

JAERI - M  
82-158

トリチウム水からのトリチウム回収を  
目的とした触媒還元法の研究

1982年11月

吉田 浩・竹下英文・小西哲之・大野英雄

倉沢利昌・渡辺 齊・成瀬雄二

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 ㈱高野高速印刷

トリチウム水からのトリチウム回収を  
目的とした触媒還元法の研究

日本原子力研究所東海研究所核融合研究部  
吉田 浩・竹下英文<sup>+</sup>・小西哲之・大野英雄<sup>+</sup>  
倉沢利昌<sup>+</sup>・渡辺斉<sup>+</sup>・成瀬雄二

(1982年10月14日受理)

核融合炉の燃料循環系やブランケットにおいて生成するトリチウム水 (T, D, H)<sub>2</sub>O を水素 (T, D, H)<sub>2</sub> の化学形に転換し回収する方法として触媒還元法をとり上げ、トリチウム回収プロセスへの適用可能性について実験及び熱力学的な解析により検討した。

実験は、触媒層温度 350～650 K, H<sub>2</sub>O 蒸気濃度 10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup> ppm, 一酸化炭素/水蒸気モル比 1～10, 空間速度 (Ar ガスキャリア) 2×10<sup>2</sup>～2×10<sup>4</sup> hr<sup>-1</sup> の範囲で行った。触媒としては、CO の低温転化用として工業的に広く使用されている CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の混合酸化物触媒を用いた。

この研究により、操作温度、ガス組成、ガス流量と水蒸気転換率との相関関係並びに触媒反応の速度式及び速度定数が明らかになり、実機的设计及び操作条件の選定が可能になった。また、幾つかのトリチウム回収システムの検討により、本法を採用したシステムが、操作温度やトリチウム回収率の点で優れていることが判明した。

A Feasibility Study of Catalytic Reduction Method  
for Tritium Recovery from Tritiated Water

Hiroshi YOSHIDA, Hidefumi TAKESHITA<sup>+</sup>, Satoshi KONISHI,  
Hideo OHNO<sup>+</sup>, Toshimasa KURASAWA<sup>+</sup>, Hitoshi WATANABE<sup>+</sup> and  
Yuji NARUSE

Division of Thermonuclear Fusion Research,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 14, 1982)

Feasibility of catalytic reduction method for the application to the tritium recovery process in the fusion fuel cleanup system and the blanket tritium recovery system was studied by experimental work and the thermodynamic analysis.

Reduction experiments of H<sub>2</sub>O vapor with Ar carrier were carried out under the following conditions : temperature; 350~650K, H<sub>2</sub>O vapor concentration in feed gas; 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>ppm, mole ratio of CO to H<sub>2</sub>O; 1~10, space velocity; 2x10<sup>2</sup>~2x10<sup>4</sup>hr<sup>-1</sup>. Catalyst was the mixture of CuO, ZnO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which has been used as the catalyst for the water-gas shift reaction  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ .

Relations between the conversion factor for H<sub>2</sub>O vapor and the operating conditions such as temperature, feed composition and feed flow rate were obtained by the experiments. Catalytic reaction rate equation and the rate constants, which can be used for designing a practicable catalytic reduction bed, were also determined by the treatment of the second order reaction.

Advantages of the tritium recovery system composed of the reduction bed and palladium diffusers were verified by the present experiments and the study of several tritium recovery systems. Very high recovery ratio will be obtained at low operation temperature by the systems.

Keywords : Fusion Reactor, Fuel Cleanup System, Blanket Tritium Recovery System, Tritium Breeding, Catalytic Reduction Method, Conversion Factor, Catalytic Reaction Rate, Rate Constants, Space Velocity, Medium Temperature

---

+ Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

## 目 次

1. はじめに	1
2. 理 論	3
2.1 水蒸気還元反応	3
2.2 平衡転換率	3
(1) 平衡転換率の定義式	3
(2) 温度および供給ガス組成依存性	5
2.3 反応速度	6
(1) 触媒反応速度	6
(2) 反応速度線図	7
2.4 同位体効果	8
2.5 触媒の活性化処理	10
3. 実 験	11
3.1 実験装置	11
3.2 実験方法	12
(1) 触媒の活性化処理	12
(2) 計器類および分析計の校正	12
4. 実験結果および考察	13
4.1 触媒還元塔の運転特性	13
(1) 触媒層におけるCOおよびH <sub>2</sub> の破過特性	13
(2) 触媒還元塔の温度特性	13
4.2 水蒸気転換率に関する諸因子	13
(1) 水蒸気転換率の温度依存性	14
(2) 水蒸気転換率の空間速度依存性	14
4.3 反応速度	15
(1) 反応速度定数	15
(2) 反応速度線図	15
5. トリチウム回収システムの検討	16
5.1 燃料精製システム	16
5.2 増殖トリチウム回収システム	16
6. おわりに	17
謝 辞	18
参考文献	19

## Contents

1.	Introduction	1
2.	Theory	3
2.1	Reaction of water vapor reduction	3
2.2	Equilibrium conversion factor	3
(1)	Derivation of equilibrium conversion factor	3
(2)	Effects of temperature and feed gas composition	5
2.3	Reaction rate	6
(1)	Catalytic reaction rate	6
(2)	Reaction rate diagram	7
2.4	Isotope effect on equilibrium conversion factor	8
2.5	Activation of catalyst	10
3.	Experimental	11
3.1	Apparatus	11
3.2	Procedure	12
(1)	Activation of catalyst	12
(2)	Calibration of instruments and gas analysers	12
4.	Results and discussion	13
4.1	Operating performance of catalytic reduction bed	13
(1)	Break-through curves of CO and H <sub>2</sub>	13
(2)	Temperature characteristics of catalytic reduction bed	13
4.2	Factors affecting conversion factor	13
(1)	Temperature effect	14
(2)	Space velocity effect	14
4.3	Reaction rate	15
(1)	Rate constants	15
(2)	Reaction rate diagram	15
5.	Application of catalytic reduction method to fusion reactor	16
5.1	Fuel cleanup system	16
5.2	Tritium recovery system for blanket	16
6.	Summary	17
	Acknowledgement	18
	References	19

## List of Tables

Table 1	Heat of reaction, Gibbs free energy change and equilibrium constant for the water-gas shift reaction $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
Table 2	Effect of mole ratio $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ on equilibrium conversion factor
Table 3	Rate equations for several rate-controlling steps based on Langmuir-type adsorption ( reaction type : $\text{A} + \text{B} = \text{R} + \text{S}$ )
Table 4a	Thermodynamic properties of hydrogen isotopes and their oxides at 298K.
Table 4b	Isotope effect on equilibrium conversion factor at 473 K
Table 5	Gibbs free energy change and equilibrium constant for reducing reaction of copper and zinc oxides
Table 6	Typical properties of zinc stabilized copper chromite catalyst
Table 7	Change of specific surface area of $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ catalyst by various activation treatments
Table 8	Summary data of experimental
Table 9	Experimental data for determination of space velocity effect on conversion factor
Table 10	Experimental data for determination of rate constant of the $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ catalyst for the reaction $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

## List of Figures

- Fig.1 Effect of mole ratio  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  on equilibrium conversion factor of catalytic reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- Fig.2 Effect of temperature on equilibrium conversion factor of catalytic reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- Fig.3 Effect of  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$ , which are included in feed gas as impurities, on equilibrium conversion factor of catalytic reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- Fig.4 Reaction model of catalytic reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- Fig.5 Schematic diagram of experimental apparatus
- Fig.6 Activation characteristics of experimental catalyst bed
- Fig.7 Break-through curves of  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  in experimental catalyst bed
- Fig.8 An example of operating characteristics of experimental catalyst bed at various temperature
- Fig.9 Temperature dependence of conversion factor at constant space velocity and inlet water vapor concentration
- Fig.10 Temperature dependence of conversion factor at different space velocity under constant feed mole flow rate of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  ratio  $\cong 1$
- Fig.11 Temperature dependence of conversion factor at different space velocity under constant feed mole flow rate of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  ratio = 3.3~4.0



- Fig.12 Space velocity dependence of conversion factor under constant temperature and inlet water vapor concentration
- Fig.13 Rate constant of catalytic reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ . G-66 and G-66B catalysts are assumed to be similar type with our catalyst.
- Fig.14 An example of reaction rate diagram for catalytic reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ .
- Fig.15 Fuel cleanup system with catalytic reduction bed and palladium diffuser
- Fig.16 Blanket tritium recovery system with catalytic reduction bed and palladium diffuser
- Fig.17 Blanket tritium recovery system with conventional wet type electrolysis cell
- Fig.18 Blanket tritium recovery system with ceramic electrolysis cell and palladium diffuser
- Fig.19 Blanket tritium recovery system with ceramic electrolysis cell and uranium bed

## Appendix

- Fig.F-1 Calibration curve of mass flow meter for measurement of CO flow rate
- Fig.F-2 Calibration curve of mass flow meter for measurement of humidified Ar flow rate
- Fig.F-3 Calibration curve of mass flow meter for measurement of Ar flow rate
- Fig.F-4 Calibration curve of mass flow meter for measurement of total flow rate of Ar, CO and H<sub>2</sub>O vapor
- Fig.F-5 Calibration curve of hygrometer( measuring range of dew point : -10~-80 °C)
- Fig.F-6 Calibration curve of hygrometer( measuring range of dew point : +30~-40 °C)
- Fig.F-7 Calibration curve of gas chromatograph for quantitative analysis of CO
- Fig.F-8 Calibration curve of gas chromatograph for quantitative analysis of H<sub>2</sub>
- 
- Table T-1 Change of crystal grain size of Cu in activated CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by various heat treatments
- Table T-2 Experimental conditions and results (I)
- Table T-3 Experimental conditions and results (II)
- Table T-4 Experimental conditions and results (III)
- Table T-5 Experimental conditions and results (IV)
- Table T-6 Experimental conditions and results (V)
- Table T-7 Experimental conditions and results (VI)
- Table T-8 Experimental conditions and results (VII)

## 1. はじめに

核融合炉の燃料循環系及びブランケット系において生成するトリチウム水 (DTO,  $T_2O$ ) は、水素の化学形に転換し燃料 (DT,  $T_2$ ) として使用する必要がある。この方法として現在までに提案されている主要なプロセスは、高温活性金属ベット法と電解法である。

高温活性金属ベット法は、ウラン、亜鉛、マグネシウムにより水蒸気を還元する方法である。特にウランベットは、Los Alamos National Laboratoryの実ガス ( $D_2+T_2$ ) を用いた核融合炉燃料循環システム試験装置 TSTA (Tritium Systems Test Assembly) に採用され、近く実証試験が行われる予定のものである〔1〕。しかし、この方法は、 $U+2DTO \rightarrow UO_2+2DT$ なる反応により金属ウランが消耗することからベットの交換及び放射性固体廃棄物対策（これらはグローブボックス内作業となる）が不可欠である、核燃料物質を使用する、などの問題が指摘されている。ウランベットの操作温度としては、DTOの熱分解のみを目的とする場合には373 K (100°C) で十分である。しかし、トリチウムの金属ウランに対する吸蔵量が大きいので、トリチウムを効率的（連続処理操作）に回収するためには操作温度を高くしウランベットにおけるトリチウムインベントリをできるだけ少なくする必要がある。TSTAでは、高温におけるトリチウム透過を考慮してアルミナ製のウランベット装置を開発し、その操作温度を最高で750 Kとしている（U-T系の平衡解離圧は700 Kのとき $1 \times 10^5$  Pa）。なお、亜鉛、マグネシウムについては、連続操作の装置の設計、操作に必要な工学的基礎データが不足しており、実用化された例は報告されていない。

トリチウム水の電解法としては、水溶液電解法や高分子電解質電解法の応用が考えられる。しかし、これら在来技術に基づく湿式電解法は、トリチウムインベントリ、耐放射線性など幾つかの点で問題があり、核融合炉システムに適用できる技術として確立されていない。筆者らは、これらの問題点を解決し得る電解法として、固体電解質電解法に着目し、開発研究を進めている。この方法の原理、開発すべき課題はRef. 2に詳しく述べているが、具体的には操作温度を低くしトリチウム透過を防ぐとともに、装置としての信頼性を高めることに主眼をおいている。

本研究で取上げた水蒸気の触媒還元法は、工業的な水素製造法の一つとして古くから知られている方法であるが、適当な触媒を用いると比較的低い温度（500 K以下）で次の反応を極めて高い効率で進行させ得ることが大きな特徴である。



COを還元剤とするこの反応が発熱反応であることから、水素を目的とした場合には、できるだけ低温で反応させた方が熱力学的に有利となるわけである。触媒としては、Fe-Cr系及びNi, Co, Zn, Cu, Crなどの酸化物やそれらの混合酸化物が開発されているが、Cu-Zn-Cr系が低温活性及び耐久性において最もすぐれているといわれている〔3, 4〕。

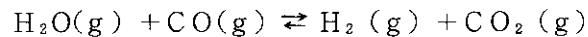
触媒還元法をトリチウム回収プロセスに適用しようとする研究はまったく知られていない。しかし、本法は、上記反応の熱力学的特性（低温操作；350~450 K）、触媒の入手容易さ（安価）、操作の容易さ（連続処理）など、先に述べた各方法に見られない長所を有しており、実用化への大きな可能性が期待される。

以上の観点より、本研究ではCuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて、触媒還元塔の水蒸気転換率に及ぼす操作温度、ガス流量、ガス組成などの影響を測定すると共に熱力学的な解析を行い、実機的设计・操作に反映できる反応速度定数、速度式を求めた。また、触媒の活性化特性についても簡単に調べた。

## 2. 理 論

### 2.1 水蒸気還元反応

適当な触媒の存在下で一酸化炭素を還元剤として水蒸気より水素を生成する反応は、次の化学反応式で表わされる。



この反応は、水性ガス転化反応または一酸化炭素転化反応として工業的に重要な反応として知られている。

この反応に関与する気体については正確な熱力学データが与えられているので、水蒸気の理論的な転換率を予測することができる。Table 1は、JANAF(5)のデータを用いて計算したこの反応の反応熱及び平衡定数を示したものである。同表より、水蒸気を原料として水素を製造することが熱力学的に広い温度範囲において可能であることが分かる。

この反応の特徴として次の二点があげられる。

(i) 反応熱が負である、つまり発熱反応であること。

反応熱は、平衡定数の温度依存性を表わす van 't Hoff の式によって平衡定数と関係づけられる。すなわち、

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$K_p$  は平衡定数、 $T$  は反応温度、 $R$  は気体定数そして  $\Delta H^\circ$  が反応熱である。この式より、反応熱  $\Delta H^\circ$  が負であれば、反応温度の低下に伴って平衡定数  $K_p$  は温度に対して指数的に増加し、しかもその増加の割合は  $\Delta H^\circ$  の絶対値が大きいくほど著しいことが分かる。したがって、水素製造を目的とした水蒸気還元反応は、反応温度が低いほど平衡定数が大きくなり有利な反応となる。低温活性に優れた触媒の開発が古くから進められている所以である。また、このような温度特性は、核融合炉システムにおけるトリチウム水からのトリチウム回収工程に水蒸気触媒還元法を適用する場合に、トリチウムの漏洩に対する安全設計及び操作を容易にするものである。

(ii) 反応の前後においてモル数の変化がないこと。

反応式から明らかであるように、反応の前後でモル数の変化がないため、反応熱による温度上昇が小さい場合には反応系における急激な圧力変化が起こらない。このため、反応装置の設計及び操作が容易となる。

### 2.2 平衡転換率

(1) 平衡転換率の定義式

水蒸気還元反応  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  において熱力学的に達成可能な転換率 (

理論的平衡転換率；以後平衡転換率）は、この反応系の平衡定数及び各成分気体の初期濃度によって一義的に定められる。

各成分気体の分圧を  $P_i$  ( $i = \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{CO}_2$ )、初期濃度および平衡に達した時の濃度を各成分気体の分圧を用いてそれぞれ  $P_i^\circ$  及び  $P_i^*$  で表わすことにする。平衡定数  $K_p$  及び平衡転換率  $\theta_e$  は、これらの分圧を用いて次のように表わされる。

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^* \cdot P_{\text{CO}_2}^*}{P_{\text{H}_2\text{O}}^* \cdot P_{\text{CO}}^*} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\theta_e = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - P_{\text{H}_2\text{O}}^*}{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ} \quad \dots\dots\dots (2)$$

平衡転換率  $\theta_e$  を用いると、各成分気体の平衡分圧  $P_i^*$  をそれらの初期分圧  $P_i^\circ$  で表わすことができる。

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^* = P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \theta_e P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

$$P_{\text{CO}}^* = P_{\text{CO}}^\circ - \theta_e P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

$$P_{\text{H}_2}^* = P_{\text{H}_2}^\circ + \theta_e P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

$$P_{\text{CO}_2}^* = P_{\text{CO}_2}^\circ + \theta_e P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

これらを(1)式に代入すると平衡転換率  $\theta_e$  についての二次方程式が得られる<sup>\*1</sup>。

$$(K_p - 1)\theta_e^2 - K_p\{(1+a)+b+c\}\theta_e + K_p \cdot a - bc = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $a = P_{\text{CO}}^\circ / P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ 、 $b = P_{\text{H}_2}^\circ / P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ 、 $c = P_{\text{CO}_2}^\circ / P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$  である。

この式より、平衡転換率  $\theta_e$  は平衡定数  $K_p$  と各成分気体の濃度比によって決まることが分かる。すなわち、平衡転換率は各成分気体の絶対濃度ではなく相対濃度に依存する。これは、一酸化炭素による還元反応では、反応の前後において気体のモル数が増えないためである。

上記の  $\theta_e$  に関する二次方程式は2個の実根を持つが、正の平方根に対応する解は  $\theta_e > 1$  となり無意味である<sup>\*2</sup>。一方、負の平方根に対応する解は、

$$\theta_e = \frac{K_p(1+a)+b+c - \sqrt{\{K_p(1+a)+b+c\}^2 - 4(K_p-1)(K_p \cdot a - bc)}}{2(K_p-1)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

\*1  $K_p = 1$  のときは1次方程式となり、 $\theta_e = (a - bc) / (1 + a + b + c)$  となる。

\*2  $K_p > 1$  とする。Table 1 から分かるように  $T = 800\text{K}$  においても  $K_p = 4.244$  である。

(2) 温度および供給ガス組成依存性

平衡転換率は、平衡定数及び成分気体の相対濃度によって定まる。すなわち、一酸化炭素を用いた還元反応によって水蒸気を水素に転換する時の熱力学的な平衡転換率は、反応温度と供給ガスの組成比とに依存する。一方、核融合炉システムにおけるトリチウム水からのトリチウム回収工程に触媒還元法を適用する場合には、 $T_2$ ,  $DT$ ,  $D_2$ ,  $CO_2$  などの水蒸気還元反応に関与するガスと同じ成分が供給ガス中に含まれる場合を考慮する必要がある。そこで、以下において、(i)供給ガス中に $H_2$ ,  $CO_2$ が含まれない場合及び(ii)供給ガス中に $H_2$ ,  $CO_2$ が含まれる場合の平衡転換率を検討してみた。

(i) 供給ガス中に  $H_2$  及び  $CO_2$  が含まれない場合

いま、 $H_2$  及び  $CO_2$  の初期濃度が零であるとすると、(4)式において  $b = c = 0$  である。したがって、平衡転換率  $\theta_e$  の定義式(4)は次のように書き換えられる。

$$\theta_e = \frac{K_p(1+a) - \sqrt{K_p^2(1+a)^2 - 4aK_p(K_p-1)}}{2(K_p-1)}$$

この式はさらに整理できて、

$$\theta_e = \frac{2a}{1+a + \sqrt{(a-1)^2 + 4a/K_p}} \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $a$  は供給ガスにおける一酸化炭素の水蒸気に対するモル比 ( $= P_{CO}^0 / P_{H_2O}^0$ ) である。

(5) 式を用いて平衡転換率  $\theta_e$  を温度及び組成比  $a$  の関数として計算した結果を Table 2, Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。Table 2 に示されたように、供給ガス組成が一定の場合には低温になるほど高い平衡転換率が得られ、反応温度が一定の場合には組成比  $CO/H_2O$  が大きいほど転換率は高くなる。平衡転換率として 99% 以上の値を得るためには、組成比  $CO/H_2O$  が 1, 3, 5 の時、反応温度をそれぞれ 300, 500, 600 K 以下としなければならない。Fig. 1 は、 $CO/H_2O \geq 1$  の場合の組成比に対する平衡転換率の依存性を表わすものである。図において、平衡転換率は  $CO/H_2O = 1$  の近傍で組成比に対して鋭敏な依存性を示すが、 $CO/H_2O > 3$  における平衡転換率は組成比にかかわらずほぼ一定値となっている。一方、Fig. 2 は平衡転換率の温度依存性を示すものであるが、450 K 以下の低温域における平衡転換率が組成比 (1.5 以上の範囲で) にかかわらず 1.0 に近い値となること、450 K 以上の高温域では温度が高くなるにつれて組成比の影響が顕著になることが分かる。

ところで、平衡転換率  $\theta_e$  が 1 に近い場合には、(5)式より  $\theta_e$  の温度及び組成比に対する依存性を表わす簡便な近似式を導くことができる。結果のみを示すと、

$$\theta_e \cong 1 - \frac{1}{K_p(a-1)} \dots\dots\dots (6)$$

ただし、この近似式の誘導に際して用いた条件は、 $a > 1$ ,  $4a / [K_p(a-1)]^2 \ll 1$  である。

(6)式の精度を以下に検討してみる。

いま、1例として  $a = 3$ ,  $T = 500$  K における  $\theta_e$  を求める。Table 1 より  $K_p = 1.378 \times 10^2$  であるから、 $4a / K_p(a-1)^2 = 2.2 \times 10^{-2} \ll 1$  となって上記条件が満足されている。(6)式より平衡転換率の近似値は、 $\theta_e \cong 1 - 1 / K_p(a-1) = 0.99637$  となる。一方、(5)式より同じ  $a$

及び  $K_p$  に対する平衡転換率は、 $\theta_e = 0.99640$  である。上記近似式が実用上十分な精度を持っていることが分かる。

### (ii) 供給ガス中に $H_2$ 及び $CO_2$ が含まれる場合

供給ガス中に  $H_2$  及び  $CO_2$  が含まれる場合の一般的な平衡転換率は(4)式で与えることができる。前にも述べたように、 $H_2$  及び  $CO_2$  に関連した項は水蒸気濃度に対する比 ( $b = P_{H_2}^{\circ} / P_{H_2O}^{\circ}$ ,  $c = P_{CO_2}^{\circ} / P_{H_2O}^{\circ}$ ) として(4)式に含まれている。

Fig.3は、 $H_2$  と  $CO_2$  が供給ガス中に共存する場合の平衡転換率を、温度 473 K、組成比 ( $CO/H_2O$ ) 3 の条件下で計算した結果を示したものである。図において、水蒸気に対する  $H_2$  及び  $CO_2$  のモル比をそれぞれ  $H_2/H_2O$ ,  $CO_2/H_2O$  で表わしている。平衡転換率は、 $H_2$  及び  $CO_2$  の濃度が水蒸気と同程度 ( $H_2/H_2O$ ,  $CO_2/H_2O \cong 1$ ) 含まれるまで、これらの成分の影響を受けないことが分かる。

なお、(4)式において  $b$  と  $c$  を交換しても  $\theta_e$  の値は変わらないので、Fig.3において  $CO_2/H_2O$  をパラメータにし  $H_2/H_2O$  を横軸にとっても平衡転換率曲線の形は変化しない。

## 2.3 反応速度

### (1) 触媒反応速度

固体触媒反応では反応物質が触媒表面の活性点に吸着して反応する。したがって、反応の速度過程を明らかにするためには、反応流体と触媒表面との間の拡散過程並びに触媒表面における活性点吸着、表面反応、脱離などの化学過程とを考える必要がある。多孔質触媒粒子を用いた場合には、拡散過程は、粒子外部の流体境膜内拡散と粒子内部の細孔内拡散とを含む。また、一般に、触媒の外部表面積は粒子内部表面積に比べて無視できるほど小さいことから、反応の大部分は細孔内で進行すると考えられている〔6, 7〕。

水蒸気の触媒還元反応に関する研究は多数報告されており、様々な反応機構と速度式が提案されている。しかし、上記のように固体触媒反応の過程は、使用した触媒の性質（成分、細孔構造、表面積、活性度）や操作条件（温度、ガス流速）などによって複雑に影響されるため、個々の触媒及び操作の条件について実測した値に適合する反応機構、速度式を推定しているのが現状である。

参考までに、固体触媒反応の推進力は流体中の反応物の濃度ではなく触媒表面上の吸着濃度であり、気相成分と吸着平衡にある吸着成分同志が反応するとして導いた Langmuir-Hinshelwood 型の反応速度式を Table3 に掲げた。本研究で用いた触媒の活性点は還元された銅の表面であると考えられる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系触媒における水蒸気還元反応に用いられた反応機構モデル〔7〕を、銅表面での水蒸気還元反応に応用すると、Fig.4 のように表わすことができる。i)~iv) のいずれの段階が律速過程であるかによって Table3 に示したように反応速度式は異なる。ちなみに、二次反応である iii) が律速である場合の速度式を求めると次のように表わされる。

$$r = \frac{k K_{H_2O} K_{CO}}{(1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \left\{ P_{H_2O} P_{CO} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_p} (1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2}) \right\}$$



過程(III)は触媒表面における反応であり、この過程が律速であることを表面反応律速という。表面反応律速に対するLangmuir-Hinshelwood型の速度式はTable 3のIII-1またはIII-2で与えられる。上に掲げた水蒸気還元反応の表面反応律速に対する速度式はIII-1とほぼ同型であるが、上式の{ }の中の第二項に吸着平衡に関する因子が含まれている点でIII-1と異なる。この相違はFig. 4のモデルでH<sub>2</sub>が吸着状態ではなく気相として反応に関与していることに起因している。しかし、これらの反応機構モデルを実際の反応系に適用するためには、吸着に関する平衡定数が既知でなければならず、水蒸気還元反応を表わす具体的な取扱いは現在のところ知られていない。幸いなことに、本研究で使用した触媒と同系統の混合酸化物系触媒CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>については、実測値とよく適合する次のような二次反応速度式が報告されている〔3, 4〕。

$$r = k \left\{ (X_{H_2O} - x)(X_{CO} - x) - \frac{1}{K_p} (X_{CO_2} + x)(X_{H_2} + x) \right\} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、r : 反応速度 (H<sub>2</sub>O vapor - m<sup>3</sup>/cat - m<sup>3</sup>・hr)

k : 反応速度定数

X<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, X<sub>CO</sub>, X<sub>H<sub>2</sub></sub>, X<sub>CO<sub>2</sub></sub> : H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>の初期濃度

x : 反応量

K<sub>p</sub> : 水蒸気還元反応の平衡定数

上式の反応速度定数kは、触媒充填塔における空間速度SV\*と充填塔出口における最終反応量 x<sub>f</sub> (これらは、いずれも実験的に測定される変数である) とを用いて次のように関係づけられる。

$$\frac{k}{SV} = \frac{K_p}{\sqrt{q}} \left( \ln \frac{2wx_f - u - \sqrt{q}}{2wx_f - u + \sqrt{q}} - \ln \frac{u + \sqrt{q}}{u - \sqrt{q}} \right) \dots\dots\dots (8)$$

ここで、w = K<sub>p</sub> - 1

u = K<sub>p</sub>(X<sub>H<sub>2</sub>O</sub> + X<sub>CO</sub>) + (X<sub>H<sub>2</sub></sub> + X<sub>CO<sub>2</sub></sub>)

v = K<sub>p</sub>・X<sub>H<sub>2</sub>O</sub>・X<sub>CO</sub> - X<sub>H<sub>2</sub></sub>・X<sub>CO<sub>2</sub></sub>

$$\sqrt{q} = \sqrt{u^2 - 4wv}$$

(8)式は、1/SV = ∫<sub>0</sub><sup>x<sub>f</sub></sup> dx/r を等温操作の条件下で、すなわちk及びK<sub>p</sub>を定数として積分することによって求められる。

この(8)式は、充填塔形式の反応塔や乾燥塔の設計上重要なパラメータである空間速度と熱力学的概念である平衡定数及び反応速度定数を相関させた興味深い実用式である。

(2) 反応速度線図

ある触媒について反応速度定数が既知であるとする、触媒充填量及び操作温度が一定値に固定された反応塔における反応量と処理量との関係が(8)式で求められる。

\* 触媒の単位充填体積あたりの供給ガス流量 (0°C, 1気圧における体積流量)

また、(7式及び(8式から、組成が指定された供給ガスに対する触媒反応速度式を操作温度及び水蒸気転換率と相関させることができる。これらの相関関係より、希望する水蒸気転換率と処理量とを満足する触媒所要量の算定並びに反応速度を最大とする最適操作温度の選定が可能となる。このような反応操作設計の目的に対して、反応速度  $r$  を温度  $T$  及び転換率  $\theta$  の関数として表わした反応速度線図がしばしば利用される〔3, 4〕。本研究においても、実験的に求められた反応速度式を用いて反応速度線図を描いてみる。

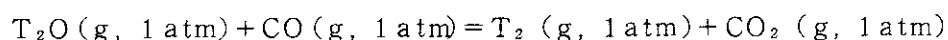
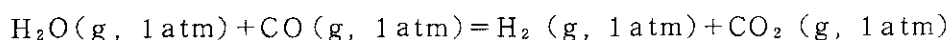
## 2.4 同位体効果

水素同位体は、同位体間の質量比が全元素中で最も大きいいため、物理的および化学的性質において同位体効果が最も著しい物質として知られている。前節までの平衡転換率の計算では水素および水蒸気中の水素原子は共に軽水素であることを前提としてそれらの熱力学データを用いてきた。しかし、軽水素を重水素あるいはトリチウムに置きかえると、水蒸気還元反応における平衡定数そして平衡転換率が個々の同位体の熱力学的性質の違いによって異なってくることが予想される。また、反応速度においても同位体効果が存在すると考えられるが、熱力学的性質にくらべ速度論的性質は取扱いが複雑であること、反応機構に関する知見が必要であること、さらに実際の反応操作は平衡転換率が得られる条件下で行われることから、ここでは平衡転換率における同位体効果に限って考察する。

平衡転換率における水素の同位体効果を評価するためには、平衡定数を反応に関与する物質の熱力学的性質の関数として表わすことが必要である。平衡定数は、各物質がその標準状態にあるときの反応の自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  と次のような関係にある。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots (9)$$

水素同位体として軽水素およびトリチウムを考えると、各々の同位体に対する標準状態における水蒸気還元反応は次のように表わされる。



また(9式の関係は次のようになる。

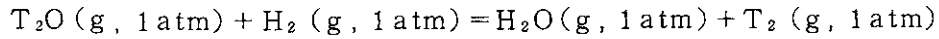
$$\Delta G_H^\circ = -RT \ln K_H$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_T$$

同位体効果を平衡定数の比として表わすと

$$\frac{K_T}{K_H} = \exp \left( - \frac{\Delta G_T^\circ - \Delta G_H^\circ}{RT} \right)$$

( $\Delta G_T^\circ - \Delta G_H^\circ$ ) は上記反応式から明らかなように次のような同位体交換反応の自由エネルギー変化  $\Delta G_{TH}^\circ$  に等しい。すなわち



および 
$$\Delta G_{\text{TH}}^{\circ} = \Delta G_{\text{T}}^{\circ} - \Delta G_{\text{H}}^{\circ}$$

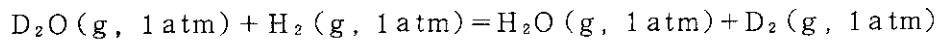
したがってこの同位体交換反応の平衡定数を $K_{\text{TH}}$ とすれば(9)式の関係を用いて

$$\begin{aligned} \frac{K_{\text{T}}}{K_{\text{H}}} &= \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{TH}}^{\circ}}{RT}\right) \\ &= K_{\text{TH}} \end{aligned}$$

となる。重水素に対しても全く同様な考察から次のようにその同位体効果を表わすことができる。

$$\begin{aligned} \frac{K_{\text{P}}}{K_{\text{H}}} &= \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{DH}}^{\circ}}{RT}\right) \\ &= K_{\text{DH}} \end{aligned}$$

ただし $\Delta G_{\text{DH}}^{\circ}$  および $K_{\text{DH}}$  は同位体交換反応



の自由エネルギー変化および平衡定数である。

$\Delta G_{\text{TH}}^{\circ}$  または $\Delta G_{\text{DH}}^{\circ}$  を求めるには $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$  および $\text{T}_2\text{O}(\text{g})$ の標準生成自由エネルギーまたは標準生成エンタルピーとエントロピーの値があれば十分である。Table 4aに $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  および $\text{D}_2\text{O}(\text{g})$ のデータを示した。これから $T = 298 \text{ K}$ における $\Delta G_{\text{DH}}^{\circ}$ の値を計算すると

$$\begin{aligned} [\Delta G_{\text{DH}}^{\circ}]_{T=298\text{K}} &= \Delta G_{\text{f}, 298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta G_{\text{f}, 298}^{\circ}(\text{D}_2\text{O}, \text{g}) \\ &= (-54638) - (-56061) \\ &= 1423 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

したがって、この場合の水蒸気還元反応の平衡定数に対する同位体効果は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \left[\frac{K_{\text{D}}}{K_{\text{H}}}\right]_{T=298\text{K}} &= \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{DH}}^{\circ}}{RT}\right)\right]_{T=298} \\ &= 9.04 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

298 K以外の温度について $\Delta G_{\text{DH}}^{\circ}$ を正確に求めるには、各物質の比熱のデータが必要であるが、Table 4aのデータだけでも十分な精度の近似計算をすることができる。すなわち、ある温度 $T$ における反応の自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{T}}$ は近似的に

$$\Delta G_{\text{T}} \cong \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$$

で表わされる。上式における近似は比熱の変化  $\Delta C_P$  が  $\Delta C_P \cong 0$  との仮定に基づいている。この仮定は、気相における同位体交換反応では室温から振動準位の励起が無視できる温度範囲においてかなりの精度で成立していると考えられる。我々が問題とする温度は通常この温度範囲にあるから  $\Delta G_{DH}^\circ$  についても上記近似式は十分な精度を持つと考えられる。

Table 4aのデータを用いてある温度  $T$  における  $\Delta G_{DT}$  の近似値を求めると、

$$\begin{aligned} [\Delta G_{DH}^\circ]_T &\cong [\Delta H_{DT}^\circ]_{298} - T [\Delta S_{DT}^\circ]_{298} \\ &= [\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_{f, 298}^\circ(\text{D}_2\text{O}, \text{g})] \\ &\quad - T [\Delta S_{f, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta S_{f, 298}^\circ(\text{D}_2\text{O}, \text{g})] \\ &= 1766 - 1.150T \end{aligned}$$

これを用いて  $T = 473 \text{ K}$  の時の  $\Delta G_{DH}^\circ$  を計算すると

$$[\Delta G_{DH}^\circ]_{T=473\text{K}} \cong 1222 \text{ cal/mol}$$

したがって、

$$\left[ \frac{K_D}{K_H} \right]_{T=473\text{K}} \cong 2.72 \times 10^{-1}$$

一方、トリチウムについてはTable 4aに相当するデータは無いが、分光学的データから統計熱力学を用いて軽水素とトリチウム間の同位体交換反応の平衡定数  $K_{TH}$  を計算した報告があり、 $473 \text{ K}$  に対して  $K_{TH} = 1.66 \times 10^{-1}$  という値が与えられている。

これらの平衡定数の値を用いて  $473 \text{ K}$  における平衡転換率への同位体効果を計算した結果をTable 4bに示した。転換率に対する同位体効果は、供給ガス組成比  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  にも依存し、 $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  比が大きくなるとともにその影響は小さくなる事が分かる。

以上では平衡転換率に限って水素の同位体効果を考察した。前に述べたように水蒸気還元反応の転換率は温度が低いほど高くなる。しかし、実際には操作温度の下限は使用する触媒の反応速度によって制約される。したがって転換率だけでなく反応速度に対する同位体効果を明らかにすることは、反応操作の設計にとって重要である。これらの同位体効果については、今後、実験および理論の両面から検討していく予定である。

## 2.5 触媒の活性化処理

本実験に用いた  $\text{ZnO}-\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  触媒は、その使用に先立って触媒活性を賦与するための処理が必要である。

この触媒の活性化は、 $400 \sim 500 \text{ K}$  の温度に加熱した触媒充填層に  $\text{H}_2$  あるいは  $\text{CO}$  のような還元性ガスを一定時間流通させることによって行われる。本触媒の活性化機構に関する研究は知られていないので、活性化処理の意味について以下に検討した。Table 5は、触媒成分である  $\text{CuO}$ 、

ZnO 及び  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  とによる還元反応の自由エネルギー変化及び 500 K における平衡定数の値をまとめたものである。これより、CuO は  $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  によって容易に金属銅に還元されるが、ZnO と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は熱力学的に極めて安定な物質であり上記処理条件ではほとんどあるいは全く還元されないことが分かる\*。

なお、附表 T-1 に示したように、活性化処理後の触媒には還元銅の微細な粒子が生成しており、それらは 600 K 以上の温度に長時間保持されると粒成長を起こすことが X 線回折測定で確認されている〔8〕。このような粒成長は触媒活性の低下の一原因になると思われるが失活現象の定量的な把握は、今後の研究に譲ることとする。

### 3. 実 験

#### 3.1 実験装置

実験装置は、Fig. 5 に示すように  $\text{CO}$ 、Ar 及び加湿 Ar ガス供給系、触媒還元塔、分析系などから構成されている。それぞれのガス供給系は、流量調節弁と質量流量計を備えている。加湿 Ar 供給系には、さらに加湿器（操作温度；室温）から触媒還元塔に供給される水蒸気濃度を測定するための温湿度計（神栄株式会社製、感湿素子；高分子湿度センサー、測定範囲；湿度 10～99.9% RH（精度  $\pm 2\%$  RH）、温度 0～50℃（同  $\pm 0.8^\circ\text{C}$ ））と精密連成圧力計（測定範囲；-76cmHg～4kg/cm<sup>2</sup>、精度；0.15 級）が備えられている。触媒還元塔は、ステンレスウールを充填した予熱部（16.5mm ID×200mm L、材質；SUS304）、触媒層部（16.5mm ID×300mm L、材質；SUS304）から構成されており、それぞれは温度制御計を備えた電気炉で加熱される。触媒層部には温度分布測定用のクロメル・アルメル熱電対が等間隔に 5 本挿入されており、触媒層底部にはフィルター（開度；20#, 材質；SUS304）が取付けられている。触媒還元塔の出口側には、還元塔を流出する水蒸気濃度を広い範囲で測定するために、酸化アルミ膜を感湿素子とする露点計（Panametrics 社製）及び精密連成圧力計（前出圧力計と同一仕様）が取付けられている。本実験では、実験条件に応じて触媒還元塔の出口水蒸気濃度が露点表示で +20℃ から -80℃ の範囲で変化するので、これを高精度で測定するために 2 つの検出素子（Channel-1、測定範囲；-40<sup>°</sup>～+60℃ dp<sup>\*\*</sup>、Channel-2、-90<sup>°</sup>～+10℃ dp）を使用した。分析系としては、2 台の熱伝導度型ガスクロマトグラフが流路切換バルブ（図中では省略）を介して触媒還元塔の入口及び出口配管に直結されている。いずれの分析装置も分離カラム充填材として無機ガス分析に適したモレキュラーシーブ（MS-5A）を使用している。キャリアガスは、分析すべきガス成分に応じてヘリウム（Ar、CO 用）とアルゴン（ $\text{H}_2$  用）を用いる。

触媒としては、市販の工業用水蒸気還元触媒（日揮化学株式会社製）を粉碎し粒度調整（1.41～

\* 一方、金属銅は水蒸気雰囲気では酸化されないことも分かる。したがって水蒸気の還元操作によって活性を失うことはない。

\*\* dp: dew point

ZnO 及び Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の H<sub>2</sub> と CO とによる還元反応の自由エネルギー変化及び 500 K における平衡定数の値をまとめたものである。これより、CuO は H<sub>2</sub> や CO によって容易に金属銅に還元されるが、ZnO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は熱力学的に極めて安定な物質であり上記処理条件ではほとんどあるいは全く還元されないことが分かる\*。

なお、附表 T-1 に示したように、活性化処理後の触媒には還元銅の微細な粒子が生成しており、それらは 600 K 以上の温度に長時間保持されると粒成長を起こすことが X 線回折測定で確認されている〔8〕。このような粒成長は触媒活性の低下の一原因になると思われるが失活現象の定量的な把握は、今後の研究に譲ることとする。

### 3. 実 験

#### 3.1 実験装置

実験装置は、Fig. 5 に示すように CO、Ar 及び加湿 Ar ガス供給系、触媒還元塔、分析系などから構成されている。それぞれのガス供給系は、流量調節弁と質量流量計を備えている。加湿 Ar 供給系には、さらに加湿器（操作温度；室温）から触媒還元塔に供給される水蒸気濃度を測定するための温湿度計（神栄株式会社製、感湿素子；高分子湿度センサー、測定範囲；湿度 10～99.9% RH（確度±2% RH）、温度 0～50℃（同±0.8℃））と精密連成圧力計（測定範囲；-76cmHg～4kg/cm<sup>2</sup>、精度；0.15級）が備えられている。触媒還元塔は、ステンレスウールを充填した予熱部（16.5mm ID×200mm L、材質；SUS304）、触媒層部（16.5mm ID×300mm L、材質；SUS304）から構成されており、それぞれは温度制御計を備えた電気炉で加熱される。触媒層部には温度分布測定用のクロメル・アルメル熱電対が等間隔に 5 本挿入されており、触媒層底部にはフィルター（開度；20#, 材質；SUS304）が取付けられている。触媒還元塔の出口側には、還元塔を流出する水蒸気濃度を広い範囲で測定するために、酸化アルミ膜を感湿素子とする露点計（Panametrics 社製）及び精密連成圧力計（前出圧力計と同一仕様）が取付けられている。本実験では、実験条件に応じて触媒還元塔の出口水蒸気濃度が露点表示で +20℃ から -80℃ の範囲で変化するので、これを高精度で測定するために 2 つの検出素子（Channel-1、測定範囲；-40<sup>°</sup>～+60℃ dp<sup>\*\*</sup>、Channel-2、-90<sup>°</sup>～+10℃ dp）を使用した。分析系としては、2 台の熱伝導度型ガスクロマトグラフが流路切換バルブ（図中では省略）を介して触媒還元塔の入口及び出口配管に直結されている。いずれの分析装置も分離カラム充填材として無機ガス分析に適したモレキュラーシーブ（MS-5A）を使用している。キャリアガスは、分析すべきガス成分に応じてヘリウム（Ar、CO 用）とアルゴン（H<sub>2</sub> 用）を用いる。

触媒としては、市販の工業用水蒸気還元触媒（日揮化学株式会社製）を粉碎し粒度調整（1.41～

\* 一方、金属銅は水蒸気雰囲気では酸化されないことも分かる。したがって水蒸気の還元操作によって活性を失うことはない。

\*\* dp: dew point

2.8 3 mm φ) して触媒還元塔に充填した (充填量 ; 43 g, 充填高さ ; 15 cm)。この触媒の基本的な物性値 (公称値) は Table 6 に示す通りである。触媒は, ペレット状に成形し焼成 (673 ~ 723 K) されており, 成形時の潤滑剤として添加された黒鉛を約 5 wt % 含んでいる。

### 3.2 実験方法

#### (1) 触媒の活性化処理

本触媒は, 使用に先立って  $H_2$ ,  $CO$  等の還元性ガスによって, 触媒成分である酸化銅  $CuO$  を多孔性還元銅とすることにより高い触媒活性が賦与される。多孔性還元銅は, 一般に耐熱性が低く, 高温 (673 K 以上) において粒子内の微小結晶子の成長や焼結が起こり有効活性表面積の減少をもたらしやすい。本実験では活性化処理及び水蒸気還元反応における操作温度の上限を 673 K とした。Fig. 6 は,  $Ar$  ガスで希釈 (約 10%) した  $H_2$  により活性化処理を行った場合の触媒層内の経時的な温度変化を示したものである。触媒層の上部から下部へと発熱温度帯が移動していく様子が分かる。触媒層の温度上昇は, 酸化銅の還元反応 ( $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ ) に伴う反応熱 (温度 500 K のとき  $-21.3 \text{ kcal/mol}$ ) によるものである。Table 7 は, 本実験の前後における触媒の比表面積及び  $CO$  による活性化処理を行った後の比表面積を示したものである。これより, 高温 (670 K) 下での純  $CO$  による活性化処理は, 著しい比表面積減少を起こすので, 適切でないことが分かる。活性化処理を行う際には, 還元ガスを十分に希釈するとともにガス流量を小さくして, 温度上昇をできるだけ抑えるように注意を払う必要がある。

#### (2) 計器類および分析計の校正

触媒還元塔の水蒸気転換効率を測定するために, 質量流量計, 露点計及びガスクロマトグラフについて以下のような校正を行った。

$CO$ ,  $Ar$  及び加湿  $Ar$  供給系並びに還元塔入口部の質量流量計については, 基準流量計 (石けん膜流量計) を用いて, それぞれの流体 ( $CO$  あるいは  $Ar$ ) に対する流量校正式を求めた (附図 F-1 ~ 4)。

露点計については,  $Ar$  をキャリアガスとする加湿器から一定分圧の水蒸気を含む加湿ガスを発生させ, これを  $Ar$  ガスで希釈することにより測定範囲の異なる 2 つの検出器 (Channel-1 及び 2) を校正した (附図 F-5, 6)。ここで加湿ガス中の水蒸気分圧は温湿度計により測定される水蒸気温度と相対湿度から求め, 希釈ガスの流量は上述の質量流量計で測定した。

ガスクロマトグラフの定量分析精度は, 分析計の試料ガス導入部 (サンプラー) を実験装置に直結したインライン分析を行う場合には, 実験装置内のガス圧力の変動の影響を受ける。本実験では, サンプラーへの試料ガス導入圧を精密圧力計で測定するとともにガスクロマトグラフの校正は, 実験装置の実際の運転条件 (ガス流量, 触媒層温度) を模擬したインライン分析操作の下で行った。 $CO$  及び  $H_2$  に対する校正式を附図 F-7, 8 に示す。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 触媒還元塔の運転特性

#### (1) 触媒層におけるCOおよびH<sub>2</sub>の破過特性

還元塔の性能を正確に測定するためには、触媒層に供給される水蒸気とCO並びに水蒸気還元反応で生成するH<sub>2</sub>の触媒層における吸脱着特性を予め把握しておく必要がある。そこで、以後の実験操作を考慮して、(i)触媒層温度が安定している時に、CO及び加湿Arを同時に供給した場合、(ii)CO及び加湿Arが定常的に供給されている時に、触媒層温度を変更した場合、について還元塔出口におけるCO及びH<sub>2</sub>流量の経時的な変化の様子を調べた。

Fig. 7は、還元塔入口の全流量0.23mol/hr (空間速度160hr<sup>-1</sup>)、COと水蒸気のモル比約3の条件下で得られた結果を示したものである。図より、(i)の場合(触媒層温度493K)には、COの破過はH<sub>2</sub>のそれより早く起こり、約10分で還元塔供給条件(1.4×10<sup>-2</sup>mol/hr)に到達する。CO流量は、その後H<sub>2</sub>の破過曲線の変化とほぼ対称的に減少し、約1時間で定常状態となっている。次に、(ii)の場合(温度を493Kから613Kに上昇)には、CO流量の減少とH<sub>2</sub>流量の増加がほぼ同時に起こり、約1.5時間で定常値に到達している。温度の変更に伴う最大変化量は、CO及びH<sub>2</sub>ともに約4×10<sup>-3</sup>mol/hrであり、2つの温度域におけるそれぞれの定常値の差よりも大きい。これは、触媒が水蒸気を吸着しておりその吸着容量が温度に応じて変化することを示唆している。つまり、低温(493K)において触媒の不活性点に吸着されていた水蒸気が、温度の上昇(493K→613K)により脱着し、活性点におけるH<sub>2</sub>O+CO⇌H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>なる反応系に移行したため、一時的にH<sub>2</sub>生成量が増加したものと考えられる。本実験に使用した触媒は、増量材及び成形材としてZnOとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を合計で約60wt%含んでおり、これらは水蒸気に対する不活性吸着点として作用するので、触媒に吸着される水蒸気の挙動には注意を要する。

#### (2) 触媒還元塔の温度特性

Fig. 8は、還元塔入口の全流量2.4mol/hr (空間速度1700hr<sup>-1</sup>)、COと水蒸気のモル比1.0の条件下で、触媒層温度を630Kから360Kまでステップ状に変化させた時の定常温度におけるH<sub>2</sub>流量と反応に使われた水蒸気流量を示したものである。ここで、水蒸気流量は、還元塔の入口及び出口におけるガス流量と水蒸気濃度から求めた。触媒層の温度は、ガスの流れの方向に分布を生じているが、ここでは、触媒層の上部及び下部の温度を示した(Fig. 5参照)。図において、H<sub>2</sub>生成量と水蒸気反応量が各温度で良い一致を示している。また、H<sub>2</sub>生成量は、550K(触媒上部温度)で最大値(約25×10<sup>-3</sup>mol/hr、水蒸気転換率約0.90に相当)に達した後、温度の低下につれて急激に減少していく様子が分かる。

### 4.2 水蒸気転換率に関する諸因子

トリチウム回収法としての触媒還元塔の設計及び操作条件を定めるためには、希望する水蒸気転換率及び処理量を満足する触媒所要量、触媒層温度、供給ガス条件(ガス流量、ガス組成)を知る必要



がある。そこで、触媒層（充填量、充填高さ）を3.1節に記述した一定値に固定した条件の下で、水蒸気転換率と空間速度、COと水蒸気とのモル比、水蒸気濃度との相関々係を測定した。

実験条件の詳細と結果の概略を附表T-2～8にまとめた。

#### (1) 水蒸気転換率の温度依存性

Table 8は、附表に示した実験結果のうち、温度依存性に関する結果を整理したものである。Fig. 9にはそのうちの水蒸気濃度10000 ppm、空間速度1750hr<sup>-1</sup>および供給ガス組成比CO/H<sub>2</sub>Oがほぼ1と3の場合の結果が図示されている。この図において、CO/H<sub>2</sub>O = 3.3の場合を見ると、約410 K以上の温度域で実測した転換率の値と温度特性が熱力学的に予測した平衡転換率とその温度依存性とに良く一致していることが分かる。これは触媒による反応速度がこの温度域では平衡値を達成できるほど十分大きいということを示している。約410 K以下の温度域では、反応速度が平衡を達成できるほどには大きくないため、温度の低下とともに得られる転換率は急激に低下する。平衡値を達成できる下限温度は、CO/H<sub>2</sub>O ≈ 1の場合には図から分かるように約460 Kである。CO/H<sub>2</sub>O = 3.3の場合に比較して平衡値を達成できる下限温度がおおよそ45度高温側に移動している。この事実は、CO/H<sub>2</sub>O比が平衡転換率だけでなく触媒の反応速度にも関与することを示唆している。

Fig. 10, 11は、CO/H<sub>2</sub>Oモル比をそれぞれほぼ一定値に固定した条件の下で、空間速度を1750hr<sup>-1</sup>と17000hr<sup>-1</sup>に設定した場合の転換率と温度との相関を示したものである。ここで、2つの運転条件における水蒸気の供給モル流量（それぞれ2×10<sup>-2</sup>, 2.5×10<sup>-2</sup> mol/hr）はほぼ等しい。各図における転換率の温度依存性は、Fig. 9に示したそれと同様であるが、平衡値を達成できる下限温度が空間速度により変化することが分かる。その変化の度合は、CO/H<sub>2</sub>O比によって異なっており、Fig. 10の場合（CO/H<sub>2</sub>O比；1.0）で約10度、Fig. 11の場合（CO/H<sub>2</sub>O比；3.3～4）で約30度である。空間速度の違い（約10倍）に比べて、平衡値を達成できる下限温度の変化度合は小さいと言える。これらの事実より、所定量の水蒸気を処理するための還元塔操作条件として温度450 K、CO/H<sub>2</sub>O比3～4、空間速度2×10<sup>3</sup>～2×10<sup>4</sup>を選定すれば、広い濃度範囲の水蒸気をワンパス（one path）あたり99.9%以上の転換率で水素に転換できることが分かる。なお、後述するトリチウム回収システムの項で検討するように、水蒸気還元操作を循環運転で行う場合には、CO/H<sub>2</sub>O比を1.0に近い値に設定することも可能となる。

#### (2) 水蒸気転換率の空間速度依存性

Table 9は空間速度以外の諸条件（水蒸気濃度、CO/H<sub>2</sub>O比、温度）を一定に保って空間速度のみを変化させた時の転換率の測定結果をまとめたものである。これを図示したのがFig. 12である。図中の実線は、後節で述べる本触媒について得られた反応速度式から理論的に求めた転換率の空間速度依存性を表わす曲線である。Table 9から分かるように、CO/H<sub>2</sub>O = 3、T = 450 K、水蒸気濃度20000 ppm では空間速度を6000hr<sup>-1</sup>まで増加させても転換率は全く影響されず、ほぼ平衡値が得られている。この結果は、同じ条件に対応した図中の理論曲線(I)から予測されるものと一致する。この条件において転換率が減少し始める空間速度の値は、約13000hr<sup>-1</sup>と予測される。実線(II)は、CO/H<sub>2</sub>O = 1.0、T = 473 K、水蒸気濃度10000 ppm における転換率の空間速度依存性を表わした理論曲線である。この条件における実測値は1点のみであるが、空間速度13000hr<sup>-1</sup>においても1に近い平衡転換率が得られており、約30000hr<sup>-1</sup>から転換率が減少し始めるという理論曲線(II)の予測と一致している。

### 4.3 反応速度

#### (1) 反応速度定数

Table 10 は、附表 T-2 ~ 8 のうち反応速度式に関連づけられる実験値と(8)式を用いて算出した速度定数をまとめたものである。Fig. 13 は、これらの速度定数の温度依存性を文献値〔3, 4〕と共に示したものである。文献値は、水素製造を目的とした有名な Girdler 社の低温触媒について報告されている値である。図において、我々の実験値を含めていずれも良好な Arrhenius の関係が成立しており、触媒の存在下で進行する  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  なる反応が二次反応によって表わせることを示している。しかし、筆者らの実験結果によれば、速度定数  $k$  は供給ガス中の水蒸気濃度にも依存するようである\*。これは、固体触媒反応における推進力が触媒表面に吸着された成分の濃度であること、その濃度が気相成分と吸着平衡の関係にあること、と密接に関係するものと思われる。

#### (2) 反応速度線図

Fig. 14 は、前項で求めた反応速度定数  $k$  を(7)式に代入して計算した反応速度線図を示したものである。ここで、供給ガス条件として、水蒸気及び一酸化炭素の濃度をそれぞれ 1.0 mol %, 3.0 mol % とした。図において、単位触媒量、単位時間あたりの水蒸気反応量は、転換率が低い範囲 ( $\theta < 0.90$ ) では、操作温度の上昇につれて増加する。しかし、転換率が高い範囲 ( $\theta > 0.90$ ) における水蒸気反応速度は、温度に対して最大値を示し、高温域では温度上昇につれて急激に減少する。したがって、この図を用いれば、等温操作を行う触媒還元塔の最適操作温度を読みとることができる。例えば、最終転換率として 0.995 をとると、線図より約 500 K で操作すれば最大反応速度が得られることが分かる。

なお、工業的な規模で水蒸気から水素を製造するプラントでは、還元塔を幾段かに分けて運転（断熱操作）している。この場合、各段の最適操作温度としては、その段に指定する転換率に対応した線図において反応速度を最大とする温度が選ばれる。また、各段の所要触媒量は、 $1/SV = \int_{x_{\theta_1}}^{x_{\theta_2}} \theta_2 dx / r$  ( $x_{\theta_1}$ ,  $x_{\theta_2}$  は、各段の入口、出口における反応量) によって求められる。

\* 水性ガス転化反応の反応速度を種々の供給ガス組成について測定した Barkley ら〔9〕の報告によれば、触媒反応速度式は(7)式と同様の二次反応で表わされる。しかし、見掛けの速度定数  $k$  は温度とガス組成とに対する依存性を示している。

## 5. トリチウム回収システムの検討

核融合炉の燃料循環系及びブランケット系において生成するトリチウム水 ( $\text{DTO}$ ,  $\text{T}_2\text{O}$ ) を水素の化学形に転換し回収するための考えられる幾つかのシステム構成例を以下に検討する。

### 5.1 燃料精製システム

核融合炉燃料循環系の精製システムについては、在来システムを含めて JAERI-M 9747 [11] に詳しく述べた。

Fig.15 は、筆者らが提案しているパラジウム拡散器を中心とする燃料精製システムに触媒還元法を適用した場合のシステム構成を示したものである。図において、炉心から排出される不純物（アンモニア、メタン、水蒸気、など）を含む燃料ガス ( $\text{D}$ ,  $\text{T}$ )<sub>2</sub> は、パラジウム拡散器（操作温度：573 K）で燃料ガスと不純物とに分離され、前者は同位体分離工程（ISS）へ、後者はトリチウム回収工程に送られる。トリチウム回収工程は、触媒酸化塔（773 K）、冷凍器（160 K）、触媒還元塔（450 K）及びパラジウム拡散器（573 K）などから構成されている。酸化塔は、アンモニア、メタンをトリチウム水に転化するものであり、冷凍器はトリチウムを含まないガス（ $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ）とトリチウム水を分離するものである。冷凍器を通過したガスは、廃ガス処理系（ETS）を経て大気中に放出される。冷凍器に捕集されたトリチウム水は、還元塔において水素の化学形に転換され、パラジウム拡散器により燃料ガス ( $\text{D}$ ,  $\text{T}$ )<sub>2</sub> として回収される。冷凍器、還元塔及びパラジウム拡散器を循環系とした本システムにおいては、反応生成物である  $\text{CO}_2$  の蓄積につれて還元塔における水蒸気転換率が低下する（Fig.3参照）ため、高いトリチウム回収率を得るのに長時間の運転が必要となる恐れがある。いま、循環系に添加する  $\text{CO}$  モル量を冷凍器内に捕集されているトリチウム水のそれと等しい条件で運転した場合には、トリチウム水の99%が  $\text{DT}$  に転換した時点の平衡転換率は71%<sup>\*1</sup> もしくは57%<sup>\*2</sup> である。これより、循環系の運転時間に及ぼす  $\text{CO}_2$  の影響は問題にならないものと予想される。なお、循環系内の残留ガスは触媒酸化塔に戻すことにより、 $\text{CO}_2$  の排出及び未反応のトリチウム水の回収を行う。

### 5.2 増殖トリチウム回収システム

Fig.16 は、ブランケットから回収されるトリチウム水の還元工程に本研究で着目した触媒還元法を適用した場合に考えられる回収システムの構成例を示したものである。ここで、ブランケットからのスイープガス（ $\text{He}$ ）に含まれる不純物は現在のところ不明であるので、ブランケット中で生成する増殖トリチウム ( $\text{T}_2$ ,  $\text{T}_2\text{O}$ ) のみを考慮する。図において  $\text{T}_2$  は触媒酸化塔（300 K）<sup>\*3</sup> でト

\*1:還元塔入口条件として、 $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  のトリチウム水に対するモル比をそれぞれ1及び99とした場合。

\*2:\*1と同様に、 $\text{DT}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  のモル比をそれぞれ、1, 1及び99とした場合。

\*3:貴金属-アルミナ系触媒を用いた筆者らの実験によれば、水素 ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ) は常温下で酸化される [10]。

リチウム水 ( $T_2O$ ) に転換され冷凍器 (160 K) によりヘリウム気流から分離・捕集される。ヘリウムはスweepガスとしてブランケットに戻され、トリチウム水は蒸発器 (373 K) に送られる。蒸発器から発生するトリチウム水蒸気は、触媒還元塔 (420 K) において  $T_2$  に還元されパラジウム拡散器により燃料ガスとして同位体分離工程 (ISS) に送られる。蒸発器、還元塔及びパラジウム拡散器を循環系とすることによりトリチウム水のほとんどを  $T_2$  に転換できる。循環系内に残留したガス ( $He$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $T_2O$ ,  $T_2$ ) は、冷凍器 (160 K) においてトリチウム水を捕集した後廃ガス処理系 (ETS) に送られる。

Fig.17 は、トリチウム水の還元工程に在来の湿式電解法を適用した場合のシステム構成例を示したものである。触媒酸化塔、冷凍器を経て湿式電解セル (WEC, 300 K) に送られたトリチウム水は、 $T_2$  (負極側) と  $O_2$  (正極側) とに電解される。両極で発生した  $T_2$  と  $O_2$  は、 $T_2O$  蒸気と  $He$  を含むため、 $T_2O$  捕集工程として冷凍器 (160 K) が必要である。

Fig.18 は、筆者らが研究を進めている固体電解質電解セル (CEC) とパラジウム拡散器とを組合せて使用した場合のシステム構成例を示したものである。電解質としては、酸化ジルコニウム系の複合酸化物を用いる。本システムは、電解セルにおいて生成する  $O_2$  中にトリチウム ( $T_2$ ,  $T_2O$ ) が含まれないこと、パラジウム拡散器より回収される  $T_2$  中に不純物 ( $He$ ,  $T_2O$ ) が含まれないことから、上記の湿式電解・冷凍法よりもシステム構成が単純となる。なお、トリチウム回収法としての固体電解質電解セルの原理及び実用化の可能性については、在来電解法の評価も含めて Ref. 2 に詳しく述べた。

Fig.19 は、固体電解質電解法とウラン金属ベッドとを組合せて使用した場合のシステム構成例を示したものである。本システムは、金属ウランが室温条件の下で  $T_2$  を選択的に吸収すること、この温度におけるウラン水素化物  $UT_3$  の平衡解離圧が極めて低い (300 K で  $3 \times 10^{-4}$  Pa) こと、 $UT_3$  からのトリチウム放出が容易である (700 K に熱することにより  $1 \times 10^5$  Pa の平衡解離圧が得られる) こと、に着目したものである。このシステムのトリチウム回収効率は、 $T_2O$  がウランベッド (300 K) により捕集され<sup>\*</sup>ないでブランケットに戻されるために、電解セルの水蒸気分解効率に左右される。 $T_2O$  の一部がウランと反応してウランベッドの活性低下を起こすことも考えられるが、本システムのように触媒酸化工程のないシステムも興味深いものである。

## 6. お わ り に

核融合炉システムのトリチウム水からのトリチウム回収工程に触媒還元法を適用することの可能性を実験及び熱力学的解析によって調べた。この結果、 $CuO-ZnO-Cr_2O_3$  系の混合酸化物触媒の存在下で進行する水蒸気還元反応  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$  について、操作温度、ガス流量、ガス組成と水蒸気転換率の相関関係並びに触媒反応の速度式、速度定数が明らかになり、例えば 450 K の温度で 99.9% 以上の転換率を与える触媒還元塔の設計及び運転条件が分かった。

また、燃料循環系とブランケット系を対象とした幾つかのトリチウム回収システムを検討したところ、本法が低い操作温度の下で高い回収率の得られるトリチウム回収プロセスとして成立することが明らかになった。

リチウム水 ( $T_2O$ ) に転換され冷凍器 (160 K) によりヘリウム気流から分離・捕集される。ヘリウムはスweepガスとしてブランケットに戻され、トリチウム水は蒸発器 (373 K) に送られる。蒸発器から発生するトリチウム水蒸気は、触媒還元塔 (420 K) において  $T_2$  に還元されパラジウム拡散器により燃料ガスとして同位体分離工程 (ISS) に送られる。蒸発器、還元塔及びパラジウム拡散器を循環系とすることによりトリチウム水のほとんどを  $T_2$  に転換できる。循環系内に残留したガス ( $He$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $T_2O$ ,  $T_2$ ) は、冷凍器 (160 K) においてトリチウム水を捕集した後廃ガス処理系 (ETS) に送られる。

Fig.17 は、トリチウム水の還元工程に在来の湿式電解法を適用した場合のシステム構成例を示したものである。触媒酸化塔、冷凍器を経て湿式電解セル (WEC, 300 K) に送られたトリチウム水は、 $T_2$  (負極側) と  $O_2$  (正極側) とに電解される。両極で発生した  $T_2$  と  $O_2$  は、 $T_2O$  蒸気と  $He$  を含むため、 $T_2O$  捕集工程として冷凍器 (160 K) が必要である。

Fig.18 は、筆者らが研究を進めている固体電解質電解セル (CEC) とパラジウム拡散器とを組合せて使用した場合のシステム構成例を示したものである。電解質としては、酸化ジルコニウム系の複合酸化物を用いる。本システムは、電解セルにおいて生成する  $O_2$  中にトリチウム ( $T_2$ ,  $T_2O$ ) が含まれないこと、パラジウム拡散器より回収される  $T_2$  中に不純物 ( $He$ ,  $T_2O$ ) が含まれないことから、上記の湿式電解・冷凍法よりもシステム構成が単純となる。なお、トリチウム回収法としての固体電解質電解セルの原理及び実用化の可能性については、在来電解法の評価も含めて Ref. 2 に詳しく述べた。

Fig.19 は、固体電解質電解法とウラン金属ベッドとを組合せて使用した場合のシステム構成例を示したものである。本システムは、金属ウランが室温条件の下で  $T_2$  を選択的に吸収すること、この温度におけるウラン水素化物  $UT_3$  の平衡解離圧が極めて低い (300 K で  $3 \times 10^{-4}$  Pa) こと、 $UT_3$  からのトリチウム放出が容易である (700 K に熱することにより  $1 \times 10^5$  Pa の平衡解離圧が得られる) こと、に着目したものである。このシステムのトリチウム回収効率は、 $T_2O$  がウランベッド (300 K) により捕集され<sup>\*</sup>ないでブランケットに戻されるために、電解セルの水蒸気分解効率に左右される。 $T_2O$  の一部がウランと反応してウランベッドの活性低下を起こすことも考えられるが、本システムのように触媒酸化工程のないシステムも興味深いものである。

## 6. お わ り に

核融合炉システムのトリチウム水からのトリチウム回収工程に触媒還元法を適用することの可能性を実験及び熱力学的解析によって調べた。この結果、 $CuO-ZnO-Cr_2O_3$  系の混合酸化物触媒の存在下で進行する水蒸気還元反応  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$  について、操作温度、ガス流量、ガス組成と水蒸気転換率の相関関係並びに触媒反応の速度式、速度定数が明らかになり、例えば 450 K の温度で 99.9% 以上の転換率を与える触媒還元塔の設計及び運転条件が分かった。

また、燃料循環系とブランケット系を対象とした幾つかのトリチウム回収システムを検討したところ、本法が低い操作温度の下で高い回収率の得られるトリチウム回収プロセスとして成立することが明らかになった。

今後の課題としては、長期間運転時の触媒活性の安定性の実証、触媒被毒を起し得る成分の確認、回収システム全体設計、トリチウム水を用いた実証試験などが挙げられる。なお、転換率に及ぼす水素同位体効果を評価するための熱力学的基本式を導出したので、今後実験的な検討を行う予定である。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたっては、トリチウム技術研究室の松田祐二氏、ロスアラモス国立研究所の J. L. Anderson 氏、J. R. Bartlit 氏及び B. L. Sherman 氏より有益な助言を頂いた。また、燃料物性研究室の石井慶信氏には、触媒の比表面積測定をお願いした。本報告書を作成するにあたり、これら諸氏に深い謝意を表す。

今後の課題としては、長期間運転時の触媒活性の安定性の実証、触媒被毒を起し得る成分の確認、回収システム全体設計、トリチウム水を用いた実証試験などが挙げられる。なお、転換率に及ぼす水素同位体効果を評価するための熱力学的基本式を導出したので、今後実験的な検討を行う予定である。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたっては、トリチウム技術研究室の松田祐二氏、ロスアラモス国立研究所の J. L. Anderson 氏、J. R. Bartlit 氏及び B. L. Sherman 氏より有益な助言を頂いた。また、燃料物性研究室の石井慶信氏には、触媒の比表面積測定をお願いした。本報告書を作成するにあたり、これら諸氏に深い謝意を表す。

## References

- 1) TSTA design team: "Tritium System Test Assembly-Draft of Final Safety Analysis" (1982), Los Alamos National Lab.
- 2) JAERI-M 82-186 (1982).
- 3) 井上辰雄: "低温CO 転化解媒について", 硫安技術 17, 1 (1964).
- 4) 井上辰雄: "Girdler 低温CO 転化解媒G-66について", 硫安技術 18, 12 (1965).
- 5) Stull D. R. and Prophet H.: "JANAF Thermochemical Tables", Office of Standard Reference Data National Bureau of Standards Washington, D.C. (1971).
- 6) 慶伊富長: "触媒反応速度論", 触媒学会編, 地人書館, 東京 (1969).
- 7) 斯波忠夫: "触媒反応(4)石油化学", 触媒学会編, 地人書館, 東京 (1966).
- 8) Private communication by NIKKI CHEMICAL CO. LTD.
- 9) Barkley L. W. et al.: "Catalytic Reverse Shift Reaction", Ind. Eng. Chem., 44, 1066 (1952).
- 10) Hiroshi Yoshida et al.: "Simulation Tests of Tritium Recovery System by Using Hydrogen and Methane", J. At. Energ. Soc., Japan, 23, 923 (1981).
- 11) Hiroshi Yoshida, Satoshi Konishi and Yuji Naruse: "Preliminary Design of Fusion Reactor Fuel Cleanup System by Palladium Alloy Membrane Method", JAERI-M 9727 (1981).



Table 1 Heat of reaction, Gibbs free energy change and equilibrium constant for the water-gas shift reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Temp. (K)	$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ}$ (cal/mol)	$\Delta G_{\text{reaction}}^{\circ}$ (cal/mol)	$K_p$ (-)
298.15	-9839	-6864	$1.043 \times 10^5$
300	-9838	-6827	$9.405 \times 10^4$
400	-9710	-5841	$1.554 \times 10^3$
500	-9518	-4894	$1.378 \times 10^2$
600	-9292	-3991	$2.842 \times 10$
700	-9050	-3127	9.468
800	-8799	-2298	4.244

Table 2 Effect of mole ratio  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  on equilibrium conversion factor

Temp. (K)	Mole ratio $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$		
	1	3	5
300	99.67	99.99947	99.99973
400	97.56	99.968	99.984
500	92.15	99.64	99.82
600	84.20	98.31	99.14
700	75.47	95.31	97.51

Table 3 Rate equations for several rate-controlling steps based on Langmuir-type adsorption ( reaction type : A + B = R + S )

Rate- controlling step	Rate equation
I. $A + [ ] \xrightleftharpoons[k']{k} [A]$	$r = \frac{k(P_A - \frac{1}{K_P} \cdot \frac{P_{R,S}}{P_B})}{1 + \frac{1}{K_P} \cdot \frac{P_{R,S}}{P_B} + K_B P_B + K_{RR} + K_{SS} + K_{II}}$
II. $[R] \xrightleftharpoons[k']{k} R + [ ]$	$r = \frac{k' (K_P \cdot \frac{P_S}{P_{A,B}} - P_S)}{1 + K_A P_A + K_B P_B + K_{RP} \frac{P_S}{P_{A,B}} + K_{SS} + K_{II}}$
III-1. $[A] + [B] \xrightleftharpoons[k']{k} [R] + [S]$	$r = \frac{k K_A K_B (P_A P_B - \frac{1}{K_P} \cdot P_{R,S})}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_{RR} + K_{SS} + K_{II})^2}$

(continue)

<p>III-2. <math>[A]_1 + [B]_2 \xrightleftharpoons[k']{k} [R]_1 + [S]_2</math></p>	$r = \frac{k K_A K_B (P_A P_B - \frac{1}{K_P} P_R P_S)}{(1 + K_A P_A + K_R P_S + K_I P_I)(1 + K_B P_B + K_S P_S + K_J P_J)}$
<p>IV. <math>[A] + B \xrightleftharpoons[k']{k} [R] + S</math></p>	$r = \frac{k K_A (P_A P_B - \frac{1}{K_P} P_R P_S)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + K_I P_I)}$

[ ] : Adsorption site on the surface of catalyst. [ ]<sub>1</sub> and [ ]<sub>2</sub> are sites of different type on the same surface of catalyst.

[i] : Species i adsorbed on the site [ ].

k, k' : Rate constants of forward and reverse reactions in a rate-controlling step.

K<sub>i</sub> : Equilibrium constant for adsorption of species i,  $i + [ ] \rightleftharpoons [i]$

P<sub>i</sub> : Partial pressure of species i

I, J : Species I and J are those which do not affect the equilibrium of the reaction under study but join the reaction through being adsorbed on the adsorption sites.

Table 4a Thermodynamic properties of hydrogen isotope oxides at 298 K\*

	H <sub>2</sub> O(g)	D <sub>2</sub> O(g)
Free energy of formation, $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (kcal/mol)	-54.638	-56.061
Enthalpy of formation, $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kcal/mol)	-57.798	-59.564
Entropy of formation, $\Delta S_{f,298}^{\circ}$ (cal/mol·K)	-10.598	-11.748

\* I. Kirshenbaum, Physical Properties and Analysis of Heavy Water, ed. by H.C. Urey and M.G. Murphy, McGraw-Hill, New York (1951), p.32

Table 4b Isotope effect on equilibrium conversion factor at 473 K

	Equilibrium conversion factor(%)		
	CO/H <sub>2</sub> O		
	1	3	5
Hydrogen(H)	93.91	99.79	99.90
Deuterium(D)	88.94	99.24	99.64
Tritium(T)*	86.25	98.77	93.37

\*  $K_{TH} = 1.66 \times 10^{-1}$ , cited from W.D. Bond, ORNL-3334 (1962)

Table 5 Gibbs free energy change and equilibrium constant for  
reducing reaction of copper and zinc oxides

Reaction	$\Delta G_r = A + BT \log T + CT$			Kp (T = 500K)
	A	B	C	
$2\text{CuO}(s) + \text{H}_2(g) = \text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	-22300	10.58	-46.51	$4.69 \times 10^{13}$
$\text{Cu}_2\text{O}(g) + \text{H}_2(g) = 2\text{Cu}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	-16750	8.40	-31.71	$1.98 \times 10^9$
$\text{ZnO}(s) + \text{H}_2(g) = \text{Zn}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	26850	11.38	-46.35	$4.80 \times 10^{-9}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + 3\text{H}_2(g) = 2\text{Cr}(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$	105440	13.44	-59.88	$1.18 \times 10^{-41}$
$2\text{CuO}(s) + \text{CO}(g) = \text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{CO}_2(g)$	-32550	6.17	-23.55	$5.97 \times 10^{15}$
$\text{Cu}_2\text{O}(s) + \text{CO}(g) = 2\text{Cu}(s) + \text{CO}_2(g)$	-27000	3.92	-8.75	$2.52 \times 10^{11}$
$\text{ZnO}(s) + \text{CO}(g) = \text{Zn}(s) + \text{CO}_2(g)$	16600	6.9	-23.39	$6.11 \times 10^{-7}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3(s) + 3\text{CO}(g) = 2\text{Cr}(s) + 3\text{CO}_2(g)$	74690	-	9.00	$2.44 \times 10^{-35}$

$\Delta G_r$  : Standard free energy change for reaction (cal/mol)

Kp : Equilibrium constant

Table 6 Typical properties of zinc stabilized copper chromite catalyst

Copper content as CuO, wt%	-----	39
Chromium content as Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , wt%	-----	18
Zinc content as ZnO, wt%	-----	38
Surface area, m <sup>2</sup> /kg	-----	4.0x10 <sup>4</sup>
Bulk density, kg/m <sup>3</sup>	-----	1.55x10 <sup>3</sup>
Crush strength, kg/m <sup>2</sup>	-----	2.00x10 <sup>6</sup>
Mercury porosity, m <sup>3</sup> /kg	-----	1.7x10 <sup>-4</sup>
Geometrical size	-----	5mm <sup>OD</sup> x 5mm <sup>L</sup>

Table 7 Change of specific surface area<sup>\*1</sup> of CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by various activation treatments

Specific area (m <sup>2</sup> /g-cat)	Conditions of activation treatment
40 (nominal) 39	as-recieved
32 <sup>*2</sup>	activated by 10%H <sub>2</sub> -90%Ar at 455~490K and used in the present experimental study
16	activated by pure CO gas at 670K

\*1 measured by BET method

\*2 this catalyst was used continuously for 200hrs at temperature range between 350K and 620K.

Table 8 Summary data of experimental

Total flow rate (m <sup>3</sup> /hr)	Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O vapor flow rate (mol/hr)	Mole ratio CO/H <sub>2</sub> O (-)	Temp. (K)	H <sub>2</sub> gas produced (mol/hr)	Conversion factor	
						Theoretical (-) *1	Experimental (-) *2
0.5	1750	2.4x10 <sup>-2</sup>	3.5	549	2.4x10 <sup>-2</sup>	0.993	0.995±0.002
		2.4x10 <sup>-2</sup>	3.3	489	2.4x10 <sup>-2</sup>	0.997	0.997±0.001
		2.9x10 <sup>-2</sup>	2.9	417	2.8x10 <sup>-2</sup>	0.9994	0.9997±0.0001
		2.5x10 <sup>-2</sup>	3.3	403	2.3x10 <sup>-2</sup>	0.9998	0.86±0.03
		2.5x10 <sup>-2</sup>	3.3	388	1.7x10 <sup>-2</sup>	0.9999	0.64±0.06
		2.5x10 <sup>-2</sup>	1.02	525	2.3x10 <sup>-2</sup>	0.91	0.92±0.02
		2.5x10 <sup>-2</sup>	1.03	458	2.5x10 <sup>-2</sup>	0.96	0.96±0.01
		2.5x10 <sup>-2</sup>	1.05	454	2.4x10 <sup>-2</sup>	0.968	0.95±0.01
		2.5x10 <sup>-2</sup>	0.99	441	2.3x10 <sup>-2</sup>	0.951	0.88±0.02
		5.0	17000	1.8x10 <sup>-2</sup>	4.6	549	1.7x10 <sup>-2</sup>
1.9x10 <sup>-2</sup>	3.9			500	1.9x10 <sup>-2</sup>	0.997	0.999±0.001
2.0x10 <sup>-2</sup>	4.1			435	1.8x10 <sup>-2</sup>	0.9994	0.92±0.02
1.8x10 <sup>-2</sup>	4.5			402	6.9x10 <sup>-3</sup>	0.9998	0.50±0.10
1.9x10 <sup>-2</sup>	4.2			376	2.5x10 <sup>-3</sup>	0.9999	0.27±0.15
1.8x10 <sup>-2</sup>	1.33			620	1.6x10 <sup>-2</sup>	0.909	0.87±0.03
2.0x10 <sup>-2</sup>	1.27			568	1.8x10 <sup>-2</sup>	0.936	0.90±0.02
2.2x10 <sup>-2</sup>	1.17			514	2.1x10 <sup>-2</sup>	0.956	0.93±0.02
1.9x10 <sup>-2</sup>	1.30			452	1.6x10 <sup>-2</sup>	0.991	0.90±0.02

\* 1 based on the JANAF Thermochemical Tables

\* 2 determined by the data of outlet dew point of catalyst bed

Table 9 Experimental data for determination of  
space velocity effect on conversion factor

Temp. (K)	Total flow rate (m <sup>3</sup> /hr)	Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O vapor flow rate (mol/hr)	Mole ratio CO/H <sub>2</sub> O (-)	H <sub>2</sub> gas produced (mol/hr)	Conversion factor	
						Theoretical <sup>*1</sup> (-)	Experimental <sup>*2</sup> (-)
450	6.5x10 <sup>-2</sup>	200	6x10 <sup>-3</sup>	3.1	5.9x10 <sup>-3</sup>	0.9987	0.9993±0.0002
450	1.9x10 <sup>-1</sup>	600	1.7x10 <sup>-2</sup>	4.3	1.7x10 <sup>-2</sup>	0.9992	0.9995±0.0002
448	6.2x10 <sup>-1</sup>	2000	5.6x10 <sup>-2</sup>	3.0	5.7x10 <sup>-2</sup>	0.9987	0.9994±0.0002
457	1.8	6000	1.1x10 <sup>-1</sup>	3.0	1.1x10 <sup>-1</sup>	0.9983	0.9992±0.0003
476	3.9	13000	1.9x10 <sup>-1</sup>	10.8	1.3x10 <sup>-1</sup>	0.9995	0.9996±0.0001

\* 1 based on the JANAF Thermochemical Tables

\* 2 determined by the data of outlet dew point of catalyst bed



Table 10 Experimental data for determination of rate constant of the CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the reaction  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$

Concentration of feed H <sub>2</sub> O (mol%)	Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	Mole ratio CO/H <sub>2</sub> O (-)	Temperature (K)	Conversion factor (-)	Rate constant (* )	Expeimental equation k = A exp(-B/T)
10620x10 <sup>-4</sup>	1742	3.320	388	0.6442	5.782x10 <sup>4</sup>	A = 6.93x10 <sup>16</sup> B = 10.85x10 <sup>3</sup>
10700x10 <sup>-4</sup>	1741	3.305	403	0.8628	1.189x10 <sup>5</sup>	
9789x10 <sup>-4</sup>	1865	0.988	441	0.8795	1.531x10 <sup>6</sup>	A = 5.94x10 <sup>15</sup> B = 8.43x10 <sup>3</sup>
10523x10 <sup>-4</sup>	1749	1.049	454	0.9524	2.939x10 <sup>6</sup>	
9868x10 <sup>-4</sup>	1743	3.636	405	0.7394	7.450x10 <sup>4</sup>	A = 5.94x10 <sup>15</sup> B = 8.43x10 <sup>3</sup>
850x10 <sup>-4</sup>	16821	1.296	452	0.9046	7.850x10 <sup>7</sup>	
866x10 <sup>-4</sup>	16858	4.117	435	0.9214	1.432x10 <sup>7</sup>	A = 5.94x10 <sup>15</sup> B = 8.43x10 <sup>3</sup>
829x10 <sup>-4</sup>	16520	4.482	402	0.5059	3.351x10 <sup>6</sup>	
865x10 <sup>-4</sup>	16450	4.235	376	0.2701	1.464x10 <sup>6</sup>	

\* (gas-m<sup>3</sup>)<sup>2</sup>/H<sub>2</sub>O vapor-m<sup>3</sup>.cat-m<sup>3</sup>.hr

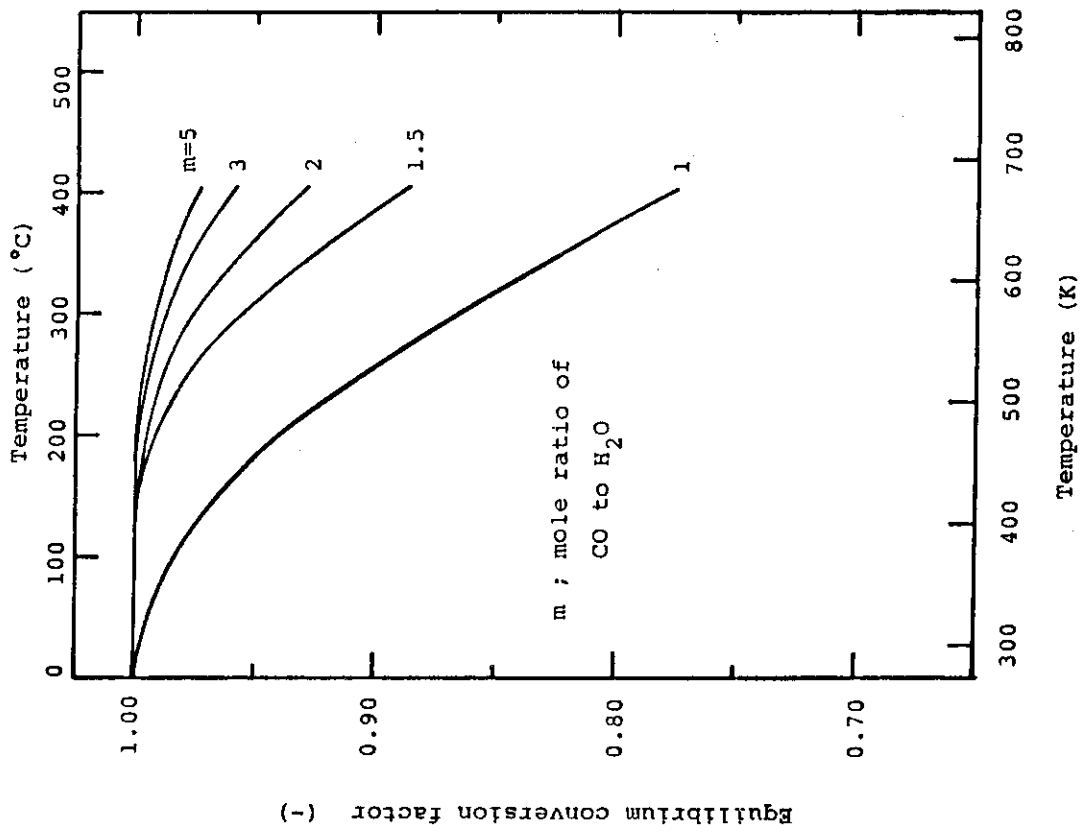


Fig.2 Effect of temperature on equilibrium conversion factor of catalytic reaction  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$

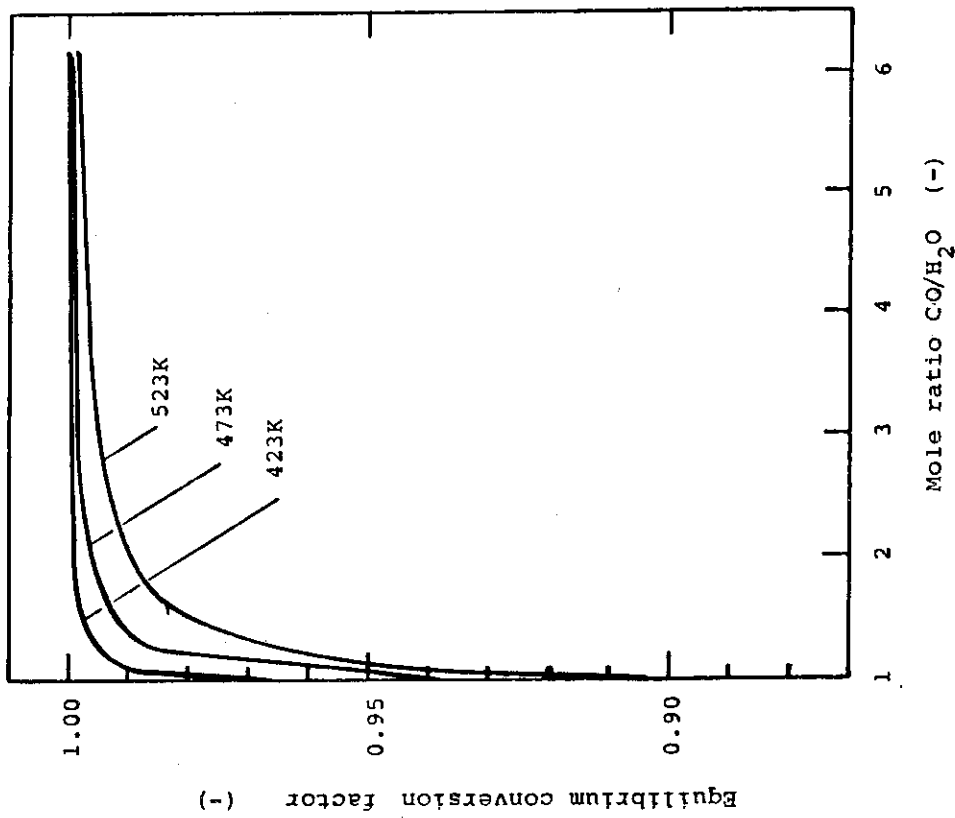


Fig.1 Effect of mole ratio CO/H<sub>2</sub>O on equilibrium conversion factor of catalytic reaction  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$

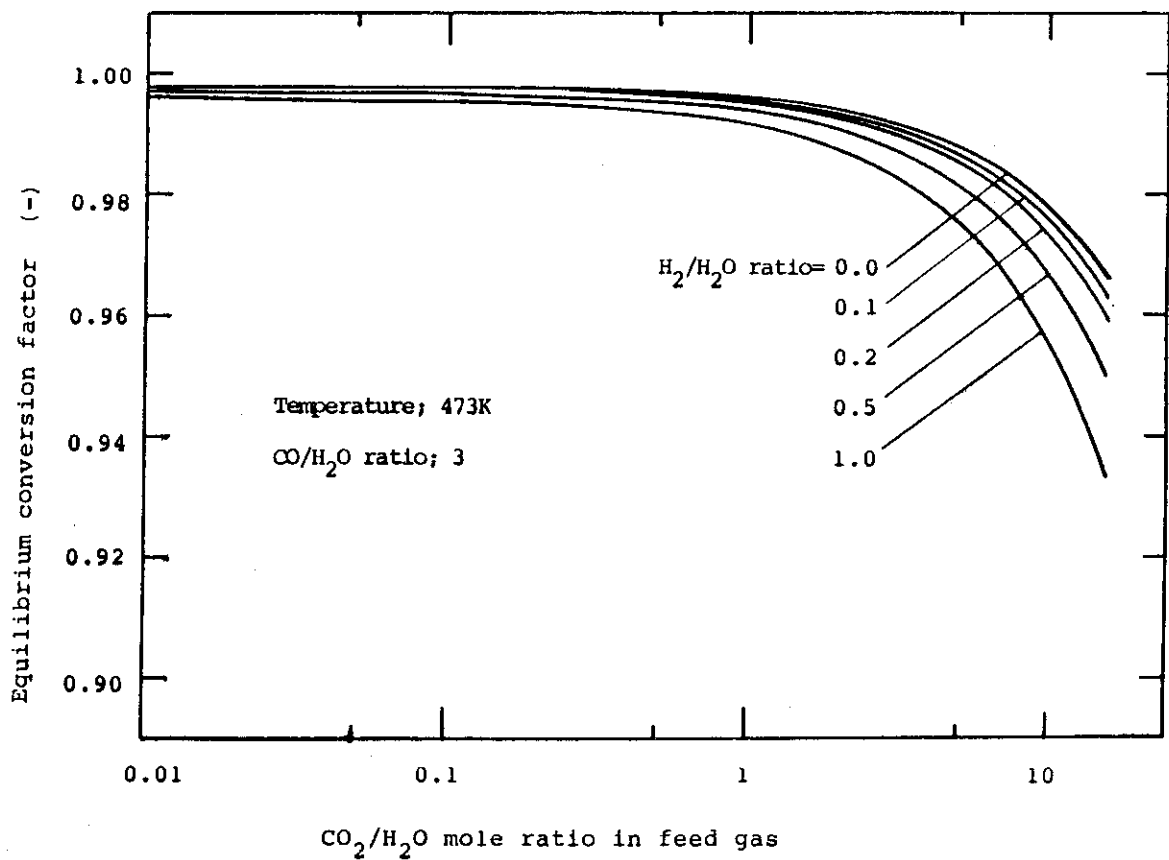
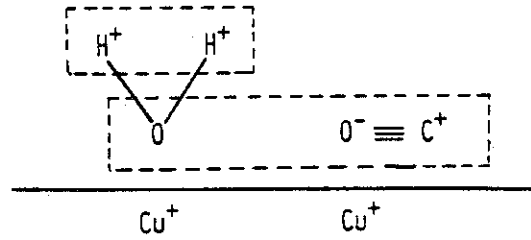


Fig.3 Effect of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, which are included in feed gas as impurities, on equilibrium conversion factor of catalytic reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$



- (i)  $H_2O + [ ] = [H_2O]$
- (ii)  $CO + [ ] = [CO]$
- (iii)  $[H_2O] + [CO] = [[CO_2]] + H_2$
- (iv)  $[[CO_2]] = CO_2 + 2[ ]$

( [ ] represents the active site for adsorption on the catalyst surface. )

Fig.4 Reaction model of catalytic reaction  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$

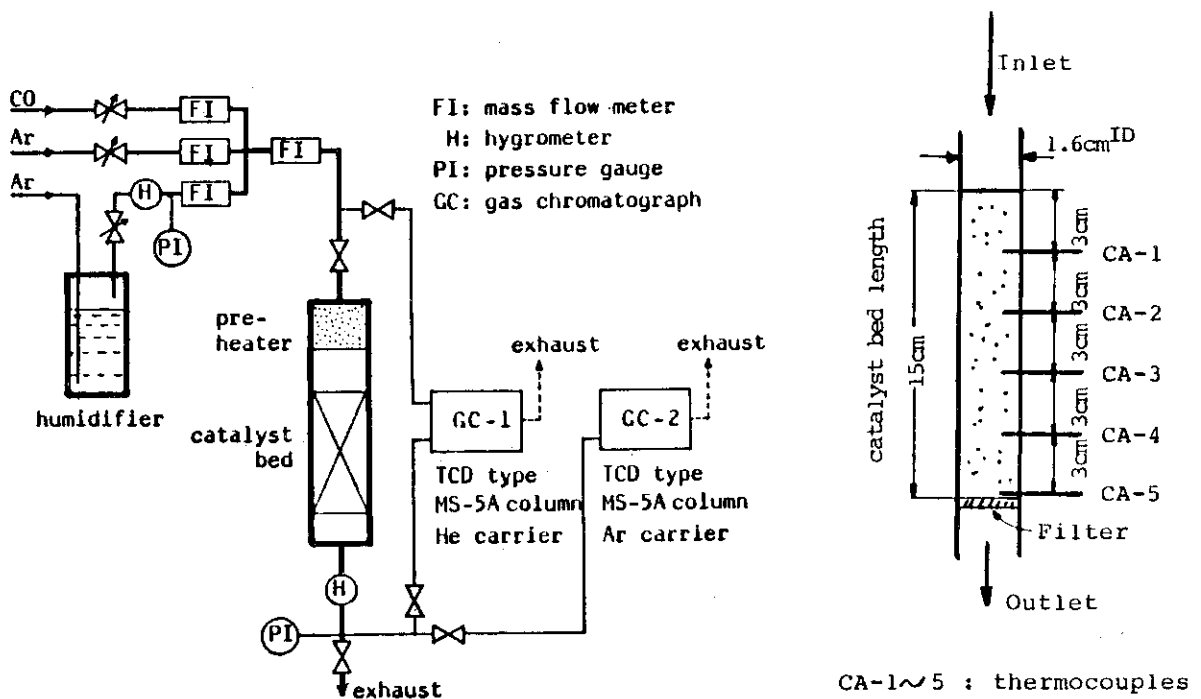


Fig.5 Schematic diagram of experimental apparatus

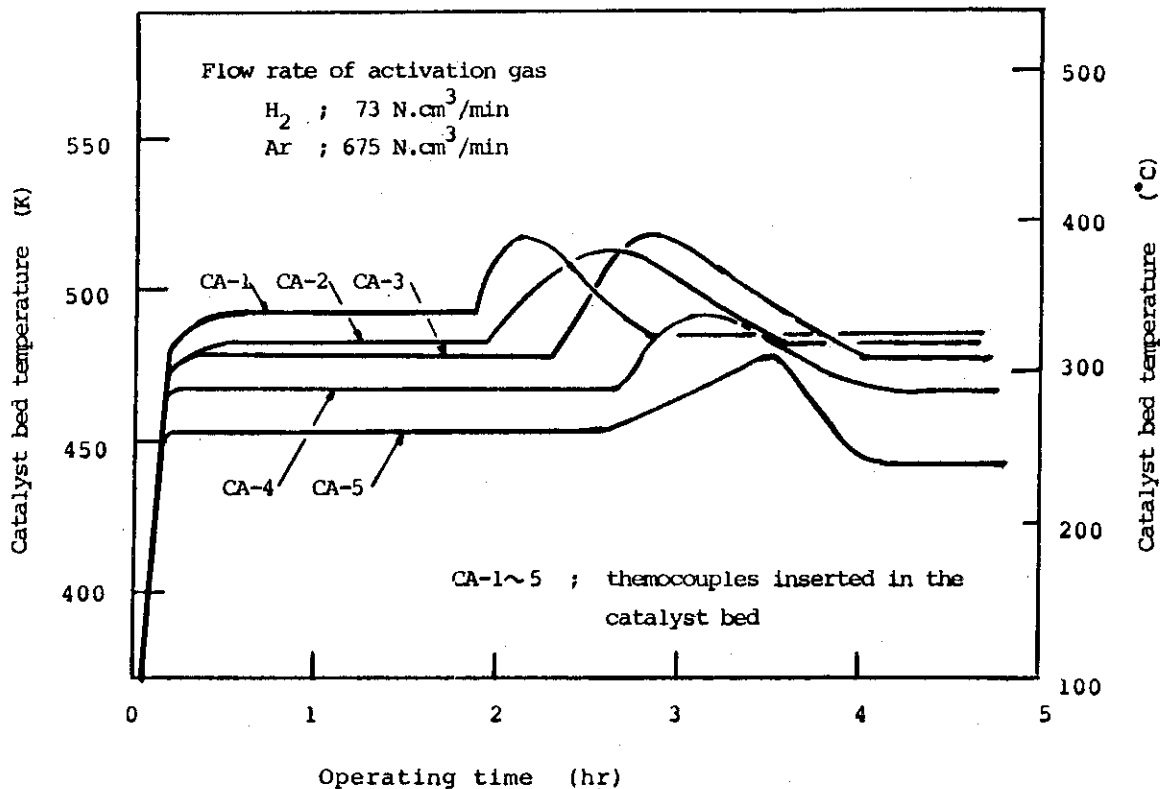


Fig.6 Activation characteristics of experimental catalyst bed

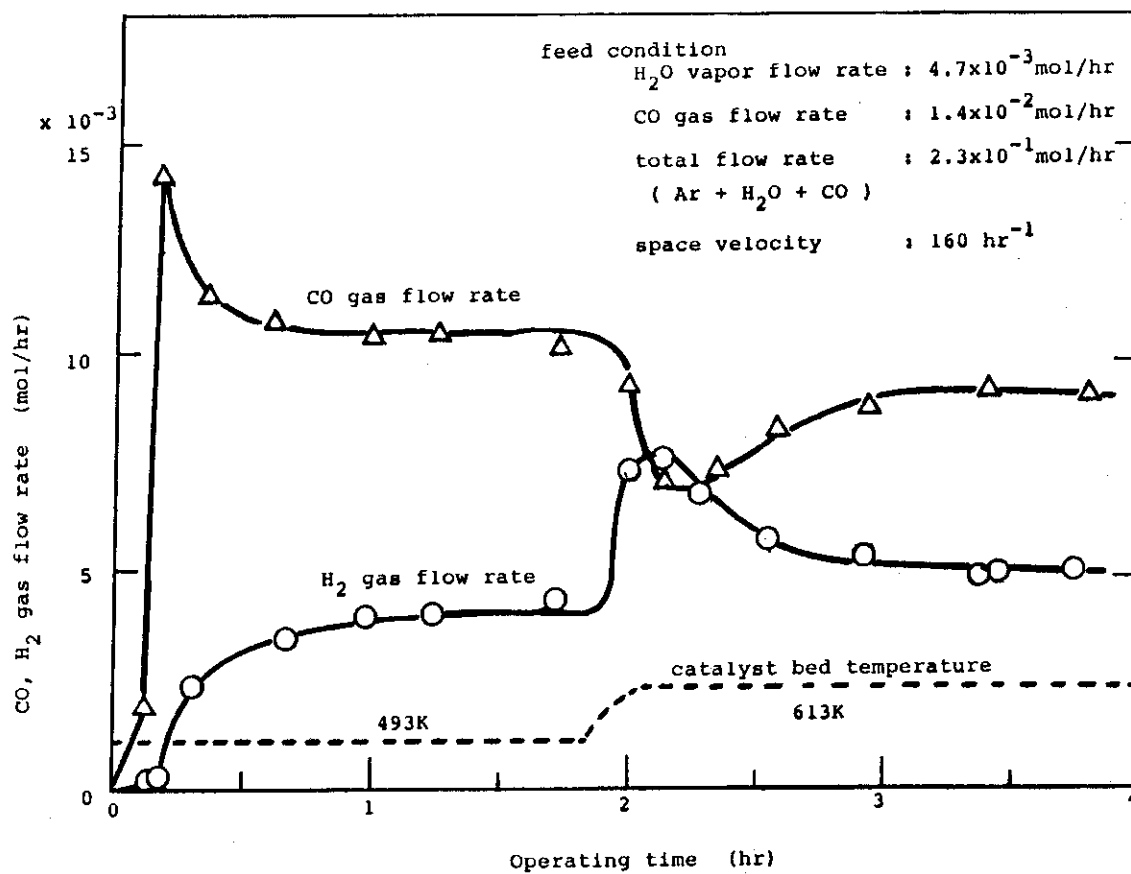


Fig.7 Break-through curves of  $CO$  and  $H_2$  in experimental catalyst bed

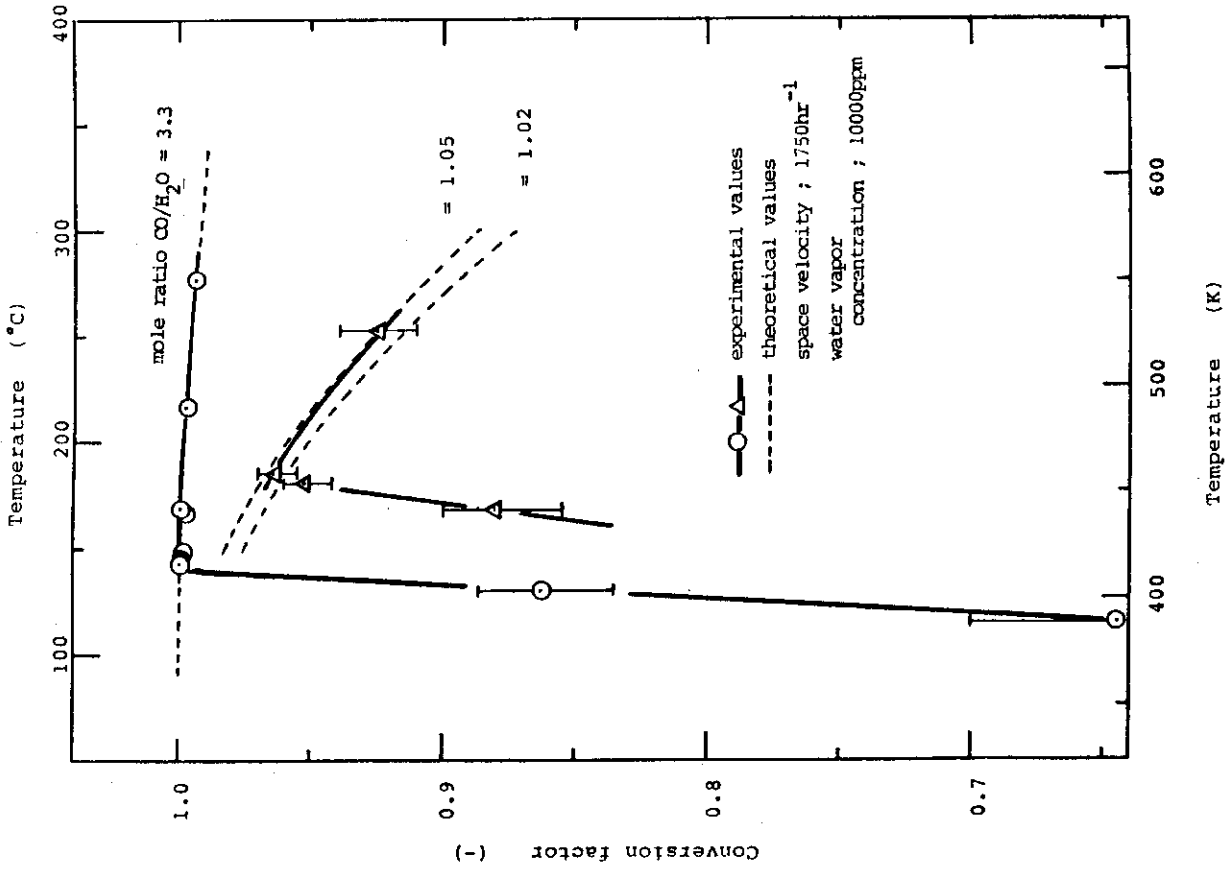


Fig.9 Temperature dependence of conversion factor at constant space velocity and inlet water vapor concentration

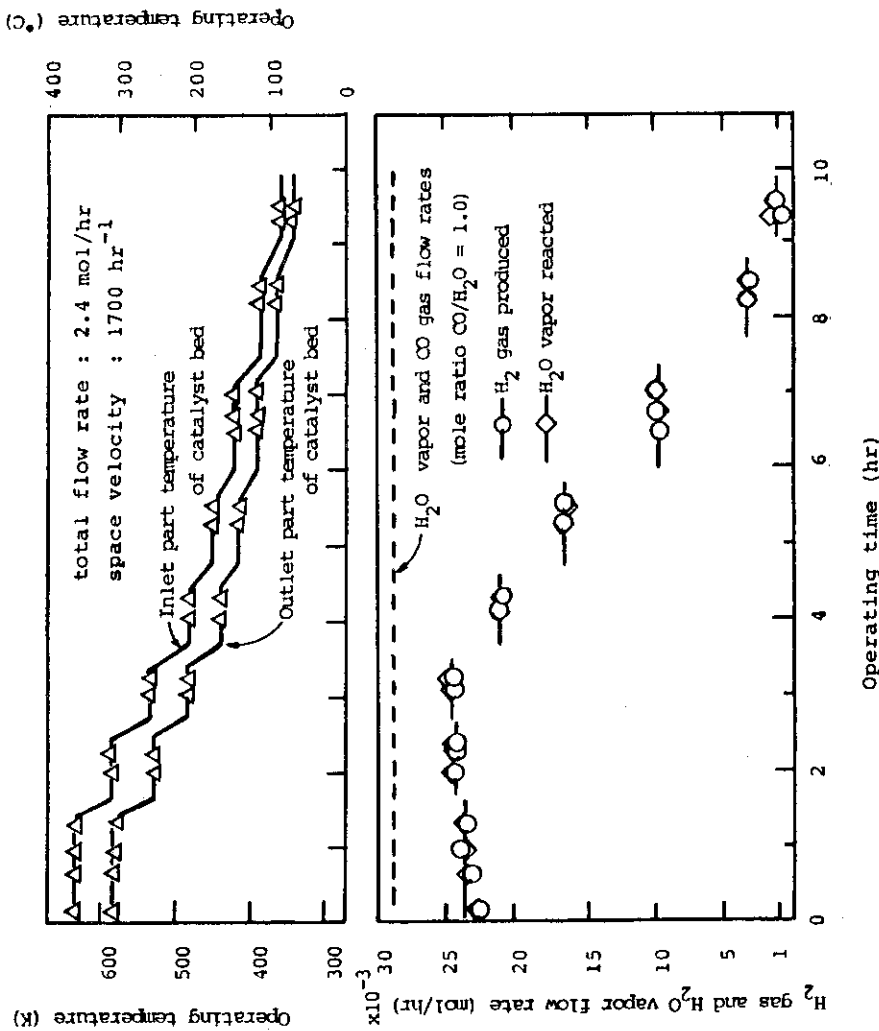


Fig.8 An example of operating characteristics of experimental catalyst bed at various temperature

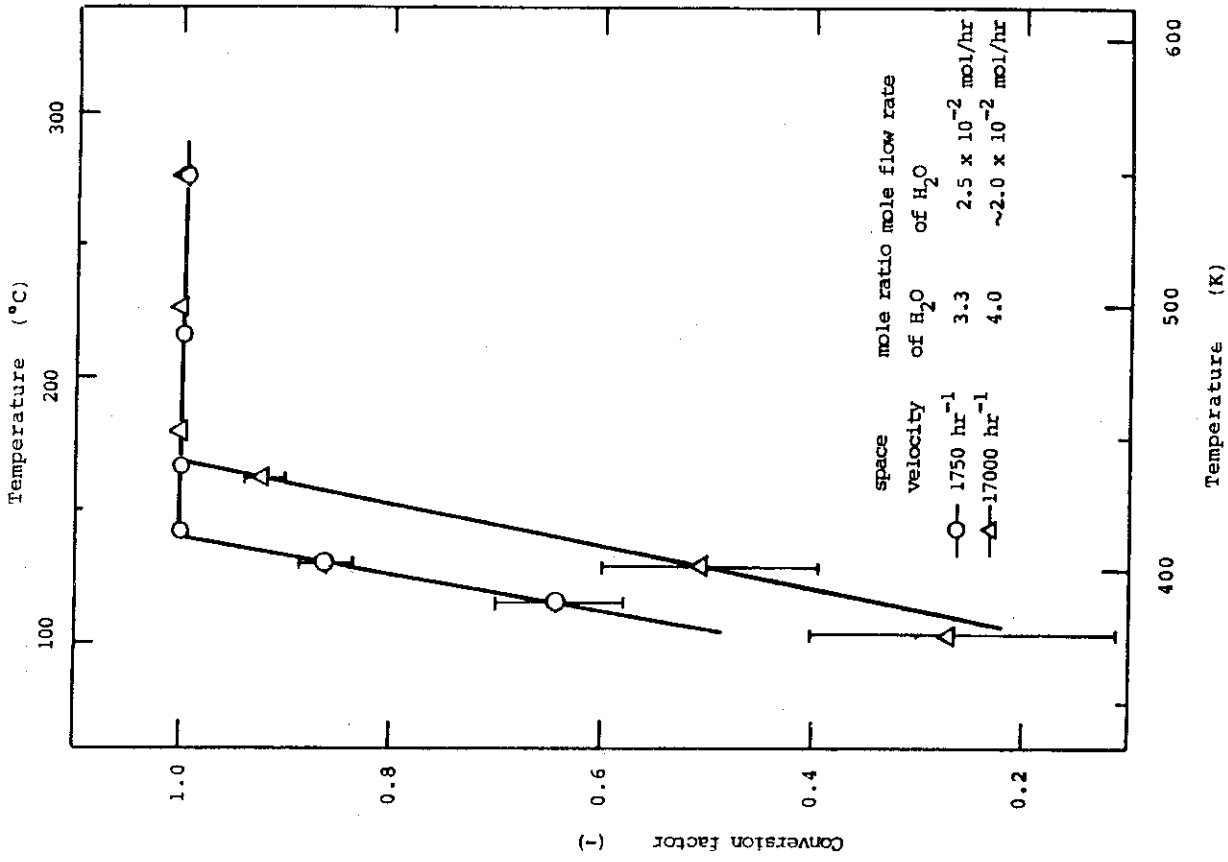


Fig.11 Temperature dependence of conversion factor at different space velocity under constant feed mole flow rate of H<sub>2</sub>O and CO/H<sub>2</sub>O ratio = 3.3~4.0

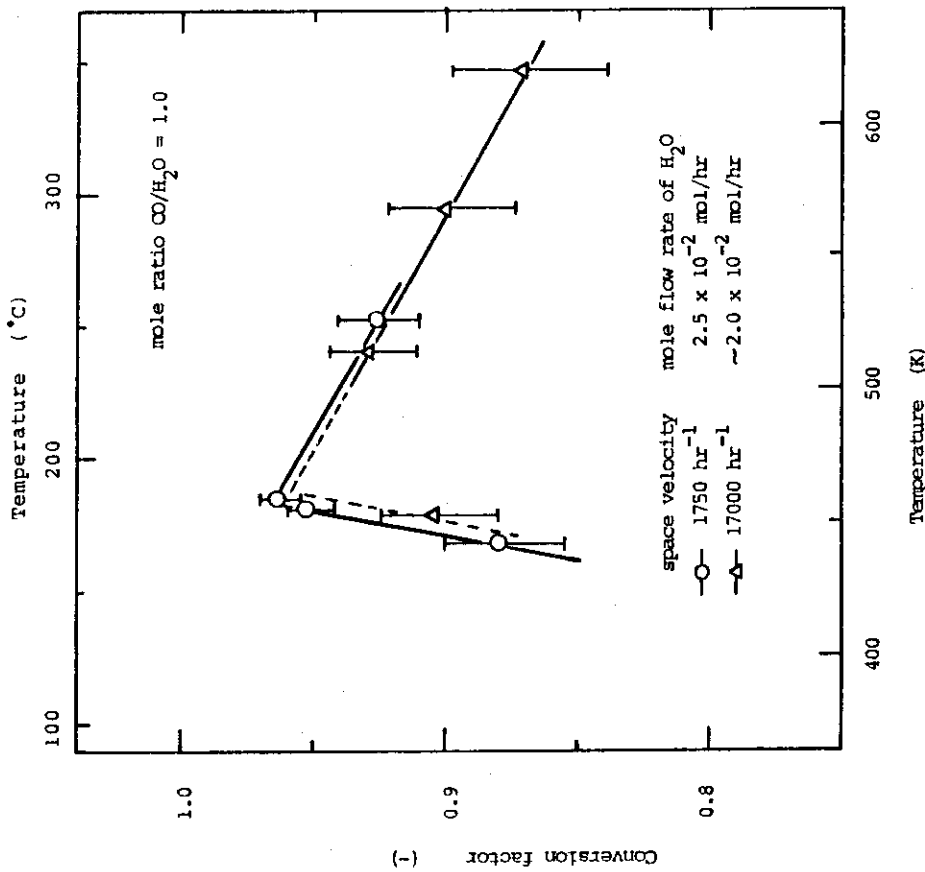


Fig.10 Temperature dependence of conversion factor at different space velocity under constant feed mole flow rate of H<sub>2</sub>O and CO/H<sub>2</sub>O ratio ≈ 1

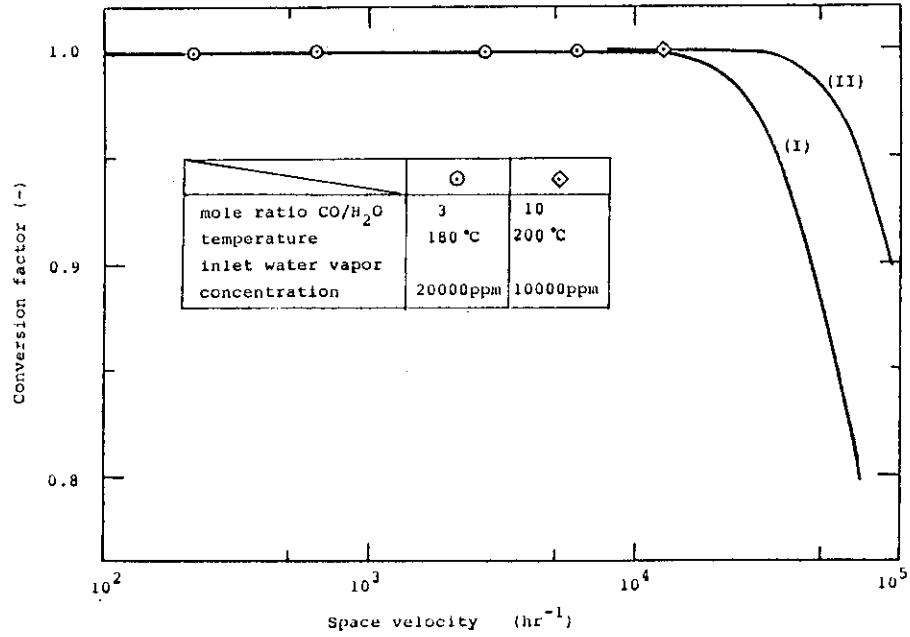


Fig.12 Space velocity dependence of conversion factor under constant temperature and inlet water vapor concentration

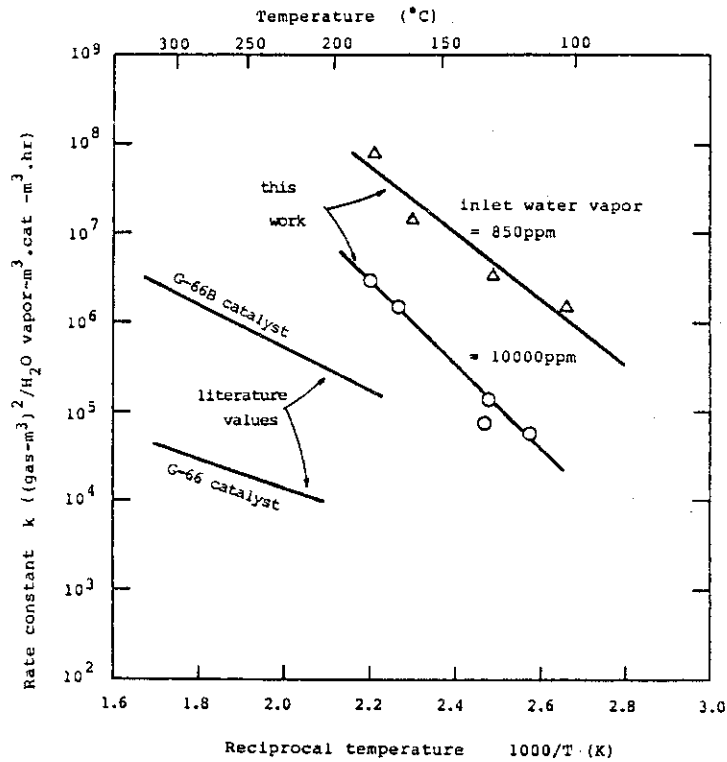


Fig.13 Rate constant of catalytic reaction  $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ . G-66 and G-66B catalysts are assumed to be similar type with our catalyst



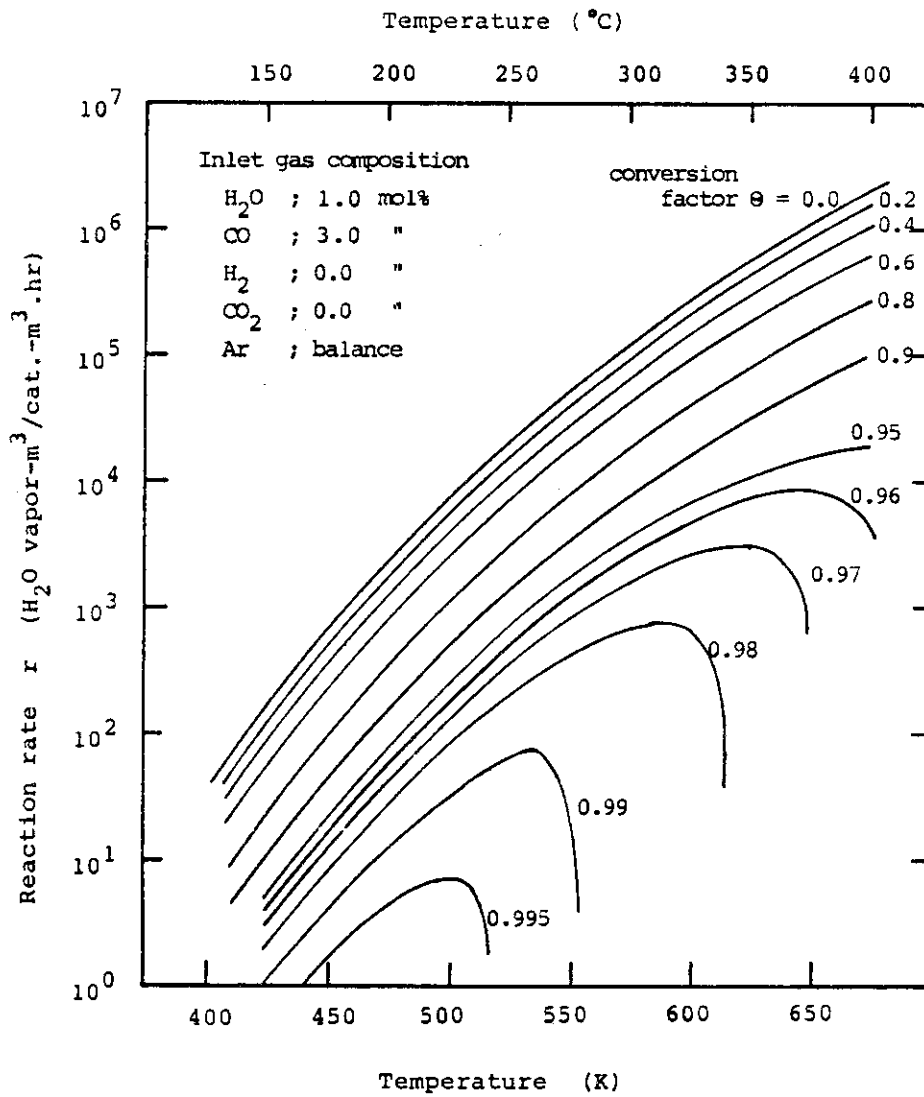


Fig.14 An example of reaction rate diagram for catalytic reaction  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ .

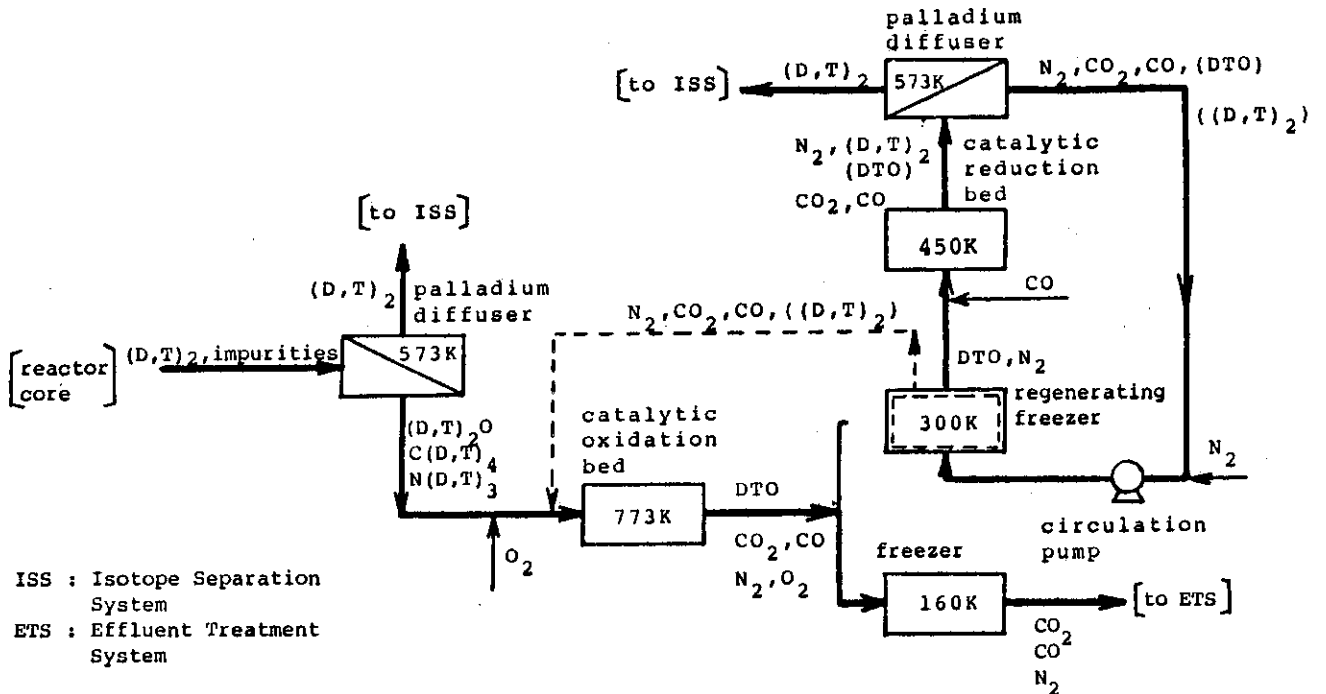


Fig.15 Fuel cleanup system with catalytic reduction bed and palladium diffuser

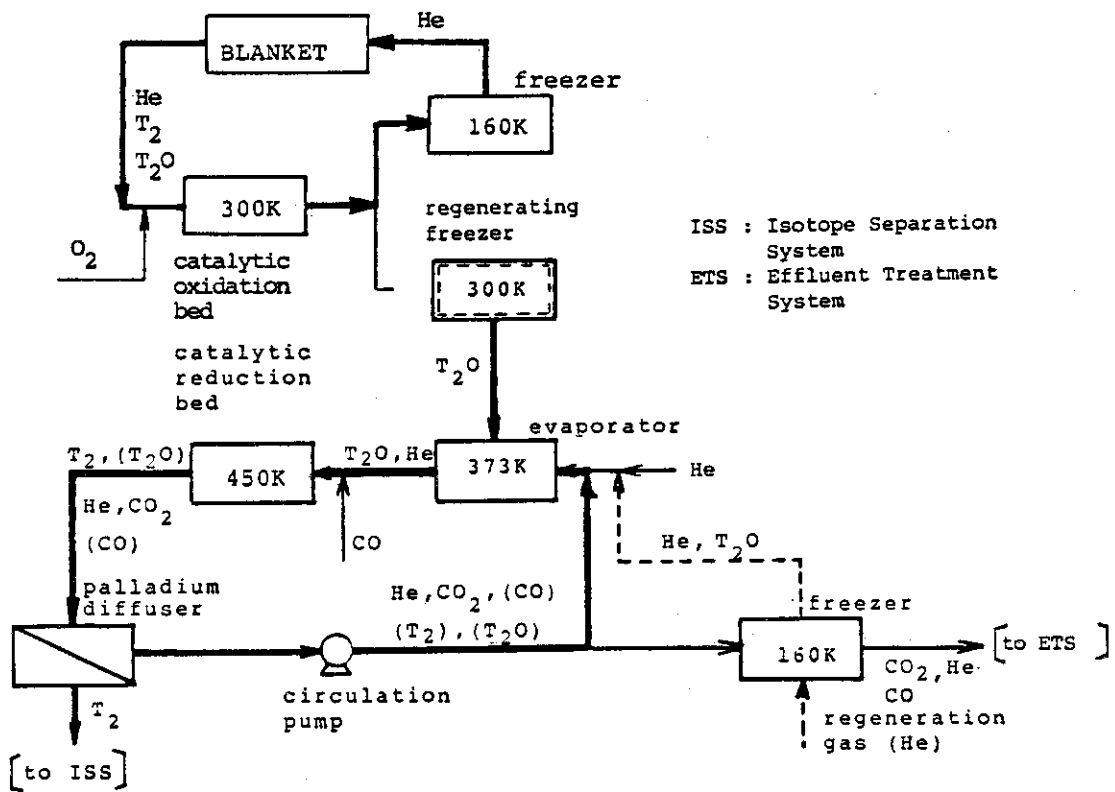


Fig.16 Blanket tritium recovery system with catalytic reduction bed and palladium diffuser

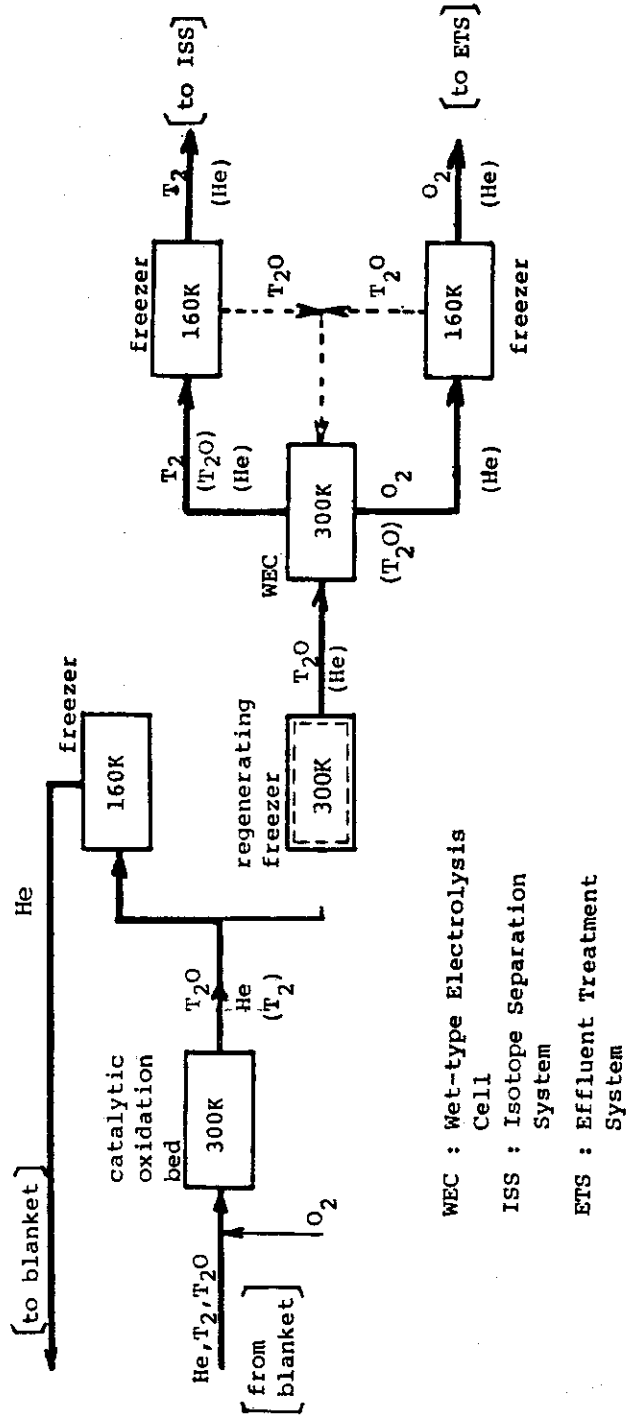
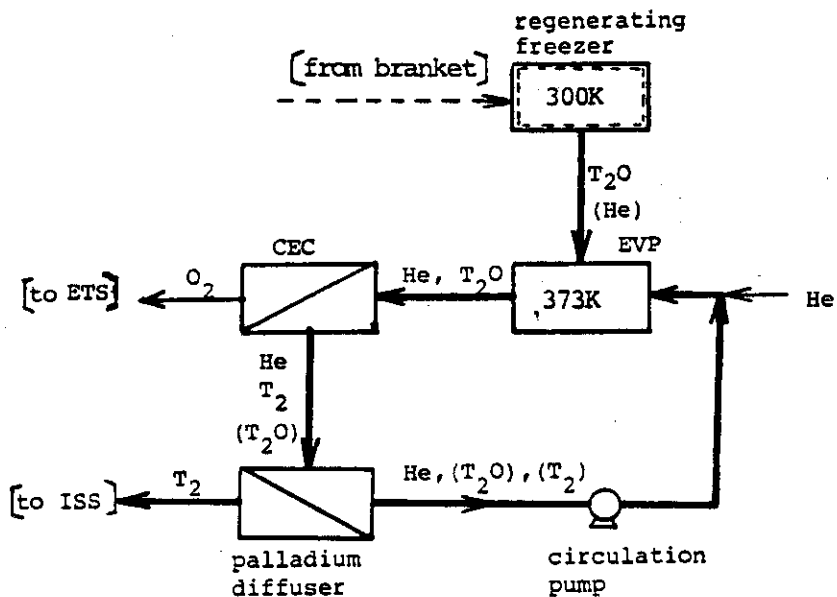
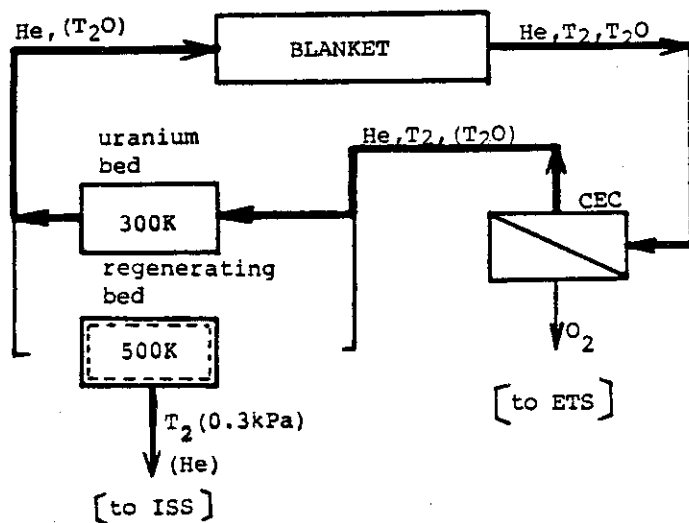


Fig.17 Blanket tritium recovery system with conventional wet type electrolysis cell



EVP : Evaporator  
 CEC : Ceramic Electrolysis Cell  
 ISS : Isotope Separation System  
 ETS : Effluent Treatment System

Fig.18 Blanket tritium recovery system with ceramic electrolysis cell and palladium diffuser



CEC : Ceramic Electrolysis Cell  
 ISS : Isotope Separation System  
 ETS : Effluent Treatment System

Fig.19 Blanket tritium recovery system with ceramic electrolysis cell and uranium bed

Table T-1 Change of crystal grain size of Cu in activated <sup>\*1</sup>  
 CuO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by various heat treatments

grain size*2 (nm)	conditions of heat treatment
8.7	heated 15hrs at 230 C in H <sub>2</sub> gas stream
9.6	used for short time at 300 C for H <sub>2</sub> gas production
10.6	used for 230hrs at 320 C for H <sub>2</sub> gas production
19.0	used for 64hrs at 450 C for H <sub>2</sub> gas production

\*1 activated by 5%H<sub>2</sub>-95%N<sub>2</sub> at 230 C

\*2 determined by (111) peak of Cu, which was measured  
by X-ray diffraction

Table T-2 Experimental conditions and results (I)

Run No. : 19820630

Time ( - )	10:50	12:10	13:04	13:45	14:20	15:42	17:15
Total flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	876	870	875	874	875	876	875
Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	1740	1730	1740	1740	1740	1740	1740
H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	8.97	9.15	9.26	9.24	9.25	9.30	9.36
CO/H <sub>2</sub> O mole ratio ( - )	3.43	3.33	3.33	3.34	3.33	3.32	3.31
Catalyst bed temp. (°C) (Inlet/Outlet)	180/150	205/166	147/115	144/111	117/92	115/93	130/103
Outlet H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	<1.58x10 <sup>-2</sup>	<1.57x10 <sup>-2</sup>	<5.49x10 <sup>-3</sup>	<3.33x10 <sup>-3</sup>	<2.53x10 <sup>-3</sup>	4.58	1.29
H <sub>2</sub> gas produced (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.60	9.56	9.21	9.11	6.17	6.33	8.66
H <sub>2</sub> O gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	8.95	9.14	9.26	9.24	9.25	5.99	8.08
CO gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.71	9.86	9.18	9.06	5.98	6.70	9.03
Conversion factor ( % )	99.8/99.93	99.8/99.9	99.93/99.97	99.95/99.98	99.97/99.99	99.98/99.99	99.96/99.98
	Theoretical*1						
Experimental	>99.8	>99.94	>99.96	>99.97	>99.97*2	64.4 <sup>+5.6</sup> <sub>-6.5</sub>	86.3 <sup>+0.3</sup> <sub>-0.2</sub>

\* 1. Upper values correspond to the inlet temperature, lower values to the outlet temperature.

\* 2. Transient value after change of catalyst bed temperature. The steady state value of the outlet H<sub>2</sub>O vapor flow rate was obtained at the time of 15:42.

Table T-3 Experimental conditions and results (II)

Run No. : 19820701

Time ( - )	8:51	11:16	12:38	16:20	18:15
Total flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	933	887	880	842	887
Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	1860	1770	1750	1680	1760
H <sub>2</sub> O vapor flow rate <sup>3</sup> (Ncm <sup>3</sup> /min)	8.93	8.75	8.94	7.45	8.78
CO/H <sub>2</sub> O mole ratio ( - )	3.30	3.40	3.32	4.51	3.53
Catalyst bed temp. (°C) (Inlet/Outlet)	164/131	208/167	265/216	328/270	332/276
Out let H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.76x10 <sup>-4</sup>	3.76x10 <sup>-3</sup>	2.37x10 <sup>-2</sup>	1.32x10 <sup>-1</sup>	4.74x10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> gas produced (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.26	9.73	9.98	7.77	9.28
H <sub>2</sub> O gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	8.93	8.75	8.92	7.32	8.73
CO gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.23	9.57	10.06	9.66	9.54
Conversion factor ( % ) *1	99.91/99.96	99.80/99.91	99.4/99.7	99.0/99.5	98.5/99.3
Theoretical	99.990 <sup>+0.002</sup>	99.96 <sup>+0.01</sup>	99.73 <sup>+0.09</sup>	98.2 <sup>+0.03</sup>	99.5 <sup>+0.01</sup>
Experimental	-0.005	-0.02	-0.04	-0.02	-0.02

\* 1. Upper values correspond to the inlet temperature, lower values to the outlet temperature.

\* 2. After over-night operation under the constant conditions described in this column.

Table T-4 Experimental conditions and results (III)

Run No. : 19820702

Time ( - )	9:23*2	13:05	15:07	16:32	18:45
Total flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	938	879	874	871	878
Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	1870	1750	1740	1730	1750
H <sub>2</sub> O vapor flow rate <sup>3</sup> (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.10	9.25	9.33	9.33	9.46
CO/H <sub>2</sub> O mole ratio ( - )	3.33	1.05	1.03	1.02	1.02
Catalyst bed temp. (°C) (Inlet/Outlet)	177/142	181/143	230/185	303/252	202/162
Out let H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	8.03x10 <sup>-4</sup>	4.41x10 <sup>-1</sup>	3.41x10 <sup>-1</sup>	6.97x10 <sup>-1</sup>	2.55x10 <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> gas produced (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.67	8.81	9.21	8.67	9.29
H <sub>2</sub> O gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.10	8.81	8.99	8.64	9.21
CO gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.68	8.21	8.76	8.46	8.67
Conversion factor ( % ) *1	99.88/99.95	96.8/98.3	92.9/96.0	86.9/91.0	94.3/96.6
	99.99 <sup>+0.004</sup> <sub>-0.002</sub>	95.2 <sup>+1.0</sup> <sub>-1.0</sub>	96.3 <sup>+0.7</sup> <sub>-0.8</sub>	92.5 <sup>+1.4</sup> <sub>-1.5</sub>	97.3 <sup>+0.5</sup> <sub>-0.6</sub>

\* 1. Upper values correspond to the inlet temperature, lower values to the outlet temperature.

\* 2. After over-night operation under the constant conditions described in this column.



Table T-5 Experimental conditions and results (IV)

Run No. : 19820705

Time ( - )	8:55 *2	11:11	13:42	15:15	17:07
Total flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	938	8160	8180	8380	8460
Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	1870	16200	16300	16700	16800
H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	9.26	8.32	7.33	6.78	7.19
CO/H <sub>2</sub> O mole ratio ( - )	0.99	1.17	1.27	1.33	1.30
Catalyst bed temp. (°C) (Inlet/Outlet)	168/136	265/241	320/295	370/347	179/146
Out let H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	1.12	0.586	0.734	0.869	0.686
H <sub>2</sub> gas produced (Ncm <sup>3</sup> /min)	78.40	7.86	6.71	6.15	5.96
H <sub>2</sub> O gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	8.15	7.73	6.60	5.91	6.50
CO gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	7.79	9.69	8.93	8.59	8.04
Conversion factor ( % ) *1	95.1/96.5	94.3/95.8	92.1/93.9	89.2/91.1	99.2/99.6
	87.7 <sup>+2.1</sup> <sub>-2.5</sub>	93.0 <sup>+1.4</sup> <sub>-1.9</sub>	90.0 <sup>+2.1</sup> <sub>-2.6</sub>	87.2 <sup>+2.6</sup> <sub>-3.3</sub>	90.5 <sup>+2.0</sup> <sub>-1.5</sub>

\* 1. Upper values correspond to the inlet temperature, lower values to the outlet temperature.  
 \* 2. After 62hrs operation under the constant conditions described in this column.

Table T-6 Experimental conditions and results (V)

Run No. : 19820706

Time ( - )	9:26 *2	12:55	15:05	16:42
Total flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	895	8530	8230	8190
Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	1780	17000	16400	16300
H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	10.83	7.67	7.26	6.58
CO/H <sub>2</sub> O mole ratio ( - )	2.89	4.12	3.92	4.63
Catalyst bed temp. (°C) (Inlet/Outlet)	182/144	193/165	253/227	300/276
Out let H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	3.20x10 <sup>-3</sup>	4.94x10 <sup>-3</sup>	7.53x10 <sup>-3</sup>	1.39x10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> gas produced (Ncm <sup>3</sup> /min)	10.60	7.51	6.99	6.23
H <sub>2</sub> O gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	10.83	7.66	7.25	6.57
CO gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	10.54	12.30	11.46	11.17
Conversion factor ( % ) *1	99.83/99.94	99.87/99.93	99.58/99.73	99.3/99.5
Theoretical	99.97 <sup>+0.01</sup> -0.01	99.94 <sup>+0.01</sup> -0.03	99.90 <sup>+0.02</sup> -0.04	99.8 <sup>+0.04</sup> -0.1
Experimental				

\* 1 Upper values correspond to the inlet temperature, lower values to the outlet temperature.  
 \* 2 After over-night operation under the conditions described in this column.

Table T-7 Experimental conditions and results (VI)

Run No. : 19820707

Time ( - )	9:29*2	11:51	15:15	17:30	18:36
Total flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	872	8470	8730	8270	8310
Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	1730	16900	17400	16500	16500
H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	8.60	7.34	7.43	7.15	6.88
CO/H <sub>2</sub> O mole ratio ( - )	3.64	4.12	4.00	4.24	4.48
Catalyst bed temp. (°C) (Inlet/Outlet)	132/105	162/131	193/164	103/94	129/123
Out let H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	2.24	5.77x10 <sup>-1</sup>	5.48x10 <sup>-3</sup>	6.16	3.40
H <sub>2</sub> gas produced (Ncm <sup>3</sup> /min)	5.89	6.73	7.19	0.97	2.59
H <sub>2</sub> O gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	6.36	6.76	7.43	0.99	3.48
CO gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	6.47	11.45	11.91	5.84	7.08
Conversion factor ( % ) *1	99.97/99.99	99.94/99.97	99.83/99.93	99.99/99.99	99.98/99.98
Theoretical	73.9 <sup>+4.3</sup> -4.9	92.1 <sup>+1.7</sup> -2.0	99.93 <sup>+0.02</sup> -0.03	27.0 <sup>+13.2</sup> -15.8	50.6 <sup>+9.2</sup> -11.2
Experimental					

\*1. Upper values correspond to the inlet temperature, lower values to the outlet temperature.  
 \*2. After over-night operation under the conditions described in this column.

Table T-8 Experimental conditions and results (VII)

Run No. : 19820708

Time ( - )	9:33 *2	11:01	12:57	14:56	18:14
Total flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	108	318	1040	3020	6450
Space velocity (hr <sup>-1</sup> )	216	632	2070	6010	12800
H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	2.23	6.50	20.8	41.9	69.3
CO/H <sub>2</sub> O mole ratio ( - )	3.12	4.27	2.97	3.01	10.8
Catalyst bed temp. (°C) (Inlet/Outlet)	219/177	220/177	220/175	217/184	223/203
Out let H <sub>2</sub> O vapor flow rate (Ncm <sup>3</sup> /min)	1.53x10 <sup>-3</sup>	3.42x10 <sup>-3</sup>	1.22x10 <sup>-2</sup>	3.48x10 <sup>-2</sup>	2.46x10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub> gas produced (Ncm <sup>3</sup> /min)	2.16	6.44	21.1	42.6	48.9
H <sub>2</sub> O gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	2.23	6.50	20.7	41.9	69.3
CO gas reacted (Ncm <sup>3</sup> /min)	2.48	6.73	21.4	44.0	-
Conversion factor ( % ) *1	99.68/99.87	99.79/99.92	99.65/99.87	99.67/99.83	99.93/99.55
	Theoretical Experimental	+0.04 -0.02	+0.01 -0.02	+0.02 -0.03	+0.01 -0.01

\* 1. Upper values correspond to the inlet temperature, lower values to the outlet temperature.  
 \* 2. After over-night operation under the conditions described in this column.

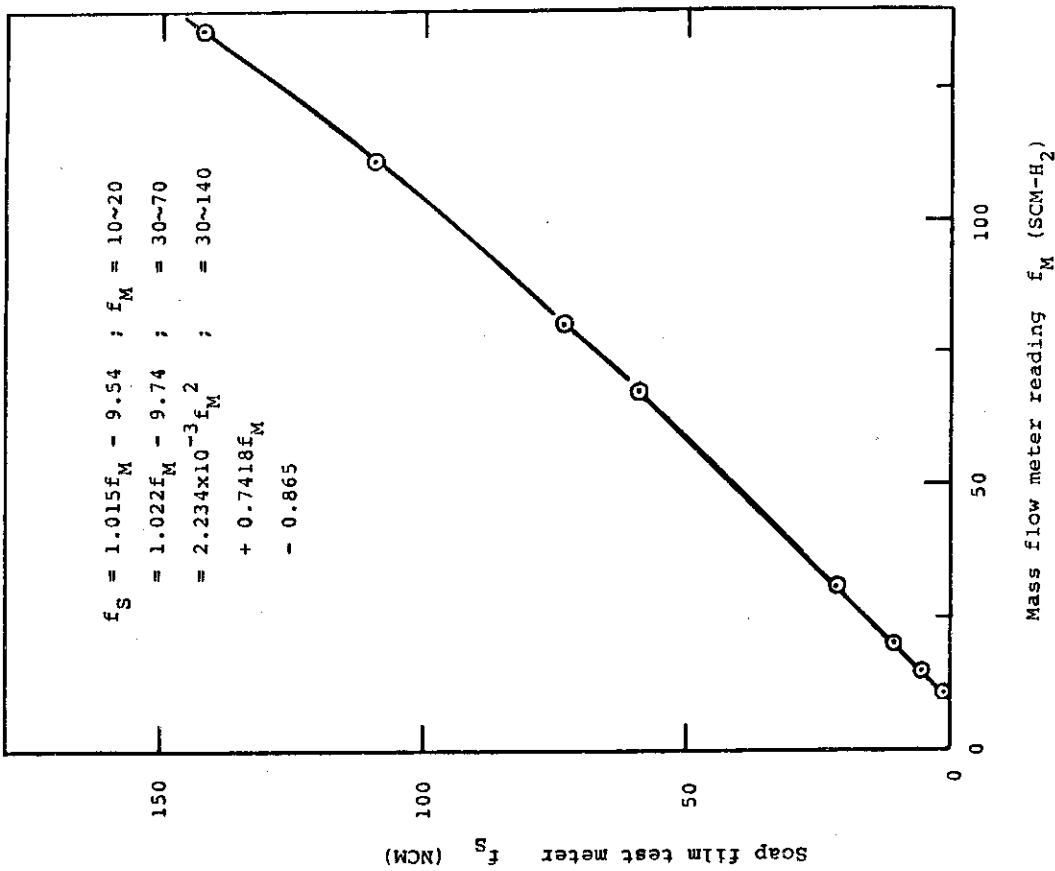


Fig. F-1 Calibration curve of mass flow meter for measurement of CO flow rate

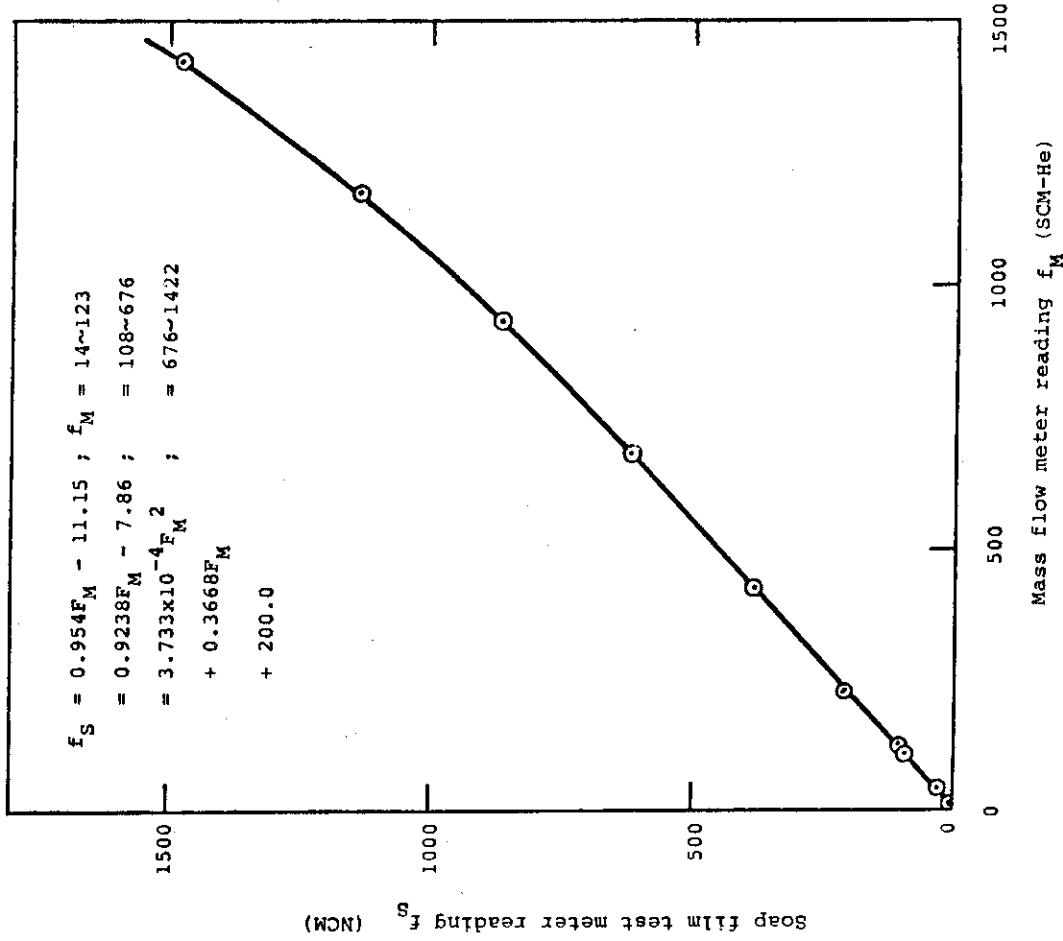


Fig. F-2 Calibration curve of mass flow meter for measurement of humidified Ar flow rate

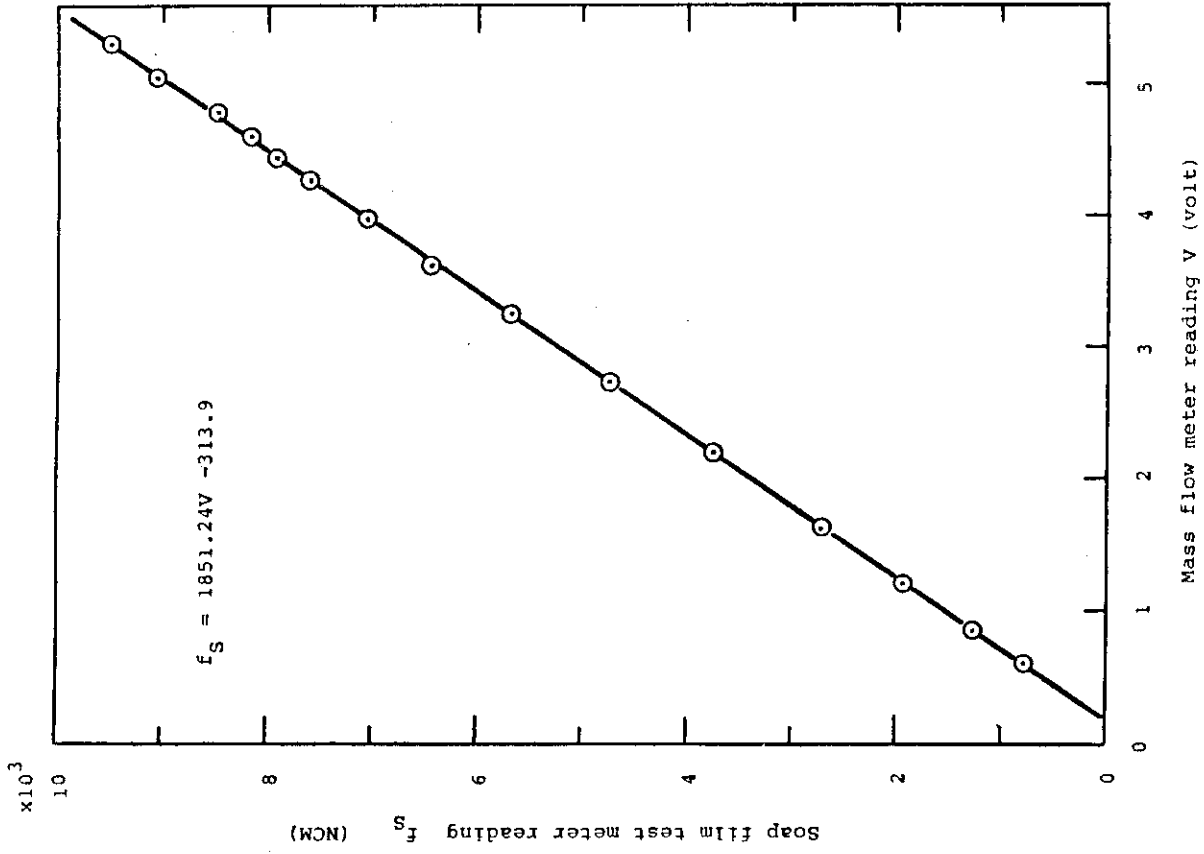


Fig.F-4 Calibration curve of mass flow meter for measurement of total flow rate of Ar, CO and H<sub>2</sub>O vapor

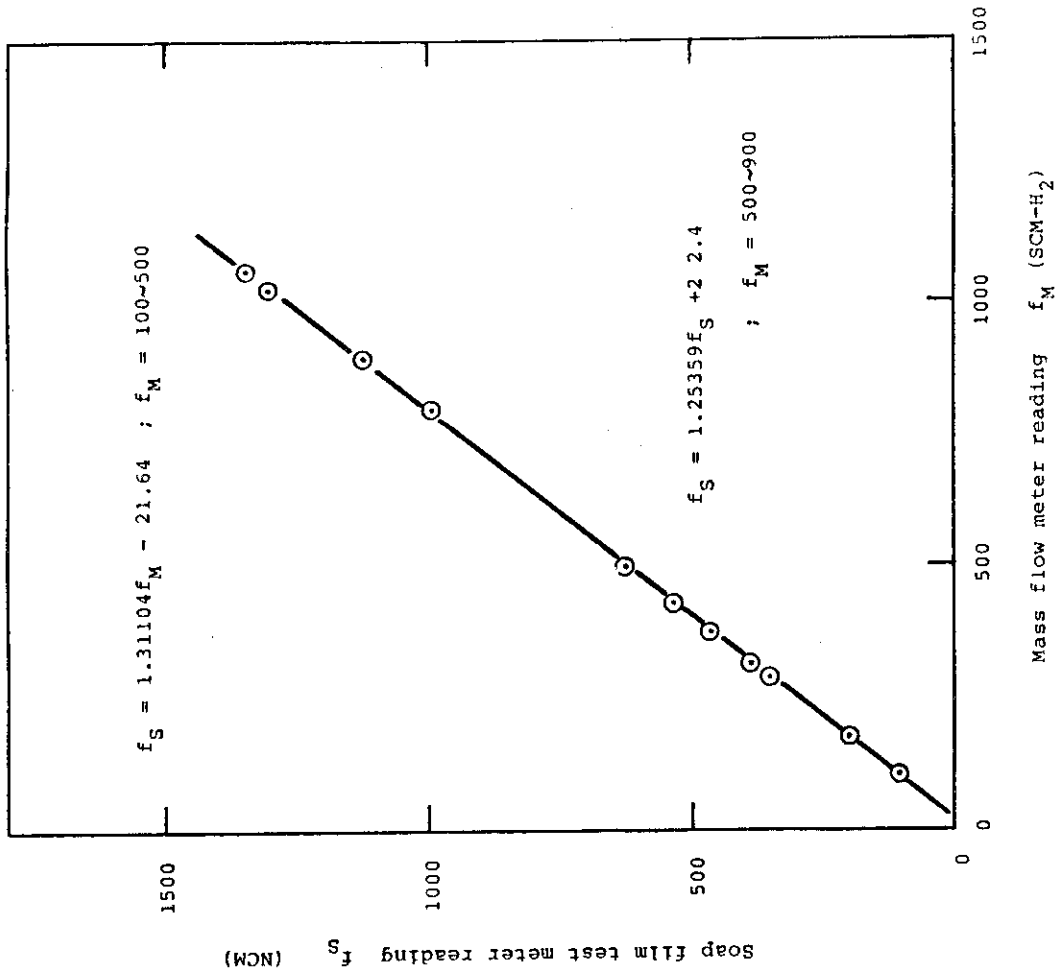


Fig.F-3 Calibration curve of mass flow meter for measurement of Ar flow rate

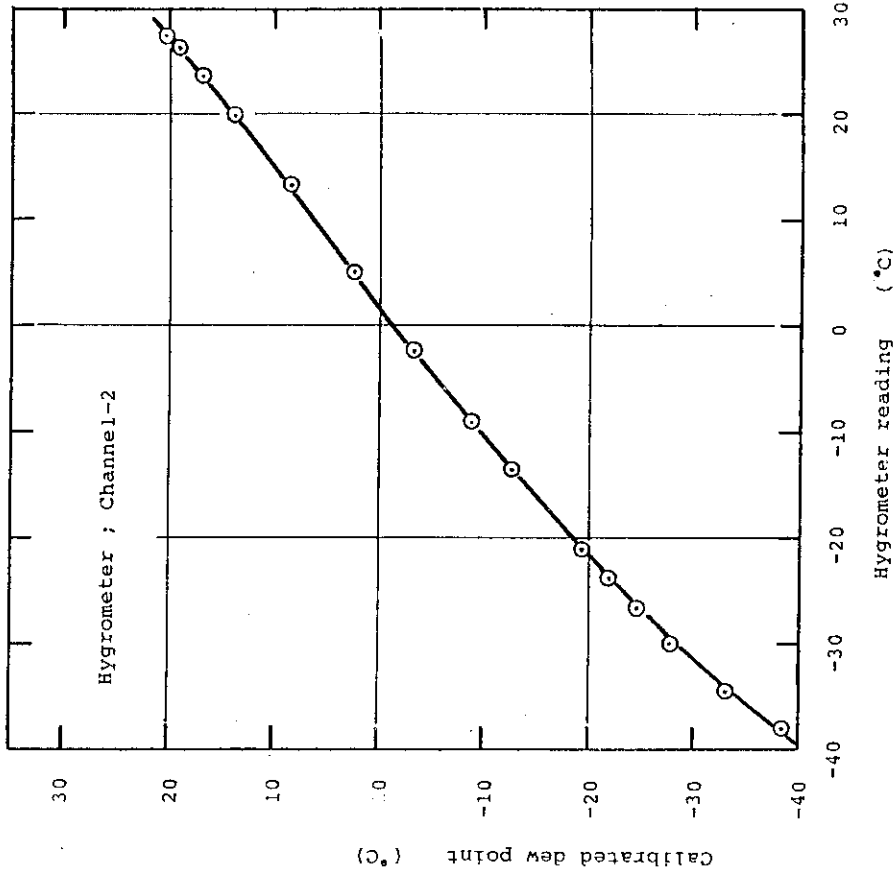


Fig.F-6 Calibration curve of Hygrometer (measuring range of dew point : +30 ~ -40°C)

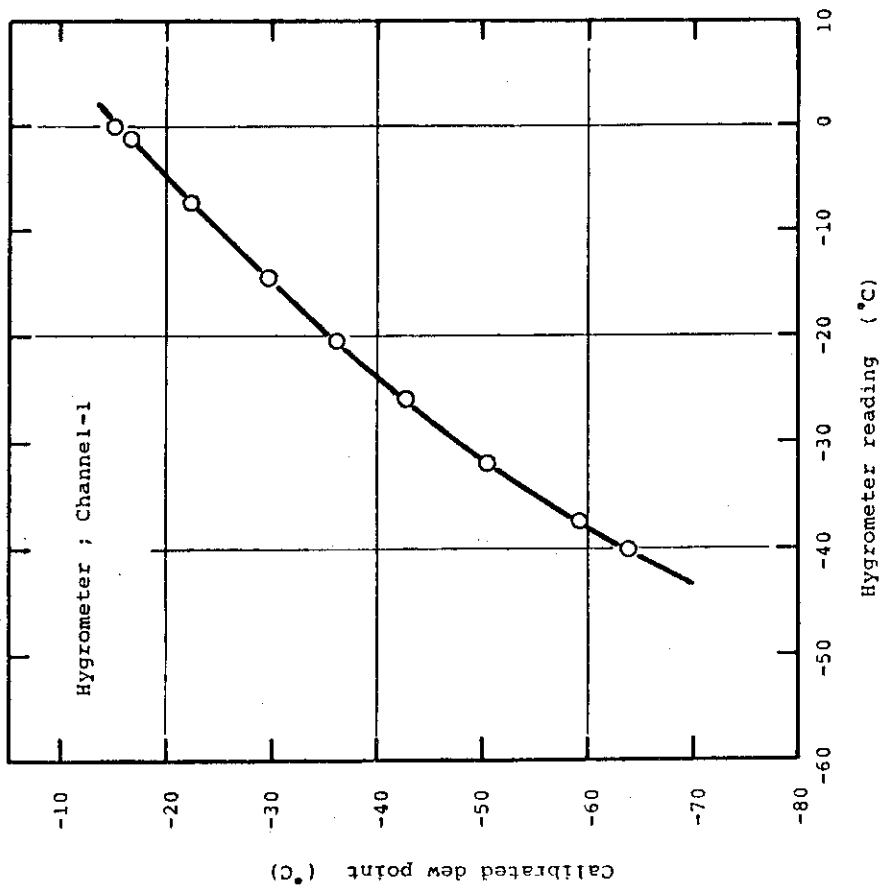


Fig.F-5 Calibration curve of Hygrometer (measuring range of dew point : -10 ~ -80°C)

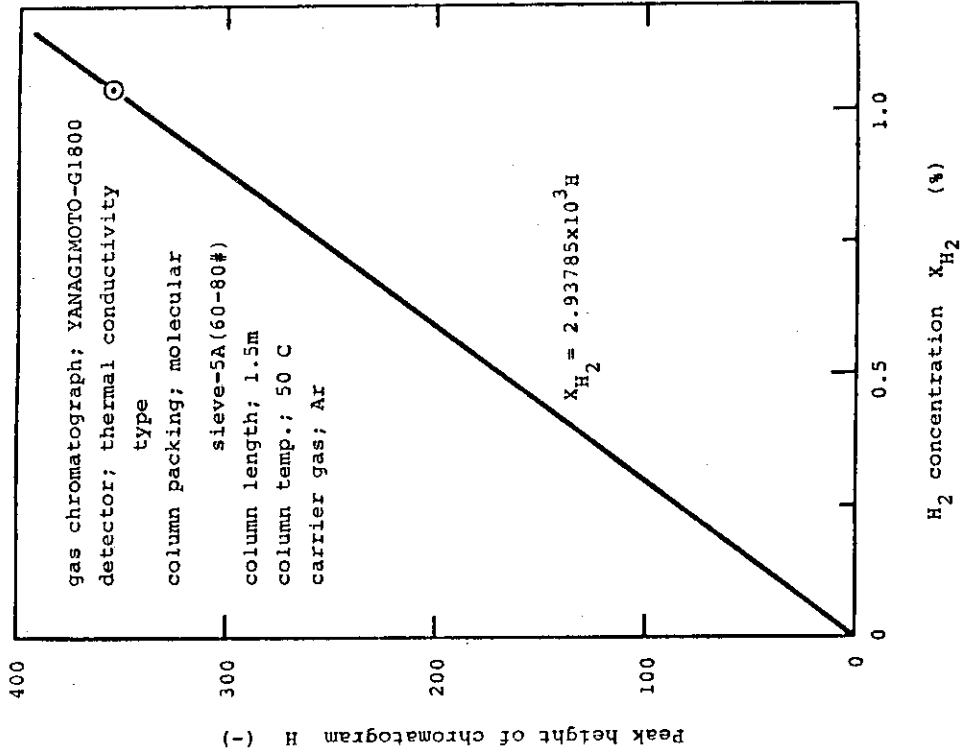


Fig.F-8 Calibration curve of gas chromatograph for quantitative analysis of H<sub>2</sub>

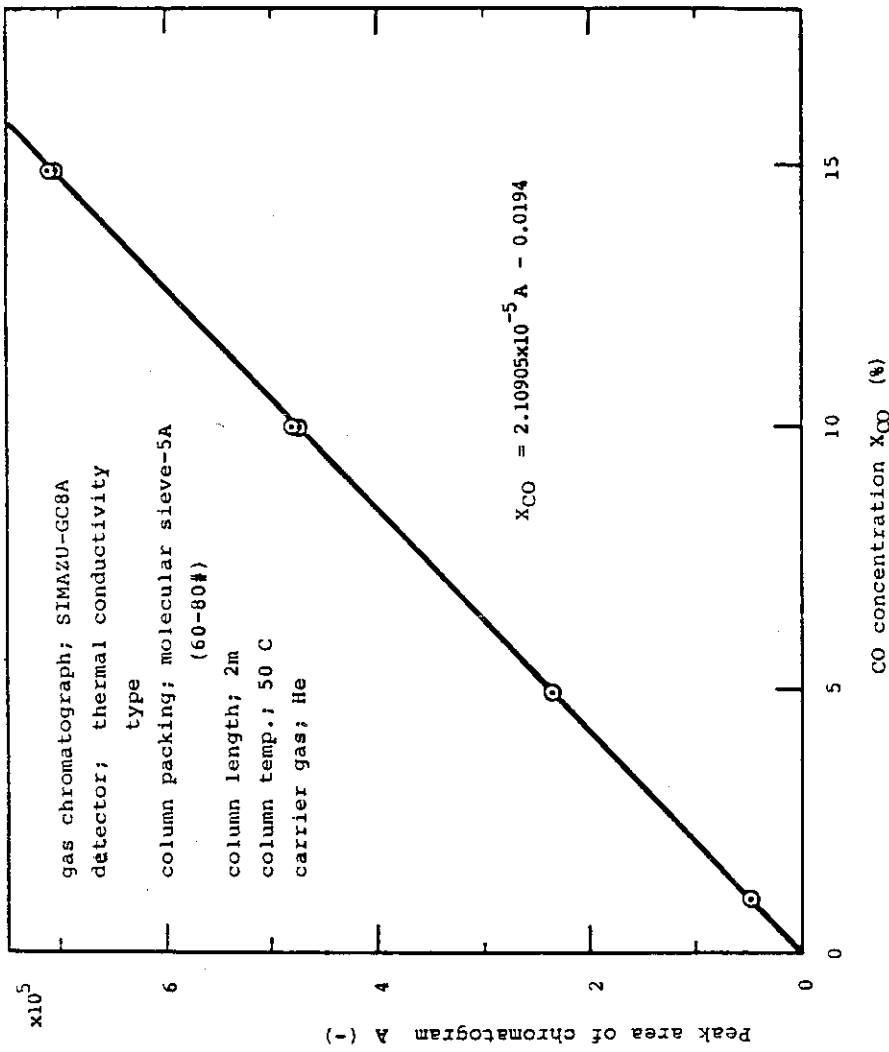


Fig.F-7 Calibration curve of gas chromatograph for quantitative analysis of CO