

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	残油水蒸気改質プロセスの開発
Title(English)	
著者(和文)	菊地克俊
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3358号, 授与年月日:1999年10月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:川崎 順二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3358号, Conferred date:1999/10/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

平成 11 年度

残油水蒸気改質プロセスの開発

菊 地 克 俊

東京工業大学

目 次

第 1 章 緒言	1
1.1. 残油活用技術開発の必要性和既存のガス化技術	1
1.2. 新規残油水蒸気改質プロセスの開発の流れと主要課題	3
1.3. THR リフォーマーと残油の反応過程	9
1.4. 本論文の構成	10
第 2 章 残油水蒸気改質における高温条件の適用によるコーキング 防止効果に関する一考察	15
2.1. 緒論	15
2.2. リフォーマー器壁へのコーキング現象と防止条件	16
2.3. 器壁上の残油液滴挙動モデル	17
2.4. モデル計算および考察	29
2.5. 結論	36
第 3 章 残油水蒸気改質における触媒層差圧発生機構	52
3.1. 緒論	52
3.2. パイロットプラント運転結果	53
3.3. 差圧発生機構の考察	55
3.4. 結論	61
第 4 章 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対する残油中の重金属 および硫黄の影響	72
4.1. 緒論	72
4.2. 基礎試験	72
4.3. 長時間運転試験による重金属蓄積の検討	78
4.4. 結論	83

第5章 新リフォーマーシステムの開発および プロセス経済性の検討	100
5.1. 緒論	100
5.2. 新リフォーマーシステム	100
5.3. 新リフォーマーシステムの実証試験	113
5.4. プロセス経済性の検討	117
5.5. 結論	119
第6章 結言	143
引用文献	145
謝 辞	149

第1章 緒言

本論文は、残油と水蒸気から水素および一酸化炭素を主成分とする合成ガスを製造するプロセスの開発を目的に、残油スチームリフォーマーの操作設計条件について検討したものである。残油とは、主として石油の常圧残渣油および減圧残渣油、即ち重油およびアスファルトを指すが、ここでは残渣を含むものとして原油も対象としている。

1.1. 残油の活用技術開発の必要性と既存のガス化技術

石油はエネルギー源および工業原料として、今日の社会に欠くことの出来ない重要な資源である。この有限の化石資源を有効かつ効率的に使うことは、我々の子孫に資源を残すことのみならず、炭酸ガスの排出を抑え地球温暖化を防止するためにも不可欠である。近年の白油需要の伸びと原油需給の緩和により、輸入原油は軽質化・低硫黄化の傾向にあるが、長期的には世界で生産される原油の重質化・高硫黄化が進展するものと考えられる^{1),2)}。

残油は留分に比べて流動性が悪く常温で固化するものがあり、また加熱しても気化しない残留炭素分が多く、加熱を続けると容易にコークを生成する。原油に含まれるバナジウム、ニッケルなどの重金属は主として残油に濃縮され、また硫黄や窒素分も残油に濃縮される傾向にあり³⁾、これらは触媒の被毒、装置材料の腐食、大気や排水の汚染の原因となる。このように、残油は一般的に使いにくい原・燃料であるが、重油やアスファルトなどの残油は原油の中のおよそ1/3～1/5を占めており、残油の有効利用技術の開発はエネルギーの安定供給の確保と地球環境負荷の低減にとって重要な課題である。残油の熱分解や水添分解技術は白油化の基本技術であるが、アスファルテン分を大幅に減少させることは困難であり、これらのプロセスにとっても残油の有効利用がプロセス経済性向上のかぎとなっている。

残油の利用技術は古くから開発されており、残油バーナーを使った燃料としての利用、分解による軽質留分の製造、化学原料としての利用などが行われている。化学原料としての利用では、残油からエチレン・プロピレンなどの石油化学原料を製造する技術開発も行われたがエチレン、プロピレンの収率が低く、一般的には残油の有効な利用方法とはなり得ないと思われる。

種々の構造と分子量の炭化水素からなる残油の特性を考慮すれば、もっとも適した利用方法は、残油中の炭素分をC₁の分子に転換する利用

法であると考えられる。その一つは炭酸ガスへの転換、即ち、燃焼であり、もう一つはメタン、一酸化炭素、炭酸ガスおよび水素への転換、即ち、合成ガスの製造である。合成ガスは、メタノールやアンモニアの原料ガス、オキシ反応の原料ガスとして使用される他、水素製造の原料ガスとしての需要が高まっている。石油精製においては従来から水添脱硫や水添分解での需要が多いが、近年は軽油の深度脱硫などでの水素需要が増大している。水添分解は残油を活用して白油需要の増大に対処する方法の一つであり、残油を原料とする水素製造プロセスと組み合わせることにより、有効な残油の活用技術となる。また近年、残油をガス化後発電燃料とするガス化複合発電（IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle）が、エネルギー利用効率の高さと残油の有効利用の観点から注目されているが、この分野でもエネルギー効率と信頼性がより高い残油ガス化技術が求められている。

水素や合成ガスの製造法として、現状では天然ガスやナフサの外熱式水蒸気改質プロセスが主流となっているが、今後は残油を有効に利用する技術の重要性が高まってくると考えられ、効率的な残油ガス化技術の開発が求められている。

残油をガス化して合成ガスや都市ガスを製造する技術は古くから開発されており種々のプロセスが実用に供せられてきた。しかし、反応器におけるコークの生成に対処するために、反応器にはサイクリック方式や低圧流動層が採用され、効率の低いプロセスであった^{4), 5)}。

その後、SHELL社及びTEXACO社がそれぞれ開発した高圧部分酸化プロセスは、残油のみならず石炭スラリーをも原料として約8 MPaまでの高圧下で稼動する優れたプロセスを開発した⁶⁾。各々特徴のあるプロセスであるが、いずれも空筒のガス化炉で高圧酸素によって残油を部分酸化する方法であり、基本方式は同じと考えられる。この部分酸化プロセスは多くの実績を持ち、技術的にも確立されたものであるが、高圧の酸素を多量に使用するために、空気分離の設備および運転コストが高く、一般的には天然ガスの水蒸気改質プロセスに比べて製造コストが高い。しかし、現在工業的に確立された残油の高圧連続ガス化技術としては両部分酸化プロセス以外に存在しないため、個々の製油所の製品バランスやコンビナート全体の原料構成などにより水素や合成ガスの原料として残油の活用が求められる場合には部分酸化プロセスが採用されている。

1.2. 新規残油水蒸気改質プロセスの開発の流れと主要課題

残油を、天然ガスやナフサと同様に外熱式リフォーマーで水蒸気改質すること、または部分酸化反応を接触的に進めることにより必要な酸素量を大幅に削減することなどにより、従来の非接触部分酸化法に比べより経済性の高い残油ガス化プロセスが実現されれば、残油は合成ガスや水素製造の原料としてより一般的な選択肢の一つとなり、原油の各成分を有効に使いきるための重要な手段となりうる。

本研究の目的は、残油の新規水蒸気改質技術の開発、すなわち既存のプロセスに比べより低廉な合成ガスを製造するプロセスを開発することである。

蒸発残渣を主成分としコーキングし易い残油を固定層で接触的に連続ガス化する技術には前例がない。また、本プロセスでは混合物である残油が1000K以上の高温下で取り扱われるが、このような高温における残油の挙動、性状、反応機構などについての報告は見あたらず、測定やその場観察も困難である。本開発においては、後述するように従来の工業的知見では予測できない現象が現われたが、これらの現象については試行錯誤的に実験と観察を繰り返しながら、より経済性の高いプロセス条件とシステムを確立してきた。

プロセス開発の当初は、触媒の開発が最大の課題と考えていたが、結果的には、一連のプロセス開発の流れにおいて、触媒の開発はプロセス開発の第一歩に過ぎず、触媒が機能するための化学的および機械的条件を確立することがより大きな課題であったといえる。これは反応温度において熱化学的に不安定であるが完全には蒸発気化することが出来ないという残油の特性に由来するものと思われる。

開発の各段階における基本課題をもとにプロセス開発の流れを整理すると、次の3段階にまとめることが出来る。

- (1) 触媒の開発
- (2) 残油を触媒層に導く技術の確立
- (3) 経済性の高いシステムの開発

以下に各段階の概要を述べる。

1.2.1. 触媒の開発

従来工業的に行われている天然ガスやナフサの水蒸気改質には、主

としてニッケルを活性成分として担持させた触媒が用いられている。このニッケル系触媒は活性は高いが、硫黄による被毒を受けやすく、また高級炭化水素を原料とすると炭素を析出しやすいという欠点を持つ。このため原料炭化水素をリフォーマーに供給する前に十分に脱硫することが不可欠である。ブタンやナフサを原料とする場合には、炭素の析出を抑えるために、触媒活性をやや犠牲にしてアルカリ金属酸化物等を添加したニッケル系触媒が使用されるが、ナフサより重質な灯・軽油に対しては炭素析出抑止能が十分とはいえない。ナフサより重質な炭化水素原料に対して、炭素析出抑止能にすぐれたルテニウム系触媒も開発されており、燃料電池用リフォーマーなどに使用されているが、原料の脱硫が必要であること、触媒コストが高いことや、ルテニウムが酸化されると昇華しやすくかつ毒性があるため取り扱いに注意を要することなどにより、大型の工業用リフォーマーには採用されていない。

炭化水素が重質になるに従い、炭素析出傾向が強まる原因として、重質炭化水素そのものの特性のほかに、石油留分が重質になるに従い硫黄化合物の含有量が多くなる結果、触媒が被毒されやすくなることも一因といわれている。しかし、留分が重質になるにしたがって十分な脱硫は難しくなり脱硫コストも増大する。特に残油を数ppm以下に脱硫することは、現実的には不可能といわざるを得ない。従って残油をガス化する触媒の耐硫黄性は必須の条件である。

著者らは残油の水蒸気改質プロセスを開発するに当たり、まず水蒸気改質における重質油や残油の反応特性を把握し、続いて炭素析出抑止能の大きな触媒の探索を目的として実験を行った^{7),8)}。各種耐火物系酸化物を中心に探索した結果、アルカリ土類金属系塩基性物質、中でもCaO/Al₂O₃系触媒は炭素の析出抑止能が大きく、重質油や残油のガス化に有効であることを見出した^{9)~14)}。このCaO/Al₂O₃系触媒（触媒T-12）について更に検討した結果、次のような特徴を有することが明らかとなり、この触媒T-12を用いる炭化水素のガス化プロセスはTHR（Total Hydrocarbon Reforming）プロセスと名づけられた。

- (1) 触媒上への炭素析出を抑止する能力が高い。
- (2) 炭化水素または炭素と水蒸気の反応を推進する活性が高い。
- (3) 炭化水素のC-C結合を切断する活性が高い。
- (4) メタンの水蒸気改質能は小さい。
- (5) ニッケル系触媒による低級炭化水素の水蒸気改質に比べると

800℃レベルでの活性が低く、900℃以上望ましくは1000℃付近の反応温度が望まれる。

(6) 熱的安定性が高く1100℃レベルで使用しても安定である。

(7) 重油を原料としても活性の急激な変化は認められず、残油中の硫黄、ニッケル、バナジウムなどの影響は小さい。

上記(3)のC-C結合を切断する能力が高いことは、T-12を使用して重質留分を短時間で分解する実験においてもエチレンの生成が多いという結果が得られており、オレフィン製造用接触分解触媒としても有望であると考えられる¹⁵⁾。

一方、上記(4)のメタンに対する活性が低いことは、炭化水素中の水素を引き抜く能力が小さいことを示していると考えられる。

この水素引き抜き能が小さく、かつメタン以外の炭化水素または炭素と水蒸気との反応に活性が高いことが、触媒上に炭素を析出しにくい理由の一つであると考えられる¹⁶⁾。触媒T-12は種々の大きさのシリンダー、リング、ボールなどの形状に成形されるが、基本的な性状をTable 1.1に示す。

なお、触媒T-12の前記特徴は主として小型試験装置による小流量条件下で把握されたものである。工業プラントを想定した運転条件における触媒性能の評価と実証、特に残油中の硫黄やバナジウム、ニッケル等の影響についての長時間運転による確認などは、次項に述べる残油を触媒層に導く技術が確立された後に実現したものである。

1.2.2. 残油を触媒層に導く技術の開発

触媒T-12の評価を目的に一連のベンチテストを続ける中で、残油を連続的にガス化するためには、優れた性能の触媒のみならず、残油をコーキングを起こすことなく触媒層に導くための以下の技術が必要であることが明らかとなった。

(1) 残油は気相として触媒層に導くことが出来ないために、プロセススチーム中に均一に分散した後、触媒層に供給する必要がある。

(2) このために、アトマイズノズルを使用し、アトマイズノズルと触媒層の入り口との間には均一に分散するための一定の空間－アトマイズゾーン－が必要である。

(3) 残油およびプロセススチームの流速と温度、アトマイズノズルの性能・特性、およびアトマイズゾーンの形状・温度を適切に選ぶ必要がある。不適切な条件下ではアトマイズノズル内における

コーキングによる閉塞や、アトマイズゾーンに面するリフォーマー内壁やノズル外表面および触媒層入り口部にコークやカーボンの堆積を生じ、短時間のうちに運転を中止せざるを得なくなる。

上記（３）のアトマイズゾーンのカーボン析出問題は、当初、触媒の炭素析出抑止能が不十分なことによると考えたが、実験と観察を繰り返した結果上記の要件が明らかとなった。

これらの要件は残油を連続的にガス化するためには必須のものであり、工業的条件での触媒性能の評価や、経済性の高いプロセスシステムの開発に進むためには、最初に確立すべき技術課題であった。

1.2.3. 経済性の高いシステムの開発

カーボンを析出することなく残油を連続的にガス化できる触媒の開発と、コーキングを起こすことなく残油を触媒層に導く技術が確立されて、初めて経済性の高い工業プロセスに向けたプロセスシステムとプロセス条件についての探索実験や実証試験が可能となる。

水蒸気改質プロセスの経済性を左右する大きな因子は、S/C（原料油中の炭素1atomに対するプロセススチームmol数）、リフォーマーチューブ1本当りの残油ガス化能力（通油量）であり、低いS/Cと高いガス化能力が求められる。また反応圧力は、生成ガスの用途にもよるが、可能であれば20～30 Kg/cm²G以上の高圧が望ましい。触媒T-12は従来のニッケル担持触媒に比べ活性が低いため、反応温度は約1000℃と高く、工業的な耐熱金属の実用上の限界温度に近い。従って反応圧力と反応温度はリフォーマーチューブの材料強度を考慮した伝熱および機械設計から上限値の組み合わせが決められるため、この上限値の範囲内で大きな通油量が得られるようなリフォーマーシステムと運転条件を求めることがプロセス経済性向上の鍵となる。

THRリフォーマーシステムは、パイロットテストによる検討と解析を繰り返しながら開発されたが、その開発の流れは次の3段階に分けることが出来る。

(1) THRリフォーマー基本システムによる試験

当初のTHRリフォーマーは、Fig. 1.1 システム1に示されるように、既存の軽質炭化水素用リフォーマーとほぼ同様の外熱式管型リフォーマーである。

先に述べたように管型リフォーマーの上流部をアトマイズゾーンとし、下流部にのみ触媒が充填されることが残油を原料とするTHRリフォーマーの特徴である。アトマイズゾーンでは原料油とスチームの混合および900℃以上の反応温度までの加熱が行われる。

(2) 新リフォーマーシステムの開発

システム1のリフォーマーによるベンチプラントやパイロットプラントで広範な実験を行った結果、温度と滞留時間などを適切に選ぶと、アトマイズゾーンで原料残油中の炭素の30～60%が常温で気体の成分にガス化することが分かった。また同時に、アトマイズゾーンにおける滞留時間が短い場合や温度が低めの場合に、触媒層の入り口付近で大きな差圧が発生し、リフォーマーへの通油量を大きく出来ないことが明らかとなった。この大きな差圧は、アトマイズゾーンで十分な反応熱と滞留時間を与えることにより、減少することが把握された。しかし、アトマイズゾーンは空筒であるためにリフォーマーチューブからの対流伝熱上は不利である。

チューブ表面温度を抑えながらリフォーマーの能力（通油量）を上げるためには、流速を大きくして対流伝熱速度を上げる必要があるが、内径が均一なシステム1のリフォーマーではアトマイズゾーンの流速の増大は触媒充填部における差圧が更に増大することとなる。また、大きい流速のもとで一定の滞留時間を与えるためには、流速に比例してアトマイズゾーンを長くする必要がある。これらの点から、システム1のリフォーマーは性能が低く、リフォーマー建設費が大きくなり不利であることが明らかとなった。

このような考察のもとに考案されたリフォーマーシステムがFig.1.1のシステム2である。空筒のアトマイズゾーンを一次リフォーマー、触媒層を二次リフォーマーとして両者を分離し、各々のリフォーマーに最適な操作条件を設定出来るシステムとしたものである。一次リフォーマーは全体が空筒であるため、流速を大きくして伝熱速度を上げることが可能となる。またチューブをコイル状とすることにより、十分な滞留時間を与える長さのものを加熱炉内に収めることが出来る。一方、二次リフォーマーでは40～70%の残油をガス化することになるが、ここに少量の酸素または空気を導入する部分酸化断熱反応器とすると、外熱のための設計上の制約がなくなり、充填層の直径を大きくすることにより流速を抑え差圧を小さくすることが出来る。この場合、一次

リフォーマーで複数本のチューブを並列に設置し、これらの生成ガスを集合して一基の二次リフォーマーに導入するシステムとすれば、プラントの大型化への対応も容易である¹⁷⁾。

(3) 多段供給リフォーマーシステムの開発

システム2に基づくパイロットプラントを建設し運転を行ったところ、期待に反しS/Cが約6以下となると空筒の一次リフォーマーで差圧の変動や上昇を生じ安定な運転が出来ないことが明らかとなった。

この差圧発生機構や原因は明らかでないが、探索実験を繰り返した結果、リフォーマーの温度が高いと差圧上昇が現れにくく、また、S/Cが低くても一次リフォーマーで残油を噴霧し輸送する媒体となる気体が十分にあれば差圧の変動や上昇が現れにくい傾向にあると推測された。

このような推測のもとにFig.1.1のシステム3に示される多段供給リフォーマーシステムが開発された¹⁸⁾。このシステムはシステム2特長を生かして更にS/Cの低下を目指すものであり、大部分のプロセススチームは一次リフォーマーの入り口から供給されるが、原料油はリフォーマーの入り口部の他に、より下流の一次リフォーマーの中間部からも供給される。一段ごとの原料油供給量を抑えることにより、原料供給部直下での吸熱反応による温度低下が抑えられガス化が促進される。一方、上流で供給された原料油から生成したガスは、次の段で供給される原料油に対しては流動媒体の一部として機能することが期待できる。本システムによる実証試験の結果、全体のスチーム量に対する各段ごとの原料供給量の割合をS/Cとして6より十分に高い値として3段で供給することにより、リフォーマー全体としてのS/Cを3としても安定に運転出来ることが示された。すなわち最も軽質な気体炭化水素であるメタンを原料とする既存の水蒸気改質とほぼ同等のS/Cで連続運転が可能となった。

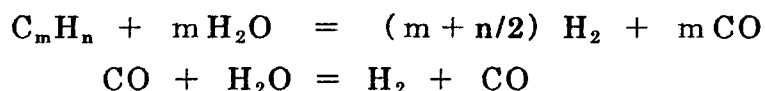
先に述べたように、上記のいずれのシステムにおいても、水蒸気改質触媒層の上流に、大きなアトマイズゾーンを有することがTHRリフォーマーの特徴の一つである。

THRプロセスの開発研究では、外熱式リフォーマーによる残油の水蒸気改質と並行に、触媒T-12による残油の接触部分酸化についても研究を行った。本研究は残油の水蒸気改質技術に関するものであるが、

部分酸化においてもアトマイズゾーンが必要であり、供給された酸素は実質的にはアトマイズゾーンで消費されていると思われ、触媒層においては水蒸気改質が行われていると考えられるので、本研究においては適宜部分酸化実験の結果も参照している。なお、上記のシステム2および3の二次リフォーマーは反応方式としては接触式部分酸化反応器である。この二次リフォーマーにおいても触媒層上部には部分燃焼のための空間を設けているので、触媒層においては実質的には水蒸気改質反応のみが進行していると考えられる。

1.3. THRリフォーマーと残油の反応過程

触媒T-12による残油の水蒸気改質反応は、通常の水素の改質反応と同様に、総括的には次の2式の並列反応として表される。



残油の場合には含まれる炭化水素の分子量や構造が広範にわたり、個々の成分炭化水素の沸点などの物性や熱安定性などの反応特性も大きく異なっているため、炭化水素分子に応じた熱分解反応と水蒸気改質反応が並列的にも逐次的にも複雑に組み合わさって進行すると考えられる。したがって、残油の水蒸気改質反応機構を単純に表すことは困難であり、上記の式は総括的な量論検討の範囲でのみ用いるべきである。

THRリフォーマーに残油が供給されると、脱水素や蒸発を含む広義の熱分解反応、熱重合反応、水蒸気改質反応などが並列的および逐次的に進行すると考えられるが、リフォーマーに供給された残油の経時的变化に注目すると、最初は軽質留分の蒸発と残油の熱分解反応が主であり、その後、気相成分および分解残渣について水蒸気改質反応が進行するものと思われる。この主要な反応過程を概念的にFig. 1.2に示す。

すなわち、供給された残油では、まず液滴温度の上昇につれて残油中の軽質留分が蒸発する (Fig.1.2経路②)。残渣からなる液滴の温度が更に上昇すると熱分解反応が進行し軽質炭化水素や水素からなるガスを生成するとともに (経路⑤)、残渣中では熱重合反応が進行しコーク前駆体を生成するようになる。THRリフォーマー内の温度は、アトマイズゾーンにおいても約1000K以上であるため、生成ガス中の成分

はナフサ相当から減圧軽油より重い成分までを含むものと考えられる。液滴がスチームの流れに乗ってアトマイズゾーンから触媒層に流入しても、液滴の内部では引き続き熱分解反応が進行して軽質炭化水素ガスを生成し（経路⑥）、一方、残渣中の炭素水素比（C/H）が大きくなると同時に熱重合反応が進行して残渣は次第に重質化しピッチとなる。高温の条件下では、ピッチは更に重質化し、コークとなる（経路⑧）。図に示されるようにTHRリフォーマーのアトマイズゾーンでは主として蒸発と熱分解反応が進行するが、残渣の熱重合および軽質炭化水素ガスの非接触水蒸気改質反応も並行的に進行していると考えられる。なお、経路③の水蒸気改質反応には、便宜上軽質炭化水素の熱分解反応も含むものとして示している。この水蒸気改質反応は上に述べたようにアトマイズゾーンにおいても非接触的に進行するが、大部分は触媒層で進行すると考えられる。経路④⑧⑨は、残渣が液状から固体状に変化していく過程と考えることが出来る。

アトマイズゾーンにおける滞留時間が長いと、液滴が触媒層に達する以前に、経路⑧へと反応が進み、残渣は固体に近い状態で触媒層に供給されるものと思われる。前節で述べたリフォーマーシステム2および3の一次リフォーマーはこのような考えのもとで提案されたものである。

器壁や触媒上に残油が附着した場合は、附着した点においてコーク化と水蒸気改質反応が並列に進行するが（経路⑧と経路⑦⑩）、この時、附着した残渣がガス化・消滅する前に次々に液滴が附着すると、コーク層が次第に増大しリフォーマーの閉塞に至るものと考えられる。

触媒T-12は主として軽質炭化水素、ピッチおよびコークの水蒸気改質反応に効果があると考えられるが、経路⑦および⑩は、経路③に比べると反応速度が遅いため、触媒層滞留時間が短い場合には、未反応の煤状のカーボンが、スートとしてリフォーマー生成ガスに同伴されてくることになる（経路⑨）。

1.4. 本論文の構成

第2章「残油水蒸気改質における高温条件の適用によるコーキング防止効果に関する一考察」では1.2.で述べた残油連続ガス化プロセスに必須の要件、すなわちコーキングを生じることなく残油を触媒層に導く反応操作条件について検討する。

第3章「残油水蒸気改質における触媒層差圧発生機構」では、基本シ

システムのTHRリフォーマーで観測された触媒層入り口部における大きな流動差圧について、差圧発生機構を推察し、差圧を低減するための操作条件を検討する。

第4章「 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒に対する残油中の硫黄および重金属の影響」では原料油中に必然的に含まれてくるバナジウム、ニッケル、および硫黄分による反応および触媒T-12への影響について、基礎試験およびパイロットテストの結果をもとに検討する。

第5章「新リフォーマーシステムの開発およびプロセス経済性の検討」では第3章の考察をもとに提案されたリフォーマーシステム2のパイロットテスト結果について、低S/Cにおけるリフォーマー差圧の変動現象について検討し、続いてその考察をもとに提案されたリフォーマーシステム3による実証試験結果について述べる。最後に、実証試験結果に基づいて水素製造プラントを概念設計し、水素製造の経済性について従来プロセスとの比較を行う。

第6章「結言」では以上の総括を行う。

Table 1.1 触媒 T-12 の基本性状例

圧壊強度	(kg/cm ²)	200～400		
表面積	(m ² /g)	1.3		
真比重	(g/cm ³)	4		
見掛比重	(g/cm ³)	1.3		
化学組成	(wt.%)	CaO: 51.46	Al ₂ O ₃ : 47.73	SiO ₂ : 0.06
		Fe ₂ O ₃ : 0.18	MgO: 0.25	Na ₂ O: 0.3
結晶組成		12CaO·7Al ₂ O ₃ 、3CaO·Al ₂ O ₃		

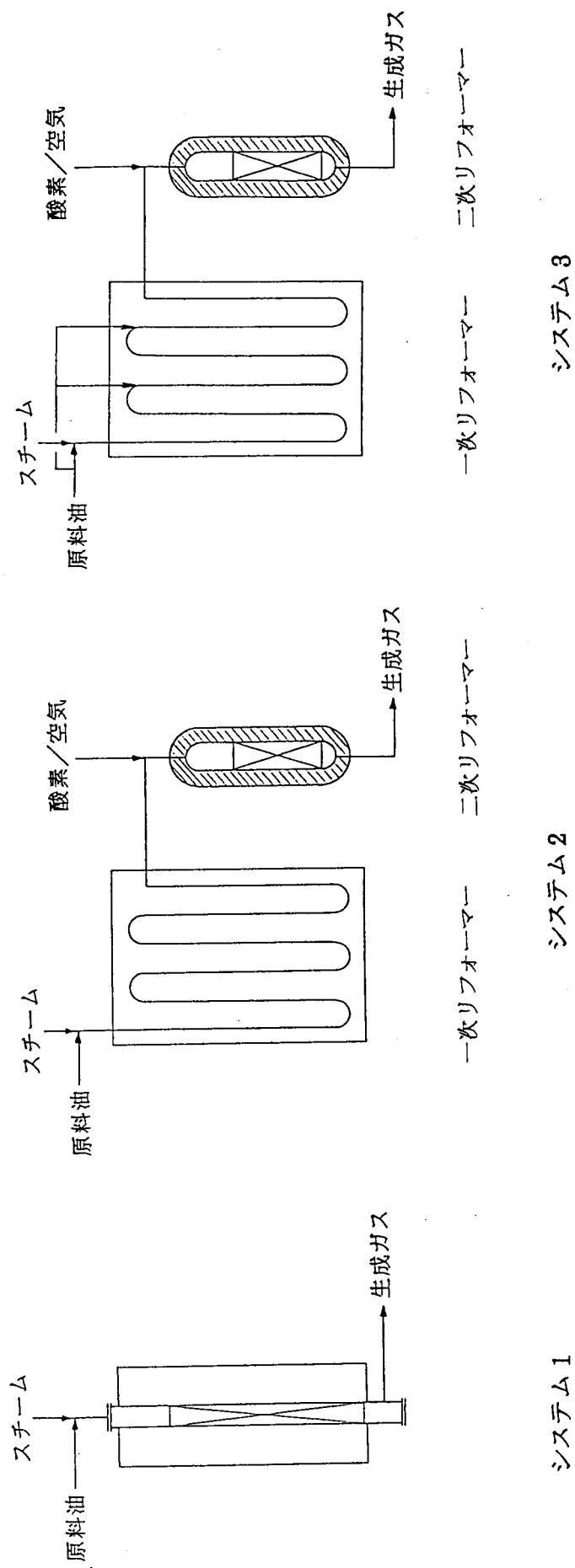


Fig. 1.1 THR リフォーマーシステム

第2章 残油水蒸気改質における高温条件の適用によるコーキング防止効果に関する一考察

2.1. 緒論

従来、工業的に使用されている水蒸気改質プロセスでは、メタンやナフサなどの軽質炭化水素を原料としているため、原料炭化水素は気相でプロセススチームと均一に混合され、触媒を充填した外熱式管型リフォーマーにおいてスチームと反応して水素、一酸化炭素、二酸化炭素と微量のメタンを含むガスを生成する。しかし、残油はナフサのような軽質炭化水素と異なり、完全に気化させて気相で触媒層に導くことが出来ない。このため、THR プロセスではリフォーマー入り口部の二流体ノズルによりスチームで残油を微粒化したのち、残油微粒子とスチームを十分に混合するための空間-アトマイズゾーンを経て触媒層に導く方法を採用している。触媒 T-12 は従来のニッケル担持触媒に比べ低温では活性が低く、約 1223K 以上のガス化温度が望まれる。従って、アトマイズゾーンは残油微粒子とスチームとの混合の場であるとともに、混合流体をガス化温度まで予熱する場合でもある。

一般に残油は約 620K 以上の温度では熱分解や熱重合を起こすことが知られており、特に、残油が高温の器壁に接する場合にはその壁面にコークを生成しやすく、残油の加熱器などにおいて、伝熱および流動上の障害を生ずる恐れがある。残油からのコーク生成反応は高温で滞留時間が長いほど進行するため、加熱器の熱流束を抑えて壁面温度を低くしたり、残油を乱流条件下で流すことにより、境界膜の温度と膜内の滞留時間を下げる工夫などが行われている^{1)~3)}。

触媒 T-12 を用いる残油水蒸気改質プロセスの開発において、ベンチテストを開始したところ、残油アトマイズノズルから触媒層にいたるアトマイズゾーンの管壁部分を中心にコーキングを生じ、リフォーマー差圧の上昇により運転を中止せざるを得ない状況が発生した。このコーキングもリフォーマー温度を高くするとより激しくコーキングを生じたが、さらに温度を上げ約 1073K 以上とすると、予想に反し、管壁上にコーキングを生じなくなることが判明した。

本章では、この約 1073K においてリフォーマー管壁上にコークが生成しなくなる現象について、液滴の伝熱・反応モデルと Dynamic Leidenfrost モデルを適用して考察し、アトマイズゾーンの反応操作設計について指針を得ることを目的とする。

2.2. リフォーマー器壁へのコーキング現象と防止条件

THR プロセスの開発に当たり、まず触媒 T-12 の性能確認とプロセス基礎データの採取を目的にベンチテストを開始した。ベンチプラントのリフォーマーチューブとしては SuperthermT-63WC 製遠心 casting 管を用いた。ベンチテストの当初は、既存の軽質炭化水素原料リフォーマーを参考に、スチームを 773~873K に予熱し、一方残油については十分な流動性を示しかつ予熱系で熱分解やコーキングを起こさない温度すなわち 423~473K に予熱してリフォーマーに供給したが、実験開始後数十分でリフォーマー差圧が上昇した。実験終了後リフォーマー内を観察した結果 Fig.2.1 に示されるように、アトマイズゾーンで激しくコーキングしていた。一方、触媒層については、入り口部の触媒間にコークが見られるものの、その他の個所にはコークやカーボンの析出は認められなかった。大部分のコークは触媒層上に乗った状態であり、触媒層でのカーボン析出はほとんど認められなかった。したがって、このアトマイズゾーンにおけるコークの生成は、触媒に起因するものではなく、触媒層に至る前の段階に原因があると推察され、このコーキングを完全に防止すること、すなわちコーキングを起こすことなく残油を触媒層まで導く方法を確立することは、工業プロセスを開発する上で第一に解決すべき課題と考えられた。

ベンチプラントで運転条件を種々変えて実験を行い、コーキング状況を観察した結果、以下の傾向が把握された。

運転条件範囲は S/C ; 4~10、圧力 ; 常圧~0.6MPa、スチーム予熱温度 ; 673~873K である。

- 1) コークは、アトマイズゾーンの器壁に生成するが、電気炉の炉外にあるフランジ周辺や、アトマイズノズル外周など、温度が約 773K 以下と思われる部分では、エナメル状のコークであるのに対し、触媒層に近く温度が高い管壁部分では多孔質のコークを生成し、量も多い。
- 2) アトマイズゾーンの管壁温度はおよそ 873~973K であったが、この温度範囲では管壁温度を高くすると、コーキングは激しくなり、短時間にアトマイズゾーンで閉塞を生じる。
- 3) Incoloy800 または SUS310 製のアトマイズノズル、それらの外表面にクロムやアルミニウム浸透処理を施したノズル、セラ

ミックス製ノズルなどに換えても、ノズル表面のコークの生成に大きな差は認められなかった。この時、ノズルの表面温度はおよそ 700~900K とと思われる。

また、リフォーマーとほぼ内径が等しい透明塩化ビニール管内で、運転に用いた二流体ノズルによって水を空気でアトマイズするコールドテストでは、水滴が内壁面に附着し、面を濡らして流れ落ちる様子が観察された。

アトマイズゾーンの温度の高い部分で激しくコークを生成することは、残油の熱分解やコーキングが高温で速やかに進行するという一般的な傾向と一致するものであるが、触媒 T-12 を用いた残油の連続水蒸気改質プロセスを実現するためには、アトマイズゾーンでスチームと残油をガス化温度まで予熱することと、高温での激しいコーキングを防止するという相反する要求に同時に応える必要がある。

ベンチプラントの運転の温度条件を更に大幅に変え、スチーム予熱温度を 723~1123K、アトマイズゾーン管壁の概略温度を 800~1300K とし、試験を行い観察した結果、高温であるほどコーキングを生じやすいという従来の経験に反して、コークの生成を防止する次のような条件が把握された。

- 4) アトマイズゾーンの管壁温度とスチーム供給温度を約 1073K 以上とすると、器壁上へのコーキングが認められない。
- 5) しかし、アトマイズノズルなどの表面が荒れてくると、その面にコークを生成しやすくなる傾向があり、防止するためには更に温度を上げる必要がある。
- 6) アトマイズゾーンの管壁を約 1073K 以上に加熱できれば管壁にコーキングを生じないが、スチームの温度が低い場合には、アトマイズノズル外面などに温度の低い部分を生じ、ここにコークを生成する。

2.3. 器壁上の残油液滴挙動モデル

2.3.1. コーキング防止モデル

前節で述べたアトマイズゾーンにおけるコーキング状況の観察結果などから、器壁上へのコークの生成は次のような経過をたどるものと考えられる。

- 1) 微粒化された残油液滴の一部が器壁上に衝突し、付着する。

- 2) 器壁に附着した残油は器壁上で熱分解および水蒸気改質されるが、完全にガス化される前に後続の液滴が附着し合体する。こうして、次々に衝突する液滴は先に付着している液滴と合体し液膜を形成するか、すでに生成しているコーク上に付着する。
- 3) 液膜を形成した残油は高温の器壁上にコーク層を形成していく。また、コークに附着した残油はコーク層を成長させる。

液滴が固体面上に接触する際の付着の安定性に関しては一般に濡れ性が指標となる。濡れ性は気-固-液界面の界面張力によって定まる接触角によって決められるが、1000K を超える高温における残油の界面張力や接触角についての報告は見当たらない。

残油が工業的に処理されることの多い約 773K 以下では、残油が金属を良く濡らすことは広く経験されていることである。また、濡れ性は個々の液体と表面材質の組み合わせによって変わるが、先に述べたように、ノズル表面の材質を変えても、コーキングについての約 1073K という境界温度に顕著な変化は認められなかった。これらのことから、約 1073K を境に、残油に対する器壁の濡れ性が反転するためにコークを生成しなくなることは考えにくい。

一方、高温でスチームが過剰に存在する条件下では、器壁上に生成したコーク微粒子が直ちにスチームと反応するために、器壁上にコーク層が成長しないということも考えられる。しかし、約 1073K 以下で壁面に生成したコークを約 1173K 以上の温度でスチーミングしても、コークのガス化反応すなわちデコーキング速度は遅いこと、また、残油の供給速度を変えてもこの境界温度が顕著には変わらないことから、約 1073K より高温では器壁上でコークのガス化反応が急速に進むことがコーキングを生じない理由であるとは考えられない。従って、1073K 以上の温度においても、壁面上に一旦コークが生成すると次々に蓄積していくものと考えられる。

以上の考察より、約 1073K 以下では残油の液滴が器壁に附着し後続の液滴と合体することにより液膜が形成され液膜はさらにコークへと変化するが、1073K 以上では器壁に液滴が附着せずコーキングを生じないというモデルを考えることが妥当と思われる。

2.3.2. Leidenfrost 現象

液滴が高温の壁面を濡らすことなく飛び回る Leidenfrost 現象については、古くから多くの研究者により実験的および解析的研究がなされてきた。特に原子力発電の分野では、水スプレーによる緊急冷却において、水滴が過熱面を濡らすことが出来なくなると冷却性能が大幅に低下する危険性があるため、Leidenfrost 温度の測定や諸因子の解析が試みられている。しかし、液滴と高温壁面を含む微小空間の非定常状態における現象であるため実験上の困難さを伴い、測定結果が研究者によって大きく異なることが多く、Leidenfrost 温度について精度の高い推算法はまだ確立されていない。また、実験や解析の対象とされている液は、水、アルコールや軽質炭化水素などの1成分または2成分系が取り上げられることが多い。複雑な多成分系液滴については、その中の一成分である水が重要な役割を果たすと考えられるコーヒーやジュースについての実験例⁴⁾があるにすぎず、工業的に重要な残油についての実験例や液滴の挙動をモデル化する試みは見当たらない。Wachters ら⁵⁾、Bradfield⁶⁾や Baumeister ら⁷⁾は、高温壁面の粗さと Leidenfrost 温度の関係について実験結果を考察し、液滴が粗面の一部と接触するときを濡れの開始として、この時の温度を Leidenfrost 温度としている。

Buyevich ら^{8)~10)}は純成分からなる液滴が初速 v_0 で高温壁に衝突するいわゆる Dynamic Leidenfrost 現象について液滴の運動モデルを提案し、初速および壁面粗さと Leidenfrost 温度との相関について報告している。Buyevich らのモデル^{8)~10)}では壁面の材質や物性と重力は考慮されておらず、厳密さには欠けるが、工業的操作条件の検討には使いやすいモデルであると考えられる。THR リフォーマーで対象となる液滴は直径数十 μm 程度であり、さらに液滴が壁面から浮き上がった状態では、壁面の物性の影響は小さくなると思われる。また、重力については、アトマイズゾーンの器壁は主として鉛直な管壁であることから、管壁に垂直な速度成分に着目すれば重力を無視することが出来ると考えられる。

本章では残油水蒸気改質リフォーマーの反応操作設計の指針を得ることを目的に、Buyevich らのモデルを残油に適用し液滴のアトマイズゾーン壁面における挙動を推算することにより、リフォーマー管壁へのコーキングについて、実験的に把握されたコーキング防止条件の理論的考察を試みる。

2.3.3. Buyevich らの Dynamic Leidenfrost モデル

Buyevich らは以下の仮定のもとに、液滴の運動方程式を導いた⁸⁾。
Fig.2.2 にモデルと座標軸を示す。

- 1) 液滴は壁面に平行な半径 R 、高さ $2l$ の円盤である。
- 2) 伝熱は、高温の壁面から厚さ h の蒸気薄膜を通して熱伝導によって行われ、この伝熱量に応じて液滴の受熱面から薄膜内に液が蒸発する。
- 3) 液滴から蒸発する蒸気は、壁面と液滴間の薄膜内を放射状に流れ、この時に発生する薄膜内の差圧が液滴を壁面から離す力 f として作用する。
- 4) 液滴は薄膜からの力により変形するが、この時の液滴内の流れは重心を中心に、軸方向及び半径方向に対称とする。
- 5) 壁面からの放射伝熱は無視する。
- 6) 物性値は温度によって変化しないものとする。
- 7) 薄膜内の蒸気の物性は、液滴の温度と壁温の平均温度における値とする。
- 8) 液の蒸発による液滴の体積および質量の変化は無視する。
- 9) 液滴内部において、粘性による運動エネルギーの消失はないものとする。
- 10) 周囲の気体との摩擦を無視する。
- 11) 液滴の温度は飽和温度で一定とする。
- 12) 壁面に対面する面以外からの蒸発は考えない。
- 13) 蒸発による反力は考えない。
- 14) 重力は考えない。
- 15) h が変化することによるガスの吸い込みまたはガスの押し出しは考えない。

Buyevich らの文献 8)、9)、10)においては、上記のモデル座標軸と仮定は同一であり、計算例として示している液滴挙動図も同一と思われる。しかし、文献 9)、10)では液滴の基準半径 R_0 を球形の液滴半径としており、導出された液滴の運動方程式も文献 8)のものと若干異なっている。彼らは運動方程式の詳細な導出過程を示していないので、Fig.2.2 の座標軸と上記仮定に基づき、筆者が導出した結果を以下に示す。なお、本導出結果は文献 8)と同一であり、文献 9)および 10)の

式を導くことは出来なかった。

液滴の飛行による運動エネルギーを E_1 、液滴の変形に伴う液滴内運動エネルギーを E_2 、液滴の表面エネルギーを U 、液滴を壁面から引き離す力を f として、エネルギー保存の法則とニュートンの第 2 法則に基づく次の 2 式を基本式としている。

$$dE_1 + dE_2 + dU = f dh. \quad (1)$$

$$\rho V \frac{d^2 z_c}{dt^2} = f. \quad (2)$$

また dE_1 は f による仕事として次式で表される。

$$dE_1 = f dz_c = f (dh - dl) \quad (3)$$

E_1 、 U は定義により次式で表される。

$$E_1 = \frac{\rho V}{2} \left(\frac{dz_c}{dt} \right)^2, \quad U = 2\sigma \left(\pi R^2 + \frac{V}{R} \right), \quad (4)$$

液滴内微小部分の r および z 方向の速度成分を v_r, v_z とすると、内部運動エネルギー E_2 は次式で表される。

$$v_r^2 = \left(\frac{r}{R} \right)^2 \left(\frac{dR}{dt} \right)^2, \quad v_z^2 = \left(\frac{z - z_c}{l} \right)^2 \left(\frac{dl}{dt} \right)^2, \\ E_2 = \int_{-l}^l \int_0^R \pi \rho r (v_r^2 + v_z^2) dr dz = \frac{\rho V}{4} \left(1 + \frac{8 R_0^6}{3 R^6} \right) \left(\frac{dR}{dt} \right)^2. \quad (5)$$

ここで円盤状液滴の表面エネルギーが最小となる時の R および l を R_0 、 l_0 とすると、液滴の体積 V が一定であることから次式の関係がある。

$$R_0 = l_0 = \left(\frac{V}{2\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (6)$$

f は、気体薄膜内の圧力が周囲の圧力より高いことによって生じる力

である。すなわち、高温壁から厚さ h の気体薄膜を通して液滴に伝わる熱量に応じて液滴から蒸発する気体が、薄膜となって放射状に流れる時の圧力損失が、液滴を高温壁から押し上げる力となって作用する。

気体薄膜の半径 r から $r+dr$ における差圧 dp は間隔が h の平行な平板の圧力損失の式により次のように表される。

$$dp = \frac{6\nu\lambda\Delta T}{Lh^4} r dr.$$

従って f は次式で求められる。

$$f = \int_0^R 2\pi r p dr = \int_0^R \int_r^R 2\pi r dp dr = \frac{3\pi\nu\lambda\Delta T}{2L} \frac{R^4}{h^4}. \quad (7)$$

以上の関係を用いて基本式 Eqs. (1)、(2) を書き換え、さらに次式で定義される基準距離 L_h 、基準時間 L_t 、無次元数 ε 、および有効 Weber 数 We を用いると、高温壁近傍における液滴の運動を表す無次元式 Eq. (8) がえられる。

$$x = \frac{R}{R_0}, \quad \eta = \frac{h}{L_h}, \quad \tau = \frac{t}{L_t}, \quad \varepsilon = \left(\frac{3\nu\lambda\Delta T}{4\sigma L R_0} \right)^{\frac{1}{4}} = \frac{L_h}{R_0}, \quad We = \frac{\rho R_0 v_0^2}{8\sigma}$$

$$L_h = \left(\frac{3\nu\lambda\Delta T}{4\sigma L} \right)^{\frac{1}{4}} R_0^{\frac{3}{4}} = \left(\frac{3V\nu\lambda\Delta T}{8\pi\sigma L} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad L_t = \left(\frac{\rho R_0^3}{8\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{V\rho}{16\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\varepsilon \frac{d^2\eta}{d\tau^2} - \frac{2}{x^3} \frac{d^2x}{d\tau^2} + \frac{6}{x^4} \left(\frac{dx}{d\tau} \right)^2 = \frac{1}{8} \frac{x^4}{\eta^4}$$

$$2 \left(1 + \frac{8}{3x^6} \right) \frac{d^2x}{d\tau^2} - \frac{16}{x^7} \left(\frac{dx}{d\tau} \right)^2 + x - \frac{1}{x^2} = \frac{x}{\eta^4}. \quad (8)$$

ここで初期値は次のように表される。

$$\tau=0 \text{ において、 } \eta = \eta_0 = h_0/L_h > 1/\varepsilon, \quad d\eta/d\tau = -(We)^{1/2}/\varepsilon$$

$$x = 1.0, \quad dx/d\tau = 0.$$

Eq.(8)は解析解が得られないため、液滴の挙動は上記初期値のもとに行われる数値計算によって得られる。

$We=3.0$, $\varepsilon=0.1$ の場合について計算した結果を Fig.2.3 に示す。図より、無次元の気体薄膜厚さ η が 3 個の極小値を持つ、すなわち液滴が高温壁面に接近したり離れたたりすることが分かる。

Buyevich らは h の最小値 $h_{\min}$ が、高温壁表面の粗さに対応する微小突起の高さ δ に等しくなる時が濡れの開始であり、この時の高温壁の温度を Dynamic Leidenfrost 温度としている^{8)~10)}。

本計算例では η の 3 番目の極小値が最小値となっているので、これに対応する h が表面の粗さ δ より大きければ、液滴は高温壁表面を濡らさないことになる。

図に示した x は、変形が始まる前の液滴半径を基準とする無次元半径であり、円盤状液滴の偏平率を示すことになるが、液滴が最初に高温壁に接近した時から偏平化が始まることが分かる。この偏平化は、液滴が高温面に接近すると、液滴への伝熱量の増大による気体発生量の増加と h の減少による気体流速増大の相乗的效果によるものである。

なお Buyevich らは本条件と同一の We , ε のもとで計算を行った結果を図に示している。彼らの結果と Fig.2.3 を比較すると、一見、大きく異なっているように見える。Fig.2.3 では η の 1 番目と 3 番目の極小値が切れ込んでいるが、Buyevich らの図では 3 つとも Fig.2.3 の 2 番目の極小値に近い形で、丸みを帯びた谷となっている。しかし、詳細に比べると、3 つの極小値の値および各々の時間 τ は両者でほぼ一致している。また、Fig.2.3 の数値計算では時間 τ の刻みを $1/10,000$ としているが、この刻み幅のスケールで見ると Fig.2.3 の 1 番目および 3 番目の極小値も十分になめらかであり連続である。Buyevich らの数値計算手法は明らかでないが、 $\tau=0$ から逐次計算を行っていく本計算において、極値のみが一致し、極値間の値が異なることは考えにくいため、両者の違いは作図上の差ではないかと思われる。すなわち、彼らの図は、極値以外の値の精度を犠牲にして、極値と曲線の連続性を表すように描かれたものではないかと思われる。

2.3.4. 残油スチームリフォーマーへの Dynamic Leidenfrost モデルの適用

2.3.4.1. モデル適用条件

Buyevich らの Dynamic Leidenfrost モデルを、残油スチームリフォーマーにおける残油液滴の挙動に適用するに当たり、前節で述べたモデルの前提条件を見直す必要がある。液滴を残油とすると、モデルの条件や物性値を設定する上で次のような新たな問題を生じる。

1) 残油は混合物である。

残油は多種多様な炭化水素を主体とする混合物であり、一成分系のように定圧下で一定となる沸点が存在せず、加熱下では軽質分の蒸発につれて液滴温度が高くなっていく。

2) 残油は蒸発とともに、熱分解・熱重合する。

残油リフォーマーでは、壁温およびスチーム温度が 1073K レベルであるため、液滴は反応が進行する温度まで加熱される可能性がある。このような条件下では Fig.1.2 の経路④、⑧、⑨と蒸発・反応が進むとともに液滴の物性が変化するため、物性の測定例や推算法も見当たらない。また、成分ごとの分解反応を把握できないため、蒸発潜熱と反応熱を区別することが出来ない。

3) 液滴から蒸発するガスの組成が不明である。

残油中の軽油留分や減圧軽油留分もおおよそ 770K 以上では熱分解すると思われる。高温における熱分解反応は速やかに進行するため、オレフィン生成反応などの例から推定すると、通常に残油クラッキング試験などで、残油を高温で熱分解して得られるガスは、残油から蒸発または分解・ガス化した後、更に気相で 2 次分解した結果の組成であると考えられる。すなわち、Fig.1.2 の経路②や⑤で液相から発生した炭化水素は気相で更に熱分解する。また、上記 2) で述べたように、残油自身の組成も時間とともに変化していく。従って、液滴と壁面間の薄膜を形成している発生直後の蒸気の組成と量の推定が困難である。

このようなシステムに、Buyevich らのモデルを適用するために、前節で述べた彼らのモデルに以下の仮定を追加する。

1) 先に述べたように、器壁上へのコーキングは噴霧された液滴が合

体することにより成長していくと考えられるが、本モデルでは一個の液滴に注目して、器壁に接触するか否か、すなわち器壁を濡らすことによるコーク層形成の発端となる条件について検討する。

- 2) リフォーマー内壁を、高温平面とみなす。
- 3) Dynamic Leidenfrost モデルを適用する壁面近傍では壁に対面する液滴面以外からのガスの発生は無視する。
- 4) 液滴と壁面間の薄膜部では、液滴から発生した軽質ガスが半径方向に流れるため、この薄膜内にはスチームは存在しないものとする。
- 5) 発生したガスは、液滴と壁面の間では反応しないものとする。
- 6) 残油液滴から軽質ガスを発生するときの蒸発および反応熱の和を蒸発潜熱 L として用いる。

更に、液滴が残油からなるために、液滴がアトマイズノズルから高温壁近傍に至るまでの間に、液滴温度が変化し、反応が進行することが考えられる。ノズルで噴霧された液滴について次のようなモデルを考える。

- 7) 残油はアトマイズノズルでスチームにより噴霧されるが、大気中での水-空気による噴霧テストでは、約 8° の噴霧の広がり角を示した。リフォーマーの内部という限定された空間で噴霧される場合、供給される残油とスチームの全体としてはリフォーマーの長さ方向に流れるため、壁面近傍では流れの方向が変化すると考えられるが、本モデルでは、Fig. 2.4 に示されるように頂角 8° の円錐面に沿って飛行する液滴 1 個に着目し、その壁面に垂直な速度成分を v_0 とする。すなわち、垂直速度成分がもっとも大きな液滴についてのモデル計算を行なう。
- 8) 液滴は、アトマイズノズルからリフォーマー内壁まで飛行する間に、スチームからの対流伝熱および管壁からの放射伝熱を受けるとともに、蒸発および熱分解する。ただし、スチームは他から熱を受けないものとする。
- 9) 液滴の径は、軽質ガスの発生につれて小さくなる。ただし、液滴の密度は一定とする。
- 10) 発生したガスとスチームとの反応は無視する。

2.3.4.2. Dynamic Leidenfrost モデル諸条件の設定

パイロットテストにおいてコーキングを生じなかった時の運転条件を例として、モデル計算のための諸条件および物性値などを以下のように設定した。

(1) 残油の蒸発・反応熱および発生ガス組成

先に述べたように、高温で残油の分解と蒸発が同時に進行する条件での蒸発・反応熱や発生ガスの組成が不明であるため、ベンチテストによる残油の水蒸気分解試験のデータを用いて、以下のように設定した。

1) ベンチテストの条件と結果

反 応 炉： 反応管内径 20mm、有効加熱長 1000mm

原料油供給量： C 重油 0.8 kg/h

プロセススチーム： 8.25 kg/h

窒素ガス（重油ラインに混合）： 0.115 m³/h

原料油予熱温度： 413 K

スチーム予熱温度： 773 K

反 応 圧 力： 297 kPa

反応管出口温度： 1303 K

ガス生成速度： 0.57 Nm³/h

生成ガス組成[vol.%]：

H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	N ₂
25.3	6.7	2.4	17.0	2.2	21.1	0.8	4.3	20.2

カーボンガス化率（原料中のカーボンに対する生成ガス中

の C₃ 以下のカーボンの流量比）： 38.8 %

反応管出口条件基準滞留時間： 0.07 s

2) 発生ガス組成および反応熱の設定

上記ベンチテストの生成ガス組成を見ると一酸化炭素と二酸化炭素が含まれているが、いずれも重油から気化した炭化水素が気相でスチームと反応して生成したものと考えられる。ここで、プロピレンのみがスチームと反応したものと仮定すると、スチームと反応する前のガス組成を求めることが出来る。窒素分も補正すると、残油から発生したガス組成は次のようになる。

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆
組成[vol.%]	8.9	31.8	4.2	39.7	1.5	13.9

この時ガス生成速度は 15.5 mol/h である。この発生ガス組成と生成速度から、1303K における重油の反応熱を求めた。但し、反応残渣分はサンプリング出来なかったため、その燃焼熱にはアスファルトの燃焼熱を採用した。計算の結果生成ガス 1 kg 当たりの反応熱は 4.19×10^6 J であった。Dynamic Leidenfrost モデルの蒸発潜熱 L としてこの値を使用する。

(2) 重油の密度、粘度、界面張力の設定

重油の任意温度における密度は、原料油の API 度（測定値 18.3° ）より文献¹⁴⁾の図より求めた。粘度については、2 点の実測値より Walther の式¹⁵⁾を適用して温度に対する関係式を求めた。残油の界面張力については文献が少なく、詳細なデータはほとんど見当たらない。文献¹⁶⁾の図で 373K の表面張力を読むと、アスファルトについて 2.75×10^{-2} N/m、分子量 240 の炭化水素について 2.25×10^{-2} N/m の値が得られる。同図には重油について示されていないので、アスファルトのカーブを外挿して使用することとした。しかし、高温になるほど外挿による誤差が大きくなると考えられるため、残油の供給温度 498K に対する表面張力 2.08×10^{-2} N/m を界面張力 σ として使用し、温度の影響は無視した。

(3) 液滴の初期径

2 流体ノズルにおいてスチームによって噴霧された重油液滴の、平均径は抜山らの式¹⁷⁾により求めた。

(4) 液滴の温度および径の変化

残油への適用モデルで述べたように、アトマイズノズルで噴霧された重油がリフォーマー管壁近傍に到達するまでに、スチームからの対流伝熱と管壁からの放射伝熱を受け、液滴の温度が上昇するとともに蒸発・反応が進行する。ノズルから噴出するスチームは頂角 8° の円錐状に均一に広がるにつれて線速度が低下し、一方、液滴はスチームにより加速される。本モデルでは Fig.2.4 に示されるように頂角 8° の円錐面に沿って飛行する球形の液滴一個に注目し、噴霧された液滴の群としての性質は無視するが、スチーム温度の計算に際してはスチームと重油の供給流量比を考慮する。

球形粒子の運動方程式は次式で示される¹⁸⁾。

$$\begin{aligned} v_s &= \frac{Q_s}{\pi r_a^2}, \quad v_r = v_s - v_p, \quad \frac{dr_a}{dt} = v_p \sin \frac{4}{180} \pi \\ \frac{dv_r}{dt} &= -\frac{\rho_s A_o}{2m_p} C_n v_r^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで} \quad Re_o &= \frac{d_p v_r \rho_s}{\mu_s} < 10^3 \quad \text{として} \\ C_n &= 24(1 + 0.125 Re_o^{0.72}) / Re_o \\ m_p &= \frac{\pi d_p^3 \rho}{6}, \quad A_o = \frac{\pi d_p^2}{4}. \end{aligned}$$

液滴一個当たりの対流伝熱速度 q_c 、放射伝熱速度 q_r 、蒸発反応による吸熱速度 q_d を用いると、液滴温度 T_o の変化速度は Eq.(10)で示される。

$$\frac{dT_o}{dt} = \frac{q_c + q_r + q_d}{m_p C_{po}} \quad (10)$$

ここで、 q_c は Ranz-Marshall の式¹⁹⁾より求まる熱伝達係数 h_c をもちいて、

$$\begin{aligned} Nu &= 2 + 0.60 Re_o^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}}, \quad Nu = \frac{h_c d_p}{k_s}, \quad Pr = \frac{C_{ps} \mu_s}{k_s} \\ q_c &= h_c S_p \Delta T_c, \quad \Delta T_c = T_s - T_o. \end{aligned} \quad (11)$$

q_r は液滴の黒度を 0.75 と仮定すると、

$$q_r = 0.75 S_p (5.67 \times 10^{-8}) (T_t^4 - T_o^4), \quad S_p = \pi d_p^2. \quad (12)$$

q_d は先に求めた蒸発・反応熱を用いて

$$q_d = 4.19 \times 10^6 \frac{dm_p}{dt}. \quad (13)$$

ここで、蒸発反応速度式に一次反応速度式を仮定し、速度定数 k は文献²⁰⁾のアスファルトの熱分解に対する線図より次式で表した。

$$\frac{dm_p}{dt} = -km_p, \quad k = 5.67 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{46900}{1.99T_o}\right).$$

一方、スチームは対流伝熱により液滴に熱を与えるので、重油から発生するガスを無視すると、スチーム温度 T_s は液滴一個当たりのスチーム質量 $s_r m_o$ を用いて次式で表される。

$$\frac{dT_s}{dt} = -\frac{q_c}{s_r m_o C_{ps}}, \quad m_o = \frac{\pi d_a^3 \rho_o}{6}. \quad (14)$$

なお、残油の転化率は残油から C_g より軽いガスに転化した割合であり、 $100 \times (m_o - m_p)/m_p$ より求められる。

スチームと重油の流量、供給温度、ノズル噴出速度および管壁温度を与え、Eqs.(9)～(14)についてノズルから管壁まで逐次計算を行うと、液滴が管壁に到達したときの液滴温度、液滴径、速度が得られる。なお、先に述べたように管壁到達時の dr_a/dt を v_o とする。

2.4. モデル計算および考察

パイロットテストにおいてコーキングを生じることなく安定運転が実証された高温条件を基準とし、ベンチテストにおいて境界温度と思われる 1073K およびコーキングを生じた 973K について、アトマイズゾーンの伝熱・反応および Dynamic Leidenfrost のモデル計算を行った。

2.4.1. パイロットテストにおけるアトマイズゾーン条件

原料油：イラニアンヘビー系 C 重油

原料油供給速度：40.3 kg/h、

原料油供給温度：498K

プロセススチーム供給速度：249 kg/h、スチーム供給温度：1168K

反応圧力：1.59 MPa

リフォーマー内径：70 mm

管壁温度（ノズル下約 0.5m 付近）：1329K

但し、リフォーマーの上端は炉外にあるため、ノズル近傍の管壁温度は低めとなっている。このため、液滴温度を計算する際に Eq.(12)の T_i としては上記管壁温度とスチーム供給温度の平均値を用いる。

2.4.2. 液滴温度および液滴径の計算

重油の密度を 824 kg/m^3 、重油の界面張力を $2.08 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 、重油の粘度を $6.8 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ として、抜山らの式より求めた液滴の平均直径は $22.5 \text{ }\mu\text{m}$ となる。液滴径は管壁へのコーキングやスチームリフォーミング反応において重要な因子の一つと考えられるため、モデル計算においてはアトマイズゾーンの温度条件の他に液滴径もパラメーターとして検討を行った。

Table2.1 に、アトマイズゾーン諸条件および初期液滴径の設定値と、その設定条件のもとで Eqs.(9)～(14)から求められた管壁到達時の液滴条件を示す。

ケース A-1 はパイロットテストで安定運転が行われた条件であり、液滴径は上記平均径である。A-2～A-5 では、スチームおよびアトマイズゾーン管壁温度はコーキング発生の限界温度と思われる 1073K とし、液滴径のみを変えた。A-3、A-4 はパイロットテストにおける液滴径の分布を考慮したものである。実際の液滴分布は測定できないため、抜山らの二流体ノズルによる液滴径分布測定結果²¹⁾と、パイロットテストで使用した二流体ノズルによる液滴径分布とが、同一の Rosin-Rammler 式²²⁾で表されると仮定して、ふるい上累積率 $R(d)$ 95%と 5%に対する径を求めたものである。A-5 はパイロットテスト条件よりも噴霧が悪く液滴が大きいケースを想定したものである。

Table2.1 には、計算によって求められた液滴が管壁に到達する時の液滴温度、管壁に垂直な速度成分 v_0 、液滴径および液滴と等体積の円盤の半径 R_0 、管壁に到達するまでにガス化した割合すなわち転化率、を示した。

本計算において各物性値は温度によって変わらないものとし、パイロットテスト条件を基準として、液滴の物性は供給温度の 498K 、スチームについては液滴とスチームの供給温度の平均値 833K における以下の推算値を用いた。

$$\rho_o = 824 \text{ kg/m}^3, \quad \rho_s = 4.13 \text{ kg/m}^3, \quad \mu_s = 3.01 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$k_s = 6.95 \times 10^{-2} \text{ W/m}\cdot\text{K}, \quad C_{p,o} = 3.53 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}, \quad C_{p,s} = 2.17 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

また、原料供給条件より $s_r = 6.17$ である。

液滴がノズルから管壁に向かって飛行する間に、伝熱により液滴温

度の上昇と熱分解や蒸発による重油のガス化が進行する。ケース A-1 における液滴温度および転化率の変化の様子を Figs.2.5 および 2.6 に示す。各々の図の横軸は液滴の反応管中心からの位置すなわち Fig.2.4 の r_a である。

Eq.(11)から明らかなように、本検討の液滴径においては、液滴とスチーム間の対流伝熱係数が非常に大きいため、液滴がノズルを出ると主としてスチームの顕熱を受けて、液滴温度は短時間の内にスチーム温度に近い約 1000K に達する。その後は熱分解反応や蒸発等のガス化反応の進行につれてスチームと液滴の温度は徐々に低下する。ガス化反応の進行の様子は Fig.2.6 に示されるが、転化率の上昇は半径約 10mm を過ぎたところで始まっている。これは、ノズルを出たスチームが円錐状に広がるため、半径 10mm 付近までの滞留時間が非常に短いためである。ちなみに半径 10mm までの滞留時間は約 0.8ms であるが、管壁に到達するまでの滞留時間は約 28ms である。

A-2 は初期液滴径が A-1 と同一であるが、スチーム予熱温度と管壁温度が低いために、転化率が低く大きな液滴で管壁近傍に達している。また液滴温度も低い。A-3 では初期液滴径が小さいため、単位質量当たり表面積の増大に伴って伝熱速度が大きくなる。このため温度の上昇が早く、転化率も大きくなることが分かる。A-5 を見ると明らかなように、初期液滴径が大きいと壁面に到達するまでの転化率が低くなるため、初期液滴径の差が拡大されて R_0 に現れる。

2.4.3. Dynamic Leidenfrost モデル計算および考察

Table 2.1 に示したリフォーマー管壁近傍における液滴条件のもとに、Dynamic Leidenfrost モデル式 Eq.(8)により、液滴の挙動を求めた。使用した物性値は各ケースについて同一とした。液滴の物性は、先に述べたように 498K における推算値を、液滴と管壁間のガスの物性値は 923K、1.59Mpa における推算値を用いた。それぞれの値は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \nu &= 5.07 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}, & \lambda &= 6.49 \times 10^{-2} \text{ W/m} \cdot \text{K}, & \rho &= 824 \text{ kg/m}^3 \\ \sigma &= 2.08 \times 10^{-2} \text{ N/m}, & L &= 4.19 \times 10^6 \text{ J/kg} . \end{aligned}$$

各ケースのリフォーマー管壁温度条件、および計算結果を Table2.2 に示す。ケース L-1 はパイロットテストでコーキングが発生せずに安定

運転が行われた温度条件であり、L-2 はベンチテストで把握されたコーキングを防ぐための最低温度と思われる条件、L-6 はベンチテストでコーキングを生じた温度条件である。ケース L-1 の液滴の挙動を Figs.2.7&2.8 に示す。Fig.2.7 は無次元時間 τ に対して、液滴―壁面間のガス膜無次元厚さ η と液滴の無次元径 x を示している。液滴が壁面に接近した後、一度ガス膜が厚くなり、その後再び接近して τ が約 16 のときに η は最小値 $\eta_{\min}$ となる。その後は、ガス膜により押し返されて、壁面から遠ざかっていく。Fig.2.8 の横軸には実時間 t を、縦軸にはガス膜実厚さ h と壁面から重心までの実距離 z_c を示す。この図より液滴の重心は壁に接近した後、はね返されて壁から遠ざかるという単調な動きであり、 z_c は h のように振動していないことが分かる。これは、本モデルでは液滴を壁面に近づけるエネルギーは初速 v_0 として与えられるのみであることから予想される通りである。 (z_c-h) は 1 即ち液滴円盤の厚さの 1/2 に等しいが、壁の近傍では液滴の厚さが振動していることが分かる。液滴の体積は一定であるため、円盤の厚さの変動は Fig.2.7 における x の変化に対応している。液滴が高温の壁面に近づくと、 h に反比例して液滴への伝導伝熱が増加しガスの発生が多くなる。発生するガスの流動抵抗による力 f は、液滴の壁への接近を阻止する方向に作用するが、この時に円盤の偏平化が始まり、液滴の受熱面積が増大し、更にガスの発生を増大させることになる。このために液滴の重心は壁面に接近しているにもかかわらず、 h が増大する状況を生じる。すなわち、重心の移動速度と円盤の変形速度との相対的な関係により、液滴と壁との間のガス膜厚さが振動し、複数の極小値と極大値を持つことになる。Fig.2.7 において、 τ が約 16 以上では、液滴は壁面から遠ざかっていく。

τ が約 20 以上となっても、 x が約 $\pm 2\%$ 程度の振動を続けていることが分かるが、これは、本 Dynamic Leidenfrost モデルでは、液滴内部の運動エネルギーの消失を考慮していないためである。すなわち、一度外部から力が加えられて液滴が変形すると、 U と E_2 の間でエネルギーを交換し合う振動が継続することになる。

本ケースでは η および h は、2 個の極小値を持ち、2 番目の極小値が最小値 $h_{\min}$ となっているが、 We と ε の値によっては 3 個の極小値を示したり、1 番目の極小値が最小となる場合もある。Table2.2 に示すように L-1 の $h_{\min}$ は $1.2 \mu m$ である。L-2 では初期液滴径が L-1 と同一であ

るが、スチーム予熱温度とリフォーマー管壁温度をコーキング境界温度の 1073K としている。アトマイズゾーンの温度が低いために転化率が低く、 R_0 は L-1 よりも大きい。 $h_{\min}$ は、L-1 に比べ約 25% 小さくなっている。L-3~L-5 は L-2 と温度条件は同一として、初期液滴径を変えたものである。液滴が小さくなると、 $h_{\min}$ は小さくなることが分かる。L-3 の液滴の挙動は Fig.2.9 に示されるように、L-1 と大きく異なり、 η の極小値は一個となっている。また、 x の変化幅が小さく、液滴が壁面に接近した場合であっても 0.8% 程度の変化に過ぎない。液滴が壁面から遠ざかる際の、 x の振動幅は約 $\pm 0.02\%$ 程度である。液滴が壁面に接近する速度 v_0 は L-1、L-2 とほとんど同じであるが、液滴径が小さいために We 数が小さくなり、液滴が剛体に近い特性を表してきたものと考えられる。壁近傍において、液滴の扁平化をほとんど生じないために、 η に振動が現れなくなったものと思われる。また $h_{\min}$ が R_0 とともに小さくなる理由としては、Eq.(5) に示されるように f が R^4 に比例するのに対し、液滴の質量は R^3 に比例すること、および扁平化が進まないために R がほとんど増大しないことが考えられる。

初期液滴径が $75\mu\text{m}$ の L-5 では、 $h_{\min}$ は約 $1.5\mu\text{m}$ と大きくなる。

L-6、L-7 では壁面到達時の液滴条件は L-2 と同一として、管壁温度を変えることによって、 ΔT の影響について検討したものである。L-6 と L-7 を比べると、 ΔT は約 7.5 倍であるが、 $h_{\min}$ は約 2 倍となっている。

本研究に使用された遠心铸造リフォーマーの内面は、機械加工により粗さ約 $3.2\mu\text{m}$ 以下に仕上げられている。

先に述べたように、本モデル計算を行うにあたって種々の仮定や簡略化を行ったが、計算によって得られた $h_{\min}$ は表面粗さ即ち表面の微小突起部の高さとはほぼ同じオーダーであることがわかる。

水蒸気改質反応を速やかに進めるためには、残油の液滴径は小さいほうが望ましいが、Table2.2 の L-2~L-5 に示されるように、壁面への残油の附着を防ぐためには液滴半径 R_0 が大きいほうが望ましい。平均径の液滴については、コーキングを生じない最低温度約 1073K (L-2) では $h_{\min}$ が約 $0.93\mu\text{m}$ であり、コーキングを生じる 973K (L-6) では約 $0.63\mu\text{m}$ であることから、 $h_{\min}$ がこの中間の値の時に、リフォーマー内面の微小突起に液滴が接触し、さらに後続の液滴と合体して液層を形成し始めるものと思われる。しかし 1073K においても、微小な液滴の場合 (L-3) には $h_{\min}$ が $0.27\mu\text{m}$ と L-6 よりも小さく、L-6 の $h_{\min}$ $0.63\mu\text{m}$

では内壁表面の微小突起部に接触するのであれば、 $h_{\min} 0.27 \mu\text{m}$ では当然微小突起部に接触するはずである。

ケース A-3 のような微小な液滴においても、管壁温度が十分に高くすなわち ΔT が十分に大きければ $h_{\min}$ が大きくなり、液滴は壁面に接触しない。しかし、A-3 の液滴に対し $h_{\min}$ が 約 $0.9 \mu\text{m}$ となるためには、約 4000K の ΔT が必要となる。

Fig.2.10 は、液滴速度 v_0 が上記モデル計算と同じ 0.424 m/s と、より早い 1.0 m/s の例について、 $h_{\min}$ が $1 \mu\text{m}$ となる時の温度差 ΔT と液滴直径 d_p を Eq.(8)より求めて示した。この図より、管壁の粗さが $1 \mu\text{m}$ であるとき各 v_0 の曲線の上側の条件では管壁表面上の $1 \mu\text{m}$ の高さの突起に液滴が接触しないためコーキングを生じることはないが、曲線の下側の条件では液滴が表面上の突起に接触しコーキングを起こしうることが分かる。

Fig.2.10 からも、小さな液滴が管壁表面に接触しないためには、数百℃以上の温度差が必要であることが分かる。実験結果では、小さな $h_{\min}$ を持つ微小液滴が存在すると考えられるにもかかわらず、コーキングが認められない。噴霧された液滴群の中に A-3 のケースのような微小な液滴が存在しても、 1073K 以上の管壁温度ではコーキングが認められない理由として以下のようなことが考えられる。

(1) 3.4.1.で述べたように、本モデルでは噴霧角 8° の円錐面に沿って、ノズルからリフォーマー管壁まで直線的に飛行する一個の液滴を仮定し、その液滴の管壁に垂直な速度成分を v_0 としている。実験に用いた 2 流体ノズルの水-空気系による噴霧テストにおいて噴霧方向にほぼ垂直な平面に吹き付けた場合、大半の液滴は平板に衝突するが、微小な液滴は、平板に沿って放射状に流れる空気の流れに乗って運ばれ、平板に接触しないものがある。すなわち、このような液滴の平板への接近速度 v_0 はほぼ零と考えられる。リフォーマー内で噴霧された流れにおいても比表面積の大きな液滴すなわち微小な液滴については同様の現象が考えられるため、実際に噴霧された液滴については、液滴が微小であっても $h_{\min}$ が小さいとは限らない。ちなみに、L-3 のケースで v_0 を $1/10$ ($4.3 \times 10^{-2} \text{ m/s}$) として $h_{\min}$ を求めると $0.75 \mu\text{m}$ となる。

(2) L-6 の液滴の初期径がふるい上累積率 95%に相当しているように、

このような微小な液滴のスチーム中の濃度は小さい。このため一個の液滴が管壁に附着しても次の液滴が附着するまでの時間が長く、その間にスチームによりガス化され表面上から消滅するため、コーク層に成長しないと考えられる。一般に触媒が存在しない場合には、液または固体の炭化水素粒子のスチームによるガス化反応は十分に早いとはいえないが、1000K 以上の高温で直径が数 μm 以下の比表面積が大きい粒子の場合には粒子のガス化消滅時間はかなり早いことが考えられる。しかし、先に述べたように、約 1073K 以上でコーキングを生じなくなる現象に、器壁の材質の影響が認められないことから、微小な液滴はすべて一旦表面に附着した後すばやくガス化されるというモデルは、コーキングを生じない主たる理由としては考えにくい。

(3) Table2.1 の A-2 と A-3 の転化率の比較や Fig.2.6 から推察されるように、比表面積の大きな微小液滴は、アトマイズゾーンを飛行して器壁に到達するまでの転化率が大きく、器壁に附着しにくいピッチまたはコークにまで反応が進むと考えられ、この場合にも器壁上には安定なコーク層を形成しないものと思われる。

以上の考察より、 $h_{\min}$ がリフォーマー内壁面の粗さより大きければ残油の附着によるコーキングの発生はないといえるが、コーキングが発生する限界条件についてより定量的に求めるためには、温度の他に、アトマイズゾーンにおけるスチームの流線を考慮した上での液滴径分布を有する液滴群の挙動、リフォーマー表面の粗さのみならず微小突起の分布密度、リフォーマー材質の接触効果による附着粒子のガス化速度などを考慮した更なる検討が必要である。

しかし、工業的に使われるアトマイズノズルとアトマイズ条件においては微小液滴の頻度は小さいため、平均液滴径について本モデルから求められる $h_{\min}$ は、残油水蒸気改質アトマイズゾーンにおけるコーキング発生の可能性について検討するための指標として有効であると考えられる。

3.4.1 で述べたように、L-1～L-7 では液滴から発生するガスの組成を C_3 以下の軽質なガスと仮定した。実際にガス膜を形成するガスは、液滴から発生した直後のものであり、分解反応が進んでいないため、より重質な炭化水素からなる可能性がある。L-8 では発生するガスの組成と

蒸発反応熱 L を変えて検討した。ここでは液滴が壁の近傍に達したときに、残油中に減圧軽油分が存在しており、高温壁からの伝導伝熱に対応して、この減圧軽油分が熱分解することなくそのまま蒸発して蒸気薄膜を形成するものとした。

減圧軽油の API 比重を 26° 、特性指数を 12 と仮定し、薄膜内の平均温度 1000K における物性値を推算した。

$$\nu = 1.10 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}, \quad \lambda = 7.61 \times 10^{-8} \text{ W/m} \cdot \text{K}, \quad L = 1.17 \times 10^4 \text{ J/kg}.$$

これらの値を用いて計算を行うと $h_{\min}$ は $0.9 \mu\text{m}$ となり、温度条件と R_0 が同一の L-2 と大差ない結果となった。

蒸発する成分を減圧軽油とすると、個々の物性値は大幅に変わるが、 ϵ および L_h の定義式の中でガスの物性項である $\nu \cdot \lambda / L$ の値はほとんど変わらない。従って、 ϵ と L_h は、L-2 と L-8 のケースでほとんど等しい値となる。液滴条件を同一とすると We 数は変わらないので、両ケースの液滴挙動パターンはほとんど変わらず、 $\eta_{\min}$ と $h_{\min}$ も大差ない結果となっている。残油からの蒸発や残油の分解で生成すると思われる炭化水素の ν 、 λ や L は、一般に、個々の成分によって大きく異なるが、 $\nu \lambda / L$ の値は成分が変わっても大きくは変わらないという傾向を持つようである。

本モデルでは液滴から生成するガスの組成を大胆に仮定したが、この反応機構、すなわち何が生成するかということの影響は小さく、モデル計算の結果は壁面における液滴挙動の特徴を十分に表しているものと考えられる。

2.5. 結論

残油スチームリフォーマーのアトマイズゾーンにおける残油液滴の挙動に対し、伝熱・反応モデルおよびリフォーマー内壁面における Dynamic Leidenfrost モデルを適用して検討した。高温における残油の物性値などを大胆に仮定してモデル計算を行った結果、残油は高温になるほどコーキングを生じやすいという一般的予測に反しリフォーマー壁面およびスチームを一定温度以上に加熱すると壁面にコーキングを生じないという実験的に確認された現象を次のように説明することが出来る。

- 1) 器壁面およびスチームが一定温度以上に加熱されると、残油の大きな液滴は Dynamic Leidenfrost 現象によりリフォーマー内壁に

接触しないためコーキングを生じない。

- 2) 器壁が腐食されると、表面の凹凸すなわち微小突起が高くなるため、液滴が器壁に接触しコーキングを生じやすくなるものと考えられる。
- 3) 微小な液滴では、物性や接近速度を一定とすると **Dynamic Leidenfrost** 現象による浮上効果は小さい。しかし、このような液滴は器壁への接近速度が小さくなると考えられること、および器壁に接近するまでに熱分解・熱重合が進み、壁面を濡らしにくいコーク状のものになっている可能性があること等により、微小な液滴の存在は器壁上へのコーキング開始の主因ではないと思われる。従って、平均径の液滴が **Dynamic Leidenfrost** 現象により器壁に接触しなくなる管壁およびスチーム温度を、器壁へのコーキングを防止するための限界温度と考えることが出来、THR リフォーマーにおいてはこの温度が約 1073K であると考えられる。

以上のことから、残油スチームリフォーマーのアトマイズゾーン器壁へのコーキングを防止するためには次の 2 点が重要と考えられる。

- 1) 器壁表面を腐食されない材質とし、出来るだけ平滑に仕上げる。
- 2) 器壁表面を約 1073K 以上に保つ。

なお、スチームの温度を上げることは、アトマイズゾーン内の器壁に、**Leidenfrost** 現象上好ましくない低い温度領域を作らないことと、飛行中の残油の反応・蒸発を促進することの両面に効果を持つと考えられる。

Nomenclatures

A_o	: cross section area of a droplet	[m ²]
C_{po}	: heat capacity of heavy oil	[J/kg]
C_{ps}	: heat capacity of steam	[J/kg]
d_a	: initial diameter of a droplet	[m]
d_p	: diameter of a droplet	[m]
E_1	: kinetic energy of translational motion of a liquid disk	[J]
E_2	: kinetic energy of internal asymmetric flow inside a liquid disk	[J]
f	: total force acting on a liquid disk	[N]
h	: thickness of vapor interlayer	[m]
h_c	: heat transfer coefficient	[W/(m ² ·K)]
k	: reaction rate constant	[1/s]
k_s	: thermal conductivity of steam	[W/(m·K)]
L	: latent heat of vaporization	[J/kg]
L_h	: scale of thickness	[m]
L_t	: scale of time	[s]
l	: half of a disk thickness	[m]
l_0	: l of a disk with minimum surface energy	[m]
m_o	: initial mass of a droplet	[kg]
m_p	: mass of a droplet	[kg]
Nu	: Nusselt number	[-]
Q_s	: steam feed rate	[kg/s]
q_c	: convection heat transfer rate	[J/s]
q_d	: heat absorption rate	[J/s]
q_r	: radiation heat transfer rate	[J/s]
R	: radii of a disk	[m]
R_0	: R of a disk with minimum surface energy	[m]
Re_o	: Reynolds number	[-]
r_a	: radii of atomized cone	[m]
S_p	: surface area of a droplet	[m ²]

s_r	: ratio of steam feed rate to heavy oil feed rate	[kg/kg]
T_o	: temperature of a droplet	[K]
T_s	: temperature of steam	[K]
T_t	: temperature of a reformer tube in the atomize zone	[K]
ΔT	: difference of temperature between wall and a droplet	[K]
t	: time	[s]
U	: surface energy of a disk	[J]
V	: volume of a disk	[m ³]
v_0	: initial velocity of a disk	[m/s]
v_p	: velocity of a droplet	[m/s]
v_r	: relative velocity between steam and a droplet	[m/s]
v_s	: velocity of steam	[m/s]
We	: effective Weber number	[-]
x	: dimensionless radii of a disk	[-]
z_c	: coordinate of the center of gravity of a disk	[m]
<Greeks>		
ε	: dimensionless parameter	[-]
η	: dimensionless thickness of vapor interlayer	[-]
δ	: roughness of surface	[m]
λ	: thermal conductivity of vapor	[W/(m·K)]
μ_s	: viscosity of steam	[Pa·s]
ν	: kinematic viscosity of vapor	[m ² /s]
ρ	: density of a liquid disk	[kg/m ³]
ρ_o	: density of a droplet	[kg/m ³]
ρ_s	: density of steam	[kg/m ³]
σ	: surface energy	[J/m ²]
τ	: dimensionless time	[-]

Table 2.1 アトマイズゾーンにおける液滴条件

Case	d_a (10^{-6} m)	T_t (K)	Steam Feed Temperature (K)	Conditions of Droplet Arriving at Tube Wall				
				Conversion (%)	T_o (K)	v_o (m/s)	d_p (10^{-6} m)	R_o (10^{-6} m)
A-1	22.5	1248	1168	36.4	960	0.424	19.3	8.45
A-2	22.5	1073	1073	14.5	926	0.424	21.4	9.33
A-3	1.97	1073	1073	32.5	975	0.425	1.73	0.755
A-4	29.2	1073	1073	13.2	924	0.424	27.9	12.1
A-5	75.0	1073	1073	7.32	910	0.421	73.1	31.9

A-1 : Pilot test conditions.

A-3 : d_a is the diameter at $R(d)=0.95$ in the atomized droplet diameter distribution of the case A-2.

A-4 : d_a is the diameter at $R(d)=0.05$ of the case A-2.

Table 2.2 Dynamic Leidenfrost モデル計算：条件と結果

Case	Atomize zone conditions Case No.	Tube wall temperature (K)	ΔT (K)	$We \times 10^2$ (-)	$\varepsilon \times 10^2$ (-)	L_t (10^{-6} s)	L_h (10^{-6} m)	η_{min} (-)	h_{min} (10^{-6} m)
L-1	A-1	1326	366	0.75	10.5	1.73	0.885	1.38	1.23
L-2	A-2	1073	147	0.83	8.17	2.01	0.762	1.22	0.93
L-3	A-3	1073	98	0.068	13.8	0.046	0.105	2.63	0.27
L-4	A-4	1073	149	1.08	7.68	2.96	0.930	1.10	1.03
L-5	A-5	1073	163	2.80	6.17	12.7	1.97	0.783	1.54
L-6	A-2	973	47	0.83	6.15	2.01	0.573	1.11	0.63
L-7	A-2	1273	347	0.83	10.1	2.01	0.945	1.32	1.25
L-8	A-2	1073	147	0.83	7.98	2.01	0.745	1.21	0.90

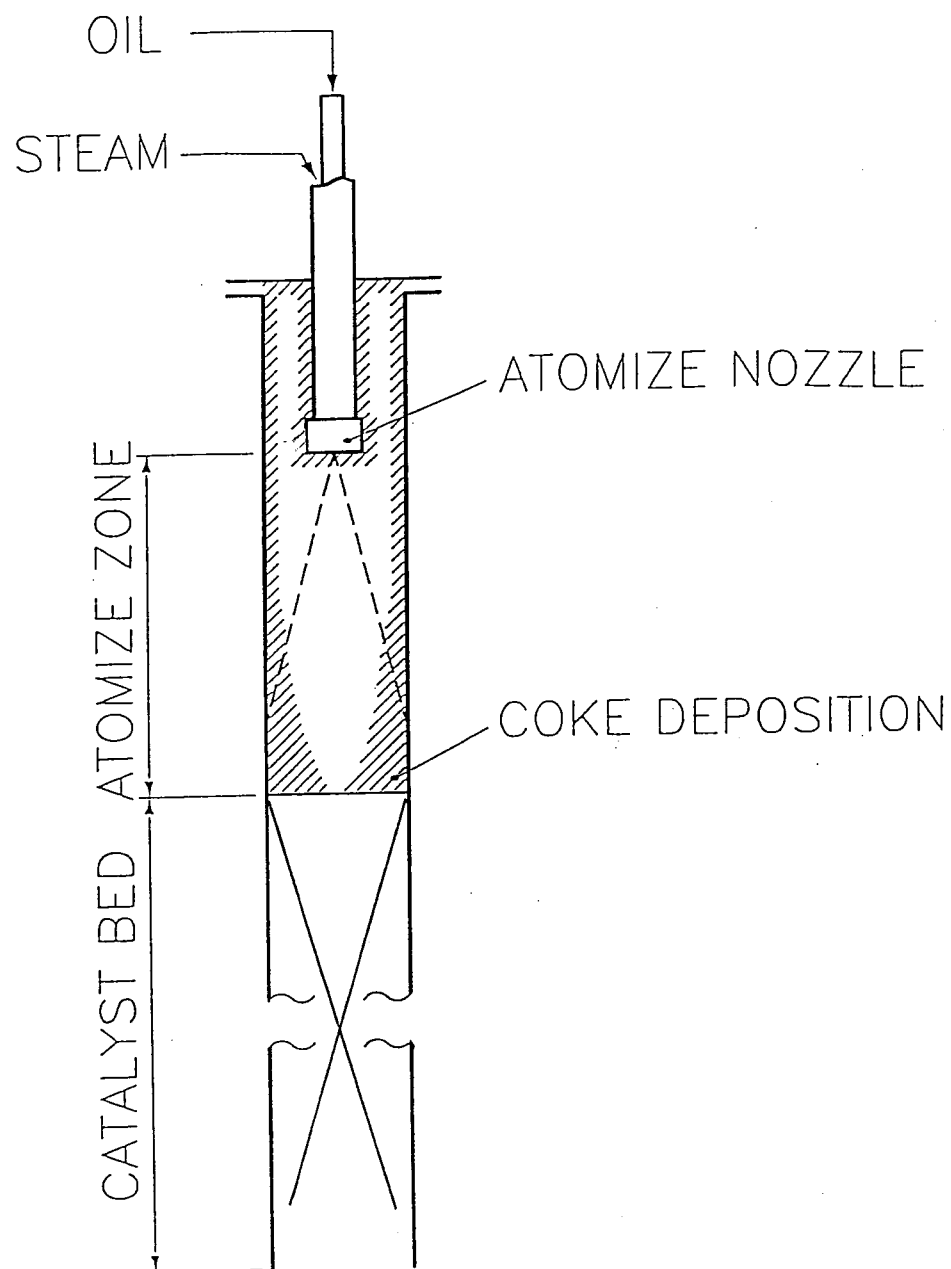


Fig. 2.1 アトマイズゾーンにおけるコーキング状況

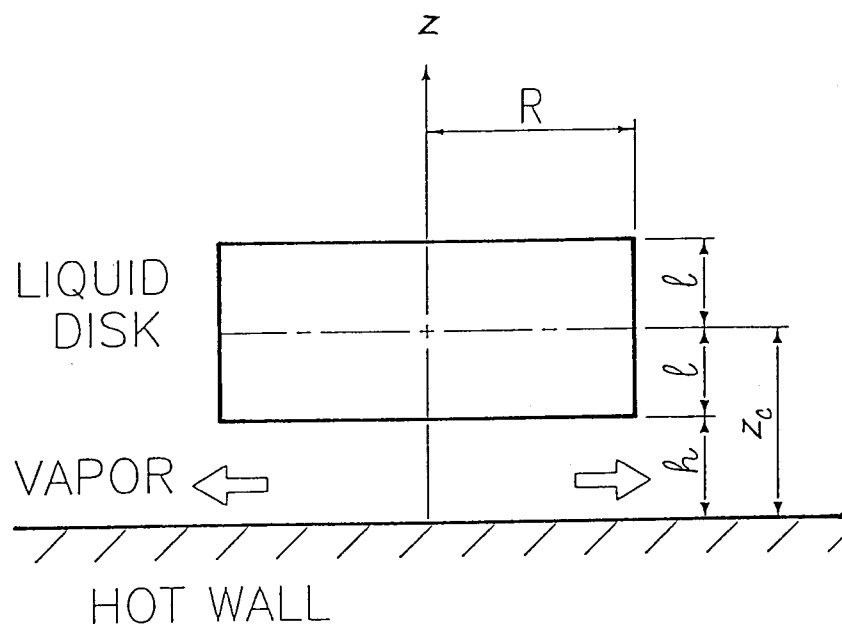


Fig. 2.2 Dynamic Leidenfrost モデル

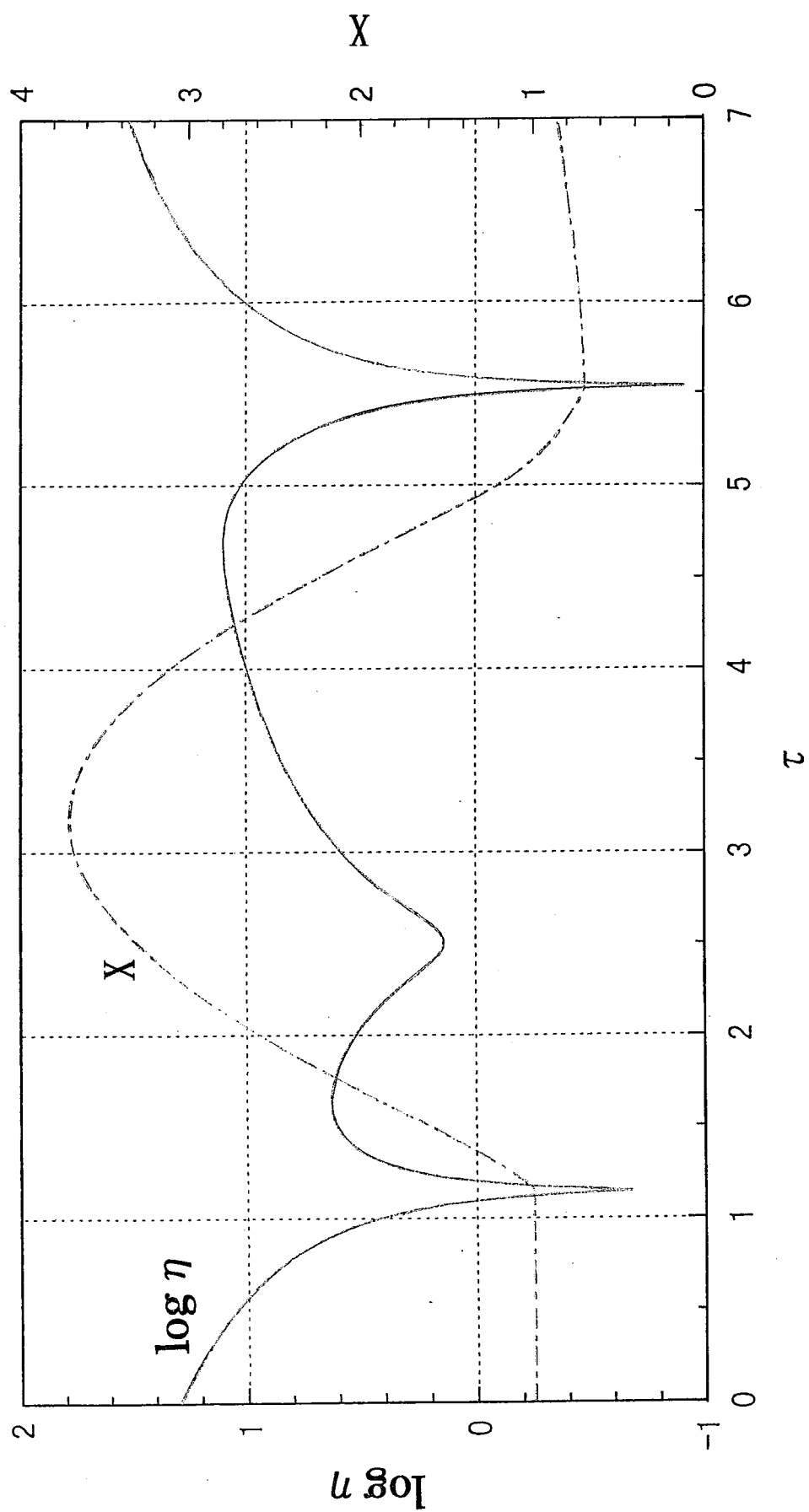


Fig. 2.3 無次元膜厚および無次元径の経時変化 ($We = 3$, $\varepsilon = 0.1$)

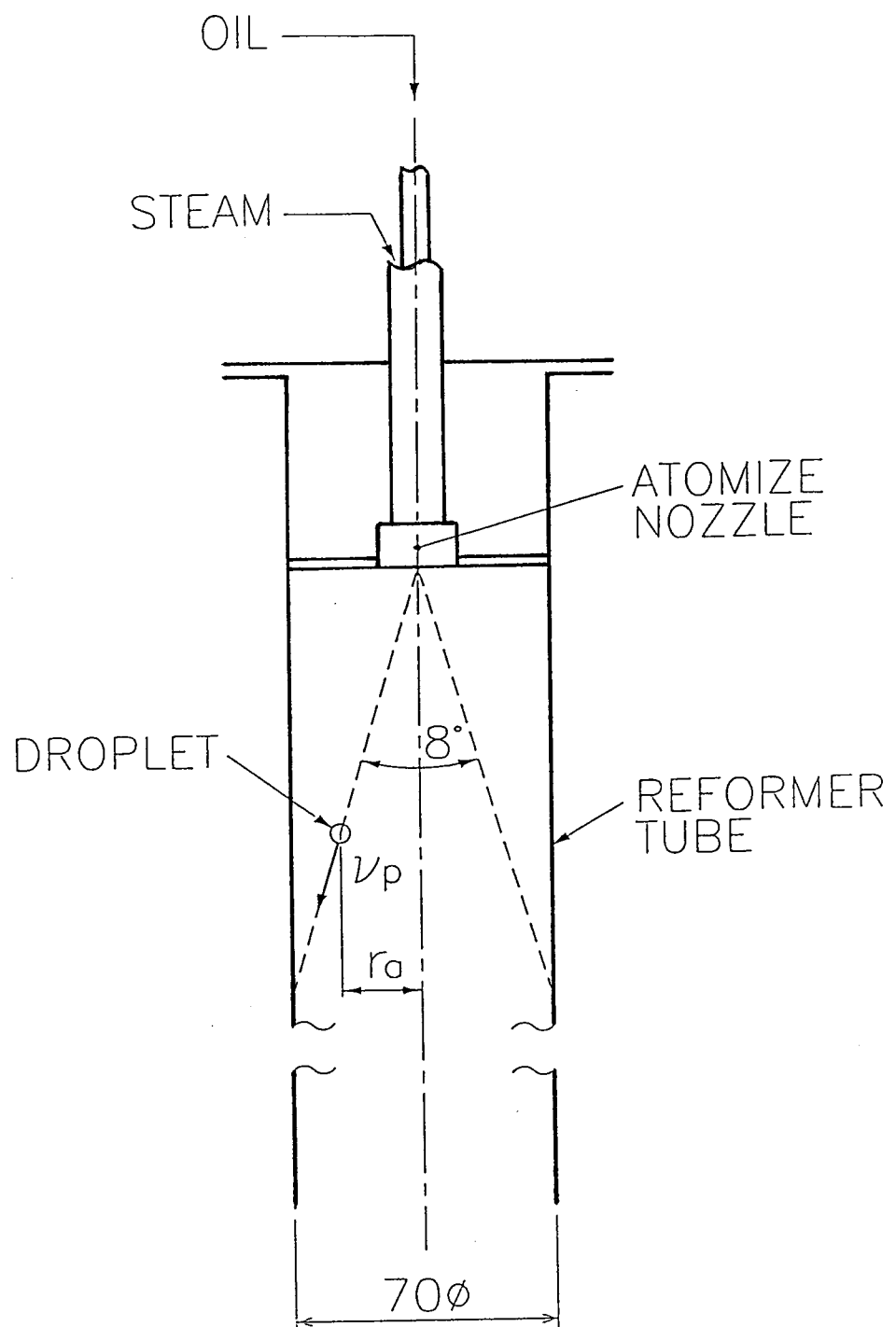


Fig. 2.4 アトマイズゾーンにおける液滴の飛行モデル

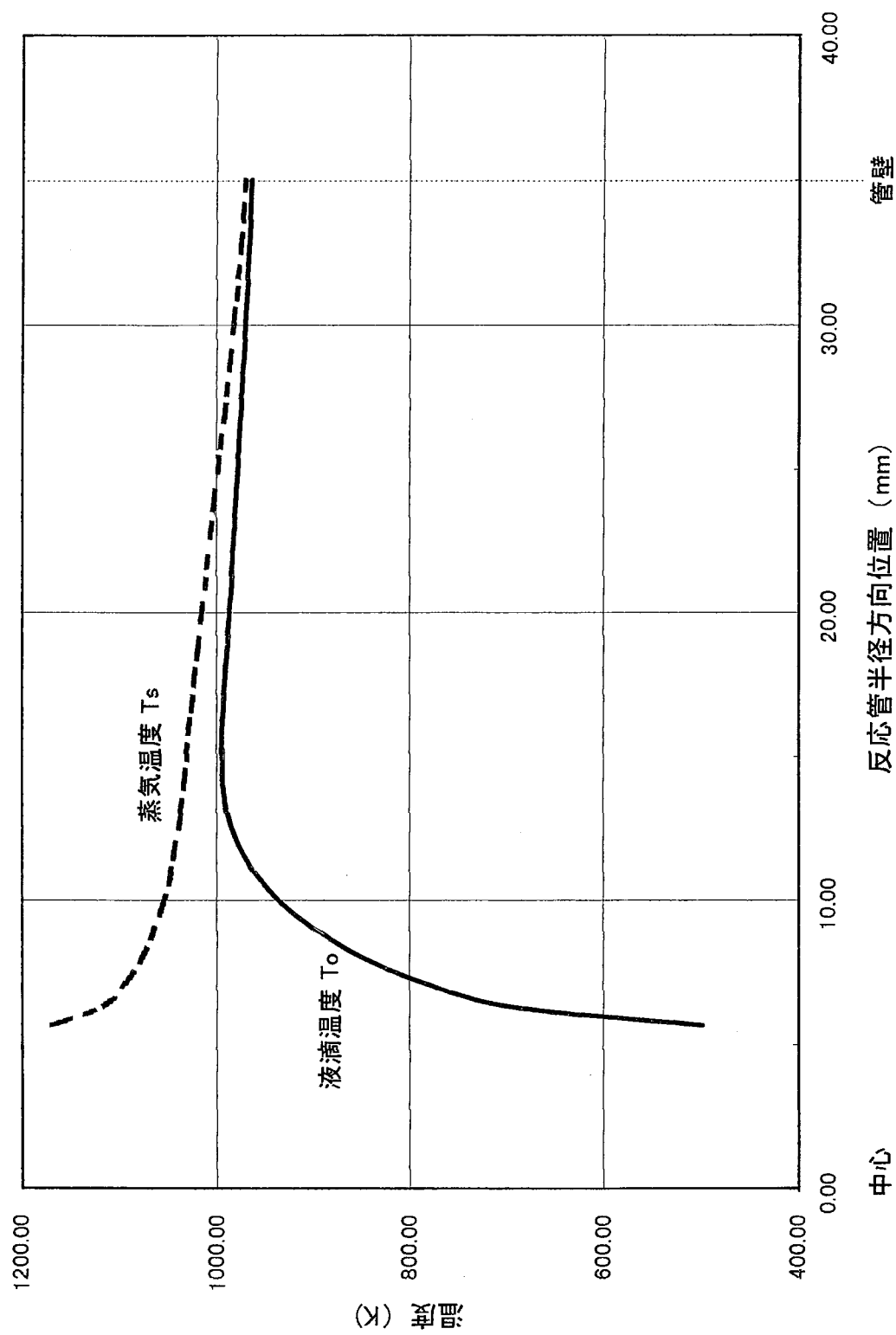


Fig.2.5 液滴およびスチームの温度変化 (ケース A-1)

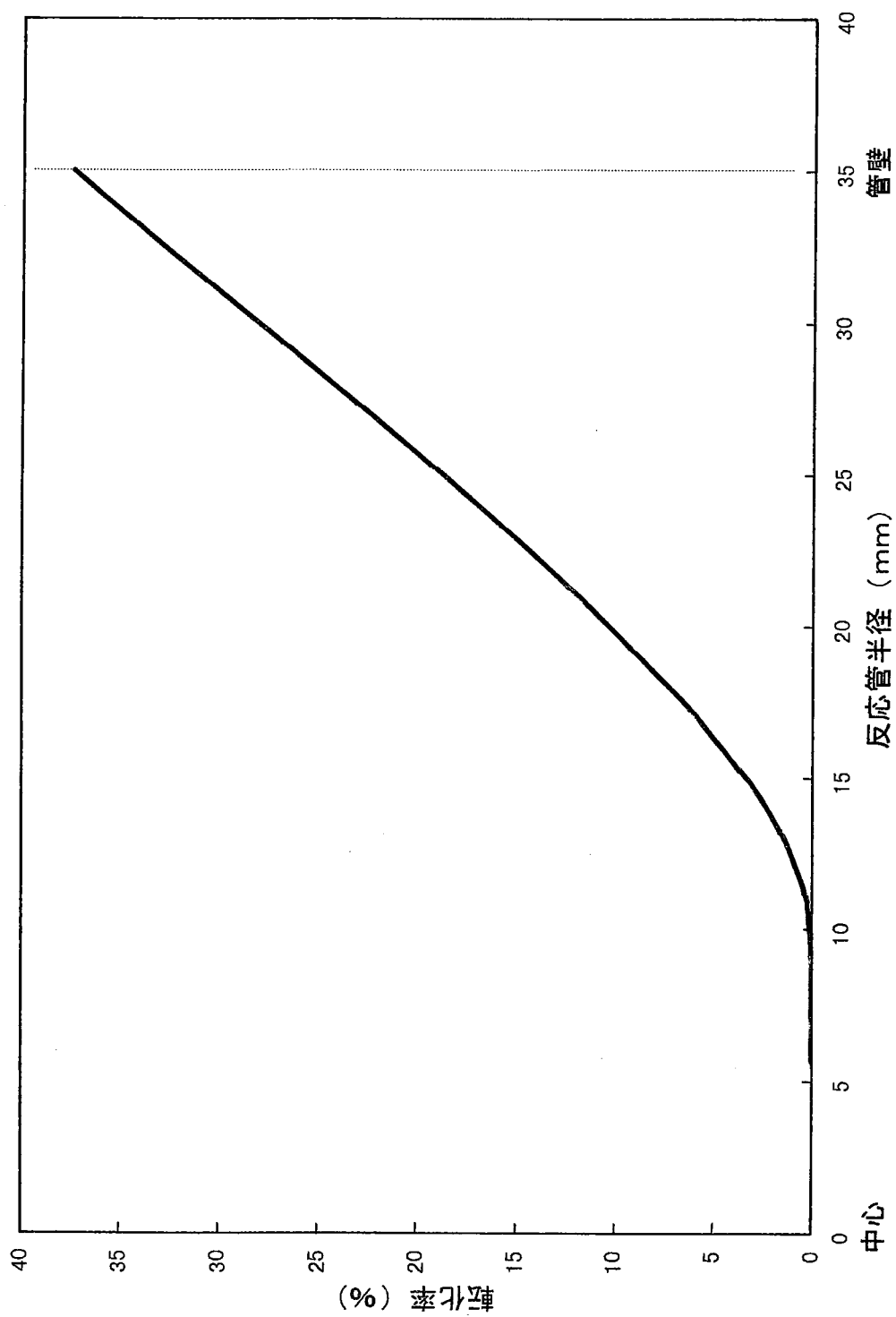


Fig.2.6 転化率の変化 (ケース A-1)

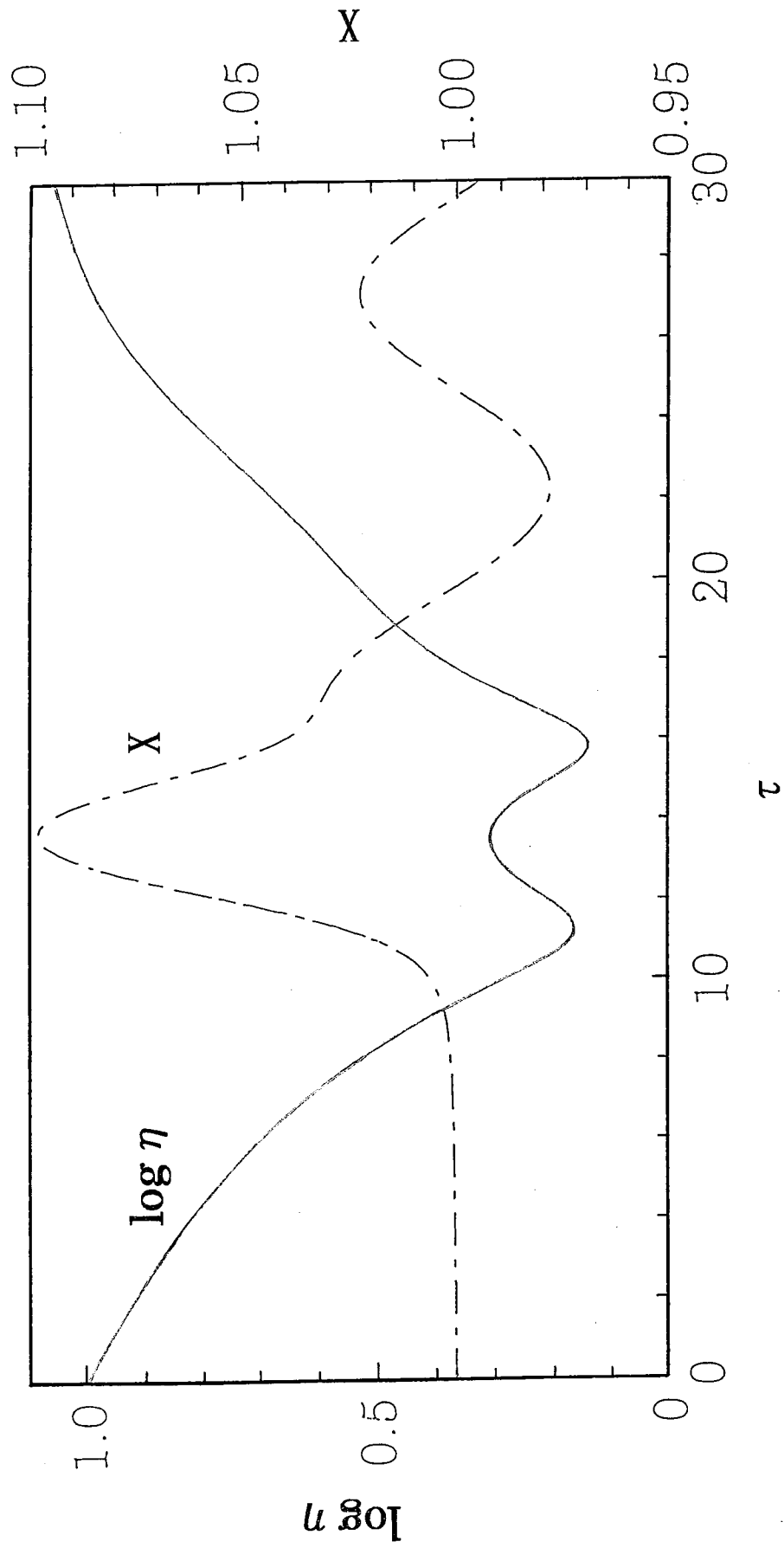


Fig. 2.7 無次元膜厚および無次元径の経時変化 (ケース L-1)

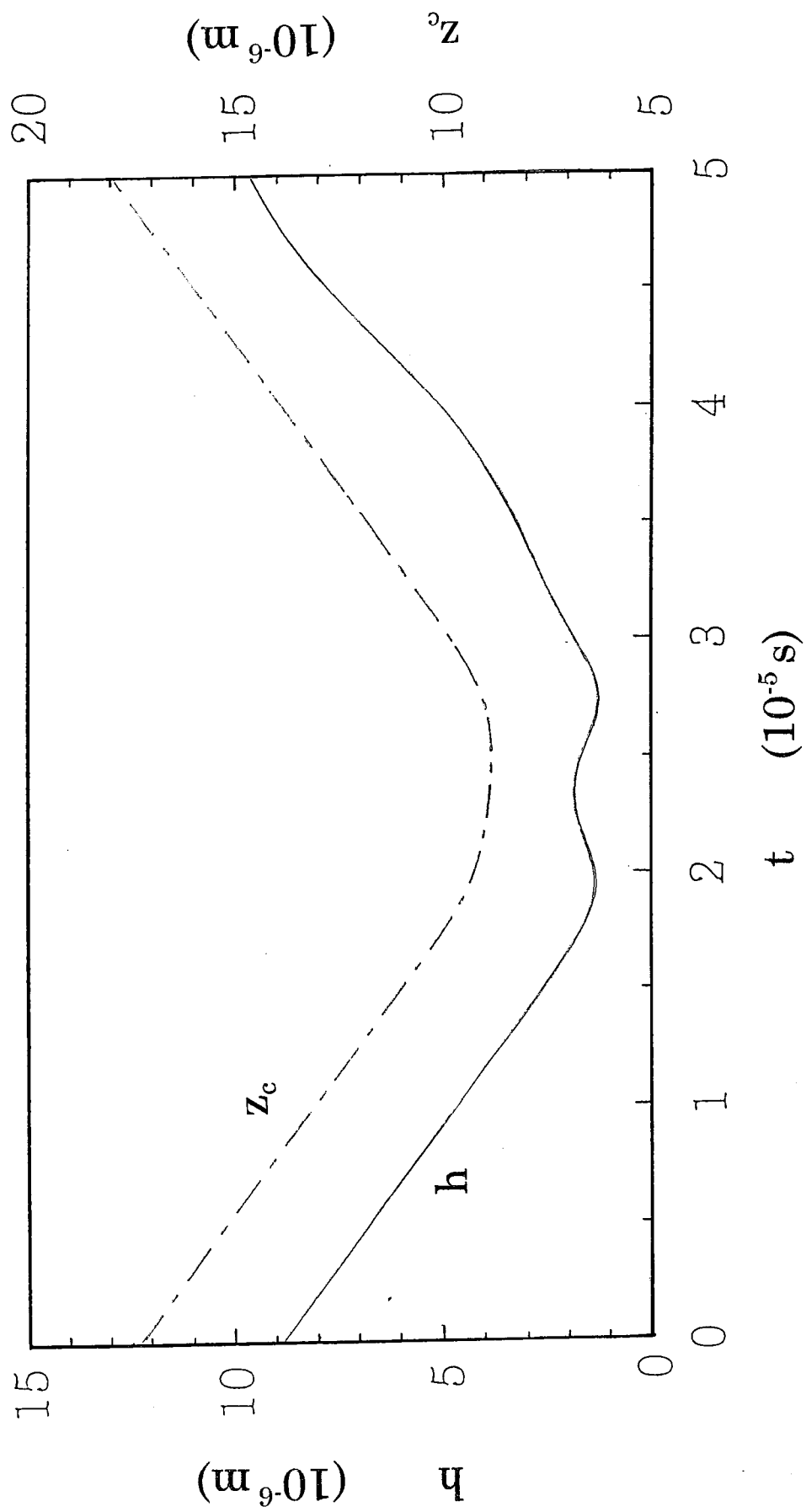


Fig. 2.8 膜厚および重心位置の経時変化 (ケース L-1)

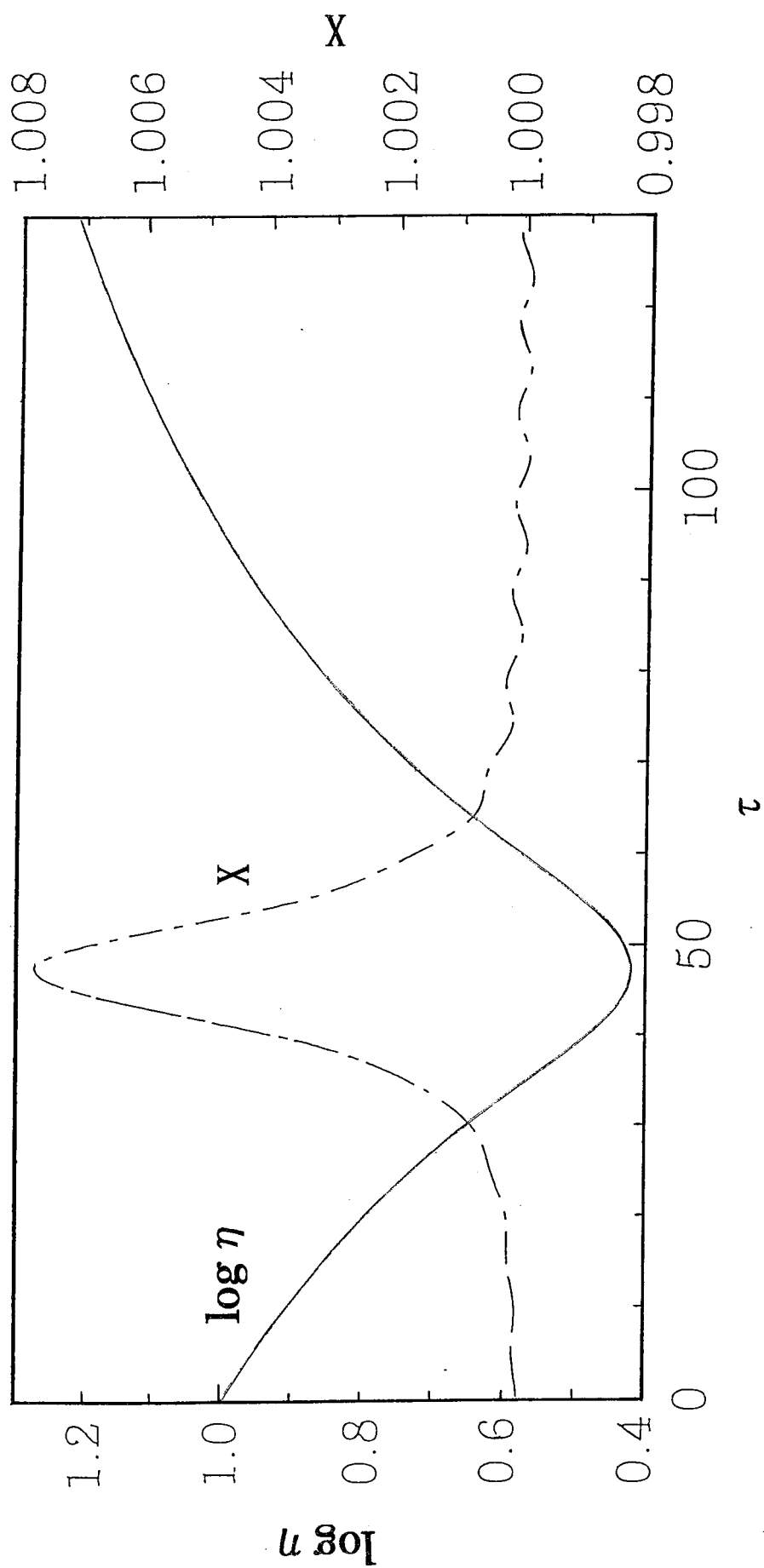


Fig. 2.9 無次元膜厚および無次元径の経時変化 (ケース L-3)

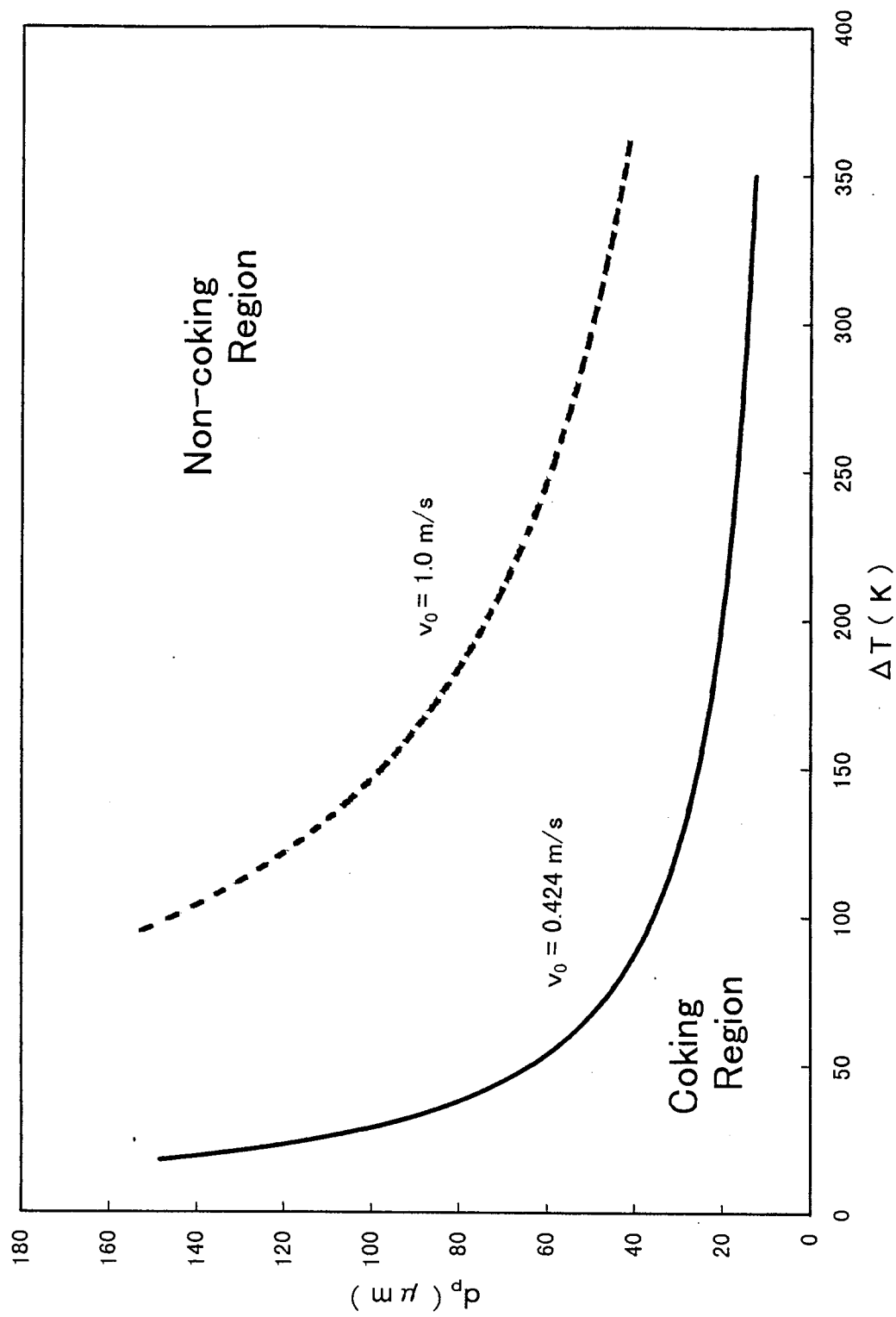


Fig.2.10 コーキング限界条件 ($h_{\min} = 1 \mu\text{m}$)

第3章 残油水蒸気改質における触媒層差圧発生機構

3.1. 緒論

THR プロセス開発の基礎研究において残油のスチームリフォーミングに有効な触媒 T-12 を開発し、更に第2章で述べたようにコーキングを起こすことなく残油を触媒層に導くための条件を把握した。これにより外熱式管型リフォーマーで残油を連続的にガス化できることが確認された。プロセス開発の次の課題は、プロセスの経済性を向上するためのシステムおよび運転条件を明らかにすることである。アンモニアやメタノール用合成ガスの製造や水素の製造において、プロセスの経済性を左右する重要な運転操作変数として原料通油量すなわちリフォーマー能力とスチーム炭素比 (S/C) がある。リフォーマー能力については、単位触媒およびリフォーマー 1 本当りの原料油ガス化速度が指標となり、プラントコストを低減するためには大きなガス化能力が望まれる。一方、スチームリフォーミングにおいては、一般に S/C が高い、すなわち原料炭化水素に対してスチームが多い方がリフォーマーでカーボンの析出を起こしにくく、また反応の平衡からも予測されるように生成ガス中の残留炭化水素（メタンが主体）が減少する。しかし、高 S/C とすることは、プロセススチームの使用量増大に伴うプラントコストと運転コストの上昇をもたらすため、既存のメタン水蒸気改質プロセスにおいては、3～3.5 程度の S/C で運転されることが多いようである。従って、低い S/C のもとで通油量が大きく安定な連続運転ができる条件を確立することが THR プロセス開発の重要なテーマであり、S/C 4 以下で安定に連続運転が出来ることを一応の目標とした。

リフォーマーの入り口出口間の差圧は、触媒の粉化やリフォーマー内におけるコーキングなどによって非定常的に上昇することがあるが、連続プロセスの開発では差圧の上昇を招くような触媒や運転条件を避けることは大前提となる。触媒 T-12 を使用したベンチテストにおいては1ヶ月程度の安定な連続運転を行いうる条件が把握されており、次の段階としては、通油量や S/C との関連で、安定運転可能な範囲や差圧の絶対値すなわちプロセス設計上の限界条件を把握することが課題となる。

触媒層の圧力損失が大きい場合、リフォーマーチューブの耐圧を上げる必要が生じるとともに原料供給動力が増大する。また、一般に原料炭化水素とスチームはリフォーマーチューブ内を下向きに流されるため、リフォーマーチューブの下部に充填された触媒は触媒層の全差圧に近い力を受けることになり、圧壊しリフォーマーの閉塞を起こす恐れがある。これらの問題を避ける

ためにリフォーマーチューブ 1 本当たりの原料供給量が抑制されることになり、プロセス経済性の著しい低下を来すことになる。

残油を原料とする THR プロセスにおいては、プロセススチームは炭化水素のガス化剤であると同時に、残油の噴霧用流体としても重要な働きをしている。S/C を低下すると噴霧用流体が減少する結果、残油液滴径が大きくなり、残油とスチームの接触面積が減少してガス化率の低下をもたらす恐れがある。したがって実験に際しては、低 S/C においても噴霧性能が大幅に低下することがないように、実験条件にあわせて噴霧用二流体ノズルを製作する必要があるが、流量が小さい場合にはノズルの製作精度の影響を避けることが困難である。このため、実機規模のパイロットプラントを使用して、リフォーマーの差圧が安定した運転が可能な通油量と S/C の範囲について検討した。パイロットテストでは既存の軽質炭化水素スチームリフォーマーとほぼ同様の外熱管型リフォーマー (Fig.1.1 システム 1) を使用したが、通常の充填層ガス流動から予測される圧力損失と大幅に異なる現象が現れ、通油量を大きくすることが困難であることが分かった。本章では、この残油水蒸気改質における触媒充填層の差圧発生機構について考察し、その対策について検討する。

3.2. パイロットプラント運転結果

工業プラントのプロセス条件を把握する目的でパイロットプラントを建設し運転を行った。パイロットプラントのプロセスフローを Fig.3.1 に示す。リフォーマーチューブは内径 80mm、全長 11.4m の SuperthermT-63WC 製である。パイロットテストを開始し、種々の運転条件を変えて試験を行ったところ触媒層における圧力損失が予想以上に大きいことが判明した。

触媒 T-12 は残油のスチームリフォーミングに有効な触媒であるが、S/C や反応温度が低すぎるなど運転条件が不適切な場合には触媒層にカーบอนを析出することがある。このような場合には、触媒層における差圧が経時的に増大し、一定値とならない。また、残油供給速度を小さくしても差圧がすぐには回復せず、通常、運転停止後にリフォーマー内を観察すると触媒層にカーบอนの存在が確認される。

しかし、本パイロットテストでは、このような触媒層の閉塞に至る前段階の状態とは明らかに異なる現象が現れた。

すなわち、

- 1) 触媒層における圧力損失は大きい、定常状態であり、残油供給量の

変化に対して応答が速く再現性があり、運転後にはアトマイズゾーンや触媒層にコークやカーボンの析出が認められない。

- 2) スチーム流量のみを増加した場合に比べ、残油供給量のわずかな増加が圧力損失の増大に大きく寄与する。
- 3) スチームと残油供給量が一定であれば、触媒層に達するまでのアトマイズゾーンが長い場合やアトマイズゾーンと触媒層の温度が高い場合に触媒層単位長さ当たりの圧力損失が小さくなる。

一般に、スチームリフォーマーの触媒層においては炭化水素の水蒸気改質反応が進むために体積流量が 20～30% 程度増加するが、メタンやナフサを原料とする工業規模のリフォーマーの差圧は Ergun の式で良く表されることが知られている。

本パイロットプラントでは、残油を供給しない時、すなわちスチーミング時の触媒層差圧は Ergun の式による計算値と良く一致するが、残油を供給すると計算値よりはるかに大きい差圧を示した。一例を示すと、内径 80mm のリフォーマーに、外径 15mm、内径 5mm、高さ 15mm の触媒 T-12 を 6.5m 充填し、リフォーマー入り口圧力約 17 Kg/cm²G、リフォーマーチューブ温度約 1000℃で、スチーム 190kg/h、カフジ原油 27kg/h を供給した場合に、リフォーマーの入り口出口差圧は約 7Kg/cm²に達したが、同一条件で Ergun の式により計算すると約 2.4 Kg/cm²に過ぎない。

リフォーマー能力を向上する条件やシステムを把握するためには、この残油ガス化における触媒充填層圧力損失の解明が不可欠である。そこで、まず触媒層を含むリフォーマーチューブ内の圧力分布の測定を試みた。

差圧測定用に製作したリフォーマーは MO-RE1 製であり内径 80mm 外径 125.6mm 全長 11.4m である。このリフォーマーには長さ方向の圧力と温度の分布およびガス組成を測定できるように、4 個所に圧力測定およびサンプリング用タップと温度計が取り付けられている。圧力は、圧力測定タップと導圧管でつながれた炉外の圧力ゲージで測定した。Fig.3.2 は加熱炉内天井の位置を基準とした測定位置と触媒充填高が 7.3m の場合の触媒充填位置を示す。

充填した触媒 T-12 は、外径 20mm 内径 10mm 高さ 20mm のリング状のものであり、表面積基準代表径 (D_{ps}) 1.2×10^{-2} m、触媒充填層の空間率 (ϵ) は 0.56 である。

原料油として使用したカフジ原油の主な性状は Table3.1 に示される通りで

ある。リフォーマーの圧力分布測定は、プロセススチームのみを流している場合と、原料油も同時に供給してスチームリフォーミングを行っている場合について行った。測定結果を主要なプロセス条件とともに Table3.2 に示す。リフォーマーの中間からのガスサンプルは、未反応の水およびピッチ状の残渣を含んでいるため、サンプリング配管への附着や閉塞を起こしやすく信頼性の高い分析結果とはいえないが、一例として Run16-2 の分析結果から各サンプリング位置におけるガス化率すなわち原料油中の炭素が C_3 以下の炭化水素の炭素に移行した割合を求めた結果を Fig.3.3 に示す。この運転条件下では、アトマイズゾーンにおいて、原料油中の炭素の半分以上がすでにガス化されていることが分かる。残りの 40 数%の炭素が重質な残渣分として触媒層に供給されているものと考えられる。

3.3. 差圧発生機構の考察

Fig.3.4 にスチームリング時のリフォーマー長さ方向の圧力分布を示す。空塔のアトマイズゾーンにおける圧力損失は無視できるものと仮定して、実線により圧力分布を示した。触媒層においては圧力損失が充填層高にほぼ比例していることが分かる。一方、Fig.3.5 には原料油を供給してスチームリフォーミングを行っている時の圧力分布を Fig.3.4 と同様に示した。いずれの Run においても、触媒層に入って最初の測定点（炉天井より 3m の点）より下流においては、圧力損失は充填層高にほぼ比例している。しかし、アトマイズゾーン（1.2m の点）と触媒層の入り口部（3m の点）の間に大きな圧力損失を生じていることが分かる。内径 80mm のアトマイズゾーンでは、触媒層入り口のごく近傍までの圧力損失は無視出来ると考えられるので、アトマイズゾーン下端から触媒層の上部約 0.3m のところで大きな圧力損失を生じているものと思われる。

先に述べたように、工業用スチームリフォーマーの充填層圧力損失の計算には、Ergun によって示された次式¹⁾がよく用いられている。

$$g_c \frac{\Delta p}{\Delta L} = 150 \left\{ \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \right\} \left(\frac{\mu u}{D_{ps}^2} \right) + 1.75 \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) \left(\frac{Gu}{D_{ps}} \right) \quad (1)$$

ここで、

G : 質量速度 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)、 u : 線速度 (m/s)、 p : 圧力 (Kg/m^2)

L : 充填層長さ (m)、 μ : 粘度 ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$)、 g_c : 重力換算係数 ($\text{kg} \cdot \text{m}/\text{Kg} \cdot \text{s}^2$)。

Eq.(3.1)は $Re = D_{ps}G/\mu$ とすると次のように表される。

$$g_c \frac{\Delta p}{\Delta L} = \left(150 \frac{1-\varepsilon}{Re} + 1.75 \right) \left(\frac{Gu}{D_{ps}} \right) \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \quad (2)$$

スチーミング時の圧力損失について、Eq.(3.2)を用いて求められた計算値 $(\Delta p/\Delta L)_{calc}$ と Fig.3.4 の直線の傾斜から求められた $(\Delta p/\Delta L)_{obs}$ を Table 3.3 に示す。

Table 3.3. スチーミング時の圧力損失の比較

Run No.	1401	1402	1601	1602
G (kg/m ² ·s)	10.5	6.24	8.28	8.67
u (m/s)	8.69	5.74	10.1	10.1
Re (-)	2740	1580	2180	3110
$(\Delta p/\Delta L)_{calc}$ (Kg/cm ² /m)	0.35	0.14	0.32	0.33
$(\Delta p/\Delta L)_{obs}$ (Kg/cm ² /m)	0.29	0.15	0.30	0.31

この結果から、スチーミング時の触媒層圧力損失は Ergun の式によってよく表されることが分かる。

スチームとともに原料油を供給したスチームリフォーミング時の圧力損失についても同様に Ergun の式による計算値と Fig.3.5 の傾きから求めた値を比較し Table 3.4 に示す。但し、スチームリフォーミング時には触媒層の任意の位置におけるガス体積流量が不明であるため、流速 u としては供給したスチームが単独に流れる場合の流速を用い、質量流量 G はスチーム流量と原料油流量の合量とした。

Table3.4 において、 $(\Delta p/\Delta L)_{obs1}$ は Fig.3.5 における触媒層入り口部 0.3 m の平均圧力損失を示し、 $(\Delta p/\Delta L)_{obs2}$ は入り口部 0.3m より下流の触媒層における平均圧力損失を示す。

Table 3.4. から明らかなように、 $(\Delta p/\Delta L)_{obs2}$ は Ergun の式による計算値と非常に良く一致しているが、 $(\Delta p/\Delta L)_{obs1}$ は計算値の十倍以上の圧力損失となっている。先に述べたように、大きな圧力損失が発生している範囲が明らかではないが、仮に触媒層入り口部 0.3m の範囲内の一部でのみ発生しているとすると、その場合の圧力勾配は上記計算値のさらに数倍になると

考えられる。

Table 3.4. スチームリフォーミング時の圧力損失の比較

Run No.	16-2	16-3	16-4	16-5
G (kg/m ² ・s)	8.28	7.18	7.73	7.73
u (m/s)	5.68	6.08	5.28	8.42
Re (-)	2060	1790	1920	1920
($\Delta p / \Delta L$) _{calc} (Kg/cm ² /m)	0.18	0.17	0.16	0.25
($\Delta p / \Delta L$) _{obs 1} (Kg/cm ² /m)	2.17	2.00	1.50	3.17
($\Delta p / \Delta L$) _{obs 2} (Kg/cm ² /m)	0.18	0.18	0.15	0.24

Ergun の式が、メタンやナフサのような軽質炭化水素のスチームリフォーミングにおける触媒層差圧をよく表すといわれていることや、本測定結果においても触媒層の入り口部を除いた下流側やスチームリフォーミング時では測定値と計算値が良く一致することから考えると、触媒層入り口部約 0.3m において、残油に起因する特殊な現象が現れているものと思われる。

一般的に充填層の一部で圧力損失が上昇する原因としては液体または固体が層内に附着し流路が狭められること、すなわち閉塞現象によることが多い。スチームリフォーマーにおいても運転条件や触媒の選定が不適切な場合に、触媒層にカーボンを析出し、差圧が増大することがある。特に残油を扱う場合には、触媒上にコークが析出し差圧が増大することはよく経験されることであり、著者らのガス化プロセスの開発においても頻繁に遭遇した。しかし、このような場合には、上昇し始めた差圧が一定値を保つことは少なく徐々に上昇を続ける。また、差圧が上昇し始めると、運転条件を緩和しても差圧発生の原因が直ちに取除かれることはなく、速やかに運転を停止してリフォーマー内部を観察すると、コーキングや触媒の粉化などが確認されるのが一般的である。

本実験においては、差圧は定常的であり原料油流量を下げると直ちに流量に応じた再現性のある差圧に落ち着く。また運転後の観察においても、触媒層にコーキング等は認められない。

このような状況から考えると、触媒層に他の固体や液体が固定的に存在しているとは考えにくく、むしろ、原料油由来の固体または液体からなる第二の物質が動的平衡状態を保って触媒層に存在すると考えることが適当と思

われる。すなわち、差圧が増大している区間で、第二の物質は流入と流出が均衡しており、第二の物質の滞留時間がプロセスガスよりも長くなることに応じて、第二の物質の充填密度が高くなり差圧増大の原因となるというモデルを考えことが出来る。

第二の物質を固体と考えると、充填層を流れる気固系流体の圧力損失として考えることが出来る。このような系についての報告は少ないが、溶鉱炉を想定した上昇流についての、山岡²⁾らや柴田³⁾らの報告から推察すると Table3.4 の $(\Delta p/\Delta L)_{obs1}$ は気固系流体の圧力損失より 10 倍以上大きいものと思われる。

本系では仮に供給された残油がすべて液体のままであるとして計算しても、その体積は反応温度・圧力におけるスチームの体積の 0.1%以下であることから気固系流体としての差圧への影響が小さいものと推測される。Fig.3.3 に示されるように、触媒層に入って最初の測定点においても約 40%の残渣が残っていると考えられるにもかかわらず $(\Delta p/\Delta L)_{obs2}$ は Ergun の式から求められた値と良く一致していることから、通常の混相流に起因する差圧の増大は無視できる程度に小さいと思われる。従って、触媒層入り口付近の大きな圧力損失を説明するためには、触媒層で動的平衡を保っている第二の物質として残渣からなる液滴を考え、高温の充填層における液滴の挙動を考慮する必要があると思われる。

Fig.3.3 に示されるように触媒層に流入する原料炭化水素のガス化率が 40～50%程度とすると残渣はまだ液状で存在していると考えられる。一般に温度が低い場合には、充填層に液滴を含む混相流を導くと、液滴が充填物表面を濡らしたり、充填粒子間の隙間に液が附着し滞留すると考えられるが、先に述べたように THR リフォーマーにおいても約 800℃以下の触媒層に残油を供給すると、附着した残油から生成したと思われるコークが触媒粒子間に認められ、時間とともに触媒層が閉塞されていく現象が観察される。

しかし、触媒 T-12 が活性を示す約 850℃以上では、S/C が十分に高ければ触媒層におけるコーキングは認められない。触媒 T-12 の水蒸気改質活性が高いことがコーキングを生じにくい理由の一つと考えられるが、一旦触媒上に生じたコーキングを 850～900℃でスチーミングしても、完全に除去するためには数十分を要することから、残油の連続ガス化システムにおいては、触媒上に一度コーク層が形成されると、コークは速やかに成長し閉塞に至るものと思われる。

従って、触媒層の温度が十分に高い時には残油が触媒表面に附着しない状況

すなわち第 2 章で述べたアトマイズゾーンの器壁にコーキングを生じない現象と同様のモデルを考えることが適当と思われる。触媒層は触媒 T-12 の特性を踏まえて入り口部においても約 850℃以上に保たれているため、残油の液滴が高温の触媒層に供給されると、触媒粒子表面で液滴がはね返される現象すなわち Leidenfrost 現象を生じると考えられる。液滴が触媒粒子表面で激しく跳ね飛ばされると、触媒表面に液滴が附着することはないが、触媒粒子間の空隙を液滴が飛び回ることになり、空隙における液滴滞留時間が増加し液滴のホールドアップが増加すると考えられる。ホールドアップすなわち液滴濃度が増加していくと、ある区間において液滴がガス化する量と流出する量との合計がその区間に流入する液滴量と等しくなり動的平衡に達すると考えられる。触媒充填層の第二の物質として存在する液滴の濃度が高くなる結果、ガスの流通に対して大きな圧力損失を生ずるものと考えられる。すなわち、触媒層入り口部における大きな圧力損失は、触媒粒子間に液滴が第二の充填粒子として分散された擬似的な混合粒子充填層で生じているものと考えることが出来る。

このようなモデルのもとで、第二の粒子である液滴の影響について以下に検討を行う。

液滴からなる第二の粒子は直径 D_{p2} の球形とし、その充填率を α_2 とすると、触媒と第二の粒子からなる混合充填粒子の表面積基準代表径 D_{ps} は次式で表される。

$$\alpha_1 Sv1 + \alpha_2 Sv2 = (\alpha_1 + \alpha_2) Sv3 \quad (3.3)$$

$$\epsilon = 1 - (\alpha_1 + \alpha_2)$$

ここで第一粒子（触媒）の充填率 $\alpha_1 = 0.44$ 、体積基準比表面積 (m^2/m^3) は第一粒子について $Sv1 = 5$ 、第二粒子について $Sv2 = 6/D_{p2}$ 、混合粒子について $Sv3 = 6/D_{ps}$ である。

この混合充填層の圧力損失が Eq.(3.2) で表されると仮定すると、 $\Delta p/\Delta L$ 、 α_2 、 D_{p2} の 3 変数の内 2 変数に値を与えると、Eq.(3.2) と (3.3) より残る 1 変数の値が求められる。

THR リフォーマーの触媒層入り口部 0.3m で均一に大きな圧力損失が発生しているとした場合、すなわち Table 3.4. の各 Run の $(\Delta p/\Delta L)_{obs1}$ について、 ϵ に対する D_{ps} と D_{p2} を求めた結果が Tables 3.5. ~ 3.8. である。

Table 3.9. には Run 16-5 における $(\Delta p/\Delta L)_{obs1}$ を 2 倍にしたケース、すなわち触媒層入り口部の約 0.15m でのみ大きな圧力損失が発生しているとした場合について計算した結果を示す。なお、表に示した δ は、触媒のみが

充填されている場合の空隙に対する第二粒子の体積であり、触媒層空隙における第二粒子の充填率に相当するものである。

Fig. 3.6 には各ケースにおける ε と D_{p2} の関係を示した。

これらの計算結果から、触媒層の上部 0.3m に直径 $100\mu\text{m}$ の粒子が充填率にして 0.03~0.07 存在すれば、あるいは $50\mu\text{m}$ の粒子が充填率にして 0.02~0.04 存在すれば Run16-2~16-5 のような圧力損失を示すと考えられる。また、Run16-5-1 のケースのように触媒層の上部 0.15m に $100\mu\text{m}$ の粒子が充填率 0.1 相当分存在しても Run16-5 と同様の圧力損失になると考えられる。

上記の例のように、第二粒子が充填率 0.1 相当存在したとしても、 δ すなわち触媒層空隙に対する充填率は約 0.18 にすぎず、一般的には球形粒子が均一に充填された固定層は成り立たない。しかし、液滴からなる第二粒子が Leidenfrost 現象により触媒表面から強く跳ね飛ばされることによって、触媒粒子間の空間に均一に浮遊した動的平衡状態が保たれるものと考えられる。

触媒粒子間における液滴充填率が一定値を超えて大きくなると、空間において液滴同士の衝突による合体が進み、液滴の巨大化により動的平衡状態が崩れて触媒層の閉塞に進むことが考えられる。また、液滴充填率が大きくなることは、触媒粒子間において液滴の反応による吸熱の増大をもたらす。その結果、触媒表面温度の低下により Leidenfrost 現象が低減し、触媒表面への液滴の付着によるコーキングへと進行する可能性がある。

3.2.で述べたように、パイロットテストにおいて、アトマイズゾーンの温度を高く保ったり、アトマイズゾーンを長く設定すると触媒層の圧力損失が低減する傾向が確認された。このような運転条件では、アトマイズゾーンにおける非接触ガス化反応が進行するために、触媒層に供給される液滴の量が減少すると同時に液滴を構成する残渣の物性がピッチまたはコーク等の固体に近いものになると考えられる。その結果、液滴から発生するガスが減少し Leidenfrost 現象を生じなくなるため、大きな圧力損失を示さなくなると考えられる。従って、Fig.3.5 に示された運転の実験条件においては、アトマイズゾーンと触媒層の入り口部 0.3m 以内で液状の残渣のガス化はほぼ終了し、より下流の触媒層では主としてピッチまたはスート状のコークのガス化が行われているものと思われる。

S/C が大きい場合にはスチーム中の液滴濃度が低下するために、触媒層において Leidenfrost 現象を生じても液滴充填率が上がりにくく、また液滴同士の衝突による合体・巨大化も起こりにくいため、大きな圧力損失は発生しにくいものと考えられる。

3.4. 結論

残油スチームリフォーマーが工業化されるためには、コーキングなどを伴わずに残油をガス化できることのみならず、低い S/C で残油のガス化能力が大きいことが不可欠である。

パイロットテストの結果、残油の水蒸気改質において従来型の外熱式管型リフォーマーを採用すると触媒層入り口部で大きな圧力損失を発生するために、原料通油量を上げることが出来ないことが判明した。

この触媒層入り口付近における大きな圧力損失は、残油の液滴が触媒粒子表面で Leidenfrost 現象によりはねとばされる結果、触媒間の空隙に液滴による疑似充填層が形成されるとするモデルにより説明出来ることが示された。

触媒層入り口付近で発生する大きな圧力損失は、反応条件においては完全には蒸発することの出来ない高沸点成分や残渣を含む原料油に特有の現象であると考えられ、この大きな圧力損失を低減し、充填層における通常の気体による圧力損失に近づけるためには、次のような対策が考えられる。

- ① 触媒層に供給される未ガス化の液滴量を少なくする。
- ② S/C を高くし、触媒層に供給される流体中の液滴密度を小さくする。
- ③ 触媒層に至る前に、アトマイズゾーンで液滴がコークに近い状態になるまでガス化反応を進めることにより、Leidenfrost 現象の発生と粒子の付着性を減少させる。

しかし、①はリフォーマーの処理能力を低下させることであり、②はスチームリフォーミング反応に本来必要な量以上のプロセススチームを使用することである。③はアトマイズゾーンにおける滞留時間を大きくすることを意味し、①と同様にリフォーマー単位断面積当たりの処理量を小さくするか、アトマイズゾーンを十分に長く設計することが必要となる。①～③のいずれの方法もプロセス経済性を悪化し、気体または軽質留分炭化水素を原料とする既存のスチームリフォーミングプロセスに比べて不利な条件となる。

残油のスチームリフォーミングプロセスが経済的に成り立つためには、残油という低廉な原料を使用することによる原料コスト益が、上記のようなプラントコストおよび運転コスト上の不利な条件を上回らなければならない。従って、軽質炭化水素を原料とする従来型のスチームリフォーマーと異なる、残油の反応特性に合ったプロセスシステムと運転条件を確立することが、プロセス開発上の最も重要な課題と考えられる。

Table3.1 カフジ原油の性状

比重 (15℃) :	0.885
粘度 (20℃) :	34 c St
蒸留試験 :	
初留点	38.9 °C
50 % 留出点	343.3 °C

元素分析 :

C	85.2 wt. %
H	12.2 wt. %
S	2.3 wt. %
N	0.3 wt. %
V	62.5 ppm
Ni	12.5 ppm

Table 3.2. リフォーマー内圧力分布測定結果

	スチーミング時					スチームリフオーミング反応時				
	1401	1402	1601	1602	16-2	16-3	16-4	16-5		
Run No.										
触媒充填高 (m)	6.8	6.8	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3		
原料油供給速度 (kg/h)	—	—	—	—	10	10	10	10		
スチーム供給速度 (kg/h)	190	113	150	157	140	120	130	130		
S/C (—)	—	—	—	—	11.0	9.4	10.2	10.2		
温度 (°C)										
TR-152-4	965	1020	950	560	1055	1045	1043	1051		
TR-152-3	1000	1061	970	578	1070	1055	1054	1053		
TR-152-2	1000	1099	1010	675	1130	1125	1122	1125		
TR-152-1	1000	1080	1000	690	1115	1115	1112	1115		
TR-151-3	990	1010	950	620	1065	1060	1060	1050		
圧力 (Kg/cm ² G)										
PR-151	6.6	6.2	4.5	—	8.9	7.0	8.5	6.1		
PG-604	6.7	6.3	4.4	3.3	8.8	7.0	8.6	6.2		
PG-603	6.6	6.2	4.3	3.3	8.2	6.4	8.1	5.2		
PG-602	6.0	5.9	3.6	2.5	7.8	6.0	7.7	4.6		
PG-601	5.3	5.5	2.9	1.7	7.3	5.5	7.3	3.9		
PdR-102	2.0	1.1	2.2	—	2.0	1.9	1.6	2.5		

Table 3.5. 第2粒子の直径の計算

Run 16-2 $\Delta p / \Delta L = 21700 \text{ (Kg/m}^2/\text{m)}$

ε (-)	D_{ps} (10^{-3}m)	D_{p2} (10^{-3}m)	α_2 (-)	δ (-)	Re (-)
0.55	1.24	0.0275	0.01	0.02	212
0.54	1.77	0.0577	0.02	0.04	228
0.50	2.58	0.212	0.06	0.11	303
0.45	2.58	0.518	0.11	0.20	443
0.40	3.91	1.04	0.16	0.29	671
0.35	6.18	2.00	0.21	0.38	1061

Table 3.6. 第2粒子の直径の計算

Run 16-3 $\Delta p / \Delta L = 20000 \text{ (Kg/m}^2/\text{m)}$

ε (-)	D_{ps} (10^{-3}m)	D_{p2} (10^{-3}m)	α_2 (-)	δ (-)	Re (-)
0.55	1.27	0.0282	0.01	0.02	189
0.54	1.36	0.0592	0.02	0.04	203
0.50	1.81	0.217	0.06	0.11	269
0.45	2.64	0.528	0.11	0.20	392
0.40	3.97	1.06	0.16	0.29	592
0.35	6.26	2.03	0.21	0.38	933

Table 3.7. 第2粒子の直径の計算

Run 16-4 $\Delta p / \Delta L = 15000 \text{ (Kg/m}^2/\text{m)}$

ε (-)	D_{ps} (10^{-3}m)	D_{p2} (10^{-3}m)	α_2 (-)	δ (-)	Re (-)
0.55	1.52	0.0339	0.01	0.02	244
0.54	1.63	0.0711	0.02	0.04	262
0.50	2.18	0.262	0.06	0.11	350
0.45	3.20	0.642	0.11	0.20	513
0.40	4.86	1.30	0.16	0.29	779
0.35	7.70	2.50	0.21	0.38	1235

Table 3.8. 第2粒子の直径の計算

Run 16-5 $\Delta p / \Delta L = 31700$ (Kg/m²/m)

ε (-)	D_{ps} (10 ⁻³ m)	D_{p2} (10 ⁻³ m)	α_2 (-)	δ (-)	Re (-)
0.55	0.540	0.0120	0.01	0.02	8606
0.54	0.576	0.0250	0.02	0.04	92.3
0.50	0.749	0.0899	0.06	0.11	120
0.45	1.06	0.213	0.11	0.20	171
0.40	1.56	0.416	0.16	0.29	250
0.35	2.40	0.775	0.21	0.38	384

Table 3.9. 第2粒子の直径の計算

Run 16-5-1 $\Delta p / \Delta L = 63400$ (Kg/m²/m)

ε (-)	D_{ps} (10 ⁻³ m)	D_{p2} (10 ⁻³ m)	α_2 (-)	δ (-)	Re (-)
0.55	0.325	0.0072	0.01	0.02	52.1
0.54	0.345	0.0150	0.02	0.04	55.4
0.50	0.443	0.0531	0.06	0.11	71.0
0.45	0.616	0.123	0.11	0.20	98.7
0.40	0.882	0.235	0.16	0.29	141
0.35	1.32	0.427	0.21	0.38	212

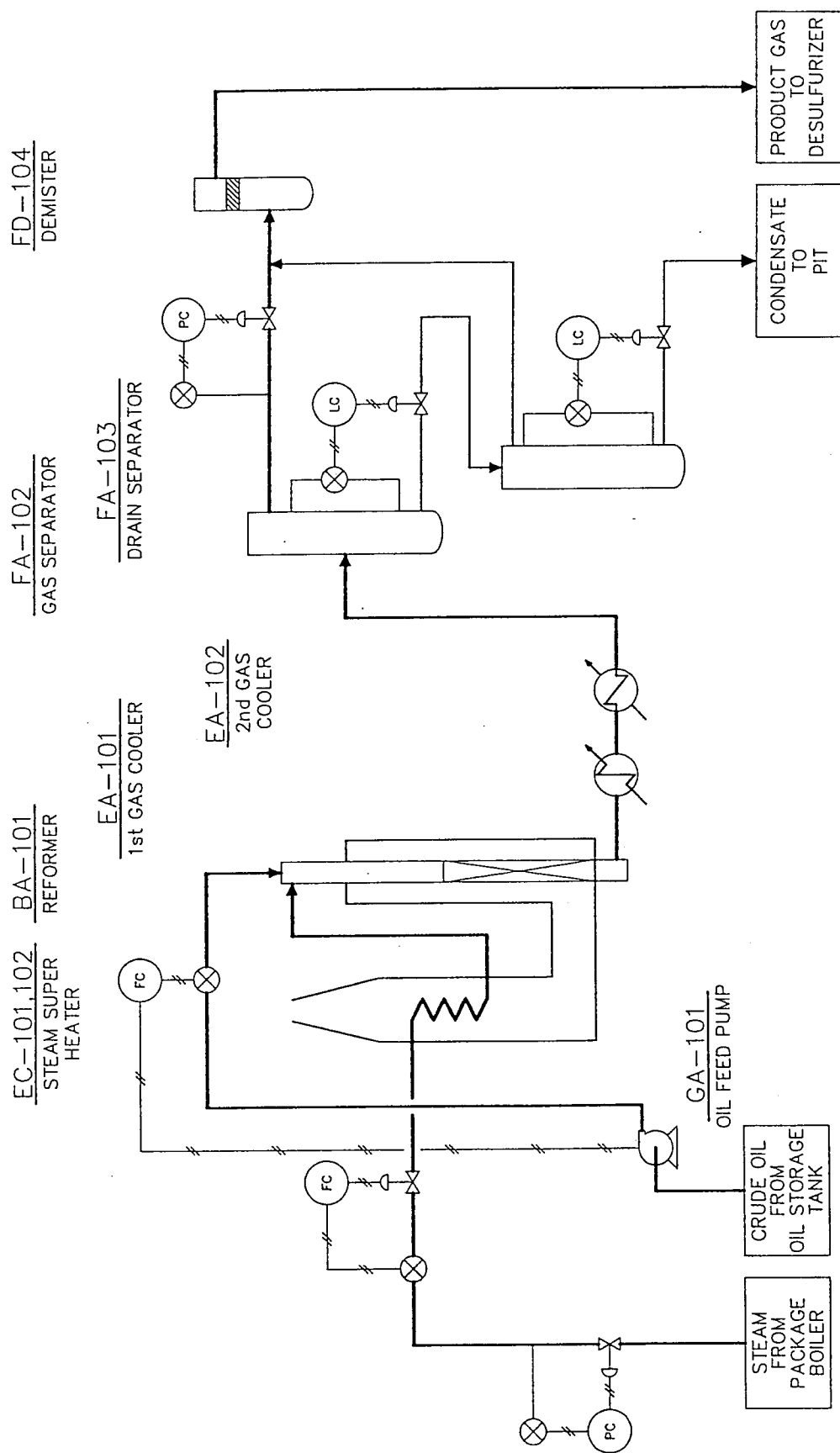
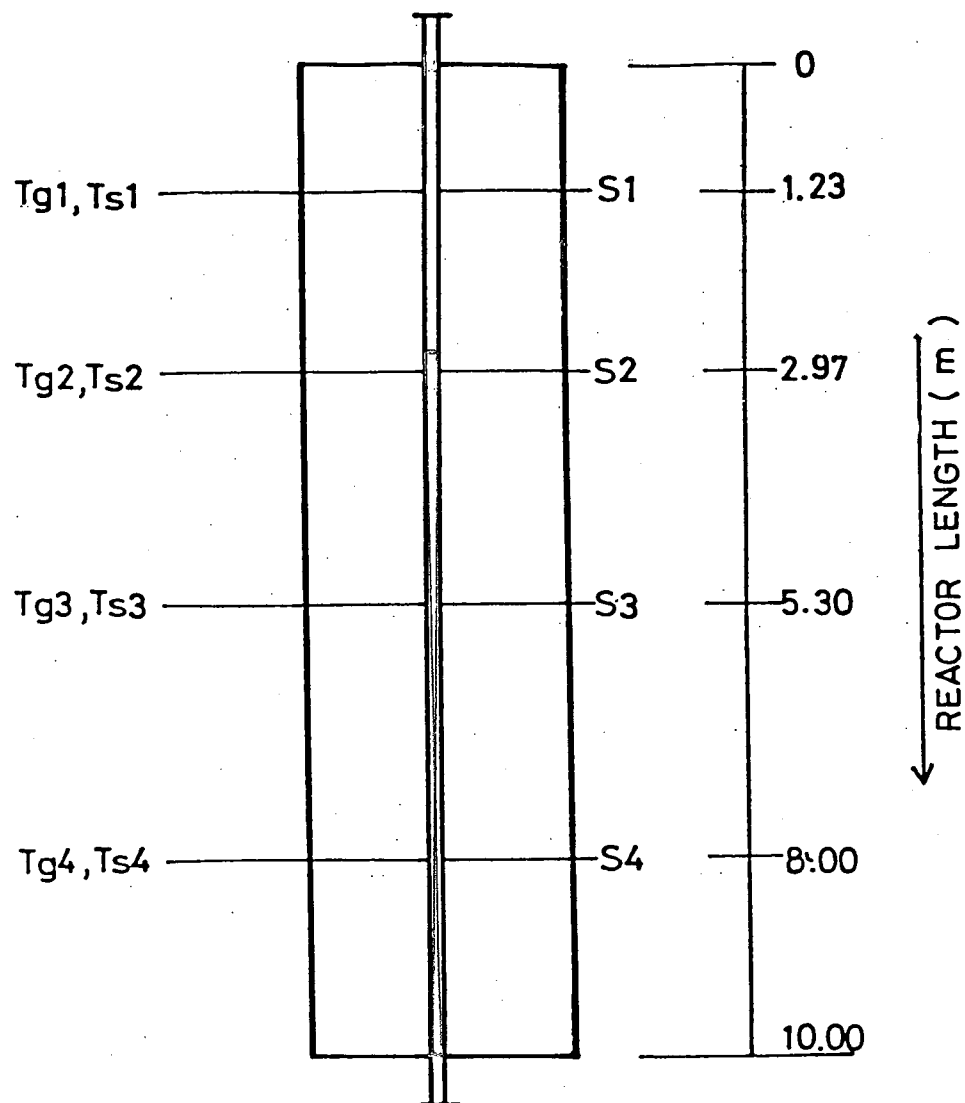
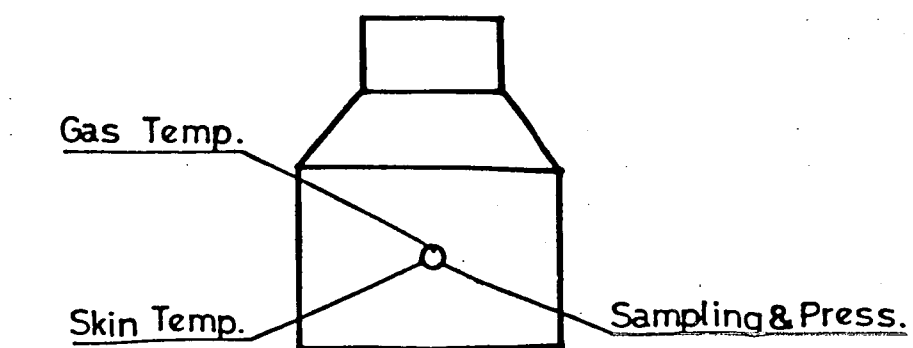


Fig. 3.1 パイロットプラントプロセスフローダイアグラム



Tg: 内部温度計 , Ts: 表面温度計
 S: ガスサンプリングおよび圧力測定用ノズル

Fig. 3.2 リフォーマーと測定点およびサンプリング点

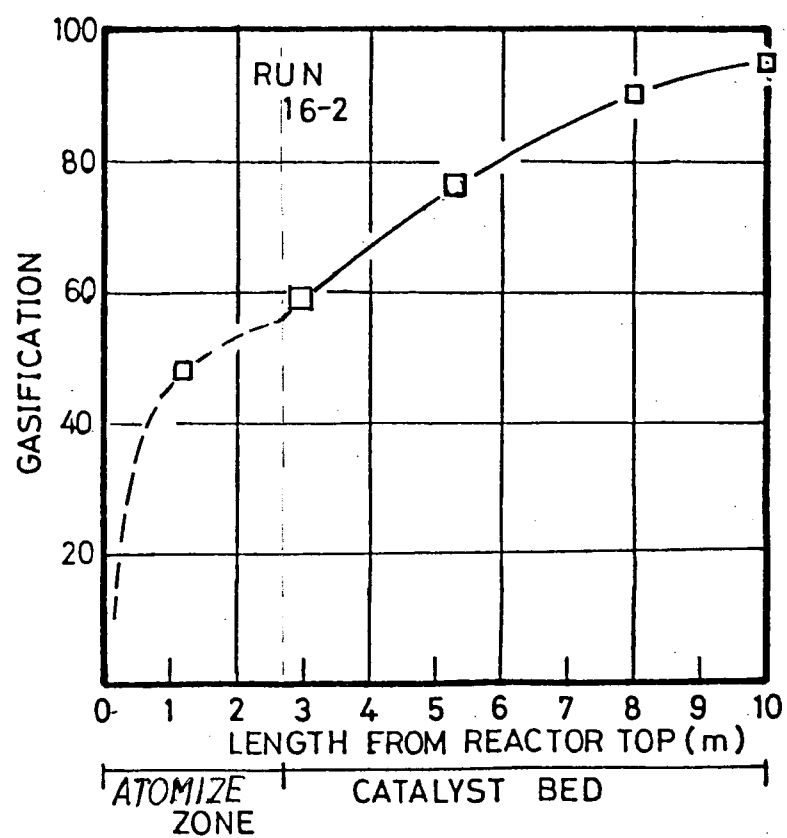


Fig. 3.3 リフォーマー内におけるガス化率の変化

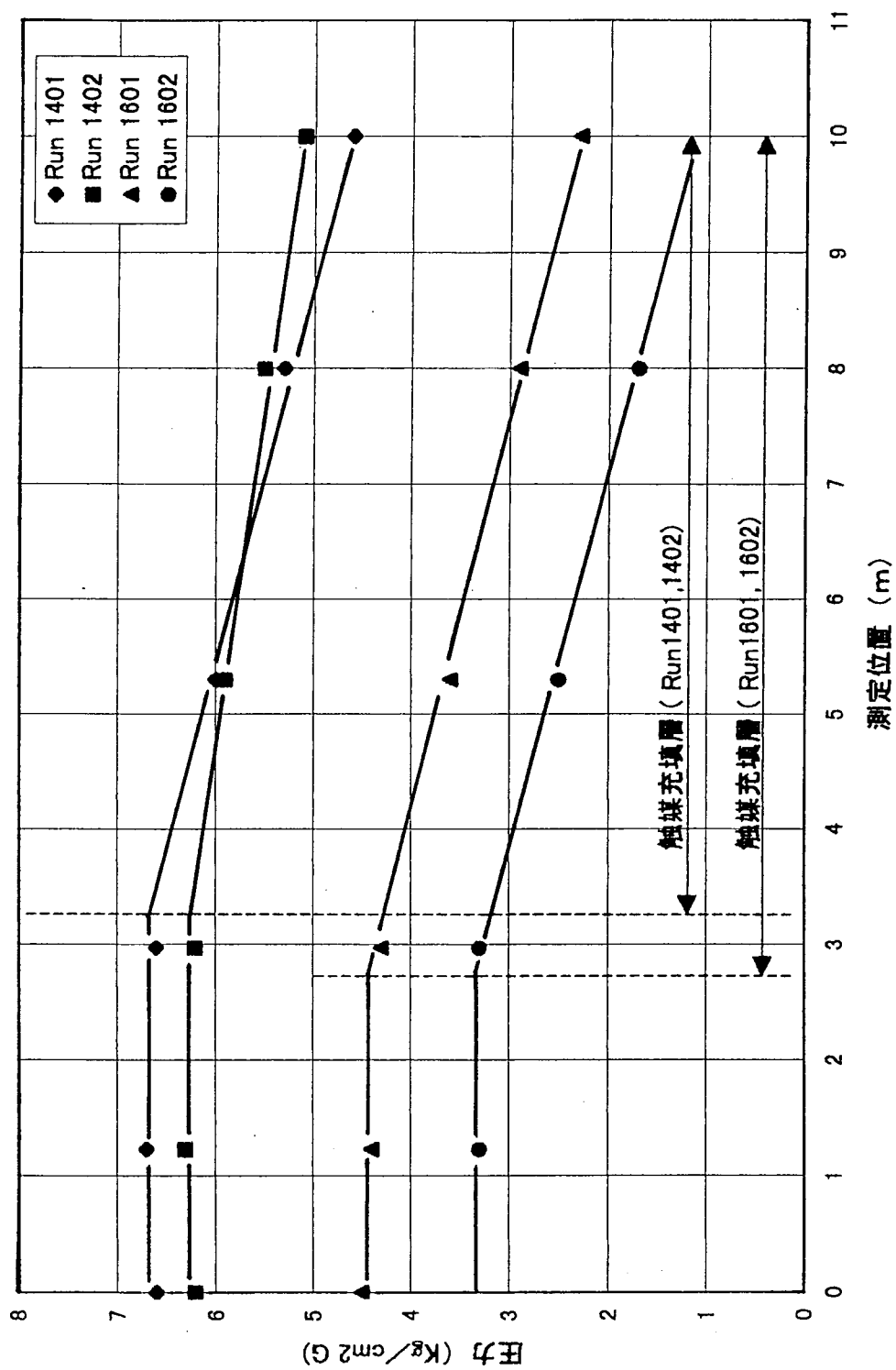


Fig. 3.4 スチーミング時のリフォーマー内圧力分布

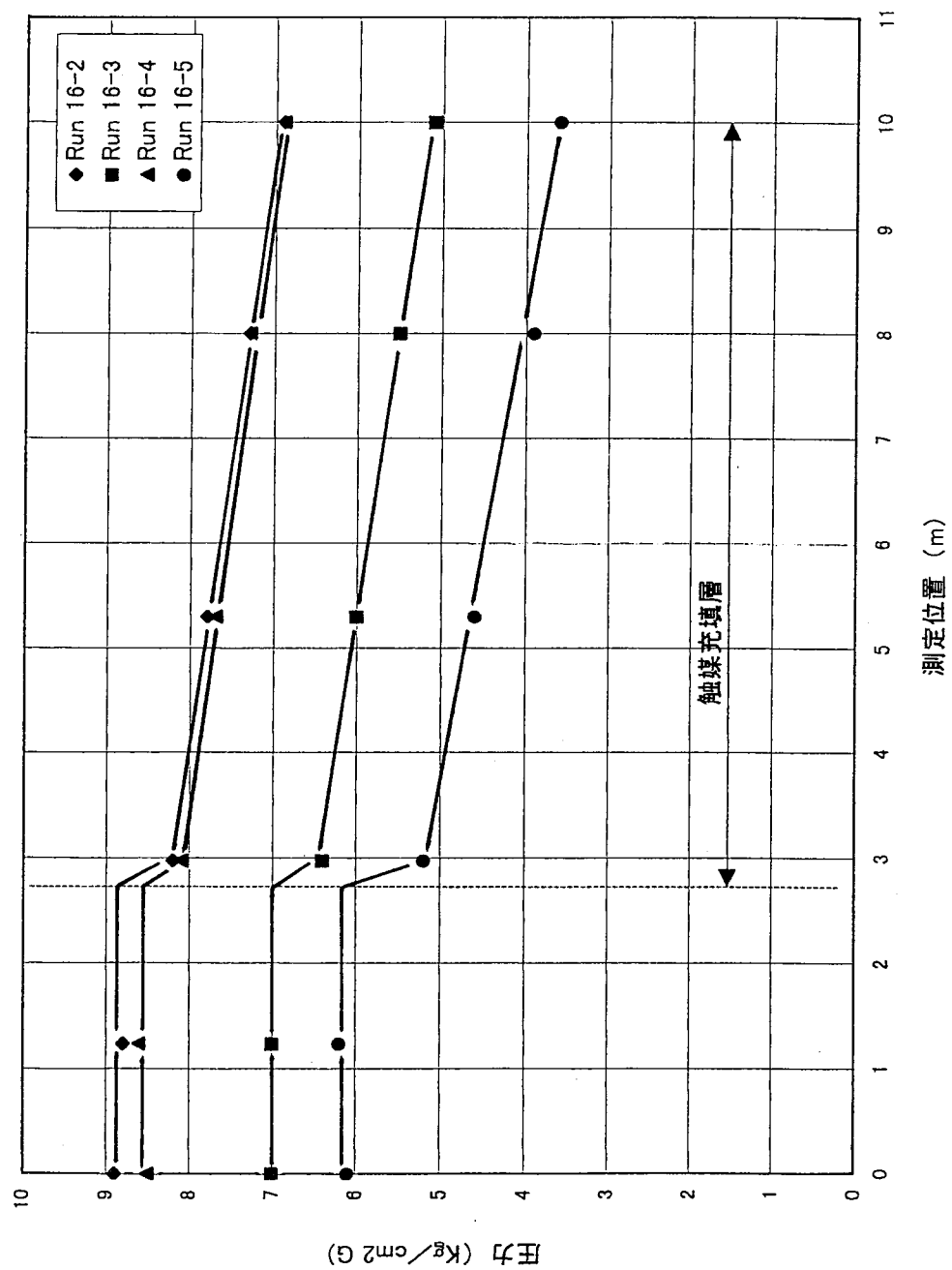


Fig. 3.5 スチームリフティング時のリフォーマー内圧力分布

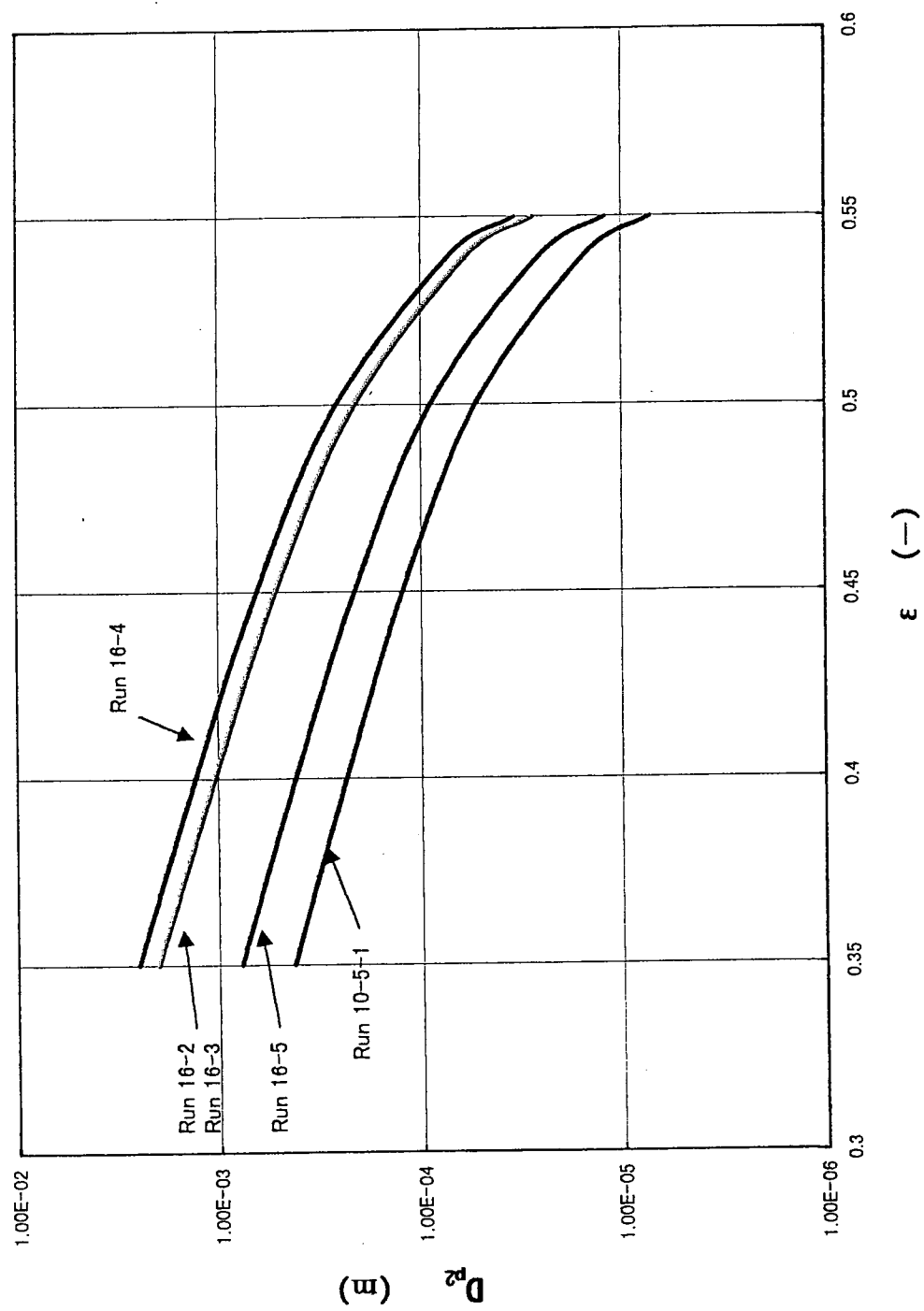


Fig. 3.6 空隙率 ϵ と第二粒子径 D_{p2} の相関

第4章 CaO/Al₂O₃ 触媒に対する残油中の重金属および硫黄の影響

4.1. 緒論

著者らが開発した CaO/Al₂O₃ 触媒 T-12 は、ベンチプラントを用いた残油のガス化試験において、カーボンを析出することなく安定な性能を示した^{1),2)}。しかし本触媒を適用しようとしているスチームリフォーマーは、合成ガス、水素あるいは燃料ガスの製造を目的としており、コンビナートやリファイナリーにおける基幹的プラントを構成している。したがって、少なくとも 1 年以上連続して安定に運転出来ることが求められる。

原油は産地やロットによる差異があるものの、重金属や硫黄を多量に含むものが多い。リファイナリーで蒸留や熱分解が行われる過程で、硫黄分はある程度軽質留分側にも混入していくが、ほとんどの重金属は残油に濃縮されていく³⁾。Table 4.1 に代表的な原油の残油性状を示す。

軽質炭化水素の水蒸気改質に從來から使用されているニッケルやルテニウムなどを担持した触媒に対して硫黄分は重大な触媒毒となるため、原料炭化水素をリフォーマーに供給する前に脱硫する必要がある。しかし現状では工業的に残油を十分に脱硫することは困難である。

またバナジウムやニッケル等の重金属分は、軽質留分にはほとんど含まれないために、留分のガス化や改質においては問題となることは少ないが、残油の水添分解や流動接触分解においては触媒上への重金属の蓄積が触媒活性低下の主要原因となることが多い。残油をガス化する THR プロセスにおいても、硫黄や重金属にたいする触媒 T-12 の耐久性は工業プロセスとしての実現性を左右する重要な課題と考えられる。

工業触媒の耐久性は、最終的には実条件で 1,2 年間の実証が必要となるが、本章では実証試験の前段階として、基礎試験および長時間運転試験により、残油中の重金属および硫黄分の影響について検討する。なお、重金属としては特にバナジウムとニッケルに注目して検討する。

4.2. 基礎試験

残油のガス化試験に使用された触媒 T-12 には、X 線回折測定により V₂O₅ が検出される。また、S/C が 5 ～ 6 以上の条件で水蒸気改質

を行った後の触媒には硫黄分が検出されないが、部分酸化条件など低 S/C で使用された T-12 には CaS が検出される。そこでこれらの化合物の挙動についてモデル試験により検討を行った。

(1) 触媒成分と重金属の反応性

触媒 T-12 の成分である CaO と Al_2O_3 について、 V_2O_5 との相図を Fig.4.1 にしめす⁴⁾。この図より、 CaO と Al_2O_3 が各々単独の場合には V_2O_5 が添加されると、THR プロセスの反応条件である 1000°C 以下で熔融する恐れがある。そこで、触媒 T-12 およびその成分である CaO 、 Al_2O_3 とバナジウムまたはニッケルの結合性について、試薬を用いて検討した。Table 4.2 の成分 I は触媒または触媒の成分、成分 II は残油に含まれるバナジウムまたはニッケルの化合物である。

I と II を等モル (T-12 についてはその中の CaO に対して) で十分に混合し、加圧成形後、空气中で 1100°C 、1 時間焼成して得られた試料の X 線回折測定により検出された結晶成分が化合物 III である。T-12 以外の試薬はすべて試薬 1 級を用いた。

この結果、以下の特徴が明らかとなった。

- ① V_2O_5 は CaO との結合性が強く、T-12 中のカルシウムアルミネートを破壊して CaO を引き抜く。T-12 中の Al_2O_3 とは結合しない。
- ② NiO は本条件下では CaO とは結合しない。単独の Al_2O_3 とはニッケルアルミネートを生成するが、T-12 中のカルシウムアルミネートから Al_2O_3 を引き抜くには至らない。

(2) 触媒の融点に対するの影響

T-12 中の CaO が V_2O_5 と結合することが明らかとなったため、T-12 に試薬 V_2O_5 を混合し、空气中における融点について検討した。

試料調製：粉碎した触媒 T-12 に試薬特級 V_2O_5 を所定量混合し、5 mm のタブレットに圧縮成形した。

測定方法：アルミナ製蒸発皿にタブレットを数個入れ、電気炉にセットした。電気炉を昇温し、あらかじめ予測した熔融温度の $100\sim 150^\circ\text{C}$ 下から 1 時間約 100°C の昇温速度として、タブレットを目視観察した。タブレットの

一部に変形が認められた温度を融点として測定した。
(従って、測定された温度は、触媒の融点よりも触媒のシンタリング開始温度に近いものと思われる)

測定結果を Fig.4.2 に示す。バナジウムを約 20%以上含むと、融点
が急激に低下することが分かる。バナジウムを 30%含むものは 870℃
で収縮し始め、940℃ではタブレットの大きさは約半分程度となるが、
1250℃まで昇温してもそれ以上の変化は現れなかった。すなわち、
いずれの試料においても、約 1400℃までの温度においては、タブレ
ットが収縮することがあっても、崩れたり、液化して流れることは認
められなかった。

(3) 硫黄化合物と触媒との反応性

S/C が約 5 以上で行った水蒸気改質ベンチテストでは、重油をガ
ス化しても使用後の触媒 T-12 に硫黄はほとんど検出されないが、S/C
約 2 以下の条件で行った空気による部分酸化試験では使用後の触媒
に CaS が検出された。そこで、T-12 中の CaO と硫黄化合物との反
応性、および触媒中に生成した CaS の安定性について検討を行った。
試験内容と結果を Table4.3 に示す。ここで試験 No.2 の使用済み触
媒とは、部分酸化ベンチテスト Run TAVD63 で 52 時間の連続運転に
使用後の触媒である。Run TAVD63 の主な試験条件は次の通りであ
る。

Run TAVD63 概要

触媒 : T-12 (シリンダー状 : 直径 10mm x 高さ 10mm)
原料油 : アスファスト
(重量組成 C:83.6%、H:10.5%、S:5.1%、N:0.8%)
原料油供給量 : 577 g/h 部分酸化剤 : 空気
空気供給量 : 2034 N-l/h スチーム供給量 : 1447 g/h
S/C : 2.0 反応温度 : 触媒層入口 1079℃
反応圧力 : 常圧 触媒層出口 1000℃
ウェット生成ガス基準 GHSV : 272 1/h

Table4.3 に示される結果から、硫黄化合物について以下のような傾

向が認められる。

- ①使用後の触媒では、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が消失し、 CaS が生成 している。
- ②使用後の触媒中の S は、空气中で焼成されると SO_3 となって固定される。
- ③ CaS はスチーミングによって脱硫され CaO となる。
- ④スチーミングにより脱硫された触媒を 1350°C で焼成すると、使用前の触媒と同様に $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ とともに再び $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ が生成する。
- ⑤T-12 に 1000°C で 4 時間 H_2S (100%) を流すと、T-12 中の CaO の約 62 % が CaS となるが、加圧成形した CaO を同じように処理するとすべての CaO が CaS に転化する。

以上の結果により、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の CaO は H_2S に対して比較的安定であるが、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の CaO は H_2S により引き抜かれ CaS に転化するものと思われる。しかし、 CaS はスチーミングにより容易に CaO に転化し、更に 1350°C で焼成すれば元のカルシウムアルミネートに戻ることが確認された。

(4) 触媒模擬被毒試験

触媒 T-12 と残油中の硫黄、バナジウム、ニッケルとの反応特性についての上記検討に続いて、部分酸化用テーブル実験装置によって、これらの不純物のガス化反応に対する影響、特にカーボンの析出抑止能力に対する影響に注目して実験を行った。実験装置のフローを Fig.4.3 に示す。

ガス化試験条件は以下の通りである。

反応管：電融アルミナ製、内径 34mm、外径 40mm、充填長 200mm

触 媒：後述する方法により S,V,または Ni 化合物を添加した模擬被毒 T-12 (直径・高さ共 5mm)

原料油：重油 (重量組成 C: 84.4%、H: 11.7%、S: 3.9%、V: 45ppm、Ni: 13ppm)

原料油供給量： 9.0 g/h

部分酸化剤供給量：空気 31.5 N-l/h

スチーム供給量： 12.1 g/h

S/C : 1.1

反応温度： 1000 $^\circ\text{C}$

反応圧力 : 常圧

ウェット生成ガス基準 GHSV : 291 l/h

1) 硫黄による被毒試験

反応管に T-12 を充填した後 1000℃に昇温し、10%の窒素を含む H₂S を 5 l/h で 6 時間流した。この H₂S で処理された触媒は 12.0 %の硫黄を含む。次にこの処理された触媒を使用して、上記ガス化条件で 3 時間のガス化試験を行った。3 時間経過後の生成ガス組成は次の通りである。比較として、同一条件で無処理（新品）の T-12 を使用した結果を示す。

生成ガス（脱硫後）組成（vol.%）					
触 媒	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
S 処理 T-12	28.3	17.4	7.8	0.8	45.7
T-12 新品	25.3	15.7	8.7	3.1	47.2

生成ガス組成から判断すると、H₂S 処理 T-12 は無処理の T-12 より CH₄ の水蒸気改質活性が高いと考えられる。一方、炭素の析出に関しては、実験後の H₂S 処理 T-12 の表面に数点の小さなスート状のものが認められたが、生成ガスに同伴してくる未反応カーボンはいずれの触媒でもおよそ 0.5%（対供給炭素）程度で、顕著な差はないと考えられる。

なお、H₂S 処理触媒のガス化試験ではガス生成開始直後の生成ガス中に H₂S を約 1.3 % 含み、3 時間後においても約 1 % と原料油中の S に対応する濃度の 2 倍程度を含んでいた。実験終了後、触媒を分析した結果、充填層上部の触媒中の硫黄は 9.4%、中部の触媒中では 9.6%、下部では 8.3%であり、いずれも当初 12.0%含まれていた硫黄が減少していた。これらのことから、ガス化実験中に触媒中の硫黄が H₂S となって脱離したと考えられる。

T-12 中の硫黄は CaS として存在するものとし、CaS とスチームが反応すると考えると次式で表される。



この反応の平衡定数を H₂S と H₂O の分圧を用いて表すと

$$K_p = P_{H_2O} / P_{H_2S}$$

1000℃における K_p は 275 である⁵⁾。上記 H_2S 処理 T-12 の 3 時間経過時の H_2S を 1% とし、この時の未反応水を物質収支から求めて触媒層出口における分圧比 P_{H_2O} / P_{H_2S} を計算すると約 13 となるため、実験結果と反対に CaS を生成する方向に進むはずである。

ベンチテストの結果では新品の T-12 を使用した場合、生成ガス中の H_2S は運転開始直後には 0.1% 以下であるが、その後徐々に増加し $S/C = 1$ では十数時間後にほぼ一定の濃度約 0.5% となる。この H_2S 濃度が一定値に達した後に触媒をサンプリングし、 CaS 量を X 線回折より推定して、硫黄含有量に換算すると約 5% となる。したがって、スチームと H_2S が共存する生成ガス中では T-12 中の硫黄含有量約 5% を境界として、 CaS が更に多い場合には CaS の分解に、少ない場合には CaS の生成に向かうのではないかと推測される。一般に Eq.(1) で示されるような反応において、一定量の固体に気体成分の混合流体を連続的に供給する場合、混合流体がその条件下での平衡組成である場合を除くと、気固反応は一方向に進むために最終的には固体は一成分のみとなる。すなわち、本系について考えれば、最終的に CaO と CaS が共存することはないと考えられる。

先に (3) で、反応に使用した触媒では $3CaO \cdot Al_2O_3$ が消滅していることを述べた。触媒 T-12 は CaO と Al_2O_3 の重量比 1 : 1 を目標として製造しているが、実際に仕上がった T-12 中の重量組成は分析値で各々 $\pm 1\%$ 程度ばらついている。今、平均的な組成として CaO が 51%、 Al_2O_3 が 49% とし、両者がすべて $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ と $3CaO \cdot Al_2O_3$ になったとすると、触媒中の $3CaO \cdot Al_2O_3$ は約 18 wt.% となる。この中の CaO のみが H_2S と反応し CaS になると仮定すると、触媒中の S 含有量は 6.2% となる。

上記 (3) で $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ が H_2S に対して比較的安定であったことをあわせて考えると、Eq.(1) で示される平衡反応は、 $3CaO \cdot Al_2O_3$ 中の CaO またはこの $3CaO \cdot Al_2O_3$ が分解して生成した CaO に対して成立し、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 中の CaO は本ガス化実験条件下では H_2S と反応しないのではないかと考えられる。

2) バナジウムによる被毒試験

触媒 T-12 に対し 1/9 量の CaV_2O_6 を加えて粉碎・混合した後、タブレットに圧縮成形し、 1150°C で 3 時間焼成した模擬被毒触媒を調製した。出来上がった触媒中の V 濃度は 4.3% であった。この触媒を反応管に充填し、先に述べた条件でガス化試験を行った。

3 時間のガス化試験の結果、触媒層中にスート上カーボンが数点認められたが、炭素の析出に関して無処理の T-12 による結果と明らかな差は認められない。生成ガス中の CH_4 の濃度は 1.5% であり、無処理の T-12 の結果（上記 1)）の約半分となっており、 CH_4 を水蒸気改質する活性が向上しているものと考えられる。なお、使用後の触媒について分析を行ったが、バナジウム量は使用前と同じであり、蓄積は確認できなかった。

3) ニッケルによる被毒試験

残油中のニッケルは T-12 上ではほとんど NiO として存在し、複合酸化物は形成しにくいようである。そこで、T-12 を 30% $\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 水溶液に 24 時間浸漬し、水洗・乾燥を行った後、 1200°C で 3 時間焼成した。ニッケル担持量は 4.6% であった。

この触媒を反応管に充填し反応試験を行った。ただし、通常の水蒸気改質用ニッケル担持触媒を使用する際のようなニッケルの還元操作は行わない。

生成ガス中の CH_4 は 0.5% と少なく、ニッケルの触媒毒といわれる硫黄が存在するにもかかわらず、 CH_4 の水蒸気改質が促進されていることが分かる。反応試験後の触媒層にわずかながらスート状カーボンが見られ、T-12 の炭素析出防止能力は若干低下していると思われる。

4.3. 長時間運転試験による重金属蓄積の検討

4.3.1. ペンチテスト

(1) 実験装置および実験方法

部分酸化用実験装置を用いて約 1 ヶ月の連続運転を行い、アスファルト中の重金属や硫黄分の触媒に対する影響などについて検討した。主な運転条件は以下の通りである。

触 媒： T-12 シリンダー（直径 10mm x 10mm）

原料油：アスファルト

(C:84.3%,H:11.7%,S:3.6%,N:0.4%,V:100ppm,Ni:30ppm)

原料油供給量： 568 kg/h

S/C : 2.0

酸化剤： 空気

空気流量： 2132 Nl/h

反応圧力： 常圧

GHSV : 308 l/h

触媒層入り口温度：1080℃

触媒層出口温度： 1000 ℃

Fig.4.4 に反応器の概要と触媒充填状況を示す。アトマイズゾーンは、リング状 T-12 をカンタル線で編み円錐台状としたものにより触媒層中に構成されている。このアトマイズゾーンの上で、アスファルトが空気を含むスチームにより二流体ノズルで噴霧される。なお Fig.4.4 に示される A,B は、750 時間の運転後、触媒を採取した位置である。

(2) 運転結果

750 時間の運転は、カーボンの析出などによる差圧の上昇などもなく安定に行われた。実験開始直後の生成ガス（乾燥基準）では、 H_2S が約 0.15%であったが、約 30 時間後には約 0.4%に増加した。一方、 CH_4 は開始直後の約 0.3%から徐々に低下し、約 200 時間後には 0.02%程度でほぼ一定となった。

先に考察したように、運転の初期において硫黄分が触媒と反応するために、生成ガスにリークする H_2S が少なくなっていると思われる。また、硫黄分や重金属が T-12 に蓄積した結果、 CH_4 の水蒸気改質活性が上昇したものと思われる。

(3) 触媒の観察および分析結果

運転後の触媒層にはカーボンの析出は認められなかったが、ノズル直下などアトマイズ空間に面した触媒は、径と長さ共に約 0.5mm 程度収縮しており、色も黒褐色であった。しかし、触媒粒子が互いに溶着しているものは認められなかった。触媒層の中心部に設置されていた温度計保護管（鉄、クロム、アルミニウム合金）が腐食し、腐食生成物の破片が周囲の触媒に附着していたため、この影響が少ないと思

われる A,B で示される位置の触媒について、重金属などの分析を行った。予備分析の結果、触媒粒子表層部分で特にバナジウムの濃度が大きく変わっていることが明らかとなったために、シリンダー状触媒の円筒部分を 2mm の深さまで少量ずつ削り取り、蛍光 X 線と X 線回折の測定を行った。測定結果を Figs.4.5~4.7 に示す。

Fig.4.5 からバナジウムは触媒層入り口側の触媒の表面付近に局在していることが分かる。バナジウムがどのような形態で残油から触媒に移行するのかは明らかでないが、触媒 T-12 によって速やかに捕捉され、また一旦触媒粒子表面で捕捉されると粒子内部への移動が起こりにくいものと考えられる。一方、ニッケルは粒子内にはほぼ均一に分布している。また、原料油中の濃度を考慮すると、バナジウムより捕捉され難いようである。サンプル A より B の濃度が高くなっているが理由は明らかでない。

触媒中の硫黄濃度は、バナジウムの分布とは反対に表面付近では濃度が低い。内部の一定濃度となっている部分の濃度は、サンプル B の方が高いが、これは生成ガス中の H_2S 濃度は、ガス化が進むにつれて高くなることに対応しているのではないかと考えられる。B の濃度が約 4.5%であることは、先に (4) で考察したように、ガス化条件下では硫黄濃度が約 5%に収束することを表しているものと思われる。

Fig.4.8 には X 線回折結果をもとに表層部分の結晶組成を概念的に表したものである。ただし、Fig.4.5 のバナジウム濃度と比較すると明らかのように、表層 0.6mm より内側の濃度の低いバナジウムに対する結晶は捕らえられていない。サンプル A の表面付近にはカルシウムアルミネートは確認できず、 $2\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_4$ と $3\text{CaO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ のみが検出された。0.2mm より内側ではカルシウム濃度が低い $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ が現れ、更に内側の 0.3mm の点から $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ が現れてくる。約 0.6mm より内側では CaS が確認されている。この結果と先の (4) の考察より推察すると、表層付近では、使用前触媒に存在する $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ のみならず $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の CaO もバナジウムと反応し、残った CaO と Al_2O_3 が、 CaO の比率が低いカルシウムアルミネートを生成するものと考えられる。バナジウムが入り込まない内部ではカルシウムアルミネートは H_2S に対して安定な $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ として存在し、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ に相当する CaO は H_2S と反応して CaS となっているものと思われる。また、表層部分では CaS が認められないこ

とから、CaO は H_2S に優先してバナジウム化合物と反応するものと考えられる。

サンプル B については、X 線回折ではバナジウム化合物は検出されず、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と CaS のみが測定された。サンプル B の表面付近で硫黄濃度が低い理由は明らかでないが、バナジウム濃度が低いことから、カルシウムがバナジウム化合物と反応したことが主因ではなく、運転操作上の理由ではないかと考えられる。すなわち、ベンチテストの終了時には、定常運転の状態からまず空気、原料油の順に供給を停止し、約 20 秒後にスチームを停止している。したがって約十数秒間はパージを兼ねたスチーミング状態にあったと考えられるため、ガス化反応時には表面付近に存在していた CaS が (3) で述べたようにスチームにより脱硫された可能性があると思われる。しかし、 CaS が脱硫されて生成する CaO が同定されていないので、今後更に検討する必要がある。

4.3.2. 大型ベンチテスト

触媒 T-12 の耐久性、特に原料油中のバナジウム、ニッケルの蓄積の有無とその影響について検討するために、大型ベンチプラントを用いて、水蒸気改質耐久試験を行った。

(1) 試験装置および運転条件

試験装置のフローを Fig.4.9 に示す。リフォーマーは Supertherm 製遠心鑄造管を用いた外熱式触媒充填管からなり、内径 59mm、外径 89mm、全長 3200mm である。触媒 T-12 は外径 12mm、高さ 12mm のシリンダー状のものを用いた。リフォーマーの上部約 1000mm をアトマイズゾーンとし、その下の約 1320mm に触媒 T-12 を充填した。リフォーマーへの触媒充填状況と、運転後の触媒サンプリング位置を Fig.4.10 に示す。

Table 4.4 に示す性状のカフジ原油を 1.4 kg/h、スチームを 15 kg/h 供給し、リフォーマー出口圧力 5Kg/cm²G、温度 1050℃で運転を行った。原料油の微粒化には二流体ノズルを使用している。安定な噴霧状態を得るためには一定量以上の噴霧用スチームが必要であり、一方、第 3 章で述べたように触媒層の差圧を抑えるためには原料油供給量が抑えられるため、S/C (mol- H_2O /atom-C) は約 8.4 と高い値とな

っている。したがって、触媒の炭素析出抑止能の経時的変化については把握し難い条件となっている。

(2) 試験結果および考察

長時間運転は、第一回目が延べ運転時間約 850 時間、第二回目が約 1700 時間、第三回目が約 4070 時間であり、各回の運転終了ごとに触媒を抜き出して点検した。Table 4.5 にガス組成の例を示す。

4070 時間試験の終了後に、触媒充填層長さ方向の位置毎に触媒をサンプリングし、分析に供した。触媒粒子表面を表面 X 線回折により、また粒子全体を粉砕後 X 線回折により測定した結果を Fig.4.10 に示す。触媒粒子表面には T-12 の主成分である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ がほとんど認められなくなっている。すなわち、触媒層全体にわたって、触媒の表面にバナジウム化合物が付着し、カルシウムアルミネートが消失している。Table 4.6 は約 4070 時間運転後の触媒に含まれているバナジウムとニッケルを定量したものである。この結果から、触媒層入り口部の触媒にバナジウム、ニッケルが多く、下流側の触媒には少ないことがわかる。原料油中にはバナジウムがニッケルの約 2 倍含まれているが、運転後の触媒に含まれるニッケルはバナジウムの数分の一から十分の一程度である。また触媒充填層長さ方向の分布を比較すると、ニッケルは触媒層入り口部には多いが、その他の部分には平均的に存在しているのに対し、バナジウムは触媒層入り口側に多く出口側に少ない傾向を示している。ニッケルは、バナジウムよりも触媒 T-12 に対する吸着性が小さく、触媒層全体に平均的に捕捉される傾向にあるのではないかとと思われる。しかしニッケルについては、本ベンチプラントの装置材料がすべて高ニッケル合金であり、特に、スチームスーパーヒーターには伝熱促進用に高ニッケル鋼充填物が使用されていることから、高ニッケル鋼のダストがスチームによって触媒層に運ばれる可能性があることも考慮する必要がある。なお、バナジウムを含む材料は使用されていない。1700 時間運転後の触媒について、バナジウム浸透層を更に詳しく測定した結果を Fig.4.11 に模式的に示す。I 層にはカルシウムアルミネートは存在せず、III 層にはまだバナジウムが浸透していない。II 層ではカルシウムアルミネートとバナジウム化合物が混在している。I 層は $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ と若干の $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ からなる厚さ約 $100\ \mu\text{m}$ の層である。II 層は厚さが約 $560\ \mu\text{m}$ であり、

$\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ の他に $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を含んでいる。Ⅲ層には T-12 の主成分である $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ のみが認められる。

以上の結果より、原料油に含まれるバナジウムは、ニッケルに比較すると触媒に捕捉されやすく、触媒層入り口の触媒表面に優先的に吸着し、T-12 のカルシウムアルミネートから CaO を抜き出して化合物を形成するが、カフジ原油による約 4000 時間の運転では、触媒の熔融や水蒸気改質能の低下生じないことが確認された。

4.4. 結論

基礎試験とベンチプラントによる運転試験を行った結果、残油に含まれるバナジウム、ニッケルおよび硫黄の、触媒 T-12 に対する影響について、以下のように考えられる。

- ① 触媒 T-12 に含まれる $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ またはこれが分解して生成する CaO は、原料油中のバナジウムまたは硫黄と容易に反応する。ただし、S/C が約 3 以上では CaS は生成しない。
- ② $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は比較的安定であり、通常のカス化条件下では H_2S とほとんど反応しないと思われる。しかし、バナジウム化合物の濃度が高い場合には、 CaO の一部が引き抜かれてバナジウム化合物と反応し、残った CaO と Al_2O_3 がカルシウムの比率が低いカルシウムアルミネートを生成する。
- ③ バナジウムは触媒層入り口付近の T-12 の粒子表面に集中的に捕捉される。バナジウム濃度の高い部分は融点が低下し、反応温度条件において熔融する可能性があるが、実験の範囲では触媒粒子の収縮は認められたが、粒子の熔融や溶着は認められなかった。 Al_2O_3 または $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ が骨格の役割を果たしているためではないかと思われる。
- ④ 更に長期の運転を行った場合に、運転時間に応じた量のバナジウムが粒子の内部まで高濃度に浸透し、ひいては粒子全体の熔融に至るのか、あるいは一定のバナジウム濃度に達すると相平衡または機械的にバナジウム化合物が飛散する動的な平衡状態に達し、バナジウムが一定濃度以上に蓄積しないのかは現状では結論できない。プロセス開発においては、更に長期の実証運転による確認が必要である。

- ⑤ バナジウム、ニッケル、硫黄が蓄積すると、T-12 の CH_4 スチームリフォーミング活性が向上する。モデル実験ではカーボンの析出抑止能はやや低下するようであるが、ベンチテストやパイロットテスト条件下ではカーボン析出抑止能の実質的な低下は認められない。
- ⑥ 以上のことから、1 年程度の運転に対しては、残油中の重金属や硫黄の蓄積による接触反応上の問題はないと考えられるが、バナジウム化合物が蓄積した場合の融点の低下による触媒粒子の溶着や触媒層の閉塞の危険性については、段階的な実証試験により確認することが必要である。

Table 4.1 主要原油減圧蒸留残油 (アスファルト) の性状

油 種	アロビアソ・ライト	アロビアソ・ヘビー	クエート	カフジ	イラニアソ・ヘビー
TBP カットポイント (°C)	556	566	566	482	556
対原油収率 (vol.%)	14.0	27.0	20.0	31.7	19.5
比重 (15/4°C)	1.02	1.04	1.03	1.02	1.03
粘度 (cSt 98.9°C)	1,200	-	2,900	2,200	6,000
流動点 (°C)	40	49	50	50	50
残留炭素 (wt.%)	20	24.2	21	25	23
バナジウム (ppm)	70	170	130	150	450
ニッケル (ppm)	20	53	30	45	130
硫黄 (wt.%)	4.3	5.25	5.6	4.9	3.5
窒素 (wt.%)	0.32	0.41	0.70	0.45	0.78

Table 4.2 触媒成分とバナジウム、ニッケルの反応性

テスト No.	成分(I)	成分(II)	生成物(III)	備考
1	CaO	V ₂ O ₅	CaO・V ₂ O ₅ , 2CaO・V ₂ O ₅	
2	CaO	NiO	CaO, NiO	遊離 CaO, NiO
3	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	V ₂ O ₅
4	Al ₂ O ₃	NiO	NiO・Al ₂ O ₃	遊離 NiO, 不明ピークあり
5	T-12	NiO	NiO, 12CaO・7Al ₂ O ₃	遊離 NiO, 不明ピークあり
6	T-12	V ₂ O ₅	CaV ₂ O ₆	遊離 α-Al ₂ O ₃ あり

Table 4.3 T-12 の処理による組成等の変化

サンプル処理方法	処理後の サンプル No.	分析結果	
		硫黄含有量(wt.%)	X線回折結果 (Ca 化合物)
T-12 未使用	S-1	0	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
T-12 使用後 (TAVD-63)	S-2	4.22	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaS}$
S-2 を空气中 1100°C , 3 時間焼成	S-3	4.21	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, 4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$
S-2 を 1000°C , 7 時間スチーミング	S-4	0.011	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}$
S-4 を空气中 1350°C , 3 時間焼成	S-5	0.003	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
S-1 を $\text{H}_2\text{S}(100\%)$ 下、 1000°C , 4 時間処理	S-6	15.9	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaS}$
CaO タブレットを $\text{H}_2\text{S}(100\%)$ 下、 1000°C , 4 時間処理	S-7	45.6	CaS

Table 4.4 カフジ原油の性状

比 重 (15/15 °C)	(-)	0.885
動 粘 度 (20 °C)	(CSt)	34.0
残 留 炭 素	(wt.%)	7.53
初 留 点	(°C)	38.9
50% 留出点	(°C)	343.3
炭 素	(wt.%)	85.2
水 素	(wt.%)	11.9
硫 黄	(wt.%)	2.9
バナジウム	(wt.ppm)	33
ニッケル	(wt.ppm)	15

Table 4.5 生成ガス組成例

(vol.%)				
H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ S
71.5	9.7	11.9	6.5	0.5

Table 4.6 T-12 中の重金属定量結果

(wt.%)		
サンプル No.	V	Ni
A	5.15	0.4
B	4.21	0.16
C	1.49	0.48

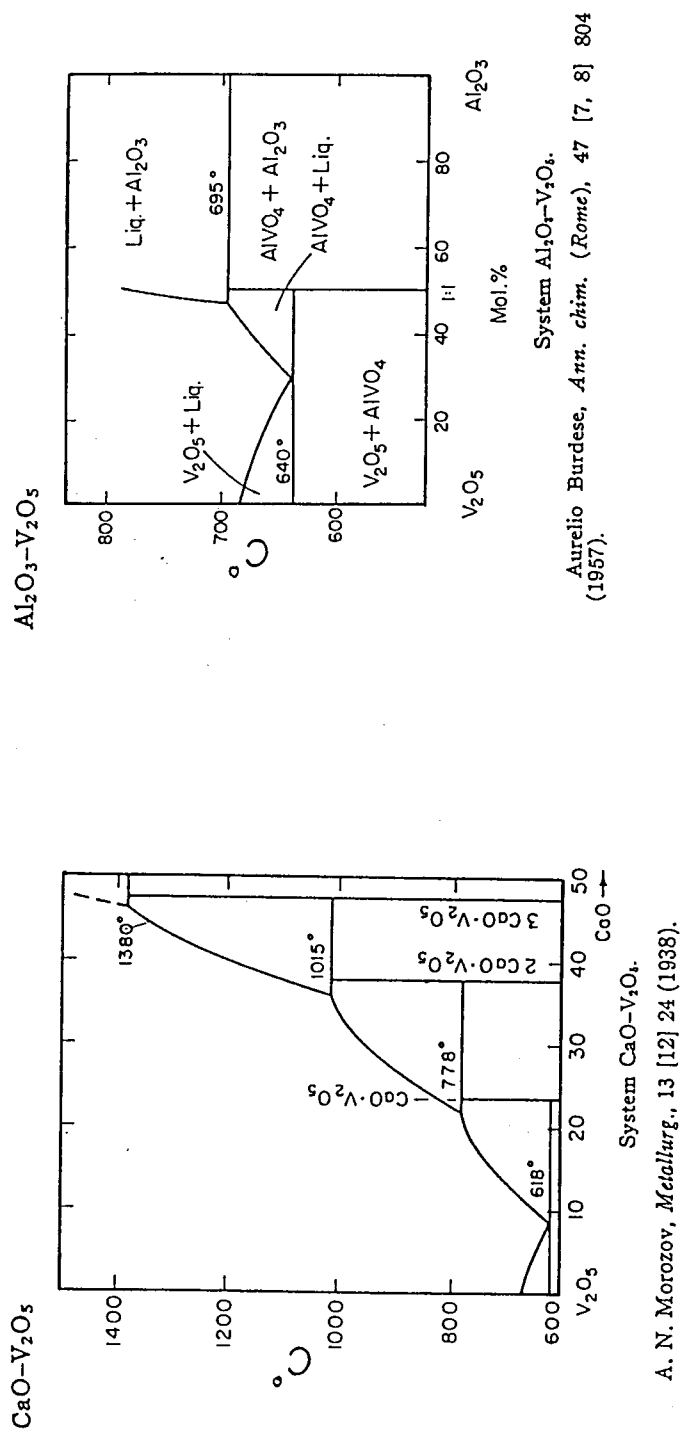


Fig. 4.1 V₂O₅ と CaO または Al₂O₃ との相図⁴⁾

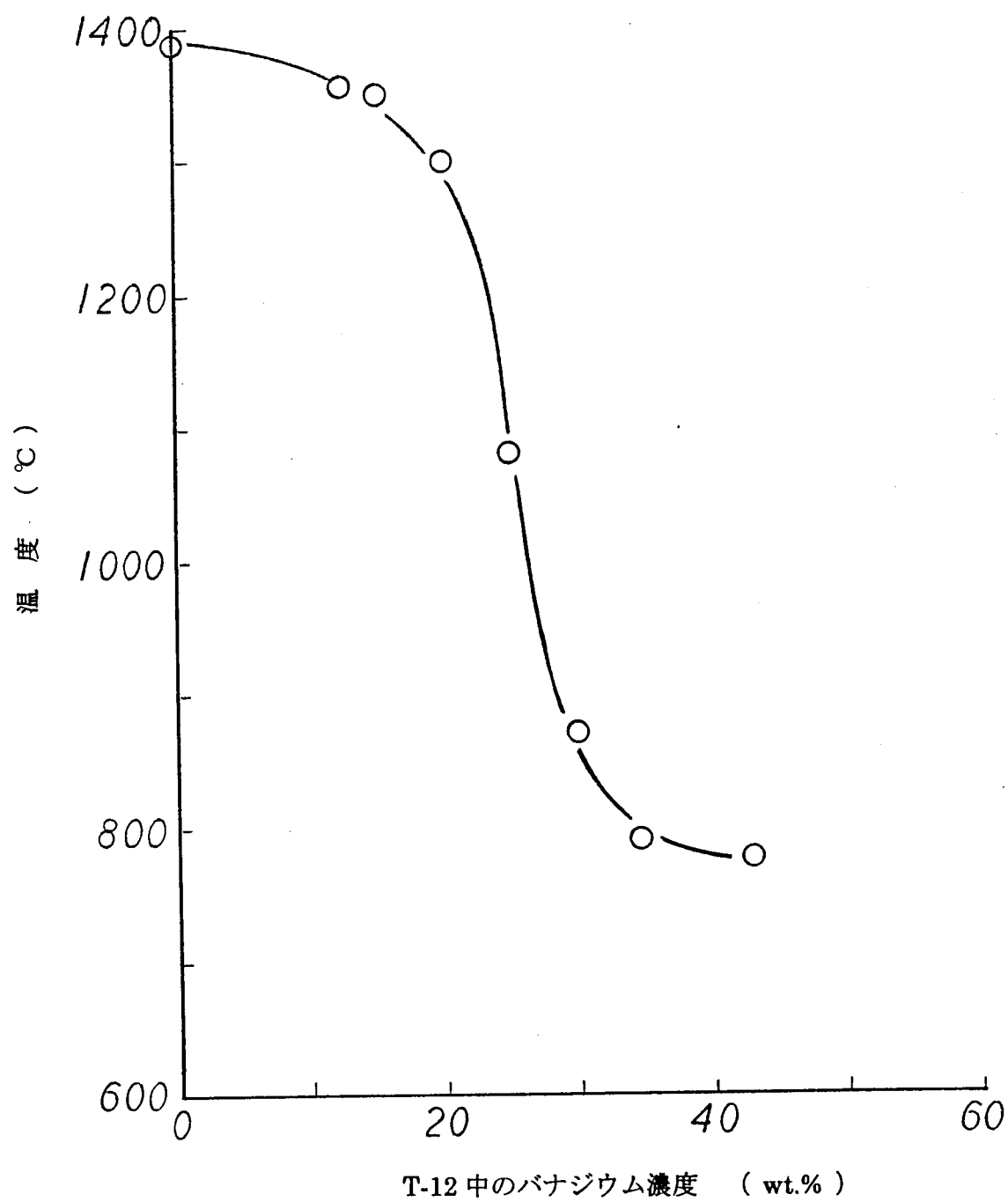


Fig. 4.2 バナジウム量と T-12 の融点

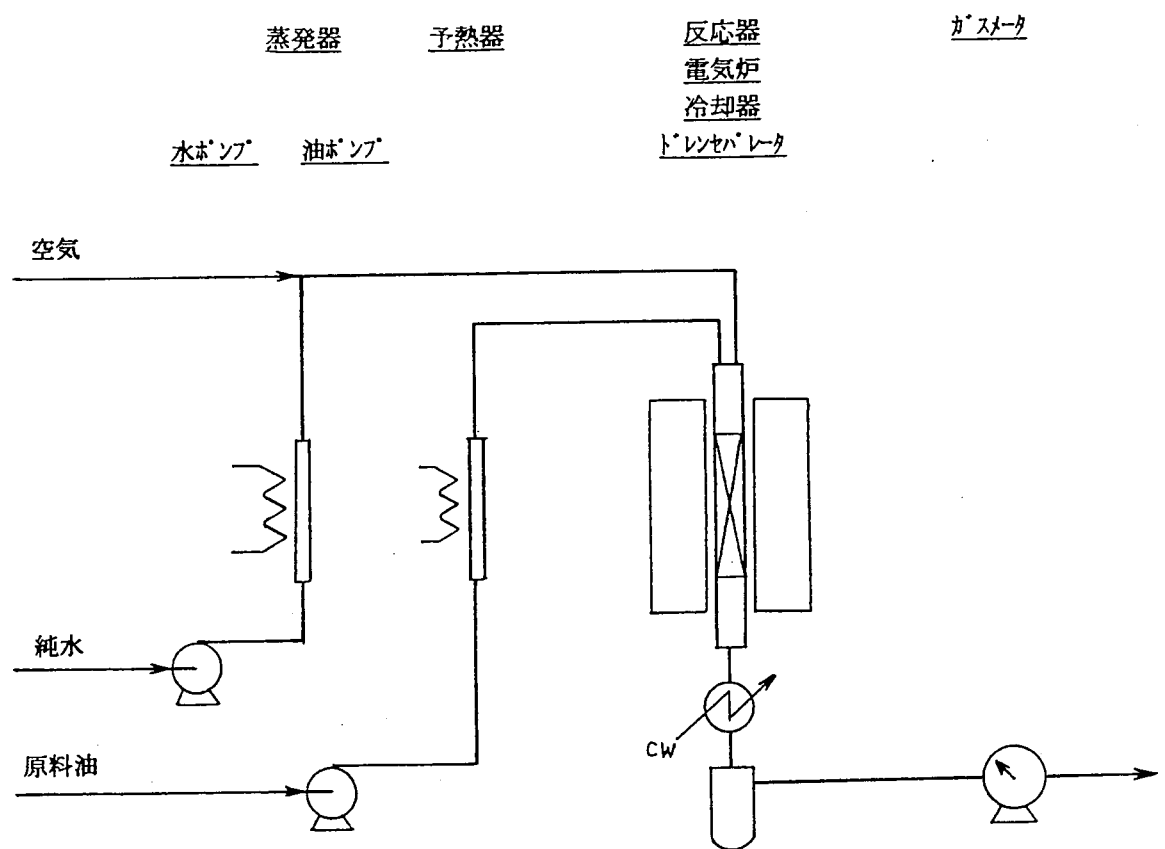


Fig. 4.3 テーブル実験装置フロー

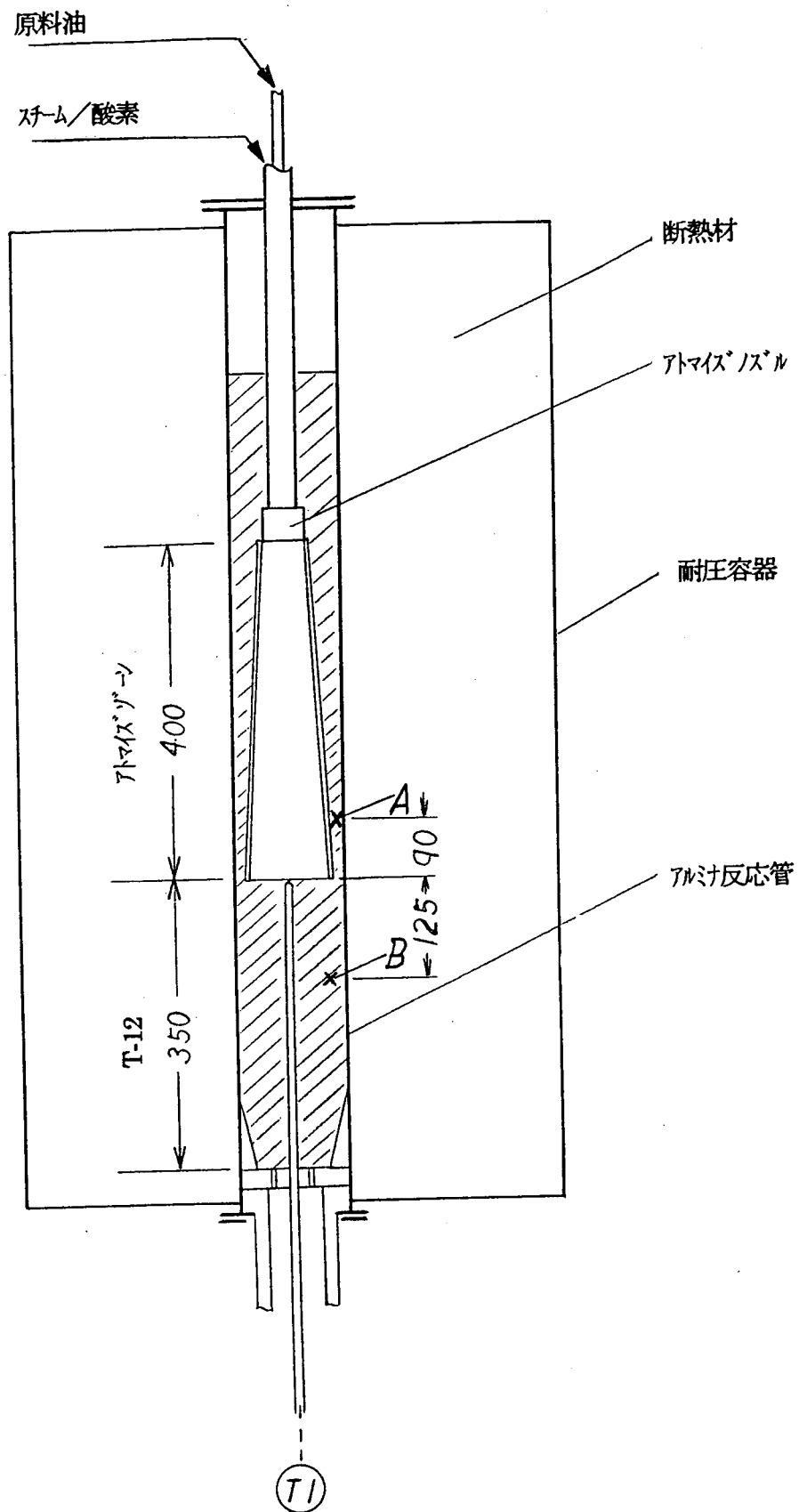


Fig. 4.4 ベンチプラント反応器およびサンプル位置

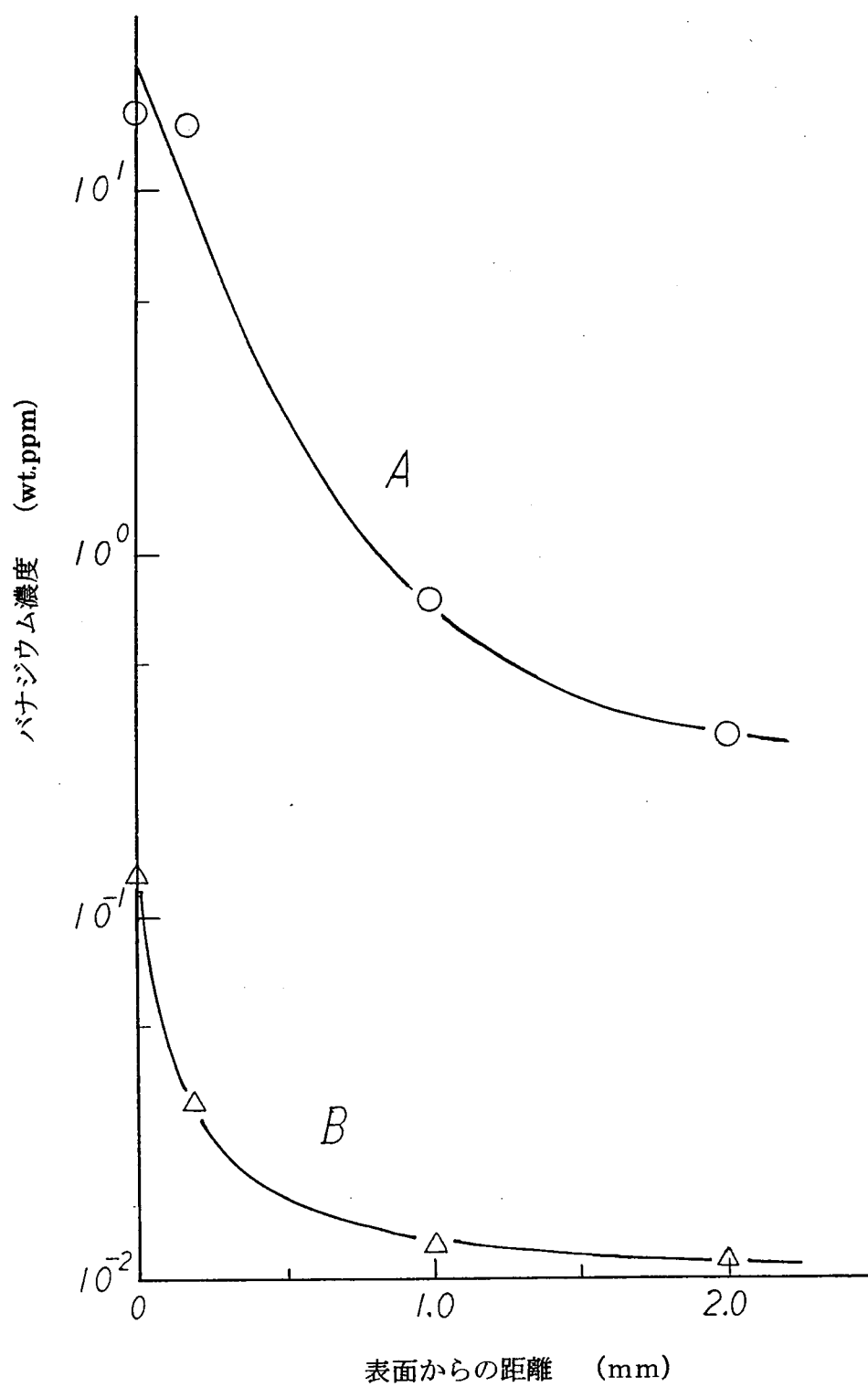


Fig. 4.5 触媒表層のバナジウム濃度分布

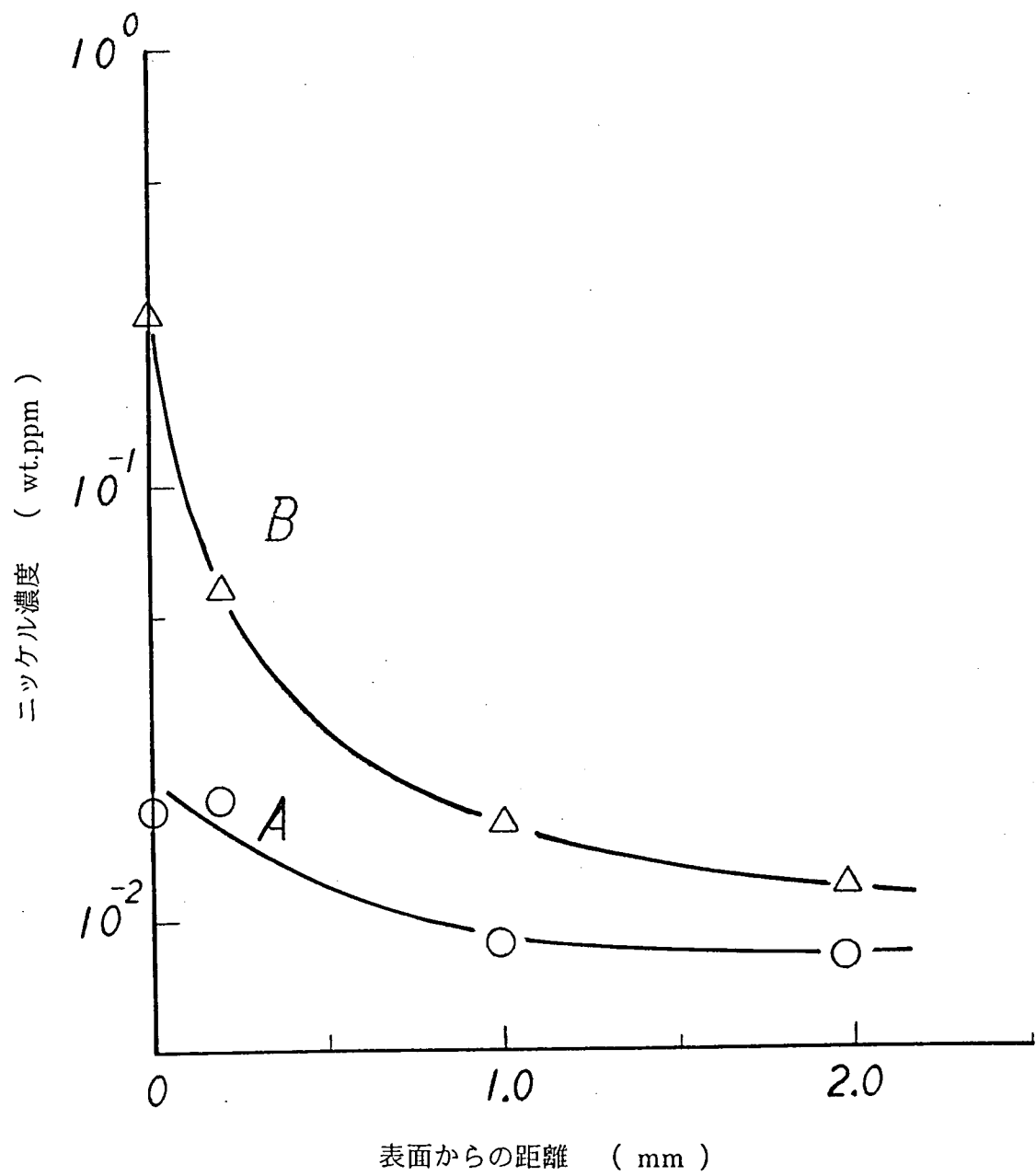


Fig. 4.6 触媒表層のニッケル濃度分布

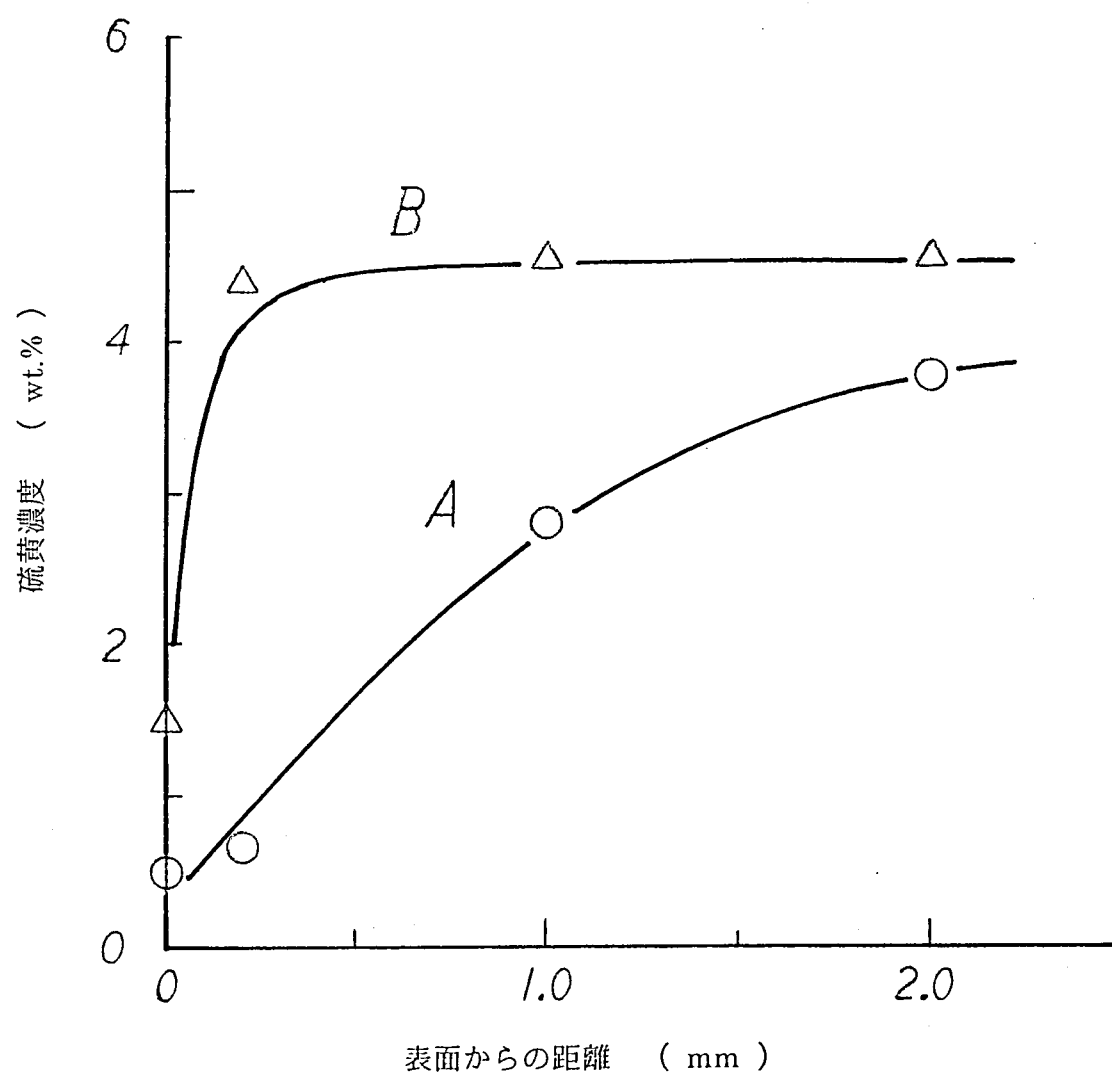


Fig. 4.7 触媒表層の硫黄濃度分布

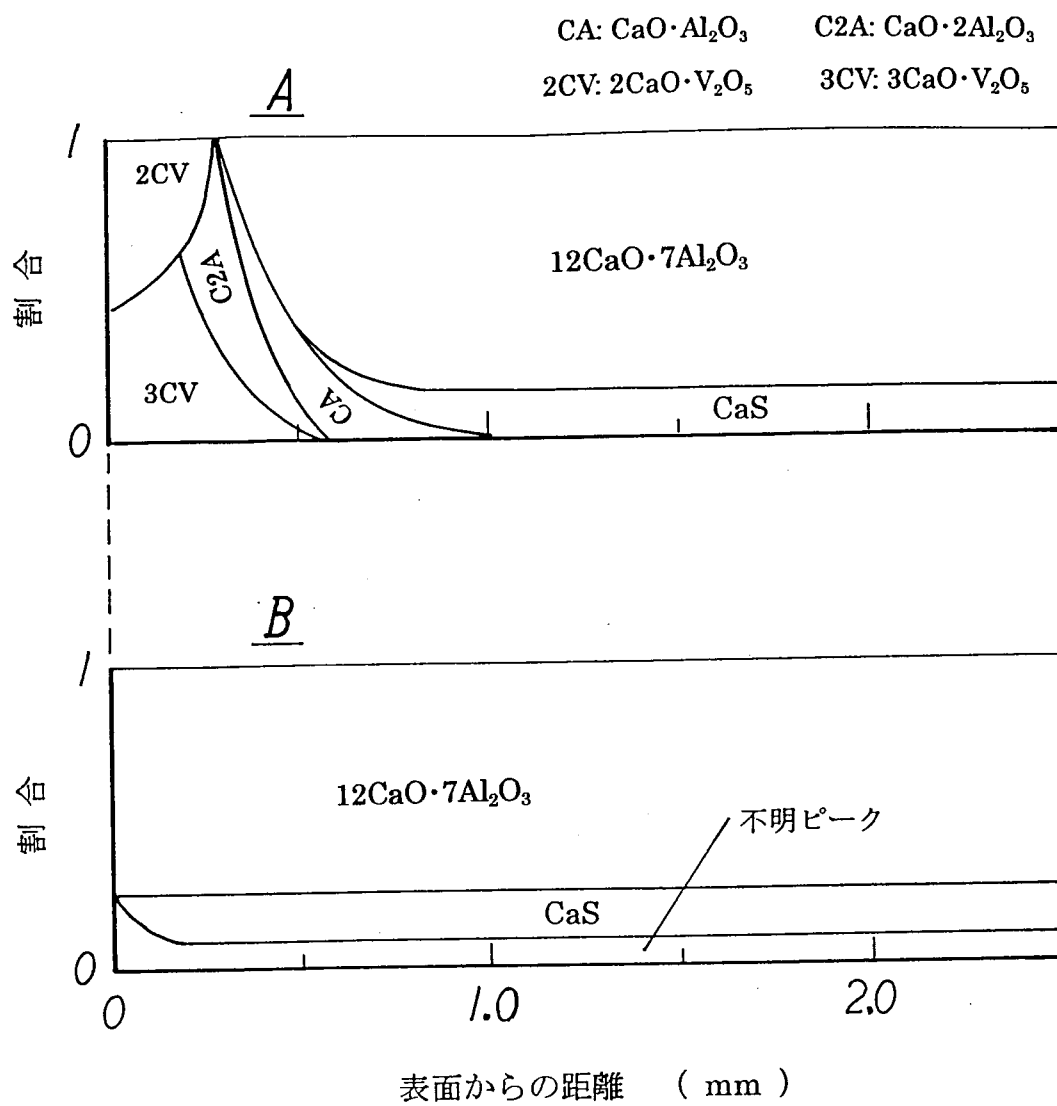


Fig. 4.8 触媒表層のバナジウム化合物分布概念図

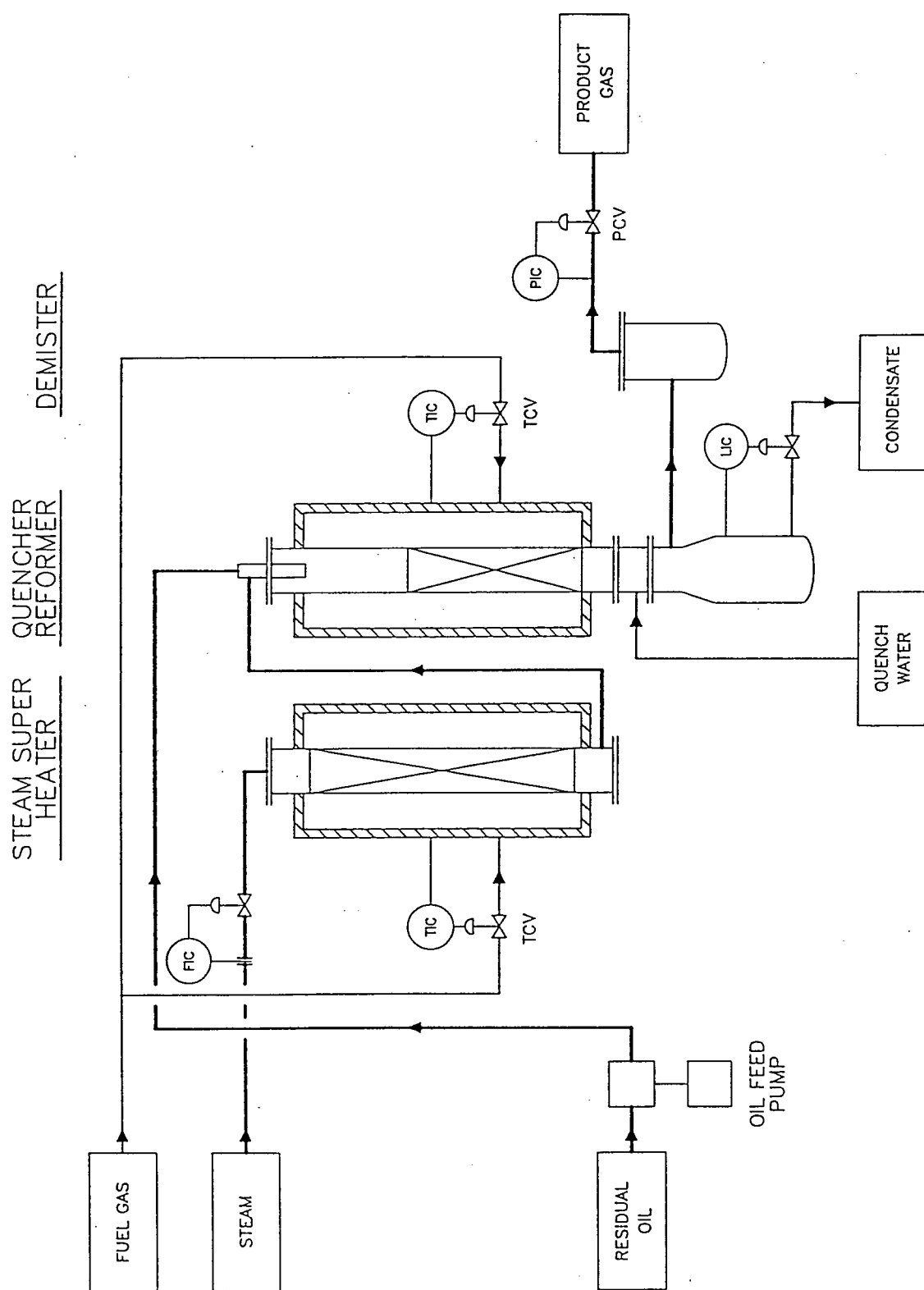


Fig. 4.9 大型ベンチプラントフローダイヤグラム

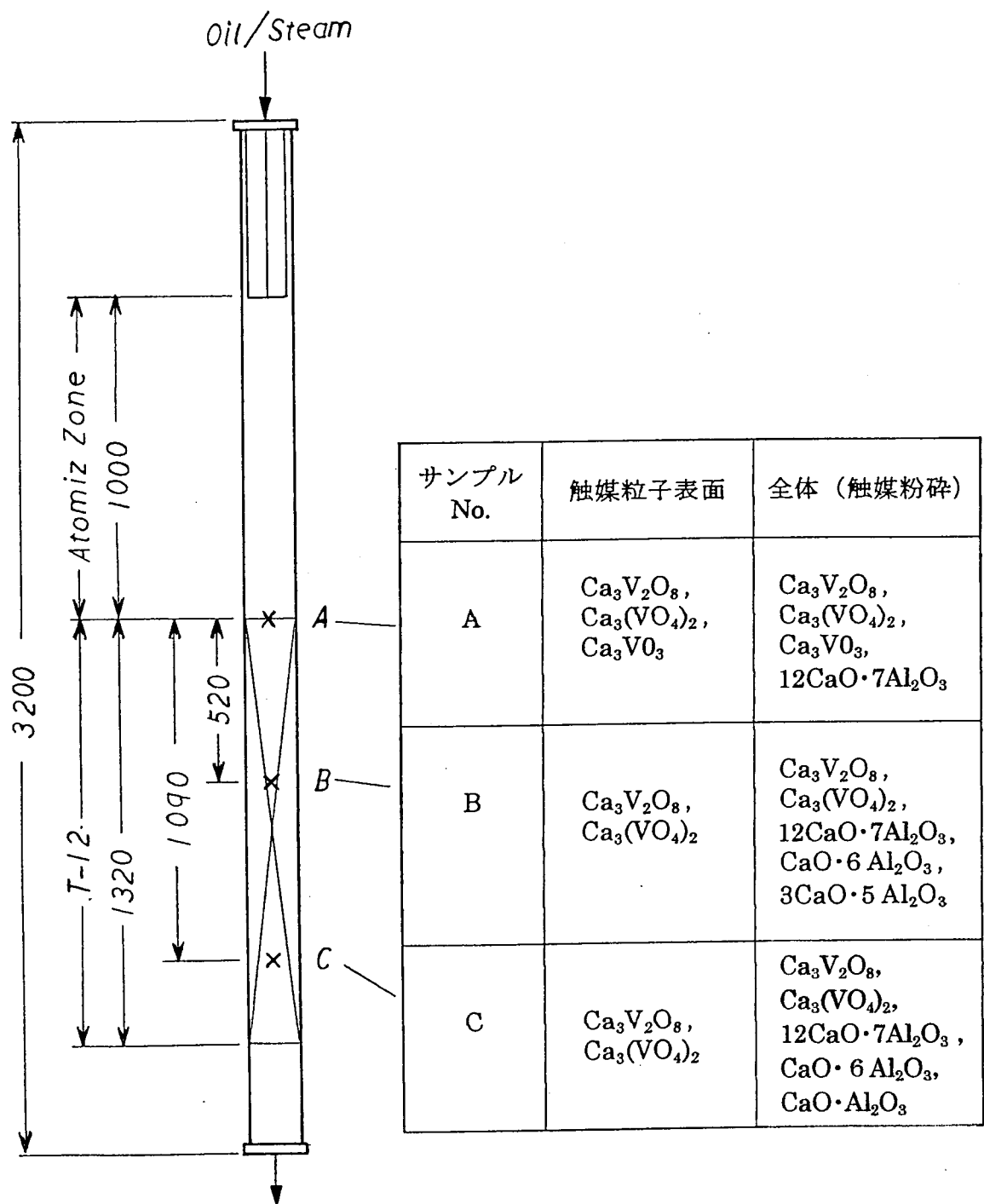


Fig. 4.10 触媒充填位置と結晶組成（4075 時間運転）

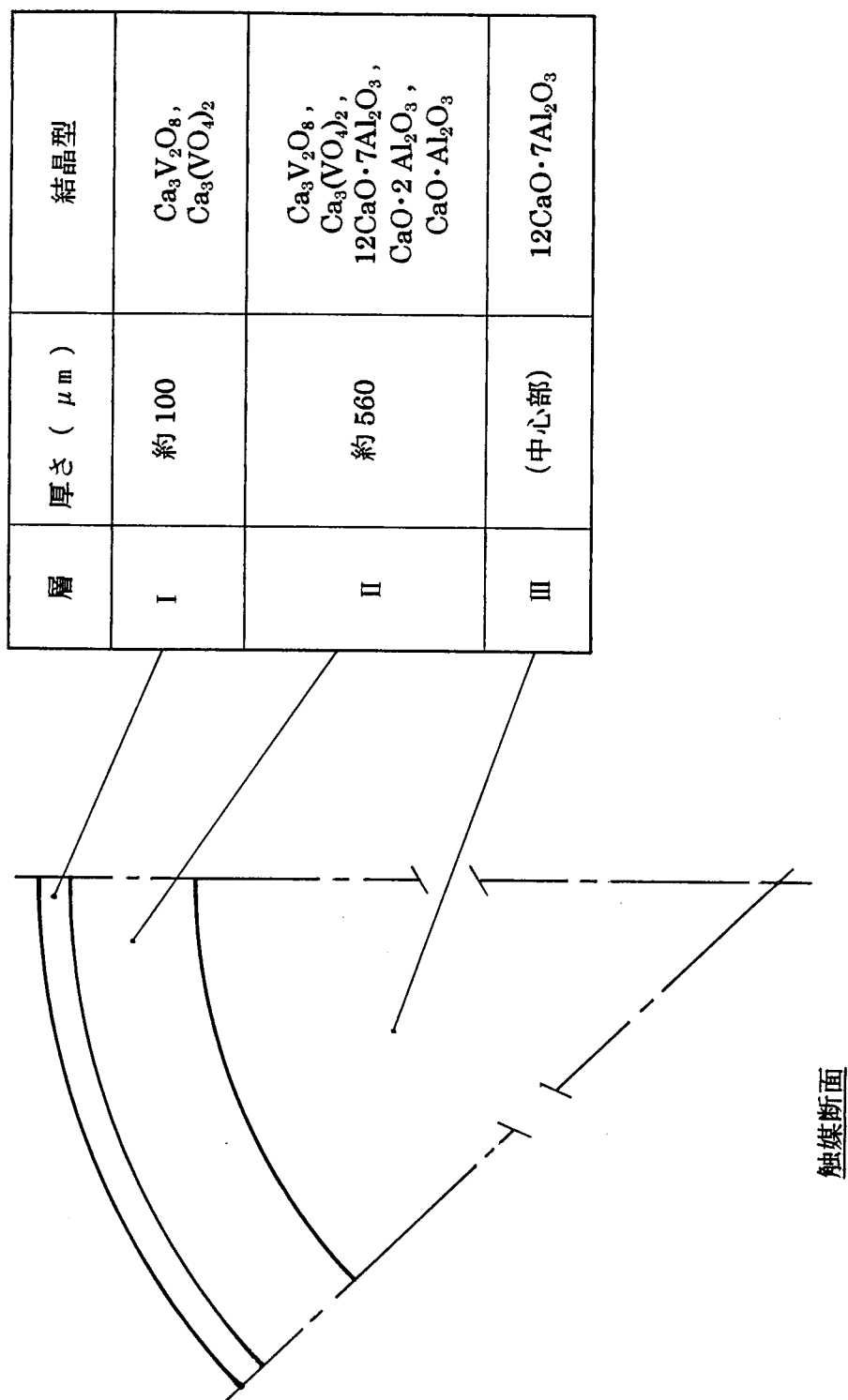


Fig. 4.11 触媒粒子内結晶分布 (1700 時間運転後)

第 5 章 新リフォーマーシステムの開発およびプロセス経済性の検討

5.1. 緒論

軽質炭化水素を原料とする従来法の水蒸気改質においては、触媒を充填した外熱式管型リフォーマーが採用されているが、第 3 章で述べたように残油を原料として触媒 T-12 を用いる THR プロセスにおいては、管型リフォーマーの触媒層入り口付近における大きな圧力損失によってリフォーマーの処理能力が抑制されることが明らかとなった。

一般にリフォーマーには高価な超耐熱金属が多量に使われるために、水素や合成ガスプラントの建設費の中でリフォーマーの占める割合が大きい。従って、プロセス経済性の高い残油水蒸気改質プロセスを確立するためには残油のガス化能力が大きく、また低 S/C で安定に稼動する新たなリフォーマーシステムの開発が求められる。

本章では、パイロットテストなどの結果をもとに、残油の反応特性に合致した新たなリフォーマーシステムを提案し検討を行う。続いて、新リフォーマーシステムの実証試験結果をもとに、水素製造プロセスの経済性について THR プロセスと従来法との比較を行い、THR プロセスの特徴を明らかにする。

5.2. 新リフォーマーシステム

5.2.1. 基本システム

第 3 章で考察したように触媒充填管型リフォーマーにおいて残油をガス化する際の大きな圧力損失は触媒層入り口付近の数十 cm の範囲で発生しており、触媒層に供給された残油液滴が Leidenfrost 現象により触媒層空隙に滞留して形成される疑似充填層モデルにより差圧現象を説明することが出来た。この触媒層入り口付近における大きな圧力損失を避けるためには、アトマイズゾーンで出来るだけ残油の反応を進めることにより触媒層において Leidenfrost 現象を起こさないようにすることと、およびガス中の残油液滴濃度を小さくすることが重要であると考えられる。

アトマイズゾーンにおける反応に注目すると、メタンを原料とする場合は、スチームとともに空筒の加熱管に通しても 800℃程度の温度ではスチームリフォーミング反応はあまり進行しないが、原料炭化水素が重質になるにつれて、空筒においてもスチームリフォーミング反応が進行す

るようになる^{1),2)}。Fig.3.3 に示した例では、空筒のアトマイズゾーンにおいて約 40%の炭素が C_3 以下のガス成分に転換されていることが分かる。これらの結果は残油が約 400℃以上では容易に熱分解し軽質な炭化水素や留分を生成する³⁾ことから推察されるが、アトマイズゾーンで十分な反応熱と滞留時間を与えれば Fig.1.2 に示される残渣分の反応⑤、⑧を非接触的に進め得ることを示していると考えられる。

残油液滴が触媒層に達するまでに反応④、⑤、⑥が十分に進むと、残渣分は液よりも固体に近いピッチまたはコークとなりガスの生成が緩やかとなるために、Leidenfrost 現象を生じず触媒層で大きな圧力損失を示すことがなくなると考えられる。

アトマイズゾーンで反応熱を十分に与えるためには、アトマイズゾーンにおける流体線速度を上げることが望ましい。一方、吸熱反応であるガス化反応がアトマイズゾーンで半分程度進行すれば、その後の触媒層で必要となる反応熱は約半分となる。従って、この接触反応器を部分酸化型反応器としても、必要な酸素量は従来の部分酸化法に比べて約半分ですむこととなる。部分酸化型反応器では外熱の必要がないために触媒充填層の径を自由に設定できることや、圧力容器の内部に断熱材を使用することにより高価な耐熱金属が必要でなくなるという利点が期待できる。

以上の考察を基に、非接触的にガス化可能な炭化水素は極力空筒の反応管でガス化し、一方、非接触的にはガス化困難な残渣分は触媒 T-12 を充填した反応器で接触的にガス化するという、2 つの反応部に機能を分散したシステムを考案した⁴⁾ (Fig.1.1 システム 2)。このシステムによれば、空筒部分（一次リフォーマー）では伝熱的に有利な流速条件で設計を行うことが容易となる。一方、触媒充填反応器（二次リフォーマー）で必要な反応熱は少なくなるために、二次リフォーマー入り口部に空気または酸素を少量導入して部分酸化反応を組み合わせることにより、二次リフォーマーを断熱反応器とすることが可能となり、触媒充填層における流速を抑え、かつ大型化へ対応することが容易となる。酸化剤として酸素や空気を使用する点においては、従来の部分酸化プロセスと同様であるが、一次リフォーマーとの組み合わせと触媒の使用によるガス化温度の低下により、高価な酸素の使用量を半減することが期待できる。本リフォーマーシステムによれば、プラントの大容量化に際しては、一次リフォーマーは基本仕様のチューブを複数本並列に設置したものとし、

各々の生成ガスを一つの集合管にまとめた後、一基の二次リフォーマーに導くシステムとすることが出来る。したがって、大型のプラントに適したシステムと考えられる。

5.2.2. パイロットテストによる基本システムの検討

(1) パイロットプラントの概要

パイロットテストの第一の目的は、新リフォーマーシステム特に一次リフォーマーについて、プロセスの経済性を左右する重要な因子と考えられる S/C と原料油処理能力に影響を及ぼす因子を明らかにするとともに、処理能力と S/C の限界値を把握することである。

新リフォーマーシステムに基づいて建設したパイロットプラントのフローを Fig.5.1 に、一次リフォーマーの概要を Fig.5.2 に示す。一次リフォーマーは内径 70mm、全長約 30m である。原料油は入り口部に取り付けられた二流体ノズルにより、スチームで噴霧される。一次リフォーマーの各ベンド部には温度と圧力の測定およびガスサンプリングのためのノズルが設置されている。一次リフォーマーは炉の中に設置されており、リフォーマーの両側面の炉壁に上下 2 段、各段 2 個計 8 個の都市ガス燃料ウオールバーナーで加熱される。したがって、バーナーの負荷の調節によりリフォーマーチューブの表面温度分布をある程度調節することが可能となっている。リフォーマーチューブの表面温度は、炉壁面に取り付けられた高温放射温度計により監視される。

二次リフォーマーは内側に断熱材を張った耐圧容器からなり、触媒充填部の直径が 400mm の断熱反応器である。パイロットプラントの規模では圧力容器外表面からの放熱の割合が大きく、触媒層温度を維持するためには、断熱反応として計算される空気の量に比べ多量の空気で部分酸化する必要がある。しかし、二次リフォーマーの入り口部に一度に多量の空気を導入すると、入り口部で一挙に部分燃焼が進行し高温となって触媒が熔融する危険がある。また可燃性ガスが部分燃焼する割合が多くなる結果、放熱が小さい工業規模のリフォーマーとガス組成も大きく異なり触媒層におけるガス化反応についての参考データも得難くなる。このため、本パイロットプラントでは、空気を分散して供給できるように二次リフォーマーは DC-101 と DC-102 の 2 段に分けられている。DC-101 にはほぼ断熱反応で必要とされる空気量を供給することにより、コーキングなどの危険性が大きい触媒層入り口部におけるカーボンの析

出の有無や触媒の耐久性について検討が行えるようになっている。DC-102 では DC-102 出口ガス温度を所定の温度に維持するに必要な量の空気を供給し、断熱リフォーマーに近い温度分布とすることにより、ガス化率や残留メタン濃度に着目した触媒性能の検討が行えるようにした。触媒としては、DC-101 にカーボン析出抑止効果の大きい T-12 を、DC-102 には T-12 または残留メタンの低下に有効なニッケルを含む T-48 を充填した。Fig.5.3 に DC-101 を示す。

(2) パイロットプラント運転条件の概要

一次リフォーマーの処理能力を把握するために、一次リフォーマーについては出来る限り広く条件を変えて運転を行った。実験は主として C 重油を原料としておこなわれたが、比較のためアスファルトおよび軽油を原料とする運転も行われた。C 重油についてのおよその運転条件範囲は以下の通りである。なお、一次リフォーマーの性能を検討する実験においては、二次リフォーマー側でカーボンの析出などの変動要因を発生させないために、DC-101 および DC-102 の触媒層入り口付近の温度を十分に高く保ち 1050～1100℃となるように空気流量を調節した。

1) 原料油

主として C 重油を原料として使用したが、比較のためアスファルトおよび軽油も使用した。原料油の性状の一例を Table 5.1 に示す。

2) 反応圧力： 10～18 Kg/cm²G

3) 一次リフォーマーチューブ温度： 950～1075℃ (max.1075℃)

4) 原料油供給速度： 20～80 kg/h

5) プロセススチーム供給速度： 100～550 kg/h

6) 原料油予熱温度： 200～270 °C

7) スチーム予熱温度： 840～950 °C

(3) 運転結果

高 S/C の条件から原料油供給量を徐々に増やしていくと、S/C が約 6 までは一次リフォーマーの差圧やリフォーマーチューブ表面温度などが安定している。この時アトマイザー直下から一次リフォーマー出口までの一次リフォーマー差圧は 0.1 Kg/cm² 以下である。

しかし、S/C を更に低下した状態で維持すると、一次リフォーマー差圧

が $0.1 \sim 0.5 \text{ Kg/cm}^2$ 程度上昇しては復帰するという変動が現れる。この差圧が変動している時にはリフォーマーチューブ表面温度も数十～ 100°C の幅で上下に振れ制御できなくなる。S/C が約 5 以上では運転条件を設定してもすぐには変動が現れず、数十分以上経過してから現れることが多い。しかし、S/C が低くなるにつれて、S/C を設定後変動が現れるまでの時間が短くなる傾向がある。

このような変動状態は、リフォーマーの閉塞やチューブ温度が設計温度を超える危険性があり、工業プラントの運転においては絶対に避けなければならない。S/C を 6 以上とすれば安定に運転出来るが、プロセスの経済性は大幅に低下し、天然ガスやナフサに比べて安い残油を使用する効果が期待できなくなる。従って、このリフォーマー差圧と温度の変動の発生に影響を及ぼす因子を明らかにし、より低い S/C で一次リフォーマーの安定運転が可能となる条件を把握することは、本リフォーマーシステムを確立するための重要課題である。そこで現象を解明するため引き続き一次リフォーマーの運転因子を広く変えて実験を行った。

Fig.5.4 は、各実験の重油およびスチーム供給速度において差圧に変動が現れたか否かを示す。当初は、条件設定後数時間の運転状況が安定であれば変動は現れないものとして、次のより S/C が低い条件の実験に移行した。しかしその後、条件設定から変動現象が現れるまでの時間は、1～2 時間から 1 日程度まで大幅に変わることがあり、発現までの時間については再現性が悪いことが明らかとなったため、以後の確認実験では 100 時間以上の正常運転が行われた場合に「○：変動が現れない」とした。Fig.5.4 の△は差圧の変動は現れなかったが、100 時間の確認を行わずに短時間で次の条件に移行したものである。

リフォーマーの差圧や表面温度に変動が現れるまでの時間や変動幅などについての再現性は悪いが、運転および観察の結果を以下のようにまとめることが出来る。

- 1) 差圧の変動はコイル型一次リフォーマーのアトマイザー下流の第一直管部から第一ベンド後の圧力測定ノズル部までの間で発生する。
- 2) リフォーマー差圧が増大または変動し始めると、ほぼ同時にリフォーマーチューブ表面温度が数分～十分程度の周期で数十～ 100°C の幅で振れる。しかし、温度の変動と差圧の変動は必ずしも同期しない。

- 3) チューブ表面温度が変動しても、第一ベンド部で測定される流体温度には周期的な変動はほとんど現れない。しかし、差圧変動が始まる前に比べ数十℃低下する。
- 4) チューブ表面温度の変動は一本目の直管に現れ、2 本目以降にはほとんど現れない。
- 5) 表面温度が変動している時に炉内を観察すると、一本目の直管に温度のムラが目視されることが多い。特に、アトマイザーの下 1 ～2m の範囲では手のひら大のホットスポットが認められ、このホットスポットがゆれるように動き回ることが多い。
- 6) リフォーマー差圧の変動は、変動幅や変動速度に規則性は認められないが、時間的变化の大まかな特徴を次の三つのパターンに分けることが出来る。(Fig.5.5)

パターン 1 :

S/C 設定後、時間 t_s 経過した時に突然差圧が $0.2 \sim 0.5 \text{ Kg/cm}^2$ 程度まで上昇しては低下するという周期的な変動が現れる。変動の周期は数秒～数十秒と短い。時間 t_s 変動が続くと急に変動がとまりほぼ正常差圧に戻るが、 t_i 後に再び同様の変動が始まる。このような変動と静止を繰り返すにつれて変動の最大差圧と最低差圧が加速度的に大きくなって行く。

最初に変動が現れる時には t_s 、 t_i は数分程度であるが時間とともに t_i は短くなりほぼ連続的に振動するようになる。

パターン 2 :

パターン 1 と異なり、 t_s 後に差圧が徐々に上昇し始め、差圧の振動はほとんど認められない。この場合にも当初は $0.2 \sim 0.5 \text{ Kg/cm}^2$ 程度まで上昇すると一旦ほぼ正常差圧まで復帰し、 t_i 後に再び上昇する。しかし時間が経過するにつれて正常差圧までは復帰しなくなり、加速度的に上昇するようになる。

パターン 3

t_s 後に突然 $0.2 \sim 0.5 \text{ Kg/cm}^2$ 程度上昇するが、その後 t_i 間はほぼ一定値を保ち差圧の変動もほとんど認められず、一見すると差圧計の零点が移動したような状態を示す。この場合にも当初は差圧の増大と回復を繰り返すが、次第に正常差圧まで回復できなくなり、パタ

ーン 1 または 2 の後半と同様に単調に差圧が増加するようになる。

いずれのパターンが現れるケースであっても、S/C が約 5 以上では t_s は数時間ないし数十時間に及ぶことがあるが、S/C を 4 程度に設定すると 2~3 時間以内に差圧が変動し始めることが多い。

- 7) スチームおよび重油の供給速度が大きい場合にはパターン 1 が、供給速度が小さい場合にはパターン 2 または 3 が現れることが多い。
- 8) 差圧の変動や上昇が現れても、重油流量を下げるか、スチーム流量を上げることにより、S/C を 6~7 以上とすると、差圧は正常値に復帰し安定となる。この時、パターン 1 の初期の段階では S/C を高くすると数十秒以内に回復することが多いが、パターン 1 の後期やパターン 2 や 3 の状態からは復帰までに数分を要することが多い。
- 9) リフォーマーチューブ表面温度を高めを保ち、設計温度の 1075℃まで上げるほうが差圧変動が現れにくい。しかし、差圧変動が始まってから温度を上げようとしても温度を一定値に保つことが出来ず、設計温度の範囲内では差圧変動を抑えることは出来ない。

(4) 一次リフォーマーの運転結果に基づく差圧発生機構の考察

Fig.5.4 に示されるように、本パイロットプラントのリフォーマーシステムでは、リフォーマーの差圧や表面温度に変動を生じない安定運転を行うためには、S/C を 5.5 以上とし重油流量は 30kg/h 以上とする必要があることがわかった。S/C を 5.5 以上とすることはプロセスの経済性を著しく低下させることになるため、差圧変動発生の原因を明らかにし、S/C を下げるための条件を把握し対策を講じる必要がある。

リフォーマーにおける差圧発生機構として、一般的にはリフォーマー管壁上へのコーキングによる流路断面積の減少が考えられる。 C_3 より重い炭化水素を原料とする既存の水蒸気改質において、運転条件の設定が不適切であるとリフォーマー管壁にコーキングを生じ、ホットスポットが現れることがある。またエチレン製造用ナフサクラッカーにおいてはクラッカーチューブ内面にコーク層が成長してくるため、分解温度を維持するためにはチューブ表面温度を次第に高くしていく必要があり、またチューブ差圧も次第に大きくなっていくために、数ヶ月に一度はナ

フサの供給を停止してデコーキングを行う必要がある。このようなコーキングは約 800℃以上の温度でスチーミングを行えば、コークは炭酸ガスとなって取り除かれることが知られているが、管壁に成長したコーク層とスチームの反応は遅く、デコーキングに数十時間を要することが多い。

THR 一次リフォーマーにおいては前項で述べたように、正常時には 0.1 Kg/cm² 以下である差圧が 1～2 Kg/cm² まで上昇しても、S/C を 6～7 以上に上げると数分以内にほぼ正常差圧まで回復する。従って、THR リフォーマーで発生する差圧異常は、ナフサクラッカーにおけるコーキングのような堅牢なコーク層の形成によるものではないと考えられる。しかし、容易にスチーミングされるようなごく薄いコーク層を考えた場合には大きな差圧を説明することが出来ない。

ここで、差圧異常が現れない S/C のほぼ下限にある Run 10A-06 の条件を例として差圧について検討を試みる。

Run10A-06 リフォーマー主要条件

スチーム流量： 249 kg/h、 重油流量： 40.3 kg/h
リフォーマー入り口（ノズル下流）圧力： 15.2 Kg/cm²G
No.1 ベンド内流体温度： 960℃

重油はすべて液相で存在するものとし、気液混相流として Friedel の相関式⁵⁾により内径 70mm の平滑な直管における圧力損失を求めてみると 2.3×10^{-5} Kg/cm²/m と非常に小さいことが分かる。重油が全く蒸発しないとしても重油の体積流量は混相流体積流量の 0.05% 以下であるので、混相流であるための圧力損失の増大は無視することが出来る。実際の運転においてもスチームが供給されている時に重油の供給を始めても、重油が供給されたことによるリフォーマー差圧の増加は 0.1 Kg/cm² 以下でありほとんど検知されない。また、差圧が異常となり 2～3 Kg/cm² に達した状態で重油流量を下げて、重油流量の低下に対応する差圧の低下は 0.1～0.2 Kg/cm² 以下であることから、直管の差圧に対する重油流量の影響は小さいと考えられる。

ここで、リフォーマーチューブの 1m の区間がコーキング等により流路が狭くなり、この区間の差圧が 2 Kg/cm² になっているとして、この区間の流路相当径を求めてみる。上記の理由から重油は無視し、スチーム

が単独に流れているものとする。計算⁶⁾の結果、Run 10A-06 の条件で圧力損失が $2 \text{ Kg/cm}^2/\text{m}$ となる平滑管の内径は 10 mm となる。即ち内径 70mm のリフォーマーチューブの内面が 1 m にわたって 30 mm のコーク層で覆われていることになる。

このようなコーク層はスチーミングによるデコーキングに長時間を要すると考えられること、また差圧が短時間の周期で上下に振動したり、ほぼステップ状に変化すること等は考えにくいことから、管壁上にコーク層を形成し流路を狭めることにより差圧が発生するという機構では説明が出来ない。

一次リフォーマーの条件下では残油は気液二相流を構成すると考えられるが、一般に気液二相流においては、各相の物性と流速、流れ方向などによって種々の流動様式を示すことが知られている。重油は蒸発しないものとし、その物性として第 2 章で用いた 225°C の値を使用して、Run 10A-06 の条件で流動様式を求めてみると⁷⁾、Fig.5.6 に X 印で示すように水平管では波状流域に近い成層流域にあり、鉛直管の場合には Churn 流域にある。実験範囲内では、液流量が小さいため S/C や流量を変えても流動様式が大幅に変わる可能性は少ないと考えられる。特に、残油のガス化のために望ましいと考えられる噴霧流域に入ることはないと思われる。

THR 一次リフォーマーにおいて、このような成層流や間欠流を生じる流動条件にあると、アトマイズノズルで分散された残油液滴が一旦合体すると再分散されることはなく、次第に大きな液の塊を形成するようになると思われる。特に、コイル型一次リフォーマーの下部ベンド部では液が滞留し、ベンド後半の上向き流れに変わる部分で液の流動、逆流にともなう圧力変動を生じることが考えられる。

しかし第一ベンド部からのサンプリングにより、S/C が $6\sim 7$ であっても第一ベンド部に達するまでに、重油は $20\sim 40\%$ 程度しかガス化していないと推測されるため、次のような疑問が生じる。

- a) S/C が $6\sim 7$ 以上では差圧変動を生じないが、この場合にもベンド部に液が滞留し、差圧変動を生じるはずである。
- b) 900°C 以上の温度域で液が滞留すれば、液に接する管壁上に、容易にはスチーミングされないコーク層を形成するのではないか。

ここで、差圧変動が現れている時には、コイル型リフォーマーの一本目

の直間部にホットスポットなどの温度むらが生じていることに注目すると、次のような現象を考えることが出来る。

第2章では重油のアトマイズノズルから流出する単一の重油液滴に注目し、Leidenfrost 現象により重油液滴が高温のリフォーマー管壁面からはね返されるために管壁上にコーキングを生じないことを述べた。しかし、実際には原料油は連続的に供給されているため、ノズルからは液滴群からなる噴霧流として流れている。S/C が変わっても噴霧による液滴の径と分布が変わらないと仮定すると、S/C は定義からスチームと原料油の流量比によって決まるため、S/C を小さくするとスチーム中の原料油液滴濃度が大きくなる。即ち、噴霧流の中の一個の液滴に着目すれば、その粒子の前後左右にある液滴との距離は S/C が低いほど短くなる。

S/C が十分に高い場合には液滴同士が接触する機会が小さいため、液滴が合体して大きくなることはない。したがって、リフォーマーベンド部等で流れ方向が変わり液滴が管壁に接近しても、一次リフォーマー管壁温度が十分に高ければ液滴は壁面からはね返されるため、分離流となる流量条件にもかかわらず分散状態を保って流れていくことが出来ると考えられる。

一方、S/C が低い噴霧流では、リフォーマー表面で Leidenfrost 現象によりはね返された液滴同士またははね返された液滴と後続の液滴が接触する機会が多くなるため、リフォーマー内壁の近傍で液滴が合体し、液膜を形成してしまうことが考えられる。透明な管の中で水を空気で行きに噴霧すると管内壁に水膜を形成する様子が観察されるが、これと同様に重油からなる液膜が形成されると、液膜からは下方に重油が流れ落ちるが、噴霧流からは重油が補給されるために膜が存在しつづける。噴霧流には微小な変動があると考えられるため、この変動に対応して液膜が内壁上の周方向や上下方向に動いたり、消滅することが考えられる。実験条件下では液膜と管壁の間には重油から発生した炭化水素と水素からなるガスが存在する膜沸騰状態にあると考えられるため、重油が管壁表面に安定に接触することがなく、従って、管壁温度が高いにもかかわらず管壁上にコーク層を形成することがないと思われる。

リフォーマーチューブにホットスポットが認められたが、液膜の一部がリフォーマーチューブに触れることにより、管壁上に薄いコーク膜が形成されてホットスポットの原因となるが、短時間に生成した薄い膜であ

るために液膜が移動すれば直ちにスチーミングされることが考えられる。または、液膜の管壁側の面からは炭化水素が分解・蒸発していくため、液膜が形成された初期には反応・蒸発熱のため管壁温度が低下するが、液膜内の混合が遅いために管壁側に反応速度が遅くなった残渣の皮膜が形成され、吸熱速度が低下し管壁温度が上昇してくるというモデルも考えられるが、このホットスポット発生機構に関する更なる考察は現状では困難である。

低 S/C 条件で一旦液膜が形成されると、液膜から流れ落ちる液は、噴霧された液滴に比べはるかに大きな液塊か紐状になって流れ落ちるものと考えられる。このような大きな液滴では、第 2 章の液滴の伝熱モデルからも推察されるように、比表面積の低下と対流伝熱係数の低下により反応・蒸発熱の供給速度が著しく低下するために、S/C が高い時すなわち微粒化状態で流れる場合に比べ重油の温度とガス化率が低い状態でリフォーマー下部のベンドに達し分離流を形成して滞留するものと思われる。

差圧などの変動が現れている時にベンド部の流体温度が低くなる現象は、この温度とガス化率の低い残渣分がベンド部に滞留することによるものと思われる。なお、ベンド部も膜沸騰条件にあるために、残渣分が滞留しているにもかかわらず、ベンドの管壁上に強固なコーク層は形成されないものと思われる。

以上の考察を踏まえて、パイロット設備で対応できる範囲で補足試験を行い次のような結果およびシステム改良に向けた知見が得られた。

- 1) 一般に、リフォーマーに気相で原料を供給する従来法の水蒸気改質においては、不適切な運転条件の設定によりカーボンが析出し、リフォーマーの差圧が徐々に上昇することがあっても、差圧が激しく上下することはない。またコイル型 THR リフォーマーと類似の構造をもつナフサクラッカーにおいても、差圧の上下の変動は見られない。

THR リフォーマーにおける差圧変動が、残油の使用すなわち原料系が気液混相系であることに起因するのであれば、原料油をより残渣の多いアスファルトに変えると差圧などの変動はより激しくなるとと思われる。原料油をアスファルトに変えて短時間の運転を行った

結果、アスファルト約 50 kg/h、スチーム 250 kg/h (S/C 約 4) で約 2 時間の間大きな変動は現れず、重油を原料とする場合よりも差圧やチューブ表面温度の異常が現れにくい傾向を示した。

- 2) 原料油として残渣を含まない軽油を使用し、重油の場合と同様に約 250℃に予熱して液相でアトマイズノズルに供給しスチームで噴霧した。軽油は残渣を含まない常圧の留分であるため、リフォーマーの温度条件下ではスチーム中にはほぼ完全に蒸発する。従って第 2 章の液滴の伝熱・蒸発モデルから推測されるように、軽油が 100 μ m 程度の液滴に噴霧されていれば、THR リフォーマーにおいても第一ベンド部に達するまでに大部分の軽油は蒸発し、リフォーマー差圧の変動を生じないと考えられる。実験の結果、軽油 30 kg/h、スチーム 300 kg/h (S/C 約 7.7) においても差圧とチューブ表面温度に変動が現れ、重油の場合よりも高い S/C が必要であることが分かった。この結果は以下のような機構で説明できると思われる。

第 2 章の液滴への伝熱検討結果から推察されるように、アトマイズノズルからリフォーマー管壁に達する間では軽油の蒸発はあまり進行しないため、リフォーマー管壁で液膜を形成する可能性がある。また、液滴からの蒸発がかなり進んでも残油のようなコーク化が進みにくいため流動性が大きく、残油の場合よりも附着や合体を起こしやすいと思われる。合体を生じると比表面積の低下により伝熱および蒸発速度は更に低下し、完全に蒸発する前に第一ベンドに達し分離流を形成する。

- 3) 約 5.5 という高い S/C は噴霧された原料油の液滴濃度を抑えるために必要であると考え、スチームは反応原料の一部としてよりも流動媒体として重要であると考えられる。重油流量 40kg/h に対し、スチーム 245 kg/h とともに窒素 50 Nm³/h を供給したところ、表面温度に 10℃程度の変動が現れたが、差圧は 8 時間安定していた。重油とスチームは上記流量のまま窒素を加えずに運転すると、約 5 時間目より温度と差圧の変動が大きくなり差圧が上昇した。この結果から、スチームは流動媒体として液滴濃度を希釈する効果を持つと考えられる。
- 4) 重油 40 kg/h の条件で、スチーム 250 kg/h に空気 20 Nm³/h を混合して供給した。重油はノズルで噴霧された直後に部分酸化されるようであり、リフォーマーの入り口側すなわちアトマイザーに近

い部分のバーナーを絞ってもチューブ表面温度を容易に 1075℃に維持できるようになった。本条件では差圧、チューブ表面温度ともに安定しており、105 時間にわたり異常なく運転が行われた。空気供給の効果は、噴霧直後の液滴のガス化を促進し液滴の付着性をなくすことと、窒素と同様の流動媒体としての作用にあると考えられる。

- 5) コイル型リフォーマーチューブの内径を小さくして 35mm とし、チューブ内の流体線速度を上げる試みを行った。チューブの長さ、形状は前述の内径 70mm のものと同一である。試験の結果、差圧とチューブ表面温度の異常は S/C 約 6 でも現れるため、安定な運転を行うためには S/C を約 8 まで上げる必要があり、内径が大きなリフォーマーよりも高い S/C が必要となった。しかし、変動はパターン 1 を示すことが多くなった。流速の増加により、流動様式はベンド部においても環状流に近づいていると考えられるが、第 2 章の液滴の伝熱・ガス化モデルから推察されるように、内径が小さくなったためにノズルからの噴霧流が十分に広がる前に壁面に到達してしまうことと、壁面に達するまでに液滴が伝熱を受けてガス化する時間が短くなる結果、リフォーマー内壁で合体し液膜となる重油が多くなったことが不安定化の原因と考えられる。
- 6) 内径 30mm の一次リフォーマーの第二ベンドおよび第四ベンドのサンプリングおよび温度測定用ノズル (Fig.5.2 の N-2 および N-4) を利用して、ベンド部からも少量のスチームとともに原料油を吹き込む多段供給 (Fig.1.1 のシステム 3) 試験を行った。その結果リフォーマー入り口から重油 32.7 kg/h、スチーム 390 kg/h、N-2 より重油 29 kg/h、スチーム 10 kg/h、N-4 より重油 18.6 kg/h、スチーム 10 kg/h、合計で重油 80.3 kg/h、スチーム 410 kg/h、S/C 約 4 の原料供給条件で、安定に 100 時間の運転が可能であることが分かった。この試験の結果からも、反応上は S/C 4 以上のスチームは必要ではなく、液滴の輸送および希釈媒体として高い S/C のスチームが求められていると考えられる。すなわち、上段で供給された原料油がスチーム中でガス化し残渣液滴が少なくなってくると、新たに原料油を追加供給してもスチーム中の液滴濃度が一定レベル以下であれば異常を生じることはないと思われる。また、上段で供給された原料油から生成したガスは、後段において液滴の流動およ

び希釈媒体としての効果を示すものと考えられる。

- 7) 差圧は上下振動を示しつつ徐々に上昇するが、 $1\sim 2\text{ Kg/cm}^2$ の差圧に達しても S/C を上げるなど条件を緩和すると数十秒から数分で容易に回復する。このような差圧の発生については、分離流によりベンド部に残渣分が滞留することのみでは説明できない。現状では差圧発生に関する直接的なデータや情報が少なくモデル的に説明することは出来ないが、液滞留部において、管壁表面に薄いコーク層を生成したり、またはコーク前駆体の層を形成し、滞留液体の移動とあいまって差圧の異常を示すのではないかとと思われる。例えば、先に述べた Run10A-06 の条件で、ベンド部に溜まった重油残渣が瞬間的に長さ 16cm(静止時に液がベンド部をほぼ満たす量)の液柱となって流路をふさぎ、上流からのスチームによって加速され押し流されるというモデルについて計算すると、約 300ms 後に約 0.4 kg/cm^2 の差圧を示すことになり、差圧発生機構の一部として考え得るモデルであろう。今後、本差圧発生機構を解明するためには、高温高圧下での実験・観察手法を開発し、更なるデータの収集と解析を行う必要がある。

5.3. 新リフォーマーシステムの実証試験

前節で述べたように、パイロットテストで一次リフォーマーに多段供給システムを採用することにより S/C は約 4 まで低下できることが示されたが、同時に、一次リフォーマーの運転安定性に対するスケールの影響が大きいことも明らかとなった。

THR プロセスの一次リフォーマーは、基本仕様のチューブをプラントの能力に応じて必要な本数だけ並列に設置する設計となるため、単位となるリフォーマーチューブ一本の基本仕様を決定し性能を把握する必要がある。また、残油のガス化においては、残油中の硫黄、窒素、バナジウム、ニッケルの化合物やガス化によって生成するナフタリンなどが精製工程で障害となる可能性があるため、ガス化工程からガスの精製や排水の処理までを含む一連の工程についての実証が望まれる。

そこで、工業プラント規模の一次リフォーマーチューブ一本と関連するガス精製工程を有する水素製造実証プラントを建設し THR プロセスの性能確認を行った。

5.3.1. 実証試験プラント

実証プラントのブロックフローダイアグラムを Fig.5.7 に示す。二次リフォーマーでは一次リフォーマーの生成ガスに空気または酸素を加えて二次改質が行われる。二次改質ガスに同伴されるスート状カーボンを除かれたガスは CO 転化器に導かれ、Co/Mo 系触媒により一酸化炭素は炭酸ガスに転化される。転化されたガスは水を除かれた後、酸性ガスの吸収分離工程を経てまたは直接に水素精製工程の圧縮機に送られ、PSA (Pressure Swing Adsorption) システムにより純度 99.9%以上の製品水素に精製される。

二次改質ガスから分離されたスート状カーボンは原料残油に混合してリサイクルすることが出来る。酸性ガス分離工程で分離された硫化水素は硫黄回収工程に送られ、硫黄分は固体硫黄として回収される。PSA システムのパージガスは一次リフォーマーの燃料として利用される。

一次リフォーマーチューブは KHR35C 製であり、内径 70mm である。内径はパイロットプラントのリフォーマーと同一であるが、原料油およびスチームの供給量を数倍として管内の流速を約 80m/s 程度に上げるにより、対流伝熱の促進を図るとともに気液系流動様式を環状流領域に近づけるように考慮されたものである。Fig.5.8 に示されるように直管部の長さは 10m であり、直間部全長が 80m と 60m の 2 基を製作した。図に示されているものは 80m のチューブであり、原料油の供給は入り口部 A の他に、B,C,D の計 4 個所で行うことが出来る。ノズル D 以降の直管 2 本分の加熱室は前半の 6 本分と炉内で仕切られており、温度コントロールが容易な炉構造とした。ただし、全長 60m のチューブの場合には、ノズル D を含む後半の 2 本がなく、直接出口トランスファーラインに接続される。

二次リフォーマーは Fig.5.9 に示される構造の断熱リフォーマーであり、触媒として上部には T-12 を、下部にはメタンのリフォーミングを促進するために T-48 を充填した。約 1200℃のガス化温度に耐えるように反応器内壁はキャストブルにより内張りされている。酸化剤として酸素を使用すると酸素バーナーの先端が高温になり焼損する恐れがあるため、酸素バーナー先端部は水冷構造となっている。

5.3.2. 結果および考察

(1) 運転結果

原料油には Table 5.2 に示される性状のアスファルトを使用した。本実証プラントにおいても、S/C が低すぎたりリフォーマーチューブ温度が低い場合には、前節で述べたような、差圧の変動や上昇が現れた。しかしパイロットテストに比べて、より低い S/C においても差圧の変動が現れにくい傾向を示した。これは、実証プラントのリフォーマーの内径はパイロットプラントの大径リフォーマーと同一であるが、スチーム流量が実証プラントでは数倍となっているため管内流速が早く、気液系の流動様式が環状流となったためではないかと考えられる。リフォーマー温度分布と原料油多段供給分配比率の最適化により、合計の S/C は約 3 とメタンの水蒸気改質における工業運転上の下限に近い値まで低下できることが明らかとなった。しかし、一次リフォーマーにおけるガス化率は 30～40%程度とパイロットテストの結果から予測していた値より低く、またリフォーマーチューブの長さを 80m としても大幅な向上は期待できないことが分かった。一次リフォーマーのガス化率が、パイロットテスト等の結果から期待された値より低くなった理由は明らかでないが、主として原料油の違いによるものと思われる。特に、原料油中の残留炭素分（CCR）の影響が大きいものと考えられる。パイロットテストで使用した重油の残留炭素は約 9%であったが、実証試験で使用したアスファルトの残留炭素は約 22%である。一般にコーカーなどにおける残油の熱分解操作においては、残留炭素の量がピッチやコークなど熱分解残渣の量との相関が高いことが知られている。THR 一次リフォーマーの温度は、一般的な熱分解プロセスの分解温度に比べて 300～400℃高いが、ガス化率を左右する分解残渣に注目すれば一次リフォーマーでの反応は熱分解が主体であり残留炭素の多い原料油では分解残渣が多くなる、すなわちガス化率が低くなると思われる。分解残渣とスチームとの非接触反応は遅いために、60m と 80m のリフォーマーにおいてガス化率の差が認められなかったものと考えられる。この分解残渣は二次リフォーマーでガス化されることになるが、約 1000℃で分解残渣とスチームとの反応を速やかに進めることが触媒 T-12 の大きな特長であると思われる。

60m のリフォーマーチューブを使用した場合の、一次および二次リフォーマーの運転結果の代表例を Table 5.3 に示す。Run No.109 は二次リフォーマー出口ガスから回収された未反応カーボン（供給アスファルト中の炭素に対して約 1%）を全量リサイクルし原料アスファルトに

混合して約 17 日間運転されたものである。従って、リサイクルにより原料油中の炭素は全量が完全にガス化されたと考えられる。

(2) 実証プラントにおける重金属の挙動

本実証試験においても、原料油中の重金属分の触媒への蓄積について検討を試みたが、触媒層が T-12 とニッケルを含む T-48 の 2 層充填であったため、T-48 のニッケル担持量のばらつきや分析精度の問題から原料油中のニッケルの挙動についてのデータは得られなかった。

Table5.3 に示される運転に使用された触媒は、延べ約 4 ヶ月使用されたが、この間の総通油量は 930 トンであった。使用後、触媒層入り口部の T-12 には約 7 % のバナジウムが含まれていたが、約 400mm 下の T-12 充填層の最下部（出口側）では 2.2 % でありいずれの部分においても触媒の溶融や収縮は認められなかった。触媒層全体では、供給されたアスファルト中のバナジウムの 32.7 % が触媒に捕捉されていた。

未反応のプロセスチーム凝縮水とともに系外に排出される未反応カーボン（スート）中のバナジウム、ニッケルの分析値を Table5.4 に示す。

このカーボン中のニッケルについては触媒 T-48 やプラント材料中のニッケルに由来するものが含まれている可能性があるが、原料油中のバナジウムおよびニッケルの濃度に比べると数倍に濃縮されている。

先に述べたように、スート状カーボンは主として原料アスファルト中の残留炭素に由来すると思われ、また原料油中のバナジウム、ニッケルは大部分が残留炭素に濃縮されると考えられる¹⁾。バナジウム、ニッケルがすべて残留炭素中に存在すると仮定すると、各々の残留炭素中の濃度は 863ppm (V) および 274ppm (Ni) となる。したがって、未反応カーボン量は残留炭素の約 20 分の 1 になっているが、未反応カーボン中のバナジウムは約 1.5 倍、ニッケルが約 3 倍程度に濃縮されているに過ぎない。これらのことから、一次リフォーマーの分解残渣が二次リフォーマーでガス化される過程では、原料油中のバナジウムやニッケルは残渣側に濃縮されるよりも、ガス化される炭素量にほぼ比例して触媒または気相へ移行していくものと考えられる。

Table 5.5 に Run No.100 に対応するバナジウムの収支を示す。未反応カーボン（スート）および凝縮水を含むプロセス排水については Run No.100 におけるサンプルの分析値を使用しているが、触媒による回収率としては上に述べた本触媒充填についての総通油量と触媒への総蓄積

量から求めた平均回収率を用いた。本結果では原料中のバナジウムの約 60%は捕捉されていないことになる。主な理由としては、触媒中の濃度の把握が不十分であることが考えられる。先に述べたように触媒層の入り口から出口にかけてバナジウム濃度が変化しているが、半径方向にも分布があり、触媒サンプル数が不十分であったと思われる。また、二次リフォーマー内および出口部の断熱材表面にバナジウムを含むアッシュ状の溶着が認められるが、この未回収分も大きいと考えられる。原料油中の重金属の影響については、さらに長期にわたる運転により定量性の向上を図って確認する必要がある。

しかし、延べ約 4 ヶ月の運転とその後の系内の観察において、触媒の性能その他に対する原料油中の重金属の影響が認められなかったこと、および第 4 章で述べた基礎試験の結果から、本システムと運転条件で約 1 年程度の連続運転は可能であると思われる。

5.4. プロセス経済性の検討

実証試験の結果をもとに、多段供給一次リフォーマーを採用する THR プロセスの経済性について、水素製造を例として既存のプロセスとの比較を行った。

Fig. 5.10 に、炭化水素を原料とする代表的な水素製造プロセスと、THR プロセスの位置づけを示す。プロセスの構成は、原料、ガス化方法、分離精製方法および目的製品水素の純度などによって種々の組み合わせがあるが、この中から既存プロセスの例としてナフサの水蒸気改質法と残油の部分酸化法を選び、THR プロセスの比較対象とした。

THR プロセスについては、二次リフォーマーの酸化剤として、空気を使用するケースと酸素を用いるケースをとりあげ、水素精製には PSA を採用しそのパージガスは一次リフォーマーの燃料の一部とした。

Figs. 5.11～5.14 に各プロセスのブロックフローを示す。THR プロセスおよび部分酸化プロセスの原料油は、実証試験で用いたものと同様のアスファルト（減圧残油）とした。各プラントの規模を製品水素 77,320 Nm³/h とする時の原単位を Table 5.6 に示す。

THR プロセスの基本仕様を Table 5.7 に示す。一次リフォーマーは実証試験のリフォーマーチューブと同一のものを並列に必要な本数ならべることとし、二次リフォーマーの触媒量は、触媒充填容積当たり原料通油量を実証試験と同一として求めた。

基本仕様に基づいて推算された概略の建設費を Table 5.8 に示す。部分酸化プロセスとナフサ水蒸気改質プロセスについては建設実績値を参考に推算した。この建設費と Table 5.9 に示される経済性検討の前提条件のもとに、水素の製造単価を求めた。

本経済性の検討においては残油ガス化プロセスとナフサのガス化プロセスの比較となるため、経済性の相対的な優劣は原料油の単価をどのように設定するかによって左右される。一般に石油系原料油の単価は原油の需給事情のみならず個々の石油製品の需給バランスなど複雑な要因によって決められ、また現状ではアスファルトは原料油として市場に出されることがほとんどないため、ナフサと残油の単価を単純に設定することが難しい。

Table 5.10 には一例として原料残油が 2 円/1,000kcal、ナフサが 3 円/1,000kcal である時の水素製造コストを示したが、Fig. 5.15 では原料油単価を変数として示した。

残油のガス化プロセスでは、部分酸化法は多量の酸素を必要とするため建設費と直接運転費共に THR 法より高くなる。

THR 法で二次リフォーマーの酸化剤に空気を使用した場合には、PSA オフガスに多量の窒素が含まれるため発熱量が低下し、一次リフォーマーの燃料に適さなくなる。このため、本検討のシステムでは、酸性ガス除去工程で硫化水素とともに炭酸ガスを吸収除去した後、PSA システムに供給している。一方、酸化剤として酸素を使用する場合には、酸性ガス除去工程では硫化水素のみを選択的に分離するシステムとしている。酸化剤として空気を使用するケースでは酸素のケースに比べて、この吸収液の再生に使われる熱の増大により外販可能なスチームが減少し直接運転費が増大する結果となる。また、二次リフォーマー生成ガスに多量の窒素が含まれる結果、下流の機器が大きくなり、間接運転費の上昇による経済性悪化の原因となっている。

ナフサの水蒸気改質法と THR 法酸素ケースと比較した場合、原料ナフサに対して原料残油が概略 1 円/1000 kcal 以上安い場合には、THR 法が有利となる。

本検討においては、THR プロセスについて最適化検討を行なっておらず、また、部分酸化法についても PSA が組み込まれたシステムが採用される例もある。しかし、本経済性の検討結果は、各ガス化プロセスの特徴を十分に反映しているものと思われる。

5.5. 結論

残油の水蒸気改質に管型リフォーマーを使用すると、大きな圧力損失によってリフォーマーの能力が抑えられるというプロセス工業化上の問題に対し、残油の反応特性をふまえて空筒の一次リフォーマーと部分酸化型二次リフォーマーからなる新しいリフォーマーシステムを提案しパイロットテストを行った。原料油を一段で供給するシステムでは期待したような低 S/C における安定運転は出来なかったが、探索試験と考察に基づき多段供給システムが考案され、パイロットプラントでその効果が確認された。

工業プラントの基本仕様を決定するために多段供給システムを採用した新型リフォーマーについて実証試験を行い、軽質炭化水素を原料とする従来法の水蒸気改質と同レベルの 2.9 という低い S/C で安定に連続運転できることが確認された。また、残油中のバナジウムやニッケルは触媒 T-12 や T-48 に蓄積するが、数ヶ月の運転では問題を生じないことが確認された。

実証試験プラントと同一の一次リフォーマーチューブを基本単位として、残油から水素を製造するプラントの経済性を検討した結果、二次リフォーマーに酸素を使用する THR プロセスは既存の残油部分酸化プロセスに比べて有利であり、ナフサの水蒸気改質と比べた場合にも、残油価格がナフサより 1 円/1000 kcal 以上低い場合には THR 法が有利となることが示された。

一般にガス化工程は工場の基幹的工程であるため、高い信頼性が求められる。今後さらに、THR プロセスの工業規模プラントにおける長期実証運転を通じて、残油中の重金属成分の収支把握と触媒の耐久性確認、およびより最適なプロセスシステムとプロセス条件を把握していくことが必要である。

Table 5.1 原料油の性状

	単位	軽油	C 重油 (30 号)	アスファルト
比重 (15/4℃)	[-]	0.829	0.944	1.029(25℃)
粘度 (50℃)	[cst]	2.40	67.3	-
軟化点	[℃]	-	-	46
残留炭素	[wt.%]	0.01	9.08	15.8
IBP	[℃]	206	-	-
EP	[℃]	350	-	-
C	[wt.%]	85.83	85.67	84.64
H	[wt.%]	14.01	11.76	10.69
S	[wt.%]	0.16	2.36	4.27
N	[wt.ppm]	42	2100	4000
V	[wt.ppm]	-	62.5	153
Ni	[wt.ppm]	-	21.7	49.5

Table 5.2 原料アスファルトの分析値

比 重	(25℃/25℃)	1.02
総発熱量	(kcal/kg)	10177
残留炭素	(wt.%)	21.9

元素分析値

C	(wt.%)	84.8
H	(wt.%)	10.15
S	(wt.%)	4.51
N	(wt.%)	0.53
V	(wt.ppm)	189
Ni	(wt.ppm)	60

Table. 5.3 リフォーマーの運転結果例

一次リフォーマー長さ : 60m		原料油 : アスファルト		
Run No.		75	100	109
一次リフォーマー				
原料油予熱温度 (°C)		290	293	293
原料油供給量 (kg/h)		535	656	675
(ノズル A)		(217)	(298)	(302)
(ノズル B)		(159)	(200)	(214)
(ノズル C)		(159)	(158)	(159)
スチーム予熱温度 (°C)		877	890	890
スチーム供給量 (kg/h)		2545	2511	2495
S/C (mol/atom)		3.7	3.0	2.9
出口ガス温度 (°C)		970	977	979
出口ガス圧力 (kg/cm ² G)		15.0	14.9	14.9
出口ガス組成 (vol.%)				
H ₂		47.5	45.5	46.1
CO		13.9	11.4	11.3
CO ₂		4.0	2.8	3.7
CH ₄		28.0	32.1	34.1
C ₂₊		6.5	5.2	4.8
一次リフォーマー出口ガス化率 (%)		42.5	28.2	31.9
二次リフォーマー				
触媒充填比 T-12:T-48		1:4	1:4	1:4
酸化剤		空気	酸素	酸素
酸化剤流量 (Nm ³ /h)		1220	266	296
触媒層出口ガス温度 (°C)		981	977	995
触媒層出口ガス圧力 (kg/cm ² G)		14.6	-	-
出口ガス流量 (Dry : Nm ³ /h)		3170	2741	2829
出口ガス組成 (vol.%)				
H ₂		41.9	60.8	61.0
CO		10.6	17.5	16.5
CO ₂		15.3	19.4	20.5
CH ₄		0.7	1.1	0.8
N ₂		31.4	1.3	1.2
二次リフォーマー出口ガス化率 (%)		99.0	99.1	98.9
カーボンリサイクル		無し	無し	100%

Table 5.4 未反応カーボン中のバナジウムおよびニッケル

(Run No. 100)

バナジウム (wt.ppm) : 1240
ニッケル (wt.ppm) : 914

Table 5.5 バナジウムの収支

(Run No. 100)

原料油供給量	[kg/h]	656
原料油中のバナジウム濃度	[wt.ppm]	189
原料油中のバナジウム	[kg/h]	0.124
未反応カーボン量	[kg/h]	1.1
カーボン中のバナジウム濃度	[wt.ppm]	1240
カーボン中のバナジウム	[kg/h]	0.0014
カーボンによるバナジウム回収率	[wt.%]	1.1
プロセス排水量	[kg/h]	2000
排水中のバナジウム濃度	[wt.ppm]	2.17
排水中のバナジウム量	[kg/h]	0.00434
排水によるバナジウム回収率	[wt.%]	3.5
触媒によるバナジウム回収率	[wt.%]	32.7
カーボンによるバナジウム回収率	[wt.%]	1.1
排水によるバナジウム回収率	[wt.%]	3.5
バナジウム回収率 合計	[wt.%]	37.5

Table 5.6 水素プラント原単位

		残油 THR 法		残油 部分酸化法	ナフサ 水蒸気改質法
		酸化剤：空気	酸化剤：酸素		
原料油	($10^6 \text{kcal}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	3.505	3.649	3.545	3.161
燃料ガス	($10^6 \text{kcal}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	0.387	0.200	-	0.765
燃料油 (熱効率 90%)	($10^6 \text{kcal}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	0.325	0.333	0.839	-
未反応カーボン (残油評価)	($10^6 \text{kcal}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	-0.025	-0.020	-0.091	-
電力消費量	($\text{kWh}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	23.2	10.1	46.7	17.2
冷却水 ($\Delta T = 10^\circ \text{C}$)	($\text{t}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	95.5	46.8	104.3	10.9
ボイラー給水	($\text{t}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	1.79	1.75	1.24	1.06
蒸気クレジット					
100, 27 $\text{kg}/\text{cm}^2 \text{G}$ 蒸気	($\text{t}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	0.159	0.159	-	0.418
14 $\text{kg}/\text{cm}^2 \text{G}$ 蒸気	($\text{t}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	-	0.113	-	-
3.5, 2 $\text{kg}/\text{cm}^2 \text{G}$ 蒸気	($\text{t}/10^3 \text{Nm}^3 \cdot \text{H}_2$)	-	0.126	-	0.306

Table 5.7 THR プロセスの基本仕様

	CASE-1	CASE-2
二次リフォーマー酸化剤	空気	酸素
対応するブロックフロー	Fig. 5.6	Fig. 5.7
原料処理量 (kg/h)	28,500	28,200
S/C (mol- steam / atom-carbon)	3.0	3.0
一次リフォーマー		
炉型式	テラスウォール型	
チューブ一本当り通油量 (kg/h)	670	
内径／外径 x 長さ (mm)	70/100 x 60,000	
設計温度 (°C)	1030	
設計圧力 (kg/cm ² G)	20	
チューブ材質	M36X 相当	
原料油供給温度 (°C)	300	
スチーム供給温度 (°C)	900	
出口流体温度 (°C)	980	
出口圧力 (kg/cm ² G)	17.0	
カーボンガス化率 (%)	40.0	
二次リフォーマー		
酸化剤	空気	酸素
触媒総量 (m ³)	42.6	42.1
充填比率 (T-12/T-48)	1/4	1/4
出口流体温度 (°C)	1,000	980
出口圧力 (kg/cm ² G)	15.8	15.8
カーボンガス化率 (%)	99.0	99.0

Table 5.8 プラント建設費
(プラント能力 77,320 Nm³·H₂/h)

	日本国内建設費 (億円)
THR プロセス (酸化剤：空気)	151
THR プロセス (酸化剤：酸素)	142
残油部分酸化プロセス	170
ナフサ水蒸気改質プロセス	73

建設費には、冷却水システム、ボイラー、硫黄回収設備、計装空気システム、排水処理システム、ライセンスフィーおよび設計費を含む。

Table 5.9 経済性検討の前提条件

水素製造能力	77,320 Nm ³ /h
年間稼働時間	8,000 時間
固定費算出条件	
償却費	10 年間固定額法
金 利	建設費の 5%
補修費	建設費の 3%
税・保険	建設費の 3%
人件費	1,000 万円／年／人 x 40 人
変動費算出条件	
電 力	15 円／kWh
冷却水	4 円／t
ボイラー用水	100 円／t
スチーム (外販用)	
100, 27 kg/cm ² G	4,000 円／t
14 kg/cm ² G	3,000 円／t
3.5, 2 kg/cm ² G	2,000 円／t
原・燃料価格差	
燃料価格－残油価格	1 円／1,000 kcal

Table 5.10 水素製造コスト計算例

(単位：円／1,000 Nm³/h H₂)

	残油	THR 法	残油	ナフサ
	酸化剤：空気	酸化剤：酸素	部分酸化法	水蒸気改質法
直接運転費				
原燃料費	9,102	8,497	9,352	11,778
用役費	909	514	2,390	526
スチーム販売費	▲636	▲1,227	0	▲2,284
小 計	9,375	7,784	11,742	10,020
間接運転費				
償却費	2,441	2,296	2,748	1,180
金 利	1,221	1,148	1,374	590
補修費	732	689	824	354
税・保険	732	689	824	354
人件費	647	647	647	647
小 計	5,773	5,469	6,417	3,125
水素製造単価	15,148	13,253	18,159	13,145

(残油単価：2円／1000 kcal、ナフサ単価：3円／1000 kcal)

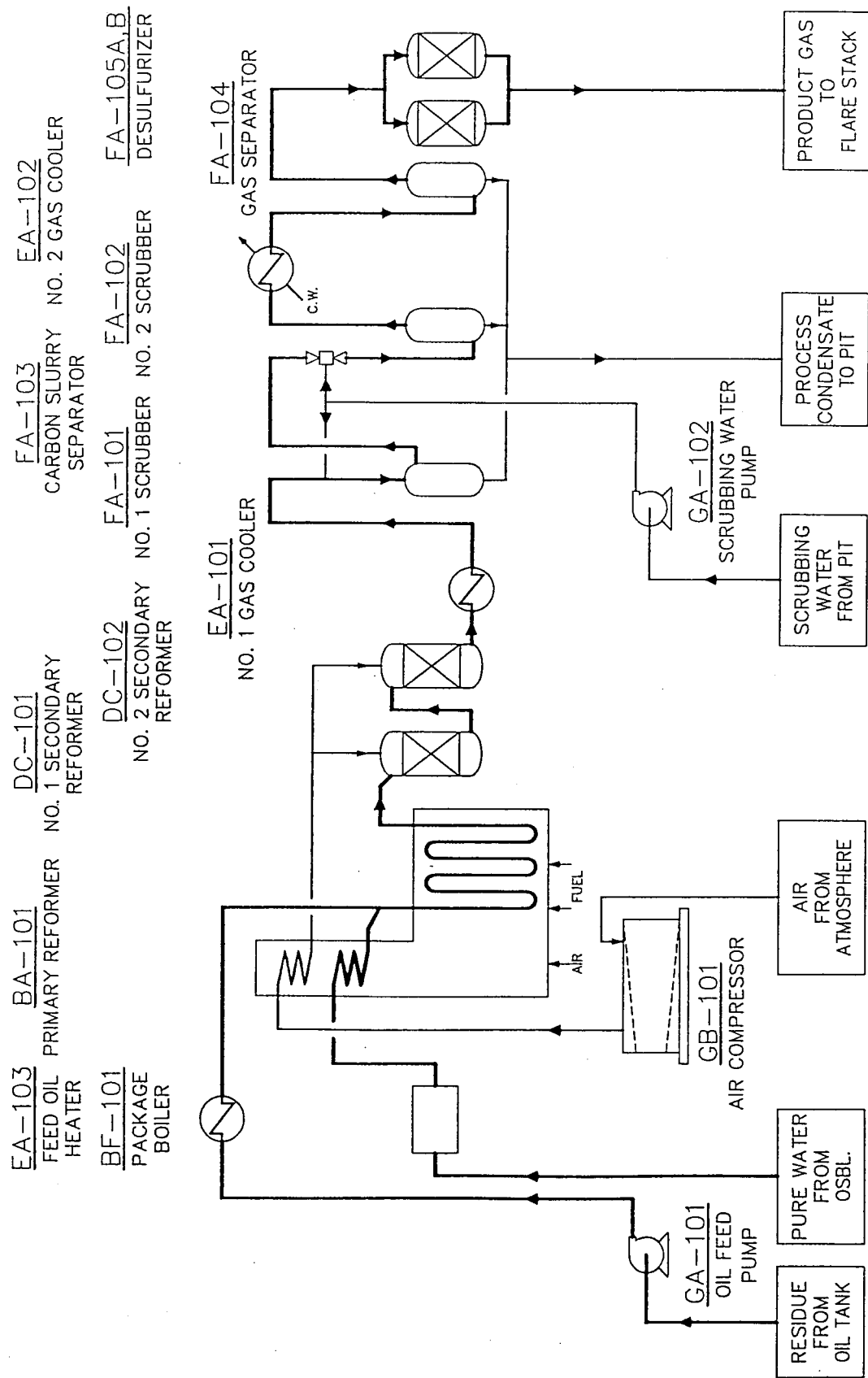


Fig. 5.1 新リフォーマーパイロットプラントプロセスフロー

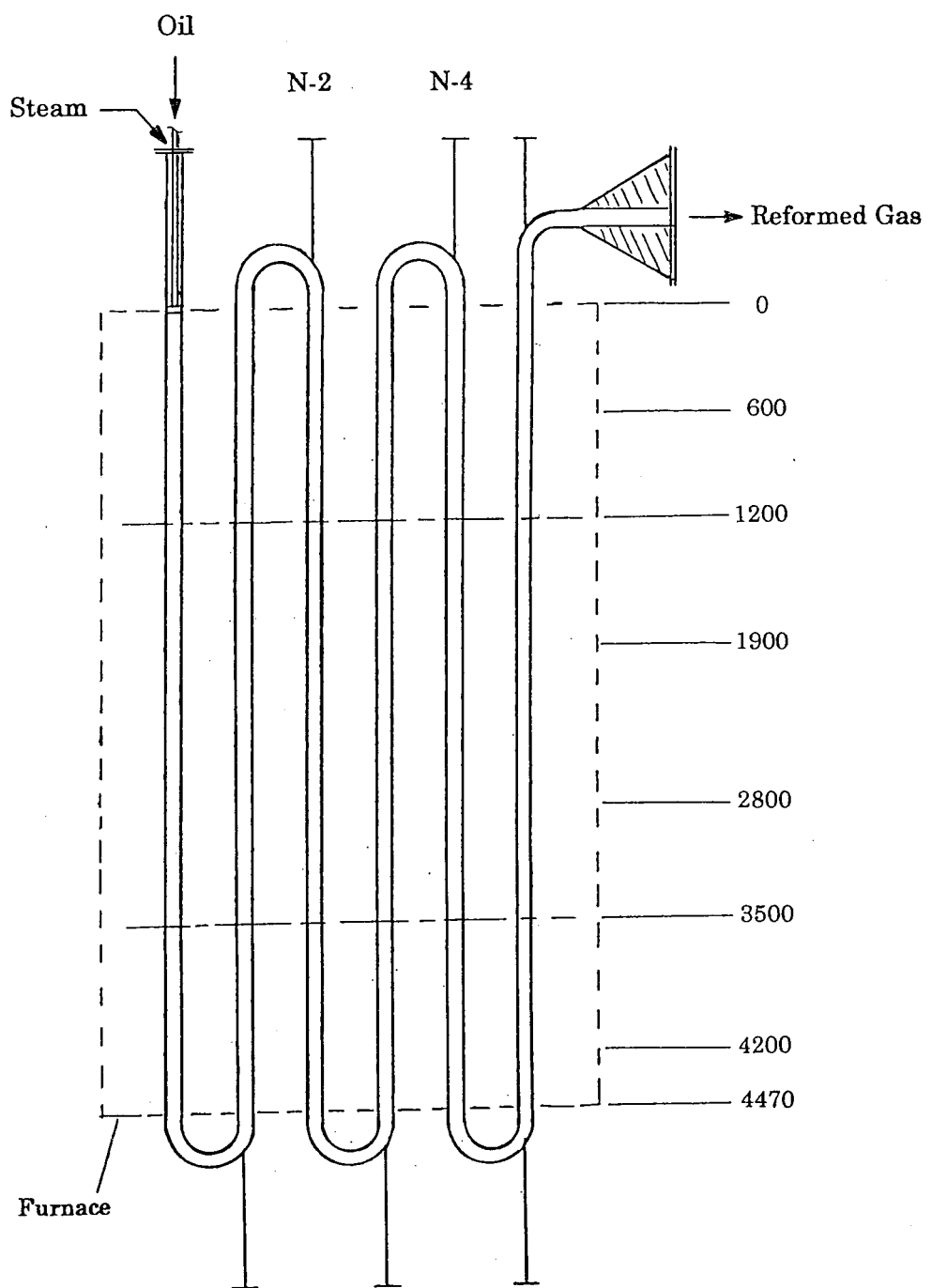


Fig. 5.2 パイロットプラント一次リフォーマー

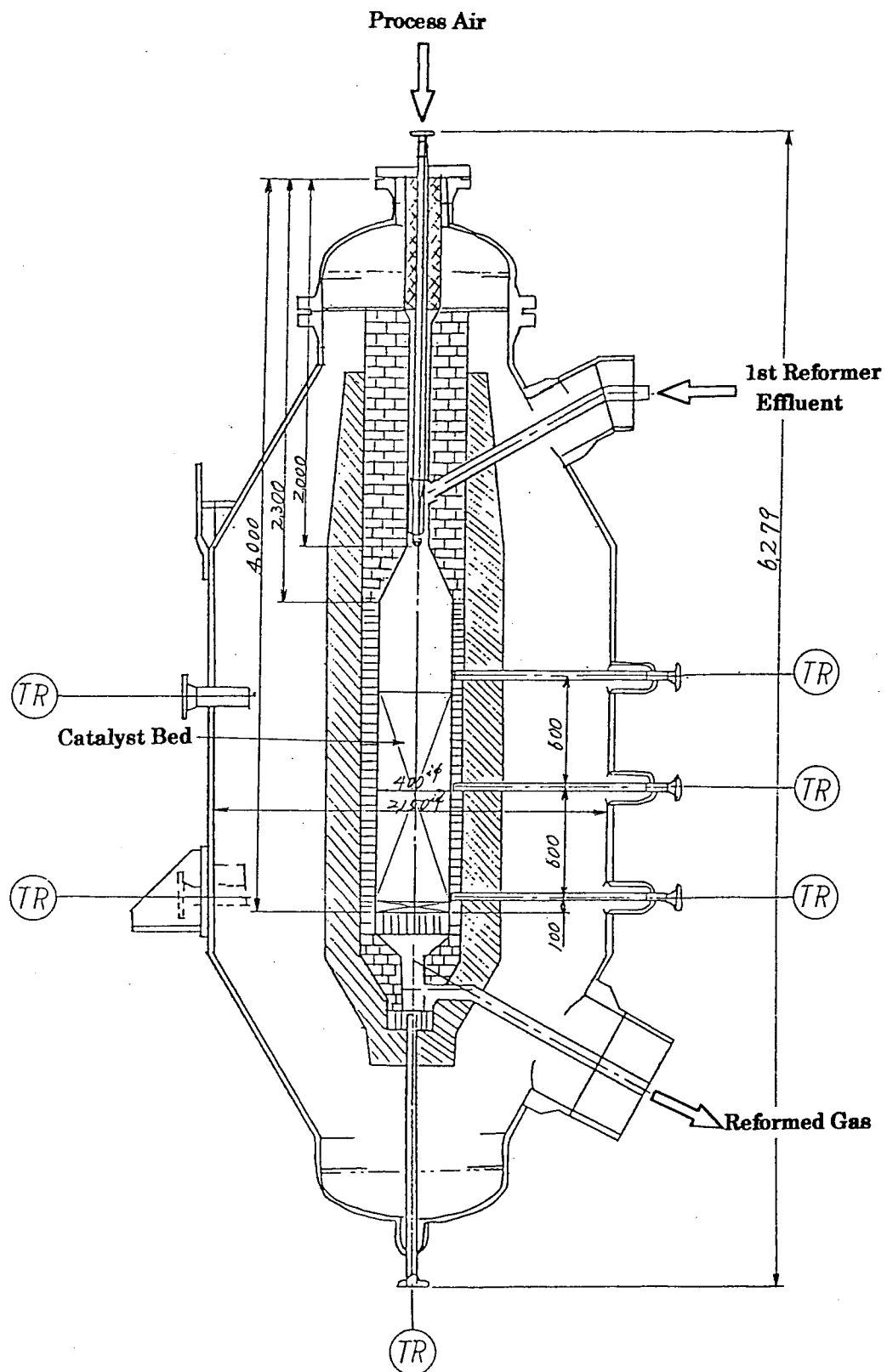


Fig. 5.3 パイロットプラント二次リフォーマー
(DC-101)

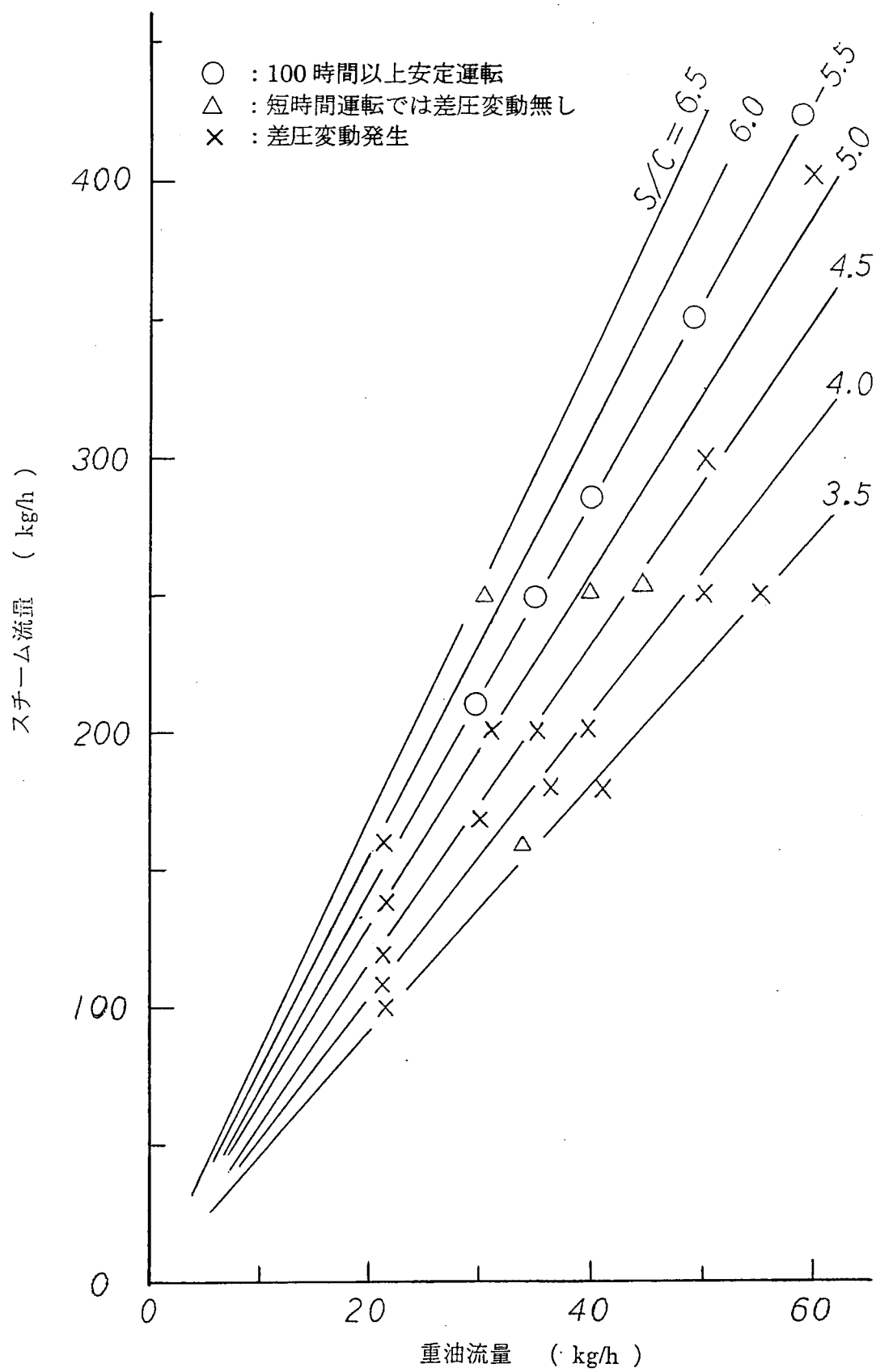


Fig. 5.4 原料供給量と一次リフォーマー安定性

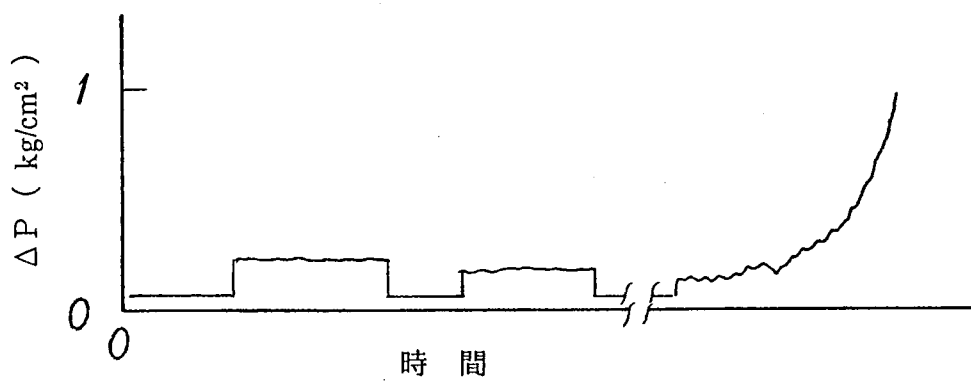
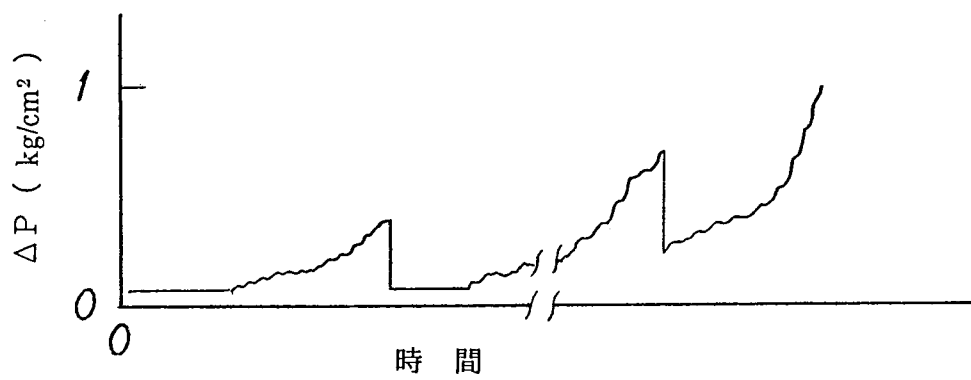
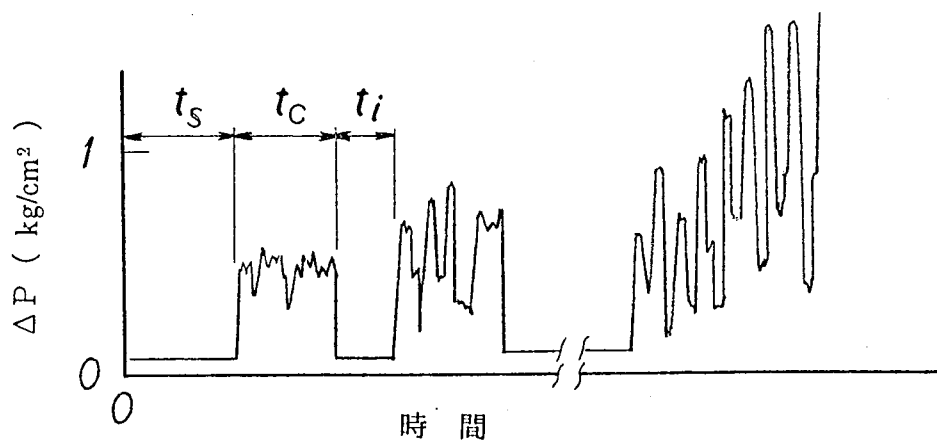


Fig. 5.5 一次リフォーマー差圧発生パターン

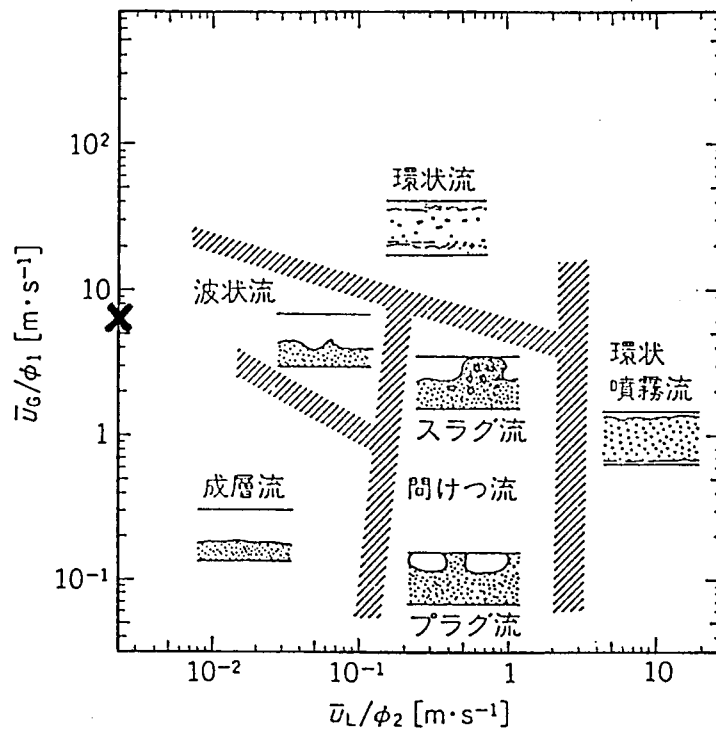


Fig. 5.6 水平気液二相流の流動状態図⁷⁾

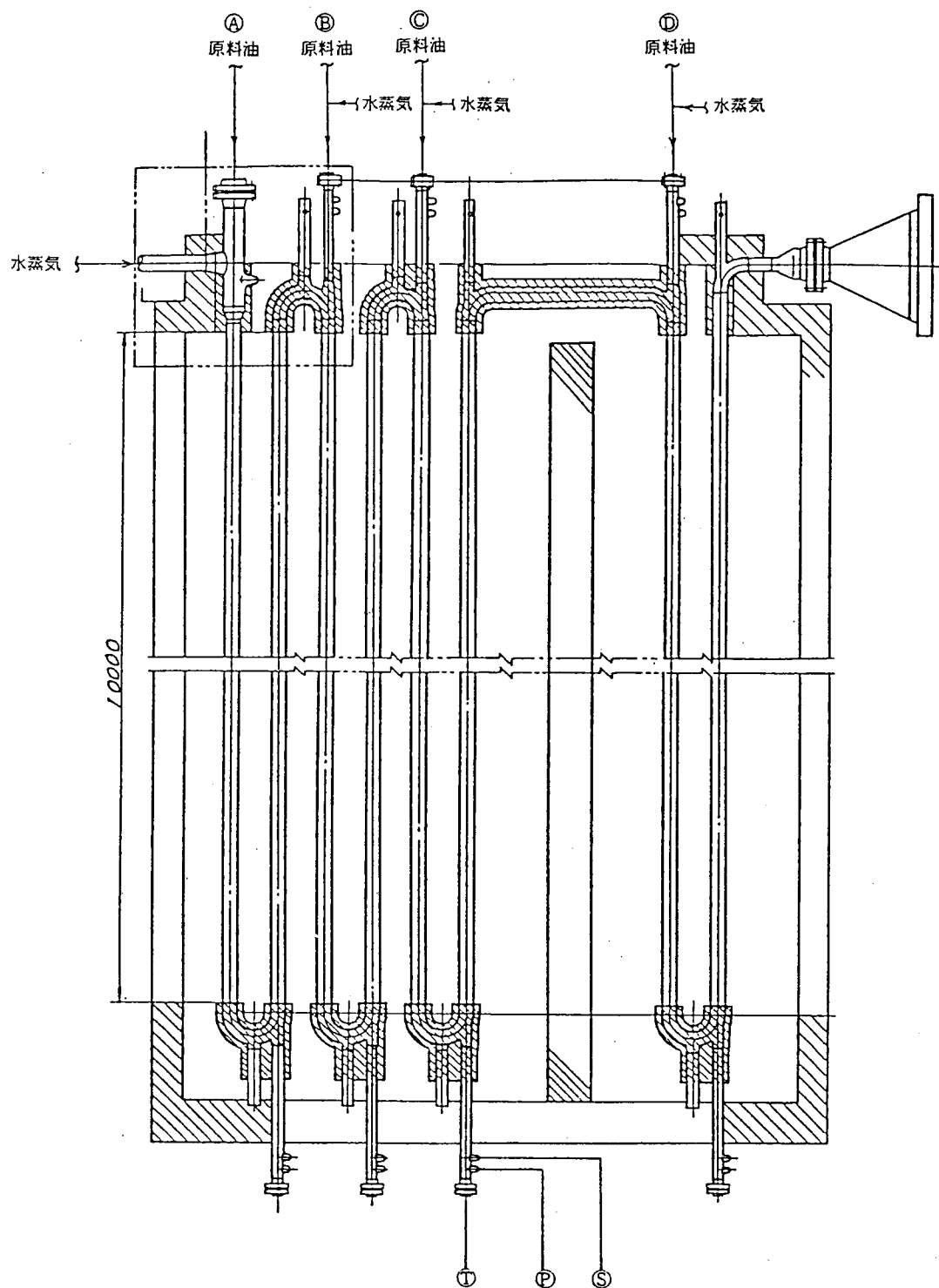


Fig. 5.8 実証試験プラント・一次リフォーマー

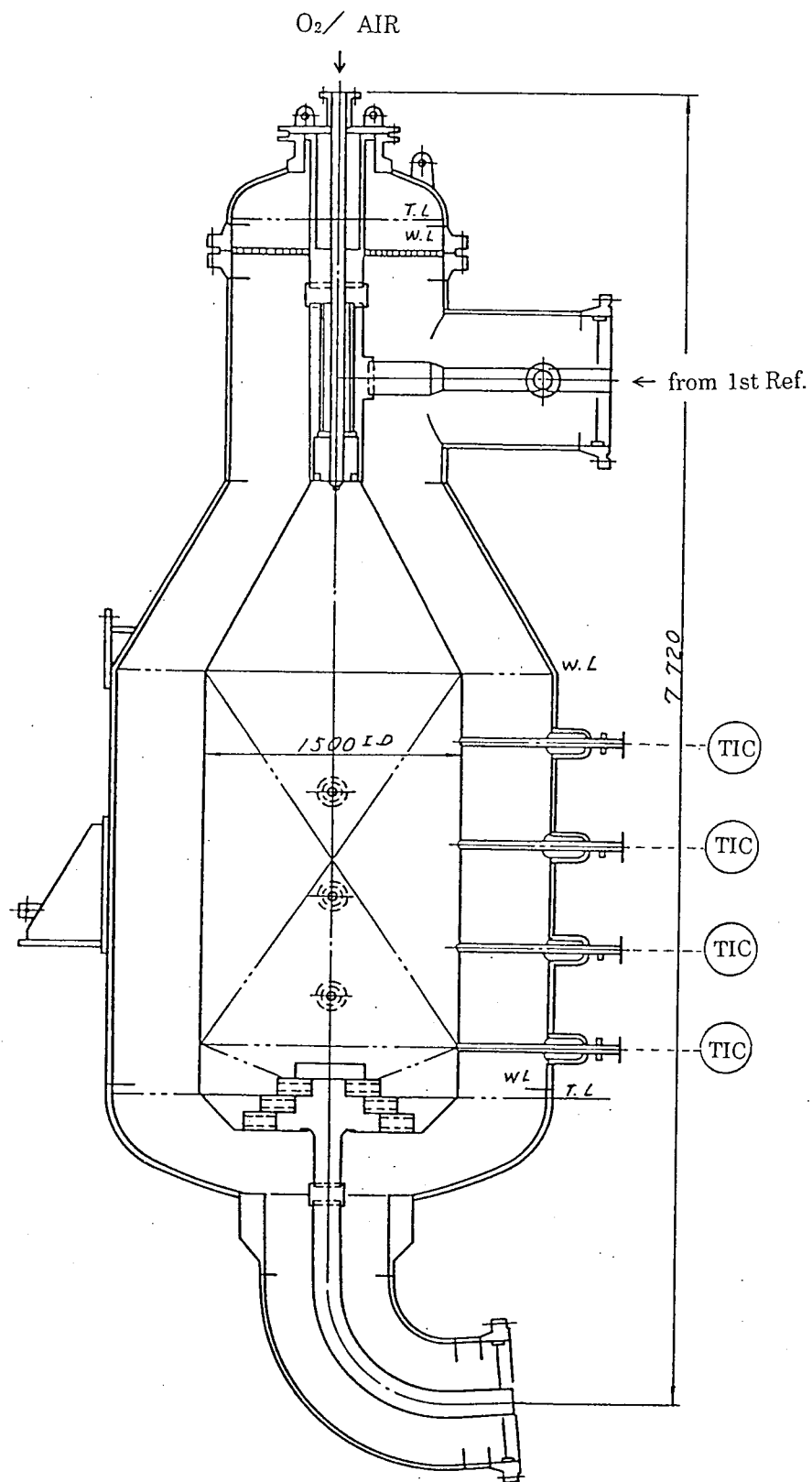


Fig. 5.9 実証試験プラント・二次リフォーマー

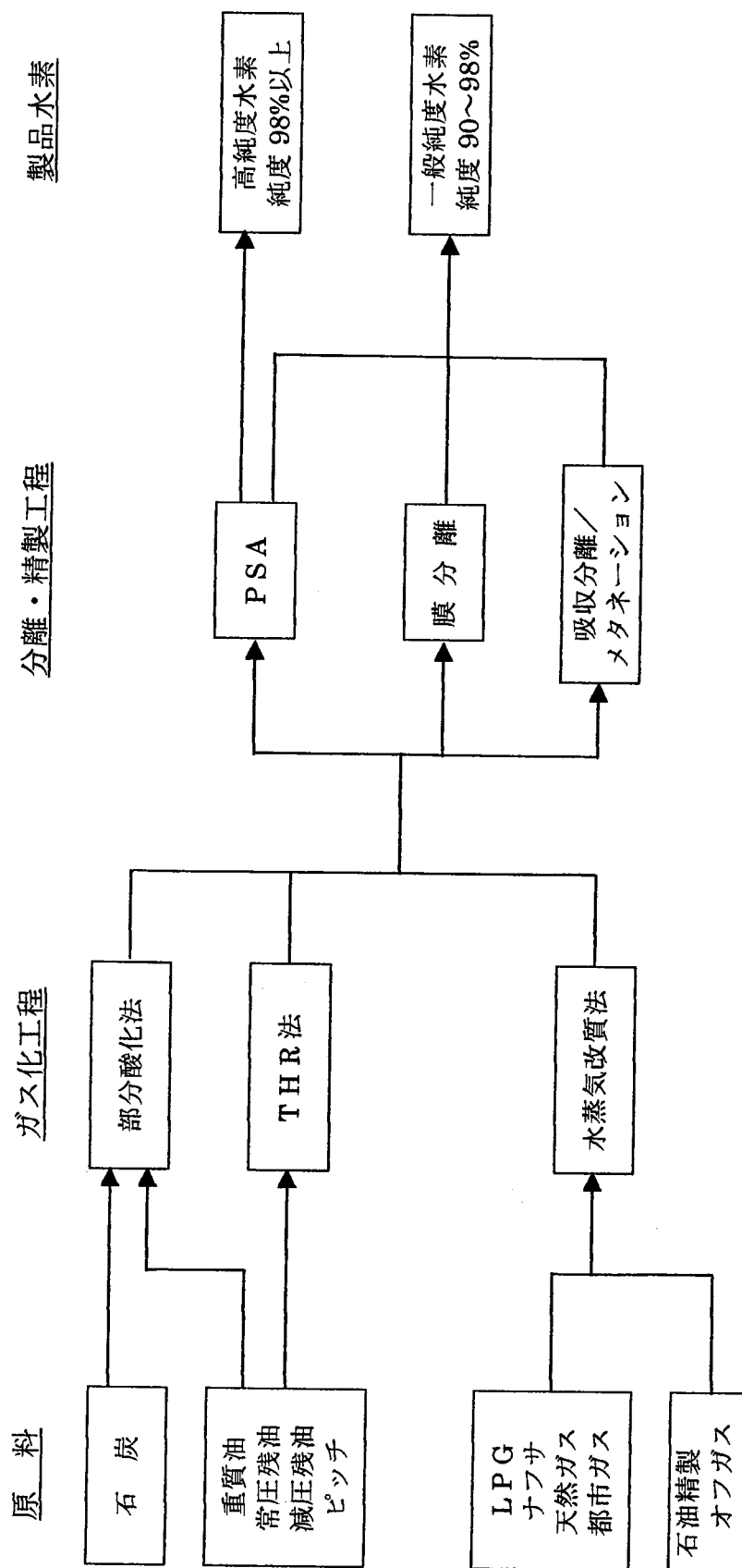


Fig. 5.10 代表的な水素製造プロセス

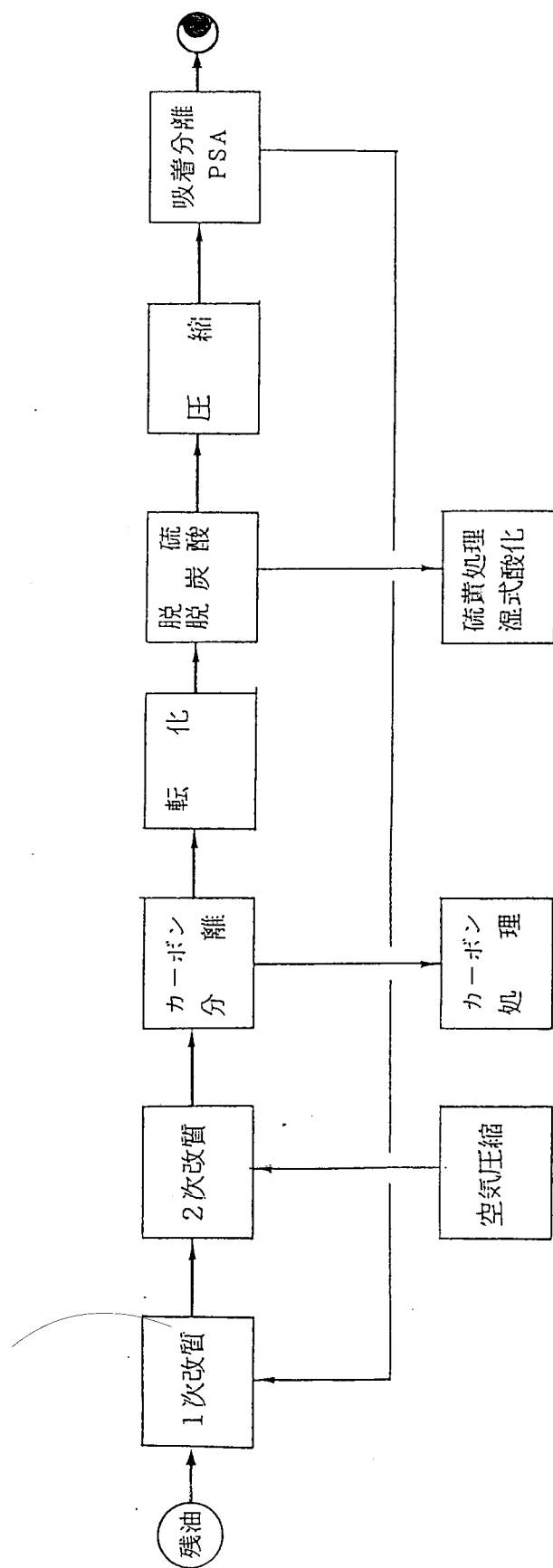


Fig. 5.11 THR法水素製造プロセス (酸化剤：空気)

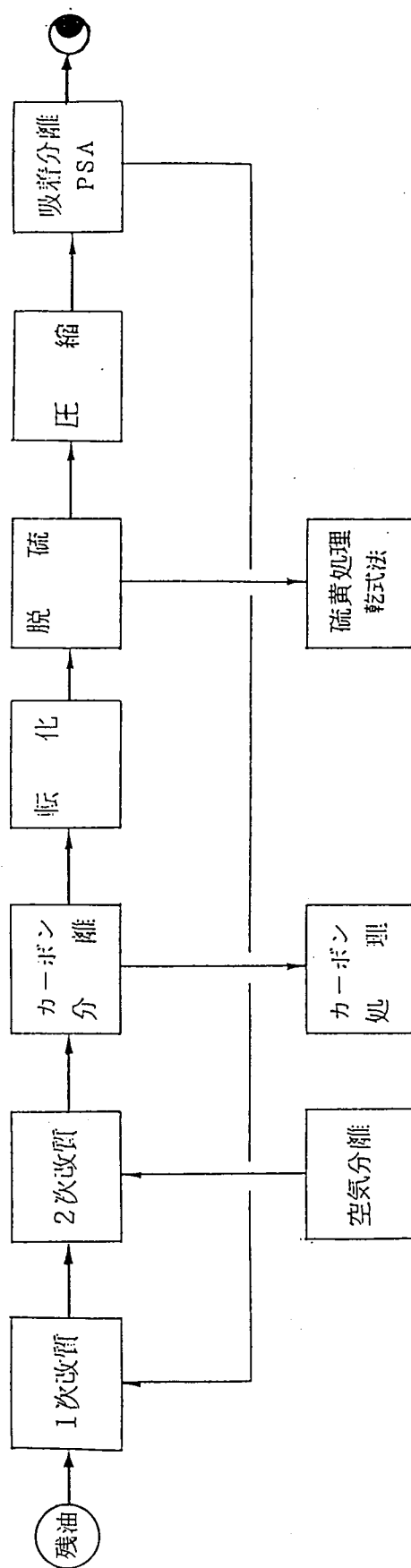


Fig. 5.12 THR法水素製造プロセス (酸化剤：酸素)

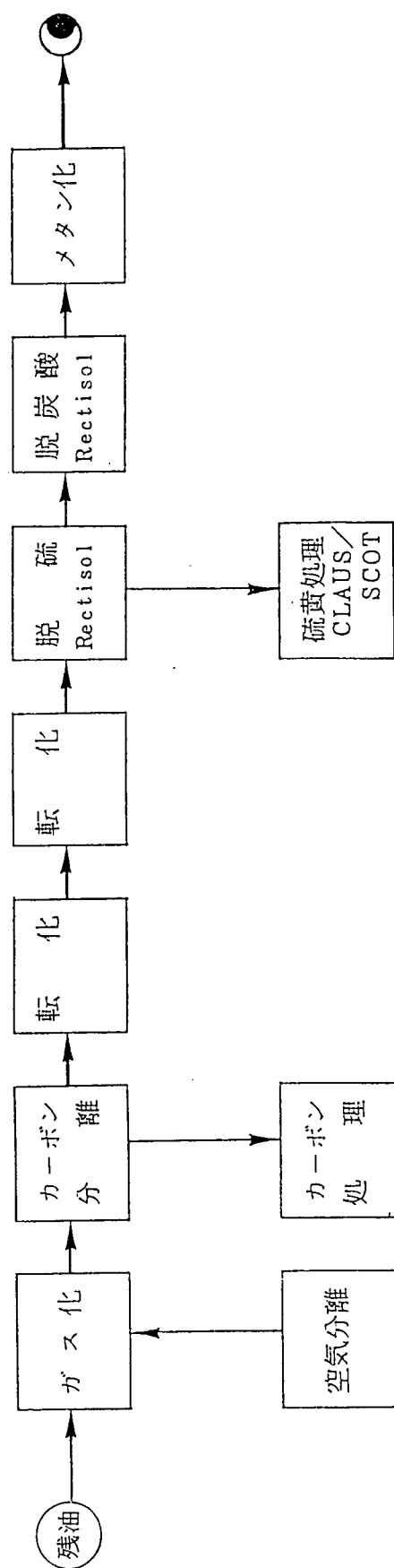


Fig. 5. 13 部分酸化法水素製造プロセス

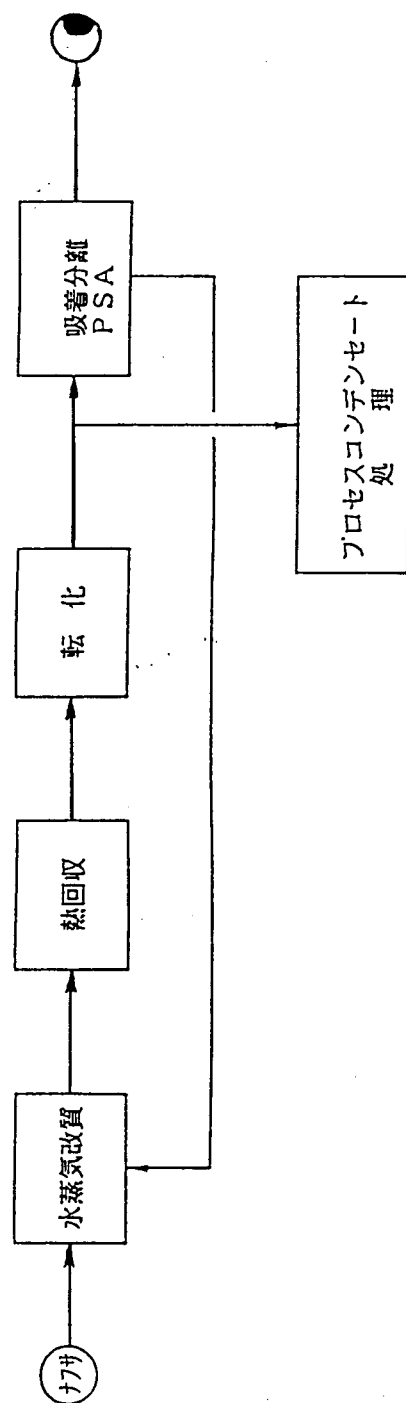


Fig. 5. 14 ナフサ水蒸気改質法水素製造プロセス

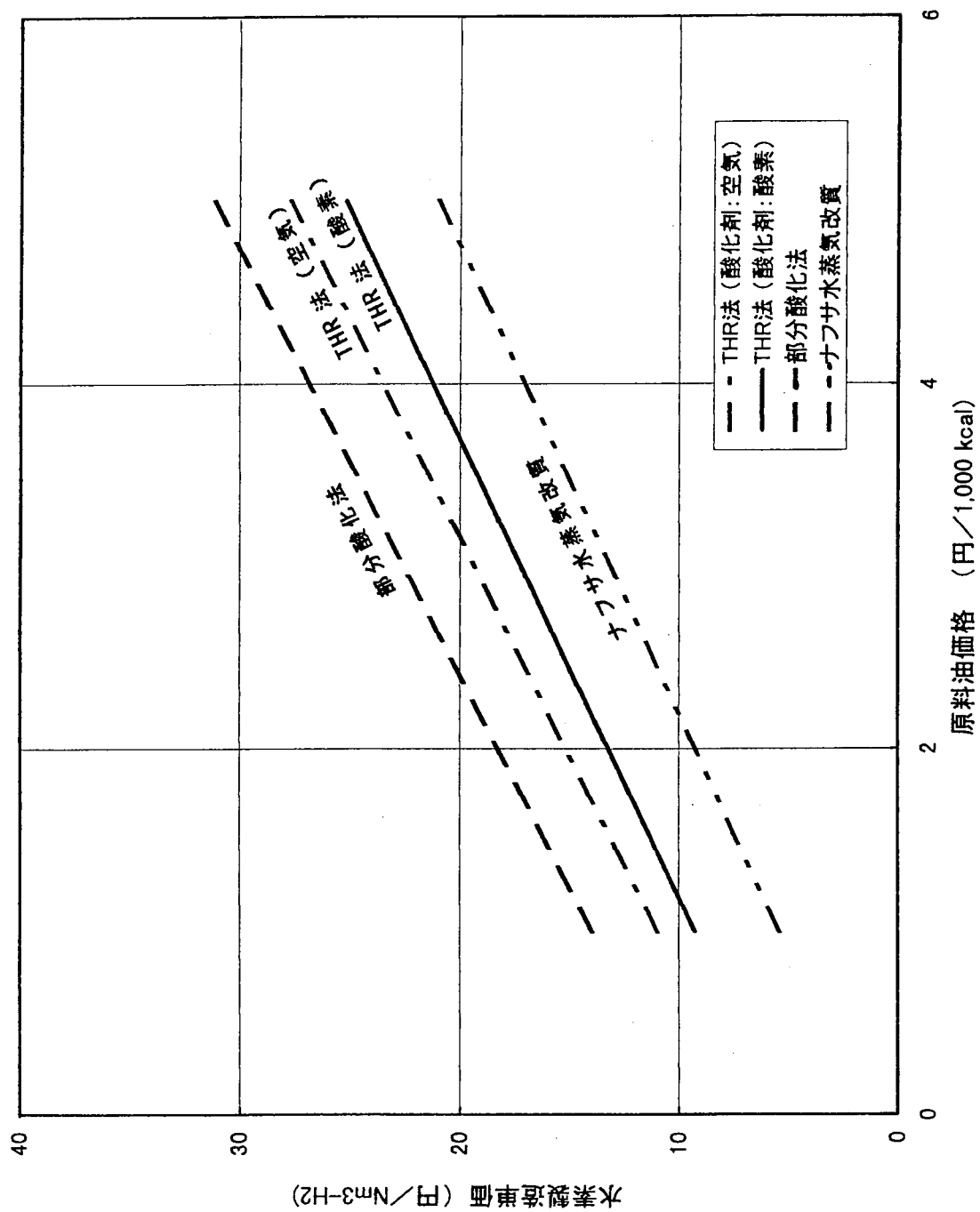


Fig5. 15 水素製造単価

第6章 結言

化石資源を有効に使いきる技術の一つとして、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系触媒 T-21 を使用する残油水蒸気改質プロセス (THR プロセス) の開発研究を行った。

THR プロセスでは、従来の石油精製においては一般的ではない約 900°C 以上という高温で残油を処理するため、運転試験において従来の設計手法からは予測できない現象が現れた。本論文ではこれらの現象について、モデルを提案し理論的考察を試み、さらにその考察をもとにプロセス経済性を向上するためのシステムおよび操作条件の提案を行った。

第1章では、本研究の目的、残油処理技術の意義、および THR プロセス開発の技術課題について述べた。

第2章では、残油を取り扱う場合の大きな課題の一つである器壁へのコーキングを防止する条件について検討を行った。高温になるほどコーキングを生じ易いという従来技術からの予測に反し、THR リフォーマーのアトマイズゾーンにおいては器壁およびスチーム予熱温度を約 800°C 以上とすると残油液滴が器壁に接触しなくなるため、器壁上にコークを生成しないことが、Dynamic Leidenfrost モデルと液滴の伝熱モデルを使って示された。残油などを分散相として扱う他の技術分野においても、本モデルを適用して器壁への付着防止条件の検討を行うことが出来ると思われる。

第3章では、残油をガス化する外熱式触媒充填管型リフォーマーの触媒層入り口部で、通常の充填層流動差圧の式から予想されるよりはるかに大きな圧力損失を生じる現象に対し、触媒粒子表面における Leidenfrost 現象によって触媒充填層に滞留する液滴が疑似充填層を形成して差圧が増大するというモデルにより説明を試みた。さらに、このモデルにより、触媒層入り口部における大きな圧力損失の発生を防止する操作条件について検討を行った。

第4章では CaO と Al_2O_3 からなる触媒 T-12 に対する残油中のバナジウム、ニッケル、硫黄の影響について検討した。いずれも T-12 のカーボン析出抑止能には実質的な影響を与えないが、メタンを水蒸気改質する能力は向上することが明らかとなった。しかし、バナジウムは T-12 中のカルシウムアルミネートからカルシウムを引き抜き、融点の低い化合物を生成すると思われる。触媒基礎試験やパイロットテストにおいては触媒の溶融が認められないことから、触媒は1年程度の使用に耐えるもの

と思われるが、水蒸気改質プラントは高い信頼性が求められるため、更に実運転条件による 1 年程度の試験を行い、バナジウムが運転時間に対応して T-12 上へ蓄積していくのか、その結果 T-12 の溶融や融着等を生じないのか、確認と実証を行っていく必要がある。

第 5 章では、第 2 章における器壁へのコーキング防止条件、および第 3 章で述べた触媒層入り口部における圧力損失を低減する条件に関する検討結果と残油の約半分は非接触的にも水蒸気改質することが出来るという残油の反応特性を踏まえて新たなリフォーマーシステム、すなわち空筒の加熱管からなる一次リフォーマーと触媒 T-12 を充填した部分酸化型断熱反応器の二次リフォーマーからなるシステムを考案し、さらに原料油を一次リフォーマーに多段で供給する改良案を提案した。

この新リフォーマーシステムによれば S/C2.9 で安定に運転できることが実証試験により確認された。さらに実証プラントの一次リフォーマーを基本単位とする商業プラントの経済性について、水素製造プロセスを例として既存のプロセスとの比較を行ない、既存の非接触式部分酸化プロセスに比べて THR プロセスは経済性の面で有利であることが示された。既存のナフサ水蒸気改質プロセスに対しては、残油価格がナフサに対して 1 円/1000kcal 以上安い場合に競争力を持つことがわかった。

残油は 500～600℃以上では速やかにコーキングを起こすため、従来、固定層による残油の連続ガス化は困難と考えられてきた。しかし、本研究の結果、第 2 章および第 3 章で考察されたアトマイズゾーン操作条件のもとで噴霧された液滴を CaO/Al₂O₃ 系触媒 T-12 に導けば、残油の連続ガス化が可能であることが示された。さらに、多段供給型一次リフォーマーを採用した新リフォーマーシステムのプロセス経済性が高いことが実証試験により示された。

先に述べたように、将来、軽質留分の需要の伸びと原油の重質化傾向のもとで残油の有効利用がより重要な課題となるものと考えられる。本研究の成果は、残油を原料油として、残油の軽質化に必要な水素や合成ガスまたは燃料ガスを効率よく製造することにより省資源と地球環境負荷の低減に貢献できるものと思われる。

引用文献

第1章

- 1) Sugihara, M., *PETROTECH*, **17**, 742(1994).
- 2) Hori, Y., Takatsuka, T., *PETROTECH*, **18**, 289(1995).
- 3) Kikuchi, K., Washimi, K., Ohtsuka, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, (6), 475(1986).
- 4) 日本瓦斯協会、“ガスメーキング”、丸善、東京(1967).
- 5) (社)燃料協会、“重質油のガス化”、丸善 (1973) .
- 6) Research Association for Residual Oil Processing, “RAROP Heavy Oil Processing Handbook”, RAROP, Tokyo(1991).
- 7) Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Ohtsuka, K., Ishida, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **21**, (1), 10(1978).
- 8) Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Yaginuma, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **21**, (6), 365(1978).
- 9) Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Ohtsuka, K., Ishida, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **22**, (5), 303(1979).
- 10) Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Ohtsuka, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **22**, (5), 311(1979).
- 11) Tomita, T., Kikuchi, K., Moriya, A., Shinjou, T., Sakamoto, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **23**, (2), 69(1980).
- 12) 富田、菊地、坂本、 日本特許 第 832553.
- 13) 富田、菊地、坂本、 日本特許 第 1068123
- 14) 富田、菊地、坂本、 日本特許 第 917830.
- 15) Kikuchi, K., Tomita, T., Sakamoto, T., Ishida, T., *Chem. Eng. Progress*, **81**, (6), 54(1985).
- 16) Tomita, T., Kawamura, S., “Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis”, Part B, Elsevier, Amsterdam(1981), p.804.
- 17) 富田、菊地、坂本、石田、森谷、 日本特許 第 1719011
- 18) 坂本、富田、菊地、石田、森谷、湯浅、此木、 日本特許 第 1719010

第2章

- 1) Nelson, W. L., “Petroleum Refinery Engineering,” 4th ed., McGraw-Hill, New York (1969), p.590.
- 2) Scarborough, C. E., Cherrington, D. C., Diener, R., Golan, L. P., *Chem. Eng.*

Progress, **75**, (7), 41 (1979).

- 3) Takatsuka, T., Kajiyama, R., Hashimoto, H., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **22**, (2), 149 (1989).
- 4) Kudra, T., Pan, Y-K., Mujumdar, A. S., *Drying Technology*, **9**, (3), 693 (1991).
- 5) Wachters, L. H. J., Bonne, H., Nouhuis, H. J., *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 923 (1966).
- 6) Bradfield, W. S., *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **5**, 200 (1966).
- 7) Baumeister, K. J., Hendricks, R. C., Hamill, T. D., *NASA TN D-3226*, (1966).
- 8) Buyevich, Y. A., Mankevich, V. N., Polotskii, M. I., *High Temperature*, **24**, (4), 568 (1986).
- 9) Buyevich, Y. A., *ASME, HTD*, **321**, 65 (1995).
- 10) Buyevich, Y. A., Mankevich, V. N., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **38**, 731 (1995).
- 11) Wachters, L. H. J., Westerling, N. A. J., *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 1047 (1966).
- 12) Ueda, T., Enomoto, T., Kanetsuki, M., *Bulletin of the JSME*, **22**, (167), 724 (1979).
- 13) Shoji, M., Wakunaga, T., Kodama, K., *Trans. Soc. Mech. Engers. Japan*, **50**, (451), 716 (1984).
- 14) 牧、川瀬、木村、砂越、山口編、“石油精製技術便覧、”産業図書、東京(1971)、p.8.
- 15) “Encyclopedia of Chemical Technology,” 3rd. ed., Vol.3, John Wiley & Sons, New York (1978), p.290.
- 16) 牧、川瀬、木村、砂越、山口編、“石油精製技術便覧、”産業図書、東京(1971)、p.31.
- 17) Nukiyama, S., Tanazawa, Y., *Trans. Soc. Mech. Engers. Japan*, **5**, (18), 136 (1939).
- 18) 化学工学会編、“化学工学便覧、”改訂5版、丸善、東京(1988)、p.232.
- 19) Ranz, W. E., Marshall, W. R., *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 141, 173 (1952).
- 20) Nelson, W. L., “Petroleum Refinery Engineering,” 4th ed., McGraw-Hill, New York (1969), p.651.
- 21) Nukiyama, S., Tanazawa, Y., *Trans. Soc. Mech. Engers. Japan*, **4**, (14), 128 (1938).
- 22) 化学工学会編、“化学工学便覧、”改訂5版、丸善、東京(1988)、p.822.

第3章

- 1) 化学工学会編、“化学工学便覧”、改訂3版、丸善、東京(1968)、p.926.

第4章

- 1) Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Ohtsuka, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **22**, (5), 311 (1979).
- 2) 富田、菊地、坂本、日本特許 第832,553.
- 3) Kikuchi, K., Washimi, K., Ohtsuka, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, (6), 475 (1986).

- 4) The American Ceramic Society,"Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement", The American Ceramic Society, Ohio(1969).
- 5) (社) 燃料協会、“重質油のガス化”、丸善、東京 (1973)、p39.

第5章

- 1) Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Ohtsuka, K., Ishida, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **21**, (1), 10(1978).
- 2) Tomita, T., Kikuchi, K., Sakamoto, T., Yaginuma, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **21**, (6), 365(1978).
- 3) Kikuchi, K., Washimi, K., Ohtsuka, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, (6), 475(1986).
- 4) 富田、菊地、坂本、日本特許 第 1719011.
- 5) 化学工学会編、“化学工学便覧”、改訂 5 版、丸善東京(1988)、p.274.
- 6) 化学工学会編、“化学工学便覧”、改訂 5 版、丸善東京(1988)、p.262.
- 7) 化学工学会編、“化学工学便覧”、改訂 5 版、丸善東京(1988)、p.273.

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、終始ご指導と助言をいただき、またご審査いただきました東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻教授 川崎順二郎博士、同化学工学専攻教授 黒田千秋博士、同化学工学専攻教授 鈴木正昭博士、同化学工学専攻助教授 小菅人慈博士、ならびに東京工業大学大学院理工学研究科国際開発工学専攻教授 梶内俊夫博士に厚くお礼申し上げます。また東京工業大学理工学国際交流センター教授 新山浩雄博士には、全章にわたる討議を通じて懇切なご指導をいただきました。心からお礼申し上げます。

在学時よりご指導いただいている東京工業大学名誉教授 早川豊彦博士には、終始、助言と励ましをいただきました。ここに深く謝意を表します。

本論文のテーマとなった THR プロセスの開発研究は、東洋エンジニアリング株式会社技術研究所が中心となって進められましたが、その間、社外の非常に多くの方々のご尽力と協力をいただきました。特に共同研究や補助金研究としてご協力をいただいた東京ガス株式会社殿、三井化学株式会社殿、鹿島石油株式会社殿、重質油対策技術研究組合殿に心からお礼申し上げます。

基礎開発から実証試験までの長期にわたる開発において、東洋エンジニアリング株式会社社長および技術研究所長を始めとする社内各部門の非常に多くの方々のご支援をいただきました。ご支援いただいた方々すべてのお名前をここに示すことは出来ませんので、開発チームの一員として直接開発を担当された方々のお名前のみをここに記させていただきます。

富田忠義博士（退職）、坂本隆幸氏、石田壽廣氏、新庄敏男氏（退職）、森谷篤氏、大加茂梅太郎氏、山口俊雄氏、大塚広次氏、松隈豊見氏。この方々をはじめとする関係各位、および論文の発表を許可された東洋エンジニアリング株式会社に深甚なる謝意を表します。