

熱化學法에 의한 水素 製造技術 研究

Study of Hydrogen Production by Thermochemical Cycles

研究機關

財團法人 韓國動力資源研究所

科學技術處

# 提 出 文

科學技術處長官 貴下

本 報告書를 “熱化學法에 의한 水素 製造技術 研究”事業의  
一次年度 研究報告書로 提出합니다.

1990 年 6 月

韓國動力資源研究所

研究責任者 :	孫 永 陸
	沈 揆 聖
研 究 員 :	金 鍾 元
	朴 周 錫
	韓 相 道
	權 赫 普
	李 相 鎬
	明 光 植
	朴 基 培
	金 連 順
	徐 智 盾

## 要 約 文

現在의 에너지 시스템은 化石燃料을 主로 하고 있으나, 環境汚染問題가 深刻하게 擡頭되고 있으며, 또한 將次 化石燃料의 價格上昇이나 枯渴을 豫想할 때 水素는 가장 理想的인 未來의 에너지源으로 脚光을 받고 있다. 現在 水素는 工業적으로 主로 化石燃料의 熱分解로 製造되고 있으나, 窮極적으로 水素는 물로부터 製造되고 다시 물로 循環되는 사이클로 이용되어 져야 할 것이다.

본 研究에서는 開發되어지고 있는 水素製造 方法中 가장 높은 熱效率을 가진 것으로 評價되는 熱化學法에 의한 水素製造를 중심으로 그간의 研究 現況 및 발표된 모든 熱化學사이클을 整理, 分析하였고, 熱化學사이클 構成 프로그램을 이용한 새로운 사이클의 開發 가능성을 檢討하였다. 또한 전체적인 水素에너지 시스템에 대해서도 關聯技術들과의 連繼 研究內容을 檢討하여 記述하였으며, 水素의 一般特性 및 製造 關聯工業과 國內의 利用現況도 調查하였다.

아울러 熱化學法에 의한 水素製造技術 研究를 위하여 既存에 提案된 方法中 몇가지 單位 化學反應에 대한 基礎實驗을 遂行하므로서 實質적인 水素製造技術 開發能力的 向上을 圖謀하였다.

# Abstract

The major energy source for today is fossil fuel : however, finite limits of natural resources, economic and environmental factors will influence the future use of fossil fuel. Hydrogen is the most promising substitute if it could be produced from water rather than fossil fuel.

The objectives of this study are to investigate the status of thermochemical hydrogen production technologies and the possibility of improved cycle development. Also, a preliminary experiment has been performed using the conventional thermochemical methods.

# 目 次

要 約 文 .....	1
Abstract .....	2
第 一 章 序 論 .....	9
第 一 節 研究目的 .....	9
第 二 節 研究内容 및 範圍 .....	10
第 二 章 水素의 特性 및 製造現況 .....	11
第 一 節 水素의 特性 .....	11
第 二 節 水素製造 關聯工業과 利用現況 .....	14
第 三 章 水素에너지 시스템 .....	20
第 一 節 世界의 에너지 需給現況 .....	21
第 二 節 環境과 에너지 .....	24
第 三 節 水素에너지 시스템 .....	27
第 四 節 水素에너지 關聯研究 .....	32
第 四 章 熱化學法에 의한 水素製造 .....	43
第 一 節 熱化學法の 原理 및 效率 .....	44
第 二 節 熱化學사이클의 分類 .....	67

第三節 水素 熱化學사이클 .....	69
第四節 熱化學사이클 構成프로그램 .....	78
第五章 水素製造 基礎實驗 .....	86
第一節 基礎實驗 反應의 選定 .....	86
第二節 實驗裝置 .....	87
第三節 實驗方法 .....	91
第四節 實驗結果 .....	92
第六章 結 論 .....	95
參 考 文 獻 .....	97
研 究 發 表 .....	100
附錄 1 既存 熱化學사이클의 整理, 分析 .....	101
附錄 2 熱化學사이클 選定 프로그램 .....	175

## 그 립 목 차

〔그림 3- 1〕 世界の 에너지 需要展望 .....	22
〔그림 3- 2〕 世界の 石油供給 展望 .....	23
〔그림 3- 3〕 世界の 化石燃料 生産展望 .....	23
〔그림 3- 4〕 南極基地의 氷上層 分析으로부터 얻어진 最近 200年間の CO <sub>2</sub> 增加傾向 .....	25
〔그림 3- 5〕 地球上의 溫度變化 傾向 .....	25
〔그림 3- 6〕 에너지 시스템에 따른 汚染物質의 排出 .....	27
〔그림 3- 7〕 水素에너지 시스템 .....	29
〔그림 3- 8〕 家庭生活에서 水素에너지시스템 使用 例 .....	31
〔그림 3- 9〕 水素에너지 技術開發 體系 .....	33
〔그림 3-10〕 SPE에 의한 물의 電氣分解 메카니즘 .....	36
〔그림 3-11〕 水素와 金屬水素化合物을 利用한 發電 .....	40
〔그림 4- 1〕 2段階 反應으로 構成되는 熱化學사이클에서 물分解의 熱化學的 關係 .....	44
〔그림 4- 2〕 酸化物 生成反應에서의 自由에너지 變化 .....	51
〔그림 4- 3〕 金屬 또는 그들의 酸化物과 물과의 反應에서 自由에너지 變化 .....	53
〔그림 4- 4〕 할로겐化合物의 生成 自由에너지 變化 .....	55
〔그림 4- 5〕 金屬할로겐化合物의 生成 自由에너지 變化 .....	57

[ 그림 4- 6 ] 溫度에 따른 黃酸鹽의 分解壓 變化 .....	63
[ 그림 4- 7 ] 酸化物과 할로젠과의 反應에서 自由에너지 變化 .....	65
[ 그림 4- 8 ] 물分解의 過程 .....	66
[ 그림 4- 9 ] G.A. 사이클의 工程 흐름圖 .....	70
[ 그림 4-10 ] UT-3 사이클의 構成圖 .....	72
[ 그림 4-11 ] Mg-S-I 사이클의 흐름圖 .....	75
[ 그림 4-12 ] Block Diagram of Computer Program .....	80
[ 그림 4-13 ] 計算 過程 .....	82
[ 그림 5 - 1 ] 單位 化學反應 實驗裝置 .....	88

## 表 目 次

〈表 2-1〉 여러 溫度에서 오르토-파라 成分의 平衡과 正常 水素에서 파라水素로의 轉換熱 .....	12
〈表 2-2〉 水素의 使用處 .....	15
〈表 2-3〉 國內 石油 精製工業에서의 水素製造量 .....	16
〈表 2-4〉 國內 가성소다 製造業體 現況 .....	17
〈表 2-5〉 其他 水素製造 現況 .....	18
〈表 2-6〉 國內의 水素製造 및 利用現況 .....	19
〈表 3-1〉 揮發油, 天然가스 및 水素의 特性比較 .....	28
〈表 3-2〉 여러가지 金屬水素化物, 液化水素 및 氣體水素와 N-octane의 特性比較 .....	30
〈表 3-3〉 世界의 重要한 工業用 水電解施設 .....	36
〈表 3-4〉 國內 水素에너지 研究推進 現況 .....	42
〈表 4-1〉 5가지로 分類된 熱化學사이클의 例 .....	68
〈表 4-2〉 反應形態에 따른 分類 .....	79
〈表 4-3〉 프로그램 遂行結果 (例示된 데이터에 限함) .....	83
〈表 5-1〉 물, 酸化鐵 그리고 亞黃酸가스와의 反應實驗 結果 .....	93
〈表 5-2〉 물, 酸化鐵, 아황가스와의 反應에서 깃스자유에너지 變化(Kcal) ...	93

# 第一章 序 論

## 第一節 研究目的

既存 化石燃料의 枯渴과 더불어 갈수록 惡化되고 있는 地球 環境汚染의 防止를 위하여 代替에너지의 開發은 必然的인데, 現在의 에너지시스템에 가장 적합하다고 評價되는 代替에너지源 中の 하나가 水素이다. 水素는 既存의 化石燃料 에너지시스템에서 사용되는 輸送手段을 이용하여 輸送할 수 있을뿐만 아니라 貯藏이 容易하고, 물로부터 쉽게 製造되고 사용후 다시 물로 循環되는 깨끗한 에너지이기 때문이다.<sup>1,2,3)</sup>

美國, 日本等 先進 各國에서는 일찍부터 水素에너지에 대한 研究가 國家的 次元에서 進行되고 있거니와 水素 製造技術에 대해서도 그간 많은 研究가 이루어져 熱化學法의 경우 200個이상의 사이클이 提案, 研究되고 있다. 이들중 몇가지 사이클은 實驗室的인 段階를 지나 實用化에 대한 檢討도 이루어지고 있다.<sup>4,5,6,7)</sup>

水素에너지의 實用化는 무엇보다도 먼저 값싼 水素製造가 最優先的으로 이루어져야 補給과 이용이 가능하게 된다. 따라서 本 研究에서는 水素製造 技術 中에서 가장 熱效率이 높은 것으로 알려진 熱化學사이클에 의한 水素製造의 가능성을 檢討하고, 그동안 提案되고 研究되어진 熱化學사이클 中에서 有望한 製造方法들을 選定하여 이들중 가장 우수한 製造方法을 選定하거나, 가능하다면 별도의 우수한 熱化學사이클의 開發研究를 遂行하므로서 熱化學法에 의한 水素製造技術을 開發하는데 있다.

## 第二節 研究內容 및 範圍

本 研究는 五年의 期間으로 熱化學法에 의한 水素製造技術을 開發하는 것으로 各 年度別 研究內容 및 研究範圍는 다음과 같다.

一次年度 : 水素의 製造와 關聯하여 國內外 研究資料 및 製造現況을 把握하고 水素에너지시스템에서의 貯藏, 輸送, 利用, 安全管理技術들과의 連繼 研究 內容을 檢討하며, 熱化學法에 대한 原理, 既存의 提案된 모든 사이클의 整理, 分析과 새로운 熱化學사이클의 開發 가능성에 대한 研究도 包含한다. 또한 熱化學사이클에 關聯된 몇가지 單位反應에 대한 基礎實驗도 遂行하므로서 실제적인 製造技術을 習得한다.

二次年度 : 一次年度의 研究結果를 바탕으로 熱化學에 의한 最適 水素製造方法을 選定하고, 이 方法의 妥當性을 檢討한다. 選定된 方法에 따른 實驗裝置의 소요재료 및 부품을 設定하고 關聯 水素製造 基礎實驗을 계속한다.

三次年度 : 選定된 熱化學사이클에 따른 實驗室的 水素製造 裝置를 제작하고, 각 요소별 性能試驗 거쳐 이를 評價를 하므로서 開發모델을 鼎立한다.

四次年度 : 三次年度의 製造實驗 結果에 따른 문제점의 해결 및 裝置改善 研究를 遂行하며, 水素製造 裝置의 Scale-up을 試圖한다.

五次年度 : 製作된 水素製造裝置의 試運轉을 통하여 本 開發方法의 綜合的인 性能分析을 행하고, 最適 水素製造技術을 確立한다.

## 第二章 水素의 特性 및 製造現況

### 第一節 水素의 特性<sup>8)</sup>

水素는 가장 가볍고 풍부한 元素로서 原子番號는 1이며, 原子量은 1.0078 2519이다. 순수한 水素는  $H_2$ 의 形態인 水素分子로 존재하며, 모든 氣體중 가장 가볍다. 水素는 많은 化學反應으로 생성되나 地球上의 大氣中에는 극히 稀薄한 濃度를 보이고 있다.(0.1ppm 정도)

水素는 중요한 산업용 원료로서 金屬酸化物의 還元, 金屬細工, 鎔接 等の 分野에서 사용되고 있으며, 合成化學 分野에서 水素를 원료로 하는 것으로는 암모니아, 鹽酸, Aluminum Alkyls, 메틸알콜, 알데히드 등이 있다. 水素는 또한 石油化學, 食用油, 石炭, Shale Oil 等の 水素化反應에 이용된다.

#### 1. 오르토 및 파라-水素

水素分子는 原子의 核回轉에 따라 오르토(ortho)와 파라(para)의 두가지 形態로 존재한다. 많은 物理的 또는 熱化學的 性質은 核回轉 方位에 따라 달라지지만, 이들의 化學的 性質에는 差異가 없다. <表 2-1>에서 보면 파라-水素는 낮은 에너지를 가진 水素로서 매우 낮은 溫度에서는 거의 모두 이 形態로 존재하며, 오르토-水素에서 파라-水素로서 轉換은 發熱反應이다. 正常狀態의 水素를 90% 파라-液體水素로 轉換시킬 때 放出되는 에너지는 원래의 液體水素 64%를 氣化시키는데 충분하므로 液體水素의 貯藏

을 容易하게 하기 위하여 正常狀態에서 파라-水素로 迅速히 轉換시키는 觸媒들이 개발되었다. 固體, 液體, 氣體의 모든 경우에 있어서 正常狀態들의 水素와 파라-水素는 物理的, 熱力學的 性質에 차이를 나타낸다.

固體水素와 液體상태 파라-水素와의 混合物을 슬러쉬 水素(Slush Hydrogen)라고 하며, 이 形態의 水素는 일반 液體水素보다 密度가 크고 固-液 混合物의 熱容量이 크므로 液體水素보다 좋은 燃料로 생각되고 있다.

〈表 2-1〉 여러 溫度에서 오르토-파라 成分의 平衡과 正常 水素에서 파라-水素로의 轉換熱

溫度(K)	平衡狀態에서  파라-水素의 比率 (%)	正常 水素를  파라-水素로 轉換시키는 反應熱 (kJ/mol)
0	100.0	1.0627
10	100.0	
20	99.82	1.0621
25	99.01	
30	97.02	
35	93.45	
40	88.73	
50	77.05	
75	51.86	
100	38.62	
150	28.60	
200	25.97	
300	25.07	0.3302
500이상	25.00	0.0556

## 2. 水素의 同位元素

水素는 두가지의 同位元素를 가지고 있는데 原子量 2.01410222인 重水素와 原子量 3.0160497인 三重水素가 그것이다. 重水素, 三重水素 및 水素의 物理的 性質은 다르지만 化學的 性質은 거의 같다. 三重水素는 낮은 에너지의  $\beta$ 線을 放出하는 放射性 元素로 半減期는 12.26年이다. 따라서 이 放射能을 이용하여 水素反應의 追跡子로 사용한다.

## 3. 水素의 物性

密度 : 모두 物質중 가장 작으며, 298K, 1氣壓에서  $83.76\text{g/m}^3$ 이며, 溫度上昇에 따라 減少한다.

比熱 :  $C_p$ 는  $20^\circ\text{C}$ , 1氣壓에서  $14.9\text{J/g.k}$ 이며, 공기의 14.05배임.

臨界點 : 12.8氣壓에서 33.19K

熱傳導度 : 공기( $5.33 \times 10^{-5}\text{cal/cm.s}^\circ\text{C}$ )의 7배정도로 상당히 크며 이런 특징으로 冷却媒體로 사용한다.

爆發波의 傳播速度 : 약  $2,200\text{m/s}$ 이며, 800K에서의 音速정도임.

擴散速度 :  $0.634\text{cm}^2/\text{sec}$ .

## 4. 水素의 相轉移

삼중점이 13.803K, 0.0695氣壓이며, 298K, 1氣壓의 水素  $1\text{m}^3$ 은 1氣壓, 20, 268K의 液體水素 1.18  $\ell$ (83.76g)가 되며, 體積이 847.46분의 1로 壓縮된다.

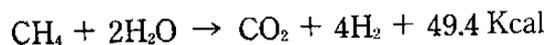
## 5. 安全性에 관한 物性

無色, 無臭이므로 사람이 感知할 수 없으며, 無毒가스이나 窒息한다. 대단히 가볍고 공기중에서 浮揚速度가 크므로 野外나 터진 空間에서는 爆發할 가능성은 거의 없다. 自動點火溫度는 858K로서 CO의 824K, CH<sub>4</sub>의 810K, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 740K등 다른 氣體燃料들과 비슷하며, 最少點火에너지는 0.02mJ로서 CH<sub>4</sub>등의 0.3mJ의 15분의 1밖에 되지않아 쉽게 點火된다. 燃燒速度는 2.7m/s, 火焰의 最高溫度는 2,323K이며, 공기중의 爆發限界는 18.3-65 vol.%, 酸素中에서는 15-90 vol.%이다.

## 第二節 水素製造 關聯工業과 利用現況

현재 全世界의 水素의 製造量은 대략 8,000億m<sup>3</sup>(重量單位로 換算하면 7, 140萬톤)라고 推定되고 있으며, 製造原料로는 天然가스(66%)나 石油(33%, 주로 나프타가 쓰임)가 주이며, 나머지 1%가 가성소다 製造時에 副生되는 量과 coke oven gas, 물의 電氣分解에서 얻어지는 것이다.

이와 같은 水素는 주로 化石燃料의 部分酸化나 水蒸氣改質法을 통해서 만들어지는데, 天然가스의 改質에 關聯한 基本 反應式은 다음과 같다.



이 反應式에서도 알 수 있는 바와 같이 水素의 純度가 가장 높은 工程인 천연가스改質法의 경우에도 水素의 純度는 80%이상으로는 되지 않으며, 필요에 따라 分離工程을 거쳐 高純度 水素를 製造하게 된다. 이렇게

만들어지는 水素의 用途는 全世界的으로 볼 때 <표 2-2>에서 볼 수 있는 바와 같이 石油精製에 가장 많이 사용되고 있는 것으로 알려져 있다.

<表 2-2> 水素의 使用處

使 用 處	比 率 (%)
石油精製	47 (50) <sup>*2</sup>
암모니아合成	36 (37)
메탄올製造	10 (9)
半導體 및 冶金, 其他 <sup>*1</sup>	7 (4)

주) \*1 기타용도로는 유지공업, 산수소용접, 염산합성, 석탄액화 등이 있다.

\*2 ( )안은 1977년도 미국 통계숫자를 보인 것이며, 당해년도 총사용량은 554만톤임.

國內의 水素製造와 이용현황에 관해서는 통계가 없어 한국가스안전공사와, 關聯企業의 協助를 얻어 다음과 같이 推定 調査하였다.<sup>9)</sup>

### 1. 石油精製工業

石油製品의 輕質化, 低硫黃化 현상이 두드러지면서 石油精製工業에서 水素를 대량으로 사용하는 工程이 점차로 증가하고 있는데, 특히 나프타, 燈油, 輕油 또는 重質油 等の 水素化脫黃이나 重質油의 水素化分解 또는 潤滑基油의 水素化 精製 比重이 커지면서 水素의 消費量이 더욱 커지고 있다. 精油工程에서는 휘발유 生産工程인 나프타 接觸改質工程에서 水素가 副産되는데, 이 工程이 없거나 이의 回收만으로는 부족한 경우 직접 水素를 생산하게 되며, 앞서 설명한 바와 같이 炭化水素의 部分酸化法이나 水蒸氣

改質法을 이용한다. 國內의 精油工程의 水素 製造 및 이용 실태는 다음 <表 2-3>와 같이 要約된다.

이와 같이 芳香族製造施設 및 올레핀製造施設에서 생산되거나 水蒸氣改質에 의해 생산되는 水素의 대부분은 水素添加 Unit(Cyclohexane의 製造等) 등에서 자체 이용되고 있고 極少量만이 판매되고 있다.

<表 2-3> 國內 石油 精製工業에서의 水素製造量

業 體 名	精油能力(千B/D)	水 素 製 法	
油 公	280	接觸改質工程에서의 副生	14,800TPY
		BTX 製造工程	
湖南精油	380	接觸改質工程에서의 副生	47,000TPY
		BTX 製造工程	
京 仁	60	接觸改質工程에서의 副生	3,200TPY*
雙 龍	60	나프타水蒸氣 改質	10,600TPY
極 東	60	나프타水蒸氣 改質	2,500TPY
計	840		78,100TPY

\* 정유능력으로부터 추산된 추정값임.

## 2. 가성소다工業

食鹽電解法에 의한 가성소다 生産工程에서도 水素가 製造되고 있으며, 대부분은 合成鹽酸 製造工程中에 再投入되고 있는 것으로 調査되었다.

食鹽電解法에 의한 가성소다 製造의 反應式은 다음과 같다.



위 식에서도 알 수 있듯이 質量比率로 본다면 가성소다 80에 대해서 2의 水素가 발생한다. 따라서 88년도의 가성소다 생산량 311千M/T로 推算해 볼 때 약 7,800톤의 水素 생산이 있었던 것으로 推算할 수 있다.

이렇게 생산되는 水素는 LDPE等の 石油化學工業에 投入되거나 合成法에 의한 鹽酸生産에 原料로 쓰인다. 가성소다 製造業體는 대부분 合成鹽酸 製造業을 겸하고 있다.

合成鹽酸의 製造 反應式은 아래와 같으므로,



鹽酸 생산량으로부터 水素 消費量을 간단히 推算할 수 있다. 1987年度の 鹽酸(35%) 생산량은 199千톤이므로 수지식으로 본 水素消費量은 약 1,900톤에 이르는 것으로 보고 있다. 참고로 國內 가성소다 製造業 現況을 <表 2-4>에 수록하였다.

<表 2-4> 國內 가성소다 製造業體 現況

(단위 : 톤)

業 體 名	HCl (35%)	NaOH 生産量
백 광	41,838	55,765
조흥화학		11,200
국도화학		3,600
금 양		7,000
대림화학	8,000	7,680
한양화학	25,600	227,000

\* 생산량은 한국기업총람(한국생산성본부, 1987) 자료임.

### 3. 암모니아 合成工業

나프타의 改質 및 精製過程을 거쳐 만들어진 水素와 窒素로 이루어진 合成가스를 합성함으로 해서 製造되는데, 88年度의 암모니아 生産량은 615 千톤으로서 암모니아의 分子式으로 볼 때 水素 生産량(소비량)은 약 109, 000톤에 이르는 것으로 推算된다.

### 4. 메탄올 合成工業

나프타를 原料로하는 工程으로 生産되고 있었으나 競爭力의 약화로 84年 부터 生産이 중단된 狀態로 있으며, 국내 메탄올 需要量의 거의 전량을 수입에 의존함으로서 메탄올 合成용 水素 所要量은 없는 것으로 調査되었다.

### 5. 其他

其他 業體에서의 水素製造 現況은 <表 2-5>와 같다.

<表 2-5> 其他 水素製造 現況

業 種	生 産 能 力 (MPY)
食品, 油脂	334
金 屬	682
半導體, 유리	677
石油化學工業	23,504
其 他	180
計	25,377

주) 한국가스안전공사에서 제공한 자료를 근거로 함.

위 表에서 石油化學工業에서의 製造使用量을 제외하고는 대부분 電氣分解法으로 만들어지고 있는 것으로 보고있다. 따라서 國內에서의 水素製造 및 이용분야에 대하여는 다음의 <表 2-6>에서와 같이 정리할 수 있다.

<表 2-6> 國內의 水素 製造 및 利用現況

製 造		利 用	
化石燃料	96	石油精製	36
가성소다製造	3	암모니아合成	50
其他	1	其他 石油化學工業	11
(電解, coke oven gas)		其他	3
220,000 톤 (2,464 × 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )			

### 第三章 水素에너지 시스템

오늘날 세계 에너지 需要의 대부분은 石炭, 石油, 천연가스 等の 化石燃料에 의존하고 있으며, 언젠가는 다가올 이들 資源의 枯渴에 대비한 代替에너지의 開發이 본격적으로 推進된지도 20年이 가까워 오고있다. 그간 世界の 各 研究機關에서 太陽에너지, 海洋熱에너지, 風力, 波力, 原子力, 地熱 等 많은 代替에너지 수단이 檢討, 研究되었으나 이들중 어느것도 현재 사용중인 石油나 천연가스의 燃料特性 수준에 適합한 새로운 에너지源으로 開發되지 못하고 있다. 이에따라 이들 代替에너지源을 이용하여 생산이 가능하고, 既存의 燃料體系에 代替사용이 가능한 에너지 媒體의 開發이 要求되고 있다.

많은 과학자들이 水素를 이용하는 에너지시스템이야말로 여러가지 代替에너지源과 에너지 使用處를 連結할 수 있는 가장 이상적인 에너지 媒介體로 믿고 있는 바, 이는 水素가 經濟적으로 製造가 가능하고, 公害發生이 없는 淸淨燃料이며, 사용후 물이되어 循環되는 特性을 가짐으로서 미래의 에너지시스템으로 가장 適合하다고 여겨지기 때문이다.

水素에너지 시스템에서 水素는 化石燃料가 아닌 새로운 代替에너지源으로부터 製造되며, 현재 化石燃料가 사용되고 있는 인간의 모든 에너지 이용수단에 사용될 수가 있다. 결국 水素는 一次的인 에너지源은 아니며, 二次的인 형태의 것으로 에너지 媒介體로 보아야 할 것이다.<sup>10)</sup>

이와 같은 水素의 이용은 이미 19世紀 中葉 쥘 베르누의 空想科學小説에 言及되고 있으며, 현재의 과학발달이 과거에는 實現 不可能이라고 여겨

지던 限界를 克服해나가고 있음을 勘案할 때, 水素는 이제 21世紀 後半에 실현가능한 人類의 窮極的인 에너지시스템의 主役이 될 것이다.

## 第一節 世界の 에너지 需給現況

현재 世界の 에너지 需要는 80%이상이 化石燃料로 充當되고 있으며, 또한 石油가 차지하는 比重은 전체의 40%를 넘고 있으나 [그림 3-1]에서 처럼 2000年代에 이르기까지 점차 감소하는 趨勢를 보일 것으로 展望되고 있다.<sup>11)</sup>

지금까지 確認된 原油의 推定 埋藏量은 7千億배럴로 현재의 年間 需要를 200億배럴로 推算할 때 35年정도의 耐用年數를 가지고 있으며, 기술발전에 따른 可採 埋藏量의 增加 및 高重質 原油 等の 開發과 石油需要 增加를 勘案하면, 21世紀 中盤에 이르러서는 [그림 3-2]에서와 같은 石油供給의 減少를 쉽게 豫見할 수 있다.<sup>11)</sup>

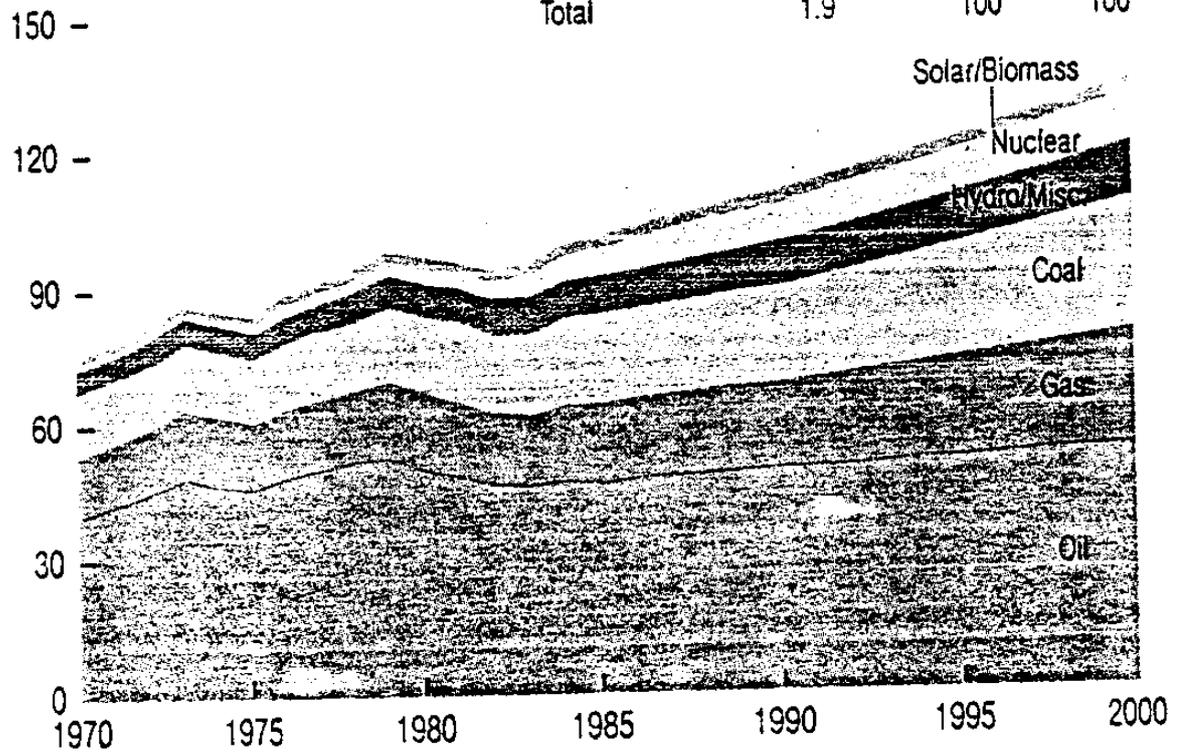
그러나 또다른 학자들은 [그림 3-3]에서와 같이 化石燃料의 생산이 2030年 以前에 이미 減少하리라고 豫測하고 있다. 즉 固體燃料로서의 石炭생산은 2000年代에 이미 減少를 보일 것으로, 石油와 천연가스의 생산도 2010年頃에 頂點을 보인후 減少趨勢로 돌아설 것으로 推定되고, 장차 합성가스 와 合成揮發油가 石炭으로부터 생산된다고 斷定하더라도 2030年 以後에는 이의 생산이 減少하리라는 豫測이다.<sup>12)</sup>

# Energy Consumption

World Excluding CPE

	% Annual Change 2000/86	% Share	
		1986	2000
Oil	0.8	46	40
Gas	2.7	17	19
Coal	2.6	20	22
Hydro./Misc.	2.6	8	9
Nuclear	3.6	7	8
Solar/Biomass	0.7	2	2
Total	1.9	100	100

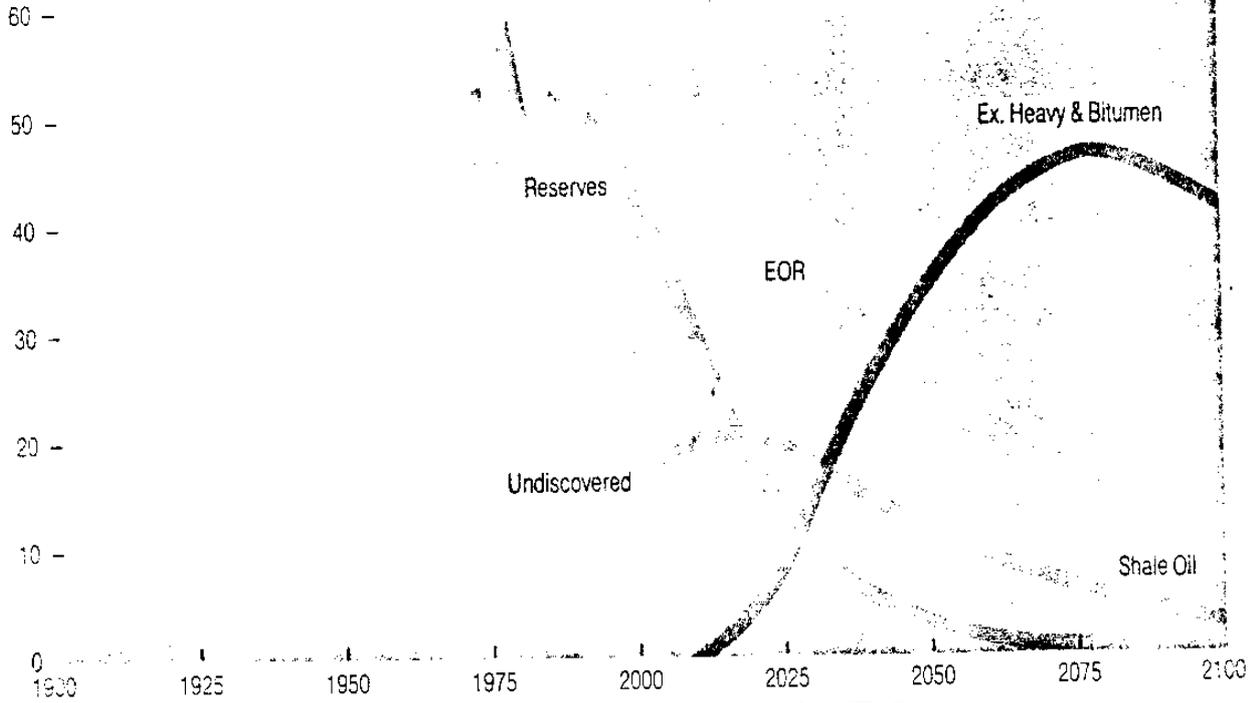
Million Barrels Per Day Oil Equivalent



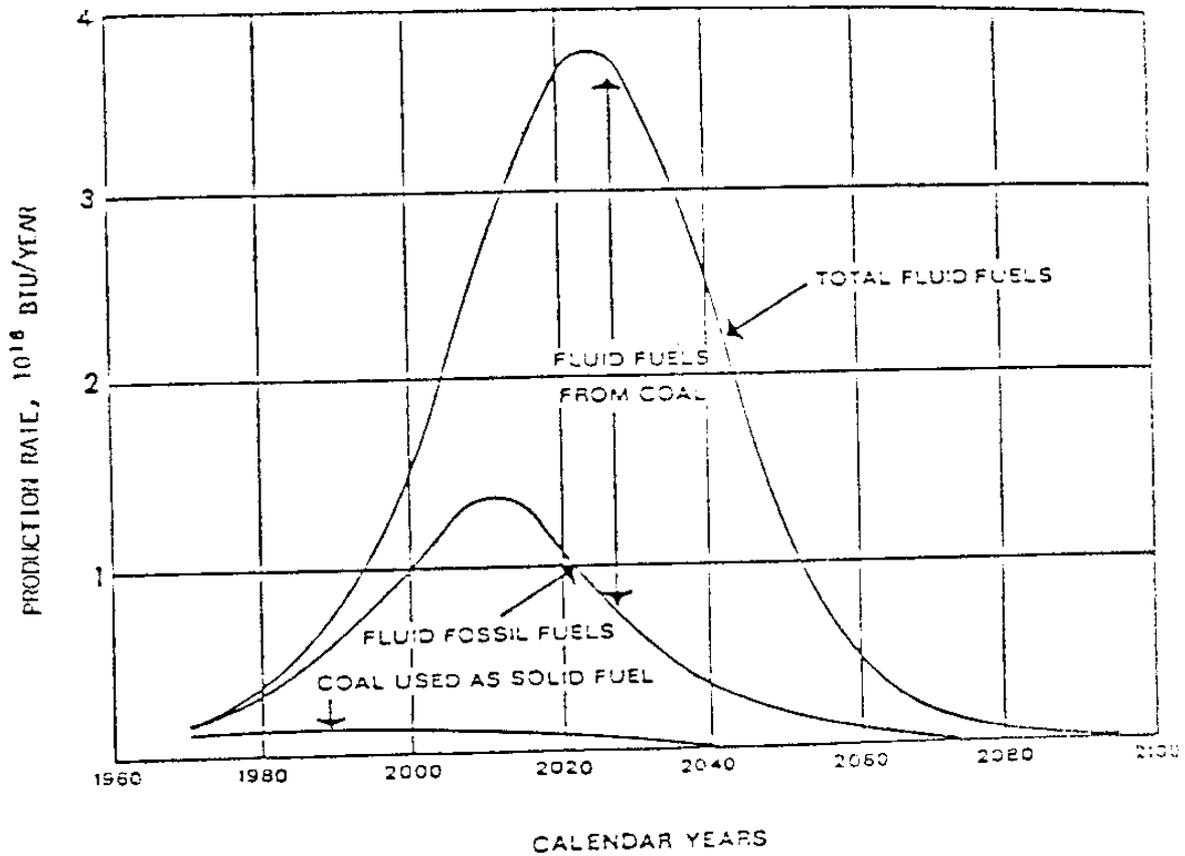
[ 그림 3-1 ] 世界的 에너지 需要展望

# World Crude Oil Supply

Million Barrels Per Day



[ 그림 3- 2 ] 世界의 石油供給 展望



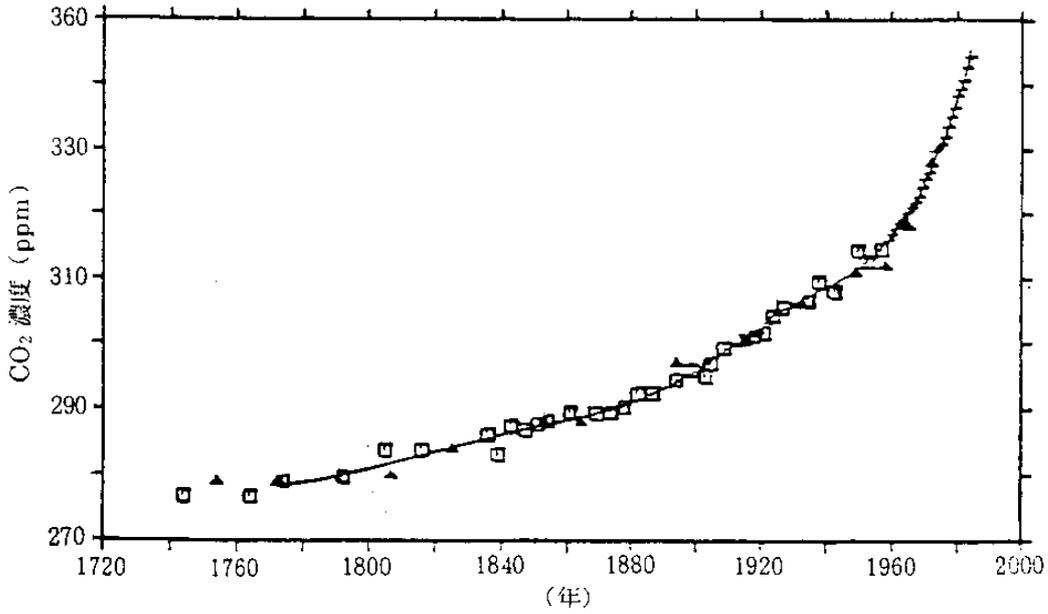
[ 그림 3- 3 ] 世界의 化石燃料 生産展望

## 第二節 環境과 에너지

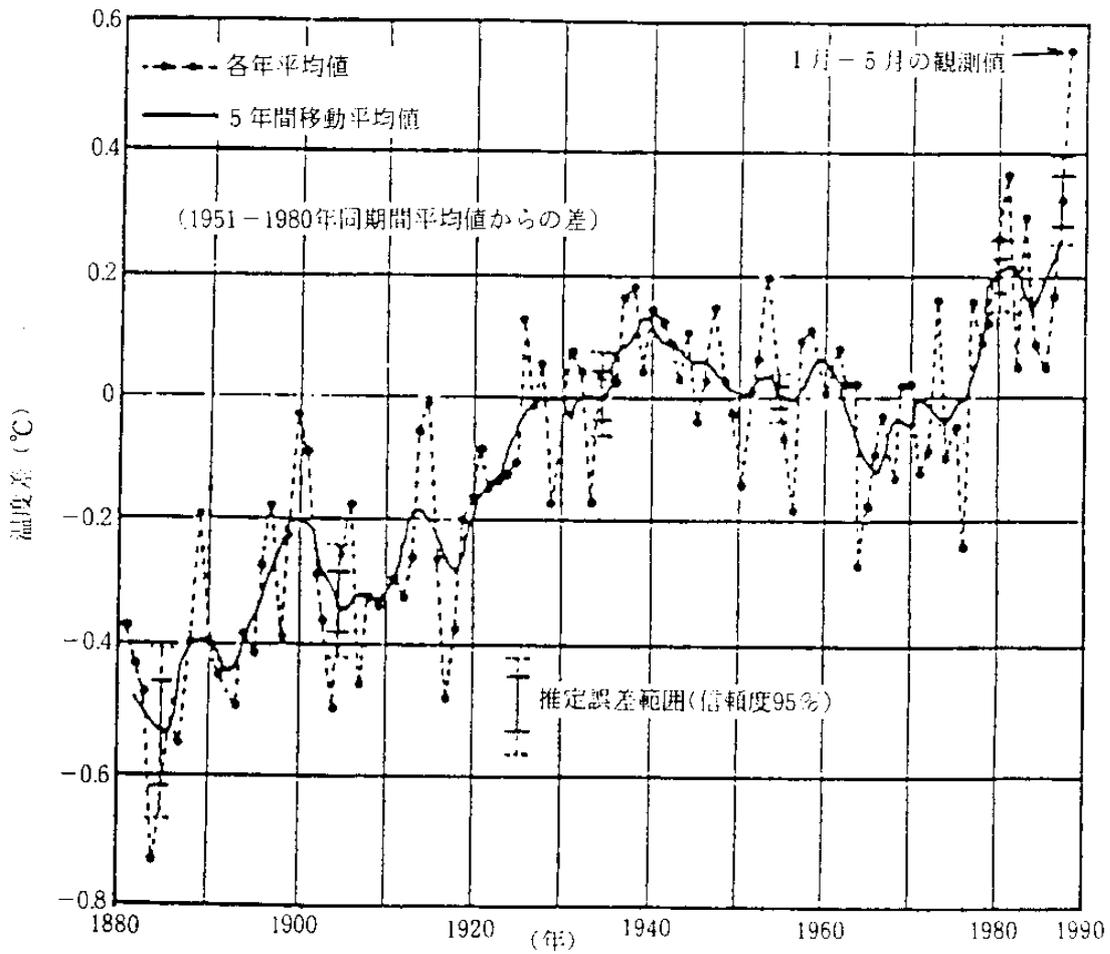
化石燃料의 漸進的 枯渴에 따른 代替에너지 開發의 必然性은 현재 우리가 當面하고 있는 環境公害의 深化로 더욱 절실히 要求되고 있다. 化石燃料의 燃燒生成物이 地球의 氣象 및 環境에 많은 害를 끼치고 있음을 최근 많은 研究報告書에 발표되고 있으며, 이는 주로 輸送 및 電力生産 그리고 暖房을 위한 에너지로 化石燃料의 사용과 이로인한 大氣汚染에 起因하고 있다. 每年 300億톤이 넘는 CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, 검댕 및 灰材 등이 大氣中에 뿌려지고 있으며, 이로인한 酸性비는 地球上의 많은 湖水를 죽이고, 農産物 및 林産物의 生産감소를 가져올 뿐만 아니라 歴史的인 建築物의 沈害까지 일으키고 있다.

오랜동안 化石燃料가 主 燃料生成物인 二酸化炭素는 無害한 것으로 생각되어 왔으나 최근의 異常氣候 및 地球의 溫暖化가 CO<sub>2</sub>에 의한 溫室效果로 報告되고 있다. [그림 3-4]에서 보는 바와 같이 地球上의 CO<sub>2</sub> 濃度는 지난 200年동안 280ppm에서 340ppm정도로 增加하였으며, 최근에 보다 急激한 增加를 보이고 있다.<sup>13)</sup>

지난 100年간의 地球上 기온도 [그림 3-5]에서처럼 上昇趨勢를 보이고 있다. 이에따라 2050년까지 地球上의 기온은 3내지 5℃의 增加가 예상되며, 兩極地方의 氷山이 녹아내려 2100년에는 海面이 1내지 4m정도 上昇하여 地上의 많은 도시 및 農耕地의 浸水도 豫想되고 있다.<sup>14)</sup>



〔 그림 3- 4 〕 南極基地의 氷上層 分析으로부터 얻어진 最近 200年間の CO<sub>2</sub> 増加傾向



〔 그림 3- 5 〕 地球上의 溫度變化 傾向

이상과 같은 環境要因 이외에도 化石燃料은 또다른 中대한 短點을 지니고 있다. 즉 이들 資源이 地球上의 모든 나라에 고루 分布되어 있지 않고 偏在되어 있다는 점이다. 따라서 各國家間的 에너지 不均衡이 에너지源을 確保하려는 強大國들의 군사력에 의해 牽制되어 새로운 世界大戰의 불씨가 될 우려도 排除할 수 없는 形편이다.

결과적으로 위와같은 諸般 要因을 勘案할 때 逆說적으로 化石燃料의 枯竭은 우리에게는 多幸한 일로도 생각할 수 있을 것이다. 만일 化石燃料의 無限한 供給이 持續된다면 우리의 하나뿐인 地球는 終局에는 荒涼한 묘지로 바뀌고 말 것이기 때문이다.

현재까지 알려지고 開發되고 있는 1차적인 代替에너지로는 太陽에너지, 風力, 海洋熱에너지, 增殖型原子爐, 融合型原子爐, 地熱에너지 등이 있다. 그러나 이들 代替에너지들은 既存의 化石燃料가 가지고 있는 便宜성이 없다. 즉 濃縮된 형태의 에너지로서 輸送과 貯藏이 가능한 형태의 燃料가 아니다.

예를들어 太陽에너지, 風力 및 海洋熱에너지는 資源이 無限하고 公害가 없으나 항시 이용할 수 없다거나 消費處와 너무 멀리 떨어져 있다는 등의 短點이 있다. 또 原子力을 제외한 모든 代替에너지들은 輸送과 貯藏이 용이하지 않으며, 地熱에너지는 化學的인 汚染物質을 가져오고, 原子力은 熱汚染 및 放射性 廢棄物을 만들어낸다. [그림 3-6]은 化石燃料 및 몇가지 代替에너지源과 環境汚染과의 관계를 보여주고 있다.<sup>15)</sup>

	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	SO <sub>2</sub> (Gypsum)	NO <sub>x</sub>	Dust (Soot)	Radio- activity	Heavy Metals	Ashes
Coal									
Oil									
Natural Gas									
Nuclear									
Solar									
Hydrogen									

〔그림 3- 6〕 에너지 시스템에 따른 汚染物質의 排出

### 第三節 水素에너지 시스템

이상에서 言及한 代替에너지源들의 短點 또는 缺點을 보완하기 위하여 이들 1차에너지源과 에너지 消費處를 연결시켜주는 에너지 媒介시스템이 필요하게된 바, 이 시스템에서 사용되는 에너지 媒介體는 輸送과 貯藏이 가능하며, 경제적으로 생산될 수 있어야 하고, 가능하다면 再生될 수 있는 公害가 없는 형태의 것이어야 할 것이다.

水素, 메탄, 메틸알콜<sup>16)</sup>, 에틸알콜, 암모니아<sup>17)</sup>, 하이dra진 等の 合成燃料  
 가 이와 같은 에너지 媒介體로 고려되었으며, 이들중 水素가 위에서 言及  
 한 필요조건에 가장 適合한 것으로 여겨지고 있다. 즉 水素는 물의 형태  
 로 地上에 거의 無限히 존재하며, 에너지 單位當 製造費가 가장 싼 合成  
 燃料이며, [그림 3-6]에서처럼 燃燒時 소량의 NO<sub>x</sub>를 排出하는 이외에는  
 거의 公害가 없어 모든 合成燃料중 가장 유망하다.

〈表 3-1〉은 현재 사용중인 揮發油 및 천연가스와 水素와의 대비표로서  
 水素는 단위에너지당 무게가 化石燃料의 1/3정도이나 부피로는 液體인 경우  
 揮發油의 3.8배, 氣體인 경우 천연가스의 3.6배이다.<sup>10)</sup>

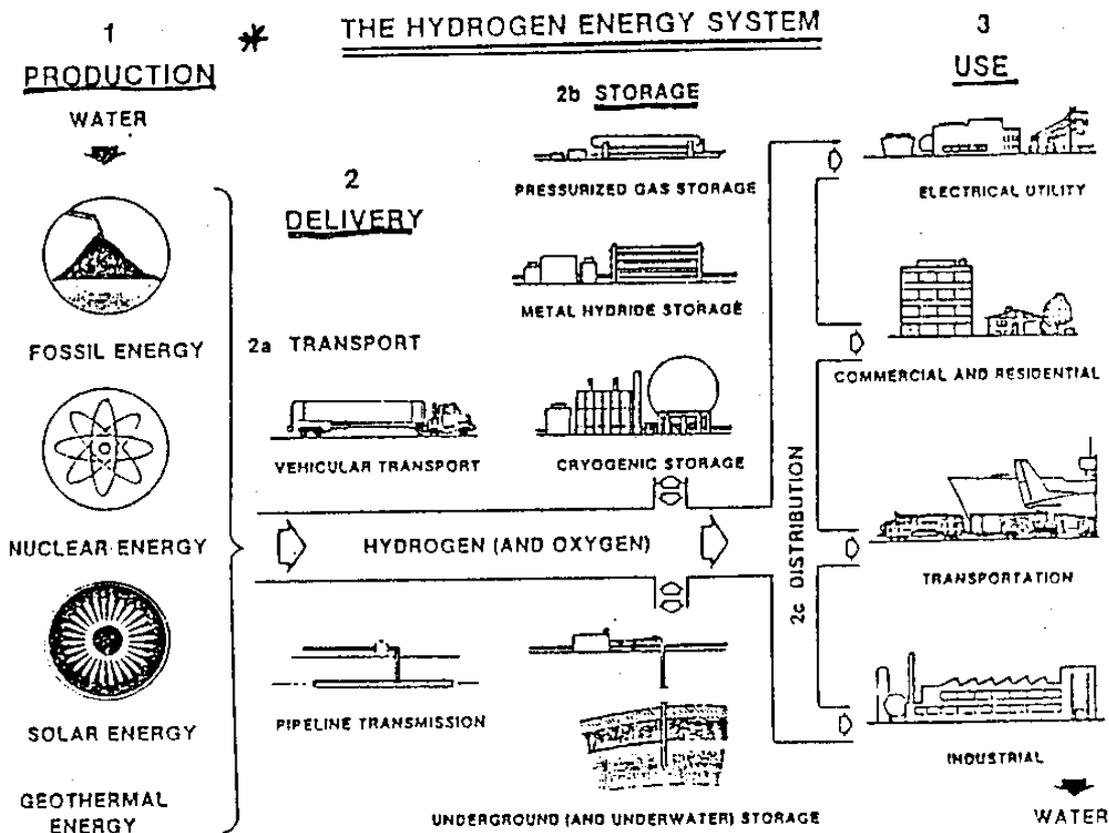
〈表 3-1〉 揮發油, 천연가스 및 水素의 特性比較

Property	Gasoline	Natural Gas	Hydrogen
Density(g cm <sup>-3</sup> )	0.73	0.78 × 10 <sup>-3</sup>	0.84 × 10 <sup>-4</sup> (gas) 0.71 × 10 <sup>-1</sup> (liquid)
Boiling point(°C)	38/204	-156	-253(20K)
Lower heating value :			
gravimetric(kJ kg <sup>-1</sup> )	4.45 × 10 <sup>4</sup>	4.8 × 10 <sup>4</sup>	12.50 × 10 <sup>4</sup>
volumetric(kJ m <sup>-3</sup> )	32.0 × 10 <sup>6</sup>	37.3 × 10 <sup>3</sup>	10.4 × 10 <sup>3</sup> (gas) 8.52 × 10 <sup>6</sup> (liquid)
Stoichiometric composition in air(vol.%)	1.76	9.43	29.3
Flamable limits(% in air)	1.4 - 7.6	5 - 16	4 - 75
Flamable speed(m s <sup>-1</sup> )	0.40	0.41	3.45
Flame temperature in air(°C)	2197	1875	2045
Ignition temperature(°C)	257	540	585
Flame luminosity	high	medium	low

또한 水素는 化石燃料보다는 效率적으로 사용처에서 다른 형태의 에너지로 變換이 가능하며, 빠른 火焰速度와 넓은 燃焼限界는 内燃機關, 가스터빈 및 젯트엔진 등의 燃料로 매우 適合할 뿐만 아니라 高發火點과 낮은 火焰밝기는 다른 燃料보다 안전한 燃料로 평가된다. 또한 有害하지 않고 再循環이 가능한 燃料이다.

이와 같은 特性을 가진 水素를 에너지 媒介體로 하는 에너지시스템은 배지로글루 教授에 의해 [그림 3-7]와 같이 構成, 提案된 바 있다.<sup>10)</sup>

이 시스템에서 水素는 化石燃料가 아닌 1차적인 에너지源을 사용하여 물로부터 製造된다. 그러나 보다 效率적인 製造技術이 確保되기 전까지는 環境汚染이 고려된 化石燃料로부터의 생산도 가능할 것이다.



[그림 3-7] 水素에너지 시스템

水素의 製造方法으로는 直接熱分解, 熱化學法, 電氣分解法 및 光分解法의 4가지가 있다. 製造된 水素는 輸送, 貯藏되어 에너지 消費處에 分配되며, 燃料로서 사용된 후 다시 물로 循環하게 된다.

水素는 아주 效率的인 에너지 媒介體이다. 400마일 이상의 거리에서 水素를 파이프라인으로 輸送하는 경우에는 送電線으로 電氣를 輸送하는 것보다 저렴하며, 電氣는 貯藏할 수 없지만 水素는 여러가지 방법으로 貯藏이 가능하다.

〈表 3-2〉은 貯藏手段으로 金屬水素化物, 液體水素 및 氣體狀態의 水素와 N-octane과의 特性比較를 보여주고 있다.<sup>10)</sup>

〈表 3-2〉 여러가지 金屬水素化物, 液化水素 및 氣體水素와 N-octane의 特性比較

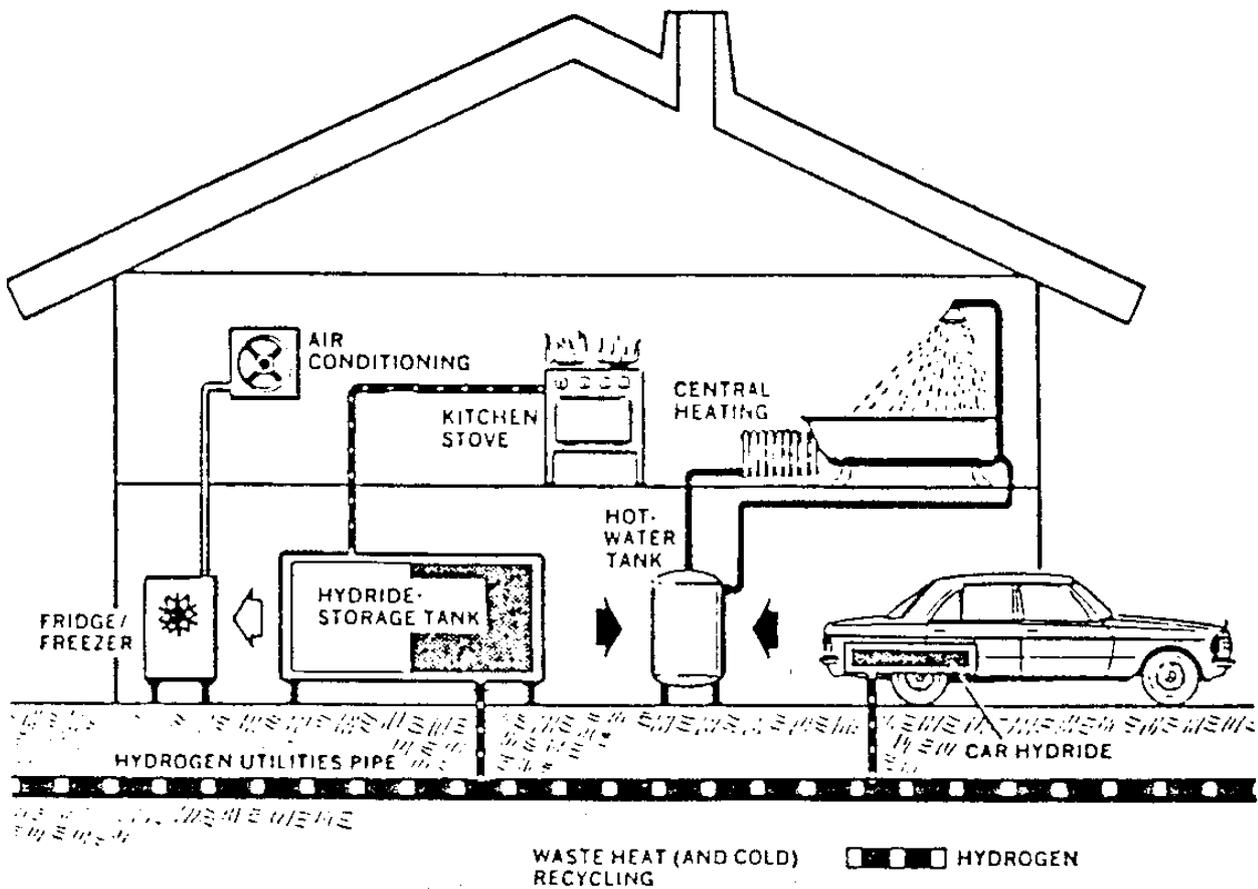
Medium	Hydrogen content (wt %)	Storage capacity (g ml <sup>-1</sup> of vol.)	Energy density	
			Heat of combustion <sup>+</sup> (cal g <sup>-1</sup> )	(cal ml <sup>-1</sup> of vol.)
MgH <sub>2</sub> *	7.0	0.101	2373	3423
MgNiH <sub>4</sub>	3.16	0.018	1071	2745
VH <sub>2</sub>	2.07		701	
FeTiH <sub>1.95</sub>	1.75	0.096	593	3245
TiFe <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.2</sub> H <sub>1.9</sub>	1.72	0.090	583	3050
LaNi <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	1.37	0.089	464	3051
R.E.Ni <sub>5</sub> H <sub>6.5</sub>	1.35	0.090	458	3050
Liquid H <sub>2</sub>	100	0.070	33900	2373
Gaseous H <sub>2</sub> (100atm)	100	0.070	33900	244
N-octane			11400	8020

\* Starting alloy 94% Mg-6% Ni

<sup>+</sup> Refers to H only in metal hydrides.

수소의 파이프라인 輸送은 既存의 가스배관망의 이용도 가능하며, 液化狀態로 또는 金屬水素化合物로서 貯藏되어, 各 産業體에서 직접 熱 및 水蒸氣의 형태로 變換, 이용될 수 있다. 또한 燃料電池를 이용하여 産業體, 빌딩 및 家庭에서의 電氣需要에 대응할 수 있게 될 것이다.

[그림 3-8]은 水素에너지 시스템을 家庭生活에 응용한 예를 보여주고 있다.<sup>10)</sup>



[그림 3-8] 家庭生活에서 水素에너지시스템 使用 例

## 第四節 水素에너지 關聯研究

지난 60年代 末부터 본격적으로 시작된 水素에너지 시스템에 대한 研究는 1, 2차 石油波動이후에 급격한 進展을 보여왔으며, 대부분의 研究結果가 The Hydrogen Economy Miami Energy(THEME) Conference(1975)와 1976년부터 2年마다 開催되어 7차까지 진행된 World Hydrogen Energy Conference(WHEC)의 報告書에 잘 나타나 있으며, 제8차 WHEC는 今年 7月 하와이에서 있을 豫定이다.<sup>18,19,20,21,22,23,24,25)</sup>

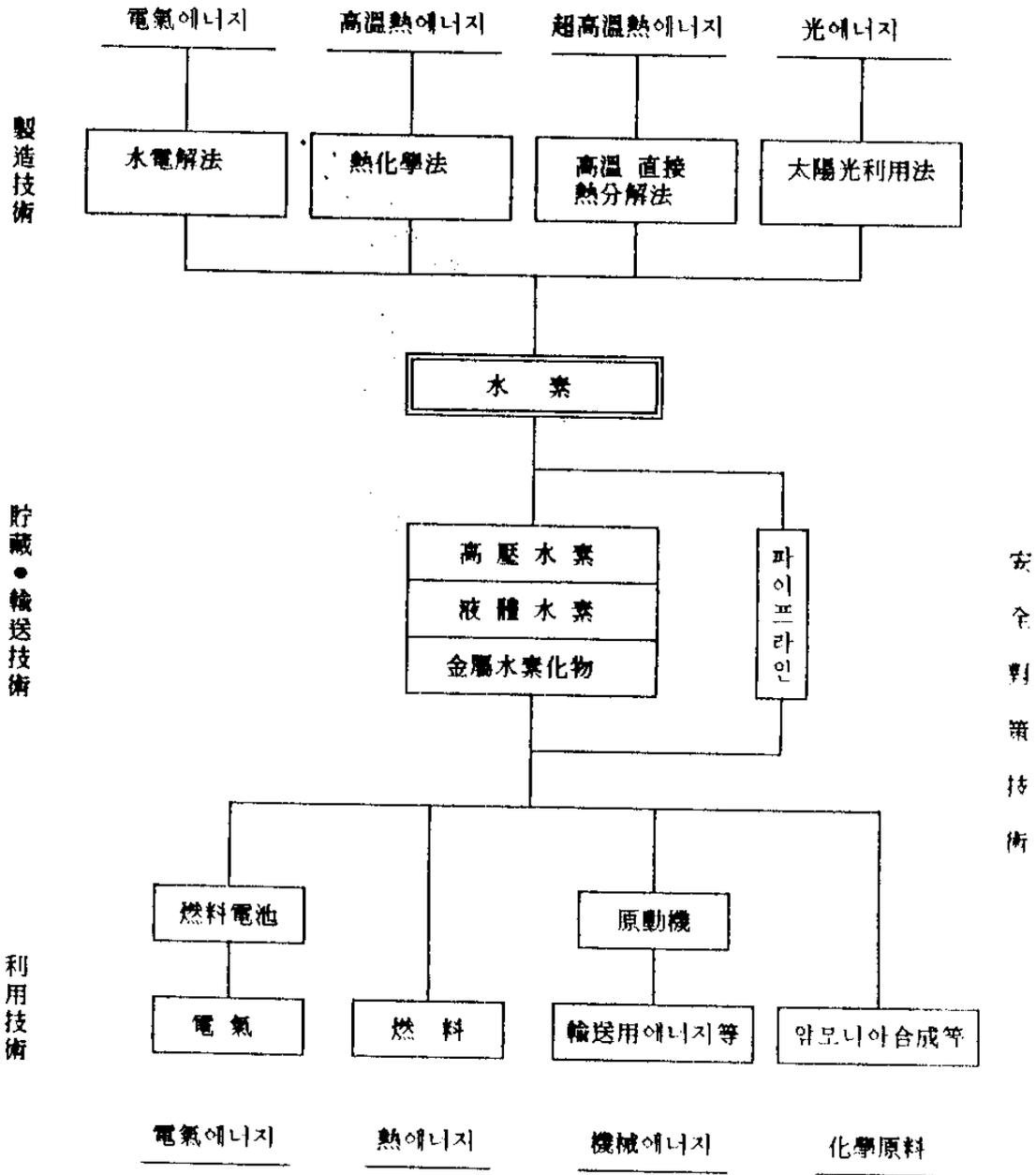
앞절에서는 水素에너지 시스템과 關聯하여 水素의 生産, 輸送 및 貯藏, 利用技術의 有機的體制를 살펴보았다. 水素에너지 關聯研究는 이와 같은 製造, 輸送 및 貯藏, 利用技術에 덧붙여 시스템의 안정적인 運營을 위한 安全管理技術을 포함하여 다음과 같이 네가지 방향으로 研究開發이 推進되고 있으며, 이들 技術間의 有機的 體系는 [그림 3-9]와 같이 나타낼 수 있을 것이다.

### 1. 水素 製造研究

化石燃料가 아닌 물로부터의 水素製造研究는 주로 直接熱分解法, 熱化學法, 電氣分解法 및 光分解法의 네가지 방법이 推進되고 있다.

#### 1.1 直接熱分解法

물을 3300K 이상으로 가열하여 직접 水素와 酸素로 解離하는 방법으로 네가지 방법중 가장 어려운 방법이다. 이는 먼저 그와같은 高溫의 熱源을



[ 그림 3- 9 ] 水素에너지 技術開發 體系

값싸게 얻을 수 있는 방법이 발견되기 어렵고, 高溫에 견디는 爐의 재료가 高價이며, 解離하여 얻어진  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $HO$ ,  $O$  등의 混合氣體에서 水素만을 分離하는 적당한 방법을 찾기 힘들기 때문이다.

캐나다의 Bilgen 등은 太陽光을 集光하여 高溫을 얻고 이로부터 水素를 직접 熱分解하는 研究를 推進하고 있다.<sup>26)</sup> 실제로 이와 같은 방법으로 4000K가량의 高溫을 얻을 수 있으나, 이를 大出力의 것으로 하자면 시설이 대규모가 되어 高價가 된다. 앞으로 核融合爐가 개발된다면 물분해에 이용할 수 있는 가장 좋은 熱源이 될 것이다.<sup>27)</sup>

爐의 재료문제는 도자기 등 차차 적당한 재료가 開發될 것으로 생각되며, 混合氣體의 分離 技術은 日本의 Sunshine계획에서 研究된 적이 있는 것으로 팔라듐 등의 金屬 薄板이 水素밖에는 통과시키지 않는 것이 확인되었다. 또 프랑스의 Lede教授는 이 高溫의 混合氣體를 液體水素의 온도까지 急冷하여 水素이외의 氣體를 모두 固體와 液體로 해서 除去한다는 논문을 발표한 바가 있다.<sup>3)</sup>

## 1.2 熱化學法

熱化學方法은 물분해를 段階的 反應으로 나누어 비교적 낮은 온도(1300K 이하)의 化學反應으로 構成하여 전체적으로는 물을 분해하는 閉사이클을 構成하도록 하고 있다. 이의 熱源으로는 高溫의 가스爐 또는 核反應爐를 예상하고 있으며, 太陽熱 및 製鐵所 鎔鑪의 廢熱 등의 이용도 고려되고 있다.

이 방법은 1964年 美國의 Funk와 Reinstrom에 의해 提案되었다.<sup>28)</sup> 이태리 Ispra研究所의 Marchetti에 의해 적극적으로 研究되어 최초의 實質的 熱化學사이클인 Mark I의 誕生을 보게되었으며, 이후 100개 이상의 많은 사이클들이 提案되고 있다. 아직까지 실용화단계에 들어선 기술은 없으며, 開

發되고 있는 주요 熱化學사이클로는 G.A.사이클, UT-3사이클, Mg-S-I사이클, Mark-13사이클 등이 있으며, 최근 純粹 熱化學사이클의 보완 및 改善策으로 電氣分解와 光分解를 併用하는 하이브리드사이클의 研究도 進行되고 있다. 熱化學法에 대해서는 第四節에서 보다 자세히 論議될 것이다.

### 1.3 電氣分解法

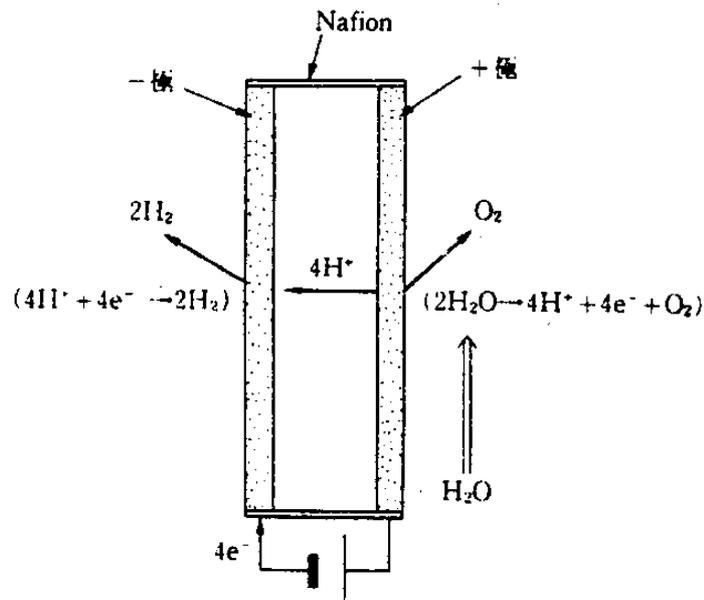
물이 電氣分解에 의한 水素製造는 오래전부터 실용화되어 있는 방법이나 化石燃料로 製造되는 水素보다 高價이다. 그러나 電力料금이 싼 나라인 브라질, 노르웨이, 캐나다 등에서는 먼 거리를 석유콤비나트에서 水素를 搬出하여 수송하는 것보다 그 수요장소에서 물의 電解로 水素를 제조하는 것이 훨씬 싸게 된다.

현재 최신형의 물의 電氣分解 裝置에 의한 電力消耗率은  $4.5\text{kwh}/\text{H}_2 \cdot \text{Nm}^3$ 으로 되어있다. <表 3-3>은 현재 세계의 중요한 公業용 물의 電解施設의 一覽表이다. 이중에는 日本것과 같이 試驗後 解體된 것도 있고 노르웨이 것과 같이 稼動中에 있는 것도 있다.<sup>9)</sup>

현재 研究되고 있는 물의 電氣分解方法으로는 固體電解質 電氣分解(SPE)가 있다. 美國의 General Electric社가 개발한 것으로 Nafion이라고 하는 테프론과 同類의 플라스틱을 이용한 것으로 실온에서의 比抵抗이  $15\Omega \cdot \text{cm}$ 로 아주 작다. [그림 3-10]에 SPE電解의 메카니즘을 나타내었는데 이것을 사용하면  $150^\circ\text{C}$ , 200氣壓,  $2\text{A}/\text{cm}^2$ 이라는 이제까지의 물의 電解에서는 생각할 수 없는 高性能이 될 뿐만 아니라 크기도 소형화하여  $2\text{A}/\text{cm}^2$ 의 電流密度일 때의 디자인에 있어서도 두께는 0.25mm로 족하다고 한다. 지르코늄을 混合한 잇트륨합금을 電極으로 사용하며, 하나의 電解槽로  $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 의 電流密度일 때 電壓은 1.07볼트라는 지극히 낮은 값을 가진다.<sup>9)</sup>

〈表 3-3〉 世界の 중요한 工業用 水電解施設

企業名	國家	用途	性能
昭和電工 三菱化工機 日立造船	日本	研究用 (선사인計劃)	120°C, 0.4A/cm <sup>2</sup> 에서 1.67-1.73V 電力需要率 4kwh/Nm <sup>3</sup> 容量 H <sub>2</sub> : 20 Nm <sup>3</sup> /時
旭유리	〃	〃	電極間 距離 零, 110°C, 0.7A/cm <sup>3</sup> 에서 1.7V KOH 30
Jurich KFA	西獨	研究用	100°C, 0.4A/cm <sup>3</sup> 에서 1.5V 10M KOH
라이프시스템	美國	商品	82°C, 180psia., 0.16A/cm <sup>3</sup> 에서 1.5V
라 오토눔	프랑스	〃	110°C, 4氣壓, 0.4A/cm <sup>3</sup> 에서 1.8A
노르스크 하이드로	노르웨이	工業用	80°C, 25 KOH, 0.25A/cm <sup>3</sup> 에서 1.8V 水素의 製造價格 15 cent/m <sup>3</sup>
엘렉트로라이저	카나다	商品	70°C, 25 KOH, 0.25A/cm <sup>3</sup> 에서 1.85V 電力需要率 4.4kwh/Nm <sup>3</sup>
公共電力 가스회사	美國	〃	發電機 冷却用 水素의 on site 補給 GE의 固體電解槽



〔 그림 3-10 〕 SPE에 의한 물의 電氣分解 메카니즘

또 다른 방법으로는 西獨의 Dornier & Lurgi社나 美國의 Westinghouse社에서 開發한 것으로 물을 氣體인 水蒸氣로 해서 이를 電氣分解하는 장치를 만들었는데 이것을 蒸氣狀電解法(VPE)이라고 한다.  $\text{LaMnO}_3$ 와 Sr과의 合金으로 된 陽極과 nickel을 陰極으로 하고 있으며, 電流密度는  $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ , 電壓은 1.23볼트이다. 水蒸氣의 온도는  $800-1,500^\circ\text{C}$ 이고 電力效率은 100% 이상으로 되어 있는데 이것은 熱의 보급으로 물의 分解가 이루어지기 쉽게 되었기 때문이다. SPE나 VPE가 물의 電氣分解에서 장차의 방법으로 개발 되겠지만 동시에 電解槽의 性能向上 研究도 이루어질 것으로 보인다.

#### 1.4 太陽光 利用法

光分解에 의한 水素製造는 太陽光을 이용하여 電氣를 얻고 이를 물의 電氣分解에 사용하는 방법과 太陽光을 받는 素子自體를 물의 電氣分解에 이용하는 두가지 技術로 大別할 수 있다. 後者の 경우에 보다 더 높은 效率이 기대되며  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoS}_2$  등의 여러가지 半導體素子들이 研究되고 있다.

其他  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$  등의 無機物 또는 水素를 생산하는 微生物들을 이용하여 水素를 製造하는 방법도 研究되고 있다.

## 2. 水素의 輸送 및 貯藏研究

水素는 氣體나 液體狀態로 輸送할 수 있으며, 高壓의 氣體나 液體狀態 및 水素化物의 形態로 貯藏이 가능하다. 液體水素의 輸送은 탱커 등의 海上輸送, 열차와 탱크로리에 의한 陸上輸送, 또 공장내부에 있어서의 파이프 라인輸送 등 어떤 것이든 모두 LNG의 경우와 같이 가능하므로 기술적인

문제는 거의 해결된 상태이나, LNG의 경우보다 온도가 낮고 漏出 및 引火가 쉬우므로 眞空斷熱 및 貯藏容器的 改善에 관한 研究를 요한다.

파이프라인에 의한 氣體水素의 輸送은 西獨의 경우 220km를 넘는 파이프라인이 1940年이래 運用中에 있으며, 특히 液體水素의 파이프라인 輸送은 超電導送電과의 併用技術이 開發될 경우 유용성이 한층 더 增加할 것으로 展望된다.

水素는 液化하여 貯藏하는 이외에도 <表 3-2>에서 보는 바와 같은 여러가지 金屬水素化合物의 形態로 貯藏할 수 있다. 이때 單位 부피당 貯藏能力은 오히려 液體水素의 경우보다 큰 것이 많으며, 이들에 대한 基礎研究는 이미 오래전부터 이루어져 거의 실용화단계에 와있다고 볼 수 있다.<sup>10)</sup>

水素 貯藏金屬은 廉價이어야하고, PCT特性(壓力, 溫度에 따른 吸收水素와 金屬의 原子數比曲線)에서 水素 含量이 常溫과 常壓에서 클 것, PCT特性에 플래토 영역이 크고 大量의 水素를 吸收할 수 있을것, 活性化가 용이할 것, 가벼울 것, 劣化가 느리고 안정할 것, 生成熱이 작을 것 등의 조건을 갖추어야 하며, 실제로 이러한 조건을 모두 갖춘 金屬의 合金을 찾는 데 많은 研究가 進行되고 있다.

### 3. 水素의 利用研究

水素는 輸送用, 家庭用, 그리고 産業用 등 우리의 거의 모든 일상생활 영역에 이용이 가능하다. 輸送用으로 사용되고 있는 燃料로 揮發油와 경유가 自動車의 內熱機關에, 제트유가 航空機의 엔진에 사용되고 있으며, 이를 水素로 代替하는 研究는 많은 進展이 이루어져 자동차의 경우 이미 독일의 벤츠社 등에서 시험운행된 바 있으며, 水素의 效率的인 貯藏에 대한

연구가 중요 關鍵이다.

航空機의 燃料로 液化水素를 사용하는 기술은 현재로서 큰 문제점은 없으며, 水素가 제트유에 비해 單位熱量當 부피가 4배정도 더 要求되므로 安全性과 運轉의 信賴性을 提高하기 위한 設計上의 技術向上 研究가 필요하다.

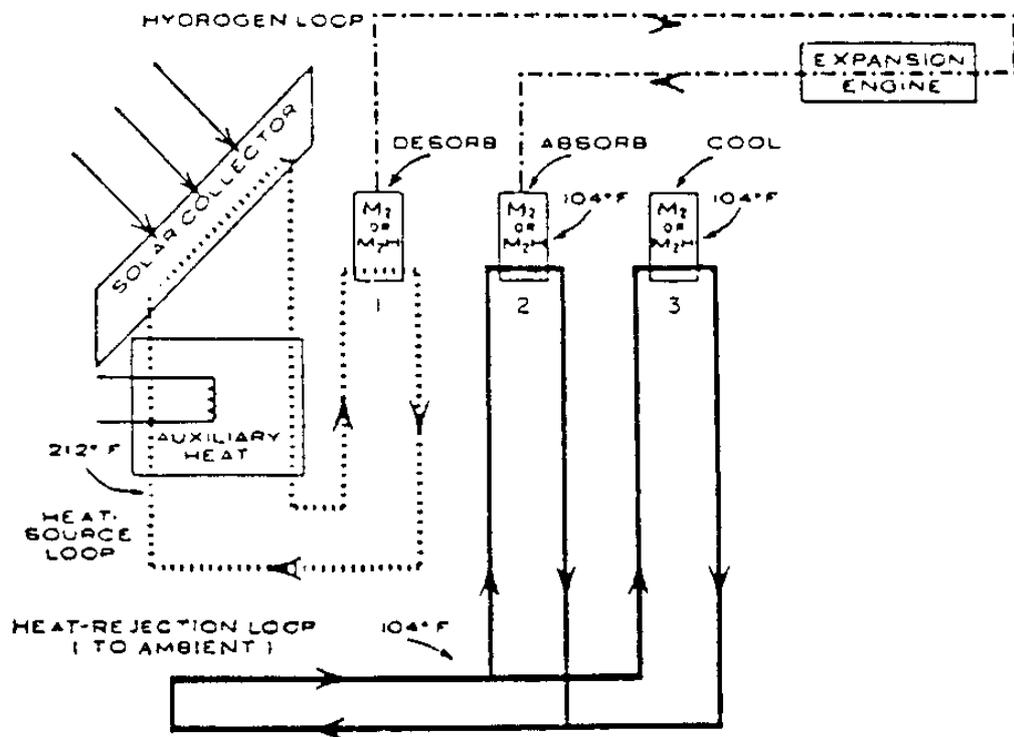
家庭用으로 사용되고 있는 燃料를 水素로 代替하기 위해서는 水素燃料의 보급망 및 家庭用 燃燒器機의 改造研究 등이 要求된다. 천연가스를 보급하고 있는 既存의 파이프라인을 이용하여 水素를 輸送할 경우 流量이 천연가스보다 2.9-3.4배 커지는 문제점이 있다. 따라서 家庭用 가스 燃燒器機에 水素를 사용할 경우, 이만큼 流量이 커지며, 燃燒空氣는 천연가스인 경우 空氣-燃料비가 10:1정도이나 水素인 경우 2.38:1이므로 이에따른 器機改造가 필요하다.

水素의 燃燒溫度는 既存의 燃料보다 훨씬 높으므로 이를 버너로 사용하는 경우 보다 낮은 온도에서 燃燒시키는 燃燒觸媒의 開發이 필요하다. 이 용도의 觸媒로서 低溫型과 高溫型이 고려되고 있으며, 低溫型으로는 白金과 같은 貴金屬을 사용할 경우 400°F이하에서도 안정된 燃燒가 가능하다. 高溫型으로는 鐵과 같은 물질을 사용하며, 이들은 저온에서는 觸媒효과가 없으나 赤熱되면 觸媒효과가 생긴다. 水素를 觸媒와 함께 燃燒시키는 경우 燃燒효율이 增加할 뿐만 아니라 NO<sub>x</sub>의 생성도 減少된다.

水素의 산업부문에서의 용도는 다양하다. 水素는 암모니아 合成等 合成原料로 사용되고 있으며, 精油工場에서의 硫黃 및 水素化 改質, 石炭의 液化 및 氣化, Oil Shale 및 Tar Sand 등의 重質油 改質 등과 燃料電池를 이용한 發電, 超電導를 이용한 送電 等 많은 분야에서 이용되고 또 앞으로의 이용도 기대되고 있다.

燃料電池의 기술은 宇宙船에의 이용등 특수목적에 의해 研究開發되어, 현재 80% 이상의 熱效率을 가진 40kW級의 磷酸型 燃料電池가 開發되고 있으며, 90% 이상의 효율을 갖는 高出力の 燃料電池 開發研究가 계속 推進되고 있다. 水素를 이용하여 電氣를 생산하는 또 하나의 기술은 太陽熱 및 廢熱 等の 熱源으로 水素의 金屬水素化物 生成特性을 이용하는 것이다. 즉 [그림 3-11]와 같은 사이클을 이용하여 水素를 어떤 하나의 金屬水素化物 탱크로부터 다른 金屬水素化物 탱크로 이동시키게 하므로써 기계적인 일을 발생시키고 이로부터 電氣를 얻는 방법으로 研究가 推進되고 있다.<sup>10)</sup>

其他 위와같은 金屬水素化物의 熱特性에 의한 冷煖房器機이 이용, 에너지의 貯藏, [그림 3-8]에서 보는 바와 같은 家庭에서의 종합적인 에너지시스템 구축 등 많은 研究들이 進行되고 있다.



[그림 3-11] 水素와 金屬水素化物을 利用한 發電

#### 4. 水素의 安全對策 技術研究

飛行船 힌덴부르크호의 폭발사고 이래 많은 사람들은 水素가 위험한 燃料라는 생각을 떨쳐버리지 못하고 있지만, 최근의 과학적인 研究는 水素가 既存의 어떤 燃料보다 안전한 것으로 判明되고 있다. 모든 燃料는 發火, 燃燒라는 共通的인 側面을 가지고 있으며, 水素의 경우는 既存 化石燃料에 비해 매우 낮은 燃燒照度和 輻射熱을 내므로 燃燒時 상대적으로 안전하다. 따라서 對象物이 水素化焰 내부에 있지 않는 한 영향이 없는 반면, 化石燃料인 경우는 가까이 있는 對象物에 곧 인화시킬 위험이 있다.

水素가 化石燃料에 비해 또 한가지 안전한 점은 水素自體 및 燃燒生成物이 인체에 무해하다는 점이다. 그러나 化石燃料과 그의 燃燒生成物은 그간 수많은 사람의 목숨을 앗아갔으며, 최근에는 서서히 이 地球를 公害로 병들게 하고있다.

다만 水素의 문제점은 가장 가벼운 元素라는 점이다. 따라서 既存의 燃料에 비해 쉽게 漏泄될 수 있어 各種 輸送用 配管 및 使用기기에서의 漏泄防止 技術研究 및 이의 處理技術 研究가 필요하다고 하겠다.

其他 水素는 金屬들과 쉽게 金屬水素化物이 형성되므로 水素使用 關聯 金屬材料들의 水素脆性 研究가 필요하며, 최근 이 분야에 많은 研究들이 보고되고 있다.

#### 4.5 國內의 水素關聯 研究現況

최근까지만해도 國內의 水素에너지 關聯研究는 극히 斷片的인 基礎研究가 간간히 수행되어왔으며, 1974年 이래의 日本 Sun Shine과 같은 종합적인 에너지 關聯 研究가 推進되지 못한 형편이었다. 다행히 代替에너지 관계법

이 공표된 이후 代替에너지에 대한 國家的 觀心도가 커져 1989年 6月부터 科技處 特定課題로 〈表 3-4〉와 같이 비교적 종합적인 水素關聯 研究가 본격적으로 시작되었다.

또한 1989年 7月 國內에서도 水素에너지學會가 設立되었으며, 11月에는 第1回 定期學術發表 大會가 開催되고 多數의 關聯 論文이 發表되었다.<sup>30)</sup>

〈表 3-4〉 國內 水素에너지 研究推進 現況

研 究 課 題	研 究 機 關
熱化學法에 의한 水素製造	動力資源研究所
光電氣分解法에 의한 水素製造	KIST / KAIST
光電氣化學을 利用한 水素製造	標準研究所
光化學法에 의한 水素製造	慶北大
生物學的 光分解에 의한 水素製造	江原大
金屬水素化物을 利用한 水素貯藏技術	KAIST
超低溫을 利用한 水素貯藏技術	KIST
水소가스의 爆發災害 防止技術	機械研究所

## 第四章 熱化學法에 의한 水素製造

물을 分解하여 水素를 製造하는 方法으로는 앞장에서 살펴본 바와 같이 1) 光分解, 2) 電氣分解, 3) 直接熱分解, 4) 熱化學分解 方法들이 研究되고 있으며, 일부가 實用化 되고있다. 먼저 光分解法의 研究는 半導體, 色素 等과 같은 觸媒를 利用하여 太陽光 中の 紫外線과 같은 波場이 光을 有效하게 利用하는 方法에 대한 것이나, 太陽光처럼 에너지 密度가 작은 것으로부터 大規模로 實用化 하는데는 問題가 있다. 電氣分解法은 現在 小規模로 實用化되고 있으나 熱 → 電氣 → 水素로 이어지는 段階를 거치므로 總熱效率이 30% 程度이며, 本質적으로 2次元의 場에서 反應하므로 큰 電極面積을 必要로 하는 問題가 있다.

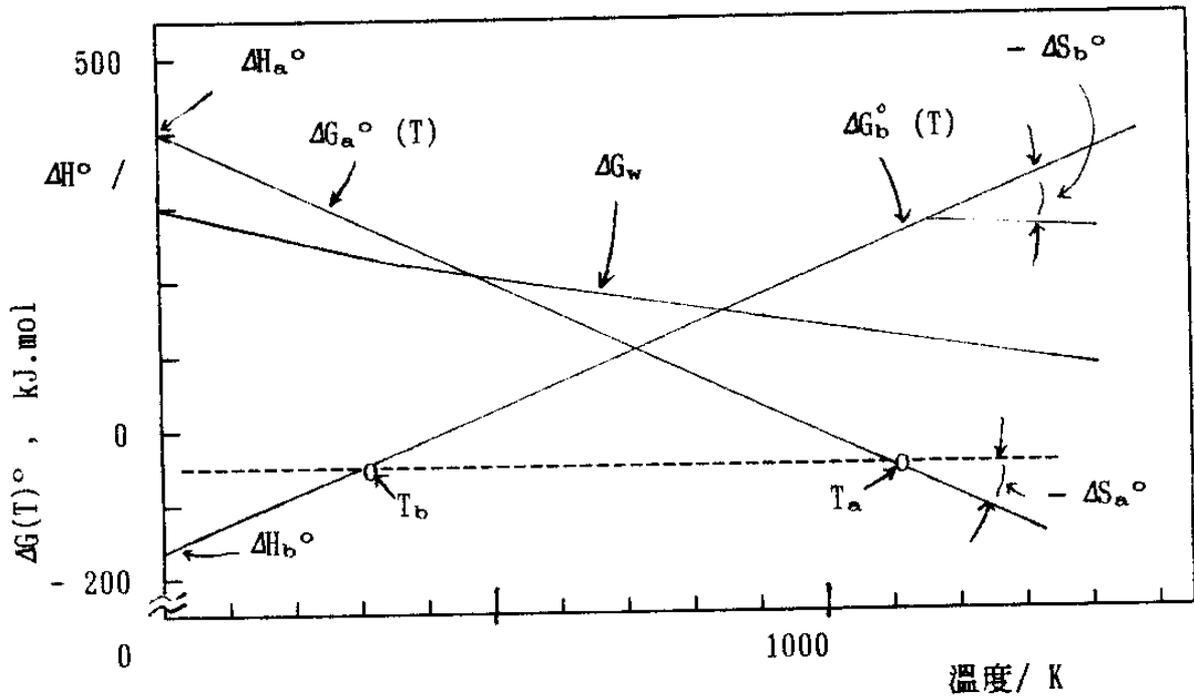
直接 熱分解法은 물을 3300K이상으로 加熱하여 直接 水素와 酸素로 解離하는 方法으로 熱源을 얻는 것과 高溫의 狀態에서 水素를 分離하는 것이 가장 큰 問題로 제일 어려운 方法이라 하겠다.

熱化學分解法은 물분해로 段階的 反應으로 나누어 比較的 낮은 溫度(1300 K이하)의 化學反應들로 構成하여 全體적으로는 물을 分解하는 閉사이클을 構成하도록 하고 있다. 이의 熱源으로는 高溫의 가스爐 또는 核反應爐를 豫想하고 있으며, 製鐵所 鎔鑛爐 廢熱 等の 利用도 考慮되고 있다. 反應物의 高溫을 올리는데 따른 吸熱反應과 溫度를 내리는데 隨伴되는 發熱 等を 相殺하면 電氣分解法보다 높은 熱效率을 얻을 수 있으므로 1967年 이래 많은 사이클이 提案되어 現在 몇가지 方法들은 實驗적으로 檢討되고 있다.

# 第一節 熱化學法の 原理 및 效率

## 1. 熱化學사이클의 原理

熱化學法の 熱化學的 原理는 [그림 4-1]와 같다. 그림에서는 가장 간단한 2段階 化學反應으로 물을 分解하는 境遇를 나타내었는데, 사이클 物質을 A와 B라고 하면 다음의 反應式으로 나타낼 수 있다.<sup>3)</sup>



[그림 4-1] 2段階 反應으로 構成되는 熱化學사이클에서 水分解의 熱化學的 關係





위 反應式에서 A는 水素와의 還元力이 강한 金屬이며, B는 酸素와의 酸化力이 강한 物質을 念頭에 두어 選擇할 수 있다. 化學反應에 따라  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ 는 原來의 系와 生成系에 相轉移가 關與하는 한 溫度에 따라 一定한 값을 가지나 2段階 化學反應의 Gibbs 에너지 變化는 각각 그림중 直線으로 表示되며(그림중에는  $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$ 의 Gibbs 에너지 變化  $\Delta G_w$ 에 함께 記錄됨), 高溫部の 溫度를  $T_a$ , 저온부의 溫度를  $T_b$ 라고 하면

$$\Delta G_a(T) = \Delta H_a^\circ - T \times \Delta S_a^\circ \text{ (여기서 } T = T_a)$$

$$\Delta G_b(T) = \Delta H_b^\circ - T \times \Delta S_b^\circ \text{ (여기서 } T = T_b)$$

$\Delta H_a^\circ$ ,  $\Delta H_b^\circ$ ,  $\Delta S_a^\circ$ ,  $\Delta S_b^\circ$ 의 사이에서 298K에 대한 關係式은 다음과 같다.

$$\Delta H_a^\circ + \Delta H_b^\circ = 242\text{KJ/mol} = \Delta H_w$$

$$\Delta S_a^\circ + \Delta S_b^\circ = 44.4\text{J/(mol K)} = \Delta S_w$$

(여기서  $\Delta H_w$ ,  $\Delta S_w$ 는  $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + 1/2 O_2(g)$ 의 298K에서의 標準 엔탈피, 엔트로피의 變化)

윗 式이 成立하는데 必要한 일로부터

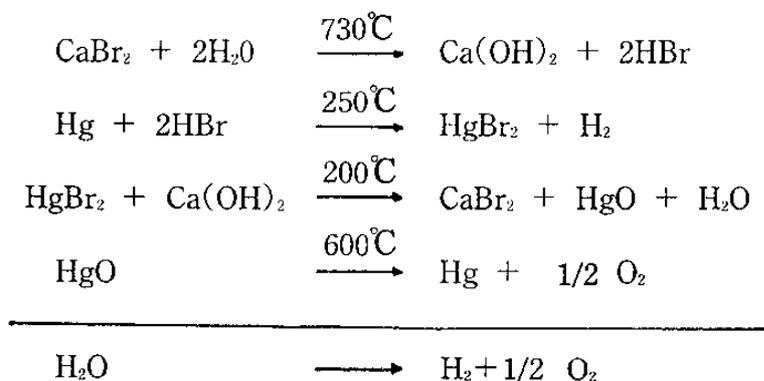
$$\Delta S_a^\circ = [ \Delta H_w - \{ \Delta G_a^\circ(T_a) + \Delta G_b^\circ(T_b) \} - T_b \times \Delta S_b^\circ ] / (T_a - T_b)$$

$$\Delta S_b^\circ = [ \Delta H_w - \{ \Delta G_a^\circ(T_a) + \Delta G_b^\circ(T_b) \} - T_b \times \Delta S_a^\circ ] / (T_a - T_b)$$

가 導入되며, 各 反應이 충분히 進行한 것으로 假定하여  $\Delta G_a^\circ(T_a)$ ,  $\Delta G_b^\circ(T_b)$ 를  $-41.8\text{KJ/mol}(= -10\text{kcal/mol})$ 로 選擇하면  $\Delta S_a^\circ$ 는 數 100J/(mol K)의 單位의 플러스 값을,  $\Delta S_b^\circ$ 는 같은 單位의 마이너스 값을 維持하지 않으

면 안된다. 결국 '큰 프리스의  $\Delta S$ 를 維持하는 段階를 高溫에, 큰 마이너스  $\Delta S$ 를 維持하는 段階를 低溫에서 行하게 하는 反應系를 選擇하여야 하나 이의 選擇은 容易하지 않다. 예를들어 A로서 알칼리金屬을 B로서  $Cl_2$ 를 選擇하면, (4-1), (4-3)의 反應은 容易하게 進行하나 (4-2), (4-4)의 反應은 어렵다. 이와 같이 酸化力(또는 還元力)이 큰 物質을 選擇하는 것은 한편으로는 잘 맞으나 다른편으로는 困難하여 全體的으로 사이클이 圓滑히 進行되지 않는다. 그래서 이들의 中間的 性質을 갖는 金屬(Hg等)이나 스스로 酸化力과 還元力을 동시에 갖는 元素(S, Br, I 등)을 使用하고 反應條件(酸性, 鹽基性 또는 氣液固相 等)을 써서 分離하여 兩反應이 進行할 수 있는 系를 찾아내는 方向으로 研究가 進行되고 있다. 따라서 이러한 過程은 사이클의 多段階를 同伴하게 된다.

이탈리아 Ispra研究所(EC 유럽共同體 附屬)에서 提案되었고 世界 最初로 實驗的 檢討를 行하였던 例로서 유명한 Ispra Mark I 사이클에서는 Hg를 HBr과 反應시켜  $H_2$ 를 얻고 生成된 HgBr를 鹽基性에서 HgO로 한다. 다음 HgO의 熱分解에서  $O_2$ 를 生成하며, HgBr로부터 HgO를 만드는 過程은  $Ca(OH)_2$ 를 利用하여 全體的으로는 다음과 같이 表示된다. 이 사이클은  $1000^\circ C$ 이하에서 水分解의 可能性을 보여준 것으로 歷史的 意義가 크다.



이후 美國, 西獨 및 日本을 중심으로 이와 같은 사이클 研究가 繼續되어 200가지 이상의 사이클이 提案되고 있으며, 1976年이후 2年마다 國際 水素에너지 會議(World Hydrogen Energy Conference)가 열리고 있어<sup>19,20,21,22,23,24,25)</sup> 이들의 報告書에서 最近의 研究 進展狀況을 알아볼 수 있다. 最近의 研究動向으로 有望한 것은 General Atomic社의 GA사이클을 包含하여 S-I系나 S-Br系이며, 이들 중에서 實際 反應 關與物質의 出入이 없이 數十回의 連續 運轉에 成功한 것으로는 Mg-S-I사이클과 CIS 사이클 등이 있다. 또한 純粹 熱化學사이클이 아닌 하이브리드 사이클(hybrid cycle), 예를 들면  $2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ 를 電氣分解로 행하는 Espra Mark 13의 研究도 進行되고 있다.

## 2. 熱化學사이클에 關與하는 物質의 熱化學的 性質<sup>32)</sup>

### 2.1 酸化物

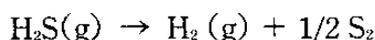
酸化物 또는 金屬酸化物이 關係하는 反應은 다음과 같다.

- (1) 金屬 및 金屬의 酸化物과 水蒸氣와의 反應으로 水素를 발생
- (2) 酸化物의 熱分解反應에 의한 酸素의 발생

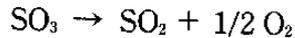
### 2.2 硫黃化合物

硫黃은 酸素와 함께 週期率表의 VIB族에 속하며, 原子價 상태가 다양하고 酸化力은 酸素와 비교하면 작으므로 熱分解사이클의 循環物質로 사용하기에 적당하다. 硫黃化合物이 關係하는 反應은 다음과 같이 두가지가 있다.

- (1) 硫化水素의 熱分解



## (2) 硫黃酸化物의 熱分解



### 2.3 鹽化物

물은 1300K이하의 溫度에서는 直接熱分解가 일어나지 않으나 鹽素를 補助物質로 사용하면 물-鹽化水素  $\rightarrow$  水素 + 鹽化物の 物質變化 순서에 따라 水素를 얻을 수 있다. 鹽化物이 關與하는 反應은 다음과 같다.

- (1) 鹽化物과 水蒸氣 또는 鹽化水素와의 反應에 의한 水素의 발생
- (2) 鹽化物과 熱分解反應에 의한 鹽素의 발생

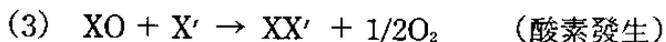
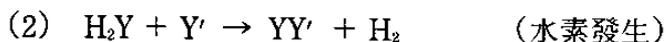
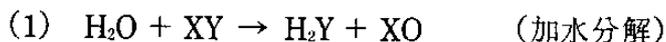
### 2.4 臭化物, 沃化物

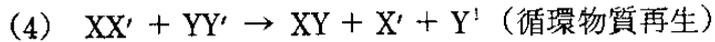
鹽化物과 마찬가지로 臭化物과 沃化物도 循環物質로 사용할 수가 있다. 鹽化物, 臭化物, 沃化物的 순서로 化合物의 安定性이 減少하며, 물의 分解에는 이들 化合物이 鹽化物보다는 더욱 유용하다.

## 3. 多段階의 熱化學사이클 構成<sup>32)</sup>

### 3.1 反應사이클

앞서 熱化學사이클의 原理를 설명하면서 가장 간단한 2段階 사이클을 예를 들어보았다. 보다 一般的인 물의 段階적인 熱化學 分解過程을 보면 다음과 같이 쓸 수 있다.





위의 化學式에서  $XY$ ,  $X'$ ,  $Y'$ 은 사이클을 組合하는데 關與하는 補助物質들이다. 먼저 (1)의 反應에서 물은 水素를 包含하는 化合物과 酸素를 包含하는 化合物로 變하며 이는 加水分解 反應이다. 이 反應을 이용하여 水素 또는 酸素를 발생시키는 것이 가능하다. 물分子에서 水素-酸素의 結合력은 아주 강하며, 이는 물이 安정한 物質임을 말해주는 것으로 이 結合을 각기 結合력이 약한 元素들과의 結合으로 變化시켜 물로부터 安定성이 작은 化合物로 變化시키는 것이 이 加水分解 反應의 목적이다. (2)의 水素發生 反應에서는 水素를 包含한 化合物를 熱分解시키거나 또는 適當한 物質  $Y'$ 과 反應시켜 水素를 발생시키는 것이다. (3)의 酸素發生 反應에서는 酸素를 包含하는 化合物를 熱分解하거나 適當한 補助物質  $X'$ 과 反應시켜 酸素를 발생시킨다. (2) 또는 (3)의 反應에 이용되는 補助物質  $XX'$ ,  $YY'$ 는 원래의 상태  $XY$ ,  $X'$ ,  $Y'$ 로 돌아갈 필요가 있으므로, 이를 (4)의 再生反應에서 행한다.

물의 熱化學分解 過程은 크게 나누면 위와같은 네가지 反應으로 分類할 수 있으며, 실제 어떤 循環物質을 사용하느냐에 따라 反應樣式이 달라지게 된다.

### 3.2 加水分解 反應

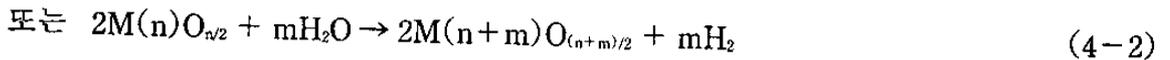
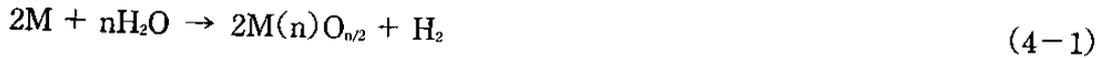
多段階 熱化學分解 過程에서 가장 중요한 反應으로 이 反應의 選擇에 따라 사이클이 결정된다고 하여도 過言이 아니다. 아래와 같이 세가지 種類로 나눌 수 있다.

- (1) 金屬 또는 金屬酸化物和 水蒸氣와의 反應
- (2) 金屬 할로젠化物和 水蒸氣와의 反應

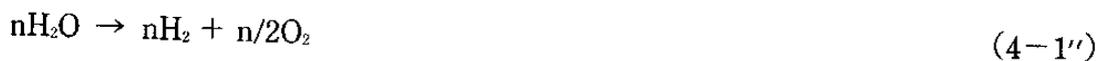
(3) 할로젠과 水蒸氣와의 反應

3.2.1 金屬 또는 金屬酸化物과 水蒸氣와의 反應

이 反應의 一般式은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서  $M(n)$ ,  $M(n+m)$ 의 괄호안의 로마자  $n$ ,  $m$ 은 金屬의 原子價 상태를 표시한다. 反應式에서 보는 바와 같이 金屬 또는 金屬酸化物이 酸化하여 결과적으로 물로부터 酸素를 떼어내고 水素를 발생시킨다. (4-1)과 (4-2)의 두 反應式은 酸化物的 生成反應과 물의 分解反應을 조합시킨 것 이라고 할 수 있다. 즉 (4-1)式은 다음과 같은 分解反應이다.



酸化物的 生成反應에서 自由에너지의 變化는 [그림 4-2]에 나타난 바와 같이 酸化物的 값과 물의 값과의 차이가 (4-1), (4-2)反應의 自由에너지 變化이다.

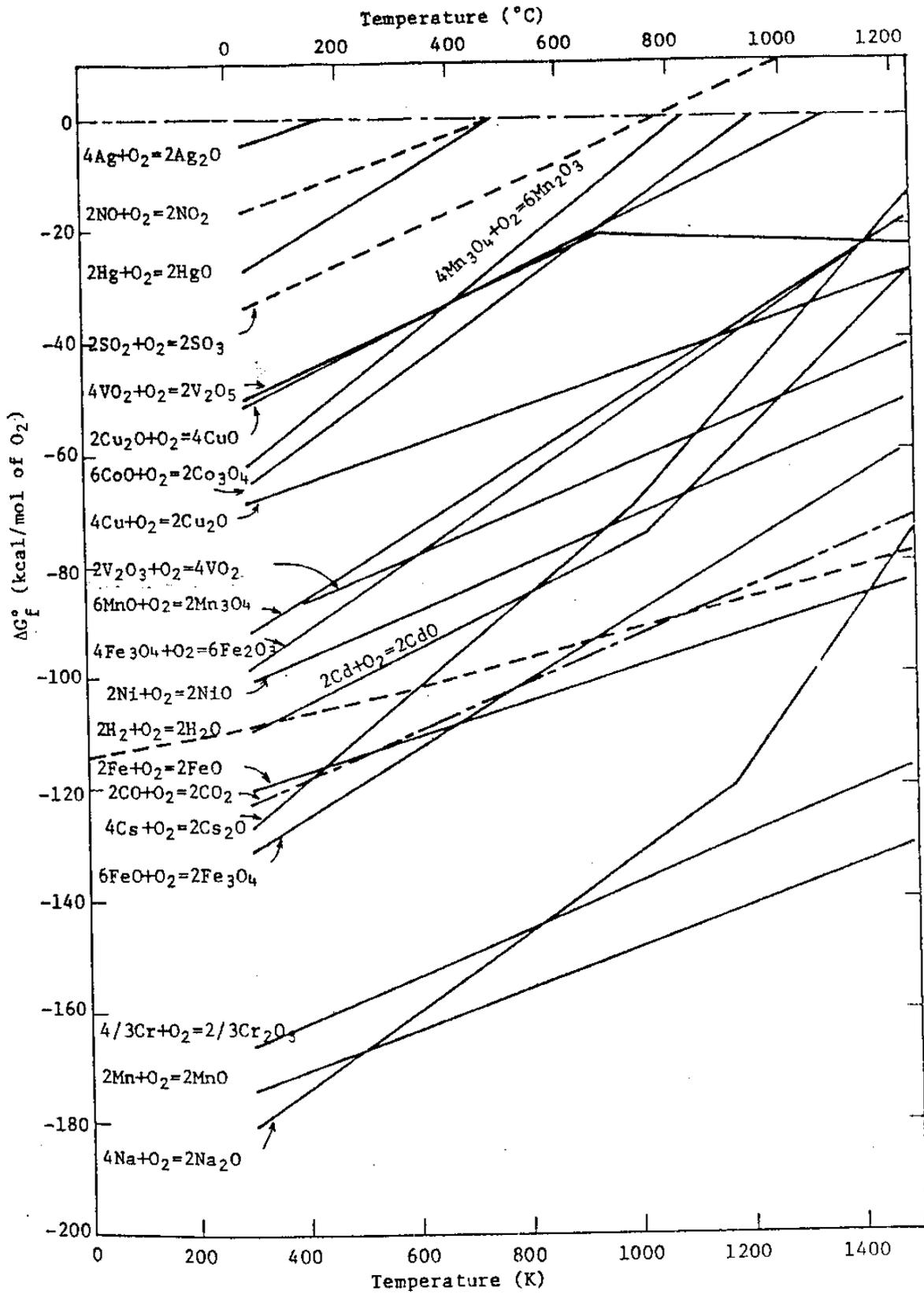
加水分解 反應의 自由에너지 變化를 式으로 나타내면 (4-1)式에서

$$\Delta G(4-1) = 2 \Delta G_f(MO_{n/2}) + n \Delta G_f(H_2) - 2 \Delta G_f(M) - n \Delta G_f(H_2O)$$

여기서  $\Delta G_f(H_2)$ ,  $\Delta G_f(M)$ 은 水素 및 金屬의 生成自由에너지이고, 標準狀態에서는 零이다.

(4-2)式에서는

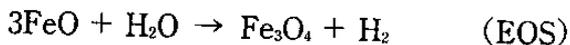
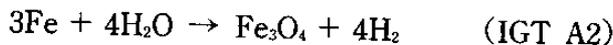
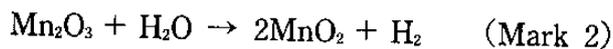
$$\Delta G(4-2) = 2 \Delta G_f(MO_{(n+m)/2}) + m \Delta G_f(H_2) - 2 \Delta G_f(MO_{n/2}) - m \Delta G_f(H_2O)$$



[ 그림 4- 2 ] 酸化物 生成反應에서의 自由에너지 變化

熱化學分解 過程에서 作業조건의 하나인  $-10 \leq \Delta G(\text{kcal/mol}) \leq 10$ 이 있으므로 이를 적용하면  $-10 \leq \Delta G(4-1)/2$ , 또는  $\Delta G(4-2)/2 \leq 10(\text{kcal/mol})$ 가 된다.

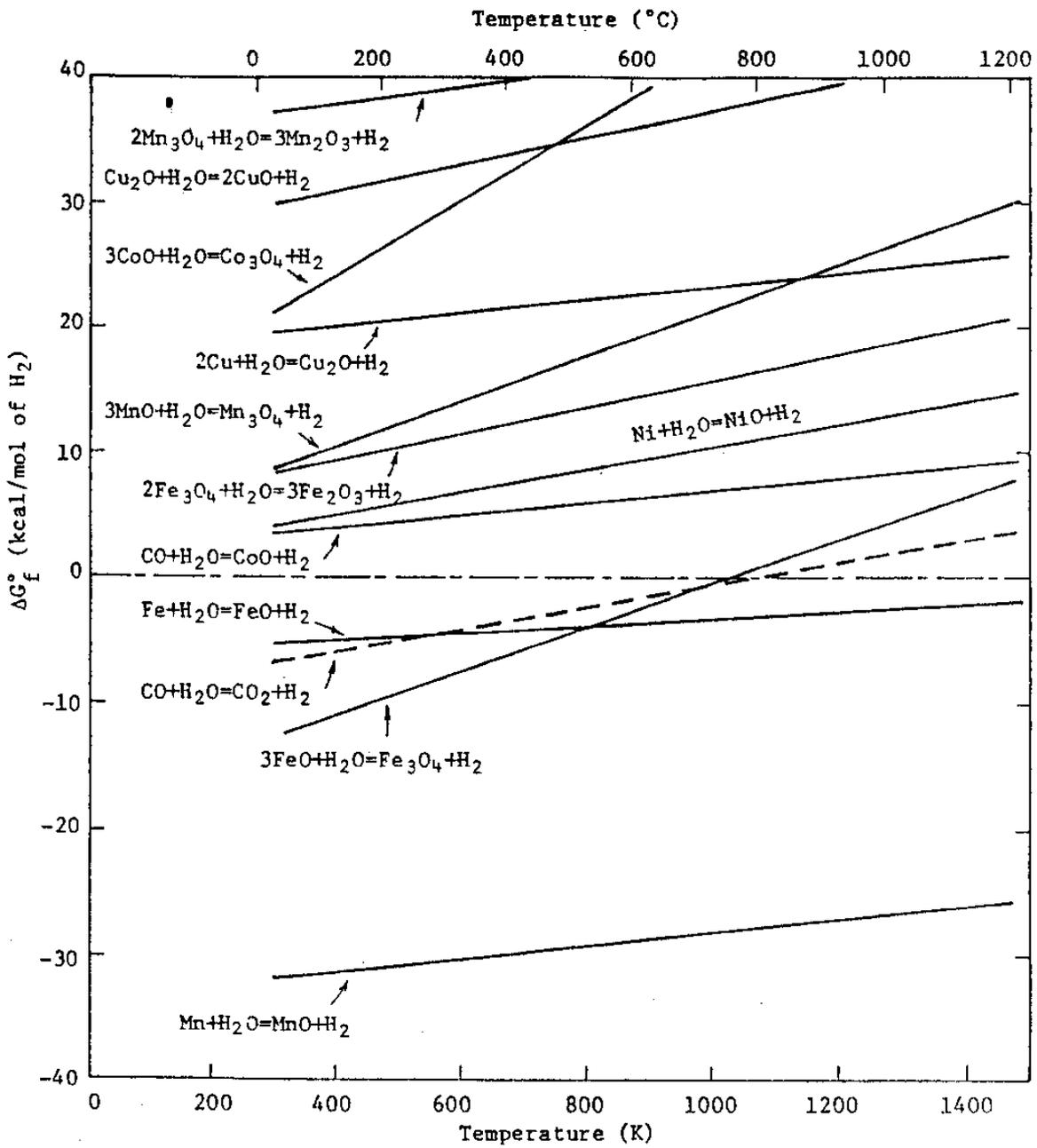
[그림 4-3]에 遷移金屬中 망간, 鐵, 코발트, 니켈, 銅과 水蒸氣와의 反應에서 自由에너지 變化를 나타내었다. 물과 反應하여 水素를 쉽게 발생하 는 알칼리金屬과 알칼리土類金屬은 反應의 自由에너지 變化가 상당히 크므로 그림중의 에너지範圍에는 나타나지 않는다. 다시말해 反應이 일방적으로 진행하므로 循環物質이 될 수 없다. [그림 4-3]으로부터 加水分解物質로 Fe, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co, Ni가 될 수 있고, 여태까지 發表된 사이클 중에서 이와같은 範疇의 反應은 다음과 같다.



金屬酸化物이 아닌 수성가스 移行反應도 이와같은 種類의 反應으로 볼 수 있다.

### 3.2.2 金屬할로겐化合物과 水蒸氣와의 反應

이 反應의 生成物은 할로겐化水素와 金屬酸化物이 되며, 金屬의 酸化상태가 높을 경우에는 水素도 발생한다. 물의 水素-酸素의 結合을 水素-할로겐의 結合으로 바꾸어 水素의 結合력을 弱화시킨다. 298.15K에서 水蒸氣, 鹽化水素, 브롬化水素, 요드化水素의 水素 1g 原子當 標準生成自由에너지를 비교하면 다음과 같다.



[ 그림 4-3 ] 金屬 또는 그들의 酸化物과 물과의 反應에서 自由에너지 變化

$$G^{\circ}_{f298} (\text{H}_2\text{O})/2 = -27.32 \text{ kcal/g.atom H}$$

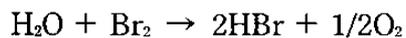
$$G^{\circ}_{f298} (\text{HCl}) = -22.77 \text{ kcal/g.atom H}$$

$$G^{\circ}_{f298} (\text{HBr}) = -12.72 \text{ kcal/g.atom H}$$

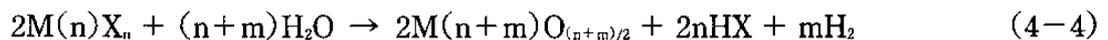
$$G^{\circ}_{f298} (\text{HI}) = 0.31 \text{ kcal/g.atom H}$$

이들의 값에서 보는 바와 같이 酸素를 鹽素, 브롬 및 요드로 置換시키는 데 따라 각각 4.6, 14.6, 27.6 kcal/g.atom H의 自由에너지 變化가 생기고 이 만큼 分解가 쉽게 된다. 높은 溫度에서는 生成自由에너지가 변하며, 溫度에 따른 變化는 [그림 4-4]에 나타내었다.

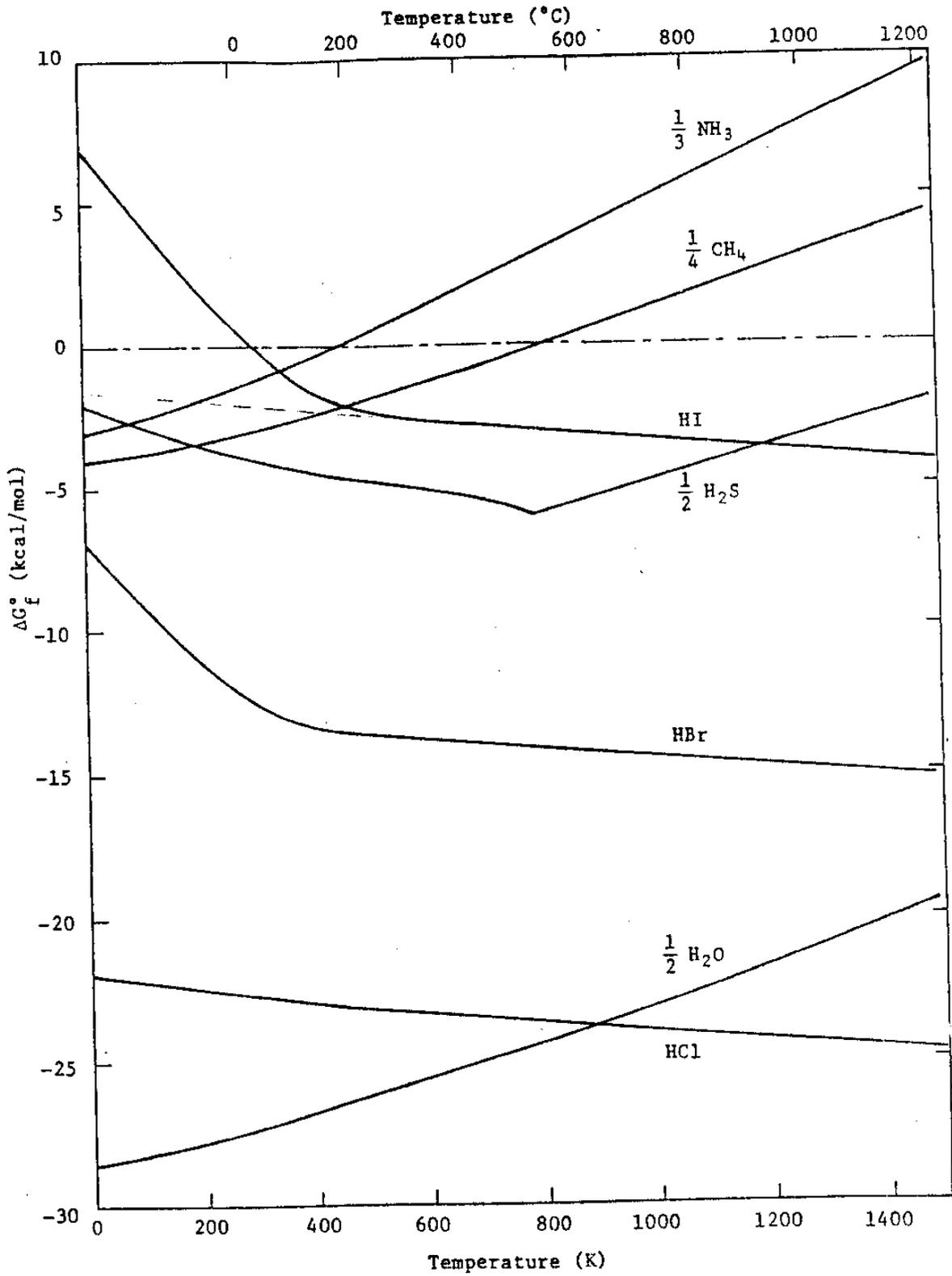
물의 生成自由에너지는 溫度가 上昇함에 따라 增加하지만 鹽化水素에서는 반대로 減少하여 900K 부근에서는 둘다 같게 되며, 이 이상의 溫度에서는 鹽化水素가 물보다 안정하게 된다. 브롬化水素, 요드化水素의 生成自由에너지 값은 鹽化水素의 경우와 같이 溫度上昇에 따라 減少하지만 1500K이하의 溫度에서는 물의 값까지 낮아지지 않는다. 그러므로 물에서 아래와 같은 酸素의 交換反應은 직접 일어나기 어렵다.



金屬할로젠化合物의 加水分解 反應 一般式은 (4-3) 및 (4-4)과 같이 표시할 수 있다.



여기서 (4-3)式은 金屬의 原子價 상태가 변하지 않는 경우이고, (4-4)式은 金屬의 酸化상태가 변하는 경우이다. (4-4)式의 反應은 일단 加水分解 反應이 (4-3)式에 일어나고, 다음에 생성된 酸化合物이 다시 물을 還元



[ 그림 4- 4 ] 할로겐化合物的 生成 自由에너지 變化

시켜 水素를 발생하는 2段階 反應으로 볼 수 있다. 다시말해 (4-3)式과 (4-2)式을 합한 것이 (4-4)式이 된다. [그림 4-5]에 몇가지 金屬할로겐 化合物의 加水分解反應 自由에너지 變化를 나타내었다.

### 3.2.3 할로겐과 水蒸氣와의 反應

一般式은 아래의 (4-5)式과 같이 나타낼 수 있다.



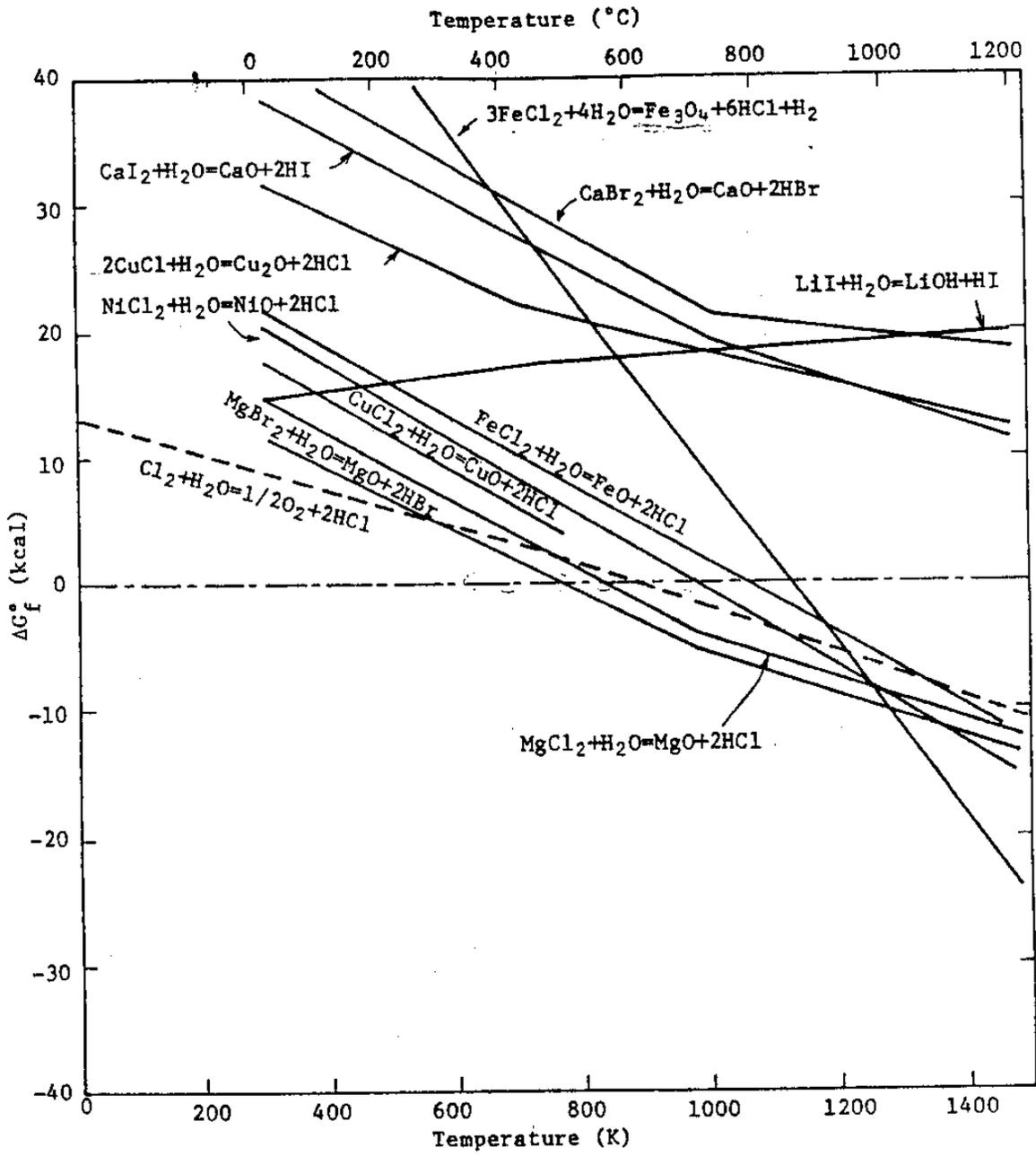
이 反應은 金屬할로겐化合物과 水蒸氣와의 反應의 특수한 경우로 다시 말하면 金屬이 존재하지 않는 경우에 해당한다. [그림 4-4]에서 보는 바와 같이 할로겐중에서 熱力學的으로 (4-5)식이 성립하는 物質로는 鹽素가 있다. 따라서 式(4-5)



와 같이 쓸 수 있다. 이 反應의 엔탈피變化는 298-1500K사이에서는 14 kcal/mol  $Cl_2$ 이지만 自由에너지 變化는 298K에서의 9.1kcal/mol부터 1200K에서는 -5.4kcal/mol로 減少한다. 900K이상에서는  $\Delta G < 0$ 이 되므로 反應의 실행에는 900K이상의 溫度가 필요하다.

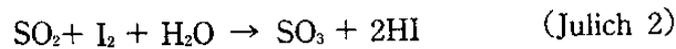
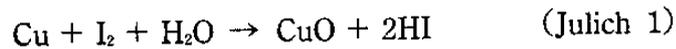
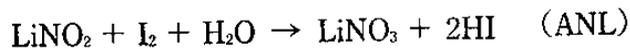
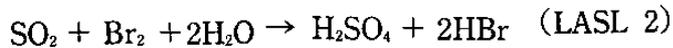
逆反應은 19세기에 英國의 Deacon이 公業적으로 鹽化水素를 鹽素로 變換시키는데 사용하였으며, 이것은 Deacon Process로 잘 알려져 있다. (4-5')의 反應은 GM, Mark-3, 4, 6, 7, IGT등의 각 사이클에 選擇되어 있다.

브롬, 요드의 경우엔 (4-5)反應이 상당히 왼쪽으로 기울어져 있으므로 1500K정도의 고온에서도 브롬化水素 및 요드化水素의 생성은 약간만 이루어진다. 反應이 쉽게 진행되도록 하기 위하여 酸素 捕獲劑를 가하면, 생성 酸素를 單體가 아닌 酸素化合物로 만들어 준다. 이에 따라 反應의 自由에



(그림 4-5) 金屬할로겐化合物의 生成 自由에너지 變化

너지 變化는 減少하고, 平衡은 오른쪽으로 기여하게 되어 물의 加水分解가 가능하다 이와 같은 反應이 熱化學사이클에 이용된 例는 다음과 같다.



### 3.3 水素 發生反應

水素를 생성하는 反應을 分類하면 아래와 같이 크게 3가지로 나누어 볼 수 있다.

- (1) 金屬 또는 金屬鹽과 酸과의 反應
- (2) 金屬 또는 金屬鹽과 水蒸氣와의 反應
- (3) 水素化合物의 分解反應

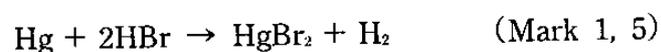
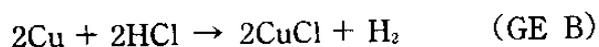
#### 3.3.1 金屬 또는 金屬鹽과 酸과의 反應

金屬과 酸과의 反應의 一般式은 아래와 같이 쓸 수 있다.



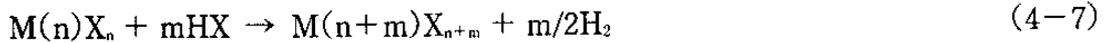
이 反應은 수용액중에서 金屬의 單極電位가 水素보다 낮으므로 水素를 발생하며, 고체와 기체간의 反應도 쉽게 일어난다. 대부분의 反應이 發熱反應이므로 실온부터 500K 사이의 비교적 낮은 溫度에서도 反應이 진행된다.

아래의 反應은 既存의 사이클에 사용되고 있다.

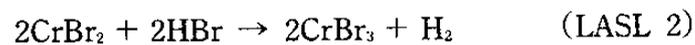
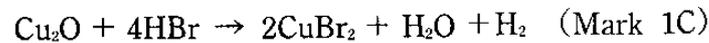
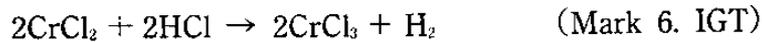
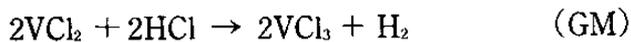




金屬鹽과 酸과의 反應의 一般式은 다음과 같다.

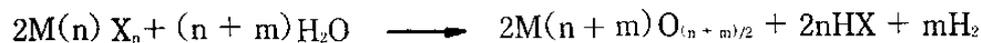


이 反應에서는 金屬의 酸化狀態가 높으므로 이 酸化力에 의하여 水素이온이 水素로 된다. 따라서 이 反應에 사용되는 金屬은 複數의 原子價 상태를 가지는 遷移金屬에 한한다. 金屬鹽과 酸과의 反應은 용이하게 일어나며, 많은 種類의 反應을 組合할 수 있는 실제 熱化學사이클에 構成되는 反應은 다음과 같다.



### 3.3.2 金屬 또는 金屬鹽과 水蒸氣와의 反應

앞서의 加水分解 反應에서 3.2.1 및 3.2.2에 記述한 바와 같으며, 一般式은 다음과 같다.

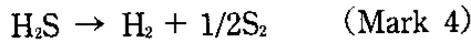


### 3.3.3 水素化合物의 加水分解

分解反應의 自由에너지 變化가 작은 物質은 高溫에서 解離한다.



水素化合物은 金屬水素化合物도 狹義의 水素化合物이므로 이에따라 이온 結合性도 할로겐化水素로 나누어 생각할 수 있다. 水素化合物은 熱分解에 의해 水素와 金屬으로 分解하는 것이 용이하나 물로부터 水素化合物을 만드는 것은 쉽지않다. 狹義의 水素化合物로서 할로겐化水素인 요드化水素, 또는 黃化水素, 암모니아, 메탄 등은 解離反應을 이용하여 水素를 제조하는데 적당한 物質이다. 이같은 反應으로 다음의 것들이 既存사이클에 이용되고 있다.



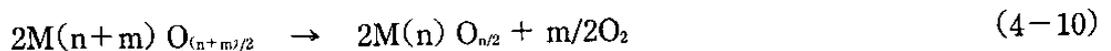
### 3.4 酸素 發生反應

酸素를 생성하는 化學反應은 다음과 같이 두가지로 分類한다.

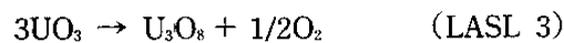
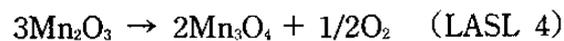
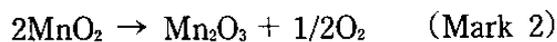
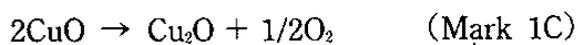
- (1) 酸素化合物의 分解反應
- (2) 金屬酸化合物과 할로겐과의 反應

#### 3.4.1 酸素化合物의 分解反應

酸素化合物은 金屬酸化合物과 酸素酸鹽으로 大別할 수 있으며, 金屬酸化合物의 分解反應은 일반적으로 (4-9) 및 (4-10)式으로 주어진다.

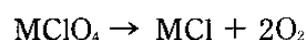
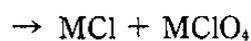
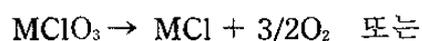


(4-10)式은 酸化物의 熱分解에 의해 金屬과 酸素가 생성되는 反應을 나타내며, [그림 4-2]에서 알 수 있는 바와 같이 해당되는 金屬은 銀과 水銀에 한한다. 金屬酸化物이 高溫에서 分解하면 낮은 次數의 酸化物로 변하고, 이 過程에서 酸素를 放出하는 反應은 遷移金屬이 많이 있다. [그림 4-2]에는 이러한 酸化物의 反應에 대해 自由에너지의 變化를 나타내었다. 既發表된 熱化學사이클의 反應중 이들에 관한 것은 다음과 같다.

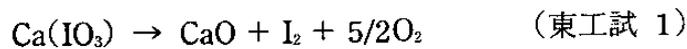


熱分解에 따라 酸素를 放出하는 酸素化合物의 다른 예로는 酸素酸鹽이 있는 바, 할로젠, 硫黃, 窒素, 磷, 炭素 등의 酸素酸鹽이 이에 해당한다.

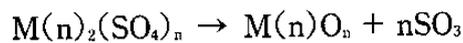
a) 할로젠의 酸素酸鹽 : 할로젠은 一般的으로 알칼리金屬 또는 알칼리土類金屬과 次亞할로젠酸鹽  $\text{M}(n)(\text{XO})_n$ , 亞할로젠酸鹽  $\text{M}(n)(\text{XO}_2)_n$ , 할로젠酸鹽  $\text{M}(n)(\text{XO}_3)_n$ , 過할로젠酸鹽  $\text{M}(n)(\text{XO}_4)_n$ 을 만들며, 이때  $\text{M}(n)$ 은 原子價 상태  $n$ 의 金屬이고  $\text{X}$ 는 할로젠이다. 이들의 鹽은 일반적으로 加熱하면 다음과 같은 형태의 鹽으로 分解한다.( $\text{M}$ 은  $\text{M}(\text{I})$ 을 표시)



이들 가운데 反應사이클에 사용되는 鹽으로는 할로젠酸鹽이 있다. 이때는  $\text{MClO}_3 \xrightarrow{-\text{O}_2} \text{MCl} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{MClO}_3$ 의 循環形式을 이용한다. 다만 이들 鹽의 熱力學的 一般적으로는 알려지지 않았으며, 熱力學的 安全性을 검토하는데는 어려운 점이 있다. 既發表된 사이클중에서 이에 속하는 할로젠酸鹽을 살펴보면 다음과 같다.



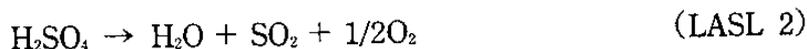
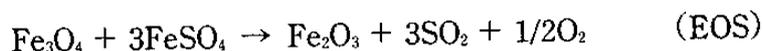
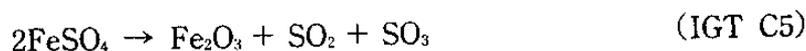
b) 黃酸鹽 : 代表的인 鹽의 分解壓을 [그림 4-6]에 나타내었다. 비교적 低溫에서 黃酸鹽은 다음과 같이 熱分解한다.

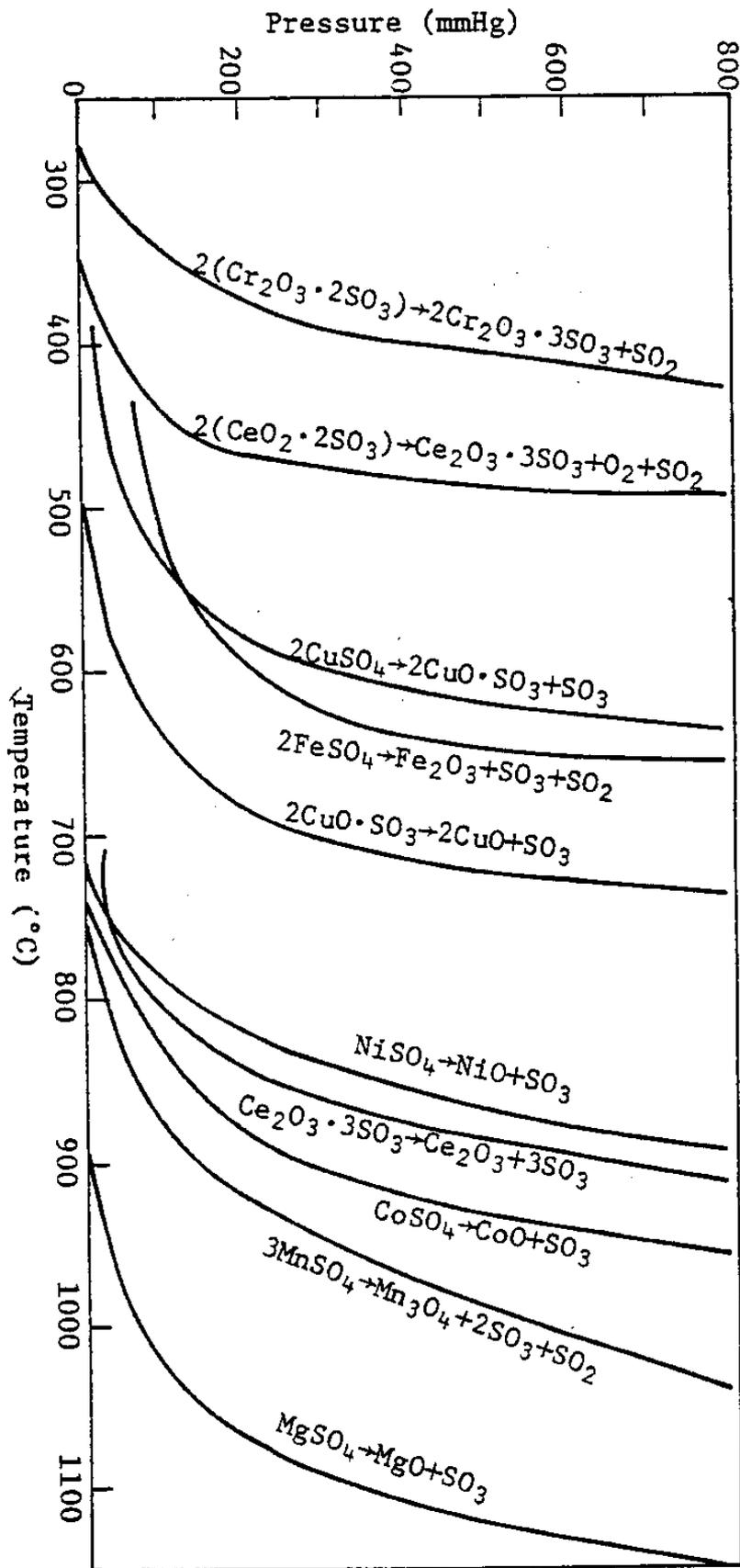


溫度가 높을 경우에는  $\text{SO}_3$ 의 解離가 일어나 酸素를 발생한다.



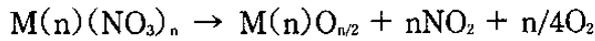
또 原子價 상태가 낮은 金屬의 黃酸鹽은 熱分解過程에서 金屬이 酸化하여  $\text{SO}_2$ 를 발생한다. [그림 4-6]을 보면 니켈, 코발트, 망간의 黃酸鹽은 反應사이클에 사용이 쉬운 것을 알 수 있다. 다음 反應들이 熱化學사이클에 사용되고 있다.





[그림 4-6] 溫度에 따른 黃酸鹽의 分解壓 變化

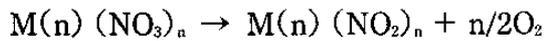
c) 硝酸鹽 : 一般的으로 아래와 같이 分解하여 酸化物이 된다.



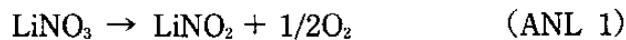
800K이상의 고온에서는 NO<sub>2</sub>가 더 分解하여 NO와 酸素로 解離한다.



鹽基성이 강한 金屬의 硝酸鹽은 鹽基성이 약한 金屬의 硝酸鹽보다도 안정하다. 알칼리와 알칼리土類金屬, 銀의 硝酸鹽은 熱分解에 의해 600-900K의 溫度에서 일단 亞硝酸鹽이 되고 酸素를 放出한다.



硝酸鹽 → 酸化物, 硝酸鹽 → 亞硝酸鹽의 어느 反應에서도 酸素가 放出되며, 사이클에 사용되는 例는 아래와 같다.

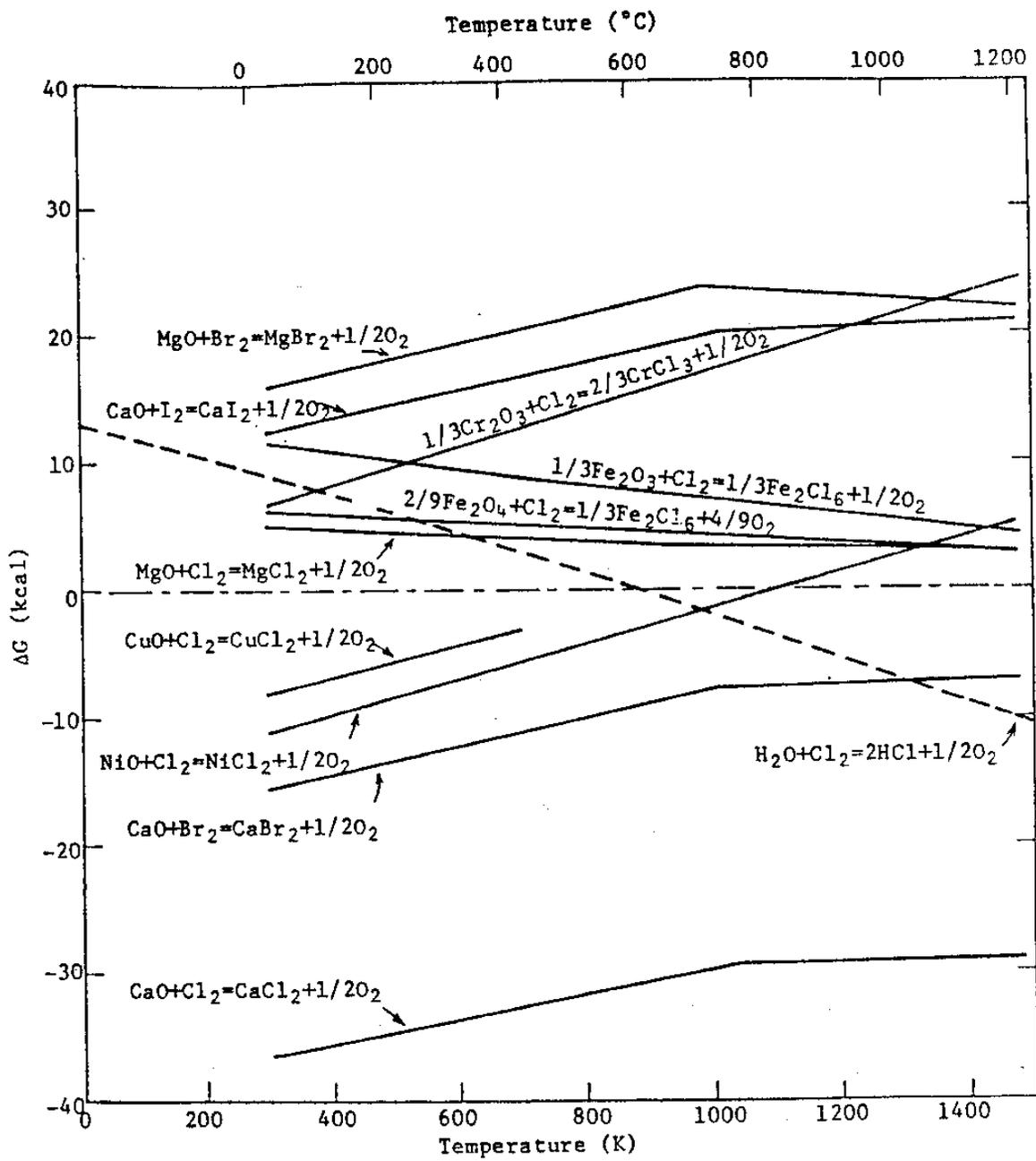


### 3.4.2 金屬酸化物과 할로젠과의 反應

생성열의 관점에서 酸化物과 할로젠화물, 특히 鹽化物과의 사이에 큰 차이가 없지만, 兩者의 엔탈피 차이가 있으므로 이것을 이용하여서도 酸素를 발생시킬 수 있다. 反應의 一般式은 다음과 같이 주어진다.

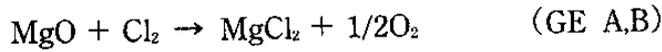
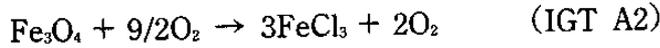
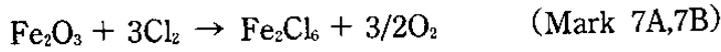


[그림 4-7]는 여기서 속하는 반응의 自由에너지變化의 溫度에 따른 變化를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 니켈, 구리, 마그네슘, 크롬 및 철의 酸化物에서는 鹽素와 反應하여 酸素를 발생할 수 있는 가능성이 있는 것으로 관명된다. 既發表된 사이클에 이들 反應이 사용되는 例는 다음

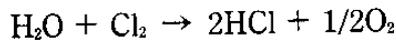


[ 그림 4-7 ] 酸化物과 할로겐과의 反應에서 自由에너지 變化

과 같다.

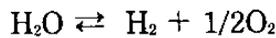


金屬酸化物이 아니지만 水蒸氣와 鹽素의 反應도 이 範疇에 속한다고 볼 수 있다.



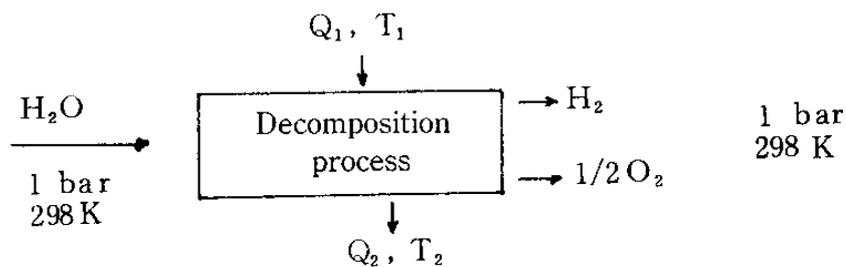
#### 4. 熱化學사이클의 效率

몇段階 化學反應을 거쳐 물로부터 水素를 製造하는 경우의 전체 化學反應式은 결국 아래와 같은 理論的 水分解反應과 같다.



이는 [그림 4-8]와 같이 常溫의 液體狀態 물로부터 氣體狀態의 水素와 酸素를 만들게 되므로 水分解過程의 理論的 效率을  $e_{id}$ 라고 하면 다음과 같이 쓸 수 있다.<sup>33)</sup>

$$e_{id} = \frac{\Delta H^\circ}{Q_1} \leq \frac{\Delta H^\circ (T_1 - T_2)}{\Delta G^\circ T_1} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta G^\circ} e_c$$



[그림 4-8] 水分解의 過程

$T_1$  = 에너지源의 溫度

$T_2$  = 室溫 = 298K

$H^\circ$  = 室溫, 1氣壓에서의 물의 엔탈피 變化 = 286.03KJ/gmol

$G^\circ$  = Gibbs function = 237.34KJ/gmol

$e_c$  = carnot사이클에서의 熱效率

따라서 energy loss가 없는 理想的인 熱效率  $e_{id}$ 는

$e_{id} = 1.21(1-298/T_1)$ 으로 표시할 수 있다.

이때 水素製造에 따른 全體 exergy loss를  $E_x$ 라고 하면 熱力學 第1法則에 의한 效率  $e$ 는 다음과 같이 나타내진다.

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{e_{id}} \left| 1 + \frac{E_x}{\Delta G^\circ} \right|$$

$E_x$  = exergy loss = 181MJ/Kmol

## 第二節 熱化學사이클의 分類

위에서 소개한 Ispra Mark I사이클 이후에 많은 熱化學사이클들이 提案되어 활발한 研究가 進行되고 있으며, Hagenmuller는 이를 다섯가지로 分類한 바 있다.<sup>34)</sup>

- 즉, 1) 水蒸氣와 鹽素로부터 酸素를 發生시키는 Deacon equilibrium을 利用한 사이클,  
2) 水蒸氣와 炭素 또는 一酸化炭素의 酸化反應을 利用하는 사이클,

- 3) 여러 酸化狀態를 가지는 轉移金屬 酸化物을 利用하는 사이클,  
 4) 할로젠化合物을 利用하는 사이클,  
 5) 混成사이클로 分類하고 있다. 이들의 具體的인 例는 <表 4-1>와 같다.

<表 4-1> 5가지로 分類된 熱化學사이클의 例

(1) 水蒸氣와 鹽素로부터 酸素를 發生시키는 Deacon equilibrium을 利用한 사이클		
$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 1/2O_2$		700°C
$2HCl + 2CrCl_2 \rightarrow 2CrCl_3 + H_2$		200°C
$2CrCl_3 \rightarrow 2CrCl_2 + Cl_2$		800°C
(2) 水蒸氣와 炭素 또는 一酸化炭素의 酸化反應을 利用하는 사이클		
$2H_2O + 2CO \rightarrow 2CO_2 + 2H_2$		400°C
$2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$		315°C
$2CO + O_2 + 2Hg \rightarrow 2CO_2 + 2HgO$		450°C
$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2$		600°C
(3) 轉移金屬 酸化物을 利用하는 사이클		
$Mn_2O_3 + 4NaOH \rightarrow Na_4Mn_2O_4 + H_2O + H_2$		800°C
$Na_4Mn_2O_4 + nH_2O \rightarrow 4NaOH(aq) + 2MnO_2$		100°C
$2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + O_2$		600°C
(4) 할로젠化合物을 利用하는 사이클		
$SrBr_2 + H_2O \rightarrow SrO + 2HBr$		800°C
$2HBr + Hg \rightarrow HgBr_2 + H_2$		200°C
$SrO + HgBr_2 \rightarrow SrBr_2 + Hg + 1/2O_2$		500°C
(5) 混成사이클		
$H_2O + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 1/2O_2$		700°C
$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$ (電解)		300°C

이상의 方法에서 混成사이클을 利用하는 技術은 最近에 純粹 熱化學사이클의 보완 및 改善의 一環으로 많이 研究되고 있으며, 주로 電氣分解의 方法을 併用하는 것들이 大部分이나 一部 光化學 方法을 利用하는 技術의 開發도 이루어지고 있다.

이와같은 分類외에 단순히 純粹 熱化學사이클과 混成化學사이클로 分類하기도 하며, 化學反應의 段階에 따라 2段階, 3段階, 4段階사이클 등으로 分類하기도 하며, 지금까지 알려진 것으로는 8段階까지의 사이클이 있다.

本 研究의 一環으로 여태까지 研究되고 發表된 200여가지의 熱化學사이클을 정리, 분석하여 附錄 1에 收錄하고, 各各에 대한 參考文獻 資料도 함께 나타내었으며, 段階別, 金屬元素別 및 非金屬元素別에 대한 分類도 包含하였다.

### 第三節 重要 熱化學사이클

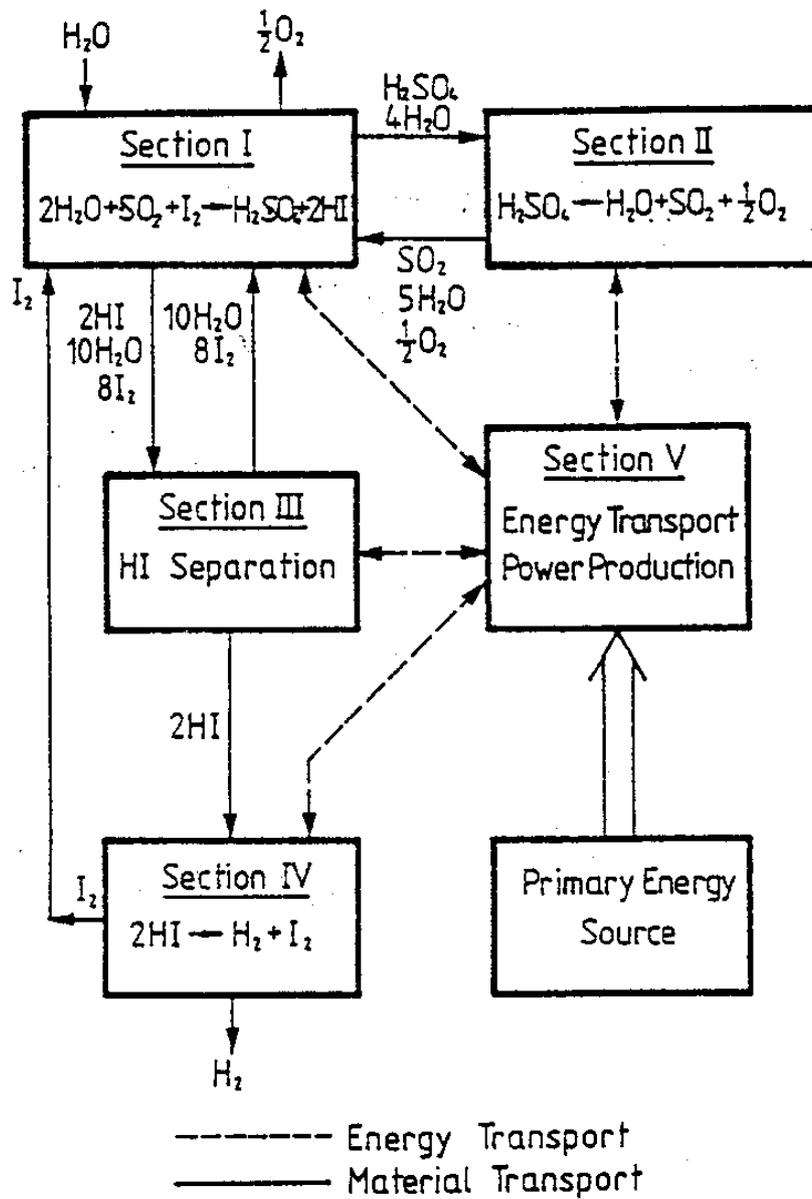
研究 發表된 모든 熱化學사이클들을 附錄 1에 나타내었거니와 이들중 최근까지 繼續 研究되고 있거나 實用化의 가능성이 있는 것을 소개하면 다음과 같다.

#### 1. G.A.사이클

현재까지 發表된 熱化學사이클중 가장 有望한 사이클의 하나로 1976年 美國의 General Atomic社에서 發表되었으며, 아래와 같은 3段階의 S-I系 사이클이다.<sup>35,36,37)</sup>



(2)의 黃酸 分解反應은 高溫의 吸熱段階이며, [그림 4-9]에 反應物의 실제적인 흐름을 표시하였다. Section III과 Section V는 化學反應의 段階가

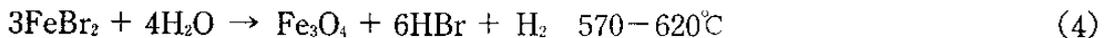
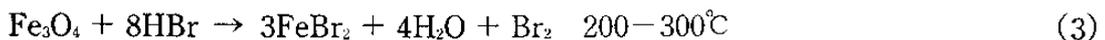
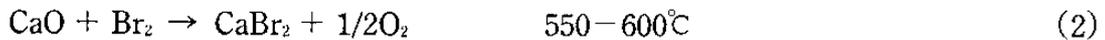
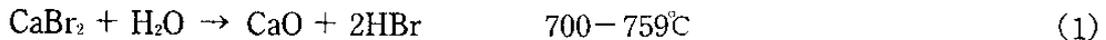


[그림 4-9] G.A. 사이클의 工程 흐름圖

아니고 각기 HI의 分離工程과 이 사이클에서 各 Section사이의 에너지 出入을 나타내고 있다. Section I과 II사이에는 커다란 물의 再循環이 이루어지고 있으며, Section I과 III사이에서도 多量の 물과 요드의 再循環이 이루어지고 있다. 이들 再循環은 Section I의 Bunsen反應에서의 反應生成物 相分離에 필요한 조건의 결과이다. Section I에서 黃酸은 上層部에 그리고 요드와 요드化水素는 下層部에 존재하게 되므로 쉽게 分離할 수 있다. 이 사이클에서 連續的인 全體工程의 熱效率은 대략 46%로 계산되고 있다.

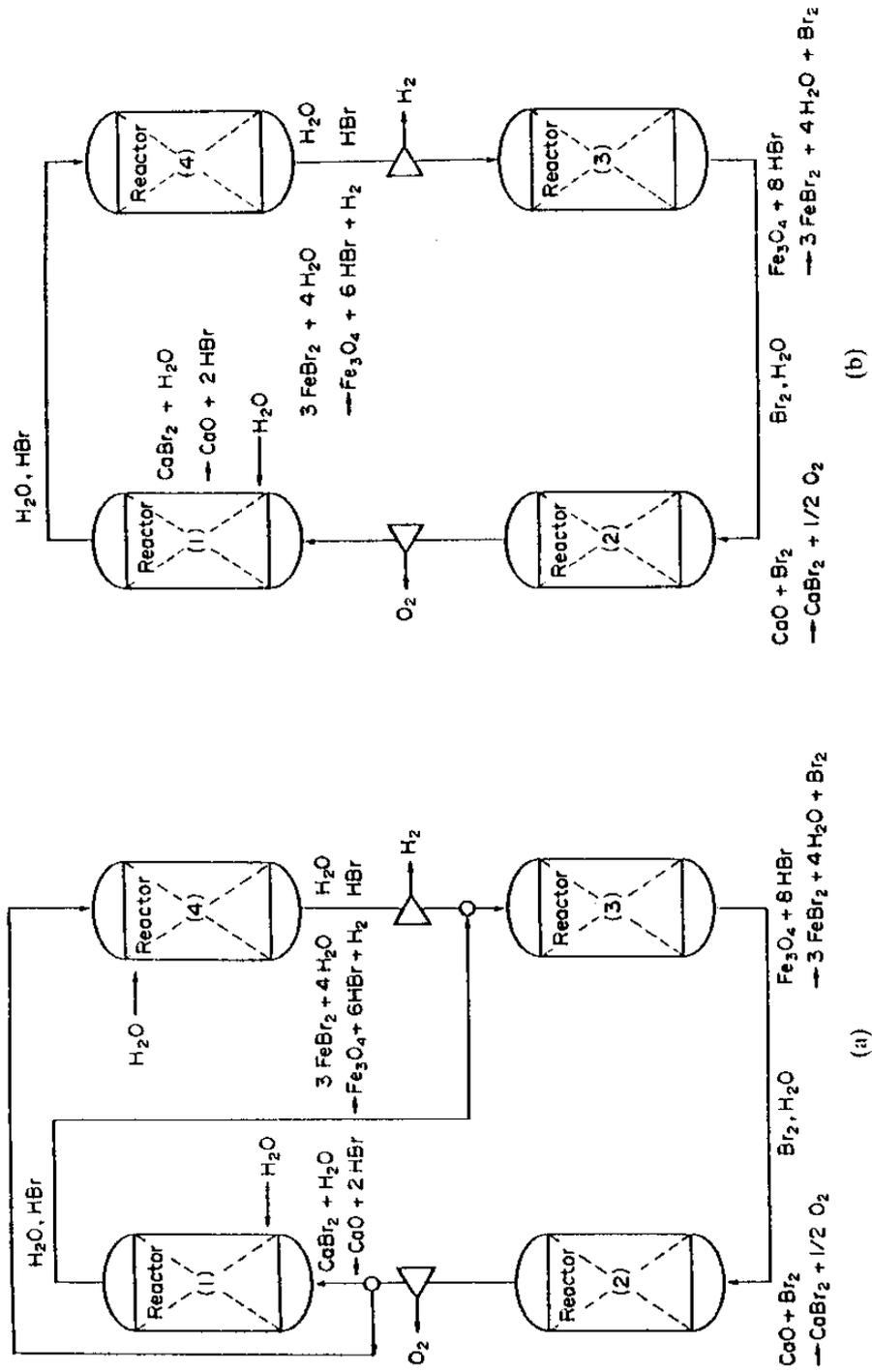
## 2. UT-3 사이클

日本 東京大의 化學工學科에서 研究되고 있으며, 4段階의 反應으로 構成된다.<sup>38,39,40,41)</sup>



네개의 反應容器속에는 각기 네 種類의 反應物質이 머물고 있으며, 移動物質이 모두 氣體로 構成되어 시스템의 連轉이 간편하다. 連續連轉이 가능한 容量 3 l/h의 bench scale model plant가 製作, 運轉되고 있다.

1978년 Kameyama와 Yoshida에 의해 提案된 이래 계속적인 研究가 進行되고 있으며, 최근에도 Process Simulation 및 Kinetic Study 등의 研究結果들이 發表되고 있다. UT-3사이클에서는 (그림 4-10)에서 보는 바와 같이 네개의 反應爐로 裝置를 構成하고 있으며, 각각에 브롬화칼슘(CaBr<sub>2</sub>), 酸化



(a) Old flow sheet and (b) New flow sheet of the UT-3 process.

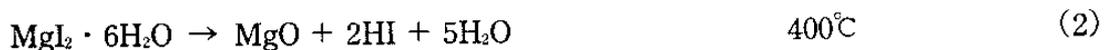
( 그림 4-10 ) UT-3 사이클의 構成圖

칼슘(CaO), 酸化鐵(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 酸化브롬(CaBr<sub>2</sub>)이 들어있다. 酸化物들은 브롬과 브롬化水素에 의해 브롬化反應이 이루어지고 첫번째와 세번째 段階에서 두 번째와 네번째 段階를 위한 反應物이 얻어져 이들 化合物이 다시 첫번째와 세번째 反應의 反應物로 循環되어 결과적으로 水蒸氣가 水素와 酸素로 分解되고 있다. 이 熱化學사이클의 특징은 氣體와 固體간의 反應으로만 이루어지고 있으므로 反應爐의 溫度조절과 氣體의 흐름을 컴퓨터 制御시스템으로 쉽게 調整할 수 있다.

이 사이클에 사용되는 固體反應物들은 反應化合物과 不活性의 세라믹 粉末의 混合物로 제조된다. Ca-pellet은 CaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 粉末의 混合物에 燒成 段階에서 多孔性이 되도록하기 위해 소량의 흑연을 添加하여 5mm의 크기로 만든후 1373K에서 燒成한다. 燒成過程에서 CaCO<sub>3</sub>는 CaO로 바뀌고 TiO<sub>2</sub>에 의해 형성된 構造에 分散되어지며, Ca와 Ti의 몰비는 3:1이 된다. 燒成後 pellet은 물과 CO<sub>2</sub>의 吸收를 피하기 위하여 973K의 溫度에 보관한다. 이 Ca-pellet製造는 이 사이클의 重要 기술의 하나이다.

### 3. Mg-S-I 사이클

日本 化學技術研究所에서 1978년부터 개발한 熱化學사이클로 아래와 같은 4段階 反應이다.<sup>42,43,44)</sup>



(1)의 反應에서 熱效率을 높이기 위하여 물의 양을 減少하는데 많은 노력을 기울이고 있으며, 連續操作을 위해 實驗室的으로 構成한 反應의 裝置는 [그림 4-11]과 같다. 反應容器는 Quartz나 Pyrex 유리를 사용하였고 熱源으로는 電氣爐를 이용하고 있다. 反應過程을 보면, 먼저  $MgI_2$ 의 溶液이 673K인 反應器 2에 방울방울 떨어지면서 곧바로 加水分解되며, 이 결과 얻어지는 HI는 1273K의 反應器 4에서 熱分解되어  $H_2$ -HI- $I_2$ - $H_2O$ 의 氣體 混合物이 얻어지고 凝縮되면서 水素가스를 分離하게 된다. 같은 방법으로  $MgSO_4$  溶液은 反應器 3으로 떨어지면서 脫水되고 1273K에서 分解하여  $SO_2$ - $O_2$ 의 混合氣體를 만들며, 이 氣體 혼합물은 反應器 1에서 (1)의 反應을 행하면서  $O_2$ 를 分離한다. 反應 (2)와 (3)에서 얻어지는  $MgO$ 는 粘着성이 없으므로 Quartz Screw Conveyer에 의해 쉽게 冷却器와 反應器 1에 各各 移送된다.  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  沈澱粉末은 濾過에 의해 分離되며, 分離된 沈澱物은  $MgI_2$ 溶液의 蒸發에 의해 얻어진 물에 다시 溶解되어 循環하게 된다.

Mizuta의 研究報告에 따르면 이 시스템을 사용하여 33時間동안 성공적으로 動作이 가능하였으며, 모든 化學反應은 원활히 進行되고 固體를 包含한 모든 反應物의 循環도 순조롭게 進行되었다. 시간당  $0.5dm^3$ 의 水素와  $0.25dm^3$ 의 酸素가 얻어졌으며, 反應物들의 초기 注入量은  $MgSO_4$  1.5mol,  $MgI_2$  1.5mol,  $H_2O$  45.0mol이었다. 또 Mizuta는 이 장치의 특징을 다음과 같이 要約하였다.

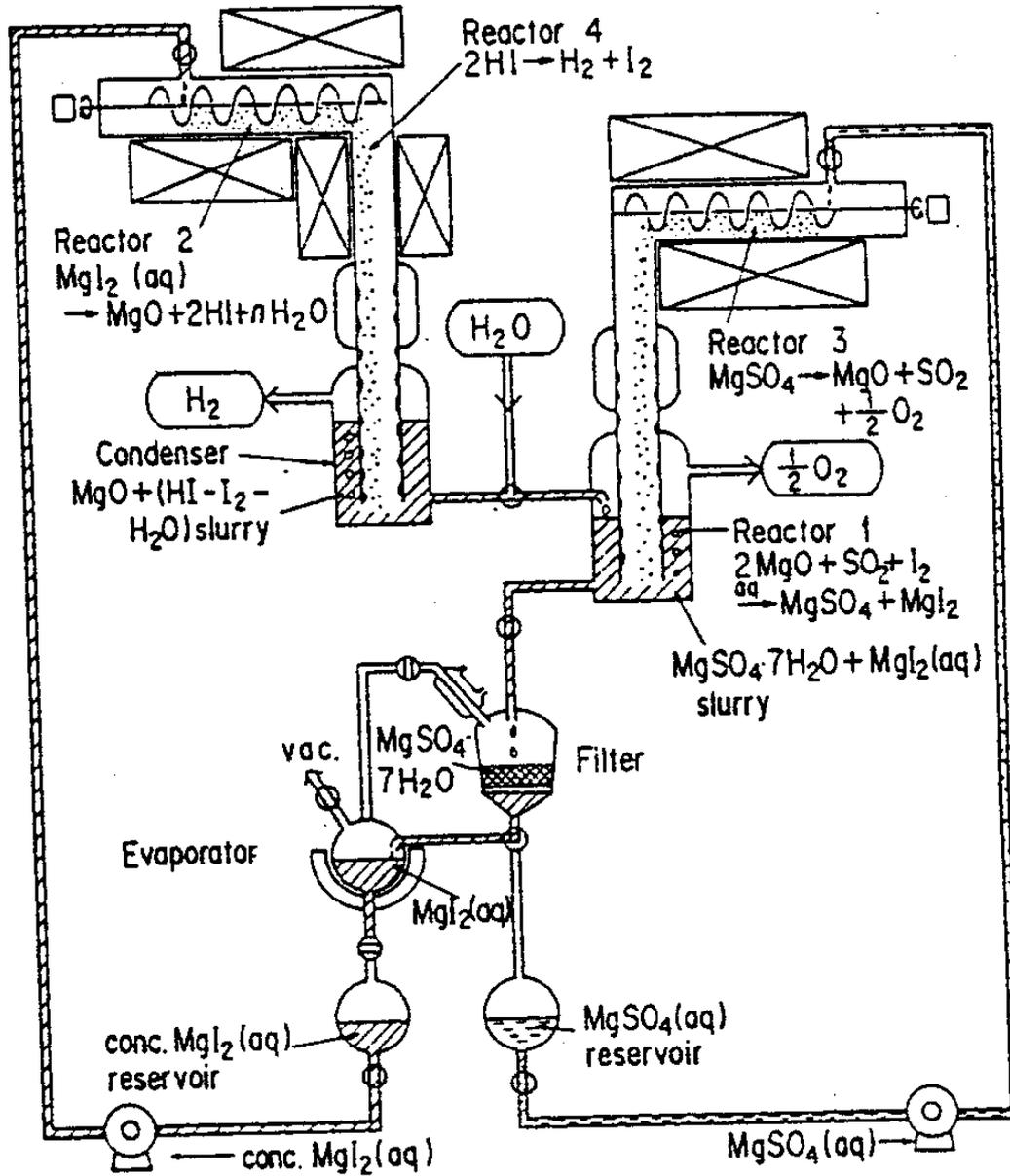
(1) Mg-S-I 사이클의 實行 可能性은 固體 反應物의 移送를 이용한 本 연속흐름 장치로 확인되었다고 할 것이다.

(2) 이 사이클의 熱效率은 反應 (1)에 사용된 물의 蒸發熱이 현저히 減少된 덕분에 크게 향상되었다.

(3) 이 시스템에서는 關聯된 대부분의 反應이 化學工業에 사용되고 있으

므로 보다 큰 규모로 開發이 可能할 것이다.

그러나 본 사이클에 대한 研究는 현재 중단된 狀態이다.



( 그림 4-11 ) Mg-S-I 사이클의 흐름圖

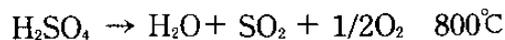
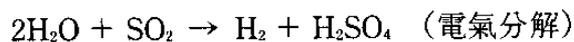
#### 4. Mark-13 사이클

G.A사이클에서 요드 대신에 브롬을 사용한 것으로 브롬은 요드보다 가벼운 長點은 있으나 아래의 (1), (3)의 反應에서 生成物의 分離가 요드를 사용하였을 때보다 어려워지게 되는 問題點이 있다. Euratom의 Ispra研究所(이태리)에서 開發한 사이클이다.<sup>45)</sup>

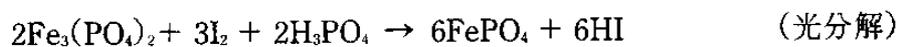


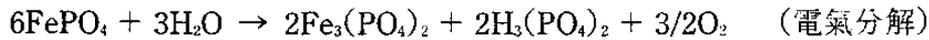
#### 5. 하이브리드(Hybrid) 사이클

純粹 熱化學사이클의 補完 및 改善策으로, 주로 電氣分解를 併用하는 것이 대부분이나 일부 光分解를 이용하는 技術의 開發도 이루어지고 있다. 대표적인 것으로는 電氣分解를 이용하는 美國 웨스팅하우스의 물分解사이클이 있다.<sup>46)</sup>



Mark-13 사이클의 경우는 (3)反應을 電氣分解로 하여 하이브리드사이클로 이용할 수 있으며, 電氣分解와 光分解를 동시에 併用하는 방법으로는 요코하마 마크7 사이클이 있다.





## 6. 熱化學사이클의 問題點

熱化學的 方法에 의해 水素를 製造하기 위해서는 먼저 적절한 熱化學사이클을 開發하여야 하며, 이를 工業적으로 이용하기 위해서는 다음과 같은 諸般 問題點을 檢討하지 않으면 안된다.<sup>47)</sup>

1) 사이클을 構成하는 全體의 反應이 熱化學的으로 일어날 수 있어야 할 뿐만 아니라 충분한 速度로 進行할 수 있어야 한다.

2) 反應 生成物을 적절히 分離할 수 있어야 한다.

3) 1몰의 水素를 얻기 위하여 많은 몰의 物質들이 循環되어야 하므로 이들 過程에서 物質의 減少가 없어야 하며, 에너지 出入過程에서 에너지의 손실을 될 수 있는 한 작게하여야 한다.

4) 사이클의 循環物質로서 硫黃, 할로젠, 알칼리 또는 알칼리土類 金屬等과 같은 腐蝕성이 큰 物質이 사용되므로 製造裝置의 材料選定에 制約이 따른다.

5) 循環物質로서 固體上의 物質이 包呑되는 경우에는 이를 사이클내에서 輸送하는데는 어려움이 있다.

## 第四節 熱化學사이클 構成 프로그램

### 1. 사이클의 選定

多段階의 물분해사이클은 加水分解過程(hydrolysis), 水素生成過程, 酸素生成過程 및 循環物質의 再生過程 等으로 이루어져 있다. 循環物質은 사이클을 構成함에 있어서 필요한 것이며, 이들 각 과정들을 選定하는데 있어 도움이 될만한 基本 原則으로는 Gibbs free energy와 같은 熱力學 데이터를 이용하는 例가 발표된 바 있다.<sup>49,50,51)</sup>

熱化學사이클을 찾기 위하여, 단순히 元素에 의한 化合物의 組合과 이들 사이의 반응 및 closed cycle이 이루어지도록 반응식을 만들어 배열한다면, 그 종류만도 수만가지 이상이 될 것이다. 따라서 좀 더 범위를 축소하여 실제 반응 가능 여부를 함께 고려하여야 한다.

熱化學적으로 가능하고, 높은 熱效率을 갖는 熱化學的 물분해法을 찾아내기 위한 방법으로서 Mollier diagram을 이용하는 방법<sup>50)</sup> 또는 Yosida 等이<sup>49,51)</sup> 이용한 바와 같이  $\Delta G-T$  다이어그램(Ellingham diagram)을 사용하는 방법이 있는데, 후자의 방법이 전자의 방법보다 쉬우면서도 적용 범위가 넓다는 長點이 있으므로 본 研究에서는  $\Delta G-T$  다이어그램을 이용하였다. 反應 사이클을 構成함에 있어 反應數가 너무 많으면 실용화함에 있어 장치조립의 어려움이 따를 뿐만 아니라, 원료의 배합, 生成物의 移動, 전체 시스템상으로 볼 때 각 反應間의 反應程度의 조화, 反應溫度에 따른 熱의 配分 等 복잡하고 어려운 여러가지 문제가 따르기 때문에 우선 3段階의 熱化學的 물분해에 사이클에 대해서만 고려하기로 하였다.

## 2. 基本 假定

- (1) 사이클을 構成함에 있어 1300K까지의 熱源이 이용 가능하다.
  - (2) 깁스자유에너지의 변화가 10kcal/mol이하이면 熱力學的으로 反應이 가능하다.
  - (3) 熱力學데이터가 있는 化合物에 대해서만 고려한다.
  - (4) 反應의 종류는 <表 4-2>와 같은 10가지의 범위에 있다.
- 첫번째 過程에서는 加水分解反應으로서 반드시 물이 포함되며, 循環物質로서는 金屬酸化物, 黃酸物 및 鹽化物만을 고려한다. 이때 反應形態는 4,5,8,9 및 10만이 이루어진다고 假定한다.
- 두번째 過程은 첫번째 過程에서의 生成성이 反應物로 작용하고, 反應形態는 1-10번까지의 범위에 있다.

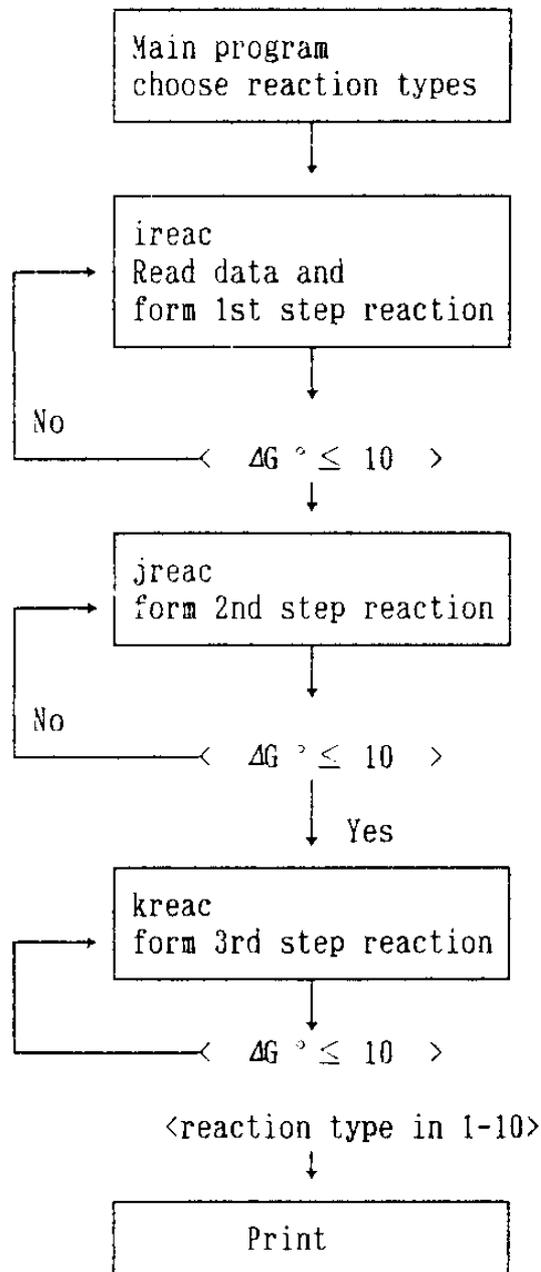
<表 4-2> 反應形態에 따른 分類

番 號	反 應 形 態
1	$aA \rightarrow dD + eE$
2	$aA \rightarrow dD + eE + fF$
3	$aA + bB \rightarrow dD$
4	$aA + bB \rightarrow dD + eE$
5	$aA + bB \rightarrow dD + eE + fF$
6	$aA + bB \rightarrow dD + eE + fF + gG$
7	$aA + bB + cC \rightarrow dD$
8	$aA + bB + cC \rightarrow dD + eE$
9	$aA + bB + cC \rightarrow dD + eE + fF$
10	$aA + bB + cC \rightarrow dD + eE + fF + gG$

세번째 과정에서는 反應形態는 1-10번 범위하에서 있으며, 첫번째 및 두번째 反應物과 生成物을 가지고 構成되는 段階이다.

### 3. 計算 過程

이상과 같은 假定下에 3段階 熱化學的 物分解反應을 형성하기 위한 컴퓨터 프로그램은 [그림 4-12]와 같은 段階로 이루어졌다.



[그림 4-12] Block Diagram of Computer Program

각 서브루틴에 대해 간략히 설명하면,

(1) 서브루틴 ireac, jreac는 첫번째, 두번째 反應過程의 反應形態를 선정하고, kreact에서는 closed cycle이 되도록 세번째 반응을 완성시킨다.

(2) 서브루틴 checktype은 反應形態에 따라 反應物의 갯수 및 生成物의 갯수를 계산한다.

(3) 서브루틴 kier는 選定된 反應物中の 각 元素 또는 化合物들 중 서로 다른 종류만 모아서 알파벳 순서로 배열한다.

(4) 서브루틴 predi는 選定된 反應物中の 각 元素로 부터 生成物을 예측한 후, 이와 같은 元素로 이루어진 化合物을 데이터로부터 찾아둔다.

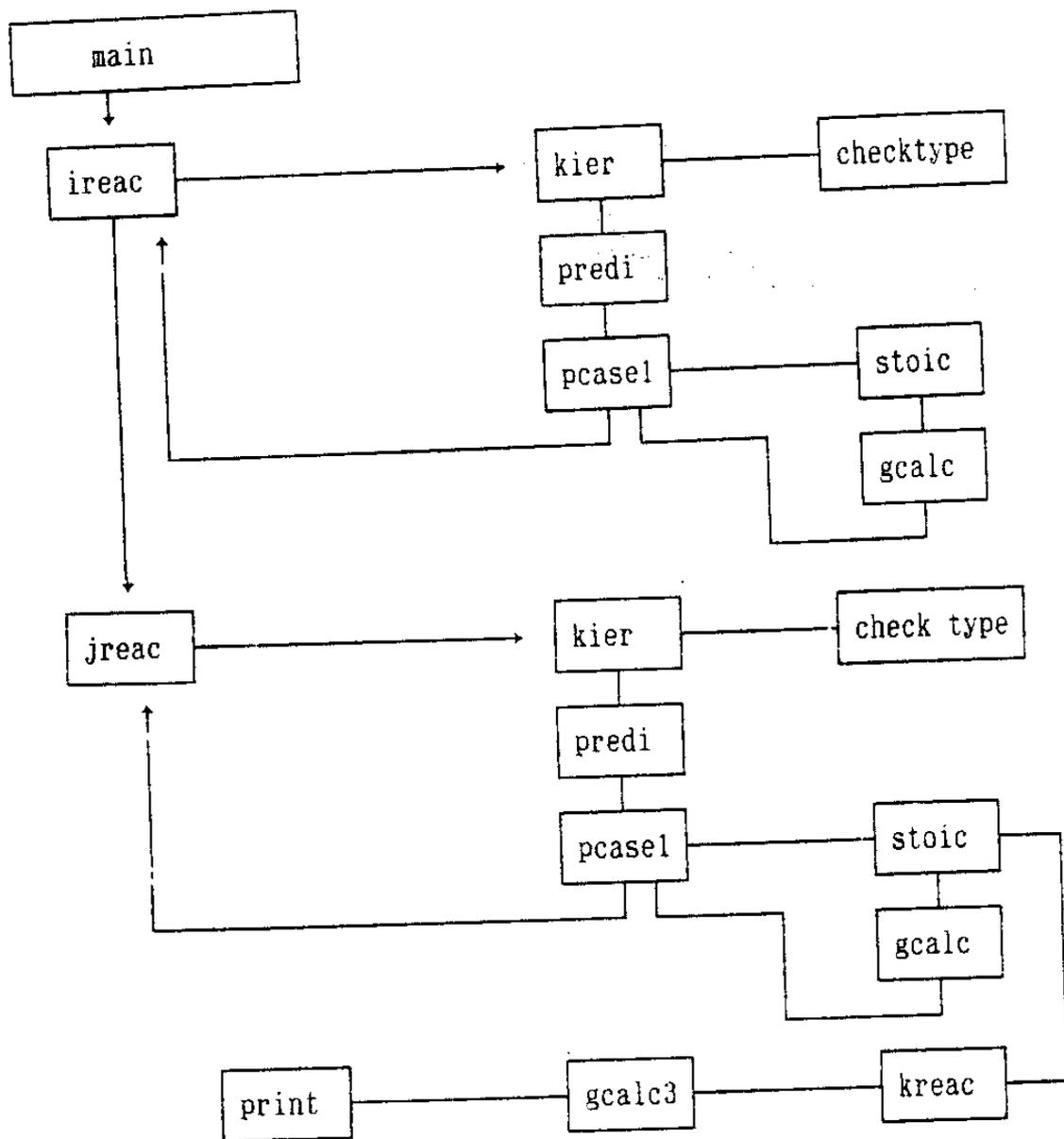
(5) 서브루틴 pcase1은 反應형태에 따른 生成物 갯수에 적합하도록 生成物을 조합한다.

(6) 서브루틴 stoic은 反應物과 조합한 生成物로부터 매트릭스를 만들어 적절한 계수를 계산하여 反應式을 완성시킨다.

(7) 서브루틴 gcalc는 완성된 反應式으로 부터  $\Delta G$ 를 계산해서  $\Delta G < 10\text{kcal/mol}$ 이면 1차반응식인 경우에는 디스켓에 수록하여 둔다.

(8) 서브루틴 gcalc3는 완성된 3rd step 반응식으로부터, 反應형태가 1-10범위에 있는가 확인하고  $\Delta G < 10\text{kcal/mol}$ 이면 출력시킨다.

이상과 같은 서브루틴을 이용한 計算過程의 Block diagram을 [ 그림 4-13 ]에 보였는데, 각 過程마다 反應形態는 제한하였음에도 불구하고 많은 수의 反應이 있을 수 있었다. 이와같이 選定된 反應cycle은 실제 이용가능 여부를 하나 하나씩 실험적으로 확인해야 한다. 왜냐하면 反應이 실제 가능하다 하더라도 反應速度가 매우 느리게 진행되는 경우, 高壓에서의 反應인 경우 또는 有毒性 물질인 경우 등 여러가지 문제가 있을 수 있기 때문이다.



[ 그림 4-13 ] 計算 過程

#### 4. 結 果

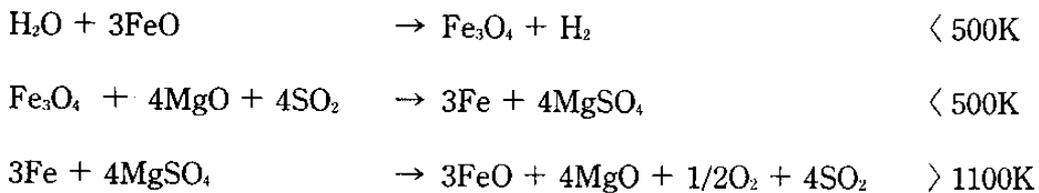
본 프로그램을 수행하는데 있어서 필요한 데이터는 주로 JANAF Table<sup>52)</sup> 과, Barin과 Knache<sup>53)</sup>의 데이터를 이용하였으며, 재질의 부식성 및 안전성을 감안하여 우선 反應物을 다음의 <表 4-3>에서와 같이 일부만 選定하여 보았다.

〈表 4-3〉 프로그램 遂行結果 (例示된 데이터에 限함)

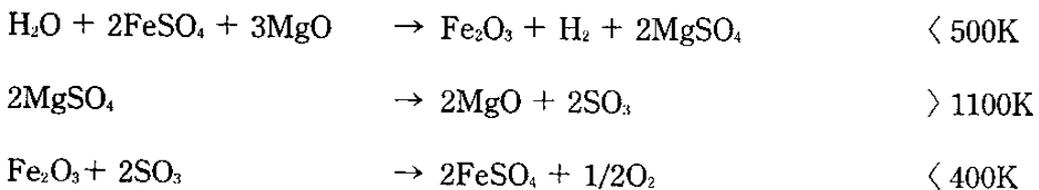
反應物質	C, CS <sub>2</sub> , Fe, FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, MgO, MgSO <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	
step	反應形態	反應갯수
1st	4	3
	5	2
	8	17
	9	43
	10	29
3 step cycle	(1st 4, 5, 8, 9, 10) (2nd 1 - 10) (3rd 1 - 10)	36

이상의 〈表 4-3〉에서 보는 바와 같이 계산상 가능성이 있는 反應式은 많이 있을 수 있으며, 그중 대표적인 例를 수록하여 보면 다음과 같다.

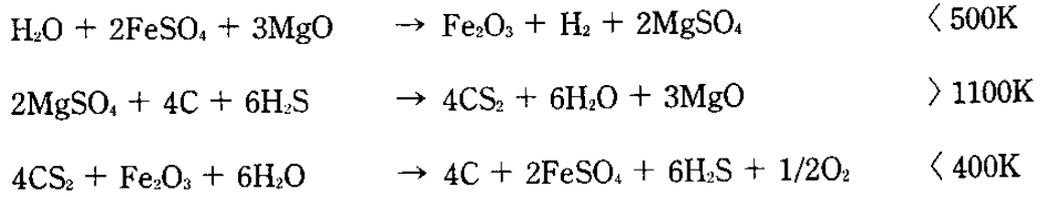
Case 1 :



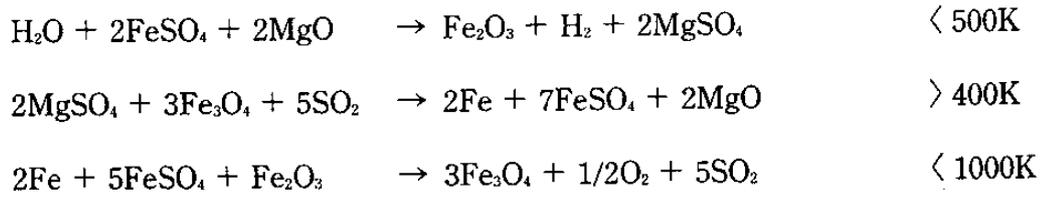
Case 2 :



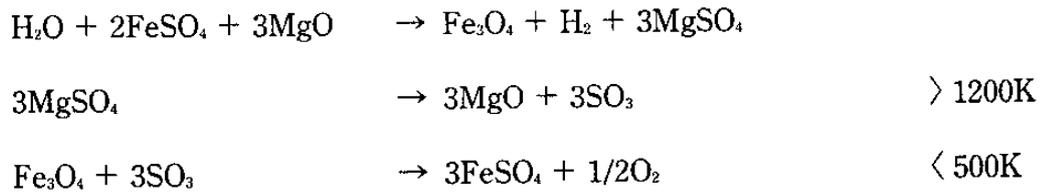
Case 3 :



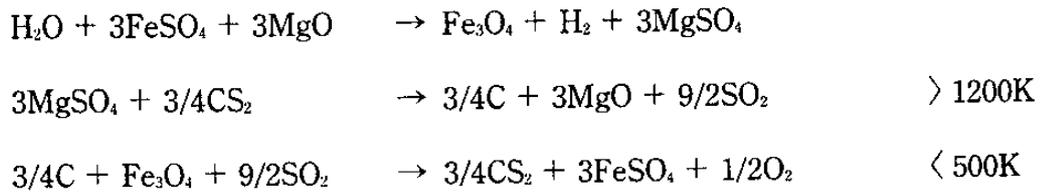
Case 4 :



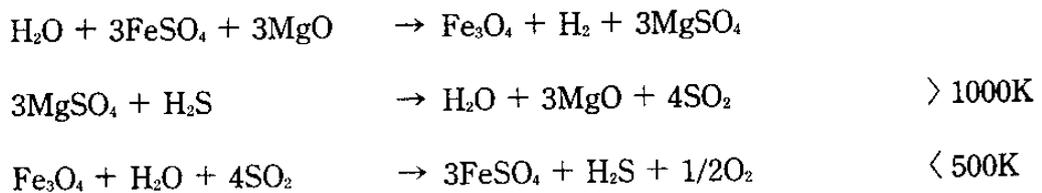
Case 5 :



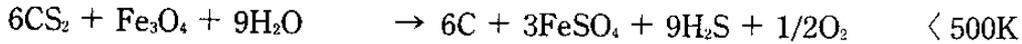
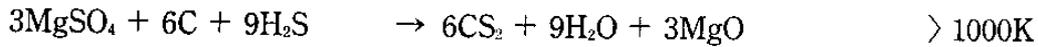
Case 6 :



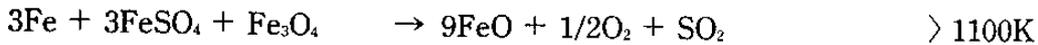
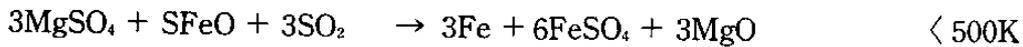
Case 7 :



Case 8 :



Case 9 :



一次年度 研究에 이어서 二次年度에서도 많은 熱力學데이터를 보완하여 새로운 사이클을 찾는 작업을 계속해 나갈 것을 계획하고 있으며, 이를 바탕으로 공정흐름도, 熱力學 特性值計算 等の 過程을 통하여 실제 운용 가능성을 조사해 나갈 것이다.

本 研究에서 작성한 프로그램과 이용 가능한 熱力學 데이터를 附錄 2에 收錄하여 두었다.

## 第五章 水素製造 基礎實驗

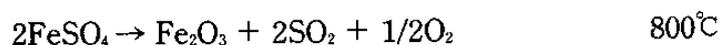
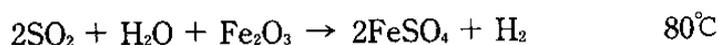
### 第一節 基礎實驗 反應의 選定

第四章에서 살펴본 바와 같이 현재까지 提案되고 있는 熱力學사이클의 수는 200여 가지를 넘고 있으나 이들중 實驗室的으로 研究되어진 化學反應은 많지 않다. 이는 대부분의 反應이 硫黃, 할로젠, 알칼리 또는 알칼리土類 金屬 等과 같은 腐蝕性이 큰 물질이 사용되고 있으며 反應溫度도 대부분 500°C를 넘는 高溫이어서 실제로 實驗을 하는데 어려움이 따르기 때문인 것으로 判斷된다.

本 研究에서는 비교적 낮은 溫度에서 化學反應이 일어나는 두가지의 單位反應을 選定하고 이들의 反應이 提案된 조건에서 실제로 가능한가를 살펴보았다.

#### 1. 물, 酸化鐵 그리고 아황산가스와의 反應

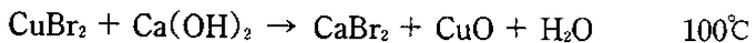
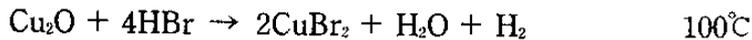
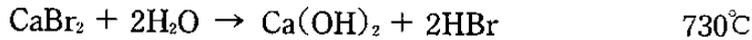
이 反應은 附錄 1中的 2段階 熱化學사이클중에서 8번째의 첫번째 化學反應으로 전체 사이클의 反應式은 다음과 같다.



프랑스의 原子力省에 의해 提出된 特許로서 P. Courvoisier와 P. Lessart에 의해 提案되었다.<sup>48)</sup>

## 2. 산화제일구리와 브롬화수소와의 反應

이 反應은 4段階 熱化學사이클중 Mark 1C사이클의 水素生成 單位反應으로 전체 사이클의 反應式은 다음과 같다.



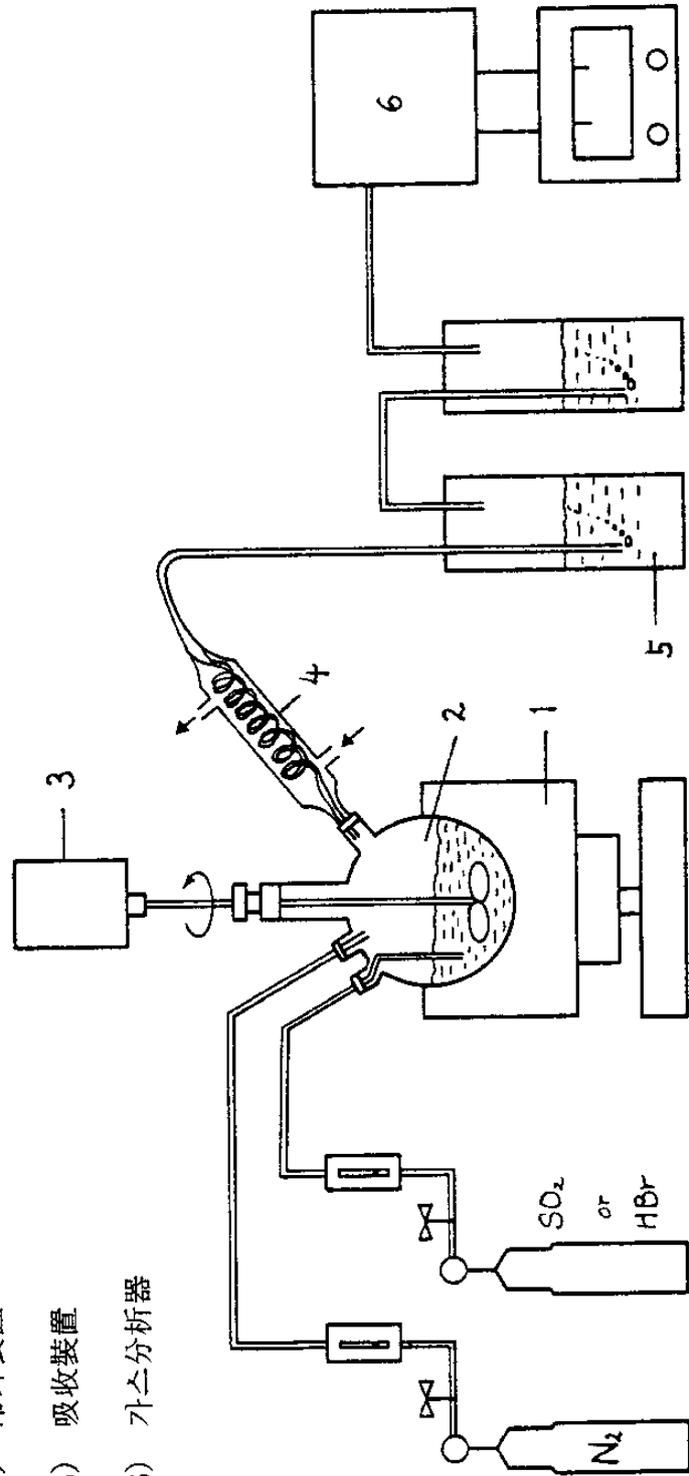
## 第二節 實驗裝置

單位 化學反應의 일반적인 實驗을 위하여 氣體, 液體 및 固體狀態의 모든 反應物을 사용할 수 있는 [그림 5-1]과 같은 實驗裝置로 構成하였다.

### 1. 加熱裝置

反應溫度를 調節하기 위하여는 加熱裝置가 필요하며, 本 實驗에서는  $450^\circ\text{C}$  까지 溫度를 올릴 수 있는 맨틀형 加熱器를 사용하였다. 溫度調節은 熱電帶를 이용한 별도의 自動溫度 調節裝置를 製作, 이용하였고, 또한 高溫에서 의 反應을 위하여  $1000^\circ\text{C}$ 까지 溫度를 올릴 수 있는 원통형 電氣爐를 製作하였다.

- (1) 加熱裝置
- (2) 反應器
- (3) 攪拌器
- (4) 冷卻裝置
- (5) 吸收裝置
- (6) 가스分析器



( 그림 5 - 1 ) 單位 化學反應 實驗裝置

## 2. 反應器

耐蝕 및 耐熱성이 필요한 化學反應器는 파이렉스와 석영으로 만들어서 각기 溫度範圍에 맞는 것을 사용토록 하였다. 反應器의 상부는 네개의 가지가 달린 것으로 攪拌器用, 反應物導入과 生成物の 排出, 熱電帶의 設置 등으로 사용토록 하였으며, Glass Joint方式으로 연결하였다.

## 3. 攪拌器

化學反應의 促進을 위하여 反應器내에 攪拌器를 設置하였으며, 攪拌能力은 0에서 1200rpm의 性能을 가지고 있다.

## 4. 冷却裝置

反應器에서 일어나는 化學反應物 특히 물의 蒸發減少를 防止하기 위하여, 또한 排出가스의 冷却을 위한 것으로 그라함 콘덴서를 이용하였다.

## 5. 吸收裝置

反應後 생성되는 生成物 가운데 가스分析을 위하여 불필요한 化合物을 除去할 목적으로 設置하였다.

## 6. 가스分析器

化學反應 결과 얻어지는 水素 및 酸素의 量을 測定하기 위한 것으로,

本 實驗에서는 Gas Chromatograph와 水素 15-1500ppm, 酸素 1000ppm까지  
分析이 가능한 별도의 電氣化學式 分析器를 이용하였다.

GC의 分析條件은 다음과 같다.

Carrier gas	: Ar
Carrier gas flow rate	: 30cc/min
TCD temperature	: 70°C
Column temperature	: 60°C
Column	: Molecular sieve 5A, 45/60 mesh, 2m × 1/8"
Current	: 60 mA

## 7. 反應物

本 實驗에 사용한 試藥 및 가스類는 다음과 같다.

酸化鐵( $Fe_2O_3$ ) : Fisher Scientific Co.의 것으로 Fisher Certified級 試藥.

酸化第一銅( $Cu_2O$ ) : Aldrich Chemical Co.의 것으로 純度 96.4%

브롬化水素(HBr) : Fluka Co.의 것으로 純度 99.8%以上

水酸化나트륨(NaOH) : 一般 試藥級

水酸化칼륨(KOH) : 一般 試藥級

窒素가스( $N_2$ ) : 99.99%以上

亞黃酸가스( $SO_2$ ) : 99.99%以上

알곤가스(Ar) : 99.999%以上. Gas Chromatograph의 Carrier Gas로 사용

### 第三節 實驗方法

#### 1. 물, 酸化鐵 그리고 亞黃酸가스와의 反應

本 單位化學反應 實驗을 위하여 먼저 [그림 5-1]의 實驗裝置에서 反應器에 酸化鐵( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 粉末과 물을 넣고 攪拌器로 攪拌하면서 亞黃酸가스( $\text{SO}_2$ )를 注入하였다. 反應 生成物의 강제 排出을 위하여 窒素가스로 계속 Purging 시키고, 反應物인 물의 蒸發 減少를 防止하기 위하여 冷却裝置를 通過하도록 하였다. 吸收裝置에는 未反應의 亞黃酸가스를 吸收시키기 위하여 가성소다溶液을 充塡하였으며, 吸收裝置를 통과한 氣體는 Gas Chromatograph 또는 가스分析器로 分析하였다.

- 1) 實驗 A : 酸化鐵 100gr, 물 500gr, 反應溫度  $80^\circ\text{C}$ , 窒素流量 60cc/min, 亞黃酸가스 25cc/min., 反應時間 1時間
- 2) 實驗 B : 實驗 A와 같은 條件이며, 亞黃酸가스의 流量을 65cc/min.으로 調整함.
- 3) 實驗 C : 實驗 A와 같은 條件이며, 反應溫度를  $100^\circ\text{C}$ 로 調整함.
- 4) 實驗 D : 實驗 B와 같은 條件이며, 反應溫度를  $100^\circ\text{C}$ 로 調整함.
- 5) 實驗 E : 酸化鐵 100gr, 묽은황산(1:10) 300gr, 反應溫度  $80^\circ\text{C}$ , 窒素流量 60cc/min, 反應時間 1時間
- 6) 實驗 F : 實驗 E와 같은 條件이며, 亞黃酸가스의 流量을 65cc/min.으로 함.

## 2. 酸化第一銅과 브롬화수소와의 反應

[그림 5-1]의 反應器에 酸化第一銅 粉末을 넣고 브롬화수소와의 反應을 容易하게 하기 위하여 反應生成物이 되는 물을 가하고, 攪拌하면서 브롬화수소 氣體를 注入하였다. 생성가스는 酸化鐵에서의 反應에서와 같이 窒素로 Purging하면서 冷却裝置와 吸收裝置를 通過시켰으며, 吸收裝置에는 未反應의 브롬화수소를 吸收시키기 위하여 水酸化칼륨 溶液을 充塡하였고, 吸收裝置를 通過한 氣體는 Gas Chromatograph로 分析하였다.

- 1) 實驗 G : 酸化第一銅 100gr, 물 300gr, 反應溫度 100°C, 窒素流量 60cc/min., 브롬화수소의 流量 30cc/min.
- 2) 實驗 H : 實驗 G와 같은 條件이며, 브롬화수소의 流量을 60cc/min.으로 調整함.

## 第四節 實驗結果

### 1. 물, 酸化鐵 그리고 亞黃酸가스와의 反應

實驗 A부터 實驗 F까지 여섯차례의 實驗을 행하였으며, 實驗結果는 <表 5-1>과 같다.

表에서 보는 바와 같이 實驗 A,B,C,D에서처럼 反應物로서 물을 그대로 사용한 경우는 亞黃酸가스의 流量이나 反應溫度를 올려도 水素가 발생하지 않는다. 實驗 E에서는 酸化鐵의 反應을 促進하기 위하여 1N 黃酸溶液을 사용하여 反應을 시켰는 바 酸素가 발생하였고, 實驗 F이 상태에서 亞黃酸

가스를 注入한 결과 酸素의 발생은 점차 減少하여 약간의 시간이 경과된 후에는 酸素의 發生이 中止되었으며, 水素의 生成도 觀察되지 않았다.

本 單位化學反應의 履行 與否를 알아보기 위해서는 反應物의 濃度 및 溫度를 調節하고 이에따른 追加적인 實驗이 필요하다. 實驗 A-F는 常壓의 條件에서 遂行되었으며, 亞黃酸가스의 濃度を 증가시키고 反應溫度를 올리기 위해서는 反應壓力을 올려야 하지만 實驗裝置의 未備로 이를 遂行하지 못하였다. 그러나, 컴퓨터 프로그램을 통하여 찾아낸 1차 반응식중 위 반응과 관련한 계산 결과는 <表 5-2>에서 보는 바와 같이 1mol의 水素를 만드는 것보다 1mol의 H<sub>2</sub>S를 발생시키는 것이 깁스자유에너지 변화로 볼 때 더욱 쉬운 반응이라는 것을 알 수 있어, H<sub>2</sub>보다는 H<sub>2</sub>S가 발생된 것으로 예측할 수 있겠다.

<表 5-1> 물, 酸化鐵 그리고 亞黃酸가스와의 反應實驗 結果

實驗	反應 條件	實驗 結果
A	80°C, SO <sub>2</sub> 30cc/min., N <sub>2</sub> 60cc/min.	水素가 生成되지 않았음
B	80°C, SO <sub>2</sub> 60cc/min., N <sub>2</sub> 60cc/min.	水素가 生成되지 않았음
C	100°C, SO <sub>2</sub> 30cc/min., N <sub>2</sub> 60cc/min.	水素가 生成되지 않았음
D	100°C, SO <sub>2</sub> 60cc/min., N <sub>2</sub> 60cc/min.	水素가 生成되지 않았음
E	80°C, dil. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> 60cc/min.	酸素 發生
F	80°C, dil. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + SO <sub>2</sub> 60cc/min., N <sub>2</sub> 60cc/min.	酸素, 水素가 發生되지 않았음

<表 5-2> 물, 酸化鐵, 亞黃酸가스와의 反應에서 깁스자유에너지 變化(kcal)

반응식 / 온도 (K)	300	500	700	900	1100	1300
H <sub>2</sub> O + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2SO <sub>2</sub> → 2FeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	-18	-17	1	38	98	170
H <sub>2</sub> O + 3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 7SO <sub>2</sub> → 6FeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> S	-100	-141	-123	-47	103	292

## 2. 酸化第一銅과 브롬化水素와의 反應

[그림 5-1]의 實驗裝置를 이용하여 두차례의 實驗을 實施하였으며, 앞서의 實驗結果와는 달리 水素의 發生이 觀察되었다.

實驗 G에서는 대략 8.5%의 水素가 發生되는 것이 確認되었으며, 브롬化 水素의 流量을 增加시킨 實驗 H의 경우 水素 發生量이 9.6%로 增加되었다.

## 第六章 結 論

금번의 研究는 五次年度의 研究中 一次年度의 것으로 研究内容에 의거 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 장차 代替에너지源으로서 水素의 사용은 必然的이며, 最近 地球의 環境 汚染 加速化에 따라 現在의 에너지시스템은 化石에너지에서 水素에너지 등의 代替에너지로 轉換되어야 한다.
2. 水素에너지의 實用化는 무엇보다도 먼저 값싼 水素製造技術이 開發되어야 하며, 化石燃料가 아닌 물로부터의 水素製造는 熱化學法 또는 混成化學法에 의한 製造가 바람직한 방법이다.
3. 既存의 提案된 熱化學사이클을 整理, 分析한 結果 230餘個에 달하였으며, 이들중 現在 研究中이거나 實用化가 推進中인 중요한 사이클에 대해 研究, 檢討를 행하였다.
4. 熱化學사이클을 構成하는 컴퓨터 프로그램을 作成하여 새로운 사이클의 開發을 試圖하였으며, 二次年度에 補完研究를 계속할 예정이다.
5. 熱化學사이클에 의한 製造技術을 습득하기 위하여 一次年度엔 우선 두 가지의 單位 化學反應을 選定하고 이들 反應에 대한 基礎實驗을 행하였다.

이상에서 얻은 결과를 토대로 二次年度에는 몇가지 基礎적인 化學反應實驗을 繼續할 예정이며, 既存의 熱化學사이클중에서 가장 유망한 製造方法을 選定하거나 새로운 製造方法의 開發을 摸索하고, 이들중 最終 開發方法을 選定하여 熱化學法에 의한 水素製造技術의 모델을 鼎立한다.

## 參 考 文 獻

1. Carl-Jochen Winter, Joachim Nitsch(Eds.), "Hydrogen as an Energy Carrier", Springer-Verlag (1986).
2. Kenneth E.Cox, K. D. Williamson(Eds.), "Hydrogen : Its Technology and Implications", Vol.1-5, CRC Press (1977)
3. 太田時南, 金吉煥譯, "水素에너지", 21世紀文化社 (1988)
4. C. E. Bamberger, D.M. Richardson, *Cryogenics*, 16, 197 (1976)
5. C. E. Bamberger, *Cryogenics*, March, 170 (1978)
6. S. Yalcin, *Int. J. Hydrogen Energy*, 14, 551 (1989)
7. G.E. Beghi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 6, 555 (1981).
8. Kirk-Othmer, *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 3rd Ed. (1978).
9. 國內 水素製造業所 現況, 한국가스안전공사 (1990)
10. T. Nejat Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 99 (1987)
11. "Overview : Energy Outlook to the Year 2000", Chevron Corp. (1987)
12. M. A. Elliot, N. C. Turner, *Cherm. Soc. 163rd Nat. Meet.*, Boston, 13 Apr. (1972)
13. 松野太郎, 氣象研究 Note, No.160, 161 (1988)
14. 西岡秀三, 省에너지, 40, (13), 2 (1988)
15. 獨逸 宇宙航空研究所 (1986)
16. Walter Seifritz, *Int. J. Hydrogen Energy*, 14, 717 (1989)
17. W.H. Avery, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 761(1988)

18. T. Nejat Veziroglu, Proceedings of the Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conference, Plenum Press, New York (1975)
19. Proc. 1st World Hydrogen Energy Conference(WHEC), Miami, USA, Pergamon Press (1976)
20. Proc. 2nd WHEC, Zurich, Switzerland, Pergamon Press (1978)
21. Proc. 3rd WHEC, Tokyo, Japan, Pergamon Press (1980)
22. Proc. 4th WHEC, California, USA, Pergamon Press (1982)
23. Proc. 5th WHEC, Toronto, Canada, Pergamon Press (1984)
24. Proc. 6th WHEC, Vienna, Austria, Pergamon Press (1986)
25. Proc. 7th WHEC, Moscow, URSS, Pergamon Press (1982)
26. E. Bilgen, Int. J. Hydrogen Energy, 9, 53 (1984)
27. H. Kameyama, K. Yoshida, Int. J. Hydrogen Energy, 6, 567 (1981)
28. Yoji Imai, Susumu Mizuta, Hiroji Nakauchi, Boshoku Gijutsu, 35, 230 (1986)
29. James E. Funk, Robert M. Reinstrom, I & EC Process Design and Development, 5, 337 (1966)
30. 水素에너지, 1, 韓國水素에너지學會 (1989)
31. 日本金屬學會會報 第27卷, 第2號, 110 (1988)
32. 田川博章, JAERI-M 6421, 日本原子力研究所 (1976)
33. E. Bilgen, C. Bilgen, Int. J. Hydrogen Energy, 7, 637 (1982)
34. Robert F. Gould(Ed.), "Advances in Chemistry Series", Am. Chem. Society (1977)
35. J.L. Russell, et. al., Proc. 1st WHEC, p. 1A-105 (1978)
36. G.E. Russell, et. al., Proc. 3rd WHEC, p. 243 (1980)
37. K.F. Knoche, J.E. Funk, M. Roth, "Direct Dissociation of Hydrogen Iodide-an

Alternative to the General Atomic Proposal”, Institute for “Technische Thermodynamik”, RWTH Aachen

38. H. Kameyama, K. Yoshida, Proc, 2nd WHEC, p. 829 (1978)
39. H. Yoshioka, T. Nakayama, H. Kameyama, K. Yoshida, Proc. 5th WHEC, p. 413 (1984)
40. T. Aochi, Y. Tadokoro, K. Yoshida, H. Kameyama, M. Nobue, T. Yamaguchi, Hydrogen Energy Progress VI, 2, 663 (1985)
41. K. Yoshida, H. Kameyama, et. al., Int. J. Hydrogen Energy, 15, 171 (1990)
42. Susumu Mizuta, Toshiya Kumagai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1939 (1982)
43. Y. Sindo, N. Ito, et. al., Int. J. Hydrogen Energy, 9, 695(1984)
44. S. Mizuta, T. Kumagai, Int. J. Hydrogen Energy, 10, 651 (1985)
45. E. Bilgen, R.K. Joels, Int. J. Hydrogen Energy, 10, 143 (1985)
46. R. Carty, K. Cox, J. Funk, et. al., Int. J. Hydrogen Energy 2, 17 (1977)
47. 令井庸二, 水傳進, 中内博二, Boshoku Gijutsu, 35, 230 (1986)
48. P. Courvoisier, P. Lessart, Fr. Patent Appl, 2,294,125(July 9, 1976) to Commissariat a l'Energie Atomique
49. K. Yoshida, H. Kameyama, K. Toquchi, Int. J. Hydrogen Energy, 1, 123 (1976)
50. K.F. Knoche, J. Schubert, VDI-Forschungsh.m 549, 25 (1972)
51. H. Kameyama, K. Yoshida, D. Kunii, The Chemical Engineering Journal, 11, 223 (1976)
52. JANAF Thermochemical Tables, 3rd Edn., prepared by Dow Chem. Co., National Bureau of Standard (1971)
53. I. Barin, O. Knache, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer, Berlin (1973)

## 〈 研 究 發 表 〉

年 月	發 表 題 目	發 表 者	講 演 會 또는 發 表 誌 名
89. 5	國策研究開發事業 細部推進 計劃 樹立研究(에너지 분야)	정덕영 심규성의	科學技術處 研究報告書(1989)
89. 6	물로부터 水素製造技術에 관한 研究	심규성	에너지 R & D, 제11권, 2호, 5 (1989)
89. 11	熱化學法에 의한 水素製造	심규성	水素에너지, 제1권, 제1호, 55 (1989)
90. 4	水素에너지 展望 및 研究動向	심규성	Proc. 2nd SICHEM, S-3(1990)

## 附錄 1 既存 熱化學사이클의 整理, 分析

### 1. 段階別 熱化學사이클

1.1 二段階 사이클

1.2 三段階 사이클

1.3 四段階 사이클

1.4 五段階 사이클

1.5 六段階 사이클

1.6 七段階 사이클

1.7 八段階 사이클

〈參 考 文 獻〉

### 2. 熱化學사이클의 分類

2.1 構成 成分元素에 따른 總體的인 分類

2.2 사이클 構成成分에 따른 分類

2.3 使用 金屬元素에 따른 分類

2.4 使用 非金屬元素에 따른 分類

1. 段階別 熱化學사이클

1.2 二段階 사이클

No.1 - No.17		17 cycles		
No.	Process	Chemical Reaction	Ref.	
		Temp. °C	Rel.	
1	Muravlev(USSR)	1. $Fe_3O_4 \longrightarrow 3FeO + 1/2O_2$ 2. $3FeO + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2$	2200 400	1
2	Hallett-Air Products 1965(US)	1. $H_2O + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 1/2O_2$ 2. $2HCl \longrightarrow H_2 + Cl_2$ (electrolysis)	700 300	1,2
3	Westinghouse(US)	1. $SO_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2 + H_2SO_4$ (electrolysis) 2. $H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + 1/2O_2$	77 850-950	1,29
4	S, S(Cd)	1. $SO_2 + H_2O + CdO \longrightarrow CdSO_4 + H_2$ 2. $CdSO_4 \longrightarrow CdO + SO_2 + 1/2O_2$	Max. <1300K	5 3,4
5	S, S(Co)	1. $SO_2 + H_2O + CoO \longrightarrow CoSO_4 + H_2$ 2. $CoSO_4 \longrightarrow CoO + SO_2 + 1/2O_2$	Max. <1300K	4 3,4
6	S, S(Co)	1. $3SO_2 + 2H_2O + Co_3O_4 \longrightarrow 3CoSO_4 + 2H_2$ 2. $3CoSO_4 \longrightarrow Co_3O_4 + 3SO_2 + O_2$	Max. 1200K	5 3,4
7	S, S(Fe)	1. $SO_2 + H_2O + FeO \longrightarrow FeSO_4 + H_2$ 2. $FeSO_4 \longrightarrow FeO + SO_2 + 1/2O_2$	Max. 1300K	4 3,4
8	S, S(Fe)	1. $2SO_2 + H_2O + Fe_2O_3 \longrightarrow 2FeSO_4 + H_2$ 2. $2FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + 1/2O_2$	80 800	7 40
9	S, S(Fe)	1. $3SO_2 + 2H_2O + Fe_3O_4 \longrightarrow 3FeSO_4 + 2H_2$ 2. $3FeSO_4 \longrightarrow Fe_3O_4 + 3SO_2 + O_2$	Max. 1300K	6,7,8 3,4

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
10	S, S(Mn)	1. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{MnO} \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2$ 2. $\text{MnSO}_4 \longrightarrow \text{MnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	Max. 1250K	4	3, 4
11	S, S(Mn)	1. $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2$ 2. $3\text{MnSO}_4 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{O}_2$	Max. 1200K	6, 10	3, 4
12	S, S(Ni)	1. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NiO} \longrightarrow \text{NiSO}_4 + \text{H}_2$ 2. $\text{NiSO}_4 \longrightarrow \text{NiO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	Max. <1300K	4	3, 4
13	S, S(Zn)	1. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ 2. $\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	Max. <1300K	4	3, 4
14	Hg, Hg	[1. $\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HgO} + \text{H}_2$ ] 2. $\text{HgO} \longrightarrow \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$	Max. 520K		5, 6
15	TOKOSHI-3	1. $2\text{CuCl} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{CuCl}_2$ (electrolysis) 2. $2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CuCl} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	25. 400		7
16	Liao Xiaoyuan	1. $2\text{KNO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{KI} + 2\text{NO} + \text{O}_2$ 2. $2\text{NO} + 3/2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2$ (elec.)	Max. 1000K		8
17	Cd, Cd	1. $\text{Cd} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CdO} + \text{H}_2$ [2. $\text{CdO} \longrightarrow \text{Cd} + 1/2\text{O}_2$	Max. 1500K		5, 6, 7

1.2 三段階 사이클

		No.18 - No.71		54 cycles	
No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
18	Julich Center EOS (West Germany)	1. $3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$	200		1,5,27
		2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeSO}_4 \longrightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	800		
		3. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 \longrightarrow 3\text{FeSO}_4 + 3\text{FeO}$	200		
19	Mark-9 (Italy)	1. $6\text{FeCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$	450	21,41	1,5,23
		2. $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Cl}_2 + 12\text{HCl} \longrightarrow 6\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	150		
		3. $6\text{FeCl}_3 \longrightarrow 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2$	420		
20	General Atomic (US)	1. $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{NaOH} \longrightarrow 3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	1140	23,40	1
		2. $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{NaOH} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	530		
		3. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	1470		
21	Euratom 1972 (Italy)	1. $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$	700	2,19	1,2,5
		2. $2\text{HCl} + 2\text{FeCl}_2 \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2$	600		
		3. $\text{FeCl}_3 \longrightarrow \text{FeCl}_2 + 1/2\text{Cl}_2$	350		
22	GIRIO (Japan)	1. $3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HBr} + \text{H}_2$		19,21	1
		2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr} \longrightarrow 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$			
		3. $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr} + 1/2\text{O}_2$			
23	Euratom 1970 De Beni (Italy)	1. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	700	20	1,5,30
		2. $\text{CO} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{C} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	250		
		3. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	1400		
24	Yokohama Mark-3 1973 (Japan)	1. $2\text{FeSO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + 2\text{HI} (\text{photolysis})$		28	1,5,21,31
		2. $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	425		
		3. $2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	250		
25	Fe, Fe(Cl)	1. $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	Max.	22	3,9
		2. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} \longrightarrow 3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	1600K		
		3. $3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 3\text{Fe} + 6\text{HCl}$			

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
26	Fe, Fe(Cl)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>9\text{FeO} + 9\text{Fe} + 15\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{Fe}_3\text{O}_4 + 15\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} \longrightarrow 6\text{FeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2</math></li> <li>3. <math>6\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2 \longrightarrow 3\text{FeO} + 3\text{Fe} + 12\text{HCl}</math></li> </ol>	Max. 1300K	25	3, 10
27	Fe, Fe(K)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{KOH} \longrightarrow 6\text{KFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{KFeO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{KOH} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3</math></li> <li>3. <math>3\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1700K	20	3, 11
28	I, Fe(S)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2</math> (electrolysis)</li> <li>2. <math>2\text{FeSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HI}</math> (photolysis)</li> <li>3. <math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2</math> (elec.)</li> </ol>		24	3, 12
29	I, Fe(S)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{FeSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HI}</math> (photolysis)</li> <li>3. <math>\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2</math> (elec.)</li> </ol>	425	28	3, 12
30	S, S(Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3</math></li> <li>3. <math>\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1200K	8	3, 13
31	IGT	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{CrCl}_3 \longrightarrow 2\text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> <li>3. <math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	200 800 700	2	1, 5, 7, 32
32	Cr, Cr(K)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{K}_2\text{CrO}_4 + 5/2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 5\text{KOH}</math></li> <li>3. <math>2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KOH} \longrightarrow 2\text{K}_3\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1200K	33	3, 14
33	Cr, Cr(Sr)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Sr}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{Sr}_2\text{CrO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{SrCrO}_4 + 4/3\text{Sr}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2/3\text{Sr}_6(\text{CrO}_4)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>3. <math>2\text{Sr}_2\text{CrO}_4 + 2/3\text{Sr}_6(\text{CrO}_4)_3\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{SrCrO}_4 + 16/3\text{Sr}(\text{OH})_2</math></li> </ol>	Max. 1300K	32	3, 15

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
34	Shell Process (US)	$6\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 3\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{H}_2$ $\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CuSO}_4$ $2\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuSO}_4 \longrightarrow 6\text{Cu} + 4\text{SO}_2$	500 300 500		1
35	(US)	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$ $2\text{CuCl} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2$ $2\text{CuCl}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$	700 200	15	1
36	(US)	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$ $2\text{CuCl} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2$ $2\text{CuCl}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$ (electrolysis)	700 200 300	35	1,2,5
37	GIRIO (Japan)	$2\text{CuI} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CuO} + 2\text{NH}_4\text{I}$ $2\text{CuO} + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{CuI} + \text{O}_2$ $2\text{NH}_4\text{I} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2$			1
38	Hitachi (Japan)	$2\text{NH}_4\text{I} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2$ $2\text{NaI} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{NaI} + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2$	400-500 25 600-700	37	1
39	Gaz de France (French)	$2\text{KOH} + 2\text{K} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{K}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KOH} + 1/2\text{O}_2$ $2\text{K}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$			1,5,33
40	Mark-2 1972 (Italy)	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2 + \text{nH}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{NaOH} + 2\text{MnO}_2$ $2\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$	800	20	1,5,23
41	Mark-8 (Italy)	$6\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$ $3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} \longrightarrow 6\text{MnCl}_2 + 3\text{MnO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	700 100 900	19,22	1,5,23

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
42	LASL-4 (US)	1. $2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{LiOH} \longrightarrow 3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ 2. $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{LiOH} + 3\text{Mn}_2\text{O}_3$ 3. $\text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	500-700 25-80 800-1000	20,40	1,5,29
43	Argonne (US) 1973 (Japan)	1. $\text{LiNO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiNO}_3 + 2\text{HI}$ 2. $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 3. $\text{LiNO}_3 \longrightarrow \text{LiNO}_2 + 1/2\text{O}_2$	27 427 427	24	1,5,34
44	General Atomic Co. San Diego (US)	1. $2\text{EuO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ 2. $\text{I}_2 + \text{SrO} \longrightarrow \text{SrI}_2 + 1/2\text{O}_2$ 3. $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{SrI}_2 \longrightarrow 2\text{EuO} + \text{I}_2 + \text{SrO}$	390 323		1
45	Mark-1S (Italy)	1. $\text{SrBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SrO} + 2\text{HBr}$ 2. $\text{Hg} + 2\text{HBr} \longrightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$ 3. $\text{SrO} + \text{HgBr}_2 \longrightarrow \text{SrBr}_2 + \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$	800 200 500		1,5,23
46	(US)	1. $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$ 2. $2\text{Hg} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{HgCl} + \text{H}_2$ 3. $2\text{HgCl} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{Cl}_2$ (electrolysis)	700 300 500	36	1
47	GIRIO (Japan)	1. $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{I}_2 + 6\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 2(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4 + 4\text{NH}_4\text{I}$ 2. $2(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4 \longrightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 3. $4\text{NH}_4\text{I} \longrightarrow 4\text{NH}_3 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2$			1
48	Sourian Gaz de France 1972 (French)	1. $\text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{SnO}_2$ 2. $2\text{SnO}_2 \longrightarrow 2\text{SnO} + \text{O}_2$ 3. $2\text{SnO} \longrightarrow \text{SnO}_2 + \text{Sn}$	400 1700 700		1,5,35
49	Miura (Japan)	1. $1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2\text{Sb}_2\text{O}_4 + 2\text{HI}$ 2. $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 3. $1/2\text{Sb}_2\text{O}_4 \longrightarrow 1/2\text{Sb}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$	5 425 950-1000	24	1

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
50	Funk (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li><math>2\text{TaCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{TaCl}_3 + \text{H}_2</math></li> <li><math>2\text{TaCl}_3 \longrightarrow 2\text{TaCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> </ol>	700 300	36	1,5,36
51	Osaka Instl. of Tech. 1975 (Japan)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{NH}_4\text{I} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2</math></li> <li><math>\text{BaI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}</math></li> <li><math>\text{BaCO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{BaI}_2 + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	400-500	38	1
52	LASL-3	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{U}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \longrightarrow 3\text{UO}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2</math></li> <li><math>3\text{UO}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 3\text{UO}_3 + 3\text{CO}_2</math></li> <li><math>3\text{UO}_3 \longrightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>			1
53	Cd, Cd	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{H}_2</math> (electrolysis)</li> <li><math>\text{Cd}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CdO} + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li><math>\text{CdO} \longrightarrow \text{Cd} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1500K	17	3,16
54	Ce, Cl	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + (4-2x)\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CeO}_2 + 6\text{HCl} + \text{H}_2</math></li> <li><math>2\text{CeO}_2 + 8\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + (4-2x)\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>		2	3,17
55	C, S	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2</math></li> <li><math>\text{CO}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>			3,18
56	I, I	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2</math></li> <li><math>6\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 10\text{HI} + 2\text{HIO}_3</math></li> <li><math>2\text{HIO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + 5/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 700K	24,57	3,19
57	I, S General Atomic (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}</math></li> <li><math>2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	77 425 850-950	55,56,59	1,3,20

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
58	Julich-2, THEME S-3 39 (US)	1. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 + 2\text{HI}$ 2. $\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 3. $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	230 925 425	57	1,5,7,27
59	Mark-13 (Italy)	1. $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ 2. $2\text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ (electrolysis) 3. $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	77 77 850-950	57	1
60	Yokohama Mark-7 (Japan)	1. $2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{I}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 6\text{FePO}_4 + 6\text{HI}$ (photo.) 2. $6\text{HI} \longrightarrow 3\text{H}_2 + 3\text{I}_2$ 3. $6\text{FePO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_3(\text{PO}_4)_2 + 3/2\text{O}_2$ (electrolysis)	425	24	21
61	Ag,S 九州大, (Japan)	1. $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ (electrolysis) 2. $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2$ 3. $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$			22
62	Fe,S 京大, (Japan)	1. $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2$ 2. $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \longrightarrow 3\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 3. $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$		59	22
63	I, KNO <sub>3</sub> 岩手大, (Japan)	1. $2\text{KNO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{KI} + 2\text{NO} + 2\text{O}_2$ 2. $3\text{NO} + 3/2\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{NO}_2$ 3. $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$		16	22
64	Bi, Cl	1. $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$ 2. $2\text{HCl} + 2\text{BiCl}_2 \longrightarrow 2\text{BiCl}_3 + \text{H}_2$ 3. $\text{BiCl}_3 \longrightarrow \text{BiCl}_2 + 1/2\text{Cl}_2$		21	5,24
65	C, Co	1. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ 2. $\text{CO} + 3\text{CoO} \longrightarrow \text{C} + \text{Co}_3\text{O}_4$ 3. $\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$	Max. 1200K	23	5,25

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
66	C, Mn	$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ $CO + 2Mn_2O_4 \longrightarrow C + 3Mn_2O_3$ $3Mn_2O_3 \longrightarrow Mn_3O_4 + 1/2O_2$	Max. 1250K	23, 65	5, 25
67	Cr, Cr	$Cr_2O_3 + 4Ba(OH)_2 \longrightarrow 2Ba_2CrO_4 + 3H_2O + H_2$ $2BaCrO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba_3(CrO_4)_2 + H_2O + 1/2O_2$ $2Ba_2CrO_4 + Ba_3(CrO_4)_2 + 5H_2O \longrightarrow Cr_2O_3 + 2BaCrO_4 + 5Ba(OH)_2$	Max. 1200K		5, 26
68	Hg, Cl	$H_2O + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 1/2O_2$ $2HgCl + 2HCl \longrightarrow 2HgCl_2 + H_2$ $2HgCl_2 \longrightarrow 2HgCl + Cl_2$		36	5, 24
69	I, Cu	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ $I_2 + Cu + H_2O \longrightarrow 2HI + CuO$ $CuO \longrightarrow Cu + 1/2O_2$	Max. 1300K	49	5, 27
70	S, S(Mg)	$H_2S \longrightarrow S + H_2$ $S + SO_2 + MgO + H_2O \longrightarrow MgSO_4 + H_2S$ $MgSO_4 \longrightarrow MgO + SO_2 + 1/2O_2$	Max. 1400K		5, 28
71	U, U(Sr)	$Sr_2UO_4 + 2Sr(OH)_2 \longrightarrow (SrO)_3SrUO_4 + H_2O + H_2$ $(SrO)_3SrUO_4 + 2H_2O \longrightarrow SrOSrUO_4 + 2Sr(OH)_2$ $SrOSrUO_4 \longrightarrow Sr_2UO_4 + 1/2O_2$	Max. 900K		5, 29

1.3 四段階 사이클

No.72 - No.137 66 cycles

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
72	B-1, Institute of Gas Technology (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2</math></li> <li><math>2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}</math></li> <li><math>2\text{FeCl}_3 \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	850 230 330 850	19	1,5
73	UT-3 University of Tokyo (Japan)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaO} + 2\text{HBr}</math></li> <li><math>\text{CaO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CaBr}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li><math>\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr} \longrightarrow 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2</math></li> <li><math>3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HBr} + \text{H}_2</math></li> </ol>	700-750 500-600 200-300 550-600	22,45	1,7,75
74	IGT C-5 (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2</math></li> <li><math>2\text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3</math></li> <li><math>3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_3</math></li> <li><math>\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	125 725 925 925	30	1,7
75	Mark-4 (Italy)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li><math>2\text{HCl} + \text{S} + 2\text{FeCl}_2 \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S}</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2</math></li> <li><math>\text{FeCl}_3 \longrightarrow \text{FeCl}_2 + 1/2\text{Cl}_2</math></li> </ol>	800 100 800 420	21,70	1,7
76	Mark-6 (Italy)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li><math>2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2</math></li> <li><math>2\text{CrCl}_3 + 2\text{FeCl}_2 \longrightarrow 2\text{CrCl}_2 + 2\text{FeCl}_3</math></li> <li><math>\text{FeCl}_3 \longrightarrow \text{FeCl}_2 + 1/2\text{Cl}_2</math></li> </ol>	800 170 700 420	31,75	1,5,7
77	C, Cl(Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2</math></li> <li><math>\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{FeO} + \text{Cl}_2 + \text{CO}</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li><math>\text{FeO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}</math></li> </ol>	Max. <1300K	21,55	3,37

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
78	C, Cl (Mn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{MnCl}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{MnO} + \text{Cl}_2 + \text{CO}</math></li> <li>3. <math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{MnO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}</math></li> </ol>	Max. <1300K	77	3, 7, 37, 38
79	C, S (Al)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li>3. <math>\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 1/3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_4</math></li> <li>4. <math>1/3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \longrightarrow 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. <1200K		3, 39
80	C, S (Co)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li>3. <math>\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + 1/3\text{Co}_2\text{O}_3 \longrightarrow 1/3\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_4</math></li> <li>4. <math>1/3\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \longrightarrow 1/3\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. <1200K	79	3, 39
81	C, S (Cu)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li>3. <math>\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{CuO} \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{CH}_4</math></li> <li>4. <math>\text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{CuO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. <1200K	79	3, 39
82	C, S (Mn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li>3. <math>\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow 1/3\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_4</math></li> <li>4. <math>1/3\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \longrightarrow 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. <1200K	79	3, 39
83	C, S (Ni)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li>3. <math>\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + 1/3\text{Ni}_2\text{O}_3 \longrightarrow 1/3\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_4</math></li> <li>4. <math>1/3\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3 \longrightarrow 1/3\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. <1200K	79	3, 39

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
84	C, S(Sn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li>3. <math>\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{SnO} \longrightarrow \text{SnSO}_4 + \text{CH}_4</math></li> <li>4. <math>\text{SnSO}_4 \longrightarrow \text{SnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. <1200K	79	3,39
85	C, S(Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li>3. <math>\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{ZnO} \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{CH}_4</math></li> <li>4. <math>\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. <1200K	79	3,39
86	Hallett Air Products 1965 (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{HCl} + 2\text{FeCl}_2 \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>3. <math>\text{FeCl}_3 + 2\text{NO} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{NOCl}</math></li> <li>4. <math>2\text{NOCl} \longrightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2</math></li> </ol>	700 200 176 150	21	1
87	Fe, Cl	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 9\text{Cl}_2 \longrightarrow 6\text{FeCl}_3 + 4\text{O}_2</math></li> <li>3. <math>6\text{FeCl}_3 \longrightarrow 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2</math></li> <li>4. <math>6\text{HCl} + 3/2\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2</math></li> </ol>	Max. <1300K	19	3,41
88	Fe, Cl	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>3. <math>3\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{FeO} + 6\text{HCl}</math></li> <li>4. <math>\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1200K	1,18,72	3,42
89	LASL-2	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}</math></li> <li>2. <math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>1. <math>2\text{CrBr}_2 + 2\text{HBr} \longrightarrow 2\text{CrBr}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{CrBr}_3 \longrightarrow 2\text{CrBr}_2 + \text{Br}_2</math></li> </ol>	100 900 400 800	31,59	1,5,7

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
90	Mark-1 (Italy)	$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HBr}$ $\text{Hg} + 2\text{HBr} \longrightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$ $\text{HgBr}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{CaBr}_2 + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$	730 250 200 600	14,45,73	1,5,7
91	Mark-1C (Italy)	$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HBr}$ $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{HBr} \longrightarrow 2\text{CuBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CuBr}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{CaBr}_2 + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CuO} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	730 100 100 900	14,45,73	1,5,7
92	TOKOSHI-1 (Japan)	$6\text{CaO} + 6\text{I}_2 \longrightarrow \text{Ca(IO}_3)_2 + 5\text{CaI}_2$ $\text{Ca(IO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaO} + \text{I}_2 + 5/2\text{O}_2$ $5\text{CaI}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 10\text{HI} + 5\text{CaO}$ $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	100 600 600 500	56	1,5,7
93	Cu,Cl(Hg)	$2\text{CuCl} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CuCl}_2 + \text{H}_2$ $2\text{CuCl}_2 \longrightarrow 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$ $\text{MgO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{MgCl}_2 + 1/2\text{O}_2$ $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl}$	Max. 900K	35,73	3,43
94	Lawrence Livermore Univ. of Cali. LLL-2 (US)	$\text{MgSe} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2\text{Se}$ $2\text{H}_2\text{Se} \longrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{Se}$ $2\text{Se} + \text{Mg(OH)}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{Se} + 1/2\text{MgSe} + 1/2\text{MgSeO}_4$ $1/2\text{MgSeO}_4 \longrightarrow 1/2\text{MgSe} + \text{O}_2$	100 200 225		1,7
95	Argonne Nat. Lab. (US)	$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{NaBr} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Br}$ $\text{NaHCO}_3 \longrightarrow 1/2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{Br} + \text{Ag} \longrightarrow 1/2\text{H}_2 + \text{NH}_3 + \text{AgBr}$ $\text{AgBr} + 1/2\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Ag} + \text{NaBr} + 1/2\text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2$	27 127 477 727		1,7

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
96	Mark-2C (Italy)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>Mn_2O_3 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_2O \cdot MnO_2 + CO_2 + CO</math></li> <li><math>CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2</math></li> <li><math>2Na_2O \cdot MnO_2 + nH_2O + 2CO_2 \longrightarrow 2Na_2CO_3(aq) + 2MnO_2</math></li> <li><math>2MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3 + 1/2O_2</math></li> </ol>	850 500 100 600	40	1,7
97	LLL-3 (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2CsOH + (x+1)/2O_2 \longrightarrow 2CsO_x + H_2O</math></li> <li><math>CsO_x + (x+y)Hg \longrightarrow CsHg_y + xHgO</math></li> <li><math>xHgO \longrightarrow Hg_y + x/2O_2</math></li> <li><math>CsHg_y + H_2O \longrightarrow Hg_y + CsOH + 1/2H_2</math></li> </ol>	410 300 477 320		1,5,7
98	Astrojet- Central (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2H_2O + 2Cs \longrightarrow 2CsOH + H_2</math></li> <li><math>2CsOH + 3/2O_2 \longrightarrow 2CsO_2 + H_2O</math></li> <li><math>2CsO_2 \longrightarrow Cs_2O + 3/2O_2</math></li> <li><math>Cs_2O \longrightarrow 2Cs + 1/2O_2</math></li> </ol>	410 300 477 320		1,5,7
99	GE (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2VCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2VCl_3 + H_2</math></li> <li><math>4VCl_3 \longrightarrow 2VCl_4 + 2VCl_2</math></li> <li><math>2VCl_4 \longrightarrow 2VCl_5 + Cl_2</math></li> <li><math>H_2O + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 1/2O_2</math></li> </ol>	25 700 25 700	100	1,5
100	Mark-3 (Italy)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + 1/2O_2</math></li> <li><math>2HCl + 2VCl \longrightarrow 2VOCl_2 + H_2</math></li> <li><math>4VOCl_2 \longrightarrow 2VOCl + 2VOCl_3</math></li> <li><math>2VOCl_3 \longrightarrow 2VOCl_2 + Cl_2</math></li> </ol>	800 170 600 200	99	1,5,7
101	LASL	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2H_2O + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + H_2</math> (electrolysis)</li> <li><math>H_2SO_4 + Bi_2O_3 \longrightarrow Bi_2O_3SO_4 + H_2O</math></li> <li><math>Bi_2O_3SO_4 \longrightarrow Bi_2O_3 + SO_3</math></li> <li><math>SO_3 \longrightarrow SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	77 77 650-900		1

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
102	Ce, Cl	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{CeOCl} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CeO}_2 + 2\text{HCl} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{CeO}_2 + 8\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2</math></li> <li>3. <math>2\text{CeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CeOCl} + 4\text{HCl}</math></li> <li>4. <math>\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	100		3, 17, 44
103	Ce, S(Br)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{CeBr}_3\text{H}_2\text{O} + (4-2x)\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CeO}_2 + 6\text{HBr} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{CeO}_2 + 8\text{HBr} \longrightarrow 2\text{CeBr}_3\text{H}_2\text{O} + (4-2x)\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2</math></li> <li>3. <math>\text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}</math></li> <li>4. <math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1200K	54, 59	3, 44
104	Eu, Cl(Co)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{EuCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{EuCl}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{EuCl}_3 \longrightarrow 2\text{EuCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> <li>3. <math>\text{CoO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CoCl}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoO} + 2\text{HCl}</math></li> </ol>	Max. 1200K	134	3, 45
105	Eu, Cl(Mg)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{EuCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{EuCl}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{EuCl}_3 \longrightarrow 2\text{EuCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> <li>3. <math>\text{MgO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{MgCl}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl}</math></li> </ol>	Max. 1120K	104	3, 45
106	Eu, Cl(Ni)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{EuCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{EuCl}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{EuCl}_3 \longrightarrow 2\text{EuCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> <li>3. <math>\text{NiO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NiCl}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NiO} + 2\text{HCl}</math></li> </ol>	Max. 1120K	104	3, 45
107	Sm, Cl(Co)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{SmCl}_2 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{SmCl}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{SmCl}_3 \longrightarrow 2\text{SmCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> <li>3. <math>\text{CoO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CoCl}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoO} + 2\text{HCl}</math></li> </ol>	Max. 2000K	104	3, 45

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
108	Sm, Cl (Mg)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2SmCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2SmCl_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2SmCl_3 \longrightarrow 2SmCl_2 + Cl_2</math></li> <li>3. <math>MgO + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>MgCl_2 + H_2O \longrightarrow MgO + 2HCl</math></li> </ol>	Max. 2000K	107	3,45
109	Sm, Cl (Ni)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2SmCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2SmCl_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2SmCl_3 \longrightarrow 2SmCl_2 + Cl_2</math></li> <li>3. <math>NiO + Cl_2 \longrightarrow NiCl_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>NiCl_2 + H_2O \longrightarrow NiO + 2HCl</math></li> </ol>	Max. 2000K	107	3,45
110	Sm, Cl (Y)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2SmCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2SmCl_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2SmCl_3 \longrightarrow 2SmCl_2 + Cl_2</math></li> <li>3. <math>YO + Cl_2 \longrightarrow YCl_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>YCl_2 + H_2O \longrightarrow YO + 2HCl</math></li> </ol>	Max. 2000K	107	3,45
111	Yb, Cl (Mg)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2YbCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2YbCl_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2YbCl_3 \longrightarrow 2YbCl_2 + Cl_2</math></li> <li>3. <math>MgO + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>MgCl_2 + H_2O \longrightarrow MgO + 2HCl</math></li> </ol>	Max. 1320K	104	3,45
112	Yb, Cl (Co)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2YbCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2YbCl_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2YbCl_3 \longrightarrow 2YbCl_2 + Cl_2</math></li> <li>3. <math>CoO + Cl_2 \longrightarrow CoCl_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>CoCl_2 + H_2O \longrightarrow CoO + 2HCl</math></li> </ol>	Max. 1320K	111	3,45
113	Yb, Cl (Ni)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2YbCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2YbCl_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2YbCl_3 \longrightarrow 2YbCl_2 + Cl_2</math></li> <li>3. <math>NiO + Cl_2 \longrightarrow NiCl_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>NiCl_2 + H_2O \longrightarrow NiO + 2HCl</math></li> </ol>	Max. 1320K	111	3,45

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
114	Yb, Cl(Y)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2YbCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2YbCl_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2YbCl_3 \longrightarrow 2YbCl_2 + Cl_2</math></li> <li>3. <math>Yb + Cl_2 \longrightarrow YbCl_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>YCl_2 + H_2O \longrightarrow Yb + 2HCl</math></li> </ol>	Max. 1320K	111	3, 45
115	S, S(Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>H_2S \longrightarrow 1/2S_2 + H_2</math> ( <math>1/2S</math> )</li> <li>2. <math>3/2SO_2 + ZnO \longrightarrow 1/2S + ZnSO_4</math></li> <li>3. <math>ZnSO_4 + 0.143SO_3 \longrightarrow ZnO + SO_2 + 1/2O_2 + 0.143SO_3</math></li> <li>4. <math>3/4S_2 + H_2O \longrightarrow H_2S + 1/2SO_2</math></li> </ol>	Max. 1144K	121	3, 5, 46
116	Ni, I(N, Na)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2NH_4I + Ni \longrightarrow NiI_2 + 2NH_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>NiI_2 \longrightarrow Ni + I_2</math></li> <li>3. <math>I_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaI + CO_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>2NaI + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Na_2CO_3 + 2NH_4I</math></li> </ol>	Max. 1100K	38	3, 47
117	Hg, Hg(C, I, K, N)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2NH_4I + Hg \longrightarrow 2NH_3 + HgI_2 + H_2</math></li> <li>2. <math>HgI_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2KI + Hg + CO_2 + 1/2O_2</math></li> <li>3. <math>2H_2O + 2NH_3 + 2CO_2 + 2KI \longrightarrow 2KHCO_3 + 2NH_4I</math></li> <li>4. <math>2KHCO_3 \longrightarrow K_2CO_3 + CO_2 + H_2O</math></li> </ol>	Max. 900K	116	3, 48
118	Ge, Co(S)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>Ge + H_2O \longrightarrow GeO + H_2</math></li> <li>2. <math>GeO + SO_2 \longrightarrow GeSO_3</math> or <math>(GeO + 3COO \longrightarrow Ge + Co_3O_4)</math></li> <li>3. <math>SO_3 + 3COO \longrightarrow SO_2 + Co_3O_4</math></li> <li>4. <math>Co_3O_4 \longrightarrow 3COO + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1100K		3, 49
119	Eu, Cl(Y)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2EuCl_2 + 2HCl \longrightarrow EuCl_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2EuCl_3 \longrightarrow EuCl_2 + Cl_2</math></li> <li>3. <math>1/3Y_2O_3 + Cl_2 \longrightarrow 2/3YCl_3 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>2/3YCl_3 + H_2O \longrightarrow 2HCl + 1/3Y_2O_3</math></li> </ol>	Max. 1120K	104	3, 45

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
120	I, S (C)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{HI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>3. <math>2\text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{HI}</math></li> <li>4. <math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1100K	57	3, 50
121	S, S	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>3/2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 1/2\text{SO}_2</math></li> <li>3. <math>3/2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{S}</math></li> <li>4. <math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>		57	3, 51
122	Ispra (Italy)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2</math> (electrolysis)</li> <li>2. <math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3</math></li> <li>3. <math>\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3</math></li> </ol>	800 800 25		1
123	Nat. Chem. Lab. for Industry (Japan)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{MgO} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4</math></li> <li>2. <math>\text{MgI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgO} + 2\text{HI} + 5\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>3. <math>\text{MgSO}_4 \longrightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2</math></li> </ol>	25 400 1000-1100 300-1000	57	22
124	CIS-Process (Japan)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{HI} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>2. <math>\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2</math></li> <li>3. <math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li>4. <math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> </ol>		79	52, 53

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
125	C.M. Hollabough	$1. \text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 1.2\text{SO}_2 + 4.8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \{[\text{La}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.4}][\text{La}_2(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 * 8\text{H}_2\text{O}]_{0.6}\}$ $2. \{[\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4]_{0.4}[\text{La}_2(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 * 8\text{H}_2\text{O}]_{0.6} + 0.6\text{I}_2 \longrightarrow \{[\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4]_{0.4}[\text{La}_2(\text{SO}_3)(\text{SO}_4)_2]_{0.6} + 1.2\text{HI} + 4.2\text{H}_2\text{O}\}$ $3. \{([\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4]_{0.4}[\text{La}_2(\text{SO}_3)(\text{SO}_4)_2]_{0.6} \longrightarrow \text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 1.2\text{SO}_2 + 0.3\text{O}_2$ $4. \text{HI} \longrightarrow 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{I}_2$			53
126	E.I. Onstott	$1. \text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 1.2\text{SO}_2 + 2.4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Pr}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_{0.4}\text{Pr}_2(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 * 4\text{H}_2\text{O}]_{0.6}$ $2. \{[\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4]_{0.4}[\text{Pr}_2(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 * 4\text{H}_2\text{O}]_{0.6} + 0.6\text{I}_2 \longrightarrow \{[\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4]_{0.4} * [\text{Pr}_2(\text{SO}_3)(\text{SO}_4)_2]_{0.6} + 1.2\text{HI} + 1.8\text{H}_2\text{O}\}$ $3. [\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4]_{0.4} * [\text{Pr}_2(\text{SO}_3)(\text{SO}_4)_2]_{0.6} \longrightarrow \text{Pr}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 1.2\text{SO}_2 + 0.3\text{O}_2$ $4. 1.2\text{HI} \longrightarrow 0.6\text{H}_2 + 0.6\text{I}_2$	340K 776K 1350K	125	54
127	Fe-S-Br (Japan)	$1. 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HBr} + \text{H}_2$ $2. \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HBr} \longrightarrow 3\text{FeBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ $3. \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ $4. \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	650 200 80 850	59	52
128	I-Mg cycle	$1. 6\text{MgO} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Mg}(\text{IO}_3)_2 + 5\text{MgI}_2$ $2. \text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \longrightarrow \text{MgO} + \text{I}_2 + 2.5\text{O}_2$ $3. 5\text{MgI}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{MgO} + 10\text{HI}$ $4. 10\text{HI} \longrightarrow 5\text{H}_2 + 5\text{I}_2$		123	52
129	Ag, Ag(Br, Sb)	$1. 2\text{Ag} + 2\text{HBr} \longrightarrow 2\text{AgBr} + \text{H}_2$ $2. \text{AgBr} + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{NaBr} + 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ $3. 2\text{NaBr} + 1/3\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + 2/3\text{SbBr}_3$ $4. 2/3\text{SbBr}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/3\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{HBr}$	Max. 800K		5, 24

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
130	Bi, S (Mg)	$1. H_2S + 2/3Bi \longrightarrow 1/3Sb_2O_3 + 2HBr$ $2. 1/3Bi_2S_3 \longrightarrow 2/3Bi + S$ $3. MgO + SO_2 + H_2O + S \longrightarrow MgSO_4 + H_2S$ $4. MgSO_4 \longrightarrow MgO + SO_2 + 1/2O_2$	Max. 1400K	123	5, 65
131	C, Mn (Na)	$1. CO + 3CO_2 + 8NaOH \longrightarrow 4Na_2CO_3 + 3H_2O + H_2$ $[2. 4Na_2CO_3 + Mn_2O_3 \longrightarrow 2(MnO_2 \cdot 2Na_2O) + 3CO_2 + CO]$ $3. 2(MnO_2 \cdot 2Na_2O) + (x+8)H_2O \longrightarrow 2Mn(OH)_4 + 8NaOH \cdot xH_2O$ $4. Mn(OH)_4 \longrightarrow Mn_2O_3 + 4H_2O + 1/2O_2$	Max. 1100K	96	5, 66
132	Cd, S	$1. H_2O + Cd \longrightarrow CdO + H_2$ $2. 4CdO + 4SO_2 \longrightarrow 3CdSO_4 + CdS$ $3. CdSO_4 \longrightarrow CdO + SO_2 + 1/2O_2$ $4. 2CdO + CdS \longrightarrow SO_2 + 3Cd$	Max. 1300K	4	5, 65
133	Eu, Cl	$1. 2EuCl_2 + 2HCl + 12H_2O \longrightarrow 2EuCl_3 \cdot 6H_2O + H_2$ $2. 2EuCl_3 \cdot 6H_2O \longrightarrow 2EuCl_3 + 12H_2O$ $3. 2EuCl_3 \longrightarrow 2EuCl_2 + Cl_2$ $4. Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + 1/2O_2$	Max. 1000K	104	5, 68
134	Hg, Hg (Br, Tl)	$1. Hg + HBr \longrightarrow HgBr_2 + H_2$ $2. HgBr_2 + 2TlOH \longrightarrow 2TlBr + HgO + H_2O$ $3. 2TlBr + 2H_2O \longrightarrow 2TlOH + 2HBr$ $4. HgO \longrightarrow Hg + 1/2O_2$	Max. 1100K	90	5, 24
135	Mn, Mn (C, Li)	$1. 2Mn_2O_4 + 3Li_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 6LiMnO_2 + 3CO_2 + H_2$ $2. 6LiMnO_2 + 6CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 6LiHCO_3 + 3Mn_2O_3$ $3. 3Mn_2O_3 \longrightarrow 2Mn_3O_4 + 1/2O_2$ $4. 6LiHCO_3 \longrightarrow 3Li_2CO_3 + 3CO_2 + 3H_2O$	Max. 1100K		5, 29

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
136	S, Cl (Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{S} + 2\text{HCl} + 2\text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{FeCl}_3</math></li> <li>3. <math>2\text{FeCl}_3 \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> <li>4. <math>\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1100K	21	5, 23
137	S, S (Ba, Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{BaS} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BaSO}_4 + 4\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{BaSO}_4 + 2\text{S} \longrightarrow \text{BaS} + 2\text{SO}_2</math></li> <li>3. <math>2\text{ZnO} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{ZnSO}_4 + \text{S}</math></li> <li>4. <math>\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1400K	85	5, 65

1.4 五段階 사이클

No.138 - No.206 69 cycles

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
138	Mark 7A (Italy)	1. $6FeCl_2 + 8H_2O \longrightarrow 2Fe_3O_4 + 12HCl + 2H_2$	650	139, 140	1, 5, 7
		2. $2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \longrightarrow 3Fe_2O_3$	350		
		3. $2Fe_2O_3 + 12HCl \longrightarrow 4Fe_2Cl_3 + 6H_2O$	120		
		4. $Fe_2O_3 + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3 + 3/2O_2$	1000		
		5. $6FeCl_3 \longrightarrow 6FeCl_2 + 3Cl_2$	420		
139	Mark 7B (Italy)	1. $6FeCl_2 + 8H_2O \longrightarrow 2Fe_3O_4 + 12HCl + 2H_2$	650	138, 140	1, 7
		2. $2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \longrightarrow 3Fe_2O_3$	350		
		3. $3Fe_2O_3 + 9Cl_2 \longrightarrow 6FeCl_3 + 9/2O_2$	1000		
		4. $6FeCl_3 \longrightarrow 6FeCl_2 + 3Cl_2$	420		
		5. $12HCl + 3O_2 \longrightarrow 6Cl_2 + 6H_2O$	400		
140	Mark 7 (Italy)	1. $6FeCl_2 + 8H_2O \longrightarrow 2Fe_3O_4 + 12HCl + 2H_2$	650	138, 139	1, 5, 7
		2. $2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \longrightarrow 3Fe_2O_3$	350		
		3. $3Fe_2O_3 + 18HCl \longrightarrow 6Fe_2Cl_3 + 3Cl_2$	120		
		4. $6FeCl_3 \longrightarrow 6FeCl_2 + 3Cl_2$	420		
		5. $3Cl_2 + 3H_2O \longrightarrow 6HCl + 3/2O_2$	800		
141	IGT A-2 (US)	1. $3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$	500	139	1, 7
		2. $Fe_3O_4 + 9/2Cl_2 \longrightarrow 3FeCl_3 + 2O_2$	1000		
		3. $3FeCl_3 \longrightarrow 3FeCl_2 + 3/2Cl_2$	350		
		4. $3FeCl_2 + 3H_2 \longrightarrow 3Fe + 6HCl$	1000		
		5. $6HCl + 3/2O_2 \longrightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$	500		
142	IGT 1969 (US)	1. $Fe + H_2O \longrightarrow FeO + H_2$	550		1
		2. $3FeO + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2$	950		
		3. $Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3FeO + CO_2$			
		4. $FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$			
		5. $2CO_2 \longrightarrow 2CO + O_2$	315		

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
143	West Germany	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>6CO + 6H_2O \longrightarrow 6CO + 6H_2</math></li> <li><math>6CO_2 + 6SO_2 + 6H_2O \longrightarrow 6CO + 6H_2SO_4</math></li> <li><math>6H_2SO_4 + 2Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O</math></li> <li><math>2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 6SO_3</math></li> <li><math>6SO_3 \longrightarrow 6SO_2 + 3O_2</math></li> </ol>	3-450 3-450 (150atm) 5-600 800	1	1
144	GE Agnes (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>3FeCl_2 + 4H_2O \longrightarrow FeO_4 + 6HCl + H_2</math></li> <li><math>Fe_3O_4 + 8HCl \longrightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O</math></li> <li><math>2FeCl_3 \longrightarrow 2FeCl_2 + Cl_2</math></li> <li><math>Cl_2 + Mg(OH)_2 \longrightarrow MgCl_2 + 1/2O_2 + H_2O</math></li> <li><math>MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl</math></li> </ol>	450-750 100-110 300 50-90	1, 5, 7, 72	1, 5, 7, 72
145	National Chem. Lab. (Japan)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>I_2 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HI</math></li> <li><math>MgO + H_2SO_4 + 2HI \longrightarrow MgSO_4 + MgI_2</math></li> <li><math>MgI_2 + nH_2O \longrightarrow MgO + 2HI + nH_2O</math></li> <li><math>MgSO_4 \longrightarrow MgO + SO_2 + 1/2O_2</math></li> <li><math>2HI \longrightarrow H_2 + I_2</math></li> </ol>	77 77 400 995 995	1	1
146	GE Beulah (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>Cu + 2HCl \longrightarrow 2CuCl + H_2</math></li> <li><math>4CuCl \longrightarrow 2CuCl_2 + 2Cu</math></li> <li><math>2CuCl \longrightarrow 2CuCl + Cl_2</math></li> <li><math>Cl_2 + Mg(OH)_2 \longrightarrow MgCl_2 + H_2O + 1/2O_2</math></li> <li><math>MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl</math></li> </ol>	100 30-100 500-600 80 350	1, 5, 7	1, 5, 7
147	Mark 6C (Italy)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>Cl_2 + H_2O \longrightarrow 2HCl + 1/2O_2</math></li> <li><math>2HCl + 2CrCl_2 \longrightarrow 2CrCl_3 + H_2</math></li> <li><math>2CrCl_3 + 2FeCl_2 \longrightarrow 2CrCl_2 + 2FeCl_3</math></li> <li><math>2FeCl_3 + 2CuCl \longrightarrow 2FeCl_2 + 2CuCl_2</math></li> <li><math>2CuCl_2 \longrightarrow CuCl + Cl_2</math></li> </ol>	800 170 700 150	1, 5, 7	1, 5, 7

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
148	Lawrence Livermore Lab. (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{ZnO} + \text{Se} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{ZnSe} + \text{ZnSO}_4</math></li> <li><math>\text{ZnSe} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{Se}</math></li> <li><math>\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnO} + 2\text{HCl}</math></li> <li><math>\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{Se} \longrightarrow \text{Se} + \text{H}_2</math></li> </ol>	630 77 630 930 460		1
149	Mark 5 (Italy)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{HBr}</math></li> <li><math>\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2</math></li> <li><math>2\text{HBr} + \text{Hg} \longrightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2</math></li> <li><math>\text{HgBr}_2 + \text{CaO} + \text{nH}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaBr}_2(\text{aq}) + \text{HgO}</math></li> <li><math>\text{HgO} \longrightarrow \text{Hg} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	600 900 250 200 600	150	1,5,7,23
150	Mark 1B (Italy)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}</math></li> <li><math>2\text{HBr} + \text{Hg}_2\text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HgBr}_2 + \text{H}_2</math></li> <li><math>\text{HgBr}_2 + \text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Br}_2</math></li> <li><math>\text{HgBr}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaBr}_2 + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li><math>\text{HgO} \longrightarrow \text{Hg} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	730 120 120 200 600	149	1,7
151	Argonne-2 (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{KNO}_3(\text{l}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{KI}(\text{s}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})</math></li> <li><math>2\text{NO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3(\text{aq})</math></li> <li><math>2\text{HNO}_3(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})</math></li> <li><math>2\text{KI}(\text{aq}) + 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{KNO}_3(\text{aq}) + 2\text{NH}_4\text{I}(\text{aq})</math></li> <li><math>2\text{NH}_4\text{I}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2</math></li> </ol>	500 25 25 25 500		1,5,7,73
152	LLL-1 (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{K}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{Se}</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{Se} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Se}</math></li> <li><math>3/2\text{Se} + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{Se} + 1/2\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li><math>\text{V}_2\text{O}_4 + 1/2\text{SeO}_2 \longrightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 1/2\text{Se}</math></li> <li><math>\text{V}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{V}_2\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	100 200 700 327 500		1,5,7,69

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
153	LLL-4 (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2</math></li> <li><math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li><math>\text{CH}_3\text{OH} + \text{As}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{As}_2\text{O}_6</math></li> <li><math>1/2\text{As}_2\text{O}_6 \longrightarrow 1/2\text{As}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li><math>1/2\text{As}_2\text{O}_3 + 1/2\text{As}_2\text{O}_6 \longrightarrow \text{As}_2\text{O}_4</math></li> </ol>	700 230 227 700 450	79	5,7,69
154	C, S	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>\text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2</math></li> <li><math>\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 \longrightarrow 4\text{CO} + 8\text{H}_2</math></li> <li><math>\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_4</math></li> <li><math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1200K	79,153	3,50,55
155	As, S(Cd)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{AsH}_3 \longrightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2</math></li> <li><math>6\text{CdO} + 2\text{As} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Cd}_3\text{As}_2 + 3\text{CdSO}_4</math></li> <li><math>4\text{CdSO}_4 \longrightarrow 4\text{CdO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li><math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li><math>\text{Cd}_3\text{As}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{CdSO}_4 + 2\text{AsH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K		3,56
156	As, S(Co)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{AsH}_3 \longrightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2</math></li> <li><math>6\text{CoO} + 2\text{As} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Co}_3\text{As}_2 + 3\text{CoSO}_4</math></li> <li><math>4\text{CoSO}_4 \longrightarrow 4\text{CoO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li><math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li><math>\text{Co}_3\text{As}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{CoSO}_4 + 2\text{AsH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155	3,56
157	As, S(Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2\text{AsH}_3 \longrightarrow 2\text{As} + 3\text{H}_2</math></li> <li><math>6\text{FeO} + 2\text{As} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{As}_2 + 3\text{FeSO}_4</math></li> <li><math>4\text{FeSO}_4 \longrightarrow 4\text{FeO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li><math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li><math>\text{Fe}_3\text{As}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{FeSO}_4 + 2\text{AsH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155	3,56

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
158	As, S (Mn)	1. $2AsH_3 \rightarrow 2As + 3H_2$	Max. 1000K	155	3, 56
		2. $6MnO + 2As + 3SO_2 \rightarrow Mn_3As_2 + 3MnSO_4$			
		3. $4MnSO_4 \rightarrow 4MnO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2$			
		4. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$			
		5. $Mn_3As_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3MnSO_4 + 2AsH_3$			
159	As, S (Ni)	1. $2AsH_3 \rightarrow 2As + 3H_2$	Max. 1000K	155	3, 56
		2. $6NiO + 2As + 3SO_2 \rightarrow Ni_3As_2 + 3NiSO_4$			
		3. $4NiSO_4 \rightarrow 4NiO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2$			
		4. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$			
		5. $Ni_3As_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3NiSO_4 + 2AsH_3$			
160	As, S (Zn)	1. $2AsH_3 \rightarrow 2As + 3H_2$	Max. 1000K	155	3, 56
		2. $6ZnO + 2As + 3SO_2 \rightarrow Zn_3As_2 + 3ZnSO_4$			
		3. $4ZnSO_4 \rightarrow 4ZnO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2$			
		4. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$			
		5. $Zn_3As_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3ZnSO_4 + 2AsH_3$			
161	Bi, S (Cd)	1. $2BiH_3 \rightarrow 2Bi + 3H_2$	Max. 1000K	155	3, 56
		2. $6CdO + 2Bi + 3SO_2 \rightarrow Cd_3Bi_2 + 3CdSO_4$			
		3. $4CdSO_4 \rightarrow 4CdO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2$			
		4. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$			
		5. $Cd_3Bi_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CdSO_4 + 2BiH_3$			
162	Bi, S (Co)	1. $2BiH_3 \rightarrow 2Bi + 3H_2$	Max. 1000K	155, 161	3, 56
		2. $6CoO + 2Bi + 3SO_2 \rightarrow Co_3Bi_2 + 3CoSO_4$			
		3. $4CoSO_4 \rightarrow 4CoO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2$			
		4. $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$			
		5. $Co_3Bi_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CoSO_4 + 2BiH_3$			

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
163	Bi, S(Fe)	$\begin{aligned} & \longrightarrow 2\text{Bi} + 3\text{H}_2 \\ 1. & 2\text{BiH}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{Bi}_2 + 3\text{FeSO}_4 \\ 2. & 6\text{FeO} + 2\text{Bi} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow 4\text{FeO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \\ 3. & 4\text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 4. & \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{FeSO}_4 + 2\text{BiH}_3 \\ 5. & \text{Fe}_3\text{Bi}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$	Max. 1000K	155, 161	3, 56
164	Bi, S(Mn)	$\begin{aligned} & \longrightarrow 2\text{Bi} + 3\text{H}_2 \\ 1. & 2\text{BiH}_3 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{Bi}_2 + 3\text{MnSO}_4 \\ 2. & 6\text{MnO} + 2\text{Bi} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow 4\text{MnO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \\ 3. & 4\text{MnSO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 4. & \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{MnSO}_4 + 2\text{BiH}_3 \\ 5. & \text{Mn}_3\text{Bi}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$	Max. 1000K	155, 161	3, 56
165	Bi, S(Ni)	$\begin{aligned} & \longrightarrow 2\text{Bi} + 3\text{H}_2 \\ 1. & 2\text{BiH}_3 \longrightarrow \text{Ni}_3\text{Bi}_2 + 3\text{NiSO}_4 \\ 2. & 6\text{NiO} + 2\text{Bi} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow 4\text{NiO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \\ 3. & 4\text{NiSO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 4. & \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{NiSO}_4 + 2\text{BiH}_3 \\ 5. & \text{Ni}_3\text{Bi}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$	Max. 1000K	155, 161	3, 56
166	Bi, S(Zn)	$\begin{aligned} & \longrightarrow 2\text{Bi} + 3\text{H}_2 \\ 1. & 2\text{BiH}_3 \longrightarrow \text{Zn}_3\text{Bi}_2 + 3\text{ZnSO}_4 \\ 2. & 6\text{ZnO} + 2\text{Bi} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow 4\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \\ 3. & 4\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 4. & \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{ZnSO}_4 + 2\text{BiH}_3 \\ 5. & \text{Zn}_3\text{Bi}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$	Max. 1000K	155, 161	3, 56
167	C, Cl(Fe)	$\begin{aligned} & \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \\ 1. & \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2/3\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{CO} \\ 2. & 2\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \\ 3. & \text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \\ 4. & \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2/3\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ 5. & 1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \end{aligned}$	Max. 1300K	77	3, 37

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
168	C, Cl (Mn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2/3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4/3\text{HCl} \longrightarrow 2/3\text{MnO}_2 + 2/3\text{MnCl}_2 + 2/3\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>3. <math>2/3\text{MnO}_2 \longrightarrow 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/6\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>2/3\text{MnCl}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow 1/3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} + 2/3\text{Cl}_2</math></li> <li>5. <math>2/3\text{Cl}_2 + 2/3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4/3\text{HCl} + 1/3\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1300K	167	3, 37
169	Ce, Cl (C)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CeO}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{CeO}_2 + 8\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2</math></li> <li>3. <math>\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>4. <math>2\text{CeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CeOCl} + 6\text{HCl}</math></li> <li>5. <math>3\text{CeOCl} + 3\text{CO}_2 \longrightarrow \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{CeCl}_3</math></li> </ol>			3, 44
170	Cr, Co (Br)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{CrBr}_2 + 2\text{HBr} \longrightarrow 2\text{CrBr}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{CrBr}_3 \longrightarrow 2\text{CrBr}_2 + \text{Br}_2</math></li> <li>3. <math>4\text{CoO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CoBr}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4</math></li> <li>4. <math>\text{Co}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>5. <math>\text{CoBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CoO} + 2\text{HBr}</math></li> </ol>	Max. 1320K		3, 45
171	Cr, Mn (Br)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{CrBr}_2 + 2\text{HBr} \longrightarrow 2\text{CrBr}_3 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>2\text{CrBr}_3 \longrightarrow 2\text{CrBr}_2 + \text{Br}_2</math></li> <li>3. <math>3\text{MnO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{MnBr}_2 + \text{MnO}_2</math></li> <li>4. <math>\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{MnO} + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>5. <math>\text{MnBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO} + 2\text{HBr}</math></li> </ol>	Max. 1400K	170	3, 45
172	Fe, Cl	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{*} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>3. <math>2\text{FeCl}_3 \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2</math></li> <li>4. <math>3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 3\text{Fe} + 6\text{HCl}</math></li> <li>5. <math>\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1300K	167	3, 41

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
173	Fe, Cl	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} + 1/2\text{Cl}_2 \longrightarrow 3\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>3. <math>3\text{FeCl}_3 \longrightarrow 3\text{FeCl}_2 + 3/2\text{Cl}_2</math></li> <li>4. <math>3\text{FeCl}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 3\text{Fe} + 6\text{HCl}</math></li> <li>5. <math>\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1300K	172	3, 57
174	Fe, S(C)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>3/2\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/4\text{FeS}_2 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>3/4\text{FeS}_2 + 1/4\text{S}_2 + 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3/2\text{FeS} + 1/2\text{SO}_2</math></li> <li>3. <math>3/2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{HSO}_4 + 1/2\text{S} + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>4. <math>\text{CH}_3\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1200K		3, 50
175	I, I (Ba, C, Fe, N)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>3/2\text{HI} \longrightarrow 3/4\text{I}_2 + 3/4\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>3/4\text{FeI}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/2\text{HI} + 1/4\text{H}_2</math></li> <li>3. <math>2\text{NH}_4\text{I} + 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3/4\text{FeI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 1/4\text{I}_2</math></li> <li>4. <math>\text{BaI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}</math></li> <li>5. <math>\text{BaCO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{BaI}_2 + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1100K		3, 58
176	I, I (Ba, C, Mg, N)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>3/2\text{HI} \longrightarrow 3/4\text{I}_2 + 3/4\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>3/4\text{MgI}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/4\text{Mg}_3\text{O}_4 + 3/2\text{HI} + 1/4\text{H}_2</math></li> <li>3. <math>2\text{NH}_4\text{I} + 1/4\text{Mg}_3\text{O}_4 \longrightarrow 3/4\text{MgI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 1/4\text{I}_2</math></li> <li>4. <math>\text{BaI}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}</math></li> <li>5. <math>\text{BaCO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{BaI}_2 + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1100K	175	3, 58
177	P, S	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{H}_3\text{PO}_4 + 1/2\text{S} \longrightarrow 1/4\text{P}_4\text{O}_6 + 1/2\text{SO}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>3. <math>1/4\text{P}_4\text{O}_6 + 3/2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_3</math></li> <li>4. <math>3/2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{S}</math></li> <li>5. <math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>			3, 51

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
178	S, S(C, Mn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>3/2\text{S} + \text{MnCO}_3 \longrightarrow \text{MnS} + \text{CO}_2 + 1/2\text{SO}_2</math></li> <li>3. <math>\text{MnS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{S}</math></li> <li>4. <math>3/2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{S}</math></li> <li>5. <math>\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1100K	3	3, 59
179	Sb, S(Cd)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{SbH}_3 \longrightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{CdO} + 2\text{Sb} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Cd}_3\text{Sb}_2 + 3\text{CdSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{CdSO}_4 \longrightarrow 4\text{CdO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Cd}_3\text{Sb}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{CdSO}_4 + 2\text{SbH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155	3, 56
180	Sb, S(Co)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{SbH}_3 \longrightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{CoO} + 2\text{Sb} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Co}_3\text{Sb}_2 + 3\text{CoSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{CoSO}_4 \longrightarrow 4\text{CoO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Co}_3\text{Sb}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{CoSO}_4 + 2\text{SbH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 179	3, 56
181	Sb, S(Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{SbH}_3 \longrightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{FeO} + 2\text{Sb} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{Sb}_2 + 3\text{FeSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{FeSO}_4 \longrightarrow 4\text{FeO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Fe}_3\text{Sb}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{FeSO}_4 + 2\text{SbH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 179	3, 56
182	Sb, S(Mn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{SbH}_3 \longrightarrow 2\text{Sb} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{MnO} + 2\text{Sb} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{Sb}_2 + 3\text{MnSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{MnSO}_4 \longrightarrow 4\text{MnO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Mn}_3\text{Sb}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{MnSO}_4 + 2\text{SbH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 179	3, 56

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
183	Sb, S(Ni)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2SbH_3 \rightarrow 2Sb + 3H_2</math></li> <li>2. <math>6NiO + 2Sb + 3SO_2 \rightarrow Ni_3Sb_2 + 3NiSO_4</math></li> <li>3. <math>4NiSO_4 \rightarrow 4NiO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2</math></li> <li>4. <math>SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4</math></li> <li>5. <math>Ni_3Sb_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3NiSO_4 + 2SbH_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 179	3, 56
184	Sb, S(Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2SbH_3 \rightarrow 2Sb + 3H_2</math></li> <li>2. <math>6ZnO + 2Sb + 3SO_2 \rightarrow Zn_3Sb_2 + 3ZnSO_4</math></li> <li>3. <math>4ZnSO_4 \rightarrow 4ZnO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2</math></li> <li>4. <math>SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4</math></li> <li>5. <math>Zn_3Sb_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3ZnSO_4 + 2SbH_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 179	3, 56
185	Se, S(Cd)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2SeH_3 \rightarrow 2Se + 3H_2</math></li> <li>2. <math>6CdO + 2Se + 3SO_2 \rightarrow Cd_3Se_2 + 3CdSO_4</math></li> <li>3. <math>4CdSO_4 \rightarrow 4CdO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2</math></li> <li>4. <math>SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4</math></li> <li>5. <math>Cd_3Se_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CdSO_4 + 2SeH_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155	3, 56
186	Se, S(Co)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2SeH_3 \rightarrow 2Se + 3H_2</math></li> <li>2. <math>6CoO + 2Se + 3SO_2 \rightarrow Co_3Se_2 + 3CoSO_4</math></li> <li>3. <math>4CoSO_4 \rightarrow 4CoO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2</math></li> <li>4. <math>SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4</math></li> <li>5. <math>Co_3Se_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CoSO_4 + 2SeH_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 185	3, 56
187	Se, S(Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2SeH_3 \rightarrow 2Se + 3H_2</math></li> <li>2. <math>6FeO + 2Se + 3SO_2 \rightarrow Fe_3Se_2 + 3FeSO_4</math></li> <li>3. <math>4FeSO_4 \rightarrow 4FeO + 2SO_2 + 2SO_3 + O_2</math></li> <li>4. <math>SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4</math></li> <li>5. <math>Fe_3Se_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3FeSO_4 + 2SeH_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 185	3, 56

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
188	Se, S(Mn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{SeH}_3 \longrightarrow 2\text{Se} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{MnO} + 2\text{Se} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{Se}_2 + 3\text{MnSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{MnSO}_4 \longrightarrow 4\text{MnO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Mn}_3\text{Se}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{MnSO}_4 + 2\text{SeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 185	3, 56
189	Se, S(Ni)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{SeH}_3 \longrightarrow 2\text{Se} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{NiO} + 2\text{Se} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Ni}_3\text{Se}_2 + 3\text{NiSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{NiSO}_4 \longrightarrow 4\text{NiO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Ni}_3\text{Se}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{NiSO}_4 + 2\text{SeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 185	3, 56
190	Se, S(Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{SeH}_3 \longrightarrow 2\text{Se} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{ZnO} + 2\text{Se} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Zn}_3\text{Se}_2 + 3\text{ZnSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{ZnSO}_4 \longrightarrow 4\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Zn}_3\text{Se}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{ZnSO}_4 + 2\text{SeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 185	3, 56
191	Te, S(Cd)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{TeH}_3 \longrightarrow 2\text{Te} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{CdO} + 2\text{Te} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Cd}_3\text{Te}_2 + 3\text{CdSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{CdSO}_4 \longrightarrow 4\text{CdO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Cd}_3\text{Te}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{CdSO}_4 + 2\text{TeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155	3, 56
192	Te, S(Co)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{TeH}_3 \longrightarrow 2\text{Te} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{CoO} + 2\text{Te} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Co}_3\text{Te}_2 + 3\text{CoSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{CoSO}_4 \longrightarrow 4\text{CoO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Co}_3\text{Te}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{CoSO}_4 + 2\text{TeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155, 191	3, 56

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
193	Te, S(Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{TeH}_3 \longrightarrow 2\text{Te} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{FeO} + 2\text{Te} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{Te}_2 + 3\text{FeSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{FeSO}_4 \longrightarrow 4\text{FeO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Fe}_3\text{Te}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{FeSO}_4 + 2\text{TeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155,191	3,56
194	Te, S(Mn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{TeH}_3 \longrightarrow 2\text{Te} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{MnO} + 2\text{Te} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{Te}_2 + 3\text{MnSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{MnSO}_4 \longrightarrow 4\text{MnO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Mn}_3\text{Te}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{MnSO}_4 + 2\text{TeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155,191	3,56
195	Te, S(Ni)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{TeH}_3 \longrightarrow 2\text{Te} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{NiO} + 2\text{Te} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Ni}_3\text{Te}_2 + 3\text{NiSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{NiSO}_4 \longrightarrow 4\text{NiO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Ni}_3\text{Te}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{NiSO}_4 + 2\text{TeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155,191	3,56
196	Te, S(Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2\text{TeH}_3 \longrightarrow 2\text{Te} + 3\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>6\text{ZnO} + 2\text{Te} + 3\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Zn}_3\text{Te}_2 + 3\text{ZnSO}_4</math></li> <li>3. <math>4\text{ZnSO}_4 \longrightarrow 4\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{O}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> <li>5. <math>\text{Zn}_3\text{Te}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 3\text{ZnSO}_4 + 2\text{TeH}_3</math></li> </ol>	Max. 1000K	155,191	3,56
197	Se, As(K)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{Se} \longrightarrow \text{Se} + \text{H}_2</math></li> <li>2. <math>3/2\text{Se} + 2\text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{Se} + 1/2\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li>3. <math>1/2\text{As}_2\text{O}_3 + 1/2\text{SeO}_2 \longrightarrow 1/2\text{As}_2\text{O}_5 + 1/2\text{Se}</math></li> <li>4. <math>1/2\text{As}_2\text{O}_5 \longrightarrow 1/2\text{As}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>5. <math>\text{K}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{Se}</math></li> </ol>	Max. 1000K	94	3,60

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
198	V, Co(Br)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2VBr_2 + 2HBr \longrightarrow 2VBr_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2VBr_3 \longrightarrow 2VBr_2 + Br_2</math></li> <li>3. <math>4CoO + Br_2 \longrightarrow CoBr_2 + Co_3O_4</math></li> <li>4. <math>Co_3O_4 \longrightarrow 3CoO + 1/2O_2</math></li> <li>5. <math>CoBr_2 + H_2O \longrightarrow CoO + 2HBr</math></li> </ol>	Max. 1320K	170	3,45
199	V, Mn(Br)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2VBr_2 + 2HBr \longrightarrow 2VBr_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2VBr_3 \longrightarrow 2VBr_2 + Br_2</math></li> <li>3. <math>4MnO + Br_2 \longrightarrow MnBr_2 + Co_3O_4</math></li> <li>4. <math>Mn_3O_4 \longrightarrow 3MnO + 1/2O_2</math></li> <li>5. <math>CoBr_2 + H_2O \longrightarrow CoO + 2HBr</math></li> </ol>	Max. 1320K	170,171	3,45
200	Cd, S	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>H_2S + Cd \longrightarrow CdS + H_2</math></li> <li>2. <math>2CdO + CdS \longrightarrow SO_2 + 3Cd</math></li> <li>3. <math>2CdO + 4CdS + 11SO_2 \longrightarrow 6CdSO_4 + 9S</math></li> <li>4. <math>2H_2O + 3S \longrightarrow 2H_2S + SO_2</math></li> <li>5. <math>CdSO_4 \longrightarrow CdO + SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1300K	132	5,65
201	Fe, C	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>Fe + H_2O \longrightarrow FeO + H_2</math></li> <li>2. <math>3FeO + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2</math></li> <li>3. <math>Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3FeO + CO_2</math></li> <li>4. <math>FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2</math></li> <li>5. <math>2CO_2 \longrightarrow 2CO + O_2</math> (radiolysis)</li> </ol>	Max. 1200K	142	5,70
202	Fe, S	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>Fe_2O_3 + 4H_2S \longrightarrow 2FeS_2 + 3H_2O + H_2</math></li> <li>2. <math>2FeS_2 + 4SO_2 \longrightarrow 2FeSO_4 + 6S</math></li> <li>3. <math>4H_2O + 6S \longrightarrow 4H_2S + 2SO_2</math></li> <li>4. <math>2FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2</math></li> <li>5. <math>SO_3 \longrightarrow SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1300K		5,65

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
203	S, S(Ba, Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{BaS} + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BaSO}_4 + 4\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{BaSO}_4 + 2\text{S} \longrightarrow \text{BaS} + 2\text{SO}_2</math></li> <li>3. <math>\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5/2\text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{FeSO}_4 + 1/2\text{S}</math></li> <li>4. <math>2\text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2</math></li> <li>5. <math>\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1400K	202	5,65
204	S, S(Fe)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{S}</math></li> <li>2. <math>\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 1/2\text{SO}_2</math></li> <li>3. <math>\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5/2\text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{FeSO}_4 + 1/2\text{S}</math></li> <li>4. <math>2\text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2</math></li> <li>5. <math>\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> </ol>	Max. 1300K	203	5,65
205	S, S(Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{S}</math></li> <li>2. <math>\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 1/2\text{SO}_2</math></li> <li>3. <math>\text{ZnS} + 2\text{SO}_2 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{S}</math></li> <li>4. <math>\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>5. <math>\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}</math></li> </ol>	Max. 1300K	148,204	5,65
206	Se, S(Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2\text{Se} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Se}</math></li> <li>2. <math>\text{Se} + \text{SO}_2 + 2\text{ZnO} \longrightarrow \text{ZnSe} + \text{ZnSO}_4</math></li> <li>3. <math>\text{ZnSe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{Se}</math></li> <li>4. <math>2\text{ZnSO}_4 \longrightarrow 2\text{ZnO} + \text{SO}_2 + \text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2</math></li> <li>5. <math>\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4</math></li> </ol>	Max. 1300K	205	5,74

1.5 六段階 사이클

No. 207 - No. 225 19 cycles

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
207	Catherine (US)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>3I_2 + 6LiOH \longrightarrow 5LiI + LiIO_3 + 3H_2O</math></li> <li>2. <math>LiIO_3 + KI \longrightarrow KIO_3 + LiI</math></li> <li>3. <math>KIO_3 \longrightarrow KI + 3/2O_2</math></li> <li>4. <math>6LiI + 6H_2O \longrightarrow 6HI + 6LiOH</math></li> <li>5. <math>6HI + 3Ni \longrightarrow 3NiI_2 + 3H_2</math></li> <li>6. <math>3NiI_2 \longrightarrow 3Ni + 3I_2</math></li> </ol>	<p>100-190 0 650 450-600 150 700</p>		1, 5, 72
208	Hitachi (Japan)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2Cu + 2NH_4Cl \longrightarrow 2CuCl + 2NH_3 + H_2</math></li> <li>2. <math>2CuCl + 2NH_3 + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2NH_4Cl</math></li> <li>3. <math>2Cu_2O + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2Cu + 2CuSO_4 + 2H_2</math></li> <li>4. <math>2CuSO_4 \longrightarrow 2CuO + 2SO_3</math></li> <li>5. <math>2CuO \longrightarrow Cu_2O + 1/2O_2</math></li> <li>6. <math>2SO_3 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4</math></li> </ol>	<p>400-600 50-80 50-100 750-850 850-950 120-300</p>		1, 3, 61
209	Cd, I (Ga, Pb)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>Cd + H_2O \longrightarrow CdO + H_2</math></li> <li>2. <math>6/5CdO + 6/5I_2 \longrightarrow 1/5Cd(10_3)_2 + CdI_2</math></li> <li>3. <math>1/5Cd(10_3)_2 \longrightarrow 1/5CdO + 1/5I_2 + 1/2O_2</math></li> <li>4. <math>CdI_2 + Pb \longrightarrow PbI_2 + Cd</math></li> <li>5. <math>PbI_2 + 2/3Ga \longrightarrow 2/3GaI_3 + Pb</math></li> <li>6. <math>2/3GaI_3 \longrightarrow 2/3Ga + I_2</math></li> </ol>	<p>Max. 1100K</p>		3, 62
210	Cu, S (Br, Mg)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>2Cu + 2HBr \longrightarrow 2CuBr + H_2</math></li> <li>2. <math>2CuBr + MgO \longrightarrow MgBr_2 + Cu_2O</math></li> <li>3. <math>MgBr_2 + H_2O \longrightarrow MgO + 2HBr</math></li> <li>4. <math>1/2S + Cu_2O \longrightarrow 2Cu + 1/2SO_2</math></li> <li>5. <math>3/2SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 1/2S</math></li> <li>6. <math>H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>			3, 44

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
211	Cu, S(Cl, Mg)	$2\text{Cu} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CuCl} + \text{H}_2$ $2\text{CuCl} + \text{MgO} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$ $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl}$ $1/2\text{S} + \text{Cu}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Cu} + 1/2\text{SO}_2$ $3/2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{S}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$	193		3, 51
212	Fe, Cl(Mg)	$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_4 + 8\text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{FeCl}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \longrightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$ $\text{Cl}_2 + \text{MgO} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + 1/2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl}$	Max. 923K		3, 63
213	I, Br(Ni, S)	$2\text{HI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$ $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI} + 1/2\text{S}_2$ $\text{NiBr}_2 + 1/2\text{S}_2 \longrightarrow \text{NiS} + \text{Br}_2$ $\text{NiS} + 2\text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{NiBr}_2$ $\text{NiBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NiO} + 2\text{HBr}$ $\text{NiO} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{NiBr}_2 + 1/2\text{O}_2$	Max. 1200K		3, 12
214	I, I(C, N, Na)	$2\text{NH}_4\text{I} \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_4$ $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4\text{OH}$ $2\text{NaI} + 2\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{I}$ $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow 1/3\text{NaIO}_3 + 5/3\text{NaI} + \text{CO}_2$ $1/3\text{NaIO}_3 \longrightarrow 1/3\text{NaI} + 1/2\text{O}_2$			3, 50
215	Ni, I(C)	$\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{H}_2$ $\text{Ni(OH)}_2 \longrightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ $6/5\text{NiO} + 6/5\text{I}_2 \longrightarrow 1/5\text{Ni(IO}_3)_2 + \text{NiI}_2$ $1/5\text{Ni(IO}_3)_2 \longrightarrow 1/5\text{NiO} + 1/5\text{I}_2 + 1/2\text{O}_2$ $\text{NiI}_2 + 4\text{CO} \longrightarrow \text{Ni(CO)}_4 + \text{I}_2$ $\text{Ni(CO)}_4 \longrightarrow \text{Ni} + 4\text{CO}$	Max. 700K		3, 62

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
216	S, S(C, Ca)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>H_2S \longrightarrow H_2 + S</math></li> <li>2. <math>3/2S + CaO \longrightarrow CaS + 1/2SO_2</math></li> <li>3. <math>CaS + H_2O + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2S</math></li> <li>4. <math>CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2</math></li> <li>5. <math>3/2SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 1/2S</math></li> <li>6. <math>H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1150K		3, 59
217	S, S(Ca, Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>H_2S \longrightarrow H_2 + S</math></li> <li>2. <math>1/2CaS + 2H_2O + 2S \longrightarrow 2H_2S + 1/2CaSO_4</math></li> <li>3. <math>1/2CaSO_4 + S \longrightarrow SO_2 + 1/2CaS</math></li> <li>4. <math>ZnS + 2SO_2 \longrightarrow ZnSO_4 + 2S</math></li> <li>5. <math>ZnSO_4 + 0.143SO_3 \longrightarrow ZnO + SO_2 + 1/2O_2 + 0.143SO_3</math></li> <li>6. <math>H_2S + ZnO \longrightarrow ZnS + H_2O</math></li> </ol>	Max. 1150K	216	3, 46
218	S, S(La)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>H_2S \longrightarrow S + H_2</math></li> <li>2. <math>5/2S + La_2O_3 \longrightarrow La_2O_2S_2 + 1/2SO_2</math></li> <li>3. <math>La_2O_2S_2 + H_2O + 3CO_2 \longrightarrow La_2(CO_3)_3 + S + H_2S</math></li> <li>4. <math>La_2(CO_3)_3 \longrightarrow La_2O_3 + 3CO_2</math></li> <li>5. <math>3/2SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 1/2S</math></li> <li>6. <math>H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1150K	216	3, 59
219	Se, S(Cu)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>H_2Se \longrightarrow Se + H_2</math></li> <li>2. <math>CuO + 3/2Se \longrightarrow CuSe + 1/2SeO_2</math></li> <li>3. <math>1/2SeO_2 + 1/2H_2O \longrightarrow 1/2H_2SeO_3</math></li> <li>4. <math>1/2H_2SeO_3 + SO_2 + 1/2H_2O \longrightarrow 1/2Se + H_2SO_4</math></li> <li>5. <math>CuSe + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2Se</math></li> <li>6. <math>CuSO_4 \longrightarrow CuO + SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1100K		3, 60
220	Se, S(K)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>H_2Se \longrightarrow Se + H_2</math></li> <li>2. <math>3/2Se + 2KOH \longrightarrow K_2Se + 1/2SeO_2 + H_2O</math></li> <li>3. <math>K_2Se + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2Se</math></li> <li>4. <math>1/2SeO_2 + H_2O + SO_2 \longrightarrow 1/2Se + H_2SO_4</math></li> <li>5. <math>H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_3</math></li> <li>6. <math>SO_3 \longrightarrow SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1000K	219	3, 60

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
221	CIS cycle JAERI (Japan)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4(aq)</math></li> <li><math>HI + CH_3OH \rightarrow CH_3I + H_2O(aq)</math></li> <li><math>HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2</math></li> <li><math>CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3HI</math></li> <li><math>CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH(200atm)</math></li> <li><math>H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	100 100 450 730 350 850		22
222	NIS cycle JAERI (Japan)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2H_2O + I_2 + SO_2 \rightarrow 2HI + H_2SO_4</math></li> <li><math>2HI + H_2SO_4 + 2Ni \rightarrow NiI_2 + NiSO_4 + 2H_2</math></li> <li><math>NiI_2 \rightarrow Ni + I_2</math></li> <li><math>NiSO_4 \rightarrow NiO + SO_3</math></li> <li><math>SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2O_2</math></li> <li><math>NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O</math></li> </ol>	40 60 700 800 880 600		22
223	Bi,S(Ca,Zn)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>H_2S + 2/3Bi \rightarrow 1/3Bi_2S_3 + H_2</math></li> <li><math>1/3Bi_2S_3 \rightarrow 2/3Bi + S</math></li> <li><math>1/4CaS + S + H_2O \rightarrow 1/4CaSO_4 + H_2S</math></li> <li><math>1/4CaSO_4 + 1/2S \rightarrow 1/4CaS + 1/2SO_2</math></li> <li><math>ZnO + 3/2SO_2 \rightarrow ZnSO_4 + 1/2S</math></li> <li><math>ZnSO_4 \rightarrow ZnO + SO_2 + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1400K		5,65
224	Cu,Cu(Br,S)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>Cu + 4HBr \rightarrow H_2CuBr_4 + H_2(electrolysis)</math></li> <li><math>H_2CuBr_4 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 4HBr</math></li> <li><math>2CuSO_4 \rightarrow 2CuO + 2SO_3</math></li> <li><math>2CuO \rightarrow Cu_2O + 1/2O_2</math></li> <li><math>2SO_3 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4</math></li> <li><math>Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O</math></li> </ol>	Max. 1350K		5,29
225	Cu,S(Br)	<ol style="list-style-type: none"> <li><math>2Cu + 2HBr \rightarrow 2CuBr + H_2</math></li> <li><math>4CuBr + 2A \rightarrow 2Cu + 2CuBr_2 \cdot A</math></li> <li><math>2CuBr_2 \cdot A \rightarrow 2CuBr_2 + 2A</math></li> <li><math>2CuBr_2 \rightarrow 2CuBr + Br_2</math></li> <li><math>Br_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr</math></li> <li><math>H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + 1/2O_2</math></li> </ol>	Max. 1100K		5,29

1.5 七段階 사이클

		No. 226 - No. 229		4 cycles		
No.	Process	Chemical Reaction		Temp. °C	Rel.	Ref.
226	Fe, S(Cl)	1. $3/4\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3/2\text{HCl} + 1/4\text{H}_2$				3, 51
		2. $3/4\text{FeS} + 3/4\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{FeS}_2 + 3/4\text{H}_2$				
		3. $3/4\text{FeS}_2 \longrightarrow 3/4\text{FeS} + 3/4\text{S}$				
		4. $3/4\text{FeS} + 3/2\text{HCl} \longrightarrow 3/4\text{FeCl}_2 + 3/4\text{H}_2\text{S}$				
		5. $1/4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5/4\text{S} \longrightarrow 3/4\text{FeS} + 1/2\text{SO}_2$				
		6. $3/2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{S}$				
		7. $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$				
227	Se, Se(Mg, V)	1. $\text{H}_2\text{Se} \longrightarrow \text{Se} + \text{H}_2$				
		2. $4/3\text{Se} + 2/3\text{Mg}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2/3\text{H}_2\text{Se} + 1/3\text{MgSe} + 1/3\text{MgSeO}_4$		Max. 1000K		3, 60
		3. $1/3\text{MgSeO}_4 \longrightarrow 1/3\text{MgO} + 1/3\text{SeO} + 1/6\text{O}_2$				
		4. $1/3\text{MgO} + 1/3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/3\text{Mg}(\text{OH})_2$				
		5. $1/3\text{MgSe} + 2/3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 1/3\text{H}_2\text{Se}$				
		6. $2/3\text{V}_2\text{O}_4 + 1/3\text{SeO}_2 \longrightarrow 2/3\text{V}_2\text{O}_5 + 1/3\text{Se}$				
		7. $2/3\text{V}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2/3\text{V}_2\text{O}_4 + 1/3\text{O}_2$				
228	Bi, S(Ca, Fe)	1. $\text{H}_2\text{S} + 2/3\text{Bi} \longrightarrow 1/3\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{H}_2$				
		2. $1/3\text{Bi}_2\text{S}_3 \longrightarrow 2/3\text{Bi} + \text{S}$				
		3. $1/4\text{CaS} + \text{S} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/4\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$				
		4. $1/4\text{CaSO}_4 + 1/2\text{S} \longrightarrow 1/4\text{CaS} + 1/2\text{SO}_2$				
		5. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5/2\text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{FeSO}_4 + 1/2\text{S}$				
		6. $2\text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$				
		7. $\text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$				
229	Bi, S(Ca, Zn)	1. $\text{H}_2\text{S} + 2/3\text{Bi} \longrightarrow 1/3\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{H}_2$				
		2. $1/3\text{Bi}_2\text{S}_3 \longrightarrow 2/3\text{Bi} + \text{S}$				
		3. $1/4\text{CaS} + \text{S} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/4\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$				
		4. $1/4\text{CaSO}_4 + 1/2\text{S} \longrightarrow 1/4\text{CaS} + 1/2\text{SO}_2$				
		5. $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$				
		6. $\text{ZnS} + 2\text{SO}_2 \longrightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{S}$				
		7. $\text{ZnSO}_4 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$				

1.7 八段階 사이클

1 cycle

No.	Process	Chemical Reaction	Temp. °C	Rel.	Ref.
230	Fe, Cl(C, Cu, Mg)	$3\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 \longrightarrow 3/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + \text{H}_2$ $3/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 9\text{HCl} \longrightarrow 3\text{FeCl}_3 + 9/2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{FeCl}_3 + 3/2\text{CO} \longrightarrow 3\text{FeCl}_2 + 3/2\text{COCl}_2$ $3/2\text{COCl}_2 + \text{CuCl} \longrightarrow 3\text{CuCl}_2 + 3/2\text{CO}$ $3\text{CuCl}_2 \longrightarrow 3\text{CuCl} + 3/2\text{Cl}_2$ $3/2\text{Cl}_2 + 3\text{Mg(OH)Cl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O} + 3/4\text{O}_2$ $6\text{HCl} + 6\text{Mg(OH)Cl} \longrightarrow 6\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $9\text{MgCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 9\text{Mg(OH)Cl} + 9\text{HCl}$	Max. 1100K		3, 64
	2 step				17 cycles
	3 step				54 cycles
	4 step				66 cycles
	5 step				69 cycles
	6 step				13 cycles
	7 step				4 cycles
	8 step				1 cycles
	total				230 cycles

< 参考文献 >

1. S.Yalcin, A Review of nuclear hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 8, 551 (1989)
2. R.E.Chao, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **13**, 94 (1974)
3. C.E.Bamberger, Hydrogen production from water by thermochemical cycles;a 1977 update, *Cryogenics*, March, **170** (1978)
4. H.Barnet, R.Schulten, US Patent 3995012 (Nov 30, 1976) to Kernforschungsanlage, Julich, W.Germany
5. C.E.Bamberger, D.M.Richardson, Hydrogen production from water by thermochemical cycles, *Cryogenics*, **16**, 197 (1976)
6. British Patent No 232,431 (1924) to Synthetic Ammonia & Nitrates Limited of Billingham, Stockton-on-Tees
7. 田川博章, JAERI-M 6421, Japan Atomic Energy Research Institute (1976)
8. Liao Xiaoyuan, *Scientia Sinica(Series B)*, **19**, 7, 709 (1986)
9. K.F.Knoche, H.Cremer, G.Steinborn, US Patent 4024230(May 1977)
10. R. Schulten, K.F.Knoche, US Patent 4011305(March 1977) to Rheinische Braunkohlenwerke A.G., Cologne, W.Germany
11. C.E.Bamberger, D.M.Richardson, W.R.Grimes, US Patent 3929979(Dec 30, 1975) to United States of America. See also *Trans ANS* **23**, Toronto, 105 (1976)
12. T.Ohta, N.Kamiya, M.Yamaguchi, M.Gotoh, T.Otagawa, S.Asakura, Proceedings of 1st WHEC, Miami Beach **1**, 3A-19 (1976)
13. J.Fangborn, Proceedings of 1st WHEC, Miami Beach, **1**, 6A-59 (1976)
14. C.E.Bamberger, D.M.Richardson, US Patent 3927192(Dec 16, 1975) to United States of America
15. C.E.Bamberger, D.M.richardson, *Chemtech.*, **330** (1976)
16. J.Pangborn, Proceedings of 1st WHEC, Miami Beach, **1**, 7A-59 (1976)
17. H.G.Bowman, AIChE Meeting, Kansas City (1976)

18. R.Schulten, H.Rogers, R.Schulze-Bentrop, German Patent 2409762/A
19. P.A.Kittle, D.F.Mahoney, J.E.Schuler, Proceedings of 1st WHEC, Miami Beach, 1, 5A-3 (1976)
20. J.L.Jr.Lussel, K.H.MacCorckle, J.H.Norman, J.T.Porter III, T.S.Roemer, J.R.Schuster, R.S.Sharp, Proceedings of 1st WHEC, Miami Beach, 1, 1A-125 (1976)
21. 太田時男, 水素에너지, (1987)
22. 今井楠二, 水田進, 中内博二, Doshoku Gijutsu, 35, 230 (1986)
23. Euratom Staff, 'Hydrogen production from water using nuclear heat', Progress Rept No3 up to Dec 1972, EUR 5059e (1974)
24. S.Dorner, W.Schnurr, 'Hydrogen production from water by reactor heat', Kernforschungszentrum Karlsruhe Report KFK 1915 (1974)
25. S.Dorner, 'Contribution to hydrogen production with reactor heat', Kernforschungszentrum Karlsruhe Report INR-4/71-35 (1971)
26. C.E.Bamberger, D.M.Richardson, M.A.Bredig, K.Cheng, Science, 189, 715 (Aug 1975)
27. M.Knoche, 'Thermodynamic aspects of coupled chemical reactions', Proc Round Table on Direct Hydrogen Production (ISPR) EUR/C-1S/1062/1/69e (1969)
28. M.A.Soliman, W.L.Conger, K.E.Kox, R.H.Carty, Science, 188, 1037 (1975)
29. M.G.Bowman (compiler) 'Thermochemical production of hydrogen from water', Los Alamos Scientific Laboratory, Quarterly Rept, (April to June 1974) LA-5731-PR
30. G.de Beni, C.Margetti, Eurospectra 2, 46 (1970)
31. T.Ohta, Chem. Econ. & Eng. Rev. (Japan) 2, 7, 7 (1974)
32. K.F.Knoche, J.Schubert, VDI Forschungshelf, 38, 25 (1972)
33. A.Luxo, Revue de Metallurgie, 581 (1974)

34. B.M.Abraham, F.Schreiner, Science, 180, 959 (1973); Science, 182, 1372 (1973)
35. D.Souriau, 'Method and device for the use of high temperature heat-energy, in particular of nuclear origin', US Patent 3,761,352 (1973) to Gaz de France
36. J.E.Funk, R.M.Reinstrom, Final Rept Energy Depot Electrolysis Systems Study, System Study of Hydrogen Generation by Thermal Energy, EDR 3714, Vol 11, Supp A (1964), Allison Div. of General Motors Corp for USAEC
37. S.Sato, H.Nakajima, J. Nucl. Sc. Tech., 12, 10, 659 (1975)
38. S.Sato, Y.Ikezoe, US Patent 4029754 (June 1977) to Japan Atomic Energy Research Institute
39. R.M.Dreyfuss, R.G.Hickman, Us Patent 3984530 (Oct 1976) to United States of America
40. P.Courvoisier, P.Lessart, Fr. Patent Appl. 2,294,125 (July 9, 1976) to Commissariat a l'Energie Atomique
41. J.Pangborn, J.C.Sharer, R.H.Elkins, US Patent 3,998,942 (Dec 1976) to American Gas Association
42. K.F.Knoche, H.Cremer, W.Eiserman, Proceedings of 1st WHEC, Miami Beach 52-29 (1975)
43. W.R.Grimes, C.E.Bamberger, US Patent 3,919,408 (Nov 1975) to USA
44. M.G.Bowman, Proceedings of ERDA Contractors Review Meeting on Chemical Energy Storage and Hydrogen Energy Systems CONF-761134, 102 (1976)
45. W.H.Dorrance, R.L.Curl, US Patent 4,027,003(May 1977) to Organization Control Services Inc.
46. J.Funk, EPRI EH-287 Proj. 467 (1976)
47. Hitachi, Chem. Econ. & Engn. Review, 9, 1, (102), 25 (1977)
48. B.M.Abraham, F.Schreiner, A.Attia, A.Jeanotte, Symposium on Thermo-chemical Production of Hydrogen. Fuel Chemistry Div. ACS Centennial Mtg New York (1976), US Patent 4,002,729(Jan 1977) to United States of America
49. N.Takeuchi, US Patent 3,970,745(July 1975) to Director-General of the Agency of Industrial Science and Technology, Tokyo, Japan

50. F. Behr, Kreisprozesse zur thermochemischen Wasserspaltung mit Jod und Lösungsreaktionen (Thesis) Reinisch-Westfälischen Tech Hochschule, Aachen
51. M.G. Bowman, Proceedings of 1st WHEC, Miami Beach, 1, 5A-32 (1976)
52. G.E. Beghi, Int. J. Hydrogen Energy, 6, 6, 555 (1981)
53. H. Engels, J.E. Funk, K. Hesselmann, K.F. Knoche, Int. J. Hydrogen Energy, 12, 5, 291 (1987)
54. E.I. Onstott, D. de Bruin, Int. J. Hydrogen Energy, 13, 1, 1 (1988)
55. R. Schulten, F. Behr, German Patent 2,458,230/A1 (June 1976)
56. R.M. Dreyfuss, US Patent 3,969,495 (July 1976) to USA
57. K.F. Knoche, H. Cremer, G. Steinborn, Proceedings of Hydrogen Energy Fundamentals Miami Beach S2-29 (1975)
58. H. Ishikawa, M. Nakane, E. Ishii, Y. Miyake, US Patent 3,996,342 (Dec 1976) to Agency of Industrial Science & Technology, Tokyo, Japan
59. M.G. Bowman, E.I. Onstott, C.L. Petersen, W.G. Witteman, Proceedings of 1st WHEC, Miami Beach 1, 8A-109 (1976)
60. O. Krikorian, US Patent 3,928,549 (Dec 1975) to USA
61. S. Fanno, T. Furutani (Hitachi), Chem. Econ. & Engn. Review, 51, 2(92), 53 (1976)
62. A.A. duPont, US Patent 4,010,249 (March 1977) to A.A. duPont
63. Anonymous in J Funk EPRI-EH-287 Proj 467 (1976)
64. R. Schulten, US Patent 4,013,781 (March 1977) to Rheinische Braunkohlenwerke A.G., Cologne, W. Germany
65. M.A. Soliman, R.H. Carty, W.L. Conger, J.E. Funk, Can. J. Chem. Engn. 53, 164 (1975)
66. C. Marchetti, Chem. Econ. & Eng. Rev. (Japan), 5, 1, 7 (1973)

67. J.B.Pangborn, D.P.Gregory, 'Nuclear energy requirements for hydrogen production from water', Proc 9th Intersociety Energy Conversion Eng. Conference, San Francisco, 400 (1974)
68. D.S.Martin, J.R.Long, 'An europium-chlorine-oxygen-hydrogen cycle for the production of hydrogen and oxygen from water', Ames Laboratory Rept. IS-3348 (April 1975)
69. R.G.Hickman, O.H.Kirikorian, W.J.Ramsey, 'Thermochemical hydrogen production research at Lawrence Livermore Laboratory', Proc Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conference, S11-23 [T.N.Veziroglu, (ed)] (1974)
70. C.G.Von Fredersdorff, 'Non-fossil fuel process for production of hydrogen and oxygen', US Patent 3,802,993(April 1974) to Institute of Gas Technology
71. C.Hardy-Grena, 'Decomposition thermique de l'eau a travers des cycles chimiques de la famille Fe-Cl<sub>2</sub>', Euratom Rept EUR 4958f (1973)
72. R.H.Wentorf, R.E.Jr.Hanneman, Science 185, 1036 (1975)
73. B.M.Abraham, F.Schreiner, 'Conversion of solar and thermal energies into chemical potential energy:Thermal cycles for the decomposition of water', Argonne Nat. Laboratory Rept., Chemistry Div., Ann Rept (July 72-June 73) ANL-8096, 143 (1974)
74. R.M.Dreyfuss, O.H.Kirikorian, 'Exploration of a selenium-based cycle for the thermochemical production of hydrogen from water', Lawrence Livermore Laboratory Rept. UCRL-51741 (1975)
75. M.Aihara, H.Umida, A.Tsutsumi, K.Yoshida, Int. J. Hydrogen Energy, 15, 1, 7 (1990)

2. 熱化學사이클의 分類

2.1 構成 成分元素에 따른 總體的인 分類

區 分		段 階							計
金 屬	非金屬	2	3	4	5	6	7	8	
Fe		1							1
Cd		17	53						2
Hg		14							1
K			39						1
Sn			48						1
Cs				98					1
Fe, Na			20						1
Fe, K			27						1
Cr, K			32						1
Cr, Sr			33						1
Cr, Ba			67						1
Mn, Li			42						1
Mn, Na			40						1
Sr, U			71						1
Cs, Hg				97					1
(小計)		(3)	(11)	(2)					(16)
	S	3		121, 122					3
	Cl	2							1
	I		56						1
	S, P				177				1
	S, Br		59						1
	S, I		57, 58						2

區分		段階							計
金屬	非金屬	2	3	4	5	6	7	8	
	C,S		55		154				2
	C,As				153				1
	C,I			124					1
	C,S,I			120		221			2
	N,As,I		47						1
(小計)		(2)	(6)	(4)	(3)	(1)			(16)
Fe	S	7,8,9	18,30,62	74	202,204				9
	C		23		142,201				3
	Cl		19,21,25 26	72,75,87 88	138,139 140,141 172,173				14
	Br		22						1
	S,I		24,28,29						3
	S,Br			127					1
	S,Cl			136			226		2
	S,As				157				1
	S,Se				187				1
	S,Te				193				1
	S,C				143,174				2
	C,Cl				77	167			2
	N,Cl				86				1
P,I			60					1	
(小計)		(3)	(13)	(9)	(16)		(1)		(42)

區分		段階							計
金屬	非金屬	2	3	4	5	6	7	8	
Fe,Ca	Br			73					1
Fe,Cr	Cl			76					1
Fe,Mg	Cl				144	212			2
Fe,Ba	S				203				1
	C,N,I				175				1
Fe,Sb	S				181				1
Fe,Bi	S				163				1
Fe,Cr,Cu	Cl				147				1
Fe,Ca,Bi	S						228		1
Fe,Cu,Mg	C,Cl							230	1
(小計)				(2)	(6)	(1)	(1)	(1)	(11)
Cd	S	4		132	200				3
	S,As				155				1
	S,Se				185				1
	S,Te				191				1
Co	S	5,6							2
	C		65						1
	C,S			80					1
	S,As				156				1
	S,Se				186				1
	S,Te				192				1
Mn	S	10,11							2
	Cl		41						1
	C		66						1

區分		段階							計
金屬	非金屬	2	3	4	5	6	7	8	
Mn	Cl, C			78	168				2
	C, S			82	178				2
	S, As				158				1
	S, Se				188				1
	S, Te				194				1
Ni	S	12							1
	C, S			83					1
	S, As				159				1
	S, Se				189				1
	S, Te				195				1
	C, I					215			1
	S, I					222			1
	S, Br, I					213			1
Zn	S	13		115	205				3
	C, S			85					1
	S, As				160				1
	S, Se				190, 206				2
	S, Te				196				1
	S, Se, Cl				148				1
Cu	Cl	15	35, 36						3
	S		34						1
	I		69						1
	N, I		37						1
	C, S			81					1

區分		段階							計
金屬	非金屬	2	3	4	5	6	7	8	
Cu	S, Se					219			1
	S, Br					224, 225			2
	N, S, Cl					208			1
Cr	Cl		31						1
	S, Br			89					1
Ce	Cl		54	102					2
	S, Br			103					1
	C, Cl				169				1
Hg	Cl		46, 68						2
Ag	S		61						1
Sb	I		49						1
Ta	Cl		50						1
U	C		52						1
Bi	Cl		64						1
	S			101					1
Mg	S		70						1
	Se			94					1
	I			128					1
	S, I			123	145				2
Ca	I			92					1
	C, S					216			1
V	Cl			99, 100					2
Eu	Cl			133					1
Na	C, N, I		38			214			2

區分		段 階							計
金屬	非金屬	2	3	4	5	6	7	8	
K	N, I	16	63		151				3
	As, Se				197				1
	S, Se					220			1
Li	N, I		43						1
Ba	C, N, I		51						1
Al	C, S			79					1
Sn	C, S			84					1
La	S, I			125					1
	C, S					218			1
Pr	S, I			126					1
(小計)		(9)	(22)	(23)	(25)	(11)			(90)
Eu, Sr	I		44						1
Eu, Co	Cl			104					1
Eu, Mg	Cl			105					1
Eu, Ni	Cl			106					1
Eu, Y	Cl			119					1
Ca, Hg	Br			90	150				2
	C, Br				149				1
Cu, Mg	I			93					1
	Cl				146				1
	S, Br					210			1
	S, Cl					211			1
Ca, Cu	Br			91					1
V, Co	Br				198				1

區分		段階							計
金屬	非金屬	2	3	4	5	6	7	8	
Co, Cr	Br				170				1
Cr, Mn	Br				171				1
Sr, Hg	Br		45						1
Hg, Tl	Br			134					1
Mg, V	Se						227		1
K, V	Se				152				1
Mg, Ba	C, N, I				176				1
Na, Ni	C, N, I			116					1
K, Hg	C, N, I			117					1
Na, Ag	C, N, Br			95					1
Na, Mn	C			96, 131					2
Li, Mn	C			135					1
Ge, Co	S			118					1
Ba, Zn	S			137					1
Ca, Zn	S					217			1
Sm, Co	Cl			107					1
Sm, Mg	Cl			108					1
Sm, Ni	Cl			109					1
Sm, Y	Cl			110					1
Yb, Mg	Cl			111					1
Yb, Co	Cl			112					1
Yb, Ni	Cl			113					1
Yb, Y	Cl			114					1
Bi, Cd	S				161				1

區分		段階							計
金屬	非金屬	2	3	4	5	6	7	8	
Bi, Co	S				162				1
Bi, Mn	S				164				1
Bi, Ni	S				165				1
Bi, Zn	S				166				1
Sb, Cd	S				179				1
Sb, Co	S				180				1
Sb, Mn	S				182				1
Sb, Ni	S				183				1
Sb, Zn	S				184				1
(小計)			(2)	(24)	(18)	(3)	(1)		(48)
Na, Ag, Sb	Br			129					1
V, Co, Mn	Br				199				1
Li, K, Ni	I					207			1
Ga, Cd, Pb	I					209			1
Ca, Bi, Zn	S					223	229		2
Mg, Bi, Sb	S, Br			130					1
(小計)				(2)	(1)	(3)	(1)		(7)
총計		17	54	66	69	19	4	1	230

2.2 사이클 構成成分에 따른 分類

區 分	段 階							計
	2	3	4	5	6	7	8	
金屬만으로	3	11	2					16
非金屬만으로	2	6	4	3	1			16
Fe와 非金屬으로	3	13	9	16		1		42
Fe 및 다른金屬과 非金屬으로			2	6	1	1	1	11
Fe 이외의 한가지 金 屬과 非金屬으로	9	22	23	25	11			90
Fe 이외의 두가지 金 屬과 非金屬으로		2	24	18	3	1		48
Fe 이외의 세가지 金 屬과 非金屬으로			2	1	3	1		7
計	17	54	66	69	19	4	1	230

2.3 使用 金屬元素에 따른 分類

區分		段階						計		
金屬		2	3	4	5	6	7			8
Ag	S		61						1	Ag 3
Ag, Na	Br, C, N			95					1	
Ag, Na, Sb	Br			129					1	
Al	C, S			79					1	Al 1
Ba	C, N, I		51						1	Ba 6
Ba, Cr			67						1	
Ba, Fe	C, N, I				175				1	
Ba, Fe	S				203				1	
Ba, Mg	C, N, I			137	176				1	
Ba, Zn	S								1	
Bi	Cl		64						1	Bi 12
Bi	S			101					1	
Bi, Ca, Fe	S						228		1	
Bi, Ca, Zn	S					223	229		2	
Bi, Cd	S				161				1	
Bi, Co	S				162				1	
Bi, Fe	S				163				1	
Bi, Mg, Sb	Br, S			130					1	
Bi, Mn	S				164				1	
Bi, Ni	S				165				1	
Bi, Zn	S				166				1	
Ca	C, S					216			1	
Ca	I			92					1	
Ca, Bi, Zn	S					223	229		2	
Ca, Cu	Br			91					1	
Ca, Fe	Br			73					1	
Ca, Fe, Bi	S						228		1	
Ca, Hg	Br			90	150				2	
Ca, Hg	Br, C				149				1	
Ca, Zn	S					217			1	
Cd		17	53						2	Cd 11
Cd	As, S				155				1	
Cd	S	4		132	200				3	
Cd	S, Se				185				1	
Cd	S, Te				191				1	
Cd, Bi	S				161				1	
Cd, Ga, Pb	I					209			1	
Cd, Sb	S				179				1	

區分		段階						計									
金屬		2	3	4	5	6	7			8							
Ce	Br, S			103	169				1	Ce 4							
Ce	C, Cl								1								
Ce	Cl		54	102					2								
Co	As, S	5, 6	65	80	156				1	Co 16							
Co	C															1	
Co	C, S															2	
Co	S															1	
Co	S, Se												186			1	
Co	S, Te												192			1	
Co, Bi	S												162			1	
Co, Cr	Br												170			1	
Co, Eu	Cl											104				1	
Co, Ge	S											118				1	
Co, Sb	S												180			1	
Co, Sm	Cl											107				1	
Co, V	Br												198			1	
Co, V, Mn	Br												199			1	
Co, Yb	Cl			112				1									
Cr	Br, S			89					1		Cr 9						
Cr	Cl		31						1								
Cr, Ba			67						1								
Cr, Co	Br				170				1								
Cr, Fe	Cl			76					1								
Cr, Fe, Cu	Cl				147				1								
Cr, K			32						1								
Cr, Mn	Br				171				1								
Cr, Sr			33						1								
Cs				98					1	Cs 2							
Cs, Hg				97					1								
Cu	Br, S	15	35, 36	81		224, 225			2								
Cu	C, S															1	
Cu	Cl															3	
Cu	Cl, S, N													208			1
Cu	I										69						1
Cu	I, K										37						1
Cu	S										34						1
Cu	S, Se													219			1
Cu, Ca	Br											91					1
Cu, Cr, Fe	Cl												147				1
Cu, Fe, Mg	C, Cl														230		1
Cu, Mg	Br, S													210			1

區分		段階						計		
金屬		2	3	4	5	6	7		8	
Cu, Mg	Cl				146				1	Cu 18
Cu, Mg	Cl, S					211			1	
Cu, Mg	I			93					1	
Eu	Cl			133					1	Eu 6
Eu, Co	Cl			104					1	
Eu, Mg	Cl			105					1	
Eu, Ni	Cl			106					1	
Eu, Sr	I		44						1	
Eu, Y	Cl			119					1	
Fe		1							1	Fe 56
Fe	As, S				157				1	
Fe	Br		22						1	
Fe	Br, S			127					1	
Fe	C		23		142, 201				3	
Fe	C, Cl			77	167				2	
Fe	C, S				143, 174				2	
Fe	Cl		19, 21, 25	72, 75, 87	138, 139				14	
			26	88	140, 141					
					172, 173					
Fe	Cl, N			86					1	
Fe	Cl, S			136			226		2	
Fe	I, P		60						1	
Fe	I, S		24, 28, 29						3	
Fe	S	7, 8, 9	18, 30, 62	74	202, 204				9	
Fe	S, Se				187				1	
Fe	S, Te				193				1	
Fe, Ba	C, N, I				175				1	
Fe, Ba	S				203				1	
Fe, Bi	S				163				1	
Fe, Ca	Br			73				228	1	
Fe, Ca, Bi	S								1	
Fe, Cr	Cl			76					1	
Fe, Cr, Cu	Cl				147				1	
Fe, Cu, Mg	C, Cl							230	1	
Fe, K			27						1	
Fe, Mg	Cl				144	212			2	
Fe, Na			20						1	
Fe, Sb	S				181				1	
Ga, Cd, Pb	I					209			1	Ga 1
Ge, Co	S			118					1	Ge 1

區分		段階						計	
		2	3	4	5	6	7		8
Hg		14						1	
Hg	Cl		46,68					2	
Hg, Ca	Br			90	150			2	
Hg, Ca	Br, C				149			1	
Hg, Cs				97				1	
Hg, K	C, N, I			117				1	
Hg, Sr	Br		45					1	Hg
Hg, Tl	Br			134				1	10
K			39					1	
K	As, Se				197			1	
K	I, N	16	63		151			3	
K	Se, S					220		1	
K, Cr			32					1	
K, Fe			27					1	
K, Hg	C, N, I			117				1	K
K, Li, Ni	I					207		1	11
K, V	Se				152			1	
La	C, S					218		1	La
La	I, S			125				1	2
Li	N, I		43					1	
Li, K, Ni	I					207		1	
Li, Mn			42					1	Li
Li, Mn	C			135				1	3
Mg	I			128				1	
Mg	I, S			123	145			2	
Mg	S		70					1	
Mg	Se			94				1	
Mg, Ba	C, N, I				176			1	
Mg, Bi, Sb	Br, S			130				1	
Mg, Cu	Br, S					210		1	
Mg, Cu	Cl				146			1	
Mg, Cu	Cl, S					211		1	
Mg, Cu	I			93				1	
Mg, Cu, Fe	C, Cl						230	1	
Mg, Eu	Cl			105				1	
Mg, Fe	Cl				144	212		2	
Mg, Sm	Cl			108				1	
Mg, V	Se						227	1	Mg
Mg, Yb	Cl			111				1	18

區分		段階						計		
金屬		2	3	4	5	6	7		8	
Mn	As, S				158				1	
Mn	C		66						1	
Mn	C, Cl			78	168				2	
Mn	C, S			82	178				2	
Mn	Cl		41						1	
Mn	S	10, 11							2	
Mn	S, Se				188				1	
Mn	Te, S				194				1	
Mn, Bi	S				164				1	
Mn, Cr	Br				171				1	
Mn, Li			42						1	
Mn, Li	C			135					1	
Mn, Na			40						1	
Mn, Na	C			96, 131					2	
Mn, Sb	S				182				1	Mn
Mn, V, Co	Br				199				1	20
Na	C, N, I		38			214			2	
Na, Ag	Br, C, N			95					1	
Na, Ag, Sb	Br			129					1	
Na, Fe			20						1	
Na, Mn			40						1	
Na, Mn	C			96, 131					2	Na
Na, Ni	C, N, I			116					1	9
Ni	As, S				159				1	
Ni	Br, S, I					213			1	
Ni	C, I					215			1	
Ni	C, S			83					1	
Ni	I, S					222			1	
Ni	S	12							1	
Ni	S, Se				189				1	
Ni	S, Te				195				1	
Ni	S				165				1	
Ni, Bi	S								1	
Ni, Eu	Cl			106					1	
Ni, K, Li	I					207			1	
Ni, Na	C, N, I			116					1	
Ni, Sb	S				183				1	
Ni, Sm	Cl			109					1	Ni
Ni, Yb	Cl			113					1	15
Pb, Cd, Ga	I					209			1	Pb
Pr	I, S			126					1	Pr

區分		段階						計		
金屬		2	3	4	5	6	7		8	
Sb	l		49						1	Sb 9
Sb, Ag, Na	Br			129					1	
Sb, Bi, Mg	Br, S			130					1	
Sb, Cd	S				179				1	
Sb, Co	S				180				1	
Sb, Fe	S				181				1	
Sb, Mn	S				182				1	
Sb, Ni	S				183				1	
Sb, Zn	S				184				1	
Sm, Co	Cl			107					1	Sm 4
Sm, Mg	Cl			108					1	
Sm, Ni	Cl			109					1	
Sm, Y	Cl			110					1	
Sn			48						1	Sn 2
Sn	C, S			84					1	
Sr, Cr			33						1	Sr 4
Sr, Eu	I		44						1	
Sr, Hg	Br		45						1	
Sr, U			71						1	
Ta	Cl		50						1	Ta 1
Tl, Hg	Br			134					1	Tl 1
U	C		52						1	U 2
U, Sr			71						1	
V	Cl			99, 100					2	V 6
V, Co	Br				198				1	
V, Co, Mn	Br				199				1	
V, K	Se				152				1	
V, Mg	Se						227		1	
Y, Eu	Cl			119					1	Y 3
Y, Sm	Cl			110					1	
Y, Yb	Cl			114					1	
Yb, Co	Cl			112					1	Yb 4
Yb, Mg	Cl			111					1	
Yb, Ni	Cl			113					1	
Yb, Y	Cl			114					1	

區分		段階						計	
金屬		2	3	4	5	6	7		8
Zn	As, S				160				1
Zn	C, S			85					1
Zn	Cl, S, Se				148				1
Zn	S	13		115	205				3
Zn	S, Se				190, 206				2
Zn	S, Te				196				1
Zn, Ba	S			137					1
Zn, Bi	S				166				1
Zn, Bi, Ca	S					223	229		2
Zn, Ca	S					217			1
Zn, Sb	S				184				1

Zn  
15

區分		段階						計	
金屬		2	3	4	5	6	7		8
1	Li		2	1		1			3
2	Na		3	5		1			9
3	Mg		1	8	4	3	1	1	18
4	Al			1					1
5	K	1	4	1	3	2			11
6	Ca			4	2	3	2		11
7	V			2	3		1		6
8	Cr		4	2	3				9
9	Mn	2	4	5	9				20
10	Fe	4	15	11	22	1	2	1	56
11	Co	2	1	5	8				16
12	Ni	1		5	5	4			15
13	Cu	1	5	3	2	6		1	18
14	Zn	1		3	8	2	1		15
15	Ga					1			1
16	Ge			1					1
17	Sr		4						4
18	Y			3					3
19	Ag		1	2					3
20	Cd	2	1	1	6	1			11
21	Sn		1	1					2
22	Sb		1	2	6				9
23	Cs			2					2
24	Ba		2	1	3				6
25	La			1		1			2
26	Ce		1	2	1				4
27	Pr			1					1
28	Sm			4					4
29	Eu		1	5					6
30	Yb			4					4
31	Ta		1						1
32	Hg	1	3	4	2				10
33	Tl			1					1
34	Pb					1			1
35	Bi		1	2	6	1	2		12
36	U		2						1
計		15	58	93	93	28	9	3	299

2.4 使用 非金屬元素에 따른 分類

區 分		段 階						計	
非金屬		2	3	4	5	6	7		8
As,C					153				1
As,N,I			47						1
As,S	Cd				155				1
As,S	Co				156				1
As,S	Fe				157				1
As,S	Mn				158				1
As,S	Ni				159				1
As,S	Zn				160				1
As,Se	K				197				1
小 計			1		8				9
Br,S			59						1
Br	Fe		22						1
Br	Co,Cr				170				1
Br	Cr,Mn				171				1
Br	V,Co				198				1
Br	Hg,Tl			134					1
Br	Ca,Fe			73					1
Br	Ca,Hg			90	150				2
Br	Ca,Cu			91					1
Br	Hg,Sr		45						1
Br	Co,V,Mn				199				1
Br	Ag,Na,Sb			129					1
Br,C	Ca,Hg				149				1
Br,S	Cu					224,225			2
Br,S	Cr			89					1
Br,S	Ce			103					1
Br,S	Fe			127					1
Br,S	Cu,Mg					210			1
Br,S	Bi,Mg,Sb			130					1
Br,C,N	Ag,Na			95					1
Br,S,I	Ni					213			1
小 計			3	10	6	4			23

區分		階段						計	
非金屬		2	3	4	5	6	7		8
C, As					153				1
C, I				124					1
C, S			55		154				2
C, S, I				120		221			2
C	Fe		23		142, 201				3
C	U		52						1
C	Co		65						1
C	Mn		66						1
C	Li, Mn			135					1
C	Mn, Na			96, 131					2
C, Br	Ca, Hg				149				1
C, Cl	Ce				169				1
C, Cl	Fe			77	167				2
C, Cl	Mn			78	168				2
C, Cl	Cu, Fe, Hg							230	1
C, I	Ni					215			1
C, S	Ca					216			1
C, S	La					218			1
C, S	Fe				143, 174				2
C, S	Al			79					1
C, S	Co			80					1
C, S	Cu			81					1
C, S	Mn			82	178				2
C, S	Ni			83					1
C, S	Sn			84					1
C, S	Zn			85					1
C, N, Br	Ag, Na			95					1
C, N, I	Ba, Fe				175				1
C, N, I	Ba, Mg				176				1
C, N, I	Na, Ni			116					1
C, N, I	Hg, K			117					1
C, N, I	Na		38			214			2
C, N, I	Ba		51						1
小計			7	17	13	5		1	43

區分		階段						計	
非金屬		2	3	4	5	6	7		8
Cl		2							1
Cl	Eu			133					1
Cl	V			99,100					2
Cl	Fe		19,21,25	72,75,87	138,139				14
			26	88	140,141				
					172,173				
Cl	Cr		31						1
Cl	Mn		41						1
Cl	Hg		46,68						2
Cl	Ta		50						1
Cl	Ce		54	102					2
Cl	Bi		64						1
Cl	Cu	15	35,36						3
Cl	Fe,Mg				144	212			2
Cl	Cu,Mg				146				1
Cl	Cr,Fe,Cu				147				1
Cl	Co, Eu			104					1
Cl	Eu,Mg			105					1
Cl	Eu,Ni			106					1
Cl	Co,Sm			107					1
Cl	Mg,Sm			108					1
Cl	Ni,Sm			109					1
Cl	Sm,Y			110					1
Cl	Mg,Yb			111					1
Cl	Co,Yb			112					1
Cl	Ni,Yb			113					1
Cl	Y,Yb			114					1
Cl	Eu,Y			119					1
Cl	Cr,Fe			76					1
Cl,C	Ce				169				1
Cl,C	Fe			77	167				2
Cl,C	Mn			78	168				2
Cl,C	Cu,Fe,Mg							230	1
Cl,N	Fe			86					1
Cl,S	Cu,Mg					211			1
Cl,S	Fe			136			226		2
Cl,S,N	Cu					208			1
Cl,S,Se	Zn				148				1
小計		2	13	25	13	3	1	1	58

區分		段階						計	
非金屬		2	3	4	5	6	7		8
I			56						1
I, C				124					1
I, S			57, 58						2
I, As, N			47						1
I, S, C				120		221			2
I	Mg			128					1
I	Ca			92					1
I	Sb		49						1
I	Cu		69						1
I	Cu, Mg			93					1
I	Eu, Sr		44						1
I	K, Li, Ni					207			1
I	Cd, Ga, Pb					209			1
I, C	Ni					215			1
I, N	Cu		37						1
I, N	Li		43						1
I, N	K	16	63		151				3
I, P	Fe		60						1
I, S	Ni					222			1
I, S	Mg			123	145				2
I, S	La			125					1
I, S	Pr			126					1
I, S	Fe		24, 28, 29						3
I, Br, S	Ni					213			1
I, N, C	Na		38			214			2
I, N, C	Ba		51						1
I, N, C	Ba, Fe				175				1
I, N, C	Ba, Mg				176				1
I, N, C	Na, Ni			116					1
I, N, C	Hg, K			117					1
小計		1	16	10	4	7			38

區分		段階						計	
非金屬		2	3	4	5	6	7		8
N, As, I			47						1
N, Cl	Fe			86					1
N, I	Cu		37						1
N, I	Li		43						1
N, I	K	16	63		151				3
N, C, Br	Ag, Na			95					1
N, C, I	Na		38			214			2
N, C, I	Ba		51						1
N, C, I	Ba, Fe				175				1
N, C, I	Ba, Mg				176				1
N, C, I	Na, Ni			116					1
N, C, I	Hg, K			117					1
N, S, Cl	Cu					208			1
小計		1	6	4	3	2			16
P, S					177				1
P, I	Fe		60						1
小計			1		1				2
S		3		121, 122					3
S, Br			59						1
S, C			55		154				2
S, I			57, 58						2
S, P					177				1
S, C, I				120		221			2
S	Bi, Ca, Fe						228		1
S	Ca, Zn					217			1
S	Bi, Ca, Zn					223		229	2
S	Bi, Cd				161				1
S	Bi, Co				162				1
S	Bi, Fe				163				1
S	Bi, Mn				164				1
S	Bi, Ni				165				1
S	Bi, Zn				166				1
S	Cd, Sb				179				1
S	Co, Sb				180				1
S	Fe, Sb				181				1
S	Mn, Sb				182				1
S	Ni, Sb				183				1
S	Sb, Zn				184				1
S	Ba, Fe				203				1
S	Bi			101					1
S	Co, Ge			118					1
S	Ba, Zn			137					1

區分		段階						計	
非金屬		2	3	4	5	6	7		8
S	Cu		34						1
S	Ag		61						1
S	Mg		70						1
S	Mn	10,11							2
S	Ni	12							1
S	Zn	13		115	205				3
S	Cd	4		132	200				3
S	Co	5,6							2
S	Fe	7,8,9	18,30,62	74	202,204				9
S,As	Cd				155				1
S,As	Co				156				1
S,As	Fe				157				1
S,As	Mn				158				1
S,As	Ni				159				1
S,As	Zn				160				1
S,Br	Cu					224,225			2
S,Br	Ce			103					1
S,Br	Fe			127					1
S,Br	Cr			89					1
S,Br	Cu,Mg					210			1
S,Br	Bi,Mg,Sb			130					1
S,Br,I	Ni					213			1
S,C	Ca					216			1
S,C	La					218			1
S,C	Fe				143,174				2
S,C	Al			79					1
S,C	Co			80					1
S,C	Cu			81					1
S,C	Mn			82	178				2
S,C	Ni			83					1
S,C	Sn			84					1
S,C	Zn			85					1
S,Cl	Fe			136					2
S,Cl	Cu,Mg					211	226		1
S,I	Ni					222			1
S,I	Mg			123	145				2
S,I	La			125					1
S,I	Pr			126					1
S,I	Fe		24,28,29						3
S,N,Cl	Cu					208			1
S,Se	Cu					219			1
S,Se	K					220			1
S,Se	Cd				185				1
S,Se	Co				186				1
S,Se	Fe				187				1
S,Se	Mn				188				1

區分		段階						計
		2	3	4	5	6	7	
非金屬								
S,Se	Ni				189			1
S,Se	Zn				190,206			2
S,Se,Cl	Zn				148			1
S,Te	Cd				191			1
S,Te	Co				192			1
S,Te	Fe				193			1
S,Te	Mn				194			1
S,Te	Ni				195			1
S,Te	Zn				196			1
小計		11	13	24	43	14	3	108
Se	Mg			94				1
Se	Mg,V						227	1
Se	K,V				152			1
Se,As	K				197			1
Se,S	Cu					219		1
Se,S	K					220		1
Se,S	Cd				185			1
Se,S	Co				186			1
Se,S	Fe				187			1
Se,S	Mn				188			1
Se,S	Ni				189			1
Se,S	Zn				190,206			2
Se,S,Cl	Zn				148			1
小計				1	10	2	1	14
Te,S	Cd				191			1
Te,S	Co				192			1
Te,S	Fe				193			1
Te,S	Mn				194			1
Te,S	Ni				195			1
Te,S	Zn				196			1
小計					6			6
合計								

區 分		段 階						計	
非金屬		2	3	4	5	6	7		8
1	As		1		8				9
2	Br		3	10	6	4			23
3	C		7	17	13	5		1	43
4	Cl	2	13	25	13	3	1	1	58
5	I	1	16	10	4	7			38
6	N	1	6	4	3	2			16
7	P		1		1				2
8	S	11	13	24	43	14	3		108
9	Se			1	10	2	1		14
10	Te				6				6
計		15	60	91	107	37	4	2	316

## 附錄 2 熱化學사이클 選定 프로그램

REM H002.bas revised 1990/6/09

```
COMMON SHARED aa$(), ab$(), reac(), a$(), prd$(), reac$(), prd$()
COMMON SHARED ntype1, nproduct1, ntype2, ntype3, nproduct2, nproduct3, react1$()
COMMON SHARED aha1, numbers(), number2()
COMMON SHARED number1(), xx(), da$(), p(), prod$(), a(), ai(), aha3
COMMON SHARED ainv(), b(), ipivot(), jisu(), x(), number(), nn, typereac
COMMON SHARED ncycle, ntype, aha, nproduct, nnumber(), gapo(), num()
COMMON SHARED numbert(), sign(), kmax, amax
COMMON SHARED aname$(), adata$(), idata, iname
DECLARE SUB kreact (kmax!, amax!, gindex!, reac$())
DECLARE SUB gcalc3 (reac$(), sign!(), number!(), num!())
DECLARE SUB jreact ()
DECLARE SUB stoich (kmax!, jisu!(), nproduct!, ntype!, x!())
DECLARE SUB checktype (ncycle, typereac!, ntype!, nproduct!)
DECLARE SUB pcase1 (ncycle, nproduct!, kmax!, ab$(), prd$(), count, p(), reac$(),
    x(), prod$(), ipivot(), b(), ntype, aha)
DECLARE SUB kier (ncycle, ntype, nproduct, ab$(), aa$(), reac$(), kmax, nnumber())
DECLARE SUB predi (ntype, ncycle, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count)
DECLARE SUB gcalc (reac$(), ncycle, nproduct, ntype, x(), aha, gindex)
DECLARE SUB stoic (ncycle, kmax, jisu(), nproduct, ntype, x(), reac$(), ipivot(),
    b(), aha)
DECLARE SUB factor (a!(), w!(), ipivot!(), d!(), n!, iflag!)
DECLARE SUB subst (w!(), b!(), x(), ipivot!(), n!)
DECLARE SUB ireac (typereac)
```

REM

REM main program

REM

REM \*\*\*\*\* COMPUTER-AIDED SEARCH PROGRAM FOR THERMOCHEMICAL \*\*\*\*\*

REM \*\*\*\*\* WATER-DECOMPOSITION PROCESSES \*\*\*\*\*

REM programmed by Kim, J.W.

```
*****
*
* Reaction Type
*
* 1 aA --> dD + eE
* 2 aA --> dD + eE +fF
* 3 aA + bB --> dD
* 4 aA + bB --> dD + eE
* 5 aA + bB --> dD + eE + fF
* 6 aA + bB --> dD + eE + fF + gG
* 7 aA + bB + cC --> dD
* 8 aA + bB + cC --> dD + eE
* 9 aA + bB + cC --> dD + eE + fF
* 10 aA + bB + cC --> dD + eE + fF + gG
*
* 1st reaction type 4,5,8,9,10
* 2nd reaction type 1 - 10
* 3rd reaction type 1 - 10 (closed cycle)
*****
```

```

REM =====
REM = BASIC ASSUMPTION =
REM = 1. AVAILABLE TEMPERATURE RANGE 300 - 1300'K =
REM = 2. CHANGE OF GIBBS FREE ENERGY LESS THAN 10 KCAL =
REM = 3. THREE STEP REACTION =
REM =====
DIM aa$(30), ab$(30), number(3, 10), a$(100), number2(10)
DIM prd$(500), pred$(500), p(10), reac$(3, 25), nnumber(3, 25), num(3)
DIM prod$(4, 4, 100), xx(20, 10), react$(3, 25), numbert(3, 25), sign(3, 25)
DIM a(12, 12), ai(144), ain(144), b(12), ipivot(12), aname$(100), adata$(100)
DIM jis(12, 12), x(10), da$(10), gapo(3, 10), number0(30)
CLS

read data

OPEN "c:testd1.dat" FOR INPUT AS #1
OPEN "c:data.dat" FOR INPUT AS #2

iname = 0
WHILE NOT EOF(2)
  INPUT #2, a$: iname = iname + 1           'number of name data
  aname$(iname) = RTRIM$(MID$(a$, 1, 16)) 'name of data
WEND
CLOSE #2

idata = 0
WHILE NOT EOF(1)
  INPUT #1, a$: idata = idata + 1
  adata$(idata) = a$
WEND
CLOSE #1

1st Reaction cycle
select reaction type

icount = 0

ir1:
  icount = icount + 1
  IF icount = 6 THEN GOTO wan
  READ typereac
LOCATE 2, 5: PRINT "icount="; icount; "typereac="; typereac 'test

CALL ireac(typereac)

GOTO ir1

wan: LOCATE 7, 5: PRINT "end of reaction step 1.."

' 2nd & 3rd Reaction steps
CLS

```

```

CALL jreac

PRINT " end of program..."

DATA 4,5,8,9,10
END

SUB checktype (ncycle, typereac, ntype, nproduct)
'check reaction type
'nproduct=number of product

IF (typereac = 3) OR (typereac = 7) THEN
  nproduct = 1
  ELSEIF (typereac = 1) OR (typereac = 4) OR (typereac = 8) THEN
    nproduct = 2
  ELSEIF (typereac = 2) OR (typereac = 5) OR (typereac = 9) THEN
    nproduct = 3
  ELSEIF (typereac = 6) OR (typereac = 10) THEN
    nproduct = 4
END IF

IF (typereac > 2) AND (typereac < 7) THEN
  ntype = 2
  ELSEIF (typereac > 6) AND (typereac < 11) THEN
    ntype = 3
  ELSEIF (typereac = 1) OR (typereac = 2) THEN
    ntype = 1
END IF
num(ncycle) = ntype + nproduct
END SUB

SUB factor (a(), w(), ipivot(), d(), n, iflag)

iflag = 1

' initialize w, ipivot,d

FOR i = 1 TO n
  ipivot(i) = i
  rowmax = 0!
  FOR j = 1 TO n
    IF (rowmax < ABS(w(i, j))) THEN rowmax = ABS(w(i, j)) ELSE rowmax = rowmax
  NEXT
  IF rowmax = 0 THEN GOTO aka
  d(i) = rowmax
NEXT

' Gauss elimination with scaled partial pivotting

nm1 = n - 1

```

```

IF nm1 = 0 THEN GOTO l1
FOR k = 1 TO nm1
  j = k
  kpl = k + 1
  ip = ipivot(k)
  colmax = ABS(w(ip, k)) / d(ip)
  FOR i = kpl TO n
    ip = ipivot(i)
    awikov = ABS(w(ip, k)) / d(ip)
    IF awikov < colmax THEN GOTO c1
    colmax = awikov
  j = i
c1: NEXT
  IF colmax = 0 THEN GOTO aka
  ipk = ipivot(j)
  ipivot(j) = ipivot(k)
  ipivot(k) = ipk
  FOR i = kpl TO n
    ip = ipivot(i)
    w(ip, k) = w(ip, k) / w(ipk, k)
    ratio = -w(ip, k)
    FOR j = kpl TO n
      w(ip, j) = ratio * w(ipk, j) + w(ip, j)
    NEXT
  NEXT
NEXT
  IF w(ip, n) = 0 THEN GOTO aka
  GOTO l1
aka: iflag = 2

l1: END SUB

SUB gcalc (reac$( ), ncycle, nproduct, ntype, x( ), aha, gindex)

DIM sign(3, 25)

  data reading & make datafile

gcount = 0

FOR j = 1 TO idata
  a$ = RTRIM$(MID$(adata$(j), 1, 16))
  FOR i = 1 TO num(ncycle)
    IF (a$ = reac$(ncycle, i)) THEN GOTO gc1
  NEXT
GOTO gc3
gc1: da$(i) = adata$(j): gcount = gcount + 1
gc3: IF gcount >= num(ncycle) THEN GOTO dasig
NEXT

dasig:

```

' calculation & check value

gindex = 0: gab = 0

```
FOR k = 1 TO 6
  FOR i = 1 TO num(ncycle)
    IF i <= ntype THEN sign(ncycle, i) = -1
    IF i > ntype THEN sign(ncycle, i) = 1
    abe = VAL(MID$(da$(i), 20 + 10 * (k - 1), 10)) / 4.187
    gab = gab + sign(ncycle, i) * x(i) * abe
  NEXT
  IF gab < 10 THEN gindex = 1
  gapo(ncycle, k) = gab
NEXT
```

IF gindex = 1 AND ncycle = 2 THEN

```
  FOR i = 1 TO num(ncycle)
    number(2, i) = x(i)
  NEXT
```

ELSEIF gindex = 1 AND ncycle = 1 THEN

```
  OPEN "c:sldata.dat" FOR APPEND AS #3
  aha = aha + 1
  LOCATE 5, 10: PRINT "data number="; aha
  PRINT #3, USING "#### "; aha; ncycle; ntype; nproduct
  FOR i = 1 TO num(ncycle)
    PRINT #3, reac$(1, i)
    PRINT #3, x(i)
  NEXT
```

```
  PRINT #3, USING "####.## "; gapo(1, 1); gapo(1, 2); gapo(1, 3); gapo(1, 4);
  gapo(1, 5); gapo(1, 6)
```

```
  PRINT #3, "end of data no.=", aha
```

```
  CLOSE #3
```

```
  GOTO gc4
```

```
ELSE
```

```
END IF
```

```
gc4:
```

```
END SUB
```

```
SUB gcalc3 (reac$( ), sign(), number(), num())
```

' calculation & check value

```
OPEN "c:kdata.dat" FOR APPEND AS #4
```

```
gcount = 0
```

```
FOR j = 1 TO idata
```

```
  a$ = RTRIM$(MID$(adata$(j), 1, 16))
```

```
  FOR i = 1 TO num(3)
```

```
    IF (a$ = reac$(3, i)) THEN GOTO qc1
```

```

        NEXT
GOTO qc3
qc1: da$(i) = adata$(j): gcount = gcount + 1
qc3: IF gcount >= num(3) THEN GOTO dasag
NEXT

dasag:

q3index = 0: gab = 0

    FOR k = 1 TO 6
        FOR i = 1 TO num(3)
            abe = VAL(MID$(da$(i), 20 + 10 * (k - 1), 10)) / 4.187
            gab = gab + sign(3, i) * number(3, i) * abe
        NEXT
        IF gab < 10 THEN q3index = 1
        gapo(3, k) = gab
    NEXT

    IF q3index = 1 THEN
        aha3 = aha3 + 1
        LOCATE 10, 10: PRINT "data number="; aha3
        PRINT #4, USING "#### "; aha3
        PRINT #4, USING "#### "; ntype1; nproduct1; ntype2; nproduct2; ntype3;
            nproduct3
        FOR i = 1 TO 3
            PRINT #4,
                FOR j = 1 TO num(i): PRINT #4, reac$(i, j); " "; : NEXT: PRINT #4,
                FOR j = 1 TO num(i): PRINT #4, number(i, j); " "; : NEXT: PRINT #4,
        NEXT
        PRINT #4, USING "####.## "; gapo(1, 1); gapo(1, 2); gapo(1, 3); gapo(1, 4);
            gapo(1, 5); gapo(1, 6)
        PRINT #4, USING "####.## "; gapo(2, 1); gapo(2, 2); gapo(2, 3); gapo(2, 4);
            gapo(2, 5); gapo(2, 6)
        PRINT #4, USING "####.## "; gapo(3, 1); gapo(3, 2); gapo(3, 3); gapo(3, 4);
            gapo(3, 5); gapo(3, 6)
        PRINT #4, "end of data no.=", aha3

        GOTO qc4
    ELSE
    END IF
qc4: CLOSE #4

END SUB

SUB ireac (typereac)

' select reactants in 1st step reaction

ncycle = 1

```

```

react$(1, 1) = "H 20 1"

CALL checktype(ncycle, typereac, ntype, nproduct)

' open & read data file
' data file for selecting reactants

kindex = 0

FOR j = 1 TO iname
  IF aname$(j) = "H 2" OR aname$(j) = "O 2" THEN GOTO ida
  kindex = kindex + 1: a$(kindex) = aname$(j)
ida: NEXT

IF ntype = 2 THEN
  FOR ntindex = 1 TO kindex
    reac$(1, 2) = a$(ntindex)
    FOR irn = 1 TO ntype:
      nnumber(1, irn) = LEN(reac$(1, irn)) / 4
      PRINT reac$(1, irn), nnumber(1, irn) 'test
    NEXT

' check element in reactants

  CALL kier(1, ntype, nproduct, ab$(), aa$(), reac$(), kmax, nnumber())

'PRINT "kmax="; kmax
' determine products

  CALL predi(ntype, 1, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count)

' determine stoichiometric coefficients

  CALL pcase1(1, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count, p(), reac$(), x(), prod$(),
    ipivot(), b(), ntype, aha)

  NEXT

ELSEIF ntype = 3 THEN
  FOR ntindex = 1 TO kindex - 1
    FOR ptindex = ntindex + 1 TO kindex
      reac$(1, 2) = a$(ntindex)
      reac$(1, 3) = a$(ptindex)
      FOR irn = 1 TO ntype
        nnumber(1, irn) = LEN(reac$(1, irn)) / 4: NEXT

' check element in reactants

  CALL kier(1, ntype, nproduct, ab$(), aa$(), reac$(), kmax, nnumber())

' determine products

```

```

CALL predi(ntype, 1, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count)
' determine stoichiometric coefficients
CALL peasel(1, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count, p(), reac$(), x(), prod$(),
            ipivot(), b(), ntype, aha)

NEXT: NEXT
END IF
END SUB

SUB jreac

DIM reacta1$(10)

' select reactants in 1st step reaction

ncycle = 2

'check 1st step reaction

OPEN "c:sdata.dat" FOR INPUT AS #5
juo: WHILE NOT EOF(5)
    INPUT #5, a$
    aha1 = VAL(MID$(a$, 1, 6))
    ncycle1 = VAL(MID$(a$, 7, 6))
    ntype1 = VAL(MID$(a$, 13, 6))
    nproduct1 = VAL(MID$(a$, 19, 6))
    num(i) = ntype1 + nproduct1

LOCATE 3, 10: PRINT "aha1="; aha1

    data reading

FOR i = 1 TO num(1)
    INPUT #5, a$
    reac$(1, i) = RTRIM$(a$)
    INPUT #5, a$
    number(1, i) = VAL(a$)
NEXT
    INPUT #5, a$           ' dispose
    FOR i = 1 TO 6: gapo(1, i) = VAL(MID$(a$, 1 + 9 * (i - 1), 9)): NEXT
    INPUT #5, a$

' select reaction type
icount = 0
jrl: icount = icount + 1
    IF icount = 11 THEN GOTO jwan
    typereac = icount

```

```

LOCATE 5, 10: PRINT "icount(typereac)of 2nd step="; icount      'test
CALL checktype(ncycle, typereac, ntype, nproduct)

ntype2 = ntype; nproduct2 = nproduct
num(2) = ntype2 + nproduct2

'select available 2nd step reactants in 1st step products

ycount = 0

FOR i = ntype1 + 1 TO num(1)
  IF reac$(1, i) <> "H 2" AND reac$(1, i) <> "O 2" THEN
    ycount = ycount + 1
    reacta1$(ycount) = reac$(1, i): number2(ycount) = number(1, i)
  END IF
NEXT

ylcount = ycount

' open & read data file
'select reactants of 2nd step without 1st step reactants, products, H2 and O2

kindex = 0
FOR j = 1 TO iname
  FOR i = 1 TO num(1)
    IF aname$(j) = reac$(1, i) THEN GOTO jda
  NEXT
  IF aname$(j) = "H 2" OR aname$(j) = "O 2" THEN GOTO jda
  kindex = kindex + 1: a$(kindex) = aname$(j)
jda: NEXT

IF ntype = 1 THEN
  FOR ycount = 1 TO ylcount
    reac$(2, 1) = reacta1$(ycount): number(2, 1) = number2(ycount)
    nnumber(2, 1) = LEN(reac$(2, 1)) / 4

    ' check element in reactants

    CALL kier(2, ntype, nproduct, ab$(), aa$(), reac$(), kmax, nnumber())

' determine products

    CALL predi(ntype, 2, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count)

' determine stoichiometric coefficients

    CALL pcasel(2, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count, p(), reac$(), x(), prod$(),
      ipivot(), b(), ntype, aha)

  NEXT

```

```

      GOTO jo2
    END IF

    ' in case of ntype =2 or 3

    FOR ycount = 1 TO yicount

      reac$(2, 1) = reactal$(ycount): number(2, 1) = number2(ycount)
      nnumber(2, 1) = LEN(reac$(2, 1)) / 4
      IF ntype = 2 THEN
        FOR ntindex = 1 TO kindex
          reac$(2, 2) = a$(ntindex)
          FOR jrn = 1 TO ntype
            nnumber(2, jrn) = LEN(reac$(2, jrn)) / 4: NEXT
          ' check element in reactants

          CALL kier(2, ntype, nproduct, ab$(), aa$(), reac$(), kmax, nnumber())

          ' determine products

          CALL predi(ntype, 2, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count)

          ' determine stoichiometric coefficients

          CALL pcase1(2, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count, p(), reac$(), x(), prod$(),
                    ipivot(), b(), ntype, aha)

        NEXT
      GOTO jo1

    ELSEIF ntype = 3 THEN
      FOR ntindex = 1 TO kindex - 1
        FOR ptindex = ntindex + 1 TO kindex
          reac$(2, 2) = a$(ntindex)
          reac$(2, 3) = a$(ptindex)
          FOR jrn = 1 TO ntype
            nnumber(2, jrn) = LEN(reac$(2, jrn)) / 4: NEXT
          ' check element in reactants

          CALL kier(2, ntype, nproduct, ab$(), aa$(), reac$(), kmax, nnumber())

          ' determine products

          CALL predi(ntype, 2, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count)

          ' determine stoichiometric coefficients

          CALL pcase1(2, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count, p(), reac$(), x(), prod$(),
                    ipivot(), b(), ntype, aha)

```

```

NEXT: NEXT
END IF
jo1: NEXT
jo2: GOTO jr1

jwan: GOTO juo
WEND: CLOSE #5
PRINT "end of program...."
END SUB

SUB kier (ncycle, ntype, nproduct, ab$(), aa$(), reac$(), max, nnumber())

DIM react$(3, 25)
' ncycle : Reaction Step
' typereac : Reaction Type
' nelement : Number of element
' ab$(nelement): Elements in Reactants
' Read reactant in data file

number = 0

IF ncycle < 3 THEN GOTO key1

FOR j = 1 TO 2
  FOR i = 1 TO num(j)
    number = number + 1
    aa$(number) = reac$(j, i)
  NEXT
NEXT

'standard material

aa$(number + 1) = "H 20 1"
aa$(number + 2) = "H 2"
aa$(number + 3) = "O 2"
max = number + 3

GOTO key2

key1:

FOR j = 1 TO ntype
  FOR i = 1 TO nnumber(ncycle, j)
    react$(j, i) = MID$(reac$(ncycle, j), 1 + 4 * (i - 1), 2)
    number = number + 1
    aa$(number) = react$(j, i)
  NEXT
NEXT

max = number

```

```

' bubble sort of elements in reactant or chemicals

key2:

flips = -1
WHILE flips
  flips = 0
  FOR i = 2 TO max
    IF aa$(i - 1) > aa$(i) THEN
      flips = -1
      SWAP aa$(i - 1), aa$(i)
    END IF
  NEXT
WEND
FOR i = 1 TO max: ab$(i) = aa$(i): NEXT

' delete same elements or chemicals

i = 0: dindex = 0
jiel: i = i + 1
IF i > max THEN GOTO pout
jie2: IF ab$(i) <> ab$(i + 1) THEN GOTO jiel
FOR j = i + 1 TO max
  ab$(j) = ab$(j + 1)
NEXT
max = max - 1
dindex = dindex + 1
IF dindex >= max THEN GOTO pout
GOTO jie2

pout:
END SUB

SUB kreact (kmax, amax, gindex, reac$( ))
DIM number0(30), sign(3, 25), react$(3, 25)

ncycle = 3

CALL kier(3, ntype, nproduct, ab$( ), aa$( ), reac$( ), amax, nnumber( ))

'1st reaction
'reset data
FOR i = 1 TO amax: numbert(1, i) = 0: NEXT
FOR i = 1 TO amax
  IF ab$(i) = "H 2" THEN numbert(1, i) = (-1) * number(1, 1)
  IF ab$(i) = "O 2" THEN numbert(1, i) = (-.5) * number(1, 1)
  IF ab$(i) = "H 2O 1" THEN numbert(1, i) = number(1, 1)
NEXT

FOR i = 1 TO amax

```

```

FOR j = 1 TO num(1)
IF reac$(1, j) = ab$(i) AND j <= ntype1 THEN
    sign(1, i) = -1: numb(1, i) = number(1, j) * sign(1, i) + numb(1, i)
ELSEIF reac$(1, j) = ab$(i) AND j > ntype1 THEN
    sign(1, i) = 1: numb(1, i) = number(1, j) * sign(1, i) + numb(1, i)
ELSE numb(1, i) = numb(1, i)
END IF
NEXT
NEXT

'2nd reaction
FOR i = 1 TO amax: numb(2, i) = 0: NEXT 'test

FOR i = 1 TO amax
FOR j = 1 TO num(2)
IF reac$(2, j) = ab$(i) AND j <= ntype2 THEN
    sign(2, i) = -1: numb(2, i) = number(2, j)
ELSEIF reac$(2, j) = ab$(i) AND j > ntype2 THEN
    sign(2, i) = 1: numb(2, i) = number(2, j)
END IF
NEXT
NEXT

'3rd reaction
'calculate coeff.

rcount = 0: qcount = 0

FOR i = 1 TO amax
number0(i) = numb(1, i) + numb(2, i) * sign(2, i)
IF ABS(number0(i)) >= .00001 THEN
IF SGN(number0(i)) > 0 THEN 'reactant in 3rd reaction step
    rcount = rcount + 1
    sign(3, rcount) = -1
    reac$(3, rcount) = ab$(i)
    number(3, rcount) = ABS(number0(i))
ELSEIF SGN(number0(i)) < 0 THEN 'product in 3rd reaction step
    IF ABS(number0(i)) = number(1, 1) THEN GOTO dasi4
    qcount = qcount + 1
    sign(3, qcount) = 1
    react$(3, qcount) = ab$(i)
    numb(3, qcount) = ABS(number0(i))
END IF
GOTO dasi4
ELSE
END IF
dasi4: NEXT

' replace

FOR i = 1 TO qcount

```

```

    reac$(3, rcount + i) = react$(3, i)
    sign(3, rcount + i) = sign(3, i)
    number(3, rcount + i) = numbert(3, i)
NEXT

'check reactant & product(H2,O2 in same reaction?)
natype3 = rcount: nproduct3 = qcount: num(3) = natype3 + nproduct3
IF natype3 > 3 OR nproduct3 > 4 THEN GOTO dasil

jcount = 0

FOR i = natype3 + 1 TO num(3)
    IF reac$(3, i) = "H 2" OR reac$(3, i) = "O 2" THEN jcount = jcount + 1
NEXT
'PRINT "jcount="; jcount          'test
IF jcount >= 2 THEN GOTO dasil

CALL gcalc3(reac$(), sign(), number(), num())

ncycle = 2

dasil: END SUB

SUB pcasel (ncycle, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count, p(), reac$(), x(),
    prod$(), ipivot(), b(), ntype, aha)

DIM pp$(30)

ON nproduct GOTO j1, j2, j3, j4

j1:
IF (kmax > 5) THEN GOTO pew1 ELSE GOTO pew2
pew1: p(1) = 0: GOTO kim 'no data in list
pew2:
    sel$ = ""
    FOR i = 1 TO kmax
        sel$ = sel$ + ab$(i)
    NEXT
    red$ = sel$
    pcount = 0
    FOR i = 1 TO count
        sel$ = ""
        a$ = prd$(i)
        a$ = RTRIM$(MID$(a$, 1, 16)): ah = LEN(a$) / 4
        FOR j = 1 TO ah: sel$ = sel$ + MID$(a$, 1 + 4 * (j - 1), 2): NEXT
        IF (red$ = sel$) THEN GOTO b1 ELSE GOTO b2
b1:
        pcount = pcount + 1
        prod$(nproduct, 1, pcount) = a$
b2:
    NEXT
    P(1)          No.of chemicals adapted 1 product
    GOTO kim

```

j2:

```
pcount = 0
FOR i = 1 TO count - 1
  FOR k = i + 1 TO count
    a$ = prd$(i) + prd$(k)
    length = LEN(a$) / 4
    FOR l = 1 TO length
      pp$(l) = MID$(a$, 1 + 4 * (l - 1), 2)
    NEXT l
    FOR m = 1 TO kmax
      nout = 0
      FOR n = 1 TO length
        IF ab$(m) = pp$(n) THEN nout = 1
      NEXT n
      IF nout = 0 THEN GOTO jout1
    NEXT m
  jout:   pcount = pcount + 1
          prod$(nproduct, 1, pcount) = prd$(i)
          prod$(nproduct, 2, pcount) = prd$(k)
  jout1:  NEXT k
NEXT i

p(2) = pcount      'No. of chemical adapted 2 products

GOTO kim
```

j3:

```
pcount = 0
FOR i = 1 TO count - 2
  FOR j = i + 1 TO count - 1
    FOR k = j + 1 TO count
      a$ = prd$(i) + prd$(j) + prd$(k)
      length = LEN(a$) / 4
      FOR l = 1 TO length
        pp$(l) = MID$(a$, 1 + 4 * (l - 1), 2)
      NEXT l
      FOR m = 1 TO kmax
        nout = 0
        FOR l = 1 TO length
          IF ab$(m) = pp$(l) THEN nout = 1
        NEXT l
        IF nout = 0 THEN GOTO jjout1
      NEXT m
    jjout:  pcount = pcount + 1
            prod$(nproduct, 1, pcount) = prd$(i)
            prod$(nproduct, 2, pcount) = prd$(j)
            prod$(nproduct, 3, pcount) = prd$(k)
  jjout1:  NEXT m
NEXT i
```



```

        FOR j = 1 TO num(ncycle)
            jisu(i, j) = 0
        NEXT j, i

FOR i = 1 TO ntype
    FOR j = 1 TO nnumber(ncycle, i)
        a$ = MID$(reac$(ncycle, i), 1 + 4 * (j - 1), 2)
        a = VAL(MID$(reac$(ncycle, i), 3 + 4 * (j - 1), 2))
        FOR k = 1 TO kmax
            IF ab$(k) = a$ THEN
                jisu(k, i) = a * (-1)
            ELSE IF jisu(k, i) <> 0 THEN jisu(k, i) = jisu(k, i)
            END IF
        NEXT
    NEXT
NEXT

FOR i = ntype + 1 TO num(ncycle)
    FOR j = 1 TO nnumber(ncycle, i)
        a$ = MID$(reac$(ncycle, i), 1 + 4 * (j - 1), 2)
        a = VAL(MID$(reac$(ncycle, i), 3 + 4 * (j - 1), 2))
        FOR k = 1 TO kmax
            IF ab$(k) = a$ THEN
                jisu(k, i) = a
            ELSE IF jisu(k, i) <> 0 THEN jisu(k, i) = jisu(k, i)
            END IF
        NEXT
    NEXT
NEXT

CALL stoic(ncycle, kmax, jisu(), nproduct, ntype, x(), reac$(),
           ipivot(), b(), aha)

NEXT
GOTO last2
last1:
'PRINT "no data in list.."
last2: END SUB

SUB predi (ntype, ncycle, nproduct, kmax, ab$(), prd$(), count)
' predict products from reactants
' kmax      : Number of element
' typereac  : Reaction type
' predict all possible products

' one element

index = 0
FOR i = 1 TO kmax
    index = index + 1

```

```

    pred$(index) = ab$(i)
NEXT
' two elements
FOR i = 1 TO kmax - 1
    FOR j = i + 1 TO kmax
        index = index + 1
        pred$(index) = ab$(i) + ab$(j)
    NEXT
NEXT
' three elements
FOR i = 1 TO kmax - 2
    FOR j = i + 1 TO kmax - 1
        FOR k = j + 1 TO kmax
            index = index + 1
            pred$(index) = ab$(i) + ab$(j) + ab$(k)
        NEXT
    NEXT
NEXT
' four elements
FOR i = 1 TO kmax - 3
    FOR j = i + 1 TO kmax - 2
        FOR k = j + 1 TO kmax - 1
            FOR l = k + 1 TO kmax
                index = index + 1
                pred$(index) = ab$(i) + ab$(j) + ab$(k) + ab$(l)
            NEXT
        NEXT
    NEXT
NEXT
'index = No. of product predicted from elements
'PRINT "index="; index      'test
' find all possible chemicals in data file
' data reading
count = 0
FOR j = 1 TO idata
    sel$ = ""
    a$ = RTRIM$(MID$(adata$(j), 1, 16)): ah = LEN(a$) / 4
    FOR i = 1 TO ah
        sel$ = sel$ + MID$(a$, 1 + 4 * (i - 1), 2)
    NEXT
    FOR ji = 1 TO index

```

```

        IF (pred$(ji) = sel$) THEN GOTO t1 ELSE GOTO t2 .
t1:      FOR ii = 1 TO ntype
          IF (reac$(ncycle, ii) = a$) THEN GOTO t3
          NEXT ii
          count = count + 1
          prd$(count) = a$
t2:     NEXT
t3:     NEXT
'count = No. of predicted chemicals in data list
'PRINT "count="; count 'test
END SUB

SUB stoic (ncycle, kmax, jisu(), nproduct, ntype, x(), reac$(), ipivot(), b(), aha)

n = ntype + nproduct
num(ncycle) = n
nsq = n * n

FOR i = kmax + 1 TO n
  FOR j = 1 TO n
    IF j = 1 THEN
      a(i, j) = 1
    ELSE a(i, j) = 0
    END IF
  NEXT
NEXT

FOR i = 1 TO kmax
  FOR j = 1 TO n
    a(i, j) = jisu(i, j)
  NEXT
NEXT
mm = kmax + 1: nn = 1: first = 1
GOTO st1

dasia: ' reset data

      nn = 1
      mm = mm + 1: IF mm > n THEN GOTO rrrr

dasid: nn = nn + 1
      IF nn > n THEN GOTO dasia
      FOR i = 1 TO kmax
        FOR j = 1 TO n
          a(i, j) = jisu(i, j)
        NEXT
      NEXT

      SWAP a(mm, nn - 1), a(mm, nn)
st1:

```

```

CALL factor(a(), a(), ipivot(), b(), n, iflag)

  IF (iflag = 2) THEN GOTO rrr          'singular matrices

FOR i = 1 TO n
  b(i) = 0
NEXT
ibeg = 1
  FOR j = 1 TO n
    b(j) = 1!

    CALL subst(a(), b(), ainv(), ipivot(), n)

    FOR ii = 1 TO n: ai(ibeg - 1 + ii) = ainv(ii): NEXT
    b(j) = 0!
    ibeg = ibeg + n
  NEXT

FOR j = 1 TO n
  x(j) = ai(n * (n - 1) + j)
  IF x(j) < .1 OR x(j) >= 50 THEN GOTO rrr
NEXT

  IF ncycle <> 2 THEN GOTO jump1

xd = number(2, 1) / x(1)
FOR j = 1 TO n: x(j) = x(j) * xd: NEXT

jump1: ' find same coeff.

  IF (first = 1) AND (mm = kmax + 1) THEN
    FOR i = 1 TO n: xx(1, i) = x(i): NEXT
    neoco = 1: first = 0
    GOTO rr
  ELSE
    GOTO rr0
  END IF

rr0: newco = 0: neoco = neoco + 1
  FOR i = 1 TO neoco - 1
    FOR j = 1 TO n
      para = ABS(x(j) / x(1) - xx(i, j) / xx(i, 1))
      IF para < .0001 THEN newco = newco + 1
    NEXT
    IF newco = n THEN neoco = neoco - 1
    IF newco = n THEN GOTO rrr          'same coeff.
  NEXT
  FOR i = 1 TO n: xx(neoco, i) = x(i): NEXT

rr:

```

```

CALL gcalc(react$, ncycle, nproduct, ntype, x(), aha, gindex)
  IF gindex = 1 AND ncycle = 1 THEN GOTO rrrr
  IF gindex = 1 AND ncycle = 2 THEN
    CALL kreact(kmax, amax, gindex!, react$())
    ncycle = 2
    GOTO rrrr
  END IF

```

```

rrr:
GOTO dasid
GOTO dasia
rrrr: END SUB

```

```

SUB subst (w(), b(), x(), ipivot(), n)

```

```

  IF n > 1 THEN GOTO sizak
  x(1) = b(1) / w(1, 1)
  GOTO ss

```

```

sizak:
  ip = ipivot(1)
  x(1) = b(ip)
  FOR k = 2 TO n
    ip = ipivot(k)
    kml = k - 1
    sum = 0!
    FOR j = 1 TO kml
      sum = w(ip, j) * x(j) + sum
    NEXT
    x(k) = b(ip) - sum
  NEXT

```

```

  x(n) = x(n) / w(ip, n)
  k = n
  FOR np1nk = 2 TO n
    kpl = k
    k = k - 1
    ip = ipivot(k)
    sum = 0!
    FOR j = kpl TO n
      sum = w(ip, j) * x(j) + sum
    NEXT
    x(k) = (x(k) - sum) / w(ip, k)
  NEXT

```

```

ss: END SUB

```

Thermochemical data for computer-aided search program

Chemicals	Temperature('K)					
	300	500	700	900	1100	1300
Al 1	s				1.878	
Al 1	17.180	4.926	2.671	0.384	0	0
Al 1	g288.816	261.785	235.219	222.112	185.422	162.503
Al 1B 10 2	g-550.503	-543.805	-560.288	-563.902	-564.906	-564.948
Al 1Br 1	g-24.672	-43.465	-60.089	-76.108	-89.643	-1202.321
Al 1Br 3	s-488.374	-451.247	-412.880	-376.781	-340.405	-304.965
Al 1Br 3	l-486.350	-455.357	-423.455	-393.858	-364.003	-335.096
Al 1Br 3	g-438.307	-433.203	-423.451	-413.475	-401.319	-388.544
Al 1Cl 1	g-77.906	-95.126	-111.661	-127.593	-141.042	-153.637
Al 1Cl 10 1	s-718.130	-699.511	-662.791	-626.691	-589.158	-551.672
Al 1Cl 10 1	g-350.071	-351.102	-351.789	-352.187	-350.356	-347.875
Al 1Cl 2	g-291.748	-298.976	-305.590	-311.668	-315.317	-318.153
Al 1Cl 3	s-630.018	-579.914	-532.513	-478.506	-443.094	-400.967
Al 1Cl 3	l-617.809	-582.541	-550.977	-521.803	-492.425	-464.032
Al 1Cl 3	g-570.069	-560.223	-550.149	-539.846	-527.364	-514.276
Al 1Cl 4K 1	s-1093.887	-1026.295	-962.056	-901.117		
Al 1Cl 4Na 1	s-995.549	-899.679	-807.093	-717.381		
Al 1Cl 6K 3	s-1937.511	-1832.919	-1730.961	-1632.341	-1521.060	-1380.998
Al 1Cl 6Na 3	s-1827.651	-1725.747	-1625.355	-1528.007	-1431.627	-1305.523
Al 1H 1	g231.133	212.848	195.419	178.626	164.286	150.755
Al 1H 10 1	g27.752	24.892	23.118	21.912	23.033	24.830
Al 1H 10 1	g-185.984	-188.873	-190.268	-190.747	-188.626	-185.624
Al 1H 10 2	g-446.929	-437.173	-426.406	-415.045	-401.300	-386.825
Al 1H 4Li 1	s-47.895	-0.360	49.379	99.507	151.738	204.461
Al 1I 1	g19.503	-7.460	-24.207	-40.347	-54.002	-66.797
Al 1I 3	s-301.006	-286.306	-245.669	-207.277	-168.733	-131.256
Al 1I 3	l-295.792	-287.541	-253.873	-222.274	-190.238	-158.995
Al 1I 3	g-244.639	-263.960	-254.494	-244.803	-232.927	-220.428
Al 1Li 10 2	s-1125.916	-1083.492	-1040.047	-996.843	-951.964	-906.983
Al 1Li 10 2	l-1057.100	-1022.756	-987.390	-952.266	-915.467	-878.566
Al 1N 1	s-286.803	-265.697	-244.455	-223.252	-200.142	-176.674
Al 1N 1	g491.658	471.126	451.141	431.630	414.507	398.172
Al 1Na 10 2	s-1068.851	-1024.739	-980.130	-936.128	-890.541	-843.182
Al 1O 1	g40.683	23.642	7.315	-8.422	-21.704	-34.182
Al 1O 2	g-91.713	-95.234	-98.573	-101.714	-102.681	-103.034
Al 1S 1	g187.407	155.008	125.267	98.073	84.604	71.914
Al 2	g433.923	399.107	365.221	332.230	304.006	277.363
Al 2Be 10 4	s-2177.784	-2095.338	-2054.220	-1931.966	-1847.375	-1762.550
Al 2Be 10 4	l-2058.879	-1988.456	-1918.434	-1849.131	-1776.562	-1703.761
Al 2Br 6	g-947.430	-907.847	-860.359	-813.397	-762.825	-711.647
Al 2Cl 6	g-1220.522	-1183.234	-1122.224	-1074.018	-1022.196	-969.770
Al 2Cl 9K 3	s-2624.440	-2466.497	-2312.529	-2162.952	-1999.618	-1808.025
Al 2I 6	g-547.249	-556.918	-510.440	-464.500	-414.943	-364.755
Al 2Mg 10 4	s-2175.861	-2093.365	-2011.255	-1929.739	-1843.219	-1756.239

Al 1Mg 10 4	l-2007.214	-1940.674	-1874.521	-1808.961	-1738.396	-1667.373
Al 20 1	g-173.147	-191.142	-208.123	-244.206	-235.573	-245.433
Al 20 2	g-400.336	-403.662	-406.257	-408.170	-405.518	-401.467
Al 20 3	s-1581.696	-1518.718	-1456.059	-1393.908	-1328.286	-1262.264
Al 20 3	l-1531.475	-1471.768	-1412.378	-1353.496	-1291.144	-1228.392
Al 20 5Si 1	s-2443.567	-2344.152	-2245.340	-2147.396	-2046.314	-1945.149
Al 20 5Si 1	s-2443.004	-2341.644	-2440.890	-2141.119	-2038.304	-1935.492
Al 2S 3	s-640.267	-630.029	-615.032	-595.021	-537.943	-480.674
Al 6Be 10 10	s-5315.350	-5108.521	-4902.822	-4698.893	-4484.805	-4269.745
Al 1Be 10 10	l-5032.335	-4853.375	-4675.547	-4499.488	-4313.270	-4126.079
Al 60 13Si 2	s-6439.451	-6185.013	-5931.782	-5680.793	-5420.111	-5158.805
B 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.
B 1	l42.711	38.567	34.423	30.279	26.135	21.990
B 1	g515.720	485.812	455.677	425.612	395.697	365.955
B 1Be 10 2	g-495.489	-504.045	-511.876	-519.132	-525.888	-532.180
B 1Br 1	g191.386	170.527	151.260	132.245	113.500	95.019
B 1Br 1Cl 1	g-39.127	-50.358	-59.903	-69.192	-78.231	-87.030
B 1Br 1Cl 2	g-338.427	-331.712	-323.555	-315.390	-307.193	-298.947
B 1Br 10 1	g-270.355	-275.489	-279.132	-282.661	-286.063	-289.339
B 1Br 2	g21.774	10.156	1.678	-6.557	-14.549	-22.304
B 1Br 2Cl 1	g-287.652	-282.512	-274.490	-266.476	-258.439	-250.356
B 1Br 2H 1	g-125.265	-122.910	-177.043	-110.879	-104.535	-98.064
B 1Br 3	l-236.904	-215.687	-194.524	-176.252		
B 1Br 3	g-231.228	-225.854	-216.165	-206.505	-196.832	-187.118
B 1Cl 1	g112.658	93.408	74.300	55.459	36.895	18.598
B 1Cl 10 1	g-321.519	-325.105	-328.597	-331.950	-335.163	-338.242
B 1Cl 2	g-92.625	-101.424	-110.112	-118.588	-126.838	-134.862
B 1Cl 2H 1	g-240.317	-234.584	-228.183	-221.431	-214.472	-207.372
B 1Cl 3	g-387.876	-377.817	-367.726	-357.596	-347.419	-337.184
B 1H 1	g412.651	397.319	372.344	352.735	333.424	323.368
B 1H 10 1	g-206.983	-212.422	-217.302	-221.779	-225.973	-229.953
B 1H 10 2	s-486.201	-261.206	-143.659	224.915	480.371	741.897
B 1H 10 2	g-549.680	-541.635	-532.579	-522.904	-512.820	-502.443
B 1H 1S 1	g16.688	-4.114	-22.460	-38.520	-43.061	-47.414
B 1H 2	g187.728	179.384	171.665	164.358	157.309	150.444
B 1H 20 2	g-447.554	-427.076	-405.680	-383.939	-362.081	-340.205
B 1H 3	g110.885	114.797	120.371	126.964	134.175	141.775
B 1H 30 3	s-967.741	-883.037	-798.636	-715.452	-633.781	-553.686
B 1H 30 3	g-927.976	-883.411	-836.888	-789.433	-741.487	-693.269
B 1H 4K 1	s-159.322	-112.920	-65.874	-18.935	32.327	93.786
B 1H 4Li 1	s-124.325	-79.333	-32.631	14.136	60.844	107.522
B 1H 4Na 1	s-126.658	-81.690	-35.697	10.071	55.351	110.802
B 1I 2	g254.779	225.825	206.491	187.399	168.573	150.011
B 1I 2	g186.397	158.739	150.304	142.104	134.149	126.436
B 1I 3	g20.526	1.355	10.550	19.674	28.797	37.962
B 1K 10 2	s-936.254	-895.863	-855.441	-815.544	-771.617	-717.817
B 1K 10 2	l-924.571	-885.875	-847.147	-809.159	-768.766	-719.972
B 1K 10 2	g-680.569	-683.052	-684.215	-684.650	-679.895	-664.222
B 1Li 10 2	s-962.722	-924.575	-885.344	-846.485	-808.295	-770.984
B 1Li 10 2	l-947.903	-912.520	-876.052	-840.677	-807.784	-776.894
B 1Li 10 2	g-657.245	-663.335	-667.410	-670.769	-673.582	-675.947

B 1N 1	s-244.861	-207.217	-189.367	-171.534	-153.799	-136.190
B 1N 1	g443.760	421.538	399.450	377.607	356.015	334.668
B 1Na 10 2	s-919.039	-880.232	-841.067	-802.387	-764.280	-716.045
B 1Na 10 2	l-906.175	-869.251	-831.971	-795.328	-760.829	-717.722
B 1Na 10 2	g-655.964	-659.318	-661.100	-662.172	-662.708	-652.112
B 10 1	g-28.519	-47.564	-66.336	-84.725	-102.756	-120.464
B 10 2	g-290.162	-294.048	-298.021	-301.994	-305.920	-309.776
B 1S 1	g189.600	155.155	122.915	92.958	74.601	56.543
B 1Ti 1	s-159.687	-159.085	-158.358	-157.555	-156.604	-154.948
B 2	g772.566	734.170	695.719	657.517	619.671	582.221
B 2Be 10 4	g-1320.047	-1298.794	-1277.116	-1255.193	-1233.074	-1210.757
B 2Be 30 6	s-2937.857	-2826.167	-2714.835	-2605.183	-2497.562	-2391.776
B 2Cl 4	g-459.448	-439.868	-420.448	-401.052	-381.621	-362.115
B 2H 40 4	s-1243.086	-1130.781	-1018.770	-908.284	-799.755	-693.287
B 2H 40 4	g-1184.170	-1115.639	-1045.585	-975.156	-904.768	-834.583
B 2H 6	g91.849	128.950	168.828	209.956	251.499	293.089
B 2Mg 1	s-89.457	-87.684	-85.452	-82.670	-77.744	-72.188
B 20 1	g62.181	39.627	17.718	-3.482	-24.043	-44.033
B 20 2	g-463.791	-469.118	-474.359	-479.321	-483.996	-488.402
B 20 3	s-1192.305	-1139.180	-1086.426	-1034.304	-982.897	-932.228
B 20 3	l-1181.075	-1132.832	-1085.668	-1040.592	-996.861	-954.072
B 20 3	g-825.277	-818.100	-810.655	-802.898	-794.864	-786.586
B 2Ti 1	s-275.308	-272.336	-269.064	-265.556	-261.846	-257.477
B 2Ti 1	l-192.211	-194.814	-197.119	-199.187	-201.052	-202.260
B 3Cl 30 3	g-1548.521	-1493.317	-1438.795	-1384.903	-1331.509	-1278.491
B 3H 30 3	g-1148.743	-1101.160	-1051.664	-1001.443	-950.996	-900.526
B 3H 30 6	g-2127.493	-2030.192	-1932.560	-1835.424	-1738.918	-1643.019
B 3H 6N 3	g-387.560	-302.637	-214.396	-125.111	-35.662	53.598
B 4K 20 7	s-3135.531	-2999.075	-2860.838	-2722.448	-2574.848	-2406.456
B 4K 20 7	l-3098.971	-2968.266	-2835.830	-2707.239	-2576.011	-2430.219
B 4Li 20 7	s-3169.100	-3038.519	-2904.120	-2769.445	-2635.316	-2502.310
B 4Li 20 7	l-3129.872	-3003.056	-2873.135	-2745.956	-2626.707	-2514.108
B 4Ng 1	s-103.793	-102.664	-100.440	-97.180	-91.473	-84.892
B 2Na 20 7	s-3080.310	-2946.574	-2810.552	-2673.853	-2537.005	-2378.921
B 2Na 20 7	l-3061.771	-2929.350	-2795.998	-266.246	-253.947	-2406.188
B 5H 9	l172.714	260.981	351.697	442.793	533.421	623.524
B 5H 9	g175.766	248.941	327.530	408.234	489.603	571.043
B 6K 20 10	s-4351.817	-4160.664	-3967.385	-3773.716	-3571.514	-3349.604
B 6Li 20 10	s-4380.700	-4195.190	-4008.622	-3822.731	-3637.535	-3454.027
B 6Na 20 10	s-4301.045	-4111.507	-3920.150	-3730.284	-3543.071	-3337.488
B 8K 20 13	s-5580.404	-5333.683	-5085.245	-4837.770	-4583.130	-4421.053
B 8K 20 13	l-5516.922	-5277.484	-5039.894	-4810.002	-4579.208	-4333.687
B 8Li 20 13	s-5562.467	-5327.630	-5092.021	-4857.617	-4624.264	-4391.835
B 10H 14	s210.091	373.532	541.898	721.253	883.080	1053.776
B 10H 14	l214.316	365.589	520.141	674.990	828.605	980.499
B 10H 14	g233.561	364.593	502.987	643.918	785.416	926.728
Ba 1	s0.	0.	0.	0.	0.820	2.528
Ba 1	l3.829	3.059	2.128	0.777	0.	0.
Ba 1	g146.744	125.774	106.368	88.157	71.606	56.608
Ba 1Br 1	g-150.132	-167.967	-182.607	-159.946	-207.943	-217.518
Ba 1Br 2	s-737.877	-709.575	-678.671	-648.154	-617.382	-571.072

Ba 1Br 2	l-717.421	-693.833	-667.645	-641.949	-616.938	-591.267
Ba 1Br 2	g-462.891	-472.107	-476.798	-480.280	-482.083	-482.308
Ba 1Cl 1	g-167.644	-183.907	-198.478	-211.760	-224.306	-233.235
Ba 1Cl 1	s-809.990	-778.216	-746.684	-715.380	-683.694	-653.284
Ba 1Cl 2	l-789.857	-762.952	-734.491	-707.300	-680.557	-654.101
Ba 1Cl 2	g-510.787	-518.305	-524.311	-529.135	-532.293	-533.882
Ba 1H 10 1	g-233.191	-236.997	-239.207	-240.259	-239.691	-237.612
Ba 1H 20 2	s-858.938	-801.748	-745.972	-691.511		
Ba 1H 20 2	l-851.640	-797.764	-764.439	-697.277	-648.965	-601.085
Ba 1H 20 2	g-601.576	-584.399	-565.991	-541.718	-526.063	-504.100
Ba 1I 1	g-89.875	-115.892	-103.654	-144.111	-155.823	-165.908
Ba 1I 2	s-601.382	-589.434	-558.758	-528.434	-497.840	-466.940
Ba 1I 2	l-587.399	-579.156	-552.186	-526.261	-501.106	-476.365
Ba 1I 2	g-353.778	-377.235	-380.043	-381.631	-381.530	-379.839
Ba 1O 1	s-520.219	-501.778	-483.025	-464.063	-444.261	-423.613
Ba 1O 1	l-471.078	-457.543	-443.686	-429.621	-414.716	-398.965
Ba 1O 1	g-144.969	-158.363	-170.100	-180.592	-189.375	-196.554
Ba 1S 1	s-458.746	-454.445	-447.793	-438.930	-417.908	-396.017
Ba 1S 1	g-8.517	-37.494	-62.824	-84.914	-93.981	-101.418
Be 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.
Be 1	l12.478	10.458	8.438	6.418	4.398	2.388
Be 1	g285.950	260.460	235.029	209.802	184.322	160.109
Be 1Br 1	g77.213	56.642	37.957	19.663	1.736	-15.836
Be 1Br 1	s-337.271	-310.120	-281.283	-253.467	-226.479	-220.178
Be 1Br 1	g-262.962	-269.718	-273.406	-276.956	-280.347	-283.559
Be 1Cl 1	g31.677	12.541	-6.168	-24.475	-42.405	-59.975
Be 1Cl 2	s-445.977	-416.927	-389.422	-363.074	-337.593	-312.790
Be 1Cl 2	l-445.475	-415.729	-389.578	-366.920	-346.854	-328.829
Be 1Cl 2	g-366.156	-370.098	-373.928	-377.614	-381.139	-384.483
Be 1H 1	g290.585	270.389	250.686	231.410	212.494	193.094
Be 1H 10 1	g-124.314	-130.348	-135.803	-140.861	-145.596	-150.041
Be 1H 2	g115.622	109.908	105.378	102.458	97.885	94.554
Be 1H 20 2	s-815.394	-756.975	-699.274	-642.532		
Be 1H 20 2	g-643.163	-620.441	-597.337	-574.169	-550.991	-527.814
Be 1I 1	g119.083	90.209	71.242	52.652	34.422	16.547
Be 1I 2	s-187.174	-177.328	-150.186	-124.386	-99.608	-75.632
Be 1I 2	l-179.162	-171.653	-148.765	-128.830	-111.077	-95.030
Be 1I 2	g-113.798	-137.167	-141.425	-145.569	-149.563	-153.377
Be 1N 1	g395.632	375.059	354.800	334.843	315.186	295.833
Be 1O 1	s-578.880	-559.065	-539.310	-519.767	-500.424	-481.243
Be 1O 1	l-519.880	-504.497	-489.174	-474.063	-459.152	-444.403
Be 1O 1	g110.715	93.793	77.340	61.324	45.702	30.444
Be 1O 4S 1	s-1088.662	-1012.781	-936.028	-859.007	-772.847	-689.041
Be 1O 4W 1	s-1404.145	-1331.561	-1260.005	-1189.628	-1120.401	-1052.302
Be 1S 1	s-232.964	-231.067	-227.834	-223.264	-207.937	-193.049
Be 1S 1	g212.954	180.624	150.704	123.152	107.258	91.698
Be 2	g580.902	544.063	508.843	475.175	442.906	411.919
Be 2Cl 4	g-723.867	-707.856	-692.623	-677.743	-662.999	-648.248
Be 2O 1	g-92.572	-111.964	-130.502	-148.350	-165.588	-182.244
Be 2O 2	g-417.107	-421.093	-424.092	-426.437	-428.233	-429.510
Be 2O 4Si 1	s-2002.084	-1924.906	-1848.175	-1772.498	-1697.844	-1624.019

Be 3N	2	s-532.530	-494.891	-457.290	-420.159	-383.458	-347.041
Be 3N	2	l-432.838	-399.509	-369.457	-341.159	-313.889	-287.219
Be 3O	3	g-1035.557	-1021.362	-1005.082	-987.653	-969.420	-950.502
Be 4O	4	g-1549.108	-1521.201	-1493.205	-1465.778	-1438.940	-1412.566
Be 5O	5	g-2041.883	-1992.395	-1940.765	-1888.263	-1835.180	-1781.527
Be 6O	6	g-2562.357	-2493.948	-2423.023	-2351.178	-2278.757	-2205.761
Br 1		g82.186	70.100	59.302	48.376	37.345	26.219
Br 1Ca	1	g-89.957	-108.703	-125.173	-140.646	-155.307	-167.834
Br 1Cl	1	g-1.063	-3.694	-4.848	-6.003	-7.155	-8.305
Br 1H	1	g-53.619	-57.026	-58.655	-60.109	-61.466	-62.773
Br 1H	3Si 1	g-69.698	-54.760	-36.888	-18.512	-0.002	18.496
Br 1H	4N 1	s-175.414	-104.074	-31.971	38.943	108.012	175.007
Br 1I	1	g3.444	-8.748	-9.937	-11.129	-12.320	-13.509
Br 1K	1	s-380.348	-362.615	-343.612	-325.158	-302.762	-270.790
Br 1K	1	l-365.922	-351.053	-336.144	-322.465	-305.119	-278.103
Br 1K	1	g-213.007	-225.284	-234.856	-243.800	-247.650	-240.672
Br 1Li	1	s-431.573	-327.524	-311.447	-296.053	-281.560	-268.001
Br 1Li	1	l-332.050	-320.957	-308.825	-297.701	-287.363	-277.666
Br 1Li	1	g-189.719	-204.847	-216.525	-227.568	-238.148	-248.364
Br 1Mg	1	g-76.194	-95.148	-111.908	-128.054	-141.969	-155.108
Br 1Mo	1	g407.867	383.102	360.404	338.183	316.371	294.929
Br 1N	1	g281.686	276.763	273.168	269.440	265.617	261.726
Br 1N	10 1	g82.419	90.505	100.053	109.533	118.945	128.300
Br 1Na	1	s-349.192	-332.542	-314.372	-296.730	-279.625	-252.364
Br 1Na	1	l-332.384	-319.792	-306.318	-293.670	-281.675	-259.526
Br 1Na	1	g-178.027	-191.355	-201.733	-211.507	-220.841	-219.138
Br 1P	1	g122.994	105.270	89.729	74.639	59.892	51.854
Br 1Si	1	g189.577	166.955	146.028	125.379	105.006	84.897
Br 1Ti	1	g166.531	143.988	123.317	102.916	82.771	63.391
Br 1W	1	g537.022	512.460	489.939	467.856	446.145	424.764
Br 2		g2.954	0.	0.	0.	0.	0.
Br 2Ca	1	s-664.020	-636.304	-606.756	-577.703	-549.139	-519.722
Br 2Ca	1	l-649.209	-625.125	-599.217	-574.578	-551.654	-528.650
Br 2Ca	1	g-421.215	-429.606	-434.728	-439.181	-443.070	-445.022
Br 2Fe	1	s-237.290	-214.890	-191.053	-168.295	-146.056	-124.183
Br 2Fe	1	l-207.960	-192.723	-177.850	-164.988	-153.237	-142.172
Br 2Fe	1	g-88.771	-104.548	-116.982	-128.842	-139.832	-149.913
Br 2H	2Si 1	g-192.875	-177.947	-159.190	-140.191	-121.172	-102.211
Br 2K	2	g-568.977	-569.007	-564.253	-558.663	-543.196	-506.314
Br 2Li	2	g-532.072	-535.925	-533.510	-530.260	-526.412	-522.089
Br 2Mg	1	s-503.937	-475.479	-445.313	-416.084	-385.957	-356.274
Br 2Mg	1	l-480.094	-458.306	-434.809	-412.790	-390.699	-369.583
Br 2Mg	1	g-337.769	-345.175	-349.353	-353.233	-355.125	-356.435
Br 2Mo	1	s-186.085	-160.265	-133.052	-106.965	-81.790	-57.393
Br 2Mo	1	g125.315	112.466	101.935	91.101	80.153	69.204
Br 2Na	2	g-514.498	-514.881	-509.977	-504.281	-498.016	-469.916
Br 2Si	1	g-92.559	-103.545	-111.255	-118.679	-125.838	-132.747
Br 2Ti	1	s-383.050	-353.391	-322.112	-291.802	-262.266	-232.878
Br 2Ti	1	g-216.791	-226.134	-232.253	-238.106	-243.684	-248.478
Br 3H	1Si 1	g-313.595	-302.181	-275.443	-254.079	-232.820	-211.670
Br 3Mo	1	s-258.942	-220.454	-179.752	-140.675	-102.928	-66.327

Br 3Mo 1	g-43.790	-43.977	-39.798	-35.609	-31.390	-27.133
Br 3O 1P 1	g-402.406	-383.665	-345.046	-314.354	-283.854	-247.090
Br 3P 1	g-169.675	-161.387	-148.482	-135.525	-122.539	-103.097
Br 3P 1S 1	g-302.467	-291.656	-274.635	-255.914	-226.128	-190.086
Br 3Si 1	g-233.087	-230.527	-223.592	-216.675	-209.742	-202.765
Br 3Ti 1	s-525.408	-486.673	-446.060	-408.372	-373.567	-340.883
Br 3Ti 1	g-404.700	-401.401	-393.583	-385.806	-377.984	-369.557
Br 4Fe 2	g-300.221	-300.553	-294.920	-288.631	-280.967	-271.761
Br 4Mg 2	g-795.241	-782.526	-764.175	-745.764	-723.773	-700.935
Br 4Mo 1	s-267.031	-212.982	-156.068	-101.405		
Br 4Mo 1	g-196.887	-183.073	-163.859	-144.948	-126.226	-107.615
Br 4Si 1	l-443.812	-406.401	-367.147			
Br 4Si 1	g-432.311	-412.477	-387.224	-362.314	-337.645	-313.143
Br 4Ti 1	s-590.512	-542.785	-491.796	-442.539	-394.530	-346.966
Br 4Ti 1	l-590.044	-551.461	-511.106	--473.531		
Br 4Ti 1	g-569.224	-550.737	-526.605	-502.623	-478.694	-454.248
Br 5W 1	s-269.343	-204.484	-136.898	-73.664		
Br 5W 1	l-262.108	-202.680	-141.153	-83.232		
Br 5W 1	g-213.629	-184.799	-149.637	-115.175	-81.208	-47.605
Br 6W 1	s-290.444	-211.356	-128.801	-51.204		
Br 6W 1	g-241.116	-193.830	-139.240	-85.700	-32.925	19.270
C 1	g670.962	639.906	608.296	576.539	544.777	513.066
C 1Al 1	g632.693	594.944	557.689	521.082	487.075	454.062
C 1B 1	g769.338	729.609	689.906	650.580	611.691	573.234
C 1B 4	s-62.106	-61.791	-61.494	-60.991	-60.196	-59.136
C 1B 4	l39.780	31.645	23.491	15.544	7.889	0.499
C 1Be 2	s-88.302	-86.535	-84.139	-81.273	-78.200	-75.087
C 1Be 2	l-22.747	-27.209	-31.043	-34.407	-37.564	-40.680
C 1Be 1	g464.965	442.033	420.179	398.279	376.453	354.745
C 1Br 1N 1	g164.974	158.355	152.857	147.214	141.500	135.744
C 1Br 4	g35.826	56.960	83.051	108.533	133.596	158.354
C 1Cl 1	g469.909	448.178	426.233	404.344	382.577	360.953
C 1Cl 1N 1	g130.972	126.046	120.814	115.459	110.044	104.597
C 1Cl 10 1	g-76.593	-86.020	-96.539	-104.995	-144.225	-123.346
C 1Cl 2	g227.530	220.035	212.373	204.696	197.025	189.334
C 1Cl 20 1	g-205.799	-196.356	-187.054	-177.835	-168.662	-159.517
C 1Cl 3	g92.554	100.994	109.048	116.878	124.578	132.197
C 1Cl 4	g-53.354	-25.415	1.737	28.342	54.558	80.481
C 1Cu 1N 1	s108.389	116.491	123.370	129.388		
C 1H 1	g560.540	537.913	515.226	492.695	470.340	448.135
C 1H 1Cl 1	g319.714	308.795	298.934	289.294	279.717	270.105
C 1H 1Cl 3	g-70.154	-47.774	-25.125	-2.477	20.085	42.535
C 1H 1N 1	g124.660	117.769	111.063	104.525	98.120	91.812
C 1H 1N 10 1	g-92.302	-85.714	-78.730	-71.519	-64.159	-56.699
C 1H 10 1	g28.215	18.254	8.765	-0.341	-9.164	-17.770
C 1H 1P 1	g119.029	99.458	80.834	62.828	45.277	34.513
C 1H 2	g369.139	357.866	347.076	336.693	326.609	316.741
C 1H 2Cl 2	g-68.759	-49.885	-29.868	-9.376	11.302	32.028
C 1H 20 1	g-109.884	-104.923	-98.675	-91.712	-84.351	-76.763
C 1H 3	g147.964	150.241	153.602	157.635	162.080	166.783
C 1H 3Cl 1	g-60.000	-42.722	-23.640	-3.692	16.672	37.226

C	1H	3Cl	3Si	1	g-408.836	-325.346	-237.196	-146.128	-52.983	41.779
C	1H	4			g-50.618	-32.741	-12.643	8.616	30.472	52.626
C	1I	1N	1		g196.619	181.645	175.828	169.887	163.909	157.932
C	1K	1N	1		s-101.940	-93.681	-85.716	-77.919	-65.504	-42.573
C	1K	1N	1		l-94.580	-88.139	-82.729	-78.001	-69.050	-49.902
C	1K	1N	1		g53.417	37.424	22.213	7.481	-2.203	-1.065
C	1K	20	3		s-1063.997	-1004.553	-945.907	-887.118	-825.202	-742.707
C	1K	20	3		l-1048.881	-992.408	-936.732	-883.121	-823.476	-745.671
C	1Li	20	3		s-1131.600	-1074.589	-1016.396	-960.434	-906.517	-855.204
C	1Li	20	3		l-1102.764	-1053.833	-1003.674	-956.222	-911.260	-868.229
C	1Mg	10	3		s-1027.606	-971.756	-916.786	-862.883		
C	1N	1			g414.609	402.140	391.809	383.301	378.041	374.422
C	1N	1Na	1		s-80.349	-73.303	-66.526	-60.092	-53.817	-36.920
C	1N	1Na	1		l-76.150	-70.512	-65.226	-60.802	-57.000	-42.948
C	1N	1Na	1		g67.155	50.209	34.294	18.837	3.776	-0.251
C	1N	10	1		g150.972	145.212	139.285	133.283	127.249	121.205
C	1N	2			g574.195	567.075	559.684	552.207	544.718	537.246
C	1N	2			g464.136	458.806	451.621	444.884	437.980	430.972
C	1Na	20	3		s-1047.496	-990.400	-933.897	-879.857	-827.441	-755.759
C	1Ni	20	3		l-1030.531	-976.960	-923.979	-874.068	-826.828	-760.294
C	1O	1			g-137.326	-155.414	-173.518	-191.416	-209.075	-226.509
C	1O	1S	1		g-165.770	-182.902	-198.184	-211.523	-213.559	-215.564
C	1O	2			g-394.394	-394.939	-395.398	-395.748	-396.001	-396.177
C	1P	1			g339.062	365.877	333.404	301.538	270.198	245.748
C	1S	1			g228.501	194.988	163.393	133.886	115.839	97.978
C	1S	2			g66.505	35.091	7.342	-16.601	-18.016	-19.435
C	1Si	1			s-69.124	-67.477	-65.866	-64.294	-62.743	-61.202
C	1Si	1			g663.103	624.830	585.943	547.045	508.394	470.071
C	1Ta	1			s-142.645	-141.882	-141.404	-141.058	-140.786	-140.566
C	1Ta	1			l-40.275	-44.693	-49.396	-54.231	-59.140	-64.102
C	1Ti	1			s-180.415	-178.031	-175.831	-173.715	-171.566	-168.821
C	1Ti	1			l-111.605	-113.855	-116.290	-118.808	-121.293	-123.183
C	2				g781.367	742.648	703.131	663.656	624.433	585.507
C	2Be	1			g505.523	465.787	426.331	387.464	349.215	311.565
C	2Cl	2			g198.378	190.169	181.255	172.125	162.942	153.765
C	2Cl	4			g21.839	44.059	65.401	86.198	106.623	126.776
C	2Cl	6			g-49.371	5.921	59.211	111.102	161.960	212.014
C	2Cr	3			s-86.283	-87.540	-90.079	-93.374	-97.077	-100.912
C	2H	1			g437.789	411.463	385.170	359.158	333.451	308.024
C	2H	1Cl	1		g197.712	186.701	175.485	164.318	153.259	142.308
C	2H	2			g248.296	264.439	283.272	304.111	326.530	350.244
C	2H	4			g68.521	80.933	95.467	111.082	127.259	143.724
C	2H	40	1		g-12.914	15.689	46.685	78.710	111.166	143.763
C	2K	2N	2		g-20.578	-26.415	-31.388	-35.892	-30.675	-4.118
C	2Li	2			s-66.538	-73.493	-83.528	-96.745	-112.542	-130.513
C	2Mg	1			s83.070	78.455	71.684	63.472	55.895	47.780
C	2N	1			g519.386	493.947	467.748	441.291	414.786	388.330
C	2N	2			g297.529	289.288	280.479	271.487	262.446	253.406
C	2N	2Na	2		g-21.117	-27.519	-32.514	-37.067	-41.199	-23.563
C	2O	1			g250.900	226.578	201.851	177.131	152.532	128.075
C	2Si	1			g553.119	511.537	469.988	428.823	388.118	347.875

C 3	g754.057	709.709	665.676	622.441	580.035	538.389
C 3Al 4	s-203.279	-194.894	-186.423	-177.557	-160.356	-141.059
C 3Cr 7	s-166.195	-170.748	-177.103	-184.425	-192.233	-200.076
C 3Mg 2	s74.140	69.481	63.509	57.106	54.021	51.606
C 3O 2	g-109.749	-121.089	-132.957	-144.898	-156.781	-168.575
C 4	g909.080	867.287	825.034	782.961	741.238	699.899
C 4H 12Si 1	g-147.202	-49.646	53.310	158.652	264.954	371.510
C 4N 2	g510.797	494.548	477.150	459.398	441.557	423.724
C 4Ni 10 4	l-588.715	-564.395	-545.398			
C 4Ni 10 4	g-587.290	-579.297	-572.706	-566.492	-560.383	-554.230
C 5	g915.075	871.561	827.437	783.458	739.831	696.603
C 5Fe 10 5	l-696.547	-654.729	-617.569			
C 5Fe 10 5	g-688.968	-664.660	-642.094	-619.996	-597.633	-574.766
C 6Cr23	s-338.757	-346.880	-359.142	-373.756	-389.406	-404.770
Ca 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.453
Ca 1	l6.611	5.345	3.532	1.779	0.116	0.
Ca 1	g143.811	121.474	99.761	78.932	58.829	40.793
Ca 1Cl 1	g-131.129	-148.379	-164.847	-180.324	-194.992	-207.526
Ca 1Cl 2	s-747.777	-716.519	-686.294	-656.447	-626.995	-596.580
Ca 1Cl 2	l-731.855	-704.449	-678.078	-652.665	-628.519	-603.921
Ca 1Cl 2	g-479.216	-484.269	-489.057	-493.199	-496.790	-498.451
Ca 1H 10 1	g-201.668	-206.345	-210.291	-213.359	-215.727	-216.065
Ca 1H 20 2	s-897.877	-839.579	-782.431	-725.974		
Ca 1H 20 2	g-583.221	-564.426	-545.181	-525.321	-504.984	-482.813
Ca 1I 1	g-53.538	-80.481	-97.081	-112.671	-127.436	-140.052
Ca 1I 2	s-533.074	-521.572	-492.254	-463.583	-435.537	-406.661
Ca 1I 2	l-506.534	-501.762	-479.176	-457.680	-437.458	-416.788
Ca 1I 2	g-309.104	-333.079	-337.653	-341.545	-344.863	-346.231
Ca 1O 1	s-603.305	-582.316	-561.701	-541.024	-520.297	-498.082
Ca 1O 1	l-532.783	-516.616	-500.823	-484.968	-469.062	-451.669
Ca 1O 1	g21.266	6.604	-7.321	-20.305	-32.517	-42.630
Ca 1S 1	s-468.098	-463.765	-457.844	-449.864	-430.517	-409.650
Ca 1S 1	s75.912	45.785	18.389	-6.070	-18.450	-28.734
Ca 2	g289.435	255.721	224.254	195.500	169.010	147.350
Cl 1	g105.207	94.203	82.813	71.174	59.367	47.438
Cl 1Co 1	g161.661	141.271	121.654	102.872	84.796	67.493
Cl 1Cu 1	s-120.769	-109.882	-100.244	-91.602	-83.751	-76.529
Cl 1Cu 1	g63.335	45.204	27.663	10.594	-6.067	-22.341
Cl 1Cu 1	l-115.893	-107.093	-100.201	-94.560	-89.828	-85.779
Cl 1Fe 1	g215.426	191.971	169.159	147.109	126.091	106.135
Cl 1H 1	g-95.318	-97.166	-98.747	-100.146	-101.430	-102.644
Cl 1H 10 1	g-61.591	-52.556	-43.013	-33.219	-23.283	-13.258
Cl 1H 3Si 1	g-119.152	-102.589	-84.525	-65.937	-47.206	-28.482
Cl 1H 4N 1	s-202.400	-128.299	-56.079	15.037	84.389	151.720
Cl 1H 4N 10 4	s-87.322	52.165	186.822	317.902	444.771	566.864
Cl 1I 1	s-13.917	4.083	29.389	52.737		
Cl 1I 1	l-13.896	-5.941	6.759	16.625		
Cl 1I 1	g-5.881	-16.554	-17.706	-18.859	-20.009	-21.152
Cl 1K 1	s-408.589	-388.935	-369.501	-350.625	-327.785	-295.339
Cl 1K 1	l-394.925	-377.293	-361.449	-347.070	-329.200	-301.801
Cl 1K 1	s-233.544	-244.316	-253.890	-262.847	-266.715	-259.759

Cl 1K 10 4	s-299.477	-212.379	-131.358	-55.510	21.744	106.454
Cl 1Li 1	s-383.869	-367.643	-350.891	-334.716	-319.185	-304.334
Cl 1Li 1	l-372.099	-359.700	-346.888	-335.098	-324.088	-313.644
Cl 1Li 1	g-217.408	-231.019	-242.664	-259.000	-264.223	-274.406
Cl 1Li 10 1	g-18.191	-19.780	-19.260	-18.100	-16.500	-14.560
Cl 1Li 10 4	s-253.125	-168.682	-85.791	-5.550	72.210	147.680
Cl 1Li 10 4	l-242.463	-168.166	-97.142	-28.887	37.351	102.015
Cl 1Mg 1	g-70.274	-87.638	-104.396	-120.495	-134.365	-147.462
Cl 1N 10 1	g66.185	75.875	85.522	95.074	104.527	113.889
Cl 1N 10 2	g54.225	82.551	110.894	139.011	166.874	194.502
Cl 1Na 1	s-383.856	-365.010	-346.095	-327.721	-309.986	-282.318
Cl 1Na 1	l-365.541	-351.283	-336.955	-323.264	-310.674	-288.232
Cl 1Na 1	g-201.458	-213.279	-223.650	-233.424	-242.761	-241.062
Cl 1Na 10 4	s-253.443	-167.415	-86.747	-11.149	61.542	142.232
Cl 1Ni 1	g148.862	127.250	106.530	86.445	66.807	47.578
Cl 1O 1	g97.459	94.936	92.353	89.716	87.043	84.345
Cl 1O 1Ti 1	g-249.898	-253.387	-256.515	-259.377	-261.976	-263.799
Cl 1O 2	g122.437	134.484	146.564	158.561	170.465	182.286
Cl 1P 1	g103.421	87.191	71.651	56.558	41.805	33.761
Cl 1S 1	g128.346	110.610	94.604	80.454	77.543	74.616
Cl 1S 2	g43.748	22.886	5.771	-7.557	1.608	10.727
Cl 1Si 1	g166.080	144.729	123.728	103.067	82.719	62.658
Cl 1Ti 1	g122.315	101.208	80.481	60.018	39.808	20.362
Cl 1W 1	g518.234	495.067	472.467	450.306	428.516	407.056
Cl 2Co 1	s-269.381	-241.727	-215.653	-190.496	-198.045	-142.010
Cl 2Co 1	l-240.276	-220.574	-202.451	-185.575	-169.928	-155.078
Cl 2Co 1	g-107.328	-116.378	-125.214	-133.614	-141.635	-149.168
Cl 2Cu 1	s-161.405	-132.569	-104.971	-78.302	-52.362	-27.004
Cl 2Fe 1	s-302.097	-276.581	-252.378	-228.919	-205.678	-182.449
Cl 2Fe 1	l-278.179	-258.391	-241.641	-226.675	-212.637	-199.130
Cl 2Fe 1	g-155.666	-165.299	-174.514	-183.147	-190.907	-197.754
Cl 2H 2Si 1	g-294.741	-276.593	-257.498	-238.128	-218.723	-199.368
Cl 2K 2	g-617.775	-614.699	-609.851	-604.194	-588.672	-551.745
Cl 2Li 2	g-600.802	-600.983	-597.832	-593.844	-589.258	-584.199
Cl 2Mg 1	s-591.780	-559.326	-528.085	-497.714	-466.356	-435.316
Cl 2Mg 1	l-563.696	-539.214	-515.943	-493.945	-471.331	-449.244
Cl 2Mg 1	g-398.842	-402.977	-406.862	-410.459	-412.074	-413.113
Cl 1Mo 10 2	g-597.326	-573.533	-549.987	-526.702	-503.608	-480.638
Cl 2Na 2	g-565.928	-563.156	-558.096	-552.263	-545.871	-517.653
Cl 2Ni 1	s-258.492	-228.225	-198.895	-170.225	-142.155	-114.698
Cl 2Ni 1	l-203.175	-183.638	-165.038	-147.103	-130.220	-114.461
Cl 2Ni 1	g-90.411	-94.432	-102.170	-109.632	-116.931	-124.060
Cl 2O 1	g105.172	116.692	128.082	139.345	150.514	161.614
Cl 2O 1Ti 1	g-534.929	-527.754	-520.447	-513.013	-505.412	-497.110
Cl 2O 2S 1	g-310.047	-279.030	-246.485	-212.518	-167.749	-123.396
Cl 2O 2W 1	s-702.300	-651.511	-603.344	-557.909		
Cl 2O 2W 1	g-639.445	-618.153	-597.221	-576.621	-556.261	-536.066
Cl 2S 1	l-28.353	-15.075	-2.945			
Cl 2S 1	g-25.521	-29.658	-31.958	-32.400	-21.624	-10.890
Cl 2S 2	l-39.154	-27.213	-15.771	-3.405		
Cl 2S 2	g-28.743	-34.705	-37.417	-36.736	-13.890	8.641

Cl 2Si 1	g-180.446	-188.150	-195.525	-202.612	-209.435	-216.012
Cl 2Ti 1	s-465.521	-432.843	-401.170	-370.322	-340.194	-310.223
Cl 2Ti 1	g-244.583	-249.354	-253.852	-258.037	-262.050	-265.234
Cl 2W 1	s-219.757	-195.833	-173.619	-152.760	-133.089	-114.504
Cl 2W 1	g-28.655	-39.372	-50.029	-60.594	-71.054	-81.405
Cl 3Co 1	g-154.451	-148.427	-142.459	-136.246	-129.757	-122.831
Cl 3Cu 3	g-257.196	-256.257	-255.159	-253.783	-252.048	-249.857
Cl 3Fe 1	s-333.524	-290.964	-251.027	-213.278	-177.000	-141.727
Cl 3Fe 1	l-314.430	-285.302	-260.345	-237.944	-217.057	-197.174
Cl 3Fe 1	g-247.812	-244.292	-240.573	-236.403	-231.441	-225.613
Cl 3H 1Si 1	g-464.704	-443.265	-421.511	-399.761	-378.099	-356.537
Cl 3Li 3	g-978.883	-959.462	-935.055	-909.613	-883.522	-856.956
Cl 3O 1P 1	g-513.975	-482.825	-451.610	-420.555	-389.680	-352.537
Cl 3P 1	g-269.492	-256.102	-242.482	-228.798	-215.081	-194.908
Cl 3P 1S 1	g-359.622	-343.896	-326.318	-307.016	-276.641	-240.007
Cl 3Si 1	g-379.792	-372.748	-365.735	-358.732	-351.712	-344.650
Cl 3Ti 1	s-654.052	-610.050	-567.598	-526.241	-485.735	-445.432
Cl 3Ti 1	g-524.773	-514.959	-505.097	-495.224	-485.285	-474.732
Cl 4Co 2	g-333.851	-323.106	-312.617	-301.707	-290.358	-278.267
Cl 4Fe 2	g-420.481	-431.516	-406.500	-398.837	-389.804	-379.233
Cl 4Mg 2	g-926.600	-908.377	-890.404	-872.368	-850.756	-828.302
Cl 4Mo 1	s-401.700	-353.711	-309.210	-267.635	-228.731	-192.255
Cl 4Mo 1	l-394.066	-351.178	-312.321	-276.124	-241.901	-209.230
Cl 4Mo 1	g-354.081	-333.881	-314.189	-294.806	-275.619	-256.550
Cl 4O 1W 1	s-548.536	-469.283	-394.425	-323.495		
Cl 4O 1W 1	l-532.226	-470.778	-415.067	-363.157		
Cl 4O 1W 1	g-512.199	-471.462	-431.222	-391.490	-352.173	-313.181
Cl 4Si 1	g-662.536	-595.922	-569.692	-543.769	-518.071	-492.536
Cl 4Ti 1	s-734.672	-683.358				
Cl 4Ti 1	l-727.668	-679.502	-635.249	-593.672		
Cl 4Ti 1	s-726.553	-702.307	-678.301	-654.442	-630.638	-606.321
Cl 4W 1	s-358.937	-305.038	-254.673	-207.283	-162.594	-120.366
Cl 4W 1	g-306.115	-286.604	-267.664	-249.085	-230.744	-212.555
Cl 5Mo 1	s-422.840	-356.170	-294.578	-237.517		
Cl 5Mo 1	l-416.366	-357.500	-303.600	-252.990	-204.832	
Cl 5Mo 1	g-391.129	-354.065	-317.955	-282.487	-247.479	-212.805
Cl 5P 1	g-289.838	-242.799	-196.317	-150.399	-104.955	-53.473
Cl 5Ta 1	s-745.750	-672.267	-601.413			
Cl 5Ta 1	l-725.037	-673.014	-619.014			
Cl 5Ta 1	g-708.976	-672.348	-636.648	-601.584	-566.991	-532.753
Cl 5W 1	s-401.122	-329.460	-262.921	-200.952	-142.956	-115.271
Cl 5W 1	l-392.830	-328.444	-269.574	-214.400	-161.994	-111.787
Cl 5W 1	g-357.143	-320.882	-285.637	-251.086	-217.035	-183.353
Cl 6Fe 2	g-598.295	-561.971	-526.680	-491.473	-455.437	-418.282
Cl 6Mo 1	s-390.215	-304.907	-225.594	-151.529	-81.675	-15.228
Cl 6Mo 1	g-355.864	-301.287	-248.239	-196.213	-144.929	-94.203
Cl 6W 1	s-454.687	-365.681	-284.076	-207.471		
Cl 6W 1	l-444.296	-364.958	-291.209	-221.180	-153.928	-88.877
Cl 6W 1	g-408.893	-353.398	-299.459	-246.583	-194.483	-142.973
C 10W 2	g-728.459	-637.585	-550.342	-465.532	-382.500	-300.831
Co 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.

Co 1			114.724	12.538	10.351	8.294	6.236	4.214
Co 1			g381.841	352.060	322.504	293.356	264.576	236.287
Co 10	1		s-231.840	-198.632	-184.275	-170.209	-156.309	-142.390
Co 10	4S	1	s-781.751	-710.133	-638.344	-566.301	-484.775	-404.528
Co 30	4		s-794.157	-716.825	-639.941	-563.516	-488.203	-414.087
Cr 1			s0.	0.	0.	0.	0.	0.
Cr 1			l22.292	19.775	17.259	14.742	12.225	9.708
Cr 1			g352.272	322.346	292.877	263.854	235.265	207.134
Cr 1N	1		s-92.639	-76.749	-61.539	-46.745	-32.212	-17.813
Cr 1N	1		g471.670	449.927	428.832	408.245	388.127	368.502
Cr 10	1		g154.357	132.207	110.711	89.756	69.305	49.370
Cr 10	2		g-87.455	-94.991	-101.852	-108.223	-114.145	-119.599
Cr 10	3		g-273.332	-259.759	-245.774	-231.601	-217.239	-202.626
Cr 2N	1		s-102.063	-86.688	-72.003	-57.878	-44.224	-30.923
Cr 20	3		s-1052.560	-998.699	-946.252	-894.736	-843.808	-793.188
Cr 20	3		l-949.572	-904.409	-860.653	-817.827	-775.590	-733.660
Cu 1			s0.	0.	0.	0.	0.	0.
Cu 1			l9.320	7.629	5.938	4.248	2.466	0.561
Cu 1			g297.630	271.222	245.230	219.594	194.282	169.289
Cu 1H	20	2	s-372.178	-320.841	-270.913	-222.279	-174.782	-128.209
Cu 10	1		s-128.120	-109.785	-92.056	-74.830	-58.012	-41.520
Cu 10	1		g276.605	257.043	237.858	219.026	200.533	182.381
Cu 10	4S	1	s-660.104	-586.042	-511.625	-437.054	-352.795	-269.891
Cu 2			g432.726	398.390	365.233	333.014	301.607	270.963
Cu 20	1		s-147.745	-132.484	-117.478	-102.767	-88.331	-74.144
Cu 20	1		l-100.312	-92.570	-85.085	-77.893	-71.064	-64.987
Cu 20	5S	1	s-791.413	-700.122	-609.121	-518.512	-418.719	-320.790
Fe 1			s0.	0.	0.	0.	0.	0.052
Fe 1			l10.163	8.675	7.187	5.724	4.501	3.521
Fe 1			g369.521	338.937	308.717	279.127	250.495	222.879
Fe 1H	20	2	s-491.460	-437.238	-384.373	-332.552	-281.301	-230.357
Fe 1H	20	2	g-306.518	-290.056	-273.207	-256.067	-238.385	-220.108
Fe 1H	30	3	s-704.678	-619.202	-534.385	-450.671	-367.813	-285.654
Fe 1I	2		s-111.769	-107.843	-86.362	-66.419	-48.336	-32.137
Fe 1I	2		l-86.636	-89.975	-78.055	-68.493	-60.310	-53.029
Fe 1I	2		g26.024	-5.219	-16.987	-28.169	-38.476	-47.868
Fe 10	1		s-251.301	-238.022	-225.425	-213.118	-200.670	-187.947
Fe 10	1		l-233.189	-222.752	-212.864	-203.148	-193.187	-183.030
Fe 10	1		g217.431	195.534	174.532	154.422	135.431	117.568
Fe 10	4S	1	s-824.234	-753.695	-682.648	-611.106	-529.226	-448.012
Fe 1S	1		s-101.954	-102.492	-103.645	-103.437	-91.766	-79.802
Fe 1S	1		l-75.842	-80.877	-86.528	-90.818	-83.648	-76.207
Fe 1S	1		g312.877	275.982	241.940	210.764	192.008	174.399
Fe 1S	2		s-156.090	-146.504	-133.617	-117.177	-78.151	-39.018
Fe 1S	2		s-159.989	-150.197	-137.074	-120.367	-81.058	-41.630
Fe 2I	4		g-68.596	-100.461	-94.105	-87.069	-78.640	-68.653
Fe 20	3		s-743.014	-688.929	-636.837	-586.510	-561.866	-487.562
Fe 20	12S	3	s-2260.742	-2042.719	-1821.767	-1598.273	-1343.236	-1089.907
Fe 30	4		s-1016.797	-948.681	-883.776	-822.428	-762.463	-701.771
H 1			g203.186	192.957	182.220	171.132	159.782	148.230
H 1I	1		g1.406	-10.088	-11.756	-13.275	-14.727	-16.151

H	1I	3Si	1	g-109.468	-117.785	-97.404	-77.105	-56.930	-36.863
H	1K		1	s-52.980	-51.293	-52.320	-55.635	-60.889	-67.810
H	1K		1	g102.606	90.916	80.443	70.493	65.523	71.278
H	1K	10	1	s-378.615	-347.213	-319.100	-292.206	-261.446	-220.825
H	1K	10	1	l-371.915	-344.856	-319.368	-295.157	-267.278	-229.701
H	1K	10	1	g-233.769	-232.784	-230.779	-228.312	-220.882	-202.735
H	1Li		1	s-68.309	-52.628	-35.611	-19.023	-3.261	11.441
H	1Li		1	l-56.055	-42.525	-29.511	-17.566	-6.451	3.997
H	1Li		1	g117.679	103.285	90.883	79.059	67.613	56.449
H	1Li	10	1	s-438.672	-407.475	-375.538	-344.265	-313.820	-284.285
H	1Li	10	1	l-429.713	-401.374	-374.314	-348.804	-324.465	-301.054
H	1Li	10	1	g-238.402	-240.384	-240.619	-240.392	-239.838	-239.034
H	1Mg		1	g140.477	122.008	104.372	87.336	72.469	58.306
H	1Mg	10	1	g-172.517	-177.144	-181.069	-184.477	-185.756	-186.358
H	1N		1	g370.528	366.504	362.492	358.496	354.512	350.532
H	1N	10	1	g112.478	121.538	131.104	140.872	150.716	160.580
H	1N	10	2	g-41.672	-17.733	6.632	31.024	55.325	79.501
H	1N	10	2	g-43.717	-19.768	4.519	28.832	53.050	77.143
H	1N	10	3	g-73.567	-32.251	9.605	51.386	92.932	134.204
H	1Na		1	s-33.408	-16.897	0.028	16.425	32.201	58.065
H	1Na		1	g102.787	90.136	78.999	68.395	58.134	58.820
H	1Na	10	1	s-379.454	-347.767	-318.294	-291.187	-265.202	-229.418
H	1Na	10	1	l-373.835	-345.816	-319.446	-294.526	-270.653	-236.877
H	1Na	10	1	g-200.479	-200.839	-199.949	-198.626	-196.996	-184.438
H	10		1	g34.248	31.070	27.935	24.884	21.916	19.014
H	10		2	g14.506	23.236	32.485	41.981	51.609	61.308
H	1P		1	g226.572	209.596	193.579	178.147	163.114	154.806
H	1S		1	g105.049	82.293	59.846	37.927	21.284	4.328
H	1Si		1	g342.497	320.051	298.196	276.778	255.694	234.886
H	2I	2Si	1	g-56.421	-57.968	-39.668	-21.158	-2.642	15.817
H	2K	20	2	g-613.644	-581.907	-547.275	-511.469	-485.717	-398.606
H	2Li	20	2	g-674.019	-646.643	-614.734	-581.594	-547.760	-513.489
H	2Mg		1	s-36.471	-9.195	18.705	46.591	75.953	105.365
H	2Mg	10	2	s-833.087	-772.123	-712.012	-652.817		
H	2Mg	10	2	g-542.003	-521.174	-499.793	-478.104	-454.482	-430.362
H	2Mo	10	4	g-786.838	-743.917	-701.376	-659.429	-618.035	-577.112
H	2N		1	g199.905	206.804	214.412	222.405	230.616	238.948
H	2N		2	g244.071	265.891	288.866	312.259	335.773	359.277
H	2Na	20	2	g-568.115	-538.044	-504.554	-469.926	-434.656	-377.604
H	20		1	l-236.839	-206.002				
H	20		1	g-228.500	-219.051	-208.812	-198.083	-187.033	-175.774
H	20		2	g-105.255	-83.978	-62.002	-39.755	-17.378	5.065
H	20	4S	1	g-652.859	-596.048	-596.048	-537.062	-476.548	-405.301
H	20	4W	1	s-1003.112	-917.882	-834.865	-754.580		
H	20	4W	1	g-839.346	-794.834	-750.713	-707.253	-664.42	-622.160
H	2P		1	g118.062	115.642	113.342	111.004	108.573	108.573
H	2S		1	g-33.408	-40.179	-44.201	-45.870	-36.066	-26.179
H	2Ti		1	s-104.829	-77.368	-48.993	-20.600	7.557	35.955
H	3I	1Si	1	g-1.525	5.122	22.691	40.739	58.908	77.062
H	3N		1	g-16.183	4.800	27.190	50.247	73.625	97.141
H	30	4P	1	s-1123.321	-1015.323	-909.831	-809.475		

H	30	4P	1	l-1122.678	-1024.930	-932.871	-848.169			
H	3P	1		g30.943	38.366	47.835	58.235	69.079	86.571	
H	4I	1N	1	s-111.407	-45.736	29.204	103.179	175.825	246.935	
H	4N	2		l150.054	215.406	278.518				
H	4N	2		g159.628	204.175	250.305	296.848	343.379	389.722	
H	4Si	1		g56.967	73.853	92.690	112.263	132.067	151.397	
I	1			g69.947	50.203	39.818	29.320	18.741	8.101	
I	1K	1		s-322.994	-313.870	-295.437	-277.033	-255.964	-224.663	
I	1K	1		l-310.253	-303.743	-289.329	-276.282	-259.675	-233.483	
I	1K	1		g-166.182	-186.523	-196.097	-205.038	-208.881	-201.892	
I	1Li	1		s-269.662	-264.545	-249.523	-235.308	-222.039	-209.697	
I	1Li	1		l-261.785	-259.879	-248.694	-238.386	-228.764	-219.700	
I	1Li	1		g-134.534	-157.780	-169.537	-180.664	-191.331	-201.632	
I	1Mg	1		g-23.957	-50.980	-67.763	-83.933	-97.873	-111.035	
I	1Mo	1		g441.043	407.851	384.762	362.142	339.926	318.078	
I	1N	10	1	g104.178	103.810	112.911	121.927	130.869	139.752	
I	1Na	1		s-284.551	-276.772	-259.424	-242.598	-226.292	-199.802	
I	1Na	1		l-269.876	-266.548	-253.716	-241.766	-230.576	-209.318	
I	2Si	1		g260.540	230.077	209.268	188.669	168.309	148.193	
I	1Ti	1		g220.053	189.269	168.409	147.815	127.476	107.902	
I	2			s0.	8.517	32.659				
I	2			l3.259	3.799	19.839	33.390			
I	2			g19.058	0.	0.	0.	0.	0.	
I	2K	2		g-467.252	-484.220	-480.279	-475.493	-460.819	-424.718	
I	2Li	2		g-408.811	-428.934	-426.686	-423.601	-419.910	-415.734	
I	2Mg	1		s-361.204	-348.339	-317.733	-288.143	-257.700	-227.690	
I	2Mg	1		l-344.329	-336.671	-311.403	-287.917	-264.159	-241.209	
I	2Mg	1		g-210.850	-234.595	-239.010	-243.125	-245.245	-246.774	
I	2Mo	1		s-105.405	-97.768	-72.878	-49.318	-26.848	-5.310	
I	2Mo	1		g199.372	169.786	158.607	147.124	135.530	123.944	
I	2Si	1		g36.664	9.477	1.665	-5.858	-13.110	-20.103	
I	2Ti	1		s-258.810	-245.418	-214.822	-185.521	-157.207	-129.182	
I	2Ti	1		g-72.696	-98.070	-104.099	-109.853	-115.323	-119.998	
I	3Mo	1		s-122.456	-107.872	-67.185	-28.347			
I	3Mo	1		g122.627	97.166	100.236	103.326	106.457	109.642	
I	3Si	1		g-20.268	-42.643	-36.539	-30.467	-24.379	-18.236	
I	3Ti	1		s-318.416	-303.138	-262.101	-223.035	-185.476	-148.623	
I	3Ti	1		g-203.363	-224.077	-216.305	-208.570	-200.782	-192.373	
I	4Mo	1		s-124.561	-108.065					
I	4Mo	1		g67.106	48.034	66.567	84.807	102.870	120.843	
I	4Si	1		s-191.650	-174.369					
I	4Si	1		l-187.565	-180.287	-140.627				
I	4Si	1		g-160.061	-173.820	-150.026	-126.595	-103.405	-80.368	
I	4Ti	1		s-370.655	-352.801	-302.534	-254.797	-208.926	-163.998	
I	4Ti	1		l-362.954	-356.185	-315.744	-278.316	-243.130	-209.193	
I	4Ti	1		g-328.282	-342.859	-319.647	-296.600	-273.603	-250.074	
K	1			s0.						
K	1			l0.250	0.	0.	0.	4.610	19.617	
K	1			g60.299	42.894	26.568	10.773	0.	0.	
K	10	1		g49.893	37.420	25.957	14.996	9.053	13.886	
K	10	2		s-240.316	-210.868	-183.217	-157.237	-127.980	-89.388	

K	2		g87.579	67.157	49.139	32.350	25.795	41.024
K	20	1	s-321.839	-292.638	-264.299	-237.394	-202.704	-148.594
K	20	2	s-429.348	-383.461	-338.798	-296.134	-246.314	-177.717
K	20	3Si 1	s-1455.160	-1390.957	-1327.426	-1265.627	-1196.287	-1107.622
K	20	3Si 1	l-1417.803	-1361.222	-1305.314	-1251.437	-1190.252	-1109.670
K	20	4Si 1	s-1318.862	-1236.272	-1152.659	-1069.491	-968.729	
K	20	4S 1	s-1310.419	-1231.311	-1150.797	-1069.890	-970.268	-851.747
K	20	4S 1	l-1285.612	-1210.215	-1133.794	-1057.804	-963.712	-850.657
K	20	4S 1	g-1032.454	-986.618	-937.369	-886.050	-814.251	-721.636
K	2S	1	s-362.659	-349.730	-334.377	-317.488	-281.577	-227.467
K	2S	1	l-340.439	-332.732	-322.602	-310.970	-279.720	-228.408
Li	1		s0.	0.308	1.619	2.860		
Li	1		l0.924	0.	0.	0.	0.	0.
Li	1		g126.391	105.074	85.456	66.324	47.556	29.080
Li	1N	1	g309.713	293.752	279.514	265.735	252.296	239.137
Li	1N	10 1	g174.551	171.823	170.927	170.506	170.419	170.601
Li	1Na	10 1	g-126.604	-138.598	-146.954	-154.040	-160.230	-155.029
Li	10	1	g60.307	45.197	31.898	19.140	6.787	-5.237
Li	2		g174.251	148.009	125.507	104.175	83.700	63.910
Li	20	1	s-561.875	-536.272	-508.198	-480.247	-452.666	-425.574
Li	20	1	l-521.549	-499.380	-474.941	-451.741	-429.683	-408.547
Li	20	1	g-187.451	-199.618	-208.221	-215.863	-222.822	-229.247
Li	20	2	s-570.571	-528.332	-484.063	-440.462	-397.844	-356.385
Li	20	2	g-245.746	-246.774	-244.891	-242.404	-239.455	-236.117
Li	20	3Si 1	l-1538.637	-1479.892	-1418.944	-1358.378	-1298.466	-1239.573
Li	20	3Ti 1	s-1579.203	-1517.421	-1453.710	-1390.488	-1327.783	-1265.052
Li	20	3Ti 1	l-1492.062	-1441.460	-1388.930	-1336.887	-1285.363	-1233.940
Li	20	4S 1	s-1320.395	-1241.336	-1159.466	-1077.896	-987.910	
Li	20	4S 1	s-1309.358	-1231.859	-1154.743	-1079.654	-996.357	-915.492
Li	20	4S 1	l-1295.439	-1224.457	-1150.671	-1077.682	-996.110	-956.149
Li	20	4S 1	g-988.506	-950.137	-906.818	-861.396	-804.757	-748.230
Li	20	5Si 2	s-2415.954	-2318.171	-2218.898	-2120.990	-2024.585	-1929.746
Li	20	5Si 2	l-2378.537	-2287.699	-2195.371	-2104.565	-2016.063	-1929.458
Li	3N	1	s-128.417	-102.781	-73.556	-45.008	-17.779	7.799
Mg	1		s0.	0.	0.	0.	1.644	3.467
Mg	1		l4.252	3.403	1.955	0.211	0.	0.
Mg	1		g112.307	89.387	66.981	45.062	25.283	6.209
Mg	1N	1	g259.788	240.886	222.536	204.660	188.914	173.873
Mg	10	1	s-568.745	-547.078	-525.600	-504.289	-481.399	-458.291
Mg	10	1	l-506.546	-489.167	-471.978	-454.955	-436.354	-417.535
Mg	10	1	g34.700	19.531	4.666	-10.282	-23.779	-37.156
Mg	10	3Si 1	s-1461.484	-1403.073	-1344.943	-1287.267	-1228.515	-1169.845
Mg	10	3Si 1	l-1414.853	-1361.392	-1308.211	-1255.483	-1202.076	-1149.648
Mg	10	3To 1	s-1483.579	-1424.461	-1366.179	-1308.719	-1250.229	-1191.476
Mg	10	3Ti 1	l-1419.610	-1367.797	-1316.819	-1266.664	-1215.479	-1164.030
Mg	10	4S 1	s-1146.698	-1068.894	-990.061	-910.467	-819.150	-728.819
Mg	10	4S 1	l-1134.718	-1059.059	-982.373	-904.921	-815.802	-727.741
Mg	10	4W 1	s-1403.532	-1329.093	-1255.916	-1183.900	-1111.254	-1039.361
Mg	10	5Ti 2	s-2367.918	-2273.965	-2181.202	-2089.630	-1997.403	-1904.812
Mg	10	5Ti 2	l-2259.525	-2178.007	-2097.680	-2018.544	-1938.752	-1858.597
Mg	1S	1	s-341.406	-337.556	-332.097	-324.871	-304.770	-284.431

Mg 1S 1	g97.000	66.399	37.921	11.133	-2.948	-16.830
Mg 2	g235.172	201.788	171.022	142.398	118.966	97.696
Mg 20 4Si 1	s-2057.141	-1977.171	-1897.786	-1819.128	-1737.746	-1656.367
Mg 20 4Si 1	l-2002.454	-1928.065	-1854.261	-1781.184	-1705.382	-1629.585
Mg 20 4Ti 1	s-2046.995	-1968.875	-1891.618	-1815.267	-1736.349	-1657.101
Mg 20 4Ti 1	l-1946.134	-1879.476	-1813.681	-1748.792	-1681.336	-1613.550
Mg 2Si 1	s-77.050	-76.468	-75.833	-75.117	-70.933	-66.095
Mg 2Si 1	l-15.121	-24.201	-34.683	-45.804	-53.844	-61.418
Mg 3N 2	s-400.549	-360.213	-319.846	-279.470	-234.128	-187.864
Mg 30 8P 2	s-3501.356	-3337.054	-3172.761	-3010.075	-2844.671	-2668.032
Mg 30 8P 2	l-3433.494	-3278.557	-3123.628	-2970.306	-2814.266	-2647.268
Mn 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.
Mn 1	l12.842	10.544	8.246	5.948	3.921	1.961
Mn 1	g240.745	212.797	185.618	159.161	133.669	108.990
Mo 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.
Mo 1	l37.206	34.298	31.390	28.481	25.573	24.119
Mo 1	g612.976	582.525	552.478	522.786	493.411	464.333
Mo 10 1	g277.783	255.852	234.304	213.131	192.313	171.832
Mo 10 2	s-531.664	-494.558	-458.300	-422.843	-388.132	-354.141
Mo 10 2	g-21.286	-29.481	-37.127	-44.409	-51.380	-58.060
Mo 10 3	s-667.601	-616.494	-566.599	-517.821	-470.158	-423.657
Mo 10 3	l-637.310	-593.638	-551.178	-510.214	-471.337	-434.112
Mo 10 3	g-330.707	-319.885	-308.842	-297.751	-286.612	-275.400
Mo 1S 2	s-267.100	-259.125	-248.105	-233.867	-197.623	-161.841
Mo 2S 3	s-395.583	-385.077	-370.204	-350.811	-298.802	-247.942
Mo 2S 3	l-278.641	-281.374	-279.740	-273.586	-2344.816	-197.195
N 1	g455.434	443.584	431.242	418.584	405.713	392.688
N 10 1	g86.577	84.079	81.564	79.041	76.508	73.969
N 10 2	g51.371	63.867	76.616	89.397	102.152	114.867
N 10 3	g116.400	146.973	177.554	207.813	237.741	267.397
N 1P 1	g82.503	68.603	55.504	42.866	30.556	24.941
N 1S 1	g235.324	217.656	201.868	187.958	185.276	182.562
N 1Si 1	g341.720	321.562	301.838	282.437	263.311	244.425
N 1Si 2	g360.567	336.249	312.384	288.885	265.743	242.926
N 1Ti 1	s-308.750	-289.506	-270.564	-251.925	-233.498	-214.721
N 1Ti 1	l-243.664	-228.919	-214.477	-200.337	-186.410	-172.133
N 1V 1	s-190.907	-173.464	-156.342	-139.582	-123.137	-106.957
N 1V 1	g490.407	469.130	448.447	428.165	408.239	388.661
N 20 1	g104.316	119.331	134.334	149.160	163.792	178.244
N 20 3	g140.080	178.462	216.741	254.671	292.242	329.489
N 20 4	s100.438	187.782				
N 20 4	l98.247	173.120				
N 20 4	g98.338	158.109	217.555	276.303	334.350	391.765
N 20 5	g118.675	190.178	260.703	330.089	398.514	466.158
N 3	g432.499	444.725	456.716	468.354	479.669	490.712
N 4Si 3	s-646.739	-580.482	-513.462	-446.533	-380.058	-314.187
N 5P 3	s-194.708	-111.344	-32.680	40.846	109.835	194.267
Na 1	s0.	0.882	3.019			
Na 1	l0.483	0.	0.	0.	0.	10.669
Na 1	g76.636	57.626	39.919	22.710	5.865	0.
Na 10 1	g61.149	47.553	35.227	23.388	11.918	11.440

Na 10 2	s-218.452	-190.240	-163.035	-137.331	-113.124	-79.725
Na 2	g103.870	81.480	61.966	43.601	26.064	30.579
Na 20 1	s-378.489	-350.482	-322.142	-294.204	-267.206	-220.358
Na 20 1	l-338.680	-315.766	-294.160	-274.257	-255.683	-216.808
Na 20 2	s-449.233	-405.020	-360.668	-318.303	-277.525	-216.130
Na 20 3Si 1	s-1466.746	-1401.558	-1335.853	-1272.319	-1208.096	-1124.817
Na 20 3Si 1	l-1427.188	-1369.330	-1310.955	-1253.751	-1198.055	-1122.451
Na 20 4S 1	s-1264.680	-1186.573	-1107.631	-1028.786	-940.945	-843.384
Na 20 4S 1	l-1247.159	-1172.792	-1097.848	-1023.207	-939.547	-836.345
Na 20 4S 1	g-974.094	-930.140	-882.204	-832.215	-771.044	-688.628
Na 10 4W 1	s-1429.073	-1350.438	-1272.209	-1197.704	-1132.192	-1047.968
Na 10 5Si 2	s-2323.258	-2223.325	-2123.575	-2025.890	-1930.674	-1817.413
Na 20 5Si 2	l-2299.071	-2204.069	-2109.271	-2017.501	-1929.186	-1821.847
Na 2S 1	s-354.480	-344.086	-331.319	-317.282	-292.653	-248.179
Na 2S 1	l-321.747	-317.638	-311.156	-303.404	-285.039	-245.872
Na 2S 2	s-392.142	-385.082	-374.196	-360.893		
Na 2S 2	l-381.717	-379.005	-372.868	-364.559	-335.030	-285.206
Ni 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.
Ni 1	l13.994	11.719	9.698	7.831	5.986	4.144
Ni 1	g384.419	354.174	324.465	295.174	266.182	237.489
Ni 1S 1	s-85.184	-82.453	-78.598	-74.603	-59.773	-45.456
Ni 1S 1	l-65.629	-66.788	-66.823	-66.733	-56.254	-46.692
Ni 1S 1	g300.312	263.944	230.375	199.325	179.943	160.929
Ni 1S 2	s-124.772	-118.542	-109.134	-96.438	-61.829	-27.829
Ni 1S 2	l-75.101	-78.963	-79.647	-77.044	-52.582	-28.858
Ni 3S 2	s-210.362	-204.371	-194.922	-187.213	-167.837	-150.376
Ni 3S 2	l-162.588	-173.006	-179.966	-184.242	-168.546	-154.880
Ni 3S 4	s-291.709	-281.917	-266.754	-246.842	-185.466	
O 1	g231.628	219.549	206.990	194.163	181.165	168.047
O 1P 1	g-47.285	-62.240	-76.441	-90.168	-103.541	-110.197
O 1S 1	g-21.187	-37.391	-51.614	-63.886	-64.878	-65.869
O 1S 2	g-96.201	-122.290	-147.815	-172.478	-186.732	-201.702
O 1Si 1	g-127.472	-145.191	-162.385	-179.170	-195.610	-211.744
O 1Ta 1	g163.343	144.439	126.242	108.527	91.171	74.099
O 1Ti 1	s-513.096	-493.491	-474.253	-455.442	-437.047	-418.555
O 1Ti 1	s-509.904	-490.961	-472.384	-454.235	-436.501	-418.671
O 1Ti 1	l-471.981	-457.450	-443.286	-429.549	-416.229	-402.825
O 1Ti 1	g24.350	4.760	-14.161	-32.573	-50.527	-67.545
O 1V 1	s-404.039	-385.966	-368.633	-351.922	-335.758	-320.087
O 1V 1	l-352.189	-340.141	-328.833	-318.147	-308.008	-298.357
O 1V 1	g97.795	78.425	59.797	41.714	24.100	6.923
O 1W 1	g391.205	369.076	347.587	326.552	305.894	285.574
O 2P 1	g-316.762	-317.214	-316.875	-316.137	-315.122	-307.453
O 2S 1	g-300.145	-300.871	-299.444	-296.051	-281.409	-266.806
O 2Si 1	s-853.315	-817.885	-782.473	-747.468	-712.843	-678.535
O 2Si 1	l-849.850	-814.537	-779.457	-744.777	-710.484	-676.533
O 2Si 1	g-306.935	-307.670	-308.112	-308.399	-308.563	-308.603
O 2Ta 1	g-210.938	-217.155	-222.762	-227.983	-232.899	-237.543
O 2Ti 1	s-882.922	-845.970	-809.706	-774.046	-738.823	-703.403
O 2Ti 1	s-889.063	-852.157	-815.868	-780.132	-744.803	-709.265
O 2Ti 1	l-844.987	-812.492	-780.613	-749.288	-718.369	-687.242

0	2Ti	1	g-312.705	-317.004	-320.581	-323.664	-326.310	-328.042
0	2V	1	g-241.986	-247.693	-252.739	-257.347	-261.572	-265.430
0	2W	1	s-533.509	-496.391	-460.160	-424.752	-390.035	-355.895
0	2W	1	g62.259	53.199	44.684	36.508	28.616	20.988
0	3		g163.311	177.224	191.130	204.913	218.578	232.144
0	3S	1	g-370.862	-352.668	-332.365	-310.258	-277.069	-244.073
0	3Ti	2	s-1433.288	-1375.626	-1320.542	-1267.327	-1215.547	-1163.870
0	3Ti	2	l-1345.825	-1298.137	-1252.543	-1208.817	-1166.527	-1124.339
0	3V	2	s-1138.542	-1085.983	-1035.245	-985.925	-937.726	-890.480
0	3V	2	l-1029.051	-987.329	-947.427	-908.944	-871.582	-835.172
0	3W	1	s-763.568	-711.200	-660.104	-610.173	-561.262	-513.269
0	3W	1	l-717.853	-671.004	-625.427	-581.015	-537.701	-496.090
0	3W	1	g-276.698	-265.651	-254.499	-243.370	-232.241	-221.081
0	4S	1Zn 1	s-868.086	-792.557	-718.162	-641.575	-556.465	-462.853
0	4V	2	s-1317.770	-1250.016	-1185.426	-1122.571	-1061.091	-1000.729
0	4V	2	l-1243.744	-1185.852	-1130.079	-1076.039	-1023.374	-972.021
0	5Ta	2	s-1910.167	-1820.591	-1733.081	-1647.487	-1563.579	-1481.134
0	5Ta	2	l-1833.343	-1751.751	-1672.231	-1594.624	-1518.704	-1444.247
0	5Ti	3	s-2316.413	-2222.324	-2130.758	-2041.278	-1953.386	-1865.218
0	5Ti	3	s-2311.931	-2223.774	-2137.514	-2052.670	-1969.009	-1884.917
0	5Ti	3	l-2177.250	-2104.058	-2032.764	-1962.886	-1894.191	-1825.064
0	5V	2	s-1418.533	-1331.458	-1246.682	-1163.895	-1082.721	-1002.884
0	5V	2	l-1377.574	-1302.780	-1230.454	-1160.962	-1093.553	-1027.640
0	6P	4	g-2084.074	-1993.955	-1902.645	-1811.511	-1720.759	-1604.666
0	6W	2	g-1084.441	-1032.649	-982.975	-934.754	-887.507	-840.932
0	7Ti	4	s-3211.828	-3084.414	-2959.904	-2838.124	-2728.492	-2598.529
0	7Ti	4	l-3051.039	-2942.090	-2836.046	-2732.732	-2631.564	-2530.066
0	8W	3	g-1582.635	-1499.068	-1418.098	-1339.074	-1261.424	-1184.758
0	9W	3	g-1868.443	-1766.710	-1668.045	-1571.712	-1477.053	-1383.619
0	10P	4	s-2721.557	-2527.145	-2335.322	-2148.968	-1968.976	-1769.725
0	10P	4	g-2668.257	-2507.262	-2345.122	-2138.748	-2023.439	-1838.447
0	12W	4	g-2577.242	-2428.668	-2284.891	-2144.639	-2006.909	-1871.037
P	1		s-7.338	-3.051	1.376	5.740		
P	1		10.035	0.	0.	0.	0.	6.434
P	1		g279.754	255.996	232.728	209.781	187.083	171.021
P	1S	1	g90.271	60.040	32.407	7.153	-6.484	-13.407
P	2		g102.861	77.480	53.661	30.813	8.686	0.
P	4		g24.202	4.418	-12.785	-28.485	-43.089	-31.089
P	4S	3	s-206.754	-189.235	-164.797	-133.753	-68.228	23.590
P	4S	3	l-204.770	-190.638	-172.684	-150.307	-95.137	-15.050
P	4S	3	g-168.679	-175.321	-175.731	-170.022	-130.206	-64.403
S	1		s0.068	0.653	2.397			
S	1		10.423	0.	0.	1.079	12.846	24.141
S	1		g236.248	209.938	185.138	162.055	150.109	138.067
S	1Si	1	g54.083	20.990	-9.678	-38.005	-54.712	-71.108
S	2		g79.384	49.019	22.562	0.	0.	0.
S	2Si	1	s-212.605	-210.962	-207.211	-200.795	-172.778	-145.571
S	2Si	1	l-207.451	-206.679	-203.799	-198.254	-171.232	-145.187
S	3		g89.456	58.462	33.281	13.882	28.259	42.577
S	4		g91.044	59.192	34.640	17.462	45.074	72.418
S	5		g64.862	40.689	25.218	18.690	67.959	116.758

S 6	g53.400	27.426	11.592	6.293	67.806	128.646
S 7	g58.695	29.310	11.543	5.919	78.117	149.416
S 8	g48.257	21.636	8.078	8.246	97.243	185.136
Si 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.
Si 1	l40.778	35.318	29.517	23.572	17.565	11.542
Si 1	g405.252	375.391	345.666	316.151	286.854	257.766
Si 2	g532.298	494.272	456.933	420.081	383.611	347.493
Si 3	g572.536	530.660	489.629	449.383	409.863	371.022
Ta 1	s0.	0.	0.	0.	0.	0.
Ta 1	l28.127	26.438	24.569	22.790	21.011	19.232
Ta 1	g738.865	710.373	682.229	654.251	626.323	598.385
Ti 1	s					

## 주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.