(日本化学会誌, 1980, (7), p.1081~1087)

© 1980 The Chemical Society of Japan

マグネシウム-ヨウ素系熱化学サイクルにおける

ヨウ化水素の接触分解反応

——触媒の探索——

(1979年12月24日受理)

大沢 吉直・竹盛 欣男・藤井 欽二郎*

マグネシウム-ヨウ素系熱化学サイクルの水素発生反応であるヨウ化水素の分解を接触的に行なうための第1段階として、ヨウ化水素分解用触媒の探索を行なった。反応は流通法により行ない、ヨウ化水素は本熱化学サイクルにおける水の共存を考慮してヨウ化水素酸として供給した。 γ -アルミナを担体とし、種々の遷移金属(化合物)を浸漬担持した触媒を比較した結果、白金族金属(1wt%)を担持したものが良好な活性を、ニッケルおよびモリブデン(10wt%)を担持したものがそれにつづく活性を示した。さらに、白金、パラジウムおよびニッケルと種々の担体(ゼオライト、疎水性担体、活性炭など)から調製された触媒を比較した結果、白金/活性炭および活性炭自身の活性が高いことを見いだした。白金/活性炭(1wt%)は650 Kで、活性炭触媒は720 Kで触媒1.8gあたり1時間に約0.27 molのヨウ化水素をほぼ平衡分解率まで分解することができた。

1 緒 言

熱化学水素生成サイクルとして、著者らはさきにマグネシウム-ヨウ素系サイクルを提案した¹⁾。このサイクルは下に示すようにヨウ素の酸化還元反応を利用したものであり、第4段反応としてヨウ化水素の熱分解による水素発生反応を含んでいる。

——マグネシウム-ヨウ素系サイクル——

ヨウ素およびヨウ素化合物が関与する熱化学水素生成サイクルは、このサイクルのほかにもすでにいくつか提案されており——たとえば、General Atomic 社²⁾、化技研³⁾、JRC イスプラ研究所⁴⁾などの硫黄-ヨウ素系サイクル、横浜国大の鉄-硫黄-ヨウ素系

サイクル⁵⁾など——いずれもヨウ化水素の分解によって水素を発生させている。

本研究の対象とするマグネシウム-ヨウ素系サイクルでは、式(3)に示すようにヨウ化水素は $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解により発生し、所要温度は約400°Cである。また、発生するヨウ化水素1molに対して2.5molの水蒸気ともなう。本サイクルの特徴の一つは所要最高温度が式(2)のヨウ素酸マグネシウムの熱分解に要する温度(600°C)であり、熱化学サイクルとしてはかなり低い温度で操作できることである。この利点を生かすためにも、また反応容器の耐食の点からも、なるべく低い温度、できれば第3段反応温度付近(400°C付近)でヨウ化水素の分解を行なうことが望ましい。しかしながら均一相反応の形式ではヨウ化水素の分解速度は遅く、Bodenstein⁶⁾によって導かれた次式によって計算した場合、大気圧下で平衡分解率の99%の分解率を得るのに要する時間は700 Kで約4時間である。

$$t = \frac{\log \left[\frac{\frac{\xi}{2\xi-1} - x}{\xi - x} (2\xi - 1) \right]}{0.8686 \cdot \frac{1-\xi}{\xi} \cdot k}$$

- 3) M. Dokiya, K. Fukuda, T. Kameyama, Y. Kotera, S. Asakura, *Denki Kagaku*, 45, 139(1977).
- 4) G. De Beni, G. Pierini, G. Spelta, D. van Velgen, H. Langenkamp, Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zürich, 617(1978).
- 5) a) T. Ohta, N. Kamiya, M. Yamaguchi et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 3, 203(1978).
b) 谷生重晴, 前野裕史, 若尾法昭, 太田時男, 第5回水素エネルギーシステム研究発表会予稿集, p.16(1978).

* 化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町東

1) W. Kondo, S. Mizuta, T. Kumagai, Y. Oosawa, Y. Takemori, K. Fujii, Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zürich, 909(1978).

2) a) J. R. Shuster, J. L. Russel et al., Proceedings of the 12th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington D. C., No. 779140, 920(1978).

b) J. H. Norman, K. J. Mysels, D. R. O'Keefe, S. A. Stowell, D. G. Williamson, Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zürich, 513(1978).

Table 1 Preparation of the catalyst

Support	Metal	Starting material	Treatment	Metal/catalyst (wt%)
δ -Alumina	Pd	$\text{PdCl}_2/\text{HCl}(\text{aq.})$	air, 800°C, 5 h	0.967
Silica alumina	Pd	$\text{PdCl}_2/\text{HCl}(\text{aq.})$	N_2 , 600°C, 5 h	0.963
H-Y-Zeolite	Pt	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	N_2 , 600°C, 5 h	1.28
	Pd	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$		1.33
	Ni	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		9.75
H-Mordenite	Pt	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	N_2 , 600°C, 5 h	1.15
	Pd	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$		0.638
	Ni	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		4.53
Silica	Pd	$\text{PdCl}_2/\text{HCl}(\text{aq.})$	N_2 , 300°C, 5 h	1.34
Teflon	Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}^a)$	H_2 , 250°C, 3 h	0.309
	Pd	$\text{PdCl}_2/\text{HCl}(\text{aq.})^a)$		0.301
Tenax G. C.	Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}^a)$	no further treatment	2.94
	Pd	$\text{PdCl}_2/\text{HCl}(\text{aq.})^a)$		3.20
Active carbon	Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	N_2 , 700°C, 5 h	1.06
	Pd	$\text{PdCl}_2/\text{HCl}(\text{aq.})$		1.01
	Ni	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		6.87

a) Support was soaked in acetone solution of starting material and the resulting suspension was dried in vacuum at 70°C for 2h.

Table 2 Characteristics of the catalyst supports used

Support	Trade name	Manufacturer	Composition (wt%)	Size ^{a)}	Surface area ^{b)} (m ² /g)	Packing density (g/cm ³)
γ -Alumina	ACBM	Shokubai Kasei	Al_2O_3	2mm ϕ	150	0.43
δ -Alumina ^{a)}	—	—	Al_2O_3	2mm ϕ	—	0.46
Silica alumina	IS-28	Shokubai Kasei	Al_2O_3 29, SiO_2 71	2mm ϕ × 4mm	500	0.34
NH_4 -Y-Zeolite ^{b)}	SK-41	Norton	Al_2O_3 23, SiO_2 65, $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 9.6	1.2 μ	>550	0.65
H-Mordenite	Zeolon 100H	Norton	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$	1~10 μ	500	0.53
Silica ^{d)}	Silbead N	Mizusawa Kagaku	Al_2O_3 2, SiO_2 98	<0.5mm	600	1.0
Teflon	T-914 J	Mitsui Fluoro	f)	<1mm	0.4	0.68
Tenax G. C. ^{e)}	Tenax G. C.	Aczo	g)	80~100 mesh	—	0.15
Active carbon ^{d)}	Shirasagi-C	Takeda	—	<0.3mm	—	0.495

a) Prepared from ACBM by calcination at 1000°C for 4h.

b) Changes to H-Y-zeolite with heating.

c) Developed as a support for gaschromatographic use.

d) Ground before use.

e) Values in this column except for the sizes of silica and active carbon are taken from catalogues.

f) Poly(tetrafluoroethylene).

g) Poly[oxy(2,6-diphenyl-1,4-phenylene)].

ここで、 t は反応時間、 ξ は平衡分解率、 x は分解率、 k は反応速度定数を示す。

それゆえ、低温での反応速度を高める手段として触媒の使用が考えられる。ヨウ化水素の接触分解に関する研究は、反応が固気相接触反応の典型として有名であるにもかかわらず報告は少なく、数報⁷⁾を数えるにすぎない。触媒の探索を行なった例はヨウ化水素の分解過程を含む熱化学サイクルを提案した General Atomic 社の研究グループによるもの²⁾以外にはない。

ヨウ化水素の分解過程を含む熱化学サイクルにおいては、生成したヨウ化水素に水(蒸気)が共存するため、前処理段階で水を

除去しないかぎり——分離法などに依存する——水の共存するヨウ化水素を分解する必要がある。そのためには水の共存下で十分な活性を示す触媒の探索、耐久性の検討、速度論的解析、共存する水の反応速度および平衡分解率におよぼす効果の検討などが必要となる。本報ではその第1段階として行なった触媒探索の結果とそれに関連したいくつかの知見について報告する。

2 実 験

2.1 触 媒 調 製

触媒は浸漬法あるいはイオン交換により調製した。図3の実験に使用した触媒(1.8g使用)における触媒原料/ γ -アルミナ(触媒化成製 ACBM, 3mm ϕ)は10wt%である。触媒原料としては、市販の塩化物、硝酸塩、酢酸塩などを使用し、窒素流通下300~700°Cで2~4時間処理した。

図5の実験に使用した触媒(1.8g使用)における担持金属/ γ -アルミナ(ACBM, 2mm ϕ)は10wt%(Ni, Mo)あるいは1wt%(その他)である。Ni, Mo 担持触媒は空気流通下、他はアルゴン

6) M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, 13, 56(1894); 22, 1 (1897); 29, 295(1899).

7) a) C. N. Hinshelwood, C. R. Prichard, *J. Chem. Soc.*, 127, 1552(1925).

b) C. N. Hinshelwood, R. E. Burk, *ibid.*, 127, 2896 (1925).

c) I. Iida, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 109, 221 (1978).

Fig. 1 The experimental apparatus (schematic) employed

A: Bomb, B: Syringe pump, C: Hydriodic acid, D: Electric furnace, E: Glass beads, F: Catalyst bed, G: Liebig condenser, H: Scrubber, I: Thermostat, J: Soap film flowmeter, K: Thermocouple

流通下 600°C で 5 時間処理した。文献などによる担持化合物の加熱に対する性質から、加熱処理後、Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag 担持触媒においては担持化合物は金属の状態となり、その他は酸化物あるいはそれに類する化合物（ハロゲン化酸化物など）の状態が存在すると推定される。γ-アルミナ以外の担体を用いた触媒の調製法を表 1 に、担体の規格と性質を表 2 に示す。

これらの触媒の場合には、0.18g(Ni) または 0.018g(Pt, Pd) の担持金属を含む量を使用した。Ni/ゼオライト (H-Y ゼオライト, H-モルデナイト) 中の Ni 担持量は残液中の Ni 量をキレート滴定によって求めることにより決定した。Pd/ゼオライト中の Pd 担持量は残液中の Pd 量を $K_2Ni(CN)_4$ を用いた置換キレート滴定によって求めることにより決定した。Pt/ゼオライト中の Pt 担持量は残液中の Pt 量を原子吸光法 (Perkin Elmer 303, 標準添加法) を用いて求めることにより決定した。

2.2 実験装置および実験法

実験装置を図 1 に示す。装置はヨウ化水素酸供給部、気化層、触媒層、冷却部およびトラップから構成される。反応は窒素またはアルゴンをキャリアガスとする流通法により行ない、反応物であるヨウ化水素は本熱化学サイクルにおける水の共存を考慮してヨウ化水素酸 (7.5 N, $H_2O/HI=5.4$ (モル比)) として供給した。生成ガスに含まれる水素とアルゴン以外の成分 (ヨウ化水素, ヨウ素, 水) はトラップで除去した。この混合ガスの水素濃度をガスクロマトグラフ (YANACO G 180 T, MS 13 X 充てん) により、流速をセッケン膜流量計により求め分解率を算出した。分解率の相対誤差は $\pm 4\%$ 以内であると推定された。

図 3, 5 および 6~10 に示した結果を得た実験条件 {ヨウ化水素酸供給量 (ml/h), キャリヤガス供給量 (ml/min), キャリヤガスの種類} はそれぞれ図 3-2.0, 25, 窒素; 図 5-36.2, 75, 窒素; 図 6~10-36.2, 75, アルゴン, である。図 5~10 に示した実験の反応時間は各温度で 1 時間程度であり、通常は昇温と降温の 1 サイクルを行なって定常状態を確認した。ただし、活性の低いものは昇温のみを行なった。触媒表面積は木下製 BET-KR-200 を用いて測定した。粉末 X 線回折は理学電機製ロータフレックス RU 200 PL を用いて測定した。

Fig. 2 Temperature dependence of ΔG° and conversion of hydrogen iodide

Fig. 3 Activity patterns of alumina support catalysts

3 結果と考察

3.1 平衡分解率

図 2 に Barin-Knacke の熱力学データ集⁸⁾に記載されたヨウ化水素分解反応の標準自由エネルギー変化とそれに基づいて計算した平衡分解率 (全圧を 1 atm と仮定) を示す。破線は Bodenstein ら⁹⁾ による実測分解率である。現在までに報告されているいくつかの実測値⁹⁾ は Barin-Knacke の表から算出した値にくらべていくぶん高めである。図 2 から明らかなようにヨウ素が凝縮相を形成する温度領域 (全圧 1 atm 下では 370 K 以下) におけるヨウ化水素の平衡分解率は、ヨウ素が気相として存在する領域における平衡分解率にくらべてかなり大きい。未反応のヨウ化水素のリサイクル量を減らし熱効率の向上をはかるためにはヨウ化水素の分解をこの温度領域で行なうのが有利である。

しかしながら水が共存する場合はこの領域で反応を行なうこと

8) I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer Verlag, New York (1973).

9) a) A. H. Taylor, R. H. Crist, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1377(1941).

b) N. F. H. Bright, R. P. Hagerty, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 697(1947).

c) D. Rittenberg, H. C. Urey, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1885(1934).

Fig. 4 Correlation between catalytic activity and $-\Delta H_f^\circ$ (298 K)¹⁰⁾ of metal iodides

Fig. 5 Effect of temperature on the decomposition of HI over several γ -alumina support catalysts

の利点は小さい。なぜならば、この領域ではヨウ化水素は水溶液を形成して安定化し（共沸混合物の 1 atm 下での沸点は 127°C）その結果、ヨウ化水素の分解率は水の共存しない場合に比べて減少すると推定されるからである。それゆえ、反応は 500~800 K で行なった。

3.2 触媒の探索、担持金属の変化

触媒の探索にあたって最初に行なった実験は、有効な触媒を見いだすためのものである。 γ -アルミナを共通の担体とし、第一遷移系列全部、Pd, Pt, Ag および Zn のうちの一つを担持した触媒を用いた結果を図 3 に示す。○印は得られた定常分解率そのまゝの値、△印は分解率が担持金属量に比例すると仮定して金属担持量 $5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{atom}$ あたりに換算した値である。Pd 担持触媒（以下 Pd と略称、他も同様）、Pt はもっとも活性が高く、Ni および Mo の活性がそれにつづく。Pd および Pt の場合には、本反応条件下では平衡分解率に等しい分解率が得られる。

触媒の表面におけるヨウ化水素の分解は、金属ヨウ化物の生成を経由して進行する可能性がある。図 4 は金属ヨウ化物の安定性と触媒活性の間の相関を調べるために、図 3 の定常分解率（△印）

Table 3 Specific surface area ($10^2 \text{ m}^2/\text{g}$) of several γ -alumina support catalysts

Catalyst	Specific surface area	
	Before use	After use
Pd	1.5	1.5
Pt	1.7	1.4
Ni	1.9	1.2
Mo	1.7	1.4

に対して $-100/\Delta H_f^\circ$ (298 K)（金属ヨウ化物の標準生成エンタルピー¹⁰⁾）をプロットしたものである。両者の間にはゆるやかな正の相関があり、ヨウ化物の安定性が高いものほど触媒活性が低いという傾向を見いだせる。

図 5 は図 3 で高い活性を示した Pd, Pt とほかのいくつかの白金族金属および Ni, Mo について得られた温度と定常分解率の関係を示し、表 3 は反応前後の触媒表面積を示す。Ni の場合には約 700 K 以上で触媒層後部に黒色結晶性昇華物の付着が観測された。この黒色結晶は Ni 金属とヨウ化水素との反応で生成したヨウ化ニッケルの昇華物あるいはその分解生成物である Ni 金属であると推定される¹¹⁾。それゆえニッケルはほかの金属を担持した触媒にくらべ高温領域での使用に適さないと思われる。この触媒の場合には昇華物の生成を反映し、4 種の触媒のうちではもっとも表面積の低下がいちじるしい。

白金族金属担持触媒のうちでは Rh, Pd および Pt が高活性を示し、Ir および Ru の活性はやや劣る。結局、 γ -アルミナを担体とし、白金族金属あるいは Ni, Mo を担持したこれらの触媒の活性は図 5 に示したとおりである。S. V. (V/V) = 約 10000 (HI + H₂O + N₂ に対して; HI モル分率 0.14) であることを考慮すると、これらの触媒の低温領域における活性は十分高くはないと考えられる。

3.3 触媒の探索、担体の変化

担持触媒は担体と担持金属から構成される。担体として γ -アルミナを用いた触媒の結果は上に述べたが、担持触媒の触媒活性は同一量の金属を用いた場合でも担体を変えることによってある程度変化する可能性がある。このような指針に基づき、本系に用いる特殊な機能をもった担体として、耐酸性ゼオライト担体および疎水性担体を選んだ。前者はゼオライト格子内に担持金属を高度に分散させることにより¹²⁾、後者は低温領域でとくにいちじるしいと思われるようヨウ素あるいは水の多分子吸着層の生成にともなう活性低下を防ぐことにより¹³⁾、低温領域における活性の向上に寄与することを期待した。

これら 2 種の担体のほかにヨウ化水素分解に関する若干の報告

- 10) O. Kubashewski, E. L. L. Evans, C. B. Alcock, "Metal-lurgical Thermochemistry", Pergamon Press, London (1967).
- 11) 古谷保正, 本田 卓, 円野和夫, 第 4 回水素エネルギーシステム研究発表会予稿集, p. 8(1978).
- 12) 原 伸宜, 高橋 浩編, "ゼオライト—基礎と応用", 講談社 (1975) p. 138.
- 13) a) J. P. Butler, J. den Hartog, J. W. Goodale, J. H. Rolston, Proc. 6th Int. Congress on Catalysis, London (1976).
b) I. Iida, J. Kato, K. Tamaru, Z. Phys. Chem. Neue Folge, 107, 219(1977).

Fig. 6 Effect of temperature on the decomposition of HI over several Pd supported catalysts

Fig. 8 Effect of temperature on the decomposition of HI over several Ni supported catalysts

Fig. 7 Effect of temperature on the decomposition of HI over several Pt supported catalysts

Fig. 9 Comparison of activities of active carbon support catalysts with those of γ -alumina support catalysts

のある活性炭や、ほかのいくつかの担体に対しても触媒活性に対する効果を比較検討した。担持金属は図5の実験に用いた金属から Ni, Pd および Pt を選んだ。用いた担体はたがいに比表面積も充てん密度も異なるので、担体の効果を直接比較することは困難であるが、いくつかの興味ある結果が得られた。

Pd を担持した触媒をもっとも多種類調製した。注目すべき点は図6に示すように同一量の金属を担持したにもかかわらず活性にかなり大きい差が見られることで、触媒活性に対する担体の影響がかなり大きいことがわかる。Pd を担持金属とした触媒のうちでは活性炭および H-Y-ゼオライトを担体とした触媒が γ -アルミナ担体触媒と同程度の活性を示すにすぎず、担体を γ -アルミナ以外に変えたことによる活性の向上は見られなかった。疎水性担体であるテフロンを担体とした触媒はきわめて低い活性しか示さなかった。

Pt を担持した触媒のうちでは、図7に示すように活性炭担体触媒が 500 K から 800 K までのすべての温度領域にわたり、 γ -アルミナ担体触媒よりも高い活性を示し、本反応条件下 (S. V. (V/V)=約 10000 h⁻¹) 650 K ではほぼ平衡分解率に等しい分解率が得られた。低温領域では、疎水性担体であるテフロンおよびテナックス G. C. (テフロンよりも耐熱性が高い) 担体触媒の活性

も γ -アルミナ担体触媒の活性にくらべてかなり高かった。

Ni を担持した触媒のうちでは、図8に示すように活性炭担体触媒の活性が高く、低温領域では、 γ -アルミナ担体触媒にくらべて同一の活性を与える温度が 100 K 程度低下している。

活性を調べたすべての触媒のうち、白金族金属担持触媒では、Pt 担持活性炭触媒の活性がもっとも高く、同一量の Pt を担持した γ -アルミナ担体触媒の2倍程度の活性をもつ。Ni 担持触媒のうちでは活性炭担体触媒がもっとも高い活性を示した。活性炭および γ -アルミナを担体とする Ni および Pt 担持触媒と担体自身の活性を図9に示す。

図9から明らかなように Pt 担持活性炭触媒の活性が γ -アルミナ担体触媒の活性にくらべて高い原因は、担体である活性炭自身の活性が γ -アルミナ自身の活性にくらべて高いことである。低温領域 (平衡から遠い) では Pt 担持活性炭触媒による定常分解率は、担体自身による分解率に Pt 担持 γ -アルミナ触媒による分解率を足しあわせた値にはほぼ等しくなっている。

Ni 担持活性炭触媒の活性は活性炭自身の活性よりも低い。この原因は反応前後の物性測定がないので明確にはわからないが、Ni の場合は Pt にくらべて担持量が多く、触媒表面のかなり大きい部分を占める Ni が、Ni 担持 γ -アルミナ触媒のデータ (図

Table 4 Change of the diffraction patterns of the catalysts before and after use for the decomposition of HI

Support	Metal	Change in the metal ^{a)}		Change in the support
		Before reaction	After reaction	
γ -Alumina	Pt	+	—	no
	Pd	+	—	no
	Ni	—	—	no
	Mo	—	—	no
Active carbon	Pt	+	—	no
	Pd	+	—	no
	Ni	+	—	no
H-Mordenite	Pt	—	—	no
	Pd	—	—	no
	Ni	—	—	change
H-Y-Zeolite	Pt	—	—	no
	Pd	—	—	little change
	Ni	—	—	big change

a) + : Diffraction lines of the supported metal were detected.

— : Diffraction lines of the supported metal were not detected.

Table 5 Activation energy (kcal/mol) of the decomposition of HI over several catalysts

Support	Metal		
	Pt	Pd	Ni
γ -Alumina	12	13	24
δ -Alumina		12	
Silica alumina		11	
H-Y-Zeolite	11	13	13
H-Mordenite	9.4	12	9.9
Silica		8.3	
Teflon	7.9	14	
Tenax G. C.	7.9		
Active carbon	11	13	8.3

5) から明らかなように、低温領域で低い活性しか示さないことによると推定される。図 9 から明らかなように、貴金属担持触媒のうちでもっとも活性の高い Pt 担持活性炭触媒は約 650 K で、活性炭自身は約 720 K で触媒 1.8 g あたり 1 時間に約 0.27 mol (32 g) のヨウ化水素を平衡分解率まで分解することができる。

担持金属および担体の状態を調べるため反応前後の触媒の粉末 X 線回折を測定した。結果を表 4 に示す。どの試料においても金属および担体以外の回折線 (金属ハロゲン化物など) は見られなかった。

反応律速領域にあると考えられる $S. V. = 10000 \sim 21000 \text{ h}^{-1}$ (ヨウ化水素, 水, キャリヤガスを合わせて) において一次反応を仮定した Arrhenius プロット¹⁴⁾

$$\ln \{ \ln(1/(1-x)) \} \text{ vs. } 1/T$$

x : HI 分解率

から求めた見かけの活性化エネルギーをつぎに示す。高温, 高分解率側では逆反応の影響が無視できないと考え、Arrhenius プロット

14) a) D. W. Basset, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **64**, 769 (1960).

b) 荻野義定編, 触媒工学講座 5, “触媒調製および試験法”, 地人書館 (1965) p. 280.

ットには図 5~9 の低温側 3 点ないし 4 点を用いた。担体自身の値は、 γ -アルミナ (18 kcal/mol), 活性炭 (11), γ -アルミナ担体触媒では, Mo (17), Ru (10), Rh (13), Ir (14) である。その他の触媒における値を表 4 に示す。

そのほか、注目すべき点として、Pt 担持テフロンおよび Pt 担持テナックス G. C. の活性は Pt 担持 γ -アルミナよりもかなり高いが、Pd 担持テフロンの活性は Pd 担持 γ -アルミナよりもはるかに低いことがあげられる。

4 結 語

マグネシウム-ヨウ素系熱化学サイクルに組み込まれたヨウ化水素の接触分解反応に用いる触媒の探索を行なった結果、つぎの点が明らかとなった。

(1) 白金族金属を担持した触媒の活性が高く、とくに Pt 担持活性炭は今回探索した触媒のうち、担持金属重量一定の条件下では、測定温度領域で最高の活性を示した。

(2) 白金族金属を担持しない触媒のうちでは Ni 担持活性炭よりもむしろ活性炭自身が良好な活性を示した。

(3) ヨウ化水素に共存する水 (蒸気) は触媒表面の一部を占有することによりヨウ化水素分解反応速度を低下させる効果をもつと予想されたが、Pt 担持活性炭および活性炭はこの条件下でもほぼ十分な活性を示した。

本研究で高活性をもつことが明らかとなった Pt 担持活性炭および活性炭自身のヨウ化水素分解反応に関する耐久性、速度論的解析、共存する水の平衡分解率および反応速度におよぼす効果の検討などに関しては次報で報告する。

本報告の作成にあたり、当所藤堂尚之部長、福田健三主任研究官より御助言をいただいたことを深謝する。本研究を行なうにあたり御協力をいただいた宮沢映次氏、荒川雄治氏、木名瀬 敦氏、表面積測定に関して御指導くださった近藤和吉主任研究官、原子吸光測定に関して御指導くださった小林重雄主任研究官、寺島園子研究員に感謝する。

(1978 年 4 月, 日本化学会第 37 春季年会; 1978 年 11 月, 水素エネルギーシステム研究発表会 (一部) 発表)

Catalytic Decomposition of Hydrogen Iodide in the
Magnesium-Iodine Thermochemical Cycle
——Catalyst Search——

Yoshinao OOSAWA, Yoshio TAKEMORI and Kinjiro FUJII

*National Chemical Laboratory for Industry; Higashi,
Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan*

As the first step in the research of the catalytic decomposition reaction of HI, which constitutes the hydrogen evolution stage in the NCLI Magnesium-Iodine thermochemical cycle, suitable catalysts for the reaction were searched. A flow method was used and HI was fed in the form of hydriodic acid (7.5 N) to obtain similar reaction conditions to those in the decomposition of HI included in the present cycle.

A research of catalysts prepared from various transition metals (compounds) and γ -alumina support by an impregnation method showed that supported platinum group metal (1 wt%) catalysts had good activities. Supported nickel and molybdenum (10 wt%) catalysts were found to show lower activities than those of the former. Furthermore, a research of catalysts prepared from one of the metals of platinum, palladium and nickel and from various supports (zeolites, hydrophobic supports, active carbon, and so on) showed that platinum/active carbon (1 wt%) and active carbon itself had high catalytic activities. The platinum/active carbon catalyst (1.8 g) was able to decompose HI to the equilibrium conversion, about 0.27 mol of HI per one hour at 650K, while the active carbon catalyst (1.8 g) attained the equilibrium conversion at a higher temperature of 720 K.

~~~~~