炭酸カリウムの解離生成物と水蒸気の反応^{*1,*2}

(昭和 45 年 11 月 26 日 受理)

小 杉 哲 夫^{*3}

反応型クヌーゼンセルと四極子型質量分析計を組合せた装置を用い、水蒸気と炭酸カリウムの熱解離生成物を反応させた。この結果、水酸化カリウムが検出された。水酸化カリウムの生成反応は、消費された水蒸気量の温度依存性から求めた反応の活性化エネルギーが約 19 kcal/mol であったことから

と推定した。

そこで上記反応で消費された水蒸気量および既報の炭酸カリウムの熱解離定数¹⁾ から、間接的に水酸化カリウムの熱解離定数を推定した。この結果、水酸化カリウムの熱解離定数と温度の間には次式の関係が成立すると推論された。

$$\log K_p = -3.80 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} \right) + 4.54$$

この結果を利用し、既報¹⁾ の炭酸カリウムの解離定数などを用いて、天然ガスを燃料としたカリウムを含む燃焼ガス系の平衡計算を行なった。そして天然ガスを用いた開放型 MHD 発電では、シードとして添加したカリウムは 1,600°K 以下の領域に炭酸カリウムの形で析出するであろうとの推論を得た。なお本研究は昭和 44 年度大型工業技術研究開発委託費により行なったものの一部である。

1 緒 言

硫酸カリウム、炭酸カリウムの高温域における熱解離に関しては既に報告した²⁾。しかし、MHD 発電³⁾排ガスの物性計算に必要な、シード物質 (カリウムの単体あるいは化合物) の諸物性値はまだ少ない。特に天然ガスのようにイオウ含有率は非常に少なく、水素の量がかなり多い燃料を用いた場合には問題が多い。その最大の理由は、燃焼ガス中に存在すると思われる水酸化カリウムがどのような挙動を示すか十分解明されていないためである。

そこで今回は、Schoonmaker ら⁴⁾および Meschi ら⁵⁾により報告されている反応型クヌーゼンセルを用いた反応方式を採り、四極子型質量分析計と組合せて、炭酸カリウムの解離生成物と水蒸気の反応を検討することにした。そして水酸化カリウムの生成過程および解離定数を求めた。

この結果を利用し、天然ガスを空気で大気圧燃焼させた場合のカリウムを含む燃焼ガスの平衡計算を行なった。そして天然ガスを燃料とする開放型 MHD 発電では、シード添加率を 1 重量パーセントとすると、シードは炭酸カリウムの形で 1,600°K 付近から析出しはじめるであろうとの推論を得た。以下に実験の詳細を報告する。

2 実験および結果

2.1 実験装置

(i) 質量分析計: 実験には既報²⁾ の四極子型質量分析計を使

用した。ただ今回の実験では、水酸化カリウムの直接分解を試みた際、汚染で分析管が破損したため、この部分のみ新しいものに変えた。このため二次電子増倍管の特性が変わり、高質量数の領域で微量成分の検出にやや難点があった。しかし後ののべるように今回は、主として H_2O^+ に着目して実験を進めたため、問題はなかった。

(ii) クヌーゼンセル型イオン源: 前述のとおり、今回は反応型クヌーゼンセルを用いてイオン源を作った。本実験に使用したイオン源の構造を図 1 に示す。セルは Pt-5% Rh 合金で作り、水蒸気導入管の先端はステンレス管と銀ロウでロウ付けした。

(iii) 水蒸気の供給系: セル内への水蒸気の供給は、Schoonmaker ら⁴⁾の装置を参考にして図 2 の構造とした。実験開始当初は水蒸気圧を制御するために試料容器に恒温槽を取り付けたが、実際には温度変化による水蒸気供給量の変動は測定時間に対して非常に小さかったので室温で実験した。水蒸気供給系は図 2 のサンプル外壁にとりつけたバリアブルリークバルブを介して反応型ク

図 1 イオンソースの構造

*1 この論文を「高温におけるアルカリ化合物の性質 (第 6 報)」とする。

*2 前報 (第 5 報), 小杉哲夫, 工化, 73, 1087 (1970)。

*3 Tetsuo KOSUGI (株)日立製作所日立研究所: 茨城県日立市久慈町大薗。

1) 小杉, 工化, 71, 1581 (1968)。

2) 小杉, 工化, 73, 148 (1970)。

3) 例えば, 是永, 伏見, 電気学会誌, 90, 37 (1970)。

4) R. C. Schoonmaker, R. F. Porter, *J. Phys. Chem.*, 64, 457 (1960)。

5) D. J. Meschi, W. A. Chupka, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, 33, 530 (1960)。

図 2 水蒸気導入系の略図

ヌーゼンセルと結んだ。上記バルブとクヌーゼンセルの接続は、取りはずし可能でないと困るので、例えば高圧ポンプと減圧弁の接合部にならってステンレスのすり合せ接続とした。

2.2 前処理および測定方法

(i) クヌーゼンセルの前処理：購入したセルはあらかじめ水蒸気導入管を銀ロウ付けした。そしてロウ付け時のフラックスを除去するために約3規定の塩酸中で十分に洗浄し、その後で次の手順によりセル内のクリーニングを行なった。すなわち

- 脱イオン水（以後 DI と略称する）で約1時間超音波洗浄を行なう。
- 煮沸した約3規定の塩酸中に10～15分間浸漬し、ひきつづき DI 水ですすぐ。
- 煮沸した DI 水で約30分間超音波洗浄する。
- 冷 DI 水で十分にすすぐ。
- アセトンで洗浄し、付着している水分を除去し乾燥する。

上記の化学処理を行なった後、セルを中心に図2のようなイオン源を組み立て、 $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-6}$ mmHg まで減圧する。そして $1,000 \sim 1,050^\circ\text{C}$ で2時間、 $1,300^\circ\text{C}$ で1時間脱ガスをしない室温まで冷却した。なおこの操作はヒーター、熱シールドの熱処理をも兼ねた。

(ii) 試料の充填および脱ガス：上記の処理を行なった後セルを取り出し、試料導入管から無水炭酸カリウムの粉末約3～3.5gを充填した。そしてすでに報告した方法¹⁾で試料導入管の先端を圧着して封じた。なお試料充填の際に水蒸気導入管の方へ入り込んだ炭酸カリウム粉末は、管を静かにたたいて外部へ取り出すようにした。本実験に使用したセルはすでに図2に示したように、これまでの懸垂式でないため簡単には動かない。そこで熱電対は試料導入管の圧着部分を折り曲げてセルの外壁との間に先端をはさみ込みかくく圧着した。なおセル内に充填した炭酸カリウムはこれまでの経験から市販の特級試薬とした。

次に脱ガス法について述べる。上述のようにして試料を充填したセルを図2のようにヒーターの中心部にセットし、熱シールドをかぶせる。そしてオリフィスの真上に熱シールドの上部に開けた小孔が位置していることを確かめてからベルジャーをかぶせ容器内を減圧にする。そして真空度がほぼ $10^{-8} \sim 10^{-4}$ mmHg に達した時セルの温度を $550 \sim 600^\circ\text{C}$ に上げ脱ガスを開始する。これと同時に真空容器壁も $100 \sim 150^\circ\text{C}$ に加熱し、吸着ガスの除去を行なう。この操作は、加熱状態で真空度がほぼ 1×10^{-6} mmHg 以下になるまで継続した。本実験では脱ガスに約40時間要した。

(iii) 測定の方法および対象物質：上記の脱ガス処理を終った試料は一度冷却し、真空容器内圧が室温で $10^{-8} \sim 10^{-7}$ mmHg の範囲に保たれていることを確認してから実験にとりかかった。す

なわち、図2に示した水蒸気導入装置のバルブ V_1 (バリアブルリークバルブ) が完全に閉じていることを完全に確かめた後、 V_2 および V_3 を開いて内部を減圧し空気を除去する。次いで V_3 を閉じ、 V_1 を徐々に開ける。この際質量分析計の検出質量数範囲を水蒸気の質量数付近に合わせておき、目的量の水蒸気が入るよう分析計を見ながら V_1 の開度を調整する。調整できたら V_2 を閉じる。この状態でセルを実験点まで加熱して2～5分間保つ。その後水蒸気導入バルブ V_2 を開き、できるだけ急いで質量数18のイオン強度を測定した。測定後は直ちに V_2 を閉じて水蒸気がセル内に入るのを防いだ。この操作をセル温度を変えて順にくりかえし実験を進めた。なおシャッターは測定時のみ開いた。

測定の対象物質は、次のような理由から水蒸気のみとし、測定時間を極力短縮するように努めた。すなわち、

a) 後にのべるように定性実験の結果、 KOH^+ に対応する質量ピークが認められ、水蒸気は炭酸カリウムの解離生成物と反応して水酸化カリウムを生成することが予想された。

b) 検討の項で詳述するように H_2O^+ のイオン強度のみわかれは本報の検討には十分である。

c) セル内に共存する全化学種を検出するには時間がかかり、それだけ分析管内の汚染度が増す。汚染度の増大とともに分解能、感度などが著しく劣化するのでできるだけ短時間で計測することがのぞましい。

2.3 実験結果

(i) 反応後に検出された化学種：セルを 1120°K に加熱して水蒸気を導入し、セルから流出する化学種を調べた。この結果、質量数12, 16, 18, 28, 39, 44, 56 および 94 に顕著なピークが認められた。このうち、質量数18および56以外は既報¹⁾のとおりに C, O, CO , K, CO_2 および K_2O と見てよいであろう。また質量数18は、そのイオン強度が水蒸気導入用のバルブの開閉により変化することから H_2O であろう。最後の質量数56の化学種は反応生成物と考えられ、存在する化学種および質量数から推して水酸化カリウムと考えられる。これは前報²⁾の(7)式に示した NaOH の生成反応から推しても妥当と思われる。すなわち、反応生成物は水酸化カリウムのみと推論された。参考のため質量数が $10 < M < 60$ の範囲の質量スペクトルを図3に示す。図中に S で示した値は分析計の感度である。

(ii) セル内の水蒸気分圧と H_2O^+ のイオン強度の関係：反応の状況を定量的に知るためには、反応系内の化学平衡関係を明らかにし、平衡定数を求めるとよい。このためには反応に参与する

図 3 水蒸気を反応させた時のマススペクトルの一例

図4 水蒸気分圧と検出されるイオン強度の関係

各化学種の分圧を知る必要がある。そこで水蒸気に関してセル内での分圧と、検出されるイオン強度の関係を求めることにした。すなわち、一定量の水蒸気を空のセル内に導入し、水蒸気圧⁶⁾および実験装置につけた圧力計の読みからセル内の水蒸気圧を求め、同時に分析計により質量数 18 の H_2O^+ のイオン強度を測定した。本装置におけるセル内の水蒸気分圧と質量数 18 の H_2O^+ のイオン強度の関係を図4に示す。

(iii) 反応系内に存在する H_2O^+ のイオン強度測定：次に前述の方法で処理した試料を加熱し、一定量の水蒸気を注入して反応させ、セルから流出する水蒸気のイオン強度を測定した。そして反応前の水蒸気のイオン強度との差を求め、これを図4を用いて分圧に換算した。なお検出量も分圧に換算した。実験結果を表1に示す。

表1 実験結果

実験番号	温度 (°K)	$10^4/T$	実測された水蒸気量		水蒸気の消費量	
			$I^+_{\text{H}_2\text{O}}(\text{A})$	$P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{atm})$	$\Delta I^+_{\text{H}_2\text{O}}(\text{A})$	$\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{atm})$
1	1290	7.75	6.50×10^{-7}	1.86×10^{-4}	0.91×10^{-7}	4.47×10^{-5}
2	1344	7.44	$6.11 \times$	$1.76 \times$	$1.30 \times$	$5.77 \times$
3	1409	7.10	$5.50 \times$	$1.63 \times$	$1.91 \times$	$7.50 \times$
4	1451	6.89	$5.03 \times$	$1.53 \times$	$2.38 \times$	$8.88 \times$
5	1509	6.63	$4.45 \times$	$1.39 \times$	$2.96 \times$	1.04×10^{-4}
6	1555	6.43	$3.94 \times$	$1.28 \times$	$3.47 \times$	$1.17 \times$
7	1598	6.26	$3.41 \times$	$1.14 \times$	$4.01 \times$	$1.29 \times$
8	1671	5.98	$2.55 \times$	9.34×10^{-5}	$4.86 \times$	$1.49 \times$
9	1344	7.44	$6.21 \times$	1.79×10^{-4}	$1.20 \times$	5.39×10^{-5}

実験はすでにのべたように図2のバリアブルリークバルブの開度およびイオン交換水温度を一定にして実施した。したがってセル内の水蒸気量は常に一定のはずである。表1から明らかなようにイオン強度を見ると I^+ と ΔI^+ の和^{*4)}は $7.41 \times 10^{-7} \sim 7.42 \times 10^{-7} \text{ A}$ といずれもほぼ等しかった。一方、分圧に換算した値の和は $2.31 \times 10^{-4} \sim 2.45 \times 10^{-4} \text{ atm}$ の範囲にあり、最小値と最大値の間には約 6% のひらきがあった。本実験においては、先ず反応前後のイオン強度差 (ΔI^+) を求め、しかる後に ΔI^+ を図4から ΔP に換算したが、換算グラフに 6% 程度の誤差が含まれていたため上記のようなひらきが出たものと推定された。

表1の $\Delta I^+_{\text{H}_2\text{O}}$ の値を用いて $\log(\Delta I^+_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T) - 1/T$ の関係をプロットすると図5のとおりである。また $\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}$ の値を用いて $\log(\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}) - 1/T$ の関係をプロットすると図6のとおりである。

6) 日本化学会編、化学便覧 (基礎編 II), p. 559~560, 丸善 (昭 41-9)。

*4 I^+ と ΔI^+ の和はセルなどと反応しないと考えれば、水蒸気の注入量に対応するはず。

図5 $\Delta I^+_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T$ と $1/T$ の関係 図6 $\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}$ と $1/T$ の関係

いずれも直線の勾配はほぼ一致していた。

両図の比較から水蒸気に対する本実験装置の装置定数 (K) を各実験点について求めると表2のとおりであった。

表2 装置定数

実験番号	温度 (°K)	装置定数 (atm/A·deg)
1	1290	2.22×10^{-1}
2	1344	$2.15 \times$
3	1409	$2.10 \times$
4	1451	$2.10 \times$
5	1509	$2.07 \times$
6	1555	$2.09 \times$
7	1598	$2.10 \times$
8	1671	$2.19 \times$
9	1344	$2.15 \times$
		平均 2.1×10^{-1}

すなわち、セル内の水蒸気分圧と検出される質量数 18 の水蒸気のイオン強度の間には次の関係が成立すると推定された。

$$\Delta P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.1 \times 10^{-1} \Delta I^+_{\text{H}_2\text{O}} \cdot T \quad (1)$$

3 実験結果の検討

3.1 炭酸カリウムの解離生成物と水蒸気の反応

すでにのべたように定性分析の結果、炭酸カリウムの解離生成物と水蒸気が反応すると水酸化カリウムを生成することが推定できた。この推定は、これまでの多くの報文^{7,8)} から推して妥当なものと考えられる。しかしどのような反応により水酸化カリウムが生成するのかはわからない。

7) 例えば上記参考文献の 4), 5) など。

8) 小杉, 工化, 73, 1087 (1970)。

すでに報告したりとおり，炭酸カリウムの解離反応は

のように進行する。したがってセル内に存在し，水蒸気と反応するチャンスのあるカリウムを含む化学種は， K_2CO_3 ， K_2O ， K と見てよいであろう。すなわち， KOH の生成プロセスとしては，

の3通りと考えることができる。しかし一般的には(4)式の反応は考えにくい。

図5および図6に示した直線は，上記(4)，(5)，(6)式のいずれかにより消費された水蒸気量と温度の関係と見てよいから，直線の勾配は， KOH 生成反応の活性化エネルギーをあらわすものと考えられる。すなわち，勾配を A ，活性化エネルギーを E とすれば，

$$E = 2.303RA \text{ (cal/mol)} \quad (7)$$

ここで R ：気体定数

いま(7)式に基づいて図5および図6より水蒸気の関与した反応の活性化エネルギーを求めると，それぞれ22.2 kcal/molおよび15.3 kcal/molであり，平均すると18.8 kcal/molであった。

水酸化カリウムの生成熱として知られている値⁹⁾は表3のとおりで，実験結果と比較するとNo.3の反応形式がもっとも近かった。そして実験値がNo.3の生成熱の値より小さかったのは，セル内での反応が完全な気相反応で進行したためと推定された。すなわち，セル内での水酸化カリウムの生成反応は，

と推定された。

表3 水酸化カリウムの生成熱

No.	反応の形式	生成熱 (kcal/mol)
1	$\text{K}(\text{固}) + 1/2\text{O}_2(\text{気}) + 1/2\text{H}_2(\text{気}) \rightleftharpoons \text{KOH}(\text{固})$	103.17 104.6 102.76
2	$\text{K}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O}(\text{固}) \rightleftharpoons \text{KOH}(\text{固}) + 1/2\text{H}_2(\text{気})$	32.33
3	$1/2\text{K}_2\text{O}(\text{固}) + 1/2\text{H}_2\text{O}(\text{気}) \rightleftharpoons \text{KOH}(\text{固})$	20.35
4	$1/2\text{K}_2\text{O}(\text{固}) + 1/2\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \rightleftharpoons \text{KOH}(\text{固})$	21.24 21.1 24.86

3.2 水酸化カリウムの解離定数の推定

前節の検討結果より，クヌーゼンセル内の反応平衡は

のように示すことができよう。式中の K_1 および K_2 はそれぞれの素反応の圧平衡定数である。(9)式より K_1 および K_2 は

$$K_1 = \frac{P_{\text{K}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{K}_2\text{CO}_3}} \quad (10)$$

$$K_2^{*5} = \frac{P_{\text{KOH}}^2}{P_{\text{K}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

9) E. Pietsch, "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8, Auflage, System Number 22", p.201(1938).

*5 K_2 を示す式中に記した $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は(8)式から明らかに反応系中に KOH と共存する H_2O の分圧であり，表1中の $P_{\text{H}_2\text{O}}$ に対応する。

であるから，両式より

$$K_2 = \frac{P_{\text{KOH}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{K}_2\text{CO}_3}} \cdot K_1^{-1} \quad (12)$$

と示すことができる。したがって水酸化カリウムの解離定数は，

$$K_P = K_2^{-1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{KOH}}^2} \cdot \frac{P_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}} \cdot K_1 \quad (13)$$

このうち， $P_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ ， P_{CO_2} ， K_1 はすでに報告した^{2,10)}ように，

$$\log P_{\text{K}_2\text{CO}_3} = -8.92 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} \right) + 5.21 \text{ (mmHg)} \quad (14)$$

$$\log P_{\text{CO}_2} = -1.135 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 8.956 \text{ (mmHg)} \quad (15)$$

$$\log K_1 = -1.38 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 9.80 \text{ (atm)} \quad (16)$$

で与えられる。したがって(13)式は，

$$\log K_P = \log P_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \log P_{\text{KOH}} - 1.137 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 6.054 \quad (17)$$

となり， P_{KOH} ， $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を知れば水酸化カリウムの解離定数が算出できる。このうち $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は脚注5)に記したとおりである。一方 P_{KOH} は各温度に対して実測しなかったが，注入した水蒸気は(8)式に示したような反応をするので，反応に関与する気体分子がすべて理想気体であると仮定すれば， P_{KOH} は(8)式の反応で消費される水蒸気量($\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}$)の2倍に対応するはずである。したがって，(9)式を前提とした場合の水酸化カリウムの解離定数は，(17)式より，

$$\log K = \log P_{\text{H}_2\text{O}} - 2 \log (2 \cdot \Delta P_{\text{H}_2\text{O}}) - 1.137 \times 10^4 \left(\frac{1}{T} \right) + 6.054 \quad (18)$$

となり，表1に示した $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ， $\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}$ の値を用いて最小二乗近似をした結果，

$$\log K = -3.80 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} \right) + 4.54 \quad (19)$$

と推論された。算出した解離定数と温度の関係を図7に示す。

3.3 燃焼生成ガスからの析出物の推定

すでに報告されている¹¹⁾ように，カリウムを添加した燃焼生成ガス中には，燃焼条件により多くの化学種が存在する。このうち

図7 水酸化カリウムの解離定数と温度の関係

10) Von. C. Kröger und J. Stratmann, *Glastech. Ber.*, 34, 311 (1961).

11) 電気協同研究会編，“MHD発電プラント熱計算に関する研究”(昭44-3)。

カリウムとの反応に関連する原子種は, S, O, H, C と考えられている。上記の各元素は, ガス温度の低下とともにカリウムと

のような反応を起こし, 硫酸カリウム^{2,12)}, 炭酸カリウム¹⁾, 水酸化カリウムを形成する可能性をもっている。燃焼ガス中にイオウを含む場合には, 上記 3 種の生成物のうち, 解離定数のもっとも小さい硫酸カリウムが優先的に生成することが理論的¹¹⁾にも実験的¹³⁾にも確かめられている。しかし例えば多くの天然ガスのようにイオウをまったく含まず, 水素含有率の高い燃料を用いた場合の析出物については検討されていない。この理由は, 水酸化カリウムの解離定数が明らかにされていないためである。

ここでは前節で求めた水酸化カリウムの解離定数などを用い, 30 成分の混合系を想定して天然ガス燃焼プラズマ中の化学種について平衡計算を行ない, カリウムがどのような形で, 何度の付近から析出して来るかを推定する。平衡計算の詳細は次報にゆずることにし, ここでは結果の一例をのべる。図 8 に電子計算機で収斂計算して求めた燃焼ガス中の化学種のモル分率のうちから, 主な成分の値と温度の関係を示した。燃焼に関する計算条件は表 5 のとおりである。

図 8 燃焼ガス中の主な化学種のモル分率と温度の関係

図から明らかなように, ガス温度の低下とともにガス中に含まれるカリウムは, K_2O , KOH および K_2CO_3 を形成し, その量はいずれも 1500~1600 K で極大値を示した。

この計算で生成すると推定した上記 3 種類の化合物について, 飽和蒸気圧と分圧の関係を比べると図 9 のとおりである。なお図 8 に示したモル分率を分圧に換

表 5 主な計算条件	
主な設定項目	設定条件
燃 焼 圧 力	1.0 ata
酸 素 過 剰 率	1.0
酸 素 富 化 率	0
シード添加率	1.0 wt% as K^+
助 燃 剤	空 気
燃 料	天 然 ガ ス
燃料中の H/C 比	0.33 wt/wt
燃料中の硫黄含有率	0 wt%

図 9 燃焼ガス中の分圧と飽和蒸気圧の関係

算するにあたっては, 対象とする化学種はすべて理想気体であると仮定した。図から明らかなように, 燃焼ガス中の K_2O および KOH 分圧は, 1000~2000 K の温度範囲では不飽和な値を示したが, K_2CO_3 分圧は約 1600 K で飽和蒸気圧の値と等しい分圧になることが推定された。

この結果, 天然ガスのようにイオウを含まない燃料を用いた開放型 MHD 発電では, シードとして添加したカリウムは, 例えば表 5 の条件で燃焼させると, ガス温度が 1,600 K の付近から炭酸カリウムの形で気相の系から分離されて来るものと推定された。

なお種々の条件を変えた場合の平衡計算結果の詳細についても, 計算方法と併せて次報に記載する。

4 結 言

反応型クローゼンセルを用いたイオンソースと四極子型質量分析計を組合せ, 炭酸カリウムの解離生成物と水蒸気を反応させ水酸化カリウムが生成することを確かめた。そして水蒸気の反応量および反応の活性化エネルギーなどから,

(i) 水酸化カリウムの生成反応式は 1290~1671 K の範囲では,

と推定した。

(ii) 上記の実験温度範囲内における水酸化カリウムの解離定数と温度の間には,

$$\log K_P = \log \left[\frac{P_{\text{K}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{KOH}}^2} \right] = -3.80 \times 10^3 \left(\frac{1}{T} \right) + 4.54$$

の関係が成立するものと推論した。

(iii) 本実験で得られた水酸化カリウムの解離定数などを用い, イオウを含まない天然ガスを燃料とする開放型 MHD 発電では, シードとして添加したカリウムは温度の低下とともに炭酸カリウムの形で気相から分離される。分離開始温度はシードの添加率により異なるが, 例えば, 表 5 に示した条件の場合は 1600 K 付近と推定された。

(昭和 46 年 4 月, 日本化学会第 24 年会講演)

最後に本委託研究の遂行に当り, 種々御指導いただいた東工大森教授, 電総研伏見部長ならびに関係各位に厚く御礼申し上げる。

12) 小杉, 工化, 70, 2089 (1967).

13) A. B. Hart, G. C. Gardner, W. D. Halstead, J. W. Laxton, D. Tidy, "Some Factors in Seed Recovery", International Symposium on Magnetohydrodynamic Electrical Power Generation, No. 89, Paris (1964).