研究論文

1043. 高温ガス炉-水素製造システムの汎用性を有する
安定な制御設計概念羽田一彦*, 柴田大受*,
西原哲夫*, 塩沢周策**Universally Applicable Design Concept of Stably Controlling
an HTGR-Hydrogen Production System*By Kazuhiko HADA, Taiju SHIBATA,
Tetsuo NISHIHARA and Shusaku SHIOZAWA

An HTGR-hydrogen production system should be designed to have stable controllability because of a large difference in thermal dynamics between reactor and hydrogen production system and such a control design concept should be universally applicable to a variety of hydrogen production processes by the use of nuclear heat from HTGR.

A transient response analysis of an HTGR-steam reforming hydrogen production system showed that a steam generator installed in a helium circuit for cooling the nuclear reactor provides stable controllability of the total system, resulting in avoiding a reactor scram. A survey of control design-related characteristics among several hydrogen production processes revealed the similarity of endothermic chemical reactions by the use of high temperature heat and that steam is required as a reactant of the endothermic reaction or for preheating a reactant.

Based on these findings, a system design concept with stable controllability and universal applicability was proposed to install a steam generator as a downstream cooler of an endothermic reactor in the helium circuit of an HTGR-hydrogen production system.

KEYWORDS : HTGR-type reactors, hydrogen production, control systems, design concept, stable controllability, universal applicability, steam generators, steam reforming, transient response analysis

I. 緒 言

地球温暖化の防止を図るとともに、石油資源依存度を低減するために原子力の利用を非発電分野に拡大するには、高温ガス炉の熱を利用してクリーンな2次エネルギーを製造し、これを各種産業に積極的に利用していく必要がある。しかし、これまで高温ガス炉の利用は蒸気タービンによる発電のみであり、非発電分野での実績はない。

高温ガス炉による熱利用システムは、化石燃料燃焼方式と異なり、ヘリウム(He)ガスを熱源からの熱輸送媒体に用い、かつHeによる熱輸送回路が原子炉に戻る閉回路を構成するため、戻り温度等の制御が必要になる。また、高温ガス炉の熱利用として考えられている種々の水素製造プロセスで起こる高温吸熱化学反応は、反応温度が高くなるに従い反応速度が急激に増すため、反応を進めるために供給する必要がある熱流量は相応して急激に増える。

一方、高温ガス炉の炉心では、発生する核熱はHeの顕熱増加に使われるだけである。このため、原子炉本体と水

素製造システムの熱的動特性が大きく異なり、高温ガス炉による水素製造システムを実用化するうえで、制御技術の開発は重要な課題の一つである。

化学プラント側で許容する必要がある制御幅は、原子炉スクラムを防止するために原子炉本体で許容される制御幅よりも一般に大きくなる必要がある。これは、化学プラントでは、化学反応が熱流挙動に複雑に絡むためである。化学プラント側を原子炉側に合わせようと制御余裕を切り詰めると、熱的動特性が大きく異なることもあり、システムが不安定になりやすい。さらに、水素の需要量は利用目的、利用地域等により大きく異なることが予想されるため、高温ガス炉-水素製造システムはモジュール化および標準化を目指すのが合理的といえる。また、想定される種々の水素原料や立地条件等に適合することは、単一の水素製造プロセスのみでは不可能であり、いくつかの水素製造プロセスを実用化するのが望ましい。そこで、この制御技術の開発に当たっては、次の2点を特に考慮する必要がある。

- (1) 原子炉システムとしての安定な制御性は、原子炉本体側の工夫により確保すること。

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)
(1995年 11月8日 受理)

(2) その概念が種々の水素製造プロセスに応用できる汎用性を有すること。

これまで、高温ガス炉を非発電分野に利用することを目指した研究開発が主に日本⁽¹⁾とドイツ⁽²⁾で行われたが、製品の製造効率やシステム全体の経済性向上に重点が置かれ、上記2点に着目した制御技術の開発は行われていない。

そこで、本報では、究極のクリーンエネルギーとして期待される水素を、高温ガス炉からの熱を利用して製造するシステムについて、安定な制御性と汎用性を有する制御概念を提案する。このため、これまでに研究開発が進み、定量的な検討が可能なメタンの水蒸気改質による水素製造システムについて、過渡特性を解析的に検討し、安定な制御性を有する制御概念、すなわち安定な制御概念を提案する。次に、この概念を基に、高温ガス炉システムとして実用化されると考えられている他の水素製造プロセスに応用できる、すなわち、汎用性を有すると考えられる制御概念を構築する。

II. 水蒸気改質システムの安定な制御概念

著者らは現在、日本原子力研究所で建設中の熱出力30 MWの高温ガス炉、高温工学試験研究炉(HTTR)に、LNGの水蒸気改質による水素製造システムを接続することを目指し、このシステムの設計概念を定めるための検討を行っている。水蒸気改質水素製造システムは、化石燃料の燃焼熱を利用する方式についてはすでに実用化されており、また、高温ガス炉への接続を目指した研究開発が行われてきたことから、高温ガス炉システムとしての早期実現が可能である。さらには、この水素製造法は、環境問題を引き起こす化石資源中のC-成分を燃焼前に除去することができるので、中期的な観点から環境問題解決への貢献が期待できる。

水素製造システムの設計は通常、水素製造性能に関する要求達成を第一に、制御性、安全性等とのトレードオフを図りつつ行う。そこで、HTTR-水蒸気改質水素製造システムの安定な制御概念を提案するために、まず、プロセス設計として、水素製造性能を最大とするために、定格出力時に核熱をどう使うのがよいか検討して主系統の基本構成や熱物質収支等を定める。この結果をベースにして、起動・停止時や外乱印加時の過渡特性を推定し、原子炉と水素製造システムのマッチングを図った安定な制御法を検討する。

1. プロセス設計

主系統の基本構成を定める上で最も重要な課題は、核熱を直接に利用する機器の選定とその組合せである。

メタンを主成分とするLNGに水蒸気を加えた原料プロセスガスから水素を生成する水蒸気改質反応は、以下に示すように、吸熱反応であり、約700℃以上で有意に起こる。

そこで、HTTRからの約900℃のHeを、まず、この高温吸熱反応器である水蒸気改質器に導き、反応とプロセスガスの昇温に必要な熱をHeからもらう。水蒸気改質反応が高温でのみ起こるため、改質器を出たHeの温度はまだ十分に高い。

一方、原子炉への戻り温度は压力容器の構造設計上の要求等からある程度低温にする必要があり、このことはHTTRに限らず高温ガス炉システムに共通していえることである。このため、改質器の排熱としての中低温の核熱を利用することが不可欠である。

ところで、水蒸気改質器には原料として約400℃の過熱蒸気を供給する。過熱蒸気生成熱源として、上記の中低温核熱の利用ならびに、プロセスガスが約800℃まで加熱されることから、この排熱の利用の2通りが考えられる。改質器への蒸気流量を5.6 t/hと設計すると、この過熱蒸気生成に必要な熱流量は3.1 MWである。一方、Heから供給可能な熱流量は、600℃から300℃までを使うとすると3.9 MWとなる。プロセスガスについては、改質器出口で800℃としても2.7 MWである。この結果、原料としての過熱蒸気を生成するために、蒸気発生器および過熱器をHe回路に設置することが必要不可欠である。

このプロセス設計の結果、HTTR-水蒸気改質システムの主系統の基本構成はFig. 1に示すようになる。1次He回路の中間熱交換器(IHX)で加熱された2次Heは流量9 t/hで、まず、交換熱量3.6 MWの水蒸気改質器(SR)に導かれる。ここで、原料プロセスガスを改質して水素等を生成する。2次He回路においては、以下、過熱器(SH, 0.9 MW)、蒸気発生器(SG, 3.4 MW)と給水予熱器により過熱蒸気を生成し、これを改質器への原料として使うほか、蒸気タービンに導いて所内で必要な動力を生産する。IHXへの戻り温度は160℃と設計しているため、さらに冷却器を設ける。

一方、SRを出たプロセスガスは、原料プロセスガスを予熱した後、水蒸気の生成に有効利用する。また、SRについては、Fig. 2に示すように、流体が1次、2次ともに高圧であるため熱交換器タイプとし、改質反応を促進するため、触媒を充填した反応管(触媒管)をパイオネット型とし、さらに、Heが流れる管外の伝熱促進を図る等の工夫を施している。このように核熱の有効利用と改質器の工夫により、水素を標準状態で約4,000 m³/h生産し、化石燃料燃焼方式に匹敵しうる性能達成の見通しを得た。

2. 安定な制御概念の提案

プロセス設計で定めた基本系統構成について過渡特性を推定し、安定な制御性を確保するためにはこの基本構成をどのように変更すべきかを検討し、HTTR-水蒸気改質システムの安定な制御概念を提案する。

Fig. 1 Schematic illustration of HTTR-steam reforming hydrogen production system

Fig. 2 Schematic illustration of HTTR-steam reformer

(1) 過渡特性の推定

起動時および定常時に外乱が印加した時の過渡応答を推定し、原子炉スクラムに至ることなく安定に制御できるか否かを検討する。

(a) 起動時の過渡応答

a) 過渡応答解析

起動方法として、Fig. 3(a)に示すように、原子炉が定格出力 $Q_{P, \text{RATE}}$ に達してからSRへの原料供給を開始する場合を考える。この方法は、SR出口He温度が原料供給開始前と定格流量の時とで最も大きく異なると考えられるケースである。このとき、IHX出入口での2次He温度は一定に保つことが要求される。原料供給流量 G_F

Q_P : Reactor power
 G_F : Feed flow rate to steam reformer
 $Q_{P, \text{RATE}}$ and $G_{F, \text{RATE}}$: Rating of Q_P and G_F

(a) Start-up sequence

(b) Helium temperatures during the start-up

Fig. 3 Transient response of secondary helium temperatures at HXs inlets/outlets during normal start-up of an HTTR-steam reforming system

が定格流量 $G_{F,RATE}$ の 0, 50, 70 および 100% における 2 次 He 回路の He 温度は, Fig. 3 (b) に示すようになる。この図には, 原料供給流量を緩やかに増やし, このときの応答が準定常とみなせる場合について, 静特性解析から求めた結果を示した。

SR 出口 He 温度は, 原料供給流量が 100% のときには, 0 % の場合より 280°C も低い。しかし, SG 出口ではその差がわずか 5°C となっている。SG への入熱量についてみると, SR への供給流量が 0 % のときには 100% のときの約 2 倍である。それにもかかわらず SG 出口 He 温度がほとんど変わらないのは, SG の 2 次側で沸騰を生じ, SG への入熱量が増えても, 2 次側は蒸気流量が増え, 乾き度が増すのみであり, 2 次側の水の温度は飽和温度に保たれていることから, 1 次側流入温度が変化しても入口部での熱流束が相応して変化し, 下流での He 温度が変化前とほとんど変わらないからである。

このように, SR への原料供給流量を増やすと, SR 出口 He 温度は大きく下がるものの, SG が有するヒートシンクとしての優れた過渡特性により, この温度変動が受動的に吸収され, IHX への戻り温度は, 原子炉側からの要求通り一定に保てることがわかった。

b) スクラムの可能性

HTTR において 2 次 He が関係するスクラム信号の 1 つに, IHX 出口 1 次 He 温度高があり, 定格出力運転時 395°C に対し, 410°C を超えるとスクラム信号を発する。しかし, 上記 a) の結果から, SR 出口温度がいかに変動しようとも, SG 出口での He 温度はほぼ一定となる。HTTR では, 戻り温度制御のための冷却器を SG の下流側に設置しているが, SG 出口温度が変わらないということは, このような変動時においても冷却器への負荷は変わらないということである。したがって, この変動時に原子炉スクラムすることはない。

(b) 定常時の外乱によるスクラムの可能性

定格出力時に SR への原料供給流量が減少したときの過渡応答を推定すると次のようになる。

SR は, Fig. 2 に示したように, 触媒管の直径が約 165 mm, 板厚が約 10 mm と厚肉であるため, 触媒管全部の熱容量は $1.2 \times 10^4 \text{ kJ/K}$ と大きく, この結果, 時定数が約 1,500 s と大きい。このように, SR の過渡応答が緩慢となることから, 外乱印加時の原子炉スクラムの可能性は, 収束後の平衡状態を推定すれば判断できる。

この結果は, Fig. 3 (b) から求めることができ, 100% 減少させた流量喪失状態は, 起動時の原料供給流量 0% の結果に対応する。結果として, SR の原料供給系にいかなる外乱が印加しようとも, IHX への戻り He 温度は SG により受動的にほぼ一定に保たれて安定に制御され, 原子炉スクラムに至らないことが明らかとなった。

(2) 制御概念の提案

HTTR-水蒸気改質システムが安定な制御性を有し, 過

渡変化時に原子炉スクラムを起こさないための主系統の構成は, プロセス設計上の要求を満たすように定めた Fig. 1 の構成で十分適切であることが明らかになった。

ここで問題となるのは SG の容量であり, プロセス設計上要求される蒸気流量を生成する容量があっても, 過渡変化に対してヒートシンクとしての機能を常に果たせるわけではない。例えば, SH と SG を一体化した貫流方式では, 通常時の入口 He 温度を 600°C とし, 出口での乾き度を 20% 程度に設計すると, 過渡変化時に約 900°C の He ガスが流入したとき, 水・蒸気出口部での流動様式が環状流や噴霧流となってドライアウトする可能性がある。この対策としては, 高温 He の流入ノズルの位置を工夫して流入部の流動様式を気泡流とすることも考えられるが, SH と SG を分離し, SG の形式を自然循環・水平管方式とし, 伝熱管内に He を流す方法が現実的な候補の一つと考えられる。

そこで, この自然循環型の SG は, プロセス設計上の要求を満たすように設計した場合に, 過渡変化に対してもヒートシンクとして適切に機能を発揮し, スクラム防止が可能か, あるいはスクラム防止のためには, 更なる工夫が必要か否かを検討する。

プロセス設計で定めた流路断面積に対して伝熱管長さをパラメータとし, SG 出口 He 温度を SG 入口 He 温度の関数として示したのが Fig. 4 である (プロセス設計条件を図中に示す)。さらに, ドライアウトを起こす限界熱流束 q_{CHF} に対する裕度を判断する手段として, 上記の条件で, 伝熱管本数をパラメータとし, 伝熱管入口部での平均熱流束を SG 入口 He 温度の関数として示したのが Fig. 5 である。図中, N_{REF} はプロセス設計で定めた伝熱管本数である。過渡変化時に SG 出口 He 温度が過度に上昇するので

Fig. 4 Steam generator performance chart
(Outlet helium temperature as a function of inlet helium temperature)

Fig. 5 SG heat flux chart (Heat flux as a function of SG inlet helium temperature)

あれば、伝熱面積を増せばよい。最大熱流束が q_{CHF} を超えるのであれば、伝熱管本数を増やす等によりHe流速を下げるのが有効である。

両図は、管外沸騰熱伝達率にはJens-Lottesの式⁽³⁾を用い、 q_{CHF} にZuberの式⁽⁴⁾を、水側汚れ係数として0.0002 $m^2 \cdot K/W$ を用いて求めた。また、伝熱管材質は低合金鋼STBAとした。プロセス設計上、定格時のSG入口2次He温度は530°C、SGの熱負荷は3.4MWであることから、出口2次He温度は271°Cとなる。これを満たす伝熱管長さは6m以上であればよい。

次に制御設計では、IHX出口2次He温度高のスクラム信号の設定下限値405°Cは通常運転温度395°Cより10°C高いことから、SG出口2次He温度の過渡変化時許容最大上昇幅は10°Cとおける。過渡変化時のSG入口2次He最高温度を880°Cとすれば、Fig. 4から、伝熱管長さが5mを超えれば過渡変化時許容最大上昇幅を超えない(制御設計上の許容変動幅は実際には10°Cよりも小さく定めることになるが、それでも6mあれば十分である)。

さらに、Fig. 5から、HTTRの設計条件(伝熱管本数が N_{REF})では、最大熱流束は限界熱流束の1/10程度であり、ドライアウトを生じない。水平管タイプの自然循環型SGでは、管束の上部の伝熱管表面が下部の伝熱管から発生した蒸気に覆われることで q_{CHF} が低下する蒸気被覆(vapor blanketing)現象が生ずる⁽⁵⁾が、これを考慮しても十分に余裕がある。

したがって、著者らが設計した水蒸気改質水素製造システムの熱物質条件において、プロセス設計上の要求のみから定めたSGの伝熱面積があれば、過渡変化時のヒートシ

ンクとして有効に機能する。

以上の検討結果から、起動時およびSR2次側のプロセスガス回路で起こる外乱に対して安定な制御性を確保する制御概念として、水蒸気改質器のHe回路側の下流にSGを設け、かつ、このSGの形式としては、過渡変化時に約900°Cの高温Heガスが流入しても大丈夫なように、例えば水平管式自然循環型でHeを管内に流す形式を提案する。なお、この形式では、高温Heが流入する管板部は過渡変化時に約900°Cという高温ガスに曝されることになり、また、入口管板に接続する伝熱管のHe入口部が高熱流束となる。したがって、入口管板部の断熱構造は熱設計、構造設計の観点から非常に重要であり、今後検討していく必要がある。

III. 汎用性を有する制御概念

汎用性を有する制御概念の構築が可能であるためには、種々の水素製造プロセスが、制御設計に関連する特性について共通性あるいは類似性を有していることが条件となる。そこで、最初にこの点について検討し、次に、HTTR-水蒸気改質システムに対して提案した制御概念をベースにして、汎用性を有する安定な制御概念を提案する。

1. 水素製造プロセスの共通性

汎用性を有する制御概念を構築可能と判断するには、各水素製造プロセスのどのような特性、因子を比較すればよいか検討し、これまで高温ガス炉熱利用として検討されてきた種々の水素製造プロセスについて、これらの因子を比較する。

(1) 共通性判定因子

水蒸気改質システムに対する安定な制御概念の検討結果から、汎用性を有する制御概念を構築できるためには、水素製造プロセスが次の条件について共通性を有していることが必要と考える。

- (1) 安定な制御概念を必要とすること
- (2) 水蒸気生成を必要とし、このためのSGを高温吸熱反応器のHe回路下流に設置できること
- (3) 高温吸熱反応器からのHe排熱利用冷却器としてSG下流に別の大容量の冷却器を必要としないこと
- (4) 制御シーケンスが基本的に共通すること

個々の条件について共通性を判断するための因子を検討すると次のようになる。

(a) 安定な制御法の必要性

安定な制御法は、原子炉本体と水素製造システム、特に高温吸熱反応器との熱的動特性が大きく異なるゆえに必要となる。高温吸熱反応を賄うのに必要な熱流量 $\dot{Q}_R$ は次式で表される。

$$\dot{Q}_R = G_R \cdot \Delta H \cdot r_R$$

$$r_R \propto \exp(-E_a/RT)$$

ここで, r_R : 反応速度

G_F : 原料供給流量

ΔH : 反応熱

したがって, 高温吸熱反応器の熱的動特性が原子炉本体とどのくらい異なるかは, 活性化エネルギー E_a によって判定することができる。

(b) SGの必要性

高温吸熱反応の原料調整のために水蒸気を必要とするか否かは反応式から判断でき, さらに, He回路にSGを置けるか否かは, 高温吸熱反応が生ずる温度範囲から判断できる。その温度範囲は, ギブスエネルギー変化 $\Delta G=0$ となり, 反応の向きが反転する反転温度 T_i ならびに反応の活性化エネルギー E_a から概算できる。また, 原料調整や原料予熱等のための水蒸気生成に必要な熱流量 $\dot{Q}_F$ が高温吸熱反応器で必要な熱流量 $\dot{Q}_R$ よりもはるかに小さければ, プロセス設計上, 水蒸気生成に核熱を使う必要はない。これは, $\dot{Q}_F/\dot{Q}_R (\equiv \alpha, \alpha$ の算出式を〔付録〕に示す) により判断することができる。

(c) He排熱の利用は水蒸気生成が中心か

上記の α は, 供給されるHe熱がすべて有効に使われているか否かを表してはいない。最大限に利用するためには, He流量 G_{He} とHe熱を必要とする原料の供給流量 G_F との比 G_F/G_{He} を, 〔付録〕に示す β まで上げる必要がある。したがって, α と β の両者により判定できる。

(d) 制御シーケンスの特徴の共通性

反応器への原料の供給に当たっては, 炭素析出や水蒸気の凝縮を防ぐ等の理由で, 供給温度が高温に制限される場合が多い。このため, 水素製造システムに供給されるHe温度が低いときには, 吸熱反応が起こらないので十分な除熱能力がなく, かつ, 原料を供給できない。これは, 高温吸熱反応の反転温度および原料の供給条件により判定できる。

このほか, Heが高圧であるため, 高温吸熱反応器等のHe加熱機器は耐圧設計となる。特に, 反応器については, 触媒を充填したり, 反応固体物質を内包する場合が多い。この結果, 反応器の熱容量は共通して大きくなり, 制御時定数は共通して大きいと考えられる。

以上をまとめて, 以下が共通性判定因子である。

(a) 核熱を使う高温吸熱反応について, 化学反応式, 反応熱, 反転温度および活性化エネルギー

(b) 原料調製工程について, 工程の種類, 蒸発潜熱等の工程に必要な熱, 工程の運転温度(飽和温度等)

(c) 原料の供給条件

(d) $\alpha = \dot{Q}_F/\dot{Q}_R$

(e) $\beta = (G_F/G_{He})_{\max}$

(2) 主要な水素製造プロセスについての比較

共通性の判定因子として高温吸熱反応と原料調製工程が重要なことから, 水素の原料の種類によって特性が異なることが予想される。これまでに検討されてきた高温ガス炉による水素製造プロセスについて, 水素の原料を比較する

と, 次の3つに大別できる。

① 化石資源と水の混合: メタン等の水蒸気改質法, 石炭の水蒸気ガス化法等

② 水: 熱化学法や高温水蒸気電解法等

③ 炭化水素資源: メタンのCO₂改質法等

上記各群の中から, 石炭の水蒸気ガス化法, 熱化学法(IS法およびUT-3法)およびメタンのCO₂改質法を代表例として, メタンの水蒸気改質法と判定因子を比較する。

(a) 水素製造プロセスの原理

まず, 4つの水素製造プロセスについて化学反応の原理を以下に示す。

a) 石炭の水蒸気ガス化

石炭(微粉炭)と水蒸気から合成ガスの生成が吸熱反応である⁽⁶⁾。

b) IS法

水は, 100℃までの低温で起こるブンゼン反応において反応原料として供給される⁽⁷⁾。硫酸およびSO₃の分解が高温吸熱反応である。硫酸はあらかじめ濃縮・蒸発する必要があるが, 強腐食性雰囲気のため, Heによる直接加熱を避けるのが望ましい。この対策として, Heでいったん水蒸気を生成し, この水蒸気により濃縮・蒸発を行うことを提案する。

c) UT-3法

UT-3法では, 臭化カルシウムおよび臭化鉄(II)(いずれも固体)の加水分解が高温吸熱反応である⁽⁸⁾。反応原料はともに水蒸気である。臭化カルシウムおよび臭化鉄(II)はともに潮解性のため, これらの反応器内での水蒸気の凝縮は避ける必要がある⁽⁹⁾。

d) CO₂改質法

この反応の原料を調製するために蒸発等特別な反応は必要ない⁽¹⁰⁾。しかし, 触媒保護等の観点から, 高温での炭化水素原料, あるいは生成するCOの分解による炭素析出を防止する必要がある。この対策として, 炭化水素原料は約700℃以上の高温で供給するとともに, 起動・停止時から定格出力運転時まで原料に水蒸気を混ぜることが通常行われる。

(b) 判定因子比較結果

結果をTable 1に示す。同表から, 水素製造プロセスの共通性として次のことがいえる。

a) 高温吸熱反応

i) 反応条件

すべて, 低圧, 高温ほど反応が進む。反応熱は約100~400 kJ/molと大きい。反転温度はほとんどが900 K ($\approx 600^\circ\text{C}$)以上であり, また, 活性化エネルギーが約30 kJ/mol以上と大きく, したがって, 有意な反応は約700℃以上の高温で起こる。また, この高温吸熱反応を賄うための熱流量は, Fig. 6から明らかなように, 高温になるに従い急激に増大する(この図は, 原料供給流量を一定とした場合)。したがって, いずれの水素製造シ

Table 1 Comparison of chemical and thermal-hydraulic characteristics of hydrogen production systems

Chemical and thermal-hydraulic characteristic		Fossil resource and water		Water as raw material for hydrogen production		Hydrocarbon
		Steam reforming of methane	Steam gasification of coal	IS process	UT-3 process	CO ₂ reforming of methane
Endothermic reactions at a high temperature	Reaction formula	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \Delta H \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \Delta H \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	① $\text{SO}_3 + \Delta H \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ ② $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \Delta H \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	① $\text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \Delta H \rightleftharpoons \text{CaO} + 2\text{HBr}$ ② $3\text{FeBr}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} + \Delta H \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{HBr} + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \Delta H \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
	Heat of reaction ΔH [kJ/mol]	206 ^[111]	131.2 ^[111]	① $\Delta H = 98.9$ ^[111] ② $\Delta H = 176.5$ ^[111]	① $\Delta H = 217$ ^[111] ② $\Delta H = 380$ ^[111]	247 ^[111]
	Turning temperature T_t [K]	≈ 960	≈ 890	① $T_t \approx 1050$ ② $T_t \approx 610$	① $T_t \approx 1000$ ② $T_t \approx 700$	≈ 960
	Activation energy E_a [kJ/mol]	30 ~ 130 ^[112]	104 ~ 167 ^[110]	① $E_a = 70 \sim 230$ ^[113] ② Unidentified	① $E_a = 59$ ^[11] ② Unidentified	38 ^[117] (using Ru/Al ₂ O ₃ catalyst)
Reactions to produce reactants of the above endothermic reactions	Reactant	H ₂ O	H ₂ O	1) H ₂ SO ₄ (aq), or 2) H ₂ O to preheat H ₂ SO ₄ (aq)	H ₂ O	H ₂ O to prevent carbon deposition
	Reaction	Vaporization	Vaporization	Vaporization	Vaporization	Vaporization
	Heat of reaction ΔH [kJ/mol]	30.2 at 4.5MPa	30.2 at 4.5MPa	1) $\Delta H = 76.0$ at 0.1MPa ^[118] 2) $\Delta H = 30.2$ at 4.5MPa	30.2 at 4.5MPa	30.2 at 4.5MPa
	"Reaction" temperature T_R [K]	531 at 4.5MPa	531 at 4.5MPa	1) $T_R = 612$ at 0.1MPa ^[118] 2) $T_R = 531$ at 4.5MPa	531 at 4.5MPa	531 at 4.5MPa
Reasons to avoid feeding reactant(s) at a lower temperature than at the rated temperature and the limiting temperature T_t		1) Flow choke and catalyst degradation due to carbon deposition, $T_t \approx 950\text{K}$ ^[119] 2) Catalyst degradation due to steam condensation, $T_t \approx 600\text{K}$ ^[120]	No critical reason	No critical reason	1) Degradation of CaBr ₂ and FeBr ₂ due to steam condensation, $T_t \approx 600\text{K}$ ^[121]	1) Flow choke and catalyst degradation due to carbon deposition, $T_t \approx 950\text{K}$ ^[122] 2) Catalyst degradation due to steam condensation, $T_t \approx 600\text{K}$ ^[123]
Nuclear process heat recovery	$\alpha = \dot{Q}_r / \dot{Q}_k$	0.5 ~ 0.8 for $\gamma = 1/3 \sim 1/4^*$	0.5 ~ 1.2 for $\gamma = 1/2 \sim 1/4^*$	≈ 0.5	0.3 ~ 0.6 for $\gamma = 1/2 \sim 1/4^*$	0.2 ~ 0.3 for $\gamma = 1 \sim 1/2^*$
	$\beta = \dot{G}_r / \dot{G}_{in}$ (as molar flow rate)	≈ 0.2 for $\gamma = 1/3 \sim 1/4^*$	0.2 ~ 0.3 for $\gamma = 1/2 \sim 1/4^*$	≈ 0.1	0.1 ~ 0.2 for $\gamma = 1/2 \sim 1/4^*$	≈ 0.1 for $\gamma = 1 \sim 1/2^*$

*) $\gamma = G_2 / G_1$; G_1 : mass flow rate of reactant 1 which is generated by the direct use of helium heat, G_2 : mass flow (or consumption) rate of reactant 2.

システムも、熱的動特性は高温ガス炉本体と大きく異なるので安定な制御法を必要とし、かつ、いずれの水素製造法においても、700℃以下での中低温熱利用を考える必

Fig. 6 Heat input to meet a high temperature endothermic reaction rate as a function of temperature

要がある。

ii) 供給原料

IS法を除き、高温吸熱反応器に供給する原料として、あるいは炭素析出防止のために水蒸気を必要とする。IS法では、硫酸溶液の濃縮・蒸発のための予熱媒体に水蒸気を使い、水蒸気を核熱から生成するのが合理的である。

b) SGのHe回路への設置

α は約0.3以上である。 β はモル流量で約0.2、質量流量換算で約1である。また、ほとんどの場合、反応生成物には水蒸気が多量に残存し、水蒸気の比熱はHeの1/2以下であることから、He排熱量の方が反応生成物のプロセスガス排熱量よりも大きい可能性が高い。したがって、基本的に、SGをHe回路に設置することはプロセス設計の観点から有用といえる。

c) 原料の供給条件

UT-3法およびCO₂改質法では、水蒸気改質法と同様に、原料の供給は反応器が高温になってから行う必要がある。さらには、共通して高温吸熱反応の反応熱が大きいことから、高温吸熱反応が生じ始めると、反応器に供給する必要がある熱量が急激に増大する。そこで、一般的にはN₂ガスをあらかじめ供給し、反応開始温度近傍でN₂供給流量を減らしつつ原料の供給を増やす。このような共通性を有することから、汎用性のある安定な制御概念の構築が可能であり、かつ必要である。そして、

具体的な制御概念として、プロセス設計上、He回路の高温吸熱反応器下流に設置することが有用と判断されたSGを活用することが、水蒸気改質システムの検討結果からも合理的といえる。しかし、このSGがヒートシンクとしての機能を果たすためには、過渡変化時にSG出口He温度が過度に上昇せず、かつ、ドライアウトの発生を防止する必要がある。

まず、SG出口He温度について検討する。Table 1 から、 $\alpha \geq 0.3$ といえる。過渡時のSG出口温度が最も高くなる $\alpha = 0.3$ では、定格条件を高温吸熱反応器入口He温度 900°C 、SG出口He温度 270°C とすると、SG入口He温度は約 460°C となる。したがって、プロセス設計上、Fig. 4中に示す条件では、伝熱管長さは6mあればよい。この時、過渡変化に対しては、SGの入口温度が 900°C に上昇してもSG出口温度の上昇は 5°C 程度で済み、安定に収束することが明らかである。さらに、最大熱流束は、 $0.4\text{MW}/\text{m}^2$ 程度であり、限界熱流束に対して十分余裕がある。したがって、上記の水素製造プロセスについて、プロセス設計上の要求を満たすSGであれば、過渡変化に対してもヒートシンクとしての機能を十

分に果たすことができる。

2. 汎用性のある安定な制御概念

水蒸気改質システムに対して提案した制御概念を基に、前節の検討結果から、高温ガス炉-水素製造システムの汎用性のある安定な制御概念として、主系統の基本構成をFig. 7に示すようにすることを提案する。このメリットは、プロセス設計上の要求を満たすように設計されたSGであれば、安定な制御性を確保するためにSGに要求される機能を満たすことができることである。Fig. 7には、SGで生成する水蒸気を高温吸熱反応器の原料として使う場合のラインを実線で、原料の予熱に用いる場合を点線で示した。

さらに、全体システムとしてのマッチングを図った起動・停止方法ならびに、Fig. 7を基に、個々の水素製造プロセスの特徴を反映した主系統構成を、以下に提案する。

(1) 起動・停止方法

Fig. 7に示す基本構成での起動・停止方法として以下の2通りを提案する。

(a) He温度一定(Fig. 8(a))

Fig. 7 Arrangement concept of an HTGR-hydrogen production system with universal applicability

Fig. 8 Proposed start-up sequence of an HTGR-hydrogen production system

Fig. 12 Proposed arrangement of an HTGR-CO₂ reforming process hydrogen production system

IV. 結 論

高温ガス炉-水素製造システムについて安定性を有し、かつ汎用性のある制御概念を構築するため、まず、HTTR-水蒸気改質水素製造システムについて安定な制御概念を検討した。プロセス設計の要求を満たすように定めた主系統構成の過渡応答を解析的に推定し、SGが有するヒートシンクとしての優れた過渡特性により、起動・停止時あるいは原料供給系等での外乱印加時に発生するSR出口He温度の変動が受動的に吸収され、原子炉側への戻り温度が一定に保たれ、原子炉スクラムに至らないことを明らかにした。このことから、安定な制御性を確保する方法として、He回路においてSRの下流にSGを設置することを提案した。また、SGは、過渡変化時にドライアウトが生じないように水平管の自然循環型でHeを管内に流す等の工夫をし、プロセス設計上の要求を満たすように容量等を定めておけば、過渡変化時に問題ないことを明らかにした。

次に、提案概念に基づき、他の水素製造プロセスに応用できる汎用性を有する安定な制御概念を検討した。最初に、汎用性を判定する因子(特性)を抽出し、代表的な4つの水素製造プロセスと水蒸気改質法についてこれらの因子を比較した。この結果、これらの因子、すなわち、高温核熱を使う高温吸熱反応やHe回路へのSG設置の必要性、SGの容量等について共通性、類似性を有していることが明らかになった。

したがって、高温ガス炉-水素製造システムはプロセス設計上および制御設計上基本的に共通性、類似性を有しており、汎用性を有する安定な制御概念の構築が可能である。そこで、水蒸気改質システムの制御概念を基に、He回路の高温吸熱反応器下流にSGを設置することを提案した。このSGは、上述の構造形式とし、プロセス設計上の要求を満たすように容量等を定めておけば、過渡変化時に安定な制御性を確保するための要求を満たすことができる。

著者らが提案した制御概念により、起動・停止ならびに

SR 2次側の原料供給系等で起こるいかなる外乱に対しても、能動的な制御を何ら必要とすることなく、原子炉スクラムを防止することができる。このことから、提案した制御概念に基づき、He回路を原子炉システムとしての安全上のバリアとし、原料供給系等は非原子力の一般プラント並の信頼性、安全性のレベルで設計・製作・運転することが合理的に可能である。

本研究を遂行するにあたり、IS法、UT-3法、水蒸気改質法の化学反応特性等についてご教示を頂いた東京農工大学工学部の亀山秀雄教授、日本原子力研究所の清水三郎氏、日野竜太郎博士、小貫 薫博士および田所啓弘氏、千代田化工建設(株)の小坂伸一氏ならびに東洋エンジニアリング(株)の山口俊雄氏に深甚なる感謝の意を表する。

— 参 考 文 献 —

- (1) 宮杉 武, 他: 石油誌, 25 (4), 260 (1982).
- (2) Fisher, R., et al.: HTR development of nuclear process heat in the PNP project, "Gas Cooled Reactors Today", BNES, London, 271 (1982).
- (3) Jens, W. H., Lottes, P. A.: ANL-4627, (1951).
- (4) Zuber, N.: Trans. ASME, 80, 711 (1958).
- (5) 尾花英朗: "熱交換器設計ハンドブック", 工学図書, 544 (1986).
- (6) Feistel, P. P., et al.: Nucl. Eng. Des., 34, 147 (1975).
- (7) Onuki, K., et al.: IS process for thermo-chemical hydrogen production, JAERI-Review, 94-006, (1994).
- (8) Yoshida, K., et al.: A simulation study of the UT-3 thermochemical hydrogen production process, Proc. 7th World Energy Conf., Moscow, (1988).
- (9) 田所啓弘: 私信, (1995).
- (10) Epstein, M.: Chemical heat pipe using CO₂ reforming process, 第3回高温ガス炉研究会論文集, JAERI-Conf 95-009, (1995).
- (11) Barin, I.: "Thermochemical Data of Pure Substances, Part I", VCH Verlagsgesellschaft mbH, FRG, (1989).
- (12) Murray, A. P., Snyder, T. S.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 286 (1985).
- (13) 小坂伸一: 私信, (1995).
- (14) Twigg, M. V. (Ed.): "Catalyst Handbook", Wolfe Publ.,

England, (1989).

- (15) 佐藤章一, 他: 閉サイクル水素製造法の研究(IV)-1980年度, JAERI-M 9724, (1981).
 (16) Myers, R. T.: *J. Chem. Educ.*, 60 (12), 1017 (1983).
 (17) Meirovitch, M., et al.: *Solar Energy*, 45 (3), 139 (1990).

〔付 録〕

α および β の簡易算出法

- (1) ヘリウム熱を高温吸熱反応に使い,
 さらに原料物質1の調製に使う場合

Fig. A1(a)に示すように, 原料物質1と2をおのおの流量 G_{F1} , G_{F2} で混合し高温吸熱反応器に導く。高温吸熱反応器では, 原料物質2の分解率を r_2 とし, 高温吸熱反応器および原料物質1の調製器で使われるHe熱は, 高温吸熱反応および原料物質1の調製に必要な熱量によって近似すると, $\dot{Q}_R$ および $\dot{Q}_F$ は次式で表される。

$$\dot{Q}_R = G_{F2} r_2 \Delta H_{R2} = \gamma G_{F1} r_2 \Delta H_{R2}$$

$$\dot{Q}_F = G_{F1} \Delta H_{F1}$$

ここで, $\gamma = G_{F2}/G_{F1}$, ΔH_{R2} および ΔH_{F1} は, 高温吸熱反応の単位当りの反応熱, 原料物質1の単位当りの生成熱(例えば蒸発潜熱)である。このとき,

$$\alpha = \dot{Q}_F / \dot{Q}_R = \Delta H_{F1} / (\gamma r_2 \Delta H_{R2})$$

高温吸熱反応器および原料物質1の調製器でのHe温度降下をおのおの ΔT_R , ΔT_{F1} とすると,

$$\dot{Q}_R = C_{p, He} G_{He} \Delta T_R = \gamma G_{F1} r_2 \Delta H_{R2}$$

$$\dot{Q}_F = C_{p, He} G_{He} \Delta T_{F1} = G_{F1} \Delta H_{F1}$$

したがって,

$$\Delta T_R + \Delta T_{F1} = \frac{\gamma r_2 \Delta H_{R2}}{C_{p, He}} \cdot \frac{G_{F1}}{G_{He}} (1 + \alpha)$$

He回路でのHe温度降下を ΔT_{He} とすると, 供給されるHe熱を最大限有効利用するのは $\Delta T_{He} = \Delta T_R + \Delta T_{F1}$ のときであるから, このときの G_F/G_{He} を β とすると

$$\beta = \left(\frac{G_F}{G_{He}} \right)_{\max} = \left(\frac{G_{F1}}{G_{He}} \right)_{\max} = \frac{C_{p, He}}{\gamma r_2 \Delta H_{R2}} \cdot \frac{\Delta T_{He}}{1 + \alpha}$$

- (2) He熱を高温吸熱反応および原料の予熱媒体の生成に使う場合

Fig. A1(b)に示すように, He熱により生成した媒体が原料物質2の生成(相変化)に使われるとすると,

$$\dot{Q}_R = G_{F2} r_2 \Delta H_{R2}$$

$$\dot{Q}_F = G_{F2} \Delta H_{F2}$$

ここで, ΔH_{F2} は原料物質2の単位当りの生成熱である。このとき,

$$\alpha = \dot{Q}_F / \dot{Q}_R = \Delta H_{F2} / (r_2 \Delta H_{R2})$$

同様に β について,

$$\Delta T_R + \Delta T_{F1} = \frac{r_2 \Delta H_{R2}}{C_{p, He}} \cdot \frac{G_{F2}}{G_{He}} (1 + \alpha)$$

$$\therefore \beta = \left(\frac{G_F}{G_{He}} \right)_{\max} = \left(\frac{G_{F2}}{G_{He}} \right)_{\max} = \frac{C_{p, He}}{r_2 \Delta H_{R2}} \cdot \frac{\Delta T_{He}}{1 + \alpha}$$

(a) Helium heat provides both of endothermic reaction and reactant generation.

(b) Helium heat provides both of endothermic reaction and heating of preheater fluid.

Fig. A1 Direct utilization of helium heat