

(様式第9 別紙2：公開版)

## 養成技術者の研究・研修成果等

1．養成技術者氏名：劉 皓

2．養成カリキュラム名：高温加圧噴流層ガス化炉モデルの開発及びモデルへの適用を目的としたチャーのガス化反応特性測定

3．養成カリキュラムの達成状況

当初予定のとおり順調に終わった。予想以上の成果も得た。

4．成果

研究内容の目的・概要

複合発電用 IGCC、水素製造用 HYCOL 噴流層ガス化炉の開発さらに EAGLE プロジェクトの進展に伴い、ガス化炉内における灰の溶融・凝集性の制御がその設計、運転に不可欠であることが明らかになった。予想外の灰に関するトラブルを避けるには、高温高圧における灰分の挙動の解明は緊急かつ重要な研究課題となっている。さらには、シミュレーション実施に際しては、ガス化の進行が装置内温度に影響し、一方灰の挙動がチャーガス化速度に影響を与えることから、両者を併せて考察するとともに、これをシミュレーションに組み入れることが必要である。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構/(財)石炭利用総合センターで実施中の石炭利用基盤技術開発のプログラムの一つとして実施された。本研究では、まずシミュレーションに用いるべきガス化速度データを実験的に取得することを第一の目的とした。アルミナ粒子を媒体とするアルミナ製のバッチ式流動層反応器(FBR)を用い、高温領域(1873K)まで急速昇温下で乾留し、かつその場(in-situ)で製造されたチャーのガス化反応速度を測定した。この方法のメリットは、実際のガス化炉の場合に近い急速昇温を含む様々な昇温速度での乾留が可能であることに加え、乾留後の冷却を経ずにガス化速度の測定ができることである。また、反応温度も、低温から高温まで様々な条件で測定することが可能である。また、反応温度、反応時間の定義も容易である。この測定方法を用い、種々の標準試料炭について、様々な温度でのガス化反応特性( $\text{CO}_2$  チャーガス化だけでなく、 $\text{H}_2\text{O}$  チャーガス化速度も含む)に及ぼす乾留条件、すなわち昇温速度、最高乾留温度および保持時間(乾留後の冷却時間を含む)等の影響を検討してきた。さらに高温条件下での灰溶融による速度低下の可能性を検討し、灰物性(溶融挙動)との関連をも明らかにした。

また、現有のバッチ式常圧高温ガス化炉に加え、高温高圧ガス化炉を設置した。すでに運転を行い、いくつかのデータを取得した。今まで常圧でチャーのガス化速度を測定してきた流動層法が、高圧条件にも適用できることが明らかになった。SS017炭を用い、各圧力、 $\text{CO}_2$ 分圧、温度の条件下加圧実験を行った。その結果、SS017炭のガス化反応速度は $\text{CO}_2$ 分圧による整理できることが分か

った。また、SS061 炭の加圧条件下での CO<sub>2</sub> ガス化反応速度も得られた。測定したデータは実際の噴流層ガス化炉の設計、運転などに参考になると期待される。貴重なデータと認められる。

チャーの反応速度の統一化は、シミュレーションモデル構築におけるサブモデルとして不可欠である。とくに、噴流層ガス化炉の場合、より簡単で、かつ高いカーボン転換率までの全ガス化過程を統一的に記述出来るモデルが必要である。本研究では、Modified random pore model を提言した。提言した Modified random pore model を用い、本研究で測定したガス化反応速度データを用いて、CO<sub>2</sub> ガス化反応性の統一性を検討した。異なる温度や乾留時間、昇温速度や炭種等に対し一本の曲線（マスター曲線）で表示でき、簡単な式で高いカーボン転換率まで良好な近似が得られることがわかった。本研究のデータだけではなく、他の研究者のガス化データも良く表せる。この結果から、本研究で提言した Modified random pore model は、シミュレーション中のサブモデル構築に使用できるものと期待される。

また、本研究で提言した Modified random pore model で、H<sub>2</sub>O ガス化反応性も一本の曲線（マスター曲線）で表示することができ、良好な近似が得られることがわかった。この結果から、本研究で提言した Modified random pore model を用いることにより、CO<sub>2</sub> ガス化も H<sub>2</sub>O ガス化も、炭素転換率 X とハーフライフに基づく無次元時間との関係を統一的に表すことが出来、シミュレーション中のサブモデル構築に使用できるものと期待される。この結果により、総合シミュレーションモデルが大幅に簡略化することができ、計算時間も顕著に短縮することが可能になる。

本研究では、上記の、シミュレーションモデルに用いるべき基礎的なガス化データ取得に加え、下記のように、シミュレーション CFD モデル自身についても独自の開発を進めてきた。

感度はモデルの重要な特性である。本研究は、様々な条件下で感度計算を行った。揮発分、発熱量等の石炭の特性と圧力、粒径、上・下段の燃料比、酸素 / 石炭比等の運転条件を様々に変化させて計算した。その結果、開発したモデルは、噴流層ガス化炉に適用する場合には十分な感度が得られることを確認できた。また、本研究で開発するとともに改良を進めた三次元モデルを用いて、HYCOL 炉でのガス化特性の解析を行った。小さい粒子と大きい粒子の軌跡が異なること、また小さい粒径の場合、冷ガス効率、カーボン転換率が向上することなどが明らかとなった。粒径によって粒子濃度分布も異なることが明らかになった。上・下段の酸素量の配分比はガス化炉内の温度に強い影響を与えることが分かった。

以上により、実際の高圧高温噴流層ガス化炉に適用でき汎用性が高いガス化反応速度データ、加圧高温噴流層ガス化炉に適用可能な汎用 3 次元 CFD モデルの両者を得、これにより加圧噴流層ガス化炉の設計運転法、スケールアップ則、灰の凝集性によるトラブル防止法等が提案できるものと期待される。

平成 15 年度の成果：

(1) 実際の噴流層型ガス化炉に近い条件でのガス化速度測定が可能な流動層装置で、SS071 炭を用いて、100% CO<sub>2</sub> 雰囲気下でガス化実験を行った。良好な再現性を取れた。100% CO<sub>2</sub> 雰囲気下 SS071 炭の活性化エネルギーは 52.7 kJ/mol ことがわかった。また、20% CO<sub>2</sub> 雰囲気下でガス化実験をも行った。20% CO<sub>2</sub> チャーガス化については、SS061 炭の温度湯依存性は SS071 炭より高いこと

が分かった。乾留したチャーを SEM で観察した結果、灰熔融温度低い炭種は、溶融した灰分がチャー表面で球状に変化しガス化を阻害している可能性が示唆された。尚、乾留温度高い方は、チャーの細孔が多いことが示唆された。

#### (2) H<sub>2</sub>O チャーガス化速度の測定

チャーの H<sub>2</sub>O ガス化反応速度の測定をも行った。昇温速度の影響と炭種の影響を検討した。その結果、CO<sub>2</sub> ガス化と同様に、H<sub>2</sub>O ガス化についても、チャーの反応性は乾留時の昇温速度に依存する。急速昇温で調製したチャーの反応性が低速昇温で調製したチャーの反応性より良いことが明らかになった。また、H<sub>2</sub>O ガス化についても、チャーの反応性は炭種に強く依存することが分かった。

#### (3) H<sub>2</sub>O ガス化反応性の統一

本研究で提言した Modified random pore model を用い、本研究で測定したガス化反応速度データを利用し、CO<sub>2</sub> ガス化ばかりではなく、H<sub>2</sub>O ガス化反応性の統一性をも検討した。その結果、H<sub>2</sub>O ガス化反応性も一本の曲線（マスター曲線）で表示することができ、良好な近似が得られることがわかった。この結果から、本研究で提言した Modified random pore model を用いることにより、CO<sub>2</sub> ガス化も H<sub>2</sub>O ガス化も、炭素転化率 X とハーフライフに基づく無次元時間との関係を統一的に表すことが出来、シミュレーション中のサブモデル構築に使用できるものと期待される。

#### (4) 高圧ガス化実験

SS017 炭を用い、各圧力、CO<sub>2</sub> 分圧、温度の条件下加圧実験を行った。その結果、SS017 炭のガス化反応速度は CO<sub>2</sub> 分圧による整理できることが分かった。また、SS061 炭の加圧条件下での CO<sub>2</sub> ガス化反応速度も得られた。尚、SS017 炭のガス化反応速度は CO<sub>2</sub> 分圧による整理できた上、おなじ CO<sub>2</sub> 分圧での反応速度の温度依存性は Arrhenius 形式で整理できた。これは、実際の噴流層ガス化炉の設計、運転などに参考になる貴重な成果と期待される。

#### (5) 三次元ガス化炉シミュレーション用 CFD モデルの改良及び H Y C O L ガス化炉のガス化特性の解析

三次元ガス化炉シミュレーション用 CFD モデルを改良し、異なるサイズの粒子の軌跡を独立に示すことができるようになった。温度などの GUI も改良した。また、H Y C O L ガス化炉のガス化特性も解析し、最適運転条件をも検討した。その結果、HYCOL ガス化炉内の上・下段の酸素供給量比は炉内の温度分布に大きい影響を与え、最適運転に重要なパラメータであることがわかった。尚、論文 2 編を Energy & Fuels 国際雑誌に投稿した。

### 5. 成果の対外的発表等

#### (1) 論文発表（論文掲載済、または査読済を対象。）

##### (15 年度のみ)

(a) Liu, H., Chunhua LUO, Masaomi TOYOTA, Shigeru KATO, Shigeyuki UEMIYA, Toshinori KOJIMA and Hiroaki TOMINAGA, "Mineral Reaction and Morphology Change during Gasification of Coal in CO<sub>2</sub> at Elevated Temperatures", Fuel, Volume 82, No 5, pp. 523-530, 2003

(b) Hao LIU, Chunhua LUO, Masahiro KANEKO, Shigeru KATO and Toshinori KOJIMA, "Unification of Gasification Kinetics of Char in CO<sub>2</sub> at Elevated Temperatures with a Modified Random Pore

Model ” Energy & Fuels, Vol. 17, No. 4, pp. 961-970, 2003

(c) Hao LIU, Caixia CHEN and Toshinori KOJIMA, Interaction between a Turbulent Flow and Reaction under Various Conditions in Oxygen Blown HYCOL Gasifiers, Developments in Chemical Engineering & Mineral Processing, Vol. 11, No. 5/6, pp. 557-577, 2003

(d) Hao LIU, Masahiro KANEKO, Shigeru KATO and Toshinori KOJIMA, “ Gasification of Seven Coals in Carbon Dioxide at Elevated Temperatures and High Heating Rates: Unification Approach of Reactivity ” , Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol 36, No. 7, 2003, pp. 751-758

( 2 ) 口頭発表 ( 発表済を対象。 )

( 15年度のみ )

(a) HAO LIU, MASAHIRO KANEKO, SHIGERU KATO and TOSHINORI KOJIMA, “ Generalized Description of Coal Gasification Reactivity in Carbon Dioxide with a New Model ” , 12<sup>TH</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON COAL SCIENCE, presented from Nov. 2 through No. 6, 2003, Australia

( 3 ) 特許等の出願件数

( なし )