

JAERI-Research

96-054



核熱利用水蒸気改質プロセスの性能向上

1996年10月

羽田一彦

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

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。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。

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

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

核熱利用水蒸気改質プロセスの性能向上

日本原子力研究所大洗研究所核熱利用研究部

羽田 一彦

(1996年9月20日受理)

高温核熱利用方式は、熱源の温度が約 950°Cと低いこと、熱輸送媒体が約 4 MPaに加圧されたヘリウムガスであることから化学反応条件が不利なため、非核熱方式、とりわけ化石燃料燃焼方式に比べエネルギー生産プロセスとしての性能が劣っていた。

そこで、水蒸気改質プロセスについて、非核熱方式に競合しうる性能を達成するための工夫を考案した。水蒸気改質プロセスは、核熱利用による水素製造プロセスとして早期実現が可能で、かつ、その核熱利用技術は他の水素製造プロセスに応用することができる。具体的には、水蒸気改質器について、(1)反応管をパイオネット型とすること等によりプロセスガスへの入熱量を増大させる、(2)反応管外にオリフィスバッフル及び熱輻射管等を設け、これらによる伝熱促進により改質反応温度を上げる、(3)原料プロセスガスの化学組成を調製し、水素への転化率を高める。また、システム構成については、蒸気発生器、過熱器を改質器下流に設置し、水蒸気改質器からのヘリウム排熱を原料である水蒸気の生成に有効利用する。

これらの工夫の結果、10MWの熱源により約3800Nm³/hの水素収率を達成でき、化石燃料燃焼方式に競合できる見通しを得た。また、反応管長さを約9mとコンパクトにすることができ、継ぎ目無し管としての製作が可能になった。

Improvements of Reforming Performance
of a Nuclear Heated Steam Reforming Process

Kazuhiko HADA

Department of Advanced Nuclear Heat Technology
Oarai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received September 20, 1996)

Performance of an energy production process by utilizing high temperature nuclear process heat was not competitive to that by utilizing non-nuclear process heat, especially fossil-fired process heat due to its less favorable chemical reaction conditions. Less favorable conditions are because a temperature of the nuclear generated heat is around 950°C and the heat transferring fluid is the helium gas pressurized at around 4 MPa.

Improvements of reforming performance of nuclear heated steam reforming process were proposed in the present report so as to achieve the competitiveness to a fossil-fired process. The steam reforming process, one of hydrogen production processes, has the possibility to be industrialized as a nuclear heated process as early as expected, and technical solutions to resolve issues for coupling an HTGR with the steam reforming system are applicable to other nuclear-heated hydrogen production systems. The improvements are as follows: As for the steam reformer, (1) increase in heat input to process gas by applying a bayonet type of reformer tubes and so on, (2) increase in reforming temperature by enhancing heat transfer rate by the use of combined promoters of orifice baffles, cylindrical thermal radiation pipes and other proposal, and (3) increase in conversion rate of methane to hydrogen by optimizing chemical compositions of feed process gas.

Regarding system arrangement, a steam generator and superheater are set in the helium loop as downstream coolers of the steam reformer, so as to effectively utilize the residual nuclear heat for generating feed steam.

The improvements are estimated to achieve the hydrogen production rate of approximately 3800 STP-m³/h for the heat source of 10 MW and therefore will provide the potential competitiveness to a fossil-fired steam reforming process.

Those improvements also provide the compactness of reformer tubes, giving the applicability of seamless tubes.

Keywords: Nuclear Heat Utilization, Steam Reforming Process, Steam Reformer, Process Design, Hydrogen Production Performance, Heat Transfer Enhancement, Bayonet Type of Reformer Tubes, Residual Heat Utilization

目 次

1. 緒 言	1
2. 水蒸気改質器性能向上方法	3
2.1 加熱量増大の工夫	4
2.2 反応温度を高める工夫	4
2.3 プロセスガス組成の最適化の工夫	5
3. 水蒸気改質器の概念とシステム構成	7
3.1 水蒸気改質器	7
3.2 システム構成	7
4. 結 論	9
謝 辞	10
参考文献	11
付録A 水蒸気改質プロセスの水素製造以外への応用	23

Contents

1. Introduction	1
2. Improvements of Steam Reformer Performance	3
2.1 Increase in Heat Input	4
2.2 Increase in Reforming Temperature	4
2.3 Optimization of Process Gas Chemical Compositions	5
3. Steam Reformer Concept and System Arrangement	7
3.1 Steam Reformer	7
3.2 System Arrangement	7
4. Conclusion	9
Acknowledgements	10
References	11
Appendix A : Application of Steam Reforming Process to Other Industries than Hydrogen Production	23

1. 緒 言

最近公表された「気候変動に関する政府間パネル」(IPCC)の第2次報告書⁽¹⁾によると、最近の地球温暖化傾向は石油、石炭等を燃焼させる人間活動によって大気中のCO₂濃度が上昇したためと結論しており、将来の温暖化を防止するためには、思い切ったCO₂排出量削減が必要と指摘している。⁽²⁾

高温ガス炉から供給される約950℃の高温核熱を用いて、水素等のクリーンなエネルギー媒体を製造する高温核熱利用プロセスは、熱源としてもエネルギー発生時にCO₂の放出がないことから、地球環境問題を解決する方策の1つとして期待でき、可能な限り早期に実用化することが提言されている。⁽³⁾

この高温核熱利用プロセスとして、メタン(あるいは天然ガス等の軽質炭化水素)を水蒸気改質して水素等を製造するプロセスは次の点から非常に有用であり、早期実現に向けた弛みない努力を傾注する価値があると考えられる。

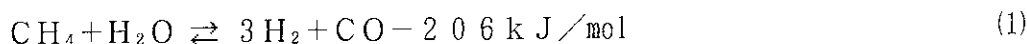
- (1) 地球環境問題を引き起こす化石資源中のC成分を燃焼前に取り除き、クリーンな水素を製造するための基本的なプロセスの一つである。熱化学法等による水からの水素製造プロセスは、長期的レンジで実現されうるプロセスと考えられ、短・中期的レンジでは化石資源の有効利用を図る必要がある。この場合の高温核熱利用プロセスの切り札の1つといえる。
- (2) 非核熱分野では、最も安価な水素製造プロセスとして世界中で非常に多くの商用プラントが稼働している。さらには、核熱利用としての研究開発が日本及びドイツで精力的に行われた結果、技術的可能性についての見通しが十分に得られている。
- (3) 核熱利用水蒸気改質プロセスを実現するために解決する必要がある技術的課題は、候補として考えられている他の核熱利用プロセスにも共通しており、従って、これらの課題を解決する核熱利用技術は他のプロセスにも応用可能である。
- (4) メタンの水蒸気改質による生成物は、水素の他にCO、CO₂がある。この副生成物の利用が可能であり、例えば自動車代替液体燃料等として有用なメタノールがこれら水素及びCO等から生成される。また、水蒸気改質プロセスは、種々の化学産業において主要な化学反応の1つとして多く用いられる。このように、エネルギー生産プロセスとして応用範囲が広いだけでなく、化学産業等への高温核熱利用を展開していく上でも非常に重要なプロセスである。水蒸気改質プロセスの水素製造以外への応用について、いくつかの例を付録Aにまとめた。

そこで、日本原子力研究所では、高温核熱利用の有用性を実証するとともに、高温核熱利用の実現に必要な不可欠な高温核熱利用技術の開発を目指し、水蒸気改質システムを高温工学試験研究炉(HTR、熱出力30MWの高温ガス炉)に接続して実証試験を行うことを計画し、このための研究開発を進めている。

しかしながら、高温ガス炉炉心から核熱を取り出す冷却材にはヘリウムガスを用いており、冷却材としての伝熱性能や熱容量を確保するため、このヘリウムガスは通常4MPaから6MPaに加圧される。この結果、メタンに水蒸気を加えた原料ガスをヘリウムガスにより加熱して水素等を生成する反応器(これを水蒸気改質器という)においては、水蒸気改質器の中の反応管の構

造健全性を確保するため、原料ガスも相応して高圧となる。このように、高温ガス炉用水蒸気改質器では、核熱を伝達する流体が約4 MPaに加圧されたヘリウムガスであることに起因し、プロセスガスの圧力も約4 MPaと非核熱方式の約2倍となる。ヘリウムガス、原料ガスともに高圧となるため、水蒸気改質器は耐圧胴の中に両流体を密封し、この中でヘリウムガスから原料ガスへ核熱を伝える熱交換器型となる。

水蒸気改質反応は、触媒の助けを借りて高温下で起こる反応であり、種々の反応式が提案されており、代表的には下式で表すことができる。



右辺の方が分子数が多いため、原料ガスが高圧になるほどメタンの水蒸気改質反応は抑制される。また、原料ガスの加熱方法が非核熱方式では化石燃料による約1,500 °Cの燃焼ガスからの輻射伝熱であるのに対し、約900 °Cのヘリウムによる強制対流伝熱であることから、非核熱方式に比べ熱流束が低い。この結果、プロセスガスの最高温度が非核熱方式に比べ50 °C以上低くなり、メタンの水素への転化率が下がる。

核熱利用水蒸気改質プロセスの研究開発は、これまで1970年代にドイツ及び日本を中心に行われた。この中で水蒸気改質性能の向上に関する研究も行われ、向上を図った種々の設計概念が提案され、それらの有効性を検討するための実験が行われた。この結果、水蒸気改質器の反応管内における炭素析出あるいは連絡管部における過大な熱応力の発生といった問題が明らかになったが、未解決のままとなっている。

そこで、これらの問題点に留意しつつ、水蒸気改質器入口での熱物質条件の最適化や強制対流伝熱促進法、メタンの水蒸気改質反応促進法等を検討し、非核熱プラントの水蒸気改質プロセスと競合し得る性能（特に製品収率）を達成できる水蒸気改質器の概念並びにシステム構成を提案する。第2章では、HTTR接続水蒸気改質システムを対象にして性能向上方法の検討結果を述べ、第3章では、この結果に基づく水蒸気改質器及びシステム構成の提案を示す。

2. 水蒸気改質器性能向上方法

高温ガス炉用の水蒸気改質器は、触媒を充填した反応管（触媒管）を上方から吊り下げ、原子炉あるいは中間熱交換器からのヘリウムが約900℃で下側から入り、触媒管の外側を流れる。触媒管を吊り下げるといふ方式並びに触媒を触媒管内に充填するといふ方式は、触媒の交換性とこれまでの実績を考慮して採用した。一方、メタンを主成分とするLNGと水蒸気を混合した原料プロセスガスは上から入り、触媒管内を流れ、ヘリウムから加熱されながら水蒸気改質反応を起こす。

この水蒸気改質器は、ヘリウム加熱方式ということに起因してTable 1に示す理由から、非核熱方式即ち、化石燃料燃焼方式に競合し得る性能を達成するためには、性能を大幅に改善する必要があった。即ち、ヘリウム加熱方式を化石燃料燃焼方式と比べると、熱源としてはCO₂を全く放出しないという優れたメリットがあるが、伝熱性能については触媒管での最大熱流束が化石燃料方式では火焰からの輻射伝熱ゆえに50～80 kW/m²に達するのに対し、ヘリウムガスによる強制対流であるため、10～20 kW/m²とかなり低かった。水蒸気改質反応についても、反応温度は改質器入口ヘリウム温度が約900℃と低いことに起因して50℃以上も低く、逆にプロセスガスの圧力が高いため、反応速度が劣った。この結果、製品収率について、供給されるエネルギーがどのくらい有効に製品のエネルギーとして有効利用されたかを表す、次式で定義される熱利用率で見ると

$$\text{熱利用率} = \frac{\text{製品のエネルギー}}{\text{供給エネルギー}} = \frac{\text{製品（主に水素）の燃焼熱}}{\text{原料の燃焼熱} + \text{入熱（核熱、電力等）}} \quad (2)$$

化石燃料方式の80～85%に対し、50%程度と著しく低下していた。

上式から明らかなように、水蒸気改質器の性能は第一義的には、水素の生成量（水素収率）として表せる。単位時間当たりの水素生成量は、Fig. 1に示すように、単位時間に供給される原料プロセスガスの量及びメタンと水蒸気の水素への転化率の積で表せる。このそれぞれを向上させる方法として以下の4つを考えた。

- プロセスガスへの加熱量を増大すること
- 反応温度を高めること
- 反応速度を上げるようにプロセスガスの組成を最適化すること
- プロセスガス圧力を下げること

なお、向上方法としては、触媒性能の向上が最も効果的であるが、触媒開発に当たってはいくつものノウハウや特許が複雑に関係するので、性能データは一般には公開されていない。このためどの程度までの触媒性能向上が現実的であるかといったことがわからず、目標値を正しく設定することができない。そこで、本報の検討では、触媒性能の向上法については除外し、普通に市販されているニッケル触媒を前提として以下の検討を行う。

上記の各々について、以下に示す工夫の結果、熱利用率が78%、水素収率が熱源10MWで約3800 N m³/hと化石燃料燃焼方式に競合しうるところまで向上する見通しを得た。なお、以下では大きな効果が期待できる最初の3つについて工夫した点を述べる。

2.1 加熱量増大の工夫

Fig. 2 に示す 2 つの方法を考えた。

1 つは、触媒層を出た改質されたプロセスガスが約 830°C と高温であることに着目し、この熱を有効利用するように、触媒管をバイオネット型という二重管構造にした。そして、触媒を二重管の環状部に充填し、改質器に入った低温の原料プロセスガスを触媒充填部に供給する。加熱されて高温になったプロセスガスは、触媒層出口の触媒管最下端部で反転し、内管内を流す。これにより、触媒層を流れるプロセスガスは、外側からヘリウムで加熱されることに加え、内側からも高温のプロセスガスにより加熱され、プロセスガスの効果的な熱回収が図れた。

2 つめとして、改質器の出入口ヘリウム温度差を大きくとるため、出口ヘリウム温度がどこまで下げられるか検討した。この温度を下げると、改質器で使う核熱が増えるがその分、下流側に設けた蒸気発生器での発生蒸気量が減る。このシステムで必要とする蒸気量を考慮し、核熱を最も有効に利用できるよう改質器出口温度を 600°C とした。この結果、例えば HTTR に接続する水蒸気改質システムの場合では、これまでの設計研究ではヘリウムからの 2.3MW のみであったものが、ヘリウムから 3.6MW、プロセスガスから 1.2MW、計 4.8MW と倍増させることができた。

バイオネット型触媒管の採用は、これまでのヘリウム加熱方式の水蒸気改質器において致命的な問題であった、高温の改質プロセスガスを改質器出口まで導く連絡管に生ずる過大な熱膨張応力の問題を解決し、改質器を大幅にコンパクト化できる。

2.2 反応温度を高める工夫

反応温度を高める方法としてヘリウム側の熱伝達率を向上させる方法を検討した。ここで、大きな問題があり、触媒管では伝熱と化学反応が複雑に絡むため、伝熱促進による生成水素量の改善効果がこれまで明らかではなかった。このため、伝熱促進の目標値を設定することができなかつた。そこで、著者はこの相互作用を解析するコード STANSR を作成し、この効果を解析した。

伝熱促進の第 1 ステップとして、伝熱促進の割に圧損の増加が少ないオリフィスバッフル方式を選定し、これについて次の解析条件の下で検討した。

(1) 水蒸気改質反応速度式

メタンの水蒸気改質により水素、一酸化炭素及び二酸化炭素が生ずる反応は、次の逐次型で表す。



式(3)で表すメタンの分解速度、 $-r_{\text{CH}_4}$ は、文献データを参考にして次式で表すこととする。

$$-r_{\text{CH}_4} = A \cdot \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \left\{ p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \left[\frac{1}{K_p} \right] p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4 \right\} \quad (5)$$

ここで、 $A = 2.14 \times 10^6$ [mol/h·g-cat·atm³] : 頻度因子、

$E = 111.7$ [kJ/mol] : 活性化エネルギー、

K_p : 平衡定数、

P_{CH_4} , P_{H_2O} , P_{CO_2} , P_{H_2} : CH_4 , H_2O , CO_2 及び H_2 の分圧[atm]。

(2) オリフィスバッフル式管外熱伝達率 h_{OB} : 次式で表すMüllerの式。

$$\frac{h_{OB} d_o}{\lambda_{He}} = K \left[\frac{P_t - d_o}{P_t} d_o \right]^{0.4} P_{r, He}^{1/3} \left[\frac{d_o G_{av}}{\mu_{He}} \right]^{0.6} \left[\frac{\mu_{He, w}}{\mu_{He}} \right]^{0.14} \quad (6)$$

ここで、 P_t : バッフル口径、

d_o : 触媒管外径、

G_{av} : 平均質量流速、

μ_{He} : ヘリウムの粘性係数。

解析結果をFig. 3に示す。同図中、横軸は、伝熱促進の工夫を何もしない場合、即ち、無垢の平滑管で並行流の場合（添字0で示す）のヘリウム側熱伝達率 h_0 からの伝熱促進の度合いを示し、縦軸はそのときの水素生成量の増加割合を示したものである。

無垢の触媒管の外側に、一定間隔でオリフィスバッフルという孔の開いた板を設け、流れを絞るとこの部分で流速が増し、約2倍の促進が期待できるが、これだけでは、生成量は15%増えるだけである。さらなる促進方法によりオリフィスバッフルの約2倍、計4倍促進できるとすると、水素は計27%増え、熱利用率で8%も増えることがわかった。 h_0 から4倍以上の促進は難しいことから、目標値はオリフィスバッフルからさらに2倍の伝熱促進とする。Table 1に示す改善後の性能データは、この目標値を達成した場合のデータである。

現在、この目標値を満たす伝熱促進法を検討中である。1つの提案として、ヘリウム入口部で約900℃と高温であること並びに触媒管の温度はヘリウム温度により50℃以上低いことから、Fig. 4に示すように触媒管の周囲に同心に円筒を配置する構造を考えている。この構造では、熱輻射筒が高温ヘリウムによりヘリウム温度まで加熱され、熱輻射筒から触媒管への輻射伝熱パスが新たに生ずる。この新規の伝熱パスにより20~30%の伝熱促進が期待できる。オリフィスバッフルからさらに30%促進されるとすると、水素生成量は h_0 の場合から21%増す。この提案と本章に述べる他の工夫と併せると、熱利用率は約75%になる。この他、ワイヤネットを触媒管表面に貼り、管の全長に渡って流れを乱すとともに、ワイヤネットから触媒管への輻射伝熱により伝熱促進を図る方法も検討されている。⁽⁴⁾ この方法でも促進度合いは、オリフィスバッフルから20~30%であろう。また、触媒管の外表面に互い違いにフィンを設置すること(staggered fin)により約50%の促進を図ることが可能である。熱輻射筒と互い違いフィンの組み合わせにより目標値の達成が可能である。ただし、この方法をはじめフィン付き管は、潜在欠陥の可能性を増やすとともにトリチウム透過量評価を難しくする等の理由から好ましくない。

2.3 プロセスガス組成の最適化の工夫

プロセスガスの組成については、水蒸気の分子数と炭素の原子数との比(S/C比)及びメタンの供給流量について検討した。Fig. 5は、触媒層出口でのプロセスガス温度(改質温度)とS

／C比によって水素収率がどのように変わるかを示している。S／C比が増すほど、さらに高温・低圧ほど水素収率が増えており、その比率は、概ね以下のとおりである。

項 目	変 化 率	水素収率の増加率
S／C比	3.0 → 3.5	≒ 1.5%
圧 力	4.5 MPa → 3.5 MPa	≒ 1.5%
改質温度	800 °C → 830 °C	≒ 2.0%

しかし、水蒸気流量が多い程、水蒸気加熱にヘリウム熱をより多く費やすことになる。このため、S／C比の増加率ほど水素収率は増えず、この飽和傾向は、Fig. 5 から明らかなように、S／C比が大きくなるほど顕著になる。このように、S／C比を3.5 から大幅に増やしても水素収率の大幅な改善が期待できないので、効果的なS／C比は約3.5 と判断した。

一方、原料メタンの供給流量を増やすほどメタン分圧が増し、水蒸気改質反応は促進される。しかし、メタン供給流量が多いほど改質器出口でのメタン残留量が増えてしまう。

そこで、これまでの化石燃料燃焼方式での経験並びに原子力製鉄プロジェクトでの成果を基に、S／C比は 3.5とし、メタンは改質器出口での分圧で約 0.3MPa 残るように定めた。

なお、プロセスガスの組成を工夫する上で最も注意すべき点は、炭素析出の防止である。上述のように工夫した組成について炭素析出の可能性を検討した結果、炭素析出の可能性が最も高いのは、バイオネット管の内管出口、即ち、プロセスガスの改質器出口である。炭素析出は、CO の分解 (Boudourd反応、下式)



と、後述するメタンの分解反応によって起こりうるが、改質器出口で起こりうる析出反応はCO の分解反応である。化学平衡条件から求めた炭素析出条件と改質器出口での組成から求まる平衡定数 K_p を比較したのがFig. 6である。Fig. 6には、改質器出口での $K_{p,B}$ の値をプロットした。平衡条件からは炭素析出することになる。しかしながら、温度が600°Cと低温であることから反応速度が遅く、一方、プロセスガスは触媒管の内管内を3秒から4秒で通過するので、有意な析出は生じない可能性が大きい。これに関する実験データを調べた結果、図中に示すように、同様な条件での実験^(5, 6)においても(圧力は約半分であるが)、平衡条件からは炭素析出することになるが、実際には析出は観察されていないことがわかった。これらのことから、実際には有意な炭素析出は生じないと判断した。また、万が一、炭素析出が発生しても、水蒸気が過剰に存在すれば、下式に示すように、析出炭素が除去されることが知られている。



S／C比 3.5は、この点も考慮して定めたものである。

炭素析出を含め、これらの性能向上策の妥当性は、HTTRでの実証試験に先立ち、炉外の試験装置を用いて確認することを計画している。

3. 水蒸気改質器の概念とシステム構成

3.1 水蒸気改質器

前章の検討に基づいて定めた水蒸気改質器の構造をFig. 7に示す。Fig. 7に示す諸元は、HTTRに接続する水蒸気改質システムのものである。中間熱交換器からの2次ヘリウムは880℃で水蒸気改質器に入る。中間熱交換器出口では905℃であるが、中間熱交換器と水蒸気改質器を結ぶ配管の長さが約100mと長いため、ヒートロスにより880℃まで下がる。触媒管内を下降するプロセスガスに対して、対向流となるようヘリウムは下部ノズルから入る。そして、触媒管外を上昇し、プロセスガスに熱を与えて600℃まで下がる。一方、メタンと水蒸気をS/C比3.5で混合した原料ガスは、改質器を出たプロセスガスによって450℃に加熱された後、改質器に上部ノズルから入る。450℃より高温になると、下式に示す反応(Dent反応)による炭素析出の可能性



が高くなる。(なお、原料ガスに水素が予め混入しているのは、水素を原料(天然ガス)の脱硫に使うからである。もし、水素を使わない吸着脱硫法であれば、水素が予め混入しないため、炭素析出の可能性は一層高くなる。)触媒層を下降しながら改質されたプロセスガスは触媒管下端で反転し、バイオネット管の内管内を上昇しながら触媒管を流れるプロセスガスを加熱する。

目標値として定めた、オリフィスバッフル型からさらに2倍の伝熱促進を達成した場合に想定される温度分布及びプロセスガス組成をFig. 8に示す。

触媒管の材質は、高温ガス炉高温機器材料として高温構造設計方針⁽⁷⁾に記載されているハステロイXRを用いる。ハステロイXRについては、ヘリウム中の不純物による腐食効果については定量化⁽⁷⁾されているが、プロセスガスによる腐食効果については定量化されておらず、今後の検討課題である。

以上の結果、目標値を達成できるヘリウム側伝熱促進法並びに前述の工夫により熱利用率78%の達成が可能となるとともに、触媒管の長さが9mとコンパクトになり、溶接無しで、即ち、継ぎ目無しでこの管を作る見通しを得た。ヘリウム側伝熱促進法としてここで提案した工夫と前述の工夫でも熱利用率は約75%になる。

ここで工夫したヘリウム伝熱促進法やバイオネット型触媒管は、他のガス式熱交換器に応用できる優れた方式であり、また、ガス/ガス熱交換器型の高性能化学反応器として高温ガス炉以外にも応用できると期待される。

3.2 システム構成

水蒸気改質性能向上の観点からシステム構成を検討するときに考慮すべき点は、改質器を出たヘリウム及びプロセスガスはともにまだ600℃と十分高温であり、この排熱を性能向上にどう有効利用するかということである。さらに、原子炉への戻り温度は圧力容器の構造設計上の要求

等からある程度低温にする必要があり、このことはHTTRに限らず高温ガス炉システムに共通していえることである。このため、改質器のヘリウム排熱としての中低温の核熱を利用することが不可欠である。

ところで、水蒸気改質器には原料として約400°Cの過熱蒸気を供給する。過熱蒸気生成熱源として、上記の中低温核熱の利用、並びに、プロセスガスが改質器出口で約600°Cであることからこの排熱の利用の2通りが考えられる。改質器への蒸気流量を、HTTR接続水蒸気改質システムにおいて5.6 t/hと設計すると、この過熱蒸気生成に必要な熱流量は3.1 MWである。一方、ヘリウムから供給可能な熱流量は600°Cから300°Cまでを使うとすると3.9 MWとなる。プロセスガスについては、改質器出口で800°Cとしても2.7 MWである。この結果、原料としての過熱蒸気を生成するために、蒸気発生器及び過熱器をヘリウム回路に設置することが必要不可欠である。

このプロセス設計の結果、HTTR-水蒸気改質システムの主系統の基本構成はFig. 9に示すようになる。1次冷却設備の中間熱交換器(IHX)で加熱された2次ヘリウムは流量9 t/hで、まず交換熱量3.6 MWの水蒸気改質器(SR)に導かれる。ここで、原料プロセスガスを改質して水素等を生成する。2次ヘリウム冷却設備においては、以下、過熱器(SH、0.9 MW)、蒸気発生器(SG、3.4 MW)と給水予熱器により過熱蒸気を生成し、これを改質器への原料として使う他、蒸気タービンに導いて所内で必要な動力を生産する。IHXへの戻り温度は160°Cと設計しているため、さらに冷却器を設ける。一方、SRを出たプロセスガスは原料プロセスガスを予熱した後、水蒸気の生成に有効利用する。

このように核熱の有効利用を図った結果、前述の改質器の工夫と併せ、水素を標準状態で約3,800 m³/h生産し、Fig. 10に示すように化石燃料燃焼方式に匹敵しうる水蒸気改質性能達成の見通しを得た。なお、Fig. 9に示すHTTR-水蒸気改質システムでは、その試験目的を達成できる範囲内で建設コストの低減を図るため、改質したプロセスガスを精製して高純度水素として取り出すことはせず、フレアスタックから燃焼放出することとしている。

4. 結 論

実用システムの基本系統構成、機器構造は、目標とする性能の達成を第一義に制御性、安全性の確保と調和を図るように決める必要がある。一方、原子炉システムとしての工学的なフィージビリティを実証するという観点からは制御性、安全性の確保に重点がおかれるが、ベースとする系統構成等が実用システムから大きく異なるものであってはならない。そこで、最初に、基本的な目標として定めた性能の達成を目指すこととした。今後、これをベースに制御性、安全性の確保について検討していく。

核熱利用の水蒸気改質システムと、例えば水蒸気改質システムとして広く実用化されている化石燃料燃焼方式の場合を比べると、熱源温度（核熱利用：約900℃、化石燃料：約1,500℃）、熱源から反応物質までの伝熱メカニズム（核熱利用：強制対流、化石燃料：輻射）等が不利なため、核熱利用の水蒸気改質性能が劣っていた。そこで、核熱の有効利用を積極的に図り、化石燃料方式に競合し得る性能（特に水蒸気改質器の熱利用率）を達成できる水蒸気改質システムの主系統構成、熱物質収支、水蒸気改質器の構造を検討した。

水蒸気改質性能を向上させるためには、単位時間当りの反応物質（原料プロセスガス）供給流量を増やし、かつ、水素への転化率を向上させれば良い。前者については、プロセスガスへの加熱量を増やすこと、後者については、加熱量を増やし、反応を高め、改質ガス組成を工夫することを重点的に検討した。

加熱量増大方法としては、まず触媒管をバイオネット型とし、触媒層を出た高温のプロセスガスの排熱利用を図った。次に、改質器出口のヘリウム温度を下げればそれだけ加熱量が増えるがもともと水蒸気改質反応は約600℃以上の高温でのみ生ずることから、下げ過ぎるのは効果的でなく、また、蒸気発生器における有効な排熱利用ができなくなるばかりでなく、間接的に触媒層における炭素析出の問題を引き起こす。これらのこと、並びに安定な制御性の観点から要求される蒸気発生器の容量を勘案し、改質器出口温度を600℃とした。この結果、改良前に比べ加熱量を約2倍に増やすことができた。

反応温度を高めるには、ヘリウム側の伝熱促進を図る必要があり、解析から何も促進を図らない場合に比べ3～4倍の促進を図るのが望ましいことがわかった。伝熱促進のデメリットは、圧損増大と製作の難しさ、製作コストアップであるが、これらを極力抑えて伝熱促進を図る種々の方法を検討し、オリフィスバッフル方式を基本とし、さらに伝熱促進を図った方法を考案した。

さらに、水素への転化率を促進するように原料プロセスガス組成を工夫することとし、反応解析に基づき、水蒸気分子数と炭素原子数の比を3.5とするとともに、触媒層出口でもメタンが少量残留するようにした。

水蒸気改質反応は高温でのみ生ずるため、水蒸気改質器のヘリウム排熱の有効利用を考える必要がある。そこで、水蒸気改質水素製造システムにおいて、水素製造の原料となる水（水蒸気）をこのヘリウム排熱を利用して生成することとし、水蒸気改質器の下流に蒸気発生器を設ける構成とした。多くの水素製造システムにおける高温吸熱反応も水蒸気改質反応と同様に高温でのみ生ずるので、この構成は汎用性を有している。これらの工夫により、改質器の熱利用率が78%、

水素の収率でも3, 800 N^m/hと化石燃料方式に競合できる見通しを得た。

これらの検討に当たっては、化石燃料燃焼方式のプラントで十分な経験を有する市販のニッケル触媒を前提とした。貴金属を担持することにより触媒性能が向上し、水素収率が大幅に改善されることが解析的にも示されている。⁽⁸⁾しかし、このような高性能触媒としてどのような種類が核熱利用水蒸気改質プロセスに適しているかを判断するに十分なデータが公表されていないことから、本報ではこの件については検討しなかった。核熱利用水蒸気改質プロセスの実用化を図る上では触媒性能の向上は非常に重要なテーマの一つであり、今後の検討に期待したい。

本報に示した提案は、今後、炉外の試験装置でその有用性を確認し、HTTR接続の水蒸気改質システムに積極的に適用していく予定である。

謝 辞

本報告書の作成に当たり御協力頂いた石川島播磨重工業株式会社、千代田化工建設株式会社をはじめとする所内外の関係各位に深く感謝の意を表す。特に、本研究を遂行する過程で終始暖かい御指導と御助言を賜った数土幸夫 元HTTR計画室長（現：核熱利用研究部次長）、馬場治 前HTTR計画室長（現：高温工学試験研究炉開発部次長）及び塩沢周策 高温機器開発試験室長をはじめ、上司、同僚の各位に深甚なる感謝の意を表す。また、本報告書について御討論頂いた核熱利用研究部熱利用技術研究室の清水三郎主任研究員に深く感謝の意を表す。

水素の収率でも3, 800 N^m/hと化石燃料方式に競合できる見通しを得た。

これらの検討に当たっては、化石燃料燃焼方式のプラントで十分な経験を有する市販のニッケル触媒を前提とした。貴金属を担持することにより触媒性能が向上し、水素収率が大幅に改善されることが解析的にも示されている。⁽⁶⁾しかし、このような高性能触媒としてどのような種類が核熱利用水蒸気改質プロセスに適しているかを判断するに十分なデータが公表されていないことから、本報ではこの件については検討しなかった。核熱利用水蒸気改質プロセスの実用化を図る上では触媒性能の向上は非常に重要なテーマの一つであり、今後の検討に期待したい。

本報に示した提案は、今後、炉外の試験装置でその有用性を確認し、HTTR接続の水蒸気改質システムに積極的に適用していく予定である。

謝 辞

本報告書の作成に当たり御協力頂いた石川島播磨重工業株式会社、千代田化工建設株式会社をはじめとする所内外の関係各位に深く感謝の意を表す。特に、本研究を遂行する過程で終始暖かい御指導と御助言を賜った数土幸夫 元HTTR計画室長（現：核熱利用研究部次長）、馬場治 前HTTR計画室長（現：高温工学試験研究炉開発部次長）及び塩沢周策 高温機器開発試験室長をはじめ、上司、同僚の各位に深甚なる感謝の意を表す。また、本報告書について御討論頂いた核熱利用研究部熱利用技術研究室の清水三郎主任研究員に深く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) Intergovernmental panel on climate change (IPCC), "Climate change 1995 : impacts, adaptations, and mitigation, summary for policymakers," The second assessment report of IPCC, WMO and UNEP, (1995).
- (2) 柏木孝夫、「IPCC第2次報告書と各国の地球温暖化対策の動向」、第14回エネルギー総合工学シンポジウム資料(エネルギー総合工学研究所主催)、p.2~7、(1996年8月)。
- (3) 斎藤伸三、「原子炉熱利用の展望と高温ガス炉の動向」、エネルギーレビュー、第12巻、第10号(平成4年10月)、p.9.
- (4) 守屋信男、他2名、「熱交換器型改質器における伝熱方法」、特許(特公平6-85868)、(平成6年)。
- (5) Haldor Topsoe, Inc. and Westinghouse Electric Co., "Demonstration of a high-efficiency system reformer for fuel cell power plant applications", EPRI AP-5319 (August 1987).
- (6) T. Kobayashi, K. Osaki and K. Kita, "Energy saving hydrogen production by steam reforming", PETROTECH, Vol. 8, No. 4(1985), P. 331.
- (7) 羽田一彦、他2名、「高温工学試験研究炉高温構造設計方針材料強度基準等の作成方法の検討」、JAERI-M 90-148(1990年9月)。
- (8) 羽田一彦、他4名、「熱交換器型水蒸気改質器の性能解析」、第30回日本伝熱シンポジウム講演論文集、(1993年5月)、p.142-144.
- (9) 羽田一彦、他3名、「高温ガス炉-水素製造システムの汎用性を有する安定な制御設計概念」、日本原子力学会誌、第38巻、第10号(1996年10月)、(掲載予定)。

Table 1 Needs to improve performance of a helium-heated steam reformer
(Comparison of reformer performance with fossil-fired reformer)

Item	Fossil-fired	Helium-heated	
		Without improvements	With improvements
Maximum heat flux (kW/m ²)	50 ~ 80	10 ~ 20	40
Process gas temperature at catalyst zone outlet (°C)	850 ~ 900	≈ 750	800
Process gas pressure (MPa)	1 ~ 3	≈ 5	4.5
Thermal energy utilization (%)	80 ~ 85	≈ 50	78
CO ₂ emission (t-CO ₂ /t-H ₂)	5		0

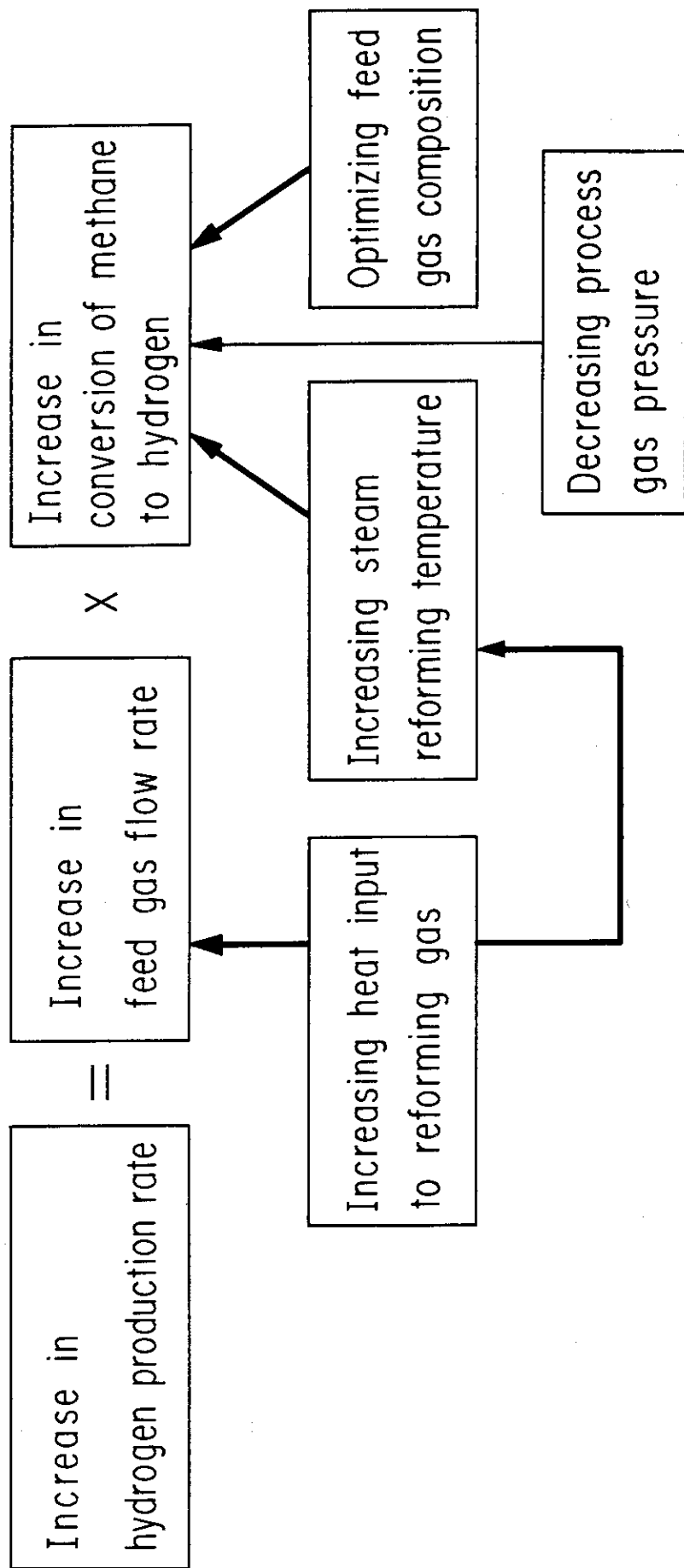


Fig. 1 Design philosophy for improving the performance of a helium - heated steam reformer

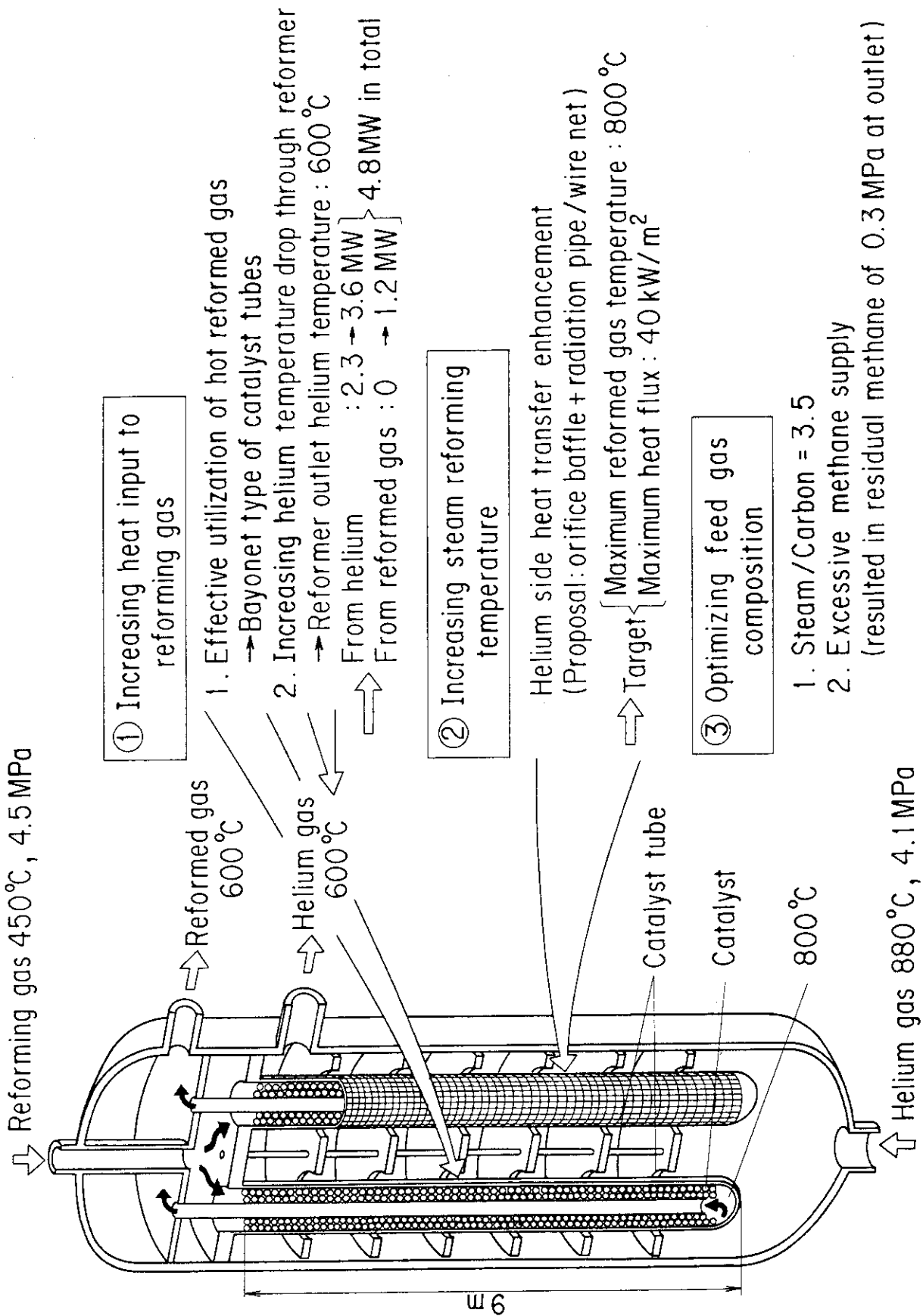


Fig. 2 Improvements of reforming performance of a helium-heated reformer

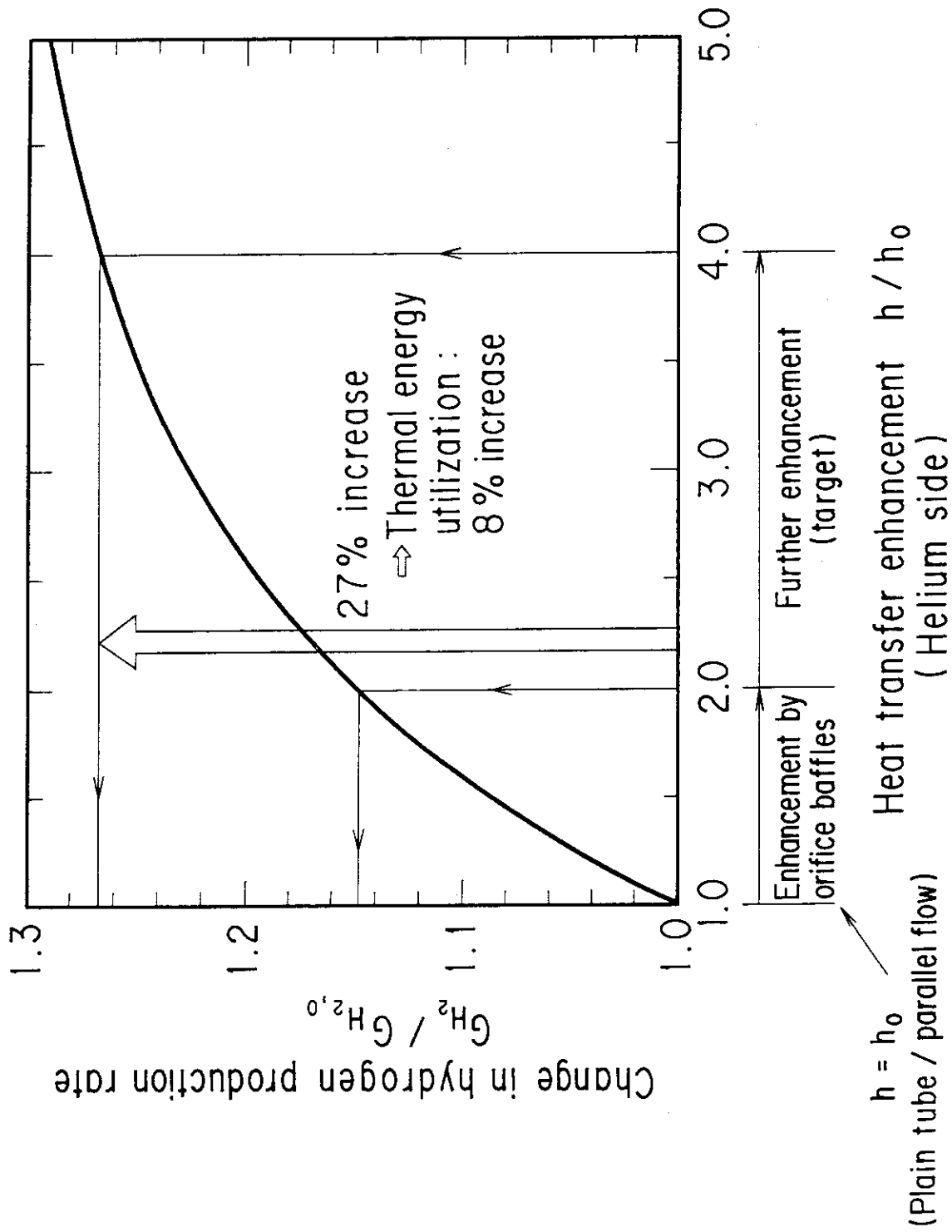


Fig. 3 Improvement of hydrogen production rate by heat transfer enhancement

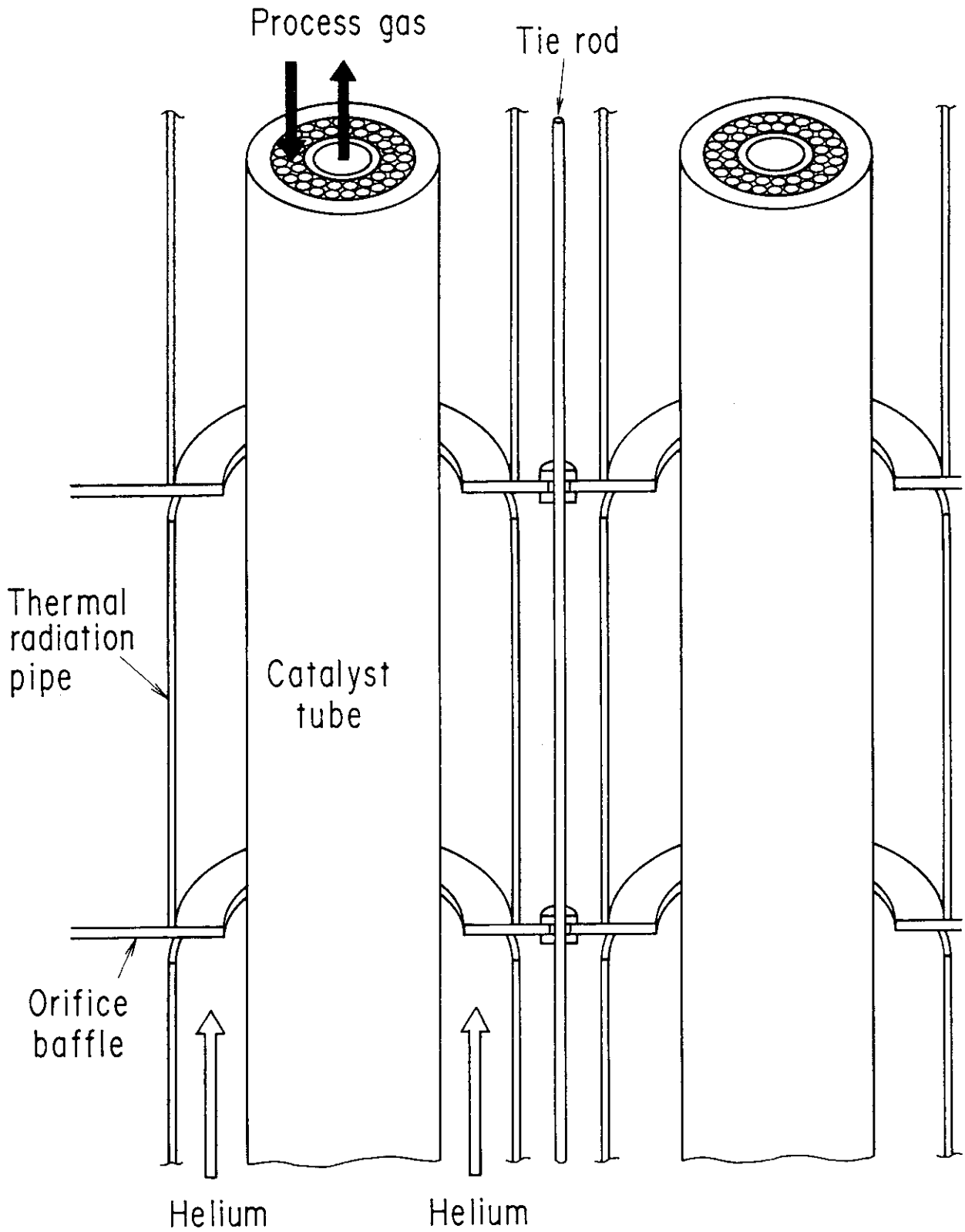


Fig. 4 Proposal for further heat transfer enhancement

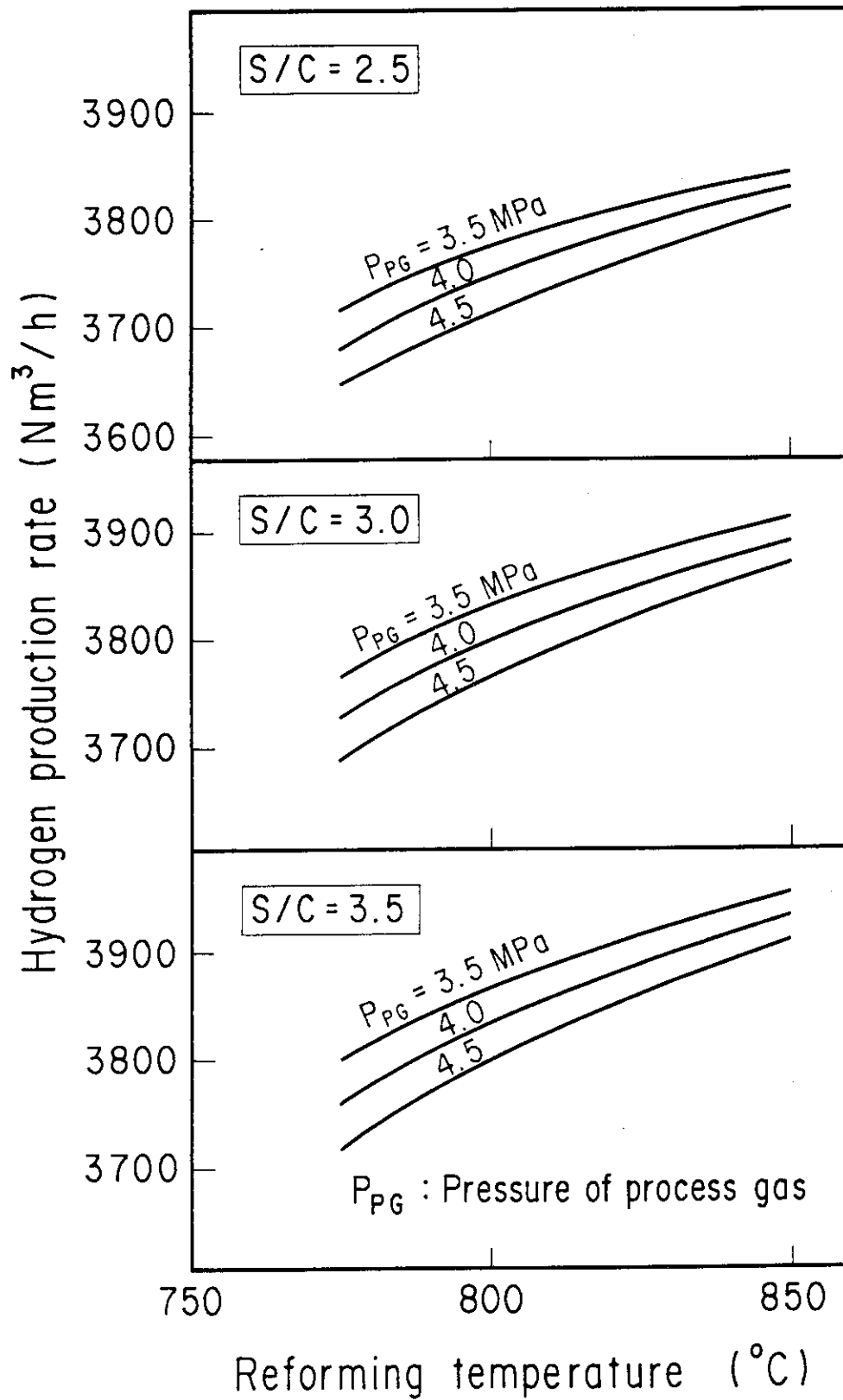


Fig. 5 Hydrogen production rate as a function of steam/carbon ratio and reforming temperature

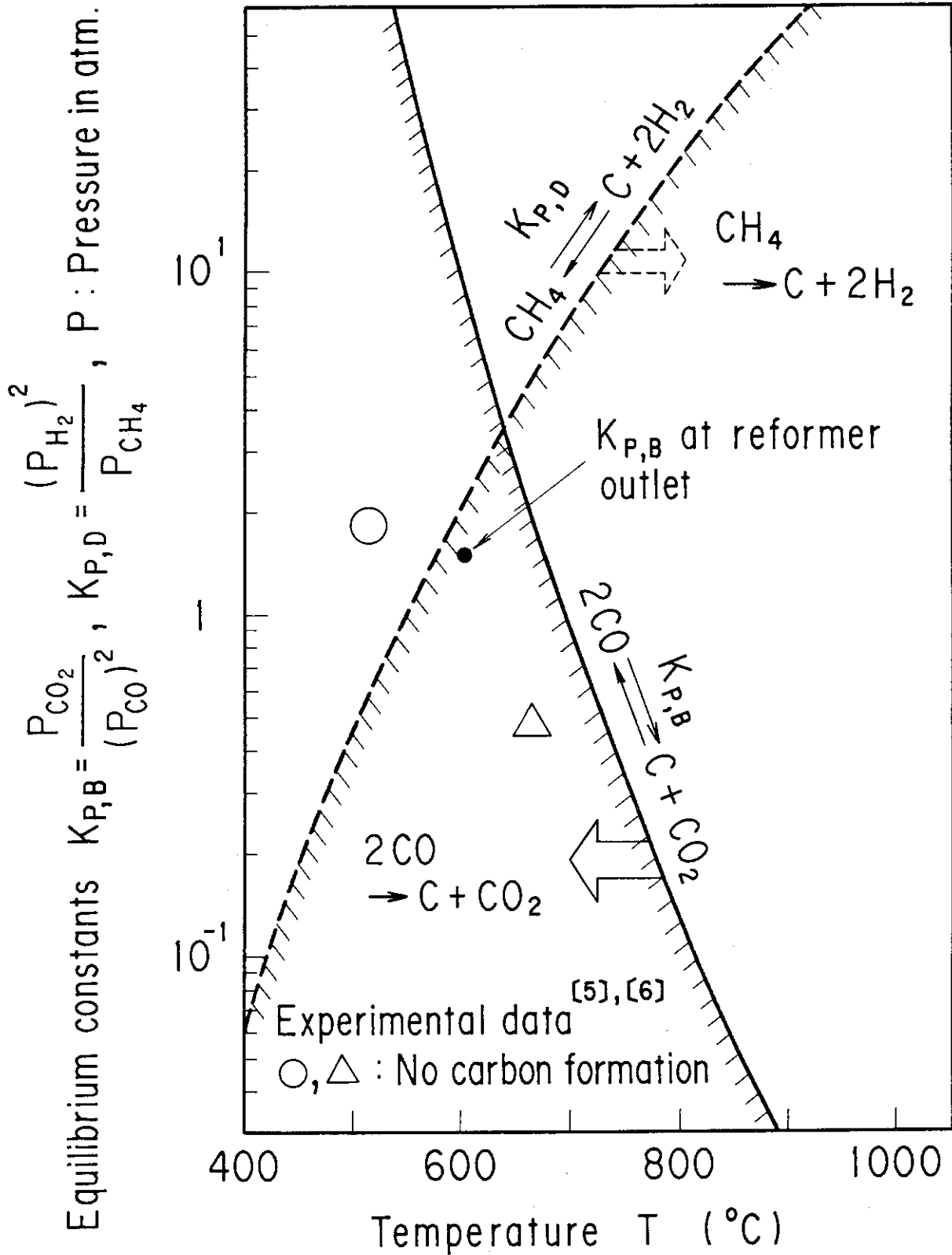


Fig. 6 Carbon formation at a helium-heated steam reformer

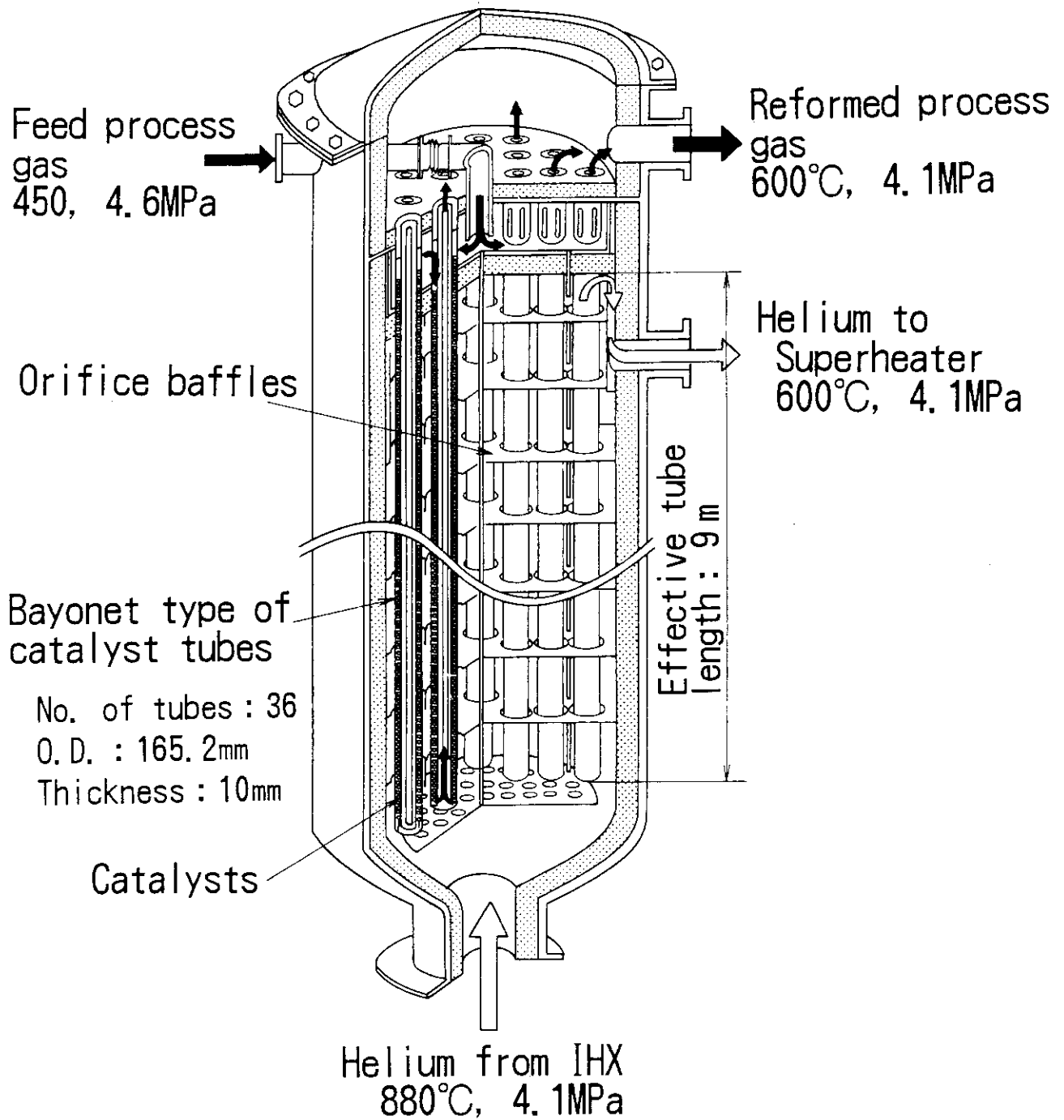
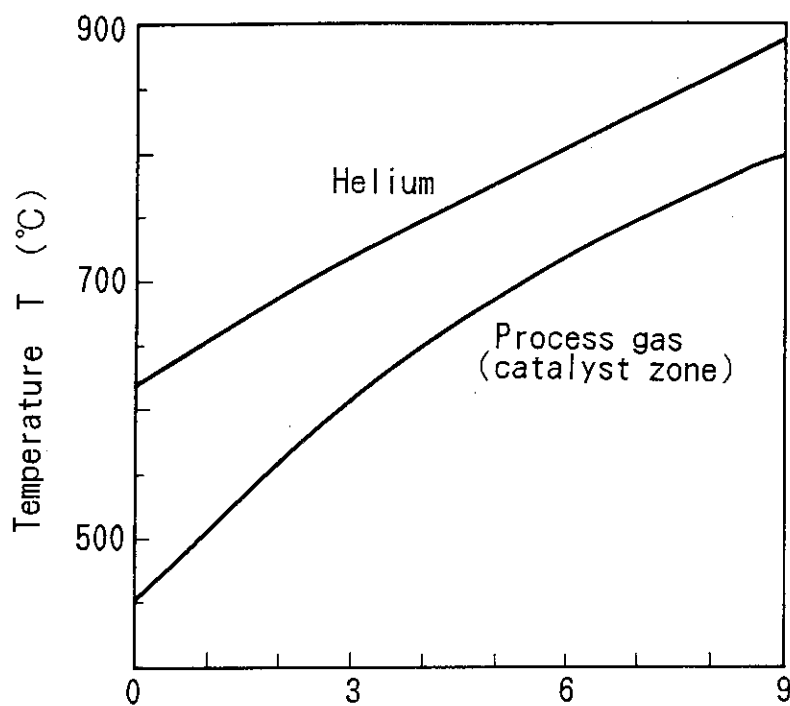
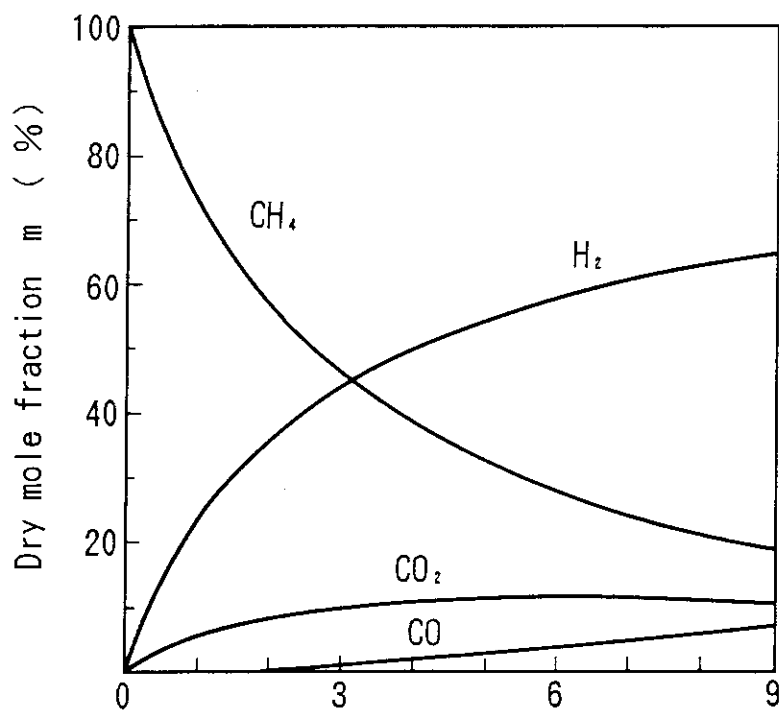


Fig.7 Schematic illustration of HTTR-steam reformer⁽⁹⁾



(a) Temperature profile



Distance along tube from catalyst zone inlet x (m)

(b) Chemical composition profile

Fig.8 Temperature and chemical composition profile for target heat transfer enhancement(target=2xh_{0B})

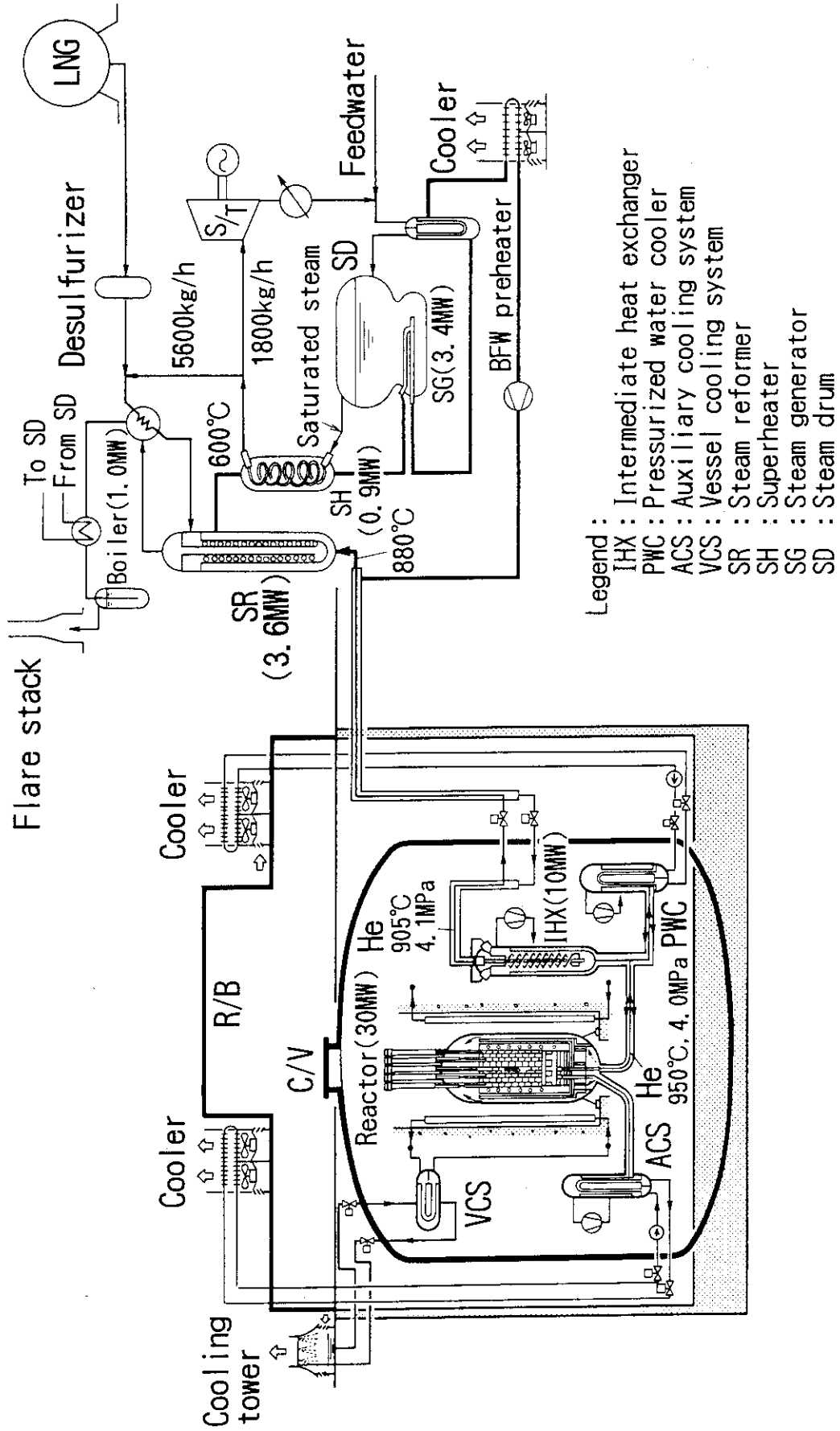


Fig. 9 Schematic illustration of HTTR-steam reforming hydrogen production system

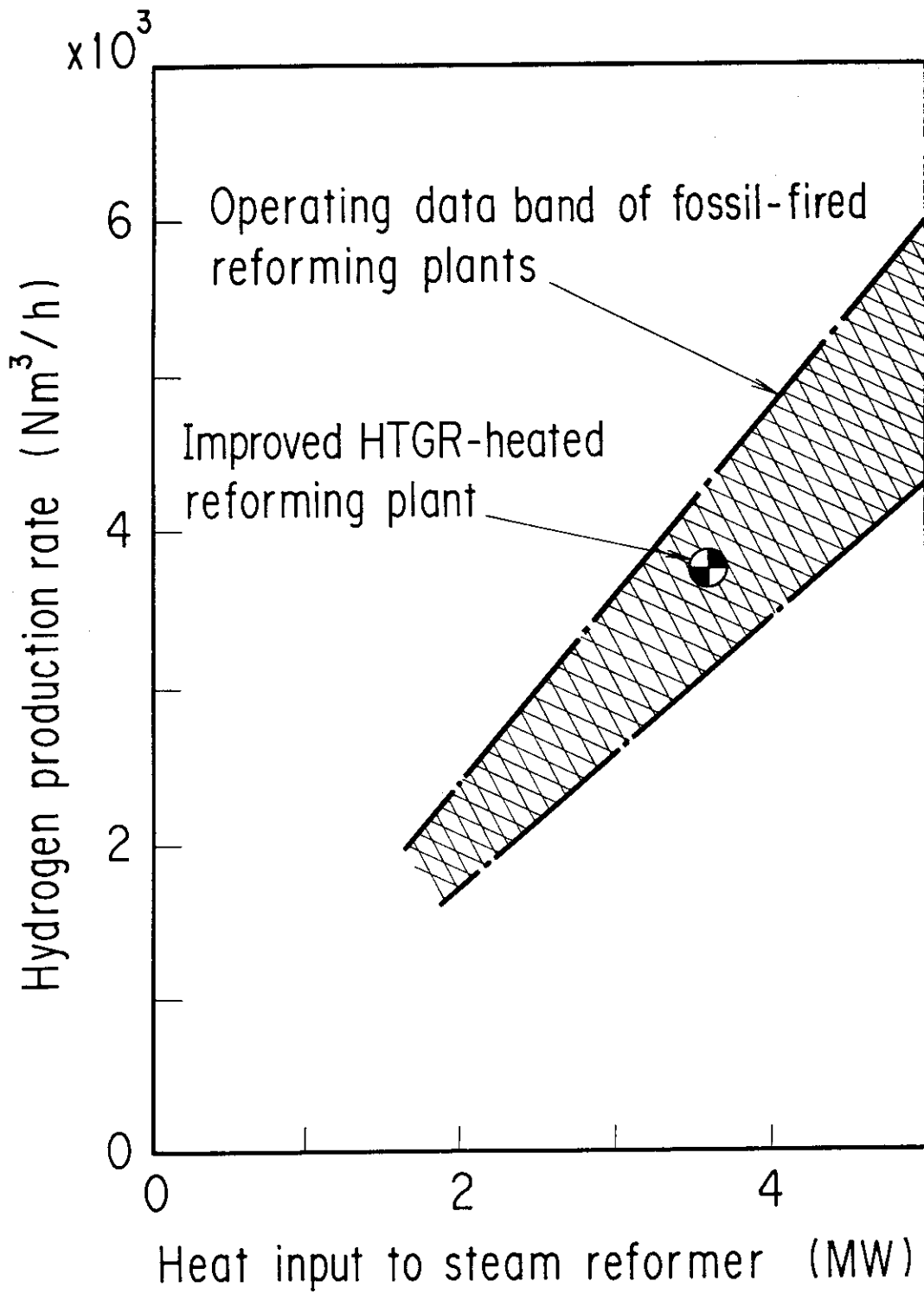


Fig.10 Improvement of reforming performance of HTGR-heated steam reforming plant

付録 A 水蒸気改質プロセスの水素製造以外への応用

A 1. エネルギー媒体としてメタノールの製造

A1.1 有用性

地球温暖化防止のためには、CO₂ 排出量を大幅削減することが是非とも必要であることが全世界の共通認識となりつつあり、さらには、特にヨーロッパにおいて深刻となっている酸性雨問題を解決するためには石油、石炭の使用を抑制する必要がある。一方では、石油資源の枯渇対策が真剣に議論されるようになってきている。

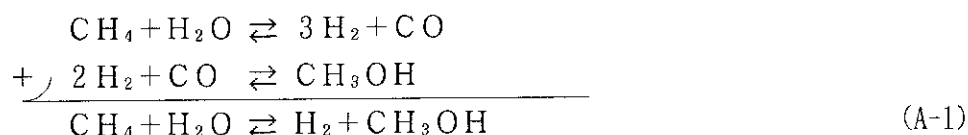
そこで、通商産業省では、再生可能エネルギーによる水素の製造・利用技術の開発を加速するため、WE-NET計画をスタートした。この計画では、2020年頃までにパイロットシステムを構築し、2030年以降の本格導入を目指している。

Fig. A 1は、1989年における日本のエネルギー消費構造を示したもので、輸送用としてとりわけ自動車用として20%以上が消費されている。石油代替燃料による自動車の開発が、従って、非常に重要であることから、WE-NET計画では水素の利用技術の一つとして水素自動車の検討を進めている。全世界をみても、電気自動車と併せ、究極の無公害車としての水素自動車の開発に産官学挙げて取り組んでいるが、実用化に至るまでに乗り越えるべき障壁は高い。

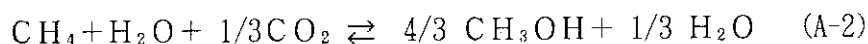
そこで、21世紀初頭における実用化が可能で低公害な石油代替液体燃料自動車という観点から、メタノール車が注目されている。運輸省では2000年までにメタノール車を1万台普及させることを計画しており、産業界においてもトラックやバス用のメタノール車開発に本腰を入れ始めた。(A-1)

A1.2 製造原理

水蒸気改質法を用いる場合、次のようにしてメタンからメタノールを生成することができる。



この場合水素が残るが、原料としてメタンの他にCO₂を適量加えると下式のように生成物を全てメタノールとすることができる。



A1.3 石炭の低公害化のためのメタノール製造

メタンは現在、天然ガスをその天然資源としているが、天然ガスの埋蔵量は石油と同程度である。天然ガスハイドレートの存在が知られているが、将来にわたって基幹エネルギー資源として大量に利用するためには、石炭を利用することを考える必要がある。石炭からのメタノール製造は、石炭中に含まれる硫黄等を生産過程で除去でき、かつ、単位エネルギー当たりのCO₂排出量を約1kg-CO₂ / 10⁴ kJから約0.5kg-CO₂ / 10⁴ kJへと半減できることから石炭の低公害化、即ち、クリーン・コール・テクノロジーの一つとして重要である。石炭からメタノールを製造する方法として、以下の2つがよく知られている。

- (1) 水蒸気ガス化によりCOと水素を生成し、これからメタノールを製造する。ただし、COリッチなため、COが余る。
- (2) 水添ガス化法により、石炭からいったん合成天然ガス (Synthetic Natural Gas, SNG) を製造し、SNGから水蒸気改質法によりメタノールを製造する方法がある。
- (2)の方法では多量の水素を必要とし、また、(1)とも共通して多量のチャーが残留物として出てくる。チャー ($\text{CH}_{0.92}\text{O}_{0.12}$) の再利用方法として、脱硫後に下式に示すようにしてメタンを製造する方法を提案する。



提案方法に必要な水素は、メタンの水蒸気改質によってメタノールと同時生成する水素により賄うことができる。Fig. A 2 に提案方法の概念を示す。また、この中で核熱によりメタンの水蒸気改質によるメタノールと水素の同時生成を行う。Fig. A 3 に、メタンの水蒸気改質による水素/メタノール同時製造システムの基本構成を示す。本図は、HTTRに接続する場合であり、水蒸気改質システムへの伝熱量は10 MWである。水蒸気改質器で水素とCO等を生成するのに必要な熱を供給し、600°Cに下がった2次ヘリウムはまず原料ガスを予熱し、その後、過熱蒸気の生成を行う。過熱蒸気の大半分は原料として使うが、残りは蒸気タービンに供給する。蒸気タービンにより得られる動力 (あるいは電力) は、改質器を出た改質ガスを10 MPaに昇圧する圧縮機に供給される。メタノールを合成し、水素を分離精製した後の残留物としてメタンが残っている。PSAによりこれを分離し、原料として回収する。このシステム構成では、原料ガスの予熱を2次ヘリウムにより行っている。これは、起動時における原料ガスの昇温を迅速に行うことを第一に考えたからである。この構成では可燃性ガスを含む原料ガスが2次ヘリウム中に流入する可能性が水蒸気改質器だけでなく原料ガス予熱器でもあるため、安全性追求の観点からはベストとは言い難い。

A 2. 化学製品のためのメタノール製造

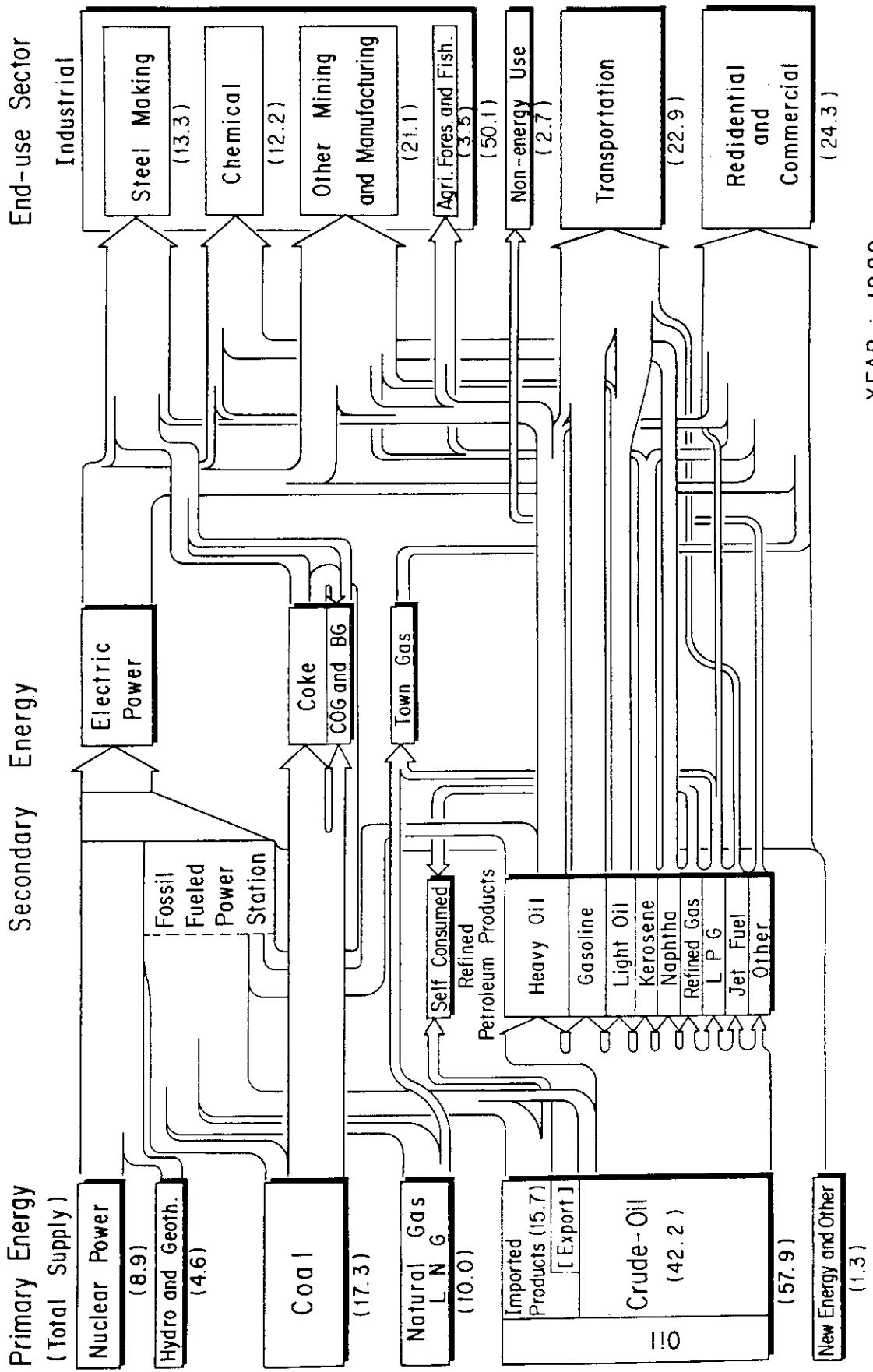
メタンの水蒸気改質法により生成するメタノールもしくは合成ガス (H_2 とCO) から多種多様な化学製品を作り出すことができる。これはC₁化学として知られており、この技術レベルの現状を原料の製造方法と併せてFig. A 4 に示す。図中、実線は既に商用化されているプロセスを表し、破線は現在開発中、もしくは、開発要のプロセスである。

エチレンやプロピレン等のオレフィンの国内生産量は、平成2年度には 11×10^6 トン、エチレングリコールは 5×10^5 トンである。^(A-2) これらの生産に必要な原料製造を、高温ガス炉からの核熱により行う場合、約 1.5×10^4 MWの核熱が必要である。これは、単基当たり500 MWとして日本国内だけでも30基分に相当し、市場として十分に成立する。

参考文献

(A-1) 日本経済新聞 平成4年8月20日版。

(A-2) 石油化学製品需給問題研究会編、「最新情報「石油化学産業」の中期 ('95年) 展望 = 21世紀を見据えて =」、化学工業日報社、東京、p.15(1991年12月)。



(Unit : %)

Fig. A1 Energy flow in Japan

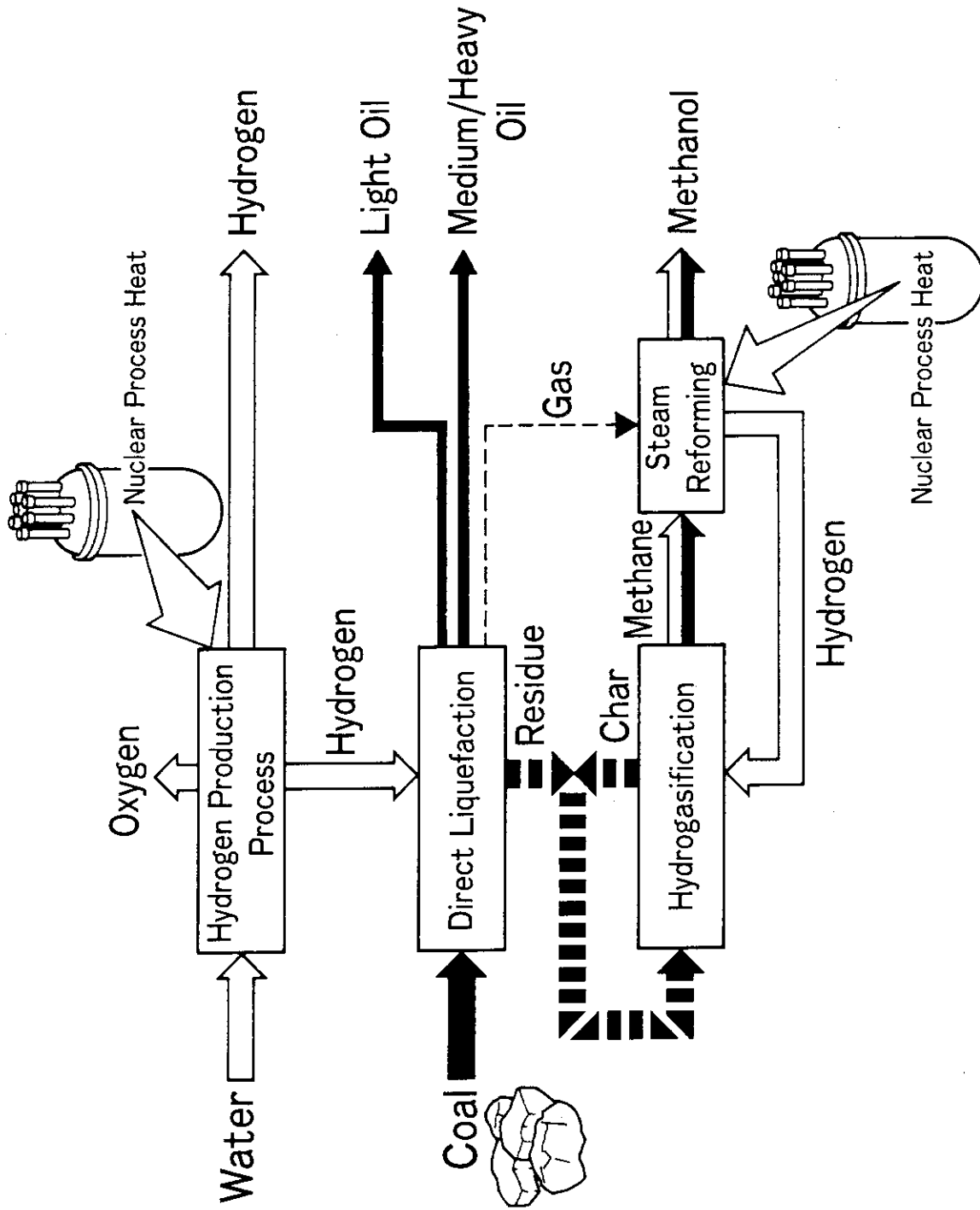


Fig. A2 Application of nuclear heated steam reforming process to production of methanol from coal

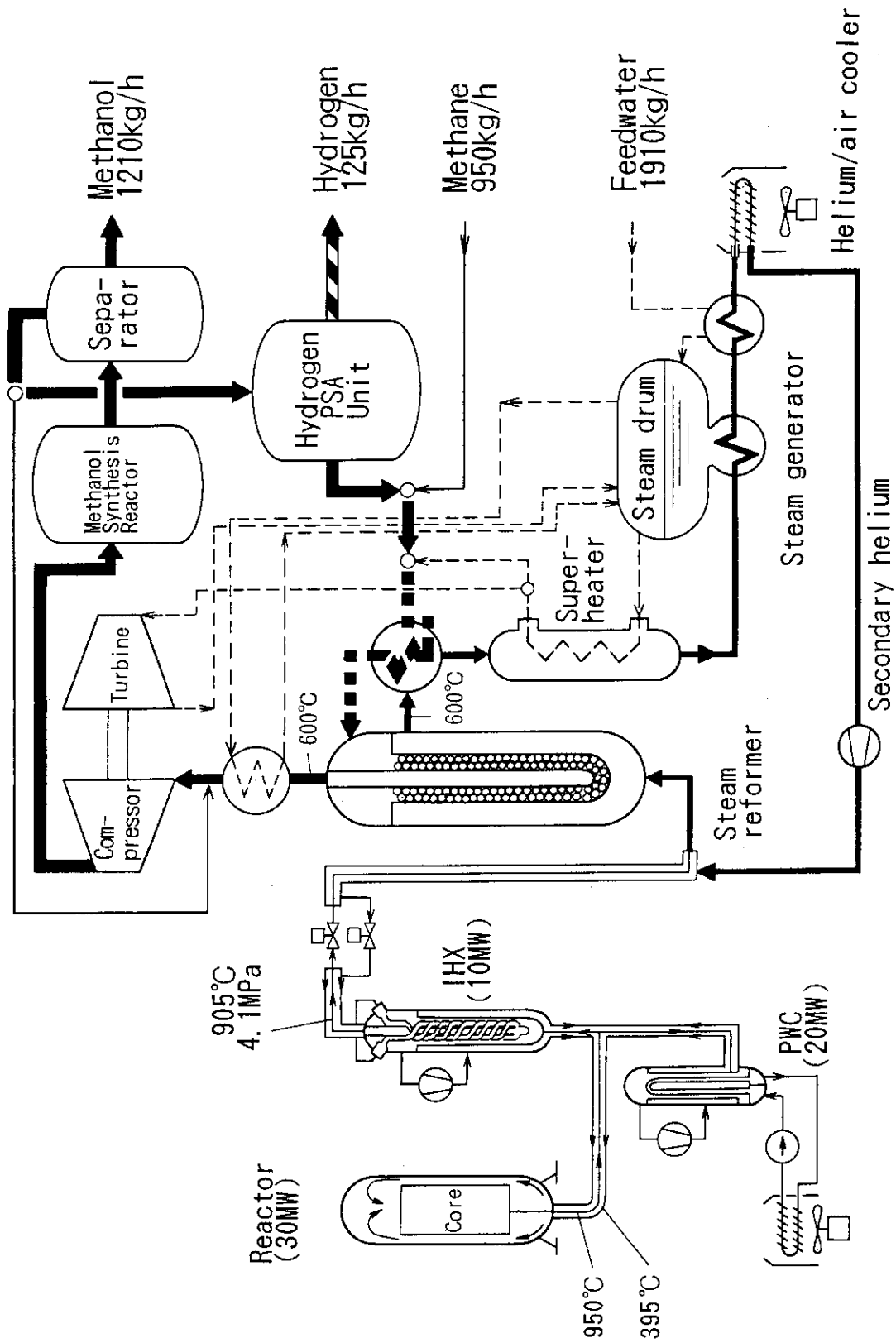


Fig. A3 Schematic illustration of an HTGR-steam reforming hydrogen/methanol co-production system, on the basis of HTTR reactor cooling system arrangement

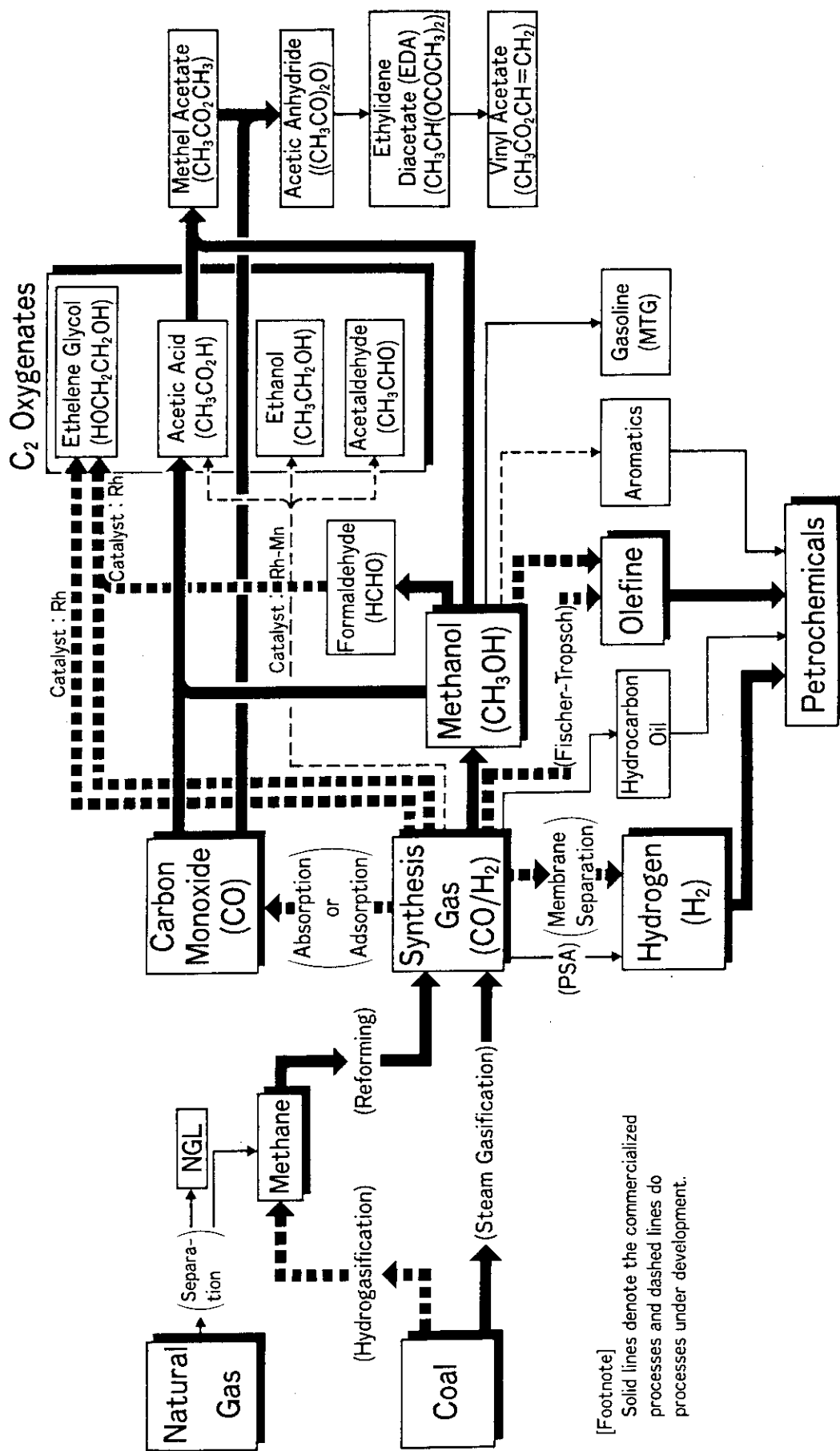


Fig. A4 Key technologies for synthesis gas, hydrogen and methanol productions and for C₁ chemistry