

JAERI - M
90-082

高温ガス炉の核熱利用による
水蒸気改質プロセスの検討

1990年5月

竹田 武司*・田所 啓弘・安川 茂

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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。
入手の問合せは、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, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 株原子力資料サービス

高温ガス炉の核熱利用による水蒸気改質プロセスの検討

日本原子力研究所東海研究所原子炉工学部

竹田 武司*・田所 啓弘・安川 茂

(1990年4月17日受理)

本報告書は、高温ガス炉の核熱利用による水蒸気改質プロセスの低温稼働の可能性について計算コードHIGHTEXを使用して解析した研究成果をまとめたものである。

本研究においては、水蒸気改質反応と水性ガス交換反応による水素製造プロセスの熱物質収支を含めた総合的な検討を行い、その際、水素製造能力は商用規模 $20000 \text{ (Nm}^3/\text{hr})$ とした。

解析の結果、低温水蒸気改質反応において生じる製品収率の低下はプロセスガス入口圧力を下げ、スチーム・カーボン比を高くすることで補えることがわかった。

また、蒸気タービンの抽気蒸気を利用して原料ガスを予熱する水素製造プロセスの核熱熱量原単位及びプラント熱効率は、高温ケースに対しそれぞれ $0.91 \text{ (Mcal/Nm}^3)$, 92.4 (%), 低温ケースに対し $0.92 \text{ (Mcal/Nm}^3)$, 92.0 (%)との試算結果を得た。

A Study on Steam Reforming Process using Nuclear Heat of VHTR

Takeshi TAKEDA*, Yoshihiro TADOKORO and Shigeru YASUKAWA

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

(Received April 17, 1990)

This report describes the simulation studies on steam reforming process using nuclear heat of Very High Temperature gas -- cooled Reactor (VHTR) with the computer code HIGHTEX to investigate a possibility of steam reforming with rather lower temperature.

The heat and mass balances of hydrogen production process through steam reforming and water gas shift reaction are studied for commercial scale production capacity 20000 Nm³/hr.

For obtaining a similar level of hydrogen production yield as attained in higher temperature operation both lowering process gas inlet pressure and highering steam to carbon ratio are necessary in lower temperature steam reforming reaction.

Input nuclear heat per unit hydrogen production and plant thermal efficiency, for hydrogen production process which reheats raw material gases using the sampling steam from steam turbin, are evaluated to be 0.91 Mcal/Nm³, 92.4 % respectively for the higher temperature case, while for the lower temperature case 0.92 Mcal/Nm³, 92.0 %.

Keywords: Simulation Study, Steam Reforming Process, VHTR, HIGHTEX, Hydrogen Production, Water Gas Shift Reaction, Plant Thermal Efficiency

* Tokai University

目 次

1. はじめに	1
2. 水蒸気改質反応	2
3. 熱交換器型水蒸気改質器	3
3.1 前提条件	3
3.1.1 構 造	3
3.1.2 プロセス条件	3
3.2 プロセス条件の選定	4
3.3 伝熱流動特性	5
3.3.1 基本的な特性	5
3.3.2 物 性 値	7
4. 水素製造プロセス	26
4.1 候補水素製造プロセス構成	26
4.1.1 前提条件	26
4.1.2 特 徵	26
4.2 物質収支	27
4.2.1 前提条件	27
4.2.2 解析結果	27
4.3 热 収 支	28
4.3.1 前提条件	28
4.3.2 解析結果	29
4.4 最適水素製造プロセスの選定	30
5. ま と め	38
謝 辞	38
参考文献	39
付 錄 HIGHTEXの入力形式	40

Contents

1. Introduction	1
2. Steam Reforming Reaction	2
3. Heat-Exchanger Type Steam Reformer	3
3.1 Data Assumptions	3
3.1.1 Structure	3
3.1.2 Process Conditions	3
3.2 Determination as Process Conditions	4
3.3 Characteristics of Heat Transfer and Fluid Dynamics	5
3.3.1 Fundamental Characteristics	5
3.3.2 Material Values	7
4. Hydrogen Production Process	26
4.1 Components of Alternative Hydrogen Production Process	26
4.1.1 Data Assumptions	26
4.1.2 Features	26
4.2 Mass Balance	27
4.2.1 Data Assumptions	27
4.2.2 Results of Analyses	27
4.3 Heat Balance	28
4.3.1 Data Assumptions	28
4.3.2 Results of Analyses	29
4.4 Determination as Optimized Hydrogen Production Process	30
5. Conclusion	38
Acknowledgement	38
References	39
Appendix Input Style on HIGTEX	40

1. はじめに

エネルギー源の多様化、地球環境保護の観点より電力以外へも原子力エネルギー利用の拡大を図ることは重要であり、その有望な核熱利用系として天然ガスの水蒸気改質、水からの水素製造等がある。

中でも、水蒸気改質プロセスは化石燃料利用において既に商用ベースで稼働しているプロセスである。

核熱利用を行う場合において原子炉との重要な接合部となる熱交換器型水蒸気改質器は、我が国では通商産業省工業技術院の大型プロジェクトの一つである「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」¹⁾として、また西独では EVA-ADAM（水蒸気改質とメタネーション反応の組合せサイクル）システム²⁾としてテストプラント迄の試験研究を良好な成果を得て既に終了しており、日本原子力研究所・大洗研究所で建設される出力 30 (MW)、原子炉出口冷却材ヘリウム温度 850 ~ 950 (°C) の高温工学試験研究炉 (HTTR) の熱利用系のモデルプラントの候補プロセスとして有望である。

核熱利用ヘリウムガス加熱法（加圧された高温ガスの対流伝熱による加熱）と、燃焼ガス加熱法（従来のバーナーからの輻射伝熱による加熱）を比較すると、前者は後者に比べて著しく装置規模が小さくなると共に、ヘリウムガスの圧力を適切に選ぶことにより伝熱管の肉厚を薄くすることが可能で、かつ、バーナー操作が不要となることで運転操作が簡略化されるが、一方、高温ガス炉から供給されるヘリウム温度の制約から有効利用温度差は最大 200 (°C) までしかそれない。

本研究では、高温ガス炉の核熱利用による水蒸気改質プロセスにおいて製品収率は低くなるものの一方では構造上の要求が緩和され核熱利用の実現性が高くなる低温稼働の可能性について計算コード HIGHTEX (核熱利用メタン・スチーム改質器特性解析コード)³⁾を使用して解析した。

解析の対象は、水蒸気改質反応と水性ガス交換反応による合成ガス製造プロセスの中で水素製造プロセスに絞り、その際、水素製造能力は商用規模 20000 (Nm³/hr) とする。

2 章では、本研究の背景認識として水蒸気改質反応について説明する。

3 章では、高温水蒸気改質反応の製品収率に相当するプロセス条件を低温水蒸気改質反応条件下で選定し、高温ケース、低温ケースそれぞれについてオリフィスバッフル方式の採用を含めた熱交換器型水蒸気改質器の伝熱流動特性を明らかにする。

4 章では、プロセス全体を考慮し、水蒸気改質器を組み込んだ水素製造プロセスの熱物質収支を含めた総合的な検討を行う。

なお、本報告書では最近その概念が提案された膜分離を応用する水蒸気改質プロセス⁴⁾は取り扱っていない。

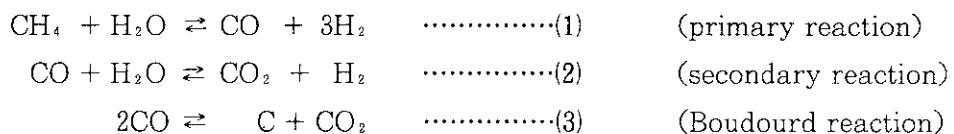
2. 水蒸気改質反応

水蒸気によるメタンの改質反応では以下に示す三つの反応が不均一 Ni 触媒で主として同時に進行し、カーボン析出に係わる反応(3)は通常の工業的操作条件では非常に小さく無視できる。

そこで、原子炉との重要な接合部となる熱交換器型水蒸気改質器内で水蒸気改質反応(1)及び水性ガス交換反応(2)により水素と一酸化炭素を主成分とする製品ガスを生成させる。

反応(1)は大きな吸熱反応（標準反応熱 $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} \text{ at } 298 = -49.271 \text{ (kcal/mol)}$ ）であり、反応(2)は500 (°C) 以上の範囲で速やかに平衡状態へ達する発熱反応（標準反応熱 $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} \text{ at } 298 = 9.840 \text{ (kcal/mol)}$ ）である。

したがって、反応(1), (2)全体として吸熱反応になり大量の熱を外部から供給する必要があり、その熱源として高温ガス炉の2次冷却材ヘリウムの顯熱を利用する。



3. 热交換器型水蒸気改質器

3.1 前提条件

3.1.1 構造

熱交換器型水蒸気改質器の構造を示した Fig. 3.1においてプロセスガスは N 1に入り、N 2から出る。一方、ヘリウムガスは N 3に入り、N 4から出る。

反応管の断面図を示した Fig. 3.2において反応管の配列は 80 (mm) の 3 角ピッチである。

ここで、水蒸気改質器は複数本の同一の反応管から構成され、解析の対象は反応管 1 本でありその構造を Fig. 3.3 に示す。

反応管の構造は single tube 型であり、a は伝熱管内径 50 (mm), b は伝熱管外径 60 (mm) である。

また、本研究では気体が液体に比べて熱伝達係数が小さく、伝熱を促進するためにオリフィスバッフル方式を採用し、c はオリフィスバッフル孔径 72 (mm), d はオリフィスバッフル間隔 200 (mm), e は反応管 1 本の等価直径 84 (mm) でありヘリウムガスの流量を均一と仮定し Fig. 3.3 に示す正 6 角形の等価面積より求めている。

Fig. 3.4 は流れの方向を矢印で示した反応管 1 本に対する伝熱モデルであり、流路 2 には Ni 触媒を充填したメタン、水蒸気の混合ガスが流れ、流路 1 にはヘリウムガスが流れる。

3.1.2 プロセス条件

水素製造能力が商用規模 20000 (Nm^3/hr) の水蒸気改質プロセスを解析対象とする。

ここで、水蒸気改質反応において製品ガス組成、量等に影響を及ぼすプロセス条件はル・シャトリエの平衡移動則より、温度、圧力、供給量であり解析の際、以下の 3 種類のパラメータを変化させる。

- (イ) ヘリウムガスの入口温度 (T_{in})
- (ロ) プロセスガスの入口圧力 (P_{in})
- (ハ) 水蒸気供給量 (kmol/hr) とメタン供給量 (kmol/hr) の比であるスチーム・カーボン比 (S/C)

プロセスガス入口圧力は、通常の水素製造プロセスを考慮し 2.5 (MPa) を基準にとり、触媒充填層圧力損失は、触媒充填層の反応性を考慮し 0.3 (MPa) 以内、さらに、触媒充填層高さを 10 (m) 以内、空隙率 0.5 とする⁵⁾。

なお、触媒は直径及び高さの等しい中空円筒型であり球相当径が約 11 (mm) であるラシヒリング (rashig-ring) を用いる⁶⁾。

つぎに、スチーム・カーボン比は、触媒上でカーボン析出を防ぐために理論必要量よりも多量のスチームを必要とすることと、スチームの量を多くすることはその予熱に核熱エネルギーを余計に供給しなければならないことを考え併せて 3 ~ 5 の範囲に収める。

また、高温工学試験研究炉（HTTR）の出口冷却材温度が初期目標で 850 (°C)，最終目標で 950 (°C) であることからヘリウムガス入口温度を高温水蒸気改質反応として 880 (°C)，低温水蒸気改質反応として 780 (°C) に設定し，高温ガス炉，中間熱交換器，水蒸気改質器の温度レベルを Fig. 3.5 に示す。

ここで、略号の VHTR は高温ガス炉（Very High Temperature gas-cooled Reactor），IHX は中間熱交換器（Intermediate Heat Exchanger），SR は水蒸気改質器（Steam Reformer）を指している。

Table 3.1 の水蒸気改質プロセス条件はこれらの前提条件を満足している⁷⁾。

なお、核熱利用率は中間熱交換器内の熱量に対する水蒸気改質器内の熱量で定義し、式 (3.1.1)，(3.1.2) に示した Fig. 3.5 に基づくケース 1，ケース 4 の核熱利用率の計算例から、高温ガス炉のヘリウムガス出口温度の低下は核熱利用率の低下をもたらしている。

$$\begin{aligned} \text{(ケース 1) 核熱利用率} &= (880.0 - 708.2) / [(940 - 395) + (900 - 290)] / 2] \cdot 100 \\ &= 29.7 (\%) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad (3.1.1)$$

$$\begin{aligned} \text{(ケース 4) 核熱利用率} &= (780.0 - 642.6) / [(840 - 395) + (800 - 290)] / 2] \cdot 100 \\ &= 28.7 (\%) \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad (3.1.2)$$

3.2 プロセス条件の選定

水蒸気改質反応温度が 880 (°C) から 780 (°C) まで 100 (°C) 低下することによって製品収率は低下するものの一方では構造上の要求が緩和され核熱利用の実現性が高くなる。

また、ル・シャトリエの平衡移動則より、ヘリウムガス入口温度を高くし、プロセスガス入口圧力を下げ、スチーム・カーボン比を高くすることで水素と一酸化炭素を主成分とする製品ガス収率を高くすることができ、同一の反応条件で残メタン量を減少させることができる。

そこで、高温水蒸気改質反応（ケース 1）の製品収率に相当するプロセス条件を低温水蒸気改質反応（ケース 2, 3, 4）条件下でメタン量と残メタン量から選定する。

各ケースのメタン供給量 (kmol/hr)，残メタン量 (dry mol %) を水蒸気供給量 (kmol/hr) 及びプロセスガス出口圧力 (MPa) と併せて示した Fig. 3.6 から、高温水蒸気改質反応の製品収率に相当するプロセス条件としてメタン供給量がケース 1 にほぼ等しく、メタンのドライモル分率がケース 1 の 7.0 (dry mol %) に相当するプロセスガス入口圧力 1.57 (MPa)，スチーム・カーボン比 5 のケース 4 を選定し、以後、高温ケースはケース 1，低温ケースはケース 4 を指すものとする。

ここで、パラメータサーベイより製品収率を高めるプロセス条件が残メタン量を減少させるプロセス条件と等価であることを以下に示す。

その際、反応管の本数、触媒充填層の高さ並びにヘリウム流量はケース 1 と同様にし、さらに、S/Cにおいてはメタン供給量を 295 (kmol/hr) に固定し、各パラメータの適用範囲は、 $780 \leq T_{in}$ (°C) ≤ 880 , $1.57 \leq P_{in}$ (MPa) ≤ 2.55 , $3 \leq S/C \leq 5$ とする。

- (1) P_{in} と S/C を一定にして、 T_{in} を変化させた時の製品ガスの組成変化を Fig. 3.7 に示す。
この時の P_{in} は 2.55 (MPa), S/C は 3 である。
この図から、 T_{in} を上げることにより、水素の収率が高くなることがわかる。

(2) T_{in} と S/C を一定にして、 P_{in} を変化させた時の製品ガスの組成変化を Fig. 3.8 に示す。
この時の T_{in} は 880 ($^{\circ}\text{C}$), S/C は 3 である。
この図から、 P_{in} を下げることにより、水素の収率が高くなることがわかる。

(3) T_{in} と P_{in} を一定にして、 S/C を変化させた時の製品ガスの組成変化を Fig. 3.9 に示す。
この時の T_{in} は 880 ($^{\circ}\text{C}$), P_{in} は 2.55 (MPa) である。
この図から、 S/C を高くすると水素と炭酸ガスの収率は高くなり、一方、メタンと一酸化炭素の収率は低くなることがわかる。

(4) T_{in} と P_{in} を一定にして、 S/C を変化させた時のメタン供給量 (kmol/hr) 当りの製品ガス量 (kmol/hr) の変化を Fig. 3.10 に示す。

ここで、供給流中の CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O の各モル数を f_1 , f_2 , f_3 , f_4 , f_5 とし、反応(1)における改質反応率を X_1 , 反応(2)における水性ガス交換反応率を X_2 , 供給流中の全モル数を F とすると、化学量論に基づく物質収支を各成分に対して示した Table 3.2 により水蒸気改質器における反応後の全モル数は $(1 + 2X_1) F$ となり一酸化炭素のモル分率を Y_2 , 水素のモル分率を Y_4 とするとメタン供給量 (kmol/hr) 当りの製品ガス (水素) 量 (kmol/hr), 製品ガス (水素 + 一酸化炭素) 量 (kmol/hr) はそれぞれ式 (3.2.1), (3.2.2) で計算される。

- (5) (1)～(4)より、製品ガス収率を高めるプロセス条件は 1) T_{in} を高くし、2) P_{in} を下げ、
 3) S/C を高くすることである。

(6) P_{in} と S/C をパラメータとして、 T_{in} を変化させた時の残メタンの組成変化を Fig. 3. 11
 に示す。この時の P_{in} は 2.55 (MPa), 2.06 (MPa), 1.57 (MPa) であり、 S/C は 3,
 4, 5 である。

この図から、残メタン量を減少させるプロセス条件は製品ガス収率を高めるプロセス条件と同様 1) T_{in} を高くし、2) P_{in} を下げ、3) S/C を高くすることであり、製品ガス収率を高めることは残メタン量を減少させることと換言できる。

$$(1+2X_1) (f_1 + f_5) Y_4 \neq f_1 \quad \dots \dots \dots \quad (3.2.1)$$

$$(1+2X_1) (f_1 + f_5) (Y_2 + Y_4) / f_1 \dots \dots \dots \quad (3.2.2)$$

3.3 伝熱流動特性

3.3.1 基本的な特性

- (1) 本研究において解析の対象とする1本の反応管は、流体の保有するエンタルピーが強制対

流により移動し、伝熱管を介して熱の授受が行われるバルク領域、触媒充填物がない伝熱管外壁近傍と触媒充填物がある伝熱管内壁近傍を総称した境膜領域並びに伝熱管領域に分けられ、それぞれの領域毎に熱流束と温度の関係式が存在する。

また、ヘリウムガス流路及び触媒充填層を流れる気体の圧力は軸方向に沿って降下するが、触媒充填層では圧力損失が大きく、その影響を無視できないため、流路を軸方向に幾つかに分割し、入口圧力から分割区間の圧力損失を順次差し引くことにより軸方向の圧力分布が求められる。

さらに、水蒸気改質反応及び水性ガス交換反応に伴うモル数変化を考慮した定常時の物質収支式により触媒充填層における組成分布が求められる。

そこで、以下にヘリウムガス、伝熱管外壁並びにプロセスの温度分布、プロセスガスの圧力損失及び組成分布の特徴について述べる。

1) 軸方向のヘリウムガス温度分布、伝熱管外壁温度分布、プロセスガス温度分布をプロセスガス圧力損失と併せて高温ケース、低温ケースそれぞれについて Fig. 3. 12, Fig. 3. 13 に示す。

これらの図から、触媒充填層入口部付近のプロセスガス温度分布が平坦になっているのは、ヘリウムガスによる加熱よりも吸熱反応の方が激しく起こっているためである。

また、触媒充填層におけるプロセスガス圧力損失は高温ケース、低温ケース何れの場合も 0.11 (MPa) である。

2) 触媒充填層径方向の温度分布を軸方向をパラメータとして高温ケース、低温ケースそれぞれについて Fig. 3. 14, Fig. 3. 15 に示す。

これらの図から、バルク領域では触媒充填率が高く一様な温度分布を示し、伝熱管壁近傍では触媒充填率が低く急激な温度変化が生じている。

また、高温ケースの場合、径方向 (=0, 5/6, 5/3, 2.5 (cm)) 何れの場合も触媒充填層を通過するにつれてその温度変化は小さくなる。

3) 触媒充填層軸方向のプロセスガス組成分布を高温ケース、低温ケースそれぞれについて Fig. 3. 16, Fig. 3. 17 に示す。

これらの図から、触媒充填層を通過するにしたがってメタンのドライモル分率は指数関数的に減少し、一方、一酸化炭素及び水素のドライモル分率は増加する。

また、炭酸ガスは平衡状態に到達しているため、そのドライモル分率は触媒充填層入口部付近で飽和状態になる。

(2) 水蒸気改質反応は、単に反応熱を供給するだけでなく、プロセスガス温度を上げるための熱を与えるなければならない。

そこで、反応管の本数、触媒充填層の高さ並びにヘリウム流量はケース 1 と同様にし、3 種類のパラメータ(1)ヘリウムガスの入口温度 (Tin) (2)プロセスガスの入口圧力 (Pin) (3) スチーム・カーボン比 (S/C) のみを変化させた時の反応熱量 (HR 値)、必要熱量 (QR 値) に及ぼす影響について以下に考慮する。

ただし、S/C においてはメタン供給量を 295 (kmol/hr) に固定し、各パラメータの適用範囲は、 $780 \leq Tin (\text{ }^{\circ}\text{C}) \leq 880$, $1.57 \leq Pin (\text{ MPa }) \leq 2.55$, $3 \leq S/C \leq 5$ とする。

- 1) P_{in} と T_{in} をパラメータとして, S/C を変化させた時の HT 値 (プロセスガス温度を上昇させるための顯熱), HR 値並びに QR 値の変化を Fig. 3.18 に, HR/QR 値 (触媒充填層におけるプロセスガスに必要な熱量の中で反応熱が占める割合) の変化を Fig. 3.19 に示す。何れの場合も P_{in} は 2.55 (MPa), 2.06 (MPa), 1.57 (MPa) であり, T_{in} は 880 ($^{\circ}$ C), 780 ($^{\circ}$ C) である。Fig. 3.18 より, HT 値は P_{in} には依存せず, S/C と T_{in} に依存することは明らかである。

また, HR 値は製品ガス収率を高めるプロセス条件と同様 1) T_{in} を高くし, 2) P_{in} を下げ, 3) S/C を高くすることにより高くなり, HT 値と HR 値の和である QR 値は HR 値と同様の条件により高くなるが, P_{in} に比べて T_{in} と S/C の影響が支配的である。一方, Fig. 3.19 から HR/QR 値は T_{in} 及び S/C を高くすることにより小さくなる。この理由は, T_{in} , S/C を高くすることにより HT 値と HR 値が共に大きくなるためである。

- 2) P_{in} と S/C を一定にして, T_{in} を変化させた時の製品ガス組成, HR 値並びに QR 値の変化を Fig. 3.20 に示す。ここで, P_{in} は 2.55 (MPa) であり, S/C は 3 である。

この図から, T_{in} が 850 ($^{\circ}$ C) では, 必要熱量は反応熱の約 1.5 倍となり, プロセスガス温度を上昇させるための顯熱は, 反応熱の半分程度となる。

- 3) P_{in} と S/C をパラメータとして, T_{in} を変化させた時の単位投入熱量当りの製品ガス量, QR 値の変化を Fig. 3.21 に示す。

この時の P_{in} は 2.55 (MPa), 2.06 (MPa), 1.57 (MPa) であり, S/C は 3 と 5 である。

この図から, 単位投入熱量当りの製品ガス量は, T_{in} 及び P_{in} を下げ, S/C を低くすることにより多くなる。

ただし, A 領域は, 低温水蒸気改質反応において, プロセスガス入口圧力が 2.55 (MPa) の場合, S/C を 3 から 5 に上げても単位投入熱量当りの製品ガス量が減少せずに 0.35 (%) 増加する可能性があることを示している。

ここで, QR 値を QR とすると, 単位投入熱量 (kcal/hr) 当りの製品ガス (水素 + 一酸化炭素) 量 (kmol/hr) は, 式 (3.2.3) で計算される。なお, X_1 , f_1 , f_5 , Y_2 並びに Y_4 の定義は 3.2 節にしたがう。

$$(1+2X_1)(f_1+f_5)(Y_2+Y_4)/QR \quad \dots \dots \dots \quad (3.2.3)$$

3.3.2 物性値

ヘリウムガス流路及びプロセスガスが流れる触媒充填層では対流の時間スケールに相当する粘性力が低いため, 拡散の時間スケールに相当する慣性力が支配的になっていることが考えられる。

また, 実在気体における粘性, 熱伝導, 拡散等の輸送現象の物性値を明らかにすることは反応機構を把握する上で重要であると考えられる⁸⁾。

そこで, 粘性の効果を定性的に表わす目安となるレイノルズ数, 運動量拡散と熱拡散を相対的に表わすプラントル数並びに伝熱係数の大きさを表わす尺度となるヌセルト数を利用して, まず, レイノルズ数からプロセスガス及びヘリウムガスの流動状態を判断し, つぎに, 触媒充填層のレイノルズ数から

イノルズ数と摩擦係数の関係を明らかにすると共に、本研究において採用したオリフィスバッフルの伝熱性能をヌセルト数と熱伝達係数から評価する。

なお、ヘリウムガスから伝熱管外壁への熱伝達機構は強制対流伝熱となり、ヌセルト数はレイノルズ数とプラントル数が支配的となる。

- (1) 触媒充填層軸方向のレイノルズ数変化を高温ケース、低温ケースについて示した Fig. 3.22 から、レイノルズ数は臨界レイノルズ数 (=100) を越え、プロセスガスは渦拡散による乱流状態にある。

また、触媒充填層を通過するに従ってプロセスガス温度が上昇するため、粘性係数は大きくなり、これに伴いレイノルズ数は低くなる。

なお、プロセスガスは CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O からなる混合ガスであり、その粘性係数 (μ) は式 (3.3.1), (3.3.2) より求め、各成分の分子量はそれぞれ 16.043, 28.010, 44.010, 2.016, 18.016 とする³⁾⁹⁾¹⁰⁾。ここで、添字 i または j は各成分、y はモル分率、M は分子量を指している。

さらに、各成分の粘性係数を軸方向の分割区間をパラメータとして高温ケース、低温ケースそれぞれについて示した Table 3.3, Table 3.4 よりメタンと水素は他の成分に比べて粘性係数が小さくなる。

一方、ヘリウムガス流路軸方向のオリフィス部基準のレイノルズ数変化を高温ケース、低温ケースについて示した Fig. 3.23 から、オリフィス部基準のレイノルズ数は臨界レイノルズ数 (=6450) を越え、ヘリウムガスはプロセスガス同様乱流状態にある。

また、ヘリウムガス流路を通過するにつれてヘリウムガス温度が下降するため粘性係数は小さくなり、オリフィス部基準のレイノルズ数は高くなる¹¹⁾。

- (2) 触媒充填層のレイノルズ数 (Re_p) と摩擦係数 (f) の関係を Carman の式 (3.3.3) と Max Leva の式 (3.3.4)¹²⁾¹³⁾ について Fig. 3.24 に示し比較した。

また、レイノルズ数については両者の定義が異なっているため、後者を基準にとり前者において式 (3.3.5) とした。

ここで、 G_2 は流路 2 の流量 (kg/hr), A_2 は流路 2 の断面積 (m^2), g は重力加速度 (m/hr^2), γ は比重 (kg/m^3), e は空隙率, Δz は軸方向分割幅 ($=DL/M$), DL は反応管の長さ, M は軸方向分割幅数, D_p は触媒の代表粒径 (m), f は摩擦係数である。

この図から、レイノルズ数が高くなるにつれて粘性係数が小さくなるため摩擦係数は小さくなる。

また、Max Leva の式の方が Carman の式に比べて摩擦係数が大きくなる。

- (3) オリフィスバッフル方式を採用した時の Mueller の式に基づいた式 (3.3.6)¹²⁾について、ヘリウムガス流路のオリフィス部基準のレイノルズ数 (Re_{OR}) の関数としてヌセルト数 (Nu) を Fig. 3.25 に、熱伝達係数 (α) を Fig. 3.26 に示した。

ここで、 Nu はヌセルト数, Re_{OR} はオリフィス部基準のレイノルズ数 ($=d_o \cdot G_{av} / \mu$), G_{av} は $\{2d_h \cdot G_b + (B_s - 2d_h) G_a\} / B_s (\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$, d_o は伝熱管外径 (m), μ は粘性係数 ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{hr}$), P_i は反応管配列ピッチ (m), d_h はオリフィス孔径 (m), B_s はオリフィスバッフル間隔 (m), G_a はバッフル間部基準の質量速度 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$), G_b はオリフィス

部基準の質量速度 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$) であり、プラントル数 (Pr) は圧力 4 (MPa) において温度にほとんど依存せず 0.65 近傍の値をとることから $\text{Pr} = 0.65$ とした。

これらの図から、レイノルズ数が高くなるにつれてヌセルト数は高くなるが、一方、熱伝達係数は低くなる。

それ故に、ヘリウムガスのバルク温度が上昇すると粘性係数は大きくなり、これに伴いレイノルズ数も減少する。したがって、ヌセルト数も小さくなるが、ヌセルト数の減少よりも熱伝導率の向上が優れバルク温度の上昇に伴い熱伝達係数は大きくなる¹⁴⁾。

また、流速と熱伝達係数の関係を示した Fig. 3.27 より、流速が大きくなると熱伝達係数が大きくなるため伝熱促進効果は小さくなる。

$$\mu = \sum_{i=1}^5 \left\{ y_i \cdot \mu_i / \sum_{j=1}^5 (y_j \cdot \phi_{ij}) \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (3.3.1)$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\mu_i / \mu_j)^{0.5} \cdot (M_j / M_i)^{0.25} \right]^2}{(4/\sqrt{2}) \left[1 + (M_j / M_i) \right]} \quad \dots \dots \dots \quad (3.3.2)$$

$$\Delta P_f = 6 \cdot (G_2 / A_2)^2 \cdot f \cdot (1-e) \cdot \Delta z \cdot (10^{-4}) / (g \cdot \gamma \cdot D_p \cdot e^3) \quad \dots \dots \dots \quad (3.3.3)$$

$$\Delta P_f = 2 \cdot (G_2 / A_2)^2 \cdot f \cdot (1-e) \cdot \Delta z \cdot (10^{-4}) / (g \cdot \gamma \cdot D_p \cdot e^3) \quad \dots \dots \dots \quad (3.3.4)$$

$$f = 5 \cdot [Re_p / \{6 \cdot (1-e)\}]^{-1} + [Re_p / \{6 \cdot (1-e)\}]^{-0.1} \quad \dots \dots \dots \quad (3.3.5)$$

$$Nu (= \alpha \cdot d_0 / \lambda) = 1.17 \cdot \{(P_t - d_0) \cdot d_0 / P_t\}^{0.4} \cdot Re_{OR}^{0.6} \cdot Pr^{0.33} \quad \dots \dots \dots \quad (3.3.6)$$

Table 3.1 Comparison of parametric study

Item		CASE 1	CASE 2	CASE 3	CASE 4	
Process gas side	Feedstock flow rate (kmol/hr)	CH ₄ H ₂ O	295 885	441 1324	335 1674	297 1484
	Temperature (°C)	Inlet Outlet	503.2 829.5	502.0 728.5	502.0 729.5	502.1 726.2
	Pressure (MPa)	Inlet Outlet	2.55 2.44	2.53 2.45	2.52 2.44	1.57 1.46
	Gas composition at outlet (dry mol%)	H ₂ CO CO ₂ CH ₄	71.9 12.3 8.7 7.0	64.3 6.6 11.1 17.9	70.7 6.0 13.1 10.1	73.0 6.8 13.1 7.0
	Number of tubes		290	450	500	460
	Catalyst bed height (m)		8.4	7.1	6.5	6.6
	Steam-carbon ratio		3	3	5	5
	Helium flow rate (kmol/hr)		18273	21474	21855	21257
	Helium temperature (°C)	Inlet Outlet	880.0 708.2	779.4 638.0	779.7 639.7	780.0 642.6
	Nuclear heat utilization factor(%)		29.7	29.6	29.3	28.7

Table 3.2 Mass balance of steam reformer

Components	Moles in feed	Moles reacted by Eq.(1)	Moles reacted by Eq.(2)	Moles present
CH ₄	f ₁	X ₁ F	0	f ₁ -X ₁ F
CO	f ₂	-X ₁ F	X ₂ F	f ₂ -(X ₂ -X ₁)F
CO ₂	f ₃	0	-X ₂ F	f ₃ +X ₂ F
H ₂	f ₄	-3X ₁ F	-X ₂ F	f ₄ +(3X ₁ +X ₂)F
H ₂ O	f ₅	X ₁ F	X ₂ F	f ₅ -(X ₂ +X ₁)F

Table 3.3 Viscosity coefficient for feed gas and product gases
(higher temperature case)

Axial division	Axial length (m)	Viscosity coefficient (10^{-5} Pa·sec)				
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
1	0	2.32	-	-	-	2.86
2	0.84	2.42	3.70	3.45	1.77	3.07
3	1.68	2.54	3.89	3.64	1.86	3.30
4	2.52	2.64	4.02	3.77	1.93	3.52
5	3.36	2.70	4.11	3.87	1.98	3.66
6	4.20	2.76	4.19	3.95	2.02	3.76
7	5.04	2.80	4.26	4.03	2.05	3.85
8	5.88	2.84	4.32	4.09	2.09	3.95
9	6.72	2.88	4.37	4.14	2.10	3.99
10	7.56	2.91	4.42	4.20	2.13	4.09
11	8.40	2.94	4.46	4.24	2.15	4.15

The symbol “-” means that molar fraction for feed gas and product gases are zero.

Table 3.4 Viscosity coefficient for feed gas and product gases
(lower temperature case)

Axial division	Axial length (m)	Viscosity coefficient (10^{-5} Pa·sec)				
		CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
1	0	2.31	-	-	-	2.86
2	0.66	2.37	3.62	3.38	1.74	2.96
3	1.32	2.41	3.68	3.45	1.77	3.07
4	1.98	2.47	3.77	3.54	1.81	3.17
5	2.64	2.52	3.85	3.61	1.85	3.29
6	3.30	2.58	3.92	3.68	1.89	3.37
7	3.96	2.64	3.99	3.75	1.92	3.48
8	4.62	2.66	4.04	3.81	1.95	3.56
9	5.28	2.69	4.09	3.86	1.97	3.64
10	5.94	2.72	4.14	3.90	1.99	3.68
11	6.60	2.75	4.18	3.95	2.01	3.76

The symbol “-” means that molar fraction for feed gas and product gases are zero.

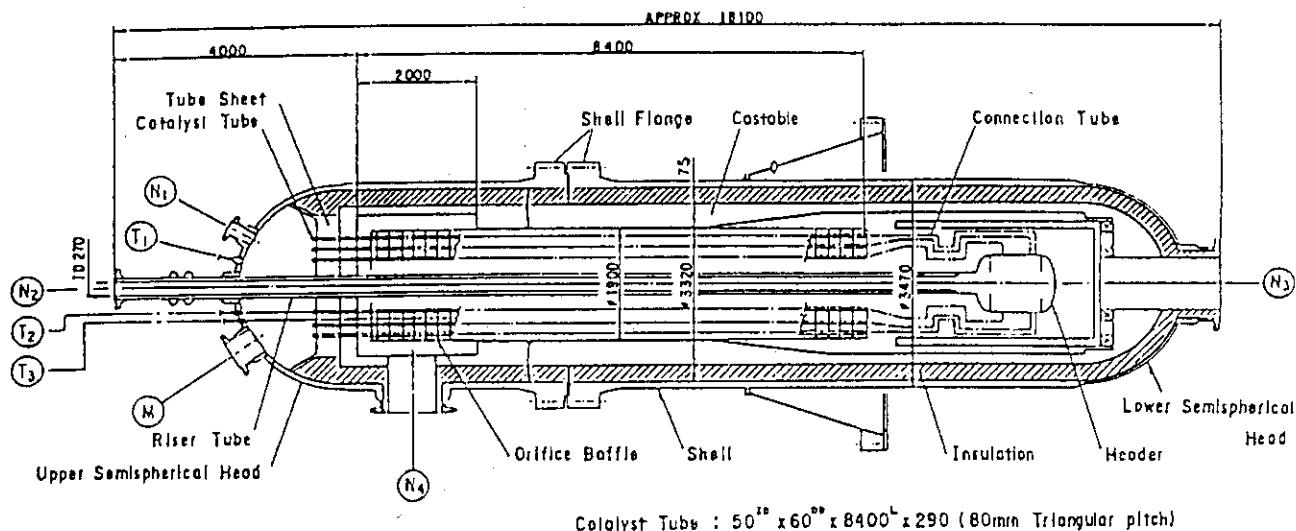
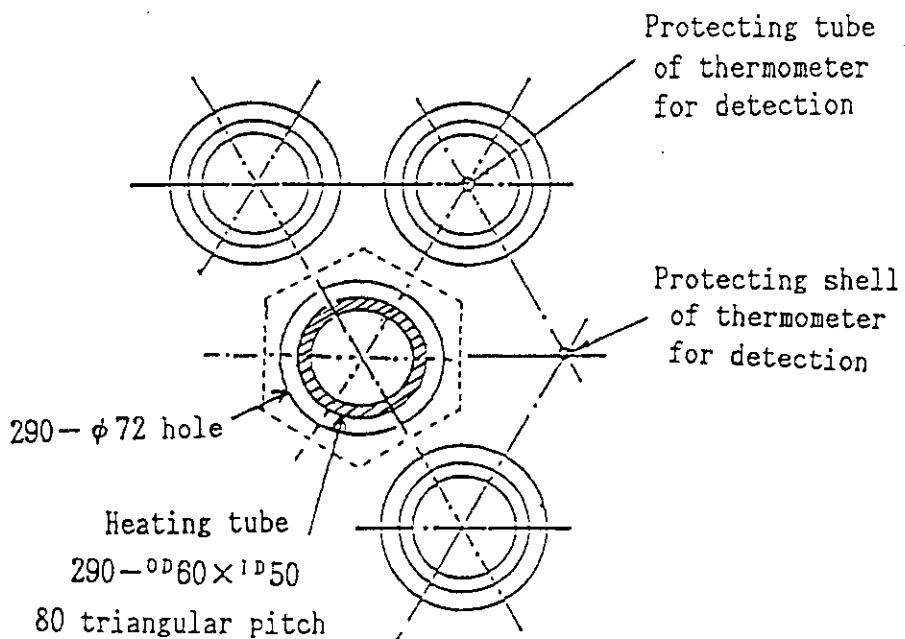


Fig. 3.1 Structure of heat-exchanger type steam reformer



In the drawing, the area drawn by oblique lines indicates a heating tube and dotted lines indicate a diameter equivalent to unit reaction tube.

Fig. 3.2 Equivalent unit cell model for heat transfer analysis

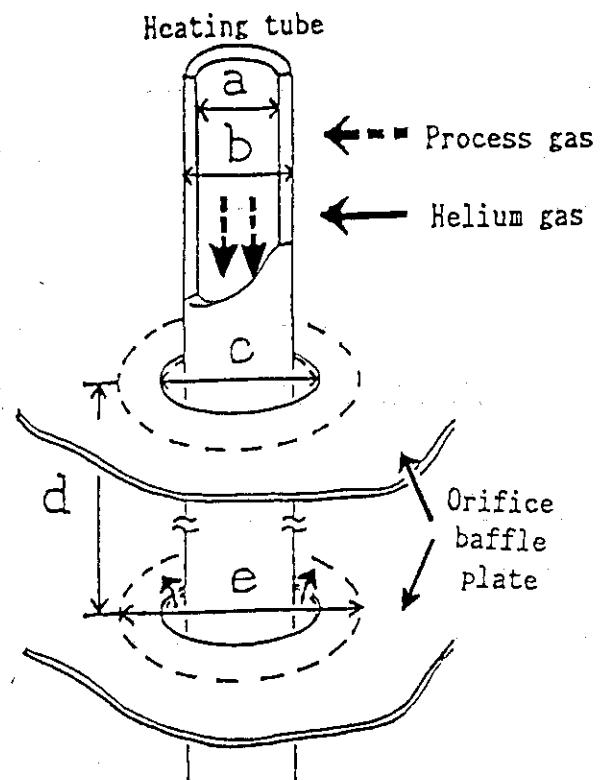


Fig. 3.3 Structure of unit reaction tube

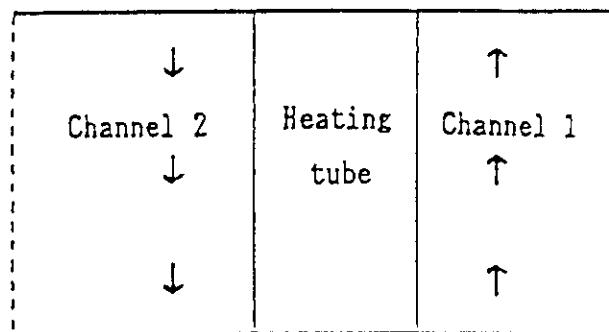


Fig. 3.4 Heat transfer model
(unit reaction tube)

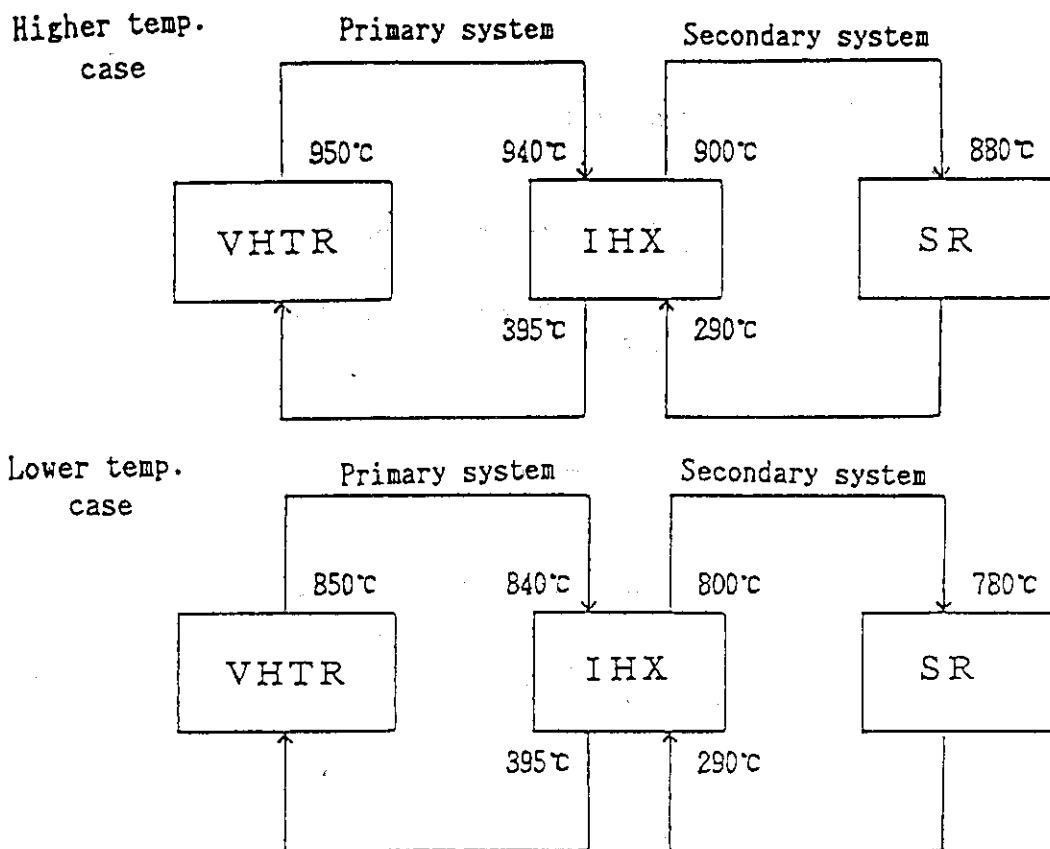


Fig. 3.5 Temperature levels in primary and secondary coolant systems

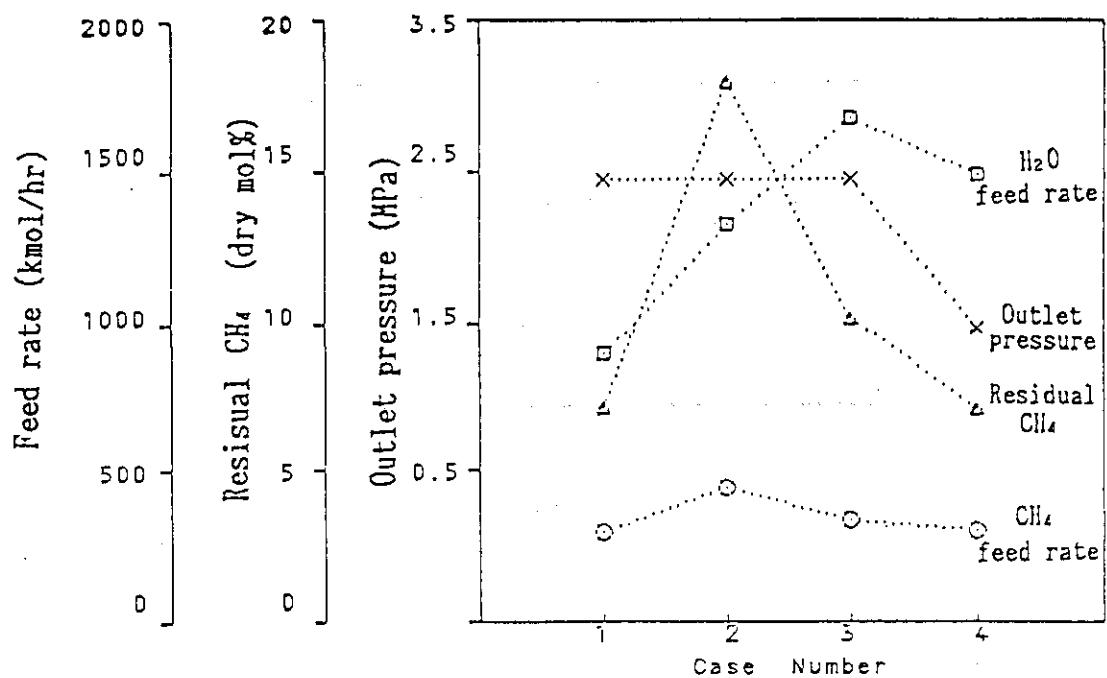


Fig. 3.6 Reaction process conditions of various cases

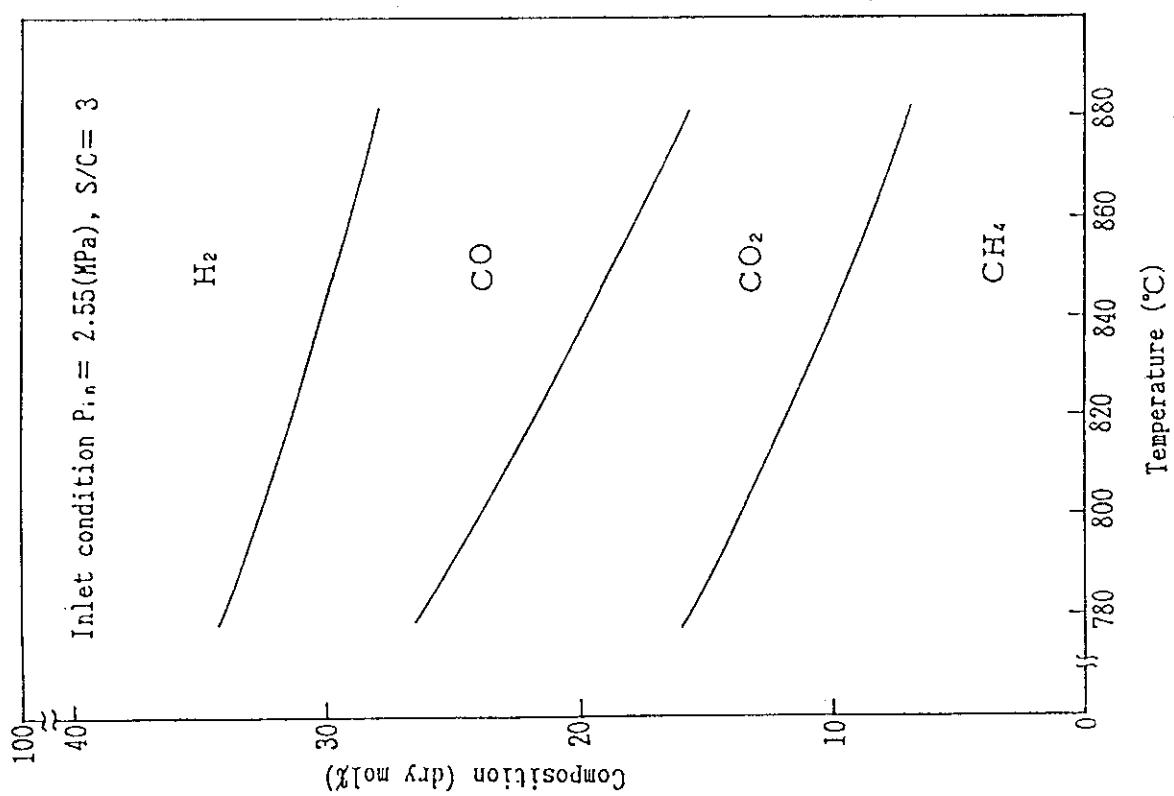


Fig. 3.7 Effect of helium gas inlet temperature, T_{in} , on product gas composition

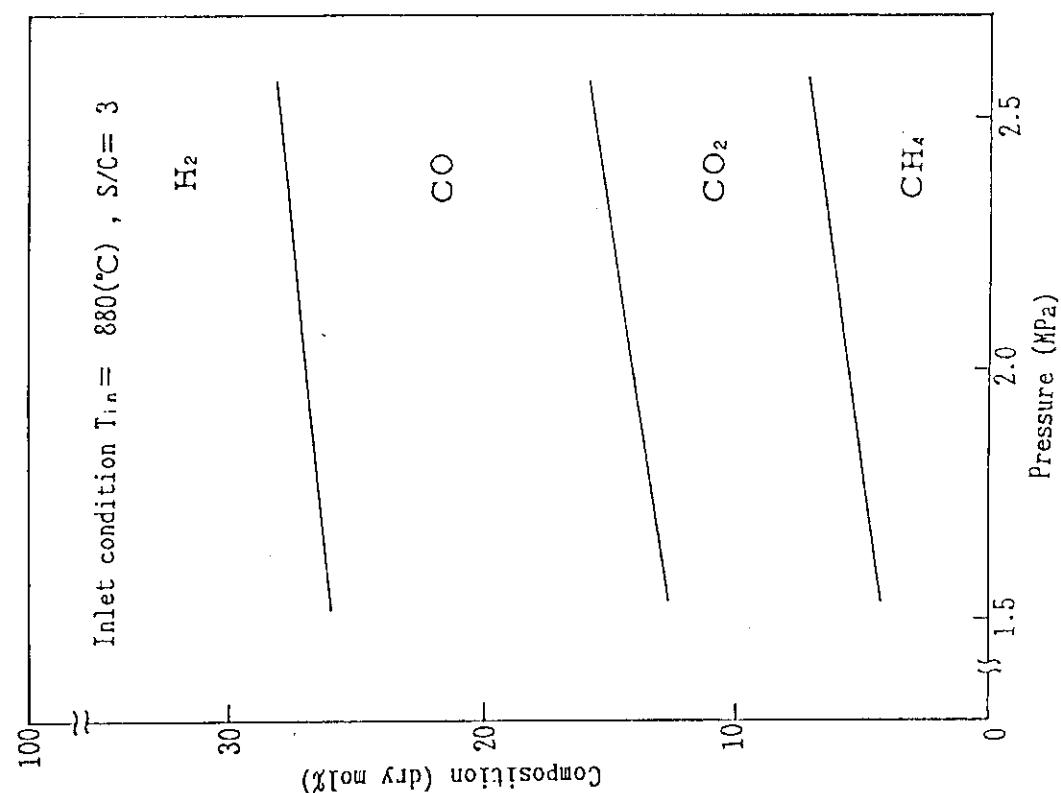


Fig. 3.8 Effect of process gas inlet pressure, P_{in} , on product gas composition

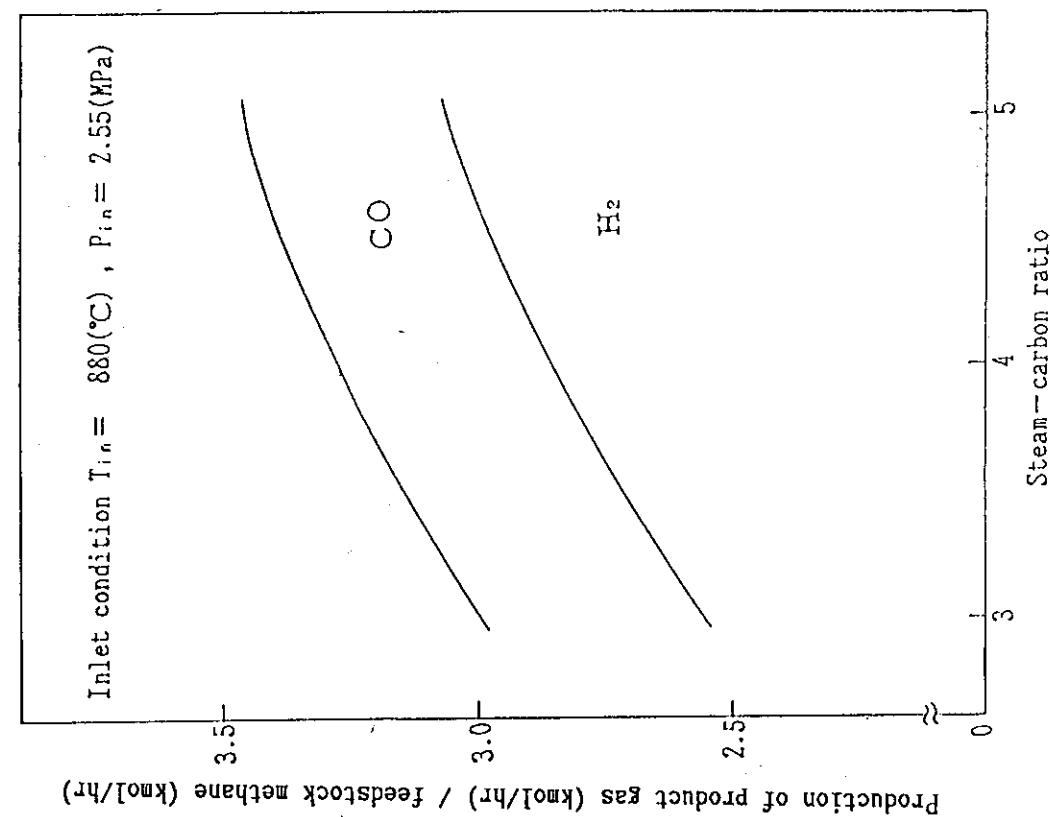


Fig. 3.9 Effect of steam to carbon ratio, S/C, on product gas composition

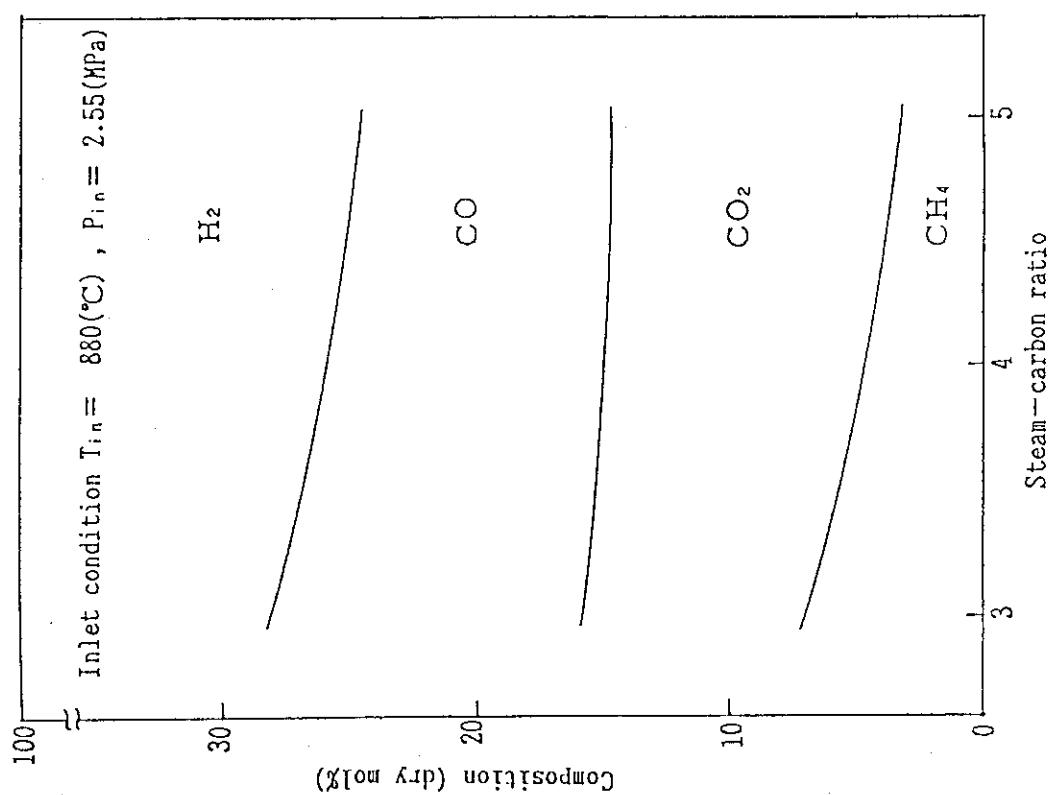


Fig. 3.10 Effect of steam to carbon ratio, S/C, on product gas per feedstock methane

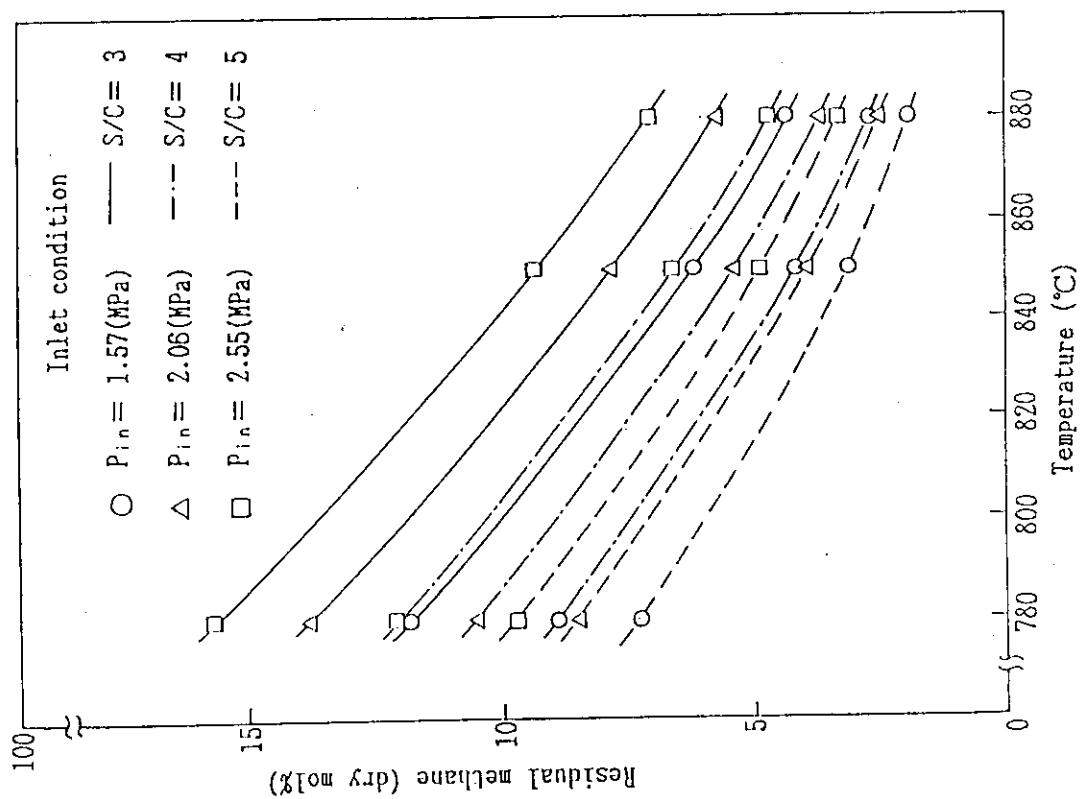


Fig. 3.11 Effects of reaction process conditions on production of residual methane

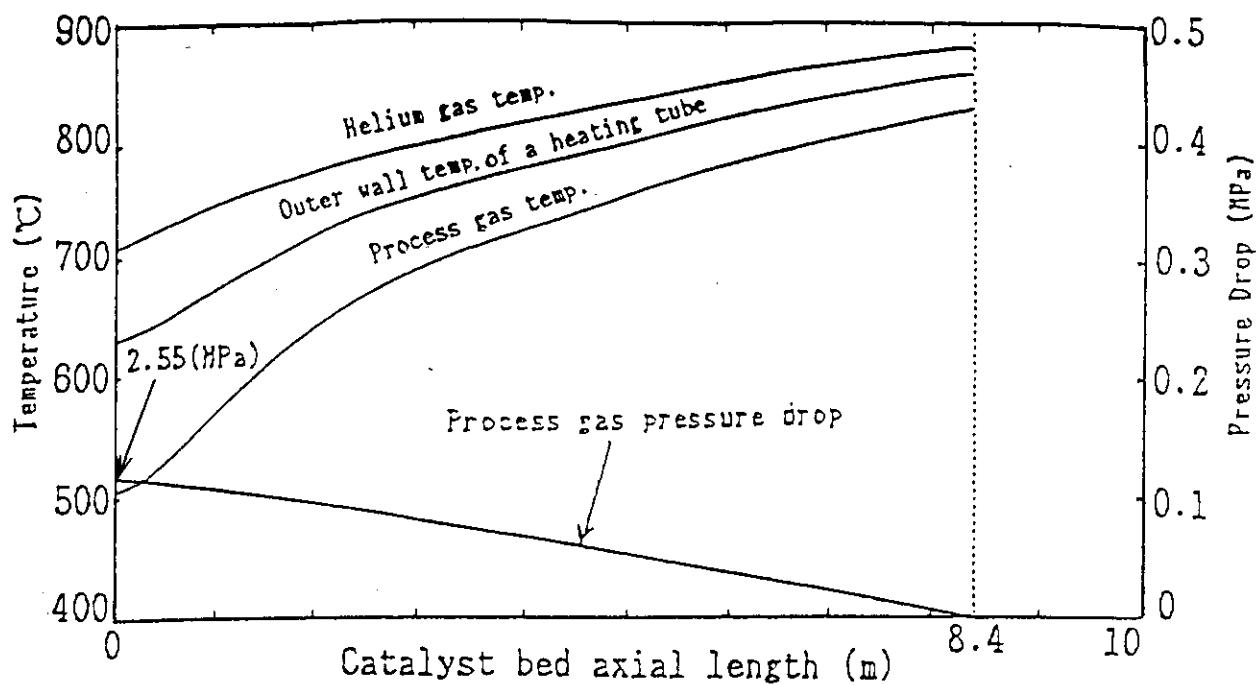


Fig. 3.12 Axial temperature distribution and pressure drop of steam reformer (higher temperature case)

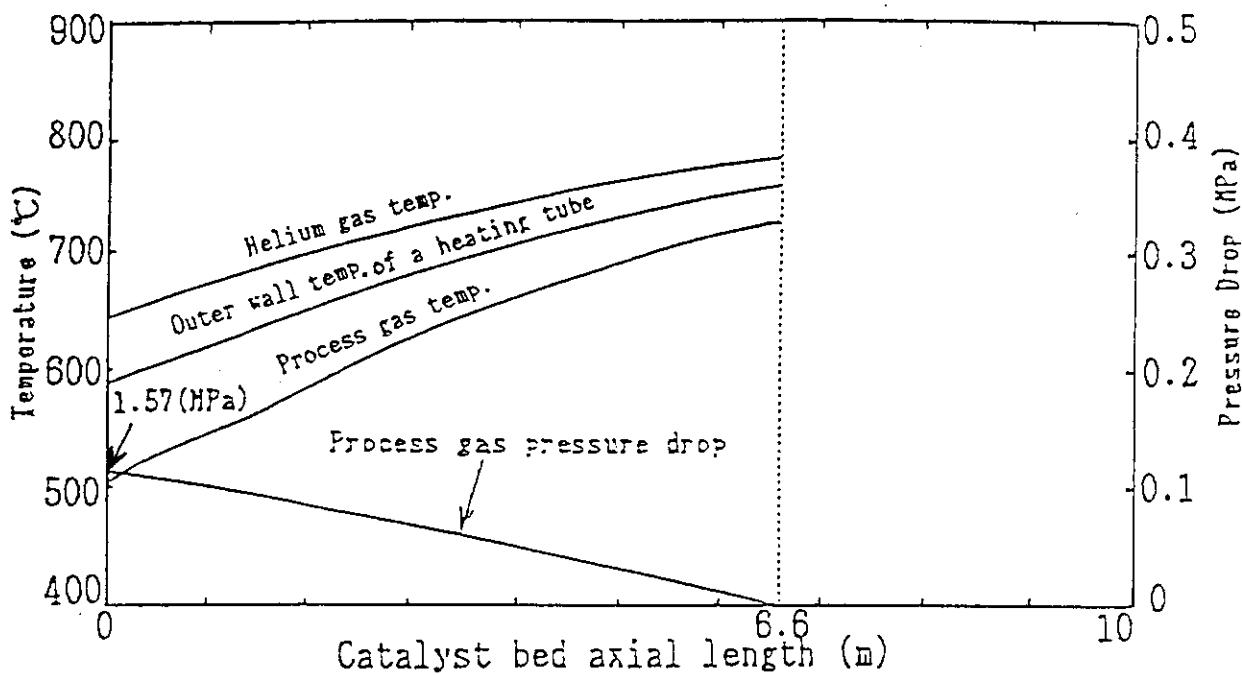


Fig. 3.13 Axial temperature distribution and pressure drop of steam reformer (lower temperature case)

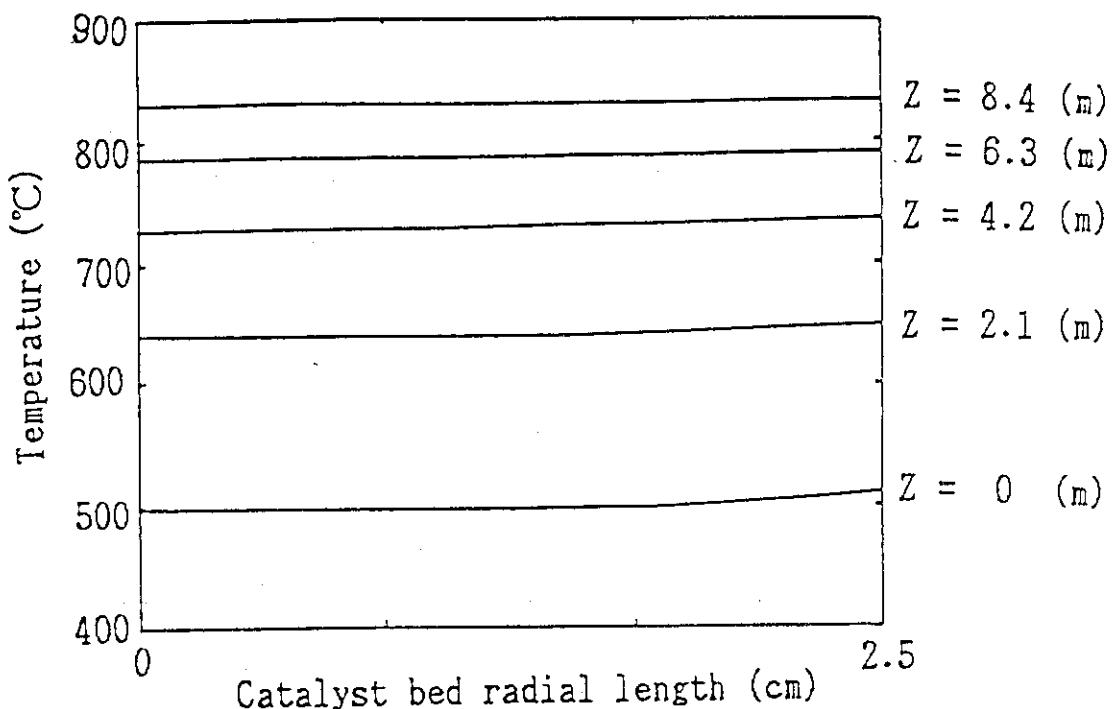


Fig. 3.14 Radial temperature distribution in catalyst bed
(higher temperature case)

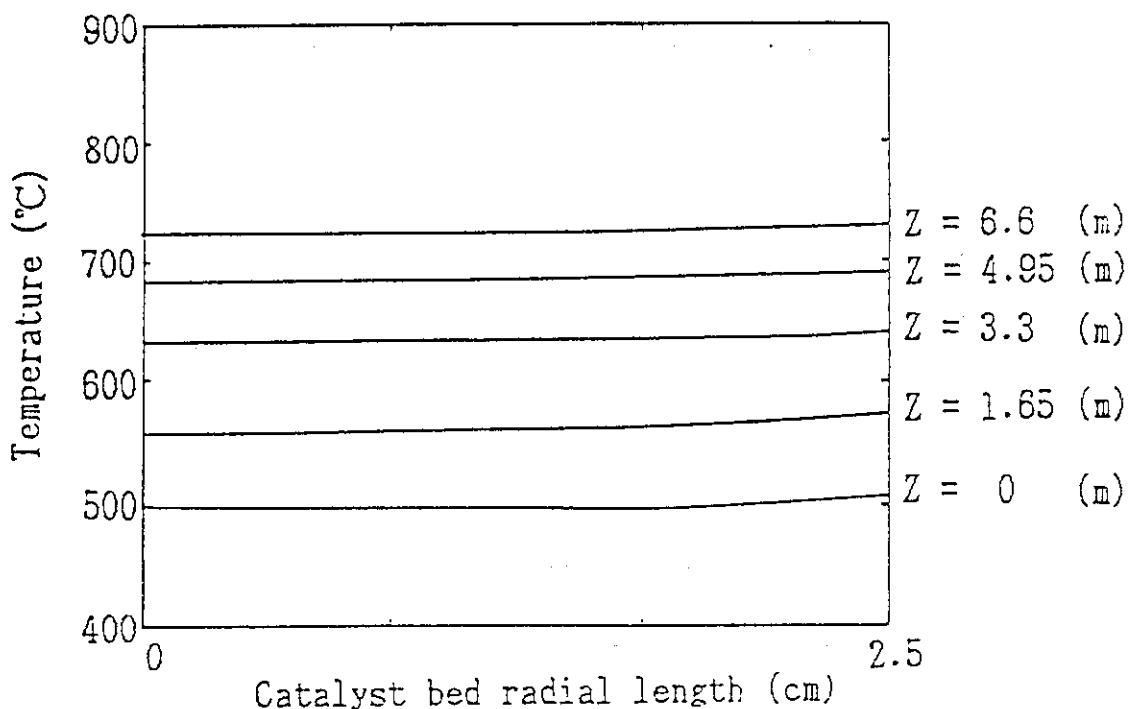


Fig. 3.15 Radial temperature distribution in catalyst bed
(lower temperature case)

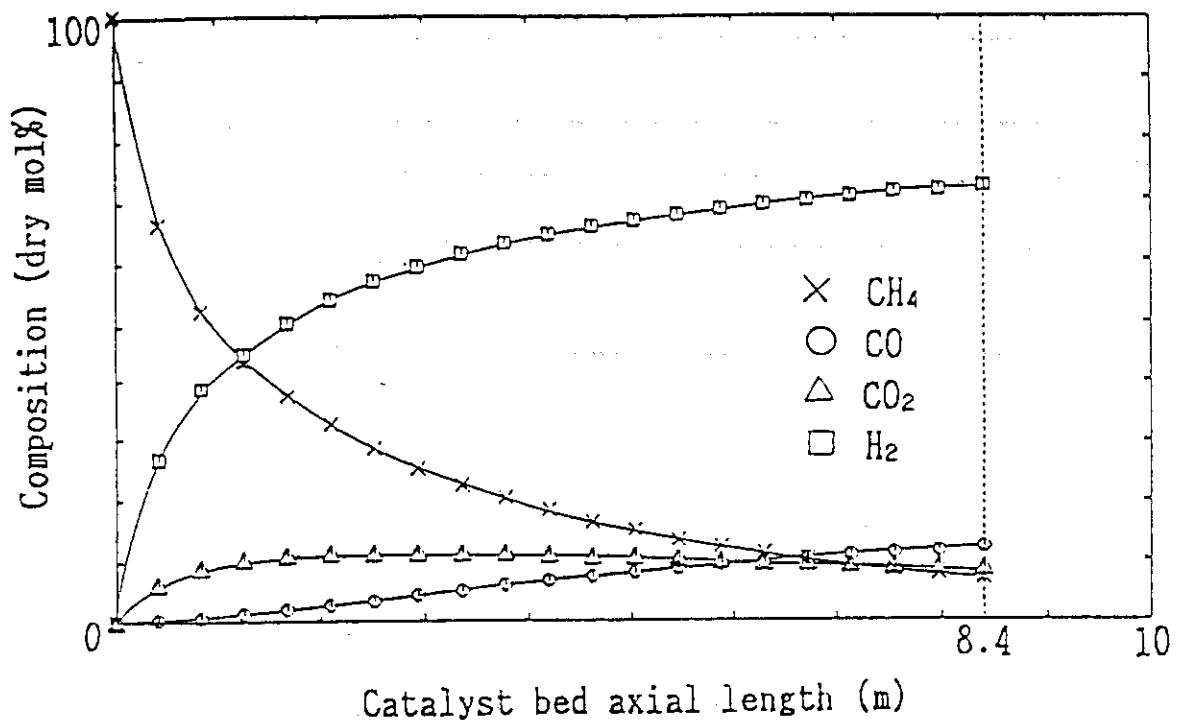


Fig. 3.16 Axial distribution of mean radial composition of process gas in catalyst bed (higher temperature case)

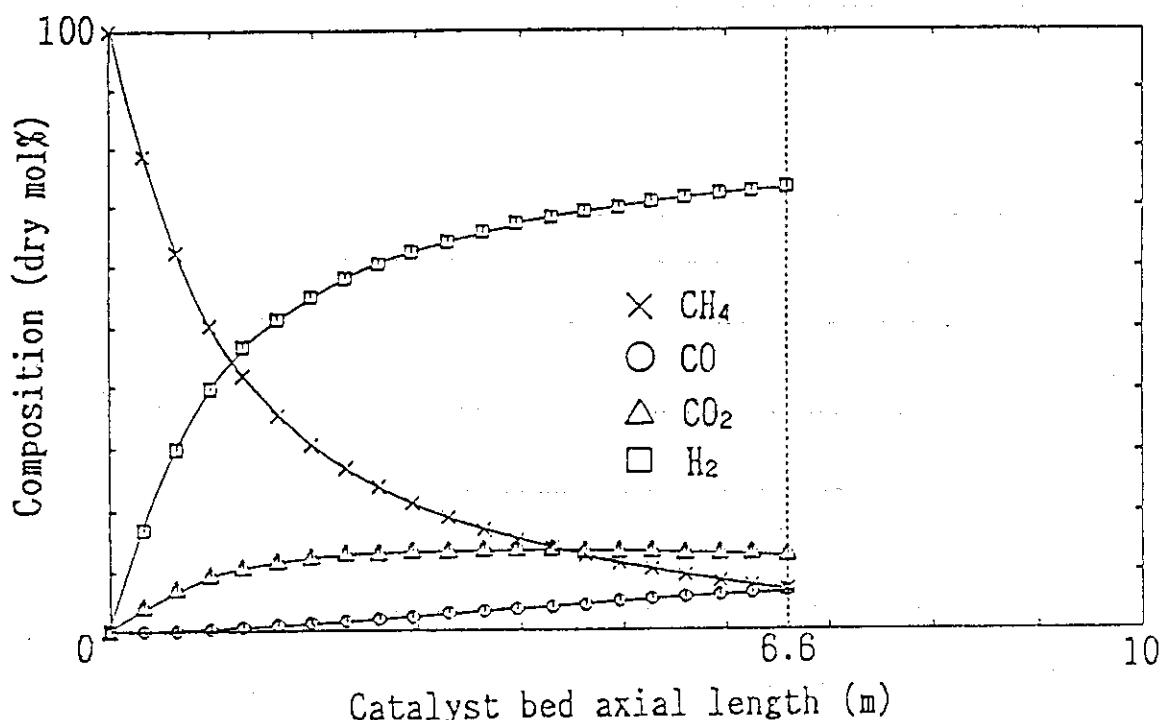


Fig. 3.17 Axial distribution of mean radial composition of process gas in catalyst bed (lower temperature case)

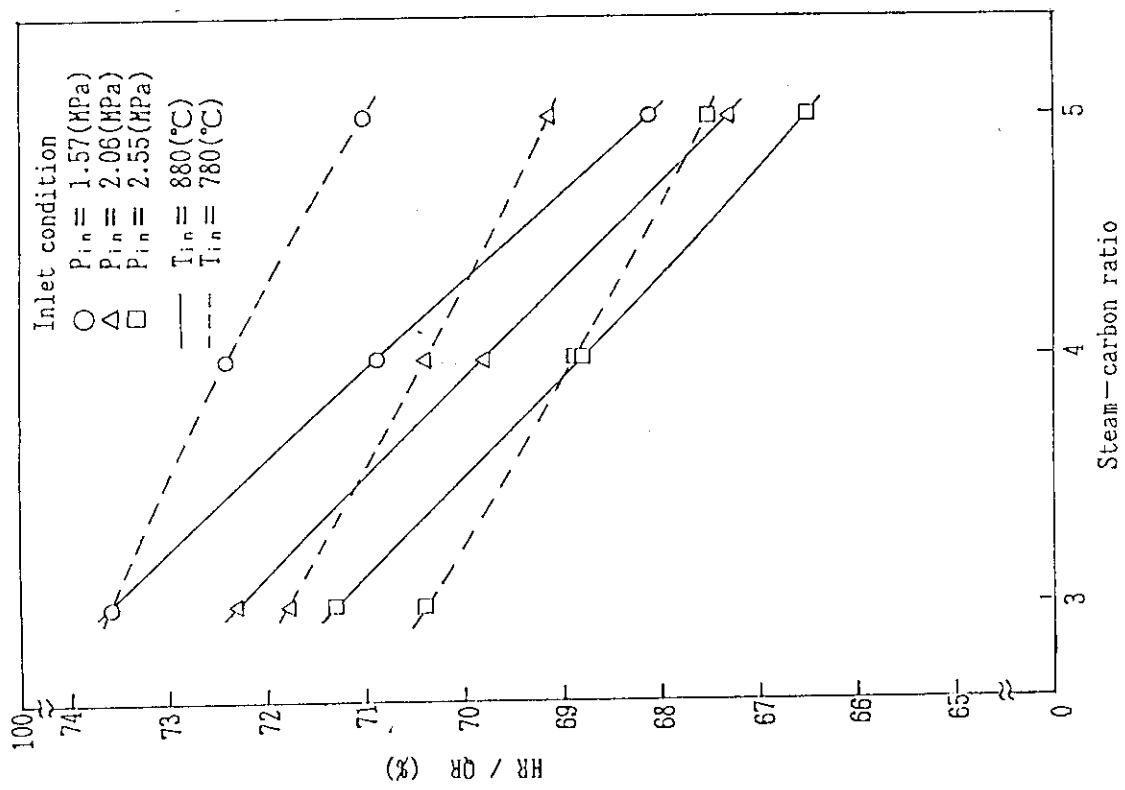


Fig. 3.18 Effects of reaction conditions on sensible heat for rising process gas temperature, HT, heat used in reaction, HR, and required heat for process gas in catalyst bed, QR

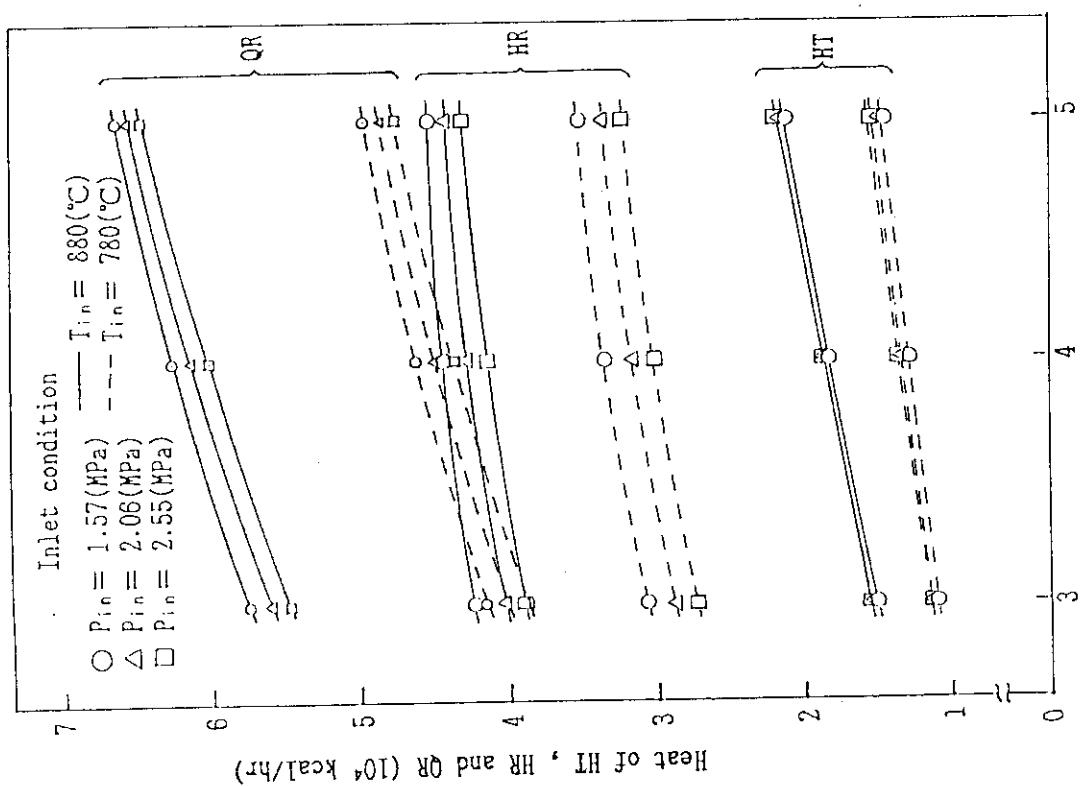
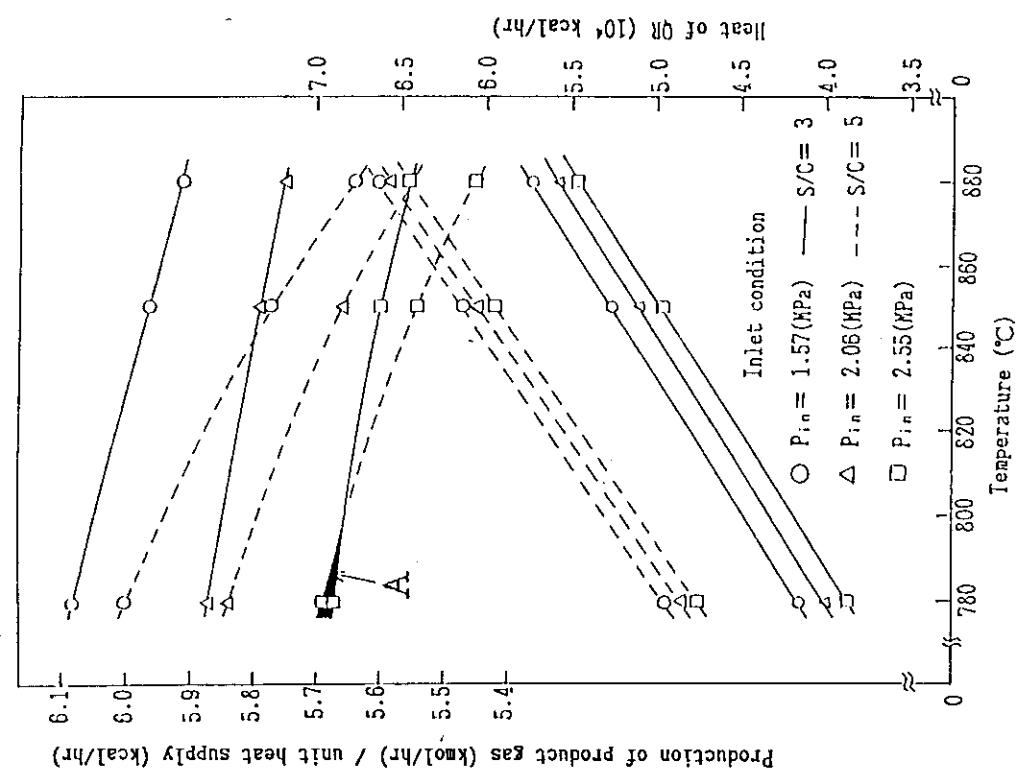


Fig. 3.19 Effects of reaction process conditions on heat used in reaction to required heat for process gas in catalyst bed, HR / QR

Steam—carbon ratio



The shaded area A shows that the production of product gas per unit heat supply can be increased by 0.35 % in the case of process gas inlet pressure 2.55 MPa if steam to carbon ratio increases from 3 to 5.

Fig. 3.21 Effect of helium gas inlet temperature, T_{in} , on product gas per unit heat supply and required heat for process gas in catalyst bed, QR

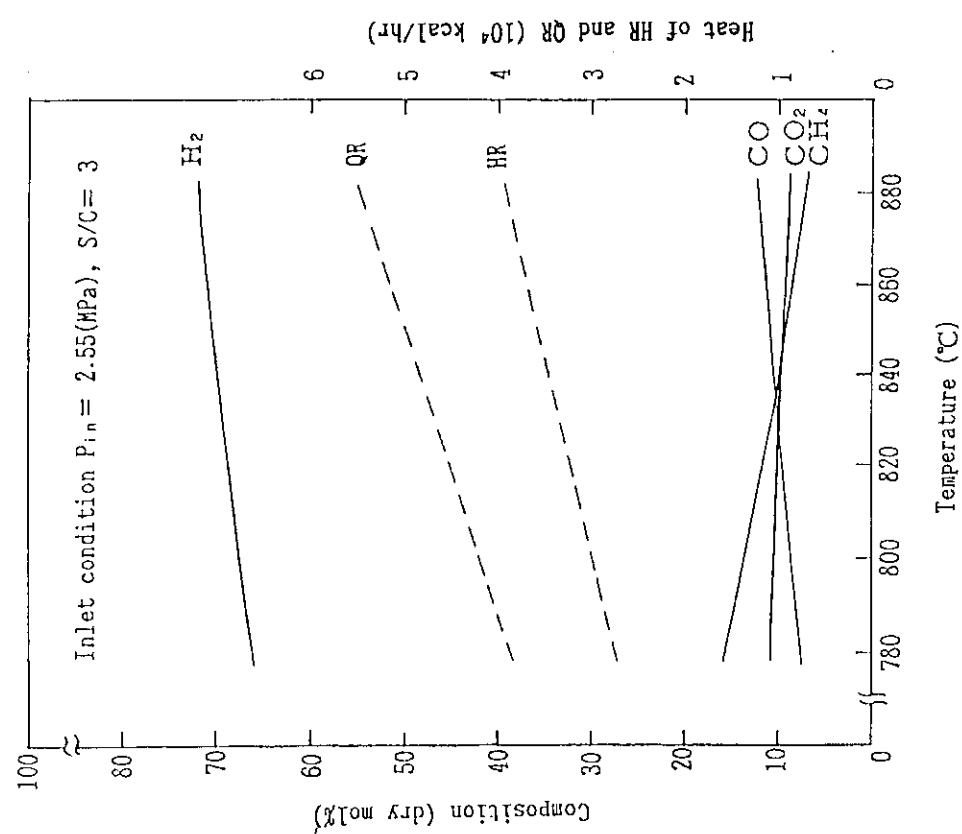


Fig. 3.20 Effect of helium gas inlet temperature, T_{in} , on product gas composition, heat used in reaction, HR, and required heat for process gas in catalyst bed, QR

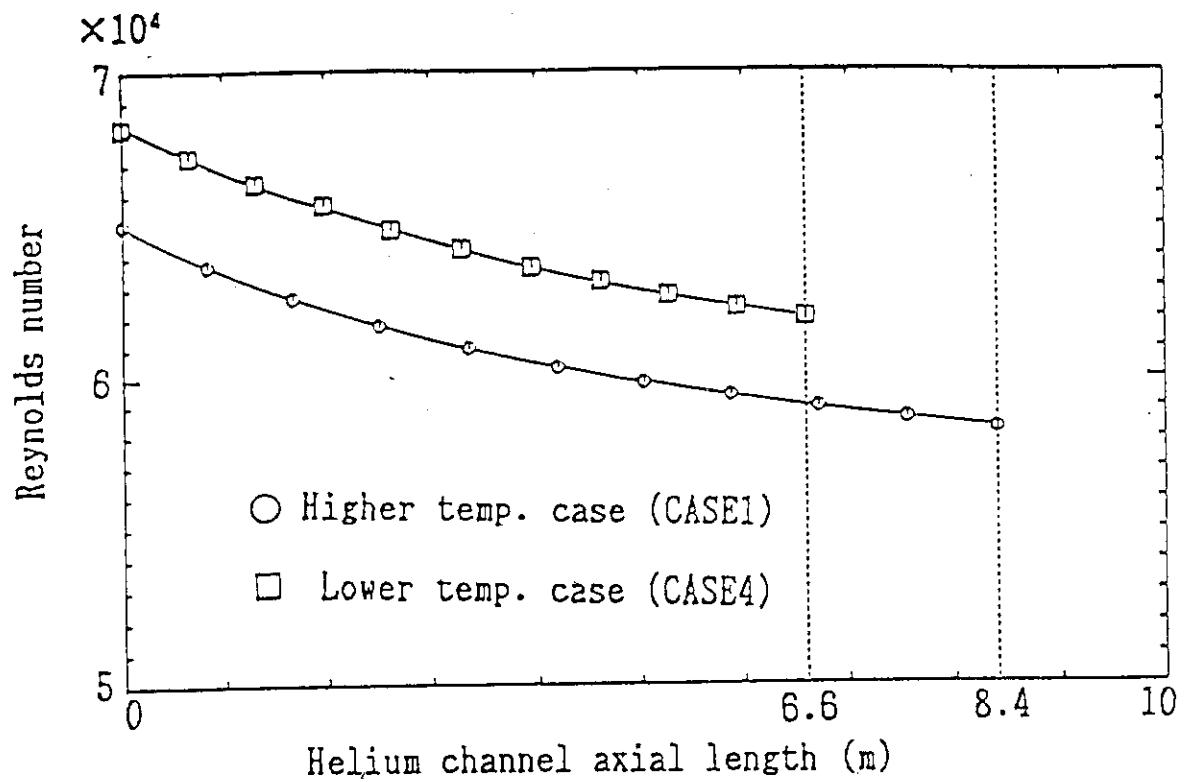


Fig. 3.22 Axial distribution of Reynolds number in helium gas channel with orifice baffle

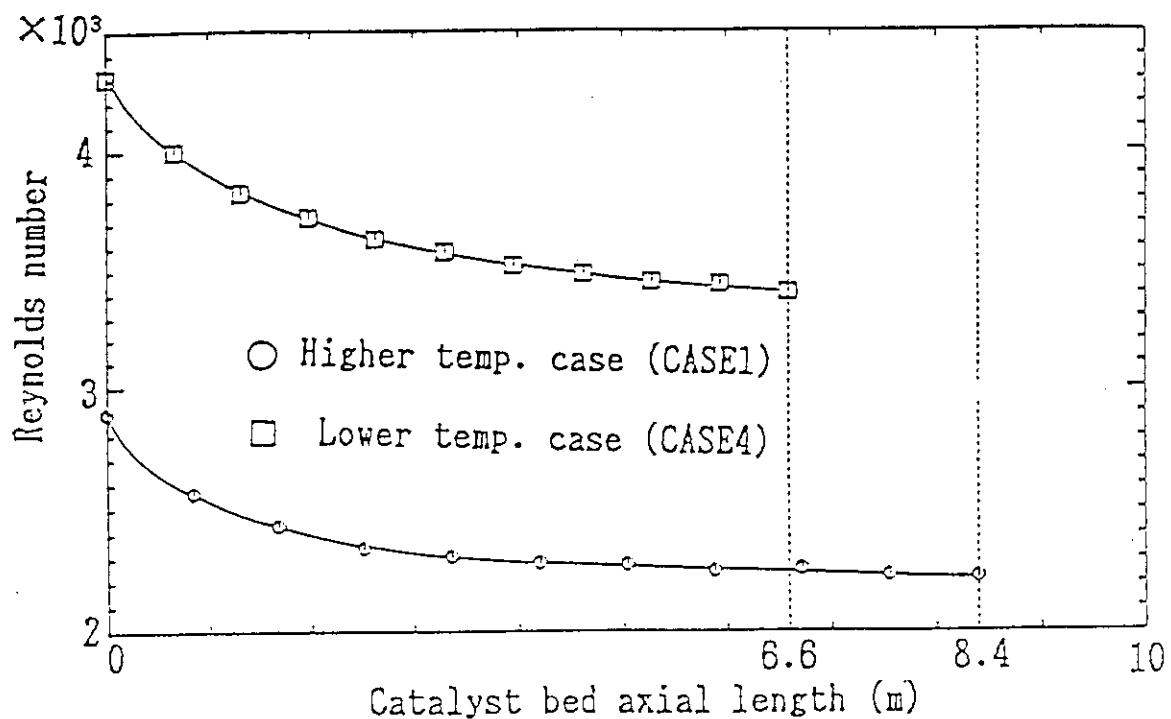


Fig. 3.23 Axial distribution of Reynolds number in catalyst bed

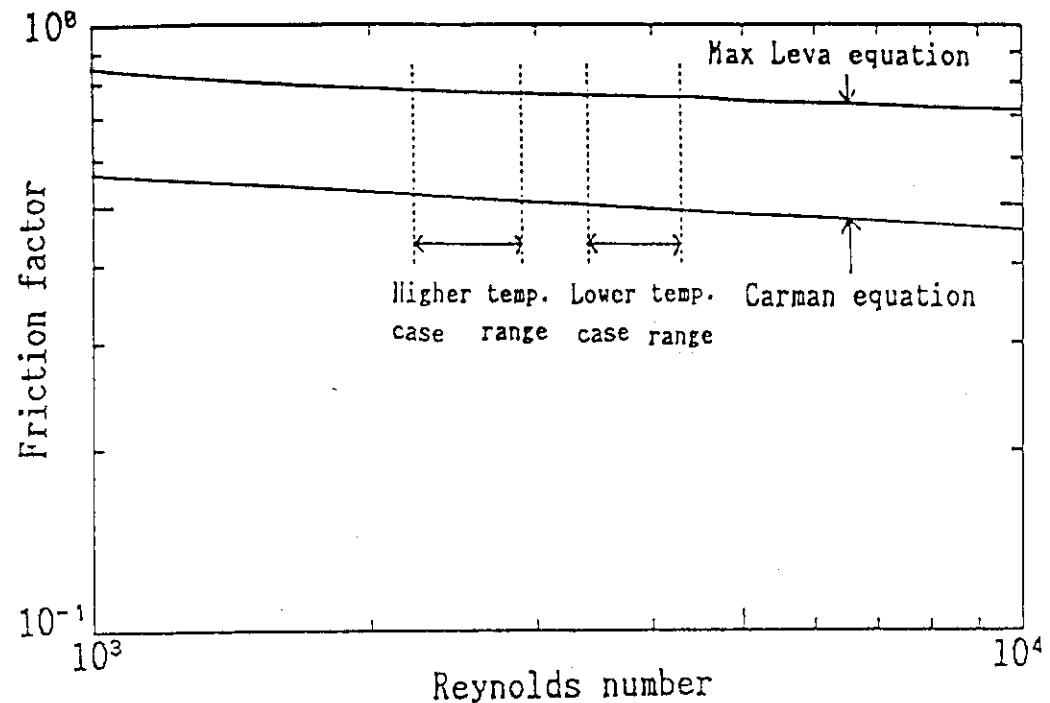


Fig. 3.24 Relationship between Reynolds number and friction factor in catalyst bed

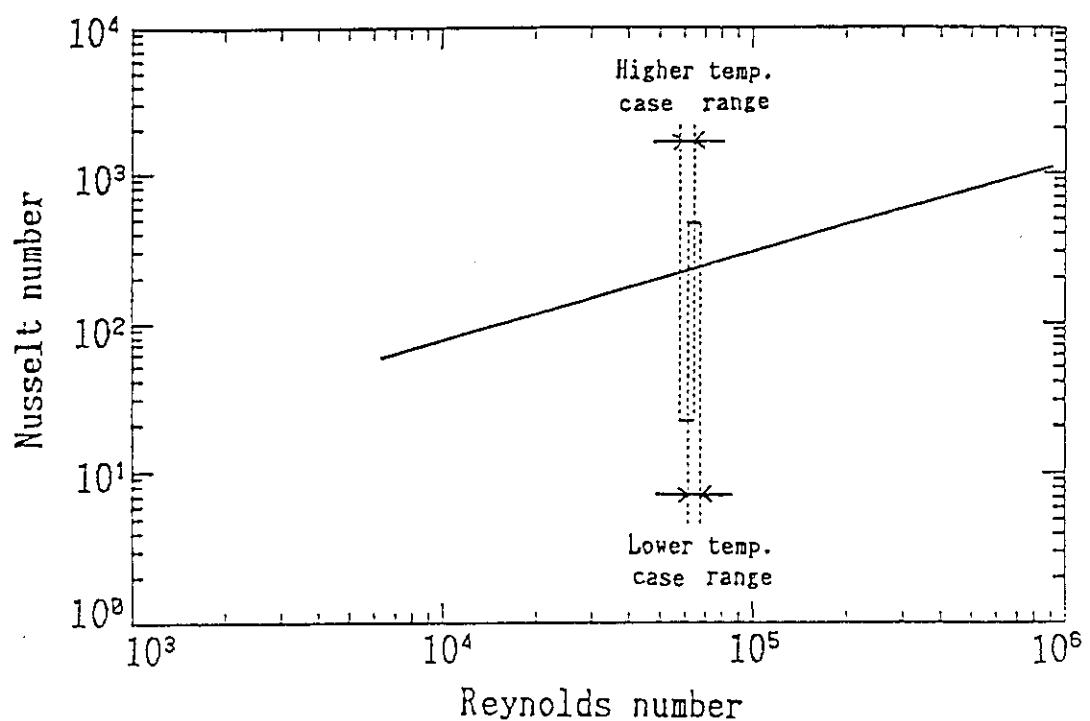


Fig. 3.25 Relationship between Reynolds number and Nusselt number in helium gas channel with orifice baffle

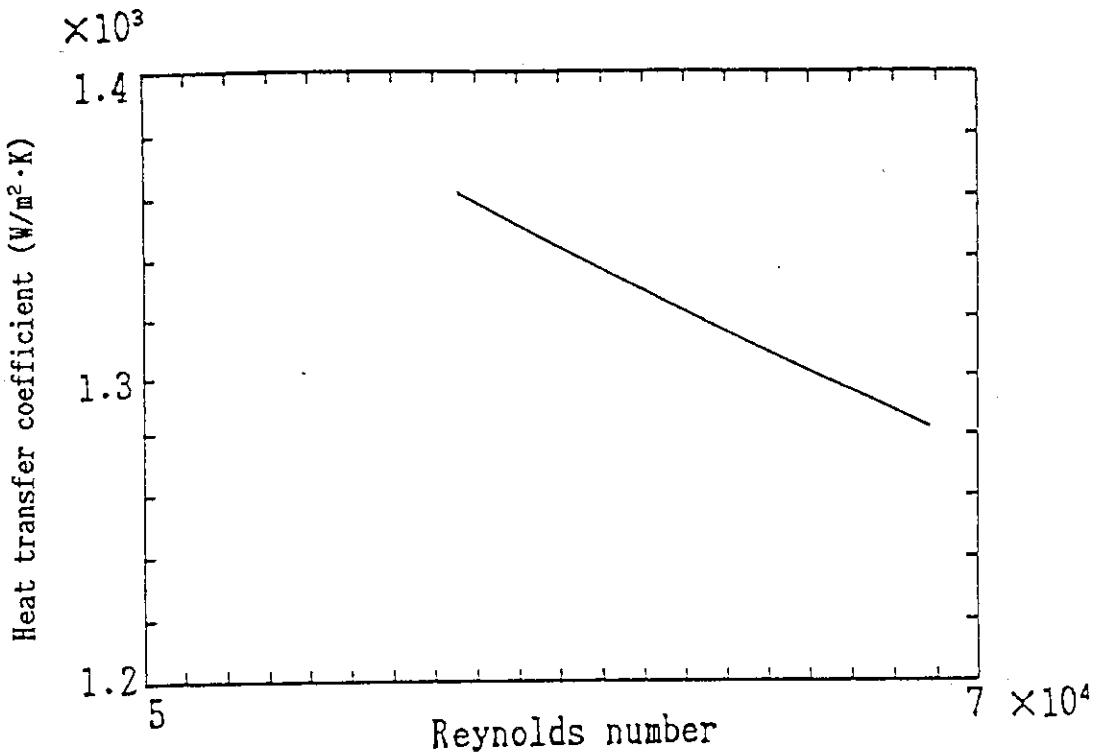


Fig. 3.26 Relationship between Reynolds number and heat transfer coefficient in helium gas channel with orifice baffle

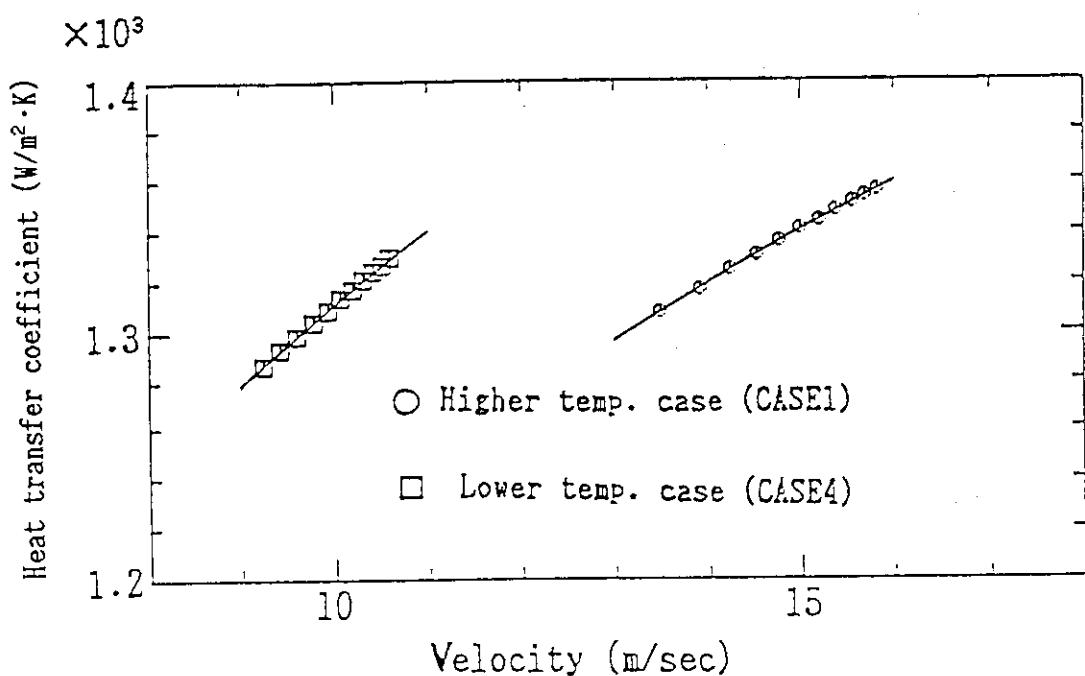


Fig. 3.27 Relationship between helium gas velocity and heat transfer coefficient in helium gas channel with orifice baffle

4. 水素製造プロセス

熱交換器型水蒸気改質器の特性について前章で述べたが、本章ではプロセス全体を考慮し、水蒸気改質器を組み込んだ商用規模 20000 (Nm³/hr) の水素製造プロセスの熱物質収支を含めた総合的な検討を行う。

4.1 候補水素製造プロセス構成

以下に原料ガス予熱の方法が異なる候補水素製造プロセス A, B, C 3 ケースに対する前提条件と特徴について述べる。

4.1.1 前提条件

水蒸気改質器、精製・分離工程内の CO シフト反応器並びに CO₂ 除去装置内の物質収支は、A, B, C 3 ケース共通とする。

また、原料メタン量とボイラー給水量については、前者は水蒸気改質ガスの残メタンについて再利用することにより、水蒸気改質器のメタン供給量と最終精製装置における残メタン量の差となり、後者は水蒸気改質器の水蒸気供給量と CO₂ 除去装置における過熱蒸気量の差となる。

4.1.2 特 徴

Fig. 4.1 に示す A ケースの特徴は、原料ガスの予熱に核熱を用い、廃熱ボイラーで回収された熱は、精製・分離工程の用役及びボイラー供給水を飽和蒸気にする際使用され、全体としてはバランスするものと仮定する¹⁵⁾。

また、ボイラー供給水は廃熱ボイラーで回収される熱により飽和蒸気迄昇温、昇圧されるものとする。

Fig. 4.2 に示す B ケースの特徴は、水蒸気の予熱に核熱を用い、蒸気発生器を介した水蒸気と原料メタンは予熱器において混合されるものとする¹⁶⁾。

Fig. 4.3 に示す C ケースの特徴は、蒸気タービンの抽気蒸気を使用して原料ガスを予熱する再生サイクルになっている¹⁶⁾。

なお、Fig. 4.1 ~ Fig. 4.3 の白抜きの線はヘリウムガスの流れ、太線はプロセスガスの流れを示し、略号の VHTR は高温ガス炉 (Very High Temperature gas-cooled Reactor), IHX は中間熱交換器 (Intermediate Heat Exchanger), SR は水蒸気改質器 (Steam Reformer), PH は予熱器 (Pre-Heater), SG は蒸気発生器 (Steam Generator) を指している。

4.2 物質収支

以下に高温ケース、低温ケースの物質収支表 Table 4.1, Table 4.2 における前提条件と解析結果について述べる。

4.2.1 前提条件

化学量論に基づいた水蒸気改質器内の物質収支を示した Table 3.2 において、水蒸気改質器出口の過熱蒸気流量 (m_{H_2O-out}) は、水蒸気改質器入口の水蒸気供給量 (m_{H_2O-in})、供給流中の水蒸気モル数及び反応後の過熱蒸気モル数で表わした式 (4.2.1) より求める。

また、水蒸気改質器出口の乾ガス全流量 ($m_{dry-out}$) は、水蒸気改質器入口の乾ガス全流量 (m_{dry-in})、供給流中の乾ガス全モル数及び反応後の乾ガス全モル数で表わした式 (4.2.2) より求める。

CO シフト反応器では、CO シフト反応により一酸化炭素が水素に転化され、プロセスガス中の水素濃度が高められる。

水蒸気改質器出口ガス中の CH_4 , CO, CO_2 , H_2 , H_2O の各モル数を f_1' , f_2' , f_3' , f_4' , f_5' とし、CO シフト反応率を X_2' とした CO シフト反応器内の物質収支を Table 4.3 に示す。

ただし、 F' は水蒸気改質器出口ガス中全モル数である。

ここで、CO シフト反応器内の CO シフト反応率 (X_2') は、一酸化炭素が水素に全て転化されたと考え、一酸化炭素の反応後のモル数を零とし式 (4.2.3) とする。括弧内はこの関係式を代入した各成分の反応後のモル数である。

CO_2 除去装置では、CO, CO_2 並びに H_2O の流量は零 (kmol/hr) とする。

なお、CO シフト反応器、 CO_2 除去装置の温度は、既存の化学プラントのデータを基にしており、圧力損失については考慮しない。

4.2.2 解析結果

高温ケース、低温ケースの改質反応率、水性ガス交換反応率並びに CO シフト反応率を Table 4.4 に示す。

また、Table 4.1, Table 4.2 より水蒸気改質器出口と CO シフト反応器におけるプロセスガスの流量 (kg/hr) は CO シフト反応が等モル反応であり、釣り合っている。

さらに、水蒸気改質器出口及び CO_2 除去装置出口における水素製造能力を有効数字 3 桁で評価すると高温ケース場合 16900 (Nm³/hr), 19800 (Nm³/hr), 低温ケースの場合 17900 (Nm³/hr), 19600 (Nm³/hr) となる。

$$m_{H_2O-out} = m_{H_2O-in} \cdot \{ f_5 - (X_1 + X_2) (f_1 + f_5) \} / f_5 \quad \dots \dots \dots (4.2.1)$$

$$m_{dry-out} = m_{dry-in} \cdot \{ f_1 + (3X_1 + X_2) (f_1 + f_5) \} / f_1 \quad \dots \dots \dots (4.2.2)$$

$$X_2' = f_2' / F' \quad \dots \dots \dots (4.2.3)$$

4.3 热 収 支

以下に热収支表 Table 4.5 ~ Table 4.7 における前提条件と解析結果について述べる。

4.3.1 前提条件

热量は Gcal/hr 単位で括弧内は MW に単位換算している。

热损失は考慮しない。

メタンと水素の発熱量は高発熱量基準^{*}とし、原料メタン (40°C・常圧) の热量は、常温・常圧において 9.46×10^3 (kcal/Nm³)¹⁷⁾ であるメタンの高発熱量と常温から 40 (°C) に温度変化する際の顯熱の和で表わす。

また、生成水素の热量は常温・常圧において、 3.05×10^3 (kcal/Nm³)¹⁷⁾ である水素の高発熱量と常温から 40 (°C) に温度変化する際の顯熱の和で表わす。

原料補給水 (40°C・常圧) の热量は、常温から 40 (°C) に温度変化する際の顯熱で表わす。

利用核热热量は水蒸気改質反応に必要な热量 Q_{SR} (W) と原料ガスの予熱に必要な热量 Q_{PH} (W) の和であり、前者は 2 次冷却材ヘリウムの顯熱で補いヘリウムの質量流量 m_{He} (kg/sec), ヘリウム定圧比熱 Cp_{He} (J/kg・K) 及びヘリウム側の入口温度と出口温度の差 ΔT_{He} (K) を用いて、式 (4.3.1) で表わし、後者は以下に示すように A, B, C 3 ケースそれぞれ異なる。

(A ケース)

予热器における热量 Q_{PH} (W) は、メタンの質量流量 m_{CH_4} (kg/sec), 水蒸気の質量流量 m_{H_2O} (kg/sec), メタンの定圧比熱 Cp_{CH_4} (J/kg・K), 水蒸気の定圧比熱 Cp_{H_2O} (J/kg・K) 並びに原料ガスの温度とプロセス側入口温度の差 ΔT (K) を用いて、式 (4.3.2) で表わす。

ここで、原料ガスの温度は、精製・分離工程のメタンと飽和蒸気の供給量及び温度を考慮して 175 (°C) とする。

(B ケース)

蒸気発生器における热量 Q_{PH} (W) は、水蒸気の質量流量 m_{H_2O} (kg/sec), 水蒸気の定圧比熱 Cp_{H_2O} (J/kg・K) 並びに蒸気発生器の水蒸気側の入口と出口の温度差 ΔT_{H_2O} (K) を用いて、式 (4.3.3) で表わす。

ここで、蒸気発生器の水蒸気側の入口温度、出口温度並びに圧力はそれぞれ 55 (°C), 250 (°C), 40 (kg/cm²) である。

* 高発熱量 (Higher Heating Value, HHV) 基準

燃焼により生じた H₂O が、燃焼ガス中に水の形で存在するかあるいは蒸気の形で存在するかにより、発熱量に水の蒸発潜熱に相当するだけの差異が生じる。この差異は、相当に大きく、例えば水素 1 (kmol) 当り 18.016×597.3 (=水分の 0 (°C) における蒸発潜熱) = 10750 (kcal/kmol) となり、この値は水素の発熱量 6.85×10^4 (kcal/kmol) の約 19 (%) に相当する。前者の発熱量を高発熱量、後者の発熱量を低発熱量と言う。

高発熱量、低発熱量の何れを採用すべきかは理論上、高発熱量の方が良い²⁰⁾。

(C ケース)

予熱器における熱量 Q_{PH} (W) は、メタンの質量流量 m_{CH_4} (kg/sec), 水蒸気の質量流量 m_{H_2O} (kg/sec), メタンの定圧比熱 Cp_{CH_4} (J/kg・K), 水蒸気の定圧比熱 Cp_{H_2O} (J/kg・K) 並びに原料ガスの温度とプロセス側入口温度の差 $\Delta T'$ (K) を用いて、式 (4.3.4) で表わす。

ここで、原料ガスの温度は、精製・分離工程のメタンと飽和蒸気の供給量及び温度を考慮して 300 (°C) とする。

圧縮機に必要な動力は、理論断熱圧縮動力の式 (4.3.5)¹⁸⁾により計算し、圧縮機 1 の動力及び圧縮機 2 の動力はそれぞれ、原料メタンを常圧から水蒸気改質器プロセス側入口圧力迄昇圧する際必要となる動力、水蒸気改質ガスを水蒸気改質器プロセス側出口圧力から高温ケースの圧力迄昇圧する際必要となる動力であり、後者については高温ケースの場合必要がない。

ただし、式 (4.3.5)において q は風量すなわち吐出風量をその吸い込み状態の体積に換算した量 (m³/hr), P_1 は吸い込み圧力 (kg/cm²), P_2 は吐出圧力 (kg/cm²), K は気体の断熱指数¹⁹⁾を指し、 N は中間冷却器数で零とする。

その他の動力(圧縮機以外の動力)は、CO₂除去工程において化学処理を行う際の還流ポンプに必要な動力であり、既存の化学プラントのデータを考慮し 0.21 (Gcal/hr) とする。

炭酸ガスの熱量は炭酸ガスの質量流量 m_{CO_2} (kg/sec), 炭酸ガスの定圧比熱 Cp_{CO_2} (J/kg・K) 並びに CO シフト反応器出口温度と CO₂ 除去装置出口温度の差 ΔT_{CO_2} (K) を用いて、式 (4.3.6) で表わし、その他の熱量は発生余剰蒸気熱量に相当する。

4.3.2 解析結果

原料メタン及び生成水素の熱量は高温ケースの場合 47.0 (Gcal/hr), 60.4 (Gcal/hr), また、低温ケースの場合 46.7 (Gcal/hr), 59.9 (Gcal/hr) となる。

水蒸気改質反応に必要な熱量は、高温ケースの場合 15.5 (Gcal/hr), 低温ケースの場合 14.5 (Gcal/hr) となる。

原料ガス予熱に必要な熱量は、高温ケース、低温ケースそれぞれに対して A ケースの場合 19.7 (Gcal/hr), 20.3 (Gcal/hr), B ケースの場合 18.7 (Gcal/hr), 19.8 (Gcal/hr), C ケースの場合共に 18.1 (Gcal/hr) となる。

$$Q_{SR} (W) = m_{He} (\text{kg/sec}) \times Cp_{He} (\text{J/kg} \cdot \text{K}) \times \Delta T_{He} (\text{K}) \quad \dots \quad (4.3.1)$$

$$Q_{PH} (W) = \{ m_{CH_4} (\text{kg/sec}) \times Cp_{CH_4} (\text{J/kg} \cdot \text{K}) + m_{H_2O} (\text{kg/sec}) \times Cp_{H_2O} (\text{J/kg} \cdot \text{K}) \} \\ \times \Delta T (\text{K}) \quad \dots \quad (4.3.2)$$

$$Q_{PH} (W) = m_{H_2O} (\text{kg/sec}) \times Cp_{H_2O} (\text{J/kg} \cdot \text{K}) \times \Delta T_{H_2O} (\text{K}) \quad \dots \quad (4.3.3)$$

$$Q_{PH} (W) = \{ m_{CH_4} (\text{kg/sec}) \times Cp_{CH_4} (\text{J/kg} \cdot \text{K}) + m_{H_2O} (\text{kg/sec}) \times Cp_{H_2O} (\text{J/kg} \cdot \text{K}) \} \\ \times \Delta T' (\text{K}) \quad \dots \quad (4.3.4)$$

$$Lad (W) = \frac{(N+1)K}{K-1} \times \frac{P_1 \cdot q}{6.120} \times \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{(N+1)K}} - 1 \} \times 10^3 \quad \dots \quad (4.3.5)$$

$$Q_{CO_2} (W) = m_{CO_2} (\text{kg/sec}) \times Cp_{CO_2} (\text{J/kg} \cdot \text{K}) \times \Delta T_{CO_2} (\text{K}) \quad \dots \quad (4.3.6)$$

4.4 最適水素製造プロセスの選定

水蒸気改質器を組み込んだ水素製造プロセスの熱物質収支が4.2節及び4.3節において明らかになったことから、高温ケース、低温ケースそれぞれに対して核熱熱量原単位、プラント熱効率を評価し、A、B、C 3 ケースの中から最適な水素製造プロセスを選定する。

(1) 核熱熱量原単位は、水素 1 (Nm^3) をつくる際必要な核熱熱量であり、 Mcal/Nm^3 で表す。

本研究では 20000 (Nm^3/hr) の水素製造プロセスを解析対象としているが、水素製造プロセスの物質収支より計算した水素製造能力を有効数字 3 桁で表わすと、高温ケースの場合 19800 (Nm^3/hr)、低温ケースの場合 19600 (Nm^3/hr) となる。

したがって、これらの値を以て評価する高温ケース、低温ケースの核熱熱量原単位はそれぞれ A ケースの場合 0.99 (Mcal/Nm^3)、1.03 (Mcal/Nm^3)、B ケースの場合 0.94 (Mcal/Nm^3)、1.01 (Mcal/Nm^3)、C ケースの場合 0.91 (Mcal/Nm^3)、0.92 (Mcal/Nm^3) となる。

(2) プラント熱効率 (η_{th}) は、全投入熱量の内生成水素に転化された熱量の割合を示し、式 (4.4.1)¹⁹⁾ にしたがって推算すると、高温ケース、低温ケースそれぞれに対して A ケースの場合 90.1 (%)、89.0 (%)、B ケースの場合 91.5 (%)、89.6 (%)、C ケースの場合 92.4 (%)、92.0 (%) となる。

ここで、系外からの仕事量において動力を熱量に換算することは熱力学第 2 法則に基づく高質のエネルギーを熱力学第 1 法則に基づく低質のエネルギーで評価することを示している。一方、Fig. 4.4 ~ Fig. 4.9 に示した A、B、C ケースの高温ケース、低温ケースそれぞれに対するエネルギー収支図より、全投入熱量の中で核熱熱量が占める割合は A ケースの場合 29.3 (%), 30.1 (%), B ケースの場合 28.2 (%), 29.6 (%), C ケースの場合 27.6 (%), 27.7 (%) となる。

なお、メタン燃焼熱量及び生成水素燃焼熱量における水素製造能力は、核熱熱量原単位を評価した時と同様に取り扱う。

(3) A、B、C 3 ケースの核熱熱量原単位及びプラント熱効率を一覧にした Table 4.8 より、3 ケース中で核熱熱量原単位が他のケースに比べて低く、プラント熱効率が他のケースに比べて高い C ケースを最適な水素製造プロセスとして選定する。

$$\eta_{th} (\%) = \frac{[\text{生成水素燃焼熱量}]}{[\text{核熱入熱量}] + [\text{メタン燃焼熱量}] + [\text{系外からの仕事量}]} \times 100 \cdots \cdots (4.4.1)$$

核熱入熱量：ヘリウムガスを通じてプロセス系内に入熱される核熱の全熱量 (Gcal/hr)

メタン燃焼熱量：製品水素 20000 (Nm^3/hr) を生成するのに必要なメタンが有する高発熱量基準での燃焼熱量 (Gcal/hr)

系外からの仕事量：回転機械（圧縮機、ポンプ）動力用にプロセス系外から与えられる全仕事量の熱量換算値 (Gcal/hr)

生成水素燃焼熱量：製品水素 20000 (Nm^3/hr) が有する高発熱量基準での燃焼熱量 (Gcal/hr)

Table 4.1 Mass balance in hydrogen production process
(higher temperature case)

Stream number	1		2		3		4	
Stream name	SR inlet gas		SR outlet gas		CO shift outlet gas		CO ₂ removal outlet gas	
Pressure (MPa)	2.55		2.44		2.44		2.44	
Temperature(°C)	503.2		829.5		400.0		70.0	
Components	Flow rate (kmol/hr)	Dry gas composition (dry mol %)	Flow rate (kmol/hr)	Dry gas composition (dry mol %)	Flow rate (kmol/hr)	Dry gas composition (dry mol %)	Flow rate (kmol/hr)	Dry gas composition (dry mol %)
H ₂			754.7	71.9	883.8	75.0	883.8	92.3
CO			129.1	12.3	0	0	0	0
CO ₂			91.3	8.7	220.4	18.7	0	0
CH ₄	295	100	73.4	7.0	73.4	6.2	73.4	7.6
Dry gas total	295	100	1049.6	100	1186.2	100	957.2	100
H ₂ O	885		572.1		443.0		0	
Total (kmol/hr)	1180.0		1621.8		1620.7		957.2	
Total (kg/hr)	20676.8		20643.3		20643.3		2960.4	
Total (Nm ³ /hr)	26443.8		36344.4		36320.8		21452.3	

Table 4.2 Mass balance in hydrogen production process
(lower temperature case)

Stream number	1		2		3		4	
Stream name	SR inlet gas		SR outlet gas		CO shift outlet gas		CO ₂ removal outlet gas	
Pressure (MPa)	1.57		1.46		1.46		1.46	
Temperature(°C)	502.1		726.2		400.0		70.0	
Components	Flow rate (kmol/hr)	Dry gas composition (dry mol %)	Flow rate (kmol/hr)	Dry gas composition (dry mol %)	Flow rate (kmol/hr)	Dry gas composition (dry mol %)	Flow rate (kmol/hr)	Dry gas composition (dry mol %)
H ₂			802.3	73.0	877.0	74.8	877.0	91.9
CO			74.7	6.8	0	0	0	0
CO ₂			143.9	13.1	218.7	18.6	0	0
CH ₄	297	100	76.9	7.0	76.9	6.5	76.9	8.0
Dry gas total	297	100	1099.0	100	1172.7	100	954.0	100
H ₂ O	1484		1120.4		1045.6		0	
Total (kmol/hr)	1781.0		2219.4		2218.4		954.0	
Total (kg/hr)	31500.5		31466.9		31466.9		3002.4	
Total (Nm ³ /hr)	39912.2		49738.6		49714.0		21379.0	

Table 4.3 Mass balance in CO converter

Components	Moles in steam reformer outlet	Moles reacted by Eq.(2)	Moles present
CH ₄	f ₁ '	0	f ₁ ' (= f ₁ ')
CO	f ₂ '	X ₂ 'F'	f ₂ ' - X ₂ 'F' (= 0)
CO ₂	f ₃ '	-X ₂ 'F'	f ₃ ' + X ₂ 'F' (= f ₃ ' + f ₂ ')
H ₂	f ₄ '	-X ₂ 'F'	f ₄ ' + X ₂ 'F' (= f ₄ ' + f ₂ ')
H ₂ O	f ₅ '	X ₂ 'F'	f ₅ ' - X ₂ 'F' (= f ₅ ' - f ₂ ')

Table 4.4 Computed results of reaction rates

Reaction process	Temperature case	
	Higher	Lower
Steam reforming	0.1872	0.1231
Water gas shift	0.07792	0.08105
CO shift	0.07960	0.03365

Table 4.5 Heat balance in hydrogen production process (A case)

Input heat			Output heat		
Item	Temperature case		Item	Temperature case	
	Higher	Lower		Higher	Lower
Feedstock CH ₄ (40°C)	47.0(54.6)	46.7(54.3)	Product H ₂ (40°C)	60.5(70.3)	60.0(69.8)
Feed water(40°C)	0.12(0.14)	0.12(0.14)	CO ₂	0.8 (0.9)	0.8 (0.9)
Nuclear heat by He gas					
Steam reforming reaction	15.5(18.1)	14.5(16.8)			
Preheat for feed gas	4.1 (4.8)	5.8 (6.7)			
Nuclear heat duty	19.7(22.9)	20.3(23.6)			
Power for compressor 1	0.08(0.09)	0.06(0.07)	Others	5.8 (6.8)	6.6 (7.6)
Power for compressor 2	0 (0)	0.10(0.11)			
Others power	0.21(0.25)	0.21(0.25)			
Total power	0.29(0.34)	0.38(0.44)			
Total	67.1	67.4	Total	67.1	67.4

Table 4.6 Heat balance in hydrogen production process (B case)

Input heat			Output heat		
Item	Temperature case		Item	Temperature case	
	Higher	Lower		Higher	Lower
Feedstock CH ₄ (40°C)	47.0(54.6)	46.7(54.3)	Product H ₂ (40°C)	60.5(70.3)	60.0(69.8)
Feed water(40°C)	0.12(0.14)	0.12(0.14)	CO ₂	0.8 (0.9)	0.8 (0.9)
Nuclear heat by He gas	-	-	Others	4.9 (5.7)	6.1 (7.1)
Steam reforming reaction	15.5(18.1)	14.5(16.8)			
Preheat for feed gas	3.2 (3.7)	5.3 (6.2)			
Nuclear heat duty	18.7(21.8)	19.8(23.1)			
Power for compressor 1	0.08(0.09)	0.06(0.07)			
Power for compressor 2	0 (0)	0.10(0.11)			
Others power	0.21(0.25)	0.21(0.25)			
Total power	0.29(0.34)	0.38(0.44)			
Total	66.2	66.9	Total	66.2	66.9

Table 4.7 Heat balance in hydrogen production process (C case)

Input heat			Output heat		
Item	Temperature case		Item	Temperature case	
	Higher	Lower		Higher	Lower
Feedstock CH ₄ (40°C)	47.0(54.6)	46.7(54.3)	Product H ₂ (40°C)	60.5(70.3)	60.0(69.8)
Feed water(40°C)	0.12(0.14)	0.12(0.14)	CO ₂	0.8 (0.9)	0.8 (0.9)
Nuclear heat by He gas	-	-	Others	4.2 (4.9)	4.3 (5.0)
Steam reforming reaction	15.5(18.1)	14.5(16.8)			
Preheat for feed gas	2.5 (2.9)	3.6 (4.2)			
Nuclear heat duty	18.1(21.0)	18.1(21.0)			
Power for compressor 1	0.08(0.09)	0.06(0.07)			
Power for compressor 2	0 (0)	0.10(0.11)			
Others power	0.21(0.25)	0.21(0.25)			
Total power	0.29(0.34)	0.38(0.44)			
Total	65.5	65.2	Total	65.5	65.2

Table 4.8 Computed results of input nuclear heat per unit hydrogen production and plant thermal efficiency for various alternative hydrogen production processes

Item Case \	Input nuclear heat per unit hydrogen production (Mcal/Nm ³)		Plant thermal efficiency (%)	
	Temperature case		Temperature case	
	Higher	Lower	Higher	Lower
A	0.99	1.03	90.1	89.0
B	0.94	1.01	91.5	89.6
C	0.91	0.92	92.4	92.0

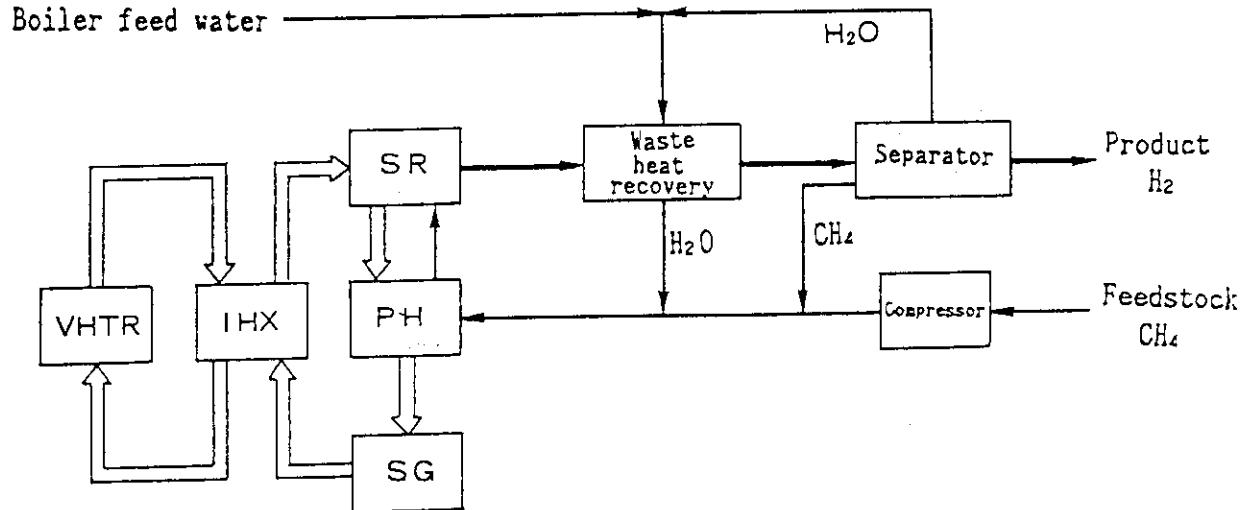


Fig. 4.1 Flow diagram of hydrogen production process (A case)

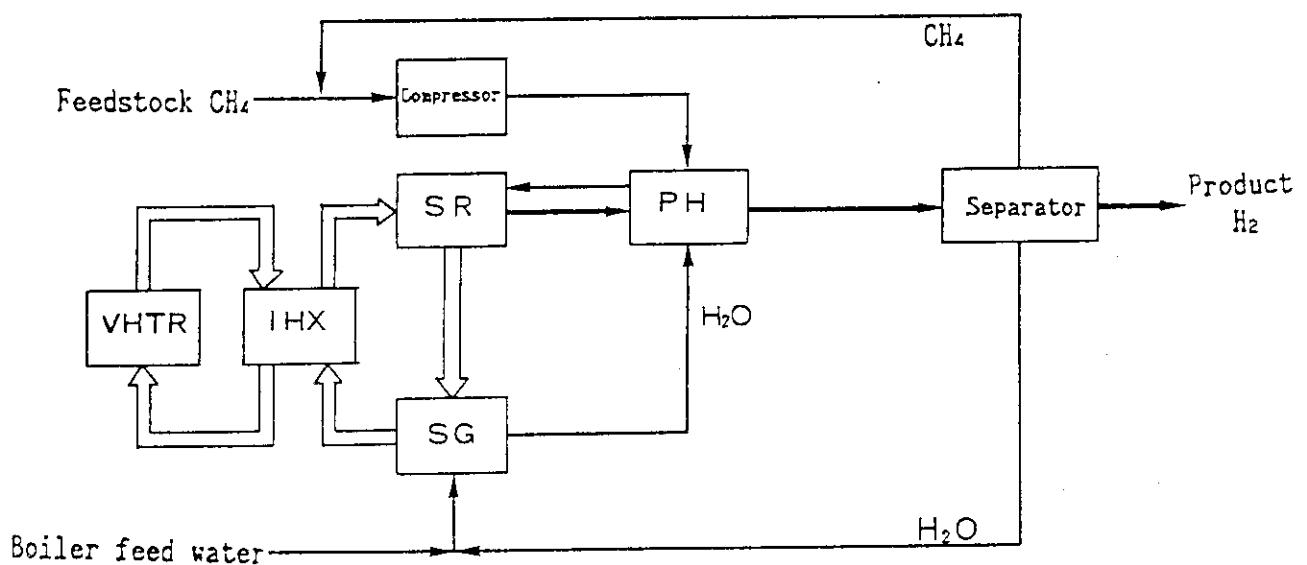


Fig. 4.2 Flow diagram of hydrogen production process (B case)

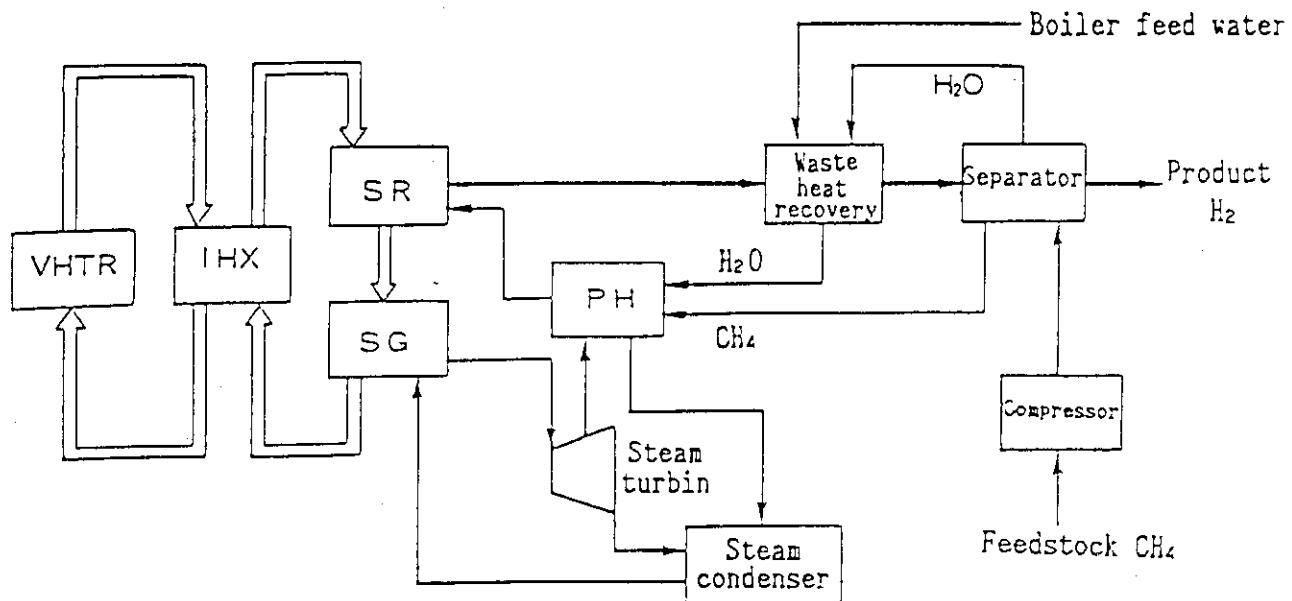


Fig. 4.3 Flow diagram of hydrogen production process (C case)

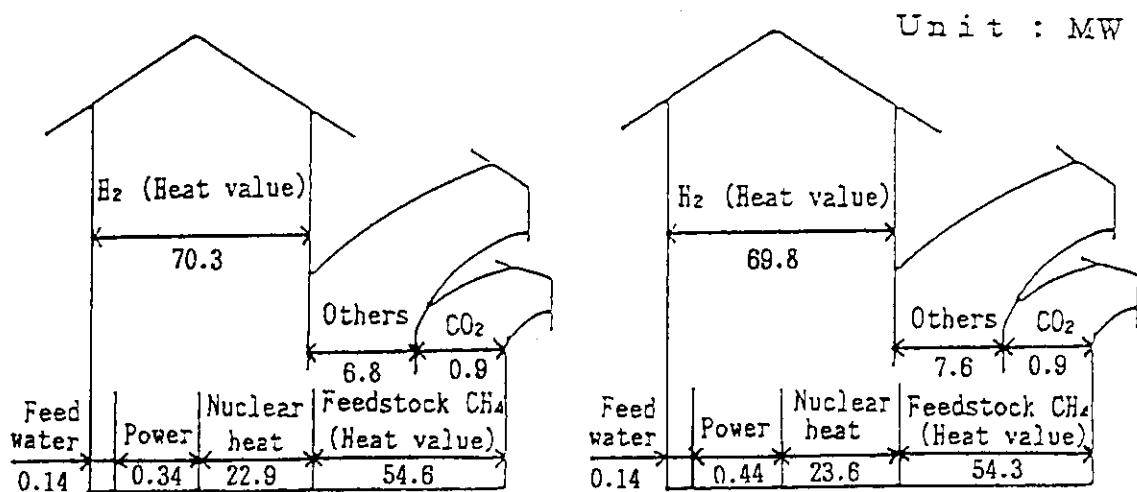


Fig. 4.4 Sankey-diagram of hydrogen production process (A and higher temperature case)

Fig. 4.5 Sankey-diagram of hydrogen production process (A and lower temperature case)

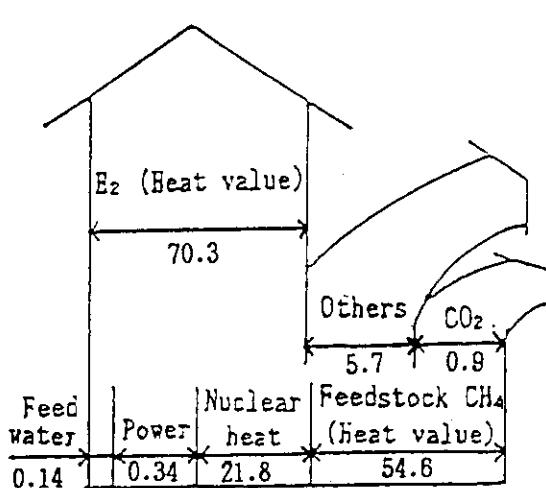


Fig. 4.6 Sankey-diagram of hydrogen production process
(B and higher temperature case)

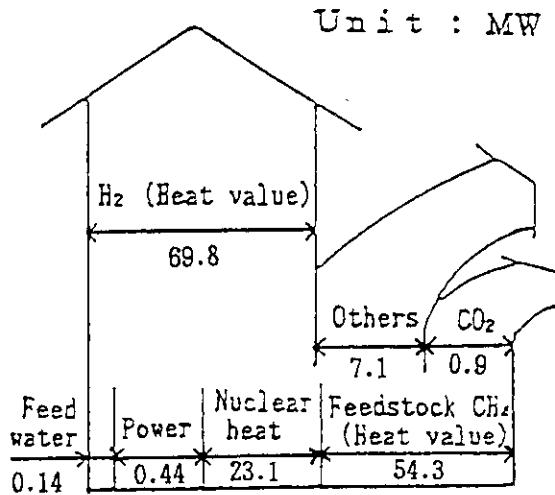


Fig. 4.7 Sankey-diagram of hydrogen production process
(B and lower temperature case)

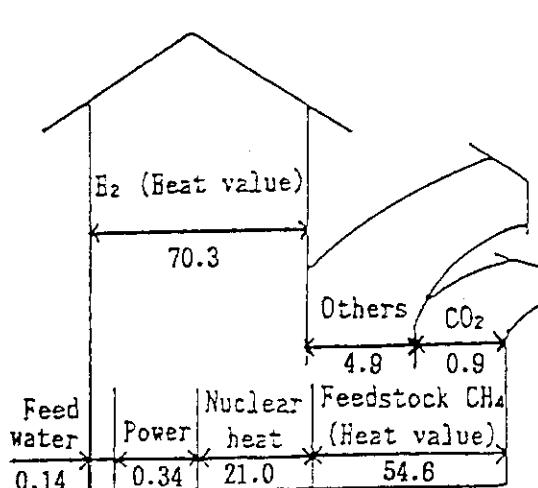


Fig. 4.8 Sankey-diagram of hydrogen production process
(C and higher temperature case)

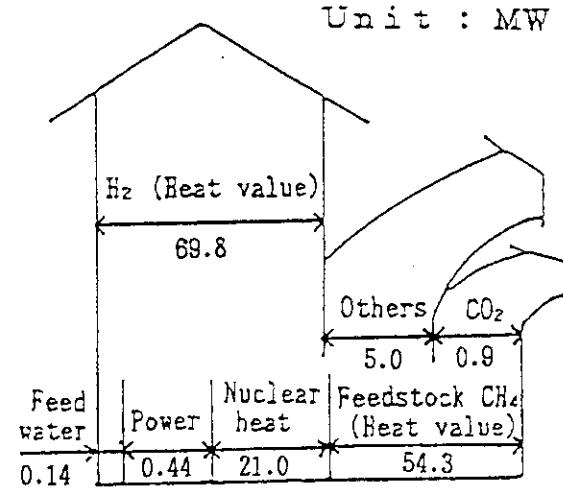


Fig. 4.9 Sankey-diagram of hydrogen production process
(C and lower temperature case)

5. ま と め

水蒸気改質反応を 880 (°C) から 780 (°C) に下げて行わせると製品収率が低くなるものの一
方では構造上の要求が緩和され核熱利用の実現性が高くなるため、高温水蒸気改質反応の製品収
率に相当するプロセス条件を低温水蒸気改質反応条件下で選定し、高温ケース、低温ケースそれ
ぞれについてオリフィスバッフル方式の採用を含めた伝熱流動特性を明らかにした。

さらに、プロセス全体を考慮し、水蒸気改質器を組み込んだ水素製造プロセスの熱物質収支を
含めた総合的な検討を行った。

以上より高温ガス炉の核熱利用による水蒸気改質プロセスについての結論をまとめると次のよ
うになる。

- (1) 低温水蒸気改質反応条件下でプロセスガス入口圧力を 2.55 (MPa) から 1.57 (MPa)
に下げ、かつ、スチーム・カーボン比を 3 から 5 に上げたケースを高温水蒸気改質反応の製
品収率に相当するプロセス条件として選定した。
- (2) 低温水蒸気改質反応において、プロセスガス入口圧力が 2.55 (MPa) の場合、スチーム・
カーボン比を 3 から 5 に上げても単位投入熱量当りの製品ガス量が減少せずに 0.35 (%)
増加する可能性があるとの知見を得た。
- (3) 水素製造プロセスの熱物質収支の解析より、蒸気タービンの抽気蒸気を使用して原料ガス
を予熱するケースを最適な水素製造プロセスとして選定した。
ここで、本ケースの核熱熱量原単位及びプラント熱効率を高温ケースに対しそれぞれ 0.91
(Mcal/Nm³)、92.4 (%), 低温ケースに対し 0.92 (Mcal/Nm³)、92.0 (%) との試算
結果を得た。
- (4) 触媒充填層圧力損失については実験値と計算値の整合性が確認されている Max Leva の
式を適用し、また、境膜熱伝達係数についてはオリフィスバッフル方式の採用により Mueller
の式に基づいた式を適用することでコードの改良を図った。

謝 辞

本研究の実施にあたり、特に水素製造プロセスの熱物質収支に係わるデータの作成において千
代田化工建設株式会社原子力プラント部小坂伸一氏から助言と協力を得たことを記し、ここに深
く謝意を表わします。

5. ま と め

水蒸気改質反応を 880 (°C) から 780 (°C) に下げて行わせると製品収率が低くなるものの一方では構造上の要求が緩和され核熱利用の実現性が高くなるため、高温水蒸気改質反応の製品収率に相当するプロセス条件を低温水蒸気改質反応条件下で選定し、高温ケース、低温ケースそれについてオリフィスバッフル方式の採用を含めた伝熱流動特性を明らかにした。

さらに、プロセス全体を考慮し、水蒸気改質器を組み込んだ水素製造プロセスの熱物質収支を含めた総合的な検討を行った。

以上より高温ガス炉の核熱利用による水蒸気改質プロセスについての結論をまとめると次のようにになる。

- (1) 低温水蒸気改質反応条件下でプロセスガス入口圧力を 2.55 (MPa) から 1.57 (MPa) に下げ、かつ、スチーム・カーボン比を 3 から 5 に上げたケースを高温水蒸気改質反応の製品収率に相当するプロセス条件として選定した。
- (2) 低温水蒸気改質反応において、プロセスガス入口圧力が 2.55 (MPa) の場合、スチーム・カーボン比を 3 から 5 に上げても単位投入熱量当りの製品ガス量が減少せずに 0.35 (%) 増加する可能性があるとの知見を得た。
- (3) 水素製造プロセスの熱物質収支の解析より、蒸気タービンの抽気蒸気を使用して原料ガスを予熱するケースを最適な水素製造プロセスとして選定した。
ここで、本ケースの核熱熱量原単位及びプラント熱効率を高温ケースに対しそれぞれ 0.91 (Mcal/Nm³)、92.4 (%), 低温ケースに対し 0.92 (Mcal/Nm³)、92.0 (%) との試算結果を得た。
- (4) 触媒充填層圧力損失については実験値と計算値の整合性が確認されている Max Leva の式を適用し、また、境膜熱伝達係数についてはオリフィスバッフル方式の採用により Mueller の式に基づいた式を適用することでコードの改良を図った。

謝 辞

本研究の実施にあたり、特に水素製造プロセスの熱物質収支に係わるデータの作成において千代田化工建設株式会社原子力プラント部小坂伸一氏から助言と協力を得たことを記し、ここに深く謝意を表わします。

参 考 文 献

- 1) "大型プロジェクト「高温還元ガス利用による直接製鉄」", 通商産業省工業技術院 (1978)
- 2) 東洋エンジニアリング株式会社 : 私信 (1988)
- 3) 田所 啓弘, 瀬谷 東光 : "HIGHTEX", JAERI-M 7232 (1977)
- 4) R. Schulten et al. : "Steam Reforming of Natural Gas with Integrated Hydrogen Separation for Hydrogen Production", Chem. Eng. Technology, 10, 248-255 (1987)
- 5) 大竹伝雄他訳 : "化学技術者のための反応工学", 丸善, 230 (1965)
- 6) 化学工学協会編 : "化学工学便覧改訂第3版", 丸善, 570 (1986)
- 7) 千代田化工建設株式会社 : 私信 (1986)
- 8) 高野 瞳 : "流体力学II", 岩波書店, 257-258 (1967)
- 9) 田所 啓弘, 瀬谷 東光 : 私信 (1974)
- 10) "伝熱工学資料改訂第4版", 日本機械学会, 333-336 (1986)
- 11) "多目的高温ガス実験炉設計資料集", 日本原子力研究所
- 12) 宮杉 武他 : "熱交換器型水蒸気改質器の装置特性", 石油学会誌, 260-280 (1982)
- 13) Walas, S. M. : "Reaction Kinetics for Chemical Engineers", Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 193-194 (1959)
- 14) 中山 恒 : "エネルギー工学のための熱交換技術入門", オーム社, 149-152 (1981)
- 15) 日揮 : 私信 (1972)
- 16) "商用原子力製鉄システムの評価", 原子力製鉄技術研究組合 (1980)
- 17) 化学工学協会編 : "化学工学便覧改訂第5版", 丸善, 1001-1013 (1988)
- 18) 原 徹編 : "増補 化学装置・機器の選定法", 化学工業社, 18 (1972)
- 19) 松浦 四郎他 : "国際単位系(SI)の手引改訂第2版", 日本規格協会, 87 (1981)
- 20) 谷下 市松 : "工業熱力学基礎編", 裳華房, 267-268 (1963)
- 21) 千代田化工建設株式会社 : 私信 (1989)
- 22) 杉谷 恒雄他 : "高温ヘリウムによるメタン・水蒸気改質に関する研究", 石川島播磨技報, 122-129 (1976)
- 23) 特殊鋼倶楽部編 : "耐熱鋼データ集", 特殊鋼倶楽部, 14-15 (1965)
- 24) 化学工学協会編 : "化学工学便覧改訂第4版", 丸善, 170-172 (1978)

付録 HIGHTEX の入力形式

1) 以下に代表的な入力量リストを掲載する。

** INPUT DATA CHECK LIST **

***** HIGTEXV TEST RUN 1986-08-03 *****

2) 入力量リストの説明を行う

Table A Input specification

Card No.	Column	Notes	Values
4	1-2	04	
	3	1	
	11-20	反応管の長さ (m)	6.6
	21-30	伝熱管外壁面の半径 (m)	3.0×10^{-2}
	31-40	伝熱管内壁面の半径 (m)	2.5×10^{-2}
	1-2	04	
	3	2	
	11-20	流路 1 の等価直径 (m)	2.4×10^{-2}
	21-30	流路 2 の等価直径 (m)	5.0×10^{-2}
	41-50	流路 1 の断面積 (m^2)	2.714×10^{-3}
	51-60	流路 2 の断面積 (m^2)	1.963×10^{-3}
5	1-2	05	
	3	1	
	21-30	ヘリウムガス流量 (kg/hr)	184.93
	31-40	プロセスガス流量 (kg/hr)	68.48
	41-50	ヘリウムガス入口圧力 (kg/cm ²)	40.0
	51-60	プロセスガス入口圧力 (kg/cm ²)	16.1
	1-2	05	
	3	3	
	11-20	プロセスガスのCH ₄ 供給量 (kmol/hr)	0.645
	51-60	プロセスガスのH ₂ O供給量 (kmol/hr)	3.226
6	1-2	06	
	3	2	
	11-40	境膜熱伝達係数 (kcal/m ² ·hr·°C)	コードの改良(2)参照
	1-2	06	
7	3	4	
	21-70	触媒充填層摩擦係数	コードの改良(3)参照
7	1-2	07	
	3	2	
	11-40	伝熱管の熱伝導率 (kcal/m·hr·°C)	コードの改良(1)参照

Card No.	Column	Notes	Values
8	1-2 61-70	08 スリーブと外壁面の輻射到達率	0.4 ²²⁾
9	1-2 3 21-30 61-70	09 1 触媒充填層の空隙率 触媒の代表粒径 (m)	0.5 11.0×10^{-3}
	1-2 3 11 21-50	09 2 触媒の形状 触媒の熱伝導率 (kcal/m·hr·°C)	5: ラシヒリング 0.6
	1-2 3 31-40 41-50	10 1 頻度因子(kmol/atm·hr·kg·catalyst) 改質反応の活性化エネルギー(kcal/kmol)	1190 ²²⁾ 17.3×10^3 ²²⁾
	1-2 11-20	11 流路2の仮定温度 (°C)	615
12	1-2 12-21 45-54 56-65	12 流路2の入口温度 (°C) 流路1の出口温度 (°C) 流路1の入口温度 (°C)	500 630 780

※ コードの改良(1) 伝熱管の熱伝導率 (λ_s) (kcal/m·hr·°C)

伝熱管の熱伝導率は、伝熱管の材質による。

従来の計算では、伝熱管の材質は HK40 (JIS規格 SCH22相当、遠心鋳造) であったが、本研究では、高温水蒸気改質反応、低温水蒸気改質反応でそれぞれインコネル 617、インコロイ 800 H を用いる。

したがって、伝熱管の熱伝導率を温度に関する最小2乗近似2次式で求める²³⁾。

$$[\text{従来}] \quad \text{HK40} ; \quad \lambda_s = 11.2 + 0.0085 \times T + 5.08 \times 10^{-6} \times T^2$$

$$[\text{改良}] \quad \text{インコネル 617} ; \quad \lambda_s = 10.7 + 0.0144 \times T + 9.64 \times 10^{-7} \times T^2$$

$$\text{インコロイ 800 H} ; \quad \lambda_s = 11.3 + 0.0128 \times T - 4.15 \times 10^{-6} \times T^2$$

※ コードの改良(2) 境膜熱伝達係数 (α) (kcal/m²·hr·°C)

【従来】 速度、温度共に発達した流れの区間における平均熱伝達係数を示す Dittus-Belter の式を用いる。

$$Nu (= \alpha \cdot D_1 / \lambda) = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4}$$

ここで、Nu；ヌセルト数

Re；レイノルズ数 ($= D_1 \cdot G_1 / (\mu \cdot A_1)$)

Pr；プラントル数 ($= C_p \cdot \mu / \lambda$)

λ ；熱伝導率 (kcal/m·hr·°C)

D₁；流路1の等価直径 (m)

G₁；流体1の流量 (kg/hr)

A₁；流路1の断面積 (m²)

μ ；粘性係数 (kg/m·hr)

C_p；定圧比熱 (kcal/kg·°C)

【改良】 オリフィスバッフル方式の採用により、Muellerの式に基づいた式を用いる¹²⁾。

$$Nu (= \alpha \cdot d_{\theta} / \lambda) = 1.17 \cdot \{(P_t - d_{\theta})d_{\theta} / P_t\}^{0.4} \cdot Re_{OR}^{0.6} \cdot Pr^{0.33}$$

ここで、Nu；ヌセルト数

Re_{OR}；オリフィス部基準のレイノルズ数 ($= d_{\theta} \cdot G_{av} / \mu$)

G_{av}； $\{2d_h \cdot G_b + (B_s - 2d_h)G_a\} / B_s$ (kg/m²·hr)

d_θ；伝熱管外径 (m)

P_t；反応管配列ピッチ (m)

d_h；オリフィス孔径 (m)

B_s；オリフィスバッフル間隔 (m)

G_a；バッフル間部基準の質量速度 ($= G_1 / A_1$) (kg/m²·hr)

G_b；オリフィス部基準の質量速度 ($= G_1 / \{\pi \cdot (d_h^2 - d_{\theta}^2) / 4\}$) (kg/m²·hr)

※ コードの改良(3) 触媒充填層摩擦係数 (ΔP_f) (kg/cm²)

【従来】 Carman の式を用いる。

$$\Delta P_f = (G_2/A_2)^2 \cdot f \cdot a_t \cdot \Delta z \cdot (10^{-4}) / (g \cdot \gamma \cdot e^3)$$

ここで、 G_2 ; 流路 2 の流量 (kg/hr) A_2 ; 流路 2 の断面積 (m²) g ; 重力加速度 (m/hr²) γ ; 比重量 (kg/m³) e ; 空隙率 Δz ; 軸方向分割幅 (= DL/M)

DL; 反応管の長さ

M; 軸方向分割幅数

 a_t ; 単位充填容積当たりの充填物表面積 (= $6 \cdot (1-e)/D_p$) (m²/m³) D_p ; 触媒の代表粒径 (m)

f; 摩擦係数

 Re ; レイノルズ数 (= $G_2 / (\mu \cdot A_2 \cdot a_t)$) μ ; 粘性係数 (kg/m·hr)それ故に、 $\Delta P_f = 6 \cdot (G_2/A_2)^2 \cdot f \cdot (1-e) \cdot \Delta z \cdot (10^{-4}) / (g \cdot \gamma \cdot D_p \cdot e^3)$ となる。(摩擦係数) ラシヒリングのような中空粒子に対して、 $Re > 0.25$ という乱流範囲では
精度±35(%)で、 $f = 5 \cdot Re^{-1} + Re^{-0.1}$ と表した²⁴⁾。【改良】 実験値と計算値の整合性を確認し、 Max Leva の式を用いる^{12), 13)}。

$$\Delta P_f = 2 \cdot (G_2/A_2)^2 \cdot f \cdot \Delta z \cdot (10^{-4}) \cdot (1-e)^{3-n} / (g \cdot \gamma \cdot D_p \cdot e^3 \cdot \lambda_c^{3-n})$$

ここで、 λ_c ; 触媒形状係数 (= 1)

n; 流れの状態係数 (= 2、 亂流)

 Re_p ; $(G_2/A_2) \cdot D_p / \mu$ D_p ; 触媒の代表粒径 (m)それ故に、 $\Delta P_f = 2 \cdot (G_2/A_2)^2 \cdot f \cdot (1-e) \cdot \Delta z \cdot (10^{-4}) / (g \cdot \gamma \cdot D_p \cdot e^3)$ となる。(摩擦係数) $Re_p \geq 100$ という範囲において、 $f = 50.62 \cdot Re_p^{-0.85} + 0.7$ と表わした。