

関西電力(株)との共同研究による発電プラント

水蒸気改質装置

Steam Reformer

山口克誠 * Katsunobu Yamaguchi

I. まえがき

炭化水素と水蒸気の反応により水素含有ガスを製造する方法を炭化水素水蒸気改質といい、それを行わせる反応器を(水蒸気)改質炉という。

炭化水素の水蒸気改質技術の歴史は古く、1888年にさかのぼることができる。しかし炭化水素の中でも最も簡単なメタン(CH₄)と水蒸気との反応、メタン水蒸気改質反応が工業的に実施されたのは、1930年の Standard Oil of New Jersey の Bayway 製油所においてである。以降1936年の英国、イタリアと続くが、我が国では1955年の日本瓦斯化学工業(株)〔現在の三菱瓦斯化学(株)〕、日揮化学(株)、日揮(株)の3社の共同研究による装置が最初の工業装置である。

後述するように、水蒸気改質反応は著しい吸熱を伴う反応で、また反応温度も高く、反応管材料の選択に問題があった。耐熱材料の発達につれて、反応圧力は徐々に上昇していき、1953年に6.0~6.3kg/cm²Gが実現し、1960年には17.5kg/cm²Gとなり、ほぼ今日の水準となった。

一方、原料の重質化は1963年の英国ICI社の触媒によるナフサ水蒸気改質装置によって果たされたが、ナフサより重い重質油の水蒸気改質は現在に至っても研究開発段階にあり、工業化されていない。

炭化水素の水蒸気改質の結果得られる水素含有ガスは、当初はもっぱら炭化水素の水素添加として使用されていたが、第二次大戦後の石油化学工業の急速な発展に伴い、従来の石炭ガス、コークスガスに代わって、アンモニア合成原料ガス、メタノール合成原料ガス、オキシ合成原料ガス、都市ガスなどに用途を拡大していった。宇宙開発用電源として使用され始めた酸素・水素型燃料電池は、化学工業以外の新たな水素のユーザーとして浮上してきた。そして1967年に始まるTARGET計画、1971年に開始されたFCG-1計画がその大規模かつ組織的適用の始まりである。

以上、簡単に炭化水素水蒸気改質法の歴史を述べたが、以下に天然ガス水蒸気改質のシステムとその反応について述べ、このシステムの中心である改質炉構造に触れ、

今日の天然ガス原料30kW燃料電池発電装置用水蒸気改質装置について順次述べていく。

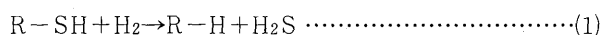
II. システム構成と反応

天然ガスから水蒸気改質法により水素含有ガスを得るシステムは、大別して水蒸気改質反応に有害な天然ガス中の不純物を除去する前処理工程、水蒸気改質工程及びその改質ガスの水素濃度を高める後処理工程の三つの工程から構成されている。

この後処理工程は、水素含有ガスの用途によって内容が異なるので、今回の燃料電池用燃料製造に限定して記述する。

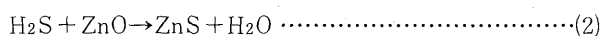
1. 前処理工程

一般に天然ガスに含まれる不純物の中で水蒸気改質反応に有害な成分は、硫黄化合物、水銀、塩素化合物などであるが、精製後液化輸送されるLNGでは有機硫黄化合物系の着臭剤が再ガス化し分配される前に添加される。着臭剤は特定しがたいが、有機硫黄化合物は、水素との反応によりすべて硫化水素(H₂S)に変えられる。すなわち、



(R-は炭化水素基である。)

この硫化水素は、一般に微量であるので、



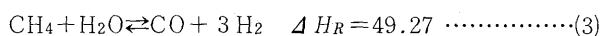
により吸着・除去される。

反応式(1)の反応には一般にCo-Mo系、Ni-Mo系、Ni系の硫化物触媒が用いられる。反応温度は300~400℃、水素はある比率以上必要である。反応式(2)には、表式のように酸化亜鉛触媒が用いられ、反応温度は300~400℃である。

酸化亜鉛触媒は、消費されていくので天然ガス中の硫黄化合物濃度により、詰替え時期を勧告して、十分な量を充てんされる。

2. 水蒸気改質工程

メタンの水蒸気改質反応は次式で表される。



* 日揮(株)技術研究本部

ここで、 ΔH_R は反応熱で一符号は発熱を表し、 25°C 、 1 atm 、 H_2O は蒸気状態、における値で単位は kcal/mol である。

反応式(3)は吸熱反応であるので、高温ほど右側に偏り、 CH_4 の転化率は上がるが、反応式(4)は発熱反応のため高温ほど左側に偏り CO の転化率は低下する。したがって、 CH_4 の転化率を上げ、 H_2 の収率を上げるには次のように二つの工程に分ける必要がある。

1) 水蒸気改質

反応温度を高くして、 CH_4 の転化率を上げる。

2) 一酸化炭素変成

反応式(3)を抑えて反応温度を低くし、反応式(4)を選択的に右側へ進行させる。

一酸化炭素変成については、後処理工程の節で述べる。反応式(3)と(4)の組合せにより CH_4 から H_2 と CO_2 を得るには、水は二分子しか必要としないが、熱力学的平衡による制限のほか、用いる触媒の制限から供給される水と原料天然ガス中の炭素の比(それぞれモル、原子で表す)(水蒸気比という)を2以上とする必要があり、通常3以上である。

触媒としては、Ni系触媒が用いられる。

反応条件と熱力学的平衡〔反応式(3)、(4)による〕組成の関係を第1図、第2図に示す。

これらの図は、次の条件のもとに作成したものである。

水蒸気比：3~5 (mol/atom)

圧力：3~10 ($\text{kg/cm}^2\text{G}$)

第1図は水蒸気比を一定(3と5の2ケース)としたときの圧力をパラメータとした、改質温度と改質ガス中の残メタン量(ガス中の水分を除いたドライガス規準のモル%で示した。以下同様である)の関係を示したもの

である。この図から改質温度を固定すると、残メタン量は圧力の上昇につれて多くなるが、水蒸気比が大きくなると減少することが分かる。また、残メタン量を一定量にするには、改質温度を高くするか、水蒸気比を大きくする必要があることが分かる。

第2図に圧力を $3\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、水蒸気を3とした場合の改質ガス組成を示した。この条件下では、改質温度が 800°C を超えるとそれ以上温度を高くしても残メタン量の減少には目立った効果はなく、また水素量も微増にとどまることが分かる。

3. 後処理工程

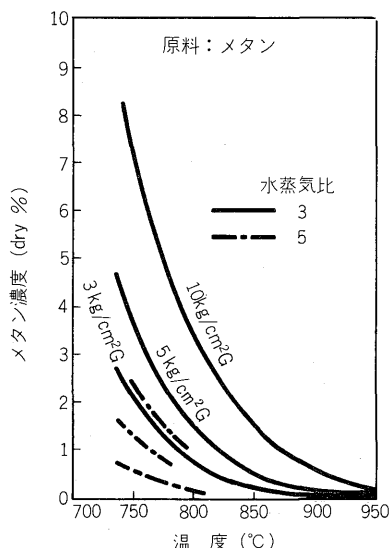
改質工程からの改質ガスを例えば 800°C とすると、第2図からガス組成は、

- 水素：76.4%
- 一酸化炭素：14.8%
- 二酸化炭素：8.0%
- メタン：0.8%

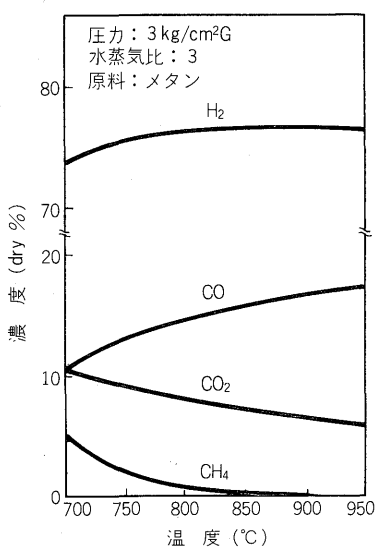
である。低温における一酸化炭素変成反応の熱力学的平衡組成を第3図に示す。この図から 250°C 以下の温度では水素量は微増、一酸化炭素は漸減となるが、一酸化炭素を減少させるのは低温ほど効果的であることが分かる。

現在実用化されている一酸化炭素変成触媒には二つのタイプがあり、高温型は $320\sim 480^\circ\text{C}$ 、低温型は $180\sim 280^\circ\text{C}$ で有効に働き、それぞれ Fe-Cr系、Cu-Zn系触媒である。

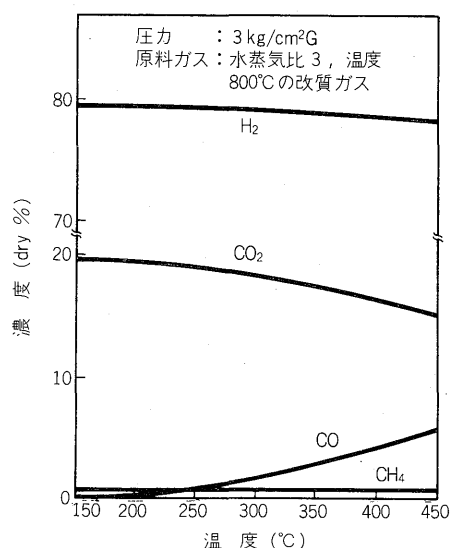
この実用触媒を組み合わせ一酸化炭素変成反応を行わせるのに、一般には高温型触媒と低温型触媒を直列に組み合わせ、それぞれを断熱条件で反応させる方法がとられている。



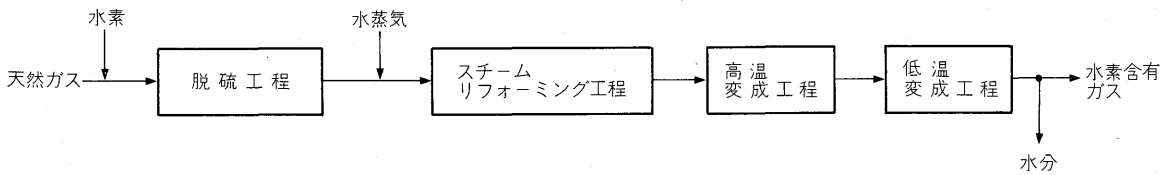
第1図 水蒸気比と残メタンの関係
Fig. 1. Methane content in reformed gas



第2図 改質ガス平衡組成
Fig. 2. Equilibrium composition of reforming reaction



第3図 一酸化炭素変成平衡組成
Fig. 3. Equilibrium composition of shift reaction



第 4 図 水蒸気改質プロセススキーム
Fig. 4. Block flow diagram of steam reforming process

例えば、圧力 3 kg/cm²G, 水蒸気比 3, 温度 800°C におけるメタン改質ガスを用い、製品ガス中の一酸化炭素量を 1% 以下とするには、次のような操作が考えられる。すなわち、この改質ガスを 360°C まで冷却して高温型触媒に供給すると、発熱反応により 435°C まで温度が上昇して熱力学的平衡に達し反応は進行しなくなるが、一酸化炭素量は第 3 図から 5.2% である。そこで次にこのガスを冷却して 180°C で低温型触媒に供給すると、225°C で再び平衡に達する。このときのガス組成は、

- 水 素 : 79.3%
- 一酸化炭素 : 0.5%
- 二酸化炭素 : 19.5%
- メ タ ン : 0.7%

となり、一酸化炭素量は目標を満足している。

このガスには、水分がドライガス量の約 28 モル% 含まれているが、水分を冷却分離したのち、後述の燃料電池に供給される。

以上をまとめて第 4 図に示す。この図は基本的な天然ガス水蒸気改質法のシステム構成を表すものである。

III. 改質炉の構造

改質反応を行う改質炉は、既述のように熱力学的要請から通常 800°C 以上の温度が必要であり、加熱側は更に高温であることが要求されるため、熱膨張対策、耐熱、

保温対策など様々な工夫がなされている。

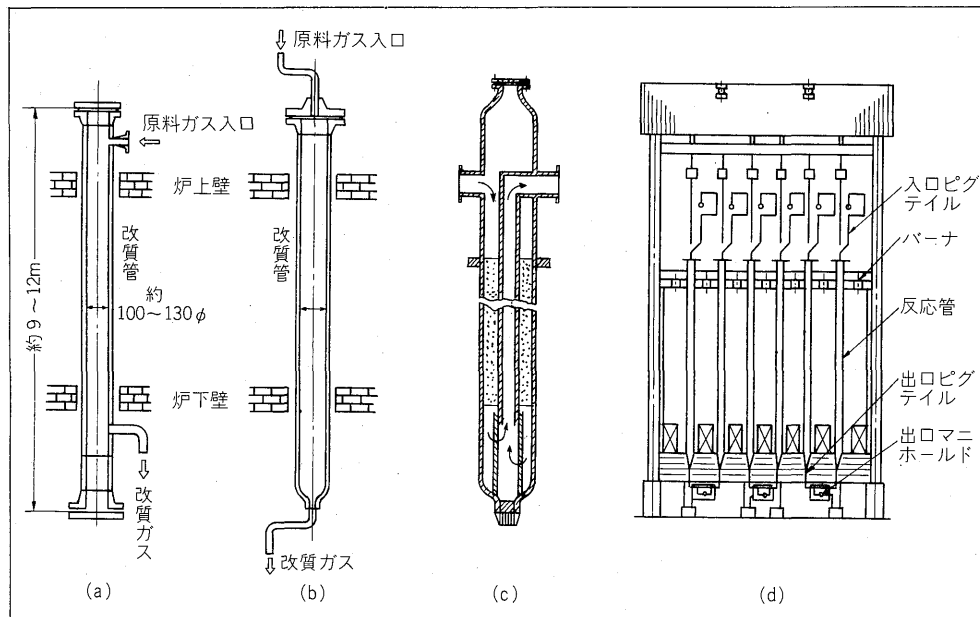
反応式(3)で示されるように著しい吸熱反応であるため、触媒層への伝熱は重要な問題であり、改質炉は多数の反応管を用いる多管式反応器となっている。反応管には、一般の化学工業用改質装置に使われる内径 100~130mm, 長さ 9~12m の耐熱合金管 (HK-40, IN 519, HP 系, HT 系など) が用いられている。

第 5 図に反応管とそのまわりの様子を示す。図中(a), (b)は単管式, (c)は二重管式反応管である。小形炉の場合はこの(c)が適当である。(d)は反応管まわりを示したもので、原料ガスは入口ピグテイルを経て反応管に供給される。改質ガスは出口ピグテイルを経て出口マニホールに集められ、次の工程に送られる。ピグテイルは反応管の熱膨張、高温改質ガスによる熱膨張を吸収するため図のように曲り管が用いられる。

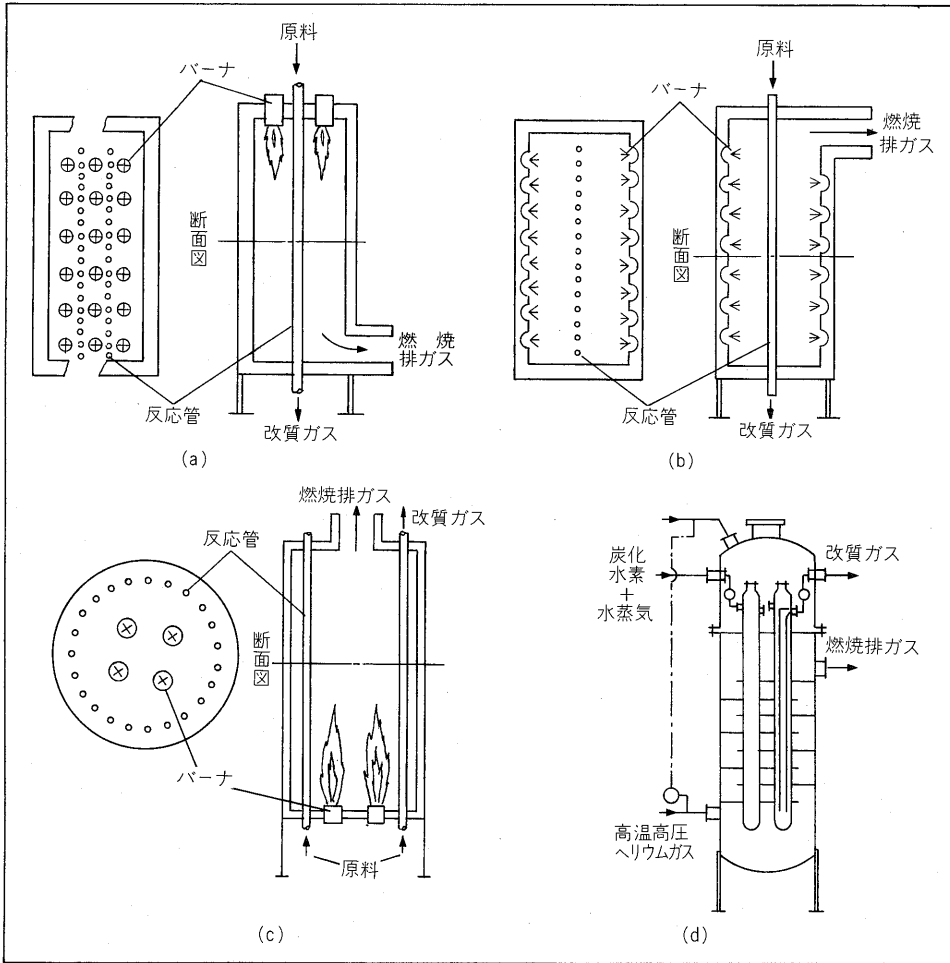
第 6 図に改質炉の加熱方法 (バーナ配列) と反応管配列の例を示す。図中の(a), (b)は大形炉に適しており, (c), (d)は小形炉に適している。(d)は特殊な高温ヘリウム用に開発されたものであるが、ヘリウムの代わりに燃焼ガスを用いてもよい。

IV. 30 kW 燃料電池用水蒸気改質装置

以上述べてきた水蒸気改質装置、改質炉は主として化学プラントのような年間を通して負荷変化が少なく、ま



第 5 図 改質反応管及び付属品
Fig. 5. Reformer tube and its accessories



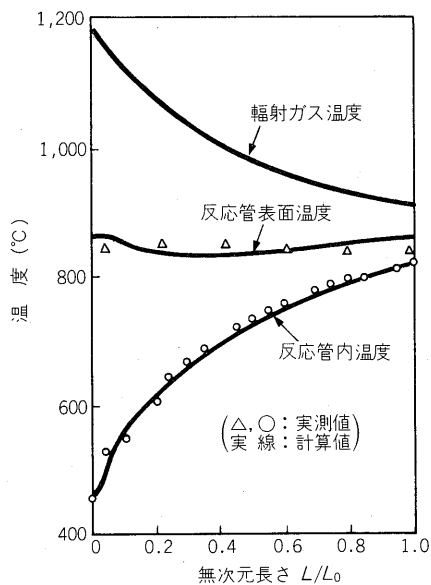
第6図 改質炉と反応管配列
Fig. 6. Reformer configuration

た負荷変化速度も極めて遅い装置に用いられてきたものである。一方、今回の燃料電池用水蒸気改質装置（特に改質炉に対して）に課せられた問題は、特に急激負荷変動、迅速起動の2点において従来にない厳しい要求となっていた。

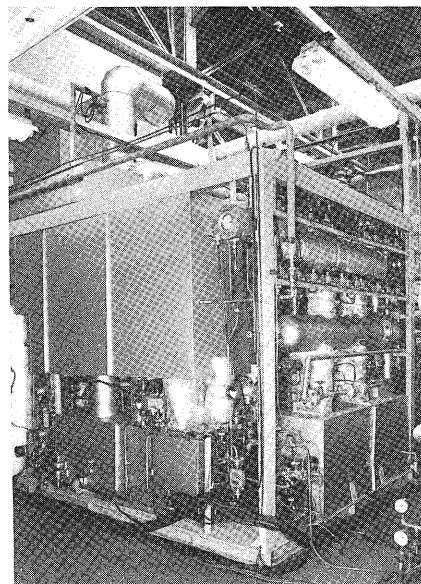
この要求に対処するために化学プラント用改質炉に関

する研究成果と実績を十分に活用した。すなわち、触媒や第7図に示すような反応器設計に関する研究及び反応管材料、熱膨張や熱応力の解析、更には耐熱・保温材に関する検討など改質炉構造に関する幅広い研究に加えて豊富な実機解析による技術蓄積などである。

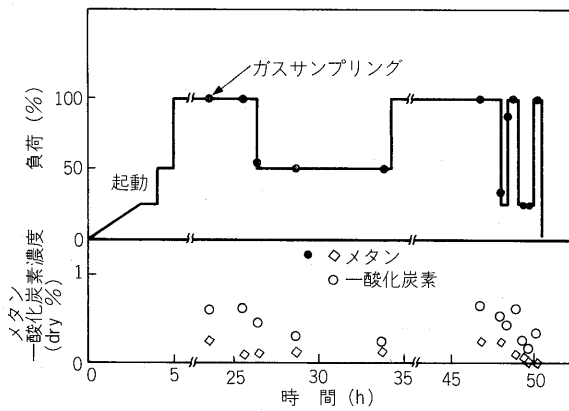
30kW 燃料電池用改質炉には、信頼性・操作性に優れ



第7図 改質炉の温度分布
Fig. 7. Temperature profile of reformer



第8図 30kW 燃料電池発電システム用水蒸気改質装置
Fig. 8. Outside view of reformer for 30kW fuel cell power system



第 9 図 改質装置の過渡応答
Fig. 9. Transient behavior of reformer

た最も経験ある形式を選定し、負荷応答性並びに迅速起動にて十分な検討を重ねた。

その結果、水蒸気改質システムは第 4 図に示した従来と変わらないシステム構成となったが、水蒸気改質装置は第 8 図に示す形式となった。

富士電機川崎工場における調整運転の結果、水蒸気改質装置は順調に運転され、所期の性能をほぼ満足していることが確認された。すなわち、燃料電池への供給水素ガスは、所定の水素純度を持ち、一酸化炭素、メタン濃度も仕様を満足し、冷起動もほぼ仕様の 4 時間で可能であった。また負荷変動に対する追従性も良好で、第 9 図に示すような 15 秒間の 100%⇔25%の負荷変動に対し、ガス組成も十分仕様を満足して追従した。更に 100%、25%負荷の定常運転も大形設備を配慮した機器とした

め、特に小負荷運転時に熱放散による問題があったものの順調に推移した。排ガス中の NOx については、熱放散のため十分設計条件で確認できなかったが、20ppm (O₂ 5%換算) 前後と極めて低い値で推移する結果となった。

V. あとがき

以上、水蒸気改質装置について、水蒸気改質システムとその反応及び改質炉の構造の概要を述べ、30kW 燃料電池用水蒸気改質装置の運転結果を紹介した。

基本的には、水蒸気改質装置及び改質炉は燃料電池の要求にこたえられることが確認されたが、今後の大形化に向かって更に詳細な検討が必要であると考えられる。

参 考 文 献

- (1) 渡辺伊三郎：石油学会誌, 5, pp. 309~311 (1962)
- (2) 大木武人：触媒工学講座 9 “触媒反応(4)”, pp. 195~224, 触媒学会編, 地人書館 (1966)
- (3) 野島肖五ほか：石油学会誌, 15, pp. 38~41 (1972)
- (4) 橋本升：化学工学の進歩 12 “計算機利用技術”, pp. 66~93, 化学工学協会編, 槇書店 (1978)
- (5) 河合卓雄ほか：アンモニアと工業, 32, 1, pp. 10~23 (1979)
- (6) S. I. Wang : Hydrocarbon Processing, April, pp. 193~197 (1979)
- (7) 播磨幹夫：ペトロテック, 3, pp. 525~533 (1980)
- (8) 遠藤美之：高圧ガス, 19, pp. 129~136 (1982)
- (9) 日揮(株), 日本原子力研究所, 日本特許 819402



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。