮定する。また、この反応は、 $\Delta G_r \approx \Delta G_r^\circ + RT \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) = -2.94 \text{ kcal/mol}$ すなわち、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2}$ まで進めて、 $\Delta S_r = 8.150 \text{ e.u}$ のエントロピー変化を得るものとする。各反応の操作温度をこのように定めた場合、このプロセスが 1 サイクルで行なう仕事を考へるには、T- ΔS 線図を用いるのが適当である (Fig. 2.60)。すなわち、図中の多角形「AB…EF」 「A'B'…F'G'」の面積の和から、 2.94 kcal/mol を差し引いた値が、水素 1 モルに蓄えられた仕事量 (すなわち、水の生成ギブス自由エネルギー) 56.72 kcal に相当する。また、多角形「AB…FG」と「A'B'…F'G'」の面積の和から、 0.51 kcal/mol を差し引いた値が、水素 1 モルの燃焼熱に相当する。そして、始状態 A と終状態 T とのエントロピー差は、水分解の $\Delta S = 39 \text{ e.u}$

Table 2.13(a) Thermodynamic data (1)

Compound	phase	ΔG_f° (kcal/mol)	ΔH_f° (kcal/mol)
I ₂	g	4.627	14.92
SO ₂	g	-71.79	-70.94
SO ₂	aq		-75.78
SO ₃	g	-88.52	-94.59
NiI ₂	c	-19.27	-18.70
NiI ₂	aq	-30.98 ^{x)}	-39.30
NiI ₂ •6H ₂ O	c		-449.7 ^{xx)}
NiSO ₄	c	-184.9	-208.1
NiSO ₄ •6H ₂ O	c	-531.0	-641.5
NiO	c	-51.70	-57.29
HI	g	0.310	6.303
HI	aq	-12.35	-13.22
H ₂ SO ₄	l	-165.1	-194.6
H ₂ SO ₄	aq	-178.1	-217.4
H ₂ O	g	-54.64	-57.80
H ₂ O	l	-56.72	-68.35

x) ΔG_f° (NiI₂,aq) calculated from the standard Gibbs' energy change of NiCl₂ solution and ΔG_f° (NiI₂,c).

xx) ΔH_f° (NiI₂•6H₂O,c) estimated from ΔH_f° (Ni(NO₃)₂•nH₂O) and ΔH_f° (NiSO₄•6H₂O,c), assuming additivity of ΔH_f° .

Table 2.13(b) Thermodynamic data (2).

Isobaric molar specific heat, C_p
 $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^6 T^{-2}$ (cal/K•mol)

Material		a	b	c	Temp. range (K)
Ni	c, α	7.80	-0.43	-1.33	298-630
Ni	c, β	7.10	1.00	-2.23	630-1728
H ₂	g	6.52	0.78	0.120	298-3000
O ₂	g	7.16	1.00	-0.400	298-3000
I ₂	c	-12.1	59.0	6.69	298-387
I ₂	l	19.3			387-458
I ₂	g	8.94	0.136	-0.148	298-2000
H ₂ O	g	7.17	2.56	0.08	298-2500
H ₂ O	l	18.1			298
SO ₃	g	13.6	6.54	-3.09	298-2000
SO ₂	g	10.4	2.54	-1.42	298-1800
NiI ₂	c	15.8	5.80		298-1070
NiSO ₄	c	30.1	9.92		298-1200
NiO	c	11.2	2.02		565-1800

Table 2.13(c) Thermodynamic data (3)
Heat of transition, ΔH_t

Material		ΔH_t (kcal/mol)	Transition temp. (K)
H ₂ O	l-g	9.71	373
Ni	c, α -c, β	0.14	630
I ₂	c-l	3.71	387
	l-g	10.0	458

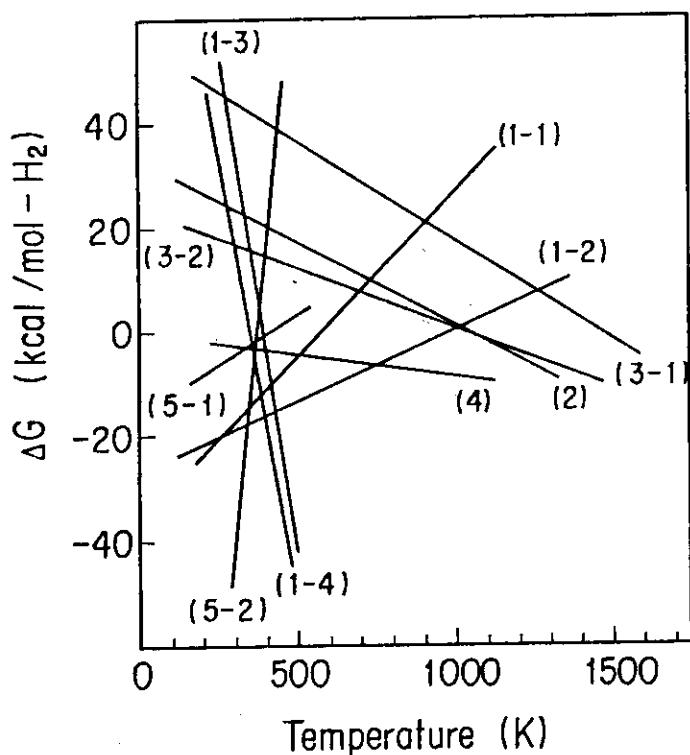


Fig. 2.59 T - ΔG diagram of NIS-2 process.

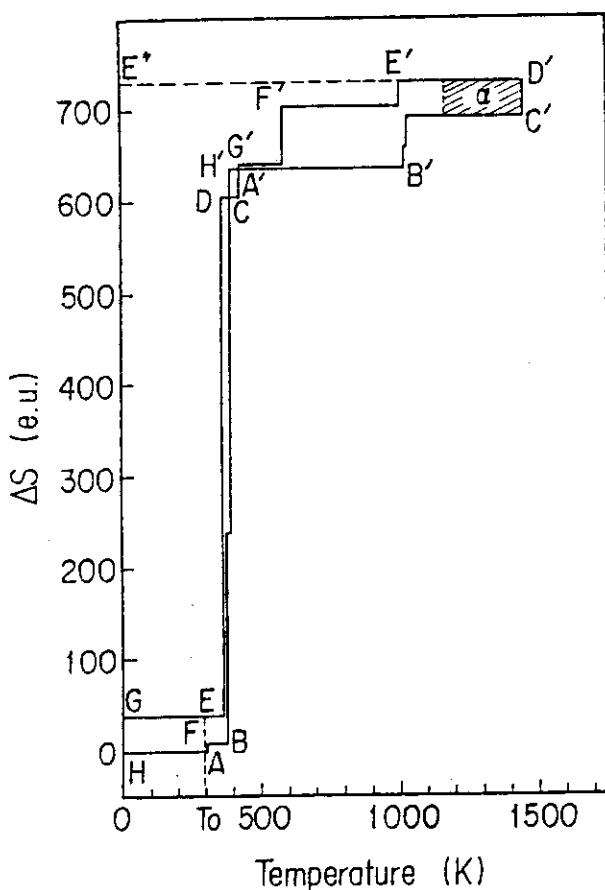


Fig. 2.60
T - ΔS diagram of
NIS-2 process (1).

Table 2.14 Reaction temperature and energy requirements of reaction steps of NIS-2 process.

Step	Temp. (K)	ΔG_r (kcal/H ₂)	$T\Delta S_r^*$ (kcal/H ₂)	ΔH_r^* (kcal/H ₂)
1-1	313	-16.64	-19.56	-36.20
1-2	333	-17.93	-8.934	-26.86
1-3	423	-11.06	168.9	157.8
1-4	573	-44.73	131.3	86.60
2**	873	5.160	28.46	33.62
3-1**	1073	14.68	41.54	56.22
3-2	1153	-3.111	26.76	23.65
4	673	-5.995	5.485	-0.510
5-1	383	-1.699	-13.22	-14.92
5-2**	383	6.620	-217.6	-211.0

* ΔS_r and ΔH_r are approximated by ΔS_r° and ΔH_r° , respectively.

** These steps need work.

に等しい。

さて、このように構成した NIS プロセスは、多角形「ABC'H'A'B'C'D'E'E''GH」の面積に相当する熱エネルギーを吸収して、68.35 kcal（多角形「ABCDEFGH」+「A'B'C'D'E'F'G'」の面積 - 0.51 kcal）を化学エネルギー（水素）に変換し、残りのエネルギー（多角形「GEDC A'G'F'E'E''」の面積 + 0.51 kcal）を低温熱源（環境）へ放出する熱機関とみなされ、いわゆる純粹な熱化学法水素製造プロセスと考えられる。しかし、ここでは、簡単化のため、水溶液反応(1-1), (1-2) のギブス自由エネルギー変化の常温付近での温度依存性を高温まで外挿して用いたため、この反応の操作条件は、現実には不可能なものとなっている。また、高温ガス炉を熱源と想定し、利用可能な最高温度を 1173 K とすると、硫酸ニッケルの分解反応(3-1) を 1452 K で行なうことは不可能で、Fig. 2.60 中の斜線部分(α)に相当するエネルギーは、何らかの仕事をして供給してやらねばならない（たとえば、生成する三酸化硫黄を圧縮して 1 気圧とする）。この意味で NIS プロセスは純粹な熱化学サイクルは構成できないが、それにもかかわらずこのプロセスが有望と考えられるのは、速度論的観点を加味して、各反応を適切な温度で行なわせた場合、適当な速度で、かつ、副反応もなく進行するからである。また、ここでの考察では、物質の分離、輸送の問題は取り上げていないが、現実のプロセスではこれらの問題が非常に重要である。特に、各反応を $\Delta G \approx 0$ なる温度で行なうとすれば、平衡混合物の分離が重要なのは明らかである。このような点から考えると、たとえば反応に関与する物質が異なる相に存在するといった点は、プロセス評価の一つの指標となる。また、同様な意味で、輸送の観点からは、流体かどうかが一つの指標となる。

Table 2.14 に、各反応について、速度論的考慮、その他上述の観点からプロセスの実現可能性を考慮して想定した反応温度(T)、および、その場合の熱、仕事の出入を示す。また、Fig. 2.61 に $T - \Delta S$ 線図を示す。Table 2.14 に記した反応のギブス自由エネルギー変化より、沃化ニッケルの分解、硫酸ニッケルの分解、および水の凝縮（凝縮熱を回収利用するため、383 K にて加圧下で凝縮させる）の諸反応は、何らかの仕事を必要とすることがわかる。その仕事は、おそらく生成物ガス成分の圧縮などで実現されるであろうが、具体的な内容は、プロセス全体の化学工学的検討による。

さて、このプロセス全体で必要な熱、仕事を考える。 $\Delta G_{r,i}$ (i 番目の反応のギブス自由エネルギー変化) < 0 の反応ステップは、全反応熱 $\Delta H_{r,i}$ に相当する熱量供給（あるいは、除去）によって、自発的に進行する。また、 $\Delta G_{r,i} > 0$ の反応ステップは、仕事 $\Delta G_{r,i}$ の供給と、可逆変化に要する熱量 $T_i \Delta S_{r,i}$ (T_i : i 番目の反応の反応温度) に相当する熱量の供給（あるいは、除去）によって進行する。従って、プロセス全体で必要な熱量（正味の供給熱量）は 41.90 kcal/mol 仕事は 26.46 kcal/mol である。ここで、プロセスの熱化学法としての純粹性を仕事併用率（次式で定義する）

$$\frac{\sum_{\Delta G_{r,i} > 0} \Delta G_{r,i}}{\Delta H_{f,H_2O(l)}^0} \quad (a)$$

という形で考えてみると、NIS-2 プロセスのそれは $(26.46 / 68.35) = 0.387$ となる。すなわち、NIS-2 プロセスにより製造される水素は、熱と等価なエネルギー（61%）および、仕事と

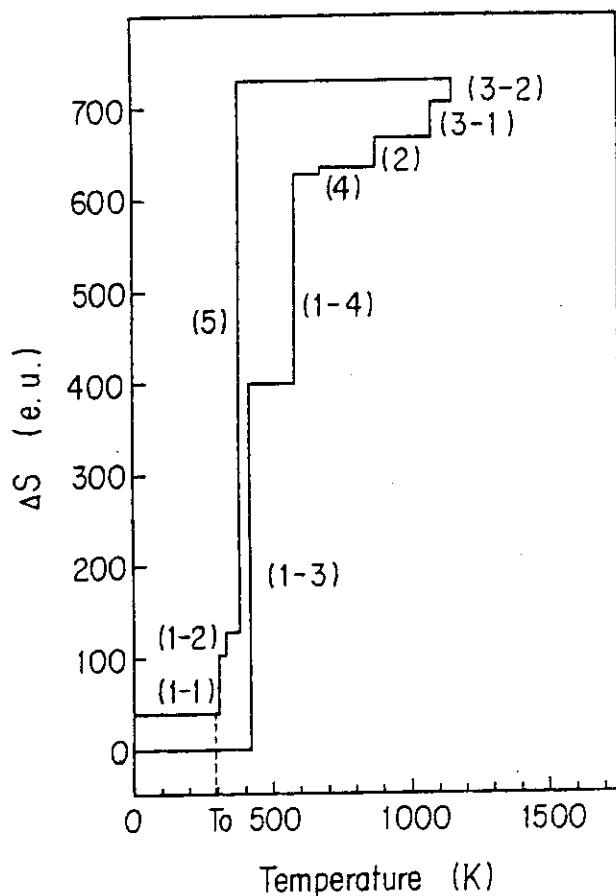
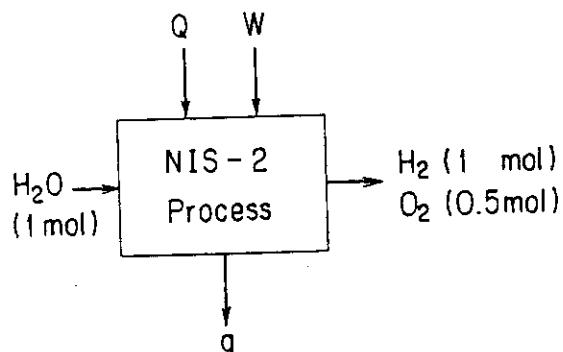


Fig. 2.61
T - ΔS diagram of
NIS-2 process (2).



$$\left(\begin{array}{l} Q = \sum_{\Delta G_i < 0, \Delta H_i > 0} \Delta H_i + \sum_{\Delta G_i > 0, \Delta S_i > 0} T_i \cdot \Delta S_i = 338.0 \text{ (kcal/mol-H}_2\text{)} \\ W = \sum_{\Delta G_j > 0} \Delta G_j = 26.46 \text{ (kcal/mol-H}_2\text{)} \\ q = \sum_{\Delta G_k < 0, \Delta H_k < 0} \Delta H_k + \sum_{\Delta G_k > 0, \Delta S_k < 0} T_k \cdot \Delta S_k = -296.1 \text{ (kcal/mol-H}_2\text{)} \end{array} \right)$$

$$Q + W - q = 68.36 \text{ (kcal/mol-H}_2\text{)}$$

Fig. 2.62 Mass and energy flow of NIS-2 process.

等価なエネルギー（39%）を化学エネルギーの形態に変換したものと考えられる。この結果をもとに、NISプロセスを通過する物質およびエネルギーの流れをFig. 2.62に模式的に示した（ここでは、熱回収は行なわないものとした場合を示した）。

2.9.2 熱効率の推算

前述のように、NIS-2プロセスは、熱一仕事併用の水分解水素製造法であるが、高温ガス炉をエネルギー供給源と想定し、必要仕事も、熱一仕事変換を通して得ることを考えているので、ここでは、プロセスの性能を熱効率で評価する。この評価に当っては、各物質の比熱の相違を考慮に入れる。熱効率の定義は、生成する水素の利用方法に応じて種々考えられているが、ここでは、水素の高燃焼熱（いわゆる Higher Heating Value. HHV と略す）を基準とする定義を採用する。

NIS-2プロセスの概念的なフローシートをFig. 2.63に示す。推算はこの図をもとに行なった。推算にあたっては、以下の諸点を仮定した。

- (1) 各反応は、所定の温度にて100%進行する。
- (2) 热交換効率は100%とする。
- (3) 383 K以上の発熱は、完全に回収され、プロセス内で利用される。
- (4) 383 K未満の発熱は、1部333 K以下の吸熱過程で利用され、残りを廃熱とする。
- (5) 混酸組成は、HI : H₂SO₄ : H₂O = 2 : 1 : 21とする。
- (6) 水蒸気の凝縮は、1.42 atm, 383 Kで行なわれ、その際の発熱は100%回収利用される。
- (7) 輸送仕事は無視する。

ここで、仮定(1)の内容は次のようなものである。すなわち、 $\Delta G_r > 0$ の過程のうち、沃化ニッケルの脱水、分解、および硫酸ニッケルの分解における必要仕事は、その内実を考慮せず、一律に ΔG_r に等しいとする。そして、その仕事と、T ΔS に等しい熱量をエネルギー入力として反応させ、生成ガス成分を連続的に除去することによって平衡を移動させ、最終的に各反応を100%進行させる。 $\Delta G_r < 0$ の過程についても同様に、生成気体の連続除去によって100%反応が進むものとする。この仮定は、三酸化硫黄の熱分解反応(3-2)および、酸化ニッケルの水素還元反応(4)を除いては、妥当なものと考えられる。この2つの反応では、2種類以上の気体が関与するため上述の手法は使えない。ただし、想定反応温度において、反応(3-2)の平衡転化率は80%以上であり、反応(4)のそれは90%以上なので、零次近似として、その熱効率への影響は無視した（反応(3-2)が平衡転化率によって規制されることの効果については、後述する）。仮定(3)から(6)における数値は、反応論的および化学工学的に妥当と考えられる値を採用した。仮定(7)については、輸送動力は現時点では評価できないので無視した。

まず、Fig. 2.63をもとに、NIS-プロセスに含まれる反応過程および昇降温過程における熱または仕事の出入を求めた。Table 2.15にその結果を示す。この表をもとに、前述の仮定に従って熱効率(HHV基準)を計算する。熱効率(η)は、次式で定義される。

$$\eta = \frac{\Delta H_{f, H_2O}(\ell)}{Q_+(333\text{ K以上}) + Q_-(383\text{ K以上}) + W/\eta'} \quad (b)$$

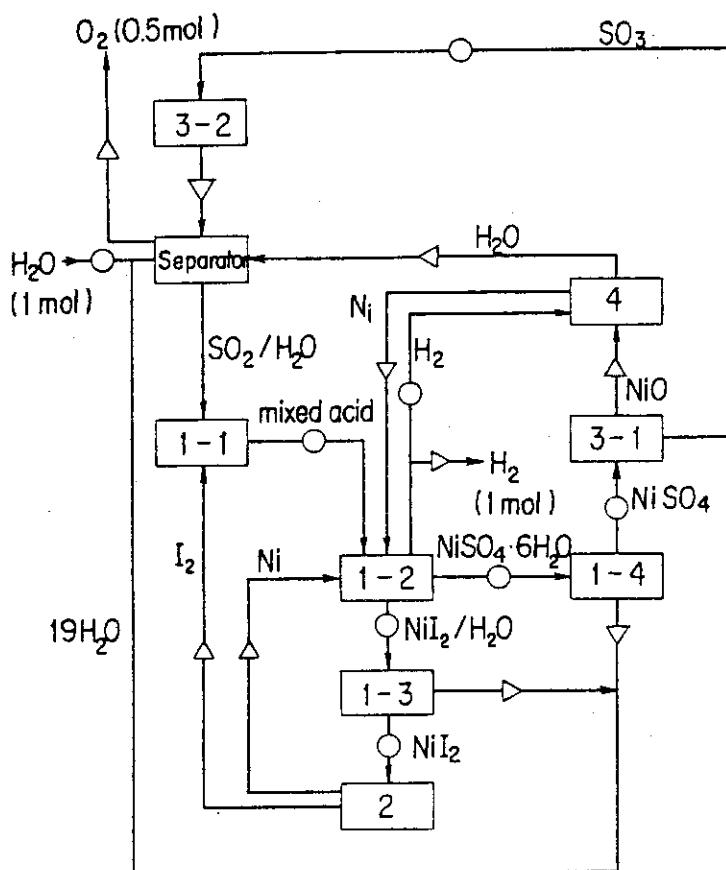


Fig. 2.63
Conceptual flowsheet of
NIS-2 process.
○, heater, Δ, cooler

Table 2.15(a) Unit operations in NIS-2 process.

No.	Unit operation	Temp. (K)
1.	$H_2O(l)$	heating 298-313
2.	$2H_2O(l) + SO_3(g) = 2H_2O(l) + SO_2(g, aq)$	solution 313
3.	$2H_2O(l) + I_2(c) + SO_2(g, aq) = 2HI(g, aq) + H_2SO_4(1, aq)$	1-1 313
4.	$2HI(g, aq) + H_2SO_4(1, aq) + 19H_2O(l) =$ $= NiI_2(c, aq) + NiSO_4 \cdot 6H_2O(c) + 2H_2(g)$	heating 313-333
5.	$6H_2O(l) + 2HI(g, aq) + H_2SO_4(1, aq) + 2Ni(c) =$ $= NiI_2(c, aq) + NiSO_4 \cdot 6H_2O(c) + 2H_2(g)$	1-2 333
6.	$NiI_2(c, aq) + 13H_2O(l) = NiI_2(c) + 13H_2O(g)$	1-3 333-423
7.	$NiSO_4 \cdot 6H_2O(c) = NiSO_4(c) + 6H_2O(g)$	1-4 333-573
8.	$NiI_2(c)$	heating 423-873
9.	$NiI_2(c) = Ni(c) + I_2(g)$	2 873
10.	$Ni(c)$	cooling 873-333
11.	$NiSO_4(c)$	heating 573-1073
12.	$NiSO_4(c) = NiO(c) + SO_3(g)$	3-1 1073
13.	$NiO(c)$	cooling 1073-673
14.	$SO_3(g)$	heating 1073-1153
15.	$SO_3(g) = SO_2(g) + 0.5O_2$	3-2 1153
16.	$SO_2(g) + 0.5O_2(g)$	cooling 1153-313
17.	$H_2(g)$	heating 333-673
18.	$NiO(c) + H_2(g) = Ni(c) + H_2O(g)$	4 673
19.	$Ni(c)$	cooling 673-333
20.	$I_2(g) = I_2(c)$	5-1 873-313
21.	$13H_2O(g) = 13H_2O(l)$	5-2 423-313
22.	$6H_2O(g) = 6H_2O(l)$	5-2 573-313
23.	$H_2O(g) = H_2O(l)$	5-2 673-313
24.	$H_2(g)$	cooling 333-298
25.	$0.5O_2(g)$	cooling 313-298

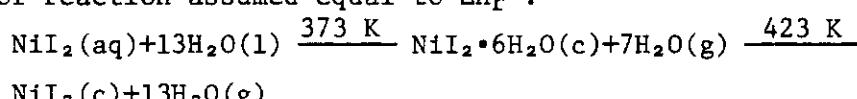
Table 2.15(b) Energy balance of NIS-2 process.

NO.	Q_+ (kcal/H ₂)	Q_- (kcal/H ₂)	W (kcal/H ₂)
1.	0.2714		
2.* ¹		-3.993	
3.* ¹		-32.20	
4.* ²	7.960		
5.* ¹		-26.89	
6.* ³ * ⁴	171.2		
7.* ⁴	99.27		
8.	8.779		
9.	25.93		6.040
10.		-4.016	
11.	19.13		
12.	40.11		9.881
13.		-5.177	
14.	2.070		
15.	21.36		
16.		-13.23	
17.	2.368		
18.		-1.832	
19.		-2.517	
20.		-21.08	
21.		-147.0	3.470
22.		-75.48	1.601
23.		-13.46	0.2669
24.		-2.610	
25.		-0.1055	
$Q_{+, \text{total}} = 398.4$		$Q_{-, \text{total}} = -349.3$	$W_{\text{total}} = 21.26$

*¹ ΔH_r was assumed equal to ΔH_r° .

*² Specific heat of mixed acid assumed equal to that of water.

*³ Following dehydration steps assumed for NiI₂(aq), and heat of reaction assumed equal to ΔH_r° .



*⁴ Specific heat of hydrated nickel salt was calculated assuming next relation.

$$C_p(\text{NiX} \cdot 6\text{H}_2\text{O}, c) = C_p(\text{NiX}, c) + 6C_p(\text{H}_2\text{O}, l)$$

ここで、 η' は、熱-仕事変換効率であり、本節では 0.4 とした。 η は、36.5%であった。

次に、三酸化硫黄の熱分解反応(3-2)が、平衡転化率で規制されることによる熱効率への影響を検討する。また、この反応(3-2)は、NIS プロセス中の最高温反応であり、その反応温度は、高温ガス炉の利用可能最高温度によっても規制されるという性格を持つため、今後、変更される可能性がある。そこで、ここでは、反応温度(T)変化が、熱効率へ及ぼす影響も併せて検討する。この後者の効果は、平衡転化率(α)の温度依存性、および全反応熱の温度依存性を通して熱効率に作用する。

さて、三酸化硫黄の分解温度を変数とするステップは、Table 2.15において、ステップ番号 14, 15, 16 で示したものである。それらの過程における熱の出入を分解温度(T) の関数として表わすと、

$$Q_{+,14} = g(T) - 15.65 \quad (\text{kcal/mol-H}_2) \quad (\text{c})$$

$$Q_{+,15} = f(T) + 23.21 \quad (\text{d})$$

$$Q_{-,16} = -h(T) + 5.036 \quad (\text{e})$$

ただし、

$$g(T) = 13.658 \times 10^{-3} T + 1.28 \times 10^{-6} T^2 + 308.6/T$$

$$f(T) = 0.302 \times 10^{-3} T - 1.748 \times 10^{-6} T^2 + 146.6/T$$

$$h(T) = 13.96 \times 10^{-3} T + 1.52 \times 10^{-6} T^2 + 162/T$$

となる。また、三酸化硫黄の分解が平衡転化率($\alpha(T)$)で規制されるので、プロセスを定常に保つため、三酸化イオウの循環量を(水素に対する化学量論比で)、1から ν ($\equiv \alpha(T)^{-1}$)に増加したとすると、この循環量増加で影響を受けるステップは、Table 2.15において、ステップ番号 7, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 22, 23 で示した過程、および反応器(3-2)から出た未反応三酸化硫黄の冷却過程である。これらのステップにおける熱の出入りの過剰量の総計は、次式で表わされる。

$$Q_{+, \text{excess}} = (\nu - 1) \{ 168.4 + \ell(T) \} \quad (\text{kcal/mol-H}_2) \quad (\text{f})$$

$$Q_{-, \text{excess}} = (\nu - 1) \{ -88.07 - g(T) \} \quad (\text{g})$$

ただし、

$$\begin{aligned} \ell(T) &= f(T) + g(T) \\ &= 13.96 \times 10^{-3} T - 0.468 \times 10^{-6} T^2 + 455.2/T \end{aligned}$$

また、仕事として、 $11.75(\nu - 1)$ (kcal/mol-H₂) が過剰に必要となる。 $\alpha = 1$ とした場合のプロセス全体での熱、および仕事の出入の総計は、Table 2.15 より ((c), (d), (e)) を用いて

$$Q_+ = 374.3 + \ell(T) \quad (\text{kcal/mol-H}_2) \quad (\text{h})$$

$$Q_- = -237.5 - h(T) \quad (\text{i})$$

$$W = 21.26$$

であるから、過剰循環の場合のそれは、(f), (g), (h), (i)より、

$$\begin{aligned} Q'_+ &= Q_+ + Q_{+, \text{excess}} \\ &= 205.9 + \frac{1}{\alpha(T)} \{ 168.4 + \ell(T) \} \quad (\text{j}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q'_- &= Q_- + Q_{-, \text{excess}} \\ &= -149.5 + m(T) - \frac{1}{\alpha(T)} \{ 88.07 + g(T) \} \end{aligned} \quad (\text{k})$$

$$W' = 9.51 + \frac{11.75}{\alpha(T)} \quad (\text{l})$$

ただし、

$$\begin{aligned} m(T) &= g(T) - h(T) \\ &= -0.30 \times 10^{-3} T - 0.24 \times 10^{-6} T^2 + 146.6/T \end{aligned}$$

^{注)} と表わされる。従って、プロセスの熱効率は、反応(3-2)の反応温度の関数として次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \eta(T) &= \frac{\Delta H_{f, H_2 O(\ell)}^0}{Q'_+ + Q'_- + W'/\eta'} \quad (\eta' = 0.4) \\ &= \frac{68.35}{80.17 + m(T) + \frac{1}{\alpha(T)} \{ 109.7 + f(T) \}} \end{aligned} \quad (\text{m})$$

この式を用いて、まず、現在の想定反応温度 1153 Kにおいて、平衡転化率を考慮した場合の熱効率を求めると、32.3%であった。この値は、 $\alpha = 1$ の場合の36.5%を基準として約12%の効率低下に相当する。ここで反応(3-2)の平衡転化率には、2.6節に示した計算値を用いた。 $\alpha(1153 \text{ K}) = 0.817$ であり、これより、三酸化硫黄循環量は、約22%増加していることになる。この物質循環量の増加率に比べて熱効率の低下率が小さいのは、NIS-2プロセスが硫黄の関与するサイクルと沃素の関与するサイクルに分離でき、後者は三酸化硫黄の平衡転化率に影響されないためである。

次に、式(m)を用いて、反応(3-2)の反応温度変化に伴なう熱効率の変化を計算した。結果をFig. 2.64に示す。ここで、熱効率は、1153 Kにおける値を基準として表わした。図にみられるように1153 Kを中心として±50K程度の範囲で、熱効率は基準温度での値に対し、相対的に4-6%の増減がある程度で影響は小さい。ただし、炉熱の供給が一定のときの水素生産量は大きく減少する(水素製造に利用できず、発電用とせざるを得ない熱量が増大する)。

2.9.3 まとめ

NIS-2プロセスの構成を明らかにし、本プロセスによって製造される水素に燃焼熱として貯えられた一次エネルギーの形態は、熱と等価なエネルギーが、61%および仕事と等価なエネルギーが39%であることを示した。また、仮定(1)から(7)のもとで熱効率の推算を試み、36.5%という値を得た。さらに、本プロセスの最高温反応の反応温度を変えた場合の熱効率の変化を計算し、熱効率は、最高温反応温度にはほとんど影響されることを示した。

注) 既述のように、(j), (k), (l)の算出は、仮定(3)(4)のもとで行なった。

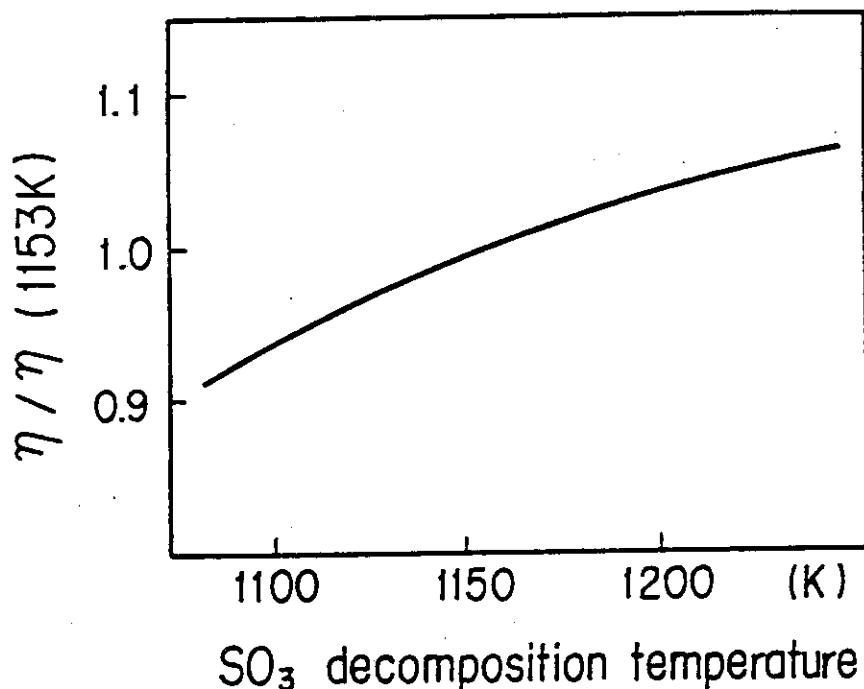


Fig. 2.64 Dependence of thermal efficiency of NIS-2 process on SO_3 decomposition temperature.

3. プロセスの改良

3.1 NISプロセスの問題点

これまで、NISプロセスの諸反応、分離操作に関する基礎データは、パイレックスあるいは石英製の反応装置により主としてバッチ反応系で、測定して来た。今後、ビーカースケール実験からスケールアップし、ベンチスケール、パイロットプラントなどを製作・建設する際に障害となり得るであろう幾つかの問題点を指摘することとする。

NISプロセスは、硫黄系熱化学水素製造サイクルの一つである。他の硫黄系サイクル（例えば、GA, WH, Ispraなどの）が流体で構成されているのに対し、NISプロセスの循環物質には、水や二酸硫黄などの流体の他に金属ニッケル、硫酸ニッケル(II)などの固体が含まれる。これら固体を閉サイクル内でどのように循環させるか、具体的には、(1)反応容器への供給・取り出し、(2)反応容器内での物質移動をどのように行なうか、という問題がある。これに対する対策として、例えば、ロータリーキルン、スクリューあるいはパドルドライヤー型反応器、流動床反応器が挙げられるが、流体系反応に比較して反応容器の選択は難しい。また、固体の吸・発熱反応の、熱供給・除去も一考を要する。この点は、流動床反応器に熱供給用細管束を設けることなどで解決可能であろうが、反応器の管理・保守の面でも困難さが残ると思われる。

装置材料の耐食性も解決すべき課題である。最高温反応は、NISプロセスでは三酸化硫黄の熱分解反応であり、ここには水が存在しない（他の硫黄系サイクルでは最高温反応が硫酸分解反応である）ので材料の水素透過の問題に関する制約は小さいが、耐食性の要求は楽観できない。しかし、インコネル系やハステロイ系合金が、この反応器材料として適していると言われる。硫酸ニッケル(II)分解反応容器も、これに準ずるものでよいであろう。問題は、沃化ニッケル(III)の分解反応である。150～300Torrの沃素蒸気圧を得るために704～740°C程度の高温を必要とする。高温ハロゲン蒸気に対する耐食性材料としては二酸化ジルコニウム ZrO₂ のコーティングなどが挙げられるが、ほとんど未解決の問題といってもよい。他の反応については耐食性の制約は少ない。例えば、混合酸の製造はガラスあるいはテフロンコーティングで充分な耐食性が保たれると考えられる。

熱効率の予測値がどのようなものかは装置のスケールアップ可否を決定するための重要な因子である。NISプロセスでどの程度の熱効率が期待できるかについては他の章で詳細に述べられている。そこでの36.5%の値の算出にはいくつかの仮定が含まれている。ここで問題となるのは、金属ニッケルを循環物質とするプロセス構成においては、すでにかなり改良が進み、今後、熱効率の大幅な改善が難しいと考えられる点である。スケールアップに関する検討は別として、他の硫黄系の新サイクルの探索やビーカースケール実験を、NISプロセスの研究と並行して行ない、より高い熱効率での水素製造を目指すことも必要と思われる。次節に述べるメタノール－沃素－硫黄系サイクルは、このためにふさわしいサイクルであろう。

排熱回収率は、総供給熱量と共に熱効率を決定づける大きな因子である。総供給熱量が固定的

であるのに対し排熱回収率は、排熱回収系の設計に依存するところが大きく、この見積りが今後の重要な課題である。NISプロセスの排熱は、混合酸製造ステップにおける溶媒としての水の気液相リサイクルから出る低温排熱が大きい。これまでの熱効率の見積り⁵⁾では、蒸気圧縮法で110°Cの熱として回収するよう排熱回収系を設計してきた。しかし、沃化ニッケル(II)飽和溶液の水蒸気圧は126°Cで1気圧であり、硫酸ニッケル(II)含水塩の平均的な水蒸気圧として1気圧となる温度も110°Cより高いと考えられる。高温になる程、蒸気圧縮法による熱回収に要する動力が増加するので、ニッケル塩の水蒸気圧を考慮した熱回収系の設計が必要であろう。酸化ニッケルなどの高温固体からも徹底的に排熱を回収しなければならない。これは窒素ガスを熱媒体として循環させる、などにより実施できるものと考えられるが困難は大きい。

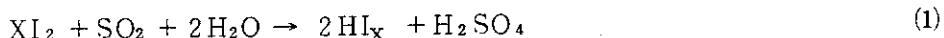
先に述べたように沃化ニッケル(II)の熱分解においては704~740°Cで150~300Torrの沃素蒸気圧が可能であり、また硫酸ニッケル(II)の熱分解では800~850°Cで20~60Torrの三酸化硫黄分圧が得られる。これらの反応生成物の圧縮のためには仕事が必要であり、反応をキャリヤーガス中で行えば分離仕事、キャリヤーガスのリサイクルが必要となる。ビーカースケール実験では障害とならなかったこれらの点も、スケールアップの際には考慮を要するものとなるであろう。

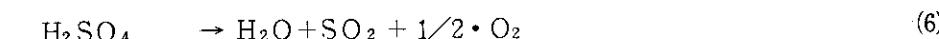
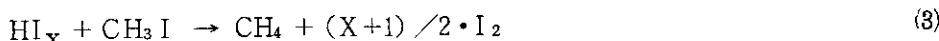
以上、NISプロセスの将来に予見される種々の問題点（固体の循環・反応容器、材料耐食性、熱効率と排熱回収、分解生成ガスの圧縮）を述べた。この節の最後としてNISプロセスの必要とする熱の温度分布に関して簡単に触ることとする（熱の温度分布は、文献⁵⁾p.18のFig. 20を参照）。これによれば、原子炉からの二次ヘリウムの930~883°C、883~777°Cと777~710°Cの熱を三酸化硫黄、硫酸ニッケル(II)と沃化ニッケル(II)の各熱分解に、さらに432°C以下の熱を水のリサイクルのために供給し、710~432°Cの温度範囲の熱は発電に供される。このように、必要とする熱が高温域に片寄り、しかも固体の分解に多量の熱を必要とすることは、NISプロセスの問題点である。高温ガス炉の熱利用に際しては、全温度域にわたるムラのない熱の消費が望ましいものと考えれば、熱化学水素製造プロセスでは、高温熱の削減と中温熱の積極的利用を可能とするサイクルが必要である。

3.2 改良プロセスの検討

GA社による沃素一硫黄系サイクル²⁷⁾は、沃素、二酸化硫黄と水から生成する沃化水素と硫酸の沃素過剰の条件下での二液相分離法によって知られており、しかも熱化学法による水素製造法として最も開発が進んでいるものと言われている。このサイクルでは、 HI_x 溶液の脱水（脱沃素）と沃化水素の熱分解の両ステップが最も難しく、かつ熱の所要量も大きいものと考えられる。この点、および前節で考察した、NISプロセスについての問題点の検討から、以下のような新サイクルを考察した。

沃化水素と硫酸を二液相分離法する方法をとりつつ、メタノールを循環物質として次の全流体系のサイクルを構成できる。





新サイクルの構成上の特徴は反応(2)と(3)にある。すなわち、反応(1)で分離された HI_x 溶液を二つに分け、その一方にメタノールを加え比較的低温で溶液相内反応により沃化メチルを生成させる。残りの HI_x 溶液とこの沃化メチルを 400°C 前後の温度で反応させてメタンを得る。このようにして、 HI_x 溶液の半量を液相のままで循環させるならば、プロセスの熱所要量を大幅に低減できるものと考えられる。

サイクルを構成する諸反応の自由エネルギー変化量の温度依存性を Fig. 3.1 に示す。反応(1), (2)と(3)に関しては 25°C の熱力学データのみを用いているが、いずれにせよ、すべての反応が実行可能であることが示されている。反応(1)は GA 社すでに詳細に検討されており、低比重の硫酸溶液として $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4.1$ 、高比重の HI_x 溶液として $\text{HI} : \text{I}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4 : 5$ 、のモル組成の溶液が得られる³⁰⁾。反応(2)と(3)は、アルコールからアルカンを合成する際の有力な方法であり、他のメタノール系サイクルでもよく用いられている⁹¹⁾。アルコールと濃沃化水素酸をオートクレーブ中で加熱 (150°C) すると 60~100% の収率で対応する炭化水素が生成する⁹²⁾と言われており、反応(2)と(3)は一段の反応として、溶液相内で進行する可能性は大きい。しかし、沃化水素濃度が低い、過剰沃素が存在するなどを考慮して 2 段の反応ステップに分割しておく。反応(4)はメタンの水蒸気改質であり、 $700\sim800^\circ\text{C}$ で吸熱的に進む。反応(5)はメタノール合成反応であり、 $200\sim300$ 気圧、 $250\sim400^\circ\text{C}$ に加圧、加熱されて発熱的に進む。メタンからメタノールを製造することはすでに工業化されている。反応(6)は硫酸の熱分解反応で、 800°C 以上の温度で定量的に進行する。従って、新サイクルを構成する諸反応は実行可能であり、化学的に実証されているものと考えられる。反応(2)と(3)について温度・圧力・収率等が明らかになれば、期待し得る熱効率の上限はかなりの精度で算出可能となるであろう。

ここでは、予備的に熱効率を推算するために、NIS プロセスについて NIS-0, NIS-1, と NIS-2 に対して求めた熱収支と同様の表を作製し、メタノールプロセスにより 1 モルの水素を製造する際の熱の出入れを求めたので、その結果を Table 3.1 に示す。この計算においては、(1) 各反応は 100% の転化率で行なえること、(2) 比熱に温度依存性がないこと、等を仮定し、かつ圧縮仕事などに必要な動力は無視した。なお、Table 3.2 に、計算に利用した熱力学データを示す。プロセス遂行に必要な吸熱量の合計 ΣQ_+ は、 $392.1 \text{ k cal/mol H}_2$ である。NIS プロセスでの、 ΣQ_+ (NIS-0) ; 613.5, ΣQ_+ (NIS-1) ; 574.3, あるいは ΣQ_+ (NIS-2) ; 414.8 の各値と比較して、少なくとも NIS-2 と同程度であり有望とみられる。また、NIS プロセスでは 800°C 以上の高温吸熱反応で $73.0 \text{ kcal/mol H}_2$ の熱量を必要としているが、新プロセスでは $45.4 \text{ kcal/mol H}_2$ 以下の熱量で充分であり、この点でも有利と言えよう。

以上から、NIS プロセスと比較した新プロセスの特徴は、次のようになる。

(1) 最大の特徴は、固体を含まない（全流体）プロセスであることで、反応器での伝熱、系内

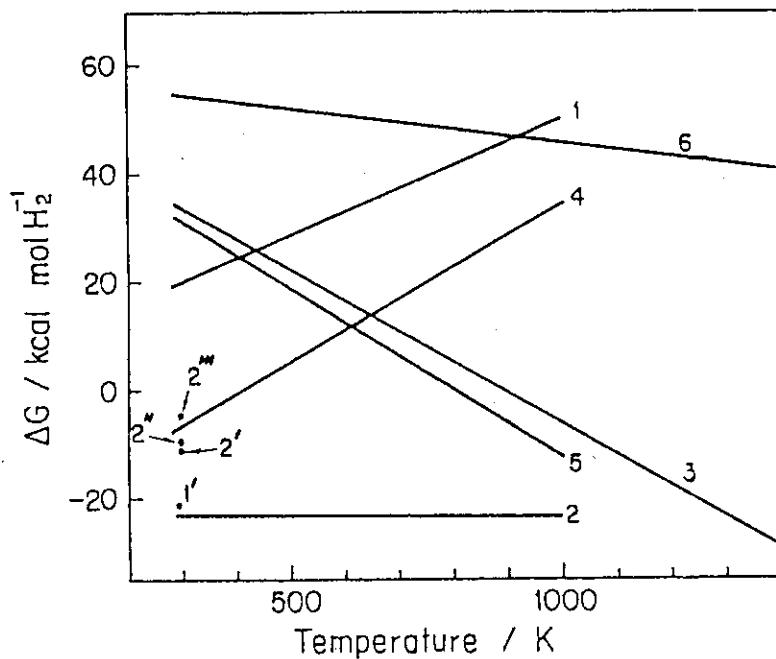


Fig. 3.1
Free energy change, ΔG vs.
temperature for reactions
of methanol-iodine-sulfur
cycle.

- 1 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$
- 1' reaction (1) in dilute solution
- 2 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + 2\text{HI}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$
- 2' $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{HI}(\text{g}) = \text{CH}_3\text{I}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- 2'' $\text{CH}_3\text{I}(\text{g}) + \text{HI}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$
- 2''' $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 2\text{HI}(\text{dilute, aq}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{s})$
- 3 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$
- 4 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
- 5 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- 6 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

Table 3.1
Heat balance of methanol-
iodine-sulfur cycle.

Step	Temp. (°C)	Q (kcal/mol H₂)
1. $\text{SO}_2(\text{g}) + 9\text{I}_2(\text{c}) + 16.1\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{HI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 8\text{I}_2(\text{c}) + 14.1\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	25	-32.0
2. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$	heating 25-877	+58.5
3. $4.1\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 4.1\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	heating 25-350	+52.6
4. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$	877	+45.4
5. $\text{SO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	cooling 877-25	-33.2
6. $4.1\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 4.1\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	cooling 350-25	-52.6
7. $\text{HI}(\text{aq}) + 4\text{I}_2(\text{c}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{I}(\text{g}) + 4\text{I}_2(\text{c}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	25	+6.1
8. $\text{CH}_3\text{I}(\text{g}) = \text{CH}_3\text{I}(\text{g})$	heating 25-400	+4.6
9. $\text{HI}(\text{aq}) + 4\text{I}_2(\text{c}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HI}(\text{g}) + 4\text{I}_2(\text{c}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	heating 25-400	+162.7
10. $\text{HI}(\text{g}) + \text{CH}_3\text{I}(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$	400	-12.4
11. $5\text{I}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 5\text{I}_2(\text{c}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	cooling 400-25	-145.3
12. $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	heating 400-727	+8.2
13. $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	727	+54.0
14. $\text{H}_2(\text{g})$	cooling 727-25	-4.9
15. $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	cooling 727-327	-8.7
16. $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	327	-23.2
17. $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	cooling 327-25	-12.9

$$\Sigma Q_+ = 392.1 \quad \Sigma Q_- = 325.2 \quad \Delta = 66.9 \text{ kcal/mol H}_2$$

Table 3.2 Thermodynamic Data for Heat Balance Calculation

(1) Specific Heat, C_p (kcal/K•mol)

$H_2SO_4(g)$	27.22(at 700 K)
$HI(g)$	7.04(at 450 K)
$CH_3OH(g)$	12.20(at 400 K)
$CH_3I(g)^*$	12.38(at 450 K)
$H_2O(g)$	8.97(at 700 K), (1) 17.9(at 298 K)
$I_2(g)$	8.92(at 450 K), (c) 29.4(at 298 K)
$SO_2(g)$	11.87(at 700 K)
$O_2(g)$	7.78(at 700 K)
$H_2(g)$	7.02(at 650 K)
$CH_4(g)$	15.65(at 850 K)
$CO(g)$	7.62(at 800 K)

(2) Heat of Formation, ΔH_f° (kcal/mol)

$HI(g)$	+ 6.20
$H_2SO_4(l)$	- 193.91
$H_2O(l)$	- 68.3
$CH_3OH(l)$	- 57.04
$CO(g)$	- 26.42
$CH_4(g)$	- 17.89
$CH_3I(l)$	+ 4.9

(3) Latent Heat, ΔH (kcal/mol) at 298 K

$H_2O(l - g)$	10.37
$I_2(c - g)$	14.92
$H_2SO_4(l - g)$	17.55
$CH_3OH(l - g)$	9.14
$CH_3I(l - g)$	6.4

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

$H_2SO_4(l, \text{ in water})$	-22.76
$HI(g, \text{ in water})$	-19.51

(*) assumed same as CH_3Cl .

の反応物質移動の困難が著るしく改善されるであろう。

- (2) プロセスへの供給熱量は NIS-2 と同程度で、従って熱効率も同程度と考えられるが、供給熱の温度分布が著るしく改良され、高温域が減り、中温域が増す。高温ガス炉と組合せたとき、（副生電力を減らし）水素生産量を増加できる。
- (3) 沃素または沃化メチルがメタンの水蒸気改質反応に入り込まなければ、沃素を含む反応の温度が NIS での約 700°C (NiI_2 熱分解) から約 400°C へ低下するので、反応器材料選択の困難が少くなるであろう。

4. 放射線化学的水素製造プロセス

炭酸ガスの放射線分解反応は、放射線エネルギーを化学エネルギーに直接変換できる反応の一つである。炭酸ガスの放射線分解のエネルギー変換反応としての特長は前報で報告した^{5, 14)}。今期は、炭酸ガスの放射線分解実験、気相中で核分裂片によって誘起される化学反応と核分裂片飛跡構造との関係についての考察、および使用済核燃料の線源特性についての検討などを行った。

4.1 CO₂ の放射線分解

純炭酸ガスの放射線分解は多くの研究者達によって研究されてきたが、そのメカニズムについては充分に解明されていない。とくに逆反応はその存在が早くから認められており、また反応収率とも直接関係する重要な反応でありながら、反応メカニズムが解明されていない。逆反応がイオン種によって進行していることは、線量率効果、添加物効果、紫外線照射との比較などから、ほぼ確かであると考えられている。逆反応の機構を核分裂片照射、 γ 線照射とライナックによるパルスX線照射によって調べた。

4.1.1 核分裂片照射実験 22a)

核分裂片照射によって生成するイオン種には二種類のイオン種がある。①核分裂片飛跡内の短寿命イオン種 ($\tau_1 \sim 10^{-9} \sim -10$ s), と②核分裂片飛跡外に原子炉内混合放射線 (n, γ 線) によって生成する長寿命イオン種 ($\tau_2 \sim 10^{-3}$ s) である。この二種類のイオン種は炭酸ガス放射線分解の逆反応に対して異った寄与をすることが予想される。

(1) 実験法

核分裂片照射は低温化学照射装置 (LTFL) を用いて行った。炭酸ガス (日本酸素株 純度 99.99%以上) をステンレス鋼製 (43ml) カプセルに封入して、照射した。比較のために、同じ種類のカプセルに炭酸ガスを封入し、⁶⁰Co γ 線照射実験も行った。カプセルは使用前に、エタノール、熱蒸留水で繰返し洗浄し、乾燥した。

線量率測定はエチレン線量計 ($G(H_2) = 1.3$) とコバルトペレット放射化による熱中性子束測定と併用し行った。標準的な照射条件 (6 気圧炭酸ガス, 1.89 mg ²³⁵U) 下において、核分裂片による線量率は 6.8 Mrad h^{-1} であり、原子炉内混合放射線 (n, γ 線) は 3.4 Mrad h^{-1} であった。

生成物の分析は、テプラーポンプ、質量分析計、ガスクロマトグラフを使って行った。

(2) 実験結果

1) 線量効果

核分裂片照射した時の炭酸ガスからの一酸化炭素生成を Fig. 4.1 に示す。(核分裂片線量率; 6.8 Mrad/h , 原子炉内混合放射線量率; 3.4 Mrad/h)。比較のために γ 線照射した時の一酸化炭素生成も同図に示した。(γ 線量率; 1.1 Mrad/h), γ 線照射の時の一酸化炭素生成

は低濃度 ($\sim 30 \text{ ppm}$) で飽和に達し、またみかけの $G(\text{CO})$ 値も 10 Mrad 線量で 0.1 以下と小さい。核分裂照射の時は一酸化炭素濃度が 30 ppm 以上となり、みかけの $G(\text{CO})$ 値も 0.7 と、それぞれ γ 線照射の時の値より大きい。 γ 線照射の時の小さい値は、いわゆる逆反応によって説明されてきたもので、これまでの他の実験者による値と一致している。核分裂片照射の時の $G(\text{CO})$ 値 0.7 は γ 線照射の時の値よりは大きいが、逆反応が完全に阻止された時の値 ($3 \sim 6$) よりも小さい。核分裂片照射下においても逆反応は進行していることが分る。

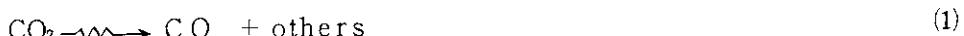
2) 圧力効果

核分裂片飛跡内の活性種濃度は気体圧力の 3 乗に比例する。従って、圧力効果は核分裂片飛跡の構造と関連があると予想される。 $G(\text{CO})$ 値の圧力依存性を Fig. 4.2 に示す。純炭酸ガスからの $G(\text{CO})$ 値の圧力依存性と共に、比較のために $\text{CO}_2 - \text{NO}_2$ (0.2%) 系からの $G(\text{CO})$ 値の圧力依存性も示した。炭酸ガスの圧力が 2 から 14 気圧と変化した時、 $G(\text{CO})$ 値は 1.0 から 1.2 へと増加する。飛跡内の活性種濃度の変化と比較して、この $G(\text{CO})$ 値の変化は小さい。

3) 議論と考察

1) 見掛けの初期 $G(\text{CO})$ 値

Fig. 4.1 は、炭酸ガスの核分裂片照射による一酸化炭素生成の飽和曲線を示している。吸収線量 10 Mrad 以上では、反応(1), (2)が同速度で進行している。一酸化炭素の



生成と消滅が、反応(1), (2)のみによるとすると式 [1] が成立する。式 [1] を時間について積分して式 [2] がえられる。

$$d(\text{CO})/dt = G(\text{CO}) (\text{Dose Rate}) - k_2(\text{CO})(\text{X}^+) \quad (1)$$

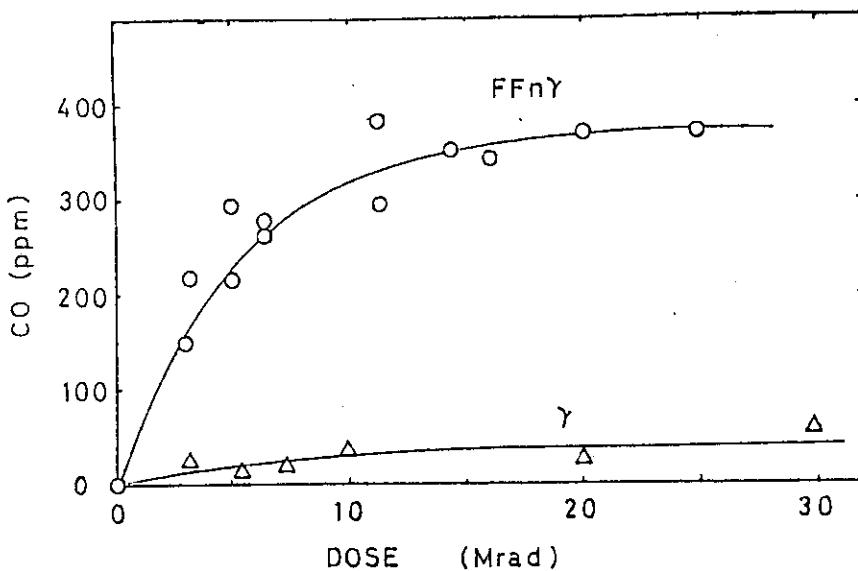
Fig. 4.1 の実験結果に合うように、 $G(\text{CO})$ 値, $k_3(\text{X})$ 値

$$\ln \left\{ 1 - \frac{(\text{CO}) \cdot k_2(\text{X})}{G(\text{CO}) \cdot (\text{Dose Rate})} \right\} = -k_3(\text{X}) \cdot t \quad (2)$$

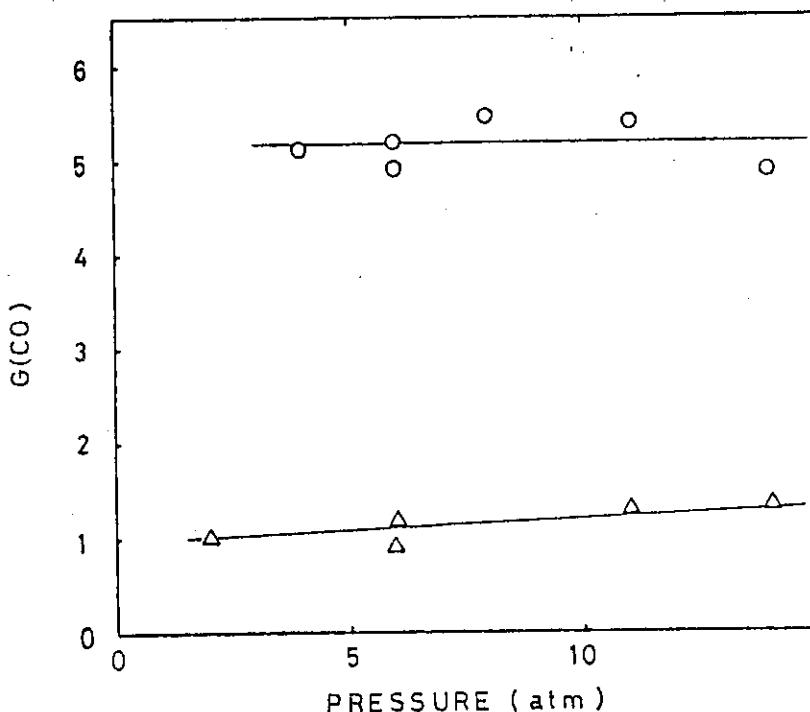
を求めるとき、 $G(\text{CO}) = 1.47$, $k_3(\text{X}) = 5.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となる。このようにして求められた $G(\text{CO}) = 1.47$ は、逆反応(2)が進行しない時の見掛け上の初期生成 $G(\text{CO})$ 値である。この値は添加物によって逆反応を阻止した時に得られる $G(\text{CO})$ 値、4 ~ 5 よりも小さい値である。このことは、逆反応(2)以外の逆反応が存在し（そのために見掛けの初期 $G(\text{CO})$ 値が低下していることを示している。この逆反応は逆反応(2)がまだ進行しない低 CO 濃度の時に進行していることから速い逆反応である。反応(2)は遅い逆反応と呼ぶ。

2) 遅い逆反応と速い逆反応

遅い逆反応と速い逆反応の二つの逆反応が、核分裂片（正確には核分裂片一高速中性子線一 γ 線の混合放射線）照射下で進行している。遅い逆反応としては反応(2)を考えられる。このよく知られた反応(2)が、逆反応として

Fig. 4.1 CO formation from pure CO_2 .

FFn γ (mixed radiation of fission fragments, fast neutrons and gammas), 10.7 Mrad/h (FF, 6.8, $n < 0.1$, $\gamma \sim 3.4$ Mrad/h), γ , 1.1 Mrad/h, CO_2 , 6 atm at 298 K in 43 ml stainless steel capsules.

Fig. 4.2 Pressure dependence of G(CO) of pure CO_2 (Δ) and of $\text{CO}_2\text{-NO}_2$ (99.8%-0.2%) (\circ) by FFn γ .

FFn γ , 9.9 - 10.9 Mrad/h, amount of ^{235}U controlled to keep the ratio, $(\text{Dose rate})_{\text{FF}} / (\text{Dose rate})_{n\gamma} = 1.9 \pm 0.1$. G(CO) determined at absorbed dose of 5 Mrad.



反応のメカニズム中にあらわれた理由は、二つあって、①一酸化炭素濃度が核分裂片照射下で比較的高い ($\sim 300 \text{ ppm}$) ことと、②酸素原子濃度が、パルス高線量率照射に比較して低いことである。

速い逆反応は、これまで多くの研究者によって解明が試みられたが未解決の反応である。この速い逆反応はイオン種によって進行する連鎖反応である。核分裂片照射によって生成するイオン種は、本実験条件下では核分裂片飛跡内で電子と再結合し、逆反応に関与することができないと推定されるにもかかわらず、本実験でも速い逆反応が進行している。この原因は、混合放射線にある。すなわち、核分裂片以外の高速中性子線と γ 線によって生成したイオン種は、寿命が長く、連鎖反応の担体を生成し、逆反応が進行する。この逆反応は核分裂片照射によって生成した一酸化炭素も、他の n 、 γ 線照射によって生成した一酸化炭素と共に再酸化する。

4.1.2 γ 線照射実験 ²²⁾

純炭酸ガスを γ 線照射した時、一酸化炭素濃度は低濃度で定常状態に達する。 γ 線線量率と一酸化炭素定常状態濃度との関係から、速い逆反応の速度定数が、 $k > 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ⁹³⁾ であると推定されている。しかしこの推定値は信頼性に乏しい。 γ 線線量率と一酸化炭素の定常状態濃度の関係は実験者による誤差が大きく、したがって、逆反応の速度定数も2桁の範囲内 (10^{-13} ~ $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$) で考えなければならない。

本実験では、炭酸ガス中によくある不純物の水の含有率を変化させて、 γ 線照射実験を行い、一酸化炭素の飽和濃度を調べた。

(1) 実験法

三種類の炭酸ガスを用いて実験を行った。1. 未処理炭酸ガス (昭和炭酸 : Research grade, 0.090 % の水分を含んでいる), 2. 乾燥炭酸ガス (未処理炭酸ガスを五酸化リン乾燥カラムを通して乾燥した), 3. 湿潤炭酸ガス (未処理炭酸ガス中に蒸留水を少量添加し、水蒸気飽和の炭酸ガスとした) の三種のガスをガラスアンプル (160 ml) に封入した。乾燥炭酸ガスを封入するガラスアンプルは、断続的にバーナーで加熱 ($\sim 500^\circ\text{C}$) しながら、20時間以上真空引きして、容器内面に吸着した水の除去に努めた。炭酸ガス中には空気が $20 \text{ ppm} \sim 1$ % の範囲で混入した。炭酸ガス中の空気含有量は、実験結果に有意の影響を与えたなかった。未処理炭酸ガス中の水含量は、五酸化リン塔 ($\sim 10 \text{ cm}$) 中にガスを一定量流し、その間の五酸化リン塔の重量増加で求めた。空気と水以外の不純物はガスクロ (シリカゲル、モレキュラーシーブ 5 A) の検出感度 ($\sim 1 \text{ ppm}$) 以下であった。

混合ガス (日本酸素スペシャルガス ; CO_2 (98.5 %) — CO (1.1 %) — O_2 (0.44 %)) も炭酸ガスと同じ方法で乾燥ガスおよび湿潤ガスを調製し、ガラスアンプル (パイレックス 160 ml) に封入し、照射試料とした。

試料の照射は $45 \text{ kCi } ^{60}\text{Co}$ γ 線源を用いて行った。生成物の分析はガスクロ (モレキュラーシーブ 5 A) とテプラーポンプとを併用して行った。

(2) 実験結果

炭酸ガスの放射線分解による一酸化炭素の生成をFig. 4.3に示す。一酸化炭素生成は反応ガス中の水含量によって変化し、乾燥ガス>未処理ガス>湿潤ガス、の順に小さくなっている。乾燥ガス中の一酸化炭素濃度はばらつきが大きいが、高線量(～10Mrad)では300ppmに近い値を示している。この値は未処理炭酸ガスでえられている一酸化炭素定常状態濃度(15～30ppm)の10倍の値である。未処理炭酸ガスでえられた一酸化炭素の定常状態濃度($8.4 \times 10^5 \text{ R/h}$ の線量率で15～30ppm)は、これまで言われてきた線量率と一酸化炭素定常状態濃度の関係(10^6 R/h で20ppm)⁹⁴⁾を満たしている。湿潤ガス中では一酸化炭素の生成はガスクロの検出感度(～3ppm)以下であった。

混合ガス中からの一酸化炭素の減少をFig. 4.4に示す。一酸化炭素の見掛けの減少G値、G(-CO)値、6.8が乾燥ガスの値、1.4よりも大きい。

(3) 議論と考察

炭酸ガスの放射線分解に対する添加物効果は、多種類の添加物(NO₂, SO₂, SF₆, CH₄, C₃H₈, Hg……)を用いて調べられている。これらの添加物はいずれも逆反応を阻止し、一酸化炭素の生成を増加する効果をもっていた。ここで見出された水の効果はその逆である。すなわち、水の存在下で、逆反応が促進され、一酸化炭素の生成は抑制される。

乾燥炭酸ガスの放射線分解でえられた、一酸化炭素の定常状態濃度($8.4 \times 10^5 \text{ R/h}$ で300ppm)をもとにして、逆反応の速度定数を求める。



イオン酸化種X⁺の定常状態濃度は反応(1')と反応(3)のつり合で決る。

$$\frac{d(X^+)}{dt} = G(\text{ion}) \times (\text{Dose Rate}) - k_3(X^+) (\text{e}^-) = 0$$

ただし、G(iion)=3/100 eV

$$(\text{Dose Rate}) = (8.4 \times 10^5 \text{ R/h}) \cdot (5.47 \times 10^{13} \text{ eV/g} \cdot \text{R})$$

$$\times (1.817 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3) \times \left(\frac{1}{3600} \text{ h/s} \right)$$

$$= 2.32 \times 10^{13} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{s}$$

$$k_3 = 1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

$$(X^+) = (e^-)$$

従って

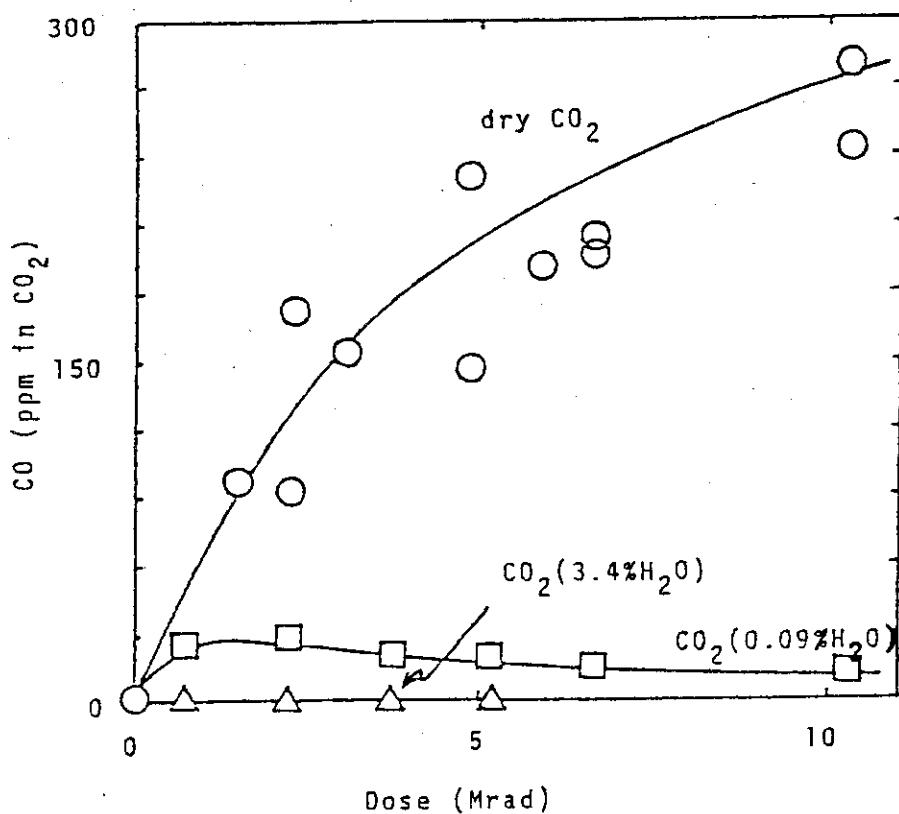


Fig. 4.3 CO formation in dry (\circ), untreated (\square) and wet (Δ) CO_2 .
 $^{60}\text{Co} \gamma$, 0.84 Mrad/h. CO_2 , 0.7 atm at 293 K in 160 ml
Pyrex glass ampoules.

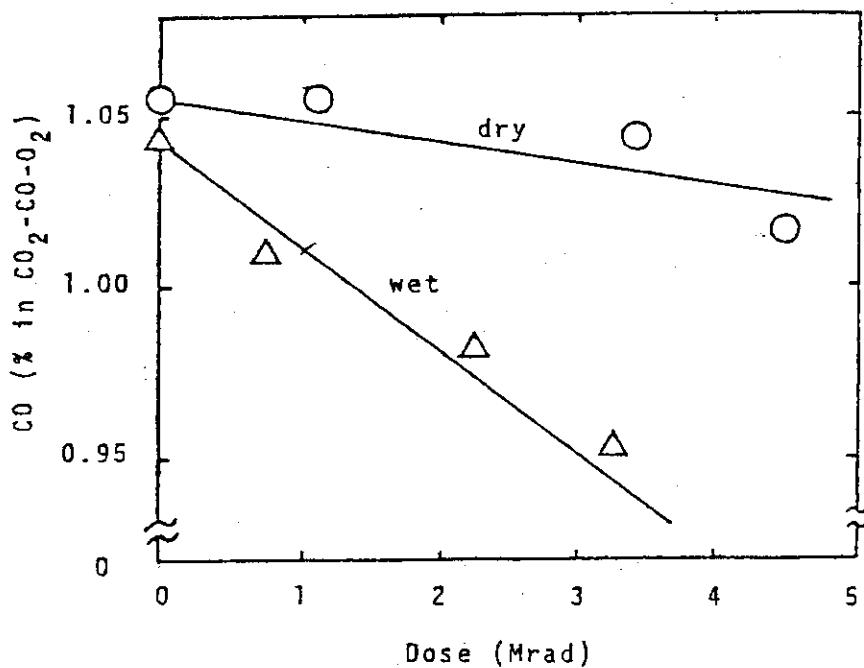


Fig. 4.4 Consumption of CO in dry (\circ) and wet (Δ) $\text{CO}_2-1.0\%\text{CO}-0.5\%\text{O}_2$.
 $^{60}\text{Co} \gamma$, 0.048 MR/h, Mixed gas, 0.7 atm at 293 K in
160 ml Pyrex glass ampoules.

$$(X^+) = \{ G(\text{ion}) \times (\text{Dose Rate}) / k_3 \}^{1/2}$$

$$= \left\{ \frac{3}{100} \times \frac{2.319 \times 10^{13}}{1.0 \times 10^{-6}} \right\}^{1/2} \text{cm}^{-3}$$

$$= 0.834 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

イオン酸化種のこの定常状態濃度で、一酸化炭素の定常状態濃度が成立していると考えると、一酸化炭素の定常状態濃度 ($300 \text{ ppm} \sim 7.46 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) を使って、逆反応(2)の速度定数 k_2 が決まる。

$$k_2 = \frac{G(\text{CO}) (\text{Dose Rate})'}{(\text{CO}) (X^+)}$$

$$\text{ただし, } G(\text{CO}) = 4.7 / 100 \text{ eV}$$

$$(\text{Dose Rate}) = 2.32 \times 10^{13} \text{ eV/cm}^3 \text{s}$$

$$(\text{CO}) = 7.46 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$(X^+) = 0.834 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

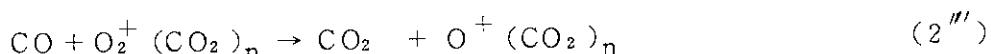
$$k_2 = 1.75 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

すなわち本実験でえられた、乾燥炭酸ガスでの一酸化炭素定常状態濃度からは、逆反応の速度定数 $k_2 \sim 2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ が求められた。この値はこれまで、言われてきた逆反応速度 $k > 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ より 1 衡小さい値であり、よく知られた反応 (2'') の速度定数に近い値を示している。



$$k_2' \sim 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} (95)$$

乾燥炭酸ガスの放射線分解の逆反応は、反応 (2') およびその類似反応 (2'') で、説明可能である。



水が存在する場合の逆反応については、反応系が複雑になっており、本実験の結果からはそのメカニズムを決定することはできない。逆反応に関与する酸化種として、 $\text{O}_2^\pm (\text{H}_2\text{O})_n (\text{CO}_2)_m$, OH^{95} などが考えられる。

4.1.3 ライナック照射実験

昭和 54 年度 7 月から、東京大学工学部原子力工学研究施設（田村孝章教授）と「炭酸ガスの放射線分解における気相イオン反応の研究」のテーマで協力研究を行ってきた。用いた設備、装置は東大炉ライナック及び時間分解型質量分析計⁹⁶⁾である。パルス X 線 (2 ns) で炭酸ガス中に生成したイオン種が、種々のイオン-分子反応を経過して、より安定なイオン種に変化する。その時間挙動を数 μs の時間分解能で追跡した。

(1) 実験法

炭酸ガス(昭和炭酸 ; 99.9990 %)はオキシゾルブ(Messer Griesheim 製; H₂O < 0.5 ppm, O₂ ~ 0.1 ppm)と五酸化リン(小宗化学 ; 特級, H₂O < 0.1 ppm)とで精製した。五酸化リンの乾燥能力からすれば炭酸ガス中の水分含量は 0.02 ppm 程度になるべきであったが、実際には約 0.1 ppm の水分が存在した。これはガス流路(特に五酸化リン塔中の石英ウール)表面に吸着した水の除去が不完全であったためと思われる。モリブデン製反応容器に精製炭酸ガスを導き、パルス X 線(2 ns, 50 pulse/s, 34 mR/pulse)照射を行う。反応容器中のガスの大部分(~60 ml/m)は大気中に放出するが、一部分(~1 ml/m)はモリブデン箔(25 μm 厚さ)中央の細孔(~16 μm 径)から真空中に噴出(粘性流、断熱膨張)させ、時間分解型質量分析計でイオン種の時間挙動を追跡した。反応容器中の炭酸ガスは大気圧、室温(~25 °C)であった。その他の実験方法は文献⁹⁶⁾で述べられているのと同一である。

(2) 実験結果と議論

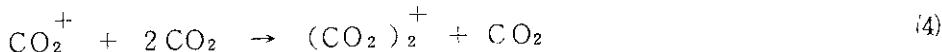
1) マススペクトル

パルス X 線照射後イオン種を 28~200 μs の間集積したマススペクトルを Fig. 4.5 に示す。主なイオンは (CO₂)_n⁺ 系列のクラスターイオンである。その他不純物に起因する [(CO)
(CO₂)_n]⁺, [(H₂O)(CO₂)_n]⁺ などのクラスターイオンも微量生成している。

パルス X 線照射後、イオン種を 0.2~18 ms の間集積したマススペクトルを Fig. 4.6 に示す。この時間では、(CO₂)_n⁺ のクラスターイオンは消滅し、代りに、[(CO₂)(CO₂)_n]⁺, [(H₂O)(CO)(CO₂)_n]⁺, H⁺(H₂O)(CO₂)_n など、不純物に起因するクラスターイオンが多数生成している。

2) タイムスペクトル

炭酸ガス照射時、初期に生成するクラスターイオン、(CO₂)_n⁺ のタイムスペクトルを Fig. 4.7 に示す。CO₂⁺ を除く他のクラスターイオンは全て等しい半減期(τ = 190 μs)で減衰している。これは (CO₂)_n⁺ (n ≥ 2) なるクラスターイオンが全て等しい反応性を持っているためではなく、クラスター生成、分解反応の両反応の速度が速く、各クラスター間で平衡状態が達成されているためであろうと考えられる。CO₂⁺ イオンのみ他のクラスターイオンと異り、速く減衰(τ ~ 3 μs)する。この CO₂⁺ イオンは、反応容器中で生成したのではなく、炭酸ガスが細孔より噴出し、三分子反応(4)が進行しない位炭酸ガス濃度が低下した下流領域で生じたものである。速い半減期(3 μs)は、炭酸ガス噴出流中の密度分布と反応(4)の速度定数によって規定された値である。



成したものである。速い半減期(3 μs)は、炭酸ガス噴出流中の密度分布と反応(4)の速度定数によって規定された値である。

パルス照射後 (CO₂)_n⁺ イオンは不純物と反応し、より安定なイオンに変化する。不純物に起因するクラスターイオンのタイムスペクトルを Fig. 4.8 に示す。炭酸ガス中のクラスターイオンの時間挙動は模式的に次のように表わすことができる。主たる反応経路を太い矢印で示した。この系でもっとも安定なイオンは、H⁺(H₂O)_m(CO₂)_n と [(CO₂)(CO₂)_n]⁺ であり、これらは中和によって消滅している。

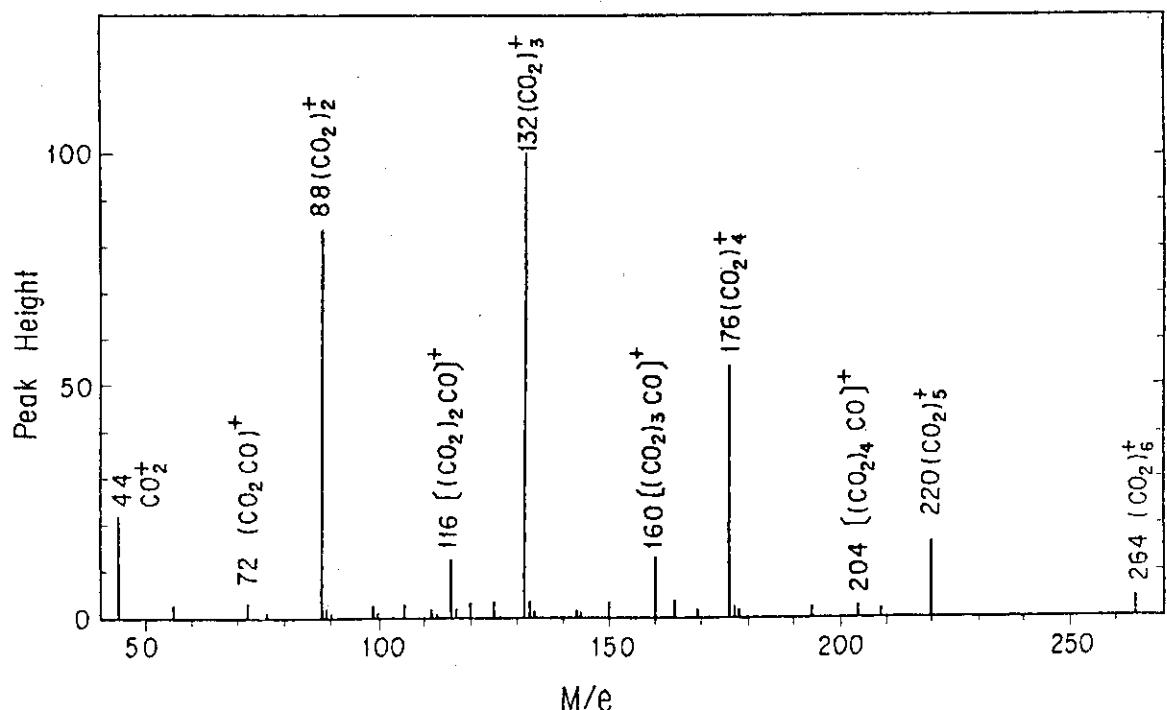


Fig. 4.5 Mass spectrum of pulse-irradiated CO_2 at 28 - 200 μs after pulse.

X-ray pulse, 2 ns, 34 mR/pulse, 50 pulse/s. CO_2 purified by passing through Oxysorb (Messer Griesheim) and P_2O_5 columns.

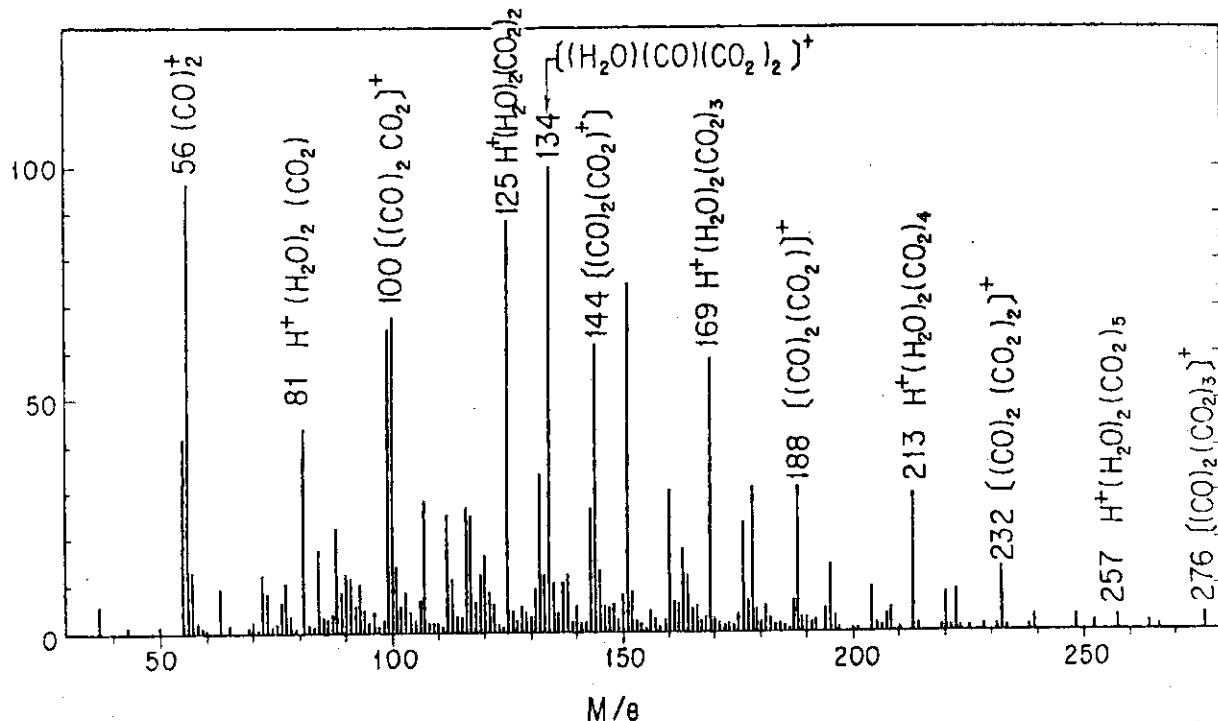
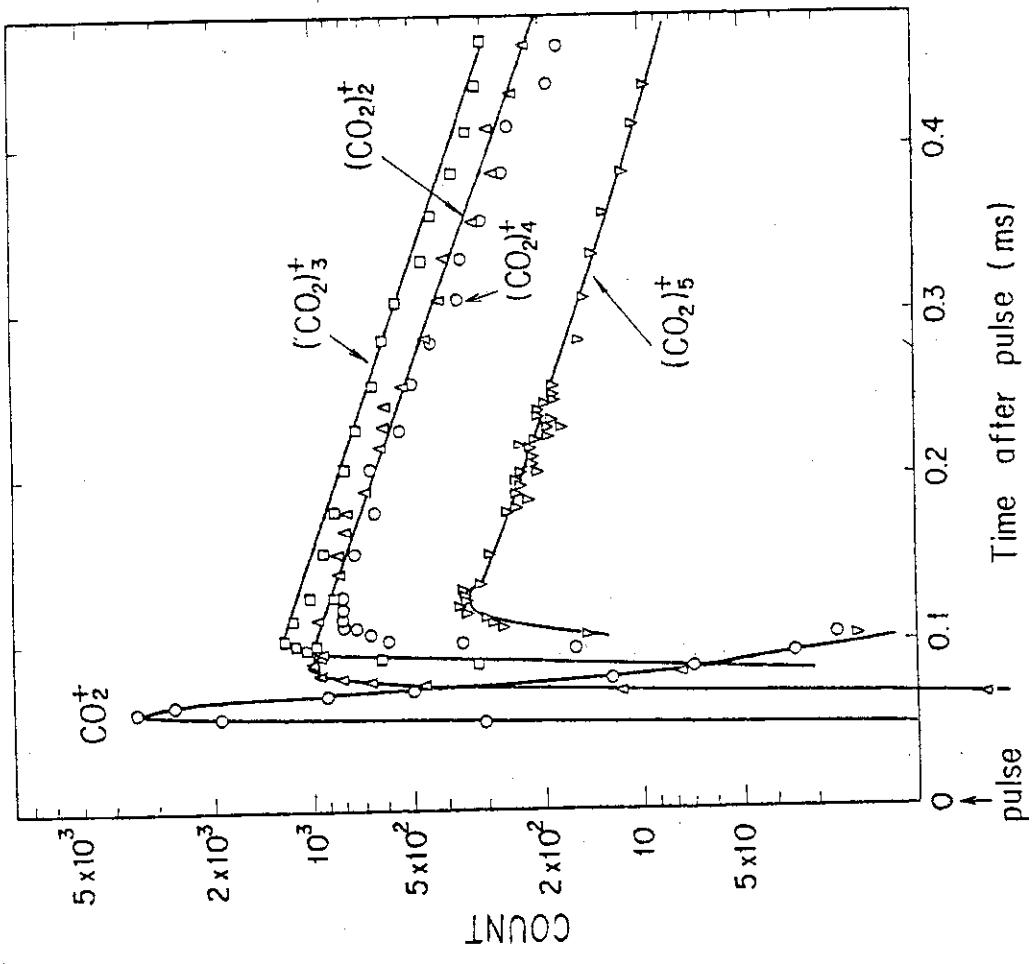
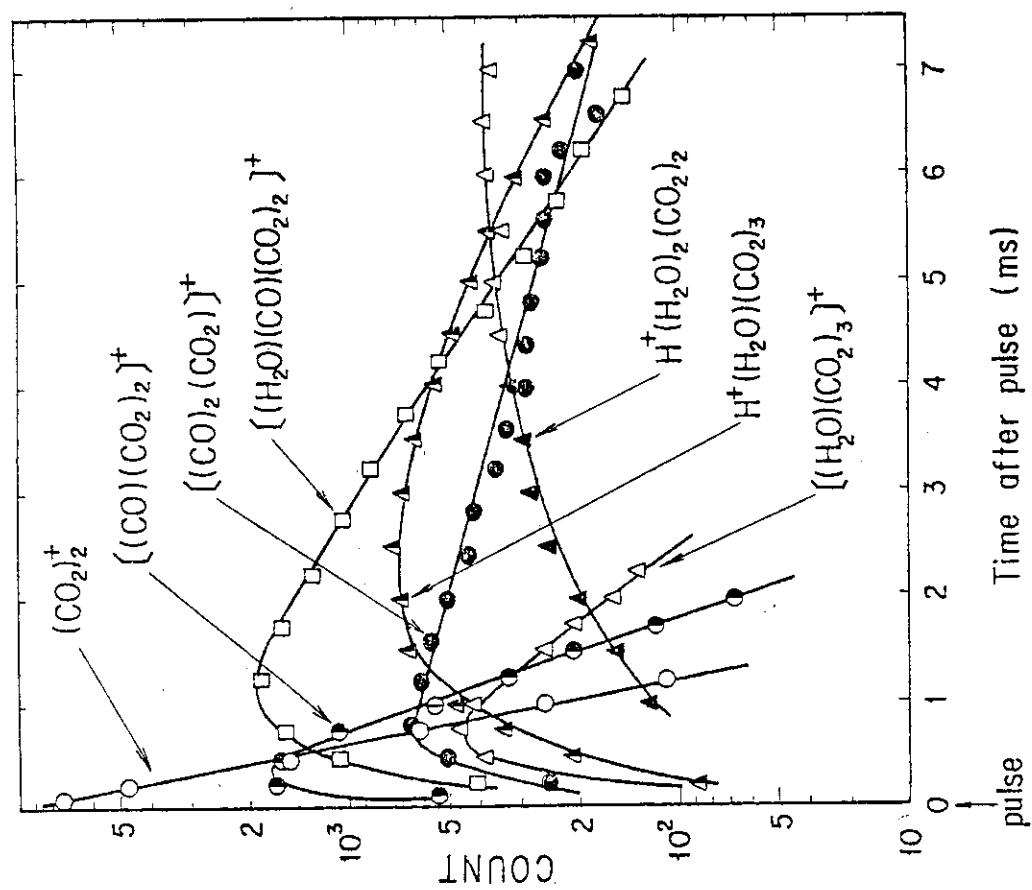
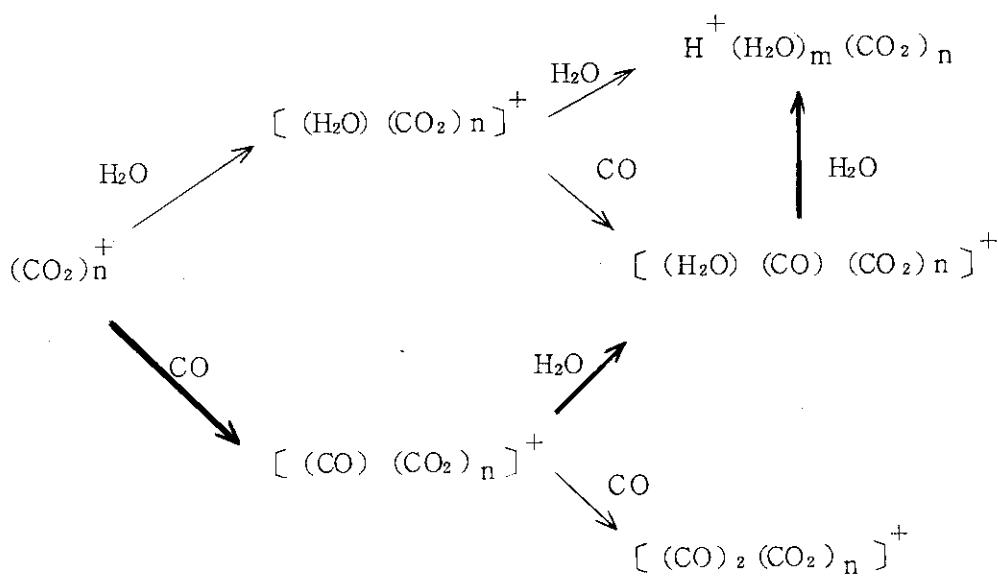


Fig. 4.6 Mass spectrum of pulse-irradiated CO_2 at 0.2 - 18 ms after pulse.

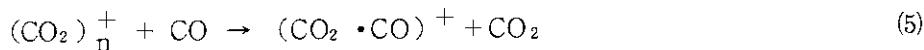
CO_2 and X-ray pulse, same as in Fig. 4.5.



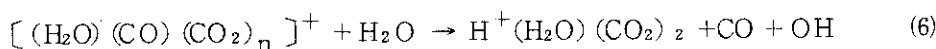


3) 不純物濃度

炭酸ガス中に不純物として、水と一酸化炭素が含まれていることはFig. 4.5 - 4.8の結果で明らかである。 $(CO_2)_n^+$ の減衰が反応(5), $[H_2O(CO)(CO_2)_n]^+$ の減衰が反応(6)と仮



$$k_5 = 2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (97)$$



$$k_6 = 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad (98)$$

定じて、炭酸ガス中の不純物（一酸化炭素と水）濃度を求める。この仮定が妥当なものであることは、タイムスペクトル上で、それぞれの反応の親イオンの減衰と生成イオンの生成と相伴って進行していることから確められる。 $(CO_2)_n^+$ と $[H_2O(CO)(CO_2)_2]^+$ それぞれの半減期が、 $\tau_5 = 0.19 \text{ ms}$, $\tau_6 = 1.8 \text{ ms}$ であることから、一酸化炭素および水の炭酸ガス中の濃度が、それぞれ $0.6, 0.1 \text{ ppm}$ と求められる。

4) ^{60}Co γ 線による炭酸ガスの放射線分解との関係

通常 ^{60}Co γ 線 ($\sim 10^6 \text{ R/h}$) で照射する時のイオン種の寿命は 1 ms の桁である。Fig.4.8 のタイムスペクトルから明らかなように、 1 ms 以内に $(CO_2)_n^+$ イオンは不純物に起因するクラスターイオンに変化している。反応系から不純物（特に水）を完全に除去することが困難であり、微量 (1 ppm) の不純物は常に反応系に存在している。この微量の不純物が炭酸ガスの放射線分解（その中でも特にイオンの関与する反応）に本質的に重要な影響を及ぼすと考えら

れる。

このことは前項 (γ 線照射実験) で、実験的に確かめられている。

4.2 核分裂片によつて誘起される化学反応と核分裂片飛跡

核分裂片飛跡の構造は放射線化学ばかりでなく、放射線物理にも関係する。核分裂片飛跡については、Mozumder の理論⁹⁹⁾や Meisels の実験モデル¹⁰⁰⁾がある。我々は数年来LTFIを用いて核分裂片照射実験を行つたが、それらの化学反応系でえられた実験結果をもとにして、核分裂片飛跡の構造について論じる。

4.2.1 核分裂片の飛跡、1 (イオン種の分布)

(1) 中和反応と電荷移動反応

化学反応系 A—B を考える。主成分は A であり、それに添加物 B (B のイオン化ポテンシアルは A のそれより低いとする) が少量 (10%以下) 含まれている。この系が放射線によって照射されると、A⁺ イオンが主に生成する。 γ 線照射の場合は A⁺ イオンは B へ電荷移動し、失活する。



核分裂片照射の場合は、核分裂片飛跡内で電荷密度が高いため、条件によっては中和反応(8)が反応(7)に優越して進行する。



核分裂片によって生成する主イオンの反応が、 γ 線と同じ反応(7)であるか、それとも核分裂片照射特有の飛跡内の中和反応(8)であるかは、その後の放射線化学反応および反応収率に影響を及ぼす。定性的に、反応(7)が進行すれば、核分裂片照射は γ 線照射に類似した結果を与え、反応(8)が進行すれば、核分裂片照射の特異効果があらわれる。

(2) 反応の動力学 (Prescribed Diffusion Model)

核分裂片飛跡内で進行する化学反応は、不均一反応であり、動力学的取扱いが要求される。A⁺ の減衰は次式で表わされる。

$$-\frac{\partial (A^+)}{\partial t} = -D\nabla^2(A^+) + k_7(A^+)(B) + k_8(A^+)(e^-) \quad (3)$$

右辺第1項は拡散項、第2項は反応(7)、第3項は反応(8)による A⁺ の消失である。A⁺ と e⁻ の核分裂片飛跡内の濃度分布は、ガウス分布であり、かつ拡散による飛跡のひろがりを次式の形で含んでいると仮定する。(Prescribed Diffusion Model)¹⁰¹⁾

$$(A^+) = (e^-) = \frac{N(t) e \times p (-r^2 / 2(r_0^2 + 2Dt))}{2\pi(r_0^2 + 2Dt)} \quad (4)$$

N(t) は時刻 t における、飛跡単位長さ当たりのイオン対の数である。e⁻ は熱化していると想定されている。熱化の過程で、e⁻ は A⁺ より多少広く分布している。しかし、核分裂片飛跡内では、

A^+ と e^- は、相互作用で引き合い、そのために、 A^+ と e^- が上式のように同じ分布をしていく近似することが許される。核分裂片飛跡の半径として、時間に依存する $\sqrt{2(r_0^2 + 2Dt)}$ をとる。この半径内には存在する A^+ の約 63 % が存在している。残りはこの半径外に分布している。

式 [4] を式 [3] に代入し、 r を零から無限大について積分すると、式 [5] がえられる。

$$\begin{aligned} -\frac{d(A^+)}{dt} &= - \int_0^\infty \frac{\partial(A^+)}{\partial t} \cdot 2\pi r \cdot dr \\ &= k_\gamma(B) N(t) + \frac{k_s N(t)^2}{4\pi(r_0^2 + 2Dt)} \end{aligned} \quad [5]$$

式 [3] 右辺の第1項（拡散項）は積分によって消える。これは、全空間とした場合、拡散によっては A^+ は減少も増加もしないことであり、合理的である。式 [5] の右辺第1項は反応(7)による A^+ の消滅、第2項は反応(8)による消滅である。飛跡半径、 $\sqrt{2(r_0^2 + 2Dt)}$ が小さいと反応(8)による A^+ の消滅が速くなることが分る。反応(7)は飛跡半径に依存しない。

(3) 核分裂片飛跡の半径

実験条件を選ぶことによって式 [5] の右辺第1項、第2項の大小を選択することができる。すなわち、添加物 B の濃度、反応系の圧力（これにより $N(t)$ が変る）、などを変え、 A^+ の消滅に対して、電荷移動か、中和反応かのいずれかが大部分を占めるようにする。もし、電荷移動（反応(7)）が大部分を占めた時（その時は核分裂片照射は γ 線照射に類似する）には不等式 [6] が成立し、核分裂片飛跡について飛跡半径の下限がえられる。

$$k_\gamma(B)N(t) > \frac{k_s N(t)^2}{4\pi(r_0^2 + 2Dt)} \quad [6]$$

$$r(t) = \left(2(r_0^2 + 2Dt) \right)^{1/2} > \left(\frac{k_s N(t)}{2\pi k_\gamma(B)} \right)^{1/2} \quad [7]$$

反応(8)が A^+ の消滅の大部分を占めた時（その時は核分裂片照射の特異効果があらわれる）は、飛跡半径の上限がえられる。

$$r(t) < \left(\frac{k_s N(t)}{2\pi k_\gamma(B)} \right)^{1/2} \quad [8]$$

(4) 実験方法

炭酸ガスープロパン系¹⁰²⁾、エタンーアンモニア系¹⁰³⁾、窒素ーエチレン系¹⁰⁴⁾について、核分裂片照射を行い γ 線照射と比較し、反応(7)と反応(8)のいずれが優越しているかを調べた。炭酸ガスープロパン系からは、一酸化炭素とエタンの生成を調べた。エタンーアンモニア系からはエ

チルアミンとn-ブタンの生成を調べた。窒素一エチレン系からはシアン化水素の生成を調べた。核分裂片照射と γ 線照射とを比較するためには、正確な吸収線量をそれぞれの放射線に対して求めなくてはならない。 γ 線線量率はエチレン線量計 ($G(H_2) = 1.3$) を用いて測定した。核分裂片線量率は、エチレン線量計および熱中性子束、 ^{235}U の核分裂断面積等を用いる計算法の二方法によって求めた。計算は式〔9〕で行う。

$$[\text{Dose Rate}]_{\text{f.f.}} = N \times \sigma \times \phi \times E^* \times W^{-1} \quad (9)$$

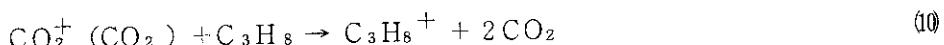
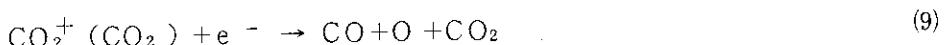
ただし、 N は ^{235}U の 1 カプセル当たりの原子数、 σ は核分裂断面積、 ϕ は熱中性子束、 E^* は 1 核分裂当たり反応系に吸収される核分裂片の運動エネルギー、 W は 1 カプセル当たりの反応系重量である。核分裂片線量のエチレン線量計による測定は、 $G(H_2) = 1.3$ として、水素の生成量から求めた。計算法とエチレン線量計法とは、相互に矛盾しない結果を与えた。

その他の実験法は、文献¹⁰³⁻¹⁰⁵⁾に詳しく記述したものと同一である。

(5) 結果と議論

1) 炭酸ガスープロパン系

炭酸ガスープロパン系からの、エタンおよび一酸化炭素の生成を調べた結果、核分裂片照射によって、一酸化炭素生成は増大し、エタンの生成は減少することが見出された¹⁰³⁾。この結果は反応(9)が反応(10)に優越して、核分裂片飛跡中で進行していることを示している。



この時には式〔8〕が適用でき、核分裂片飛跡 $r(t)$ の上限が求められる。

$$r(t) < \left(\frac{k_9 N(t)}{2 \pi k_{10} (C_3H_8)} \right)^{1/2}$$

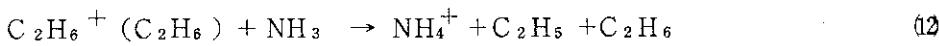
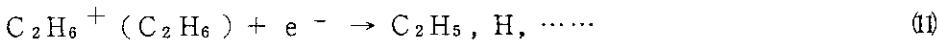
$k_9 (6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1})$ (推定値)、 $k_{10} (1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1})$ (推定値)、 $N(t) (0.51 \times 10^7 \text{ cm}^{-1} = N(0)/2 = L/2W)$ 、 $(C_3H_8) (7.38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}; 5\% \text{ C}_3H_8 \text{ in } 6.16 \text{ atm}, 303 \text{ K CO}_2)$ を代入する。

$$r(t) < 0.66 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$r(t) \rho < 0.72 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

2) エタンーアンモニア系

エタンーアンモニア系からのエチルアミンと n-ブタンの生成を調べた。その結果、核分裂片照射と γ 線照射とで生成物収率に差がないことが見出された。この結果は、核分裂片照射でも反応(11)が進行せず、 γ 線照射と同じく反応(12)が進行することを示している。



この時には式 [7] が適用される。

$$r(t) > \left\{ \frac{k_{11} N(t)}{2 \pi k_{12} (\text{NH}_3)} \right\}^{1/2}$$

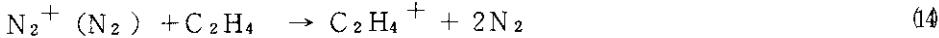
$k_{11} (4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1})$, $k_{12} (2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1})$, $N(t) (0.85 \times 10^7 \text{ cm}^{-1})$, $(\text{NH}_3) (2.46 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}; 10\% \text{ NH}_3 \text{ in } 10.3 \text{ atm, } 303 \text{ K } \text{C}_2\text{H}_6)$ を代入する。

$$r(t) > 1.05 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$r(t) \rho > 0.12 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

3) 窒素一エチレン系

窒素一エチレン系からのシアン化水素生成の圧力依存が調べられた。低圧 (1~2気圧) では核分裂片照射によるG(HCN)値0.11にγ線照射によるそれ、0.09とほぼ等しいが、高圧(14気圧)になるとそれぞれが、0.23と0.05と顕著な違いがあらわれる。すなわち、低圧では、核分裂片照射に特異効果があらわれないが、高圧では顕著にあらわれるという結果がえられた。この結果は高圧では核分裂飛跡内で中和反応(13)が進行し、低圧では電荷移動(14)が



進行すると解釈できる。

$k_{13} (3 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1})$, $k_{14} (1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1})$, $N(t) (4.94 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} = N(0)/2)$, $(\text{C}_2\text{H}_4) (1.29 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}; 5.25\% \text{ C}_2\text{H}_4 \text{ in } 10.3 \text{ atm, } 303 \text{ K } \text{N}_2)$ を代入して、核分裂片飛跡 $r(t)$ について、次の値がえられる。

$$r(t) \lesssim 1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$r(t) \rho \lesssim 0.15 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

4) 飛跡の寿命と飛跡の初期半径

炭酸ガス一プロパン系、エタン一アンモニア系、窒素一エチレン系について、それぞれ求められた飛跡の半径は、初期の飛跡半径でなく、中和反応が進行している時の半径である。飛跡の初期半径 r は次のようにして求められる。

$$r = \sqrt{2} \cdot r_0 = (r(t)^2 - 4Dt)^{1/2}$$

ここで t は反応(拡散)時間、 D はイオンの拡散定数である。窒素一エチレン系での初期飛跡半径を求めるところのようになる。 $r(t) (1.35 \times 10^{-5} \text{ cm})$, $D (1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1})^{106}$, $t (8\pi r(t)^2 / k_{13} N(0) = 1.54 \times 10^{-10} \text{ s})$ を代入して、

$$r \lesssim 1.32 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$r \rho \lesssim 0.15 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

をえる。これらの値は前項で求めたそれぞれに対応する値, 1.35×10^{-5} cm, $0.15 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ と近似的に等しい値である。このことは反応時間中のイオン種の拡散による飛跡のひろがりは、本実験条件下（10気圧の高圧）では無視できることを示している。より低圧側（1気圧以下）では、しかし、反応時間中のイオン分布のひろがりを無視できない。低圧では、反応時間、拡散定数ともに大きくなり、反応より拡散の方が優越する。このような条件下では、飛跡内反応は意味がなくなり、イオン種の反応は、飛跡外の均一反応となる。

本実験の窒素ーエチレン系 10.3 気圧の場合、核分裂飛跡内で中和反応(13)が進行している。反応(13)が進行し終った時には、 N_2^+ (N_2) は消滅している。この意味で、反応(13)が飛跡の寿命を決めているといえる。このように、イオン種の消滅で決まる寿命は、初期飛跡半径を決定するときに使った反応時間 $t = (8\pi r(t)^2 / k_{13} N(0))$, 1.54×10^{-10} s (at 10.3 atm N_2) で近似される。

しかし、 N_2^+ (N_2)が消滅した後には、N原子が代りに生成し、核分裂片飛跡に沿ってN原子が高濃度に分布する。N原子による飛跡が新しく生成している。すなわちイオン種の飛跡は消滅し、ラジカル種の飛跡が生成する。核分裂片飛跡といつてもその内容は、1) 二次電子の分布、2) イオン種の分布、3) ラジカル種の分布、4) 温度分布など気相中においても多様である。本項においては、イオン種の分布によって決定される飛跡の半径、寿命について論じた。

4.2.2 核分裂片の飛跡、2 (ラジカル種の分布)

(核分裂片照射によるエチレンからのn-ブタンの生成)

エチレンの放射線分解によるn-ブタンの生成は、ラジカル反応によって生成するとされている。このラジカル反応と核分裂片飛跡の関係をn-ブタンの生成を調べることによって明らかにする。

(1) 実験法

エチレン（高千穂化学工業、純度 99.8%以上）をそのまま用いた。メタン（100 ppm）と空気（50 ppm）を不純物として含んでいる。n-ブタンの生成量はガスクロマトグラフ法（ポラパック T, 2m, 393 K）で定量した。その他の実験法は、4.1.1 項に記述したものと同じである。

(2) 実験結果

エチレンからのn-ブタン生成の生成曲線をFig. 4.9に示す。核分裂片を含む炉内放射線照射の他に、比較のために γ 線照射も行い、その結果を示した。 γ 線によるG(n-ブタン)値、1.1よりも、炉内放射線による値6.5が遥かに大きい。このように高いG(n-ブタン)値はこれまでに報告されたことがない。n-ブタンの生成は線量率依存性があり、高線量率でG値が高くなることが知られている。したがって、炉内放射線の高い線量率（15.6 Mrad/h）が、n-ブタンの高い生成G値にいくらかは寄与していると考えられる。しかし、線量率効果のみでこの高いG値を説明するのは無理である。

炉内放射線によるn-ブタン生成の圧力依存性をFig. 4.10に示す。高圧側でG(n-C₄H₁₀)は低下している。この圧力依存性はGawłowskiらの γ 線照射実験の結果¹⁰⁷⁾と定性的に一致

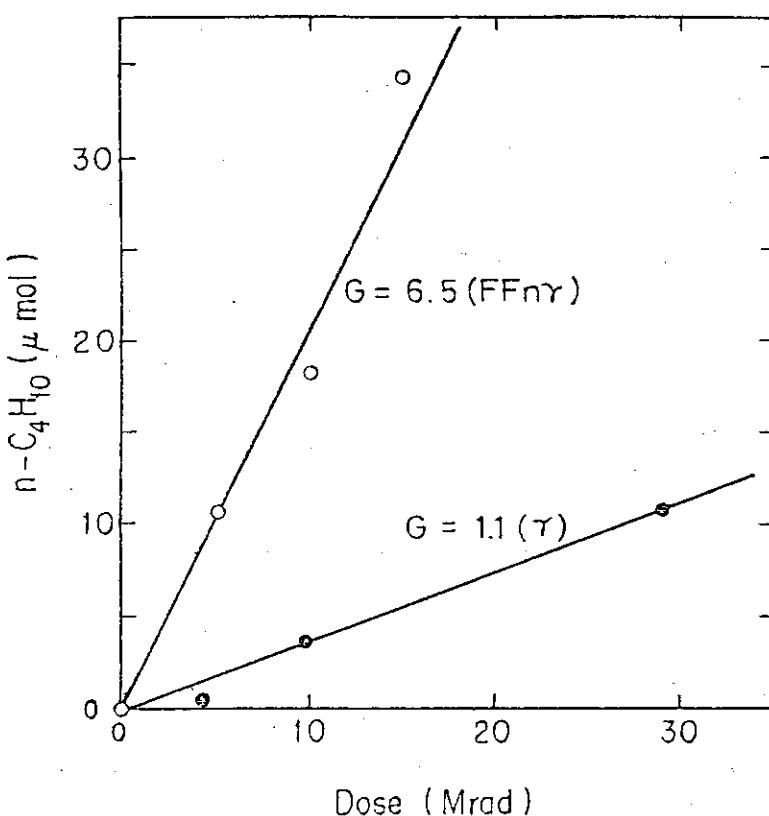


Fig. 4.9 N-butane formation by γ -rays and the mixed radiations, FFn γ .
 FFn γ , 15.6 Mrad/h(FF, 11.0, $n\gamma$, 4.6 Mrad/h), γ , 1.6 Mrad/h.
 C_2H_4 , 6 atm in 43 ml stainless steel capsules.

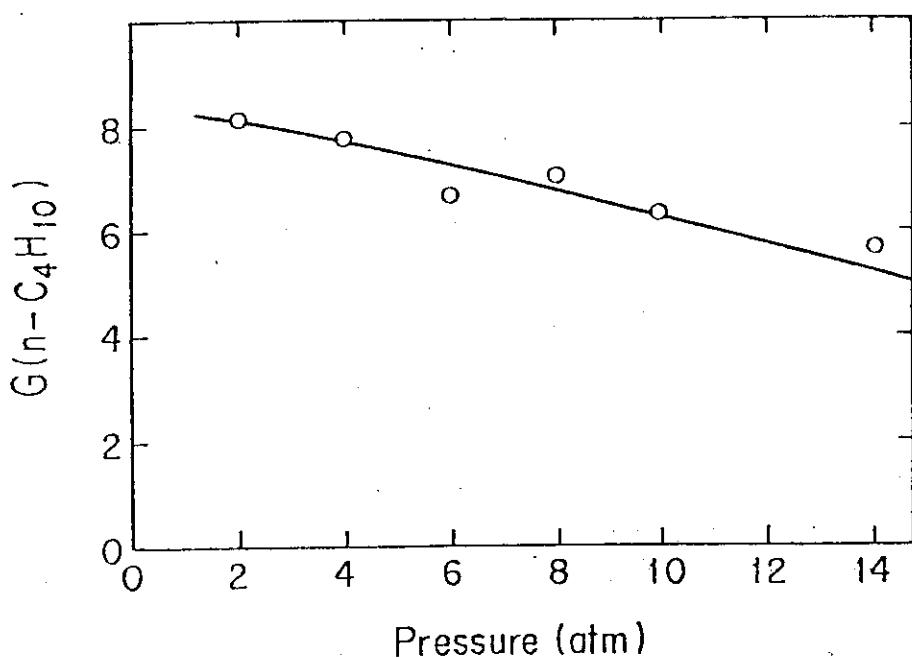


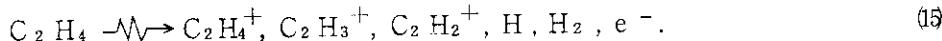
Fig. 4.10 Pressure dependence of $G(\text{n-butane})$ by the mixed radiations, FFn γ .
 FFn γ , 15 ± 1 Mrad/h, $\text{FF}/n\gamma = 2.4 \pm 0.2$. $G(\text{n-butane})$ determined at a constant dose of 5 Mrad.

している。しかし、Meisels らの核分裂照射実験の結果¹⁰⁸⁾とは逆の傾向である。

(3) 考察と議論

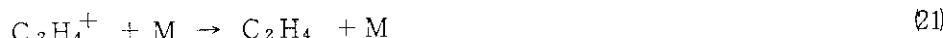
1) n-ブタンの生成機構

Meisels¹⁰⁸⁾ や Gawlowski¹⁰⁷⁾ らによると、n-ブタンの生成機構は次の通りである。



この生成機構によると、 $G(n-\text{C}_4\text{H}_{10}) < G(\text{C}_2\text{H}_5)/2$ である。 $G(\text{C}_2\text{H}_5)$ の値が、約 6.7 と推定¹⁰⁹⁾されているので、本実験でえられた高い $G(n-\text{C}_4\text{H}_{10})$ 値、6.5 を説明することができない。さらに、 $G(n-\text{C}_4\text{H}_{10})$ の圧力依存性の実験結果は、核分裂片飛跡内で n-ブタンが生成しているという Meisel らの機構¹⁰⁰⁾をも否定している。高い $G(n-\text{C}_4\text{H}_{10})$ 値とその圧力依存性という二つの実験結果は、これまでにない新しい生成機構によって n-ブタンが生成していることを示している。

核分裂片照射による n-ブタン生成については、以下の反応(19)-(21)が寄与していると考えられる。



反応(19)は核分裂片飛跡内のイオンの中和反応である。反応(20)は励起エチレン分子の断片化反応であり、反応(21)は励起エチレンの衝突脱励起である。高圧になる程反応(21)が反応(20)より速くなる。反応(19), (20)によって、n-ブタンの先駆体である H 原子（すなわちエチルラジカル）が生成する。

2) 飛跡内反応 1 (イオン種の反応)

核分裂片飛跡内でのイオンと電子の分布は次式で表わされる (4.2.1 参照)。

$$(\text{C}_2\text{H}_4^+) = (\text{e}^-) = \frac{N(t) \exp(-r^2/2(r_0^2 + 2Dt))}{2\pi(r_0^2 + 2Dt)}$$

ここで $\sqrt{2}r_0$ ($\sim 0.15 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^2/\rho$) はイオン雲の飛跡中心線からのひろがりを規定する長さで、飛跡の初期半径である。飛跡中のイオンは反応(19)および拡散によって消えていくので、イオン種の濃度変化は次式で表わされる。

$$\frac{\partial (\text{C}_2\text{H}_4^+)}{\partial t} = D\nu^2(\text{C}_2\text{H}_4^+) - k_{19}(\text{C}_2\text{H}_4^+)(\text{e}^-)$$

時間 $t = 0$ のときの飛跡内 ($r \leq \sqrt{2}r_0$) からの単位長さ当たりの C_2H_4^+ の消失速度は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}\frac{d(C_2H_4^+)}{dt} &= \int_0^{\sqrt{2}r_0} dr / 2\pi r \cdot \frac{\partial(C_2H_4^+)}{\partial t} \\ &= -\frac{2DN(0)}{er_0^2} - \frac{k_{19}N(0)^2}{4r_0^2} (1-e^{-2})\end{aligned}$$

$N(0)$ ($1.0 \times 10^6 \text{ P ion} \cdot \text{cm}^{-1}$), D ($0.2 \text{ P}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), k_{19} ($1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) を代入し

$$\frac{d(C_2H_4^+)}{dt} = -1.7 \times 10^{13} \text{ P}^2 - 0.80 \times 10^{13} \text{ P}^4 (\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

上式右辺第1項は拡散項、第2項は反応¹⁹項である。 $P > 2 \text{ atm}$ では、第2項（反応¹⁹項）が第1項より大きく、 $C_2H_4^+$ イオンの消失は反応¹⁹に主によることが明らかである。即ち、上述のメカニズムで反応¹⁹が実際に進行していることが、この動力学的解析から明らかである。

3) 飛跡内の反応（ラジカル種の反応）

飛跡内からのエチルラジカルの消失は、拡散、反応¹⁷、^{17'}による。 $C_2H_4^+$ イオンについて実行したのと同じ動力学的取扱いを、 C_2H_5 ラジカルに対しても行うと、 C_2H_5 ラジカルの核分裂片飛跡からの消失は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}\frac{d(C_2H_5)}{dt} &= -\frac{2D'N'}{er_0^2} - \frac{N'^2(k_{17} + k_{17'})}{4\pi r_0^2} (1-e^{-2}) \\ &\quad - N'k_{18}(C_2H_4) (1-e^{-1})\end{aligned}$$

上式右辺第1項が拡散、第2項が反応¹⁷と^{17'}、第3項が反応¹⁸による消失速度を表わしている。 D' ($1.5 \times 10^{-1} \text{ P}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹⁰⁰, N' ($2.6 \times 10^6 \text{ P cm}^{-1} = G(C_2H_5)L/100$), $k_{17} + k_{17'}$ ($4.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)¹⁰⁰, k_{18} ($4.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)¹⁰⁷, (C_2H_4) ($2.5 \times 10^{19} \text{ P cm}^{-3}$)にそれぞれ対応する数値を代入すると次式がえられる。

$$\frac{d(C_2H_5)}{dt} = -3.3 \times 10^{13} \text{ P}^2 - 2.9 \times 10^9 \text{ P}^4 - 1.9 \times 10^8 \text{ P}^2 (\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

本実験の条件下 ($P < 10$) では、第1項（拡散項）がその反応項より高く、飛跡内のエチルラジカルは主に拡散により消失している。すなわち最初飛跡内に生成したエチルラジカルは、飛跡内では反応せず、飛跡外に拡散してしまう。このことは、エチルラジカルの反応については、核分裂片飛跡は意味をもたず、均一反応が進行することを意味する。n-ブタンは均一反応により飛跡外で生成する。

この動力学的な解析は、 $G(n-C_4H_{10})$ 値の圧力依存性が本実験と Meisels らの実験¹⁰⁸⁾で逆であったことを合理的に説明している。すなわち、Meisels らの実験は高圧であったため、拡散項が抑制され、飛跡内で n-ブタンが生成している。これは高圧程 n-ブタン生成に有利な反応条件となる。本実験の圧力範囲(2~14 気圧)では、低圧程反応¹⁰が進行し、n-ブタン生成(飛跡外)が有利になると考えられる。

4.3 使用済核燃料の線源特性

放射線プロセス用の線源としては、(1) ^{60}Co 、(2) 高レベル放射性廃棄物、 ^{137}Cs 、(3) 加速器、(4) 使用済核燃料、(5) 原子炉(核分裂)、(6) 核融合炉等を考えることができる^{4, 111, 112)}。ここでは、使用済核燃料についてその線源特性と利用の可能性について検討した結果を略述する。なお、対象プロセスとして、吸熱反応を放射線反応により行なわせ、放射線エネルギーの化学エネルギーへの変換を具体化するプロセスへの利用の可能性も検討した。

4.3.1 FP の蓄積と崩壊

^{235}U の熱中性子核分裂によって生成する FP は、質量数 70 から 160 にわたって分布しており、その収率分布は、質量数 80 および 130 付近に極大を、質量数 117 付近に極小を有している。原子炉内で核燃料が中性子照射を受けて核反応を生じると、燃料棒の中には、上記の FP が生成し蓄積される。その蓄積の様子は、次式にて表わされる。

$$\frac{dN_i}{dt} = r_i F(t) + \sum_j f_{j \rightarrow i} \lambda_j N_j(t) + \sum_k g_{k \rightarrow i} \sigma_k \phi(t) N_k(t) - (\lambda_i + \sigma_i \phi(t)) N_i(t)$$

ただし、 $F(t)$; 時刻 t における核分裂反応率

r_i ; 核種 i の核分裂収率

$f_{j \rightarrow i}$; 核種 j の単位崩壊あたりの核種 i の生成量(分岐比)

λ_j ; 核種 j の崩壊定数

$g_{k \rightarrow i}$; 核種 k が中性子と反応するたびに生成する核種 i の量

σ_k ; 核種 k の中性子反応断面積

$\phi(t)$; 時刻 t における中性子束

N_i ; 核種 i の濃度

ここで、第 1 項は核分裂による生成項、第 2 項は β 崩壊による生成項、第 3 項は中性子反応による生成項、第 4 項は減衰項である。この連立方程式を精度良く解き、核種の生成量を正確に把握することは、原子力エネルギー利用上、根本的に重要なことであるため、詳細な検討が行なわれている¹¹³⁾。それらの結果をもとに、各種使用済核燃料の放射能強度およびその減衰特性を支配する要因について定性的にまとめると、

(1) 照射中性子束

原子炉から取り出した直後の放射能強度は、中性子束の大きさにほぼ比例して増大する。一方、放射能強度の減衰率は、照射中性子束の大きさにはほとんど影響されない。

(2) 照射時間

原子炉から取り出した直後の放射能強度は、照射時間の長短にはほとんど影響されない。一方、放射能強度の減衰率は、照射時間が短いものほど大きくなる。

従って、同一の燃焼率に達した核燃料でも、その炉内での照射履歴により、放射能強度およびその減衰の様相は著しく異なることがある。これは、照射履歴により FP の組成が決定されるため当然であるが、使用済核燃料の線源利用に際しては、個々の燃料について、その履歴を正確に把握するとともに、FP 組成を可能な限り正確に推定しておく必要がある。

4.3.2 放出エネルギー

使用済核燃料からの γ 線は、数 MeV にわたって幅広く分布する複雑なスペクトルを示し、その経時変化も大きいが、その平均エネルギーは 0.60~0.65 MeV にありほとんど経時変化を示さない。また、この値は、炉内照射履歴にもほとんど影響されない¹¹⁴⁾。従って、使用済核燃料から γ 線として放出されるエネルギーは、前述の放射能強度とほぼ同様な減衰特性を示す。

動力炉の使用済核燃料からの γ 線出力の大きさ、およびその減衰に関しては、Karpov ら¹¹⁵⁾ の計算例がある。それによれば、動力炉にて 1 年間燃焼した核燃料を炉から取り出した直後の γ 線出力は、原子炉熱出力の約 0.3 % であり、1 年後にはその 1/100 に減少する。このように非常に激しい出力変動を示すことは、使用済核燃料を他の放射線源と比較した場合に最も特徴的な点であり、このため、その線源利用は大きな制約を受ける。

また、使用済核燃料からの γ 線を考えるとき、燃料棒自身による γ 線の吸収・熱化の影響は無視できない。この自己吸収の大きさは、燃料の形状、密度、また、被覆材の材質、密度等の関数であり、厳密には決定できないが、ある推定によれば¹¹⁴⁾、動力炉の使用済核燃料における自己吸収率は 80 % 以上である。

4.3.3 エネルギー吸収密度

エネルギーの有効利用を画る際、エネルギーの総量とともにその密度が重要な因子である。放射線に対してはエネルギー吸収密度は、照射線量率あるいは吸収線量率の形で表わされる。使用済核燃料の表面線量率の測定結果によれば、炉から取り出した直後は、 10^6 (R/h) のオーダーであり、一年後にはその 1/100 程度に減少する^{116, 117)}。ただし、この値は材料試験炉あるいは研究用原子炉といった高中性子束炉からの使用済核燃料のものであり、低濃縮ウラン燃料、低中性子束の動力炉の使用済核燃料からの γ 線線量率はやや低い値になると考えられる。いずれにしても、炉から取り出した直後から一ヶ月程度の期間は 10^6 (R/h) 程度の線量率を得ることができる、この値は通常の放射線化学用線源として適当な大きさといえる。

また、使用済核燃料の場合、燃料棒内の FP 分布が照射中性子束に応じて不均一であるため、その空間線量率分布は大きな異方性を有する。一般的には、このような線量率分布は、燃料棒の軸方向に余弦関数状の FP 分布を仮定することによってよく説明し得ることが知られている¹¹⁸⁾。この線量率分布はほとんど経時変化を示さない。

4.3.4 まとめ

以上をまとめると、使用済核燃料を放射線プロセス用線源としてみた場合には、適度なエネルギー密度を持ち、プロセスを選択すれば、ある程度の処理量を維持できると考えられる。ただし、線源の減衰が非常に早いため、その管理が繁雑となり、また、対象とし得るプロセスも非常に限られてくる¹¹⁹⁾。さらに水分解による水素製造プロセスあるいは、炭酸ガス分解による一酸化炭素製造プロセスのような二次エネルギー物質へのエネルギー変換プロセスを考えた場合には、使用済核燃料のエネルギー密度は低すぎると考えられる。参考のため、各種放射線源のエネルギー吸収密度¹¹²⁾、および太陽エネルギーの地球表面（大気上層部）での強さ（太陽定数）をTable 4.1に示す。表にみられるように、使用済核燃料、 ^{60}Co 等の線源からのエネルギー吸収密度は、液体を吸収物質とした場合に太陽光のエネルギー一面密度と同程度であり、気体を吸収物質とした場合には数段劣る。従って、その希薄なエネルギーを更にエネルギー媒体に変換するプロセスを構成することは技術的にもコスト的にも非常に困難であろう。

Table 4.1 Energy densities of radiation.

radiation source	absorber	density of absorbed energy (MW/m ³)
fission reactor	water	~ 10
fusion reactor	blanket	~ 3
spent fuel element (or ⁶⁰ Co)	{ water air	3×10^{-3} ($\sim 10^6$ R/h) 3×10^{-6} ($\sim 10^6$ R/h)
radiation source		area density of radiation energy (MW/m ²)
electron accelerator		$10^{-2} - 10^4$
sun (solar constant)		1.39×10^{-3}

5. ま　と　め

昭和55年度における「エネルギーによる水素製造に関する研究」として、ニッケル・沃素・硫黄系プロセスについての核研究、その他の熱化学的プロセスの研究、および炭酸ガス分解を中心とする放射線化学的水素製造プロセスの研究を行った。

ニッケル・沃素・硫黄系プロセスについては、以下の研究を行った。

(1) 沃化ニッケル、硫酸ニッケル含水塩、および無水塩の分解平衡圧の測定を行った。試料熱履歴の影響が複雑な硫酸ニッケル含水塩上の平衡（水蒸気）圧以外は、測定を完了した。

(2) 沃化ニッケル無水物の熱分解反応速度の測定を、 10^{-2} モル量の流通反応、および 10^{-5} モル量の熱天秤測定によって行った。速度式の解析結果から、この反応は界面律速、界面収縮型の機構で進むと考えられた。

(3) 白金触媒などによる三酸化硫黄熱分解反応速度の測定を行い、白金触媒では、 800°C 以上で空間速度 10^4 h^{-1} まで分解平衡に到達することが示された。酸化鉄触媒は、高温では大きな活性を示した。

(4) 沃素、二酸化硫黄と水の系について、液相中の沃素量、全酸量の滴定による測定法を検討した。前年度から行ってきた、硫酸ニッケル含水塩の脱水反応速度の解析結果をまとめた。また、固体の熱分解反応器として、スクリュー型とパドル型の石英製反応器を試作し、硫酸ニッケル含水塩の脱水反応を用いて、性能の試験を行った。

(5) そのほか、本プロセスの熱効率の解析、および最高温反応の温度変化のプロセス熱効率への影響の検討を行った。また、酸化ニッケル水素還元反応についての文献調査を行った。

以上のほか、本プロセスの問題点を検討し、改良プロセスとして、ニッケルの代りにメタノールを用いる全流体プロセスを考案、予備的検討を行った。

放射線化学的プロセスの研究として、炭酸ガス分解反応に対する核分裂片照射とガンマ線照射の効果を比較した結果、一酸化炭素収率を低下させる逆反応として、速い逆反応と遅い逆反応があることを結論した。また、炭酸ガス分解反応に対して、特にイオン種の反応として一酸化炭素と水が強く関与することを見出した。さらに、これまでの核分裂片を用いた本研究室の実験結果を基に、核分裂片の飛跡の半径と寿命について考察した。また、核分裂片によるエチレンからのn-ブタン生成収率が、極めて高いことを見出し、この場合は飛跡外の均一反応でエチルラジカルからブタンが生成していることを推論した。

このほか、使用済核燃料の線源利用についての文献調査を行った。

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) 佐藤章一, 池添康正, 清水三郎, 中島隼人, 「閉サイクル水素製造法の研究, IV. 1978・1979年度」. JAERI-M 8828, 1980年4月.
- 6) S. Sato, Y. Ikezoe, S. Shimizu, 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.
- 7) S. Sato, Y. Ikezoe, S. Shimizu, H. Nakajima, 'Thermochemical and radiation chemical hydrogen production.' JAERI-M 8490. Oct. 1979.
- 8) 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).
- 9) 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).
- 10) 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).
- 11) Y. Ikezoe, S. Sato, S. Shimizu, H. Nakajima, 'Fission fragment radiolysis of carbon dioxide.' 6th. Internat. Congress Radiation Research. Paper No. A-18-4. May 14, 1979 (Tokyo).
- 12) S. Sato, 'Thermochemical hydrogen production,' in T. Ohta, ed., 'Solar-Hydrogen Energy Systems.' Pergamon Press, Oxford. Oct. 1979.
- 13) S. Sato, S. Shimizu, H. Nakajima, Y. Ikezoe, 'Nickel-iodine-sulfur process for thermochemical hydrogen production.' Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. (3WHEC, hereafter), vol. 1, p. 389-399, June 1980. Tokyo.

- 14) Y. Ikezoe, S. Sato, S. Shimizu, H. Nakajima, 'Potentiality of carbon dioxide radiolysis for hydrogen production.' 3WHEC, vol. 2, p. 693-703 (1980).
- 15) S. Sato, Y. Ikezoe, S. Shimizu, 'Radiation synthesis by reactor radiations containing fission fragments.' 3rd Internat. Meeting on Radiation Processing. III B(11). Oct., 1980, Tokyo
- 16) 佐藤章一, 中島隼人, 清水三郎, 池添康正, 「ニッケル・沃素・硫黄プロセスによる水素製造(ニッケル塩の分解)」. 日化第41春年会, 講演 I 04 (近畿大). 1980年4月1日.
- 17) 清水三郎, 中島隼人, 佐藤章一, 池添康正, 「ニッケル・沃素・硫黄プロセスによる水素製造(ニッケル塩の分離)」. 同上, II 05. 1980年4月1日.
- 18) 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の放射線分解(逆反応)」. 同上, 2E 26, 1980年4月2日.
- 19) 池添康正, 佐藤章一, 清水三郎, 松岡伸吾, 「炭酸ガスの放射線分解に対する水の影響」. 第23回放射線化学討論会, 講演 A 118 (京大会館). 1980年10月3日.
- 20) 小貫 薫, 大塚徳勝, 「使用済核燃料の線源利用に関する文献調査」. 未公開資料, 1981年2月.
- 21) Y. Ikezoe, S. Sato, S. Shimizu, 'Fission-fragment tracks in gases at 6 - 10 atm.' Radiat. Phys. Chem., 17, 63-67 (1981).
- 22) Y. Ikezoe, S. Sato, S. Shimizu, S. Matsuoka, 'Effect of water on the radiolysis of carbon dioxide.' ibid., 17, 69-70 (1981).
- 22a) Y. Ikezoe, S. Sato, S. Shimizu, 'Fission fragment radiolysis of carbon dioxide.' Can. J. Chem., 59, 522-536 (1981).
- 23) 池添康正, 佐藤章一, 清水三郎, 松岡伸吾, 中村洋根, 田村孝章, 「炭酸ガス中のイオン種の挙動」. 日化第43春年会, 講演 1Y 12 (日大文理). 1981年3月30日.
- 24) 清水三郎, 中島隼人, 諏訪 武, 小貫 薫, 池添康正, 佐藤章一, 「ニッケル・沃素・硫黄プロセスによる水素製造(含水ニッケル塩の平衡蒸気圧)」. 同上, 3N 25, 1981年4月1日.
- 25) 諏訪 武, 清水三郎, 中島隼人, 小貫 薫, 池添康正, 佐藤章一, 「ニッケル・沃素・硫黄プロセスによる水素製造(沃化ニッケルの熱分解反応)」. 同上, 3N 26, 1981年4月1日.
- 26) 清水三郎, 佐藤章一, 池添康正, 中島隼人, 「ニッケル・沃素・硫黄系熱化学水素製造プロセス. I. 提案」. 電気化学および工業物理化学(印刷中).
- 26a) 高温ガス炉エネルギー有効利用システム研究会(JANP), 「多目的高温ガス実験炉並びに熱利用系等に関する調査(II)」. 1981年3月.
- 27) 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.' 1WHEC, vol. 1, 1A-105. Mar. 1976. Miami Beach, Fla.

- 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.' 2WHEC, vol. 2, p. 513. Aug. 1978. Zurich.
- 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 (1978).
- 30) G. E. Besenbruch, K. H. McCorkle, J. H. Norman, D. R. O'Keefe, J. R. Schuster, M. Yoshimoto, 'Hydrogen production by the GA sulfur-iodine thermochemical process. A progress report.' 3WHEC, vol. 1, p. 243 (1980).
- 31) J. H. Norman, K. J. Mysels, R. Sharp, D. G. Williamson, 'Studies of the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle.' 3WHEC, vol. 1, p. 257 (1980).
- 32) D. R. O'Keefe, J. H. Norman, 'The liquid hydrogen iodide decomposition process step for water-splitting applications.' 3WHEC, vol. 1, p. 277 (1980).
- 33) 日本化学会編, 「新実験化学講座. 2. 基礎技術. I. 熱. 圧力」. p. 333. 丸善(1977)
- 34) 佐伯雄造, 松崎繩子, 「五塩化モリブデンの二, 三の熱力学的性質」. 電気化学, 33, 155 (1965).
- 35) 文献 (33) p. 102.
- 36) 日本化学会編, 「化学便覧. 基礎編II」. p. 667. 丸善 (1966).
- 37) 清水商二, 谷口雅男, 「トランスピレーション法による含水塩結晶水の脱水反応の平衡蒸気圧」. 日化, 1977(7), 953.
- 38) 長瀬賢三, 「低昇温速度における熱重量分析」. 真空理工ジョーノル, 2(1), 2 (1980).
- 39) H. G. Wiederman, E. Sturzenegger, G. Bayer, 'Nucleation characteristics of some thermal decomposition processes.' Thermal Analysis, Proc. 4th ICTA, vol. 1 (1974) Budapest.
- 40) 日本化学会編, 「化学便覧. 基礎編I」. p. 124. 丸善 (1975).
- 41) I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewsky, 'Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement.' Springer-Verlag Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1977).
- 42) T. Karwan, 'Equilibrium parameters of nickel sulfate decomposition and its rate.' Thermochimica Acta, 23, 269 (1978).
- 43) I. Barin, O. Knacke, 'Thermochemical properties of inorganic substances.' Springer-Verlag (1973).

- 44) 久島亥一郎, 浅野楷一郎, 「硫化ニッケルの焙焼機構. 第1報」. 日本鉱業会誌, 73, 105 (1957).
- 45) 日本化学会編, 「新実験化学講座. 9. 分析化学. I」. p. 253. 丸善. (1976).
- 46) 日本化学会編, 「新実験化学講座. 9. 分析化学. II」. p. 186. 丸善. (1977).
- 47) D. Dobs, 'Electrochemical Data.' Elsevier Scientific Pub. Co. Amsterdam-Oxford-New York, p. 247-262 (1975).
- 48) 武内次夫, 吉森孝良. 「電気滴定法」. p. 177. 講談社. (1971).
- 49) 文献(5)の p. 6
- 50) 古谷保正, 本田 保, 奏 昭, 丹野和夫, 「熱化学法による水素製造法の研究. N, Niを用いた2段階反応によるNH₄Iの分解」. 電気化学, 48, 560 (1980).
- 51) 日本化学会編, 「化学総説, No.9, 固体の関与する無機反応」. p. 214. (1975).
- 52) J. H. Sharp, G. W. Brindley, B. N. N. Achar, 'Numerical data for some commonly used solid state reaction equations.' J. Am. Cer. Soc., 49, 379 (1966).
- 53) J. D. Hancock, J. H. Sharp, 'Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite, and BaCO₃.' J. Am. Cer. Soc., 55, 74 (1972).
- 54) 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, 1817.
- 55) M. Dokuya, T. Kameyama, K. Fukuda, Y. Kotera, 'The study of thermochemical hydrogen production. III. An oxygen-evolving step through the thermal splitting of sulfuric acid.' Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2657 (1977).
- 56) S. Spewock, L. E. Brecher, F. Talko, 'The thermal catalytic decomposition of sulfur trioxide to sulfur dioxide and oxygen.' IWHEC, p. 9A-53 (1976).
- 57) H. Ishikawa, E. Ishii, I. Uehara, M. Nakane, 'Catalyzed thermal decomposition of H₂SO₄ and production of HBr by the reaction of SO₂ with Br₂ and H₂O.' 3WHEC, vol. 1, p. 297 (1980).
- 58) D. van Velzen, H. Langenkamp, 'Status report on the operation of the bench-scale plant for hydrogen production by the mark-13 process.' 3WHEC, vol. 1, p. 423 (1980).
- 59) D. van Velzen, H. Langenkamp, G. Schuetz, D. Lalonde, J. Flamm, P. Fiebelmann, 'Development and design of a continuous laboratory-scale plant for hydrogen production by the mark-13 cycle.' Internat. J. Hydrogen Energy, 5, 131 (1980).
- 60) G. H. Farbman, 'The sulfur cycle water decomposition system.' CONF 771131, p. 63-70 (1977).

- 61) J. D. de Graaf, J. L. Russell, J. H. Norman, T. Ohno, P. W. Trester, K. H. McCorkle, 'Current status of the thermochemical water-splitting program at General Atomic.' CONF 771131, p. 71-78 (1977).
- 62) 高木誠司, 「定量分析の実験と計算(改訂版)」. 2. 容量分析法. p. 425, 共立出版. (1969)
- 63) 太田暢人, 「触媒工学講座. 7. 触媒反応(2), 酸化, 脱水素, 分解」. p. 21. 地人書館. (1967).
- 64) H. H. Kellog, 'A critical review of sulfation equilibria.' Trans. Metal. Soc. AIME, 230, 1622-1634 (1964).
- 65) 山口昭雄, 森山徐一郎, 「酸化ニッケルの水素還元」. 日本金属学会誌, 28, 692 (1964).
- 66) 橋本栄久, 「固体の熱分解反応」. 化学総説, No 9. p. 209 (1975).
- 67) R. Hasegawa, 'A fundamental study on the hydrogen reduction of metal oxides and sulfides.' Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 20(2), 111 (1978).
- 68) J. W. Evans, S. Song, C. E. Leon-Sucre, 'The kinetics of nickel oxide reduction by hydrogen. Measurements in a fluidized bed and in a gravimetric apparatus.' Metal. Trans. B, 7B, 55 (1976).
- 69) J. Szekely, C. I. Lin, H. Y. Sohn, 'A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary - V. An experimental study of reduction of porous nickel-oxide pellets with hydrogen.' Chem. Eng. Sci., 28, 1975 (1973).
- 70) J. Szekely, J. W. Evans, 'A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary - II. The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets.' Chem. Eng. Sci., 26, 1901 (1971).
- 71) B. Delmon, A. Roman, 'Kinetic study of the reduction of nickel oxide near its antiferromagnetic-paramagnetic transition.' J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 69, 941 (1973).
- 72) J. Bandrowski, C. R. Bickling, K. H. Yang, O. A. Hougen, 'Kinetics of the reduction of nickel oxide by hydrogen.' Chem. Eng. Sci., 17, 379 (1962).
- 73) A. Kivnick, A. N. Hixton, 'The reduction of nickel oxide in a fluidized bed.' Chem. Eng. Progr., 48(8), 394 (1952).
- 74) H. Charcosset, R. Frety, Y. Trambouze, M. Prettre, 'Reactive solids.' J. W. Mitchell, ed., Proc. 6th Internat. Symp., 1968, p. 171. Wiley-Intersci., N. Y. (pub. 1969).

- 75) J. W. Evans, Ph. D. Dissertation, S. U. N. Y., Baffalo, 1970.
- 76) F. Chiesa, M. Rigaud, 'La réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène.' Can. J. Chem. Eng., 49, 617 (1971).
- 77) J. Szekely, H. Y. Sohn, Inst. Min. Met., 82, c36 (1973).
- 78) M. Pospisil, 'Kinetics of reduction of nickel(II) oxide with deuterium.' Coll. Czech. Chem. Comm., 42, 1278 (1977).
- 79) G. Parravano, 'The reduction of nickel oxide by hydrogen.' J. Am. Chem. Soc., 74, 1194 (1952).
- 80) 嶺 浩紀, 徳田昌則, 大谷正康, 「Cu₂O および NiO のガス還元に関する研究」. 日本金属学会誌, 34, 814 (1970).
- 81) R. Frety, 'Étude cinétique et topochimique de la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène. Mise en évidence d'effets promoteurs.' Ann. Chim., 4, 453 (1969).
- 82) J. Szekely, J. W. Evans, 'Studies in gas-solid reactions. Part II. An experimental study of nickel oxide reduction with hydrogen.' Met. Trans., 2, 1699 (1971).
- 83) J. W. Evans, K. Haase, 'Measurements of the rate of reduction reactions by the torsion technique.' High Temp. Sci., 8, 167 (1976).
- 84) J. Szekely, J. W. Evans, 'Studies in gas-solid reactions. Part I. A structural model for the reaction of porous oxides with a reducing gas.' Met. Trans., 2, 1691 (1971).
- 85) M. Ishida, C. Y. Wen, 'Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid-gas reactions. I, Isothermal analysis.' Chem. Eng. Sci., 26, 1031 (1971).
- 86) R. H. Tien, E. T. Turkdogan, 'Gaseous reduction of iron oxides. Part IV. Mathematical analysis of partial internal reduction-diffusion control.' Met. Trans., 3, 2039 (1972).
- 87) D. Papanastasiou, G. Bitsianes, 'Modelling of heterogeneous gas-solid reactions.' Met. Trans., 4, 477 (1973).
- 88) 黒沢利夫, 長谷川良祐, 柳橋哲夫, 「酸化ニッケルの加圧水素還元」. 日本金属学会誌, 5, 481 (1970).
- 89) B. M. Abraham, 'Thermochemical water splitting cycles. Impact of thermal burdens and kinetics.' Internat. J. Hydrogen Energy 5, 507 (1980).
- 90) 増子 昇, 高橋正雄, 「熱化学プロセスのエネルギー効率」. 溶融塩, 17(3), 285 (1974).
- 91) 土器屋正之, 「化技研のイオウ系熱化学法を中心として」. サンシャインジャーナル, 2(1), 21 (1981).

- 92) 梅沢純夫. 「有機化学. I.」, p. 63. 丸善 (1961).
- 93) D. A. Parkes, 'Oxygen negative ion reactions with carbon dioxide and carbon monoxide.' J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 198 (1973).
- 94) A. R. Anderson, D. A. Dominey, 'The radiolysis of carbon dioxide.' Radiat. Res., 1, 269 (1968).
- 95) 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).
- 96) S. Matsuoka, H. Nakamura, T. Tamura, 'Ion-molecule reactions of N_3^+ , N_4^+ , O_2^+ , and NO_2^+ in nitrogen containing traces of oxygen.' J. Chem. Phys., 75, 681 (1981).
- 97) L. W. Sieck, 'Reactions of $(CO_2)_2^+$ and $(CO)_2^+$ association ions.' Internat. J. Chem. Kinet., 10, 335 (1978).
- 98) A. Good, D. A. Durden, P. Kebale, 'Mechanism and rate constants of ion-molecule reactions leading to formation of $H^+(H_2O)$ in moist oxygen and air.' J. Chem. Phys., 52, 222 (1970).
- 99) A. Mozumder, A. Chatterjee, J. L. Magee, 'Theory of radiation chemistry. IX. Model and structure of heavy particle tracks in water.' Adv. Chem. Ser., 81, 27 (1968).
- 100) G. G. Meisels, J. A. LaVerne, Wm. B. Richardson, T. C. Hsieh, 'Chemical effects of fission recoils. 3. Relaxation times of processes leading to ethyl radicals.' M. Phys. Chem., 82, 2231 (1978).
- 101) A. H. Samuel, J. L. Magee, 'Theory of radiation chemistry. II. Track effects in radiolysis of water.' J. Chem. Phys., 21, 1080 (1953).
- 102) Y. Ikezoe, S. Sato, 'Radiation chemical reactions in carbon dioxide-propane system. Formation of carbon monoxide by fission fragments.' J. Nucl. Sci. Technol., 13, 503-507 (1976).
- 103) S. Shimizu, Y. Ikezoe, S. Sato, 'Fission fragment radiolysis in ethane-ammonia system.' J. Nucl. Sci. Technol., 13, 738-742 (1976).
- 104) Y. Ikezoe, S. Sato, 'Radiation synthesis of hydrogen cyanide from the nitrogen-ethylene system. The effect of fission fragment irradiation.' Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 3111-3113 (1975).

- 105) S. Sato, Y. Ikezoe, S. Shimizu, 'Radiation synthesis by reactor radiations containing fission fission fragments.' Radiat. Phys. Chem., to be published.
- 106) H. W. Ellis, E. W. McDaniel, D. L. Albritton, L. A. Viehland, S. L. Lin, E. A. Mason, 'Transport properties of gaseous ions over a wide energy range. II.' Atomic Data and Nuclear Data Table, 22, 179 (1978).
- 107) J. Gawlowski, J. Niedzielski, 'Radiolysis of gaseous ethylene.' Internat. J. Radiat. Phys. Chem., 5, 419 (1973).
- 108) G. G. Meisels, J. P. Gregory, A. A. Siddiqi, J. P. Freeman, W. C. Richardson, 'Chemical effects of fission recoils. II. Influence of density and oxygen concentration on product formation in ethylene.' J. Am. Chem. Soc., 97, 987 (1975).
- 109) G. G. Meisels, T. J. Sworski, 'Radiolysis of ethylene. I. Yield of hydrogen atoms and formation of saturated hydrocarbons.' J. Phys. Chem., 69, 815 (1965).
- 110) G. G. Meisels, 'Radiolysis of ethylene. II. Primary free radicals and their reactions.' J. Am. Chem. Soc., 87, 950 (1965).
- 111) 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.
- 112) 大野新一, 「水の放射線分解による水素の生成」. Radioisotopes. 29(8), 41 (1980).
- 113) Examples of codes. 'ORIGEN' (J. Bell, ORNL-4628 (1973)), 'DCHAIN' (K. Tasaka, JAERI-1250 (1977)).
- 114) W. Suckow, 'Gamma-Bestrahlungsanlagen mit Reaktorbrenn-elementen. Teil I.' Isotopenpraxis, 5(1), 1 (1969).
- 115) V. L. Karpov, A. Kh. Breger, M. E. Eroshov, V. E. Drozdov, G. N. Lisov, S. G. Stoenko, D. M. Torgovitskii, V. I. Vainstein, N. P. Syrkus, 'Enlarged radiochemical equipment using the radiation from spent nuclear reactor fuel elements.' Atomnaya Energiya, 15(4), 302 (1963).
- 116) B. M. O'leary, 'Radiation field characteristics and irradiation techniques for gamma irradiation facilities using spent fuel elements from the reactor HIFAR.' AAEC-TM-347 (1968).
- 117) W. E. Francis, L. L. Marsden, 'Gamma-ray dose and heating from spent MTR fuel elements.' Nucleonics, 15(4), 80 (1957).

118) V. E. Drozdov, I. M. Zakharova, S. P. Dobrovolskii, 'A study of the dose-rate field in an irradiator with gamma-ray source consisting of spent reactor fuel elements.' Atomnaya Energiya, 19(4), 367 (1965).