

技術解説

製鉄副生ガスからの水素高度利用技術開発

Advanced Utilization Technology Development of Hydrogen from By-product Gas of Steelmaking Process

藤 本 健一郎*
Ken-ichiro FUJIMOTO

鈴 木 公 仁
Kimihiro SUZUKI

1. はじめに

鉄鋼製造プロセスからは大量の副生ガスが発生する。特に、石炭を乾留し鉄鉱石の還元材として使用するコークスを製造する際に発生するコークス炉ガス(Coke Oven Gas: 以下、COGと記す)は、水素を約55%、メタンを約30%含有しており、来るべき水素社会への水素供給を考えると、その水素源として極めて有望なガスの一つといえる。

2007年の安部元首相の“Cool Earth50”宣言を受け、鉄鋼業においても2030年頃までにCO₂排出量30%削減に資する技術開発を行い、実用化、普及を目指すこととなった。

そこで、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)は、2008年度より製鉄プロセスにおけるCO₂削減を実現するための“環境調和型製鉄プロセス技術開発：略称 COURSE50 プロジェクト”を実施している。

本プロジェクトでは、高炉から発生するCO₂を削減すべく水素富化されたCOGを高炉へ導入して鉄鉱石を還元する技術、及び発生する高炉ガス中のCO₂を分離回収する技術の二つが大きな柱である。その中で筆者らは、前者の鉄鉱石還元プロセスに供する水素富化されたCOG(以下、改

質COGと称す)を製造する部分、即ち、コークス炉上昇管からの高温(約800℃)の粗COG中に含まれるタール成分を、その未利用顕熱を有効利用しつつ改質触媒で水素をはじめとしたガスに分解する改質COGの製造技術の開発を行っている。

新日本製鐵は、前記COURSE50プロジェクトに先立ち、2001年度から2005年度にかけて、経済産業省が実施したプロジェクト“製鉄プロセスガス利用水素製造技術開発：略称COGプロジェクト”に参画してCOG中タールの触媒改質技術開発を行い、最終的には新日本製鐵八幡製鉄所構内に設置の約10Nm³/h規模の試験設備(以下、PDU試験設備と称す)で、ロータリーキルン内での石炭乾留による模擬COG、模擬タールを用いて、水素増幅技術の検証、及び、工業技術化に向けた幾つかの課題を抽出した²⁾。

プロジェクト終了後、重要な開発課題の一つである改質触媒の改善(特に低温活性、耐炭素析出性)に関して、2009年度まで精力的に独自に研究開発を行った結果、飛躍的な性能改善の達成を実現することができた。これらの成果が契機となり、筆者らもCOURSE50プロジェクトに2010年度より中途から参画することとなった。

本プロジェクトの研究開発の概念を図1に、COG中

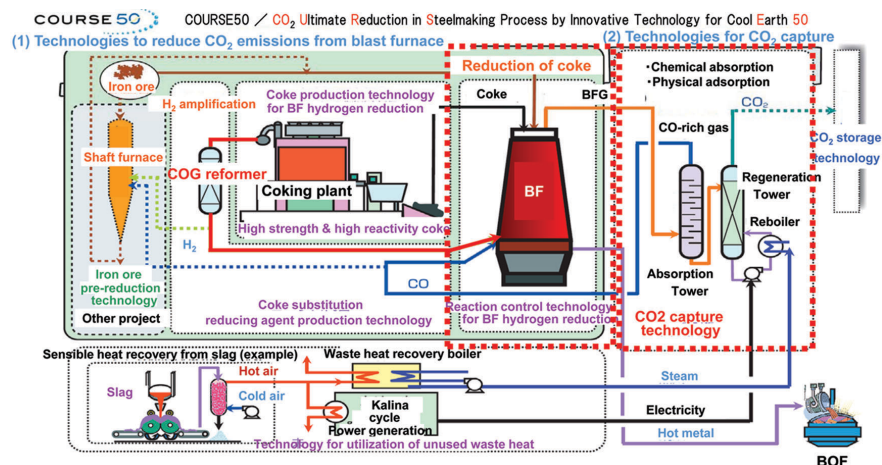


図1 COURSE50プロジェクトでの研究開発概念図(図中、赤矢印部分が筆者ら開発担当)

* 先端技術研究所 環境基盤研究部長 工博 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

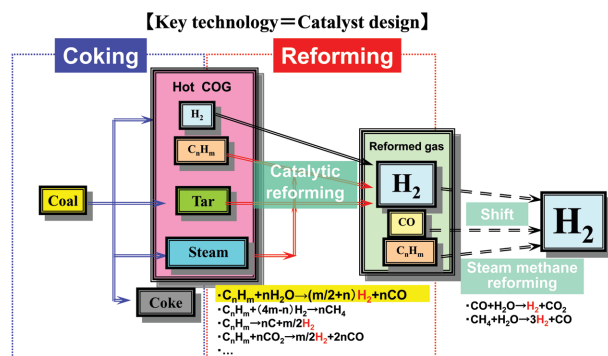


図2 COG中タールの触媒改質による水素増幅概念図

タールの触媒改質による水素増幅概念を図2に各々示す。

本プロジェクトでは実COGを用いた約30Nm³/h規模の触媒改質ベンチプラント試験装置（COGドライガス化試験装置）を現在新日本製鉄君津製鉄所構内に建設中であり、2012年度にCOGからの水素増幅技術のベンチプラント規模での実証研究を行うこととなっている（水素増幅率目標：2倍，耐久性目標：24時間）。以下，新日本製鉄が本技術分野で現在までに取り組んできた触媒の実証研究（COGプロジェクト）で得られた結果を中心に紹介することとする。

2. 本研究に用いる改質触媒の特徴

本研究は，高温では分離が困難なタール成分を含有したCOGを用いて，高温下でそのタールから水素を多量に製造するに際して，水蒸気改質反応や水素化分解反応等を効率的に進めるための触媒の開発を行うものである。本反応系では，原料ガス中に約2000ppmという極めて高濃度な硫化水素（通常の触媒分野で許容される原料ガス中硫黄濃度の10⁵倍程度）が含まれること，及び，炭素析出しやすい重質炭化水素のタールを分解することから，従来触媒よりも極めて高い硫黄被毒耐性を有し且つ炭素析出耐性に優れた触媒を開発する必要がある。

そこで，本研究では，従来から主に用いられてきた触媒担体に外部から触媒活性金属を含浸担持させる担持法とは異なり，予め触媒活性金属種を材料中に含有させたホストマトリックス（主に酸化物）から還元処理等の前処理により材料表面に活性金属種を凝集させ，金属クラスターとして微細に析出させる固相晶析法に着目し，Ni-MgO系酸化物に焦点を当てて開発を行ってきた（図3参照）。なお，固相晶析法を用いたNi-MgO系触媒の場合，従来の担持法触媒と比べて，①炭素析出が少ない，②高反応速度である，③耐シンタリング（凝集）性に優れる，④再生が可能である，といった優れた性能が期待できる。

Ni-MgO触媒について，先端技術研究所解析科学研究部でナノ構造解析を行った。XAFSスペクトルよりNi周りの動径分布関数を評価した結果，Ni-MgOは狙い通りMgO結晶格子を構成するMgの一部をNiが置換した構造を

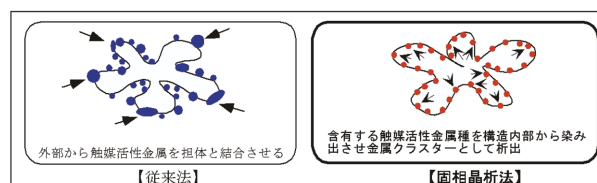


図3 従来の担持法と本研究で着目した固相晶析法の違い

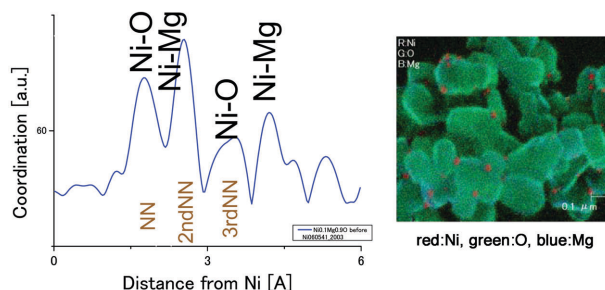


図4 NiMgOのXAFS解析(左)，還元後のAES観察結果(右)

とっていることが判明した（図4（左））。また，Ni-MgO触媒を還元した状態でAES観察したところ，MgO粒子表面に微細なNi粒子の存在が認められ（図4（右）），図3の概念図を実現していることが支持された。

3. 高温COG中タールの触媒改質実験

3.1 石炭乾留ガスを用いたバッチ式実ガス実験³⁾

Ni-MgO酸化物を基本として開発した触媒を用い，バッチ式の小型模擬コークス炉で実炉装入石炭の乾留を行い，発生した乾留ガスを触媒塔に通して，触媒改質反応の実ガス試験を実施した。触媒としてはNi-MgO系開発触媒のリング状成型品（12mmφ×12mmL）を使用した。また，比較のために，商用触媒として実用化されているナフサ改質用触媒（リング状）を使用した。

タール触媒改質反応は，小型模擬コークス炉に接続した固定層ガス流通式の反応器を用いて行った。反応器は外部から電気炉により加熱できる構造とし，触媒は反応器中央に装填した。石炭の乾留は，当該コークス炉に実炉装入炭を装填し800℃に加熱して行った。乾留前半は乾留ガス中の水分が多いため，比較的組成の安定する乾留開始5時間経過時から9.5時間までの時間帯で実験を行った。

触媒層の温度を電気炉により800℃に保持し，窒素パージ後，水素気流中2時間還元を行い，乾留ガスを導入し実験を開始した。ガス流量は，供給側の乾留ガス基準で空間速度（SV）が500h⁻¹になるように調整した。

実験開始20分後から1時間毎に，反応器前後のガスサンプリングを行い，ガス中のタール濃度，水分濃度，水素，酸素，窒素，一酸化炭素，二酸化炭素，メタン，エチレン，エタン，プロピレン，プロパン，ブタン，アンモニア，硫化水素の分析を行った。さらに試験終了後，触媒付着炭素量，出側配管付着炭素量の測定も実施した。写真1に触媒

改質反応前後の実験ガスの変化を示す。反応前にはタールにより黄色に着色しているのに対して、反応後ガスは、ほとんど無色透明になっており、実験ガスの外観の変化からも触媒によりタールが改質されていることが示唆された。

図5に開発触媒の各種ガス増幅率(反応前後のガス体積比)の経時変化を示す。ガス増幅率変化は、開発触媒、商用触媒共にほぼ同様の傾向を示した。開発触媒は、商用触媒と比較して初期活性が高く、有効ガスである水素、一酸化炭素の増幅率は2以上を示した。



写真1 反応前後の実験ガスの外観変化

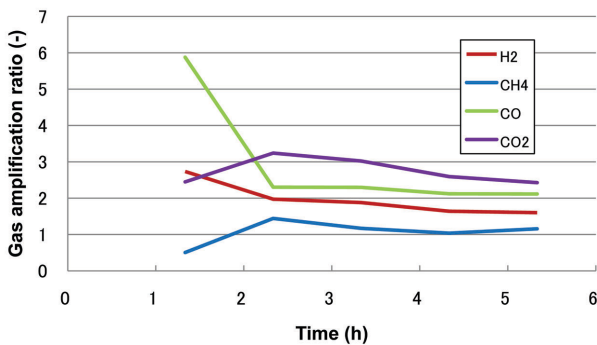


図5 主要ガスの増幅率の経時変化

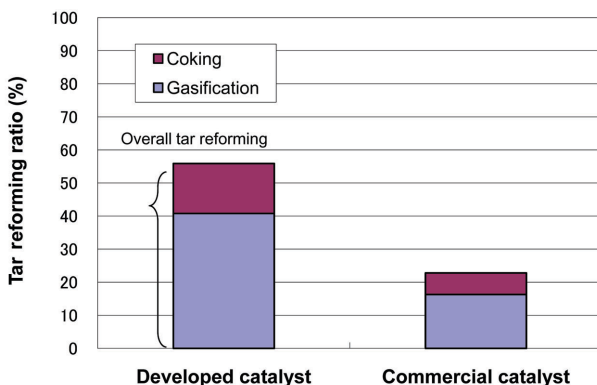


図6 開発触媒と商用触媒のタール分解率比較

また、メタンの増幅率も1以上を示していることから、主としてタールの分解反応が進行していることが示唆された。一方、商用触媒は、水素や一酸化炭素の増幅率は開発触媒と同様に2以上を示したが、メタンの増幅率が1以下、即ち、メタンが減少していることから、メタンの改質反応進行による水素、一酸化炭素の増加が示唆された。

図6にタール分解率と炭化率、ガス化収率を示す。開発触媒は、ガス化収率で約40%、炭化率で約16%、ガス化収率と炭化率を合わせたタール分解率で約56%であったのに対し、商用触媒では開発触媒の半分以下に留まった。

3.2 PDU試験設備を用いた石炭乾留ガスによる高温COGの連続触媒ドライガス化実験⁴⁾

PDU試験設備を用いて、高温COGの連続ドライガス化試験を行い、模擬タールの改質特性、触媒耐久性等について検討を行った。

PDU試験設備フローを図7に、設備外観を写真2に示す。本設備は、石炭を約600～700℃で乾留し、発生した模擬COG中のタール成分を触媒作用によりドライガス化するものであり、石炭を乾留し、乾留ガスを発生させる石炭乾留ガス化設備(外熱式ロータリーキルン)と、タールを含んだCOGを触媒改質しドライガスとするドライガス化設備、及び、ガス冷却・処理設備から構成される。ホッパーに充填した石炭を外熱バーナーにより内部温度を約630℃に制御したキルン内に定量切り出し(20～40kg/h)を行い、石炭乾留ガス化を行う。



写真2 PDU試験設備外観

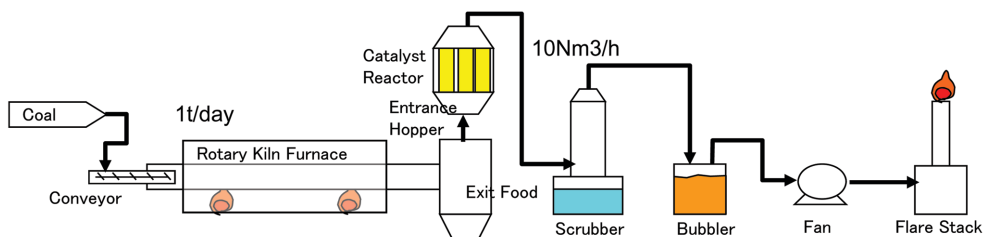


図7 PDU試験設備フロー

石炭乾留ガスは、触媒を充填したドライガス化設備(触媒塔)に入り、タールおよび炭化水素の改質反応が行われる。PDU 試験設備の設定条件を表 1 に示す。

ドライガス化設備を出たガスは、スクラバー、油バブラー、誘引通風機を経て、フレアスタックで燃焼放散される。ドライガス化用触媒としては、前項の石炭乾留ガスを用いたバッチ式実ガス実験で用いたものと同じ Ni-MgO 系触媒のリング状成型品を使用した。

主なガスの増幅率(反応前後のガス体積比)の経時変化を図 8 に示す。水素および CO、CO₂ が元の乾留ガスより増幅していたことから、主に水蒸気改質反応が起こっていると考えられる。水素および CO、CO₂ は、時間経過とともに増幅率が低下傾向にあった。これは、COG 中の硫化水素による被毒、タールの熱分解による炭素析出により触媒活性が低下したためと考えられる。約 7 時間の試験で水素増幅率は 2 前後で維持された。

ドライガス化試験では、触媒上でタールの熱分解による炭素析出や石炭ダストの付着による触媒層の詰まりによる圧損の上昇とともに、触媒の活性点であるニッケルの硫化水素との反応(NiS 化)による触媒活性低下が起こる。

そこで、ある程度運転した後には触媒の再生作業が必要になる。触媒再生の目的は、付着炭素、吸着硫黄を空気により酸化除去して、触媒の活性を回復するとともに、触媒層の詰まりを取り除き圧損を回復させることにある。

触媒再生は、キルン入口の外気吸入口を開けることにより空気を吸引して行った。急激な酸化による発熱を防止するため空気を窒素で希釈して酸素濃度を 10% 以下とした。図 9 に再生繰り返し試験での水素増幅率の変化を示す。

3 回の改質試験(8 h)の間に再生処理を 2 回行った。再生は、空気と窒素を混合して、酸素濃度が約 6% のガスで 12 時間実施した。1 サイクル目の活性が高いため、繰り返しにより活性は若干低下するものの、3 サイクルの間ほぼ安定した活性を示し、水素増幅率は、目標の 2 前後で推移した。この結果より、再生処理を適宜行うことで、活性を保持しつつ長期運転を行うことが可能になると考えられた。

ドライガス化試験によるタール分解率と水素増幅率の関係を図 10 に示す。タール分解率は、実験条件により概ね 20~80% の範囲で変動した[最高値 73% (平均値 46%)]。水素増幅率は、タール分解率と正の相関を示し、タールが分解、水蒸気改質され、水素が増幅していることを示す結果となった。

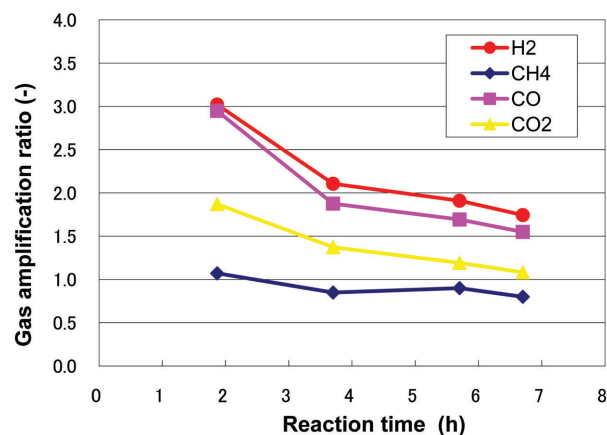


図 8 主要ガス成分のガス増幅率経時変化

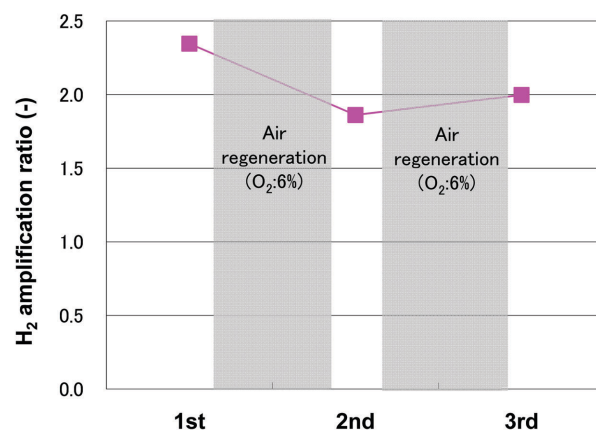


図 9 再生繰り返しによる水素増幅率変化

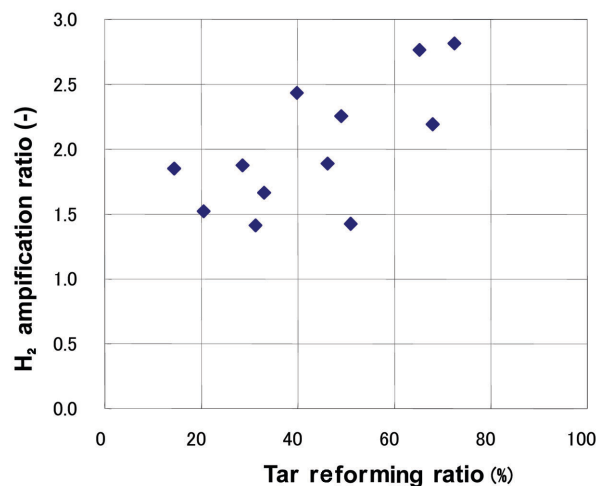


図 10 タール分解率と水素増幅率の関係

4. まとめ

以上のように、主に PDU 試験設備を用いて、模擬高温

表 1 ドライガス化 PDU 試験条件

Coal feed speed	Residence time in kiln furnace	Setting temp. of kiln furnace heating burner	Setting temp. of exit food heater	Setting temp. of entrance hopper heater	Setting temp. of catalyst reactor heater
(hg/h)	(h)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
20	1	750	600	600	850

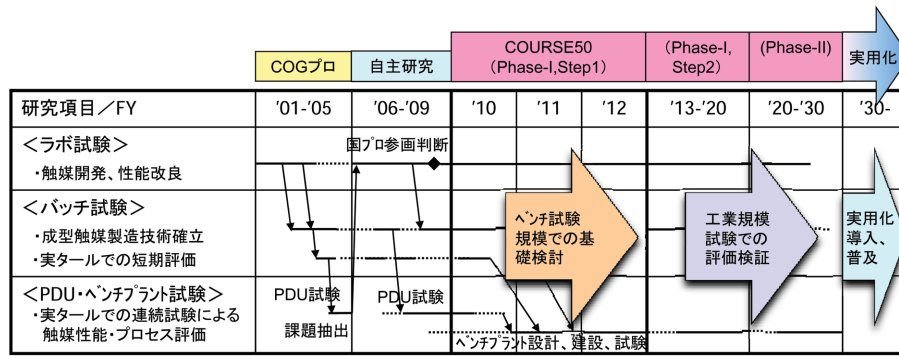


図11 COURSE50プロジェクト今後の開発スケジュール

COGの連続ドライガス化試験を行い、タールの触媒改質による水素増幅技術に関し、一定の見通しを得ることができた。

今後、COURSE50プロジェクトでは、実COGを用いたベンチプラント実験による開発触媒の確性試験、実用化に向けたプロセスの検証、及び実機化への課題抽出などを、図11に示すスケジュールで進める予定であり、目標の達成に向けて全力で取り組む所存である。

現在、日本全国の製鉄所から発生する水素は年間約80億Nm³に達する。通常の圧力スイング法で分離回収しても50億Nm³弱の水素が供給可能となるポテンシャルを有するが、これは約600万台の燃料電池自動車を走行させることができる量に匹敵する。本報で説明したように水素の増幅を施せば、その量は更に増大することになる。

従って、新日本製鐵が今後も地球環境の再生に積極的に

貢献するためには、製鉄プロセスで副生する水素を製鉄プロセス内でCO₂発生抑制に活用しようというCOURSE50プロジェクトに加えて、製鉄プロセス起因の水素を最大限有効利用していくべく、広く世の中に目を向けて利用形態の最適化を模索することも肝要であると考ええる。

参考文献

- 例えば、<http://www.jisf.or.jp/course50/index.html>など
- (財)金属系材料研究開発センター：製鉄プロセスガス利用水素製造技術開発、平成16年度成果報告書2-3節、2005
- (財)金属系材料研究開発センター：製鉄プロセスガス利用水素製造技術開発、平成16年度成果報告書2-5節、2005
- (財)金属系材料研究開発センター：製鉄プロセスガス利用水素製造技術開発、平成17年度成果報告書2-5節、2006



藤本健一郎 Ken-ichiro FUJIMOTO
先端技術研究所 環境基盤研究部長 工博
千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511



鈴木公仁 Kimihito SUZUKI
先端技術研究所 環境基盤研究部
主幹研究員 工博