

高温水蒸気を用いた未利用資源からの原料ガスによる水素製造技術の研究

電源事業本部 火力電気技術担当 山本 光一



1 まえがき

近年、各種リサイクル法の施行や循環型社会に向けた取り組みが注目されており、また地球温暖化対策の観点から、省エネルギーや化石燃料からの脱却も求められている。

こうした中、資源循環型社会の実現に向けた小規模の廃棄物ガス化システムの開発が求められており、そのシステムの1つである東京工業大学で考案・開発された高温蒸気/空気改質法による廃棄物ガス化発電は、ディーゼルエンジン発電機等と組み合わせた実用化段階の技術である。

本研究ではこの技術をベースに、未利用資源である木屑や廃プラスチックを高温水蒸気で直接ガス化して、水素(H₂)と一酸化炭素(CO)を主成分とする原料ガス(中カロリーガス)からの水素製造技術の検証を実施したので結果を報告する。

なお、この試験は経済産業省資源エネルギー庁委託事業である「未利用資源を活用した地域振興モデル事業」の一部として実施したものである。

2 ガス化技術の概要

未利用資源のガス化プロセスは主に、熱分解反応・ガス化反応・気相反応の3つに分類できる。

熱分解反応は熱を与えることで未利用資源の分子鎖を切断し、固定炭素分を主成分とするチャーと揮発分(水素、酸化炭素、軽質炭化水素、重質炭化水素等)に分解する反応である。

ガス化反応はチャーとガス化剤との反応で、ガス化剤として作用する気体として酸素、水蒸気、二酸化炭素、水素があり、それぞれの反応を部分酸化反応(COとCO₂を生成)、水性ガス反応(COとH₂を生成)、発生炉ガス反応(COを生成)、水素添加ガス化反応(CH₄を生成)という。

気相反応は、高温においてガス状で存在するタール分から官能基などが脱離する二次気相熱分解反応、水蒸気によるタールの改質反応、メタン化反応、COをCO₂とH₂に変換する水蒸気シフト反応がある。

3 試験目的

製造した原料ガスはH₂とCOが主成分であり、燃料電池に用いるには、不純物であるCOやH₂S、タール等を低減させる必要がある。このため、活性炭に通過させることでH₂Sやタールを除去するとともに、水蒸気を用いたシフト反応によりCOをCO₂とH₂に変成させてCO濃度が低減されていることを確認する。

また、原料ガスをH₂-PSAに供給し製品H₂純度が99.9%以上に達することを確認する。

4 概要

(1) ガス化試験設備

本設備は写真1に示す木屑や廃プラスチックといった未利用資源を原料とし、1,000~1,300℃に加熱した高温水蒸気によりガス化した後、酸素を加えた空気と水蒸気でガス中のタールを改質し、ガス冷却精製塔およびガス精製設備にて不純物を除去して原料ガスを生成する設備である。表1に主要機器の仕様を示す。また、写真2にガス化試験設備の外観を、図1に設備概要を示す。



写真1 原料(木屑, 廃プラスチック)

表1 主要機器の仕様

機器名称	機器仕様(能力・寸法等)
ガス化炉	処理能力: 50kg/h(木屑ベース)
改質炉	ID350 × 5,000H(ペブル層:500H)
ダストフィルター	能力: 260m ³ N/h (除去性能: 5g/m ³ N 10mg/m ³ N)
ガス冷却精製塔	ID400 × 2,500H(充填高さ:1,500H)
熱分解蒸発器	蒸発能力: 153,000kcal/h
高温蒸気発生器	交換熱量: 91,000kcal/h (出口蒸気温度: 1,300℃以上)



写真2 ガス化試験設備外観

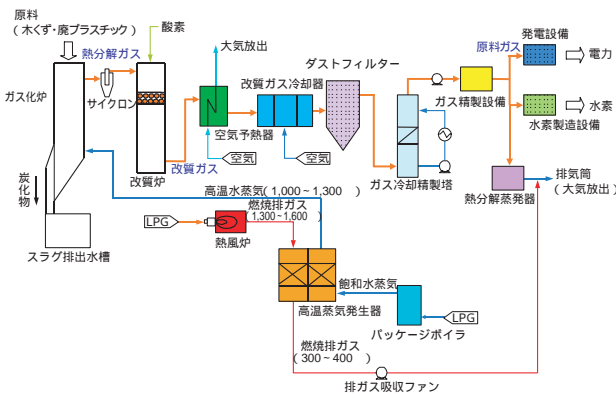


図1 ガス化試験設備概要

a. ガス化炉

木屑、廃プラスチックといった原料を高温水蒸気による熱分解によりガス化し、 H_2 、 CO 、軽質炭化水素ガス (CH_4 、 C_2H_4 など) を発生させる。

また、このガスには常温では液状の物質であるタールと呼ばれる重質炭化水素も含まれており、設備閉塞の要因となるため除去する必要がある。

b. 改質炉

ガス化炉出口ガス中に含まれるタール成分を高温下で水蒸気改質反応により、 H_2 および CO へ変換する。この反応は吸熱反応であり改質炉内部温度が低下し、改質反応が起こりにくくなってしまうため、改質炉に極少量の O_2 を吹き込み、改質ガスの一部を燃焼させて、この燃焼熱で改質反応を促進させている。

c. 空気予熱器、改質ガス冷却器

改質ガスは約800℃と高温であるため、この熱を有効に回収するため空気予熱器を設けている。また、空気予熱器で熱交換した後のガス温度がまだ高いため改質ガス冷却器を設けて180℃程度まで冷却している。

d. ダストフィルター

ガス化炉出口サイクロンにおいて除去しきれなかった改質ガス中のばいじんを除去している。

e. ガス冷却精製塔およびガス精製設備

ガス冷却精製塔において、改質ガスを水洗シャワーの中に通過させることにより、熱分解反応の副反応により生成した不純物 (NH_3 、 HCN 、 $HC1$ 等) を吸収除去するとともに、ガスを冷却して改質ガス中の水蒸気を凝縮分離する。

また、ガス精製設備は脱ダイオキシソ塔と脱硫塔を設けており、水洗で除去できないガス中の不純物であるダイオキシソ類等や H_2S を吸着除去している。

f. 熱分解蒸発器

ガス精製設備を経て得られた原料ガスは、通常後段の水素製造設備に供給される。ただし、水素製造試験を実施しない場合には、可燃性ガスでありそのまま大気に放出することができないため焼却処理を行っている。

g. 高温蒸気発生器

熱風炉からの燃焼排ガスで熱交換器内の蓄熱体 (セラミックハニカム) を加熱し、パッケージボイラで発生した飽和水蒸気を蓄熱体に供給することで、1,000℃以上の高温水蒸気を発生させる。

(2) 水素製造設備

写真3に水素製造設備の外観を示す。水素製造設備は主に前処理装置と CO 変成器からなる。

a. 前処理装置

生成ガス中に含まれる不純物成分のうち、 H_2 ガスの精製プロセスや分離プロセスに悪影響を及ぼすタール成分、塩化水素等のハロゲン、 VOC (揮発性有機成分) や窒素化合物 (NH_3 、 HCN 等) 等の成分を除去するため、ガスフィルターとガードベットで構成される。

b. CO 変成器

生成ガス中の10%程度の CO をシフト反応により H_2 と CO_2 に変成し、 H_2 濃度を増加させる。



写真3 水素製造設備外観

(3) 試験の概要

試験は、「ガス化試験」と「水素製造試験」とに分けられ、ガス化試験は原料ガスの安定した供給を目指し、水素製造試験は原料ガス100%での製品H₂ガス純度99.9%以上を目指すといった目標を掲げている。

ガス化試験は、原料として木屑100%、木屑50%と廃プラスチック50%との混合物（以下、50%混合原料）について実施した。

また、水素製造試験については、ガス化試験で生成した原料ガスを供給し4回の試験を実施した。

5 試験結果

(1) ガス化試験

木屑100%における各設備（ガス化炉、改質炉、ガス精製設備）において生成されるガスの組成を図2に示す。

ガス化炉において木屑が熱分解によりガス化され、H₂、CO、CH₄等が生成されていることが分かった。また、改質炉では水蒸気シフト反応によりCO₂が増加していることも確認できた。

ガス化炉出口において5%程度あったO₂濃度が改質炉出口では、ほぼ0%に低下しており、水素製造設備に供給でき得る原料ガスが製造されたことを確認できた。

50%混合原料における各設備において生成されるガス組成を図3に示す。ガス組成の傾向は木屑100%の場合と同等であった。

このことから、ガス化反応や改質反応は原料に依らず同様の様相を呈することが分かった。

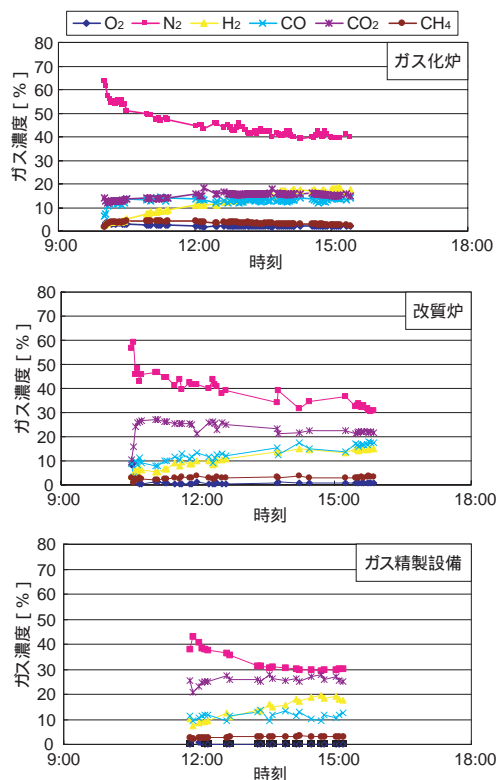


図2 各設備ガス組成（木屑100%）

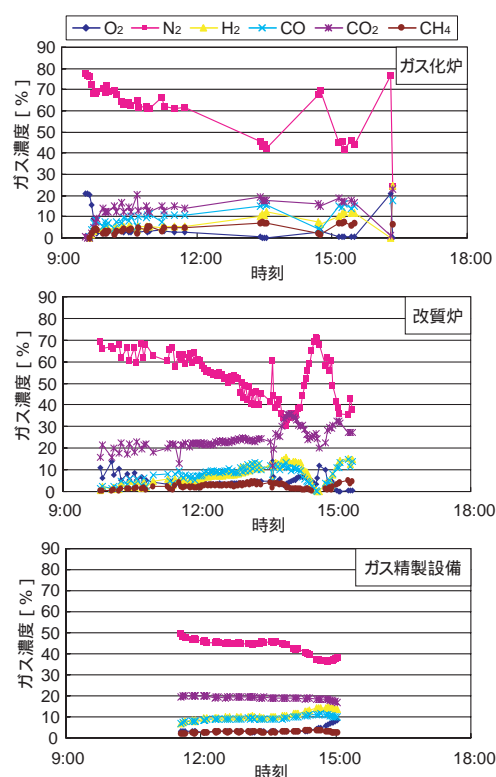


図3 各設備ガス組成（50%混合原料）

(2) 水素製造試験

a. シフト反応による生成ガスの確認

木屑100%における水素製造設備出入口ガスの組成を図4に示す。この結果からCO濃度が約10% 0~5%と減少し、H₂、CO₂濃度がそれぞれ約10% 15~20%、約25% 30~34%と増加していることから、変成器におけるシフト反応が確実に起きていることが確認できた。

また、変成器温度が200 程度以上になると出口CO濃度がほぼ0%になる傾向がみられた。

50%混合原料においても水素製造設備出入口ガス組成の傾向は木屑100%の場合と同等であった。

このことから、シフト反応も原料に依らず同様の様相を呈することが分かった。

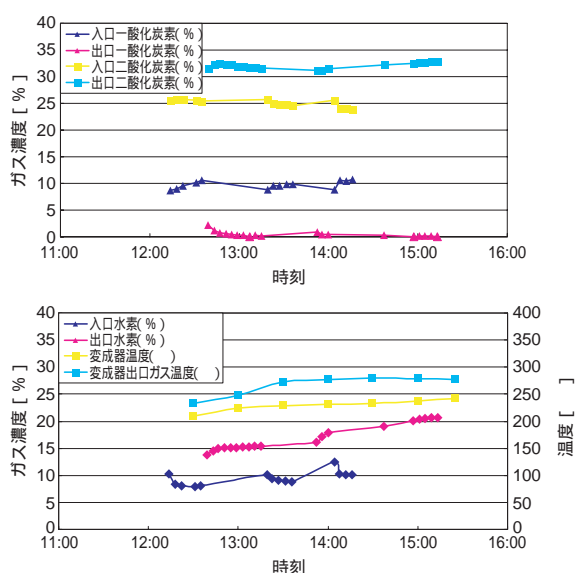


図4 水素製造設備出入口ガス組成 (木屑100%)

b. 不純物の除去

表2に示すように原料ガスのH₂S濃度を測定した結果、3.0ppm以上であったが、水素製造装置出口ガスのH₂S濃度は、いずれも測定限界以下である0.2ppm以下であり、活性炭にて不純物が十分除去されていることが確認できた。

表2 H₂S除去状況

	H ₂ S濃度 (ppm)	
	原料ガス	水素製造装置出口ガス
木屑100%	3.0以上	0.2以下
50%混合原料	3.0以上	0.2以下

c. 水素回収率および製品水素量

水素製造設備出口ガスをH₂・PSAに供給しH₂濃度を99.9%とした場合の水素回収率および製品水素量の計算結果を表3に示す。

それぞれの原料における水素回収率は58.1%、51.5%であり、製品水素量は4.8m³N/h、3.5m³N/hとなった。

表3 各原料の水素回収率、製品水素量

	ガス組成 (mol%)	木屑	50%
		100%	混合原料
原料ガス	CO ₂	35.6	37.3
	CO	2.9	0.0
	H ₂	25.2	20.2
	N ₂	30.8	35.9
	O ₂	0.0	0.0
	CH ₄	3.3	4.4
	C ₂ H ₄	1.2	1.2
	H ₂ O	0.9	0.9
	ガス流量 (m ³ N/h)		32.8
製品水素ガス	H ₂	99.9	99.9
	その他ガス	1ppm以下	1ppm以下
水素回収率 (%)		58.1	51.5
製品水素量 (m ³ N/h)		4.8	3.5

当初計画では、木屑100%の場合H₂濃度を45%程度、N₂濃度を3%程度、製品水素量を12m³N/hと見込んでいたが、設備トラブルによりガス化炉に空気が混入したと推定され、N₂濃度の増加およびH₂濃度の減少により、製品水素量は5m³N/h程度と低い水準になった。しかし、水素回収率は当初計画と同等の約60%を維持しており、原料ガスの性状が低下しても水素製造は可能であることが確認できた。

6 あとがき

ガス化試験を含めた水素製造試験は初めての取り組みであったが、十分な成果が得られ、小規模の廃棄物ガス化システムの検証を行うことができた。また本システムをベースにして、効率向上を目的とした技術開発も行われており、循環型社会に向けた未利用資源を活用した取り組みや将来の水素社会に適合し得る技術開発に期待したい。

最後に本研究を実施するにあたり、ご協力をいただきました関係者各位に厚く御礼申し上げます。