

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560785

研究課題名(和文) CO₂回収型新水素製造法の研究研究課題名(英文) Enhanced Hydrogen Production Process from Coal Integrated with CO₂ Separation Using Dual Chemical Looping

研究代表者

中垣 隆雄 (NAKAGAKI TAKAO)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号：30454127

研究成果の概要(和文)：石炭ガス化の酸素キャリアとして、複数の金属酸化物の候補から、熱力学計算に基づいて、水素製造システムのエネルギーバランスに優れた酸化銅を選定し、実際に黒鉛との混合物を用いた TG-DTA による昇温試験で、約 600°C 付近において急激な質量減少が見られた。CO₂ 吸収材としてリチウムシリケートを用い、黒鉛/酸化銅混合比や水蒸気量などをパラメータとした組み合わせガス化試験で、同じく 600°C の低温で H₂ を生成、CO₂ の吸収による反応の非平衡化と促進効果を確認した。

研究成果の概要(英文)：Copper oxide is one of the suitable materials for oxygen carrier because reduction of CuO by carbon is exothermic reaction which benefits energy balance in the proposed hydrogen production process. The result of thermogravimetry test using dry mixtures of copper oxide and graphite showed rapid weight change at around 600°C. Hydrogen production from graphite was confirmed at around 600°C by the gasification test in combination with Lithium Silicate used as CO₂ sorbent under the condition of various C/CuO mixture ratio and steam mass flow, and this result showed reaction promotion effect derived from non-equilibrium state by CO₂ absorption.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：エネルギー生成・変換，二酸化炭素分離回収，水素製造，新エネルギー，石炭ガス化，非平衡反応

1. 研究開始当初の背景

世界的な原油高の傾向が続く中、わが国におけるエネルギー安定供給の観点から、石炭は当面重要な資源である。一方で、温室効果ガス主要因となる二酸化炭素削減が急務であり、石炭の主な利用先である発電事業に目を向けると、最新鋭の天然ガス利用コンバイン

ドサイクル発電システムに比べ、石炭焚きの汽力発電はもとより、IGCC でさえも出力あたりの CO₂ 排出量は非常に多いのが現状である。したがって、石炭利用においては、エネルギー変換効率を向上させる研究と同等に、CO₂ の分離回収技術および地中埋設や深海貯留などのポスト処理技術の研究が極

めて重要である。

石炭ガス化プロセスでは、水素を主成分とする合成ガスを生成することから、CO₂分離回収技術と組み合わせた水素精製プラントへの活用も検討されている。石炭ガス化では、これまで1100~1300℃、20気圧以上といった厳しい条件下で反応させた後、一旦温度を下げ、シフトコンバータでCOをH₂に転換する方法が一般的であったが、近年、HyPr-RINGと称するCO₂回収型水素製造技術について成果が上がっており、酸化カルシウム(CaO)あるいは水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)などのCO₂吸収材を用いて石炭ガス化の反応平衡を水素生成側にシフトさせることで、低温でもガス化を促進させる方法を開発している。CO₂を吸収した炭酸カルシウム(CaCO₃)は、吸熱反応であるカ焼によってCO₂を放出し、CaOに再生されるケミカルループを構築しているが、ガス化温度が低く抑えられているのに対し、再生には1200℃もの高温条件が必要となる。さらに、再生に必要なエネルギーは石炭の酸素吹き燃焼によって得ているが、新たに石炭を燃焼させることでCO₂を発生させているだけでなく、酸素分離装置の大きな所要動力も加わって、全体のエネルギー変換効率を悪化させる一因となっている。

2. 研究の目的

東芝では、700℃以下でCO₂を吸収し、800℃程度でCO₂を放出して再利用できるセラミックス吸収材：リチウムシリケートを独自に開発しており、これまでに高温水素生成反応やCO₂回収などに関する研究事例が報告されている。本研究では、HyPr-RING法の問題を解決する手段として、図1に示す(1)リチウム系CO₂吸収材利用による再生温度の低温化、(2)金属のレドックス反応ケミカルループによる酸素分離動力の低減と吸収材への再生熱の供給を同時に実現する新規の水素製造法を考案した。この水素製造法は理論的には十分実現可能であるが、実際に生じる事象は全く未知数である。反応温度と反応速度の関係、レドックス反応を生じさせる金属の種類の影響、CO₂吸収材や金属の量と原料供給量との関係などを実験的に解明し、CO₂回収型新水素製造法の確立に向けた基礎データの取得を主目的とする。

3. 研究の方法

(1) 酸素キャリアの選定と予備試験

化学平衡論に基づき、調査した素反応ごとのギブス自由エネルギーおよび標準生成エンタルピーの変化量を理論計算とASPEN PLUSにて求めるとともに、適用可能な金属の候補を絞り込み、酸素キャリアを選定した。選定した酸素キャリアと黒鉛でTG/DTAに

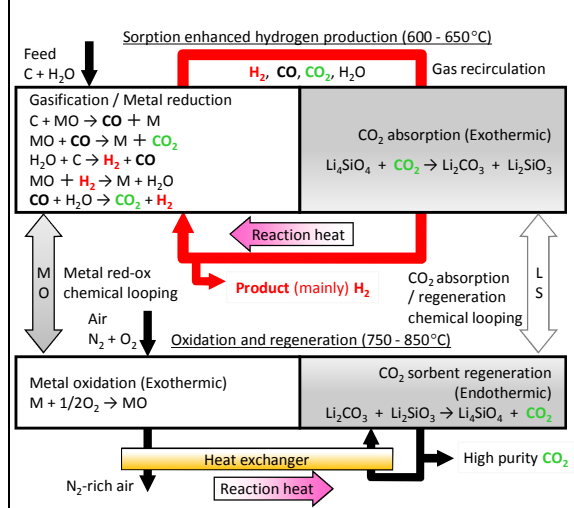


図1 提案する新水素製造法システム

よる基礎データの予備試験、また、CO₂吸収材の吸収・放出特性として、同じくTG/DTAで温度に対する重量変化データを、雰囲気ガスを変えて取得した。

(2) 黒鉛と酸素キャリアによるガス化試験

二重管式のガス化反応器を製作し、選定した酸素キャリア(CuOとFe₂O₃)による黒鉛のガス化反応試験を実施する。次に、CO₂吸収材による石炭ガス化反応の促進効果、CO₂吸収反応の発熱によるガス化反応の与熱効果を含む組み合わせ試験を実施し、混合物の投入量や混合比、温度や水蒸気流量などをパラメータに、試験を繰り返し実施することで最適な条件を探った。

(3) CO₂吸収材再生試験

CO₂吸収材の再生試験として、還元Cuの空気吹きによる酸化と酸素分離、CO₂吸収材のCu酸化熱による再生が可能な二重管型反応器を製作し、相互作用を試験で確認した。

(4) 格子酸素を有するキャリアの調整

部分酸化の促進を目的に、CuO、Fe₂O₃以外にも格子酸素を有するキャリアをラボで調整し、さらなる水素収量の増加を目指した。

4. 研究成果

(1) 酸素キャリアの選定と予備試験

① 酸素キャリアの選定

まず、調査した文献を基に、候補となる酸素キャリア材をCuO、Fe₂O₃、NiOに絞り込んだ。次にASPEN PLUSならびにNISTのデータベースを用い、CO₂吸収反応の代表温度として923Kにおける熱力学関数を調査し、これらの酸素キャリアと固体炭素Cとの予測される反応、生成した水素、COのほか、メタンなどの副生成物を含む反応群、およびリチウムシリケートのCO₂吸収・放出反応の熱収支計算した。計算結果としてギブス自由エネルギー変化および反応エンタルピー変化の一覧を表1に示す。

表 1 酸素キャリア反応の ΔH と ΔG (923K)

Eq.	Reactions	ΔH°_{923} kJ/mol	ΔG°_{923} kJ/mol	Likelihood
(1)	$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	-63.8	-5.8	***
(2)	$\text{C} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}$	40.9	-119.3	***
(3)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-34.6	-5.9	***
(4)	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	135.7	3.4	**
(5)	$\text{C} + 2\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{CO}_2$	-88.6	-338.7	***
(6)	$\text{CO} + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO}_2$	-129.5	-128.6	***
(7)	$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	-94.9	-122.7	***
(8)	$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-170.3	-9.3	***
(9)	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-224.5	7.2	**
(10)	$\text{CH}_4 + \text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \text{CO} + 2\text{H}_2$	129.6	-129.9	***
(11)	$\text{CH}_4 + 4\text{CuO} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-189.7	-503.9	***
(12)	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2$	94.9	122.7	*
(2)'	$\text{C} + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}$	126.1	-40.4	***
(5)'	$\text{C} + 2\text{NiO} \rightarrow 2\text{Ni} + \text{CO}_2$	81.9	-90.1	***
(6)'	$\text{CO} + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2$	-44.2	-49.7	***
(7)'	$\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	-9.6	-43.8	***
(2)''	$\text{C} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	227.3	-214.2	***
(5)''	$\text{C} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	284.3	-437.8	***
(6)''	$\text{CO} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	57.0	-223.5	***
(7)''	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	91.6	-217.6	***

***Likely **Depending on non-equilibrium conditions *Unlikely

これらの反応群が目的生成物である水素を生じ、リチウムシリケートが CO_2 を吸収するように反応式を組み合わせる。表 2 に反応パスの組み合わせと熱収支 (反応エンタルピー変化) および原料炭 1 モルあたりの水素収率の一覧を示す。反応式(2)→(3)→(1)は、部分酸化による CO を経由し、 CO シフト反応で水素と CO_2 を生成するパスであり、 ΔG の値が負であることから、最も生じやすいと考えられる。一般に石炭ガス化の反応は(4)で表され、生成した CO の選択的な酸化反応である(6)を経由して CO_2 が吸収されるとする反応パスと前者では、オーバーオール熱収支は一致して水素の収率は 1 である。ところが、酸素キャリアによって熱量は大きく異なり、 CuO だけが発熱反応となることが分かった。一方、水素収率を向上させるには、(4)で生成した CO が酸素キャリアではなく水蒸気と反応し、水素と CO_2 に転化するパスを通ることが望ましいが、全体としては吸熱反応となる。与熱プロセスとして、酸素キャリアによる C の完全燃焼と生成した CO_2 の吸収反応が考えられるが、この反応は水素生成には寄与しない。いずれも、原料・酸素キャリア・吸収材の混合比が重要であると予想される。

表 2 反応式の組み合わせと熱収支・ H_2 収率

Reaction path	ΔH°_{923} kJ/mol			H_2 production yield mol / C mol
	CuO	NiO	Fe_2O_3	
Eqs. (2) → (3) → (1)	-57.5	27.8	129.0	1
Eqs. (4) → (6) → (1)				
Eqs. (4) → (3) → (1)	37.4			2

図 2 に、 CuO 、 NiO 、 Fe_2O_3 をそれぞれ黒鉛粉末と 75% $\text{MO} + 25\%\text{C}$ 、 $\text{C} \approx 5\text{mg}$ の条件で混合したものを 5°C/min の速度で昇温させた際の熱重量変化特性を TG/DTA で測定した結果を示す。 CuO は 600°C 付近、 NiO は 800°C 付近で黒鉛のガス化がそれぞれ生じ始めて急激に反応が進行するが、 Fe_2O_3 は 700°C 付近から緩やかに反応が始まるのが分かる。後述するように、吸収材の吸収温度域が最も高くなるのは 100%の CO_2 雰囲気下であり、その場合でも 700°C 未満であることから、 NiO の反応温度は高すぎて条件に適合せず、 $\text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ の順で適合すると言える。

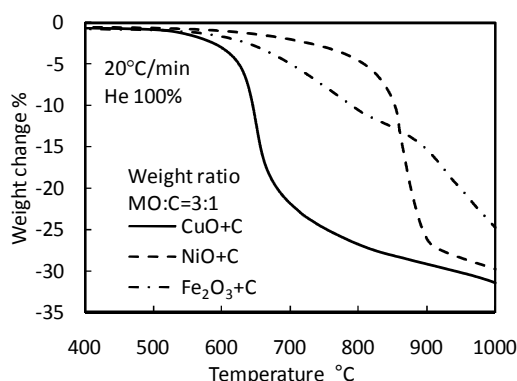


図 2 $\text{CuO}/\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ による黒鉛の酸化試験

② CO_2 吸収材の吸収・放出特性

図 3 に示す CO_2 吸収材は、以下の通り作製した。

1. Li_2CO_3 と SiO_2 を 50-100 μm の粒度に揃え、モル比 2:1 で乾式混合。
2. 電気炉中で 800°Cにて 20 時間焼成。
3. 生成した粉末と K_2CO_3 をモル比 10:1 で乾式混合。

TG/DTA を用い、10~100%の CO_2 雰囲気・650°Cにて、作製した吸収材の重量変化を測定した結果を図 4 に示す。また、同雰囲気下で、5°C/min の速度で昇温させた重量変化特性を図 4 に示す。作製した吸収材の吸収温度域は CO_2 分圧の増加にともなって上昇するが 500~700°Cの間にあり、吸収量は 30wt%程度見込めることが分かった。また、吸収速度は、650°Cであれば 20~30%の濃度で最も俊敏で、5 分以内にほぼ吸収反応が完了した。一方、吸収から放出反応への転換温



図 3 ラボで焼成した CO_2 吸収材

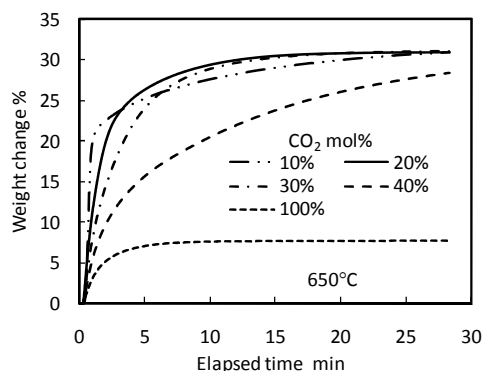


図4 650°Cにおける吸収試験結果

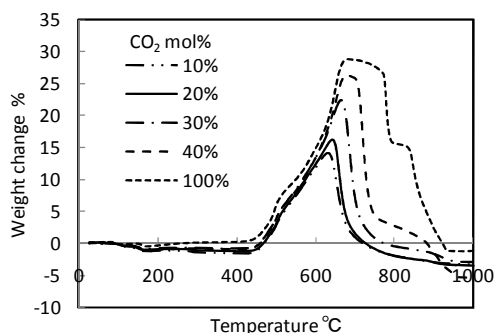


図5 5°C/minにおける吸収放出特性

度, すなわち放出開始温度は CO_2 分圧が高いほど高温側にシフトしており, 再生温度に対して, 酸素キャリアの再酸化による与熱プロセス温度のマッチングが必要となる. また, 転換温度を中心に吸収と放出の重量変化曲線が非対称で, 高温の放出反応の勾配が大きい. なお, 分圧40%以上においては, 放出が2段階で生じているが, 本吸収材では, 炭酸リチウム(融点 723°C)と炭酸カリウム(融点 891°C)が10:1で混合されており, Li/K共晶塩の融点としては相図から 700°C 付近に下がることから, TG/DTAの供試サンプルで混合比にばらつきがあったものと推察される.

(2) 黒鉛と酸素キャリアによるガス化試験

①試験装置と試験方法

実験装置全体の概略図およびガス化反応器の詳細図を図6に示す. 反応器の事前検討として, 蒸発器および過熱器の供給能力を基準として, 試料の投入量を以下の通り決定した. 安定な最大水蒸気供給量 $0.3[\text{g}/\text{min}]$ がすべて CO シフト反応に使われるとした場合, CO の単位時間当たりの水蒸気との反応量は最大 $7.78 \times 10^{-3}[\text{g}/\text{s}]$ である. 先に実施したTG/DTAによる CuO -黒鉛混合物の $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 昇温試験では, 混合物全体の質量減少速度は 647°C の $0.15[\text{wt}\%/\text{s}]$ をピークとする結果が

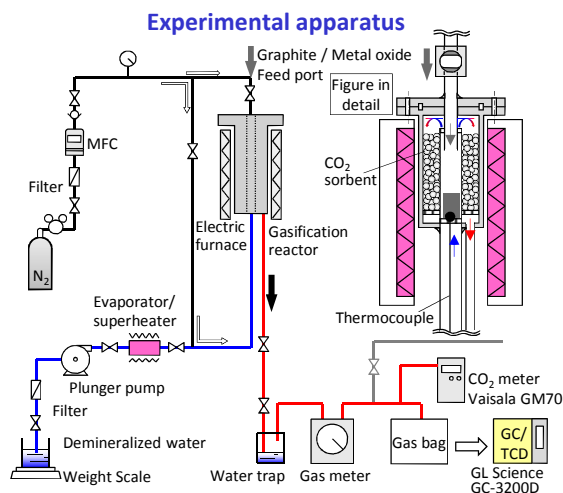


図6 試験装置

得られており, この最大減少速度を基に, この生成ガスが全て CO であると仮定して, 表3の通り投入量を決定した. TG/DTAでは, 黒鉛と CuO の粉末をランダムに混合した状態で試験したが, 直管反応器に二層に分離して積層した状態の予備試験を実施した. その結果を受け, 水蒸気と窒素でパージしながら予熱した反応器に事前にランダム混合した試料を落下投入できる装置を新たに設計した. この新装置を用い, 試料の粒径や混合比, 温度が及ぼす反応性, 生成ガス組成への影響について把握するため, CuO , 黒鉛試料の混合比, 粒径, 水蒸気量及び温度条件を変えながら, 生成ガスの組成および発生量を測定・比較した. また, 熱収支の観点から酸素キャリアとして CuO を中心に試験するが, H_2 生成量に着目すると, O_2 との結合エネルギーが大きく黒鉛との緩やかな反応が期待できる Fe_2O_3 も候補の一つと有力であり, 同様に実験した. 試験方法は, 図6のガス供給経路で過熱蒸気と窒素を供給しながら所望の温度まで昇温した二重管の反応容器に, 上部からバルブ投下より内管で黒鉛と酸素キャリアの混合試料の反応を開始させ, 生成ガスの凝縮成分を分離してガスメータで流量を, ガス分析装置で H_2 , CH_4 , CO , CO_2 の4成分をそれぞれ測定した. 管内の温度は下部から内管側の支持用メッシュに接するところまでK型熱電対を挿入して, 温度履歴を記録した.

② CuO , Fe_2O_3 によるガス化試験 (LSなし)

表3 試験条件

Run No.	1	2	3	4	5	6
Amount of feed	C mol	0.0567			0.1	0.0567
	CuO mol	0.0567			0.02	0.0567
material	H_2O g/min.			0.5		
Sieve	C			325		
mesh size	CuO			250		10
	Initiation temp. $^\circ\text{C}$		620	600	580	600

CuO の試験結果として、生成ガス量と組成を図 7 に示す。なお、表 3 に示した条件 5 については、投入黒鉛量が他の条件と異なることから、各生成量を黒鉛量比に合わせて比例倍してある。また、検出された H₂、CO および CO₂ の生成量から、黒鉛と CuO の投入量に対する反応率も図 7 に併せて示してある。条件 1~3 における黒鉛の反応率は、投入開始温度 600℃ 付近で最も変化が大きく、620℃ では増加に鈍化傾向が見られた。時間変化としては、条件 1~4 の試験で試料投入直後に後で示す図 10 に示すような急激な試料温度と CO₂ 濃度の上昇が確認された。580℃ での投入後、試料温度は急上昇し、生成ガス全量に対して所望する CO は少なく、90% もの CO₂ が計測された。したがって、同条件では、黒鉛の CuO による部分酸化ではなく、完全酸化まで進行し、酸素バランスから反応に寄与しない CuO も少なからず存在するものと考えられる。そこで、条件 5 として黒鉛と CuO の比を、また条件 6 として CuO の粒径を増大させた試験を実施したが、いずれも反応性が著しく低下するに留まった。一方、発生した CO のシフト反応を促進する水蒸気の影響は、条件 4 で 1.67 倍の当量比とした試験結果において生成ガス中の H₂ 濃度が増加したことから、水素生成量の増加に一定の効果があることがわかった。

次に、酸素キャリアとして Fe₂O₃ を用いた試験の結果を図 8 に示す。H₂ 生成量について CuO を使用した場合と比較すると、反応時間 60[min], 160[min] でそれぞれ CuO の 2.9 倍、8.7 倍となり著しい増加が見られた。この理由については、図 8 の下に示した式で表されるように、Fe₂O₃ が O₂ と結合が強く、CuO のように急激に反応しなかったが、一方で黒鉛によって還元された Fe₃O₄ が H₂O および CO₂ を還元していることによるものであると考えられる。Fe₂O₃ は反応温度が CO₂ 吸収温度域より若干高く、発熱・吸熱反応の熱収支では CuO に及ばないが、H₂ 生成量では有利であると言える。なお、CuO/Fe₂O₃ を混合して試験も実施したが相乗効果は小さかった。

③ CO₂ 吸収材との組み合わせガス化試験

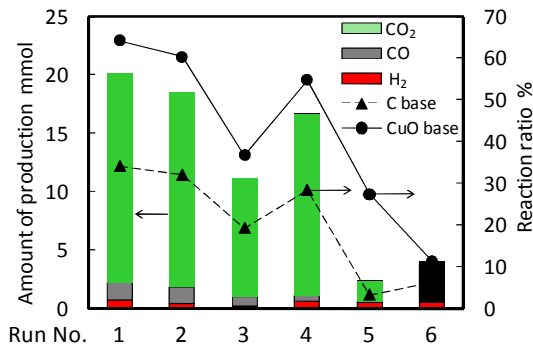


図 7 CuO によるガス化試験の結果

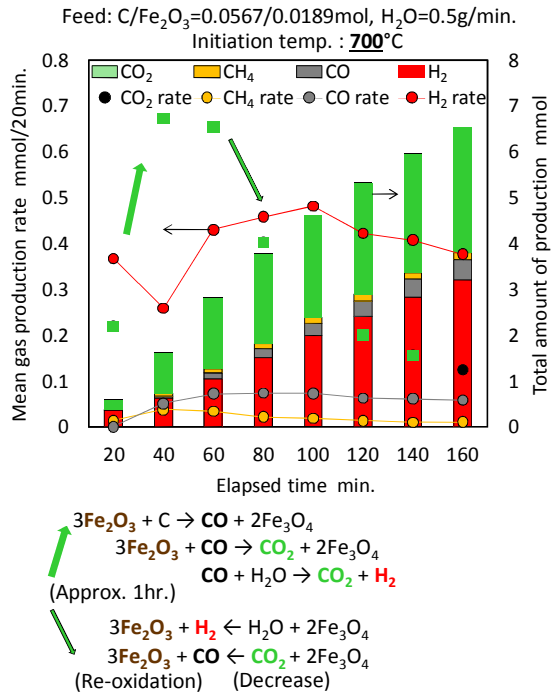


図 8 Fe₂O₃ によるガス化試験の結果

CO₂ 吸収で反応の非平衡化による H₂ 生成量の増加を目的に、②の結果から CuO を酸素キャリアのベースとして選定し、CO₂ 吸収材を反応器に充填して組み合わせ試験を実施した。反応開始温度は 600℃、CuO のみと CuO/CO₂ 吸収材の組み合わせにおける 60 分間の生成ガス量の比較を図 9 に、試料投入直後の反応温度の推移を図 10 にそれぞれ示す。図 9 に見るに、CO₂ 吸収材の充填により、CO₂ 生成量が減少する代わりに H₂ 生成量が増加しており、CO₂ 吸収材による増進効果が確実に得られた。また、図 10 の反応温度の推移では、CO₂ 吸収材を用いた方が顕著な温度上昇であった。H₂ 生成量が増加した理由としては、まず反応の非平衡化、特にシフト反応の非平衡化が挙げられ、実際に測定温度における平衡組成の計算値との乖離が CO₂ 吸収材入りの方が大きかったことから、予想した非平衡効果の裏付けがなされた。これに、CO₂ 吸収反応の発熱が内壁を通じて反応温度を

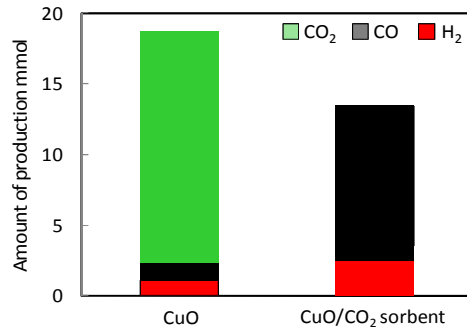


図 9 CO₂ 吸収材充填による生成ガス

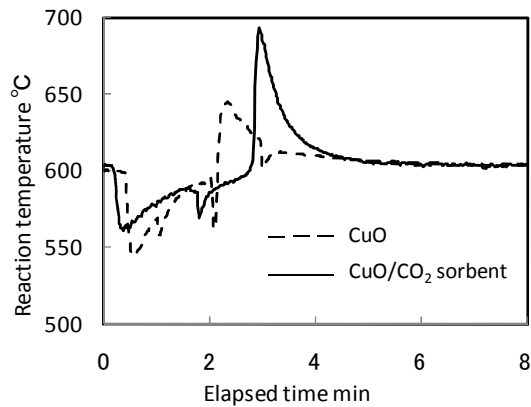


図 10 CO₂吸収材の有無による温度推移

上昇させることで、反応活性が向上する効果も加わり、H₂生成量が増加したと考えられる。本試験の結果、研究の最大の目的である650°Cの低温でのCO₂回収によるH₂製造システムの基本原理の実証を達成した。

(3)CO₂吸収材再生試験

還元Cuの空気吹きによる再酸化および酸素分離、CO₂吸収材のCu酸化熱による再生が可能な二重管型反応器を製作し、流通型の試験装置にて試験を実施した。図11に試験結果として、酸化反応の内管と25wt%吸収済みの吸収材再生の外管について、それぞれの温度変化、CO₂放出量を実測した結果を示す。Cuの酸化反応により内管の温度が急激に上昇して850°Cまで達した。CO₂放出量の積算値は71.6mlであり、これは約4%のCO₂の放出に相当する。

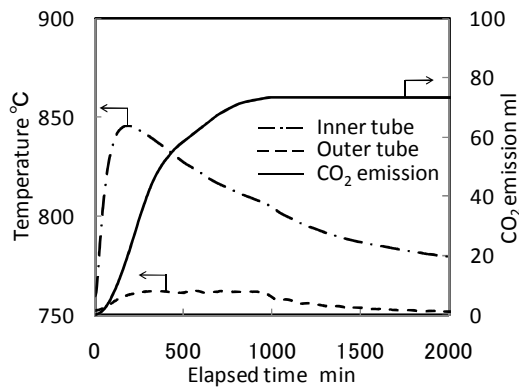


図 11 温度とCO₂積算放出量

(4)格子酸素を有するキャリアの調整

CO₂生成、すなわちCの完全酸化反応を抑制し、部分酸化を促進の手段として格子酸素を有する酸素キャリアを調整して試験を実施した。多孔質SiO₂粒子にCuを含浸して調製し、反応開始温度を600°Cとする(2)と同様な方法で黒鉛のガス化試験を実施した結果

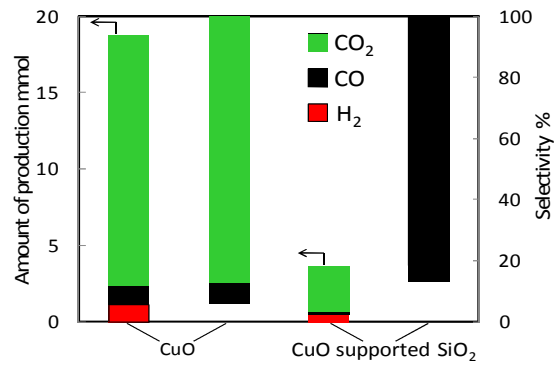


図 12 酸素キャリアの変更による結果

を図12に示す。調整したCu担持SiO₂は、H₂の生成量自体は低下したものの、黒鉛の完全酸化を抑えてCO₂生成量を大幅に減らし、H₂/CO選択率を向上させていることがわかる。有効な酸素キャリアであることは確認できたが、さらにH₂生成量を増加させるために、Cuベースの格子酸素キャリアの担持体や担持方法を試行していく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① Nakagaki, T., "Enhanced hydrogen production process from coal integrated with CO₂ separation using dual chemical looping", Energy Procedia, (査読あり), Vol.4 (2011), 324-332

[学会発表] (計3件)

① Nakagaki, T., "Enhanced Hydrogen Production Process from Coal Integrated with CO₂ Separation Using Dual Chemical Looping", IEAGHG GHGT-10, Sep. 2010, Amsterdam

② 近藤淳一, 佐藤嵩之, 中垣隆雄, 「CO₂回収型新水素製造法の研究 -黒鉛/CuOによるガス化試験」, 第15回日本機械学会動力・エネルギー技術シンポジウム, 2010年6月, 早稲田大学

③ 近藤淳一, 中垣隆雄, 金子智一, 「新水素製造法用CO₂吸収材と酸素キャリアの性能評価」, 第41回化学工学会秋季大会, 2009年9月, 広島大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中垣 隆雄 (NAKAGAKI TAKAO)

早稲田大学・理工学術院・准教授

研究者番号: 30454127