

石炭ガス化技術と水素製造

金子 祥三

東京大学 生産技術研究所

〒153-8505 東京都目黒区駒場4-6-1

Hydrogen Production by Coal Gasification

Shozo KANEKO

The University of Tokyo

4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505

Coal is an important fossil fuel because of its abundance and price stability. However, coal produces more CO₂ than other fossil fuels and has disadvantage from the standpoint of global warming. Gasified coal contains both H₂ and CO, and by shift reaction CO is converted to CO₂. Hence, H₂ and CO₂ can be effectively produced from coal when CCS (Carbon Capture & Storage (or Sequestration)) is socially accepted and commercialized, and hydrogen production by coal will be even more promising.

Keywords: coal gasification, hydrogen production

1. 緒言

世界における総発電電力量の6~7割を占める化石燃料の中でも石炭は、その豊富な埋蔵量と安定した価格と供給により、今後も重要なエネルギー資源としての利用拡大が期待されている。一方、石炭は地球温暖化の主要因であるCO₂発生量が石油や天然ガスに比べて多いため、徹底的に高効率化をはかりCO₂発生量を極小化することが重要である。それを可能とするのが次世代の発電技術である石炭ガス化複合発電 (Integrated coal Gasification Combined Cycle : IGCC) である。

IGCCとは、石炭を高温でガス化して気体燃料とし、これをガスタービンで燃焼させ、さらにその排ガスの熱で蒸気を発生させて蒸気タービンを動かす複合発電システムである。我が国において石炭をガス化する技術はこのIGCCによる発電を中心として開発が進められているが、石炭ガス化技術により生成されるガスは一酸化炭素 (CO) と水素 (H₂) を主成分としており、発電だけではなく水素製造、化学品原料製造、合成燃料製造など幅広く利用可能な技術である (図1)。

特に水素は非常にクリーンなエネルギーとして次世代

のエネルギー社会の中核として期待されているが、自然界にそのままエネルギーとして利用できる形では存在しない。将来的には再生エネルギーを用いて水を電気分解して水素を製造することも可能であろうが、当分の間は化石燃料から製造する必要がある。

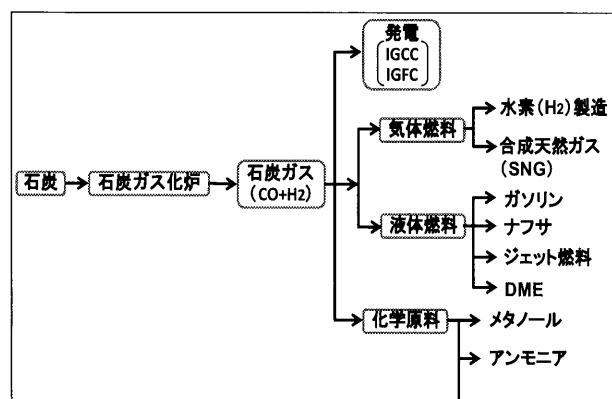


図1. 石炭ガス化の用途

現在の主流は天然ガスや原油から水素が製造されているが、資源量や価格、供給の安定性などを考えると石炭からの水素製造は極めて重要であり、現に中国では石炭からの合成燃料や化学品原料の製造に大いに力を入れている。

石炭ガス化による水素製造は、必要な水素の製造と同時にCO₂の分離・回収も可能な技術であり、水素社会実現のためのキーテクノロジーの一つとしても注目されている。

本稿では、石炭ガス化技術と生成ガスからCO₂を分離・回収することで可能となる水素製造について説明する。

2. 石炭ガス化

2.1. 石炭ガス化の歴史

石炭のガス化は、今から約200年前の1792年にジェームス・ワットの下で技師を務めたウィリアム・マードックが石炭から可燃性ガスを取り出したことが最初とされている。マードックは、球形の金属容器に石炭を入れて加熱し、乾留することによって水素・一酸化炭素・メタンなどのガスを発生させた。このガスは夜間の照明用に使われ、ガス灯の普及とともに各地へ広がっていった。

当時のエネルギー源の主流は石炭であり、石炭ガスはその簡便さから都市の照明用ガスあるいは暖房用として利用されるようになり、イギリスでは1810年初頭より、またアメリカでは1820年頃からその専門会社が設立されるようになった。我が国では、20世紀初めに海外の技術を導入して、石炭による都市ガス供給が行われるようになった。

ドイツにおいて、第一次世界大戦突入を契機として、国内で豊富に産出する石炭のエネルギーを利用する目的から、石炭ガス化の技術開発が盛んに行われ、各種技術（ルルギ炉（固定床方式）、ウインクラ炉（流動床方式）、コッパース炉（噴流床方式））が開発された。マードックの石炭ガス化は間接加熱による熱分解炉であったが、これらは石炭を部分燃焼させながらガス化を行う直接ガス化である。

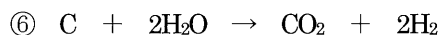
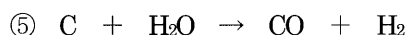
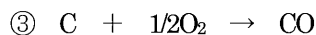
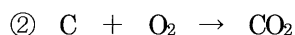
その後安価で取扱いが容易な石油の普及により石炭ガス化の需要は減少したが、1973年の石油危機後は再び見直され、都市ガス用・産業用だけではなく発電用としても注目されるようになり、近年は発電用を主目的としたガス化炉の開発が盛んに行われている。しかし主として公害問題から天然ガスの利用も活発に行われており、経済的に競合状態にある。

2.2. 石炭ガス化の原理

石炭のガス化は、石炭に水蒸気、酸素、空気などを作

用させて一酸化炭素と水素を主成分としたガスへ転換することである。

一般的なガス化の基本反応式を次に示す。



式①は石炭の熱分解であり、水素や炭化水素ガスなどの揮発分とチャー（固定炭素と灰分から成る残留固形分）に分解する。式②と③は酸素との反応で燃焼と部分燃焼を示しており、ガス化に必要な反応熱を供給している。式④と⑤は主となるガス化反応式であり吸熱反応である。これらの反応に伴い式⑥～⑧に示す反応も行われる。

2.3. 石炭ガス化炉

石炭をガス化するには、まず微粉炭機にて石炭を粉砕、乾燥し酸化剤と共にガス化炉に投入する。ガス化炉では2.2項に示す反応によりCO、H₂を主成分とする高温の可燃性ガスが生成される。

石炭ガス化炉の種類を表1に示す。まずガス化炉の形式として(1)固定床又は移動床、(2)流動床、(3)噴流床の3形式があり、これらは石炭の粒径や部分燃焼温度などが異なる。現在の商用ガス化炉は、高温・高速反応による高経済性により噴流床が主力である。

固定床ガス化炉は火格子の上に置かれた石炭を時間をかけてガス化する最も古くから実用化されて来た方式で、5~30mmの塊炭を上部から投入し酸素などの酸化剤は炉底部より供給される。反応速度が遅いため処理量は少ない。

流動床ガス化は粒径が数mmの比較的粗い粒子を用い、空気等で流動化させながら部分燃焼させガス化する方式である。1,000℃前後の比較的低温で燃焼させるため、灰の融点が高めの石炭に適し、また高灰分炭などの低品位炭にも適している。また粗い粒子が取扱えるため廃棄物やバイオマスの利用にも有効であるとされている。ただし流速一定で設計するため出力が直径の2乗に比例するので、単一ガス化炉の最大容量に制限があり、これを補うものとして循環流動床方式も研究されている。

噴流床ガス化炉は粒径が0.1mm以下の微粒を用い、

表1. 石炭ガス化炉の種類

項目	固定床 (移動床)	流動床	噴流床
概念図			
ガス化剤	酸素・水蒸気又は空気	空気 (酸素・水蒸気)	酸素・水蒸気又は空気
ガス化温度	400~900 (~1,800) °C	700~1,100 °C	1,600~1,800 °C
生成ガス	2,500~4,000 kcal/Nm ³	1,000~1,200 kcal/Nm ³	酸素吹き : 2,500 kcal/Nm ³ 空気吹き : 1,100 kcal/Nm ³
石炭粒径	5~30mm	1~5mm	0.1mm 以下
灰の排出形態	灰又はスラグ	灰	スラグ

1800°C程度の高温で部分燃焼させる。粒径が小さいため比表面積が大きく、また高温のため反応速度が極めて早く、さらにガス化炉の設計は3乗則によるためコンパクトで大出力を得ることができ経済性に優れている。

燃料の供給形態としては乾式 (ドライフィード方式) と湿式 (スラリーフィード方式) がある。湿式の場合、石炭を水と混合してスラリー化してガス化炉へ供給するためパイプラインで送ることができるが、熱損失が大きく、乾式の方がプラント効率は高くなる。

またガス化剤としては、酸素 (酸素吹き) と空気 (空気吹き) があり、酸素吹きは生成ガス中に窒素を含まないため、現在化学プラントを中心に広く用いられ、水素製造にも適している。しかしガス化剤となる酸素製造のための空気分離装置 (ASU: Air Separation Unit) の動力が大きく、発電プラントとしての効率が低下するため、発電用途のIGCCの場合は空気吹きの方が効率高い。

3. 水素製造

3.1. 石炭ガス化による水素製造方法

石炭ガス化による水素製造プロセスを図2に示す。ガス化炉で生成されたガスは、H₂とCOが主成分であるが、その他窒素化合物 (NH₃)、硫黄化合物 (H₂SやCOS) などの不純物が含まれるため、それらを除去するガス精製設備がある。不純物が除去された生成ガス中のCOは水蒸気 (H₂O) を用いて次に示す化学反応 (シフト反応) によりCO₂とH₂に転換される。CO₂は分離・回収され、

純度の高い水素が取り出せる。

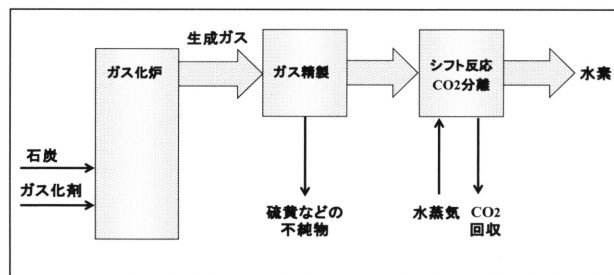


図2. 石炭ガス化による水素製造プロセス

3.2 ガス精製設備

ガス化炉から発生した石炭ガスは熱交換器で適切な温度まで冷却され、ガス精製設備へと送られる。ガス精製設備は石炭ガスに含まれる窒素化合物や硫黄化合物などの不純物の除去、精製を行う設備である。

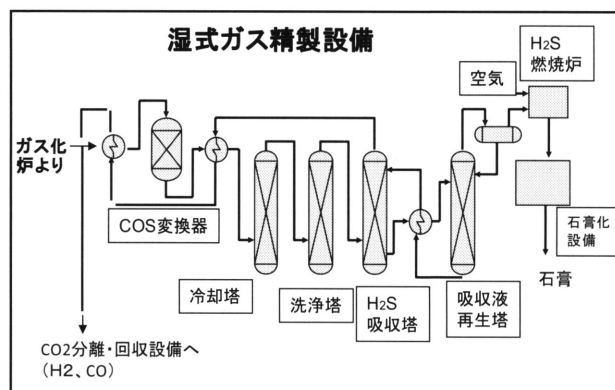


図3. 湿式ガス精製設備

現在のガス精製は図3.に示す湿式が主として用いられている。ガス化炉からの生成ガスを冷却・洗浄し、吸収液にて硫黄化合物を吸収する方式である。

洗浄塔ではダスト、微量成分、 NH_3 の除去を行う。生成ガス中の硫黄化合物は、 H_2S （硫化水素）、 COS （硫化カルボニル）が主形態であるため、アミン溶液での吸収を可能とするよう COS 変換器における触媒反応によって COS を H_2S に変換する。その後、生成ガスをアミン水溶液にくぐらせ H_2S を吸収するシステムである。

3.3. CO_2 分離・回収技術

3.1項でも述べたが、まず生成ガスに水蒸気を添加して CO を CO_2 と H_2 にするシフト反応を行い、その後 CO_2 を分離・回収する。 CO_2 の分離・回収技術には、化学吸収法、物理吸収法、膜分離法、吸着法などがある。

それぞれの方式には長所・短所があり、目的とするガス濃度、設備費×運転費など経済性その他を総合的に判断して採用する方式が決められる。

(1) 化学吸収法

アルカリ性溶液を吸収液として利用し、 CO_2 を化学反応で吸収する。アルカリ溶液としてはアミン水溶液などが用いられる。アミン類が低温で CO_2 を吸収し、高温で放出する性質を利用しており、 CO_2 の回収に熱エネルギーが必要となる。

(2) 物理吸収法

メタノールやポリエチレングリコールなどの吸収液を使用して、高圧・低温で CO_2 を溶解・吸収する。その後、減圧することで CO_2 を回収することができる。

(3) 膜分離法

高分子膜、セラミック膜などにより各気体の透過速度の違いを利用して混合ガスから各気体を分離する方法である。選択率の向上、膜の高寿命化、モジュール化技術などの開発段階の技術である。

(4) 吸着法

活性炭などの多孔質の吸着剤を用い、高圧で CO_2 を吸着させ、減圧すると CO_2 を放出して回収する方法（PSA：Pressure Swing Adsorption）である。

3.4. CO_2 分離・回収方式

本解説書ではガス精製設備で硫黄分（ H_2S ）を除去してから CO_2 分離・回収技術を紹介したが、実際には処理ガス中に硫黄分を含んだ状態で CO_2 分離・回収が可能な方式もある。処理ガスから事前に硫黄分を除去する方式をSweet方式といい、硫黄分を除去しない方式をSour

方式という。

Sweet方式では処理ガス中に硫黄分が含まれず3.3項で紹介した技術がすべて適用可能であるが、Sour方式では処理ガス中に硫黄分が含まれており、物理吸収法のみ適用可能である。物理吸収法では一つの吸収液で CO_2 と H_2S の吸収が可能で、しかも CO_2 と H_2S の溶解度の違いにより選択的に回収が可能なのである。一方化学吸収法では、 H_2S 回収時に CO_2 が混入してしまい選択的な回収が困難なためSour方式には適用できない。

3.5. CCS（ CO_2 回収・貯留技術）

近年、地球温暖化問題解決のために燃料もしくは排ガス中から CO_2 を回収し、これを地中あるいは海中に貯留する、いわゆるCCS（Carbon Capture & Storage (or Sequestration)）が盛んに提唱されている。

従来、石油／化学プラントでは水素を取り出すために分離された CO_2 は利用されるもの以外は投棄されていた。CCSが行われると、 H_2 と CO_2 が同時に有効な物質として取扱われるため、両面で有効となる。しかし、このCCSは設備費増加や運転費用増大という経済的に負の側面を持つため、 CO_2 を有価物として扱うメカニズムが存在しないと本格的な適用は難しい。

4. 結 言

究極の水素社会は CO_2 を全く排出しない社会であり、再生可能エネルギーなどからの水素製造が必要であるが、それまでの過渡期に関しては、化石燃料による水素製造も有効な技術である。

ただし、天然ガスや原油といった他の化石燃料の資源量が石炭より少なく、また価格安定性などの点から石炭より不利である。従って、将来を見据えると石炭ガス化による水素製造は極めて重要な技術であるといえる。

参考文献

- 金子 祥三 “石炭基礎講座 石炭ガス化複合発電（IGCC）”
日本エネルギー学会誌12月号、2011
- “現状の CO_2 分離回収技術の概要と特性”
<http://www.meti.go.jp/committee/materials2/downloadfiles/g81125d04j.pdf#search=CO2分離回収技術>
- 財団法人エネルギー総合工学研究所HP
<http://www.iae.or.jp/energyinfo/mokuji2.htm#2>