

単位: kcal mol⁻¹

図2 高炉のエクセルギー収支
(黒い部分は不可逆損失をあらわしている)

放熱によるエクセルギー放出とは分離が困難なことが多い。たとえば図2の高炉においてはこの分離は不可能であった。

これらの原因に応じて操業条件の検討, 廃熱回収, あるいはプロセス自身の検討を行うことができ, 熱勘定のみを行った場合に比して別の視点からエネルギー有効利用の方策を考察することができる。

文 献

- 1) 石谷清幹, "熱管理士教本", 共立出版, (1977)
- 2) R. W. Haywood, *J. Mech. Eng. Sci.* 16, 160 (1974)
- 3) 齊藤孝基, 機械の研究 9, 1021 (1978)
- 4) E.H. Hall, W.T. Hanna, L.D. Reed, J. Varga, Jr., D.N. Williams, K.E. Wilkes, B.E. Johnson, W.L. Mueller, E. J. Bradbury and W. J. Frederick, NTIS, PB-244772, (1975)
- 5) 山内 繁, 総合エネルギー講座第6巻第2章, オーム社(1979), 印刷中

解 説

NETSUSOKUTEI 6(3) 117-123 (1979)

水の多段熱化学分解法による水素製造の熱力学

田 川 博 章*

1. ま え が き

石油系燃料に代る1次エネルギーの一つとして核エネルギーが開発されているが, 現在実用化されている原子炉の技術では電気エネルギーへの変換が主である。電気エネルギーは他のエネルギーへの変換効率の高い, いわゆる質の良いエネルギーであるが, 輸送には送電線が必要であり, また貯蔵ができないという制約があるので, 可搬燃料に変えない限り電気エネルギーとしての用途は自ずと限られてしまう。

原子力の開発の方向には二つあり, 一つは核エネルギーの経済性を追う高速増殖炉の技術の確立であり, 他の一つは核エネルギーを温度の高い状態のまま熱エネルギ

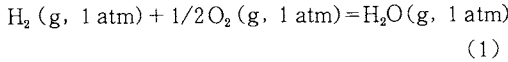
ーとして取出し, これを電力以外のエネルギー形態, 例えば化学エネルギーとして利用しようとする高温ガス冷却炉の開発の方向である。後者の炉型では1000℃近くの温度を取出すことも可能になるので, 可搬燃料を製することも不可能ではない。すなわち原子炉から得られる熱, 核熱を使って, 燃料物質, 例えばメタノール, アンモニアなどを製する方法が提案され, 1964年には米国General Motors社のFunkとReinstromが核熱と水とから水素を製する方法を提案し, その熱効率を検討した^{1,2)}。その後, イタリアにあるEURATOM(欧州原子力共同体)のIspra研究所がこの考えを引継ぎ³⁾, これが引金となって, さらに1973年のいわゆる石油ショックが重なり, ドイツ, 日本などにおいても核熱と水とからの水素製造法の研究が始まった。多段熱化学分解法の名で呼ばれているサイ

* 横浜国立大学環境科学研究センター: 横浜市保土谷区常盤台 〒240

クルがそれである。この方式は熱を主エネルギー源として安定な物質(生成のギブスエネルギーが負で大きい値を持つ物質)を他の化学物質に変える方法、例えば電解によらないアルミニウムの化学的製造、にもこの考え方は有効である。そこで本稿では水の熱力学的性質、多段熱化学分解法の原理、今までに開発された幾つかのサイクルの例についても述べる。なお詳しくは多くの総説、解説が発表されているので、それらを参照されたい^{4~9)}。

2. 水の熱力学関数

水素と酸素とから水蒸気が作成するとき、標準状態で 298.15 K における熱力学量の変化は*¹



の反応について

$$\Delta H_f^\circ = -241.84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^\circ = -228.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_f^\circ = -44.39 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

である。ここで添字 f は生成を意味する。水が分解する場合には絶対値が等しく、符号が逆になる。すなわち $\Delta H_d^\circ = -\Delta H_f^\circ$, $\Delta G_d^\circ = -\Delta G_f^\circ$, $\Delta S_d^\circ = -\Delta S_f^\circ$ である。添字 d は分解を意味する。これらの関数はいずれも温度の関数であるが、実際には Fig. 1 に見られるように、 ΔH_f° の温度変化は極めて小さく、また ΔG_f° と温度との関係は 1000 K 以上では直線近似できる。 ΔG_f° の勾配 ($\partial \Delta G_f^\circ / \partial T$)_p は $-\Delta S_f^\circ$ であるから、 ΔS_f° の温度変化も極めて小さいことがわかる。例えば $-\Delta S_f^\circ$ は 500 K では 49.51 であるが、1000 K では 55.25、2000 K では 58.05、3000 K では 58.71

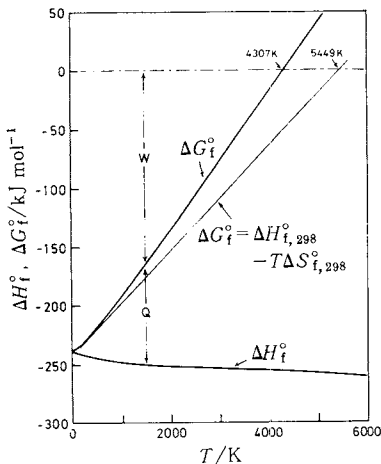


Fig. 1 Enthalpy and Gibbs energy for the formation of water vapor:

*¹ 全編を通して圧力の単位に atm を使う (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa)。

JK⁻¹ mol⁻¹ である。

反応系の熱力学関数 ΔH° , ΔS° , ΔG° は原系と生成系の熱容量の差 ΔC_p を用いると、一般に次の式で与えられる。

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int \Delta C_p dT \quad (2)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (4)$$

多くの反応では ΔC_p は零に近く、また必ずしも ΔC_p が既知とは限らないので、 $\Delta C_p = 0$ と近似する。この処理により生ずる ΔG° の誤差は多くの場合 1000 K で 5% 以内に収まる。(2)~(4) 式は次の (2')~(4') 式になる。

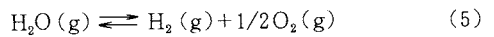
$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ \quad (2')$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ \quad (3')$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (4')$$

これらの関係を Fig. 1 について調べてみると 1000 K では 10% 程度の差異になる。また $\Delta G_T^\circ = 0$ の温度は JANAF の表からは 4307 K であるが、 ΔC_p の近似から求めた $\Delta G_T^\circ = 0$ の温度は 5449 K になる。

さて水蒸気は高温において一部が解離して水素と酸素を生じる。



それぞれの分圧を $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} , p_{O_2} とすると水の分解ギブスエネルギーとの関係は次の式で与えられる。

$$\Delta G_{d,T}^\circ = -RT \ln K_p^1 = -RT \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

(6) 式を使うと、全圧 P が 1 atm の場合に $\Delta G_d^\circ = 0$ の温度 4307 K では $p_{\text{H}_2} = 0.50$, $p_{\text{O}_2} = 0.25$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.25 \text{ atm}$ になることがわかる。次に 1000 K での水の分解を考えてみると、解離の平衡定数 K_p^1 と ΔG_d の関係は

$\Delta G_{d,1000} = 192.631 \text{ kJ} = -19.1441 \times 1000 \log K_p^1 (\text{kJ})$
すなわち $\log K_p^1 = -10.062$ となり、 $P = 1 \text{ atm}$ では $p_{\text{H}_2}^* = 2.47 \times 10^{-7} \text{ atm}$, $p_{\text{O}_2}^* = 1.23 \times 10^{-7} \text{ atm}$ になる。この場合水蒸気 1 mol 当り 247.9 kJ の熱 ($=\Delta H_d^\circ$) を必要とする。さて 1 atm の水素と酸素を得るには $p_{\text{H}_2}^*$ と $p_{\text{O}_2}^*$ の低圧状態から 1 atm の状態に圧縮しなければならない。この仕事をそれぞれ W_H と W_O とすると、次式で与えられる。

$$W_H = \int_{p_{\text{H}_2}^*}^1 V dp = RT \int_{p_{\text{H}_2}^*}^1 \frac{dp}{p} = -19.1446 T \log p_{\text{H}_2}^* = 126.5 \text{ kJ}$$

$$W_O = \frac{1}{2} \int_{p_{\text{O}_2}^*}^1 V dp = \frac{RT}{2} \int_{p_{\text{O}_2}^*}^1 \frac{dp}{p} = -\frac{19.1446}{2} T \log p_{\text{O}_2}^* = 66.1 \text{ kJ}$$

この $W_H + W_O = 192.6 \text{ kJ}$ は 1000 K における $\Delta G_d^\circ (= -\Delta G_f^\circ)$ に等しくなる。 $p_{\text{H}_2}^*$, $p_{\text{O}_2}^* \rightarrow 1 \text{ atm}$ の圧縮過程では $W_H +$

W_0 の熱を発生するので、1 atmの水蒸気から1 atmの水素と酸素を作るプロセスでは、結局 $247.9 - (126.5 + 66.1) = 55.3$ kJの1000 Kの熱と192.6 kJの機械仕事を必要とすることになる。これを別のプロセス、例えば1000 Kにおいて水蒸気1 molを電気分解によって1 atmの水素1 molと1 atmの酸素0.5 molを得る場合には、 $\Delta G_d^\circ = 192.6$ kJに相当する電気エネルギーと $T\Delta S_d^\circ$ に相当する55.3 kJの熱エネルギーを外部からこの系に供給することになる。換言すれば $\Delta G_d^\circ (=W_H + W_0)$ に相当する機械的または電気的エネルギーなしに熱エネルギーのみにて水を直接分解して1 atmの水素を得ることは、1000 K付近では不可能なことがわかる。Fig. 2の右側は電解法のエネルギー使用の内訳を示す。

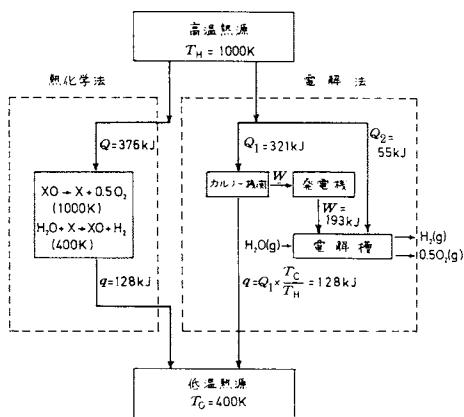


Fig. 2 Comparison of thermochemical splitting process with electrolysis of water: $Q = Q_1 + Q_2$; $W = Q_1 \times (T_H - T_C) / T_H$; $q = Q_1 \times T_C / T_H$.

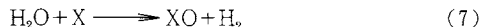
3. 多段熱化学分解法の熱力学

1 atmの水蒸気を直接熱分解して1 atmの水素と酸素を得ることは、 $\Delta G_d^\circ = 0$ になる4307 K以下の温度の熱源だけでは不可能であり、 ΔG_d° に相当する機械仕事、あるいは電気エネルギーが必要であることを示した。しかし補助物質を使い、幾つかの化学反応を組合せて水分解のサイクルを構成すると、1000 K付近の熱源からの熱だけでも水を水素と酸素に分解できる。かような方法を多段熱化学分解法という。FunkとReinstromによって初めて提案された反応サイクルはバナジン-塩素系の化合物を用いた4段反応であった¹⁾：

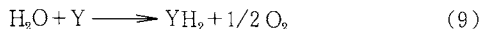
- (1) $H_2O(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{1000K} 2HCl(g) + 1/2 O_2(g)$
- (2) $2VCl_2(s) + 2HCl(g) \xrightarrow{298K} 2VCl_3(s) + H_2(g)$
- (3) $4VCl_3(s) \xrightarrow{1000K} 2VCl_4(g) + 2VCl_2(s)$
- (4) $2VCl_4(l) \xrightarrow{298K} 2VCl_3(s) + Cl_2(g)$

3.1 2段反応のプロセス

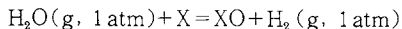
具体的な反応サイクルを説明するために、多段反応サイクルを熱力学的に検討する。まず最も簡単な2段反応を調べてみると、水分解のプロセスには二つの可能性がある。すなわち、循環物質Xが水から酸素を引抜き酸化物になる反応を組込んだ酸化物系サイクルと



循環物質Yが水から水素を引抜いて水素化合物になる反応を組込んだ水素化合物系サイクルである。



二つのサイクルのうち例として酸化物系サイクルを考える。反応には水蒸気を使うので、低温側の反応温度 T_C として、水の沸点近傍の400 Kを、高温側 T_H は計算の便宜上1000 Kを選ぶ。1000 Kという熱源は高温ガス冷却炉から得られることを想定して決めたものである。反応(7)を400 Kにて平衡条件($\Delta G = 0$)で操作すると次の関係が得られる。

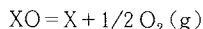


$$\Delta G_{400}^\circ(7) = \Delta H_{400}^\circ(7) - (400) \Delta S^\circ(7) = 0$$

$\Delta C_P = 0$ と仮定すると(2')~(4')式が適用できるので、上の式は次のようになる。

$$\Delta H_{298}^\circ(7) = (400) \Delta S_{298}^\circ(7)$$

また反応(8)では1000 Kにて平衡条件の下に操作すると、

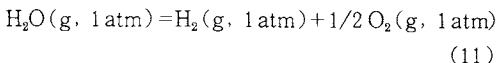


$$\Delta G_{1000}^\circ(8) = \Delta H_{1000}^\circ(8) - (1000) \Delta S_{1000}^\circ(8) = 0$$

従って

$$\Delta H_{298}^\circ(8) = (1000) \Delta S_{298}^\circ(8)$$

反応(7)と(8)の和は反応(1)の逆反応(11)になる。



エンタルピーとエントロピーについても和をとると

$$\Delta H_{298}^\circ(7) + \Delta H_{298}^\circ(8) = \Delta H_{d,1000}^\circ(11)$$

$$= 192.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^\circ(7) + \Delta S_{298}^\circ(8) = \Delta S_{d,1000}^\circ(11)$$

$$= 55.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

になる。これを解くと

$$\Delta H_{298}^\circ(7) = -128.4 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta S_{298}^\circ(7) = -321.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\circ(8) = 376.3 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta S_{298}^\circ(8) = 376.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

} (12)

になる。すなわち(7)と(8)の反応が実際に起るためには高温での吸熱反応(8)と低温での発熱反応の組合せになる。

Fig. 2は熱化学サイクルのエネルギー収支を右側の電

解法のそれと対比したものである。電解法では水の分解に要する電気の仕事は $\Delta G_{a,1000}^{\circ}(H_2O) = 192.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。この電気エネルギーを 1000 K と 400 K の間で働くカルノー機関で作ると、1000 K では

$$W \times \frac{T_H}{T_H - T_C} = 192.6 \times \frac{1000}{1000 - 400} = 321.1 \text{ kJ}$$

の熱量が必要になり、128.4 kJ を系から排出する。2 段反応サイクルでは (12) 式に示したようにまず (8) 式の反応が $376.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ の熱を吸収する。この熱量 Q は電解法のカルノー機関の吸熱 Q_1 と電解槽の吸熱 Q_2 の和に等しい。(8) 式の反応熱は生成物中に蓄えられる。次に (7) 式の反応では $\Delta H^{\circ}(8) = -128.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ の発熱になるが、これはカルノー機関の排熱に等しい。

2 段反応サイクルで用いた補助物質 X が若し存在するならば、1000 K 程度の熱のみを使って水を水素と酸素に分解することができる。熱のみの使用によって (11) 式の直接熱分解を行なう場合には $\Delta G_a^{\circ} = 0$ になる温度、4310 K が必要であったが、2 段反応では 1000 K に下げることができた。ただ実際には (12) 式で計算した $\Delta S_{298}^{\circ}(7)$ 、 $\Delta S_{298}^{\circ}(8)$ のような大きなエントロピー変化を示す循環物質 X は実在しないので、反応段数が 3 以上のサイクルを組み、エントロピー変化を稼ぐことによって現実可能な閉サイクルを組立てなければならない。

3.2 多段反応のプロセス

3 段ないしはそれ以上の化学反応の組合せによって水を分解する場合には、分解に必要なエネルギー量は次のように求まる。サイクルを構成する化学反応の総数を I 、 i 番目の反応の基準になる温度 T_0 、作業温度 T_i において必要な仕事 $w_{T_0}(i)$ 、 $w_{T_i}(i)$ は

$$w_{T_0}(i) = \Delta G_{T_0}(i) = \Delta H_{T_0}(i) - T_0 \Delta S_{T_0}(i) \quad (13)$$

$$w_{T_i}(i) = \Delta G_{T_i}(i) = \Delta H_{T_i}(i) - T_i \Delta S_{T_i}(i) \quad (14)$$

(14) 式から (13) 式を引き、(2') と (3') 式の関係、すなわち $\Delta H_{T_0} = \Delta H_{T_i}$ 、 $\Delta S_{T_0} = \Delta S_{T_i}$ を用いると (15) 式が得られる。

$$w_{T_i}(i) = w_{T_0}(i) - \Delta S(i)(T_i - T_0) \quad (15)$$

また熱エネルギー $q_{T_0}(i)$ 、 $q_{T_i}(i)$ については

$$q_{T_0}(i) = T_0 \Delta S_{T_0}(i) \quad (16)$$

$$q_{T_i}(i) = T_i \Delta S_{T_i}(i) \quad (17)$$

であるから (17) 式から (16) 式を引いて

$$q_{T_i}(i) = q_{T_0}(i) + \Delta S(i)(T_i - T_0) \quad (18)$$

の関係が得られる。 $\Delta S(i) > 0$ の反応であれば T_i が高いほど $w_{T_i}(i)$ が減少し、 $T_i = T_0 + w_{T_0}(i) / \Delta S(i)$ では $w_{T_i}(i)$ は零になる。熱化学法は熱エネルギーを反応実行の主エネルギー源に考えるので、できることならこの条件を満たすことが好ましい。 $\Delta S(i) < 0$ の反応では $w_{T_i}(i)$ を小さくするために $T_i \rightarrow T_0$ の必要がある。従って反応の

作業温度 T_i は選択した反応のエントロピー変化の符号、大きさによって決まることになる。

さらにサイクル全体で必要になるエネルギー量は各反応の仕事と熱エネルギーの総和になる。すなわち

$$W = \sum_{i=1}^I [w_{T_0}(i) - \Delta S(i)(T_i - T_0)] \quad (19)$$

$$Q = \sum_{i=1}^I [q_{T_0}(i) + \Delta S(i)(T_i - T_0)] \quad (20)$$

反応の総和は水の分解反応になるので $T_0 = 298.15 \text{ K}$ では $\sum w_{T_0}(i) = \Delta G_{a,298}^{\circ}$ 、 $\sum q_{T_0}(i) = T_0 \Delta S_{a,298}^{\circ}$ となり、結局 (19)、(20) 式は次式で与えられる。

$$W = \Delta G_{a,298}^{\circ}(H_2O) - \sum_{i=1}^I \Delta S(i)(T_i - 298) \quad (21)$$

$$Q = \sum_{i=1}^I T_i \Delta S(i) \quad (22)$$

1 段反応と多段反応との本質的な違いは前者では分解のための仕事 $W = \Delta G_{a,298}^{\circ}(H_2O)$ は温度を決めると一義的に決まるが、多段反応の場合にはプロセスを構成する反応の選び方と作業温度を適当に選択することによって (21) 式右辺の第 2 項を変え、 $W \rightarrow 0$ が可能になることである。

3.3 熱効率

プロセスの優劣を決める尺度の一つに熱効率がある。1000 K 付近の温度の熱源が与えられて、これを使って水から水素を製する場合、現在の技術では熱エネルギーを発電によって電気エネルギーに変換し、次にこの電気エネルギーを用いて水を水素と酸素に分解するという工程による。現在熱の電気への変換効率は約 40%、水の電解効率は約 70% であるから、総合効率は約 30% になる。熱エネルギーを用いて水素を作る場合には少なくとも電解法の効率 30% を越える必要がある。熱効率を次のように定義する。

$$\eta = -\Delta H_{f,298}^{\circ} / Q \quad (23)$$

ここで η はプロセスの熱効率、 $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ は水蒸気の生成熱、 Q は水 1 mol を分解するために使用する総熱量である。 Q は従って反応熱、反応物質を反応温度まで加熱するのに必要なエンタルピー変化、生成物から熱回収する場合の熱損失、動力などの和になる。今までに発表されたプロセスのうち、幾つかのプロセスについて熱効率が検討されている。例えば欧州原子力共同体の Ispra 研究所から発表された Mark 1 は 52%³⁾、Mark 9 が 36%³⁾、GE-Agnes が 41%¹⁰⁾、ハイブリッド法 (Westinghouse Electric 社) が 45%¹¹⁾ である。

4. 多段熱化学分解法の実例

4.1 反応サイクルの構成

今までに発表されたサイクルはかなりの数になるが、

反応を機能的に分けて考えてみると次のようになる。

- (1) $H_2O + XY \longrightarrow H_2Y + XO$ (加水分解)
- (2) $H_2Y + Y' \longrightarrow H_2 + YY'$ (水素発生)
- (3) $XO + X' \longrightarrow 1/2 O_2 + XX'$ (酸素発生)
- (4) $XX' + YY' \longrightarrow XY + X' + Y'$ (循環物質の再生)

ここでXY, X', Y'はサイクルを組立てるための補助物質である。まず(1)の反応において水を水素を含む化合物と酸素を含む化合物に変える。この反応を使って水素または酸素を発生することも可能である。水の水素-酸素の強い結合を、それぞれ別の結合力の弱い元素との結合を変えて水よりも安定性の小さい化合物に変えるのがこの反応の意図である。(2)の反応では水素を含む化合物を熱分解するか、あるいは適当な物質Y'を使って水素を発生させる。(3)の反応では酸素を含む化合物を熱分解するか、適当な補助物質を使って酸素を発生させる。(2)または(3)の反応で用いたXX', YY'は元の状態XY, X', Y'に戻す必要があり、この操作が(4)の再生反応である。実際にサイクルを組むときには循環物質の選択によって必ずしも上記の四つの反応に分類されるとは限らず、3段反応のサイクルにも、5段反応のサイクルにもなる。次に代表的なサイクルについて3例を示す。

4.2 Mark 1 プロセス³⁾

熱化学分解法として最もよく知られたプロセスであって、次の4段の反応からできている。

- (1) $CaBr_2(s) + 2H_2O(g) \xrightarrow{1050K} Ca(OH)_2(s) + 2HBr(g)$
- (2) $2HBr(g) + Hg(l) \xrightarrow{470K} HgBr_2(s) + H_2(g)$
- (3) $HgBr_2(s) + Ca(OH)_2(s) \xrightarrow{470K} CaBr_2(s) + HgO(s) + H_2O(g)$
- (4) $HgO(s) \xrightarrow{870K} Hg(g) + 1/2 O_2(g)$

298Kにおける各反応の熱力学関数をTable 1に、Fig.3はTable 1の数値をもとに $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$ の式を用いて作製した各反応の $\Delta G - T$ 直線を示す。反応(1)は水蒸気圧が40 atmの条件下で考えられているが、水蒸気圧が下ると水酸化カルシウムの熱分解が起り、次の反

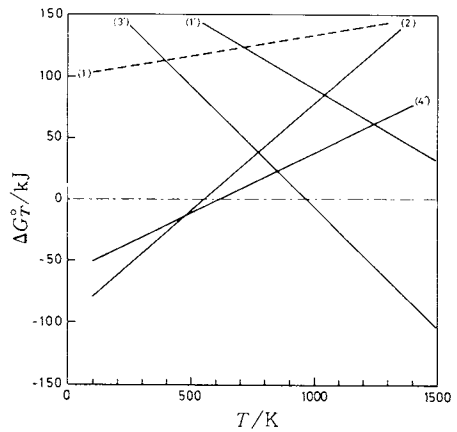
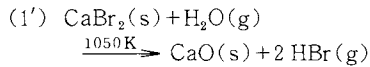


Fig. 3 Temperature dependence of Gibbs energies for reactions of the Mark 1 process.

応(1')になる。



水蒸気圧が1 atmの下でのサイクルを再構成すると(3), (4)の反応は(3')と(4')になる。

- (3') $HgBr_2(s) + CaO(s) \longrightarrow CaBr_2(s) + Hg(g) + 1/2 O_2(g)$
- (4') $Hg(g) \longrightarrow Hg(l)$

Mark 1 について指示されている反応温度は必ずしも $\Delta G_i^\circ = 0$ の温度ではなく、(1)あるいは(1')の反応ではこの温度より低い温度で反応を行うことが示されている。前にも述べたように、反応の ΔG は仕事として必要なエネルギーの量を示すので、熱化学サイクルでは ΔG は零または負の値を示す温度領域で反応を行うことが好ましい。 $\Delta G > 0$ の反応はその分だけ機械(または電気)仕事を必要とするので、Mark 1 は機械仕事併用の熱化学サイクルになる。

必要な仕事量の評価には熱機関で使われる $S - T$ 線図を使うのが便利である^{6,12)}。Mark 1 の場合を Fig. 4 に示す。すなわち反応(1)~(4)は閉サイクルを作るので、 $\Delta S - T$ 線の囲む面積 ABCDFGHIJJ' は $\oint \Delta S dT = -\Delta G$

Table 1 Thermochemical data for the Mark 1 process

i	Reaction	$\Delta H_{298}^\circ(i)/kJ$	$\Delta S_{298}^\circ(i)/J K^{-1}$	$\Delta G_{298}^\circ(i)/kJ$	T at $\Delta G^\circ(i)=0/K$
(1')	$CaBr_2(s) + H_2O(g) \longrightarrow CaO(s) + 2HBr(g)$	208.7	118.3	173.4	1764
(2)	$2HBr(g) + Hg(l) \longrightarrow HgBr_2(s) + H_2(g)$	-97.0	-173.4	-45.3	559
(3')	$HgBr_2(s) + CaO(s) \longrightarrow CaBr_2(s) + Hg(g) + 1/2 O_2(g)$	191.0	197.0	132.3	970
(4')	$Hg(g) \longrightarrow Hg(l)$	-60.8	-97.5	-31.7	624
$\sum i$	$H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + 1/2 O_2$	241.8	44.4	228.7	

Table 2 Thermochemical data for the GE-Agnes process

<i>i</i>	Reaction	$\Delta H_{298}^{\circ}(i)/\text{kJ}$	$\Delta S_{298}^{\circ}(i)/\text{J K}^{-1}$	$\Delta G_{298}^{\circ}(i)/\text{kJ}$	<i>T</i> at $\Delta G(i)=0/\text{K}$
1	$3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	319.3	283.2	234.9	1127
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{FeCl}_2(\text{s}) + 2\text{FeCl}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-262.8	-495.8	-115.1	530
3	$2\text{FeCl}_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	128.0	192.8	70.5	664
4'	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	57.2	64.2	38.1	891
$\sum i$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	241.7	44.4	228.4	

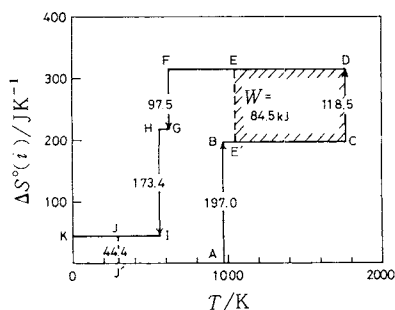


Fig. 4 Entropy-temperature diagram for the Mark 1 process.

の関係から、反応サイクルが1巡する1サイクルでなしとげる仕事になる。□OJ'JKの面積は排熱を示す。Mark 1で指示した1050Kを熱源の最高温度とすると、それ以上の温度で囲む面積□E'CDEは必要な機械仕事を意味し、その大きさは $W=(1764-1050) \times 0.1185=84.5\text{ kJ}$ になる。

4.3 GE-Agnes プロセス¹⁰⁾

General Electric社から発表されたプロセスは3例あるが、いずれも比較的低い温度で反応を行う点に特徴がある。このAgnesプロセスは鉄と塩素を用いる。

- (1) $3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{720\sim 1020\text{K}} \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{HCl}(\text{g}) \xrightarrow{380\text{K}} \text{FeCl}_2(\text{s}) + 2\text{FeCl}_3(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (3) $2\text{FeCl}_3(\text{s}) \xrightarrow{570\text{K}} 2\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- (4) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \xrightarrow{350\text{K}} \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- (5) $\text{MgCl}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{620\text{K}} \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$

これらの反応の中で(4)と(5)は塩素と水蒸気から酸素を発生する反応サイクルである。従ってこれら二つの反応は次の反応(6)で置き換えることができる。

- (6) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

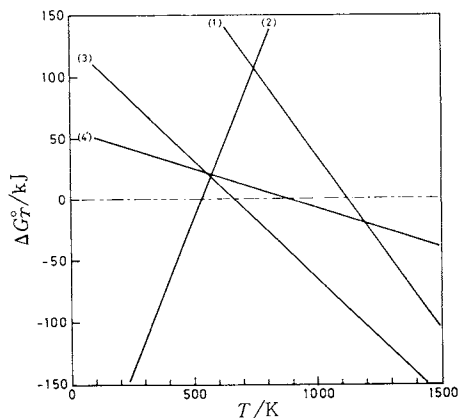


Fig. 5 Temperature dependence of Gibbs energies for reactions of the GE-Agnes process.

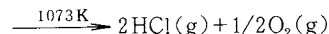


Table 2に298Kにおける反応の熱力学関数を示す。Fig. 5はTable 2の数値をもとに作製した $\Delta G-T$ 線図である。Table 2に見られるように、 $\Delta G(i)=0$ になる温度の最高は反応(1)の1127Kである。この温度は高温ガス炉を熱源とすれば利用可能な温度である。従ってこのプロセスは仕事を併用しない熱化学分解法になる。このプロセスでは反応(1)、(3)、(4')は吸熱、反応(2)は発熱反応の組合せになっていることがわかる。

4.4 電解併用熱化学法(ハイブリッド法)

多段熱化学分解法の研究の進展に伴い、循環物質の種類は何種類かに絞られてきた。その一つに硫黄がある。この方法はWH社¹¹⁾、Ispra研などで研究されているサイクルであって、電解を併用するプロセスである。次の2段の反応から成立つ。

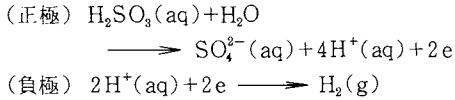
- (1) $\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- (2) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

298Kにおける各反応の熱力学関数をTable 3に示した。

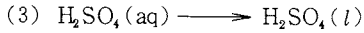
Table 3 Thermochemical data for the Westing House process

<i>i</i>	Reaction	$\Delta H_{298}^{\circ}(i)/\text{kJ}$	$\Delta S_{298}^{\circ}(i)/\text{J K}^{-1}$	$\Delta G_{298}^{\circ}(i)/\text{kJ}$	T at $\Delta G^{\circ}(i)=0/\text{K}$
1	$\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$	-39.0	-240.3	32.8	162
2	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	201.3	250.3	126.7	804
3	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	96.2			

反応(1)はSO₂を水に溶かした状態で電解するもので、正極と負極で次のような反応が起る。



このうち正極での反応は $\Delta G=7.83\text{kJ}$ であり、電圧に換算すると0.17Vになるが、水の理論分解電圧1.23Vに比べるとかなり低い。負極での反応は $\Delta G=0$ である。反応(1)で生成する硫酸は濃度がかなり低いので濃縮工程が必要になる。



さらにこの硫酸を気化して(2)の反応を行なう。 $\Delta G^{\circ}(2)=0$ の温度は804Kであるから、この温度以上で硫酸を分解すれば、機械仕事は不要になる。

あとがき

従来、水から水素を製するには電解するか、あるいはコークスとの反応($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)によるかであった。原子炉から高温の熱が得られる可能性が大きくなり、電気エネルギー以外のエネルギーに変換しようという気運が盛んになってきた。我国ではサンシャイン計画でも水からの水素製造が取上げられ、東工試、大工試、原研などで研究が進められている。

文 献

- 1) J. E. Funk, R. M. Reinstrom, TID-20441 (Vol 2) (Suppl. A) (1964)
- 2) J. E. Funk, R. M. Reinstrom, *I&EC Process Design and Develop.* **5**, 336 (1966)
- 3) EURATOM, Joint Nuclear Research Centre, Ispra-Italy, EUR4776e (1972); EUR4955e (1973); EUR5059e (1974)
- 4) 上田隆三, 田川博章, 佐藤章一, 安野武彦, 大野新一, 前田 充, 日本原子力研究所報告, JAERI-M 5642 (1974)
- 5) 田川博章, 水素エネルギーシステムの開発(太田編), p.73, フジインターナショナル(1974)
- 6) 増子 昇, 高橋正雄, 溶融塩, **17**, 285 (1974)
- 7) J. H. Kelley, E. A. Laumann, Hydrogen Tomorrow, Jet Propulsion Lab., JPL 5040-1 (1975)
- 8) 田川博章, 日本原子力研究所報告, JAERI-M 6421 (1976)
- 9) J. E. Funk, EPRI EM-287 (1976)
- 10) R. H. Wentorf, Jr., R. H. Hanneman, General Electric Co., Report No 73 CRD222 (1973)
- 11) Westinghouse Electric Corp., Astronuclear Lab., NASA CR-134976 (1976)
- 12) B.M. Abraham, F. Schreiner, I&EC, *Fundam.*, **13**, 305 (1974)