臭化鉄(II)の加水分解反応および酸化二鉄(III)鉄(II)の 臭素化反応の速度論的検討¹⁾²⁾

(1981年3月11日受理)

石川 博*・石井英一・上原 斎・中根正典

鉄-臭素系熱化学サイクルに関する研究の一環として、 FeBr_2 の加水分解反応とその再生反応である Fe_3O_4 の臭素化反応について速度論的な検討を行なった。実験は固体反応物の粉末試料について熱テンピンを用い気-固反応で行なった。

反応温度 500~600°C における FeBr_2 の加水分解は反応の進行にともない化学反応律速から生成物層内拡散律速に移行することが見いだされたが、変化率 0~1.0 の全範囲にわたって一つの実験速度式が適用できた。

FeBr_2 の再生反応については、前段の加水分解工程でどの程度の比表面積を有する Fe_3O_4 粉末が生成するかによってその反応条件が大きく変化した。比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ と比較的大きな Fe_3O_4 粉末では反応温度 200~250°C で共沸組成臭化水素酸を用いても十分その臭素化を行なうことができた。この場合、反応は内部界面での化学反応律速の速度式に適合して進行し、 Fe_3O_4 変化率は約 0.8 に達した。一方、比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の Fe_3O_4 粉末の臭素化には 450~500°C の反応温度と水を分離した臭化水素ガスが必要とされた。この場合、生成物層内拡散律速の速度式が適用できたが、 Fe_3O_4 変化率は 0.5 程度であった。

1 緒 言

著者らはさきにつぎの4段の反応工程からなる鉄-臭素系熱化学水素製造サイクルを提案した。

この鉄-臭素系サイクルは FeBr_2 の加水分解工程(I)において水蒸気の平衡転化率が低いために多量の水蒸気の再循環が必要とされるが、反応操作および生成物分離が比較的容易に行なえると期待できることから数少ない純粋な熱化学サイクルの一つとしてベンチスケールでの連続運転を目標とした研究がつづけられている。

いま、反応工程(I), (II)からなる水素発生ループに関してはまず第3報³⁾で FeBr_2 の加水分解工程(I)について平衡論的考察を主とした基礎的反應条件を検討した。そして、第6報⁴⁾では

大阪工業技術試験所, 563 池田市緑ヶ丘

- 1) この報文を“熱化学法による水素製造に関する研究(第8報)”とする。
- 2) 前報(第7報), H. Ishikawa, E. Ishii, I. Uehara, M. Nakane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 2510(1980)。
- 3) 石川 博, 石井英一, 上原 斎, 中根正典, 三宅義造, 日化, 1978, 530。
- 4) 石川 博, 石井英一, 上原 斎, 中根正典, 日化, 1979, 817。

Fe_3O_4 の臭素化による FeBr_2 の再生工程(II)について、つぎの二つの素反応が逐次的に進行することを明らかにし、各素反応について若干の速度論的考察を行なった。

反応工程(I), (II)の具体的操作としては、固体物質を充てんした固定層反応装置を用い、反応ガスを切りかえる方法、あるいは流動層反応装置などを用い固体物質も移動させる方法などが考えられる。いずれにしても反応物質の円滑な循環使用をはかるためには両反応工程における反応速度がうまくバランスしなければならない。そこで本報では熱テンピンを使用して粉末試料を用いた場合の両反応の速度論的検討を行なった。

2 実験方法

島津製作所製熱テンピン TG-20 を用い重量法で行なった。すなわち、粉末試料の所定量を内径 5 mm, 深さ 1 mm の石英セルに入れ、テンピンにセットしアルゴン気流中所定の反応温度に設定したのち、コックの切りかえにより臭素化反応の場合はアルゴンガスと臭化水素ガスあるいは共沸組成臭化水素酸蒸気との混合ガスを、加水分解反応の場合は水蒸気との混合ガスを導入し、重量の時間変化を測定した。

3 結果および考察

3.1 比表面積の大きな Fe_3O_4 粉末の臭素化

3.1.1 無水臭化水素ガスとの反応: 既報⁴⁾では、BET 法窒素

Table 1 The rate constant, observed k' , in bromination of the Fe_3O_4 powder with dry HBr

Temp. (°C)	C_{HBr} (—)	k' (min^{-1})
200	0.14	2.22×10^{-1}
200	0.25	4.14×10^{-1}
275	0.14	2.49×10^{-1}
275	0.25	4.51×10^{-1}
350	0.14	2.70×10^{-1}
350	0.25	4.86×10^{-1}

 Fe_3O_4 powder ($S=5.5 \text{ m}^2/\text{g}$): 4 mg

吸着表面積 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の Fe_3O_4 粉末と不活性ガス希釈無水臭化水素ガスとの反応を検討した。そして, Fe_3O_4 の変化率 0.7 以下では律速反応(2)が内部界面での化学反応律速⁵⁾で進行し, その速度式は Fe_3O_4 粒子を球形とみなしたつぎの(3)式で表わされることを示した。

$$1-(1-x)^{1/3}=k't \quad (3)$$

なお, Fe_3O_4 の変化率 0.7 以上では生成物層内拡散律速となり, 変化率が 0.8 を越えると反応はほとんど停止してしまう。ここでは変化率 0.7 以下の速度式(3)が適用できる範囲について考察する。

いま, 速度定数 k' の実測値⁴⁾は表 1 に示したとおりであるが, これから速度定数 k' に対する臭化水素濃度の次数は 1.0, 見かけの活性化エネルギーは $690 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ と求められる。したがって, まず(3)式の速度定数 k' はつぎの(4)式におきかえられる。

$$k' = \frac{k_0 C_{\text{HBr}}}{r_0 d_s} \quad (4)$$

 k_0 : 単位表面積あたりの速度定数 r_0 : Fe_3O_4 粒子の半径 d_s : Fe_3O_4 粒子の比重 C_{HBr} : HBr ガス濃度

また, Arrhenius の関係式はつぎの(5)式で表わされる。

$$k' = A \cdot \exp(-690/RT) \quad (5)$$

いま, $C_{\text{HBr}}=1$ としたときの速度定数 k' , すなわち $k_0/r_0 d_s$ の値を(4)式と表 1 から求め, さらに(5)式からこのときの頻度因子 A_0 の値を求めると $A_0=3.37 \pm 0.08$ となる。したがって速度式(3)は反応温度および臭化水素ガス濃度を考慮したつぎの(6)式におきかえられる。

$$1-(1-x)^{1/3}=3.37 \cdot C_{\text{HBr}} \cdot \exp(-690/RT) \cdot t \quad (6)$$

このように本臭素化反応は温度の上昇とともに反応速度が大きくなるが, 平衡論的には既報⁴⁾で述べたように反応温度が低いほど有利である。そこで, いま反応温度を 250°C に設定し, キャリヤーガスを用いない場合 ($C_{\text{HBr}}=1$) を想定すると速度定数 k' の値は $1.73/\text{min}$ となる。

3.1.2 共沸組成臭化水素酸蒸気との反応: 既報⁴⁾にも述べたとおり, 反応ガスとして水蒸気を多量に含む共沸組成臭化水素酸蒸気を用いると, 反応初期において反応(2)に先行して進行する反

- 5) 水蒸気および臭素に対する反応次数が 0 に近いことから, おそらく生成 Br_2 および H_2O の離脱が律速となっているものと考えられる。

Table 2 The rate constant, observed k' , in bromination of the Fe_3O_4 powder with azeotropic HBr

C_{HBr} (—)	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ (—)	k' (min^{-1})
0.06	0.30	0.57×10^{-1}
0.12	0.60	1.20×10^{-1}

Reac. temp.: 250°C Fe_3O_4 powder ($S=5.5 \text{ m}^2/\text{g}$): 4 mg

応(1)の速度は温度の上昇とともにわずかに大きくなる傾向を示した。しかし, 反応(2)の速度は反応温度 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ の間ではほぼ一定であり 250°C 以上では臭化水素の平衡転化率の低下に影響されて逆に小さくなり, 400°C においては反応(2)はほとんど進行しなかった。これは亀山⁶⁾が球状ペレット試料を用いて行なった実験結果ともよく一致しており, 最適な反応温度範囲は $200 \sim 250^\circ\text{C}$ とすることができる。

いま, 前項で用いた比表面積 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の Fe_3O_4 粉末を試料とした場合の $200 \sim 250^\circ\text{C}$ における反応速度式は前項と同様変化率 0.7 以下の範囲で(3)式が適用できる。表 2 にはアルゴンガス希釈共沸組成臭化水素酸蒸気を用いた場合の反応(2)の速度定数 k' の実測値を示した。表 2 によれば速度定数 k' の値は HBr 濃度, すなわち共沸組成臭化水素酸蒸気濃度を 2 倍としたときほぼ 2 倍となっており比例関係が認められる。したがって反応速度式はつぎの(7)式で与えられる。

$$1-(1-x)^{1/3}=1.00 \cdot C_{\text{HBr}} \cdot t \quad (7)$$

いま, キャリヤーガスを用いないで共沸組成臭化水素酸蒸気のみと反応を行なわせるとすると, $C_{\text{HBr}}=0.165$ であるから速度定数 k' の値は $1.65 \times 10^{-1}/\text{min}$ となり, 前項の無水臭化水素ガスを用いる場合にくらべて 1 ケタ小さくなる。また反応率 70% となるに要する時間は 2.0 分と求められる。

3.2 FeBr_2 の加水分解

3.2.1 リン片状 FeBr_2 の加水分解: まず FeBr_2 の加水分解に対する反応速度式を求めるために昇華精製したリン片状 FeBr_2 を試料として Coats 法による解析を行なった。すなわち, 反応速度式を(8)式とおき, Arrhenius の関係式を用いると積分式はつぎの(9)式で表わされる。

$$dx/dt = k'(1-x)^n \quad (8)$$

 x : FeBr_2 の変化率 n : FeBr_2 に対する反応次数 $n \neq 1$ のとき

$$\ln \frac{1-X^{(1-n)}}{T^n(1-n)} = \ln \frac{A \cdot R}{B \cdot E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

 X : $(1-x)$, 未反応部分 B : dT/dt , 昇温速度

いま, $400 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した重量変化率曲線を用いて, $1/T$ に対して(9)式の左辺の値をプロットすると $n=0.3 \sim 0.4$ でよい直線関係が得られた。そこで反応温度を一定として実験を行なったところ, 図 1 に示したように FeBr_2 の変化率 $x=0 \sim 1.0$ の全範囲で $n=1/3$ としたときの(8)式の積分式がよい適合性を示した。このように FeBr_2 の加水分

6) 亀山秀雄, 吉田邦夫, 日化, 1980, 1060.

Fig. 1 Effect of the reaction temperature on the FeBr_2 conversion rate

FeBr_2 scales : 50 mg

In-let gas :

H_2O : 38.4 mol%, Ar : 61.6 mol%

	Temp. (°C)	Rate constant, observed k' (min^{-1})
(a)	480	1.25×10^{-3}
(b)	500	1.72×10^{-3}
(c)	520	2.50×10^{-3}
(d)	540	3.31×10^{-3}
(e)	560	4.05×10^{-3}
(f)	580	5.20×10^{-3}

解は Fe_3O_4 の臭素化と異なり 100% 進行する。図 1 に示した速度定数 k' の値を用いて見かけの活性化エネルギーは $18.5 \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}$ と求められた。また図 2 は導入ガス中の水蒸気濃度を変化させた実験結果であり、水蒸気の反応次数はほぼ 0.5 と求められた。

いま、反応期間中において反応界面面積を一定と考え、生成 Fe_3O_4 層を通過するガス成分の拡散が律速であると仮定すると、生成 Fe_3O_4 層の厚さは FeBr_2 の変化率 x に比例するから、反応速度式はつぎの(10)式で表わされる。

$$x^2 = mt + \text{const.} \quad (10)$$

m : 方向係数

いま図 1 に用いた実験結果について(10)式の適合性を調べると図 3 に示したように FeBr_2 の変化率 0.4 以上でよい適合性を示した。

以上の結果から、本加水分解反応は反応の進行とともに化学反応律速から生成物層内拡散律速に移行するものと考えられるが、都合よく変化率 0~1.0 の全範囲にわたってつぎの実験速度式(11)式が成立する。

$$1 - (1-x)^{1/2} = k' t \quad (11)$$

3.2.2 Fe_3O_4 粉末の臭素化で得られた FeBr_2 粉末の加水分解 : つぎには、3.1.1 項で述べた Fe_3O_4 粉末を臭化水素ガスで臭素化した FeBr_2 試料 (臭素化率 80%) について加水分解反応速度を測定した。いま、 FeBr_2 粒子を球形とみなせば反応の進行にともなう反応界面の面積変化を考慮しなければならない。しかし、出発原料の Fe_3O_4 粒子の臭素化率が 80% 程度であり粒子内

Fig. 2 Effect of the H_2O concentration of the FeBr_2 conversion rate

Temp.: 520°C

	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ (-)	Rate constant, observed k' (min^{-1})
(g)	0.17	1.75×10^{-3}
(h)	0.29	2.19×10^{-3}
(i)	0.38	2.52×10^{-3}
(j)	0.45	2.69×10^{-3}

Fig. 3 Fitness of the equation (10) for the FeBr_2 conversion rate

* Each run number corresponds to that in Fig. 1.

部は未反応 Fe_3O_4 であることから、反応が生成物層内拡散律速で進行する範囲では生成物層の厚さが FeBr_2 の変化率に比例すると考えると、反応速度式は前項のリン片状試料の場合と同様(11)式が適用できるはずである。

図 4 は反応温度 500°C、水蒸気濃度 41 mol% での実験結果であり(11)式がよく適合していることがわかる。このときの速度定数 $k' = 2.50 \times 10^{-3} / \text{min}$ の値、および前項で求めた活性化エネルギー $18.5 \text{ kcal/mol} \cdot \text{K}$ と水蒸気の反応次数 0.5 を用いると速度式はつぎの式(12)で与えられる。

$$1 - (1-x)^{1/2} = 6.62 \times 10^3 \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5} \cdot \exp(-18500/RT) \quad (12)$$

(12)式において反応温度 520°C として前項の図 2 の結果と比較すると、速度定数 k' の計算値は $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.17$ および 0.45 のとき $k' = 1.61 \times 10^{-3} / \text{min}$ および $2.62 \times 10^{-3} / \text{min}$ となり、図 2 の実験

Fig. 4 Fitness of the equation (12) for hydrolysis of the Fe_3O_4 powder brominated

Temp.: 500°C

In-let gas:

H_2O : 41mol%, Ar: 59mol%

Rate constant, observed k : $2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

結果と非常に近い値を示している。すなわち、試料の形状が異なっているにもかかわらず(12)式が適用できる。

いま、 FeBr_3 の加水分解工程をキャリアガスを用いないで 600°C で行なうとすると、(12)式における速度定数 k の値は $1.55 \times 10^{-1} \text{ /min}$ となり、反応率 100% となるのに要する時間は 6.5 分となる。この加水分解工程で比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の Fe_3O_4 粉末が得られれば、その臭素化にさいしては 3.1.2 項で述べたように共沸組成臭化水素酸蒸気を用いても加水分解反応工程とバランスさせるのに十分大きな反応速度が得られる。

3.3 再生 Fe_3O_4 粉末の臭素化

3.1 項では比較的比表面積の大きな Fe_3O_4 粉末の臭素化について検討した。ちなみに、 FeBr_3 の加水分解において少量の試料を用いて水蒸気供給速度を十分大きくしてやれば再生される Fe_3O_4 粉末は $3 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度の比表面積をもつものが得られた。しかし、実際の反応装置においては導入水蒸気に対して平衡転化率を得る必要があり、この場合、反応塔全体では物質移動律速となる。

表 3 は Fe_3O_4 粉末の 1.0 g をとり臭素化-加水分解をくり返した場合の再生 Fe_3O_4 粉末の比表面積とこのものの臭素化反応率を調べたものである。臭素化は共沸組成臭化水素酸蒸気を用いて 250°C で行ない、加水分解は 500~550°C で行なった。試料量を多くしたため同反応とも物質移動律速で進行したものと考えられる。くり返し使用を行なうにつれて再生される Fe_3O_4 粉末の比表面積は急激に減少し、このものの臭素化反応率も大幅に低下している。もちろん、非常にゆっくりと加水分解した場合は 1 回の反応で比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度に下がることもある。なお、表 3 中に示した反応層深さ d_m は Fe_3O_4 粉末に対して均一な球形結晶粒子群を仮定して求めたものである。すなわち、比表面積 S の Fe_3O_4 粉末 1 g が半径 r_0 の球形粒子 n 個からなるとすれば、つぎの(13)、(14)式から r_0 の値は(15)式で与えられる。

$$S = 4\pi r_0^2 \times n \quad (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (13)$$

Table 3 Change in the specific surface area and bromination efficiency of the Fe_3O_4 powder produced by hydrolysis of FeBr_3 in repeated runs

No. ^{a)}	S^b (cm^2/g)	r_0^c (cm)	x^d (—)	d_m^e (cm)
0	5.5×10^4	1.1×10^{-3}	0.83	5×10^{-3}
1	3.0×10^4	1.9×10^{-3}	0.70	6×10^{-3}
2	—	—	0.55	—
3	2.0×10^4	2.9×10^{-3}	0.35	4×10^{-3}
4	—	—	0.15	—
5	—	—	0.06	—
10	0.2×10^4	2.9×10^{-4}	0.03	3×10^{-3}

Bromination: 250°C, azeotropic HBr, Hydrolysis: 500~550°C

a) Number of repeated runs.

b) S: Specific surface area.

c) r_0 : Radius of Fe_3O_4 particle estimated from equation (15).

d) x : Conversion yield of Fe_3O_4 to FeBr_3 .

e) d_m : Thickness of converted layer estimated from equation (16).

$$1/\rho = 4/3 \pi r_0^3 \times n \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (14)$$

$$r_0 = 3/(\rho \cdot S) \quad (\text{cm}) \quad (15)$$

ρ : Fe_3O_4 結晶の比重; 5.2 g/cm^3

そして、臭素化反応の変化率を x 、このときの反応した Fe_3O_4 層の深さを d_m とすると、これらの関係は(16)式で示される。

$$\frac{r_0^3 - (r_0 - d_m)^3}{r_0^3} = x \quad (16)$$

表 3 からは比表面積の大きいものほど臭素化反応率も大きくなるが、反応が Fe_3O_4 結晶内へ進行する深さはほとんど一定であることがわかる。したがって反応(2)が化学反応律速、すなわち生成 Br_2 および H_2O の離脱が律速となって進行する深さはせいぜい数百 Å 程度であり、これより深部への反応は臭化水素ガスの生成物層内拡散律速となる。

比表面積の小さい Fe_3O_4 粒子の臭素化にさいして反応率を上げるためには、反応温度を高くして、臭化水素ガスの生成物層内拡散速度を大きくしてやらなければならない。この場合、平衡論的には高温側が逆に不利となるため、3.1.2 項で述べたように水蒸気を多量に含む共沸組成臭化水素酸を用いることはできなくなる。そこで、反応温度を 350~550°C とし、無水臭化水素ガスを用いて比表面積 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の Fe_3O_4 粉末を臭素化した場合の反応速度を測定した。

図 5 はつぎの(17)式、すなわち Fe_3O_4 粒子を球形とみなし反応界面の面積変化を考慮した生成物層内拡散律速の反応速度式の適合性を調べたものである。

$$1 - (1-x)^{1/3} = k \cdot t^{1/2} \quad (17)$$

図 5 では Fe_3O_4 の変化率 0.1 以上で直線関係を示す部分があるが、その傾きはほとんど温度の影響を受けず、反応速度がほぼ一定であることを示している。これは、反応温度の上昇にともなう臭化水素ガスの生成物層内拡散速度の増大と、臭化水素の平衡転化率の低下の影響とが相殺されてしまうためと考えられる。

Fig. 5 Fitness of the equation (17) for the Fe_3O_4 conversion rate

Fe_3O_4 powder ($S=0.2 \text{ m}^2/\text{g}$): 10 mg

In-let gas:

HBr; 50 mol%, Ar; 50 mol%

Rate constant, observed k : $1.44 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1/2}$

一方、 Fe_3O_4 の最終反応率は温度が高いほど大きくなり 500°C を境にして逆に低下する。図 6 は反応温度と Fe_3O_4 の最終反応率の関係であり、475~500°C で最大値 55% 前後に達する。このときの反応層深さは前述の(15)、(16)式から 7000 Å 程度と求められ表 3 に示した反応温度 250°C の場合の 10~20 倍となっている。なお、500°C 以上で逆に反応率が低下するのは生成 FeBr_2 のシンタリング速度が大きくなり臭化水素ガスの拡散が妨げられるためと考えられる。

図 5 から反応時間約 5 分で 50% の Fe_3O_4 反応率が得られる。一方、前項で述べたように加水分解反応に要する時間は反応温度 600°C において 6.5 分である。よって、加水分解工程(I)で比表面積の非常に小さい Fe_3O_4 粒子が生成する場合においても臭素化工程(II)の反応温度を 475~500°C とし、いったん水と分離した臭化水素ガスを用いれば両反応速度のバランスをとりながら 50% 程度の Fe_3O_4 を有効にくり返し使用できるものと期待できる。

4 結 語

以上、鉄-臭素系熱化学サイクルを構成する反応の中で FeBr_2

Fig. 6 Maximum conversion yield of Fe_3O_4 to FeBr_2

Fe_3O_4 powder ($S=0.2 \text{ m}^2/\text{g}$): 10 mg

In-let gas:

HBr; 50 mol%, Ar; 50 mol%

の加水分解反応および Fe_3O_4 の臭素化反応を取り上げ、両反応の速度論的検討を行なった。

加水分解反応は平衡論的に不利な反応ではあるが、速度論的には FeBr_2 の原料の履歴に関係なく円滑に進行し、速度式は(12)式で与えられた。

臭素化反応は平衡論的に有利な反面、その反応速度は Fe_3O_4 原料の性状に大きく影響された。反応温度 200~250°C において比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度と比較的大きな Fe_3O_4 粉末を共沸組成臭化水素酸蒸気を用いて臭素化する場合、内部界面での化学反応律速の速度式(7)が適用でき、 Fe_3O_4 の反応率は約 80% に達した。比表面積が $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ と非常に小さい Fe_3O_4 粉末の臭素化には水を分離した臭化水素ガスと 450~500°C の反応温度が必要であり、生成物層内拡散律速の速度式が適用できるが、 Fe_3O_4 の反応率は 50% 程度であった。

このように、 FeBr_2 の加水分解工程においてどの程度の比表面積をもつ Fe_3O_4 が生成するかによって臭素化に必要な反応条件は大きくかわってくる。しかし、いずれの反応も最適条件下では同程度の速度で進行するため、両反応工程のバランスを取りながら原料 Fe_3O_4 の 50% 以上を有効にくり返し使用することは十分可能であると期待できる。

Kinetic Studies on Hydrolysis of Iron(II) Bromide and Bromination of Iron(II) Diiron(III) Oxide†

Hiroshi ISHIKAWA*, Eiichi ISHII, Itsuki UEHARA
and Masanori NAKANE

*Government Industrial Research Institute, Osaka ;
Midorigaoka, Ikeda-shi 563 Japan*

As a part of research and development of the iron-bromine based thermochemical water-splitting cycle, both hydrolysis and reproduction steps of FeBr_2 have been investigated. Kinetic measurements were carried out with powder samples by means of a thermobalance.

FeBr_2 was hydrolyzed smoothly irrespective of its preparative methods up to a conversion yield of 1.0 at temperatures of 500~600°C. The hydrolysis proceeded following one empirically obtained kinetic equation. The main rate determining step appeared to be the diffusion of the reactants in the product layer. The specific surface area of the Fe_3O_4 powder obtained largely depended upon the conditions of the hydrolysis.

Bromination of the Fe_3O_4 powder with a relatively large surface area of 5.5 m²/g was carried out even with azeotropic HBr up to a conversion of *ca.* 0.8 at temperatures of 200~250°C, where the chemical reactions at the interface were found to be the rate determining. On the other hand, higher temperatures of 450~500°C and dry HBr were required for the bromination of the Fe_3O_4 powder with a small surface area of 0.2 m²/g. The reaction proceeded up to a conversion of *ca.* 0.5 being controlled by the diffusion of the reactants in the product layer.

Since both the hydrolysis and the bromination proceeded at nearly the same reaction rate, it is expected feasible to recycle effectively more than 50% of the charged Fe_3O_4 in the process.

† Studies on Thermochemical Hydrogen Production. VIII.