

JAERI-M

8031

ヘリウムガス精製用酸化銅ベッドの設計

1979年1月

戸根弘人

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

ヘリウムガス精製用酸化銅ベッドの設計

日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉部

戸根 弘人

(1978年12月11日受理)

高温ガス炉のヘリウム冷却材の精製に使用する酸化銅ベッドの設計法に関する検討を行なった。CuO による H_2 の酸化反応は気相接触反応で、総括反応速度とガス境膜物質移動速度から、この反応の律速段階はガス境膜の物質移動ではなく CuO 表面の化学反応にあることがわかった。酸化銅ベッド内の H_2 の酸化プロセスは一般の触媒反応塔内のプロセスと類似である。しかし、酸化銅ベッドでは反応の進行と共にベッド内の CuO/Cu の比が減少し、このため反応速度が減少する点が一般の触媒反応塔のプロセスと異なっている。したがって、この報文では触媒反応塔で用いられている HRU (Height of Reaction Unit) の概念と、この HRU が CuO の減少に比例して酸化銅ベッド内を移動するというプロセスを用いて酸化銅ベッドの容量をもとめる方法を得た。

JAERI-M 8031

Capacity determination of copper oxide fixed bed purifying helium coolant of HTGR

Hirohito TONE

Division of JMTR Project, Oarai Research Establishment, JAERI

(Received December 11, 1978)

The design of a copper oxide fixed bed to remove hydrogen from the helium coolant of HTGR has been studied.

In the helium coolant purification system consisting of copper oxide fixed bed, the hydrogen is converted into water by the copper oxide, and the resultant water in the helium coolant can be removed by moisture absorber in the system.

The oxidation of hydrogen by copper oxide is a gas-solid contact reaction.

From the result that the gas film mass transfer coefficient of hydrogen is much larger than the reaction rate constant on the copper oxide surface, it is assumed that the rate determining step of the reaction is the oxidation process of hydrogen on the copper oxide surface, and not the mass transfer through the gas film.

The oxidation process of hydrogen in the copper oxide fixed bed is similar to that in an ordinary catalyzer fixed bed.

It is different from the reaction of solid state catalyzer only in that the CuO/Cu ratio in the copper oxide fixed bed decrease with increasing the conversion of hydrogen to water, and the reaction rate of hydrogen with copper oxide decreases slowly as the time proceeds.

In this report, capacity of the copper oxide fixed bed is determined by the mathematical treatment including the HRU (Height of Reaction Unit) concept used in design of a catalyzer fixed bed and the passage of HRU in the copper oxide fixed bed at a velocity proportional to the reduction rate of the copper oxide.

Keywords: Helium Purification, HTGR, CuO , Copper Oxide Bed, Carbon Monoxide, Hydrogen Oxidation, Reaction Rate, Gas Loop

目 次

1. まえがき	1
2. 水素のガス境膜物質移動係数	1
3. 総括反応速度定数	5
4. 酸化銅ベッドの HRU および塔高さ	8
5. 酸化銅触媒	11
6. まとめ	12
7. 主要な使用記号	13

Contents

1. Introduction	1
2. Mass transfer coefficient of hydrogen gas	1
3. Overall reaction rate constant	5
4. HRU and bed length of copper oxide bed	8
5. Copper oxide catalyzer	11
6. Conclusion	12
7. Nomenclature	13

1. ま え が き

高温ガス炉の開発には耐熱材料の開発が不可欠であるが、同時にこの耐熱材料の寿命に影響するヘリウム中の不純物ガス濃度の制御技術の開発も欠かせない要素となっている。ヘリウム冷却材中の水素ガスは耐熱材料の水素脆化、酸化被覆の破壊などをもたらすため、不純物ガスの中でも特にその許容濃度が低く設定されている。実用化されている水素ガスの除去法には、Ti などの水素吸蔵金属を用いる方法と CuO などで水素を燃焼し生じた水分を吸水剤で吸着除去する方法などがある。このうち、Ti 金属を用いた水素除去装置については、すでに筆者らによって報告が出されている。¹⁾酸化銅充填塔による水素除去は吸着塔や吸収塔と異なり、化学反応が介在する。しかも反応の進行によって CuO が還元されるため、反応速度が時間経過にしたがって減少するという問題がある。このため、酸化銅充填塔の設計では、吸着塔などの設計とは異なった解析法が必要であった。このため、筆者らは触媒反応塔などで使用される HRU (Height of Reaction Unit) の考え方を適用し、HRU 内の CuO の還元速度に関連する速度で HRU が酸化銅充填塔内を移動するというモデルを用いて、酸化銅充填塔の設計方法を開発した。この設計方法によれば、CuO または酸化銅触媒と水素の反応速度さえ既知であれば、容易に塔容量を計算することができる。この報告書では酸化銅充填塔の塔高さをもとめる計算式の導入とそれにいたる経過の説明と共に、化学工学を専攻されていない方々が酸化銅充填塔を設計または検討する場合の便宜を考慮して計算例を記載した。

2. 水素のガス境膜物質移動係数

酸化銅による水素の酸化反応は気相接触反応である。この気相接触反応は拡散、吸着および化学反応という3つのプロセスを経て反応が進行する。すなわち、気相中の水素の拡散による酸化銅表面への到達と吸着、酸化銅表面での反応、生成物した水の離脱の各プロセスをへて反応が終了する。このような気相接触反応ではガス境膜内の拡散および固体表面の化学反応のいずれかが反応速度の律速段階となる。化学反応速度が非常に速い場合にはガス境膜拡散が律速となり、また逆に化学反応速度がガス境膜拡散速度にくらべて遅い場合には固体表面の化学反応が律速段階となる。CuO - H₂ 系反応の律速段階を知るためには、水素のガス境膜物質移動係数と実験によって得られる総括反応速度とを知る必要がある。

水素と酸化銅の反応式は、



である。水素の反応速度は水素濃度と CuO の反応面積に比例すると推定されるから、CuO 表面での化学反応速度は、

$$V = \left(- \frac{dc}{dt} \right) = k_R a_v C_i \quad (2)$$

1. ま え が き

高温ガス炉の開発には耐熱材料の開発が不可欠であるが、同時にこの耐熱材料の寿命に影響するヘリウム中の不純物ガス濃度の制御技術の開発も欠かせない要素となっている。ヘリウム冷却材中の水素ガスは耐熱材料の水素脆化、酸化被覆の破壊などをもたすため、不純物ガスの中でも特にその許容濃度が低く設定されている。実用化されている水素ガスの除去法には、Ti などの水素吸蔵金属を用いる方法と CuO などで水素を燃焼し生じた水分を吸水剤で吸着除去する方法などがある。このうち、Ti 金属を用いた水素除去装置については、すでに筆者らによって報告が出されている。¹⁾酸化銅充填塔による水素除去は吸着塔や吸収塔と異なり、化学反応が介在する。しかも反応の進行によって CuO が還元されるため、反応速度が時間経過にしたがって減少するという問題がある。このため、酸化銅充填塔の設計では、吸着塔などの設計とは異なった解析法が必要であった。このため、筆者らは触媒反応塔などで使用される HRU (Height of Reaction Unit) の考え方を適用し、HRU 内の CuO の還元速度に関連する速度で HRU が酸化銅充填塔内を移動するというモデルを用いて、酸化銅充填塔の設計方法を開発した。この設計方法によれば、CuO または酸化銅触媒と水素の反応速度さえ既知であれば、容易に塔容量を計算することができる。この報告書では酸化銅充填塔の塔高さをもとめる計算式の導入とそれにいたる経過の説明と共に、化学工学を専攻されていない方々が酸化銅充填塔を設計または検討する場合の便宜を考慮して計算例を記載した。

2. 水素のガス境膜物質移動係数

酸化銅による水素の酸化反応は気相接触反応である。この気相接触反応は拡散、吸着および化学反応という3つのプロセスを経て反応が進行する。すなわち、気相中の水素の拡散による酸化銅表面への到達と吸着、酸化銅表面での反応、生成物した水の離脱の各プロセスをへて反応が終了する。このような気相接触反応ではガス境膜内の拡散および固体表面の化学反応のいずれかが反応速度の律速段階となる。化学反応速度が非常に速い場合にはガス境膜拡散が律速となり、また逆に化学反応速度がガス境膜拡散速度にくらべて遅い場合には固体表面の化学反応が律速段階となる。CuO - H₂ 系反応の律速段階を知るためには、水素のガス境膜物質移動係数と実験によって得られる総括反応速度とを知る必要がある。

水素と酸化銅の反応式は、



である。水素の反応速度は水素濃度と CuO の反応面積に比例すると推定されるから、CuO 表面での化学反応速度は、

$$V = \left(- \frac{dc}{dt} \right) = k_R a_v C_i \quad (2)$$

ガス境膜の水素の移動速度は、

$$V = k_G a_v (C - C_i) \quad (3)$$

また、この反応速度を総括反応速度定数で表わせば、

$$V = K a_v C \quad (4)$$

となる。ここで、

V = 反応速度 ($\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$)

C = 水素ガス濃度 (g/cm^3)

C_i = 酸化銅表面の水素ガス濃度 (g/cm^3)

a_v = 酸化銅充填層の単位体積あたりの表面積 (cm^2/cm^3)

k_R = 化学反応速度定数 (cm/sec)

k_G = ガス境膜物質移動係数 (cm/sec)

K = 総括反応速度定数 (cm/sec)

定常状態では、ガス境膜を移動する水素量と CuO 表面で反応する水素量は等しくなり、これが総括反応速度である。したがって、(2), (3), (4)式よりつぎの関係が成立する。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_R} + \frac{1}{k_G} \quad (5)$$

$1/k_R$, $1/k_G$ はそれぞれ化学反応抵抗、ガス境膜抵抗である。今、ガス境膜物質移動が(1)式の化学反応の律速段階とすると、

$$1/k_G > 1/k_R \quad (6)$$

となるので、(5)式は、

$$1/K \simeq 1/k_G \quad (7)$$

となり、総括反応速度定数はガス境膜物質移動係数と等しくなる。逆に、酸化銅表面の化学反応速度が律速では、

$$1/K \simeq 1/k_R \quad (8)$$

となる。総括反応速度定数 K は実験によって、 k_G はレイノルズ数および物質移動の J 因子 (J -factor) からそれぞれもとめることができるので、化学反応速度定数 k_R は(5)式からもとめうる。まず、ヘリウム圧力 40 気圧、反応温度 300 °C の CuO - H₂ 反応系の律速段階をしらべるために、水素のガス境膜物質移動係数をもとめる。

無次元の物質移動 J 因子は次式で定義される。

$$J = \frac{k_G}{U} (Sc)^{2/3} \quad (9)$$

ここで、

U = ガスの空塔速度 (cm/sec)

Sc = シュミット数 ($\mu/\rho D$)

μ = 粘度 ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$)

ρ = ガスの密度 (g/cm^3)

D = ヘリウム中の水素の拡散係数 (cm^2/sec)

また、J 因子は Re 数の関数で次のように表わされる。

$$J = m (Re)^{-n} \quad (10)$$

J と Re の相関式はいくつか発表されているが、Chu²⁾の式を用いると、

$$\begin{aligned} Re = \frac{dpU\rho}{\mu(1-\epsilon)} > 30 \text{ のとき } J &= 1.77 (Re)^{-0.44} \\ Re = \frac{dpU\rho}{\mu(1-\epsilon)} < 30 \text{ のとき } J &= 5.7 (Re)^{-0.78} \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、

ϵ = 固定相空間率

dp = 粒子径 (cm)

である。dp の値については、酸化銅充填物は線状またはペレット状であるため、ここでは $dp = \sqrt{ap}$ の値を用いる。ap は単一酸化銅粒子の表面積である。(11) 式の J 因子は酸化銅ベッドのガスの流動条件によって決まるから、(9)式と(11)式からガス境膜物質移動係数をもとめることができる。

ヘリウムガスループや高温ガス冷却炉のヘリウムガス精製装置の空塔速度は 5 cm/sec から 100 cm/sec の範囲と考えてよい。直径 0.635 mm ϕ 、平均長さ 5 mm の線状酸化銅を充填したベッドの Re 数と空塔速度との関係を圧力 40 atm、温度 300 °C についてもとめる。このとき(11)式の各物性値は、

$$\begin{aligned} dp &= \sqrt{ap} = 0.316 \text{ cm} \\ \epsilon &= 0.5 \\ \rho &= 3.4 \times 10^{-3} \text{ (g/cm}^3\text{)} \\ \mu &= 3 \times 10^{-4} \text{ (g/cm} \cdot \text{sec)} \end{aligned}$$

であるから、

$$Re = 7.16 U \quad (12)$$

u が 5 cm/sec 以上では $Re > 30$ となるから(11)式より J 因子は、

$$J = 1.77 (Re)^{-0.44} \quad (11)$$

(12)式を(11)式に代入すると J 因子は、

$$J = 1.77 (7.16U)^{-0.44} \quad (13)$$

(9)および(13)式により

$$k_G = \frac{(1.77)(7.16)^{-0.44}(U)^{0.56}}{(Sc)^{2/3}} \quad (14)$$

Sc を得るため、温度 300 °C、圧力 40 気圧におけるヘリウム中の水素の拡散係数をもとめる。Chapman の方法によれば、

$$D_{AB} = 0.001858 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{1}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (15)$$

ここで、

D_{AB} = A, B 分子の相互拡散係数 (cm²/sec)

T = 温度 (°K)

M = 分子量

P = 圧力 (atm)

σ = 衝突直径 (Å)

Ω_{AB} = A, B 分子間のポテンシャル函数

Chapman の作成した資料によれば,

$$\text{He} : \epsilon/\kappa = 10.2^\circ \text{K}, M = 4, \sigma = 2.576 \text{ \AA}$$

$$\text{H}_2 : \epsilon/\kappa = 38^\circ \text{K}, M = 2, \sigma = 2.915 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{AB} = 1/2 (2.576 + 2.915) = 2.746 \text{ \AA}$$

$$\Omega_{AB} = 0.6232$$

であるから,

$$D_{AB} = 0.1174 \text{ (cm}^2\text{/sec)}$$

となる。

したがって, Sc は,

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{(3 \times 10^{-4})}{(3.4 \times 10^{-3})(0.1174)}$$

$$Sc = 0.7515$$

これらの値を(14)式に代入すると,

$$k_G = 0.902 (U)^{0.56} \tag{16}$$

k_G の次元はガス速度の次元によって決まるが, ここでは空塔速度 (cm/sec) を用いているので k_G の次元も (cm/sec) となる。空塔速度が 5 (cm/sec) から 50 (cm/sec) の範囲における k_G をグラフに示すと Fig. 1 が得られる。

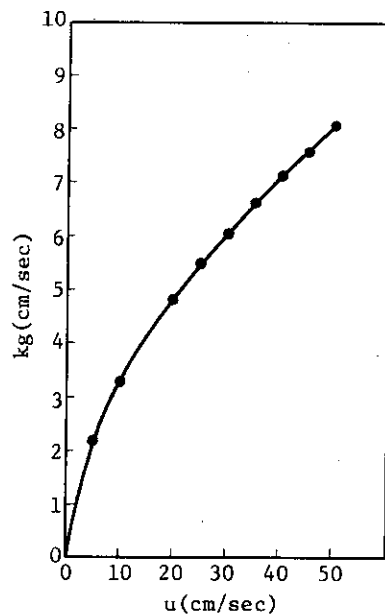


Fig. 1 Effect of superficial velocity on the mass transfer coefficient of hydrogen at 40 kg/cm² and 300°C.

3. 総括反応速度定数

酸化銅固定層にヘリウムガスを流し、これに含まれる水素ガスを燃焼させる反応は接触流通反応である。Fig. 2 に示すように、断面積 S を有する酸化銅ベッドの微少体積 Sdz の気相部分 ϵSdz の前後で dc の濃度変化があるとき、 ϵSdz に流入する水素ガスは、 $Sudc$ 、反応する水素ガスは $v \epsilon Sdz$ である。したがって、微少体積部分での水素ガスの質量変化 dn/dt は次式で表わされる。

$$\frac{dn}{dt} = Sudc - v \epsilon Sdz \quad (17)$$

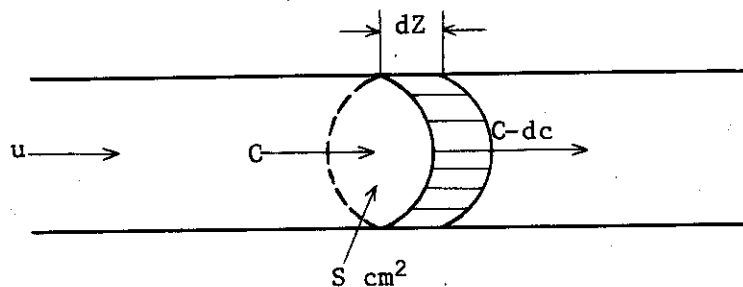


Fig. 2 Mass balance of hydrogen gas in copper oxide fixed bed.

ここで、

- ϵ = 酸化銅固定層の空間率
- n = 水素のグラム数 (g)
- u = ヘリウムガス空塔速度 (cm/sec)
- c = 水素ガスの濃度 (g/cm³)
- z = 酸化銅ベッドの高さ (cm)
- v = 気相の単位体積あたりの反応速度 (g/cm³·sec)
- S = 断面積 (cm²)

定常状態では、 $dn/dt = 0$

であるから、(17) 式は、

$$udc = v \epsilon dz \quad (18)$$

反応速度 v は(4)式で表わされるから、(18) 式は、

$$\frac{dc}{c} = \frac{K \epsilon a_v dz}{u} \quad (19)$$

酸化銅ベッドの入口と出口間で(19) 式を積分すると、

$$\int_{C_1}^{C_2} \frac{dc}{c} = \frac{K \epsilon a_v}{u} \int_0^z dz \quad (20)$$

したがって、

$$1_n \frac{C_2}{C_1} = K \epsilon a_v \left(\frac{z}{u} \right) \quad (21)$$

ここで、

C_1 = 酸化銅ベッド入口の水素濃度 (g/cm³)

C_2 = 酸化銅ベッド出口の水素濃度 (g/cm³)

(21) 式の (z/u) はガスと充填層の反応時間に相当するもので、この反応の接触時間 (contact time) とよばれる。(21) 式は(1)式の反応が水素濃度の1次反応または擬一次反応であるとき ($1_n C_2/C_1$) が (z/u) に比例することを示している。 K は実験によって得られた (C_2/C_1) 対 (z/u) の半対数グラフの勾配からもとめることができる。W. D. Bond³⁾ らによって行なわれた線状酸化銅による水素の燃焼実験結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の実験条件は圧力 1 kg/cm²、温度 300 °C、入口水素濃度 10% および 30%、線状酸化銅の径 0.62 mm 長さ 2 mm から 10 mm、酸化銅表面積 190 cm²/g であった。

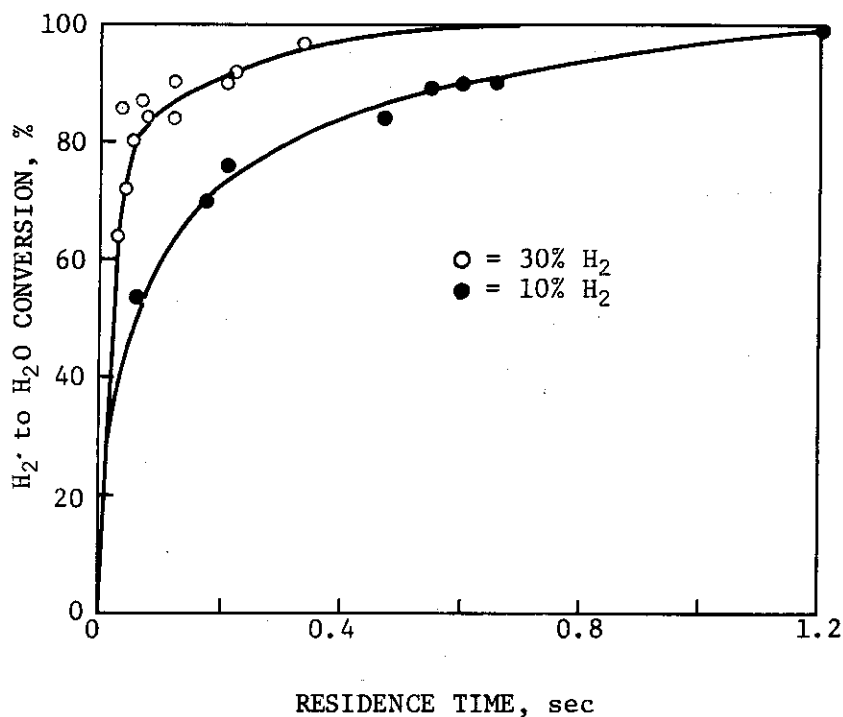


Fig. 3. Effect of residence time in the conversion of hydrogen to water in a fixed bed of CuO. Temperature 300°C. Bed dia, 1 in., 25-mil-dia CuO wire, 0.019 m²/g.

Table 1, 2 は Fig. 3 から得られた線状酸化銅固定相の接触時間と (C_2/C_1) の表である。この表の値を(21)式にもとずいて半対数グラフにプロットすると Fig. 4 が得られる。Fig. 4 の各グラフは直線となっており、したがって酸化銅固定相による水素の燃焼は(21)式で表わされることわかる。Fig. 4 の各グラフの勾配をもとめ、(21)式の総括反応速度定数 K を求めると、次の値が得られる。

Table 1. Hydrogen gas conversion rate at inlet gas concentration 30% and 300°C.

Temp.=300°C

C ₁ (%)	Residence Time (sec)	H ₂ Conversion Rate (%)	C ₂ (%)	C ₂ /C ₁
30	0.05	78.7	6.4	0.192
	0.1	85.8	4.26	0.128
	0.2	91.6	2.52	0.0756
	0.3	95.5	1.35	0.0405
	0.4	98.0	0.6	0.02

Table 2. Hydrogen gas conversion rate at inlet gas concentration 10% and 300°C.

Temp.=300°C

C ₁ (%)	Residence Time (sec)	H ₂ Conversion Rate (%)	C ₂ (%)	C ₂ /C ₁
10	0.2	73	2.7	0.27
	0.4	82	1.8	0.18
	0.6	89	1.1	0.11
	0.8	93	0.7	0.07
	1.0	96	0.4	0.04

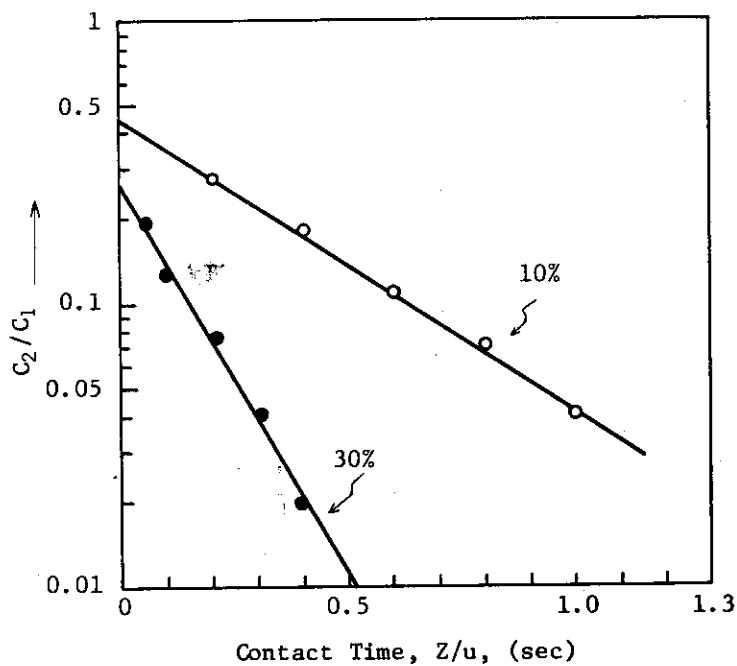


Fig. 4 Effect of contact time on hydrogen gas conversion rate at inlet hydrogen concentration of 10% and 30%, temperature 300°C.

$$\left. \begin{aligned} K(C_1 = 10\%) &= -0.834 \times 10^{-2} (\text{cm/sec}) \\ K(C_2 = 30\%) &= -2.196 \times 10^{-2} (\text{cm/sec}) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

なお、 K の計算において、

$$\begin{aligned} a_v &= 5.69 \times 10^2 (1/\text{cm}) \\ \epsilon &= 0.5 \end{aligned}$$

を用いた。

Fig. 3の実験のガス流量は $1000 \text{ m}\ell/\text{min}$ 、酸化銅ベッドの内径は 2.4 cm であるから、ガスの空塔速度は 3.77 cm/sec である。この空塔速度におけるガス境膜物質移動係数は Fig. 1より、

$$k_G = 1.8 \text{ cm/sec}$$

である。線状酸化銅についてもとめた K とこの k_G を比較すると、

$$k_G \gg K \quad (23)$$

となり、(5)式より

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_R} \quad (24)$$

が成り立つ。(24)式は(8)式と等しい。したがって、水素と酸化銅との接触流通反応では酸化銅表面での水素の反応速度がガス境膜の物質移動速度にくらべて非常に遅く、この反応速度が律速段階となっていることがわかる。

4. 酸化銅ベッドのHRUおよび塔高さ

酸化銅-水素系の反応では固定相内の CuO が反応の進行と共に減少し、同時に還元された Cu がその表面に形成される。すなわち、反応時間の経過にしたがって、酸化銅ベッド内の (CuO/Cu) の比がしだいに減少し、このため反応速度 v が減少する。一般の触媒反応では、その使用期間内は触媒の活性度はほとんど変化しないから、触媒ベッドの出入口濃度比 (C_2/C_1) を決められた値に保持するに必要な触媒ベッド高さ (z) は(21)式から計算することができる。すなわち、触媒反応では ($K \epsilon a_v$) が使用期間中変化しないと仮定できるから、その塔高さは(21)式から一義的に決まってくる。これに対して、酸化銅-水素反応では反応の進行にしたがってベッド内の CuO が減少し、それともなって a_v も減少するので、使用期間中に減少する CuO の量に見合った予分の塔高さを酸化銅ベッドの設計に見込んでおかなければならない。酸化銅ベッドの場合、(21)式で決まる z は (C_2/C_1) を保持するための必要最少限の塔高さである。この酸化銅ベッドの必要最少限の塔高さを単位反応高さ、すなわち H.R.U. (Height of Reaction Unit) と定義すると、(21)式は酸化銅ベッドについて、

$$I_n C_2/C_1 = K \epsilon a_v \frac{(\text{HRU})}{U} \quad (25)$$

$$\left. \begin{aligned} K(C_1 = 10\%) &= -0.834 \times 10^{-2} \text{ (cm/sec)} \\ K(C_2 = 30\%) &= -2.196 \times 10^{-2} \text{ (cm/sec)} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

なお、 K の計算において、

$$\begin{aligned} a_v &= 5.69 \times 10^2 \text{ (1/cm)} \\ \epsilon &= 0.5 \end{aligned}$$

を用いた。

Fig. 3の実験のガス流量は $1000 \text{ m}\ell/\text{min}$ 、酸化銅ベッドの内径は 2.4 cm であるから、ガスの空塔速度は 3.77 cm/sec である。この空塔速度におけるガス境膜物質移動係数は Fig. 1より、

$$k_G = 1.8 \text{ cm/sec}$$

である。線状酸化銅についてもとめた K とこの k_G を比較すると、

$$k_G \gg K \quad (23)$$

となり、(5)式より

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_R} \quad (24)$$

が成り立つ。(24)式は(8)式と等しい。したがって、水素と酸化銅との接触流通反応では酸化銅表面での水素の反応速度がガス境膜の物質移動速度にくらべて非常に遅く、この反応速度が律速段階となっていることがわかる。

4. 酸化銅ベッドのHRUおよび塔高さ

酸化銅-水素系の反応では固定相内の CuO が反応の進行と共に減少し、同時に還元された Cu がその表面に形成される。すなわち、反応時間の経過にしたがって、酸化銅ベッド内の (CuO/Cu) の比がしだいに減少し、このため反応速度 v が減少する。一般の触媒反応では、その使用期間内は触媒の活性度はほとんど変化しないから、触媒ベッドの出入口濃度比 (C_2/C_1) を決められた値に保持するために必要な触媒ベッド高さ (z) は(21)式から計算することができる。すなわち、触媒反応では ($K \epsilon a_v$) が使用期間中変化しないと仮定できるから、その塔高さは(21)式から一義的に決まってくる。これに対して、酸化銅-水素反応では反応の進行にしたがってベッド内の CuO が減少し、それにもなって a_v も減少するので、使用期間中に減少する CuO の量に見合った予分の塔高さを酸化銅ベッドの設計に見込んでおかなければならない。酸化銅ベッドの場合、(21)式で決まる z は (C_2/C_1) を保持するための必要最少限の塔高さである。この酸化銅ベッドの必要最少限の塔高さを単位反応高さ、すなわち H.R.U. (Height of Reaction Unit) と定義すると、(21)式は酸化銅ベッドについて、

$$1_n C_2/C_1 = K \epsilon a_v \frac{(\text{HRU})}{U} \quad (25)$$

となる。Fig. 5 に示すように塔高さ z cm の酸化銅ベッドに水素ガス濃度 C_1 (g/cm^3) のヘリウムガスを流し、 C_2 が C_1 にくらべて非常に小さくなるような HRU を用いたとき、CuO と H_2 の反応は HRU の中だけで生ずる。反応の進行と共に HRU 内の CuO は減少するが、最初に存在した CuO がある割合に減少しても (25) 式の (C_2/C_1) の値がほとんど変化しないと考えられる CuO(2) 対 CuO(1) の比率がある。ここで、CuO(1) は最初の、CuO(2) は反応後の CuO の量である。最初に存在した CuO と反応速度にほとんど影響しない程度にまで減少した CuO の変化分との比率を酸化銅利用率(f)と定義する。すなわち、 f とは酸化銅ベッドに最初に存在した CuO のうち実際に H_2 の燃焼に使用される CuO の比率である。したがって、 f は次式で表わすことができる。

$$f = \frac{\text{CuO (1)} - \text{CuO (2)}}{\text{CuO (1)}} \quad (26)$$

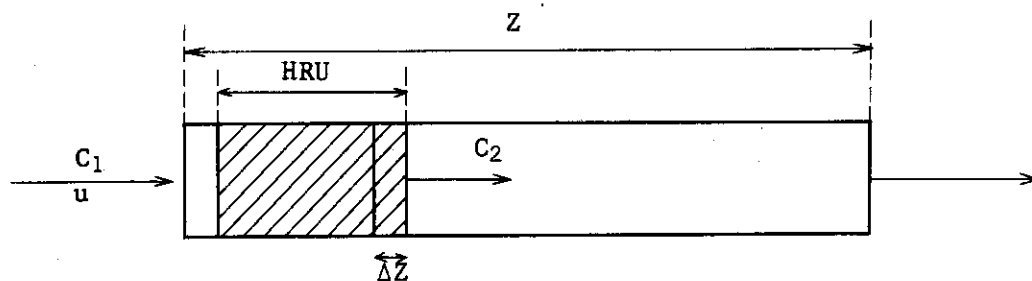


Fig. 5 Transfer of HRU in copper oxide fixed bed.

Fig. 5 において、流速 U (cm/sec) でヘリウムガスを流したとき、 Δt 時間に HRU 内で Δn モルの水素が燃焼したとする。このとき、反応式(1)より HRU 内で消費される CuO の理論値は水素の燃焼量と同じ Δn モルであるが、酸化銅利用率が(f)であるから見掛けの酸化銅消費量は $(\Delta n/f)$ モルである。この $(\Delta n/f)$ モルの CuO の減少をおぎなうため HRU が塔出口に向かって Δz だけ移動する。塔の断面積を S cm^2 とすると、 Δz 内の CuO のモル数は、

$$(\Delta n/f) = rS \Delta z / M_1 \quad (27)$$

ここで、

$$r = \text{CuO の充填密度 (g/cm}^3\text{)}$$

$$M_1 = \text{CuO の分子量 (79.5)}$$

また、水素の反応量 Δn は単位時間内にベッドに流入する水素量が $C_1 S U$ であるから、

$$\Delta n = \frac{C_1 S U \Delta t}{M_2} \quad (28)$$

で表わされる。

ここで、

$$M_2 = \text{水素ガスの分子量}$$

$$C_1 = \text{ベッド入口の水素ガス濃度 (g/cm}^3\text{)}$$

$$U = \text{ガスの空塔速度 (cm/sec)}$$

(28) 式を(27)式に代入すると、

$$\frac{C_1 S U \Delta t}{M_2} = \frac{f r S \Delta z}{M_1} \quad (29)$$

が成り立つ。HRU の移動速度 η (cm/sec) は、

$$\eta = \frac{\Delta z}{\Delta t}$$

であるから(29)式より、

$$\eta = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{M_1 C_1 U}{M_2 f r} \quad (\text{cm/sec}) \quad (30)$$

となる。したがって、酸化銅ベッドに濃度 C_1 の水素ガスを流したとき、HRU は速度 η で塔出口に向かって移動し、HRU が塔出口に達したとき、酸化銅ベッドの寿命は終わったことになり、この時点でベッドの再生が行なわれる。したがって、 T_u 時間の使用に耐える酸化銅ベッドの高さは次式で表わされる。

$$Z = (\text{HRU}) + \eta T_u \quad (31)$$

ここで、

$$Z = \text{酸化銅ベッドの高さ (cm)}$$

$$T_u = \text{使用時間 (sec)}$$

また、(HRU)は(21)式より、

$$(\text{HRU}) = \frac{U}{K \epsilon a_v} \ln C_2 / C_1 \quad (32)$$

で表わされる。したがって、(30)、(31)、(32)式より酸化銅ベッドの塔高さは(33)式によってもとめることができる。

$$Z = \frac{U}{K \epsilon a_v} \ln C_2 / C_1 + \frac{M_1 C_1 U T_u}{M_2 f r} \quad (33)$$

塔高さ Z が決まればベッド断面積と充填材の充填密度からベッド内容積および充填材の量を定めることができる。ベッド断面積の決め方として、次の2つの方法が考えられる。ベッドの設計条件としてガス流量が最初に与えられるから、システム全体の大きさや配管寸法などを考慮して断面積を仮定し、これによってガスの空塔速度を決める場合と、逆に空塔速度を前もって決定し、この空塔速度から、塔の断面積を決める方法である。一般に使用されている空塔速度は5 cm/sec から 100 cm/sec の範囲である。当然のことであるが、空塔速度を下げればベッドの内径(D)と高さ(Z)の比率(Z/D)が小さくなり、空塔速度を増加させれば(Z/D)は大きくなる。ベッド内のガス流のチャンネルリング防止と流れ方向に対する水素ガスの自己拡散による影響をなくするために、(Z/D)比は少なくとも2以上とする必要がある。また、空塔速度を大きくする場合には圧力損失も考慮する必要がある。一例として、線状酸化銅を用いた酸化銅ベッドの容量計算例を示す。設計条件として次の値を用いる。

ガスの種類	ヘリウムガス
処理ガス量	100 g/sec
入口水素ガス濃度	10 ppm

$$\frac{C_1 S U \Delta t}{M_2} = \frac{f r S \Delta z}{M_1} \quad (29)$$

が成り立つ。HRU の移動速度 η (cm/sec) は、

$$\eta = \frac{\Delta z}{\Delta t}$$

であるから(29)式より、

$$\eta = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{M_1 C_1 U}{M_2 f r} \quad (\text{cm/sec}) \quad (30)$$

となる。したがって、酸化銅ベッドに濃度 C_1 の水素ガスを流したとき、HRU は速度 η で塔出口に向かって移動し、HRU が塔出口に達したとき、酸化銅ベッドの寿命は終わったことになり、この時点でベッドの再生が行なわれる。したがって、 T_u 時間の使用に耐える酸化銅ベッドの高さは次式で表わされる。

$$Z = (\text{HRU}) + \eta T_u \quad (31)$$

ここで、

$$Z = \text{酸化銅ベッドの高さ (cm)}$$

$$T_u = \text{使用時間 (sec)}$$

また、(HRU) は(21)式より、

$$(\text{HRU}) = \frac{U}{K \epsilon a_v} l_n C_2 / C_1 \quad (32)$$

で表わされる。したがって、(30)、(31)、(32)式より酸化銅ベッドの塔高さは(33)式によってもとめることができる。

$$Z = \frac{U}{K \epsilon a_v} l_n C_2 / C_1 + \frac{M_1 C_1 U T_u}{M_2 f r} \quad (33)$$

塔高さ Z が決まればベッド断面積と充填材の充填密度からベッド内容積および充填材の量を定めることができる。ベッド断面積の決め方として、次の2つの方法が考えられる。ベッドの設計条件としてガス流量が最初に与えられるから、システム全体の大きさや配管寸法などを考慮して断面積を仮定し、これによってガスの空塔速度を決める場合と、逆に空塔速度を前もって決定し、この空塔速度から、塔の断面積を決める方法である。一般に使用されている空塔速度は 5 cm/sec から 100 cm/sec の範囲である。当然のことであるが、空塔速度を下げればベッドの内径 (D) と高さ (Z) の比率 (Z/D) が小さくなり、空塔速度を増加させれば (Z/D) は大きくなる。ベッド内のガス流のチャンネリング防止と流れ方向に対する水素ガスの自己拡散による影響をなくすために、(Z/D) 比は少なくとも 2 以上とする必要がある。また、空塔速度を大きくする場合には圧力損失も考慮する必要がある。一例として、線状酸化銅を用いた酸化銅ベッドの容量計算例を示す。設計条件として次の値を用いる。

ガスの種類	ヘリウムガス
処理ガス量	100 g/sec
入口水素ガス濃度	10 ppm

出口水素ガス濃度	0.1 ppm
空塔速度 (U)	50 cm/sec
総括反応速度定数 (K)	-0.834×10^{-2} (cm/sec)
充填密度 (τ)	3 g/m ℓ
酸化銅利用率 (f)	0.3
使用時間	72 時間
充填材の空間率 (ϵ)	0.5
ヘリウムガス圧力	40 kg/cm 2
ヘリウムガス温度	300 $^{\circ}$ C
充填材の単位体積 あたりの表面積 (a_v)	5.7×10^2 (1/cm)

このとき、ヘリウムガスの体積流量は 29.37 ℓ /sec となるので空塔速度が 50 cm/sec になるためのベッド内径は 27.4 cm となる。HRU は (32) 式より、

$$(\text{HRU}) = \frac{(50)}{(-0.834 \times 10^{-2})(0.5)(5.7 \times 10^2)} \cdot \frac{0.1}{10} = 96.9 \text{ cm}$$

となる。ベッド入口の水素ガス濃度は 10 ppm で、これを (g/cm 3) 単位に換算すると、圧力 40 kg/cm 2 、温度 300 $^{\circ}$ C では、

$$C_1 = 1.7 \times 10^{-8} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

となる。したがって、(33) 式よりこの設計条件における酸化銅ベッドの高さは、

$$Z = 96.9 + \frac{(79.5)(1.7 \times 10^{-8})(50)(2.59 \times 10^5)}{(2)(0.3)(3)}$$

$$Z = 96.9 + 9.7 = 106.6 \text{ cm}$$

空塔速度が 50 cm/sec のとき塔断面積は 587 cm 2 であるから酸化銅ベッドの内容積 (V) は、

$$V = 62.6 \ell$$

また、線状酸化銅の充填密度が 3 (g/m ℓ) であるから酸化銅充填量 (W) は、

$$W = 187.8 \text{ kg}$$

となる。

5. 酸化銅触媒

Fig. 3 の実験に使用された線状酸化銅は銅線を酸化処理して製造されたもので、表面積が小さい、反応速度が遅い、使用および再生温度が高い、破壊強度が比較的小さく粉末化しやすい、形状が不均一で圧力損失が大きい、などの欠点がある。これに対して、けいそう土などを担体とし、これに銅を 50% 程度加えて作られた酸化銅触媒は、活性が強く、表面積および反応速度ともに大きいので酸化銅ベッドの充填材として非常にすぐれている。本来、この酸化銅触媒は有機化合

出口水素ガス濃度	0.1 ppm
空塔速度 (U)	50 cm/sec
総括反応速度定数 (K)	-0.834×10^{-2} (cm/sec)
充填密度 (τ)	3 g/m ℓ
酸化銅利用率 (f)	0.3
使用時間	72 時間
充填材の空間率 (ϵ)	0.5
ヘリウムガス圧力	40 kg/cm 2
ヘリウムガス温度	300 °C
充填材の単位体積 あたりの表面積 (a_v)	5.7×10^2 (1/cm)

このとき、ヘリウムガスの体積流量は 29.37 ℓ /sec となるので空塔速度が 50 cm/sec になるためのベッド内径は 27.4 cm となる。HRU は (32) 式より、

$$(\text{HRU}) = \frac{(50)}{(-0.834 \times 10^{-2})(0.5)(5.7 \times 10^2)} \ln \frac{0.1}{10} = 96.9 \text{ cm}$$

となる。ベッド入口の水素ガス濃度は 10 ppm で、これを (g/cm^3) 単位に換算すると、圧力 40 kg/cm 2 、温度 300 °C では、

$$C_1 = 1.7 \times 10^{-8} (\text{g}/\text{cm}^3)$$

となる。したがって、(33) 式よりこの設計条件における酸化銅ベッドの高さは、

$$Z = 96.9 + \frac{(79.5)(1.7 \times 10^{-8})(50)(2.59 \times 10^5)}{(2)(0.3)(3)}$$

$$Z = 96.9 + 9.7 = 106.6 \text{ cm}$$

空塔速度が 50 cm/sec のとき塔断面積は 587 cm 2 であるから酸化銅ベッドの内容積 (v) は、

$$V = 62.6 \ell$$

また、線状酸化銅の充填密度が 3 ($\text{g}/\text{m}\ell$) であるから酸化銅充填量 (W) は、

$$W = 187.8 \text{ kg}$$

となる。

5. 酸化銅触媒

Fig. 3 の実験に使用された線状酸化銅は銅線を酸化処理して製造されたもので、表面積が小さい、反応速度が遅い、使用および再生温度が高い、破壊強度が比較的小さく粉末化しやすい、形状が不均一で圧力損失が大きい、などの欠点がある。これに対して、けいそう土などを担体とし、これに銅を 50 % 程度加えて作られた酸化銅触媒は、活性が強く、表面積および反応速度ともに大きいので酸化銅ベッドの充填材として非常にすぐれている。本来、この酸化銅触媒は有機化合

物の水素添加用に製造されたもので、水素添加用に使用するときには酸化銅を還元した銅触媒の状態で使用される。しかし、ヘリウム中の水素ガスの燃焼は銅触媒の還元操作と一致するから、銅触媒の酸化状態（酸化銅触媒）で使用すれば、すぐれたヘリウム精製の酸化銅ベッド充填材となる。市販の酸化銅触媒は 5 mm × 3 mmφ のペレット状で、使用温度 200 °C から 300 °C、再生温度 約 200 °C、充填密度が 0.8 から 1.2 kg/ℓ である。また、触媒の活性を強めるために、ニッケルなどを添加した触媒も市販されている。しかし、酸化銅ベッドの充填材として、これらの触媒を使用する場合、総括反応速度定数をはじめとする触媒の各物性値が十分にわかっていることが必要である。

6. ま と め

希ガスの精製用として、酸化銅は実験室的規模の装置では以前から使用されていたが、大規模なプラント中に組込まれて使用されはじめたのは高温ガス炉の開発がはじまってからである。この酸化銅ベッドの容量決定の明確な方法は今まで発表されておらず、CuO と H₂ の等モル反応と CuO の反応率および安全率からその容量が近似的に決定されていた。しかし、この方法は理論的ではなく、不確定要素が多いため高い安全率を用いるので容量が必要以上に大きくなる場合が多かった。これに対して、本報告書では充填材 (CuO) が反応によって消費され、したがって反応速度が時間の経過と共に減少するという特異な酸化銅ベッドの容量計算式を理論的に導くことができた。今後、ますます増加すると思われる HTGR およびその開発試験装置などのヘリウム冷却材精製装置の設計にこの容量計算式は役立つものと思われる。

参考文献

- 1) 戸根弘人：JAERI - M 6505, (1974).
- 2) J. C. Chu, et al., : Chem. Eng. Prog. 49, 141, (1953).
- 3) W. D. Bond, W. E. Clark : ORNL- 2816, (1960).

物の水素添加用に製造されたもので、水素添加用に使用するときには酸化銅を還元した銅触媒の状態で使用される。しかし、ヘリウム中の水素ガスの燃焼は銅触媒の還元操作と一致するから、銅触媒の酸化状態（酸化銅触媒）で使用すれば、すぐれたヘリウム精製の酸化銅ベッド充填材となる。市販の酸化銅触媒は 5 mm × 3 mmφ のペレット状で、使用温度 200 °C から 300 °C、再生温度 約 200 °C、充填密度が 0.8 から 1.2 kg/ℓ である。また、触媒の活性を強めるために、ニッケルなどを添加した触媒も市販されている。しかし、酸化銅ベッドの充填材として、これらの触媒を使用する場合、総括反応速度定数をはじめとする触媒の各物性値が十分にわかっていることが必要である。

6. ま と め

希ガスの精製用として、酸化銅は実験室的規模の装置では以前から使用されていたが、大規模なプラント中に組込まれて使用されはじめたのは高温ガス炉の開発がはじまってからである。この酸化銅ベッドの容量決定の明確な方法は今まで発表されておらず、CuO と H₂ の等モル反応と CuO の反応率および安全率からその容量が近似的に決定されていた。しかし、この方法は理論的ではなく、不確定要素が多いため高い安全率を用いるので容量が必要以上に大きくなる場合が多かった。これに対して、本報告書では充填材 (CuO) が反応によって消費され、したがって反応速度が時間の経過と共に減少するという特異な酸化銅ベッドの容量計算式を理論的に導くことができた。今後、ますます増加すると思われる HTGR およびその開発試験装置などのヘリウム冷却材精製装置の設計にこの容量計算式は役立つものと思われる。

参考文献

- 1) 戸根弘人：JAERI - M 6505, (1974).
- 2) J. C. Chu, et al., : Chem. Eng. Prog. 49, 141, (1953).
- 3) W. D. Bond, W. E. Clark : ORNL- 2816, (1960).

7. Nomenclature

- v = rate of reaction ($\text{g}/\text{cm}^3, \text{sec}$)
 c = hydrogen concentration in gas phase (g/cm^3)
 c_i = hydrogen concentration on CuO surface (g/cm^3)
 a_v = surface area of particle per unit volume of bed ($1/\text{cm}$)
 k_R = reaction rate constant (cm/sec)
 k_G = gas film mass transfer coefficient (cm/sec)
 K = overall reaction rate constant (cm/sec)
 J = J - factor
 u = superficial velocity (cm/sec)
 μ = gas viscosity ($\text{g}/\text{cm sec}$)
 ρ = gas density (g/cm^3)
 D = diffusion coefficient (cm^2/sec)
 ϵ = void fraction in fixed bed
 d_p = average particle diameter (cm)
 c_1 = inlet hydrogen concentration (g/cm^3)
 c_2 = outlet hydrogen concentration (g/cm^3)
 S = cross section area of bed (cm^2)
HRU = Height of Reaction Unit (cm)
 γ = packed density (g/cm^3)
 M_1 = molecular weight of CuO (g/mole)
 M_2 = molecular weight of H_2 (g/mole)
 Z = height of fixed bed (cm)