



都市ガス製造用サイクリック改質プロセスの解析と最適化に関する研究

大岡, 五三實

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1989-03-17

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1274

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001274>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍）	大 岡 五 三 實 （徳 島 県）
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工博ろ第32号
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位授与の日付	平成元年3月17日
学 位 論 文 題 目	都市ガス製造用サイクリック改質プロセスの解析と最適化に関する研究

審 査 委 員	主査 教授 中 西 英 二
	教授 坂 口 忠 司 教授 正 井 満 夫

論 文 内 容 の 要 旨

サイクリック改質プロセスによる都市ガスは、ガスの燃焼性がよいこと、プラントの建設費が安く、運転が容易なことから、約25年前から普及し、現在でも多くのガス事業者で用いられている。しかし、このプロセスは触媒の劣化やCO含有量が比較的多いなどの問題があり、連続プロセスでないために定量的な解析がむずかしく、運転の良否もオペレータのスキルに負うところが多かった。本論文はガスの品質向上と製造コストの低減を目的に、最近の工学的手法を用いてこのサイクリック改質プロセスの詳しい解析をし、設計や運転の最適化について研究してきたものをまとめたものである。以下、その概要を説明する。

まず、第1章では本研究の背景として第2次世界大戦後の都市ガス事業の発展と、ガス原料やそれに伴う都市ガス製造、ガス供給やガス利用などの技術面からの変遷について説明し、本研究の開発経過と目的について述べた。

第2章では、中規模ガス事業者の本プロセスによる都市ガスの製造と供給の状態を紹介し、プラントの機器の役割や日常管理の主要な点について説明した。

このサイクリック改質プロセスは、改質触媒を充填した反応器において、軽質炭化水素と水蒸気をいれて触媒上で800～650℃で改質をするメーク期と、改質反応によって温度の低下した触媒を燃焼ガスで加熱するヒート期からなっており、メーク期に製造されガスはH₂とCOを主成分とし、反応器を出て300～430℃の温度で触媒によってCO変成された後、LPGや空気で熱量、比重などが調整されて都市ガスとなる。

このプロセスでは、触媒そのものがヒート期にその一部が酸化し、メーク期には還元されるということと、メーク期には炭化水素中の一部のカーボンが析出し、ヒート期には燃焼ガスの余剰酸

素で燃焼されるために、メーク期とヒート期で物質移動があり、時々刻々反応組成や反応温度が変わることが特徴であり、解析が複雑で困難である。しかし、このサイクリック改質プロセスの利点はプラントの起動、停止が自由にでき、日常のガスの需要の変化に容易に対応してガスが製造できること、プラントがコンパクトで運転がしやすく、プロセスが低圧であるためにプラントの建設費や保全費が安いことなどである。また、問題点としては触媒の活性劣化や設備に欠陥があったり、運転条件が十分でないと、ガスの品質が悪くなって効率が低下するだけでなく、大気汚染や排水汚濁を起こすことなどである。

第3章では、本研究の目的であるガス品質の向上とコストの低減について説明し、運転上、設計上考慮しなければならない点についても述べ、いくつかの問題点を提起した。

ガスの品質には、その燃焼性が定められた適当な範囲にあること、CO含有量が少ないこと、ガス中に不純物がなく、ガスの臭気があること、およびガス中の水分や炭化水素が凝縮しないことなどが要求される。また、ガス製造コストの低減には、熱効率を高めて原、燃料や用役費を少なくすること、建設費を安くすること、およびできるだけ運転や保守を容易にすることが必要である。

第4章では、間欠的に流れているプロセスフローを平均的な連続フローと見なし、マクロにみた単位時間当たりの物質収支や熱収支を取って解析することをマクロ解析と定義し、その目的や手法について述べ、6つの代表的な解析例をあげてプロセス条件が運転成績に及ぼす影響について考察した。その主な知見はつぎのようなものである。

- 1) 触媒上に析出するカーボンの量は原料中のカーボンの数～十数%あり、連続プロセスに比してはるかに多い。
- 2) 触媒の酸化、還元量は触媒の活性が大きいほど大きく、排ガス中のO₂含有量によって触媒の活性の度合を知ることができる。

このマクロ解析だけでは反応の状態の時間的な変化を同定することはできないが、運転条件の改善やプラントの改良には十分使用することができる。

第5章では、マクロ解析で得られたプロセス量を1サイクルの中をいくつかの時間に分割し、実際のガス組成の時間的な変化に合うようにシミュレーションをするマイクロ解析を行ったが、マクロ解析だけでは解明できなかったサイクリック改質反応の挙動を知ることができた。また、この解析によって反応したガスの組成変化がわかるため、後流のCO変成や熱量調整などもより明確になった。このマイクロ解析で得られた主な知見は次の通りである。

- 1) 触媒上に析出するカーボンの大部分はメーク初期の高温の蓄熱煉瓦や酸化した触媒上で原料が熱分解し、重質の炭化水素が生成して触媒の還元と同時に触媒上でも分解し、その分解残さとして生成するものと考えられる。
- 2) ガス中のオレフィンには普通は触媒が酸化して活性の少ないメーク初期か、触媒の活性が劣化したときに熱分解ガスとして触媒で改質されずにメークガス中に残存する。また、活性の劣化がひどくなると重質炭化水素もスリップし、ガス中にタールが含まれるようになる。

- 3) C_2 以上のパラフィンはメーク末期、または触媒の温度が低下した部分があれば、改質原料がそのままスリップするか、エタンなどの中間生成物ができて未反応のままガス中に残ったものと思われる。
- 4) 触媒の還元はメーク期に入るとすぐに熱分解したガス中の H_2 や、すでに還元が終わって活性が出た触媒によって改質ガスが生成し、しかも、触媒温度の高いメーク初期にほぼ完了する。
- 5) 活性の良い触媒の場合、 $680^{\circ}C$ 以上では反応速度は非常に早く、時間毎に分割した各段階ではそれぞれ平衡反応するとみなして大差なく、反応は触媒からの伝熱律速と考えてよい。

このマイクロ解析において、あまり細かく時間分割をするとシミュレーション計算が複雑になるために、簡易分割によるシミュレーションを提案した。これはマクロ解析によって得られたデータをもとにメーク期を2分割し、析出カーボンや触媒の還元はその前半にすべて完結するものとし、前、後半共に平衡反応をすると考え、その前半の比率を25～30%とすれば、全体として実際のデータによく近似できることがわかった。この方法は現在のコンピュータを利用したプロセス設計や運転解析に使用している。

第6章では、今までの経験や運転解析の結果と、実際に起こった異常現象等を要因別に知見をまとめたが、その主なものは次の通りである。

- 1) LPG原料ではオレフィン含有量が50%位でも使用でき、ナフサでは改質温度を高くすればその比重が0.72程度でも長時間使用できる。ディエン類も十分に改質することができるが、増熱原料に使用したときは、ガス中にNOが存在すればガムを生成する可能性がある。
- 2) 改質触媒は活性の他に耐熱性と熱容量が必要で、伝熱支配であることから従来のSVだけの概念を1サイクル当たりの吸熱負荷に変える必要がある。また、多くの触媒の劣化の原因は触媒表面に無機物が付着して固溶体を生成し、触媒の細孔を塞いでしまうためであり、この触媒を再生するためにはこの部分を機械的に取り除く必要がある。触媒劣化の検査方法として目視の他、水浸透試験および触媒活性試験が有効である。
- 3) 改質触媒の活性がよい場合はバーナ空気中の酸素がほとんど反応するために、燃料に対するバーナ空気という考えよりも、燃料と改質原料に対する全空気量という概念を持って運転条件を設定すべきである。
- 4) CO変成触媒は反応律速であり、平衡条件において有利な低温活性のある触媒が望ましい。一般に CO/H_2O が小さくなくても副反応は起こらず、温度操作によって起動時のCO含有量を少なくすることができる。また、メーク初期ではCOが少なく、 H_2O の量が多いために変成蒸気は少し遅らせて入れるのが得策である。CO変成触媒の活性の低下の原因として触媒表面に無機塩やカーボンが付着することが多い。
- 5) 最近、ガスが清浄になってきたためガスを冷却する水封スクラバー内で微生物が繁殖して圧損を増加させたり、十分にガスが冷却できなくなったりすることがあり、また、微生物が水中の硫酸根を変換し、最終ガス中に H_2S が含まれることがある。
- 6) 効率は廃熱回収方法やその程度に影響されるが、バーナやメークノズルの性能も運転成績に

影響を及ぼす。また、パージ蒸気の量を少なくするためのサイクル切り替え部の空間容積を小さくすることも効率を向上させる。

また、今までに経験した運転状態、触媒点検結果などの異常現象について、その原因を調べるためのチェックポイント、対策などを解説を加えて運転診断マニュアルとしてまとめた。

第7章では、コンピュータの利用した設計例として従来からの標準型プロセスフローと、廃熱回収を十分にした省エネ型のものを比較し、運転条件の改善を目的とした例ではCO変成における反応のシミュレーション例を挙げた。つぎに、エキスパートシステムを運転診断に導入し、運転支援させる試みをしたが、複雑なシステムを構築するよりも、むしろ簡単な開発ツールで数多くの知識データベースを蓄積して利用しやすくし、新しい技術者や運転者の教育訓練や運転ガイドに利用するのに適しているものと理解できた。最後にプラントの効率化、省力化運転のためのコンピュータの利用例について述べ、都市ガス事業に適した将来のトータルFAシステムについても展望した。

論文審査の結果の要旨

サイクリック改質プロセスによる都市ガスは、ガスの燃焼性がよいこと、プラントの建設費が安く運転が容易なことから、約25年前から普及し、現在でも広く用いられている。しかし、このプロセスは触媒の劣化やCO含有量が比較的多いなどの問題があり、また、連続プロセスでないために定量的な解析がむずかしい。本論文はガスの品質向上と製造コストの低減を目的に、このサイクリック改質プロセスの詳細な解析を行い、設計や運転の最適化についての研究成果をまとめたものである。

論文は7章からなっている。以下、その概要を説明する。

第1章では、本研究の背景として第2次世界大戦後の都市ガス事業の発展と、ガス原料やそれに伴う都市ガス製造、ガス供給やガス利用などの技術面からの変遷について説明し、本研究の開発経過と目的について述べた。

第2章では、サイクリック改質プロセスの特徴を概術した。このプロセスは、改質触媒を充填した反応器において、軽質炭化水素と水蒸気を触媒上で800～900℃で接触反応させ改質する製造（メーク）期と、改質反応によって温度の低下した触媒を燃焼ガスで加熱する加熱（ヒート）期からなっており、メーク期に製造されたガスは H_2 とCOを主成分とし、反応器を出て300～430℃の温度で触媒によってCO変成された後、LPGや空気で熱量、比重などが調整されて都市ガスとなる。このプロセスでは、触媒そのものがヒート期にその一部が酸化し、メーク期には還元されるということと、メーク期には炭化水素中の一部のカーボンが析出し、ヒート期には燃焼ガスの余剰酸素で燃焼されるために、メーク期とヒート期で物質移動があり、時々刻々反応組成や反応温度が変わることが特徴であり、そのことがこのプロセスの解析を複雑、困難にしていることを指摘した。

第3章では、本研究の目的であるガス品質の向上と製造コストの低減に関して、サイクリック改

質プロセスの設計上、運転上考慮しなければならない点について考察した。ガスの品質には、その燃焼性が定められた適当な範囲にあること、CO含有量が少ないこと、ガス中に不純物がなく、ガスの臭気があること、およびガス中の水分や炭化水素が凝縮しないことなどが要求される。また、ガス製造コストの低減には、熱効率を高めて原、燃料や用役費を少なくすること、建設費を安くすること、およびできるだけ運転や保守を容易にすることが必要であり、これらの要因とトータルのコストダウンとの関係を明らかにした。

第4章では、間欠的に流れているプロセスフローを平均的な連続フローと見なし、マクロにみた単位時間当たりの物質収支や熱収支を取って解析することをマクロ解析と定義し、その目的や手法について述べ、6つの代表的な解析例をあげてプロセス条件が運転成績におよぼす影響について考察し、次の知見を得た。

- 1) 触媒上に析出するカーボンの量は原料中のカーボンの数～十数%あり、連続プロセスに比してはるかに多い。
- 2) 触媒の酸化、還元量は触媒の活性が大きいくほど大きく、排ガス中のO₂含有量によって触媒の活性の度合を知ることができる。

このマクロ解析だけでは反応の状態の時間的な変化を同定することはできないが、運転条件の改善やプラントの改良には十分使用することができる。

第5章では、マクロ解析で得られたプロセス量を1サイクルの中をいくつかの時間に分割し、実際のガス組成の時間的な変化に合うようにシミュレーションをするマイクロ解析を行ったが、マクロ解析だけでは解明できなかったサイクリック改質反応の挙動を知ることができた。また、この解析によって反応したガスの組成変化がわかるため、CO変成や熱量調整などもより明確になった。このマイクロ解析で得られた主な知見は次の通りである。

- 1) 触媒上に析出するカーボンの大部分は、メーク初期の高温の蓄熱煉瓦や酸化した触媒上で原料が熱分解し、重質の炭化水素が生成して触媒の還元と同時に触媒上でも分解し、その分解残さとして生成するものと考えられる。
- 2) ガス中のオレフィンとは普通は触媒が酸化して活性の少ないメーク初期か、触媒の活性が劣化したときに熱分解ガスとして触媒で改質されずにメークガス中に残存する。また、活性の劣化がひどくなると重質炭化水素もスリップし、ガス中にタールが含まれるようになる。
- 3) C₂以上のパラフィンとはメーク末期、または触媒の温度が低下した部分があれば、改質原料がそのままスリップするか、エタンなどの中間生成物ができて未反応のままガス中に残ったものと思われる。
- 4) 触媒の還元はメーク期に入るとすぐに熱分解したガス中のH₂や、すでに還元が終わって活性が出た触媒によって改質ガスが生成し、しかも、触媒温度の高いメーク初期にほぼ完了する。
- 5) 活性の良い触媒の場合、680℃以上では反応速度は非常に速く、時間毎に分割した各段階ではそれぞれ平衡反応するとみなして大差なく、反応は触媒からの伝熱律速と考えてよい。

このマイクロ解析において、あまり細かく時間分割をするとシミュレーション計算が複雑になるた

めに、簡易分割によるシミュレーションを提案した。これはマクロ解析によって得られたデータをもとにメーク期を2分割し、析出カーボンや触媒の還元はその前半にすべて完結するものとし、前、後半共に平衡反応をすると考え、その前半の比率を25～30%とすれば、全体として実際のデータによく近似できることがわかった。

第6章では、今までの経験や運転解析の結果と、実際に起こった異常現象等を要因別に知見をまとめたが、その主なものは次の通りである。

- 1) LPG原料ではオレフィン含有量が50%位でも使用でき、ナフサでは改質温度を高くすればその比重が0.72程度でも長時間使用できる。ディエン類も十分に改質することができるが、増熱原料に使用したときは、ガス中にNOが存在すればガムを生成する可能性がある。
- 2) 改質触媒は活性の他に耐熱性と熱容量が必要で、伝熱支配であることから従来のSVだけの概念を1サイクル当たりの吸熱負荷に変える必要がある。また、多くの触媒の劣化の原因は触媒表面に無機物が付着して固溶体を生成し、触媒の細孔を塞いでしまうためであり、この触媒を再生するためにはこの部分を機械的に取り除く必要がある。触媒劣化の検査方法として目視の他、水浸透試験および触媒活性試験が有効である。
- 3) 改質触媒の活性がよい場合はバーナ空気中の酸素がほとんど反応するために、燃料に対するバーナ空気という考えよりも、燃料と改質原料に対する全空気量という概念を持って運転条件を設定すべきである。
- 4) CO変成触媒は反応律速であり、平衡条件において有利な低温活性のある触媒が望ましい。一般にCO/H₂Oが小さくなくても副反応は起こらず、温度操作によって起動時のCO含有量を少なくすることができる。また、メーク初期ではCOが少なく、H₂Oの量が多いために変成蒸気は少し遅らせて入れるのが得策である。CO変成触媒の活性の低下の原因として触媒表面に無機塩やカーボンが付着することが多い。
- 5) 効率は廃熱回収方法やその程度に影響されるが、バーナやメークノズルの性能も運転成績に影響をおよぼす。また、パージ蒸気の量を少なくするためのサイクル切り替え部の空間容積を小さくすることも効率を向上させる。

また、今までに経験した運転状態、触媒点検結果などの異常現象について、その原因を調べるためのチェックポイント、対策などを解説を加えて運転診断マニュアルとしてまとめた。

第7章では、コンピュータの利用した設計例として従来からの標準型プロセスフローと、十分に廃熱回収を行った省エネ型のものを比較し、運転条件の改善を目的とした例ではCO変成における反応のシミュレーション例を挙げた。つぎに、エキスパートシステムを運転診断に導入し、運転支援させる試みを行ったが、複雑なシステムを構築するよりもむしろ簡単な開発ツールで数多くの知識データベースを蓄積して利用し易くし、新しい技術者や運転者の教育訓練や運転ガイドに利用するのに適しているものと理解できた。最後にプラントの効率化、省力化運転のためのコンピュータの利用例について述べ、都市ガス製造に適した将来のトータルFAシステムについても展望した。

以上の内容について慎重に審査・討議した結果、本論文は数多くの運転データを解析し、従来あ
いまいであったプロセスの因果関係をはっきりさせた点に独創性があり、また、運転解析をする
手法としてマクロ解析に新しくミクロ解析を試み、メーク期の簡易分割法を用いたコンピュータ
シミュレーション解析により都市ガス製造用サイクリック改質プロセスの改善に一つの指針を与
えた。

よって、学位申請者大岡五三實は工学博士の学位を得る資格があると認める。