臭素－カルシウム－鉄化合物からなる UT-3 サイクル による水の熱化学分解水素製造プロセス

— グラファイト添加による鉄系反応固体の調製とその 反応速度解析 —[†]

Rusli Amir・佐藤龍也・長井宏樹
齊藤謙哉・山本協子・亀山秀雄

東京農工大学工学部 物質生物工学科^{††}

水の熱化学分解を行う UT-3 サイクル用の鉄系反応固体の調製法を検討し、反応活性の高いペレットを得た。反応固体ペレットはマグネタイト粉末、シリカ微粒子にセルロース粉末とグラファイトを添加したものを原料として造粒、焼成を行い調製した。ペレットの細孔容積はグラファイトの添加とともに 0.07 から 0.35 ml/g へと直線的に増加し、20 wt % の添加により反応活性は 5 倍にまで増大した。

焼成直後のヘマタイトペレットを一旦臭素化、加水分解の前処理を行い、マグネタイトにしたペレットを用いたサイクル反応ではペレット中の鉄系化合物の反応に均一反応モデルが適用できた。この前処理を行ったペレットを用いて鉄系化合物の関与する 2 つの鉄系の要素反応の反応速度式を決定した。

緒 言

現在のエネルギーシステムは化石燃料が主力であるが、いずれも CO₂、NO_x、SO_x などを排出するため、温室効果、酸性雨、大気汚染などを引き起こし、世界的に大きな問題となっている。グローバルな環境保全を考えると化石燃料の消費を減少させ、自然エネルギーや核熱などの非化石燃料の使用を増大させなければならない。そのためには各々の一次エネルギーに対応した最適な二次エネルギーシステムの開発、実用化が重要となる。この二次エネルギーの一つとして、クリーンで原料資源に制約の少ない水素が考えられている⁵⁾。

核熱、高温プロセスの排熱、太陽熱を一次エネルギーとして、高いエネルギー変換効率で水素を製造する方法に熱化学分解がある。水の熱化学分解法は、いくつかの化学反応を組み合わせることにより、水を直接分解するよりも低い温度で分解し、水素と酸素を得る方法である。

本研究は、吉田・亀山ら²⁾が提案している UT-3 サイクルの鉄系反応を対象としている。UT-3 サイクルは次の 4 段の反応からなっている。

このサイクルの反応はすべて気体と固体間の反応であるため、反応固体を反応装置に充填したまま反応気体を順次切りかえるだけで、四つの反応を進行させることができるという特長を持つ。

このサイクルの繰り返し操作を行うためには、反応固体の高い反応性と耐久性、プロセス中で実際に進行する反応の確認と反応速度式の決定が必要である。反応 (1) と反応 (4) のカルシウム系反応固体の反応性を増す方法として、相原ら¹⁾は原料中へのグラファイトの添加を提案している。本論文では、鉄系反応固体の反応性を向上させるため、固体原料へのグラファイトの添加の効果を調べ、鉄系反応固体に関する要素反応の反応速度式の測定を行ったので報告する。

1. 実 験

1.1 反応固体の原料と調製法

Table 1 にグラファイトを 20 wt % 添加した場合の反応固体原料の割合を示す。グラファイト添加量は 0 ~ 20 wt % まで変えた。また、Fig. 1 には反応固体調製法を示す。和光純薬工業(株)製のマグネタイト (Fe₃O₄) 粉末 (平均粒径 4.6 μm)、グラファイト粉末 (平均粒径 30 ~ 40 μm)、

[†] 1990年2月17日受理

^{††} 〒184 小金井市中町2-24-16

Table 1 Raw materials of solid reactant

Material	Material content [wt%]		Mole ratio (including water)
	Without water	Including water	
Magnetite	44	24.45	1
Silica solution	24	13.33	2.1
Water (in silica solution)	—	50.13	26.38
Cellulose	10	3.78	8.4×10^{-6}
Amm. carbonate	2	0.76	7.4×10^{-2}
Graphite	20	7.56	5.96

Fig. 1 Process for pelletizing of solid reactants

旭化成製の結晶セルロース(平均粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$)を乾燥した後、触媒化成工業(株)製の Cataloid SI-550(平均粒径 $4\sim 6\times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}$) 20wt% のシリカゾルとともにワーリングブレンダーで10分間湿式混合する。次にゲル化剤として炭酸アンモニウムを加えてゲル化した後、ペレットタイザーで直径 $5\times 10^{-3}\text{ m}$ のニードル状に押し出し、棒状に成形する。これをマルメライザーにかけて球状のペレットに成形する。ペレットは300Kで約24時間乾燥したのち、電気炉を用いて空気雰囲気下で昇温し673Kで1時間、1073Kで1時間、1473Kで2時間焼成する。焼成後のペレットは直径 $3\sim 4\times 10^{-3}\text{ m}$ になる。さらに1・2に示す方法で6時間の臭素化および2時間の加水分解反応を行い前処理とする。

1.2 実験装置および方法

調製したペレットの細孔分布および容積は水銀ポロシ

Fig. 2 Experimental apparatus

メータ (Shimadzu 製: Micromeritics Pore Sizer 9310) を用いて測定し、ペレットの比表面積は BET の装置 (木下理化工業 (株) 製) を用いて測定した。またペレット表面は SEM (日本電子製 Jeol TSM-35CF IIA) を用いて観察した。

Fig. 2 に反応実験装置の概略図を示す。反応装置本体は内径 $3 \times 10^{-2} \text{ m}$ の石英管であり、反応気体は下部から窒素をキャリアーとして流す。ペレット $0.3 \sim 0.5 \text{ g}$ ($4 \sim 7$ 個) を、白金線で編んだ直径 $15 \times 10^{-3} \text{ m}$ の籠に入れて石英スプリングにつるし、反応に伴う伸びの変化を差動トランスを用いて電氣的に検出する。出力は A/D コンバーターを介して PC-8801 に取り込み自動的にペレットの重量変化を表示し、記録している。

繰り返し実験は **Fig. 3** の手順に従い、初めに窒素ガスを流しながら電気炉で昇温する。温度が 493 K に達した時点から反応ガスに切り変えて臭素化反応を行う。次に、反応器を窒素でパージし、833 K まで昇温して水蒸気を流し加水分解反応を行わせる。反応終了後ふたたび臭素

Fig. 3 Flow chart of the experiment
(Pellet: $D_p = 0.003 \sim 0.004 \text{ m}$)

化反応の温度 493K にして、以上の操作を繰り返す。

実験には、マグネタイト (Fe_3O_4) とシリカのモル比が 1:2.1 (仕込みモル密度: Fe_3O_4 換算で $3.8 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) の粒径が $3 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ m}$ で、0 および 20wt% のグラファイトを原料に添加して調製したペレットを用いた。調製法の頃でも述べたようにペレットは前処理を行っているが、特別の場合を除いてはこの前処理で一旦臭素化された鉄化合物のみが以下の臭素化、加水分解サイクルに加わるものとして、これを基準として、転化率、 X の計算を行った。反応 (3) の臭素化反応は温度 493K で、また反応 (2) の加水分解反応は反応温度を 733, 773, 813, 833 K と変えて実験した。臭化水素ガスは $2.26 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、水蒸気濃度は $8.34 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ とした。本条件下ではペレット内の反応で消費される反応ガスはペレット粒外のバルク流量に比べて無視できる少量であり、バルク濃度は一定と考えてよい。

2. 結果と考察

2.1 グラファイト添加の効果

調製の各過程におけるペレットの細孔分布、細孔容積比表面積、収縮率、密度、重量減少を Fig. 4, Tables 2

6 に示した。Table 2 から温度 298K におけるペレットの乾燥では半分以上の水が蒸発する。673K までに水が全て蒸発し、炭酸アンモニウムが分解し、セルロースが燃え、この時 Table 3 に示すようにペレット中に細孔が発達すると考えられる。温度がさらに上がるとペレットを構成するシリカやマグネタイト微粒子の一部は Tables

Fig. 4 Changes in pore size distribution of pellets during calcination process
Pellet with calcination temperature and additive graphite:
(—) 673K, 0wt%; (---) 673K, 20wt%;
(- · -) 1073K, 0wt%; (····) 1073K, 20wt%;
(+ + +) 1473K, 0wt%; (+ · +) 1473K, 20wt%

4, 5 に示すように焼結してペレットが収縮し、密度が上がる。同時にペレットの細孔容積が低下する。1073~1473 K の焼結工程ではグラファイトが燃えて新たにマクロポアが形成される。この時、発生するガスの流れと形成された細孔構造が前工程で作られた細孔の焼結による減少を防ぐものと考えられる。また、Fig. 5 (a) と Fig. 5 (b) はそれぞれグラファイト添加量と、調製した固体の細孔分布および細孔容積の関係を示したものである。グラファイトを添加すると添加量に対して直線的に細孔容積が増えることがわかった。

Fig. 6 (a) と Fig. 6 (b) は臭素化および加水分解反応の仕込み量基準の転化率に及ぼすグラファイト添加量の影響を示したものである。本図における転化率は、グラファイト添加の効果を知るのが目的であるため、ペレット内の全鉄化合物量 (仕込み量、すなわち前処理で臭素化されないものも含めて) を 1 として計算してある。反応時間 120 分における臭素化反応の仕込み量基準の固体転化率はグラファイトの添加により、8.2% から 45.0% に向上することがわかった。すなわち、グラファイトを添加することにより、反応に活性な鉄化合物の量が 5 倍に増加したこととなる。この活性の増加については、細孔容積が Fig. 4, Table 3 に示すように約 5 倍となり、BET 表面積が Table 6 に示すように約 2 倍に増加したことだけから物理的に説明することは難しい。しかし、グラファイトを添加した場合、しない場合について行ったペレット焼成段階の検討結果 Table 4, Table 5 等からグラファイトを添加することにより、1073K 以上におけるペレットの焼結が抑制される様子が観察されており、両者間ではペレット中の鉄化合物同士または鉄化合物とシリカ粒

Table 2 Decrease in weight of the pellet during calcination process

Calcination temp., time	Decrease in weight [g/g-pellet]	
	Graphite 0wt%	Graphite 20wt%
298K, 24h	0.498	0.452
673K, 1h	0.539	0.492
1073K, 1h	0.560	0.532
1473K, 2h	0.560	0.595

Table 3 Changes in pore volume of solid reactant during calcination process

Calcination temp., time	Pore volume [ml·g ⁻¹]	
	Graphite 0wt%	Graphite 20wt%
673K, 1h	0.39	0.53
1073K, 1h	0.34	0.49
1473K, 2h	0.07	0.35

Table 4 Contraction ratio of the pellet during calcination process

Calcination temp., time	Ratio of diameter of the pellet[-]	
	Graphite 0wt%	Graphite 20wt%
298K, 0h	1.0	1.0
298K, 24h	0.846	0.884
673K, 1h	0.823	0.860
1073K, 1h	0.737	0.828
1473K, 2h	0.616	0.746

Table 5 Change in density of the pellet during calcination process

Calcination temp., time	Density [kg/m ³]	
	Graphite 0wt%	Graphite 20wt%
298K, 24h	1391	1359
673K, 1h	1451	1371
1073K, 1h	1645	1410
1473K, 1h	1810	1670

Table 6 Surface area of calcined pellet at 1473K, 2h

Additive graphite [wt%]	Surface area [m ² ·g ⁻¹]
0	0.32
20	0.68

子の間の焼結の程度が異なることも考えられる。他の添加物質に関する検討を加えることとともに、これらの点の解明は今後の課題として残る。

なお、以後はこの前処理後活性化された鉄化合物量を臭素化および加水分解反応の転化率の基準とし、この転化率 X で表す。

2.2 反応モデル

グラファイトを添加して調製、焼成したペレットは Fig. 7(a), (b) に示したように酸化鉄微粒子が反応に不

Fig. 5(a) Pore size distribution of calcined pellet at 1473K, 2h
Pellet prepared with additive graphite:
(—) 0wt%; (---) 5wt%; (-·-) 10wt%;
(++) 20wt%

Fig. 5(b) Relationship between pore volume and additive graphite content in pellet

活性な網状構造の SiO_2 に担持された形になっている。

Fig. 7 にも示したようにペレット内には細孔構造が発達している。本実験の反応速度解析にあたっては次のように仮定した。

1) 鉄微粒子上の反応速度はペレット粒内のガス拡散速度に比べて遅く、ペレット内のガス濃度はペレット外のガス濃度に等しい。

2) ペレット単位体積当たりの鉄微粒子上の反応はペレット粒内の全域にわたって均一である。

気固反応の反応速度はこの仮定に従えば、以下のよう

$$r_i = -\frac{dC_{si}}{dt} = k_i C_g^m C_{si}^n \quad (5)$$

反応固体の初濃度を C_{si}^0 とおき、

$C_{si} = C_{si}^0 (1-X)$ として整理すると、

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right) = \ln (k_i C_g^m C_{si}^{0n-1}) + n \ln(1-X) \quad (6)$$

ここで、 r_i [mol·m⁻³·s⁻¹] は反応速度、 k_i [m^{3(n+m-1)}·s⁻¹]

Fig. 6(a) Change in conversion of bromination on the basis of the total amount of iron compound Pellet: (—) without graphite; (---) with graphite 20 wt%; $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\text{total}} = 3.80 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $C_{\text{HBr}}^0 = 2.26 \text{ mol} \cdot \text{Nm}^{-3}$; $T = 493 \text{ K}$

Fig. 6(b) Change in conversion of hydrolysis on the basis of the total amount of iron compound Pellet: (—) without graphite; (---) with graphite 20 wt%; $C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 8.34 \text{ mol} \cdot \text{Nm}^{-3}$; $T = 833 \text{ K}$

$\text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-(n+m-1)}$ は反応速度定数, $C_{si} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ は反応固体のモル濃度, $C_g [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ は気体のモル濃度, X は反応固体の転化率である. 反応ガス濃度と反応温度が一定のとき $\ln(dX/dt)$ を縦軸に, $\ln(1-X)$ を横軸にプロットすると, 直線となり, 傾きより, 反応次数 n が求まる.

本反応系ではペレット中の鉄化合物はサイクル中の反応ステップに応じて Fe_3O_4 , FeBr_2 に変化する. また同

(a) Surface of solid reactant

(b) Cross section of solid reactant

Fig. 7 Surface and cross section of the solid reactants

じ化合物であってもかかわる反応速度式が異なる場合もあるので, ここでは添字 i を用いて反応 i に関与するペレット中の反応物質の濃度を C_{si} で, 反応 i の速度を r_i , また反応速度定数を k_i で表すこととする. なお, 添字 g は気体を示しているがこれは反応により HBr または H_2O を表すことになる. なお, 本実験では前述のようにペレット粒子内のガス拡散は反応速度に比べて速く, 粒子内のガス濃度は反応管のガス流のバルク濃度に等しいと考える. したがって反応 (3) の解析にあたってはペレット内における (3) の生成物である Br_2 濃度は低く, ペレットは HBr 雰囲気にあると考えられるため, 本実験では反応 (3) には他の反応は併発しないと考えて解析を行う. 同様にして他の反応の解析にあたっても生成物ガスによる逆反応は無視できるものとした.

2.3 反応速度式

臭素化反応

臭素化反応 (3) は HBr 濃度について一次となることが吉田ら⁶⁾ により報告されている. Fig. 8 は HBr 濃度を $2.26 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ と一定とした実験における $\ln(dX/dt)$ に対する $\ln(1-X)$ のプロットである. 図からグラファイトを 20 wt% 添加して調製したペレットでは反応速度は Fe_3O_4 濃度 C_{s3} の 1 次となり, HBr 濃度を C_g とすると反応速度式は次のように表現できる.

493 K において,

Fig. 8 Evaluation of the reaction order for Fe_3O_4 bromination in Eq. (3)
 $(D_p = 4 \times 10^{-3} \text{ m}; C_{\text{FeO}_4}^0 = 3.80 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3};$
 $C_{\text{HBr}}^0 = 2.26 \text{ mol} \cdot \text{Nm}^{-3}; T = 493 \text{ K})$

$$-\frac{dC_{s3}}{dt} = 1.11 \times 10^{-4} C_{s3}^0 (1-X) C_g \quad (7)$$

ここで C_{s3}^0 は $1.71 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ である。

一方、グラファイトを添加せずに調製したペレットでは n は 1.42 となり、反応速度は次の式で表せる。ここで C_{s3}^0 は $3.35 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ である。

$$-\frac{dC_{s3}}{dt} = 3.41 \times 10^{-5} C_{s3}^0{}^{1.42} (1-X)^{1.42} C_g \quad (8)$$

加水分解反応 グラファイトを 20wt% 添加して調製したペレットについては加水分解反応速度に関する検討を行った。加水分解反応 (2) は H_2O 濃度 C_q について一次であることが吉田⁶⁾ により報告されている。均一反応モデルを適用すると、反応 (2) は反応 (3) のように FeBr_2 濃度 C_{s2} について 0.4 次となる。Fig. 9 に加水分解反応の Arrhenius plot を示す。この図より活性化エネルギーは $8.83 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ となった。反応速度式は次のように表現できる。

733 ~ 833 K において、

$$-\frac{dC_{s2}}{dt} = 1.02 \times 10^4 \exp\left(-\frac{8.83 \times 10^4}{RT}\right) \times C_{s2}^0{}^{0.4} (1-X)^{0.4} C_g \quad (9)$$

2.4 粒内ガス拡散に関する検討

臭素化反応 前項の反応速度式は粒内のガス濃度は粒子外部濃度に等しいと仮定して整理した。ここではこの反応系を一種の固体触媒反応に見立てて触媒有効係数を Appendix A のように計算した。その結果、22wt% のグラファイトを添加したものでは触媒有効係数は 0.9 程

Fig. 9 Arrhenius plots for the hydrolysis expressed by Eq. (2)
 $(E_a = 8.83 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}; A = 1.02 \times 10^4)$

度となり、前処理を経た以後の反応に関しては反応律速と考えて整理できることが示された。

しかし、グラファイトを添加しない場合には同様の計算から触媒有効係数は 0.6 であり、粒内ガス拡散の影響を無視できない。このようにグラファイトを添加したペレットを調製することにより、粒内ガス濃度は均一であるとして扱うことが可能となった。

加水分解反応 Eq. (8) の反応速度式では粒内のガス濃度は粒子外部に等しいと仮定して整理した。ここでもこの反応系を一種の固体触媒反応に見立てて有効係数を Appendix A のように計算した。20wt% のグラファイトを添加した場合、673 K と 833 K の 2 点でペレット触媒有効係数の計算を行った。いずれも約 1 となり、加水分解反応についても粒内ガス濃度はほぼ均一であり、反応律速であると考えられる。

結 言

1) 原料調製時にグラファイトを添加すると添加量に比例して細孔容積が増え、また 1073 K 以上の焼成におけるペレット内の焼結が抑制できることがわかった。

2) 前処理により活性化され、以後の反応に参加し得るようになる鉄化合物はグラファイトを 20wt% 添加したペレットでは無添加のものの約 5 倍となった。

3) 臭素化反応 (3) と加水分解反応 (2) について均一反応モデルに基づく反応速度式を決定した。20wt% グラファイトを添加して調製したペレットでは反応条件下における粒内ガス濃度はほぼ一定として扱える。

Table A Calculation of effectiveness factor for the reactant pellet

Pellet	Additive graphite	Reaction	T [K]	D_p [m]	ϵ [-]	τ [-]	D_{KA} [m ² s ⁻¹]	D_{AB} [m ² s ⁻¹]	D_{eA} [m ² s ⁻¹]	k [s ⁻¹]	mL [-]	ξ [-]
A	0wt%	bromination	493	2×10^{-6}	0.126	3	1.48×10^{-5}	2.36×10^{-6}	3.81×10^{-7}	1.05	1.11	0.6
B	20wt%	bromination	493	2×10^{-6}	0.585	3	1.48×10^{-5}	2.36×10^{-6}	1.77×10^{-6}	1.52	0.68	0.9
C	20wt%	hydrolysis	673	3×10^{-6}	0.585	3	5.51×10^{-5}	5.90×10^{-5}	5.56×10^{-6}	0.06	0.068	1.0
D	20wt%	hydrolysis	833	3×10^{-6}	0.585	3	6.13×10^{-5}	4.43×10^{-4}	3.81×10^{-7}	1.20	0.025	1.0

ϵ = voidage [-]; τ = tortuosity factor [-]; D_{KA} = Knudsen diffusion coefficient [m²s⁻¹]; D_{AB} = molecular diffusion coefficient [m²s⁻¹]; k_a = rate constant of pellet [-]; mL = Thiele modulus [-]; ξ = effectiveness factor [-]

Appendix A

反応固体の触媒有効計数の計算は化学便覧にしたがってTable A に示す諸値を計算により求め、これを用いて行った。

〔謝 辞〕 本研究の一部は、平成3年度文部省科学研究助成エネルギー重点領域研究のもとに行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

Nomenclature

C_g	= concentration of gaseous reactant	[mol·m ⁻³]
C_{si}	= concentration of solid reactant for the reaction (i)	[mol·m ⁻³]
D_{AB}	= molecular diffusion coefficient	[m ² ·s ⁻¹]
D_{KA}	= Knudsen diffusion coefficient	[m ² ·s ⁻¹]
D_p	= diameter of pellet	[m]
k_a	= rate constant of pellet	[s ⁻¹]
k_i	= rate constant based on unit volume of pellet for the reaction (i)	[m ^{3(n+m-1)} ·s ⁻¹ ·mol ^{-(n+m-1)}]
R	= ideal gas law constant	[J·K ⁻¹ mol ⁻¹]
r_e	= radius of particle	[m]

r_i = reaction rate of the reaction (i)

[mol·s⁻¹·m⁻³]

T = reaction temperature [K]

t = reaction time [s]

X = conversion of solid reactant [-]

ξ = effectiveness factor [-]

τ = tortuosity factor [-]

ϵ = voidage [-]

Literature cited

- 1) Aihara, M., H. Umida, K. Yamaguchi, A. Tsutsumi and K. Yoshida: *Nihon Kagaku Kaishi*, **12**, 2031 (1988)
- 2) Kameyama, H. and K. Yoshida: Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf., p.829, Zurich (1978)
- 3) Kagaku Kogaku Kyokai, (ed): "Kagaku Kogaku Benran", 5th. ed., p.113, Maruzen, Tokyo (1988)
- 4) Levenspiel, O.: "Chemical reaction engineering", 2nd.ed., p.469, John Wiley & Sons, New York (1972)
- 5) Marchetti, C.: *Chemical Economy & Engineering Review*, **5**, 7 (1973)
- 6) Yoshida, K. and H. Kameyama *et al.*: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 171 (1990)

UT-3 Thermochemical Water-Decomposition Cycle Involving Br-Ca-Fe Compounds for Hydrogen Production

—Effect of additive graphite and reaction kinetics of Fe-solid-reactants—

Rusli Amir, Tatsuya Sato, Hiroki Nagai, Kenya Saito,
Kyoko Yamamoto and Hideo Kameyama

Div. of Chem. & Biol. Sci. and Tech., Tokyo Univ. of Agr. & Tech.,
Tokyo 184

Key Words : Hydrogen Energy, Thermochemical Water Decomposition, Iron Oxide,
Ferrous Bromide, Hydrogen Bromide, Reaction Kinetics

The solid reactants in the UT-3 process must have high reactivity and durability. This report treats the preparation method and reactivity of the Fe-containing reactants.

Reactant pellets were prepared by calcination of a pelletized mixture of magnetite powder, inert ceramic particles of silica and such additives as cellulose and graphite. It was shown that the pore volume of pellets increased linearly from 0.07 to 0.35 ml/g with the graphite content in the raw material mixtures, and that pellets prepared with 20 wt% graphite was five times as reactive as that prepared without graphite.

As pretreatment reactions, bromination and hydrolysis were run to give the pellets high reactivity. A homogeneous reaction model was applied to the bromination and hydrolysis reactions. The reaction rate equations were determined for the two reactions of Fe compounds in the UT-3 cycle.