

## 2. 研究発表会および研究会の内容

### 2-1 第5回研究発表会（創立5周年記念）

山口 益 弘

第5回水素エネルギーシステム研究会は、HES S 創立5周年記念行事として、国際水素エネルギー協会日本支部との共催により、昭和53年11月24日機械振興会館地下2階ホールにて開催された。午前の部では赤松会長のあいさつの後、水素製造関連の7件の研究発表が行われ、活発な討論が続き予定時間を越える程であった。午後の部では林雄二郎氏による「未来をどうとらえるか」と題する特別講演があった後、金属水素化物関連の9件の研究発表が行なわれた。材料、物性、応用の各方面に渡り、さながら金属水素化物シンポジウムといえる程多彩であった。

熱化学法およびハイブリッド法による水素製造に関し5件の発表が行われた。その内、特に、ヨウ化水素の分解および分離に関し、接触分解法と熱拡散法の2件が発表され、注目を集めた。水蒸気の高温直接分解の実験結果が報告された。一方TiO<sub>2</sub>半導体電極による水素生成の機構に関し、その表面準位をエレクトロルミネッセンスで直接観測した実験結果が報告され、この問題が結着に近づきつつある感を受けた。

林雄二郎氏は特別講演で次のような示唆に富む話をされた。エネルギー問題は未来を考える上で重要であるが、未来研究はきちんとした手順、すなわち、1.予測 2.選択 3.設計という3つの局面を含んで行なわなければならない。未来を議論する際、どのような前提条件に基づいた予測を選択するかは価値観の問題である。検証すべきことはどういう前提条件に基づいているかということであり、また予測の結果がその前提条件に整合しているかどうかである。

金属水素化物材料の研究発表は3件あったが、そのいずれもがTi系のものであった。特に、従来とらえどころのなかったFeTi材料の水素吸蔵特性の支配因子の分析に関する発表が注目を引いた。装置への応用の際、金属水素化物の熱伝導度のデータは不可欠である。その測定技術に関する発表が2件あった。今後、益々この問題は重要視されるであろう。応用分野では、熱機関、コンプレッサー、熱エネルギー貯蔵、混合金属水素化物の利用などの発表があり、我が国が金属水素化物の分野で活躍をしていることを如実に示していた。

## 創立 5 周年 記念

### 第 5 回 水素エネルギーシステム研究発表会プログラム

日 時 昭和 53 年 11 月 24 日 (金) 9:30~17:10

会 場 機 械 振 興 会 館 (地下 2 階ホール)

#### 午 前 の 部

(開会 9:30)

会長あいさつ

司 会 太 田 時 男

HESS 会 長 赤 松 秀 雄

座 長 田 中 時 昭

1. 炭酸セリウムを用いる熱化学的水素製造 .....  
原研・中島隼人, 清水三郎, 佐藤章一, 池添康正 (15分)
2. ニッケル・沃素・硫黄系プロセスによる熱化学的水素製造 .....  
原研・清水三郎, 中島隼人, 佐藤章一, 池添康正 (15分)
3. Mg-I 熱化学サイクルにおける MgO と I<sub>2</sub> の反応および生成物分離 .....  
東工試・近藤和吉, 熊谷俊弥, 藤井欽二郎 (15分)
4. Mg-I 熱化学サイクルにおけるヨウ化水素の接触分解反応 .....  
東工試・理科大・大沢吉直, 宮沢映次, 近藤和吉, 竹盛欣男, 藤井欽二郎 (15分)

#### 休 憩 10 分

座 長 藤 井 欽 二 郎

5. 熱拡散法によるヨウ化水素, 水素, ヨウ素混合気体からの水素の分離 .....  
横国大・谷生重晴, 若尾法昭, 太田時男, 前野裕史 (15分)
6. 水蒸気の高熱分解に関する実験 ..... 電総研・伊原征治郎 (15分)
7. 太陽光を用いた半導体による水分解装置(Ⅳ) .....  
電通大・矢沢一彦, 森崎 弘, 馬場寿夫, 曾根原富男 (15分)

## 午 後 の 部

(再会 13:20)

座 長 高 橋 武 彦

特 別 講 演 「未来をどうとらえるか」 未来工学研究所 林 雄二郎 (60分)

座 長 栗 田 学

8. FeTi の水素貯蔵特性 ..... 金材研<sup>○</sup>・佐々木靖男, 天野宗幸 (15分)
9. 水素貯蔵用材料としてのチタン-コバルト系合金について .....  
大工試<sup>○</sup>・大角泰章, 鈴木 博, 加藤明彦, 中根正典 (15分)
10. チタン-バナジウム合金の水素化 .....  
東工試<sup>○</sup>・小野修一郎, 野村 勁, 池田康博 (15分)
11. 非定常熱線法によるMg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>粉末の熱伝導度測定 .....  
東工試, 工学院大<sup>※</sup>・石堂善彦, 小野修一郎, 永井秀典<sup>※</sup> (10分)

## 休 憩 10 分

座 長 若 松 清 司

12. 金属水素化物を利用した熱機関(Ⅱ) .....  
東工試, 工学院大<sup>※</sup>・野村 勁, 小野修一郎, 原田 淳<sup>※</sup> (15分)
13. メタルハイドライドコンプレッサーの経済評価 .....  
日本空調エンジニアリング, 工学院大<sup>※</sup>, 東工試<sup>※</sup>・小林信幸, 駒崎良夫, 須田精二郎<sup>※</sup>  
小野修一郎<sup>※</sup> (10分)
14. 金属水素化物の熱伝導特性について .....  
日本空調エンジニアリング, 工学院大<sup>※</sup>・小林信幸, 駒崎良夫, 須田精二郎<sup>※</sup> (10分)
15. 金属水素化物混合物の工学的利用について ..... 工学院大・須田精二郎 (15分)
16. 金属水素化物に依る太陽エネルギーの長期貯蔵(Ⅱ) .....  
横国大・太田時男, 山口益弘, 山本 勲, 遠藤 勝, 深沢 実 (10分)

閉 会 の 辞

加 藤 順

(○印は登壇者)

## 2-2 定例研究会

### (1) 第21回定例研究会

(a) HYDROGEN ENERGY PLANS IN INDIA

Prof. Dr. MVC Sastri, FNA  
Indian Institute of Technology  
Madras - 600 036 (India)

INDIA: A vast country - ancient civilization and hoary  
Past past, - rich in cultural tradition and literature.  
Centuries ago India was one of the richest countries of  
the world with a high degree of technical skill. A variety  
of manufactured goods - mainly textiles - were exported  
to Europe in Indian ships in exchange for gold which flowed  
into the country.  
Indeed, the material prosperity of India and its natural  
resources attracted the attention of many foreign invaders  
and explorers: Persians, Mongols, Greeks, Romans, Dutch,  
Danes, French, Portugese, British - all coveted the riches  
of India. Even the British explorer, Columbus, set out to  
discover India, but went in the opposite direction and  
"discovered" America - which, incidentally, was already  
(previously) discovered by Indians. Soon, India fell vic-  
tim to several foreign invasions and became a subject na-  
tion, and that greatly retarded the economic development  
of our country. It was only in 1947, at the end of the  
last World War - II that India became a fully independent  
country and got a national government which is dedicated to  
the task of building up the country once again to its past  
glory.

INDIA: India today is known as a vast country with a huge popula-  
Today tion (over 600 millions). Most of the people are very

poor - with a miserable standard of living.

In the language of economics, we would say that our country has a very low productivity and rate of growth - inadequate to support our big population.

The two vital requirements to sustain the economic growth of country are:

- 1) materials resources
- 2) energy resources

With a close interlocking of the two.

We are fairly well off in regard to materials resources, but the development of our energy resources has lagged behind. The relationship between energy and economic development is shown in Fig. 1, which shows the USA way-up on top, Germany and UK at about half the US level, Japan further down and India right at the bottom - almost at the origin. While we may not agree that the true "quality of life" (as distinct from the materialistic concept of "standard of living") is related to the position on the graph, there can be no doubt that the present situation of India - both as represented on this graph and otherwise - is intolerable and calls for an immediate, rapid and dramatic improvement. It is the aim of our Government to raise the average per capita standard of living to about one-half that of Europe in the first stage. It is recognised that an intensive development of our energy resources is the most vital requirement to attain this standard. We have relied unduly long on the muscle power of humans and animals, causing great hardship to both, but failing to make any impression on the overall economics. Fortunately, the importance and urgency of energy development is fully appreciated by our Government, which intends to increase the quantum of energy production by a factor

of 10 over the next 15 - 20 years. It is important to bear this in mind when we consider substitution of the depleting fuel resources that are currently being used. That is, we have to consider not the existing level of energy requirement, but what will be required after another 20 years when, it is anticipated, world oil resources will become scarce and expensive.

#### ENERGY RESOURCES

The main energy resources of India at present used are oil and gas, hydro-electric power, coal and nuclear fission.

OIL: The present level of oil consumption in India is about 25 million tonnes (crude) per year - mostly for road, rail and air transportation, but also used for production of hydrogen for ammonia synthesis, in our growing petrochemical industry and to a minor (negligible) extent for industrial and domestic heating and lighting uses. About half or slightly more of our oil requirement is imported, mainly from the Middle East. New oil and gas resources are no doubt being found in India, both on-shore and off-shore (eg. the "Bombay High" in the Arabian Sea about 100 km from the seaport of Bombay), but at the same time old oil wells are drying up.

It is estimated that our oil requirement will ramp up to about 40 million tonnes over the next twenty years. Of this, indigenous production is expected to about 15 million tonnes, leaving about 25 million tonnes to be covered by import. This in short will be the Indian situation at the end of the present century when oil will become a scarce commodity, too precious to be burnt as fuel and has to be conserved as raw material for the organic chemical industry.

Though the need for replacing oil by other fuels (eg coal) has been recognized and widely recommended, it has not been possible to do this because of practical difficulties. In fact, our railroad transportation continues to convert from coal-fired locomotives to diesel locomotives. This emphasizes the need for developing a suitable fluid fuel to substitute for petroleum fuels. Substitution of oil by coal as source of hydrogen in our fertilizers plants has also not been successful.

#### HYDROELECTRIC, COAL AND NUCLEAR RESOURCES

The situation with regard to our hydroelectric, coal and nuclear power resources is shown in Table 1. Apart from these, other new unconventional energy sources, such as solar power, wind power, geothermal power etc. are in various stages of experimental development.

Apparantly, we have harnessed only 16% of our hydro-electric potential. Though this will no doubt be developed further, it will not be sufficient to meet more than a fraction of our future energy demands. Moreover, the development of hydroelectric power is beset with geographical, logistic and, sometimes, political difficulties. It is highly capital-intensive and takes usually 9 to 11 years from the start of operations to reach the power-generation stage.

COAL: This is our major fuel resource. Details are given in Fig. 2.

Current production of 90 M tonnes per year is used mainly for metallurgical and industrial uses and for electrical power generation.

The India Govt. intends to step up the production of coal substantially - about 10 times present output - in the course of the next 10 years or so and use it mainly for generating electricity in super thermal power stations with generating capacity of more than 1000 MWe each. But more than half of our good coal deposits are concentrated in the north eastern states of Bihar and Bengal and this will create serious problems of logistics. To meet the energy requirements of other parts of the country far removed from the coal deposits (India is a vast country) either we have to transport coal over long distances or, if the power is generated at the coal-fields, we have to transmit electricity over long distances. The first alternative will imply heavy capital investment on transportation; the second alternative will imply equally heavy investment in electrical transmission lines and the tional equipment required for ultra high voltage transmission. Indeed, altogether new net-work will be required. Moreover, providing sufficient water supply at coal-field sites will be a serious problem. So, if we increase our coal production 10 times (which many experts believe is an almost impossible task), we should be prepared to expand our transportation capacity, power generation and distribution plants also by the same factor. The other major problem with coal (unfortunately not sufficiently recognized in India) is: How long can we rely on coal resources? Coal enthusiasts in India believe that it will last for several centuries more. But more careful studies, reported in literature indicate the maximum production of coal will be reached during the period 2050-2070 AD, ie less than 100 years from now.

#### NUCLEAR POWER

Taking into consideration, all the factors relating to our future energy requirements - the demands, the resources and the logistics



- many experts in India believe that the ultimate solution will be a massive development of nuclear energy making use of our indigenous resources, mainly of thorium.

#### ROLE AND SCOPE OF HYDROGEN IN THE FUTURE ENERGY SCENARIO OF INDIA

I have spoken at length about India's energy problems and resources in general and about the plans for future expansion so as to give a proper background for reviewing the relevance of hydrogen in the future energy scenario of our country.

The present plans are for a massive expansion of electrical power - generation. But it is an established fact that electricity can at best meet only 25% of our energy needs. In other words, more than 75% of our energy consumption will be non-electrical. Even with maximum electrification, we shall still need fluid-fuel energy carriers to meet 75% of our energy uses. Hydrogen can serve excellently as the fluid fuel of the future to supplement electricity. It has been shown to be a more economical energy carrier for transmission of energy over long distances.

Hydrogen is also recommended for use in electrical power generating stations as a means of storage of electrical power during low-load periods to be used subsequently to meet peak-load requirements.

Recognizing the potentialities of hydrogen both as a substitute for the depleting petroleum resources and also as a "running mate" to electricity, the Government of India Department of Science and Technology set up in July 1976 a special Task Force for Hydrogen Energy with objectives as set forth below.

- (i) Assembling and servicing of information on developments in all aspects of hydrogen energy and dissemination of this information through periodical quarterly reports.

- (ii) Conduct or arrange for systems analysis in specific areas of production, storage and utilization of hydrogen which will include energy input-output analysis for various methods of production and utilization of hydrogen as a fuel. Possible cost analysis, i.e., the overall energy economics of hydrogen as compared to other conventional fuels should be formulated in the context of Indian conditions.
- (iii) Feasibility studies; identification of specific research areas requiring urgent intensive Research Development and Demonstration efforts. Identifying implementing institutions and the evaluation of research projects relating to hydrogen as an energy carrier.
- (iv) Arrangements of seminars and workshops.
- (v) Developing technical competency in this field as early as possible so that it would place us in a favourable position for the exchange of technical know-how.

The first task of the Task Force was to prepare a Status Report on Hydrogen Energy and to conduct a Workshop - Seminar to identify the areas for undertaking R&D research in India and their priorities. The Workshop-Seminar was held at the Dept. of Science and Technology, New Delhi, in July 1977. It was attended by over 30 invited specialists from different areas of technology. They were divided into small working groups to deal with the different aspects of the subject. We had two full days of discussion on the following aspects of hydrogen energy development:

I. Production of Hydrogen:

- A. Currently established large-scale technologies, excluding petroleum reforming methods:
  - 1. Coal based methods
  - 2. Electrolytic methods
- B. New, novel methods
  - Photoelectrolysis of water
  - Biophotosynthetic methods.

II. Storage and handling of Hydrogen

- 1. Metal hydrides
- 2. Liquefaction of hydrogen
- 3. Transmission of hydrogen

III. Utilization Hydrogen

- 1. As thermal fuel
- 2. As Power fuel in IC engines
  - Ground transportation (Automobiles)
  - Air transportation
- 3. Electricity generation
  - a) Directly with Fuel cells
  - b) Coupled with IC engines
- 4. Use of hydrogen in electrical power generation and distribution systems. ("Peak-shaving")

IV. Techno-Economic Planning & Management Aspects

- 1. National Energy Model.
- 2. Systems-Technology Studies.

V. Alternative Fluid Fuels

Methanol

Methane

Biogas.

## I. PRODUCTION OF HYDROGEN

### 1) Coal-based methods

With air-gasification, hydrogen mixed with nitrogen is produced - very suitable for ammonia, but not so good for use as fuel.

For pure hydrogen production from coal one must use oxygen (instead of air) for coal gasification or the steam-iron process, now under pilot plant development at the Institute of Gas Technology, Chicago, USA.

In India, some experimental studies on these new technologies have been proposed by the Central Fuel Research Institute of the CSIR. The project has not yet been developed.

### 2) Electrolytic methods

Development of high efficiency alkaline water-electrolyzers (Allis-Chalmers filter-press type) has been undertaken by the Bhabha Atomic Research Centre (BARC, for short) at Bombay. They use porous nickel bipolar electrodes and asbestos mat separators. BARC has developed the technology for producing these on a commercial scale.

This work has been highly successful and a voltage efficiency of better than 75% has already been achieved. They have just completed a 60 cell module experimental plant capable of yielding  $1000 \text{ Nm}^3$  of pure  $\text{H}_2$  per hour at 20 atmospheres pressure. This will be used for experimental engineering studies to obtain data for scaling-up. The BARC has planned to develop a 100 cell plant with 1 m. dia electrodes with a design capacity of  $28000 \text{ Nm}^3$  of pure hydrogen per hour at 20

sign capacity of  $28000 \text{ Nm}^3$  of pure hydrogen per hour at 20 atm. pressure.

No work has yet been planned for the development of solid polymer electrolyte cells or high-temperature ceramic electrolyte cells, although there is considerable interest in both these.

Photoelectrochemical methods using sunlight: Work closely following the technique developed by Dr. Fujishima and Prof. Honda is currently in progress under my direction at the Indian Institute of Technology, Madras, with financial support provided by the Dept. of Science and Technology. We have been able to reproduce the results reported by Fujishima and Honda with  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$ , with almost the same efficiency.

However, we are confronted with the problems of low conversion efficiency with high band-gap electrodes and poor stability with low band-gap materials.

We are now thinking of changing to a 2-step process, using the PEC cell to generate photovoltaic power and using the latter for electrolysis in a separate cell. This approach has also been recommended by Prof. Gerischer of Berlin. This aspect will be examined further during my present visit in this country.

Photo-biosynthetic methods are considered very important and an elaborate R&D proposal has been submitted to the DST by Prof. V.S. Ramadas, Head of the Department of Botany at the S.V. University, Tirupati, S. India. The work proposed will be based mainly on the use of Anabaena Azollae as the substrate. Our Government recognizes the difficulties and uncertainties of this work, but still is keen on promoting it, because of its far-reaching

potentialities.

## II. STORAGE OF HYDROGEN

The known methods of storage of hydrogen are:

1. As gas in pipelines and underground natural cavities,
2. As liquid hydrogen,
3. As solid metal hydrides.

Gas storage was not discussed at the Workshop meet as it is applicable only to static situations and the engineering problems connected with it can be considered as and when the situation arises. No special R&D effort in India is considered necessary at the present stage.

Liquid hydrogen is recommended mainly by USA for use in aircraft. It will require extensive plant facilities for the liquefaction of the gas and for handling and servicing the liquid. For the USA, this is no problem because they already have the machinery and the technical experience of production and handling of liquid hydrogen on a very large scale in connection with their spare-research programs. Although the case is quite strongly in favour of liquid hydrogen as the most suitable alternative fuel for aircraft, a final decision is yet to be made between liquid hydrogen and liquid methane even in the United States. So, in India, the recommendation is that we should limit our efforts for the present to small scale laboratory work, as part of cryogenic research, for which it is proposed that we should import the necessary equipment.

Metal hydride storage is considered to be of far more urgent importance. A project for the indigenous development of the metal alloys suitable for this purpose has been undertaken by me at the

IIT Madras with the financial support of the Dept. of Science & Technology. We are at present giving attention to the two already established metal alloys, viz. Fe-Ti-Mn and Mg-Ni. We have hardly started experimental work in this area. For the preparation of the metal alloys and their physical characterization, it is proposed to make use of the technical expertise and facilities available at the Bhabha Atomic Research Centre in Bombay.

### III. UTILIZATION OF HYDROGEN

The chemical uses of hydrogen are well known. As fuel, we considered its use for power generation through gas-turbines, IC engines (spark-ignited and compression ignited reciprocating piston types), fuel cells and MHD generators. Work on the use of hydrogen in SIIC engines is already going on, on a limited scale, in the Department of Mechanical Engineering of the Indian Institutes of Technology at Delhi and Madras. It is proposed to step-up this work. At present, rather more attention is being given to the use of bio-gas to run IC engines for farm use in rural areas.

The importance of hydrogen for gas-turbine propulsion is recognized and work on this will be undertaken later at the Gas-Turbine Research Institute (GTRI) at Bangalore.

Work on Fuel Cells has been going on for some years already at the Central Electrochemical Research Institute (CECRI) at Karaikudi, S. India. It is felt that this work should be greatly intensified. The immediate interest is mainly in developing a reversible water-electrolysis cell, which in the reverse mode can function as a Fuel Cell. This will be very useful for solar energy storage and is urgently needed in the country.

The use of hydrogen as a heating fuel both for industrial process heating and domestic uses was recognized, but not discussed at the Workshop Conference as it was not considered urgent at the present time. The use of hydrogen for industrial process heating will need only minor modification of the burners (mainly replacement of the jets) and the Institute of Gas Technology at Chicago, USA, has already done extensive work in this area. In the case of domestic uses, catalytic hot plates, on which the combustion of hydrogen takes place through catalytic action of finely dispersed platinum, are very attractive. This is an excellent new area for research in heterogeneous catalysis. There is some interest in India in the use of H<sub>2</sub> for direct reduction of iron ores.

#### IV. TECHNO-ECONOMIC ASPECTS:

The change-over of the fuel system from oil and natural gas to hydrogen on a nation-wide large scale will imply massive capital investment for the production, distribution and utilization machinery for hydrogen. The economic aspects of this transformation are therefore very important in order to bring about a well-planned phased introduction of hydrogen in the energy sector. No country in the world can afford a sudden total change-over to the new fuel system. For the less developed countries this problem is even more serious.

The problems relating to hydrogen have to be considered in the totality of the demand and utilization of hydrogen - both its present large-scale use in chemical industry and its projected future use as energy carrier. This point requires emphasis because 80 - 85% of the industrial hydrogen is produced from petroleum resources and within another 20 years we have to develop alternative technologies for hydrogen production. If the



additional demand for hydrogen as a fuel is superimposed on the demand for it as an industrial chemical, it becomes a gigantic technological problem which will require careful economic planning in advance.

In the USA this has been investigated through a NASA-supported Systems-Technology Study carried out at the Jet Propulsion Laboratory of the California Institute of Technology. I think similar studies must be undertaken in every country. For India, we have undertaken at the Indian Institute of Technology, Madras, under my overall charge, a Hydrogen Energy Systems-Technology Study with the following principal objectives:

1. to determine the future demand for hydrogen, based on current trends and anticipated new applications, and
2. to identify the critical research and technology advancements required to meet this need, considering the raw-materials limitations, economic constraints and environmental factors.

In this project, which has just been sanctioned by the Dept of Science and Technology, we propose to do a sector-wise analysis of our future energy demands and the manner in which hydrogen can be introduced to substitute for petroleum fuel without undue strain on our economy. In carrying out this project, I will be assisted by another Professor (Prof. S. Ramani), who is very competent and experienced in modern techniques of systems analysis.

#### CONCLUSION:

I have so far given a brief review of the India Government's plans for preparatory Research and Development work for the introduction of hydrogen into our energy system, more as a substitute for petroleum fuels and as a supplement to electricity, on natural scale. Ours is a vast country with limited

financial sources on which there are several other pressures, like education, public health, employment, social welfare and so on.

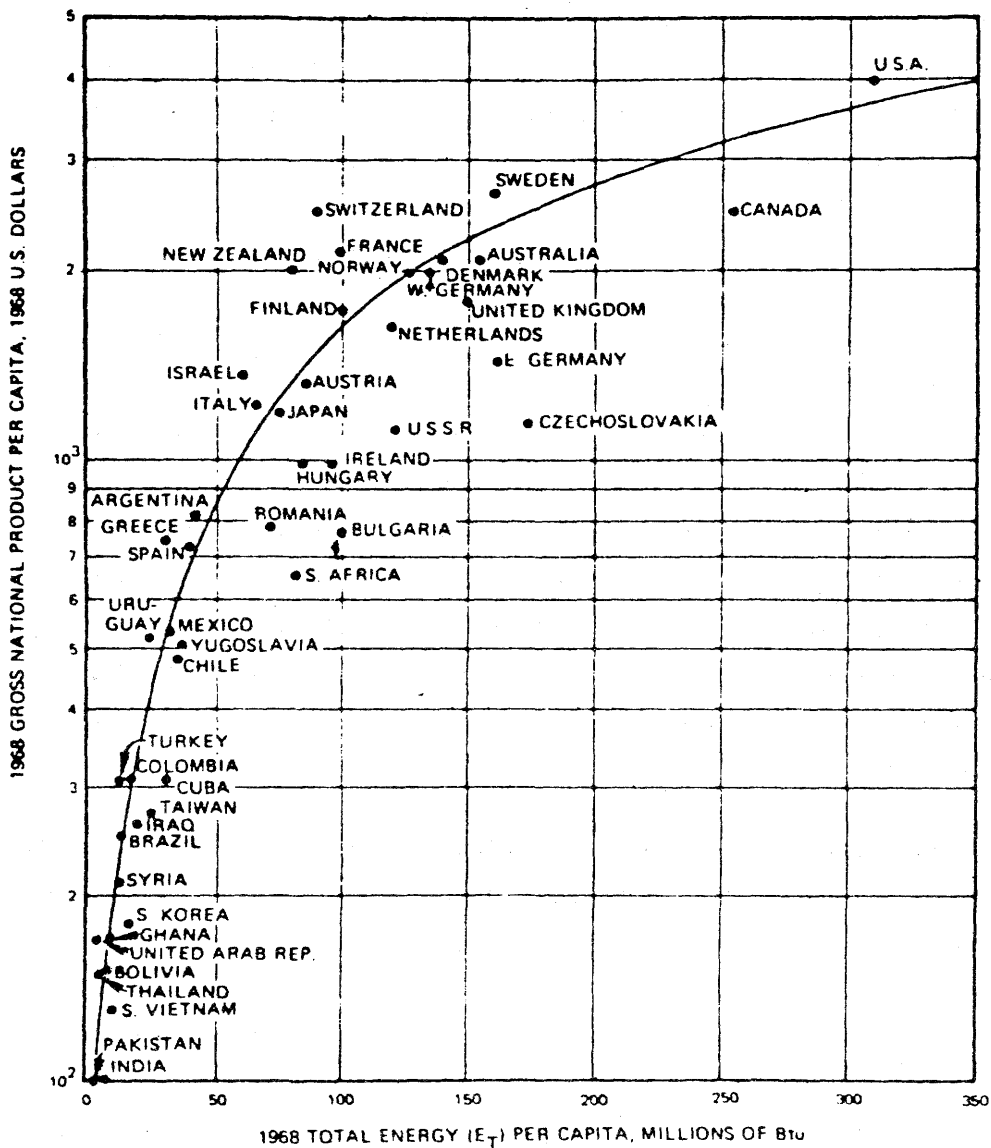
In addition to hydrogen, other alternative substitutes for petroleum fuels are also under consideration. These are methanol, methane (or substitute natural gas) and biogas. The first two can be produced synthetically from coal. Their production and utility as power fuel is being examined in several research projects at the IIT Madras and Delhi and at the Indian Institute of Petroleum, Dehra Dun. Methanol has the advantage of being a liquid fuel which is easily transportable. But its production from coal involves expensive high pressure technology.

There is considerable interest in the use of biogas which can be very economically produced by treatment of sewage and cattle dung with specific micro-organisms. Production of methane gas by anaerobic fermentation of rapidly growing vegetation (such as hyaeynths, which grow very rapidly in watery and marshy areas) is also being actively considered. The use of animal dung gas (called gobar gas) for domestic heating and running water pumps is being popularised in our villages. Our progress in this direction has attracted the attention of even more advanced countries.

In conclusion, the situation in India with regard to the energy problem is that, we are in need of a rapid and massive development of energy resources and we are conscious of the limitations with regard to fossil resources.

Several of our scientific and technical collaboration agreements with other countries include possibilities for joint research programs for the development of alternative unconventional energy sources and energy carriers. We have a fairly big program for the

harnessing of solar energy and in that context hydrogen is likely to play an important role as a means of storage and transmission. I am glad to say that these topics are also included in the S & T Collaboration Agreement between India and Japan and hope that this will be realised in the immediate future. Energy is global problem which calls for urgent global attention.



ENERGY SOURCES (INDIA)

	<u>HYDROELECTRIC</u>	<u>COAL</u>	<u>NUCLEAR</u>
POTENTIAL RESOURCES	Maximum = 41,000 MWe (1) Average = 25,000 MWe (2) (= $221 \times 10^9$ kwh/yr. 60% capacity)	Total estimated = $81 \times 10^9$ T Proved = $21 \times 10^9$ T (about 80% is with ash > 20%) Indicated ~ $30 \times 10^9$ T Inferred ~ $30 \times 10^9$ T  Total Energy potential = $160 \times 10^{12}$ kwhe	Uranium reserves = 52,000 T <sup>(4)</sup> Thorium reserves = 320,000 T <sup>(4)</sup> From U <sub>nat</sub> (thermal reactors with = $7.2 \times 10^{12}$ kwh plutonium recycle) Fast breeder = $208 \times 10^{12}$ kwh Thorium (Fast Breeder) = $1280 \times 10^{12}$ kwh
<hr/>			
ALREADY EXPLOITED	16% of total available = 38% of total installed  Capacity of power generation = 38% of total electricity produced.	Current production = $90 \times 10^6$ T/ yr. Used for electricity generation = $30 \times 10^6$ T/ yr. Electricity = 58% total from coal (Pre- sent) generated	Current production = $4.2 \times 10^9$ kwh/yr

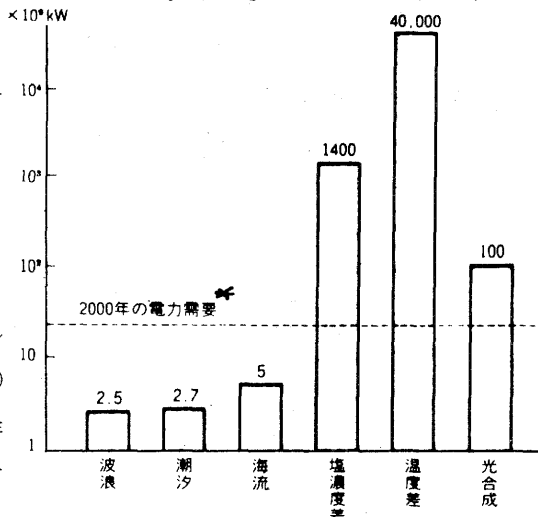
(b) 海洋温度差発電とその近況

東京芝浦電気株式会社 嶋川 浩

1. 海洋エネルギー

海洋エネルギーのほとんどは太陽エネルギーであり、それを温度差・塩濃度差・海流・潮汐・波浪および海洋生物（光合成）の6エネルギーに区分できる。それぞれ図-1の程度の潜在量がであると推定されている。

一方、日本の国土は狭く、陸上の資源に恵まれていない。消費するエネルギーの88%は輸入に頼っている。しかし海には恵まれており200カイリ時代には国土の12倍という広い経済水域を持つことになるので、世界第51位という狭い国土が、海陸合計して実質的に世界第10位（面積で489万km<sup>2</sup>）の大国になるわけである。したがって海洋エネルギーを利用することは、日本として大きな命題であるといえる。しかし、海洋エネルギーが日本にとって重要であるためには、次の4つの条件を満たす必要があろ



〔図-1〕海洋エネルギーの潜在量（地球全体）  
自由世界全エネルギー需要を電力でまかなうとした時に必要な発電設備容量

う。第1は豊富・安定な資源であること、第2は利用技術が確立できること、第3は経済ベースにのること、第4は環境に悪影響を及ぼさないこと等である。以下、その内の最大海洋温度差エネルギー利用について述べる。

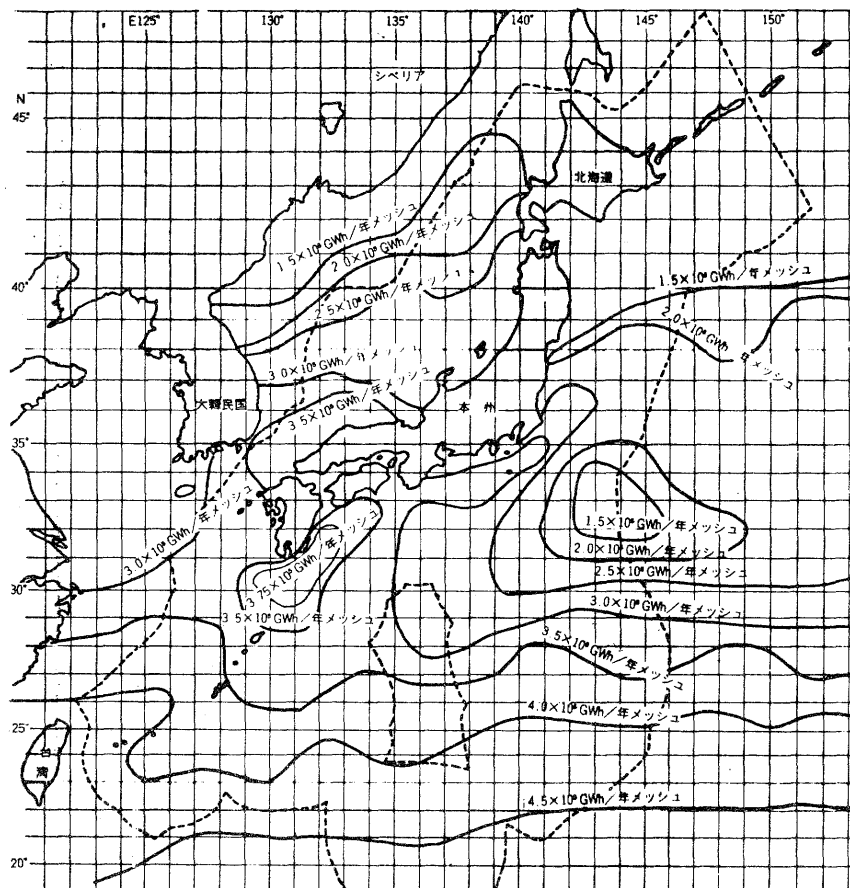
2. 海洋温度差エネルギー

入射した太陽エネルギーによって海の表面は温められる。しかし温められた方は赤道付近では強く、両極に近づくほど弱い。赤道付近の温められ軽くなった海水は次々と表面に沿って極の方向に流れ、冷やされ重くなって沈み、深層を逆に赤道の方に向かって流れ、赤道付近で再び温められ浮上する。つまり地球規模の対流現象で、海の表面と深層に温度差ができる。この温度差を利用して発電をしようというのが海洋温度差発電である。その具体的なやり方については、2で述べることとして、まず前述の第一条件をどの程度満たしているかについて述べよう。

年中日照の強い赤道付近では海の表面水温は高く、年間変動も1~2℃である。緯度が高くな

ると表面水温は下がり年間変動幅も大きくなる。一方、深層の水温は低く年間ほぼ一定である。

赤道と緯度15°の間の海の表面温度は冬になっても1°~2°しか低下しないので、この海域海洋温度差発電の資源量は大きい。日本近海では夏の表面温度はかなり高いが冬は南部で8°C、北部で15°C程度下がるので、日本近海の資源量は冬は少なくなる。それでも年間を通計してみると図-2のごとく、なお大きな量である。図のメッシュは緯度1°経度1°の大きさに、実線にそった数字は、それぞれの部分の1メッシュ当りの年間発電可能量を示す。たとえば、大隅半島沖の1メッシュの海面(面積 $10^4 \text{km}^2$ )から年間 $3.75 \times 10^{11} \text{kWh}$ の電力(日本の年間総発電量の80%に相当する大きさ)が得られるはずである。経済水域全体(図中点線の内側)ではその200倍以上になる。もちろん実際にはいろいろの技術的・社会的な制限が加わるので、全海面を発電に利用するのは無理であろう。しかしながら前節で述べた第一条件を満たすことは確かといえよう。

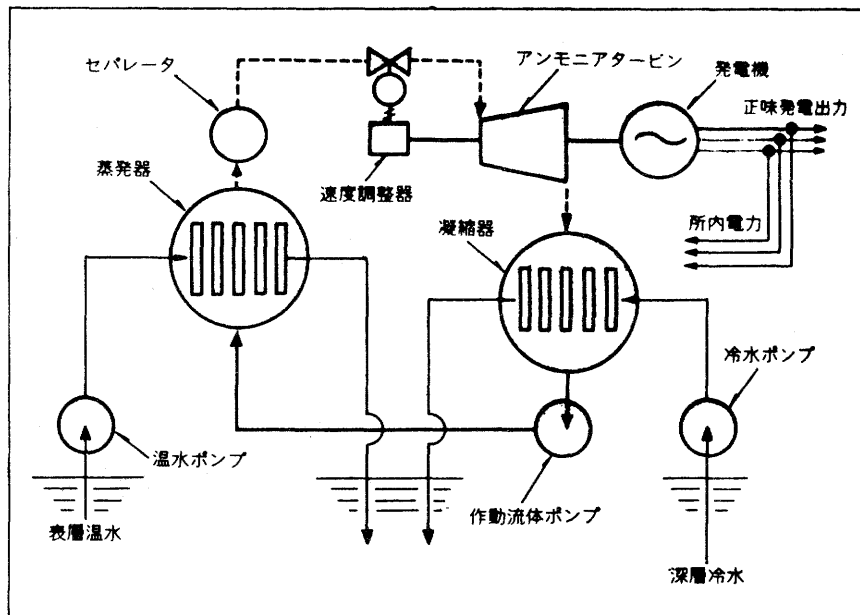


〔図-2〕日本周辺の海洋温度差発電資源図 冷水取水深度600 m, GWh/年メッシュ単位の数字は経度1度, 緯度1度のメッシュの年間発電可能量を示す。

### 3. 海洋温度差発電所と開発の情況

海の温度差を利用して発電するアイディアは19世紀末に出されており、1930年にはネオンサインの発明者として有名なフランスのクロードがキューバで実験を行ったが、いまだに実用化されていない。これを今日の進歩した技術で見なおそうというわけである。

現在5つの方式が検討されているが、まず、最も有望と思われる研究も進んでいる図-3に示す方式について述べる。つまり28℃前後の温かい表層海水でアンモニア、あるいはエアコン等で使われているフロンなどの低沸点作動流体を蒸発器により気化し、タービンを駆動し発電した後、500~1,000 mの深層から汲み上げた7~5℃の冷海水で冷やす凝縮器で液化し、再びポンプで蒸発器におくる。つまり、高低熱源の温度差20℃程度のタービン発電である。ただいま佐賀大学や電子技術総合研究所の研究室では、1kW級の発電実験に成功している。



〔図-3〕 海洋温度差発電（クローズドサイクル方式）の原理図

しかし実用化するためには、まず発電プラントとして技術的に建設できるか、また経済ベースに乗るか、について見通しをつける必要がある。日本・米国また最近西欧でも、発電プラントの概念設計を行い、技術的問題点、経済評価を行っている。たとえば、図-4に示す昭和51年サンシャイン総会研究で試設計を行った水型100MW海洋温度差発電所では、円心二重円筒は直径70m、高さ65m、内外円にまたがって放射状に配置された上段8本の水平円筒には蒸発器が収容され、下段8本には凝縮器が収容される。発電システムは25MWのタービンに蒸

発器・凝縮器各2基を組み合わせたモジュール4式で構成される。下方海底に向かって伸びている冷水取水管は外径11.6 m、長さ400 mである。水面上に伸びる太い円筒は二重で、内筒には上部の居住区と下部の機器室の連絡エレベーターを設け、その外周が温水取水管になっている。主体構造材料はPSコンクリートである。このような大型構造体の建設および設置には北海の石油掘削用重力式コンクリートプラットフォームの技術がたいへん役立つ見込みである。また水深500 m以上の大水深の海域に係留し、海底送電ケーブルで陸地に送電するのも基本となる技術はあるが、今後開発する余地は多い。

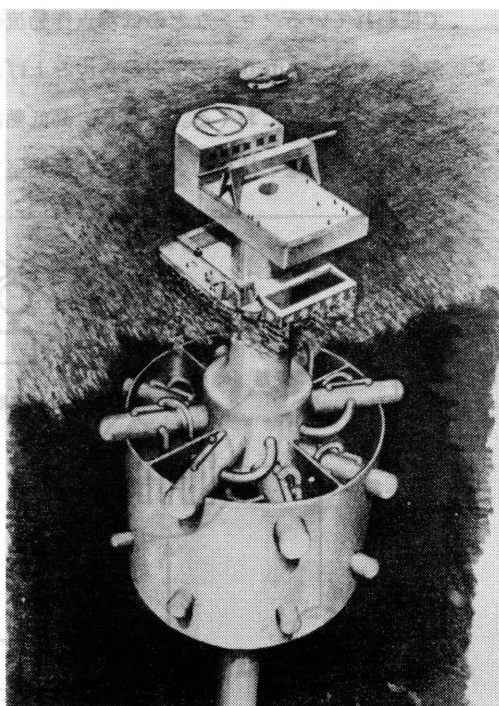
この発電所は発電出力100 MWであるが、取水および作動流体（アンモニア）循環ポンプ等の動力として約25%が消費され、送電端出力は77.2 MWとなる見込みである。建設単価は65万円/kW、電力単価は9.56円/kWh（いずれも送電端ベース）という希望のもてる値が得られた。建設費の中では熱交換器（蒸発と凝縮用）は耐蝕性および生物汚水の除去を配慮したため、チタンを使用した関係もあって、コストの約40%を占めている。

いいかえれば、建設費を下げるポイントは、安くてよい熱交を開発することであろう。

米国エネルギー省はこれよりも、もっと楽観的な見通しを最近発表している。すなわち温度差22.2℃の条件で、建設単価1,938ドル/kW（チタン熱交換使用）ないし1,024

ドル/kW（アルミ熱交使用）、1ドル200円換算で、それぞれ38.8万円/kWないし20.5万円/kWという単価である。ただし、この中には技術開発費は含まれてはいない。なお距岸140 kmの海上発電所からの直流送電システム（AC⇔DC変換を含む）の建設単価を400ドル/kWと見ており、結局陸岸わたしで、電力単価は0.047ドル/kWh（内送電コスト0.004ドル/kWh）、円換算で9.4円/kWhになるとみている。

電子技術総合研究所と佐賀大学の実験研究では、発電サイクルの最適条件の設定、最重要機器の熱交換器の開発などが進められている。すでに高性能伝熱管やプレート熱交など、トップレベルの成果が得られている。



〔図-4〕100 MW海洋温度差発電プラントの外観図(51年度設計)



新エネルギー開発の面で米国が着目したのは1973年、日本とほぼ同時期であるが、その後大いに力を入れ、現在の年間研究開発予算は日本より2桁大きく、研究開発をシステムティックに推進している。79年にはハワイ島沖に50 kWのミニ発電所、1980年には1,000 kWの実験発電所が実現する見込みである。またそれらのベースになる熱交換器の開発、これらの海深における試験をはじめ各種の技術が大がかりでシステムチックに開発されつつあるが以上述べたことから、前節の第2および第3条件も満たす見通しが立ちつつあるといえよう。

#### 4. 送電以外のエネルギー輸送

海に浮かぶ海洋温度差発電所上に工場を併設し、電力を現地で利用する場合は別として、陸上での電力利用が主体であるから、前節で述べた①海底ケーブル送電を行うか、又は②水素その他の化学エネルギーに変換輸送し、これを陸上で電力に再変換する、乃至は③電力化をやめて直接利用をはかる三つの途がある。化学エネルギーによる輸送は米国のIGTが数年来検討をすすめてきた。たとえば②の場合は電力→化学エネルギー→電力という二回の変換の効率が問題であり、水素・アンモニア・金属その他について比較検討し、距岸200マイル程度の場合、海上で電解しLiを製造、陸上でLi電池として利用するのが最も総合効率がよいが、それでも陸上における電力単価(前節参照)は、海上における発電単価の2.5～3倍になるので実用性はないとしている。しかし発電単価が0.01ドル/kWh程度まで下がれば、水素をエネルギー運搬媒体としても実用性が出てくる見込、すなわち、経済ベースにのる電力が得られ、また水素の大規模利用の途も開けてくるはずということになる。

#### 5. ウラン採取など工業的な価値

赤道付近の海域は発電には最適であるが、日本への直接送電は期待できないので、工場を併設し、電力でアルミニウムを製錬するとか、水を電解して水素を生産し、化学エネルギーに変換し日本に送る方式などである。しかし、日本として当面もっと重要なのは海水ウラン採取への利用と考えられる。

海水中のウラン濃度は0.003 ppmという大変な薄さである。海洋温度差発電所は1 kW(正味出力)当たり毎時25 t前後の大量の海の水を使用するし、発生電力で揚水ポンプを駆動するとさらに大量の海水を利用できる。前述の100 MW海洋温度差発電所にあてはめると、年間110 t位のウランがとれる見込みであり、これを濃縮すれば、700 MW軽水炉発電所を1年間稼動されることができるといえる計算になる。

## 6. 水産資源増強に果たす役割

わが国の総漁獲量は約1,100万t、これまで、その内の450万tは他国の経済水域内であった。200カイリ時代には日本の経済水域の魚類生産性を上げ、減った分を補う必要がある。

海の魚類生産性を調べてみると、表-1のとおり、ほとんどの魚介類は沿岸水域と湧昇水域で生産される。湧昇域は地形や海流の関係で、栄養塩に豊かな深海水が表面に湧昇し、太陽の光を受け生合成が盛んに行われる海の特異点で、当然好漁場である。温度差発電所は人工で湧昇を起こすわけであるから、工夫をすれば、周辺の海の魚類生産性が向上する可能性は大きい。すでに普通の電力で深海水を汲上げ、エサなしで魚介類の養殖実験に成功している事例も米国にある。

世界の海洋と魚類生産能力 (表-1)

海 域	面 積 (a)		魚類生産量 (P) 魚 重 量 (t)	魚類生産性	
	km <sup>2</sup>	%		P/a (t/ km <sup>2</sup> )	%
大 洋	326×10 <sup>6</sup>	90	1.2×10 <sup>6</sup>	0.003	10 <sup>-3</sup>
沿岸水域	36×10 <sup>6</sup>	9.9	1.2×10 <sup>6</sup>	3.3	0.99
湧 昇 域	3.6×10 <sup>5</sup>	0.1	1.2×10 <sup>6</sup>	333.	99

## 7. 環境に及ぼす影響

海洋温度差発電所は、太陽エネルギーが海で熱化する道順のごく一部に変化を与えるだけで、新しいエネルギーをつけ加えるわけではないので比較的問題は少ないし、発電所の冷排水を混合し、それと等しい温度の深さに放出する場合はとくに問題はないとみられる。しかし魚類の生産性をあげるため、表層に冷水を放出する場合は、生物相の変化以外に大規模に実施すると海象・気象にも影響を及ぼすことは考えられる。これは湧昇海域や冷水塊等の自然現象との対比や、理論解析等で検討をすすめる必要があるし、すでに始まっている。つまり、前述の第4条件を満たす可能性はあるが、プラス効果とマイナス効果の両方に注目したアセスメントと実験発電所等によって確認する必要がある。

## 8. その他の海洋温度差発電の方式について

3.で述べたクローズドサイクル方式よりももっとシンプルなのは、クロードが1930年代にキューバで22kWの発電に成功したオープンサイクル方式である。すなわち、温かい海水を真空蒸発させ、この蒸気圧でタービンをまわした後、凝縮器内で冷海水に接触冷却凝縮するやり方である。この方式はシンプルな上に、熱交の生物汚水の問題が少ない点が良いが、装置が巨大であり、海水にとけれガスの排気が必要とするので、その後見捨てられた形であった。最近FRPタービン翼の使用、PSコンクリート容器の利用など、新技術によってこの方式を見なおそうという動きがある。また、この二つを組合せたハイブサッドサイクル方式も検討されは

じめた。これら三つの方式は普通の熱機関であるが、この他に温海水を持つ熱エネルギーを位置のエネルギーに変換し、海水を高所にあげ落差を利用し水力発電を行う、ミストサイクル、フォーム（泡）サイクルとよぶ新しい方式が考えられ、米国で目下基礎実験が行われている。海水を上を上げる原動力は両方式とも温度差による蒸気圧差であるが、前者は霧化し、後者は泡のかたちで海水を揚水する。ちなみに25℃と5℃の温度の海水の熱容量の差は、290 mの水頭に相当する。

## (2) 第22回 定例研究会

### (a) 化学プロセスのエネルギー的考察

東京大学工学部 苗木 和雄

1. 化学プロセスは従来は物質・材料製造に応用されてきたため、反応収率、反応の選択性などの面での研究は多く行われてきたが、エネルギー的な面からの検討はあまり行われてなかった。しかし省エネルギーが叫ばれ、また水素の熱化学製造法、ケミカルヒートパイプなど化学プロセスがエネルギー変換・貯蔵・輸送の重要な手段として考えられるようになるに及んで、化学プロセスのエネルギー的立場からの検討が重要な課題としてクローズアップされて来た。演者は幾人かの人達と共同でこうした問題に取り組んでいるので、その一端を紹介する。

#### 2. 原単位によるエネルギー効率の評価

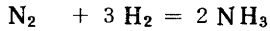
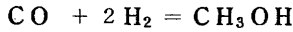
先ず当面化学プロセスの原単位を手掛りにして、現行プロセスのエネルギー効率がどの程度のものか評価してみる。この評価法はエンタルピーベースで行うもので、次のように仮定する。

- (1) 原料物質・生成物質を完全に酸化した際発生する熱量をもって、その物質の潜在的なエンタルピーとする。有機物では完全に $H_2O$ 、 $CO_2$ になるまでに発生する熱量であり、Feの場合には $Fe_2O_3$ になるまでの発生熱量である。
- (2) 外部からの加熱のために加えられた熱量は、そのまま勘定に入れる。
- (3) 電力は火力発電の効率が35.1%として得られたものとして計算する。

図1において $h_i$ は原料1モル当りのエンタルピー、 $n_i$ はモル数、 $Q_1$ は加えられた熱量、 $W_1$ は電力で $J$ は熱への換算係数である。同様に得られた生成物質1モルのエンタルピーを $h_j$ 、モル数を $n_j$ とする。このように仮定すると、このプロセスの熱効率 $n$ は次のように定義できる。

$$n = \frac{\sum_j n_j h_j}{\sum_i n_i h_i + Q_1 + J W_1} \dots\dots\dots (1)$$

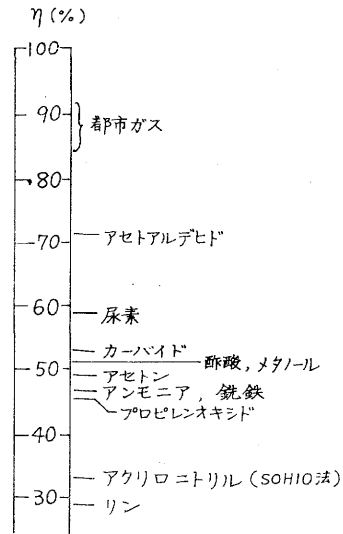
種々の実際のプロセスについて計算した結果の一例を図-1に示す。これを見ると、最もエネルギー効率の良いものは都市ガスで90%前後の値を示す。次はアセトアルデヒドで、アセトアルデヒドはエチレンの直接酸化によって一段で製造されるが効率は70%である。またメタノール、アンモニアはいずれも炭に水素を水蒸気改質して $CO$ 、 $H_2$ をつくり、次に



の合成反応でそれぞれつくられる。いずれも反応は2段で行われ、その総合熱効率は約50%である。1段当たりの効率がアセトアルデヒド同様70%とすれば、2段の合成反応の効率が $0.7 \times 0.7$ で約50%になるのもうなづける値である。

電気化学工業は多量の電力を消費する。電力を得る段階で既に35.1%と効率が低くなるので、電力多消費型の電気化学工業製品はどうしても効率は低く、例えばリンはようやく30%にしか過ぎない。

これらの結果をまとめると、反応1段の効率は約70%位と見当をつけておくとよいと思われる。



〔図-1〕 原単位を用いて計算した化学プロセスの熱効率

### 3. エクセルギーにもとづく化学プロセスの検討

2で述べた方法はエネルギー保存例、すなわち第一法則に基づく効率の評価法である。しかしよく知られているように、1000 Kの熱1 kcalと500 Kの熱1 kcal とでは、その利用価値は大きく異なるので、その質的な差をも考慮に入れた評価も必要である。エクセルギー (exergy) あるいは availability と呼ばれる量はこのような質的差を考慮に入れた量で、以下にこれを説明する。

#### 3-1 エクセルギーの定義

ある物質のエンタルピーをH、エントロピーをSとする。いまこの物質を基準状態(圧力 $P_0$ 、温度 $T_0$ 、通常圧力1気圧、温度25°Cにもたらした時に吸収した熱量をQ、得られた仕事をWとすると、

$$H + Q = H_0 + W \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。従って、

$$W = H - H_0 + Q$$

最大仕事の取り出し得るのはこの変化が可能的に行われた時で、その時は第二法則により、

$$S_0 - S = \frac{Q}{T_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

これを(2)に代入すれば、

$$W_{\max} = H - H_0 - T_0 (S - S_0) = \varepsilon \quad \dots\dots\dots (4)$$

この取り出し得る最大仕事  $W_{\max}$  をエクセルギーといい、 $\varepsilon$  で示す(4)が、エクセルギーの定義式である。

### 3-2 エクセルギーの温度・圧力・濃度依存

(4)より、

$$\begin{aligned} d\varepsilon &= dH - T_0 dS \\ &= C_p dT - T_0 \cdot \frac{C_p}{T} dT \\ &= \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) C_p dT \quad \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

$C_p dT$  は温度が  $dT$  変化した時吸収した熱量で、仕事として取り出し得るのはその  $(1 - T_0/T)$  であることを示している。これは、高温部  $T$ 、低温部  $T_0$  の熱機関のカルノー効率と一致している。 $C_p$  は温度の関数であるが、 $T$  と  $T_0$  の間の平均比熱を  $\bar{C}_p$  で示せば(5)より、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \int_{T_0}^T \bar{C}_p (1 - T_0/T) dT \\ &= \bar{C}_p \left\{ (T - T_0) - T_0 \ln \frac{T}{T_0} \right\} \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

となる。通常は(6)を用いて温度  $T$  の物質のエクセルギーが計算できる。

次に圧力依存を考えてみる。やはり(3)より、

$$\begin{aligned} d\varepsilon &= dH - T_0 dS \\ &= TdS + VdP - T_0 dS \\ &= VdP + (T - T_0) \frac{dS}{dP} dP \\ &= \left\{ V - (T - T_0) \frac{dV}{dT} \right\} dP \quad \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

故に、

$$\varepsilon = \int_{P_0}^P \left\{ V - (T - T_0) \frac{dV}{dT} \right\} dP \quad \dots\dots\dots (8)$$

理想気体の場合には、 $PV = RT$

$$\varepsilon = \int_{P_0}^P \left\{ V - (T - T_0) \frac{R}{P} \right\} dP$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{P_0}^P P T_0 \frac{dP}{P} \\
&= RT_0 \ln \frac{P}{P_0} \quad \dots\dots\dots (9)
\end{aligned}$$

また濃度依存は、活量を a で表わせば

$$\varepsilon = RT \ln \frac{a}{a_0} - RT(T - T_0) \cdot \left( \frac{\partial \ln a}{\partial T} - \frac{\partial \ln a_0}{\partial T} \right) \dots\dots\dots (10)$$

となる。

### 3-3 物質の標準エクセルギー

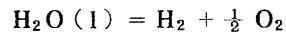
3-2 では T, P, a など物理的な条件の変化によって、物質のエクセルギーがどのように変わるかを考えたが、物質には物質固有のエクセルギーがある。例えば燃料は空気中の酸素と反応して熱を出す、CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oからは何の熱も取り出すことはできない。このような物質固有のエクセルギーを化学エクセルギーという。さて環境温度 T<sub>0</sub> である化学変化が起こったとすると、その時の自由エネルギー変化は、

$$\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S \quad \dots\dots\dots (11)$$

である。(11)と(4)の比較から、環境温度 T<sub>0</sub> ではエクセルギーとΔGとは一致することがわかる。従って、いくつかの物質を基準物質として選びエクセルギーを0とすれば、他の物質のエクセルギーは(11)によって決めることができる。基準物質としては H<sub>2</sub>O・空気・炭酸ガスなど、これ以上エネルギーを取り出せないと思われる物質を基準物質として選ぶ。そうすると、1気圧、25℃の酸素のエクセルギーは(9)より、

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{O_2}^\circ &= RT_0 \ln \frac{1}{0.21} \\
&= 0.94 \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}
\end{aligned}$$

と求められる。次に水を



のように分解した時の標準自由エネルギー変化は、56.69 kcalであるから、

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{H_2}^\circ + \frac{1}{2} \varepsilon_{O_2}^\circ - \varepsilon_{H_2O}^\circ &= 56.69 \\
\varepsilon_{O_2}^\circ = 0.925 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad \varepsilon_{H_2O}^\circ = 0 &\text{を代入すると,} \\
\varepsilon_{H_2}^\circ &= 56.69 - \frac{1}{2} \times 0.925 \\
&= 56.22
\end{aligned}$$

表-1に、このようにして求められた標準エクセルギー値の例を示す。

[表-1] 標準エクセルギー-ε°の値

物質	標準エクセルギー		基礎物質
	kcal・mol <sup>-1</sup>		
O <sub>2</sub>	(g)	0.94	空気
N <sub>2</sub>	(g)	0.16	空気
C	(s)	98.12	CO <sub>2</sub> ; P = 0.003
Hi	(g)	56.22	水
Al	(s)	188.39	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fe	(s)	87.99	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S	( )	144.07	CaSO <sub>4</sub> ・2H <sub>2</sub> O selenite
Ni	( )	58.19	NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O
Cu	( )	34.37	Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>
Zn	(s)	80.65	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(s)	0	
CaO	(s)	26.37	
CaCO <sub>3</sub>	(s)	0	
CO	(g)	65.81	
CO <sub>2</sub>	(g)	4.81	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(s)	0	
H <sub>2</sub> O	(g)	2.05	
HCl	(g)	10.95	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(l)	37.24	
MgO	(s)	12.14	
NH <sub>3</sub>	(g)	80.47	
SO <sub>2</sub>	(g)	73.26	
SO <sub>3</sub>	(g)	56.96	
H <sub>2</sub> S	(g)	192.27	
ZnO	(s)	5.04	

### 3-4 化学プロセスのエクセルギーフロー図

化学プロセスの一例として、硫化鉱を原料として98%硫酸を製造する接触式硫酸製造法についてエクセルギーを計算し、これをもとにして作成したエクセルギーフロー図を図-2に示す。これを見ると燃焼炉ならびに吸収塔の所に大きいエクセルギー損失のあることがわかる。この損失原因を究明することにより、省エネルギー対策がたてられる。





## (b) 燃料電池開発の近況

富士電機製造株式会社 杉本忠男

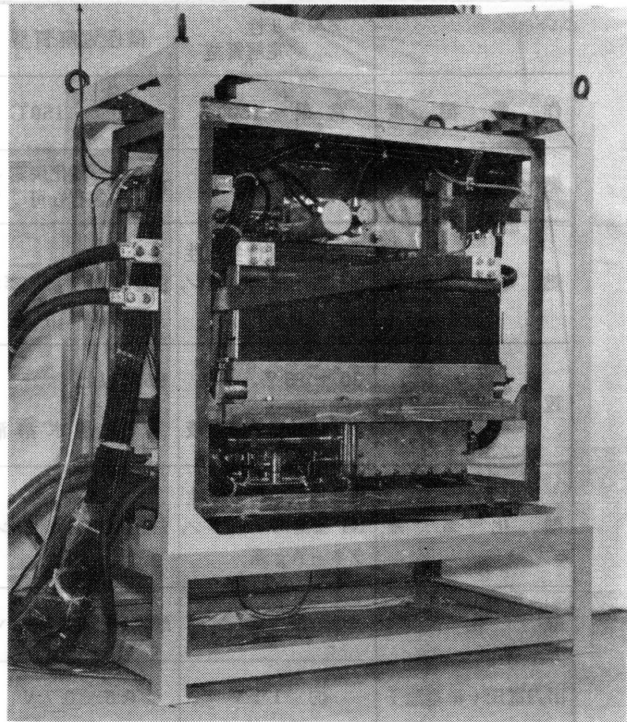
世界における燃料電池の研究の歴史は非常に古く、1800年代にまでさかのぼることができる。しかしながら世界的に研究が活発になったのは1955年頃からであり、我国においても1960年頃より各所において研究が始められた。会社関係では松下電器・三洋電機・日本電池・湯浅電池等を中心にして研究開発がスタートされ、取扱いのし易さから、液体燃料であるヒドラジン、あるいはメタノールを燃料とする常温型燃料電池が、燈台用電源として日本で初めて実用試験に供された。これと平行して大学・研究機関関係では、京大・名大・大工試を始めとして、各所で活発な研究が行われたが、その後会社関係でも富士電機・日立・東芝等の重電機グループも研究に参入して来た。燃料電池の主なるタイプは第1表の通りであるが、当初は実験のし易さもあって、常温型のアルカリ性酸水素燃料電池に研究が集中し、電極も活性炭等の炭素材料に貴金属系の触媒を付着させたものが多かったが、撥水性・触媒性能・寿命等の観点より、現在ではラネー合金系の電極が主流となっているように思われる。液体を燃料とする常温型燃料電池は、燃料の取扱いはし易かったが、ヒドラジン燃料の場合には、燃料が高価であるとともに、反応の副分解によるアンモニアの生成の問題もある。またメタノール燃料の場合には、反応生成物により電解液が汚染されて、電解液を絶えず交換する必要があるために、軍用等の特殊用途以外には展開する可能性は少ないものと思われる。高温型の炭酸塩電解質電池も名大や富士電機等により研究が行われた。

この系では高温反応なので、電極の触媒に関しては余り心配しなくても、反応が可成りスムーズに進行するようであるが、電解質が炭酸塩であるために、高温による腐蝕に対して安い構造材料が使用できず、高温なるが故に、熱膨脹等をも考慮した装置の設計の難しさ、更に空気極に送る反応ガス中に絶えず炭酸ガスを混入させて送らなければならないというような技術的な難しさもあり、日本では現在研究は全く行われていない。固体電解質燃料電池に関しては、電解質が固体であり、かかる面での取扱いのし易さはあるが、電解質の電気抵抗を減らすために、非常に薄い電解質層をいかにしてつくり、しかもこれを実際の電池としてどのように構成して行くかということに、問題の第一ポイントがある。勿論更に高温なるが故の、構造材料の選定の難しさはまぬがれない。日本では現在、主として電総研を中心として研究が行われているに過ぎない。酸性電解質燃料電池に関しては、米国の研究開発が非常に進んでいるために、我国においては部分的に追試が行われているにすぎない。この電池は電解液が高濃度の磷酸であるために腐蝕性が強く、構造材料にタンタル等の高価な材料を必要とし、また耐蝕性の点から、電極材料としても炭素織

維を基材として、触媒には白金などの貴金属を使用するなどコストアップ要因が多いが、電解質が酸性なので、燃料水素の中に一酸化炭素が混入していても問題のない利点はある。しかしながら燃料電池は、実用化に当って、燃料の変換効率が他の発電方式に較べて50%以上と可成り高いことが予想され、また燃焼生成物も水と二酸化炭素で公害問題もなく、発電装置に可動部分が少ないので、騒音問題も少ないなど優れた特徴を有している。当社の研究は昭和36年頃より開始されたが、当初は常温酸水素型・炭酸溶解塩型・固体電解質型とあらゆる電池の調査実験を行ってみた。

検討が進むにつれて、実用化のし易さなどから次第に常温酸水素型一本に研究をしばり、昭和48年に我国最大の10 KW常温酸水素型燃料電池（第1図）を防衛庁に納入した。その後研究の進展とともに、電力中研と燃料電池の電力系統への導入時における技術的問題に関する協同研究を実施している。更に昭和53年度より通産省工技院のサンシャイン計画の一環として、常温酸水素型燃料電池の開発委託を受け、100 KWの発電システムを目標に開発をスタートした。世界的にみても一時多くの研究者が参入していた燃料電池の開発研究も、最近では大分落着きを見せ、米国の開発がとびぬけて進んでいる外は、ドイツのシーメンス社が根強く研究を継続している位である。米国においてはUnited Technologies社が開発の中心であり、既にコミュニティー

用の40 KWの酸性電解液型の電池が実用試験に入っており、昭和55年頃には東京ガス・大阪ガスの協力によりこの電池が我国にdemonstration用として持ち込まれる予定である。一方発電用として4.8MWの酸性電解質燃料電池実証プラントがニューヨークにおいて建設中であるが、現在運転の予定がやや遅れているようである。この建設コストは#300~400/KWとされている。更に電池価格の引下げ、使用燃料の多様化を目標に、熔融炭酸塩燃料電池の開発研究も1985年の実用化をめざして、平行して進められている。



〔第1図〕 10 KW常温酸水素燃料電池

燃料電池は当初は小規模なビル用電源として実用テストを繰返しなが、都市用の分散発電所へと実用化が進むものと思われるが、原子力発電所の増加に伴う電力需要オフピーク時のエネルギーの有効利用のために、夜間に水を電解して水素と酸素を製造し、電力需要のピーク時に、水素による発電を行うなどの方式も提案されている。

しかしながら、燃料電池の実用化のポイントになるコスト・触媒・寿命・燃料効率等に関して実用機による実証データが未だ不十分であり、米国における実証プラントの運転が待ち望まれる所であるが、エネルギー資源に極めて乏しい我国としては、独自の研究開発もより強力に行い、国家百年の計を打ち立てる必要があるものと考えられる。

( 参考文献 )

小林 喬 : 機械学会誌 81 458 ( 1978 )

「燃料電池の現状と動向」

[表-1] 各型式の燃料電池の概要

	アルカリ性 電解質型	酸性電解質型	固体電解質型	溶融塩電解質型
作 動 温 度	常 温 ~ 150℃	130 ~ 150℃	800 ~ 1000℃	500 ~ 800℃
燃 料	水 素	水素 (一酸化炭素 含有も可)	水素, 一酸化炭素	水素, 一酸化炭素
燃 料 電 極	貴金属触媒付多孔性 Ni またはカーボン, ラネ-Ni 系	白金触媒付カーボン	60 Vol% Ca + 40 Vol% (ZrO <sub>2</sub> )0.85 (CaO)0.15	Ni, P
電 解 質	30 ~ 85 % KOH水溶液	96%以上 磷酸水溶液	(ZrO <sub>2</sub> )0.85 (CaO)0.15 等 のホタル石型固溶体	Li-Na-Kの 炭酸塩混合物
酸 化 電 極	貴金属触媒付多孔性 Ni またはカーボン, ラネ-Ag 系	白金触媒付カーボン	例えば (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )0.98 (SnO <sub>2</sub> )0.02	Ag, NiO
酸 化 剤	酸 素	酸素(空気でも良い)	酸素(空気でも良い)	酸素+炭酸ガス
出力電圧(単電池)	約 1.1 V	0.6 ~ 0.7 V	約 0.7 V	約 0.8 V

### (3) 第23回定例研究会

#### 第2回世界水素エネルギー会議報告

##### (a) 水素製造関係

東京工業試験場 竹盛欣男

第2回世界水素エネルギー会議は1978年8月21～24日ツェーリッヒの工科大学で行われ、38ヶ国から約500人が参加した。製造・貯蔵・輸送・利用・一次エネルギー・評価・環境保安等の分野にわたり、12のセッションが5会場に分かれて行われた。各国の研究発表を分野別に示すと表-1の通りである。製造では米国・西独・日本・イタリー(CEC・EURATOM共同研究センター)は熱化学法の報告が多く、フランスからは水電解の研究が多く発表された。その他の方法では光エネルギー利用の方法として半導体を用いる光電気化学・光化学・光生物化学の諸方法による水素製造について報告された。高温ガス炉の開発状況については西独での研究成果が紹介され、AVRに継いで1980年から300MW THTRの実験開始予定であり、また5年前からsteam reformerを組込んだPNP 3000 MW(950℃)のフィージビリティ・スタディーが行われており、メタン改質と石炭ガス化とのカップリングが検討されているようである。貯蔵・輸送に関しては金属水素化物の研究報告が多く、種々の合金の特性等に関する基礎研究、及び貯蔵・利用等について報告された。またパイプライン輸送、液体水素貯蔵についても二、三報告された。利用については、米国における住居・自動車の燃料としての水素実用化試験が紹介され、また水素用エンジン・燃料電池・ヒートポンプへの利用などが報告された。

本稿では、水電解と熱化学法による水素製造の研究について二、三紹介する。

##### 1. 水電解

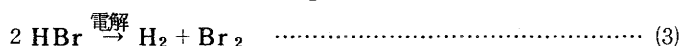
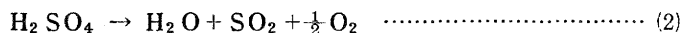
水電解では主として高温アルカリ電解・SPE電解・高温固体電解質電解の研究が発表された。アルカリ電解では電極・隔膜・材料・腐食などが研究課題となっている。陽極については $\text{NiLn}_2\text{O}_4$ で表わされるプロブスカイト構造の金属酸化物、テフロン— $\text{Co}_2\text{O}_4$ 複合電極、酸化ニッケルなどが報告された。隔隔の新材料としてテフロン—チタン酸カリウム繊維( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )複合膜などが検討されている。アルカリ電解は実用化に最も近いものといわれており、Applebyら(Proceedings of 2nd WHEC, P 227)の基礎研究では120℃ $1\text{ A/cm}^2$ で1.5～1.6Vの性能を得ている。SPE電解についてはGE社、Billings社が発表し、電解質ポリマーはNafion、電極は現在のところ白金などの貴金属が用いられているようである。GE社の開発計画では、約 $1\text{ A/cm}^2$ 、100 psiにて浴電圧を1981年後期には1.65V、

1983年には158 Vとすることを目標にしている。高温固体電解質電解については西独から報告された。1975年からHOT ELLYプロジェクトで開発に力を入れており、Doner System社・LURGI社の報告では、陽極にペルブスカイト構造の混合酸化物、陰極にはニッケルサーメットを用い、イットリア安定化ジルコニア固体電解質にそれらを噴霧焼結させた多孔質電極により、約0.4 A/cm<sup>2</sup>の電流密度で1.3 Vの極間電圧を得ている(900℃, 20バル) また、核熱を利用する石炭ガス化プロセスとして計画されている高温ガス炉をこの高温固体電解質電解槽と結合させたプロセスを想定し、水素発生総合熱効率として41%程度を推算している。

## 2. 熱化学水素製造

今回目立ったものは、亜硫酸—ハロゲン系サイクルに関するものであり、詳しい実験研究、化学工学研究、材料研究、熱効率評価などの報告が行われた。ウェスチングハウス法についてはこれまで詳しく紹介されているので、イスブラMark13及びGeneral Atomic社SO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>サイクルについて述べる。

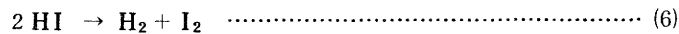
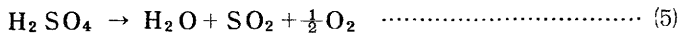
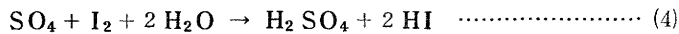
イスブラMark13(SO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>ハイブリッド法)：このサイクルは次式(1)~(3)で示され、HBr電解を含むハイブリッド法である。



イスブラ研究所はこのサイクルによる熱化学法として、初めてのクローズドサイクルの水素生成実験装置(100ℓ H<sub>2</sub>/hr)を発表した。フローシートを図-1に示す。反応(1)はA, B二つの反応塔で行われ、先ずAでは、Bから送られるSO<sub>2</sub>を過剰のBr<sub>2</sub>の存在下で反応させてSO<sub>2</sub>を含まないHBr + Br<sub>2</sub>混合物をBr<sub>2</sub>蒸溜塔に送るようにする。反応(1)Bでは臭素蒸溜塔からのBr<sub>2</sub>と硫酸凝縮器からのSO<sub>2</sub>とを反応させるが、ここでは反応(1)の40%程度が進行し、残りがAで進行するように調節するのが好ましいようである。また反応(1)A, B共に反応器底部の溜りを塔の頭部に循環させて気液接触をよくする。反応(1)で生成した硫酸は浪縮器に送られ、溶解しているHBr, Br<sub>2</sub>と共に水を蒸発させて95~100%に濃縮され、硫酸分解塔に送られる。分解されたSO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスはSO<sub>2</sub>液化系で大部分分離され、更に洗浄塔で完全に分離されてO<sub>2</sub>が出される。反応(3)の電解槽には臭素蒸溜塔でBr<sub>2</sub>を事実上完全に除去した45%濃度のHBr水溶液が送り込まれ、電解槽から出る溶液はHBr 41%, Br<sub>2</sub> 4%の濃度となり、臭素蒸溜塔に送られる。電解槽は両極共に20×30cmのグラファイト電極で極間距離は5mm,

365 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で浴電圧 0.8 Vである。消費される水はO<sub>2</sub>の洗浄塔頭部から補給される。

G. A. SO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>系サイクル：このサイクルは次式で示され、反応(4)は生成系のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とHI



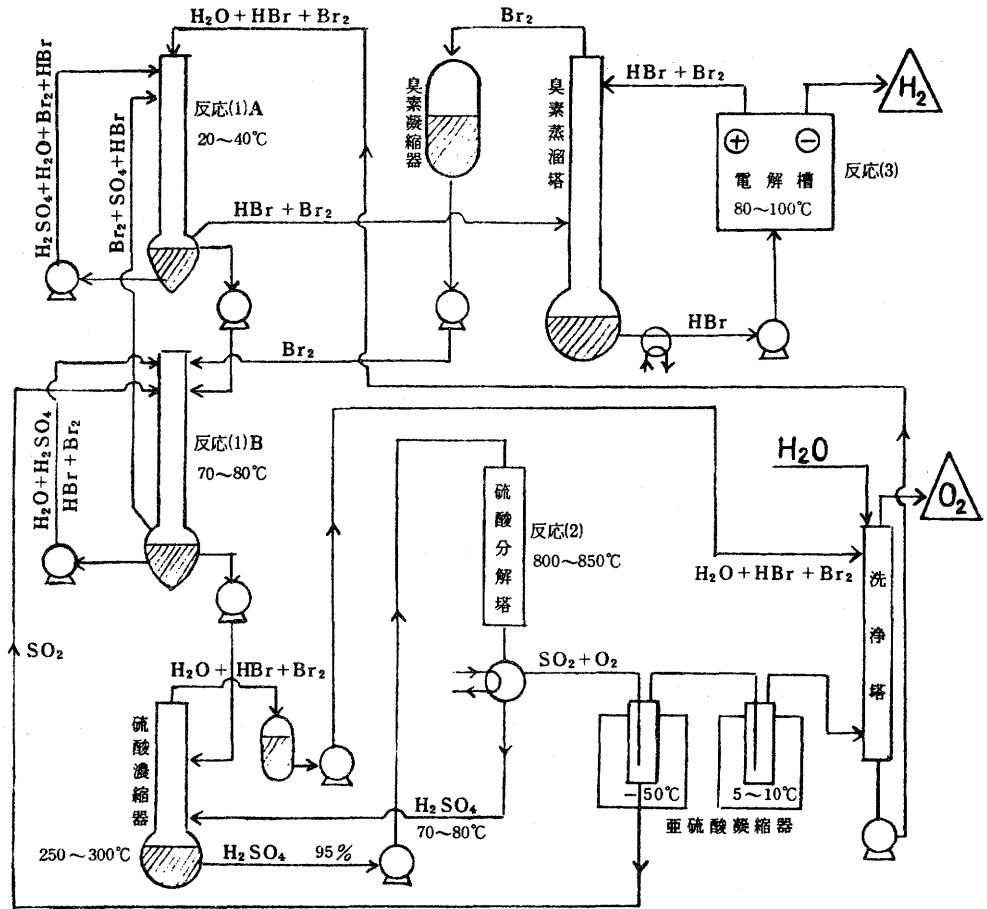
の分離についてHBr/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系のように蒸溜分離しようとする逆反応が起こるので、GAではI<sub>2</sub>/HIモル比が約4になる程度の過剰のI<sub>2</sub>を加えると、生成するHIがポリヨウ素イオンの形となり、約50%濃度のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が上層、重いHIx層が下層となって分離することを利用して、このサイクルのフローシートを図-3に示す。図の右側の部分はHIの分解プロセスであり、比較的低温で活性炭系触媒によりHIを分解するとともにI<sub>2</sub>を凝縮相として分離する方法を検討しており、HI分解の前段に85%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>により脱水するためのサブサイクルを置いている。また左側のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分解では生成系のSO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を分離することなく、反応(4)に戻しても反応を阻害しないと報告しており、SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>分離工程を置いていないことは特徴的である。

その他の熱化学サイクルとして、Fe-Br<sub>2</sub>系、Ce-Cl<sub>2</sub>系(Los Alamos)、Co-Ba系、Cu-Ba系(Oak Ridge)、Zn-Se系(Livermore)、Br-Ca-Fe(東大)、Mg-I<sub>2</sub>系、各種硫黄系(東工試)、Fe-Cl<sub>2</sub>系(Aachen)、Hg-I<sub>2</sub>系(Argonne)、Fe-I<sub>2</sub>系 光化学・電解・熱化学ハイブリッド法(横浜国大)などが発表された。

[表-1] 各国の分野別発表件数

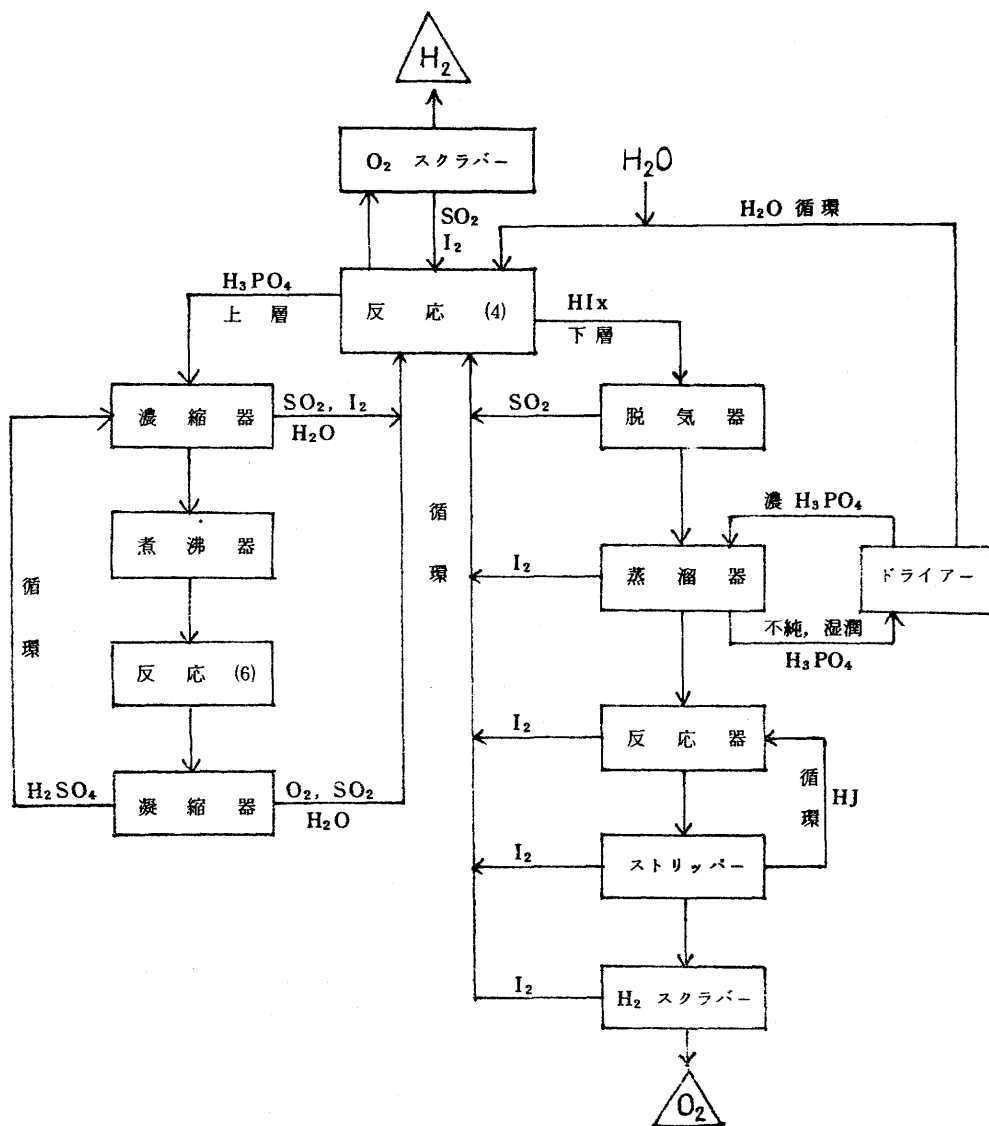
国名	製 造			貯蔵・輸送	利 用		一次 エネルギー	評 価	保 安 環 境	合 計	参加者数
	熱化学	電 解	その他		輸送機関	その他					
米 国	15	4	12	6	8	6	6	2	4	63	82
フランス	3	7	3	7		1	1	1		23	74
ドイツ	4	2		7	2	1	1			17	73
日 本	4		5	2	1					12	18
イタリア	5	1		1			2	1		10	32
スイス		2	2	4		1				9	78
ソ 連			2			1	1			4	9
ベルギー	1	1				1		1		4	13
カナダ		2	1							3	9
ルーマニア								1	1	2	1
英 国		2								2	18
オーストラリア			1							1	8
オランダ			1							1	13
イスラエル				1						1	11
インド		1								1	2
南アフリカ		1								-1	2
	32	23	27	28	11	11	11	6	5	154	

〔図-1〕  $\text{SO}_2 - \text{Br}_2$  ハイブリッドサイクルのフローシート





〔図-2〕 GA SO<sub>2</sub> - I<sub>2</sub> サイクルフローシート



(b) その舞台裏と第5セッションを中心に

横浜国立大学 太田 時 男

1. 2nd WHECの開催まで

1976年3月1～3日、フロリダ州のマイアミビーチにあるKonoverホテルで、第1回世界水素エネルギー会議が開催されたが、その第2日目の昼食時にIAHE理事会が開催された。会議が長びいて午後3時過ぎまで続いたが、もっとも重要な議題の一つが、第2回の世界水素エネルギー会議をどこで開催するかで、日本とヨーロッパが候補に上がった。

まず、日本へ是非という理事が半数以上を占め大勢は日本ということになりかけていたが、私は必死に辞退した。日本の国内体制、とくにHES内での機運は熟していないし、工技院ではサンシャイン計画を国のプロジェクトで推進し、その中に水素エネルギーが一つの項目として入ってはいるが、民間企業や大学などでは必ずしも本気で研究がなされているとは言い難いし、時期尚早と判断したことと、もう一つは、THEME, 1st WHEC とつづいてDr. Vezirogluのおひざもとで馴れた運営管理下で開催されてきたのに、そこを離れて行く最初の会議では、何かと連絡や習慣上の差異からくる不円滑さが大変だろうと考えたからである。

第二の点は2nd WHECで不幸にも現実となって現われ、講演予稿集の印刷発行地が、チューリッヒから、にわかに、マイアミに変更され、予稿の締切日が3ヶ月も繰上って混乱したのである。これは経済上の利点から変更されたもので、2nd WHECでは会議場そのものの運営以外のお膳立ては、ほとんどIAHEのマイアミ本部でなされたのである。1980年(6月23日～26日)の東京における3rd WHECでもそうなるだろうし、これはWHECの慣習化しようとしていることである。

このようなわけで、2nd WHECが日本で行われるようにならなかったのは私がYESと言わなかったからで、スイスから出ている理事Dr. W. Seifritzが引受けることになった。その時の条件はヨーロッパ在住の理事Dr. C. MarchettiやユーラトムのDr. G. Beghi、フランス・ガスのDr. J. Pottierが全面的に協力し、場所はスイスだが、ヨーロッパ会議の形をとることが決議された。

この1st WHECの理事会以来、3rd WHECの東京開催が、どうも避けられないという考えが私の心の中に固まっていたようである。

Seifritzはスイス国立原子力研究所の物理部長で40才台半ばのやり手であり、直ちに、Scientific Committeeを組織する一方、同研究所のスタッフで会議事務局を組織した。

国際会議はアメリカでは専任の秘書を一人おいてConference Chairmanがほぼ全部を

切り盛りする。この **Chairman** は、そのことで専門の、たとえば大学教授としての俸給の他に日給幾ドルかの手当をとり全力を注ぐ。スイスでの会議では研究所の数人が手わけして同様の仕事をやり、何れの場合も参加登録費でお釣りを出す。ところが、日本では事情は全く違う。**Chairman** は大抵は名ばかりの人で、その下に沢山役員がいるが、実務はほとんどやらず、いわゆる会議屋へうけおわせる。そのため費用が高くつき、登録費でまかないきれず募金をやる。そのための事務費が更にかさむという具合である。

3rd WHECでは、この慣習を半ば踏襲して安全さを確認しながら実行することになったが、この次に何かの会議をやる時には、アメリカ方式をとりたいと思っている。

## 2. 2nd WHECでの理事会から

会議は8月21日～24日の間開催された。21日の夜は**Veziroglu** 夫妻とで小高い丘の古いレストランで夕食を共にしたが、水素エネルギー・システムがどのように展開していかだろかという心配が先に立つ私とは別に、**Veziroglu** さんはきわめて楽観的で、きっと大きな発展を遂げると信じて疑わないようである。その理由の一つは、困ったことに「日本は水素エネルギーを見捨てはしない」「日本でこそ水素エネルギーが世界に先がけて花咲く」ことを信じていることなのである。日本の今日の繁栄は、世界でもっとも安い中東原油をふんだんに使ってもたらされたものである。アメリカが国内原油を保護するたてまえから輸入原油に関税をかけ、絶えず7ドル/bbl くらいの高いレベルに抑えていた時、日本は3ドル/bbl くらいの原油を使っていたのである。

その日本が、高価なことがはっきりしている水素へ、まず踏み切るとするのは、私には本当とは思えない。日本人には元来、そうした先進的決断が備わっていないと思える。世界のエネルギー関係者が新エネルギーの実用化の行き先を日本に期待しているが、日本がこれに応えるのは余程のことがなければ無理なような気がする。

このような意味でIAHE日本支部やHESSのもつ責任は重大だと思う。

22日の昼食時から午後3時過ぎまで理事会があり、3rd WHECの準備の状況について私から詳細な説明を行った。これに対して、各理事から多彩な示唆があった。プログラムに関するもの、費用に関するもの、運営に関するものなのであるが、とくに**Seifritz** は会議を会議室に任さないで、HESSか横浜国大でやったらどうかという。私はともかく3rd WHECは安全のための日本式でやる。この次に何か会議の機会があれば、あなたの言うようにやろうと答えておいた。

プログラムに関しては、「水素エネルギーの工業的側面」という新項目をつけ加えることが

提案され、実行される。

この理事会としては最初にソ連のスタッフ（オブザーバー）を迎えた。4th WHECはモスクワでということが決定した。

また、理事会で討議された大きな事項の一つは、Int. Jr. for Hydrogen Energyの機関誌の論文審査の期間が長すぎることに付いてで、既成の専門分野と異なってレフェリーの選択に手間どること、local refereeがないことなどが理由になっている。

日本からの投稿は私を通されると早いですが、私も忙しくて原稿に目を通すのに時間がかかるし、それだけのサービスの義務もないので迷うことである。

### 3. セッション5を担当して

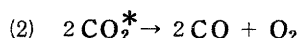
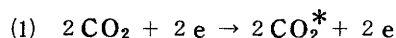
12セッションの中の5A, 5B「Hydrogen Production Alternative and Other Innovative Procece」の論文審査、座長の責任者として働いた。24篇の応募アブストラクトの中3篇ほどをリジェクトして、他をすべて採択した。しかし、会議ぎりぎりまで審査をのがれた駆けこみも2～3篇みられた。

セッションの内容については、すでにプロシーディングが出廻り、よく知られたことが多いので、ここで繰返すことは余り意味がない。この年報は年間の研究会の報告内容をまとめるものであるが、2nd WHECのような、すでにプロシーディングの普及している内容は、なるべく避けた方がよいと思う。

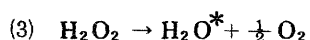
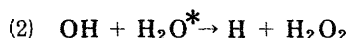
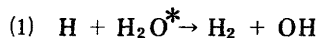
特に気のついたものにふれることに留めたい。

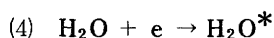
#### ① 水からの水素製造のプラズマ化学法 (I. G. Belousov, V. A. Lgasov, V. D. Rusanov)

$10^4 \sim 10^5$  時間にわたって平均された核熱や太陽熱による水素製造効率は1%以下になるので、放射線を使うのがベストという主張の下で、幾つかのサイクルが提案され、理論解析が行われた。



同様な放射分解法として、同じLegasovのグループで、V. P. Bochinn, V. A. Fridman, G. V. Shalimのプラズマ化学系の非平衡による水分解のサイクルとして、





が研究されているが、 $\text{H}_2\text{O}$ の濃度が $3 \times 10^{18} \text{ 1/C.C.}$ で、インプットが $1 \text{ eV/mol}$ の時最良効率は60%になる。

ソ連における水素エネルギー研究は、放射線による水分解に集中されている。主な研究機関は、**I.V. Kurchatov Institute of Atomic Energy**で、研究成果をまとめた単行本として、

**Nuclear Hydrogen Energy and Technology (MOSCOW ATOMIZAT, 1978)**が出版されている。中には私の論文も長く紹介されており、出たばかりの本を**Rusanov**教授が私に手渡してくれた。なお、メンバーの一人**I.G. Belousov**教授は、女性で中学生の子供さんが一生けんめいに日本語を勉強していると語っていた。

- ② 核融合による水素製造の **design study** (**Brookhaver** 国立研究所の15人ほどのグループ)。従来はお話の段階にあったものが、今回、高温スチーム(1800°C以下)の電解という形で詳細な設計が公表された。

D-T反応で開放されるエネルギーの80%が14 MeVの中性子とすると、電力発生効率を60%にできる。この時1800°Cでの水素発生効率は70%となっている。

核融合による水素製造を現実的に設計する時には、せいぜい1800°Cくらいどまりの温度しか使えないというのは一考を要する。

一方、ルイスビル大学の**Bordoloi**教授は、核融合発光による水の光分解法を提唱したがお話にとどまった。

- ③ スピンの揃った水素(アイオワ大学の**W. C. Stwalley**)という話は物理的な興味をひいた。この水素は低温の下で、強磁場中でスピンの揃った、最低の電子エネルギー状態におかれたもので、この状態では熱エネルギーに比してスピン・フリップ・エネルギー(ゼーマンエネルギー)が大きいので、水素原子の大きな **exothermic recombination** が起きて水素分子にはならない。原子の儘なので保有エネルギーは大きい。

$\text{H}\uparrow + \text{H}\downarrow \rightarrow \text{H}_2$  を空中で燃焼すると  $52 \text{ kcal/g}$  のエネルギーを出す、 $2\text{H}\uparrow$  では86くらいになる。

しかし、これは燃料という見地から考えられているのではなく、OKでも気体である、ある条件の下で量子流体になりうる、液体にはならないが50気圧で固体になる、などの興味深い低温物性物理学の新しいテーマとしてとり上げられたものである。

3rd WHECでどんな発表があるか期待される。

④ 水素ディーゼル列車 (W. J. D. Escher 他)

エネルギー省, エッシャー技研, IGTの研究者によるフィジビリティ研究で, 北アメリカ鉄道社の研究プロジェクトで, 石油の代わりに水素を使ったディーゼル列車は成立するかという広範囲の研究である。

これは, こうした新しいソフト研究がアメリカでどんなパターンで行われるかという典型例として私の注目をひいた。

以上, ほんの数例についてのみコメントを述べた。会議を通じてもっとも印象深かったことは, ド・ベギ博士が総合講演の中で, 熱化学法の研究についてふれ,

「われわれは科学者として, 可能性の残されている問題については, 徹底的に研究を続けていかなければならない。」

と結んだことである。

(c) エンジン関係

武蔵工業大学 古 浜 庄 一

1. 全般、全報告論分150のうち、水素エンジン関係は主として第1日目8月21日の午後2時より5時半まで、Technical Session 9で行われた「Hydrogen in Transportation (Automobile, Aircraft Etb.)」の14の論文で、関連のものとしてメタルハイドライドの応用に関するものが多数発表された。本学会はpaper callでは論文提出期限が5月1日であったのが、採用決定後、急に3月1日に早まり発表者は大変困ったのであるが、そのためにProceedingsに印刷されない発表が30以上もあり、聞く方も不便であった。このような不手際については、第3回の東京大会運営上注意すべきであることを強く感じた。

水素エンジンのような応用面が海外でもまだ盛んに研究されているとは言い難い状況にあることは、残念ながら認めざるを得ない。本学会とは別に、目下自動車エンジン用として研究されていて論文などで公表されているものは次のようである。

国内では、

東海大学：村尾淳助教授，ハイルハイドライド車の開発

京都大学：池上詢教授，水素ディーゼルエンジン

自動車研究所：山口郁夫所員，水素エンジンの異常燃焼

武蔵工業大学：古浜庄一教授，液体水素2サイクル・水素噴射および4サイクル吸気冷却法

外国の主なるものは、

ベンツ社（ドイツ）：メタルハイドライドバス

ビーリング社（米国）：同上およびメタルハイドライド郵便車など

UCLA（米国）：Van Vorst 教授 かつてポンペを積んだバン，LH<sub>2</sub>郵便車をつくったが現在は基礎研究

コルネル大学（米国）：de Boer 教授，基礎的研究

マイアミ大学（米国）：Ade 教授，政府の研究費で3年計画で主としてバックファイヤおよびNOx対策

DFVLR（ドイツ航空宇宙研究所）：Peschka 教授，液体水素タンクおよび自動車への供給装置の開発

2. メタルハイドライド・都市走行小形バス，ベンツとビーリング社で約2年前に試作され，それらの改造に関する論文と受け取られる内容であった。もともと両社の水素バスはFeTiハイ

ドライドを耐高圧容器に入れ、それに熱交換器を通じてエンジンの冷却水を通して加熱して $H_2$ を放出させるもので、水素をチャージする際に60気圧以上の高圧で押し込まねばならない。又後半には放出圧力は2気圧ぐらいに下るので、エンジンにシリンダ噴射するためには大きい圧縮機で圧縮しなければならない。これらのことが、ハイドライド自身の重量が大きい上にその容器や熱交換器全体の重さおよび容積が、高圧ポンペに近いものになること、1補給当りの走行距離は50kmぐらいに過ぎない、およびエンジンは吸入空気量の不足とバックファイヤ対策のためにガソリンの最大出力は50~60%に過ぎない。又 $NO_x$ 対策もあって大量(水素の5~10倍の重量)の水をシリンダに供給する方法を考えていた。これらの問題点に対して、

a. ベンツの

H. Buchner : The Hydrogen/Hydride Energy Concept. では、あらゆる点にメタルハイドライドの性質を利用するというアイデアで、その主なるものは、

- (i) チャージするとき大量の熱を出すのでそれを発電などに使う。そのためには工場に下してチャージしなければならないこと、熱機関の効率、たとえば20%だけが使えることに注意を要する。
- (ii) その熱は放出の際与えなければならないが、エンジンの排熱が利用できる。すなわち、両方を合わせて考えれば排熱を再生できることを意味する。
- (iii) 放出時の熱を車の中の空気より取れば冷房用として利用できる。
- (iv)  $FeTi$ は低温ハイドライドに属し、放出時の温度が低くてよいので冷房に利用でき、放出熱量も少ないので冷却水が使える。しかし重量の大きい欠点を有するので軽量の $Mg_2Ni$ の利用法を開発した。これは高温ハイドライドに属し、放出熱量は全排気を使っても足りないし、放出 $H_2$ の温度が高くエンジン出力がさらに低下の欠点があるので、 $FeTi$ と組合せて使う。
- (v) 排気中の水分 $FeTi$ ハイドライド熱交換器で凝縮して吸気に供給できる。しかしその際大量の $H_2$ の放出は低温のために、大量のハイドライドを積まないといけないことに注意を要する。
- (vi) ヨーロッパの都市ガス中には相当大きい割合で $H_2$ が含まれている。メタルハイドライドに入れれば $H_2$ のみを貯蔵できるので、さし当り、 $H_2$ 製造を用しない。

図-1は学会会場に持ち込まれ公開されたベンツの水素バスである。





〔図-1〕 第2回世界水素エネルギー学会(チューリッヒ)  
会場前で展示・運転されたベンツのMHバス

b. Billings Energy Corp. は

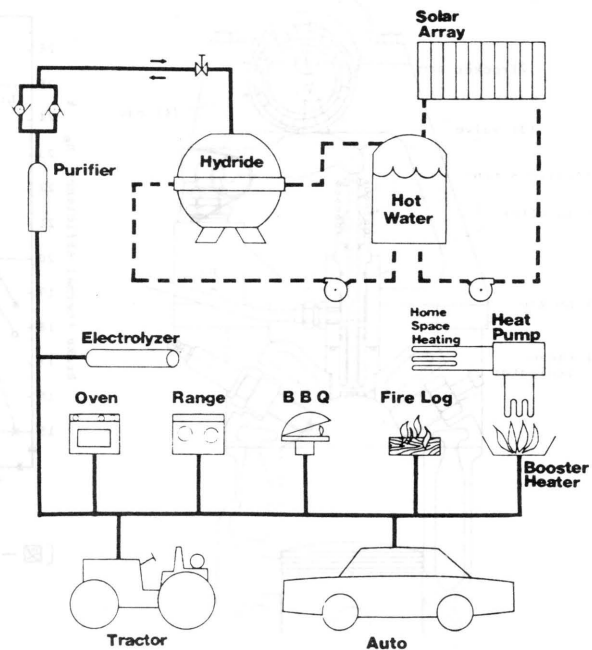
社長の R. E. Billings : Hydrogen Homestead では図-2 のような水素エネルギー農場のシステムを計画し、一部を実施にうつしつつある。

R. L. Woolley : Design Considerations for the Riverside Hydrogen Bus は第1回世界学会のときの内容とほとんど同じものである。

V. R. Anderson : Hydrogen Energy in United States Post Office Delivery Systems

上記バスとほぼ同じシステムで、それと併せて水タンクから水を供給する方式のもの

以上、3論文がピーリングスより発表。

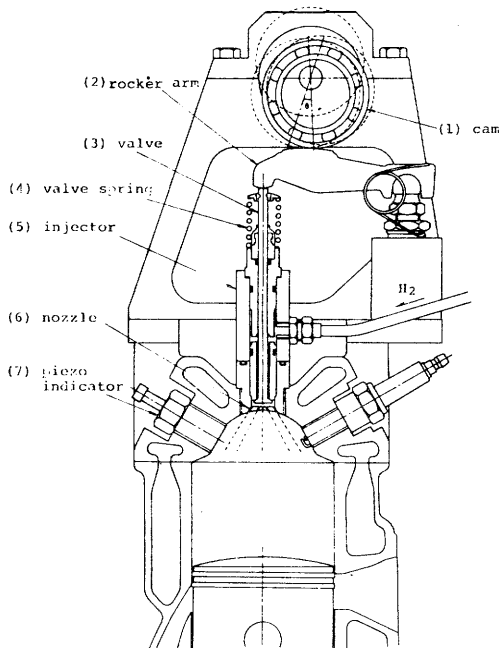


〔図-2〕 Billingsの水素農場の水素エネルギーシステム

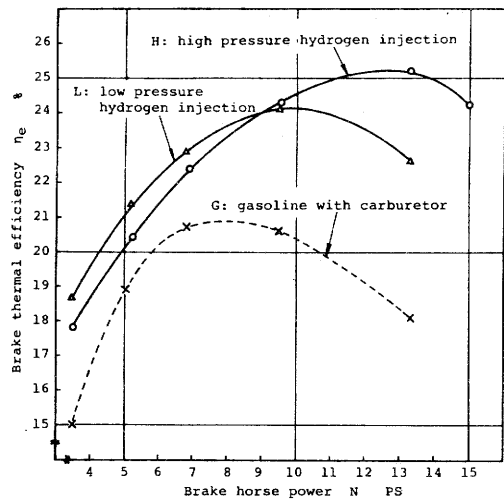
### 3. LH<sub>2</sub> 利用エンジン

- a. 機関車用ディーゼル水素エンジン、および飛行機用ガスタービンエンジンに関するものは、いずれも LH<sub>2</sub> を使ったときの性能・経済性・公害性を論じたもの
- b. 古浜、東: Hydrogen Injection Two-stroke Spark Ignition Engine は次の要点をもつ
- (i) 吸気孔が閉じた後に H<sub>2</sub> をシリンダ内に噴射しても H<sub>2</sub> の場合点火が確実(ガソリンでは不安定)
  - (ii) 燃料の流出がないので効率が低い。
  - (iii) 水素体積(最大でシリンダの  $\frac{1}{3}$  を占有)分だけ空気量が増して出力がガソリンよりさらに 10~20% 増す。
  - (iv) バックファイヤが全く起こらない。
  - (v) 2 サイクル独特の内部 EGR で NO<sub>x</sub> が僅か。
  - (vi) LH<sub>2</sub> で圧縮すれば圧縮ポンプ、エネルギーが小さくてすむ。

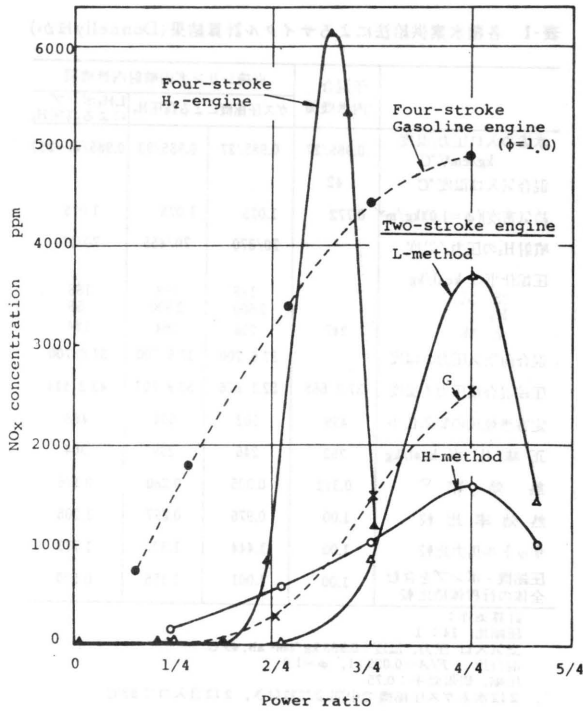
図-3 は噴射装置、図-4 は熱効率特性、図-5 は NO<sub>x</sub> 特性。



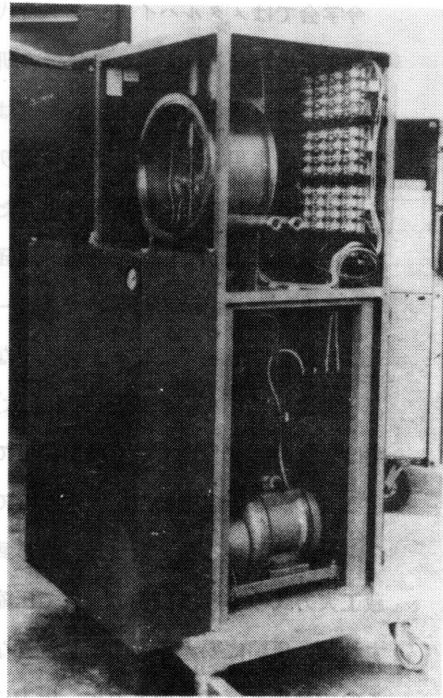
〔図-3〕 武蔵工大の水素噴射・2サイクルエンジンの断面



〔図-4〕 2サイクル・水素噴射エンジンの熱効率特性



〔図-5〕 2サイクル・噴射エンジンの NO<sub>x</sub>特性



〔図-6〕ドイツ航空宇宙研究所 (DVFLR) で試作したLH<sub>2</sub>スタンド、電算機で120~150ℓのLH<sub>2</sub>を5分間でロスなく半自動的に供給できる。

c. LH<sub>2</sub>の自動車への供給装置

DVFLRのW. Peschka 他 : Cryogenic Hydrogen Storage and Refueling Aor Automobiles

ここでは以前からLH<sub>2</sub>タンクの研究を行っているが、今回はほぼ自動的にLH<sub>2</sub>を燃料スタンドから自動車のタンクにロスがなく、迅速に供給するコンパクトな装置を開発したものの紹介で、図-6はその外観で糸の開閉の順序、安全の確認を電算機で行いながら作業が進む仕組みになっており、図の下方にある真空ポンプで上方円筒内を真空に保ち、その中の各種バルブやパイプを断熱するとともに、たとえ漏れがあっても外部にH<sub>2</sub>が出ないように配慮されている。

4. 経済性の比較

The Aerospace Corp.のJ. J. Donnelly 他 : Hydrogen-Powered Versus Battery-Powered Automobiles

今学会ではメタルハイドランド時代の到来を思わせるほど、この分野の研究発表が多く盛況であった。本論文はそれが自動車用としてバッテリーより優れていることを示す資料を算出した反面、自動車用にはLH<sub>2</sub>の方が一層経済的であることを示したもので、表-1は予混合（ベンツ、ビーリングスなど）に比してシリンダ噴射（武蔵工大）では吸気が約40%増すので高出力化できる。しかし圧縮機動力が大きいため全熱効率は下がることを示し、もし武蔵工大方式のようにLH<sub>2</sub>ポンプで圧縮すれば、圧縮に要する動力は微量となるので熱効率は20%増大でき、出力に相乗りされ最大出力は77%増大の計算となる。

つぎに、メタルハイドライドMHとLH<sub>2</sub>のコスト比較は表-2のように、水素のコストはLH<sub>2</sub>の方がMHより約50%高いが、重量が燃費に与える影響を考慮すればマイル当りのコスト差は縮まり、1回の補給で走れる距離を200マイルに設計すればLH<sub>2</sub>の方が有利になり、さらにMHおよびそのタンク・熱交換器などが高

価なために、その減価償却費を入れれば表の右端のようにLH<sub>2</sub>が相当有利になる、というアセスメントである。

表-1 各種水素供給法によるサイクル計算結果(Donnellyほか)

	予混合 内燃機関	直接シリンダ内噴射内燃機関		
		ガス圧縮機による高圧H <sub>2</sub>	0.985/93	LH <sub>2</sub> ポンプによる高圧H <sub>2</sub>
水素の入口圧力/温度 kg/cm <sup>2</sup> /°C	0.985/27	0.985/27	0.985/93	0.985/27-253
混合気入口温度 °C	42			
給気密度(φ=1.0)kg/m <sup>3</sup>	0.772	1.075	1.075	1.075
噴射H <sub>2</sub> の圧力/温度		70/370	70/455	70/27
圧縮仕事 kcal/kg 密 気		188	188	188
H <sub>2</sub>		2600	2900	56
全 体	247	256	264	184
混合前空気圧力/温度		37.6/700	37.6/700	37.6/700
圧縮混合後圧力/温度	37.2/668	52.1/676	53.9/707	43.2/514
定容燃焼後の膨張仕事	499	502	504	488
正 味 仕 事 kcal/kg	252	246	239	304
熱 効 率	0.312	0.305	0.280	0.376
熱 効 率 比 較	1.00	0.976	0.897	1.205
リットル馬力比較	1.00	1.444	1.327	1.773
圧縮機・ポンプを含む 全体の行程体積比較	1.00	1.001	1.158	0.620

計算条件：  
 圧縮比 14:1  
 空気入口 圧力、温度：0.985 kg/cm<sup>2</sup> ab, 49°C  
 混合比 F/A=0.029:1, φ=1.0  
 圧縮、膨張効率：0.75  
 2段水素ガス圧縮機で中間冷却器付き、2段目入口で93°C

表-2 水素自動車（内燃機関）の全走行コスト見積り (Donnelly ほか)

	水 素 コスト \$/lb	設 計 走行距離 Mi	エネルギー コスト ¢/Mi	乗 全 運 転 コスト ¢/Mi	減価償却費 ¢/Mi		総計コスト ¢/Mi	
					使用済み MH回収	回収なし	使用済み MH回収	回収なし
1985 LH <sub>2</sub>	0.524	85	2.7	8.2		4.8	13.0	
								200
1985 FeTi-MH	0.360	85	2.1	7.6	8.1	8.9	16.4	
								200
2000 LH <sub>2</sub>	0.678	85	2.0	7.5		4.2	11.7	
								200
2000 改良・MH	0.456	85	2.3	8.3	6.1	6.1	14.4	
								200

※全運転コスト=エネルギーコスト+税・登録費・保険金(4¢/Mi)+ 補修、タイヤ、軸器、オイル(LH<sub>2</sub>とFeTi-MHでは1.5¢/Mi, 改良MHでは2¢/Mi)  
 MHの使用済み回収費: FeTiで\$2.60/lb, 改良MHで\$0.50/lbと仮定

## 5. あ と が き

このようにみれば第1回のマイアミ学会より2年後であるのに、その間の技術的方向は大きく変換しつつあることがわかり、今後MHの新開発、およびその利用技術がどの程度実用化されるかが特に注目すべき点である。

(6) 第24回定例研究会

UNUSUAL APPLICATIONS OF HYDROGEN

by

T. Nejat Veziroğlu  
Clean Energy Research Institute, University of Miami  
Coral Gables, Florida 33124, U.S.A.

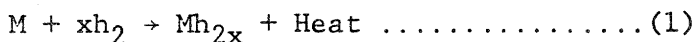
1. INTRODUCTION

Hydrogen, which is to play the role of an energy carrier in the proposed hydrogen energy system, is a unique synthetic fuel with unusual properties and characteristics not shared by other fuels. It is the lightest and cleanest fuel. It is environmentally most compatible. It has very favorable combustion characteristics. It can be converted to other forms of energy, such as thermal, mechanical and electrical, with higher efficiencies than other fuels. It can be stored in three forms: in gaseous form, in liquid form, and also in chemical combinations with some metals or elements in solid form. The third (solid) form of storing hydrogen is the result of an unusual property of hydrogen which enables it to form chemical compounds (called hydrides) with some metals, elements and their alloys at not-too-high pressures and temperatures with ease. In such hydriding substances, hydrogen can be packed with higher atomic densities than is possible with the liquified hydrogen. Hydrogen stored in hydrides can be extracted either by supplying heat and/or by reducing pressures. By making use of the aforementioned hydrogen-hydriding substance reactions, scientists and engineers are finding many unusual applications - from waste heat storage to electricity generation, from cooling to pumping, and from hydrogen purification to isotope separation. As a result, recently there has been an increase in the number of research papers dealing with hydrogen-hydriding substance reactions and their applications. In the 2nd World Hydrogen Energy Conference, held on 21-24 August 1978 in Zurich, Switzerland, some 27 (about one-sixth) papers [1-27] were devoted to the various aspects of this subject. The present paper is intended to give a summary of the unusual hydrogen applications which make use of hydriding reactions and are covered in these papers.

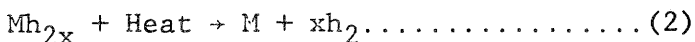
## 2. HYDRIDING REACTIONS

When a hydride is formed by the chemical combination of hydrogen with a metal, an element or an alloy, heat is generated. In other words, the charging or absorption process is exothermic. Conversely, the discharging or desorption process is endothermic, i.e., heat must be supplied to a hydride in order to liberate hydrogen from it. These processes can be represented by the following chemical relationships:

Charging or Absorption:



Discharging or Desorption:



where M represents the hydriding substance, a metal, an element, or an alloy. The rate of these reactions increase with increase in the surface area. Therefore, in general, the hydriding substances are used in powdered form to speed up the reactions.

In general, elements or metals with unfilled shells or subshells are suitable hydriding substances. Such elements (metals) are given in Tables I and II. Metal and hydrogen atoms form chemical compounds by sharing their electrons in the unfilled subshells of the metal atom and the K shells of the hydrogen atoms. Figure 1 shows the atomic model of such a chemical compound, viz., titanium hydride.

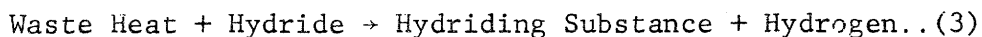
Ideally, for a given temperature, the charging or absorption process and the discharging or desorption process takes place at the same constant pressure, as shown in Figure 2 [20]. However, actually, there is a hysteresis effect and the pressure is not absolutely constant, as shown in Figure 3 [20]. For a given temperature, charging pressures are higher than the discharging pressures. The heat generated during the charging process and the heat needed for discharging are functions of the hydriding substance, the hydrogen pressure and the temperature at which the heat is extracted or supplied. Using different metals and by forming different alloys, different hydriding characteristics can be obtained. In other words, it is possible to make or to find hydriding substances which are more suitable for a given application. Using the elements given in Tables I and II, almost an unlimited number of alloys with quite different characteristics, as well as costs, can be obtained.

### 3. APPLICATIONS

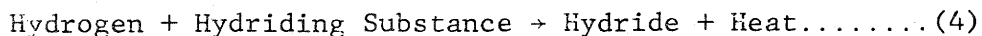
The unusual hydrogen applications (which make use of the hydriding reactions) described in the papers presented at the 2nd World Hydrogen Energy Conference can be divided into eight, viz., hydrogen storage, waste heat storage, electricity storage, heating and cooling, electricity generation, pumping or pressurizing, hydrogen purification, and deuterium separation. They will be described herebelow.

3.1. Hydrogen Storage: Hydriding substances can be used for storing hydrogen. During the storage (absorption) process, heat is released which must be removed in order to achieve the continuity of the hydrogen storing, and during the discharging (desorption) process, heat must be added. Table III [20] shows a comparison of the various methods of storing hydrogen. As can be seen, for storing 90 grams of hydrogen, the total weight of a Fe-Ti hydriding container is 6.5 kilograms while a pressure container for storing pressurized hydrogen gas is 17 kilograms and a cryostat for storing liquid hydrogen is 4 kilograms. When the container volumes are compared, the hydride container is the one occupying the smallest volume with one liter, whereas the pressure container occupies a ten times larger volume. Hydriding offers a good method of hydrogen storing especially for stationary applications and also for land vehicles. Table IV [20] gives a comparison of some hydriding substances with liquid hydrogen, gaseous hydrogen and N-octane. As can be seen from the Table, all of the hydriding substances shown there can store the hydrogen atoms more densely than it is possible with liquid hydrogen. Another advantage of storing hydrogen in hydriding substances is the safety aspect. A serious damage (such as the one which could be caused by a collusion) to a hydride tank would almost result in no fire hazard while the same is not true for a pressurized hydrogen gas tank - or a gasoline tank.

3.2. Waste Heat Storage: Any heat, such as waste heat, solar heat and geothermal heat, can be stored as potential hydrogen hydriding energy by supplying the heat to a hydride as shown in the following relationship:



Whenever heat is needed, hydrogen released can be supplied back to the hydride, releasing the hydriding reaction heat stored in the hydrogen, viz.,



If the hydrogen is supplied to the hydriding substance at the same pressure as it was released, then the heat released

will be at the same temperature (or slightly lower because of the hysteresis effect) as that of the waste heat. However, by increasing the pressure of the hydrogen supplied, the temperature of the heat released can be increased; and by reducing the hydrogen pressure, the temperature of the heat released can be reduced (see Figs. 2 and 3). In other words, hydriding substances and hydrogen can be used as heat pumps.

Figure 4 [5] shows some possible applications of heat generated in hydriding. In this case, the heat generated in supplying the home hydride storage tank and the car hydride storage tank is used for space heating and water heating.

3.3. Electricity Storage: Hydriding substances can be used for electricity storage in two ways. In one of the methods, direct current is used to electrolyze the water, and the hydrogen produced is stored in a hydriding substance. When electricity is needed, the hydrogen is released from the hydriding substance by adding heat and used in a fuel cell to produce direct current electricity. In the second method, cathode electrode is covered with a hydriding substance (e.g., titanium nickel alloy) by sintering the powdered material. During the electrolysis of water, the hydrogen produced on the cathode surface is absorbed by the hydriding substance covering the cathode. Then, when the electricity is needed, the electrolyzer itself works as a fuel cell producing direct current. Table V compares these two methods of electricity storage. As can be seen from the Table, the second method gives a better overall efficiency of 70%, while the possible efficiency with the first method is about 40 to 50%. These methods could be used for the storage of the off-peak electricity, and then could resupply the electricity during the high power demand periods.

3.4. Heating or Cooling: Hydrogen, together with hydriding substances, can be used for heating or air conditioning buildings. Figures 5 and 6 [11] show how one of the proposed systems works. The system consists of four hydride tanks, a solar collector, and a number of heat exchangers for the air in the building and for the outside atmosphere. Tank 1 is connected to Tank 3 with a hydrogen pipe in order to allow the movement of hydrogen from one tank to the other. Similarly, hydride Tanks 2 and 4 are connected with a hydrogen pipe. Heat exchangers (including solar collector) and the hydride tanks are connected by water-carrying pipe circuits or loops, through a series of switches or valves, so that a hydride tank in a given water circuit (loop) can be replaced by another hydride tank. Tanks 1 and 2 contain calcium nickel 5 ( $\text{CaNi}_5$ ) hydriding substances while Tanks 3 and 4 contain lanthanum nickel 5 ( $\text{LaNi}_5$ ) hydriding substances.



When the system works as a heater, the connections for Cycle 1 are as shown in Figure 5. The solar heat is carried to Tank 1 by means of water at about 212°F and drives the hydrogen off the calcium nickel 5 hydride ( $\text{CaNi}_5\text{H}_4$ ) in Tank 1 to the alloy lanthanum nickel 5 in the Tank 3. In Tank 3, lanthanum nickel 5 hydride ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ) and heat at 104°F are produced. The water circuit carries this heat to the building heat exchangers and heats the air in the building. At the same time, the water in the last loop (R.H.S. loop) absorbs heat at 46°F from the ambient atmosphere and carries it to Tank 4. This heat drives off the hydrogen out of the lanthanum nickel 5 hydride in Tank 4 to the calcium nickel 5 alloy in Tank 2. In Tank 2, calcium nickel 5 hydride and heat at 104°F are produced. The water loop of Tank 2 then carries the heat to the heat exchangers to heat the building. The whole operation of moving hydrogen from Tanks 1 and 4 to Tanks 3 and 2 takes about 2 minutes. At the end of this period, the hydride tanks are switched from one loop to the other (Cycle 2) as shown in Figure 6. Now, the solar heat and the ambient heat are used to drive off the hydrogen in Tanks 2 and 3 to Tanks 4 and 1. Then, the heat produced during the absorption processes in Tanks 1 and 4 are carried by means of circulating waters to the heat exchangers for heating the building. After this, the cycles are repeated.

When the system works as an air conditioner, the building heat exchangers are placed in the 46°F water loop, while the outside heat exchangers are placed in the 104°F water loops. During Cycle 1, the water in the 46°F loop removes the heat from the air in the building, and through desorption and absorption processes, the heat is moved to the ambient atmosphere via the 104°F water loops. Two minutes later, during the second cycle, the solar heat and the building heat moves the hydrogen off the Tanks 2 and 3 to Tanks 4 and 1, and continue to remove the heat from the building to the outside atmosphere.

3.5. Electricity Generation: If passed through a turbine or expansion engine, hydrogen moving from one hydride tank to the other could produce mechanical and electrical power. Figure 7 [11] shows one of the schemes proposed for electric power generation. The system is somewhat similar to the one proposed for heating and cooling. However, it consists of only three tanks containing the same kind of hydriding substances (in this case, lanthanum nickel 5 alloys). During the first cycle, hydrogen driven off from the desorption tank (Tank 1) by means of the solar heat (or heat from any other source) passes through the expansion turbine producing electricity, and then at a lower pressure is absorbed by the lanthanum nickel 5 alloy in Tank 2 producing heat at 104°F. In this case, the heat is produced at a lower temperature

(and not at the temperature 212°F of the desorption process) since hydrogen is at a lower pressure after passing through the turbine. The heat produced in the absorption tank (Tank 2) is rejected to the environment through the water cooling system. The water cooling system also helps to cool down the cooling tank (Tank 3) from 212°F to 104°F, as it was the desorption tanks in the previous cycle. In the second cycle, through a system of switches, the tanks are displaced one step to the right in the diagram, i.e., the cooling tank becomes the absorption tank, the absorption tank becomes the desorption tank, and the desorption tank becomes the cooling tank. Then, the cycle is repeated. Using this method, a low quality heat could be converted to electricity.

3.6. Pumping or Pressurizing: The relation between the hydrogen pressure and the hydride temperature, in absorption or desorption processes, is given by the following equation:

$$p = \exp\left(\frac{\Delta H}{RT} + S\right) \dots \dots \dots (4)$$

where  $\Delta H$  is the hydriding reaction enthalpy,  $R$  the gas constant, and  $S$  a constant depending on the hydriding substance. If the hysteresis effect is neglected, the above equation would hold for both the absorption and desorption processes. Using this equation, it can be shown that the pressure ratio for hydrogen corresponding to high and low hydride temperatures becomes:

$$\frac{P_{Hi}}{P_{Lo}} = \exp\left\{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_C}\right)\right\} \dots \dots \dots (5)$$

where  $P_{Hi}$  is the hydrogen pressure corresponding to the hydride temperature  $T_H$ , and  $P_{Lo}$  is the hydrogen pressure corresponding to the hydride temperature  $T_C$ . Using this equation and the appropriate parameters, it can be shown that in one step, hydrogen pressures can be increased by many folds, even by a hundred or more times. Table VI shows the inlet and exit pressures in a hydride pumping device corresponding to pressure ratios of 25, 50 and 100. Such pressure ratios can easily be obtained by the judicious selection of the known hydriding substances. If more than one step is employed in pressurizing or pumping, the pressures can be increased by several thousand times.

Figure 8 [20] shows a hydride pump. It consists of a tank filled with a hydriding substance, a filter, two check valves, and heat exchangers for cooling and heating the hydriding substance. First, the low pressure hydrogen enters the tank through Check Valve 1 and the filter, and as the hydride is

formed, the heat at temperature  $T_C$  is produced. This heat is removed through the cooling heat exchanger. Then, through the high temperature heat exchanger, heat at temperature  $T_H$  is supplied to the hydride. The pressure of the hydrogen leaving the hydride is now much higher, and therefore Check Valve 1 closes. As the pressure of hydrogen rises slightly above  $T_{Hi}$ , Check Valve 2 opens and the hydrogen moves up into the high pressure system. Such a pump would cause the pumping to be intermittent. If an intermittent operation is not desirable, two or more of these pumps could be connected in parallel in order to obtain a continuous flow. Hydrogen/hydride pumps would have the advantages of having no moving parts and using only heat (such as waste heat or solar) as the energy needed for pumping.

3.7. Hydrogen Purification: In many applications, such as the hydrogenation of the vegetable oils and some laboratory experiments, high purity hydrogen is needed. One property of the hydriding substances is that they absorb hydrogen but not the other elements or molecules which may be present as impurities. Using this property of the hydriding substances, it is possible to purify hydrogen simply and inexpensively. Figure 9 shows a hydrogen purifying system which uses hydriding substances. It consists of a hydride tank with cooling and heating systems, a tank for the storage of high impurity hydrogen and three valves. First, hydrogen containing impurities (such as the hydrogen produced from fossil fuels which may contain hydrocarbons, carbon monoxide, carbon dioxide, etc., in small amounts) enters the hydride tank through Valve 1 (Valves 2 and 3 being closed) and only the hydrogen forms a hydride with the hydriding substance while the impurities remain in gaseous form mixed with some hydrogen depending on the equilibrium conditions. The heat produced in hydriding is removed by the cooling system. Next, Valve 1 is closed and Valve 2 is opened in order to allow the impurities including some hydrogen, to enter the high impurity hydrogen tank. After this, Valve 2 is closed, Valve 3 is opened, and heat is applied to the hydride in the tank for releasing the hydrogen from the hydride. Purer hydrogen comes out of the Valve 3. Using such a system, a very high purity hydrogen can be obtained in one step. Increasing the purification steps increases the purity of the hydrogen processed.

3.8. Deuterium Separation: The property of hydrides used for purifying hydrogen, can also be used for deuterium separation. As such, it would be possible to obtain inexpensively high purity deuterium and heavy water which are used in nuclear industry. Figure 10 [5] shows one of the systems proposed for deuterium separation. First, the hydrogen-deuterium mixture, having a molecular ratio of hydrogen to deuterium 7000:1 as that obtained by electrolysis, with a pressure of 220 bars

enters the large tank having a volume of 100 liters. Then the valve between the container and the large hydride tank (containing 200 kilograms of titanium nickel alloy) is opened. The alloy absorbs most of the hydrogen and the pressure of the mixture in the container falls down to 2 bars. At this point, in the remaining gas mixture, the hydrogen to deuterium molecular ratio is 35:1. This mixture is then compressed into a smaller volume increasing the pressure back to 220 bars. After this, the valve between the container and the smaller hydride tank (the tank containing 1.5 kilograms of titanium nickel alloy) is opened, and most of the hydrogen is absorbed by the titanium nickel alloy. The hydrogen to deuterium molecular ratio in the remaining gas mixture is now 1:7. By increasing the number of steps used, the amount of deuterium in the hydrogen-deuterium mixture can further be increased. Table VII shows molecular concentration of deuterium obtainable using a titanium nickel separation system, as a function of the separation steps. As can be seen from the Table, purity obtainable after only two steps is 85.7%, after the third step 99.9%, and after the fourth step 99.999%. Deuterium obtained in this manner could be burned with oxygen to produce heavy water which could then be used in Candu type nuclear reactors, while the pure hydrogen obtained could be used in margarine production and in other applications requiring pure hydrogen or as a fuel.

#### 4. CONCLUSION

It has only been less than a decade since the hydrogen/metal hydride reactions caught the attention of the scientists. Since then, scientists and engineers have been looking into possibilities of putting into use the unusual properties of the hydriding reactions. Some of these applications, ranging from energy storage to energy conversion, from heat pumps to hydrogen pumps, and from hydrogen purifying to deuterium separation, have been described above. As researchers develop new hydriding substances with more desirable properties, the efficiencies of the above described applications will be increased, their costs will be brought down, and other ingenious ways of making use of hydriding reactions will no doubt be found. We are seeing the opening up of a new field of applications of hydrogen as an energy carrier. Such applications will enhance the utility of the proposed hydrogen energy system.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The assistance of Messrs. Doğan, Akyüzlü and Özboya and of Mrs. Deirdre Amari in the preparation of this paper, is gratefully acknowledged.

## REFERENCES

1. Alefeld, G., "A Metal Hydrogen Heat Pump as Topping Process for Power Generation", Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergammon Press, Oxford, June 1978, pp. 1947-1958.
2. Brundle, D.R., Seiler, A., Siegmann, H.C., von Waldkirch, Th., "Role of Surface in Hydrogen Storage in Intermetallics", paper presented at the 2nd World Hydrogen Energy Conference, 21-24 August 1978, Zurich, Switzerland.
3. Busch, G., Schlapbach, L., Stucki, F., Fischer, P., "Bulk Properties of LaNi<sub>5</sub> and FeTi Hydrides", paper presented at the 2nd World Hydrogen Energy Conference, 21-24 August 1978, Zurich, Switzerland.
4. Buchner, H., Bernauer, O., Straub, W., "Development of High-Temperature Hydrides for Vehicular Applications", Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergammon Press, Oxford, June 1978, pp. 1677-1688.
5. Buchner, H., Saufferer, H., "The Hydrogen/Hydride Energy Concept", Ibid, pp. 1749-1792.
6. Buchner, H., Stohrer, M., Bernauer, O., "Cubic Metal-Alloys for Hydrogen Storage", Ibid, pp. 1543-1560.
7. Cannelli, G., Cantelli, R., "Hydride Precipitation Retention in Niobium by Titanium", paper presented at the 2nd World Hydrogen Energy Conference, 21-24 August 1978, Zurich, Switzerland.
8. de Pous, O., Lutz, H.M., "Effect of the Interstitial Hole Size and Electron Concentration of Complex Metal Hydride Formation", Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergammon Press, Oxford, June 1978, pp. 1597-1612.
9. de Pous, O., Lutz, H.M., "Use of Binary Titanium Alloys for Hydrogen Storage", Ibid, pp. 1525-1542.
10. Diaz, H., Percheron-Guegan, A., Achard, J.C., Chatillon, C., Mathieu, J.C., "Thermodynamic and Structural Properties of LaNi<sub>5-y</sub>Al<sub>y</sub> Compounds and Their Related Hydrides", Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergammon Press, Oxford, Supplementary Volume (In Press).
11. Gruen, D.M., Mendelsohn, M., Sheft, I., Lamich, G., "Materials and Performance Characteristics of the HYCSOS Chemical Heat Pump and Energy Conversion System",

Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergamon Press, Oxford, June 1978, pp. 1931-1946.

12. Guinet, Ph., Perroud, P., Rebiere, J., "Technological Aspects and Characteristics of Industrial Hydride Reservoirs", Ibid, pp. 1657-1676.
13. Huang, Y.C., Tada, M., Watanabe, T., Fujita, K., "Effect of Ni, Ce and Co on Hydrogen Absorption by La-Ni Alloys", Ibid, pp. 1613-1624.
14. Hwang, S.T., Valanis, K.C., "Hydrogen Induced Deflection of a Steel Beam", Ibid, pp. 2033-3052.
15. Jacob, I., Shaltiel, D., "The Influence of Al on the Hydrogen Sorption Properties of Intermetallic Compounds", Ibid, pp. 1689-1748.
16. Kerlin, A.L., Clemen, C., Bucher, E., "Nuclear Magnetic Resonance in Titanium Cobalt Hydride", paper presented at the 2nd World Hydrogen Energy Conference, 21-24 August 1978, Zurich, Switzerland.
17. Lebsanft, E., Richter, D., Topler, J., Wenzl, H., Schafer, W., Will, G., "Hydrogen in Iron-Titanium: Experimental Investigations of Structure, Heat of Solution, Diffusion, and Hydriding Kinetics", Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergamon Press, Oxford, June 1978, pp. 2013-2032.
18. Louthan, M.R., McNitt, R.P., Murali, J., Sridhar, N., Sudershan, T.S., "Hydrogen Embrittlement, Stress State and Design Considerations", Ibid, pp. 2053-2074.
19. Lynch, F.E., Snape, E., "Technical and Economic Aspects of In-Plant Hydride-Fueled Vehicles", paper presented at the 2nd World Hydrogen Energy Conference, 21-24 August 1978, Zurich, Switzerland.
20. Lynch, F.E., Snape, E., "The Role of Metal Hydrides in Hydrogen Storage and Utilization", Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergamon Press, Oxford, June 1978, pp. 1475-1524.
21. Percheron-Guegan, A., Achard, J.C., Belkbir, L, Gerard, N., "Kinetics of Hydrogen Absorption and Desorption by Ternary LaNi<sub>5</sub> Type Intermetallic Compounds", Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergamon Press, Oxford, Supplementary Volume (In Press).

22. Sandrock, G.D., "Development of Low Cost Nickel-Rare Earth Hydrides for Hydrogen Storage", Proceedings of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Pergamon Press, June 1978, pp. 1625-1656.
23. Schober, T., Carl, A., "Hydrogen (Deuterium) in Vanadium", Ibid, pp. 1575-1596.
24. Suda, S., Uchida, M., "Mixing Effects of Different Types of Hydrides", Ibid, pp. 1561-1574.
25. Swartzendruber, L.J., Carter, G.C., Kahan, D.J., Read, M.E., Manning, J.R., "Numerical Physical Property Data for Metal Hydrides Utilized for Hydrogen Storage - Three Primary Candidate Materials", Ibid, pp. 1973-2012.
26. Tirziu, I., "The Behaviour of Interstitial Hydrogen Influenced by the Two Metals - Interface Potential", Ibid, pp. 2075-2090.
27. Wooley, R.L., "Design Considerations for The Riverside Hydrogen Bus", Ibid, pp. 1829-1850.

TABLE I  
ELEMENTS (METALS) SUITABLE FOR HYDRIDES  
AND THEIR ELECTRON DISTRIBUTIONS AT GROUND STATE

Shell	K n=1	L n=2		M n=3			N n=4
Subshell	s l=0	s l=0	p l=1	s l=0	p l=1	d l=2	s l=0
Maximum Electrons	2	2	6	2	6	10	2
11 Na	2	2	6	1			
12 Mg	2	2	6	2			
13 Al	2	2	6	2	1		
14 Si	2	2	6	2	2		
15 P	2	2	6	2	3		
16 S	2	2	6	2	4		
17 Cl	2	2	6	2	5		
18 A	2	2	6	2	6		
19 K	2	2	6	2	6	-	1
20 Ca	2	2	6	2	6	-	2
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2
23 V	2	2	6	2	6	3	2
24 Cr	2	2	6	2	6	5	1
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2
27 Co	2	2	6	2	6	7	2
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2



TABLE II  
ELEMENTS (RARE EARTH) SUITABLE FOR HYDRIDES  
AND THEIR ELECTRON DISTRIBUTIONS AT GROUND STATE

Shell	K n=1		L n=2			M n=3			N n=4				O n=5					P n=6
Subshell	s 1=0		s	p		s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g	s 1=0
Maximum Electrons	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18	2
55 Cs	2		2	6		2	6	10	2	6	10	-	2	6	-	-	-	1
56 Ba	2		2	6		2	6	10	2	6	10	-	2	6	-	-	-	2
57 La	2		2	6		2	6	10	2	6	10	-	2	6	1	-	-	2
58 Ce	2		2	6		2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	-	-	2
59 Pr	2		2	6		2	6	10	2	6	10	2	2	6	1	-	-	2
60 Nd	2		2	6		2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	-	-	2
61 Pm	2		2	6		2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	-	-	2
62 Sm	2		2	6		2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	-	-	2
63 Eu	2		2	6		2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	-	-	2
64 Gd	2		2	6		2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	-	-	2
65 Tb	2		2	6		2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	-	-	2
66 Dy	2		2	6		2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	-	-	2
67 Ho	2		2	6		2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	-	-	2
68 Er	2		2	6		2	6	10	2	6	10	11	2	6	1	-	-	2
69 Tm	2		2	6		2	6	10	2	6	10	12	2	6	1	-	-	2
70 Yb	2		2	6		2	6	10	2	6	10	13	2	6	1	-	-	2
71 Lu	2		2	6		2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	-	-	2

TABLE III  
COMPARISON OF SEVERAL HYDROGEN STORAGE SYSTEMS

<u>Storage Volume</u> 1 Nm <sup>2</sup> = 90g <u>Hydrogen</u>	<u>Pressure</u> <u>container</u>	<u>Fe-Ti-</u> <u>container</u>	<u>Cryostat</u> <u>(liquid)</u>
Volume (l)	10	1.0	1.3
Total mass (kg)	17	6.5	4.0
Working pressure (bar)	0-100	5-30	1.0
Safety	-	+	-

TABLE IV  
COMPARISON OF HYDROGEN STORAGE MEDIA

<u>Medium</u>	<u>Hydrogen Content</u> Wt %	<u>H Storage Capacity</u> g/ml of Vol	<u>Energy Density</u>	
			<u>Heat of Combustion**</u> (higher) cal/g	<u>cal/ml of vol</u>
MgH <sub>2</sub> *	7.0	0.101	2373	3423
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3.16	0.081	1071	2745
VH <sub>2</sub>	2.07		701	
FeTiH <sub>1.95</sub>	1.75	0.096	593	3245
TiFe <sub>.7</sub> Mn <sub>.2</sub> H <sub>1.9</sub>	1.72	0.09	583	3050
LaNi <sub>5</sub> H <sub>7.0</sub>	1.37	0.089	464	3051
R. E. Ni <sub>5</sub> H <sub>6.5</sub>	1.35	0.09	458	3050
Liquid H <sub>2</sub>	100	0.07	33900	2373
Gaseous H <sub>2</sub> (100 atm pressure)	100	01007	33900	244
N-Octane			11400	8020

\*Starting alloy 94% Mg-6%Ni

\*\*Refers to H only in metal hydrides

TABLE V  
TWO METHODS OF ELECTRICITY STORAGE

<u>Storage Method</u>	<u>Partial Efficiency</u>	<u>Overall Efficiency</u>
1) electricity → electrolysis + H <sub>2</sub> + hydride →	} 70-80%	} 40-50%
H <sub>2</sub> + fuel cell + electricity		
2) electricity → electrode-hydride	} 85%	} 70%
electrode-hydride + electricity		

TABLE VI  
PRESSURE RATIO VERSUS INLET AND EXIT PRESSURES

<u>Pressure Ratio</u>	<u>Inlet Pressure</u>	<u>Exit Pressure</u>
25	1 Atm	25 Atm (370 p.s.i.)
	2 Atm	50 Atm (740 p.s.i.)
	5 Atm	125 Atm (1800 p.s.i.)
	10 Atm	250 Atm (3700 p.s.i.)
50	1 Atm	50 Atm (740 p.s.i.)
	2 Atm	100 Atm (1470 p.s.i.)
	5 Atm	250 Atm (3700 p.s.i.)
	10 Atm	500 Atm (7350 p.s.i.)
100	1 Atm	100 Atm (1470 p.s.i.)
	2 Atm	200 Atm (2940 p.s.i.)
	5 Atm	500 Atm (7350 p.s.i.)
	10 Atm	1000 Atm (14700 p.s.i.)

TABLE VII  
DEUTERIUM ENRICHMENT

<u>Compression -Absorption Step</u>	<u>H<sub>2</sub> Mols</u>	<u>D<sub>2</sub> Mols</u>	<u>D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Ratio</u>	<u>D<sub>2</sub> %</u>
0	10 <sup>4</sup>	1.45	1/7000	0.014%
1	5 x 10	1.45	1/35	2.8%
2	2.5 x 10 <sup>-1</sup>	1.45	6/1	85.7%
3	1.25 x 10 <sup>-3</sup>	1.45	1160/1	99.9%
4	6.25 x 10 <sup>-6</sup>	1.45	232000/1	99.999%

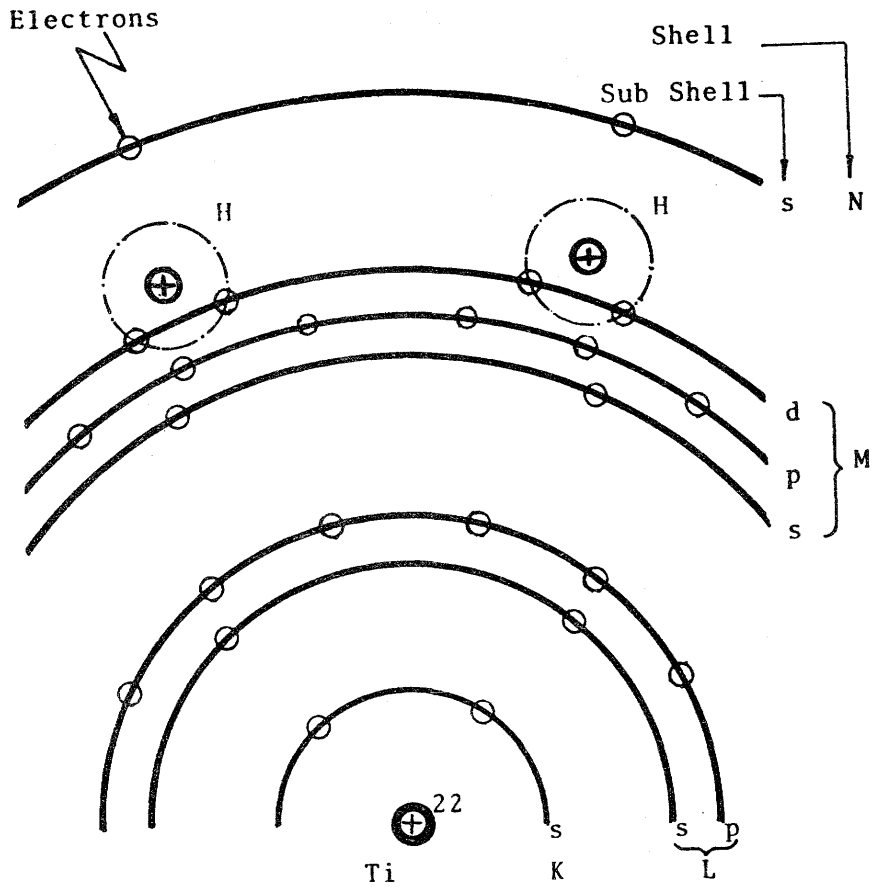
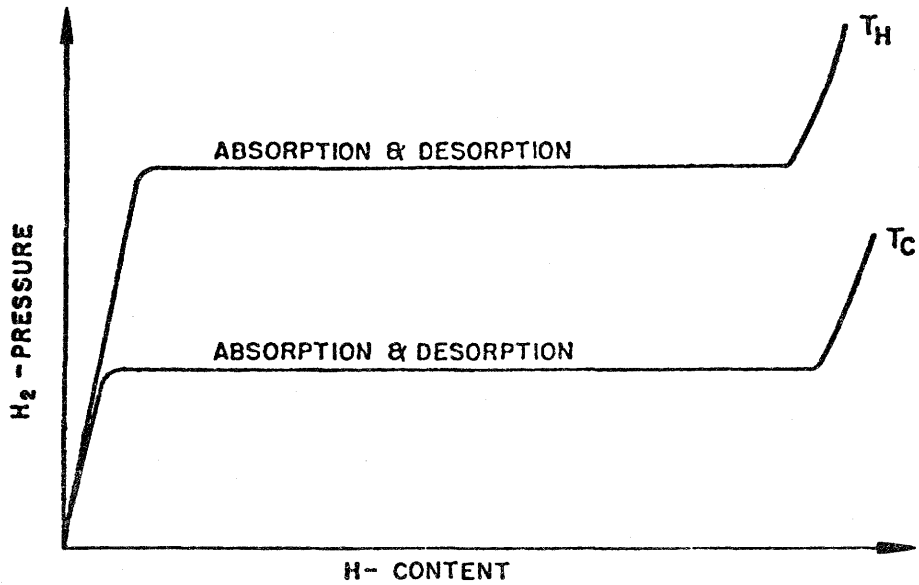


Fig. 1. - Molecular Model of Titanium Hydride.



72 Fig. 2. - Ideal Hydrogen Content - Pressure Relationships for Hydrides.

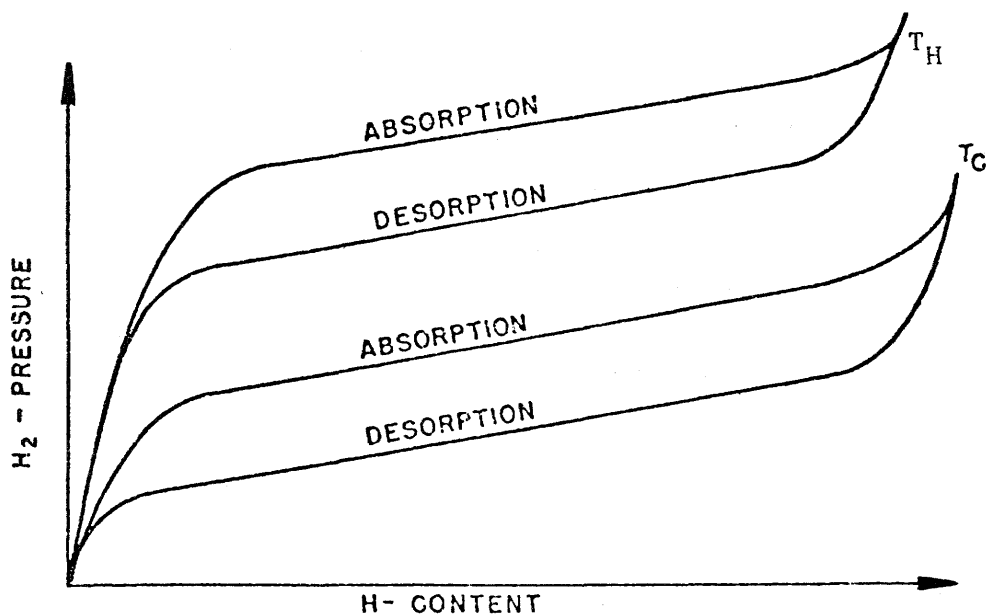


Fig. 3. - Real Hydrogen Content - Pressure Relationships for Hydrides.

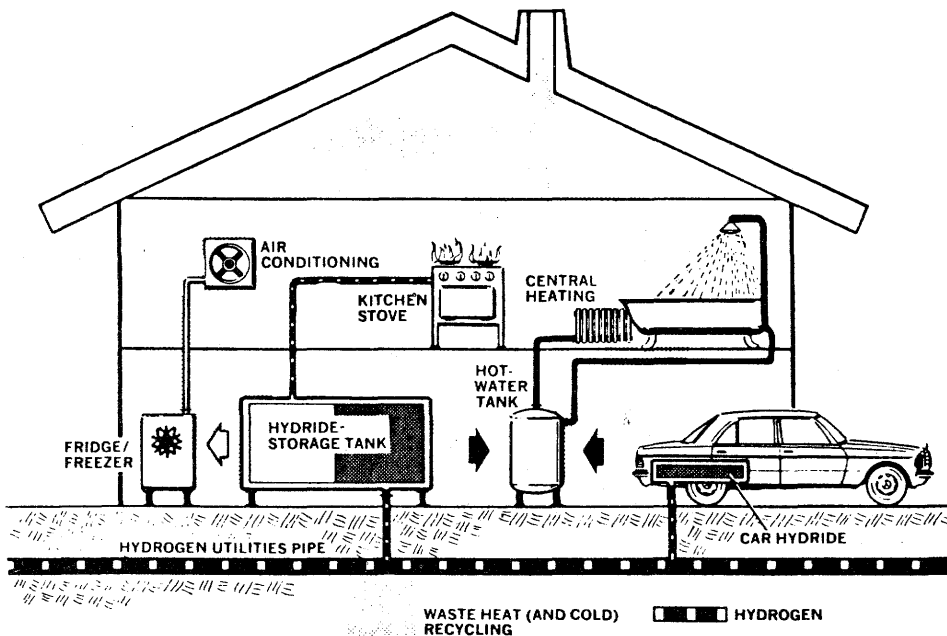


Fig. 4. - A Closed Cycle Hydrogen Home. (Waste Heat Is Recycled By Charging Hydride Tanks).

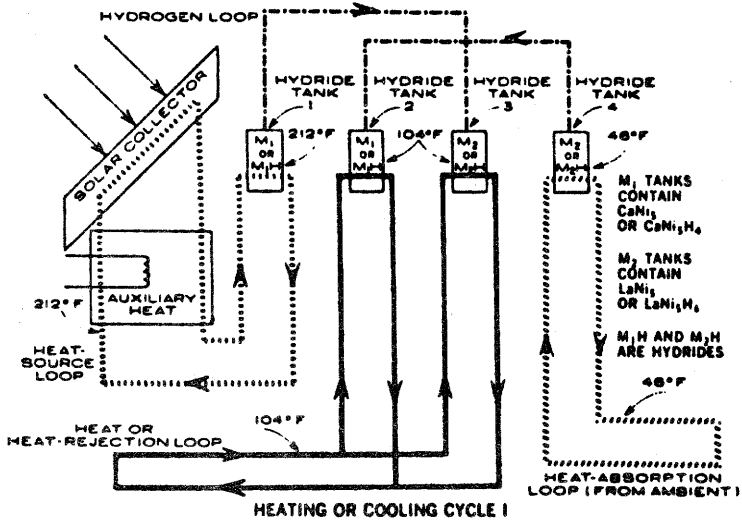


Fig. 5. - Hydrogen/Hydride Heating-Cooling System.  
(Cycle I)

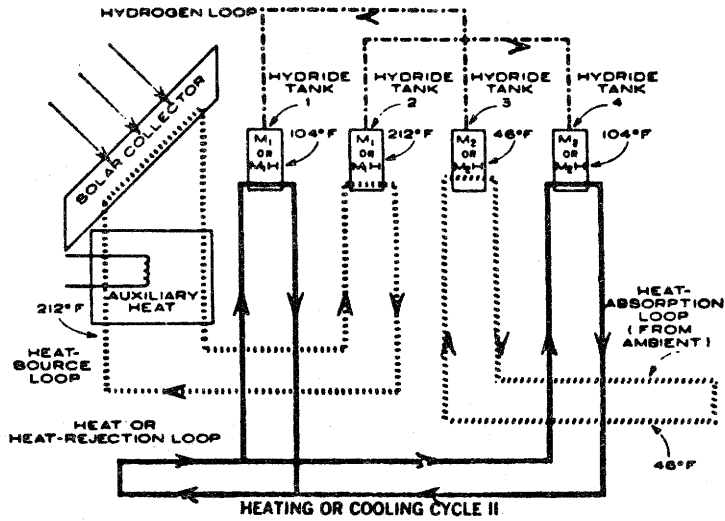


Fig. 6. - Hydrogen/Hydride Heating-Cooling System.  
(Cycle II)

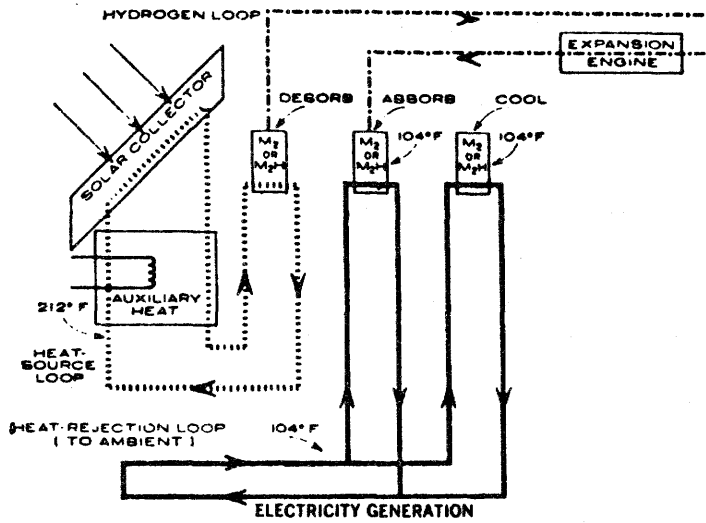


Fig. 7. - Electricity Generation Via Hydrogen and Hydrides.

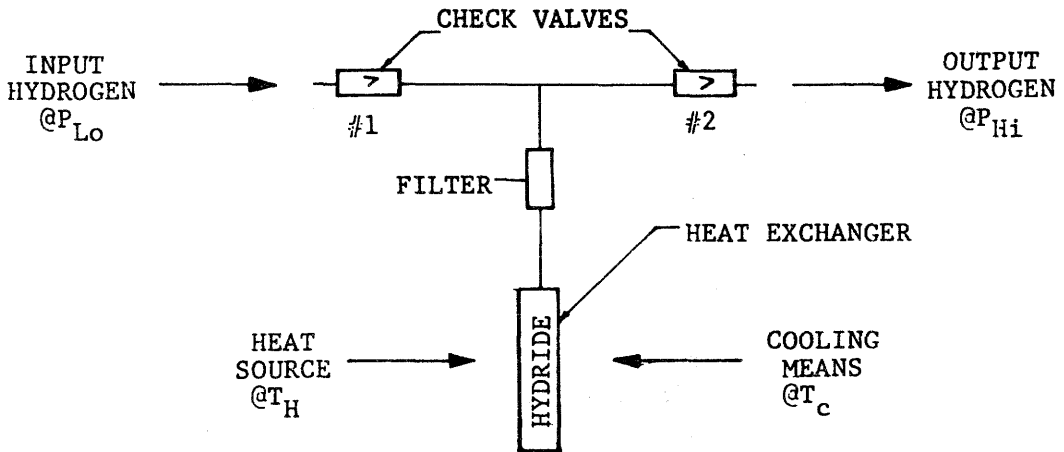
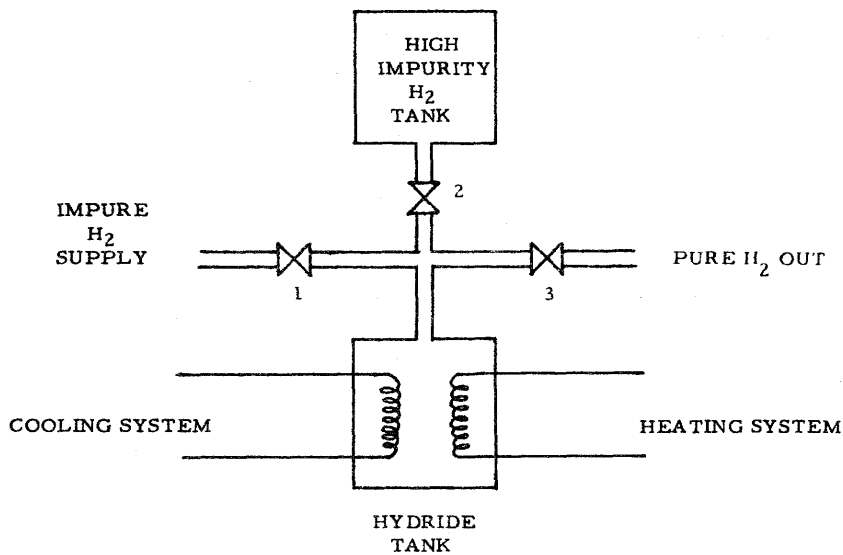


Fig. 8. - Schematic of a Simple Hydrogen-Hydride Compressor.



<u>STEP</u>	<u>1</u>	<u>VALVES</u>		<u>H<sub>2</sub> TANK</u>	<u>HEATING COOLING</u>
		<u>2</u>	<u>3</u>		
1 (Charging )	-	X	X	in	cool
2 (Flushing )	X	-	X	out	heat
3 (Discharging)	X	X	-	out	heat

Fig. 9. - Hydrogen Purification.

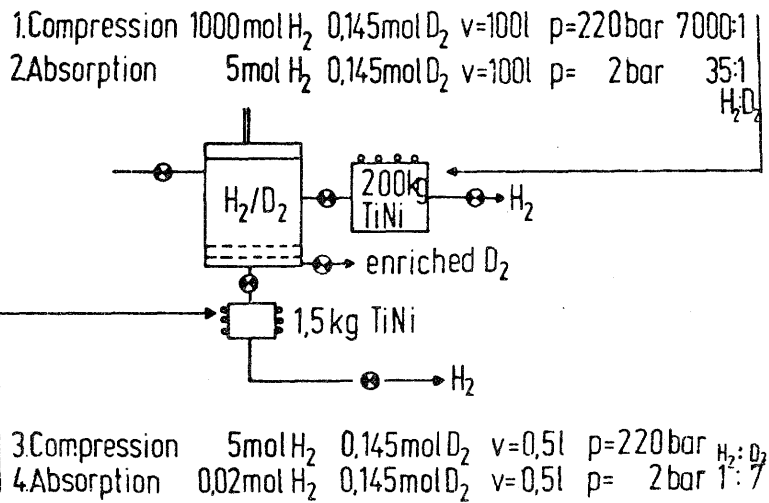


Fig. 10. - Mechanism of Deuterium Separation.