

表1 各種炭素系燃料とこれらの改質により得られる水素の化学エネルギー

Original fuel	H ₂ formed by reforming				
	Chemical Formula	Chemical energy, (1) [kJ/mol-C]	Yield [mol/mol-C]	Chemical energy, (2) [kJ/mol-C]	(2)/(1) [%]
graphite	C	393.5	2	571.7	145.3
coal					
anthracite	CH _{0.25} O _{0.02}	430.4	2.11	603.3	140.2
bituminous	CH _{0.85} O _{0.10}	481.6	2.32	662.2	137.5
bituminous	CH _{0.68} O _{0.13}	471.6	2.21	631.9	134.0
subbituminous	CH _{0.85} O _{0.19}	462.3	2.22	634.3	137.2
subbituminous	CH _{1.05} O _{0.16}	513.0	2.37	676.0	131.8
lignite	CH _{0.83} O _{0.23}	467.9	2.18	623.6	133.3
lignite	CH _{0.92} O _{0.25}	489.0	2.21	630.6	129.0
biomass	CH _{1.67} O _{0.75}	464.3	2.08	595.5	128.2
methane	CH ₄	890.4	4.00	1143.3	128.4
methanol	CH ₃ O	726.5	3.00	857.5	118.0
ethanol	CH ₃ O _{0.5}	683.4	3.00	857.5	125.5
dimethylether	CH ₃ O _{0.5}	730.2	3.00	857.5	117.4
petroleum	CH _{1.82}	609.4	2.91	831.5	136.5

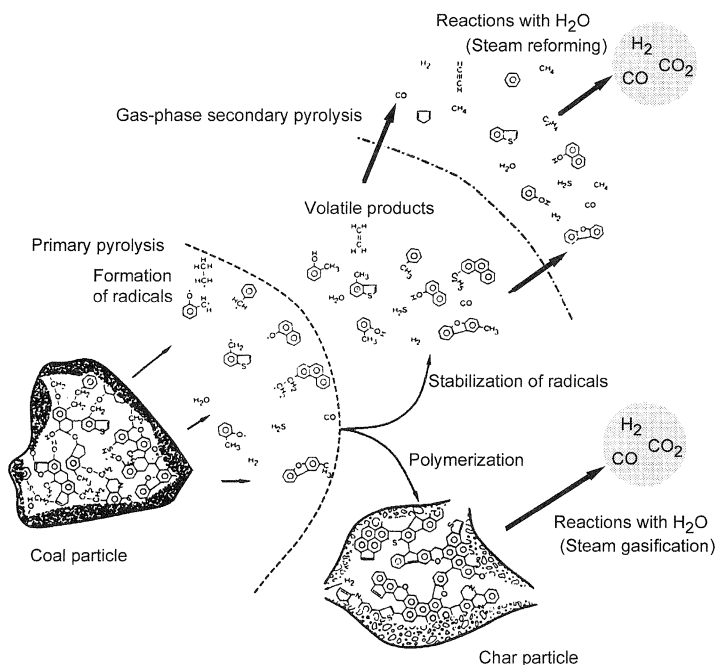


図1 石炭急速熱分解および水蒸気改質反応の模式図²⁾

出される。いっぽう、縮合やフラグメントの再結合による重合が起こると、メタプラストは揮発せずに粒子内に残留し、チャーと呼ばれる熱的に不活性な炭素化固体を形成する。初期熱分解はせいぜい1s以内にほぼ完結する極めて迅速な固体内反応であり、雰囲気ガス種の影響をほとんど受けない。初期熱分解で生成した揮発成分のうち、タールや炭化水素ガスは、気相での二次熱分解によりメタン、CO、ベンゼンおよび多核芳香族化合物あるいは固体（コーク）に転換する。

不活性雰囲気中の褐炭および亜瀝青炭の急速熱分解による含炭素揮発成分収率（炭素基準）の温度依存性を図2³⁾に示す。揮発成分の収率と組成は温度だけでなく石炭種に強く依存する。1023Kより高温におけるタール収率の減少は、二次熱分解によるものである。気相に水蒸気が存在する場合には、揮発成分およびチャーの水蒸気改質がそれぞれ気相およびチャー表面で進行し、水素、COおよびCO₂が生成する。チャーの水蒸気改質に関しては後述のように従来から数多くの研究

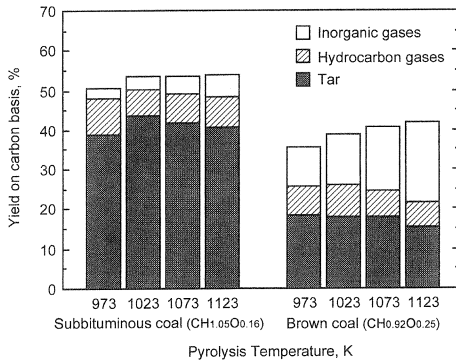


図2 急速熱分解で生成する揮発成分収率の温度依存性

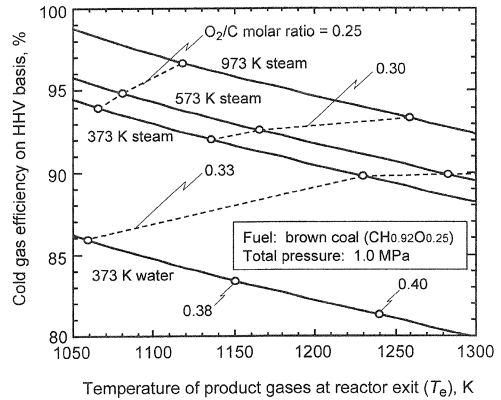
があるが、揮発成分の改質に関する系統的研究はほとんど例がない。

3. 石炭水蒸気改質の反応シミュレーション

熱エネルギーを利用した石炭の水蒸気改質反応による水素製造では、石炭の化学エネルギーそのものを効率よく水素エネルギーへ変換する必要がある。このときの効率の指標としては、改質反応により生成したガスの化学エネルギーの元の化学エネルギーに対する割合と定義される冷ガス効率が妥当である。水蒸気だけでなく反応温度を維持するために酸素を酸化剤とする改質ガス化では、冷ガス効率はこれらの酸化剤の消費量によってほぼ決定される。冷ガス効率は酸素消費量が少なく、水蒸気消費量が多いほど高くなるが、同時に反応温度は低くなる。既存の石炭ガス化プロセス（パイロット規模のものを含む）の冷ガス効率はせいぜい80%であり、90%を越えるガス化は実現していない。最新のパイロットあるいは商業規模のガス化炉の熱損失は3%程度であり、低冷ガス効率の原因が過剰の酸素消費にあることは明らかである。

ここでは、冷ガス効率が90%を超えるガス化の要件を抽出するために著者らが行ったシミュレーションの結果を紹介する。シミュレーションでは、以下を仮定して物質収支式とエンタルピー収支式を同時に解き、生成ガスの組成と反応器出口における温度を決定した。

- 水蒸気と酸素により石炭は完全にガス化し、CO、CO₂、CH₄、H₂あるいはH₂Oとなる。
 - 酸素は全て消費される。
 - 生成ガス組成は化学平衡に従う。
 - 反応は断熱的に進行し、熱損失はない。
- 水蒸気の添加量を0.8~1.2mol-H₂O/mol-C、温度



(破線は同一の酸素消費量の点を綴ったもの)

図3 改質反応生成ガスの反応器出口温度と冷ガス効率の関係

を373~973Kとしたときの褐炭改質のシミュレーション結果を図3に示す。いずれの添加水蒸気温度でも、O₂添加量が少ないほど生成ガスの反応器出口温度(T_g)が低下し、冷ガス効率が增加する。T_gと水蒸気添加量が同一であるとき、冷ガス効率は添加水蒸気のエンタルピー(H_{H₂O})が高いほど高くなり、冷ガス効率の増加は、H_{H₂O}の増加の113~115%に相当する。このことは、H_{H₂O}の増加分はもれなく生成ガスの化学エネルギーに変換されること、すなわち水蒸気改質が高効率ケミカルヒートポンプとして機能することを示す。冷ガス効率は、T_g=1200Kであれば90~95%、T_g=1100Kであれば93~97%の範囲内にある。3種の亜瀝青炭および瀝青炭についても同様にシミュレーションしたところ、図3とほぼ同様の冷ガス効率とT_gの関係を得た。なお、酸素消費をさらに減じ、100%以上の冷ガス効率を得るための改質の可能性については後に考察する。

4. 迅速な低温・高冷ガス効率改質の意義

水素燃焼速度に見合う速度で前述のような石炭改質が可能であれば、これらをプロセスとして統合できる。従来の石炭ガス化複合発電では、迅速なガス化を確保するためにガス化温度がかなり高い(冷ガス効率は酸素消費量が多い分低い)。ガス化複合発電によって高い発電効率を得るための原則は、ガス化ではできるだけ低温で石炭の化学エネルギーの損失を防ぎ(あるいはむしろ増幅し)、生成ガスをできるだけ高温で燃焼することである。したがってガス化時の酸素の多量消費は、迅速ガス化に有利である反面、発電効率に対し

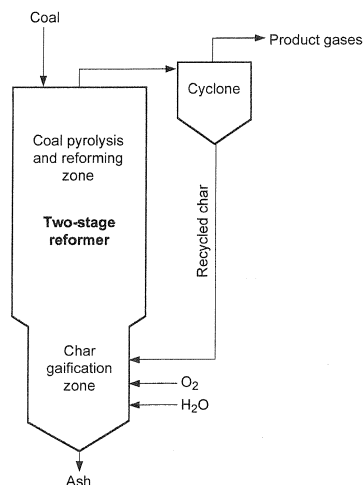


図4 二段改質反応器の概念図

ては不利に働く。加圧流動層燃焼では、揮発成分の部分燃焼ガス化やチャー燃焼の温度は1173K以下と低く、これがエクセルギー損失を大きくしている。生成水素の燃焼速度に見合うガス化速度が得られるのであれば、ガス化はできるだけ高冷ガス効率が高得られる低温が望ましく、発熱反応、すなわち酸素による部分燃焼の寄与を極力小さくすべきである。

図3のシミュレーション結果にみられるように、添加水蒸気温度が973Kの場合の冷ガス効率は、 $T_c=1100\sim 1200\text{K}$ のとき95~97%になる。このような高い効率を得られる改質を、石炭改質/水素燃焼複合サイクルに要求される速度で迅速に行うためには、図4に示すような二段改質ガス化法が有効であろう。この反応器では、上部において石炭の初期熱分解と、これに続く揮発成分およびチャーの改質が起こる。生成ガスとともに排出された未改質チャーは底部にリサイクルし、酸素とタービン排熱などにより加熱された水蒸気によって迅速に完全ガス化し、生成した高温ガス顕熱は上部での改質に利用する。さきに述べたシミュレーション条件範囲内でこの二段改質をシミュレートしたところ、熱分解/改質ゾーンにおける炭素転換率が45%以上であれば、たとえ酸素供給量を $0.20\text{mol-O}_2/\text{mol-C}$ ほどに小さくしても、底部のチャーガス化ゾーン温度は、瞬時ガス化が保証される1700K以上に達することがわかった。いっぽう、上部の改質ゾーンにおいて揮発成分とチャーの総括改質速度が最も小さくなるのは、上部のガスと粒子の流れが完全混合流れである場合であり、このとき改質ゾーン温度は生成ガスが平衡組成である限り T_c に等しい。したがって、1200Kよりも低温

での揮発成分の迅速改質は、二段改質法が成立するための必要十分条件となる。現在、世界で稼働中のガス化炉内のガス滞留時間は長いものでも7s程度であることを考えると、揮発成分の改質は10s以内に完結する必要がある。

急速熱分解によって生成するチャーの水蒸気改質速度が十分に高い場合には、ある程度のチャー滞留時間が許される流動層改質も有望である。濃厚層内のチャー改質に要求される速度は、従来の流動層燃焼の知見に基づけば、速度定数にしておよそ 0.1s^{-1} であると考えられる。

5. チャーの水蒸気改質特性

これまでに学術論文に報告されたチャーの水蒸気改質速度（炭素あるいは重量基準の初期速度）を反応温度に対してプロットしたのが図5^{4~8)}である。○プロット（1998年以前）は、水蒸気分圧 $2.3\sim 500\text{kPa}$ 、粒子昇温速度 $0.17\sim 27\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲内で得られた速度である。チャー改質速度は、同一温度でも石炭種やチャー生成条件によって最大2桁ほど異なるが、温度とともに増加する傾向は明らかである。図中の実線は、それぞれの温度について報告された最も高い改質速度(r_{\max})を示す。 r_{\max} は1073Kおよび1173Kにおいてそれぞれ 0.002s^{-1} 、 0.005s^{-1} であり、さきに述べた流動層改質において必要とされる 0.1s^{-1} には遠く及ばず、また、二段改質において改質ゾーンでのチャー改質も期待できない。図には示していないが、石炭あるいはチャーに金属を添加して1000K以下で改質する接触改質についてもこれまで数多くの報告があるが、得られた改質速度はせいぜい 0.002s^{-1} である。このように、 0.1s^{-1} 程度の大きな改質速度を得るには1500K以上の

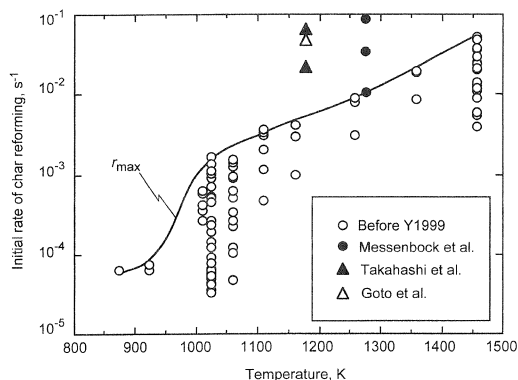


図5 既往の研究において得られたチャー水蒸気改質速度

高温が必要であるというのが従来定説となっていた。ところがごく最近、粒子昇温速度が $10^3 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ のオーダーである熱分解により生成したチャーの水蒸気改質速度は従来の r_{max} を大きく上回ることが報告された^{9~11}。Messenbockら⁹⁾は、瀝青炭粒子を水蒸気分圧1~2 MPaの雰囲気中、 $10^3 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ で1273Kまで加熱すると、石炭種によってはチャーの改質は30s以内にはほぼ完結することを見いだした。このときの初期速度は $0.08 \sim 0.1 \text{s}^{-1}$ (図5中、●プロット)である。著者ら¹⁰⁾は、反応器内でチャーと揮発成分を分離する粒子落下式急速熱分解および水蒸気改質法を開発し、粒子昇温速度約 $2 \times 10^3 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ 、温度1173K、水蒸気分圧53kPaの条件下の褐炭および瀝青炭チャー改質の初期速度はそれぞれ 0.07s^{-1} および 0.02s^{-1} (▲プロット)であることを報告した。さらに、著者ら¹¹⁾は、 $10^2 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ の粒子昇温が可能な熱天秤を開発し、これにより1173Kにおける褐炭改質の初期速度が 0.04s^{-1} (△プロット)であることを明らかにした。二段改質および流動層改質において、粒子昇温速度はそれぞれ $10^2 \sim 10^3 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ および $10^3 \sim 10^4 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ と予想されることから、1200K以下の迅速水蒸気改質の可能性は十分にあると言える。

6. 揮発成分の水蒸気改質特性

著者ら¹²⁾は、粒子落下式装置(粒子の平均滞留時間 $< 2 \text{s}$)を用いて褐炭の水蒸気改質特性を検討した。揮発成分改質の進行に及ぼす水蒸気分圧の影響を図6に示す。反応温度1073Kでは水蒸気添加の効果が見られないのに対し、1173Kでは水蒸気分圧とともにタール収率が減少し、分圧40kPaのとき1%程度にまで減少する。COおよびCO₂収率は分圧とともに増加するが、この増加はタール収率の減少よりも顕著である。

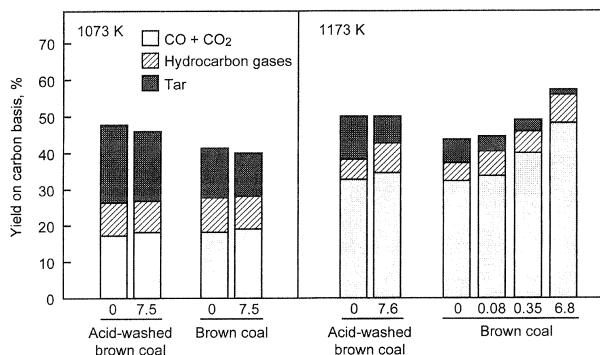
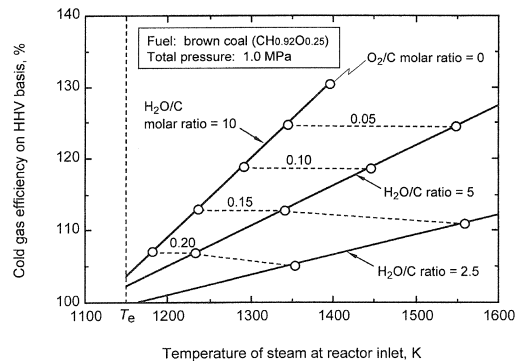


図6 褐炭および酸処理褐炭からの揮発成分収率と組成に及ぼす水蒸気分圧の影響

これは、全揮発成分収率の増加から明らかのように、タールとともにチャーの改質も進行するためである。このように、2s以内という短時間でもタールおよびチャーの改質が進むことが明らかとなった。同図に示したように、褐炭に含まれる金属(Ca, Mg, Fe)を酸処理によって予め除去すると迅速な改質は見られなくなることから、これらの金属種は改質触媒として働くものと推定している。

7. 高温熱エネルギーを利用する石炭改質の可能性

3. に述べた改質シミュレーションを $T_e = 1150 \text{K}$ 、酸素消費量 $0 \sim 0.2 \text{mol-O}_2 / \text{mol-C}$ として行った。水蒸気の添加量、反応器入口温度と冷ガス効率の関係を図7に示す。なお、シミュレーションの条件範囲内では、生成ガスは水素、COおよびCO₂から成り、メタンはほとんど存在しない。冷ガス効率は酸素消費量が少ないほど高く、消費量が0のとき最大値(130%)となる。ここで仮定したように熱エネルギーを水蒸気



(破線は同一の酸素消費量の点を綴ったもの)
図7 反応器入口の水蒸気温度と冷ガス効率の関係

顕熱として供給する場合には、酸素消費量を少なくすることより高温あるいは大量の水蒸気が必要となる。1200Kを超える高温の熱エネルギーを得るためには、生成ガスの顕熱に加え、高炉から排出されるスラグ顕熱や太陽熱¹³⁾などの利用を考える必要がある。

8. おわりに

石炭の水蒸気改質ガス化を例に、熱化学再生水素製造のための重質炭素資源改質の要件と実現の可能性について考察した。急速熱分解により生成する揮発成分やチャー改質に関する最近の実験研究で得られた知見は、従来にない低酸素消費、低温かつ高冷ガス効率の迅速改質の可能性を示すものと言えよう。

引用文献

1) 堤敦司 他, 化学工学会第32回秋季大会研究発表講演要

旨集, 1202 (1999)

2) Tromp, P. J. J., Coal Pyrolysis, Thesis, Univ. Amsterdam (1987)

3) Hayashi, J.-i. et al., Hydrogen Energy Progress, 7, 669 (1998)

4) Takarada, T. et al., Fuel, 64, 1438 (1985)

5) 鈴木俊光 他, 燃料協会誌, 65, 123 (1986)

6) 橋本健治 他, 燃料協会誌, 62, 421 (1983)

7) 橋本健治 他, 燃料協会誌, 62, 433 (1983)

8) 橋本健治, 三浦孝一, 燃料協会誌, 65, 798 (1986)

9) Messenbonck, R. D. et al., Energy Fuels, 13, 122 (1999)

10) 高橋浩 他, 化学工学会第32回秋季大会研究発表講演要旨集, 1204 (1999)

11) 後藤充宏 他, 第36回石炭科学会議発表論文集, 155 (1999)

12) Hayashi, J.-i. et al., Fuel, in press.

13) 玉浦裕, エネルギー総合工学, Vol.21, No.2 (1998), 48.

募 集

研究員募集 株式会社 関西新技術研究所 (KRI)

当研究所は、大阪ガス100%出資の受託研究を行うシンクタンクです。

現在、新素材研究センターではゾル・ゲル技術、ポリマー科学、散逸構造材料技術やエネルギー変換技術の分野で、基礎から応用、実用化研究に取り組んでいます。

また、表面科学研究センターでは各種材料の機能の創製、プロセス化、システム化に関する技術並びに機能の階層化、集積化に関する技術を進めています。

〈新素材研究センター〉

〈表面科学研究センター〉

1. 職種：

- ①無機材料の研究開発
- ②高分子材料の研究開発
- ③新材料, 材料組織化, エンジニアリング, 電子・オプトデバイスの研究開発
- ④電池・電源システムの研究開発

2. 専攻：

- ①無機化学 (Sol-Gel技術, 電子材料, 機能性セラミックス)
- ②応用物理, 物理, 化学, 化学工学
- ③膜工学, 電子・オプトデバイス工学
- ④電気化学, 化学工学, 電気工学

3. 資格：修士号以上, 博士号取得者が望ましい。

4. 年齢：45才以下

5. 経験：以下に5年以上従事した研究員

- ①ゾル・ゲル技術, 電子材料, 希土類の応用研究
- ②材料に対する造詣が深く, かつ素材産業以外で材料を使う立場の経験
- ③電子・オプトデバイスの研究開発
- ④電池材料, 組み立て, 電源システムの研究開発

問合せ：新素材研究センター 山田
電話 (075) 315-8847 FAX (075) 315-8849

1. 職種：

- ①燃料電池に関する研究開発
- ②材料の機能化に関する研究開発
- ③環境・エネルギーに関する開発研究
- ④バイオテクノロジーとの融合
- ⑤研究企画などのマネージャー

2. 専攻：

- ①電気工学
- ②エネルギー変換工学
- ③化学工学
- ④電気工学
- ⑤プロセスデザイン, システムデザイン

3. 資格：修士号以上

4. 年齢：45才以下

5. 経験：以下に5年程度従事した研究員, 技術者

- ①リン酸型 (PEFC) 燃料電池の開発
- ②超微粒子の製造・応用
- ③レーザー, プラズマ, 電子ビームなどを用いた開発研究
- ④バイオチップ, バイオリアクターなどのデザイン
- ⑤プロセススタディ, 材料寿命予測などの研究開発

問合せ：表面科学研究センター 藤原
電話 (075) 322-6824 FAX (075) 322-6823

待遇：完全週休二日制, 福利厚生完備, 委細面談

応募方法：履歴書 (写真貼付) 及び職務経歴書を郵送

送付先：〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク内