

学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 酸素キャリアによる石炭チャーガス化反応促進に関する基礎研究
(Study on Coal Char Reaction with Oxygen Carrier)

氏 名 齊藤 知直 印

本論文は、将来の我が国におけるエネルギー源として重要な石炭の有効利用及び環境負荷低減に関する研究として、ケミカルルーピング石炭燃焼技術の実用化に向けての基礎研究を行ったものである。ケミカルルーピング燃焼技術は、循環流動層式燃料反応塔と空気反応塔を用い、流動材(酸素キャリア)の酸化/還元を介して、石炭を空気中の酸素と直接接触させることなく、熱や燃料ガスに転換し、CO₂を分離する技術である。この技術では CO₂ 回収に特別な CO₂ 分離装置あるいは空気分離装置が必要としないため、CO₂ 分離回収コストを大幅に低減できると期待されている。

ケミカルルーピング反応は従来の石炭燃焼反応と石炭ガス化反応にはない複雑な反応現象である。石炭は燃料反応塔に投入後、熱分解が起こり、ガス化剤(水蒸気及び CO₂)の投入によりチャーのガス化反応が起こり CO と H₂ を生成する。これらの生成ガスはチャーのガス化反応を阻害するとされているが、酸素キャリアが H₂ 及び CO を酸化することにより、CO₂ と H₂O となるため、チャーのガス化反応は促進されると予測されている。しかしながら、これらの反応メカニズム、反応速度論の解明には至っていない。本論文では、流動層式燃料反応塔内における反応現象を解明することを目的として、酸化鉄系の酸素キャリア粒子存在下における石炭チャーのガス化反応性を実験的に検討した。さらに、日本が開発しつつある三塔式循環流動層ケミカルルーピングのベンチスケール装置を用いて、気体燃料(メタン)及び固体燃料(石炭)のケミカルルーピング燃焼反応を検証した。

第 1 章では、石炭利用時の課題である CO₂ 分離回収及び貯留に係る技術開発の現状について述べ、CO₂ 分離回収法としてケミカルルーピングによる石炭燃焼技術に関連する石炭チャーと酸素キャリア反応の概要及び既往の研究について整理し、解決すべき課題を指摘した。さらに、本研究の目的と本論文の全体の流れについて述べた。

第 2 章では、ケミカルルーピング法における石炭チャーのガス化反応速度と促進効果を明らかにするため、熱重量分析を用いたチャー及び触媒チャーの水蒸気ガス化実験を行い、ガス化反応阻害ガス(水素ガス)を雰囲気中に添加し、水素ガスの濃度変化によるチャー水蒸気ガス化速度を測定した。その結果、チャー及び触媒チャーのガス化速度は、水素分圧の低減に伴い促進されることが明らかとなった。また、広範囲の P_{H₂}/P_{H₂O} 比と温度条件におけるチャーおよび Ca 担持炭チャーの水蒸気ガス化におよぼす水素分圧の影響について検討した結果、水素ガスによるチャーのガス化反応阻害の影響は温度が低いほど顕著であり、温度が高くなると小さくなることがわかった。このため、ケミカルルーピングの温度条件における反応阻害の傾向は小さくなるものの、依然として影響があることを指摘した。

第3章では、酸化鉄系酸素キャリアと生成ガスとの還元反応性及び物性変化の相関を明らかにするため、熱重量分析装置を用いた天然酸素キャリア(イルメナイト)と人工酸素キャリア($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)の還元酸化反応の繰り返し実験を行った。還元条件によっては再酸化時の発熱により、粒子の凝集が確認されたが、最適な還元時間及び生成ガスの存在により、粒子凝集を抑制できることを明らかにした。また、各酸素キャリアの酸化還元反応を複数サイクルにわたって実施した際の還元反応モデルを検討した。その結果、イルメナイトは粒界表面で還元反応が起こるため、還元速度は比較遅くなる。一方、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は、細孔拡散によって制御される反応と説明でき、比較的高い還元速度を示すと考察した。

第4章では、石炭ケミカルルーピング燃焼におけるチャーと酸素キャリアの反応メカニズムを明らかにするため、小型流動層反応器を用いてチャーとキャリア反応実験を行い、チャーのガス化反応速度を解析した。また、酸素キャリアの存在が水性ガスシフト反応に及ぼす影響についても検討した。この結果、酸素キャリア存在下においては、チャーのガス化反応やシフト反応で生成したガス化反応阻害物質である H_2 や CO が酸素キャリアとの反応で減少したこと、さらに生成した H_2O や CO_2 がガス化剤として再びチャーのガス化反応に寄与する可能性を示した。これらの結果から、チャーと酸素キャリアの反応は、2段階の逐次反応で示すことができ、逐次反応の活性化エネルギーはおおよそ各反応の活性化エネルギーの組み合わせでほぼ説明できた。

第5章では、日本が開発しつつある三塔式循環流動層ケミカルルーピングのベンチスケール装置を用いて、気体燃料(メタン)を用いた酸化鉄キャリアの循環/流動、酸化/還元の長時間連続試験及び固体燃料(石炭)を用いた石炭のケミカルルーピング燃焼を検証した。酸素キャリアの長時間(54時間)循環反応試験より、イルメナイトの長時間循環流動性は良好であることが示されたとともに、石炭を燃料とした場合も安定に制御できることを明らかにした。また、排ガス組成から炭素収支を分析した結果、炭素転換率は90%以上であった。このことから、本装置内で石炭のケミカルルーピング反応が起きていることが明らかとなった。

第6章では、第2章から第5章までの知見を整理するとともに、本研究の総括を行った。あわせて今後の展望を述べた。本論文では環境負荷低減のための新たな石炭火力技術の実用化に向けての基礎研究が行われ、今後の展開を見据えた基礎的な検討、ならびにこれらによって得られた知見を用いたベンチスケール装置への展開まで極めて有用な知見が見出された。

学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 酸素キャリアによる石炭チャーガス化反応促進に関する基礎研究
(Study on Coal Char Reaction with Oxygen Carrier)

氏 名 齊藤 知直 印

This paper is a basic research on practical application of chemical looping coal combustion technology as a study on the effective use of coal, which is an important energy source in Japan in the future and reduction of environmental burden. Chemical looping coal combustion (CLC) is a high efficiency technology for the conversion of coal and the potential high efficiency for CO₂ capture. Coal is oxidized (combusted) by an oxygen carrier (metal-oxide) in a fuel reactor (FR) with the aid of steam, and the reduced oxygen carrier is subsequently re-oxidized by air in an air reactor (AR). The CLC is based on the transfer of oxygen from air to the fuel by a solid oxygen carrier that circulates between two interconnected fluidized bed reactors (AR and FR), avoiding direct contact between the coal and the air.

Chemical looping reaction is a complicated reaction phenomenon which is not in conventional coal combustion reaction and coal gasification reaction. In chemical looping process, coal is physically mixed with the oxygen carrier in the fuel reactor and the carrier reacts with the gas products from steam coal gasification, where H₂ and CO are main components. Thus, oxygen carrier immediate removal of these gases via reduction by Oxygen carrier would likely enhance the reaction of char with H₂O/CO₂. However, these reaction mechanisms and reaction kinetics have not been fully elucidated. In this study, we investigated the gasification reactivity of coal char in the present of iron oxide based oxygen carrier particles to clarify the reaction phenomenon in coal reactor. Furthermore, coal chemical looping combustion reaction was verified with bench scale equipment. This paper describes our findings from the study.

Chapter 1 describes the current state of technology development related to CO₂ capture and storage as a problem using coal, and summarize the outline of coal char and oxygen carrier reaction related to coal chemical looping combustion, thereby clarifying issues to deal with in research and laying down the goal of the study.

Chapter 2 describes an examination that was performed to understand the H₂ effect on gasification rate in chemical looping process. We measured gasification rates of char and Ca-loaded char at high H₂ and steam partial pressures up to a total pressure of 3.0 MPa by using a high-pressure thermogravimetric apparatus. We examined the effects of the H₂ partial pressure and temperature on steam gasification rates with L-H model, and discussed the different of H₂ effect between char and Ca-char steam gasification under wide range P_{H₂}/P_{H₂O} ratio and temperature. The gasification rates of both char and Ca-loaded coal char decreased rapidly with increasing P_{H₂}/P_{H₂O}, but the gasification rate of Ca-loaded coal char was much higher than that of char, and the reduction of gasification

rate caused by increases of H_2 partial pressure was smaller for Ca-loaded coal char than for char. It was found that the influence of inhibition of gasification reaction of char by H_2 was more conspicuous as the low temperature. For this reason, although the tendency of inhibition of reaction in the temperature condition of chemical looping was small, but it pointed out that there is still an influence.

Chapter 3 describes an examination that was performed to investigate the reactivity and morphology of oxygen carriers (Ilmenite and Fe_2O_3/Al_2O_3) by performing multiple reaction cycle tests simulating the chemical looping combustion conditions such like CO and CO/ CO_2 reducing atmospheres at the thermogravimetric analyzer (TGA). In the absence of CO_2 , the carrier reactivity was high and the reductions were from Fe_2O_3 to FeO and then to Fe. However, particle melting after ilmenite reduction was observed. In this case, shortening the reduction time or presence of product gas (CO_2) could protect against particle melting with ilmenite. Reaction models for the reduction of ilmenite and Fe_2O_3/Al_2O_3 with multiple cycles were examined. Since the rate of ilmenite reduction is comparatively slower, the reduction reaction occurs on the grain boundary surface. On the other hand, the Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier exhibits a comparatively higher reduction rate, consistent with a reaction that is controlled by pore diffusion requiring a pore structure parameter.

Chapter 4 describes an examination for identifying the reaction mechanism of char and oxygen carrier in fuel reactor in coal chemical looping combustion. This study investigated the char reaction with two types of oxygen carriers, ilmenite and Fe_2O_3/Al_2O_3 under N_2 only, CO_2/N_2 and H_2O/N_2 atmosphere using fluidized bed reactor. The effect of the oxygen carrier on water-gas shift reaction was also studied. In the presence of steam, the rate of char conversion is increased by the reaction of product gases with the oxygen carrier. We found that the rate of water-gas shift reaction increased with increasing temperature and that the reaction of the char with the oxygen carriers under an H_2O/N_2 atmosphere involved two consecutive reactions. The overall activation energy of the two-step consecutive reaction, comprising char gasification and reaction of product gases with an oxygen carrier, was approximately the sum of the activation energies of the individual reactions.

Chapter 5 describes an examination bench scale Three Tower Facility to test long time continuous chemical looping combustion. We built a three towers chemical looping process which separated fuel reactor (FR) in to two reactors, CR(Coal Reactor) and VR(Volatile reactor) in order to reduce CO in exhaust. We have tested long time continuous chemical looping combustion about 54 hour by using fuel of CH_4 with Ilmenite oxygen carrier. Coal chemical looping combustion also be tested by using same facility. We confirmed that CH_4 conversion increased with the circulating/reaction cycles of ilmenite, and no agglomeration upon the ilmenite particle in reduction/oxidation cycles. In coal chemical looping, it was confirmed that CO remained in VR gas products was lower, and over 90% carbon in coal may converted in to gaseous in CR.

Chapter 6 summarized the survey results described in Chapters 2 to 5 and summarized this study. In this paper, we conducted basic research on practical application of new coal-fired technology to reduce environmental burden. Extremely useful findings have been found up to basic investigation aimed at future and deployment to bench scale apparatus using findings.