Original Paper

Influence of Pressure on High-Temperature Coal Pyrolysis Property and Coke Particle Formation at Entrained Flow Coal Gasifier Conditions

Shiro KAJITANI^{*1}, Nobuyuki SUZUKI^{*1,*3}, Saburo HARA^{*1}, Hiroyuki NAKAGAWA^{*2}, and Kouichi MIURA^{*2}

(Received March 29, 2004)

噴流床ガス化炉内条件における石炭の高温熱分解特性とコーク微粒子の生成挙動に対する圧力影響
梶谷史朗^{*1}, 鈴木伸行^{*1,3}, 原 三郎^{*1}, 中川浩行^{*2}, 三浦孝一^{*2}

The coal pyrolysis behavior, that is the initial reaction in the coal gasifier, is investigated to clarify phenomena in the gasifier of IGCC. Since pressurized entrained flow gasifiers are adopted for the almost all IGCC processes for large-scale power generation and these gasifiers are operated at a pressurized reducing atmosphere and high temperature, the influence of the pyrolysis temperature and pressure on the composition and properties of the pyrolysis product was examined. As a result of rapid pyrolysis tests for three types of bituminous or semi-bituminous coal using a pressurized drop tube furnace facility (PDTF) in nitrogen gas flow at high temperatures of over 1000 degrees Celsius and at high pressures of under 2.1 MPa, the yield of the volatilized gas components decreased when pyrolysis pressure increased. The product char of pyrolysis tests was formed many more than fixed carbon in coal, and contained a large amount of fine particulates of carbon like coke or soot. For some coal types, the CO₂ gasification reactivity of the fine particulates was so lower than that of the char particles originated from fixed carbon that it could be said that the clarification of the formation mechanism of coke is important. The amount of the coke particulates existing outside char particles at pressurized pyrolysis tests was less than that of the coke particulates at 0.15 MPa because of deceleration of volatilization at primary pyrolysis reactions. Furthermore, it was confirmed that the coke particulates were also formed at the conditions where gasifying agent existed like the inside of gasifiers.

Key Words

Coal gasification, Pyrolysis, Volatile matter yield, Coke, Gasification reactivity

1. 緒 言

現在開発の進んでいる石炭ガス化複合発電 (IGCC) プラントは、高効率で環境への適応性が高く将来必要不可欠な石炭火力発電技術であり、空気吹きや酸素吹きの様々な形式のガス化炉が開発されている。ほとんどの場合で加圧噴流床ガス

化炉が採用されており、ガス化炉内は高温加圧の還元雰囲気となるので、ガス化炉の設計や性能評価、炉内現象の予測のためには、このような高温加圧下での微粉炭の挙動を解明する必要がある。

ガス化炉内での石炭の反応は、急速熱分解反応、揮発分の

- * 1 Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), Energy Engineering Research Laboratory 2-6-1 Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-0196, Japan
- * 2 Kyoto University, Department of Chemical Engineering Katsura Campus, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan
- * 3 Currently, Electric Power Development Co., Ltd. (J-power), Technology Development Center 1, Yanagisaki-machi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu, Fukuoka 808-0111, Japan

- * 1 (財)電力中央研究所エネルギー技術研究所 〒240-0196 神奈川県横須賀市長坂2-6-1

- * 2 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂
- * 3 現在、電源開発株式会社技術開発センター 〒808-0111 福岡県北九州市若松区柳崎町1番

気相反応，チャーとガス化剤（酸素，二酸化炭素，水蒸気）との気固反応に分けて実験，解析されることが多く，これまでに熱分解条件がチャーのガス化反応性へ与える影響を明らかにし¹⁾，チャーガス化反応のモデル化²⁾³⁾を行ってきた。さらに，熱分解反応のモデル化も重要であり，様々なモデルが提案されているが^{4)~6)}，高温かつ高圧下での実験結果の報告はほとんどない。また，1000℃以上の高温では微粒炭素（コークあるいはスート）の生成が見られ，Miuraらはその反応性の違いからチャーとコークの生成割合を検討した⁷⁾。

そこで，本研究では気流層型反応装置（PDTF：Pressurized Drop Tube Furnace）を用いてIGCCガス化炉内条件を想定した石炭熱分解実験を実施し高温熱分解における熱分解特性の圧力影響を明らかにするとともに，コークの生成特性とチャーやコークのガス化反応性の差異を検討して噴流床ガス化炉の設計や性能評価においてこれまでには考慮されてこなかったガス化炉内でのコークの挙動の重要性を示した。

2. 実験

2.1 石炭の高温加圧熱分解実験

供試炭はTable 1に示す3炭種の瀝青炭および亜瀝青炭で，ガス化に向くと見られる燃料比の比較的低い石炭を選択した。供試炭は微粉碎し107℃で十分に乾燥して実験に用いた。

高温熱分解実験に用いたPDTF装置（Fig. 1）は，所定の温度，圧力，雰囲気ガス流に設定した管状電気炉内に微粒炭試料を気流搬送で投入することで急速昇温を可能にした気流層型反応装置である。熱分解実験方法は前報¹⁾と同様に，窒素ガスを流した炉内へ80～200g/hの微粒炭を投入して熱分解し，熱分解生成物（生成ガスおよび生成チャー）は炉底から挿入した水冷式サンプリングプローブにより等速吸引で捕集した。炉上部の水冷式給炭管を加熱部付近まで挿入することにより，数千℃/秒以上の昇温速度が得られた。

IGCC用ガス化炉の高温加圧炉内条件を考慮して実験条件を決定し，PDTF炉内温度は1000℃～1400℃，炉内圧力は0.15 MPa～2.1 MPaの範囲で実験した。炉内供給ガスは熱分解実験では窒素のみとしたが，ガス化剤の存在によるコーク生成量の変化を見るため，一部条件では希薄酸素を供給した。

Table 1 Properties of test coals

	Coal WO	Coal SK	Coal BT
Moisture(wt% air dried basis)	2.96	7.2	7.6
Proximate Analysis (wt% dry basis)			
Ash	10.0	5.1	5.3
Volatile Matter	43.0	39.3	46.6
Fixed Carbon	47.0	55.6	48.1
Fuel Ratio (=FC/VM)	1.1	1.4	1.0
Ultimate Analysis (wt% dry ash-free basis)			
C	79.0	77.5	75.5
H	5.9	5.0	5.3
O	12.8	16.4	17.1
N	1.6	0.9	1.7
S	0.7	0.2	0.4

Fig. 1 Schematic of the PDTF facility

サンプリングした生成ガスはガスクロマトグラフを用いてH₂とCOを，ND-IR式連続計でCO₂を，四重極質量分析計によりCH₄とH₂Oを連続分析し，各条件で静定した時の生成ガス組成を得た。一部条件においては塩化カルシウムの吸湿管による水分測定とタールトラップによるタール濃度測定を行った。

2.2 熱分解生成チャーのキャラクタリゼーション

チャーとともに生成したコーク微粒子を分離するため，高温加圧熱分解試験においてサンプリングプローブで捕集した生成チャーを60 mesh (250 μm)の篩で前報¹⁾と同様に乾式分級し，凝集性の高い微粒子（篩上）と低い粒子（篩下）とに分けた。また，走査型電子顕微鏡(S-3500N，日立製作所社製)による表面観察や，レーザー回折法による粒径分布測定(SK-LMS PRO-30，セイシン企業社製)を行った。さらに，熱天秤(TG)を用いてTPR法(Temperature Programmed Reaction Technique)によるチャーやコークのガス化実験を行った。使用したTGは上皿式差動型の天秤と白金抵抗炉から成る加圧型示差熱天秤(マック・サイエンス社製)で，約5 mgの試料を静置して二酸化炭素ガスを流しながら昇温速度10℃/minで加熱し，重量減少率を観測した。

3. 結果と考察

3.1 高温加圧下における熱分解特性

0.15 MPaと2.1 MPaの圧力において1000℃，1200℃，1400℃で高温熱分解した時の生成ガス組成分析結果から求めた各種ガス成分の収率の実験結果をFig. 2に示した。Fig. 3には，Thermfact GTT Technologies社の熱化学計算ソフトFactSage 5.2⁸⁾⁹⁾を用いて推算した各実験条件におけるC，H，O系(N₂

Fig. 2 Gas yield at high-temperature pressurized coal pyrolysis tests (Residence time through heating zone is 4.3 or 5.2 s at 0.15 MPa, and 4.2, 4.7, 5.1 s at 2.1 MPa)

Fig. 3 Predicted gas yield from chemical equilibrium

ベース)の化学平衡時のガス収率を示した。なお、Coal BTの実験結果については、別途論文⁷⁾に記載の通りである。平衡計算によると、1000℃以上の高温熱分解では微粉炭中のすべての酸素と水素は揮発してほぼCOとH₂のみが生成され、圧力による生成ガス収率の違いはほとんどないことが分かる。しかし、実験結果では1000℃でもCOやH₂以外にCO₂、CH₄、水蒸気と微量のタールの生成が見られた。1200℃以上での生成ガスは平衡計算と同様にCOとH₂とにまでほぼ完全に分解されたが、収率には圧力の影響が見られ、2.1 MPaでの生成ガス量は0.15 MPaよりも10%前後減少した。

Fig. 2には炉内加熱部の滞留時間が4～5秒の実験結果を示したが、0.15 MPaや0.6 MPaの圧力で1400℃においてサンプリングプローブを上昇させて滞留時間を1秒まで短くしても滞留時間による収率の変化はほとんど見られず、既に熱分解は完了していた。一方、2.1 MPaでは加圧により生成ガス収率が減少したが、これは熱分解速度が低下して5秒程度では平衡に達しないためと考えられる。

次に、固体粒子側である生成チャー中へ残留する炭素の収率をサンプリングガス基準で計算したところ、Fig. 4に示した通り平衡計算とはほぼ同程度だが、加圧にすることで生成ガス

Fig. 4 Carbon yield in solid particle at high-temperature pressurized coal pyrolysis tests and predicted yield from chemical equilibrium

Fig. 5 Hydrogen yield in solid particle at high-temperature pressurized coal pyrolysis tests

収率が減少した分だけ生成チャー側への炭素残留率(炭素収率)が増加した。実験で得られた炭素収率は工業分析の固定炭素(Table 1)に相当する量よりも大幅に大きく、固定炭素を上回る炭素分が生成チャーとして残留したことになる。

平衡計算ではチャー中に水素や酸素は含まれないが、生成チャー中へ残留した水素量を生成チャーの元素分析値からアッシュバランスで求めたところ、Fig. 5のように熱分解温度が高いほど減少し、圧力が高いほどやや増加する傾向があることが分かった。加圧により揮発分は石炭粒子内に滞留しやすくなるために、生成チャー中に残留する割合が増加すると考えられる。

3.2 高温加圧熱分解による生成チャーの性状

3.2.1 コーク微粒子の分離とその反応性

PDTFによる高温加圧熱分解実験において、炉内から等速吸引でサンプリングした生成チャーは凝集性の高い微粒子を含んでいた。ここでは、コーク微粒子を含むサンプリングされた粒子全体を“生成チャー”、微粉炭粒子中の灰と固定炭素を由来とするいわゆるチャー粒子を単に“チャー”と呼ぶことにする。60 mesh (250 μm)の篩で生成チャーを乾式分級し、電子顕微鏡で観察したところ、Coal SKの例をFig. 6に示すように、いずれの炭種においても篩下にはチャー粒子が多く、篩上は微粉炭には見られないサブミクロンの球形微粒子が凝集しており若干量のチャー粒子が微粒子の凝集体に埋もれている様子が観察された。従って、乾式篩で分級することにより大半の微粒子は篩上に残り、簡易的な分離ができたと言える。

各炭種の熱分解生成チャーの篩上と篩下についてTPR法で反応性を実験した。1400℃、2.1 MPaで熱分解したチャーの実験結果をFig. 7に示した。3炭種のうち最も反応性の高いCoal SKでは篩上と篩下の差はほとんどなかったが、Coal WOやBTでは篩上凝集微粒子の反応性は篩下チャーよりも明らかに低かった。この篩上と篩下の反応性の違いはチャーとコークの反応性の差に起因することが明らかであり、Coal WOやBTのコークは固定炭素由来のチャーよりも反応性が大幅に低いことが分かった。

Fig. 6 SEM photographs of coal SK and char which was pyrolyzed at 1400°C and 2.1 MPa and sieved by 250 μ m mesh

Fig. 7 Gasification reactivity of chars sieved by 250 μ m mesh

さらに、熱分解温度や圧力がチャーやコークの反応性に与える影響について Coal BT の例を Fig. 8 に示した。チャーの反応性は前報¹⁾の報告と同様に熱分解温度の上昇とともに低下したが熱分解圧力の影響は小さかった。一方、コークにつ

いては熱分解温度だけでなく圧力の上昇とともにその反応性が低下した。特に、0.15 MPa と 0.6 MPa の間での変化が大きかった。そこで、その理由を検討するためにレーザーラマンによりチャーやコーク中の炭素構造を測定したところ、前報¹⁾で報告した通りラマンスpektrルの V/G 値 (G バンドと D バンドの谷 V と G バンドの強度比) は熱分解圧力の上昇とともに若干低下しており、チャー・コークともに炭素の結晶構造がやや発達したことを示した。しかし、R (=D/G) 値については熱分解圧力の上昇による変化がチャーとコークとは異なったことから、コークは炭素の結晶構造が加圧により大きく変化し、そのために反応性が低下した可能性が考えられる。

チャーと揮発ガスが炉内で分離されるタイプの実験装置では生成チャー中にコークが含まれることは少ないが、PDTF のような気流層反応装置では、チャーと揮発ガスが同伴するため揮発分の二次分解により生成されたサブミクロンのコーク微粒子がチャーと混在したと言える。噴流床ガス化炉も気流

(a) Influence of pyrolysis temperature

(b) Influence of pyrolysis pressure

Fig. 8 Gasification reactivity of various chars of Coal BT

層型であり、PDTFの実験と同様にチャー粒子内外にコークが生成することが予測される。

3.2.2 コークの生成量

ガス化反応性の低下を招くコークの生成量は、平衡計算による炭素収率と工業分析の固定炭素との差がコーク生成量に相当すると仮定すると、実験の条件範囲では温度や圧力にはほぼ因らず Coal WO で 27.3wt%, Coal SK で 12.5wt%, Coal BT で 18.6wt% と予測される。ただし、急速熱分解でのチャー収率は固定炭素よりも少ないことが知られているので、さらに多くのコークの生成が見込まれる。実際に、PDTFの高温加圧

(a) Pulverized coal WO and produced chars

(b) Pulverized coal SK and produced chars

(c) Pulverized coal BT and produced chars

Fig. 9 Particle size distribution of sampled chars (Solid line: 2.1 MPa, broken line: 0.1 MPa, dashed line: pulverized coal)

熱分解実験における Coal BT の生成チャー中のコーク量を TPR 実験結果から Miura らが見積もったところ、1400°C、0.15 MPa で熱分解した生成チャーでは 68%、1400°C、2.1 MPa では 60% にも及び⁷⁾、平衡計算と工業分析値による上記予測値の 3 倍以上と大幅に多いことが分かった。なお、ここでは TPR 法により生成チャーをガス化して、反応速度が異なる 2 種類の炭素が存在し Random Pore Model に従うと仮定して解析することによりその存在割合を算出した。

そこで、高温熱分解実験でサンプリングした生成チャーの粒径分布を測定し、コーク生成における熱分解条件の影響を検討した。ここでは湿式測定のため、乾式篩では篩上に残ったコーク凝集体もよく分散した。Fig. 9 に示した測定結果のように、3 炭種とも熱分解温度にかかわらず 2.1 MPa (図の実線) よりも 0.15 MPa (図の破線) の生成チャーの方が微小粒子の多いブロードな粒径分布となることが分かった。レーザー回折法では測定原理上サブミクロンの微粒子は測定できないものの、生成チャーと篩下チャーの粒径分布と比較したところ、粒径分布がブロードとなるのは熱分解による微粉炭粒子の膨張・崩壊よりもコークの存在の寄与が大きいと考えられた。上述の TPR 法による見積もりではコーク生成量の圧力による減少は 1～2 割程度にとどまったが、粒径分布ではそれ以上の変化が見られることから、加圧することにより微粉炭粒子外への揮発分の放出が抑制されてチャー粒子の内部で生成されるコークが増加し、チャー粒子の外部に存在するコーク微粒子は減少すると推定される。

3.3 ガス化剤存在時のコーク生成特性

ガス化炉内では熱分解実験と異なりガス化剤が存在するため、揮発分は二次分解と同時に燃焼またはガス化しコークの生成は抑制されることが期待されることから、PDTF を用いて希薄酸素中での石炭ガス化実験を実施した。これは実炉内条件を考慮したもので、例えば空気吹き二段噴流床ガス化炉¹⁰⁾¹¹⁾のリダクタではコンバスタからの高温燃焼ガス中に窒素搬送で微粉炭が投入される。

Coal BT について 1400°C、0.6 MPa で実験したときのチャー中への炭素、酸素、水素の残留率を Fig. 10 に示した。高温熱

Fig. 10 Pyrolysis and gasification of Coal BT in thin oxygen

Fig. 11 Gasification reactivity of gasified char sieved by 250 μ m mesh

分解実験と同様な条件で若干量の酸素を供給した。供給ガスを窒素のみ (O_2 濃度 0 %) として熱分解したときの O/C は 0.17 で、 O/C が 0.40 のときの供給ガス中 O_2 濃度は 1.7vol% である。実験の結果、供給した酸素量に応じて生成ガス (CO と H_2) 収率と炭素転換率が上昇し、生成チャー量は減少した。しかし、このときの生成チャーに含まれるコーク微粒子を前述の方法と同様に分級して分離したところ、コークの生成が確認された。 O/C が 0.40 の時の生成チャーを TPR 法でガス化実験した結果を Fig. 11 に示したところ、熱分解生成チャーとはほぼ一致し、大半がコークである篩上凝集微粒子は固定炭素由来のチャーである篩下チャーよりも大幅に反応性が低いことが分かった。この結果、ガス化剤の存在下でも反応性の低いコークが生成することが明らかとなった。

チャー粒子の外部に存在するコーク微粒子はサブミクロンの微粒子であるため、噴流床ガス化炉内ではチャー粒子とは異なる軌跡を通り滞留時間が短いことが予想され、また、かさ比重や付着性などの粉体特性が異なる。さらにコークのガス化反応性がチャーよりも大幅に低い炭種があることが実験から分かり、ガス化性能予測にはチャーだけでなくコークの反応速度解析の必要性が示唆された。従って、噴流床ガス化炉の設計や性能評価のために炉内現象を検討する上で、コークの生成挙動は反応性や粉体特性に影響を与える重要な因子の一つとなる可能性が高いと言える。

4. 結 論

これまでに報告例の少ない高温かつ加圧条件下における熱分解特性を検討した。2.1 MPa, 1400°C までの条件で 3 炭種の微粉炭について PDTF を用いた熱分解実験を実施し、熱分解生成物収率の圧力影響、コークの生成挙動や性状について、以下の結果を得た。

1) 1200°C 以上の高温熱分解における生成ガス組成や収率は、

化学平衡による予測値に近くほぼ CO , H_2 のみとなった。一方、加圧による影響は平衡計算ではほとんどないものの、実験では圧力が高いほど生成ガス収率が若干減少し生成チャー収率が増加した。5 秒程度の滞留時間の場合、0.15 MPa と 2.1 MPa の生成ガス収率や生成チャー収率はそれぞれ約 1 割の差が見られた。

- 2) 気流層による高温熱分解ではコーク微粒子が生成され、炭種によってはコークの CO_2 ガス化反応性は固定炭素由来のチャーよりも低いことがわかった。また、熱分解圧力が高いほどチャー粒子の外部に生成するコーク微粒子は減少する傾向が見られ、チャー粒子内部に生成することが推定された。
- 3) 希薄酸素による高温ガス化実験でも CO_2 ガス化反応性の低いコークが生成することが分かり、噴流床石炭ガス化炉の炉内現象を検討する上でコークの生成は重要な因子の一つである可能性がある。

謝 辞

本研究の一部は CCUIJ の石炭利用基盤技術開発において行われたことをここに記します。

文 献：References

- 1) 梶谷史朗, 松田裕光, 鈴木伸行, 原三郎, 化学工学論文集, **30**, 29 (2004)
- 2) Kajitani, S., S. Hara, and H. Matsuda, *Fuel*, **81**, 539-546 (2002)
- 3) 梶谷史朗, 芦澤正美, 鈴木伸行, 化学工学会第 36 回秋季大会エネルギー部会シンポジウム論文集, **3**, 131 (2003)
- 4) Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Carangelo, R. M., Serio, M. A., and Deshpande, G. V., *Energy & Fuels*, **2**, 405 (1998)
- 5) Fletcher, T. H., Karstein, A. R., Pugmire, R. J., and Grant, D. M., *Energy & Fuels*, **4**, 54 (1990)
- 6) Stephen Niksa, Gui-su Liua, Robert H. Hurt, *Prog. Energy Combust Sci.*, **29**, 425 (2003)
- 7) K. Miura, H. Nakagawa, S. Nakai, and S. Kajitani, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 5261 (2004)
- 8) C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, and S. Petersen, *Calphad*, **26**, 189 (2002)
- 9) G. Eriksson, and K. Hack, *Metall. Trans.*, **21**, 1013 (1990)
- 10) 犬丸淳, 原三郎, 芦澤正美, 小林雄一, 浜松照秀, 石川浩, 石神重泰, 竹川敏之, 日本機械学会論文集 (B 編), **57**, 12 (1991)
- 11) Kaneko S., Ishibashi Y., and Wada J., 2002 Gasification Technologies Conference, EPRI, (2002)