

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

アンモニア直接燃焼による
ガスタービンシステムの提言

平成 30 年 12 月

Turbine System Driven by Direct Combustion of Rich Ammonia

Strategy for Technology Development

Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies

国立研究開発法人科学技術振興機構
低炭素社会戦略センター

LCS-FY2018-PP-03

概要

低炭素あるいは脱炭素化社会に向けて、非化石資源燃料への転換は差し迫った課題である。LCS では、これまで燃料源としてカーボンフリー水素を取り上げ、CO₂ 排出量とコストについて提示してきた [1,2]。本提案書では、代替カーボンフリー燃料の代表例として「アンモニア」を取り上げ、その特異な燃焼特性を適用した新しい燃焼システムを提案し、さらに大規模発電用燃料の利用可能性について予備的な検討を行った。

アンモニアは、エネルギー密度が高くかつ容易に液化可能という特長がある反面、着火し難く、かつ燃焼速度が遅いという欠点の為に、これまで燃料としての認知度は高くなかった。ここではカーボンフリー燃料の特長を生かせる可能性を期待して、その燃焼特性を、新たに構築したより精度の高い詳細反応機構を用いて検討した。その結果、燃料リッチ範囲で、低 NO_x でかつ水素を生成できる燃焼が実現可能な操作条件を見出すことが出来た。

この知見に基づき、排ガス再循環の仕組みを組み合わせたコンバインドサイクル発電システム の概念を提案する。熱力学モデルを用いて効率と出力を予測し、予備的な経済性検討も行なった。提案するアンモニアリッチ燃焼コンバインドサイクルは、水素タービン発電システムと同等の出力を出すことが可能であり、経済性も同等である。低 NO_x 燃焼であること、および取り扱いの容易さなどから、水素発電システムに対して優位性があると考えられるので、アンモニア直接燃焼発電システムについてもさらに検討を進めるべきである。

Summary

Towards a low-carbon or decarbonized society, conversion to non-fossil fuel resources is an immediate task. In LCS, CO₂ emissions and cost of carbon-free hydrogen has been investigated and already issued as the proposal brochures [1,2]. This proposal aims to focus "ammonia" as a typical alternative carbon-free fuel with proposing a new combustion system applying unique combustion characteristics and preliminary study on the availability of fuel for large scale power plant.

Ammonia has the advantage of high energy density and easy liquefaction, but on the other hand it has not been recognized as a fuel because of the disadvantage that it is more difficult to ignite and lower burning speed compared to conventional fuels. By expecting the possibility of realizing feature of ammonia as the carbon free fuel, we examined its combustion characteristics using a newly constructed more accurate detailed reaction mechanism. As the result, we were able to find out the appropriate operating conditions that can achieve the stable combustion accompanied by the hydrogen formation and low NO_x formation within the range of fuel (ammonia) rich condition.

Based on these findings, we would like to propose a unique concept of combined cycle power generation system coupled with the exhaust gas recirculation module under the fuel rich condition. By using the predicted efficiency and power output calculated by the thermodynamic model, a preliminary economic evaluation is shown too. It's obvious that the proposed direct combusted ammonia-rich combined cycle can produce the power output equivalent to that of a hydrogen turbine power generation system under an economically advantageous or equivalent condition. Further development work on ammonia direct combustion power generation system should be carried out because it is well known that there is superiority to the hydrogen power generation system from the viewpoint of realizing low NO_x combustion and ease of handling and so on.

目次

概要

1. はじめに	1
2. アンモニア燃焼の詳細反応機構の構築と燃焼特性評価	1
2.1 既存の詳細反応機構とその改良	1
2.2 アンモニア/空気火炎の燃焼特性	5
3. アンモニア専焼タービンシステム	6
3.1 アンモニア専焼コンバインドサイクルタービンシステム	6
3.2 アンモニア専焼コンバインドサイクルの出力と効率	9
3.3 水素専焼コンバインドサイクルとの比較	13
4. アンモニアガスタービンシステムの経済性評価	15
5. まとめと政策立案のための提案	15
5.1 まとめ	15
5.2 政策提案	16
参考文献	17

1. はじめに

近年、アンモニアは水素エネルギーキャリアとして注目されており、内閣府戦略的イノベーションプログラム (SIP) の課題「エネルギーキャリア」でも取り上げられている[3]。これはアンモニアが常圧下で -33°C 、常温で 8.5atm という温和な条件で液化でき、輸送、貯蔵の点で水素より有利なことによる。また、エネルギーキャリアとしてのみならず、 CO_2 フリー燃料として直接用いることも可能で、SIP「エネルギーキャリア」プロジェクトでは 50kW 級のアンモニア専焼マイクロガスタービンが開発されている[4,5]。一方でアンモニアは着火性が悪く、燃焼しにくく、また通常のガスタービンのような酸素過剰下の燃焼では多量の NO が排出されることが懸念される。アンモニア過剰下では NO の生成は抑制されるものの、燃え残りの NH_3 と H_2 の排出が懸念される。このようなアンモニア専焼に係る問題点から、アンモニアを燃料として用いる場合には H_2 との混焼[6]や CH_4 との混焼[4]が検討されている。また、最近 2MW ガスタービンで熱量比率 20% の天然ガスとの混焼に成功したとの報告もなされている[7]。

2050年の CO_2 ゼロエミッション実現のためには、ブレークスルーとなり得る大規模 CO_2 削減技術が必要である。大規模発電システムでのアンモニア専焼タービンシステムはそのようなブレークスルー技術になり得る。そこでアンモニア専焼タービンシステムの可能性について検討した。この検討を行うために、まずアンモニアの燃焼速度、燃焼温度や燃焼排出ガスなどの燃焼特性を評価する必要がある。燃焼速度や着火遅れ時間の実験値を再現できるアンモニアの詳細素反応機構を構築し、タービン燃焼条件における燃焼特性を計算した。この計算の過程で、 NO の生成と NH_3 の燃え残り量が少なく、かつ H_2 の生成量が多い燃焼条件があり得ることを見出した。アンモニア専焼タービンシステムをこの条件で運転し、かつ排ガス中の H_2 を燃焼させてスチームタービンの熱源とすることで高効率のコンバインドサイクルを構築できる。簡単な熱力学モデルを用いてこのシステムの出力と効率を評価した。

次章でアンモニア燃焼の詳細反応機構の構築の概略と燃焼特性予測について説明する。次いで、第3章でアンモニア過剰燃焼コンバインドサイクルタービンシステムを提案し、その出力と効率の計算結果を述べる。水素タービンコンバインドサイクルシステムとの比較も行った。第4章では提案するアンモニア専焼システムの経済性の評価結果を示す。第5章でまとめと政策立案のための提案を行い、この提案実現のために解決すべき問題点を整理する。

2. アンモニア燃焼の詳細反応機構の構築と燃焼特性評価

2.1 既存の詳細反応機構とその改良

これまでにアンモニア燃焼 (NH_3/air 、 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ および $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$) に対する詳細反応機構は数多くの研究グループから発表されている。その詳細は文献[8]にまとめられている。こうした詳細反応機構の妥当性の検証は、燃焼速度や着火遅れ時間の実測値とシミュレーション結果との比較により行われる。図1に大気圧下での層流燃焼速度²⁾の実測値[9-14]と既往の詳細反応機構[15-20]による計算値との比較を示す。層流燃焼速度および次に述べる着火遅れ時間の計算は Chemkin Pro[21]を用いて行った。

¹⁾ 常温、常圧の空気中での爆発範囲は $15\sim 28\text{vol}\%$ 、自着火温度 924K 、最小発火エネルギー 140MJ で、燃焼熱は 382kJ/mol (水素 286 、メタン 891kJ/mol)である (高圧ガス保安技術 第15次改訂版 高圧ガス保安協会編 2018)。燃焼速度については次章で定量的に検討する。

²⁾ 静止気体中を自由伝播する一次元火炎の速度。

大気圧下のアンモニア/空気の実測された層流燃焼速度は当量比³⁾が1.1付近で最大となり、6~7cm/sであるが、メタン(40cm/s)や水素(110cm/s)に比してかなり遅い。実測値に対して既往の詳細反応機構に基づく計算値はいずれも速くなっており、反応機構のさらなる改善が必要である。

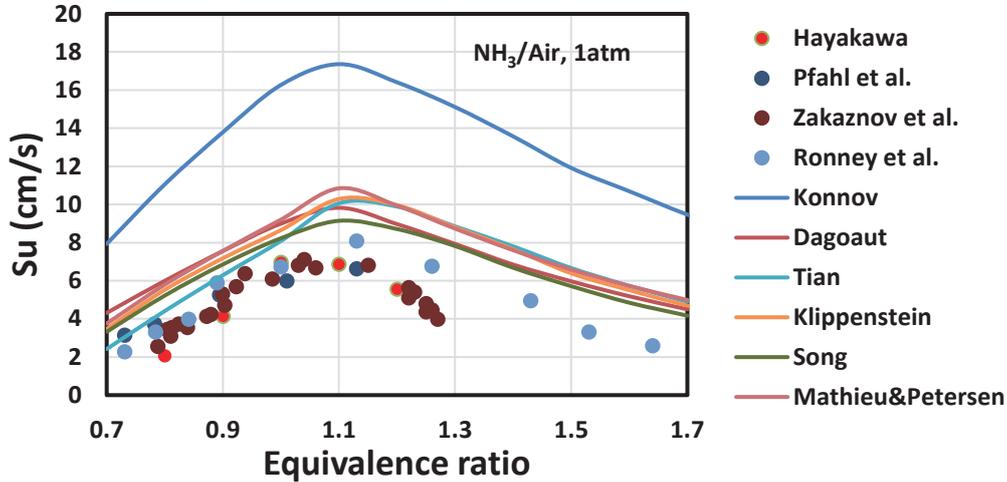


図1 常温・常圧下での層流燃焼速度の実測値[9-12]と既往の詳細反応機構[14-20]に基づく計算値の比較
 (文献[8]の図を一部改変)

燃焼速度とともに重要な燃焼特性値である着火遅れ時間は Mathieu らによって測定されている[16]。実測値と詳細反応機構を用いた計算値の比較を図2に示す。Mathieu らと Dagoaut のグループ[19]により提案されている詳細反応機構は着火遅れ時間との一致が良いが、一方で層流燃焼速度については他の反応機構と同様に一致が良くない(図1参照)。これらの結果から、層流燃焼速度と着火遅れ時間を同時に説明できる詳細反応機構はないといえる。

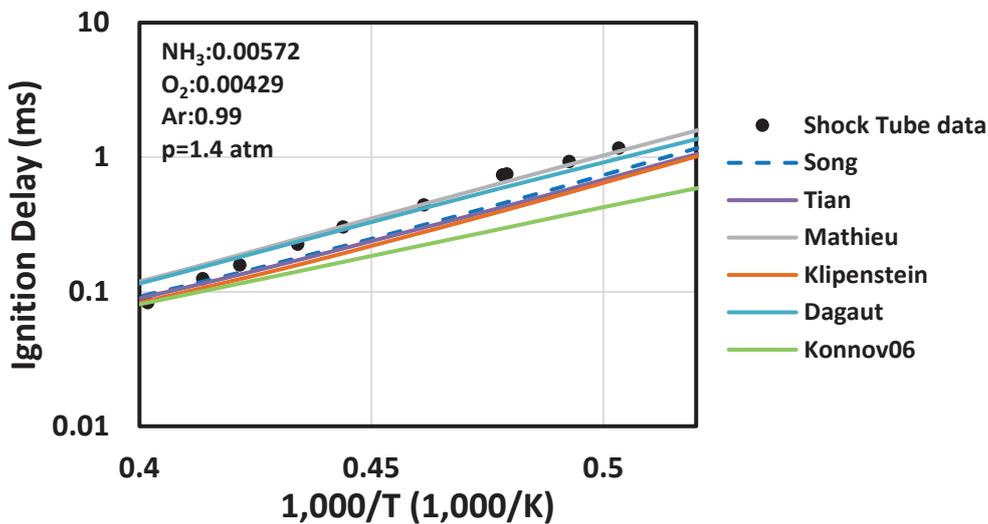
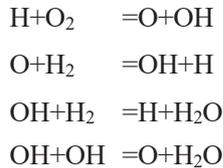


図2 衝撃波管による着火遅れ時間の測定値[16]と詳細反応機構[14-20]に基づく計算値の比較
 (文献[8]の図を一部改変)

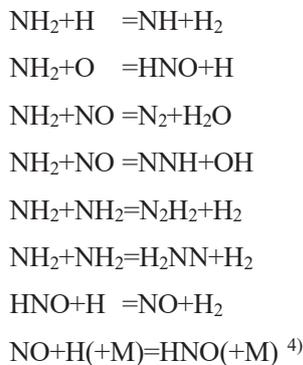
³⁾ 当量比 = (完全燃焼に必要な酸素のモル数) / (実際の混合気を含む酸素のモル数) = (完全燃焼に必要な燃料のモル数) / (実際の混合気を含む燃料のモル数)

Song らの反応機構[20]をベースモデルとして改良を試みた。改良の方法論など詳細は文献[8]に述べられている。主要な改良は以下(1)~(3)のとおりである。

- (1) 各素反応の速度係数の燃焼速度に対する感度解析を行い、感度の大きな反応を抽出した。大きな感度を有する素反応は酸素-水素反応の連鎖分岐反応は、

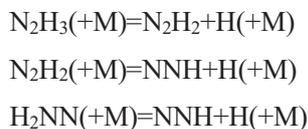


であるが、これらの反応の速度係数は十分に信頼性が高いので変更はしない。そのほかに感度の高い素反応は NH_2 および HNO の関与する以下の反応である。



これらの素反応の速度係数について、実験または量子化学計算に基づく速度論から導かれた理論値または実験値の文献値を検討し、最も信頼性が高いと考えられる速度係数を採用した。速度係数を実験値に合うように調整することを行わない。素反応の速度係数はパラメータではなく固有の分子論的な事象によりその値が決まる「係数」である。

- (2) ベースモデルでは多くの単分子反応の速度係数の圧力依存性が考慮されていない。特に NH_2 や N_2H_x の関与する反応は、 NH_3 過剰条件やタービン燃焼のような高圧燃焼で大きく寄与する可能性がある。以下の単分子反応の速度係数は、Dean らの QRRKM 理論による理論値[22]で置き換えた。



- (3) ベースモデルには含まれていなかった、衝撃波管実験の温度域 (1,000~3,000K) で重要となるいくつかの N 原子の反応、小さな分子 (N_2 , NO , N_2O , HONO_2 , H_2NO など) の解離-再結合反応を追加した。

⁴⁾ M は第三体を表し、(+M) はこの素反応が圧力漸下領域にあってその速度係数が圧力依存を示す反応 (単分子反応) であることを表す。

これらの変更を加え、32 化学種、213 の素反応からなる詳細反応機構（UT-LCS 機構⁵⁾）を構築した。この機構を用いて計算した層流燃焼速度を図3に、また着火遅れ時間を図4に示す。

常圧における燃焼速度は当量比<1.1 では UT-LCS 機構は実験値と極めてよい一致を示している。燃料過剰条件では二つ傾向の異なる実験データがある。UT-LCS は Ronney らの結果[12]とは一致しているが、他の値とは異なっている。燃料過剰条件の反応機構については、特に NH₂ の素反応の寄与が大きく、これらの素反応の機構と速度係数についてはさらなる検討が必要である。常圧以上での燃焼速度は Hayakawa ら[9]による測定値以外は見当たらないが、5atm における UT-LCS 機構の予測値はおおむね一致しているものの、やや大きめとなっている。燃焼速度の圧力依存性についてもさらなる検討が必要である。図4に示した着火遅れ時間については、広い圧力範囲（1.4~30atm）で一致は極めてよい。

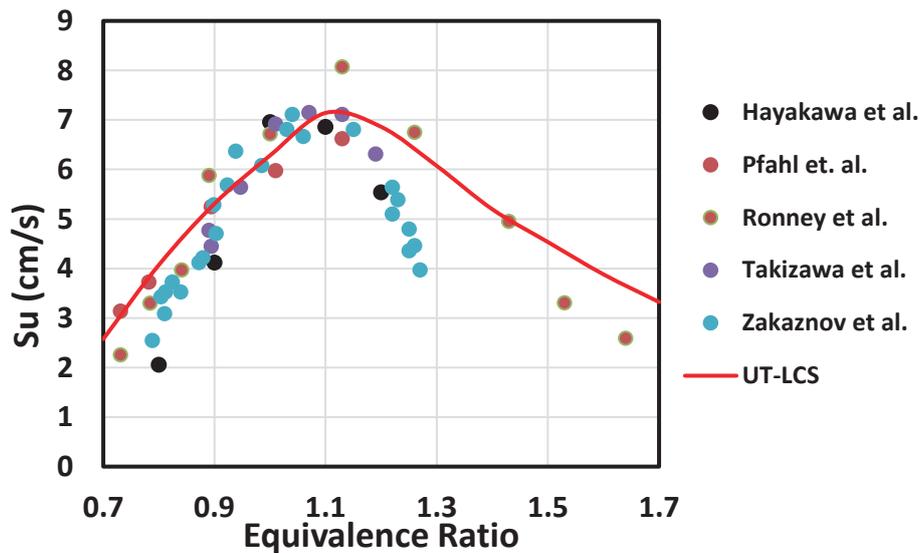


図3 UT-LCS 機構による層流燃焼速度の計算値

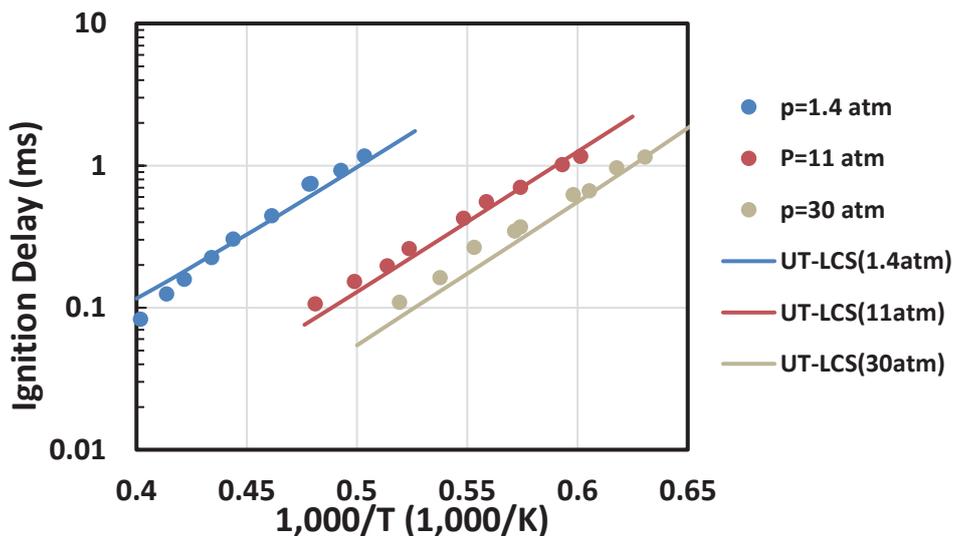


図4 UT-LCS 機構による着火遅れ時間の比較（当量比=1、NH₃/O₂/Ar）実験値[16]

⁵⁾ この反応機構は、Chemkin format で熱力学データおよび輸送係数データとともに文献[8]の Supporting Information で公開されている。

2.2 アンモニア/空気火炎の燃焼特性

燃焼速度と着火遅れ時間を予測できるアンモニア燃焼の反応機構が構築できたので、これを用いて排出ガス特性などの燃焼特性予測を行った。タービン燃焼条件（5~25atm かつ未燃ガス温度が600~900K）の排ガス特性と燃焼速度の予測がターゲットとなるが、実際のタービンの燃焼では空間的な不均一性と流れを考慮する必要がある、流体力学と化学反応を考慮したシミュレーションが必要である。ここではアンモニア/空気燃焼の基本的な排出ガス特性などを理解するために、常圧での静止気体中を伝播する火炎の構造を調べる。当量比 0.7 および 1.1 における自由伝播火炎の濃度プロファイルを図5に示す。酸素過剰条件（当量比 0.7）では燃焼速度が 2.5cm/s と極めて遅く（図3）、NO の生成量は 3,000ppm 程度と多い。当量比が 1.1 では NO 生成量は 500ppm 程度に減少し、H₂ が 3%程度生成する。NH₃ の燃え残りは極めて少ない。当量比の増大に伴い NO 生成量はますます減少するが、これは DeNO_x プロセスの反応としてすでによく知られているように [8,23]、NH₂ および NH との反応により NO が N₂ に変換されるからである。

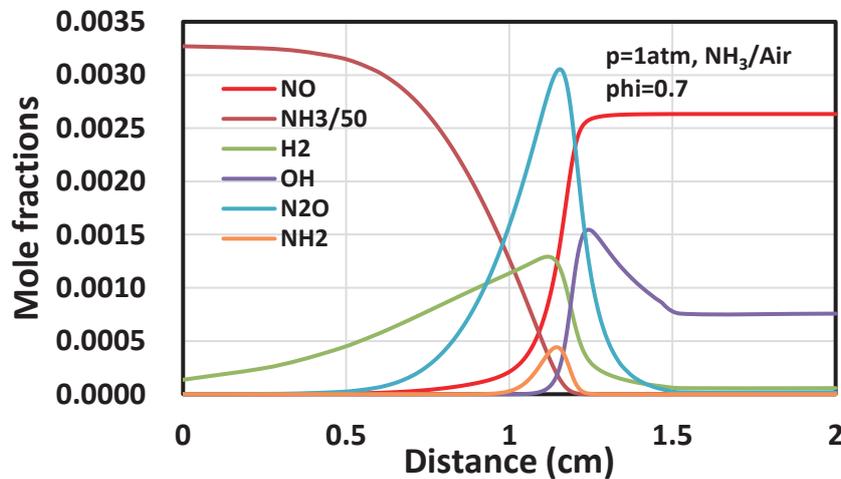


図 5a 当量比 0.7 における常温・常圧のアンモニア/空気層流伝播火炎の構造

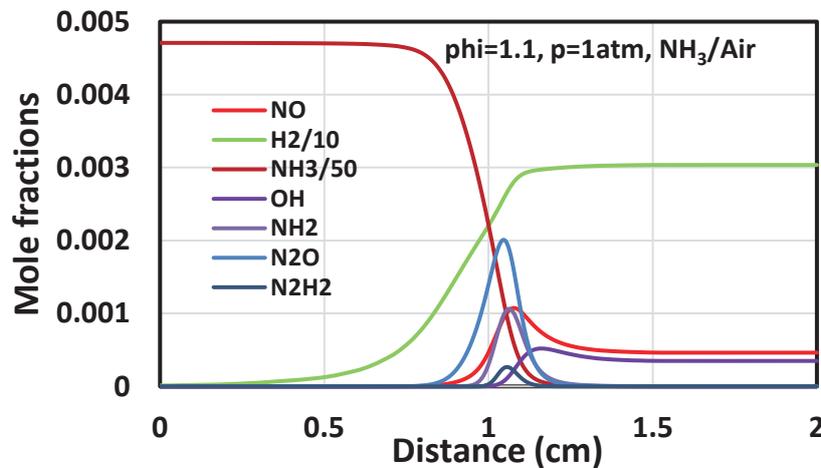


図 5b 当量比 1.1 における常温・常圧のアンモニア/空気層流伝播火炎の構造

図6に常温・常圧のアンモニア/空気火炎のNOとH₂の生成量、および未燃のNH₃量の計算値を示す。当量比1.3以上ではNOの生成量は20 ppm程度であるが、当量比1.1以上で未燃のNH₃量は急激に増加する。H₂の生成量は当量比1.1以上ではほぼ一定で8%程度である。同様のアンモニア/空気火炎の排気ガス特性はSommarathneらの化学反応を考慮した数値流体力学計算の結果[24]でも示されている。彼らはタービン燃焼条件に近い5atmの旋回流バーナーのラージエディシミュレーションを行い、当量比1.2近傍でNO生成と未燃NH₃が最も少なくなるが、当量比1.2以上では未燃NH₃が急激に増加すること、H₂生成量は当量比1~1.4の範囲でほぼ線形に増加することを見出している。

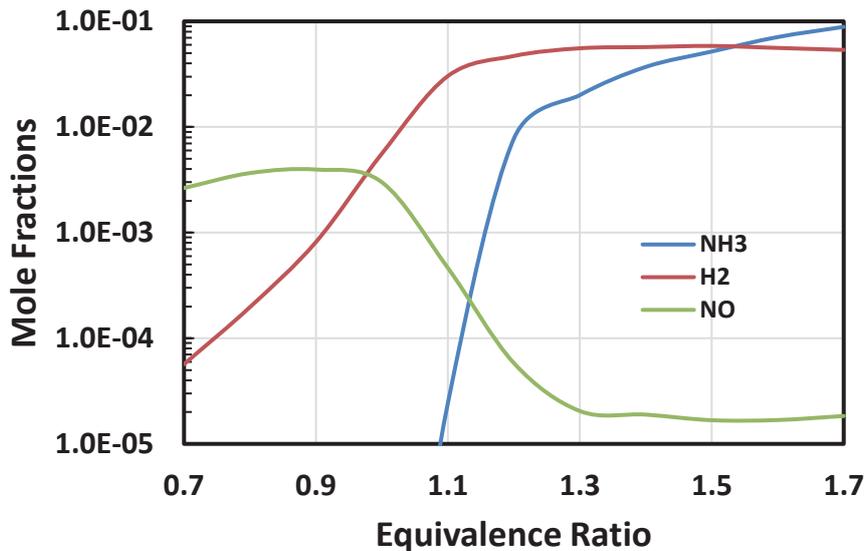


図6 常温・常圧下でのアンモニア/空気火炎のNO、H₂生成量および残存NH₃量
(文献[8]の図を一部改変)

一方で、次章でも示されるように化学平衡計算の結果ではNH₃残存量はChemkinによる計算値よりはるかに少ない。これは燃料過剰条件下での反応機構の不備（特にNH₂、N₂H₂関連の反応素過程）に起因している可能性があり、今後の検討課題である。

3. アンモニア専焼タービンシステム

構築したUT-LCS機構を用いたアンモニア/空気燃焼火炎のChemkinによるシミュレーションにより、当量比1.1から1.3程度の範囲での燃焼により、NOの生成が少なく、未燃アンモニアも多くなく、かつ水素が多量に生成する条件があることが結論された。また層流燃焼速度は当量比1.1付近で最大となる。この燃焼条件を用いたアンモニアタービンシステムについてその可能性の検討を行う。

3.1 アンモニア専焼コンバインドサイクルタービンシステム

検討の対象とするシステムを図7に示す。このシステムについて最も簡単な熱力学モデルを適用し、出力と効率を評価する。

このコンバインドタービンシステムの特徴は二つある。まず、ガスタービンの燃焼器においてNH₃過剰条件で燃焼させた場合、NO生成が少なく、かつ排ガス中にH₂が含まれるため、この排

ガスをボイラーで再度燃焼させてスチームタービンの熱源とすることができる点が第一の特徴である。また、ガスタービン燃焼器から少量の残存 NH_3 が排出された場合、この NH_3 によりスチームタービンの燃焼器での Thermal NO_x ⁶⁾ を抑制することも期待できる。

第2の特徴は、最終的な排ガスが N_2 と H_2O のみであり、極めてクリーンなシステムが期待できることである。実際のガスタービンにおいては、構造材料の耐熱温度、およびタービンブレードの耐熱温度の制約から燃焼温度を制御し、タービン入口温度（＝燃焼器出口温度）を適切な範囲とする必要があるが、排ガスの一部を再循環することにより燃焼器の当量比を変えることなく燃焼温度制御が可能となる。

図7のシステムの実現可能性を、最も簡単な熱力学モデルにより評価する。タービンシステムの熱力学モデルは入門的な教科書に記載されているが、ここでは文献[25]の定式化を用いる。

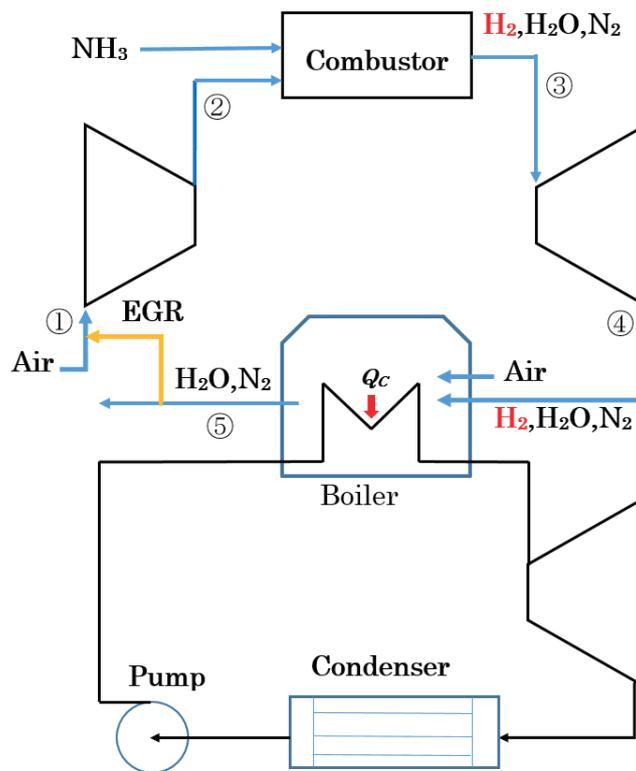


図7 NH_3 専焼コンバインドタービンシステムの概念図

⁶⁾ Zeldovich 機構と呼ばれる連鎖反応 ($\text{N}+\text{O}_2=\text{O}+\text{NO}$, $\text{O}+\text{N}_2=\text{N}+\text{NO}$, $\text{OH}+\text{N}=\text{NO}+\text{H}$) により生成する NO のこと。温度に強く依存し、高温ほど NO 生成速度が速く生成量が増大する。

ガスタービンの作動流体は比熱比 $\gamma = C_p/C_v = \text{一定}$ (C_p : 定圧比熱、 C_v : 定積比熱) の熱量的完全気体⁷⁾とする。図7①の圧縮機入口の温度、圧力を T_1, P_1 とし、コンプレッサ効率を η_C とする。②の燃焼器入口温度 T_2 は、圧力比を $r = P_2/P_1$ とすると次式で与えられる。

$$T_2 = \left(\frac{\beta-1}{\eta_C} + 1 \right) T_1 \quad (1)$$

$$\beta = r^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (2)$$

温度 T_2 、圧力 P_2 で流入した空気と NH_3 の燃焼は、実際には極めて複雑である。実機の燃焼器内は、高度な燃焼制御が行われている乱流場で、その温度分布や排出ガス組成の予測には化学反応を考慮した高度な流体計算が必要[24,26]である。ここでの目的は図7のシステムの実現可能性の検証なので、燃焼温度および排出ガス組成はエンタルピーおよび圧力一定の化学平衡計算により評価した⁸⁾。計算にはNASA-CEAプログラム[27]を使用した。タービン入口温度 T_3 は化学平衡温度に等しいと仮定し、また $P_3 = P_2$ である。燃焼器での反応による発熱で加熱された作動流体はタービンで圧力 $P_4 = P_1$ まで断熱膨張する。タービン効率を η_t とし、作動流体が熱量的完全気体であるとすると、タービン出口温度 T_4 は次式で与えられる。

$$T_4 = \left(1 - \eta_t \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) \right) T_3 \quad (3)$$

ガスタービン (Brayton サイクル) の出力 W_B と効率 η_B は次のようになる。

$$W_B = C_p T_1 \left[\eta_t \frac{T_3}{T_1} \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) - \frac{1}{\eta_C} (\beta - 1) \right] \quad (4)$$

$$\eta_B = \frac{\eta_t \frac{T_3}{T_1} \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) - \frac{1}{\eta_C} (\beta - 1)}{\frac{T_3}{T_1} - \frac{1}{\eta_C} (\beta - 1) - 1} \quad (5)$$

ガスタービン排ガスの廃熱によりスチームタービン (Rankine サイクル) を動かす廃熱再生サイクルを考える。近年、スチームタービンについても熱効率の向上は目覚ましく、700°C級先進超々臨界圧 (Advanced Ultra Super Critical: A-USC) ボイラー[28,29]が開発されている。

ガスタービン排ガスの排熱をスチームボイラー (HRSG: Heat Recovery Steam Generator) で熱交換し、スチームタービンから出力を取り出す。 NH_3 を燃料とした場合、当量比1以上では H_2 が排ガス中に含まれるので、ボイラーで H_2 を燃焼させてこの燃焼熱も利用する。ガスタービンサイクル (Topping cycle) の作動流体流量を m_g 、ボイラー温度を T_g とする。当量比1以下では $T_g = T_4$ であるが、当量比1以上では排ガス中の H_2 の燃焼による温度上昇があるので $T_g > T_4$ となる。スチームタービン (Bottoming cycle) の入口温度、圧力、比エンタルピー (加熱蒸気の温度、圧力、比エンタルピー) を T_{R1}, P_{R1}, h_{R1} とし、出口圧力 (復水器入口) 圧力と比エンタルピーを P_{R2}, h_{R2} 、水の乾き度を x_2 、飽和水の比エンタルピーを h' 、蒸気の比エンタルピーを h'' とする。また給水ポンプ仕事を W_P 、ボイラーにおける伝熱効率を η_h とする。スチームタービンの蒸気流量を m_w とす

⁷⁾ 熱量的完全気体とは比熱比 $\gamma = C_p/C_v$ が温度によらず一定の理想気体を指す。

⁸⁾ タービン効率や出力の簡便な評価法として、LHV (低位発熱量) を用いて燃焼温度や効率を評価する方法が用いられることがある。LHV は標準状態 (298K, 1bar) における量論反応式の発熱量であり、実際の燃焼の発熱量とは異なる。実際の燃焼では $\text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, (\text{CO}_2)$ 以外のラジカルや NO などの燃焼生成物が生成するので、発熱量は LHV より小さくなる。特にここでの検討のように作動流体中の燃料比率が大きいかつ燃焼温度が高い場合には LHV に基づき燃焼温度を評価すると温度が高くなりすぎる。例えば H_2 タービンで圧力比 25 (燃焼器入口温度 865K)、当量比 1 の場合、LHV により評価した燃焼温度は 3,711K となるが、断熱火炎温度 (燃焼平衡温度) は 2,794K と大きく異なる。

ると、ボイラーにおける熱収支は

$$m_g C_p (T_g - T_5) \eta_h = m_w (h_{R1} - (h' + W_p)) \quad (6)$$

となる。 T_5 は熱交換後の排ガス温度で、図7の⑤の温度である。作動流体流量 m_g が一定とすると、ボイラー温度が高くなると、それに従って蒸気流量が増加することになる。スチームタービン出力は蒸気流量に比例し、次式で与えられる。

$$W_R = m_w \Delta h_T \quad (7)$$

$$\Delta h_T = h_{R1} - h_{R2} \quad (8)$$

$$h_{R2} = h' + x_2 (h'' - h') \quad (9)$$

Δh_T は熱落差である。スチームタービンの熱効率 η_R は

$$\eta_R = \frac{\Delta h_T - W_p}{h_{R1} - h'} \quad (10)$$

で与えられる。コンバインドサイクル全体の出力 W_t と熱効率 η_t は次のようになる。

$$W_t = W_B + W_R \quad (11)$$

$$\eta_t = \eta_B + \eta_R \eta_h - \eta_B \eta_R \eta_h \quad (12)$$

以下のパラメータを用いて図7のシステムの出力と効率を評価した。

(Topping cycle のパラメータ)

$T_1 = 300\text{K}$	$T_5 = 400\text{K}$
$P_1 = P_4 = P_5 = 1\text{atm}$	$P_2 = P_3$
$\gamma = 1.4$	$C_p = 1.0048\text{kJ/kg}$
$\eta_C = 0.8$	$\eta_t = 0.85$

ガスタービンの熱効率は温度が高いほど高くなる。近年のガスタービンの高温化は目覚ましく、高温タービンの実現のための国家プロジェクトが実施されて、1,700°C級のガスタービンも開発されつつある[30,31]。ここではすでに実績のある1,600°C級ガスタービンを想定して圧力比を $r=25$ とした。この場合、燃焼器入口条件は $P_2 = 25\text{atm}$, $T_2 = 866\text{K}$ である。ガスタービン出力は作動流体流量に比例するが、ここでは $m_g = 300\text{kg/s}$ とした。

(Bottoming cycle のパラメータ)

$T_{R1} = 600^\circ\text{C} = 873\text{K}$	$P_{R1} = 25\text{MPa}$	$P_{R2} = 5\text{kPa}$
$\eta_h = 0.75$		$W_p = 10\text{kJ/kg}$

スチームタービンについては700°C級が開発中であるが、ここでは実績のある600°C級超臨界タービンを想定した。この条件ではスチームタービン出口(復水器入口)蒸気の湿り度 $x_2 = 0.743$ 、また熱落差 $\Delta h_T = 1,555.5\text{kJ/kg}$ である。スチームタービンの熱効率は $\eta_R = 0.46$ である。

3.2 アンモニア専焼コンバインドサイクルの出力と効率

図8に平衡計算により得られた燃焼温度を当量比の関数として示した。排ガス再循環(Exhaust Gas Recirculation, EGR)を行わない場合($\varepsilon = 0$)には燃焼温度は当量比=1付近で最大値をとり、2,470K程度となるが、この温度はタービンの耐熱温度をはるかに超えている。燃焼温度を下げる

ために、不活性ガスによる希釈が必要である。図7のシステムの最終的な排ガス(⑤の領域)は N_2 および H_2O のみであるので、この排ガスによるEGRにより当量比を変えずに燃焼温度を低下させることができる。EGR率 ϵ が0.2、0.4および0.6の場合の燃焼温度も図8に示した。

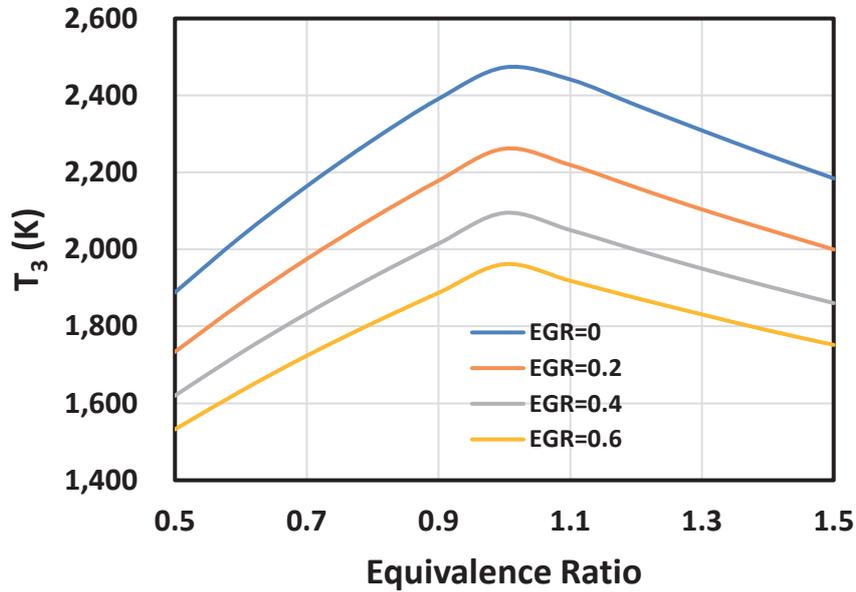


図8 ガスタービン入口温度(燃焼器出口温度)(圧力比=25)

作動流体流量を300kg/sとしたときのガスタービン出力を図9に示す。図8の T_3 と同様の当量比依存性を示し、最高出力はEGRをかけず当量比1の時に210MWであるが、図8から分かるようにこの条件では温度が高すぎる。タービン入口温度1,900Kという制限のもと(例えば $\epsilon=0$ では当量比0.5、 $\epsilon=0.6$ では当量比0.9又は1.1近傍)では110MW程度の出力が得られることが分かる。

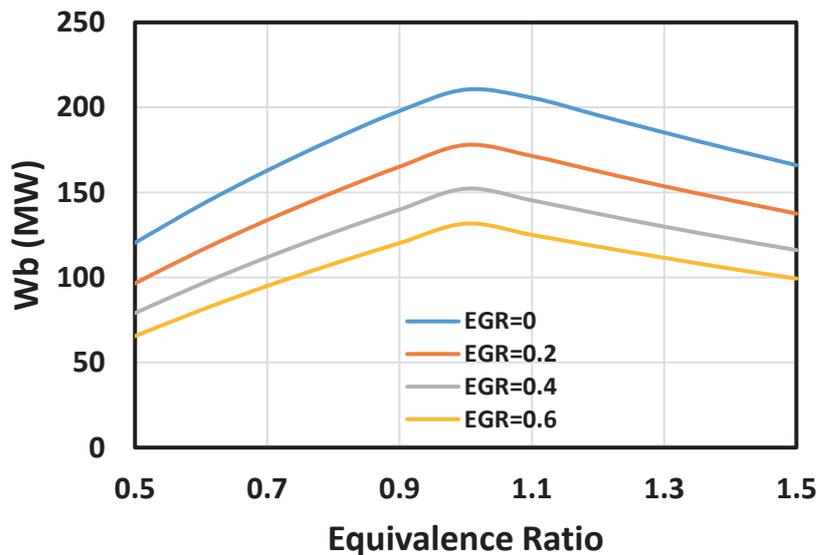


図9 ガスタービン出力 (圧力比=25、空気流量=300kg/s)

⁹⁾ EGR率 $\epsilon=0$ のときの燃焼器入口での化学種jのモル分率を X_j 、排ガス中のモル分率を x_j とすると、EGRをかけたときの燃焼器入口組成は $(X_j + \epsilon x_j) / (1 + \epsilon)$ で与えられる。

図10にスチームタービン出力を示す。当量比1以下では燃焼排ガスとの熱交換のみであるが、当量比1以上では排ガス中の H_2 をボイラーで燃焼することによる温度上昇があり、その結果としてタービン出力が増大する。またスチームタービン入口温度を873Kとしているので、Topping cycleのガスタービン出口温度 $T_4 < 873K$ の時には出力が得られない。 $\varepsilon > 0.2$ で低当量比側の線が切れているのはこのためである。

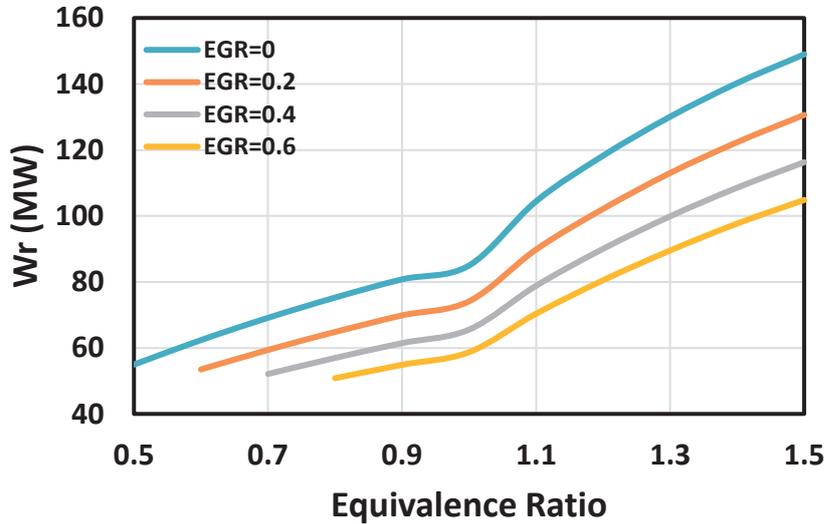


図10 スチームタービン出力 (Topping cycle 圧力比=25、空気流量=300kg/s)

図11はガスタービンとスチームタービンの出力の合計 W_t である。当量比1以上でも出力低下がないのは排ガス燃焼による熱回収のためである。EGRをかけた場合の低当量比側の急激な出力低下は $T_4 < 873K$ となったためのBottoming Cycleの出力低下による。タービン入口温度を1,900K以下とした場合190~230Mw程度の出力が得られる。

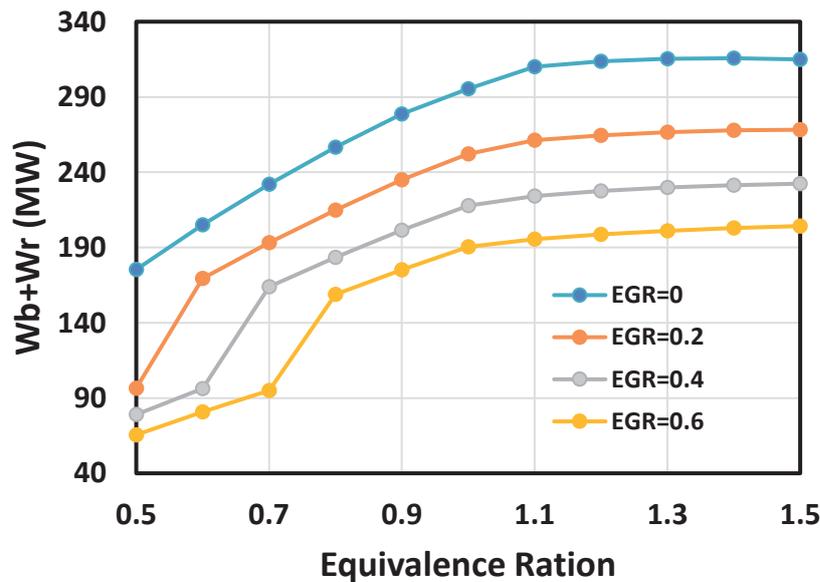


図11 NH_3 専燃コンバインドサイクル出力
 (Topping Cycle:圧力比=10、空気流量=300kg/s、Bottoming cycle:蒸気 25MPa、873K)

式(5)、(10)、(12)により求めたコンバインドサイクルの熱効率を図12に示す。当量比1で熱効率は最大値0.63となるが、EGRにより低下し $\epsilon = 0.6$ の場合では3%程度熱効率が低下する。Topping cycleのタービン入口温度を1,900Kに制限した場合、効率は0.6程度となる。

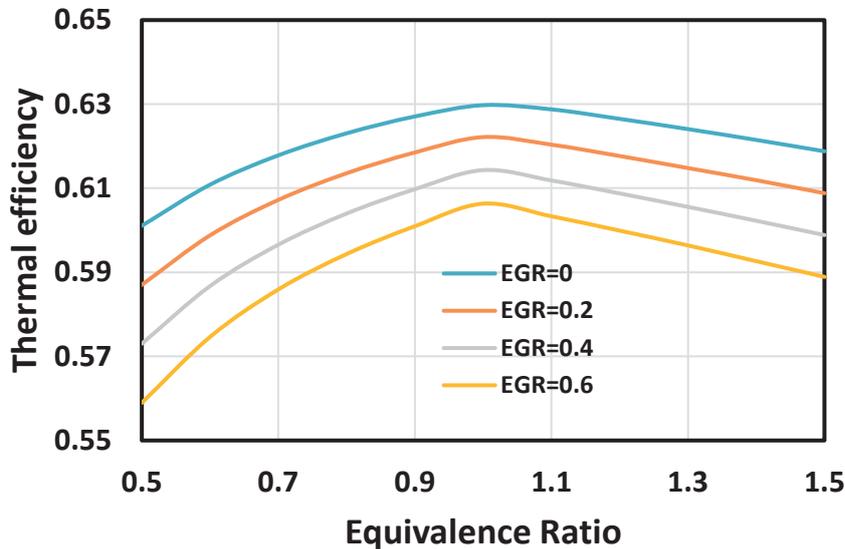


図12 NH₃専焼コンバインドサイクルの熱効率
(Topping Cycle:圧力比=10、空気流量=300kg/s、Bottoming cycle:蒸気 25MPa、873K)

なお、図12に示した熱効率にLHV（低位発熱量：NH₃では18.6MJ/kg）をかけた値は計算値の出力より大幅に大きい。この原因として次の二つが挙げられる。

- 1) 燃焼温度が高温であることから、量論反応式の生成物（N₂、H₂O）の寄与が大きくなる⁸⁾。
- 2) 作動流体を比熱比 γ が一定の熱量的完全気体と仮定している。燃焼生成物は反応物とは組成が異なり、比熱も大きく異なる。また、比熱の温度依存性（したがって比熱比の温度依存性も）を考慮する必要がある。

予備的な検討によれば、1)の効果は当量比が大きくなると無視できないがそれほど大きくない（水素の場合は無視できない程度に大きい）。2)の効果は非常に大きく、比熱の温度依存性、組成変化によるエンタルピー変化を考量すると熱量的完全気体の仮定により得られた出力より大きな出力となると予想される（燃焼器におけるエンタルピー変化が大きくなるため）。

図13は図7の⑤における排ガス中のNO濃度である。当量比1近傍ではNH、NH₂によるDeNO_xプロセスの反応によりNO濃度が急激に減少する。当量比1.1以上ではNO濃度が増加しているが、これはボイラーにおける排ガス再燃焼により生成するThermal NOである。なお、ここでの計算では燃焼生成ガスが完全な化学平衡であることを仮定しているため、残存NH₃はほとんど無視できる（当量比1.3以上で数十ppm程度生成する）。実際のタービン燃焼では空間的な濃度不均一があり、また化学平衡が実現しているとは限らず、前章での層流伝播火炎の計算に見られるように当量比1以上で残存NH₃が存在することもあり得る。この点については今後の検討が必要であるが、残存NH₃が存在する場合でも、DeNO_x反応によりボイラー燃焼におけるThermal NOが減少することが期待できる。なお、断熱火炎温度とNOおよびH₂の生成量については平衡計算と伝播火炎計算の結果はよく一致する。

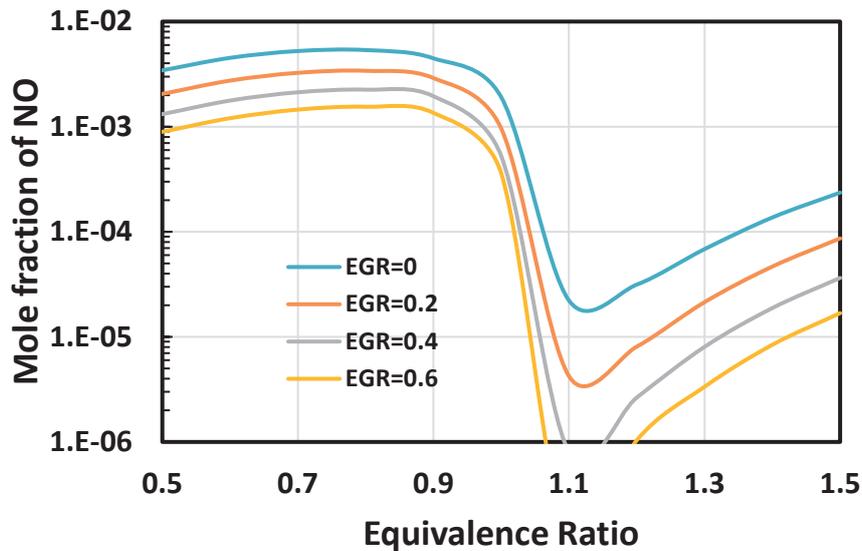


図13 アンモニア専焼コンバインドサイクル排ガス中のNOモル分率

3.3 水素専焼コンバインドサイクルとの比較

水素エネルギー社会の実現とCO₂排出の大幅削減を目指して、水素タービンの開発も進められている[32]。NH₃専焼のタービンシステムとの比較を行うために図7のコンバインドサイクルと前節のパラメータを用いて燃料をアンモニアから水素に変更した場合の出力を評価した。水素の場合も当量比が1以上では排ガス中にH₂が含まれるが、当量比1以上では燃焼温度が高すぎてEGR量が多くなりすぎ、現実的ではないため、ボイラーにおけるH₂燃焼は考えず、スチームタービンの熱源は排ガスとの熱交換のみとし、当量比0.3~1.0の範囲で計算した。

ガスタービン入口温度を図14に示す。NH₃に比して燃焼温度は高く、 $\epsilon=0$ 、当量比1では2,794Kになる。タービン入口温度1,900K以下の制限を満たすためには、 $\epsilon=0$ では、当量比は0.4以下、 $\epsilon=0.6$ でも当量比は0.72以下の酸素過剰条件でなければならない。

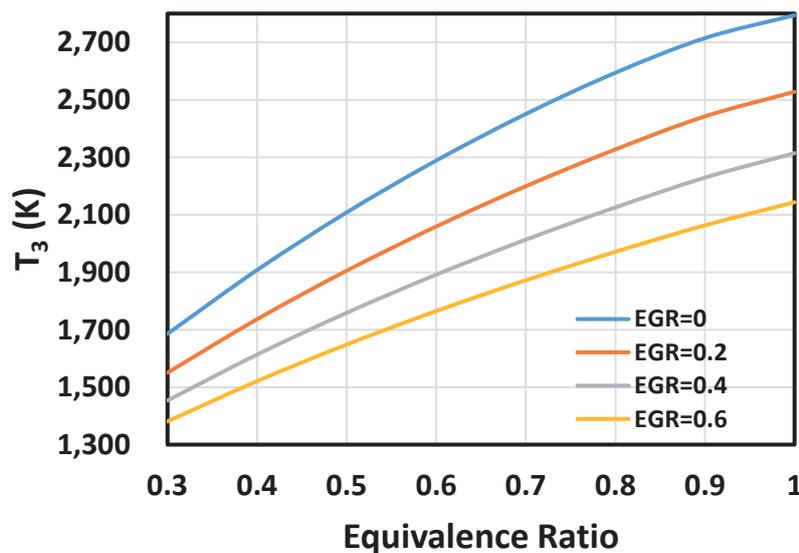


図14 H₂専焼ガスタービン入口温度（燃焼器出口温度）（圧力比=25）

図15にコンバインドサイクルの全出力を示す。図14に示すタービン入口温度に対応して、当量比の増加とともに出力も増加する。タービン入り口温度 1,900K 付近の出力は EGR 率には大きくは依存せずに 180MW 程度である。このうち、ガスタービンの出力が~130MW であり、スチームタービン出力は 50MW で、Topping cycle の比率が大きい。圧力比が 25 と大きいのでガスタービン出口温度は相対的に低下し、廃熱回収ボイラーにおける熱回収が小さくなっているためである。

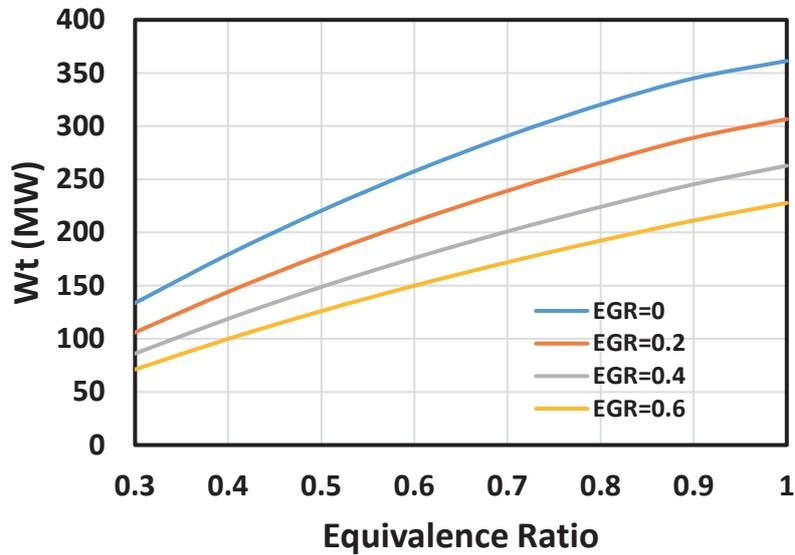


図15 H₂専焼コンバインドサイクル出力
 (Topping Cycle: 圧力比=10, 空気流量=300kg/s, Bottoming cycle: 蒸気 25MPa, 873K)

図16に排ガス中のNOのモル分率を示す。EGRをかけない時には計算した全ての当量比範囲でNOの分率は極めて高い。酸素過剰条件でかつタービン入口温度が高く、Thermal NOの生成量が増加するためである。EGRをかけない場合、当量比 0.7~0.8 近傍では NO 排出量は 1%に達する。EGRによる燃焼温度の低下により NO 生成量は減少するが、タービン入口温度 1,900K での実用的な当量比においては 2,000~4,000ppm の NO が生成する。HRSG 内に高効率脱硝装置を設置し、仮に脱硝率 90%であったとしても 200ppm 以上の NO が排出されることになる。

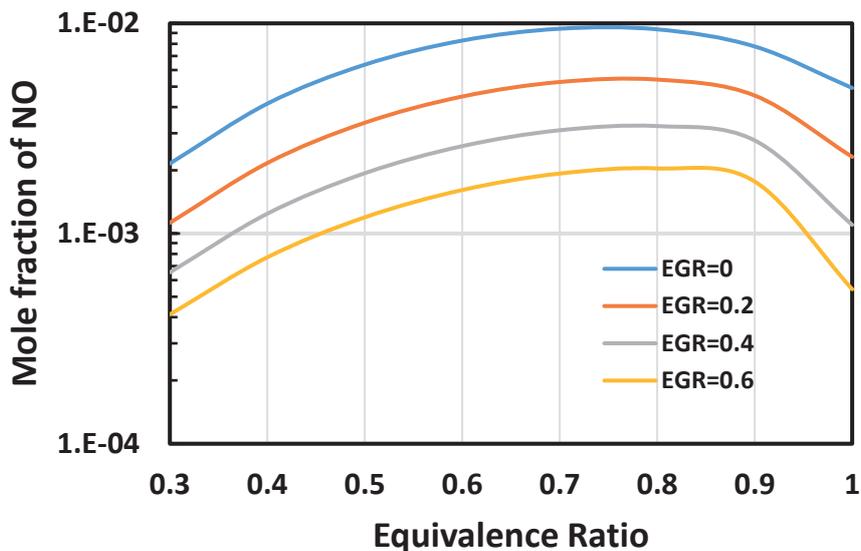


図16 H₂専焼コンバインドサイクル排ガス中のNOモル分率

4. アンモニアガスタービンシステムの経済性評価

これまでの検討結果から、アンモニアの直接燃焼によるガスタービン発電の可能性について明らかになった。また、アンモニアならびに水素の燃料価格については、LCSの検討結果（石炭ガス化による水素、アンモニアの経済性とCO₂排出量）[33]によれば、国内発電所渡りしで、アンモニア：3.4円/MJ、水素：4.8円/MJである。

一般的な火力発電所の150MW級ガスタービンの空気流量は300kg/s程度である。この空気流量の場合、図7に示したアンモニア専焼コンバインドサイクルで、タービン入口温度が1,900K付近である場合の出力と熱効率、および上記の燃料価格に基づいて1MJ当たりのコストを試算した。結果を表1に示す。比較のために、水素の場合の出力とコストも示した。

表1 アンモニア専焼コンバインドサイクルの熱効率とコスト

燃料	当量比	EGR率	T ₃ (K)	燃料の重量分率	出力 (MW) (注1)	熱効率 (注2)	コスト (円/MJ) (注3)	NO (ppm)
NH ₃	0.5	0	1888	0.076	175.4	0.601	8.2	3435
NH ₃	0.6	0.2	1859	0.076	169.5	0.599	8.5	2743
NH ₃	0.7	0.4	1833	0.075	164.0	0.597	8.7	2123
NH ₃	1.4	0.4	1904	0.135	231.4	0.602	11.1	19
NH ₃	1.1	0.6	1918	0.098	195.4	0.603	9.5	<1
NH ₃	1.2	0.6	1873	0.105	198.7	0.600	10.0	1.04
H ₂	0.4	0	1907	0.012	179.3	0.602	11.2	4149
H ₂	0.5	0.2	1905	0.012	178.8	0.602	11.5	3367
H ₂	0.6	0.4	1891	0.012	176.0	0.601	11.8	2606
H ₂	0.7	0.6	1872	0.012	172.0	0.600	12.1	1930

注1) 空気流量 300kg/s

注2) 式6)による計算値

注3) H₂:580.8円/kg NH₃: 63.24円/kg

5. まとめと政策立案のための提案

5.1 まとめ

アンモニアのみを燃料とする大出力発電システムの可能性を検討し、「アンモニアリッチ燃焼コンバインドサイクル」を提案した。通常、大出力タービン燃焼は酸素過剰下で運転される。これは当量比の増大とともに燃焼温度が上昇し、タービンの許容温度以上になるためと、燃料過小の方が燃費の点で有利であるためである。今回の提案は、燃料過剰燃焼であり通常とは逆であるが、以下の理由により通常の酸素過剰燃焼に比して優位性があることが示された。

- 1) 燃焼温度の上昇はEGRにより回避できる。通常、2次空気によりタービンを冷却するが、冷却に空気をを用いた場合、オーバーオール当量比が酸素過剰側にシフトする。その結果、NOの生成量が増大する。本提案の方法では、最終的な燃焼排ガスがN₂とH₂Oのみであるため、これをEGRに用いることにより、当量比を変えずに燃焼温度を低下させることができる。
- 2) 当量比1以上での燃焼なので、排ガス中に過剰なアンモニアの分解により生成したH₂が含ま

れる。この H₂ をスチームタービンボイラー (HRGS) で燃焼させることにより熱効率、システム全体としての出力の向上が図れる。燃焼条件を当量比 1.1 付近にすることで、大幅な燃費の低下は回避できる。

- 3) さらにアンモニアリッチ燃焼であるため、化学平衡計算の結果によれば圧力比 25 の高温タービン燃焼においても NO 生成量は無視できる程度であり、HRGS における排煙脱硝装置は必要がない。今後ますますタービン燃焼器の高温化、高圧力比が進行すると思われるが、その場合に NO フリー燃焼は非常に大きな利点となる。
- 4) カーボンフリーの水素とアンモニアについてのコスト評価も行ったが、前節で述べたようにほぼ同等である。

これらのことから、カーボンフリー燃料としてアンモニア専焼システムは十分に検討に値するとの結論が得られた。

しかしながら、今回の検討について、以下の問題点も明らかになった。

- 5) 当量比 1 以上のアンモニアの燃焼反応機構について、特に NH₂ の素反応が重要である。NH₂ の再結合反応とその圧力依存性については信頼できるデータがなく、今後のさらなる検討が必要である。これについては高精度量子化学計算に基づく素反応機構とその速度係数の計算の実施を予定している。
- 6) 今回のガスタービン出力と効率の計算では、最も単純な熱力学モデルを用いており、特に作動流体は比熱と比熱比が一定で、化学成分組成も不変の作動流体 (空気) を想定し、燃焼器における発熱が作動流体を加熱するモデルになっている。このために、燃焼器における熱入力は次式により計算した。

$$Q_{in} = C_p(T_3 - T_2) \quad (13)$$

C_p の値は室温の空気の値 (一定) としているため、燃焼器における発熱を大幅に過小評価している可能性がある。燃焼器では組成が変わり、かつ比熱の温度変化もあるため、平衡計算の結果に基づいて、 $\varepsilon = 0.6$ 、当量比 1.1 の場合の熱入力を概算すると、(13) 式の 1.6 倍程度になりこの結果からコストを推算すると 6 円/MJ 程度となる。したがって、燃焼器での組成変化と比熱比の温度変化を考慮した計算が必要で、その結果としてアンモニアリッチ専焼タービンの出力予想値はさらに増大しコストの見積もりは低下することが予想される。この計算は早急を実施する予定である。

5.2 政策提案

アンモニア過剰コンバインドタービンシステムはカーボンフリーかつ NO フリーのシステムであり、大規模発電システムに適用されれば CO₂ 削減の大きなブレイクスルーになり得る。しかしながら、大規模なコンバインドタービン発電システムの開発には莫大な費用と時間がかかり、国家規模のプロジェクトが必要である。実際、これまでも 1,600°C 級ガスタービン開発や超臨界スチームタービン開発は国家プロジェクトで実施され、1,700°C 級ガスタービン開発は国家プロジェクトで現在も継続中である。アンモニア過剰コンバインドタービンシステムも、もし実現できれば非常にインパクトが大きいと、国家プロジェクトとして推進すべきである。

CO₂ 削減の観点から、アンモニアタービン、水素タービンの開発は現在も試みられているが、ほとんどが混焼である。水素タービンについては、水素の速い燃焼速度から逆火、燃焼振動の問題があり専焼タービンの開発には大きな困難が予想される。アンモニアについては、近年石炭や天然ガスとの混焼のタービンが開発されているが、大型専焼タービンの検討はあまりなされてい

ない。CO₂削減へのブレークスルーを求めるならばアンモニア専焼タービン開発が必須である。

アンモニアは水素とは逆に燃焼速度が非常に遅いことから、大流量の燃焼器の設計が問題となり、専焼タービン実現に向けての最重要課題は大流量燃焼器の実現である。これについては旋回流バーナーが検討されている。この検討には詳細化学反応を考慮した高精度流体計算が強力なツールとなる。大流量アンモニアバーナーを開発するためのシミュレーションには流体力学と化学反応論の専門家の協力が必要である。また、提案したコンバインドサイクルのより精密な評価にはタービン工学と燃焼工学の専門家の協働が必要であろう。アンモニアの大流量供給法の検討には化学工学の専門家が必要である。すなわち、アンモニア専焼タービン開発は高度なインターディシプリナリーな課題であり、多分野の専門家の協働が必要である。

<政策提案1>

燃焼工学、数値流体力学、タービン工学、化学工学の専門家からなるチームによりアンモニア過剰燃焼コンバインドサイクルの実現可能性検証を1年程度の時間をかけて実施すべきである。特にタービン用燃焼器のシミュレーションによる設計・検証が必要である。

<政策提案2>

政策提案1の結果を受けて、実現可能性検討に加わった専門家に加え、タービン発電システム開発に実績のある複数の企業の参画を得て、国家プロジェクトとしてアンモニア専焼発電システムの開発を実施すべきである。

参考文献

- [1] 低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書、技術開発編、「カーボンフリー水素の経済性とCO₂排出量 (Vol.1)」, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 平成29年3月, LCS-FY2016-PP-07.
- [2] 低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書、技術開発編、「カーボンフリー水素の経済性とCO₂排出量 (Vol.2)」, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 平成30年3月, LCS-FY2017-PP-10.
- [3] 塩沢文明, 「水素エネルギーキャリアとしてのアンモニア」, エネルギー・資源, 3(3), 35-39 (2018).
- [4] O.Kurata, N. Iki, T. Matsunuma, T. Inoue, T.Tsujimura, H. Furutani, H. Kobayashi, and A. Hayakawa, "Performances and emission characteristics of NH₃-air and NH₃-CH₄-air combustion gas-turbine power generations", Proc. Combust. Inst., 36, 3351-3359 (2017).
- [5] 壺岐典彦, 倉田修, 「アンモニアを燃焼するガスタービン」, 日本燃焼学会誌, 58(186), 215-222 (2016).
- [6] A.Valera-Medina, D.G.Pugh, P.Marsh, G.Bulat, and P.Bowen, "Preliminary study on lean premixed combustion of ammonia-hydrogen for swirling gas turbine combustors", Int. J. Hydrogen Energy, 42, 24495-24503 (2017).
- [7] IHI corporation(JP), 2,000kW級ガスタービンで世界初のアンモニア混焼を実証
https://www.ihico.jp/ihico/all_news/2018/technology/2018-4-18/index.html (アクセス日 2018年10月14日) .
- [8] J.Otomo, M.Koshi, T.Mitsumori, H. Iwasaki and K.Yamada, "Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion", Int. J. Hydrogen Energy, 43, 3004-3014 (2018).
- [9] A. Hayakawa, T. Goto, R. Mimoto, Y. Arakawa, T. Kudo, and H. Kobayashi, "Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed flames at various pressures", Fuel, 159, 98-106 (2015).

- [10] U. J. Pfahl, M. C. Ross, J. E. Shepherd, K. O. Pasamehmetoglu, and C. Unal, "Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H_2 - CH_4 - NH_3 - N_2O - O_2 - N_2 mixtures", *Combust. Flame*, 123, 140-158 (2000).
- [11] V. F. Zakaznov, L. A. Kursheva, and Z. I. Fedina, "Determination of normal flame velocity and critical diameter of flame extinction in ammonia-air mixture", *Combust. Explos. Shock Waves*, 14, 710-713 (1978).
- [12] P.D. Ronney, "Effect of chemistry and transport properties on near-limit flames at microgravity", *Combust. Sci. Tech.*, 59, 123-1241 (1988).
- [13] K. Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi, S. Kondo, and A. Sekiya, "Burning velocity measurements of nitrogen-containing compounds", *J. Hazard. Mater.*, 155, 144-152 (2008).
- [14] A. A. Konnov, and J. De Ruyck, "Kinetic modeling of the thermal decomposition of ammonia", *Combust. Sci. Technol.*, 152, 23-37 (2000).
- [15] A. A. Konnov, "Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism", *Combust. Flame*, 156, 2093-2105 (2009).
- [16] O. Mathieu, and E. L. Petersen, "Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO_x chemistry", *Combust. Flame*, 162, 554-570 (2015).
- [17] S. J. Klippenstein, L. B. Harding, P. Glarborg, and J. A. Miller, "The role of NNH in NO formation and control", *Combust. Flame*, 158, 774-789 (2011).
- [18] Z. Tian, Y. Li, L. Zhang, P. Glarborg, and F. Qi, "An experimental and kinetic modeling study of premixed $NH_3/CH_4/O_2/Ar$ flames at low pressure", *Combust. Flame*, 156, 1413-1426 (2009).
- [19] P. Dagaut, P. Glarborg P, and M. U. Alzueta, "The oxidation of hydrogen cyanide and related chemistry", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 34, 1-46 (2008).
- [20] Y. Song, H. Hashemi, J. M. Christensen, C. Zou, P. Marshall, and P. Glarborg, "Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures", *Fuel*, 181, 358-365 (2016).
- [21] ANSYS Chemkin Pro version 18.1.
- [22] A. M. Dean, and J. W. Bozzelli, "Combustion Chemistry of nitrogen", in W.C. Gardiner editor, "Gas Phase Combustion Chemistry", New York, Springer 2000, Chap. 2.
- [23] J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, "Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation", Chap.17 Formation of Nitric Oxides, 4th ed., Springer 2006.
- [24] K. D. K. A. Sommarathne, S. Hatakeyama, A. Hayakawa, and H. Kobayashi, "Numerical study of a low emission gas turbine like combustor for turbulent ammonia/air premixed swirl flames with a secondary air injection at high pressure", *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 27388-27399 (2017).
- [25] J. R. Simoes-Moreira, "Fundamentals of thermodynamics applied to thermal power plants", in *Thermal Power Plant Performance Analysis*, Ed. by G. F. M. Souza, Springer, (2012).
- [26] 内田正弘, 「ガスタービン燃焼器の数値解析」, 日本燃焼学会誌, 58(186), 197-203 (2016).
- [27] S. Gordon and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition and Application", NASA Reference Publication 1311, (1994).
- [28] 高野伸一, 青木裕, 久布白圭司, 富山信勝, 中川博勝, 「700°C級先進超々臨界圧 (A-USC) ボイラ技術の開発」, *IHI 技報*, 49(4), 185-191 (2009).
- [29] 中村眞二, 河島弘毅, 竹井康裕, 齋藤伸彦, 田中良典, 西本慎, 「A-USC (700°C級先進超々臨界圧発電) の技術開発と展望」, *三菱重工技報*, 48(3), 8-15 (2011).
- [30] 田中優佑, 野勢正和, 中尾光宏, 斉藤圭司郎, 伊藤栄作, 塚越敬三, 「1700°C級ガスタービンにおける排ガス再循環 低 NO_x 燃焼システムの開発」, *三菱重工技報*, 50(1), 2-7 (2013).
- [31] 伊藤栄作, 塚越敬三, 正田淳一郎, 石坂浩一, 齋藤圭司郎, 鳥越泰治, 「超高温ガスタービンの

要素技術の開発」, 三菱重工技報, 52(2), 15-22 (2015).

- [32] 経済産業省 水素発電に関する検討会, 「水素発電に関する検討会 報告書」, 平成 27 年 3 月 19 日.
- [33] 低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書, 技術開発編, 「石炭ガス化による水素、アンモニアの経済性と CO₂ 排出量」, 科学技術振興機構低炭素社会戦略センター, 平成 31 年 2 月, LCS-FY2018-PP-13.

低炭素社会の実現に向けた
技術および経済・社会の定量的シナリオに基づく
イノベーション政策立案のための提案書

技術開発編

アンモニア直接燃焼による
ガスタービンシステムの提言

平成 30 年 12 月

Turbine System Driven by Direct Combustion of Rich Ammonia
Strategy for Technology Development,
Proposal Paper for Policy Making and Governmental Action
toward Low Carbon Societies,
Center for Low Carbon Society Strategy,
Japan Science and Technology Agency,
2018.12

国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター

本提案書に関するお問い合わせ先

- 提案内容について・・・低炭素社会戦略センター 上席研究員 越 光男 (Mitsuo KOSHI)
- 低炭素社会戦略センターの取り組みについて・・・低炭素社会戦略センター 企画運営室

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 サイエンスプラザ4階
TEL : 03-6272-9270 FAX : 03-6272-9273 E-mail : lcs@jst.go.jp
<https://www.jst.go.jp/lcs/>

© 2018 JST/LCS

許可無く複写・複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。
