

2. 研究会および Post-3rd WHEC シンポジウムの内容

2-1 Post-3rd WHEC シンポジウム

昭和55年6月26日

(a) 革新的水素製造法

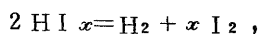
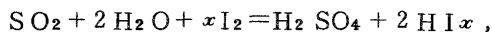
(沃化水素を経由する水分解について)

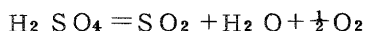
横浜国立大学 太田時男
神谷信行

第3回世界水素エネルギー会議の終了後に定例研究会を開催し、会議の論文のレビューを行なったが、本稿は、その中、「Innovative Hydrogen Production」と題した講演に関するものを述べる予定であった。しかし、会議の議事録は、すでに、出版され、論文も、だいたい、よく読まれているとみられるので、特に、沃化水素を経由する水分解サイクルに焦点を絞り、沃化水素が水溶液の形で得られるため、この脱水プロセスにエネルギーを浪費するという難点について論じてみたい。要はドライな沃化水素が得られれば申し分ないのであるが、このため、ゼネラル・アトミックス社のサイクルのような低温の相の利用などの努力がある。一方、ヨコハマ・マークVIIは反応そのものがドライなもので、当初から気相の沃化水素の発生を目指す。これについて、現在までのデータを概観する。

NCL I (化学技研)では、これまで、HIの水溶液の分解の研究を行なってきた。たとえば、HIが57wt%のHI-H₂O液を500~800Kの金属板の上で分解する実験を行ない、Pt/カーボン、Pt/γ-アルミナなどがよい触媒であり、理論的な平衡値には比較的早く到達することを確認している。

しかし、水を蒸発させるのには、もちろん、一定のカロリーが必要で、このため、沃化水素の水溶液を含むサイクルの効率低下は免がれない。このため、ゼネラル・アトミックス・サイクル:





の第1反応の生成物から分離した沃化水素をドライにする独特のプロセスを開発している。

HIの分解は423Kの気体状態で平衡変換は12%ほどであり、沃素を固化すれば反応はどんどん進む。したがって、ドライなHIがいかに容易に得られるかが焦点になる。

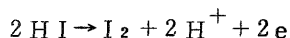
HIは32℃、10atmか、-35℃、1atmで液化する。液化に要するギブス自由エネルギーと熱とは、おおよそ、LPGの製造やアンモニア液化のそれと変わらない。ゼネラル・アトミックスでは、HI-I₂-H₂Oの相律を詳細に研究していて、一つのルールを発見した。それは、HI-I₂-H₂Oの3種の混合物のある混合比に対しては、ある温度、ある圧力の下で平衡状態に二つの相が存在するということである。

平衡にある二つの相の中の一つはHIの水溶液であるが、他はH₂Oを0.5mol%以下の少量しか含んでいない、ドライな相である。この相を得るためには、最初の成分比と温度や圧力を調整する必要がある。

すなわち、HIの水溶液を脱水するカロリーとドライなHIをうるための電力などのエネルギーの対比になるわけであるが、ゼネラル・アトミックスでは、たとえば、1atm、-35℃での液相HIの分解は、化学ポテンシャルが大きくなるため有利と考えている。また、化学工学的にも、リアクターのサイズを小さくできるという利点を挙げている。

ゼネラル・アトミックスは、この低温沃化水素の分解のデータを発表している。圧力を高くすれば常温でも液相HIを得るが、たとえば、液相HIを50%含むものを、303Kで、48時間かけて、Pt/TiO₂触媒を用いて分解すると、反応速度は $3 \times 10^{-3} \text{ mol/min} \cdot \text{g of Pt}$ (最初) から $7 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g of Pt}$ になるという結果が公表されている。

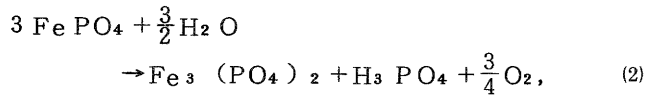
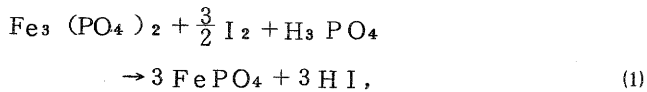
沃化水素の分解が、かくも、厄介なものとは、一般には信じ難いが、エネルギーのプロジェクトにはエネルギー効率という絶対的な棒があり、そのために四苦八苦する。では、電気分解ではどうかというと、たとえば、0.01wt%のHIという稀薄液で、 2.5 mA/cm^2 の電流密度で、電圧0.62Vとなる。



というプロセスなのであるが、ここでも、脱水化、つまり、いかにHIの濃度を高められるかが焦点であることに変わりはない。

ヨコハマ・マークVIIは1981年度から、サンシャイン計画の一環として開発予定のものであるが、そこでは、HIの生成反応自身に脱水を試みる。

ヨコハマ方式は、他のサイクルと違って、光化学反応でギブス自由エネルギーの一部を稼ぐのが特徴で、つぎの反応群からなる。



実際の太陽入射エネルギーの多重利用システムは図に示されている。すなわち、FL1で集められ光子濃度の高くなった光量子エネルギーで(1)が進められ、

$2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{I}^-$ という光反応が起きる。逆反応の抑制は PO_4^{3-} イオンや、P. C. Cの光照射下の電解(2)プロセスで行なわれる。この光化学反応プロセスでドライなHIが得られることが、マークVIIの最大の特徴となっている。

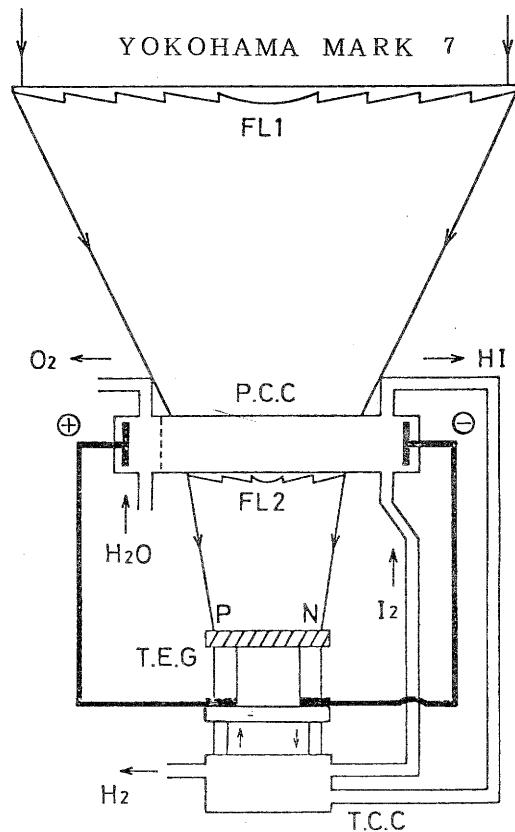
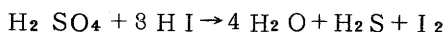
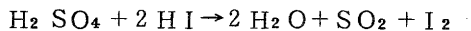
図では、Bi-Te-Se (N型)とBi-Te-In (P型)の熱電対型発電器を用いているが、太陽電池を用いるシステムも可能で、その場合は熱の系統が厄介なのでよく検討されていない。

つぎに、マークVIIの化学反応の予備的な実験結果を紹介しておく。

(i) 光化学反応

我々の今までの一連の研究で取り扱って

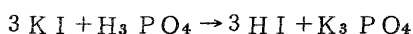
きた水溶液系と本質的には同じで前述のごとく Fe^{2+} と I_2 の光レドックス反応になる。この光化学反応をできるだけ水分の少ない系へ導くために硫酸水溶液中の反応物質の濃度を高める実験も行なったが、水和されたHIを取り出すことがむずかしいことは同じであり、さらに濃硫酸とHIの反応では次式に示すようにGAサイクルの逆反応や、 H_2S を発生する反応な



FLはフレネル・レンズ、P. C. Cは光化学セル、T. E. Gは熱電発電器(対)、T. C. Cは熱化学分解槽を示す。

どがはげしく起り（反応生成物の定量的分析はしていない）、硫酸系の反応は稀薄溶液に限定されそうだという結果を得ている。

それに対して濃リン酸中では室温でもリン酸鉄は比較的良好に溶解し、 I_2 との反応の場を提供してくれる他、HIはリン酸とは全く反応せずリン酸中に生成、溶解したHIは温度上昇とともに容易に気相中に遊離する性質があるため、光化学反応を通して Fe^{2+} は Fe^{3+} として液相中に残しながら、HIを気相中に得ることができる。KIを H_3PO_4 中に溶解し、加熱するとHIが生成するが、このHIは気相中に移り、短時間のうちに70%近くのHIを回収



することができた。これは予備的な実験にもとづいているが、精密に取り扱えば、液中のHI成分はほぼ100%近く回収できるはずである。

I_2 のリン酸中への溶解度は低いため、現在はまだ大量のHIは発生していないが、 I_2 の反応率は室温で90%に達し、 I_2 の連続供給を行なうことにより、大量のHIを得ることは可能である。この光化学反応は逆反応をとまなう可逆反応であり、水溶液の場合と同様、温度上昇にとまなうHI生成の反応速度は大きくなるが、逆反応も大きくなるため、反応率がさがる傾向がある。

(ii) 電解反応

光化学反応で生じた Fe^{3+} は電解還元でもとの Fe^{2+} にもどすことができる。

白金電極を用いたサイクリックボルタメトリーの結果、 $E_{pa} - E_{pc} = 78\text{mV}$ と可逆的な1電子還元反応の60mVに近い値を示しており、リン酸中での Fe^{3+} の還元は比較的容易におこることを示している。白金電極、水銀電極を用いたポーラログラフィーでは半波電位が約0.4V vs. NHEとなり、可逆反応に近い波形を示した。沃素の電位が0.23V vs. NHEであり、光化学反応で約0.2Vに相当した光エネルギーの貯蔵が期待できる。これは水溶液の場合とほぼ同じである。

(i)と(ii)を組み合わせた光電気化学反応槽（図を参照）では光化学反応によるHIの生成と電解による Fe^{3+} の還元を同時に行ない、連続的にHIを作る装置である。電解による酸素の生成にはSPEを用いた方法が取り入れられ、酸素の発生に伴い生成する H^+ は膜をとおしてリン酸中へ移る。

(iii) HIの分解

HIの分解は反応熱が少ない割には腐食性がきわめて高く取り扱いがむづかしい反応である。400℃で約12%の分解率があるが、熱拡散分離法で行なった結果では130℃程度に加熱

するだけでもほぼ100%の分解が見られ、水分を含んだHIでも反応が進行することが認められた。

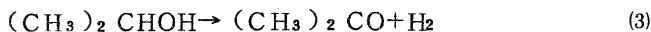
(b) $\text{SO}_2 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{I}_2$ サイクルによる水素製造

化学技術研究所 土器屋 正之

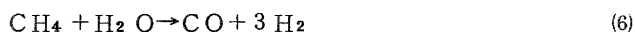
1. 緒言

熱化学法は現在プロセス化に当って大きな困難に直面しているといえよう。これらの困難は、固体処理、反応率の低さ、分離方法、装置材料などの面に表われており、熱化学法の重点課題は依然として、より良い熱化学サイクルの探索にあると考えられる。炭素化合物を利用したサイクルはこの意味において魅力ある課題である。

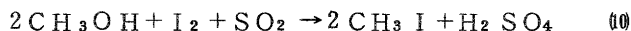
炭素化合物を水素発生過程に利用する反応はいくつか考えられる。



これらの反応のうち、反応(1)は CO_2 の還元反応が水分解と同意義であり、反応(2)、(3)は ΔG の温度変化が小さく、いずれも熱化学サイクルの構成反応として不適當である。反応(4)、(5)は ΔG の温度変化は適當であるが、反応(4)はエタンの熱分解、重合などの副反応があり、反応(5)が検討対象として残る。 CO は分子状水素以外では還元され難いので、次のサイクルが構成される。



Xとしては、種々の化合物の ΔG 変化より判断して SO_2 が最も妥當と考えられる。このサイクルのKey反応(8)について研究中に次の反応(10)が見出された。この反応ではヨウ化メチルと H_2SO_4 は二液層をなして自発的に分離する。



反応(10)を用いた熱化学サイクル及びその推定熱効率、コストについて報告し、あわせて、原型反応(8)の可能性についての実験結果を報告する。

2. 実験結果

Key反応(10)の結果はTable 1 に示すように、過剰水の共存下で順調に進行する。生成したヨウ化メチルからCO及びH₂を得る反応として、水蒸気改質法と水素化法が考えられる。

TABLE 1 The Results of The Key Reaction (10)

Temperature °C	Pressure atm	Water ml	Products in Lower Phase			Products in Upper Phase		
			CH ₃ I mmol	CH ₃ OH mmol	H ₂ O mmol	CH ₃ I mmol	CH ₃ OH mmol	H ₂ SO ₄ mmol
50	5	9	127	328	467	not separated		
100	7	0	257	12	18	61	117	80
100	7	4.5	293	10	28	46	107	114
100	7	9	345	25	trace	trace	72	176
100	7	18	430	29	0	0	9	220
160	8	0	297	7	18	39	100	138
160	8	9	369	35	39	26	75	205
160	8	18	417	10	11	17	trace	206
160	8	18	432	8	0	0	13	206

I₂=500mmol, SO₂=500mmol, CH₃OH=500mmol, 18hrs.

ヨウ化メチルの水蒸気改質反応の結果はTable 2 に示した。この結果から、この改質反応は次の二段反応が適当であろう。

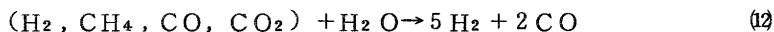
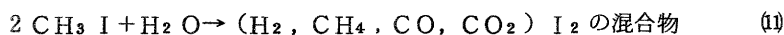


TABLE 2 Results of Reaction (11)

Temperature °C	Feeding rate mmol/min		Gas evolving rate mmol/min				Recovery ratio %	
	CH ₃ I	H ₂ O	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ^{*1}	H ₂ ^{*2}
540	8.4	20.4	tr.	6.79	tr.	0.51	87	104
581	7.7	20.4	0.37	5.62	0.63	0.68	90	86
693	7.7	20.4	1.16	4.89	0.78	0.89	85	78
757	7.7	20.4	2.21	4.55	1.14	1.01	87	77
790	7.7	20.4	3.52	4.28	1.61	0.99	89	80
826	7.7	20.4	4.89	3.70	1.89	1.02	86	79
867	7.7	20.4	7.03	2.76	2.14	1.15	79	78
917	7.7	20.4	8.45	2.03	2.57	1.03	73	77

*1 C = (CH₄ + CO + CO₂)/CH₃I.

*2 H₂ = (H₂ + 2 x CH₄)/(CH₃I/2 + CO + 2 x CO₂).

*3 Pd-Co on Al₂O₃ catalyst 25.3g.

ヨウ化メチルの水素化反応の結果はTable 3に示した。この結果から次の二段反応が考えられる。

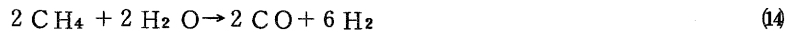


TABLE 3 Results of Reaction (13)

Temperature °C	H ₂ Feeding Rate mmol/min	CH ₃ I Feeding Rate mmol/min	Produced Gas CH ₄ mmol/min	H ₂ mmol/min
345	4.2	6.5	0.8	3.7
374	4.2	7.7	1.4	3.7
374	4.2	13.6	1.1	3.9
464	13.9	7.7	6.0	7.5
471	13.9	12.9	11.4	5.4

* Pt on Al₂O₃ catalyst 14.9 g, under 1 atm.

サイクルを完成させるためには、次の二反応が必要であり、かつ反応(12), (14), (15)は工業的プロセスである。



以上の結果から、反応(10, 11, 12, 15, 16)よりなるサイクルを反応(11, 12)を(13, 14)に入れ換えたサイクルが構成される。反応(11)における炭素析出、反応(11, 13)におけるヨウ化水素副生などの改良点が残るが、この前者のサイクルについて、熱効率、コストの推定を行なった。

3. 熱効率及びコストの推定

この推定に当り、高温ガス炉 (HTGR) に対し、スチームタービン発電と熱化学プラントのバイナリーシステムが付置されるとし、マス及びヒートフローを想定した。ガス圧縮及び分離に関しては、工業データを適用して推定した。水電解との対比をFig. 1に示す。

この図が示すように、水電解法の方がより多量の余剰電力を供給しうると予想されるが、その差はわずかであり、ほぼ同効率と考えられる。熱化学法の改良対象としては、動力 (熱 4.4 Kcal, 電力 2.5×10^{-2} KWH/mol-H₂) が大きいこと、低温廃熱が多いため発電効率が低いと予想されることである。

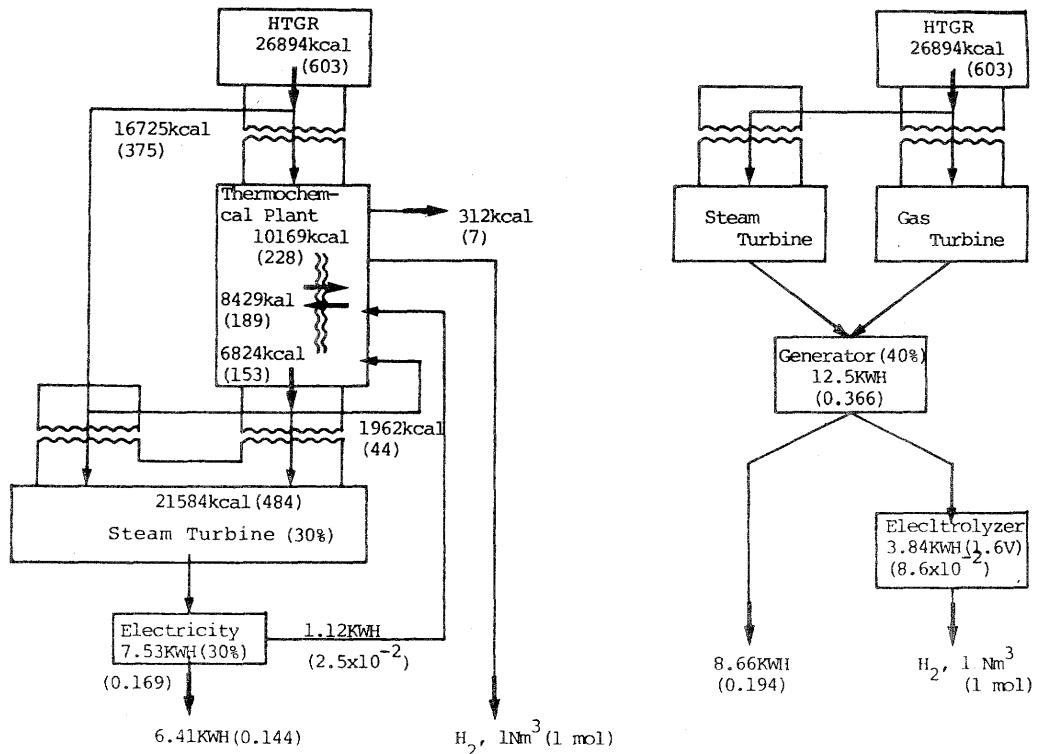


Fig.1 Comparison Between CH_3I A Cycle and Water Electrolysis

TABLE 4. Summary of Cost Estimation

Heat of HTGR		Electricity			
HTGR -----	¥2.45/KWth	Generator -----	¥1.1/KWH		
Fuel -----	¥0.6/KWth	Fuel -----	¥6.1/KWH (40%)		
			¥8.2/KWH (30%)		
Electrolyzer ---	¥13.7/m ³ H ₂	Heat Exchanger ---	¥14.4/m ³ H ₂		
¥/m ³ H ₂	Electri-	Heat	Electro-	Heat	Total
	city		lyzer	Exchanger	
Electrolysis	28.8	--	13.7	--	43
CH_3I cycle	10.4	14.2	--	14.4	39

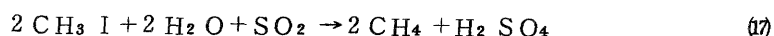
このサイクルと水電解の推定コストをTable 4 に示した。熱化学プラントの建設費が不明であるので、フローシートより必要とされる熱交換器面積に対し、そのコストを30万円/m²として推定した。その他の装置についてはこの熱化学プラント規模のもの建設費が、熱交換器コストの約1/10と推定されるので無視してある。水電解とほぼ同程度のコストが推定されているが、耐蝕材料のコストが未分明であり、表4の結果は信頼性に乏しく参考資料である。

4. メタノールサイクルの改良

メタノールサイクルの問題点は、前項で述べたように、多量の動力と低温廃熱である。この

原因は主に、二分子のメタノールを循環することに起因している。したがって改良の方向として、原型サイクル（反応（6，7，8，9）のKey反応（8））を実現させることが考えられる。

このために、塩化白金酸を触媒として、ヨウ化メチルとSO₂，H₂Oの反応(7)につき検討したが、触媒3g（H₂PtCl₆・6H₂O）を用い、90mlの水及び60mlのヨウ化メチルに対し、1気圧のSO₂を100℃で48時間通気して得られたメタンはわずか56mlであった。かつこの間に触媒が硫化されることがわかった。



したがって、反応(7)による改良は非常に難しいと予想される。

もうひとつの方法は、次の加水分解反応を行なうことである。



CaI₂またはMgI₂を触媒として、反応(8)を行なった結果をTable 5に示した。この反応は非常に多量の触媒を用いて、フロー法で行なったため、触媒への反応物の吸着が起り、マスバランスに異常がある。このことを考慮しても、この結果から反応(8)が主反応として進行していないと考えられる。むしろ主反応はヨウ化メチルの水蒸気改質反応である。反応(8)に対するより有効な触媒の開発が期待される。

TABLE 5. Results of Reaction (8)

Temp °C	Input mmol/min		output (gas) mmol/min				output (liquid) mmol/min			Mass Balance (%)		
	H ₂ O	CH ₃ I	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ I	C	H	O
500*	22.2	18.8	0.4	17.3	2.9	1.1	19.1	0	0.1	114	108	109
400*	16.7	20.4	0.1	7.9	1.6	0.2	13.6	0.04	12.5	109	102	93
300*	15.7	18.9	0	0.06	0.04	0.01	15.8	0.1	12.5	67	79	102
500**	14.6	18.8	0	8.9	0.9	0.9	14.3	0	0.02	57	75	116
500**	16.0	18.8	0.2	13.1	2.1	2.6	20.4	0	0.06	95	106	174
400**	14.4	19.0	0.1	3.5	0.9	0.4	12.2	0.02	6.4	59	68	97
400**	25.2	19.6	0.1	3.2	0.9	0.4	21.6	0.1	8.0	64	74	92
400**	33.7	18.5	0.1	2.7	0.7	0.4	29.1	0.06	14.2	98	91	91
400**	7.9	18.8	0	5.2	0.9	0.6	6.6	0.03	4.5	60	66	110.
300**	16.4	18.8	0	0.07	0.01	0.02	18.1	0.1	14.7	79	90	112
400***	25.7	16.1	0.04	2.06	0.31	0.12	24.3	0.15	10.4	81	89	97
300***	25.9	19.1	0	0	0	0	27.8	0.09	10.8	57	81	108

*CaI₂·4H₂O(63g) on Al₂O₃(200ml), calcinated at 500°C for 5hrs.

**MgI₂·8H₂O(50g) on Al₂O₃(200ml), calcinated at 500°C for 5hrs.

***MgI₂ catalyst was calcinated at 1100°C for 3hrs.

第3回世界水素エネルギー会議
ご協力への謝辞

実行委員長

会議議長, IAHE理事

太 田 時 男

1980年6月22日夕から26日まで、京王プラザホテルで開催された第3回世界水素エネルギー会議（同組織委員会主催、組織委員長赤松秀雄）は有料参加者493名、招待者4名、報道関係者20余名の計520余名に及ぶ盛会となり、また、発表論文の質量とも、第1、第2回を上回る評価が定着しています。

会議議長として、赤松秀雄先生はじめ、役員の皆様、経費の援助を惜しまれなかった協会、企業など、研究発表の諸氏、参加各位、報道関係など、すべての関係者に深くお礼申し上げます。

なお、唯一の心残りはソ連からの参加者が皆無という結果になったことで、これについては、つぎに掲げる声明を世界にむけて公表しておりますので、事態の認識と理解をお願いいたします。

第4回世界水素エネルギー会議は、1982年アメリカ・ロスアンゼルスで、6月13～17日の間開催され、組織委員長にはWm. D. Van Vorst教授が当られます。

第5回はカナダでの開催が1984年に行なわれることが決定しています。

Statement of the Participation Problem of
Soviet Union to the Third World Hydrogen
Energy Conference

by

Tokio Ohta

Conference Chairman of
the 3rd WHEC

The Third World Hydrogen Energy Conference was held in Tokyo, Japan from June 23 through 26, 1980. I acted as Chairman of the Conference. At that time, the armed forces of Soviet Union entered into Afghanistan and as a result, the diplomatic war was at its height, such as non-participation in the Moscow Olympic Games by Western Europe, Japan, etc. However, a scientific world conference such as the 3rd WHEC should be independent of such political and diplomatic problems. In this statement, I would like to comment on the fact that there was no participant in the Conference from Soviet Union.

On or about June 3, 1980, thirteen Soviet Union persons applied to the Japanese Embassy in Moscow for visa for the purpose of participating in the 3rd WHEC. The Embassy sounded me whether I, as the chairman, will be responsible for them as a surety. Of course, I intended to willingly assume the responsibility, then our Secretariat checked these thirteen Soviet Union applicants. However, not only Prof. Legasov but also all speakers who will present their papers at the Conference were not included in the name list. Therefore, I deferred the reply of accepting the surety of them to check the details. In the morning of June 23, I received directly from a member of the Soviet Union Academy of Science a cable requesting my help for the visa issuance. Immediately, I replied OK to him by cable and made a strict proposal to the Ministry of Foreign Affairs to issue promptly the visa for them. However, the Ministry's procedure was very slow - I, myself, felt as if their slow procedure were intentional.

Finally, the Foreign Office reply confirming the visa issuance was

received by Soviet Union on June 25, 1980. This means that the Soviet Union delegate was too late for the Conference.

I regretted greatly the above fact and expressed my regret by letter to Prof. Legasov, who is one of the directors of IAHE and a good friend of mine.

It is the purpose of this statement that I would like to let all persons concerned in IAHE and WHEC know the above objective circumstances and give correct pictures of the fact.

I sincerely hope that science will never be utilized as a political or diplomatic weapon.