石炭ガス化ガス用酸化鉄系脱硫剤を用いた 乾式脱硫技術の開発

白井 裕三

Hiromi Shirai

1. 研究を始めた動機

昭和58年4月、筆者が電力中央研究所に入所した当時は、発電効率の向上を目指し、石炭ガス化複合発電の技術開発を本格的に進めようとした時期であった。石炭ガス化複合発電は、石炭をガス化炉でCO、H₂が主成分の可燃性ガスに転換させ、ガス精製装置でガス中に含まれているばいじんや硫黄化合物(H₂S, COS)を除去した後、これをガスタービンで燃焼させて発電し、さらにその廃熱を水蒸気として回収し、蒸気タービンでも発電する技術である。この技術の内の脱硫技術においては、ガスを有機系の溶液で洗浄することにより、硫黄化合物を除去する湿式脱硫技術が実用化されているが、高温の石炭ガスを室温程度まで冷却する必要がある、熱損失が大きい。そのため、十分な発電効率の向上が望めないという問題点があった。そこで、より一層の高効率化を目指し、ガスを冷却せずに400~500℃の高温のまま金属酸化物を用いて硫黄化合物を除去する乾式脱硫技術の開発に着手した。

2. 研究遂行上感じたこと

研究開始当時、鉄鉱石や酸化鉄を成型した脱硫剤は、H₂-H₂O-H₂S系のガスでは、問題なくH₂Sを除去できたが、実際の石炭ガス化ガス(H₂-H₂O-CO-CO₂-H₂S系)を模擬したガスでは、脱硫剤が崩壊し、粉化してしまうという課題が生じた。この原因は、脱硫反応とは全く関係がないガス中のCOが脱硫

剤中で炭素として析出することによるものであった。すなわち、酸化鉄が還元されて生成した金属鉄(Fe)や炭化鉄(Fe₃C)が、COからの固体炭素の生成(炭素析出)を引き起こしており、このことから酸化鉄は脱硫剤として使えないと考えられた。

しかし、酸化鉄を微粒子の状態で分散させるためにSiO₂を加えて調製した脱硫剤では、粉化現象は生じなかった。SiO₂を添加することにより熱力学的安定層がFeではなく、Fe₂SiO₄に変化することにより、Feが生成しなくなったためである。本研究を成功させた大きい要因は、幸運にも、このSiO₂の効果を研究早期に見出すことができたためであり、意図していないところから糸口が見つかることがあるという貴重な経験を得たと感じている。

3. 主な研究成果

3.1 酸化鉄系脱硫剤の調製および脱硫・再生反応特性

先ず、化学平衡論的検討より、100ppm以下まで硫黄化合物を除去できる金属酸化物としてFe₂O₃を選定した。このFe₂O₃は、石炭ガス化ガスによりFe₃O₄に還元され、その後、ガス中のH₂S等を吸収し、硫化鉄(Fe_{1-x}S)となる。この脱硫反応後、酸素と反応させることにより、二酸化硫黄(SO₂)として硫黄分を放出し、Fe₂O₃に再生する。この還元・脱硫・再生反応サイクルより、脱硫剤を繰り返し使用することで、長期間の連続脱硫が可能となる。本研究では、3基の固定床流通式反応器を用い、還元・脱硫・再生の3工程をタイムスケジュールに従って切り換えることにより連続的に脱硫を行うシステムを提案している。

このシステムで使用する脱硫剤として、Fe₂O₃とSiO₂より構成される多孔質なFe₂O₃-SiO₂粒子にTiO₂等を混ぜ、成形・焼成し、ハニカム形状に脱硫剤を調製した(Fig. 1)。さらに、酸化鉄系ハニカム脱硫剤の脱硫性能を支配するFe₂O₃-SiO₂粒子の反応特性を400~500℃の石炭ガス化ガス条件において検討し、Fe₂O₃-SiO₂粒子中のFe₂O₃は、既に述べて

2002年12月13日受付
(財)電力中央研究所エネルギー化学部
(〒240-0196 横須賀市長坂2-6-1) TEL 0468-56-2121

<著者紹介>

昭和58年3月名古屋大学工学部化学工学科卒、同年4月(財)電力中央研究所に入所、現在に至る。平成14年9月 工学博士。
専門：化学工学 乾式脱硫等の気体-固体反応解析を主に実施し、現在、石炭燃焼関連の研究にも着手

78mm × 78mm × 475mm (Fe₂O₃ conc. : 20wt %)

Fig. 1 The honeycomb shaped iron oxide sorbent

いるように共存する SiO₂ 作用により、Fe まで還元されず、酸化鉄中の鉄に対する酸素の比率が 1.0~1.3 と、Fe₃O₄ と Fe_{1-x}O の中間の酸化状態で還元が停止し、この酸化状態で H₂S と反応することを明らかにした。

H₂S による Fe₂O₃-SiO₂ 粒子の硫化は、細孔内の拡散律速で進行し、未反応核モデルを用いた近似反応速度式で表すことができた。さらに、これらの研究成果を用いて、固定床反応器における H₂S の破過特性を簡易に予測できる手法も見出した。

脱硫剤の再生については、石炭ガスの温度と同じ 400~500℃における再生では、高压になると硫黄分を放出し難くなるが、想定している圧力条件である 1~2MPa においては硫黄分を 70 % 程度は放出できることを確認できた。さらに、脱硫・再生繰り返し試験を実施し、脱硫性能の安定性を評価した。繰り返し初期には、脱硫性能は若干低下するが、その後安定し、繰り返し使用できることを明らかにした (Fig. 2)。

3. 2 酸化鉄系脱硫剤の検証とプラント運転特性予測

処理ガス量 400m³/h の固定床ベンチプラントを用いて、脱硫性能および再生特性について検証した。この検討において、ラボ試験と同様に 100ppm 以下まで硫黄化合物を除去できることが確認できた。さらに、再生時の発熱による脱硫剤の高温化を防ぐための塔内の温度制御方法について検討し、再生ガス中の酸素濃度を 1.5 % に設定することにより、塔内温度を脱硫剤の耐熱温度 (800℃) 以下にでき、かつ再生も良好に行うことができることを明らかにした。

塔を切り換える固定床脱硫システムについては、石炭ガス化複合発電技術研究組合と三菱重工業 (株) が共同で実施したガス処理量 400m³/h の固定床パイロットプラントにおいて、その性能が実証された。

また、これらベンチプラントおよびパイロットプラントの試験結果を基に固定床脱硫システムでの反応お

Fig. 2 H₂S breakthrough curve at each cycle in desulfurization/regeneration cycles test

よび温度特性を再現できる固定床脱硫シミュレーションプログラムを作成し、スケールアップ時の運転特性を予測できるようにした。

3. 3 脱硫剤の高性能化

溶融炭酸塩燃料電池に石炭ガス化ガスを適用すると、さらに高効率期待でき、50 % 以上の発電効率が見込めるが、その実用化のためには、電池性能を低下させる硫黄化合物を 1ppm 以下まで除去する必要がある。この条件に適合する高性能脱硫剤についての研究も進め、ZnFe₂O₄-SiO₂ 粒子を用いた脱硫剤 (ZnFe₂O₄ 脱硫剤) が有望であることを明らかにした。また、SiO₂ を添加しないと ZnFe₂O₄ は Fe と ZnO に分解し、Fe による炭素析出が生じ、脱硫剤が崩壊・粉化することが判明した。

続いて、この ZnFe₂O₄ 脱硫剤の再生特性を把握し、600℃ の高温ガスでの再生では、ZnFe₂O₄-SiO₂ 粒子の焼結による比表面積の低下、350℃ での再生では、残留する硫黄分の増大により、脱硫性能が大きく低下することが示され、450℃ 程度の温度が再生に適していることが示された。また、脱硫・再生繰り返し試験を行い、酸化鉄系脱硫剤と同様に繰り返し使用できる見通しを得た。

4. おわりに

本研究において、開発された乾式脱硫技術は、技術的にはほぼ確立され、実用規模での実証が残された重要な課題となっている。また、環境保全性の一層の向上および、溶融炭酸塩燃料電池用ガス精製技術の確立のためには、ばいじんや硫黄化合物だけでなく、ハロゲン化合物、アンモニア、さらには微量に存在するガス状の無機物質の除去などを含めて、さらなる高機能化を図っていくことが重要であると考えている。

最後に、本研究をまとめるに当たり、名古屋大学理工学総合研究センター長架谷昌信教授には多大なご教示をいただいたことを付記し、深く謝意を表する。

(学位取得は 2002 年 9 月、名古屋大学)