

石炭部分水素化熱分解技術の開発

Development of Coal Partial Hydrolysis Process

矢部英昭 ^{* (1)} Hideaki YABE	河村隆文 ^{* (2)} Takafumi KAWAMURA	小水流広行 ^{* (1)} Hiroyuki KOZURU	後藤耕一郎 ^{* (3)} Kohichiroh GOTO
並木泰樹 ^{* (4)} Yasuki NAMIKI	矢藤滋之 ^{* (5)} Shigeyuki YATOH	小菅克志 ^{* (6)} Katsushi KOSUGE	糸永真須美 ^{* (7)} Masumi ITONAGA
武田卓 ^{* (7)} Suguru TAKEDA			

抄 録

石炭から高効率に合成ガスおよび軽質オイルを併産することが可能な新しい石炭転換技術として石炭部分水素化熱分解技術を提案した。小型試験装置による基礎試験およびプロセス開発試験設備(PDU)による反応確性試験の結果、①本技術において狙いとする比較的穏やかな反応条件下においても石炭の水素化熱分解反応は十分に進行し、軽質オイルの収率向上に寄与する、②改質部と部分酸化部からなる独自の二室二段型反応炉を用いることにより、従来技術を凌駕する高い石炭転換効率を達成する可能性がある、ことを明らかにした。これらの結果に基づき、2003年度からパイロットプラント(石炭処理量 20t/d)による試験研究(通称 ECOPRO = Efficient Co-production with Coal Flash Partial Hydrolysis Technology)を開始した。

Abstract

Coal partial hydrolysis process aims at co-production of high yield of light oil and synthesis gas from a low rank coal under a mild hydrolysis condition. The characteristic of this process is in the hydrolysis reactor composed of the reformer and gasifier. So far, in order to evaluate the process concept a small-scale basic experiment and a 1t/d process development unit study were carried out. The experimental results showed that coal volatiles were partially hydrogenated to increase the light oil and hydrocarbon gases at the condition of partial hydrolysis. This process has a possibility of producing efficiently and economically liquid and gas products as chemicals and fuel for power generation. As a further development, a 20t/d pilot plant study called ECOPRO has been started to establish the process technologies for commercialization.

1. 緒 言

石炭は世界的に最も豊富に存在するエネルギー資源であり、経済的にも優れていることから、現在でも重要な一次エネルギーとして世界各地で広く用いられている。開発途上国を中心とした人口増加、生活レベルの向上に伴い、今後もその使用量は増加するものと予想される。日本国内においても、石炭は一次エネルギー供給の約2割を依然として占めるエネルギー源であり、その重要性は今後も何ら変わりはない。

一方、CO₂による地球温暖化をはじめとする地球環境問題の解決が人類に課せられた大きな課題となっており、環境負荷の大きな化石燃料である石炭をクリーンかつ効率的に使用する技術、すなわち

クリーンコールテクノロジーの開発が求められている。これまでも、発電効率や環境調和性の向上を狙いとする石炭ガス化複合発電技術(IGCC)、輸送用燃料を狙いとする石炭直接液化技術、代替天然ガス(SNG)を狙いとする石炭水添ガス化技術等の石炭転換技術の開発が国内外において進められてきている。

筆者らが提案した石炭部分水素化熱分解技術(Coal Flash Partial Hydrolysis Technology)は、加圧(2~3 MPa)かつ水素雰囲気下で微粉炭を瞬時に反応させ、化学原料および燃料としての軽質オイルを併産しつつ、発電や化学原料等への展開が容易な合成ガスを一つの炉から高効率に得ることを目的とした新しい石炭転換技術である。従来の水素化熱分解技術である石炭水添ガス化技術^{1,2)}のように、石炭を主としてメタンへ転換するような極めて厳しい反応条件

* (1) 環境・プロセス研究開発センター
エネルギー・プロセス研究開発部 主任研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-2168

* (2) 環境・プロセス研究開発センター
エネルギー・プロセス研究開発部 主幹研究員

* (3) 新事業開発部 部長

* (4) 新事業開発部 グループリーダー

* (5) 鉄構海洋・エネルギー事業部
エネルギーソリューション事業センター マネジャー

* (6) 鉄構海洋・エネルギー事業部
エネルギープラントエンジニアリング部 マネジャー

* (7) 新事業開発部 マネジャー

表1 開発スケジュール
Development schedule

	1995	2000	2005
1) Preliminary study	←→ (1996-1998)		
2) Small-scale basic experiment	←→ (1997-1999)		
3) PDU study (1t/d)		←→ (1999-2002)	
4) Pilot plant study (20/d)			←→ (2003-2008)

(高圧、高温、高水素濃度)を必要としないため、設備の簡素化および水素使用量削減による省コスト、高効率化を実現可能である。

また、既に筆者らが開発を完了している石炭急速熱分解技術(多目的石炭転換技術：通称CPX)^{3,4)}は主として製鉄所への適用(COG代替ガス、タール、チャーの生産)を想定した低圧プロセスであるが、本技術は高圧プロセスであることから、製品として回収されるガスの使用用途拡大、またタールの軽質化による付加価値向上が期待できる。

表1に本技術の開発スケジュールを示す。1996年に事前検討を開始し、1997年より小型試験装置を用いた基礎試験、引き続き1999年よりプロセス開発試験設備(PDU)による反応確性試験を実施した。また、2003年12月より実用化へ向けた技術評価のため、パイロットプラントによる試験研究を開始した段階である。

本報では、石炭部分水素化熱分解技術の概念、過去の研究開発結果ならびに今後の計画について以下に報告する。

2. 石炭部分水素化熱分解の概要

図1に本技術の全体プロセスフローを示す。部分水素化熱分解炉の部分酸化部において、微粉炭およびリサイクルチャーを酸素、ス

チームによって圧力2~3 MPa、温度1 500~1 600℃でガス化し、COおよびH₂を主成分とする高温ガスを発生させる。部分酸化部とスロートで直結した改質部には、微粉炭をリサイクルH₂と共に部分酸化部からの高温ガス流に吹き込み、圧力2~3MPa、温度700~900℃、水素濃度30~50%程度(高温ガス中H₂とリサイクルH₂を合わせた値)の条件下で改質反応(部分水素化熱分解反応)を瞬時に完了させる。また、部分酸化部からの高温ガスは改質部における所要反応熱の供給源としても機能する。改質部では微粉炭から放出されたタール等の熱分解一次生成物にHを移行させる水素化反応が in-situ で進行し、重質なタール状物質が軽質オイル化される。

部分水素化熱分解炉において生成したガス、軽質オイル、チャーはサイクロンにおいてチャーを分離後、顕熱回収し、オイル回収および脱硫等のガス精製を経て、合成ガス(Syngas)となる。合成ガスの一部はシフト反応、脱炭酸(CO₂回収)によってH₂リッチガスへ転換され、生成合成ガスとの熱交換による予熱後、部分水素化熱分解炉の改質部へリサイクルされる。最終的な製品合成ガスは、H₂、CO、CH₄を主成分とするH₂/CO ≒ 1程度の高水素含有ガスとなり、IGCC、GTL(Gas to Liquid)、化学原料等への原料ガスとして利用される。また、軽質オイルはベンゼン、ナフタレン等の1~2環の芳香族化合物を主成分とし、化学原料あるいは発電燃料として利用される。

3. 小型試験装置による基礎試験^{5,6)}

3.1 概要

本技術において狙いとする比較的緩やかな反応条件(水素化熱分解雰囲気)下における熱分解反応生成物の収率および性状を明らかにするため、アップフロータイプの石炭連続供給式熱分解試験装置による基礎試験を実施した。

3.2 試験方法

図2に試験装置の概要を示す。試験装置はアップフローの気流層

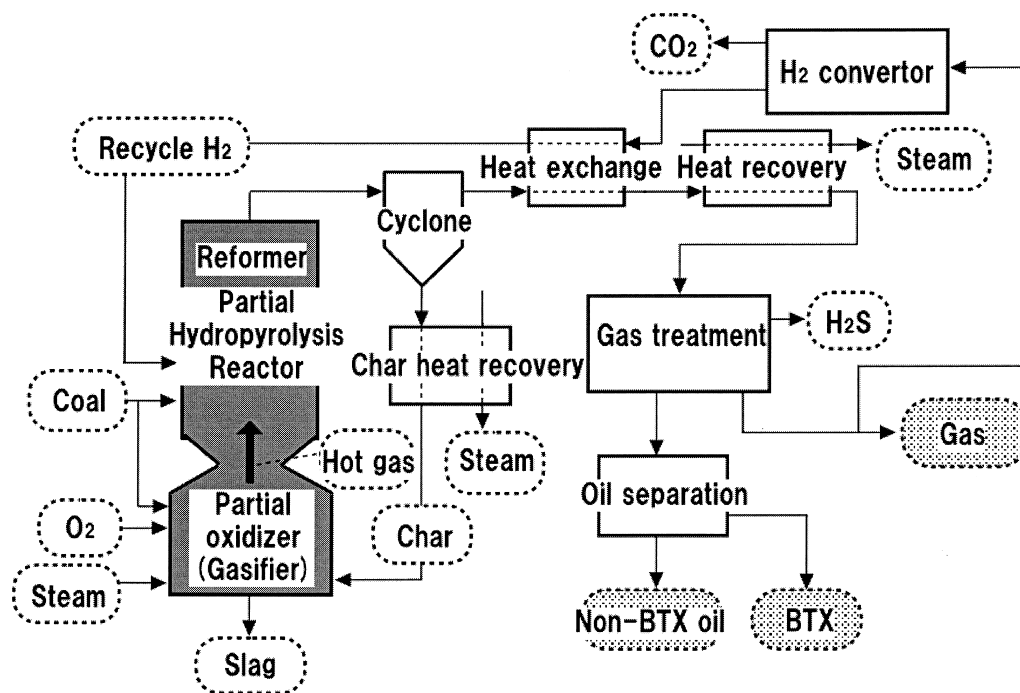


図1 石炭部分水素化熱分解技術のプロセスフロー
Process flow diagram of coal partial hydrolysis

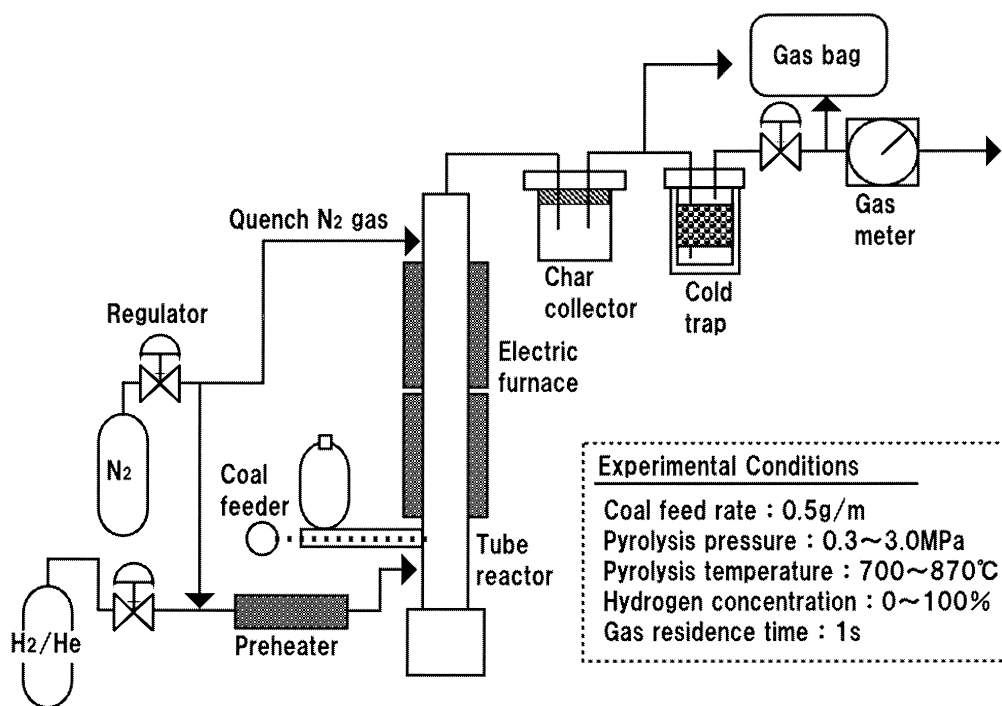


図2 小型試験装置
Laboratory-scale experimental apparatus

表2 石炭(タニトハルム)分析値
Analyses of coal (Tanito Harum)

Proximate analysis [wt%]				
Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	
3.8	45.4	48.2	2.7	
Ultimate analysis [wt%-daf]				
C	H	N	S	O
76.4	5.6	1.8	0.1	16.2

型であり、フィーダーから連続的に供給される微粉炭(供給量: 0.5g/min)を、500℃程度に予熱された反応ガス(水素濃度: 0~100%)と共に反応管(加熱帯長さ: 60cm)へ導入し、所定の反応条件下(圧力: 0.3~3.0MPa, 温度: 700~870℃, ガス滞留時間: 1s)において熱分解を行った。生成した熱分解反応生成物(チャー, オイル,

ガス)は、チャー回収器においてチャーを、液回収器(冷却器)においてオイルを、またガスの一部をガスバックにそれぞれ分離回収し、性状分析を実施した。なお、試験炭としては、低品位炭クラスであるタニトハルム炭(インドネシア/亜溼青炭)を使用した。表2に石炭分析値を示す。

3.3 試験結果および考察

試験結果の一例として、図3に熱分解雰囲気中の水素濃度(0~100%)が熱分解反応生成物の収率(炭素転換率)へ与える影響について示す(反応温度870℃, 圧力3.0MPa)。

ガス収率は、水素濃度の上昇に伴い収率全体(CO+CO₂+CH₄+C₂H₆+C₂H₄)では増加したが、内訳に関しては、CH₄, C₂H₆は増加し、CO, CO₂, C₂H₄は減少する傾向にあった。また、図中には記載していないが、水素濃度0%および20%の場合にはC₃H₆が若干(1%以下)生成した。液収率は、全体(ベンゼン, トルエン, キシレン

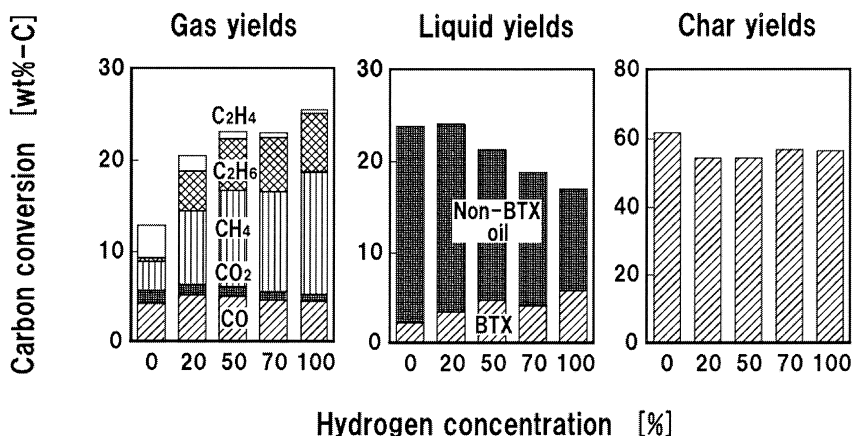


図3 水素濃度と熱分解反応生成物収率との関係
Effect of hydrogen concentration on product yields

(BTX)+Non-BTXオイル)では水素濃度の上昇に伴って減少したが、内訳に関しては、BTXが増加する一方で、Non-BTXオイル収率は減少した。また、チャー収率は、水素濃度0%の場合と比較して、水素を添加することによって明らかに減少したことから、このような緩やかな水素化雰囲気条件下ではあっても、熱分解によって生成した不安定ラジカルのチャーへの再重合化が抑制されているものと考えられる。

収率が増加した成分(BTX, CH₄, C₂H₆)に関し、特にCH₄の水素濃度の上昇に伴う収率増加が顕著であったが、いずれの成分も、水素濃度が0から50%に変化する際の収率増加の割合よりも、50から100%に変化する際の収率増加割合の方が小さく、水素がある程度含有されていれば水素濃度の影響は比較的小さいものと考えられる。なお、Non-BTXオイル成分の質量分析の結果、水素濃度の上昇に伴って分子量分布が小さくなり、オイル成分自体が軽質化していく傾向が認められた。

以上の試験結果より、本技術で狙いとする比較的緩やかな反応条件下においても、石炭の水素化熱分解反応は十分に進行し、液成分の軽質化および飽和炭化水素ガス(CH₄, C₂H₆)の収率増加に寄与することが判明した。特にBTXを初めとする軽質オイルの収率向上のためには、実用化の際のコスト増原因となる高い水素濃度条件(すなわち水素消費量の増加)は必要ないものと考えられる。

4. プロセス開発試験設備(PDU)による試験⁷⁾

4.1 概要

本技術における核となる改質部と部分酸化部の二室からなる部分水素化熱分解炉の反応特性を明確にするため、1t/dプロセス開発試験設備(Process Development Unit = PDU)を用いた反応確性試験を実施した。



写真1 試験設備(1t/day PDU)
Experimental apparatus (1t/d PDU)

4.2 試験方法

図4にPDU試験設備のフローを、また写真1にその全景を示す。部分水素化熱分解炉下段の部分酸化部においては、バーナーを介して酸素と共に投入した微粉炭を1550~1650℃程度の高温でガス化(部分酸化, 部分燃焼)することによって、可燃性のガス化ガス(H₂, CO, CO₂, H₂O)へと転換した。石炭中の灰分はガス化と同時に熔融し、スラグとして炉底(スラグタップ)より抜き出された。なお、熔融スラグによる閉塞防止のため、スラグタップ部はスラグタップバーナーによる保温を実施した。

部分酸化部において生成した高温のガス化ガスはスロートを介して直ちに改質部へと導入され、そのガス中へ石炭ノズルより微粉炭

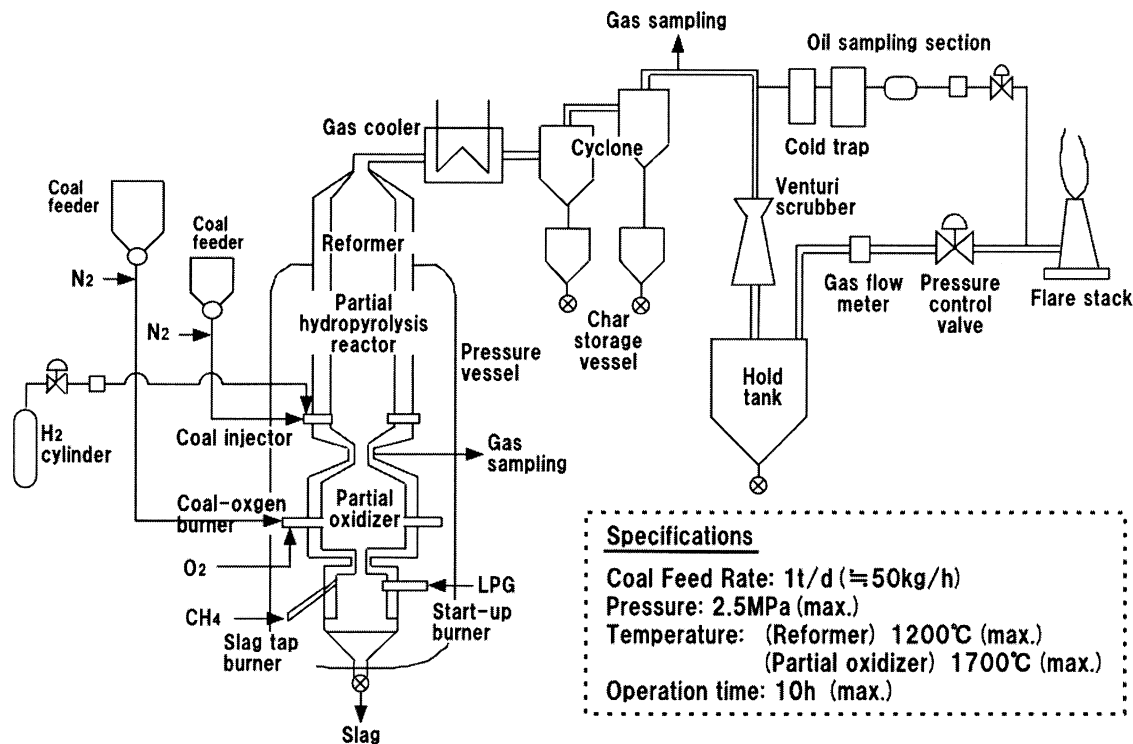


図4 試験設備(1t/day PDU)
Experimental apparatus (1t/d PDU)

表3 試験条件(1t/day PDU)
Experimental conditions (1t/d PDU)

CASE	1	2
Reformer		
Coal	Tanito Harum	Tanito Harum
Pressure [MPa]	2.0	2.0
Temperature [°C]	700-800	900-950
Hydrogen concentration [%]	31	33
Gas residence time [s]	2	2
Gasifier		
Coal	Tanito Harum	Tanito Harum
Pressure [MPa]	2.0	2.0
Temperature [°C]	1550-1650	1550-1650
Gas residence time [s]	2	2

を吹き込むことによって、ガス化ガスの持つ顕熱を利用して(水素化)熱分解(および改質)を行った。なお、水素添加試験実施時には、石炭ノズルから水素を石炭と共に改質部内へ供給した。改質部から放出された生成物(部分酸化部生成ガス+改質部生成ガス、オイル、チャー)はガス冷却器(二重管型水冷ジャケット方式)において冷却後、サイクロンにおいてチャーを分離され、更にベンチュリースクラバーにおいて冷却・除塵され、最後はフレアスタックにて燃焼放散した。また、サイクロンの後段からガスの一部を抜き出し、オイル回収器において冷却(液体窒素による間接冷却)を行うことによって、ガス中に含有されるオイル分を凝縮させて回収(分析用サンプルとして)した。

試験時間は、最高で約10h(昇圧、減圧各約2h含む)とし、各部(部分改質部~改質部スロート間、改質部中間、サイクロン後)からサンプリングしたガスはガスクロマトグラフによる組成分析を行った。また、サイクロンおよびオイル回収器においてガスから分離されたチャーおよびオイルは試験終了(設備開放)後に取り出され、それぞれ分析(チャー:工業分析, 元素分析, オイル:元素分析, 組成分析, ガスクロ蒸留分析等)を行った。

表3に試験条件を示す。各々のCASEにおいて異なった改質部温度とすることにより、改質部における石炭の熱分解反応生成物収率の変化について検討した。なお、小型試験装置を用いた基礎試験の場合と同様、試験炭としてはタニトハルム炭を用いた。

4.3 試験結果および考察

図5に改質部における熱分解反応生成物の収率(改質部へ投入し

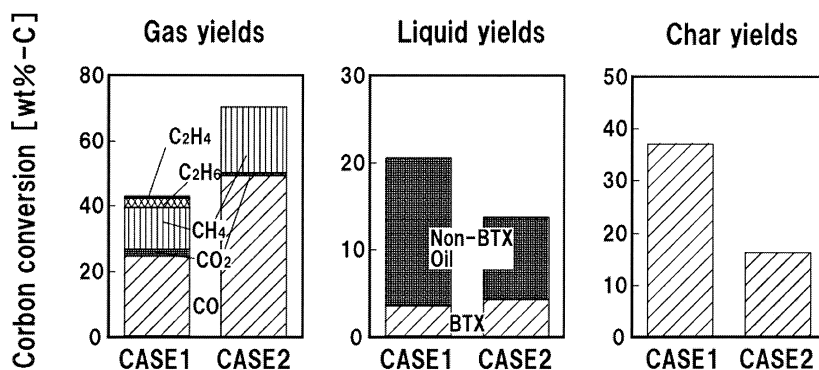


図5 改質部における生成物収率
Product yields at the reformer

た石炭に対する炭素転換率)を示す。ガス収率は、温度上昇と共に増加(COおよびCH₄)したが、特にCOの収率増加が顕著であった。CASE1においては、CH₄以外の炭化水素ガス(C₂H₆, C₂H₄)が発生したが、より高温条件であるCASE2においては認められなかった。液収率は、温度上昇と共にBTXが増加する傾向にあったが、BTX以外のオイル成分(Non-BTX オイル)は温度上昇と共に減少し、より軽質な成分へと転換したものと考えられる。なお、改質部温度を更に高温(1050°C程度)とすることによって、BTX以外のオイル成分が消失し、ほとんどすべてをガスへと転換できることも確認している。

BTXの内訳に関し、その大部分はベンゼンであり、トルエンおよびキシレンの生成量は極めて僅かであった。チャー収率は、改質部温度の上昇に伴って減少したが、この収率減少分は、先に示したCOの収率増加分にはほぼ一致しており、チャーの反応によるCO生成、すなわちチャーのガス化反応(C+H₂O→CO+H₂, C+CO₂→2CO)が、改質部内においても(特に高温条件であるCASE2では顕著に)起きているのではないかと考えられる。

図6にCASE1において回収されたオイルの蒸留曲線(ガスクロマトグラフ蒸留)を示す。一般的な室炉タールと比較して、本実験のオイルは留出温度が全般的に低く(360°C以下留分が9割以上)、軽質成分が主体を占めている。留出温度200°C付近の平らな部分はナフタレンの留出部を示しており、このオイルは、タールに含有される種々の成分の中でも特に高付加価値成分であるナフタレンを高濃

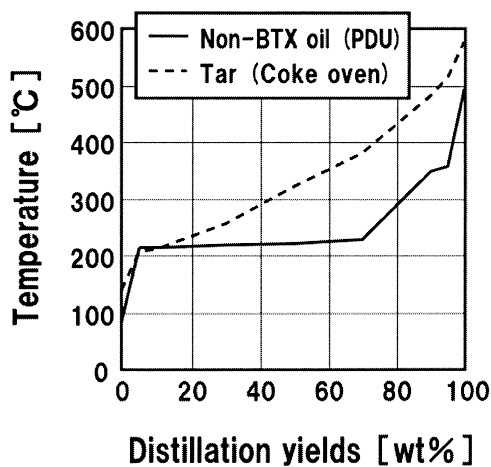


図6 オイルの蒸留曲線
Distillation curve of non-BTX oil

度で含有していることが判明した。また、組成分析の結果、従来のタールにおいてはかなりの割合でナフタレンと共存していた異性体(メチルナフタレン)含有量が極めて少なく、水素化熱分解過程においてナフタレンの側鎖(メチル基)が切断されているものと推定される。共存する異性体が少ないことは、将来、本技術を実用化した場合のナフタレン分離精製工程においても有利(プロセスの負荷低減)となることが期待される。

図7に部分酸化部における石炭のガス化(部分酸化)結果を示す。ガス化条件(ガス化温度、石炭供給量等)によって若干異なるが、 H_2 およびCOを70%(N_2 freeベース)程度含有するガスを、概ね炭素転換率90%以上、冷ガス効率60%程度の効率で安定して発生させることが可能であった。本試験においては、改質部への石炭供給量をできるだけ多くするため、改質部への熱供給機能を兼ねる部分酸化部の

温度を高め(平均温度1600℃以上)に設定したが、実用的(灰溶融温度との関係)にはより低い温度でのガス化でも何ら問題なく、冷ガス効率を一層向上させることも可能である。

図8に、PDU試験結果から推定した部分水素化熱分解炉における炉内反応イメージについて示す。部分酸化部において石炭を酸素によりガス化することによって生じた高温のガス化ガスは、直ちに改質部へと導入される。改質部において、石炭は水素と共に部分酸化部から導入された高温ガス中に吹き込まれることによって水素化熱分解(石炭急速熱分解+水素による不安定ラジカル安定化)されるが、この高温ガスおよび石炭が最初に反応する部分(遷移域)において極めて活性の高いチャー(ラピッドカーボン)が析出^{8,10)}し、かつその場での滞留が起きるために、比較的低温であるにもかかわらずチャーのガス化反応(ガス化ガス中に含有される水蒸気または CO_2 と

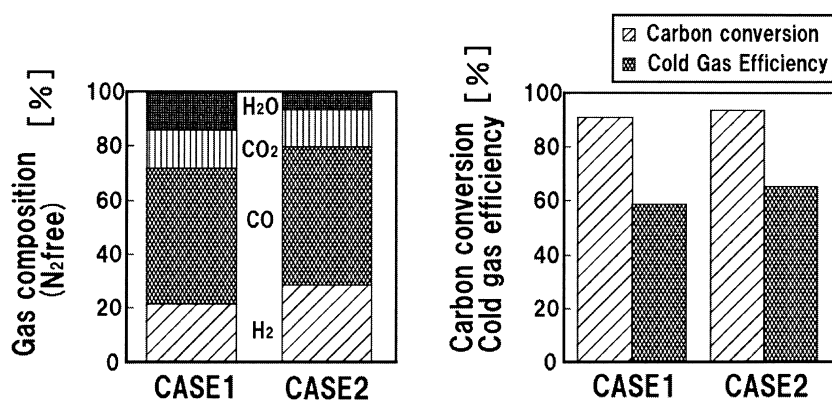


図7 部分酸化部ガス化性能
Performance of the partial oxidizer

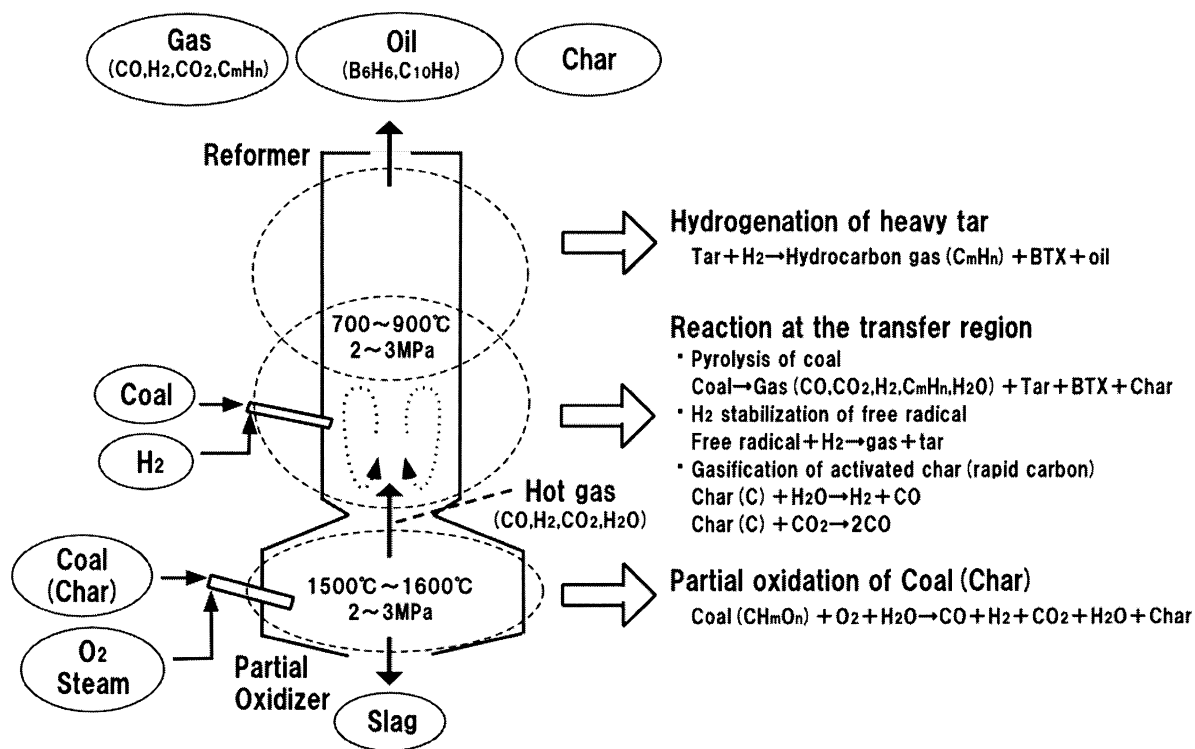


図8 部分水素化熱分解炉内における反応機構
Reaction mechanism in the partial hydrolysis reactor

の反応)が進行するものと考えられる。

遷移域から放出される重質なタール(揮発分)は炉の上部において更に水素化熱分解されることによって、より軽質なオイル(一部はガス)へと転換する。なお、この部分水素化熱分解炉内の機能を高性能に維持するためには、CPXの場合と同様、遷移域の状態を適切に管理、制御することが極めて重要である。

5. 実用化イメージについて

図9 に試験結果を基に算出した本技術の実用機(石炭処理量1000

t/day規模)におけるプロセス収支を示す。部分水素化熱分解炉から発生したチャーは回収し、その全量を部分酸化部にリサイクルするものとした場合、最終製品として6.1万Nm³/hのガスと3t/hの軽質オイルを併産することが可能である。製品ガスはH₂とCOを主成分とし、若干のCH₄を含有する中カロリーガスとなる。また、(1)式で定義されるエネルギー転換効率(冷ガス効率相当)は88%に達する試算結果となり、従来の各種石炭転換技術における効率を大幅に凌駕する見込みである。

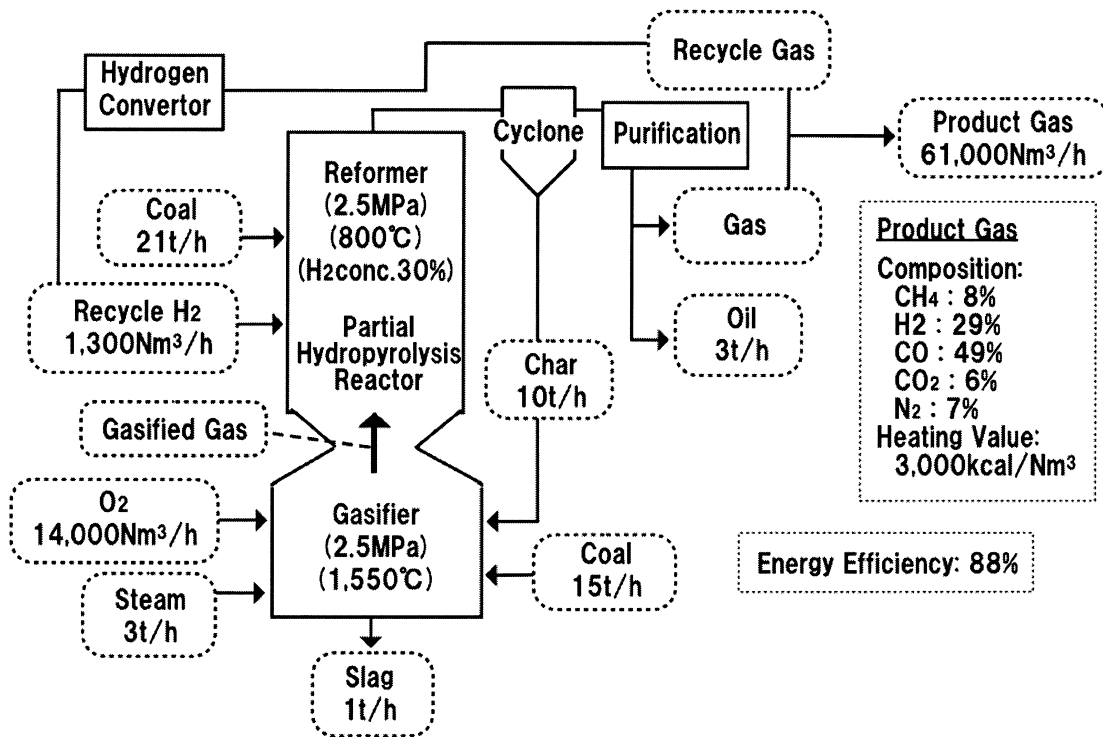


図9 実用機におけるプロセス収支
Estimated yields in commercial full scale plant

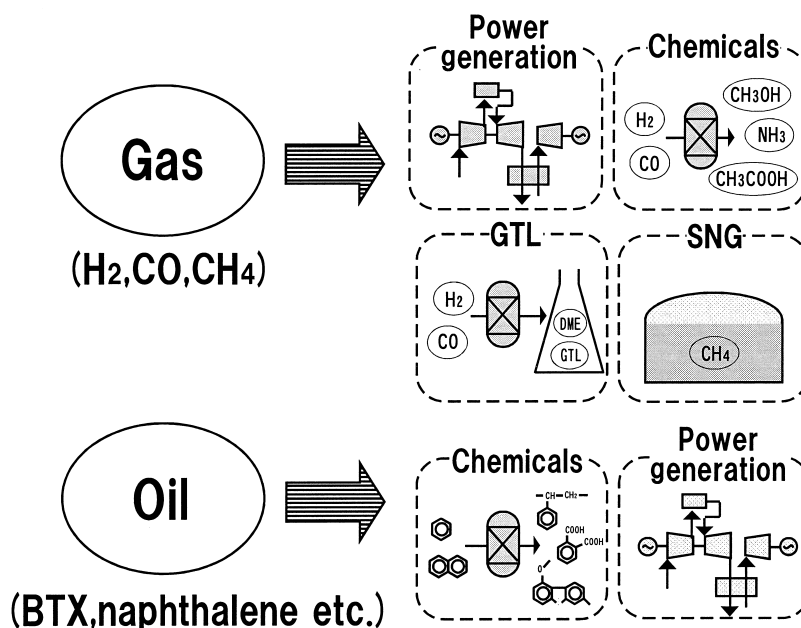


図10 製品の使用用途
Product utilization

エネルギー効率(低位発熱量基準)

$$= \text{製品(ガス+軽質オイル)発熱量} / \text{石炭発熱量} \times 100 \quad \dots (1)$$

図10に本プロセスにおける熱分解反応生成物の使用用途の例を示す。本プロセスは従来の石炭ガス化プロセスと異なり、1基のプラントを用いた複合生産(ガス+軽質オイル)が可能であるため、製品も多目的用途に利用可能である。例えば製品ガスは、高圧ガスであることに注目して、コンバインドサイクルによる高効率発電(IGCC)やメタノール、ジメチルエーテル(DME)合成用等の化学原料として利用する。軽質オイルは各種芳香族化学製品を製造するため高付加価値な化学原料として利用可能であり、例えばガス発電と組み合わせた場合には、軽質オイル売却による利益によって発電コストを低減(副産物控除)することが可能となる。

また、本技術は電力使用量変動に対応可能な発電プロセスとしての応用も期待できる。すなわち、ガスをベースロード用の発電燃料として使用する一方で、貯蔵の容易な軽質オイルを電力ピーク時における発電燃料として集中して使用すれば、効率の大幅低下を招く石炭転換設備のターナドダウンを行うことなく、日々の電力使用量の変動へ追従することが可能となる⁹⁾。

6. パイロットプラント試験(ECOPRO)

本技術の実用化へ向けた諸課題を解決するため、2003年度より6年間の計画で石炭処理量20t/d規模のパイロットプラントによる試験研究を開始した。本研究(事業名:化学原料併産型石炭熱分解技術=通称 ECOPRO <Efficient Co-production with Coal Flash Partial Hydrolysis Technology>)は、経済産業省資源エネルギー庁の支援の下、(財)石炭利用総合センター(CCUJ)、(独)産業技術総合研究所(AIST)、新日本製鐵(株)、パブコック日立(株)、三菱化学(株)の各機関、各社が参画している。今後、2005年度までにパイロット試験設備(新日本製鐵(株)八幡製鐵所構内へ設置予定)の設計および建

表4 開発課題
Technical issues

Technical issues	Contents
Verification of the reaction in the partial hydrolysis reactor	-Quantification of reaction in the reactor such as hydrolysis and gasification -Establishment of reactor conditions for optimum transfer region
Evaluation of the additional key process technologies	-Establishment of technologies for char recycle and heat recovery
Evaluation of total system and estimation of a full-scale commercial plant	-Establishment of long stable operation technology -Confirmation of scale-up factor for demonstration unit design

設を完了し、2006年度から2008年度にかけて運転研究を、平行して支援研究(1t/dayPDUによる試験、シミュレーション開発等)を実施する予定である。以下に本研究の開発目標を、表4に開発課題を示す。

- * 開発目標[パイロットプラント試験結果より推算される実機規模(石炭処理量2000t/d規模)における目標設定]
- ・ エネルギー効率[(1)式にて定義]: 85%以上(低位発熱量ベース)パイロットプラントにおける目標 78%以上
- ・ 液生産比率[対投入石炭比(dry ash free ベース)]: 8wt%パイロットプラントにおける目標 5wt%
- ・ 液性状: 沸点360℃以下の軽・中質油留分が80%以上
- ・ 経済性: 合成ガスの用途に応じて、既存製品との価格競争力が現状および近い将来において見込めること。

7. 結 言

本技術は石炭の反応特性を生かした付加価値の高いガス・液併産を高効率かつ経済的に行うことが可能であり、将来的には、本技術をコアとする石炭をベースとした業界融合型複合事業(電力/化学/鉄鋼を中心)を実現することにより、トータルエネルギー利用効率の飛躍的な向上も期待できる。

今後は、現在鋭意進行中であるパイロットプラント試験(ECOPRO)を円滑に推進すると同時に諸課題を解決し、早期実用化を目指していく所存である。

謝 辞

本技術開発は、石炭生産・利用技術振興補助事業の一環(①小型試験装置による基礎試験:石炭利用次世代技術開発調査, ②パイロットプラント試験:石炭利用実用化技術開発)として実施している。本論文を執筆するにあたり、多大なる御支援、御指導を頂いた経済産業省資源エネルギー庁、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)を始めとする関係各位に厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 加茂徹 ほか:燃料協会誌. 69(8), 684(1990)
- 2) 都留義通 ほか:日本学術振興会石炭利用第148委員会第73回研究会資料. 1999, p.26
- 3) Yamaguchi, K. et al.:Proc. 7th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry. 2001, p.277
- 4) 小野田正巳 ほか:第11回石炭利用技術会議講演集. 2001, p.63
- 5) 下田博巳 ほか:第10回石炭利用技術会議講演集. 2000, p.269
- 6) Yabe, H. et al.:Proc. 7th China-Japan Symposium on Coal and C1 Chemistry. 2001, p.199
- 7) Yabe, H. et al.:Proc. 21st Annu. Int. Pittsburgh Coal Conf. 2004, p.S32-1
- 8) 林潤一郎 ほか:エネルギー・資源. 21(1), 50(2000)
- 9) Hayashi, J. et al.:Fuel. 79, 439(2000)
- 10) 曾根田靖 ほか:日本エネルギー学会誌. 77(9), 906(1998)