

石炭からの水素製造技術

原田 道昭*、川村 靖*、林 石英*、四方 哲夫**

財団法人 石炭エネルギーセンター*

〒108-0073 東京都港区三田三丁目 14-10 明治安田生命三田ビル 9F

バブコック日立株式会社**

〒101-0021 東京都千代田区外神田 4-14-1 秋葉原 UDX 10F

Hydrogen Production Technologies from Coal

Michiaki Harada* · Yasushi Kawamura* · Shiyong Lin* · Tetsuo Shikata**

Japan Coal Energy Center*

9F Meiji Yasuda Seimei Mita Building 3-14-10, Minato-ku, Tokyo 108-0073

Babcock Hitachi K.K. **

10th Floor, Akihabara UDX Building 14-1, Sotokanda 4-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0021

There are two main processes to make hydrogen from coal industrially. One is gasification process and another is dry-distilling process. The coal gasification furnace and the coke oven are known as equipments for gasified and dry-distilled coal, and those technologies are used for generating hydrogen widely now.

This report describes about the features and trends of more suitable gasification furnaces for generating hydrogen in the world and three attractive hydrogen manufacturing technologies, the HYCOL process, the HyPr-RING process and non-catalytic Hot COG reforming process.

The HYCOL gasification technology was promoted as the first technical development for hydrogen from coal by Japanese government. The HyPr-RING process is attractive attention from all over the world as new development technology of manufacturing hydrogen from coal and in-situ CO₂ capture. And, the non-catalytic Hot COG reforming process is the state-of-the-art technology for hot coke oven gas (hot COG) reforming .

Key words: COG, HyPr-RING, HYCOL, Gasification, Hydrogen

1. はじめに

石炭を利用して水素を製造する方法は古くから知られており、大きく二つの方法がある。一つは、石炭をガス化し、その結果として生じる合成ガスの処理により製造する方法があり、主として肥料用のアンモニア製造や化学原料製造に用いられている。もう一つは、コークス炉から発生する COG(Coke Oven Gas)から製造する方法である。

石炭をガス化して水素を製造する場合は、まず、石炭

を酸素、水蒸気等によりガス化し、基本的に一酸化炭素と水素から成る合成ガスとし、さらに水素収量を増すためにシフト反応により、一酸化炭素をスチームで水素に変換する。

一方、COG から水素を製造する場合は、コークス炉から発生した COG を冷却してタール分を回収し、ガス精製(アンモニア、硫化水素、BTX、ナフタレン等の除去)を行った後、圧力変動吸着法(Pressure Swing Adsorption ; PSA)で水素以外の成分(CH₄、CO、CO₂、N₂他)を吸着分離し、連続的に高純度水素を回収する。

本技術は、1985年頃からコークス炉を保有する一部の製鉄所で行われてきたが、近年では、COG中のタール分等の hidrocarbon も分解してドライガス化することにより、水素を増幅する技術開発が行われている。

2. 石炭ガス化炉からの水素製造

2.1. 石炭ガス化技術の特徴と水素製造

水素は最もクリーンなエネルギーであり、貯蔵・輸送が可能のため、燃料電池発電や燃料電池自動車の燃料などに最適である。また、石炭の水素製造プロセスには二酸化炭素分離プロセスが含まれているため、地球温暖化ガスである二酸化炭素の排出問題は、石炭を水素に転換することで解決し易くなる。2050年に1990年比CO₂排出量50%削減の目標を実現するためにも、CO₂問題を根本的に解決できる高効率の石炭ガス化水素製造技術が期待される。

石炭をガス化して水素を製造する原理は、先ず高温下で石炭をガス化し、H₂とCOを主体とするガスを生成する。その後さらに(1)式のシフト反応により、一旦生成したCOと高温水蒸気によりH₂を製造するものである。



水素を最終製品とする場合、副生するCO₂の分離工程が必要となり、一般にアミン吸収法が利用される。

図1にこのプロセスのフローを示す。

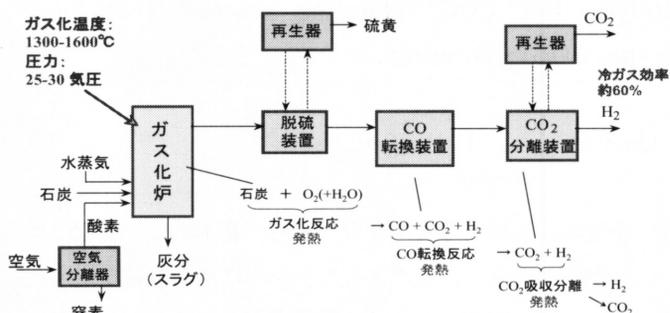


図1. 石炭ガス化による水素製造のプロセス構成

このようなガス化炉で石炭をガス化して水素を製造する場合は、ガス化炉が最も重要な構成要素となり、そのためのガス化炉が各種開発されている。

図2には、海外で実証及び商業化段階にある噴流床石炭ガス化技術を示す。GE Energyのスラリー供給方式ガス化炉は、現在最も実績が多く、Tampa (米国)の

2,000t/d 規模の IGCC 用ガス化炉をはじめ、中国でも1990年代初期より事業展開が行われている。Shellのドライ供給方式ガス化炉は、オランダ Buggenum で単機2,000t/d 規模の IGCC 用ガス化炉が商業運転を行っている。また近年、中国で化学用途でのガス化炉として19件のライセンス契約実績を保有している。OMB (OMB: Opposite Multi-Burner) ガス化技術は、中国華東理工大学によって開発され、山東国泰化工会社の1,150t/d 規模の実証を経て現在商業運転を行っており、中国国内での建設実績も増加傾向にある。その他、実績は少ないが、ConocoPhillips や Siemens のガス化技術も積極的に事業展開を図っている。

図2のガス化技術の中で、水素製造を目的としているのは主にアンモニア合成用であり、GE Energy や Shell が多くの実績を保有している。また、中国の神華集団の石炭直接液化プラントでは、水素添加用の水素製造に2,000t/d 規模 Shell 炉2基が、2008年より稼働を開始している。

ガス化技術	GE Energy (Texaco)	OMB	ConocoPhillips (E-Gas)
特徴	スラリー供給方式、生成ガス、水洗浄、水蒸気サイクル、スラグ	スラリー供給方式、生成ガス、水洗浄、水蒸気サイクル、スラグ	スラリー供給方式、生成ガス、水洗浄、水蒸気サイクル、スラグ
実績	スラリーフィード、ダウンフロー 日本4、イタリア5、ドイツ7 米国17、中国29、他15	スラリーフィード、ダウンフロー 中国4 (建設予定9)	スラリーフィード、アップフロー 米国1 (建設予定2)
ガス化技術	Shell	Siemens	
特徴	ドライ供給方式、生成ガス、水洗浄、水蒸気サイクル、スラグ	ドライ供給方式、生成ガス、水洗浄、水蒸気サイクル、スラグ	
実績	ドライフィード、アップフロー オランダ1、米国1 中国19	ドライフィード、ダウンフロー ドイツ1、中国1	

図2. 海外の主な噴流床石炭ガス化炉技術 [1]

また、海外では上記で紹介したガス化炉を使い、石炭のガス化ガスを発電を含めた多目的な用途に使うと同時に、発生するCO₂ガスを分離回収するプロセスを併設した CCS プロジェクトが立ち上がっている。米国では FutureGen、豪州では ZeroGen、中国では GreenGen と呼ばれるこれらのプロジェクトは今後数年のうちに実現されてゆくものと思われる [2]。

2.2. わが国で開発している水素製造用ガス化炉

2.2.1. HYCOL プロセス

我が国で、石炭から水素製造を目的に研究開発された石炭ガス化炉は、多目的石炭ガス化炉の要素研究として1983年度から新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)によって進められてきたHYCOLプロセスがある。HYCOLの技術は、1986年度から国のサンシャイン計画の一環として官民あげてパイロットプラントによる研究開発が実施された。このため、研究開発の実施機関として民間9社(出光興産、大阪ガス、電源開発、東京ガス、東邦ガス、日本鉱業、日本製鋼所、日立製作所、三井石炭液化)による石炭利用水素製造技術研究組合(HYCOL)が1986年5月16日に設立された。HYCOLガス化炉の技術は、その後、電源開発がNEDOの支援を得ながら燃料電池用石炭ガス化(IGFC)プロジェクトであるEAGLEプロジェクトで、HYCOL炉をベースとした技術が採用され、IGFCプロセスの開発が行われている。

(1) HYCOL ガス化炉の原理と特徴

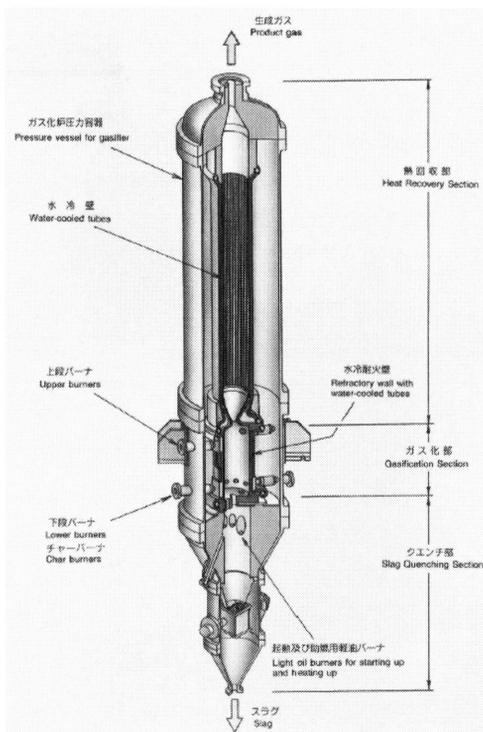


図3. HYCOL 炉の構造 [3]

HYCOL 炉の構造は図3に示すように、炉本体は加圧容器に格納され、水冷耐火壁でできたガス化反応部(Gasification Section)とその上段の水冷壁構造の熱回収部(Heat Recovery Section)と下段のスラグを冷却する部分(Slag Quenching Section)で構成されている。

ガス化炉の作動原理は図4に示すように、ガス化反応

部は石炭粒子の滞留時間を長くするためにバーナを2段に配置し、炉内で旋回流を与える一室二段旋回流方式としている。2段に配置された石炭バーナの下段の酸素量を多くする事により高温のガスを生成させ、スラグの排出を容易にしている。上段ではガス化反応を活発に起こさせた結果、ガスの温度が下がり、スラグ粒子表面を固化し飛散した粒子スラグの炉壁への付着を防止している。

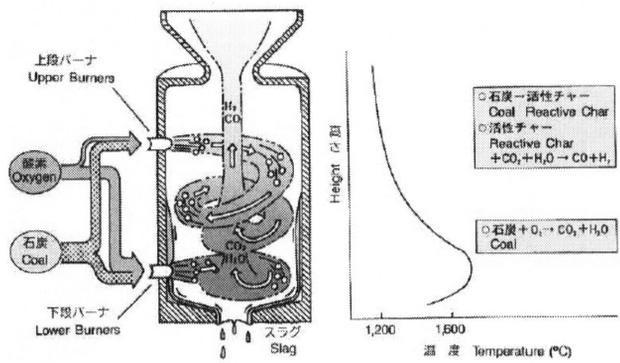


図4. HYCOL 炉の原理 [3]

また、耐火壁の長寿命化と、信頼性を向上する水冷壁セルフコーティング方式としている。さらに、未反応のチャーをサイクロンで捕集し、ガス化炉に高温、高压の状態に戻してガス化することによりガス化効率が向上を図ったチャーリサイクル方式も採用している。

(2) パイロットプラントの運転結果

HYCOLのパイロットプラントは1991年6月に最初のガス化試験を開始している。プラントの設備フローを図5に示す。

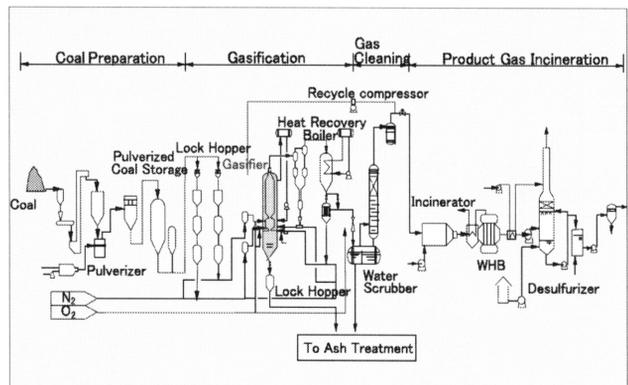


図5. HYCOL パイロットプラント設備フロー [4]

プラントの仕様及び目標は以下である。

1)仕様

- ガス化炉型式 : 1室2段旋回噴流層型
- 石炭処理量 : 50t/d

ガス化圧力 : 3MPa

石炭供給方式: 微粉炭気流搬送方式

2) 目標

炭素転換率 : 98%以上

冷ガス効率 : 78%以上

連続運転時間 : 1000 時間以上

3) 運転結果

運転経過を図 6 に示すが、総運転時間は 3 年間の運転研究期間で 2164 時間であった。

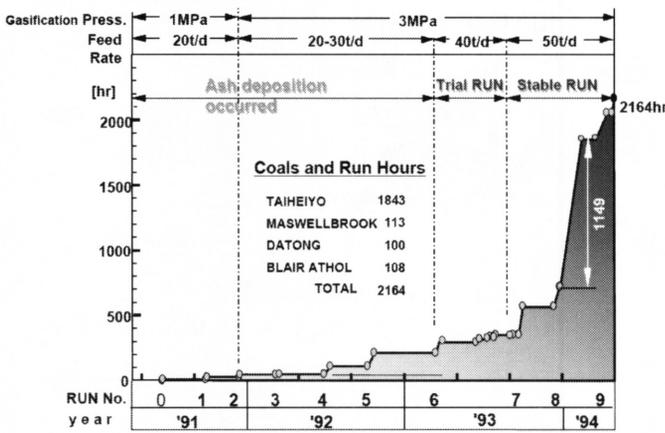


図 6. パイロット試験の運転経過 [5]

運転当初は不適合が発生し、累積運転時間は初期 2 年間で 250 時間に満たなかったが、運転 3 年目から順調に稼働し、終了前には 1000 時間の長時間連続運転も行っている。

また、運転性能については図 7 に示すように 98% 以上の高い炭素転換率を得て、冷ガス効率も酸素/石炭比が 0.78 近傍で 78% 以上を達成している。

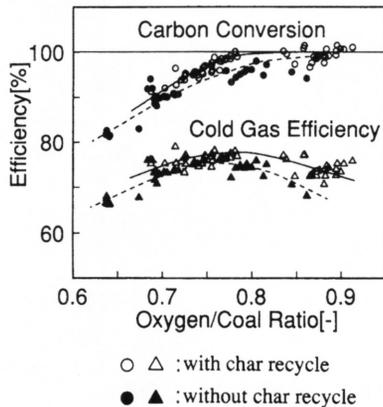


図 7. ガス化効率 [6]

図 8 に示す運転データから、上段バーナと下段バーナ

の酸素供給比を変え、炉内の温度や運転条件を変えた場合でも、HYCOL 炉のガス化生成物は概ね水素 35%、CO50%の還元ガスが製造される。これをシフト反応させるとおよそ水素 85%のガスを製造出来る。

		(I)	(II)	(III)
Oxygen/coal ratio	Upper	0.75	0.49	0.40
	Lower	1.01	0.95	0.88
Gas composition (dry N ₂ free)	H ₂	35.0	33.9	36.4
	CO	46.4	53.6	43.3
	CO ₂	18.6	10.7	17.2
	CH ₄	0.0	1.8	3.1

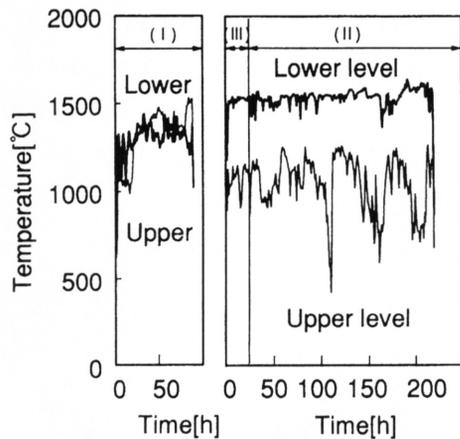


図 8. HYCOL 炉運転データ [6]

2.2.2. HyPr-RING プロセス

(1) HyPr-RING プロセスの原理と特徴

石炭から水素を製造する場合に発生する CO₂ を固定・回収するプロセスまで組み込まれた水素製造方法として、HyPr-RING プロセスが開発されている。HyPr-RING プロセスは従来法と異なり、石炭ガス化装置内に二酸化炭素吸収剤(酸化カルシウム)を添加し、ガス化と同時に二酸化炭素を吸収してシフト反応を促進し、高濃度の水素をガス化炉から直接製造する方法である。使用した吸収剤はカ焼(熱分解)によって酸化カルシウムに再生して同じガス化炉に吹き込む。その際、カ焼に必要な熱エネルギーの大半は、酸化カルシウムの化学エネルギーとして石炭ガス化炉内に持ち込まれ水素生成反応に供されるので、高効率の水素製造が可能となる。

この HyPr-RING プロセスでは、ガス化炉内で石炭がガス化されると同時に、CO₂ 固定・回収が行われるので、後段で生成されたガス中から CO₂ を分離回収する必要がなくなる。

HyPr-RING プロセスの構成を図9に示す。このプロセスにおけるガス化炉は、温度650℃、圧力3MPa程度であり、流動床ガス化炉が適している。

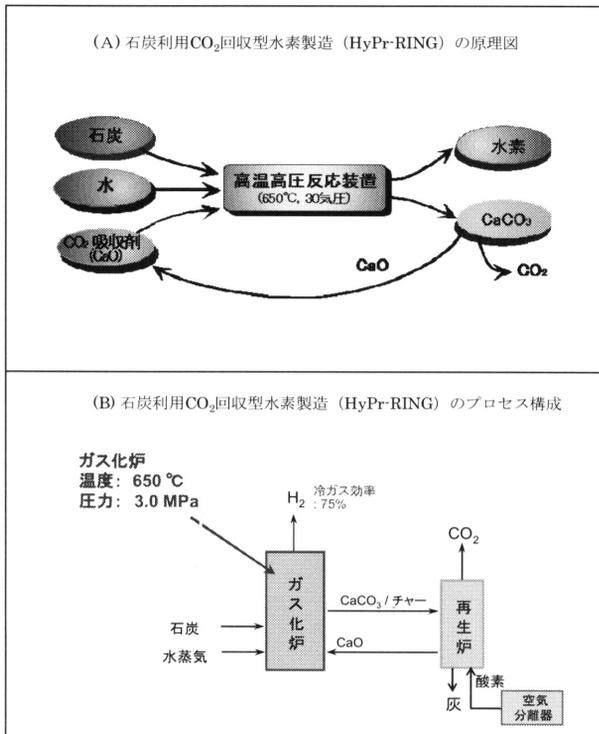


図9. 石炭利用CO₂回収型水素製造技術(HyPr-RING)の原理(A)及びプロセス構成(B) [7]

図9に示したように、ガス化炉に石炭、CO₂吸収剤及び水蒸気を供給することにより、ガス化炉では理論的には水素とCaCO₃が生成され、熱の供給は不要である。CaCO₃は再生時に、CaOとCO₂に分離され、CO₂は高濃度で回収される。CaCO₃の再生に使用した熱の大半は、CaOの化学エネルギーとしてガス化炉に運ばれ、石炭のガス化に使われる。

本プロセスは、以下の4つの発熱・吸熱、ガス生成・分離反応((1)-(4)式)を統合することが最大の特徴である。総括反応式(5)に示したようにトータルの反応は発熱のため、熱入力不要である。

CaO hydration:



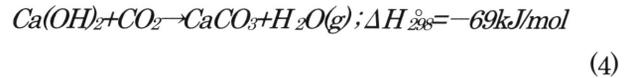
Carbon gasification:



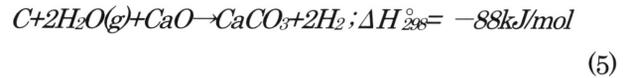
Gas shift reaction:



Ca(OH)₂ carbonation:



Overall reaction:



ガス化炉に投入したCaOはCO₂の吸収とガス化の触媒作用以外に、脱硫などにも効果がある。石炭中に含まれたS、Cl及びFなどの有害物はCaO吸収剤によって塩の形で固定される。

(2) HyPr-RING プロセスの開発

HyPr-RING プロセスは1998年に提案され、2000年から経済産業省の補助事業として技術開発がスタートした。現在、ベンチスケール連続運転試験装置による各種試験を実施している。図10に試験装置の写真を示す。本装置による連続運転試験から得られた試験結果の一例を図11に示す。この図から、安定した試験運転が可能であることと、ガス生成物は主に水素とメタンで、CO及びCO₂は0.2%以下、H₂S及びNH₃など有害ガスが殆ど無いことが分かる。

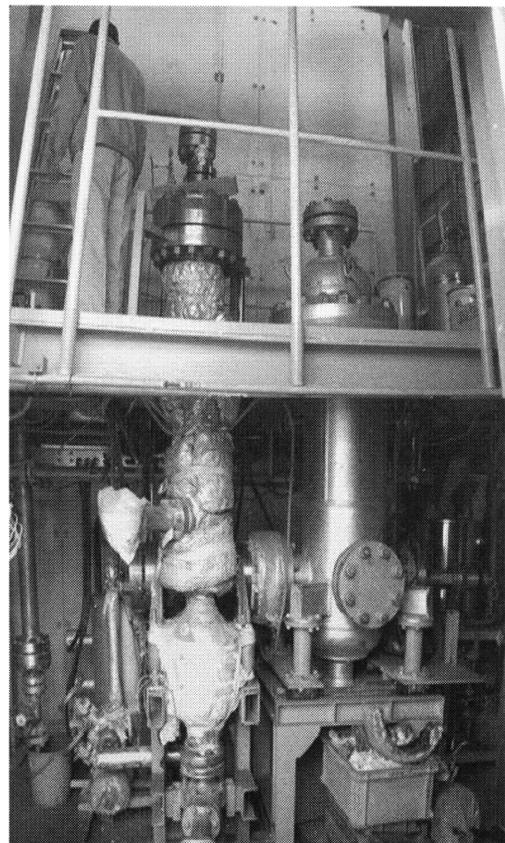
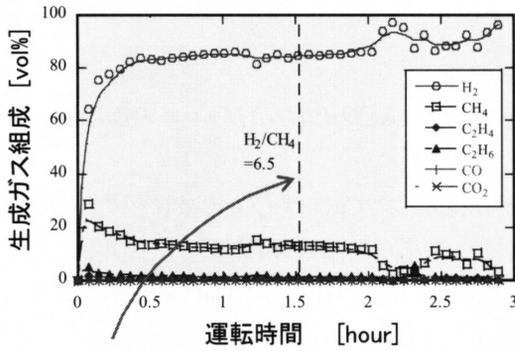


図10. ベンチスケール連続運転試験装置



H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	H ₂ S	HCN	NH ₃
84.6%	13.0%	1.0%	1.5%	0.2%	0.0%	2.2ppm	3.2ppm	0 ppm

図 11. 連続運転試験結果の一例 [8]

HyPr-RING プロセスの開発を開始以来、海外においても同様にガス化時に CO₂ を CaO により吸収しながら H₂ を製造する (In-Situ CO₂ Removal) ことを目的とした基礎研究が数々報告されている。例えば、2000 年春から北米地域 (米国とカナダ) の ZECA プロジェクト [9]、2002 年からヨーロッパ地域 (ドイツ、イギリス、スペイン、オーストリアなど) の “C₂H” プロジェクト等 [10] である。これらのプロセスの細部は異なるものの、CO₂ を吸収しながらガス化を進行させるという観点から同様の技術開発が増加していくと思われる。

3. コークス炉ガス (COG) からの水素製造

3.1. COG の特徴と水素製造

COG は、コークス炉から発生したタールを含んだ粗ガスを安水 (アンモニア含有水) で冷却しタール分を分離した後、コークス炉自身の加熱用ガスとして利用される他、ボイラや製鉄所内の熱源となる燃料ガスとして利用されてきた。また、表 1 の COG の組成の一例に示すようにコークス炉ガスには多くの水素を含むため、PSA で分離回収し、製鉄所内の還元ガスとしても利用されている。新日鐵君津製鐵所では、更にその高純度水素を圧縮または液化して、水素ステーションへ輸送することにより燃料電池車等への利用を目的とした実証試験を行っている [11]。また、中国などでは COG にシフト反応を加えたり、或いは CO を多く含む石炭ガス化ガスを混合することにより CO と水素の比率を調整し、メタノールやその誘導製品の製造に利用している。

表 1. COG の組成 [12]

乾留時間 (h)	成分 (Vol%)							
	CO ₂	CmHn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
1	2.5	6.6	0.8	6.5	35.6	41.2	6.8	
3	3.4	5.9	0.6	7.6	41.2	36	5.3	
5	3.2	6	0.4	7.7	42.7	35.7	4.7	
7	2.5	5.2	0.2	7.5	43.6	33.5	7.5	
9	2.7	4.9	0.2	7.4	45.9	32.3	6.6	
11	2.2	3.6	0.6	7.2	45.9	37	3.5	
13	1.3	1.9	0.5	5.4	53	31.7	6.2	
15	0.3	0.7	0.2	4.7	73.9	12.9	7.3	

図 12 に COG からメタノールを製造するプロセスの一例を示す。この図では COG 改質ガスに部分的なシフト反応を加え CO と水素の比率を約 1 : 2 に調整し、合成原料ガスとしている。

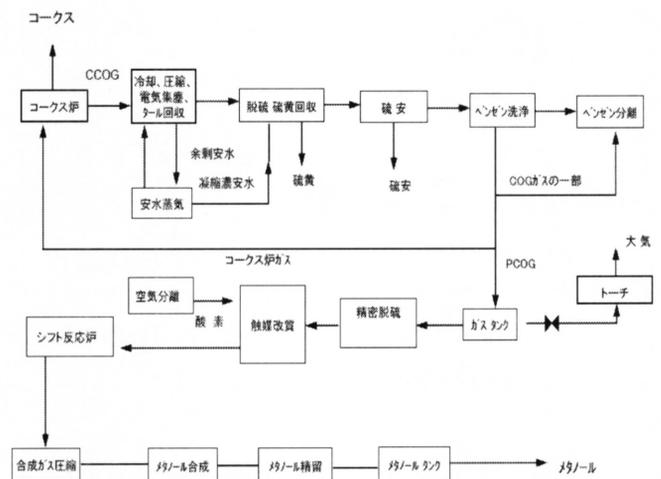


図 12. COG 利用メタノール製造フロー

3.2. 無触媒高温 COG ガス改質技術

(1) 技術の特徴

コークス炉から発生した高温 COG (中にはタール分も含まれる) は副産物であるが、多くのコークス炉では高温 COG 中に含まれるタール分の析出やコーキングを避けるために、安水により急冷してタール分を除去、回収している。このため、高温 COG の持つ顕熱エネルギーは有効利用されていなかった。

図 13 のようにコークス炉から発生する高温 COG を、その顕熱と潜熱を有効利用して無触媒で改質する研究開発が NEDO の支援を得て、日本コークス工業 (株) とバブコック日立 (株) により行なわれている。この方法では、合成ガス用として適した比率で、水素と一酸化炭素の合計が改質前のガス量のおよそ 2 倍以上発生させることを特徴としている。

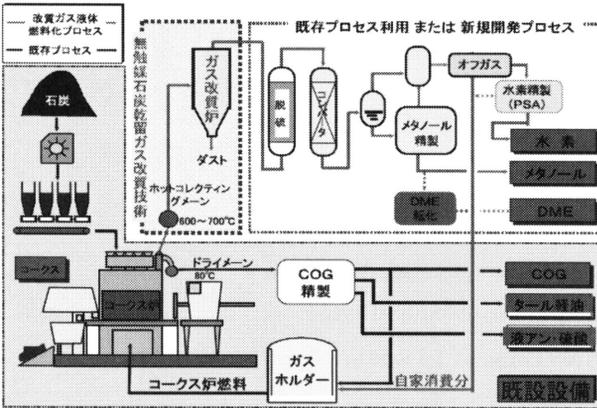


図 14. 研究開発スケジュール [13]

2) 試験運転結果

ここでは実用化試験Ⅱの3門（コークス炉は多数の炭化室で構成されており、各炭化室を門と呼んでいる）混合ガスについての試験結果を紹介する。3門の混合ガスでは乾留時間の違いにより組成の異なるガスの混合ガスとなる。図 15 に試験装置のフローを示す。コークス炉頂の3門の高温 COG 取出し管から吸引された高温 COG は、合流管で混合し、改質炉に導入され入口部分で酸素と混合する。部分酸化及び水蒸気改質反応でタール分を含んだ COG は昇温改質される。改質ガスは冷却、固形物の分離回収をし、吸引ブローで排気される。

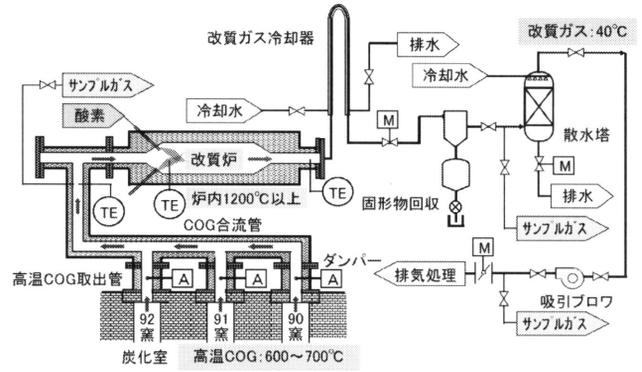


図 15. 3 門パイロット試験装置フロー図 [14]

以下に無触媒高温 COG 改質技術の研究開発の状況を示す。

(2) 開発計画と試験運転結果

1) 開発計画

本研究開発の期間を図 14 に示す。

試験により得られた高温 COG 及び改質ガスの組成の代表例を表 2 に示す。

表 2. 混合高温 COG と改質ガスの組成 [14]

試験 No.	区分	Run09-15-5-55		Run09-17-5-22	
		COG	改質後	COG	改質後
ガス組成 (ドライ) (vol.%)	H ₂	63.5	66.6	55.5	64.5
	N ₂	3.3	2.9	1.7	1.5
	CH ₄	22.1	1.66	30.9	1.37
	CO	5.4	20.4	6.0	23.1
	CO ₂	2.0	8.4	2.2	9.6
	C ₂ H ₄	2.00	0.03	1.92	0.02
	C ₂ H ₆	0.76	0.00	0.59	0.00
	H ₂ S	0.18	0.01	0.22	0.02
	C ₆ H ₆	0.56	0.00	0.82	0.00
	C ₇ H ₈	0.13	0.00	0.12	0.00
C ₈ H ₁₀	0.01	0.00	0.01	0.00	
流量 (Nm ³ /h)		54	76	49	73
有効ガス増幅比		1.8		2.2	
R 値 注)		2.0		1.7	

注) メタノール合成ガス原料用のガス組成最適評価指標

R 値 = C/D ≧ 2 (理想値)

C : 改質ガス中の標準状態における水素ガス体積と CO₂ 体積の差

D : 改質ガス中の標準状態における CO ガス体積と CO₂ 体積の合計

想定反応 : CO + 2H₂ → CH₃OH 及び CO₂ + 3H₂ → CH₃OH + H₂O

コークス炉 3 門混合実ガスによる試験の結果、高温 COG 中の水素濃度が 60% 以上、メタン濃度が 25% 以下の場合には既にコークス炉内で改質が進んでいることから、有効ガス増幅比（改質ガス中の ([H₂] + [CO]) / 高温 COG ガス中の ([H₂] + [CO])) は 2 未満となるが、時間平均により、増幅比 2 以上を満足する結果が得られている。また、30 時間連続改質試験時の高温 COG 中の主要成分の変化と、改質ガス中の主要成分の変化を、それぞれ図 16 と図 17 に示す。

高温 COG 中の水素及びメタン濃度は図 16 に示すように ±10% 変動しているが、改質後は図 17 に示す様に、水素濃度 65% 及び CO 濃度 20% 付近で安定しており、

工業的な実用性が高いことを確認している。無触媒高温 COG 改質技術を利用し水素濃度をさらに高める場合は、図 18 のフローに示すようにシフト反応プロセスを組み込むことにより水素製造量を増やすことができる。

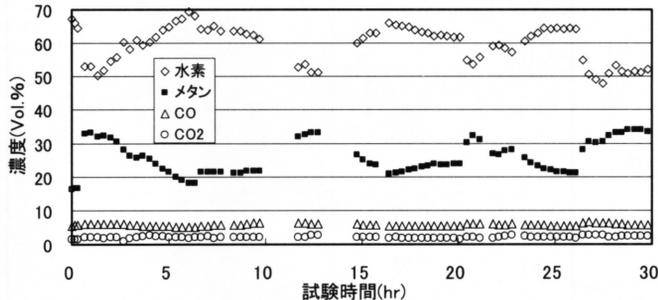


図 16. 3 門混合ガス的高温 COG 成分濃度変化 [14]

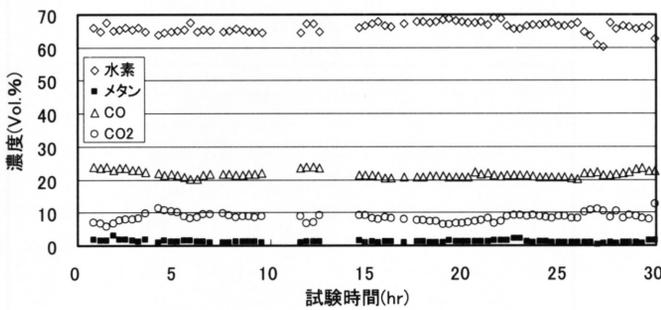


図 17. 3 門混合改質ガス成分濃度変化 [14]

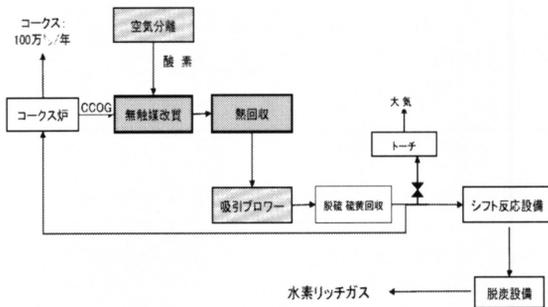


図 18. 無触媒高温 COG 改質技術を利用した水素製造設備フロー

4. まとめ

本論文では、石炭から水素を製造する技術について、石炭ガス化炉からの製造方法とコークス炉ガスからの製造方法について述べた。石炭ガス化についてはガス化炉の特徴や我が国で開発した水素製造用のガス化炉である HYCOL 炉、近年注目を集めている HyPr-RING 法を紹介するとともに、コークス炉からの水素製造では現在開

発中の無触媒高温 COG 改質技術により効果的に水素を製造できることを紹介した。

記号

CCS : Carbon Capture and Storage

COG : Coke Oven Gas

PSA : Pressure Swing Adsorption

OMB : Opposite Multi-Burner

BTX : Benzene, Toluene and Xylene

参考文献

1. 石炭利用の最新技術と展望、三浦孝一監修、(財)石炭エネルギーセンター編集、シーエムシー社出版、2009
2. Gasification Technology Conference 2009, Colorado Springs, USA Oct.4-7,2009
3. NEDO HYCOL パンフレット
4. NEDO HYCOL パンフレット
5. 古江俊樹,植田昭雄他;“噴流総石炭ガス化パイロットプラントの運転結果”火力原子力発電 Vol.46 NO. 4
6. F.Ueda, N.Yoshida, K.Nomura, E.Kida;“Development of The HYCOL Gasification Technology Through Pilot Plant Operation” 13th EPRI Gasification Conference Oct. 19-21, 1994
7. 石炭利用の最新技術と展望、三浦孝一監修、(財)石炭エネルギーセンター編集、シーエムシー社出版、2009
8. 石炭利用 CO₂回収型水素製造技術プロジェクト評価(事後)報告書、産業構造審議会、2009
9. H.-J. Ziock, K. S. Lackner, D. P. Harrison, “Zero Emission Coal” EES-3's Technical Reports, LANL 2000, LA-UR-00-1765(2000)
10. R. Berger, “Development of a Novel Process for Hydrogen Production from low rank coal - Activities in the European R&D Projects ISCC and C2H”, International Workshop on Gasification with In-site CO₂ removal, 2004, Tokyo
11. エネルギー便覧;資源編,日本エネルギー学会
12. JHFC ホームページ;水素ステーション
13. 四方哲夫, 松山勝久ほか;“無触媒石炭乾留ガス改質技術の開発及び事業性”第 45 回石炭科学会議,日本エネルギー学会, 2008 年 10 月 6-9 日
14. 谷田部広志, 松岡正洋ほか;“コークス炉実ガスによる無触媒 COG 改質試験”第 46 回石炭科学会議,日本エネルギー学会, 2009 年 11 月 26-27 日