

TODAY

二百十日 – 首都圏を直撃した台風9号から考えること –



東京大学工学部

マテリアル工学専攻

教授 鈴木 俊夫

首都圏を直撃した台風9号。通過後も荒川の水位が上昇し続け、一時は北千住から秋葉原まで広範囲な地域の水没が危惧されたようだ。今夏は南欧で猛暑、ニューヨークの冷夏などの異常気候、地球温暖化の影響とする報道も目についた。地球温暖化の影響は複雑で、平均気温変動による生態系変化、気候変動増大、海洋循環の変化、砂漠化の進行、海面上昇などが予測される。結果として干ばつ、洪水、水資源・食料の不足、感染症の増大、沿岸部の土壌浸食、海洋資源枯渇などの問題が顕在化し、社会的、経済的な膨大な被害が生じる。

若年層の地球環境問題に対する関心は高い。漠然とした不安の広がりすら感じられる。地球温暖化問題の報道に過敏に反応し、ニューオーリンズに甚大な被害をもたらした大型ハリケーンカトリーナも地球温暖化の影響と思い込む。直接の因果関係がないとの報告を意外と受け止める…。気候変動についての科学的な予測を知るには、やはり IPCC（気候変動に関する政府間パネル）レポートを読むのが一番である。様々なデータが気象学的観点から解析され、複数のシナリオでの地球温暖化、気候変動の予測が詳細に示されている。淡々とした記述だけに

一層事態の深刻さが伝わる。

来年の洞爺湖サミットを待つまでもなく、政治の世界でも気候変動問題は重要課題で、環境問題が将来の経済活動や経済成長の脅威であるとの認識は一般的なものとなりつつある。先の APEC でもエネルギー利用効率 25% 以上の改善を含む宣言が採択されるなど、地球温暖化対策の動きは加速して行くだろう。幸いにして、日本の省エネルギー技術、環境対応技術には世界に誇るべきものがある。温室効果ガスの国際排出権取引有資格国第 1 号として日本ほか 3 か国が認定されたのも、環境問題に対する着実な対応が評価されたのではないか。今年度からは元素戦略、希少金属代替材料開発のプロジェクトが開始された。政治状況の混沌はともかく、材料分野からの世界への貢献が必要だ。

確かに、地球温暖化は人類の危機である。しかし、問題の複雑さは、その影響は地球規模であるが、被害は地域的な点にある。社会基盤整備の遅れた地域の被害はさらに増大する。資本の現在ですら、発展途上地域と先進国地域の格差は大きい。格差を減らすには経済成長が不可欠であり、地球温暖化を理由にその願いを非難することもできない。環境エネルギー問題の深刻化は資源ナショナリズムをますます強くする。経済原理に反した温暖化防止技術は長い目で見れば実効性がない。経済原理に従えば、温暖化対策にも選択と集中が必要になる。これでは近代知性が苦悩する漱石の世界である。今こそ哲学・思想が再び必要な時代ではないだろうか。

「製鉄プロセスガス利用水素製造」プロジェクト最終報告

環境・プロセス研究部次長 永浜 洋

1. はじめに

本プロジェクトは、経済産業省からJRCMが委託を受け、製鉄所のコークス炉から発生する副生ガス(COG(Coke Oven Gas))が保有する顕熱及び製鉄の廃熱を利用して、COG中のメタン等を改質し、水素に転換する技術を開発することで燃料電池等に利用される水素を大量且つ効率的に供給できるプロセスを確立することを目的に、平成13年度～17年度の5年間、開発を実施した。開発スケジュールとしては、最初の3年間で、要素技術の開発を行い、後半の2年間では、主に、ベンチプラント規模の試験を行い、プロジェクトの当初の技術開発目標である水素増幅率(=改質COG中の水素体積/発生COG中の水素体積)2以上を達成し、成功裏にプロジェクトを終了することができた。今回は、後半2年間の開発成果と、工業化FS結果を中心に報告する¹⁾。尚、中間報告の詳細に

ついては、既報を参照されたい。²⁾³⁾

図1に、水素製造プロセス構想と要素技術を示す。図中の数字の1から4が、開発すべき要素技術である。

本プロジェクトの特徴⁴⁾としては、①大量供給能力が見込めること。(今回のプロジェクトの技術開発により、水素供給量としては、約40億Nm³/年になる。(これは2020年度の目標500万台/年の燃料電池車に必要な水素量に匹敵。)) (尚、COGは通常、製鉄所内で有効利用されており、現状、水で冷却しているが、未利用のCOGの顕熱分を見積ると約10億Nm³/年に相当する。)、②低供給コストの可能性がある。対現行Cold-COG法25%低減可能。(本プロジェクトが提案する水素製造プロセスの水素供給コストの詳細については、後述の工業化FS結果を参照されたい。)^{③低環境負荷(CO₂発生増分がない。)}。エネルギー総合効率(well to wheel)で、現在のガソリン車14%

に対し、本プロジェクトのHot-COG法は40%と高い。^{④製鉄の未利用の廃熱を利用して、水素エネルギーに転換するエネルギー高度利用システムである(低質エネルギーを高質化再利用可能な形態にもっていく為のエネルギーキャリア(媒体)として、水素が使える可能性がある。)}。

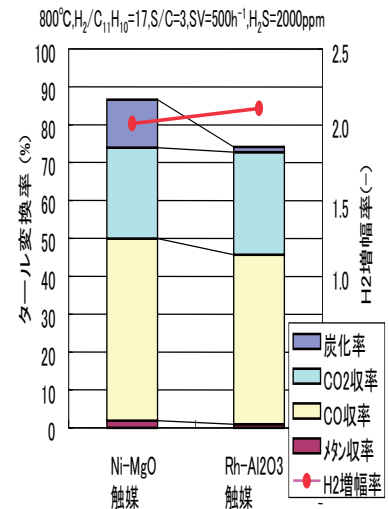


図2 ラボ試験におけるタール変換率と水素増幅率

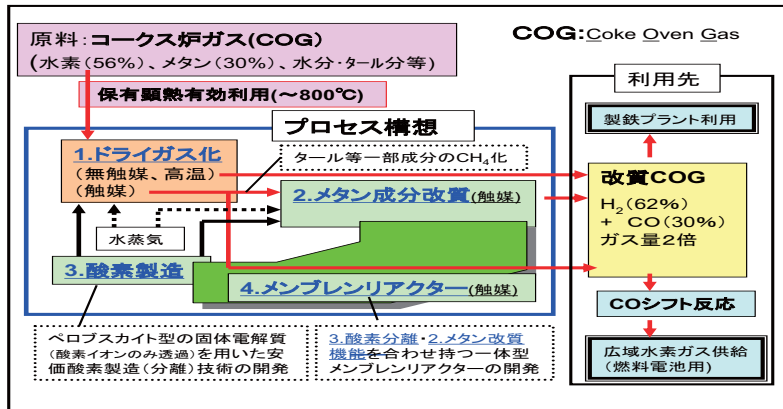


図1 水素製造プロセス構想とその要素技術

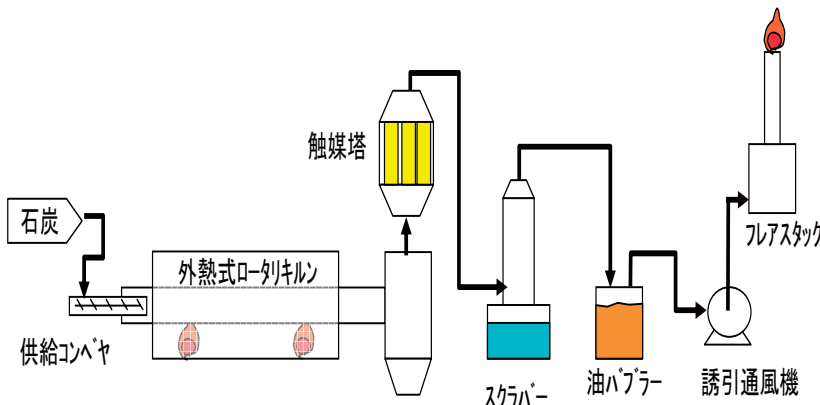


図3 PDU (Process Development unit) 設備構成図

2. 開発実施体制

プロジェクトリーダーは北九州市立大/藤元教授で、経済産業省より委託を受けたJRCMが新日本製鐵(株)、帝国石油(株)に委託。(JFEスチール(株)、(独)産業総合技術研究所は平成15年度まで参加)、又、平成16年度以降は、筑波大学富重先生、群馬大学宝田研、同志社大学土屋研、東北大学高村先生と共同研究を実施した。

3. 研究成果概要⁵⁾

(1) ドライガス化 (高温 COG 中タールの触媒ドライガス化)

① ラボ試験方法とラボ試験結果

固定床ガス流通式反応装置を用い模擬タールとして1-メチルナフタレン(C₁₁H₁₀)、模擬COGとして(N₂/H₂=50/50、H₂S=2000ppm)、改質剤としてスチームをS/C(Steam/Carbon比)=3となるよう反応器へ導入して、Ni-MgO系触媒を中心に800℃での触媒特性を評価した。Ni-MgO系触媒を中心にナフサ改質用市販触媒(Ni/Al₂O₃)やRh系触媒を比較材として評価し

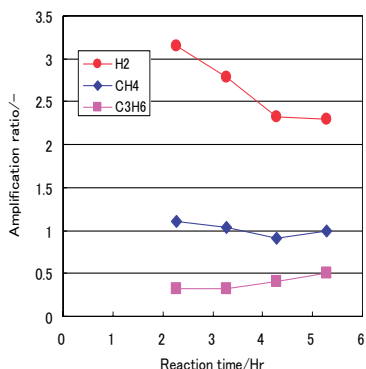


図4 触媒ドライガス化による反応前後のH₂,CH₄,等のガス増幅比の経時変化

表1 触媒塔の基本設定条件

触媒塔出口 圧力 (MPa)	触媒層下部 温度 (°C)	S/C (-)	W/F (g・hr/mol)
0.6	800	2.5	4.5

た。

その結果、最終的にNi-MgO系触媒がタール変換率で優れており、且つ国プロ目標である水素増幅率2以上をクリアすることを確認した(図2)。

② PDU (Process Development Unit) 試験方法と試験結果

コークス炉を模擬した外熱式ロータリーキルンを装備したPDU試験装置を用い(図3)、石炭を0.5ton/日で連続的に供給しながら乾留を行い、発生する高温COG中タールを800°Cに保持した触媒塔で、ドライガス化させた際の触媒特性を評価した。図4には石炭乾留開始からの触媒ドライガス化による反応前後のH₂,CH₄,等のガス増幅比の経時変化を示す。反応開始後若干水素増幅率が低下するのは触媒の硫黄被毒による性能低下が原因と思われるが、反応開始5時間経過

後も水素増幅率は2以上を維持していることを確認した。

(2) メタン成分改質

(2)-1. 水蒸気添加メタン成分触媒改質PDU (Process Development Unit) 試験方法と試験結果

原料ガス(COG又は天然ガス)は原料加熱器により改質ガスとの熱交換により加熱され、廃熱ボイラー、蒸気過熱器を通して発生した水蒸気とともに触媒塔に供給される。触媒塔は、内径72.9mm、塔長6000mmで外径12mm、長さ12mmのリング状のNi-MgO系触媒が充填されており、改質炉上部から2本のバーナーにより触媒塔外部より触媒に熱が供給される。触媒塔を出た改質ガスは、合成ガス冷却器、原料加熱器で熱交換され、燃焼後、外部に放出される。触媒塔の基本設定条件を表1に示す。ここで、S/C(Steam/Carbon比)、W/Fは(触媒量/原料供給速度)である。

天然ガス下における触媒性能の到達度の評価を行った。試験結果を図5に示す。触媒性能の到達度は、平衡転化率に対する実測転化率の比率を平衡転化率到達率として表した。メタンの改質反応は、吸熱反応であるため、反応温度上昇で平衡転化率とともに実測転化率も上昇した。評価範囲の反応温度では、平衡転化率到達率は95%以上を示し、触媒の活性が高いことを確認した。また、反応圧力、S/Cを変化させた実験においても平衡転化率到達率は95%以上を示し、本触媒がメタン改質に対して高い活性を示すことが実証された。一方、低S/Cでの触媒性能安定性の評価を行うために、反応温度:800°Cで、反応圧力:0.6MPaG、W/F:4.0g・hr/mol、の条件でS/C=2における100時間

連続運転を試みた。通常、メタン(天然ガス)の水蒸気改質は、炭素析出による閉塞や触媒破壊をさけるためS/C=3~5程度で実施されている。試験に使用した触媒は、固体晶析法で作られたNi-Mg系触媒で内部からNi粒子を染み出させるため微細なNi粒子を触媒表面に分散させることができ、このためNi-MgOの相互作用が強く、Ni上に炭素が析出してMgOの作用で析出炭素が迅速に酸化させるため炭素の蓄積が起こりにくい。このことはこれまでのラボ試験でも確認されており、S/C=2という低S/C条件下での改質試験において、メタン転化率、平衡到達率、圧損の経時変化を試験したが、試験中、メタン転化率は、安定しており、平衡転化率到達率も約95%で安定していた。S/C=2という低S/C条件下、100時間の安定運転を達成することができた。

(2)-2. 酸素導入型触媒メタン改質試験

本プロジェクトの水素製造プロセスの構成として、水素化を効率的に行うため、メタンの水蒸気改質の後段に、熱自立型(酸素導入型触媒)メタン改質(ATR(Auto Thermal Reforming))装置を設けている(図9参照)。ATRの特徴は、外部からの熱供給が不要なため反応器がコンパクトであること、水蒸気改質よりも平衡メタン転化率が高いことである。

一方、ATR用の触媒としては、反応温度を低く保つための高い改質活性と高温下でも改質活性を保持するための耐久性が要求されるが、触媒選定の為の予備試験を行い、最終的に、触媒担体として、最も高活性且つ安定であった層状構造を持つハイドロタルサイトを前駆体とするMg-Al複合体を、活性金属種については、Mg-Al複合体にインターカレーション法でRuとPtを担持させた触媒を選定した。

高速・高効率での水素製造を目的とするため、触媒の開発目標を圧5atm、GHSV=25,000[1/hr]、水素製造効率を平衡転化率の95%以上と設定した。ここでGHSV(gas hourly space velocity)とは原料ガス流量と触媒層体積の比であり、触媒に対する負荷を表す。PDU試験ではLNG気化ガスを原料として、圧力5atm、GHSV=25,000[1/hr]、S/C(Steam/Carbon比)=3、酸素/炭素比=0.5の条件で水素製造試験を

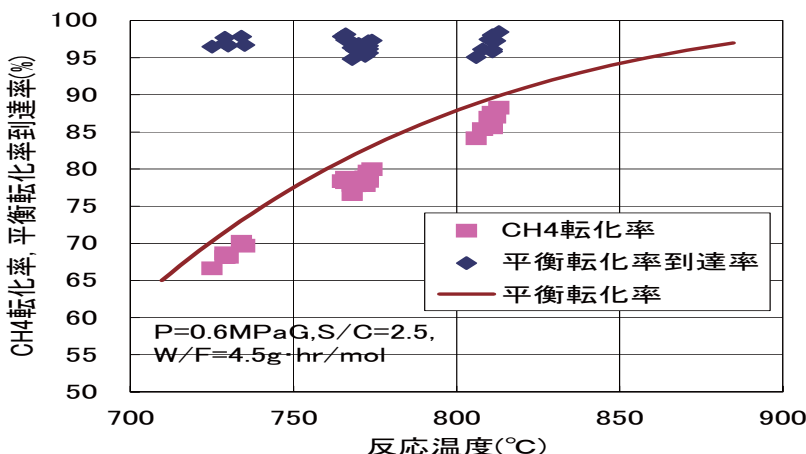


図5 水蒸気添加メタン成分触媒改質PDU (Process Development Unit) 試験結果

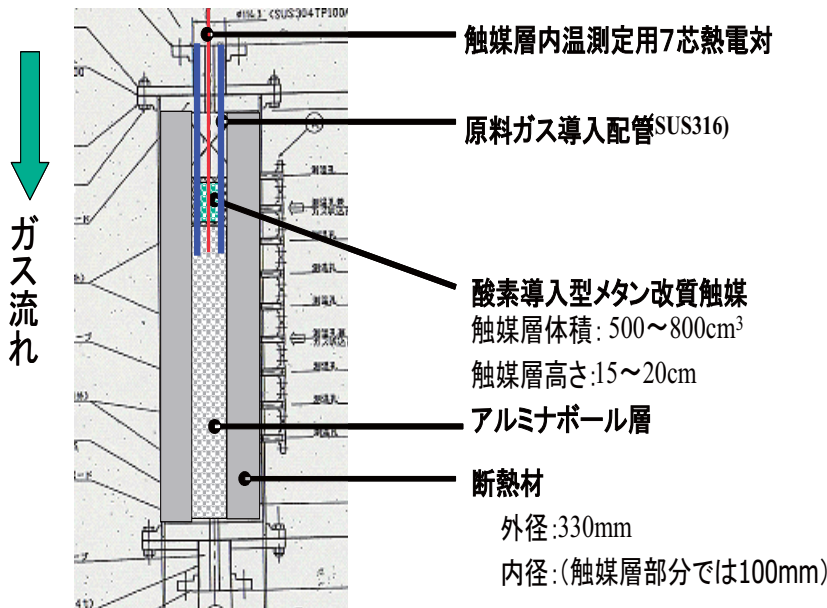


図6 酸素導入型触媒メタン改質

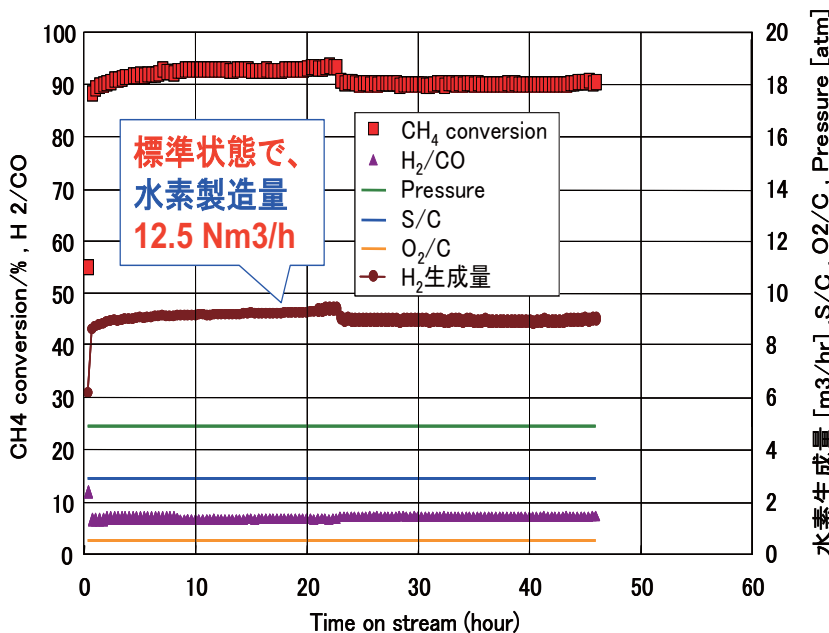


図7 酸素導入条件下での水素製造試験

実施した。使用した反応器の模式図を図6に、試験結果を図7に示す。



図8-1 酸素分離管の外観

試験の結果、約2日間の短期間ではあるが、平衡組成に対して98%のメタン転化率が得られた。また試験前後の触媒物性評価では、比表面積が小さくなっているものの、金属分散度は初期値を保持していることを確認した。

(3) 酸素製造(分離)システム

COGドライガス化及び改質反応に必要な酸素を供給することを目的に、高純度な酸素を安価に製造することができる可能性を有する技術として、酸化物イオン/電子の混合伝導性固体電解質を利用した酸素分離技術の開発を行ってきた。開発の結果、高い酸素透過性能を有し、且つ高温でも結晶構造の安定な材料として、BSCN (Ba_{0.2}

Sr_{0.8}Co_{0.9}Nb_{0.1}O_x)系ペロブスカイト型混合伝導性固体電解質を選定した。表2に試験装置に搭載した分離管の仕様を示す。この材料を用いた酸素分離管(図8-1)、百数十本を酸素分離PDU(図8-2)に搭載した試験を行い、900℃、10atm空気から20Nm³/hの速度で酸素分離することを確認した。

(4) 膜型反応器技術開発

膜型反応器は、前出の図1中の酸素分離機能とメタン改質機能の両方を兼ね備えた一体型の反応器である。膜材料の開発としては、易調整性、立方晶結晶構造、高酸素透過性、安定性、耐還元性、耐還元膨張性、耐酸化性等を、評価のポイントに、種々、検討した結果、表3に示すように、自立膜形態用膜材料としては、新規混合伝導体膜材料BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ}ペロブスカイト酸化物を見出し、開発目標である自立膜による膜式反応における酸素透過速度20cc/min/cm²を達成した。また、新規混合伝導体膜材料BaCo_{0.6}Fe_{0.2}Y_{0.1}Ti_{0.1}O_{3-δ}ペロブスカイト酸化物を用いた支持膜による膜式反応試験を行い開発目標である酸素透過速度15~20cc/min/cm²を達成した。

(5) 工業化FS結果

今後の水素外販市場の立ち上がりに応じたフレキシブルな水素生産設備構造を考え、水素製造プラント規模を①導入期②立ち上げ期③成長期の3段階(phase1-3)に分け、ケース検討を行った(表4参照)。工業化FS検討内容としては、①プロセス条件の設定(要素研究、ベンチプラント試験結果を基に)②物質・熱収支検討③プロセスの機器構成・仕様、用役消費量、人員等の算定④水素製造価格の算定⑤感度分析の実施、⑥水素小売価格(水素製造価格に、圧縮・出荷、輸送、ステーション価格を加味した価格)の算定を行った。図9に、成長期のPhase-3におけるプロセスフロー図を示した(水素製造規模は80,000Nm³/Hrとした)。設備主仕様、操業緒言を技術評価し、設備費・変動費を算定した結果、原料であるCOG価格を1~2.5円/Mca1、電力単価を8~17円/kwhの範囲で、水素製造価格5.1円~11.6円/Nm³が得られた。図10に、FSの結果得られた2020年断面における水素製造価格と、ステーション価格等を加味した水素小売価格を示した。別途、試算されているオ

表2 搭載分離管仕様

分離管本数	平均外径	平均長さ	総膜面積	平均リーク速度
154本	2.1cm	59.3cm	60,248cm ²	$3.9 \times 10^{-4} \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1}$

表3 膜型反応器技術開発において開発された材料

	自立膜	支持膜
膜材料	BC7F2Nb1	BC6F2Y1Ti1
膜厚 (mm)	1	1.3*
試験圧力 (atm)	1	3
膜式反応時酸素透過速度 (cc/min/cm ² @900℃)	20	15**

*緻密膜厚 0.1mm、多孔質支持体厚さ 1.2mm

**酸素分離膜と膜式反応との組み合わせを想定した計算結果

表4 水素製造プラント規模設定の考え方

		水素製造プラント規模【石炭(水素)】	想定時期	設備規模想定の考え方
Phase1	導入期	3.6ton/日 (1,700Nm ³ /Hr)	現段階～	水素ステーション設備規模 (300～500 Nm ³ /Hr) の数倍
Phase2	立上期	12～36ton/日 (6,700～17,000Nm ³ /Hr)	2010年断面	Phase 1,2の中間規模 (PSA 設備のMax 能力)
Phase3	成長期	～170ton/日 (80,000Nm ³ /Hr)	2020年断面	コークス炉一基相当分

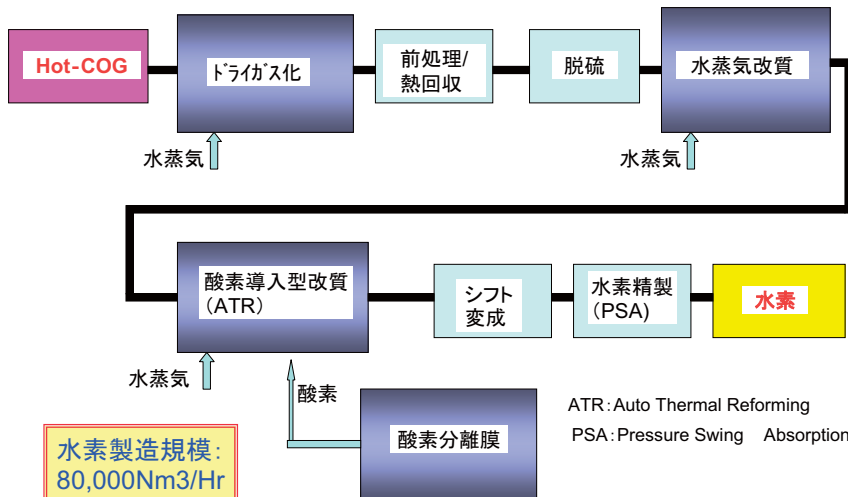


図9 工業化 FS 時の水素製造プロセスフロー図 (phase-3)

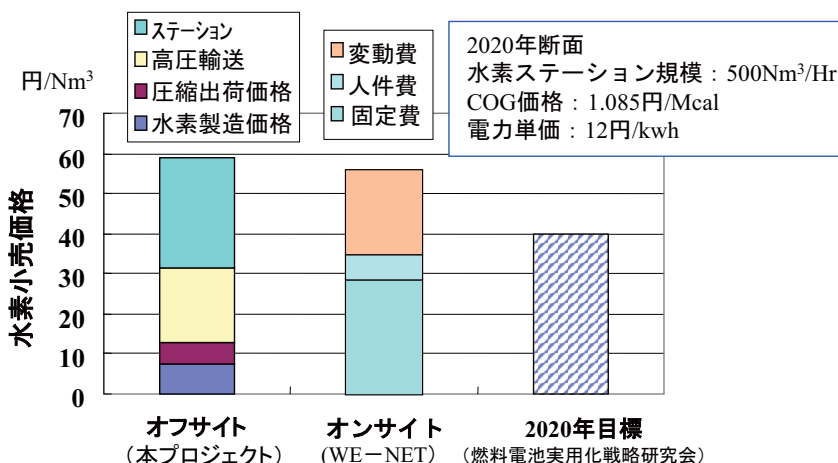


図10 水素小売価格 (80,000Nm³/Hr)

ンサイト型の水素小売価格と、ほぼ同レベルが得られた。燃料電池実用化戦略研究会から2020年の目標小売水素価格は40円/Nm³が提示されており、この目標には及ば



図8-2 酸素分離 PDU の外観

ないものの、目標達成に向けた課題が、水素製造価格よりも、その他の付帯価格の割合が大きく、今後の水素社会構築に向けた取り組むべき課題と言える。

4. まとめ

水素社会構築という観点から、本プロジェクトが持つ、技術的な面での意義は、製鉄の未利用の廃熱を利用して、水素エネルギーに転換するエネルギー高度利用システムの構築に繋がる技術に関してベンチスケール規模での技術検証ができたことである。今後は、燃料電池分野のみならず、バイオマスのガス化技術への展開や例えば、千葉県⁶⁾で検討されている産業間連携も含めた各種エネルギーの高度利用(石油製品の製造過程ででてくる重質留分の活用や、京葉臨海コンビナート地域で大量に発生、消費される水素について、企業グループを超えた融通の促進を図り、水素の高度利用を進める検討)等の、水素関連の幅広い実用化技術開発へと、繋げていきたいと考えている。

【参考文献】

- 1) H.Nagahama 他：CAMP-ISIJ, Vol.20(2007), NO.1.P252 他4件 (P253 - 256)
- 2) JRCM NEWS 2004年11月 (No.217)
- 3) H. Nagahama, J. Tanaka : CAMP-ISIJ, Vol.18(2005), NO.1.P272 他8件
- 4) 永浜洋：鉄鋼協会資源エネルギーフォーラムシンポジウム予稿 (2004年9月27日)
- 5) 製鉄プロセスガス利用水素製造技術 開発 H16年度～H17年度成果報告書
- 6) 千葉県 HP:エネルギーフロントランナー ちば推進戦略 (仮称)

活動報告

■鉄鋼材料研究部

9月4日、第2回革新鉄鋼研究会企画委員会をJRCMで開催した。この会議は19年度からスタートした「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発(19～23年度)」の研究計画や予算の策定、研究成果にかかわる評価や知的財産権帰属の裁定、また研究体制の決定など事業全体の舵取りをするもので、およそ30名のメンバーが参加した。会議では冒頭、宮田GL(名古屋大学教授・副総長)の挨拶のあと、議論に移り多くの意見等が出された。NEDOとの契約締結(7月12日)後初めての企画委員会となったが、研究成果報告に関連して、自主評価「研究委員会」の開催(10月予定)方法、成果報告書作成の計画や知的財産権の取り扱いについて活発な議論がなされた。今後定期的開催し、様々な意見を研究開発に反映しつつ事業のブラッシュアップを図っていく予定になっている。(川端主任研究員)

■非鉄材料研究部

《精密部材成形用材料創製・加工プロセス技術の事後評価》

9月4日、大阪大学大学院竹内芳美教授を分科会会長に、ほか6名による委員にて、精密部材プロジェクトのNEDOの事後評価分科会が開催された。林PLがプロジェクト全体の研究成果概要の説明を行い、その後、研究開発項目ごとに研究開発成果の詳細説明を行った。さらに事業化・実用化の見通しについて企画企業より説明がなされた。

本プロジェクトは、高精密部材創製のための材料・金型・加工3技術の連携開発であり、世界に先んじて70nmのWC粉末の開発、結晶粒径が100nmの超微粒超硬合金の開発や、その合金の精密金型への加工(加工寸法精度 $\geq \pm 0.1 \mu m$)、そ

の金型を用いての高精密部材の創製(加工寸法精度 $\geq \pm 0.3 \mu m$)を実現した。その開発技術は非常に再現性に優れている。また実用化では、参画企業が、プロジェクト終了後もビジネス面での連携を図っていく。分科会最後に、委員の方々から下記のようなご講評を頂いた。

成果は非常に優れている。加工技術も非常に汎用性の高いものであり、評価に値する。また、早く市場に投入して欲しい。開発技術の移転を含め新たなビジネスモデルの構築や、中小企業・地場産業の育成等、今後考えて欲しい。等々、非常に高い評価を得た。(木曾グループ長)

■産学官連携グループ

《戦略的基盤技術高度化支援事業》

9月3日、「吸着・浮上機能を付与した超大型・軽量多孔質セラミックス定盤の開発」の第3回研究開発推進委員会を開催した。委員会では、高田PL(㈱ナノテム社代表)から研究開発の進捗状況について報告があった。①「大型化」のまとめとして、「G5(1300×1500)サイズの多孔質セラミックスの成形焼成」が可能になった、②「軽量化」のまとめとして、「有機物を媒体とした消失体を利用し、リブ構造化セラミックス(500□)」が可能になったこと等や、③「多層構造多孔質セラミックス」の試作品等についての成果も併せて報告があった。

続いて石崎SPL(国立大学法人長岡技術科学大学教授)から、多孔質セラミックスにおいて低熱膨張を実現できる開発のコンセプトの説明の後、熱膨張の研究結果のまとめとして、低熱膨張係数を持つ多孔質材料を作製することに成功したことや、今後の計画として、材料の種類・混合比率等を変えて、特性評価等を行う等の報告があった。

今後のスケジュールとしては、今年11月末で18年度の事業が終了することから、事業年度当初の目標

達成に向けて、研究を進め最終的な取りまとめを行うこととしている。(畑中総務企画部長)

《地域コンソシアム事業》

8月30日、平成19年度地域新生コンソシアム事業「塗装・印刷工場から排出されるVOCの循環効率的な除去処理技術の研究開発」の第3回研究開発推進委員会を開催した。今回は、7、8月でVOCガス除去のための耐熱性活性炭繊維シート平行板型拡散スクラバーの量産化技術開発と、多孔質PTFE膜を用いた平行板型拡散スクラバーの改良・最適化と除去液の循環・再生技術開発について個別試験を実施した内容について、各担当から報告があった。耐熱性活性炭繊維シートの量産化技術については確立し、今後はシートを多数枚作成して実機に組み込み、9月17日から実機テストを実施する予定。多孔質PTFE膜を用いた技術は、シートの量産化に向けての技術はさほど難しくないので、最適溶媒の選定とその再生技術の確立に向けて注力している。

今後のスケジュールとしては、9月に実機テストを行い、さらに研究開発を加速するとともに、10月18日に「第4回研究開発委員会」を開催する予定。(伊藤(瑛)主任研究員)

■NPO LED照明推進協議会

7月12日、「LED照明推進協議会」が特定非営利活動法人(NPO)に認められ、『特定非営利活動法人LED照明推進協議会』として新たにスタートすることになった。9月18日に上記協議会の第1回総会及び理事会で、今後の活動方針や体制等を決めることとしている。

なお、日本で初めて開催される「LED照明国際会議(11/26～/30、主催:照明学会、東京)」に当協議会も共催として参加し、今後ともLED普及促進活動を積極的に進めていくこととしている。(伊藤(英)次長)

The Japan Research and Development Center for Metals

JRCM NEWS / 第252号

内容に関するご意見、ご質問はJRCM総務企画部までお寄せください。
本誌は地球環境保全を考慮し再生紙を使用しています。
本書の内容を無断で複製・複製・転載することを禁じます。

発行 2007年10月1日

発行人 小紫正樹

発行所 財団法人金属系材料研究開発センター

〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目5番11号 第11東洋海事ビル6階

TEL (03)3592-1282(代) / FAX (03)3592-1285

ホームページ URL <http://www.jrcm.or.jp/>

E-mail jrcm@oak.ocn.ne.jp