

部会報告

UDC 669.162.12.094 : 621.039.9 : 536.24 : 669.14.018.44

高温ヘリウムによるメタン水蒸気改質に関する研究*

池 上 平 治**・森 康 夫***

Methane-Steam Reformer by High Temperature Helium

Heiji Ikegami and Yasuo Mori

1. 緒 言

本報告は社団法人日本鉄鋼協会が昭和46年度に研究を実施し、その成果を内外に発表した原子力製鉄用高温熱交換器の基礎研究¹⁾²⁾に引続き、昭和47年度研究として実施した「高温ヘリウムによるメタン水蒸気改質における耐熱金属材料に関する応用研究」に関する成果報告である。

将来の製鉄技術として、原子力製鉄の構想は1960年代後半から内外で注目され、多くの技術的検討が報告されている。わが国においても、この原子力製鉄に関して通産省、原子力委員会、日本原子力産業会議、日本鉄鋼協会、日本原子力研究所などが中心となつて、活発な調査、研究が実施されて来た。とくに、昭和48年度から原子力製鉄が国家プロジェクト(通称大型プロジェクト)の一つとして取り上げられ、新設された原子力製鉄技術研究組合を中心に、高温熱交換器、耐熱材そのほかの熱利用系主要機器の研究開発が6年間の予定で開始され、各分野で数多くの有益な研究成果が報告されている。日本原子力研究所においても熱出力50MWの多目的高温ガス実験炉に関する諸研究が着実な歩みを進めている。

また、最近、欧米における高温ガス炉関係の調査を行なった日本鉄鋼協会の高温度ガス炉用熱交換器および耐熱材料に関する調査団の報告³⁾によると、諸外国とくにドイツでは活発な研究が進められており、技術的問題に関する国際協力の必要性が指摘されている。

このような情勢の中で高温熱交換器の基礎研究と同様世界に先がけて、原子力製鉄熱利用系の最重要機器である高温ヘリウムによるメタン・水蒸気改質器の研究を実施し、有意義な研究成果が得られたので、ここにその一端を紹介し、おおかたの参考に供することにした。

なお、研究は高温熱交換器の研究と同様に、日本鉄鋼協会原子力部会の熱交換器小委員会に参加した企業の共同研究という形で、石川島播磨重工業株式会社横浜技術

研究所内に据付けられた実験用装置を用いて実施された。共同研究参加企業は次の17社である。

新日本製鉄株式会社	日本鋼管株式会社
川崎製鉄株式会社	住友金属工業株式会社
株式会社神戸製鋼所	日新製鋼株式会社
大同製鋼株式会社	日立金属株式会社
太平洋金属工業株式会社	三菱重工業株式会社
川崎重工業株式会社	三井造船株式会社
日立造船株式会社	住友重機械工業株式会社
富士電機製造株式会社	株式会社日立製作所
石川島播磨重工業株式会社	

なお、47年度の研究課題としては高温ヘリウムによるメタン・水蒸気改質に関する研究以外に酸化銅による水素除去に関する研究があるが、この研究はヘリウムループとは別個の装置を用いて実施したため、本報告に記述することは割愛する。

2. 研究の概要

多目的高温ガス炉の核熱を利用して、還元炉に必要な還元ガスを製造する場合、ヘリウム加熱によるメタン・水蒸気改質に関する次のような技術的問題点を解明する必要がある。

- (1) 各作動条件下でのメタン・水蒸気改質特性
- (2) 改質器内の伝熱特性
- (3) 実際の運転条件下でのリフォーマ管の水素透過特性

(4) 計算機によるリフォーマのシミュレーション
このため、本研究ではつぎの2つの試験を実施することにした。

- (1) 実用の還元ガス成分に対する耐熱金属材料の水素透過に関する試験研究
- (2) 高温ヘリウムを加熱源とする還元ガスの製造および加熱技術に関する試験研究

リフォーマの形式は原子力製鉄用高温ガス炉から得ら

* 昭和50年6月6日 受付 (Received June 6, 1975)

** 原子力部会熱交換器小委員会委員長、日本鋼管(株)常務取締役 (Nippon Kokan K. K., 1-1-2 Marunouchi, Chiyoda-ku Tokyo 100)

*** 東京工業大学工学部機械物理工学科教授 (Tokyo Institute of Technology)

れる高温ヘリウムを加熱源としてメタン・水蒸気の改質を行なわせる場合の代表的な形式と考えられる熱交換方式を採用した。その構造は二重管形とし、外管側には混合ガス加熱用として高温ヘリウムを流し、内管側にはニッケル触媒を充てんして、ここにメタン・水蒸気の混合ガスを流し、改質反応により水素と一酸化炭素を主成分とする還元ガスを生成させる。

生成された還元ガス中の水素の一部はリフォーマの耐熱金属壁を拡散透過して、高温ヘリウム中へ移行するがその量によつては原子炉側に好ましくない影響を与える可能性がある。拡散透過する水素の量は金属壁温度、金属壁材質、金属壁厚さ、還元ガス中の水素分圧、雰囲気ガスおよび酸化などの金属壁面の状態によつて影響されることが知られている。前述(1)の試験研究は実機のリフォーマを模擬した試験用リフォーマを使用して、実際の還元ガス成分に対する水素拡散透過特性を得るために行なわれるものである。

一方、原子力製鉄の場合の還元ガス製造装置は前述のように、従来のリフォーマのような燃焼放射加熱方式とは異なり、非輻射性ガスであるヘリウムの顕熱を利用したリフォーマであるため、熱交換形式を採用する必要がある。この種のリフォーマについては世界的にもドイツのユーリッヒ原子力研究所で一部研究⁴⁾を実施している以外、ほとんど研究されておらず、リフォーマによる還元ガスの製造および加熱技術に関しては数多くの未知な技術的問題がある。このため、前述の高温ヘリウムを加熱源とする還元ガスの製造および加熱技術に関する試験

研究を実施した。

本試験研究の試験条件はメタン・水蒸気反応、水性ガス化反応に付随する炭素の析出現象および原子力製鉄に用いられる還元ガス条件を考慮して、表1のように決められた。同表からあきらかなように、還元ガスのリフォーマ出口温度は700, 800, 900°Cとし、これらの温度条件に対して原料であるメタン・水蒸気の混合比を変化させ試験し、各試験条件に対する生成ガス組成を還元ガス系の4点においてガスクロマトグラフにより測定する。また、それぞれの試験条件に対してヘリウム系のリフォーマ入口部および出口部からヘリウムガスを採取し、リフォーマ出・入口の水素濃度分析値の差から還元ガス系からリフォーマ内管を通つてヘリウム系へ拡散透過してくる水素の量を求める。水素濃度の分析には濃縮法を併用した質量分析器を採用したが、そのヘリウムガス中の水素濃度分析下限値は0.1 ppm程度である。

これらの試験研究結果から、高温ヘリウムを熱源とする二重管構造の熱交換形式リフォーマにおける還元ガスの生成条件、ガス組成、収率、メタン・水蒸気の混合比、加熱条件および水素透過量に関する基礎的な技術資料を得ることができた。

以下、研究の詳細について述べる。

3. 装 置

3.1 ループの構成および作動

ループのプロセスフローダイアグラムを図1に示す。図に示すとおり、全体は1次側(加熱側)のヘリウム系

Table 1. Methane-steam reforming test conditions.

Reduction gas temperature at the inlet (°C)	Reduction gas temperature at the outlet (°C)	Mixing ratio (steam/methane) (mol)				
450	700*	6.0	4.0	3.0	2.0	—
	800*	—	4.0	—	2.0	—
	900**	—	—	—	2.0	1.25

(Note) Pressure in the reformer is as follows

* : 3~4 kg/cm²g, ** : 2 kg/cm²g

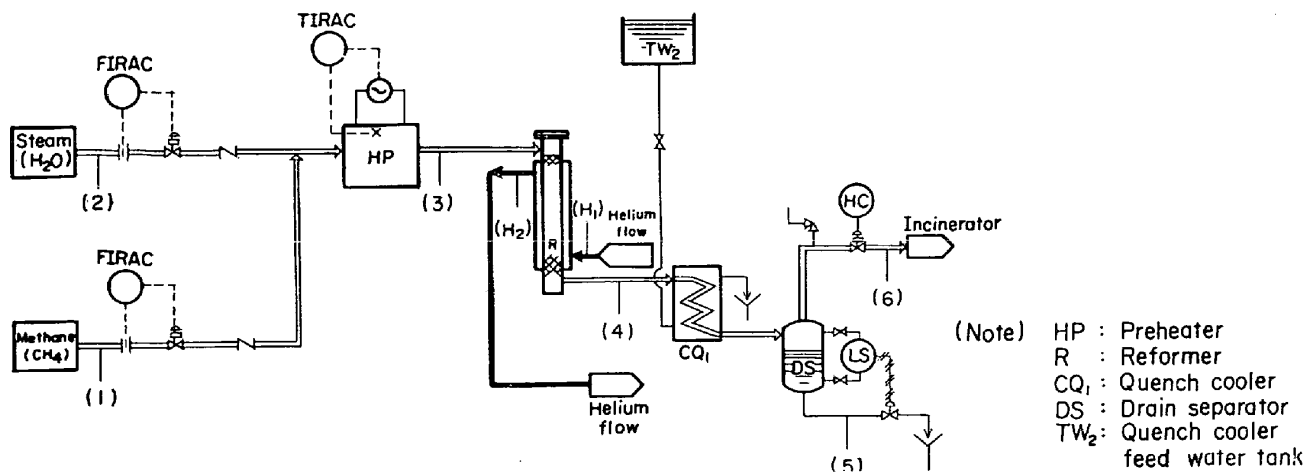


Fig. 1. Process flow diagram.

Mixing ratio of methanol-steam

Classification Item	I							
S/C	1.25							
Symbol	(1) Feed methane	(2) Feed steam	(3) Mixed gas	(4) Reaction gas	(5) Reaction gas	(6) Condensed water	(H ₁) Helium	(H ₂) Helium
H ₂ (kg-mols/hr)	—	—	—	0.2784	0.2784	—		
CO (%)	—	—	—	0.0856	0.0856	—		
CO ₂ (%)	—	—	—	0.0054	0.0054	—		
CH ₄ (%)	0.0958	—	0.0958	0.0048	0.0048	—		
Total dry gas quantity (%)	0.0958	—	0.0958	0.3742	0.3742	—		
H ₂ O (%)	—	0.1198	0.1198	0.0233	0.0094	0.0139		
Total quantity (%)	0.0958	0.1198	0.2156	0.3975	0.3836	0.0139		
Temperature (°C)	20	350	450	900	40	40	1.000	700
Pressure (kg/cm ² g)	9.0	5.0	3.00	2.00	Atmospheric pressure	2.0	6.0	6.0
Flow rate (kg/h)	1.537	2.158	3.695	3.695	3.445	0.2504	20	20
Average molecular weight	16.042	18.016	17.138	9.296	8.981	18.016	4.0	4.0

Classification Item	II							
S/C	3.0							
H ₂ (kg-mols/hr)	—	—	—	0.3601	0.3601	—		
CO (%)	—	—	—	0.0668	0.0668	—		
CO ₂ (%)	—	—	—	0.0399	0.0399	—		
CH ₄ (%)	0.1186	—	0.1186	0.0119	0.0119	—		
Total dry gas quantity (%)	0.1186	—	0.1186	0.4787	0.4787	—		
H ₂ O (%)	—	0.3558	0.3558	0.2092	0.0073	0.2019		
Total quantity (%)	0.1186	0.3558	0.4744	0.6879	0.4860	0.2019		
Temperature (°C)	20	350	450	800	40	40	1.000	600
Pressure (kg/cm ² g)	9.0	5.0	4.3	4.0	Atmospheric pressure	4.0	6.0	6.0
Flow rate (kg/h)	1.902	6.410	8.312	8.312	4.675	3.637	20	20
Average molecular weight	16.042	18.016	17.521	12.083	9.619	18.016	4.0	4.0

Fig. 1. Process flow diagram.

と2次側（被加熱側）の還元ガス系とを主系統とし、これに危険ガスパーシ用の窒素系および冷却用の水系を補助系統として構成されている。ここでは主系統についてのみ記述する。

3.1.1 仕様

ループの主要仕様はつぎのとおりである。

ヘリウム系（1次系）

最高圧力 6.0 kg/cm²g

最高温度 1000°C
最大循環量 20 kg/hr

還元ガス系 (2次系)

メタン系 最高圧力 9.0 kg/cm²g
最大流量 3.0 kg/hr

水蒸気系 最高圧力 5.5 kg/cm²g
最大流量 10 kg/hr

反応ガス系

流 体 水素および一酸化炭素を主成分とする混合ガス

最高圧力 4.0 kg/cm²g

最高温度 900°C

流 量 14.3 Nm³/hr

3.1.2 ヘリウム系

既報, 「原子力製鉄用高温熱交換器の基礎研究」¹⁾ に用いた高温ヘリウム熱交換器ループのヘリウム系をそのま

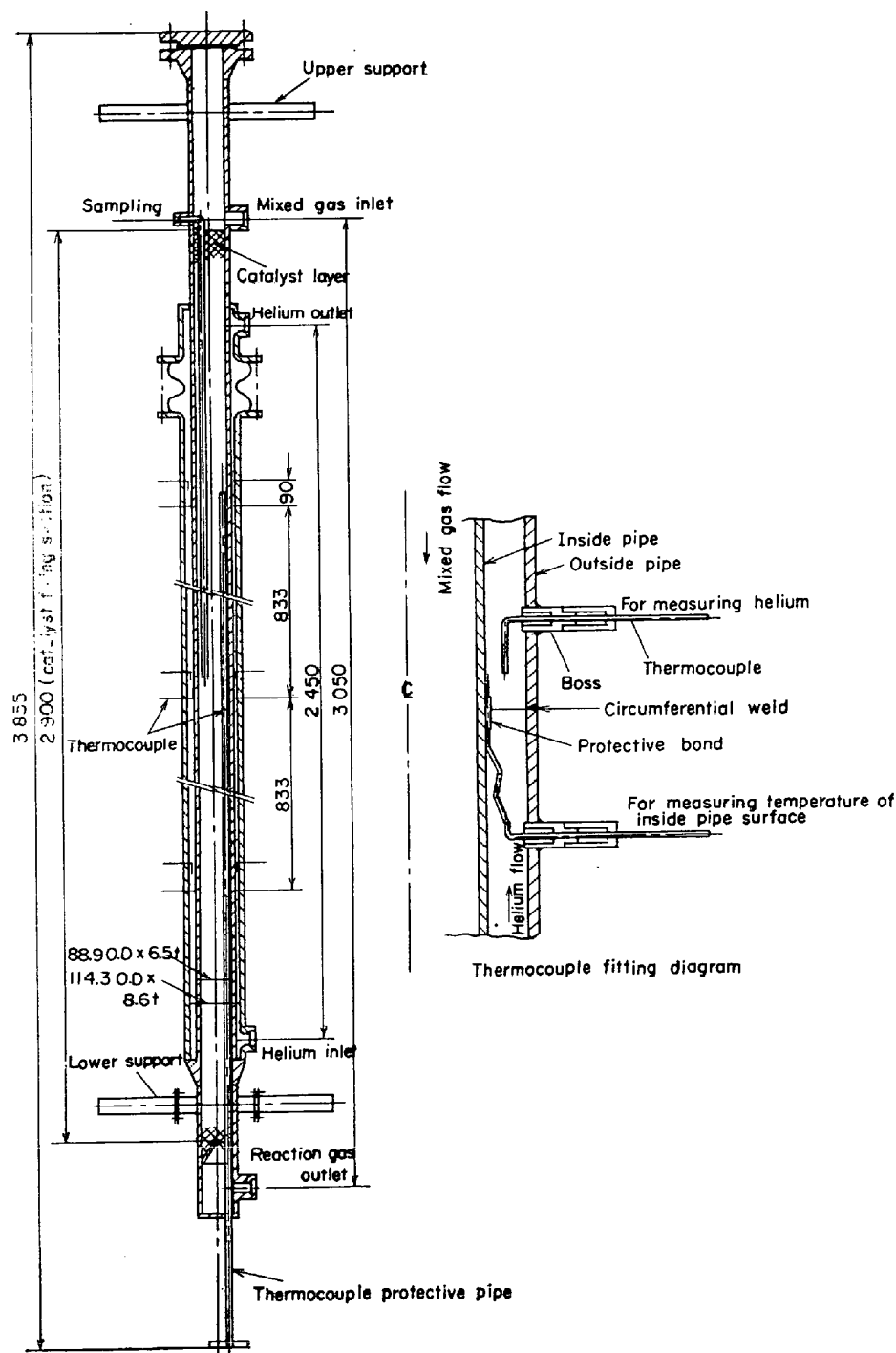


Fig. 2. Reformer arrangement.

ま使用した。ただし、使用圧力は $10/\text{cm}^2$ より $6\text{ kg}/\text{cm}^2$ にさげている。

ヘリウム系は圧縮機により循環されるヘリウムの閉じた系である。ヘリウム圧縮機により昇圧された常温ヘリウムはヘリウム加熱器（一部モリブデン・ヒータを使用）で 1000°C まで昇温され、リフォーマ外管下部に流入する。リフォーマに入つたヘリウムは、上昇しながらメタン・水蒸気改質のための熱を還元ガス系へ与えて 600°C となりリフォーマ上部から流出する。このヘリウムは、水素除去装置およびモレキュラシーブを通つて不純物を除去されたのちヘリウムクーラにより常温まで冷却され、ヘリウム圧縮機へもどる。

3.1.3 還元ガス系

還元ガス系は、原料を供給するメタン系および水蒸気系と、メタン・水蒸気の改質反応および発生ガスの処理を行なう反応ガス系から成っている。メタン系は、高圧ボンベカードルから減圧弁を通して圧力、 $9\text{ kg}/\text{cm}^2\text{g}$ のメタンを供給し流量を制御する系であり、また、水蒸気系は小形ボイラにより発生した飽和蒸気を蒸気加熱器、温度補償用ヒータにより過熱蒸気とし、圧力および流量を制御して供給する系である。過熱蒸気にするのは、メタンと混合した時にドレンが発生しないようにするためである。

メタンと水蒸気は実験ごとに異なる混合比で混合されプレヒータにより昇温されたのちリフォーマ内管上部に流入する。リフォーマにおいてメタンと水蒸気は、ニッケル触媒による触媒作用とヘリウムから与えられる熱によつて改質反応を起こしながら下降し、リフォーマ下部から流出する。反応生成ガスはリフォーマ出口で最高 900°C となる。

リフォーマを出た反応生成ガスはクエンチクーラで急冷されて常温となり、ドレンセパレータにより水分を分離されたのちシールポットを通つて焼却炉へ導かれる。

このほか、ループ全体の制御、装置の保全および運転員の安全をはかる制御計系統が設けられているが、本報告では省略する。

3.2 リフォーマ

リフォーマは本ループのテストセクションにあたる。本機は、触媒を充填した2重管の内管の上部からメタンおよび水蒸気を供給する一方、外管には加熱媒体であるヘリウムを下部から流す熱交換方式によつて所期の反応を行なわせるものである。

以下に仕様を、また図2に組立図を示す。

形 式	向流2重管形熱交換方式
設計圧力	内管 $6.5\text{ kg}/\text{cm}^2\text{g}$ (外圧) 外管 $6.5\text{ kg}/\text{cm}^2\text{g}$ (内圧)
設計温度	内管 900°C 外管 1050°C
使用時間	300 hr

流 体	内管側 還元ガス 外管側 ヘリウム
材 質	本 体 INCOLOY 800 フランジ SUS 304
触 媒	ニッケル系水蒸気・メタン改質触媒(市販品)

4. メタンの水蒸気改質試験

4.1 試験条件

鉄鉱石を還元するに適当な組成のガスを得る方法としてメタンの水蒸気改質を使う場合、次の2種のプロセスが考えられる。

(1) 水蒸気改質によつて得られたガスをいつたん冷却し、脱水、脱炭酸を行ない酸化性ガスを除去した上で再加熱し、還元炉に供給する。この場合は原料の水蒸気の使用量に制限がないため、充分過剰の水蒸気を使用することにより、鉄鉱石の還元に役立たないメタンの含有量を充分少量にすることが可能である。このため比較的低温 ($800\sim 850^\circ\text{C}$) 高圧力 ($5\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$) 以上での操業となる。

(2) 水蒸気改質によつて得られた高温ガスをその高温度を保つたまま還元炉に供給する方法で、現在工業化されているシャフト炉を使つた直接還元製鉄法であるアームコ法、ミドレックス法などはこの方法を採用している。この場合水蒸気改質反応の生成ガスはそのまま先に記した条件を満たさなければならないため、上記(1)の場合に比較し、水蒸気の使用量がきびしく制限される。したがつて原料系の流量制御に高い精度を必要とし、さらに高温 ($850\sim 900^\circ\text{C}$) 低圧力 ($1\sim 2\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$) で操業しないと、生成ガス中のメタン含有量が高くなる。又水蒸気使用量が少ない事は一方でリフォーマ内での炭素析出傾向も強くなり操業の可否は実験的に確かめる必要がある。

本研究では安定な条件として上記(1)の条件で実験を行ない、そのプロセス特性を確かめた上で、(2)の条件での運転を行ない、その可能性を確認した。また、

Table 2. Comparison of operating condition.

Item	Commertial reformer	Tested reformer
Reformer tube I. D. (mm)	90~ 200	75.9
Reformer tube length (mm)	9 000~15 000	2 450
Heat flux (kcal/m ² ·hr)	32 000~54 000	13 000~24 000
Space velocity (Nm ² H ₂ /m ³ ·hr)	1 800~ 3 000	900~ 1 600
Mass velocity (kg/m ² ·hr)	25 000~50 000	1 300~ 2 400

この運転中反応器壁を通しての水素透過量につき測定を行なった。

なお運転圧力は原子力製鉄を想定し、 $5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 程度までの圧力で試験を行なった。

なお試験装置は前述のごとく、既設のヘリウムループの容量に合わせて設計されているため、在来から使用されている商業規模の装置に比し、表2のごとくかなり小型になっている。したがってその特性はそのままでは将来建設される商用規模の装置とは若干異なるものとなっているが、その特性に合致したシミュレーションが可能である事からスケールアップした装置の性能予測は充分に可能であろう。

4.2 リフォーマの特性とシミュレーション方法

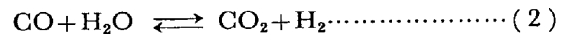
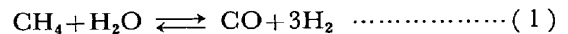
メタンの水蒸気改質反応を行なわせるに当たっては、このプロセスが2つの単位反応が同時に進行すること、その一方の化学反応速度が比較的遅く、その反応速度の定量的把握が必要であることおよび反応は全体として大きな吸熱反応であり、ガス組成の検討に当たってはリフォーマの伝熱特性が大きく影響することなどのすべてを考慮しなければならない複雑な機構を持ったプロセスで

あり、上記のごとき各要素をそれぞれ単独に取出して実験、実証することは極めて困難である。

したがって本研究では、反応速度定数及び伝熱特性の一部（これらは本研究の実測結果を検討して求める）を除き従来知られている諸特性に基づき、流通型、管型反応器として静的シミュレーション計算を行ない、その結果と実験結果とを比較検討する方法を採った。このシミュレーション計算の内容はつぎのとおりである。

(1) 化学反応

メタンの水蒸気改質反応はつぎの2反応式によって表わされる。



上記(1)式の反応は大きな吸熱反応であり、反応速度も定量的に検討する事が必要で、伝熱及び反応速度の両面からの算定が必要である。

これに比較し(2)式の反応は発熱反応であり、又(1)式の反応が進行する雰囲気では反応は速やかに進行し、ガス組成はほとんど平衡状態に一致していると考えられている。このため反応速度は(1)式の反応につ

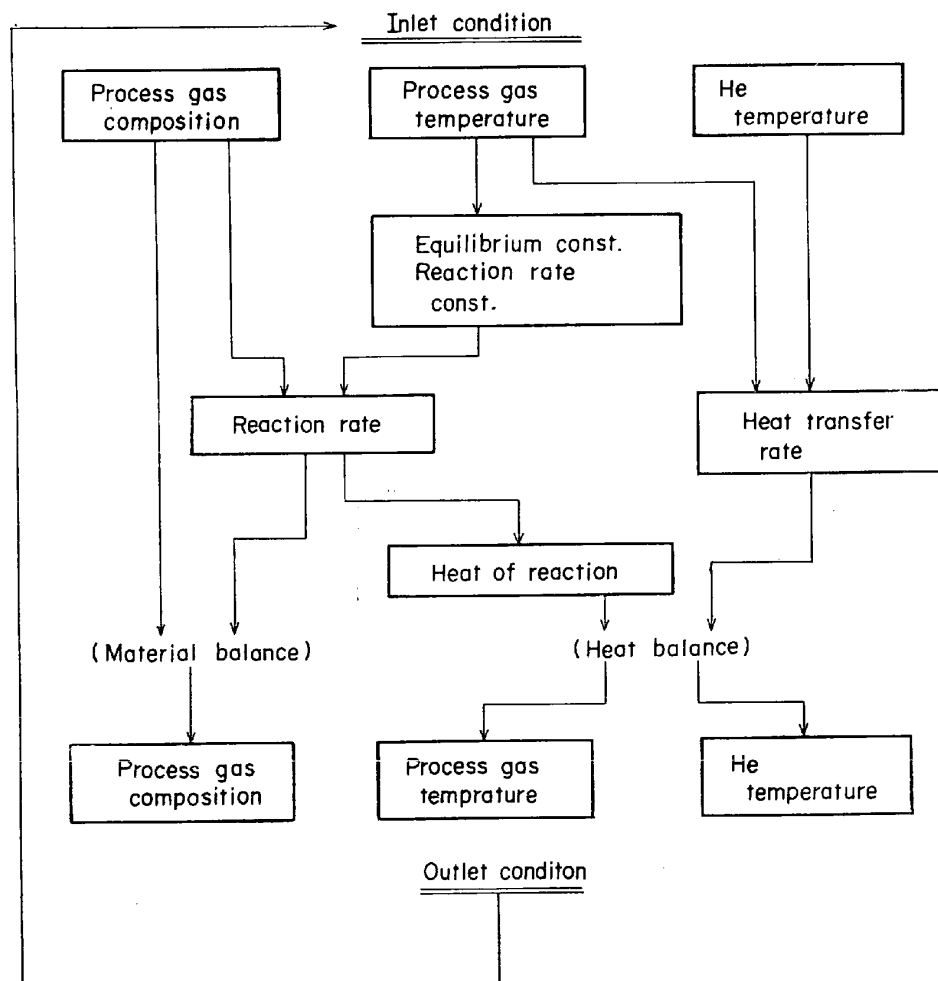


Fig. 3. Procedure for process calculation.

いてのみ次式の形で考える事とした.

$$r = k \left[P_{\text{CH}_4} - \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot k_1} \right] \dots\dots\dots (3)$$

ただし, r ; 反応速度 $\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{kg}\cdot\text{cat}\cdot\text{hr}$

P_i ; i 成分の分圧 atm

k_1 ; 反応平衡定数

k ; 反応速度定数 $\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{kg cat.}$

この k については ARRHENIUS の式が成立つものとする.

$$k = A \exp. \left[-\frac{E}{RT} \right] \dots\dots\dots (4)$$

A ; 頻度定数 $\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{atm}\cdot\text{hr}\cdot\text{kg cat}$

E ; 活性化エネルギー $\text{kcal}/\text{kg}\cdot\text{mol}$

R ; 気体定数 $\text{kcal}/\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot^\circ\text{K}$

T ; 絶対温度 $^\circ\text{K}$

なお上記中の A および E については, 実験によつて求めたリフォーマ内の温度分布及びガス組成と計算値とが一致するように求めた. なお, リフォーマ内のプロセス計算については図3のような方法を用いた.

(2) 伝 熱

He ガスから反応ガスへの熱伝達機構は図4に示す通りで, それぞれはよく知られている伝熱計算式を使用した. ただし, 触媒層内の熱伝達については図4に示したとおり輻射を考慮したつぎの近似式を使用した.

$$H_c = 1.25 \left\{ \frac{k_g}{D_p} (2.58 \cdot Re_p^{1/3} \cdot Pr^{1/3} \right.$$

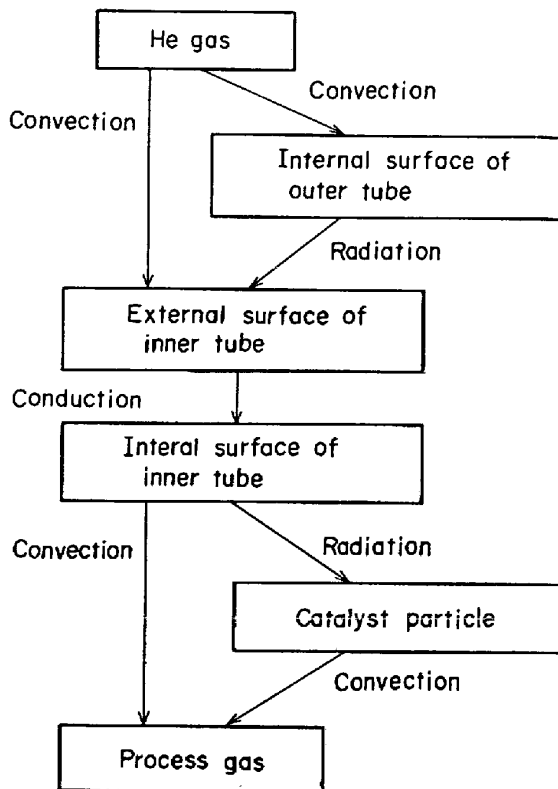


Fig. 4. Heat transfer mechanisms.

$$+ 0.094 \cdot Re_p^{0.8} \cdot Pr^{0.4} + 0.08 \left(\frac{T_c + 273}{100} \right)^3 \} \dots\dots\dots (5)$$

但し H_c ; 熱伝達係数 $\text{kcal}/\text{m}^2\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$

k_g ; プロセスガス熱伝導度 $\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$

D_p ; 触媒粒子相当直径 m

Re_p ; 粒子径基準レイノルズ数

T_c ; プロセスガス温度

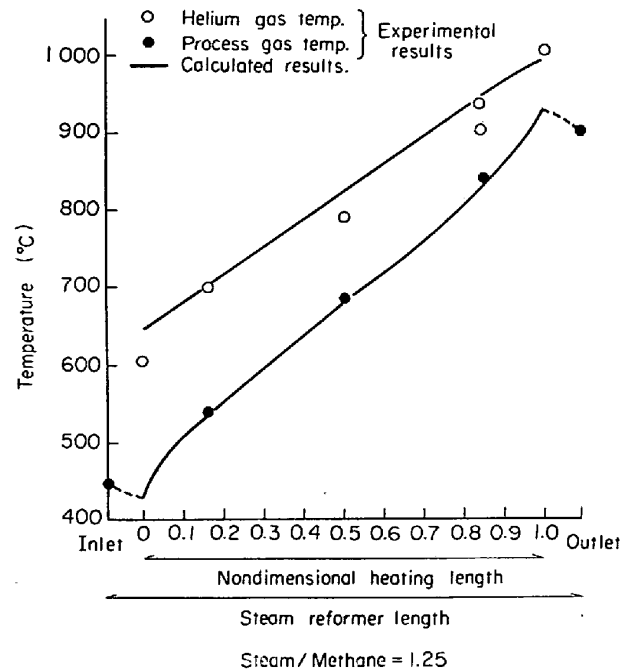


Fig. 5. Temperature distribution of steam reformer (Case 2).

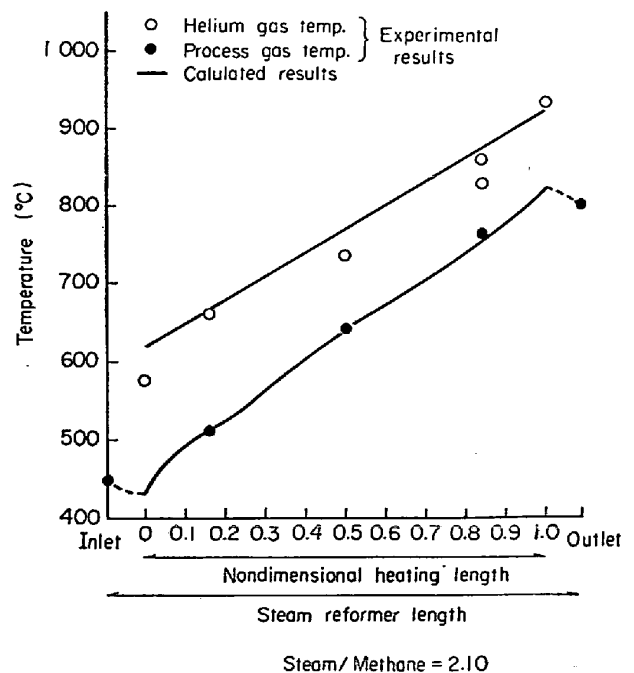


Fig. 6. Temperature distribution of steam reformer (Case 3).

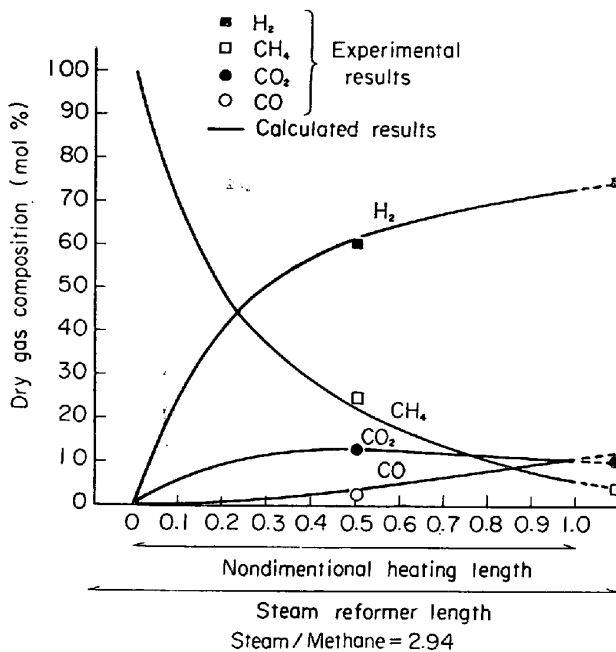


Fig. 7. Dry gas composition of steam reformer (Case 1).

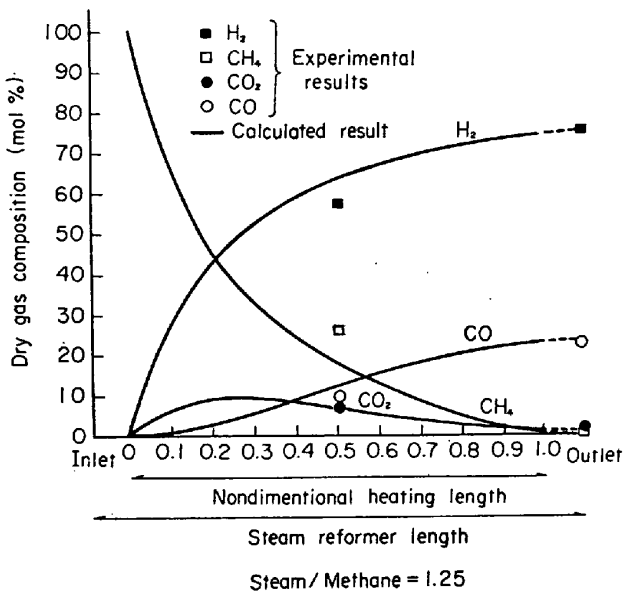


Fig. 8. Dry gas composition of steam reformer (Case 2).

(3) 計算手順

触媒層中熱伝達の存在する部分のみについて、その全長を 100~200 等分し、その微小区間ごとに、その入口条件から区間内の変化量を求め、その値を使つてつぎの区間の入口条件を求める。これを順次全長にわたつて計算する事で、温度、圧力、ガス組成などを全長にわたつて求める。

(4) 計算結果

上記の方法により計算した結果を実験結果と対比して

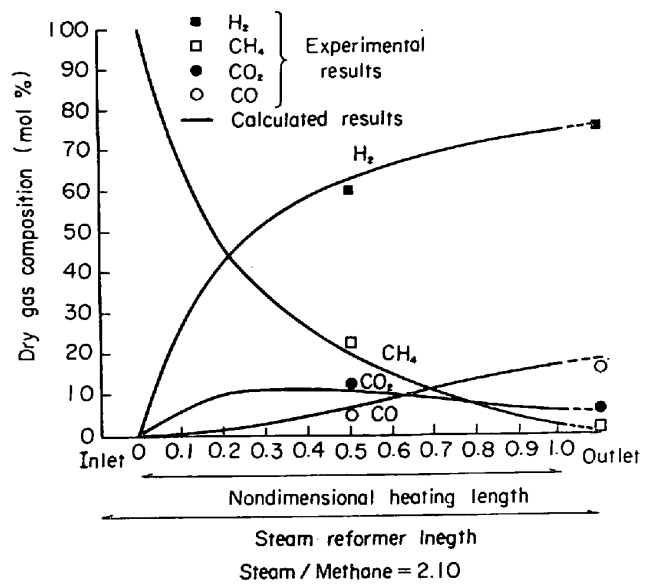


Fig. 9. Dry gas composition of steam reformer (Case 3).

図 5 ~ 図 9 に示した。

4.3 試験結果および考察

4.3.1 試験結果

試験のための運転は前後 3 回延べ 10 日間行なわれ、その最終段階でスチーム/メタンの比を 1.25 まで低下した試験を行なった。その運転成績の 2, 3 の例を表 3 に示す。

またこの運転の最終段階ではリフォーマ内で炭素の析出を生じていないかをつぎの 3 方法によつて検知したがいずれの方法によつても炭素析出の徴候は見られなかった。

- (1) ガスの分析値が、理論的物質収支とずれていないか
- (2) リフォーマの圧力損失に増加傾向がないか
- (3) リフォーマ出口ガス中に炭素が見られないか

4.3.2 試験結果とシミュレーション計算との比較

シミュレーション計算の内容は前述のとおりであるが計算に使用する特性値の中で未知の値は上記試験結果に基づいて、下記のとおり決定した。

(1) 金属壁の輻射率

ヘリウムと還元ガスとの温度条件を参考に検討し、0.8 に決定した。

(2) 反応速度定数

反応速度定数は Arrhenius の式が成立つとしているので同式中の頻度定数及び活性化エネルギーを決める事になるが、この値はガス分析値及び温度分布を勘案して次の値に決定した。

頻度定数 A ; $1190 \text{ kg} \cdot \text{mol} / \text{atm} \cdot \text{hr} (\text{kg} \cdot \text{cat})$

活性化エネルギー; $17300 \text{ kcal/kg} \cdot \text{mol}$

この特性値を使い、リフォーマの伝熱部分について、

Table 3. Example of experimental results.

Test No.				Case 1	Case 2	Case 3
Reducing gas side	Methane	Flow rate	kg/hr	2.31	3.18	3.19
	Steam	Flow rate	kg/hr	7.64	7.50	4.50
	Reformer Inlet	Temp. Press	°C kg/cm ² ·g	450 3.65	450 3.55	4.48 2.00
	Reformer outlet	Temp. Press	°C kg/cm ² ·g	700 3.45	803 3.30	900 1.80
Helium gas side	Helium	Flow rate	kg/hr	27.32	32.50	32.68
	Reformer inlet	Temp. Press	°C kg/cm ² ·g	797 5.4	934 5.2	1 007 5.00
	Reformer outlet	Temp.	°C	530	574	603
Reducing gas side temp.		Upper	°C	475	512	542
		Middle		590	643	687
		Lower		681	767	842
		Outlet		700	800	901
Reformer tube temp.		Upper	{ A B °C	537	580	617
		Middle		635	697	746
		Lower		640	670	724
				731	840	915
Helium gas side		Upper	{ A B °C	600	660	698
		Middle		664	735	790
		Lower		725	830	902
				748	860	935
Steam / Methane			mol/mol	2.94	2.10	1.25
Reformer (middle)	Dry gas composition	H ₂	mol%	60.2	59.8	57.6
		CO		2.74	4.49	9.17
		CO ₂		12.3	12.2	7.75
		CH ₄		24.7	23.5	25.5
	H ₂ O		mol%	89.50	55.51	28.36
Reformer (outlet)	Dry gas composition	H ₂	mol%	75.1	75.8	75.2
		CO		10.7	16.1	22.6
		CO ₂		10.5	6.99	1.63
		CH ₄		3.79	1.11	0.56
	H ₂ O		mol%	41.77	20.74	5.13

(伝熱部分の両側各 225 mm における変化は計算外) 計算したヘリウムおよび反応ガスの温度分布と実測値との比較を図 5～図 6 反応ガス組成変化と実測分析値との比較を図 7～図 9 に示した。

計算値と実測値との差は、通常の測定誤差以外につぎの理由によると思われる。

(1) ヘリウム出入口温度

リフォーマの上下には、その本体の支持、触媒層の余裕、触媒充填のための蓋など、余分な表面があるため、この部分からの熱損失が、出入口配管の熱損失に

加わって He に余分の温度降下を生じているものと考えられる (He の出入口温度計はそれぞれリフォーマに接続している配管上に設置してある)

(2) ヘリウム中央温度

ヘリウム側の熱伝達が、下部 (高温部) では助走区間などの問題により実際のヘリウム温度は計算値に比べ中だるみの形になったと考えられる。

(3) 還元ガス出入口温度

ヘリウム出入口温度の項で記したと同じ理由により還元ガスの流れに沿って計算外の温度降下を生じて

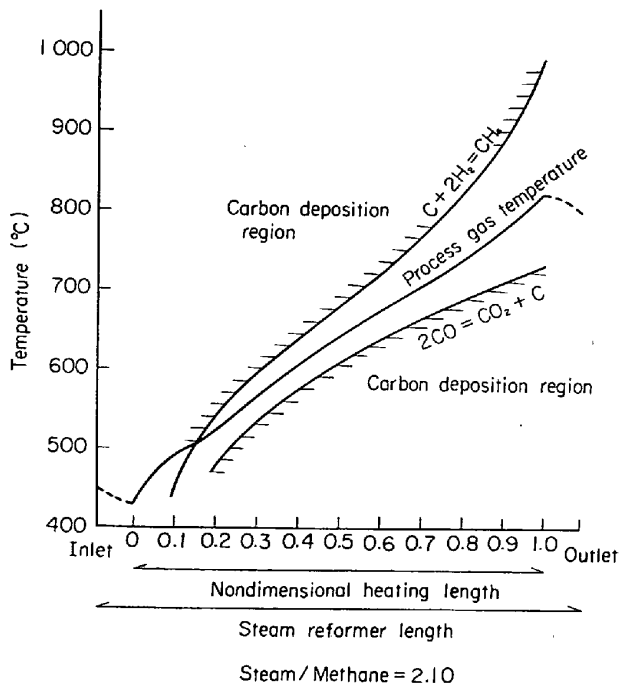


Fig. 10. Carbon deposition of steam reformer (Case 2).

いると考えられる。

(4) 中点のガス組成

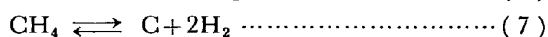
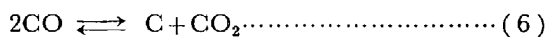
ガスを抽出する管がリフォーマの上部（上流側）から挿入され、その附近のガス流速は速くなる傾向があるため、多少上流側のガス組成を示すと考えられる。

以上のごとき諸原因を考えると、計算結果と実験結果とはよく一致していると考えられ、このシミュレーション計算法は商用プラントにもほぼ適用可能であろう。

4-3-3 炭素析出に対する検討

前記のごときシミュレーション計算結果がほぼ実測値に近いと考えられるので、この計算結果から、炭素析出の条件を検討した。

リフォーマ内でのカーボン析出は次の2つの反応によって生じる。



上記の反応はその平衡関係から前者は低温、後者は高温程、炭素析出側に進行し、各ガス組成についてその限界温度が算出可能である。

シミュレーション計算の結果得られたガス組成から上記2つの反応の起こる限界温度を求め、これをプロットしたのが図10及び図11である。

図10においてはスチーム/メタン比が2.1の場合で運転温度は常に炭素析出を生じない範囲にある。これに対し図11においてはスチーム/メタン比が1.25と極めて小さく、化学平衡的には、ガス温度750°C以下でメタンの分解による炭素析出を起こす範囲にあることが判

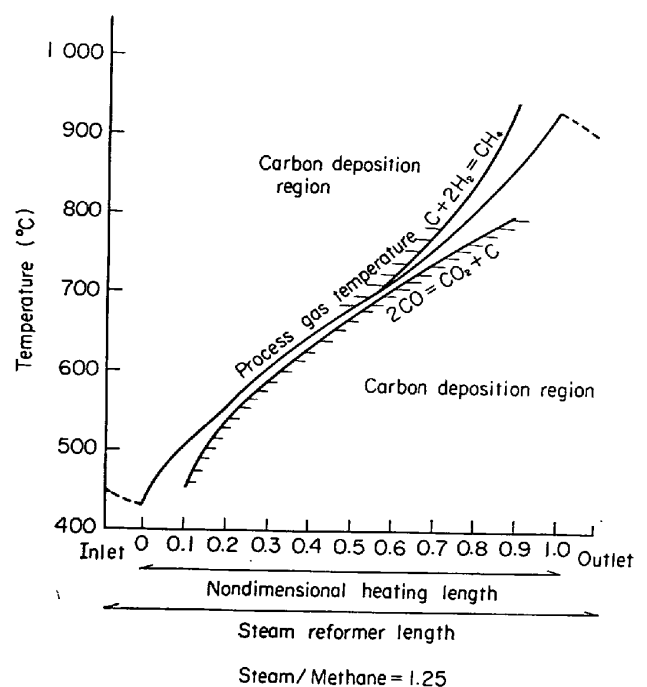


Fig. 11. Carbon deposition of steam reformer (Case 3).

る。これに対し実際の運転では、前記のごとき炭素析出の徴候は全く見られなかった。これはメタンの分解反応が極めて遅く、炭素の析出量が極めて少なかったか又は小量析出した炭素も直ちにスチーム又は炭酸ガスと反応して消滅したものと考えられる。ただし炭素析出の検出は前述のごとき直接的でなく、又触媒粒内で微量の炭素生成があつても検出できない場合もあるのでさらに慎重な試験は必要であるが、上記のごとき少量のスチームでも運転し得る可能性があることは確認された。

5. リフォーマ管の水素透過試験

5-1 研究の概要

46年度研究において、二重管構造（管内にヘリウムガス、管外に水素ガス又は還元ガスを模擬した混合ガスを流す形式）の高温熱交換器（管材質はIncoloy 800とInconel 600）を用いて水素透過試験を行なった結果、耐熱金属材料の水素透過特性は水素中に含まれるほかのガス成分、特にCOによつて影響されることが明らかになり、このため実用の還元ガス成分に対する耐熱金属材料の水素透過特性を把握することが必要になった。

47年度の研究では、高温ガス炉の核熱を利用してメタンの水蒸気改質を行ない、還元ガスを製造する場合の基本的な構造例と考えられる2重管構造（管内に還元ガス管外に高温ヘリウムガス）のリフォーマに関して実際の運転条件下での水素透過特性試験を行なった。このようなリフォーマを用いた試験ではリフォーマ管壁の温度分布、生成ガスの濃度分布、内外金属壁表面の状態など

がりフォーマ管の水素透過特性に影響を与えることが考えられる。

水素透過試験では改質用の触媒を充填したリフォーマ内管に一定混合割合のメタンと水蒸気の原料ガスを流し、管外には原子炉の冷却材を模擬した電気加熱のヘリウムガスを流し、管内で発生した還元ガス中の水素ガスがリフォーマ管壁を拡散透過しヘリウム中に混入する量を測定して水素透過特性を求めた。

5.2 試験条件

リフォーマの水素透過性を調べるための、試験はメタン・水蒸気改質試験と併行して行なわれるため、試験条件はメタン・水蒸気改質試験条件の中から選ばれた。水素透過特性に影響を与える因子としてはリフォーマ管壁温度、還元ガス中の水素分圧、管材質、管肉厚、管内外表面状態などがあげられるが、この中で試験条件として変化させることができるものはリフォーマ管壁温度と還元ガス成分である。しかし、還元ガスの成分組成はメタン・水蒸気比のみならず、還元ガス温度に依存するので一応、還元ガスのリフォーマ出口温度 900°C 前後に選り、メタン・水蒸気比をほぼ 2 とし、リフォーマに入る原料ガスの温度を約 440°C 一定という条件で水素透過試験を行なった。

試験は上記試験条件におけるメタン・水蒸気改質試験に引続いて充分な定常状態を続けた後、リフォーマ管の水素透過量の測定を行なった。試験に際してはあらかじめヘリウムループ内に含まれる水素を水素除去装置を用いて充分低濃度に達するまで除去し、ループ内に含まれる水素による分析誤差を極力少なくなるよう努力した。

ヘリウムガス中の水素分析は試料ガスの濃縮法と質量分析計の組合せによる方法とヘリウムループ内への水素濃度の蓄積による方法を併用し測定した。

5.3 解析方法

前年度の水素透過試験では測定部である二重管の環状部にある水素がほとんど静止した状態で測定したため、ヘリウムの流れ方向への伝熱管の温度降下が比較的少なく、最高壁温度に対する水素透過度を用いて水素透過特性を整理すれば問題がなかった。今回の実験では、メタン・水蒸気改質器の実働条件下で水素透過実験を行なったため、前述の図 5～図 6 に示すように、リフォーマ管壁温度差が流れ方向に沿って 200～300°C もあるため、単に一定の温度に対する水素透過度で水素透過特性を表わすことは困難である。

このため、つぎのような取扱い方法によつてデータを整理した。

(1) 水素透過の活性化エネルギー

46 年度研究で得られた Incoloy 800 に対する水素透過特性から活性化エネルギーを求める (46 年度の研究結果から純水素の場合も混合ガスの場合もほぼ同じ活性化エネルギーを持っていることが明らかになっている。)

(2) リフォーマ管壁温度分布

リフォーマ管壁に取付けられている上、中、下 3 点の温度実測値から内外挿して、リフォーマのガス流れ方向の有効水素透過部における管壁温度分布を求める (図 5～図 6 参照)。

(3) リフォーマ内における水素濃度分布

リフォーマ内における生成ガス組成はリフォーマの間部と出口部においてガス分析が行なわれており、リフォーマ内の生成ガス組成に対するシミュレーション解析結果、および実測値からリフォーマ内有効水素透過部に対する水素濃度分布を求める (図 7～図 9 参照)。

(4) 水素透過量の算定式

リフォーマ管の水素透過の律速条件は高温高压条件下では拡散律速になるので、水素透過量は次式により計算できる。

$$Q = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{a}{b}\right)} \left(P_1^{\frac{1}{2}} - P_2^{\frac{1}{2}}\right) U^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_p}{RT}\right) \dots (8)$$

ただし、 Q ；水素透過量 Ncc/hr

L ；リフォーマ有効水素透過部長さ cm

a ；リフォーマ管 外径 mm

b ；リフォーマ管 内径 mm

P ；水素分圧 atm

T ；リフォーマ管壁絶対温度 °K

ΔH_p ；水素透過の活性化エネルギー cal/mol

U^0 ；定数 Ncc/cm·hr·atm $^{\frac{1}{2}}$

なお、添字 1, 2 は管内、および管外の状態を示す。

(5) リフォーマ管の水素透過度の算定

リフォーマ有効水素透過部を水素透過度の算定上、流れ方向に 8 分割した。各セクションの管壁温度、水素分圧の代表値には、リフォーマ管の壁温分布と水素濃度分布の実験結果から求めた値を用いた。また、管材 Incoloy 800 の活性化エネルギーは前年度で得られた値を用い、水素透過量の近似計算を行なった。なお、定数 U^0 はリフォーマ管の水素透過量の実測値との比較から求めた。

すなわち水素透過度 z (mm·Ncc/cm 2 ·hr·atm $^{\frac{1}{2}}$) は次式のようになる。

$$z = U^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_p}{RT}\right) \dots (9)$$

5.4 試験結果および考察

水素透過試験の計測結果の一例を表 4 に示す。

この計測データはリフォーマ出口の還元ガス温度が、800°C で水蒸気・メタン比がほぼ 2 における計測値である。リフォーマ管壁温度は上、下の計測位置で約 250°C の温度差があつたが、リフォーマ管入口、出口でのヘリウム中の水素分析値の差は非常に小さく、分析技術上測定誤差との関連でかなり困難な点があつたので、水素透過量の算定には、ヘリウム内の水素蓄積量から計算した。

Table 4. Data of hydrogen permeation test.

Helium flow rate Nm ³ /hr				178	
Reducing gas side	Reformer inlet	{ Press kg/cm ² Temp. °C	3.6 450		
	Reformer outlet	{ Press kg/cm ² Temp. °C	3.35 800		
Helium gas side	Reformer inlet	{ Press kg/cm ² Temp. °C	5.2 933		
	Reformer outlet temp. °C		578		
Reformer tube temp.	Upper °C		588		
	Middle		679		
	Lower		837		
Hydrogen permeation rate	Ncc/hr			11.49	
Reducing gas analysis	Dry gas composition	H ₃ CO ₂ CH ₄ mol%	Middle	Outlet	
			59.8	75.8	
			4.49	16.1	
			12.2	6.99	
			23.5	1.11	
	H ₂ O mol%		55.51	20.74	

Table 5. Hydrogen permeation rate and hydrogen permeability.

Item	
Hydrogen permeation rate Ncc/hr	11.49
U° $\frac{\text{Ncc}}{\text{cm} \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}^{1/2}}$	1.829
log Z	$1.262 - 3.427 \times 10^3 \cdot \frac{1}{T}$

Table 6. Comparison of hydrogen permeability.

Wall temperature	Gas	Hydrogen permeability mm·Ncc/cm ² ·hr·atm ^{1/2}		
		Pure hydrogen	Mixing gas	Reducing gas
$1/T_1 = 0.80 \times 10^{-3}$ (1/°K) (976.8°C)		1.33	0.03	0.033
$1/T_2 = 1.05 \times 10^{-3}$ (1/°K) (679.2°C)		0.185	0.004	0.0046

その結果、水素透過量は 11.49 Ncc/hr となり、前述の整理方法にしたがつて、水素透過度を求めた (表 5 参照)。

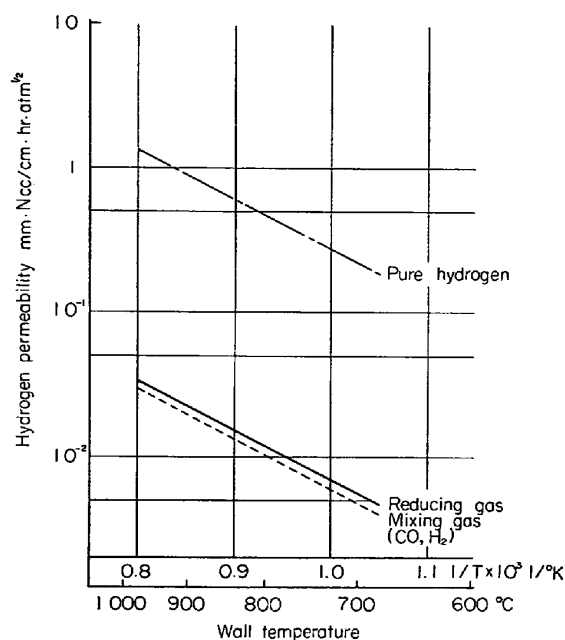


Fig. 12. Performance of hydrogen permeation through reformer tube.

この結果と前年度の水素透過試験で得られた結果を表 6、図 12 に示した。特に、図 10 から容易に判る様に実際のリフォーマの作動条件下で得られる還元ガス雰囲気に対しては前年度に試験した混合ガス（水素/一酸化炭素 = $\frac{8}{2}$ ）の水素透過特性と非常に近い興味ある結果が得られた。この結果は金属表面に形成される酸化皮膜などの影響と考えられるが、今後、さらに詳細に検討する予定である。

6. 結 言

原子力製鉄では高温ガス冷却炉の高温の熱エネルギーを利用系である還元ガス製造装置、還元鉄製造装置に有効に利用するための開発が重要な研究課題になっている。

特に、還元ガス製造装置は利用系の最重要機器であるとともに、従来の燃焼形式のリフォーマとは異なり、ヘリウムの顕熱を利用した全く新しい加熱形式に基づくリフォーマであることから、これらの技術的問題を解明するために本研究を実施した。

研究の結果は、前述のように、ヘリウム加熱によるメタン水蒸気改質の各種の作動条件下での改質特性およびメタン水蒸気改質試験時の実際の還元ガス雰囲気に対するリフォーマ管の水素透過特性が明らかになり、原子力製鉄用還元ガス製造装置の設計上、数々の貴重な設計資料が得られた。

本研究成果は今後の原子力製鉄技術の開発に不可欠の重要な基礎的資料であり、原子力製鉄の今後の発展の一助となることを切望する。

終りに、46 年度研究として既に研究を実施した 高温

熱交換器の研究に引続き、47 年度研究である 高温ヘリウムによるメタン水蒸気改質の試験研究の実験を担当された石川島播磨重工業 (株)、熱交換器小委員会、および同ワーキンググループの委員諸氏に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) 池上平治, 森 康夫: 鉄と鋼, 60(1974), p.1166

- 2) Y. MORI, H. IKEGAMI, and I. NAKADA: BNES Int. Conf. Session VIII paper 49, 1974
3) 日本鉄鋼協会: 高圧ガス炉用高温熱交換器および耐熱材料に関する調査団報告書, 1975, 3
4) R. HARTH, C. B. Von Der DECKEN, and K. FEHLHABER: BNES Int. Conf. Session VIII paper 48, 1974