

# 都市ガス製造プロセスの開発

## Process for Production of Substitute Natural Gas

都市ガスの原料は、石炭から石油へ、更に1970年代からは液化天然ガスへと転換されつつある。供給ガスは、メタンを主成分とし、その発熱量は1万1,000kcal/Nm<sup>3</sup>である。このような情勢下で冬季のピークロード用として、代替天然ガスを製造するプロセスの開発が必要となった。まず軽質石油留分を低温水蒸気改質してメタンリッチガスを製造するプロセスの確立を目標として、改質塔に使用するNiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒を開発した。NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は、その調製法により性能が大きく変化するが、3段沈殿法が最も優れた性能を与える。次に、コークス炉ガスを原料とする代替天然ガスの製造プロセスの開発に取り組み、コークス炉ガスの精製工程を確立することにより実用化に至った。

松田臣平\* Shimpei Matsuda  
 川越 博\*\* Hiroshi Kawagoshi  
 松島英雄\*\*\* Hideo Matsushima  
 植松健吾\*\*\*\* Kengo Uematsu

### 1 緒 言

都市ガスは電気とともに家庭で使われる主なエネルギー源であり、特に台所及び暖房用の熱エネルギー源としては重要な位置を占めている。都市ガスは古くは石炭の乾留及び水性ガス化により製造されていたが、大量の石油が生産されるに及んで、都市ガス原料は軽質石油留分へと転換されていった<sup>1),2)</sup>。図1に我が国での昭和45～58年の原料別都市ガス生産量を示す<sup>3)</sup>。都市ガスの生産量は、昭和40年代には年率約10%、50年代には4～5%で伸びている。原料別に見ると、石油及び石炭は横ばい、あるいは若干減少し、天然ガスが大きく増加している。もちろん、我が国は天然ガスをLNG(液化天然ガス)として輸入しているが、価格の点で最も有利なLNGが今後数十年にわたって都市ガス原料の主流を占めると予想されている。

都市ガスの需要は、年間を通じて一定ではなく、夏季は少なく、冬季には多い。図2に、都市ガスの月別販売量を示す。冬季のピークロード時には、夏季の2～3倍の需要がある。

このような需要の変化に経済的に対応するためには、LNGを年間を通じてのベースロード用とし、冬季のピークロード時にはSNG(Substitute Natural Gas: 代替天然ガス)を製造して供給する方法が取られている。

### 2 都市ガス製造プロセス

#### 2.1 開発の背景

表1に都市ガス製造プロセスを一覧表にして示す。石炭の水性ガス化は現在ではほとんど使われていないが、製鉄用コークスの製造時に副生するコークス炉ガスは現在でも都市ガス原料となっている。軽質石油留分であるナフサの高温水蒸気改質、及びサイクリック式接触分解は現在では主に中小都市ガス会社で使用されている<sup>2),4)</sup>。この場合、製品ガスの主成分はメタンと水素であり、発熱量は3,000～5,000kcal/Nm<sup>3</sup>である。LNGの主成分はメタンであるが、発熱量1万1,000kcal/Nm<sup>3</sup>の規格13Aの都市ガスとするため、LPG(Liquefied

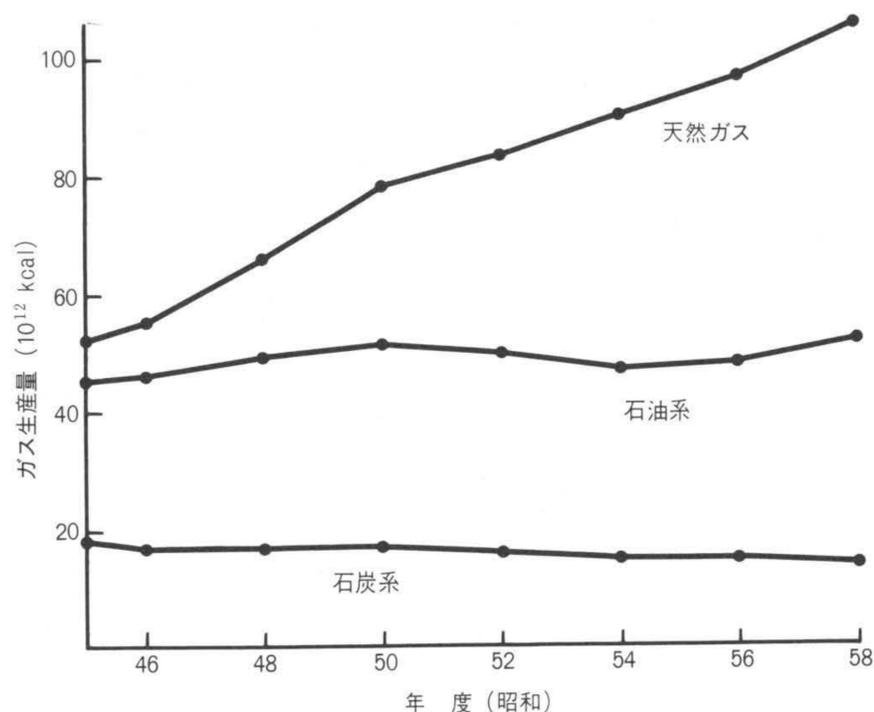


図1 都市ガスの原料別生産量の推移 昭和45年以降LNG(液化天然ガス)が増加し、今後も都市ガス原料の主流を占めると思われる。

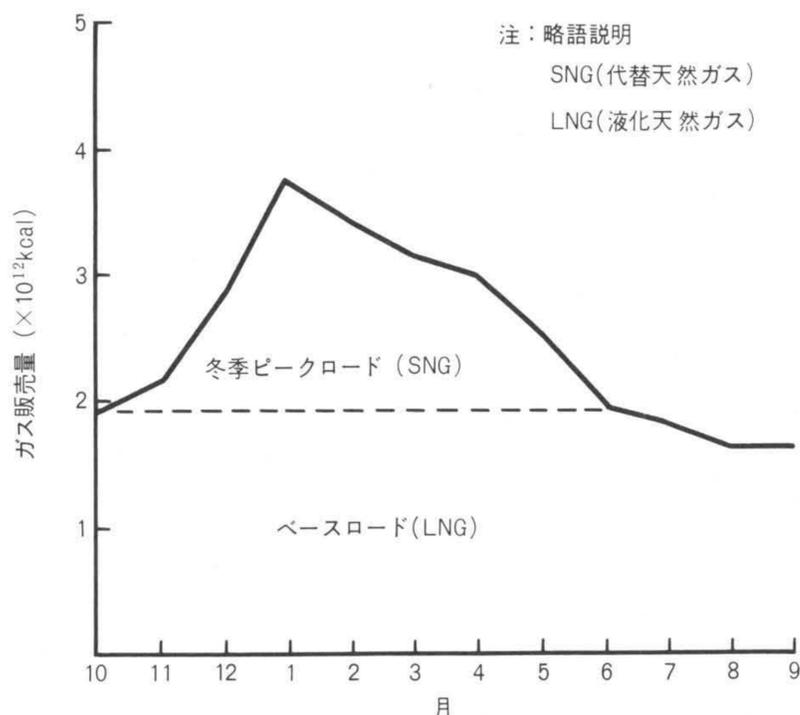


図2 都市ガスの月別販売量 都市ガスのベースロードとしてはLNGを、冬季のピークロードとしてはSNG(代替天然ガス)を使用する動向にある。

\* 日立製作所日立研究所 理学博士 \*\* 日立製作所日立研究所 \*\*\* 日立製作所機電事業本部 \*\*\*\* バブコック日立株式会社

表1 都市ガス製造プロセス SNGの製造プロセスとしては、ナフサの低温水蒸気改質によりメタンリッチガスを合成するプロセスが採用されている。

プロセス	原料	製品ガス		開発年代
		主成分	発熱量 (kcal/Nm <sup>3</sup> )	
1.水性ガス化(コークス炉ガス)	石炭	H <sub>2</sub> , CO	3,000(5,000)	~1900
2.高温水蒸気改質	ナフサ*	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	3,000~5,000	1950
3.サイクリック式接触分解	ナフサ	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	5,000	1960
4.低温水蒸気改質(SNG)	ナフサ	CH <sub>4</sub>	7,000~11,000	1960
5.LNG**	LNG	CH <sub>4</sub>	11,000	1970

注：\* Naptha(軽質石油留分), \*\* Liquefied Natural Gas

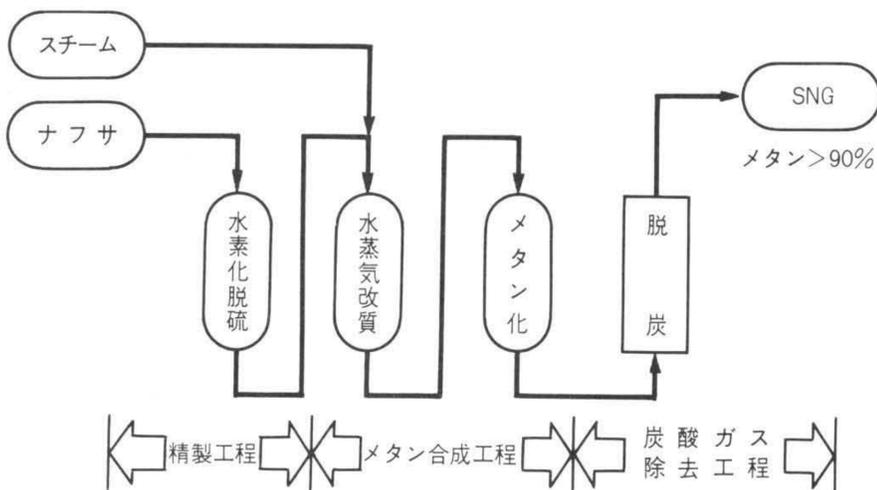


図3 SNG製造プロセスの基本構成 本プロセスの心臓部は、水蒸気改質であり、ここに使用される触媒の性能が、プロセスの熱効率に影響する。

Petroleum Gas, 通称プロパンガス)を添加して熱量調節を行なっている。メタンを主成分とするSNGを製造するプロセスとしては、ナフサの低温水蒸気改質が開発されている。このプロセスは、プラントの熱効率が90%以上と高く経済的に優れた方法である。

2.2 低温水蒸気改質によるSNG製造プロセス

メタン主成分のSNGを製造するプロセスは、ナフサの低温水蒸気改質反応を基本としている<sup>9)</sup>。都市ガス用のナフサは特に軽質のもので、沸点が70~140℃の石油留分である。図3にナフサを原料とするSNG製造プロセスを示す。このプロセスは、大きく分けて精製工程、メタン合成工程、CO<sub>2</sub>除去工程から成り立っている。ナフサ中には通常数十~百ppmの硫黄化合物が含有されているので、水素化脱硫により除去する。硫黄化合物をR-SH(Rはアルキル基など)で表わすと水素化の反応は、

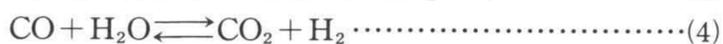
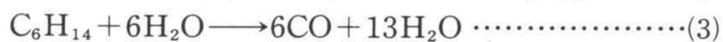


であり、Co-MoあるいはNi-Mo触媒の存在下、300~400℃で実施される。反応式(1)式で生成した硫化水素は、ZnOを充てんした反応塔で、次式の



に従って吸収除去される。

水素化脱硫により精製されたナフサは、スチームと混合されて、Ni系触媒を充てんした水蒸気改質塔に入る。ナフサは炭化水素の混合物であるが、代表としてヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)を例にとると、水蒸気改質塔では、次の三つの反応



が起こり、(4)、(5)式により熱力学的な平衡に到達する。通常

表2 水蒸気改質触媒に要求される性能 スチーム/ナフサ比は、低いほどプラントの熱効率が向上するが、重量比で1.0以下では熱力学的にカーボン析出が避けられない領域に入る。

項目	性能		効果
	現行プロセス	目標	
スチーム/ナフサ (wt比)	2.0	1.5	熱効率の向上
入口温度	450℃	400℃	熱効率の向上
ナフサ最終沸点	140℃	180℃	原料ナフサの多様化

の反応条件は、スチーム/ナフサ比2.0(wtベース)、入口温度450℃であり、反応が平衡に達した後、約500℃で改質塔から出る。水蒸気改質反応による生成ガスは、水素を15vol.%程度含有しており、(5)式に従って更にメタン濃度を高めるため、メタン化塔に導かれる。メタン化は、Ni系触媒の存在下300℃で実施される。メタン化塔出口ガスは、約20vol.%の炭酸ガスを含むので、アルカリ溶液で洗浄して炭酸ガスを除去すると、メタン95vol.%以上を含むガスが得られる。このメタンリッチガスにLPGを添加して熱量調節を行ない、発熱量1万1,000kcal/Nm<sup>3</sup>の製品ガスを得る。

図3に示したSNG製造プロセスで、最も重要かつ経済性に大きく影響するのは、水蒸気改質塔の操業条件である。最も経済的にプロセスを組み立てるためには、高性能の水蒸気改質触媒が必要であり、日立製作所の努力も新触媒の開発に集中した。表2に水蒸気改質触媒に要求される性能とその効果をまとめて示す。スチーム/ナフサ比と入口温度の低下は、プラントの熱効率の向上に寄与する。スチーム/ナフサ比は、下げすぎると熱力学的にカーボンが析出する領域(wt比で約1.0)に入ってくるので、現行の2.0から1.5に下げること为目标にした。高沸点のナフサまで処理できることが望ましいが、ガソリン留分より軽い、沸点180℃以下のナフサを処理できることを目標にした。

3 水蒸気改質触媒の開発

3.1 触媒性能の評価方法

ナフサの水蒸気改質反応は、温度、圧力、スチーム/ナフサ比で一意的に決まる熱力学的な平衡反応である<sup>9)</sup>。図4にナフサとスチームが触媒層に入った場合に発生する温度プロファイルを示す。初期には触媒層入口付近から発熱し、プラトーに達し生成ガスは平衡組成をもって触媒層から出る。触媒層入口から最高温度に到達した点までの距離を反応ゾーンと言う。反応時間が経過するにつれて入口付近の触媒が活性を失うために、反応ゾーンは出口方向に移動する。反応ゾーンの移動速度は触媒の劣化速度に等しく、これが小さいほど触媒の耐久性が良いことになる。

水蒸気改質触媒の性能評価は、触媒が劣化するまでに触媒層を通過したナフサの量で行なう。すなわち、

$$\begin{aligned} \text{ナフサ処理量} &= \frac{\text{処理したナフサ量 (kg)}}{\text{劣化した触媒量 (kg)}} \\ &= \frac{\text{ナフサの供給線速度}}{\text{反応ゾーンの移動速度}} \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

で計算できる。水蒸気改質反応によるメタンリッチガスの製造で最も優れている点は、生成ガスの組成が完全に一定であることである。図4に示したように入口付近の触媒が劣化しても、反応ゾーンが触媒層を突き抜けられない限り、生成ガスは

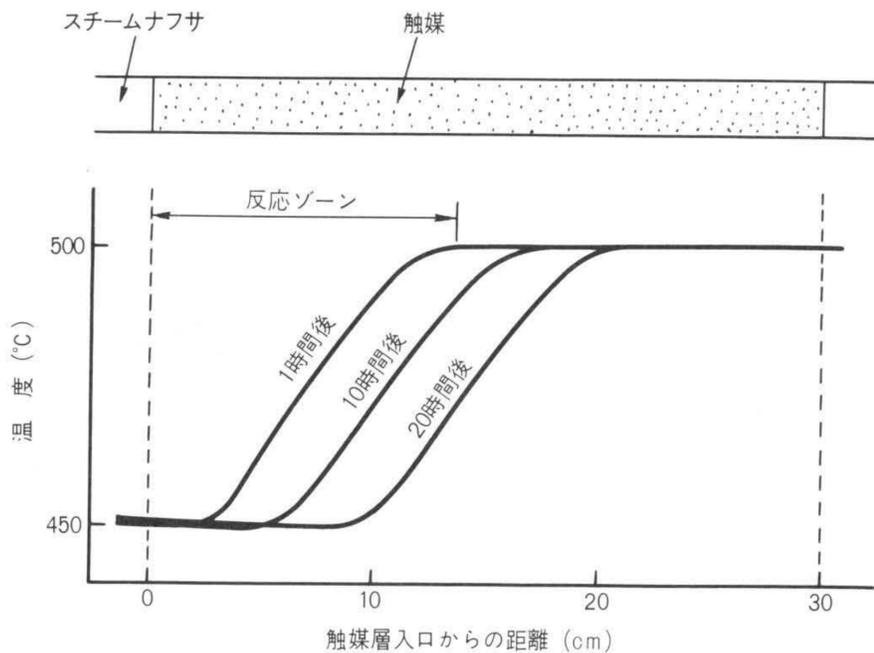


図4 触媒層内の温度プロファイル ナフサとスチームの発熱反応による温度上昇が起こり、温度プロファイルが得られる。生成ガスの組成は熱力学的な平衡組成をもっているため、時間が経過しても変化しない。

熱力学的に決まる平衡組成をもっている。

### 3.2 触媒の調製法と性能

メタン合成用の水蒸気改質触媒は、Ni含有量が50~80wt%の触媒であり、担体成分としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOなどを使用することが試みられている<sup>5),6)</sup>。日立製作所では、NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系を選び、その調製法を検討することにより性能の改善を図った。高Ni含有量の触媒は、水溶液からの沈殿法により調製した。硝酸ニッケルと硝酸アルミニウムの水溶液にアルカリ溶液を添加して、水酸化ニッケルと水酸化アルミニウムの沈殿物を得る方法としては、その沈殿の順序などを考慮すると12種類ほどもある。代表的な三つの調製法を次に記す。

#### (a) 緊密共沈法

アルカリ溶液中にNiとAlの混合溶液を添加して、NiとAlを同時に沈殿させる。

#### (b) 共沈法

NiとAlの混合溶液にアルカリ溶液を徐々に添加すると、pH 3~4でAlが、pH 4~5でNiが沈殿する。

#### (c) 2段沈殿法

Al溶液にアルカリ溶液を添加して、Alを沈殿させる。次にAl沈殿物にNi溶液を混合し、続いてアルカリ溶液を滴下して、Al沈殿物の上にNi水酸化物を沈殿させる。

これらの方法で得られたNiとAlの混合水酸化物は、蒸留水でよく洗浄した後に、500℃で2時間空気中で焼成する。得られた触媒は、NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形態をもっており、NiOの含有量は70~80%とした。

図5に上記3種の方法で調製したNiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の性能を示す。原料ナフサには、最終沸点180℃の比較的重いナフサを使用して水蒸気改質実験を行ない、触媒の性能はナフサ処理能の相対値で示した。性能の良い順序は、

$$2 \text{ 段沈殿法} > \text{共沈法} > \text{緊密共沈法} \dots\dots\dots(7)$$

であった。2段沈殿法を採用することにより、通常の共沈法に比較して20~30%の性能向上が図れた。緊密共沈法による触媒は、性能が大きく劣っている。触媒性能が沈殿物の調製法に大きく依存する理由は、原子のレベルでミクロ的に見たときのNiとAlの混合状態にあると考えられる。NiとAlの原子レベルでの混合の緊密度の順序は、

$$\text{緊密共沈法} > \text{共沈法} > 2 \text{ 段沈殿法} \dots\dots\dots(8)$$

触 媒	調 製 法	ナフサ処理能(相対値)	
		1.0	2.0
NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緊密共沈法	0.5	0.5
	共沈法	1.0	1.0 (基準)
	2段沈殿法	2.0	2.0
NiO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	緊密共沈法	0.5	0.5
	共沈法	1.0	1.0
	3段沈殿法	2.5	2.5

図5 試作触媒の性能 NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒では2段沈殿法によるものが、NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒では3段沈殿法によるものが最も性能が良い。

であろうと考えられる。NiOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は高温で熱処理するとNiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルを生成するが、NiとAlの混合の緊密度が良いほど低温でスピネル化反応が進行する。(8)式の混合の緊密度は、スピネルの生成温度からも裏付けられた。(7)式と(8)式の順序は逆になっており、NiとAlの混合の緊密度が粗なほど触媒性能が良いという結論が得られた。

水蒸気改質反応用の新触媒を開発することを目標にして、NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に第3成分を添加することを試みた。第3成分をスクリーニングした結果、次のことが判明した。

(a) 活性を向上させる成分：La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>

(b) 活性を低下させる成分：ZnO、MoO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、など  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した場合の効果が最も大きかったので、その添加法について検討した。NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三元系触媒の沈殿調製法は30種以上も考えられるが、代表的3方法についての触媒性能を図5に示す。3段沈殿法では、Al、La、Niの順序で3回の沈殿操作を行ない、Alの上にLa、その上にNiの水酸化物を沈殿させたものである。NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒の中では、3段沈殿法によるものが最も性能が良く、基準としている共沈法NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の2.5倍のナフサ処理能を示した。

### 3.3 NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の水蒸気改質特性

3段沈殿法によるNiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(以下、SR-80触媒と記す。)の特性を調べた。スチーム/ナフサ比、入口温度及びナフサ原料を変化させて、ナフサ処理能(相対値)を比較した結果を図6に示す。プラントの熱効率の向上に最も寄与するのは、スチーム/ナフサ比の低減であるが、低すぎるとカーボン析出のトラブルを招くことになる。従来のプラントでは、スチーム/ナフサ比を2.0以下にすることはできなかったが、SR-80触媒を使用すれば、1.5あるいは1.2まで低減することが可能である。カーボンが析出する限界値を求める実験では、スチーム/ナフサ比が1.0では析出が認められず、0.8では短時間のうちに析出が起こった。

入口温度を標準の450℃から400℃更に350℃に低下させると、ナフサ処理能は低下する。しかし、400℃では基準としている共沈法NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の450℃での性能より優れているので、十分に実機に適用できると考えられる。350℃ではナフサ処理能は更に低下するが、短時間ならば使用可能である。

原料ナフサの沸点については、70℃、90℃、110℃、140℃及び180℃のものについて試験した。図6には、沸点90℃及び

検討項目	ナフサの沸点 (°C)	入口温度 (°C)	スチーム/ナフサ (wt比)	ナフサ処理能(相対値)	
				1.0	2.0
スチーム/ナフサ	90	450	1.5	[Bar chart showing performance between 1.0 and 2.0]	
	90	450	1.2	[Bar chart showing performance between 1.0 and 2.0]	
入口温度	90	400	2.0	[Bar chart showing performance between 1.0 and 2.0]	
	90	350	2.0	[Bar chart showing performance between 1.0 and 2.0]	
ナフサの沸点	90	450	2.0	[Bar chart showing performance between 1.0 and 2.0]	
	180	450	2.0	[Bar chart showing performance between 1.0 and 2.0]	
基準 (NiO・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒)	90	450	2.0	[Bar chart showing performance between 1.0 and 2.0]	

図6 NiO・La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の水蒸気改質性能 NiO・La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒は、低いスチーム/ナフサ比でも、耐久性が優れている点が最大の特徴である。

180°Cのナフサについての性能試験結果を示す。ナフサの沸点が高いほど触媒のナフサ処理能は低下する傾向にあるが、沸点140°Cのナフサでは90°Cのものと比較して、ナフサ処理能は20%程度しか低下しなかった。沸点180°Cのナフサでは、触媒のナフサ処理能は低下するものの、SR-80触媒は十分に使用できると判断した。

4 東京ガス株式会社日立支社納めSNGプラント

ナフサの水蒸気改質反応用として開発されたSR-80触媒は、パイロットテスト及び実プラントテストでも優れた性能を発揮した。特に従来困難であったスチーム/ナフサ比の低減に対し、カーボン析出のトラブルがなく、またナフサ処理能も大きな値を示した。以上のような実験結果から、SR-80触媒は実用に供せられると判断した。

日立製作所は東京ガス株式会社日立支社向けに3万5,000Nm<sup>3</sup>/dのSNGプラントを昭和53年に建設した。図7にプラン

トのフローシートを示す。第1改質塔及び第2改質塔にSR-80触媒を充てんした。ナフサは水素化脱硫塔で精製されたのち、分流され、60%が第1改質塔に、40%が第2改質塔に供給される。スチームは通常全量が第1改質塔に供給されるが、第2改質塔にも供給できるようになっている。全体でのスチーム/ナフサ比は1.0~1.4で操業できるようになっている。第2改質塔を出たガスは、メタン化塔、脱炭酸塔、脱水塔を経たのちLPG添加により増熱して、発熱量1万1,000kcal/Nm<sup>3</sup>の製品ガスとなる。本プラントは運転初期に停電などによりシャットダウンが頻発したが、改質塔での触媒粉化、カーボン析出などのトラブルは一切発生しなかった。昭和59年現在まで6シーズンにわたって安定な運転が可能であった。

SNG製造用として本プラントは極めて小形であるが、その熱効率は100%負荷時で91%以上の性能を示しており、保証値を十分に満足した。

5 コークス炉ガスからのSNG製造プロセス

5.1 コークス炉ガスの精製工程の開発

COG(Coke Oven Gas: コークス炉ガス)は、製鉄用コークスを製造する際に副生し、これまでは製鉄所内の燃料あるいは

表3 コークス炉ガスの組成 コークス炉ガスは、多種の不純物を含有しているので、その精製がSNGプラントのキーテクノロジーである。

ガス成分	濃度
水素	55%
メタン	25%
一酸化炭素	5%
N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> など	残
酸素	0.5%
エチレン	3%
ブタジエン	500ppm
スチレン	20~30ppm
タール分	1,000ppm
NOx	2ppm
硫黄化合物	50ppm

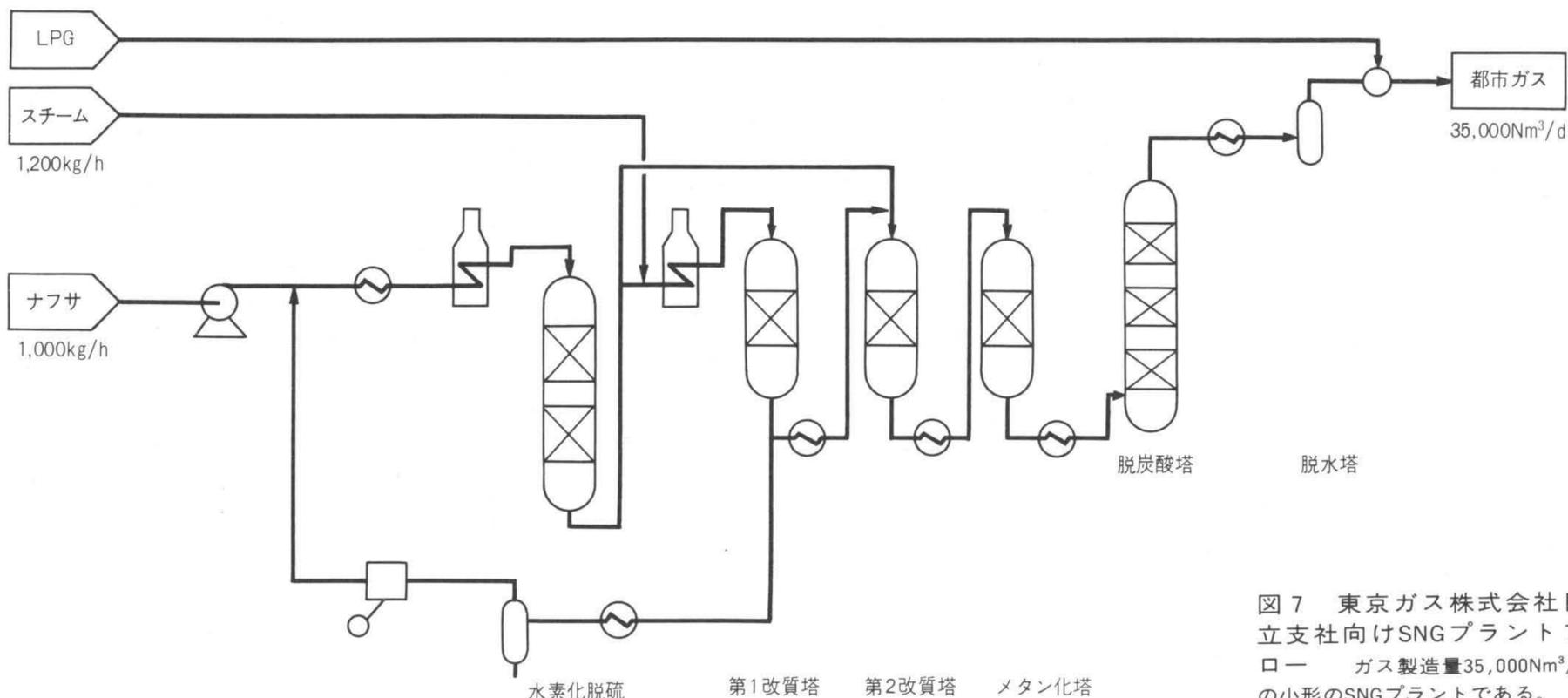


図7 東京ガス株式会社日立支社向けSNGプラントフロー ガス製造量35,000Nm<sup>3</sup>/dの小形のSNGプラントである。

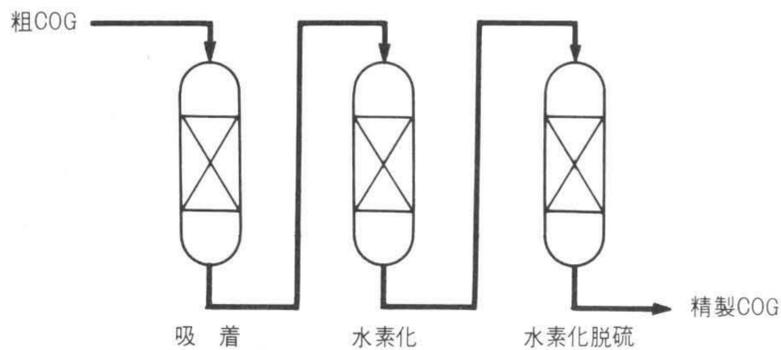
は都市ガスとして使用されてきた。表3に代表的なCOGの組成を示す。主成分は水素とメタンであるが、多種の微量成分を含み、かつそれらは触媒毒になるものが多い。COGの発熱量は約5,000kcal/Nm<sup>3</sup>であるので、これを水蒸気改質によりSNGとするためには、COGの精製工程の開発が必要である。ブタジエン、スチレンなどは重合してガム状物質を生成しやすい化合物であり、触媒被毒及び配管閉そくの原因になる。硫黄化合物は改質塔のNi触媒を被毒し、エチレンは改質塔でのカーボン析出の原因となるので、あらかじめ除去しておく必要がある。

COGの精製工程として日立製作所ではCOG中の水素でこれらの不純物を水素化する方法を選んだ。適当な水素化触媒を使用すれば、これらの不純物は、



のように、触媒に悪影響を及ぼさない物質に変換される。

COG精製工程を確立するため、実ガスを使用して各種のパ



注：略語説明

COG(Coke Oven Gas)

図8 COG精製工程の基本フロー 水素化塔及び水素化脱硫塔に使用される触媒を保護するために、吸着塔を前置した。

イロットテストを実施した。図8に日立製作所が最終的に確立したCOG精製の基本フローを示す。COG中のブタジエンはNO<sub>2</sub>(二酸化窒素)と気相で反応してガム状物質を生成することが分かったので、吸着塔を設置して水素化塔の触媒を保護した。

### 5.2 東京ガス株式会社川崎製造所納めCOG-SNGプラント

東京ガス株式会社鶴見地区の熱量変換に伴い、同社鶴見工場で生産されるCOGからSNGを製造するプラントが必要となった。本プラントは昭和電工株式会社川崎工場内に建設さ

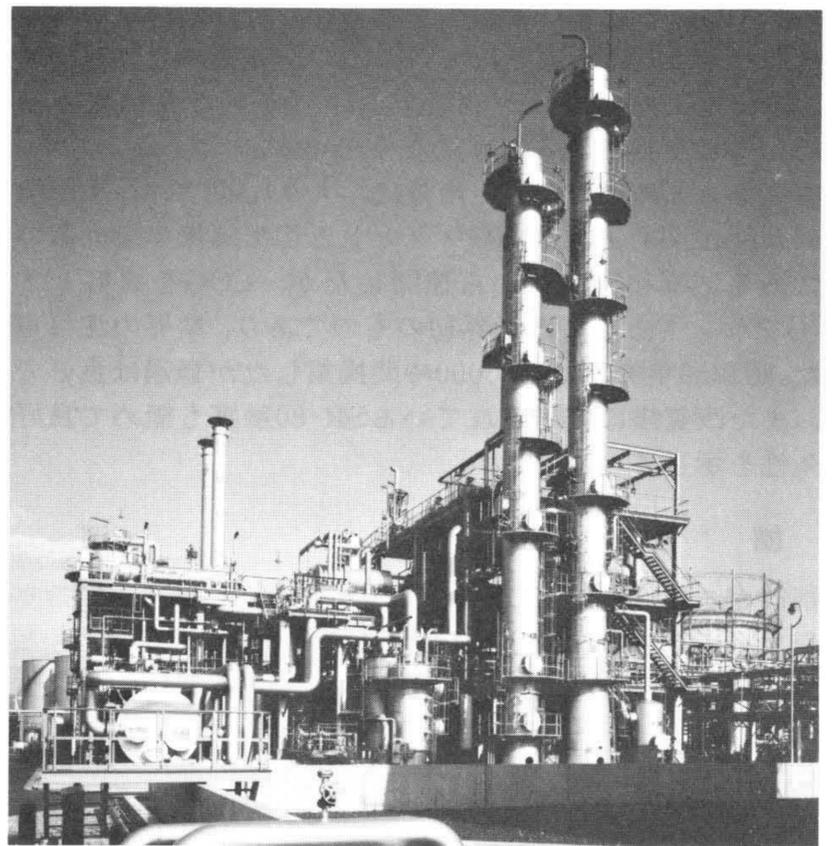


図10 COG-SNGプラントの外観 前方の大きな塔は、炭酸ガス除去塔である。

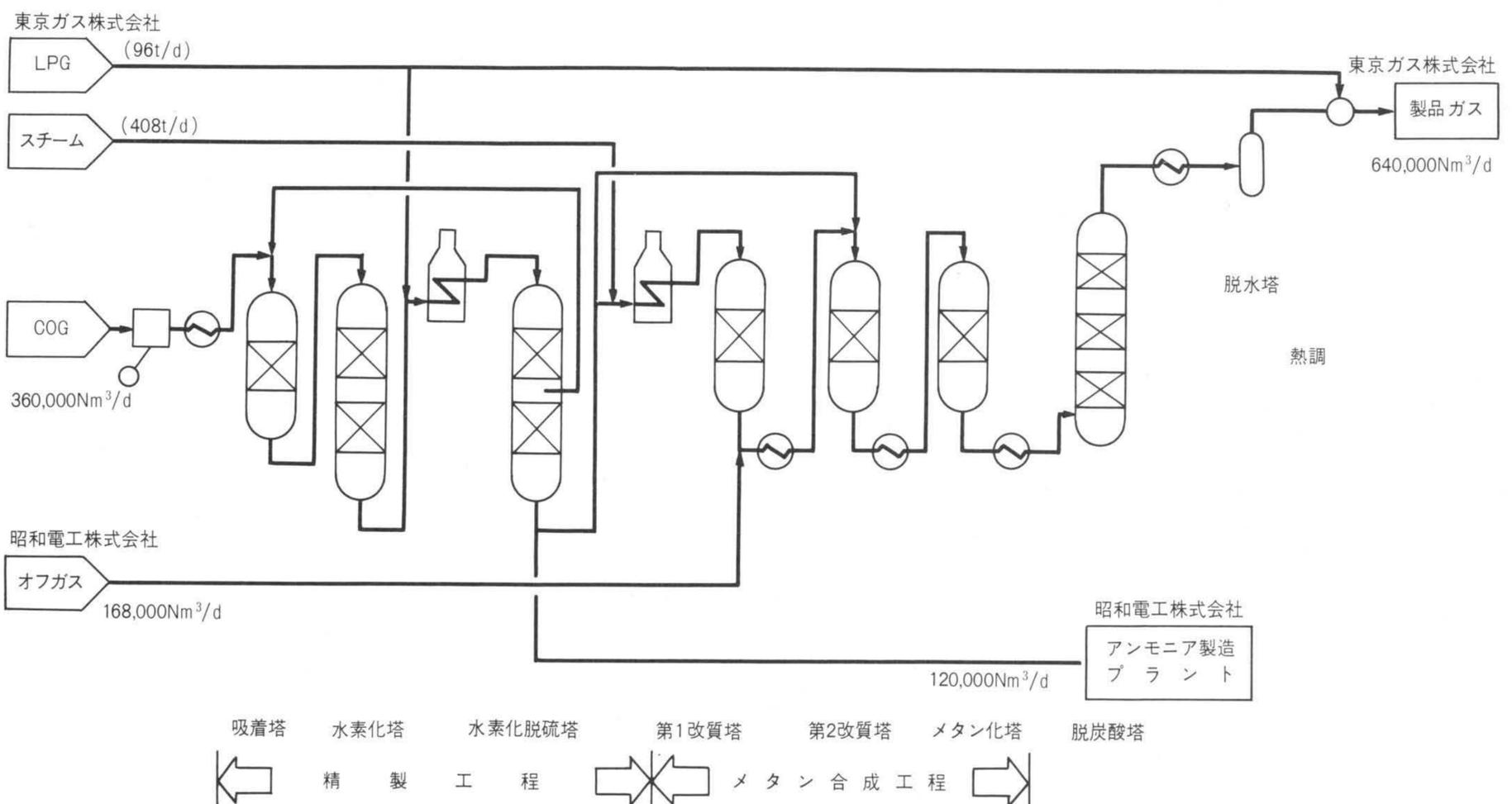


図9 東京ガス株式会社・昭和電工株式会社向けCOG-SNGプラントフロー ガス製造量640,000Nm<sup>3</sup>/dの大形SNGプラントである。COGは精製工程で不純物を除去されて、改質塔での原料となる。

れることになり、東京ガス株式会社と昭和電工株式会社の共同プロジェクトとなったが、日立製作所が受注し、建設した。図9にCOG-SNGプラントのフローを、図10に外観を示す。原料としては、東京ガス株式会社がCOG及び増熱用のLPGを、昭和電工株式会社がオフガスを供給する。COGは、吸着塔、水素化塔で精製された後LPGと混合され、更に水素化脱硫塔で精製されたのち分流され、一部は昭和電工株式会社のアンモニアプラント用の水素源として供給される。精製されたCOGとLPGはスチームと混合されて改質塔に入り、メタンリッチガスに転換される。改質塔は二つあるが、いずれもSR-80触媒が充てんされている。昭和電工株式会社側から供給されるオフガスは既に精製されているので、直接第2改質塔に入る。昭和電工株式会社が供給するオフガスと受け取る精製COGは等価交換されることになっている。

本プラントの都市ガス生産量は、1万1,000kcal/Nm<sup>3</sup>換算で64万Nm<sup>3</sup>/dであり、SNGプラントとしては世界最大級のものである。昭和58年秋から運開したが、COGを原料とするSNGプラントとしては世界初のものであり、業界の注目を集めた。昭和59年春まで約5,000時間操業したが経過は良好であり、また改質塔に使用されているSR-80触媒も極めて良好な耐久性を示している。

## 6 結 言

都市ガス原料としてLNGが主流を占めつつあり、供給ガスの発熱量は5,000kcal/Nm<sup>3</sup>から1万1,000kcal/Nm<sup>3</sup>へと転

換されている。このような情勢下でSNG製造プロセスの開発を行なった。まずナフサを水蒸気改質してメタンリッチガスを製造するための触媒として、高性能なNiO・La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系SR-80触媒を開発した。またCOGからSNGを製造するプロセスの開発のため、COG精製工程を確立した。これらの開発技術を使用して、東京ガス株式会社日立支社向け3万5,000Nm<sup>3</sup>/dナフサ-SNGプラント、及び東京ガス株式会社川崎製造所向け64万Nm<sup>3</sup>/d COG-SNGプラントを完成した。これら二つのプラントの心臓部である水蒸気改質塔に充てんされたSR-80触媒は、優れた性能及び耐久性を発揮した。

最後に、本技術開発に御協力いただいた東京ガス株式会社技術陣の各位に対し深く感謝する次第である。

## 参考文献

- 1) 都市ガスエネルギー協会：ガスエネルギー(その現状と将来方向)(1977)
- 2) 小林：石油を原料とするSNG製造技術，高圧ガス，Vol. 11, p. 754(1974)
- 3) 日本ガス協会：ガス事業統計年報
- 4) 飯田：都市ガス工業におけるナフサのスチーム変成，石油学会誌，第8巻，第10号，759(1965)
- 5) R. G. Cockerham et al. : Ind. Eng. Chem, Pro. Des. Dev. Vol. 5, 253(1966)
- 6) T. R. Phillips et al. : J. Catalysis, Vol. 15, 233(1969) and Vol. 17, 28(1970)

## 論文抄録

# 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼表面に発生したさびの高温ナトリウムによる還元

日立製作所 横田憲克・下屋敷重広

日本金属学会誌 48-7, 699-704 (昭59-7)

高速増殖炉の蒸気発生器伝熱管材料には、クロム・モリブデン鋼を用いている例が多い。クロム・モリブデン鋼は、大気中に放置しておく、空気中の水分がその表面に結露してさびを発生しやすい。このため、通常、蒸気発生器の製作に当たっては、さびの発生を防止する対策が施されている。しかし、万一、さびが伝熱管に発生した場合には、このさびはナトリウムによって還元され、鉄や酸素が不純物としてナトリウム中に溶解する。その溶解した不純物は、初期の純化運転でナトリウム精製装置により除去される。ところで、ナトリウム中に不純物が急激に増加すると、そのナトリウム精製装置は局部的に閉そくを起しやすく、精製能力の低下を招く可能性がある。このため、蒸気発生器からさびが一時に溶解するのを抑制するための温度条件や、精製装置の設計データとして重要なさびのナトリウム中への溶解割合を明らかにしておく必要がある。

そこで、大気中でさびを発生させたクロム・モリブデン鋼を150~400°Cのナトリウム中に1~1,000時間浸せきし、還元反応に及ぼすナトリウム温度及び浸せき時間の影響を調べる実験を行なった。試験片には、市販されている2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo鋼の伝熱管を実験室内に約1年間放置し、表面にさびを発生させ、これを短冊状に切り出したものを用いた。

試験片表面に発生したさびの成分は、X線回折の結果、 $\gamma$ -FeOOHが40%、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が60%であった。熱てんびんを用いて脱水曲線を求めたところ、さび中には表面に吸着する水分と、 $\gamma$ -FeOOHの結晶構造中に含まれる水分があり、これらの水分量は、発生したさびの約13%に当たることが分かった。さびをアルゴンガス中で加熱すると、約250°Cで水分の90%が蒸発した。

試験片をナトリウム中に浸せきして、さびが還元される過程を調べた結果、300°C以下の温度では、さびとナトリウムとがぬ

れるまでの時間が還元反応の律速過程となることが分かった。300°C以上の温度では、さびとナトリウムは、浸せきと同時に反応し、ぬれに要する時間は1時間以内と短く、この反応の律速過程はナトリウム中の酸素の拡散である。さびの還元反応の活性化エネルギーは約8.8kJ/molであった。更に、浸せき後試験片表面に残ったさびの組成をX線回折によって分析した結果、ナトリウム中でさびは、まず $\gamma$ -FeOOHに含まれる水分が脱水され $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に変化し、次にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>がFeに変化するという過程を経て還元されることが分かった。

さびがナトリウム中で還元される場合、さびが酸素と鉄の元素単体に分解し、ナトリウム中に溶出するものと、試験片表面から直接粒状物として離脱するものがあることが分かった。現在、更にその粒状物の組成及びナトリウム中での挙動について研究を進めている。