

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06914

研究課題名(和文)カルシウムルーピングCO₂分離プロセス再生器内燃焼の高度化研究課題名(英文)Improvement of fuel combustion in regenerator of Calcium-Looping CO₂ separation process

研究代表者

清水 忠明(Shimizu, Tadaaki)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：10211286

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：酸化カルシウムを吸収剤に用いた二酸化炭素分離プロセスを提案し、その小型実験装置を用いて実験的研究を行った。とくに、反応後の吸収剤を再生するために燃料を燃焼する際に発生するタール分を吸収剤に保持させる実験を行った。温度、燃料と吸収剤の比率が保持効果に及ぼす影響を実験的に評価し、適切な温度範囲を求めるとともに、実際の燃料と吸収剤の比率の範囲ではこの比率が保持効果に及ぼす影響はないことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

このプロセスは、低エネルギー損失で排ガスから二酸化炭素を分離するプロセスであり、このプロセスが実現すれば大気への二酸化炭素放出を削減でき地球温暖化を防止できることが期待される。この研究が特に主眼とすることは、安定運転のための具体的な方法としての、燃料供給法の提案である。この研究の成果により、この装置を安定して運転するための方針が得られた。

研究成果の概要(英文)：A novel CO₂ separation process using calcium oxide was proposed. Small-scale models were operated to prove this concept. Especially, tar capture by calcium sorbent was studied to simulate the regenerator. The effects of temperature and the ratio of sorbent to fuel were evaluated. Optimum temperature for tar capture was determined. The influence of the ratio of sorbent to fuel on the tar capture was only minor under practical operation range.

研究分野：プロセス工学

キーワード：二酸化炭素分離 流動層

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素等温室効果ガスによる地球温暖化の進行で異常気象の発生などが懸念され、大気への二酸化炭素の排出を抑制することが求められている。大気への二酸化炭素の排出を抑制法には、再生可能エネルギーを用いるほか、燃焼排ガスなど二酸化炭素含有ガスから二酸化炭素のみを選択的に分離し、回収した二酸化炭素を地中に埋没処理するいわゆる CCS の適用が考えられている。この二酸化炭素分離にあたっては、分離のためのエネルギー消費が大きいことが問題となっており、エネルギー消費の少ない分離法として、CaO を吸収剤とした 2 塔式流動層循環系を用いる省エネルギー型排ガス CO₂ 分離回収プロセス(カルシウムルーピングプロセスと呼ばれる)が本研究者によって 1994 年に提案され(学術論文としては 1999 年に出版)、世界的にこの方式の研究が進められている。この方式では分離のためのエネルギーとして、CaO を再生するための熱源として燃料を装置内で燃焼するが、高温高酸素分圧下での燃焼を行うため、過剰な燃焼速度に基づく局所的高温場(ホットスポット)の形成とそれによる粒子溶融などのトラブルが懸念されており、燃焼速度を低減するとともに燃料の分散を促進して安定して燃焼させるための方式が望まれていた。

2. 研究の目的

CaO を吸収剤とした省エネルギー型排ガス CO₂ 分離回収プロセス(カルシウムルーピングプロセス)の高効率化を最終目的として、再生器(CaCO₃ を CaO に熱分解する反応器)の高酸素濃度での安定運転を可能とする方法を探索することを目的とし、燃料が熱分解して生成するタールや可燃ガスが循環吸収剤粒子に捕集される効果を用いてホットスポット生成を抑制できる運転方法を確立する。この原理は、多孔質粒子にはタールや可燃ガスを一時的に捕集し、その内部表面上で熱分解反応(固体炭素生成と反応性の高い軽質ガスの生成、いわゆるコーキングと同じ原理である)を起こす効果を利用し、可燃ガスが燃料供給口近辺の狭い空間で燃焼してホットスポットを生成するのを防止するとともに、固体に保持された炭素分が粒子混合によって反応器内の広い場所で燃焼することで燃焼を均一化でき、さらに循環粒子に保持された炭素分が燃焼するために循環粒子への熱移動が極めて良好になることが期待できる。小型基礎反応装置実験において、燃料が熱分解して生成する可燃ガスのうち吸収剤粒子に捕集される割合を測定する。加えて、実際の 2 塔循環流動層反応装置を用いて、燃料の供給位置を変える実験を行うことにより上記の粒子による可燃ガス捕集効果による燃焼改善が起こることを確認する。

3. 研究の方法

1 塔式小型流動層実験を行い、CaO 等の循環粒子を模擬した粒子中に模擬燃料(ポリエチレンペレット)を投下し、粒子による揮発分保持効果を定量的に評価する。温度、燃料 / 循環粒子供給比率を変えて、揮発分保持降下に及ぼす影響を評価する。また、2 塔式小型連続式実験装置を用い、粒子循環ラインに燃料を供給し粒子と燃料を接触させるための反応器を設置し、その中に燃料を供給する実験を行う。2 段式小型連続式実験装置を用いて、一定の流量で CaO を連続供給・抜き出した中に燃料を投入して燃料と粒子を接触させ定常状態で揮発分中炭素を保持させる実験を行う。以上を比較して、燃料を高酸素濃度の再生で安定して燃焼させる方式を提案する。

4. 研究成果

4. 研究成果

図 1 には、1 塔式小型流動層実験装置の概略図を示す。ステンレス製高温反応装置には CaO 等の循環粒子を模擬した粒子をフィーダーから連続供給し、2 塔式カルシウムルーピングプロセスにおける粒子循環を模擬した。この中に窒素ガス(不活性ガス)を流通し、ペレットフィーダーから一定時間ごとにポリエチレンペレットを供給した。ここでポリエチレンペレットを用いた理由は、この燃料は熱分解しても固体炭素を生成しないためであり、この装置から排出される固体(循環粒子)上に析出した炭素はすべていったん熱分解してガスやタールになった後に固体に捕集されてから、コーキングしたものであると言える。ここで炭素を保持した循環粒子は、流動層内の流動層高が一定になるように設置したオーバーフロー管を通じて装置外に排出され、気密容器に回収された。捕集されなかった炭素分(可燃ガス)は、フリーボードに酸素を供給して燃焼し、二酸化炭素を転換して二酸化炭素分析器で濃度を測定した。

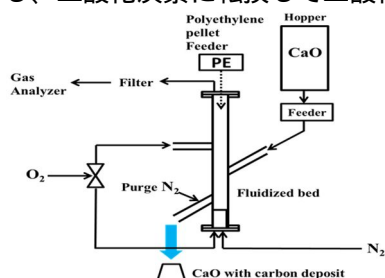


図 1 1 塔式炭素保持測定装置

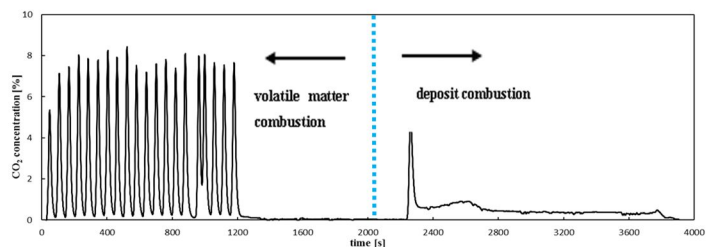


図 2 1 塔式炭素保持炭素保持測定実験結果の例

燃料粒子投入が終了した後、フリーボードに供給していた酸素を流動層の粒子層に供給するようにバルブを切り替え、粒子層に蓄積した炭素分を燃焼して二酸化炭素に転換した。この時、流動層温度が低いと粒子内の CaO により二酸化炭素が吸収されるため、切り替えと同時に流動層温度を上昇させて二酸化炭素が CaO により吸収されないようにした。さらに、先に機密容器に回収した炭素を保持した粒子を粒子フィーダーに充填し、連続的に流動層へ供給した。これにより、粒子に保持された炭素が燃焼し、二酸化炭素に転換した。この二酸化炭素を二酸化炭素分析器で濃度を測定した。ガスの流量と二酸化炭素の濃度から、一連の操作で発生した二酸化炭素の量を求め、供給されたポリエチレンペレット中の炭素の量と比較して、固体上保持割合を求めた。

図 2 に 1 塔式装置による炭素保持実験の結果の例を示す。時間 0 ~ 2000 秒はペレットを投入した際に派生した揮発分をフリーボードで燃焼した時間帯であり、それ以降は粒子に捕集された炭素を燃焼した時間帯である。ペレット供給時にはペレットをすすぐことに可燃ガスが急激に発生し、それがフリーボードで燃焼してスパイク上の二酸化炭素が発生したことが分かる。これは、従来の燃料供給で問題になる、揮発分の急速な発生と局所的な燃焼を示している。これに対して、粒子に捕集された炭素を燃焼した時間帯ではゆっくりとした燃焼が起こっており、燃料供給に伴って粒子上に捕集された炭素が燃焼していることが分かる。

図 3 に 1 塔式装置による炭素保持実験で得られた粒子供給速度と層温度が炭素捕集効率に及ぼす影響を示す。ここで、粒子供給速度は実プロセスにおける粒子循環速度とほぼ同じ程度になるように設定した。また、層温度は循環粒子の温度範囲(600 ~ 700)を想定して設定した。いずれの条件でも、揮発分保持効果は 20%程度あり揮発分の発生が抑制されたことが分かる。なお、この実験では、燃料粒子をガスを上向きに流した流動層の上部から投下して供給したことから、発生した可燃ガスは流動層の上部付近の循環粒子とのみ接触した物と考えられ、循環粒子と可燃ガスの接触があまり良くない状況での結果であると考えられる。それでも効果が見られたことから、実プロセスでは燃料粒子を層底部に供給して、さらに可燃ガスと循環粒子の接触を良くすることで、捕集効果を高めることが期待できる。

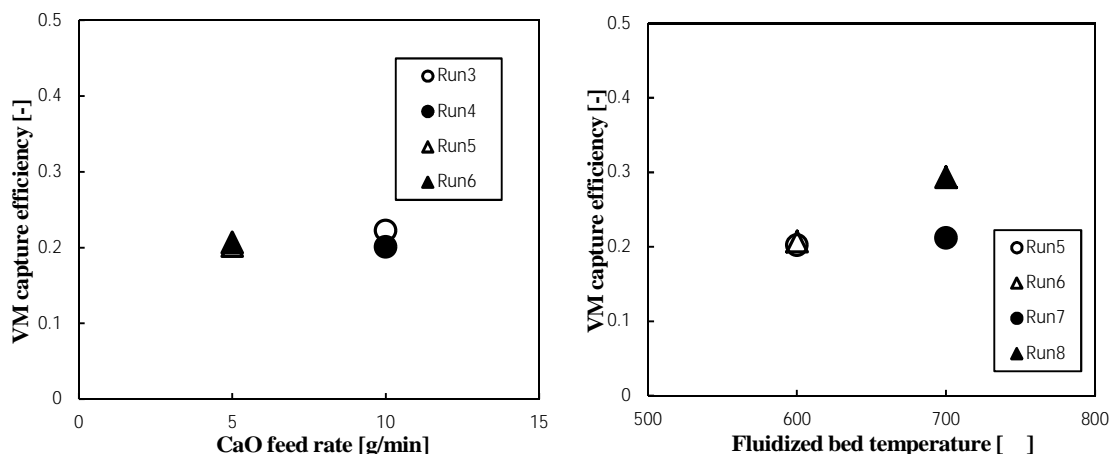


図 3 1 塔式炭素保持測定装置で測定した循環粒子供給速度(左)と層温度(右)が炭素捕集効率に及ぼす影響

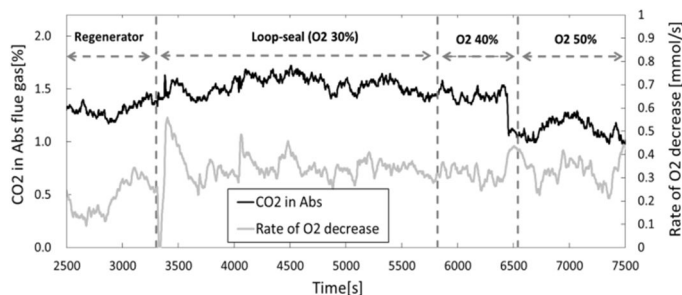
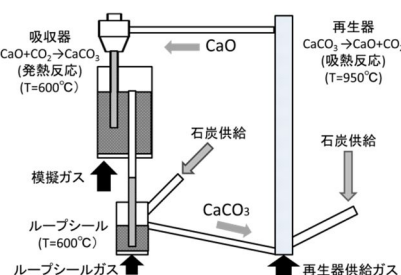


図 4 2 塔式カルシウムルーピング装置 図 5 2 塔式実験結果

図 4 には、2 塔式カルシウムルーピング実験装置の概略図を示す。再生器は高速流動層、吸収器は気泡流動層、ループシールは気泡流動層を用いた。電気炉で加熱して吸収器 600 、再生器 950 に維持した。吸収器には排ガスを模擬したガスを供給した。再生器、ループシールには O_2 濃度が全供給ガス量の 30% になるように供給した。流動媒体には粒径 105 ~ 420 μm の石灰石を焼成して得た CaO を用いた。燃料は再生器底部に供給する場合とループシールに供給する場合の 2 通りの条件で行った。このループシールは、循環粒子が濃厚に燃料粒子と接触しており、

また温度も吸収器より低く、1塔式の実験とほぼ同じ温度範囲である。再生器に直接燃料を供給する方法は、従来のカルシウムルーピングで用いられた方法である。

図5には2塔式カルシウムルーピング実験装置で燃料供給位置を再生器からループシールに切り替え、さらにループシール供給酸素濃度を変えてそこでの燃料の燃焼割合を変えた結果の例を示す。ここで、吸収器排ガス中の酸素濃度を連続的に測定し、吸収器入口酸素濃度との差を取ることで、吸収器で消費された酸素量を求めた。これにより、再生器から吸収器へ飛び出す炭素量の変化を評価した。燃料供給位置を再生器からループシールに切り替えたところ、吸収器酸素消費が増加した。これは、燃料中炭素のうち粒子に捕集されて吸収器へ輸送された量が増えたことを示している。再生器は同じ条件で運転されていたため、これは燃料中の炭素が循環粒子に保持された量が増えたことが示唆される。さらに、燃料をループシールに供給したときにループシールに供給する酸素量を変えたが、これの吸収器酸素消費に及ぼす影響はほとんどなかった。なお、吸収器では炭素が一部燃焼したが、これによる吸収器での2酸化炭素保持の疎外はほとんど見られず、吸収器出口での二酸化炭素濃度(大気放出が想定される排ガス中二酸化炭素濃度)はほとんど一定であった。

結論として、循環粒子により燃料中が熱分解して発生した可燃ガス中の炭素を一部循環粒子により保持することは可能であり、そのための具体的な場所としては、比較的低温の循環粒子が気泡流動層を形成するループシールが適切であろうと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimizu Tadaaki, Koseki Keisuke	4. 巻 169
2. 論文標題 Volatile matter capture by calcined limestone under Calcium-Looping process conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Fuel Processing Technology	6. 最初と最後の頁 280 ~ 287
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.fuproc.2017.08.027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 阿久津淳, 清水忠明, 金熙濬, 李留云
2. 発表標題 Ca-Loopingプロセス2塔式流動層への燃料供給位置がプロセス挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 第25回化学工学会 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 和田清楓, 清水忠明, 金熙濬, 李留云
2. 発表標題 Ca-Loopingプロセス条件での2段流動層を用いたCO ₂ 吸収と放出のモデル実験
3. 学会等名 第25回化学工学会 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小嵐年, 清水忠明, 金熙濬, 李留云
2. 発表標題 Ca-Loopingプロセス吸収器条件におけるCaOによるNO吸着とCO ₂ 吸収
3. 学会等名 第25回化学工学会 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮澤朋大, 清水忠明, 金熙濬, 李留云
2. 発表標題 Ca-Loopingプロセス条件でのCaO粒子による揮発分の捕集
3. 学会等名 第24回化学工学会 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 原理, 清水忠明, 金熙濬, 李 留云
2. 発表標題 Ca-Loopingプロセス再生器での石炭燃焼に伴うNOx生成
3. 学会等名 第24回化学工学会 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤平蔵, 清水忠明, 金熙濬, 李留云
2. 発表標題 Ca-Loopingプロセスでの連続的CO2分離とCaO再生
3. 学会等名 第24回化学工学会 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Shimizu, K. Ito, R. Hoshito, H. Kato, O. Hara, J. Akutsu, M. Koarashi, S. Endo, K. Saitou, L. Li
2. 発表標題 Reaction Pathways of Unburned Char, NOx, and N2O in Carbonator of Calcium Looping Process
3. 学会等名 23rd Int. Conf. on Fluidized Bed Conversion (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Shimizu, S. Wada, T. Kobayashi, H. Kato, O. Hara, M. Koarashi, L. Li, E. Ksepko, M. Sajdak
2. 発表標題 Model Experiments of Calcium Looping Process using a Two-Stage Bubbling Fluidized Bed Reactor System with Continuous Sorbent Feed
3. 学会等名 23rd Int. Conf. on Fluidized Bed Conversion (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Shimizu
2. 発表標題 Calcium Looping CO2 separation process
3. 学会等名 14th Japan-China Symposium on Coal and C1 Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

新潟大学工学部化学システム工学科 清水 忠明研究室 http://tshimizu.eng.niigata-u.ac.jp/

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考