

石炭エネルギーセンター  
第4回 石炭基礎講座

# 石炭ガス化

講師

林潤一郎  
九州大学先導物質化学研究所



2013年02月10日 10:30~12:10  
世界貿易センタービル

1

## ガス化の基礎

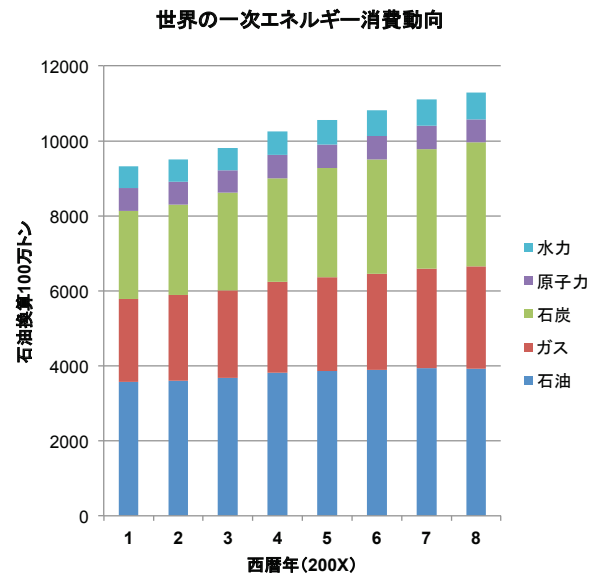
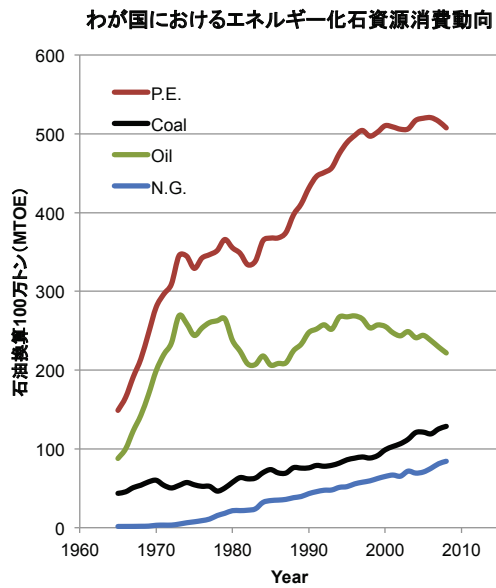
番号	項目
1	イントロダクション: ガス化の意義と目的
2	ガス化の原理: 化学と熱力学
3	ガス化技術基礎: ガス化炉技術
4	ガス化技術基礎: 前処理・後処理技術
5	複合発電
6	ポリジェネレーション
7	将来展望
8	燃料変換の基礎: 化学エネルギー変換の立場から 高効率石炭ガス化発電を考える

# 1. イントロダクション

# 1. イントロダクション(1)

4

## 石炭の消費について

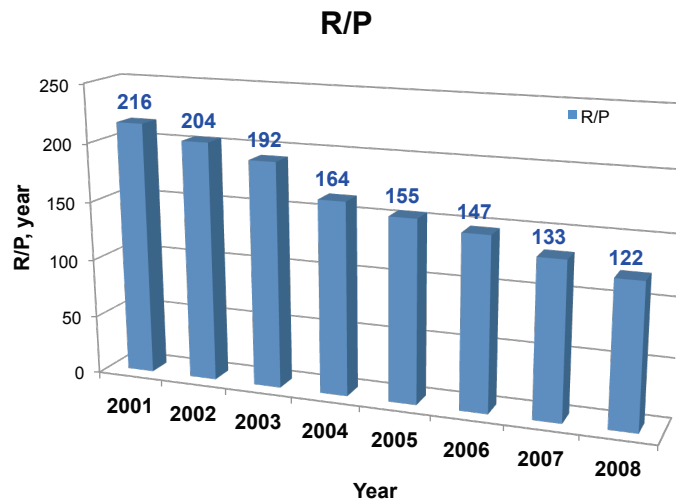


# 1. イントロダクション(2)

5

## 減り続ける石炭の可採年数

可採年数(R/P ratio, reserves/production ratio)  
(確認埋蔵量)÷(年の生産量)

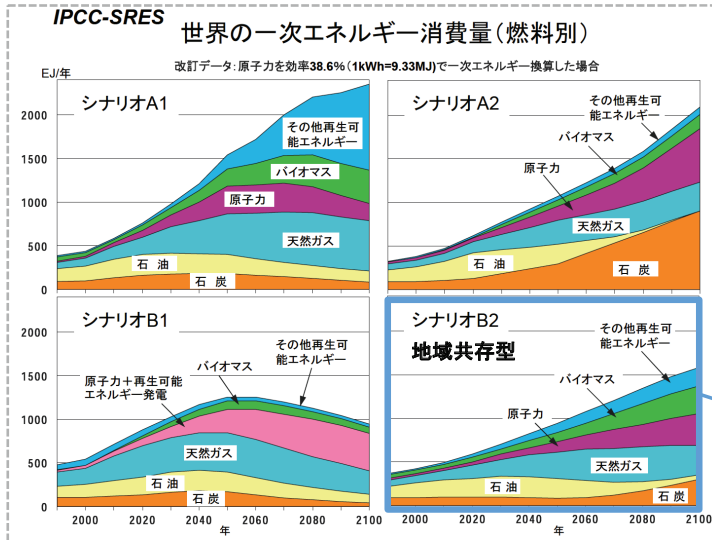


# 1. イントロダクション(3)

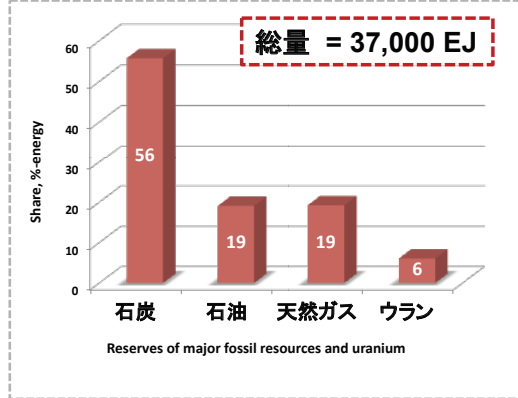
地球温暖化(環境制約)

資源枯渇(資源制約)

IPCC 第4次レポート(2007)



エネルギー資源確認可掘埋蔵量(2005)



2005 - 2100年の  
累積エネルギー消費量  
総消費 = 97,000 EJ  
化石資源消費 = 68,000 EJ

CO<sub>2</sub> sky-rocketing ? or fossil fuels diving ?

# 1. イントロダクション(4)

ガス化とは何か？ ガス化の意義は何か？

炭素系資源  
(石炭, 重質残油, バイオマス, 廃棄物)



H<sub>2</sub> & CO = 合成ガス (syngas)

- ガス燃料
- 液体燃料の原料
- 化成品の原料

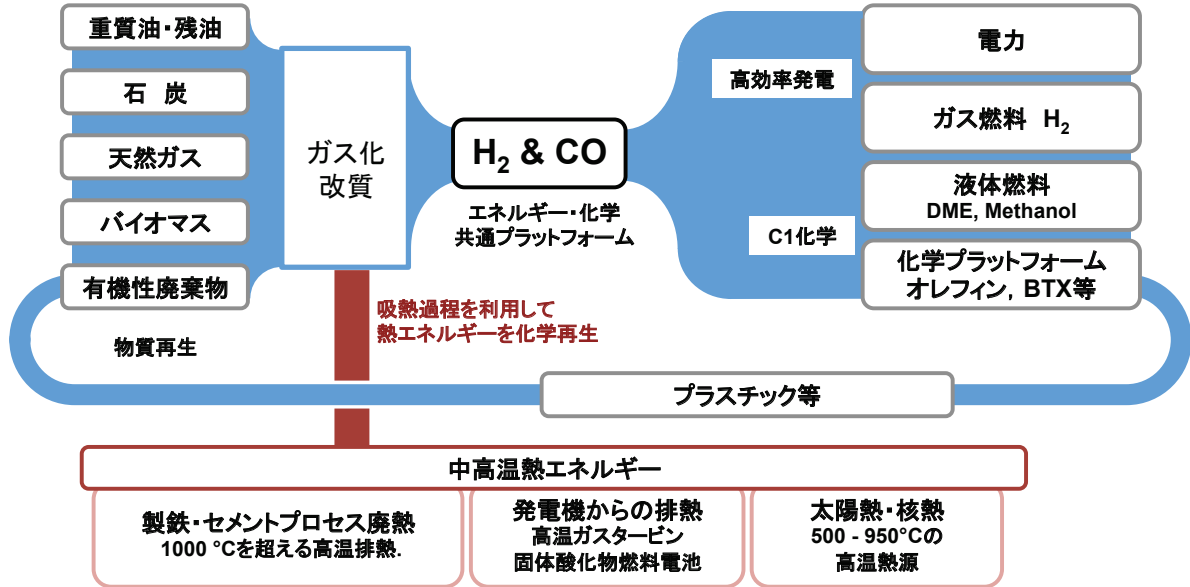
種々雑多な(固体の)炭素系資源をエネルギー・化学共通の  
プラットフォーム物質である水素・一酸化炭素に統合する。

利益・効用

# 1. イントロダクション(5)

## 持続的炭素サイクル化学

炭素系資源と熱エネルギーを水素・CO(=エネルギー・化学プラットフォーム)に統合する物質・エネルギー再生システム



# 1. イントロダクション(6)

## 固体の炭素系資源

- 輸送効率が低い(高コスト)
- 貯蔵の効率が低い(嵩張る)
- 流体(ガス・液)よりも利用しにくい(低い利便性・効率)

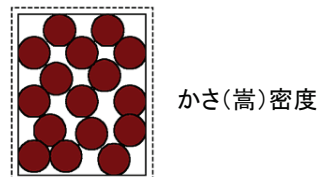


## 固体をガスに変換する=ガス化(燃料の改質)

- よりエネルギー効率の高い利用(燃料として)
- 様々な化成品の原料にできる(C<sub>1</sub>化学)

エネルギー密度  
• 質量あたり  
• 体積あたり

### 固体の密度



## ガス化の効用

### ☑ 発電

- 高効率(vs 従来の微粉炭火力)
- 二酸化炭素を回収した場合の効率低下が小さい

### ☑ エネルギーセキュリティ(省資源)

### ☑ 環境負荷物質発生量の低減

- 微粒子, 酸性ガス, 微量元素(水銀, ヒ素 等)

### ☑ クリーン液体燃料製造(硫黄/窒素フリー燃料)

### ☑ 高い経済性と市場に対するフレキシビリティ

### ☑ 高いプラント稼働効率

- ポリジェネレーション



Negishi IGCC Power Plant

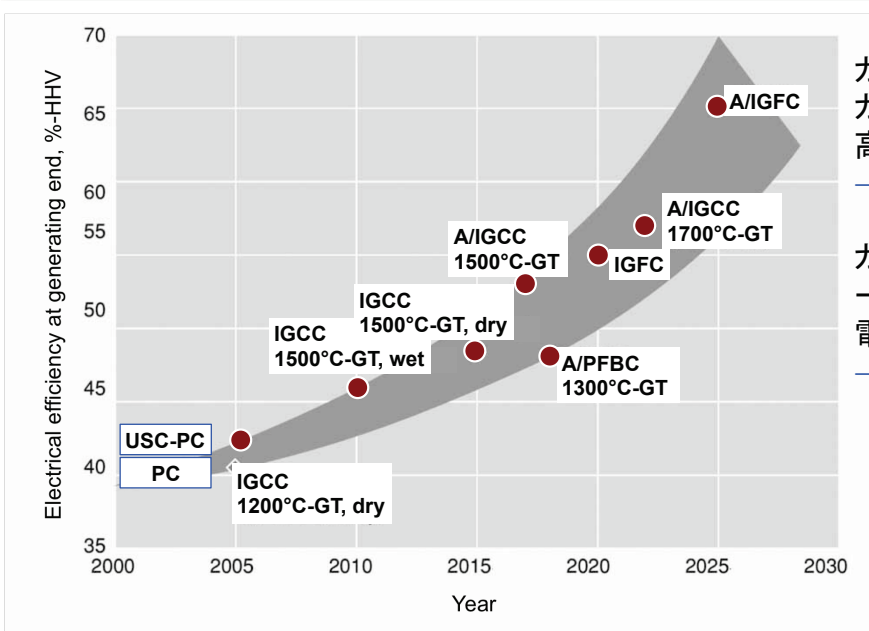


Puertollano IGCC Power Plant

<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/pubs/photo.html>

## 石炭ガス化の効用: 事例 1

### ガス化複合発電 (Integrated Coal gasification Combined Cycles; IGCC)



ガス化によって生成した燃料ガスは、石炭(微粉炭)よりも高温で燃焼できる。

→ 発電効率の向上

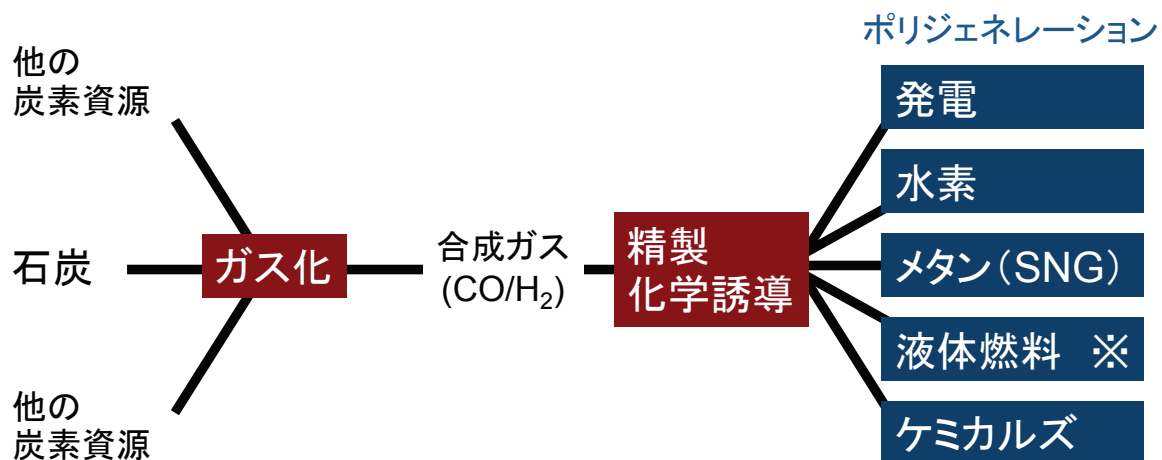
ガス化によって生成した水素・一酸化炭素は、燃料電池発電に適用できる(IGFC)。

→ 発電効率の向上



IGCC実証プラント(勿来市)

石炭火力発電の技術ロードマップ (JCOAL, 2007, 編集)

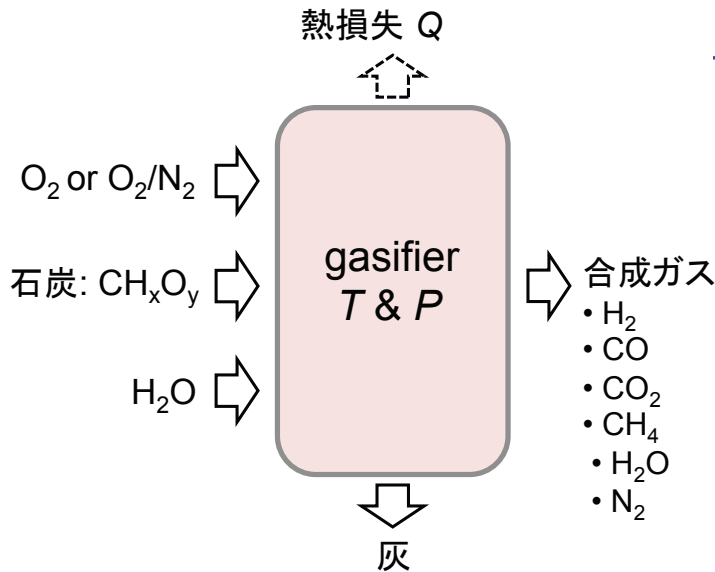


※メタノール, ジメチルエーテル等

## 2. ガス化の原理







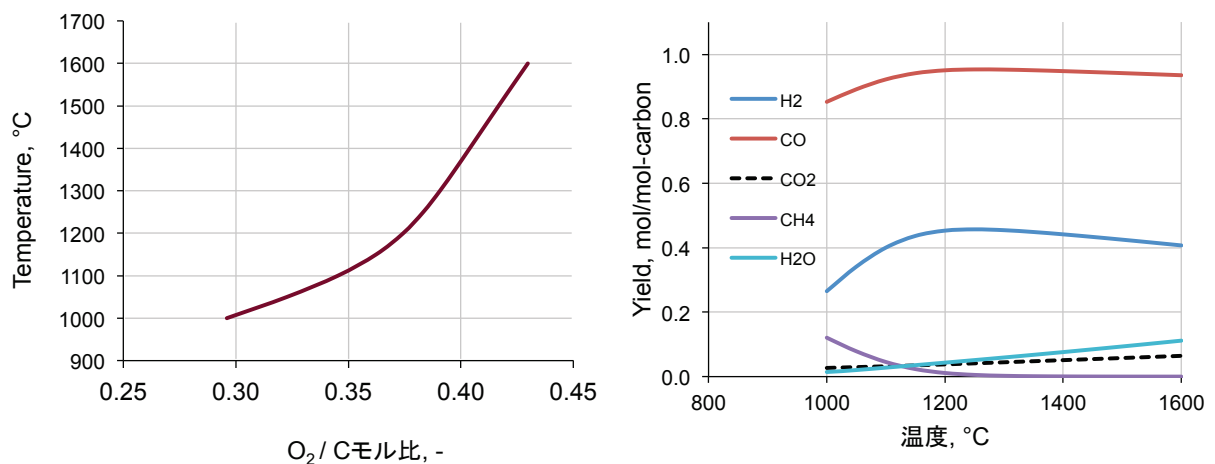
## 仮定 & 入力条件

- 石炭元素組成
- 灰分の量と組成
- 含水率
- 発熱量
- 化学平衡
- 熱損失
- ガス化剤と石炭の比
- ガス化剤投入温度
- 石炭のガス化率 = 100%

## 出力

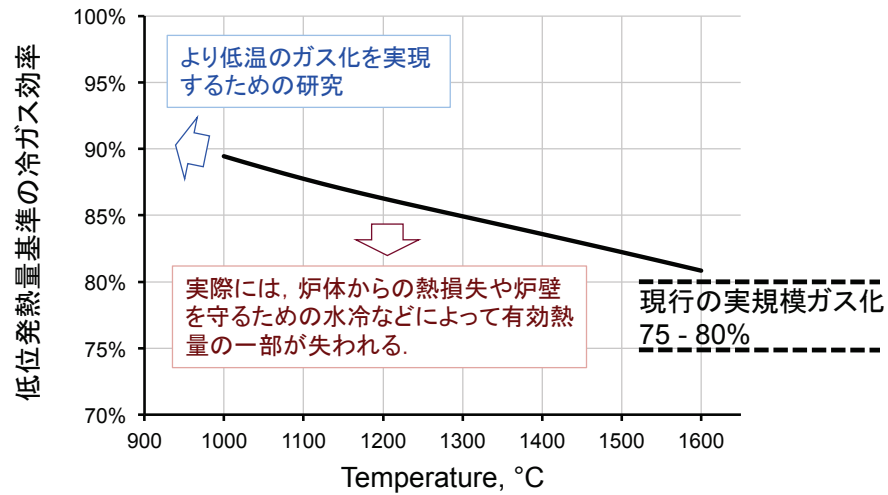
- 合成ガス組成とT, Pの関係

# 総括シミュレーション結果の例



### Assumptions for simulation:

- 石炭 = CH<sub>0.84</sub>O<sub>0.25</sub> • 低位発熱量 = 26.6 MJ/kg-dry • 灰無し • 含水率 = 10 wt%
- 熱損失なし • 酸化剤 = O<sub>2</sub> • P = 3.0 MPa • ガス生成物間の化学平衡が成立

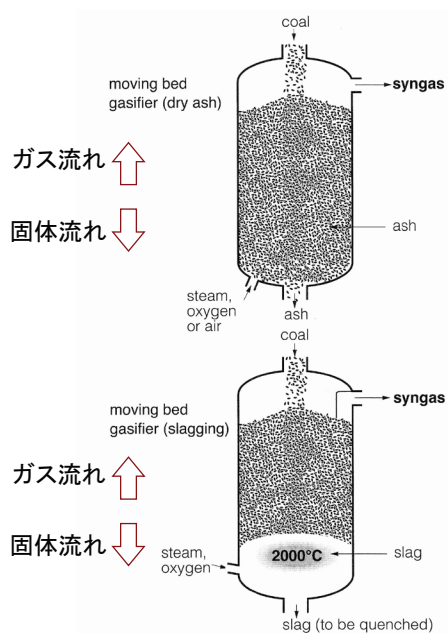


$$\text{冷ガス効率} = \frac{\text{合成ガスの化学エネルギー}}{\text{石炭の化学エネルギー}}$$

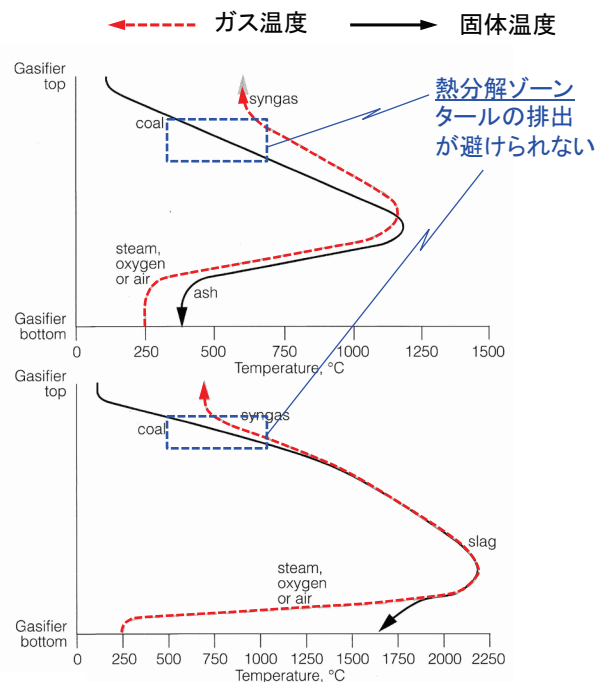
### 3. ガス化技術基礎 ガス化炉

# ガス化炉技術

## 一 固定層・移動層ガス化炉



出典: Carpenter, IEA, 2009

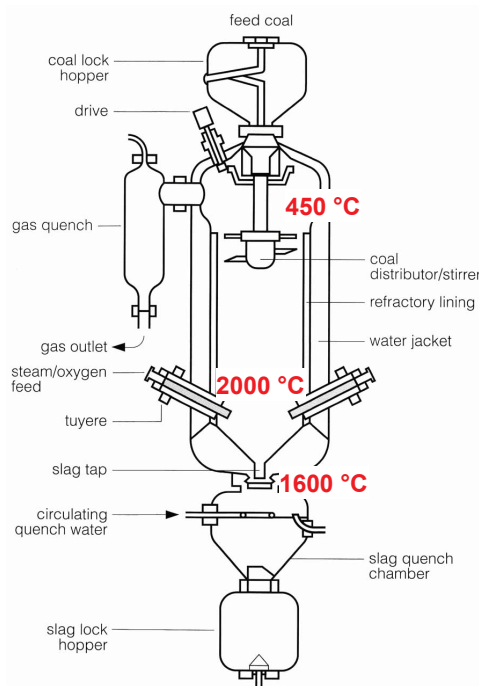


# 固定層・移動層ガス化炉の実例

## BGL (British-Gas/Lurgi)

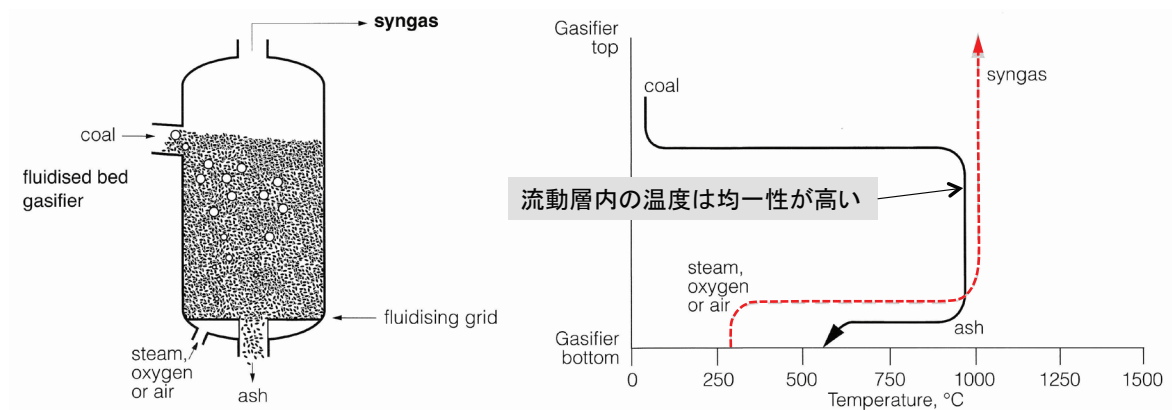
- 石炭粒子サイズ: 5 – 60 mm
- 灰排出: スラッキング
- 炉内圧: 2.5 – 7.0 MPa
- 温度:
  - 2000 °C (燃焼ゾーン)
  - 1100 °C (ガス化ゾーン)
  - < 540 °C (出口: 上部)
- 合成ガスとともに排出されるタールは回収し、炉にリサイクルする。
- 合成ガス用途: 発電, 燃料・ケミカルズ原料

ガス / 濃度 vol%		ガス / 濃度 vol%	
H <sub>2</sub>	32	他の炭化水素	0.5
CO	55	H <sub>2</sub> S + COS	1.3
CO <sub>2</sub>	3.5	NH <sub>3</sub>	0.36
CH <sub>4</sub>	4.5	Higman and van der Burgt, 2003	



# ガス化炉技術

## 一 流動層ガス化炉



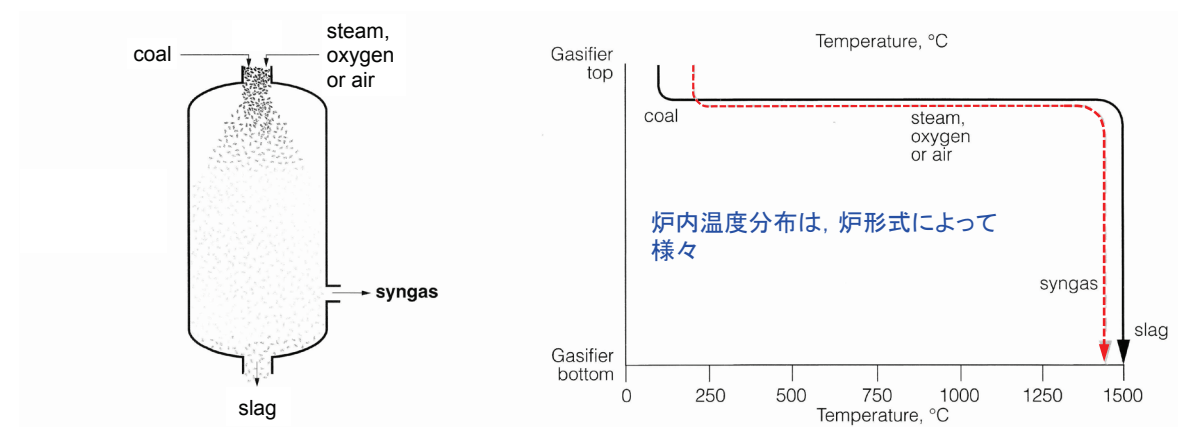
流動媒体: 珪砂等  
 操作温度: 灰に付着性が生じない範囲 (< 950 °C)

タールの分解・改質が不十分  
 チャーのガス化が不十分  
 スケールアップは容易

Source: Carpenter, IEA, 2009

# ガス化炉技術

## 一 噴流層(気流層)ガス化炉



下降流方式のガス化炉例  
 (上昇流もある)

- (ほぼ) 完全な炭素のガスへの転化
- タール発生は(ほぼ)無し
- スケールアップが容易

Source: Carpenter, IEA, 2009

# 5.4 Gasification / gasifier technology

## Entrained gasifiers

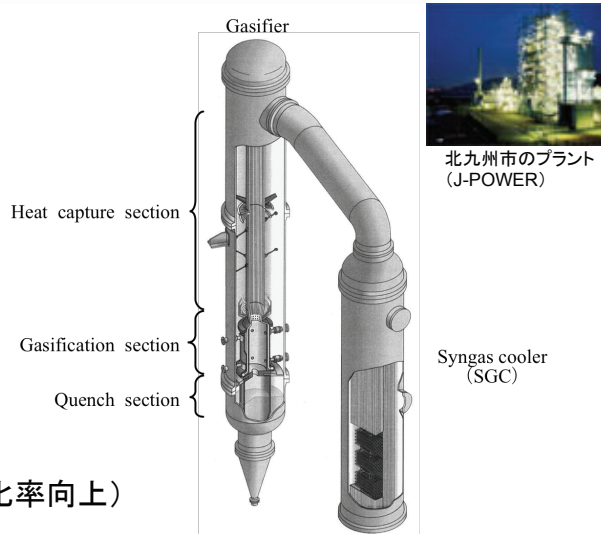
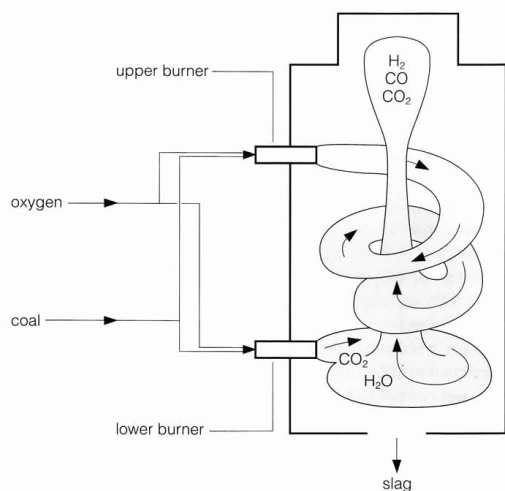
名称	PLENFLO	Shell	勿来 IGCC (MHI)	EAGLE (J-Power)	E-Gas (Conoco-Phillips)	GE-Texaco
灰拔出し条件	スラッキング	スラッキング	スラッキング	スラッキング	スラッキング	スラッキング
石炭種	瀝青炭 亜瀝青炭	瀝青炭 亜瀝青炭	瀝青炭 亜瀝青炭	瀝青炭 亜瀝青炭	瀝青炭 亜瀝青炭	瀝青炭 無煙炭
石炭粒子サイズ, mm	<0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
石炭供給方式	乾式	乾式	乾式	乾式	スラリー	スラリー
反応器形式	一段	一段	二室二段	一室二段	二室二段	一段
酸化剤	酸素	酸素	空気 or 酸素富化 空気	酸素	酸素	酸素
ガス流れ	上昇流	上昇流	上昇流	上昇流	上昇流	下降流
炉内圧力, MPa	2.5 - 4	2 - 4.5	2 - 3	2.5	2 - 4.1	3 - 8
操作温度, °C	1200-1650	1370-1700	1600 - 1800 (コンバスター)	1200 - 1700	1350 - 1540 (第一段) 1000 - 1100 (第二段)	1250 - 1500
ガス出口温度, °C	800-900 内部ガス クエンチ後	900 内部ガス クエンチ後	1100 - 1200 リダクタ出口 420 Syngasクーラー 出口	1100 Radiantクーラー 450 Syngasクーラー	1000 - 1100	760 Syngasクーラー

# ガス化・ガス化炉技術の基礎

## — わが国の噴流層ガス化炉の実例 1

EAGLE: 一室二段を炉形式の特徴とするガス化炉

Coal Energy Application for Gas Liquid & Electricity



スパイラルフロー: 気固滞留時間の延長 (転化率向上)

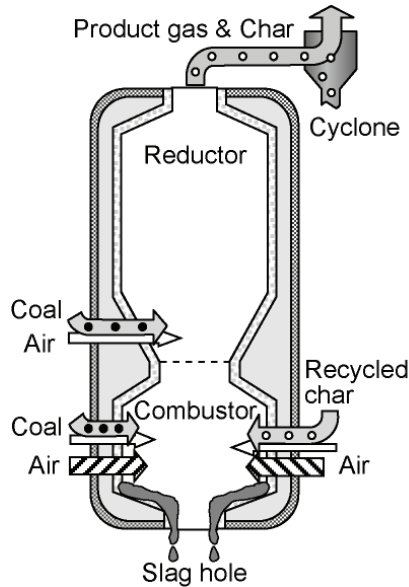
石炭・酸化剤二段吹き込み

- O<sub>2</sub> 消費の最小化と円滑な灰(スラグ)排出の両立

資料提供: J-POWER

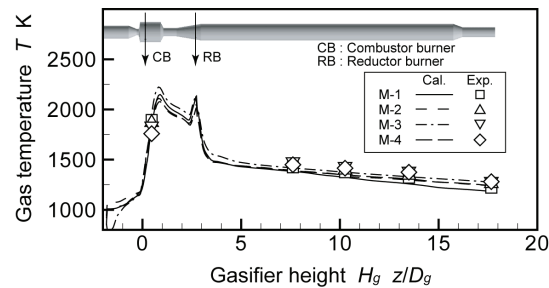
### 勿来 IGCC: 二段二室方式

資料提供: 電力中央研究所



複合発電をターゲットとする「空気吹き」の噴流層ガス化

- 酸素 vs 空気  
?? 酸素製造のためのエネルギー消費  
?? 窒素を高温に加熱することによる効率の低下
- 空気希釈による低カロリー化
- 発電効率の低下をもたらさない複合発電技術



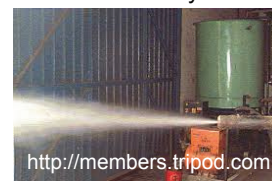
## 4. ガス化技術基礎

### 前処理・後処理

- 湿式(スラリー)供給
- 乾式供給
- 乾式粒子フィルタ(除塵フィルタ)
- スラグ安定抜き出し
- 合成ガス冷却・顕熱回収
- 合成ガスクリーニング(精製)



Coal-water slurry (CWM)

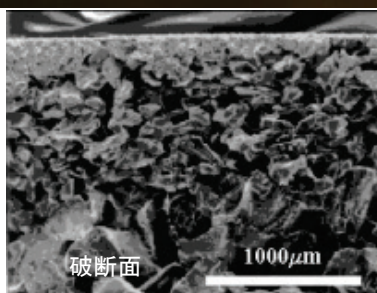


<http://members.tripod.com>

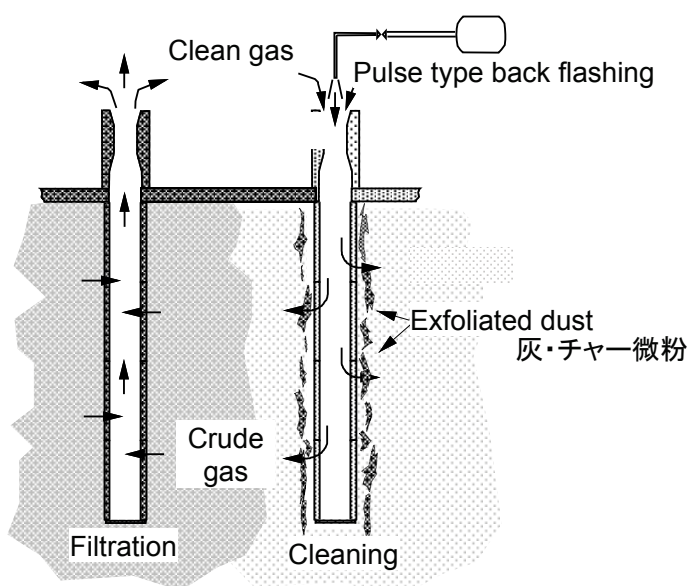
## 乾式気固分離(除塵)技術



管状セラミックフィルタ

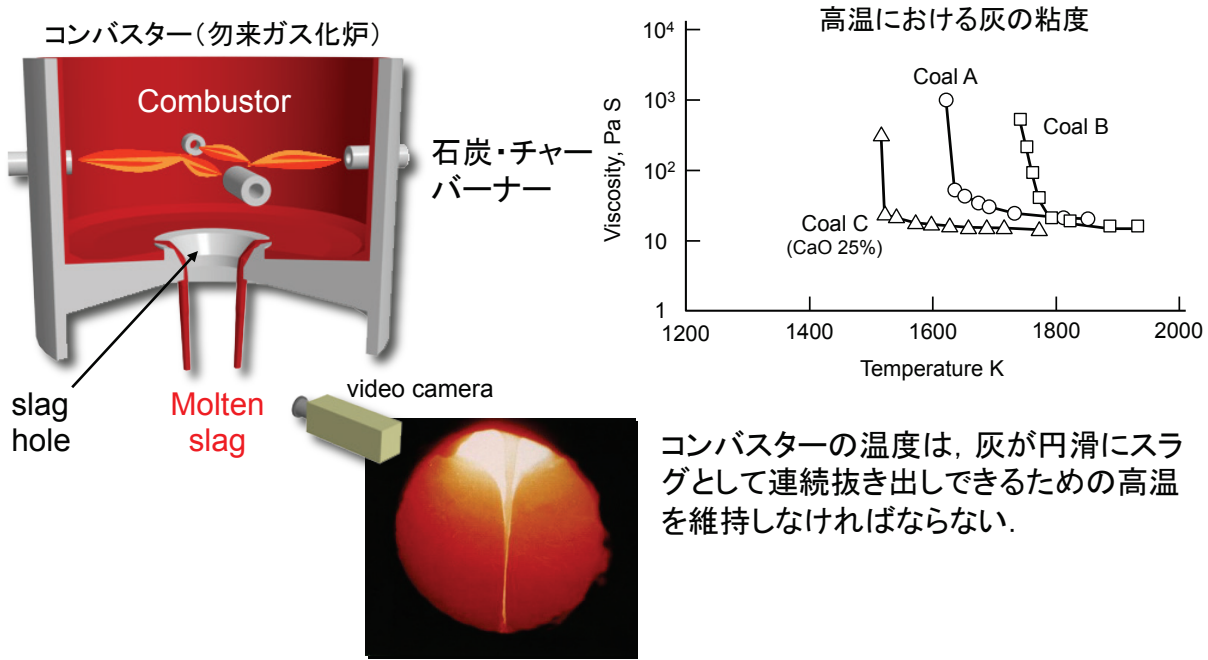


炭化ケイ素製の  
耐熱・耐腐食フィルタ



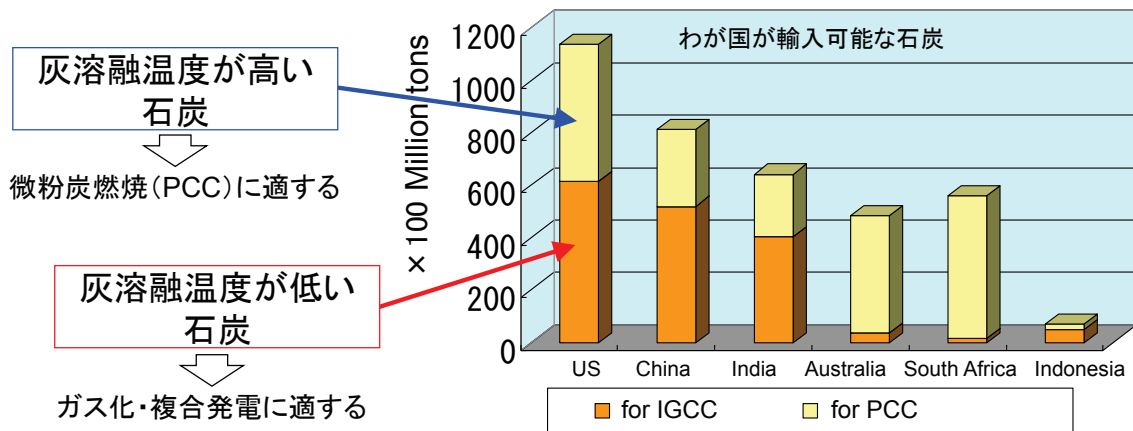
資料提供: 電力中央研究所





## Competition between gasification and pulverised coal combustion ?

ガス化は、より多種の石炭を利用するための有効なオプションでもある。



Source: Clean Coal Power R&D Co.,Ltd.

A technology roadmap of power generation from coal (JCOAL, 2007, modified).



• 冷却

- 灰トラブルを回避できる有効な熱回収(熱交換)
- 下流のプロセス温度に合成ガスを適合させる技術

• クリーニング・精製

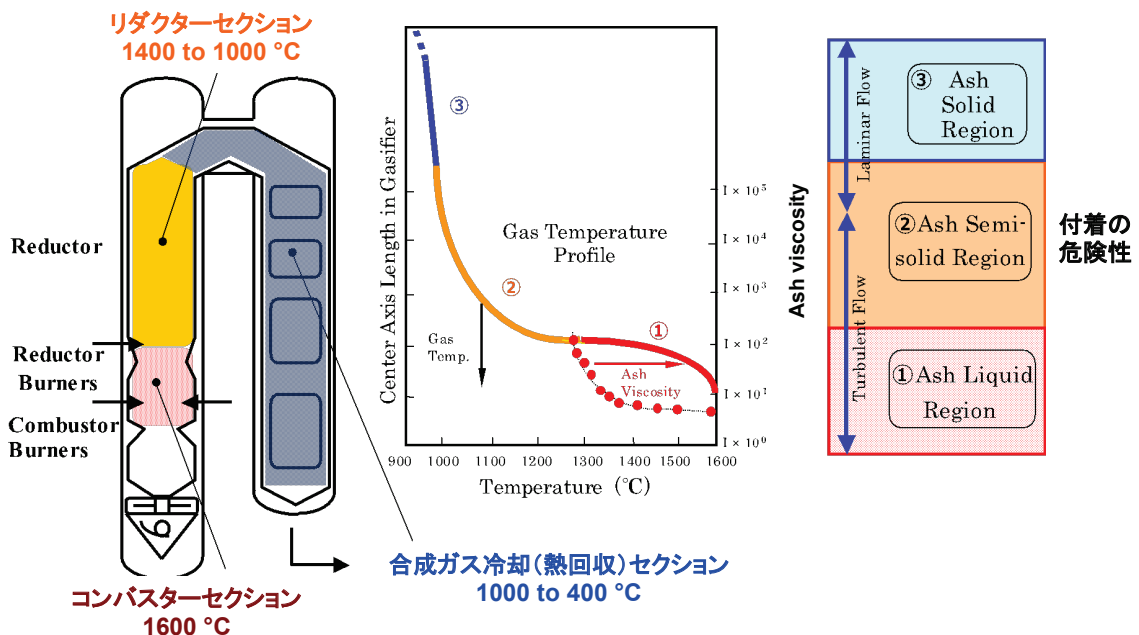
- 硫黄/窒素化合物の除去, 微量元素(水銀, ヒ素等)の除去
- CO<sub>2</sub>分離・回収

• 変成

- 液体燃料, 化学原料合成に適した組成への変化

5.6 Syngas treatment technologies  
Syngas cooling

ガス温度プロファイルと灰粒子の状態



合成ガスのクリーニングは、以下の下流プロセスを有効にするための必須技術

- ガス化複合発電 (IGCC)
- 液体燃料・化学原料合成 (gas-to-liquid, GTL)
- H<sub>2</sub> 製造
- CO<sub>2</sub> 回収

IGCC 以外のプロセスに対しては、水性ガスシフト反応

$CO + H_2O = H_2 + CO_2$   
あるいは CO<sub>2</sub> 除去による、組成調整が必要

- COのCO<sub>2</sub>への完全シフト (H<sub>2</sub> 製造, CO<sub>2</sub>回収)
- H<sub>2</sub>/CO 比の調整 (GTL)

下流プロセスから要求される合成ガスの純度

不純物	適合への条件	
固体微粒子 particulates	< 2 ppmw	ガスタービン (IGCC)
H <sub>2</sub> S, COS	< 10-20 ppmv	ガスタービン (IGCC)
	< 1 ppmv	燃料電池 (IGFC) FT合成, etc.
HCl, HF	< 1 – 2 ppmv	ガスタービン (IGCC)
	< 0.01 ppmv	FT合成
NH <sub>3</sub>	< 1 ppm	燃料電池 (IGFC) FT合成, etc.
Na, K	< 0.03 – 2 ppmv	ガスタービン (IGCC)
	< 0.01 ppmv	FT合成
BTX, タール	Below dew point	
フェノール類	< 1 ppmv	

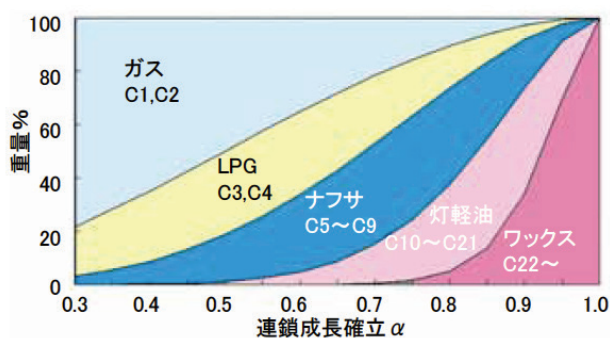
COとH<sub>2</sub>から炭化水素油を製造する一連の合成プロセス  
 総括の化学量論式は、  
 $(2n + 1) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n+2} + n H_2O$

・製品: ガソリン, ディーゼル油, 潤滑油 等

表1 GTLプロジェクトの世界的動向 (各社のGTL技術の比較)  
 Table1 Comparison of GTL technology

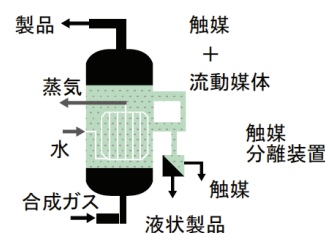
	合成ガス製造	FT合成	水素化分解	技術の完成度
Sasol	Topsoe (自己熱改質)	Sasol (スラリー床、Co系)	Chevron (異性化/水素化分解)	<b>商業段階</b> Oryx (カタール) 34,000B/D (稼働中) Oryx II (カタール) 74,000B/D (稼働中)
Shell	Shell (部分酸化)	Shell (多管式固定床、Co系)	Shell (水素化分解)	<b>商業段階</b> Bintulu (マレーシア) 14,700B/D (稼働中) Pearl (カタール) 140,000B/D (稼働中)
ExxonMobil	EM (自己熱改質)	EM (スラリー床、Co系)	EM (異性化/水素化分解)	<b>実証段階</b> 200B/D 商業PJ (カタール) 154,000B/D (計画中止)
ConocoPhillips	Conoco (接触部分酸化)	Conoco (詳細不明、Co系)	Conoco (水素化分解)	<b>実証段階</b> 400B/D
bp	bp (水蒸気改質)	bp (固定床、Co系)	不明 (水素化分解)	<b>実証段階</b> 300B/D
Japan-GTL (国産)	千代田化工 (炭酸ガス・水蒸気改質)	新日鉄エンジ (スラリー床、Co系)	新日石 (異性化/水素化分解)	<b>パイロット段階 (7B/D)</b> 500B/D (実証試験中)

新日鉄エンジニアリング技報 Vol.01 (2010)



連鎖成長確率αと反応生成物分布の関係

## スラリー床反応器



### 長所

- ・ 温度の制御性が高い
- ・ 混合性が良い
- ・ 構造が比較的簡易でありコスト安

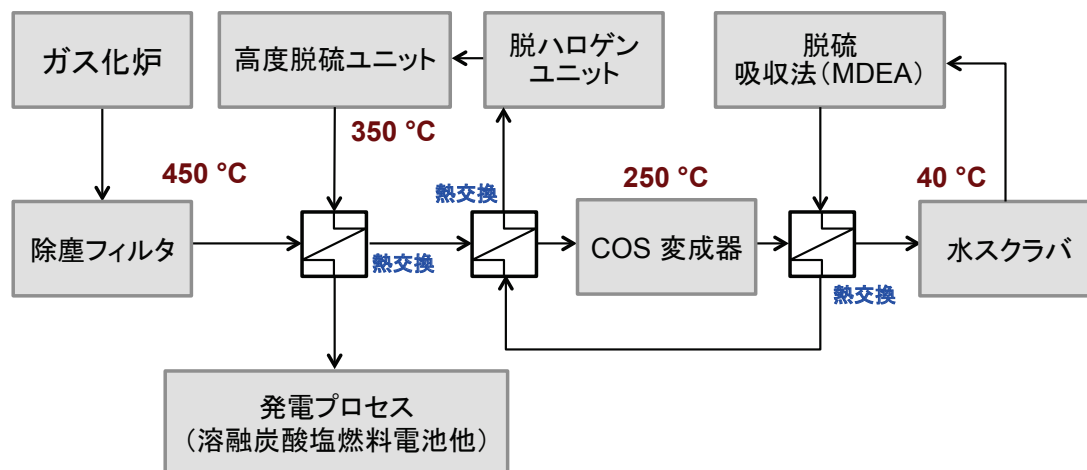
### 短所

- ・ 流動状態が複雑なためスケールアップが難しい
- ・ 安定な操作に熟練を要する
- ・ 触媒と製品の分離が困難

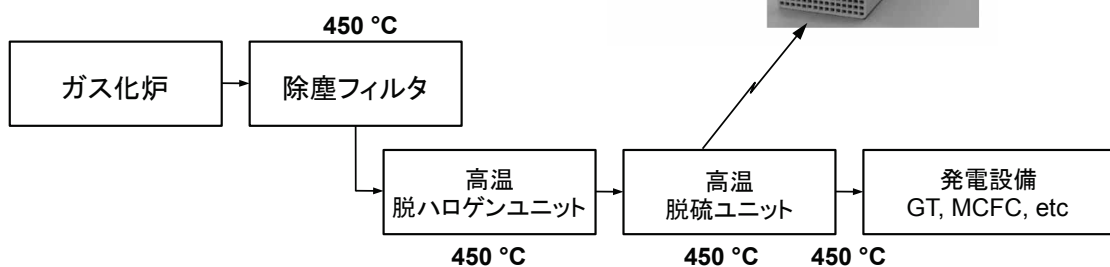
例: Sasol Oryx-1	34,000B/D	
Statoil/PetroSA	1,000B/D	他

新日鉄エンジニアリング技報 Vol.01 (2010)

## コンベンショナルな湿式スクラバープロセス

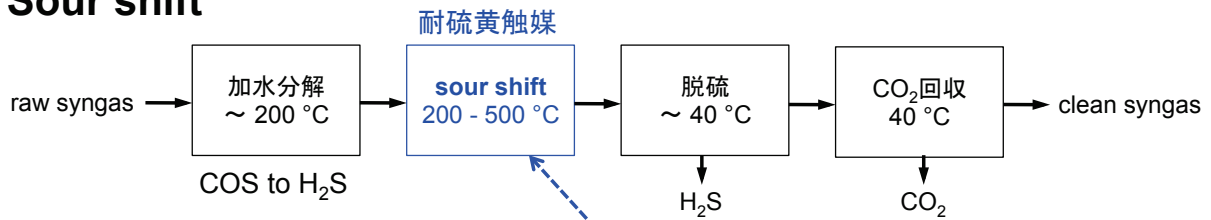


## Advanced 高温ガスの乾式精製

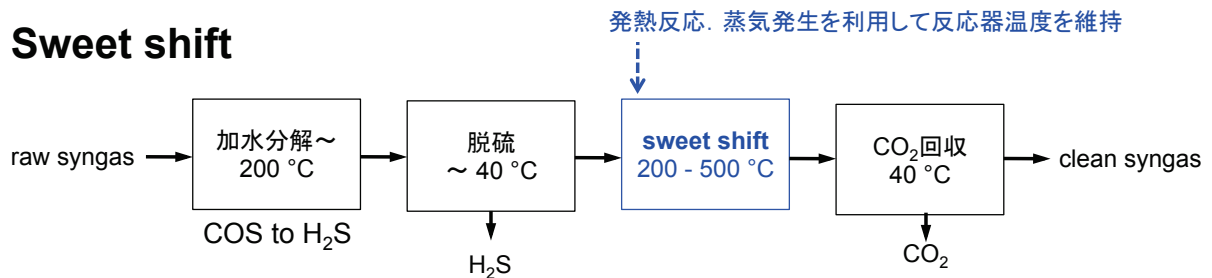




## Sour shift



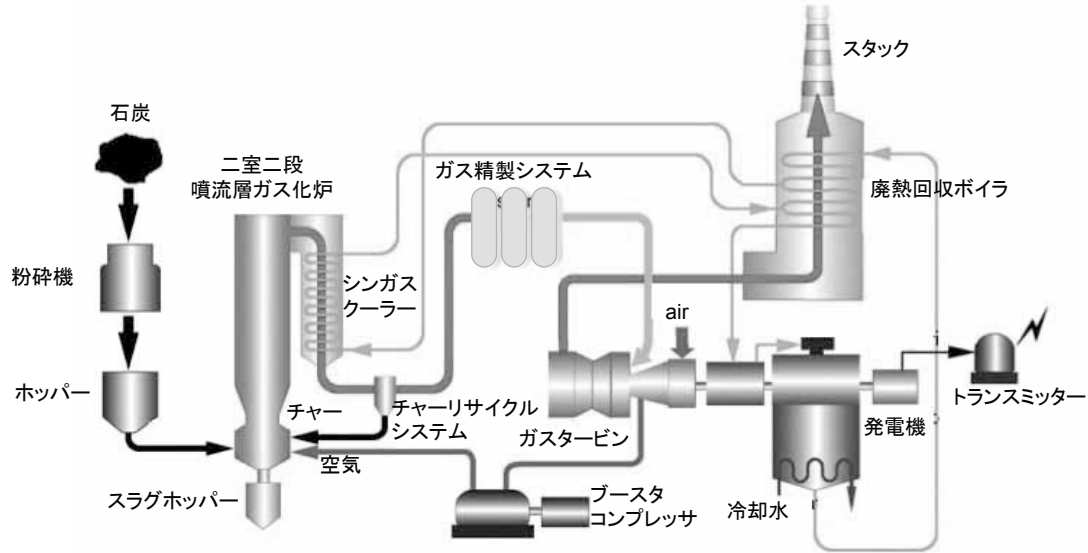
## Sweet shift



Sourシフト, sweetシフトのいずれを選択するかは, 生ガス中の硫黄化合物濃度, 目的とするCOの転化率等によって決まる.

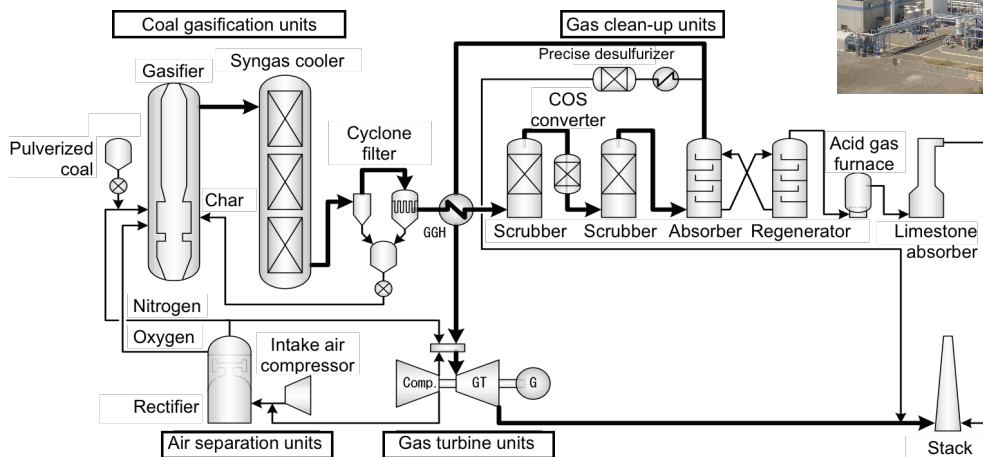
# 5. ガス化複合発電 IGCC, IGFC

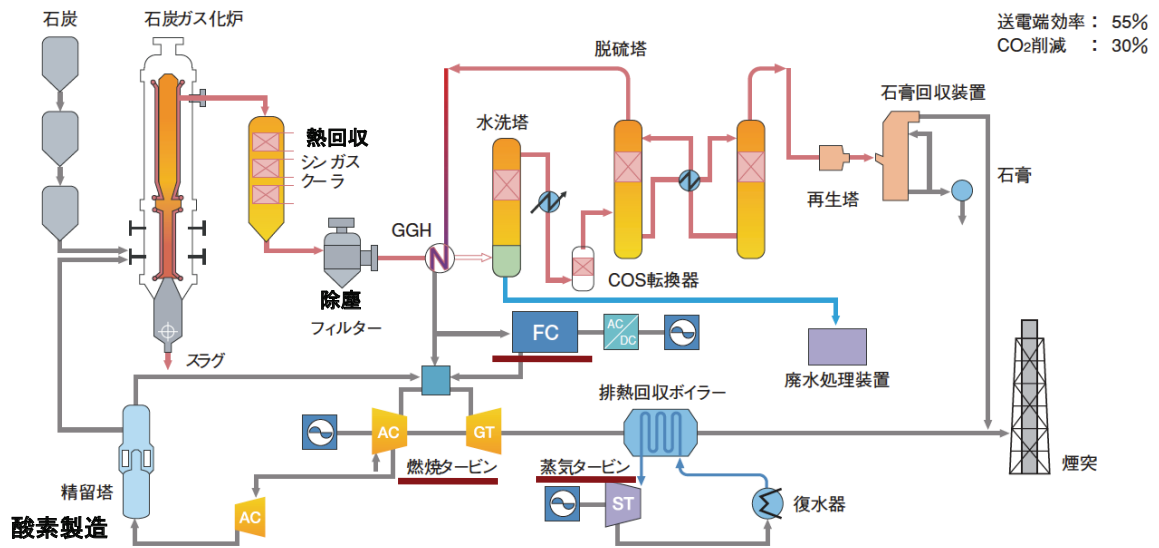
Nakoso IGCC  
Schematic Diagram of 250MW IGCC Demonstration Plant



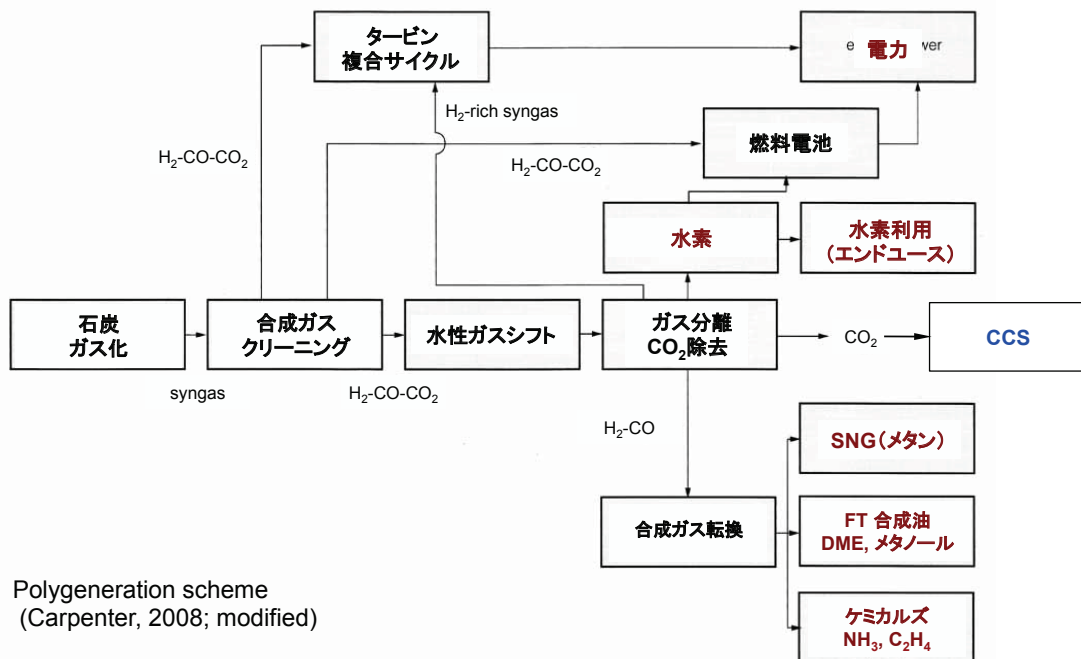
Source: Clean Coal Power R&D Co.,Ltd.

EAGLE  
Schematic Diagram of 150 t/d plant





## 6. ポリジェネレーション polygeneration



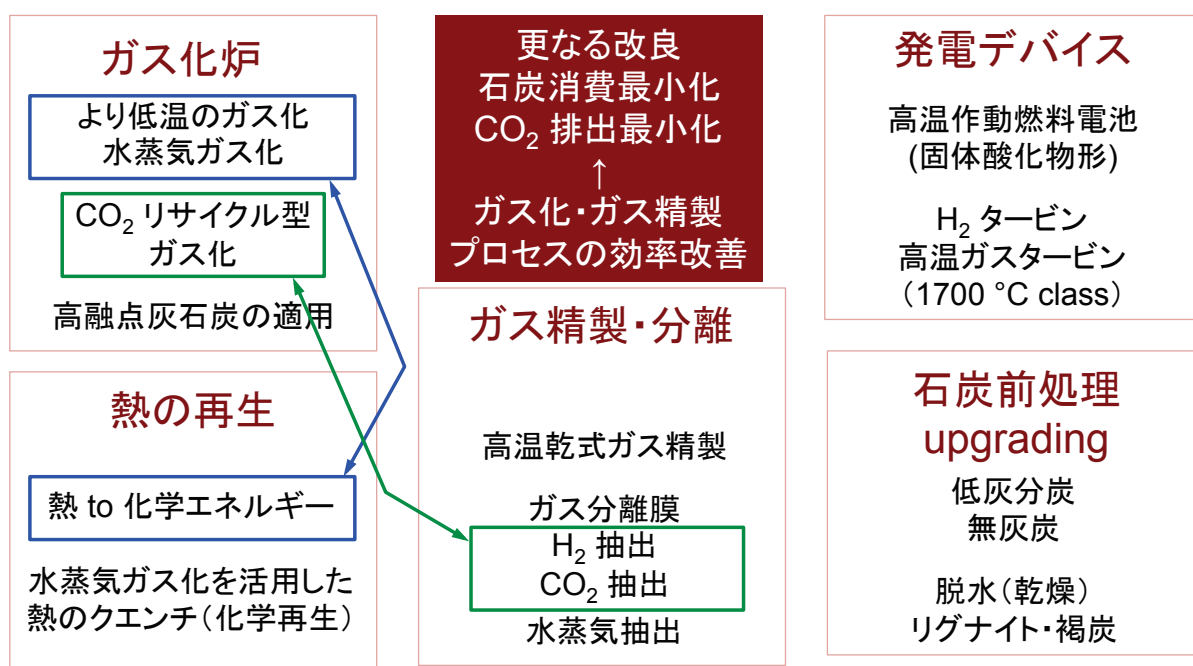
CO/H<sub>2</sub>比を調整した合成ガスの接触転換(触媒反応)による製品の例

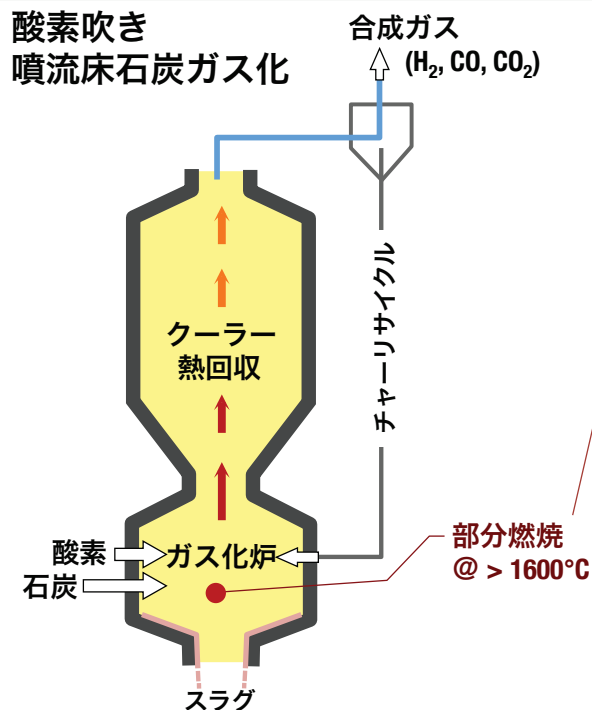
- 代替天然ガス(SNG, メタン)
- アンモニア(尿素原料)
- メチレン (-CH<sub>2</sub>-) 単位からなる超クリーン炭化水素油 (FT合成油)
- メタノール
- ジメチルエーテル(DME)



## 7. 将来展望

### 今後の技術開発



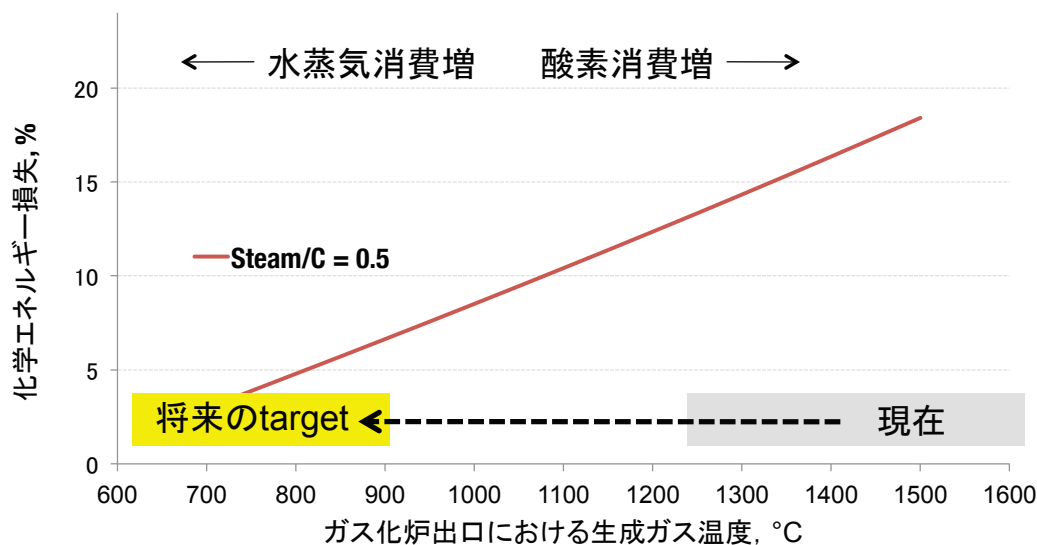


工程	エクセルギー損失, %
酸素製造	4
ガス化	22
合成ガスの燃焼	19
蒸気タービン	7
合計	52

いかにしてエクセルギー損失を減ずるか？

- 吸熱反応の導入
- 水蒸気ガス化
  - 水蒸気改質

## 低温ガス化の意義： 化学エネルギー損失とガス化温度

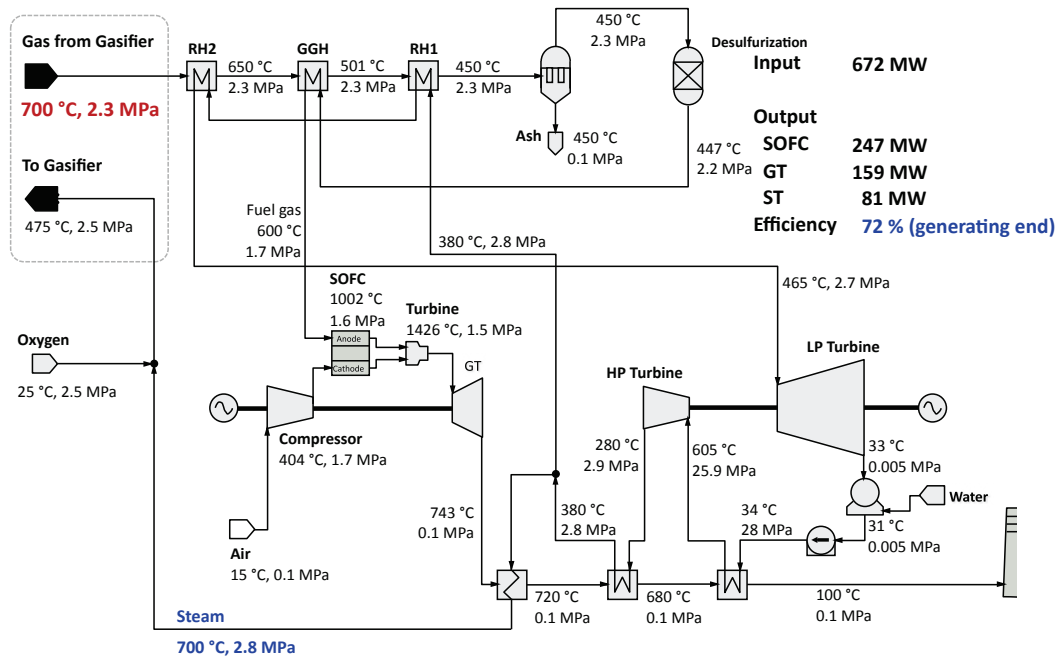


亜瀝青炭の水蒸気-酸素ガス化における化学エネルギー損失(計算)

仮定: ガス化炉入口の水蒸気温度 = 650 °C; 反応器 = 断熱反応器; 炭素転換率 = 100%; メタンの生成なし.

# 超高効率発電： 石炭低温ガス化・燃料電池複合発電 (Advanced IGFC)

52



幸田栄一. 日本学術振興会 石炭・炭素系資源利用技術第148委員会  
第93回研究会資料, 17-26 (2004)

## 技術開発の展望

53

◎最先端IGCC技術(現在実証段階)の商業化

◎燃料電池(SOFC, MCFC) 発電, 水素タービン発電の実現  
より高効率のIGCC, IGFC, ポリジェネレーションの実現

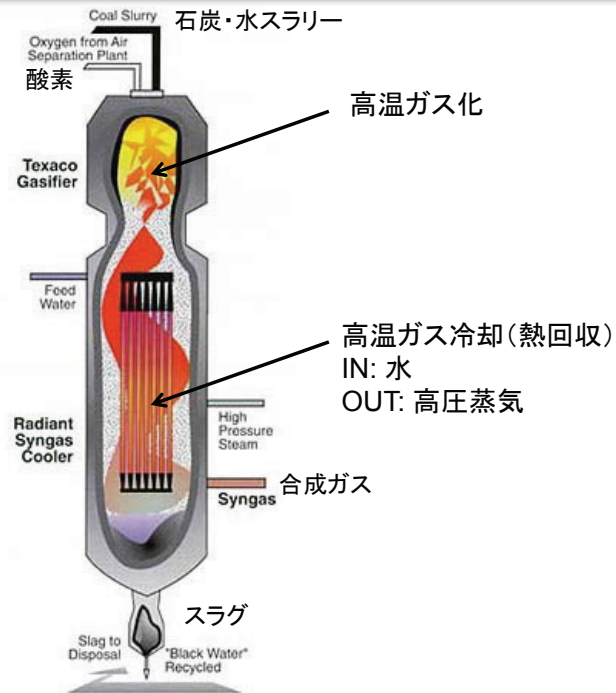
◎CO<sub>2</sub>回収に要するエネルギーの削減  
e.g. CO<sub>2</sub>リサイクル型の噴流床ガス化

◎水蒸気ガス化を最大限活用した低温ガス化  
e.g. A-IGCC/A-IGFC:ガス化温度 < 900 °C

◎多種多様な炭素資源に対応可能なガス化  
異種炭素資源のH<sub>2</sub>-COへの統合

# 参考：噴流層ガス化炉(GE)

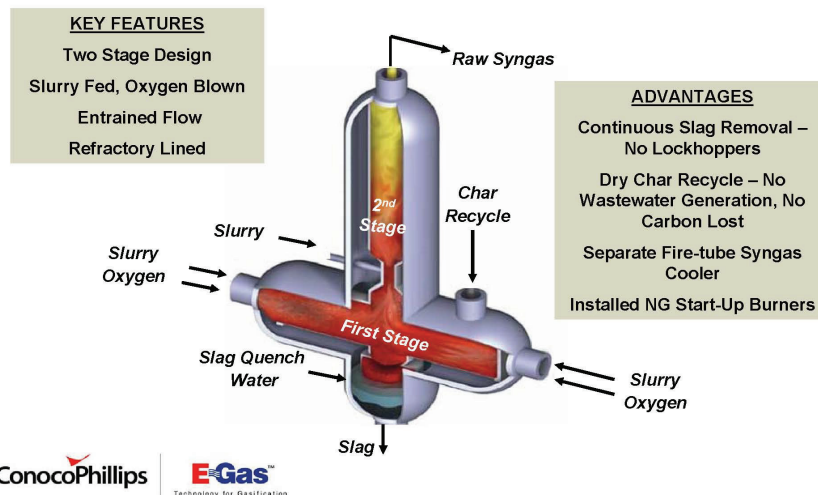
- 下降流の採用
- 炉内圧力: 3.0 MPa
- 炉内温度: 1250 – 1450 °C
- 炉壁には耐火壁(耐火レンガ)を採用
- 石炭は湿式供給(石炭・水スラリー)



# 参考：噴流層ガス化炉(E-Gas)

## E-Gas™ Technology Gasifier

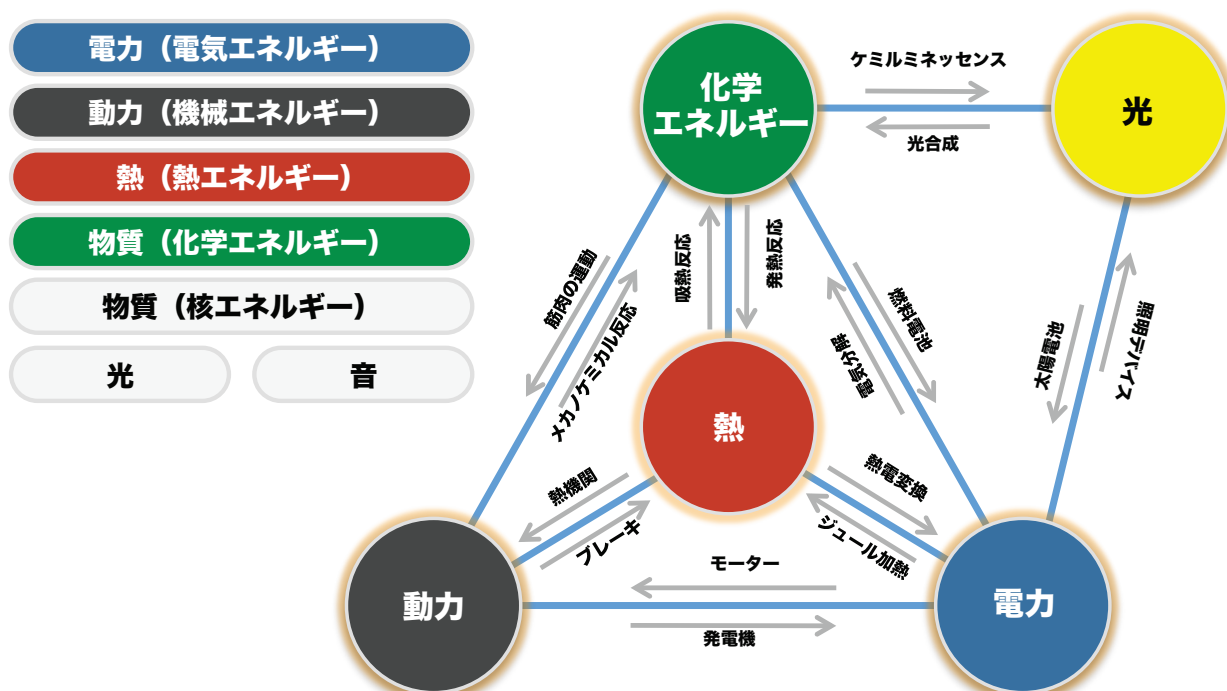
Two stage for carbon conversion and heat recovery efficiency



## 8. 燃料変換の基礎

### 化学エネルギー変換の立場から 高効率石炭ガス化発電を考える

## エネルギー変換とは



## キーワード

1 Exergy エクセルギー

2 Endothermic and exothermic reactions 発熱反応と吸熱反応

3 Hydrogen and carbon 炭素と水素

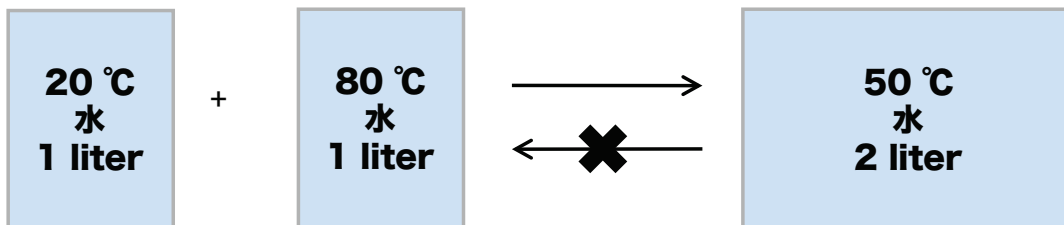
4 Steam reforming (gasification) and combustion  
水蒸気改質（ガス化）と燃焼

5 Energy/material recuperation エネルギーと物質の再生

エネルギーは保存されるのに、  
なぜ「エネルギー問題が生じるのか？」

59

熱力学第一法則（エネルギー保存則）  
熱力学第二法則（エントロピー増大則）

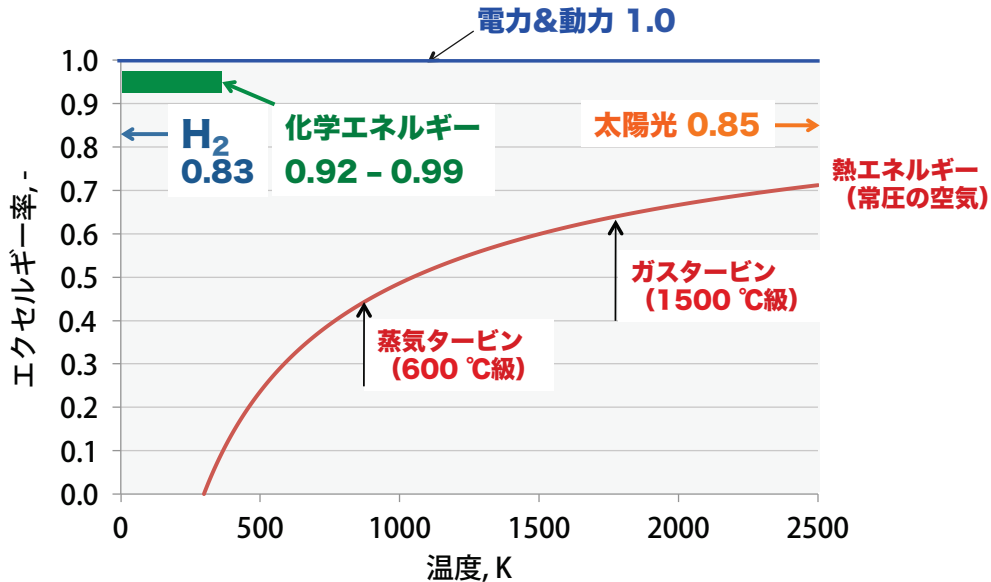


エネルギーは保存される。  
しかし、エクセルギーは失われる。

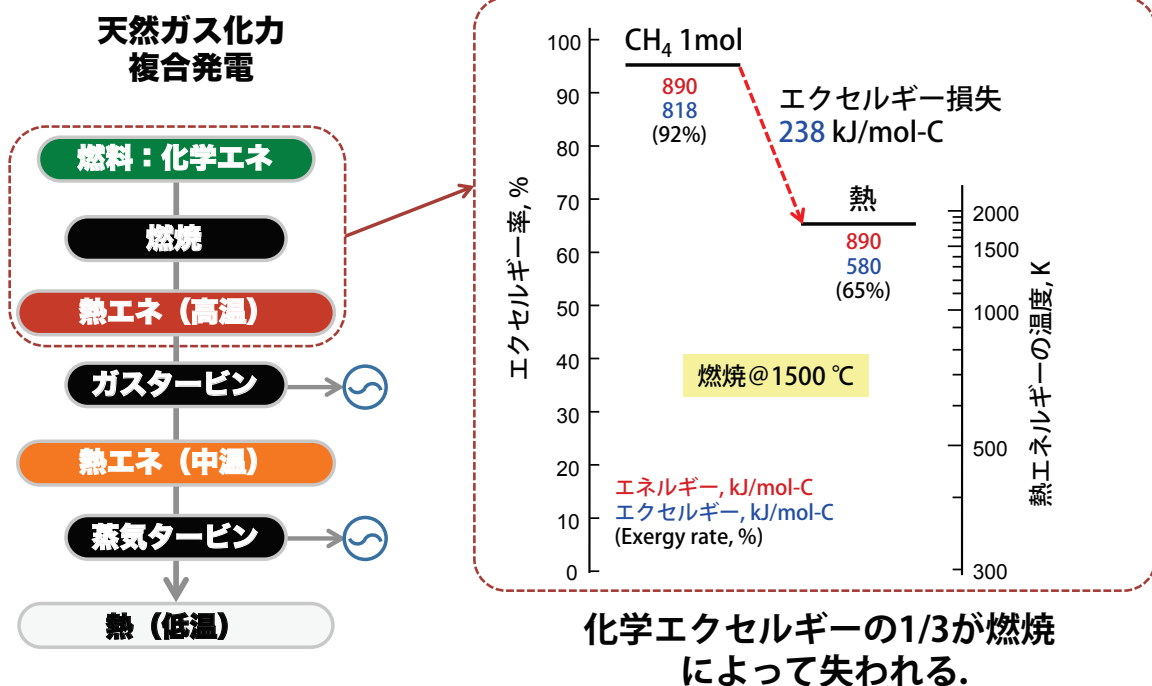
覆水盆に返らず There is no use of crying over spilt milk

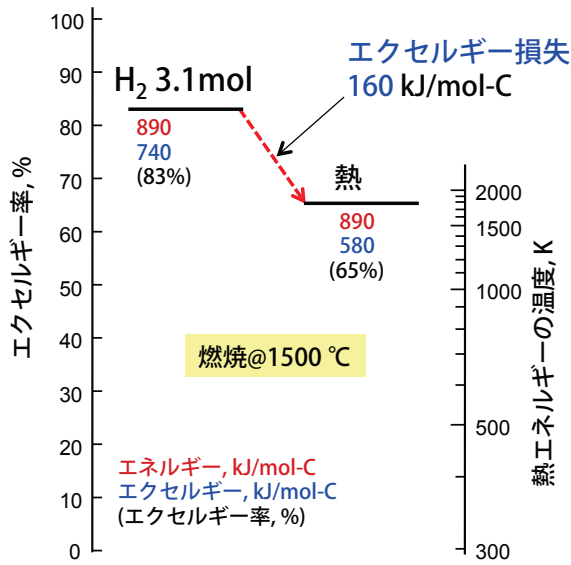
# エクセルギー率: エネルギーの質を考える

$$\text{エクセルギー率} = \frac{\text{エクセルギー}}{\text{エンタルピー}} = \frac{(H - H_0) - T_0(S - S_0)}{H - H_0} \approx \frac{\text{ギブス自由エネルギー}}{\text{エンタルピー}}$$



# エネルギー変換を理解する エクセルギーダイヤグラムの利用



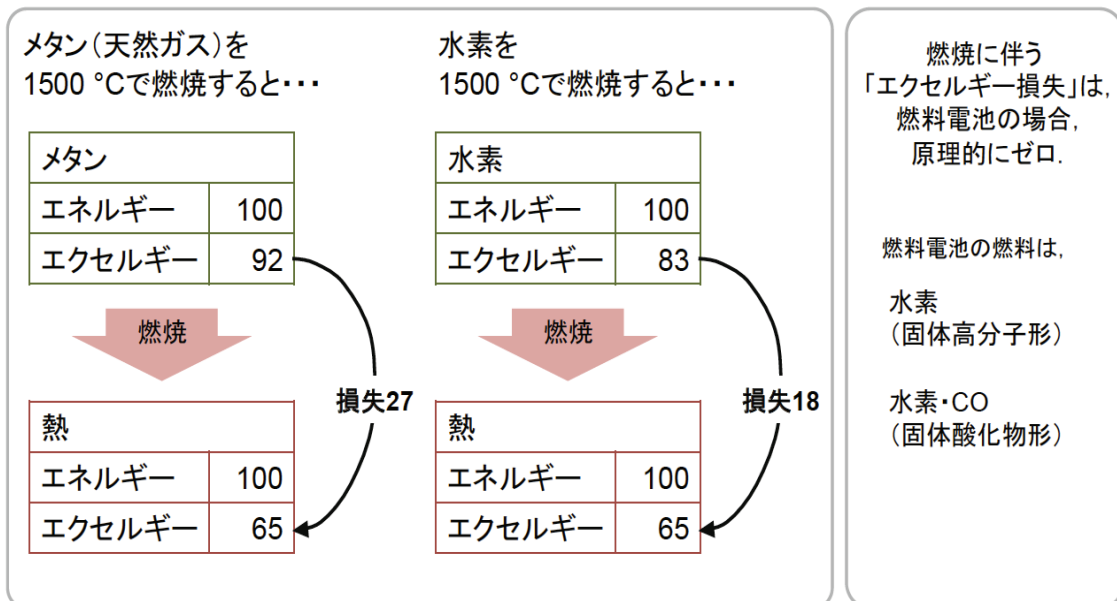


エクセルギー損失が83%と低い水素を燃焼することによって「燃焼による」エクセルギー損失を小さくできる。

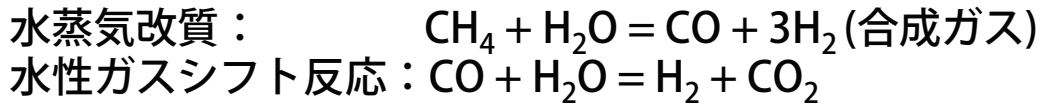
エクセルギーダイアグラム  
堤 敦司 教授 (東京大学) による提案法に従って作成。

## (参考) 水素の効用

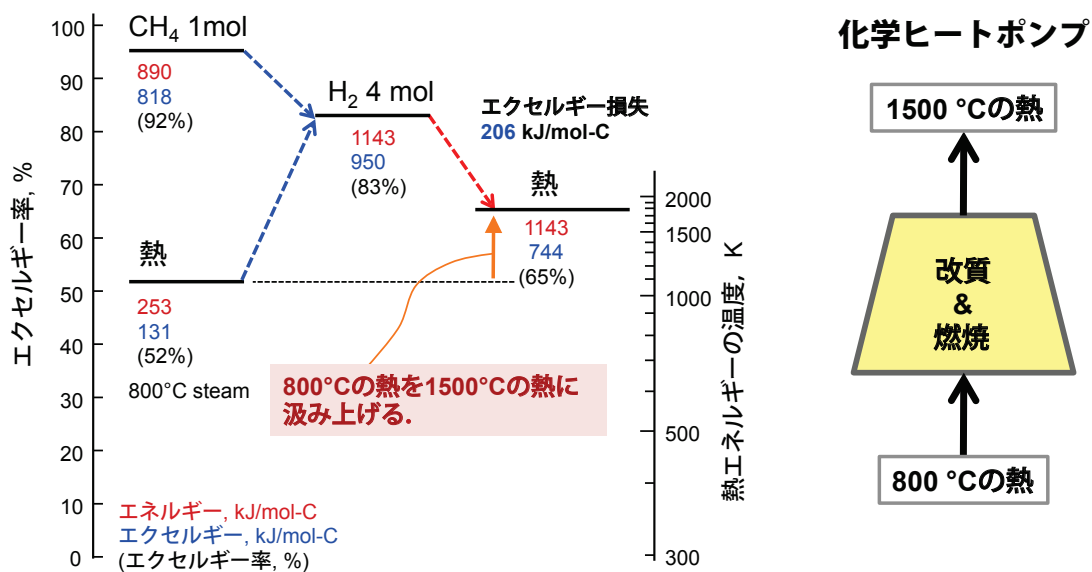
水素は、「エクセルギー率」が特異的に小さな化学エネルギー





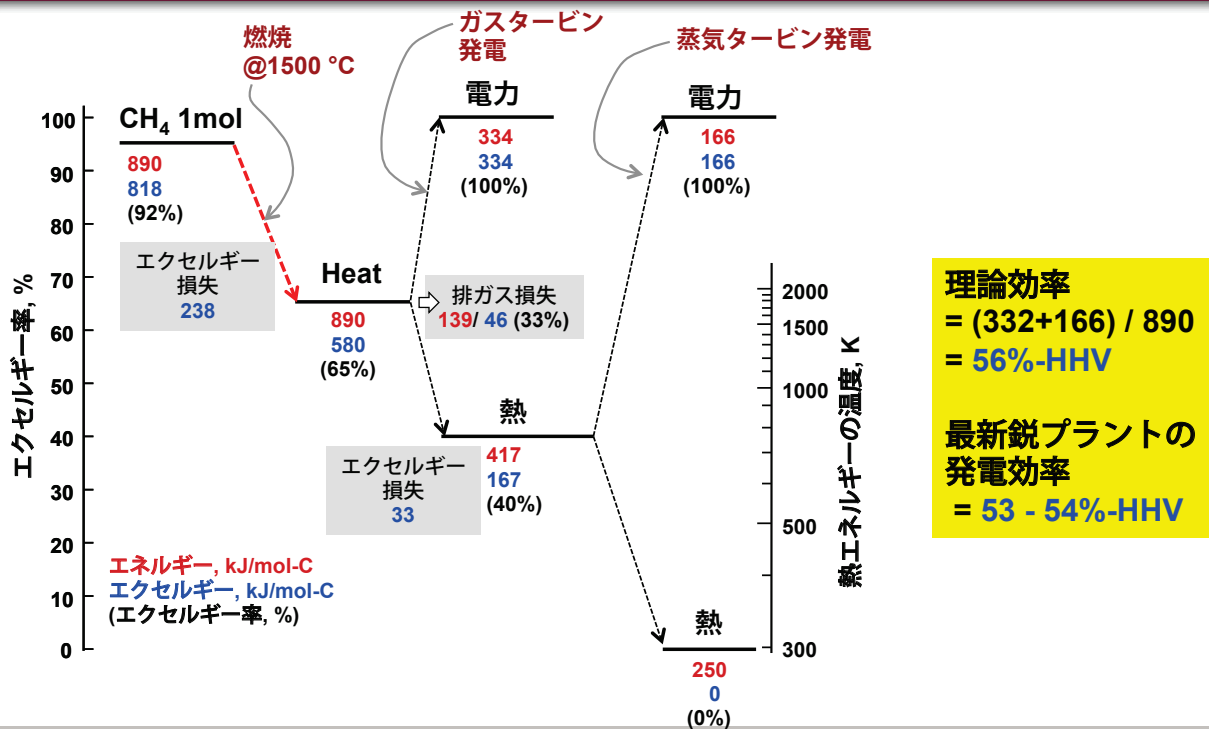


吸熱反応は、エクセルギーを再生 (recuperation) する。



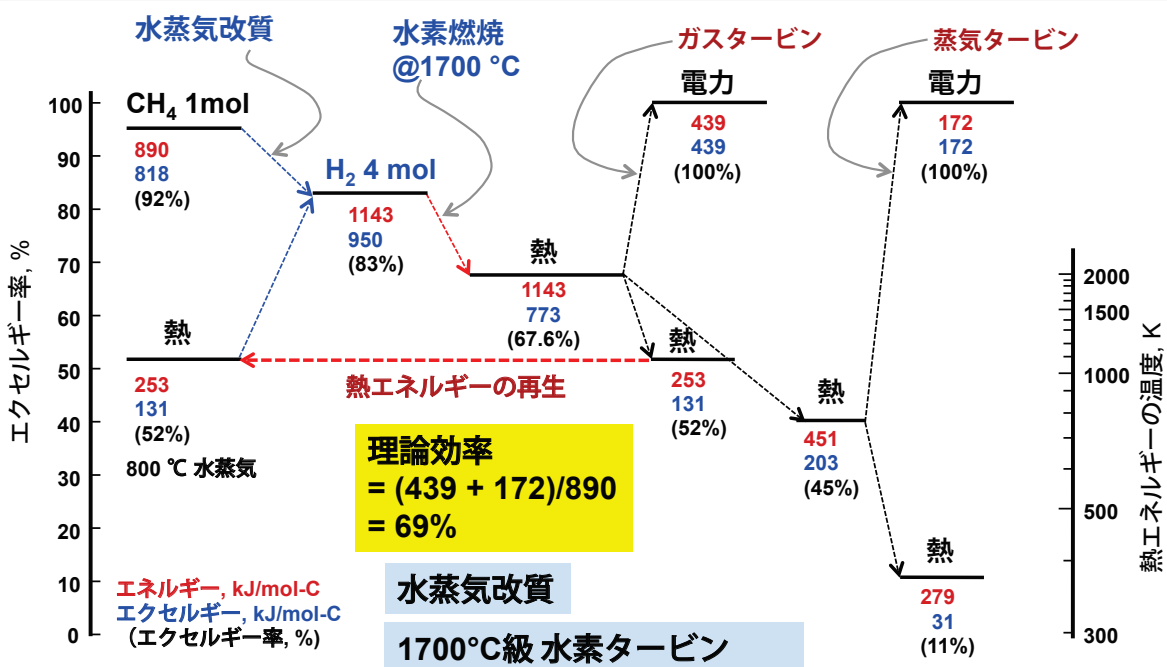
# 天然ガスコンバインドサイクル発電の効率

## エクセルギーダイアグラムを使って考える

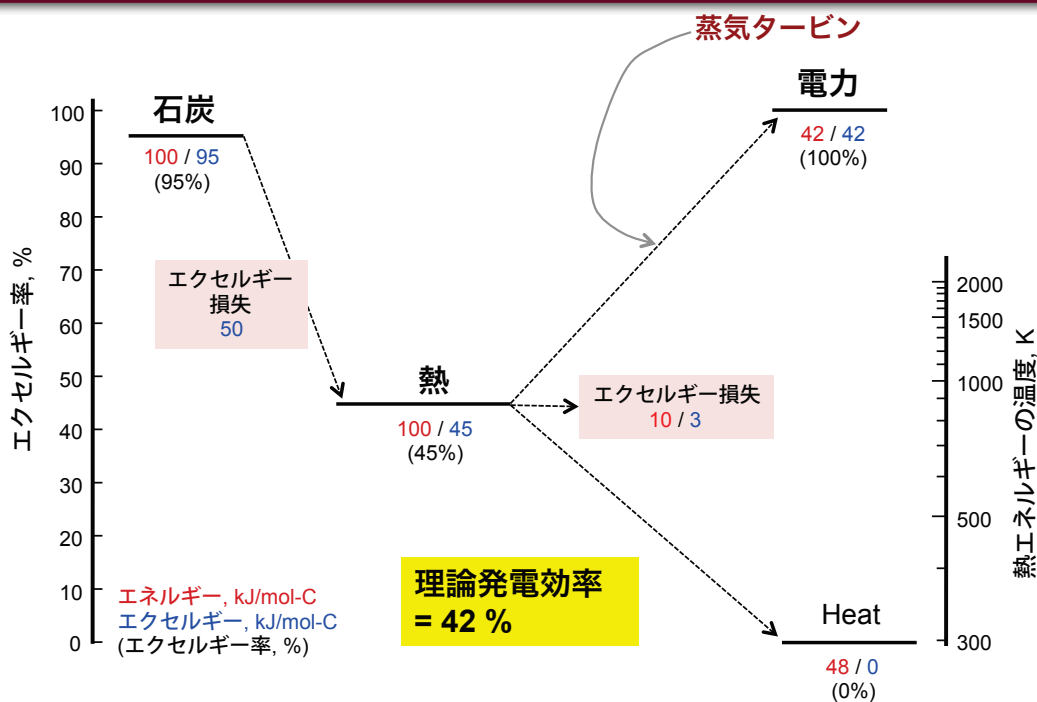


# 天然ガスコンバインドサイクル発電

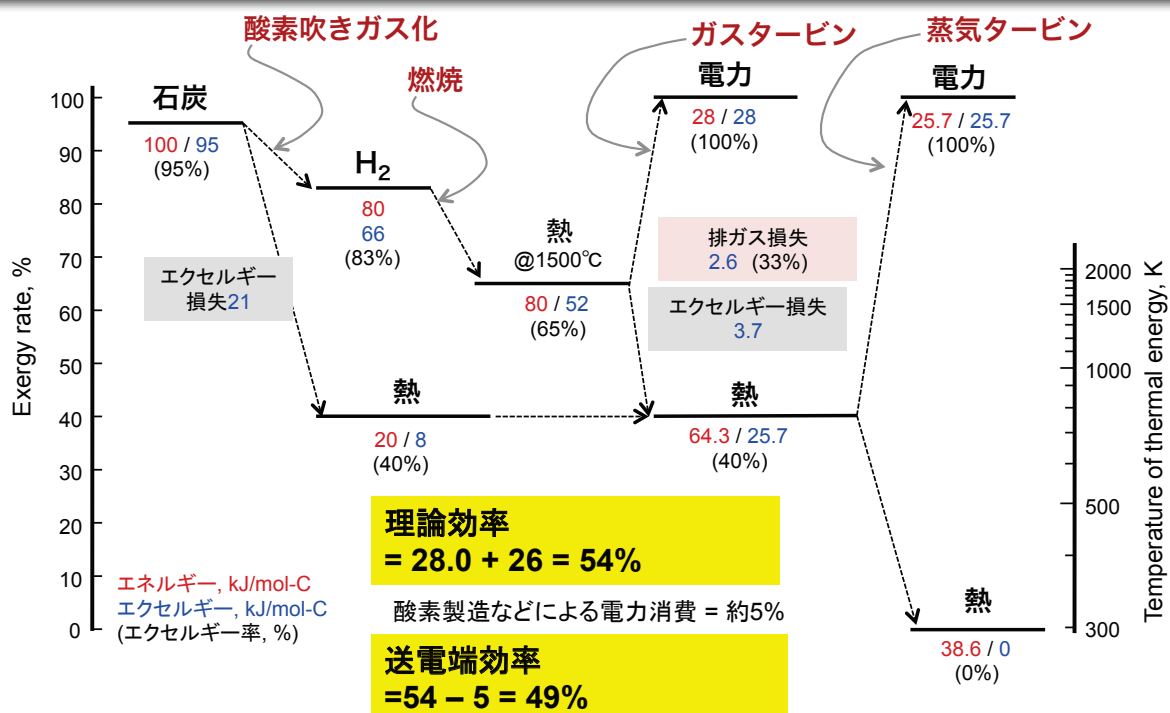
## 水蒸気改質+水素燃焼(エクセルギー再生)の効用

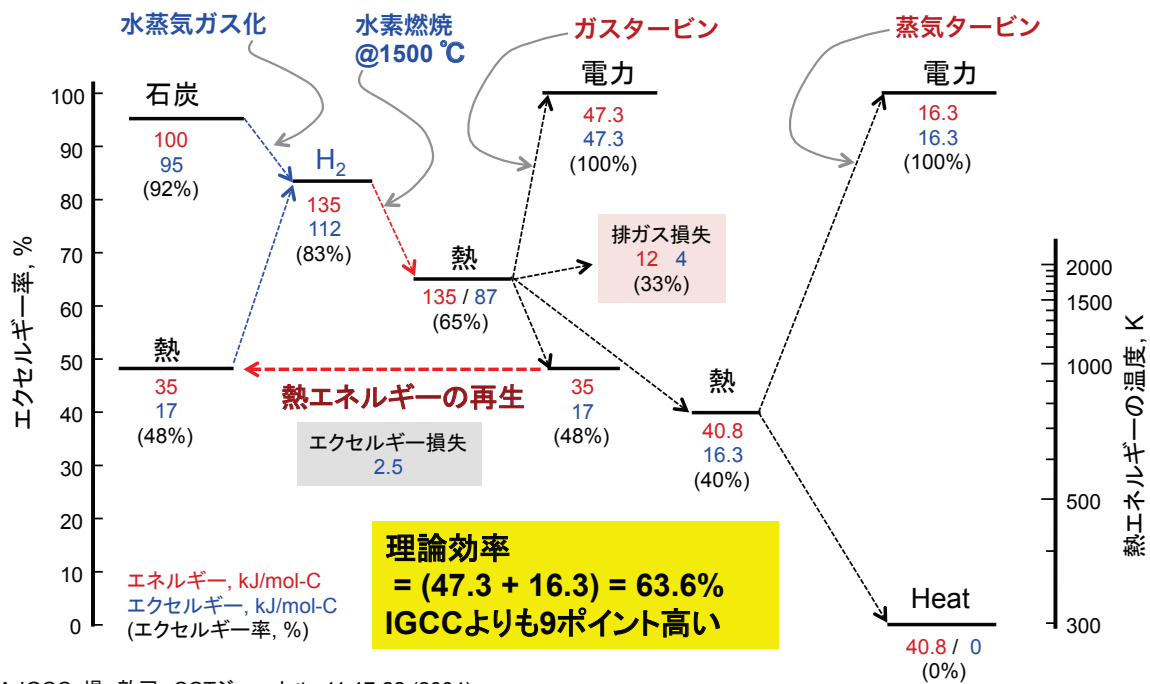


# 現在の石炭火力発電



# 石炭ガス化複合発電 (IGCC)

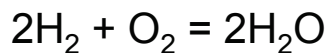




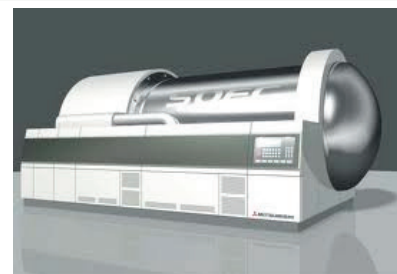
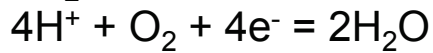
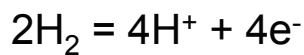
A-IGCC: 堤 敦司. CCTジャーナル, 11:17-22 (2004)

## 燃料電池

総括の反応(水素の転換)



負極と正極における反応



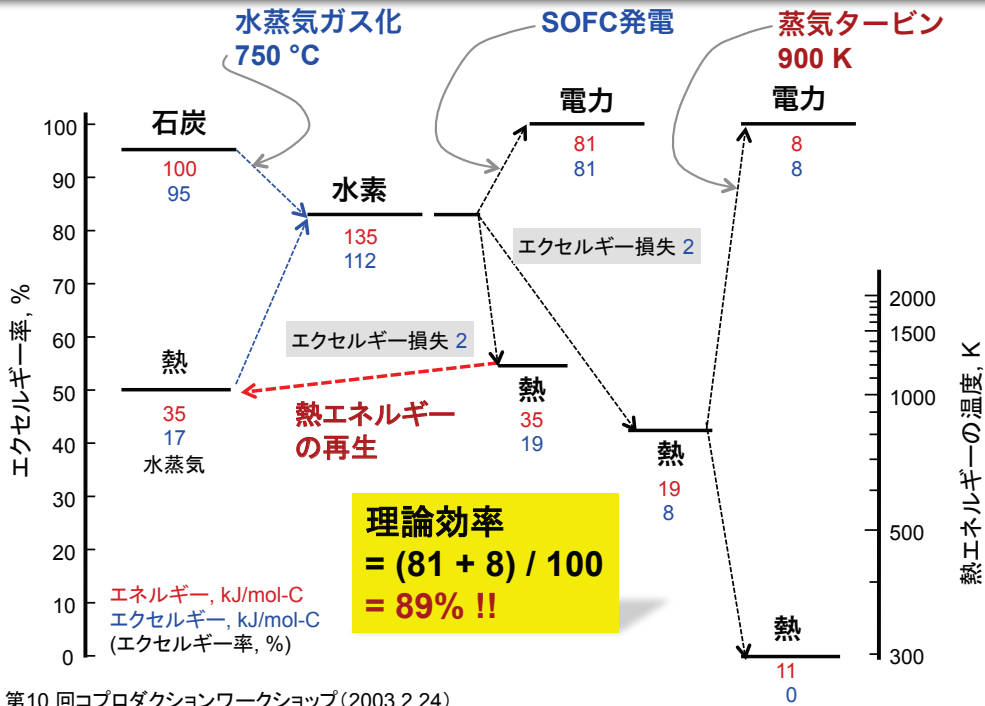
[http://www.nedo.go.jp/activities/ZZ\\_00145.html](http://www.nedo.go.jp/activities/ZZ_00145.html)

原理的には、エクセルギー損失なし。

### 固体酸化物形燃料電池(SOFC)

- 作動温度: 900 – 1000 °C
- 高温の熱を発生
- 排熱を吸熱反応に利用できるか?

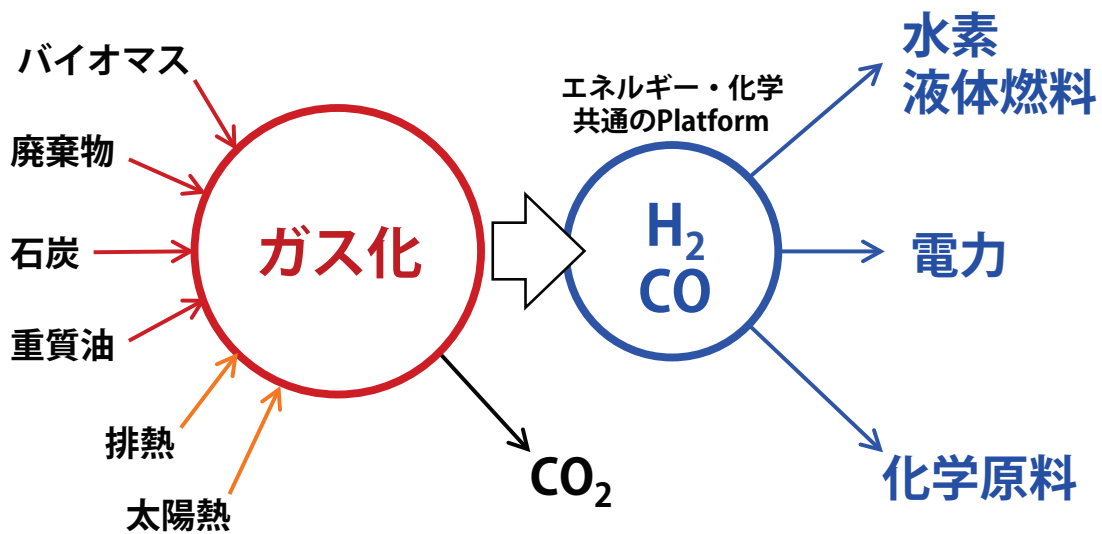
# ガスタービンを使わない究極の複合発電 スーパー IGFC



堤 敦司. 第10回コプロダクションワークショップ(2003.2.24)

# ガス化を核とする石炭エネルギー利用の将来像

ガス化による資源の統合と持続的な電力・化学原料・水素生産



- END -