

平成12年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託

石炭・天然ガス活用型
二酸化炭素回収・利用技術の開発
成果報告書

平成13年6月

委託先 財団法人 エネルギー総合工学研究所

NEED 図書・資料室



010018687-3

「石炭・天然ガス活用型二酸化炭素回収・利用技術の開発」

(委 託 先) 財団法人 エネルギー総合工学研究所

(作成年月) 平成13年6月 355頁

目 的

太陽光・熱を利用して、二酸化炭素と水を石炭、天然ガスと反応させることにより得られたガスから、次世代の液体燃料であるメタノールに高効率に変換するエネルギー使用合理化技術を開発することを最終目的とし、平成12年度は、石炭ガス化太陽炉の開発のための実験装置を設計、製作、設置し、また、天然ガス改質太陽炉の開発にあつては、高性能触媒開発のための装置を設置するとともに、触媒調製の主な課題を抽出し、さらに、全体システムの最適化のための情報を整理して全体システムを構築し、経済性予備検討を行うことで、開発研究の方向を明確にすることを目的とした。

平成12年度 新エネルギー・産業技術総合開発機構委託

石炭・天然ガス活用型
二酸化炭素回収・利用技術の開発
成果報告書

平成13年 6 月

委託先 財団法人 エネルギー総合工学研究所

「石炭・天然ガス活用型二酸化炭素回収・利用技術の開発」

(委 託 先) 財団法人 エネルギー総合工学研究所

(作成年月) 平成13年6月 355頁

目 的

太陽光・熱を利用して、二酸化炭素と水を石炭、天然ガスと反応させることにより得られたガスから、次世代の液体燃料であるメタノールに高効率に変換するエネルギー使用合理化技術を開発することを最終目的とし、平成12年度は、石炭ガス化太陽炉の開発のための実験装置を設計、製作、設置し、また、天然ガス改質太陽炉の開発にあっては、高性能触媒開発のための装置を設置するとともに、触媒調製の主な課題を抽出し、さらに、全体システムの最適化のための情報を整理して全体システムを構築し、経済性予備検討を行うことで、開発研究の方向を明確にすることを目的とした。

まえがき

地球環境保全のために、石炭等の化石燃料から二酸化炭素を排出せずにクリーンな燃料を製造する技術が求められている。本事業は、太陽光・熱を利用して、二酸化炭素と水を石炭、天然ガスと反応させることにより得られたガスを、次世代の液体燃料であるメタノールに高効率に変換するエネルギー使用合理化技術を開発することを目的とし、新エネルギー・産業技術総合開発機構からの委託により実施するものである。石炭、天然ガスと二酸化炭素、水蒸気の反応が吸熱反応であることから、太陽熱を利用した石炭ガス化太陽炉と天然ガス改質太陽炉を開発し、これら太陽炉で生成したガスからメタノールを合成するものであり、これにより、二酸化炭素の大気中への放出を防止するものである。

このために、平成 12 年度は、石炭ガス化太陽炉の開発のための実験装置を設計、製作、設置し、また、天然ガス改質太陽炉の開発にあつては、高性能触媒開発のための装置を設置するとともに、触媒調製の主な課題を抽出し、さらに、全体システムの最適化のための情報を整理して全体システムを構築し、経済性予備検討を実施した。本報告書はこれら平成 12 年度の事業成果を報告するものである。

研究推進委員会委員名簿

	名 前	所属及び役職
委員長	諸岡 成治	九州大学 教授 大学院工学研究院応用化学部門
委員	三浦 孝一	京都大学 教授 大学院工学研究科化学工学専攻
委員	宝田 恭之	群馬大学 教授 工学部生物化学工学科
委員	五十嵐 哲	工学院大学 教授 工学部環境化学工学科
委員	林 潤一郎	北海道大学 助教授 エネルギー先端工学研究センター
委員	二宮 善彦	中部大学 助教授 工学部応用化学科
委員	児玉 竜也	新潟大学 助教授 工学部化学システム工学科
委員	福田 健三	財団法人エネルギー総合工学研究所 WE-NET センター、プロジェクト・マネージャー

目 次

第1章 事業計画	1
1. 1 事業計画・内容	1
1. 1. 1 事業の目的	1
1. 1. 2 事業の内容	1
1. 1. 3 平成12年度事業内容	4
1. 2 事業実施体制及び場所	7
1. 2. 1 平成12年度実施体制	7
1. 2. 2 平成12年度実施場所	13
1. 3 事業計画日程	14
1. 3. 1 5カ年間の技術開発項目と開発スケジュール	14
1. 3. 2 平成12年度技術開発項目と開発スケジュール	17
第2章 溶融塩太陽炉の開発	19
2. 1 模擬太陽光集光器の設計・製作	19
2. 2 模擬太陽集光器用CPCの設計・製作	24
2. 3 溶融塩太陽炉伝熱特性計測用実験装置の設計・製作	30
2. 4 溶融塩太陽炉の伝熱特性の1次シミュレーション	37
2. 5 溶融塩循環用ポンプに関する調査	50
第3章 石炭ガス化炉の開発	58
3. 1 乾式・湿式石炭供給方式小型ガス化実験炉の設計・製作	58
3. 1. 1 目的	58
3. 1. 2 設計条件	58
3. 1. 3 装置説明	58
3. 1. 4 装置仕様	59
3. 1. 5 設置工事	59
3. 2 乾式・湿式石炭供給方式のガス化性能に関する1次シミュレーション	78
3. 2. 1 噴流層式石炭ガス化プロセスシミュレーター	78
3. 2. 2 乾式・湿式石炭ガス化太陽炉の性能検討結果	84
第4章 天然ガス改質反応触媒及び反応器の開発	97
4. 1 天然ガス改質触媒の国内外における開発状況	97
4. 1. 1 天然ガスについて	97
4. 1. 2 改質反応について	99

4. 1. 3	改質反応における化学平衡	102
4. 1. 4	水蒸気改質	114
4. 1. 5	部分酸化法	118
4. 1. 6	複合改質法	124
4. 1. 7	CO ₂ 改質（ドライ・リフォーミング）	127
4. 1. 8	三要素組み合わせ改質（トリ・リフォーミング）	131
4. 1. 9	触媒開発	133
4. 2	天然ガス改質触媒の開発	137
4. 2. 1	開発計画	137
4. 2. 2	改質触媒の開発	141
4. 2. 3	酸化触媒	157
4. 3	新しい天然ガス改質システムの開発目標	171
第5章	ガス組成調整技術の検討	175
5. 1	ガス組成調整技術の調査	175
5. 1. 1	はじめに	175
5. 1. 2	調査結果	175
5. 1. 3	まとめ	191
5. 2	高性能分離素材の検討	196
5. 2. 1	はじめに	196
5. 2. 2	カルドポリイミド	197
5. 2. 3	固体 NMR による化学構造の変化の確認	198
第6章	全体システムの構築及び最適化検討	212
6. 1	全体システムフローの構築	212
6. 2	経済性検討結果	222
第7章	支援研究及び関連技術調査	232
7. 1	太陽電池・電解システムの開発動向に関する調査	232
7. 2	石炭ガス化ガス精製システムに関する調査	250
7. 3	メタノール合成触媒及び合成プロセスに関する調査	267
7. 4	太陽集光システムの開発動向に関する調査	273
7. 5	溶融塩炉の開発動向に関する調査	283
7. 6	直接光照射石炭ガス化	342
7. 7	太陽熱利用プロジェクトに関する海外調査	348
第8章	平成 13 年度実験計画の概要	353

概 要

1. 研究開発の概略

各研究開発ユニットごとの開発目標を達成すべく、平成 12 年度には次の事業を実施した。

(1) 石炭ガス化太陽炉の開発

石炭ガス化太陽炉は模擬太陽集光器、CPC、溶融塩炉、石炭ガス化炉から構成され、模擬太陽集光器に関しては、5kW 模擬太陽集光器の設計・製作・据付を行った。CPC については設計・製作を行った。溶融塩炉については、伝熱特性把握のために、溶融塩太陽炉の設計・製作・据付を行った。また、溶融塩炉内のシミュレーションによる熱流動解析を行い、溶融塩対流伝熱の傾向を把握した。石炭ガス化炉の開発として、乾式石炭ガス化実験設備および湿式石炭ガス化実験設備（給炭部のみ）の設計・製作・据付を行った。また、太平洋炭をベースに湿式・乾式の石炭ガス化シミュレーションを行い、ガス化炉吹込み蒸気温度 1000℃の乾式ガス化と石炭スラリーを 300℃に予熱するスラリー予熱式湿式ガス化と同じ冷ガス効率であることが示された。さらに、石炭ガス化太陽炉の要素技術について、ガス精製システム、太陽熱利用プロジェクトの状況等、海外調査を含む調査研究を行った。

(2) 天然ガス改質太陽炉の開発

メタン改質触媒及びメタン酸化触媒に関して、触媒の製法、組成、反応機構、改質プロセス等の関連情報を入手し、高性能触媒開発のための技術情報を整理した。また、触媒反応試験装置の製作・据付を行い、数種のメタン改質触媒を調製してその物性を測定し、触媒調製の主な技術課題を抽出した。

(3) ガス組成調整技術の開発

二酸化炭素分離技術として適用可能性のある膜分離法、吸収法、膜・吸収ハイブリッド法等について、技術情報を入手した。また、二酸化炭素分離に有効と考えられる分離膜素材を調査し、ポリイミド系について二酸化炭素処理を行い、化学構造の変化を調査した。

(4) 全体システムの最適化の検討

国内外における関連技術を調査し、要素技術開発及び全体システムの最適化のための情報を整理、評価し、全体システムを構築し、経済性予備検討を実施した。その結果、製造過程で二酸化炭素の排出がなくメタノール製造コストが 30 円/kg-メタノール以下となることを示した。構成ユニットとして、特に、太陽電池・電解システム、メタノール合成触媒および合成プロセス等について調査した。

(5) 支援研究

石炭ガス化の基礎研究に関する一部実験設備の購入・据付を実施した。

太陽光集光システムおよび太陽光利用熔融塩炉に関する調査を実施した。

2. まとめ

石炭ガス化太陽炉に関する、微粉炭を用いる石炭乾式供給水蒸気利用噴霧ガス化方式と石炭水スラリーを用いる石炭湿式供給ガス化方式について、ガス化シミュレーターを用いた検討を行った。この検討において、乾式供給ガス化に使用される 1000℃の蒸気を持つエンタルピーは、約 1100 kcal/kg、500℃の蒸気を持つエンタルピーは、約 830 kcal/kg、この差は 270 kcal/kg であるが、1000℃の蒸気の場合、1 日に利用できる時間は 8 時間、8800 kcal/kg-day であり、これに比べて 500℃の場合は、1 日 24 時間利用可能となるため、19920 kcal/kg-day と 2 倍以上の太陽熱が利用可能となる。この検討結果をベースに 500～600℃の熔融塩蓄熱システムを取り入れてフィージビリティ調査を行い、メタノール転換工場からの CO₂ 排出ゼロを達成し、将来の太陽電池価格予測を考慮すると 30 円/メタノール 1kg 以下となる試算結果が得られた。石炭ガス化シミュレーターを用いた計算結果からは、非粘結性の一般炭をガス化用炭として使用し、500℃程度の予熱でも冷ガス効率 87%の高効率石炭ガス化が可能となるとの結果を得た。これは乾式酸素吹きガス化方式の 1500℃蒸気加熱に相当しており、現状で 25 気圧 1500℃に耐える材料はない。スラリー予熱によって、容易に蒸気温度 1500℃並みの冷ガス効率と消費酸素量が達成できる見通しが得られた。これらのシミュレーション結果を、平成 13 年度に、独立行政法人産業技術総合研究所北海道センターに設置の石炭ガス化実験設備を用いた実験において確認する。

東京工業大学炭素循環素材研究センターに設置の熔融塩太陽炉において、平成 13 年度より、5kW の模擬太陽光集光器を用い、熔融塩太陽炉と熔融塩貯留槽間のポンプ輸送実験を開始すると共に、熔融塩太陽炉のキャビティー形状と伝熱特性の把握も併せて行い、熔融塩の貯留循環利用の確認を行う。

天然ガス改質プロセスについても、平成 13 年度より、シミュレーションと東洋エンジニアリング株式会社技術研究所内分室において、部分燃焼と水蒸気改質反応を組み合わせた新しいタイプの天然ガス改質実験を開始することとなっており、成果が期待される場所である。

Summary

The following works were executed to achieve the development target of each item in 2000 fiscal year.

1. Outline of research

(1) Development solar coal gasification reactor

A coal gasification reactor, which can be operated with solar energy, was designed, and its test-plant in laboratory scale was manufactured. It is composed of solar simulator, CPC (Compound Parabolic Concentrator), molten salt receiver/storage, and coal gasifier. The molten salt receiver/storage was designed to determine heat transfer characteristic between molten salt and receiver. A simulation study was carried out on the heat flux in molten salt for mathematically evaluating the heat convection tendency in the molten salt receiver/storage.

In the development of the coal gasification reactor, the dry coal gasification experimental equipment and the wet coal gasification experimental equipment (Only the supplying coal part :) were designed, manufactured, and installed. Moreover, the efficiency for the wet- and the dry-type coal gasification was calculated with the gasification simulator, for the case of the Taiheiyou-coal.

The simulation results proved that the preheating process of the coal water mixture to 300°C with injection into the wet type gasifier gives the same cool gas efficiency is the same for using the 1000°C steam with injection into the dry-type gasifier.

In addition, through visiting overseas and document retrievals, investigation research was performed on the element technology of the coal gasification, gas refinement system and solar furnace.

(2) Development of the solar natural gas reformer

Information related to manufacturing process of the catalyst, composition, reaction mechanism, and the reformer, etc. was accumulated for the methane reforming catalyst, and the methane oxidation catalyst was categorized based on the technological information for the efficient catalyst development.

An experimental device for the catalyst reaction examination was manufactured and installed. Several kinds of methane reforming catalysts were prepared, and their physical properties were examined. The main technological problem to produce the catalyst was evaluated.

(3) Development of gas composition adjustment technology

Technological information was accumulated for film separation method, absorption method, and

film/absorption hybrid method in view of the application possibility as a carbon dioxide separation process. The information on the materials suitable for the carbon dioxide separation was searched, and the change in the chemical structure by the treatment with carbon dioxide was investigated for the polyimide system.

(4) Examination of whole system optimization

The overseas and domestic information on the related technologies were researched, and the information on development of the element technology and the whole system optimization was arranged and evaluated. And a whole system was designed and the economy reserve examination was executed. It was shown that no carbon dioxide is emitted in the methanol production step, and that its production cost is below 30yen/kg methanol.

A solar cell, an electrolysis system, a methanol synthesis catalyst, and a synthetic process, etc. were especially investigated as a composition unit.

(5) Support research

Purchase and the installation of a part of experiment equipment concerning a basic research on the coal gasification were executed. The investigation concerning the solar simulator and the molten salt receiver/storage using solar heat energy was executed.

The investigation concerning the solar simulator and the molten salt receiver/storage using solar heat energy was executed

2. Conclusion

Concerning the solar-driven coal gasification reactor, the coal slurry gasification method and the dry coal gasification method with coal steam atomization system were evaluated by calculating the cool gas efficiency using the gasification simulator. In this examination, the enthalpy of the steam of 1000°C in the dry-type coal gasification is about 1100 kcal/kg and the enthalpy of the steam of 500°C is about 830 kcal/kg. This difference of enthalpy is 270 kcal/kg.

The time which can be used in a day for the system using the steam of 1000°C is 8 hours, therefore the usable enthalpy is 8800 kcal/kg/day. If we used the steam of 500°C it is possible to use solar thermal energy of 19920 kcal/kg/day that can be archived by molten salt storage system for 24 hours. The usable enthalpy of the steam of 500°C is larger twice or more than that of the steam of 1000°C.

The feasibility study was carried out in the case of molten salt heat storage system at 500-600°C, based on the above calculation result, and it was proven that CO₂ zero-emission can be achieved at the methanol production factory. And that 30 yen/kg-methanol will be realized considering the forecast price of solar cell in the future. General non-caking coal was used in the calculation with

a coal gasification simulator for the wet- and dry-type coal gasification. At a 500°C, the cool gas efficiency of the preheating coal slurry injection system of wet-type coal gasification method is 87%. This efficiency is equivalent to the case of 1500°C steam injection system of dry-type coal gasification method. But the gasifier can not be operated using the 1500°C steam injection system, because, under the pressure of 25 kg/cm³ and at a temperature of 1500°C, the heat-resistant materials durable does not exist, at present.

Thus, the noteworthy and very feasible process achieving the cool gas efficiency and oxygen consumption amount, which are equivalent to the case of the 1500°C steam, is proven to be realized by preheating the coal slurry (the 500°C steam generation using solar thermal energy).

In 2001 fiscal year, the above simulation results will be experimentally examined and confirmed by operating the test-plant of the coal gasification installed at the Hokkaido center of the National of Advanced Industrial Science and Technology.

From 2001 fiscal year, the 5kW solar simulator, which has been install at the Research Center for Carbon Recycling and Utilization of the Tokyo Institute of Technology, will be operated, and the pump transportation experiment between the molten salt solar furnace and molten salt storage will be started. And the relationships among various parameters such as cavity shape of molten salt solar furnace, beam flux distribution on the cavity, heat transfer efficiency between cavity and the molten salt, etc. will be examined.

An advanced experimental research for development of the natural gas reforming system, where a partial combustion and the steam reforming reaction are combined, is scheduled to be carried out at Toyo Engineering Corporation technology laboratory, in the 2001 fiscal year, along with the simulation calculation for this new type of the reforming system. This system is very feasible and an advanced result is highly expected.

第1章 事業計画

1. 1 事業計画・内容

1. 1. 1 事業の目的

太陽熱を利用して、二酸化炭素を石炭、天然ガス及び水蒸気と反応させることにより、次世代の液体燃料であるメタノールに高効率に変換するエネルギー使用合理化技術を開発する。具体的には、二酸化炭素と石炭、天然ガス及び水蒸気の反応が吸熱反応であることに着目し、太陽熱を利用した石炭ガス化太陽炉と天然ガス改質太陽炉を開発し、これら太陽炉で生成されたガスからメタノールを合成するものであり、これにより、二酸化炭素の大気中への放出を防止する。

1. 1. 2 事業の内容

(1) 主旨

石炭の水蒸気改質によって一酸化炭素と水素を生成する反応は、吸熱反応ではあるが吸熱エネルギー量が大きく、反応平衡と反応速度の両面から見て、数秒程度の反応時間とした場合の究極平衡反応温度は、 1300°C 以上必要であり、吸熱を考えると水蒸気改質反応に必要なエネルギーを持ち込める蒸気温度は、図 1.1-1 の炭素のガス化（単純モデル化させるために石炭をCで代表させた）における必要酸素量と吹き込み蒸気・炭素供給温度との関係についてのシミュレーション結果が示すように、吹き込み酸素量がゼロの時の蒸気温度は 2750°C となる。この温度は、酸素・水素燃焼によってもたらされる温度と同じレベルである。

実際の石炭は、炭素の他に水素、窒素、硫黄、酸素等の元素から構成されており、かつ5～15%の灰分を含有している。このような石炭のガス化反応は、急激な温度変化が起きると炉の熔融破壊や、配管の閉塞を引き起こすために、時々刻々と変化する太陽光の集光によって、ガス化初期温度を約 2750°C にし、石炭の95%以上が反応する究極反応平衡温度である 1300°C 以上を定常的にキープすることは材質面からも不可能である。

そこで、熔融塩太陽炉を用い、日中太陽がある時間帯には、ガス化炉吹き込み用蒸気のスーパーヒーターとして用いるとした場合、熔融塩太陽炉によって蒸気・石炭供給温度を 1000°C に加熱できれば、ガス化に必要な酸素量が3割カットできる。もし蒸気・石炭供給温度を 1300°C に加熱できるならば、ガス化に必要な酸素量が5割カットできることとなる。しかし、石炭を 400°C 以上に加熱することは、石炭の種類によっては、熔融し始めることから配管の閉塞を引き起こすこととなるので、石炭の予熱温度は 400°C が最大と考えられ、実際の酸素必要量は、図 1.1-1 に示された値よりも多くなる。また、石炭の乾式供給方式においては、石炭のガス化炉への供給ガスとして加圧の窒素ガスが用いられることから、メタノール合成プロセスの前段階において窒素分離工程が必要となり、その結果、プロセス全体におけるエネルギー消費が多くなる。

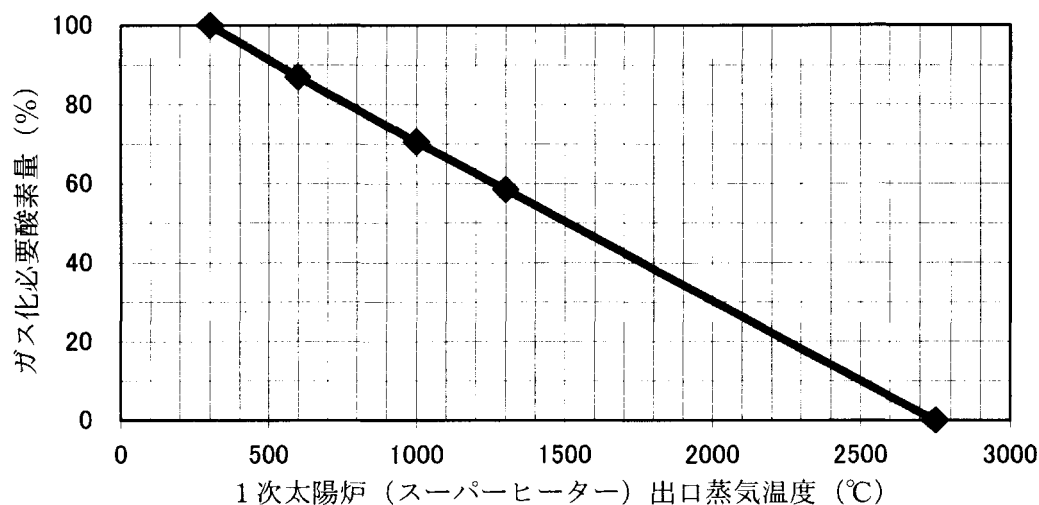


図 1. 1－1 炭素のガス化用蒸気温度と必要酸素量の関係

そこで、この溶融塩式太陽炉に、蒸気に代わって窒素ガスによる搬送が不要な石炭水スラリーを用い、石炭と水の反応によるガス化を起こさせることを考えた。石炭水スラリーを太陽炉で加熱し、水を蒸発して、溶融塩太陽炉に吹き込むと言う新たな方式についての技術開発を行うこととした。何れの場合においても、最終２段目のガス化には、酸素を用いることとした。

しかし、時々刻々変化する太陽集光熱によって作られる蒸気は、温度変動があり、この温度変動によって溶融塩太陽炉におけるガス化反応率も変化する。この温度変化は、ガス化炉にも影響を与え、安定運転に影響を及ぼす。この影響を少なくすることと、夜間や雨天時においても運転可能とする方法として、太陽エネルギーを電気に変換し、この電気によって水を電気分解して得られる酸素をガス化助材として、石炭の一部を部分燃焼ガス化し、発生する高温度を用いて残りの石炭を水蒸気改質することとし、吹き込み酸素量の調整によってガス化反応温度の調整を行うこととした。その結果、ガス化炉の安定運転が可能になると共に、日中においては太陽熱によるスーパーヒート蒸気による水蒸気改質反応を優先させることが出来るのみならず、高価なガス化プロセスの効率利用が可能であり、経済性のあるプロセスとなり得る可能性を持つと考えられる。

同様に天然ガスの水蒸気改質反応においても、電解酸素を持ち込むことによって、天然ガスと水蒸気の加熱温度変動を、メタンの部分燃焼によって補うため、安定的な運転が確保されるのみならず雨天時や夜間運転も可能となり、水蒸気改質プロセスの効率利用が可能となる。

溶融塩を太陽光が得られる間に昇温し、高温の溶融塩を貯留しておき、太陽光が得られ

ない時に、貯留した溶融塩の熱を利用することも合わせて可能である。

電力コストが、太陽光の集光による高温製造と拮抗する場合は、電気分解酸素利用による方法が、プロセスコストおよび運転コスト面において有利となり、かつ生成ガス成分の変化も無いことから集光熱利用は不要となるが、現状においては直接熱利用が若干有利と考えられる。

(2) 最終目標

本事業は(1)の主旨を踏まえ、次に示す最終目標を目指し、進めるものである。

- ① 日中においては、太陽光の集光によって得られる高温を、経済的に可能な限り石炭ガス化反応と天然ガスの水蒸気改質反応に利用出来るようにすること。
- ② 太陽エネルギーを導入するために、最終製品のメタノールの総エネルギー量が、原料である石炭と天然ガスのエネルギー量の少なくとも100%以上であること。
- ③ 太陽エネルギーを電気に変換し、この電気によって水を電気分解し、得られる酸素をガス化助材とすることによって、プロセスの24時間の安定運転を可能とし、かつプロセスからの二酸化炭素放出量をゼロとすること。

(3) 各ユニットの開発目標

(2)に示す全体目標を実現すべく、主要なプロセス・ユニットの開発目標を次に示す。

① 石炭ガス化太陽炉の開発

まず、数kW～数10kW級の模擬太陽光源を用い、1～2MPaの加圧下で、溶融塩炉によって、600～800℃に蒸気を加熱する太陽炉の開発を行い、1300℃のガス化炉温度における、スーパーヒート蒸気温度と水蒸気改質反応率の関係についての基礎データを収集すると共に、1000℃以上への加熱を実現するために、超高温度に耐える材質についての検討を行う。次いで、この溶融塩式太陽炉に蒸気に代わって石炭スラリーを吹き込み超臨界状態(65%石炭スラリーの1000℃における蒸気+分解ガスの体積膨張率は約数十倍)での石炭と水の反応に期待すると共に、若干の酸素を持ち込むことによる太陽炉内部におけるガス化水蒸気反応について基礎データを取得し、数10kW級の模擬太陽炉を用いるプロトタイプ的一段目の石炭ガス化太陽炉を設計試作運転し、2段目のNEDO既開発の酸素吹きガス化炉(例えばHYCOL炉)との組み合わせによって、既存ガス化技術並の冷ガス効率75%以上の達成を目標とする。

② 天然ガス改質太陽炉の開発

石炭ガス化炉開発と同様、数kW～数10kW級の模擬太陽光源を用い、1～2MPaの加圧下で、約850℃に蒸気と二酸化炭素を含む天然ガスを加熱する溶融塩太陽炉の開発を行う。しかし、約850℃の原料加熱では、反応の進行に伴う吸熱によって原料温度低下を招き反応の進行が低下することから、加熱水蒸気量の対天然ガス比を増やすか、若しくは、反応器を何基も設置することが必要であることから、実験ならびにシミュレーシ

ヨソによる解析を行う。また、原料の1000℃以上の加熱により反応器基数を削減できることから、耐熱型高性能改質触媒の開発を実施する。さらに、太陽光が降り原料加熱温度が低下する場合、反応過程において若干の酸素を持ち込むことによって、水蒸気改質反応を安定的に進行させることができ、夜間や雨天時には、酸素による燃焼熱利用によって24時間の連続運転も可能となる。このための原料の加熱温度と酸素必要量ならびに二酸化炭素混入可能量についての基礎データを収集し、数10kW級の模擬太陽炉を用いるプロトタイプ天然ガス改質太陽炉を設計試作運転し、既存天然ガス技術並みの天然ガス転換率達成を目標とする。

③ ガス成分調整技術の開発

本プロセスでは、夜間、雨天時、太陽熱が不足するような場合には、太陽エネルギーを電気に変え、この電気による水の電気分解によって酸素と水素を製造し、酸素は石炭ガス化及び天然ガス改質反応に用い、酸素の2倍量の水素はメタノール合成時に使用する。このため通常の運転条件においては、ガス化石炭量と天然ガスの改質量の調整を行うことによって、メタノール合成用原料ガスの成分比の調整が可能であり、二酸化炭素含有量が少ない天然ガスの場合には、分離膜の必要性は少ない。そこで、ガス成分の調整システムの開発を行う。

④ 全体システム構築及び最適化検討

太陽炉による石炭のガス化及び天然ガスの水蒸気改質によって生産される合成ガスを原料として年産200万トンのメタノールを製造するプロセスについて、最も効率的と考えられるプロセス・スキームを構築し、プラントコストを試算し、メタノール生産コスト、二酸化炭素削減量、太陽エネルギーの取り込み量等についての試算を行うと共に、本プロセスのLCA的解析も合わせて行う。

⑤ 支援研究

模擬太陽集光熱を直接利用する石炭ガス化方法を用い、水蒸気・石炭固体粒子温度と水蒸気改質反応性について速度論的解析を実施し、太陽光を直接照射した場合の石炭のガス化反応に関わる基礎データを取得し、溶融塩太陽炉に石炭スラリーを吹き込むケースの補充データとする。

1. 1. 3 平成12年度事業内容

各ユニットごとの開発目標を達成すべく、平成12年度には次の事業を実施した。

(1) 石炭ガス化太陽炉の開発

石炭ガス化太陽炉は模擬太陽集光器、CPC、溶融塩炉、石炭ガス化炉から構成され、模擬太陽集光器に関しては、5kW模擬太陽集光器の設計・製作・据付を行った。CPCについては設計・製作を行った。溶融塩炉については、伝熱特性把握のために、溶融塩太陽炉の設計・製作・据付を行った。また、溶融塩炉内のシミュレーションによる熱流動解析を行い溶融塩対流伝熱の傾向を把握した。石炭ガス化炉の開発として、乾式石炭ガス化実験設

備および湿式石炭ガス化実験設備（給炭部のみ）の設計・製作・据付を行った。また、太平洋炭をベースに湿式・乾式の石炭ガス化シミュレーションを行い、ガス化炉吹込み蒸気温度 1000℃の乾式ガス化と石炭スラリーを 300℃に予熱するスラリー予熱式湿式ガス化と同じ冷ガス効率であることが示された。さらに、石炭ガス化太陽炉の要素技術について、ガス精製システム、太陽熱利用プロジェクトの状況等、海外調査を含む調査研究を行った。

（２）天然ガス改質太陽炉の開発

メタン改質触媒及びメタン酸化触媒に関して、触媒の製法、組成、反応機構、改質プロセス等の関連情報を入手し、高性能触媒開発のための技術情報を整理した。また、触媒反応試験装置の製作・据付を行い、数種のメタン改質触媒を調製してその物性を測定し、触媒調製の主な技術課題を抽出した。

（３）ガス組成調整技術の開発

二酸化炭素分離技術として適用可能性のある膜分離法、吸収法、膜・吸収ハイブリッド法等について、技術情報を入手した。また、二酸化炭素分離に有効と考えられる分離膜素材を調査し、ポリイミド系について二酸化炭素処理を行い化学構造の変化を調査した。

（４）全体システムの最適化の検討

国内外における関連技術を調査し、要素技術開発及び全体システムの最適化のための情報を整理、評価を行い、全体システムを構築し、経済性予備検討を実施した。その結果、製造過程で二酸化炭素の排出がなくメタノール製造コストが 30 円/kg-メタノール以下となることを示した。構成ユニットとして、特に、太陽電池・電解システム、メタノール合成触媒および合成プロセス等について調査した。

（５）支援研究

石炭ガス化の基礎研究に関する一部実験設備の購入・据付を実施した。

太陽光集光システムおよび太陽光利用溶融塩炉に関する調査を実施した。

（６）再委託の内容

上記の実施にあたっては、下記の２項目を財団法人地球環境産業技術研究機構に再委託して実施した。

① 天然ガス改質触媒の開発

メタン改質触媒及びメタン酸化触媒に関して、触媒の製法、組成、反応機構、改質プロセス等の関連情報を入手し、高性能触媒開発のための技術情報を整理した。また、触媒反応試験装置の製作・据付を行い、数種のメタン改質触媒を調製してその物性を測定し、触媒調製の主な技術課題を抽出した。

② ガス組成調整技術の検討

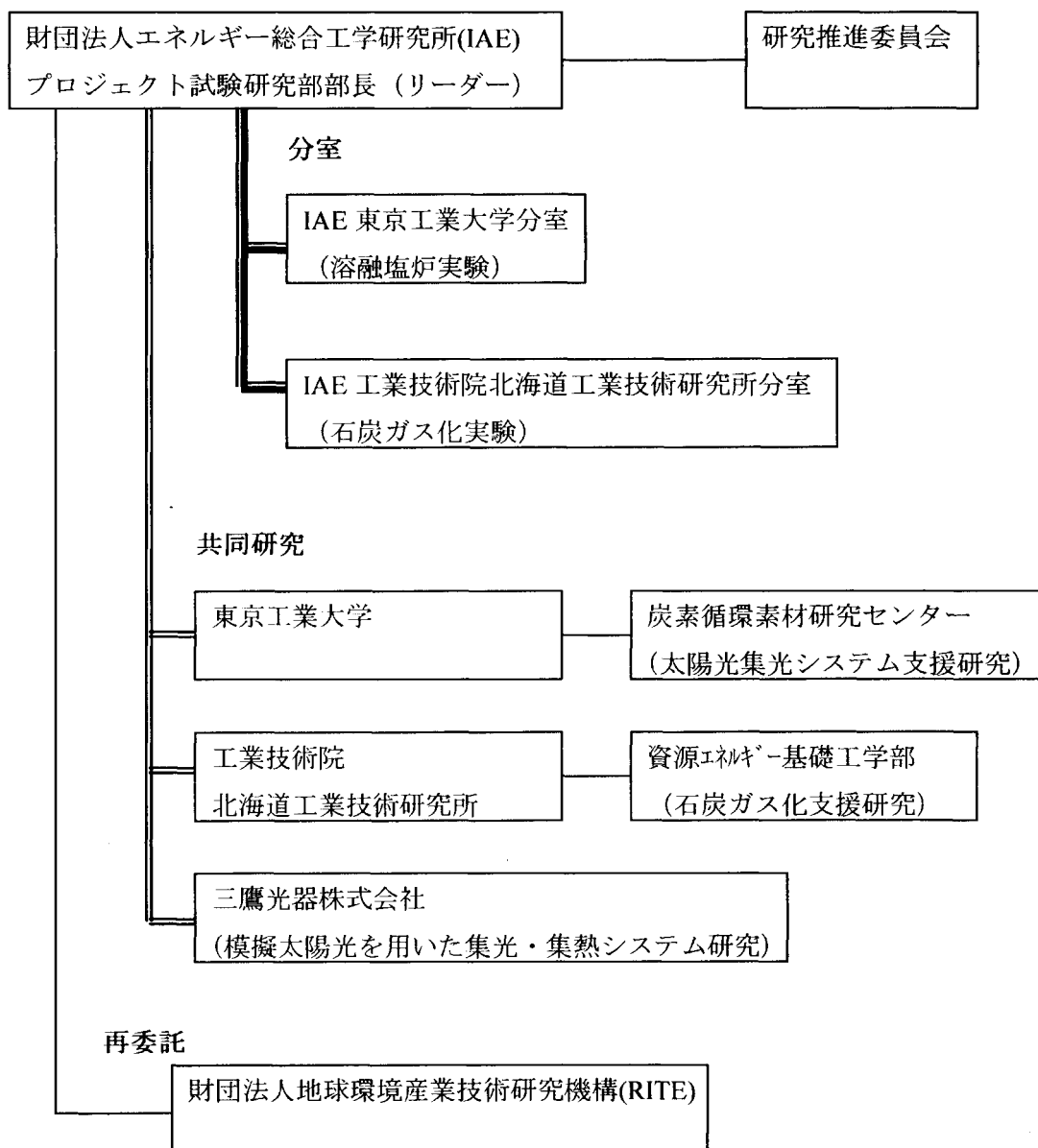
二酸化炭素分離技術として適用可能性のある膜分離法、吸収法、膜・吸収ハイブリッド法等について、技術情報を入手した。また、二酸化炭素分離に有効と考えられる分離膜素材を調査し、ポリイミド系について二酸化炭素処理を行い化学構造の変化を調査した。

1. 2 事業実施体制及び場所

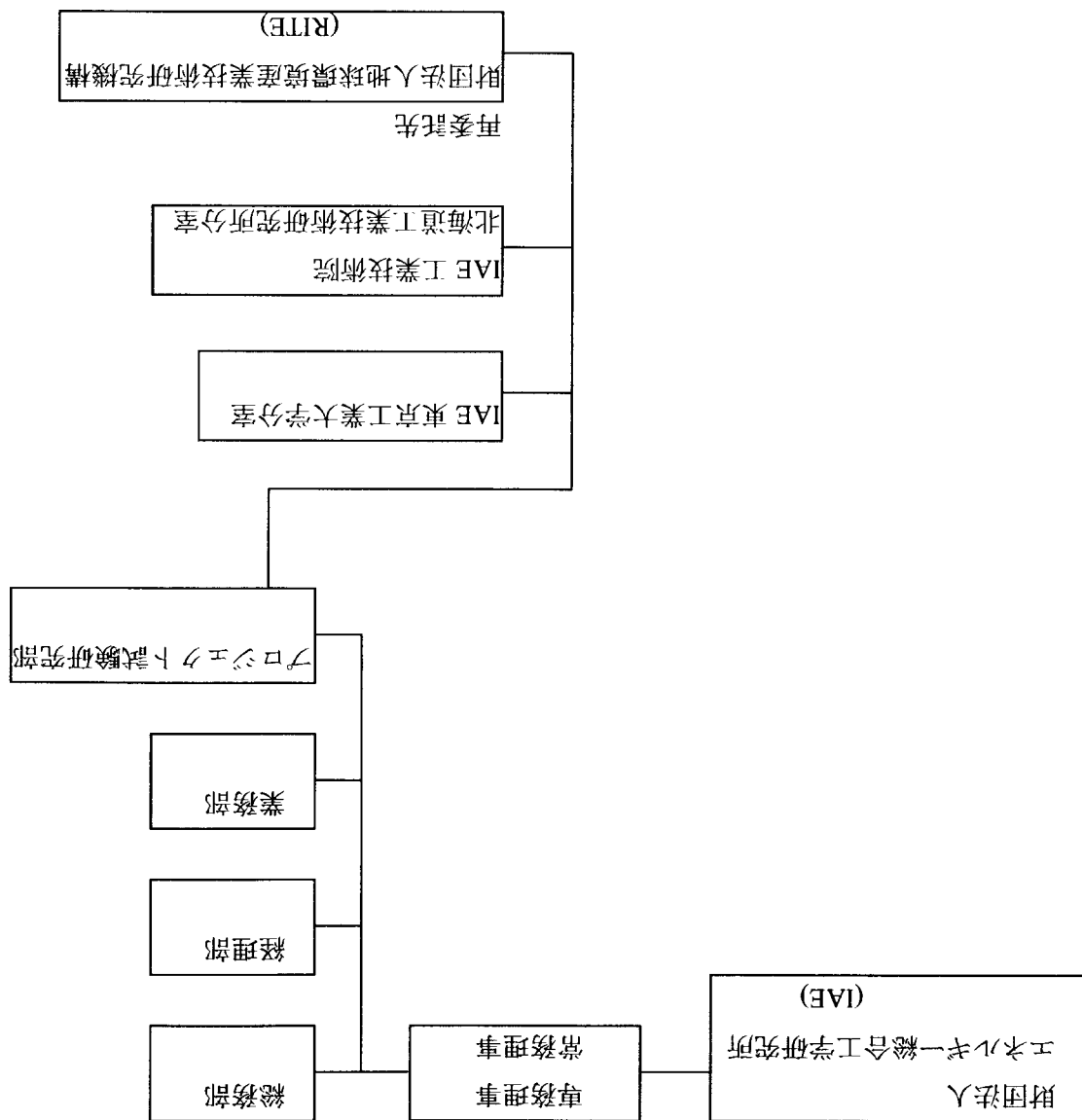
1. 2. 1 平成 12 年度実施体制

(1) 研究組織及び管理体制

・研究組織

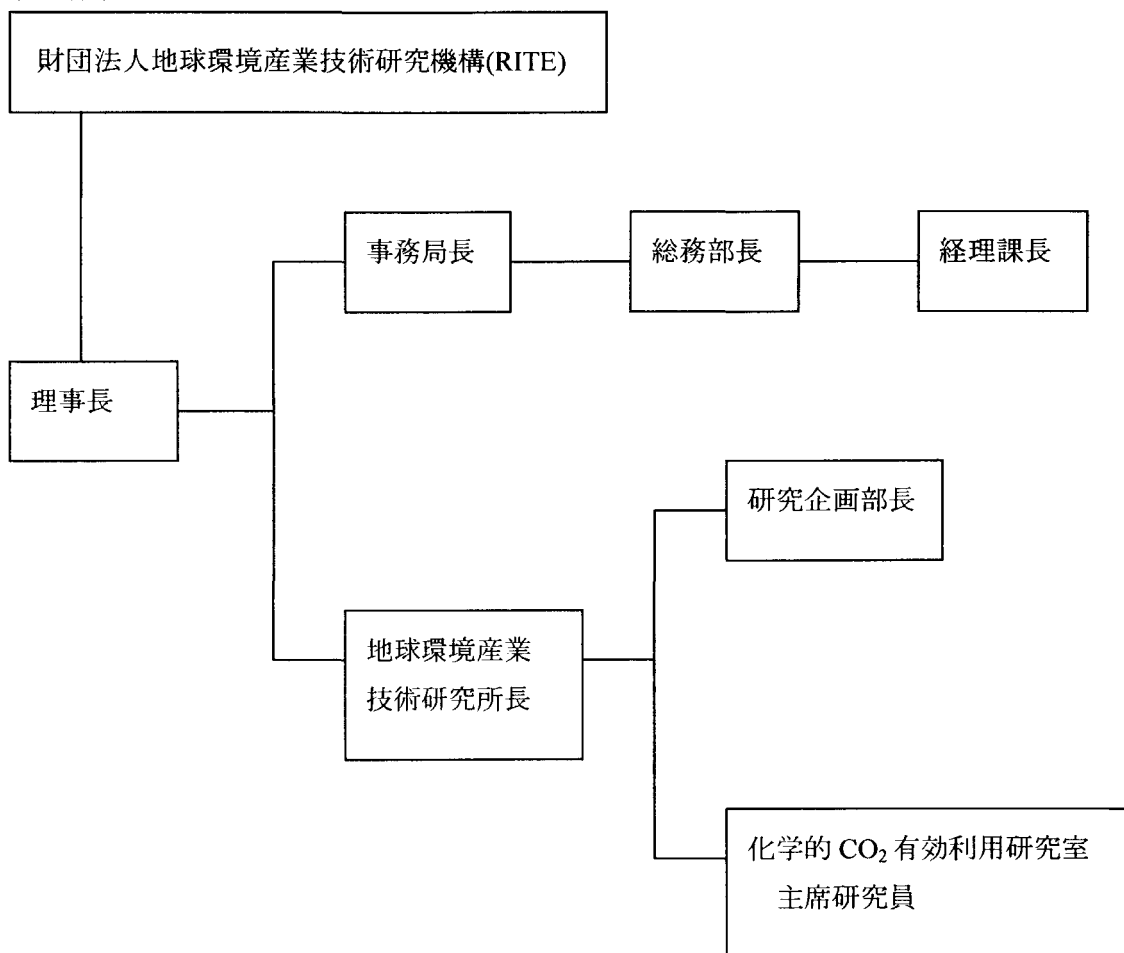


再委託先である財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)の研究組織及び管理体制の詳細は別途示す。

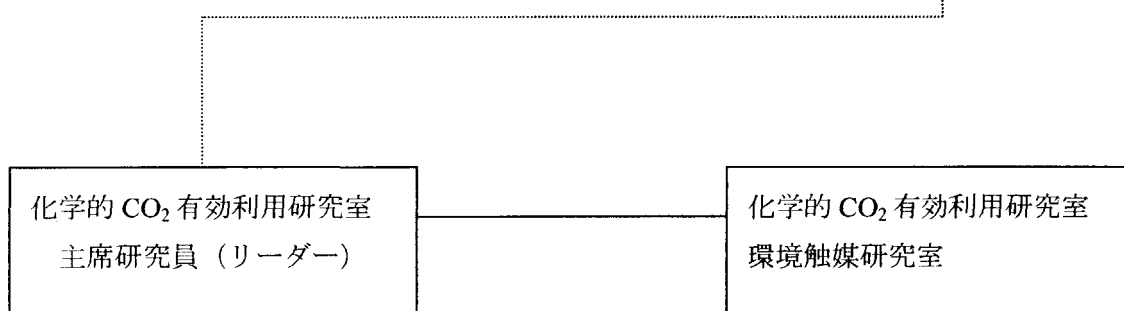


・再委託先研究体制

管理体制



研究組織



(2) 研究者氏名及び人員（役職、研究項目別担当）

氏名	所属役職	研究担当項目
稲葉 裕俊	エネルギー総合工学研究所 主席研究員	(1) ～ (4)
布施 正樹	エネルギー総合工学研究所 副主席研究員	(1) ～ (4)
片山 優久雄	エネルギー総合工学研究所 副主席研究員	(1) ～ (4)
内田 洋	エネルギー総合工学研究所 副主席研究員	(3)
上原 勝也	エネルギー総合工学研究所 副主席研究員	(1)、(3)、(4)
浅見 直人	エネルギー総合工学研究所 専門役	(1)
小野崎 正樹	エネルギー総合工学研究所 専門役	(1) ～ (4)
遠藤 肇	エネルギー総合工学研究所 主管研究員	(1)、(3)
北田 俊二	エネルギー総合工学研究所 主管研究員	(1)、(4)
下岡 浩	エネルギー総合工学研究所 主管研究員	(1)、(4)
蓮池 宏	エネルギー総合工学研究所 主管研究員	(1)
松尾 和芳	エネルギー総合工学研究所 主管研究員	(1)、(4)
吉田 一雄	エネルギー総合工学研究所 主管研究員	(1)、(4)
五十嵐 和子	エネルギー総合工学研究所 研究員	(1)
元吉 聖子	エネルギー総合工学研究所 研究員	(1)
水野 葆禄	エネルギー総合工学研究所 嘱託研究員	(1)
吉田 馨	エネルギー総合工学研究所 嘱託研究員	(1)
富岡 優	エネルギー総合工学研究所 嘱託研究員	(1)
三谷 優子	エネルギー総合工学研究所 嘱託研究員	(1)
八嶋 建明	RITE 化学的 CO ₂ 有効利用研究室 主席研究員	(2)
丸山 忠	RITE 化学的 CO ₂ 有効利用研究室 主席研究員	(2)
丹羽 宣治	RITE 化学的 CO ₂ 有効利用研究室 主席研究員	(2)
横田 修	RITE 化学的 CO ₂ 有効利用研究室 研究員	(2)
森本 慎一郎	RITE 化学的 CO ₂ 有効利用研究室 助手	(3)
風間 伸吾	RITE 化学的 CO ₂ 有効利用研究室 主任研究員	(3)
真野 弘	RITE 化学的 CO ₂ 有効利用研究室 主任研究員	(3)
田中 琢実	RITE 化学的 CO ₂ 有効利用研究室 研究員	(2)
鈴木 栄二	RITE 環境触媒研究室 主任研究員	(2)
浦上 雅行	RITE 環境触媒研究室 主任研究員	(2)
松村 安行	RITE 環境触媒研究室 主任研究員	(2)
孟 寧	RITE 環境触媒研究室 研究員	(2)
中森 俊江	RITE 環境触媒研究室 助手	(2)

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属・氏名

・経理担当者

財団法人エネルギー総合工学研究所経理部長 笠原 章一

再委託先：財団法人地球環境産業技術研究機構 総務部経理課長 枝松浩三

・業務管理者

財団法人エネルギー総合工学研究所プロジェクト試験研究部 部長 片山 優久雄

IAE 工業技術院 北海道工業技術研究所分室 主管研究員 北田 俊二

IAE 東京工業大学分室 主管研究員 蓮池 宏

再委託先：財団法人地球環境産業技術研究機構 化学的 CO₂ 有効利用研究室

主席研究員 八嶋建明

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

・研究推進委員会の名簿

	名前	所属及び役職	専門分野
委員長	諸岡 成治	九州大学 教授 大学院工学研究院応用化学部門	システム工学、流動解析
委員	三浦 孝一	京都大学 教授 大学院工学研究科化学工学専攻	石炭ガス化／触媒
委員	宝田 恭之	群馬大学 教授 工学部生物化学工学科	石炭ガス化／触媒
委員	五十嵐 哲	工学院大学 教授 工学部環境化学工学科	炭化水素転換触媒
委員	林 潤一郎	北海道大学 助教授 エネルギー先端工学研究センター	石炭ガス化平衡論
委員	二宮 善彦	中部大学 助教授 工学部応用化学科	石炭灰物性検討
委員	児玉 竜也	新潟大学 助教授 工学部化学システム工学科	太陽光・熱反応
委員	福田 健三	財団法人エネルギー総合 工学研究所 WE-NET センター 副席研究員	水素製造触媒

・委員以外の専門的指導・協力者

名前	所属及び役職	指導・協力事項
鈴木 研夫	国際連合教育科学文化機関（通称ユネスコ） 自然科学局 基礎工学科学課 企画専門官 （一等企画専門官）	集光系の設計手法に関する 技術指導
乾 智行	エアーウォーター株式会社 ガス化学研究所 所長 （京都大学名誉教授）	改質触媒の探索、製造、評 価などに関する技術指導
寺本 正明	京都工芸繊維大学 教授 物質工学科	ガス組成調整技術の検討に おいて、高性能膜分離素材 の探索、評価に関する技術 指導

・共同研究先

東京工業大学

氏名	所属	役職	共同研究事項
玉浦 裕	炭素循環素材研究センター	教授	太陽光集光システム 支援研究
金子 宏	理学部化学科	助手	
長谷川 紀子	炭素循環素材研究センター	文部技官	

工業技術院 北海道工業技術研究所

氏名	所属	役職	共同研究事項
成田 英夫	資源エネルギー基礎工学部	部 長	石炭ガス化支援研究
永石 博志	資源エネルギー基礎工学部 マクロ分子研究室	室 長	
佐々木 正秀	資源エネルギー基礎工学部 マクロ分子研究室	主任研究官	
池上 真志樹	極限環境材料部寒冷地技術研究室	主任研究官	
武田 詔平	資源エネルギー基礎工学部 粉粒体工学研究室	室 長	
本間 専治	資源エネルギー基礎工学部 粉粒体工学研究室	主任研究官	
池田 光二	資源エネルギー基礎工学部 粉粒体工学研究室	主任研究官	

三鷹光器株式会社

氏名	所属及び役職	共同研究事項
中村 勝重	代表取締役社長	模擬太陽光を用いた集光・集熱システム研究

1. 2. 2 平成 12 年度実施場所

- (1) 財団法人エネルギー総合工学研究所 (IAE) プロジェクト試験研究部
東京都港区西新橋 1-14-2
- (2) IAE 東京工業大学分室
東京都目黒区大岡山 2-12-1
- (3) IAE 工業技術院北海道工業技術研究所分室
札幌市豊平区月寒東 2 条 17-2-1
- (4) 東京工業大学炭素循環素材研究センター
東京都目黒区大岡山 2-12-1
- (5) 工業技術院北海道工業技術研究所資源エネルギー基礎工学部
札幌市豊平区月寒東 2 条 17-2-1
- (6) 三鷹光器株式会社
東京都三鷹市大沢 5-1-4
- (7) 財団法人地球環境産業技術研究機構 (RITE)
京都府相楽郡木津町木津川台 9-2

1. 3 事業計画日程

1. 3. 1 5カ年間の技術開発項目と開発スケジュール

(1) 全体計画

1.1 項に示す開発目標を達成するために、5カ年間にわたり図 1.3-1 に示す工程に従い、事業を推進するものである。全体として、12 年度に小型装置を設計、製作し、13 年度に実験によりデータを取得する。14 年度に PDU (process development unit) の設計を行い、15 年度には PDU の製作、さらに 16 年度に運転を実施しデータを取得するとともに、それらデータに基づき、パイロットプラントの試設計を行うのが概要の工程である。これら主工程に従い、補完する研究や調査、さらにはプロセス検討、経済性検討を推進し、効率良く、目標に到達するよう計画している。各ユニットの工程について、以下に記載する。

(2) 各ユニットの計画

① 石炭ガス化太陽炉の開発

主な開発要素は、1) 太陽炉における加熱機器の開発、2) 太陽炉における石炭水スラリーの加熱方式の開発、3) 高温スチームを使用した場合のガス化への影響、4) 石炭水スラリーを事前に加熱した場合に生成するチャーによるガス化特性の把握、である。小型の実験装置としての太陽炉は製作されているが、非加熱流体を通した時の伝熱特性は十分に把握されていない。また、石炭ガス化については、高温スチームを使用した条件における石炭の反応特性は明らかではない。さらに、石炭をスチームで搬送しガス化した時の特性は不明であり、これら特性の把握がプロセス開発上重要である。

まず、初年度は、3) 項に関し、ガス化性能についてプロセスシミュレーションを行い、また、1) 項に関し、小型太陽炉の情報収集と基本設計を実施し、実験設備を製作する。

13 年度には、スーパーヒートスチームによるガス化実験を行う。さらに 2) および 4) 項に関し、石炭水スラリーを用いた実験を開始する。

14 年度には実験を継続するとともに、小型炉のデータを元に、PDU となるプロトタイプ炉の設計、製作に着手する。

15 年度には、プロトタイプ炉の製作を終了するとともに、試験を行い、1) から 4) 項すべてに関し、データ取得および実証を行う。

16 年度には、引き続き試験によるデータ取得およびデータ解析を行う。

② 天然ガス太陽炉の開発

主な開発要素は、1) 太陽炉における加熱機器の開発、2) 太陽炉における天然ガスの加熱方式の開発、3) 耐熱改質触媒の開発、4) 酸素の部分燃焼による水蒸気改質方式の開発に分けられる。太陽炉で天然ガスを加熱した例はなく、伝熱特性を把握する必要がある。また、夜間、雨天等、太陽光だけでは十分ではない場合に、酸素の部分燃焼により温度を維持するために、段階的に酸素を加える方式は行われておらず、実証する必要がある。さらに、より高温に耐える改質触媒を開発することで、改質反応器への供給温

度を上げることができ、太陽炉からの熱を効率良く利用可能となる。

初年度は、4) 項に関し、水蒸気改質性能についてプロセスシミュレーションを行う。また、改質触媒開発の技術課題を検討する。

13 年度には、実験設備を設計、製作し、2) および 4) 項に関し、実験を行う。また、3) 項に関して、改質触媒の試作品を製造する。

14 年度には、13 年度に取得した太陽炉および改質反応器に関するデータを元に、PDU となるプロトタイプ炉の設計を開始する。また、3) 項の改質触媒の評価を行い、プロトタイプの改質反応器に使用する触媒を決定する。

15 年度には、プロトタイプ改質反応器の設計を完了し、製作する。年度後半より、試験を行う。

16 年度には、引き続き試験によるデータ取得、データ解析を行う。

③ ガス成分調整技術の開発

メタノール合成用原料ガスの成分比となるよう、ガス化石炭量と天然ガスの改質量を逐次調整する必要がある。開発要素としては、プラント全体として時間遅れが少ない制御システムを開発することにある。

12、13 年度には調整システムに関する文献調査を行い、14、15 年度にシステムを開発する。

④ 全体システム構築及び最適化検討

石炭ガス化および天然ガス改質ガスからメタノールを製造する方式はすでに検討され一部実用化されている。しかし、水の電解による酸素を利用し、太陽炉を活用することで、二酸化炭素の発生を極力抑制する方式は新規なものである。石炭ガス化太陽炉および天然ガス改質太陽炉の開発成果を踏まえ、これらの炉および反応器で生成される合成ガスからメタノールを製造するプロセスのスキームを構築し、フィージビリティスタディーを行う。

初年度には、シミュレーションの結果を元に検討を行い、14 年度には、小型炉の実験結果を元にプロセスの検討を実施する。さらに、16 年度にはプロトタイプ炉の試験結果から商用規模の装置を想定したフィージビリティスタディーを実施し、同時に LCA 解析により評価を行う。

⑤ 支援研究

太陽集光熱を石炭ガス化に直接利用するには、水蒸気、石炭固体粒子温度と水蒸気改質反応性に関する速度論的解析が必要である。初年度に文献調査ならびに装置調達を行い、13 年度に実験を実施する。14 年度には取得したデータの解析を行い、現象を定量的に把握する。

項 目	スケジュール				
	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度
① 石炭ガス化太陽炉の開発 石炭ガス化炉小型装置による開発（スチーム用、乾式） 石炭ガス化炉小型装置による開発（石炭スラリー用、湿式） 石炭ガス化PDUの設計、製作 石炭ガス化PDUによる試験	↓	↑	↑	↑	↑
② 天然ガス改質太陽炉の開発 小型炉による実験 石炭ガス化PDUの設計、製作 石炭ガス化PDUによる試験 改質触媒の開発		↑	↑	↑	↑
③ ガス組成調整技術の開発 調査 システムの概念設計	↓	↑			
④ 全体システム最適化の検討 第1次FS 第2次FS 最終FS	↑		↓	↑	
⑤ 研究開発支援調査	↓		↑		↑
平成13年度に中間評価、平成16年度に最終評価を予定。					

図1. 3-1 事業計画日程

1. 3. 2 平成12年度技術開発項目と開発スケジュール

(1) 石炭ガス化太陽炉の開発

本年度は、13年度に実験を行うための装置の設計、製作が中心である。石炭ガス化太陽炉を構成する模擬太陽集光器、CPC、溶融塩炉および乾式、湿式石炭ガス化実験設備の設計・製作・据付を行うとともに、シミュレーション等による補充研究を行い、13年度以降の実験を支援する。以下に技術開発項目ごとにその内容を記載する。

① 溶融塩炉製作・据付・検収

溶融塩炉は、太陽光を熱に変換するキャビティ一部とキャビティ一部を漬ける溶融塩槽から構成される。溶融塩槽には熱をフロセス流体に伝える伝熱管が設置される。13年度に使用するキャビティ一部から溶融塩、さらにはフロセス流体への伝熱特性を測定するための実験装置を製作する。キャビティ一部に実装置に近いヒートフラスクの分布を付けるために、電熱コイルを分割して設置する。フロセス流体としては、過熱スチームを使用する。

② シミュレーションによる熱流動解析

上述の実験装置による実験に先立ち、シミュレーションによりおおよその伝熱の傾向と伝熱に影響を与える因子を把握する。

③ 5kW 模擬太陽集光装置の設計・製作・据付

模擬太陽光を使用し、CPCにて集光して光分布を確認し、13年度には、小型のキャビティ一部を製作して溶融塩炉と組み合わせた実験を行う。模擬光を使うことで、キャビティ一部におけるヒートフラスクを実装置並に上げることができ、キャビティ一部における光から熱への変換に関わる諸データを取得する。

④ 乾式石炭ガス化実験装置の設計、製作、据付、検収

石炭を乾式で供給し、高温のスチームと混合し、さらに酸素による部分燃焼で熱を補充し、石炭をガス化する装置である。13年度に、スチーム、酸素量論比、スチーム供給温度の影響を把握するための装置である。本設備では高温スチームを安定して供給するために、電熱器により加熱する。

⑤ 湿式石炭ガス化実験装置の設計、製作、据付、検収

石炭ガス化スラリーを電熱器で加熱し、水を蒸発させてガス化炉に供給する。蒸気設備の内、スラリー供給、スラリー加熱部を別途製作し、それ以外の部分は上述の装置と共用する。石炭ガス化スラリーの加熱状況および石炭、蒸気の状態をガス化炉に供給した時の反応状態を確認する。

(2) 天然ガス太陽炉の開発

① メタン酸化触媒の開発

メタン酸化触媒および関連するプロセス等に関する調査を行う。さらに、触媒の予備調製を行う。

② 混合改質触媒の開発

メタン改質触媒および関連するプロセス等に関する調査を行う。また、改質反応試験装置の製作・据付を行う。さらに、触媒の予備調製を行う。

(3) ガス成分調整技術の開発

二酸化炭素分離技術として膜法、吸収法、膜—吸収ハイブリッド法に関する技術調査と素材性能の検討を行い、開発の動向を把握するとともに、全体システム構築へのデータを提供する。

(4) 全体システム構築及び最適化検討

国内外における関連技術を調査し、要素技術開発及び全体システムの最適化のための情報を整理、評価する。具体的には、構成ユニットを検討し、全体システムのプロセス計算を行いプロセスを構築する。構成ユニットとして、太陽電池、電気分解システム、メタノール合成法並びに触媒に関する調査を行い、必要に応じ、年度ごとに精度の向上を図る。

(5) 支援研究

① 太陽光直接照射石炭ガス化の研究、実験設備製作、検収、据付

本年度は高温を発生するためのレーザー発生装置（一部）を購入する。13年度に残りの装置を購入し、実験を行う。

② 太陽光集光システムに関する調査並びに研究

太陽光集光システムを含めた全体システム検討を行う上で、構成ユニットのデータを収集するものであり、年度ごとに精度の向上を図る。

③ 太陽光利用溶融塩炉に関する調査

太陽光集光システムを含めた全体システム検討を行う上で、構成ユニットのデータを収集するものであり、年度ごとに精度の向上を図る。

第2章 熔融塩太陽炉の開発

現在計画しているソーラ燃料製造システムの概要は次のとおりである。すなわち、集光太陽光で熱媒体を加熱・蓄熱し、その熱で24時間連続的に石炭ガス化炉に導入する石炭水スラリの加熱や天然ガスの改質を行って合成ガスを作り、新燃料を製造するというものである。このシステムでは太陽光を集め、それを高効率で熱に変換するプロセスの開発がきわめて重要となる。

将来建設を計画している太陽光集光システムは、三鷹光器―東工大式凹面反射鏡ビームダウン集光システムと呼ばれるもので、図 2-1 に示すような構造になっている。太陽光は中心にあるタワーの周りに配置されたヘリオスタットで反射される。ヘリオスタットで反射された光は、タワー上部にある楕円鏡の上部焦点を通過して楕円鏡面で反射され、下方焦点に集光される。下方焦点部分には必要に応じて CPC (Compound Parabolic Concentrator) が置かれ、更に集光度を高める。また、CPC の下部にはキャビティーが置かれ、そこで光は熱に変えられ、キャビティーの周囲に在る熱媒体に伝えられる。

本年度の模擬太陽光集光装置と熱流測定用実験炉は、上述のシステム開発を行なう上で必要な基礎データを採取するために製作したものである。模擬太陽集光装置はビームダウン式太陽光集光システムによって得られる集光太陽光を、キセノンランプを用いてシミュレートするものである。また、熱流測定用熔融塩実験炉は熔融塩を用いた加熱・蓄熱システムの熱伝達を測定するものである。

本章ではそれぞれの装置について説明する。

2. 1 模擬太陽光集光器の設計・製作

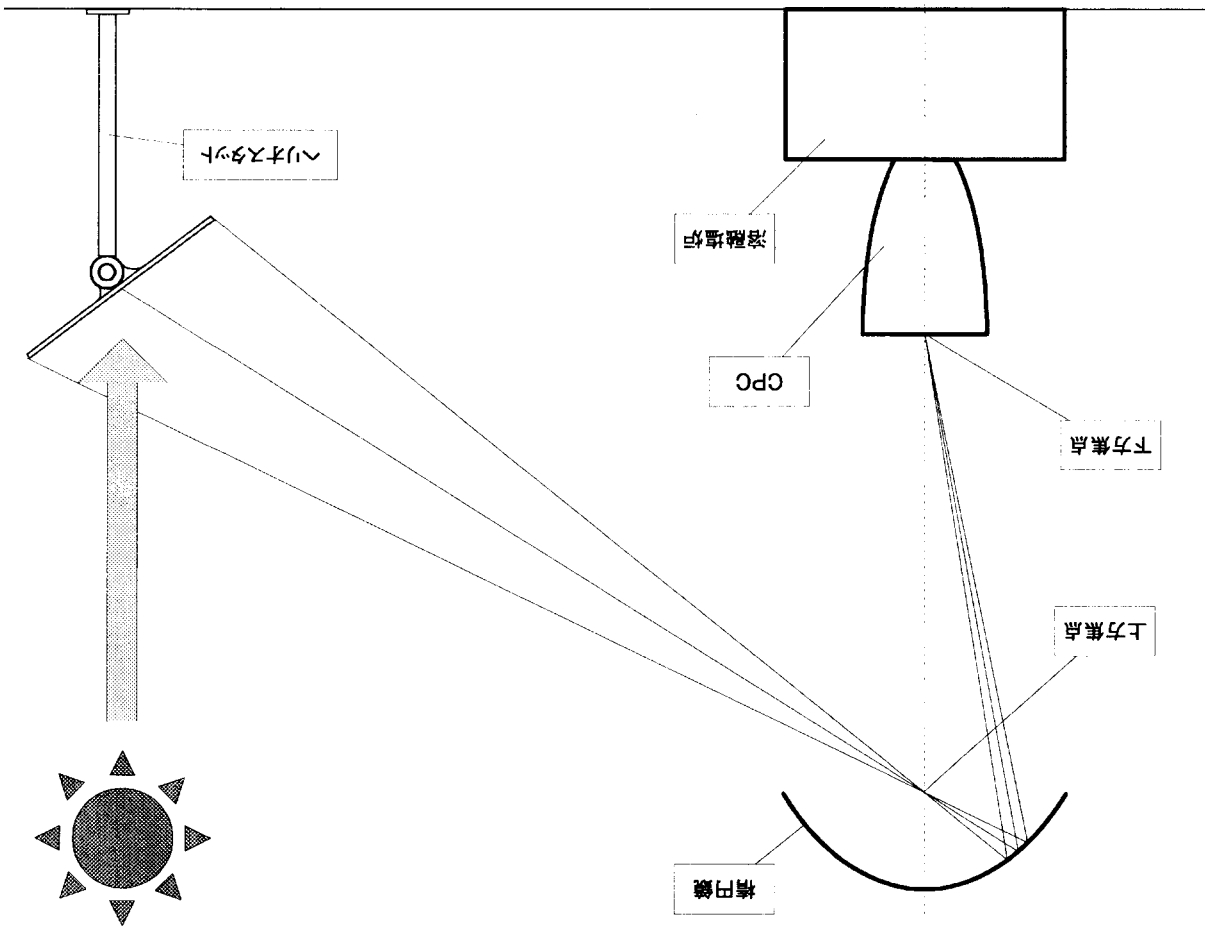
模擬太陽光集光器は将来建設する予定のビームダウン式太陽光集光システムを模したものである。図 2-1 において、ヘリオスタットがタワーから半径方向に広がると凹面鏡で反射されるビームの位置が外側に広がり、それに応じて CPC へ入るビームの垂線に対する角度も大きくなる。また、ヘリオスタットはタワーから同心円状に広がるために、タワー上部の凹面鏡は面光源とみなすことができる。

今回製作した模擬太陽光集光器ではキセノンランプの集合体として設計しているため、面光源とすることは不可能である。しかし、本装置ではできる限り面光源に近づけるためにランプの数を多くし、しかも上下2段の構造として入射角度も変えてある。

2. 1. 1 基本構造

本装置の構造を図 2.1-1 に、外観を図 2.1-2 に示すように装置は大別して、本体部分及び作業台からなる。模擬太陽光集光器本体部分には光源駆動コントロール部、光源及び集光光学系部、シャッター及び冷却部が置かれている。光源には 300W のキセノンランプを 28 個用いる。ランプは 2 つの同心円の円周上に配置され、外周部には 16 ユニット、内周部に

図 2-1 三鷹光器—東工大式凹面反射鏡ビームダウン集光システム



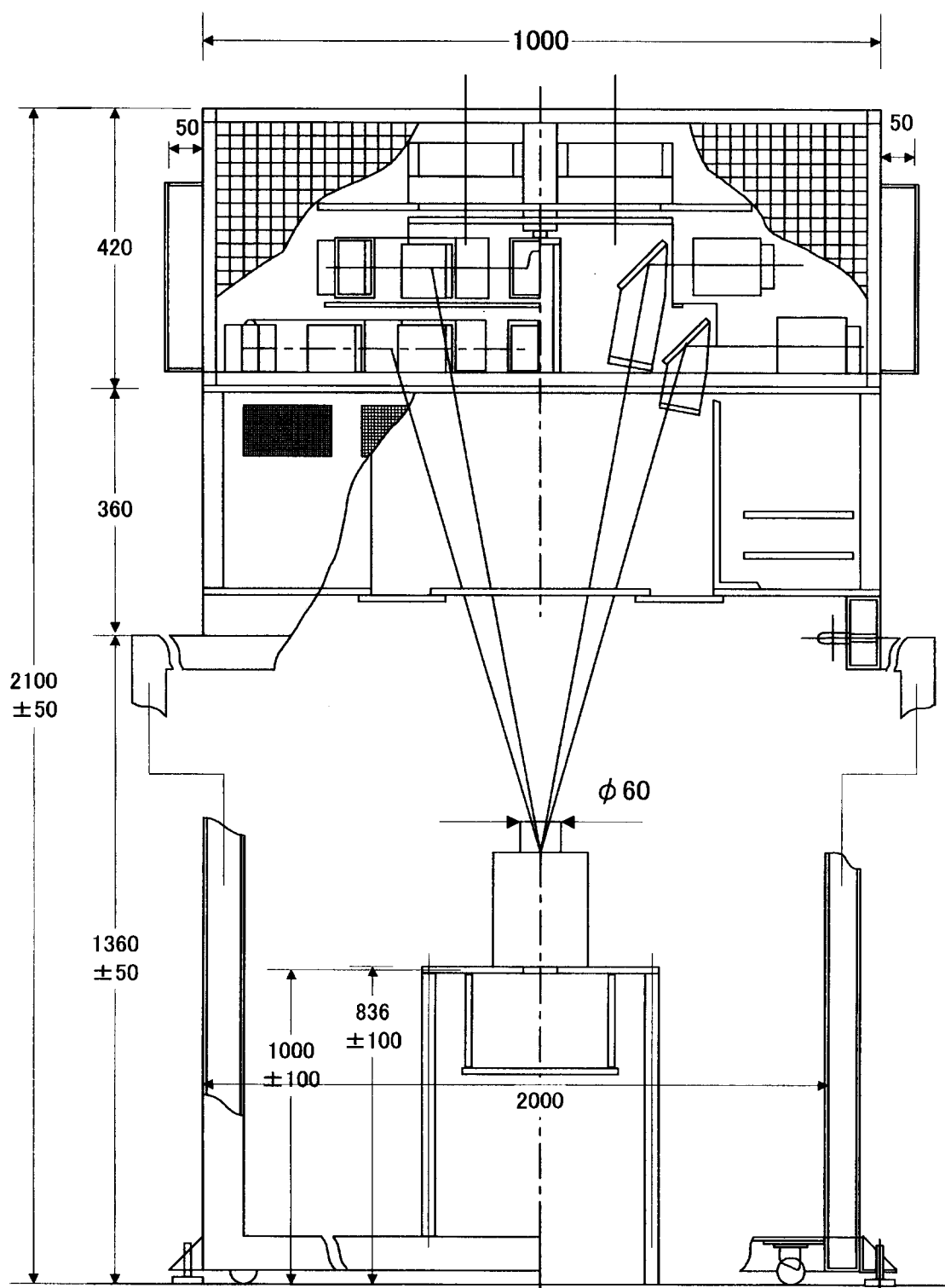


圖 2. 1-1 模擬太陽光集光裝置

は 12 ユニットが配されている。なお、内周、外周は高さを違えてあり、内周部分を一段高くしてある。各ユニットにはランプ、レンズ、反射鏡が備えられ、ビームダウンする構造となっている。一階のランプから放出された光が反射鏡、レンズを通して CPC 上部へと入る角度は垂線に対して 15 度、2 階のランプではそれが 10 度となっている。

2. 1. 2 光源駆動コントロール部

コントロール部分は本体のランプ等の下方に置かれている。コントロール部分の大きさは、縦横がそれぞれ 1000mm、高さが 360mm である。

キセノンランプをコントロールする駆動回路はランプごとに取り付けられており、28 個のユニットが配されている。駆動回路は熱が発生するため、個々の回路には空気冷却用のファンモータが備えられている。ファンモータの電力使用量は DC24V、0.06A である。

コントロールパネルには、個々のキセノンランプ駆動回路に対して一個ずつスイッチと、駆動状態を示すランプを取り付けてある。これらのスイッチとランプ類は、実際のキセノンランプの配置と対応させてレイアウトしてあり、実験中にどのランプが稼動しているかが容易にわかる構造となっている。

キセノンランプの点灯は一灯ずつマニュアルで行う。しかし、消灯の際には、一つのスイッチですべてのランプを同時に消すことができる。また、コントロール表示面には、後述するシャッターの“開”と“閉”のスイッチが 2 個備えてある。

2. 1. 3 光源及び集光光学系部

光源及び集光光学系はコントロール部分の上側に置かれている。光源は 300W 反射鏡内蔵式セラミックス・キセノンランプで、その個数は 28 個である。これらのランプは、図 2.1-3 に示すように 2 つの同心円の円周方向に配置され、外周部には 16 ユニット、内周部には 12 ユニットが配されている。なお、内周、外周は 2 段構造としてあり、内周を一段高くしてある。それぞれのランプは水平に固定されている。ランプは本体ケースの外側より簡単に交換できる構造となっている。

個々のユニットにはレンズと反射鏡がセットになっており、これによりビームダウンされる。集光の焦点の像は約 $\phi 60\text{mm}$ とする。なお、個々の光源部には光軸調整装置を設け、微調整を可能としている。

すべての光源部には冷却ファンモータを直接取付け、規定温度よりも高くなった場合にはキセノンランプを自動停止させる機能を有している。また、冷却ファンモータにトラブルが発生した場合にも、ランプは自動停止する設計である。

2. 1. 4 シャッター及び冷却部

円周上に並ぶランプの光出口に円周状のシャッターを設け、同一円周上にある光源の開閉が同時にできるようにした。シャッターはステンレス製で、光源使用時にはシャッター

の“窓”から光は照射される。シャッターは回転の中心部分にモータを備え、コントロールパネルのスイッチにより回転させて“閉”状態とする。また、シャッターの開閉はリモコン操作もできるようにパネルにコネクタを設けてある。リモコンを用いることにより、CPC 近傍で実験を行ないながらシャッターの開閉が可能である。

光源及びキセノン駆動回路から出る熱を逃がすために、本体ケース中央上部より外部へ排気するファンモータ（AV200V, 0.24A）を 9 個備え、1 台が停止した際にも冷却トラブルが発生しないようにしてある。また、冷却ファンモータにトラブルが発生した場合は、キセノンランプが消燈するような安全機能が備えられている。

2. 1. 5 作業台

材料は 60×60mm のアルミニウム合金製の角棒で、強度を上げるために側面に溝が施されている。作業スペースは床面で 2×2m であり、高さ方向は最小 130cm としてある。また、作業台は組立て式であり、4 本の支柱を交換することにより高さを変更することができる。各支柱の底部にはレベルジャッキとキャスタを備えてある。作業台は強度を増すために横方向の支持棒を有するが、一方向のみは支持棒を無しとし、作業性を高めている。

2. 2 模擬太陽集光器用 CPC の設計・製作

CPC は Compound Parabolic Concentrator の略称であり、集光度を上げるための装置である。CPC はハウジング内でミラーを組み、図 2.2-1 のように、集光光が入る上側が広く、下に行くに従って徐々に狭くなる構造となっている。以下、CPC の各部分の構造について記す。

2. 2. 1 反射鏡

反射鏡は入口部寸法を 70mm とし、円周方向を 8 等分して正 8 角形とした。反射鏡は光軸に対して上段、中段、下段の 3 段階に分けている。従って、CPC は 24 枚の鏡で構成されていることになる。各段における反射鏡の傾度は、それぞれ 3°、6°、8°と、段階に応じて内側に傾けて配置されている。このように下側に行くほど絞った結果、出光口は直径 40mm であり、濃縮比は 2.25 倍となる。

反射鏡はパイレックスガラスと熔融石英で 1 セットずつ作られている。反射鏡表面にはマルチコートが施されており、反射率は 90%以上となっている。反射鏡は高温にさらされるが、個々に分離することにより、微小な熱膨張に対しても変形やひび割れに対応できる構造としてある。

2. 2. 2 ハウジング

ハウジングはアルミニウム合金で作られ、外径φ130mm、高さ 164mm である。ハウジング表面は、空冷効率を高めるためにフィン加工が施されている。反射鏡の裏面にはハウ

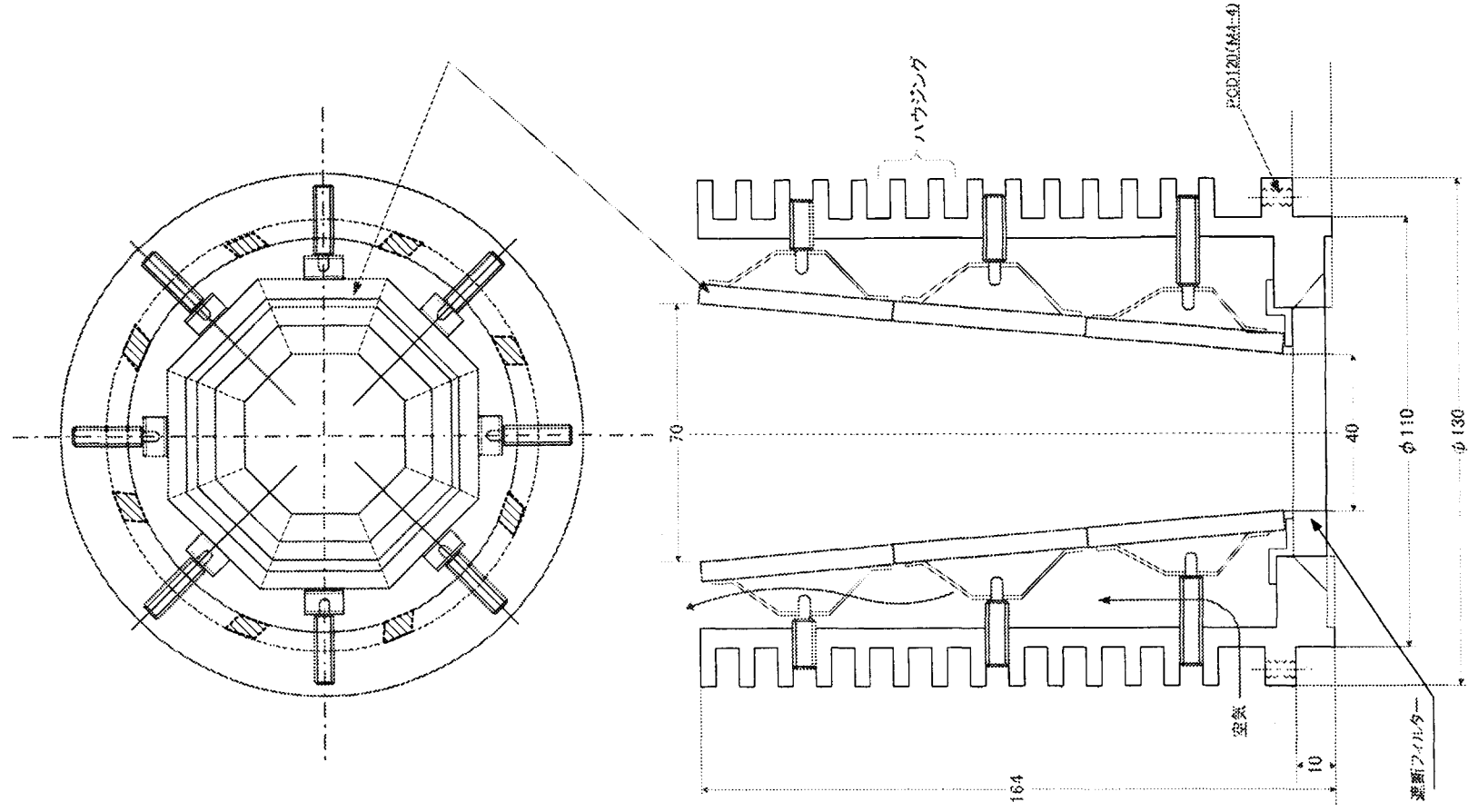


図 2. 2 - 1 CPC

ジングと反射鏡との熱膨張差を吸収するために、板状のスプリングが備え付けてある。スプリングの押さえ圧力は外部よりねじで調整が可能となっている。

冷却のためにハウジング下段の円周には空気取入れ口があり、反射鏡の裏面からの輻射熱を上部に吹き上げる構造となっている。

2. 2. 3 熱遮断フィルタ

熱遮断フィルタは CPC を通過した後のキャビティー内の熱エネルギーが再び CPC を通じて上部に逃げるのを防ぐために設けている。フィルタは外径 $\phi 80\text{mm}$ 、厚さ 8mm で、熔融石英で作られている。フィルタの端面は 45° のテーパとなっており、ハウジングとフィルタの熱膨張の変化を吸収している。

2. 2. 4 温度測定結果

模擬太陽光集光器ならびに CPC の性能を確認するために、CPC 直下における温度測定を行った。ここで、CPC 直下とは CPC の最下面とサーミスタに取り付けたりん青銅板上部とがほぼ一致した状態である。今回の測定では1階および2階のランプをそれぞれ一灯、二灯点灯して行った。なお、二灯点灯による測定時は点対象位置にあるランプの組み合わせである。

(1) 実験方法

測定はサーミスタ温度計を用いて行った。サーミスタの先端部分は $20 \times 10 \times 0.5$ のりん青銅板を折り曲げて挟んだ。従って、測定された温度はその部分の平均である。サーミスタは X-Y-Z ステージに固定し、測定位置に移動させた。温度測定時にはサーミスタにあたる風の影響で測定値にばらつきが出るのを避けるため、金属板の風防を取り付け、温度の変動を抑えた。

(2) 測定結果

① 一灯点灯時における測定結果

1 階及び 2 階のランプ一灯点灯時における CPC 直下の温度分布をそれぞれ図 2.2-2 および図 2.2-3 に示す。ここで、一灯点灯時のランプ位置は X 軸の負側にあり、正の方向に光は放射される。

図 2.2-2 において、1 階ランプ点灯時における最高温度は 240 度であった。また、温度分布を見ると、温度の等高線は Y 軸に対してはほぼ対象であるが、X 軸に対しては負側にピークがある。これは光束が 15 度の角度で CPC 上部に入るために CPC 面で反射され、その結果としてランプに近い部分の温度上昇が著しくなったものと考えられる。これに対して、Y 方向については対称でなければならないが、これは測定時における原点の設定が必ずしも正確ではないために僅かながらずれている可能性が高いこと、また、鏡の

組み合わせで製作してある CPC の組立て精度に起因していると思われる。併せて、温度の測定数が少ないことも分布の不均一性の原因と思われる。これらのことは $X=0$ に対称な分布についても同様と考えられる。

2 階のランプを一灯点灯させた場合には、図 2.2-3 に示すように、温度分布は 1 階のそれとは明らかに異なる。すなわち、ピーク温度はほぼ同じであるが、温度の等高線の中心は X 軸の正の側にある。この原因は、入射角度が 10 度と 1 階に比較して小さいために、CPC で反射せずに通過した光があるためであろう。また、一部の光は反射したとしても、主として CPC 下部で反射されるために X の原点付近に集まったものと思われる。

② ニ灯点灯時における測定結果

図 2.2-4 および図 2.2-5 は 1 階並びに 2 階のランプニ灯点灯時における CPC 直下の温度分布をそれぞれに示す。

ニ灯点灯時における X 軸方向の対象性を見ると、一灯点灯時と比較すると明らかに対象性は良く、中心部分にピーク温度が現れている。ピークの温度は 1 階点灯時に 405°C 、2 階点灯時には 407°C であった。この結果から、今回製作した模擬太陽光集光装置は、少なくともニ灯点灯時にはほぼ満足しうるものであった。なお、Y 軸に関する非対称性と等温線の形状が不均一な原因は上述のとおりと思われる。

今回、ニ灯点灯時までの測定しか行なわなかったが、一灯とニ灯の温度分布の差から判断する限り、多数のランプを点灯すればかなりの均一な温度分布が得られるものと推測される。

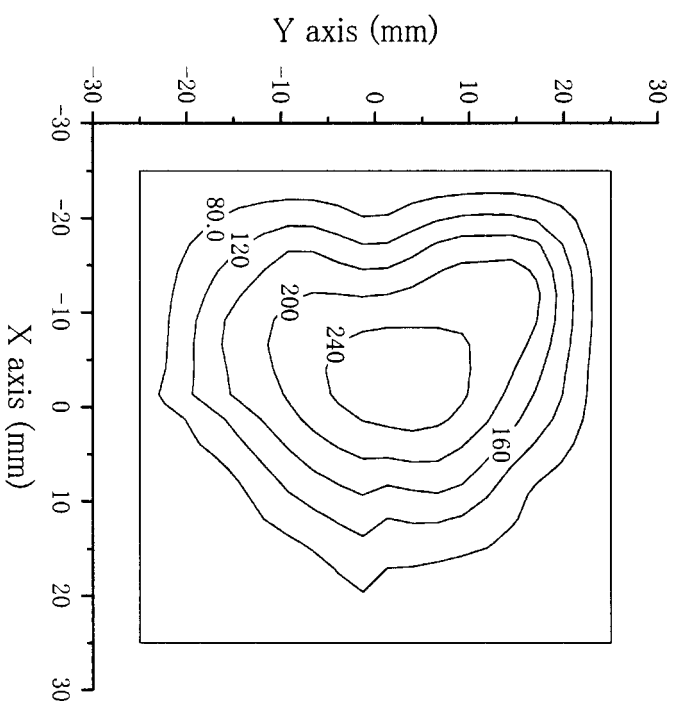


図 2. 2-2 1 階レンズ灯点灯時における温度分布 (ピーク温度 271℃)

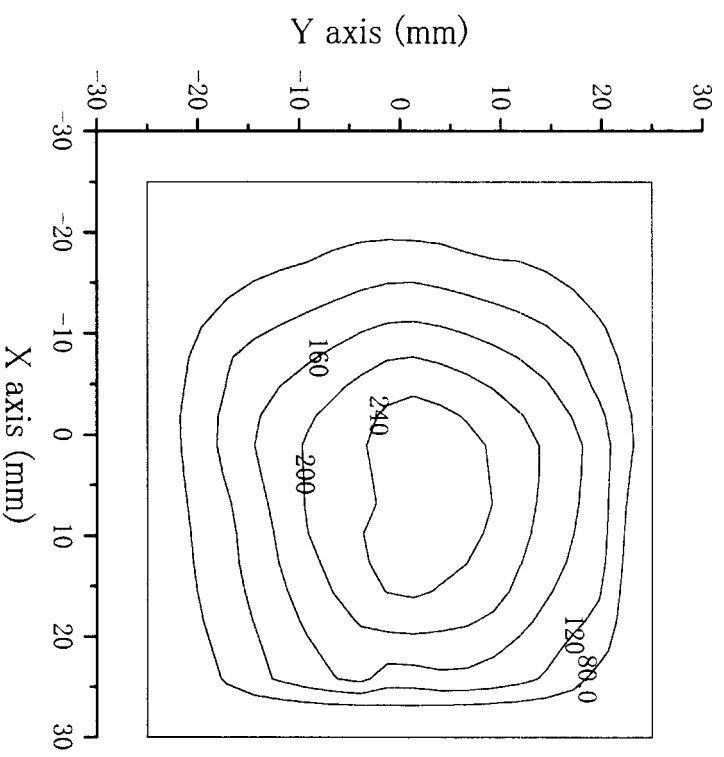


図 2. 2-3 2 階レンズ灯点灯時における温度分布 (ピーク温度 267℃)

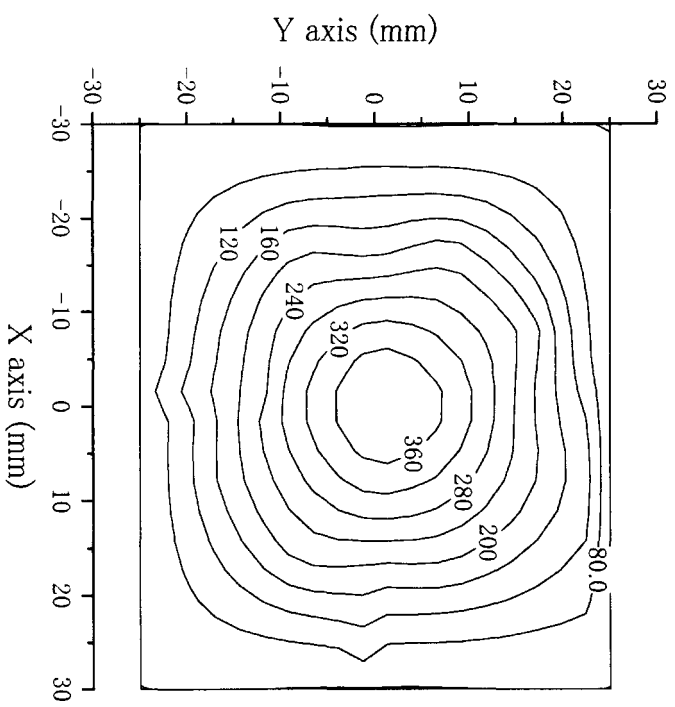


図 2. 2-4 1 階ランプニ灯点灯時における温度分布 (ピーク温度 405°C)

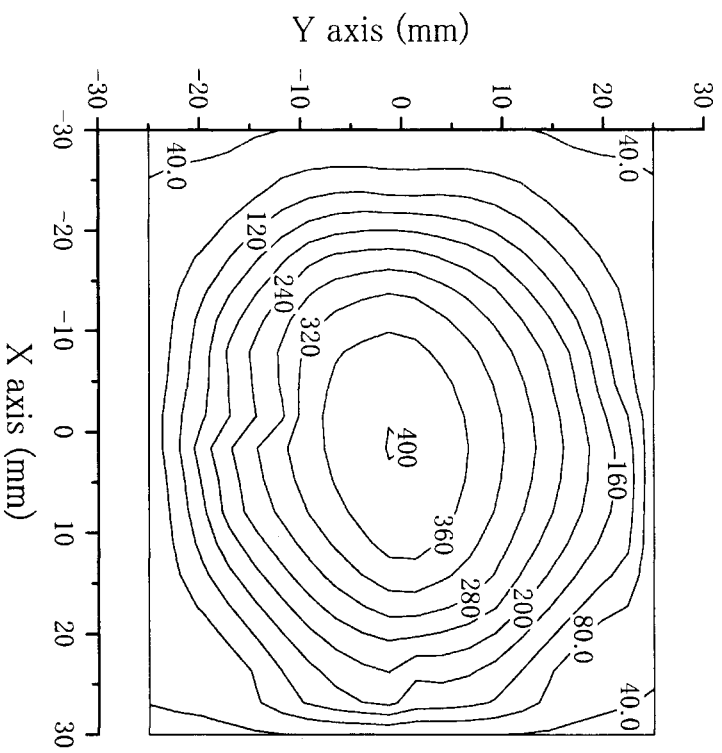


図 2. 2-5 2 階ランプニ灯点灯時における温度分布 (ピーク温度 407°C)

2. 3 溶融塩太陽炉伝熱特性計測用実験装置の設計・製作

本実験装置は CPC 下部にあるキャビティーから溶融塩への熱伝達特性を計測するのが目的である。併せて、高温溶融塩から、溶融塩浴中のチューブ内を流れる水もしくは水蒸気への熱伝達も測定する。

2. 3. 1 実験装置本体

本実験装置の全体図を図 2.3-1 に、Pipe & Instruments を図 2.3-2 に、また外観を図 2.3-5 に示す。装置本体については、加熱流体部分と被加熱流体部分に分けて説明する。

加熱流体部分： 溶融塩炉本体、キャビティー

被加熱流体部分： 水タンク、ポンプ、蒸気発生器、過熱器、溶融塩炉内過熱チューブ、予冷器、コンデンサ

(1) 加熱流体部分

① 溶融塩炉本体

溶融塩炉本体部分を図 2.3-3 に、内部を図 2.3-6 に示す。本体部分は直径 $\phi 310\text{mm}$ 、深さ 320mm の円柱形で、中にキャビティーとらせん状のチューブ（中を蒸気が流れる）が入っている。溶融塩炉本体は SUS316 ステンレス鋼で作られ、高温の溶融塩による腐食を発生しにくくしている。本体底部には 4kW のヒータが埋め込まれており、スタートアップ時の溶融塩の加熱に用いられる。なお、実験中にはこのヒータは稼動しない。本体の外側はセラミックウールを積み重ねた厚さ約 250mm の断熱材で断熱され、溶融塩が 550°C の条件においても、本体表面から放散される熱量は約 400W である。

被加熱流体用チューブは図 2.3-3 のように取り付けられており、溶融塩内を 3 周半する。チューブは内径 $\phi 8\text{mm}$ 、肉厚 1.4mm の SUS316 ステンレス鋼製である。

② キャビティー

実装置のキャビティーは CPC で集光度を上げた集光光を熱に変換するためにある。キャビティーの形状は「黒体」に近づけるために上が狭く、下に行くに従って広がる構造となっている（図 2.3-3）。

本実験装置におけるキャビティーは、集光光ではなく、キャビティー内側に設置されたヒータ（図 2.3-4）によって加熱される。ヒータは側面が 4 分割、底面と併せて 5 分割とされている。それぞれの分割部分の発熱は独立に制御され、現実のキャビティー表面の熱流束分布に近づけることができる。キャビティー表面は SUS316 ステンレス鋼製である。

ヒータとしては、シースタイプのマイクロヒータを用い、図 2.3-4 のように、セラミック製の断熱材に溝を切って埋め込まれてある。ヒータへの電力はキャビティー上部から供給される。各分割部分のヒータ出力等は表 2.3-1 に示す内容である。ヒータの出力は 5 分割分の合計で 3.2kW となっている。負荷密度は、実用装置で集光光を用いた場合

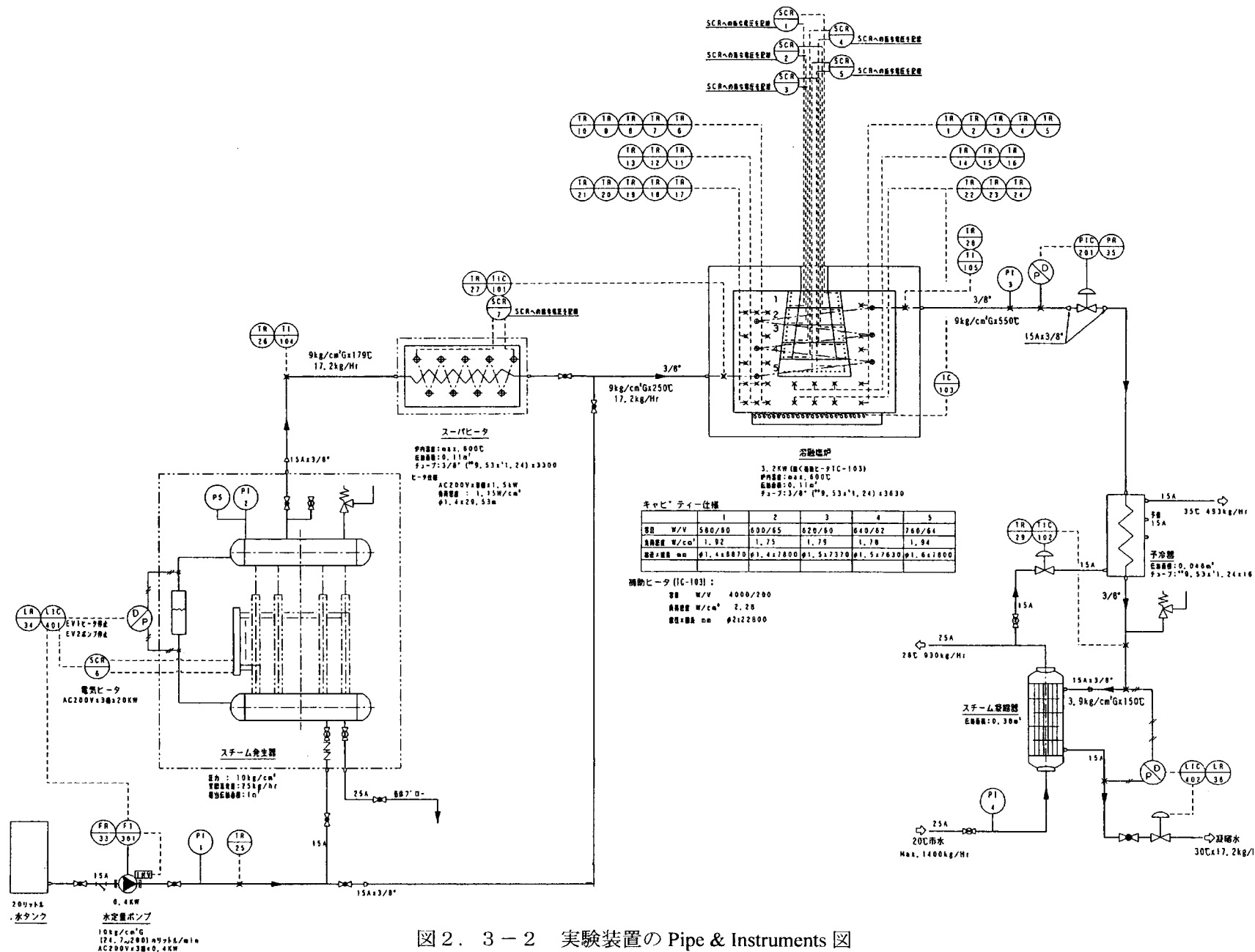
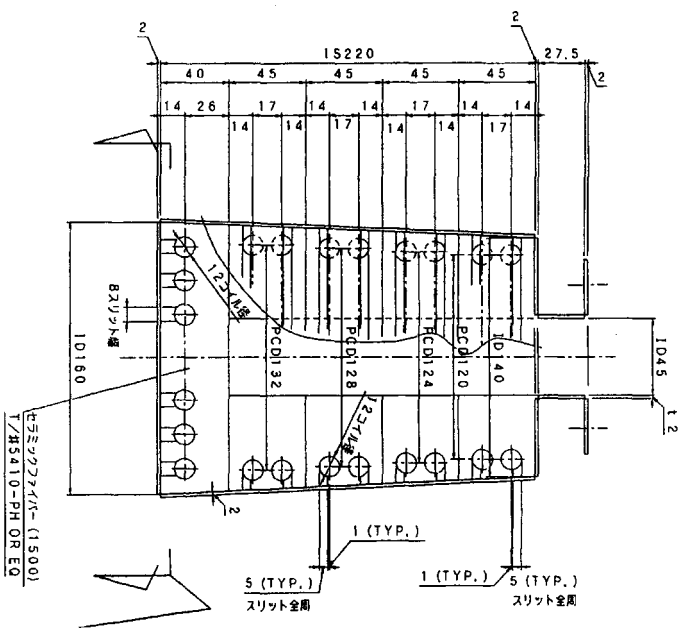
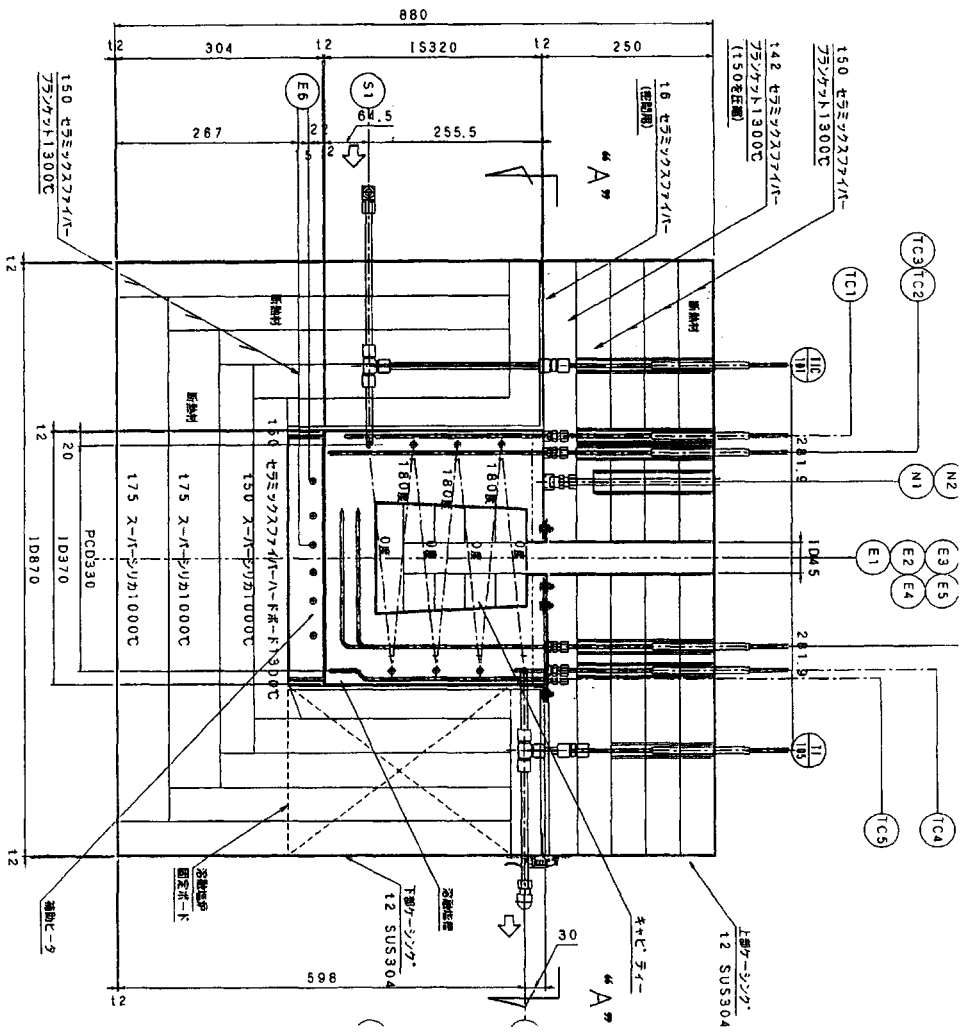


図 2. 3 - 2 実験装置の Pipe & Instruments



と同程度にすることが望ましいが、ヒータの直径や取り付け密度に制約されて 2W/cm 程度にとどまる。これは、実用装置において想定される負荷密度と比較して 1 桁小さいレベルである。

表 2. 3-1 キャビティヒータ容量

	側面最上部	側面 2 段目	側面 3 段目	側面最下部	底面
容量 W/V	580/60	600/65	620/60	640/62	760/64
負荷密度 W/cm ²	1.92	1.75	1.79	1.78	1.94
線径×線長 mm	φ 1.4×6870	φ 1.4×7800	φ 1.5×7370	φ 1.5×7630	φ 1.6×7800

(2) 被加熱流体部分

① ポンプ

本実験装置では、被加熱流体として水蒸気（または水）を用いる。水の定量ポンプには、インバータ制御の二連のプランジャ・ポンプを用いた。本ポンプは二連とすることで、吐出流量の脈動がなく、インバータ制御とすることで、流量を連続的に変化させることが可能である。ポンプの能力は吐出圧力 10kg/cm²、流量は 24.7～200ml/分の範囲で変化可能である。

② 蒸気発生器

蒸気発生器は電気ボイラを改造して供した。電気ヒータ容量は 20kW、最高圧力は 10kg/cm²、実際蒸発量 25kg/hr、相当伝熱面積 1m² である。

③ 過熱器

過熱器は蒸気発生器で作られた水蒸気を過熱して、ドライスチームとするものである。本過熱器では 179℃、9kg/cm²、流量 17.2kg/hr の水蒸気を 250℃まで過熱する。なお、過熱器の炉内温度は最大 600℃、伝熱面積 0.11m²、チューブ 3/8"（外径 φ9.53mm、肉厚 1.24mm）×3300mm、ヒータ 1.5kW である。

④ 熔融塩炉内チューブ

熔融塩炉内には SUS316 製のチューブを入れ、過熱水蒸気を流して回りの熔融塩との間で熱交換を行う。チューブは 3/8"（外径 φ9.53mm、肉厚 1.24mm）×3,630mm、伝熱面積は 0.11m² である。なお、水蒸気は熔融塩炉の入口出口で熱電対を用いて温度を測定する。水蒸気の出口温度は熔融塩温度に依存するが、高々 550℃とする。

⑤ 予冷器およびコンデンサ

熔融塩炉を出た高温の過熱水蒸気は予冷器とコンデンサの二段階で冷却される。冷却には市水を用いるが、予冷器の冷却水は後段のコンデンサで熱交換を行った後の水を用いている。

2. 3. 2 溶融塩

本実験装置では、硝酸塩系の溶融塩である通称 HTS (Heat Transfer Salt) と呼ばれるものを用いた。HTS は硝酸塩と亜硝酸塩の三元系混合塩で、組成は $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ (53wt%+7wt%+40wt%) である。HTS の物性値を表 2.3-2 に示す。

表 2. 3 - 2 HTS の物性値

密度	融点	定圧比熱	使用温度範囲
1.79g/cm ³	142℃	1.56J/gK	200～550℃

HTS はアクリル酸エステルなどの装置で熱媒として広く利用されており、一部には熱蓄積媒体としても用いられている。

HTS のようなアルカリ硝酸塩に対して金属材料は良好な耐食性を示すが、これは不導体被膜によって表面が保護されるためである。HTS の場合、454℃までは一般の炭素鋼が使えるが、それ以上の温度では耐食鋼が使用される。

参考文献

神本正行、蓄熱工学基礎編、関信弘編著 森北出版 p.168

2. 4 溶融塩太陽炉の伝熱特性の1次シミュレーション

2. 4. 1 シミュレーション検討の目的

本シミュレーション解析は溶融塩炉の開発をスムーズに行うために実施した。

2.3 節で説明したように、溶融塩太陽炉開発の第一段階として本年度に伝熱特性計測のための実験装置を製作し、この実験装置を用いて平成13年度に溶融塩炉における溶融塩の流動並びに伝熱に関する一連の実験を行う予定である。この実験炉においては、キャビティ一表面で加熱された溶融塩が対流し、溶融塩バス中にあるチューブ内を流れる水蒸気を加熱する。この装置内における溶融塩の流動と熱伝達のシミュレーション解析を実施することは溶融塩炉の設計に有益であり、実験結果と照らし合わせることで溶融塩炉の最適設計が容易になる。

2. 4. 2 解析条件

(1) 解析モデル

溶融塩炉実験装置の溶融塩バス部分をキャビティ一発熱部、周囲放熱部、吸熱用スチーム管等でモデル化し、キャビティ一（に取り付けられたヒータ）から与えられた熱によって溶融塩がバス中を対流する状況、スチーム管への入熱、周囲への放熱状態を解析した。

解析は軸対称円柱2次元モデルとする。その中心軸を通る一断面の解析モデル図を図2.4-1に示す。なお、解析には汎用の数値熱流体解析ソフト「CFX4」（英国 AEA Hyprotech 社製）を用いた。

スチーム管は実験装置螺旋状の図2.4-2中の0印位置での高さを採用した。円筒座標軸対称モデルのため、スチーム管は4周分に相当する。実際は3周半なのでその分、熱伝達率を換算した。

溶融塩バス上部の溶融塩表面は自由表面（剪断応力ゼロ）とする。

加熱部（図2.4-1中の赤線部分）は熱流束を指定、吸熱部（管および周囲表面、図中青・緑）は熱伝達率をそれぞれ指定した。

(2) 解析条件

表 2.4-1 に解析における諸条件を示す。また、解析のパラメータを表 2.4-2 に示す。キャビティ発熱量、スチーム圧力、スチーム入り口温度およびスチーム流量の 4 つがパラメータとなるが、ケース数を限定するためスチーム圧力とスチーム入り口温度は一定値とした。また、スチーム流量はキャビティ発熱量に比例して変化させたので、実質的なパラメータはキャビティ発熱量のみとなる。

表 2. 4 - 1 解析条件

項目	値	単位	備考
熔融塩熱膨張率	0.00044		伝熱工学資料 v4p324 熔融塩密度より算出
熔融塩粘度	0.001	Pa・s	
熔融塩密度	1720	kg/m ³	
熔融塩熱伝導率	0.605	W/m・K	
熔融塩比熱	1560	J/kg・K	
放熱ロス	437	W	376 kcal/h。表面の熔融塩温度が 600℃、外界温度 20℃のときにこの値となるように熱伝達率を周囲表面上に仮定。
スチーム定圧比熱	2156	J/kg・K	9kgf/cm ² における 200℃～500℃の平均値（蒸気表より）
スチーム管外径	9.53	mm	実験装置と同一
スチーム管肉厚	1.24	mm	実験装置と同一
スチーム管内径	7.05	mm	実験装置と同一
スチーム管断面積	39.04	mm ²	実験装置と同一

表 2. 4 - 2 解析パラメータ

項目	値	単位	備考
キャビティ発熱量	—	W	ケース毎にパラメータとして与える
スチーム圧力	0.984	Mpa	9kgf/cm ² 。実験装置の最大値。（一定）
スチーム入口温度	200	℃	仮定の値。（一定）
スチーム流量	—	kg/s	キャビティ発熱量 3,200W のとき 13.62kg/h キャビティ発熱量に比例して変化させる。

以上の設定条件に基づいて、スチーム出口温度、熔融塩の温度分布、熔融塩の流動状態をシミュレーションにより求める。実際のシミュレーションにおいては、スチームの代表温度とその熱伝達率を、以下のような手順により数回の繰り返し計算を行って求める。

- ①チューブ各位置（4箇所）の代表温度を仮定
- ↓
- ②その温度での物性値や流速からスチームへの熱伝達率を算出
- ↓
- ③シミュレーション解析実施
- ↓
- ④各チューブでの吸熱量より各位置での温度を再計算
- ↓
- ⑤再計算されたスチーム温度が変化しなくなるまで②③④を繰り返し

（３）ケース設定

シミュレーションは、表 2.4-3 に示す 5 ケース（＋参考 1 ケース）について行った。Case1 と Case2 は 2.3 節に述べた実験装置で実際に実施できる条件であり、実験の実施可能性を確認するとともに、本シミュレーションの精度を確認するのに有効である。Case3～Case5 は実験装置では実施できないが、次の開発段階で集光光による加熱やキャビティ形状の変更を行うことを想定して条件を設定した。

表 2. 4－3 シミュレーションのケース設定

Case 名	内容	総発熱量 (W)	キャビティ発熱分布	キャビティ底面形状
Case 1	標準ケース。発熱分布を過去の実験例を参考に設定。	1,600	下部が大	平面
Case 2	キャビティの発熱を実験装置の定格一杯とした。総発熱量は標準の 2 倍になる。	3,200	均一	平面
Case 3	発熱量と分布は標準と同じで、キャビティ底面形状を斜めにしたケース。	1,600	下部が大	斜面
Case 4	キャビティ底面形状は標準ケースと同じとし、発熱量を標準の 10 倍としたケース。	16,000	下部が大	平面
Case 5	キャビティ底面を斜めにして発熱量を標準の 5 倍とし、さらにスチーム量を増やしたケース。	8,000	下部が大	斜面
参考	case4 でキャビティ底面形状だけを斜めにしたケース。	16,000	下部が大	斜面

2. 4. 4 解析結果

それぞれのケースについてシミュレーション解析を実施した結果、以下のような知見が得られた。なお、次ページ以降、表 2.4-4 にシミュレーション結果の概要を、図 2.4-3～図 2.4-8 にそれぞれのケースでの温度分布図、熔融塩速度ベクトルおよび授受熱量等を示す。

(1) case1 (標準、図 2.4-3)

バス中の熔融塩温度は 300℃～500℃と現実的な温度分布であり、充分実現可能であることが確認された。キャビティーで発生した熱はスチーム管の下 2 段で大部分吸収されていて、スチーム温度及び熔融塩温度とも中央部から上は 500℃前後であり変化がない。キャビティー側面に沿って上昇流が生じているが、全体としての循環流を形成するには至っていない。

(2) case2 (発熱量 2 倍、図 2.4-4)

case1 と比較してキャビティー上部での発熱が多い分、熔融塩バス中、上部での熔融塩温度が上昇し、スチーム管での吸熱が増加している。全体として温度成層を形成しており、キャビティー各段で熱せられた熔融塩は温度成層をうち破って上昇する程は加熱されずに、各段と同レベルにあるスチーム管で冷却されて各段で循環流れを形成している。熔融塩最高温度が 623℃と高いが、スチーム流量を増加させることにより全体的に温度を下げることは可能と考えられる。

(3) case3 (斜め底、図 2.4-5)

キャビティー底面に沿った対流が形成されることでスチーム管の下から 2 段目に吸収される熱量が増加したが、全体的にみると標準ケースとほとんど差はない。

(4) case4 (発熱量 10 倍、図 2.4-6)

単純にキャビティー発熱を 10 倍にすると、流れの生じにくいキャビティー底面で熔融塩局所最高温度が 1100℃を越えてしまう。同じ形状でこれだけの発熱量を処理するには強制循環、フィン等の工夫が必要となる。参考に同じ条件でキャビティー底面を斜めにしたケースを図 2.4-7 に示す。底面に自然対流が生じて局所最高温度は 956℃まで低減されるが、依然として高い温度である。

(5) case5 (発熱量 5 倍斜め底、図 2.4-8)

キャビティー底面を斜めにすることで熔融塩の流れが発生し、底面の温度上昇は緩和されている。熔融塩はキャビティー側面に沿って上昇しチューブ列で下降する全体での循環流を形成する傾向にある。また、スチーム流量を出口温度が 500℃未満になるように標準より多めに流すように設定した結果、熔融塩の最高温度はキャビティー側面で 700℃以下

に収まっている。さらに温度を下げるには発熱量を落とすか強制循環、フィンの採用などが考えられる。

表 2. 4-4 解析ケースと結果一覧

case 名	内容	発熱量 W	キャビティー 発熱分布	キャビティー 底面形状	解析結果概略	管入熱量 W	放熱ロス W	熱交換効 率 %	スチーム 流量 kg/h	発熱あたりの スチーム量 kg/h/kW	スチーム管 配置密度	スチーム 入口温度 ℃	スチーム 出口温度 ℃	溶融塩最 高温度 ℃	溶融塩最 高流速 mm/s
case1	標準ケース	1600	下部が大	平面	溶融塩温度的にみて充 分実現可能であることが 確認された。	1279	316	80	6.81	4.26	標準 (3周半)	200	514	534	18
case2	発熱量は標準の2倍 で、キャビティー発熱分 布はほぼ一定とした ケース	3200	均一	平面	キャビティー上部での発熱が 多い分、バス中上部の溶 融塩温度が増加。	2882	317	90	13.62	4.26	標準 (3周半)	200	553	623	22
case3	発熱量と分布は標準 と同じで、キャビティー底 面形状を斜めにした ケース	1600	下部が大	斜面	キャビティー底面に沿った対 流が形成されることでス チーム管2段目に吸収さ れる熱量が増加したが、 全体的にみると標準ケー スと大差ない。	1285	309	80	6.81	4.26	標準 (3周半)	200	515	538	19
case4	キャビティー底面形状は 標準ケースと同じと し、発熱量を標準の 10倍としたケース	16000	下部が大	平面	キャビティー底面で溶融塩局 所最高温度が1100℃を 越える。強制循環等の工 夫が必要。	15586	403	97	68.1	4.26	5倍 (17.5周分 相当)	200	582	1117	67
case5	キャビティー底面形状を 斜めにして発熱量を 標準の5倍とし、さら にスチーム量を増や したケース	8000	下部が大	斜面	キャビティー底面を斜めにす ることで対流が発生し、 底面の温度は緩和され る。溶融塩の最高温度は キャビティー側面で669℃と	7716	292	96	45	5.63	2.5倍 (8.75周分 相当)	200	486	669	59
参考	case4でキャビティー底面 形状だけを斜めにし たケース	16000	下部が大	斜面	キャビティー底面を斜めにす るだけで溶融塩最高温度 は956℃に低減する。	15653	357	98	68.1	4.26	5倍 (17.5周分 相当)	200	584	956	83

2. 5 熔融塩循環用ポンプに関する調査

将来建設が予定される実プラントにおける太陽熱の蓄熱を考えると、大量の熔融塩を循環使用する必要があると思われる。その際にはポンプの使用が不可避であるが、高温の熔融塩に適したポンプがなければ早期に開発する必要性が生じる。このような背景から熔融塩の循環に使用可能なポンプがあるか否かについて調査を行った。また、熔融塩の循環に必要なポンプの技術的課題の抽出も併せて行った。さらに、国内ポンプメーカーの製造実績ならびに採用の可能性について調査を行った。対象とする熔融塩として今回の一連の実験で用いる HTS (Heat Transfer Salt) と呼ばれている、 $\text{KNO}_3+\text{NaNO}_2+\text{NaNO}_3$ の混合塩とした。

2. 5. 1 調査対象

熔融塩循環ポンプは、以下の仕様にて調査を行った。

取扱流体：HTS 設計温度：550℃～600℃
定格流量：360m³/h 定格ヘッド：100m (単段ポンプ)
ポンプ形式：遠心式 (横型または縦型)

2. 5. 2 技術的問題点の抽出

材料、構造、運転およびメンテナンスなどの観点から問題点の抽出を行った。

まずは高温のため軸シールの採用可否が問題になるが、HTS は浸透性が高く、しかも高温での粘度がほぼ“水”と同じことから、シール膜圧の確保ができないため、メカニカルシールの採用は難しい。従って、熔融塩循環ポンプとしては、縦型ポンプまたはノンシールポンプから採用することが望ましい。

(1) 構造面

高温のため、熱伸びの影響を十分に考慮し、内部クリアランス、嵌め合い等を管理する必要がある。HTS は浸透性が高いことから、ケーシングガスケットなどの採用を極力避け、メタルタッチにするなどの措置を講ずる必要がある。

① 縦型サンプポンプ

縦型サンプポンプであれば、熱伸びの影響について横型ポンプより神経質になる必要はないが、各種シミュレーションおよび実績などにより確認する必要がある。

軸シールについても、タンクの液面を管理することで実液との接触の懸念は無くなり、パージガスのシールを考慮すれば良いこととなる。

軸やケーシングからの伝熱に対し、軸受部などの冷却についても確認する必要がある。

② 横型ポンプ

横型ポンプの場合、軸シール方法が最も問題となる。メカニカルシールの採用については、温度的なことを考えると 450℃程度までの採用は可能である。しかしながら HTS の浸透性の高さを考慮し、高温の内部液が漏れた場合を考えるとノンシールポンプ (キ

ャンドポンプ、マグネットポンプ)の採用が好ましい。

(2) 材料面

HTS は、550℃以下で使用することであれば、腐食性についてはあまり考慮する必要は無いようである。このため、高温強度、クリープ特性、熱膨張率などを考慮することで採用可否が決定される。また HTS の使用温度は、性質上 600℃が上限であると考えられる。

高温では、許容応力が小さいので軸、インペラについては応力が厳しいと思われ、設計上のチェックおよび実績の確認が必要になる。今回の範囲ではないが、600℃を超える場合、12Cr 材では対応できず、許容応力が低く、熱膨張の大きいオーステナイト系の材料を採用せざるを得ない。さらには焼きバメ等が採用できなくなり、これに代わる手段を講じなければならないなど、技術的にも難しくなる。

(3) 性能面

高温運転時のため内部クリアランスなどが大きく取られており、常温水での性能と実運転状態での性能が異なることが予想される。各ポンプメーカーで考えている検査方案のチェックおよび設計での余裕の取り方など事前に検討する必要がある。

HTS は、温度による比重の変化もあり、比重の大きい 200℃程度の比重を取りさらに余裕を考慮してモータ定格出力などを決定する必要がある。

(4) 運転およびメンテナンス面

取扱液体の融点が高く、また運転温度も高温であるため、起動停止時の対応を十分取る必要がある。

起動時は、融点以上に HTS を加熱する必要があることから HTS タンクには加熱源の設置に加え、タンクに直付けでないポンプの場合、ポンプおよび前後配管にスチームジャケットなどの加熱装置が必要になる。融点から余裕を見て約 200℃の状況でプライミング後、ポンプ手回しを行いポンプの起動を行うことが推奨される。

ポンプ故障に対応し、タンクに直付けでないポンプの場合は、高温流体のドレンが回収可能なシステムの検討、内部での固着を考慮し蒸気、水で洗浄を行うことおよびその水と溶融塩を分離する設備の考慮が必要である。

タンクに直付けでないポンプに予備機を設置する場合は、暖機方法等を検討する必要がある。

(5) 軸シールについて

通常の遠心ポンプの軸シールとして採用されているものとして、メカニカルシールが代表的であるが、ドライガスシール、ノンシール（キャンドポンプ、マグネットポンプ）などの採用も行われている。

① メカニカルシール

従来の横型ポンプであれば、メカニカルシールの採用が一般的である。メカニカルシールの最高使用温度は、450℃程度である。しかしシール部の温度は 250℃程度に冷却して使用されている。

今回の取扱液である HTS は、融点が 142℃のため、シール廻りの保温・冷却についてクリアできれば、採用可能の様であるが、HTS は浸透性が非常に高く、シール面の膜厚が確保できないため、漏れることを前提にタンデムシールとして水によるバッファシステムとする必要が有るが、高温液が多量に漏れた場合の突然沸騰する恐れもあり、水以外の容液の利用も含めて詳細検討が必要になる。また、ポンプとシール部の温度差が大きく、熱勾配による熱応力など構造上、詳細検討すべきである。

② ドライガスシール

ガスシールは、液との接触についてはタブーのため HTS とシールの間にガス層を設ける必要がある。堅型ポンプでは、このタイプが採用可能である。

ガスシール本体の耐熱が 400℃程度であり、温度管理の工夫が必要となる。

③ マグネットポンプ

マグネットポンプは、駆動力をカップリング側の軸からインペラ側の軸に磁力を使って伝えるマグネットドライブを採用しているポンプである。このため接液部には軸貫通部が無い構造である。

マグネットポンプにおける本質的な問題点としては、磁石のキュリーポイントが、設計温度の一つの制限になることである。また、ケーシングにつなぎ目がありガスケットの使用部位があるため、漏れの懸念は完全に無くなっているわけではなく、ガスケット材料などの検討が必要になることである。さらに、取扱液の融点が高いため、マグネット部については保温ジャケットが必要になり、構造上、現地での据付の際、ホットアライメントが必要になる。

④ キャンドポンプ

キャンドポンプは、ポンプ部とモータ部が一体構造となっており、軸貫通部はない。ポンプ部とモータ部の間にアダプタで結合し熱の遮断を行い、モータ部を冷却するものもある。外部を冷却しながらもポンプ液でコイルなどの冷却を行うため絶縁等級の制限を確認する必要がある。マグネットポンプ同様、ケーシングにつなぎ目がありガスケットの使用部位があるため、漏れの懸念は完全に無くなっているわけではなく、ガスケット材料などの検討が必要になる。

また、取扱液の融点が高いため、外部に保温用ジャケット設置の必要性がある。

2. 5. 3 ポンプ国内製造メーカーの製造実績調査

(1) 堅型ポンプ

堅型ポンプについては、以下のベンダーについて調査を行った。

- ・新井製作所
- ・新東洋機械工業
- ・増田鉄工場
- ・三和ハイドロテック
- ・三菱重工業
- ・荏原製作所
- ・日立製作所

三菱重工、荏原製作所および日立製作所は原子力向けの高圧ポンプを製作しているとのことであったが、ナトリウムポンプなどのデータの開示が難しく、三菱重工業のみ水ポンプのデータは入手できた。今回の様な小流量の仕様ではなく、温度も 350℃程度となっている。

HTS は、アクリル酸エステルなどの装置で熱媒循環用として使われていることが判明し、この循環ポンプについては、新井製作所での納入実績が多いということが判明したことから、新井製作所についての調査を主に報告する。

溶融塩を取扱う堅型ポンプは、新井製作所、新東洋機械工業、三和ハイドロテックおよび増田鉄工場で作成実績があることが判明し、各社ヒアリングを行った。

① 新井製作所

新井製作所は溶融塩ポンプについてかなりの実績があり、1990 年以降で数えても 100 台近い HTS 取扱ポンプの納入実績を持っている。HTS 取扱ポンプの資料も作成している。

リアクター直付けタイプ APV タイプや、通常のタンク設置型の KNV タイプ、タンク設置型で吐出フランジ溶接タイプとし、フランジを取り外すことなくロータ引き抜きが可能な KNVP タイプの 3 種のポンプ形式を持っている。日本でのシェアは、かなりのものと予想される。しかしながら、最高の設計温度としては 570℃で 600℃というものはなかった。

新井製作所は溶融塩ポンプについて多くの顧客装置への立会、定修時のポンプ補修の経験もあり、運転・メンテナンスについてもよく理解しており、トラブルへの対応も問題無いと考える。

構造面でも高温に対応するため、内部クリアランスの見直しや材質の見直しなどに加え、加工時の熱歪みの除去や加工精度の向上なども考慮している。

熱対策についてもファンの設置や軸受部の水冷却、ポンプリング付きの潤滑等を施し、対策を実施している。現地での実運転でのデータも採取し、信頼性は高いと判断する。

材質的にも 550℃までのポンプは 13Cr 系の材質を使用し、550℃を超えるポンプについてはケーシングをオーステナイト系にしておき、実績も少なくないとのことであった。

仕様が実績範囲内であれば採用可能と判断するが、実績を超える範囲については、詳細に検討をする必要が有る。

② 新東洋機械工業株式会社

ホームページに熔融塩取扱のポンプが記載されていたため、確認を行った。設計的には製作可能との回答を得たが、実績的には $60\text{m}^3/\text{hr}$ 以下のポンプで熔融亜鉛やアルミメッキ層からの汲み上げ、熱処理槽からの循環ポンプとしており、サービスとしての経験はあるようであった。カタログは特に作っていない様で、実績表についても入手することができなかった。

③ 三和ハイドロテック株式会社

マグネットポンプの調査の際に HTS 取扱の実績があるということで堅型ポンプについても確認をした。ポンプとしては小口径のポンプであるが、10 台弱の納入実績も有り、そのうち 520°C のポンプも納入している。

軸受部などの冷却については、新井製作所の様な対策は取られていない様で、使用されているサービスとしては、間欠運転であり、連続運転を行うサービスには採用されていない様である。

④ 株式会社増田鉄工場

ホームページ上では高温ポンプ 600°C までとの記載があったことから確認をしたところ、実績では流量 $15\text{m}^3/\text{h}$ 、ヘッド 3m 程度の小口径ポンプとなり、取扱流体も熔融亜鉛 ($420^\circ\text{C}\sim 470^\circ\text{C}$) であるとの回答を得た。

これ以上の回答は得られなかったが、回答の内容から、調査の継続は意味の無いものとし、取りやめた。

(2) キャンドポンプ

キャンドポンプについては、日機装および帝国電機製作所について調査を行った。帝国電機製作所での最高使用温度は 340°C とのことから、日機装についての調査について報告する。

日機装では、高温サービス用として HX シリーズの製作を行っている。これはモータ巻線の許容温度を従来の 2 倍の 450°C に高めることにより、最高 400°C の液体をハンドリングすることを可能にしたものである。

カタログから判断すると、HX シリーズとしても採用には、以下の問題がある。

- ・ 最高取扱液温度が 400°C である。
- ・ 最大流量が約 $200\text{m}^3/\text{hr}$ である。

取扱液温度については、ポンプ部と、モータ部の間にアダプタを使用して距離を置き分割し、モータ部の冷却は、低温 ($200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$) の HTS を使用することで採用は可能であると判断する。ただし、温度差による熱勾配による熱応力など構造上、詳細検討すべきである。低温の HTS は、ポンプ吐出から抽出したものを冷却して使用するなどの方法が考え

られる。取扱液が高融点のため凝固防止策を施す必要がある。

(3) マグネットポンプ

マグネットポンプについては三和ハイドロテックについて調査を行った。

通常のマグネットポンプでは液温 260℃まで採用が可能である。高温用サービスとして MAXP タイプの製造も行っており、これはセンターラインサポートの採用や軸受部の冷却などの対策を施している。この MAXP タイプの最高設計温度は、450℃である。なお、この制限は使用されているマグネットのキュリー点による制限である。

カタログ上では最大流量は、50Hz 用で 2Pole (3000rpm) で $7\text{m}^3/\text{min}=420\text{m}^3/\text{hr}$ となっている。ポンプ仕様決定後、NPSH の余裕などから、モデル選定検討の必要がある。

2. 5. 4 海外ベンダー調査 (インターネットベース)

インターネットベースでの海外ベンダー調査を行った。

(1) Lawrence Pump および Byron Jackson

アメリカ機械学会発行の Journal of Solar Energy Engineering 1994 年 8 月号に記載の Lawrence Pump および Byron-Jackson (現 Flowserve) の HP にアクセスした。ここにあるポンプはソーラ 2 でのポンプ実験に用いたものである。しかし、両社共に HTS を含む溶融塩のポンプについての記述はなく、ソーラ 2 で用いたポンプは特注品と思われる。なお、Lawrence Pump の最高温度は 371℃、同様に Flowserve は、343℃であった。

(2) マグネットポンプ

マグネットポンプについても調査を行った。

アメリカ、ヒューストンに MAGNATEX というポンプメーカーがあったが、最高温度は汎用ポンプで 287℃、センターラインサポートのタイプで 398℃と三和ハイドロテックと同様であった。ここでも溶融塩に採用という記述は特に見つけることはできなかった。

(3) その他

High Temp、Molten salt 等で検索の結果、GUSHER Pumps というメーカーで”Molten Metal Vertical Centrifugal”というページがあった。

この詳細についての記述はなく、詳細問い合わせ中であるが、回答は未受領である。

2. 5. 5 まとめ

HTS の性質上、実用可能温度は 600℃が上限であり、ポンプ設計についても 600℃以下という条件で検討を行った。600℃以上の溶融塩を利用する場合、材質選定、構造、メンテナンス融点の上昇による保温、予熱など全般に渡って飛躍的に困難さが増すので、使用

する場合は使用する溶融塩を特定してからの詳細設計が必要になることを申し添える。

新井製作所を採用することで HTS サービスの堅型サンプポンプは製作可能と判断する。現状では実際の運転状況およびポンプ仕様（流量、ヘッド、ポンプ長さ、予備機の有無など）の詳細が不明なため、ポンプ製作時には、運転方法やポンプ仕様が決定的後、製造メーカーと打合せを行いモデル選定など詳細に行うことを推奨する。

特にタンク容量が非常に大きく原油タンクの様な容量となった場合、堅型サンプポンプの採用は、ポンプ長さなどから現実的でない。ポンプはタンクから抜出し用として地上に設置することになると考えられる。横型キャンドポンプまたは、堅型キャンタイプで、液面制御を行うような方式の採用が考えられる。

堅型キャンタイプは図 2.5-1 に示すイメージ図のとおりで、新井製作所の KNV タイプのポンプに外側ケーシング（キャン）を設置したタイプである。軸シール部はメカニカルシール採用が難しいことから、KNV タイプのように微量漏れが発生する。この漏れた液については、窒素などを充填し液面のコントロールを行う。この液面以上の部位にガスシールを設置し、外部漏れを防ぐ構造である。この構造を採用することで、地上置きポンプについて採用が可能となる。採用時には、液面コントロールがうまくいかなかった場合に備え、液面高でポンプ入口弁を閉じ、ポンプを止めるなどの措置を検討する必要がある。

最後に、HTS を熱媒として利用している装置は国内にもいくつか存在することが判明した。ポンプメーカー工場の調査などに並行し、実際のユーザを訪問し運転面保全面などの観点からヒアリングを行うことが必要である。

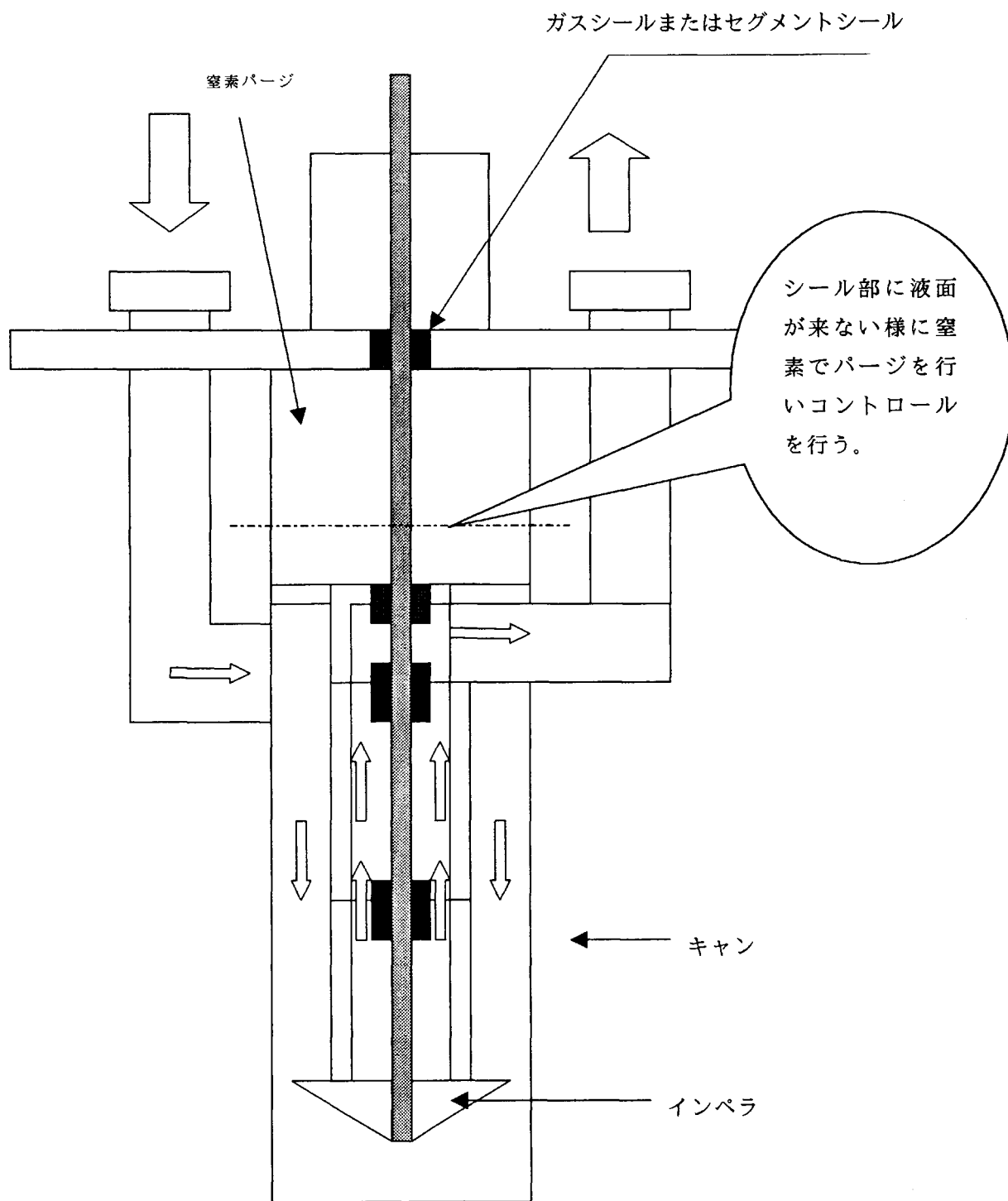


図 2. 5 - 1 縦型キャンポンプイメージ図

第3章 石炭ガス化炉の開発

3. 1 乾式・湿式石炭供給方式小型ガス化実験炉の設計・製作

3. 1. 1 目的

本装置は、太陽熱を利用した石炭ガス化太陽炉の開発において、特に、石炭ガス化炉における基礎データ取得を目的とする。高温で石炭およびスチームを石炭ガス化炉に導入し、酸素吹き込みにより必要温度として反応せしめ、生成ガスの分析および灰の回収を行い、石炭ガス化反応に関する諸データを取得する装置である。石炭を乾式で供給し、高温に加熱したスチームとともにガス化する乾式実験装置と、石炭と水のスラリーを加熱し供給する湿式実験装置からなることを特徴とする。両装置は、原料供給部を個別に設置し、ガス化炉およびそれ以降の反応ガス処理部を共通して使用して両実験に対応する。

3. 1. 2 設計条件

石炭の供給量は、0～2kg/h、水は0～1kg/h、の範囲で変えて実験を行うこととし、石炭、2.0kg/h、水、1.0kg/h、酸素、1.3kg/h を供給する時、CO が 2.6kg/h、CO₂ が 0.6kg/h、H₂ が 0.15kg/h、発生するとして本実験装置を設計した。反応器における運転、設計条件は下記のとおりである。

運転圧力	1.0 ～ 2.0MPa	設計圧力	2.5MPa
運転温度	300 ～ 1000℃	設計温度	1300℃

3. 1. 3 装置説明

フローシートを乾式について図 3.1-1 に、湿式について図 3.1-2 に示す。石炭を乾式にて供給する場合には、T-2、ロードセル付きの石炭供給ホッパーに貯留した微粉碎石炭粉を、窒素ガスで常時、約 2.0MPa に昇圧し、SF-1、スクリーフィーダーを用い定量的に供給する。T-1、水供給タンクの水を P-1、原水供給ポンプにて約 2.1MPa に昇圧し、E-1、原水蒸発器にて加熱し約 500℃の高温スチームとする。昇圧した石炭粉およびスチームにさらに酸素および水素を加え、R-1、反応管入口部で燃焼せしめ、約 1000℃とし、石炭粉をガス化する。R-1、反応管は、V-7、耐圧容器中に設置され、窒素により常時、反応管と等しい圧力に保持される。R-1、反応管まわりにはイメージ炉を設置し放熱を防ぎ、内部を所定温度に維持する。石炭が反応し生成した、主に水素と一酸化炭素ガスは拔出され、E-3、凝縮器にて冷却後、V-2、凝縮水槽、V-3、ドラメタトラップで水分を凝縮、除去後、V-4、炭カル塔で硫化水素を除去し、V-5、活性炭吸着塔、V-6、生成ガスフィルターに入る。さらに、PCV-7にて脱圧後、積算流量計でガス量を測定する。アフターバーナー方式による除外設備により焼却して一酸化炭素を除去し、大気に放散される。R-1、反応管で反応により生成したチャーおよび灰分は、V-1、灰回収ホッパーに貯められる。実験開始時にあたっては、T-2、石炭供給ホッパーに石炭粉を充填し、また、実験終了時には、V-1、灰回収

ホッパーからチャーおよび灰を取出す。

石炭を湿式にて供給する場合には、T-4、CWM 供給タンクに石炭粉と水を混合した、石炭—水スラリー（CWM）を供給する。反応器で所定の圧力になるよう、P-2、モノポンプにて最大約 2.1MPa に昇圧し、E-2、CWM 加熱器にて加熱し約 300℃の石炭／スチーム 2 相流とする。さらに、バーナー部で酸素および水素を加え、R-1、反応管に導入される。以降は、乾式法と同様である。

3. 1. 4 装置仕様

装置の主な仕様は下記の通りである。また、表 3.1-1 から 3.1-4 の機器リストに塔・槽類、熱交換器、ポンプ類の仕様を示す。さらに、主な機器について、図 3.1-3 に CWM 加熱器、図 3.1-4 に反応管、図 3.1-5 に反応管を収納容器に設置した組立図を示す。

3. 1. 5 設置工事

本装置は、独立行政法人産業技術研究所北海道センター内 IAE 分室の石炭ガス化庁舎に設置された。設置に当っては、既存の機器類の移動工事、防爆壁設置工事、実験室整備等の工事が実施された。本装置には高圧ガス保安法が適用され、装置は図 3.1-6、施設配置図および図 3.1-7、装置組立図に記載のように防爆壁内に設置された。北海道石狩支庁による検査を経て、6 月 28 日に完成検査を受検し承認された。合わせて、完成した装置全体の写真を図 3.1-8（防爆壁外側）および図 3.1-9（防爆壁内側）に示す。

表 3. 1-1 機 器 リ ス ト (1)

(乾式及び湿式石炭ガス化実験装置)

機器番号	機器名称	メーカー名	主 要 寸 法 (mm)	内 容 積 (m³)	流 体 名 (内容物)	個 数	材 質		圧 力 (MPa)		温 度 (℃)		保温 保 冷 有 無	特定設備 検査受験 の有無	備 考 HPGSL
							胴	鏡・底板	設計	常用	設計	常用			
T-1	水供給タンク	鈴木商工	φ 208 X 750H (内径 x 胴長)	0.025	水	1	アクリル	アクリル	0	0	40	40	無	無	×
T-2	石炭供給ホッパー	鈴木商工	φ 440 X 650H	0.026	石炭	1	SUS304 TP-S	SUSF304	2.5	2	40	40	無	有	○
T-3	燃料タンク	鈴木商工	φ 114.3 X 556H	0.005	I P A * 3	1	SUS304	SUS304	ATM	ATM	40	40	無	無	×
T-4	CWM供給タンク	鈴木商工	φ 385 X 630H	0.025	石炭+水スラリー CWM * 4	1	SUS304	SUS304	ATM	ATM	40	40	無	無	×
R-1 (A/B/C)	反応管	鈴木商工	φ 84 X 1200L	0.0129	石炭+試料ガス * 2	1	石英硝子	—	0.1	0	1300	1000	無	無	×
V-1	灰回収ホッパー	鈴木商工	φ 208.3 X 298H (内径 x 胴長)	0.0129	石炭+試料ガス * 2	1	SUS304	SUS304	0.1	0	450	300	無	無	×
V-2	凝縮水槽	鈴木商工	φ 133 X 800H (内径 x 胴長)	0.011	生成ガス * 1	1	SUS316 TP-S	SUS316	2.5	2.0	75	50	無	有	○
V-3	ドラメタトラップ	鈴木商工	φ 105 X 240H (内径 x 胴長)	0.002	生成ガス * 1	1	SUS316 TP-S	SUS316	2.5	2.0	-70 ～+40	-50 ～+40	無	有	○
V-4	炭カル塔	鈴木商工	φ 93.6 X 850H (内径 x 胴長)	0.00585	生成ガス * 1	1	SUS316 TP-S	SUS316	2.5	2.0	75	50	無	有	○
V-5	活性炭吸着塔	鈴木商工	φ 93.6 X 850H (内径 x 胴長)	0.00585	生成ガス * 1	1	SUS316 TP-S	SUS316	2.5	2.0	75	50	無	有	○

* 1 : 生成ガス=H₂,CO,CO₂,H₂O,N₂
* 2 : 試料ガス=H₂,O₂,H₂O,N₂
* 3 : I P A =イソプロピルアルコール水溶液
* 4 : CWM =石炭+水スラリー

表 3. 1-2 機 器 リ ス ト (2)

(乾式及び湿式石炭ガス化実験装置)

塔・槽類
(2/2)

機器番号	機器名称	メーカー名	主 要 寸 法 (mm)	内容積 (m³)	流体名 (内容物)	個 数	材 質		圧 力 (MPa)		温 度 (℃)		保温 保冷 有無	特定設備 検査受験 の有無	備 考 HPGSL
							胴	鏡・底板	設計	常用	設計	常用			
V-6	生成ガスフィルター	鈴木商工	φ 54.9 X 345L (内径 x 胴長)	0.00084	生成ガス * 1	1	SUS316 TP-S	SUS316	2.5	2.0	75	50	無	無 * 3	○
V-7	反応管収納容器	鈴木商工	φ 900 X 2750L (内径 x 胴長)	1.454	N ₂	1	SUS304	SUSF304	2.5	2.0	75	50	無	有	○
V-8	試料投入ノズル	鈴木商工	φ 42.7 X 440L	-	石炭+試料ガス (* 2)	1	SUS304	SUS304	2.5	2.0	AMB	AMB	無	無	×
* 1 : 生成ガス=H₂,CO,CO₂,H₂O,N₂ * 2 : 試料ガス=H₂,O₂,H₂O,N₂ * 3:KHK製造設備検査受験品															

表 3. 1 - 3 機 器 リ ス ト (3)

熱交換器類
(1/1)

(乾式及び湿式石炭ガス化実験装置)

機器番号	機器名称	メーカー名	主 要 寸 法		内容積 (m ³)	流体名 (内容物)	台 数	材 質	圧 力 (MPa)		温 度 (℃)		熱源等	特定設備 検査受検 の有無	備 考 HPGSL
			コイル	全体寸法					設計	常用	設計	常用			
E-1	原水蒸発器	鈴木商工	φ 9.53X12000L	φ 100X725L	0.00052	水(IN)→ 水蒸気(OUT)	1	SUS316TPS	2.5	2.0	600	500	電気	無 * 3	○
E-2	CWM加熱器	鈴木商工	φ 8.0X14000L	φ 216.3X800H	0.00039	CWM *1	1	SUS316TPSBA	2.5	2.0	400	350	電気	無 * 3	○
					0.0254	N ₂ ガス+溶融塩 *4		SUS316TPW	ATM	ATM	400	350			
E-3	凝縮器	鈴木商工	φ 9.53X12000L	φ 165.2X625L	0.00052	生成ガス *2	1	SUS316TPS	2.5	2.0	450	400	冷却水	無 * 3	○
					0.0114	冷却水		SUS316TPW	ATM	ATM	100	75			
* 1 CWM ; 石炭+水スラリー(IN) ; 石炭+水蒸気(OUT) * 2 生成ガス ; H ₂ ,CO,CO ₂ ,H ₂ O,N ₂ * 3 KHK製造設備検査受検品 * 4 溶融塩 ; NeoSK SALT (非危険物)															

表 3. 1-4 機 器 リ ス ト (4)

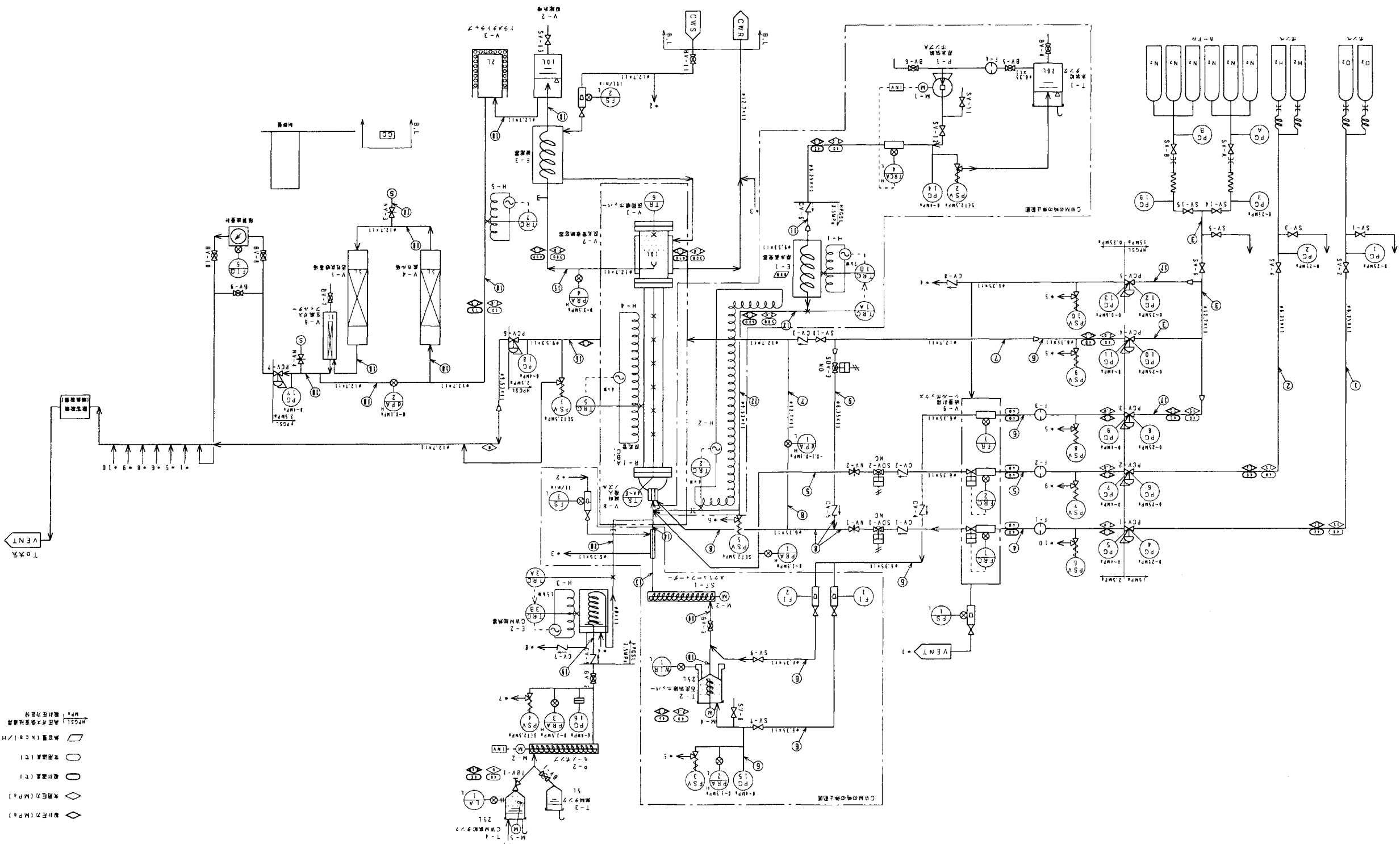
(乾式及び湿式石炭ガス化実験装置)

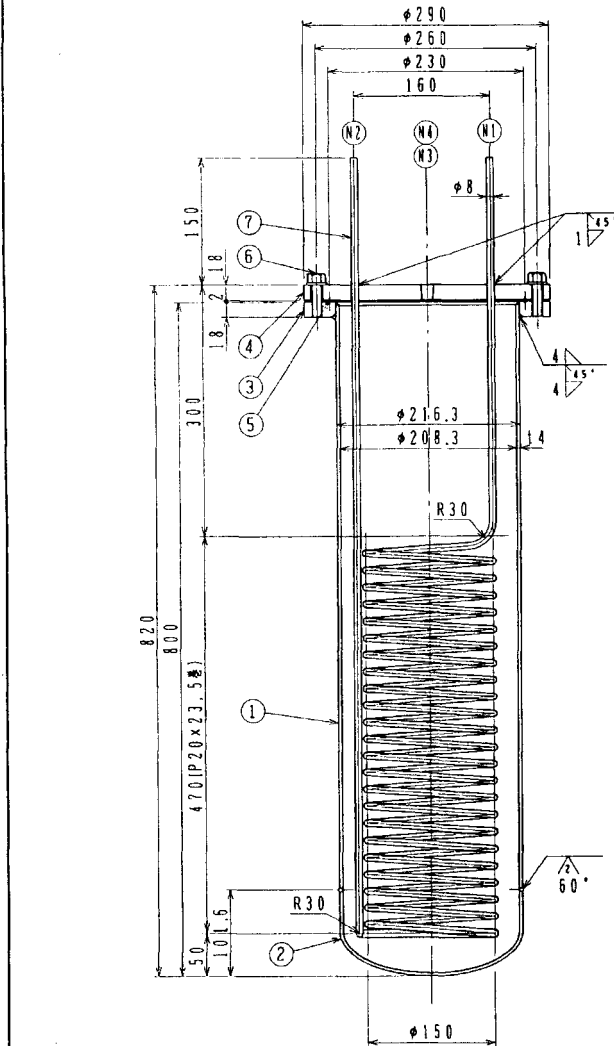
ポンプ類
(1/1)

機器番号	機器名称	メーカー名	タイプ	流量 (L/h)	吸込／吐出圧力 (MPaG)	流体名 (内容物)	温度 (℃)	基 数	材 質	モーター				備 考 HPGSL
										防爆	極数	(V)	(kw)	
P-1	原水供給ポンプ	帝国電機	プランジャー	0.12～1.2	0.0 / 2.5	水	AMB	1	ボディ、プランジャー、 バルブシート;SUS316 バルブボール;Alloy C-276	eG3	4P	200	0.4	×
P-2	CWM供給ポンプ	ヘイシン	モノポンプ	0.34～2.73	0.0 / 2.5	IPA およびCWM *1	AMB	1	ケーシング;SCS14 ローター;SUS316+HCr ステーター;CSM	d2G4	4P	200	0.75	×
SF-1	スクリュウフィーダー	鈴木商工	スクリュウ	0.2～4.2	2.5	石炭+N ₂	AMB	1	SUS304	d2G4	4P	200	0.75	○ *2 インバーター付
* 1 : I P A =イソプロピルアルコール水溶液 * 2 : K H K製造設備検査受験品														

図名	図 3. 1-2 湿式石炭ガス化実験装置のフローシート
図 1	SP-0-411-002
図 2	SP-0-411-002
図 3	SP-0-411-002
図 4	SP-0-411-002
図 5	SP-0-411-002
図 6	SP-0-411-002
図 7	SP-0-411-002
図 8	SP-0-411-002
図 9	SP-0-411-002
図 10	SP-0-411-002
図 11	SP-0-411-002
図 12	SP-0-411-002
図 13	SP-0-411-002
図 14	SP-0-411-002
図 15	SP-0-411-002
図 16	SP-0-411-002
図 17	SP-0-411-002
図 18	SP-0-411-002
図 19	SP-0-411-002
図 20	SP-0-411-002
図 21	SP-0-411-002
図 22	SP-0-411-002
図 23	SP-0-411-002
図 24	SP-0-411-002
図 25	SP-0-411-002
図 26	SP-0-411-002
図 27	SP-0-411-002
図 28	SP-0-411-002
図 29	SP-0-411-002
図 30	SP-0-411-002
図 31	SP-0-411-002
図 32	SP-0-411-002
図 33	SP-0-411-002
図 34	SP-0-411-002
図 35	SP-0-411-002
図 36	SP-0-411-002
図 37	SP-0-411-002
図 38	SP-0-411-002
図 39	SP-0-411-002
図 40	SP-0-411-002
図 41	SP-0-411-002
図 42	SP-0-411-002
図 43	SP-0-411-002
図 44	SP-0-411-002
図 45	SP-0-411-002
図 46	SP-0-411-002
図 47	SP-0-411-002
図 48	SP-0-411-002
図 49	SP-0-411-002
図 50	SP-0-411-002
図 51	SP-0-411-002
図 52	SP-0-411-002
図 53	SP-0-411-002
図 54	SP-0-411-002
図 55	SP-0-411-002
図 56	SP-0-411-002
図 57	SP-0-411-002
図 58	SP-0-411-002
図 59	SP-0-411-002
図 60	SP-0-411-002
図 61	SP-0-411-002
図 62	SP-0-411-002
図 63	SP-0-411-002
図 64	SP-0-411-002
図 65	SP-0-411-002
図 66	SP-0-411-002
図 67	SP-0-411-002
図 68	SP-0-411-002
図 69	SP-0-411-002
図 70	SP-0-411-002
図 71	SP-0-411-002
図 72	SP-0-411-002
図 73	SP-0-411-002
図 74	SP-0-411-002
図 75	SP-0-411-002
図 76	SP-0-411-002
図 77	SP-0-411-002
図 78	SP-0-411-002
図 79	SP-0-411-002
図 80	SP-0-411-002
図 81	SP-0-411-002
図 82	SP-0-411-002
図 83	SP-0-411-002
図 84	SP-0-411-002
図 85	SP-0-411-002
図 86	SP-0-411-002
図 87	SP-0-411-002
図 88	SP-0-411-002
図 89	SP-0-411-002
図 90	SP-0-411-002
図 91	SP-0-411-002
図 92	SP-0-411-002
図 93	SP-0-411-002
図 94	SP-0-411-002
図 95	SP-0-411-002
図 96	SP-0-411-002
図 97	SP-0-411-002
図 98	SP-0-411-002
図 99	SP-0-411-002
図 100	SP-0-411-002

図 3. 1-2 湿式石炭ガス化実験装置のフローシート





N4	1	Rc3/8	窒素出口			
N3	1	Rc3/8	窒素入口			
N2	1	φ8	石炭スラリー出口			
N1	1	φ8	石炭スラリー入口			
符号	数量	呼称	名	称	備	項

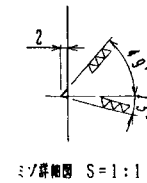
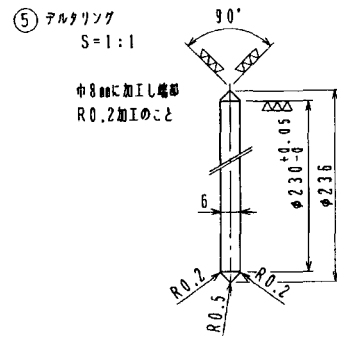
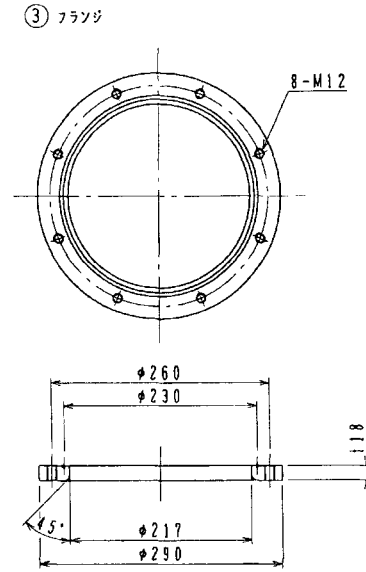
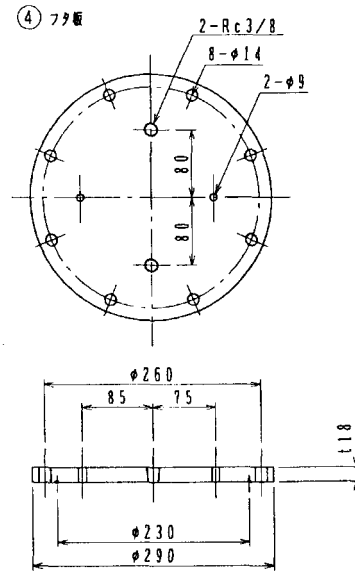


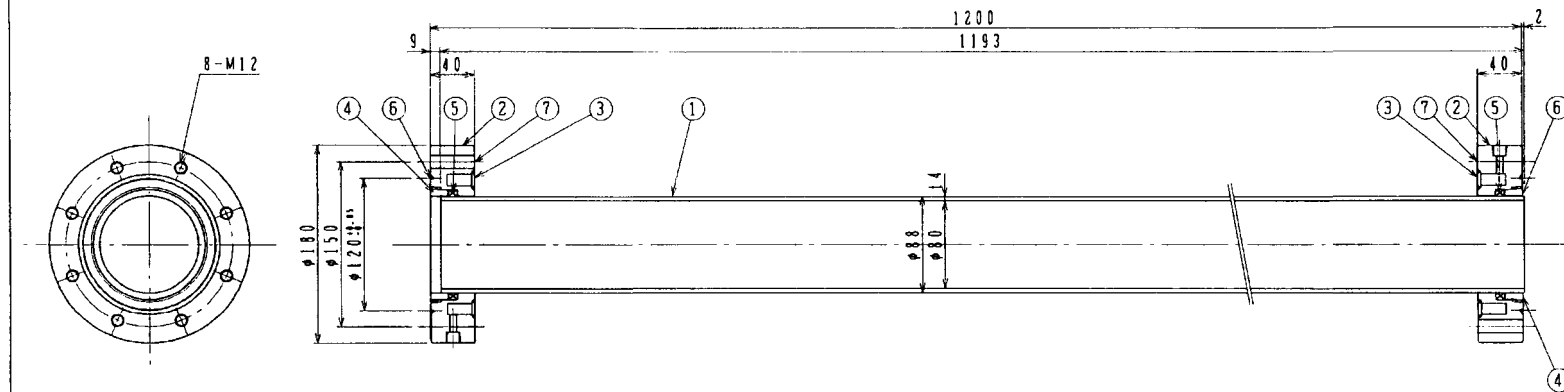
図 3. 1-3 CWM 加熱器組立図

設	計	仕	様
適用法規	高圧ガス保安法		
適用規格	一般高圧ガス保安規則		
	コイル制	本体例	
液体名	以外ガス		以外ガス
内容積	0.39	l	25.4 l
設計圧力	2.5	MPa	ATM MPa
設計温度	400	℃	400 ℃
耐圧試験圧力	3.75	MPa	ATM MPa
気密試験圧力	2.5	MPa	ATM MPa
X線検査	_____	%	_____ %
溶接効率	_____	%	_____ %
応力除去	NO		NO
腐れ代	0 mm		0 mm
製作基数	1 基		

7	無交換コイル	1	SUS316TPSBA	φ8×11×14mm
6	ボルト・ワッシャー	8	SUS304	M12×40L
5	デルタリング	1	SUS316	φ235×φ230×H6
4	フタ板	1	SUS316	118×φ290
3	フラジ	1	SUS316	118×φ290×φ107
2	キャップ	1	SUS316	200A×Sch10
1	本体部パイプ	1	SUS316TPW	φ216.3×14×955L

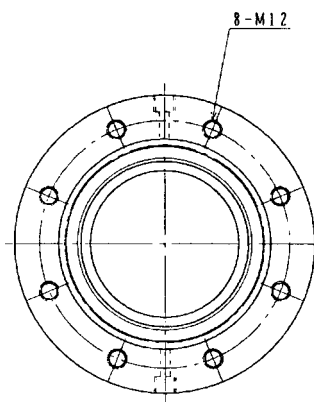
品 名	規 格	材 質	備 考
納入先	(財) エネルギー総合工学研究所 蔵		第3角注
装置名	ソーラー熱利用石炭ガス化基礎実験装置		1/4
備 考	CWM加熱器 (E-2)		
図 番	SP-0-411-007		
	0.9-72-07		
	①		
			田島 沢野

SP-0-411-014

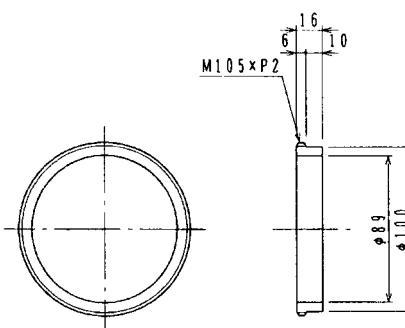


設計仕様	
適用法規	高圧ガス保安法
適用規格	特定設備検査規則に準ず
流体名	可燃性ガス
内容積	0.0129 m ³
設計圧力	0.1/2.5 MPa
設計温度	1300/100℃
耐圧試験圧力	0.2 MPa
気密試験圧力	0.1 MPa
X線検査	NO
溶接効率	100 %
応力除去	NO
腐れ代	0 mm
製作基数	1 基

② フランジ S=1:2

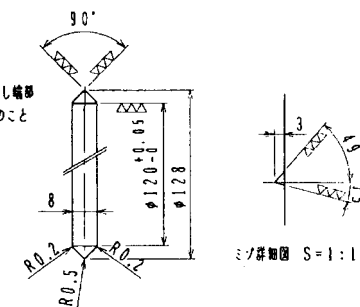


④ グランド押工金具 S=1:2



④ デルタリング S=1:1

巾8mmに加工し端面
R0.2加工のこと



7	ボルト・ワッシャー	16	SUS304	M12×L85
6	デルタリング	2	SUS304	H8×φ120×φ128
5	グランドバックリング	2式	セラミックファイバー	
4	グランド押工金具	2	SUS304	
3	ジャケットフラange	2	SUS304	13×φ132×φ103
2	フランジ	2	SUS304	140×φ180
1	反応管	1	石英ガラス	φ88×φ80×L1193
品名 数量 単位 材料 規格				
納入先 (財)エネルギー総合工学研究所 蔵				
設置名 ソーラー熱利用石炭ガス化基礎実験装置				
図名 反応管(R-1)A/B/C				
図番 SP-0-411-014				
改訂 01/05/18 平野 〇 01/11/15				
改訂 00-72-14				

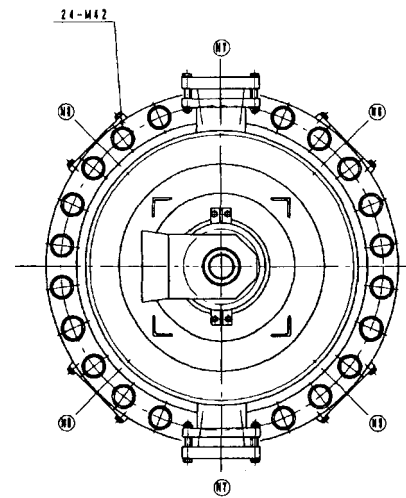
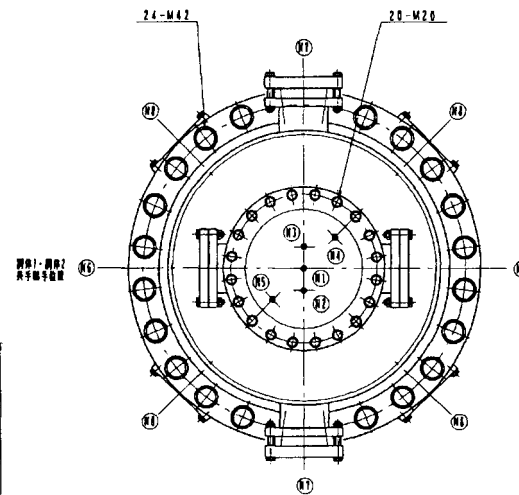
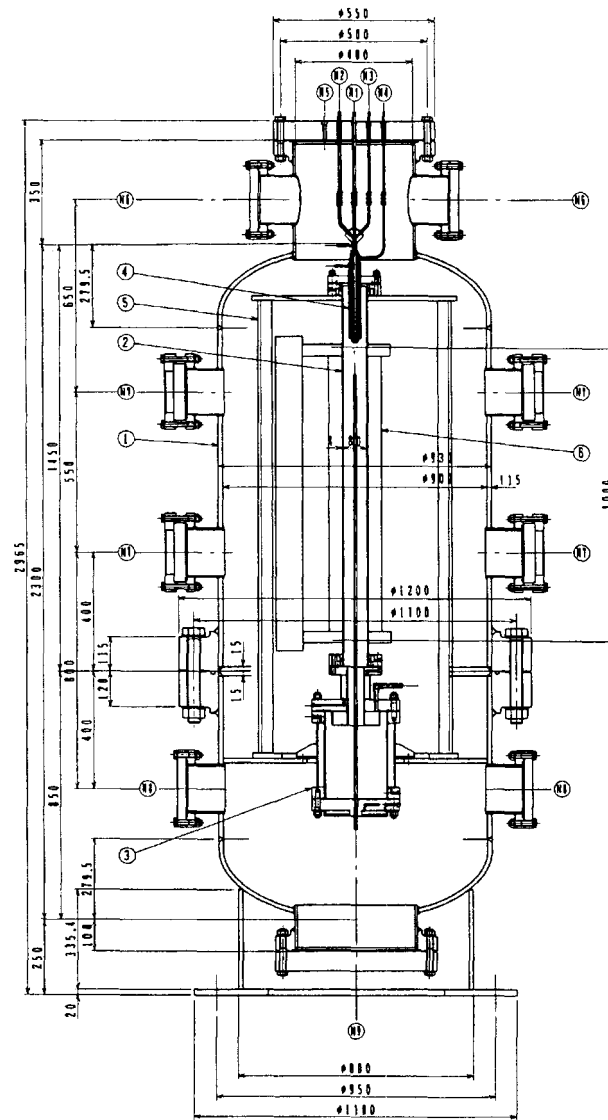
図3. 1-4 反応管外形図

図号	数量	単位	名称	備考
ノズルリスト				

記号	内容	年月日	役職	設計	承認
改訂 00-72-14					

鈴木商工株式会社

SP-0-411-013



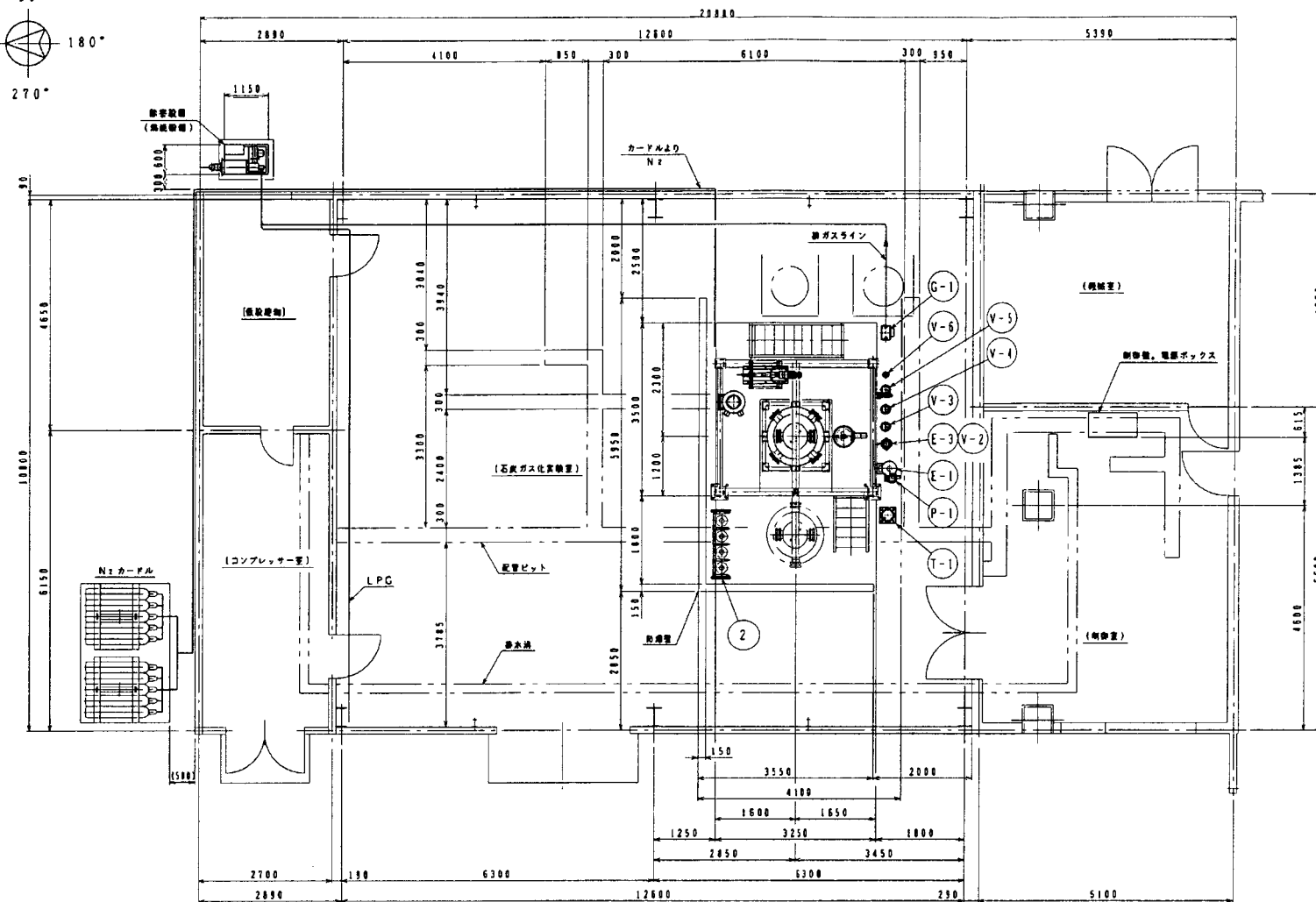
設計仕様	
適用規格	高圧ガス保安法
適用範囲	一部特定設備製造業
設備名	系列のガス
内容積	1.40 m ³
設計圧力	2.5/0.1 MPa
設計温度	100/1300℃
耐圧破壊圧力	3.75 MPa
気密試験圧力	2.5 MPa
X線検査	0%
材料	
圧力降下	
製作単位	1 巻

N8	1	φ100	原料出口
N8	4	150A	電熱・配管接続口
N7	4	150A	ノズル
N6	2	150A	ハンドホール
N5	1	R63/8	予備口
N4	1	1/2"	側出入口
N3	1	1/2"	側出入口
N2	1	1/2"	側出入口
N1	1	1/2"	石炭/CFMMA口

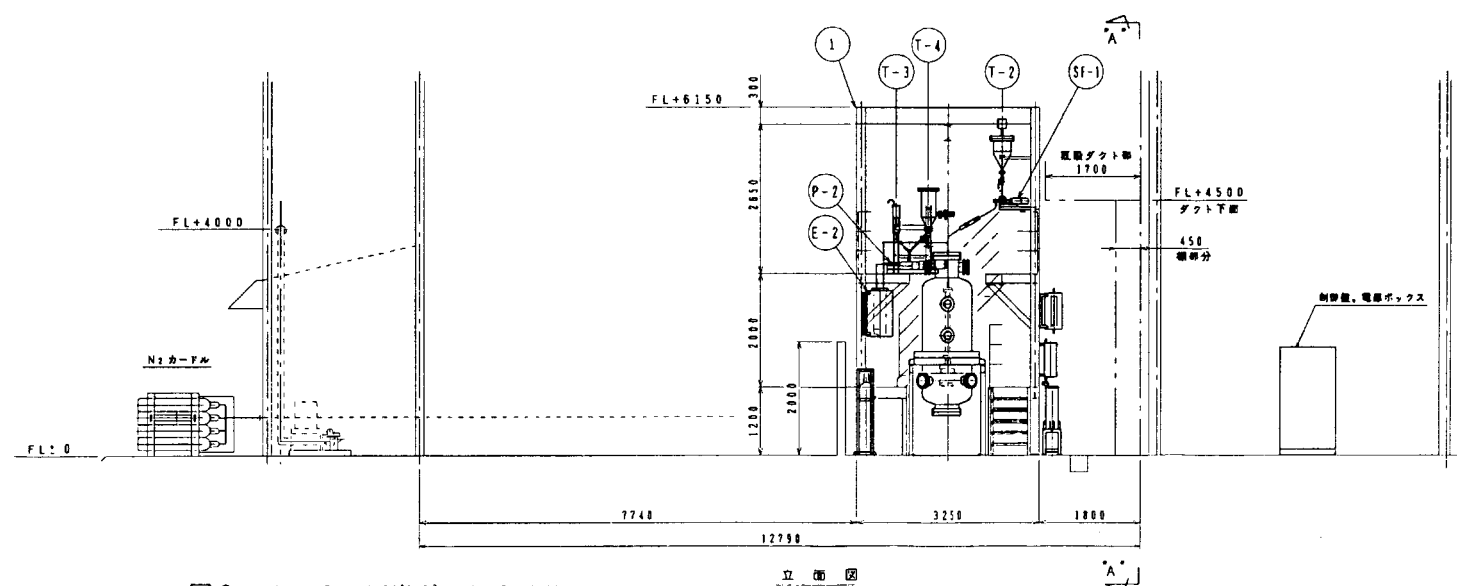
図 3. 1-5 反応管部組立図

6	ゴールドファーンズ	1	
5	反応管サポートフレーム	1	SS400
4	側出入口ノズル	1	SUSF104 00-72-24 巻
3	側出入口カバー	1	SUSF104 00-72-15 巻
2	反応管(R-1)	1	石炭ガス 00-72-14 巻
1	反応管接続部	1	SUS304 00-72-23 巻
材料	設計	検査	製作
MARK	(株)エネルギー総合工学研究所	設計	作成
図名	ソーラー系利用石炭ガス化基礎実験装置	図番	7-11-11
図号	反応管部組立図	図尺	1/8
図号	SP-0-411-013	図尺	1/8

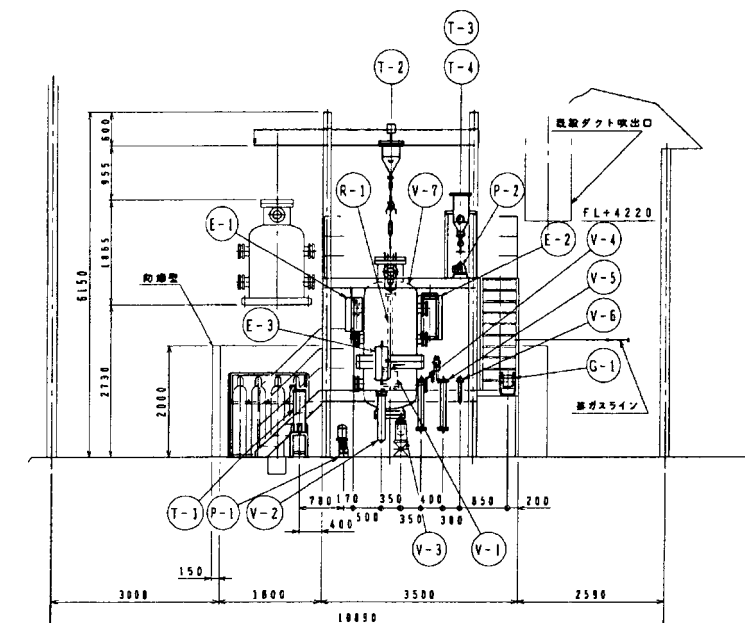
鈴木商工株式会社



早 面 圖



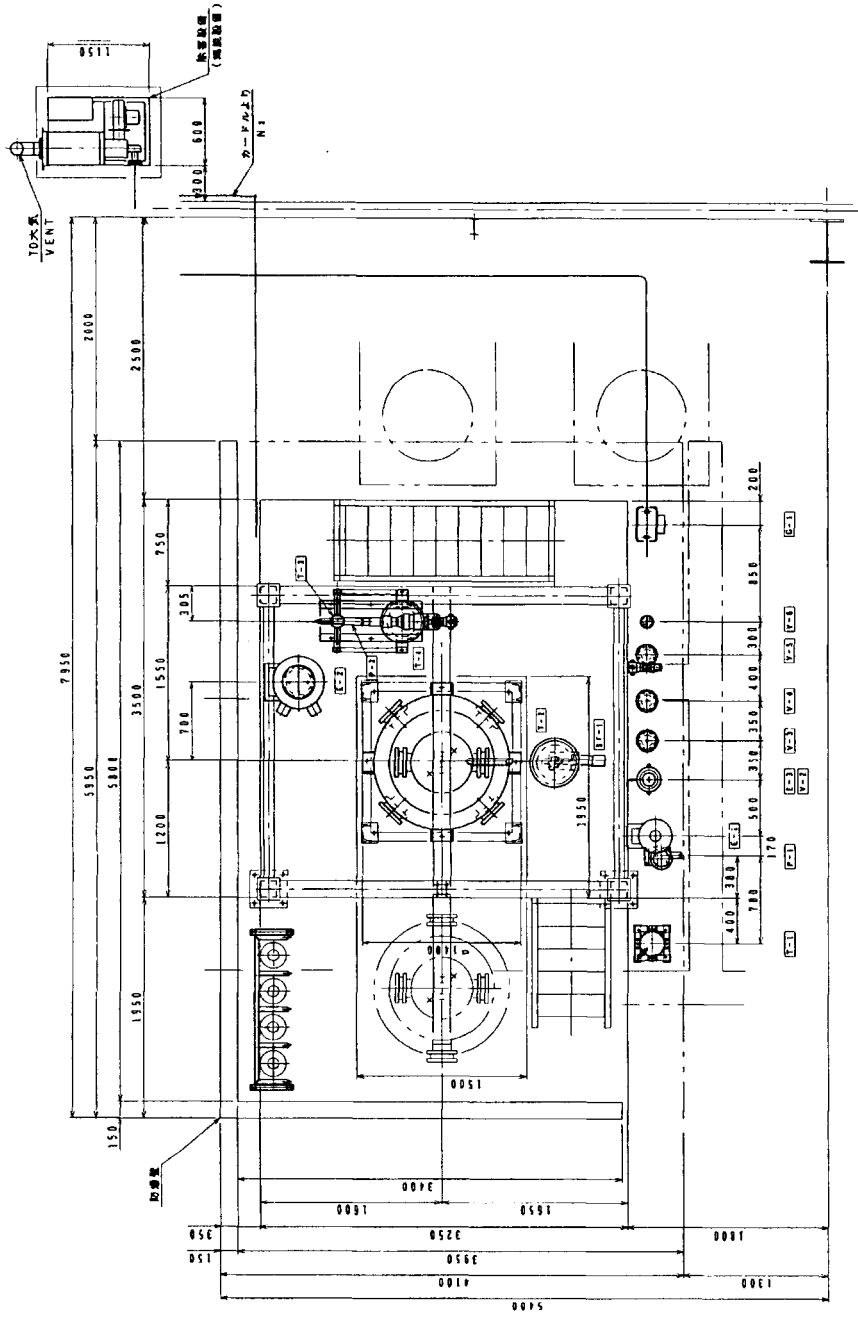
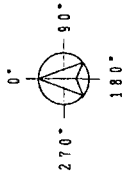
立 面 ☒



'A'-'A'矢視圖

[illegible]

鈴木商工株式会社



平面図

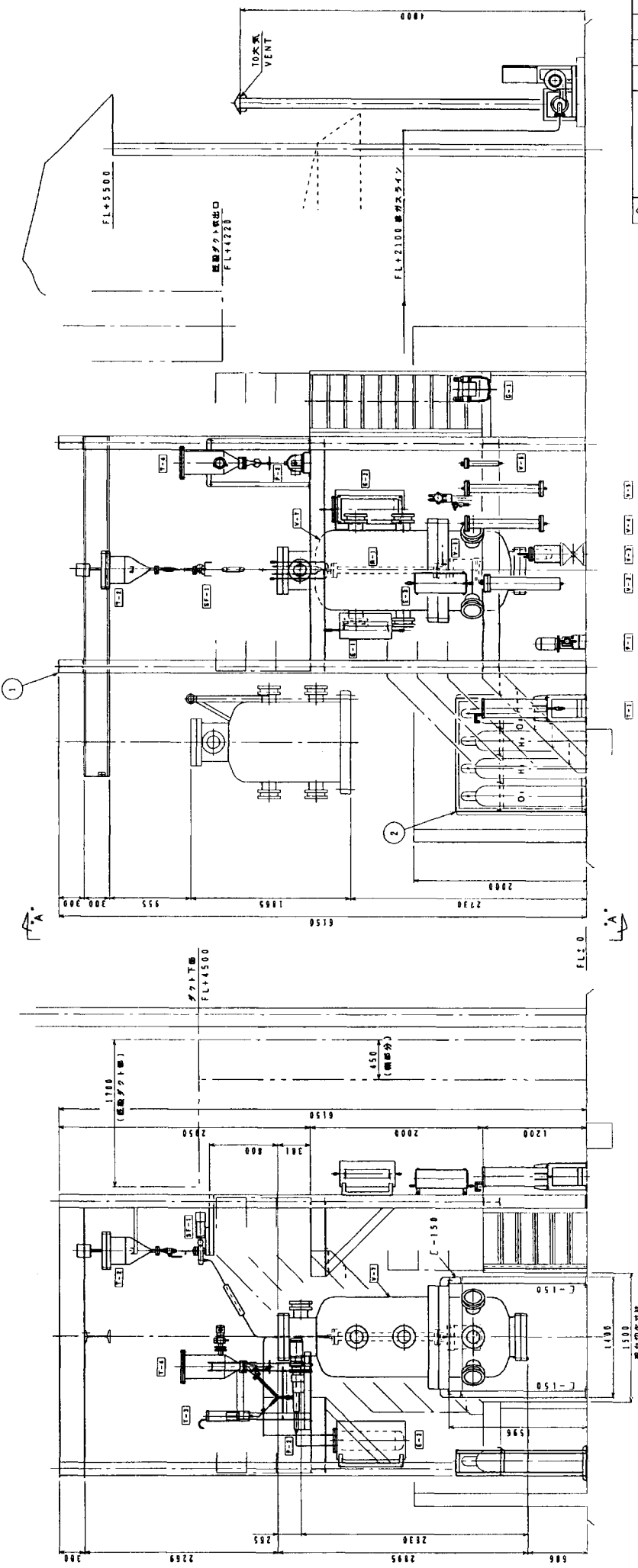


図 3. 1-7 石炭ガス化実験装置組立図

2	ポンプ台	1式
1	集材	
G-1	精製装置	
P-2	モノポンプ	
P-1	原水供給ポンプ	
SF-1	スクロウワイダー	
E-3	蒸留器	
E-2	CWM加熱器	
E-1	原水加熱器	
T-4	CWMタンク	
T-3	集材タンク	
T-2	石炭ホッパー	
T-1	水供給タンク	
V-7	反応管脱気器	
V-6	全炭ガスフィルター	
V-5	活性炭吸着塔	
V-4	炭カル塔	
V-3	ドラマトラップ	
V-2	貯留水塔	
V-1	灰田水ホッパー	
R-1	A.B.C.反応管	1式
品名	名 称	数 量
納入先	(財) エネルギー総合工学研究所	第3角注
装置名	ソーラー熱利用石炭ガス化基礎実験装置	工 2-00-87
図 名	装置組立図	1/30
図 号	SP-0-411-003	00-72-03
日 付	9/13/72	具谷川

3. 2 乾式・湿式石炭供給方式のガス化性能に関する1次シミュレーション

3. 2. 1 噴流層式石炭ガス化プロセスシミュレーター

ガス化の主生成物である CO 、 H_2 、 CO_2 の生成比率、冷ガス効率、及びガス化炉からの回収可能熱量を計算する気流層式ガス化反応シミュレーターをベースに、平成9年に株式会社ケー・イー・エム（本社新宿区）は、メタンや H_2S 、 COS 、 NH_3 等の生成比率も計算でき、酸素吹き乾式ガス化（バゾコック日立（株）の HYCOL ガス化炉、シェル、プレソフロアガス化炉等）、空気吹き乾式ガス化（CE や勿来のガス化炉）、湿式酸素吹きガス化炉（ダウやデキサコの石炭水スラリー供給ガス化炉）等すべての噴流床式ガス化炉に適用できるガス化反応シミュレーターを完成した。

本シミュレーターにおいては、まず、ガス化炉入口と出口の炭素、水素、酸素、窒素、硫黄等のマスバランスを合わせる。かつ、入口と出口のエンタルピーバランスを合わせ、ガス化温度、生成物組成を決定する。計算のフローを図 3.2-1 に示す。

石炭の炭素、水素、酸素量または空気量、スチームの水素、酸素量等の供給速度と炭素転換率が与えられるため、ガス化温度さえ決まれば、生成ガス組成が決定できる。

一般に、炭素転換率は、燃焼反応速度定数、ガス化の反応速度定数、ガス化反応温度及び石炭粒子の滞留時間から計算される。

ガス化反応におけるエンタルピーバランス式は、石炭、水蒸気、酸素等の供給速度並びに出口のガス流量、未燃炭素流量及び灰の流量が与えられれば、反応温度が決定できる。すなわち、マスバランス、シフト平衡、エンタルピーバランスを連立させれば、石炭、水蒸気、酸素等の供給速度のみから、反応温度、生成ガス組成、流量を決定できる。したがって、実装置における定格運転性能の解析のみならず、部分負荷を行った場合についても、ガス化炉高温部温度、ガス組成、ガス流量を評価できる。

このガス化反応シミュレーターの精度は、実炉との比較において、表 3.2-1～表 3.2-3 に示すように、ガス成分比率では最大 $\pm 5\%$ 以内、冷ガス効率（生成ガス発熱量を原料発熱量で割った値）では、 $\pm 0.5\%$ 以内の誤差範囲に収まっており、充分使用可能なシミュレーターと言える。表 3.2-3 では、ガス化炉出口生成ガス温度を 900°C に設定し、 CO と水素のシフト反応平衡求めると $\pm 0.5\%$ 以内の誤差範囲に収まる。

シミュレーターの計算結果例として表 3.2-4 にデキサコ（湿式）部分燃焼酸素吹き石炭ガス化プロセスにおけるガス化炉出口温度を、ヒートロスを差し引いた温度でのシミュレーション結果を示した。

本年度技術開発研究における石炭ガス化太陽炉の性能検討に、ケー・イー・エム社製のガス化反応シミュレーターを使用することとした。

入力データ

- ① 石炭フィード量
- ② 石炭性状（工業分析値、元素分析値、発熱量）
- ③ スチーム温度及びフィード量
- ④ 石炭搬送用ガス又は水等の量
- ⑤ ガス化材としての酸素供給量（酸素ベース）
- ⑥ ガス化炉ヒートロス

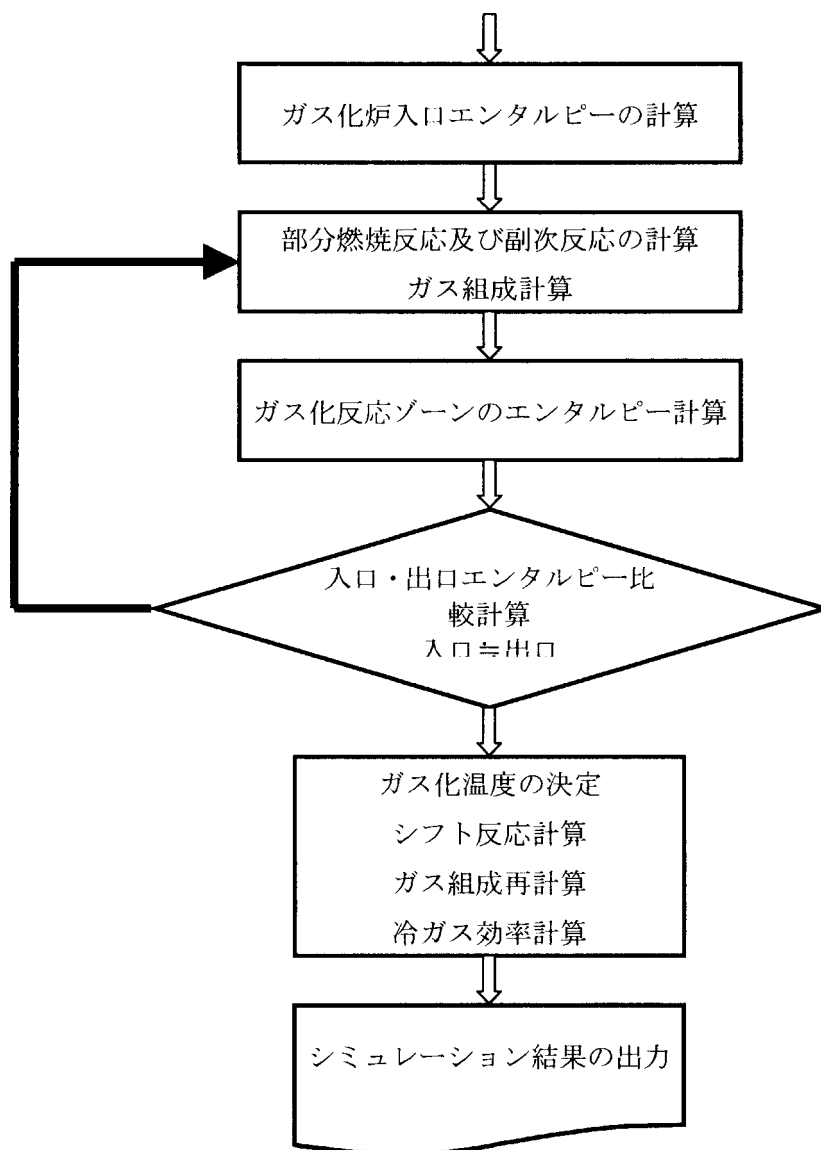


図 3. 2 - 1 噴流層部分燃焼ガス化反応シミュレーターのフローチャート

表 3. 2-1 シェル GSPI 部分燃焼酸素吹き石炭ガス化プロセス

		実 炉		計 算 値	
		kg/h	kg・mol/h	kg/h	kg・mol/h
ガ ス 化 原 料	石炭(DAF $\bar{A}$ - $\bar{A}$, 25°C)	93.530		93.530	
	C=	74.347	6.190	74.347	6.190
	H=	5.380	2.669	5.380	2.669
	N=	1.594	0.057	1.594	0.057
	S=	1.399	0.044	1.399	0.044
	O=	10.810	0.338	10.810	0.338
	灰 分	6.470		6.470	
	水 分	0.000		0.000	
	合 計	100.000	9.297	100.000	9.297
	燃焼用 酸素 (25°C)	94.140	2.942	94.140	2.942
	窒素 (25°C)	0.008	0.000	0.008	0.000
	アルゴン (25°C)	2.388	0.060	2.388	0.060
	噴霧用窒素 (25°C)	28.000	1.000	28.000	1.000
	噴霧用蒸気 (300°C)	25.000	1.388	25.000	1.388
	合 計	149.536	5.389	149.536	5.389
	H ₂	5.344	2.651	5.341	2.649
	CO	158.848	5.671	158.884	5.672
	CO ₂	20.069	0.456	20.003	0.455
	CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000
	COS	0.060	0.001	0.066	0.001
生 成 ガ ス 組 成	H ₂ S	1.465	0.043	1.455	0.043
	N ₂	29.610	1.057	29.596	1.057
	Ar	2.388	0.060	2.388	0.060
	NH ₃	0.000	0.000	0.003	0.000
	H ₂ O	24.555	1.363	24.584	1.365
	合 計	242.339	11.302	242.320	11.301
	ガス化ゾーン温度 (°C)	約2100		2105	
	ガス化炉ヒートロス	原炭の2.5%		原炭の2.5%	
	冷ガス効率 (%)	78.43%		78.42%	
	Note: 実炉のガス化温度はエンタルピー計算より求めた。				

表3. 2-2 プレンフロー部分燃焼酸素吹き石炭ガス化プロセス

		実 炉		計算値	
		kg/h	kg・mol/h	kg/h	kg・mol/h
ガ ス 化 原 料	石炭(DAFベース, 25℃) %	91.100		91.100	
	C= 83.64	76.196	6.344	76.196	6.344
	H= 5.16	4.701	2.332	4.701	2.332
	N= 1.32	1.203	0.043	1.203	0.043
	S= 1.10	1.002	0.031	1.002	0.031
	O= 8.77	7.999	0.250	7.999	0.250
	灰 分 8.90	8.900		8.900	
	合 計	100.000	9.000	100.000	9.000
	燃焼用 酸素(25℃)	92.976	2.906	92.976	2.906
	窒素(25℃)	0.004	0.000	0.004	0.000
	アルゴン(25℃)	1.168	0.060	1.168	0.060
	噴霧用窒素(25℃)	12.634	0.451	12.634	0.451
	噴霧用蒸気(300℃)	6.000	0.333	6.000	0.333
	合 計	112.782	3.750	112.782	3.750
生 成 ガ ス 組 成	Cロス	0.769	0.064	0.769	0.064
	H ₂	4.948	2.454	4.772	2.367
	CO	170.775	6.097	173.212	6.184
	CO ₂	8.067	0.183	4.216	0.096
	CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000
	COS	0.060	0.001	0.048	0.001
	H ₂ S	1.022	0.030	1.039	0.031
	N ₂	13.840	0.494	13.847	0.494
	Ar	2.360	0.059	2.360	0.059
	NH ₃	0.000	0.000	0.003	0.000
	H ₂ O	3.261	0.181	4.835	0.268
	合 計	205.101	9.564	205.101	9.564
ガス化ゾーン温度 (℃)		約2300		2070	
ガス化炉ヒートロス		原炭の3.0%		原炭の2.5%	
冷ガス効率 (%)		79.93%		79.94%	

Note: 実炉のガス化温度はエンタルピー計算より求めた。

表 3. 2 - 3 テキサコ（湿式）部分燃焼酸素吹き石炭ガス化プロセス

		実 炉		計算値	
		kg/h	kg・mol/h	kg/h	kg・mol/h
ガ ス 化 原 料	石炭(DAFベース, 25°C) %	89.700		89.700	
	C= 77.91	69.885	5.818	69.885	5.818
	H= 5.23	4.691	2.327	4.691	2.327
	N= 0.09	0.081	0.003	0.081	0.003
	S= 1.54	1.381	0.043	1.381	0.043
	O= 15.23	13.661	0.427	4.930	0.154
	灰 分 10.30	10.300		10.300	
	合 計	100.000	8.619	91.269	8.346
	燃焼用 酸素 (25°C)	100.000	3.125	100.000	3.125
	窒素 (25°C)	0.009	0.000	0.009	0.000
	アルゴン (25°C)	2.513	0.063	2.513	0.063
	噴霧用窒素 (25°C)	0.000	0.000	0.000	0.000
	噴霧用水 (25°C)	66.667	3.702	66.667	3.702
	合 計	169.189	6.890	169.189	6.890
生 成 ガ ス 組 成	H ₂	6.146	3.049	6.269	3.110
	CO	102.290	3.652	100.597	3.591
	CO ₂	92.729	2.107	95.396	2.168
	CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000
	COS	0.060	0.001	0.066	0.001
	H ₂ S	1.431	0.042	1.431	0.042
	N ₂	0.084	0.003	0.084	0.003
	Ar	2.520	0.063	2.520	0.063
	NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
	H ₂ O	52.929	2.938	51.835	2.877
	合 計	258.189	11.855	258.199	11.855
ガス化ゾーン温度 (°C)		約1200		1155	
ガス化炉ヒートロス		原炭の2.5%		原炭の2.5%	
冷ガス効率 (%)		70.60%		70.86%	

Note: 実炉のガス化温度はエンタルピー計算より求めた。
 ガス化炉出口温度を900°Cとしてシフト反応を評価

表3. 2-4 テキサコ部分燃焼酸素吹きガス化プロセスの物質・熱収支計算結果

	部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)		
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAFベース) %	89.700		7.407			
C= 77.91	69.885	5.818				
H= 5.23	4.691	2.327				
N= 0.09	0.081	0.003				
S= 1.54	1.381	0.043				
O= 15.23	13.661	0.427				
灰 分 10.30	10.300		0.653	10.300		3.489
水 分	0.000					
合 計	100.000	8.619	8.060			3.489
燃焼用 酸素	100.000	3.125	21.924			
噴霧用水	66.667	3.701	1.667	66.667	3.701	42.667
合 計	166.667	6.826	23.590	66.667	3.701	42.667
	°C	K		°C	K	
温 度	25.000	298.000		1320.000	1593.000	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス				0.709	0.059	0.313
H ₂				4.901	2.431	21.029
CO				119.591	4.270	45.339
CO ₂				65.557	1.490	20.608
CH ₄				0.000	0.000	0.000
COS				0.066	0.001	0.017
H ₂ S				1.431	0.042	0.652
N ₂				0.090	0.003	0.036
NH ₃				0.000	0.000	0.000
H ₂ O				64.049	3.555	52.722
合 計				256.394	11.851	140.714
	°C	K		°C	K	
温 度	25.000	298.000		1320.000	1593.000	
				ヒートロス	原炭2.5%	16.050
冷ガス効率(%)					70.85%	

3. 2. 2 乾式・湿式石炭ガス化太陽炉の性能検討結果

ここに示した、図 3.2-2（反応平衡図）及び図 3.2-3（反応速度図）は、片山と株式会社ケー・イー・エムがシミュレーターの開発にあたって、数多くの文献データを元に作成したものである。この図 3.2-2 及び図 3.2-3 に示すように、太陽集光熱の直接照射により、石炭の水蒸気ガス化反応を 3～5 秒以内に完結される為に必要なエンタルピーは、水蒸気の持つエンタルピーでまかなおうとすると、反応開始時の蒸気温度は 2700℃程度となり、反応終了時のガス温度は 1300℃弱となる。

1～2MPa の加圧下で、太陽光の集光によって 2700℃の温度に石英ガラスをさらす事は不可能である。また、この温度 2700℃は、酸水素燃焼温度とほぼ同じレベルであることから、現存する透光材料を用いる太陽光の直接照射で石炭の水蒸気改質反応を起こす事は不可能と言える。そこで検討を重ねた結果、太陽エネルギー、風力、水力等の自然再生エネルギーを電気に変え、この電気をを用いる水の電気分解による酸素を石炭のガス化材として用い、電気分解によって併産される水素を利用することによって、石炭を水蒸気改質した場合と、同じ合成ガスが得られる事に着目し、以下の検討を行った。

石炭ガス化の反応温度が 1000℃では、石炭と水蒸気の反応速度は約 52 秒、反応平衡定数 $[CO] \cdot [H_2] / [C] \cdot [H_2O]$ はほぼ 52 で反応率は 98%とである。1300℃では、石炭と水蒸気の反応速度は約 6.5 秒、反応平衡定数 $[CO] \cdot [H_2] / [C] \cdot [H_2O]$ は 820 で、殆んど全量の炭素が水蒸気改質されることとなる。さらに、1500℃における炭素の水蒸気改質反応速度は約 2.4 秒に短縮される。そこで、反応器をコンパクトに且つ石炭灰を完全熔融させ殆んど天然岩石と同じ重金属溶出量をキープできる熔融灰とするために、石炭ガス化反応温度を 1500℃+として、ガス化反応をシミュレートすることとした。

400～450℃の温度で軟化熔融する石炭は、ガス化炉内部への噴霧の際にノズルを閉塞する恐れがあるためにガス化用石炭は非粘結炭を用いることとした。シミュレーションには以下の性状の太平洋炭を用いた。

工業分析値

揮発分 (%)	46.3
固定炭素 (%)	39.9
灰分 (%)	13.8
水分 (%)	>1.0
発熱量 (HHV: kcal/kg)	6660

元素分析値（無灰・無水ベース）

炭素 (%)	73.23
水素 (%)	6.38
窒素 (%)	1.24
硫黄 (%)	0.28
酸素 (%)	16.87

乾式供給方式の石炭ガス化は、シェル社やクルップ・コッパース社に代表されるガス化方式であるが、湿式のスラリー法ガス化と比較するために、ガス化のための供給酸素、石炭供給用窒素及び石炭を 400℃に加熱することとし、供給蒸気温度を 400～1500℃まで変化させてガス化反応特性を計算し、また、湿式供給方式については、従来の常温のスラリー供給から予備加熱により、スラリー供給温度を 300℃、500℃、750℃としてガス化反応特性を計算した。

乾式、湿式両方式のガス化特性を図 3.2-4、図 3.2-5 に示した。

現状の技術レベルにおいて、2MPa の加圧下において、1000℃以上の加熱に耐える熱交換器用材料は無く、水蒸気を 1000℃以上に加熱することは事実上不可能である。シェルやクルップコッパースに代表される乾式酸素吹きガス化炉への吹き込み蒸気温度の最高は、せいぜい 800℃である。図 3.2-4 に示されているように、乾式ガス化における 1500℃蒸気吹き込みケースとテキサコやダウに代表されるスラリー供給式の湿式酸素吹きガス化において、石炭濃度 66%の石炭スラリーを 500℃に予熱したケースと同じ酸素消費量、同じ冷ガス効率となっている（表 3.2-7、表 3.2-10、図 3.2-5 参照）。

非粘結性の一般炭をガス化用炭として使用し、500℃程度の予熱であれば熔融塩を 600℃程度に加熱し、蓄熱槽に貯蔵することによって昼夜を問わず一定の条件下での冷ガス効率 87%の高効率石炭ガス化が可能となる。それに引き換え、乾式酸素吹きガス化方式によって水蒸気加熱温度を 800℃に設定し、蒸気加熱を太陽炉で行うとした場合、800℃に加熱可能なのは昼間のみで、夜間は 400℃程度の加熱に止まり、スラリー予熱式湿式酸素吹きガス化と比べて酸素消費量が多くなり、且つ冷ガス効率が 84%弱となる結果が得られた。

乾式供給ガス化に使用される 1000℃の蒸気を持つエンタルピーは、約 1100kcal/kg、500℃の蒸気を持つエンタルピーは、約 830kcal/kg、この差は 270kcal/kg であるが、1000℃の蒸気の場合、1日に利用できる時間は 8時間 8800kcal/kg-day であり、これに比べて 500℃の場合は、1日 24 時間利用可能となるため、19920kcal/kg-day と 2 倍以上の太陽熱が利用可能となる。石炭ガス化シミュレーターを用いた計算結果からは、非粘結性の一般炭をガス化用炭として使用し、500℃程度の予熱でも冷ガス効率 87%の高効率石炭ガス化が可能となるとの結果を得た。これは乾式酸素吹きガス化方式の 1500℃蒸気加熱に相当している。25 気圧 1500℃に耐える材料がない現状においても、スラリー予熱によって容易に蒸気温度 1500℃並みの冷ガス効率と消費酸素量が達成できる見通しが得られた。

これらのシミュレーション結果を平成 13 年度の実験において確認する。

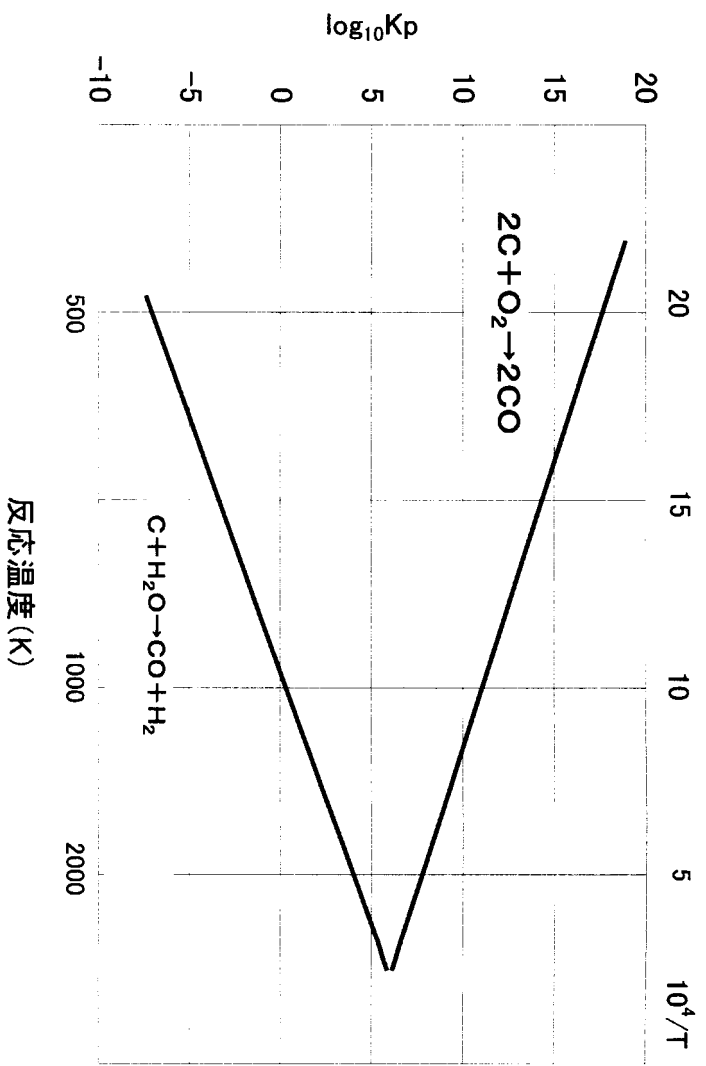


図 3. 2-2 部分燃焼・水生ガス反応の平衡定数の温度依存性

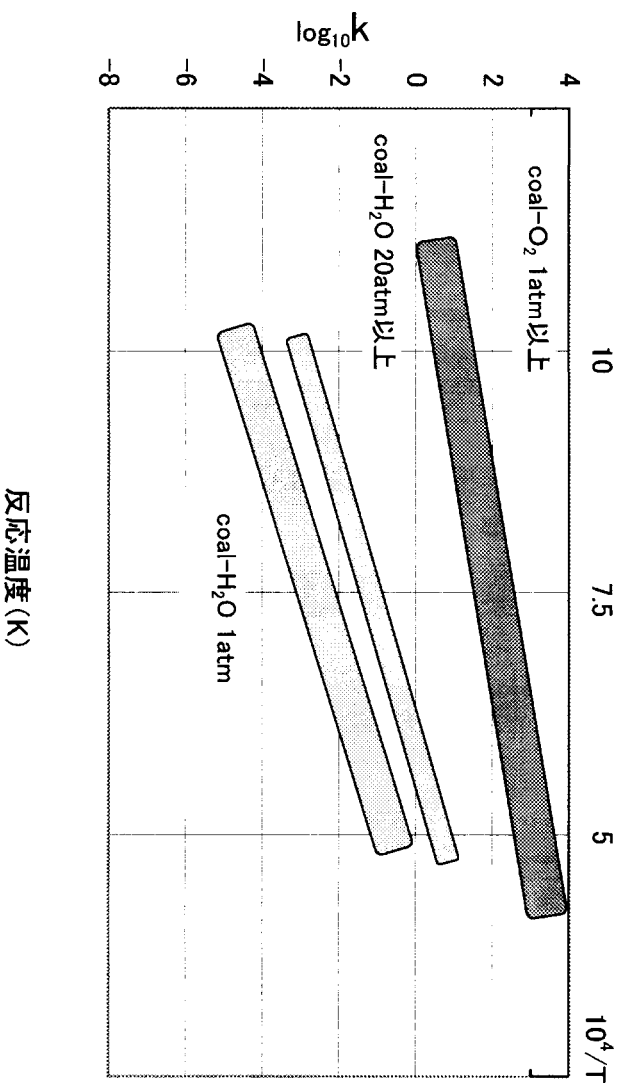


図 3. 2-3 ガス反応速度の温度依存性

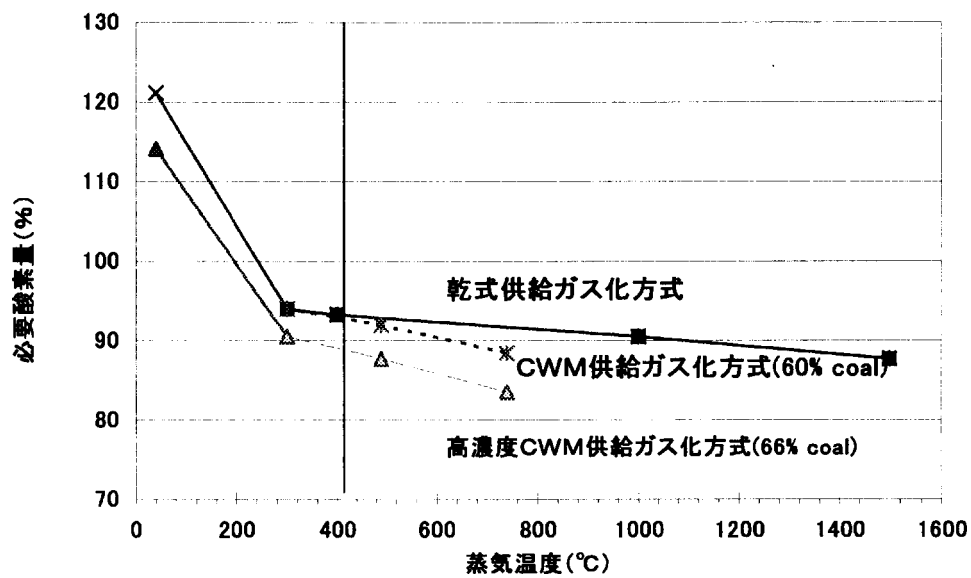


図3. 2-4 乾式・湿式ガス化における蒸気温度と必要酸素量の関係
(ガス化温度 1500°C+)

注：必要酸素量 = ガス化理論酸素量 - 水生ガス反応水蒸気の酸素量

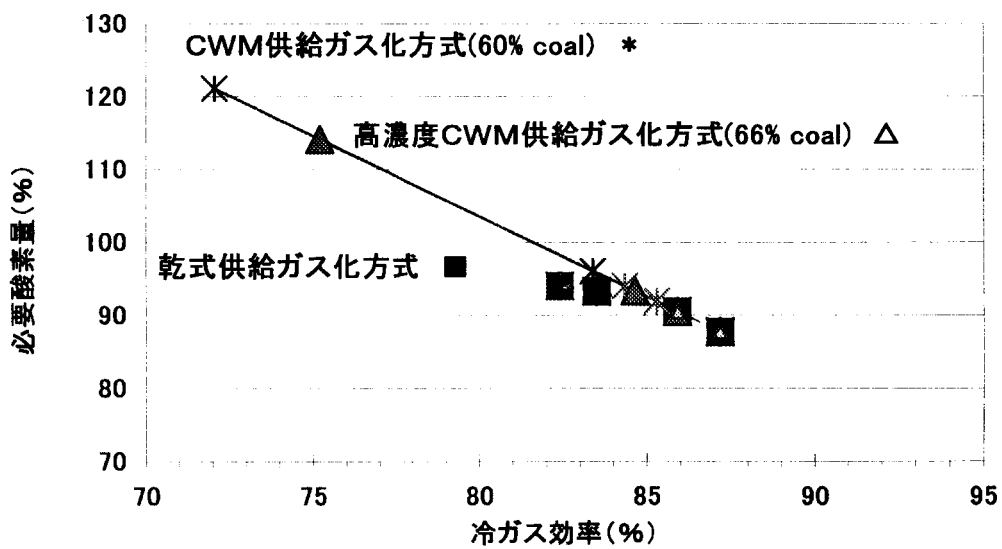


図3. 2-5 乾式・湿式ガス化における冷ガス効率と必要酸素量の関係
(ガス化温度 1500°C+)

表3. 2-5 乾式酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表 (蒸気温度400℃)

	部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF) %	86.200		16.076						
C= 75.23	64.848	5.399							
H= 6.38	5.500	2.728							
N= 1.24	1.069	0.038							
S= 0.28	0.241	0.008							
O= 16.87	14.542	0.454							
灰 分 13.80	13.800		1.975	13.800		5.672	0.000		0.000
合 計	100.000	8.627	18.051						
燃焼用 酸素 (400℃)	67.000	2.094	16.237						
窒素	0.000	0.000	0.000						
アルゴン	0.000	0.000	0.000						
スラリー用水 (25℃)	0.000	0.000	0.000						
合 計	67.000		16.237			0.000			0.000
噴霧用 酸素	0.000	0.000	0.000						
噴霧用 酸素(400℃)	0.000	0.000	0.000						
窒素(400℃)	28.000	1.000	7.521						
噴霧用 蒸気	44.000	2.442	22.350	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
噴霧用蒸気温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	400	673							
石炭供給温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	400	673		1660	1933		1200	1473	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス				0.649	0.054	0.347	0.000	0.000	0.000
H ₂	0.000	0.000	0.000	6.223	3.087	29.761	6.223	3.087	25.785
CO	0.000	0.000	0.000	130.277	4.651	57.176	130.277	4.651	46.971
CO ₂	0.000	0.000	0.000	24.179	0.549	7.245	24.179	0.549	7.623
CH ₄	0.000	0.000	0.000	2.310	0.144	5.655	2.310	0.144	4.176
COS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.004	0.012	0.000	0.003
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.133	0.249	0.007	0.107
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂	0.000	0.000	0.000	29.072	1.038	13.895	29.072	1.038	10.936
Ar	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	32.222	1.789	32.209	32.222	1.789	24.766
合 計	0.000	0.000	0.000	225.196	11.320	146.429	224.548	11.266	120.371
温 度	℃	K		℃	K		℃	K	
	400	673		1660	1933		1200	1473	
冷ガス効率 (%)				83.50%			83.50%		

表3. 2-6 乾式酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表 (蒸気温度1000℃)

	部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF) %	86.200		16.076						
C= 75.23	64.848	5.399							
H= 6.38	5.500	2.728							
N= 1.24	1.069	0.038							
S= 0.28	0.241	0.008							
O= 16.87	14.542	0.454							
灰分 13.80	13.800		1.975	13.800		5.657	0.000		0.000
合計	100.000	8.627	18.051						
燃焼用 酸素(400℃)	65.000	2.031	15.752						
窒素	0.000	0.000	0.000						
アルゴン	0.000	0.000	0.000						
スラリー用水(25℃)	0.000	0.000	0.000						
合計	65.000		15.752			0.000			0.000
噴霧用 酸素(400℃)	0.000	0.000	0.000						
窒素(400℃)	28.000	1.000	7.167						
噴霧用 蒸気	44.000	2.442	30.213	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
噴霧用蒸気温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	1000	1273							
石炭供給温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	400	673		1655	1928		1200	1473	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス				0.649	0.054	0.347	0.000	0.000	0.000
H ₂	0.000	0.000	0.000	7.258	3.600	34.652	7.258	3.600	30.074
CO	0.000	0.000	0.000	133.512	4.767	58.468	133.512	4.767	48.137
CO ₂	0.000	0.000	0.000	24.641	0.560	7.392	24.641	0.560	7.769
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.294	0.018	0.716	0.294	0.018	0.531
COS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.004	0.012	0.000	0.003
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.133	0.249	0.007	0.107
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂	0.000	0.000	0.000	29.072	1.038	13.858	29.072	1.038	10.936
Ar	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	27.518	1.528	27.429	27.518	1.528	21.151
合計	0.000	0.000	0.000	223.208	11.572	143.004	222.559	11.518	118.711
温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	400	673		1655	1928		1200	1473	
				ヒートロス		16.650	反応炉冷却水回収熱量		24.293
冷ガス効率(%)				85.92%			85.92%		

表3. 2-7 乾式酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表 (蒸気温度1500℃)

	部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF) %	86.200		16.076						
C= 75.23	64.848	5.399							
H= 6.38	5.500	2.728							
N= 1.24	1.069	0.038							
S= 0.28	0.241	0.008							
O= 16.87	14.542	0.454							
灰 分 13.80	13.800		1.975	13.800		5.686	0.000		0.000
合 計	100.000	8.627	18.051						
燃焼用 酸素 (40℃)	63.000	1.969	15.267						
窒素	0.000	0.000	0.000						
アルゴン	0.000	0.000	0.000						
スラリー用水 (25℃)	0.000	0.000	0.000						
合 計	63.000		15.267			0.000			0.000
噴霧用 酸素(40℃)	0.000	0.000	0.000						
窒素(40℃)	28.000	1.000	7.167						
噴霧用 蒸気	44.000	2.442	40.151	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
噴霧用蒸気温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	1500	1773							
石炭供給温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	400	673		1665	1938		1200	1473	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス				0.649	0.054	0.348	0.000	0.000	0.000
H ₂	0.000	0.000	0.000	7.255	3.599	34.755	7.255	3.599	30.062
CO	0.000	0.000	0.000	137.042	4.893	60.276	137.042	4.893	49.410
CO ₂	0.000	0.000	0.000	19.096	0.434	5.715	19.096	0.434	6.020
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.294	0.018	0.721	0.294	0.018	0.531
COS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.004	0.012	0.000	0.003
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.133	0.249	0.007	0.107
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂	0.000	0.000	0.000	29.072	1.038	13.932	29.072	1.038	10.936
Ar	0.000	0.000	0.000	1.624	0.041	0.202	1.624	0.041	0.202
NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	27.518	1.528	27.585	27.518	1.528	21.151
合 計	0.000	0.000	0.000	222.813	11.611	143.676	222.165	11.557	118.425
温 度	℃	K		℃	K		℃	K	
	400	673		1665	1938		1200	1473	
冷ガス効率 (%)				87.19%			87.19%		

表3. 2-8 湿式酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表（スラリー予熱なし）
（スラリーの石炭濃度66%）

	部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF) %	86.200		7.477						
C= 75.23	64.848	5.399							
H= 6.38	5.500	2.728							
N= 1.24	1.069	0.038							
S= 0.28	0.241	0.008							
O= 16.87	14.542	0.454							
灰 分 13.80	13.800		0.918	13.800		5.525	0.000		0.000
合 計	100.000	8.627	8.395						
燃焼用 酸素 (40℃)	82.000	2.563	18.077						
窒素	0.000	0.000	0.000						
アルゴン	0.000	0.000	0.000						
スラリー用水 (25℃)	51.000	2.831	1.275		蒸発潜熱	30.600			
合 計	133.000		19.352			30.600			0.000
噴霧用 酸素	0.000	0.000	0.000						
窒素	0.000	0.000	0.000						
蒸気	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
スラリー供給温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	40	313		1610	1883		1200	1473	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス	0.000	0.000	0.000	0.649	0.054	0.338	0.000	0.000	0.000
H ₂	0.000	0.000	0.000	5.830	2.892	27.419	5.830	2.892	24.156
CO	0.000	0.000	0.000	125.594	4.484	53.933	125.594	4.484	45.282
CO ₂	0.000	0.000	0.000	37.893	0.861	11.478	37.893	0.861	11.947
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
COS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.004	0.012	0.000	0.003
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.130	0.249	0.007	0.107
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂	0.000	0.000	0.000	1.073	0.038	0.499	1.073	0.038	0.404
Ar	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	47.917	2.660	46.556	47.917	2.660	36.829
合 計	0.000	0.000	0.000	219.218	10.997	140.364	218.570	10.943	118.732
温 度	℃	K		℃	K		℃	K	
	40	313		1610	1883		1200	1473	
冷ガス効率 (%)					75.2%			75.2%	

表3. 2-9 湿式予熱型酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表（スラリー予熱温度300℃）
（スラリーの石炭濃度66%）

	部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF) %	86.200		13.687						
C= 75.23	64.848	5.399							
H= 6.38	5.500	2.728							
N= 1.24	1.069	0.038							
S= 0.28	0.241	0.008							
O= 16.87	14.542	0.454							
灰分 13.80	13.800		1.681	13.800		5.129	0.000		0.000
合 計	100.000	8.627	15.369						
燃焼用 酸素 (40℃)	65.000	2.031	14.329						
窒素	0.006	0.000	0.001						
アルゴン	0.000	0.000	0.000						
スラリー用水 (25℃)	0.000	0.000	0.000						
合 計	65.006		14.331			0.000			0.000
噴霧用 酸素	0.000	0.000	0.000						
窒素	0.000	0.000	0.000						
蒸気	51.000	2.831	24.887	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
スラリー供給温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	300	573		1475	1748		1200	1473	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス				0.649	0.054	0.314	0.000	0.000	0.000
H ₂	0.000	0.000	0.000	7.479	3.710	33.667	7.479	3.710	30.991
CO	0.000	0.000	0.000	130.255	4.650	52.759	130.255	4.650	46.963
CO ₂	0.000	0.000	0.000	29.694	0.675	9.201	29.694	0.675	9.362
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.321	0.020	0.700	0.321	0.020	0.580
COS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.003	0.012	0.000	0.003
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.122	0.249	0.007	0.107
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂	0.000	0.000	0.000	1.073	0.038	0.465	1.073	0.038	0.404
Ar	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	32.453	1.801	29.193	32.453	1.801	24.943
合 計	0.000	0.000	0.000	202.186	10.957	126.429	201.538	10.903	113.356
温 度	℃	K		℃	K		℃	K	
	40	313		1475	1748		1200	1473	
冷ガス効率 (%)				85.9%			85.9%		

表3. 2-10 湿式予熱型酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表（スラリー予熱温度500℃）

（スラリーの石炭濃度66%）

		部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
		kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF)	%	86.200		18.465						
	C= 75.23	64.848	5.399							
	H= 6.38	5.500	2.728							
	N= 1.24	1.069	0.038							
	S= 0.28	0.241	0.008							
	O= 16.87	14.542	0.454							
灰分	13.80	13.800		2.268	13.800		5.085	0.000		0.000
合計		100.000	8.627	20.733						
燃焼用	酸素 (40℃)	63.000	1.969	13.888						
	窒素	0.000	0.000	0.000						
	アルゴン	0.000	0.000	0.000						
スラリー用水 (25℃)		0.000	0.000	0.000						
合計		63.000		13.888			0.000			0.000
噴霧用	酸素	0.000	0.000	0.000						
	窒素	0.000	0.000	0.000						
	蒸気	51.000	2.831	27.068	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
スラリー供給温度	℃		K		℃	K		℃	K	
	500		773		1460	1733		1200	1473	
		kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス					0.649	0.054	0.311	0.000	0.000	0.000
H ₂		0.000	0.000	0.000	7.729	3.834	34.627	7.729	3.834	32.027
CO		0.000	0.000	0.000	130.255	4.650	52.420	130.255	4.650	46.963
CO ₂		0.000	0.000	0.000	29.694	0.675	9.218	29.694	0.675	9.362
CH ₄		0.000	0.000	0.000	0.321	0.020	0.693	0.321	0.020	0.580
COS		0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.003	0.012	0.000	0.003
H ₂ S		0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.121	0.249	0.007	0.107
O ₂		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂		0.000	0.000	0.000	1.073	0.038	0.461	1.073	0.038	0.404
Ar		0.000	0.000	0.000	1.648	0.041	0.205	1.648	0.041	0.205
NH ₃		0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004
H ₂ O		0.000	0.000	0.000	30.219	1.677	26.952	30.219	1.677	23.226
合計		0.000	0.000	0.000	201.850	10.998	125.016	201.202	10.944	112.880
温度	℃		K		℃	K		℃	K	
	500		773		1460	1733		1200	1473	
冷ガス効率 (%)					87.2%			87.2%		

表3. 2-11 湿式酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表（スラリー予熱なし）
（スラリーの石炭濃度60%）

		部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
		kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF)	%	86.200		7.477						
	C= 75.23	64.848	5.399							
	H= 6.38	5.500	2.728							
	N= 1.24	1.069	0.038							
	S= 0.28	0.241	0.008							
	O= 16.87	14.542	0.454							
灰 分	13.80	13.800		0.918	13.800		5.422	0.000		0.000
合 計		100.000	8.627	8.395						
燃焼用 酸素 (40°C)		87.000	2.719	19.179						
窒素		0.000	0.000	0.000						
アルゴン		0.000	0.000	0.000						
スラリー用水 (25°C)		66.700	3.702	1.668		蒸発潜熱	40.020			
合 計		153.700		20.846			40.020			0.000
噴霧用 酸素		0.000	0.000	0.000						
窒素		0.000	0.000	0.000						
蒸気		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
スラリー供給温度	°C	K			°C	K		°C	K	
	40	313			1575	1848		1200	1473	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	
Cロス				0.649	0.054	0.332	0.000	0.000	0.000	
H ₂	0.000	0.000	0.000	5.898	2.926	27.423	5.898	2.926	24.440	
CO	0.000	0.000	0.000	115.927	4.139	49.031	115.927	4.139	41.797	
CO ₂	0.000	0.000	0.000	53.080	1.206	16.188	53.080	1.206	16.735	
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
COS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.004	0.012	0.000	0.003	
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.128	0.249	0.007	0.107	
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
N ₂	0.000	0.000	0.000	1.073	0.038	0.490	1.073	0.038	0.404	
Ar	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004	
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	63.017	3.498	60.020	63.017	3.498	48.435	
合 計		0.000	0.000	0.000	239.909	11.869	153.622	239.260	11.815	131.925
温 度	°C	K		°C	K		°C	K		
	40	313		1575	1848		1200	1473		
冷ガス効率(%)					72.0%			72.0%		

表3. 2-12 湿式予熱型酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表（スラリー予熱温度300℃）
（スラリーの石炭濃度60%）

	部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF) %	86.200		13.687						
C= 75.23	64.848	5.399							
H= 6.38	5.500	2.728							
N= 1.24	1.069	0.038							
S= 0.28	0.241	0.008							
O= 16.87	14.542	0.454							
灰 分 13.80	13.800		1.681	13.800		5.349	0.000		0.000
合 計	100.000	8.627	15.369						
燃焼用 酸素 (40℃)	67.500	2.109	14.880						
窒素	0.000	0.000	0.000						
アルゴン	0.000	0.000	0.000						
スラリー用水 (25℃)	0.000	0.000	0.000			0.000			
合 計	67.500		14.880			0.000			0.000
噴霧用 酸素	0.000	0.000	0.000						
窒素	0.000	0.000	0.000						
蒸気	66.700	3.702	32.548	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
スラリー供給温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	300	573		1550	1823		1200	1473	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス				0.649	0.054	0.328	0.000	0.000	0.000
H ₂	0.000	0.000	0.000	7.537	3.739	34.757	7.537	3.739	31.231
CO	0.000	0.000	0.000	125.202	4.470	52.383	125.202	4.470	45.141
CO ₂	0.000	0.000	0.000	37.690	0.856	11.546	37.690	0.856	11.883
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.298	0.019	0.683	0.298	0.019	0.539
COS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.003	0.012	0.000	0.003
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.126	0.249	0.007	0.107
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂	0.000	0.000	0.000	1.073	0.038	0.484	1.073	0.038	0.404
Ar	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	47.697	2.648	44.786	47.697	2.648	36.660
合 計	0.000	0.000	0.000	220.410	11.831	145.101	219.761	11.777	125.972
温 度	℃	K		℃	K		℃	K	
	300	573		1550	1823		1200	1473	
冷ガス効率 (%)				84.3%			84.3%		

表3. 2-13 湿式予熱型酸素吹き部分燃焼ガス化プロセスのヒート・マテリアルバランス表（スラリー予熱温度500℃）
（スラリーの石炭濃度60%）

	部燃ガス化炉入口			部燃ガス化炉内(ガス化ゾーン)			部燃ガス化炉出口		
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
石炭(DAF) %	86.200		18.465						
C= 75.23	64.848	5.399							
H= 6.38	5.500	2.728							
N= 1.24	1.069	0.038							
S= 0.28	0.241	0.008							
O= 16.87	14.542	0.454							
灰分 13.80	13.800		2.268	13.800		5.437	0.000		0.000
合計	100.000	8.627	20.733						
燃焼用 酸素 (40℃)	66.000	2.063	14.550						
窒素	0.000	0.000	0.000						
アルゴン	0.000	0.000	0.000						
スラリー用水 (25℃)	0.000	0.000	0.000			0.000			
合計	66.000		14.550			0.000			0.000
噴霧用 酸素	0.000	0.000	0.000						
窒素	0.000	0.000	0.000						
蒸気	66.700	3.702	35.401	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
スラリー供給温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	500	773		1580	1853		1200	1473	
	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h	kg/h	kg・mol/h	M cal/h
Cロス				0.649	0.054	0.333	0.000	0.000	0.000
H ₂	0.000	0.000	0.000	7.638	3.789	35.572	7.638	3.789	31.651
CO	0.000	0.000	0.000	126.507	4.516	53.622	126.507	4.516	45.612
CO ₂	0.000	0.000	0.000	35.674	0.811	10.870	35.674	0.811	11.247
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.286	0.018	0.666	0.286	0.018	0.516
COS	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.004	0.012	0.000	0.003
H ₂ S	0.000	0.000	0.000	0.249	0.007	0.128	0.249	0.007	0.107
O ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N ₂	0.000	0.000	0.000	1.073	0.038	0.492	1.073	0.038	0.404
Ar	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NH ₃	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.005	0.003	0.000	0.004
H ₂ O	0.000	0.000	0.000	46.820	2.599	44.720	46.820	2.599	35.986
合計	0.000	0.000	0.000	218.911	11.833	146.411	218.262	11.779	125.529
温度	℃	K		℃	K		℃	K	
	500	773		1580	1853		1200	1473	
冷ガス効率(%)				85.3%			85.3%		

第4章 天然ガス改質反応触媒及び反応器の開発

4. 1 天然ガス改質触媒の国内外における開発状況

4. 1. 1 天然ガスについて¹⁾

天然ガスはメタンなどの可燃性の炭化水素ガスの総称であり、その起源によって①油田ガス（石油随伴ガス）②水溶性ガス（微生物発酵メタン）③炭田ガス（石炭ガス）及び④無機起源メタンの4種に分類されている。これらのうち現在商業的に採掘されているほとんどが油田ガスである。

さて、地球温暖化防止京都会議（COP3）において、先進国の温室効果ガスの削減目標が設定され、我が国の場合は1990年に比べて2010年に6%の削減が課せられている。産業や民生の全般にわたる省エネルギーの推進や、エネルギー転換、植林や新たな革新的技術の導入等によりその目標を達成する必要があるが、今後の経済成長を考慮すると極めて厳しい目標と言わざるをえない。そのため、単位エネルギー当たりのCO₂発生量の少ない天然ガス（メタン）は、将来の相当期間の有望なエネルギー源としてその消費と流通が拡大することが期待されている。また、天然ガスは現在においても、メタノール製造における炭素源と水素源として重要な原料である。

しかし、オーストラリアやインドネシアで今後採掘が予定されている天然ガスはCO₂を大量に随伴したものが多く、従来通りに採掘して利用するなら大気中に大量のCO₂を放出することになり、利用に際して発生するCO₂の削減が課題となっている。

1996年度の我が国一次エネルギー供給において、天然ガスは11.4%、1998年発表の通産省（経済産業省）「長期エネルギー需給見通し」において、基準ケースで2010年には12.3%に増加するものと見込まれている。

天然ガスの埋蔵量を見ると、旧ソ連39.2%、中東地域33.7%と地域的な偏在はみられるものの、65.2%は中東地域に偏在する石油に比べると、世界的な賦存状況は相対的に分散し、アジアオセアニア地域においても約11%の埋蔵量があり、中東依存度が高い石油に比し安定的供給が可能であることから我が国の一次エネルギー源として重要なものである。

天然ガス供給構造から見た場合アジア・オセアニア地域はわが国にとって特に重要である。我が国における天然ガス利用は液化天然ガス（LNG）が初めて我が国に導入された1969年以降一貫して増加し、1997年では7カ国から我が国の消費量の約97%に相当する約4,800万トンが輸入され、我が国の一次エネルギー総供給に占める割合は約11%を占めるに至っている。

我が国に対するLNGの供給元は、インドネシア、マレーシア、オーストラリア等のアジア。太平洋地域からの輸入がその太宗（83%）を占めており、重要な供給源となっている。

今後、我が国以外のLNG需要国（現需要国：韓国、台湾、新規重要国（想定）：インド、中国）における需要増加も予想されている中、将来における我が国のLNG供給源として

中東以外の地域からの供給源を継続的に確保する観点からも、アジア・オセアニア地域の新規ガス田開発を促進していくことは重要と考えられる。

前述のように天然ガス（メタン）は、燃焼段階で CO₂ 排出量が他燃料に比して少ないことから、環境に与える影響が少ないエネルギー源として、今後の利用促進が期待されており、我が国にとり重要な供給源であるアジア・オセアニア地域においても、探査が進むにつれて相当数のガス田が発見されている。

しかしながら、他の地域と比較しガス田の数は多いものの、単独では従来型の LNG による開発が困難な中規模（6Tcf）以下のガス田の数が相対的に多く、これらのガス田の多くは、広域にわたる輸送用パイプラインが未整備で、近傍に需要地がない場合には経済的な輸送方法が確立されるかどうかが開発利用の可否を決定する重要な要因の一つとなっている。

今後、これらのガス資源を有効利用するためには、ローカルユースを対象としたパイプラインインフラが整備されることが必要であるとともに、我が国のエネルギー資源として利用可能となためには輸送手段として経済的に成立する液体燃料化技術の開発、小規模浮体方式 LNG プラントの開発などの新技術の開発が必要と考えられる。

一般に天然ガス田から産出するガスには、通常、可燃性ガス以外に不純物が含まれている。

特に、CO₂ は比較的多く含有することが知られている。表 4.1-1 に示す²⁾ ように、アジア・オセアニア地域においては、90%以上（ガス田数比）のガス田に CO₂ が含まれており、20%を越える高濃度のガス田も 24%程度存在している。

我が国に輸入されている天然ガスは全量 LNG の形態であり、液化工程の段階で CO₂ を始め硫化水素などの不純物はほぼ全量除去されることから、環境に優しいといわれる非常に高純度のメタンガスとして利用が可能となっているが、液化段階で除去される CO₂ の大気中の放散や、液化のためのエネルギー投入に伴う CO₂ の発生を考慮すると他燃料に対しての比較優位性は大きくないとも言われている。

表 4. 1 - 1 CO₂ 濃度別ガス田分布状況

生産中及び開発中のフィールド			未開発のフィールド		
CO ₂ 含有率 (%)	ガス田数	比率	CO ₂ 含有率 (%)	ガス田数	比率
0	4	8.3	0	6	8.6
0～10	23	49.7	0～10	37	52.9
10～20	8	16.7	10～20	10	14.3
20～30	5	10.4	20～30	4	5.7
30～40	2	4.2	30～40	2	2.9
40～	6	12.5	40～	11	15.7
合計	48	100	合計	70	100

なお、現状の CO₂ 含有天然ガス田の CO₂ 処理方法としてはパイプラインによる利用が可能な場合では、消費段階でそのまま燃焼するケース、LNG 方式や高圧パイプラインを利用する場合では、除去して大気中に放散するケース、及び原油の生産促進の必要がある場合では、除去して地中に圧入するケースがある。

今後、地球温暖化防止の観点から規制が強化される場合には、CO₂ の大気中への放散を前提とした新規ガス田の開発は困難化することが想定されることに加え、生産中の天然ガス田においても CO₂ の排出が多いものについては操業の継続の可否が問題にされる可能性も予想される。

このような状況を踏まえ本研究開発で実施する太陽熱を吸熱反応熱源として活用し、天然ガス中に含まれる CO₂ を有効利用しつつ、有用なメタノール等の化学物質に変換する技術はますます重要性を帯びてくるものと考えられる。

- 1) (社) 日本エネルギー学会天然ガス部会「よくわかる天然ガス」平成 11 年
- 2) 石油公団データ

4. 1. 2 改質反応について^{1) 2) 3)}

天然ガスを改質して合成ガスを得る改質反応はさまざまな方法があり、現在工業化されまたは研究開発されている。ここでは主な方法である①水蒸気改質 (Steam Methane Reforming)、②部分酸化 (Partial Oxidation)、③複合改質 (Combined Reforming)、④CO₂ 改質 (Dry Reforming) 及び⑤三要素組み合わせ改質 (Tri-reforming) について各技術の特徴をまとめた。これらのなかで、④及び⑤は改質剤が主に CO₂ であるものである。

(1) 水蒸気改質法 (Steam Reforming SR)

現在商業化されているプロセスの中で最も実績の多いプロセスが天然ガス (メタン) の水蒸気改質である。この方法は次の (1) 式で表される大きな吸熱を伴う反応である。



反応は多管式の反応器に天然ガスとスチームを混合し、触媒を充填した反応管に導き改質する。その外側から熱を加えて行われる。触媒の活性成分は基本的に Ni 金属である。但し、実際に触媒として利用される形状、構造はその用途によって大きく異なる。

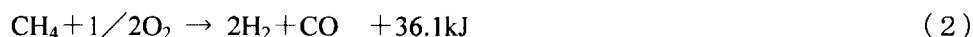
改質炉を出た改質ガス及び外部加熱ガスから熱回収し、原料ガスの予熱スチーム発生などの熱源として利用する。

このプロセスは実績豊富である一方、エネルギー消費が大きいこと、得られる合成ガスの H₂/CO 比が 3~5 と大きく、下流のメタノール合成 (比が 2) に合致しない、排気エミッションが多い、さらには建設コストが高いことなどの問題点がある。

現在最大規模の 2500 トン/日では触媒反応管が約 700 本ある。

(2) 部分酸化法 (Partial Oxidation POX)

水蒸気改質法に次いで実績のあるプロセスである。反応は理論的には(2)式で表される反応である。しかし実際には(3)と(4)の反応が併発しているものと考えられる。



この反応は無触媒で行われ、酸素を用いて天然ガスの一部を燃焼させ、発生した熱により残りの天然ガスを改質する。水蒸気改質法と比較するとシンプルな反応器であり、その構造上、高圧下で改質が可能で、発熱反応であることから、エネルギー消費が小さいという特徴を有している。

しかし、出口温度が1500℃の高温になることもあり、リアクター材料のコスト上昇やススの発生を招く等のデメリットがある。また得られる合成ガスのH₂/CO比が1.6~1.8程度であり、これを大きくさせるには、スチームの増量、シフト反応器の設置などが必要となり、他の方法に比べるとデメリットとなる。

(3) 複合改質法 (Combined Reforming CR)

水蒸気改質法(SR)と部分酸化法(POX)をくみ合わせた方法である。本法は超大型の合成ガス製造に好適な技術として注目されている。二つの反応器を直列に組み合わせる方式で、原理的にはいずれが先でも良いはずである。しかし通常は比較的小型の反応器でSRを先行し、生成ガスに酸素を加えて昇温、POX工程で高転換率を達成する。そして高温の出口ガスをSR反応器の加熱に使用する。さらに二つの反応器を一つに組み合わせたような自己熱改質法(Auto Thermal Reforming ATR)も開発されている。

二つの反応器をくみ合わせる通常の方式は、合成ガス中のH₂/CO比の一層のコントロールが必要な場合、酸素消費の削減と圧力の増加が必要な場合に採用される。このような場合、小さな水蒸気改質反応器のあとに自己熱改質反応器を設ける。本法の利点は、水蒸気改質反応出口の低い圧力を、後段の自己熱改質により増大させられることである。これは圧縮機コストの低減に寄与する。またメタノール合成の理論値に近いガスを製造できることの長所がある。短所としては、反応器が2つとなることで、建設コストが多少高くなることである。

自己熱改質法は、1つの改質反応器の中で、部分酸化と水蒸気改質の両反応を起こさせることにより、部分酸化反応で発生する熱を吸熱反応である水蒸気改質反応に用いるもので、エネルギー消費の面での改良をねらったプロセスである。

反応器中には燃焼室と触媒床があり、まず天然ガスが(5)式で燃焼し、その後触媒ゾーンで改質反応(6)(7)が起こる。

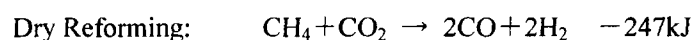
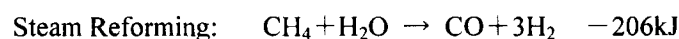




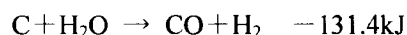
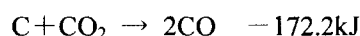
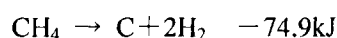
この方式の利点は、水蒸気改質法により高压の合成ガスが得られることである。一方、短所としては CO_2 の発生量が多いことである。また上部の燃焼部分は 2000°C 近くの高温になることがあり、そのため触媒改質部分も 1500°C 程度の温度に曝されることもある。

(4) CO_2 改質 (Dry Reforming)

メタンの改質反応では水蒸気改質反応は最も一般的であるが、 CO_2 改質では水の代わりに CO_2 を用いる反応である。本方式では合成ガス中の H_2/CO モル比をオキソ反応によって都合の良い 1.0 に制御できる他、反応熱も水蒸気改質に比較して大差なく、有利であると最近再評価されている。特に地球温暖化ガスと考えられる CO_2 を化学原料に再利用する道も開けると期待も大きい。



この反応を既存の水蒸気改質触媒や貴金属担持触媒を用いて検討した初期の研究では炭素析出が大きく、また高転換率が得られず、悲観的な見方が多かった。次のような反応が炭素析出とその緩和に関係すると考えられる。



炭素析出は水蒸気の添加や酸素の導入などで緩和される。また触媒担体の改良などで現在では炭素析出の殆どない Rh 触媒系等が開発されるようになった。

(5) 三要素組み合わせ改質 (トリ・リフォーミング Tri-reforming)⁴⁾

このプロセスでは煙道ガスからの CO_2 の分離・精製をすることなく、天然ガスを反応させるもので、低コストの合成ガス製造法となる可能性が大きい。主な反応はメタンの水蒸気改質反応、 CO_2 改質反応及び部分酸化反応をくみ合わせたものである。この方法は Pennsylvania State University の C.Song 等が発表している方法であり、現在まだ実験室段階である。煙道中の N_2 、 NO_x 、 SO_x 等の影響が不明であるが、興味のある方法といえる。得られる合成ガスの比率はメタノール合成や Fischer-Tropsch 反応の原料として好適の H_2/CO モル比 (=2) である。

1) 石油産業活性化センター 平成 10 年度調査報告書 液体燃料転換可能性調査
PEC-1998-L05

2) NEDO 平成 11 年度調査報告書 環境調和型触媒技術の研究開発調査

- 3) 五十嵐 哲 「水素製造と利用のための触媒と反応システム」 p41-50

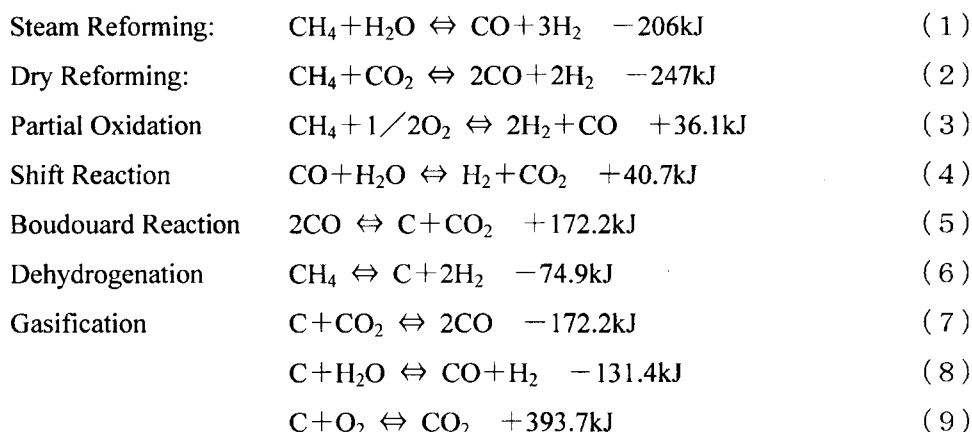
第 31 回触媒サマーセミナー

- 4) Chunshan Song “Tri-reforming A new process for reducing CO₂ emissions”

Chemical Innovation/ Jan 2001 p21-25

4. 1. 3 改質反応における化学平衡

メタンの改質反応は前節で見たように、メタンを水素、CO、CO₂に変換するプロセスで基本的には水蒸気改質（1）、CO₂改質（2）、部分酸化（3）それぞれ単独またはその組み合わせである。これらにシフト反応（4）、Boudouard 反応（5）及びメタン分解反応（6）が主な副反応として関連する。その他、生成した炭素のガス化反応（7）（8）（9）等が関与する。



これらの反応はいずれも可逆反応であり、平衡論で議論ができる。RITE 化学的 CO₂ 有効利用研究室で、NASA Lewis Research Center で開発された CET-89 平衡計算プログラムを用いて、メタンを改質するための CO₂、H₂O、O₂を変化させたときの生成ガス濃度を組成、圧力及び温度を変化させ計算した。

今回の計算は次の 4 ケースについて行った。その結果を次の図に示す。

- (1) 水蒸気改質 図 4.1-1 シリーズ
- (2) CO₂改質 図 4.1-2 シリーズ
- (3) 混合改質 図 4.1-3 シリーズ
- (4) 部分酸化+改質（以上 3 ケースに酸素を加えた改質）

図 4.1-4 シリーズ

これらの結果から、平衡論的には次の事がわかる

- (1) 改質のための CO₂、H₂O が理論量より少ない場合、炭素が生成する。水蒸気の添加により炭素が CO に転化する。
- (2) CO₂ のみでの改質は水蒸気改質より炭素の析出が多くなる。CO₂ の添加は全体として炭素化合物に富むようになる。

- (3) 水蒸気改質に CO_2 の添加をすると炭素の析出が多くなる。水蒸気の量を多くすれば炭素の析出は抑制できる。
- (4) 低温では炭素析出が多いが、同じ組成でも圧力が高くするに従い、炭素析出温度が高温にシフトする。
- (5) 酸素を添加した反応系の平衡組成は、系に添加した O_2 がメタンと反応し生成した理論量の CO_2 、 H_2O を添加した系と同じような組成となる。

なお、表 4.1-2 に各組成の反応について熱力学的反応平衡における炭素析出の温度条件を一覧表でまとめた。

本研究のテーマは太陽熱を反応熱として、石炭・天然ガスを活用し CO_2 を回収利用してメタノールを合成するシステムを開発することである。 CO_2 ガスを含有する天然ガスを改質し合成ガスを製造するプロセスもこの全体システムのなかで最適化する必要がある。すなわち、太陽熱を利用した石炭ガス化ガスの組成に応じ、 CO_2 ガスを含有する天然ガスを改質する場合どのような入口組成条件のもとで反応を進めるかは非常に重要な事項である。

D.Qin らは MgO 担体金属触媒上でのメタンの部分酸化 (POX) と CO_2 水蒸気混合改質の合成ガス生成反応の比較を実施している¹⁾。

一般的に POX は二段階反応で進むと考えられている。まず最初に一部のメタンが CO_2 と H_2O に完全に酸化し、次いで残余のメタンが CO_2 と水蒸気により改質され合成ガスとなる。しかしながら、ある非常に高い空間速度の条件のもとで POX の活性が高い場合には、一段階反応すなわち直接部分酸化反応も観察されることもある。図 4.1-5 に 2 つの反応ルートの概要図を示す。

POX と混合改質の昇温反応 (TPR) プロファイルにより検証した研究の成果によると、共によく似た燃焼反応の挙動を示し、反応メカニズムは似ていることを暗示している。

混合改質では反応速度が遅いが、これは CO_2 及び H_2O がメタン活性化の活性点をふさぐことによるものと考えられる。また CO_2 と H_2O が共存すると CO_2 と H_2O それぞれ単独より反応が阻害されることも判明した。混合改質では温度が上昇するにつれ、 CO_2 改質が水蒸気改質に比し早くなることもわかった。これらすべての結果は、混合改質では CO_2 改質、水蒸気改質が同時に起こっていることを示している。

以上の研究結果と平衡論的考察の結果は、本研究で対象とする反応系である部分酸化を含む混合改質系での触媒研究は、メタンの完全酸化による局所的な発熱に伴う耐熱性の付与以外は、混合改質系での触媒研究を推進すればよいという示唆を与えている。

今後、全体システムの物質及び熱収支の検討が進み、これらが明らかになってくるとき、 CO_2 を含有する天然ガスの改質に適当な条件も明らかになる。これら与えられた条件に適した触媒の開発を効率よく進めることができるよう、本節で検討した平衡論的考察をさらに進めることにする。

1) D.Qin et.al., *Journal of Catalyst* **159**,140-149 (1996)

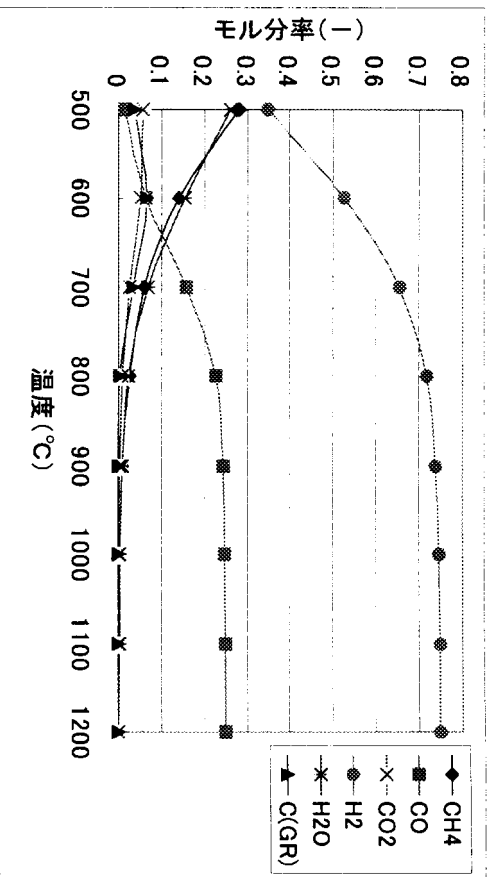


図 4. 1-1-1 水蒸気改質における熱力学的平衡
(圧力: 0.1MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$)

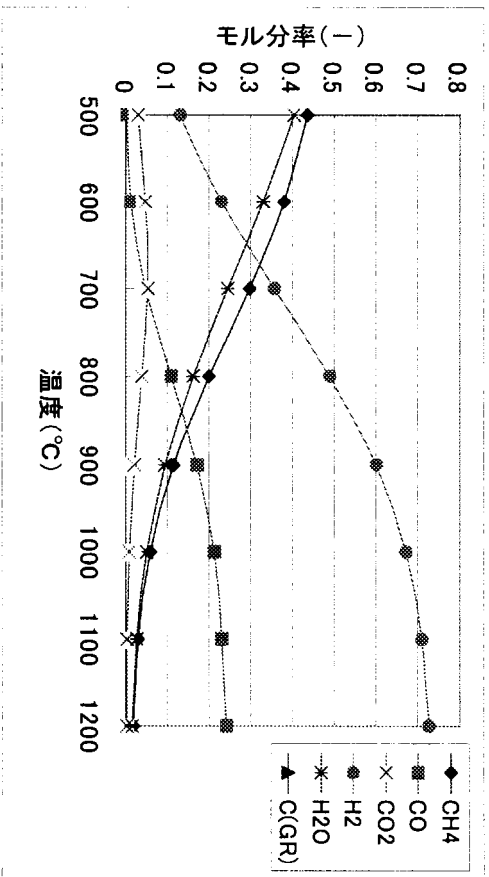


図 4. 1-1-2 水蒸気改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$)

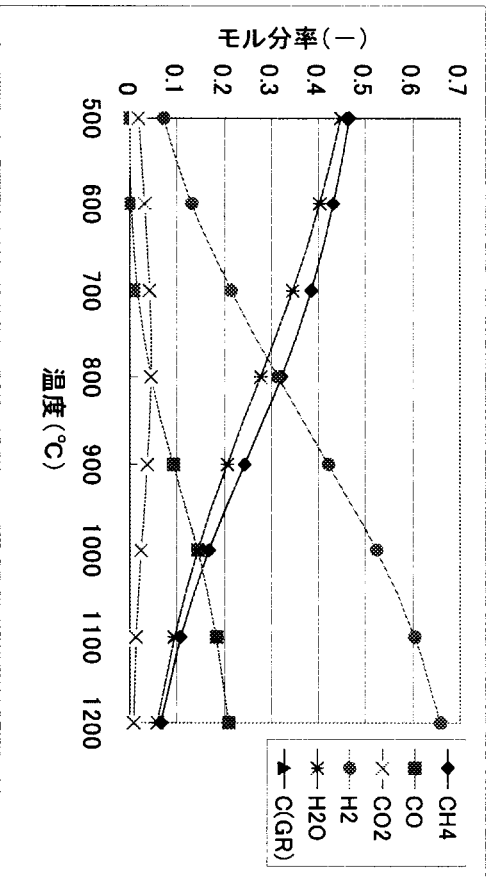


図 4. 1-1-3 水蒸気改質における熱力学的平衡
(圧力: 10MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$)

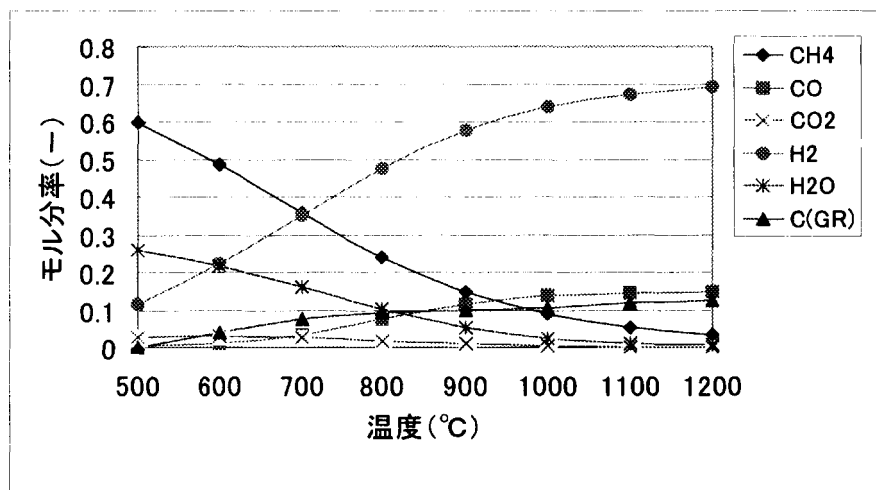


図 4. 1-1-4 水蒸気改質における熱力学的平衡
(圧力：2MPa、CH₄：H₂O=2：1)

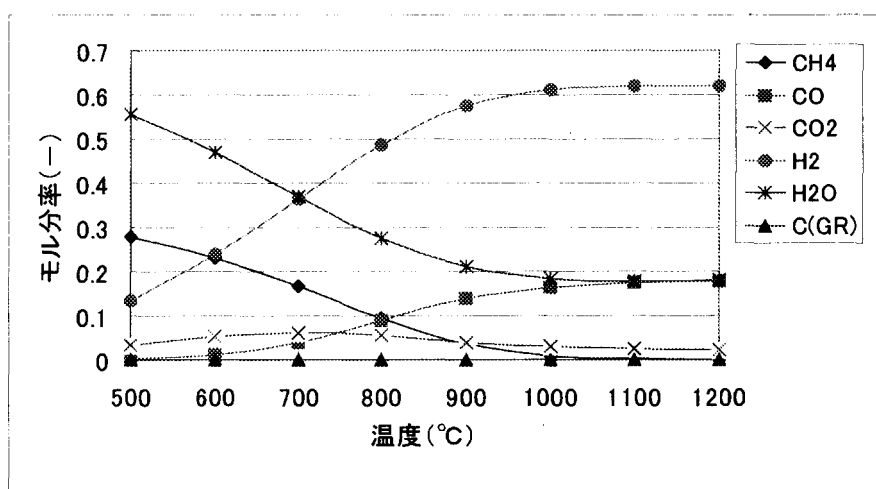


図 4. 1-1-5 水蒸気改質における熱力学的平衡
(圧力：2MPa、CH₄：H₂O=1：2)

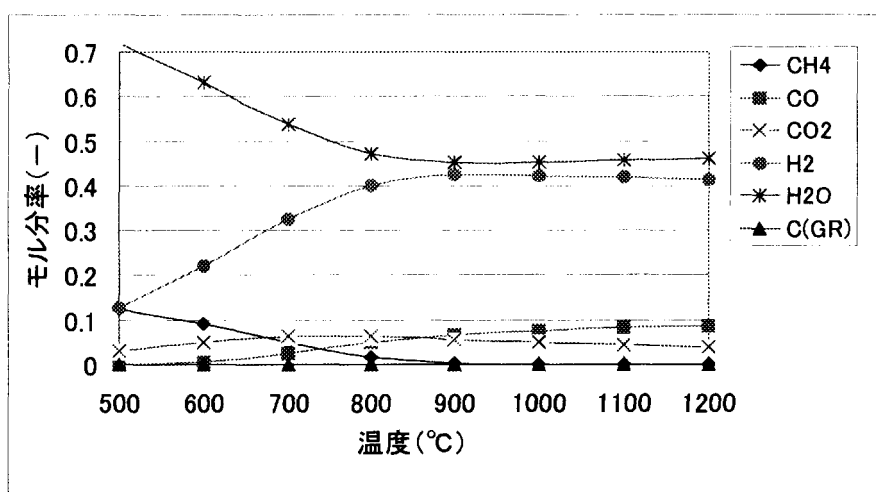


図 4. 1-1-6 水蒸気改質における熱力学的平衡
(圧力：2MPa、CH₄：H₂O=1：5)

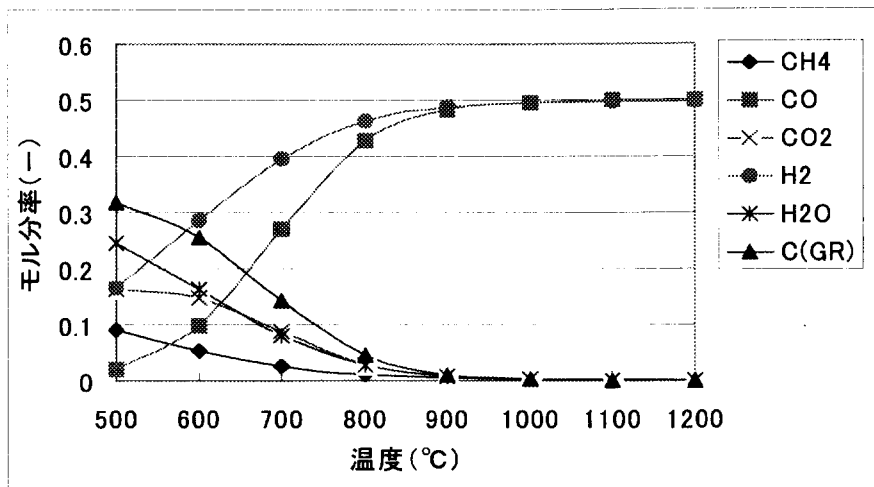


図 4. 1-2-1 CO_2 改質における熱力学的平衡
(圧力 : 0.1MPa、 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$)

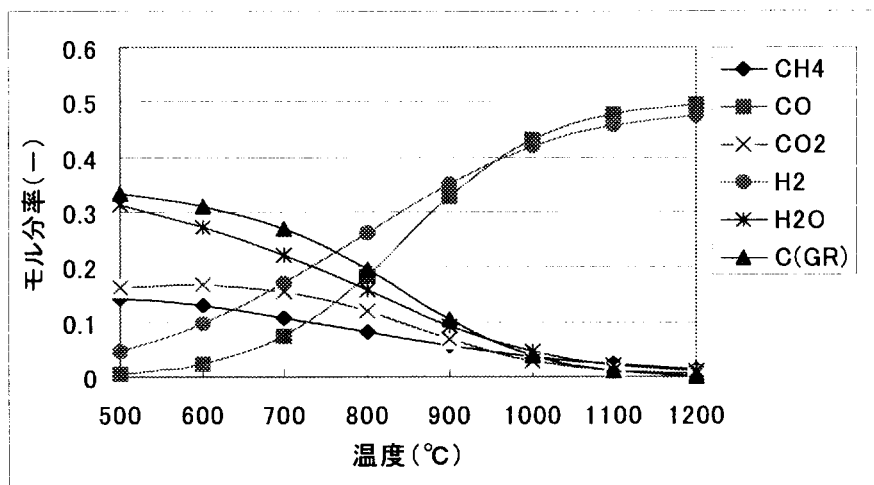


図 4. 1-2-2 CO_2 改質における熱力学的平衡
(圧力 : 2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$)

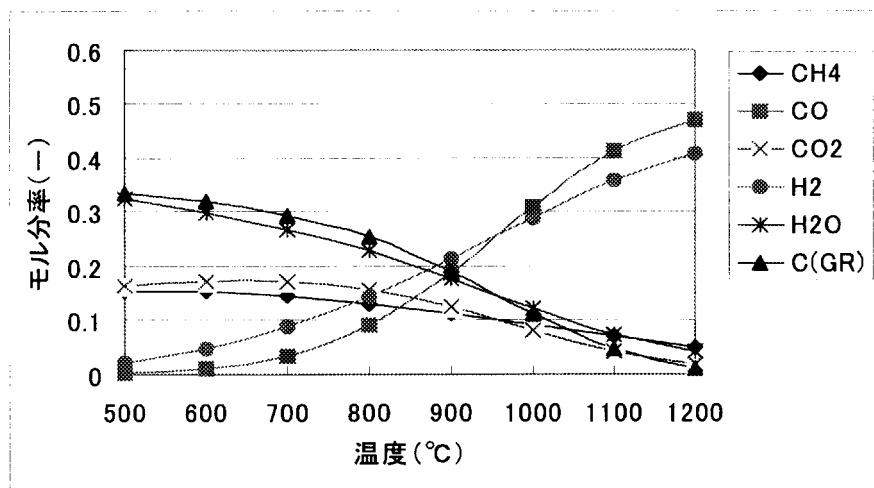


図 4. 1-2-3 CO_2 改質における熱力学的平衡
(圧力 : 10MPa、 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$)

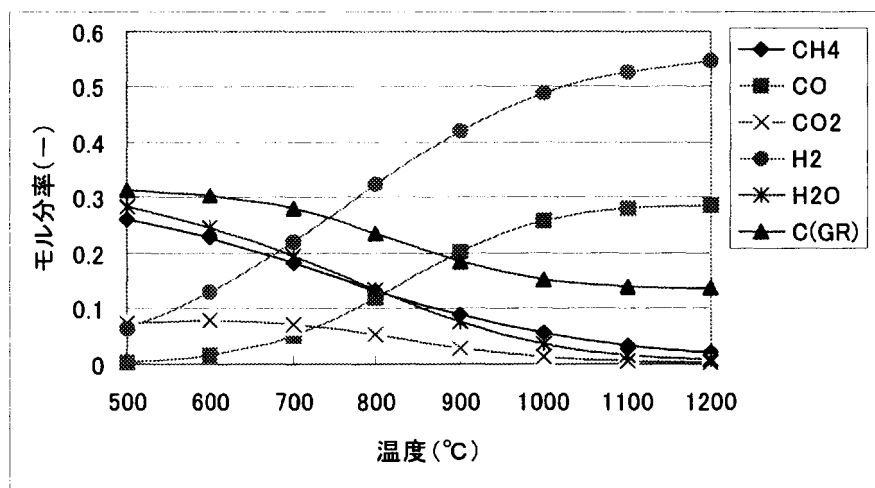


図4. 1-2-4 CO₂改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、CH₄:CO₂=2:1)

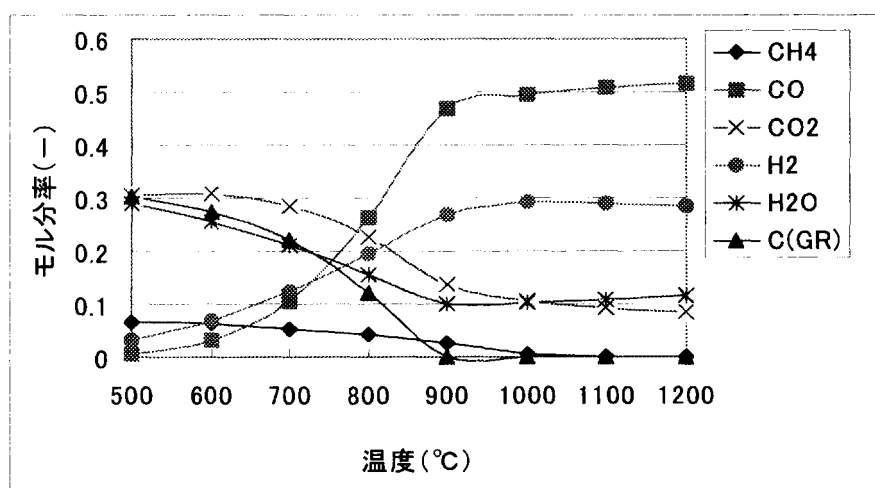


図4. 1-2-5 CO₂改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、CH₄:CO₂=1:2)

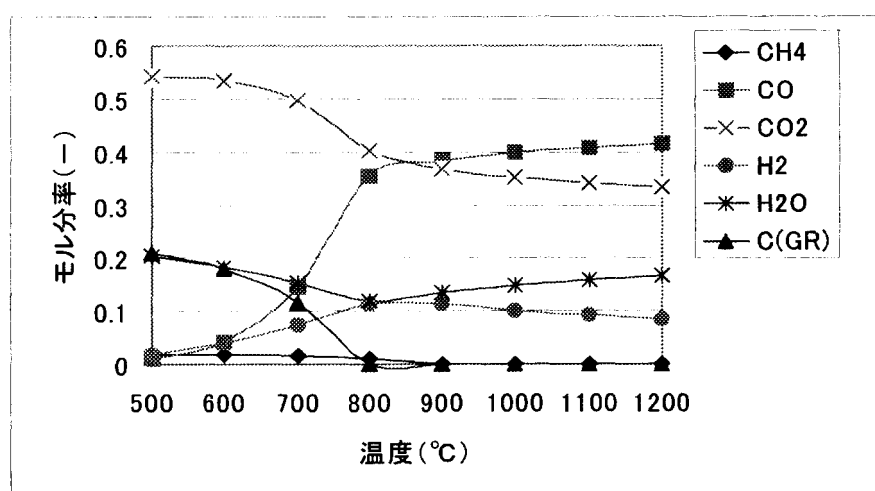


図4. 1-2-6 CO₂改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、CH₄:CO₂=1:5)

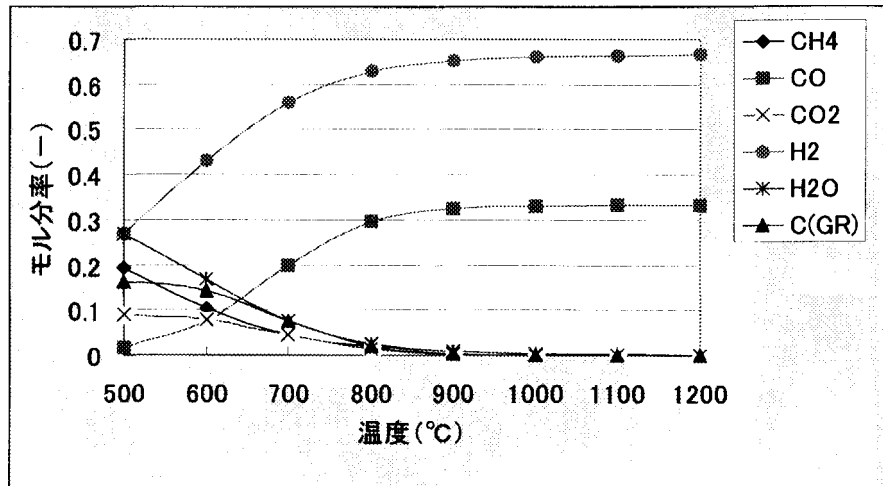


図4. 1-3-1 混合改質における熱力学的平衡
(圧力 : 0.1MPa、CH₄ : H₂O : CO₂ = 3 : 2 : 1)

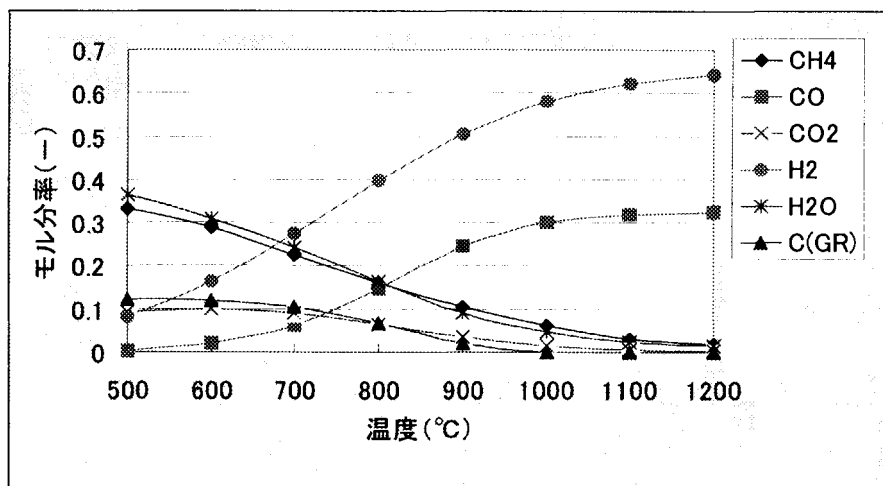


図4. 1-3-2 混合改質における熱力学的平衡
(圧力 : 2MPa、CH₄ : H₂O : CO₂ = 3 : 2 : 1)

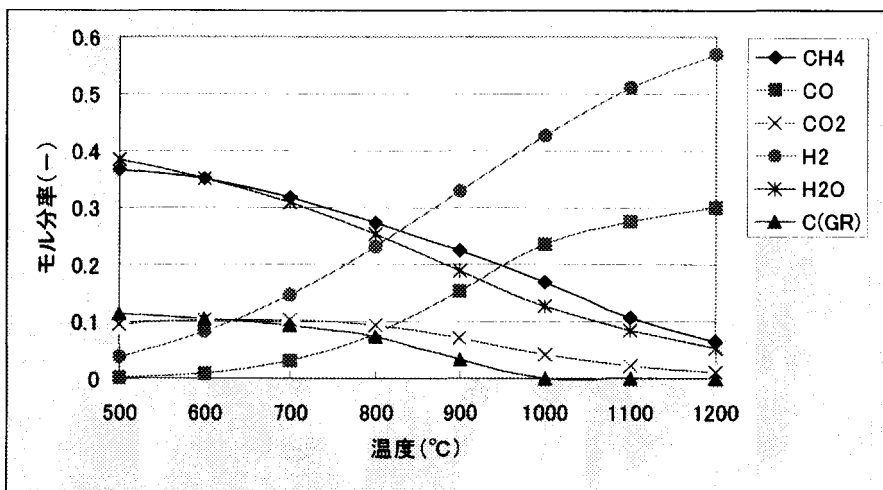


図4. 1-3-3 混合改質における熱力学的平衡
(圧力 : 10MPa、CH₄ : H₂O : CO₂ = 3 : 2 : 1)

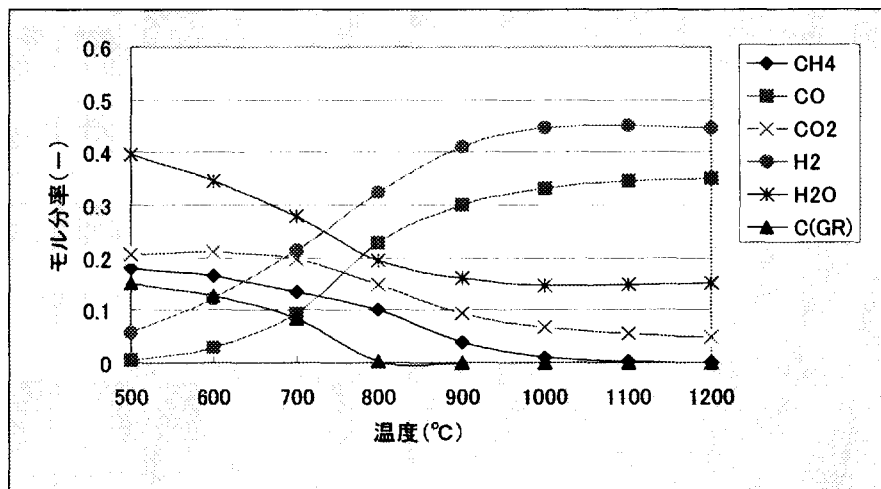


図4. 1-3-4 混合改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、CH₄:H₂O:CO₂=1:1:1)

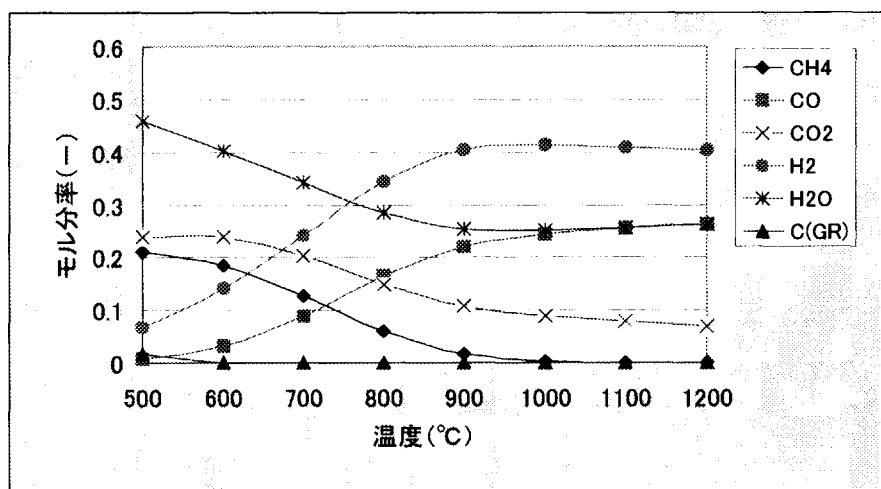


図4. 1-3-5 混合改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、CH₄:H₂O:CO₂=1:2:1)

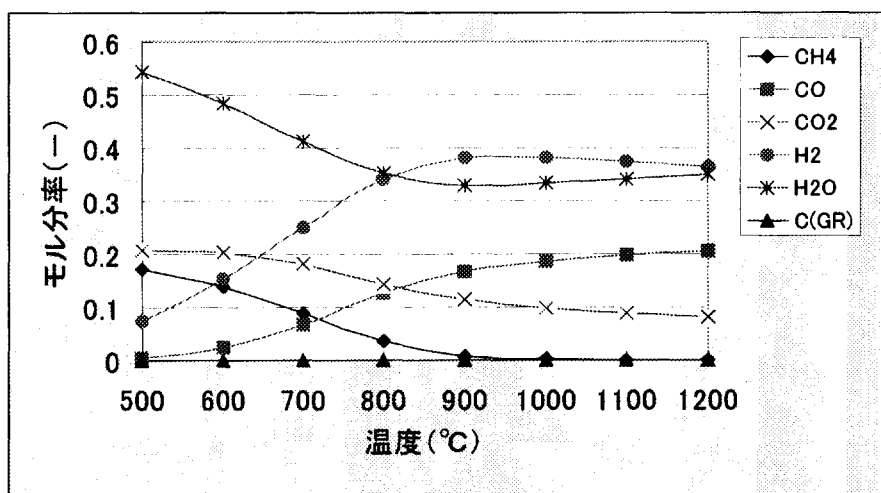


図4. 1-3-6 混合改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、CH₄:H₂O:CO₂=1:3:1)

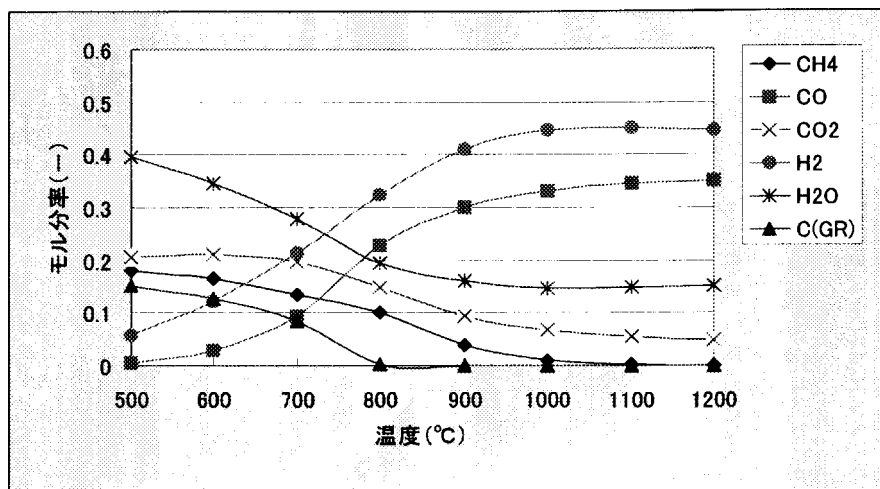


図4. 1-3-4 混合改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 1 : 1$)

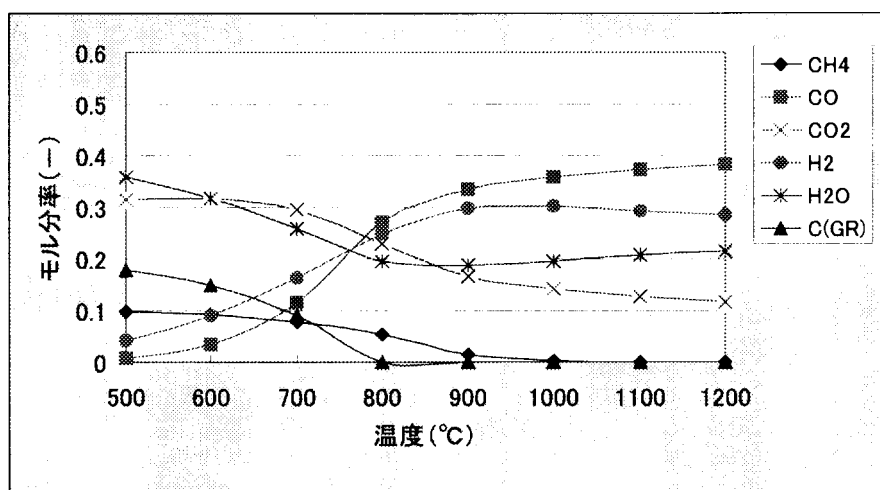


図4. 1-3-7 混合改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 1 : 2$)

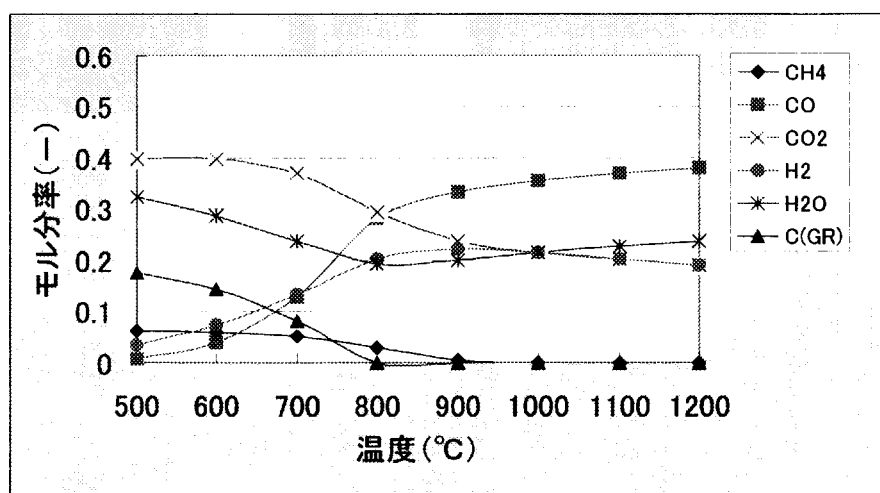


図4. 1-3-8 混合改質における熱力学的平衡
(圧力: 2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 1 : 3$)

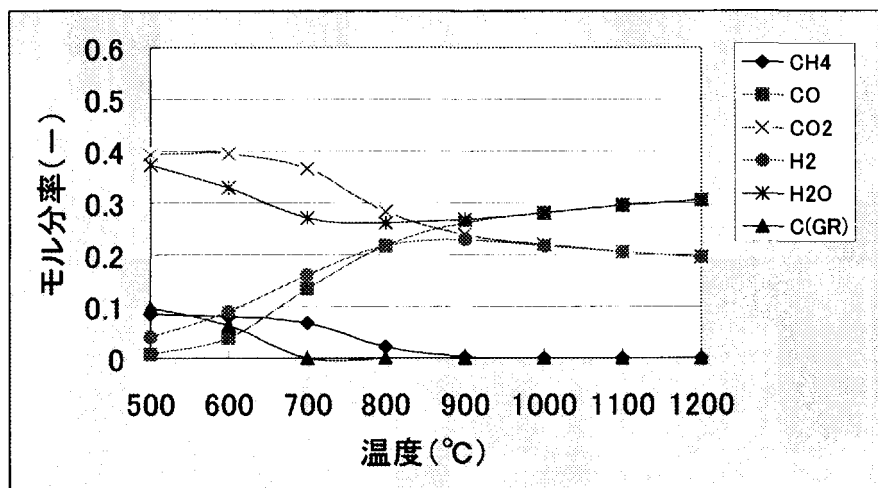


図4. 1-3-9 混合改質における熱力学的平衡
(圧力：2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 2 : 3$)

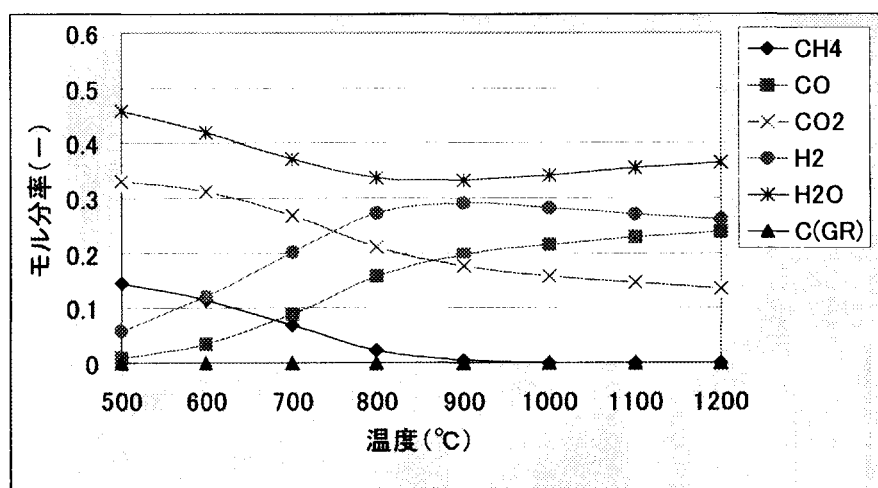


図4. 1-3-10 混合改質における熱力学的平衡
(圧力：2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1 : 3 : 2$)

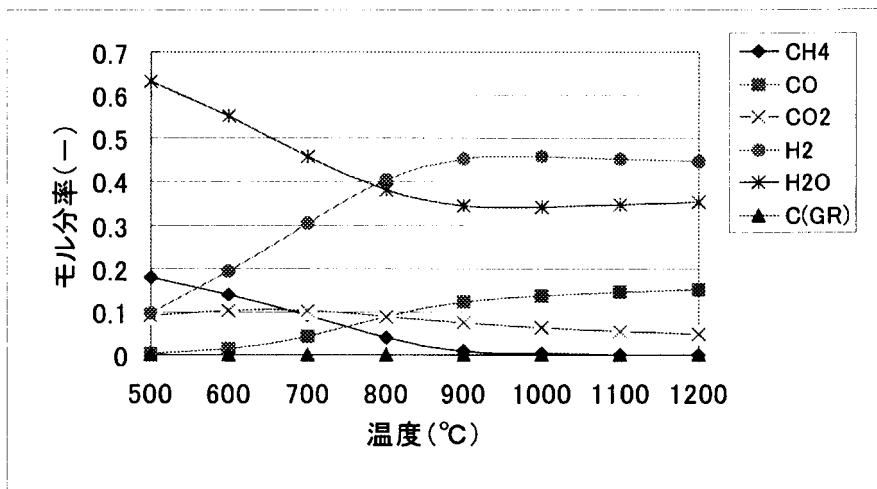


図4. 1-4-1 部分酸化+水蒸気改質
(圧力: 2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 2 : 4 : 1$)

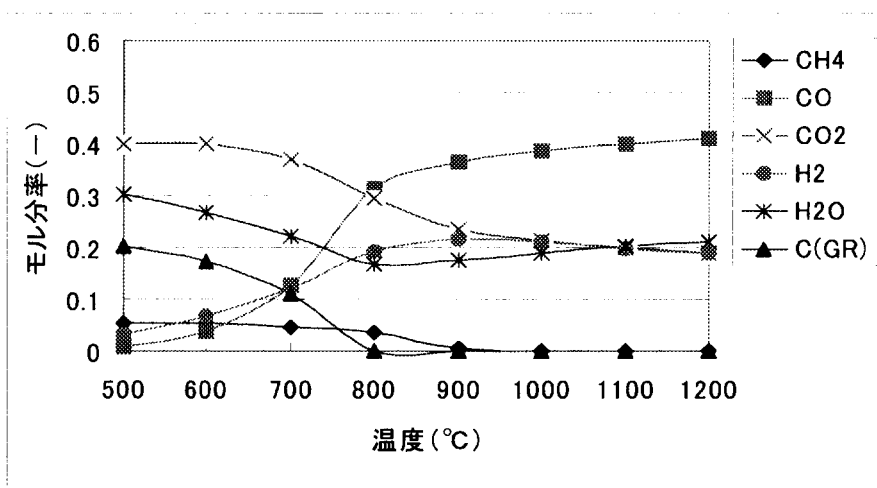


図4. 1-4-2 部分酸化+ CO_2 改質
(圧力: 2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 2 : 4 : 1$)

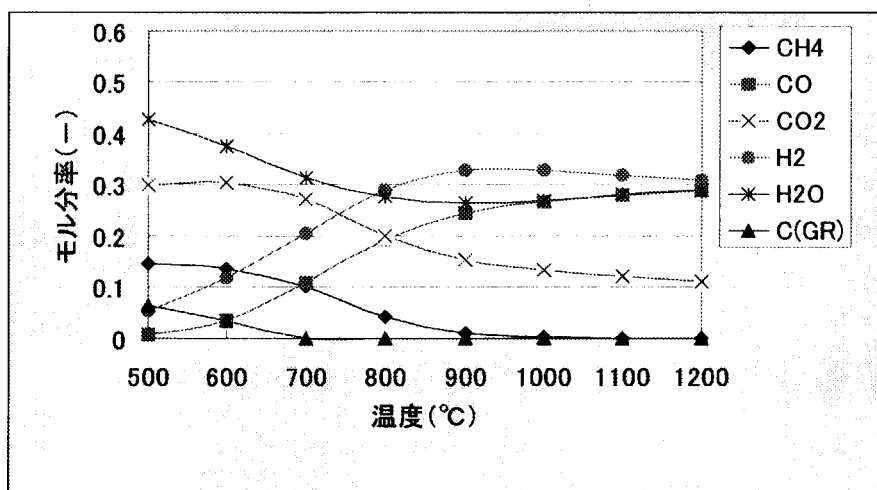


図4. 1-4-3 部分酸化+混合改質
(圧力: 2MPa、 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 2 : 2 : 2 : 1$)

表 4. 1 - 2 熱力学的反応平衡において炭素析出しなくなる境界温度

組成比				炭素析出温度(°C)			
CH ₄	H ₂ O	CO ₂	O ₂	1atm	10atm	20atm	100atm
1	1	1		700	790	800	900
1	2	1		600	570	570	550
1	1	2		690	700	800	900
1	3	1		< 500	< 500	< 500	< 500
1	1	3		700	790	800	900
1	2	3		600	700	700	800
1	3	2		< 500	< 500	< 500	< 500
3	2	1		850	940	950	950
1	1			800	< 500	< 500	< 500
1	2			< 500	< 500	< 500	< 500
1	5			< 500	< 500	< 500	< 500
2	1			∞	∞	∞	∞
1		1		950	1100	1150	1250
1		2		750	890	900	1000
1		5		700	800	800	900
2		1		∞	∞	∞	∞
6	4	2	3	700	700	700	700
2	2	2	1	600	700	700	700
2	4		1	< 500	< 500	< 500	< 500
2		4	1	700	800	800	900

(注): ∞: 温度条件によらず炭素析出

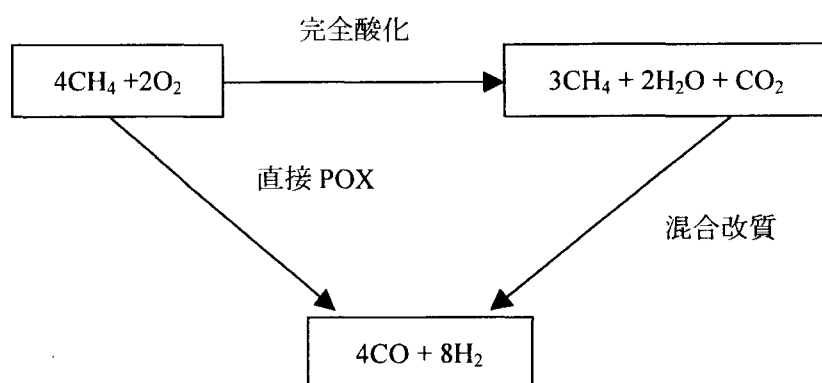


図 4. 1 - 5 POX の反応概要図

4. 1. 4 水蒸気改質

(1) はじめに

水蒸気改質は工業的実績も多く、合成ガス製造技術としては最も完成された技術である。1900年代初期にBASFの研究者が研究を行ったが、米国で最初に工業化したのはStandard Oil of New Jerseyが製油所オフガスを原料に水素を製造した。本格的な水蒸気改質の技術開発は1930-50年代に英ICIが行っており、より重質の液体炭化水素原料の改質技術を開発している。1973年の石油危機で合成ガス製造技術が必要になり、ICIはこの技術開発を継続してきた。アンモニア合成、メタノール合成で必要となる合成ガス製造技術の開発を行っている。その他英Davy-McKee、米Foster-Wheeler、デンマークHaldor-Topsoe、英Humphrey & Glasgow、米The M W Kellogg Co、蘭Kinetics Technology International (KTI)、独Lurgi、日本では三菱重工業(株)、東洋エンジニアリング(株)、独Uhdeなどが技術開発を行っており、いくつかの商業プラントで採用されている。水蒸気改質ではメタンを主成分とする天然ガスを原料にする場合が大部分であるが、現在の技術では重質ナフサ、軽油なども深度脱硫精製と組み合わせて処理可能となっている。技術的にはすでに成熟段階にあるとみられるが、触媒の改良研究は現在も続いている。反応機構、反応条件、熱力学的平衡、コーキング、触媒劣化など、この反応全体に関するNielsen¹⁾の優れた総説や紹介があるので参考になる。

(2) 水蒸気改質プロセス

水蒸気改質の代表的なプロセスフローを図4.1-6に示した。

天然ガスや軽質炭化水素原料を高圧水蒸気(ex 235℃、30kg/cm²)とともに触媒に導入し、昇温、改質するもので、吸熱反応を促進するため、触媒を充填した多数の縦型反応管をバーナーで加熱して熱供給を行う。製造工程では原料炭化水素を予め脱硫精製する工程が必要である。改質反応器出口温度は885℃程度であり、未反応メタンは二次改質、高温シフト反応などで低減する。目的が水素製造の場合には、水性ガスシフト反応でCOを転換するが、熱力学的平衡に支配されるため、最終的にはできるだけ低温でのシフトを組み合わせる必要があり、高温+低温の二段階シフト、または中温一段シフト方式が採用されている。水素分離には多くのプロセスでPSA方式が採用されており、CO₂はPSAオフガスとして未反応メタン、窒素等の原料不純物、水蒸気とともに排出される。合成ガス製造が目的の場合は、MDEAなどのアミン吸収法などでCO₂を吸収分離する。得られる合成ガスはCO₂を100ppm程度、H₂/CO=3程度の組成となる。

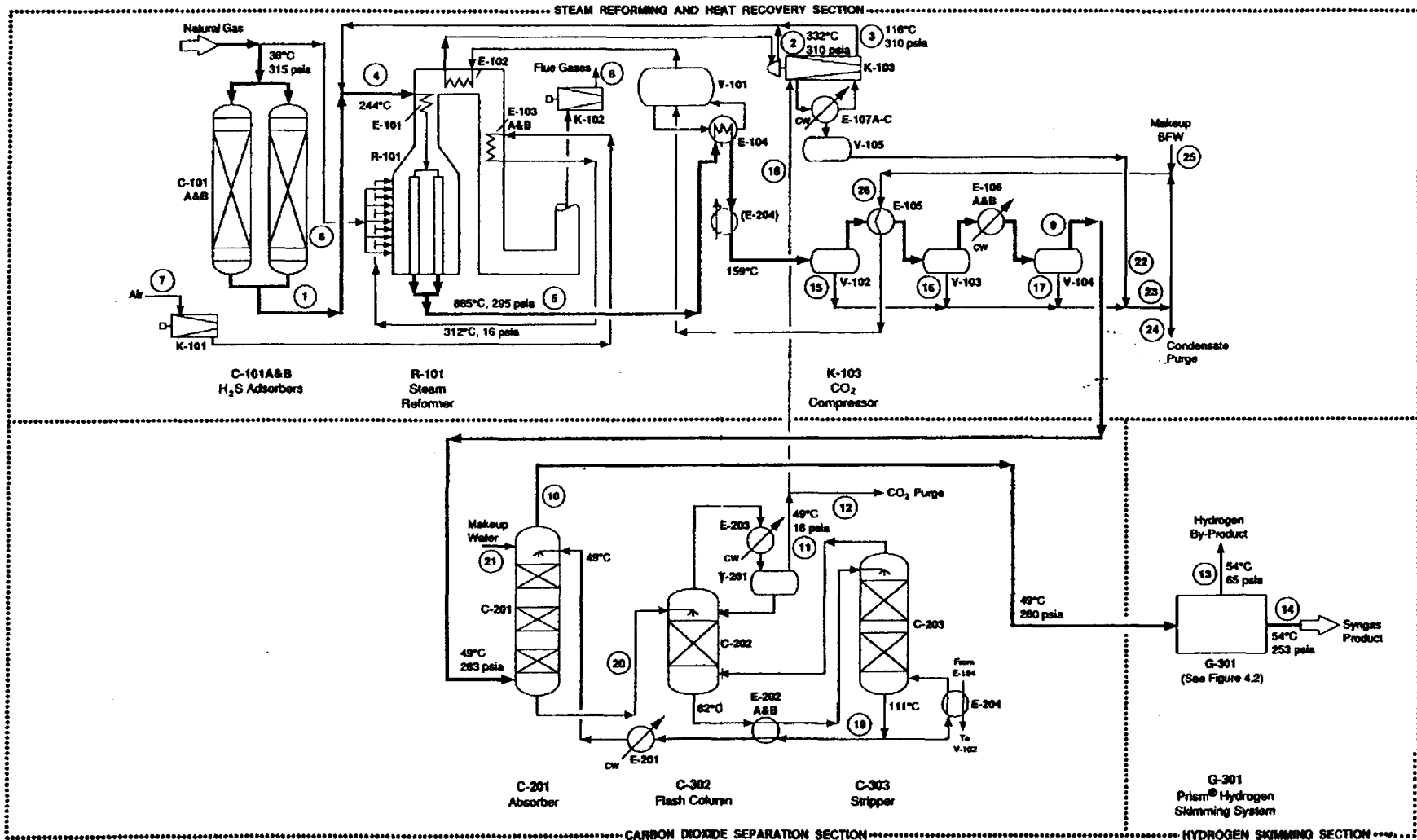


図4. 1-6 水蒸気改質の代表的なプロセスフロー

(3) 触媒技術開発の状況

最近の技術開発は触媒の改良、熱効率の向上、および反応システムの改善に向けられている。ここでは主として触媒改良についての典型的な成果を示す。

① 貴金属成分の採用

水蒸気改質では Ni 触媒が一般的であるが、Ir、Pd、Pt、Rh、Ru などの貴金属も有効であることが知られている。価格・性能比のバランスから実用化された例はない。

最近では Pt and/or Pd (Eastman)、Ru plus Ce (日本石油) などが提案された。炭素析出が少なく、低い S/C (Steam-to-Carbon) 比が採用可能となる。Rh 系触媒は耐硫黄性があるといわれる。

② 炭素析出の抑制を目的として部分硫黄被毒触媒が Haldor-Topsoe で開発されている。

硫黄が触媒表面で炭素核の発生を抑制する効果がある。Sterling Chemical のメタノールプラントで 1987 年に初めて採用された。(EP 1013,603, 2000.06.28)

混合改質法の合成ガス製造プロセス、SPARG プロセス、にも採用されていると推察。

③ Ni 系触媒で修飾アルミナ系担体の採用が進んでいる。(ICI、東洋エンジニアリング)

④ 触媒層内の圧力損失低減をねらって、触媒形状を工夫した触媒が提案されている。

Spoked wheel、4 穴および 7 穴リング状触媒などが実用化されている。(ICI, United Catalysts, Haldor Topsoe)

⑤ プレリフォーミングの採用が増えている。この考え方は英 British Gas Plc が 1960 年代に初めて提案したもので、LPG や灯油留分から高発熱量都市ガスとなる SNG を製造するために採用された。CRG (Catalytic Rich Gas) 触媒と呼ばれる高活性、高 Ni 担持触媒を使用し、比較的穏和な温度条件で炭化水素類をメタン主成分の混合ガスに軽質化する。この SNG 製造法は世界の 100 プラント以上で採用されている。特殊形状の成形触媒である (ICI)。

これにより加熱炉型反応器を小型化し、水蒸気改質炉入口の温度を高く設定、また S/C 比を低く抑える。CO₂ 副生、NO_x 排出も緩和される。基本的には原料ガスのエンタルピー (550℃程度) を使用、SR 反応で平衡に近い領域までの低転換率改質を行うが、改質炉対流部の伝熱面からも熱供給する。The M W Kellogg Co の解析²⁾ ではプレリフォーミングの採用で合成ガス製造のエネルギー効率が低下するという。特に CO₂ 循環を伴うメタノール合成用合成ガスの製造では吸熱が拡大することもあり、不利。

⑥ ICI が 1986 年に開発した Gas Heated Reformer (GHR) がメタノール (LCM: Leading oncept methanol) やアンモニア (LCA: Leading concept ammonia) プラントで採用されている。火炎を使用しないのが特徴であり、エネルギー効率を向上できる。The M W Kellogg も火炎炉を使用しない KRES (Kellogg Reformer Exchanger System) を開発し、アンモニア合成 (KAAP プロセス) に応用した。GHR と同様、水素や合成ガス、メタノールプラントへの応用も可能である。

これらの中には国内の成果で東洋エンジニアリングの開発した新規触媒^{3) 4)} があるが、

高温反応に耐える活性成分と触媒担体の選択が重要であった。発表されているのは通常のリング状 (5/8×3/8inch) で、15% Ni/ CaO-Al₂O₃ 担持触媒である。細孔容量がメソ細孔 (< 250nm) で 0.20cm³/g、マクロ細孔 (>250nm) で 0.12cm³/g と通常の市販触媒よりもマクロ細孔が大きい。この触媒の性能は 3.5mH 充填層高のパイロット試験で確認しているが、評価に採用した条件は 1.0~4.0MPa、560~830℃、S/C=2.5~3.5 の範囲である。活性が高く、反応管の温度を下げることで反応管材質の低グレード化が可能になった。その他にもいくつかの特許、報文がある。これらの中から興味深いものについて以下に述べる。

Haldor Topsoe AS は SR 改質で高比表面積の MgAl₂O₄ スピネル系担体を用いた水蒸気改質触媒を開発、同社の既存触媒 R67GR に比較して活性、耐硫黄性を大幅に改善することに成功した。Al(C₄H₉O)₃ (Al tri-sec-butoxide) 1kg を 1-Propanol 20kg に溶解した溶液を調製し、また Mg(NO₃)₂·6H₂O 0.520kg を 1kg H₂O/ 10kg 1-Propanol に溶解した溶液を調製する。この溶液を Al 溶液に添加、直ちに無色沈殿を生成する。30min 後、沈殿を濾過し、10kg の水で洗浄、110℃乾燥、550℃ 4h 焼成する。純粋な MgAl₂O₄ 0.275kg を得る。格子定数 8.076Å、結晶子サイズ 41Å、比表面積 192m²/g を示した。この担体に修飾成分、および Ni 25wt%相当分を担持した触媒を調製し活性を比較した。1.6% Y+25% Ni を担持した触媒の性能は次のようになっている。

表 4. 1 - 3 Haldor Topsoe の改良 SR 触媒

触 媒	Promotor	SR 活性	硫黄耐性	耐シンタリング性
R67GR		100	100	100
Catalyst 1	no	142	231	192
Catalyst 2	1.6% Y	162	254	242
Catalyst 3	3.1% Ce	151	296	

SR: CH₄/ H₂O/ H₂ = 4.0/ 16.0/ 1.6 NL/h

Cata : 0.025g

The University of Queensland による特許⁵⁾では担体として希土類系の Cubic 構造酸化物を使用した Ni 触媒を提案している。具体的な担体として次のような化合物を提案した。

Sc₂O₃, Y₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Pr₆O₁₁, Tb₂O₃, α-Ta₂O₅

Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}, Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}, LaCr_{1-x}Mg_xO_{3-x/2}

- 1) J R Rostrup-Nielsen, *Catal Today*, 21 (1994) p257; *ibid*, 63 (2000) p159.
- 2) R V Schneider III, *Hydrocarbon Processing*, 71 (3) p51 (1992).
- 3) 沼口徹、庄司一夫、触媒、42(2000) pl., 特開 2000-079,340 (2000.03.21).
- 4) K Shoji, Y Hirota, T Numaguchi, *Science and Technology in Catalysis*, Kodanssha 1998, p449.
- 5) WO2000-16900 (2000.03.20) to The University of Queensland.

4. 1. 5 部分酸化法

(1) はじめに

酸化的な改質法は水蒸気改質反応の吸熱反応を反応器内で併発させた部分酸化の反応熱で供給することから、エネルギー効率の高い合成ガス製法である。1950年代初期に開発された Texaco 法、Shell 法、Lurgi 法などが石炭、残渣油などの改質用に長い間採用されてきた。気体原料を処理する場合、技術的には酸素不足下で安定な火炎を形成するバーナー、熱効率を最大限に高めるための反応方式、熱交換器方式などに多くの提案が見られる。一般に次のような特長がある。

- ① 吸熱反応の水蒸気改質 (SR) と発熱反応の (部分) 酸化の相殺でエネルギー消費が少ない。
- ② 高いガス転換速度が達成され、例えばメタン水蒸気改質の 1 ケタも高い。
- ③ 目的とする H_2/CO 比への合成ガス組成の制御は仕込みの $CH_4/O_2/H_2O$ 比や CO_2 循環で容易に達成される。
- ④ 無触媒方式である他、原料、用役の消費が少ない。
- ⑤ SR の 3.5MPa に比較して 8.8MPa と高圧での改質が可能である。高圧運転でもメタンリークは少ない。

天然ガスで工業的に採用可能な酸化型改質技術を表 4.1-4 に整理した。これらについて以下に簡単に紹介¹⁾する。代表的な部分酸化改質炉である TexacoTGP を使用した最新プラントである豪 Queensland の BP Bulwer Island 製油所 POX 法水素製造プラントおよび酸素プラント²⁾は、1965 年から稼働しているこの製油所の近代化で導入した $37500Nm^3/h$ 、99.5% 純度、19MPa と小型の水素生産設備であり、酸素の消費量は 300ton/d である。改質炉の設計条件は $1370^\circ C$ 、5.6MPa である。製油所では水素を水素化精製や水素化分解、酸素を POX 改質および残渣油接触分解 (RFCC) プラントで使用するほか、酸素、窒素、水素の余剰分は外販している。また POX 工程で CO_2 を MDEA 吸収分離で回収し、液化、外販している。

天然ガスの部分酸化改質 (POX) は天然ガスをスチームタービンで 7MPa まで昇圧、 $371^\circ C$ まで加熱し、99.5% O_2 、高圧水蒸気と混合し POX 反応器に導入する。反応器は Texaco 法改質炉と類似しており、耐火材でライニングした縦型容器である。

POX 改質では反応熱のためガス温度は $1350^\circ C$ まで昇温するが、この高温合成ガスを熱回収用熱交換器で冷却、10MPa の高圧蒸気を回収する。さらにボイラ供給水で冷却、熱回収し、最終的に $49^\circ C$ まで冷却、凝縮水を分離、次いでアミン水溶液吸収塔で CO_2 を分離する。製品の合成ガスは $H_2/CO=2$ 、 CO_2 を 100ppm の濃度で含有する。

このプロセスでは低圧蒸気、高圧蒸気と二種類の蒸気が必要である。フローシートを図 4.1-7 に示した。

表 4. 1 - 4 最新の合成ガス製造技術

プロセス名	改質方式	開発企業	特徴
Gas Heated Reformer (GHR)	Comb R	ICI	2 Reactor, 2nd POX Reformer高温 ガスで 1st SR管を加熱 ICI LCM Methanolで採用
SMART Reformer	SR	KTI	
CAR Reformer	Comb R	UHDE	1 Reactor Combined ATR Reformer SR tube (Ni cata)
Improved TGP Texaco Gasification process	POX	Texaco	HyTEX H ₂ プロセスの一部 石炭、残渣油など多くの実績。
HERMES process		Haldor Topsoe	
SPARG process	SR, MR	Haldor Topsoe	Ni触媒、部分硫化で炭素析出抑制 (O ₂ /H ₂ O/CO ₂ 混合改質)
Shell Gasification process (SGP)	POX	Shell	各種炭化水素資源、多くの実績
Fluidized bed Synthesis gas process (AGC-21)	Comb R	Exxon	流動床
KRES process	Comb R	Kellogg	

(2) 部分酸化型改質技術の進展状況

部分酸化型改質では無触媒で Methane/O₂ 比、H₂O/Methane 比のみで反応を制御する Non-catalytic POX 法、反応器入口での完全酸化でガスを昇温し、触媒層で水蒸気および CO₂ 改質により合成ガスに転換する Autothermal (ATR) POX 法および酸素透過性触媒分離膜を使用した Catalytic Membrane POX 法が考えられる。反応器および温度分布の概念図を図 4.1-8、図 4.1-9 に示した。

Non-catalytic POX 法ではメタンの高転化率を確保し、また煤の生成を抑制するために高い反応温度が必要となる。高温のため煤の生成を回避することはできないので、生成ガスを反応器下部のスクラバーに導入し、洗浄する必要がある。得られるガスの組成は H₂/CO = 1.7~1.8 であり、ATR 法と同様水蒸気添加でもこの比はあまり変化しない。逆に水蒸気添加ではガス温度上昇が小さくなるので、コーク生成が増加する。

天然ガスを反応器内で燃焼するオートサーマル (ATR) 方式で実施する場合、酸素イオン透過膜を使用する方式が生成ガス中から未反応の酸素分離を回避する方法の一つとなるであろう。工業的には実施されていないが、酸素透過膜に触媒機能を付与した触媒膜を用いる方式 (CMR: Catalytic Membrane Reforming) には熱い期待がかかっている。

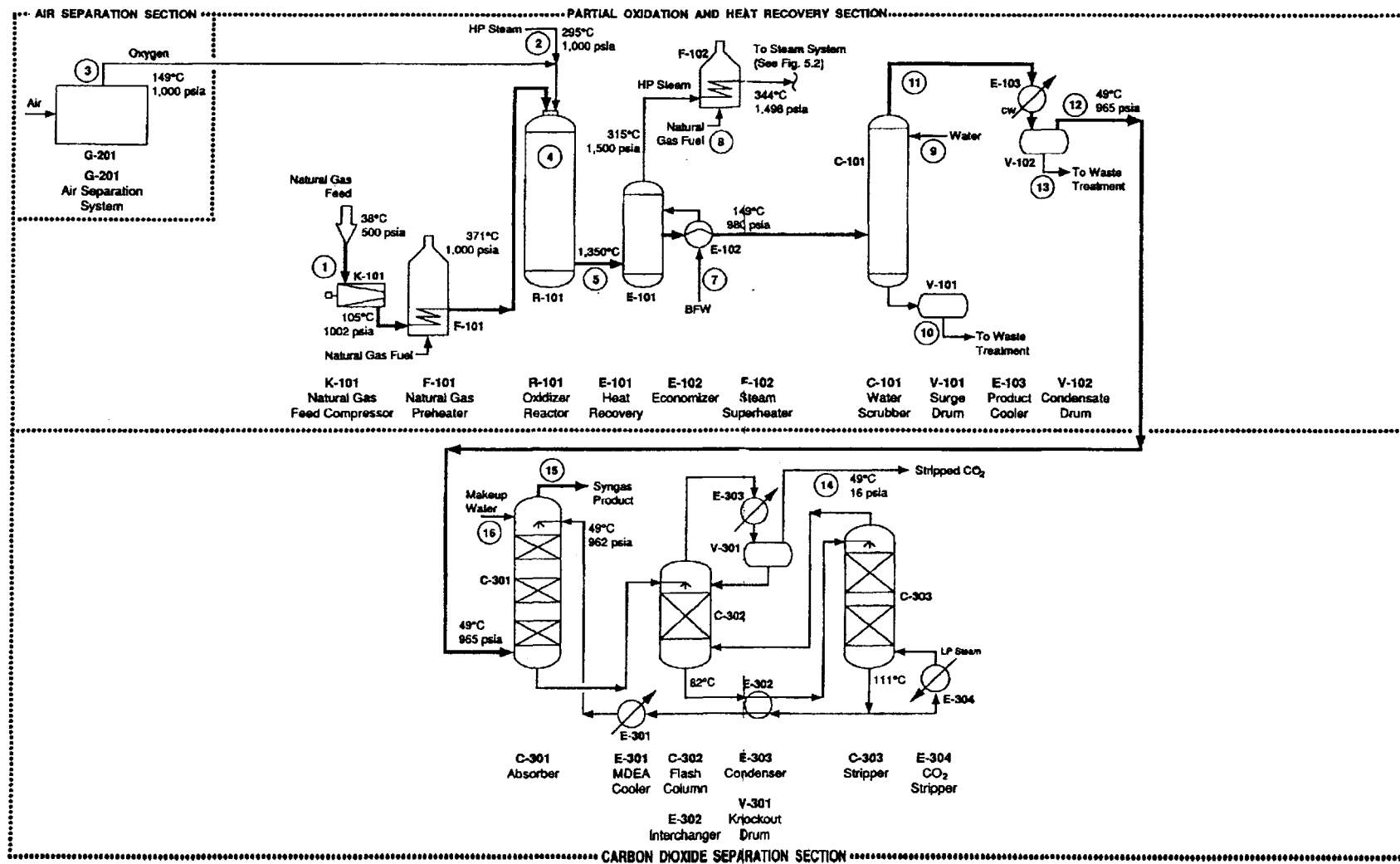


図 4. 1 - 7 天然ガスの部分酸化改質工程

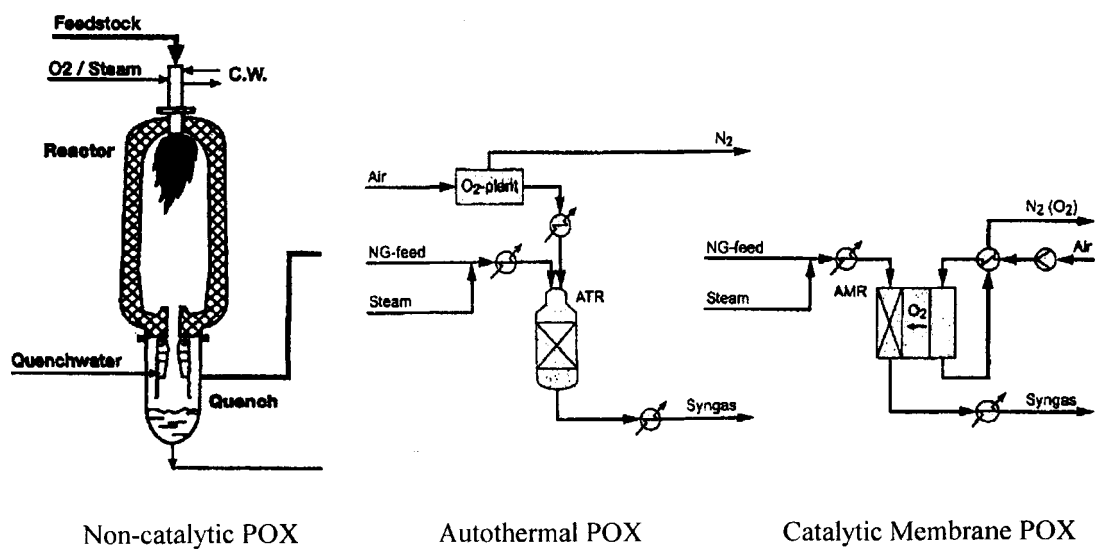


図 4. 1 - 8 代表的な部分酸化型改質反応器

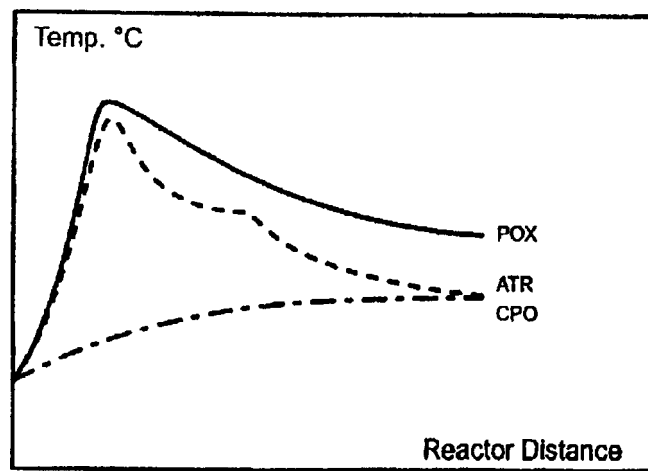


図 4. 1 - 9 断熱型反応器を用いた部分酸化改質での反応器内温度プロフィール

(3) 水蒸気改質法、部分酸化改質法の経済性比較

天然ガスからの合成ガス ($H_2/CO=2$) 製造で水蒸気改質 (SR)、部分酸化 (POX) の比較を行った例が報告されている。生産規模は 70×10^6 mscf/y (24.5 万 Nm^3/h) で FT 反応やメタノールプラントを想定している。部分酸化改質反応器の内容積は $100m^3$ である。小規模では建設費が低い SR 法が有利であるといわれているが、この程度の規模になると完全に逆転する。また SR 法では $H_2/CO=3$ の合成ガスが生成するので余剰水素を副生物質として評価する。

表 4. 1 - 5 天然ガス改質法の経済性比較

		原料単価	水蒸気改質	部分酸化改質
建設費	× 10^6 USD			
	BL		161.2	147.1
	Offsite		78.7	79.8
	Total Fixed Capital		239.9	226.9
製造原価	¢ / Mscf			
	Natural Gas Feed	2.39 USD/MMBtu	84.71	94.45
	Natural Gas Fuel	2.39	48.45	2.69
	Catalysts/ Chemicals		2.00	1.70
	By-product H_2	65.14 ¢ / Mscf	-21.95	NA
	Utilities		8.56	3.07
	変動費 合計		121.77	101.91
	Labor Costs		5.08	4.78
	Maintenance		3.45	3.15
	Operating Supplies		0.14	0.14
	直接費 合計		130.44	109.28
	間接費		4.06	3.82
	税、保険		6.85	6.48
	G&A, sales, research		10.00	10.00
	償却費		34.27	32.41
	製造原価		185.62	162.69
	25% ROI		85.68	81.04
	合 計		271.30	243.73

生産能力: 70 Million SCF/Y (23.5 万 Nm^3/h)

このような副生物評価をおこなっても、SR 法が POX 法よりも有利になる可能性は低い。同様にメタノール合成を目的とした合成ガス製造プラントで採用すべき技術を原料原単位、排出 CO_2 量、およびコストの観点から比較した結果を表 4.1-6 に示した。SR、POX 改質法に比較して最近の Combined Reformer などが全ての面で優れていることが理解出来る。

表4. 1-6 メタノール合成用合成ガス製造法の比較

		Conventional SR	POX Non Catalytic	Autothermal Reforming	Combined Reforming	New Processes ^{b)}
原単位						
天然ガス	GJ/t-MeOH	32.0	31.6 ^{a)}	30.6 ^{a)}	30.0 ^{a)}	29-30 ^{a)}
酸素	Nm ³ /t-MeOH	—	530	460	280	270-300
排出ガス						
CO ₂	10 ³ mtpy	380	375	355	290	250-270
相対コスト		100	95 ^{a)}	85-95 ^{a)}	80-95 ^{a)}	70-80 ^{a)}

(4) 触媒を用いた部分酸化

既存の部分酸化型改質法は全て無触媒法である。部分酸化改質で触媒を用いる例としてはアンモニア、メタノール合成原料の合成ガスを製造する比較的低温の二次改質工程がある。天然ガスの部分酸化で合成ガスを製造するための触媒開発に関する研究例が増加している。大学関係の研究が多く、英 Univ Oxford の Vernon¹⁾、Ashcroft²⁾、米 Univ. Minnesota の Hickman 等³⁾ が注目すべき先駆的研究を行った。特許的には Davy-McKee⁴⁾、IFP (Institut Francais du P'etrole)⁵⁾、Haldor Topsoe⁶⁾、さらに三菱化学⁷⁾ が先行している。部分酸化改質では平衡的にも低温の方が有利であるが、触媒の選択性が重要な鍵となる。触媒法は無触媒の部分酸化法と比較して次のようなメリットがあると考えられる。

- ① 無触媒部分酸化改質の反応温度を 1500℃から 700℃まで大きく低減可能である。
- ② 過剰酸化 (CO₂/H₂O) が少なく、CO/H₂ への選択率が高い。
- ③ 酸素消費を削減できる。
- ④ 煤の生成を抑制できる。

これの特長に反して、多管式のため反応器構造が複雑になる、触媒コストが付加される、低温のため副生物が増加する可能性があるなどの欠点がある。

文献によると、検討された触媒の多くが貴金属を含有する。Univ. Oxford では La-Ru 系、Ni Ru Rh Pd Ir Pt 系などを検討した。Univ. Minnesota の研究では Pt または Pt-Rh 触媒を使用した。インド National Chemical Labo では Ni 触媒を使用して成功している。Davy-McKee は Ni+ 貴金属の触媒を提案している。

石油産業活性化センター (PEC) は平成 8 年度から 11 年度まで実施した「液体燃料転換可能性調査」の研究の一環として、平成 11 年度に接触部分酸化法の技術開発動向を調査し、文献調査を実施すると共に、調査結果に基づき高度な研究を実施している欧州及びわが国の代表的な研究者を訪問し、技術開発動向¹⁰⁾ をまとめている。

4.1.3 改質反応における化学平衡で述べたように、POX は二段階反応と一段階反応がある。一段階反応は緩やかな発熱反応であり、熱力学的な制約がなく理想的であるが、準安定な部分酸化生成物の段階で停止させることが必要となる。多くの研究者により固定床反応器、モノリス型反応器、流動床反応器を使った一段階反応の触媒の研究が行われている。後者二つの反応器を使った研究では触媒として Rh 触媒が有望であることを見出している。一

方、二段階反応ではメタンの完全酸化に活性があると共に、水蒸気及び CO₂ 改質にも活性があり、耐炭素析出性のある触媒を見出すことが重要である。今までの研究の結果これらの特性を満たす触媒として、Ru、Rh が優れていることがわかっている。

POX では、反応熱の除去、無触媒反応の回避、平衡支配による転化率の制約の打破、爆発の回避など多くのプロセス上の課題があり、これら課題への対応策として反応器の選択、反応方式・条件、原料の選択などのさまざまな工夫が試みられている。

- 1) S. Freni, G. Calogero, S. Cavallo, *J Power Sources*, 87(2000) p28.
- 2) R Menon, T Vakil, M Hawkins, G Saunders, *Oil & Gas Journal*, 2001.03.19, p70.
- 3) P D F Vernon, *Catal Lett*, 6 (1990) p181.
- 4) A T Ashcroft, *Nature*, 344 (1990) p319.
- 5) D A Hickman, *J Catal*, 138 (1992) p267.
- 6) Canadian 2004,219 (1990.05.31).
- 7) EP 367654 (1990.05.04).
- 8) J R Rostrup-Nielsen, *J Catal*, 144 (1993) p38; *Catal Today*, 18 (1994) p305; *Catal Today*, 21 (1994) p257.
- 9) 特開平 04-367501 (1992.12.18)
- 10) 石油産業活性化センター「天然ガスの接触部分酸化による合成ガス製造に関する技術調査報告書」平成 11 年 3 月

4. 1. 6 複合改質法

(1) 複合改質反応方式について

部分酸化 (POX) と水蒸気改質 (SR) を組み合わせた複合改質 (Combined Reforming) が超大型の合成ガス製造に好適な技術として注目されている。プレリフォーマーとは異なる二つの反応器を直列に組み合わせる方式で、原理的にはいずれが先でも良いはずである。しかし通常は比較的小型の反応器で SR を先行し、生成ガスに酸素を加えて昇温、ATR 方式の POX 工程で高転換率を達成する。そして高温の出口ガスを SR 反応器の加熱に使用する。さらに二反応器を一つに組み合わせたような反応器も開発されている。これまで示してきた SR、POX などの反応器との関連を図 4.1-10 の図式で比較した。

(2) H₂O/CO₂ を併用した改質プロセス

メタノール合成用の合成ガス製造では、水蒸気改質プロセスとほぼ同様な工程を採用し、原料中に生成した CO₂ をリサイクルして合成ガスの H₂/CO モル比を調節する。触媒上での炭素析出を抑制するため、原料には過剰の水蒸気を添加する。このような改質法ではモル比調節を改質段階で行うために CO₂ を供給する方式と、水素リッチの合成ガスに CO₂ を添加して発熱反応である水性ガスシフト反応でモル比を調節する方法とが考えられる。いず

れの場合も水蒸気使用量を削減してエネルギー効率を確保することが求められる。

これに対し Topsoe 社は低 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 、低 CO_2/C 比で天然ガスを改質し、任意の H_2/CO モル比の合成ガスを製造する「SPARG」プロセスを提案しているが、これについては別節で述べる。

(3) Boreskov Institute の提案

露 Boreskov Institute of Catalysis の Ismagilov 等¹⁾は燃焼反応と水蒸気改質を行う熱交換器型反応器を提案している。触媒は Ni-Cr 合金多孔体、Ni 金属多孔体支持体に担体成分、活性成分を担持して製造した。熱交換器は管状 (20mm od, 18mm id) で外面に LaCoO_3 ペロブスカイト、内面に $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの水蒸気改質触媒層を設け、 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=1/2$ の反応ガス (200°C) を導入、700~900°C、GHSV 6500h^{-1} で性能を試験した。触媒部分の長さは 150mm である。SR 反応だけでメタン転換率は 900°C で 90~100% を達成した。触媒燃焼部では CH_4 6.1%、 H_2 9.7% のガス、GHSV 19200h^{-1} で最大温度 865°C を達成、 CH_4 6.0% 単独では最大温度 1007°C を達成した。この熱供給システムの性能で SR のメタン転換率では 63.5% (CH_4 38.5%、GHSV 7100h^{-1}) を達成できる。この組み合わせでは高効率の改質反応が実施可能である。

- 1) Z R Ismagilov, O Yu Podyacheva, V V Pushkarev, N A Koryabkina, V N Antsiferov, Y V Danchenko, O P Solonenko, H Veringa, *Stud Surf Sci Catal*, 130 (2000) p2759.

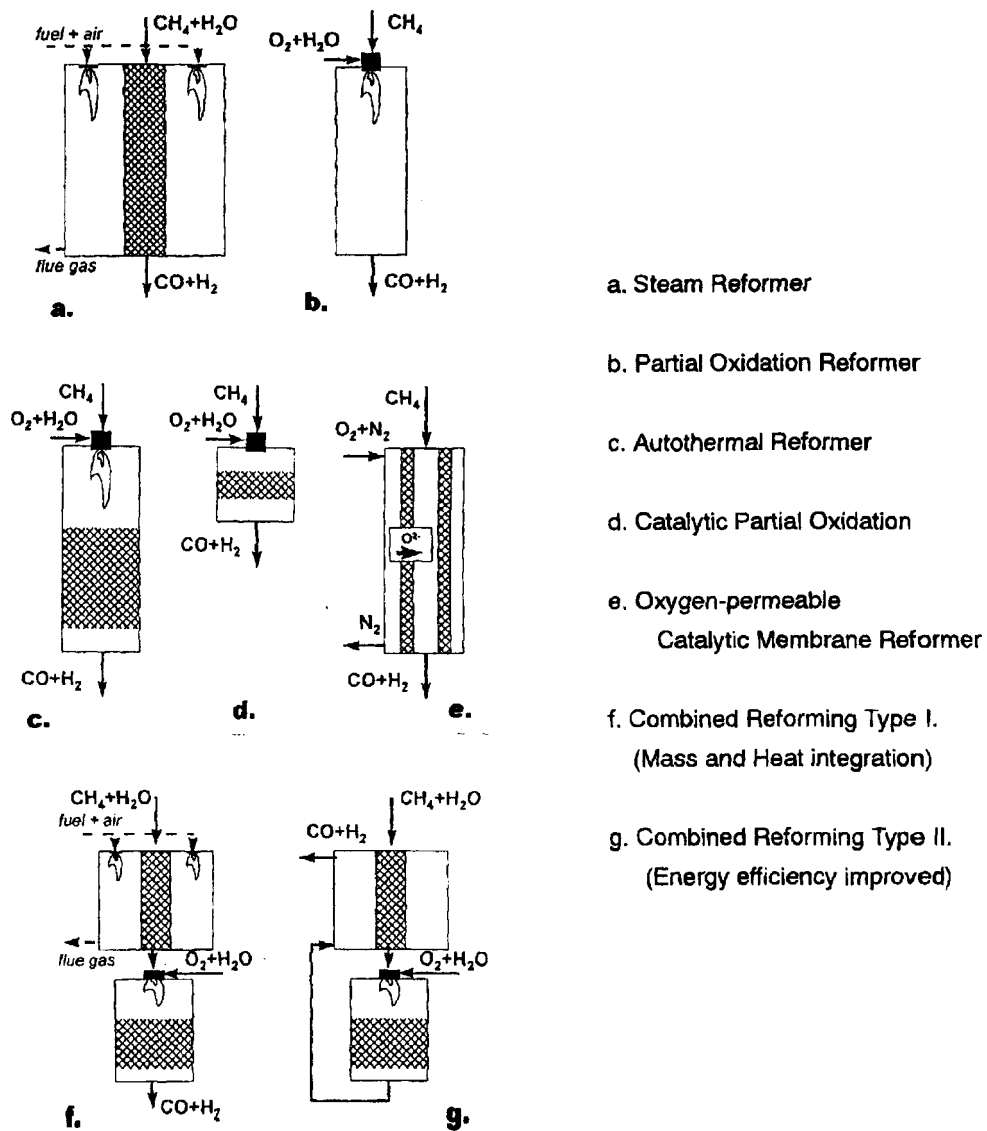
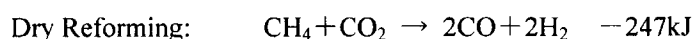
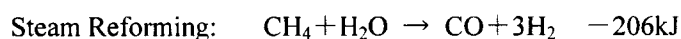


图 4. 1 - 1 0 Schematics of Typical Natural Gas Reforming Reactors

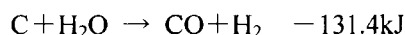
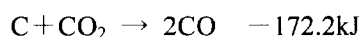
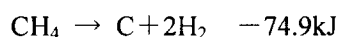
4. 1. 7 CO₂改質（ドライ・リフォーミング）

（1）はじめに

メタンの改質反応に高压水蒸気を使用する水蒸気改質反応は最も一般的であるが、反応熱ばかりでなく水蒸気発生でエネルギー負荷が大きくなる。このため水の代わりに CO₂ を用いる、いわゆるドライリフォーミングが 1990 年頃から盛んに研究されるようになった。この反応を用いた改質は 1928 年に Fischer 等¹⁾ が発表しており、この時点ですでにコーキングが問題である点を指摘するなど、新規なものではない。本方式では合成ガス中の H₂/CO モル比をオキソ反応にとって都合の良い 1.0 に制御できる他、反応熱も水蒸気改質に比較して大差なく、有利であると最近再評価されている。特に地球温暖化ガスと考えられる CO₂ を化学原料に再利用する道も開けるとい期待も大きい。1980 年代後半から現在までに数百件の報文がでている。



この反応を既存の水蒸気改質触媒や貴金属担持触媒を用いて検討した初期の研究では炭素析出が大きく、また高転換率が得られず、悲観的な見方が多かった。次のような反応が炭素析出とその緩和に関係すると考えられる。



炭素析出は水蒸気の添加（混合改質）、酸素の導入（部分酸化型改質）などで緩和される。また触媒担体の改良などで現在では炭素析出の殆どない触媒系が開発されるようになった。すでに SPARG プロセス、Calcor プロセスという工業化プロセスが稼働²⁾ しているのでこれらについて以下に述べる。

（2） SPARG プロセス

Haldor-Topsoe の開発³⁾⁴⁾⁵⁾した SPARG プロセスについて紹介する。Sterling Chemicals Inc がメタノールプラント（Texas City）の改質装置に初めて導入したのは 1987 年であった。同社は SR、DR における炭素析出条件を詳細に検討するとともに、硫黄修飾の改質触媒を開発して対策を確立した。最初の報告には使用した触媒の記載がないが、この当時の工業触媒であるから Ni/Al₂O₃ 系のものを採用したと考えられる。SR、DR 改質反応におけるガス組成（O/C、H/C）と炭素析出条件を図 4.1-11 に示した。反応温度は 800℃である。

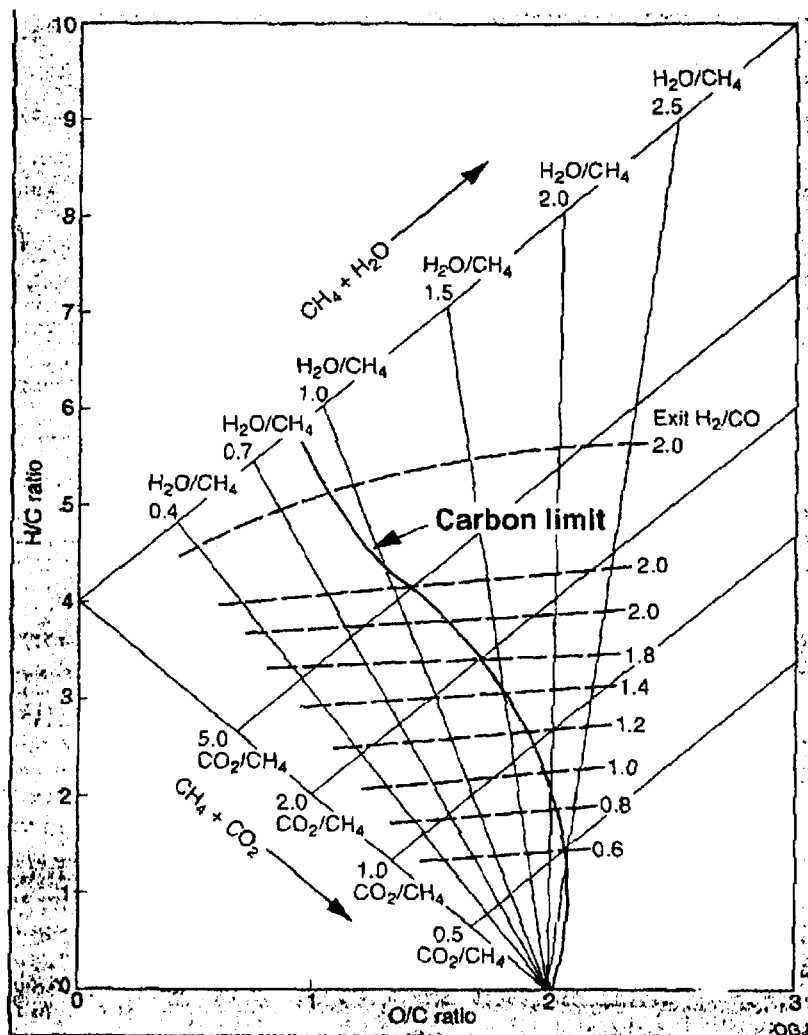


図4. 1-1.1 改質反応におけるガス組成と炭素析出限界条件

硫黄修飾触媒の採用により SPARG プロセスでは次のように既存プロセスに比較して $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ を 1.7~2.1 から 0.9 まで低下、 CO_2/C 比を 0.31~0.47 から 0.54 まで向上して大幅な省エネルギーを可能にした。表 4.1-7 を参照。生成物の H_2/CO 比は CO_2 リサイクルにより 2.70 から 1.80 まで低下した。但し微量の水素も同時に循環される。

表 4. 1-7 SPARG プロセスの採用に伴う反応条件の変化

Conditions			Pre-SPARG	SPARG
Inlet				
H ₂ O/C	molar ratio		1.85	0.90
CO ₂ /C	molar ratio		0.38	0.54
H ₂ /C	molar ratio		0.00	0.10
H/C	atomic ratio		5.46	3.70
O/H	atomic ratio		1.87	1.30
Temperature	°C		490	490
Pressure	kg/cm ²		12.3	7.4
Outlet Composition, Dry Base				
H ₂	dry, mol%		65.0	59.5
CO			24.1	33.1
CO ₂			8.1	4.6
CH ₄			2.7	2.7
N ₂			0.1	0.1
H ₂ /CO			2.7	1.8
Pressure	kg/cm ²		9.8	5.3

天然ガス：CH₄ 94.75%, Ethane 2.55%, Propane 0.70, N₂ 0.35%, CO₂ 1.0%

最近では硫黄修飾なしでも DR 改質に安定な Pt/ZrO₂ が開発された。この触媒の他 Pt/Al₂O₃、Ni/Al₂O₃ 触媒もメタンの CO₂ 改質、部分酸化 (POX) 改質に高活性を示す。特に Pt/ZrO₂ は活性劣化が少なく良好である。この触媒を用いて吸熱反応である DR と、発熱反応である ATR 改質を組み合わせることで触媒層内のホットスポットの発生を緩和できる。また活性低下は反応ガスに酸素を供給することで低減できる。

検討した反応ガス組成：CH₄/CO₂/O₂/He=(25~50)/(25~0)/(0~25)/(100~125)

合計ガス量：175cm³/min、触媒量 50mg

温度：550~800°C

酸素添加によりメタンの転換率が向上し、9~11%では部分酸化改質と大差のないレベルまで向上した。酸素濃度 3%でコーク析出は完全に抑制できた。酸素は反応器入口部分で消費され、直ちに DR 改質が開始される。800°C 30h の連続実験での活性安定性を比較した結果を図 4.1-12 に示した。

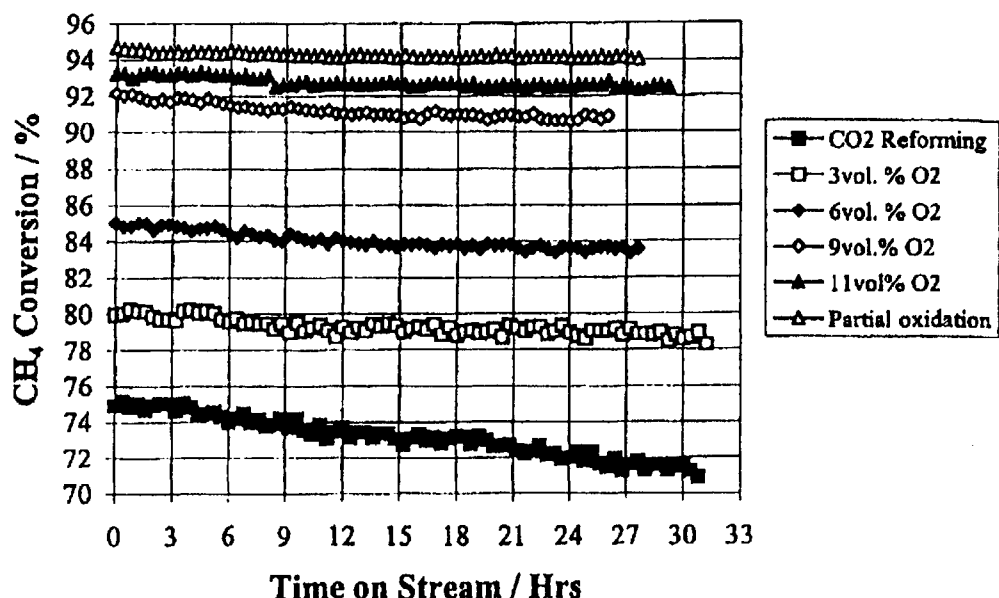


図4. 1-12 SPARG 改質における触媒活性の安定化効果

この反応を用いて Teuner³⁾ は CO₂ 改質と膜分離を組み合わせた CO 製造プロセスを提案している。

(3) Calcor プロセス

1990 年に Kurz 等⁶⁾ により発表された Calcor プロセスについて紹介する。このプロセスは CO₂+CH₄ 改質により CO を製造することを目的としており、原料の炭化水素は天然ガスや LPG である。これを水素、CO₂ と混合、脱硫精製後、火炎加熱型の改質反応器に導入する。生成ガスは CO (70%) の他に H₂ (ca 30%)、CO₂、CH₄ を含有する。反応熱は改質反応器上部の高線速バーナーでの燃焼熱で供給する。燃焼排ガス中の CO₂ を吸収分離し、CO₂ 源として改質反応器に循環する。CO の分離精製は深冷分離または吸着分離で行う。2000Nm³/h の生産規模での試算では CO 製造コストが 0.40US\$/Nm³ であった。

(4) Reformer-Combustor 方式による CO₂ 改質

独 Ruhr University Bochum の Mleczko 等^{7) 8)} は Catalytic Reformer-Combustor と命名した新しい反応方式でメタンの CO₂ 改質 (DR) を行う方法を提案しているので紹介する。流動床反応器を使用、析出炭素を Combustor で酸化除去して再生するもので、触媒には Ni/α-Al₂O₃ (70~160 μm)、Ni/La/Al₂O₃ を使用した。Combustor では CH₄/Air=1/10 の混合ガスを使用して燃焼、昇温する。反応温度は 650~850℃で検討している。ラボ装置は石英製、5cm id×122cmH の流動床で、触媒層高 (H_{mf}) は 3cm であった。内部サイクロンを有する。DR 反応は CH₄/CO₂=1 (30kPa N₂ 希釈)、800℃で実施した。Combustor 運転と 40min 毎に切り替えて使用する。DR 反応では CH₄ Conv=45~35%、CO₂ Conv=60~45%のレベルで、

7回の再生で活性低下の傾向は見えない。

(5) メタンの CO₂ 改質におけるその他の触媒の検討例

米 DOE の Shamsi 等⁹⁾ は W、Mo の炭化物および Ni 系触媒 (R-67) を用いて性能を比較している。CH₄/CO₂=1.15、GHSV=5040cm³/g-Cat h で R-67 触媒は最も高活性、高選択性であったが、750℃ 5h で炭素析出のため反応器が閉塞した。一方 WC、Mo₂C 触媒は 850℃ で CH₄ Conv=80%、CO₂ Conv=95%、H₂/CO=1.14 (WC)、1.0~0.7 (Mo₂C) を示した。15h の反応で緩やかな活性低下を示した。

- 1) F Fischer, H Tropsch, *Brennst Chem*, 3 (1928) p39.
- 2) C Song, *Chemical Innovation*, 2001 (1), p21 (2001).
- 3) A M O'Connor, J R H Ross, *Catal Today*, 46 (1998) p203.
- 4) N R Udengaard, J H Bak Hansen, D Hanson, *Oil & Gas Journal*, 90 (10) p62 (1992).
- 5) S Teuner, *Hydrocarbon Processing*, 1985 (5) p106.
- 6) G Kurz, S Teuner, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem*, 43 (1990) p171.
- 7) L Mleczko, S Malcus, T Wurzel, *Ind Eng Chem Res*, 36 (1997) p4459.
- 8) L Mleczko, T Wurzel, *Chem Eng J*, 66 (1997) p193.
- 9) A Shamsi, Prepr Pap ACS, 119th, Div Fuel Chem, 45 (2000) p690.

4. 1. 8 三要素組み合わせ改質 (トリ・リフォーミング)

Pennsylvania State University の C. Song 等¹⁾ は発電所燃焼排ガス中の CO₂ を用いた新しい改質法 Tri-Reforming 法を発表している。このプロセスでは煙道ガスからの CO₂ の分離・精製が不要であり、低コストの合成ガス製造法となる可能性が大きい。

このプロセスは天然ガスの酸化的な H₂O+CO₂ 改質法であり、図 4.1-13 に示したような概念で構成される。SR、DR、POX 改質と完全酸化を組み合わせたもので、メタノール合成や Fischer-Tropsch 反応の原料として好適の H₂/CO モル比 (=2) を達成する。

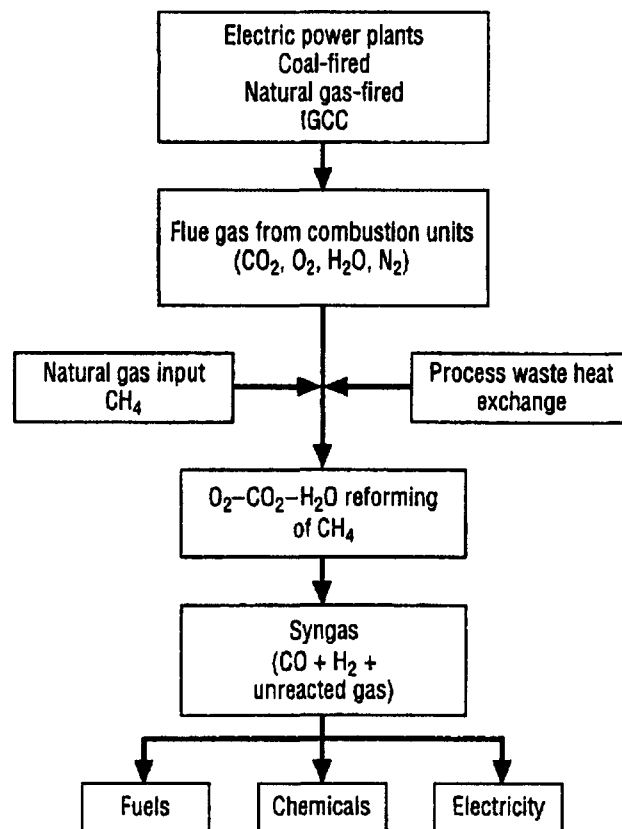


図4. 1-13 Tri-Reforming プロセスの構成

メタンの CO_2 改質で炭素析出の抑制のため、 H_2O 、 O_2 の添加が有効であることを示したが、Tri-Reforming ではまさにこれを行うことを想定している。 CO_2 、 O_2 、 H_2O を含む煙道ガスを用いてメタン改質を行うもので、得られる合成ガスは発電、化学品合成、燃料油の製造に利用可能である。こうしてこのプロセス開発は米 DOE が推進する Vision 21 EnergyPlex の目的とも合致し、DOE の支援を受けている。類似の改質法はすでに乾等²⁾、Choudhary 等³⁾、Ross 等⁴⁾ が提案している。

Song 等の行った実験はまだ予備的なものであり、Haldor-Topsoe R67 触媒を使用、固定床常圧、気相流通系、 850°C 、300min の反応である。反応成績を図 4.1-14 に示した。

採用したガス組成： $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{CH}_4 = 1/1/0.1/1$

この触媒で CO_2 リフォーミングを行った場合の炭素析出量は 21.8wt%であったが、今回の実験では炭素析出は観測されない。但し煙道ガスに含まれる N_2 の影響、 SO_x 、 NO_x の影響など検討すべき課題が多く残っている。

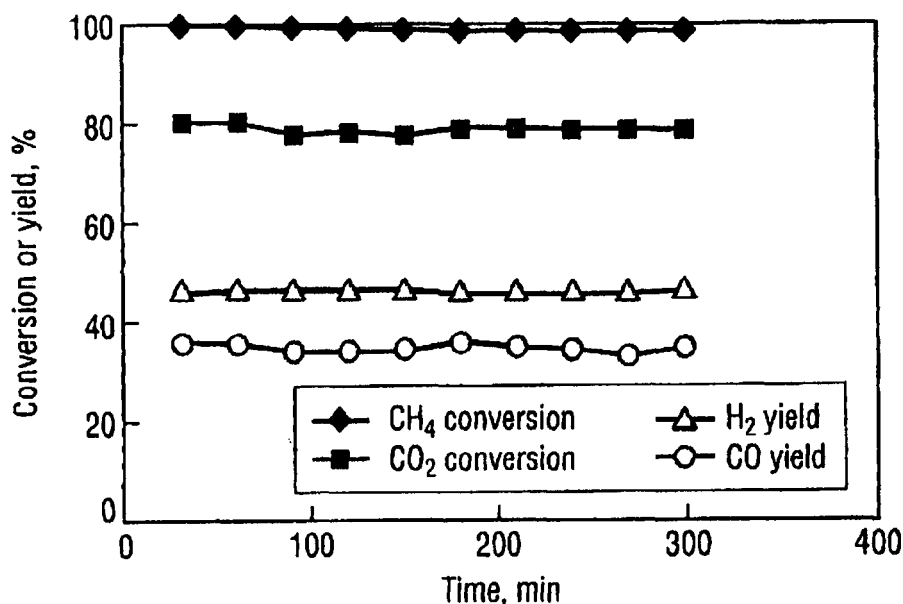


図4. 1-14 Tri-Reforming の反応成績

- 1) C Song, *Chemical Innovation*, 2001 (1) p21 (2001).
- 2) T Inui, K Saigo, Y Fujii, K Fujioka, *Catal Today*, 26 (1995) p295.
- 3) V R Choudhary, A N Rajput, *Ind Eng Chem Res*, 35 (1996) p3934.
- 4) M E S Hegarty, A M O'Connor, J R H Ross, *Catal Today*, 42 (1998) p225.

4. 1. 9 触媒開発¹⁾

前述のように改質反応は基本的には水蒸気改質、CO₂ 改質、部分酸化それぞれ単独またはその組み合わせである。

CO₂ 改質反応は (1) 式で示される。

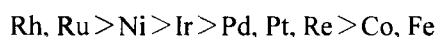


この反応は次の水蒸気改質 (2) とシフト反応の逆反応 (3) の 2 式で表される。



この CO₂ 改質は水蒸気の代わりに CO₂ を供給する改質反応であるが、実際には水蒸気を加えないと炭素の析出が激しく、触媒はすぐに活性低下する。このため水蒸気も供給して水蒸気改質との並列反応となっている。工業的には水蒸気改質に余剰 CO₂ を加え収率の向上を目的としたり、水蒸気改質における合成ガスの H₂/CO 比を最適化する目的で CO₂ が加えられている。

さて、これら 3 つの反応のうち最も重要な反応は水蒸気改質である。この反応に対しては、周期律表Ⅷ族遷移金属はいずれも活性を有しており、次のような序列である。



若干の例外を除いて Ni を活性物質として、耐熱性のアルミナに 10～25%担持したものが用いられている。Fe は容易に酸化され、Co は通常の反応組成では不安定である。貴金属は高価過ぎ商業的には使えない。さらに炭素析出防止のために MgO、CaO、K₂Oなどを添加する。改質触媒の活性劣化の原因は、触媒の被毒、Ni のシントリング、触媒上への炭素の析出であるが、最も重要な因子が炭素の析出である。このためには平衡論的に可能な限り炭素が析出しない範囲を定める必要がある。また、触媒の面から、前述のようなアルカリ金属を添加し、触媒担体の酸点を中和すると共に、活性な Ni 表面をある程度被毒させることが行われている。

水蒸気改質触媒で東洋エンジニアリングは最近、実用的な Ni 系の高活性の ISOP 触媒²⁾を開発した。この触媒の開発に対し東洋エンジニアリングは 2000 年度の触媒学会賞を受賞した。既存の Ni 系触媒は主としてアルカリ成分を含む Ni/Al₂O₃あるいは Ni/MgO であり、特に担体のシントリングが高温 (500～800℃) 下で起こり、細孔構造が互いに似たものとなる。これに対し IPSO 触媒はメソ (ミクロ) 細孔とマクロ細孔を併せ持つバイモダル細孔構造で、Ni の分散を犠牲にすることなく触媒有効係数を増大させ、高活性を発現させた。この触媒は炭素析出性も非常に少ないことが実証されている。これは、炭素析出反応が触媒表面での水蒸気改質反応との競争反応であるため、高分散 Ni が寄与している活性の高いこの触媒表面では炭素前駆体濃度が低く、耐炭素析出性が高いと考えられている。

Rh や Ru のような貴金属系の多くの触媒開発が行われている。最近、公開された千代田化工出願の特許文献³⁾から紹介する。本特許では貴金属の担持量が少なく、使用に際し炭素析出量が少なく、かつ粉化しない Rh/MgO 系の改質触媒の製造方法を提案している。実施例によると焼成した MgO ペレットを酢酸 Rh 水溶液に浸漬し、pH 調整後、焼成し触媒を得る。この触媒の Rh 担持量は金属として MgO に対し 3.75%、表面積 1.2m²/g、酸強度 3.3 以上の酸点からなり、その含量は 0.01mmol/g である。2.0MPa、820℃、SV4000/h の反応条件でメタンの水蒸気改質を実施したところ 200 時間にわたって平衡転換率と同じ合成ガスを得ている。

CO₂ 改質の触媒に関しては触媒金属の活性傾向は次のようになり、貴金属が高い活性を有している。



しかし、酸性ガスの影響により活性は低くなり、CO₂ の活性に対する影響は貴金属の場合よりも Ni の場合の方が小さく、このため貴金属の Ni に対する優越性はあまり大きくないことになり、実際には高価な貴金属触媒よりも水蒸気改質と同様に Ni 系触媒が使用される可能性が高い。

Ni 系触媒による CO₂ 改質の場合、水蒸気を加えても炭素の析出は水蒸気改質より多く、活性低下が大きい。このため Topsoe は原料ガス中に微量の硫黄を加えて触媒活性を若干犠牲にして炭素の生成を抑制して触媒寿命を維持する技術を開発している。CO₂ 改質触媒としてはその他に Ni/MgO 系も研究されている。

CO₂ 改質による合成ガスの製造反応も吸熱反応であり、炭素析出の少ない触媒開発とともに水蒸気改質よりも大きいこの熱量をいかに供給するかが問題となる。

メタンの改質触媒の開発状況を見るため、昨年度日本公開特許に現れた 13 件の同触媒製造技術特許に関し、その活性成分と担体並びにその特徴を表 4.1-8 に一覧する。この表から技術開発は反応活性の促進ではなく、もっぱら炭素析出抑制効果を目的としていることが伺える。採用されている活性金属として Ru、Rh などの貴金属が多用されている。この中であって、とりわけ石油資源開発・藤元先生の Ni 系触媒特許は注目される。この特許は共沈法で調整した NiMg 固溶体を高温で水素還元した触媒で、通常の Ni/MgO-Al₂O₃ 触媒が水の過剰な条件下では安定した活性を示すものの、量論比では反応器の炭素による閉塞のために反応が進行しなくなるに対し、この固溶体触媒 Ni_{0.03}Mg_{0.97}O は量論比で長時間にわたり活性低下せず、高い転化率を示す。

表 4. 1 - 8 昨年 (2000 年) に公開された改質触媒特許リスト

公開特許番号	出願人	活性金属	担体	特徴
2000-000469	石油資源開発、藤元	Ni-Mg-Ca-La-O		化学当量で反応させても炭素析出がない
-001303	出光興産	Ru/ZrO ₂ Ru-Zr/MeO		炭素析出が少ない
-007301	日本碍子	Ru, Zn, Pt	Al ₂ O ₃	ハニカム構造体で伝熱性向上
-007302	日本碍子	Ru, Cu, Zn, Pt	Al ₂ O ₃	ハニカム構造体で伝熱性向上
-044203	千代田化工	Rh, Ru/MgO		活性金属少で炭素析出少ない
-061307	コスモ総研	Ru, Mg/Al ₂ O ₃		耐イオウ性、耐炭素析出性
-084410	出光興産	Ru/ZrO ₂		ATR用触媒、炭素析出少
-103604	千代田化工	Rh, Ru/MgO		活性金属少で炭素析出少ない
-107601	東芝	PtPdRu/Li-Zr-O		CO ₂ 改質
-126595	三菱重工	NiO/Al ₂ O ₃		金属ハニカムに担持させ伝熱性向上
-178005	PEC、コスモ石油	NiRhMgLa/Al ₂ O ₃		CO ₂ を改質しCOを得る
-185907	Topsoe	Ni/Al ₂ O ₄		耐イオウ性、焼結性少ない か焼方法の改良
-246102	トヨタ	PtPdRhRu/CeO ₂		Clイオン、NO ₃ イオンを含まない多孔質担体で高性能化

- 1) NEDO 平成 11 年度調査報告書 環境調和型触媒技術の研究開発調査
NEDO-IT-9904
- 2) 沼田 徹 ペテロテック 23, (8)、670 (2000)
- 3) 特開 2000-044203 (平成 12 年 2 月 15 日)
特開 2000-103604 (平成 12 年 4 月 11 日)

4. 2 天然ガス改質触媒の開発

4. 2. 1 開発計画

二酸化炭素を含む天然ガスを高効率で合成ガスに転化する技術は、本プロジェクトにおける重要な技術課題の一つである。メタンの水蒸気改質及び二酸化炭素による改質反応はいずれも吸熱反応であり、一般には大きな外熱を与えて反応部を高温に維持する必要がある。

生成する合成ガスには、メタン及び二酸化炭素が少なく、メタノール合成に適した水素一酸化炭素比であることが求められる。生成ガスとして 900℃、20 気圧における一つの平衡組成である表 4.2-1 の組成を考える。この生成ガスを二酸化炭素含有の天然ガスから合成する。

ここで外熱を与えず断熱下で反応するものと仮定し、一般的な水蒸気改質を用いた場合について図 4.2-1 に示した。導入ガスは メタン：二酸化炭素：水蒸気=3：1：2 である。この場合、導入ガスの温度は 3500℃程度の高温にする必要があることになり、外熱する場合はこの熱量が要求されることになる。

次に、本プロジェクトの開発プロセスでは前段の水電解工程において純酸素が発生するため、酸素を活用して同様に改質ガスを得る場合について図 4.2-2 に示した。水ではなく酸素を用いるため、導入ガス組成はメタン：二酸化炭素：酸素=9：1：3.8 としてある。また生成ガス組成もやや異なっているものの、この場合、発熱反応が中心となるため導入ガスの温度は 750℃で良いことになる。

このように酸素を用いて改質することで、外熱なしでも非常にマイルドな温度条件で合成ガスが得られる可能性がある。したがって本技術開発では酸素を活用した改質技術について検討を行う。

酸素による改質プロセスとして、メタンの一部を燃焼することで改質熱を補う燃焼－改質プロセス（図 4.2-3）及びメタンを部分燃焼により合成ガスにすることで改質熱を不要とする部分燃焼プロセス（図 4.2-4）の 2 つを考えた。

燃焼－改質プロセスでは、二酸化炭素含有メタンの一部を燃焼してより高温とし、次段の改質部で合成ガスに転化する。次にまた酸素により燃焼熱を得て、次段で改質する。このように燃焼と改質を数段繰り返すことで、燃焼による発熱及び改質による吸熱で生じる温度変化を抑制するものである。

部分燃焼プロセスは、発熱反応であるため自熱式で進行可能である。但し、酸素を一度に系内に導入すると局部的に高熱になることが考えられる点や、原料中に含む二酸化炭素を改質する性能も備えておく必要がある点など、課題は多い。

表 4. 2 - 1 生成ガス組成

ガス	組成(%)
CO	28
H ₂	57
CH ₄	6
CO ₂	3
H ₂ O	6

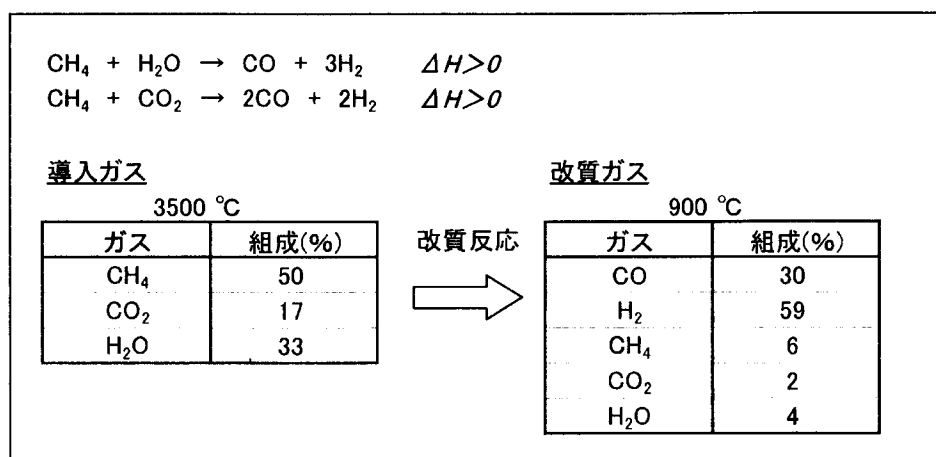


図 4. 2 - 1 水蒸気改質プロセス

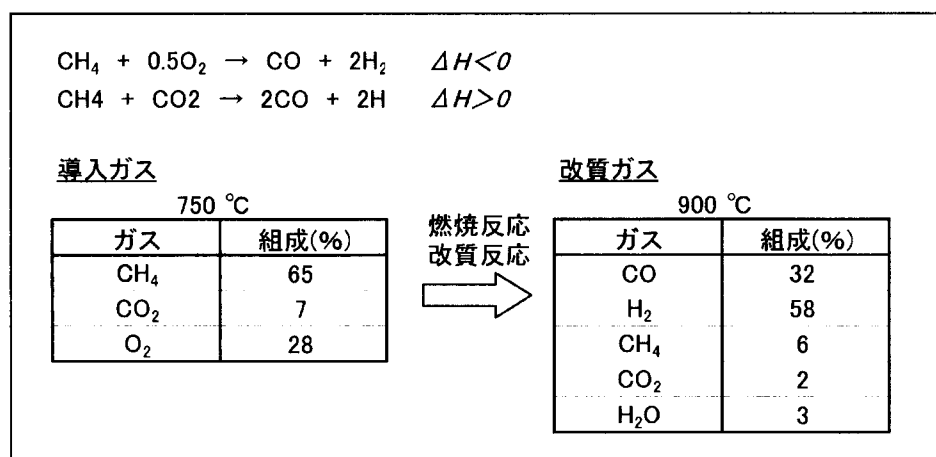


図 4. 2 - 2 酸素による改質プロセス

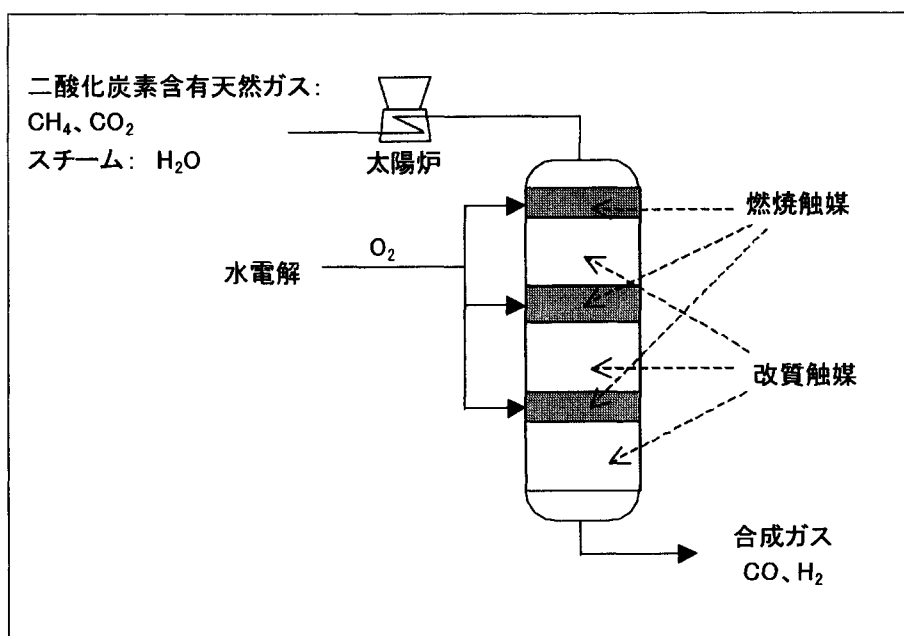


図 4. 2-3 燃焼—改質プロセス

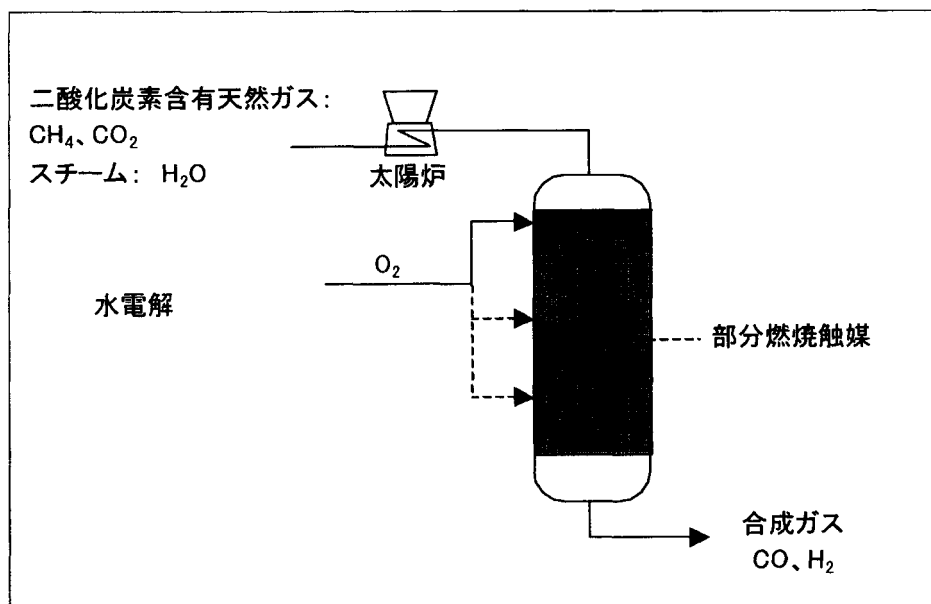


図 4. 2-4 部分燃焼プロセス

本年は上記のプロセスのうち燃焼-改質プロセスの方に主眼を置き、触媒開発を進めた。ここではメタン燃焼触媒及び改質触媒の2種の開発が必要である。それぞれの課題を以下に示す。

- ・改質触媒

- ・耐熱性：700℃～1000℃の高温で安定した性能を発揮すること。
- ・高活性：水蒸気及び二酸化炭素による改質の双方に高活性であること。
- ・耐久性：炭素析出による活性劣化が小さいこと。

- ・燃焼触媒

- ・耐熱性：1000℃以上の高温で安定した性能を発揮すること。
- ・高活性：スリップ酸素が生じないこと。

改質触媒の開発では、初めにニッケル／アルミナ等の一般的な担持触媒について性能評価を行う（図 4.2-5）。次に、最近研究が行われてきた固溶体触媒やペロブスカイト型酸化物など、担持触媒以外の触媒についても調製及び性能評価を行う。さらに、金属間化合物などのこれまであまり研究されていない触媒についても性能評価を試みる予定である。本年はまず担持触媒の調製、分析及び活性試験を行った為、結果を 4.2.2 項で報告する。

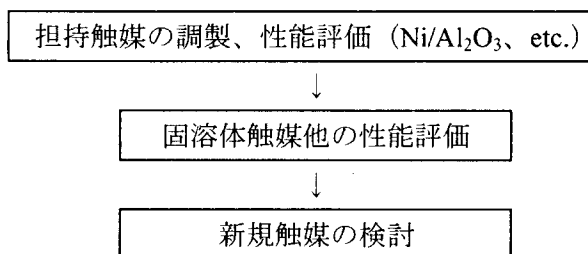


図 4. 2 - 5 改質触媒の開発

酸化触媒の開発では、耐熱性が非常に優れているヘキサアルミネート系触媒に焦点をあて、近年注目されてきたマンガン-ヘキサアルミネート触媒の調製、性能評価を行う（図 4.2-6）。さらにマンガン以外の活性成分についても検討し、調製、性能評価を進めていく予定である。本年はマンガン-ヘキサアルミネート触媒の調製及び分析を行った為、結果を 4.2.3 項で報告する。

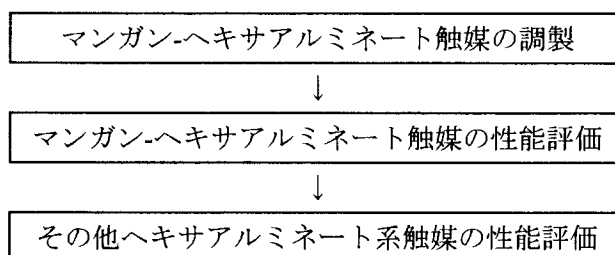


図 4. 2 - 6 燃焼触媒の開発

4. 2. 2 改質触媒の開発

4.1 項で記載した通り、水蒸気改質を中心として様々な改質触媒の開発がこれまでになされてきた。但し、本プロジェクトでは、改質前の原料ガスに二酸化炭素を含んでいる。したがってメタン、二酸化炭素、水蒸気の混合物を効率よく合成ガスに変換する為の触媒開発が必須である。また改質部を外熱しない場合、改質反応では大きな温度降下が生じることから導入ガスは高温となることが考えられる。このことから耐熱性に優れ、900℃以上の高温で安定した性能を保持することも重要である。

水蒸気改質については、工業用触媒はほとんどニッケル／アルミナ系である。但し、ニッケル系は触媒表面での炭素析出による活性低下が避けられないため、過剰の水蒸気を使用して炭素析出を抑制する場合が多い。これはエネルギー効率の低下につながるため好ましくない。また炭素析出は一般に卑金属より貴金属の方が少なく、ニッケルではなくルテニウム等を活性金属として使用の方が触媒劣化を抑制できるといわれている。

担体についてはアルミナが一般的であるが、高表面積のものと低表面積のものに分けられる。高表面積のものは結晶学的に γ -アルミナ（または η -アルミナ）と呼ばれる構造であり、低表面積のものは α -アルミナと呼ばれる構造をしている。いずれも触媒担体として一般に使用される。

以上の点を考慮し、本技術開発では水蒸気改質用のニッケル／アルミナ系工業用触媒（ α -アルミナのものを使用）を基準触媒におき、また別途ニッケル／アルミナ及びルテニウム／アルミナ触媒（ γ -アルミナを使用）を調製して性能比較を試みた。性能比較では水蒸気改質及び二酸化炭素による改質をそれぞれ行い、担体としての γ -アルミナと α -アルミナ、活性金属としてのニッケルとルテニウムについて比較検討した。

（1）触媒調製

ニッケル／ γ -アルミナ及びルテニウム／ γ -アルミナ触媒は含浸法により調製した。金属の担持量は担体に対して15wt%とした。金属塩としてニッケル硝酸塩及びルテニウム塩化物を使用した。またアルミナには市販の活性アルミナ（ γ - Al_2O_3 : SiO_2 3.6%、 Fe_2O_3 0.09%含有）を使用した。以下に調製手順を示す。

調製手順

ニッケル（またはルテニウム）の金属塩に水を加えて攪拌し、水溶液とした。アルミナを加え、攪拌しながら80℃に加熱して水を蒸発した。残留固体を110℃で24h乾燥した後、空気下で500℃、2h焼成した。（反応前に水素による還元を行った。）

反応試験で使用した工業用触媒（ $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）及び調製した触媒（ $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）のXRDチャートを図4.2-7～図4.2-9に示す。

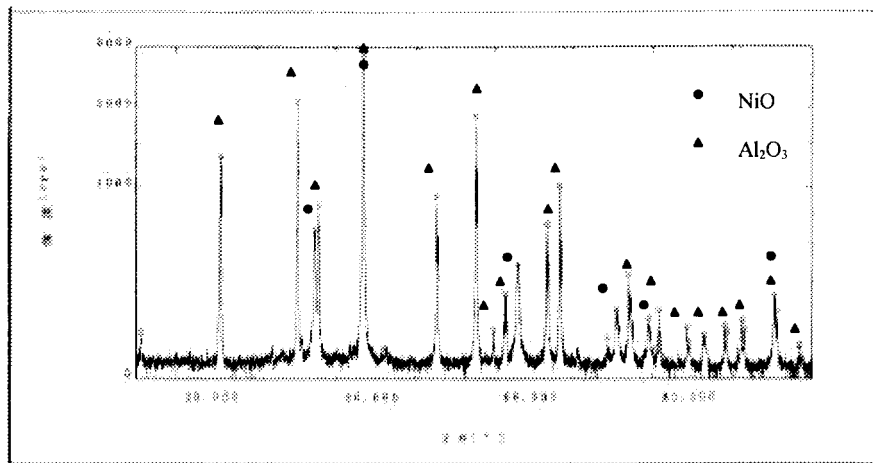


図4. 2-7 XRD チャート (工業用触媒)

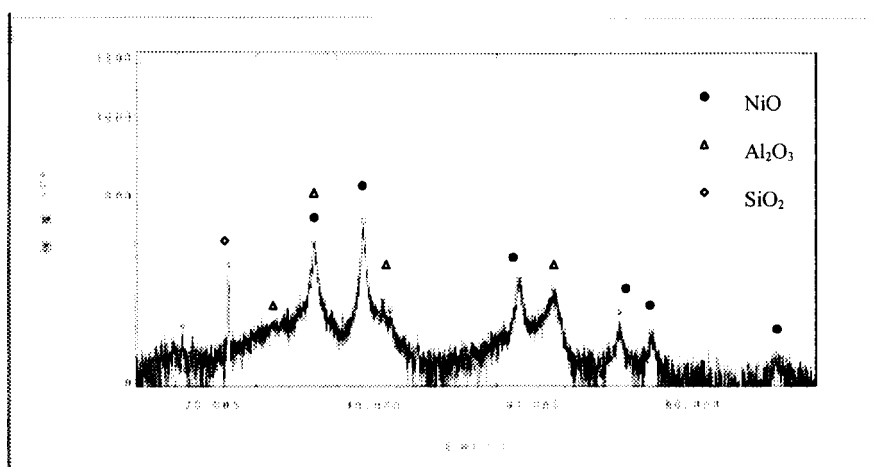


図4. 2-8 XRD チャート (Ni/ γ -Al₂O₃)

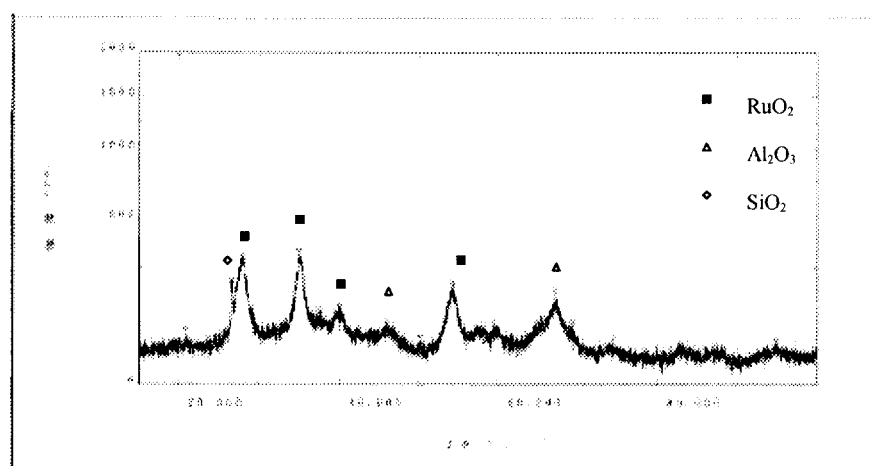


図4. 2-9 XRD チャート (Ru/ γ -Al₂O₃)

工業用触媒は α -アルミナを担体とするニッケル触媒で、担持量は 18wt%である。 α -アルミナに帰属される結晶性の高いシャープなピークが見られる。調製した触媒は γ -アルミナを担体としているが、 γ -アルミナは α -アルミナに比べてもともと結晶性が低いため、チャートでは γ -アルミナのピークがブロードに表れている。担持前の γ -アルミナの XRD チャートとも一致しており、担持操作によるアルミナの変成もなく、目的通りの担持触媒が得られた。また還元処理前であるため、活性金属であるニッケル及びルテニウムはいずれも酸化物としてのピークが確認できる。

次に、触媒の表面積及び細孔分布の知見を得るため、窒素ガス吸着量測定を行った。

測定条件

使用装置 : 日本ベル(株)製 BELSORP28

前処理条件 : 250°C、4h

吸着ガス : 窒素

測定温度 : 77K

得られた吸着等温線を図 4.2-10～図 4.2-12 にそれぞれ示す。 α -アルミナを担体とした工業用触媒がヒステリシスのないⅡ型の吸着等温線を示したのに対し、 γ -アルミナの担持触媒はヒステリシスを持つⅣ型の吸着等温線を示した。これは使用した γ -アルミナがメソポアの細孔を多くもつためと考えられる。

さらに Dollimore & Heal 法により細孔分布曲線を求めたものを図 4.2-13～4.2-15 に示す。工業用触媒ではピークが見られないが、 γ -アルミナの担持触媒 2 種では細孔径 5nm にピークが存在し、2～20nm 径のメソポアを数多く持つ構造が確認できる。

測定結果データを表 4.2-2 にまとめた。 γ -アルミナの表面積は 100m²/g 以上と α アルミナの 2.5m²/g に比べ大きい、金属の担持後はやや減少している。

表 4. 2-2 表面積・細孔データ

触媒	単分子容量 (ml/g)	比表面積 (m ² /g)	細孔体積 (cm ³ /g)	細孔径ピーク (nm)
工業用 Ni/ α -Al ₂ O ₃	0.6	2.5	—	—
γ -Al ₂ O ₃	35.4	153.9	397.0	5.0
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	27.3	118.6	285.0	6.2
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	30.3	131.8	283.0	6.2

※単分子容量、比表面積はBET-法により算出。細孔体積、細孔径ピークは

2Dollimore & Heal-法により算出。

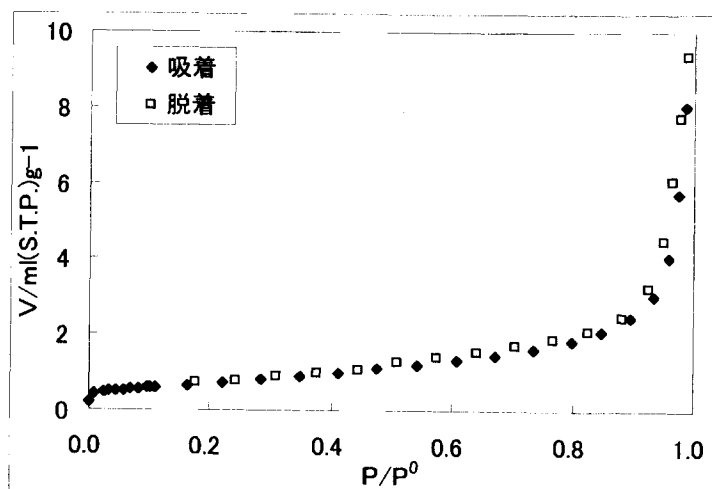


图 4. 2 - 1 0 吸着等温线 (工业用触媒)

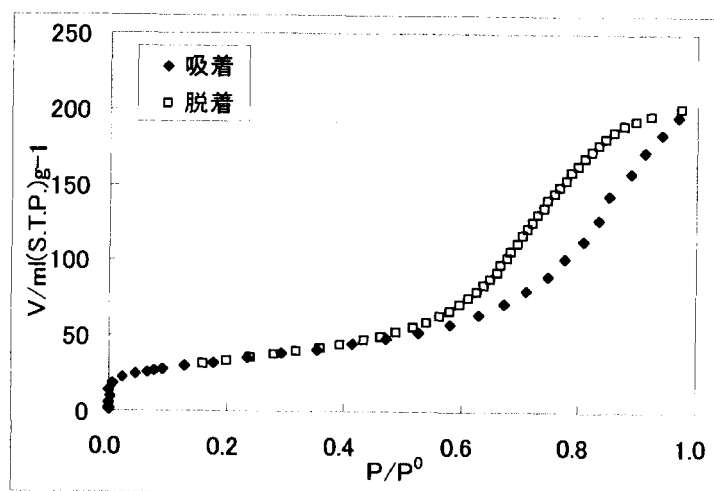


图 4. 2 - 1 1 吸着等温线 (Ni/γ-Al₂O₃)

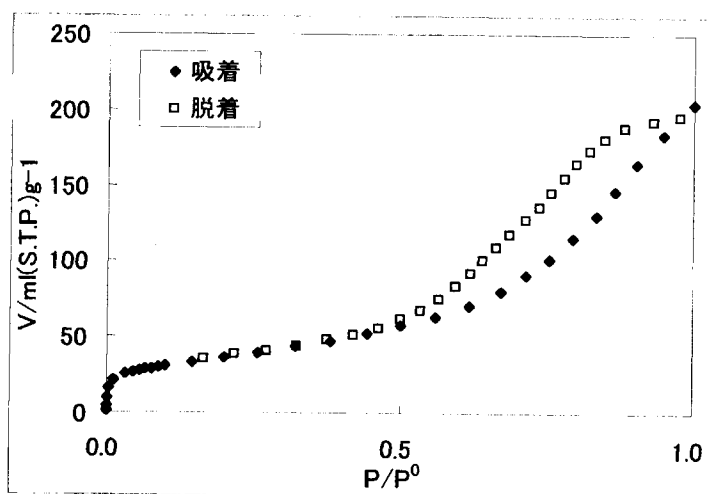


图 4. 2 - 1 2 吸着等温线 (Ru/γ-Al₂O₃)

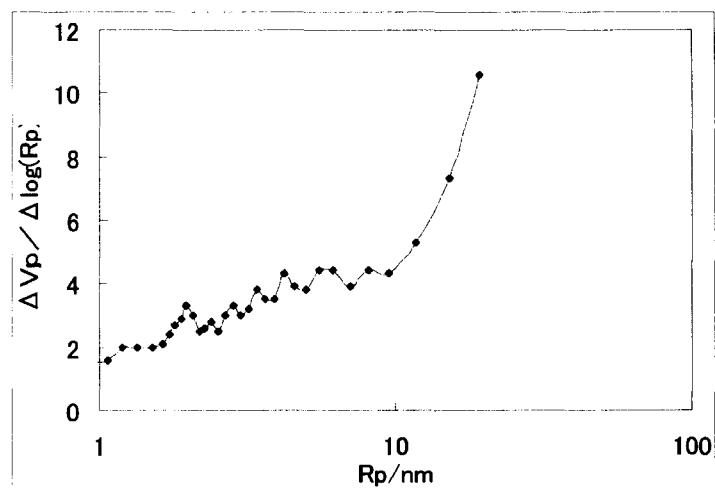


図4. 2-1.3 細孔径分布 (工業用触媒)

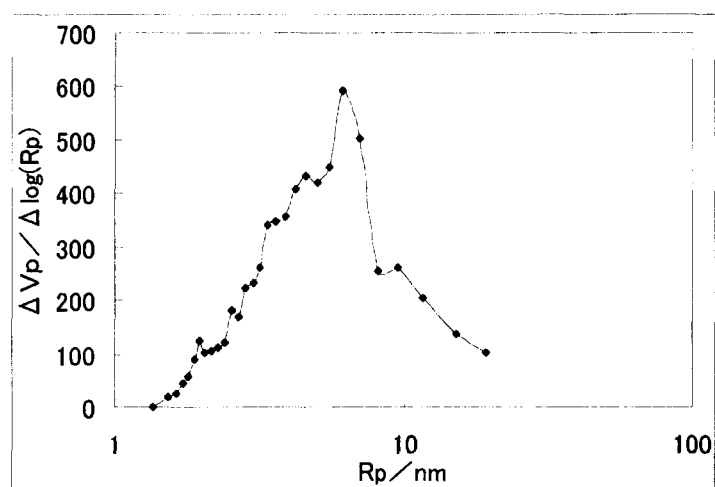


図4. 2-1.4 細孔径分布 (Ni/γ-Al₂O₃)

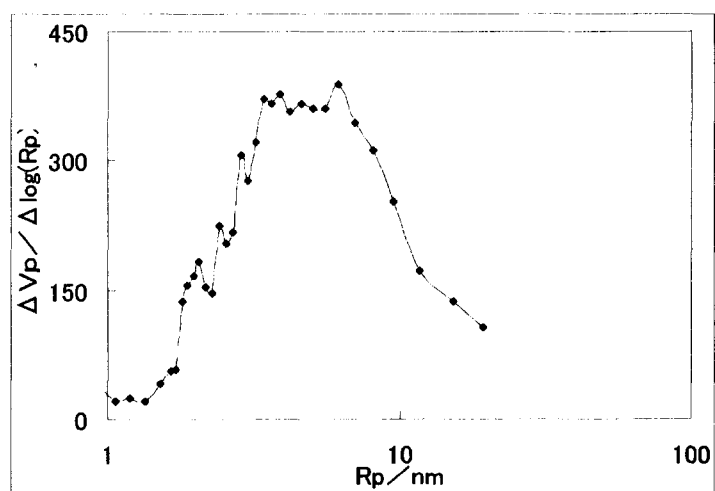


図4. 2-1.5 細孔径分布 (Ru/γ-Al₂O₃)

(2) 触媒特性試験

本技術開発における現在の課題は、メタン、二酸化炭素及び水蒸気の3成分系混合物を合成ガスに転化する触媒の開発である。しかし、本年は二酸化炭素による改質及び水蒸気改質のそれぞれの反応について知見を得るため、メタンと水蒸気、メタンと二酸化炭素の2ケースに分けて触媒特性試験を実施した。

触媒特性試験では、上述の3触媒について同じ試験条件で使用し、メタン転化率の相違に基づき活性を比較した。また反応時間内での活性劣化についても炭素析出について熱重量分析により調べ、触媒による違いを検討した。(二酸化炭素改質のみ)

試験では固定床流通式の反応器を使用した。以下に装置の概要を示す。

触媒反応試験装置 基本仕様

(株)ラウンドサイエンス製

フローシート	: 図 4.2-16 参照
導入ガス	: 5 系統 CH ₄ 、CO ₂ 、O ₂ 、H ₂ 、N ₂
流量範囲	: 0～1L/min.
水流量範囲	: 0.01～9.99ml/min.
水蒸気量 (常用)	: 200～6000cc/min.
・ 反応部	
使用温度範囲	: 500～1000℃
使用圧力範囲	: 0～0.35MPa
反応管	: 石英製 φ15/10mm
・ ガス分析部	
オートガスクロ	
検出器	: TCD 2 台 (3 系統で分析)
計測周期	: 20 分周期

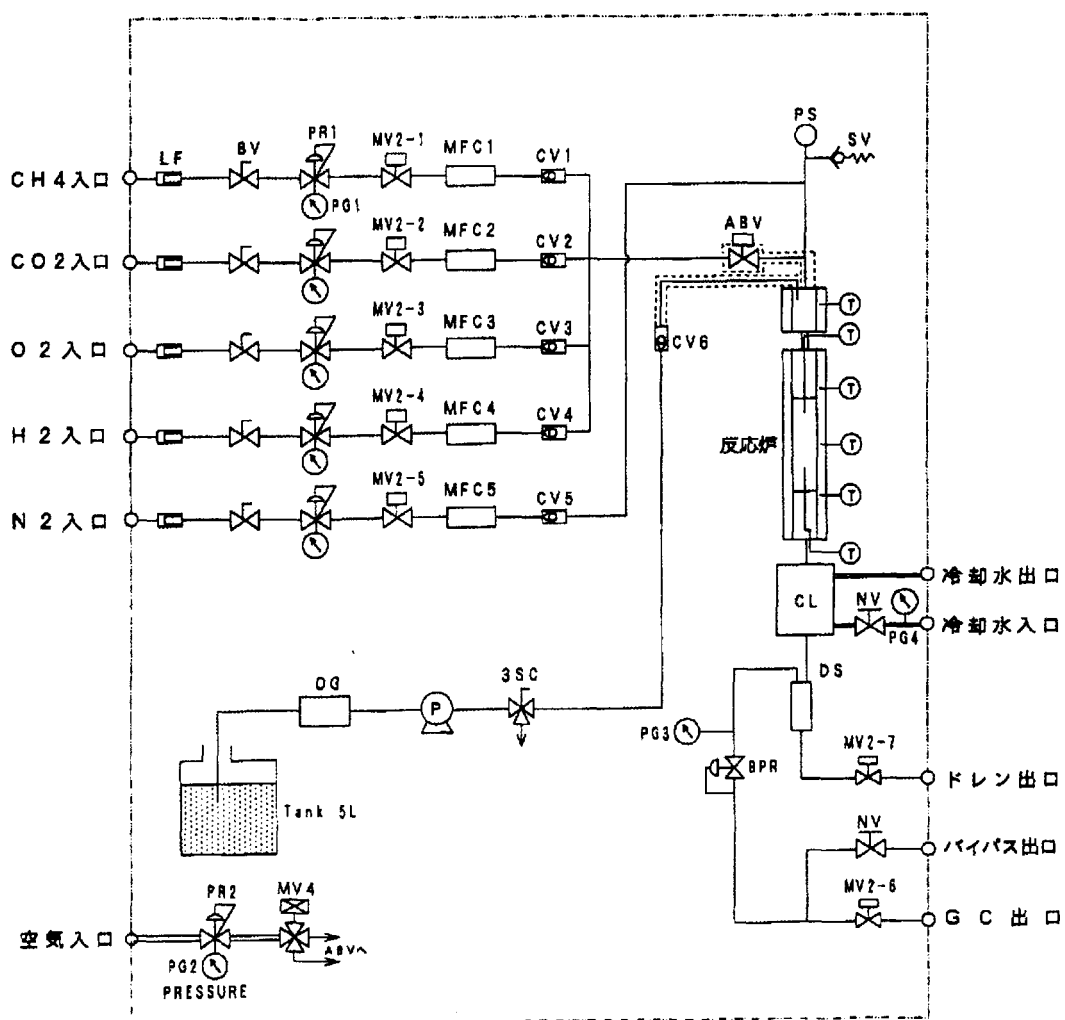


図 4. 2 - 1 6 触媒反応試験装置フローシート

① 水蒸気改質試験

水蒸気改質試験では初めに水素による触媒の還元処理を1時間行った後、 $S/C=2$ の条件下で 900°C 、4時間行った。以下に試験条件を示す。

使用触媒

- a) 工業用 $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- b) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (含浸法で調製)
- c) $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (含浸法で調製)

使用量 : 500mg
粒径 : $375\sim 850\ \mu\text{m}$ (ふるいにて整粒)

前処理条件

ガス供給量 : H_2 0.5NL/min.
 N_2 0.5NL/min.

処理温度 : 500°C

処理時間 : 1h

試験条件

ガス供給量 : CH_4 0.5NL/min.
水蒸気供給量 : H_2O 0.8g/min. ($S/C=2$)
試験圧力 : 常圧
試験温度 : 900°C
試験時間 : 4h

(a) ~ (c) のいずれの触媒における反応試験でも反応管の閉塞等のトラブルは発生せず、安定したデータを得ることができた。各反応試験においてガスクロマトグラフにより分析した生成ガスの推移を図 4.2-17~図 4.2-20 に示す。

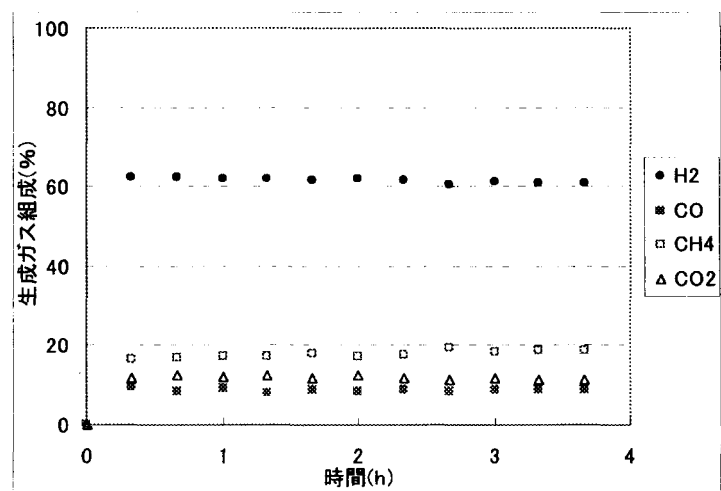


図 4. 2-17 生成ガス組成 ((a) 工業用 Ni/α-Al₂O₃)

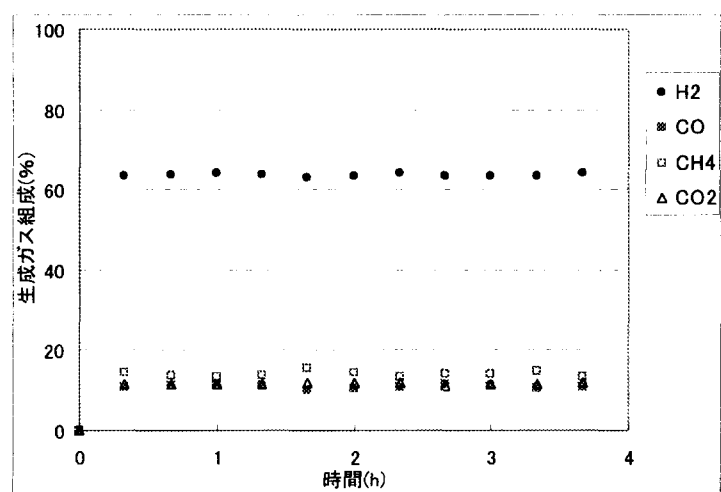


図 4. 2-18 生成ガス組成 ((b) Ni/γ-Al₂O₃)

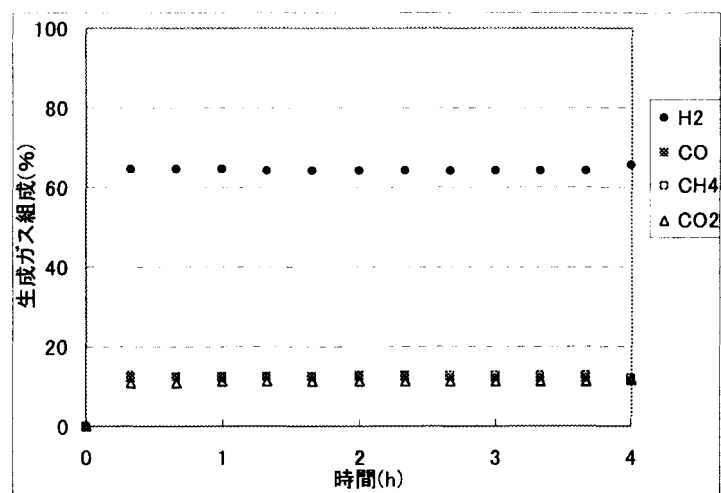


図 4. 2-19 生成ガス組成 ((c) Ru/γ-Al₂O₃)

(a) 工業用触媒及び調製した (b)、(c) 2 触媒とも、反応時間中に大きな生成ガスの変化は見られなかった。

メタン転化率の推移を図 4.2-20 に、また各試験結果を表 4.2-3 に示した。表中に記載した値は 4 時間の反応時間中の平均値である。メタン転化率を見ると、調製した γ -アルミナ系触媒の方が α -アルミナを担体とする工業用触媒より活性が高い。また活性金属としては、ニッケルよりもルテニウムの方がやや高い転化率が得られた。

水素—一酸化炭素比はいずれも 5 以上の高い値となった。メタンと水の反応 (1) ではこの比は 3 となるが、反応後、生成した一酸化炭素が水性ガスシフト反応 (2) により水素及び二酸化炭素に転化しているためと思われる。



S/C=2、常圧における温度と平衡組成の相関を図 4.2-21 に示した。図中のガス組成には水蒸気も含む。900℃での水蒸気を除いた平衡組成は、CH₄ 0%、CO 20%、H₂ 76%、CO₂ 4%である。試験結果では最も転化率の高いルテニウム触媒でもメタンが 12.4%残っており、平衡には全く達していない。平衡に到達するには試験条件における空間速度を下げる必要があるが、触媒活性を比較するには平衡に達していない今回の条件で良いと言える。

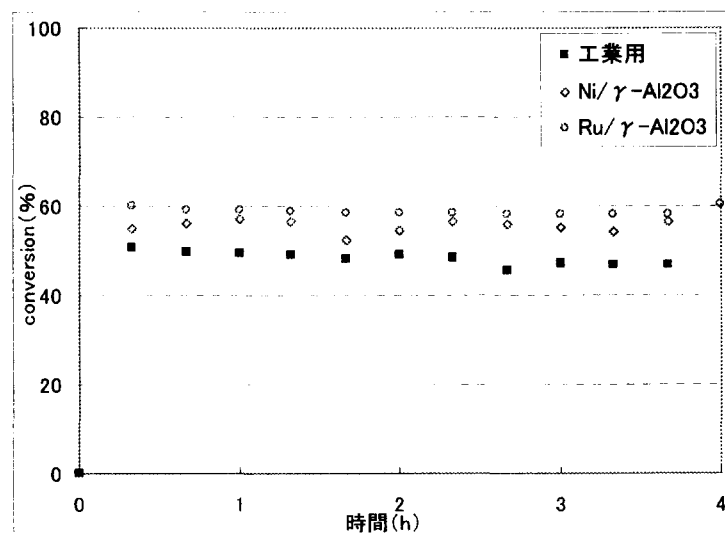


図4. 2-20 メタン転化率の推移

表4. 2-3 水蒸気改質試験結果

触媒	CH ₄ conv.	H ₂ /CO	生成ガス組成(%)			
			CH ₄	CO	H ₂	CO ₂
工業用	48.2	7.0	17.8	8.8	61.6	11.9
Ni/γ-Al ₂ O ₃	55.4	5.8	14.0	10.9	63.5	11.6
Ru/γ-Al ₂ O ₃	58.7	5.3	12.4	12.1	64.2	11.3

※値は反応試験後20min.~4hの平均値

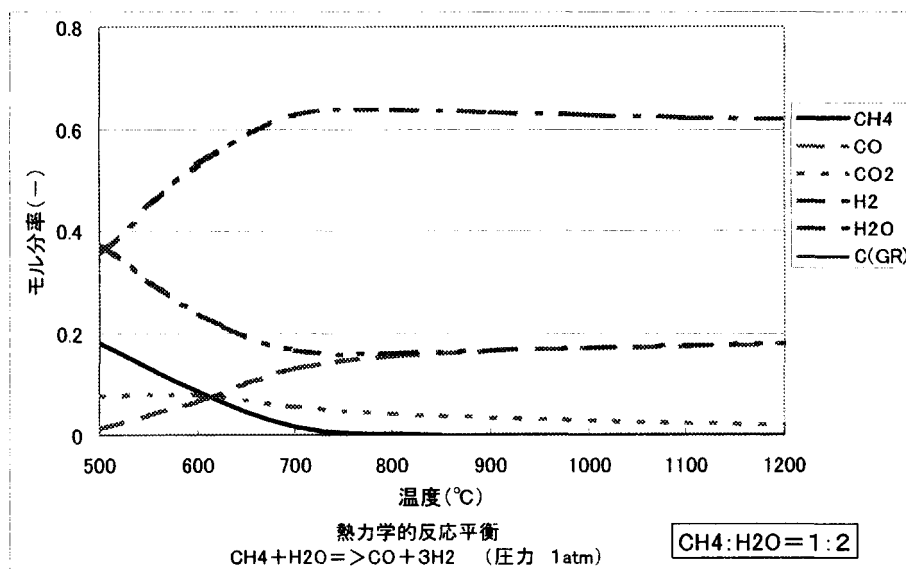


図4. 2-21 平衡組成

② 二酸化炭素改質試験

水蒸気改質試験と同様、初めに水素による触媒の還元処理を1時間行った。反応試験は $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ の条件下で 900°C 、4時間行った。以下に試験条件を示す。

使用触媒

- a) 工業用 $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- b) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (含浸法で調製)
- c) $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (含浸法で調製)

使用量 : 500mg

粒径 : $375\sim 850\ \mu\text{m}$ (ふるいにて整粒)

前処理条件

ガス供給量 : H_2 0.5NL/min.

N_2 0.5NL/min.

処理温度 : 500°C

処理時間 : 1h

試験条件

ガス供給量 : CH_4 0.5NL/min.

CO_2 0.5NL/min.

試験圧力 : 常圧

試験温度 : 900°C

試験時間 : 4h

(a) 工業用触媒及び (c) ルテニウム触媒では安定したデータが得られたが、(b) ニッケル触媒では反応試験開始後 30 分より触媒層上流の圧力が上昇し、供給ガス流量が制御できなくなり、データの取得ができなかった。(a) 及び (c) 触媒の反応試験においてガスクロマトグラフにより分析した生成ガスの推移を図 4.2-22、図 4.2-23 にそれぞれ示す。

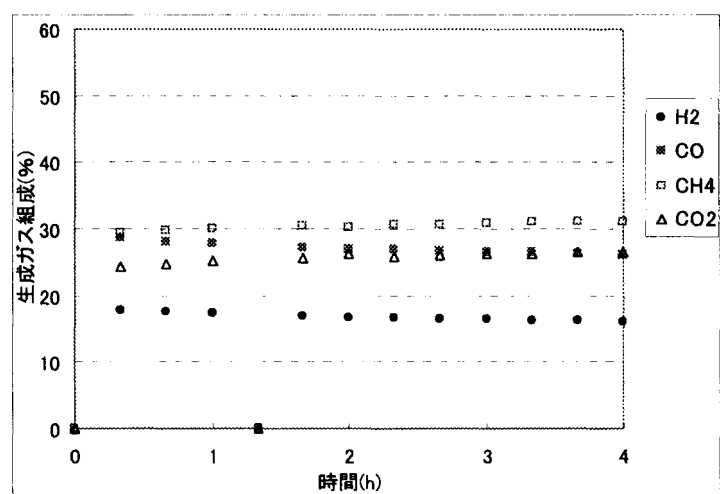


図 4. 2-2.2 生成ガス組成 ((a) 工業用 Ni/α-Al₂O₃)

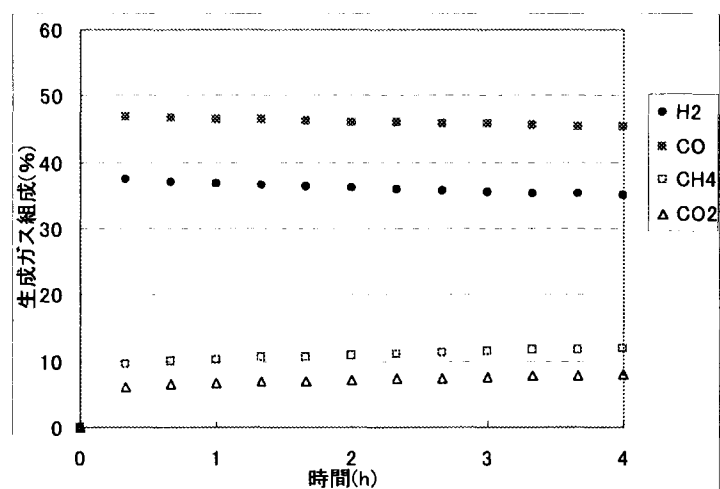


図 4. 2-2.3 生成ガス組成 ((c) Ru/γ-Al₂O₃)

(a) 及び (c) の触媒については、反応時間中に大きな生成ガス組成の変化はなかった。

メタン及び二酸化炭素の転化率の推移を図 4.2-24 に示す。両触媒とも反応開始時に比べ 4 時間で 3～5% の転化率低下が見られている。また (b) ニッケル触媒では閉塞が生じたことから、メタン－二酸化炭素比=1 の本試験条件は炭素析出による活性低下の激しい条件であることがわかる。特に (b) の触媒では、試験後に反応部分を見ると触媒層からその上部にかけてコーク塊が生成しており、閉塞の原因となっていたことを確認した。

試験後の各触媒について熱重量分析 (TG-DTA) を行った。結果を図 4.2-25 (TG) 及び図 4.2-26 (DTA) に示す。閉塞した (b) の触媒では 450～700℃ にかけて 50% 程度の重量減少と熱量発生が見られており、多量の炭素析出が確認できる。また (a) 及び (c) の触媒を見ると、(a) 触媒では 500～650℃ 付近に重量減少及び熱量発生のピークがあるのに対し、(c) 触媒ではほぼ変化が見られない。以上の結果より、ニッケルと比較すると、ルテニウムでは炭素析出を極めて抑制できることが明らかとなった。また (a) と (b) の触媒を比較すると担体では γ アルミナより α アルミナの方が炭素析出は小さいと考えられる。

二酸化炭素による改質試験の結果を表 4.2-4 にまとめた。(c) のルテニウム触媒では工業用触媒の 2 倍以上の活性が得られた。また水素－一酸化炭素比はいずれも 1 以下の低い値となった。メタンと二酸化炭素の反応 (3) ではこの比は 1 となるが、ここでは逆シフト反応 (4) により、生成した水素が一酸化炭素と水に転化するためと考えられる。



表 4. 2-4 二酸化炭素改質試験結果

触媒	CH ₄ conv.	CO ₂ conv.	H ₂ /CO	生成ガス組成(%)			
				CH ₄	CO	H ₂	CO ₂
工業用	27.0	38.4	0.6	30.5	27.1	16.7	25.7
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	66.4	77.9	0.8	10.9	46.0	36.0	7.1

※値は反応試験後20min.～4hの平均値

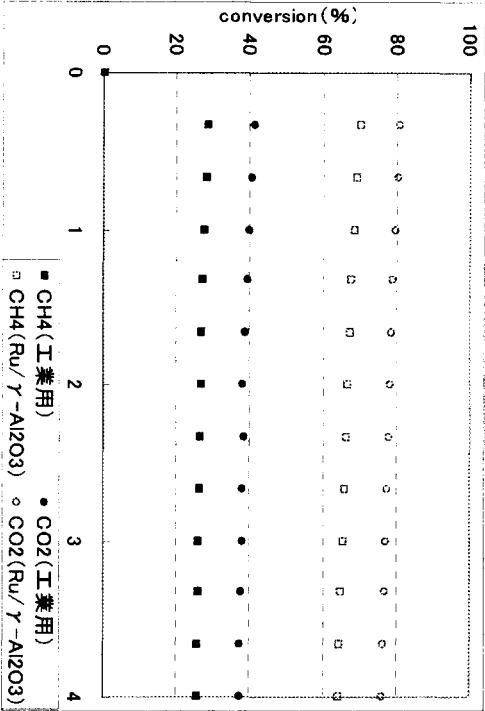


図 4. 2-2.4 メタン・二酸化炭素転化率の推移

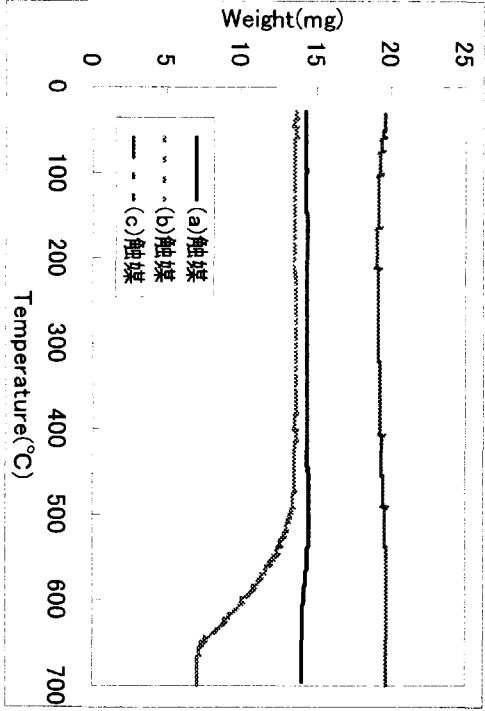


図 4. 2-2.5 TG 測定結果

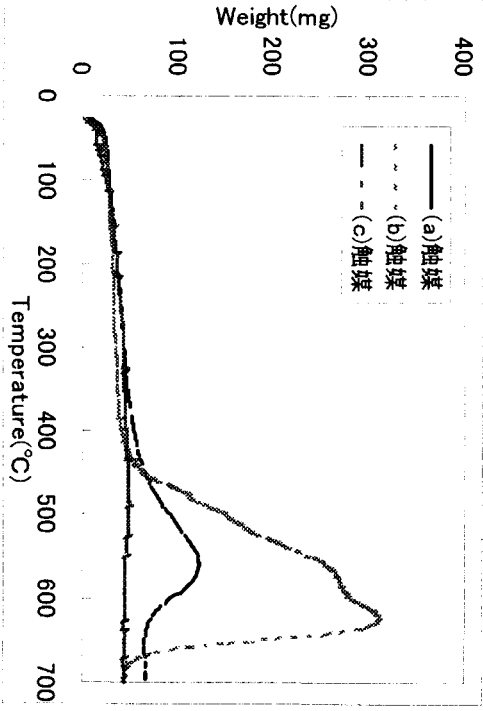


図 4. 2-2.6 DTA 測定結果

(3) 今後の計画

今年度は一般的なニッケル及びルテニウムのアルミナ担持触媒を調製し、水蒸気改質及び二酸化炭素改質についてニッケル系工業用触媒との性能比較を試みた。今後は、まずメタン、二酸化炭素、水の3成分系の改質で試験を行い、触媒評価を行う予定である。

触媒としては上記以外の担持触媒や固溶体、ペロブスカイト型酸化物などについても調製及び活性試験を行い、より活性及び耐久性の高い触媒を探索する。

また今年度は燃焼-改質という2段階のフローを前提に開発を進めてきたが、今後は部分燃焼式についても考慮する必要がある為、酸素を含む系の改質反応についても検討を進める。

4. 2. 3 酸化触媒

(1) はじめに

本システムにおける酸化触媒（燃焼触媒）の役割はメタン改質反応に必要な反応熱を一部のメタンの酸素燃焼による発熱で供給するものである。本研究では 1200℃程度でメタンの安定な燃焼が可能、かつ量論量以下の酸素でメタンの燃焼に高活性を示すような酸化触媒の開発を目的にしている。本年度の研究では、メタンを完全酸化させて効果的に CO₂ と H₂O にする酸化触媒の探索及び調製を行なった。

一般に酸化触媒は担体と反応活性成分の 2 つの要素から構成される。この 2 つの選択が触媒燃焼にとり極めて重要である。担体の役割は、その上に担持させる活性な金属または酸化物（反応活性成分）の表面積の増大、シンタリングによる活性表面積の減少防止、及び触媒活性の増大の 3 つがある。

担体の材質にはアルミナ (Al₂O₃) が耐熱衝撃性、耐高温性に優れ、かつ安価なため広く用いられている。しかしながら、アルミナ担体は 1000℃以上になると粒成長が進行し、さらに 1100℃付近の $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移により極度の粒成長をおこす。従って表面積が減少するため、担体に分散された活性成分元素の凝集を招き、活性が低下してしまう。一方、町田らは 1200℃以上の高温域におけるガスタービン用触媒の開発で BaO-Al₂O₃、SrO-Al₂O₃、CaO-Al₂O₃ における 1:6 の組成比をもつ複合酸化物（ヘキサアルミネート）が非常に焼結しにくい多孔質セラミックスが得られることを見出した^{1, 2)}。これらは、マグネトプラムバイト構造もしくは β -アルミナとマグネトプラムバイト構造をとるとされている。ヘキサアルミネートの中でも、Ba ヘキサアルミネート (BaO · 6Al₂O₃) が最も高い比表面積を示した。さらに、荒井らは比表面積が調製法によっても大きく依存することを明らかにした。すなわち、アルコキッド法によって得た BaO · 6Al₂O₃ は、粉末混合法により得た BaO · 6Al₂O₃ より表面積が 2~3 倍改善されると報告している²⁾。

次に担体に導入する活性成分であるが、従来は Pt、Pd をはじめとする貴金属触媒が多く用いられてきた。しかしながら、これら貴金属の多くは高温の酸化雰囲気において揮発性酸化物を生じるために活性劣化が著しい。高温用触媒として耐熱性に優れた金属酸化物触媒の開発が望まれているのが現状である。ヘキサアルミネートへの活性成分の導入法として、担持法では担体/活性成分の界面で固相反応が進行し、高温での安定性に問題があった。そこで、町田らは置換法により、ヘキサアルミネートの Al サイトの一部を活性元素で置換固溶する方法を検討した³⁾。置換元素として、Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni を試した結果、Mn と Fe で低温活性が見られ、しかも Mn は完全燃焼特性にも優れ、低温から高温に至るまでの全領域で高い活性を有したと報告している。

本研究では、担体としてはヘキサアルミネートの中で最も表面積の高いとされる Ba ヘキサアルミネートに、またその反応活性成分としては置換法で優れた触媒特性が報告されている Mn に着目した。触媒調製法には、錯体重合法という触媒の分野では新規な合成法を初めて適用し、BaMn ヘキサアルミネート (BaMnAl₁₁O_{19- α}) 単相の合成を試み、有効な

手段であることを見出した。

(2) 錯体重合法

荒井らは $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ の調製法でアルコキシド法を採用する方が粉末混合法より高温でも大きな表面積が維持でき、優れていると報告している²⁾。粉末混合法では $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ が中間生成物 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を経て形成する。この $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ は著しい粒成長を起こすため Al_2O_3 との固相反応は遅い拡散律速過程となる。 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が完全に $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ になるまで粒成長を続けていることになる。これに対して、アルコキシド法では 1000°C までアモルファスであるが、 1200°C で直接 $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ が得られるため、結果的に粒成長の起こりにくい $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ の微粒子を得られることになる。このことが高温における表面積低下を抑制していると報告している³⁾。

しかしながら、アルコキシド法（ゾルゲル法的一种）は、溶液から出発し均一溶液からいかにして溶質だけを均一な混合状態に取り出すかにかかっているため、2 種類以上の金属元素を含んでいる場合には、それぞれの金属イオンの性質が異なる点に注意を払う必要がある。アルコキシド法と同様に、共沈法は溶液から所望の溶質を取り出す方法だが、各金属イオンの溶解度積の差が不均一の原因となっている。アルコキシド法も金属のアルコキシド錯体（ $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 合成の場合には $\text{Ba}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 及び $\text{Al}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ）の加水分解過程で、各金属を含むアルコキシド錯体の加水分解速度の差に応じて不均一な沈殿やゲルが生成している可能性がある。従って、溶液からの調製法でも沈殿生成過程を含む場合は、本質的に不均一系といえる⁴⁾。このような問題を解決するには、溶液の中で均一に分散している溶質が固相として不均一に析出する前に、凍結できれば良い。そこで、本研究では触媒合成の分野では新規な方法である錯体重合法による試料調製を試みた。

錯体重合法の基本的概念を図 4.2-27 に示す⁴⁾。まず溶液中で複数の金属の安定な錯体を形成し分散させた後、溶液を加熱して重合反応を進行させて金属イオンが均一に分散した高分子ゲルを合成する。得られた高粘度のゲル中においては金属が移動しにくいため、その後の熱分解過程において金属の偏析が生じにくく、高純度の複合酸化物粉末の低温合成に有効とされている。さらにこのキレート剤や重合反応の選択範囲が広いと、多くの金属への適応が可能であるとともに、従来の溶液を用いた調製法では困難とされてきた組成が複雑な多成分系においても非常に効果を発揮するとされる。この考えは 1967 年に Pechini の特許の中で BaTiO_3 等誘電体材料の合成法として最初に提唱された（Pechini 法）。この Pechini 法の化学についてはほとんど明らかにされていないが、基本的にはカルボン酸とアルコールの脱水反応、すなわちエステル化反応を利用している。Pechini の特許ではクエン酸やリンゴ酸等の α -ヒドロキシカルボン酸をキレート剤として形成した金属錯体と、エチレングリコール等のポリヒドロキシアアルコールとのポリエステル化反応による高分子金属錯体を合成している。錯体重合法は、この Pechini 法に基礎を置いており、エステル化反応には図 4.2-27 に示したようにクエン酸とエチレングリコールの組み合わせが最も一般的に

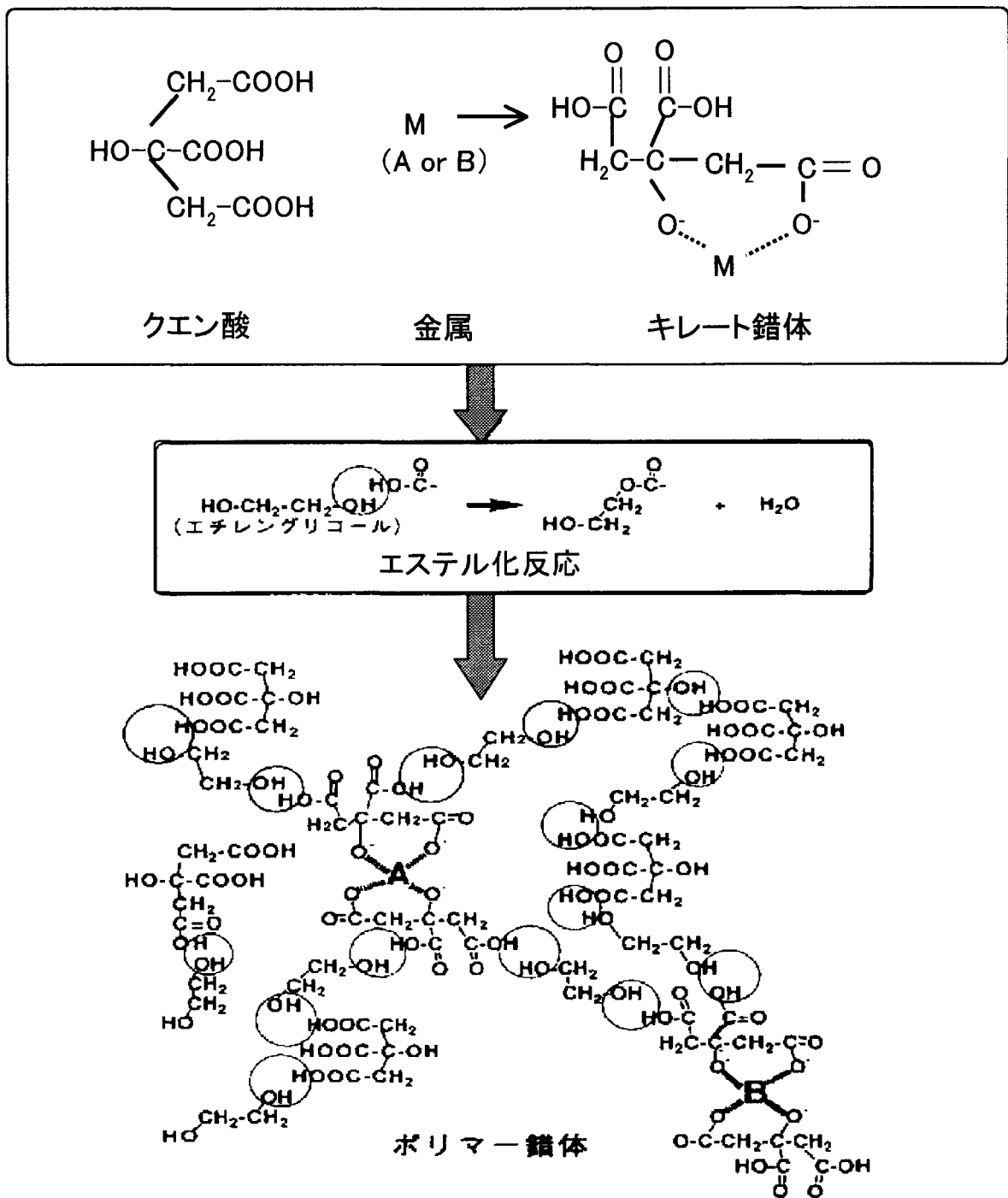


図4. 2-27 錯体重合法の概念

用いられている。この系の利点を以下に挙げる。

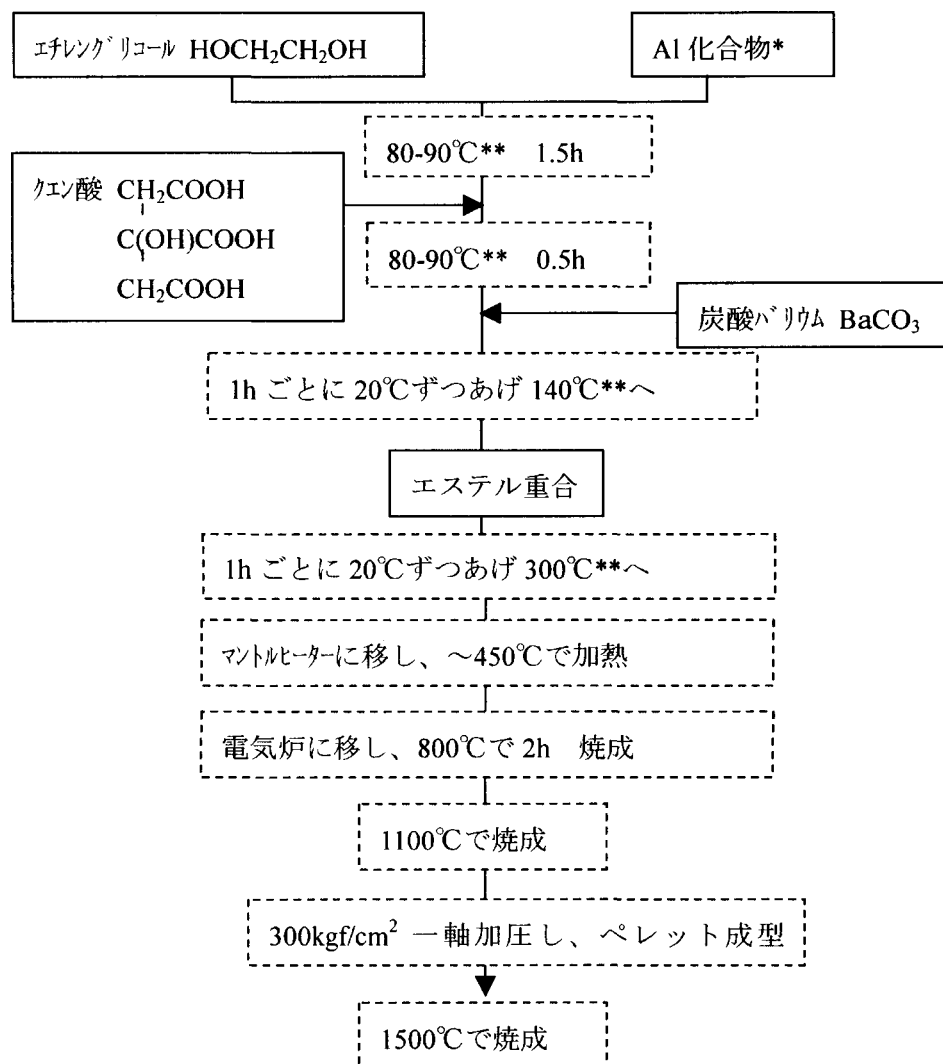
- 1) クエン酸はアルカリ金属以外のほとんどの金属イオンと安定な錯体を形成する。
- 2) 2つのOH基を持つエチレングリコールは金属イオンに対して強い錯体親和性があるため、形成された金属-クエン酸錯体はエチレングリコール中でさらに安定化される。
- 3) クエン酸は1分子中に3個のカルボキシル基をもち、一方、エチレングリコールは1分子中に2個の水酸基をもつため、クエン酸とエチレングリコールのエステル化反応は連続的に進行してポリエステル樹脂が得られる。

エステル化反応による錯体重合法は $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ ⁵⁾, LaMnO_3 ^{6,7)}, BaTiO_3 ^{6,8)}, SrTiO_3 ^{9,10)}, ジルコニアセラミックス^{11,12)} や超伝導体¹³⁾ 等、複合酸化物の合成に応用されてきた。また、錯体重合法はその合成プロセスにおいて、特殊な装置や特別な雰囲気下での操作を必要とせず(例えば、アルコキシド法では、使用する試薬が大気中の湿気に敏感であるため、乾燥窒素ガスで満たしたグローブボックス中ですべての操作を行なわなければならない。)、非常に簡便であるという大きな利点をもっている。

(3) Ba ヘキサアルミネート担体の合成

① 実験方法

錯体重合法による Ba ヘキサアルミネート ($\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$) 担体の合成方法を図 4.2-28 に示した。まず、エチレングリコール(和光純薬株式会社, 純度 99.5%以上)とアルミニウム化合物を混合し、ホットプレート温度を 80~90℃に設定し、1.5 時間攪拌した。アルミニウム化合物としては、アルミニウムイソプロポキシド(ナカライテスク株式会社,)あるいは硝酸アルミニウム 9 水和物(和光純薬株式会社, 99.9%以上)を試みた。続いて、無水クエン酸(ナカライテスク株式会社)を入れ、30 分混合した後、最後に炭酸バリウム(和光純薬株式会社, 99%以上)を入れ、以後、設定温度が 140℃になるまで 1 時間ごとに 20℃ずつ昇温させた。140℃で 12 時間以上保持し、十分にエステル重合させた。引き続き、設定温度が 300℃になるまで 1 時間ごとに 20℃ずつ昇温させた。300℃で約半日保持した後、固化した試料をマントルヒーターに移し、約 450℃で白色粉末になるまで加熱した。その後、電気炉(KM-280, アドバンテック東洋株式会社)に移し、800℃で 2 時間焼成し、さらに 1100℃で焼成した。1500℃による高温焼成は、圧粉機により 300kg/cm²で一軸加圧してペレット成型した後、高温電気炉(KB-1600, アドバンテック東洋株式会社)を用いて、1500℃で 5 時間焼成した。試料の生成相の同定には粉末 X 線回折装置(40kV, 40mA, CuK α , 株式会社リガク製 RINT2100)を用いて行なった。すべての測定は、連続スキャン法により、スキャン速度 4°/min で、 $15 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ の角度範囲を測定した。粉末状試料は、ガラス製試料ホルダーに詰めて測定したが、1500℃焼成後の試料はペレットのまま金属製試料ホルダーに粘土で固定し測定した。



Al 化合物： 1 回目、アルミニウムイソプロポキシド $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$

2 回目、硝酸アルミニウム 9 水和物 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

**ホットプレート温度

図 4. 2-28 鋳体重合法による Ba ヘキサアルミネート担体の合成

② 実験結果及び考察

錯体重合法による Ba ヘキサアルミネート担体の合成で、Al 化合物として、はじめにアルミニウムイソプロポキシドを検討した。図 4.2-29 に 800℃、2h 焼成後、1100℃、5h 焼成後、これをさらに 1100℃、6h (計 11h) 焼成後、またさらに 1100℃、6h (計 17h) 焼成後の試料の X 線プロファイルを示す。800℃、2h 焼成ではアモルファスであるが、1100℃、5h 焼成以後は結晶化し、 $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 相の他、 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ や Al_2O_3 相等の混合相となった。試料合成時、アルミニウムイソプロポキシドはエチレングリコールに完全には溶けきらず、クエン酸や炭酸バリウムを混合した後、溶液は 2 相に分離していた。このように、溶媒に金属塩が均一に溶解していなかったことにより、エステル重合時に金属が均一に分散されず、不均一な生成相になったと考えられる。そこで、アルミニウムイソプロポキシドの代わりに、エタノール、エーテルに容易に溶解し、強酸の塩であるため続いて混合する弱酸の塩である炭酸バリウムを分解しやすいと考えられる硝酸アルミニウム 9 水和物を検討した。試料合成時、沈殿や溶液の分離は見られなかった。図 4.2-30 の X 線プロファイルを見ると、800℃、2h 焼成まではアモルファスであったが、1100℃、5h では $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に帰属されるピークが見られた。さらに 1100℃、6h の焼成を加えると $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に加え、 $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ に帰属されるピークが現れた。さらに 1100℃ 焼成を重ね、計 17 時間の焼成後では $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ のピークが先鋭化し、結晶化が進んだが、依然 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が共存しており、2 相混合物となった。図 4.2-31 の Al_2O_3 –BaO 系平衡状態図¹⁴⁾によると、 $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ は固溶域をもたない。この状態図に基づき、熱力学的に考察すると 1500℃ で十分焼成した時に、試料の組成が BaO 低組成側にずれているならば Al_2O_3 相が、BaO 高組成側にずれているならば $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相が $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 相に共存するはずである。しかしながら、1500℃ 5 時間後の焼成では $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に帰属するピークは消失し、 $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 単相になった (■で示したピークは試料ホルダーの粘土によるものと考えられる)。このため、試料合成時の組成ずれは起こらなかったといえよう。一方、生成相を動力学的に考察すると、横軸に反応軸、縦軸に自由エネルギーをとり、図 4.2-32 のように表せる¹⁵⁾。熱力学的には最も安定な $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 相も、アモルファスから出発した場合、 ΔG_1^* 、 ΔG_3^* 等の活性化障壁を越えなければ、 $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 相になれない。本実験の結果より、800℃、2h の段階ではアモルファスであるが、1100℃ の焼成では、活性化障壁 ΔG_1^* を越えるに十分なエネルギーを得て $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相になる。さらに一部は ΔG_3^* を越えて $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 相になっている。1100℃ の焼成時間を長くするにつれて、 $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 相が多くなる (図 4.2-30)。1500℃、5h の焼成ではすべての $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相が活性化障壁 ΔG_3^* を越えて $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 相になったと考えられる。

荒井らによると、アルコキシド法で調製した試料は 1200℃ 数時間の焼成で、既に $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ が得られている²⁾。本研究で、アルコキシド法により試料を調製したところ、1100℃ の焼成で若干の $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相が見られるものの大部分が $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ 相となった。動力学的に考察すると、アルコキシド法で調製した場合、 ΔG_2^* が ΔG_1^* に比較

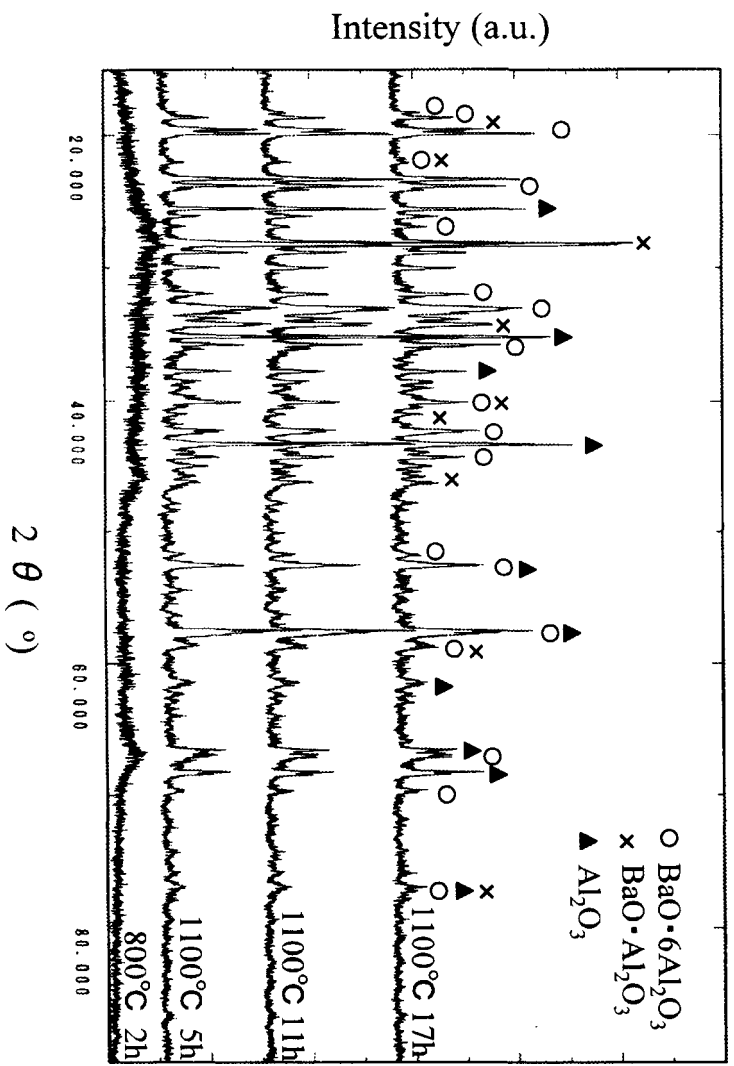


図 4. 2-29 アルミニウムイソプロポキシドによる錯体重合法で合成した試料の X 線回折プロファイル

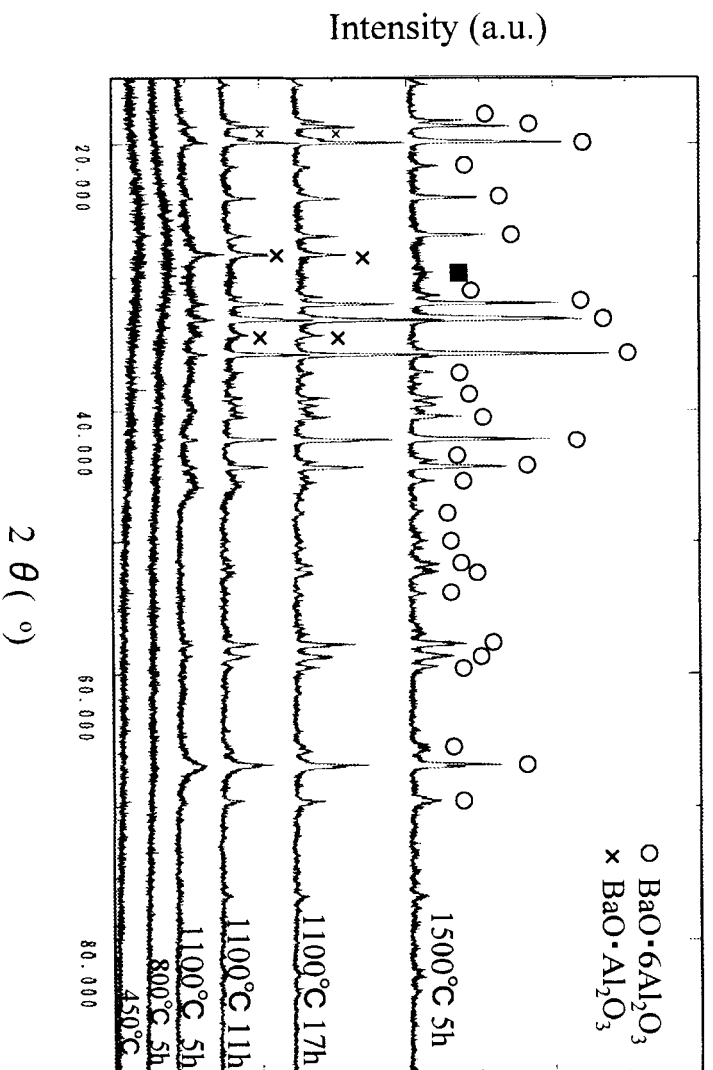


図 4. 2-30 アルミニウム 9 水和物による錯体重合法で合成した試料の X 線回折プロファイル

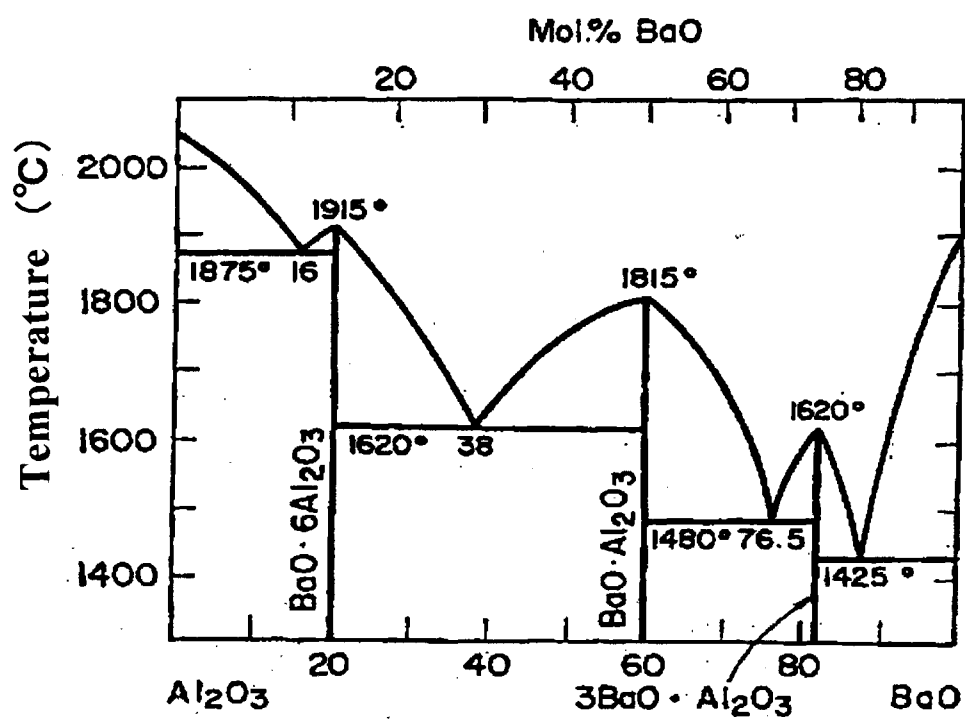


FIG. 206.—System $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

図4. 2-3 1 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系平衡状態図

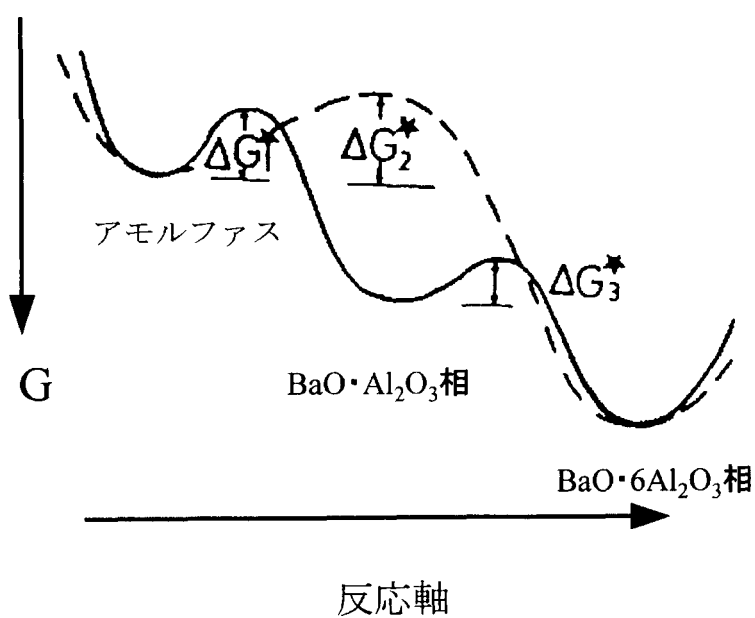


図4. 2-3 2 エネルギーダイアグラム

して小さくなっている可能性がある。

(4) BaMn ヘキサアルミネート触媒の合成

① 実験方法

錯体重合法による BaMn ヘキサアルミネート触媒の合成方法を図 4.2-33 に示した。まず、エチレングリコール（和光純薬株式会社, 99.5%以上）約 85ml に硝酸アルミニウム 9 水和物（和光純薬株式会社, 99.9%以上）を 25.5g 溶かし、ホットプレート温度を 80～90℃ に設定し、1.5 時間攪拌した。続いて無水クエン酸（ナカライテスク株式会社）を 73.1g 加え、30 分混合した後、酢酸マンガ 4 水和物（和光純薬株式会社, 99.9%）を 1.51g 加えた。最後に炭酸バリウム（和光純薬株式会社, 99.0%以上）を 1.23g 加え、以後、設定温度が 140℃になるまで 1 時間ごとに 20℃ずつ昇温させた。140℃で 12 時間以上保持し、十分にエステル重合させた。引き続き、設定温度が 300℃になるまで 1 時間ごとに 20℃ずつ昇温させた。300℃になった後、試料をマントルヒーターに移し、約 450℃で粉末になるまで加熱した。その後、電気炉（KM-280, アドバンテック東洋株式会社）に移し、800℃で 2 時間焼成し、そのまま昇温させ、1100℃で 5 時間焼成した。降温後、再び 1100℃で 6 時間焼成した。さらに、町田らの調製法¹⁶⁾を参考に以下のように高温焼成を行なった。得られた試料を圧粉機により 300kg/cm²で一軸加圧しペレットを成型した。高温電気炉（KM-1600, アドバンテック東洋株式会社）により 1500℃で 5 時間焼成した後、ペレットを粉砕し、45～75 μm に整粒した（1 次焼結体）。再度、圧粉機で同様にペレットを成型し、高温電気炉で 1500℃、5 時間の焼成を行なった（2 次焼結体）。試料の生成相の同定は粉末 X 線回折装置（40kV, 40mA, CuK α, ㈱リガク製 RINT2100）を用いて行なった。すべての測定は、連続スキャン法により、スキャン速度 4° /min で、15 ≤ 2θ ≤ 90° の角度範囲を測定した。

② 実験結果及び考察

試料合成の一連の過程で沈殿、溶液の分離相は見られなかった。酸の強さは硝酸>酢酸>炭酸であるので、硝酸アルミニウム 9 水和物、酢酸マンガ 4 水和物、炭酸バリウムの順で溶媒に溶解させた。炭酸バリウムを溶解させた時、溶液は白濁するが、そのうち透明になり、やがて黄ばみがかかり、1 時間後には黄色い乳濁液となった。この時、攪拌器のホットプレート設定温度は 80℃であるが、液温は上層、下層で約 69℃～71℃の分布を示していた。120℃に設定してから 30 分後の溶液は透明な薄黄色になり、溶液からの気泡の出方が激しくなった。140℃に設定してから、溶液は透明であるが、濃い黄色になり、だんだんオレンジ色に変色した。140℃に設定してから約 2 時間後には溶液は赤茶色で透明度がなくなってきており、エステル重合のために粘度がでてきた。半日保持すると、スタラーが動かない程に粘度が増し、溶液はカラメル色に変色した。

図 4.2-34 に各温度で焼成した試料の X 線プロファイルを示す。既報の BaO・6 Al₂O₃ のプロファイル [JCPDS No.26-0135 信頼性 i] と同様のプロファイルを示したが、図

中、*で示したピークは明らかに $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$) のピークにはないものである。しかしながら、同じ Ba ヘキサアルミネートに属している $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ [JCPDS No.26-0163 信頼性 *i*] の X 線プロファイルの報告によると、高角側の*のピークについては、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の反射の情報がそこまでカバーしていないのでわからないが、低角側の*については相当するピークが存在している。従って、本研究で合成した $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19-\alpha}$ (BaMn ヘキサアルミネート) では、Mn が Al サイトの一部に置換しているために生じたのではないかと考えている。Ba ヘキサアルミネート担体の合成では 1100°C 、5h の焼成ではピークがブロードであり結晶化が進んでおらず、しかも $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 相が生成していた (図 4.2-30)。しかしながら、BaMn ヘキサアルミネートの合成では 1100°C 、5h の焼成で、既にピークがシャープになり、結晶化が急速に進んでいることがわかる。 1100°C の焼成時間を長くするにつれ、また焼成温度を 1500°C に上げ、焼成時間を長くするにつれ、ピークはより先鋭化している。さらに Ba ヘキサアルミネートの合成では単相が得られなかったが、BaMn ヘキサアルミネートの合成では、BaMn ヘキサアルミネートの単相となっていると思われる。このことは Mn の導入が、図 4.2-32 において $\Delta G_1^* > \Delta G_2^*$ にする効果をもつのかかもしれない。また 1500°C で焼成しなくても 1100°C 以下で合成が可能であることを示唆している。

(5) まとめ

錯体重合法により Ba ヘキサアルミネート担体及び活性成分として Mn を導入した BaMn ヘキサアルミネートの合成を初めて試みた。BaMn ヘキサアルミネートの合成では 1100°C でヘキサアルミネート相単相が得られることを見出した。錯体重合法は、従来の方法より低温かつ簡便な操作で、均一なヘキサアルミネート触媒の合成を期待できる有効な手段であることがわかった。

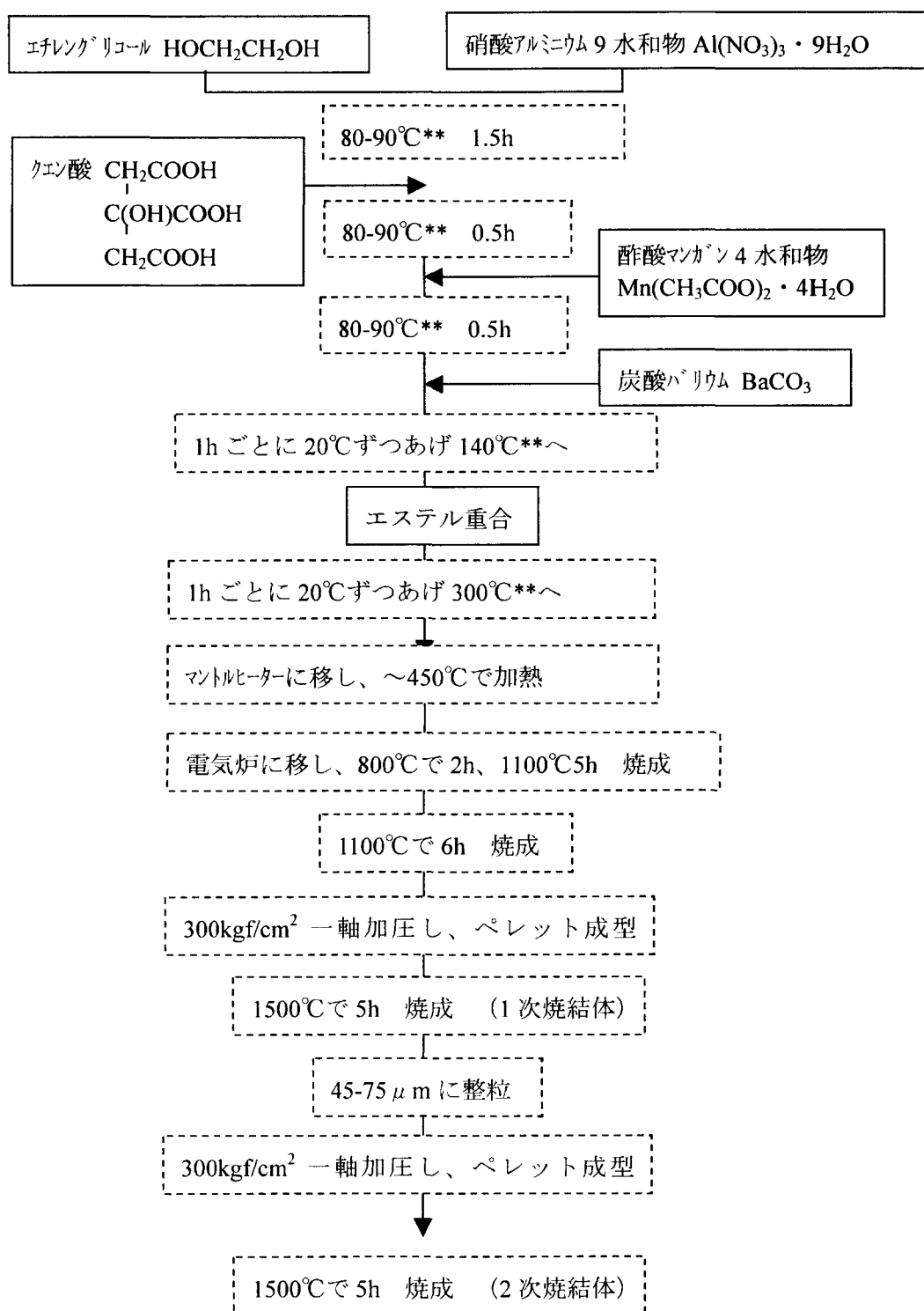


図 4. 2-33 錯体重合法による BaMn ヘキサアルミネート触媒の合成

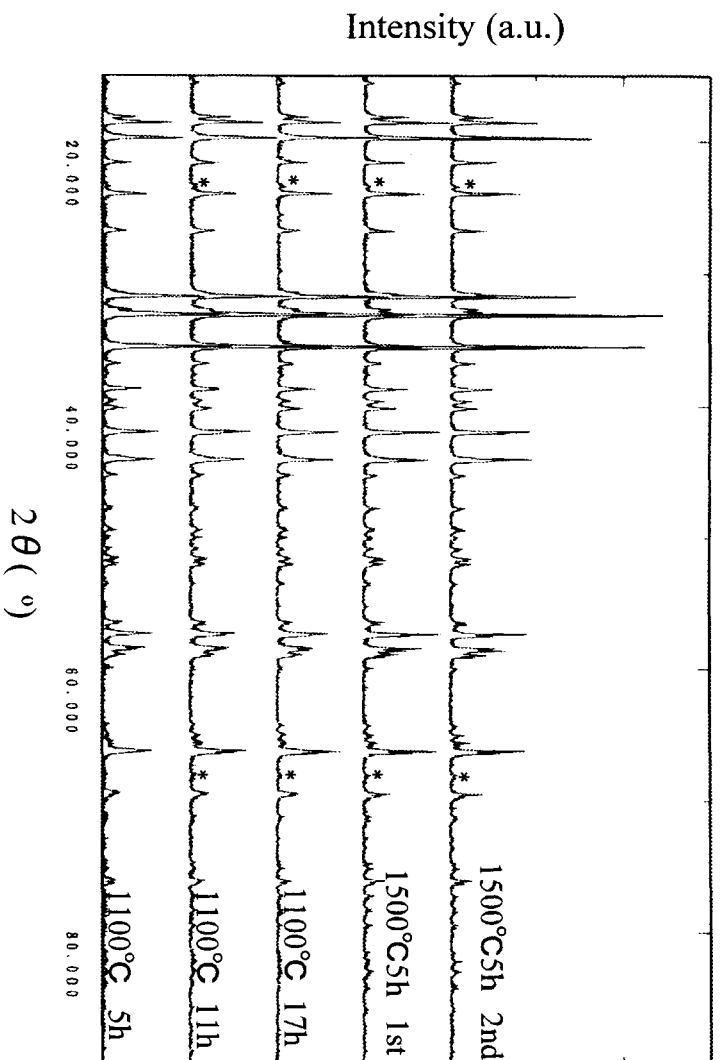


図 4. 2-3 4 錯体重合法で合成した BaMn ヘキサアルミニネートの X 線回折プロファイル

参考文献

- 1) M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, “Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion” Chem. Lett., 151-154, (1986)
- 2) 荒井弘通 “触媒燃焼” 表面, 24, 658-667 (1986)
- 3) 町田正人、荒井弘通 “燃焼触媒用耐熱性微粒子の開発”, 機能材料, 8 [12], 13-20 (1988)
- 4) 垣花 真人 “錯体とポリマーからセラミックスをつくる” 43 [3], 146-152 (1995)
- 5) H. U. Anderson, M. J. Pennell and J. P. Guha, “Polymeric Synthesis of Lead Magnesium Niobate Powders,” pp.91-98 in *Advances in Ceramics, Ceramic Powder Science*, edited by G. L. Messing, K. S. Mazdidasni, J. W. McCauley and R. A. Haber (Am. Ceram. Soc. 21, Westerville, OH, 1987)
- 6) N.G.Eror and H. U. Anderson, “Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials,” in *Better Ceramics Through Chemistry II*, pp.571-577 edited by C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mater. Res. Soc. Proc. 73, Pittsburgh, PA 1986)
- 7) P.A.Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursor," Am. Ceram. Soc. Bull. 168, 1002-07 (1989)
- 8) S.Kumer, G.L.Messing, and W.B.White, “Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I , Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate,” J. Am. Ceram. Soc., 76 [3], 617-24 (1991)
- 9) K. D. Budd and D. A. Payne, “Preparation of Strontium Titanate Ceramics and International Boundary Layer Capacitors by the Pechini method,” pp.239-44 in *Better Ceramics Through Chemistry, Proceedings of the Materials Research Society Symposium* (Albuquerque, New Mexico, February, 1984), edited by C. J. Vrinker, D.E. Clark, and D. R. Ulrich. (Materials Research Society, New York, 1984)
- 10) S. G. Cho, P. F. Johnson, and R. A. Condrate, “Thermal Decomposition of (Sr, Ti) Organic Precursors During the Pechini Process,” J. Mater. Sci. 25, 4738-4744 (1990)
- 11) M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana and M. Yoshimura, “Synthesis of Metastable Tetragonal (*t'*) Zirconia-Ceria Solid Solution by the Polymerized Complex Method,” J. Am. Ceram. Soc., 77 [10] 2773-2776 (1994)
- 12) O. Yokota, M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, “Synthesis of Metastable Tetragonal (*t'*) Zirconia-Yttria by the Organic Polymerized Complex Method,” J. Am. Ceram. Soc., 82 [5], 1335-35 (1999)
- 13) M. Kakihana, “Sol-Gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides,” J. Sol-Gel Sci.Tech, 6, 7-55 (1996)
- 14) N. A. Toropov and F. Va. Galakhov, Doklady Akad.Nauk S.S.S.R., 82 [1], 70 (1952)
- 15) M. Yoshimura, “Phase Stability of Zirconia,” Ceram. Bull., 67 [12], 1950-55 (1988)

- 16) 町田正人、関澤好史、江口浩一、荒井弘通 “高速ガス透過能と酸化触媒能を有するセラミック多孔体の作製” 九州大学大学院総合理工学研究科報告, 12 [2], 175-181 (1990)

4. 3 新しい天然ガス改質システムの開発目標

天然ガス改質反応器としてボックスタイプの改質炉¹⁾を用いる改質反応器(以下、「改質器」と呼ぶ)は確立された技術として長い歴史を持つ。しかし、この技術は外熱式のためバーナー燃焼排ガス(flue gas)として大量の二酸化炭素を排出し環境に大きな負荷をかける。またエネルギー効率の点からは熱損失が大きいいため熱回収が必要であり、複雑で高価な回収システムが設置されている。

昨今、これらの問題を解決する改質器としてオートサーマル(Autothermal)リフォーマーが注目されている。原料である天然ガスは酸化剤として水を用いる水蒸気改質反応(大きな吸熱反応)、あるいは酸化剤として酸素(空気)を用いる部分酸化反応(大きな発熱反応)により水素に変換することができる。元来、オートサーマルリフォーミングとは、水と酸素の比率を調整して炭化水素に供給し水蒸気改質反応と部分酸化反応を同一反応器内でおこし、全体で吸熱と発熱がバランスする場合を指す。本開発のようなメタノール合成用の合成ガス製造では、発熱が優れた反応とするため厳密な意味でオートサーマルではないが、水蒸気改質反応と部分酸化反応を同一反応器内で起こすため、これもオートサーマルリフォーミングと呼んでいる。発熱が優れた反応とするのは改質器出口のメタン濃度を下げるため、化学平衡の観点から出口温度を上昇させる必要があるためである。

本開発でも、天然ガス改質器はオートサーマルリフォーマーを想定している。オートサーマルリフォーマーの研究・開発では Lurgi、Topsøe が活発であるが、まだ実装置レベルで稼働可能な技術であるとの確証はとれていない。というのも、ほぼ 100 %に近い天然ガスを直接処理(オートサーマルリフォーミング)したのか、あるいは約 10 dry %程度のメタン濃度のガスを処理(アンモニア合成用 2 次改質技術)したのか、必ずしも十分意識されない情報が流れているためである。アンモニア合成時の合成ガス製造工程で用いられる 2 次改質器(部分酸化)は長い歴史をもち完成された技術である。オートサーマルリフォーマーとの違いは改質器入り口の炭化水素濃度にあり、殆ど改質されていない炭化水素を供給するオートサーマルリフォーマーでは改質器中でコーキングが起こる危険性ははるかに大きく、1 次改質器(外熱式)で改質されメタン濃度が約 10 dry %レベルに低下しているガスを処理する 2 次改質器とは技術上の難易度が大きく異なる²⁾。

図 4.3-1 にオートサーマルリフォーマーのイメージを示すが、酸素バーナーを用いて燃焼 chamber で炭化水素を部分酸化させた後、改質触媒で水蒸気改質する。バーナーでは酸素とメタンの混合を良くして衝突頻度を上げて、メタン同士の衝突頻度を下げることが必要である。高温でメタン同士が衝突するとカップリングが起こりエチレン、アセチレンの soot 前駆体の生成を経て soot (poly-aromatic hydrocarbons) が生成される。炭化水素の部分酸化ではいかに高性能のバーナーを用いても若干の soot は生成される。これを gas 化(水蒸気改質反応)するのが Ni 触媒である。その為、水蒸気改質触媒には高温(高い耐熱性)の下、soot (前駆体)をガス化する能力が要求される。

このような背景から、平成 13 年度には東洋エンジニアリング(株)が開発し、800℃を

越える高温の商業実績を持つ高活性水蒸気改質触媒（ISOP 触媒）の適用確認実験を行う。まず、（１）条件探索実験計画検討では、部分酸化の反応開始条件の調査あるいは simulation による平衡上の炭素析出条件の探索をおこなうとともに次の（２）条件探索実験の装置改造をおこなう。（２）条件探索実験では ISOP 触媒の低温での耐コーキング性を調査する。更にその知見を活かし（３）高温、数 KG 加圧実験で ISOP 触媒の適用確認実験を行う。

これらの結果によっては、オートサーマルリフォーマーは酸素バーナーと改質触媒を組み合わせた構造ではなく、固定触媒床に酸素を多段供給するまったく新しい改質器とする可能性もある。

次に、オートサーマルリフォーマーを含めた「天然ガス改質システム」について具体的な議論をおこなうことは開発研究開始１年目の現時点で時期尚早であるが、これを概観しておく事は意義のあることである。大型メタノール用の「天然ガス改質システム」は東洋エンジニアリング（株）によって活発に検討され図 4.3-2 のシステムなどが提案³⁾されている。図 4.3-2 のシステムは従来システムに比べると二酸化炭素の排出は少ないもののボックスタイプ改質炉を一部に含むため、二酸化炭素の排出がゼロではない。本研究開発では二酸化炭素の排出ゼロをめざしボックスタイプ改質炉を用いない図 4.3-3 のようなシステムを模索することになる。

- 1) Nitrogen, No.166, March-April 1987.
- 2) 沼口徹、ペトロテック、22(8), 675 (1999).
- 3) H.Nakamura, K.Hirotani, T.Numaguchi, World Methanol Conference 2000, November 8-10, 2000, Copenhagen, Denmark.

第5章 ガス組成調整技術の検討

5. 1 ガス組成調整技術の調査

5. 1. 1 はじめに

本調査は、天然ガス成分をメタノール合成に適した組成に調整する技術を検討するための基礎資料を提供することを目的として実施したものである。本年度は CO_2 を含む天然ガスから CO_2 を分離する技術について、主として技術文献データベースおよびインターネットホームページを利用して調査し、各技術の概要をまとめた。

5. 1. 2 調査結果

(1) 世界の天然ガス田

1998 年における世界の天然ガス生産量は約 2.3 兆 m^3 であり、その生産量は年々増加している。旧ソ連・東欧地区と北米地区で特に生産量が多く、この二つの地域で世界の天然ガス生産量の 6 割以上を占めている。世界の天然ガスの生産量・埋蔵量を表 5.1-1 に示す。

天然ガス田の開発の際は、埋蔵量が多いガス田が選ばれる。天然ガスプラントの建設には数百～数千億という多額の投資を行うため、最低でも 20 年、できれば 50 年運転しないと投資を回収する事ができないためである。次にインフラが考慮される。プラント建設や運転には多くの資材や物資の運搬が必要となるため、そのためのインフラがどの程度整備されているかが重要な問題となる。さらに天然ガスを使用するユーザーがいるのか、集められるのかが考慮される。これらの要素と原ガス性状を考慮して採算性を事前に検討した後、ガス田の開発が行われる。

天然ガスはメタン (CH_4) を主成分とする炭化水素混合物で、不純物として二酸化炭素 (CO_2)、水蒸気、硫化水素 (H_2S) 等が含まれている。 CH_4 濃度が 98% 以上の高品質のものは水分を除去してそのままパイプラインに移送できるが、二酸化炭素や硫化水素などの酸性ガスが許容量以上に含まれるとパイプラインの腐食の原因となるため、これを分離・除去する必要がある。米国のパイプラインの標準的仕様を表 5.1-2 にまとめる。天然ガス供給者は、天然ガスの精製に多額の費用を費やしており、経済性に優れた天然ガス品質向上技術、特に二酸化炭素除去技術が求められている。

表5. 1-1 天然ガスの生産量・埋蔵量 (1998年)¹⁾

	生産量 (十億cf)	%	埋蔵量 (十億cf)	可採年数 (年)
米 国	19,916	24.5	167,223	8.4
カナダ	6,649	8	63,874	9.6
メキシコ	1,756	2	63,456	36.1
ベネズエラ	956	1.2	142,500	149.1
サウジアラビア	1,254	1.6	204,000	162.7
イラン	1,196	1.5	812,300	679.2
アルジェリア	2,066	2.6	130,300	63.1
オランダ	2,609	3.7	63,107	24.2
英 国	3,388	4	27,016	8
インドネシア	2,399	2.9	72,268	30.1
中 国	767	0.9	48,300	63
旧ソ連	24,732	29.3	N.A.	N.A.
その他	14,955	18.1	1,479,992	N.A.
計	82,643 (2.340兆m ³)	100	5,144,736 (145.699兆m ³)	62.3

表5. 1-2 米国の代表的なパイプライン用ガス仕様範囲²⁾

項 目	仕様の範囲
Gross heating value	950-1050 Btu/scf ($3.7-4.1 \times 10^7$ J/Nm ³)
Hydrocarbon Dew Point	10-15 ° F@800psig (261-264K @5.5Mpa)
Water Content	4 or 7 lbs/MMscf (0.017g/Nm ³)
H ₂ S content	0.25 or 1 grains/100scf (0.006or0.024g/Nm ³)
Total sulfur	9-20 grains/100scf (0.22-0.48g/Nm ³)
Mercaptan Content	1-5 grains/100scf (0.024-0.12g/Nm ³)
CO ₂ content	1-3 mol%
Total N ₂ and CO ₂	4 mol%
O ₂ content	0.1-0.2 mol%
Minimum Delivery Temp.	40 ° F (278K)
Maximum Delivery temp.	120 ° F (322K)
Delivery Pressure	600-1000 psig (4.1-6.9Mpa)

(2) 天然ガスからの CO₂ 除去プロセス

天然ガスからの CO₂ 除去プロセスとして商業化されているものには、吸収法、膜分離法、これらを組み合わせたハイブリッド法などがある。吸収法には、化学反応により CO₂ を溶解・吸収する化学吸収法と、単に溶解度差のみを利用する物理吸収法がある。以下に、各方法について技術の概要を述べる。

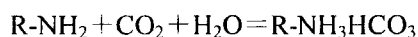
他に CO₂ を除去する方法としては吸着法 (PSA 法) が知られているが、PSA 法では CO₂ と同時に炭化水素も吸着されるために天然ガスからの CO₂ 分離法には適さず、商業プロセスとしての実績はない。また、CO₂ 濃度が非常に高い場合には、CO₂ を液化して分離する方法が採用される場合もある。CO₂ を 70% 含むインドネシアのナツナガス田開発で、当初この方法が検討されたことがある。しかしナツナガス田の開発は採算が合わないとのことで中止となった。

① 化学吸収法

化学吸収法は 1930 年頃から利用され、現在まで最も多く利用されてきたガス分離法であり、プロセスの改善と新規吸収剤の研究開発は現在も続けられている。天然ガスから CO₂ を分離するプロセスに最も多く用いられているのも化学吸収法である。

化学吸収法で使用する主な吸収剤はモノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA)、メチルジエタノールアミン (MDEA) 等のアルカノールアミンと炭酸カリウム (K₂CO₃) である。表 5.1-3 に使用されている吸収剤をまとめる。また、典型的なアミン処理プロセスフローを図 5.1-1 に示す。

第一アミンであるモノエタノールアミン (MEA) は CO₂ と可逆的に反応する。この反応は発熱反応なので、低温高压で平衡は右へ、高温低压で平衡は左へと移動する。MEA 法では、この反応を利用して CO₂ を吸収し、加熱して MEA を再生している。



MEA 法は、反応速度が大きく、非常に純度の高い処理ガスを得ることができる反面、再生に多くの熱量が必要なためにエネルギーコストが高く、さらに腐食性が高いためにプラント建設費も高い。また、蒸気圧が比較的高く、蒸発によるアミン損失量が多い。よって、非常に低 CO₂ 濃度が必要とされる場合にのみ選択されるプロセスである。

第二アミンであるジエタノールアミン (DEA) も MEA と同様の可逆反応により、CO₂ を吸収する。反応速度は MEA と比較してやや遅い。

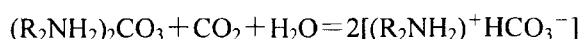
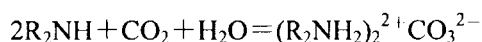


表 5. 1 - 3 化学吸収法に使用される主な吸収剤³⁾

吸 収 剤	プロセス名	企 業 名
モノエタノールアミン(MEA)	Amine Guard series Advanced Amine Guard(AAG [®])	UCC (米国)
	Gas/spec [®] series	Dow Chemical (米国)
ジエタノールアミン(DEA)	SNPA-DEA	Societe Nationale Elf Aquitaine (フランス)
トリタノールアミン(TEA)	—	BASF (ドイツ)
		UCC (米国)
メチルジエタノールアミン (MDEA)	—	BASF (ドイツ)
	Ucarsol [®] series	UCC (米国)
	Gas/Spec [®] -CS-IM	Dow Chemical (米国)
	Saga [®] Scot [®]	Shell (米国、オランダ)
ジイソプロパノールアミン (DIPA)	Adlp [®]	Shell (米国、オランダ)
ジグリコールアミン (DGA)	Econamine [®]	Fluor (米国)
立体障害アミン (SHA)	Flexsorb [®] series	Exxon (米国)
炭酸カリウム(K ₂ CO ₃)	Benfield processes	UCC (米国)
	Catacarb [®] process	Eickmeyer&Associates (米国)
	Glammarco-Vetrocoke [®] process	Vetrocoke -Azobati (イタリア)
	Carsol [®] process	Carbochim (ベルギー)
	Alkazid [®] process	BASF (ドイツ)

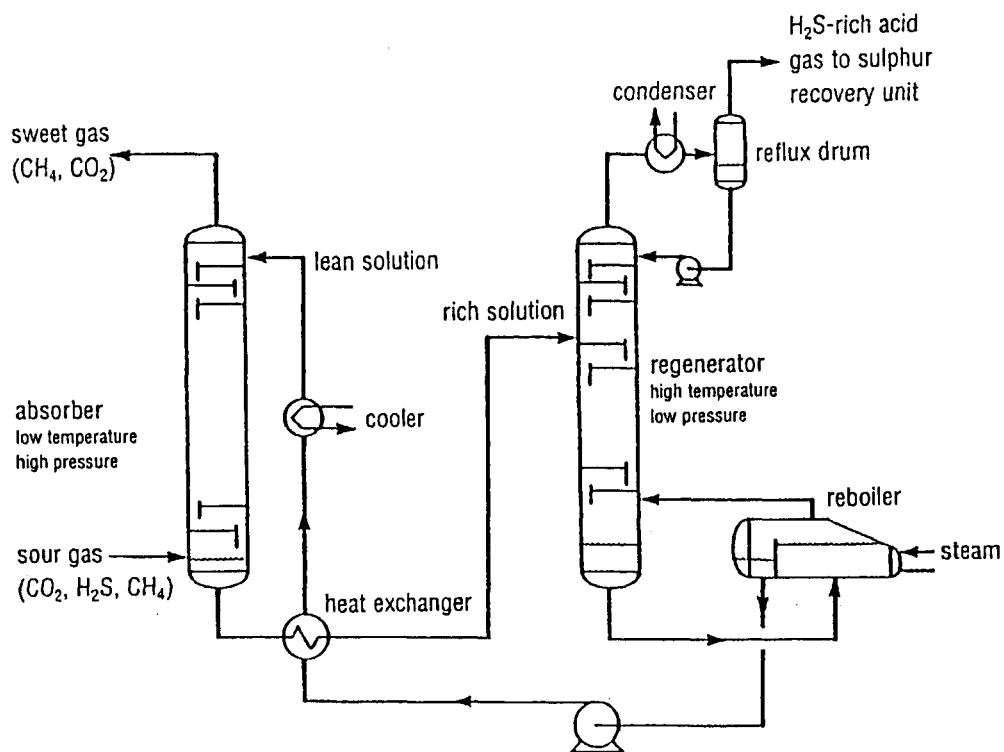
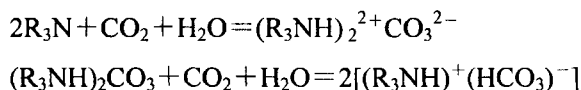


図 5. 1 - 1 典型的なアミン処理プロセスフロー⁴⁾

表 5. 1 - 4 MDEA 法の工業的応用⁵⁾

場所	容 量 (MNm ³ /day)	圧 力 (Mpa)	供給ガス		処理ガス	
			H ₂ S (vol%)	CO ₂ (vol%)	H ₂ S ppm	CO ₂ (vol%)
Chemery(France)	6.0	8.0	0.0020	2.0	2	1.8
Ouzen(EEC)	5.3	8.0	0.0050	2.0	13	1.8
Hazira(India)	5.4	7.7	0.14	8.7	4	6.2
Tchibouela(Congo)	0.4	0.4	4.35	6.2	100	4.0
Umm Said(Qatar)	10.5	7.0	0.93	2.4	4	1.0
Thammama(Abu Dhabi)	9.0	6.8	7.10	6.1	20	4.5

第三アミンであるメチルジエタノールアミン（MDEA）は、CO₂ と次式のように反応する。



この反応は、反応速度が遅いため、MEA、DEA と比較して分離性能はやや劣る。しかし、MDEA 法は再生に必要とされるエネルギーが少ないため、天然ガスの用途によっては有利なプロセスである。

また、MDEA は CO₂ との反応よりも H₂S との反応の方が反応速度が遙かに速いため、H₂S を選択的に除去することができる。



天然ガスを精製して液化天然ガス（LNG）を製造する場合には、天然ガス中に含まれる不純物を数 ppm まで除去する必要があるが、セールスガス等を使用する場合には、CO₂ 濃度を 2～3% 程度にまで低減させればよい。また複合発電（IGCC）では、H₂S は出来るだけ除去し、CO₂ はスリップさせた方が発電効率がよい。このような用途には、MDEA が有利である。

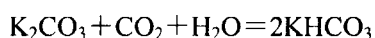
MDEA を使用した商業プラントが初めて稼働したのは、1977 年の Chemery 商業ガス貯蔵庫（フランス）である。1986 年には、H₂S15%、CO₂10%を含む強酸性、高腐食性ガスを産出する、フランスの LACQ でも使用された。MDEA ベースの吸収剤を使用することで操業費の削減に成功するとともに、得られた高濃度の H₂S ガスは有機硫黄化合物の合成に利用することができた。⁵⁾ 表 5.1-4 に MDEA 法の工業的応用例をまとめて示す。

MDEA と同様に、CO₂ に対する H₂S の選択吸収剤として用いられるものに、ジイソプロパノールアミン（DIPA）がある。DIPA は立体障害アミンと呼ばれ、その分子構造により CO₂ との反応を阻害し H₂S を選択的に吸収するものである。通常第二アミンによる CO₂ の吸収は、前述の反応式によって進行するが、DIPA は R 基が大きく、反応が阻害されるため、CO₂ の吸収速度が遅い。一方、DIPA と H₂S との反応は、次式で表され、この反応はプロトン移動に基づき進行するため立体障害の影響を受けず、反応速度は大きい。



このようにして、DIPA 吸収剤では H₂S が選択的に吸収される。

化学吸収法の吸収剤としては、アルカノールアミン以外に炭酸カリウム水溶液が使用されている。炭酸カリウム水溶液を用いるプロセスの反応式は次式で示される可逆反応で、アミン吸収法と同様に低温で CO₂ を吸収し、加熱すると CO₂ を放出して吸収剤が再生される。



化学吸収法の吸収剤には、非常に多くの種類がある。新たなプラントが設置されるたびに吸収剤の濃度を変化させたり、吸収剤を混合したり、活性剤を添加したりして、各

プロセスに最適な吸収剤が開発されている。

② 物理吸収法

天然ガスから酸性ガスを除去する物理吸収剤としては、メタノールやポリエチレングリコール・ジメチルエーテルなどが使用されている。CO₂、H₂S 等の酸性ガスは CH₄、C₂H₆ 等の炭化水素に比べて溶解度が高いことを利用して、CO₂、H₂S 等の酸性ガスを選択分離する方法である。

物理吸収法による主な商業プロセスを表 5.1-5 に示す。

物理吸収剤に対する酸性ガスの溶解度はヘンリーの法則にしたがう。よって、原料ガスの圧力を 20～30 気圧に加圧し、常温以下に冷却して吸収させ、減圧して吸収剤を再生する。物理吸着剤には、次のような特性が求められる。

- ・ 酸性ガスの溶解性が高く、メタン等炭化水素ガスの溶解性が低いこと。
- ・ 蒸気圧が低く、常温での運転において蒸発による損失が少ないこと。
- ・ 供給ガス成分に対する溶媒の化学安定性が高いこと。
- ・ 一般的な金属に対する腐食性が無いこと。
- ・ 低価格であること。
- ・ 粘性が低く、吸湿性が低いこと。

また、物理吸収法では再生の際に吸収剤の損失がほとんど無く、吸収剤の劣化も無い。また、装置の腐食も起こらないので、装置は炭素鋼で構成することができる。吸収剤は減圧により再生されるので、再生に必要なエネルギーは化学吸収法と比較して小さい。このような理由から、一般に物理吸収法は、化学吸着法よりも分離コストが安いといえる。

物理吸収法の問題点は、炭化水素の溶解性が相対的に高いことである。一般的に、炭化水素の溶解度は分子量の増加と共に増す傾向があり、C₃ 以上の炭化水素はかなり溶解してしまう。また、物理吸収法はヘンリーの法則に従うため、CO₂ が大量に含まれる場合にその大半の CO₂ を除去するのに適した方法ではあるが、一般的に処理ガス中の CO₂ 濃度を数 ppm 程度にまで減少させるには適していない。そこで、まず大半の CO₂ の除去に物理吸収プロセスを使用し、次に化学吸収プロセスで最終的精製を行う方法も考案されている（ハイブリッドプロセス参照）。

ポリエチレングリコール・ジメチルエーテル混合物（平均分子量 275）を物理吸収剤として使用した酸性ガス除去プロセスについて分離性能を評価した結果について報告されている⁶⁾ので表 5.1-6 に示す。

表 5. 1 - 5 物理吸収剤を使用した主な商業プロセス³⁾

吸 収 剤	プロセス	企業名
Methanol	Rectisol [®] process	Linde&Lurgi (ドイツ)
Selexol(Dimethyl ethers of polyethylene glycols)	Selexol [®] process	Norton (米国)
Propylene carbonate	Flour solvent process	Flour (米国)
N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)	Purisol [®] process	Lurgi (ドイツ)
Methyl-isopropyl ether of ethyl glycol oligomers(Sepasolv [®])	Sepasolv [®] process	BASF (ドイツ)

表 5. 1 - 6 ポリエチレングリコールジメチルエーテル混合物を物理吸収剤として使用した酸性ガス除去プロセス分離性能評価結果⁶⁾

	供給ガス	処理ガス
組成 (mol%)		
CO ₂	53.57	2.47
N ₂	0.59	1.25
CH ₄	44.25	96.09
C ₂ H ₆	0.95	0.19
C ₃ H ₈	0.36	0.00
C ₄	0.15	
C ₅	0.07	
C ₆	0.06	
ガス供給量 (10 ⁵ Nm ³ /d)	6.4~7.2	
温度 (°C)	7~16	
圧力 (MPa)	6.4	

次に Morphysorb プロセスについて詳細な報告⁷⁾があるので要約を示す。Morphysorb プロセスはモルホリン誘導体混合物を酸性ガス処理の物理吸収剤として使用するプロセスである。物理吸収による酸性ガスの吸収能力は、吸収温度の低下と共に向上するので、より低温で使用する方が有利であるが、N-ホルミル-モルホリン (NFM) の凝固点は 23℃ と高い。そこで他のモルホリン誘導体である、N-アセチル-モルホリン (NAM) を少量の水と混合することで、凝固点を -10℃ まで低下させて使用している。Shell の Fandango Plant で行われた実地試験の結果を表 5.1-7 に示す。この結果、Morphysorb プロセスは酸性ガス除去率が高く、炭化水素の損失が少なく、他の物理吸収プロセスと比較して 50% の運転コスト削減が可能なプロセスと評価された。

③ 膜分離法

膜分離法は、ガスが膜を透過する速度がガスによって異なる性質を利用してガスを分離する方法である。したがって、分離対象ガスの透過速度の違いが大きい分離膜を開発することが要求される。二酸化炭素の分離については、エネルギーの有効利用や環境に関する問題への関心の高まりに伴って、膜分離技術の開発および実用化が図られてきている。膜を用いる天然ガスからの CO₂ 分離法の利点を次にまとめる。

- ・装置がコンパクトで遠隔地への設置にも適する。
- ・各種のガス組成や産出量への適用に柔軟性が高い。
- ・可動部がないため、メンテナンスコストが余りかからない。
- ・アミン類のような有害な化学物質を使用しない。
- ・装置の重量が比較的小さいので洋上プラットホーム等の制約のある場所にも設置しやすい。
- ・操作が簡単である。
- ・アミン吸収式脱炭酸方式に比較してエネルギー消費量、コストを低減できる。

天然ガスからの CO₂ 分離では、現在、セルロースアセテート (CA) 膜およびポリスルホン (PS) 膜、ポリイミド (PI) 膜を用いた商業ベースのプラントが稼働している。これらに用いられる膜には、耐圧性、耐熱性が求められるが、特に CO₂ は高分子膜に対する溶解度が大きく、高圧で使用すると高分子膜が可塑化して分離係数が低下することがある。そこで、高濃度、高圧の CO₂ 分離にも適用できる、耐久性の優れた膜が求められている。上記膜の中では、ポリイミド膜が優れた耐久性を示すとして注目されている。6%の CO₂ を 2%以下に脱炭酸する条件を設定して行ったテストでは、ポリイミド膜では 2 年経過後も CO₂ を 1.7%以下に保つことができ、分離性、耐久性とも十分であった。²⁾

表 5. 1－7 Morphysorb プロセスの実地試験結果⁷⁾

A. CO₂ を 70%以上含む天然ガスからの CO₂ の分離

分離性能

	原ガス	処理ガス
組成 (vol%)		
CO ₂	71.0	17.8
H ₂ S	0.5	0.2
CH ₄	28.0	80.5
N ₂	0.5	1.5
ガス流量 (m ³ /h)	2.34×10^6	0.81×10^6
圧力 (MPa)	7.0	6.8
温度 (°C)	18	2

エネルギー消費

電 力	13.7 MW
冷却水	635 m ³ /h
溶剤ロス	20.2 kg/h
CH ₄ ロス	7900 m ³ /h
ユーティリティコスト計	14.5 million US\$/year
単位コスト	0.26 UScent/m ³ of CH ₄ in clean gas

B. CO₂ 濃度 14%をパイプライン仕様 (<2%) まで低減する場合

分離性能

	原ガス	処理ガス
組成 (vol%)		
CO ₂	14.1	2.0
H ₂ S	0.005	0.0004
CH ₄	85.0	96.9
N ₂	0.9	1.1
ガス流量 (m ³ /h)	8×10^4	7×10^4
圧力 (MPa)	7.2	7.1
温度 (°C)	27	23

エネルギー消費

電 力	2.6 MW
溶剤ロス	3.3 kg/h
CH ₄ ロス	446 m ³ /h
ユーティリティコスト計	1.9 million US\$/year
単位コスト	0.33 UScent/m ³ of CH ₄ in clean gas

C. H₂S を選択分離する場合

分離性能

	原ガス	処理ガス
組成 (% vol)		
CO ₂	10.0	7.8
H ₂ S	15.0	3.2
CH ₄	74.7	88.6
N ₂	0.3	0.4
ガス流量 (m ³ /h)	1.9×10^5	1.58×10^5
圧力 (MPa)	8.2	8.1
温度 (°C)	30	7

エネルギー消費

電 力	0.8 MW
溶剤ロス	9.8 kg/h
CH ₄ ロス	1601 m ³ /h
ユーティリティコスト計	1.1 million US\$/year
単位コスト	0.09 UScent/m ³ of CH ₄ in clean gas

なお、 CH_4 と CO_2 を膜で分離する技術は、天然ガス精製以外にも下記の用途への適用が検討されている。

- ・都市ガスを高カロリー化（13A 領域ガスとする）する方法の 1 つとして、SNG（代替天然ガス）の導入がある。天然ガスは設備が大がかりなため、地方の都市ガス業者ではコンパクトな SNG を使用している。SNG はナフサや LPG など改質して製造されるが、その際に副生する二酸化炭素の除去に膜分離が使用されている。従来はこの脱炭酸に湿式法が用いられてきたが、小型の膜分離法を採用するのが効果的である。
- ・バイオガスを高カロリー化するために、ガス中の CO_2 を CH_4 から分離する方法として、膜分離技術が注目されている。
- ・一般廃棄物の埋め立て処分場で微生物の分解作用により発生するランドフィルガスには、メタン、二酸化炭素、硫化水素、窒素、水蒸気が含まれている。欧米諸国では有害ガスの発生防止、危険防止と有効利用とを兼ねてランドフィルガスからの CO_2 分離が行われており、これに膜分離が適用されている。

④ ハイブリッド法

ハイブリッド法は、天然ガスに含まれる大量の CO_2 の大半を取り除くのに適した物理吸収法や膜分離法と、 CO_2 濃度を非常に低濃度に精製するのに適した化学吸収法を組み合わせた方法である。両方の利点を組み合わせることで、より高性能で経済的なプロセスの開発を目指した方法である。

物理吸収法と化学吸収法のハイブリッドプロセスには表 5.1-8 のようなものがある。また膜分離法と吸収法のハイブリッドプロセスのフローを図 5.1-2 に示した。

ハイブリッド法の評価については意見が分かれている。

一つは、ハイブリッド法は膜法と吸収法のそれぞれの特徴を出すことができ、経済的に良い方法であるという意見であり、これを裏付ける試算結果も報告されている⁸⁾。膜分離法あるいは物理吸収法で CO_2 を大まかに低減した後で化学吸収法で精製する方法や、市販の膜で前処理した後、もう一段良い膜で処理する方法が考案されている。

一方で、ハイブリッド法は 2 種類の装置を導入する必要があり、2 倍の装置面積と 2 倍の投資が必要となるため、あえてハイブリッド法を使うメリットがあるのか疑問視する意見もある。

表 5. 1 - 8 ハイブリッド法の商業プロセス³⁾

溶 剤	プロセス名	企業名
MDEA or DIPA and sulfolane	Sulfinol® process	Shell (米国、オランダ)
Methanol and amines	Amisol® process	Lurgi (ドイツ)

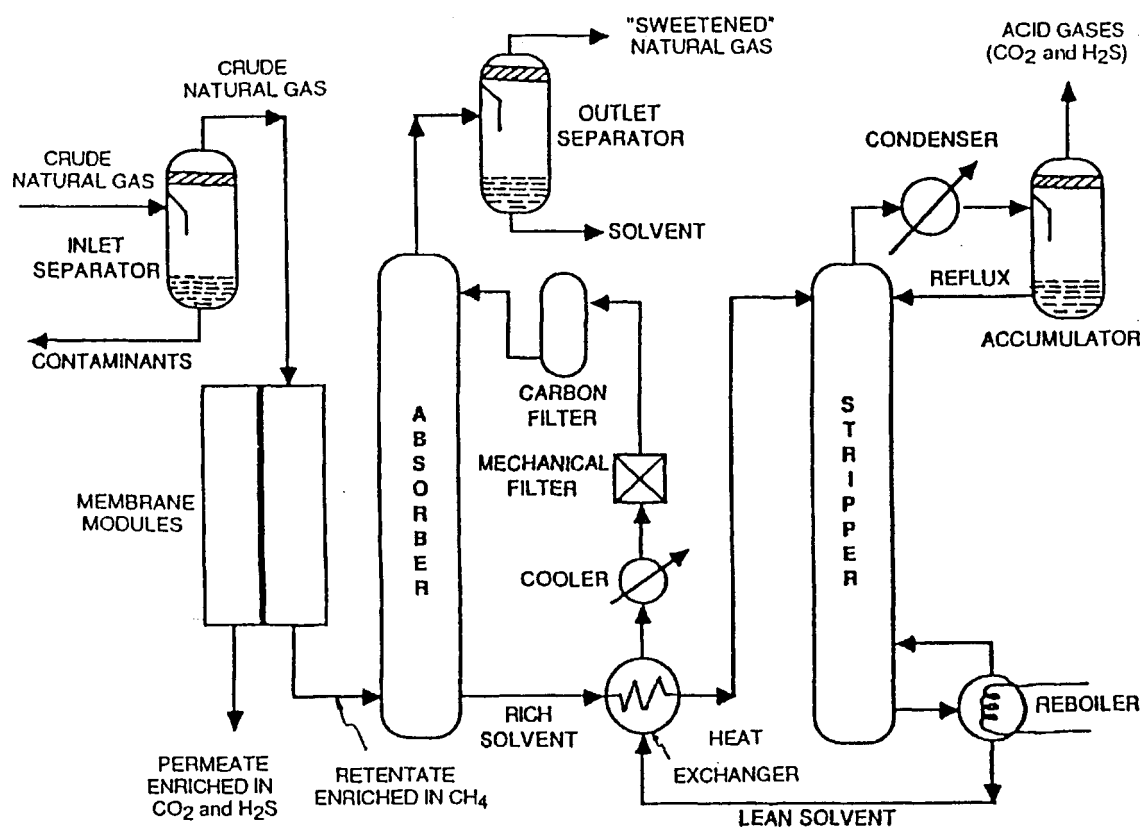


図 5. 1 - 2 膜・吸収ハイブリッド法のフロー図⁸⁾

（３）分離技術のコスト比較

吸収法、膜分離法、ハイブリッド法の経済性を試算した結果が報告されている。その結果を以下に示す。

図 5.1-3 は、GRI 社が化学吸収法と膜分離法のコストを比較評価した結果である。⁹⁾ 供給ガス速度が 2, 5MMscfd (5.4, $13.4 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{d}$)、CO₂ 濃度が 4, 9, 27% の場合について、化学吸収法と膜分離法のコストを相対的に比較している。これをみると、全体的に膜分離法が化学吸収法よりも経済的に有利であり、特に供給ガス速度が遅く CO₂ 濃度が高い場合に有利となることが示されている。

エアプロダクツ社では、新規開発したアドバンスポリマー膜システムを、従来の膜や化学吸収法と相対的に比較し報告している。⁸⁾ その結果を図 5.1-4 に示す。１段階プロセスでは CH₄ の損失が非常に大きくプロセスコストも化学吸収法と比較して高い値となった。しかし２段階プロセスでの CH₄ 損失は化学吸収法よりもやや少なく、トータルの経済性も化学吸収法と同等かやや高い評価となった。

表 5.1-9 は、化学吸収法、膜分離法、膜・吸収ハイブリッド法について、分離性能、エネルギー消費量を試算した結果である。²⁾ ここでは、H₂S を含まないガス A と、H₂S を 1% 含むガス B について、化学吸収法、膜分離法、膜・吸収ハイブリッド法の分離性能、エネルギー消費量、経済性を比較評価している。その結果、H₂S を含まないガス A では、膜分離単独のプロセスがハイブリッド法よりも低コストであった。しかし H₂S が 1% 含まれるガス B では、ハイブリッドプロセスの方が低コストであった。ガス吸収法単独は他と比較して明らかに高コストとなった。ただし、ここでは供給ガス体積あたりの分離コストで比較している。これを製品あたりに換算した場合には、差が縮まることになる。

（４）CO₂ 濃度と分離技術

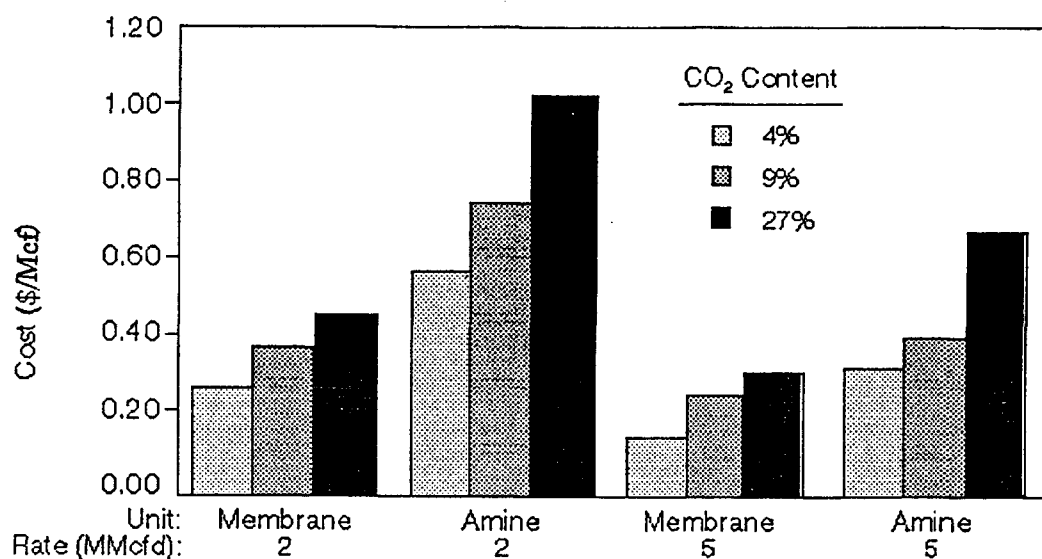
天然ガスからの CO₂ 分離は、天然ガスの用途と原ガスの性状によって最適なプロセスが採用される。CO₂ 濃度と使用される分離法との一般的関係を表すと、表 5.1-10 のようになる。

CO₂ 濃度を数 ppm 程度まで低減する場合には、化学吸収法が使用されるが、原ガスの CO₂ 濃度が高くなると、ハイブリッド法がより経済的となる。

CO₂ 濃度を数%程度まで減少させれば良い場合、原ガスの CO₂ 濃度が比較的 low 10% 以下の場合には、吸収法が使用される。低濃度の CO₂ 分離に膜分離法を適用しても経済的メリットはない場合が多い。

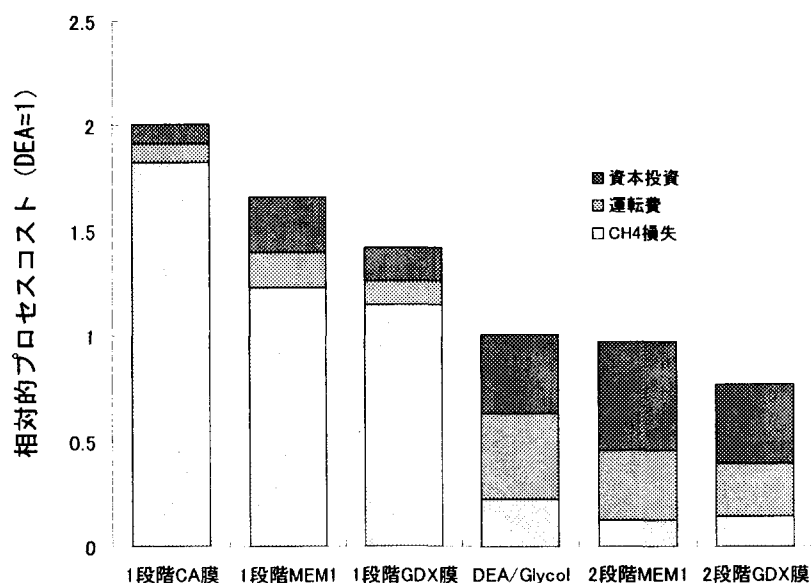
原ガスの CO₂ 濃度が中濃度（20～30%程度）である場合には、膜分離法やハイブリッド法が有利となる場合がある。どの方法を適用するかは、天然ガスに含まれる不純物の種類や濃度などガスの性状、システム全体での経済性評価などを考慮して判断される。

原ガスの CO₂ 濃度が高濃度（50～70%程度）である場合には、製品として得られるのは半分以下と非常に不経済であるために、特別な理由がない限り開発は行われない。



供給ガス CO₂ 濃度 : 4, 9, 27%
 運転条件 : 供給ガス量 2, 5MMscfd (5.4, 13.4×10⁴Nm³/d)
 供給圧 750psia (5.2MPa)
 アミン法溶剤 : ジエタノールアミン

図5. 1-3 化学吸収法と膜分離法の相対的コスト比較⁹⁾



ガス組成 : CH₄ 87%, CO₂ 7%, N₂ 5.74%, H₂O 0.26%
 運転条件 : 供給ガス量 35MMscfd (9.4×10⁵Nm³/d)
 供給圧 825 psia (5.7MPa)
 化学吸収法溶剤 : ジエタノールアミン
 膜素材 : CA 膜 セルロースアセテートスパイラル膜
 MEM1 基準比較用膜
 GDX 膜 エアプロダクツ社のアドバンスポリマー膜

図5. 1-4 膜分離法と化学吸収法の相対的コスト比較 (エアプロダクツ社)⁸⁾

表 5. 1-9 吸収法、膜分離法、ハイブリッド法の比較²⁾

	膜分離法		吸収法	ハイブリッド法
	(A)	(B)	(B)	(A,B)
酸性ガス回収割合	0.944	0.983	>0.999	>0.999
膜面積 (10 ³ ft ²)	112.1	162.2	—	46.6
膜面積 (10 ² m ²)	104.1	150.7	—	43.3
資本投資額計 (MM\$)	2.836	3.688	6.226	4.196
CH ₄ 損失量 (MM \$/year)	1.137	1.431	0.144	0.983
修繕費 (MM \$/year)	0.786	1.022	1.671	1.139
運転費 (MM \$/year)	1.033	1.318	2.853	1.516
分離コスト計 (\$/MSCF of feed)	0.244	0.311	0.373	0.296

ガス組成 : 供給ガス A CH₄ 73mol%, CO₂ 25mol%, N₂ 1mol%, C₂H₆ 1mol%

供給ガス B CH₄ 73mol%, CO₂ 24.5mol%, N₂ 1mol%, C₂H₆ 1mol%, H₂S 0.5mol%

運転条件 : 供給ガス量 35MMscfd (991,100m³(STP)/day)

供給圧 800psia (5,516kPa)

膜分離プロセスの透過圧 : 20psia (138kPa)

吸収法溶剤 : ジエタノールアミン 30%水溶液

膜分離法膜 : セルロースアセテート膜 α (CO₂/CH₄)=21

表 5. 1-10 CO₂ 濃度と分離法

原ガスCO ₂ 濃度 処理ガスCO ₂ 濃度	低濃度 (5~10%程度)	中濃度 (20~30%程度)	高濃度 (50~70%程度)
数 ppm 程度 (LNG用)	化学吸収法	ハイブリッド法	—
数%程度 (セールスガス用)	化学吸収法	化学吸収法 膜分離法 ハイブリッド法	—

5. 1. 3 まとめ

上記の調査結果をもとに、分離効率やエネルギー消費等の観点から吸収法、膜分離法、ハイブリッド法の各分離技術の特徴を比較した。表 5.1-11 にまとめを示す。

天然ガスに含まれる CO_2 を数 ppm 程度まで低減させる場合には、化学吸収法が使用される。しかし化学吸収法は、吸収剤の再生に多くのエネルギーを必要とし、また設備費も高い。

物理吸収法や膜分離法は、 CO_2 濃度を数%程度にまで低減させることができ、化学吸収法と比較してエネルギー消費は少ない。そこで、まずは物理吸着法や膜分離法で大半の CO_2 を分離した後、化学吸収法で精製するハイブリッド法も考案されている。

天然ガスパラントの建設は、数百～数千億円と多額の投資であるため、実績・信頼性を非常に重視する。膜分離法は歴史が浅く、吸収法と比較して導入実績が少ないため、その導入には慎重な姿勢が取られる。今後、膜分離法が普及していくためには、パイロットプラント等で検討し、徐々に実績を積み、膜分離法の優位性と信頼性を広く認知させていく必要がある。

膜分離法は、吸収法と比較してエネルギー消費の少ない分離法と言われ、それを裏付ける試算結果が多数報告されている。しかし実動プラントにおいては、天然ガスの組成が変化する可能性があるために、それを見込んでオーバースペックで膜分離設備を設置している。これを考慮すると、実動プラントにおいて本当に吸収法よりも低コストであるかどうかは疑問が残る。

また、化学吸収法の利点の 1 つは CH_4 の損失が非常に少ないことである。すなわち、原ガス中の CH_4 成分を効率的に製品として回収する事ができる。一方、膜分離法や物理吸着法は、原理的に CH_4 の損失がある。損失した CH_4 を燃料等として有効利用できるか、あるいは現在のものよりも高性能な膜が開発されて CH_4 損失を減少させることができれば、化学吸収法よりも経済的に優位となり得る。

現状での分離技術の動向をまとめると、天然ガスから CO_2 を分離するプロセスには、化学吸収法が最も多く用いられている。新たに建設されるプラントにおいても化学吸収法が採用される場合が多い。現在は主として CO_2 濃度が低い高品質のガス田が開発されているため、膜分離法はその利点は種々あるものの、吸収法と比較して特に経済的優位性はなく、多くの実績がある吸収法から乗り換えるに至らない場合が多いというのが実情である。

今後、天然ガスの需要量が増加し、より CO_2 濃度の高いガス田が開発されるようになると、膜分離法やハイブリッド法が脚光を浴びることになると考えられる。より分離性能が高く耐久性に優れた膜の開発や、膜を透過した CH_4 を燃料などに有効利用できる最適なシステム設計を行うことにより膜分離法がコスト的に有利になり、実績を積み重ねて信頼性を確立していくことで普及にはずみがあると思われる。

今後進展する可能性が大きい膜分離法に関しては、次年度も引き続き調査検討を進める予定である。

表 5. 1 - 1 1 分離技術の特徴

	吸収法	膜分離法	ハイブリッド法
分離性能	化学吸収法では数 ppm 程度まで分離可能。 CH ₄ の損失が少ない。	数%程度まで分離可能。	最終的には、化学吸収法により数 ppm 程度まで分離可能。
装 置	化学溶剤は腐食性があるため設備費が高い。 大がかりで重い装置。洋上などには向かない。	省エネで装置がコンパクト、廃液が出ない、環境配慮型装置。	2 種類の装置を設置しなければならず、設備費が高い。
エネルギー消費	化学吸収では、吸収剤の再生に必要なエネルギー大。CO ₂ 濃度が高いほどエネルギー消費大。物理吸収は、化学吸収ほど再生エネルギー大でない。	天然ガスのもつ圧力をそのまま膜に導入できるため効率的。CO ₂ 濃度が比較的高い（10%以上程度）場合、化学吸収法と比較して省エネルギー。	CO ₂ 濃度が比較的高い（10%以上程度）場合、化学吸収法と比較して、エネルギー消費が節減できる。
実績	歴史が長く実績が最も多い。 信頼性が高い。	歴史が短く、実績少ない。 失敗例があり、信頼性は高いとは言えない。	膜＋化学吸収、物理吸収＋化学吸収の実績があるが、多くはない。
技術的課題 その他	高性能吸収剤の開発。	膜の分離性・耐久性向上。 (CO ₂ 濃度 40%以上の天然ガスでは耐久性問題。 C ₂ 以上の炭化水素に弱い。)	低コストシステムの設計。

引用文献

- 1) 石油公団, http://www.jnoc.go.jp/c_stat.html
- 2) Daniel, V.; "Advanced Membrane Devices," Air products and chemicals, Inc., (1996-1997)
- 3) Process Economics Program Report No.180, "Membrane Gas Separation Processes" (1987)
- 4) Connock, L.; "Emphasis on Selectivity," Sulphur, 244, 48-60 (1996)
- 5) 佐々木孝; 「天然ガス精製, 石油精製における酸性ガス除去」, 分離技術, 38, 326-330 (1997)
- 6) Zhang, D.D.; "Modelling of Acid Gas Treating Using AGR Physical Solvent," Proc. Ann. Conv., Gas Process Assoc., 78th, 62-66 (1999)
- 7) Palla, N; "A New Gas Treating Process for Upgrading Subquality Natural Gas Using N-formyl morpholine," Int. Gas Res. Conf., 1, 138-148 (1998)
- 8) Bhide, B.D.; "Hybrid Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas," J. Membrane Sci., 140, 27-49 (1998)
- 9) GRI, <http://www.gri.org/>

以下は参考文献

- 10) Meyer, H.S. and D. Leppin; "Opportunities in the United States' gas processing industry," 20th World Gas Conf. 1997, Work Comm. A. Produc. Treat. Undergr. Storage Nat. Gas, 211-228 (1997)
- 11) 谷原望, 楠木喜博; 「ガス分離膜の現状と応用」, 科学と工業, 70(4), 160-167 (1996)
- 12) UOP; "Recent Developments in CO₂ Removal Membrane Technology," (1999)
- 13) 真野弘; 「地球をまもる高分子膜—排煙中 CO₂ の回収—」, 高分子, 49(12), 830-833 (2000)
- 14) 真野弘; 「CO₂ 分離用カルド型ポリマー膜の開発」, 工業材料, 48(8), 21-25 (2000)
- 15) 川上浩良; 「地球温暖化と高分子」, 高分子, 47(12), 872-875 (1998)
- 16) Kawakami, H., M. Mikawa and S. Nagaoka; "Gas Permeability and Selectivity through Asymmetric Polyimide Membranes," J. Appl. Polym. Sci., 62, 965-971 (1996)
- 17) NATCO Group カタログ
- 18) Thornton, D.; "Membrane process for CO₂ removal from NGLs gets trial in Louisiana Plant," Oil & Gas Journal, Novemer 14, 1994, 86-90
- 19) Cook, P. J. and M. S. Losin; "Membranes provide cost-effective natural gas processing", Hydrocarbon Processing, April 1995, 79-84
- 20) エア・リキード社カタログ
- 21) Watanabe, H.; "CO₂ removal from synthetic natural gas for city gas use," J. MembraneSci., 154, 121-126 (1999)
- 22) 小淵彰, 谷口浩之; 「膜分離脱炭酸法 SNG 装置の技術」, JETI, 43(13), 88-91 (1995)

- 23) 宇部興産カタログ ; “CO₂ Sparation Membrane”
- 24) 楠木喜博 ; 「炭酸ガス・水素ガス分離膜と装置」, 膜, 21(5), 276-282 (1996)
- 25) 楠木喜博 ; 「気体系膜分離法の応用」, 配管技術, 37(10), 146-152 (1995)
- 26) エアプロダクツ社資料 ; 「Membrane System for CO₂/CH₄ アプリケーション」
- 27) エアプロダクツ社資料 ; “Air Products installation of membrane for process gas”
- 28) 「ガス分離技術の新展開」株式会社東レリサーチセンター (1990)
- 29) エアプロダクツ社カタログ ; “PRISM Membrane Separators”
- 30) Daniel V. Laciak; Michael Langsam; John J. Lewnard; Glenn C. Reichart, “Advanced Membrane Devices Interim report for period 1996.10-1997.7,” DOE-GO-10004-TI (1997).

単位換算表

1. 容積

天然ガスの容積単位の定義

- 1 scf (wet base): Standard Cubic Feet
60°F、1 気圧、水蒸気飽和状態におけるガス 1ft³
- 1 scf (dry base): Standard Cubic Feet
60°F、1 気圧、乾燥状態におけるガス 1ft³
- 1 Nm³ (dry base): Normal Cubic Meter
0°C、1 気圧、乾燥状態におけるガス 1m³
- 1 Sm³ (wet base): Standard Cubic Meter
60°F、1 気圧における水蒸気飽和状態のガス 1m³

注: 使用目的により上記定義は異なるが、天然ガスの場合は、通常 scf、Sm³ は wet base、Nm³ は dry base を用いる。

Scf (wet base)	1	1.02	38.0	35.3
Scf (dry base)	0.982	1	37.3	34.7
Nm ³ (dry base)	0.0263	0.0268	1	0.929
Sm ³ (wet base)	0.0283	0.0288	1.08	1

出典：石油公団天然ガス事業室、「天然ガス関係資料 1985 年版」(1986)

2. 装置能力 (流量)

scfd (wet base)	1	38.0	912	54.7	73500
Nm ³ /d (dry base)	0.0263	1	24.0	1.44	1940
Nm ³ /h (dry base)	1.10×10^{-3}	0.0417	1	0.0600	80.6
L/min	0.0183	0.694	16.7	1	1344
mol/s	1.36×10^{-5}	5.17×10^{-4}	0.0124	7.44×10^{-4}	1

* 1mol = 22.4L (0°C、1 気圧) として換算

3. 温度

换算式： $y (^{\circ}\text{F}) = x (^{\circ}\text{C}) \times 9/5 + 32$

$^{\circ}\text{C}$	-17.8	0	15.6	20	100
$^{\circ}\text{F}$	0	32	60	68	212

4. 压力

kPa	1	100	98.1	6.90	101	0.133
bar	1×10^{-2}	1	0.981	0.0690	1.01	1.33×10^{-3}
kgf/cm ²	1.02×10^{-2}	1.02	1	0.0703	1.03	1.36×10^{-3}
psi	0.145	14.5	14.2	1	14.7	0.0193
atm	9.87×10^{-3}	0.987	0.968	0.0681	1	1.32×10^{-3}
mmHg	7.50	750	736	51.7	760	1

5. 2 高性能分離素材の検討

5. 2. 1 はじめに

天然ガスから酸性ガスである二酸化炭素を除去する方法は、前述の調査研究で述べたごとく、膜法、吸収法、膜-吸収ハイブリッド法があり、この中で膜法は、吸収法に比較して分離・回収に要するエネルギーが小さい特徴を有する。例えば、燃焼排ガスから二酸化炭素を分離回収する目的で開発されたブロム化カルドポリイミド中空糸膜は、世界最高の分離性能を有しており、燃焼排ガスから二酸化炭素を分離回収し液化するシステムに適用した場合に、吸収法に比較して分離回収に要する電力原単位が小さいことが報告されている¹⁾。更に、メンテナンスフリーな膜法は、吸収液の定期交換が必要な吸収法に比較して、地球環境に優しい技術である。

以上の理由から、ガス組成調整技術に適用可能な高性能分離素材を検討するに当たり、膜分離技術に着目した。膜分離に用いる膜素材は、高分子材料、無機材料が広く知られている。高分子材料は、1970年代にヘリウムの分離回収用途でシリコーン膜が検討されて以来、多くの高分子材料が合成され、その気体透過性が報告されている。代表的な膜素材には、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリイミドがある。中でも耐熱性に優れるポリイミドは、化学構造が異なるポリマーが多数合成され、化学構造と気体透過性の相関が系統的に調べられている²⁾。

分離膜で実用的な気体透過速度を得るには、分離機能層の薄膜化が必要である。高分子材料を薄膜化する方法に、相転換法がある。これは高分子溶液を、その溶媒とは混和するがその高分子を溶解しない凝固溶媒に浸漬することで、分離機能を有するスキン層と機械強度を有する多孔質支持層からなる非対称構造を形成させる方法である。この方法は、市販膜に広く適用されており、得られた非対称分離膜は、酸素・窒素分離を中心に多用途で実用化されている。

高分子は、素材における気体分離性能と薄膜への加工性に優れており、天然ガスから酸性ガスである二酸化炭素を除去する分離膜の素材として有望である。天然ガスから二酸化炭素を分離するシステムでは、天然ガスの自圧を分離の駆動力に利用する。この圧力は、通常 50 気圧前後である。天然ガス中の二酸化炭素濃度は 5~70% と幅があるが、仮に二酸化炭素濃度が 10% の天然ガスを考えると、原ガスの全圧が 50 気圧の場合、二酸化炭素分圧は 5 気圧となる。二酸化炭素濃度が高ければ必然的に二酸化炭素分圧も大きくなり、例えば、二酸化炭素濃度が 70% であるナツナ油田では、二酸化炭素分圧は計算上 35 気圧になる。

二酸化炭素は高分子材料に対する溶解性が大きく、高压条件では大量の二酸化炭素が高分子材料に溶解し、その結果、高分子材料を可塑化する。この可塑化現象は、高分子膜の分離性能の低下、特に分離係数の低下を引き起こす。従って、天然ガスから二酸化炭素を分離するシステムに高分子膜を適用する場合、可塑化効果を受けて分離係数が低下しないことを確認する必要がある。

可塑化現象に代表される物理的な変化に加えて、化学的な構造変化が無いことの確認も必要である。例えば、前述した世界トップ性能を有するブロム化カルドポリイミドを考えると、ブロム基が高圧二酸化炭素に対して安定であることを確認する必要がある。

この様に、高分子膜を天然ガスから二酸化炭素を分離するシステムに適用することを考える場合、高分子膜が二酸化炭素による物理的、及び化学的な変化を受けず、安定した性能を維持できることの確認が必要である。本年度は、高分子材料が化学的な変化を受けないことを確認する目的で、天然ガスから二酸化炭素を分離する用途に適することが期待できる高分子材料であるポリイミドを調べた。

5. 2. 2 カルドポリイミド

図 5.2-1 に、ブロム化カルドポリイミド：PI-PMBP64(4Me)Br と、4 メチル化カルドポリイミド：PI-BT(4Me)の化学構造を示す。ブロム化カルドポリイミドの中空糸膜は世界最高性能を示し、4 メチル化カルドポリイミドは重合度の向上により機械強度が改善されている。ブロム化カルドポリイミドにおけるブロム化率は80%である。ここでブロム化率とは、1つのメチル基当り1つの水素がブロム置換されると仮定し、全メチル基の1つの水素が置換された場合を100%とした。即ち、ブロム化率80%は、図に記したXの80%がブロム、20%が水素であることを意味する。

ここで、カルドポリマーとはラテン語で蝶番或いはループを意味し、高分子主鎖からループ状の骨格が突き出た化学構造を有する高分子の総称である。フルオレン骨格、フタリド骨格のカルドポリマーが知られている³⁾。フルオレン骨格を有するカルドポリマーとしては、ポリイミドの他に、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテル構造が知られている⁴⁾。

フルオレン骨格を有するカルドポリマーは、フルオレンの4級炭素に2つのフェニル基が結合した構造、即ち4つのベンゼン環が1つの炭素原子に結合した嵩高い骨格を有する。ここで、主鎖を構成する2つのフェニル基（フルオレン基の4級炭素に結合した2つのフェニル基）の回転運動は、立体障害で著しく抑制されている。従って、カルド骨格は剛直な構造と言える。この剛直で嵩高いカルド骨格は、高分子主鎖の熱運動を抑制し、高分子材料の耐熱性の向上に寄与する。また、カルド骨格を有する高分子は、溶媒溶解性に優れる。例えば、図に示したカルドポリイミドは、N-メチルピロリドン等の有機溶媒に対し、良好な溶解性を示す。

実用的な気体透過速度を得る為の薄膜化法として相転換法を前述した。カルドポリマーを相転換法で非対称中空糸膜にするには、15-20 重量%の N-メチルピロリドン溶液を作り、このポリマードーブを2重環孔ノズルの環状口から連続的に押し出し、円状口から芯液となる水を連続的に押し出す。この半凝固状態の溶液は、凝固槽に導かれ完全に凝固し中空糸膜となる。ブロム化カルドポリイミドを用いて相転換法で製造した非対称中空糸膜は、CO₂ 透過速度が $13.2 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ($1.76 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$) であり、CO₂/N₂ 分

離係数が 41 である⁹⁾。この透過速度は、市販のポリイミド中空糸膜と比較して一桁大きく世界トップ性能であり、天然ガスから二酸化炭素を分離する用途に有望である。

一方で、ブロム化カルドポリイミドのブロム基は反応性に富み、置換反応で所定の官能基を導入するのに用いられる。例えば、二酸化炭素との親和性の向上を目的とし、アミノ基が導入された例がある。この様に、反応性に富んだブロム基を有するブロム化カルドポリイミドは、長期の使用中に天然ガス中の二酸化炭素で化学構造に変化を生じ、分離性能が変化する可能性がある。

5. 2. 3 固体 NMR による化学構造の変化の確認

天然ガス中の二酸化炭素の分離にポリイミド膜を使用するに当たり、ポリイミドの化学構造に変化が無く長期に安定であることを確認する目的で、ポリイミド試料の二酸化炭素処理前後における化学構造の違いを固体 NMR で調べた。

(1) 測定サンプル

ブロム化カルドポリイミド：PI-PMBP64(4Me)Br、4 メチル化カルドポリイミド：PI-BT(4Me)、及び、市販ポリイミド (ユーピレックス：UIP-R) を用いた。

試料 (粉末)：	略号
ブロム化カルドポリイミド：	PI-PMBP64(4Me)Br
4 メチル化カルドポリイミド：	PI-BT (4Me)
市販ポリイミド (ユーピレックス)：	UIP-R

(2) 二酸化炭素処理：

図 5.2-2 に、高分子試料の二酸化炭素処理法を示す。粉末状の高分子試料を耐圧容器に入れ、ストッヅバルブ付きのキャツヅを取付けた。この耐圧容器を二酸化炭素ボンベに接続し、耐圧容器中の粉末試料がストッヅバルブに舞い上がりバルブの噴合せが不良とならない様に、注意深く徐々に二酸化炭素を耐圧容器に導入した。導入圧力は 50 気圧とした。室温で一週間放置後に、二酸化炭素の圧力が低下していないことを確認の上で、ロータリーポンヅで減圧にして、高分子試料中に溶解する二酸化炭素を除去し、目的のサンプルを得た。

二酸化炭素処理条件：

圧力：	50 気圧
温度：	室温 (25℃)
時間：	一週間 (168 時間)

(3) NMR 分析

得られたサンプルを固体 NMR 測定用の 5mm ϕ の試料管に入れ、 ^{13}C 核を測定した。測定は、ニッテツテクノリサーチに外注した。測定条件は以下である。

核磁気共鳴分析 (NMR) の測定条件：

装置： 日本電子 EX-400 (7.4T、 ^{13}C 観察周波数 100.4MHz)
測定方法： CP/MAS 法、CP/MAS toss 法 (スピニングサイドバンド消去法)
測定用試料管： 5mm ϕ
測定条件： $^{13}\text{C}90^\circ$ パルス = 5 μsec 、ct = 5msec、待ち時間 = 10sec、
試料回転数 6000Hz、積算回数 1000 回

(4) 結果

図 5.2-3～5.2-9 に、ブロム化カルドポリイミド、4 メチル化カルドポリイミド、及び市販ポリイミドの二酸化炭素処理前後における ^{13}C NMR 測定結果を示す。各図において、上段が CP/MAS 法であり、下段が CP/MAS toss 法の結果である。CP/MAS toss 法は、サイドスピニングバンド (SSB) を消去する測定手法である。横軸は、ケミカルシフトを示す。各ピークの帰属は、メチル基の炭素：20ppm 付近、カルド骨格の 4 級炭素：65ppm、フェニル基 (芳香族) の炭素：130ppm 付近、カルボニル基の炭素：170ppm 付近である。ブロム化カルドポリイミドのチャートに於いて、20ppm のピークは無置換のメチル基の炭素、30ppm のピークはブロムメチル基 (1 置換体) の炭素と考えられる。

CP/MAS 法では、130ppm の芳香族炭素に起因するピークのサイドスピニングバンドが、それぞれ 70ppm と 180ppm に観察される。ここで、70ppm のサイドスピニングバンドは、カルド骨格の 4 級炭素に起因する 65ppm のピークと重なり、その結果、カルド骨格に含まれる 4 級炭素の状態を判別し難くしている。対策として、試料回転数を下げ 130ppm の芳香族炭素に起因するピークのサイドスピニングバンドをシフトさせる方法も考えられるが、試料回転数を低下すると、高速回転により固体試料の異方性を消去する効果が低下し、ピークがブロード化する欠点を有する。そこで今回は、CP/MAS toss 法によりサイドスピニングバンドを消去した。その結果、カルドポリイミドにおけるチャート (図 5.2-3 から図 5.2-6) で、130ppm のピークのサイドスピニングバンドが消去され、65ppm のピーク (カルド骨格の 4 級炭素) が明確に観察された。

ブロム化カルドポリイミドの二酸化炭素処理前後のチャートである図 5.2-3 と図 5.2-4 を比較すると、このチャート上から二酸化炭素の処理前後で、観察されたピークのケミカルシフトに明確な差は認められなかった。同様に、4 メチル化カルドポリイミドの処理前後のチャート (図 5.2-5 と 5.2-6)、市販ポリイミドの処理前後のチャート (図 5.2-7 と 5.2-8) においても観察されたピークのケミカルシフトに明確な差は認められなかった。

二酸化炭素処理前後の測定結果をより詳細に比較検討する目的で、CP/MAS toss 法の測定結果を、ベースラインを揃えて重ね書きした。図 5.2-9～5.2-14 に、それぞれのポリマー

の全領域チャート（-100ppm～300ppm）、拡大チャート（-100ppm～100ppm、及び 100ppm～300ppm）を示す。各図の下段は、二酸化炭素処理前後の差スペクトルである。

図 5.2-9～5.2-10 のブロム化カルドポリイミドにおいて二酸化炭素処理前後のブロム置換基を比較すると、ブロムメチル基のピーク（30ppm）のショルダー部分に高さの差を認めるが、その差はベースラインに認められるノイズと同等以下である。その他のピークに関しても、ショルダー部分に高さの差を認めるが、その差は概ねベースラインに認められるノイズと同等以下である。従って、CP/MAS toss 法の測定結果を比較する限りに於いては、今回の二酸化炭素処理の前後で、ブロム化カルドポリイミドの化学構造に変化を認めなかった。

同様に、図 5.2-11～5.2-12 の 4 メチル化カルドポリイミドの測定結果、図 5.2-13～5.2-14 の市販ポリイミドの測定結果においても、二酸化炭素処理前後で有意な差を認めない。

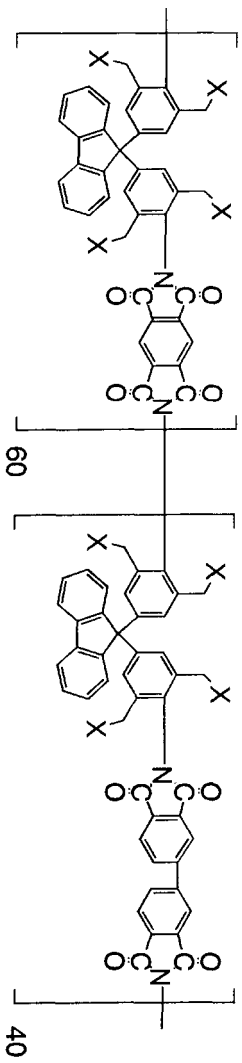
以上より、今回の二酸化炭素処理条件（50 気圧／室温／1 週間）で、ブロム化カルドポリイミド、4 メチル化カルドポリイミド、市販ポリイミドの何れでも、化学構造に変化を認めなかった。今回の処理条件が妥当であったかの検証は今後の課題として残るが、反応性に富むブロム基を有するブロム化カルドポリイミドで、心配されたブロム基の置換反応が CP-MAS toss 法の検出限界以下であった。このことから、次年度はポリイミド膜の物理的な安定性、即ち、二酸化炭素による膨潤、その結果である分離係数の低下について検討する。

引用文献

- 1) GTI, <http://www.gri.org/>.
- 2) Paul, D. R. and Y. P. Yampol'skii; Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- 3) Korshak, V. V., S. V. Vinogradova and Y. S. Vygodskii, J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem., C11 (1) 45 (1974)
- 4) 寺本武郎、工業材料、43 (2) 79 (1995)
- 5) 「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」最終成果報告書、NEDO、平成 11 年 12 月

テロム化カルドポリイミド

PI-PMBP64(4Me)-Br

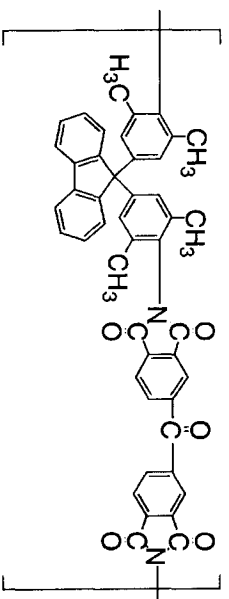


臭素化率80%

Xの80%がテロム、残りは水素

4メチル化カルドポリイミド

PI-BT(4Me)



フルオレン基を有するカルド骨格

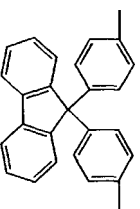
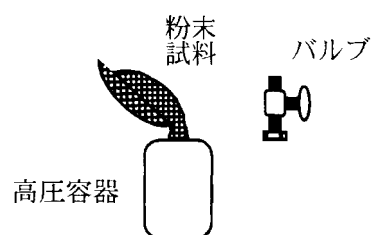
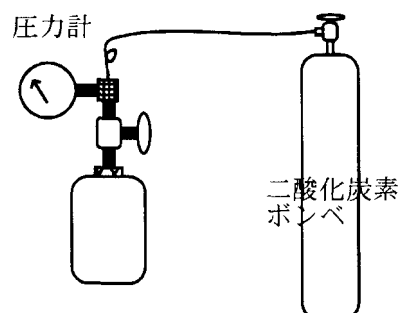


図 5. 2-1 カルドポリイミドの化学構造と略号



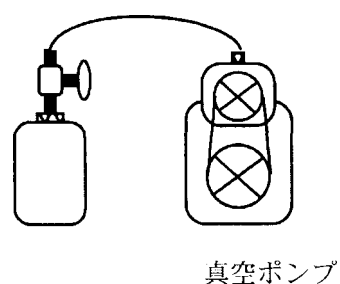
1. 試料投入：

粉末試料を高圧容器に投入し、バルブ付キャップを締める。



2. 二酸化炭素処理：

高圧容器を二酸化炭素ポンプに取付け、所定圧に加圧する。



3. 脱二酸化炭素処理：

減圧下で試料に吸着した二酸化炭素を取除く。



4. 試料取出し：

二酸化炭素処理後の試料を取り出す。

図 5. 2 - 2 二酸化炭素処理の手順

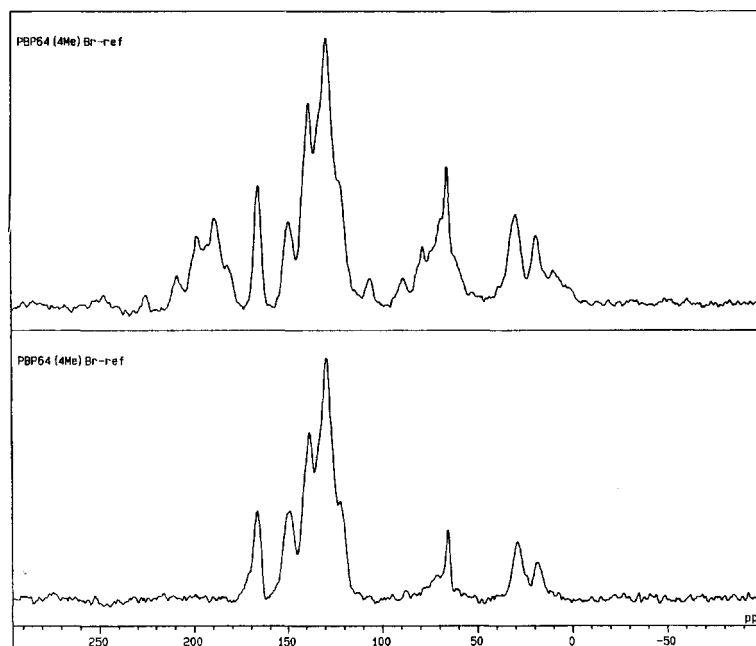


図 5. 2-3 ブロム化カルドポリイミドの NMR チャート二酸化炭素処理前

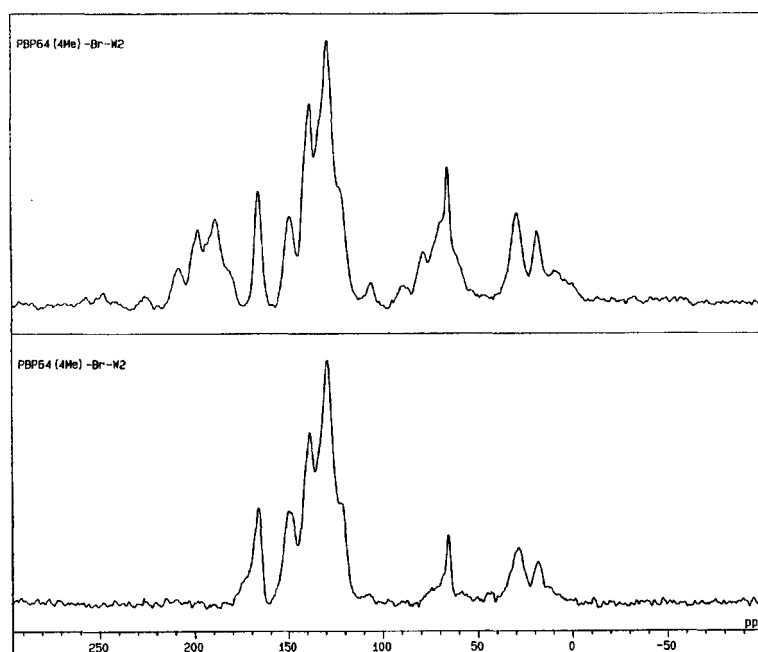


図 5. 2-4 ブロム化カルドポリイミドの NMR チャート二酸化炭素処理後

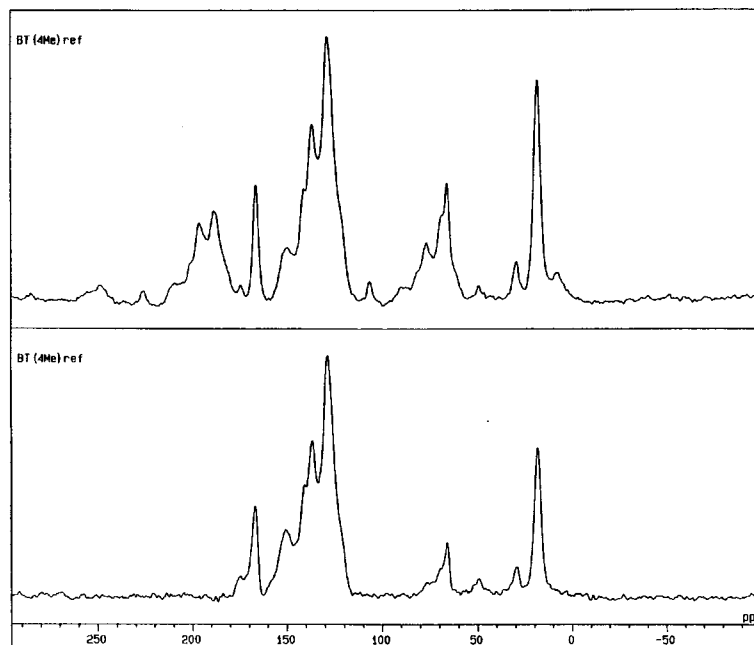


図5. 2-5 4メチル化カルドポリイミドのNMRチャート二酸化炭素処理前

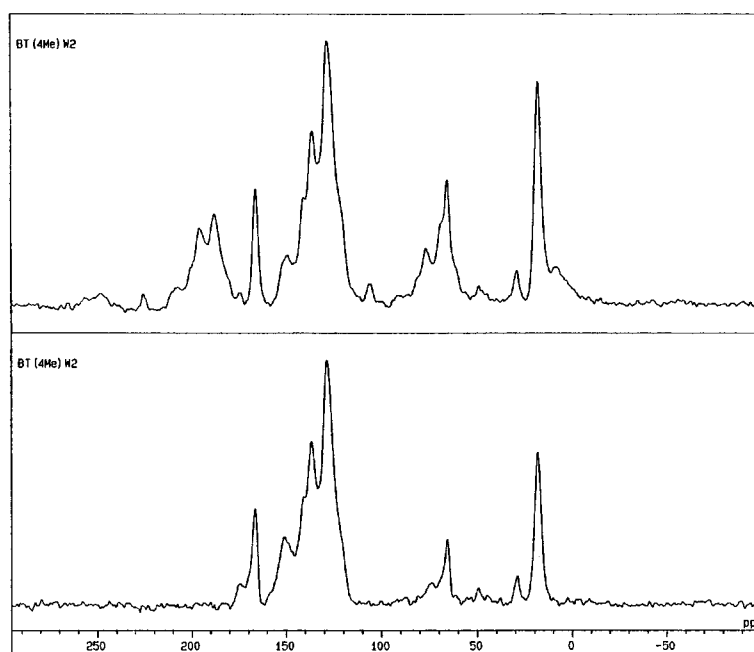


図5. 2-6 4メチル化カルドポリイミドのNMRチャート二酸化炭素処理後

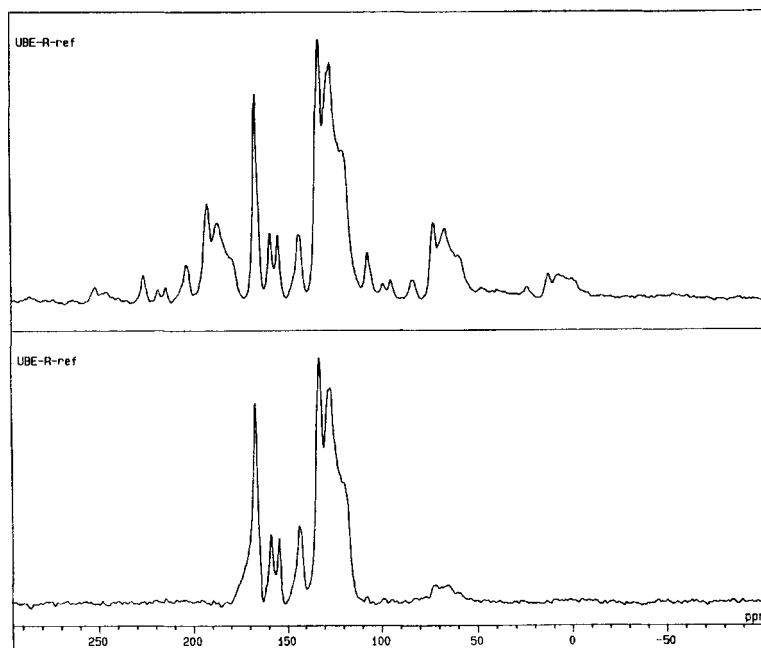


図5. 2-7 市販ポリイミドのNMR チャート二酸化炭素処理前

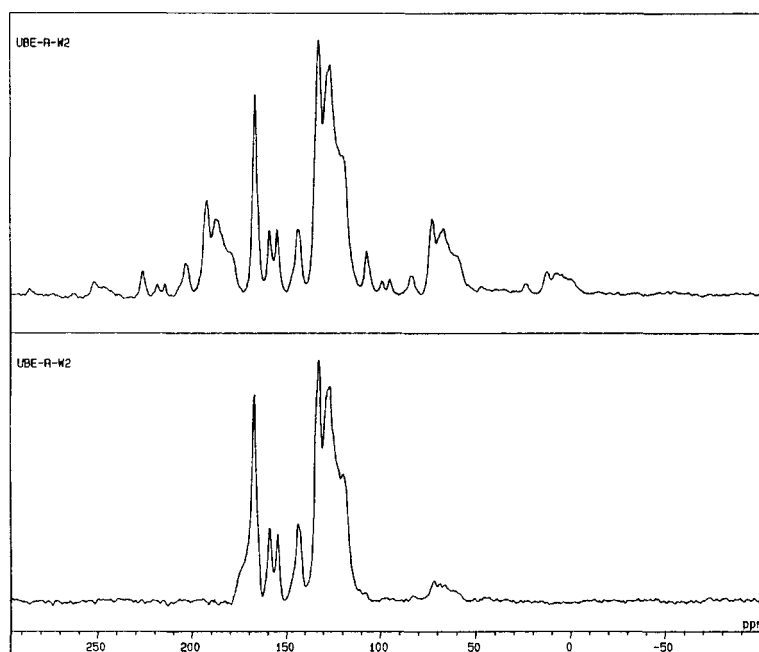


図5. 2-8 市販ポリイミドのNMR チャート二酸化炭素処理後

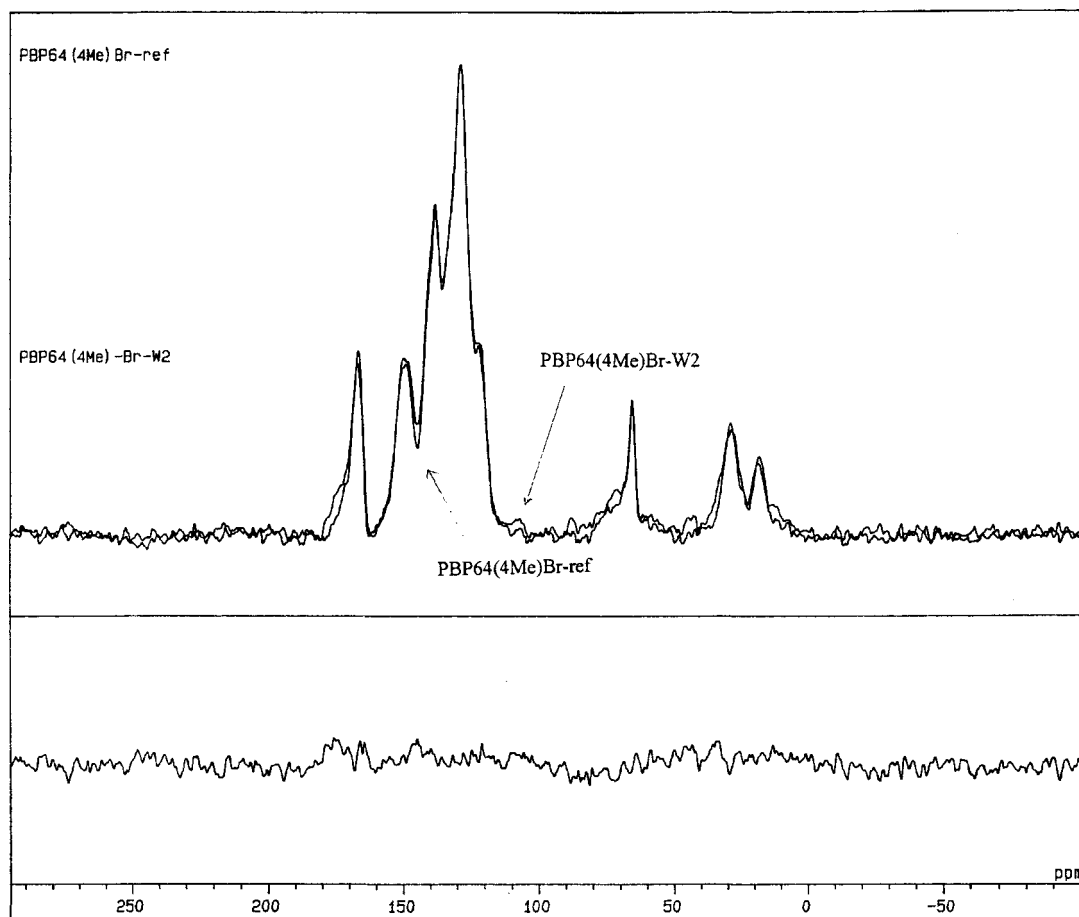


図5. 2-9 ブロム化カルドポリイミドの二酸化炭素処理前後の比較

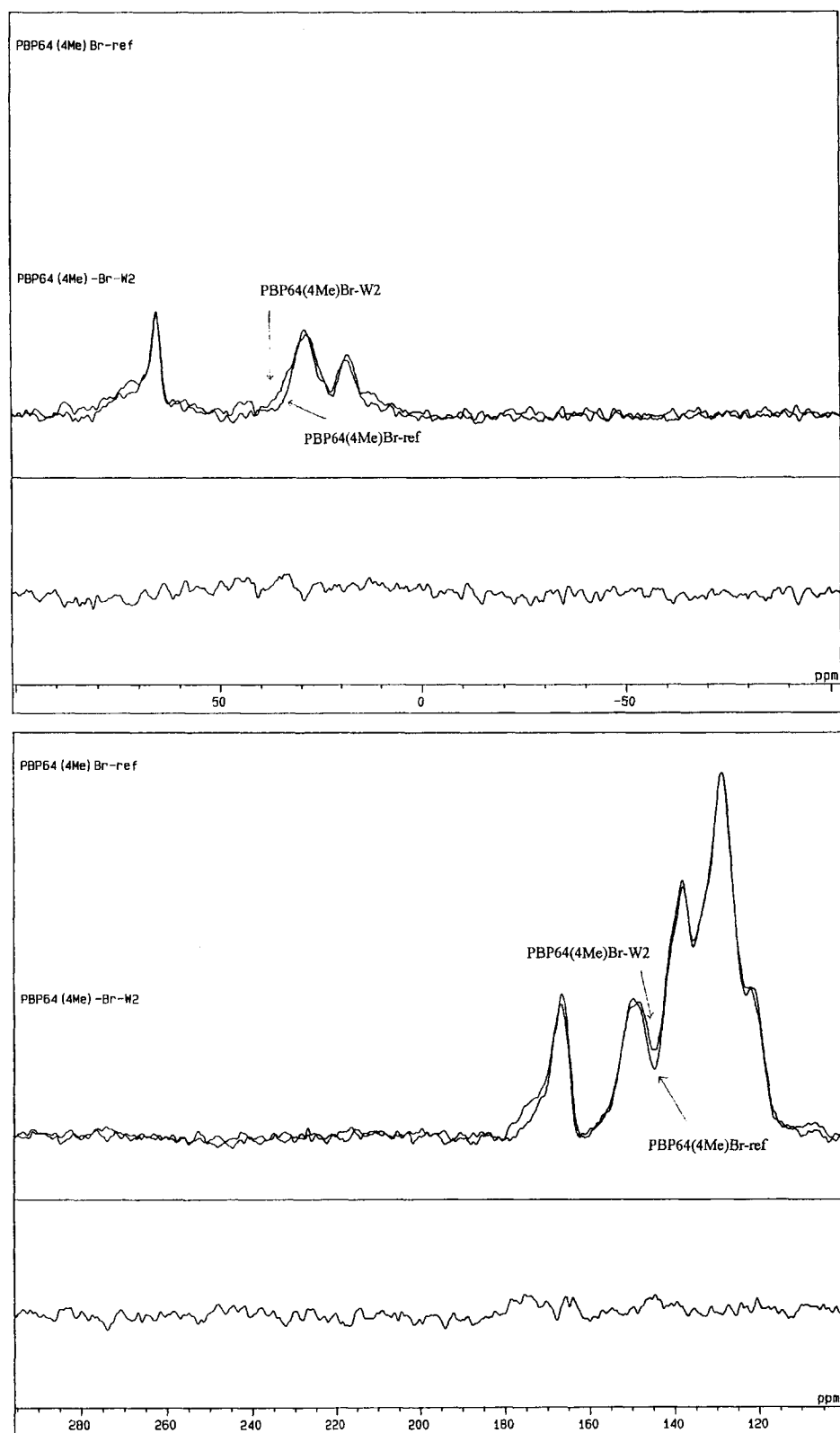


図5. 2-10 ブロム化カルドポリイミドの二酸化炭素処理前後の比較 (拡大図)

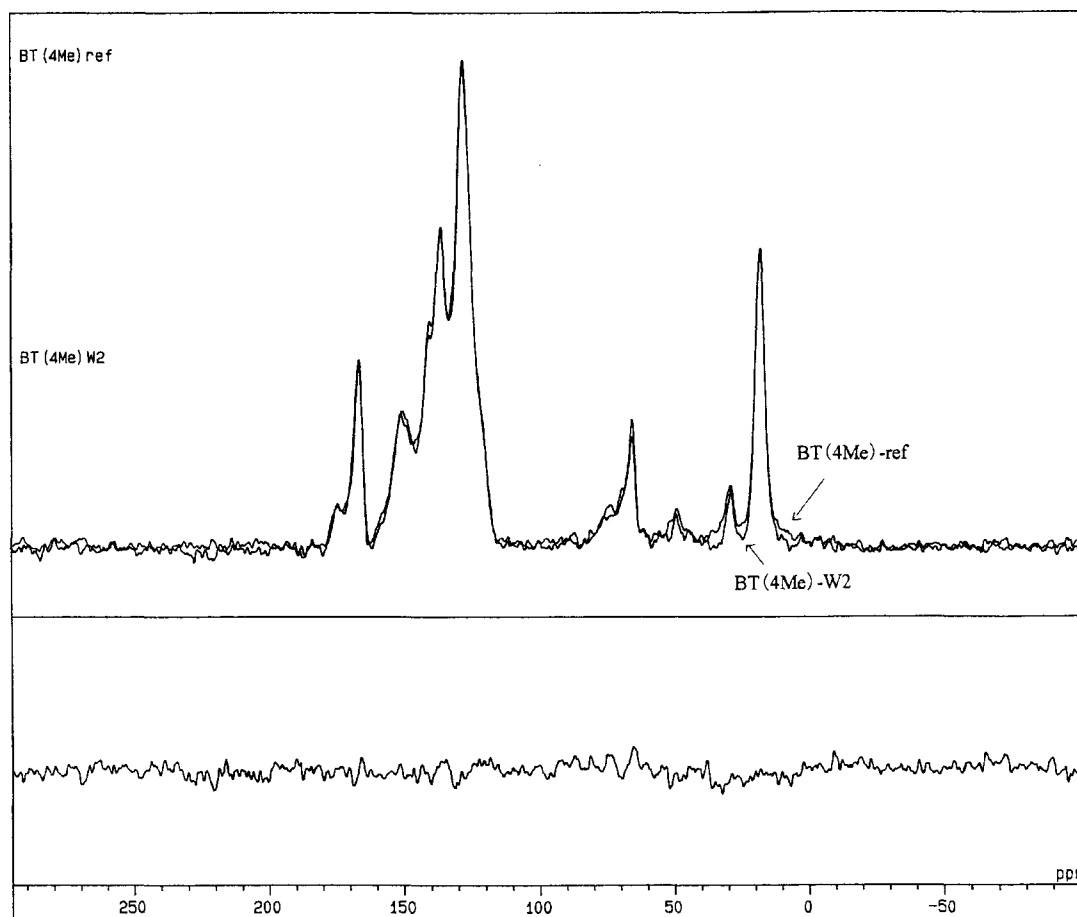


図5. 2-11 4メチル化カルドポリイミドの二酸化炭素処理前後の比較

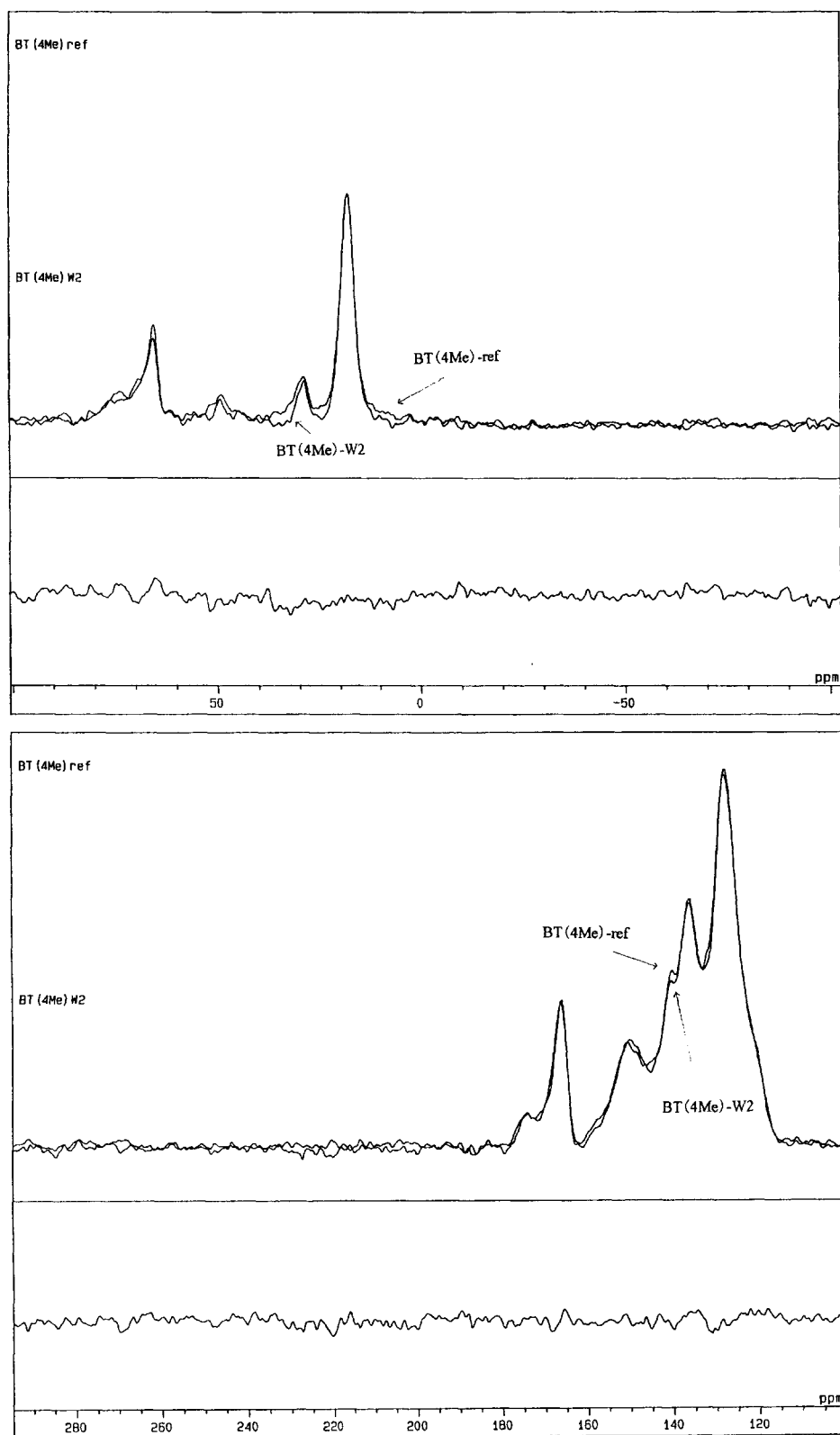


図5. 2-12 4メチル化カルドポリイミドの二酸化炭素処理前後の比較（拡大図）

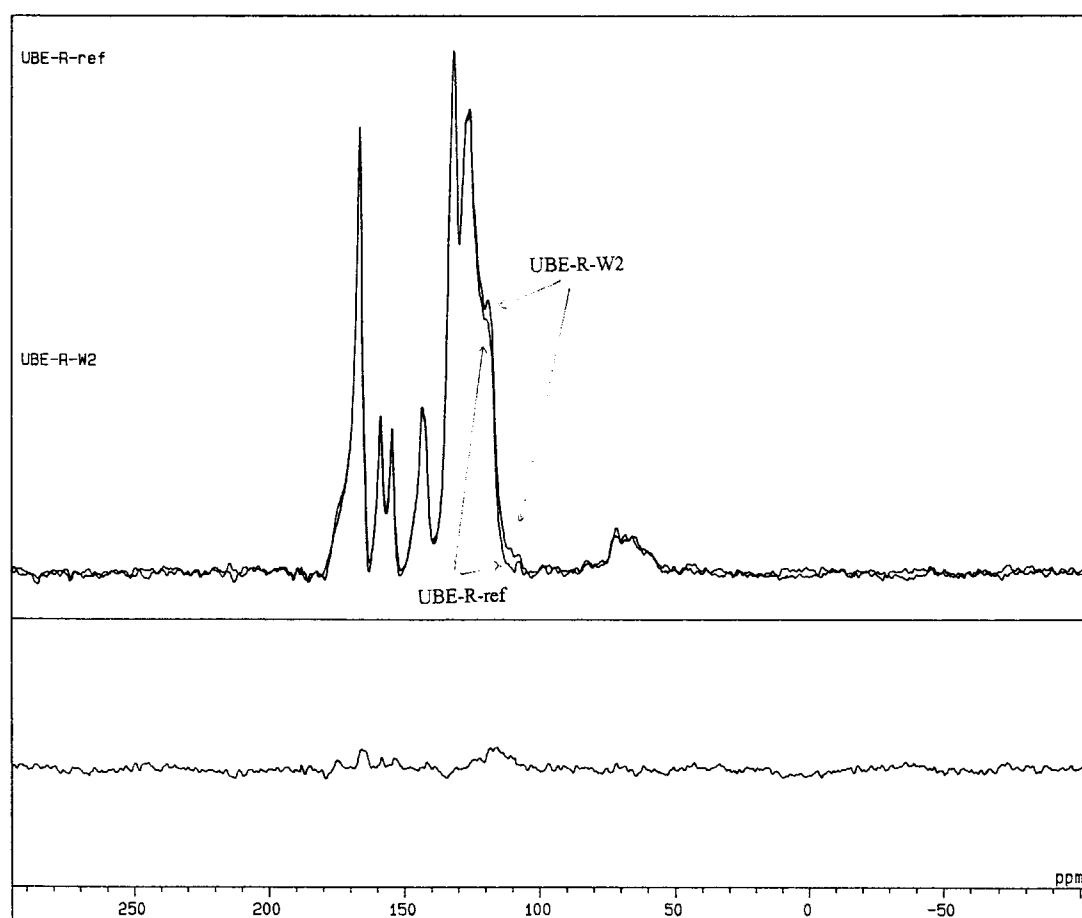


図 5. 2 - 1 3 市販ポリイミドの二酸化炭素処理前後の比較

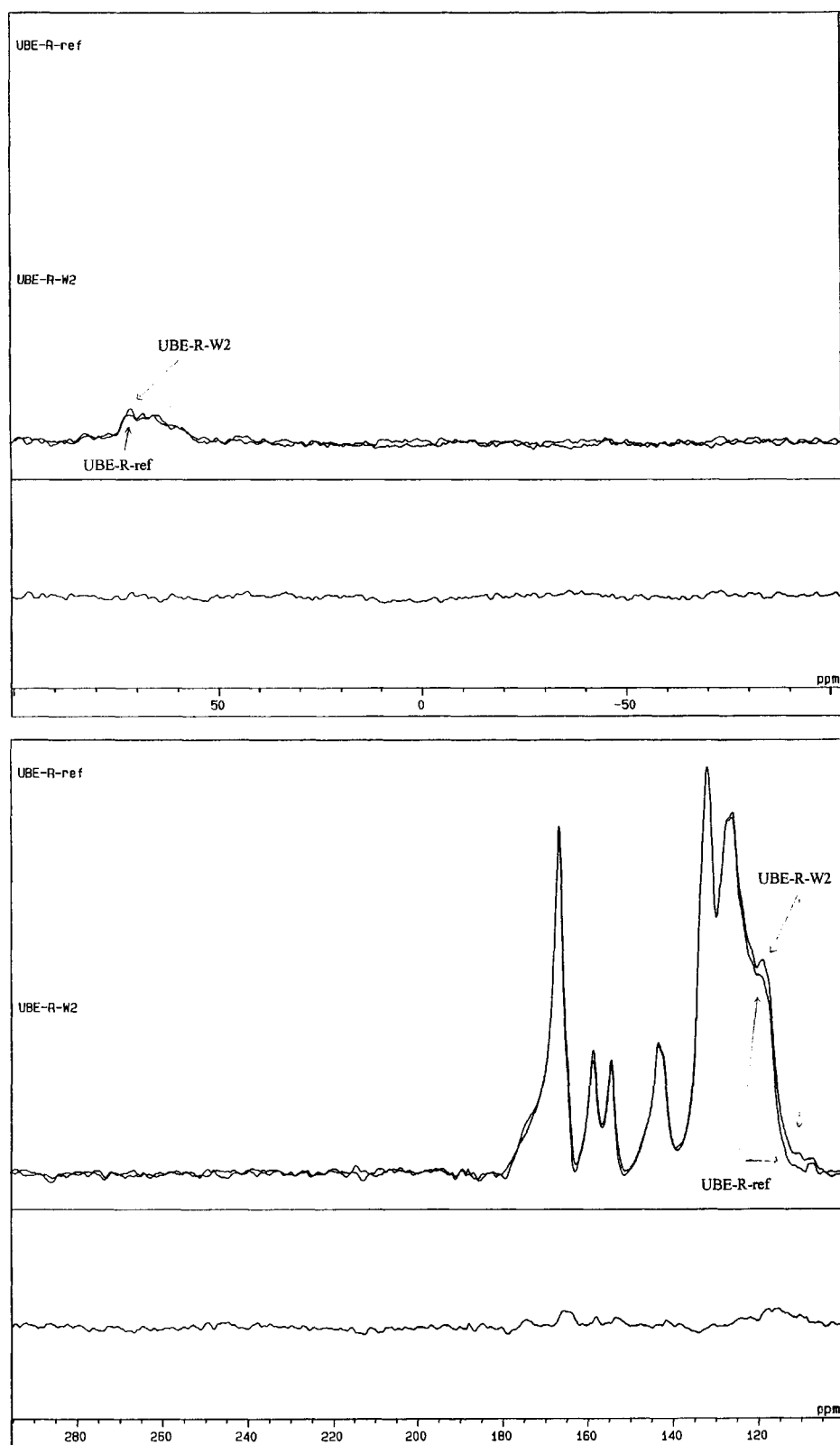


図5. 2-14 市販ポリイミドの二酸化炭素処理前後の比較（拡大図）

第6章 全体システムの構築及び最適化検討

6. 1 全体システムフローの構築

6. 1. 1 前提条件

フィージビリティスタディの前提条件としては、原料炭は亜瀝青炭の太平洋炭相当、天然ガスは硫黄分を 5ppm 含んだメタン、建設場所はサンベルト地帯とし、石炭産地の近傍でかつ天然ガスはパイプラインで受け入れられる場所とした。

概念設計の範囲は太陽エネルギー受入設備と石炭ガス化・天然ガス改質及びこれらを原料としたメタノール製造までの一連のプロセスであり、メタノール製造量は日産 6000 トンとした。このメタノール製造量はメタノール炊き 100 万 kW 発電設備への必要供給量に相当する。

6. 1. 2 プロセスの概念設計

プロセス全体フロー（図 6.1-1）及びユニット構成（図 6.1-2）を決定し、物質収支・熱収支（表 6.1-1 及び表 6.1-2）を求めた。プロセス全体フローの説明を以下に述べる。

太陽光発電システムからの電気を用い、水の電気分解設備で水素・酸素を得る。太陽光発電は昼間のみ可能であるので、昼間 8h にて消費分の水素・酸素製造と同時に、夜間 16h の消費分も製造し、タンクに貯蔵しておくこととした。

石炭ガス化原料の微粉炭は水と混合された石炭スラリー（CWM）として、第 1 段目石炭ガス化反応炉（溶融塩式太陽炉）に送られる。溶融塩式太陽炉へ昼間に太陽光を集光・ビームダウン方式で CPC を通し蓄熱された溶融塩を熱媒として循環させ、CWM と熱交換を行い、CWM 中の水を蒸発させるための必要潜熱を与えた後、第 2 段目石炭ガス化反応炉に送り、さらに電解酸素を供給してガス化反応を行わせる。高温の石炭ガス化ガス（合成ガス）は高温蒸気として熱回収され発電を行う。熱回収されたガスは、スクラビング後、硫化水素等の酸性ガスを除去してから、メタノール合成設備に送られる。

一方、天然ガスは脱硫の後、水蒸気と一緒に、第 1 段目水蒸気改質炉（溶融塩式太陽炉）に送られる。溶融塩式太陽炉では、昼間に太陽光を集光・ビームダウン方式で CPC を通し蓄熱された溶融塩を熱媒として循環させ、水蒸気改質を行わせる。未反応ガスを含む改質ガス化ガスは第 2 段目反応炉に送られ、電解酸素によって、部分燃焼を行わせながら水蒸気改質反応を行わせる。高温の改質ガスは高温蒸気として熱回収し発電を行う。冷却ガスは脱水後、メタノール合成設備に送られる。

メタノール合成設備からのパージガスは、天然ガスの脱硫用水素源として脱硫設備に一部送られるが、他は PSA 設備にて水素を回収し、回収水素としてメタノール合成設備に戻される。

PSA 出口ガス、蒸留塔出口ガスおよび、石炭酸性ガス処理設備出口ガスは、発電設備にて燃焼・発電後、MEA 吸収法にて二酸化炭素として回収し、炭素源として天然ガスの改質

設備へリサイクルする。二酸化炭素回収設備にて分離された窒素のみ大気に放出される。

6. 1. 3 プロセスの特徴

本プロセスの特徴は、石炭ガス化で生成する CO を多く含むガスとメタンの内部燃焼型改質で生成する H₂ を多く含むガスに、太陽光発電の電解 H₂ を加えてメタノール合成用原料ガスにするとともに、太陽熱を有効利用することにより、高効率で CO₂ が副生しないメタノール製造が可能となることにある。

表 6.1-3 に、メタノール製造 6000t/日の 3 ケースについて単位メタノール製造量当りの二酸化炭素排出量とエネルギー変換効率の関係を示す。

表中における Case 1～Case 4 の主な相違点は次の通りである。

Case 1：石炭ガス化/天然ガス改質用 O₂ は、太陽光利用の電解酸素を用い、電解 H₂ はメタノール合成原料ガスに利用。太陽熱も最大限利用する。

Case 2：石炭ガス化/天然ガス改質用 O₂ は、太陽熱利用の発電による深冷分離酸素を用いる。太陽熱も最大限利用する。

Case 3：天然ガス改質用 O₂ は、太陽熱利用の発電による深冷分離酸素を用いる。太陽熱も最大限利用する。

Case 4：現在の商業生産に採用されている、外部燃焼加熱型の天然ガス改質方式。

表からも明らかなように Case 1 は、原料予熱を太陽熱蓄熱分で賄える事と、電解酸素を石炭ガス化・天然ガス改質に供給して反応熱を部分燃焼で賄うため、化石資源を燃料として外燃する必要がある事である。従い、化石資源は全てメタノール合成の原料として用いる事が可能となる。同時に、太陽光からの電解水素はメタノール合成工程へ供給できるため、水素リッチ雰囲気下でのメタノール合成が行え、炭素をロスすることなく（二酸化炭素として系外に放出することなく）、メタノールに変換できる。そのため、原料と製品の発熱量当りでエネルギーの変換効率を比較すると、太陽エネルギーを加えることで、本プロセスでは 105.4%の変換効率で石炭・天然ガスから、メタノールに変換することができる。

これに対して、石炭ガス化/天然ガス改質用の酸素を太陽熱利用の電力による深冷分離法で賄う Case 2 の場合には、メタノール合成の際に水素が不足し一酸化炭素が余剰となるため、最終的に二酸化炭素として排出することとなる。そのため、メタノールへのエネルギー変換率は 71.9%と低い値となる。

原料に天然ガスのみを用い、改質用の酸素を太陽熱利用の電力による深冷分離法で賄う Case 3 の場合においても、メタノール合成時に水素不足となるため、水素の補給がない限り炭素が余剰となり、二酸化炭素を放出することとなる。エネルギー効率も 74.4%と低い。

Case 4 は、現在、メタノールの商業生産に採用されている天然ガスの水蒸気改質ガスを原料としたケースを示したが、燃料として天然ガスを燃やして反応管を加熱しているため、二酸化炭素は外部に放出され、エネルギー変換率も 74.5%程度となっている。

以上、酸素と水素を同時に作り出すことができる、水の電気分解法をプロセスに組み合

わせ、水素余剰下でメタノール合成を行わせる Case 1 が、二酸化炭素の固定と、エネルギー変換効率の点から最も良い結果が得られた。

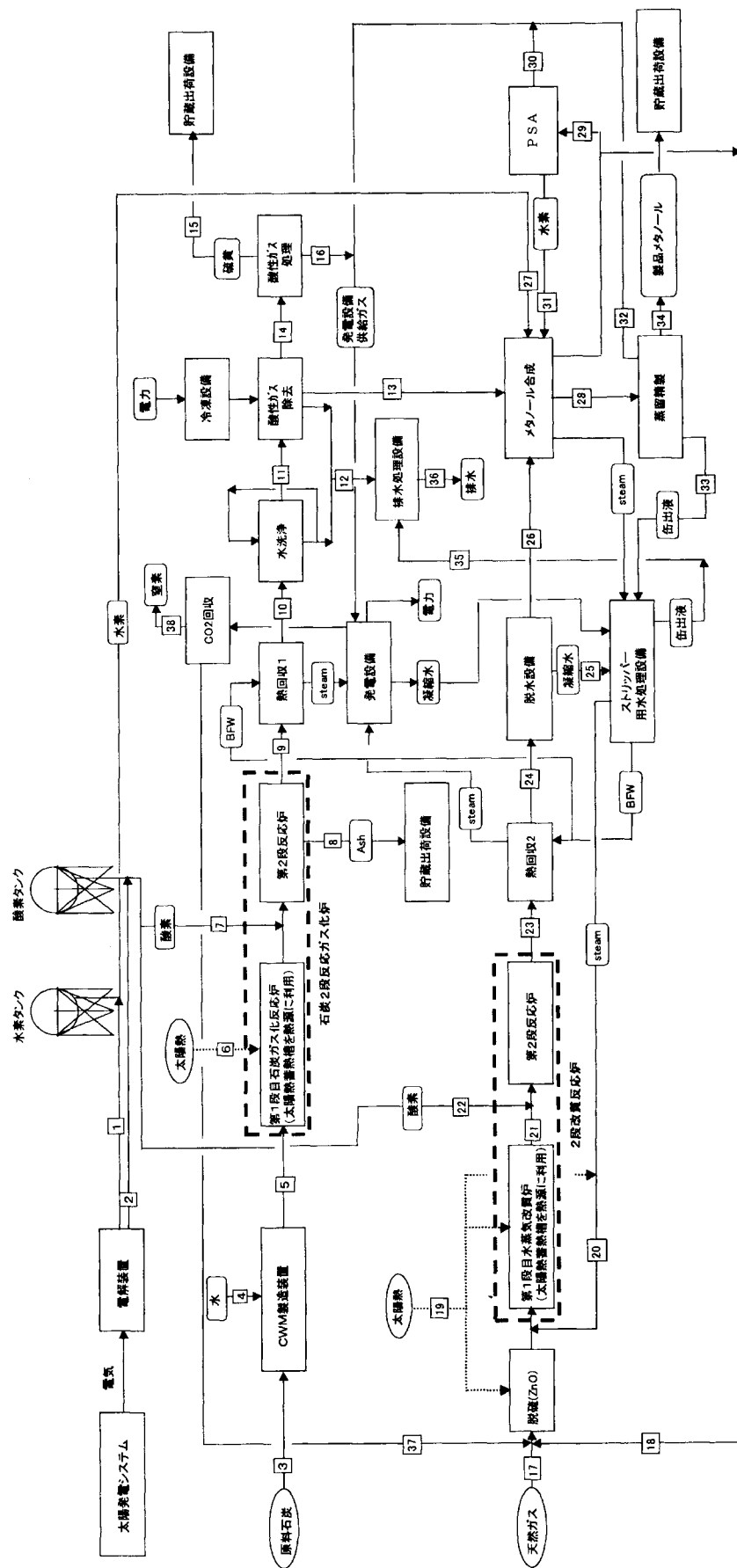


図6. 1-1 プロセスフローダイアグラム

図6. 1-2 F/S用ブロックフロー

表6. 1-1 (1/4) 物質収支表 [MeOH: 6000 トン/日 = 200 万トン/年規模]

STREAM NO.		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
SERVICE		電気分解 水素		電気分解 酸素		ガス化炉用 原料炭		スラリー調整用 給水		ガス化炉供給 石炭スラリー		太陽エネルギー 24h分(稼働8h)		石炭ガス化用 酸素		A s h		ガス化炉 出口ガス		熱回収1 出口ガス	
STATE		GAS		GAS		SOLID		LIQID		LIQUD				GAS		SOLID		GAS		GAS	
COMPONENT	M.W	t-mol/d	mol. %	t-mol/d	mol. %	t/d	wt. %	t/d	wt. %	t/d	wt. %	M cal/d	(%)	t-mol/d	mol%	ton/d	wt. %	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%
H2	2.016	182.3	100.0													0.0		67.3	33.2	67.3	33.2
CO	28.011																	86.9	42.9	86.9	42.9
CO2	44.010																	12.6	6.2	12.6	6.2
CH4	16.043																	1.4	0.7	1.4	0.7
COS	60.071																	0.0	0.0	0.0	0.0
H2S	34.076																	0.1	0.1	0.1	0.1
O2	31.999			91.1	100.0									38	100.0			0.0	0.0	0.0	0.0
N2	28.013																	0.7	0.4	0.7	0.4
Ar	39.948																	0.0	0.0	0.0	0.0
NH3	17.031																	0.0	0.0	0.0	0.0
H2O	18.016							952.6	100.0	952.6	33.8							33.6	16.6	33.6	16.6
CH3OH	32.043																				
L.END	32.043																				
C-C	12.011					1211.3	64.8			1211.3	42.9					29.8	10.4				
C-H	2.016					102.7	5.5			102.7	3.6										
C-N	28.013					20.0	1.1			20.0	0.7										
C-S	32.060					4.5	0.2			4.5	0.2										
C-O	31.999					271.6	14.5			271.6	9.6										
ASH						257.8	13.8			257.8	9.1					257.8	89.6				
TOTAL		182.3	100.0	91.1	100.0	1867.9	100.0	952.6	100.0	2820.5	100.0			38	100.0	287.6	100.0	202.7	100.0	202.7	100.0
FLOW RATE	(t-mol/d)	182.3		91.1										37.9				202.7		202.7	
	(t/d)	367.5		2916.7		1867.9		952.6		2820.5				1213.9		287.6		3776.6		3776.6	
	(1000 x Nm3/d)	4083.4		2041.7										849.7				4539.5		4539.5	
AVE. MOL. WEIGHT		2.016		31.999										31.999				18.635		18.635	
SOLOR-ENERGY (Gcal/d)												862.45									
HEATING-VALUE (Gcal/d)		37370.2				13038.1															
TEMPERATURE (°C)						25		25		25		550		25				1300		200	
PRESSURE (MPa)						2.40		2.40		2.40				2.40				2.40		2.40	

表 6. 1-1 (2/4) 物質収支表 [MeOH: 6000 トン/日 = 200 万トン/年規模]

STREAM NO.		11		12		13		14		15		16		17		18		19		20	
SERVICE		水洗浄 出口ガス		酸性ガス除去設備 凝縮水		酸性ガス除去設備 出口ガス		酸性ガス除去設備 酸性ガス		回収硫黄		硫黄回収 分離ガス		天然ガス		含H2ガス		太陽エネルギー 24h分(稼働8h)		高温蒸気	
STATE		GAS		LIQUID		GAS		GAS		LIQUID		GAS		GAS		GAS				GAS	
COMPONENT	M.W	t-mol/d	mol%	t-mol/d	wt. %	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	wt. %	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	M cal/d	(%)	t-mol/d	mol%
H2	2.016	67.3	39.7	0.0	0.0	67.3	39.9	0.0	4.6			0.0	0.4			1.7	79.3				
CO	28.011	86.9	51.2	0.0	0.0	86.8	51.5	0.0	17.3			0.0	1.4			0.2	7.3				
CO2	44.010	12.6	7.4	0.0	0.1	12.5	7.4	0.1	26.8			0.1	2.1			0.2	8.8				
CH4	16.043	1.4	0.8	0.0	0.0	1.4	0.8	0.0	0.0			0.0	0.0	85.7	100.0	0.1	3.0				
COS	60.071	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4			0.0	0.0			0.0	0.0				
H2S	34.076	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	49.9			4ppm	0.0			0.0	0.0				
O2	31.999	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.5	14.0			0.0	0.0				
N2	28.013	0.7	0.4	0.0	0.0	0.7	0.4	0.0	0.0			2.1	60.7			0.0	1.6				
Ar	39.948	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0	0.0			0.0	0.0				
NH3	17.031	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0	0.0			0.0	0.0				
H2O	18.016	0.7	0.4	33.6	99.9	0.0	0.0	0.0	0.0			0.7	21.5			0.0	0.0			214.3	100.0
CH3OH	32.043																				
L.END	32.043																				
C-C	12.011																				
C-H	2.016																				
C-N	28.013																				
C-S	32.060									0.1	100.0										
C-O	31.999																				
ASH																					
TOTAL		169.7	100.0	33.7	100.0	168.7	100.0	0.3	100.0	0.1	100.0	3.4	100.0	85.7	100.0	2.2	100.0			214.3	100.0
FLOW RATE (t-mol/d)		169.7		33.7		168.7		0.3		0.1		3.4		85.7		2.2				214.3	
(t/d)		3181.6		607.1		3160.1		9.4		4.5		90.3		1375.1		18.7				3860.3	
(1000 x Nm3/d)		3800.3				3779.2		6.1				75.8		1919.9		49.4				4799.8	
AVE. MOL. WEIGHT		18.753		18.029		18.731		34.602		32.060		26.672		16.043		8.449				18.016	
SOLOR-ENERG [^] (Gcal/d)																		845.77			
HEATING-VALUE (Gcal/d)										13.130		4.197		18247.0							
TEMPERATURE (°C)		40		40		20		20		132		132		25		25		550		500	
PRESSURE (MPa)		1.91		1.91		1.71		0.88		0.35		0.35		2.63		2.63				2.50	

表6. 1-1 (3/4) 物質収支表 [MeOH: 6000 トン/日 = 200 万トン/年規模]

STREAM NO.		21		22		23		24		25		26		27				28		29	
SERVICE		第1段天然ガス改質炉出口ガス		酸素		第2段天然ガス改質炉出口ガス		熱回収2出口ガス		脱水設備凝縮水		脱水設備出口ガス		電解水素		メタノール合成供給ガス		粗メタノール		P S A 供給ガス	
STATE		GAS		GAS		GAS		GAS		LIQUID		GAS		GAS		LIQUID		LIQUID		GAS	
COMPONENT	M.W	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	wt. %	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%
H2	2.016	23.2	7.4			184.4	39.0	184.4	39.0	0.0	0.0	184.4	68.0	182.3	100.0	455.4	70.8	0.8	0.3	29.4	81.1
CO	28.011	0.1	0.0			53.2	11.2	53.2	11.2	0.0	0.0	53.2	19.6			140.0	21.8	0.3	0.1	2.1	5.8
CO2	44.010	5.6	1.8			32.7	6.9	32.7	6.9	0.0	0.0	32.7	12.1			45.2	7.0	5.3	2.2	2.7	7.5
CH4	16.043	80.4	25.7			0.3	0.1	0.3	0.1	0.0	0.0	0.3	0.1			1.6	0.3	0.4	0.2	1.2	3.2
COS	60.071	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H2S	34.076	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O2	31.999	0.0	0.0	53.2	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N2	28.013	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.7	0.1	0.1	0.0	0.6	1.8
Ar	39.948	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NH3	17.031	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H2O	18.016	203.5	65.1			202.7	42.8	202.7	42.8	202.2	100.0	0.5	0.2			0.5	0.1	51.7	21.1	0.0	0.0
CH3OH	32.043															0.0	0.0	186.5	76.0	0.2	0.5
L.END	32.043															0.0	0.0	0.3	0.1	0.0	0.0
C-C	12.011																				
C-H	2.016																				
C-N	28.013																				
C-S	32.060																				
C-O	31.999																				
ASH																					
TOTAL		312.9	100.0	53.2	100.0	473.2	100.0	473.2	100.0	202.2	100.0	271.1	100.0	182.3	100.0	643.6	100.0	245.2	100.0	36.3	100.0
FLOW RATE (t-mol/d)		312.9		53.2		473.2		473.2		202.2		271.1		182.3		643.6		245.2		36.3	
(t/d)		5254.0		1702.8		6956.8		6956.8		3641.9		3314.9		367.5		6885.7		7165.8		281.3	
(1000 x Nm3/d)		7008.0		1192.0		10600.5		10600.5				6072.2		4083.4		14415.6				812.2	
AVE. MOL. WEIGHT		16.794		31.999		14.700		14.700		18.016		12.228		2.016		10.700		29.221		7.757	
SOLOR-ENERG` (Gcal/d)																					
HEATING-VALUE (Gcal/d)						16247.0		16247.0				16247.0		12456.7		40926.3		32643.1		2438.0	
TEMPERATURE (°C)		427		150		1000		106		40		40		40		40		40		40	
PRESSURE (MPa)		2.10		2.08		1.95		1.90		1.90		1.85		1.73		7.70		7.70		7.60	

表 6. 1-1 (4/4) 物質収支表 [MeOH: 6000 トン/日 = 200 万トン/年規模]

STREAM NO.		30		31		32		33		34				35		36		37		38	
SERVICE		P S A 出口ガス		P S A 生成水素		蒸留塔出口ガス		メタノール蒸留 設備生成水		製品メタノール		発電設備 供給ガス		ストリッパ-缶出液		排水		回収二酸化炭素		分離室素	
STATE		GAS		GAS		GAS		LIQUID		LIQUID		GAS		GAS		GAS		GAS		GAS	
COMPONENT	M.W	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	wt. %	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%	t-mol/d	mol%
H2	2.016	7.9	53.7	21.5	100.0	0.8	9.8					8.7	33.7								
CO	28.011	2.1	14.2	0.0	0.0	0.3	4.1					2.5	9.5								
CO2	44.010	2.7	18.3	0.0	0.0	5.3	68.6					8.1	31.1					12.9	100.0		
CH4	16.043	1.2	8.0	0.0	0.0	0.4	5.0					1.6	6.0								
COS	60.071	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					0.0	0.0								
H2S	34.076	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					0.0	0.0								
O2	31.999	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					0.5	1.8								
N2	28.013	0.6	4.3	0.0	0.0	0.1	0.9					2.8	10.7							2.8	16.3
Ar	39.948	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					0.0	0.0								
NH3	17.031	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0					0.0	0.0								
H2O	18.016	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	49.2	100.0	2.5	1.3	0.7	2.9	37.0	100.0	70.7	100.0			14.2	83.7
CH3OH	32.043	0.2	1.3	0.0	0.0	0.6	8.0	0.0	0.0	185.9	98.7	0.8	3.1								
L.END	32.043	0.0	0.1	0.0	0.0	0.3	3.6					0.3	1.1								
C-C	12.011																				
C-H	2.016																				
C-N	28.013																				
C-S	32.060																				
C-O	31.999																				
ASH																					
TOTAL		14.8	100.0	21.5	100.0	7.7	100.0	49.2	100.0	188.4	100.0	25.9	100.0	37.0	100.0	70.7	100.0	12.9	100.0	17.0	100.0
FLOW RATE (t-mol/d)		14.8		21.5		7.7		49.2		188.4		25.9		37.0		70.7		12.9		17.0	
(t/d)		238.0		43.3		279.2		885.7		6000.9		607.4		667.2		1273.2		567.0		333.0	
(1000 x Nm3/d)		331.4		480.8		172.2						579.5		829.6		1583.1		288.6		379.7	
AVE. MOL. WEIGHT		16.087		2.016		36.303		18.016		31.856		23.481		18.016		18.016		44.010		19.646	
SOLO-ENERG\ (Gcal/d)																					
HEATING-VALUE (Gcal/d)		971.3		1466.8		310.0				32332.5		1285.2									
TEMPERATURE (°C)		40		40		45		74		40		40		40		40		40		40	
PRESSURE (MPa)		0.10		1.60		0.0		2.70		0.1		0.10		0.10		0.10		0.10		0.10	

表6. 1-2 全体物質収支と熱収支

供給					生成				
項目	物質		熱		項目	物質		熱	
	流量 t/h	割合 wt%	HHV kJ/kg	発熱量 GJ/h		流量 t/h	割合 wt%	HHV kJ/kg	発熱量 GJ/h
石炭	77.8	22.5	27,875	2169.5	メタノール※6	248.2	72.0	22,723	5638.9
天然ガス	57.3	16.5	55,542	3182.2	水	57.2	16.6		
水	39.7	11.5			硫黄	0.2	0.1		
水素	15.3	4.4	141,868	2172.4	窒素	27.0	7.8		
酸素	121.5	35.1			ASH	12.0	3.5		
空気※1	34.7	10.0							
合計	346.3	100.0		7524.1		344.5	100.0		5638.9

太陽からの取込熱量		GJ/h	発生電力※3		kW	GJ/h
石炭ガス化工程		150.4	夜間		7878	28.4
NG改質工程		194.7	昼間		18492	66.6
その他※2		83.7				
合計		428.9				

製品と原料の発熱量差※4		GJ/h	287.2
エネルギー変換効率※5			1.05

※1 S/CO2回収工程に要する空気

※2 ユーティリティ部に使用

※3 昼夜の差は、電解酸素/水素は昼間は自圧供給可も、夜間は昼間貯蔵分の使用で加圧動力が必要なため

※4 製品メタノール発熱量 - (原料石炭発熱量+原料天然ガス発熱量)

※5 メタノール発熱量/原料石炭・天然ガス発熱量

※6 メタノール純度100%として算出

表6. 1-3 単位メタノール製造量当りの二酸化炭素排出量とエネルギー変換効率

		Case1	Case2	Case3	Case4
原料	電解水素+酸素	○	-	-	-
	深冷分離酸素	-	○	○	-
	石炭 ガス化ガス	○	○	-	-
	NG オートサーマルフォーミングガス	○	○	○	-
	NG スチームフォーミングガス	-	-	-	○
石炭Feed量	t/h	77.8	21.6	0	0
石炭発熱量	GJ/h	2,169	602	-	-
NG Feed量	t/h	57.3	130.3	136.4	136.3
NG発熱量	GJ/h	3,183	7,237	7,576	7,572
石炭/NG Feed比		1.36	0.17	0.0	0.0
MeOH Unit Feed, R Value		2.22	1.66	1.77	2.66
MeOH生産量	t-MeOH/h	250	250	250	250
CO2排出量	t-CO2/h	0.0	39.7	24.8	65.2
	t-CO2/t-MeOH	0.00	0.16	0.10	0.26
エネルギー変換効率 ^{※1}		1.054	0.719	0.744	0.745

※1 : メタノール発熱量/原料発熱量

石炭発熱量 (HHV) =27,875 kJ/kg, 天然ガス発熱量=55,542 kJ/kg, メタノール発熱量=22,723 kJ/kg

6. 2 経済性検討結果

6. 2. 1 メタノール製造コスト（表 6.2-1～6.2-8）

経済収支計算結果を表 6.2-9 の FS 結果 1 に示す。メタノール製造コストは、31.2 円/Kg-メタノールとなった。

6. 2. 2 設備費の影響

メタノール製造総設備費を±10%変動させたときのメタノール製造単価への影響について計算を行い、その結果を表 6.2-10 及び図 6.2-2 に示す。設備費±10%変動に対するメタノール製造単価の変動幅は 2.7 円/Kg-メタノール製造であった。

表 6.2-9 の FS 結果 2 は、技術革新めざましい太陽光発電の建設費を 10 万円/kW から 8.7 万円/kW に下がった場合を示している。この時、メタノール製造コストは 29.4 円/Kg-メタノールとなった。従来技術のメタノール製造に二酸化炭素回収を組み合わせた場合の製造単価は 30 円/Kg-メタノールとことから、総設備費の中で最も高い割合を示す太陽光発電設備の動向や、他設備費の動向次第で、本プロセスのメタノール製造コストは、従来技術に比較して十分競争力ある価格となる結果を得た。

表 6. 2 - 1 プロセス経済性検討の条件

(1)原材料の単価

項目	単価	備考
原料		
・石炭	1,500 ¥/ton	
・天然ガス	7,500 ¥/ton	
用役		
・工水	14 ¥/ton	
副製品		
・硫黄	35,000 ¥/ton	

(2)資本費

項目	設定値
簿価	建設費 x 55%
固定資産税	簿価 x 1.4%
保険料	簿価 x 0.77%
修繕費	建設費 x 3%
一般管理費	労務費 x 20%
諸雑費	建設費 x 0%

(3)減価償却費

項目	設定値	備考
設備取得費	P = 100	ベース
残存簿価	L = 10	ベースの10%
金利	i = 4%	
償却年数	n = 14	
減価償却費	R = 8.92%	$(P-L) \times i \times (1+i)^n / ((1+i)^n - 1) + (L \times i)$

(4)人件費・年間稼働時間

項目	設定値
人件費	7,500,000 ¥/人・年
年間稼働時間	8,000 時間

表 6. 2 - 2 所用敷地面積

Unit No.	Description	W[m] x D[m]	面積 [m2]	備考
100	太陽光発電設備	3,200 x 3,200	10,240,000	
200	水の電気分解設備	400 x 1015	406,000	
300	水素・酸素タンク	420 x 800	336,000	
400	太陽熱蓄熱設備	1,900 x 650	1,235,000	Dia.630 x3Unit
500	石炭前処理設備	65 x 90	5,850	
600	第1段石炭ガス化設備			
700	第2段石炭ガス化設備			
800	石炭改質ガス水洗設備			
900	酸性ガス除去設備			
1000	硫黄回収設備			
1100	天然ガス脱硫設備	20 x 40	800	
1200	プレフォーミング設備	10 x 20	200	
1300	オートサーマルプレフォーミング設備	10 x 20	200	
1400	熱回収／脱水設備			
1500	メタノール合成設備	300 x 130	39,000	
1600	メタノール精留設備			
1800	PSA設備			
1700	メタノール貯蔵設備	420 x 140	58,800	
1900	CO2回収設備	30 x 18	540	
2000-2500	ユーティリティ設備	150 x 100	15,000	
3100	石炭貯蔵設備	210 x 100	21,000	

[註] 概略プロットプランについては、図 6.2-1 を参照のこと。

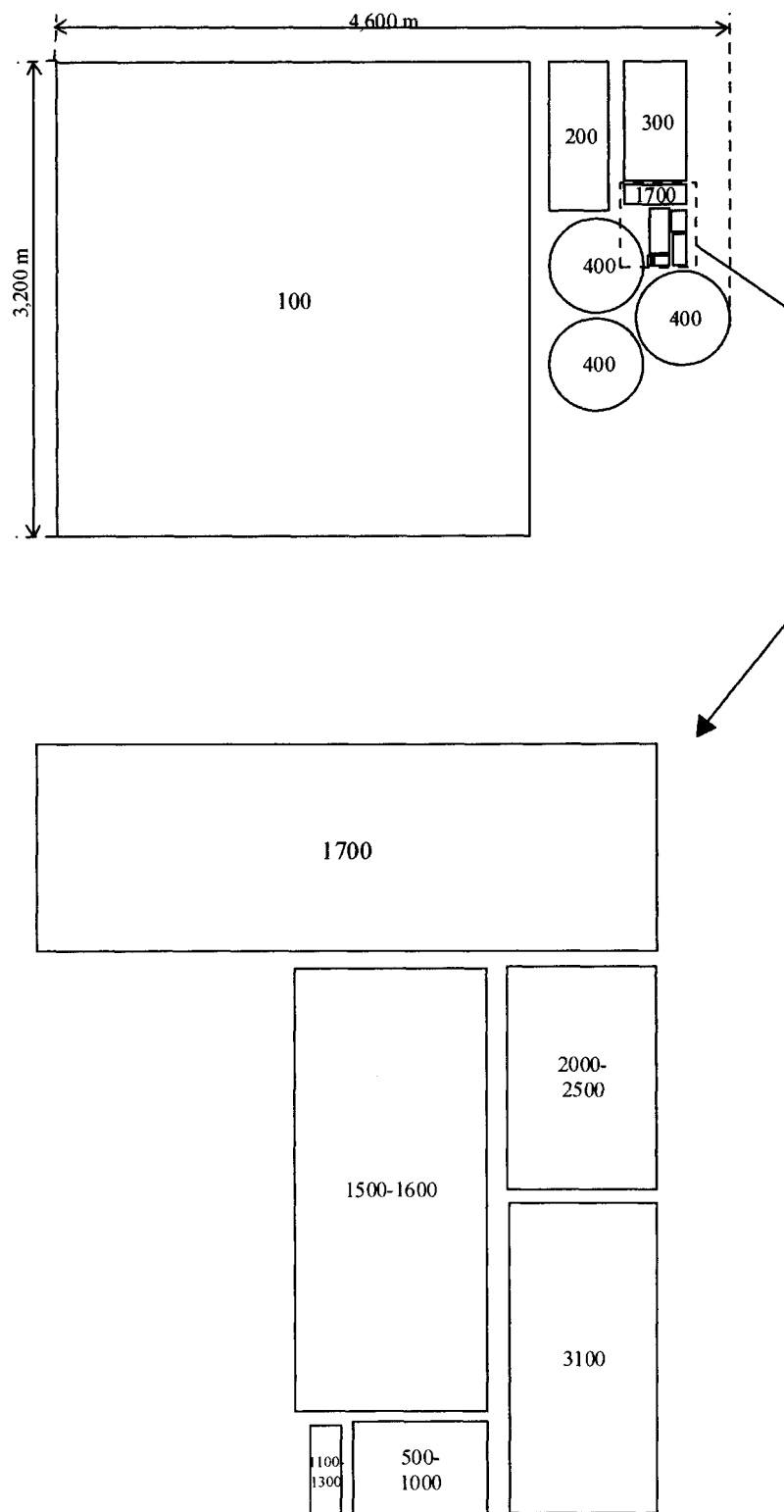


図6．2－1 概略プロット図

表 6. 2 - 3 熱発生・熱負荷バランス [MeOH:20 万トン/年=250T/h]

プロセス	工程	流体名		熱負荷量 GJ/h		温度 °C	
		COLD	HOT	負荷	発生	IN	OUT
石炭ガス化	CWM予熱	CWM	ナイト	150.408		550 25	350
	熱回収1	HS	改質ガス		261.895	1300	180
天然ガス改質	脱硫フィード予熱	天然ガス	ナイト	57.689		550 25	370
	予備改質器フィード予熱	天然ガス	ナイト	29.282		550 454	500
	改質器フィード予熱	予備改質ガス	ナイト	25.623		550 426.5	500
	酸素予熱	酸素ガス	ナイト	7.497		550 40	150
	改質用スチーム過熱	スチーム	ナイト	58.748		550 220	500
	熱回収2A	HS	改質ガス		481.807	1000 110	331 500
	熱回収2B	精留塔塔底液	改質ガス		455.003	331	106
メタノール	合成反応器除熱	HW→HS	生成ガス		1131.290	233	233
	精留塔ガスリボイラー	精留塔塔底液	改質ガス	1008.036		125	125
	精留塔スチームリボイラー	精留塔塔底液	LS	149.573		125	125
CO2回収	放散塔スチームリボイラー	放散塔塔底液	LS	148.292		140	140
スチームシステム	BFW加熱	BFW	LS	32.898		40	110
	ストリッパー吹き込み	MS	MS ナイト	456.073 83.71		230	230
合計				2207.8	2330.0		
ナイト小計				413.0			
ナイト以外計				1794.9			

表6. 2-4 ケミカルズ・触媒消費量

ケミカルズ	消費量		単価		年間コスト [mm¥/y]	備考
メタノール	0.03	t/h	30	¥/kg	6.6	MkUp = 0.05wt%とした
MEA	0.01	t/h	210	¥/kg	21.8	MkUp = 0.01wt%とした
BFW用薬品	10.3	kg/h	700	¥/kg	57.7	処理水量の10ppm
PW用薬品	88.9	kg/h	1600	¥/kg	233.4	処理水量の205ppm
CW用薬品	628.5	kg/h	740	¥/kg	37.2	処理水量の10ppm

触媒	Life[year]	Vol. [m3]	単価		年間コスト [mm¥/y]	備考
LO-CAT触媒	-	-	12,000	¥/t-S	18	
ZnO触媒	2	53	0.8	mm¥/m3	21	
CoMox触媒	5	27	0.8	mm¥/m3	4	
スチームリフォーミング触媒	4	27	2.5	mm¥/m3	17	
オートサーマルリフォーミング触媒	4	27	2.5	mm¥/m3	17	
メタノール合成触媒	3	253	2.2	mm¥/m3	181	

表6. 2-5 スタートアップ用原料・用役

用役	初期充填量		単価		初期コスト[mm¥]	備考
水の電気分解						
水酸化カリウム	15,500	t	120	¥/kg	1,860	50%KOHaq 槽内KOH濃度 25wt%とした
純水	31,000	t	121	¥/t	3.8	電解槽総Vol. = 46,500 m3とした
水素・酸素タンク						
工水	241,576	t	14	¥/t	3.4	H2,O2タンク内満水量
太陽熱蓄熱工程						
溶融塩 (HTS)	25,000	t	53	¥/kg	1325.0	
酸性ガス除去工程						
メタノール	14	t	30	¥/kg	0.4	71m3/h, MeOHタンクHoldUp=15minとした
CO2回収工程						
MEA	19.5	t	210	¥/kg	4.1	2127kmol/h, HoldUp=15minとした
ユーティリティ						
CW	62847	t	14	¥/t	0.9	
BFW	10310	t	121	¥/t	1.2	循環量の10倍量とした

触媒	Vol.		単価		初期コスト[mm¥]	備考
ZnO触媒	53	m3	1	mm¥/m3	43	
CoMox触媒	27	m3	1	mm¥/m3	21	
スチームリフォーミング触媒	27	m3	3	mm¥/m3	67	
オートサーマルリフォーミング触媒	27	m3	3	mm¥/m3	67	
メタノール合成触媒	253	m3	2	mm¥/m3	544	

表 6. 2 - 6 概略建設費

単位[億¥]

<u>太陽光発電設備</u>		
100	太陽光発電	2.139
<u>水の電気分解設備</u>		
200	水の電気分解	808
300	水素・酸素タンク	767
Sub Total		1.575
<u>太陽熱蓄熱設備</u>		
400	太陽熱蓄熱工程	62
<u>溶融塩炉設備</u>		
600	第1段石炭ガス化工程	9
1200	プレフォーマー工程	10
Sub Total		19
<u>石炭ガス化設備</u>		
500	石炭前処理工程	} 100
700	第2段石炭ガス化工程	
800	石炭改質ガス水洗工程	
900	酸性ガス除去工程	41
1000	硫黄回収工程	2
Sub Total		142
<u>天然ガス改質設備</u>		
1100	天然ガス脱硫工程	1
1300	オートサーマルフォーミング工程	3
1400	熱回収／脱水工程	7
Sub Total		11
<u>メタノール合成設備</u>		
1500	メタノール合成工程	} 68
1600	メタノール精留工程	
1700	メタノール貯蔵設備	
1800	PSA 設備	1
Sub Total		75
<u>その他設備</u>		
1900	CO ₂ 回収工程	14
2000	廃水処理設備	} 30
2100	用水処理設備	
2200	冷却水設備	
2300	スチームタービン発電設備	
Sub Total		44
合計		4.067

表 6. 2 - 7 原料・用役原単位

項目	原料・用役原単位		備考
<u>原材料</u>			
・原料石炭(Dry)	622	千ton/年	
・天然ガス	458	千ton/年	
・工業用水	10, 107	千ton/年	
<u>製品・副製品</u>			
・メタノール	2, 000	千ton/年	
・硫黄	2	千ton/年	

表 6. 2 - 8 原材料単価

項目	単価		備考
原料			
・石炭	1,500	¥/ton	
・天然ガス	7,500	¥/ton	
用役			
・工水	14	¥/ton	
副製品			
・硫黄	35,000	¥/ton	

表6. 2-9 経済性計算結果

		FS結果1	FS結果2	備考
発電所	出力	100万kW	100万kW	
	電力変換効率[%]	52%	52%	
	設備稼働率[%]	75%	75%	
	燃料メタノール[t/h]	228	228	発熱量 HHV= 5,429 kcal/kg
	燃料メタノール[t/y]	2,001,431	2,001,431	稼働日数 365日
メタノール合成設備	製造能力[t/d]	6,004	6,004	1日24時間稼働
	稼働率[%]	91%	91%	稼働日数 333日
	石炭消費量[t/d]	1,867	1,867	
	天然ガス消費量[t/d]	1,375	1,375	
	設備費[億円]	75	75	
天然ガス改質器	全系列天然ガス消費量[t/d]	1,375	1,375	1日24時間稼働
	総改質設備費[億円]	11	11	
石炭ガス化炉	1系列処理石炭量[t/h]	78	78	1日24時間稼働
	[t/d]	1,867	1,867	
	全系列石炭消費量[t/d]	1,867	1,867	
	系列数	1.0	1.0	
	総ガス化設備費[億円]	142	142	
集光系	集光エネルギー[MW]	360	360	
	系統数	3.0	3.0	
	1系統設備費[億円]	62	62	
	総集光設備費[億円]	185	185	
太陽光発電設備[億円]		2,139	1,861	FS1:¥10万/kW, FS2:¥8.7万/kW
電気分解設備(含タンク)[億円]		1,575	1,575	
太陽熱溶融塩炉[億円]		19	19	
その他設備[億円]		44	44	
メタノール製造設備費[億円]		4,190	3,912	
原料費	石炭単価[円/t]	1500	1500	
	石炭費用[億円/年]	9	9	
	天然ガス単価[円/t]	7,500	7,500	
	天然ガス費用[億円/年]	34	34	
	工業用水[億円/年]	1.4	1.4	
	触媒等[億円/年]	6	6	
	原料費合計[億円]	51	51	
収益(除メタノール)	硫黄単価[円/t]	35,000	35,000	
	硫黄売却益[億円/年]	0.6	0.6	
	電気単価[円/kW]	9	9	
	発電量[kW]	7,878	7,878	夜間発電量ベース 7878kW
	電気売却益[億円/年]	6	6	
	収益合計[億円]	6	6	
固定費 資本費	簿価[億円]	2,305	2,152	
	金利	4.0%	4.0%	
	償却年数[年]	14	14	
	減価償却[億円]	374	349	
	固定資産税[億円]	32.27	30.12	簿価の1.4%
	保険料[億円]	17.75	16.57	簿価の0.77%
	修繕費[億円]	125.71	117.37	建設費の3%
	資本費合計[億円]	549.51	513.04	
	人件費[億円]	750万円/人・年	26.10	
	一般管理費[億円]	5.22	5.22	人件費の20%
	固定費合計[億円]	580.83	544.36	総設備費の2.7%
総経費[億円]		625.7	589.2	
メタノール製造コスト[円/kg]		31.3	29.4	
メタノール製造コスト[円/1000kcal]		5.77	5.43	
メタノール製造コスト[原油等価価格\$]		76.91	72.43	

表 6. 2-10 設備費の影響

Factor	0.9 倍	基準	1.1 倍
設備費[億円]	3.732	4.147	4.561
変動費[億円]	45	45	45
固定費[億円]	521	575	629
年間経費[億円]	566	620	674
メタノール製造コスト[円/kg]	28.2	30.9	33.6

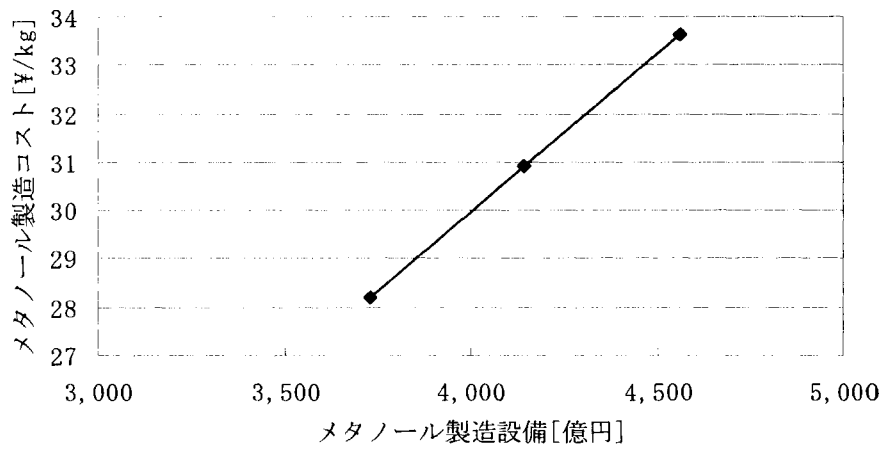


図 6. 2-2 設備費とメタノール製造単価の関係

第7章 支援研究及び関連技術調査

7. 1 太陽電池・電解システムの開発動向に関する調査

本節では太陽電池と水電解システムの開発動向について、既存の知見を文献によって調査し整理した。

7. 1. 1 太陽電池の開発動向

日本経済新聞 2001 年 1 月 1 日付朝刊は、同社が産学官の研究者や開発担当者を対象に実施したアンケート調査で 2030 年の社会を予測した結果を報じており、それによるとわが国の発電電力量の 8% が太陽光発電で供給されると予測している。

これらの背景には、地球環境問題への関心の高まりや政府の普及促進事業の成果並びにこれまで新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下 NEDO）などが実施してきたさまざまな技術開発・普及事業とあいまって、太陽電池製造企業の生産能力が大幅にアップして来ていることなどがある。

（1）太陽電池の種類

太陽電池の種類には、図 7.1-1 に示すとおり、バルク型太陽電池と薄膜型太陽電池があり、素材の種類によって単結晶 Si・キャスト Si、Ⅲ - V 族化合物半導体、Si 系薄膜太陽電池、Ⅱ - IV 族化合物半導体薄膜、カルコパイライト薄膜、その他の薄膜材料等々に区分される。

現在広く普及している太陽電池のほとんどはシリコンバルク型太陽電池と呼ばれているもので、それらの多くは Si 集積回路用の厳しい仕様に合わなかったもの（オフグレイド品）を使用して製造されている。

しかし、コスト的には従来のシリコンバルク型太陽電池よりも薄膜型太陽電池の方が圧倒的に有利であり、わが国において 2010 年までに 5000MW の太陽電池を導入するという政府の目標を実現するためには薄膜太陽電池の技術開発が不可欠であるといわれている。

（2）生産量の動向

バルク型太陽電池の技術開発は現在の段階ですでに概ね完了しており、普及段階に入っている。また、薄膜型太陽電池でも新型アモルファス太陽電池や高信頼性 CdTe 太陽電池等の低コスト大モジュール製造技術もほぼ完成の段階に達しており、技術開発の主力は次世代薄膜太陽電池や超高効率太陽電池の開発に向けられるようになりつつある。

太陽電池の生産動向についてみると、図 7.1-2～図 7.1-3 および表 7.1-1 に示すとおり 1995 年を境に急激な増勢をたどっている。

わが国の 1999 年の生産量は 80.0MW で 1998 年まで世界のトップを維持していたアメリカを抜いて世界一位となっている。また、わが国の太陽電池製造企業である京セラ、シャ

ープは 1998 年から 1999 年にかけてそれぞれ世界 1 位、2 位の製造企業になっている。

太陽電池の種類別に生産量をみると、1999 年には多結晶 Si 型が 51.6MW で全体の 65% を占めており、以下 a-Si 型（アモルファスシリコン）9.6MW、単結晶 Si 型 9.5MW、a-Si/単結晶 Si 型 8.1MW、CdTe 型 1.2MW の順になっている。

これを経年的にみると多結晶 Si 型が圧倒的な増勢を示しており、a-Si 型も 1993 年以後増勢を示しているが、単結晶 Si 型や CdTe 型は横ばい傾向となっている。

また、用途別にみると 1998 年現在で電力用が 48889kW で全体の 91% を占めており、民生用が 4951kW、研究用 177kW となっている。

これを経年的にみると一般電力用だけが 1995 年以降急激に増加しており、民生用や研究用、一般電力用以外の電力用等は横ばいないし年々微減の傾向を示している。

（3）技術開発と製造コストの動向

太陽電池のコストとしてはモジュールの製造コスト、流通コスト、設置コスト、維持管理コスト等があるが、コストに係る文献データは概して少ない。以下に、コストに係る文献データを列挙してみると次のようになる。

最終需要家が購入するポイントでの 1999 年現在の太陽電池価格は表 7.1-2 に示すとおり、420 円/W～850 円/W 程度になっている。

また、太陽電池の生産額と生産量から算出した平均単価は表 7.1-3 に示すとおりで、1983 年度の 1,879 円/W から漸減して 1998 年度には 682 円/W になっており、NEDO の買上価格では 1995 年度現在で 580 円/W となっている。

さらに、太陽光発電技術研究組合が実施した調査¹⁾（表 7.1-4）によれば 1999 年現在で住宅用の 4KW システムで 81 円/KWh、公共施設用 30KW システムで 94 円/KWh との試算もみられる。

一方、政府では NEDO を中心としてさまざまな技術開発を推進しているが、ニューサンシャイン計画における太陽電池の低コスト大面積モジュール製造技術に関する平成 9 年～12 年の目標値を表 7.1-5 のように定めており、新型アモルファス太陽電池、高信頼性 CdTe 太陽電池、CIS 太陽電池、薄膜多結晶太陽電池のモジュールコストをいずれも 140 円/W 以下、モジュール変換効率は 10～15% 以上に設定している。

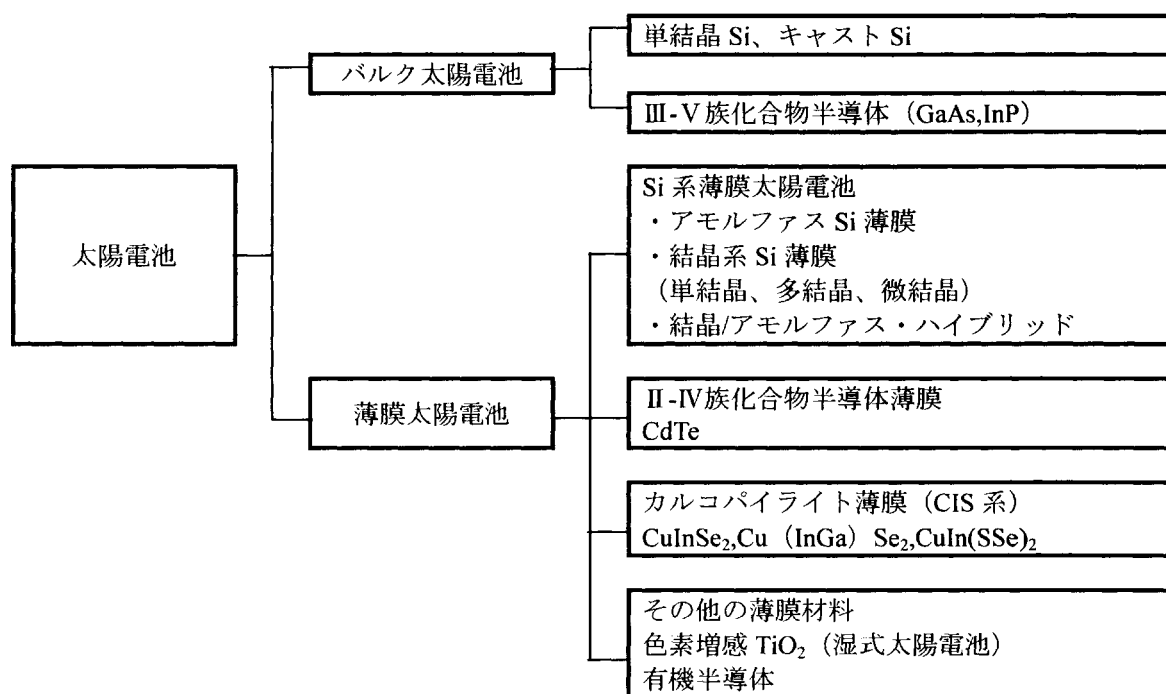
NEDO、(社)日本電気工業会、太陽光発電技術研究組合、太陽光発電懇話会の 4 者が共同作成した太陽光発電ロードマップ³⁾（図 7.1-4）によれば、低コストセル（結晶系）、大面積集積型（薄膜系）のモジュールコストは 2000 年まで 140 円/W、2005 年頃 100 円/W、2010 年頃 75 円/W、2015 年頃 50 円/W、2025 年頃 30 円/W が目標とされている。

また、モジュール変換効率は 2010 年頃で 10～20% 程度、2030 年頃で 30% が目標とされている。

超高効率低コスト PV (Photovoltaic) 研究では、2010 年頃モジュールコスト 75 円/W（モジュール変換効率 40% 以上）、2020 年頃 50 円/W（45%）、2030 年頃 30 円/W 以下（45～50%）

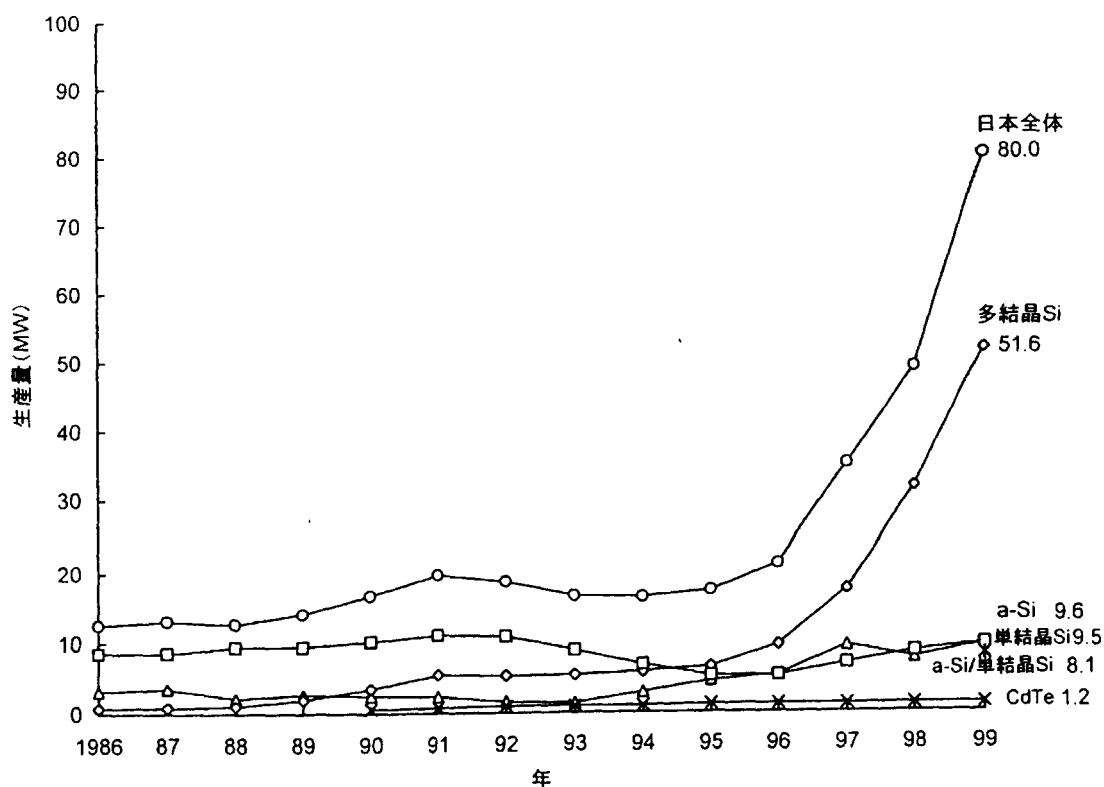
が目標とされている。

さらに、新型 PV 研究では 2005 年頃から実証研究に入り、2015 年頃 50 円/W、2030 年頃 25 円/W 以下が目標とされている。



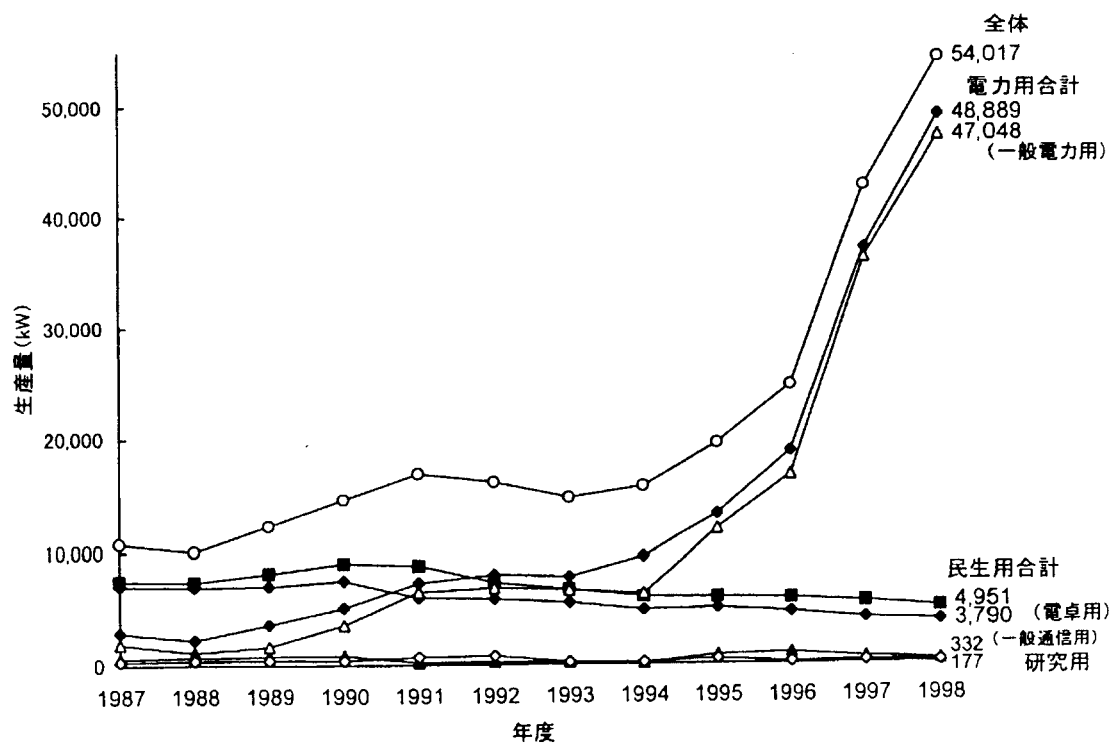
出所：薄膜太陽電池の基礎と応用³⁾

図 7. 1-1 太陽電池の種類



出所 太陽光発電産業動向調査報告書¹⁾

図 7. 1-2 種類別太陽電池生産量



出所 太陽光発電産業動向調査報告書¹⁾

図 7. 1 - 3 用途別太陽電池生産量

表 7. 1 - 1 用途別材料別太陽電池生産量

用途	材料	1992年度	1993年度	1994年度	1995年度	1996年度	1997年度	1998年度
民生用	単結晶 Si 型	265	261	180	180	157	187	-
	多結晶 Si 型	100	150	120	184	65	122	-
	a-Si 型	6,055	5,431	4,880	4,692	4,609	4,244	-
	CdTe 型	891	837	833	872	981	905	-
	小計	7,311	6,679	6,013	5,928	5,812	5,458	4,951
電力用	単結晶 Si 型	1,980	1,765	3,607	6,361	7,576	13,618	-
	多結晶 Si 型	5,500	5,799	5,848	6,587	9,851	22,384	-
	a-Si 型	501	172	24	167	1,302	820	-
	CdTe 型	35	29	28	29	29	30	-
	GaAs 型		8	0	0	0	0	-
	小計	8,016	7,773	9,507	13,144	18,758	36,852	48,889
研究用	単結晶 Si 型	126	103	80	271	51	70	-
	多結晶 Si 型	31	64	28	66	5	22	-
	a-Si 型	623	50	52	96	77	116	-
	CdTe 型	0	0	0	0	0	0	-
	小計	780	217	160	433	133	208	177
合 計		16,107	14,669	15,680	19,505	24,703	42,518	54,017

出所 太陽光発電産業動向調査報告書¹⁾

表 7. 1 - 2 ケース別太陽電池価格 (1999 年)

ケース	価格 (W 当たり)	備考
①大口ユーザ	420～500 円	大口ロットでの直接購入
②小口ユーザ	500～700 円	小ロット、流通マージンを含む
③小売り	700～850 円	パネル 1 枚 (100W 相当モジュール) 売りの小売価格
④特別注文	850 円～	ユーザー仕様による製造、ロットと仕様により決まる
⑤海外大口ユーザ	3.6～5.5 ドル	ケースによる

出所 太陽光発電産業動向調査報告書¹⁾

表 7. 1 - 3 日本における太陽電池生産額

年度	生産額 億円	生産量 KW	平均単価 円/W	NEDO 買上価格 円/W
1983	90.68	4,826	1,879	1,750
1984	90.97	6,926	1,315	1,480
1985	105.65	9,520	1,110	1,200
1986	100.94	11,140	906	1,030
1987	103.52	10,725	965	900
1988	97.33	10,101	963	800
1989	116.40	12,252	950	720
1990	138.42	14,570	950	650
1991	163.39	16,883	967	635
1992	155.60	16,107	966	600
1993	139.36	14,669	950	600
1994	148.96	15,680	950	600
1995	167.90	19,505	860	580
1996	190.36	24,703	771	-
1997	316.29	42,518	744	-
1998	368.44	54,017	682	-
1999	572.90	-	-	-

出所 太陽光発電産業動向調査報告書¹⁾

表 7. 1 - 4 太陽光発電コスト

(単位: 円/KWh)

	1994 年	1995 年	1996 年	1999 年
住宅用 (4KW)	125～140	100～115	70～90	81
公共施設 (30KW)	234～255	131～194	120 程度	94

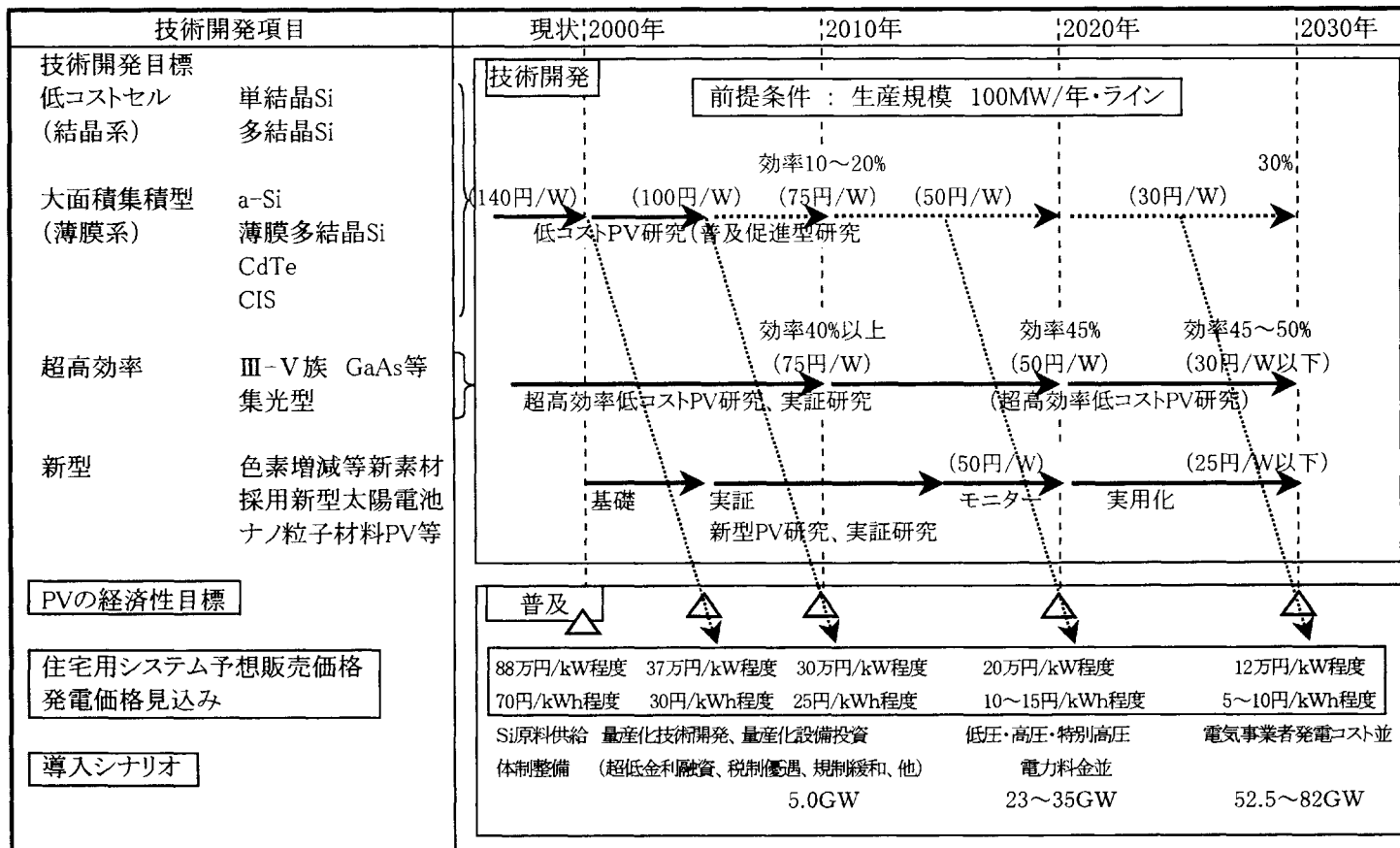
出所 太陽光発電産業動向調査報告書¹⁾

住宅用 4KW システム : 設置コスト 95 万円/KW、発電効率 10%、運転年数 15 年、設備利用率 12%、
その他の経費 0 円、利子率 4%

公共施設 100KW システム : 設置コスト 110 万円/KW、発電効率 10%、運転年数 15 年、設備利用率 12%、
その他の経費 0 円、利子率 4%

表 7. 1－5 平成 9 年～12 年におけるニューサンシャイン計画の目標値
(低コスト大面積モジュール製造技術開発部分の抜粋)

新型アモルファス太陽電池モジュールの製造技術開発 モジュールコスト : 140 円/W 以下 モジュール変換効率: 10%以上 モジュールサイズ : 90×90cm 以上 (ガラス基盤)、40×80cm 以上 (フレキシブル)
高信頼性 CdTe 太陽電池モジュールの製造技術開発 モジュールコスト : 140 円/W 以下 モジュール変換効率: 13%以上 モジュールサイズ : 60×90cm 以上
次世代薄膜太陽電池の製造技術開発 ①CIS 太陽電池モジュールの製造技術開発 - セル変換効率: 16%以上 (10×10cm 以上) - モジュールコスト: 140 円/W 以下 - モジュール変換効率: 13%以上 (30×30cm 以上) ②薄膜多結晶太陽電池モジュール - 低コストモジュール製造技術開発 (ZMR) - モジュールコスト: 140 円/W 以下 - モジュール変換効率: 15%以上 (30×30cm 以上) - 低温膜形成技術開発 (フラックス法、溶解析出法) - モジュール変換効率: 13%以上 (10×10cm 以上) ③応用形新構造薄膜太陽電池 - アモルファス Si/多結晶 Si 薄膜ハイブリッド - モジュール変換効率: 14%以上 (5×5cm 以上) - Si 薄膜/シート Si - モジュール変換効率: 14%以上 (5×5cm 以上) - 単結晶 Si 薄膜 - モジュール変換効率: 14%以上 (5×5cm 以上) - マイクロ集光 - モジュール変換効率: 14%以上 (5×5cm 以上)



出所：薄膜太陽電池の基礎と応用³⁾

図7. 1-4 太陽光発電ロードマップ

7. 1. 2 電解システムの動向

かつて電解式水素製造は重要な工業的水素製造法であったが、現在ではわが国からは工業的水素製造法がほとんど姿を消した。その理由は、電解法に較べて炭素質燃料資源から直接水素を製造する方が安価であることによると言われている。

しかし、最近、ニューサンシャイン計画中の水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET：World Energy-NET work）プロジェクト^{6), 7), 8)}として、海外の安価な水力を用いて水電解により水素を製造するとの構想があり、電解水素製造技術が見直され、技術開発が盛んに行われている。

（1）電解システムの種類

従来型アルカリ水電解と高温・高圧型アルカリ水電解は商用技術であり、固体高分子水電解は一部実用化されている。また、高温水蒸気電解法の技術開発も行われているが未だ基礎研究の段階にとどまっている。

- | | |
|------------------|--------|
| ・ 従来型アルカリ水電解法 | 実用化済 |
| ・ 高温・高圧型アルカリ水電解法 | 実用化済 |
| ・ 固体高分子電解質水電解 | 一部実用化済 |
| ・ 高温水蒸気電解法 | 基礎研究段階 |

工業的水素製造法としてのアルカリ水電解法は、陽極と陰極の間をアスベスト隔膜で隔てた電解槽に純水と水酸化カリ（KOH）を 25%程度添加し、これに直流電源を通じることによって水を水素と酸素に分解する水素製造法であるが、中学教育での実験等でも行われることから非常に身近な水素製造法である。また、近年では家庭での水道水からアルカリイオン水を製造する場合にもこの原理が利用されている。

高温・高圧水電解法は、従来のアスベスト隔膜に代わり耐熱・耐食性を改善したチタン酸カリウム含浸テフロン隔膜を用いることで、高温・高圧でのアルカリ水の電解を可能にし、高い効率で高圧水素を得る方法である。

固体高分子電解質水電解法は、イオン交換膜を隔膜および電解質として用い、その両側に電極を接合し、純水を電解するものである。したがって、メンテナンスが容易で、高純度の水素を高い効率で得ることができる。その基礎技術は、ほぼ確立し、ガスクロ用高純度水素発生装置として市販され広く利用されている。

高温水蒸気電解法は、現在活発に研究開発が進められている固体電解質型燃料電池を逆作動させるものである。酸化物固体電解質を用い、高温（700～900℃）で水蒸気を電解する。水電解に必要な電気エネルギーの一部を熱エネルギーで補い、電力のコストを下げることを目的としている。当初、円筒型電解要素が取り上げられたが、今後、実用化がより容易と考えられる平板型電解要素を対象とする研究が進むものと予測されている。未だ実用化の段階にはなく、基礎技術の研究開発段階にある。

これらの事例の稼動例を整理すると表 7.1-6 のようになっている。なお、WE-NET の報

告書では国内 C 社、N 社がインドネシア等に設置した事例ではアルカリ水電解法のプラントエネルギー効率は 64～75%程度と推定されており、表 7.1-6 よりもかなり低い値となっている。

(2) 電解法による水素製造コスト

NEDO では、「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)」プロジェクトによって平成 9 年度～平成 12 年度の 4 年間にわたって固体高分子電解質水電解法の水素製造量 300～32000Nm³/h の実用規模による各種概念設計を実施するとともに、アルカリ水電解法についても実用例を含めて調査している。

この報告書を中心に水電解システムの概要を整理すると、以下のようになる。

図 7.1-5 にアルカリ水電解法のフローを、図 7.1-6 に固体高分子電解質水電解法のフローを示すが、水素を製造する工程の相違はほとんどない。

図 7.1-6 の固体高分子電解質水電解法による 10000Nm³/h 規模のプラントの概念設計では水素製造コストを表 7.1-7 のように試算しており、電流密度 2.5A/cm²、操作温度 120℃、セル単価 120 万円とした時の水素製造コストは 28.4 円/Nm³となっている。同表からもわかるとおり、水素製造コストに占める電解用電力費は 73%に達しており、電気料金によって水素価格が大きく変動することを示している。

同報告書では、試算例として操作温度、セル単価、電気料金をパラメータとして電流密度で展開した結果を図 7.1-7～図 7.1-9 のように示している。

なお、アルカリ水電解法による水素製造コストの試算例は同報告書では示されていないが、プラントエネルギー効率が低い分だけ固体高分子電解質水電解法の方がアルカリ水電解法より優れているものの、アルカリ水電解法は長寿命であるという利点があるので経済性の観点からはアルカリ水電解法も優れているとしている。

最後に、「水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)」プロジェクトでは 4 年間にわたる固体高分子電解質水電解法の概念設計の結論として次の諸点が指摘されている。

- ① セル電圧、電流密度、運転温度、運転圧力等の操作条件においては電解槽内の熱収支がバランスする条件から若干冷却が必要な運転条件を選定することが望ましい。
- ② プラント規模によらず、電力料金と電解電圧が水素製造コストに大きく影響を及ぼす。したがって、電解槽のセル電圧を向上させることがプラント全体のエネルギー効率改善に大きく寄与する。
- ③ セルの価格、操作温度によらず、水素製造単価を最適化する電流密度が 2A/cm²～2.5A/cm² の間に存在する。
- ④ 概念設計の精度向上にはセルの製造価格、膜寿命データが不可欠である。
- ⑤ プラント全体のエネルギー効率は整流器での損失が最も大きい。
- ⑥ 電流密度を同一とすれば操作温度の高い方がプラントのエネルギー効率は高い。

- ⑦ アルカリ水電解の特徴は長寿命である。また、バイポーラ方式では操作温度 80℃でセル電圧 1.8V（電解槽エネルギー効率 82%）を達成して実用化されており、セルの積層技術等は固体高分子電解質水電解法の実用化技術として参考になると思われる。

表 7. 1-6 各種電解法の比較

項目	水電解方式 従来型 アルカリ水電解	高温・高圧型 アルカリ水電解	固体高分子電解質型 水電解
電解温度[℃]	80	120	120
電解圧力[ata]	1	—	5
電流密度[A/cm ²]	0.175	1.0	1.0
電解電圧[V]	1.75	1.8	1.72
H ₂ ガス純度[%]	99.8～99.9	—	99.999
エネルギー効率 [%]	82	81	84
セル面積[m ²]	2	—	0.16
プラント容量[Nm ³ /h]	750	50	0.65
機 関	Norsk Hydro (ノルウェー)	CEN-Mol (ベルギー)	大阪工業技術研究所 (日本)

出所：資源エネルギー年鑑 通産資料調査会 1999 年 1 月 ⁵⁾

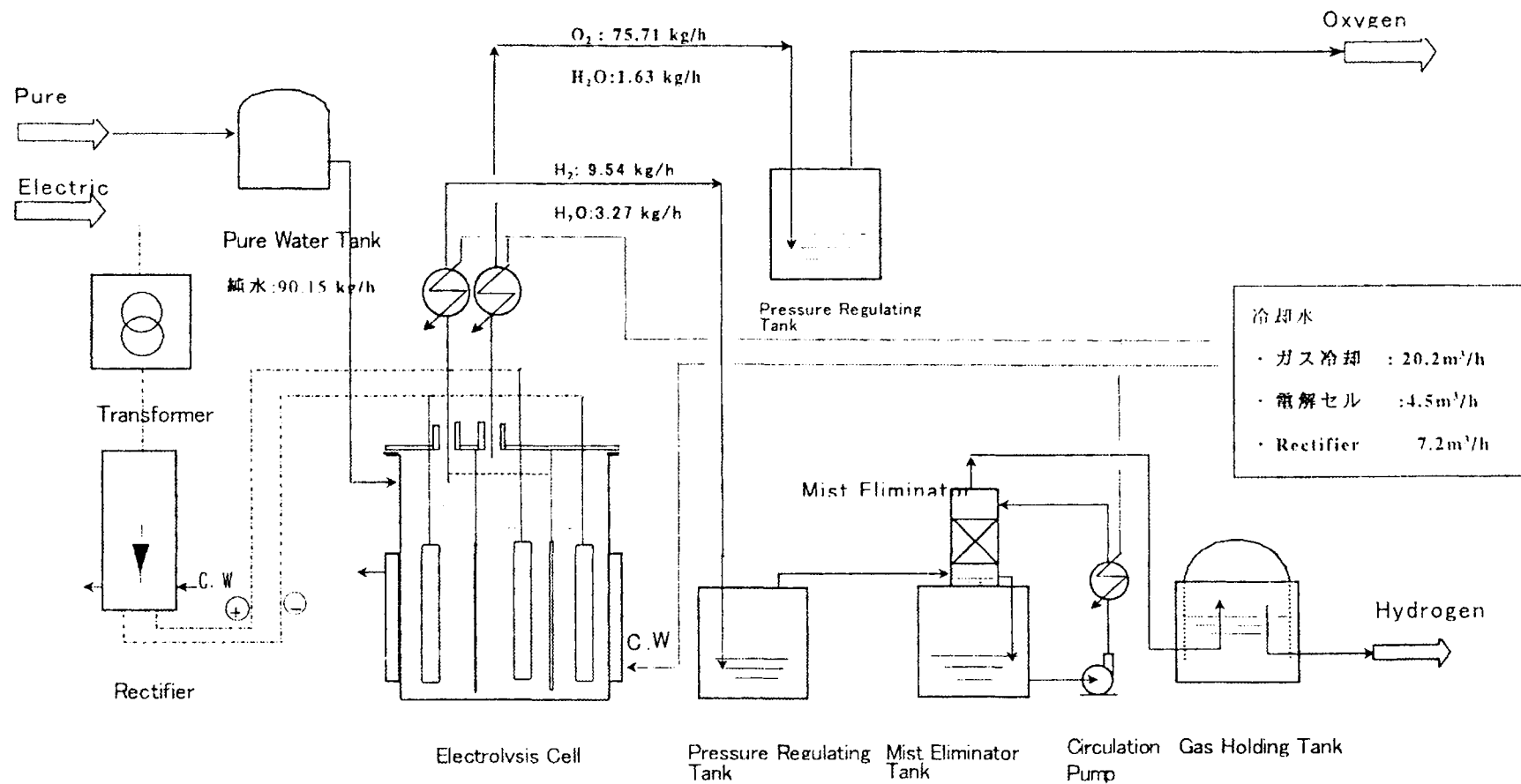
(財) 高度情報科学技術研究機構 原子力 PA データベースセンター (ATOMICA)

表 7. 1-7 水素製造単価

(電流密度 2.5A/cm²、操作温度 120℃、セル単価 120 万円)

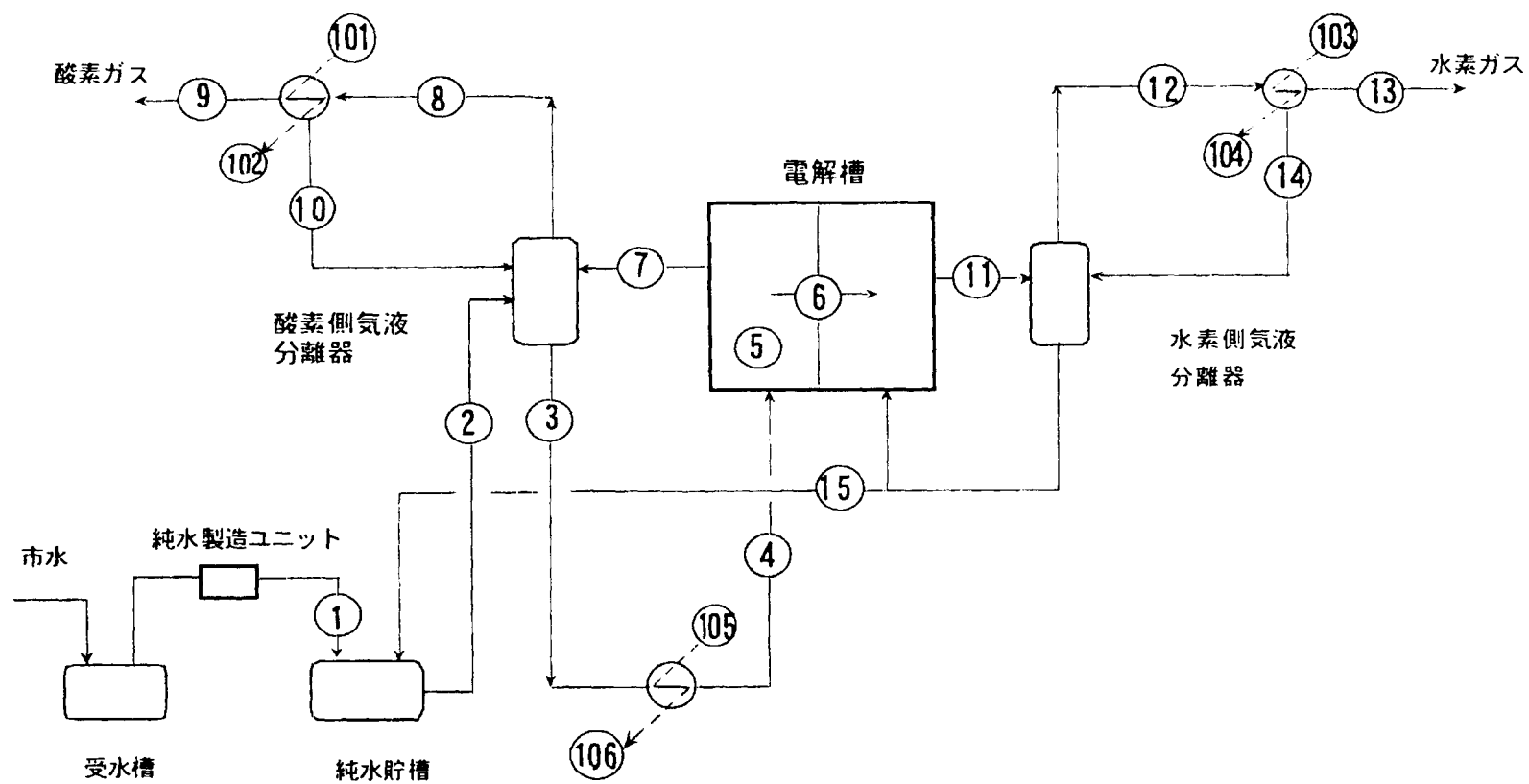
費目	概要	単価 又は%	単位	年間金額 (百万円)	単価 (円/Nm ³)	比率 %
変動費小計				1,739.51	21.7	76.6
電解用電力(kWh/年)	332,624,000	5	¥/kW	1,663.12	20.79	
Utilities(百万円/年)				76.39	0.95	
固定費小計				396.32	4.954	17.5
(1) 減価償却費	定額法					
・プラント類	1,991,273	10	年	199.13	2.489	
・建屋、土木、基礎	186,500	35	年	5.33	0.067	
(2) 固定資産税	設備費の	0.7	%	15.24	0.191	
(3) 損害保険料	設備費の	0.6	%	13.06	0.163	
(4) 補修費	設備費の	2	%	43.55	0.544	
(5) 人件費	120,000,000			120.00	1.500	
一般費小計				135.01	1.688	5.9
(1) 設備金利	設備費の	5.2	%	113.24	1.416	
(2) 一般管理費	設備費の	1	%	135.01	0.272	
合 計					28.4	100.0

出所：水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 平成 12 年度報告書 (NEDO) ⁸⁾



出所：水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET） 平成 12 年度報告書（NEDO）⁸⁾

図 7. 1-5 アルカリ水電解法による水素製造フロー



出所：水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET） 平成 12 年度報告書（NEDO）⁸⁾

図 7. 1 - 6 固体高分子電解質水電解装置による水素製造フロー

表 7. 1 - 8 水素製造フローにおける物質収支の例

番号		1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
流体名	モル重量	純水		純水		純水		純水		分解水		膜透過水		酸素ガス		酸素ガス		酸素ガス		酸素ガス ドレン		水素ガス	
		Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%
H ₂ O(L)	18,015	8,208.4		56,352.8		82,083.8		82,083.8		8,042.5		48,255.0		23,482.0						2,249.0		43,646.5	
液合計		8,208.4		56,352.8		82,083.8		82,083.8		8,042.5		48,255.0		23,482.0		0.0		0.0		2,249.0		43,646.5	
H ₂	2,016													7,142.6	75.6	7,142.6	75.6	7,142.6	99.2			899.9	16.3
O ₂	31,999																						
CO ₂	44,010																						
N ₂	28,013																						
Ar	39,948																						
H ₂ O(G)	18,015													2,304.3	24.4	2,304.3	24.4	55.3	0.8			4,608.5	83.7
ガス合計	Kg/h	0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		9,446.9	100.0	9,446.9	100.0	7,197.9	100.0	0.0		5,508.4	100.0
総計		8,208.4		56,352.8		82,083.8		82,083.8		8,042.5		48,255.0		32,928.9		9,446.9		7,197.9		2,249.0		49,154.9	
流量	M ³ /h	8.2		58.8		85.9		85.8								2,112.5		1,084.3		2.3		4,225.0	
	Nm ³ /h															7,865.1		5,068.7				15,730.2	
密度	Kg/m ³	998.3		958.8		955.5		956.5												992.3			
温度	°C	20.0		99.1		103.5		102.2						120.0		120.0		40.0		40.0		120.0	
圧力	MPa													0.44		0.44		0.44				0.44	
比熱	Kcal/kg°C																						
熱容量	Kcal/h	164,520.2		5,590,242.6		8,502,473.7		8,395,710.0						4,504,188.3		1,681,840.9		33,987.4		89,883.7		8,595,438.9	
蒸気圧	MPa													0.196		0.196		0.0098				0.196	
熱交換	Kcal/h																						

注) 図 7. 1 - 6 のフローの物質収支

出所：水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET） 平成 12 年度報告書（NEDO）⁸⁾

(前表のつづき)

番号		12		13		14		15		101		102		103		104		105		106	
流体名	モル重量	水素ガス		水素ガス		水素ガス ドレン		陰極 回収水		冷却水 酸素ガス		冷却水 酸素ガス		冷却水 水素ガス		冷却水 水素ガス		冷却水 循環水		冷却水 循環水	
		Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%	Kg/h	Wt%
H ₂ O(L)	18,015					4,498.0		48,144.4		260,774.6		260,774.6		519,174.2		519,174.2		17,870.2		17,870.2	
液合計		0.0		0.0		4,498.0		48,144.4		260,774.6		260,774.6		519,174.2		519,174.2		17,870.2		17,870.2	
H ₂	2,016	899.9	16.3	899.9	89.1																
O ₂	31,999																				
CO ₂	44,010																				
N ₂	28,013																				
Ar	39,948																				
H ₂ O(G)	18,015	4,608.5	83.7	110.6	109																
ガス合計	Kg/h	5,508.4	100.0	1,010.5	100.0	0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0	
総計		5,508.4		1,010.5		4,498.0		48,144.4		260,774.6		260,774.6		519,174.2		519,174.2		17,870.2		17,870.2	
流量	M ³ /h	4,225.0		2,168.6		4.5		50.8		262.1		262.6		521.7		522.8		18.0		18.0	
	Nm ³ /h	15,730.2		10,137.5																	
密度	Kg/m ³					992.3		948.4		995.1		993.0		995.1		993.0		995.1		993.0	
温度	℃	120.0		40.0		40.0		112.5		32.0		38.0		32.0		38.0		32.0		38.0	
圧力	MPa	0.44		0.44																	
比熱	Kcal/kg℃																				
熱容量	Kcal/h	3,349,483.9		679,659		179,767.4		5,425,722.5		8,344,862.9		9,902,832.7		16,613,725.4		19,715,479.0		571,852.4		678,616.2	
蒸気圧	MPa	0.196		0.0098										3,101,750.5							
熱交換	Kcal/h									1,557,969.8								106,763.7			

注) 図 7. 1-6 のフローの物質収支

出所：水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET)

平成 12 年度報告書 (NEDO) ⁸⁾

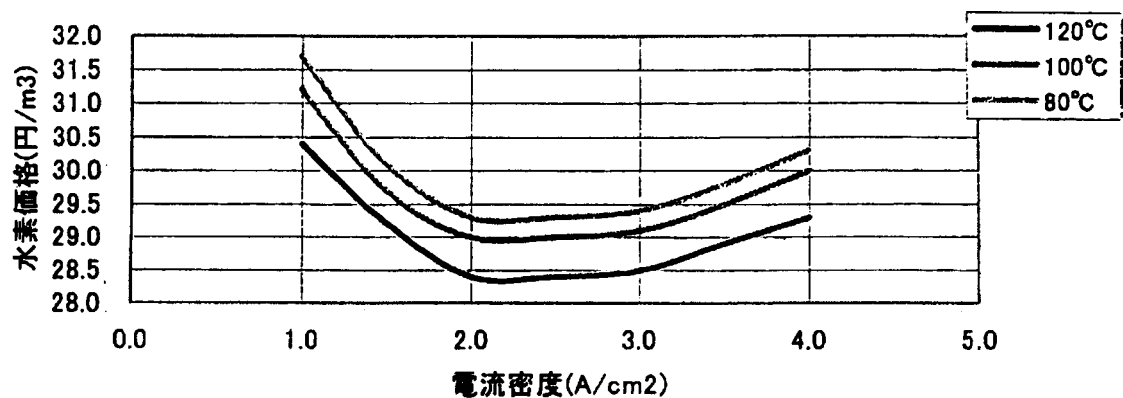


図 7. 1 - 7 操作温度－電流密度変化による水素単価

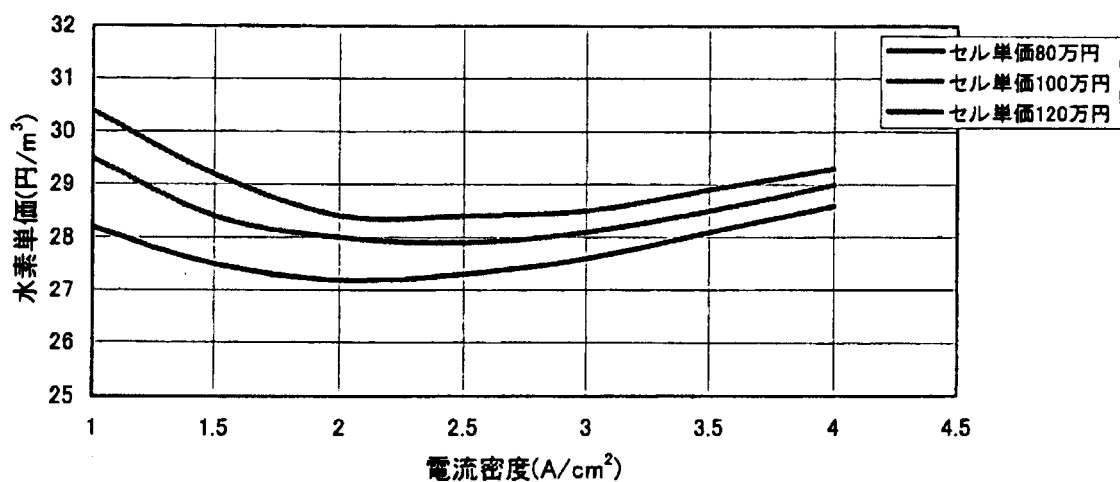


図 7. 1 - 8 水素単価に及ぼす電解セル単価の影響

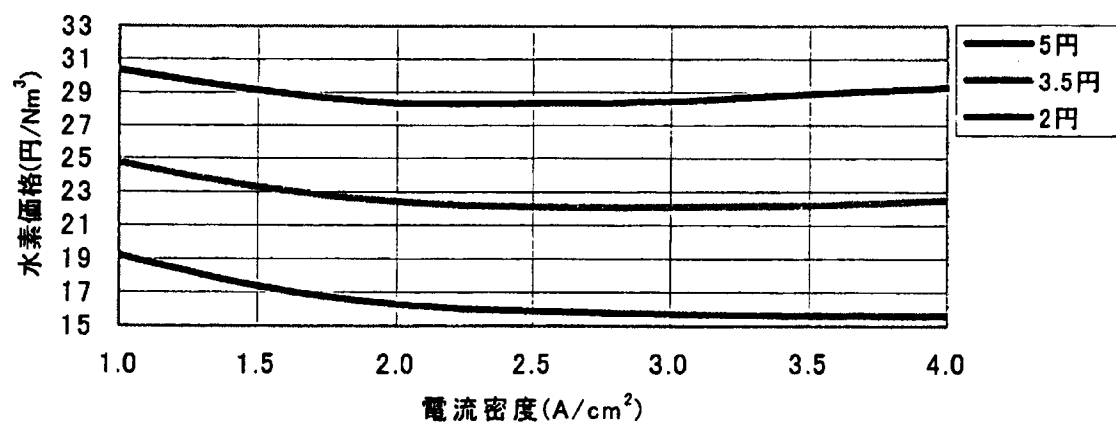


図 7. 1 - 9 電力料金変化による水素単価

出所：水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET） 平成 12 年度報告書（NEDO）⁸⁾

引用文献

- 1) 太陽光発電産業動向調査
太陽光発電技術研究組合（PVTEC） 平成 11 年度研究成果報告書
- 2) 平成 11 年度ニューサンシャイン計画成果報告書概要集（太陽エネルギー）
通商産業省工業技術院ニューサンシャイン計画推進本部
新エネルギー・産業技術総合開発機構
- 3) 薄膜太陽電池の基礎と応用
太陽光発電技術研究組合監修 小長井誠編著 平成 13 年 3 月 20 日
- 4) PVTEC ニュース 2000 Vol.33 7 月号
太陽光発電技術研究組合（PVTEC）
- 5) 資源エネルギー年鑑 通産資料調査会 1999 年 1 月
（財）高度情報科学技術研究機構 原子力 PA データベースセンター（ATOMICA）
水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET）
- 6) 平成 10 年度報告書 平成 11 年 3 月（NEDO）
- 7) 平成 11 年度報告書 平成 12 年 3 月（NEDO）
- 8) 平成 12 年度報告書 平成 13 年 3 月（NEDO）

7. 2 石炭ガス化ガス精製システムに関する調査

7. 2. 1 石炭ガス化ガス精製システム

石炭ガス化技術は、石炭を酸化剤である酸素、水蒸気などに高温で接触させることにより、水素、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素、水蒸気などで構成された可燃性ガスを生成させるものである。

この石炭ガス化を実現する装置として気流層（噴流層）ガス化装置がある。気流層型とは、石炭を数 10 ミクロン程度の微粉に粉碎し、気体との接触効率を高めた装置である。反応が早いため、ガス化炉内は高温となり、速やかに反応が完結する。更に、ガス化炉内が高温（1400~1800℃）となるため、石炭中に含まれる灰分を熔融させることが可能である。灰分を熔融させると、含まれる有害な金属が熔融灰中に封じ込められことから環境特性にも優れている。従って、気流層型ガス化装置は高効率で対環境性にも優れた石炭ガス化装置である。しかし、石炭を高温で反応させるために生成ガスも高温となる。また、生成ガス中には、石炭が反応を完結しきれずに残存した未反応の炭素、石炭中に含まれる灰分、腐食性の硫化水素、アンモニアが含有されている。1500℃以上の高温の状態であると、石炭中の灰分も熔融状態となり、これが各種の機器等に付着するためこの付着防止対策が必要となってくる。このように石炭ガス化により生成するガスを多目的に使用するためには、生成ガスを目的に応じたガス精製が必要となる。即ち、高効率の脱塵と脱硫を同時に行わせるガス精製が達成できるシステム構成が要求されている。高効率の脱塵を目的とするために集塵効率が高いセラミックフィルターが主流となりつつあるが、高温高圧下で使用するため、セラミックフィルターの亀裂、破損の恐れがあり、長時間運転に際しての信頼性に問題があると指摘されており、そのためのシステムの改良が待たれている。

気流層石炭ガス化反応器では煤塵の大部分は反応器下部から排出する灰分を熔融状態で抜き出すので、生成ガスに同伴する煤塵量は流動層反応器より少なくできるが、生成ガスに同伴する煤塵は捕集が難しい 3 μm 以下の粒径が多い。このサブミクロン粒子を従来の電気集塵機で捕集するためには、煤塵の粒子自体に受ける電荷量が小さく、電界による粒子の移動速度が遅いので、装置容積が大きくなるという欠点につながる。また、脱硫剤として添加する微粒石灰石は電気抵抗が高いため逆電離現象が起こり集塵効果が低下する等の問題点がある。さらに、バグフィルタ方式は煤塵粒径が細かい場合、フィルタの目詰まりが早くなり、煩雑に払い落としを行う必要があり、フィルタの寿命が短くなるという問題を抱えている。そこで気流層石炭ガス化反応器から生成するガスから、高効率で固体微粒子を除去することと同時に脱硫を行うガス精製プロセスを併せ持った石炭ガス化プラントのシステム開発が望まれているところである。

高温、高圧、還元雰囲気石炭ガス化反応器から生成するガスの精製法において、石灰石、消石灰、生石灰、酸化バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、セメントクリンカ、セメントの化合物から選択するかあるいはその混合物のいずれかを脱硫剤としてガス温度が 1000℃近傍の生成ガスに噴霧させた後、その

後流に設置する噴流層ガス化反応器の下部から抜き出したスラグを充填した充填層を構成させ、核サイクロンから排出するガスをこのスラグ充填層に導き脱塵と脱硫を同時に行うことを特徴とする石炭ガス化プラント生成ガスの精製方法が開発されている。(公開特許公報特開平 8-41467)

さらに、ガス成分による灰分の炉壁への固着を抑制するために、石炭ガス化炉内を上下 2 段に分け、上段には石炭と少量の酸化剤、下段には石炭と多量の酸化剤を供給することにより、下段では石炭中の灰分が熔融するのに十分な温度となるのに対し、上段では灰分を熔融させない温度にすることにより灰分の炉壁への固着を抑制する。これにより、灰のハンドリングとガス化の高効率を両立することが可能となるというプロセスも開発されている。(再公表特許 97/44412) また、この石炭ガス化装置には排熱回収のための熱交換器をガス化装置に直結して設けられていることから生成ガスが高効率に冷却される。従って、冷却用のガス量を少なくすることができ、結局石炭ガス化システムを総合的に小型化することができるという大きなメリットがある。

一般に石炭ガス化プロセスには、ガス分離、精製装置が組み込まれている。これらのガス分離、精製装置には、高純度酸素の製造装置、石炭ガス化ガス中の酸性ガスの分離装置、水素の製造装置が組み込まれている。

これら代表的なガス分離・精製装置としては、深冷分離法、吸着法、膜分離法、吸収法がある。

(1) 深冷分離法

深冷分離法は、ガスを圧縮、冷却して液化させ、沸点の差を利用して分離する方法であり、ガス分離技術の中で最も歴史の古いものである。

二酸化炭素、アンモニアのように臨海温度が常温以上のガスは、機械的圧縮だけで容易に液化できる。が、水素、酸素、窒素などは臨海温度が極めて低いため液化しにくい。これらのガスの液化には、圧縮したガスを断熱膨張させ、低い温度として、さらにこれを繰り返すことによって行われることが多い。深冷分離の例としては、空気成分の分離と天然ガス中のヘリウムの回収、メタン改質ガスからの一酸化炭素の回収などがあるが、最も代表的なものは空気成分の分離である。

空気成分の分離では、窒素と酸素を分離するものである。空気は窒素 (78.09vol.%) と酸素 (20.95vol.%) を主成分とするが、その他に微量成分として、アルゴン、二酸化炭素、ネオン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、オゾンなどを含んでいる。そのため、窒素と酸素の沸点差は約 13℃あるが、一段の深冷分離では、純酸素及び純窒素をえることが出来ない。しかし、最近では、液化・分離を繰り返すことによって、純度 99.99%の窒素と純度 99.95%の酸素をえることが出来る。

(2) 吸着法

吸着法は、特定のガスがある種の化学物質（吸着剤）に吸着させ、吸着されずに残ったガスを別の容器に移した後に、吸着されているガスを温度差、圧力差等を利用して、脱着させることにより分離する方法である。

脱着手段として、温度差を利用したものは Thermal Swing Adsorption（温度スウィング吸着）の頭文字をとって TSA と略称される。実際の装置ではガス及びそのタンクの温度を変更するには長時間を要することから、実用化された例は少ない。

吸着手段として、圧力差を利用したものは Pressure Thermal Swing Adsorption（圧力スウィング吸着）の頭文字をとって PSA と略称されている。PSA は 1950 年代の前半に Esso Research & Eng'g 社の C.W.Skarstrom がアルミナとシリカゲルを使用してガスクロ用の空気を乾燥したことに始まるが、その特許は基本思想を網羅しており、空気分離、炭化水素分離への適用や分子篩吸着剤の使用をも提示したものであった。PSA は、圧力の変更のためのサイクルタイムが TSA より短いため実用的であり、酸素製造、水素精製、水素製造、一酸化炭素製造、など多くの分野において普及されている。最近、吸着剤の開発、改良と装置のエンジニアリング技術の進歩により、電力原単位の低下、小型化、多様化を達成し、酸素、窒素、水素、二酸化炭素、一酸化炭素、水分等の分離技術として、深冷分離法の独占分野であった空気からの酸素と窒素の分離装置に利用されるようになり、特に、中小規模の需要に対しその市場を脅かしつつある。

(3) 膜分離法

膜分離法について、パラジウム合金膜による水素純化、多孔質膜による 6 フッ化ウランの同位体分離など特殊なものを除いては、実用的な形で混合気体分離膜が使用されたのは、20 年ほど前からのことである。特に、工業的には、Monsanto 社のプリズムセパレーターが 1977 年にオキシ合成ガスの水素／一酸化炭素比の調整に用いられて以降である。

実用化された装置で用いられている膜の形状は平膜、中空糸膜、管状膜があり、さらに、平膜はスパイラル型とプレート・フレーム型がある。これらの中で膜面積、耐久性、操作性、の面から中空糸膜及びスパイラル膜が用いられているケースが多い。

その中空糸膜の構造は、概観がシェル&チューブ型の熱交換器によく似た形状をしており、内部には無数の中空糸の束が組み込まれている。膜の片側に加圧された混合ガスを接触させ、反対側をそれよりも低い圧力にすることにより、特定のガスが膜を通過する。その原理は、膜との親和性の良い特定の気体分子が圧力差を駆動力として膜の表面に溶解し、膜の内部では濃度勾配で拡散し、膜の裏側で脱着するものである。

プリズムセパレーターのシステムの例を見ると、第 1 のモジュールの非透過ガスが第 2 のモジュールのフィールドガスとなるようなシリーズ型の配置となっている。透過ガスである水素はヘッダに集められる。フィールドガスの水素の濃度は 70% であるが、最終的には純度 95.7% の水素が回収できたと報告されている。

実際に工業的に用いられている膜分離は、水素分離、酸素富化だけではなく、窒素富化、脱湿、酸性ガス処理、ヘリウム回収、有機蒸気処理など、膜の高機能化とともに用途の拡大を続けている。

(4) 吸収法

吸収法は、気体を液体に接触させて気体中の可溶性成分を液体中に溶解させて分離する拡散操作で、原料ガスの精製、排ガス中の有効成分の回収または有害成分の除去などに広く用いられている。この方法には溶解する気体が単に物理的溶解度によって液体中に溶解する物理吸着、化学反応によって溶解する化学吸収及びそれらの両方を兼ねた方法に大別される。ガス精製プロセスは、原料ガス中の二酸化炭素、硫化水素、硫化カルボニルなど酸性ガスを除去するものが主である。

石炭ガス化プロセスにおける粗ガス精製装置でみると、粗ガスは石炭の性状によって変化するが、数%の二酸化炭素、2%以下の硫化水素、微量の COS 等の酸性ガスが含まれている。粗ガス中の酸性ガスを除去するには、対象とするガスの量的多少、除去されるガスの種類と濃度、ガスの供給圧力、精製ガスに要求される仕様等によって、除去の方法が異なる。

アミン系化合物を吸収液に用いた湿式吸収法をみると、未精製の粗ガスは、吸収塔で ADIP 吸収液と向流・接触し、 H_2S 、 CO_2 は吸収液と反応し、精製される。一方、 H_2S 、 CO_2 を含む吸収液は減圧され、熱交換器を経由して、再生塔に送られる。再生塔では、スチームで加熱され、 H_2S 、 CO_2 と吸収液が分離される。分離された酸性ガス (H_2S 、 CO_2) は皇族の言おう回収装置へ送られる。再生された吸収液は熱交換器を経由して、吸収塔へ循環される。

粗ガスの精製に用いられる各種の酸性ガス除去方法の長所及び短所の一覧を表 7.2-1 に示す。硫化水素の除去性能は一部の方法を除いていずれも数 ppm まで除去可能である。

表 7. 2 - 1 各種の湿式酸性ガスの除去方法一覧

分類	プロセス名	プロセス オーナー	吸収液名	吸収液 の Na,k,V の有無	適用 温度 (℃)	適用 圧力	吸収 ガス	脱硫性 能出口 H ₂ S 濃度 (ppm)	H ₂ S /CO ₂ 選択 吸収性	建設 実績	ユーテ ィリテ ィ消費 量	石炭ガス化プ ラントとの適 合性
化学 吸収法	MEA 法	無	モノエタノールア ミン、 15～ 20%	無	38～45	低圧 中圧	H ₂ S CO ₂	5～10	悪	多数	多	溶液が劣化し やすい、 経済性が悪い、 COS の除去性 能が悪く、前処 理が必要、 選択吸収性が 悪い
	DGA 法	Flour	ジグリコールアミ ン 60～70%	無	40			4	悪	30 基	多	
	MDEA 法	Shell	メチルジエタノ ールアミン 30～ 50%	無	40			4	中	12 基	多い	
	ADIP 法	Shell	ジイソプロパノ ールアミン 20～30%	無	40			5	悪	150 基	多	
	Benfield 法	Benfield	K ₂ CO ₃ +DEA 30%	有	70～110	中圧		4	中	450 基	中	吸収液に K,V を含んでいる
	Catacarb 法	Eickmeyer	K ₂ CO ₃ +アミンホ ウ塩酸+メタパナ ジン酸 20～30%	有	70～110			4	悪	90 基	中	
	Alkazid 法	BASF	メチルグリシン カリ 25～30%	有	50			10～50	中	100 基	中	
物理 吸収法	Selexol	Union Carbide	ポリプロピレン グリコール 95～98%	無	-12～40	高圧		1	良	24 基	少	選択吸収性が 優、経済的であ る、 アルカリ金属 を含まない COS の除去性 能が優
	Rectisol	Lurgi	メタノール 100%	無	-50～-26			0.1	良	54 基	少	
	Purisol	Lurgi	N-メチルピロリ ドン	無	-10～40			2		5 基	少	
	Flour-Solvent	Flour	プロピレンカー ボネート	無	30			15		9 基	中	
物理化学 吸収法	Sulffinol 法	Shell	スルフォラン 45% DIPA 40%	無	40	中圧		20	悪	130 基	中	
酸化法	Stretford 法	British North Western Gas Board	Na ₂ CO ₃ +アント ラキノンジスル フォン酸ソーダ	有	40	低圧 中圧	H ₂ S	1	悪	60 基	中	吸収液に Na,,V を含んでいる

従来は化学吸着法が主流であったが、選択吸収性が高いことやユーティリティ消費量が少ないことにより、近年は物理吸収法の採用が増えている。

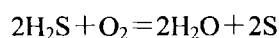
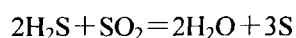
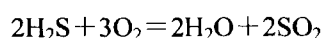
湿式吸収法の選定は粗ガスの組成、圧力、温度及び精製ガスに要求される条件等によって決定される。また、ガス中には硫化水素の他に炭酸ガスと少量の不純物が存在し、これらのガスの存在はプロセスの選定に大きな影響を与える。

このため、硫化水素の除去を炭酸ガスの影響を考慮して、次の3つのケースに分け、それぞれのケースについて R.T.Tennyson などの図表を基に選定する。この選定方法は絶対的なものではなく、一つの目安である。

- ・ CO₂ を含まないガスの H₂S の除去
- ・ H₂S と CO₂ 同時除去
- ・ H₂S の選択除去

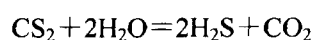
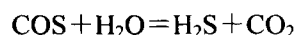
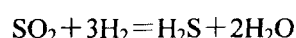
ガス精製装置で除去された酸性ガスは、硫黄回収装置に送られ、熔融硫黄として回収される。一般的にはクラウス法が用いられる。

まず、主燃焼室において、H₂S の 3/1 を燃焼し、SO₂ にする。生じた SO₂ は残った H₂S と反応して硫黄を生成する。この時の反応は次のクラウス反応である。



反応したガスはコンデンサーで冷却され、硫黄は熔融状態となって硫黄ピットに集められる。未反応ガスは、予熱され、アルミナ触媒反応器に送られ、凝縮器で熔融状態の硫黄、硫黄ピットに回収される。第1反応器で反応しなかった H₂S は、さらに第2反応器、第3反応器を経由することによって、H₂S のほとんどが反応し、ガスが浄化される。それでも反応しなかった硫黄分を含むガスはテールガスと呼ばれる。テールガスはスコット法、ウェルマンロード法、ベボン法などのテールガス処理装置へ送られる。テールガス処理装置で国内で実績の多いのはスコット法である。

硫黄回収装置から出たテールガスは通常約 130℃ であり、反応に必要な温度（約 300℃）までラインバーナーで昇温される。昇温されたガスに水素含有ガスを混合し、反応器に入れる。反応器にはコバルト-モリブデン系触媒が充填されており、ここで次の反応によって、テールガス中の硫黄化合物は硫化水素に変換される。



反応器を出たガスは約 40℃ まで冷却される。冷却されたガスは ADIP 法の硫化水素吸収装置で吸収除去させる。除去された硫化水素は再度硫黄回収装置に戻される。硫化水素吸収装置は ADIP 法でなくてもよく、各種のガス精製法が適用できる。

以上代表的なガス分離技術について、その規模、経済性、技術段階、法規制等を比較してまとめると、表 7.2-2 に示すとおりである。

表 7. 2 - 2 ガス分離技術の比較

	深冷分離法	吸着法 (PSA 法)	膜分離法	吸収法
原理	液化して沸点差で蒸留	吸着剤による特定ガスの吸脱着	膜による特定ガスの選択透過	吸収液による特定ガス吸脱着
技術段階	歴史も古く技術成熟	技術革新中	技術開発段階	歴史も古く技術成熟
装置規模	大規模 (数千 Nm^3/H 以上)	中～小規模 (1000 ～1 Nm^3/H)	小規模, 超小型も可 (100～1 Nm^3/H)	大規模 (数十万 Nm^3/H)
ガスの種類	酸素、窒素、Ar、Kr、Xe 等	酸素、窒素、水素、炭酸ガス等	酸素、窒素、水素、炭酸ガス等	硫化水素、炭酸ガス等
ガス濃度	高純度可(99%以上)	中純度(90～95%程度)	低純度 (25～40%程度)	酸性ガスを数 ppm まで除去可)
製品形態	液体、気体	気体	気体	気体
電力原単位	0.04～0.08kwh/ Nm^3	0.05～0.15kwh/ Nm^3	0.06～0.12kwh/ Nm^3	
法規制	高圧ガス取締法の対象	高圧ガス取締法の対象	高圧ガス取締法の対象	高圧ガス取締法の対象
その他	大量生産、液体で冷却機能もあり	製品ガスが加圧状態	低圧、低純度で安全	石油プラントで実績多し、
用途	溶接、溶断、製鉄、パルプ	電炉製鋼、廃水処理、発酵、医療用	医療用、燃焼用	

7. 2. 2 石炭ガス化及びガス精製に関する特許情報

我が国における石炭のガス化及びガス精製に関する特許については、表 7.2-3 に示すとおりであり、計 283 件出願されている。

- ① 特許検索期間 (特許公開日) : 1993 年 1 月 1 日～2001 年 5 月 31 日
- ② データベース : 特許電子図書館 (IPDL) 特許公報テキスト検索ファイル
- ③ 検 索 式 : 「石炭ガス化」, 「ガス精製」のフリーワードによる検索
- ④ 特許検索内容 : 文献番号、発明の名称、発明人、出願番号、出願日

表7. 2-3 石炭ガス化及びガス精製に関する特許文献一覧

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
1	再表 97/04412	石炭ガス化装置、石炭ガス化方法及び石炭ガス化複合発電システム	(株)日立製作所	特願平 09-541993
2	特開 2001-152170	消化ガスをガス源としたガス燈用ガス精製方法	岩谷産業(株)	特願平 11-339023
3	特開 2001-149731	ガス精製装置	(株)リキッドガス	特願平 11-341161
4	特開 2001-123184	ガス精製方法	三菱重工(株)	特願平 11-308592
5	特開 2001-107062	石炭ガス化ガスによる発電装置	東京電力(株)	特願平 11-288291
6	特開 2001-059092	気流層石炭ガス化装置	パブコック日立(株)	特願平 11-234880
7	特開 2001-059091	気流層石炭ガス化装置とその運転方法	パブコック日立(株)	特願平 11-234879
8	特開 2001-055586	石炭ガス化プラント	パブコック日立(株)	特願平 11-231796
9	特開 2001-049268	石炭ガス化設備における給炭方法及び装置	電源開発(株)	特願平 11-223817
10	特開 2001-046878	ガス処理剤及びその製造方法並びにガス精製方法、ガス精製器及びガス精製装置	エヌ・イーケムキャット(株)	特願 2000-166638
11	特開 2001-040374	石炭ガス化装置	パブコック日立(株)	特願平 11-213090
12	特開 2001-031982	熱交換器及び核熱交換器を用いた石炭ガス化装置	日本ガス協会	特願平 11-204693
13	特開 2001-026787	石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 11-198761
14	特開 2001-019527	石炭ガス化フライアッシュを用いたコンクリート	鹿島建設(株)	特願平 11-190480
15	特開 2001-011476	石炭ガス化ガス乾式脱硫装置	パブコック日立(株)	特願平 11-182663
16	特開 2000-355693	石炭ガス化設備	石川島播磨工業(株)	特願平 11-167215
17	特開 2000-345174	石炭ガス化発電プラント及びその運転方法	(株)日立製作所	特願平 11-162010
18	特開 2000-328074	石炭ガス化システム	パブコック日立(株)	特願平 11-113731
19	特開 2000-317244	ガス精製方法及び装置	日本酸素(株)	特願平 11-129803
20	特開 2000-303804	石炭ガス化複合発電プラント及びその運転制御方法	(株)日立製作所	特願平 11-116513
21	特開 2000-303080	石炭ガス化装置	新日本製鐵(株)	特願平 11-113731
22	特開 2000-303078	石炭ガス化プラントのチャー回収装置	パブコック日立(株)	特願平 11-113255
23	特開 2000-297610	石炭ガス化複合プラント及びその運転制御方法	(株)日立製作所	特願平 11-104865
24	特開 2000-296342	石炭ガス化装置のスラグ破碎ロール	新日本製鐵(株)	特願平 11-104516
25	特開 2000-291411	石炭ガス化コンバインドサイクル発電プラント	(株)東芝	特願平 11-101429
26	特開 2000-290668	ガス精製方法	三菱重工業(株)	特願平 11-103500
27	特開 2000-282809	石炭ガス化コンバインドサイクル発電プラント	(株)東芝	特願平 11-093878
28	特開 2000-248908	石炭ガス化複合発電プラント及びその運転方法	(株)日立製作所	特願平 11-046716
29	特開 2000-246046	ガス精製方法	三菱電機(株)	特願平 11-055201

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
30	特開 2000-227205	同時脱硝脱硫システム及び石炭ガス化複合発電システム	三菱重工業(株)	特願平 11-028150
31	特開 2000-225183	ガス精製系での再生用ガスの回収方法	岩谷産業(株)	特願平 11-030925
32	特開 2000-212518	硫化カルボニル加水分解触媒を用いたガス精製装置	(株)日立製作所	特願平 11-011263
33	特開 2000-192382	黒液ガス化発電システムのガス精製方法及び装置	川崎重工(株)	特願平 10-368672
34	特開 2000-192381	黒液ガス化発電システムのガス精製方法及び装置	川崎重工(株)	特願平 10-368669
35	特開 2000-178567	石炭ガス化複合発電プラント及びガス精製設備	(株)日立製作所	特願平 10-357223
36	特開 2000-121007	石炭ガス化複合発電システム用酸化炉	三菱重工業(株)	特願平 10-290223
37	特開 2000-120445	石炭ガス化複合発電システム	(株)東芝	特願平 10-294355
38	特開 2000-119666	石炭ガス化炉用微粉炭供給システム	三菱重工業(株)	特願平 10-295108
39	特開 2000-111032	石炭ガス化複合発電システム	三菱重工業(株)	特願平 06-159518
40	特開 2000-093735	ガス精製剤	日本酸素(株)	特願平 10-265898
41	特開 2000-093728	ガス精製方法及びその装置	石川島播磨工業(株)	特願平 10-267914
42	特開 2000-073706	石炭ガス化コンバインドサイクル発電プラント	(株)東芝	特願平 10-243274
43	特開 2000-053980	ガス精製方法	三菱重工(株)	特願平 10-239466
44	特開 2000-048844	石炭ガス化燃料電池複合発電プラント	三菱重工業(株)	特願平 10-212650
45	特開 2000-033222	ガス精製方法及びガス精製装置	日本エアーリキッド	特願平 10-206282
46	特開 2000-027659	石炭ガス化複合プラント	(株)日立製作所	特願平 10-200075
47	特開平 11-349951	ガス精製方法	三菱重工(株)	特願平 10-172120
48	特開平 11-314902	水素ガス精製用透過膜及びその製造方法	(株)オプトニクス精密	特願平 10-161284
49	特開平 11-300172	ガス分離用支持体、ガス精製用構造体及びガス精製装置	東京ガス(株)	特願平 10-131296
50	特開平 11-279569	石炭ガス化設備におけるガス化炉の炉体構造	新日本製鐵(株)	特願平 10-080771
51	特開平 11-279568	石炭ガス化設備のチャー供給装置	新日本製鐵(株)	特願平 10-079996
52	特開平 11-279567	石炭ガス化設備のチャー冷却装置	新日本製鐵(株)	特願平 10-079995
53	特開平 11-267450	廃ガス精製方法及び廃ガス精製装置	(株)共立	特願平 10-078082
54	特開平 11-257094	石炭ガス化発電システム	電源開発(株)	特願平 10-064983
55	特開平 11-241076	ガス精製方法	(株)日立製作所	特願平 10-044856
56	特開平 11-210412	石炭ガス化発電システムの制御装置	(株)東芝	特願平 10-032377
57	特開平 11-190206	石炭ガス化複合生産プラント	(株)東芝	特願平 09-357337
58	特開平 11-189849	石炭ガス化プラント用耐食合金管	東京電力(株)	特願平 09-358041
59	特開平 11-173112	石炭ガス化コンバインドサイクル発電プラント設備のチャー冷却装置	電力中央研究所	特願平 09-340339
60	特開平 11-165033	石炭ガス化複合発電プラント及びその異常時の生成ガス処理方法	バブコック日立(株)	特願平 09-335291

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
61	特開平 11-165033	気流層石炭ガス化装置	バブcock 日立(株)	特願平 09-324388
62	特開平 11-148313	石炭ガス化複合発電プラントの制御装置	(株)東芝	特願平 09-329722
63	特開平 11-140465	石炭ガス化炉のスラグ排出装置	三菱重工(株)	特願平 09-313080
64	特開平 11-140464	石炭ガス化装置及び核装置のスラグ排出方法	バブcock 日立(株)	特願平 09-302592
65	特開平 11-137942	圧カスウィング吸着法を用いるガス精製法	関西熱化学(株)	特願平 09-308999
66	特開平 11-128659	石炭ガス化プラントの起動排ガス処理方法	バブcock 日立(株)	特願平 09-299932
67	特開平 11-104472	水素ガス精製用透過膜及びその製造方法	(株)オプトニクス精密	特願平 09-306321
68	特開平 11-104451	ガス精製方法及びガス精製装置	三菱重工(株)	特願平 09-287864
69	特開平 11-082063	ガスタービンプラント及び石炭ガス化コンバインド サイクル発電プラント	(株)東芝	特願平 09-239738
70	特開平 11-080760	ガス精製装置	三菱重工(株)	特願平 09-249720
71	特開平 11-062622	石炭ガス化複合発電設備及びその運転方法	(株)東芝	特願平 09-226606
72	特開平 11-061156	石炭ガス化用対流型ガス冷却器	石川島播磨工業(株)	特願平 09-229077
73	特開平 11-057402	ガス精製方法及びガス精製装置	三菱重工(株)	特願平 09-231710
74	特開平 11-057397	ガス精製方法	三菱重工(株)	特願平 09-164429
75	特開平 11-035957	ガス精製方法及びガス精製装置	三菱重工(株)	特願平 09-211361
76	特開平 11-022485	石炭ガス化発電方法及び発電プラント	(株)日立製作所	特願平 09-173498
77	特開平 11-019468	ガス精製方法	三菱重工(株)	特願平 09-196530
78	特開平 11-013420	石炭ガス化複合発電装置	石川島播磨工業(株)	特願平 09-172261
79	特開平 10-331606	酸素吹き込み石炭ガス化複合発電装置	石川島播磨工業(株)	特願平 09-140123
80	特開平 10-330767	石炭ガス化装置及び核装置の制御方法	バブcock 日立(株)	特願平 09-140205
81	特開平 10-330767	石炭ガス化複合発電装置	三菱重工(株)	特願平 09-142066
82	特開平 10-330767	ガス精製方法及び装置	日本酸素(株)	特願平 09-133883
83	特開平 10-316978	石炭ガス化脱硫装置及び石炭ガスの脱硫方法	バブcock 日立(株)	特願平 09-130928
84	特開平 10-311502	石炭ガス化装置及びその運転方法	バブcock 日立(株)	特願平 09-122339
85	特開平 10-306285	石炭ガス化炉の炉床構造	バブcock 日立(株)	特願平 09-116733
86	特開平 10-306284	気流層石炭ガス化炉	バブcock 日立(株)	特願平 09-116750
87	特開平 10-299507	石炭ガス化発電プラント	(株)日立製作所	特願平 09-105721
88	特開平 10-299420	石炭ガス化複合発電プラントの異常時の運転方法	(株)日立製作所	特願平 09-105804
89	特開平 10-298563	石炭ガス化装置	バブcock 日立(株)	特願平 09-112592
90	特開平 10-298562	石炭ガス化装置及びその異常時の運転方法	(株)日立製作所	特願平 09-105803
91	特開平 10-298561	石炭ガス化複合発電装置及び方法	バブcock 日立(株)	特願平 09-112574
92	特開平 10-290912	石炭ガス化複合発電装置及びその運転方法	バブcock 日立(株)	特願平 09-101388

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
93	特開平 10-287885	化石燃料ガス化複合発電のガス精製装置	石川島播磨工業(株)	特願平 09-098930
94	特開平 10-279959	石炭ガス化装置	新日本製鐵(株)	特願平 09-097938
95	特開平 10-279956	石炭ガス化プラント	(株)東芝	特願平 09-091032
96	特開平 10-274056	石炭ガス化発電プラント及びその運転方法	(株)日立製作所	特願平 09-079553
97	特開平 10-273680	石炭ガス化設備	新日本製鐵(株)	特願平 09-078434
98	特開平 10-272333	ガス精製方法、空気浄化方法、及びそれらの装置	オルガノ(株)	特願平 10-018925
99	特開平 10-266871	乾式石炭ガス化複合発電システムにおける再生用空気の取入方法	石川島播磨工業(株)	特願平 09-073768
100	特開平 10-265785	石炭ガス化設備	新日本製鐵(株)	特願平 09-074258
101	特開平 10-265784	石炭ガス化設備	新日本製鐵(株)	特願平 09-072493
102	特開平 10-259910	石炭ガス化装置及びその運転方法	(株)日立製作所	特願平 09-066154
103	特開平 10-259387	石炭ガス化炉の診断方法及び運転方法	(株)日立製作所	特願平 09-066155
104	特開平 10-259386	石炭ガス化装置、その運転方法及びその付着灰の起因判定方法	(株)日立製作所	特願平 09-066152
105	特開平 10-245202	水素ガス精製方法	(株)日本製鋼所	特願平 09-063830
106	特開平 10-237464	石炭ガス化炉の起動方法	パブコック日立(株)	特願平 09-043813
107	特開平 10-237463	気流層石炭ガス化装置及び方法	パブコック日立(株)	特願平 09-038863
108	特開平 10-212487	石炭ガス化装置	石川島播磨工業(株)	特願平 09-016279
109	特開平 10-205353	石炭ガス化複合サイクルシステムの駆動方法及び装置	川崎重工(株)	特願平 09-022002
110	特開平 10-204452	石炭ガス化装置及び起動方法	パブコック日立(株)	特願平 09-012322
111	特開平 10-204451	石炭ガス化装置起動時の窒素酸化物低減方法	パブコック日立(株)	特願平 09-012321
112	特開平 10-204449	石炭ガス化装置の起動方法	パブコック日立(株)	特願平 09-013774
113	特開平 10-194704	水素ガス精製方法及びその装置	(株)日本製鋼所	特願平 08-357782
114	特開平 10-121063	石炭ガス化装置	三菱重工業(株)	特願平 08-276031
115	特開平 10-114503	ガス精製方法及びそれに用いる装置	大同ほくさん(株)	特願平 08-267569
116	特開平 10-114501	ガス精製方法及びそれに用いる装置	大同ほくさん(株)	特願平 08-267570
117	特開平 10-110937	石炭ガス化炉の粉粒体分配器	三菱重工業(株)	特願平 08-266037
118	特開平 10-085588	ガス精製用処理剤及びガス精製装置	日本酸素(株)	特願平 08-246235
119	特開平 10-085542	ガス精製装置	石川島播磨工業(株)	特願平 08-244994
120	特開平 10-082330	石炭ガス化複合発電プラント制御装置	(株)東芝	特願平 08-255295
121	特開平 10-076127	粗製ガス精製装置	石川島播磨工業(株)	特願平 08-235536
122	特開平 10-017873	石炭ガス化炉	(株)日立製作所	特願平 08-173287

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
123	特開平 10-015334	炭酸ガス精製方法及びその装置	三菱重工業(株)	特願平 08-173437
124	特開平 09-328690	多機能熱回収型石炭ガス化システム	(株)日立製作所	特願平 08-148893
125	特開平 09-323017	大型低温ガス精製器	日本酸素(株)	特願平 08-146033
126	特開平 09-316462	酸素吹き石炭ガス化複合発電装置	石川島播磨工業(株)	特願平 08-133470
127	特開平 09-316462	石炭ガス化複合発電装置	石川島播磨工業(株)	特願平 08-131943
128	特開平 09-308872	煙道ガス精製からの高い塩素含有率の塩素含有残留物質をガラス化する方法	ABB R Li	特願平 09-016194
129	特開平 09-279163	CO ₂ 除去石炭ガス化複合発電システム	石川島播磨工業(株)	特願平 08-089700
130	特開平 09-271625	ガス精製装置及びガス精製方法	三菱重工業(株)	特願平 08-079867
131	特開平 09-268904	石炭ガス化複合発電装置	(株)日立製作所	特願平 08-081324
132	特開平 09-235571	石炭ガス化炉のスラグタップ閉塞解除方法	(株)日立製作所	特願平 08-042839
133	特開平 09-228807	石炭ガス化複合発電システム	石川島播磨工業(株)	特願平 08-038356
134	特開平 09-227879	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 08-031890
135	特開平 09-221688	高温ガス化炉による石炭ガス化装置	三菱重工業(株)	特願平 08-026560
136	特開平 09-221686	石炭ガス化発電プラント	三菱重工業(株)	特願平 08-026563
137	特開平 09-194970	水素ガス精製用合金と水素ガス精製法及び装置	共同酸素(株)	特願平 08-024795
138	特開平 09-194855	石炭ガス化複合発電プラント及びその運転方法	(株)日立製作所	特願平 08-004055
139	特開平 09-194854	石炭ガス化発電プラント	パブコック日立(株)	特願平 08-010594
140	特開平 09-176652	石炭ガス化装置のシール装置	三菱重工業(株)	特願平 07-336706
141	特開平 09-157665	石炭ガス化装置	新日本製鐵(株)	特願平 07-323334
142	特開平 09-157662	石炭ガス化炉の石炭チャー焼結防止方法	三菱重工業(株)	特願平 07-321575
143	特開平 09-132786	噴流床石炭ガス化装置	三菱重工業(株)	特願平 07-289733
144	特開平 09-111256	石炭ガス化装置	石炭利用総合センター	特願平 07-270361
145	特開平 09-104878	ガス精製装置	三菱重工業(株)	特願平 07-263105
146	特開平 09-103688	ガス精製法用触媒の再生時の水素回収方法	日本鋼管(株)	特願平 07-262753
147	特開平 09-100476	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 07-255031
148	特開平 09-072544	石炭ガス化ガスタービン発電設備及びそのガス化ガス処理方法	(株)日立製作所	特願平 07-226237
149	特開平 09-029057	モデル予測制御装置及びその装置を用いたガス精製プラント	(株)東芝	特願平 07-182442
150	特開平 09-000853	ガス精製装置	三菱重工業(株)	特願平 07-157689
151	特開平 09-000852	ガス精製装置	三菱重工業(株)	特願平 07-157689
152	特開平 08-503253	高性能石炭ガス化装置	コンパッション エンジニアリング インコーポレーテッド(株)	特願平 06-515976

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
153	特開平 08-326554	石炭ガス化ガスタービン発電設備及びその窒素供給方法	(株)日立製作所	特願平 07-131621
154	特開平 08-295890	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 07-099356
155	特開平 08-283750	石炭ガス化炉用石炭ガス化バーナー並びに石炭ガス化炉及びバーナーの使用法	新日本製鐵(株)	特願平 07-081593
156	特開平 08-269466	噴流床石炭ガス化装置	三菱重工業(株)	特願平 07-071332
157	特開平 08-246813	石炭ガス化複合発電プラントの運転方法と装置	(株)日立製作所	特願平 07-050795
158	特開平 08-222493	ガス精製機	(株)日立製作所	特願平 07-024231
159	特開平 08-209156	石炭ガス化炉用リダクタバーナ	三菱重工業(株)	特願平 07-015777
160	特開平 08-199176	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 07-007191
161	特開平 08-188781	石炭ガス化炉の運転方法及び石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 07-001870
162	特開平 08-173742	ガス精製装置及び方法	日本酸素(株)	特願平 06-325277
163	特開平 08-165534	ガス精製用合金及びガス精製方法	住友金属工業(株)	特願平 06-309075
164	特開平 08-165479	石炭ガス化炉のデスラッグ	三菱重工業(株)	特願平 06-308744
165	特開平 08-159441	石炭ガス化装置	三菱重工業(株)	特願平 06-303465
166	特開平 08-158890	石炭ガス化複合発電プラントの運転方法	(株)東芝	特願平 06-304114
167	特開平 08-144784	石炭ガス化複合発電プラントの運転方法	(株)東芝	特願平 06-283033
168	特開平 08-104883	2 段噴流床石炭ガス化炉	(株)日立製作所	特願平 06-241132
169	特開平 08-104882	噴流床石炭ガス化炉及び石炭ガス化方法	(株)日立製作所	特願平 06-241003
170	特開平 08-092573	噴流層床石炭ガス化炉	(株)日立製作所	特願平 06-226223
171	特開平 08-081687	噴流層型石炭ガス化装置	三菱重工業(株)	特願平 07-261680
172	特開平 08-073869	二段噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 06-212609
173	特開平 08-068301	石炭ガス化発電プラント	(株)東芝	特願平 06-205504
174	特開平 08-060337	窒化处理層を蓄えたチタン及びチタン合金と窒素ガス精製装置	ヤンマーディーゼル(株)	特願平 06-212126
175	特開平 08-054106	石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 06-190414
176	特開平 08-041467	石炭ガス化プラント生成ガスの精製法	(株)日立製作所	特願平 06-175119
177	特開平 08-028299	石炭ガス化発電プラント	(株)東芝	特願平 06-159738
178	特開平 08-013100	石炭ガス化発電プラント過熱器管用耐食合金	住友金属工業(株)	特願平 06-144600
179	特開平 08-013099	石炭ガス化発電プラント過熱器管用耐食合金	住友金属工業(株)	特願平 06-144498
180	特開平 08-004555	石炭ガス化発電プラント	(株)東芝	特願平 06-137589
181	特開平 07-332022	石炭ガス化複合発電システム	バブコック日立(株)	特願平 06-120934
182	特開平 07-310080	石炭ガス化炉スラグ付着監視装置	三菱重工業(株)	特願平 06-106543

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
183	特開平 07-305607	石炭ガス化発電プラント	(株)日立製作所	特願平 06-096062
184	特開平 07-294170	石炭ガス化ガス貯蔵システム	川崎重工業(株)	特願平 06-092365
185	特開平 07-203272	石炭ガス化複合発電プラントの石炭ガス化装置	川崎重工業(株)	特願平 06-114315
186	特開平 07-293271	石炭ガス化複合発電プラント	川崎重工業(株)	特願平 06-091076
187	特開平 07-292371	加圧式石炭ガス化装置	川崎重工業(株)	特願平 06-090950
188	特開平 07-292370	石炭ガス化炉装置	川崎重工業(株)	特願平 06-110362
189	特開平 07-292369	加圧式石炭ガス化装置のシール機構	川崎重工業(株)	特願平 06-092001
190	特開平 07-292368	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 06-088427
191	特開平 07-289850	排ガス精製法	セントラル硝子(株)	特願平 06-092227
192	特開平 07-286186	石炭ガス化複合発電プラント	川崎重工業(株)	特願平 06-080734
193	特開平 07-286186	石炭ガス化発電プラント	(株)日立製作所	特願平 06-081276
194	特開平 07-278575	石炭ガス化装置	石川島播磨工業(株)	特願平 06-070737
195	特開平 07-278574	石炭ガス化炉における加圧燃焼器の内外均圧法及び石炭ガス化炉装置	川崎重工業(株)	特願平 06-099198
196	特開平 07-275573	石炭ガス化炉及び石炭ガス化炉の使用方法	(株)日立製作所	特願平 06-071789
197	特開平 07-263777	レーザーガス精製装置	ラムダ フジーク ケーゼル シャフト ツール ヘルステルンク オン ラーゼルス エム ベーハー	特願平 03-077164
198	特開平 07-247807	石炭ガス化発電方法	三菱重工業(株)	特願平 06-040891
199	特開平 07-247484	石炭ガス化炉の挟み込みスラグ破碎機	三菱重工業(株)	特願平 06-149294
200	特開平 07-223802	水素ガス精製装置	日本パイオニクス(株)	特願平 06-036357
201	特開平 07-217854	石炭ガス化炉のスラグ付着防止装置	三菱重工業(株)	特願平 06-009334
202	特開平 07-208704	石炭ガス化発電装置	三菱重工業(株)	特願平 06-001999
203	特開平 07-207284	石炭ガス化装置	三田工業(株)	特願平 06-002834
204	特開平 07-197046	石炭ガス化炉におけるクロスオーバーダクト	石川島播磨工業(株)	特願平 05-349670
205	特開平 07-197045	石炭ガス化プラントの廃熱回収装置	石川島播磨工業(株)	特願平 05-349669
206	特開平 07-197044	石炭ガス化装置	新日本製鐵(株)	特願平 06-011311
207	特開平 07-197043	石炭ガス化プラントにおける循環水中の固形物の分離方法	石川島播磨工業(株)	特願平 05-349667
208	特開平 07-173473	石炭ガス化装置	バブコック日立(株)	特願平 05-321756
209	特開平 07-157777	石炭ガス化炉の槌打装置	三菱重工業(株)	特願平 05-309028
210	特開平 07-126814	石炭ガス化プラント伝熱管用耐食合金	住友金属工業(株)	特願平 05-294624
211	特開平 07-126664	石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 05-271953
212	特開平 07-109471	石炭ガス化装置及びスラグ移動方法	バブコック日立(株)	特願平 05-256737

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
213	特開平 07-097579	石炭ガス化装置	(株)日立製作所	特願平 05-241362
214	特開平 07-090284	石炭ガス化炉のスラグタップ加熱方法	バブcock日立(株)	特願平 05-234584
215	特開平 07-090283	加圧型部分燃焼炉による石炭ガス化設備	川崎重工業(株)	特願平 05-237882
216	特開平 07-062359	石炭ガス化炉のスラグ流下監視装置	バブcock日立(株)	特願平 05-211458
217	特開平 07-055331	合成ガス精製装置	(株)神戸製鋼所	特願平 05-197221
218	特開平 07-055274	ガス精製装置	(株)リキッドガス	特願平 05-204209
219	特開平 07-054666	石炭ガス化発電装置	石川島播磨工業(株)	特願平 05-196560
220	特開平 07-053969	石炭ガス化炉	(株)日立製作所	特願平 05-198253
221	特開平 07-048584	石炭ガス化プラント用硫黄回収方法及びその設備	バブcock日立(株)	特願平 05-192309
222	特開平 07-090284	石炭ガス化方法	三菱重工業(株)	特願平 05-190066
223	特開平 07-034075	石炭ガス化炉スラグ流下監視方法及び装置	バブcock日立(株)	特願平 05-179079
224	特開平 07-011261	石炭ガス化装置	バブcock日立(株)	特願平 05-151902
225	特開平 06-346067	石炭ガス化炉	(株)日立製作所	特願平 05-140237
226	特開平 06-345409	水素ガス精製装置	日本パイオニクス(株)	特願平 05-152587
227	特開平 06-343813	ガス精製装置	テイサン(株)	特願平 05-156363
228	特開平 06-340882	2 段噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 05-131816
229	特開平 06-330058	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 05-124022
230	特開平 06-306373	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 05-094263
231	特開平 06-300436	ガス精製方法	東京エレクトロン(株)	特願平 05-082126
232	特開平 06-293888	石炭ガス化プラントの硫黄回収方法及び装置	バブcock日立(株)	特願平 05-083257
233	特開平 06-288262	石炭ガス化複合発電システムの運転制御方法	電力中央研究所	特願平 05-096598
234	特開平 07-126814	噴流床石炭ガス化炉	住友金属工業(株)	特願平 05-294624
235	特開平 07-126664	石炭ガス化プラント	三菱重工業(株)	特願平 05-271953
236	特開平 07-109471	石炭ガス化発電装置及びその運転方法	バブcock日立(株)	特願平 05-256737
237	特開平 07-097579	石炭ガス化装置	(株)日立製作所	特願平 05-241362
238	特開平 07-090284	石炭ガス化装置	バブcock日立(株)	特願平 05-234584
239	特開平 07-090283	石炭ガス化発電装置	川崎重工業(株)	特願平 05-237882
240	特開平 07-062359	石炭ガス化炉の熔融灰付着防止装置	バブcock日立(株)	特願平 05-211458
241	特開平 07-055331	石炭ガス化プラントのテールガス処理法	(株)神戸製鋼所	特願平 05-197221
242	特開平 07-126814	ガス精製方法	住友金属工業(株)	特願平 05-294624
243	特開平 07-126664	石炭ガス化炉のスラグ排出構造	三菱重工業(株)	特願平 05-271953
244	特開平 07-109471	石炭ガス化炉の石炭吹く込みノズル詰まりの防止方法とそのためのノズル構造	バブcock日立(株)	特願平 05-256737

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
245	特開平 07-097579	水素ガス精製装置	(株)日立製作所	特願平 05-241362
246	特開平 07-090284	ガス精製装置	バブコック日立(株)	特願平 05-234584
247	特開平 07-090283	合成ガス精製装置	川崎重工業(株)	特願平 05-237882
248	特開平 07-062359	噴流床石炭ガス化炉	バブコック日立(株)	特願平 05-211458
249	特開平 07-055331	石炭ガス化方法及び装置	(株)神戸製鋼所	特願平 05-197221
250	特開平 06-136371	噴流床石炭ガス化炉	三菱金属工業(株)	特願平 04-284325
251	特開平 06-065774	石炭ガス精製装置及びこのガス精製装置を用いた炭化水素改質型燃料電池	三菱電機(株)	特願平 04-223899
252	特開平 06-063340	ガス精製用多重通路吸着式濾過装置	ケルンフォルシュング・スツェントルム カールスーエケルシャフト ミット ベシレンクテル ハフツング	特願平 04-203789
253	特開平 06-042731	2 段噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 04-198673
254	特開平 06-031104	高純度ガス精製方法	(株)東芝	特願平 04-193599
255	特開平 06-026636	石炭ガス化炉熔融スラグの排出構造	三菱重工業(株)	特願平 04-179784
256	特開平 06-025680	石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 04-182446
257	特開平 05-339583	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 04-147450
258	特開平 05-331467	噴流床石炭ガス化炉及びその運転方法	三菱重工業(株)	特願平 04-141403
259	特開平 05-320667	石炭ガス化設備	石川島播磨工業(株)	特願平 04-154376
260	特開平 05-306893	石炭ガス化装置で発生した合成ガスを冷却する熱交換器	トイチェ バブコック・ホル ジヒアクエンゲゼルシャフト	特願平 04-288105
261	特開平 05-296434	石炭ガス化用燃焼炉及びその熔融スラグ排出孔	三菱重工業(株)	特願平 04-104630
262	特開平 05-295366	コークス炉ガス精製工程から揮散した炭化水素の処理方法	日本鋼管(株)	特願平 04-094691
263	特開平 05-287283	噴流床石炭ガス化炉	三菱重工業(株)	特願平 04-090961
264	特開平 05-277325	ヘリウムガス精製装置及びその運転方法	日本酸素(株)	特願平 04-074123
265	特開平 05-248260	石炭ガス化複合発電プラント	(株)日立製作所	特願平 04-047107
266	特開平 05-247477	噴流床石炭ガス化炉	住友金属工業(株)	特願平 04-082731
267	特開平 05-245329	ヘリウムガス精製装置及びその運転方法	川崎重工業(株)	特願平 04-044911
268	特開平 05-239474	加圧噴流床石炭ガス化装置	日本酸素(株)	特願平 03-322604
269	特開平 05-223383	石炭ガス化ガスの急冷方法	電力中央研究所	特願平 04-025389
270	特開平 05-212229	ガス精製装置及びガス精製方法	石川島播磨工業(株)	特願平 04-021138
271	特開平 05-124808	高純度炭酸ガス精製プラントにおける原料ガスの処理方法	新日本製鐵(株)	特願平 03-313155
272	特開平 05-104481	ガス精製グローブボックスシステム	動力炉・核燃料開発 事業団	特願平 03-289081

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
273	特開平 05-099564	ガス精製装置	(株)リキッドガス	特願平 03-260109
274	特開平 05-086897	石炭ガス化複合発電プラント	(株)日立製作所	特願平 03-241675
275	特開平 05-071362	石炭ガス化プラントとその運転方法	(株)日立製作所	特願平 03-231500
276	特開平 05-059964	石炭ガス化発電装置	石川島播磨工業(株)	特願平 03-220588
277	特開平 05-059379	都市ガス精製プロセスにおけるガス中の炭酸ガス及び水分を分離する方法	西部瓦斯(株)	特願平 03-220523
278	特開平 05-043882	石炭ガス化炉内監視装置	三菱重工業(株)	特願平 03-200523
279	特開平 05-032977	石炭ガス化装置の石炭供給異常検知方法	バブコック日立(株)	特願平 03-192775
280	特開平 05-018265	石炭ガス化発電プラント	(株)日立製作所	特願平 03-173592
281	特開平 05-017107	ガス精製方法及び装置	日本酸素(株)	特願平 03-168454
282	特開平 05-004016	画像表示装置のガス精製装置及びそのガス精製装置を用いたガス精製方法	古河電気工業(株)	特願平 03-182945
283	特開平 05-000224	精製能力計測手段付きガス精製装置	(株)東芝	特願平 03-157585

7. 3 メタノール合成触媒及び合成プロセスに関する調査

7. 3. 1 メタノール合成プロセス

メタノール合成プロセスは、主として改質工程、圧縮工程、合成工程、蒸留工程の4工程から構成されている。図 7.3-1 に天然ガスを原料とするメタノール合成プロセスの例を示す。

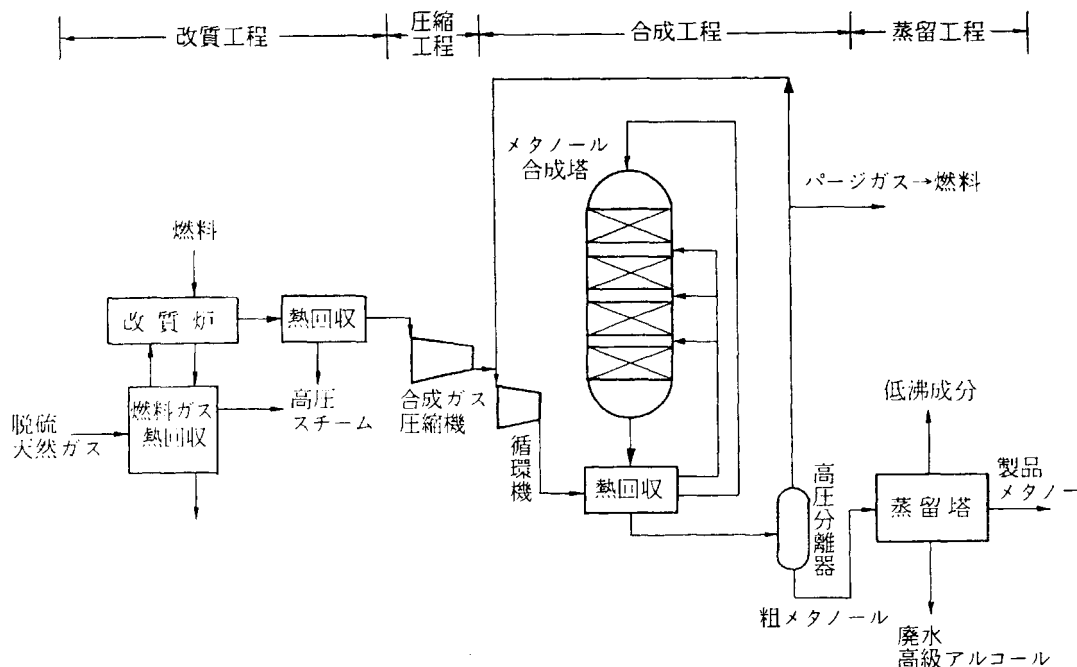


図 7. 3 - 1 メタノール合成プロセス (三菱ガス化学法)

原料天然ガスは、硫黄分を含み、これは改質触媒及びメタノール合成触媒の触媒毒となるため、改質工程の前段において、脱硫触媒により 0.1ppm 以下までに除去しなければならない。脱硫された天然ガスは、水蒸気/炭素モル比として約3倍の水蒸気と混合され、改質反応器へ供給される。反応器にはニッケル担持された改質触媒が充填されており、この改質反応器を外から加熱することにより天然ガスの改質反応が進行し、一酸化炭素、二酸化炭素、水素及び若干の未反応のメタンを含む合成ガスが得られる。

代表的な改質反応条件は改質炉出口条件として、圧力 1.8～2.5Mpa、温度 850～880℃前後である。改質反応器を出た合成ガスからは有効的に熱回収がなされ、さらに冷却された後、圧縮工程へ送られる。主な熱回収としては、高圧蒸気の発生、ボイラ給水の余熱、原料天然ガス加湿器及び蒸留塔リボイラの熱源への利用等である。また、改質炉からの燃焼ガスは約 1000℃の高温であるため、ここからの熱回収も原料天然ガスと水蒸気の混合ガスの余熱、高温蒸気の加熱、原料天然ガス及び燃焼用空気の余熱等により行われた後、150～200℃でスタックより大気中に放出される。

圧縮工程に送られた合成ガスは合成ガス圧縮機により、メタノール合成反応圧力にまで

加圧された後、合成工程へ送られる。合成ガス圧縮機には遠心圧縮機が使用され、蒸気タービンにより駆動されるのが一般的である。駆動用蒸気としては、改質工程で発生した高圧蒸気が使用される。

合成工程に送られた合成ガスは未反応循環ガスと合流し、反応器に送られる。図 7.3-1 に示した断熱クエンチ型反応器の場合、全原料合成ガス量の 40～60% を反応に必要な温度まで余熱した後、反応器内の第 1 触媒層へ供給する。残りのガスはクエンチガスとして、第 2 触媒層以下の触媒層の温度を適正な温度に制御するために、各触媒層間へ送られ、上部触媒層を通過してきたガスと均一に混合される。これにより触媒層での断熱反応により上昇した反応ガスの温度を低下させ、次の触媒層の温度が適正に制御される。

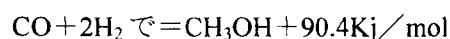
反応器出口ガスの保有熱は、反応器へ供給する原料合成ガスの余熱や、蒸留工程で使用する低圧スチームの発生等により熱回収された後、冷却され、粗メタノールと未反応ガスに分離される。未反応ガス中に蓄積されるメタン、窒素等の不活性成分の濃度を一定レベルに抑えるため、一定量のガスがパージガスとして抜き出され、改質炉の燃料として使用される。残りのガスは循環ガスとして循環機で圧縮され、圧縮工程から送られた合成ガスとともに反応器へ送られる。

分離された粗メタノールは蒸留工程へ送られ、製品メタノールに精製される。蒸留工程は、通常、初留塔と精留塔とからなる。初留塔はほぼ常圧で運転され、粗メタノールからギ酸メチル、ジメチルエーテル、アセトン等の低沸点成分及びパラフィン類を留去する。精留塔はほぼ常圧若しくは 0.1Mpa 程度の加圧下で運転され、水及び高級アルコール等の高沸点成分を除去し、製品メタノールが得られる。製品はアメリカ連邦規格 AA を満足するものとなっている。

これまでのメタノール合成技術の改良は使用原料、エネルギー原単位及びスケールアップメリットの追求という 3 つの観点から進められてきた。使用原料として天然ガスが経済的に最も優れており、石炭を原料として使用した場合のプラントの建設費の約半分である。エネルギー原単位の向上はプラントの建設費の増加を伴い、これを補うかたちで、スケールメリットの追求いわゆるプラントの大型化が進められてきた。実際のプラントでは、原料ガスの価格、プラントサイトの立地条件により決められる。

7. 3. 2 メタノール合成触媒

一酸化炭素と水素を主成分とする合成ガスからのメタノール合成の主な反応は次式で示されるように、分子数減少反応であり、高発熱反応である。



一酸化炭素と水素との反応は多くの副反応を伴う可能性をもっている。平衡反応上は、多くの副反応の方がメタノール合成反応より進行しやすいことから、工業的にはこれら副反応の進行を抑え、メタノール合成反応を選択的に進める、いわゆる極めて選択性の高い触媒を用いることが必要となってくる。

メタノールの合成は、現在、気相合成により行われている。その工業化の歴史は古く、1923年に BASF 社が $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 歴史は古く触媒を用いて 623K、250~350atm の反応条件でメタノールを合成したことにさかのぼる。その後 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒が開発され、より低温、低圧な条件のプロセスが可能となり、1952年にポーランドでこの触媒を用いたプロセス (543K, 150~250atm) が開発された。さらに、その後 1966年に ICI 社が触媒等を大幅に改良し、圧力のより低いプロセス (523K, 70~100atm) を開発した。現在では、この ICI 社のプロセスが主流となっている。以上のように、メタノール気相合成は既に確立された技術であるが、今後はより高い性能と熱安定性を持った触媒の開発されることが期待されている。

また、液相合成の研究も 1970 年代後半から行われている。この方法は、熱容量の高い溶媒を用いることで反応熱を効率よく除去し単通転化率を大きくできること、あるいは、より低温で反応を行うことが可能であり、平衡的な制約を受けないなどの利点を有している。このような合成法として Cu/ZnO 系触媒等の固形触媒を液相に懸濁させる方法、遷移金属カルボニル錯体を用いる方法及びアルコールカルボニル化用触媒であるアルカリ金属アルコキシドとともに Ni カルボニルあるいは Cu 錯体を用いて均一系で反応を行う方法が提出されている。特にアルコキシドを用いる方法は、ギ酸メチル経由のアルコール合成法であり、気相合成よりも低い温度で反応が進行することから、低コストなメタノール合成法として期待されている。

このようにメタノール合成触媒の開発研究の歴史は古く、とりわけ 1968 年の ICI の基本特許が公開されて以来、銅、亜鉛、アルミニウムの酸化物により構成される共沈法により作製した触媒は高いメタノール合成活性を有することが知られている。また、これらの触媒を用いた合成ガスからのメタノール合成プラントや逆反応のメタノール水蒸気改質による水素製造プラントが工業化されている。

最近になり二酸化炭素による地球温暖化問題の解決方法として、メタノール合成触媒を用いて二酸化炭素をメタノールに変換しようとする動きが活発化している。しかし、化石燃料を燃焼させることによって生じる大量の二酸化炭素をメタノールに変換するためには、極めて速い燃焼反応に追従できるだけの高速の変換性が要求される。従って、従来よりも更に高活性な触媒が必要となってくる。

これらに関連した触媒としては、銅、亜鉛、アルミニウムの酸化物により構成され、銅又はその酸化物粒子の周りをアルミニウム酸化物及び亜鉛酸化物の皮膜で覆われた構造を有する触媒が開発されている。

実際にメタノール合成やメタノール水蒸気改質のプラントにおいて使用されている工業触媒についてみると、銅、亜鉛、アルミニウムの酸化物の組成範囲として銅が 30~70 重量%、亜鉛が 20~70 重量%、アルミニウムが 15 重量%以下の範囲の有効性が実施例として示されている。またこれらの構造はミクロンサイズの酸化アルミニウムと数十 nm サイズの銅酸化物、亜鉛酸化物が混在しており、必ずしもそれら三成分が有効に接触しあった高い活

性を発現できる構造とはなっていなかった。従って、高い触媒活性を得るためには触媒粒子の構造面において改良する余地があった。

当初のメタノール合成触媒は、高温、高圧下の使用に耐えられる高温活性触媒が主流であった。1970年代に入り、より低温で高い活性が得られる低温活性触媒が開発され、その改良努力が継続的に行われている。現在の触媒は 180℃から活性を示し、かつ広範なガス組成にも適用できるものとなっている。

メタノール合成反応は大きな発熱反応であることから、熱に弱い特性をもつ銅系触媒を有効に機能させるためには反応触媒層の温度制御が最大の課題となり、これら触媒に適した反応器の開発が行われてきている。

三菱ガス化学(株)では、高温活性触媒に対しては自己熱交換型反応器を開発しており、1969年に稼働した 600t/日の大型プラントに搭載した。本反応器は優れた触媒層温度の均一性、安定した制御性を示したものの、構造が複雑でそれ以上の大型化には限界があった。

1970年代から使用された低温活性触媒に対しては、構造が簡単で大型化の容易な断熱クエンチ型反応器、さらにはより高効率の等温型反応器が開発されてきている。断熱クエンチ型反応器、触媒層の温度制御を触媒層と触媒層との間に冷ガスを供給して冷却することにより行う。構造が簡単で機械的信頼性も高く、1基当たり 3000t/日程度までの大型化が可能である。世界的にも広く採用され、現在稼働中のプラントの中では最も多く採用されている反応器である。

7. 3. 3 メタノール合成に関する特許情報

我が国におけるメタノール合成に関する特許については、表 7.3-1 に示すとおりであり、計 44 件出願されている。

- ① 特許検索期間（特許公開日）： 1993 年 1 月 1 日～200 1 年 5 月 31 日
- ② データベース： 特許電子図書館（IPDL） 特許公報テキスト検索ファイル
- ③ 検 索 式： 「メタノール合成」, 「触媒」のフリーワードによる検索
- ④ 特許検索内容： 文献番号、発明の名称、出願人、発明人、出願番号

表7. 3-1 メタノール合成及び触媒に関する特許文献一覧

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
1	特開 2001-079398	メタノール合成・分解用触媒並びにその製造方法並びに核触媒によるメタノールの合成	工業技術院長	特願平 11-262876
2	特開 2001-070793	ジメチルエーテル合成触媒及び合成方法	関西電力㈱	特願平 11-254295
3	特開 2001-009265	メタノール合成用触媒装置とメタノールの合成方法	三菱重工業㈱	特願平 11-182000
4	特開 2000-512261	メタノールの製造方法及びそのための触媒	ロンザ アーゲー	特願平 09-506199
5	特開 2000-135436	メタノール合成用触媒及びその製造法	工業技術院長	特願平 10-310867
6	特開 2000-015102	メタノール合成触媒の製造方法	三菱重工業㈱	特願平 10-184817
7	特開平 11-253804	メタノール合成用触媒	工業技術院長	特願平 10-326861
8	特開平 11-019516	メタノール合成及び改質触媒	工業技術院長	特願平 09-187237
9	特開平 10-277392	メタノール合成触媒	関西電力㈱	特願平 09-093300
10	特開平 10-272369	流動触媒の再生方法	石油産業活性化センター	特願平 09-077933
11	特開平 10-272361	メタノール合成及び改質触媒	工業技術院長	特願平 09-080936
12	特開平 10-272362	メタノール合成用流動触媒の製造方法	石油産業活性化センター	特願平 09-077687
13	特開平 10-272363	メタノール合成用流動触媒の製造方法	石油産業活性化センター	特願平 09-076974
14	特開平 10-263404	メタノール合成用流動触媒の製造方法	石油産業活性化センター	特願平 09-076975
15	特開平 10-272364	メタノール合成用触媒及びその製造方法	工業技術院長	特願平 09-056909
16	特開平 10-272365	メタノール合成用の触媒	関西電力㈱	特願平 09-017051
17	特開平 10-272366	メタノール合成方法及びメタノール合成装置	(株) タクマ	特願平 08-346842
18	特開平 10-272367	メタノール合成触媒	工業技術院長	特願平 08-257485
19	特開平 10-272368	液相メタノール合成触媒	工業技術院長	特願平 08-257484
20	特開平 10-272369	メタノール合成用触媒、その製造方法、及びメタノール合成法	㈱コスモ総合研究所	特願平 08-173062
21	特開平 10-272370	メタノール合成用触媒及びその調整方法並びにこの触媒を用いたメタノール合成法	(財)電力中央研究所	特願平 08-123349
22	特開平 10-272371	メタノール合成触媒	三菱重工業㈱	特願平 08-078519
23	特開平 10-272372	メタノール合成触媒	三菱重工業㈱	特願平 08-063999
24	特開平 10-272373	メタノール合成用触媒及び核触媒を用いるメタノールの合成方法	宇部興産㈱	特願平 08-001284
25	特開平 10-272374	メタノール合成用触媒及びその製造方法	㈱コスモ総合研究所	特願平 07-349943
26	特開平 10-272375	メタノール合成触媒	三菱重工業㈱	特願平 07-304232
27	特開平 10-272376	メタノール合成触媒	三菱重工業㈱	特願平 07-304230

No.	文献番号	発明の名称	出願人	出願番号
28	特開平 10-272377	メタノール合成触媒	三菱重工業(株)	特願平 07-304231
29	特開平 10-272378	メタノール合成触媒及びその製造方法	三菱ガス化学(株)	特願平 07-113128
30	特開平 10-272379	メタノール合成触媒及びその製造方法	工業技術院長	特願平 07-103275
31	特開平 10-272380	メタノール合成触媒及びその製造方法並びにメタノールの合成法	ワイケイケイ(株)	特願平 07-029394
32	特開平 10-272381	メタノール合成触媒	工業技術院長	特願平 06-159518
33	特開平 10-272382	メタノール合成触媒	工業技術院長	特願平 06-159518
34	特開平 10-272383	メタノール合成装置	関西電力(株)	特願平 06-159518
35	特開平 10-272384	メタノール合成装置支援型電気推進式 LNG 船	三菱重工業(株)	特願平 06-159518
36	特開平 10-272385	メタノール合成プラント用の中間リボイラー	M. W. Kellogg	特願平 06-159518
37	特開平 10-272386	メタノール合成用流動触媒	三菱ガス化学(株)	特願平 05-188220
38	特開平 10-272387	メタノール合成用触媒及びその製造方法	工業技術院長	特願平 04-248613
39	特開平 10-272388	メタノール合成装置	(株)竹中工務店	特願平 05-185234
40	特開平 10-272389	メタノール合成用触媒の製造方法	関西電力(株)	特願平 05-151838
41	特開平 10-272390	メタノール合成用流動触媒	三菱ガス化学(株)	特願平 05-111859
42	特開平 10-272391	メタノール合成用触媒	工業技術院長	特願平 04-331315
43	特開平 10-272392	メタノール合成触媒及びメタノールの製造方法	千代田化工建設(株)	特願平 04-051424
44	特開平 10-272393	炭化水素を原料とするメタノール合成法	石川島播磨工業(株)	特願平 03-351814

7. 4 太陽集光システムの開発動向に関する調査

7. 4. 1 実用化段階として推進中の太陽集光システム

(1) THESEUS Project (パラボリックトラフ型)

THESEUS プロジェクトはギリシャのクレタ島での史上最大級のヨーロッパ・パラボリック・トラフによる太陽熱発電を目標として進められている。共同出資により設立されたギリシャ企業 THESEUS S.A.が 1999 年に設置許可を申請し、土地所有者、出資者、納入業者等による交渉が同年に行われた。第 2 phase はヨーロッパ委員会が援助する開発段階で、2000 年の始めにスタートしている。

(2) 10-MW Solar Thermal Power Plant for Southern Spain (PS10) (タワー集光型)

PS10(Plata Solar 10)のデモンストレーションプロジェクトは、セビリア(スペイン)の近く(セビリアから 15km 西の Casa Quemada 地区)で行われる予定で、スペインの企業の ABENGOA により推進されている。関連の IPP が管理し、商業ベースで運転される予定。このプロジェクトは 1999 年 1 月に始まり、概念的設計は 1999 年 6 月に完成している。プラントは、wire-mesh volumetric air receiver を持つ、PHOEBUS システムのソーラーオンリーバージョンである。ヘリオスタット台数は 981(90m² 反射面積/台)で、タワー高さは 90m。INABENSA, CIEMAT, AICIA, FICHTNER, STEINMULLER の各社を含む R&D プロジェクトは、EC の ENERGIE Program(D.G.XVII)から、5,000,000 ドルの補助金があてられている。1999 年 10 月には完全に認可され、ABENGOA と CIEMAT が共同で新たに 90m² のヘリオスタットと PS10 コントロールシステムを 1999 年 12 月に開発を終了している。

(3) エジプト 150MW 太陽熱発電の入札開始

太陽熱発電関係者の間で関心を集めていたエジプトのプロジェクトが具体化へ向けて動き始めている。エジプト政府の再生可能エネルギー局は 2001 年に集光太陽熱/ガスタービンコンバインドサイクル型発電所の建設に向け、アメリカとドイツの企業に対し提案・入札の手続きに入っている。発電能力は 150MW でプラントの所有、設計、施工、運転、技術移転などが契約内容となっている。この計画は SolarPACES の START-MISSION において 1995 年に現地調査・解析等が行われ、その後、エジプト政府と関係企業との間で計画が進められていたものである。

図 7.4-1 に START-MISSION によるエジプトの候補地を示す。

(4) Solar TRES (タワー集光型)

Solar Two プロジェクトが終了した 後を受けて、スペイン南部で商業ベースでのタワー集光型の太陽熱発電(10MWe)を建設するプロジェクトとしてスタートしている。熔融塩で 24 時間ソーラー熱(52.7MWt の蓄熱)で運転する方式(ソーラーオンリー; “solar only”)。トータルヘリオスタット面積 150566m²、ヘリオスタット 7842 台(19.2m² 反射面積/台)。Solar

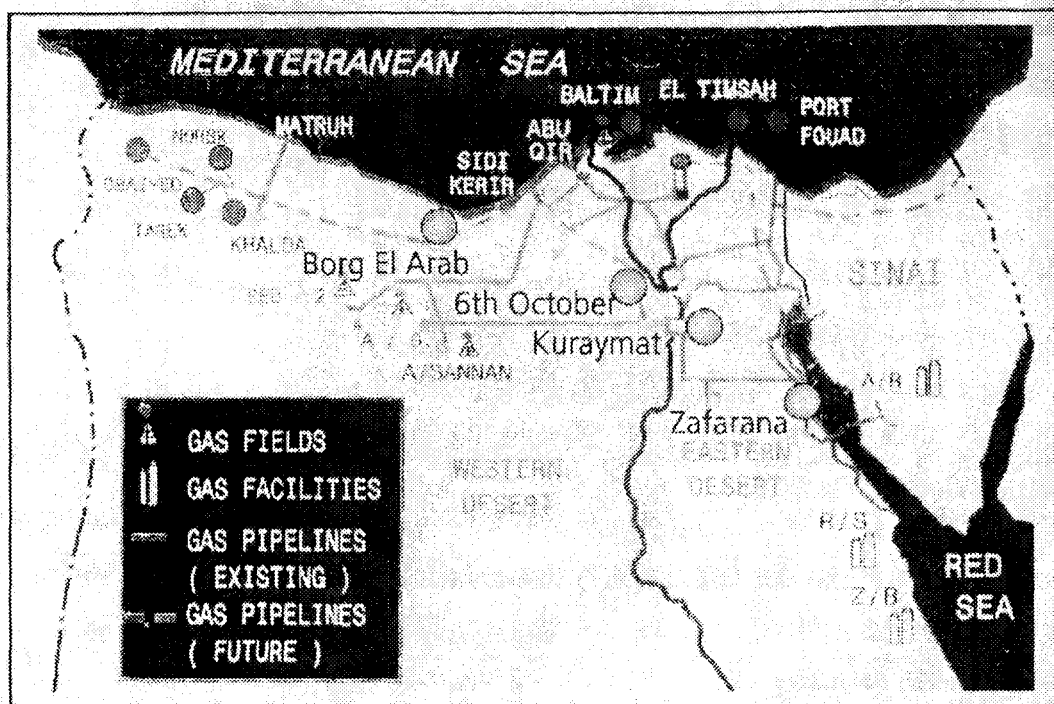


図 7. 4 - 1 START-MISSION によるエジプト熱発電候補地

Two プロジェクトの Bechtel と Sandia、スペインの GHERSA と CIEMAT などが参画。2000 年 5 月に発表され、その後、プロジェクトの詳細についての情報は入手出来ていない。スペインでは、太陽熱発電は小規模タワープラントを分散させて建設して集積化する方式 (MIUS; Modular Integrated Utility System) の考え方も根強くあり、スペイン南部でのタワー集光型熱発電は 10Mwe クラスで多く作られていくものと考えられる。上記の PS10 プロジェクトも、当初 Steinmuller 社が 30MW クラスで計画していたものが、10MW で建設されるようになった経緯もある。

7. 4. 2 ビームダウン型集光システム

イスラエル WIS 研究所で、ビームダウン型集光システムが開発中で現在、2MW のヘリオスタットフィールドで 500KW のレシーバーで開発されている。1300℃の高温空気によるガスタービン(CC)発電で、設備コストはタワー集光型としては比較的低価格で、1996 年の FS では約 30 万円/kW となっている。ヘリオスタットコストは最新のもの (HELLAS ヘリオスタット; スペイン INABENSA 開発) では、1.8 万円/m²となっており、これをベースに試算すると設備コストは約 20 万円/kW。また、電気への変換効率を 30%で計算すると 13 万円/kW となる。

東京工業大学炭素循環素材研究センターと三鷹光器(株)は、凹面反射鏡ビームダウン集光システムを三鷹光器・東工大方式として開発中である。

7. 4. 3 トラフ型太陽熱発電の開発動向

(1) EuroTrough

欧州において Euro トラフ (*EuroTrough*) プロジェクトではパラボリックトラフ collector を軽重量の設計基準を基本として、ドイツ、スペイン、ギリシャの技術者、化学者との提携により設計が試みられている。その応用分野は 200-400℃における熱油・水/蒸気流体による発電、プロセスヒート及び、脱塩等である。設計は完成しており、試作機はスペインの PSA において 2000 年からテストされている。コレクター長さは 150m (地面に対し 3% 傾斜) で、現在試運転中である。米国カリフォルニアの KramerJunction では 15 年近く、パラボリックトラフ collector での商業発電を行っているが、EuroTrough プロジェクトの改良型のものが KramerJunction で大規模に導入される予定になっている。

(2) USATrough

USA トラフ (*USATrough*) はパラボリックトラフ collector の技術を、U.S ソーラー産業の発展にむけて推進しようとしている。USATrough は First round R&D solicitation と以下の 5 つの契約を結んだ。Reflective Energies には有機ランキンサイクルへのトラフ統合を；Bechtel National と Pilkington Solar International には一年間のトラフプラントに 20% の許容量と熱保存を持つ trough ISCCS プラントの評価を；Duke Solar に新型トラフコンцентрーター概念の評価を；MWE にはトラフレシーバーとミラーの信頼性及び、SEGS プラントでの失敗メカニズム評価を；Industrial Solar Technologies に空気冷却された太陽熱吸収口を用いガスタービンとして蒸気注入をした SEECOT サイクルの評価を。

7. 4. 4 ヘリオスタット(タワー型用)の開発動向

(1) 独立型ヘリオスタット (Autonomous Heliostat) (情報連絡担当者 M.Romero, CIEMAT)

独立型ヘリオスタットは、世界で初めて CIEMAT と Almeria 大学によって設計され、Plataforma Solar de Almeria において 1999 年 4 月から稼動中である。ヘリオスタットの構造は図 7.4-2 に示すように、典型的な T-型構造にガラス-金属を配置したものであり、反射面は 70m² である。このシステムの革新的な点は、モーター電源や通信のための電線が全く必要ないことであり、代わりに太陽電池モジュール、バッテリー及び無線モデムを用いている (図 7.4-3)。このシステムを開発する目標は二つある。一つは民間の技術及びインフラ構造にかかるコストを最小限に抑えることであり、もう一つはオペレーターが日中ヘリオスタットの方向確認をする必要がなく、孤立したアプリケーションとして操作することができるようにすることである。

ヘリオスタットは 400m 離れたコントロール室と無線モデムによって通信しており、周波数は 400-800MHz、ボーレート 9600 である。メッセージとデータの転送に際しては暗号化を行っている。ヘリオスタットには風力計、ウインドスイッチ、光センサー及び温度センサーを取り付けている。これにより、ヘリオスタットを独立に運転し、低バッテリー時

や強風時に運転を停止するかどうかを判断することができる。

このコンセプトの信頼性について、広範囲な検討が 1999 年に行われた。日出から日没までの消費電力は通常 200W/h 程度と低い。バッテリー、太陽電池システム、及びワイヤレス通信は信頼できるものと判明した。この独立型システム（太陽電池パネル、バッテリー、ローダー、無線モデム、アンテナ、及びウインドスイッチ）は電線を引くための費用による減額分も含めて、70m² のヘリオスタットに対して US \$ 10/m² 余分にかかる。

（2）小型ヘリオスタットの開発（情報連絡担当者 M.Romero, CIEMAT）

新しい小型、低コストヘリオスタットは HELLAS プロジェクトの一環として、1999 年、GHERSA と CIEMAT との連携で Plataforma Solar de Almeria において試験研究が行われた。設計及び開発の基準は、単純化とモジュール性を基本に、初期投入コストの目標値を US \$ 150/m²（大面積型ヘリオスタットコストより 40%小さい）として開発が進められた。

図 7.4-4 に示したように、ヘリオスタットは 3 つの小面により構成されており、その最も革新的な点は、その小さいサイズの他に、作動装置及びコントロールシステムにある。試験は 1999 年末より開始され、2000 年 3 月に終了した。1～50MW のヘリオスタット面の DELSOL 比較により、小型で低アスペクト比(1.88)の HELLAS ヘリオスタットは 70～150m² の大型のものに比べて必要な鏡面の面積が 7%小さくなることが分かった。

鏡面の最適化と同時にコストの目標額が達成されれば、この方式は特に小型のパワータワープラントや、レシーバーに高いピークフラックスが要求されるすべてのプラントに対して有用なものとなると言われている。

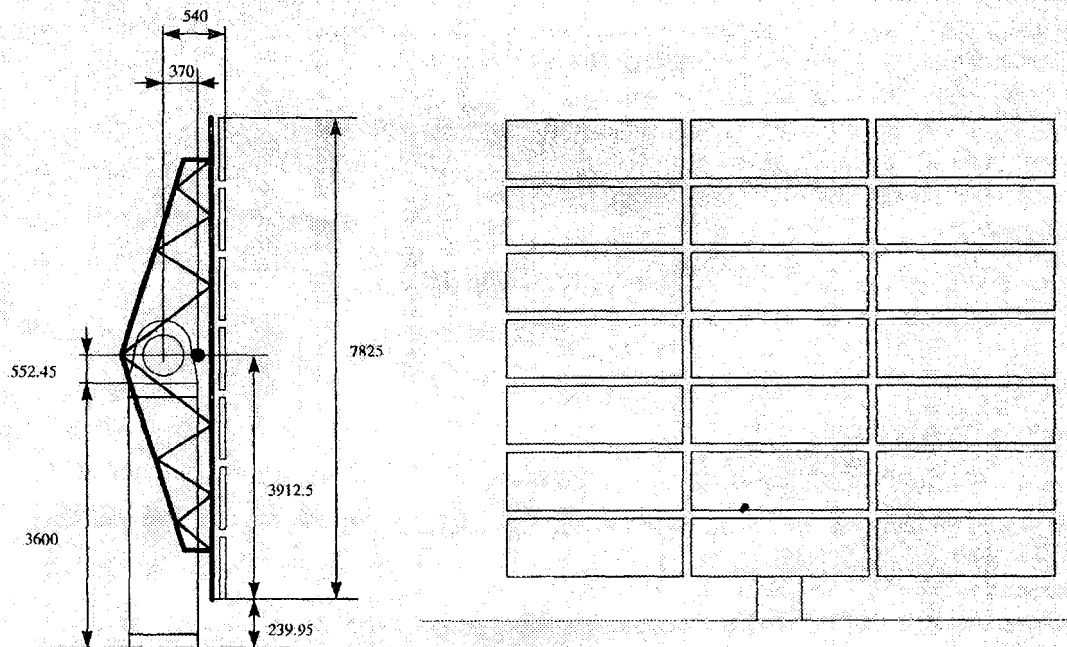


図 7. 4 - 2 Colon Solar ヘリオスタット (70m²)



図 7. 4 - 3 Ciemat 独立型ヘリオスタット (70m²)

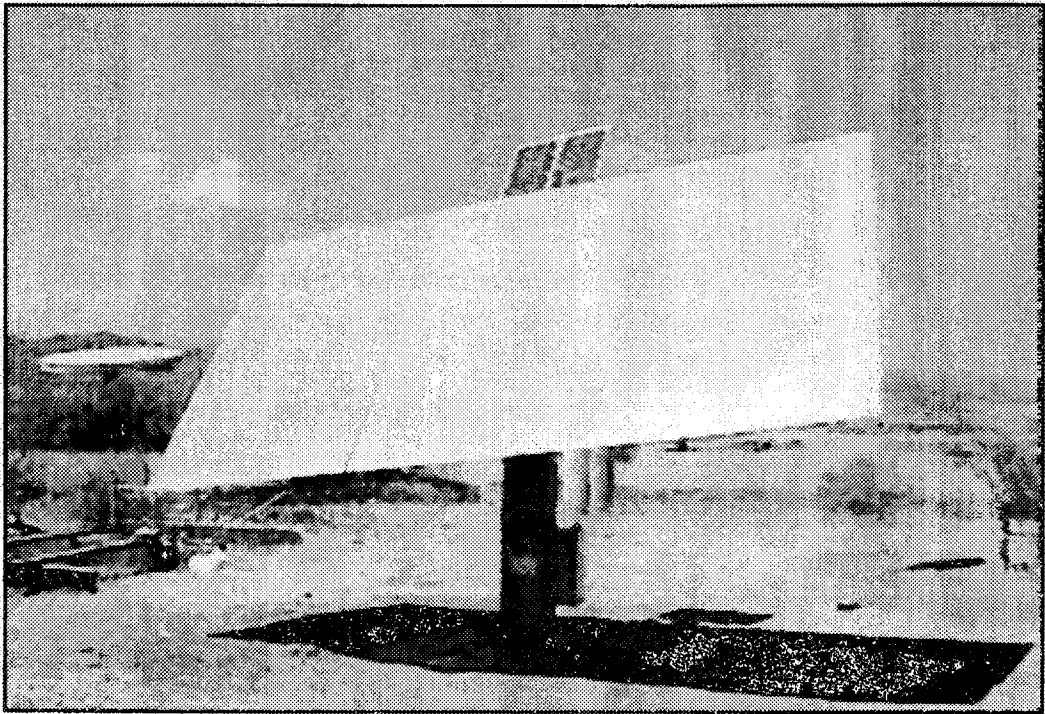


図7. 4-4 HELLAS ヘリオスタット

7. 4. 5 レシーバーの開発動向

(1) Atmospheric Volumetric Receivers (タワー型) (情報連絡担当者 B. Hoffschmidt, DLR)

INABENSA, CIEMAT, DLR は PSA の CESA-1 タワーに設置された TSA Volumetric Receiver のテストを 1999 年 4 月～5 月の 4 週間にわたり実施している。当時の 5 年前の 1993～4 年から継続してどの程度良好に動作しているかを見出すことと PHOEBUS タイプの Air 流量計測技術に基づいた 10MW PS10 プロジェクトのデモンストレーションを目的としていた。図 7.4-5 に示すように設計条件下では 80%以上の効率を達成している。最初の HiTRec Receiver は 1996 年に DLR により開発、設計、製作され、PSA において優れた性能を発揮したが、支持構造に関する問題点がいくつか発生した。INABENSA / ABENGOA, CIEMAT, DLR は現在の HiTRec 開放型 Volumetric Receiver を 1999 年 9 月から改良していた。

最初の HiTRec Receiver のデザインは 1999 年 10 月のワークショップで 30Mwe タワー型太陽熱発電のための操作性を考慮して見直された。初期のデザインから変更された点は(1) 冷却／空気循環システム、(2) 吸収モジュールの形状、(3) ステンレス鋼構造である。CIEMAT は熱的、機械的な解析を行い、INABENSA は HiTRecII プロトタイプを立ち上げ、今後、3MWth にスケールアップしたプロジェクトが開始することになっている。

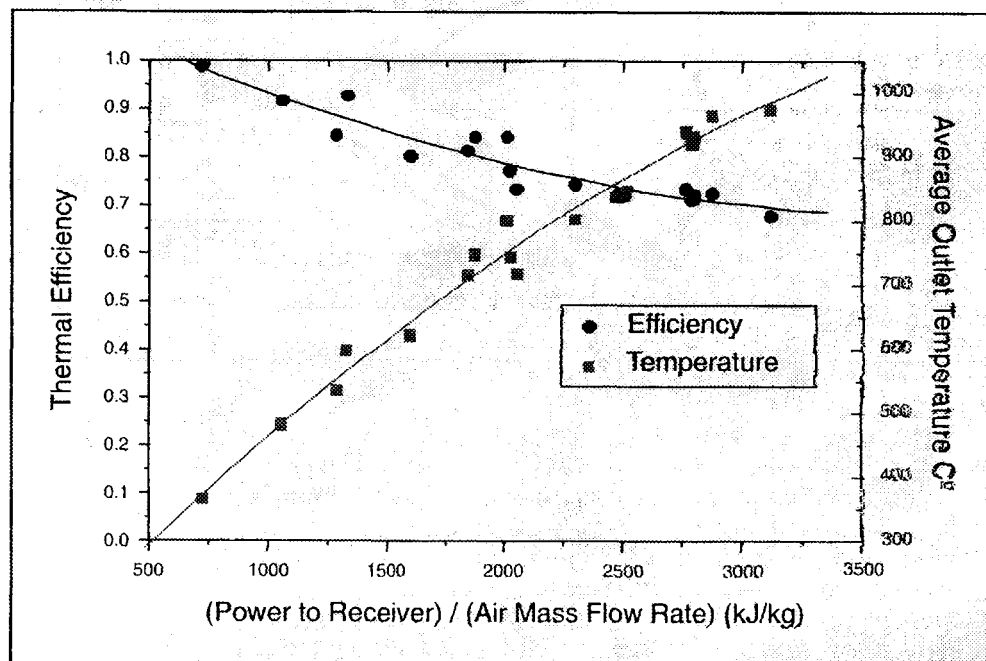


図 7. 4 - 5 HiRech レシーバーの流体フロー速度と熱変換効率

(2) Pressurized Volumetric Receivers(タワー型) (情報連絡担当者 R. Buck, DLR)

REFOS 閉鎖型 Volumetric Receiver 開発において DLR と CIEMAT の協力のもと 1998 年 10 月～1999 年 9 月にわたって PSA でテストが実施された。Receiver 技術は太陽エネルギーのガスタービンやコンバインドサイクルへの直接導入（太陽光による空気予熱や天然ガス改質）を目指している。240 時間以上の運転を行い、出口空気温度 800°C、15bar、吸収エネルギー量 350kW の計画値での運転を 25 時間以上実施した。計画値での 35 時間以上の運転でも問題は起きていない。計画値での運転に加え、吸収エネルギー量 400kW の過負荷状態での運転も実施され、効率は約 70%と計測された。新しい集光系と Receiver デザインに改良を加えれば効率は 80%を越えると推定される。

7. 4. 6 その他の周辺技術に関する開発動向

(1) Metal Membrane Concentrator(トラフ型) (情報連絡担当者 E. Zarza, CIEMAT)

CIEMAT は集光用の反射面の素材(反射材)について光学的性能と構造的な機能を向上させる可能性を解析し、front-surface mirror の物質として薄い金属シートを採用した metal collector によって反射効率向上とコスト削減を同時に達成した。CIEMAT による front-surface mirror の研究は市販のガラスの代替となりうる興味深いコンセプトとして注目されている。

1999 年 CIEMAT は集光系の構造の最適化に内包される問題点を反射材(例えば金属シート)も考慮に入れて調べ、良好な parabolic 形状を保てる方法とした。薄膜を光学的に優れた性能で固定するには少しストレスをかける必要があり、貼り付けた薄膜に引っ張りのあるものと引っ張りのない2種類のプロトタイプ collector が試作され、遮蔽係数 89.9%のプロトタイプ collector の性能は現在まで設計性能以上の成績を収めている。

(2) PAREX Experiment(トラフ型) (情報連絡担当者 K. J. Riffelmann, DLR)

1999 年 parabolic trough 集光系の壊れた HCE ガラスチューブと置き換える装置がデザイン、製作され、試験が行われた。装置の片方の部分は parabolic mirror に面してガラス製であり、もう一方はロックウールの断熱材の付いた亜鉛メッキされた金属シートで構成されている。この装置は PSA の LS-3 集光系で試験され、(1) オリジナルな状態の集光系(空の HCE)、(2) 環の中に空気を入れた receiver、(3) 新しい装置 の効率が測定された。

修理された装置の効率は理論計算から期待される効率より低下した。この主要原因は吸収管に充填した cermet 膜が空気中で不安定なためであった。酸化は吸収量を減らし、放射を増加させるため、記載された手順では対照試験を実施することは困難である。

(3) DELSOL ユーザーインターフェイス(タワー型) (情報連絡担当者 M.Romero, CIEMAT)

WDELSOL コンピュータコードのファーストリリースが SolarPACES で 1999 年 5 月に発表されている。WDELSOL はセントラルレシーバーシステムを使いやすい最適化された性能をもつコードにすることを目的としており、Sandia national Lab.で開発された良く知られた WDELSOL3 コードに新しい機能を加えたものである。それは CIEMAT と AICIA により共同で開発され、Windows95 上で動作する。このコードは、立地制限の有無によりヘリオスタットフィールドの最適化を可能とするもので、ヘリオスタットフィールド位置での 1 年間のエネルギー効率マップを描写できる。1 年間のエネルギー生産の入力量がヘリオスタットの数と位置により決定される。また最適化された結果は、スクリーン上にプロットされ、ヘリオスタットの位置、エネルギー効率マップ、最適化中に選択されたまたは拒否されたヘリオスタットの同一化、エネルギーの総和等が視覚的に表現される。

2-D と 3-D グラフィックプレゼンテーションは長方形の平板、キャビティ、シリンダー状のレシーバー外部を視覚化することができる。

個別のヘリオスタットフィールドの座標を含むプログラムが動作しプロットされる。北向きであり、丸型のフィールドといった非常に詳細な様式に含まれる通路やギャップやその他の土地の制限を見積もるために、マウスのクリックで、ヘリオスタットは設置または撤去できる(図 7.4-6)。一回目の品質保証試験が SolarPACES 内で行われた。新しい機能が盛り込まれ、2000 年の公開を予定した使用制限を加えている 2 回目のバージョンが進行中である。

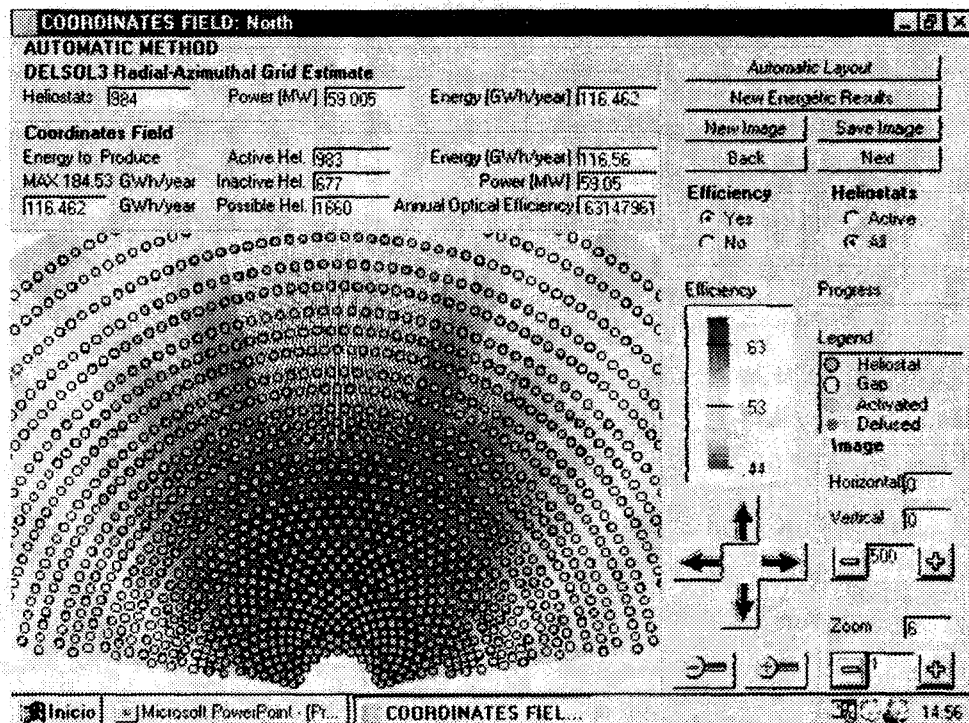


図 7. 4 - 6 DELSOLver1.0 のモニター画面

(4) TRNSYS Software Library for Solar Thermal Electric Components

(情報連絡担当者 P: Schwartzboezl)

SunLab(米国)、IVTAN(ロシア)との協力により DLR(ドイツ)により開発されたソーラー熱発電の構成部品(STEC)に対する TRNSYS シミュレーション・ライブラリー能力が向上およびアップデートされ、SolarPACES のメンバーに配布された。(SolarPACES Technical Report III-4/98) ソフトウェアモデルを法的に有効なものとし、更なる開発の必要性を示すために測定データとの詳細な比較が行われている。SEGS VI パラボリックトラフ プラントのシミュレーションが、ソーラーのみのモード、5 分のステップで数日間運転の条件で行われた。改良すべきところがあるにもかかわらず、測定データとの比較では良い一致を示している。

プラント出力予測の全体の誤差は、すべての日を比較して約 10%であった。更にソーラーターワーやパラボリックトラフ 発電プラントの可能性に関する幾つかの研究において、モデルライブラリーが使われている。SolarPACES community 内の TRNSYS ユーザーの間では、非公式「ユーザーグループ」が、DLR の下で体験談や新しいソフトウェアの開発の定期的な交流をはじめている。新しい central receiver air system module とハイブリッドソーラー/バイオマスプラントを用いてライブラリリリース 1.1 をテストし批准することで

CIEMAT はまた STEC/TRNSYS 研究グループに寄与している。

(5) STEPS –Expert System for Site Assessment of Solar Power Stations

STEPS は高分解太陽エネルギー評価（時間分解 1 時間、空間分解 2.5km）と、今は 1km の分解度で土地の傾斜、土地の表面構造、内部基盤などを記録し、またエネルギー収量、生産コスト、広域、あるいは特定の土地における太陽熱プラントのインフラコストの情報を提供する地理情報システム (GIS) を含む。北アフリカの分析では、モロッコとエジプトが最適地であるということがわかった。

(6) SolWin/RENIP Plan

RENIP プランは太陽熱電気技術の市場導入を促進する目的で、金融的、経済的問題とともに太陽熱の応用の技術的プロセスに関連したソフトウェアである。このプロジェクトは 1999 年はじめより EC に支援され、DLRPSA, CIEMAT, とオーストラリアのソフトウェア企業 SIMTECH が共同で開発した。最初のベータ版は SolarPACES community の中に限り選ばれたベータユーザーに対して 2000 年半ばに発表されている。

7. 5 溶融塩炉の開発動向に関する調査

7. 5. 1 溶融塩利用太陽炉の実績調査

(1) 太陽熱発電プラントにおける溶融塩蓄熱

変動する太陽熱エネルギーを用いて安定に発電する上で蓄熱技術は重要な技術であり、これまで建設されたタワー型集光システムによる研究試験用太陽熱発電プラントに、比較的大型の中・高温溶融塩蓄熱システムが見られる。

① 1MW_e太陽熱発電プラントにおける溶融塩潜熱蓄熱（香川県仁尾町におけるサンシャインプラント）

我が国では 1981 年に香川県仁尾町に 1MW_eの発電プラントが建設され、運転研究が行われた。その 2 号機（面集光方式）では、蒸気の過熱用に LiCl-KCl (58.5-41.5mol%) の共晶塩（融点 352℃）を用いたカプセル型潜熱蓄熱器が採用された。発電プラントの仕様を表 7.5-1¹⁾ に、システムを図 7.5-1²⁾ に示した。これは太陽熱発電プラントとして唯一、潜熱蓄熱装置を採用している例として注目される。

給水ポンプにより集熱器に送られた水は、加熱されて蒸気になるが、日射量の変化を吸収しプラント運転を安定化させるとともに負荷に見合った発電を可能とするため、蓄熱装置を集熱器と蒸気タービンの間に設ける。この蓄熱システムは溶融塩潜熱蓄熱器とスチームアキュムレーターから構成され、3MW_eh の蓄熱ができる。集熱器からの蒸気温度が低い場合はこの蒸気をスチームアキュムレーターへ導き、蒸気温度が高い場合は潜熱蓄熱器へ直接蒸気を導いて蒸気の顕熱を蓄熱器に蓄熱しながらタービンを駆動する。日没後、あるいは曇りで集熱できないときには、スチームアキュムレーターから飽和蒸気を発生させ、これを潜熱蓄熱器へ導いて過熱蒸気にしてタービンを駆動する。また、集熱量に対してタービンの負荷が小さく蒸気が余る場合は、集熱器あるいは溶融塩蓄熱器を出た後の蒸気を一部スチームアキュムレーターへ導き蓄熱する。タービンの作業流体は水が用いられ、タービン入口の蒸気圧力は 15ata、温度は 343℃である。

溶融塩蓄熱装置は、直径 48.6mm、長さ 10m の炭素鋼パイプ中に塩をしたカプセル型であり、斜めに設置された。表 7.5-2³⁾ にスチームアキュムレーターと溶融塩蓄熱装置の仕様を示した。溶融塩潜熱システム自体は所期の性能を満たすものであったと言われていたが、運転状況の詳細は報告がなく不明である。溶融塩を大型プラントの潜熱蓄熱材料に用いようという野心的な試みであったが、蓄熱器の構成からみると溶融も凝固もいずれも同じ方向から相変化が進行するなど、溶融塩の特長を十分に理解した設計とはいえないと批判する文献もあり、改良の余地はあると思われる。

② 水蒸気を集熱媒体とした溶融塩顕熱蓄熱（EURELIOS、CESA-1 プラント）

海外、特にヨーロッパの既設の太陽熱発電プラントでは、溶融塩を用いた顕熱蓄熱システムを利用するものが見られる。EC では 1981 年にイタリアのシシリー島に 1MW_eの発電プラント、EURELIOS を建設した。仕様を表 7.5-3¹⁾ に示した。

このプラントでは、KNO₃-NaNO₂-NaNO₃ (53-40-7wt%:融点 142℃) の HTS (Heat Transfer

Salt) を用いた 360kW_eh の容量の顕熱蓄熱システムが用いられた。EURELIOS は 1983 年に運転試験を終えて閉鎖されたが、その後、スペインがアルメニア地方に 1983 年に建設した 1MW_e の発電プラント CESA-1 で、同様の顕熱蓄熱システムがさらに大型化されて採用されている。表 7.5-4¹⁾ は発電プラントの仕様である。

CESA-1 における顕熱蓄熱システムを図 7.5-2⁴⁾ に示した。出力 875kW_e で約 3 時間の操業が行えるように設計されている。KNO₃-NaNO₂-NaNO₃ (53-39-8wt% : 融点 142℃) の共晶塩を容れた高温用と低温用の 2 基のタンクからなっており、操作温度は高温タンクが 340℃、低温タンクが 220℃である。蓄熱タンク中の塩の総量は 260 トンで、最大蓄熱容量は 12773kW_eh (2685kW_eh)、どちらのタンクも 200m³ の容積を持っている。蓄熱システム全体は 150m²、高さ 14m である。

集熱器からの 520℃、110bar の水蒸気によって蓄熱が行われる。この水蒸気のカウンターフローとして、低温タンクからの 220℃の溶融塩が 3 つの熱交換器中を流れる。予備加熱用、コンデンサー用、およびスーパーヒーター用の熱交換器である。この蓄熱サブシステムでは、低温タンクの上部に設置したポンプによって溶融塩が送られる。集熱媒体である水蒸気は熱交換の過程で凝縮・冷却された後、ポンプで再び集熱器へ送られる。

放熱は、高温タンク上に設置された 2 つのポンプで行われる。一つのポンプは高温タンクからボイラーへ溶融塩を供給する。これによってボイラーでは 200℃、16bar の水蒸気が作られる。もう一つのポンプは高温タンクから 2 つの水蒸気過熱用の熱交換器へ溶融塩を流す。この 2 つの過熱器でボイラーからの水蒸気は 330℃に達する。330℃が放熱時の水蒸気の到達可能な最高温度となる (図 7.5-3⁴⁾ : 温度-エンタルピーダイアグラムを参照)。図 7.5-4⁴⁾ にエネルギーフローチャートを示した。溶融塩を 24 時間かけて一循環させる運転で、総合エネルギー効率 (熱-熱転換効率) は 72%と報告されている。欠点は高温タンクへの蓄熱サブシステムの熱損失が大きいことで、主にコンデンサー部分の熱損失が原因であった。太陽熱から水蒸気を熱媒体として中温 (300℃程度) の水蒸気を製造する、大型の溶融塩顕熱蓄熱システムとして評価される。

③ 溶融塩を集熱媒体としても用いた溶融塩顕熱蓄熱 (THEMIS、Solar Two、Solar Tres プラント)

フランスが 1983 年にピレネー山中に建設した 2MW_e のプラント (THEMIS) では HTS を蓄熱媒体のみならず集熱媒体としても用いる方法がとられている。プラントの仕様を表 7.5-5¹⁾ に示した。THEMIS では HTS を集熱媒体とするキャビティ型の集熱器が使われている (図 7.5-5¹⁾ の上図)。太陽光はキャビティ内部へ集光され、HTS はキャビティ内部のチューブを流れて集熱する。このように溶融塩がチューブ内を流れて集熱するタイプのものは Salt-in-tube 型と言われる。キャビティ型集熱器では、風による熱損失と輻射損失が抑えられることが特徴である。HTS を用いた 40MW_eh の容量の蓄熱システムは、300m³ のタンク 2 基により構成されていた。プラントは 1980 年代後半まで試験を行った

後、閉鎖されたが、その成果は、カルフォルニア、Barstow に建設された Solar Two に活かされた。

Solar Two は、カルフォルニア、Barstow に建設されていた、水蒸気を集熱媒体とする太陽熱発電プラント Solar One を、熔融塩を集熱及び蓄熱媒体とする太陽熱発電システムに改造したもので、タワー型の発電プラントとして最大規模の研究である。Solar One では水蒸気が集熱媒体であるため、集熱器に照射される集光エネルギー密度が 300kWm^{-2} 以下に制限されていたが、Solar Two では熔融塩を媒体として 800kWm^{-2} まで上げることが可能になっている。図 7.5-6⁵⁾、図 7.5-7⁶⁾ に Solar Two のシステムを図示した（ただし、図 7.5-7 は 1986 年に発表された概念設計段階のシステム図であり、最終段階のものではない。例えば熔融塩タンク低部に見られる水冷システムは実際には空冷システムに変更されている。）実際に建設されたものの設計の詳細は表 7.5-6⁷⁾ に示した。Solar Two では熔融塩による、より高温（ 565°C ）の蓄熱が目指されている。HTS は 450°C 以上で亜硝酸塩の熱分解が起こるため、硝酸塩のみからなる $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (60-40 wt%) が熱媒体・蓄熱媒体として使われた。この塩は融点が 220°C で、 600°C まで化学的に安定である。総量 1500 トンの塩が使われた。

Solar Two では大型化のために集熱器としてチューブを集熱器の表面に配したエクスターナル型集熱器が使われた（図 7.5-5¹⁾ の下図）。このタイプではヘリオスタットの配列や規模が、キャビティ型集熱器の時よりもかなり制約を受けずにすむので大型化に適している。円柱型の集熱器の表面は 24 個のパネルからできており、1 つのパネルは 32 本の 316H ステンレス鋼管を配している。管の外表面は黒色の耐熱塗料が塗られており、95%の太陽光を吸収する。図 7.5-8⁸⁾ が使用されたエクスターナル型集熱器の構造である。熔融塩は低温タンクから 2 基のポンプにより 2 系統で集熱器に送られる。一つは西側のパネルのうち最も北のパネルから入り西側のパネルを流れる。もう一方は東側のパネルの最も北のパネルから入り東側のパネルを流れる（ヘリオスタットは主にタワーの北側に南を向いて設置されているので集熱器北側のパネルの集光エネルギー密度が高い）。1 日に起こる日射方角の不均衡をバランスするため 6 パネルを通過したところで両流は交差して入れかわるようになっている。集光の平均エネルギー密度が 430kWm^{-2} （ピーク部分で 800kWm^{-2} ）で 42MW_t のエネルギーを吸収するように設計されている。雲の通過時には 570°C から 290°C へ 1 分以内に温度低下する激しい熱衝撃が起こるが、この集熱器はこれに十分耐える強度を持つと報告されている。集熱器への入射パワーはヘリオスタット群を A、B の 2 グループに分けて、集熱器に集光するグループを、A のみ、B のみ、A+B（フルパワー）と変えて制御する。

高温蓄熱タンクのパイプ、バルブ等は全てステンレス鋼製で、低温タンクには炭素鋼が使われた。熔融塩のリークを抑えるためパッキン類の数は最小限にして、バルブ等は出来るだけ溶接している。熔融塩は 565°C の高温タンクからポンプでスチームゼネレーターを通して 260°C の低温タンクへ送られ、再びポンプで集熱器へ流され集熱する。蓄

表 7. 5 - 1 香川県仁尾町のサンシャインプラントの仕様

Heliostat field reflective surface area	12,912 m ²
Receiver heat-transfer fluid	Steam
Receiver heat-transfer fluid temperature	249°C
Storage medium	LiCl-KCl (58.5-41.5 mol%) / hot water
Storage capacity (full power hours)	3 hours
Electric output	1 MW _e

表 7. 5 - 2 サンシャインプラントの蓄熱装置の仕様

スチームアキュムレーター		溶融塩蓄熱器	
項目	仕様	項目	仕様
総内容積	232 m ³	型式	カプセル型
作動圧力	最高 40 ata 最低 18 ata	蓄熱材	KCl-LiCl (41.5-58.5 mol%)
総水量	最大 176.7 t	カプセル寸法	48.6 mm ϕ $\times$ 10 m
蒸発量	最大 6,190 kg/h	カプセル本数	559 本
蒸発総量	18.6 t	伝熱面積	853.5 m ²
有効蓄熱容量	1.25 $\times$ 10 ⁷ kcal	外部容器寸法	1.3 m ϕ $\times$ 13 m
		有効蓄熱容量	1.75 $\times$ 10 ⁷ kcal

表 7. 5 - 3 EURELIOS プラントの仕様

Heliostat field reflective surface area	6216 m ²
Receiver heat-transfer fluid	Steam
Receiver heat-transfer fluid temperature	512°C
Storage medium	HTS (KNO ₃ -NaNO ₂ -NaNO ₃ 53-40-7wt%) / hot water
Storage capacity (full power hours)	0.5 hours
Electric output	1 MW _e

表 7. 5 - 4 CESA-1 プラントの仕様

Heliostat field reflective surface area	11,880 m ²
Receiver heat-transfer fluid	Steam
Receiver heat-transfer fluid temperature	525°C
Storage medium	HTS (KNO ₃ -NaNO ₂ -NaNO ₃ 53-39-8wt%) / hot water
Storage capacity (full power hours)	3.5 hours
Electric output	1 MW _e

表 7. 5 - 5 THEMIS プラントの仕様

Heliostat field reflective surface area	10,794 m ²
Receiver heat-transfer fluid	HTS (KNO ₃ -NaNO ₂ -NaNO ₃ 53-40-7wt%)
Receiver heat-transfer fluid temperature	450°C
Storage medium	HTS (KNO ₃ -NaNO ₂ -NaNO ₃ 53-40-7wt%)
Storage capacity (full power hours)	5 hours
Electric output	2~2.5 MW _e

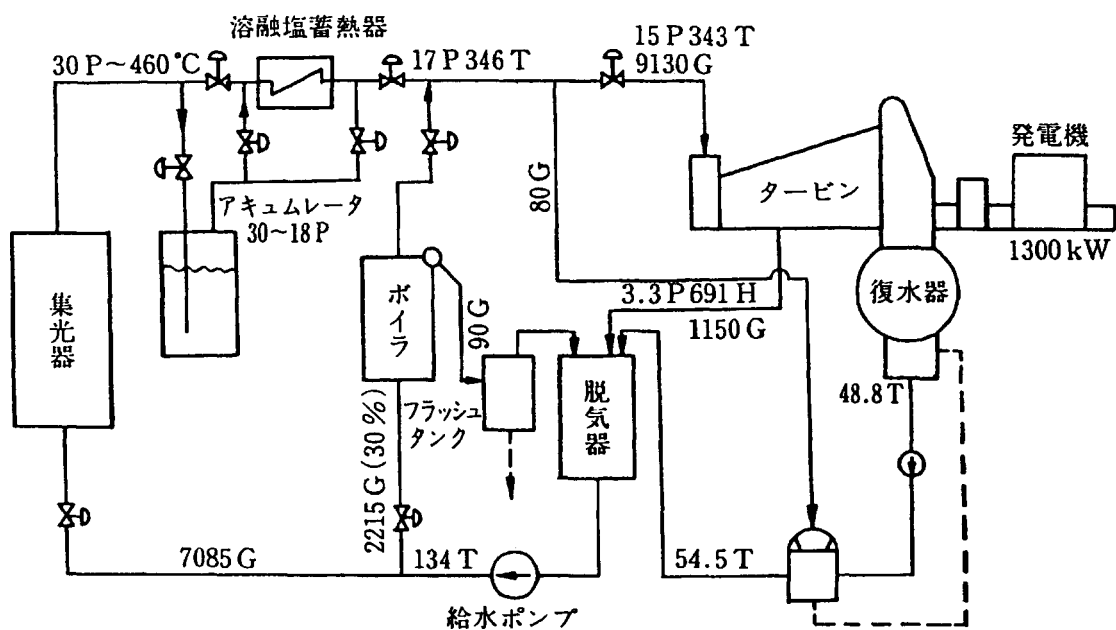


図 7. 5 - 1 太陽熱発電サンシャインプラントのシステム図

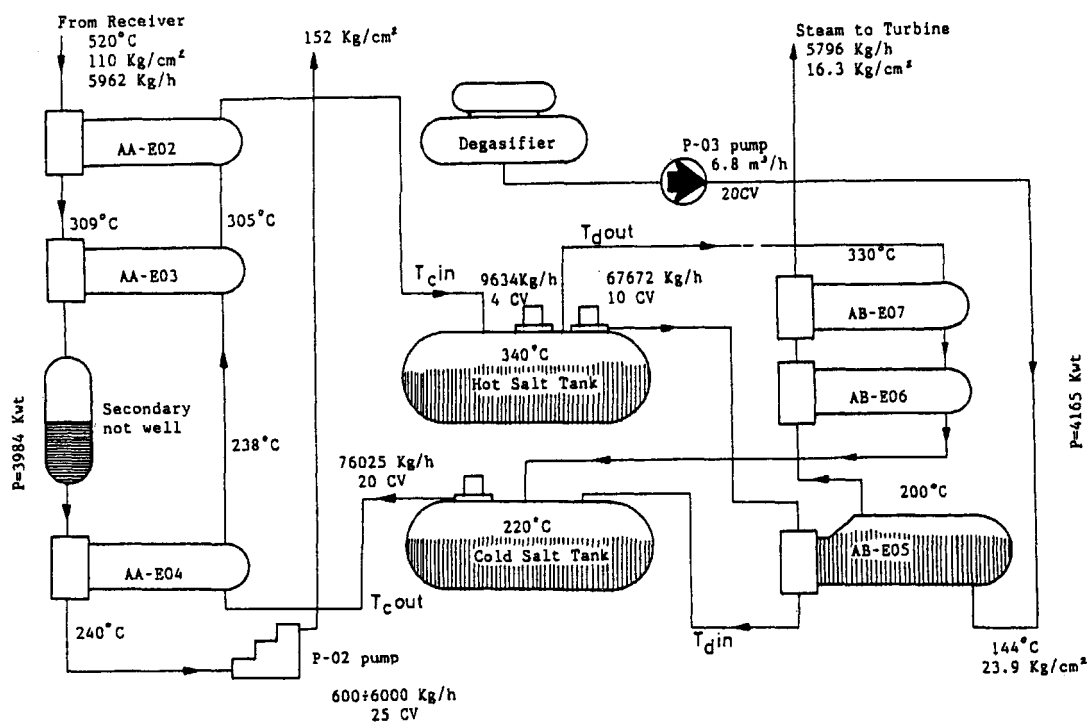


図 7. 5 - 2 CESA-1 顕熱蓄熱システムの概略図

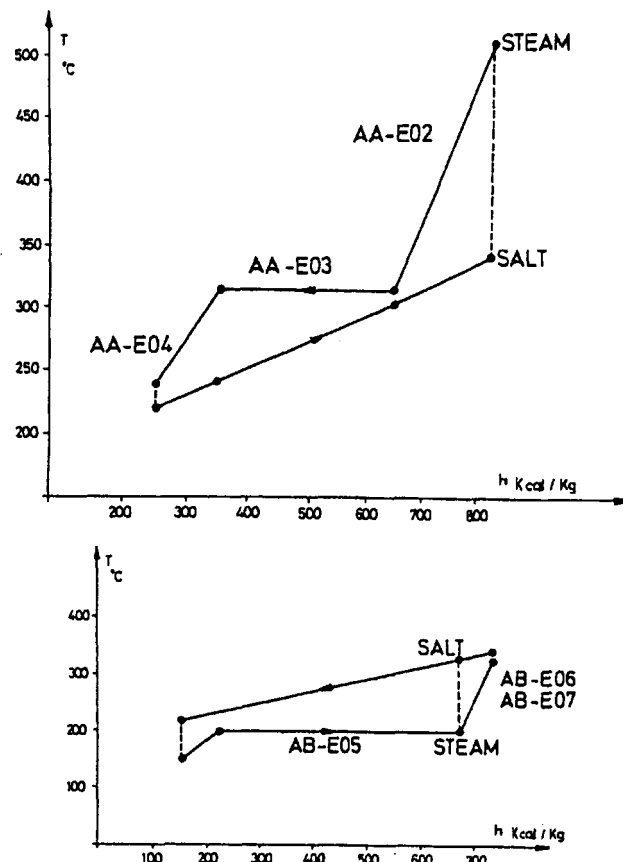


図7. 5-3 蓄熱/放熱時における温度/エンタルピーダイアグラム (CESA-1)

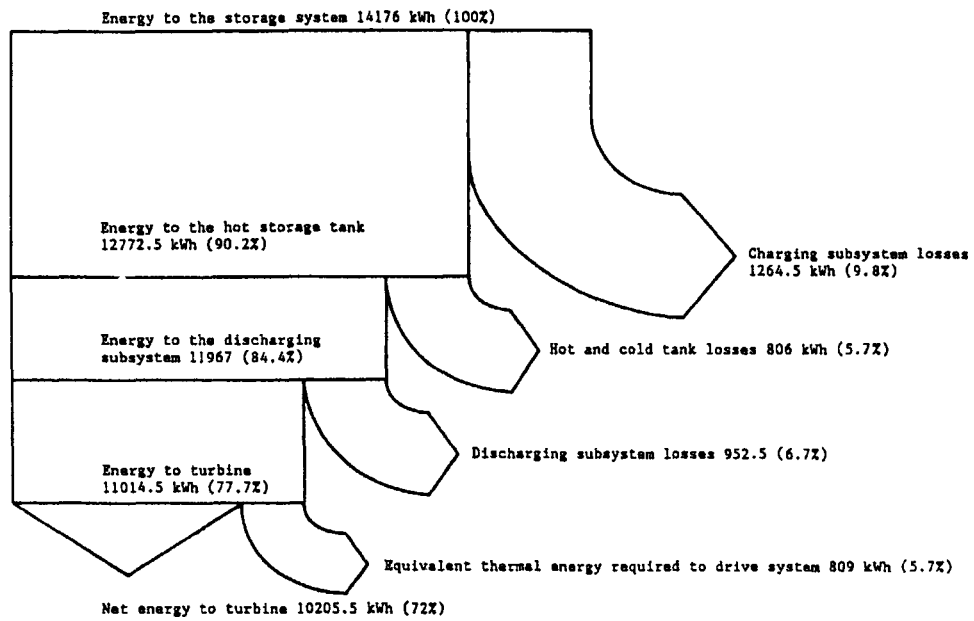


図7. 5-4 CESA-1 顕熱蓄熱システムのエネルギーフローチャート

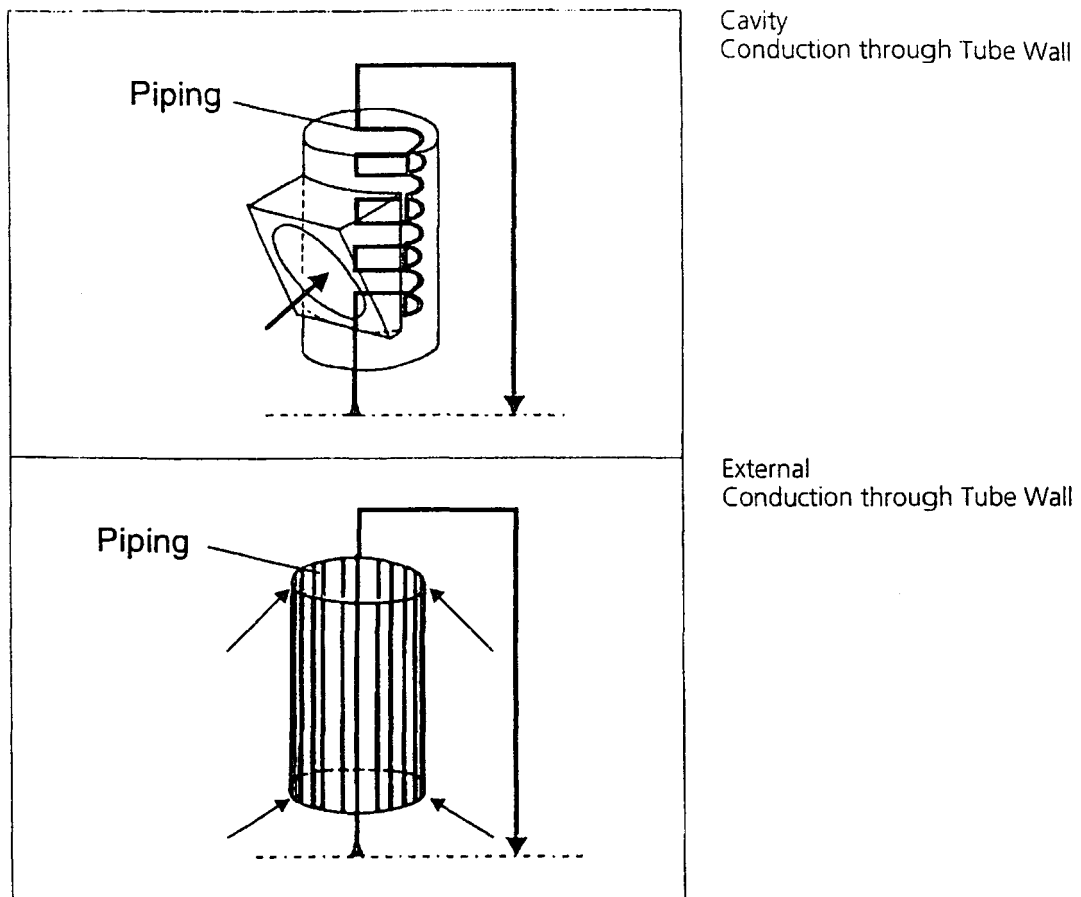


図 7. 5 - 5 Salt-in-tube 型集熱器の概念図

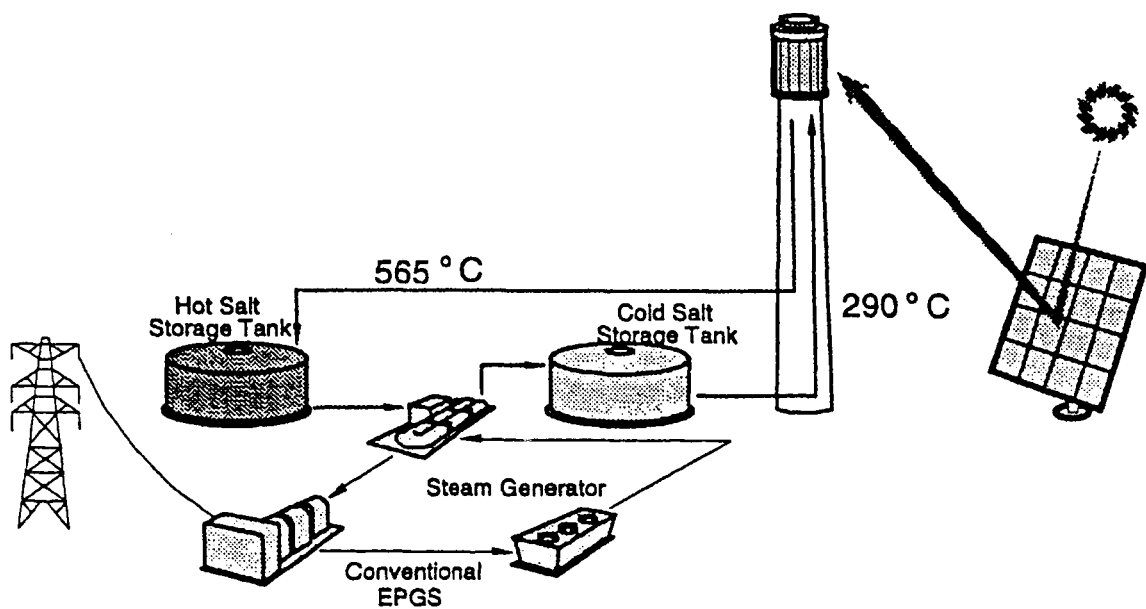


図 7. 5 - 6 Solar Two プラント

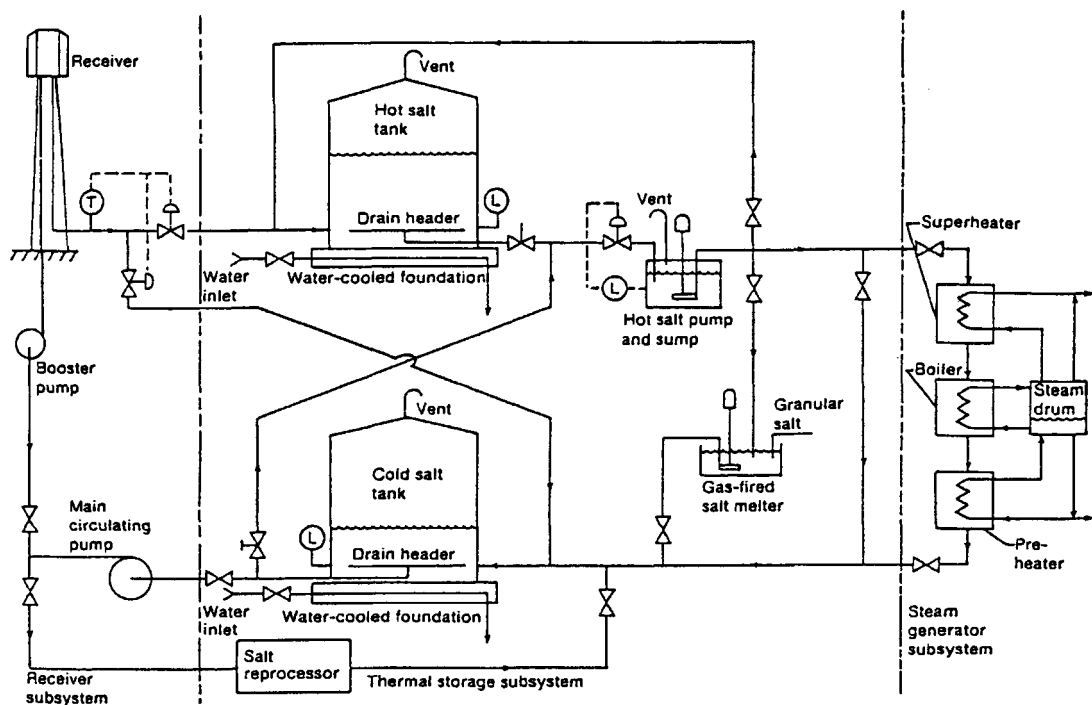


図 7. 5 - 7 Solar Two システムの概念設計

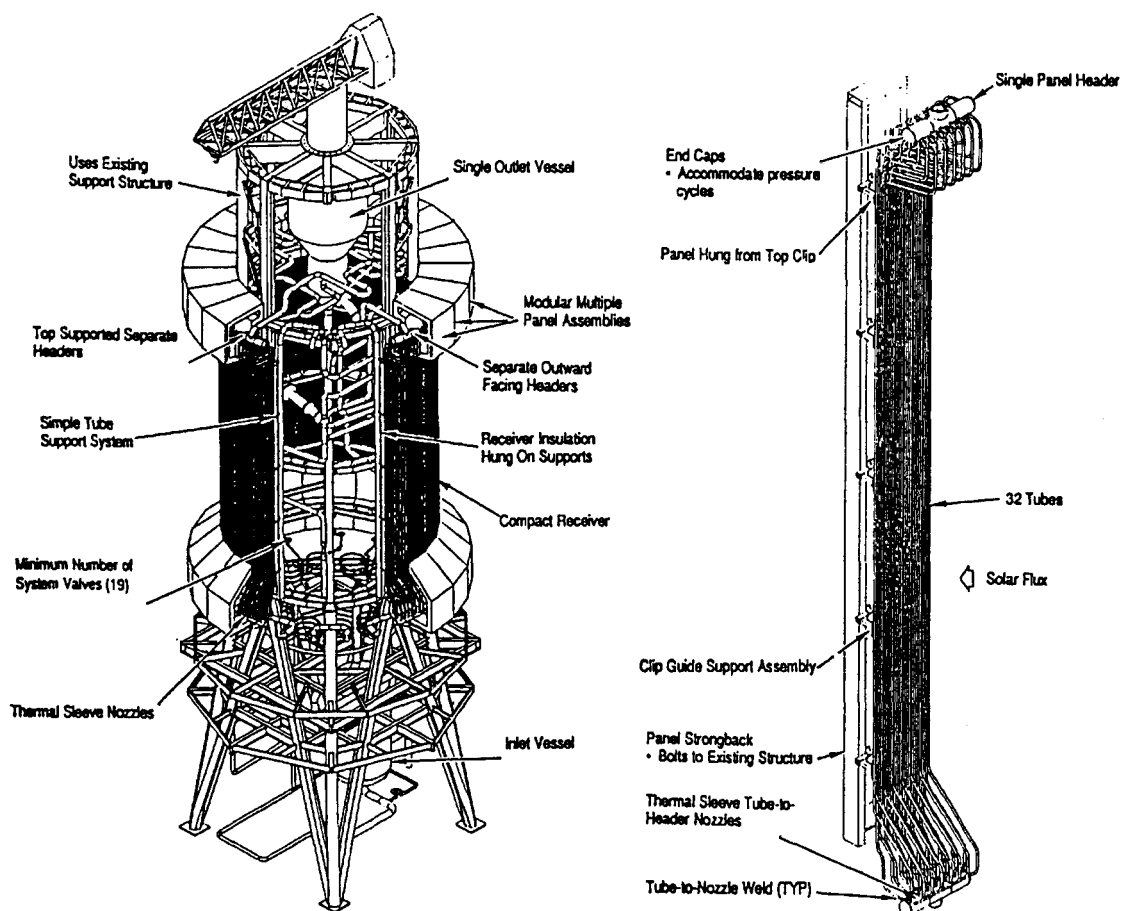


図 7. 5 - 8 Solar Two に使用されたエクスターナル型集熱器

表 7. 5 - 6 Solar Two の設計概要

Component	Characteristics
Tower	58 m to top of the receiver
Heliostats	1818 original Solar One Martin Marietta Heliostats 39.1 m² each Baseline reflectivity is 90% 108 new Lugo Heliostats 95 m² each Baseline reflectivity is 93% Surround Field Total reflective surface – 81,400 m² 48 MW_i incident on receiver
Molten Salt Receiver	Designed and constructed by Rocketdyne (now part of The Boeing company) Power rating – 42.2 MW_i Design salt flow rate – 100 kg/s Average solar flux – 430 kW/m² Peak solar flux of 800 kW/m² Salt temperature in – 290°C Salt temperature out – 565°C Number of panels – 24 Number of tubes per panel – 32 Height – 6.2 m Diameter – 5.1 m Tube O.D. – 2.06 cm Tube material – 316H stainless steel
Thermal Storage System	Designed and constructed by Pitt Des Moines Number of tanks – 2 Volume – 875,000 L each Stainless steel hot tank 11.6 m diameter by 8.4 m tall Carbon steel cold tank 11.6 m diameter by 7.8 m tall Thermal storage capacity – 107 MW_ih Three hours at rated turbine output Hot-tank temperature – 565°C Cold-tank temperature – 290°C
Salt Transport System	Designed and constructed by Bechtel Group, Inc. Receiver pumps – Two, nine-stage turbine pumps Rated at 50% of design flow each 52 kg/s each 244 m dynamic head 187 kW variable speed drivers Steam generator pumps – Two, single-stage cantilever pumps Rated at 100% of design flow each 88 kg/s each 64 m dynamic head 155 kW variable speed drivers Stainless steel piping for hot salt pipes Carbon steel piping for cold salt pipes Heat trace – Dual element, mineral-insulated cable on all salt lines

Salt Inventory	Provided by Chilean Nitrate Corporation Inventory – 1.4 million kilograms Composition – 60 wt% NaNO₃ and 40 wt% KNO₃ Melting point – 220°C
Steam Generator System	Designed and constructed by ABB Lummus Nominal power rating – 35.5 MW_t Superheater design – salt-in-shell Boiler design – salt-in-tube kettle Preheater design – salt-in-shell Steam conditions – 100 bar, 540°C Salt flow rate – 83 kg/s
Electric Power Generation System	12.0 MW_e gross 10.4 MW_e net Non-reheat Rankine cycle turbine, 100 bar, 510°C

熱容量は 107MW_h である。熔融塩が流れる配管やバルブ類は全て電熱ケーブルが巻かれている。これは、塩を流す前にバルブ・配管類を塩の融点以上に予備加熱する必要があるのと、運転停止時に熔融塩充填部を 260℃に保つためである。

スチームゼネレーターは、水蒸気過熱用、ボイラー用、予備加熱用の 3 つの熱交換器からなり、高温タンクからポンプで送られた熔融塩が、この順で熱交換器を流れる。スチームゼネレーターからは 100bar、540℃の比較的高温の水蒸気を得ることができる。

図 7.5-9 は熔融塩集熱器の集熱効率である。集熱器の集熱効率は風に影響を受けるが、フルパワーで運転した場合、風の影響は非常に少なく、強風時でも 88%の効率が 86%に落ちる程度であった。図 7.5-9⁵⁾ には風による集熱効率の変化が、実測値とシミュレーションによる予測値で比較されているが、両者はよく一致している。図 7.5-10⁵⁾ はタービンの発電出力と熔融塩の流量の関係を示したものである。スチームゼネレーターに導入される熔融塩の温度は、熱損失に加えて集熱器とスチームゼネレーターの熔融塩バルブに内部リークがあったために、実際には 565℃より 14 から 27℃程低くなった。しかし、この影響はほとんどなく、ほぼ目的の発電出力がタービンから得られている。

表 7.5-7⁵⁾ は主要部分の熱損失の予測値と実測値である。スチームゼネレーターの熔融塩ポンプの熱損失が予測値よりかなり大きいのが、これはポンプの熔融塩ためにリークがあり、熔融塩が断熱材へ染み出し断熱材の断熱効率が低下したことが原因と報告されている。

図 7.5-11⁵⁾ は 1998 年 9 月 30 日の試験運転における熔融塩集熱器の集熱エネルギーとタービン出力を示したものである。集熱器における集熱量の変化に関係なく、タービンは一定の出力を保ち、安定した発電が行われている。1998 年 6～7 月の期間に、タービン出力を 8MW_t（タービン効率は 34%であるので出力は約 2.7MW_eと計算される）として 24 時間の運転試験が行われたが、ほぼ 1 週間（153 時間）の連続運転に成功している。1998 年 7 月までに得られた各部の効率を表 7.5-8⁵⁾ に示した。

Solar Two は 1996 年 6 月から 1999 年 4 月にかけて様々な運転試験が行われたが、いくつかの問題点が見出された^{5) 7) 9)}。

- a. 電熱ケーブルによるバルブ・配管のトレースの問題。バルブの大きさ・形状は様々であるため、電熱ケーブルで巻いたときにケーブルに余りが生じる場合が多く、配管を 2 重、3 重巻きにする部分ができ、配管類の加熱温度を均一に保てなかった。温度センサーの設置も悪く、650℃以上に過熱される部分と 150℃以下の部分が発生した。過熱されて内部腐食した炭素鋼配管の腐食片は集熱器のステンレス鋼管内部まで流れて蓄積し、熔融塩の流れに詰まりを生じたため著しい過熱を引き起こした。そのため集熱器のステンレス鋼管が裂ける事態に至った。バルブの電熱ケーブルの配管トレースをやり直すことでバルブ本体の温度差を±1℃に抑え、高温用バルブの温度も 480℃に安定に保たれるようにでき、問題は解決されたと報告されている。
- b. バルブの問題。バルブはボールバルブが多用されたが、内部リークがなく、かつ円

滑に開閉ができるボールバルブは全体の 20%で、80%はどちらかに問題があった。また 20%のボールバルブは溶融塩が 10 サイクルする内に温度変化に耐え切れず、外部リークを起こしている。Solar Two で見られた主要な問題はこのボールバルブの不具合が原因するもので、次のプラントではケースバイケースでゲートバルブ等の他のバルブに変える必要があると報告している。

- c. 配管材の問題。低温の溶融塩用配管材として炭素鋼 (ASTM A106 Grade B) が使われたが、電熱ケーブルの不具合によって過熱された部分に腐食が起こった。高温の溶融塩用配管材としては原則、AISI Type 304/304H ステンレス鋼が使われたが、配管の一部とフィッティングの全てには Type 316H、347 が使用された。1997 年の後半に 304H の T 字配管の内部腐食が見つけられた。1997 年 8 月には集熱器の 316H の配管にも腐食によるリークが発見された。これらは粒界腐食・応力腐食割れ (SCC) の機構で発生するものである。すなわち溶接、クロム放出 (炭素とのカーバイド形成による)、塩化物等の不純物、また、水分のラインへの侵入等が腐食の原因と推察された (水分の浸入は、夜間の水蒸気の凝集や、初期に起こったラインの詰りを取るために行った水洗で起こったと考えられる)。集熱器に乾燥空気を夜間に流すことで、集熱器の腐食は見られなくなったと報告されている。次のプラントでは炭素鋼の使用を止め、低温用の溶融塩配管もステンレス鋼製とすること、高温の溶融塩用配管には全て粒界腐食に感受性の低い 304L、347、321 のステンレス鋼を使用することが提案されている。
- d. 溶融塩集熱器の問題。集熱器における大きな問題は、強風時に集熱器に溶融塩を充填することの困難さであると報告されている。運転開始時には、集熱器内での溶融塩の凍結を防ぐため、溶融塩を流す前にヘリオスタットの一部を使って溶融塩用配管を融点の 220℃付近に加熱する。ヘリオスタットで加熱できない部分は電熱ケーブルを巻いて加熱している。設計をできるだけシンプルにしているため一部の配管が電熱ケーブルで加熱しにくくなっており、強風で熱損失が大きい時には凍結により管が詰まることが予測された。最悪の場合は運転開始が数時間遅れることになる。設計上で改良されるべき点としている。

Solar Two は、500～600℃程度で溶融塩による顕熱蓄熱を考える場合は、現在のところ最も実績のある研究といえる。この研究については、米国の Sandia 国立研究所の研究報告書に 1980 年代半ばから様々な報告が詳細になされており、かなり詳しい情報が得られる (例えば文献 10)。

Solar Two の成果を受けて、南スペインにおいてさらに大型の Solar Tres の建設が行われている。企業として Boeing、Bechtel、及びスペインの Ghera がプラントの商業化を推進し、Solar Tres はタワー型の最初の商業用発電プラントになる予定である。設計概要を表 7.5-9¹¹⁾ に示した。ソーラーのみによる 10MW_e の 24 時間操業を目指しており、ヘリオスタット面積は Solar Two の 2 倍近くの 150566m² (19.2m² のヘリオスタットが 7842

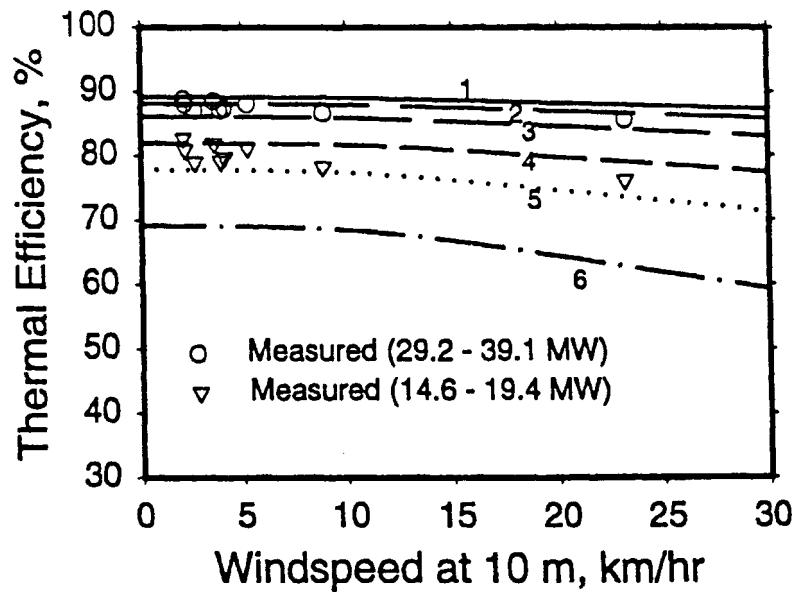


図7. 5-9 風速を変化させた場合の集熱器集熱効率の実測値と予測値(線) (Solar Two)
入射エネルギー：1) 48.6 MW、2) 40 MW、3) 30 MW、4) 20 MW、5) 15 MW、6) 10 MW

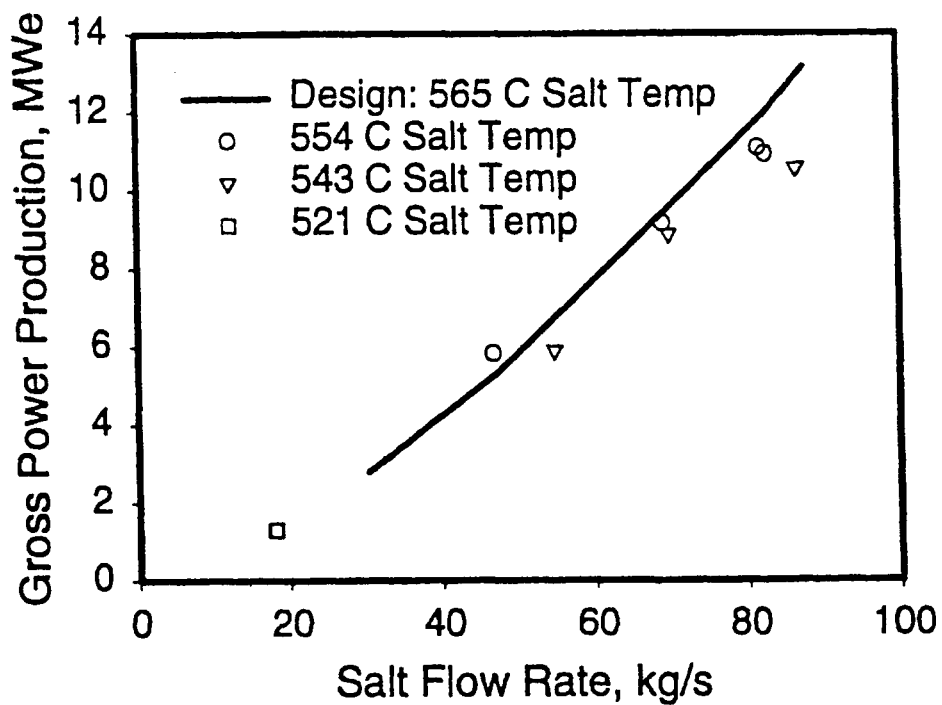


図7. 5-10 タービン発電出力と熔融塩流量の関係 (Solar Two)

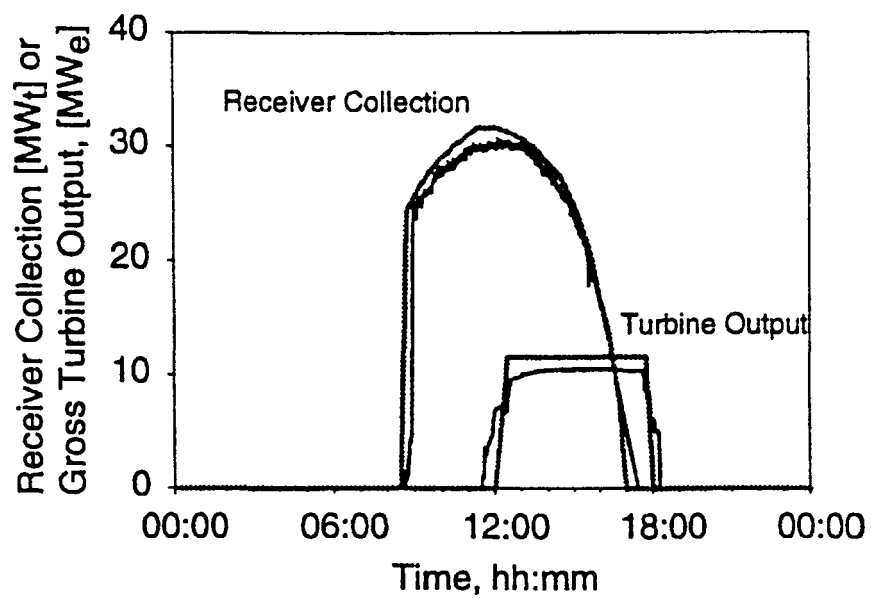


図7. 5-1.1 1998年9月30日のSolar Two 運転試験
(集熱エネルギーとタービン出力の関係)

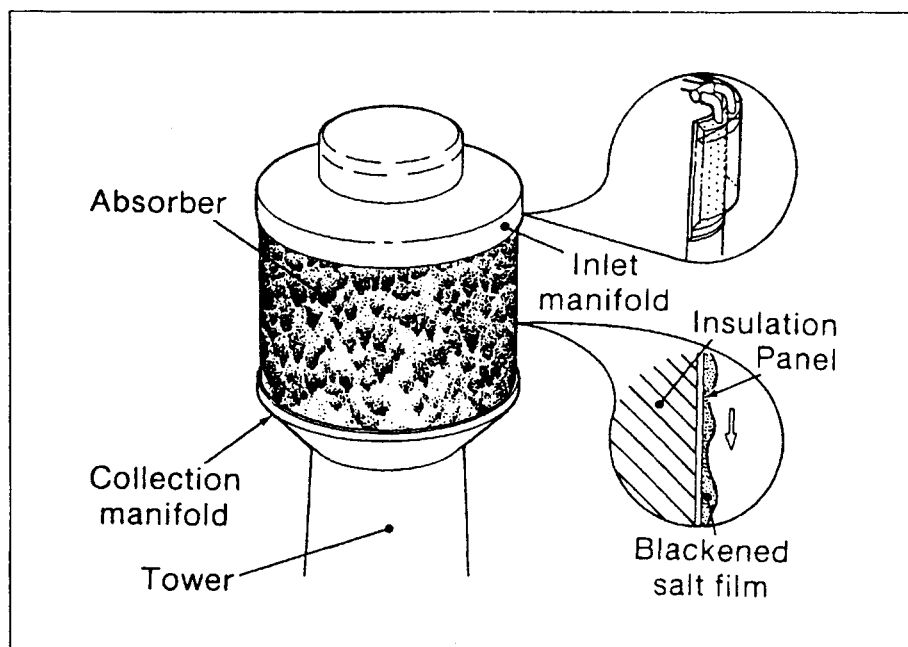


図7. 5-1.2 溶融塩薄膜集熱器 (DAR) の概念図

表 7. 5 - 7 Solar Two の主要部分の熱損失

Major Equipment	Calculated Thermal Loss / kW	Measured Thermal Loss / kW
Hot Tank	98	102
Cold Tank	45	44
Steam Generator Sump	14	29
Receiver Sump	13	9.5

表 7. 5 - 8 Solar Two の各システムの最大効率

System	Solar Two Goal	Solar Two Achieved (July 4, 1998)	Commercial Plant Predictions
A. Mirror Reflectivity	90%		94%
B. Field Efficiency	69%		74%
C. Field Availability	98%	94%	99%
D. Mirror Cleanliness	95%		95%
E. Receiver	87%		87%
F. Storage	99%		>99%
G. Overall Collection (Product of Above)	50%	43%	57%
H. Electric Power Generation System	34%	34%	43%
I. Parasitics	88%	87%	93%
J. Overall Peak Efficiency (G×H×I)	15%	13%	23%

表 7. 5 - 9 Solar Tres の設計概要 (Solar Two との比較)

	Solar Two	Solar Tres
Steam Turbine Net Power (MW _e)	10	10
Field Size (m ²)	82,000	150,566
Receiver Size (MW _t)	40	96
Receiver Configuration	Cylindrical	Billboard
Storage (hrs)	3	12
Mature annual efficiency	8%	14%
Mature year O&M cost (\$/kWh)	0.14	0.011
Energy Cost (\$/kWh)		0.13

基)に拡大される。集熱器容量は 96 MW_tに増大され、52.7MW_tの熱が貯蔵される設計となっている。

(2) 次世代の太陽熱発電プラント用熔融塩蓄熱技術の開発

① Molten-salt-film 型集熱器の開発

米国の Sandia 国立研究所では次世代の熔融塩集熱器として、集熱部において図 7.5-12¹²⁾に示すような熔融塩に直接太陽熱を吸収する集熱器が検討された。熔融塩(二元系硝酸塩等)に希土類の酸化物等を添加して黒色に着色し、これを集熱器の受光部に薄液膜状に落下させ、直接熔融塩が吸熱する方式である。この方式は“Molten-salt-film receiver”、あるいは“Direct absorption receiver (DAR)”と呼ばれた。Solar Two の Salt-in-tube 型集熱器では照射される集光エネルギー密度の限界が 800kWm⁻²程度であったが、DAR では 2.4MWm⁻²まで上げることが期待できる。これによって集熱器の受光面積を縮小できるので、集熱器を小型化でき、集熱器の製造コストの低下と集熱効率の向上が行えると期待された。小型の集熱器による試験が行われ、1380kWm⁻²の高い集光密度でも、集熱器の金属板(Inconel 600 製)を 585℃以上に過熱することなく、表面を流れる熔融塩を安全に加熱できることが示された¹³⁾。しかし、この設計では熔融塩及びライン内部が外気に触れる環境にあるので、水分が侵入して熔融塩配管が腐食を起こす危険性が高いと思われる。また、熔融塩と酸素などの外気成分との反応も問題である。熔融塩の分解や金属腐食を抑えるための適当なカバーガスをラインに充填する方法も用いることができない。

現在、このコンセプトの研究開発は DAR を改良した“Internal film receiver (IFR)”に移っている。これは垂直から 20 度程度傾けたステンレス鋼薄板の下面を耐熱の黒色塗料で塗り、そこに集光するもので、熔融塩(黒色化する必要はない)はステンレス鋼薄板の上面を流れて集熱する構造になっている(図 7.5-13¹⁴⁾)。DAR 同様、多数の配管をステンレス鋼薄板に置き換えることで軽量化ができ、また熔融塩の圧力を下げることができるのでポンプも小型化できる。Salt-in-tube 型と比較した場合の IFR の利点を下記に示した。

- a. 熔融塩ポンプの出力が約半分で済む。
- b. 応答時間が早いので操業開始時、停止時のエネルギー損失が少ない。
- c. より低い日射でも運転が可能である。
- d. より簡単に組み立てができる。

DAR と比較すると、集熱板受光面をヘリオスタットへ向けて傾けられるので(DAR では必ず垂直に受光面を立てる必要がある)、ヘリオスタットからの光の入射に対して最良の角度で集熱ができ、集熱効率をあげられるという利点がある。

スペインのアルメニアで 1.8m×0.8m×2mm のステンレス鋼薄板による小型の集熱器が試験された。NaNO₃-KNO₃ (46-54%) が集熱媒体として使われた。薄板の受光面とな

る片面に黒色の耐熱塗料を塗り、入射エネルギーを 576kW とした（平均エネルギー密度：約 400kWm⁻²）。熔融塩の入口温度は 300℃、出口温度は 550℃、流速は 2.7～6.0m³ h⁻¹ とて、約 60%の集熱効率が得られた。さらにスケールアップして検討を行う必要があるとしている。

集熱器の構造を IFR 型のように単純にすることは、集熱器の製造コスト、メンテナンスコストを低下させるだけではなく、上記の a～d に挙げた多くのメリットがある。しかし、本プロジェクトで採用する予定のダウンビーム型集光システムの場合は、光が下向きに照射されるので、IFR 型の集熱器をそのまま利用することは構造上、困難であり、改良を加える必要がある。

② 熔融炭酸塩による高温顕熱蓄熱システムの概念設計¹⁵⁾

1986 年に Rockwell International 社 (Rockedyne) が、炭酸塩による高温熔融塩顕熱蓄熱システムの設計を行っている。900℃の蓄熱が検討され、300MWt のタワー型集熱器を想定した 6 時間の蓄熱 (1800MW_th) を対照に設計が行われている。図 7.5-14¹⁵⁾ にシステム図を示した。Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃ (44.0-29.4-26.6mol%) の三元系炭酸塩（融点：397℃）を使用する。高温と低温の熔融塩タンクからなるシステムで、それぞれ蓄熱温度は 900℃、425℃である。低温タンクは炭素鋼を使用するが、高温タンクの材質が問題であり、Incoloy 800、Nickel 201、Inconel 600 のいずれかの金属薄膜（厚み：0.79～1.59cm）でタンクを内張りする構造が採られている（図 7.5-15¹⁵⁾）。高温タンクの形状がユニークであり、円錐型で、頂点を下にして地盤の円柱型の窪みにはめ込むように設置している。厚い断熱壁（20cm）の上にセラミックファイバーのブランケット（～5cm）を敷き、その上に金属薄膜を内張りしている。一番低部のコンクリートの基礎には水冷管が通って、地盤が加熱されないように配慮されている。高温タンクの高さは 10.5m、上部の直径が 28m である。設計概要の詳細を表 7.5-10¹⁵⁾ に示した。この高温タンクを 2 基と低温タンク 1 基からなるという。

高温タンクの内張りとなる金属薄膜材として Incoloy 800、Nickel 201、Inconel 600 の検討が行われた。小型容器に三元系炭酸塩を入れ、これに各金属片を浸して腐食テストが 100～500 時間行われたが、いずれの腐食速度も予想したよりも遥かに速かった（表 7.5-11¹⁵⁾）。また、熔融塩液相の 0.45～0.95 倍の腐食速度で熔融塩蒸気相においても腐食が進行することが見出されている。電氣的（陰極）防食が液相の防食を抑えるのに効果的であり、Nickel 201 で 140 分の 1、Incoloy 800 で 5 分の 1 に腐食速度を低下させることができる。結論としては、陰極防食を高温タンクに印加しない場合は Inconel 600 が、印加する場合は Incoloy 800 (1.3V) が最良としている。高温タンクの金属薄膜に 10 年の寿命を持たせるには、陰極防食をする場合は Incoloy 800 で 0.79cm（ただし蒸気相部分は 1.27cm）、しない場合は Inconel 600 で 1.59cm の厚みが必要と概算している。

蓄熱タンクの熱損失は 2%/日と概算されている。全体の 83%が高温タンクの熱損失である。また、66%がコンクリートの基礎に対する熱損失である。

30 年を寿命としたコスト試算も行われており、実現可能な試算が得られたとされているが、タンク部分のみの試算であり、熔融塩ポンプ、バルブ、配管、電熱ケーブル等のコストが入っておらず、不十分である。腐食の問題がコスト面でも大きく、金属薄膜の交換コストが全体の 50% を占める。腐食テストから平均で 1.2 mm/year の速度で腐食が起きると予想されるが、Rocketdyne の経験からすると、850℃以上で腐食は著しく促進されるので、これ以下の温度でシステムを再検討すべきだとしている。

高温タンクの問題以外にも 900℃の熔融塩に耐えうる熔融塩ポンプ、バルブ、パッキン等があるかどうかの問題であり、容易ではないと思われる。いずれにしても、1986 年の設計ではあるが、ここ十数年で熔融塩タンク部分に目覚ましい技術革新があったとも思われないので、現在設計を行っても差ほど変わらない設計になるであろう。本プロジェクトで 600~900℃レベルの熔融塩顕熱蓄熱を考える場合、参考にすべき研究例の一つである。

③ ダウンビーム型集光システムによる顕熱蓄熱発電¹⁶⁾

次世代の集光システムとしてダウンビーム型集光システムがイスラエルのワイツマン研究所で検討されている。Solar Two では 1) バルブ・配管中での熔融塩の凍結を防ぐためにこれらを電熱ケーブルでトレースしなければならない点、2) Salt-in-tube 型集熱器の受光パネルに均一なエネルギー分布を作るためヘリオスタットの複雑・精密な制御を必要とする点、の 2 点に困難さがあった。しかし、ダウンビーム型集光システムでは、集熱器を地上に設置することができ、また集熱器上部に CPC を設置することで集光度を容易に上げることができることから、これらの困難さを大幅に軽減できる。Epstein らは図 7.5-16¹⁶⁾ に示したようなダウンビーム型集光システムによる熔融塩顕熱蓄熱発電を提案し、Solar Two のヘリオスタット群をこれに用いたときに得られる成果をシュミレーションしている。熔融塩は Solar Two と同様に NaNO₃-KNO₃ (60-40wt%) を使用する。

集熱器の設計が問題であるが、熔融塩を間接的に加熱する方式と直接的に加熱する方式の両方が考えられている。図 7.5-17¹⁶⁾ が間接法の集熱器のコンセプトである。従来のキャビティ型、Salt-in-tube 型に加えて、2 重壁構造を持つキャビティ型集熱器が考案されている。熔融塩はこの 2 重壁の隙間を流れる。これを発展させたものが図 7.5-18¹⁶⁾ で、集熱器と熔融塩高温タンクを一体化することで集熱器と高温タンク間の熔融塩用配管を廃している。中心に大きな 1 基のキャビティがあり、その周りに 10 基の小型のキャビティを配している。これらのキャビティ入口が高温タンクの天井に設置される。キャビティ上部にはそれぞれ CPC が付き、キャビティの内部は黒色の耐熱塗料が塗られる（吸収率 90%）。キャビティは全て 2 重壁構造で熔融塩はその隙間を流れるが、隙間には伝熱を高めるため放射状のリップが付いている（図 7.5-17）。高温タンクは 565℃、低温タンクは 290℃の熔融塩を貯蔵する。

Solar Two の 2020 基のヘリオスタット (81700m²: 近年、反射率の高い新型のヘリオスタットが加わった分、面積を若干大きく評価してある) を使用するとしてシステムの仕

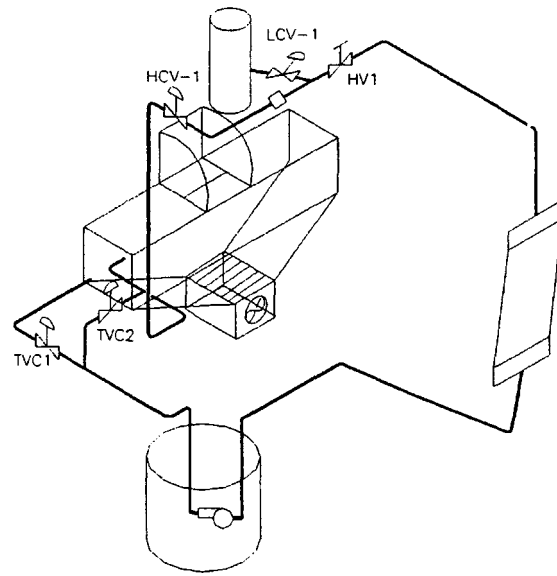


図 7. 5 - 1 3 IFR 集熱器のシステム図

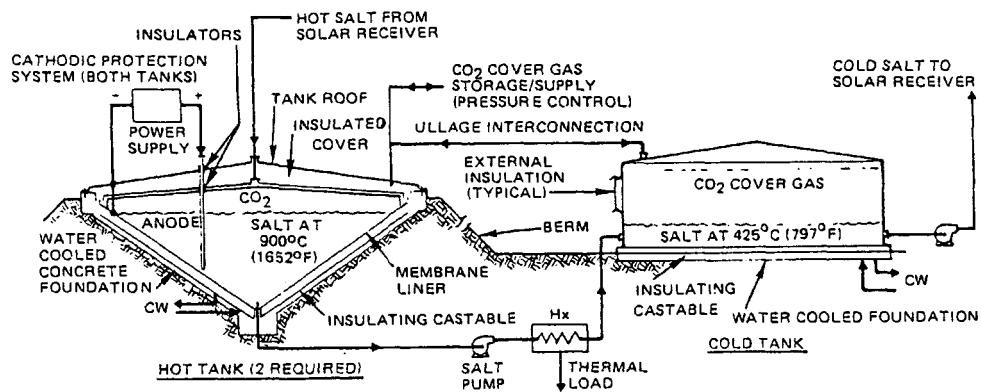


図 7. 5 - 1 4 炭酸塩による高温溶融塩熱蓄熱システム

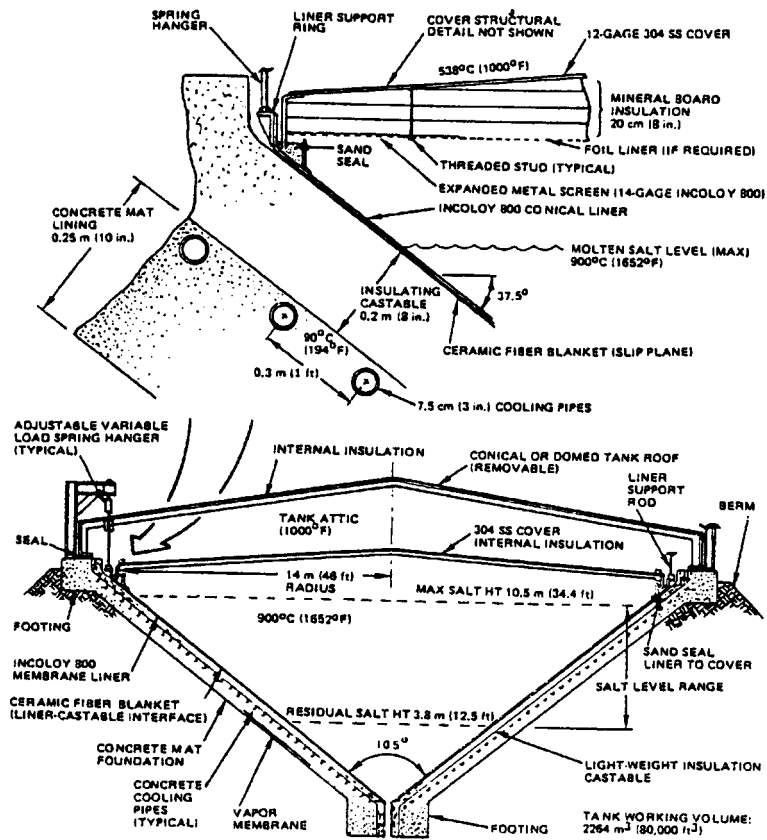


図 7. 5 - 1 5 炭酸塩高温タンクの概念設計

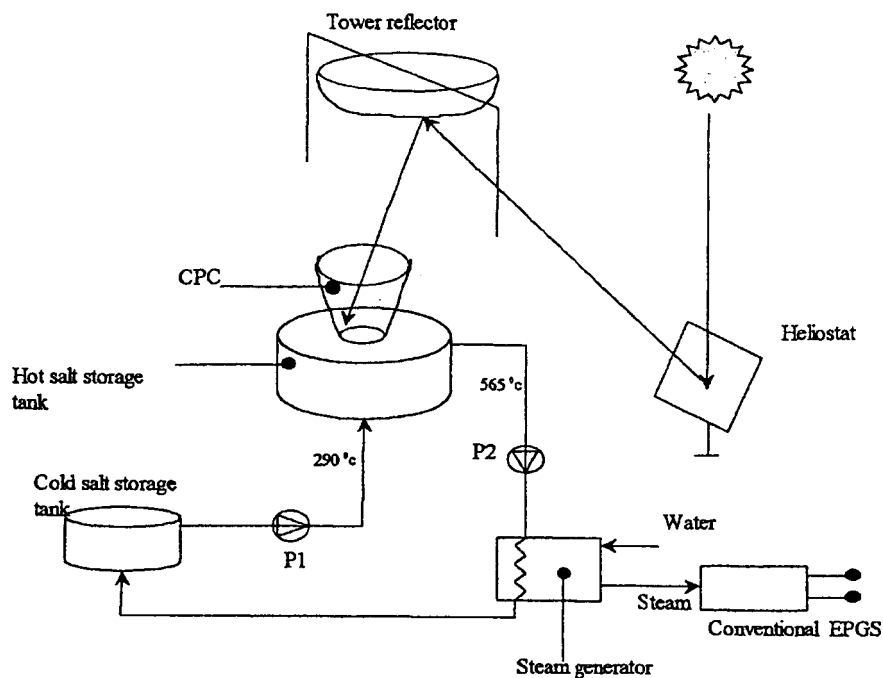


図 7. 5 - 1 6 ダウンビーム型集光システムによる溶融塩顕熱蓄熱発電の概略図

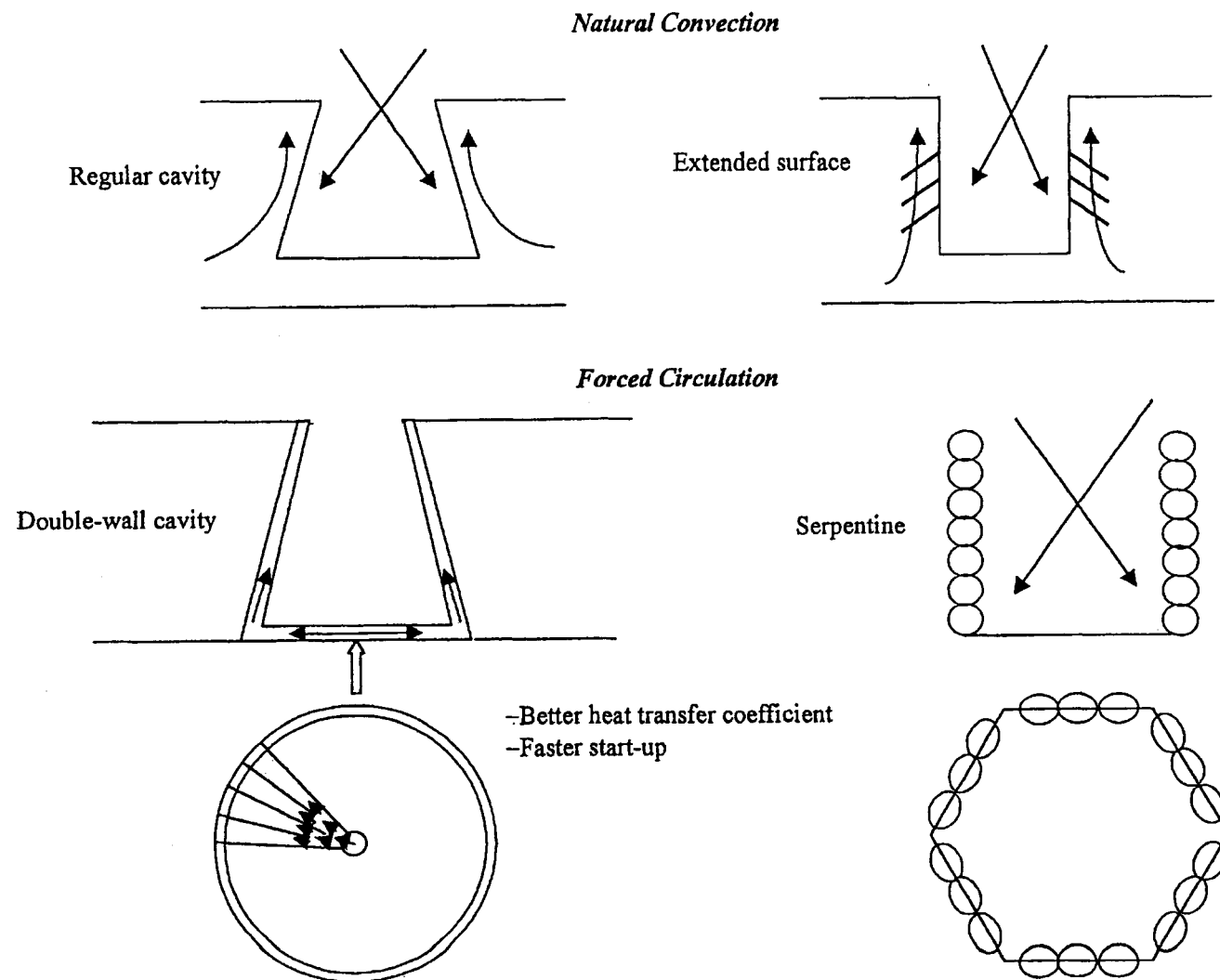


図 7. 5 - 1 7 間接加熱型熔融塩集熱器の概念図（ダウンビーム型集光システム用）

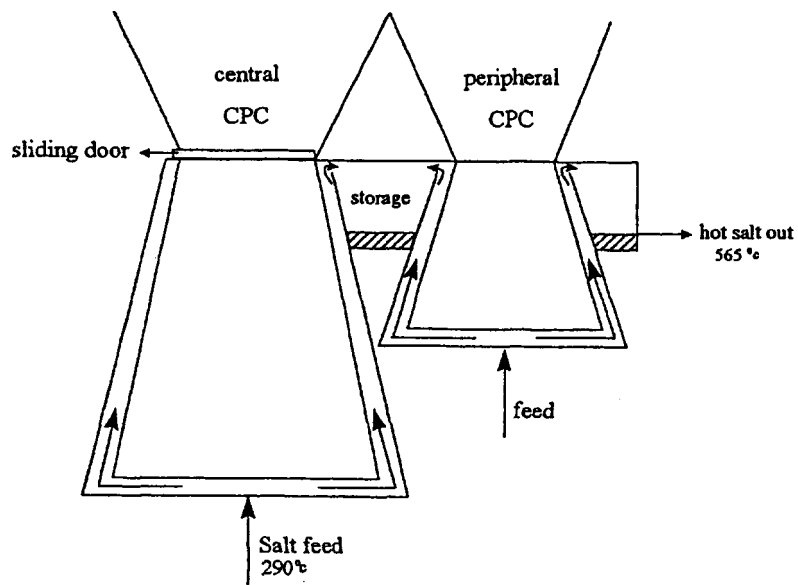


図7. 5-18 高温タンク一体型溶融塩集熱器（ダウンビーム型集光システム用）

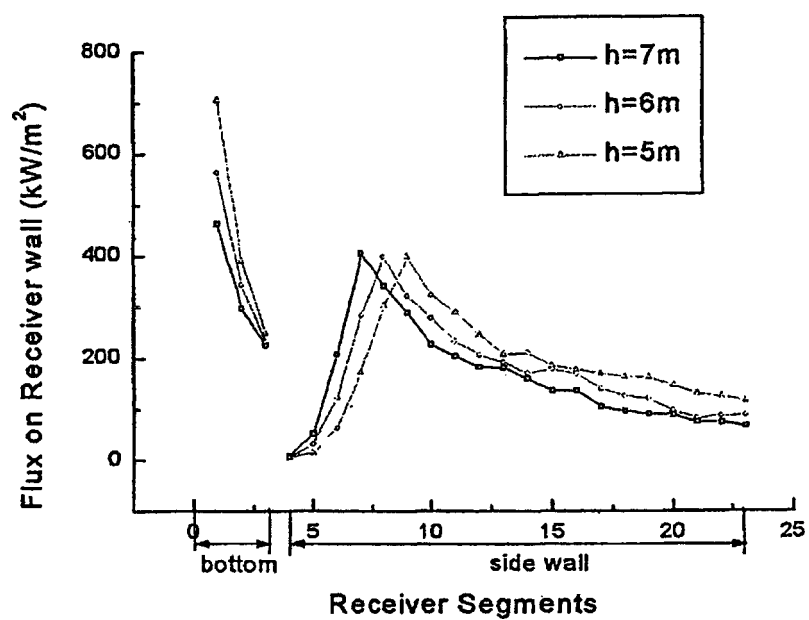


図7. 5-19 ダウンビーム型集光システムにおける中央キャビティの円錐角度による集光エネルギー分布の変化

表 7. 5 - 1 0 炭酸塩顕熱蓄熱用高温タンクの設計概要

Cover gas	CO ₂ at atmospheric pressure
Shell design temperature	915°C (1679°F)
Operating temperature	900°C (1652°F)
Storage medium (two tanks)	Ternary eutectic carbonate (Na-Li-K)
Total mass	7.77 x 10 ⁶ kg (17.1 x 10 ⁶ lb)
Working mass (transported)	7.41 x 10 ⁶ kg (16.3 x 10 ⁶ lb)
Working volume at 900°C	3942 m ³ (136,000 ft ³)
Maximum salt height	10.5 m (34.4 ft)
Maximum tank radius	14.0 m (46.0 ft)
Cone angle	105°
Tank volume (each)	2265 m ³ (80,000 ft ³)
Number of tanks	2
Material wall thicknesses	
Ceramic fiber blanket (nonloaded)	5.8 cm (2 in.)
Castable insulation	20.3 cm (8 in.)
Reinforced concrete	25.4 cm (10 in.)
Code guidelines	API 650 and ASME B&PV, Selection VIII

Tank Design without Cathodic Protection

Liner material	Inconel 600
Liner life	10 years
Liner thickness	1.59 cm (0.625 in.)
Corrosion allowance	1.2 cm (0.50 in.)

Tank Design with Cathodic Protection

Liner material	Incoloy 800
Liner life	10 years
Liner thickness	
Top	1.27 cm (0.5 in.)
Bottom	0.79 cm (0.31 in.)
Corrosion allowance	
Vapor	0.85 cm (0.34 in.)
Liquid	0.45 cm (0.18 in.)
Cathodic voltage	1.3 V
Current maximum / average	12,000 A / 6,000 A
Anode material	Copper core; Incoloy 800 casing, gold cladding
Number of anodes	4
Anode diameter	10 cm (4 in.)
Anode length	9.2 cm (30 ft)

表 7. 5 - 1 1 Incoloy 800、Nickel 201、Inconel 600 の三元系炭酸塩に対する腐食速度

Test Type	Alloy	Length of Test (h)	Linear Corrosion Rates (mm/year)		Non-linear Extrapolation Factor	Nonlinear Corrosion Rate (mm/year)	
			Liquid Phase	Vapor Phase		Liquid Phase	Vapor Phase
Without cathodic protection	Incoloy 800	500	2.10		1.00	2.10	
		100	3.67	8.32	0.25	2.20	0.83
	Nickel 201	500	6.66	6.31	1.00	6.66	6.31
	Inconel 600	100	5.26	4.38	0.25	1.32	1.10
With cathodic protection	Incoloy 800 (1.3 V)	100	1.84	3.50	0.25	0.46	0.88
	Nickel 201 (1.0 V)	400	0.044	5.48	1.00	0.044	5.48

表 7. 5 - 1 2 ダウンビーム型集光システムの光学系の設計概要

Height of upper focal point	94 m
Height of tower reflector	80 m
Inferior focus height	12 m
Number of ground CPCs:	
-Central CPC	1
-Peripheral CPCs	10
Central CPC:	
-Area	168 m ²
-Entrance diameter	8.48 m
-Exit diameter	4.00 m
-Acceptance angle	26°
Peripheral CPCs:	
-Area	116 m ²
-Entrance diameter	5.80 m
-Exit diameter	2.55 m
-Acceptance angle	26°
Reflectivity	95%

様を見積もっている。表 7.5-12¹⁶⁾ は光学系及び CPC の設計である。これらをカルフォルニア、Barstow に建設した場合の最高時（夏至の正午）のパフォーマンスを予測したものが表 7.5-13¹⁶⁾ である。

タワー上の反射鏡へは 60kWm^{-2} 以下の弱い集光が照射される。5%は吸収されるが、空冷で十分冷える程度である。残りは下方の CPC に向けて反射される。中央の CPC の入口面における集光エネルギー分布は、中心ピーク位置で 2200kWm^{-2} にも達する計算になる。オーバーヒートとなるので分布をより均一にするため、ヘリオスタット群をいくつかのグループに分けて、それぞれの焦点（タワー上の反射鏡双曲面の上側焦点）を少しずつ垂直方向にずらして（2.5m ずつ）、CPC に落ちる光の焦点（下側焦点）を少し広げる方法をとっている。周りに設置された小型 CPC の上面の場合は 460kWm^{-2} 程度であるので問題はない。CPC には水冷システムが必要である。

シュミレーションは全て、カルフォルニア、Barstow、6 月 21 日正午に対するものである。集熱器の設計及び計算された集熱量が表 7.5-14¹⁶⁾ に示されている。中央キャビティで 26.5MW_t 、周囲のキャビティで一基あたり 2.12MW_t 、合計で 47.7MW_t の集熱ができている。図 7.5-19¹⁶⁾ は中央キャビティの円錐の角度によってキャビティ内の集光エネルギーの分布がどのように変化するかを示している。円錐の高さを 5m から 7m にしていくと、底部中央の最大エネルギー密度は 750kWm^{-2} から 480kWm^{-2} に減少する。前述したように焦点を広げて集光している場合なので、焦点を狭めれば底部中央の最大エネルギー密度はさらに上げることができるであろう。これ以降のシュミレーションは、中央キャビティの高さ 7m で計算している。すなわちキャビティ底部の中央ピークのエネルギー密度が 480kWm^{-2} のときである。図 7.5-20¹⁶⁾、図 7.5-21¹⁶⁾ は、このときの中央と周囲のキャビティ内における光のエネルギー分布と、流れる熔融塩の温度である（横軸では底面の中央入口を 0、壁上部の出口を 24 としている）。伝熱速度はやはり底部が大きい、伝熱量で見ると中央キャビティの場合は壁面のルートが長いのでこの部分の伝熱も大きい。図 7.5-22¹⁶⁾ は予測される蓄熱サブシステムのパフォーマンスである。この日の高温タンクにおける最大の蓄熱速度（ $47.7\text{MW}_t \times$ 蓄熱サブシステムの熱効率）の 60% をスチームゼネレーターに送りながら 16 時間の運転を行うことが可能である。

熔融塩を直接的に加熱する集熱器として図 7.5-23¹⁶⁾ の集熱器が提案されている。石英窓が CPC の下部にあり、熔融塩はほとんど透明なので、入射した光は高温タンクの底部に照射される。底部は黒化され、多数のファンが付けられて熔融塩への伝熱を高める。集熱器の構造が単純であり、配管、バルブが間接法よりもかなり削減できる。また、集熱器内で熔融塩が凍結して詰りを起こす恐れもなく、運転開始が速やかに行える。しかし、石英窓の内側、外側をクリーンに保つメンテナンスコスト、石英窓の反射によるエネルギー損失が加わるのが欠点である。さらに石英窓の部分は断熱に乏しく、高温タンクの熱損失が大きくなると考えられる。図 7.5-24¹⁶⁾ は 24 時間運転のときの集熱量と高温タンクの熔融塩レベルの変化をシュミレーションしたものである。

表 7. 5 - 1 3 ダウンビーム型集光システムのエネルギーパフォーマンス

Gross radiation reflected from the heliostats (90% reflectivity)	59.6 MW
Gross radiation striking the tower reflector	57.7 MW
Power absorbed in the tower reflector (95% reflectivity)	2.9 MW
Power entering the CPC cluster	53.4 MW
Power exiting the CPC and entering the receiver	50.9 MW
From this:	
-into central receiver	27.2 MW
-into peripheral receiver (average)	2.37 MW*10

表 7. 5 - 1 4 ダウンビーム集光システムの集熱器の設計概要、及び集熱量の予測値

	Central receiver	Peripheral receiver
Top radius	2.00 m	1.28 m
Bottom radius	3.00 m	1.80 m
Height of cavity	7.00 m	2.50 m
Power entering the receiver	27.19 MW	2.37 MW
Net absorbed power	26.49 MW	2.12 MW
Total lost power	0.70 MW	0.25 MW

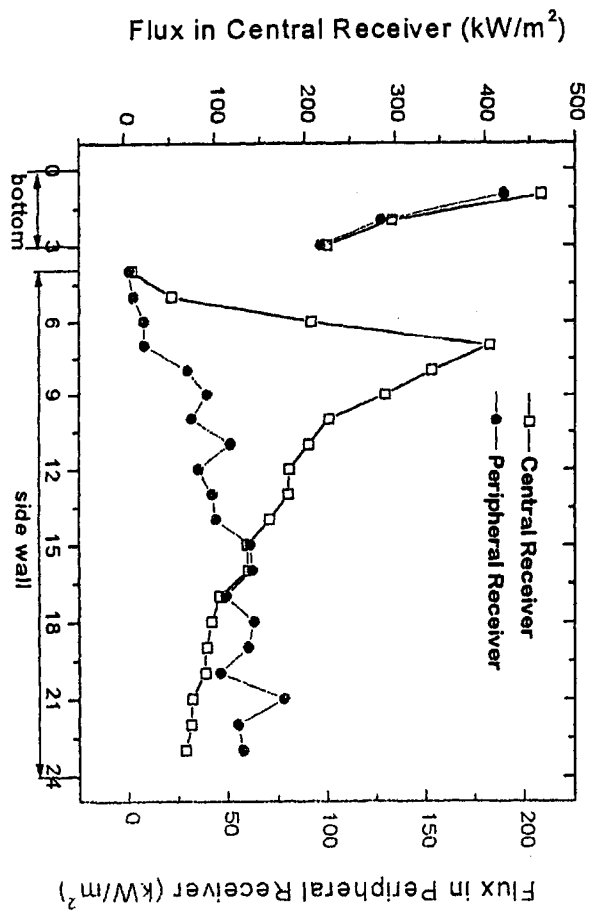


図 7. 5-20 ダウンビーム型集光システムにおけるキャビタイ内の集光エネルギー分布

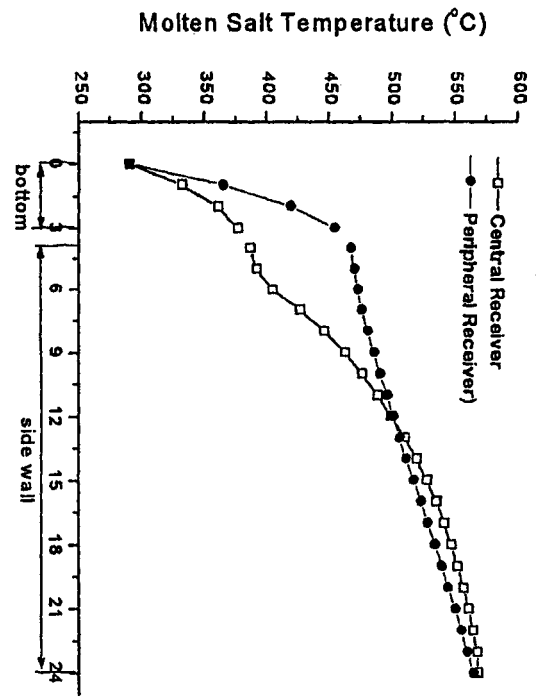


図 7. 5-21 ダウンビーム型集光システムにおけるキャビタイ内の溶融塩の温度分布

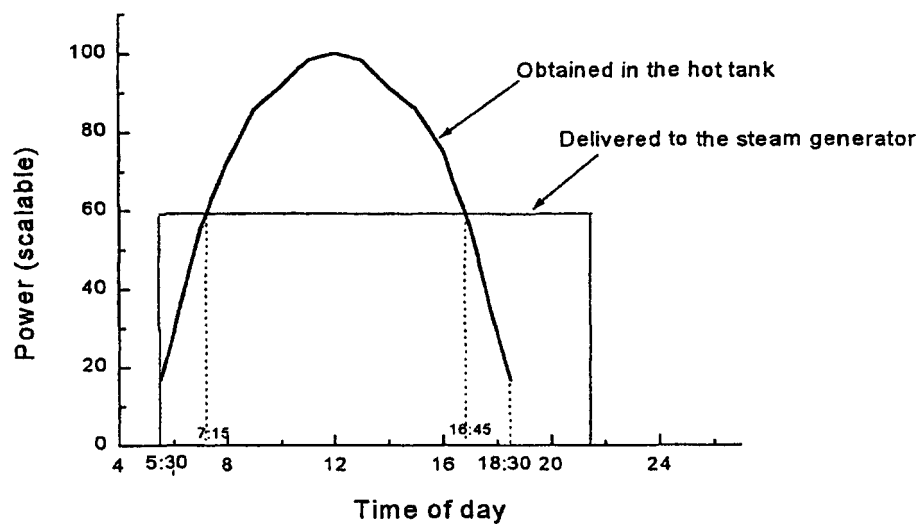


図7. 5-2.2 高温タンク一体型集熱器を用いたときの一日のパフォーマンス

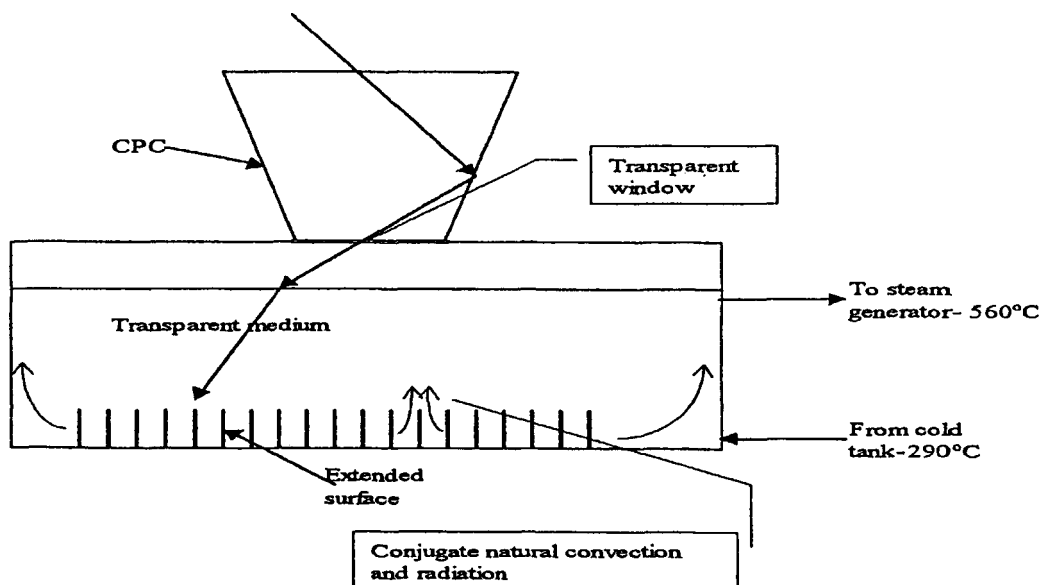


図7. 5-2.3 直接加熱型溶融塩集熱器（ダウンビーム型集光システム用）

本プロジェクトではダウンビーム型集光システムの採用が前提であり、ここで行われている集熱器の設計、及び集熱のシュミレーションは重要なデータとなる。現在、イスラエルのワイツマン研究所では大型のダウンビーム型集光システム(500kW)を建設し、フィールドテストを行っている。7×8mの追尾型ヘリオスタット 64 基をコンピューターコントロールし、タワー上部のセグメント型反射鏡で集光させた後、開口部の直径が 2.2m、長さ 5m の円錐状の CPC に導き、底部（直径 460 mm）の高温レシーバーで 1200～1300℃の高温をえて、500kWの空冷ボトムリングサイクルエンジンを駆動して発電機を運転している。溶融塩蓄熱とは関係ないが集光系のデータは本プロジェクトにとって重要であり、詳細な研究成果の報告が待たれる。

(3) 宇宙太陽熱発電用の溶融塩潜熱システム¹⁷⁾

宇宙ステーション等低軌道では、太陽光による発電技術として熱発電が注目されている。高度、傾斜角にもよるが、ほぼ 1 時間半で地球を周回するうち、約 30 分は地球の陰となり太陽熱が得られない。迅速な蓄・放熱に対応できるよう、集熱部に蓄熱機能をもたせた集熱器の研究開発が行われた。

Sundstrand 社はランキンサイクルによる発電システムをいくつか試作している。最初のもは ASTEC (Advanced Solar Thermal Electric Concept) と呼ばれるもので、パラボディッシュ型の集光部と集熱部（図 7.5-25¹⁸⁾）からなるシステムである。集熱部は、蒸発部と過熱部からなり、液体ルビジウムを作業流体に用いるという野心的な試みであった。15kW_eの概念設計では、集熱部の蒸発部に LiH（融点 689℃）の潜熱蓄熱部を設け、さらに過熱部には NaF（融点 996℃）の潜熱蓄熱部を設けている。概念設計に続いて LiH と NaF についての腐食テスト、1/20 スケールの試験装置によるテストが行われたが、結局、ルビジウムを用いた高温での問題点を回避するために有機作動媒体を用いることとなった。Biphenyl を作動媒体に LiF を潜熱蓄熱材料とするものとなったが、これも 30%に及ぶ固・液相変化時の体積変化による LiF 収容容器の問題が生じた。さらにトルエンを用いたシステムが検討されたが、サイクルのピーク温度は 400℃とかなり低く抑えられることになった。

1970 年代初めに NASA の Lewis Research Center では、11kW_eのクロースドブレイトンサイクルを用いた発電システムが開発された。He-Xe を作動流体とし、LiF を蓄熱材料とする集熱器（図 7.5-26¹⁹⁾）を試作し、2002 時間、1251 回の蓄・放熱サイクルを繰り返した。He-Xe は、その熱力学的なサイクル特性の良さと熱伝導率の高さから選択された。図 7.5-26 に示すように、集熱器内部は作動流体の流れる 48 本の伝熱管が円錐状に配列されており、各伝熱管は図 7.5-27²⁰⁾ から分かるように、伝熱管の外側にペローズの形状をした蓄熱部が設けられている。しかも、蓄熱部のペローズの各突起（コンボルーション）の体積は上部ほど小さくなっているが、これは集熱した時の日射強度に応じて寸法が決められ、上部ほど強度が弱いためである。蓄熱材料に接する部分を含め、集熱器は Zr を 1%含んだ Nb を

用いたが、これは LiF との共存性という点と、高い熱伝導率、小さい熱膨張率という性質で選択されている。地上での実験の結果、ベローズ中で LiF が下部にたまり、LiF の体積変化による応力で下部のコンボリューションが変形することが分かった。性能試験は、集熱器出口におけるガス温度が 817℃の設計に対して -16℃から +28 度と、ほぼ所期の性能を満足するものであった。

Lewis Research Center 以外に Garrett 社でもクロースドブレイトンサイクルを用いた発電システム (40kW_e) の概念設計を行っている。図 7.5-28²¹⁾ はヒートバランスである。蓄熱材としてはやはり LiF を考えている。集熱器は図 7.5-29²¹⁾ に示すような直径 1.2m、長さ 1.4m 程度の円筒型をしており、二重円筒型伝熱管の円管部に LiF が充填され、内管を作動ガスが通り、円管部には伝熱促進のためのファンが設けられている (図 7.5-30²¹⁾)。体積変化の影響を少なくし、空隙部を局在化するため、蓄熱材料を小さく区切って収容してある。この伝熱管の地上における試験では LiF の溶融・凝固に伴う問題は全く無かったという。集熱器出口のガス温度も図 7.5-31²¹⁾ のように 800℃程度で一定である。

最終的に最も有望な集熱器と考えられたのは図 7.5-32²²⁾ に示したものである。作動媒体は He-Xe 混合ガスで、ブレイトンサイクルまたはフリーピストンのスターリングサイクルを使用する。蓄熱材料としては、LiF は結局体積変化が大きすぎる点から LiF-CaF₂ (80.5-19.5mol% : 融点 765℃) が最も有力視されている。高温化をねらって MgF₂ (融点 1,263℃) も考えられている。

潜熱蓄熱では一定温度での熱の出し入れが可能で、化学反応を扱う本プロジェクトにおいては大変魅力的な方法である。集熱器内の潜熱蓄熱材に蓄熱して、この蓄熱材に流体を通して一定温度で加熱する方式は、本プロジェクトの水蒸気・二酸化炭素過熱器の設計に役立つかもしれない。しかしながら、潜熱蓄熱は容積の限られた集熱器の受光部で行われるのみであるので、発電出力 40kW_e 以下で運転時間 30 分に対応する程度の蓄熱容量を満たすに過ぎない。潜熱蓄熱は顕熱蓄熱より蓄熱密度が高いことが特徴であるが、それでも顕熱蓄熱材のように流体として輸送してタンクに大量に貯蔵することができない。この構造では Solar Two で目指されているようなスケールの蓄熱量の大容量化は困難であろう。夜間運転まで含めた蓄熱をこの蓄熱方式だけで行うのは難しいが、雲通過時等の極めて短い時間を運転する程度の蓄熱で良いならば、顕熱蓄熱を用いるよりも一定温度に制御できるという点で本方式はむしろ適している。

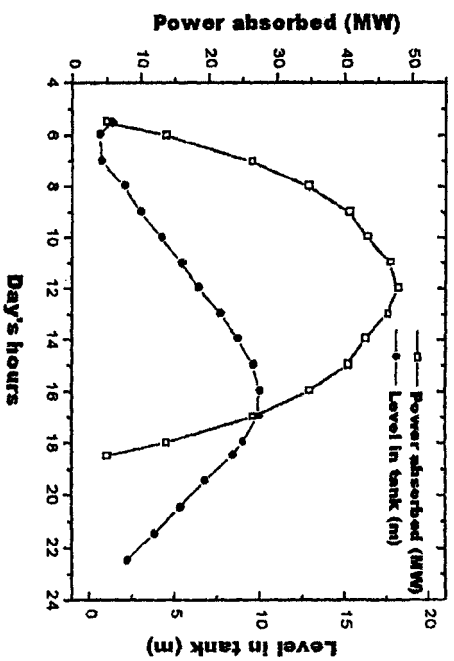


図 7. 5-24 直接加熱型溶融塩集熱器を用いたときの 24 時間運転における集熱量と高温タンク内の溶融塩レベルの変化

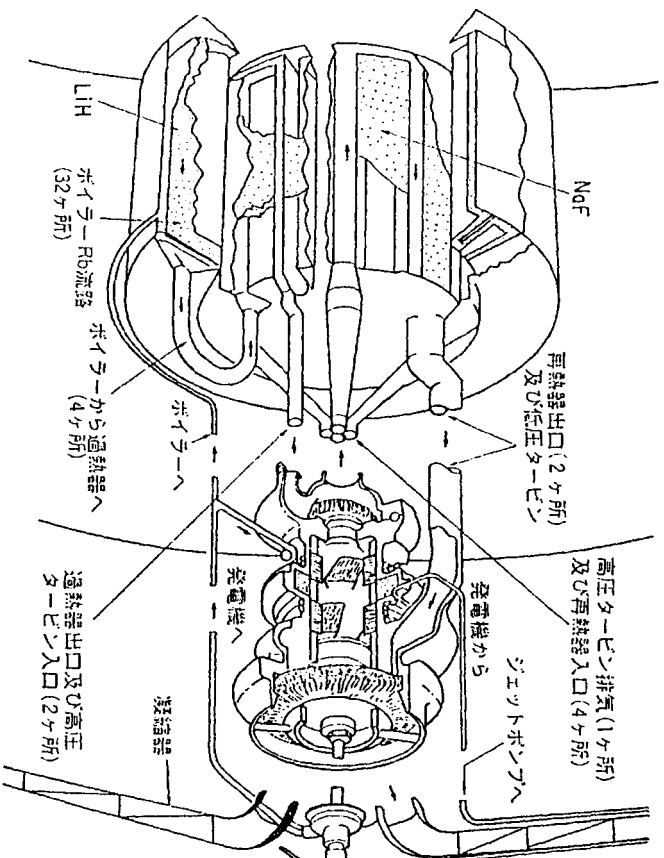


図 7. 5-25 ASTEC の NaF、LiH を用いた集熱器

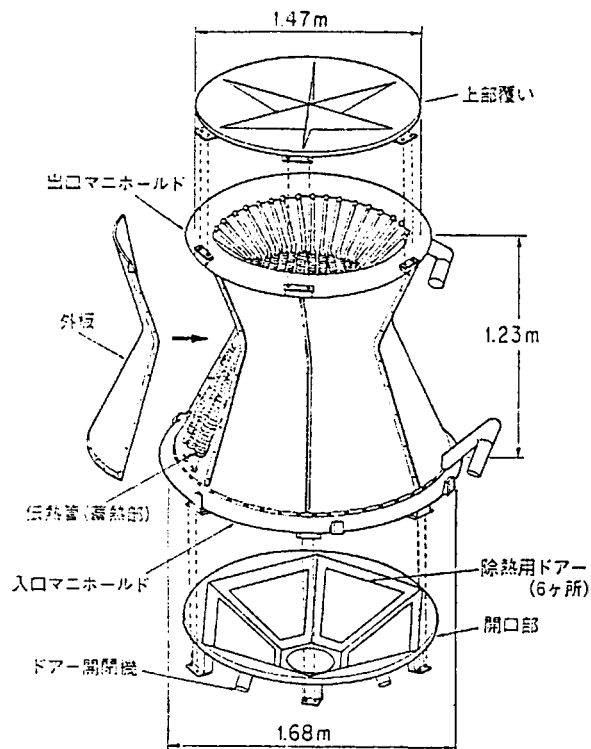


図 7. 5-26 11 kW クローズドブレイトンサイクル用集熱器
(NASA Lewis Research Center)

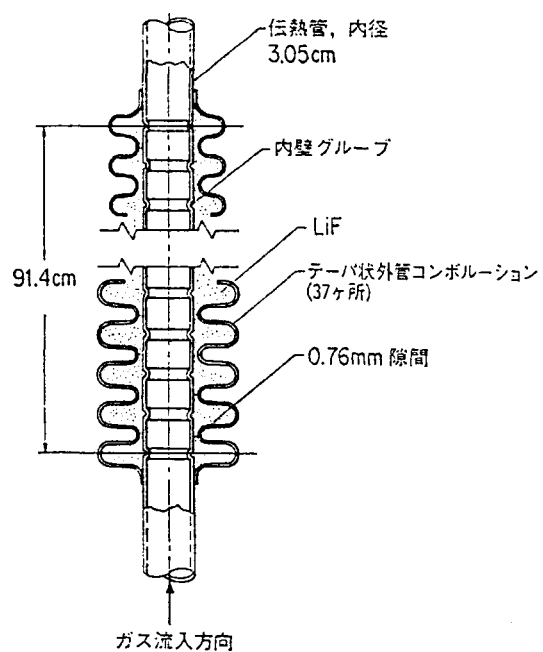


図 7. 5-27 LiF を用いた蓄熱部 (NASA Lewis Research Center)

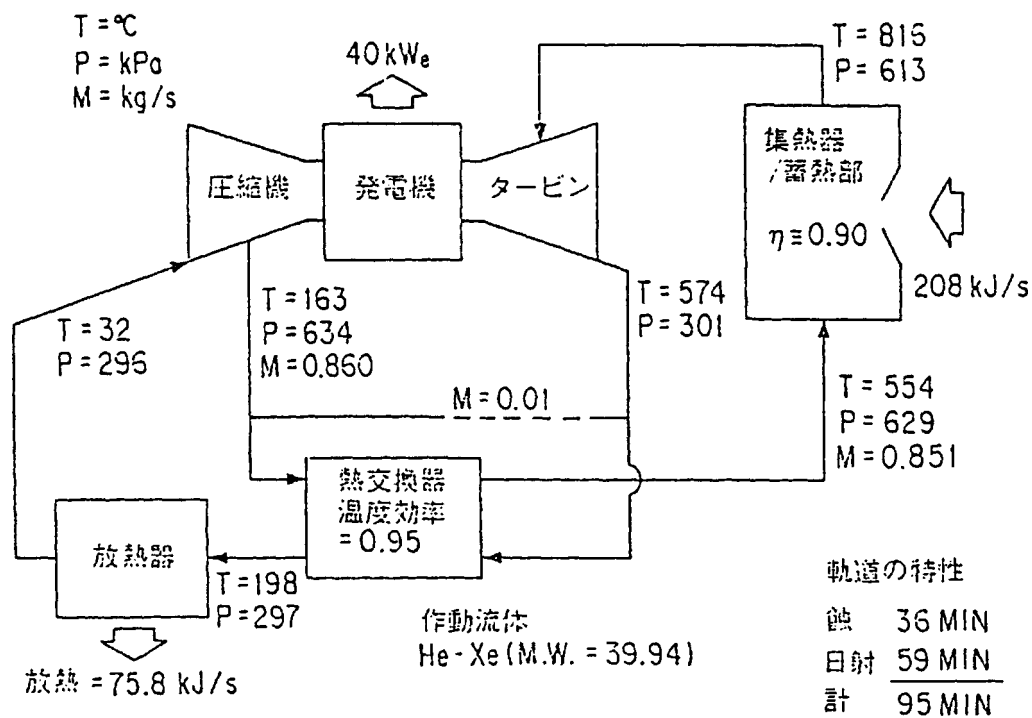


図 7. 5-28 40 kW_e クローズドブレイトンサイクルシステムのヒートバランス (NASA Lewis Research Center)

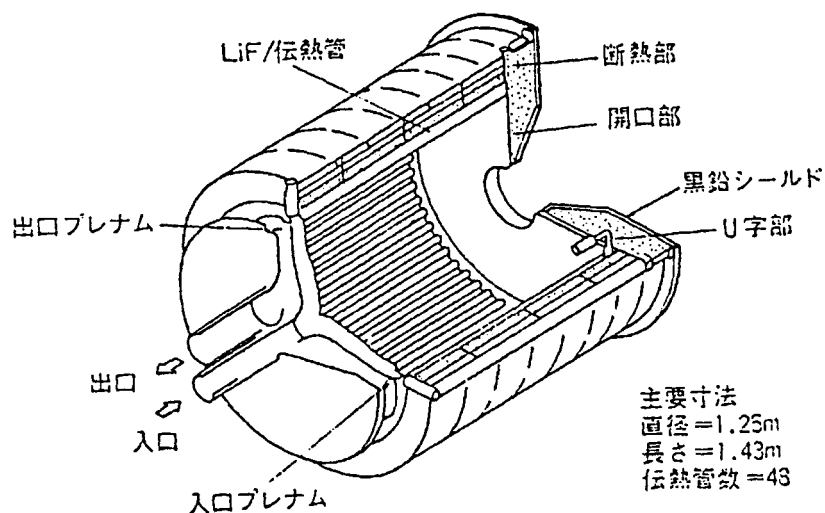


図 7. 5-29 クローズドブレイトンサイクル用集熱器の概念設計 (Garrett 社)

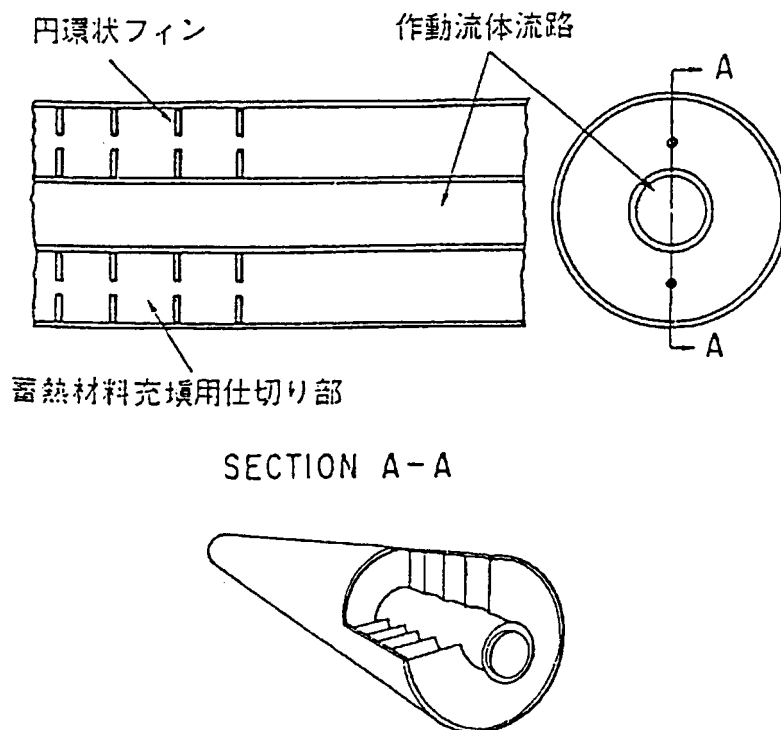


図7. 5-30 クローズドブレイトンサイクル用蓄熱部カプセル (Garrett 社)

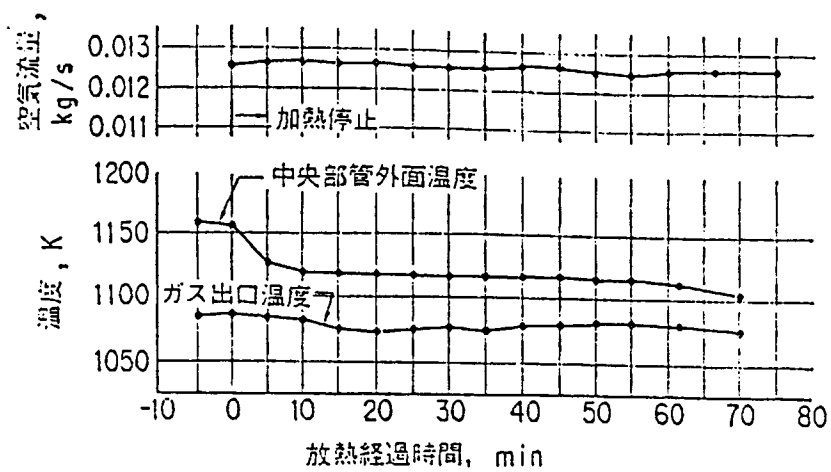


図7. 5-31 クローズドブレイトンサイクル用集熱器の性能試験結果 (Garrett 社)

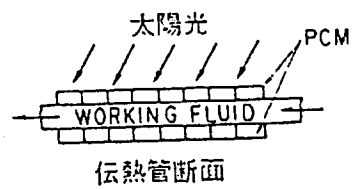
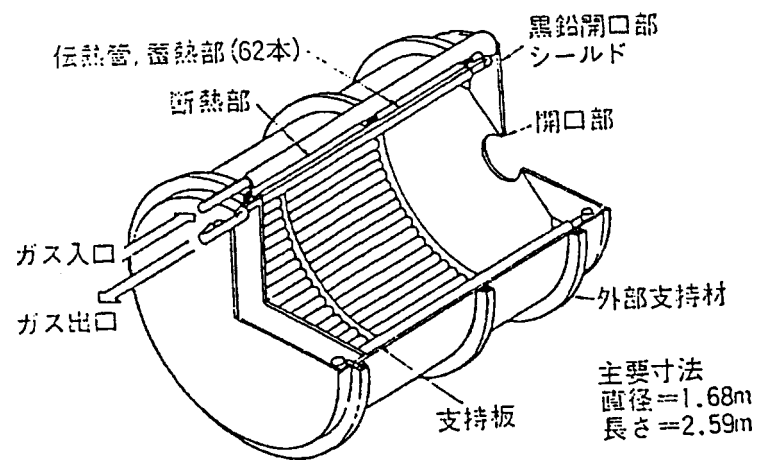


図 7. 5 - 3 2 クローズドブレイトンサイクル用集熱器 (NASA)

7. 5. 2 蓄熱システムに使用可能な熔融塩と容器材料の検討

(1) はじめに²³⁾

蓄熱材としては、高温の熱をコンパクトかつ安全に貯蔵、輸送できることが必要である。
液体の蓄熱材としては

- ① 1000℃程度まで低蒸気圧であること
- ② 実用的容器材料を持つこと
- ③ 大きな融解熱、あるいは熱容量を持つこと
- ④ 化学的に安定であること
- ⑤ 低価格であること

が望ましい条件である。有機液体は①、③、④に制約がある。液体金属は②、④、⑤などに限界を持つ。その点、熔融塩は全般的に均衡のとれた物質である。表 7.5-15²⁴⁾ に代表的な融体での比較を示した。HTS は中高温における熱媒体として工業的に広く利用され、 $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 共融混合塩は、熔融炭酸塩型燃料電池の電解質として利用される。Flibe 熔融塩は、その優れた核工学的性質を利用し、熔融塩原子炉の媒体、核融合ブランケット材料等として利用が検討された。

安全かつ材料共存性のよい熔融塩を選択するには、熱力学的には生成自由エネルギーが大きい負の値を示す安定化合物を採るのがよい。Fe, Ni, Cr, Mn, Cu などの実用容器材用金属と反応しにくいからである。このような塩は一般にイオン性の強い化合物であり、よく独立したイオンから構成されている。それらを特長づけているのは、荷電数とイオン寸法およびイオンの形状（電子分極等）であって、特異な化学的相互作用はほとんど表にでてこない。その結果、種々のイオンが、全体として電気的中性を保ちつつ一溶液となることができる。すなわち、極めて多種類の多元系混合熔融塩が形成でき、しかもこれらは混合エントロピーによって融点が低下し、単塩が持っている高融点・高蒸気圧を緩和できる。構成イオンとなるイオンとして

- ① 陽イオンとしてはアルカリ、アルカリ土類金属の Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}
- ② 陰イオンとしては、 F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-}

などがある。これらの単塩の融点は 250～1400℃の範囲であるが、それらを混合熔融塩にすると 150～600℃となる。沸点は通常 1200℃以上であって、混合しあつたために沸点が低くなるようなことは余りない。

イオン性液体であるので物性予測は比較的単純であって²⁴⁾、例えば、一般に融点近くの熔融塩の定圧比熱は

$$C_p \doteq 34.8 \pm 3.2 \text{ J K}^{-1} \text{ atom}$$

であり²⁵⁾、原子数のみを考えればよい。融点近くの熱伝導度は

$$K_m \doteq 11.9 \times 10^{-3} T_m^{1/2} \cdot \rho^{2/3} \cdot (M/n)^{-7/6} \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(T_m : 融点(K), ρ : 密度, M : 平均分子量, n : 平均の独立イオン数)

で近似できる²⁶⁾。これらから構成イオンは小半径かつ軽量のものが好ましいといえる。

中高温で熔融塩を利用する場合は、腐食に耐える容器材料が存在するかどうか大きな問題である。熔融塩と容器金属材料との共存性については、定性的には熱力学および電気化学的原理に基づいて予測することが比較的容易にできる。しかし、腐食速度は予測できない。しかも以下の理由で研究は極めて不十分である。

- ① 塩中の不純物量の影響が大きく、その測定が困難である。
- ② 濃度と腐食速度の関係が知られていない。
- ③ 熔融塩組成の種類は無数にあるので、系統的研究はほとんど行われていない。

また、温度差を持っている熱輸送のループ系においては、質量移行減少によって腐食が進行する。すなわち、高温部において一部の元素が選択溶出され、それが低温部に運ばれて過飽和になり析出する。

- ④ ループにおける質量移行を支配する因子は下記のように多く、解明は容易ではない。
 - 1. 温度、2. 温度差、3. 温度ゆらぎ、4. 比表面積/体積（塩）比、5. 塩中不純物濃度、6. 共存金属分布状態、7. 流速、8. Reynolds 数、9. 機械応力、10. 表面状態、11. 塩循環時間、12. 運転履歴など。

また、個々の金属単体の腐食挙動が明らかになっても、それらからなる合金の腐食速度の予測は単純ではない。よってこれまでの腐食データは見当をつけるための資料にはなるとしても、最終的には実用条件に近い形で腐食試験を行うことが必要である。

（２）中高温顕熱蓄熱用熔融塩と容器材料

顕熱蓄熱の場合は温度上昇・下降と熱容量の積を利用するので、蓄熱材の条件としては比熱が大きいことと、広い温度範囲で安定であることがあげられる。太陽熱発電プラントに見られたような低温・高温タンク間で熔融塩を循環させる顕熱蓄熱システムでは、その蓄熱量にもよるが、熔融塩の低温タンクの温度として 500℃以上を要求するのは現実的ではないと思われる。低温タンクでは熔融塩の凍結を防ぐために、24 時間常に融点以上の温度を保たなければならないからである。表 7.5-16 は融点が 500℃以下で、蒸気圧が 1000℃位まで無視できる混合熔融塩の主要なものである（NaF-NaBF₄ は BF₃ の分圧が高いが密閉すれば問題なく、安価で有用な熱媒体である）。

① 硝酸塩・亜硝酸塩

熔融塩顕熱蓄熱材料として実際に使用されているもののほとんどは硝酸塩系の混合物であり、3 成分系の KNO₃-NaNO₂-NaNO₃ と 2 成分系の KNO₃-NaNO₃ 系が代表的である。図 7.5-33²⁾ に状態図を示す。3 成分系の共融塩（44-49-7mol%）は HTS（Heat Transfer Salt）あるいは HTS₁ と呼ばれ、2 成分系の等モル組成の混合塩は draw salt または HTS₂ と呼ばれる。

HTS は融点 142℃と低く、熱媒体として広く用いられている。太陽熱プラントでも EURELIOS、CESA-1、THEMIS プラントで用いられている。物性値は良く調べられており、文献 25 によくまとめられている。表 7.5-15 に融点における物性値が見られる。熱

伝導率を表 7.5-17²⁸⁾、密度及び粘性を図 7.5-34²⁹⁾ と図 7.5-35³⁰⁾ に示した。約 450℃では長年使用できるが、450～540℃ではゆっくり熱分解が起こる。亜硝酸塩が硝酸塩とアルカリ酸化物、および窒素となる反応が主である。



また、亜硝酸は大気中の酸素とゆっくり反応して硝酸塩となるが、窒素をカバーガスとして用いれば、この反応を抑えることができる。450℃以下での顕熱蓄熱システムを考える場合、最良のものであろう。

450～600℃の顕熱蓄熱では、より安価で熱安定性が高い 2 成分系が適している。draw salt は融点が 220℃で、600℃までは化学的に安定であるが、それ以上の温度では分解する。現段階での最大の溶融塩太陽熱プラントである Solar Two で使われた実績がある。

アルカリ硝酸塩に対して金属材料は良好な耐食性を示すといわれるが、これは不働態皮膜によって表面が保護されることによる。図 7.5-36³¹⁾には NaNO_3 中の Fe の電位— pO^{2-} 平衡図を示した。縦軸は金属の電位を示し、貴な電位では金属は酸化されやすく、卑な電位では熱力学的に安定な不感体となる。一方、横軸は溶融塩中の塩基度 pO^{2-} ($= -\log a_{\text{O}_2}$) を示す。酸性では塩の a_{O_2} は小さく酸化物は不安定になり、塩基性では安定となる。Fe は、この図から、浸食後には Fe^{2+} イオンとして溶解するが、すみやかに Fe_3O_4 を主体とした Fe 酸化物被膜に表面を覆われ、電位は貴な方向に移行し、不働態域に安定する。

HTS は 454℃までの使用ならば炭素鋼（軟鋼）が十分使え、これ以上の温度ではステンレス鋼が使えるというのが一般的な見解である。表 7.5-18³²⁾ はデュポン社による HTS 中における各種材料の腐食速度である。Lloyd らは³³⁾、硝酸塩中におけるアームコ鉄および軟鋼の腐食速度を 500～600℃で $0.064\text{--}0.053\text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と報告している。耐食性は充分であるが、Solar Two に見られたように、局所的な過熱による腐食の恐れがあることも考慮しなければならない。draw salt については前述の Solar Two の報告が最も参考になる（特にステンレスに関しては 1994 年の Sandia 国立研究所報告書「ステンレス鋼と炭素鋼の工業用混合硝酸塩中における腐食」³⁴⁾ が詳しいであろう）。最終的には、低温 (260℃) の溶融塩用であっても配管・バルブの電熱ケーブルトレースに不具合があると過熱が起こるので、炭素鋼を止め、全てステンレス鋼を使用すること、高温の溶融塩用には 304L、347、321 のように粒界腐食に感受性の低いステンレス鋼を使用することが提案されており、これらの材料を試すことが最善であろう。

② 炭酸塩

600～900℃での顕熱蓄熱材としては $\text{LiCO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ の 3 成分系炭酸塩（例えば 43.5-31.5-25.0 mol%）が、融点、化学的安定性、比熱等の諸物性（表 7.5-15、表 7.5-16）から見て最も有力な候補である。Li の添加で融点は 397℃程度に低下し、1000℃付近まで化学的に安定である。化学的に特異な元素を含まず、比熱はフッ化物に次いで高く、鉄鋼との共存性が比較的優れている。前述したように 1986 年に Rockwell International 社 (Rockedyne) が、900℃での高温溶融塩蓄熱システムの概念設計を行ったときにも、こ

表 7. 5 - 1 5 蓄熱材として有用な液体の主要物性値の比較

	溶融塩 (500°C)					金属 (500°C)				
	NaNO ₃ -KNO ₃ -NaNO ₂ (HTS)	NaBF ₄ -NaF	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ 3 -K ₂ CO ₃	LiF-NaF -KF (Flinak)	LiF-BeF ₂ (Flibe)	Na	Li	Hg [300°C]	Dowtherm A [339°C]	H ₂ O [300°C]
化 学 組 成 mol%	7-44-49	92-8	41-36-2 3	46.5-11. 5-42	66.34	-	-	-	75wt% C ₁₂ H ₁₀ O + C ₁₂ H ₁₀	-
融 点 °C	142	384	399	454	459	98	179	- 38.9	12	0
蒸気圧 Pa	-	270 (627°C)	-	-	3.8 × 10 ⁻³	-	-	400 (323°C)	6.19 × 10 ⁵	8.59 × 10 ⁶
定 圧 比 熱 kJ/kg·K	1.56	1.51	1.73	1.85	2.39	1.30	4.23	0.135	2.83	5.762
密 度 kg/m ³	1,787	1,870	2,017	2,165	2,004	833	482	12,880	750	712
表 面 張 力 mN/m	-	-	234	-	200	157	346	-	-	14.37
熱伝導 率 W/m·K	0.59	0.35	0.55	4.51	1.00	66	53	13.8	0.17 (300°C)	0.545
動粘性 係 数 m ² /s	2.26 × 10 ⁻⁶	0.8 × 10 ⁻⁶	11.8 × 10 ⁻⁶	4.2 × 10 ⁻⁶	7.44 × 10 ⁻⁶	0.29 × 10 ⁻⁶	0.74 × 10 ⁻⁶	0.074 × 10 ⁻⁶	0.44 × 10 ⁻⁶	0.1205 × 10 ⁻⁶
プラン トル数	11	6.5	75	3.7	36	0.0047	0.028	0.0093	5.49	0.907

表 7. 5 - 1 6 融点 500℃以下の混合溶融塩蓄熱材の候補

	組成 (mol%)	融点 (°C)
NaNO ₃ -NaNO ₂ -KNO ₃	6.9-48.9-44.2	142
NaOH-KOH	56-44	187
NaNO ₃ -KNO ₃	50-50	220
KNO ₃ -Ba(NO ₃) ₂	47.6-12.4	287
NaOH-NaNO ₃	92-8	290(?)
NaNO ₃ -NaCl	93.5-6.5	297
NaF-BeF ₂	58-42	345
LiCl-KCl	57.5-42.5	354
LiF-BeF ₂	47-53	364
NaF-NaBF ₄	8-92	384
NaCl-KCl-MgCl ₂	20-20-60	396
LiCO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	43.5-31.5-25.0	397
NaCl-MgCl ₂ -BaCl ₂	24-40-36	418
KCl-MgCl ₂ -CaCl ₂	25.5-55-19.5	420
KCl-MgCl ₂	67-33	435
KF-BeF ₂	48-52	445
NaCl-MgCl ₂	52-48	450
LiF-NaF-KF	46.5-42.0-11.5	454
LiF-BeF ₂	66-34	459
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	35-65	482
LiF-KF	49.5-50.5	492
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	52-48	497
NaCl-CaCl ₂	48-52	500

表 7. 5 - 1 7 HTS の熱伝導率

温度 T (K)	熱伝導率 λ (W/(m·K))
426.7	0.479
427.4	0.491
469.4	0.504
509.0	0.502
552.8	0.494
583.8	0.492

表 7. 5 - 1 8 $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-KNO}_3$ 共融塩による金属材料の腐食速度[mil/month, 1 mil = 10^{-3} inch = 25.4 μm]

	325°C	420°C	456°C	538°C	570°C		600°C
					初期	第二期	
軟鋼			0.3	1~2			10~50
15Cr 鋼				0.0			
Alcrosil #5			0.2	0.5			1~2
ステンレス鋼							
{ 304				0.7			
{ 309 (焼鈍)	0.02	0.01	0.0		1.1	0.6	
{ 316			0.0				
{ 347				0.4	1.1	0.7	
Inconel				0.0	1.5	1.5	
真鍮	0.06	0.08	0.1				
銅				30.			
ニッケル						0.25	

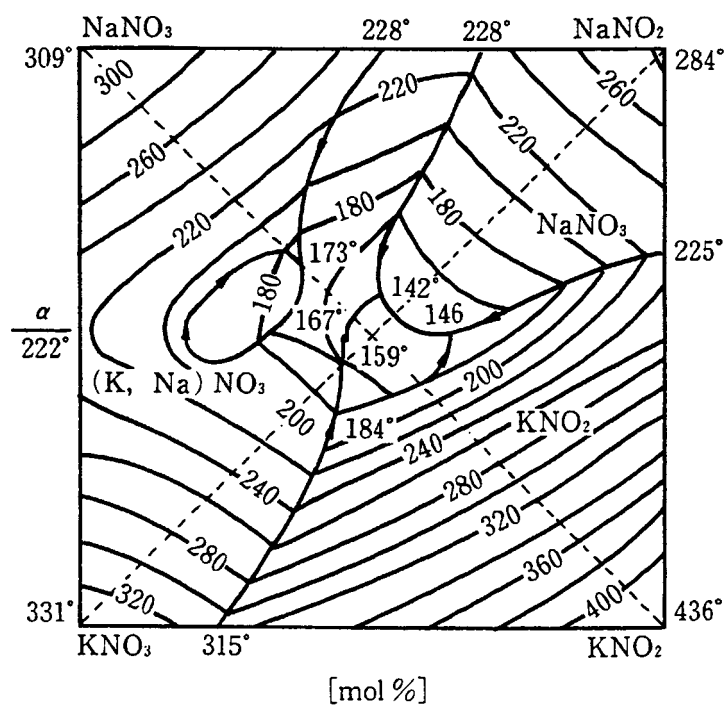


図 7. 5 - 3 3 $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ 系状態図

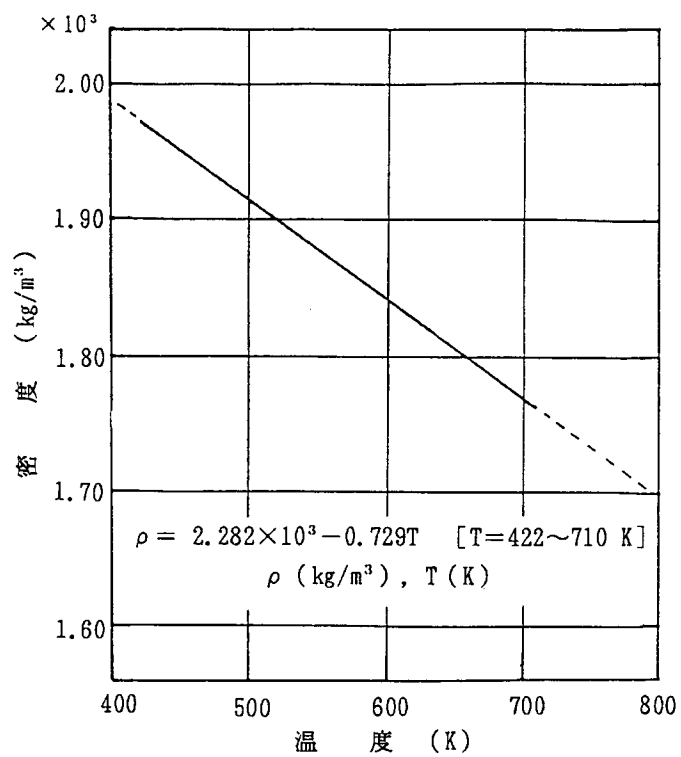
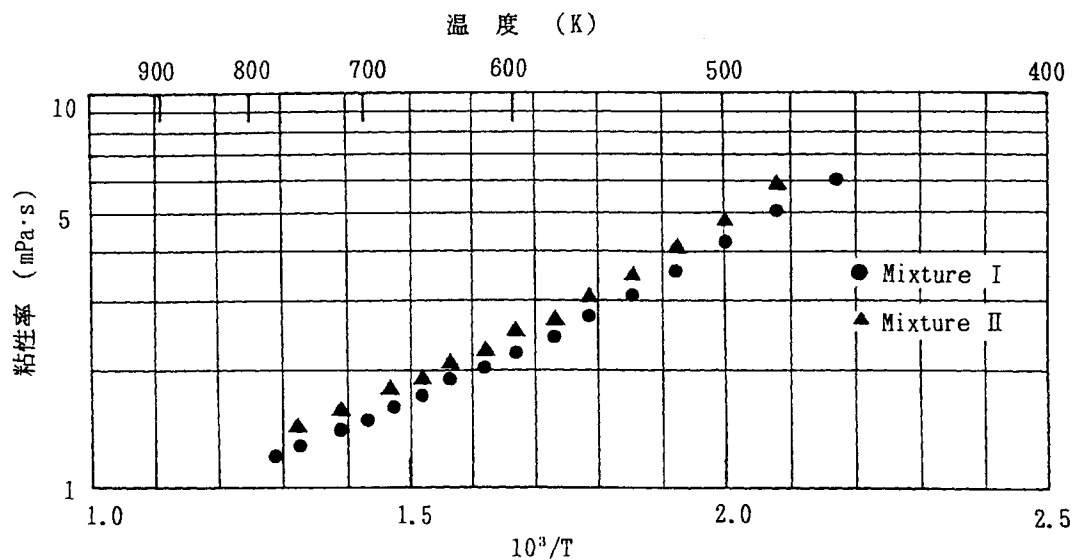


図 7. 5 - 3 4 HTS の密度変化



●: Mixture I [$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ (44-49-7 mol%)]
 ▲: Mixture II [$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ (44-41.6-14.4 mol%)]

図 7. 5 - 3 5 $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3$ 系溶融塩の粘性率

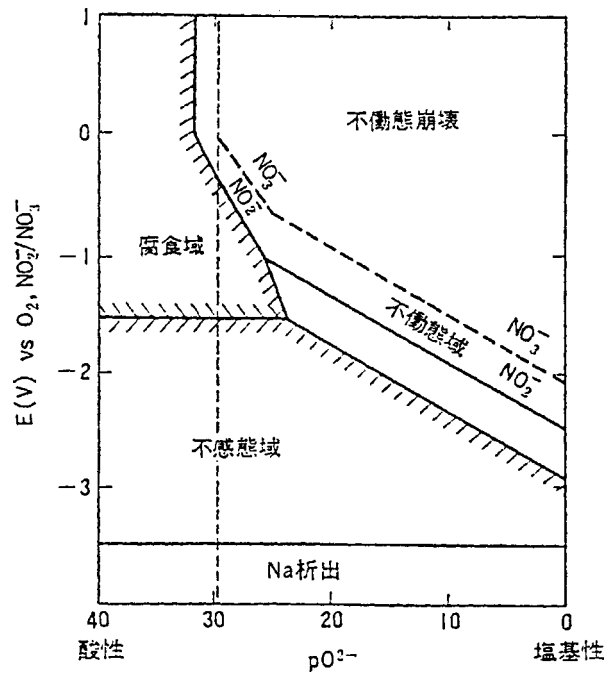


図 7. 5 - 3 6 溶融 NaNO_3 中の Fe の電位と $p\text{O}^{2-}$ の相関図
 [600 K, $a_{\text{NO}_3^-} = 1$, $a_{\text{NO}_2^-} = 10^{-2}$]

の塩の使用を想定している。

材料共存性に関する熱力学的考察は、上記の3成分系炭酸塩とNiに関してはKetelaar³⁵⁾により、また、 $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ の2成分系炭酸塩(52-48mol%：融点497℃)とFeに対してはLewis³⁶⁾により、600℃の場合の金属電位— pO^2 平衡図が与えられており、参考にできる。空気以上の酸化条件においては、不働態となって腐食は進行しないが、 CO_2 の分圧が2/3気圧以上に高くなると、還元的となって被膜が形成されず腐食が進む。したがって高温ではNi合金よりCr合金の方が耐食的であると報告されている。

ステンレス鋼の腐食速度は、鋼の種類、反応条件により大幅に異なるが、大ざっぱには、650℃で0.1mm/年程度である³⁷⁾。Granthamら³⁸⁾によると500℃まではオーステナイト系ステンレス鋼(18-8系)に耐食性があり、600℃ではクロムを含むNi基合金が必要で³⁹⁾、700℃では、さらに高クロム合金でないと耐食性はないとしている³⁶⁾。Janzら⁴⁰⁾によると、SUS347は、 LiFeO_2 が生成するため、600℃でも腐食電位は卑であり、比較的安定であるとしている。

先に述べた通り、Rockwell International社(Rockedyne)が900℃におけるIncoloy 800、Nickel 201、Inconel 600の腐食速度の試験を3成分系炭酸塩中で行っており(表7.5-11)、電気的防食を用いなければInconel 600が最良としている。予測された腐食速度より、高温タンクに10年の耐久性を持たせるための金属内張りの厚み(1.59cm)が計算されているが、やはり900℃での使用は難しいと思われる。一方、Rockedyneの経験からすると850℃以下では腐食速度は著しく低下すると指摘されているので、このようなNi基合金材料でも800℃程度であればよい耐食性が得られるかもしれない。

(3) 中高温潜熱蓄熱用の溶融塩と容器材料

潜熱蓄熱の利点は、蓄熱密度が高いことと、一定温度での熱の出し入れが可能なことである。顕熱蓄熱では蓄熱密度を増すには蓄放熱時の温度幅を広げるしかないが、潜熱蓄熱なら相変化温度の一定温度で多くの熱を蓄放熱することができる。このことは化学反応を行う本プロジェクトにおいて魅力的な点である。しかし、潜熱蓄熱材は顕熱蓄熱材のように流体として輸送することができないという欠点がある。宇宙太陽熱発電システムでは集熱媒体としても潜熱蓄熱材を用いるため、集熱器の受光部分が潜熱蓄熱材容器となっている。よって蓄熱材容器の形状、体積がかなり制限を受けるので蓄熱容量を余り大きくすることはできない。もう一つの方法として、サンシャインプラントで採られた方式で、集熱には別の媒体(蒸気、空気等)を使用して、これを潜熱蓄熱器に導くシステムがある。

一般に潜熱蓄熱器の構造はシェル・チューブ型とカプセル型(図7.5-37²⁾)がある。このような構造の潜熱蓄熱の弱点は伝熱性能である。放熱時に伝熱面に析出する固層の熱伝導が律速となり、伝熱性能を高めるために伝熱面積を増やすとコストが上昇する。このため蓄熱交換器構造の最適化が重要である。シェル・チューブ型とカプセル型のどちらの場合でも通常は、蓄熱時には高温の熱媒体を蓄熱槽上部から、放熱時には低温の熱媒体を蓄熱

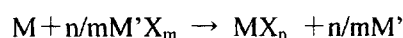
槽下部から導入する。こうすることによって温度成層をつくるとともに、融解凝固時の蓄熱材料の体積変化による熱応力によって容器が破壊することを防ぐことができる。

表 7.5-19⁴²⁾ は中高温用潜熱蓄熱材料となる溶融塩の候補である。まずは、これらから、要求される蓄熱温度（すなわち融点）、蓄熱密度等に合わせて適当な溶融塩を選択することが第一歩であろう。

① フッ化物

フッ化物は最も融点が高く、融解熱が他の溶融塩と比べて大きいことから、高温で潜熱蓄熱する場合は熱物性的に最も適している。融点は Li、K の混合系で低下させることができるが、融解熱も低下する。

金属との共存性については、非常に腐食的と思われるが、少なくとも塩化物よりは激しいとは思われない。熱力学的には、腐食反応にそれほど不明な点はない。耐食性金属材料の選択には



を考える。この反応が自発的に進行する条件は、反応のギブスエネルギーが負、すなわち

$$\Delta G^0 = \Delta G_f^0(MX_n) - n/m \Delta G_f^0(M'X_m) < 0$$

である。よって金属 M の溶融塩 MX_n の生成ギブスエネルギーが正、あるいは負でも絶対値が小さなものほど腐食されにくい。図 7.5-38²⁾ から見て、Ni、Fe、Mo が容器材料として有利である。これらの合金 (Hastelloy-N、Inconel 等) が実用材料として適している。特に Hastelloy-N は溶融塩原子炉の開発過程で、フッ化物溶融塩用に開発された合金である。Fe 系は耐熱度が低いので、Ni-Mo を基とし耐酸化性を強めるため Cr を加えた Ni-Mo-Cr 系合金で種々の合金が開発されたが、その中で Hastelloy-N は耐酸化性から許せるだけ Cr を減らしたものである。これは Cr がフッ化物塩に最も溶出しやすいからである。図 7.5-39⁴²⁾ は Li_2BeF_4 中における Hastelloy-N の合金成分の腐食、不感態、不働態域を示した電位-pO₂ 平衡図 (727℃) である。これらから下記の結論が得られる。

- Hastelloy-N 合金成分のうち Cr が最も腐食されやすく、他の成分は比較的問題とならないであろう。
- 容器金属の酸化物、フッ化物が析出することはなく、析出するとすれば金属 Cr であって温度勾配のあるような系では Cr の質量移行が起こるであろう。
- 腐食を防止するには HF 分圧や a_{O_2} を下げる必要がある。そのためには塩の精製、および溶融塩装置への外気の混入を防ぐことが重要である。

LiF-NaF-KF 共融塩 (表 7.5-15) についての腐食、質量移行挙動が実験されたが、やはり Cr の析出が一番の問題であった⁴³⁾。700℃までは少なくとも Hastelloy-N が使用でき、600℃以下であればステンレス鋼の使用も可能としている。

先に述べた宇宙発電用の集熱器では、LiF に関して Nb 合金との共存性に関する研究が数多くなされている。Harrison らは、Nb-1Zr、28Ta-10.5W-0.9Zr-Nb、10Ta-10W-Nb につ

表7. 5-19 中高温用溶融塩潜熱蓄熱材の諸物性

物質	組成 (mol%)	相変化温度 T _h (昇温) T _c (降温) (K) (K)	転移・融解熱 Δh (kJ/kg)	体積変化 Δv/v _s (%)	相変化の 種類
LiOH		735	875		融解
NaOH		566	159		一次転移
		591	159	15.7	融解
KOH		633	148	13.7	融解
LiOH-NaOH	30-70	458 446	58		一次転移
		488 489	290		融解
NaOH-KOH	50-50	444 442	213		融解
NaNO ₃		439	32		二次転移
		555	216	16.5	融解
LiNO ₃		526	363	21.4	融解
NaNO ₃		549	50.6		二次転移
		580	182	10.7	融解
NaOH-NaNO ₂		538 501	313		融解
NaOH-NaNO ₂	73-27	510 500	294		融解
	20-80	505 505	252		融解
2NaOH-NaNO ₃		543 491	295		融解
NaOH-NaNO ₃		544 486	265		融解
NaOH-NaNO ₃	81.5-18.5	530 527	292		融解
	59-41	539 494	278		融解
	28-72	520 486	237		融解
NaCl		1073	483	26.06	融解
KCl		1043	355	22.27	融解
MgCl ₂		987	453	30.46	融解
NaCl-MgCl ₂	60.1-39.9	723	293	19.5	融解
2KCl-MgCl ₂		708	184		融解
KCl-MgCl ₂		753	254		融解
KCl-MgCl ₂	42.0-58.0	743	392	17.0	融解
NaCl-KCl-MgCl ₂	33.0-21.6-45.4	658	234		融解
LiF		1121	1037	29.4	融解
NaF		1268	801	24.0	融解
KF		1131	507	17.2	融解
LiF-NaF-KF	46.5-11.5-42.0	727	400		融解
CaF ₂		1684	393	8.0	融解
MgF ₂		1536	883	14.0	融解
LiF-NaF	61-39	922		19.6	融解
Li-CaF ₂	79-21	765	757	21.7	融解
Li ₂ CO ₃		996	566	6.9	融解
Na ₂ CO ₃		1131	280	16.2	融解
K ₂ CO ₃		1171	200	16.4	融解
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	53.3-46.7	769	372	13.5*	融解
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	62.0-38.0	761	370***	8.5**	融解
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	43.5-31.5-25.0	670	274	3.6	融解
LiH		962	2842	25	融解

* 52.7 mol% Li₂CO₃ ** 63 mol% Li₂CO₃ *** 50 mol% Li₂CO₃

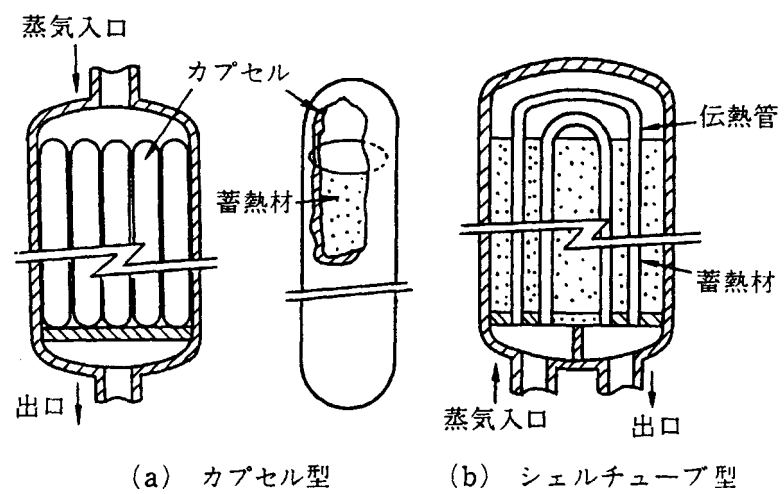


図7. 5-37 代表的な潜熱蓄熱装置の構造



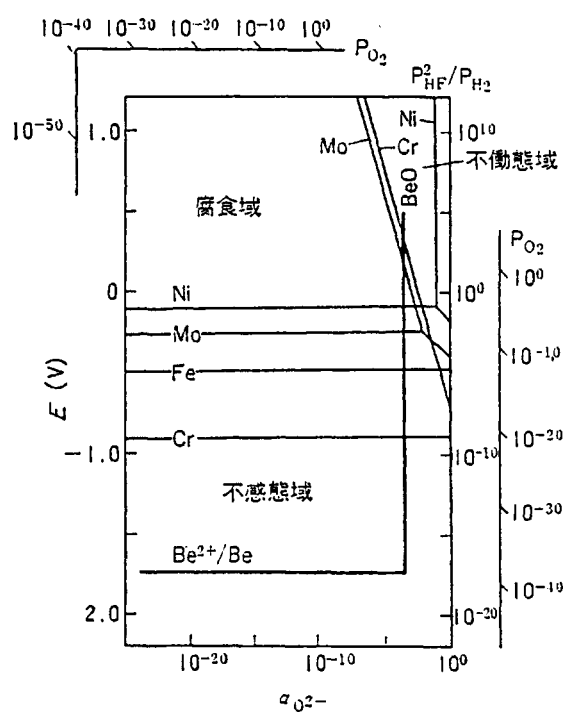


図7. 5-39 1000 Kでの溶融 Li_2BeF_4 中における Hastelloy-N 合金成分、Ni、Mo、Cr、Fe の腐食、不動態および不働態領域

いて、カプセル内で 816℃と 1038℃の間で 5000 時間に及ぶ繰り返し溶融・凝固試験を行い、質量減少、塩の化学分析、金属組成、機械試験のいずれからも、腐食の影響は無いと結論している⁴⁴⁾。(LiF の 30%に及ぶ溶融・凝固時の体積変化により、カプセルの変形と、疲労によるものと思われる強度の低下が生じており、LiF 自身の腐食性よりも、むしろ体積変化による応力をどう解決するかが問題であった。)

② 炭酸塩、塩化物

次いで炭酸塩、塩化物の順で融点は低くなる。炭酸塩はおおよそ 400～900℃、塩化物は 350～800℃に融点を持つ。

炭酸塩は鉄鋼との共存性という点でフッ化物、塩化物よりも優れている。潜熱蓄熱技術としては米国の IGT (Institute of Gas Technology) で行われた、太陽熱発電、火力発電の負荷平坦化や高温廃熱回収を目的とした潜熱蓄熱技術の開発があり、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ の一連のアルカリ炭酸塩が検討された^{45) 46)}。特に $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ に関しては中規模蓄熱器の耐久試験も行い、SUS316 の容器が問題なく使用された。前述したように 500℃程度であればオーステナイト系ステンレス鋼で充分耐食性があるようである(炭酸塩の金属との共存性については先の顕熱蓄熱の項にも述べたので参考にしてもらいたい)。さらに熱伝導性の改善を目指しセラミックと炭酸塩をコンポジット化した直接接触蓄熱器の開発も行われた(これについては後述する。)

塩化物はフッ化物と比べて潜熱が小さいが経済性では優れている。前述したように LiCl-KCl (58.5-41.5mol% : 融点 352℃) を使ったカプセル型潜熱蓄熱器がサンシャインプラントで採用されている。このプラント建設に先駆けて LiCl-KCl 混合塩の潜熱蓄熱特性について詳細な研究が行われている³⁾。伝熱実験装置と潜熱測定装置で、熱伝導率、放熱時の温度変化、液相厚さの変化、凝固層の成長速度などが測定され、さらにカプセル型の小規模蓄熱器で検討が行われているので参考になる。 NaCl-KCl-MgCl_2 共融混合塩を用いた潜熱蓄技術は米国のいくつかの研究機関で、発電用高温高压蒸気システムへの応用を目的に開発が盛んに行われた。NRL (Navel Research Laboratory) では、直径 4 インチ、長さ 18.2 インチの炭素鋼管に塩を充填し、耐久試験を行う予定であったが、その後、報告はないようである^{47) 48)}。Grumman 社でも同様に NaCl-KCl-MgCl_2 について開発を進めていたが、潜熱蓄熱器としてはより野心的なものを狙い、攪拌や直接接触伝熱といった方法の熱交換を行う潜熱蓄熱器の開発を図った^{49) 50)}。最終的には、液体金属と塩との直接接触伝熱を行う蓄熱器に絞り開発を進めたが、開発費の打ち切りのため、開発は中止された。最近の塩化物潜熱蓄熱器としては、太陽熱発電プラント開発において 600℃以上の作業流体が必要となっていることを受けて、液体金属と混合した NaCl-Na 相を使った 800℃の蓄熱器が検討されている(これについては後述する。)

塩化物の金属との共存性については、生成ギブスエネルギーの検討を行うと図 7.5-40²⁴⁾ のようになる。それほど高温でなければステンレス鋼や軟鋼が使用でき、高温ではやはり Ni、Mo、Hastelloy-N が利用できると予想される。サンシャインプラントの

カプセル型潜熱器では、炭素鋼パイプがカプセルに使われている。僅かな制作上のミスリーク以外には全く問題が無かったと言われている。また、東工大のグループが、LiCl と CaCl_2 の混合塩を中心とする蓄熱システムの研究を行ったが、材料としてはチタン、銅合金が良好であり、ステンレスはアルカリ脆性で不適であるとしている。先の NaCl-Na 混合相を使った 800℃ の蓄熱試験装置には SUS316 が使われているが、容器腐食に関する詳細な検討は行われていない。

③ 水酸化物

NaOH などの水酸化物は 150～300℃ 程度のおける潜熱蓄熱材の候補である。LiOH は熱分解しやすいが、単塩 NaOH (融点 318℃) または NaOH-KOH (56-44mol%: 融点 187℃) などは利用が期待される。一般に低価格であることが魅力である。ただし、 H_2O 、 CO_2 などを強く吸収して化学的に不安定であり、人体に激しいアルカリ火傷を起こさせる危険がある。

Ni は NaOH により 600℃ 以上では激しく腐食されるが、それ以下の温度では最も優れた耐食材である。Mo、Cu、Ti、Cr などを含む合金よりは純 Ni が最も耐食性が良いようである。しかし、Inconel 600、90Ni-10Mo 合金などが最適という報告もある⁵¹⁾。ただし、NaOH が熱輸送ループ内を循環している場合には、質量移行現象が著しく、低温部に Ni が析出する。よってこのような場合は 500℃ 以上で使用可能な実用材料はないとされている⁵²⁾。

純 Fe、ステンレス鋼、その他の鉄合金は、600℃ 以上で激しい腐食を受ける。Ni を残して Fe、Cr が酸化溶出され、崩壊するであろう。430℃、13 日の浸漬試験では、純 Fe は 41mg/dm² day の腐食を受けた。18-8 系ステンレス鋼も 78.4 mg/dm² day であったが、660℃、一週間の試験では 1000 mg/dm² day 以上の腐食を受けた⁵³⁾。

水酸化物では実績のある潜熱蓄熱材として、250℃ 付近に融点を持つ、NaOH-(NaNO₃あるいは NaNO₂) の 2 成分系混合溶融塩が特に注目される。NaOH-NaNO₃ (81.5-18.5mol%) は過冷却がごくわずかであり、また溶融・凝固を繰り返しても熱的挙動が極めて安定していることが確認された⁵⁴⁾。炭素鋼、低合金鋼、高合金鋼、合計 14 種の鋼材について、350℃、最長 10000 時間におよぶ共存性試験を行った結果、炭素鋼が良好な共存性を有することが明らかになった⁵⁵⁾。これは NaOH の高い腐食性を NaNO₃ あるいは NaNO₂ が表面に酸化被膜をつくることによって抑えるからである。さらに潜熱蓄熱材として蓄熱器の中で使用した場合の材料との共存性について、30kWh の蓄熱量を有する炭素鋼製水平 U 字管型多管式蓄熱器 (胴 SB42、管板 SF45A、伝熱管 STB35) を製作法、伝熱管の種類、溶融塩の純度を変えて 2 基製作し、それぞれ合計 10000 回におよぶ連続蓄・放熱を行い、伝熱特性と共に蓄熱器各部の構造材料の共存性を実験的に調べた⁵⁶⁾。その結果、胴、伝熱管、管板、溶接部、隙間等のいずれの箇所も特異な腐食は全く見られず、表面が安定なマグネタイト (Fe_3O_4) に覆われており、先の浸漬試験の結果と同様であることが確認された。この塩は、蓄熱材も安価であり、構造材料も炭素鋼という安価な材料が

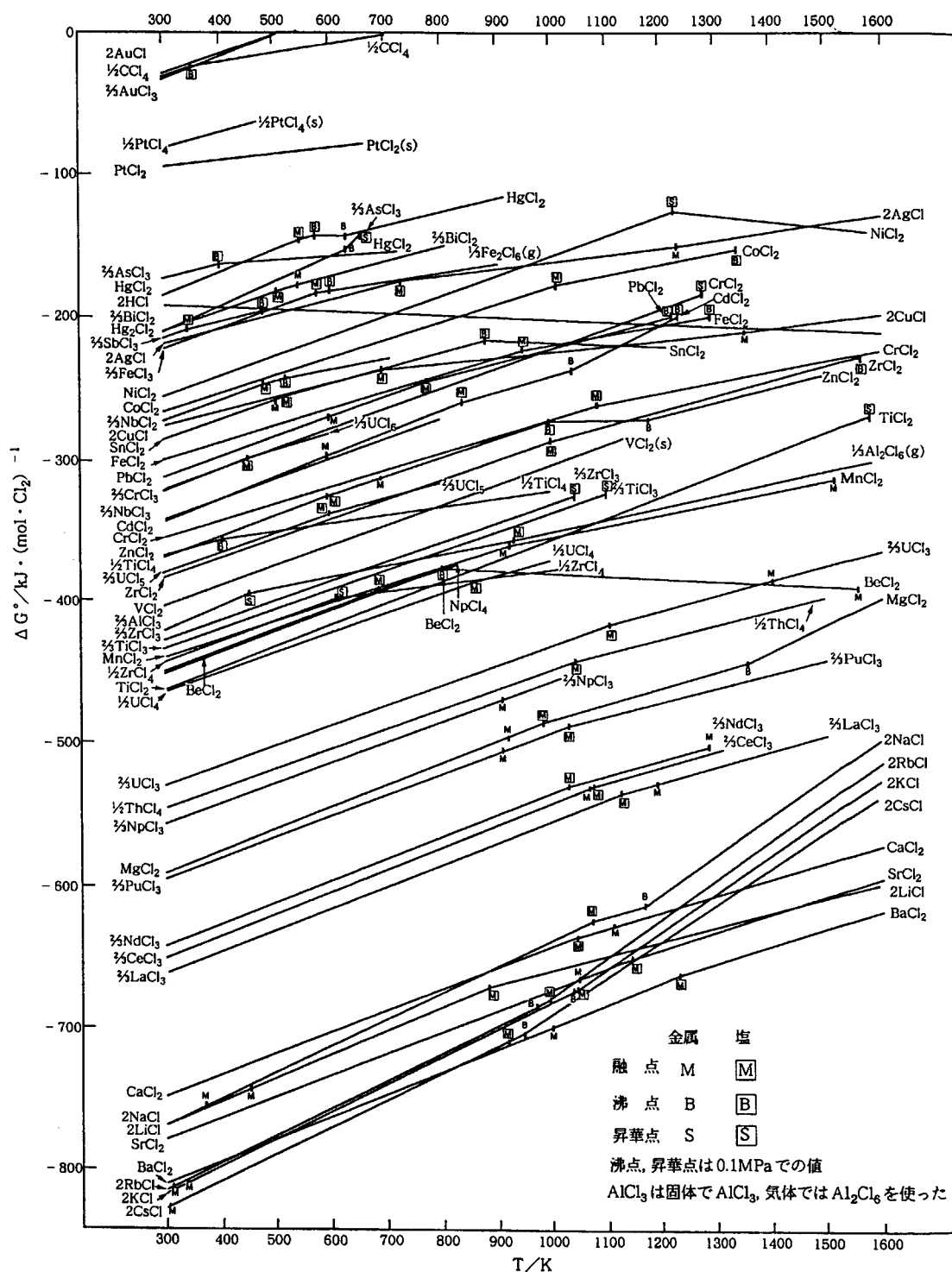


図7. 5-40 塩化物の標準生成自由エネルギー

使用できるため、きわめて経済性に優れた実用的な潜熱蓄熱材といえる。NaOH に約 8% の NaNO_3 を加え、 300°C 以下の低融点にしたものが、Thermkeep と名付けられて製品化されている。

(4) コンポジット潜熱蓄熱材料

熔融塩をセラミックや炭素材料とコンポジット化し、熱媒体と直接接触させることにより経済性と性能の向上を図る試みがある。1980 年代にアメリカの IGT では周期的に稼動するキルンを効率的に運転するために潜熱蓄熱装置の研究を行った^{57) 58)}。潜熱材料として炭酸塩混合物を選び、MgO と粉碎混合して、コールドプレスした後、焼成して、理論密度 92% のコンポジットペレットを得ている。 $\text{NaCO}_3\text{-BaCO}_3/\text{MgO}$ については、6030 時間、206 サイクルの試験の後での重量減少は 1.6% であり、熱媒体を空気として直接接触させた実験室規模の蓄熱装置では良好な伝熱性能が実証された⁵⁸⁾。ドイツにおいても同様の潜熱蓄熱の研究が行われており、上記炭酸塩のほか、 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ も有望と考えられている⁵⁹⁾。ハニカム状やチェッカーレンがなど、さまざまな形状の蓄熱体が試作されている。

前述した宇宙太陽熱発電の研究開発においても潜熱蓄熱材料としてコンポジット材料の開発が行われた。熔融塩の相変化に伴う 30% に及ぶ体積変化への対応、迅速な蓄・放熱に対応しうる伝熱特性の確保のためである。すなわち融解時の体積増加による容器材料への熱応力、ならびに凝固時の体積減少によるボイドの生成に起因する伝熱性能の低下である。 LiF (融点 845°C) や LiF-CaF_2 (融点 763°C) などのフッ化物を多孔質の炭化ケイ素および炭素材料に含浸させたコンポジット潜熱蓄熱体の開発が行われた⁶⁰⁾。炭素材料はぬれ性が悪いため、CVD により表面を炭化ケイ素あるいは窒化ケイ素で被覆した後、コンポジット化された。

熔融塩潜熱蓄熱材料をこれと溶け合わない液体金属（アルカリ金属）とスラリー化することも検討された⁶¹⁾。液体金属は熔融塩の体積変化が容器に及ぼす熱応力を緩和するとともに、伝熱促進の役割を果たすことができる。伝熱試験の結果、これらのスラリーの優れた伝熱特性が示された⁶²⁾。

近年の太陽熱発電プラント開発において 600°C 以上の作業流体が必要となって来ていることを受けて⁶³⁾、熔融塩-液体金属 (NaCl-Na) 混合相を利用した新しい潜熱蓄熱器の検討が行われている⁶⁴⁾。潜熱蓄熱器の弱点は、放熱時に伝熱面に析出する固層の熱伝導が低いことため熱交換の効率が落ちることである。これを解消するために図 7.5-41⁶⁴⁾ の右図のようなシステムが考案された。熱交換チューブは熔融塩浴に浸ることなく、その上部に設置され、その下に NaCl と Na の混合相浴を置く。 NaCl の融点は 800°C で、金属 Na (融点 100°C) は $700\sim 900^\circ\text{C}$ で $0.15\sim 1.25\text{bar}$ の蒸気圧がある。混合相から蒸発した Na 蒸気が熱交換チューブに達し凝集して潜熱を与え、液化した Na は混合相浴へ滴下する。図 7.5-41 の左図は従来の熱交換チューブを熔融塩浴に浸す方法である。熔融塩 8kg と混合相 (NaCl 4.6kg + Na 0.3kg) を用いて実験室スケールでの両装置の比較が行われた。従来の熱交換チューブ

を熔融塩浴に浸すシステムでは放熱時間の経過にともなって熔融塩温度よりも出口ガスの温度がかなり低くなった（図 7.5-42⁶⁴⁾）。一方、NaCl-Na 混合相を用いたシステムでは、熔融塩温度 800℃に対して約 780℃の出口ガス温度が保たれている（図 7.5-43⁶⁴⁾）。まだ、実験室スケールの段階であるが、高温潜熱蓄熱器の新しい方式として注目される。

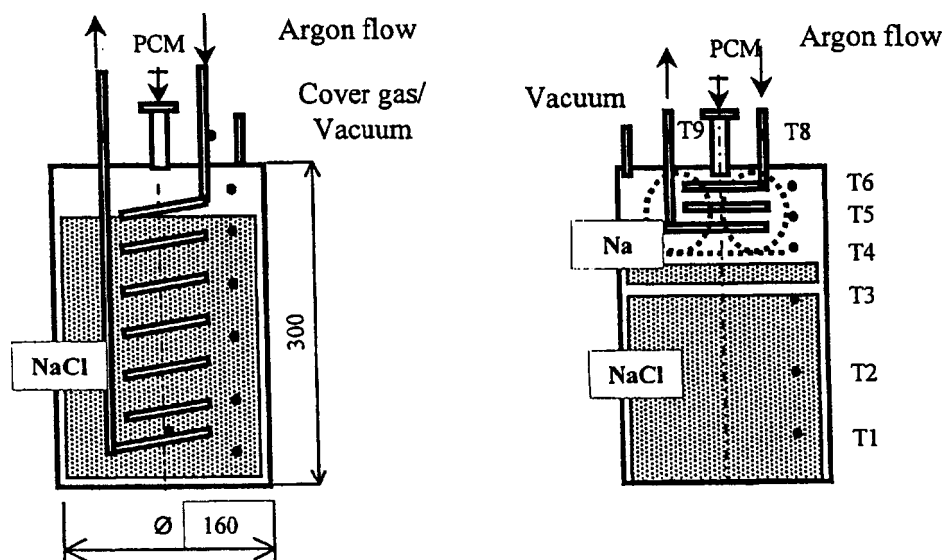


図7. 5-4 1 NaCl 潜熱蓄熱システム（左）と NaCl-Na 潜熱蓄熱システム（右）の実験装置（・は熱電対）

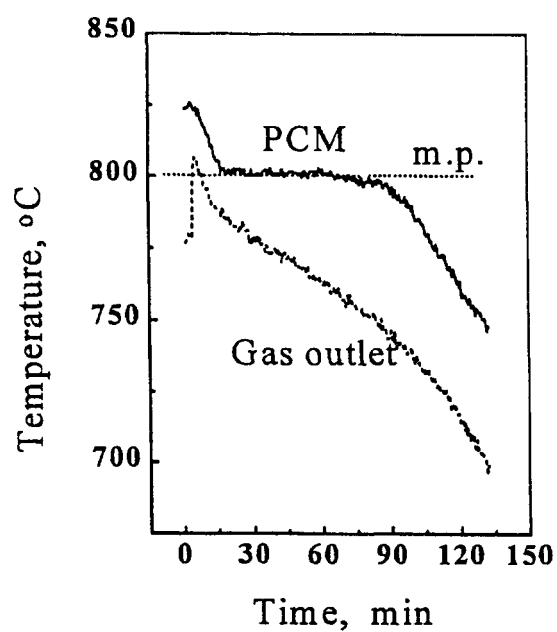


図7. 5-4 2 NaCl 潜熱蓄熱システムによる熔融塩と出口ガスの温度差
(ガス流量 50 dm³/min; 入口ガス温度 400°C)

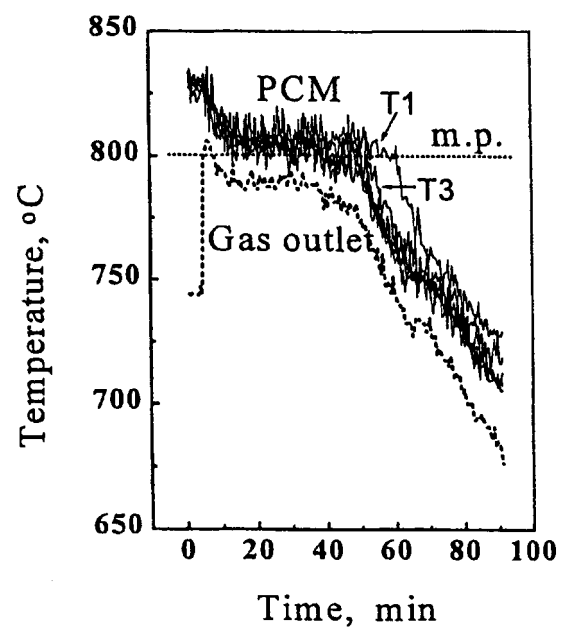


図 7. 5 - 4 3 NaCl-Na 潜熱蓄熱システムによる熔融塩と出口ガスの温度差
(ガス流量 $50 \text{ dm}^3/\text{min}$; 入口ガス温度 400°C)

参考文献

- 1) W. Meinecke, M. Bohn; Solar Energy Concentrating Systems, Applications and Technologies, M. Becker, B. Gupta (Eds.), C. F. Müller, Heidelberg, Germany (1995).
- 2) 関 信弘 編, 蓄熱工学 1 基礎編, 森北出版, 東京 (1995).
- 3) 坂本 建, 植西 晃, 安齊俊一, 小林成嘉, 工業材料, 26(9), p.42 (1978).
- 4) J. M. Andujar, F. Rosa and Geyer, Solar Energy, 46(5), p. 305 (1991).
- 5) J. E. Pacheco, H. E. Reilly, G. J. Kolb and C. E. Tyner, Solar Thermal 2000, Proceedings of the 10th SolarPACES International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies, H. Kreetz, K. Lovegrove, W. Meike (Eds.) (Sydney, Australia, March 2000), p. 1 (2000).
- 6) T. R. Tracey, O. L. Scott and B. Goodman, Proc. 21st Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., p. 850 (1986).
- 7) C. Tyner, G. Kolb, M. Prairie, G. Weinrebe, A. Valverde and M. Sanchez, Solar Thermal Concentrating Technologies, Proceedings of the 8th International Symposium, Vol. 1, M. Becker, M. Böhmer (Eds.) (Köln, Germany, October 1996), C. F. Müller, Heidelberg, Germany, p. 193 (1997).
- 8) B. Kelly and M. Singh, ASME 1995, Vol. 1, p. 575 (1995).
- 9) P. J. Speidel, B. D. Kelly, M. R. Prairie, J. E. Pacheco, R. L. Gilbert and H. E. Reilly, J. Phys, IV France, 9, Pr3-1999, p. 181 (1999).
- 10) Martin Marietta Co., SAND80-8192 (1985); M. C. Stoddard, SAND85-8250 (1986); M. C. Stoddard, et al., SAND86-8060 (1987); A. F. Baker, SAND88-8000 (1988); L. G. Radosevich, SAND87-8022 (1988), D. C. Smith and J. M. Chavez, SAND87-2290 (1992);
- 11) P. Grimaldi and I. Grimalid, Solar Thermal 2000, Proceedings of the 10th SolarPACES International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies, H. Kreetz, K. Lovegrove, W. Meike (Eds.) (Sydney, Australia, March 2000), p. 57 (2000).
- 12) J. M. Chavez, Proc. 24th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., p. 1991 (1989).
- 13) M. S. Bohn and H. J. Green, Solar Energy, 42(1), p. 57 (1989).
- 14) J. Léon, M. Sánchez and J. E. Pacheco, J. Phys, IV France, 9, Pr3-1999, p. 525 (1999).
- 15) J. K. Ives and B. J. Goodman, Proc. 21st Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., p. 862 (1986).
- 16) M. Epstein, A. Segal and A. Yogev, J. Phys. IV, France, 9, Pr3-1999, p. 525 (1999).
- 17) 阿部宣之, 電子技術総合研究所彙報, 50(12), p. 1163 (1986).
- 18) R. F. McKenna, Proc. Solar Dynamic Power Systems Workshop II, p. 480 (1984).
- 19) H. M. Cameron, L. A. Muller and D. Namkoong, NASA TM X-2552 (1972).
- 20) D. Namkoong, NASA TN D-6665 (1972).
- 21) A. Pietsch, S.W. Trimble, Proc. 20th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., p. 119 (1985).
- 22) E. Binz and J. Hartung, Proc. 21st Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., p. 2072 (1986).

- 23) 古川和男, 沼田博雄, 防食技術, 29, p. 185 (1980).
- 24) 溶融塩・熱技術の基礎, 溶融塩・熱技術研究会, アグネ技術センター, 東京 (1993).
- 25) 古川和男, サンシャイン計画 “太陽エネルギー利用システム調査研究 (蓄熱サブシステム) 報告書, p. 85 (1978).
- 26) A. G. Turnbull, Aust. J. Appl. Sci., 12, p. 324 (1961).
- 27) 無機融体の物性値 第Ⅱ集, 溶融塩・熱技術研究会, 日本原子力情報センター (1988).
- 28) T. Omotani, et al., J. Phys. Chem., 74, p. 725 (1970).
- 29) W. E. Krist, et al., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 36, p.371 (1940).
- 30) P. G. Gaune, J. Chem. Eng. Data, 27, p. 151 (1982).
- 31) 高橋正雄, 溶融塩, 16, p. 305 (1979).
- 32) Du Pont, “HITEC”, Chem. Prod. Sales Div., du Pont de Nemours & Co.
- 33) P. Loyd, et al., J. Iron and St. Inst., 142, p. 141 (1940).]
- 34) S. Goods, R. Bradshaw, M. Prairie and J. Chavez, SAND94-8211, 1994.
- 35) J. A. A. Ketelaar, Chemie-Ing. Techn., 45, p. 667 (1973).
- 36) D. Lewis, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, p. 2121 (1971).
- 37) J. R. Selman and H. C. Maru, Adv. in Molten Salt Chem., Vol.4, p. 323, Plenum Press (1981).
- 38) L. F. Grantham and P. B. Ferry, Proc. Int. Symp. Molten Salt, p. 270 (1976).
- 39) 内田勇, 湯浅晃一, 仁科辰夫, 第31回電池討論会予稿集 (大阪), p. 193 (1990).
- 40) G. J. Janz and A. Conte, Electrochem. Acta, 9, p. 1279 (1964).
- 41) 熱物性ハンドブック, 第2版, 熱物性ハンドブック編集委員会, 養賢堂, 東京 (2000).
- 42) 大野英雄, 古川和男, “溶融フッ化物中の金属腐食の熱力学的考察” JEARI-M 5393 (1973).
- 43) 大野英雄, 加藤義夫, 大道敏彦, 勝田博司, 古川和男, 日本原子力学会年会, B13 (1974); 加藤義夫ほか, D49 (1975); A23 (1976).
- 44) R. W. Harrison and W. H. Hendrixson, NASA CR-1526 (1970).
- 45) H. C. Maru, J. Dullea, V. M. Huang, COO-2888-1 (1971).
- 46) R. J. Petri, T. D. Claar, R. R. Tison and L. G. Marianowski, NASA, CR-159663 (1980).
- 47) T. A. Chubb, Solar Energy, 20, 213 (1978).
- 48) T. A. Chubb, J. J. Nemecek, D. E. Simmons, NRL Memo. Rept., 4267 (1980).
- 49) R. T. LeFrois, G. R. Knowles, A. K. Mathur and J. Budimir, NASA CR-159479 (1979).
- 50) R. T. LeFrois, A. K. Mathur, NASA CR-159727 (1980).
- 51) G. P. Smith and E. E. Hoffman, Corrosion, 13, p. 627 (1957).
- 52) E. M. Simons, et al., “Corr. and Components Studies on Sys. Containing Fused NaOH”, BMI-1118 (1956).
- 53) J. M. Greory, et al., “Corr. and Erosion on Ni by Molten Caustic Soda and Na-Uranate

- Suspensions under Dynamic Conditions”, AERE C/M 273 (1956).
- 54) Y. Takahashi, M. Kamimoto, Y. Abe, R. Sakamoto, K. Kanari and T. Ozawa, *Thermochemica Acta*, 123, p. 233 (1988).
 - 55) 阿部宣之ほか, 化学工学論文集, 15(5), p. 977 (1989).
 - 56) 阿部宣之ほか, 化学工学論文集, 18(1), p. 37 (1992).
 - 57) R. J. Petir, E. T. Ong and M. Olszewski, *Proc. 19th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, p. 1097 (1984).
 - 58) R. J. Petir, E. T. Ong and J. Martin, *Proc. 21st Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, p. 873 (1986).
 - 59) R. Tamme, U. Grozinger, A. Gluck, H. Kanwischer and U. Neitzel, *Proc. 25th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, p. 218 (1990).
 - 60) Y. Abe, Y. Takahashi, A. Negishi, K. Kanari, K. Tanaka and M. Kamimoto, *Proc. 25th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, 1, p. 535 (1990).
 - 61) W. M. Phillips and J. W. Stearns, *Proc. 20th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, 2, p. 384 (1985).
 - 62) W. M. Phillips and J. W. Stearns, *Trans. ASME, J. Solar Energy Eng.*, 109, p. 235 (1987).
 - 63) G. Eesenbeiss, *EuroSun'96*, 10. Proceedings, A. Goetzberger and J. Luther (Eds.) (DGS-Sonnenenergie Verlags-GmbH, 1996), p. 447.
 - 64) P. Adinberg, A. Yogeve and D. Kaftori, *J. Phys. IV France*, 9, Pr3-1999, p.89 (1999).

7. 6 直接光照射石炭ガス化

7. 6. 1 本支援研究の目的

石炭粒子に光を直接照射した場合の石炭ガス化反応性に及ぼす効果を明らかにする。

7. 6. 2 本支援研究の位置付け

本プロジェクト全体の目的は、太陽光・熱を利用して、二酸化炭素と水を石炭、天然ガスと反応させ合成ガス（CO および水素）を得、得られた合成ガスをメタノールなどの液体燃料に高効率に変換する「エネルギーを合理的・高効率に利用する技術」を開発することである。このように太陽エネルギーを液体燃料に変換することにより、CO₂ の排出を抑制するとともに、エネルギーの貯蔵性および輸送性の向上を図ることができる。

本技術開発によるプロセスでは、

- ① 石炭および天然ガスを原料として、合成ガスを得る。
- ② 石炭ガス化反応に関する吸熱反応（ $C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 130.1\text{kJ}$ 、 $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 - 76.1\text{kJ}$ 、 $C + CO_2 \rightarrow 2CO - 170.7\text{kJ}$ ）の反応熱を太陽エネルギーで補う。
- ③ 太陽エネルギー変換の媒体に、顕熱型蓄熱器として熱容量の大きな熔融塩を用いる。本加熱方式では熔融塩中に浸された加熱管が均一に加熱され、温度分布の少ない効率の良い水蒸気またはスラリー加熱が実現できる。
- ④ 得られた合成ガスから触媒反応によって、メタノール（CH₃OH）やガソリン（（-CH₂）_n）、ジメチルエーテル（DME；CH₃OCH₃）などの流体燃料を合成できる。目的合成燃料により、H₂とCOの量論比（H₂/CO）を調整するため、原料である石炭と天然ガス量を制御すると共に水の電解水素を利用する。
- ⑤ 太陽エネルギーの夜間、曇天時の欠点を補い安定に稼動するため、水の電解酸素を用いて、石炭の部分燃焼（ $2C + O_2 \rightarrow 2CO + 222.6\text{kJ}$ ）および燃焼（ $C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393.3\text{kJ}$ ）により補助熱を得る。
- ⑥ 最終製品である液体燃料の総エネルギー量が、原料である石炭と天然ガスのエネルギー量の少なくとも100%以上であることを目指す。

ことを特徴としている。

これに対し、本支援研究の「直接光照射石炭ガス化」では、上記の③を除いて他の特徴は基本的に維持したまま、太陽エネルギー（光・熱）の利用効率向上の可能性を検討する。すなわち、熔融塩を介する装置外壁からの伝導伝熱（間接加熱）と石炭粒子およびガス化剤（水蒸気、CO₂ など）の光による直接加熱との相違を明らかにし、石炭ガス化反応性の相違を比較し、つぎに示す太陽炉の一般的な特徴を活かした高効率転換炉の設計指針を得る。

太陽炉の一般的な特徴として、

- ① 集光方式によって超高温が得られる
- ② 任意の気体中の試料加熱が可能

現時点では、光入射口の形状や装置材の問題が考えられ、超高温の転換炉は実現性に乏しく、不明な部分が多い。

る。しかし、その効果の詳細や光直接照射を行う最適な炉形式については未だ明確ではな
照射が熱分解生成物の二次分解を促進するとの報告や、バイオマスの転換において 1173K
料とした太陽エネルギーを利用した熱分解やガス化に関する研究例¹⁵⁾によれば、光直接
これまでに報告されたバイオマスや石炭、オイルシェール、重質油などの化石資源を原
らないことに注意すべきである。

ルギーや雰囲気物の物性および雰囲気中の被加熱物の相対的な運動なども考慮しなければな
はガス化剤の加熱を検討する場合には、被加熱物への入射エネルギーのみならず放熱エネ
大小によって、輻射伝熱の様子は大きく変わる。すなわち、光直接照射による石炭あるい
高温ほど大きくなる。また、被加熱物の雰囲気ガスのガス吸収係数や装置内壁の放射率の
うに、輻射による放熱現象は加熱に用いる光の波長に関係なく物体の性状と温度で決まり、
なる。輻射による放熱エネルギーの最も強い光は赤外域 (1000nm 付近) にある。このよ
一方、物体が高温になると輻射による放熱作用が無視できなくなり、熱を逃がしやすく
なると考えられる。

異な光化学反応によるガス化反応等への影響は考え難く、輻射伝熱効果が支配的に大きく
なすことができる。したがって、太陽光直接照射の効果としては、特定波長の光による特
領域の光を吸収すると考えられる。すなわち、石炭は黒体に比較的近い光吸収発熱体とみ
に照射することを想定すると、石炭は可視光線のもとで黒色に見えることから殆どの可視
太陽からの輻射エネルギーの多くは、可視光線領域にある。このような太陽光を直接石炭
エネルギーの約 8% が紫外線であり、44% が可視光線、48% が赤外線である。すなわち、
光のエネルギーの最も強い光は 510nm 付近 (緑色光) である。また、地球に放射される全
～400nm)、可視光線 (400～750nm)、赤外線 (750nm 以上) に大別され、地球に到達する
到達する光の主な波長は 170～2400nm の範囲にある。これらの光は一般に紫外線 (170
残り約 70% に当たる毎秒 1.3×10^{14} kJ が地球に到達すると言われている。太陽から地球に
体が太陽から受けるエネルギーは毎秒約 1.8×10^{14} kJ であり、その約 30% は直接反射され、
太陽の温度は 6000K であり、毎秒約 3.8×10^{23} kJ のエネルギーを放出している。地球全
7. 6. 3 太陽光直接照射の効果

の波及効果も期待できる。

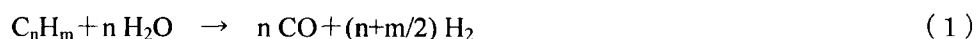
ルギー利用への移行に対する意識向上を促進し、具体的には石炭ガス化のみならず、重質
油、バイオマス、廃棄物などの処理・転換反応や超高温を利用した新たな反応の実現など
等が考えられる。これらの特徴を有する転換炉が実現すれば、太陽エネルギー等自然エネ

- ③ 急加熱・急冷却が可能
- ④ 不純物の混入が少ない

しいと考えられるが、集光方法と被加熱物あるいは加熱部の選択、さらに炉形式を工夫すれば、直接照射でも超高温の熱源が期待でき、高効率の転換炉が設計できる可能性がある。超高温の転換炉が開発されれば、他の高温で特異的な反応の実現に応用できるなどの波及効果も考えられる。

7. 6. 4 超高温下の石炭ガス化反応

合成ガスを得るための石炭のガス化反応は、基本的につぎの水蒸気改質法（１）、部分酸化法（２）および合成ガスシフト反応（３）と考えられる。



（１）の反応は吸熱反応であり、ガス化反応の中でも最も重要である。この反応は化学平衡上高温・低压ほど有利である。ガス化温度が約 1373K 以上では、ほぼ CO と H₂ のガス組成になる。ガス化温度が 1373K 以下になると、



の反応が起き、CO₂ と H₂ を生成し始める。炉内の CO₂ は炭素（C）によって還元される。



この反応も吸熱反応であり、高温ほど有利になり、1173K 以下では殆ど進まない。したがって、反応温度を 1373K 付近に維持すれば合成ガスを有利に生成でき、これ以上の温度では熱損失のみが増える結果になり、合成ガス化効率は低下する。しかし、これら一連のガス化反応に関する反応の多くは吸熱反応であり、炉内でガス化反応を連続して進めるには、これら吸熱反応に必要な反応熱の他、石炭やガスの顕熱を含めた大量の熱を炉内に供給しなければならない。すなわち、太陽光を直接照射して石炭をガス化するための最大の問題点は、これら顕熱も含めて、必要な供給熱の伝熱・移動促進と蓄熱を如何に行うかという問題に帰結すると考えられる。この観点から、本プロジェクトで指向している熔融塩を用いた加熱法および蓄熱法は少なくとも妥当であると考えられる。しかし、更なる、最適な手法が期待できるか否か十分に検討の余地がある。

現在開発中の他のガス化プロジェクトでは、石炭ガス化反応の多くは、ガス化複合発電（IGCC）のように、生成ガスと顕熱を直接利用してガスタービンと蒸気タービンの併用を基本とした熱効率の高い発電技術を目指しているため、高温高压を指向していると考えられる。開発中のガス化炉内の温度は、高压（0.2～0.3MPa）の場合には局部的には 2273K に達しているとの推測もあり、かなりの高温で石炭ガス化が行われることになる。したがって、部分的に灰の融点を超えた炉内温度で灰の熔融や付着に起因する問題が指摘され、これら灰トラブルの機構解明や制御法も明らかになりつつある。しかし、2273K を超え、さらに太陽炉で実現できる超高温下での石炭ガス化反応の観測例は殆どみあたらない。

以上述べた理由から、本支援研究では、

- ① 光直接照射による伝熱特性
- ② 超高温石炭ガス化反応

の2点に着目し、以下の課題について検討する。

7. 6. 5 検討課題

上述の問題点をクリアにするために、本支援研究ではつぎの課題について実験的に検討すると共に、シミュレーションによる基礎モデルを構築し、最適炉形式の設計指針を得る。また、炭種による熱特性の相違などの基礎データを蓄積する。

(1) 静止系粒子での伝熱およびガス化反応の検討

① 石炭の見掛け伝熱特性評価

石炭粒子固定層の伝熱試験を行い石炭粒子の見かけ伝熱物性の推算を行う。

② 石炭の直接光照射の効果

光源としてレーザー単色光を用い照射条件を変えた光照射石炭を調製し、光照射石炭の表面活性の変化を吸着脱離法により評価する。また、光照射石炭のガス化反応性の変化を熱天秤を用いたCO₂ガス化試験により比較する。

③ 一個粒子の伝熱要素モデルの検討

①で得られた実験データおよび伝熱モデルに基づき石炭粒子の見かけ物性を推算し、シミュレーションにより石炭粒子雰囲気の影響について、とくに伝熱の効果について検討する。

④ 超高温ガス化の観測

レーザーによる石炭粒子のガス化反応実験を行い、ガス化過程の可視化観測を行う。また、ガス化反応の観測データの精度を高めるために、高温度測定法の検討および微量重量高速熱天秤の開発を試みる。微量重量高速熱天秤の精度向上が成功した場合には、速度論的データの取得を図る。

(2) 動的系粒子群での伝熱特性試験およびガス化反応の検討

① 流動層型伝熱特性試験装置の試作

上述の(1)①および③で得られた結果を粒子群の解析に活かすために、粒子群の伝熱特性試験を行い伝熱データを取得するための試験装置を試作する。

② 粒子群伝熱モデルの検討

(2)①で得られた実験データをシミュレーションにより推算し、粒子群モデルの妥当性を検討する。

③ 擬似太陽光を用いた伝熱特性・ガス化試験

光直接照射あるいは超高温ガス化で特異な現象が観測された場合には、擬似太陽光を用いて光直接照射によるガス化実験を行い、基礎データの蓄積と速度論的解析を行う。

(3) 石炭ガス化直接光照射転換炉の設計指針の検討

7. 6. 6 年度別実施計画

表 7.6-1 に年度別の実施計画（案）を示す。平成 12 年度は、光源として YAG レーザーを購入し、光照射効果の検討を行う基礎実験装置の試作を行った。これを用いて平成 13 年度にはガス化反応性に及ぼす光直接照射効果の検討を引き続き行い、さらに高温下（約 2000℃）でのガス化観測を行う。

引用文献

- 1) Epstein, M, I. Spiewak, K-H. Funken and J. Ortner, “Reviw of the Technology for Solar Gasification of Carbonaceous Materials”, Joint Solar Engineering Conference ASME (1994)
- 2) Gregg, D.W., W.R.Aiman, H.H. Otsuki and C.B. Thorsness, “Solar Coal Gasification”, Solar Energy, 24, 313-324 (1980)
- 3) Gregg, D.W., R.W. Taylor and J.H. Campbell, “Solar Gasification of Coal, Activated Carbon, Coke and Coal and Biomass”, Solar Energy, 25, 353-364 (1980)
- 4) Steinfeld, A., S. Sanders and R. Palumbo, “Degign Aspets of Solar Thermochemical Engineering - A Case study : Two-Step Water-Splitting Cycle using the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ Redox System”, Solar Energy, 65, 43-53 (1999)
- 5) Weidenkaff, A., M. Brack, S. Moller, R. Palumbo and A. Steinfeld, “Solar Thermal Production of Zinc : Program strategy and Status of Research”, J. Phys.IV France 9 (1999)

表 7. 6 - 1 年度別実施計画 (案)

	平成 1 2 年	平成 1 3 年	平成 1 4 年	平成 1 5 年	平成 1 6 年
1) 静止系粒子での伝熱およびガス化反応の検討					
a) 石炭の見掛け伝熱特性評価		↑			
b) 石炭の直接光照射の効果			↑		
c) 一個粒子の伝熱要素モデルの検討				↑	
d) 超高温ガス化の観測			↑		
2) 動的系粒子群での伝熱特性試験およびガス化反応の検討					
a) 流動層型伝熱特性試験装置の試作				↑	
b) 粒子群伝熱モデルの検討				↑	
c) 疑似太陽光を用いた伝熱特性・ガス化試験					↑
3) 石炭ガス化直接光照射転換炉の検討					↑

7. 7 太陽熱利用プロジェクトに関する海外調査

太陽熱利用技術に関してヨーロッパ出張を行ったので概要を報告する。本出張では、太陽集光システムと蓄熱システムに主眼を置いた調査を行った。

期 間：2001 年 3 月 4 日(日)～3 月 13 日(火)

出張者：玉浦 裕、吉田 一雄

表 7. 7-1 訪問先及び旅程

3 月 4 日	日	成田発フランクフルト経由でケルン着
3 月 5 日	月	ケルン郊外、グンメルスバッハの Steinmueller(現 BABCOCK BORSING POWER, ENVIRONMENT)訪問 夕方、チューリッヒ経由でバーデンに移動
3 月 6 日	火	バーデン郊外 PSI 訪問
3 月 7 日	水	チューリッヒからバルセロナ経由でアルメリアに移動
3 月 8 日	木	アルメリア郊外 PSA 訪問
3 月 9 日	金	アルメリアからマドリッド経由でパリに移動
3 月 10 日	土	資料整理
3 月 11 日	日	資料整理
3 月 12 日	月	パリ、ユネスコ本部訪問、夕方、パリ出発
3 月 13 日	火	成田着

7. 7. 1 Steinmueller

現 BABCOCK BORSIG POWER, ENVIRONMENT

<http://www.babcockborsigpower.de>

(1) 所 在 地：Fabrikstrasse 1, 51643 Gummersbach, Germany

ケルンの東方約 40km

(2) 訪問日時：2001 年 3 月 5 日 10:30～14:00

(3) 先 方：Dr.Manfred Schmitz-Goeb (Manager solar Technology)

(4) 概 要：

- ① Steinmueller は 1 年半ほど前に Babcock に吸収合併され、BABCOCK BORSIG POWER (BBP) の環境部門となっている。
- ② BBP 社では太陽熱発電に力を注いでおり、太陽光発電はコストが高いことから興味が無い。
- ③ 熱媒体は空気としているが、これは環境負荷が低く、安全な熱媒体を使用するとの考え方のため。また、熱媒体にコストがかからないのも理由である。
- ④ BBP 社のシステムの特徴は日中のみの安定した運転を目指した装置設計を考えていること。熱媒体の循環経路内には安定運転のために化石燃料を燃やせるダクトバーナを導入している。また、必要に応じてアルミナを用いた蓄熱システムも組み込むことができる。ただし、蓄熱システムは一時間程度の蓄熱能力しかない。
- ⑤ 太陽熱はタワー上部にあるレシーバに集められ、そこで空気を 700℃に加熱して熱

媒体として使用している。熱交換部分には細い高合金鋼を使った (knitted wire) を張り巡らし、その部分に空気を通して加熱する構造としている。

- ⑥ Steinmueller は Stretched Membrane 型を採用。軽く剛性が高い構造であるが、高コストと思われる。組み立ては現地で行えるために、輸送費は低く抑えることができる。

- ⑦ 30MW 型の概要

電力コスト：およそ 0.20DM/kWh (14cts/kWh)

タワー高さ：130m (高いように思われたが、構造はシンプルで低重量。ビームダウンのタワーよりも低コスト化が図れる可能性がある)

必要な地上面積：0.9km² (直径 550m)

ヘリオスタットの数：1090 基 (一基の反射面積は 150m²、ASM150 型)

ミラー面積：163,500m²

- ⑧ 10MW 建設運転コスト：ヨルダンに建設、運転を想定して試算した。10MW の出力で、1998 年ベースで 180millionDM、ヘリオスタット 350DM/m² (本体+制御系)。なお、日照条件、資材の運搬等、条件によって変わる。ヘリオスタットコストとしてはヘリオスタット本体並びに制御系が含まれており、初期費、運転費 (システム全体の operation) も含む。

- ⑨ 普及と実用化の現状

スペインに 10MW クラスの建設を交渉中であるが、2003 年までには政府主導による太陽熱発電設備が建設される予定。SOLAR PACES のニュースによると、スペイン政府は太陽熱発電の普及に力を入れている。方式は SOLAR II 型トラフ方などが競争相手となっており、現時点ではどの方式となるかは未決定。

- ⑩ ヘリオスタットについて

Steinmueller は Stretched Membrane 型を採用している。

反射率は一年後にクリーンにしたもので 0.95~0.96、平均的反射率 0.92~0.94。数ヶ月に一回クリーンにする必要がある。

7. 7. 2 PSI (Paul Scherrer Institute)

- (1) 所在地：チューリッヒの北西約 30km

CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

- (2) 訪問日時：2001 年 3 月 6 日 10:00~14:00

- (3) 先 方：Prof. Aldo Steinfeld (Solar Process Technology Head)

- (4) 概 要：

- ① PSI はスイスの国立研究機関で、エネルギー、環境、材料関連の研究を中心に行っている。

- ② PSI は Solar PACES のコアになる研究所の一つ。

Solar PACES (Solar Power and Chemical Energy Systems) は国際エネルギー機関 (IEA)

のもとで、太陽光集光とソーラケミストリーに関する研究を行うプログラム。2000年9月現在の参加国はオーストラリア、ブラジル、エジプト、EC、フランス、ドイツ、イスラエル、メキシコ、ロシア、南アフリカ、スペイン、スイス、イギリス、アメリカ合衆国。

- ③ PSI は集光と直接照射のリアクター開発を中心に行っている。現在進めているプロジェクトは太陽光の直接商社で ZnO の還元と天然ガスの改質を行ない、亜鉛と合成ガスを作るというもので、合成ガスはさらに水素やメタノールに転換することも可能。
- ④ Aldo Steinfeld は ETH の教授を兼任している。ETH の研究室には現在すでに 100kW のソーラシミュレータを設置している。このソーラシミュレータについては www.pre.ethz.ch の web で見る事ができる。集光度は 5000kW/m² で、当方が製作する予定の装置の集光度 (2000~3000 kW/m²) の 2 倍ほどの能力である。
- ⑤ 当方のプロジェクトに関連して、ビームダウン及び溶融塩蓄熱方のシステム開発には PSI として協力できるとのこと。なお、PSI はスイス国内の企業と Carbothermal project という Zn プロジェクト (フランスも参加?) を進めており (恐らく biomass のソーラによるガス化)、これにビームダウン型を採用しているということであった。Zn プロジェクトでは 3MW クラスをイスラエルのビームダウン集光設備で実施の予定である。
- ⑥ ヘリオスタットの開発やタワーが他の開発で開発実験は試運転の経験のある企業とのコンサルティングについて質問し、INABENSA (スペイン)、Steinmueller (ドイツ)、Boeing (アメリカ) の 3 社の答えがあった。Boeing は現在イスラエルにビームダウンを開発中であり、上記の Zn プロジェクトとのバッティングが考えられる。

7. 7. 3 PSA (Plataforma Solar de Almeria)

(1) 所在地: スペイン アルメリアの北 約 30km

Crta. De Senes km.4

04200 Tabernas, Almeria, Spain

(2) 訪問日時: 2001 年 3 月 8 日 10:30~16:30

(3) 先 方: Dr. Julian Blanco Galvez

Dr. Sixto Malato Rodriguez 他

(4) 概 要:

- ① PSA は Ciemat の一研究施設。Ciemat (Centro de Investigaciones Energeticas Medioambientales y Tecnologicas) はスペインの科学技術に関する国立研究所 (スペイン国立科学研究所) スタッフ数 1150 人でそのうち 47% が大学人である。
- ② 組織としては Ciemat の Technical Department → Department of Renewable energies → Plataforma solar de Almeria (PSA)

研究分野は集光 SOLAR 技術、SOLAR エネルギーの化学的応用。

- ③ PSA は「国際研究センター」との位置付けであり、次の目標を掲げている。
太陽エネルギーと solar chemistry に関する技術開発への参画と推進
商業利用プロジェクトやデモンストレーションプロジェクトの推進
- ④ PSA の設備
ソーラ関連の大小様々な実験設備を有している。代表的なものとしてタワー集光試験設備（ヘリオスタット群）、セントラル・タワー・レシーバ（CESA-1）、トラフ型実験設備、ソーラ化学実験装置、直接加熱実験炉、ソーラ利用海水淡水化装置等がある。
- ⑤ CESA-1 は出力 7MW ので BBP 社のシステムを用いた実験を行っており、タワーの周囲にスペイン製の INABENSA 社製のヘリオスタット 300 台を配している。
- ⑥ ヘリオスタットは Steinmueller の物も多くあるが、コストが高く、多数必要となる大規模設備では現実性が低い。スペインの製のヘリオスタットは 2 軸 tracking 方式で、反射面積が 39.6m^2 、平均反射率（clean）92%、tracking error 1.2mrad, 3mrad beam quantity である。
- ⑦ 当方から申し出れば、PSA のタワー、ヘリオスタット、コントロール設備などを活用した共同研究の可能性はある。たとえば、タワー上部に リフレクタの新設、地上での CPC、レシーバ、熔融塩炉の新設により 5M 級の試験を比較的早期に行うことも可能である。

7. 7. 4 UNESCO Natural Science Sector (ユネスコ自然科学部門)

(1) 所在地：1, rue Miollis, 75732 Paris Cedex 15, フランス

(2) 訪問日時：2001 年 3 月 12 日 10:00～14:30

(3) 先 方：鈴木研夫氏

(4) 概 要：

- ① ネスコでは地球環境保全のために、世界的規模で自然エネルギーの導入を勧めており、その地域に最適な方法論を示すことが一つの目的である。
- ② 鈴木氏は太陽光集光関係が専門であり、CPC（Compound Parabolic Concentrator）の最適化計算の専門家である。当方はこちらの太陽光集光システムの概要を説明し、最適な CPC の曲率設計を依頼した。ただし、今回は最適な曲率はレシーバの形状に依存することから、代表的な例を示して計算準備を依頼するにとどめた。今後はビームダウン集光系と CPC を製作する三鷹光器株式会社と緊密な連携を取って設計をすることをお願いし、了承された。
- ③ 鈴木氏によるとインドは今回のソーラープロジェクトの応用先として重要とのことである。理由は太陽エネルギーと石炭の埋蔵量が多いことに加えて、インド国内での燃料供給能力の不足がある。また、将来インドは国内の需給バランスを好転し、

さらには燃料を周辺諸国へ輸出も考えているためである。

- ④ インド政府の担当部門としては“Ministry of Power; and Parliamentary Affairs with additional charge of Non-Conventional Energy Sources”であり、民間の研究機関としては TATA 財閥のエネルギー研究所が盛んにエネルギー関連の研究を行っている。

第8章 平成13年度実験計画の概要

8. 1 全般

12年度に設計、製作、据付を行った石炭ガス化太陽炉関係の実験装置を用いた実験が主な事業である。天然ガス改質太陽炉の開発にあっても、二酸化炭素含有天然ガスの加熱実験、改質器の燃焼器形状と原料ガス拡散をコールドモデルによる実験を行う。触媒開発にあっては、12年度に購入した改質反応試験装置に加え、酸化反応試験装置を購入し本格化する。

同時に、全体システムを想定し、開発の全体の流れを注視しつつ、ユニットごとの調査を行い、全体として精度ある検討を実施する。

8. 2 各ユニットごとの計画

8. 2. 1 石炭ガス化太陽炉の開発

太陽熱を利用した石炭ガス化太陽炉の最適構造の調査、石炭ガス化既存技術との比較調査研究、システム設計のための予備研究等を行い、ガス化試験装置の基本構造を検討するために、昨年度に設計・製作・据付を行った乾式及び湿式石炭ガス化実験装置を用いて、蒸気温度の変化による石炭ガス化特性の把握実験を行い、加えて昨年度に引き続き石炭ガス化太陽炉の要素技術について海外調査を含む調査研究を行う。また、ガス化炉への噴霧実験をコールドモデルで実施する。

製作・据付を完了した伝熱測定用熔融塩炉を用いて流動伝熱特性に関するデータの取得を行うとともに、シミュレーションによる熱流動解析と合わせて、プロセス設計用データを取得する。

また、製作・据付を完了した5kW模擬太陽集光器およびCPCを使用して模擬太陽集光を用いた熱変換についての実験を行い、キャビティ形状の適正化を求めるとともに、光を熱に変換するためのキャビティ材質並びに熔融塩についての検討を行う。さらに夜間操業時に必要となる蓄熱システムに関して、熔融塩太陽炉と蓄熱槽間の熔融塩移送の実験および検討を行う。

8. 2. 2 天然ガス改質太陽炉の開発

二酸化炭素及び水蒸気によるメタンガスの改質反応に適した天然ガス改質太陽炉の調査、既存技術との比較調査研究、システム設計のための予備研究と二酸化炭素含有メタンについて蒸気量と加熱温度による炭素析出量の把握実験を行うとともに、メタンの水蒸気改質反応におけるオートサーマルとのコンビネーション及び最適化についての検討を実施する。

さらに、昨年度に引き続き、メタン酸化触媒と改質触媒および関連するプロセス等に関する調査を行うとともに、昨年度に製作・据付を完了した改質反応試験装置を用い、予備調製を終えたメタン改質触媒の性能について検討し、スクリーニングを行う。さらにメタ

ン酸化触媒については、酸化反応試験装置の製作・据付を行い、ヘキサアルミネート等を担体とした触媒を予備調製し、試験評価を行う。

8. 2. 3 ガス組成調整技術の開発

昨年度に引き続き、二酸化炭素とメタンガスが混在する天然ガスから、改質反応に適したガス組成に調整するためのガス組成調整技術の調査と適用可能性評価を行う。具体的には、二酸化炭素分離技術として膜法、吸収法、膜—吸収ハイブリッド法に関する技術調査と膜分離素材性能の検討を行う。

8. 2. 4 全体システムの最適化の検討

昨年度に実施した、第1次フィージビリティ調査結果の精度を向上させるために、昨年に引き続き、国内外における関連技術を調査し、要素技術開発及び全体システムの最適化のための情報を整理、評価する。具体的には、構成ユニットを検討し、全体システムの構築を行う。

8. 2. 5 支援研究

太陽光集光システムに関する調査並びに研究、太陽光利用熔融塩炉に関する調査を行う。石炭ガス化の基礎研究に関する実験設備の製作・据付を完了させ、高温度における石炭ガス化実験を実施し熱による石炭ガス化特性の把握を行う。

二酸化炭素とメタンガス系において、無触媒下で蒸気量と加熱温度を変える実験を行い、炭素析出等の傾向を把握する。

水蒸気改質器の燃焼器形状と原料ガス拡散をコールドモデルにより確認し、水蒸気改質器の燃焼器形状案を検討する。

石炭水スラリー用加熱管内面に耐摩耗性被膜を形成する方法を検討するとともに、被膜の種類による耐摩耗性を把握する。

むすび

石炭ガス化太陽炉に関する、微粉炭を用いる石炭乾式供給水蒸気利用噴霧ガス化方式と石炭水スラリーを用いる石炭湿式供給ガス化方式について、ガス化シミュレーターを用いた検討を行った。この検討において、乾式供給ガス化に使用される 1000℃の蒸気の持つエンタルピーは、約 1100kcal/kg、500℃の蒸気の持つエンタルピーは、約 830kcal/kg、この差は 270kcal/kg であるが、1000℃の蒸気の場合、1 日に利用できる時間は 8 時間 8800kcal/kg-day であり、これに比べて 500℃の場合は、1 日 24 時間利用可能となるため、19920kcal/kg-day と 2 倍以上の太陽熱が利用可能となる。この検討結果をベースに 500～600℃の熔融塩蓄熱システムを取り入れ、フィージビリティ調査を行い、メタノール転換工場からの CO₂ 排出ゼロを達成し、将来の太陽電池価格予測を考慮すると 30 円/メタノール 1kg 以下となる試算結果が得られた。石炭ガス化シミュレーターを用いた計算結果からは、非粘結性の一般炭をガス化用炭として使用し、500℃程度の予熱でも冷ガス効率 87%の高効率石炭ガス化が可能となるとの結果を得た。これは乾式酸素吹きガス化方式の 1500℃蒸気加熱に相当しており、現状で 25 気圧 1500℃に耐える材料はない。スラリー予熱によって容易に蒸気温度 1500℃並みの冷ガス効率と消費酸素量が達成できる見通しが得られた。これらのシミュレーション結果を、平成 13 年度に、独立行政法人産業技術総合研究所北海道センターに設置の石炭ガス化実験設備を用いた実験において確認する。

東京工業大学炭素循環素材研究センターに設置の熔融塩太陽炉において、平成 13 年度より 5kW の模擬太陽光集光器を用い、熔融塩太陽炉と熔融塩貯留槽間のポンプ輸送実験を開始すると共に、熔融塩太陽炉のキャビティー形状と伝熱特性の把握も併せて行い熔融塩の貯留循環利用の確認を行う。

天然ガス改質プロセスについても、平成 13 年度より、シミュレーションと東洋エンジニアリング株式会社技術研究所内分室において、部分燃焼と水蒸気改質反応を組み合わせた新しいタイプの天然ガス改質実験を開始することとなっており、成果が期待される場所である。

本報告書の内容を公表する際は、あらかじめ
新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)
環境技術開発室の許可を受けて下さい。

電話 03(3987)9369

FAX 03(5391)1744