

5 A 1. 石炭利用CO₂回収型水素製造技術(HyPr-RING)

研究開発者 (財)石炭利用総合センター、(独)産業技術総合研究所、石川島播磨重工業(株)、
パブコック日立(株)、三菱マテリアル(株)、日揮(株)

事業の種類 石炭生産・利用技術振興補助事業

開発期間 2000～2010年度(11年間予定)

技術概要

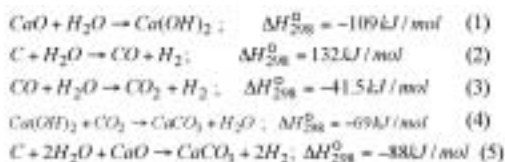
1. HyPr-RINGの概要

石炭は、世界的にもっとも豊富に存在するエネルギー資源であり、経済的にも優れていることから、重要な一次エネルギーとして使われている。経済成長、人口増加に伴い、今後もその使用量は増加することが予想される。

一方、CO₂による地球温暖化をはじめとする地球環境問題の解決が人類に課せられた課題となっており、石炭をクリーンにかつより効率的に使う技術、特に、CO₂削減に貢献する技術が強く求められている。本技術はそのような要求に応える技術として、将来の水素エネルギー社会に必要な水素を石炭から製造し、供給し、同時にCO₂の回収を可能とする技術として現在実用化に向けて開発を進めている。

2. HyPr-RING法の原理

HyPr-RING法は、石炭ガス化炉内に直接CO₂吸収剤であるCaOを添加し、生成するCO₂をCaCO₃として固定することで、一つの炉内で水素を生成してしまう方法である。CaOとH₂Oとの反応により熱が発生し、反応に必要な熱が炉内に供給されるので、熱的にも大きなメリットを有している。炉内で起こる一連の反応は、(1)-(4)式のようになり、総括反応は、(5)式となる。



この総括反応は、C、H₂O及びCaOを出発反応物とする発熱反応となる。すなわち、原理的には外からの熱が必要ないことになる。また、CO₂の固定によって、(2)及び(3)の反応がH₂生成方向にシフトすることがわかる。

図-1にHyPr-RINGプロセスの概念を示す。生成したCaCO₃は力焼によってCaOに再生することで、再び吸収剤として使われる。力焼に必要なとされた熱エネルギーの大半はCaOの化学エネルギーとして運ばれ、炉内のH₂生成反応に供される。

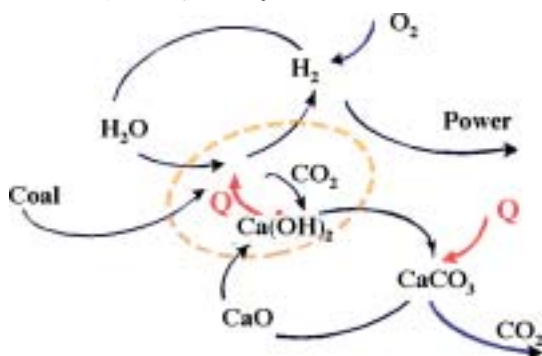
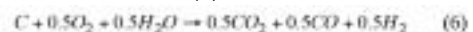


図-1. HyPr-RINGプロセスの概念

CO₂分離熱の炉内利用

従来のガス化では、ガス化に必要な熱を石炭の一部を燃やして確保しており、ガス化炉内の反応は(6)式ようになる。



投入石炭の炭素1モルから、水素約1モル(COから生成可能なH₂も合わせて)が生成する。しかし、ガス化後に低温シフト反応器を経て、さらにアミン等の低温吸収剤によってCO₂を分離する必要がある。その時の水素1モルあたりのCO₂ガス分離量は1モルとなる。

従来法による水素製造の実例として、米国のTexacoガス化炉による水素製造法がある(2)。このガス化炉では熱効率は75-80%であるが、生成した水素の冷ガス効率は約63%程度であり、ガス化炉後段の水素製造までの損失が大きい。

一方、HyPr-RING法は乾式CaO脱炭酸剤を使用し、高温(加圧)炉内でCO₂を吸収する。その際、CO₂吸収熱は700-800 の熱エネルギーとして放出され、水素生成反応に共されるので、炉内温度維持のための石炭の燃焼熱や外熱は不要である。

また、CO₂吸収後のCaCO₃は力焼(再生)によって再びCaOに戻されるが、その際に必要な熱エネルギーの50-80%はCaOの化学エネルギーに変わり、再びガス化炉内で使われる(図-2と表-1)。

さらに、(5)式から判るように、炭素1モルから水素2モルを生成することも大きな特徴である。

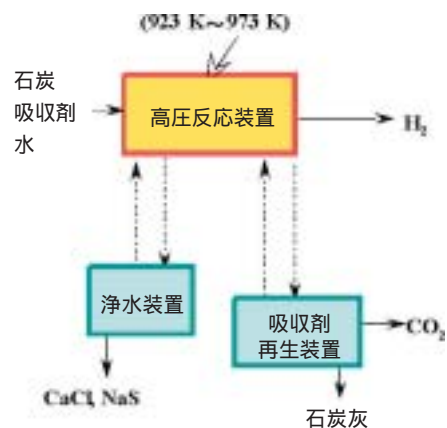


図-2. HyPr-RING水素製造プロセス

表-1. CO₂分離エネルギー

| | HyPr-RING (CaO吸収法) | 部分化 (モノエタノールアミン吸収法) |
|--|-----------------------|------------------------|
| 炭素の発熱量(C + CO ₂) | 393 kJ/mol | 393 kJ/mol |
| CO ₂ の吸収エネルギー | 178 kJ/mol | 84.5 kJ/mol |
| CO ₂ /H ₂ 生成比 | 0.5 mol/mol | 1 mol/mol |
| 生成H ₂ /モル当りの CO ₂ 分離エネルギー | 89 kJ/mol | 84.5 kJ/mol |
| 放熱量 | 973-1073 K | about 323 K |

3. HyPr-RINGのプロセス

冷ガス効率

HyPr-RING法は低温(600 ~ 700)条件でガス化し易い部分をガス化して水素に転換し、残った反応し難いチャーはCaCO₃の力焼の燃料として利用する。この場合、純CO₂を回収するためには、酸素による燃焼を行う必要がある。図-3には流動層ガス化炉と内部燃焼式力焼炉から構成されたプロセスの例を示す。生成ガス組成がH₂ 95%とCH₄ 5%の場合で、冷ガス効率は約0.76となった。

ガス炉内の温度分布

反応器の入り口(I)ではCO₂濃度が低いため、CaOが先ずH₂Oと反応してCa(OH)₂になり、石炭の熱分解に熱を提供する。さらにCO₂分圧の高い領域でCa(OH)₂がCO₂を吸収しCaCO₃になり、熱を放出する。この熱はチャーガス化反応に利用される。

CaO吸収剤利用の問題点及び解決策

高温シタリングによるCaOの活性低下を防ぐため、炉内で、Ca(OH)₂を経由してCO₂を吸収する方法を採用する。さらに、カルシウム鉱物の共晶熔融を防ぐため、できるだけ低温でのガス化を採用する。この場合、発生する未反応炭素は、CaOの再生用熱源として利用できる。

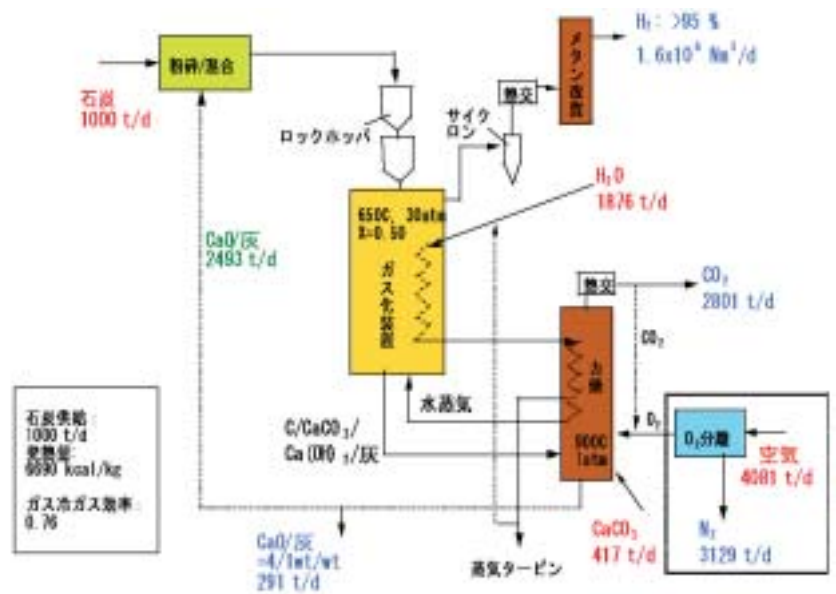


図-3. HyPr-RINGプロセス

4. プロジェクトの概要

本プロジェクトは平成12年度からスタートし、バッチ、半連続装置による試験を経て、プロセス構成の確認及びFSを実施すると共に、必要な各種要素試験を実施した。

平成15年度から50kg/d(石炭ベース)の連続試験装置を製造して連続試験を実施している。さらに、本試験結果に基づいてFSを実施し、実用化プロセスを確立する予定である。表-2にプロジェクト開発目標、表-3にプロジェクト開発スケジュールを示した。

表-2. 開発目標

| 項目 | 目標 |
|--------------------|---|
| ガス化効率 | 冷ガス効率:75%以上 |
| 生成ガス純度 | 生成ガス中の硫黄分1ppm以下 |
| CO ₂ 回収 | 高純度CO ₂ 回収率:投入した石炭中の炭素の40%以上を回収(単位エネルギー当たりのCO ₂ 排出を天然ガス以下にする) |

表-3. 開発スケジュール

| 項目 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| (1)要素試験 | → | | | | → | → | → | → | → | → | |
| (2)設計データ取得 | → | | | | → | | | | | | |
| (3)50kg/d連続装置試験 | | | | → | → | → | | | | | |
| (4)FS | → | | | | → | → | | | | | |
| パイロットプラント試験 (第2フェーズ予定) | | | | | | | | | | → | → |

参考文献

- 1) 林石英、鈴木善三、幡野博之、特許第2979149 (1999)
- 2) Energy Technology and the Environment, Editors: A. Bisio and S. Boots, John Wiley & Sons, New York, 1995