

公開用

# 終了報告書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「CO<sub>2</sub>フリー水素利用アンモニア合成システム開発」

研究題目「CO<sub>2</sub>フリー水素からのアンモニア合成プロセスの構築」

研究開発期間：平成26年9月1日～平成29年3月31日

研究担当者：細野 恭生

所属研究機関：千代田化工建設株式会社

## 目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	2
3. 研究開発実施内容	4
3-1. 既存大型アンモニア製造プロセスの技術整理と動向調査	4
3-1-1. 既存大型アンモニア合成に関する近年の動向	4
3-1-2. 既存アンモニア合成プラントのエネルギーバランス	6
3-1-3. 各メジャープロセスの概要整理	6
3-2. 各種アンモニア合成フローの概念検討	9
3-2-1. 小規模天然ガス田を想定したアンモニア合成概念フロー検討	9
3-2-2. 再生可能エネルギーを想定した水素製造・窒素製造	12
3-2-3. 風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念フロー	14
3-3. 風力発電からの水素、窒素製造プロセスの概念検討 (20ton-NH <sub>3</sub> /day 規模)	16
3-3-1. 前提条件の策定	16
3-3-2. プロセス概念の構築	17
3-3-3. 風力発電利用率別のケーススタディ	18
3-3-4. 概略フロー図の作成	19
3-4. 風力発電からの水素、窒素製造プロセスの概念検討 (500ton-NH <sub>3</sub> /day 規模)	20
3-4-1. 500ton-NH <sub>3</sub> /day 規模に合致した風力発電条件の調査/整理	20
3-4-2. 風力発電の出力変動を平準化する手法の検討	21
3-4-3. 各装置のスケールアップ検討	22
3-4-4. 風力発電を想定した概略ブロックフロー例の作成	24
3-4-5. 風力以外の再エネを利用した場合の簡易検討	24
3-5. まとめ	26
3-6. 今後の課題	26
3-7. 参加者	27
4. 外部発表実績	28
5. 特許出願実績	28
6. 参考文献	28

図表一覧

表 1	天然ガス原料のアンモニア合成プロセスの規模とエネルギー消費量の推移 .....	4
表 2	KBR 社, Topsoe 社, Uhde 社の特徴の比較	7
表 3	各水素製造技術の性能の比較	13
表 4	各空気分離技術の性能の比較	14
表 5	20 ton_NH <sub>3</sub> /day 規模のケース別の装置仕様	18
表 6	世界の大規模の陸上及び洋上風力発電所の一覧	20
表 7	20ton_NH <sub>3</sub> /day と 500ton_NH <sub>3</sub> /day 規模の風力発電特性の比較	21
表 8	スケールアップ検討の結果	22
表 9	500 ton_NH <sub>3</sub> /day 規模のケース別の装置仕様	23
表 10	風力・太陽光・太陽熱の比較	25
図 1	近年の大規模アンモニア合成のブロックフロー例	5
図 2	プラントの消費エネルギーバランス例(@1996 年アメリカ平均)	6
図 3	世界のアンモニア製造における原料の比率(2014 年)	7
図 4	近年の KBR 社と Uhde 社のアンモニア合成プラント規模の動向	8
図 5	概念フロー (Case① SMR + ATR の組み合わせ)	9
図 6	概念フロー (Case②-1 ATR のみ (O <sub>2</sub> enriched Air))	10
図 7	概念フロー (Case②-2 ATR のみ (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> separation after ATR))	10
図 8	概念フロー (Case②-3 ATR のみ (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 3/2))	11
図 9	概念フロー (Case③ SMR + ASU の組み合わせ)	11
図 10	Specific Energy Consumption and Hydrogen Production Rate	12
図 11	風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念フロー 1 .....	14
図 12	風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念フロー 2 .....	15
図 13	風力発電の基数別の平準化効果	16
図 14	20ton_NH <sub>3</sub> /day 規模の概略フロー図	19
図 15	風力発電の国内地域別及び合計の出力変動	21
図 16	500ton_NH <sub>3</sub> /day 規模の概略フロー図	24

## 1. 本研究の目的

世界のエネルギー消費量は、将来的な人口増加や生活水準の向上により大幅な増大が見込まれているが、一次エネルギーとして従来の化石燃料（石油・石炭・天然ガス）への依存が続く場合には、CO<sub>2</sub> 発生量の増加とそれに伴う地球温暖化、さらにはこれに起因する各種被害の増加が懸念される。

再生可能エネルギー（太陽光・太陽熱・風力など）による発電の導入拡大は CO<sub>2</sub> 排出量削減策として期待されているが、地域的な偏在が大きな課題の一つである。例えば太陽熱の場合、太陽の直達日射量の高い地域は、中東・北アフリカ、オーストラリア、アメリカ西海岸、アジア内陸部に存在しており、日本の直達日射量は低い。同様に、風力発電に適した平均風速の高い地域は、地上では南米パタゴニア、中央アジアや高地などに限られている。日本国内で風況のよい地域は、北海道・東北に限られている。

世界的に偏在の大きな再生可能エネルギーを国内で利用するためには、海外の適地で再生可能エネルギーを化学物質に変換し日本に輸送して利用する、「エネルギーキャリア」の導入が必須となる。再生可能エネルギーを水素やアンモニアなどのエネルギーキャリアへ転換することで、電力では困難な長距離輸送と長期貯蔵が可能になる。これにより、地域偏在の克服だけでなく、需給変動に合わせた再生可能エネルギーの供給システムが実現できる。

一方で、再生可能エネルギーからエネルギーキャリアの製造を実現するためには、再生可能エネルギーからの発電コストの削減のみならず、水電解や熱化学法などによる水素転換、さらにはアンモニアや有機ハイドライドといったエネルギーキャリアへの転換のための技術の確立、低コスト化が必須となる。

本開発テーマでは、エネルギーキャリアとしてアンモニアを想定し、再生可能エネルギーあるいは化石燃料由来の CO<sub>2</sub> フリー水素を用いて、エネルギーキャリアであるアンモニアの製造システム開発を目指すものである。

なお、開発対象とするプラント規模は、分散型を目標とした当初計画の 20 ton/day から H28 年度以降は経済性を見込める 200~1,000ton/day へ変更となっている。

本プロセスの開発における課題を下記に示す。;

- 1) 低温で高活性なアンモニア合成触媒の開発
- 2) 効率的なアンモニア濃縮分離技術の確立(H27年度まで)
- 3) 変動への対応
- 4) アンモニア合成プロセスの最適化(H28年度以降)
- 5) アンモニア合成の実証試験(H28年度以降)

千代田化工建設株式会社は、上記の 3)「変動への対応」を担当し、合成システムの開発（風力などから水素、窒素製造部分を主に担当）をおこなった。

再生可能エネルギーを用いたアンモニア合成の場合、出力変動への対応が必要となる。

水力の場合はほぼ一定の出力を期待できるが、大型風力発電や太陽光発電では発電量の変動は避けられない。こうした場合、アンモニア合成プロセスの前段における水電解から得られる水素の製造量もある程度変動することが想定される。

本研究では、アンモニア合成プロセスのターンダウン対応だけではなく、変動吸収のための窒素・水素の貯蔵や蓄電等も検討項目として含みながら、効果的な組み合わせによる高効率なプロセス設計について検討を実施した。

なお、水電解については経済産業省事業で取り組まれており、また、PSA や深冷分離等の空気分離については実用化されている技術の活用を想定していることから、これらの個別技術の開発は本提案では取り組まないこととする。

## 2. 研究開発目標とマイルストーン

初年度において、他の研究機関と協力してプロセス全体の概念検討を行い、アンモニア合成プロセスおよびアンモニア濃縮分離プロセスに求められる操作条件および性能目標値をチームとして明らかにする。最終年度(H30 年度)にチームとして実施する実証試験結果を反映し、当社は商業規模装置の事業プランの提案を行うことを研究開発計画としていた。

商業装置の規模に関しては平成 27 年度までは分散型を想定し 20 ton/day 規模としたが、H28 年度以降は経済性の見込める規模として 500ton/day へ変更となっている。

平成 26 年度：

天然ガスを原料とした既存大型アンモニア製造プロセスの技術整理と最新動向調査をおこない、既存の技術内容を理解した上で、本研究のスキームである風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念検討(水素、窒素製造部分)をおこなう。

マイルストーン：

- 風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念フロー(水素、窒素製造部分)作成

平成 27 年度：

商業機であるアンモニア 20ton/day 規模に対応した、風力発電の電力から水素、窒素を製造するプロセスの概念検討を行う。通常安定電力を用いた水素、窒素製造の技術整理も行い、風力発電の変動対応検討、概略 PFD の作成を実施する。

マイルストーン：

- 20ton/day 規模の商業装置の概念構築(水素、窒素製造部分)

平成 28 年度：

商業装置(500ton-NH<sub>3</sub>/day)での CO<sub>2</sub>フリー水素・窒素の供給方法の検討、水素・

窒素製造部分のプロセスの最適化検討を行う。

マイルストーン：

- 商業装置（500ton-NH<sub>3</sub>/day）での CO<sub>2</sub> フリー水素・窒素の供給プロセス概念フローの構築

平成 29 年度（計画のみ、実施せず）：

前年度に実施した商業装置（500ton-NH<sub>3</sub>/day）での CO<sub>2</sub> フリー水素・窒素の供給プロセス概念フローを基に水素・製造部分の商業規模（500ton-NH<sub>3</sub>/day）概念設計を実施する。

マイルストーン：

- 商業規模（500ton-NH<sub>3</sub>/day）の水素・窒素製造部分の概念設計の実施

平成 30 年度（計画のみ、実施せず）：

実証試験装置の運転から得られる、スケールアップに必要なエンジニアリングデータを反映した商業規模（500ton-NH<sub>3</sub>/day）の事業プランの検討、提案における、水素・窒素製造部分の検討を行う。

マイルストーン：

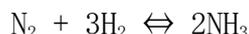
- 商業規模（500ton-NH<sub>3</sub>/day）の事業プラン（水素・窒素製造部分）の提案

### 3. 研究実施内容

#### 3-1. 既存大型アンモニア製造プロセスの技術整理と動向調査

##### 3-1-1. 既存大型アンモニア合成に関する近年の動向

1908年にハーバーによって見出されたアンモニア合成は、1913年に初めて工業化された30ton\_NH<sub>3</sub>/day規模設備にて運転が開始された。アンモニア合成の反応式は、



のハーバー・ボッシュ法（直接合成法）であり、工業的アンモニア製造法において、基本の反応式は現在に至るまで100年以上変わっていない。なお、水素製造の原料には当初石炭が用いられていたが、1950年代以降は天然ガス原料が主流となっている。一方で、表1に示すように製造プラントの規模拡大や各工程の高効率化によって、Netエネルギー消費量の削減が進められてきた。アンモニア合成プロセスにおいて、熱回収を効率的に行うことは重要であり、プラントを大型化して熱ロスを小さくすることにより、エネルギー効率を向上させる努力がなされてきたことが認識できる。

表1 天然ガス原料のアンモニア合成プロセスの規模とエネルギー消費量の推移<sup>[1]</sup>

年代	規模 [ton_NH <sub>3</sub> /day]	Netエネルギー消費量 [GJ/ton_NH <sub>3</sub> ]
1950年～	100～500	54以上
1960年～		39.6～37.1
1970年～	600～1850	37.1～33.8
1980年～		32.4～29.2
1990年～		28.8～27.4
2000年～	1500～	～27
2010年～	2000～	～25.9

現在のアンモニア合成のブロックフローの例を図1に示す。図1のようにアンモニア合成工程では、合成反応の転化率を上げることを目的に、高温・高圧条件で操業されている。しかし、プロセス全体では、高温・高圧条件は運転における消費エネルギーが大きくなるため、各装置の改良によるエネルギー消費削減が進められている。例えば、反応器の大型化に伴い内部に熱回収装置を備える工夫がなされている技術もある<sup>[1]</sup>。

また、触媒改良も効率改善に大きく寄与してきた。アンモニア合成触媒には材料面では鉄系触媒とRu系触媒に、操作圧力面では通常合成圧(120～250気圧)、低圧(90～120気圧)に大別される。通常圧用Fe系触媒は、マグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を主成分として1910年に登場し、未だにアンモニア合成触媒の主流を占めている。低圧用の鉄系触媒はICI社によりウスタイト(FeO)触媒が開発され2003年に商業化し、使用実績も数十機に及ぶ。既存のマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)触媒と比較して43%の活性向上を実現している。一方でRu系

触媒は、1998年にKBR社が開発したKAAPプロセスにおいて、Ru/Cs/Graphite Carbon触媒が使用され、従来の鉄系触媒に比べ活性が10~20倍と高いことから90気圧の低圧が採用されている。近年の研究では2012年に東工大により既存Ru触媒よりさらに10倍程度活性の高い触媒(Ru担持 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトロライド)が開発され、アンモニア合成のさらなる低圧化が期待されている<sup>[25]</sup>。

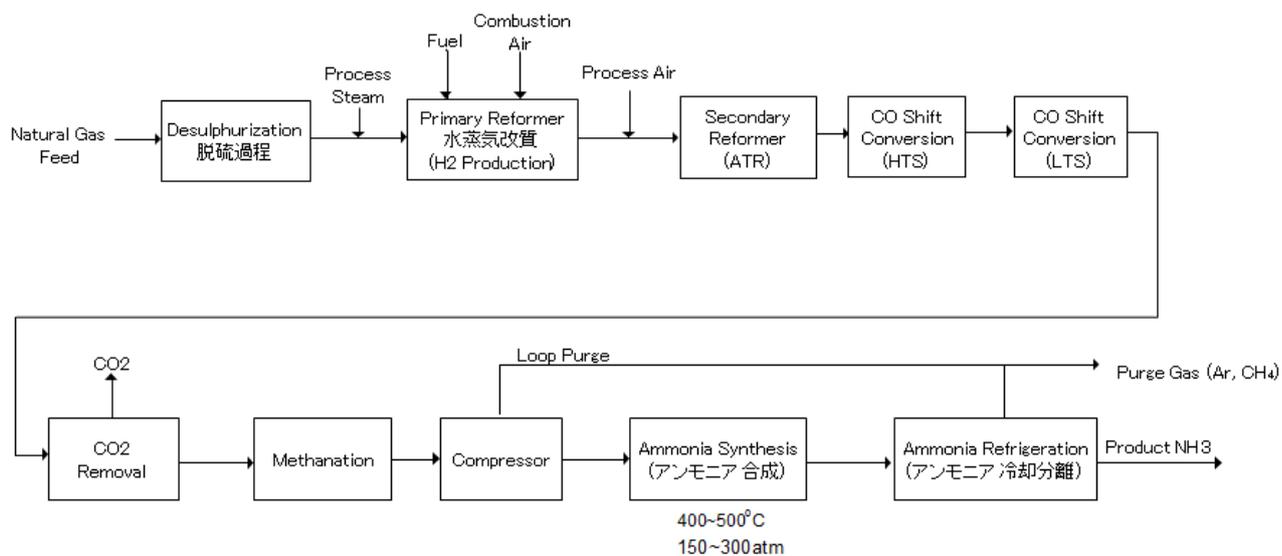
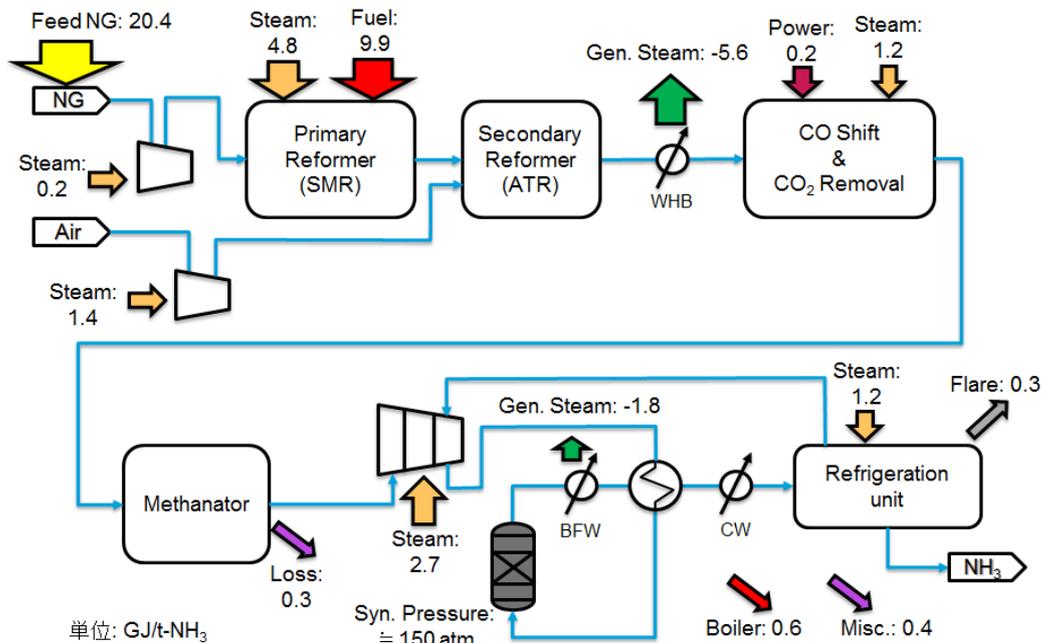


図1 近年の大規模アンモニア合成のブロックフロー例

### 3-1-2. 既存アンモニア合成プラントのエネルギーバランス

図2に1996年時点においてアメリカ国内で稼働していたアンモニア合成プラントのエネルギーバランス例を示す。これによると全工程の消費エネルギーのうち、アンモニア合成系の消費エネルギーが占める割合は小さい（全体が36.2GJ/ton<sub>NH<sub>3</sub></sub>に対して、アンモニア合成系（原料ガス圧縮機と冷凍システム圧縮機の動力の合計）が3.9GJ/ton<sub>NH<sub>3</sub></sub>である）ことがわかる。

アンモニア合成圧の低圧化によって、原料ガス圧縮にかかる動力は減るものの、アンモニア分離のための冷凍システムの圧縮機動力は増える。そのため、アンモニア合成の低圧化には冷凍システム以外の分離方法の適用が必要である。H27年度までの本研究では、冷凍システム以外の効率的なアンモニア濃縮分離が開発検討項目として検討しており、これによって、プロセス全体の省エネ化が可能となる。

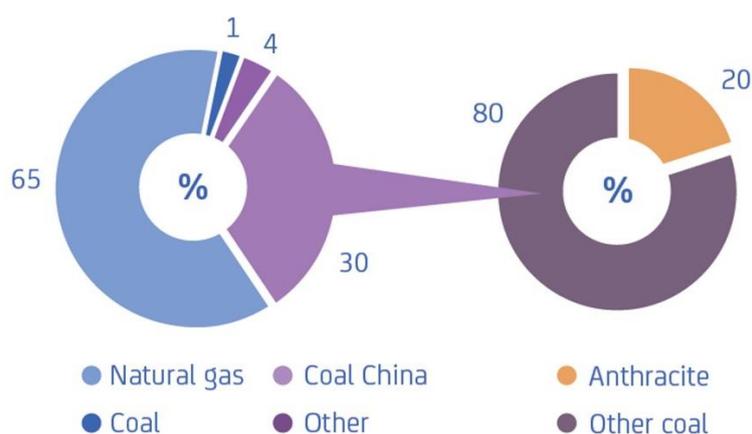


全体の消費エネルギー: 36.2 GJ/t-NH<sub>3</sub> (1996年稼働平均)

図2 プラントの消費エネルギーバランス例 (@1996年アメリカ平均)<sup>[2]</sup>

### 3-1-3. 各メジャープロセスの概要整理

図3に、2014年時点のアンモニア製造における原料の比率を示す。世界のアンモニア生産の65%は天然ガスから、残り35%は石炭等から製造されている。



Global ammonia capacity by feedstock (IFA, 2014)

図3 世界のアンモニア製造における原料の比率(2014年)<sup>[3]</sup>

石炭から製造している中国を除いた場合、2012年におけるアンモニア合成の各ライセンサーのMarket ShareはKBR社、Topsoe社、Uhde社(現在はTKIS社に合流)の3社でおおよそ80%を占めている。KBR社、Topsoe社、Uhde社の3社のプロセスについて調査・整理した結果を表2に示す。KBR社は水素/窒素製造工程、アンモニア合成工程それぞれに特徴を有し、Uhde社はアンモニア合成、Topsoe社は水素/窒素製造工程を主に技術改善し、高効率のアンモニア製造を行っている。

表2 KBR社、Topsoe社、Uhde社の特徴の比較<sup>[4], [5], [6]</sup>

	水素/窒素製造工程の特徴	水素/窒素精製工程の特徴	アンモニア合成工程の特徴
KBR	KRES	Purifier	KAAP (90bar)
Uhde	Top Fired (SMR)	Conventional	Dual Pressure Process (110, 210bar)
Topsoe	Side Fired (SMR), Reforming Exchanger	Conventional	複数Reactor

近年の商業規模の動向をKBR社とUhde社の実績を基に図4に示す。既に表1に示したように、アンモニア合成プラントは数十年かけてその規模増大を行ってきており、近年においてもさらなる大型化によって高効率でのアンモニア製造を追及していることが認識できる。

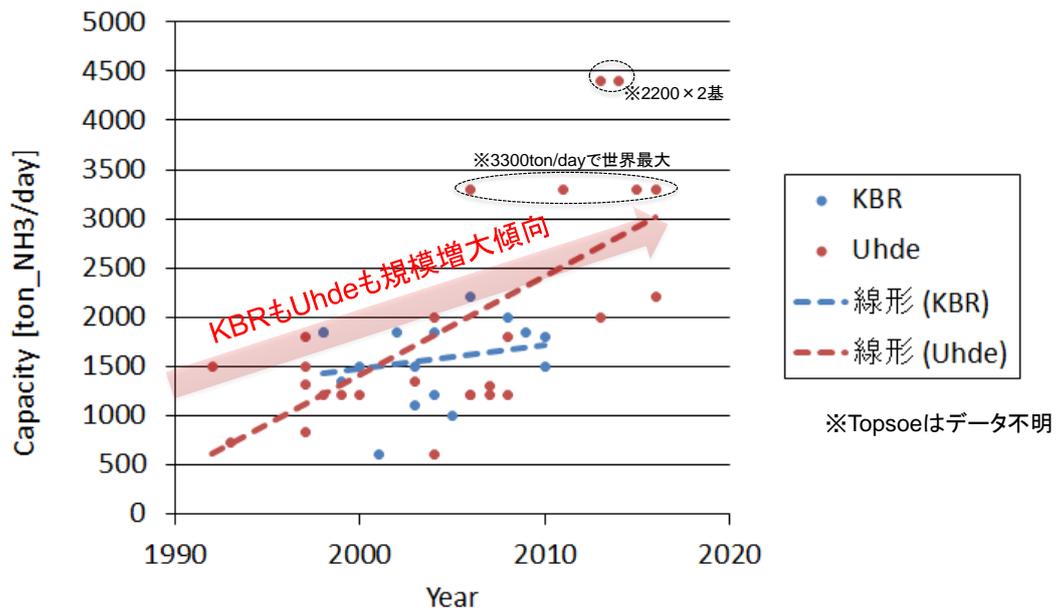


図4 近年のKBR社とUhde社のアンモニア合成プラント規模の動向<sup>[4],[6]</sup>

### 3-2. 各種アンモニア合成フローの概念検討

#### 3-2-1. 小規模天然ガス田を想定したアンモニア合成概念フロー検討

小規模天然ガス田の有効利用の手段として、アンモニア製造を想定した場合、既存の大規模アンモニア合成プラント並みのエネルギー効率が求められる。したがって小規模、コンパクトで低コストのアンモニア製造技術として低温、低圧でのアンモニア製造技術の開発が必要である。本検討ではその開発プロセスに適した複数の技術の組み合わせによる水素、窒素製造工程の定性的比較を実施した。水素製造には水蒸気改質反応 (SMR) や自己熱改質反応 (ATR) が、窒素製造には空気分離 (ASU) が考えられる。ただし、水素製造に ATR を採用する場合は、空気を酸素源として反応器に導入するため、空気中の窒素を後段のアンモニア合成にそのまま利用できる。低温低圧の小規模アンモニア合成を想定して、以下の複数検討結果を示す。

#### Case① SMR+ATR の組み合わせ

本 Case の概念フローを図 5 に示す。大規模(数千 ton\_NH<sub>3</sub>/day)のアンモニア合成既存プラントと同様の構成であるが、低圧アンモニア合成のため水素/窒素のコンプレッサーが不要となる。

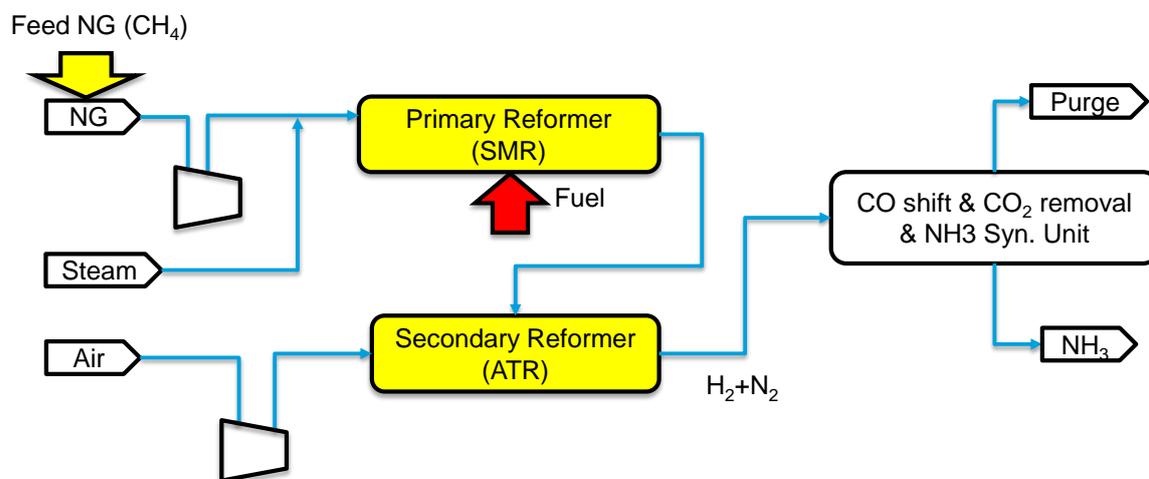


図 5 概念フロー (Case① SMR + ATR の組み合わせ)

Case②-1 ATRのみ ( $O_2$  enriched air)

本Caseの概念フローを図6に示す。水素/窒素製造反応器にATRのみを採用している。しかしATRのみだと、水蒸気改質反応の吸熱とメタンの燃焼反応の発熱の熱バランスの面で、空気使用の場合はアンモニア合成原料ガス中の窒素が量論よりも過剰となる。そこでATRへ供給する空気中の窒素をPSA (Pressure Swing Adsorption)等で分離し、酸素富化空気( $O_2$  enriched air)とすることで、アンモニア合成工程へ適した水素/窒素比に調整する。PSA下流で昇圧が必要となるものの、この方法はATRに導入する不活性(未反応)ガス量を低減でき、その下流工程においても不活性(未反応)ガス量が低減できるため、プロセス全体の装置サイズの低減に繋がると思われる。

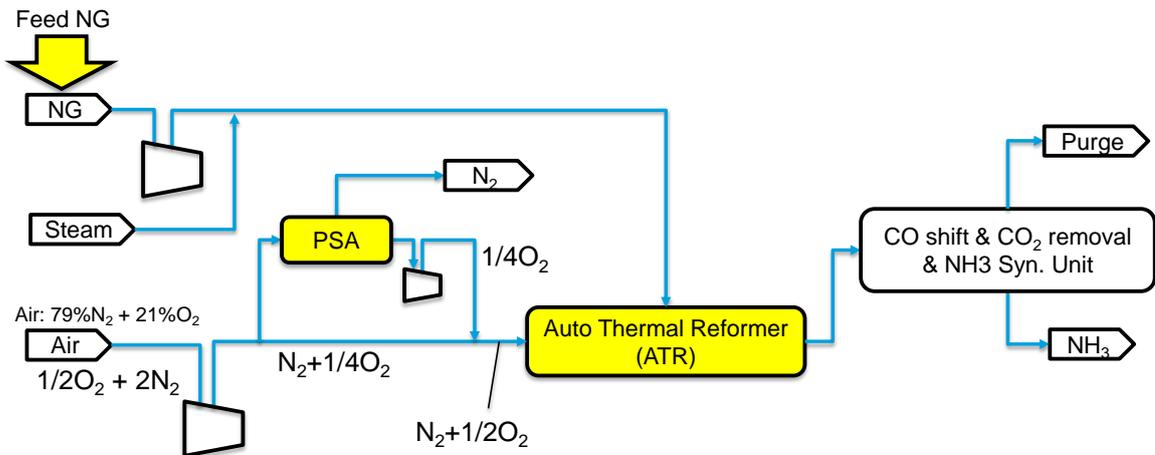


図6 概念フロー (Case②-1 ATRのみ ( $O_2$  enriched Air))

Case②-2 ATRのみ ( $H_2/N_2$  separation after ATR)

本Caseの概念フローを図7に示す。水素/窒素製造工程のATRの下流で、アンモニア合成反応に適した水素/窒素比となるように過剰の窒素ガスをPSA等で分離し、アンモニア合成工程に供給するプロセスである。これは前述のCase②-1よりもATR装置サイズが大きくなりCAPEXが高くなることと、必要エネルギーも増え熱効率が悪くなることが予想される。

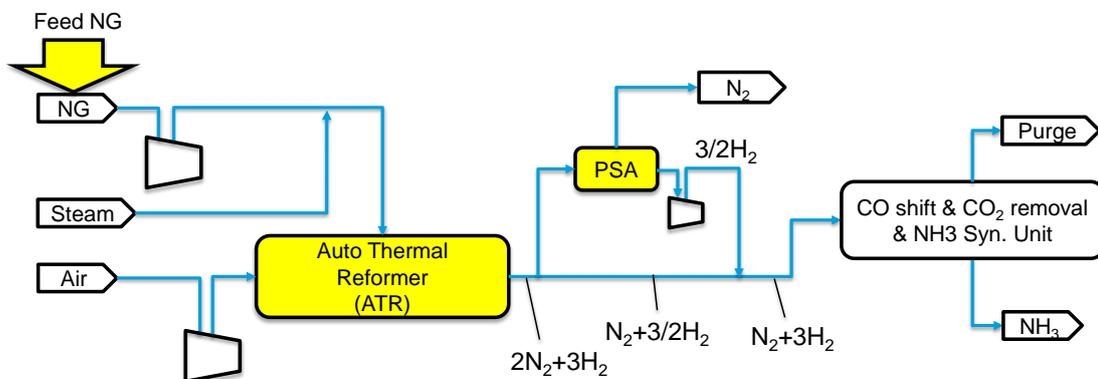


図7 概念フロー (Case②-2 ATRのみ ( $H_2/N_2$  separation after ATR))

Case②-3 ATRのみ( $H_2/N_2 = 3/2$ )

本 Case の概念フローを図 8 に示す。水素/窒素製造工程に ATR のみを用いて、アンモニア合成用の原料ガスを製造し、ガス分離工程なしでアンモニア合成工程に送るプロセスである。本 Case は Case②-1 や Case②-2 と比較して、PSA 等のガス分離装置がないため、水素/窒素製造部分の CAPEX は小さくなる。しかし、アンモニア合成工程において、原料ガス中の窒素が水素に対して過剰となるため、アンモニア合成反応器およびリサイクルループ等の配管サイズが大きくなり、CAPEX の増加が考えられる。また、パージガス量も増加し、結果的に全体のエネルギーロスが大きくなることも予想される。

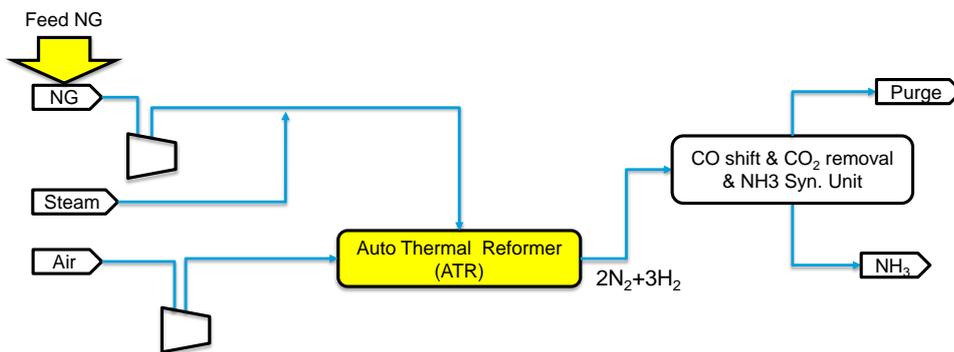


図 8 概念フロー (Case②-3 ATRのみ( $H_2/N_2 = 3/2$ ))

Case③ SMR + ASU

本 Case の概念フローを図 9 に示す。水素製造を SMR のみで行い、窒素製造は ASU で行うプロセスである。ASU としては窒素純度や装置規模等を考慮して、深冷分離・PSA・膜分離から最適な方式が選択される。本研究開発ターゲットである小規模アンモニア合成に対しては、大規模製造に適している深冷分離ではなく、PSA か膜の採用が適していると考える。また、ATR が無い場合、ASU 出口窒素中の酸素がアンモニア合成工程にそのまま同伴されてしまうため、ASU 仕様としてかなりの窒素純度が要求される。

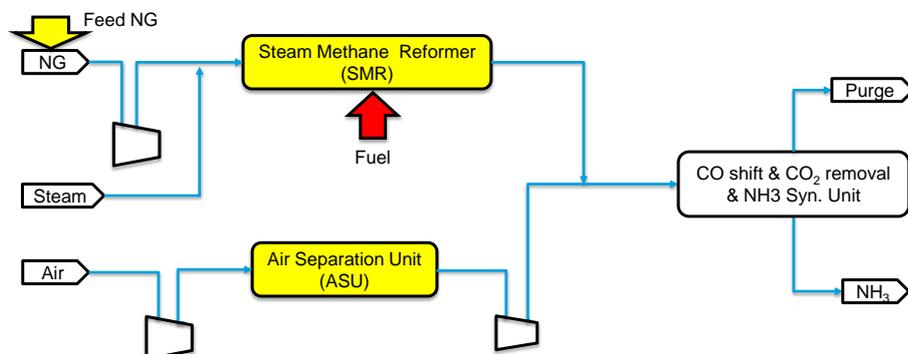


図 9 概念フロー (Case③ SMR + ASU の組み合わせ)

以上、小規模天然ガス田を想定したアンモニア合成概念フローについて、複数 Case の整理・考察を行った。消費エネルギー、CAPEX の点から、Case①または Case②-1 が適して

いると考える。

### 3-2-2. 再生可能エネルギーを想定した水素製造・窒素製造

天然ガスを原料とした既存のアンモニア合成は、水素/窒素製造工程において水蒸気改質と自己熱改質法を組み合わせている。そこでは水素/窒素比、熱バランスを考慮し、天然ガス、スチーム、空気の比を調整し、水素と窒素を製造している。一方で、本研究のように、再生可能エネルギーによる電力（もしくは余剰電力）のみを使用してアンモニア合成を行う場合、水素は水の電気分解より製造し、窒素は空気分離により製造することになる。本章では、再生可能エネルギーとして風力発電を想定し、電力からの水素製造と窒素製造技術について整理・記載する。

#### 【水素製造】

電力からの水素製造技術は、水電解が一般的である。水電解はその特徴から

- (1) アルカリ水電解
- (2) 加圧型アルカリ水電解
- (3) 固体高分子形水電解
- (4) 高温水蒸気電解

の4種類に大別できる。水電解の種類別に水素 1Nm<sup>3</sup>あたりのエネルギー消費量と1時間あたりの水素製造能力の関係を図10に示す。また 20ton\_NH<sub>3</sub>/day のアンモニア合成プロセスに必要な水素製造能力を得られる電解槽数を上軸に示した。これより、アルカリ水電解は固体高分子形水電解より高い水素製造能力を持つことがわかる。20ton\_NH<sub>3</sub>/day のアンモニア合成に必要な水素量は 1647Nm<sup>3</sup>\_H<sub>2</sub>/h であり、アルカリ水電解の場合 3~10槽必要となる。一方、固体高分子形水電解には 100Nm<sup>3</sup>\_H<sub>2</sub>/h 以上の水素供給能力を持つ電解槽は無く、1647Nm<sup>3</sup>\_H<sub>2</sub>/h の水素製造を達成する場合、最低でも 30槽以上が必要となる。

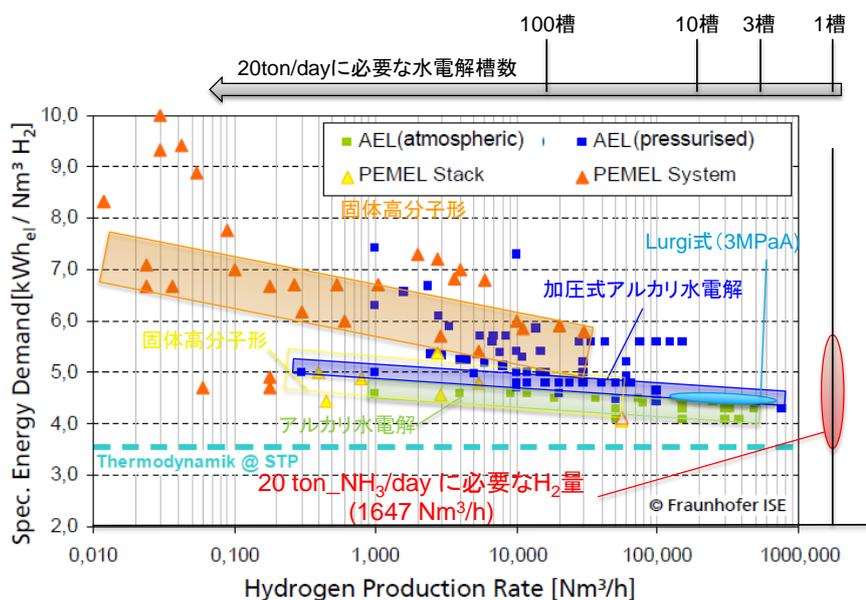


図10 Specific Energy Consumption and Hydrogen Production Rate [13]

また、各水素製造技術の性能の比較を表3に示す。アルカリ水電解は規模と実績と設備費に最も優位性がある。一方で、固体高分子形は水素純度に、高温水蒸気電解は、エネルギー消費量に優位性がある。加圧型のアルカリ水電解は圧力、規模、実績、設備費において優位であり、電解効率だけでなく加圧状態の水素供給までのトータルのエネルギー効率を考えた場合、優位である<sup>[7]~[13]</sup>。

表3 各水素製造技術の性能の比較<sup>[8]~[13]</sup>

種類	圧力	温度	エネルギー消費量	H <sub>2</sub> 純度	規模	実績	設備費
	[MPaA]	[°C]	[kWh/Nm <sup>3</sup> _H <sub>2</sub> ]	%	[Nm <sup>3</sup> _H <sub>2</sub> /h・槽]	件数	[/セル]
アルカリ水電解(常圧)	0.3	70	3.9~4.6	99.9	~760	多	安
アルカリ水電解(3MPaA)	3	90	4.3~4.65	99.9	~760	多	安
固体高分子形水電解(常圧)	0.3	120	3.7~4.5	99.999	~30	少	高
固体高分子形水電解(35MPa)	35	60	4.2	99.999	~60	無	高
高温水蒸気電解	1	700~1000	3.1~3.2	-	-	無	高
20ton_NH <sub>3</sub> /dayの要求H <sub>2</sub> 製造能力	3	-	小	-	1647	多	安

以上、整理した技術的特徴、実績等を考慮すると、今回想定する規模でのアンモニア合成原料の水素製造には、アルカリ水電解が適していると考えられる。

#### 【窒素製造】

電力を用いての窒素製造技術は、空気分離(ASU: Air Separation Unit)が一般的である。空気分離技術は以下の3方式に大別できる。

- (1) 深冷分離
- (2) PSA (Pressure Swing Adsorption)
- (3) 膜分離

窒素製造技術はその純度、規模に応じて製造プロセスが選定される。表4に各窒素製造技術の性能の比較を示す。本研究では、500ton\_NH<sub>3</sub>/day 規模の場合は深冷分離が選定される、一方で小規模では 20ton\_NH<sub>3</sub>/day のアンモニア合成の原料ガス窒素製造であるため、量論で 549Nm<sup>3</sup>\_N<sub>2</sub>/h と中規模の窒素製造能力の要求となる。深冷分離は装置が過大であるため、PSA か膜分離を採用する場合もある。設計時の状況に応じて採用するプロセスが選定される<sup>[14]~[17]</sup>。

表 4 各空気分離技術の性能の比較<sup>[14]~[17]</sup>

種類	圧力	温度	エネルギー消費量	N <sub>2</sub> 純度	規模	実績	設備費
	[MPaA]	[°C]	[kWh/Nm <sup>3</sup> _N <sub>2</sub> ]	%	[Nm <sup>3</sup> _N <sub>2</sub> /h・機]	件数	[/機]
深冷分離(99.9%)	0.4~0.8	-	0.3	99.9	100~100000	多	高
深冷分離(99.99)	0.4~0.8	-	0.3~0.4	99.99	100~100000	多	高
PSA(99.9%)	0.5	-	0.46~0.5	99.9	0.05~1000	多	安
PSA(99.99%)	0.5	-	0.5~0.68	99.99	0.05~500	多	安
膜分離	0.6~1.5	-	~0.69	~99	1~150	多	-
20ton_NH <sub>3</sub> /dayの要求N <sub>2</sub> 製造能力	3	-	小	-	549	多	安

### 3-2-3. 風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念フロー

風力発電からの小規模アンモニア合成プロセスにおいて、製造規模、利用可能なエネルギー源の面から水素製造はアルカリ水電解を、窒素製造には ASU が適していると考えられる。ただし、窒素製造ではいずれの ASU 方式にしても安定した電力供給が必要となり、蓄電池等の平準化装置か系統電力を想定した。風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念フローを図 1 1 と図 1 2 に示す。図 1 1 は風力発電の変動を持った電力を使用してアルカリ水電解で水素製造し、不純物である酸素や水分除去工程を経て、水素が貯蔵タンクに供給される。この水素貯蔵タンクで変動する水素供給を平準化し、原料水素がアンモニア合成工程へ安定的に供給される。空気分離工程では風力発電の出力変動を蓄電池で平準化して、窒素製造し、窒素貯蔵タンクを経て、アンモニア合成工程へ供給される。図 1 2 は空気分離工程に系統電源を用いるケースであるが、蓄電池の設備費が不要となり経済的である。

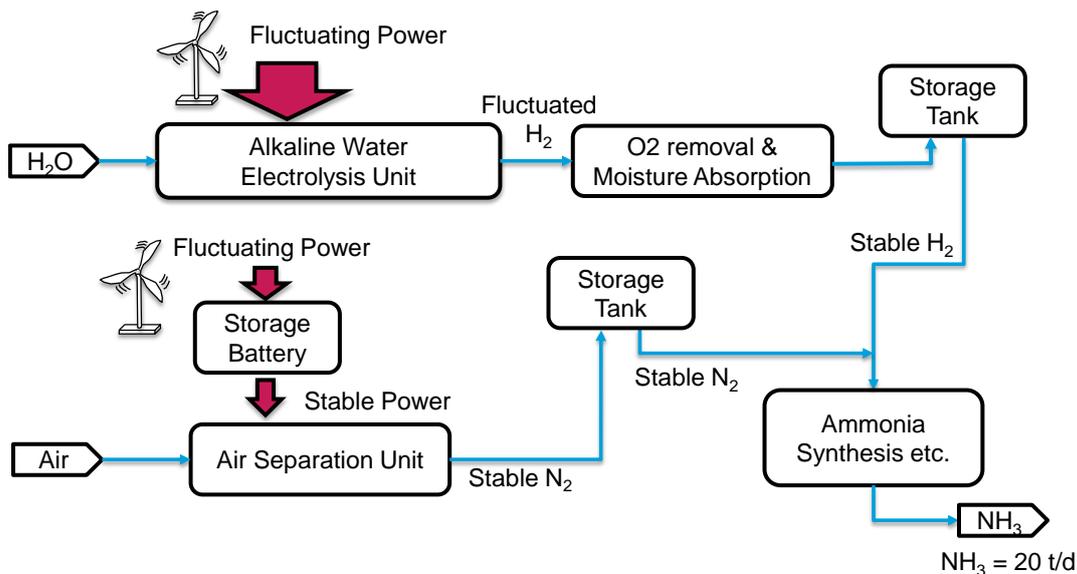


図 1 1 風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念フロー 1

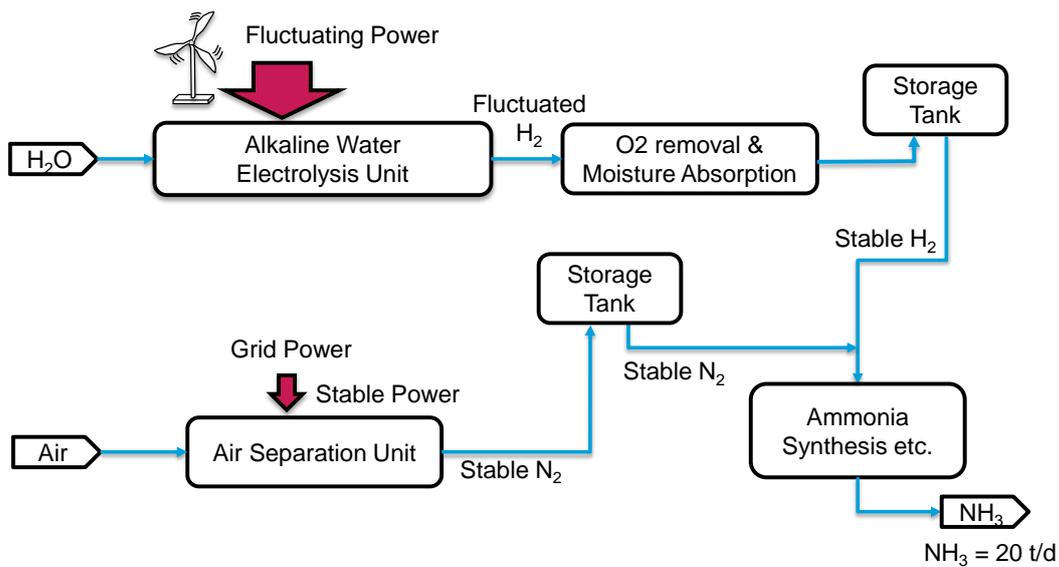


図 1 2 風力発電とアンモニア合成のインテグレーションプロセス概念フロー 2

### 3-3. 風力発電からの水素、窒素製造プロセスの概念検討 (20ton-NH<sub>3</sub>/day 規模)

#### 3-3-1. 前提条件の策定

本検討の前提条件について、風力発電仕様と利用方法、平準化方法の策定及び選定を以下のように行った。

##### ・風力発電仕様と利用方法

20 ton\_NH<sub>3</sub>/day のアンモニア合成に必要な水素、窒素を製造するために必要な風力発電の変動特性及び規模を次のように策定した。

(1) 風力発電の電力は後段の水素、窒素プロセスに応じて規模及び利用率を変動させる。

(2) 風力発電の全発電量は1基 2MW の風車を複数並べた Wind Farm で想定する。

$$\text{全発電量} = \text{風車台数} \times 2 [\text{MW}]$$

##### ・平準化方法の選定

後段のアンモニア合成プロセスに安定した水素/窒素供給を行うために、風力発電の出力変動を平準化する方法を検討した。本開発で想定している商業規模である 20ton\_NH<sub>3</sub>/day では10~数10基の風車を持つ Wind Farm が想定される。Wind Farm では風車の基数が多くなるほど電力は平準化される傾向であり、15基では図13の下図のような波形が想定できる。これらの風力発電の変動には秒/分単位の周期をもつ出力変動と時間/日単位の変動が存在する。秒/分単位の出力変動では水電解は追従するとし、その他は蓄電池で平準化を行う。時間/日単位の出力変動は水素ガスホルダー及び液化窒素タンクで吸収すると想定した。

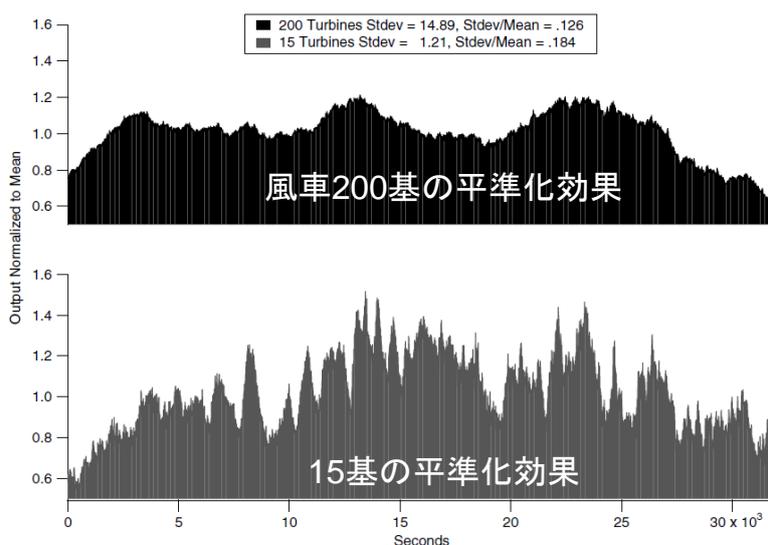


図13 風力発電の基数別の平準化効果<sup>[18]</sup>

### 3-3-2. プロセス概念の構築

#### ・水素製造プロセスの選定

水素製造プロセスであるアルカリ水電解利用水素製造工程は一般的な以下の装置構成で検討した。

- ① アルカリ水電解
- ② スクラバー
- ③ 脱酸素器
- ④ 吸湿機
- ⑤ 水素ガスホルダー

アルカリ水電解は AC/DC Converter により直流に変換された風力発電の電力と、約 80℃、常圧にて供給される水を原料に水素と酸素を製造する。アンモニア合成には必要無い酸素ガスは産業ガスとして別途利用が可能である。水素ガスは純度 99.8%以上となり、スクラバーを介して水電解の電解質である KOH のミストが除去される。また微量に混入する酸素ガスは脱酸素器にて水素転化反応を通じ水となり、吸湿機で除去される。吸湿機出口の高純度水素は昇圧され、水素ガスホルダーへ貯蔵され、アンモニア合成工程へ水素が安定的に供給される。

#### ・窒素製造プロセスの選定

窒素製造プロセスは以下の装置構成で検討した。

- ① 蓄電池
- ② 空気分離
- ③ 液化窒素タンク

一般的に蓄電池は電力を供給する装置の運転条件 (Emergency Shut Down 時間等) に応じてその種類、容量及び効率が変化する。実績/コスト/効率面での評価が高いことから、本検討では NaS 電池を想定することとした。空気分離には深冷分離、PSA、膜分離を候補として検討した。深冷分離は大規模製造に適しており、大規模のアンモニア合成への応用が可能である。更に、アンモニア合成にはイナートとなるアルゴンを窒素中から除去できるためアンモニア合成の反応効率が PSA、膜分離よりも向上すると想定される。一方、PSA や膜分離は、小中規模の空気分離に適しているが、アルゴンガスの分離ができない事、及び窒素がガスとして製造されるため、アンモニア合成工程へのイナートガス(アルゴン)導入による合成効率の低下及び窒素ガスホルダー設置による敷地面積の増大がそれぞれ考えられる。上記考察から空気分離には深冷分離を採用することとした。

従って、NaS 電池にて平準化された電力は空気の圧縮動力に使用され、空気の深冷分離により窒素を製造する。深冷分離により分離された酸素とアルゴンは産業ガスとして別途利用が可能である。

### 3-3-3. 風力発電利用率別のケーススタディ

概略フロー図作成にあたり、風力発電の利用率別のケース検討を行った。風力発電から水素・窒素製造プロセスを経てアンモニア合成工程へ供給する範囲までの工程について、①100%風力利用、②Peak Cut、③系統電源利用の3ケースを検討した。各検討ケースにおける装置仕様を表5に示す。

表5 20 ton\_NH3/day 規模のケース別の装置仕様

項目	単位	20 ton_NH3/day		
		Case① 100%風力利用	Case② Peak Cut	Case③ 系統電源利用
【風力発電Spec.】				
風力発電規模	MW	46	80	46
Grid規模	MW	46	16	8
系統電源利用の可否	-	不要	不要	必要
【水素製造Spec.】				
水電解装置規模	MW	40	16	8
水素ガスホルダー規模	MWh	48	48	不要
	Nm3	8,300	3,300	不要
水素ガス処理設備キャパ	Nm3/h	8,300	3,300	1,650
【窒素製造Spec.】				
蓄電池容量	[MWh]	1.2	1.2	1.2
窒素タンク規模	MWh	1.2	1.2	不要
	Nm3	3,300	3,300	不要
窒素ガス処理設備キャパ	Nm3/h	550	550	550

各ケースの検討内容について以下に説明する。

#### ①100%風力利用ケース

風力発電の電力変動は水素製造側の後段設備（Alkaline Water Electrolysis Unit～Dryer Unit）まで平準化されることなく出力されるため、後段設備の最大運転流量は8300Nm<sup>3</sup>/hとなる。従って、アンモニア合成に必要な平均流量1650Nm<sup>3</sup>/hに対し、後段設備の規模は8300Nm<sup>3</sup>/h必要となる。従って水電解装置の規模が大きくなることによる設備コスト増加が考えられる。

#### ②Peak Cut ケース

ケース①より風車の基数を増やし、Peak Cut することで、全量利用のケース①に比べ現実的なロードでの運転が想定される。Peak Cut を行うため、約40%廃棄するが、系統電源を利用せずに水素/窒素が製造でき、且つ運転の現実性を有した条件となる。

#### ③系統電源併用ケース

運転及び装置コストの観点から風力発電の Peak Cut をした上で、不足分を系統電源

で賄う想定とした。本ケースでは、水素製造工程の設備規模を最も小さくできる。これにより設備費が低くできる。

しかし、Peak Cut する量は全発電量の約 60%になることで賄う系統電源の利用比率が 60%となり、再生可能エネルギーよりも系統電源の利用比率が高くなってしまう。

### 3-3-4. 概念フロー図の作成

3-3-3にて検討した3ケースから概略フロー図を図14のように作成した。

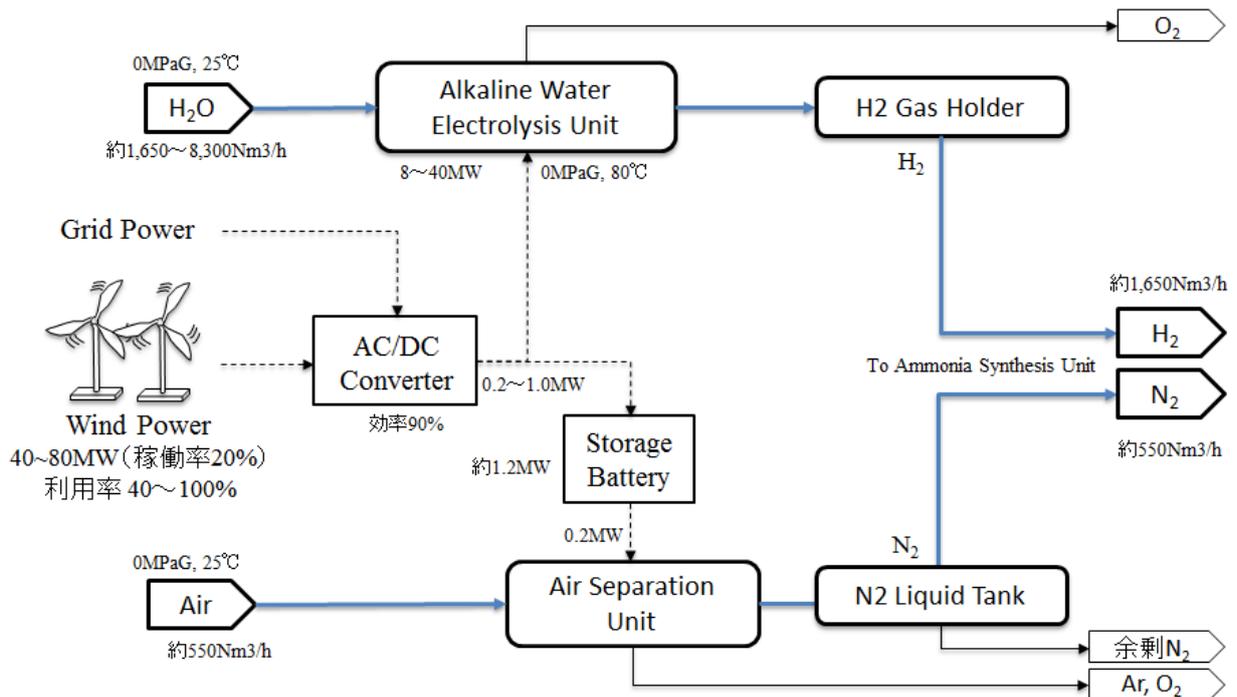


図14 20ton\_NH<sub>3</sub>/day 規模の概略フロー図

### 3-4. 風力発電からの水素、窒素製造プロセスの概念検討 (500ton-NH<sub>3</sub>/day 規模)

本検討では商業装置であるアンモニア 500 ton-NH<sub>3</sub>/day 規模に応じた、風力発電の電力等を用いた CO<sub>2</sub>フリー水素・窒素製造するプロセスの概念フローの構築を行った。以下にその成果を記載する。

#### 3-4-1. 500ton-NH<sub>3</sub>/day 規模に合致した風力発電条件の調査/整理

500ton-NH<sub>3</sub>/day 規模のアンモニア合成に必要な水素窒素を製造するために必要な集合風力発電の規模は 800MW である。ここで表 6 に世界の大規模の陸上及び洋上風力発電所の一覧を示す。これより本検討の規模で風力発電より 500ton-NH<sub>3</sub>/day の NH<sub>3</sub> 合成を行う場合、世界最大規模の集合風力発電所が必要となる。700MW 以上の集合風力発電所は陸上だけであるが、風車大型化による 1 基あたりの発電量が増加していることから洋上の集合風力発電も今後規模が増大することが予測される。

表 6. 世界の大規模の陸上及び洋上風力発電所の一覧<sup>[19],[20]</sup>

集合風力発電所名	規模[MW]	運転開始年	国名	基数	発電量[MW/1基]	陸上 or 洋上
Alta Wind Energy Center (AWEC)	1550	2013	USA	586	2.6	陸上
Shepherds Flat Wind Farm	845	2012	USA	338	2.5	陸上
<b>今回の想定規模</b>	<b>800</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>130~400</b>	<b>2~6</b>	<b>-</b>
Roscoe Wind Farm	782	2009	USA	627	1.2	陸上
Horse Hollow Wind Energy Centre	736	2006	USA	421	1.7	陸上
Capricorn Ridge Wind Farm	663	2008	USA	375	1.8	陸上
London Array Offshore Wind Farm	630	2012	UK	175	3.6	洋上
Fantanele-Cogealac Wind Farm	600	2010	Romania	240	2.5	陸上
Fowler Ridge	600	2010	USA	355	1.6	陸上
Sweetwater	585	2008	USA	400	1.5	陸上
Gwynty Mor	576	2015	UK	160	3.6	洋上
Buffalo Gap	523	2008	USA	296	1.8	陸上
Greater Gabbard	504	2012	UK	140	3.6	洋上
Global Tech 1	400	2015	Germany	80	5.0	洋上
BARD Offshore 1	400	2013	Germany	80	5.0	洋上
Anholt	400	2013	Denmark	111	3.6	洋上
West of Duddon Sands	389	2014	UK	108	3.6	洋上
Walney (1-2)	367	2012	UK	102	3.6	洋上
Thorntonbank (1-3)	325	2013	Belgium	54	6.0	洋上
Sheringham Shoal	315	2012	UK	88	3.6	洋上

表 6 より陸上風力発電は 1.2~2.6[MW/基]、洋上風力発電は 3.6~6.0[MW/基]が一般的である。本検討の合計 800MW では 2~6[MW/基]で 130~400 基程度を想定する。

### 3-4-2. 風力発電の出力変動を平準化する手法の検討

上記3-4-1で述べたように本検討では130~400基程度の風車基数を想定する。表7に20ton\_NH<sub>3</sub>/dayと500ton\_NH<sub>3</sub>/day規模の風力発電特性の比較を示す。

表7. 20ton\_NH<sub>3</sub>/dayと500ton\_NH<sub>3</sub>/day規模の風力発電特性の比較

項目	単位	20ton/day規模	500ton/day規模
NH <sub>3</sub> 製造規模	[ton/day]	20	500
風力発電規模	[MW]	40~80	800
風力発電稼働率	%	20	25
陸上 or 洋上	-	陸上	両方
風車発電能力	[MW/基]	2	2~6
想定風車基数	基	20~40	130~400

図13に示す風車基数の平準化効果は20ton\_NH<sub>3</sub>/day規模では15基の平準化効果が想定されていたが、500ton\_NH<sub>3</sub>/day規模では200基の平準化効果が想定される。また、これにより以下の影響が考えられる。

- ・ 風力発電出力の短周期変動及び長周期変動は緩和される方向
- ・ プラント建設地選定条件は厳しい方向（強風域調査、敷地面積増大）
- ・ 風車1基あたりの規模が大きくなり、発電効率が向上する<sup>[21]</sup>

従って500ton\_NH<sub>3</sub>/day規模での集合風力発電の選定は難しくなるものの、20ton\_NH<sub>3</sub>/dayと比較して8時間（図13の横軸30×10<sup>3</sup>秒）の平準化や高効率化が期待されることから瞬停防止用キャパシタ等の平準化装置コストは小さくなる。

図13の200基の平準化効果では8時間程度の平準化は期待できるが、月/年単位の平準化効果については、集合風力発電の立地に影響する。例として図15に日本国内各地域と合計の出力変動波形を示す。

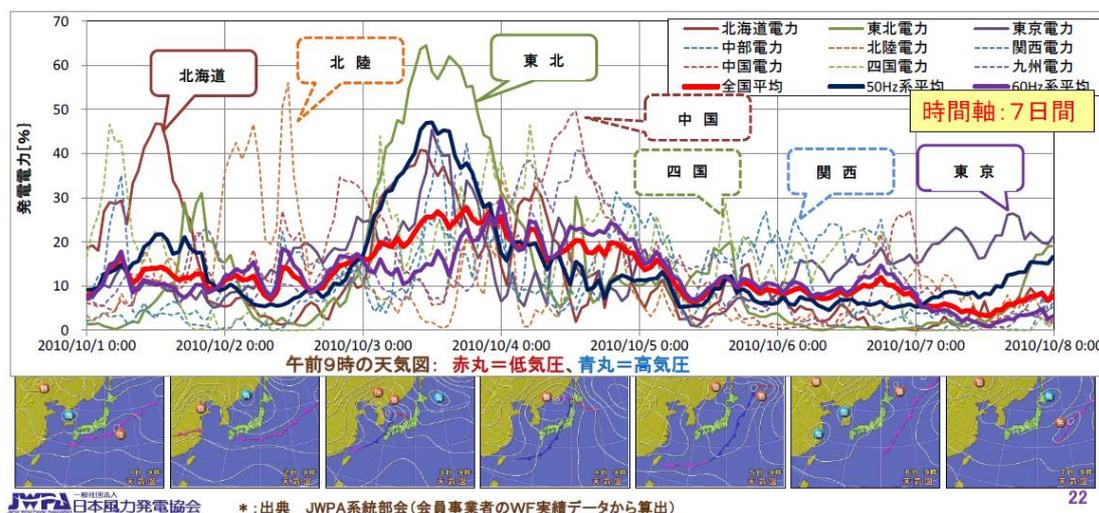


図15. 風力発電の国内地域別及び合計の出力変動<sup>[21]</sup>

図15より日本国内において全国の風力発電を合計した出力波形（赤線）は7日間の時間軸において平準化効果が見られる。一方で各地域での平準化では日ごとに風速、つまりは発電量に変動があり、月/年単位で平準化できないことがいえる。NH<sub>3</sub>合成用の水素窒素を製造するための集合風力発電を設置する場合、電力需要はすべてプラント内の水素製造装置と窒素製造装置にて消費することから、送電線は短くするのが経済的である。従って、アンモニア合成へと供給する原料水素窒素製造システム内に月/年単位での変動を平準化する機能が求められるため、本検討では水素窒素製造工程内に平準化できるようなガスホルダーや蓄電池を設置する。

### 3-4-3. 各装置のスケールアップ検討

平準化システムを有するアンモニア原料水素窒素製造システムの検討において、図14の概念フローを基準に各装置のスケールアップ検討を実施した。まずは構成する機器について、本検討における各装置規模と実績規模の調査/整理を行った。結果を表8に示す。

表8. スケールアップ検討の結果

項目		単位	本検討	実績/規模調査	備考
風力発電	定格発電電力 <sup>[19][20]</sup>	MW	800	1,550	世界最大
	稼働率 <sup>[19][20]</sup>	%	25	25~30	
水素製造	水電解装置(流量基準) <sup>[8]</sup>	Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> /h	160,000	33,000	世界最大
	水電解装置(電力基準) <sup>[8]</sup>	MW	780	160	
	KOHスクラバー <sup>[26]</sup>	Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> /h	160,000	27,000	1塔あたり
	酸素除去ユニット	Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> /h	160,000		- 触媒量による
	吸湿機ユニット	Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> /h	160,000		- 触媒量による
	水素ガスホルダー	MNm <sup>3</sup>	4		- 各国の法規による
	窒素製造	蓄電池 <sup>[27]</sup>	MWh	30	50
ASUユニット <sup>[28]</sup>		Nm <sup>3</sup> -N <sub>2</sub> /h	15,000	23000	1ユニットあたり
液化窒素タンク <sup>[29]</sup>		m <sup>3</sup>	23	~60	1基あたり

水素製造の機器において、本検討規模では過去実績よりも規模が大きい機器があり、並列設置の可能性がある。特に水電解装置は全ケースで世界最大規模となる点から、注意が必要である。燃料電池もそうであるが電気化学装置である水電解装置は各電解槽を直列及び並列に接続しても効率は変わらないため、スケールメリットはない。一方で、規模が大きくなってもスケールアップのリスクは無く、数を増やすだけで確実に実現することが可能である。

本検討は風力発電の変動のある出力を平準化するプロセスの構成によりその構成装置の規模や平準化特性が異なる。例えば、風力の変動出力を全て利用する為には後段の水素/窒素製造の受け入れ規模を大きくする必要があり、逆に後段の水素/窒素製造設備の規模を最小限に抑えるためには風力の変動出力をピークカットして利用する必要があ

る。そこで本検討では気象庁の実データを基にした風力波形を作成し、①100%風力利用ケース、②Peak Cut ケース、③系統電源利用ケースの計 3 ケースについて風力発電の規模、後段装置規模、平準化のためのガスホルダー規模等を検討した。風力発電の出力波形作成には 2016 年 1 月 1 日～1 月 31 日間の根室の気象庁の風速データ<sup>[22]</sup>を活用し、シーメンス社風車のパワーカーブ<sup>[25]</sup>を使用した。表 9 に 500 ton\_NH<sub>3</sub>/day 規模のケース別の装置仕様を示す。

表 9. 500 ton\_NH<sub>3</sub>/day 規模のケース別の装置仕様

項目	単位	500 ton_NH <sub>3</sub> /day		
		Case① 100%風力利用	Case② Peak Cut	Case③ 系統電源利用
【風力発電Spec.】				
風力発電規模	MW	800	1600	800
Grid規模	MW	800	400	230
系統電源使用の要否	-	不要	不要	必要
【水素製造Spec.】				
水電解装置規模	MW	780	390	230
水素ガスホルダー規模	MWh	22,000	16000	不要
	Nm <sup>3</sup>	4,400,000	3,200,000	不要
水素ガス処理設備キャパ	Nm <sup>3</sup> /h	160,000	80,000	50,000
【窒素製造Spec.】				
蓄電池容量	[MWh]	55	50	4
窒素タンク規模	MWh	3	3	不要
	Nm <sup>3</sup>	15,000	15,000	不要
窒素ガス処理設備キャパ	Nm <sup>3</sup> /h	13800	13800	13800

水素ホルダーの受け入れ規模と運転方法を工夫することにより平準化し月間数回のシャットダウン(S/D)、スタートアップ(S/U)でアンモニア合成へ水素と窒素を供給する想定とした。風力発電はケースごとに出力を変更した。Case①と Case②は 1 ヶ月に数回の水素/窒素の S/D、S/U になるように水素ガスホルダーの規模を設定した。Case①及び Case③は Case②よりも風力発電の規模が小さく、風力発電にかかるコストを削減できる。一方で Case②は Case①と比較して後段の装置規模が小さくなるため後段設備にかかるコストを削減できる。また、Case③に関しては風力発電の規模及び後段装置規模が最も小さくなり、双方にかかるコストが小さくなるが、系統電源を使用するためその分のコストが別途必要となることに加えて、定常な水素/窒素が供給されるため、水素/窒素のガスホルダー/タンクが不要となり、S/D、S/U が生じなくなりロス分が生じないメリットもある。

### 3-4-4. 風力発電を想定した概略ブロックフロー例の作成

3-4-3の検討から風力発電を想定したブロックフロー例を図16に示す。3-4-3のケース別検討のようにプラントの立地や運転思想によりそれぞれに必要な規模や平準化特性が変化する。

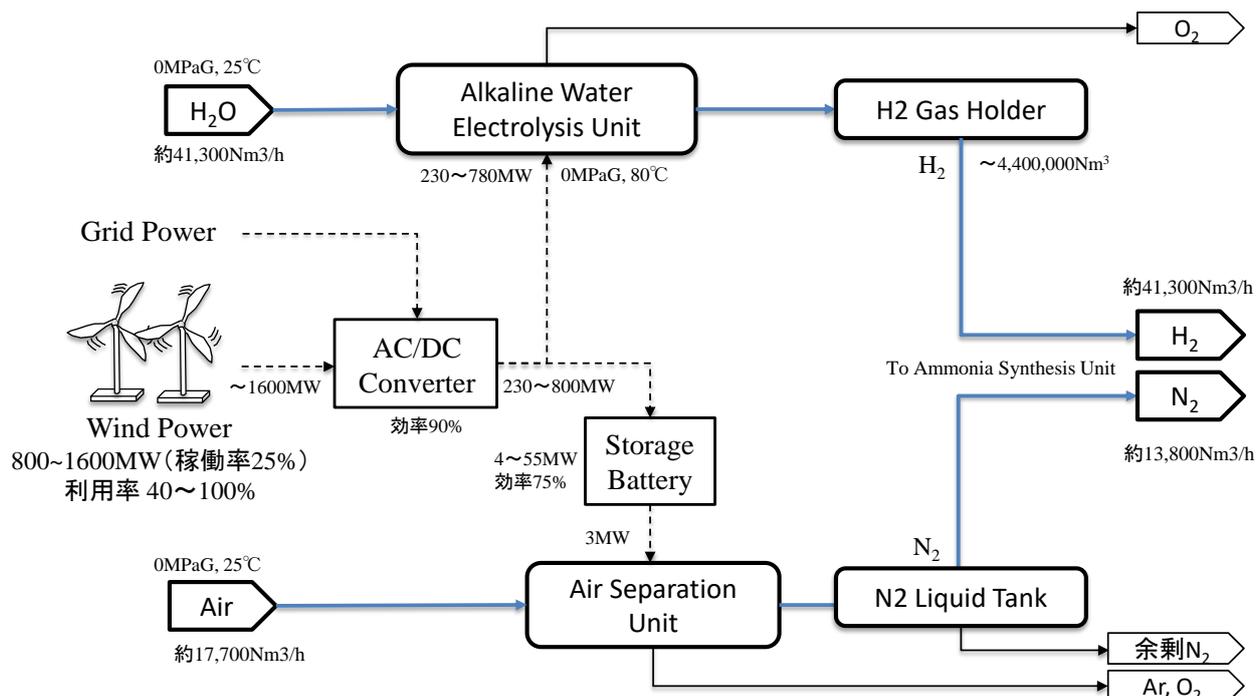


図16. 500ton\_NH<sub>3</sub>/day 規模の概略フロー図

### 3-4-5. 風力以外の再エネを利用した場合の簡易検討

本研究は風力発電を利用した条件を主体として検討を進めてきたが、規模が20ton\_NH<sub>3</sub>/day から 500ton\_NH<sub>3</sub>/day に変更になったことから、風力だけでなく太陽光や太陽熱等の他の再生可能エネルギーを利用することにより、最適なCO<sub>2</sub>フリーのNH<sub>3</sub>製造を選択する必要がある。ここでは風力・太陽光・太陽熱の現状調査を行い、風力との比較を行うことで、CO<sub>2</sub>フリーの水素・窒素製造に適した再生可能エネルギーを考察する。表10に検討の結果を示す。

表10. 風力・太陽光・太陽熱の比較<sup>[23],[24]</sup>

項目	陸上風力	洋上風力	太陽光	太陽熱
発電コストの比率	1.00	1.64	2.05	2.32
2030年の生産量見通しの比率	1.00	-	0.40	0.02
発電量あたりに必要な敷地面積の比率	1.00	0.83	0.54	0.18
出力変動(分～時)の有無	有	有	有	無

風力は現状、他の再生可能エネルギーに比べ発電コストが最も安い。また、発電導入量も多く技術成熟度、信頼性も高い。アンモニア製造の原料供給プロセスへの適用との観点では、発電出力の変動はあるものの前述の通り規模、システム構成と運転制御により平準化は可能と思われる。

太陽光の発電コストは風力より高いが、近年の太陽光のコスト低減速度は最も顕著であり、今後更なるコスト低減も期待できる。出力変動は風力と同様、平準化可能であるが、夜間は出力がゼロとなるため平準化のための設備は風力利用の場合より大きなものとなる。

太陽熱は他の再生エネルギーと比べ導入が遅れており、コスト、技術成熟度の点では見劣りがする。ただし、アンモニア製造の原料供給プロセスへの適用との観点では、蓄エネルギーを含むシステムであり安定した発電出力が得られることから平準化のための設備が不要となるなど、本プロセスとの相性が良い。将来的には量産効果及び技術開発課題の解決による大幅なコスト低減が期待される。

以上のように、風力・太陽光・太陽熱にはそれぞれ長所/短所が存在する。また、いずれも自然由来のエネルギーを利用するため実際の発電コストは立地の自然環境条件に大きく依存するという特性を有しており単純な優劣判断はできない。

本検討においては、現時点における技術成熟度や信頼性を考慮し風力利用を前提とすることを妥当と判断する。将来的に商業化が進んだ段階では、各建設地の特性、法規、風向/日射量に鑑みた総合的な評価法を用いて、適切な自然エネルギーを採用、または複数を組み合わせた経済性の高いシステムを構築することとなる。

### 3-5. まとめ

本研究では、H26年度からH28年度にかけて以下を達成した。

- ・アンモニア製造プロセスの技術特性及び動向調査
- ・再生可能エネルギーとアンモニア合成プロセスのインテグレーション検討
- ・20 ton\_NH<sub>3</sub>/day 及び 500 ton\_NH<sub>3</sub>/day 規模の風力発電の電源を想定した平準化を含むプロセスフロー検討

以上より、風力発電のスケールが大きくなるに伴い変動出力の平準化が容易となることが明らかになった。

### 3-6. 今後の課題

本研究では風力を前提として検討を実施したが、実際は各建設地の特性、法規、風向/日射量等の環境条件とその各技術の成熟度・信頼性に鑑みた総合的な評価法を用いて、適切な自然エネルギーを単独または複数を組み合わせた経済性の高いシステムを構築し、その出力変動に応じた後段装置規模や構成を選定する必要がある。

#### 4. 外部発表実績

##### (1) 論文発表

特になし。

##### (2) 学会、展示会等発表

特になし。

##### (3) プレス発表

特になし。

##### (4) マスメディア等取材による公表

特になし。

#### 5. 特許出願実績

特になし。

#### 6. 参考文献

- [1] 化学工学会編, 化学プロセス-基礎から技術開発まで-, p.49-58, 1998年, 東京化学同人
- [2] Ernst Worrell, et al., “Energy Use and Energy Intensity of the U.S. Chemical Industry” Report LBNL-44314, Lawrence Berkeley National Laboratory (2000).
- [3] IFA, “Ammonia production: moving towards maximum efficiency and lower GHG emissions”, Fertilizer Fact, 2014.
- [4] KBR web site: <https://www.kbr.com/projects>
- [5] Svend Erik Nielsen, Haldor Topsøe A/S Lyngby, “Latest developments in ammonia production technology”, FAI International Conference in Fertiliser Technology, 2007.
- [6] Uhde Ammonia Brochure: <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/suche.html?query=Ammonia>
- [7] 阿部勲夫, 水電解法による水素製造とそのコスト, 水素エネルギーシステム Vol.33, No.1 (2008).
- [8] 日本ソーダ工業会編, ソーダ技術ハンドブック 2009, p.305-317, 2009年, 日本ソーダ工業会
- [9] 光島重徳, 松澤幸一, 水電解技術の現状と課題, 水素エネルギーシステム Vo1.36, NO.1 (2011).
- [10] 東芝 web site: [https://www.toshiba.co.jp/tech/review/2006/04/61\\_04pdf/rd01.pdf](https://www.toshiba.co.jp/tech/review/2006/04/61_04pdf/rd01.pdf)
- [11] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, Journal of Power Sources, Volume 203, (2012).
- [12] ELB web site: [http://elektrolyse.de/wordpress/?page\\_id=38](http://elektrolyse.de/wordpress/?page_id=38)

- [13] Tom Smolinka, et al., “OVERVIEW ON WATER ELECTROLYSIS FOR HYDROGEN PRODUCTION AND STORAGE”, Water electrolysis and hydrogen as part of the future Renewable Energy System Copenhagen/Denmark, May 10, 2012.  
[http://www.hydrogennet.dk/fileadmin/user\\_upload/PDF-filer/Aktiviteter/Kommende\\_aktiviteter/Elektrolysesymposium/Tom\\_Smolinka.pdf](http://www.hydrogennet.dk/fileadmin/user_upload/PDF-filer/Aktiviteter/Kommende_aktiviteter/Elektrolysesymposium/Tom_Smolinka.pdf)
- [14] Hiroshi Tachibana, “Advanced Oxygen Production Technology with Cryogenic Air Separation Method”, Journal of the Japan Institute of Energy, 89, 862-867 (2010).
- [15] Air Water web site:  
<http://www.awi.co.jp/business/industrial/plant/bellswing.html>
- [16] Kenji Haraya and Miki Yoshimune, “Membrane Separation for Oxygen Enrichment”, Journal of the Japan Institute of Energy, 89, 880-885 (2010).
- [17] 神鋼エアータック web site: <http://shinko-airtech.com/index.html>
- [18] トーマス アッカーマン編、日本風力エネルギー訳：「風力発電導入のための電力系統工学」、オーム社 (2013)
- [19] 第 11 回再生可能エネルギー世界展示会&国際フォーラム「風力エネルギー」テキスト p.30 (2016)
- [20] 日本風力発電協会、高知県林業振興・環境部新エネルギー推進課主催洋上風力発電に関する勉強会（第 1 回）「風力発電の現状と今後の展望、洋上風力発電の動向など」資料：  
<http://www.pref.kochi.lg.jp/soshiki/030901/files/2014072900029/thema1yojyofuryoku.pdf>
- [21] 風力発電協会 第二回新エネルギー小委員会「風力発電の導入促進に向けて～風力発電の現状と展望～」資料：  
[http://www.meti.go.jp/committee/sougouenergy/shoene\\_shinene/shin\\_ene/pdf/002\\_03\\_00.pdf](http://www.meti.go.jp/committee/sougouenergy/shoene_shinene/shin_ene/pdf/002_03_00.pdf)
- [22] 気象庁 HP: <http://www.data.jma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.php>
- [23] 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構「NEDO 再生可能エネルギー技術白書 第 2 版」：  
[http://www.nedo.go.jp/library/ne\\_hakusyo\\_index.html#pdfDL](http://www.nedo.go.jp/library/ne_hakusyo_index.html#pdfDL)
- [24] IRENA 「Rethinking Energy」：  
[https://www.irena.org/rethinking/IRENA\\_REthinking\\_summary\\_JP\\_2014.pdf](https://www.irena.org/rethinking/IRENA_REthinking_summary_JP_2014.pdf)
- [25] Siemens 「The new productivity benchmark」：  
[http://www.energy.siemens.com/br/pool/hq/power-generation/renewables/wind-power/wind%20turbines/Siemens%20Wind%20Turbine%20SWT-2.3-108\\_EN.pdf](http://www.energy.siemens.com/br/pool/hq/power-generation/renewables/wind-power/wind%20turbines/Siemens%20Wind%20Turbine%20SWT-2.3-108_EN.pdf)
- [25] 東京工業大学、東工大ニュース、「低温で高活性なアンモニア合成新触媒を実現」：  
<http://www.titech.ac.jp/news/2016/036458.html>
- [26] SHIMAZDU Web site カタログ：

- <http://www.shimadzu-rika.co.jp/guide/catalog/kenkyusetsubi/2/02.pdf>
- [27] 日本ガイシ Web site :  
[http://www.ngk.co.jp/news/2016/20160303\\_01.html](http://www.ngk.co.jp/news/2016/20160303_01.html)
- [28] エア・ウォーター Web site :  
<http://www.awi.co.jp/business/industrial/plant/>
- [29] 神鋼エアテック Web site :  
[http://shinko-airtech.com/gasliquid\\_N2.html](http://shinko-airtech.com/gasliquid_N2.html)