

JAERI - M
86-090

高温ヘリウムガスによって加熱される
熱交換器型水蒸気改質器の基本特性・I
——シミュレーションモデルによる解析(1)——

1986年6月

奥山 邦人・井沢 直樹・下村 寛昭

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公開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、お申しこしくたさい。なお、このほかには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）にて複写による実費頒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 Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1986

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷所

高温ヘリウムガスによって加熱される
熱交換器型水蒸気改質器の基本特性・I
—シミュレーションモデルによる解析(1)—

日本原子力研究所東海研究所高温工学部
奥山邦人・井沢直樹・下村寛昭

(1986年5月26日受理)

高温ガス炉の核熱を利用した水素製造システムにおいて重要な機器である熱交換器型水蒸気改質器の基本特性を解析するためのシミュレーションモデルを開発した。本モデルは加熱ガスのヘリウムガスからプロセスガスへの熱伝達及び反応速度を考慮した1次元モデルである。

本報告では、先ず解析モデルと数値計算手法について述べ、次に計算結果の例として、ガス温度、反応速度、平衡達成度、熱流束などの反応管に沿う分布を示し、それらの特徴について述べる。

Basic Characteristics of Heat-Exchanger Type Steam Reformer
Heated by High Temperature Helium Gas (1)

- Analysis by Simulation Model (1) -

Kunito OKUYAMA, Naoki IZAWA and Hiroaki SHIMOMURA

Department of High Temperature Engineering
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 26, 1986)

A computer simulation model has been developed to analyze the basic characteristics of heat-exchanger type steam-methane reformer which is the key component to produce hydrogen using the nuclear process heat from high temperature gas cooled reactor. This model is based on the one-dimensional one taking account of heat transfer and reaction kinetics.

This report describes the analytical model, the solution procedure and the calculation results on gas temperatures, reaction rates, chemical equilibrium attainments and heat flux along reformer tube.

Keywords: HTGR, Nuclear Process Heat, Steam Reformer, Heat-Exchanger Type, Simulation Model, Heat Transfer, Reaction Kinetics, Chemical Equilibrium Attainment, Numerical Solution

目 次

1. 緒 言	1
2. 計算モデル	4
2.1 仮 定	4
2.2 化学反応	5
2.3 反応速度式	5
2.4 流れ場の基礎方程式	8
2.5 境界条件と数値解法	9
3. 計算結果	14
4. 結 言	25
謝 辞	25
参考文献	26
Appendix 水蒸気改質の特徴と従来の水蒸気改質技術（概略）	28

Contents

1. Introduction	1
2. Simulation model	4
2.1 Assumptions	4
2.2 Chemical reactions	5
2.3 Reaction kinetics	5
2.4 Basic equations in the flow field	8
2.5 Boundary conditions and solution procedure	9
3. Calculation results	14
4. Conclusion	25
Acknowledgement	25
References	26
Appendix Steam reforming and its conventional technology	28

記号表

- a : 触媒形状及び活性に依存する頻度因子 ($\frac{\text{kmol}}{\text{s} \cdot \text{kg}(\text{catal.}) \cdot \text{atm}}$)
- C_p : ヘリウムガスの定圧比熱 ($\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$)
- c_p : プロセスガスの定圧比熱 ($\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$)
- c_p^* : 各成分ガスのモル定圧比熱 ($\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)
- D_i : 反応管内径 (m)
- D_o : 反応管外径 (m)
- E_a : 反応の活性化エネルギー ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
- G : みかけの全質量速度 (プロセスガス) ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$)
- ΔG_f° : 標準生成自由エネルギー ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
- ΔG_T° : 標準自由エネルギー変化 ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
- ΔH_f° : 標準生成熱 ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
- ΔH_R : 反応熱 ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
- h : 各ガス側の熱伝達率 ($\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$)
- I : 反応前に含まれている各成分ガスのメタン1モルあたりのモル数
- K_{eq} : 平衡定数 (温度の関数)
- k : 反応速度定数 ($\frac{\text{kmol}}{\text{s} \cdot \text{kg}(\text{catal.}) \cdot \text{atm}}$)
- L : 反応管長さ (m)
- M : 各成分ガスの分子量 ($\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$)
- P : プロセスガスの全圧 (atm)
- p : プロセスガスの各成分の分圧 (atm)
- q : 反応管を横切ってヘリウムガス側からプロセスガス側へ伝わる熱流束 ($\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$)
- R : 反応管内半径 (m)
- R : 一般気体定数 ($8.317 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)
- r : 反応速度 ($\frac{\text{kmol}}{\text{kg}(\text{catal.}) \cdot \text{s}}$)

S_c : 反応による発熱量 ($\frac{J}{m^3 \cdot s}$)

S_c^* : S_c を(48)式により熱流束に換算したもの ($\frac{W}{m^2}$)

S_{cr} : スチーム・カーボン比

T : 絶対温度 (K)(化学計算), 摂氏温度 ($^{\circ}C$)(図面表示)

U : 総括熱伝達率 ($\frac{W}{m^2 K}$)

W : ヘリウムガスの質量流量 ($\frac{kg}{s}$)

w : プロセスガスの質量流量 ($\frac{kg}{s}$)

x : 反応前のメタン1モルあたりの(2)式の反応によるメタンの分解モル数

y : 反応前のメタン1モルあたりの(3)式の反応による二酸化炭素の生成モル数

z : プロセスガス入口より反応管に沿う距離 (m)

ギリシャ文字

λ_{tube} : 反応管熱伝導率 ($\frac{W}{m \cdot K}$)

ξ : プロセスガス全質量あたりの反応モル数 ($\frac{kmol}{kg}$)

ρ_c : 触媒充填密度 ($\frac{kg(catal)}{m^3}$)

添字

He : ヘリウムガス

i : 反応の種類 (i = 1 : (2)式の反応, i = 2 : (3)式の反応)

in : 反応部入口

j : プロセスガスの成分

out : 反応部出口

p : プロセスガス

t : 全体

1. 緒 言

多目的高温ガス炉の核熱利用系として、メタン (CH_4) の水蒸気改質 (steam reforming) による水素製造が有望な利用形態の1つと考えられている。水蒸気改質は、天然ガス (90%以上がメタン) やナフサ ($\text{C}_n\text{H}_{2.1n}$; $n=6\sim 7$) 等の軽質炭化水素を、Ni系触媒により高温で水蒸気と反応させ、水性ガス (水素と一酸化炭素の混合ガス) を生成するプロセスである。この反応は著しい吸熱を伴うため、工業的には大規模な熱源を必要とする。現在、重油の燃焼による水蒸気改質技術については、数十年にわたる建設と運転経験に基づき最適な設計が可能となるに至っている。水蒸気改質の特徴と従来の水蒸気改質技術については、その概略を巻末の Appendix に示す。

高温ガス炉に接続される水蒸気改質器は、従来の加熱炉型水蒸気改質器とその加熱方式において異なっている。すなわち、従来の加熱炉型水蒸気改質器では、改質反応に必要な熱は炉壁及び火炎からの放射 (80%) と高温燃焼ガスからの対流 (20%) によって供給されている。これに対し、高温ガス炉の核熱を利用した水蒸気改質器では、その加熱源が高温 ($\leq 900^\circ\text{C}$)、高压 ($40\text{ kg/cm}^2\text{ g}$) の2次ヘリウムガスであるため、触媒の充填された多数の反応管群の外側を高温ヘリウムガスがプロセスガスに対し向流に流れるシェル・チューブ型熱交換器の構造を有しており、改質に必要な熱は対流によって供給される。

高温ヘリウムガス加熱による熱交換器型水蒸気改質器については、通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」において実験プラントが建設されてナフサを原料とした試験が行われ、伝熱特性、圧力損失がプロセスガスの入口組成を変化させて調べられ、またプロセスガス入口流量変化時の動特性が調べられた^{1), 2)}。西ドイツにおいても高温ガス炉からの核熱のプロセスヒート利用計画、PNP-Project (prototype Plant Nuclear Process Heat) の一環として、石炭の水添ガス化 (hydrogasification) * プロセスへ供給する水素の製造、また核熱エネルギーの遠距離輸送⁺計画、NFE-Project (Nuclear Long Distance Energy) の一環として、水性ガスの製造のための熱交換器型水蒸気改質器の研究開発が行われており^{3)~8)}メタンを原料とした実験プラントによる研究結果が報告されている^{4), 8)}。

水蒸気改質器の特性に関する解析的研究は、従来の加熱炉型水蒸気改質器についてその最適な設計、運転条件を見出すために行われ、Oblad (1967)、Grover (1970)、Hyman (1968)、Singh and Saraf (1979)、Davies and Lihou (1971)、Demicheli ら (1983) によっていくつかのモデルが開発された。

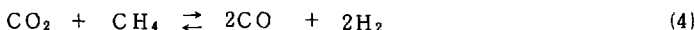
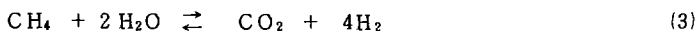
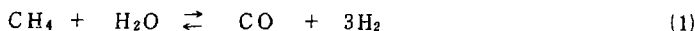
まず、Oblad,⁹⁾ Grover¹⁰⁾ は、熱伝達と反応速度を考慮したメタンの水蒸気改質器の計算

* 次の発熱反応によって表わされる。



+ 後述(1)式の可逆反応を利用する。

モデルについて論じた。メタンの水蒸気改質反応における生成物を予測するためには、(1)、(2)、(3)、(4)の4式のうちいずれか2式が必要である。¹¹⁾ * 彼らは(1)式と(2)式の反応に基づいてモデル化した。



メタンを原料とする場合、さらに(5)式で表わされるカーボン析出 (carbon formation) 反応が生じるが、この量は非常に少なく、通常の工業上の運転条件では無視することができる。¹⁰⁾ +

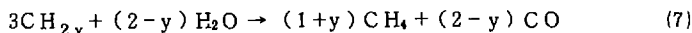


さらに彼らは、メタンの分圧について1次のオーダーで表わされた反応速度式を考え、改質器反応管内のガスの流れを1次元流 (plug flow) と仮定した。結果はパイロットプラントにおける改質器とよい一致がみられた。

Hyman¹¹⁾ も同様のモデルを開発したが、いくつかの点が異なっている。メタンの分解 (demethanation) 反応としては(1)式の代わりに(3)式が用いられ、これと(2)式の反応をモデルの基礎としている。反応速度式としては、1次の速度式の代わりに質量作用則 (law of mass action) から導出された表式を用いている。プロセスガスの流れは1次元とし、触媒充填層内での圧力損失を考慮している。炉内燃焼ガスから反応管への伝熱を表現する代わりに反応管外表面温度の軸方向プロフィールを2次式で与えている。またこのモデルでは、原料にメタンより重い炭化水素が含まれている場合でも反応管入口で(6)式のクラッキング (hydrocracking) 反応によりすべてメタンに変換されることとして入口水素濃度を調整することにより計算することができる。結果はプラントデータとのよい一致がみられた。



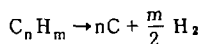
Singh and Saraf¹²⁾ は、side-fired 加熱炉型水蒸気改質器についてバーナーから反応管への伝熱をも考慮したモデルを開発した。反応速度式としては(1)式と(2)式を基礎とした1次速度式が用いられ、プロセスガスの流れは1次元流として扱われた。メタンより重い原料炭化水素については(7)式の反応によりすべてメタンに変換されることとして扱われ、メタン、ナフサを原料とする異なったサイトのプラントデータとよい一致がみられた。



Davies and Lihou¹³⁾ は、高温のクリーブ条件下で使用される反応管の温度と応力により定まる寿命を全長にわたり 100,000 時間とするような最大熱流束分布を与え、反応管材料、寸

* 平衡状態を扱う場合はどの2式を選んでも差異はないが、反応速度を扱う場合はどの2式を選ぶかが重要となる。

+ ナフサ等の高級炭化水素を原料とする場合、さらに次式の反応によるカーボン析出がある。³⁰⁾



法及び運転条件の最適化をモデルを用いて行った。反応はすみやかに平衡状態に達するとされ、プロセスガスの流れは1次元として扱われた。また同時にアンモニア合成ガスを製造するための2次改質炉のモデル化も行われ、2次改質炉温度を1200°Cに制限するためには1次改質炉の出口温度が780°Cで運転されねばならないといった文献データと一致した結果が得られた。

Demicheliら¹⁴⁾は、反応管のクリープ寿命とプロセスガスの質量速度、管の肉厚、圧力の関係についてモデルを用いて調べ、また従来の充填層の熱伝達係数の予測式が化学反応のために±25%もの大きなばらつきをもつことが設計へ大きな影響を与えたり、誤った予測の原因となりうることを示した。

一方、熱交換器型水蒸気改質器の特性に関する解析的研究は、やはり最適な設計、運転条件を把握するために行われ、静特性がYagi,¹⁵⁾ Murray and Snyder,^{16), 17)} また動特性がMiyasugi¹⁸⁾の開発したモデルによって調べられた。

Yagi¹⁵⁾は、高温ガス炉からの高温ヘリウムガスによって加熱される水蒸気改質器(ナフサを原料としている)について、反応管内充填層の半径方向の実効熱伝導率及び実効拡散係数を用いた擬似2次元均質モデル(ただし、流れは1次元としている)を作成し、2次元モデルの新しい解析手法を開発して、軸方向だけでなく半径方向の組成分布、温度分布を考慮した特性解析を行った。

Murray and Snyder^{16), 17)}は、燃料電池システムの燃料製造装置としてのメタン水蒸気改質器の設計及び特性解析を目的とし、種々の幾何形状、流路構成に対応できる計算モデルを作成した。その結果、実験データとよい一致が得られたが、充填層内の熱伝達係数は従来の相関式の2倍もの高い値になることが示され、これは化学反応の誘起する効果によるものと考察された。

しかしながら、これら従来の解析では、複雑な計算にもかかわらず、結果として示されているのは軸に沿う温度分布や出口におけるプロセスガス温度、プロセスガス組成等プラントのデータと比較できる項目に限られている上に比較事例も少なく、改質器の特性を理解するのに十分な情報が示されているとはいえない。上述の項目に加えて、改質器反応管に沿う基本的な反応特性や反応管寿命に関連した熱流束分布、また反応管寸法や運転条件、触媒活性などのパラメータが与える効果についてのまとまった議論が必要と考えられる。

本研究では、高温ガス炉からの高温ヘリウムガスによって加熱される向流熱交換器型メタン水蒸気改質器の基本特性を明らかにすることを目的としている。原料をメタンとするのは、ナフサ等の高級炭化水素を原料とした場合に生じる反応管入口付近でのクラッキング過程がなく、反応が(1)式と(2)式のみで明確な形で表わされること、またエネルギーの輸送媒体として改質ガスを用いる場合原料は必然的にメタンとなること、さらに原研において開発中の熱化学法による水素製造法であるCIS法の1プロセスとしてメタンを原料とする水蒸気改質工程が含まれていること、燃料電池システムにおける燃料用水素製造のための水蒸気改質器は天然ガスを原料としていることなどに基づいている。

本報では、1次元シミュレーションモデルによる解析を行い、反応管に沿うガス温度、反応速度、平衡達成度、熱流束の各分布など改質器反応管内部の諸特性について調べた結果について報告する。

2. 計算モデル

熱交換器型水蒸気改質器には、2重管式、バッフル板付多管式、内部もどり管式等の方式がある。⁸⁾ バッフル板付多管式はヘリウムガス側の伝熱を促進するためにバッフルが取り付けられた方式、内部もどり管方式はプロセスガス出口側の支持構造物の温度を低く保ちまた出口側プロセスガスによって入口側プロセスガスを加熱することでシステムの熱効率を上げる方式である。ここでは最も単純な形状である2重管式熱交換器型水蒸気改質器を考える。

図1上図に模式図を示す。プロセスガス(メタンと水蒸気の混合ガス)は、触媒の充填された反応管(内管)に左端より流入し、反応によって水素と一酸化炭素を生成しながら右端より流出する。加熱ガスであるヘリウムガスは、外管と内管の間の環状部分に右端より流入し、プロセスガスと反対向きに流れながら反応管を介してプロセスガスに熱を供給した後、左端より流出する。したがってプロセスガスとヘリウムガスの温度プロフィールは図1下図のようになる。

2.1 仮定

モデルの主な仮定としては、

- (1) 触媒層内の組成、流速、温度は流れ方向(図1でz方向)のみの関数とし、半径方向の分布は考えない(一次元モデル)。
- (2) 触媒層内での圧力損失は考えない。
- (3) ヘリウムガスからプロセスガスへの総括熱伝達率はzによらず一定とする。

触媒層内では、プロセスガスの流れは充填された触媒のために栓流(plug flow)に近いと考えられる。一方、温度や組成は管の外側から加熱されているために半径方向に分布を有するはずであるが、Beskov,¹⁹⁾ Yagi¹⁵⁾の解析結果によれば、半径方向の温度分布は軸方向分布に比べかなり小さく、半径方向分布を無視しても本研究の目的とする熱交換器型改質器の基本特性の把握に誤りを生じることはないと考えられること、また理解の上からもより簡便な表現が望ましいことから第1次近似として(1)の仮定を行った。

触媒層内の圧力損失は2~3 kg/cm²程度であると予測される。²⁾しかし圧力損失は触媒の大きさや充填密度によっても変化する。またプロセスガス入口圧力が10 kg/cm²以上であれば、反応層に与える圧力損失の効果は比較的小さいと考え(2)の仮定を行った。

ヘリウムガスからプロセスガスへの総括熱伝達率は、プロセスガス側充填層内熱伝達率、反応管内熱伝導率及びヘリウムガス側熱伝達率の3つに基づいて構成され、管内面熱流束を基準にした総括熱伝達率Uは(8)式で表わされる。

$$\frac{1}{U} = \frac{D_i}{D_o} \cdot \frac{1}{h_{He}} + \frac{D_i \ln(D_o/D_i)}{2 \lambda_{tube}} + \frac{1}{h_P} \quad (8)$$

ここで、

$$h_{He} : \text{ヘリウムガス側熱伝達率} \left(\frac{W}{m^2 \cdot K} \right)$$

$$h_p : \text{プロセスガス側熱伝達率} \left(\frac{W}{m^2 \cdot K} \right)$$

$$D_i : \text{反応管内径 (m)}$$

$$D_o : \text{反応管外径 (m)}$$

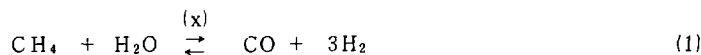
$$\lambda_{tube} : \text{反応管熱伝導率} \left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$$

水蒸気改質器の場合、プロセスガス側熱伝達率は通常の充填層内熱伝達相関式による値よりもかなり大きくなる（1.3～2倍）ことがMiyasugi ら¹⁾ Murray ら¹⁷⁾ によって報告されている。彼らはこれを吸熱反応に誘起される効果と考えたが、この効果を定量的に表現するのは現在のところ困難である。従来の充填層熱伝達相関式^{20)～22)}によれば、改質器入口から出口までのプロセスガスの温度上昇によりプロセスガス側熱伝達率は最大で約20%程度増加するが、上述の吸熱反応による効果を考え合わせ、本解析では(3)の仮定に基づき総括熱伝達率として Miyasugi ら¹⁾ の試験結果（全長にわたる平均値）を用いることにした。

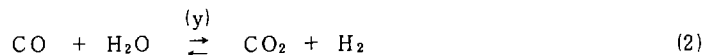
2.2 化学反応

本モデルでは次の化学反応式を選ぶ。

- 反応1. ーメタンの分解反応



- 反応2. ーシフト反応



反応前のメタン1モルあたり、(1)式の反応によって分解するメタンのモル数をx、(2)式の反応によって生成するCO₂のモル数をyとすると、反応後の各成分のモル数は表1のように表わされる。

ここで、S_{cr} はスチームカーボン比*を、I_{co}、I_{H₂}、I_{co₂} は、それぞれ反応前に含まれているCO、H₂、CO₂のメタン1モルあたりのモル数を表わす。

2.3 反応速度式

化学反応(1)式、(2)式の反応速度式として本モデルでは次の表現を用いる。

- 反応1について

$$r_1 = k_1 \left(p_{CH_4} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{K_{eq1} \cdot p_{H_2O}} \right) \quad (9)$$

* Appendix 参照

○ 反応 2 について

$$r_2 = k_2 \left(p_{CO} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_{eq2} \cdot p_{H_2O}} \right) \quad (10)$$

式中, k_i は反応速度定数であり, Arrhenius の式(11)式によって表わされる。

$$k_i = a_i \exp \left(-\frac{E_{ai}}{RT} \right) \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

ここで,

- r_i : 反応速度 (k mol / (kg (catal) · s))
- a_i : 触媒形状及び活性に依存する頻度因子 (k mol / (s · kg (catal) · atm))
- E_{ai} : 改質反応の活性化エネルギー (J / mol)
- R : 一般気体定数 (8.317 (J / (mol · K)))
- p_j : j 成分の分圧 (atm)
- K_{eqi} : 平衡定数 (温度の関数)
- T : 絶対温度 (K)

平衡定数 K_{eq} は次の手順にしたがって計算することができる。²³⁾

標準圧力状態 (1 atm), 温度 T において, 平衡定数 K_p と標準自由エネルギー変化 ΔG_T° との間には次式の関係が成立する。

$$K_p(T) = \exp \left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right) \quad (12)$$

ここで, 平衡定数 K_p は, 量論式が一般に (13) 式で表わされるとするならば, 各成分の分圧 p_j を用いて (14) 式で表わすことができる。



$$K_p = \frac{p_C^{c/a} \cdot p_D^{d/a}}{p_A \cdot p_B^{b/a}} \quad (14)$$

分圧 p_j , 全圧 P はそれぞれ基準圧力 (1 atm) で割った無次元の数値を代入する。

ΔG_T° は同一の温度における標準生成自由エネルギー ΔG_f° から次式にしたがって計算できる。

$$\Delta G_T^\circ = (c/a) \Delta G_{fC}^\circ + (d/a) \Delta G_{fD}^\circ - \Delta G_{fA}^\circ - (b/a) \Delta G_{fB}^\circ \quad (15)$$

表 2 に示す ΔG_f° の測定値を (15) 式に代入することにより, 1 atm, 298.2 K における $\Delta G_{298.2}^\circ$ が計算され, これを (12) 式に代入すると 1 atm, 298.2 K における平衡定数 $K_{298.2}$ が算出できる。

平衡定数 K_{eq} は温度の関数であり, van't Hoff の定圧平衡式 (16) 式から任意の温度における K_{eq} の値が求められる。

$$\frac{d}{dT} (\ln K_{eq}) = \frac{\Delta H_R}{R T^2} \quad (16)$$

反応熱 ΔH_R は温度の関数であり、モル定圧比熱 c_p^* が温度の関数として表わされるとき(17)式のように表現できる。

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^* dT \quad (17)$$

ここで Δc_p^* は次式で表わされる。

$$\Delta c_p^* = (c/a) c_{pC}^* + (d/a) c_{pD}^* - c_{pA}^* - (b/a) c_{pB}^* \quad (18)$$

各成分のモル比熱 c_{pi}^* が次式で示すような温度の2次関数によって近似できるとき、(17)式は(20)式のように表わされる。

$$c_{pi}^* = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_R(T_2) &= \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2) dT \\ &= \Delta H_R(T_1) + \Delta \alpha (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta \beta (T_2^2 - T_1^2) \\ &\quad + \frac{1}{3} \Delta \gamma (T_2^3 - T_1^3) \end{aligned} \quad (20)$$

ただし、

$$\Delta \alpha = (c/a) \alpha_C + (d/a) \alpha_D - \alpha_A - (b/a) \alpha_B \quad (20.a)$$

$$\Delta \beta = (c/a) \beta_C + (d/a) \beta_D - \beta_A - (b/a) \beta_B \quad (20.b)$$

$$\Delta \gamma = (c/a) \gamma_C + (d/a) \gamma_D - \gamma_A - (b/a) \gamma_B \quad (20.c)$$

α_i , β_i , γ_i の値は表2にそれぞれ示される。(20)式において T_1 を 298.2 K に選ぶと、 $\Delta H_R(T_1)$ は、表2に示される標準生成熱 ΔH_f° から(21)式を用いて計算できる標準反応熱 ΔH_R° に相当し、任意の温度 T における反応熱 $\Delta H_R(T)$ は(22)式で表わされる。

$$\Delta H_R^\circ = (c/a) \Delta H_{fC}^\circ + (d/a) \Delta H_{fD}^\circ - \Delta H_{fA}^\circ - (b/a) \Delta H_{fB}^\circ \quad (21)$$

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^\circ + \Delta \alpha \cdot T + (\Delta \beta / 2) T^2 + (\Delta \gamma / 3) T^3 \quad (22)$$

ここで、

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_R^\circ - \Delta \alpha \cdot (298.2) - (\Delta \beta / 2) \cdot (298.2)^2 - (\Delta \gamma / 3) \cdot (298.2)^3 \quad (22.a)$$

(22)式を(16)式に代入して $T = 298.2$ (K) ~ T (K) まで積分すると、

$$R \ln \frac{K_{eq}}{K_{eq}(298.2)} = -\Delta H_o \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.2} \right) + \Delta a \ln \frac{T}{298.2} + \frac{\Delta \beta}{2} (T - 298.2) + \frac{\Delta \gamma}{6} \{ T^2 - (298.2)^2 \} \quad (23)$$

(23) 式より温度 T での平衡定数 K_{eq} の値が計算できる。

図 2 に温度による K_{eq1} (反応 1), K_{eq2} (反応 2) の変化を示す。

反応速度定数は、理論的に精度よく求めることが困難であり、従来から理論式の近似式である Arrhenius の式(11)式に基づいて実験的に定数 a_i , E_{ai} を求める方法がとられている。^{23), 24)} 文献に示されているいくつかの反応速度式(反応 1 に対するもの)のうち、(9)式又はそれに準じる表現の用いられているもの^{25)~29)} について、測定された特性値 (a_i , E_{ai}) をもとに計算される反応速度定数 k_i を温度に対して図 3 に示す。 k_i の値はその大きさも温度に対する依存性もかなりばらついている。ここでは Akers and Camp²⁵⁾ による (a_i , E_{ai}) の値を用いることにする。

2.4 流れ場の基礎方程式

(1) 質量保存式

$$\frac{d \xi_i}{dz} = \frac{\rho_c r_i}{G} \quad (24)$$

ここで ξ_i : 全質量あたりの反応 i の反応モル数 (kmol/kg)

ρ_c : 触媒充填密度 (kg (catal)/m³)

G : みかけの全質量速度 (kg/(m²·s))

ξ_i と x, y (前述, (1), (2)式) との関係は次式で表わされる。

$$\xi_1 = \frac{x}{M_t} \quad (25)$$

$$\xi_2 = \frac{y}{M_t} \quad (26)$$

ここで,

$$M_t = M_{CH_4} + S_{cr} \cdot M_{H_2O} + I_{CO} \cdot M_{CO} + I_{H_2} \cdot M_{H_2} + I_{CO_2} \cdot M_{CO_2} \quad (27)$$

M_j : 各成分の分子量 (kg/kmol)

(ii) エネルギー保存式

$$\text{Helium Gas 側: } 2\pi R \cdot q + W C_p \frac{dT_{He}}{dz} = 0 \quad (28)$$

$$\text{Process Gas 側: } -2\pi R \cdot q + w c_p \frac{dT_P}{dz} = \pi R^2 \cdot S_c \quad (29)$$

$$\text{ただし, } q = U (T_{\text{He}} - T_p) \quad (30)$$

ここで,

q : 反応管を横切ってヘリウムガス側からプロセスガス側へ伝わる熱流束
(W/m^2)

W, w : ヘリウムガス, プロセスガスの質量流量 (kg/s)

$C_{p, c, p}$: ヘリウムガス, プロセスガスの定圧比熱 ($\frac{J}{kg \cdot K}$)

T_{He}, T_p : ヘリウムガス, プロセスガスの温度 (K)

R : 反応管内径 (m)

S_c : 単位時間, 単位体積当たりの反応による発熱量 (吸熱は負となる) ($\frac{J}{m^3 s}$)

U : 総括熱伝達率 ($\frac{W}{m^2 K}$)

反応による熱エネルギーの生成量である S_c は次式で表わされる。

$$S_c = \sum_{i=1}^2 \rho_c \cdot r_i \cdot \Delta H_{Ri} \quad (31)$$

ここで, ΔH_{Ri} : 反応熱 (吸熱は負) ($\frac{J}{kmol}$)

2.5 境界条件と数値解法

(i) 境界条件

$$z = 0 \text{ で } T_p = T_{p_{in}} \quad (32)$$

$$z = 0 \text{ で } x = 0 \quad (33)$$

$$z = 0 \text{ で } y = 0 \quad (34)$$

$$z = L \text{ で } T_{\text{He}} = T_{\text{He}_{in}} \quad (35)$$

(ii) 数値解法

図4に示すような微小区間 $z_0 \leq z \leq z_0 + \Delta z$ を考える。この区間内で r_i は一定、したがって S_c は一定とみなすことができるとする。区間の左端での値 $x_1, y_1, T_{\text{He}_2}, T_{p_1}$ は既知とすると、(9)式、(10)式から r_i が、(31)式から S_c が定まる。区間の左端から Z 軸に沿って ζ 軸をとると、(24)式、(28)式+(29)式はそれぞれ ζ について積分できて(36)式、(37)式となる。

$$\xi_{i2} = \frac{\rho_c r_i}{G} \zeta + \xi_{i1} \quad (36)$$

ここで,

ξ_{i1} : $z = z_1$ での ξ_i の値

$$WC_p (T_{He}(\zeta) - T_{He2}) + w c_p (T_p(\zeta) - T_{p1}) = \pi R^2 \cdot \zeta \cdot S_c \quad (37)$$

(30) 式を(28)式に代入すると、 T_p は T_{He} によって(38)式のように表わされる。

$$T_p = T_{He} + \frac{WC_p}{2\pi R U} \cdot \frac{dT_{He}}{d\zeta} \quad (38)$$

(38) 式を(37)式に代入すると、 T_p が消去されて、(39)式のような T_{He} に関する一次微分方程式が得られる。

$$\frac{dT_{He}}{d\zeta} + A \cdot T_{He} = B \cdot \zeta + C \quad (39)$$

ここで、

$$A = 2\pi R U \left(\frac{1}{WC_p} + \frac{1}{w c_p} \right) \quad (39a)$$

$$B = \frac{2\pi R U}{w c_p WC_p} \cdot \pi R^2 \cdot S_c \quad (39b)$$

$$C = 2\pi R U \left(\frac{T_{He2}}{w c_p} + \frac{T_{p1}}{WC_p} \right) \quad (39c)$$

(39) 式は解析的に積分できて $T_{He}(\zeta)$ が(40)式のように求まり、これを(37)式又は(38)式に代入すると $T_p(\zeta)$ が求まって(41)式となる。

$$T_{He}(\zeta) = (T_{He2} + \frac{B-AC}{A^2}) \exp(-A \cdot \zeta) + \frac{B}{A} \cdot \zeta - \frac{B-AC}{A^2} \quad (40)$$

$$T_p(\zeta) = \left(1 - \frac{WC_p}{2\pi R U} A\right) T_{He1} + \frac{WC_p}{2\pi R U} (C + B \cdot \zeta) \quad (41)$$

(36) 式、(40) 式、(41) 式で $\zeta = \Delta z$ とおくことにより、区間の右端での値 $x_2, y_2, T_{He1}, T_{p2}$ が求まる。

上述の方法にしたがい、 $z=0$ における T_{He2} を仮定して、一端 $z=L$ まで解き、 $T_{He1}(z=L)$ と T_{Hein} を比較して $T_{He2}(z=0)$ を修正する。この操作を繰返すことにより、最終的な解が得られる。なお、本計算では上述の微小区間の大きさ Δz を差分間隔に等しくとった。差分間隔 Δz は、 $L/4000 \leq \Delta z \leq L/500$ の範囲で計算を行ったが Δz の大きさによる有為な差はみとめられなかった。

表1 水蒸気改質反応時の各成分ガスのモル数

Components	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂	CO ₂
Moles per mole CH ₄ fed	1-x	Scr-x-y	I _{CO} +x-y	I _{H₂} +3x+y	I _{CO₂} +y
Wet total moles per mole CH ₄ fed	1+Scr+I _{CO} +I _{H₂} +I _{CO₂} +2X				
Dry total moles per mole CH ₄ fed	1+I _{CO} +I _{H₂} +I _{CO₂} +3X+Y				

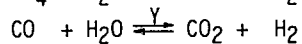
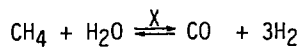


表2 気体のモル比熱、標準生成自由エネルギー及び標準生成熱

Gas	Molar specific heat $c_p^* = \alpha + \beta x T + \gamma x T^2$ (J/mol·K)			Standard free energy of formation ΔG_f^0 (J/mol)	Standard heat of formation ΔH_f^0 (J/mol)
	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$		
CH ₄	14.146	75.496	-17.981	-50840	-74850
H ₂ O	30.359	9.615	1.184	-228593	-241826
CO	26.861	6.966	-0.820	-137160	-110540
H ₂	29.066	-0.8364	2.012	0	0
CO ₂	25.999	43.497	-14.832	-394405	-393522

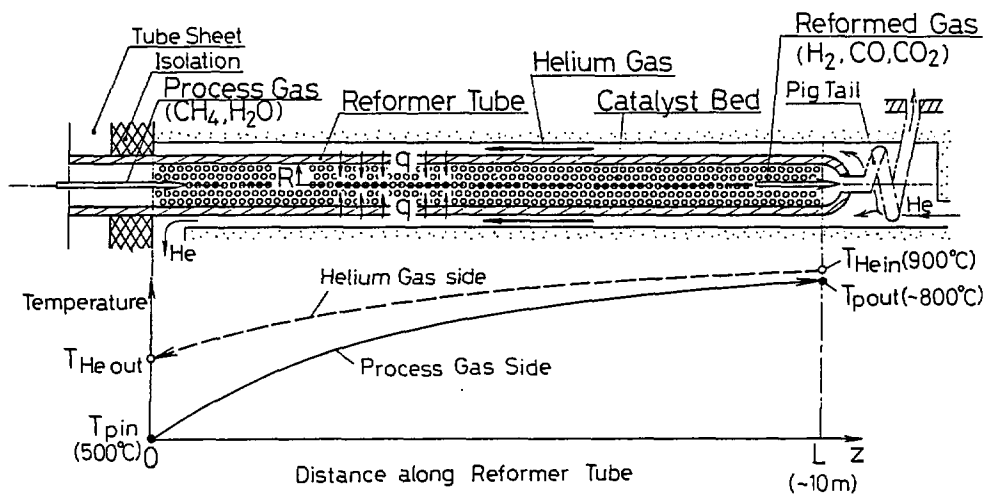


図1 2重管式熱交換器型水蒸気改質器のモデル

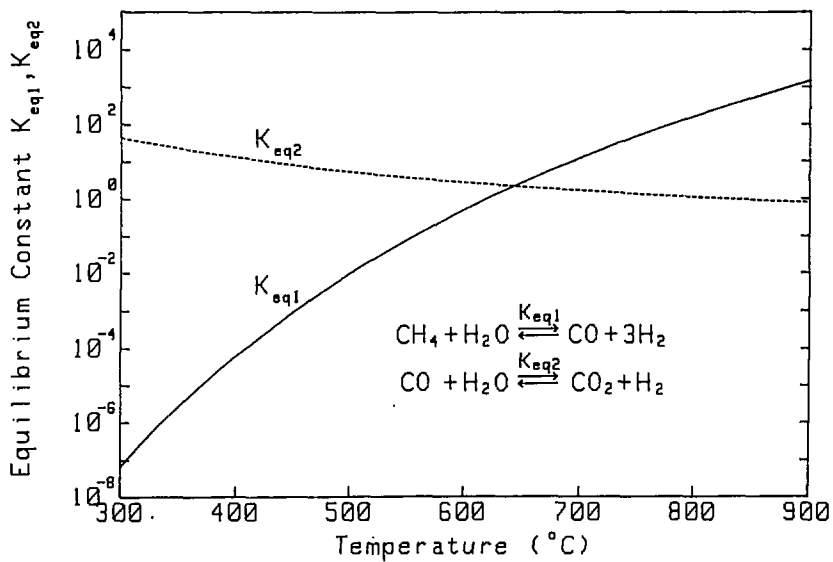


図2 平衡定数

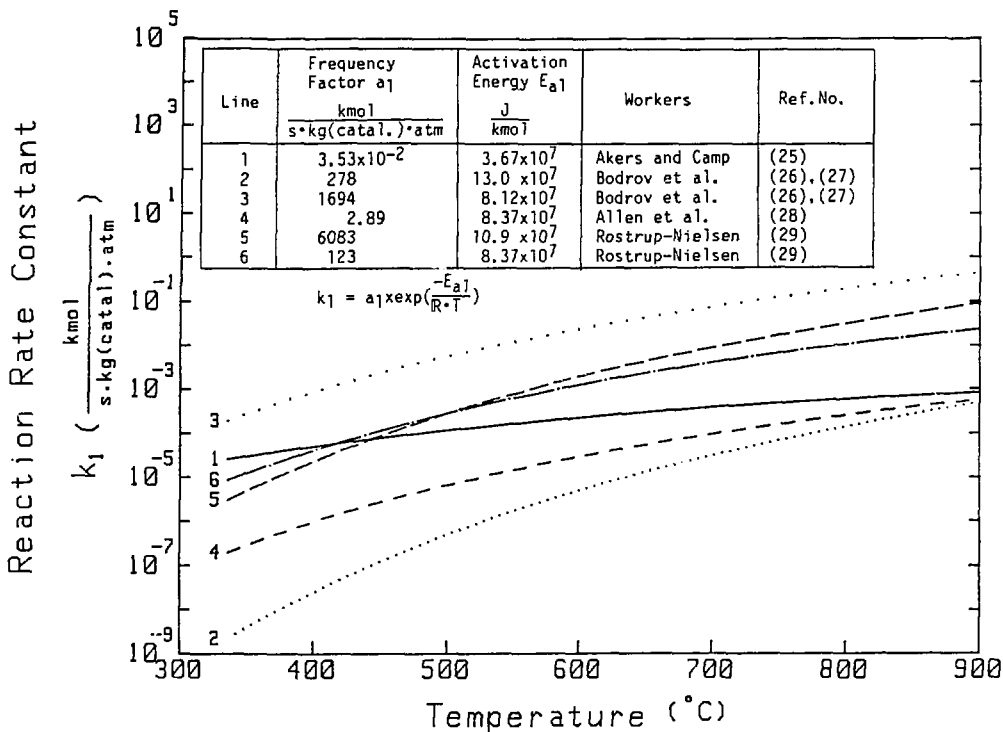


図3 反応速度定数

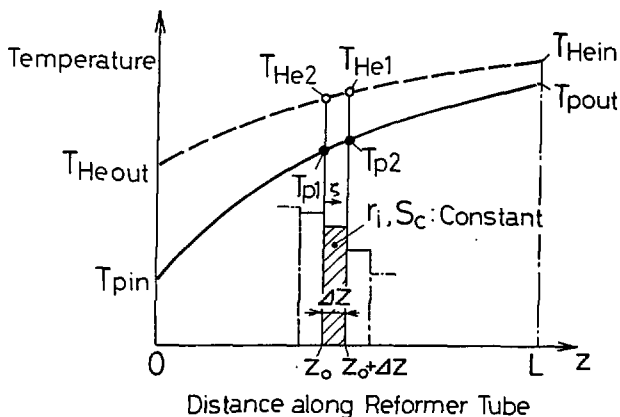


図4 差分化のモデル

3. 計算結果

本モデルを用いた計算例について、表3、図5(a)~(h)にその結果を示す。表3は計算条件と主な結果をまとめたもので、図5(a)~(h)は、プロセスガス入口から出口までの反応管軸に沿った座標に対する諸量の変化を示したものである。触媒データ、プロセスガス流量を除くすべての計算条件は、前述の通商産業省大型プロジェクトでおこなわれた試験条件¹¹⁾と等しい値を選んだ。なお、メタンの流量は、同試験におけるナフサ流量を同数の炭素原子数のメタンに換算して与えた。スチームカーボン比は同試験と同じ数値を与え、他のガス成分の初期流量は簡単のためゼロとした。

図5(a)は両ガスの温度を示したもので、実線がプロセスガス、点線がヘリウムガスを表わす。両ガスの温度差はプロセスガス入口側の方が出口側より大きい。これはヘリウムガスの熱容量(WC_p)がプロセスガスの熱容量(wc_p)の5倍以上も大きいこと、及び反応による吸熱量が両ガスの熱容量差を上まわるほど大きいものではないことによる。

図5(b)はメタンの入口供給量1モルのうち、反応1により分解したメタンのモル数 x 及び反応2により生成した CO_2 のモル数 y を示す。 x は z とともに単調に増加し、反応管出口では80%以上のメタンが分解している。また y は入口から約3m以下では x と同様に増加するが、3mを越えると次第に飽和し、さらに6m以上では逆に減少する傾向を示す。 x が単調に増加するのは、反応1の反応熱が $\Delta H_R^\circ > 0$ (吸熱反応)なので平衡定数 K_{eq1} が(16)式及び図2からわかるように温度上昇とともに増加するためである。 y がはじめ x とともに増加するのは反応1によって反応2の原料であるCOが生成されるからである。しかし反応2は $\Delta H_R^\circ < 0$ (発熱反応)ゆえ図2から K_{eq2} は温度の上昇とともに減少する。したがって下流でプロセスガスの温度が上昇するにつれて反応2の反応は逆転し y は減少することになる。

図5(c)は反応速度を示したもので、実線が反応1、点線が反応2のそれを表わす。両者とも入口から2m付近でピークを有し、それより下流では単調に減少する。^{*} $z \leq 2m$ での増加は、プロセスガスの温度上昇とともに反応速度定数((11)式)が増加すること、また反応2についてはさらに反応1によって生成されるCOと反応2によって失なわれるCOがバランスし、COの分圧がしばらく維持されていることも作用している((10)式、図5(b))。 $z > 2m$ での減少は、反応の進行とともに原料成分(反応1では CH_4 、反応2ではCO)の分圧が他成分に比べ相対的に小さくなること((9)式、(10)式で()内の値が小さくなること)、また反応2についてはさらに前述の K_{eq2} の温度上昇による減少が作用しているといえる。

図5(d)は反応管を通してプロセスガスに伝達された熱流束 q (反応管内面規準)(実線)及び

* 但し、反応1は入口から約0.1mの区間で極めて高い反応速度を示す。これは初期のメタンの分圧が他成分に対して極めて高いこと((9)式参照)、及び反応速度定数がかなり高い値であることによる。しかしこの区間は反応管全長に比べかなり短く、この高い反応速度の全体の様相や出口での反応量への影響は僅少であった。そこでこの区間での諸量の激変については、ここでの議論から除外することにする。

反応による吸熱量 S_c (W/m^2) を次式によって熱流束に換算したものを S_c^* を比較して示したものである。

$$S_c^* = S_c \times \pi R^2 / (2\pi R) \quad (42)$$

熱流束はプロセスガス入口に近いほど高く、入口では出口の約3倍となっている。このような分布は両ガスの入口温度、流量、圧力、つまり入口での条件によって定まるものであり、バーナーの火力を調整することによってある程度任意に制御することのできる従来の加熱炉型水蒸気改質器とは異なった特徴をもっていることがわかる。また、ヘリウムガスの失なった熱容量のうち、全長で平均約70%程度の熱量が反応に消費されており、熱交換器型水蒸気改質器が通常の熱交換器とも大きく異なっていることがわかる。

反応時のプロセスガス組成が局所の温度に対応した平衡組成からどの程度ずれているのか（平衡達成度）を知ることは改質器内の反応特性を知る上で重要である。いま、局所での組成が平衡組成となる温度を(14)式及び(23)式から算出し、その温度から実際のプロセスガス温度 T_p を差し引いた温度差をアプローチ温度と名付け、図5(e)に示す。実線、点線はそれぞれ反応1、反応2に対するアプローチ温度 T_{ap1} 、 T_{ap2} を表わす。組成が反応管出口に至るまで平衡状態に達していないことは図5(c)で反応速度がゼロでないことから明らかである（反応2の反応速度がゼロとなる1点を除く）。平衡状態からのずれをアプローチ温度でみると、反応1については反応管全長にわたり-3~-4K程度であり、図2で K_{eq1} が温度とともに増加する（吸熱反応）ことを考え合わせると、反応管に沿うプロセスガスの温度上昇に対して少し遅れて反応が進行していることがわかる。反応2については $z = 6.2$ m 付近で正から負に転じており、 K_{eq2} が温度とともに減少する（発熱反応）ことを考えると、アプローチ温度が正のところでは反応(2)式左辺から右辺への反応が遅れており、負になるのは反応1によって H_2 の分圧が高くなるためと考えられる。

また逆に局所のプロセスガス温度における平衡状態での反応モル数 x 、 y を(14)式と(23)式から算出し、実際の反応モル数を差し引いたものをアプローチ組成と名付け、図5(f)に示す。実線、点線はそれぞれ反応1、反応2に対するアプローチ組成 x_{ap} 、 y_{ap} を表わす。 x_{ap} 、 y_{ap} は、図5(b)の x 、 y の値とも比較すると、入口から4m付近までは大きな値を示すものの、4mを越えるとかなり小さくなり、組成がその温度での平衡組成に近づいていることがわかる。

アプローチ温度は、局所のプロセスガス温度及び圧力からその場所での実際の組成を知る上で便利な指標である。一方、アプローチ組成は、プロセスガスの温度及び組成の変化に対して反応がどの程度遅れているのかを反応量として直感的に把握する上で便利な指標といえる。

プロセスガスのうち水蒸気を除いた乾燥ガスに占める各成分のモル率は、表1にしたがって x 、 y から計算することができ、その結果を図5(g)、(h)に示す。図から H_2 のモル率は3m付近まで急速に増加して60%を越えるとそれより下流での増加はゆるやかになる。これは図5(b)から x が出口まで勾配をあまり大きく変えることなく増加するものの、乾燥ガスの全モル数もまた H_2 の生成とともに増加するためである。

図6は通産省大型プロジェクトにおける熱交換器型水蒸気改質器の試験結果（表4）と本モデルによる計算結果（表5）を比較した例を温度分布として示す。試験データはナフサを原料とし

たものなので本モデルをそのまま適用することはできない。そこでナフサはすべてクラッキングによってメタンになったとし、さらに反応1と反応2がプロセスガス入口温度における平衡状態であると仮定して化学量論的に求まる各成分の濃度を初期濃度として与えることによって計算を行った。図6の温度分布から試験データと計算結果はプロセスガス入口に近いほど大きなずれを示す。これはナフサを原料とした場合入口付近で(A-1)式のような分解反応が起こるためと考えられる。原料の相違による反応特性(reaction kinetics)の違いを考慮すれば、両者の相違は比較的小さいといえる。また表4、表5より出口におけるプロセスガスの各成分の濃度も CH_4 を除けば両者は比較的良好に一致しているといえる。

表3 メタン水蒸気改質器のシミュレーション計算例

```

*** CONDITIONS ***

Reformer Tube Length      ; L  9.0 m
Reformer Tube Radius     ; R  0.025 m
Overall Heat Transfer Coeff. ; U  330.0 W/(m^2*K)

Frequency Factor of Catalyst ; R1 1.12E-02 kmol/(s*kg_catal.*atm)
Frequency Factor of Catalyst ; R2 2.67E-01 kmol/(s*kg_catal.*atm)
Activation Energy of Catalyst ; EA1 3.68E+07 J/kmol
Activation Energy of Catalyst ; EA2 5.82E+07 J/kmol
Bulk Density of Catalyst     ; Rc 1200.0 kg_catal./m^3

Process Gas Pressure      ; P 10.00 atm_abs
Helium Inlet Temperature ; THein 872.7 °C
Process Gas Inlet Temperature ; Tpin 421.6 °C

Steam Carbon Ratio       ; Scr  2.730

Mass Flow Rate of Helium ; WHe -0.0431 kg/s
Mass (Mol) Flow Rate of CH4 ; wch4 +0.00359 kg/s, (  .807 kmol/hr )
Mass (Mol) Flow Rate of H2O ; wh2o +0.01102 kg/s, (  2.203 kmol/hr )
Mass (Mol) Flow Rate of Process Gas ; wp  +0.01460 kg/s, (  3.010 kmol/hr )
Superficial Mass Flux of Process Gas ; G  7.44E+00 kg/(s*m^2)

Flow Heat Capacity of Helium ; WCH -223.7 J/s*K
Flow Heat Capacity of Process Gas ; wcp +38.9 J/s*K

*** CALCULATION RESULTS ***

Helium Temperature at Outlet ; THeout 633.7 °C
Process Gas Temperature at Outlet ; Tpout 796.9 °C

Approach Temperature of Reaction 1 at Outlet ; Tap1 -4.01 K
Approach Temperature of Reaction 2 at Outlet ; Tap2 -0.93 K

Heat Flux through Tube at Outlet ; q 25.04E+03 W/m^2

Rate of Reaction at Outlet ; r1_out +5.30E-06 kmol/(kg_catal.*s)
Rate of Reaction at Outlet ; r2_out -1.23E-06 kmol/(kg_catal.*s)

Heat of Reaction at Outlet ; Sc_out -1.49E+06 J/(m^3*s)

[ Composition at Outlet ]

Mol Fraction of CH4 Converted per Initial CH4 Feed Stock ; X 0.826
Mol Fraction of CO2 per Initial CH4 Feed Stock ; Y 0.317

Dry Mol % of CH4 ; 4.59 ( Initial Feed Mol % ; +100.00 )
Dry Mol % of CO ; 13.42 ( Initial Feed Mol % ; +0.00 )
Dry Mol % of H2 ; 73.64 ( Initial Feed Mol % ; +0.00 )
Dry Mol % of CO2 ; 8.35 ( Initial Feed Mol % ; +0.00 )

Dry Total Mol Flow Rate ; 3.06 kmol/hr
Mol Flow Rate of H2O ; 1.28 kmol/hr
Wet Total Mol Flow Rate ; 4.34 kmol/hr

( N ; 3600 )

ELAPSED TIME :: 00:08:40

```

表 4 通商産業省大型プロジェクトにおける試験結果

Date : 78 31. Aug. 13:31

		unit	Process side	Helium side
Flow rate	Helium	Nm ³ /h	-	7011
	Naphtha	Kg/h	92.5	-
	Recycle gas	Nm ³ /h	0.0	-
	Steam	Kg/h	317.0	-
	S/C	mol/atm	2.9	-
Pressure	Inlet	Kg/cm ² G	10.94	41.71
	Outlet	Kg/cm ² G	7.00	40.59
Temperature	Inlet	deg. C	421.6	872.7
	Outlet	deg. C	815.1	644.9
	T - 1 (1m)	deg. C	433.7	647.3
	T - 2 (3m)	deg. C	633.8	723.4
	T - 3 (5m)	deg. C	703.5	778.4
	T - 4 (7m)	deg. C	776.6	825.2
T - 5 (9m)	deg. C	830.1	859.5	
Outlet Composition	H ₂	mol %	70.3	-
	CO	mol %	16.2	-
	CO ₂	mol %	11.8	-
	CH ₄	mol %	1.2	-

表5 シミュレーション計算結果(表4の試験結果との比較)

```

*** CONDITIONS ***

Reformer Tube Length      ; L  9.0 m
Reformer Tube Radius     ; R  0.025 m
Overall Heat Transfer Coeff. ; U  330.0 W/(m^2*K)

Frequency Factor of Catalyst ; R1 1.04E-02 kmol/(s*kg_catal.*atm)
Frequency Factor of Catalyst ; R2 2.48E-01 kmol/(s*kg_catal.*atm)
Activation Energy of Catalyst ; EA1 3.68E+07 J/kmol
Activation Energy of Catalyst ; EA2 5.82E+07 J/kmol
Bulk Density of Catalyst    ; Rr 1200.0 kg_catal./m^3

Process Gas Inlet Pressure ; P  7.77 atm_abs
Helium Inlet Temperature  ; THein 872.7 °C
Process Gas Inlet Temperature ; Tpin 421.6 °C

Steam Carbon Ratio        ; Scr  2.939

Mass Flow Rate of Helium   ; WHe -0.0431 kg/s
Mass (Mol) Flow Rate of CH4 ; wch4 +0.00287 kg/s, (  .647 kmol/hr )
Mass (Mol) Flow Rate of H2O ; wh2o +0.00950 kg/s, (  1.901 kmol/hr )
Mass (Mol) Flow Rate of Process Gas ; wp  +0.01433 kg/s, (  2.775 kmol/hr )
Superficial Mass Flux of Process Gas ; G  7.30E+00 kg/(s*m^2)

Flow Heat Capacity of Helium ; MCH -223.7 J/s*K
Flow Heat Capacity of Process Gas ; wcp +38.2 J/s*K

*** CALCULATION RESULTS ***

Helium Temperature at Outlet ; THeout 647.1 °C
Process Gas Temperature at Outlet ; Tpout 818.5 °C

Approach Temperature of Reaction 1 at Outlet ; Tap1 -7.16 K
Approach Temperature of Reaction 2 at Outlet ; Tap2 -1.31 K

Heat Flux through Tube at Outlet ; q 17.96E+03 W/m^2

Rate of Reaction at Outlet ; r1_out +3.07E-06 kmol/(kg_catal.*s)
Rate of Reaction at Outlet ; r2_out -1.72E-06 kmol/(kg_catal.*s)

Heat of Reaction at Outlet ; Sc_out -9.05E+05 J/(m^3*s)

Process Gas Outlet Pressure ; P  7.77 atm_abs

[ Composition at Outlet ]

Mol Fraction of CH4 Converted per Initial CH4 Feed Stock ; X 0.913
Mol Fraction of CO2 per Initial CH4 Feed Stock ; Y 0.220

Dry Mol % of CH4 ; 2.01 ( Initial Feed Mol % ; +74.00 )
Dry Mol % of CO ; 16.96 ( Initial Feed Mol % ; +2.82 )
Dry Mol % of H2 ; 70.84 ( Initial Feed Mol % ; +6.97 )
Dry Mol % of CO2 ; 10.19 ( Initial Feed Mol % ; +16.21 )

Dry Total Mol Flow Rate ; 2.79 kmol/hr
Mol Flow Rate of H2O ; 1.17 kmol/hr
Wet Total Mol Flow Rate ; 3.96 kmol/hr

( N ; 500 )

ELAPSED TIME :: 00:01:12

```

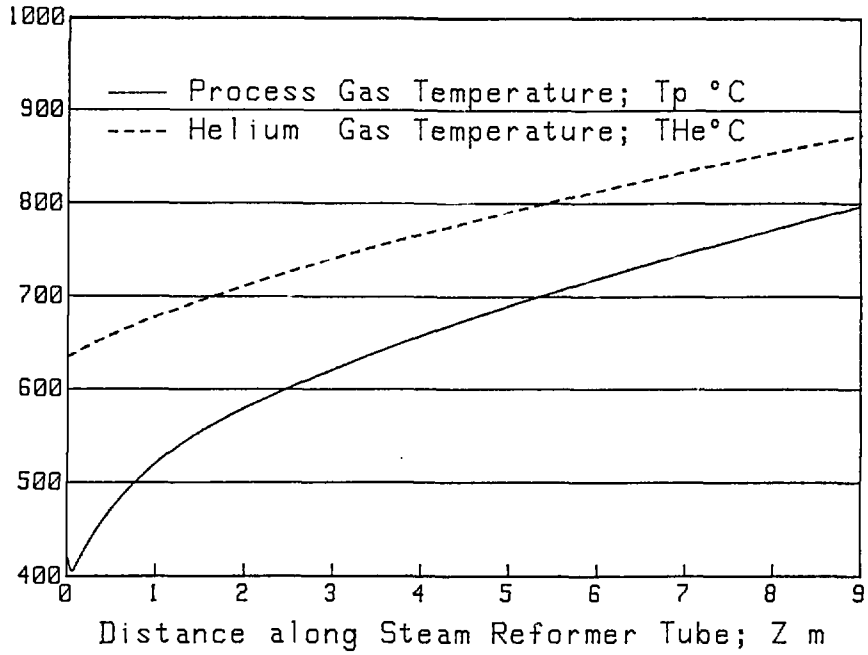


図5(a) ヘリウムガス及びプロセスガスの温度 (表3)

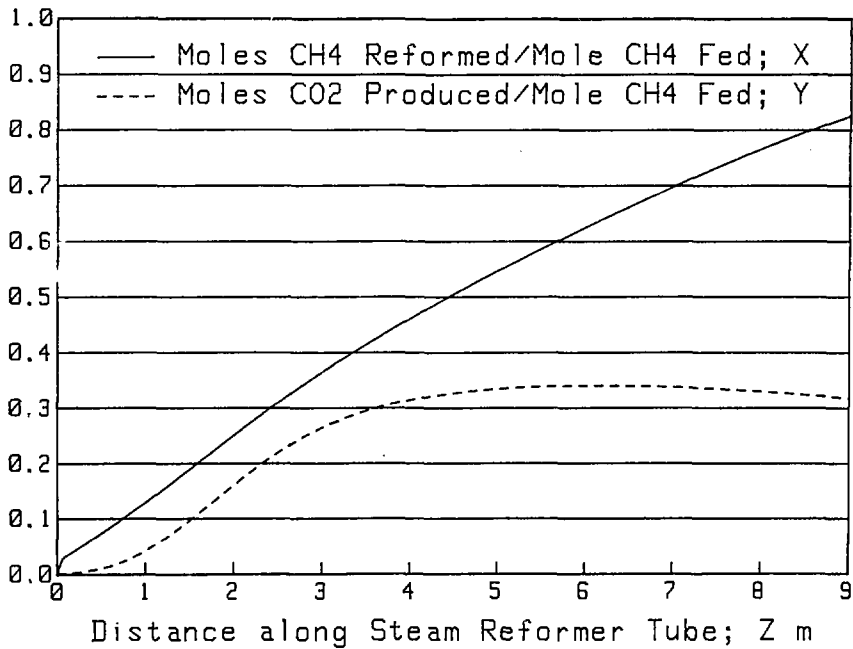


図5(b) メタンの分解量と二酸化炭素の生成量 (表3)

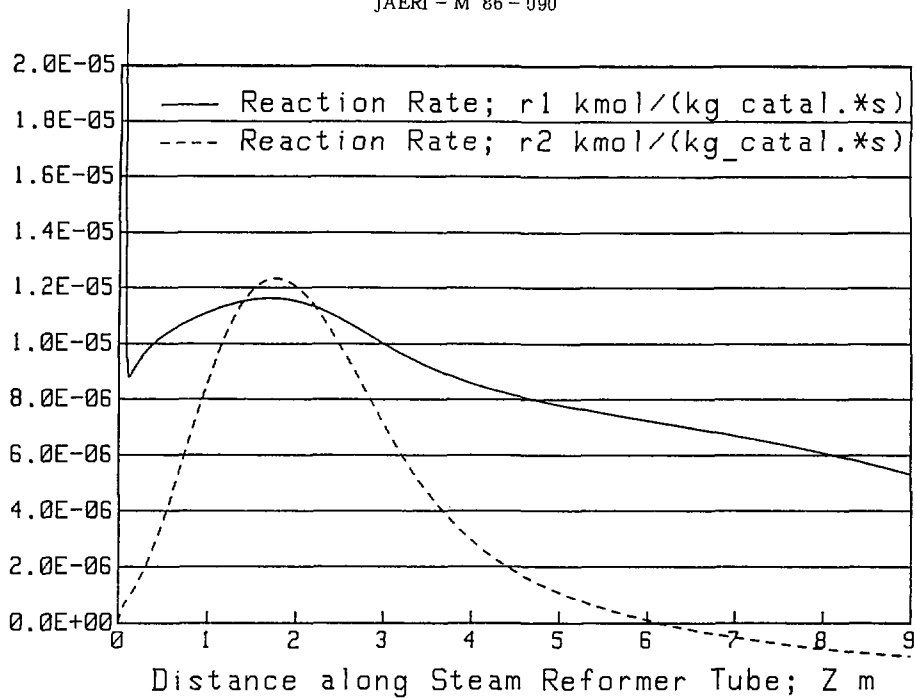


図5(c) 反応速度 (表3)

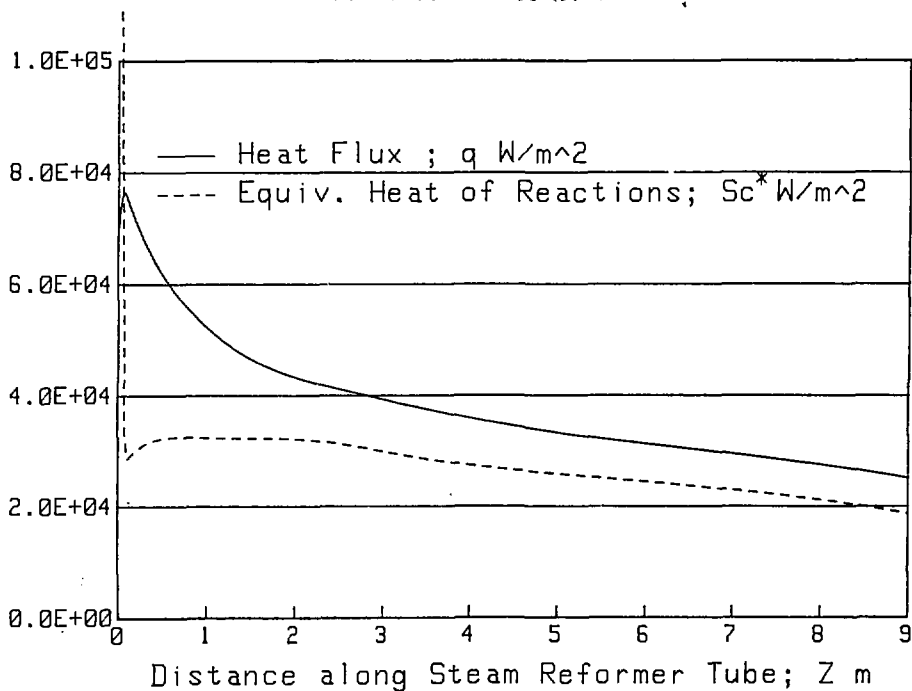


図5(d) 熱流束及び反応熱 (表3)

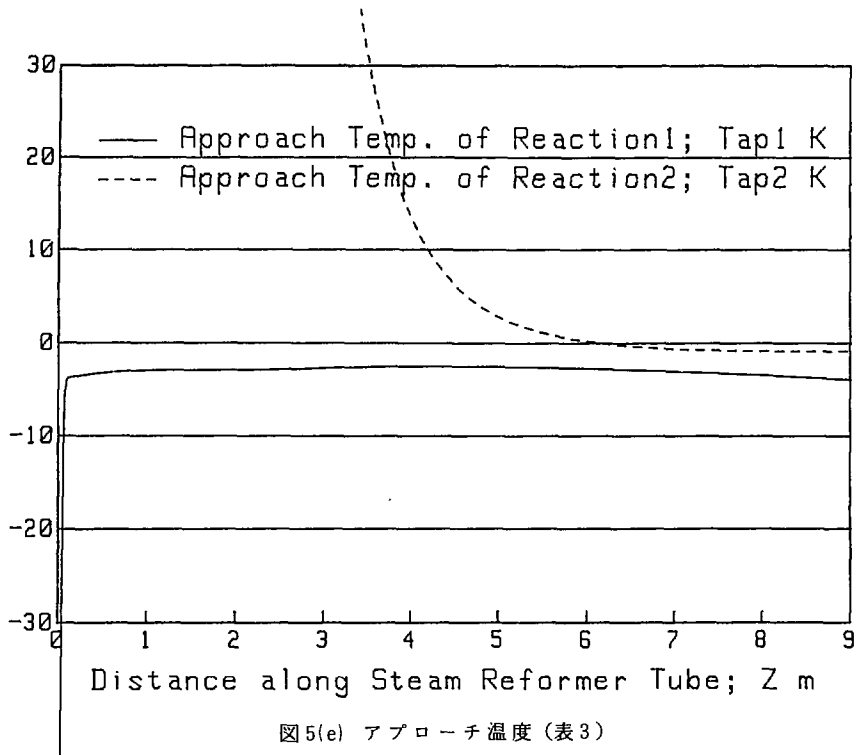


図5(e) アプローチ温度 (表3)

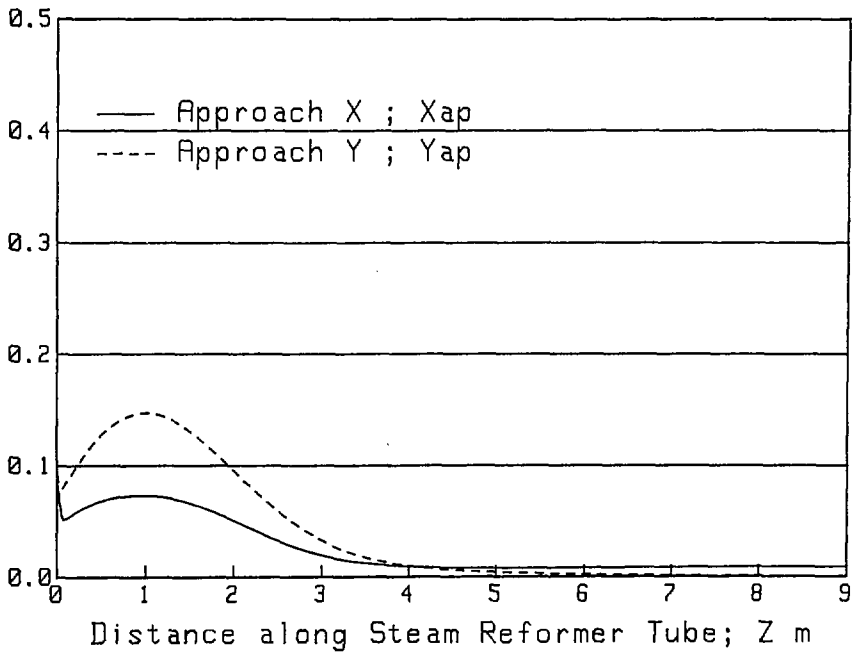


図5(f) アプローチ組成 (表3)

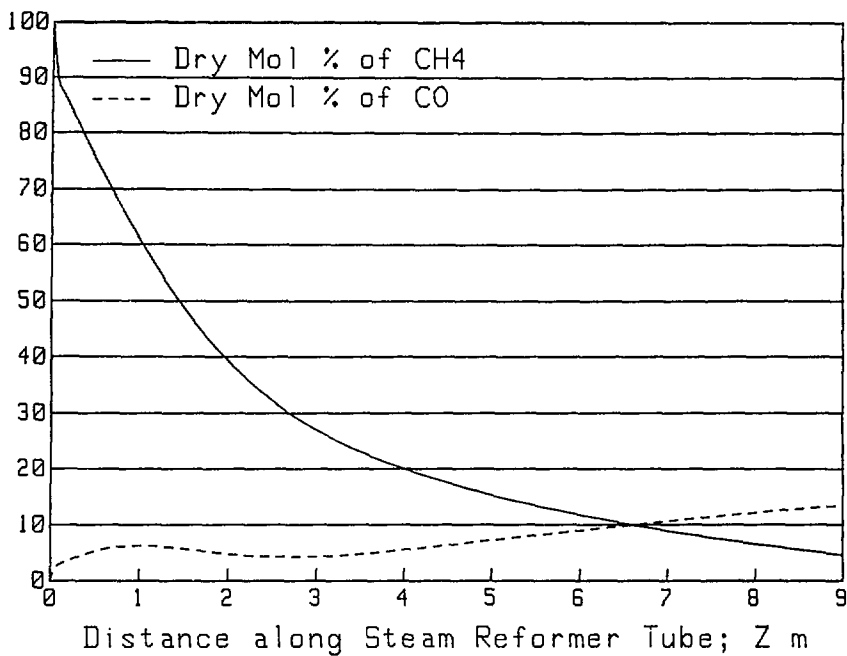


図5(g) CH₄, COのドライ・モル% (表3)

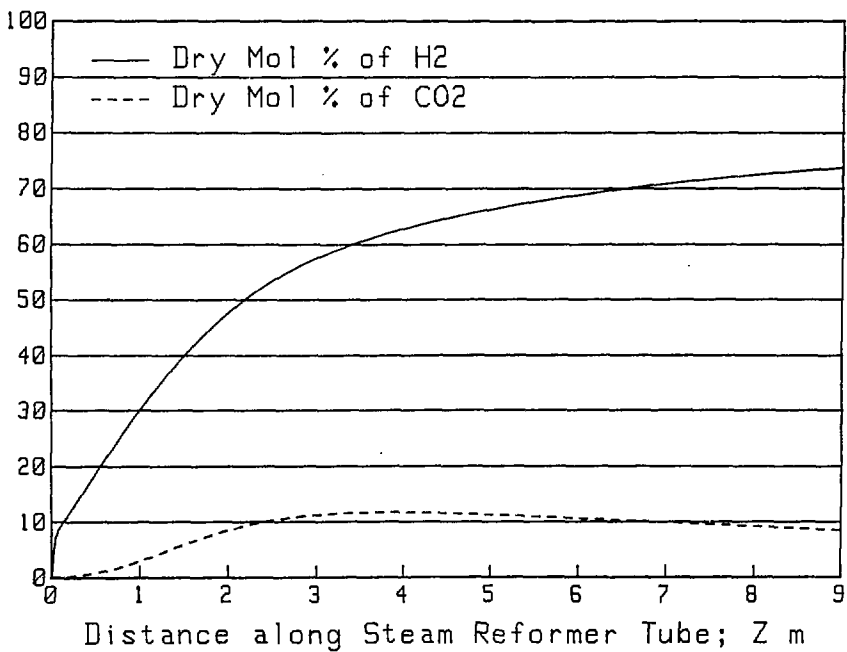


図5(h) H₂, CO₂のドライ・モル% (表3)

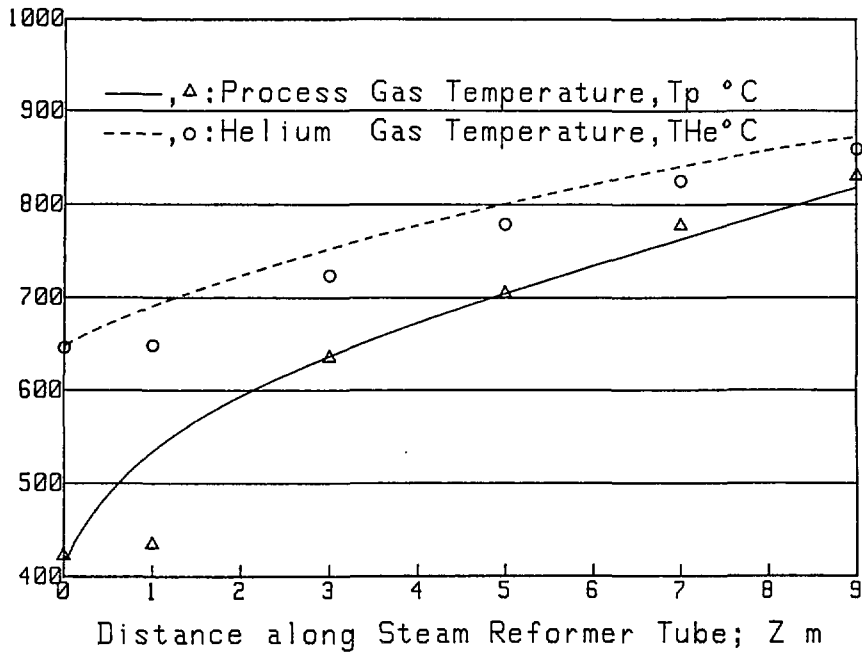


図6 通商産業省大型プロジェクトにおける試験結果と本モデルのシミュレーション計算結果の比較 (表4, 表5)

4. 結 言

本報では、高温ガス炉からの高温ヘリウムガスによって加熱される向流熱交換器型メタン水蒸気改質器について1次元シミュレーションモデルを作成し、反応管に沿うガス温度、反応速度、平衡達成度及び熱流束等を計算より求めて反応管内部の基本的な諸特性を明らかにした。またモデルを用いた計算はナフサを原料とした他の試験結果と比較され、原料の不一致にもかかわらず比較的良好な一致がみられた。

今後、このシミュレーションモデルにより、改質器での水素生成量等に対する反応管長等の寸法効果、触媒特性の効果、入口温度や圧力、流量、スチームカーボン比等運転条件の効果、そして総括熱伝達率の効果等について調べて行く予定である。

謝 辞

本解析を行うにあたり、御助言頂き、また貴重な試験データを提供して頂いた千代田化工建設株式会社 宮杉武氏、小坂伸一氏に感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 宮杉武他, 石油学会誌, Vol. 25, No 4, p. 260-268 (1982).
- (2) 宮杉武他, 石油学会誌, Vol. 26, No 2, p. 102-109 (1983).
- (3) K. Kugeler et al., Nuclear Engineering and Design, Vol.34, p.65-72 (1975).
- (4) H. Fedders et al., Nuclear Engineering and Design, Vol.34, p.119-127 (1975).
- (5) K. Kugeler et al., Nuclear Engineering and Design, Vol.34, p.129-145 (1975).
- (5-A) H.J. Neef and I. Weisbrodt, Nuclear Engineering and Design, Vol.54, p.157-174 (1979).
- (6) 河村洋, JAERI - M 82-001, (1982).
- (7) W. Jäger et al., Nuclear Engineering and Design, Vol.78, p.137-145 (1984).
- (8) J. Singh et al., Nuclear Engineering and Design, Vol.78, p.179-194 (1984).
- (9) A.G. Oblad et al., 7th World Petroleum Congress, Mexico City, Excerpts in Oil Gas J., p.164-166 (1967).
- (10) S.S. Grober, Hydrocarbon Processing, Vol.49, No.4, p.109-111 (1970).
- (11) M.H. Hyman, Hydrocarbon Processing, Vol.47, No.7, p.131-137 (1968).
- (12) C.P.P. Singh and D.N. Saraf, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol.18, No.1, p.1-7 (1979).
- (13) J. Davies and D.A. Lihou, Chemical and Process Engineering, Vol.71, April, p.71-80 (1971).
- (14) M.C. Demicheli et al., Rev. Latinoam. Transf. Cal. Mat., Vol.7, p.281-296 (1983).
- (15) H. Yagi, Proceedings of Summer Computer Simulation Conference, p.286-290 (1981).
- (16) A.P. Murray, Proceedings of Power Sources Symposium, 30th, p.8-12 (1982).
- (17) A.P. Murray et al., Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol.24, No.2, p.286-294 (1985).
- (18) T. Miyasugi et al., Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.60, No.6, p.759-766 (1982).
- (19) V.S. Beskov, International Chemical Engineering, Vol.5, No.2, p.201-208 (1965).

- (20) J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 2nd edition, McGraw-Hill : New York, p.493-547 (1970).
- (21) S. Yagi et al., "International Developments in Heat Transfer", ASME & IME, p.742-749 (1961).
- (22) S. Yagi and D. Kunfi, "International Developments in Heat Transfer", ASME & IME, p.750-759 (1961).
- (23) 橋本健治, 反応工学, 培風館, (1979).
- (24) 化学工学協会編, 化学工学辞典, 丸善 (1974).
- (25) W.W. Akers and D.P. Camp, A.I.Ch.E. Journal, Vol.1, No.4, p.471-474 (1955).
- (26) N.M. Bodrov et al., Kinet. Katal., Vol.5, No.4, p.696 (1964).
- (27) N.M. Bodrov et al., Kinet. Katal., Vol.8, No.4, p.821 (1967).
- (28) D.W. Allen et al., Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol.14, No.3, p.256-259 (1975).
- (29) J.R. Rostrup-Nielson, "Steam Reforming Catalysts", Danish Technical Press, Inc. : Copenhagen, p.85-105 (1975).
- (30) P.B. Tottrup and B. Nielsen, Hydrocarbon Processing, Vol.61, No.3, p.89-91 (1982).
- (31) 山口克誠, 富士時報, Vol. 55, No 9, p. 22-26 (1982).
- (32) F. Marschner and H.J. Renner, Hydrocarbon Processing, Vol.61, No.4, p.176-180 (1982).
- (33) 柴田雄, 古賀敏照: 住友金属, Vol. 34, No 3, p. 440-448 (1982).
- (34) 水谷幸夫, 日本機械学会誌, Vol. 89, No 807, p. 138-144 (1986).
- (35) J. L. Bockris 著, 魚崎浩平・不破勝訳, "石油に代わるエネルギー", 講談社, (1978).
- (36) 大内公耳, 真田雄三共編, "石炭エネルギー読本", オーム社, p. 66 (1982).
- (37) 安藤智文, アンモニアと工業, Vol. 37, No 2, p. 11-19 (1984).
- (38) S.P.S. Andrew, "Materials Technology in Steam Reforming Processes", Pergamon Press, London, p.1-10 (1966).
- (39) R.B. Moore, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.9, No.11/12, p.905-911 (1983).
- (40) 水素エネルギーシステム研究会編, "水素エネルギー読本", オーム社, p.24-28 (1982).
- (41) W. Balthasar and D.J. Hambleton, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.5, p.21-33 (1980).
- (42) 木原重光他: 石油学会誌, Vol. 24, No 1, p. 27-35 (1981).
- (43) B. Estruch and C. Lyth, "Materials Technology in Steam Reforming Processes", Pergamon Press, London, p.29-60 (1966).

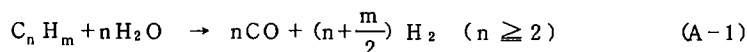
Appendix

○ 水蒸気改質の特徴と従来の水蒸気改質技術

水蒸気改質に関する一般の知識は、多くの図書や論文から得ることができる。ここでは水蒸気改質が持つ特徴と従来の水蒸気改質技術について、巻末に示した文献(31)～(43)に基づいてその概略をまとめて述べる。

水蒸気改質技術の歴史は古く、1930年、Standard Oil of New JerseyのBayway製油所においてメタンの改質が工業化されて以来、1936年英国、イタリアと続き、我が国においても1955年に最初の工業装置が建設された。また原料の重質化は、1963年英国ICI(Imperial Chemical Industries)社の開発した触媒を用いたナフサの改質によって可能となった。

軽質炭化水素の水蒸気改質反応は、一般に(A-1)式及び(A-2)式(吸熱反応)で表わされ、生成したCOはさらに水蒸気と反応してCO₂とH₂を生成する(COシフト反応:(A-3)式(発熱反応))。



改質によって得られる混合ガスの組成は、温度、圧力、スチームカーボン比*によって大きく異なる。図A-1は温度による平衡組成の変化の例を示す。+生成ガスは、H₂、CO、CH₄の含まれる割合により、種々の用途に利用することができる。

850°C以上の高温では原料炭化水素の98～99%が改質され、主に(H₂+CO)から成る生成ガスは水素製造の他、メタノール合成、アンモニア合成、オキシ合成等の各種合成プロセスの原料ガスとして用いられるため、合成ガス(synthesis gas)とも呼ばれる。水素は、合成反応の原料、天然ガスや石油の脱硫・改質、石炭のガス化、液化、直接還元製鉄などの還元・分解、内燃機関、炉、燃料電池などの燃料に利用され、さらにエネルギーの長距離輸送媒体として注目されている。メタノールは、常温で液体であることから取扱いが容易なクリーン燃料として、またCO挿入による酢酸の合成等C₁化学原料として用いられほか、250～350°Cの比較的低温で水蒸気改質により水素を製造することができる。アンモニアは、尿素、硫酸のような化学肥料の原料として用いられる。オキシ合成は、オレフィンをおキシガス(H₂とCOの混合比が1:1の混合ガス)と反応させてアルデヒドを合成するプロセスをいい、ホルムアルデヒドからは蛋白質を合成して合成飼料を作ることができる。合成ガスは、その他酢酸やギ酸、しょう酸、ガソリンなど表A-1に示すような種々の化学製品の合成に用いられる。

また、600～800°Cの温度範囲では原料炭化水素の約70%が水蒸気改質され、生成ガスはリーンガス(lean gas)の製造に利用される。

* 後述

+ 図は、水蒸気を除いた乾燥ガス中の各成分の含有割合を示す。

500～600°Cでは炭化水素の約45%が改質され、生成ガスは都市ガス（発熱量4500 kcal/Nm³が必要とされる）の製造に利用される。

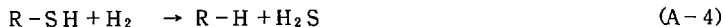
400～500°Cでは50気圧の高圧下でCO₂:20%, H₂:10～15%, CO≤1%のメタン富ガス（rich gas）が得られる。

さらに、400°C以下ではナフサ等原料炭化水素は水蒸気改質反応を介してCH₄に分解され（(A-1)、(A-2)式の反応）、生成ガスはSNG（substituted natural gas:代替天然ガス）の製造に利用される。

合成ガスは、天然ガス等軽質炭化水素の水蒸気改質だけでなく、重質油の部分酸化（partial oxidation）や石炭の水蒸気ガス化（steam gasification）によっても製造される。部分酸化法は、水蒸気改質法が重油燃焼によって反応管を加熱する外熱式であるのに対し、水蒸気と炭化水素のほかに酸素を混合し、温度1300～1500°C、圧力30 kg/cm²以上で部分的な燃焼反応を起こさせ、この燃焼熱によって水蒸気改質反応に必要な熱量を供給する内熱方式であり、通常触媒上で容易に反応しない重質炭化水素を原料とする場合に用いられる。今日では工業用水素の90%以上が水蒸気改質及び部分酸化法によって製造されている。石炭のガス化もまた内熱式であり、石炭が部分燃焼した燃焼熱により石炭を400～1500°CでCO₂や水蒸気と反応させて水性ガスを得る。原子炉の核熱によりこれらの化石燃料の改質やガス化を行う場合、外熱式となること、また材料の強度上より低温でのプロセスが望ましいことから軽質炭化水素の水蒸気改質のような気体を原料としたプロセスは、最初の開発に適しているといえる。

水素は、上述の化石燃料から製造する方法のほかに、水から熱化学サイクル法、電気分解法等によって製造する方法がある。熱化学サイクル法は、多くの化学サイクルが考案されているが、いずれも750°C以上を必要とするプロセスを含んでおり、大量に水素を製造する場合大規模な高温熱源を必要とすることから原子炉の核熱利用系として研究が進められている。しかし現在ではまだ効率が20%程度と低い。また化石燃料から得られる水性ガスと異なり、生成ガスはCO（又はCO₂）を含まないため、化石燃料に依存することなくメタノール等の化学工業製品の原料となる物質を合成するためには、大気中のCO₂を回収する技術が必要となる。

水蒸気改質によって得られた生成ガスは、利用目的に応じて種々の処理工程を必要とする。図A-2は、従来のナフサの水蒸気改質による代表的な合成ガス製造プロセスを示す。例えば水素を製造する場合、図A-3のようなプロセスの段階を経る。まず原料軽質炭化水素は、脱硫塔にて水蒸気改質触媒の被毒（poisoning）の原因となるH₂S等の硫黄化合物が除去される。天然ガスの着臭剤のような有機硫黄化合物はCo-Mo系、Ni-Mo系触媒下で(A-4)式に示すような水素との反応によりすべてH₂Sに変えられ、活性炭への吸着又は酸化亜鉛への吸収(A-5)式により除去される。



脱硫塔を出た原料ガスは、プロセススチームと混合された後改質炉へ導かれ、Ni触媒の充填された改質器反応管内で(A-1)～(A-3)式の反応を生じながら流出する。(A-1)～(A-3)

式の3つの反応は全体として強い吸熱反応となり、反応熱は、従来の加熱炉型水蒸気改質器の場合、炉内の反応管群（数百本）の周囲に配置された多数のバーナーによって供給される。改質器を出たプロセスガスは、約350°Cまで冷却された後、シフト・コンバーター（shift converter）に送られる。シフト・コンバーターは（A-3）式の反応にしたがってCO濃度を下げH₂濃度を上げるために用いられるもので、Cr, Alを添加した酸化鉄触媒により360～530°Cで運転される高温シフト・コンバーターを出たプロセスガスはCO濃度が2～5%（vol.）に減少する。続いて220°Cまで冷却された後、銅触媒により210～270°Cで運転される低温シフト・コンバーターを出たプロセスガスのCO濃度はさらに0.4%（vol.）以下になる。次にプロセスガスはCO₂吸収塔に送られる。最もひろく用いられているCO₂除去プロセスは、（A-6）式に示すような炭酸カリウムへの化学的吸収であり、この方法により125°CでCO₂濃度は約0.1%（vol.）となる。除去されたCO₂は再生器にて解放される。



プロセスガスはさらにメタネーター（methanator）に送られる。メタネータでは残ったCO及びCO₂はNi触媒により（A-7）、（A-8）式の反応にしたがってメタンに変えられる。入口で温度300°C、（CO+CO₂）濃度2%（vol.）以下の場合、出口でのプロセスガスの（CO+CO₂）濃度は5～10 ppmまで下がる。



こうして最終的に97～98%の純度の水素が得られる。このような水素の製造工程は20年前からの運転経験を生かし、高い効率と信頼性を得ている。最近では、この工程をより簡単化する方法が開発されている。PSA（pressure swing adsorption）法は、molecular sieveへ水素以外のプロセスガス成分を吸着させ、室温で断熱減圧することにより脱着、再生するプロセスを一對の容器で交互に行い連続的に水素の精製を行う方法であり、高温シフト・コンバーターを出たプロセスガスから直接99.9%以上の高純度の水素を得ることができる。PSA法を用いた場合でも従来の水素製造工程と同程度の総合熱効率が得られるといわれている。

従来の加熱炉型水蒸気改質炉には、反応管周囲のバーナーの配置によって図A-4に示すようなtopfired, sidefired, terrace wall sidefiredそしてcombined bottomand sidefired等いくつかの加熱方法がある。改質器反応管は、HK 40, 25/20 Cr/Ni 鋼, Incoloy 800, IN 519等高温耐熱合金の遠心铸造管で、内径約100 mm, 肉厚約10 mm, 長さ約10 m, その中にRaschig Ring（16×6×6mm）と呼ばれるリング状のアルミナをキャリア（carrier material）としたNi触媒が充填されており、プロセスガスは反応管内を上方から下方へ向って流れながら改質反応を生じる。表A-2は加熱炉型水蒸気改質器における主な反応管寸法及び温度、圧力、流量等の運転条件範囲を示す。ここでSteam Carbon Ratio（スチームカーボン比又はS/C比）は、供給される原料炭化水素に含まれる炭素原子数に対するプロセススチームの分子数の割合を示す。プロセススチームは、改質反応を促進するとともに炭化水

素の分解によるカーボン析出^{*}に起因する触媒活性の低下及び流路閉塞を避けるために、通常(A-1)、(A-2)式の反応の化学量論比より過剰に加えられており、スチームカーボン比はその大きさを表わす。図A-5はtopfiredタイプ改質炉内の各部の温度分布を示した例である。反応管の壁温は約900°Cに達しており、反応管材料のクリープ限界近い条件で運転されていることがわかる。

* 本文参照

表 A-1 合成ガスからの合成反応の例³³⁾

製 品	合 成 反 応	原 料		触媒、反応条件(例)	
		CO, H ₂	その他	触 媒	反 応 条 件
水 素	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	CO	水 蒸 気	Cr ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ 系 CuO - ZnO - Al ₂ O ₃ 系 Co - Mo - Al ₂ O ₃ 系	常圧～ , 315～480 °C 常圧～ , 175～260 °C 7～280 atm , 260～460 °C
メタノール	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	CO 2H ₂	—	ZnO - Cr ₂ O ₃ 系 CuO - ZnO - Cr ₂ O ₃ 又は Al ₂ O ₃ 系	280～390 atm , 340～400 °C 40～55 atm , 245～350 °C
酢 酸	(メタノール法) $\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	CO	メタノール	Rh系	15～50 atm , 200～240 °C
	(直接合成) $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	CO H ₂	—	Rh系	70 atm , 300 °C
M T B E	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	—	メタノール イソブチレン		
ガンリン	(モービル法) $n\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$	—	メタノール	ゼオライト系	14～25 atm , 300～400 °C
	(FT合成) $n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \rightarrow (\text{CH}_2)_n + n\text{H}_2\text{O}$	CO 2H ₂	—	Fe系	22～25 atm , 230～335 °C
エタノール	(メタノール法) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	CO 2H ₂	メタノール	Co系	211～352 atm , 185～226 °C
	(直接合成) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	CO 2H ₂	—	Ru系	21～350 atm , 280～340 °C
エチレン	(メタノール法) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	—	メタノール	ゼオライト系	
	(直接合成) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	CO 2H ₂	—	Fe - Ti - K ₂ O - ZnO系	10～30 atm , 250～350 °C
メ タ ン	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	CO 3H ₂	—	NiO - Al ₂ O ₃ 系	常圧～300 atm , 200～480 °C
L 油 酸	$\text{CO} + 2\text{ROH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{COOR} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{COOR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{COOR})_2 + 2\text{ROH}$	CO		Pd系	80 atm , 80 °C
エチレン グリコール	(L油酸法) $(\text{COH})_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	H ₂	L 油 酸		
	(直接合成) $2\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2CO 3H ₂	—	Rh系	560 atm , 220 °C

表 A-2 従来の加熱炉型水蒸気改質器の寸法及び運転条件

Conventional Steam Reformer (Furnace heating)	
Tube length	: 9 ~ 15 m
Tube inner diameter	: 75 ~ 125 mm
Tube wall thickness	: 10 ~ 20 mm
Catalyst shape and size	: Raschig rings (16x16x6mm) Pellets (1/4x1/4in.)
Furnace gas temperature	: 1000 ~ 1400 °C
Furnace pressure	: 1 atm
Process gas pressure	: 10 ~ 38 atm
Process gas inlet temperature	: 370 ~ 450 °C
Process gas outlet temperature	: 800 ~ 850 °C
Process natural gas flow rate	: ~ 70 Nm ³ /hr·tube
(Process naphtha flow rate	: 10 ~ 90 kg/hr·tube)
Process steam flow rate	: 80 ~ 400 kg/hr
Steam carbon ratio	: 4.5 ~ 6
Maximum tube wall temperature	: ~ 950 °C
Tube material	: HK40, IN519, Incoloy800 etc.
Mean heat flux through tube	: 60 ~ 70 kW/m ²
Life time of tube	: 100000 hr

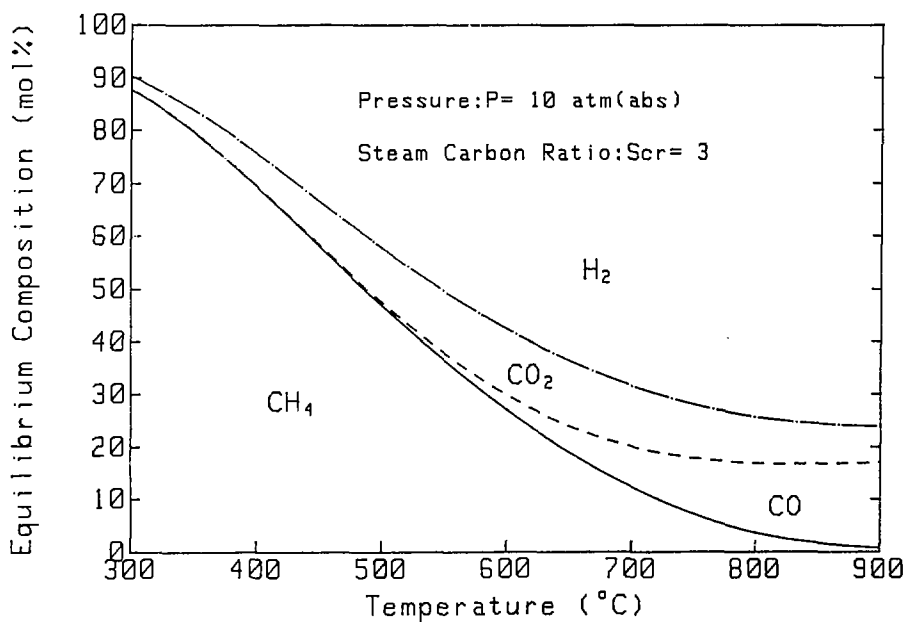


図 A-1 水蒸気改質ガスの平衡組成

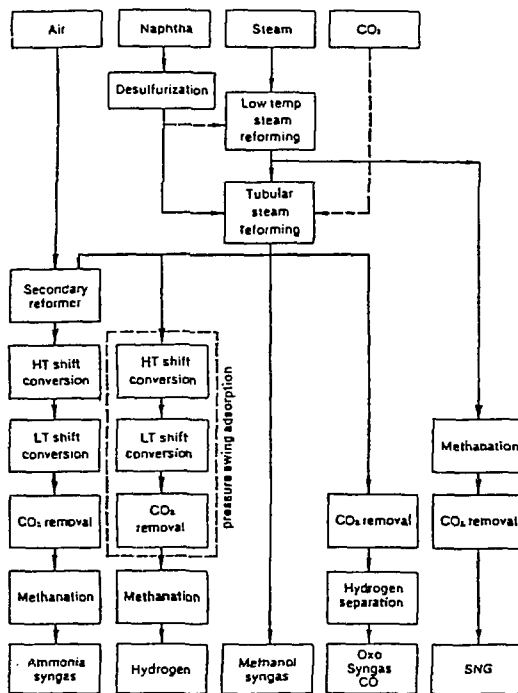


図 A-2 ナフサの水蒸気改質による合成ガス製造プロセス³²⁾

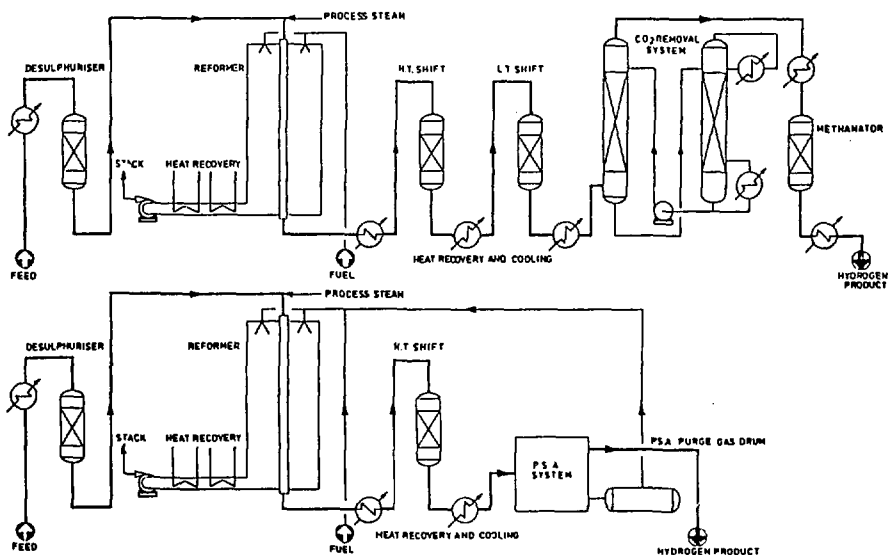


図 A-3 軽質炭化水素の水蒸気改質による水素製造プロセス⁴¹⁾

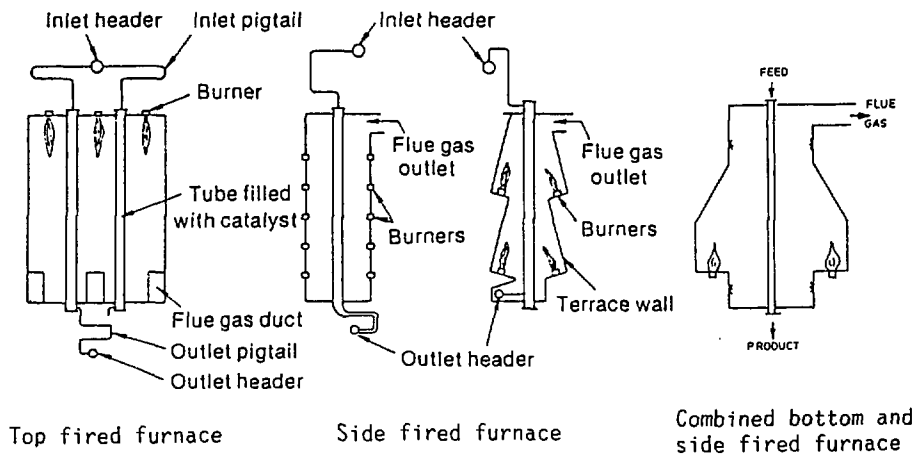


図 A-4 従来の加熱炉型水蒸気改質器のいくつかのタイプ^{32), 41)}

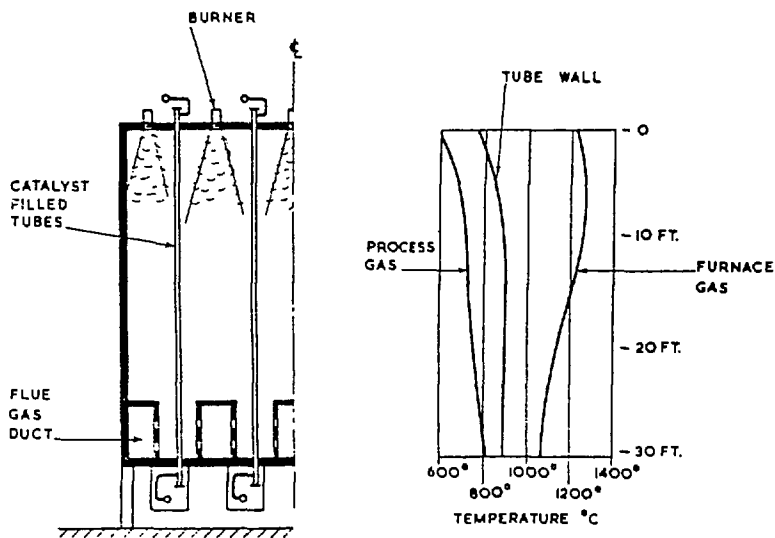


図 A-5 top fired タイプ加熱炉型改質器内の温度分布³⁸⁾