

# 流動法による石炭の接触水蒸気ガスに関する研究

幡手泰雄・上村芳三・今村昭吾・中禮誠也・宮内正彦・伊地知和也  
田中安彦  
(受理 平成2年5月31日)

## INVESTIGATION OF CATALYZED STEAM GASIFICATION OF COAL IN A FLUIDIZED BED

Yasuo HATATE, Yoshimitsu UEMURA, Shogo IMAMURA, Seiya CHUREI, Masahiko MIYAUCHI  
Kazuya IJICHI and Yasuhiko TANAKA

This report summarizes the results of kinetic study and fluidized bed experiments for catalyzed steam gasification of an USA low-rank coal (char). Potassium carbonate was used as the catalyst. From the kinetic study (thermogravimetric experiment at 1073K), the following kinetic equation was obtained.

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_0 = \frac{k K_{H_2O} P_{H_2O} (1 + K'_{H_2} P_{H_2})}{1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2}}$$

In the fluidized bed gasification, the gasification rate increased with increasing the superficial gas velocity, and decreased with increasing the charged amount of char. The gasification rate of the fluidization experiment was about half that of the thermogravimetric experiment at 1073 K. From the results above, the flow pattern and the partial pressures of gases in the bed seem to be significant in the present conditions of the fluidized bed.

### 緒 言

石炭のガス化は、歴史的には固体燃料の流体化を目的として開発されたが、石油エネルギー全盛の時代においてしばらくその価値を失っていた。しかしながら、1973年の石油危機を契機にエネルギー源多様化の必要性が見直され、その一つの具体策として再び注目されつつある。また、無公害型の次世代エネルギーと考えられている水素を得るためのプロセスの重要な候補としても注目され始めている<sup>2)</sup>。

本研究は、石炭ガス化の中でも比較的低温で実施可能な石炭接触ガス化に着目し、ベンチスケールの流動層反応装置で行うことにより、流動層による石炭接触ガス化プロセスの評価を確立することを目的とする。具体的には、(1)各種ガス分圧を変えた熱天秤ガス化により接触ガス化の速度論を決定し、(2)内径15.5cmのステンレス流動層によるガス化実験を行った。

### 1. 実 験

#### 1. 1 試料の調製

石炭としては、米国産の低品位炭を使用した。その分析値及び組成を Table 1 に示す。ガス化触媒としては、炭酸カリウム<sup>1)</sup>を使用した。

Table 1 Composition of USA low-rank coal

Ash [%]	VM [%]	FC [%]	Fuel ratio	Elementary analysis [%]				
				S	C	H	O	N
8.7	42.2	35.0	0.83	0.02	62.9	4.5	21.3	0.9
Mineral composition [%]								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O			
14.9	42.3	5.98	3.42	0.58	1.16			
TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
0.85	4.95	0.14	0.24	0.01				

ガス化実験に使用したチャー試料は、(1)触媒担持量検討用試料及び(2)熱天秤流動層一貫検討用試料の2種類に大別される。

#### (1) 触媒担持量検討用試料

平均粒径0.20mmの石炭に、含浸法により1.0, 2.0, 4.0 meq-K/g-coalの炭酸カリウムを担持させ、その後、熱処理してチャーとした。

平均粒径0.20mmの石炭を炭酸カリウム水溶液に室温で3時間含浸させた。含浸終了後の石炭-含浸液スラリーをロータリーエバポレータ中323Kでドライアップし、さらに、電気乾燥器中373K以上で一昼夜乾燥させた。この試料を、アルミナポートに入れ、環状ヒーターで加熱できるようにした横置きミライトチューブ(内径30cm, 外径38cm, 長さ1m)内に置くことによりチャー化した。チャー化条件は、窒素流通下、1123Kで7分間であった。

#### (2) 熱天秤流動層一貫検討用試料

14-20メッシュ(平均粒径1.02mm)にふるい分けた石炭を炭酸カリウム水溶液に室温で3時間含浸させた。含浸終了後の石炭-含浸液スラリーをロータリーエバポレータ中323Kでドライアップし、さらに、電気乾燥器中373K以上で一昼夜乾燥させた。この試料を流動層(ステンレス製、内径15.5cm)により1123Kで7分間熱処理しチャーを得た。熱処理は、計3.23kgの乾燥担持炭試料を2回に分けて(それぞれ1.15kg及び2.08kg)行なった。処理用流動化ガスとして窒素を空塔線速1.0cm/sで流した。

上記の方法で得たチャーを、さらに破碎、ふるい分けし、平均粒径0.2mm及び0.5mmとした試料も調製し、粒径の影響を検討する実験に用いた。

### 1.2 熱天秤型反応装置による接触ガス化実験

Fig. 1に示すような水蒸気-各種混合ガス供給ラインを備えた常圧流通式微量熱天秤(島津製作所TGA-40/DT-40)型反応装置によりチャーの水蒸気ガス化実験を行った。内径1.6cmの石英製反応管内には150メッシュの白金網製バスケットがチャー試料ホルダーとして吊り下げられている。供給ガスの各種ガス分圧は、各種ガス供給ラインの流量ならびに水フィーダーの供給速度をコントロールすることにより調節した。

精秤した約150mgのチャーをバスケットに入れ、熱天秤の石英反応管中に吊した。系内を窒素ガスで十分置換した後、昇温を始め、ガス化温度に到達すると同

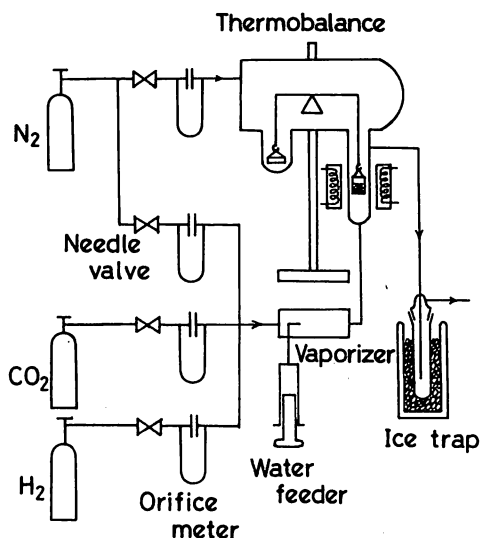


Fig. 1 Experimental apparatus (thermobalance type gasifier).

時にガス化用ガスに切り替え、水蒸気ガス化を開始した。実験条件をTable 2に示す。チャーのガス化速度は、熱天秤により実測した試料の重量変化を図微分することにより算出した。生成ガスは、ガラス製ガスサンプラーにより採取し、ガスクロマトグラフで分析した。

Table 2 Experimental conditions of TG gasification

Temperature	1023, 1073 and 1123K
Total gas feed rate	400 cc(NTP)/min
Partial pressure of steam	0-21.3 kPa
H <sub>2</sub>	0-21.3 kPa
CO <sub>2</sub>	0-10.5 kPa
Char weight	150 mg
diameter	0.2, 0.5 and 1.02 mm
Catalyst loading	2.0 meq-K/g-coal (0-4.0 meq-K/g-coal)

### 1.3 流動層による接触ガス化実験

石炭チャーの接触ガス化実験に使用した流動層ガス化装置をFig. 2に示す。流動層本体は、4つの半円筒型ヒーターにより周囲から加熱された。予熱部は、2基のセラミックヒーターにより加熱された。分散板として、厚さ5mmのステンレス多孔板(孔径1mm, 正方形配置177個, 開孔比0.79%)を使用した。流動化

粒子としては、平均粒径0.206mm、密度4.86 g/cm<sup>3</sup>の球形セラミック粒子を使用した。最小流動化速度は、300、600、900及び1073Kにおいて、5.1、3.0、2.5及び2.1cm/sであった。

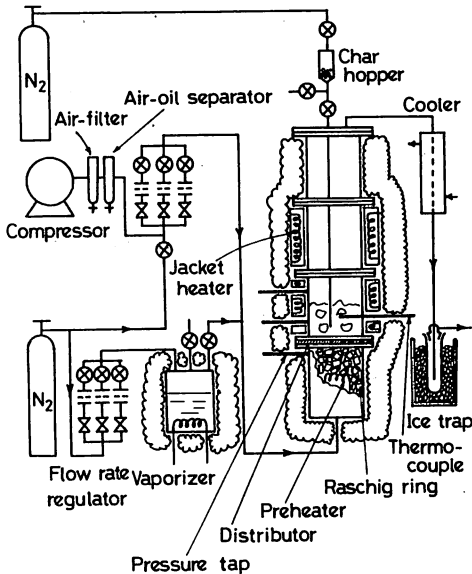


Fig. 2 Experimental apparatus (fluidized bed gasifier).

流動化粒子を静止層高20cmになるまで仕込み(10.4kg)、空気にて流動化しつつ層を加熱昇温した。空気流量は、その時の層温度の最小流動化速度の2倍程度になるよう調整した。ガス化温度(1073 K)に達すると同時に、流動層内に送るガスを所定流量の水蒸気-窒素混合ガス(水蒸気分圧21.3 kPa)に切り替えた。10分間の層内雰囲気置換の後、流動層反応装置上部の石炭チャーホッパーから、予めホッパーに充填しておいた所定量のチャーを窒素圧により一気に層内に送り込み、ガス化を開始した。生成ガスの分析は先の実験と同様にガスクロマトグラフにより行った。チャーのガス化速度は、無灰基準のチャーを全量炭素とみなしてガス分析結果から計上した。この仮定の妥当性は、前述の熱重量分析の結果で確かめた。

Table 3 に流動層ガス化の実験条件を示す。流動層内の流動状態が気泡流、気泡流とスラグ流の中間及びスラグ流となるように、ガス空塔速度として、4.0、6.0及び10.0cm/sの3種類を選んだ。

Table 3 Experimental conditions of fluidized bed gasification

Static bed height	20 cm (ballast)
Temperature	1073 K
Partial pressure of steam	21.3 kPa
Superficial gas velocity	4.0, 6.0 and 10.0 cm
Char weight	3.6-160 g
diameter	1.02 mm
Catalyst loading	2.0 meq-K/g-coal

## 2. 結果及び考察

### 2. 1 熱天秤接触ガス化

#### 2. 1. 1 触媒担持量及びチャー粒径の決定

Fig. 3 に石炭チャー接触ガス化の典型的な転化率-時間曲線を示す。使用したチャーの平均粒径は0.20mmであった。以後に示すガス化速度は、このような図を微分することにより求めた。

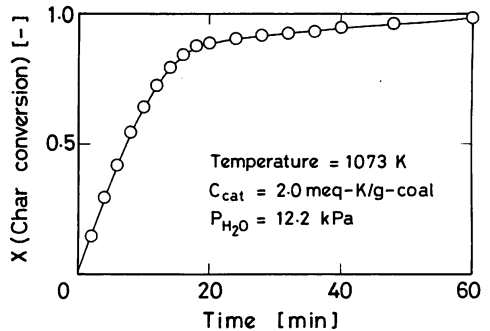


Fig. 3 Typical conversion curve of char with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Fig. 4 に初期ガス化速度に及ぼす触媒担持量及び温度の影響を示す。使用したチャーの平均粒径は0.20mmであった。ガス化速度は、温度の上昇と共に単調に増加している。触媒担持量が0-2 meq-K/g-coalの間ではガス化速度は増加するが、それ以上の触媒添加は効果が無いことがわかる。

Fig. 5 にガス化速度に及ぼす石炭チャー粒径の影響を示す。この結果より、0.2-1.0mmの範囲ではガス化速度は粒径の影響を受けないことがわかる。

これ以後の実験においては、以上の結果に基づき、触媒担持量 2 meq-K/g-coal、チャー粒径1.0mmを採用した。

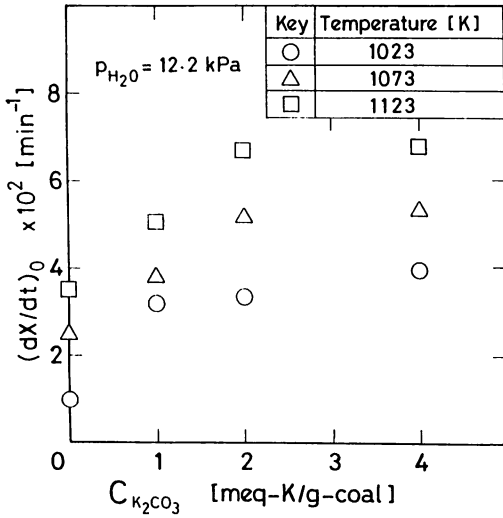


Fig. 4 Effect of catalyst loading on gasification rate.

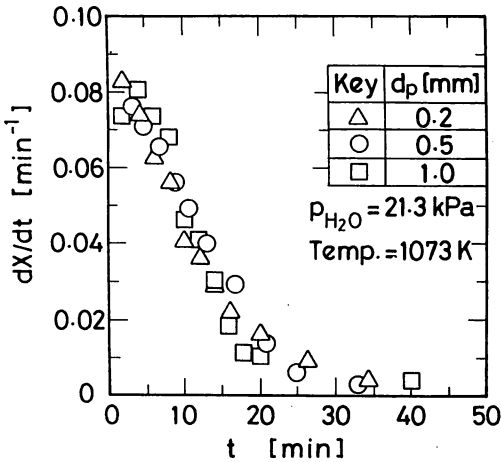


Fig. 5 Effect of char diameter on gasification rate.

2. 1. 2 ガス化反応の速度論的検討

Figs. 6及び7に、それぞれ、ガス化速度及び生成ガス組成に及ぼすガス化温度の影響を示す。温度が高くなるにつれ、ガス化速度は大きくなり、生成ガス中の水素分率は減少している。

Figs. 8及び9に、1073 Kにおけるガス化挙動に及ぼす水蒸気分圧の影響を示す。水蒸気分圧が増加するほどガス化速度は大きくなっている。Figs. 10及び11に、1073 Kにおけるガス化挙動に及ぼす水素分圧の影響を示す。水素分圧0-5.3 kPaの範囲では、水素分圧が増加するほどガス化速度は減少し、水素分圧

がそれ以上大きい領域では一定値を示すことがわかる。Figs. 12及び13に、1073 Kにおけるガス化挙動に及ぼす二酸化炭素分圧の影響を示す。二酸化炭素分圧が増加するほどガス化速度は減少している。

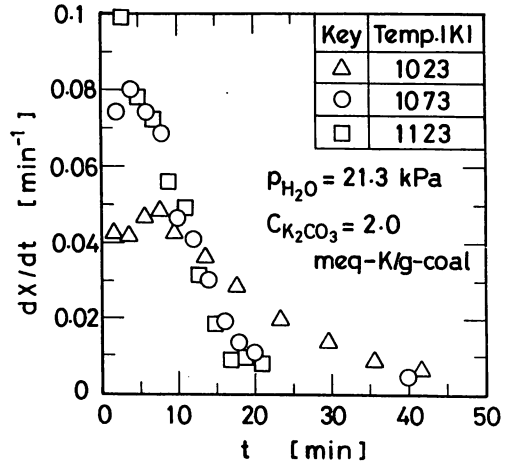


Fig. 6 Effect of temperature on gasification rate.

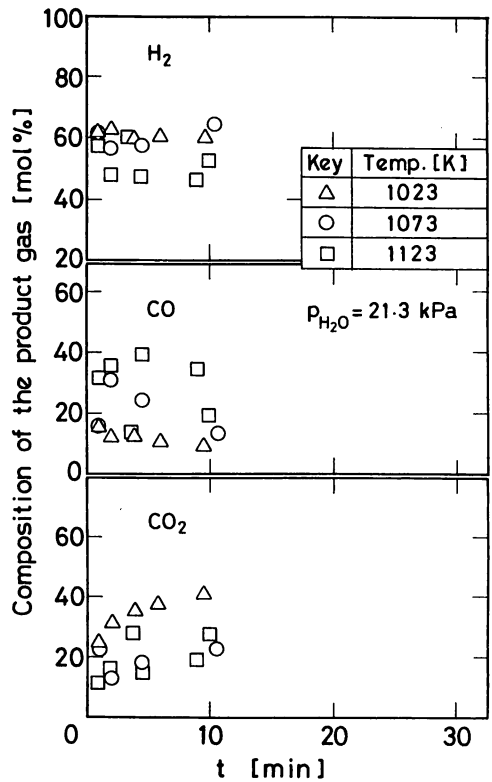


Fig. 7 Effect of temperature on gas composition.

以上に示したガス化速度の分圧依存性のデータから、初期ガス化速度を各種ガス分圧に対してプロット

した図を Figs. 14 - 16 に示す。これらのデータをよく記述する工学的速度式として以下に示すような式を

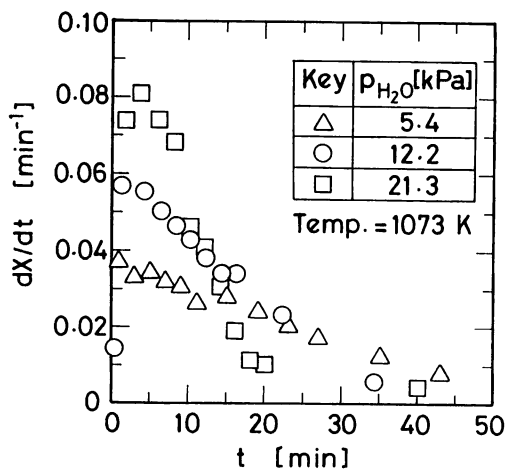


Fig. 8 Effect of  $H_2O$  partial pressure on gasification rate.

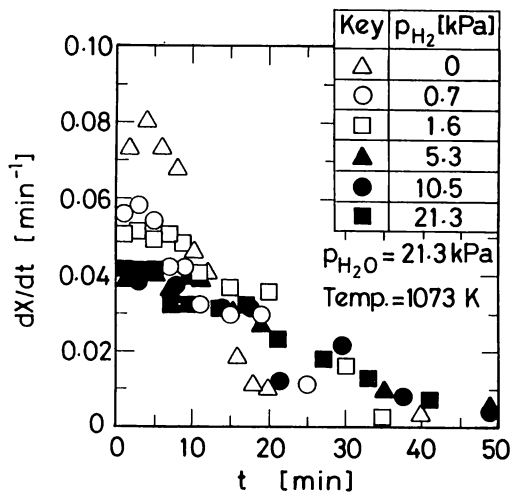


Fig. 10 Effect of  $H_2$  partial pressure on gasification rate.

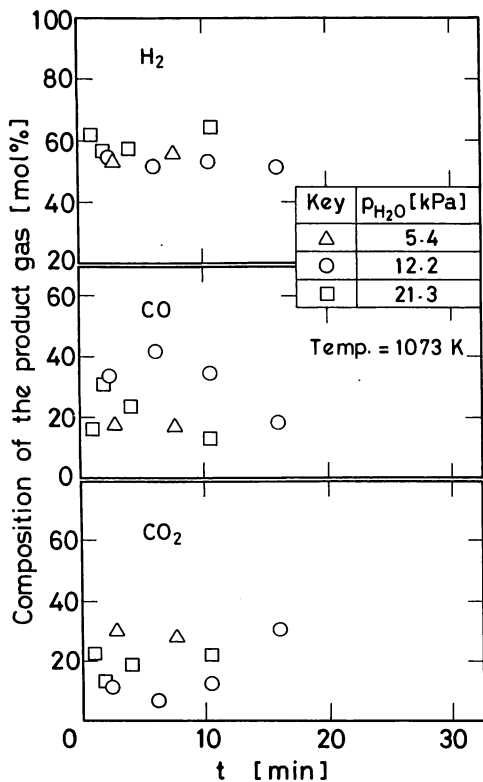


Fig. 9 Effect of  $H_2O$  partial pressure on gas composition.

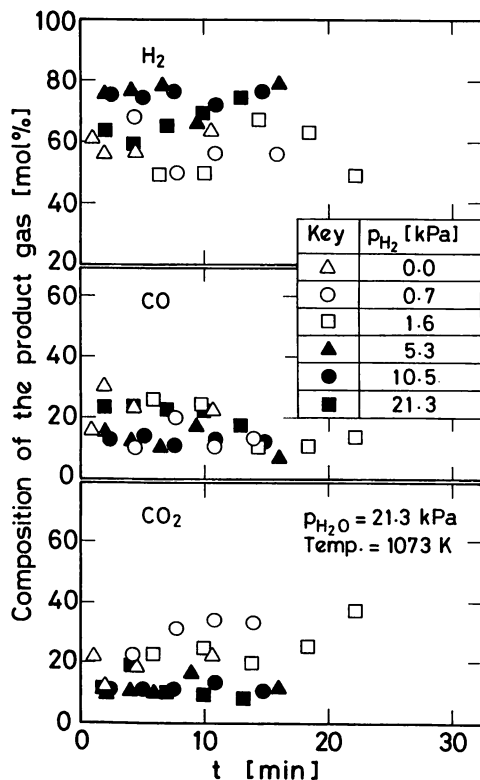


Fig. 11 Effect of  $H_2$  partial pressure on gas composition.

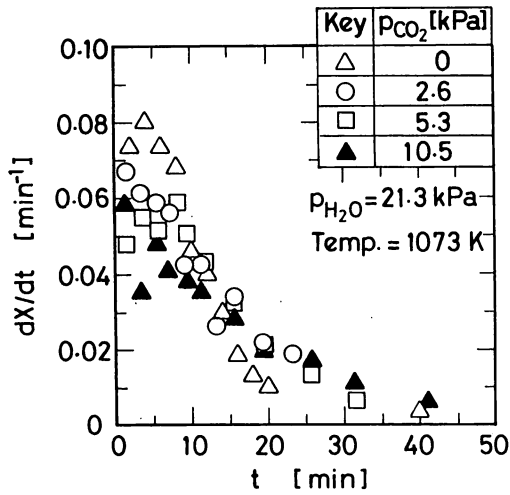


Fig. 12 Effect CO<sub>2</sub> partial pressure on gasification rate.

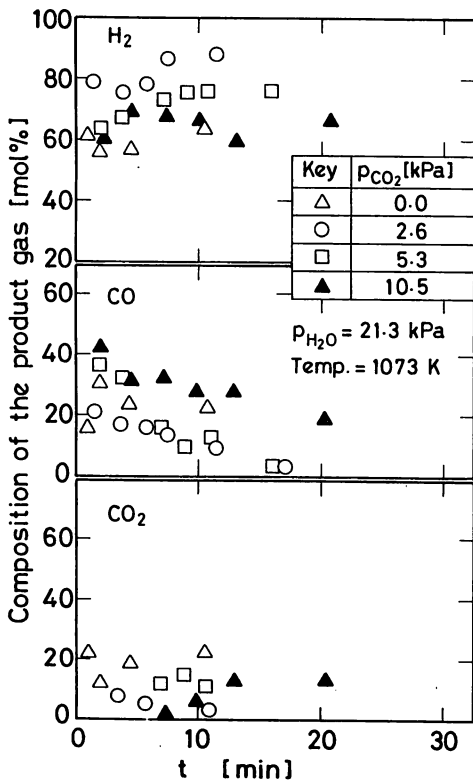


Fig. 13 Effect of CO<sub>2</sub> partial pressure on gas composition.

導出した。

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_0 = \frac{k K_{H_2O} P_{H_2O} (1 + K'_{H_2} P_{H_2})}{1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CO_2} P_{CO_2}} \quad (1)$$

$$k = 0.137 \text{ min}^{-1}; K_{H_2O} = 0.066 \text{ kPa}^{-1}$$

$$K_{H_2} = 3.47 \text{ kPa}^{-1}; K'_{H_2} = 0.721 \text{ kPa}^{-1}$$

$$K_{CO_2} = 4.85 \text{ kPa}^{-1}$$

Figs. 14 - 16 中の実線は、(1)式からの計算値である。

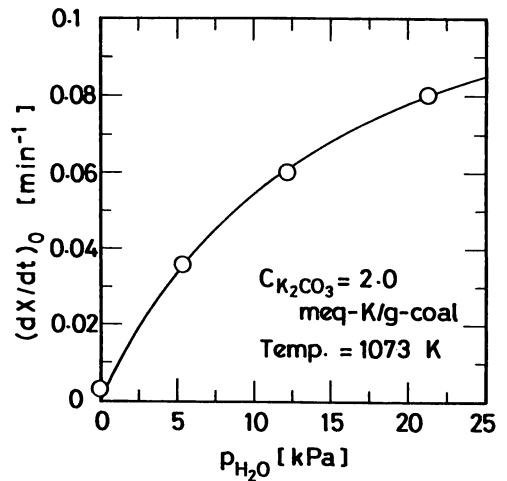


Fig. 14 Effect of H<sub>2</sub>O partial pressure on initial gasification rate.

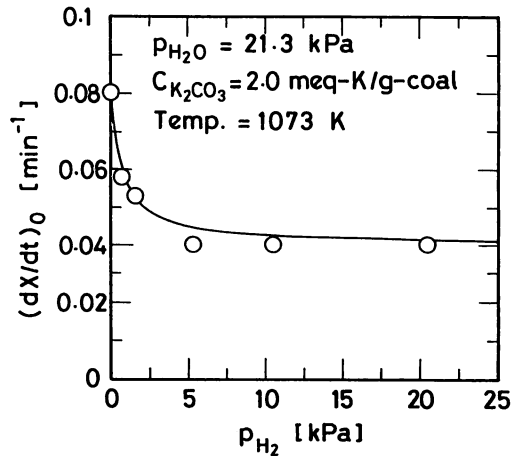


Fig. 15 Effect of H<sub>2</sub> partial pressure on initial gasification rate.

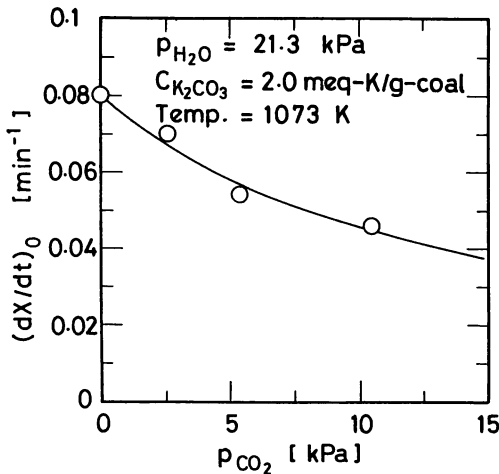


Fig. 16 Effect of CO<sub>2</sub> partial pressure on initial gasification rate.

### 2. 2 流動層接触ガス化

Figs. 17 及び 18 に、流動層によるガス化実験の結果を示す。Fig. 17 の Run No. 1 - 3 の結果から、 $U = 10.0\text{cm/s}$  の結果は、 $U = 4.0$  あるいは  $6.0\text{cm/s}$  の場合より大きなガス化速度を示している。このような傾向は、その流量域における気泡流からスラグ流への遷移に起因していると考えられる。同様の解釈が、Run No. 4 及び 5 の結果についても適用できる。Run No. 3, 5 及び 6 の結果より、ガス化速度は、チャーのチャージ量が多くなるほど減少することがわかる。このような現象は、チャーのチャージ量の増加が流動層内の水蒸気分圧の低下及び水素あるいは二酸化炭素分圧の増大をもたらすためであると考えられる。熱天秤ガス化と流動層ガス化のガス化速度をその初期値で比較してみると、前者は、 $0.08\text{min}^{-1}$  (Fig. 6) であるのに対し、後者は、 $0.01 - 0.06\text{min}^{-1}$  (Fig. 17) である。このような差もやはり流動層内における実際の水蒸気分圧、水素分圧あるいは二酸化炭素分圧が、熱天秤装置に比べ、ガス化速度を低下させるような方向に変化するためと考えられる。例えば、流動層実験の Run No. 6 について、入り口ガス組成とそれに対する出口ガス組成を計算した結果を Table 4 に示す。水蒸気分圧 21.3 から  $10.5\text{kPa}$  への変化及び水素分圧 0 から  $9.5\text{kPa}$  への変化は、ガス化速度にかなりの影響を与えることが Figs. 14 及び 15 から明らかである。

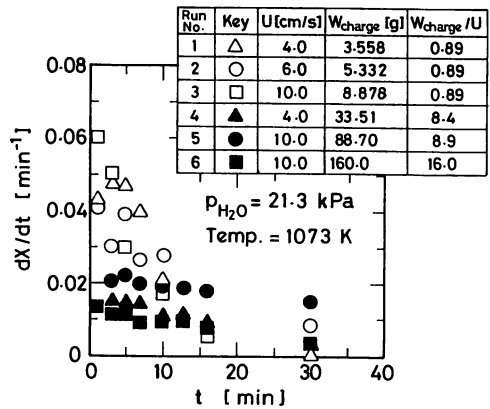


Fig. 17 Gasification rate by fluidized bed.

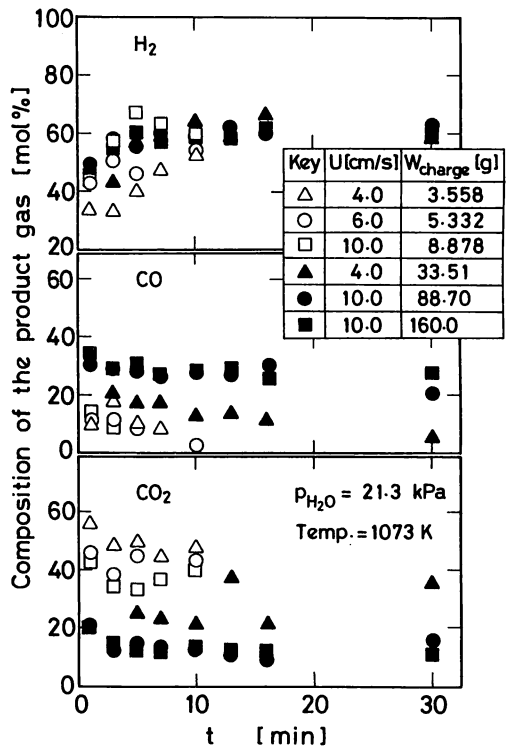


Fig. 18 Product gas composition by fluidized bed.

Table 4 Gas composition of feed gas and flue gas in fluidized bed experiment

Component gas	Composition [%]	
	Feed gas	Flue gas
N <sub>2</sub>	80.0	75.0
H <sub>2</sub> O	21.3	10.5
H <sub>2</sub>	0	9.5
CO <sub>2</sub>	0	1.6
CO	0	4.7

## 結 言

石炭接触ガス化を流動層で行うための基礎研究を(1)熱天秤ガス化による速度式の決定及び(2)流動層による接触ガス化実験として実施し、以下の結論を得た。

1) 熱天秤実験より、石炭チャー接触ガス化の速度式を得た。ガス化速度は、水蒸気分圧の増加と共に増加し、水素あるいは二酸化炭素分圧の増加と共に減少した。

2) 流動層ガス化において、空塔ガス速度10.0cm/sの時のガス化速度は、4.0あるいは6.0cm/sの時より大きな値を示した。前者の流速においては、スラグ流、後者の流速においては気泡流であるためと考えられる。

3) 流動層ガス化において、ガス化速度は、チャーのチャージ量が多くなるほど減少した。このような現象は、チャーのチャージ量の増加により、流動層内の水蒸気分圧の低下及び水素あるいは二酸化炭素分圧の増大が引き起こされたためと考えられる。

4) 同一の温度、供給ガス組成という条件下において、流動層ガス化速度は、熱天秤ガス化速度より小さ

な値を示した。このような差は、流動層内における実際の水蒸気分圧、水素分圧あるいは二酸化炭素分圧が、熱天秤装置に比べ、ガス化速度を低下させるような方向に変化するためと考えられる。

## Nomenclature

$C_{K_2CO_3}$	= catalyst loading	[meq-K/g-coal]
$dX/dt$	= gasification rate	[min <sup>-1</sup> ]
K	= parameter in Eq. (1)	[kPa <sup>-1</sup> ]
k	= parameter in Eq. (1)	[min <sup>-1</sup> ]
p	= partial pressure of gas	[kPa]
t	= process time	[min]
U	= superficial gas velocity	[m/s]
W	= weight of convertible carbon in char	[g]
$W_{charge}$	= charged amount of char	[g]
X	= conversion of convertible carbon in char defined as $(W_0 - W)/W_0$	[-]

## subscripts

CO <sub>2</sub>	= carbon dioxide
H <sub>2</sub>	= hydrogen
H <sub>2</sub> O	= water
mf	= minimum fluidization
0	= initial stage of gasification

## Literature cited

- Hatate, Y., Y. Uemura, Y. Tomari, S. Shimonishi, H. Toyoshima, K. Ijichi, Y. Tanaka and K. Kondo: the research reports of the faculty of engineering Kagoshima University, No. 31, 63 (1989).
- Sears, R. E.: US DOE Reports, 8 (1986).