修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2019

専攻名(専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏 名 Name	中村浩太郎	指 教員 Advisor	山垣	隆雄	印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5217B086-8				
研究題目 Title	シビアアクシデント時の水素処理システムの開発 ~金属酸化物表面反応のモデリング~						

1. 緒言

2018 年に発表された政府の第 5 次エネルギー基本計画にも S+3E が明確に謳われており, 2030年の電源構成におけるエネル ギーミックスが示された. その中でも原子力発電は長期的なエ ネルギー需給構造の安定性に寄与する重要なベースロード電源 と位置付けられている. 東日本大震災による福島第一原子力発 電所での水蒸気爆発事故を受けて原子力規制委員会は新しい規 制基準を設け、原子力発電所のシビアアクシデント時における 安全装置としての発生した水素の再酸化処理装置の設置を求め ている.本研究では、金属酸化物の中で水素再酸化速度が比較 的速く、酸素注入の不要な酸化銅を用いた固定床充填層型反応 器による水素処理システムの開発において、その基礎となる酸 化銅表面反応を実験および数値計算によって定式化した.

2. 反応速度式定式化の手法

2.1 誘導期間

酸化銅は, 200~250 ℃ の温度域では水素雰囲気下でも数十分 間にわたり、見かけ上反応の起こらない誘導期間が報告されて いる(1). 誘導期間の要因として反応器内の濃度・温度分布および 物質輸送、還元反応による形状変化、実表面とバルクでの還元 反応の反応速度の変化が考えられ、各要因の感度を数値計算に より解析した. その結果から反応器内の濃度・温度分布および 物質輸送、還元反応による形状変化では長時間の誘導期間を模 擬できず、実表面とバルクで異なる活性化エネルギーを与える ことでのみ誘導期間が模擬可能であった.

2.2 素反応スキーム

文献(2)を基にした反応経路に前項での誘導期間の検討を加味 し、表1に示す8本の素反応により表面反応を模擬し、各反応 速度の実験による測定方法を検討した。流通型反応器では、酸 化銅還元反応を反応熱による温度変化,重量変化および X 線解 析装置による物性計測により定量化可能である.一方,水素吸 着・脱離反応は吸着した水素が逐次的に酸化銅を還元して止め られないため、従来の TPD 法等による直接的な測定は困難であ る. そのため、水素吸着・脱離反応は反応器出口水素濃度の推 移から算出可能な水素吸着・脱離反応と、酸化銅の還元反応に より消費された水素の合計量から後者を減ずることで推定する. なお、本年度は表1に示す素反応スキーム中の1~4の素反応の 反応速度定式化を目標とした.

表 1	玉 反広スキー。	ሪ
4X I	- ボバルいつう	-

reac.	反応名	化学反応式
1	水素吸着	$H_2 + \sigma \rightarrow H_2 \sigma$
2	水素脱離	$H_2\sigma \rightarrow H_2 + \sigma$
3	水素表面解離	$H_2\sigma + \sigma \to 2H\sigma$
4	酸化銅(II)還元(a)	$2H\sigma + CuO \rightarrow Cu^0 + H_2O\sigma$
5	酸化銅(II)還元(b)	$2H\sigma + 2CuO \rightarrow Cu_2O + H_2O\sigma$
6	酸化銅(I)還元	$2H\sigma + Cu_2O \rightarrow 2Cu^0 + H_2O\sigma$
7	水蒸気吸着	$H_2O+\sigma \to H_2O\sigma$
8	水蒸気脱離	${\rm H_2O\sigma} \rightarrow {\rm H_2O} + \sigma$

2.3 二重管反応器設計

酸化銅還元反応は 93 kJ/mol の発熱を伴うため、反応器内では 反応場の温度上昇でアレニウス則に従う反応が加速される現象 が非定常に進行し、等温条件での試験設定に注意を要する.図1

に温度に対する反応速度を活性化エネルギーごとに示す. 同図 から温度変化を5℃未満に抑制すれば反応速度を17%程度の誤 差で求めることが可能であり、これを具現化すべく図 2 の二重 管反応器を設計した.反応器内管は酸化銅試料を同形状のアル

ミナ球で希釈した希釈充填層とし, 外管は内管外壁での熱伝達向上お よび外管の熱容量を大きくするた めにアルミナ充填層とした.図3 に数値計算により予測した入口ガ ス温度 200°C,水素濃度 5%条件で の二重管反応器内の温度変化を示 す. なお, 各条件において水素の 変化量の計測感度が十分確保でき るように試験条件を設定した.

= 🗖 🖓 Air out

二重管反応器概略図

Packed bed (Al₂O₃)

Packed bed(CuO+Al2O3)



温度変化の予測(断面中心)

3. 応答予測モデルの構築 **3.1** 反応速度の定式化

H₂/N₂in

Air in

図 2

ouple

_重管反応器を用いた等温条件での試験結果である出口濃度 の推移を充填層主流方向1次元に分布を持った質量保存式およ び化学種保存式に、球形1次元のサブグリッドスケールとして モデル化した酸化銅粒子をコントロールボリュームに均質に充 填することで生成項を与え,これらの連成解によって反応速度 式中の頻度因子および活性化エネルギーを決定した. 質量保存 式および化学種保存式を式(1)~(3)に示す. 質量保存式

$$\frac{\delta \rho_g}{\partial t} + \rho_g \frac{\partial u_z}{\partial z} = \sum k \left(\frac{P}{RT_s} X_{s_i} - \frac{P}{RT_g} X_i \right)$$

$$(1)$$

$$\ell \not\cong 4 (R \neq \pi \vec{x} \ (\pi \neq \vec{B}))$$

$$\frac{P}{RT_g} \left(\varepsilon \frac{\partial X_i}{\partial t} + u_z \frac{\partial X_i}{\partial z} \right) = D_{eff} \frac{P}{RT_g} \left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial z^2} \right) + k\sigma \left(\frac{P}{RT_s} X_{s_i} - \frac{P}{RT_g} X_i \right)$$

$$(2)$$

$$\ell t \ \notin \mathbb{A} \ \text{eff} \ \mathcal{A} \ \text{eff} \ \text{eff} \ \mathcal{A} \ \text{eff} \$$

$$D_{eff_s} \frac{P}{RT_g} \left(\frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial X_i}{\partial s} \right) \right) - \Omega r_i = 0$$
(3)

3.2 充填層性能予測モデル

非定常軸対称円筒 2 次元モデルにおいて実験と数値計算によ り決定した反応速度定数を用いて運動量保存式, 質量保存式,

化学種保存式およびエネル ギー保存式を連成させて数 値解を導き,決定した反応速 度定数の妥当性を検証した. また、反応熱による温度変化 が無視できない実機条件で のリアクター装置の挙動を 数値計算により予測した.



(1)Jae Y. Kim, Jose A. Rodriguez, Jonathan C. Hanson, Anatoly I. Frenkel, Peter L. Lee, Reduction of CuO and Cu2O with H2: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides, J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 10684-10692 (2) 第田芳和, 阪本博, 酸化銅触媒中の銅, 酸化銅(I)酸化銅(II)の分別定量, 分析化学 39 (1), T1-T4, 1990

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2019

専攻名(専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏 名 Name	中村浩太郎	指 教員 Advisor	山垣	隆雄	印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5217B086-8				
研究題目 Title	シビアアクシデント時の水素処理システムの開発 ~金属酸化物表面反応のモデリング~						

1. 緒言

2018 年に発表された政府の第 5 次エネルギー基本計画にも S+3E が明確に謳われており, 2030年の電源構成におけるエネル ギーミックスが示された. その中でも原子力発電は長期的なエ ネルギー需給構造の安定性に寄与する重要なベースロード電源 と位置付けられている. 東日本大震災による福島第一原子力発 電所での水蒸気爆発事故を受けて原子力規制委員会は新しい規 制基準を設け、原子力発電所のシビアアクシデント時における 安全装置としての発生した水素の再酸化処理装置の設置を求め ている.本研究では、金属酸化物の中で水素再酸化速度が比較 的速く、酸素注入の不要な酸化銅を用いた固定床充填層型反応 器による水素処理システムの開発において、その基礎となる酸 化銅表面反応を実験および数値計算によって定式化した.

2. 反応速度式定式化の手法

2.1 誘導期間

酸化銅は, 200~250 ℃ の温度域では水素雰囲気下でも数十分 間にわたり、見かけ上反応の起こらない誘導期間が報告されて いる(1). 誘導期間の要因として反応器内の濃度・温度分布および 物質輸送、還元反応による形状変化、実表面とバルクでの還元 反応の反応速度の変化が考えられ、各要因の感度を数値計算に より解析した. その結果から反応器内の濃度・温度分布および 物質輸送、還元反応による形状変化では長時間の誘導期間を模 擬できず、実表面とバルクで異なる活性化エネルギーを与える ことでのみ誘導期間が模擬可能であった.

2.2 素反応スキーム

文献(2)を基にした反応経路に前項での誘導期間の検討を加味 し、表1に示す8本の素反応により表面反応を模擬し、各反応 速度の実験による測定方法を検討した。流通型反応器では、酸 化銅還元反応を反応熱による温度変化,重量変化および X 線解 析装置による物性計測により定量化可能である.一方,水素吸 着・脱離反応は吸着した水素が逐次的に酸化銅を還元して止め られないため、従来の TPD 法等による直接的な測定は困難であ る. そのため、水素吸着・脱離反応は反応器出口水素濃度の推 移から算出可能な水素吸着・脱離反応と、酸化銅の還元反応に より消費された水素の合計量から後者を減ずることで推定する. なお、本年度は表1に示す素反応スキーム中の1~4の素反応の 反応速度定式化を目標とした.

表 1	玉 反広スキー。	ሪ
4X I	- ボバルいつう	-

reac.	反応名	化学反応式
1	水素吸着	$H_2 + \sigma \rightarrow H_2 \sigma$
2	水素脱離	$H_2\sigma \rightarrow H_2 + \sigma$
3	水素表面解離	$H_2\sigma + \sigma \to 2H\sigma$
4	酸化銅(II)還元(a)	$2H\sigma + CuO \rightarrow Cu^0 + H_2O\sigma$
5	酸化銅(II)還元(b)	$2H\sigma + 2CuO \rightarrow Cu_2O + H_2O\sigma$
6	酸化銅(I)還元	$2H\sigma + Cu_2O \rightarrow 2Cu^0 + H_2O\sigma$
7	水蒸気吸着	$H_2O+\sigma \to H_2O\sigma$
8	水蒸気脱離	${\rm H_2O\sigma} \rightarrow {\rm H_2O} + \sigma$

2.3 二重管反応器設計

酸化銅還元反応は 93 kJ/mol の発熱を伴うため、反応器内では 反応場の温度上昇でアレニウス則に従う反応が加速される現象 が非定常に進行し、等温条件での試験設定に注意を要する.図1

に温度に対する反応速度を活性化エネルギーごとに示す. 同図 から温度変化を5℃未満に抑制すれば反応速度を17%程度の誤 差で求めることが可能であり、これを具現化すべく図 2 の二重 管反応器を設計した.反応器内管は酸化銅試料を同形状のアル

ミナ球で希釈した希釈充填層とし, 外管は内管外壁での熱伝達向上お よび外管の熱容量を大きくするた めにアルミナ充填層とした.図3 に数値計算により予測した入口ガ ス温度 200°C,水素濃度 5%条件で の二重管反応器内の温度変化を示 す. なお, 各条件において水素の 変化量の計測感度が十分確保でき るように試験条件を設定した.

= 🗖 🖓 Air out

二重管反応器概略図

Packed bed (Al₂O₃)

Packed bed(CuO+Al2O3)



温度変化の予測(断面中心)

3. 応答予測モデルの構築 **3.1** 反応速度の定式化

H₂/N₂in

Air in

図 2

ouple

_重管反応器を用いた等温条件での試験結果である出口濃度 の推移を充填層主流方向1次元に分布を持った質量保存式およ び化学種保存式に、球形1次元のサブグリッドスケールとして モデル化した酸化銅粒子をコントロールボリュームに均質に充 填することで生成項を与え,これらの連成解によって反応速度 式中の頻度因子および活性化エネルギーを決定した. 質量保存 式および化学種保存式を式(1)~(3)に示す. 質量保存式

$$\frac{\delta \rho_g}{\partial t} + \rho_g \frac{\partial u_z}{\partial z} = \sum k \left(\frac{P}{RT_s} X_{s_i} - \frac{P}{RT_g} X_i \right)$$

$$(1)$$

$$\ell \not\cong 4 (R \neq \pi \vec{x} \ (\pi \neq \vec{B}))$$

$$\frac{P}{RT_g} \left(\varepsilon \frac{\partial X_i}{\partial t} + u_z \frac{\partial X_i}{\partial z} \right) = D_{eff} \frac{P}{RT_g} \left(\frac{\partial^2 X_i}{\partial z^2} \right) + k\sigma \left(\frac{P}{RT_s} X_{s_i} - \frac{P}{RT_g} X_i \right)$$

$$(2)$$

$$\ell t \ \notin \mathbb{A} \ \text{eff} \ \mathcal{A} \ \text{eff} \ \text{eff} \ \mathcal{A} \ \text{eff} \$$

$$D_{eff_s} \frac{P}{RT_g} \left(\frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left(s^2 \frac{\partial X_i}{\partial s} \right) \right) - \Omega r_i = 0$$
(3)

3.2 充填層性能予測モデル

非定常軸対称円筒 2 次元モデルにおいて実験と数値計算によ り決定した反応速度定数を用いて運動量保存式, 質量保存式,

化学種保存式およびエネル ギー保存式を連成させて数 値解を導き,決定した反応速 度定数の妥当性を検証した. また、反応熱による温度変化 が無視できない実機条件で のリアクター装置の挙動を 数値計算により予測した.



(1)Jae Y. Kim, Jose A. Rodriguez, Jonathan C. Hanson, Anatoly I. Frenkel, Peter L. Lee, Reduction of CuO and Cu2O with H2: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides, J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 10684-10692 (2) 第田芳和, 阪本博, 酸化銅触媒中の銅, 酸化銅(I)酸化銅(II)の分別定量, 分析化学 39 (1), T1-T4, 1990