

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年4月13日(13.04.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/061482 A1

- (51) 国際特許分類:
C10J 3/54 (2006.01) C21B 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079652
- (22) 国際出願日: 2016年10月5日(05.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-199423 2015年10月7日(07.10.2015) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲高▼木 克彦 (TAKAGI Katsuhiko); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

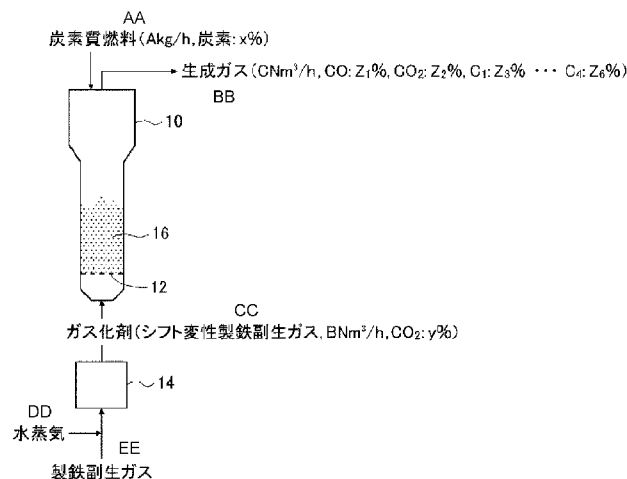
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CARBONACEOUS FUEL GASIFICATION METHOD, STEEL MILL OPERATION METHOD, AND GASIFIED GAS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法およびガス化ガスの製造方法



AA Carbonaceous fuel (A kg/h, carbon: x%)

BB Generated gas (C Nm³/h, CO: Z₁%, CO₂: Z₂%, C₁: Z₃% ... C₄: Z₆%)

CC Gasification agent (shift-degraded steel-production by-product gas, B Nm³/h, CO₂: y%)

DD Water vapor

EE Steel-production by-product gas

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a carbonaceous fuel gasification method capable of gasifying a carbonaceous fuel at a high yield, a steel mill operation method for utilizing a carbonaceous fuel through gasification thereof at a high yield, and a gasified gas production method capable of producing a gas through gasification from a carbonaceous fuel at a high yield. The problem is solved by supplying a carbonaceous fuel, and a gasification agent containing H₂, CO₂, and H₂O, to a fluidized bed gasification furnace which employs aluminum oxide as a fluidization medium.

(57) 要約: 炭素質燃料を高い収率でガス化できる炭素質燃料のガス化方法、炭素質燃料を高い収率でガス化して用いる製鉄所の操業方法、および、炭素質燃料から高い収率でガス化ガスを製造できるガス化ガスの製造方法の提供を課題とする。流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、H₂、CO₂およびH₂Oを含むガス化剤とを供給することにより、この課題を解決する。

WO 2017/061482 A1

明 細 書

発明の名称：

炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法およびガス化ガスの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、流動層ガス化炉を用いる、炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法、および、ガス化ガスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 石炭などの炭素質燃料をガス化して比較的発熱量の高い生成ガスに変換する方法は、過去、多くの技術が開示されてきた。

[0003] 例えば、特許文献 1 には、石炭ガス化炉で生成した生成ガスの一部を抜出して、抜き出した生成ガスを酸素で燃焼させて CO_2 と H_2O に変換し、この CO_2 と H_2O との混合ガスを石炭ガス化炉に石炭を供給する搬送ガスとする石炭ガス化設備が開示されている。

特許文献 1 の石炭ガス化設備では、このような構成を有することにより、 N_2 で石炭を搬送する場合と比較して、生成ガスの燃焼熱を高めている。

[0004] また、特許文献 2 には、純酸素を供給するガス化炉であって、ガス化炉に製鋼炉から発生する CO_2 を含む製鉄副生ガスを供給して、石炭ガス化で生成するチャーと製鉄副生ガス中の CO_2 との反応により生成する CO によって、生成ガスを改質して発熱量を増加させる方法が開示されている。

[0005] さらに、特許文献 3 には、石炭コークスのガス化装置として、石炭コークス粒子および流動媒体の混合物からなる流動層を収容した流動層ガス化炉（反応器）と、流動層の上面に太陽光を集光する手段とを備え、かつ、ガス化炉が、流動層に埋没して設けられるドラフト管と、下方からガス化炉に水蒸気を導入する手段と有し、導入する水蒸気によって流動層がドラフト管の内外で循環流動する構成を有するガス化装置が開示されている。また、特許文献 3 においては、流動媒体として、主に石英砂（ SiO_2 ）を用いている。

特許文献 3 に記載される装置は、石炭コークス粒子と流動媒体との混合物

からなる流動層を用いることにより、流動層粒子の反応速度の低下を防止して、ガス化反応を円滑に進行させている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-355693号公報

特許文献2：特開2007-9069号公報

特許文献3：特開2015-86232号公報

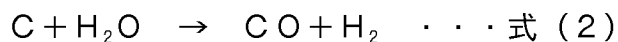
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記従来技術には、以下のような問題がある。

特許文献1に記載の設備は、ガス化炉で生成した生成ガスの一部を抽出して酸素で燃焼させて CO_2 と H_2O に変換し、この CO_2 と H_2O 混合ガスを石炭の搬送ガスとする。

そのため、搬送ガスとしてガス化炉内に供給される CO_2 と H_2O の比率を任意に制御することができない。その結果、下記の式(1)および式(2)の各反応量を制御して、生成ガスを高い収率で製造することができない。



[0008] また、特許文献2に記載の方法は、製鉄副生ガス中の CO_2 およびガス化炉で得られるチャーによって、上記式(1)によって生成ガスを改質する方法であり、製鉄副生ガス中の CO_2 濃度に依存して改質効率が決まる方法である。

そのため、生成ガスを高い収率で製造することができない問題点を有することは、特許文献1に記載の設備と同じである。

[0009] さらに、特許文献3に記載の装置では、太陽エネルギーを用いてガス化反応を行うことができ、かつ、ガス化反応を円滑に進行させることができるものの、生成ガスの収率という点では、充分とは言えない。

また、流動媒体として二酸化硅素を用いた場合には、ガス化原料として亜
瀝青炭のようにナトリウム分が多い炭素質燃料を用いると、ナトリウムと二
酸化硅素とが反応してソーダガラスになって、ソーダガラスがガス化炉で溶
融してしまい、円滑にガス化を行うことができないという問題も有る。

[0010] したがって本発明の目的は、炭素質燃料を高い収率でガス化できる炭素質
燃料のガス化方法、炭素質燃料を高い収率でガス化して利用する製鉄所の操
業方法、および、炭素質燃料から高い収率でガス化ガスを製造できるガス化
ガスの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するため検討を重ねた結果、炭素質燃料を
流動層ガス化炉でガス化するにあたり、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤
を流動層ガス化炉に供給すると共に、流動媒体として酸化アルミニウムを用
いることが有効であることを見出した。さらに、酸化アルミニウムの結晶系
や製鉄副生ガスの好ましい組成範囲についても知見を得、本発明を完成した
。

本発明はこのような知見に基づきなされたもので、以下を要旨とするもの
である。

[0012] すなわち、本発明の炭素質燃料のガス化方法は、炭素質燃料を流動層ガス
化炉でガス化するにあたり、流動媒体として酸化アルミニウムを用い、 H_2 、
 CO_2 および H_2O を含むガス化剤を前記流動層ガス化炉に供給することを特徴
とする炭素質燃料のガス化方法を提供する。

[0013] このような本発明の炭素質燃料のガス化方法において、前記ガス化剤が、
製鉄副生ガスに過剰の水蒸気を添加してシフト変性することで得たものであ
るのが好ましい。

また、前記製鉄副生ガスは、 CO 濃度が5 vol %以上で、 N_2 濃度が60
vol %以下であるのが好ましい。

また、前記酸化アルミニウムが、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\delta-Al_2O_3$ 、 $\theta-Al_2O_3$
および $\alpha-Al_2O_3$ から選ばれる1種以上であるのが好ましい。

また、前記酸化アルミニウムが α -Al₂O₃であるのが好ましい。

また、前記炭素質燃料が、泥炭、褐炭および亜瀝青炭から選ばれる１種以上であるのが好ましい。

[0014] 本発明の製鉄所の操業方法の第１の態様は、流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、H₂、CO₂およびH₂Oを含むガス化剤とを供給することにより、前記炭素質燃料をガス化して、生成したガスを製鉄所のエネルギー源の少なくとも一部として用いる製鉄所の操業方法を提供する。

[0015] また、本発明の製鉄所の操業方法の第２の態様は、流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、H₂、CO₂およびH₂Oを含むガス化剤とを供給することにより、前記炭素質燃料をガス化して、生成したガスを酸化鉄の還元材の少なくとも一部として用いる製鉄所の操業方法を提供する。

[0016] このような本発明の製鉄所の操業方法において、前記ガス化剤が、製鉄副生ガスに過剰の水蒸気を添加してシフト変性することで得たものであるのが好ましい。

また、前記生成したガスが、CO、H₂および炭素数１～４の炭化水素を含む混合ガスであるのが好ましい。

[0017] さらに、本発明のガス化ガスの製造方法は、流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、H₂、CO₂およびH₂Oを含むガス化剤とを供給することにより、前記炭素質燃料をガス化することを特徴とするガス化ガスの製造方法を提供する。

[0018] このような本発明のガス化ガスの製造方法において、前記ガス化剤が、製鉄副生ガスに過剰の水蒸気を添加してシフト変性することで得たものであるのが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明の炭素質燃料のガス化方法によれば、炭素質燃料を高い収率でガス化することができ、炭素質燃料のガス化を低コストで行うことができる。ま

た、本発明の製鉄所の操業方法によれば、炭素質燃料を高い収率でガス化して、生成したガスを製鉄所のエネルギー源や酸化鉄の還元を用いることにより、製鉄所における操業コストを低減できる。さらに、本発明のガス化ガスの製造方法によれば、炭素質燃料のガス化によって高い収率でガス化ガスを製造できる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、本発明の炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法およびガス化ガスの製造方法の一例を説明するための概念図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法およびガス化ガスの製造方法について、添付の図面に示される好適例を基に詳細に説明する。

[0022] 図1に、本発明の炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法およびガス化ガスの製造方法の一例を説明するための概念図を示す。なお、本発明の製鉄所の操業方法は、図1に示す方法で生成した生成ガスを、製鉄所におけるエネルギーの少なくとも一部、あるいは、製鉄所での酸化鉄の還元における還元材の少なくとも一部として用いるものである。

[0023] 本発明は、石炭などの炭素質燃料をガス化するものである。

図1に示す例において、流動層ガス化炉10内にはガス分散板12が設けられ、流動層ガス化炉10内のガス分散板12の上には、流動媒体として酸化アルミニウム（粉状）が充填され、流動層16を形成する。なお、以下の説明では、『流動層ガス化炉10』を『ガス化炉10』とも言う。

また、ガス化炉10の下方には、シフト変性器14が設けられる。図1においては、製鉄副生ガスおよび水蒸気をシフト変性器14に供給して、シフト変性器14で変性した製鉄副生ガス（シフト変性製鉄副生ガス）をガス化剤とする。このガス化剤をガス分散板12を介して流動層16に吹き込むことで、ガス化剤をガス化炉10に供給し、かつ、流動層16すなわち流動媒体である酸化アルミニウムを流動化させる。

[0024] ガス化原料となる褐炭などの炭素質燃料は、図示しない供給器によって所定量が切り出されて、上部からガス化炉 10 内に、連続的あるいは断続的に定量供給される。ガス化炉 10 に供給された炭素質燃料は、ガス化剤と流動媒体である酸化アルミニウムとの作用によってガス化される。炭素質燃料のガス化によって生成した生成ガスは、ガス化炉 10 の上部から排出（回収）される。

[0025] 本発明において、ガス化炉 10 には制約はない。従って、一般的な気泡流動層の他に、高速流動層、外部循環流動層、あるいは、内部循環流動層など、公知の各種形式の流動層ガス化炉を用いることができる。

本発明は、熱の移動が早い流動層ガス化炉を用い、かつ、流動媒体として酸化アルミニウムを使用することにより、温度分布を無くしてガス化炉内における反応の進行および生成ガスの均一化を図り、さらに、後述する酸化アルミニウムの触媒としての作用を十分に発現させることにより、高収率で炭素質燃料をガス化することを可能にしている。

[0026] シフト変性器 14 にも制約はなく、固定床反応器、流動床反応器など、シフト変性反応を行うことができる公知の反応器を用いることができる。

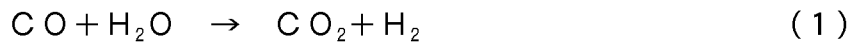
シフト変性器 14 には、通常、市販のシフト触媒が充填される。なお、シフト触媒としては低温シフト触媒と高温シフト触媒とが有るが、本発明では、そのどちらも用いることができる。

図示例において、シフト変性器 14 には、製鉄副生ガスおよび水蒸気が、共に公知の方法で流量を調節されて供給される。また、必要に応じて、製鉄副生ガス、もしくは、水蒸気、もしくは、製鉄副生ガスと水蒸気との混合ガスを予熱してもよい。

[0027] シフト変性器 14 には、製鉄副生ガスと、過剰な水蒸気との混合ガスが供給される。なお、過剰な水蒸気とは、後述する式（1）において、製鉄副生ガスに含まれる CO に対して過剰の量という意味である。

製鉄副生ガスには、CO および H₂O が含まれる。シフト変性器 14 に製鉄副生ガスと過剰の水蒸気とを供給すると、下記式（1）のように製鉄副生ガ

スがシフト変性して、 CO_2 、 H_2 および H_2O を含むガス化剤（シフト変性製鉄副生ガス）となる。

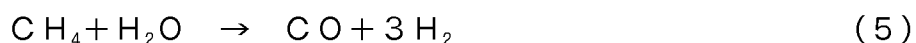
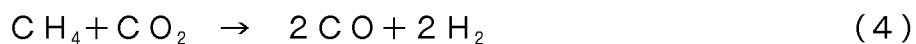


すなわち、製鉄副生ガスに過剰な水蒸気を添加してシフト変性したガス化剤には、シフト変性による CO_2 および H_2 と、過剰に添加した水蒸気の余剰分の H_2O とが含まれる。

[0028] 前述のように、ガス化原料である炭素質燃料は、ガス化炉 10 の上部から、連続的あるいは断続的に、定量供給される。

ガス化炉 10 の内部に供給された炭素質燃料は、ガス化剤と流動媒体との作用によってガス化される。後に実施例でも示すが、本発明は、流動層ガス化炉を用いる炭素質燃料のガス化において、流動媒体（流動層 16）として酸化アルミニウムを用いることにより、高い収率で炭素質燃料をガス化して生成ガス（ガス化ガス）を製造できる。そのため、酸化アルミニウムは、炭素質燃料のガス化反応に対する触媒機能を有していると推察されるが、詳細は不明である。

[0029] なお、酸化アルミニウムによる触媒機能の例としては、式（2）～（5）のような各種の改質反応や、式（6）のような水素化分解反応が挙げられる。



[0030] なお、図 1 に示す例では、炭素質燃料はガス化炉 10 の上部から供給するように示しているが、ガス化炉 10 の中段に供給してもよく、あるいは、下段の流動層 16 の領域に直接供給するようにしても良い。

また、ガス化炉 10 に炭素質燃料を供給する配管に、 N_2 などの搬送ガスを供給し、搬送ガスと共に、炭素質燃料をガス化炉 10 に供給するようにして

も良い。

[0031] 炭素質燃料のガス化によって生成された生成ガスは、ガス化炉 10 の上部から抜き出され、図示しないサイクロン、ガス洗浄器、油水分離機などを経由して精製された後、生成ガスとして系外に取り出される。

取り出された生成ガスは、燃料として広く利用可能である。本発明の製鉄所の操業方法では、このようにして生成した生成ガスを、製鉄所のエネルギー源や製鉄所における酸化鉄の還元材として使用する。

[0032] 以下、本発明の炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法、および、ガス化ガスの製造方法の詳細と好ましい条件について説明する。

[0033] 本発明では、流動層ガス化炉を用いて炭素質燃料をガス化する。また、流動媒体として酸化アルミニウムを用いる。

酸化アルミニウムは、公知の各種の物が利用可能であるが、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ から選ばれる1種以上であることが好ましい。中でも、安定性や取り扱い性、後述するガス化温度では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等は全て $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変化する点などを考慮すると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が特に好ましい。

酸化アルミニウムは、炭素質燃料のガス化に対応する十分な耐熱性を有するのみならず、前述のように炭素質燃料のガス化反応の触媒としても作用する。そのため、本発明によれば、高い収率で炭素質燃料をガス化して生成ガス（ガス化ガス）を製造することができ、また、高い収率で製造した生成ガスを製鉄所のエネルギーや酸化鉄の還元材として用いることができる。

[0034] 酸化アルミニウムの平均粒径には制限はなく、ガス化炉 10 の大きさや想定される充填量、ガス化剤の供給量等に応じて、適宜、設定すればよい。

ここで、本発明では、酸化アルミニウムを（流動層）ガス化炉 10 の流動媒体として用いる。この点を考慮すると、酸化アルミニウムの平均粒径は30～300 μm 程度が好ましく、50～200 μm 程度がより好ましい。酸化アルミニウムの平均粒径を30～300 μm とすることにより、良好な流動性を確保することができ、ガス化炉 10 の操業を安定して行うことが可能

になる。

[0035] 酸化アルミニウムの充填量には制限はなく、ガス化炉 10 の大きさ、ガス化炉 10 に供給する炭素質燃料の量、ガス化炉 10 に供給するガス化剤の量等に応じて、炭素質燃料のガス化を適性に行える供給量を、適宜、設定すればよい。

[0036] 炭素質燃料のガス化に用いるガス化剤は、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むものである。

図示例においては、好ましい態様として、製鉄副生ガスに過剰の水蒸気を添加してシフト変性して得られたシフト変性製鉄副生ガスを、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤として用いている。

ガス化剤として、製鉄副生ガスをシフト変性して得られたガス化剤を用いることにより、 H_2 および CO_2 の純ガスを水蒸気に混合したガス化剤よりも、ガス化剤が安価となり好ましい。

[0037] シフト変性してガス化剤とする製鉄副生ガスは、 CO 濃度が 5 vol % 以上で、 N_2 濃度が 60 vol % 以下であるのが好ましい。

製鉄副生ガスの CO 濃度を 5 vol % 以上とすることにより、シフト変性によって得られるガス化剤中の H_2 および CO_2 の濃度を十分に高くして、生成ガス収率を向上できる。また、製鉄副生ガスの N_2 濃度を 60 vol % 以下とすることにより、十分な気体燃料の燃焼熱を得られると共に、シフト反応速度も向上できる。

[0038] 製鉄副生ガスの具体例としては、上述した好ましいガス組成の観点から、特に高炉ガスやシャフト炉ガス（一般的なガス組成は、 CO ：10～30 vol %、 CO_2 ：10～30 vol %、 N_2 ：55～30 vol %、 H_2 ：0～10 vol %）が好ましい。

また、その他の CO を含有する製鉄副生ガスを用いてもよいが、上述した好適範囲のガス組成を有するものが好ましい。その他の CO を含有する製鉄副生ガスとしては、例えば、製鉄所内の燃焼炉から排出される排ガスや転炉ガスなどの冶金炉発生排ガスなどが挙げられる。以上のような製鉄副生ガス

は、1種を単独で若しくは2種以上を混合して用いることができる。

[0039] 本発明において、ガス化剤における H_2 、 CO_2 および H_2O の濃度に制限はない。

ここで、生成ガスの収率を確保する一方で、生成ガス中の CO_2 の残留を抑えるなどの観点から、 H_2O 濃度は5～70 vol %程度であるのが好ましい。また、生成ガスの収率を確保する観点から、ガス化剤中の H_2 濃度および CO_2 濃度は、共に、3 vol %以上が好ましい。また、同様の観点から、ガス化剤の好ましい組成は、 H_2O 濃度：20～70 vol %、 H_2 濃度：5～40 vol %、 CO_2 濃度：5～40 vol %である。なお、これらの成分の他に、他の成分（例えば、 N_2 など）が含まれることは妨げない。

[0040] なお、本発明に用いるガス化剤は、前述のような、製鉄副生ガスに過剰な水蒸気を添加してシフト変性して得られるシフト変性製鉄副生ガスに限定はされない。

すなわち、本発明においては、例えば、 H_2 ガスおよび液化ガスを気化した CO_2 に、ボイラ等で生成した水蒸気を混合して調製したガス化剤を用いてもよい。あるいは、本発明においては、製鉄工程等において副生されるガスを精製、混合して調製した、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤を用いても良い。

[0041] ガス化剤の供給量には制限はなく、ガス化炉10の大きさ、ガス化炉10に充填する酸化アルミニウムの量、炭素質燃料の供給量等に応じて、炭素質燃料のガス化を適性に行える供給量を、適宜、設定すればよい。

[0042] ガス化原料となる炭素質燃料としては、石炭、バイオマス、廃タイヤや廃プラスチック等の廃棄物類等、公知の各種の炭素質燃料を用いることができる。

中でも、炭素質燃料は、泥炭、褐炭、亜瀝青炭から選ばれる1種以上であるのが好ましい。泥炭や褐炭や亜瀝青炭は、比較的ガス化し易い炭素質燃料であると共に、比較的安価で、かつ、大量に存在する資源であるため、好ましく用いられる。

[0043] 本発明において、炭素質燃料の供給方式には制限はなく、乾式供給でもよく、水スラリー等を用いる湿式供給でもよい。

また、炭素質燃料の大きさは特に制約はないが、流動層に供給する固体原料として標準的なサイズとすれば良い。炭素質燃料の大きさは、具体的には、1～50mmが好ましく、3～30mmがより好ましい。炭素質燃料の造粒も公知の方法で行えばよい。

[0044] 炭素質燃料の供給量にも制限はなく、ガス化炉10の大きさ、ガス化炉10に充填する酸化アルミニウムの量、供給できるガス化剤の量等に応じて、炭素質燃料のガス化を適性に行える供給量を、適宜、設定すればよい。

[0045] 炭素質燃料のガス化反応温度にも制限は無いが、ガス化反応温度は600～1500℃が好ましく、800～1200℃がより好ましい。

反応温度を600℃以上とすることにより、生成ガスの収率を向上できると共に、高粘性のタール状物質の副生も防止して、配管の閉塞などのトラブルの発生を防止できる。また、反応温度を1500℃以下とすることにより、燃焼熱の高い生成ガスを得ることができる。さらに、反応温度を1500℃以下とすることにより、ガス化炉10に投入する熱源の量を抑制して、コストを低減できる点でも好ましい。

[0046] ガス化炉10の加熱方法にも制限はなく、外熱式ヒーターを用いる方法、ガス化炉を被覆するジャケットに加熱媒体を供給して加熱する方法等、炭素質燃料のガス化におけるガス化炉の加熱に利用されている公知の方法で行えばよい。

[0047] 本発明の製鉄所の操業方法は、本発明の炭素質燃料のガス化方法と同様の処理を行って生成したガスを、製鉄所の操業に利用するもので、流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤とを供給することにより、炭素質燃料をガス化して、第1の態様では、生成したガスを製鉄所のエネルギー源の少なくとも一部として用い、第2の態様では、生成したガスを製鉄における酸化鉄の還元における還元材の少なくとも一部として用いるものである。

本発明による生成ガスは、燃料ガスとして広範囲の用途を持っているが、前述のようにガス化剤としてシフト変性した製鉄副生ガスを用いるのが好ましいことから、製鉄所内のエネルギー源として利用することが合理的である。本発明による生成ガスの用途としては、具体的には、自家発電設備用燃料、鉄鉱石焼結用燃料ガス、高炉熱風炉用燃料ガス、あるいは、種々の副生ガスを混合して製造するミックスガスの原料ガス等を挙げることができる。

また、本発明による生成ガスは、 CO 、 H_2 、炭素数1～4までの炭化水素を含むガスである。そのため、この生成ガスは、高炉やシャフト炉等に投入する酸化鉄の還元材として利用することもできる。ここで、酸化鉄とは鉄鉱石の他に、高炉や転炉等で発生する酸化鉄を含有するダストやスラッジ類も含まれる。

後に実施例でも示すが、本発明によれば、炭素質燃料から、高い収率で生成ガスを得ることができる。そのため、本発明の製鉄所の操業方法によれば、製鉄所で使用するエネルギーのコストや、酸化ガスの還元コストを低減できる。

[0048] また、本発明のガス化ガスの製造方法は、本発明の炭素質燃料のガス化方法と同様の処理を行ってガス化ガスを製造するもので、流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤とを供給することにより、炭素質燃料をガス化する、ガス化ガスの製造方法である。

前述のように、本発明によれば、炭素質燃料から、高い収率で生成ガスを得ることができる。そのため、本発明のガス化ガスの製造方法によれば、高い収率でガス化ガスを製造して、ガス化ガスの製造コストを低減できる。

[0049] 以上、本発明の炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法およびガス化ガスの製造方法について詳細に説明したが、本発明は、上述の例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行ってもよいのは、もちろんである。

実施例

[0050] 以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明の炭素質燃料のガス化方法、製鉄所の操業方法およびガス化ガスの製造方法について、より詳細に説明する。

なお、本発明は、以下の実施例に限定されないのは、もちろんである。

[0051] [実施例 1]

乾式供給によって石炭を $10 \sim 30 \text{ g/h}$ (時間) 供給できる、マイクロ流動層ガス化試験装置 (内径 22 mm) を準備した。

ガス化試験装置内部に、流動媒体として、高純度化学研究所製の試薬 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を、静止時層高として 75 mm 充填した。また、 $\text{H}_2: 16 \text{ vol}\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}: 58 \text{ vol}\%$ 、 $\text{CO}_2: 20 \text{ vol}\%$ 、 $\text{N}_2: 6 \text{ vol}\%$ を含む混合ガスを模擬シフト変性製鉄副生ガスとして調製して、ガス化剤とした。

このガス化剤 $400 \text{ mL (リットル) / min}$ を流動層の下部から供給し、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を流動化させた。

炭素質燃料は、水をバインダーとして褐炭 (揮発分 $55 \text{ wt}\%$ 、固定炭素 $36 \text{ wt}\%$ 、灰分 $8 \text{ wt}\%$) を $\phi 1 \sim 3 \text{ mm}$ に造粒したものをを用いた (造粒後の含水率: $14 \text{ wt}\%$)。

[0052] 外熱式ヒーターによって流動層内部の温度を 1000°C に昇温した後、供給量 20 g/h で造粒褐炭を供給し、ガス化反応を開始した。反応時間は 1 時間とし、20 分毎に 3 回のガスサンプリングを行い、生成ガスの分析を行った。

3 回のガス分析結果を平均した結果として、炭素基準の生成ガス収率は 52% 、生成ガスの燃焼熱は 2.7 Mcal/Nm^3 と、比較的高燃焼熱のガスが高い収率で得られた。この結果および後述する比較例 1 の結果を考慮すると、酸化アルミニウムは、炭素質燃料のガス化反応における良好な触媒として作用していると考えられる。

生成ガス中のガス成分としては、 CO 、 H_2 、炭素数 $1 \sim 4$ の炭化水素 (パラフィンおよびオレフィンの混合物) が合計で $83 \text{ vol}\%$ 含まれていた。この他、不燃成分として N_2 および CO_2 を含んでいた。この生成ガスは、 CO

、 H_2 、炭素数1～4の炭化水素濃度の合計が83%であるので、製鉄所のエネルギー源としても、酸化鉄の還元材としても問題ないことが明らかである。

[0053] なお、炭素基準の生成ガス収率は、以下のようにして求めた。

本発明において、ガス化炉（ガス化試験装置）に供給する炭素源は、炭素質燃料（褐炭）およびガス化剤（模擬シフト変性製鉄副生ガス）である。

ガス化炉に供給する炭素質燃料の供給量を $A \text{ kg/h}$ 、炭素質燃料の炭素濃度を $x \text{ wt\%}$ とすると、炭素質燃料による炭素のガス化炉への供給量 $\beta \text{ [kmol/h]}$ は、下記式で算出できる。なお、下記式において、『12』は炭素の原子量である。

$$\beta \text{ [kmol/h]} = (A / 12) \times (x / 100)$$

また、ガス化炉に供給するガス化剤の供給量を $B \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、ガス化剤の CO_2 濃度を $y \text{ vol\%}$ とすると、ガス化剤による炭素のガス化炉への供給量 $\gamma \text{ [kmol/h]}$ は、下記式で算出できる。なお、下記式において、『22.4』は 1 mol の気体の体積 (L) である。

$$\gamma \text{ [kmol/h]} = (B / 22.4) \times (y / 100)$$

すなわち、 $\beta + \gamma \text{ [kmol/h]}$ が、ガス化炉に供給する炭素の量となる。

[0054] 一方、ガス化炉で生成される生成ガスの量を $C \text{ Nm}^3/\text{h}$ とする。

前述のように、生成ガスには、炭素化合物として、 CO 、 CO_2 、炭素数1の炭化水素 (C_1)、炭素数2の炭化水素 (C_2)、炭素数3の炭化水素 (C_3) および炭素数4の炭化水素 (C_4) が含まれる。ここで、生成ガス中における CO の含有量を $Z_1 \text{ vol\%}$ 、同 CO_2 の含有量を $Z_2 \text{ vol\%}$ 、同 C_1 の含有量を $Z_3 \text{ vol\%}$ 、同 C_2 の含有量を $Z_4 \text{ vol\%}$ 、同 C_3 の含有量を $Z_5 \text{ vol\%}$ 、同 C_4 の含有量を $Z_6 \text{ vol\%}$ とすると、生成ガス中の炭素の量 $\alpha \text{ [kmol/h]}$ は、下記式となる。なお、下記式において、『22.4』は 1 mol の気体の体積 (L) である。

$$\alpha \text{ [kmol/h]} =$$

$$\{C \times [(Z_1 + Z_2 + Z_3 + 2Z_4 + 3Z_5 + 4Z_6) / 100]\} / 22.4$$

[0055] ここで、本発明においては、ガス化炉で生成される生成ガスの中には、ガス化剤に起因する炭素も含まれる。これに応じて、生成ガス中の炭素の量 α から、ガス化剤による炭素のガス化炉への供給量 γ を減算して、下記式によって炭素基準の生成ガス収率 [%] を算出する。

$$\text{生成ガス収率} [\%] = [(\alpha - \gamma) / (\beta + \gamma)] / 100$$

[0056] [実施例 2]

炭素質燃料を揮発分 40 wt %、固定炭素 52 wt %、灰分 9 wt %、造粒後の含水率 3 wt % である亜瀝青炭とした以外は、実施例 1 と同様にしてガス化試験を行った。

その結果、炭素基準の生成ガス収率は 16 %、生成ガスの燃焼熱は 2.4 Mcal / Nm³ であった。褐炭に比べてガス収率は低くなったものの、固定炭素が 52 wt % 含有されていることを考慮すれば、比較的高い収率で高燃焼熱のガスが得られた。この結果および後述する比較例 2 の結果を考慮すると、実施例 1 と同様、酸化アルミニウムは、炭素質燃料のガス化反応における良好な触媒として作用していると考えられる。

生成ガス中のガス成分としては、CO、H₂、炭素数 1～4 の炭化水素（パラフィンおよびオレフィンの混合物）が合計で 71 vol % 含まれていた。この他、不燃成分として N₂ および CO₂ を含んでいた。この生成ガスは、CO、H₂、炭素数 1～4 の炭化水素濃度の合計が 71 vol % であったので、製鉄所のエネルギー源としても、酸化鉄の還元材としても問題ないことが明らかである。

[0057] [比較例 1]

流動媒体を工業珪砂（SiO₂）とした以外は、実施例 1 と同様にしてガス化試験を行った。

その結果、炭素基準の生成ガス収率は 37 %、生成ガスの燃焼熱は 2.9 Mcal / Nm³ であった。SiO₂ は、ガス化反応の触媒としてはまったく不

活性であると考えられるので、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を流動媒体とした実施例 1 に比べて、ガス収率が非常に低くなった。なお、生成ガスの燃焼熱は実施例 1 と同程度であった。

[0058] [比較例 2]

流動媒体を工業珪砂 (SiO_2) とした以外は、実施例 2 と同様にしてガス化試験を行った。

その結果、炭素基準の生成ガス収率は 9 %、生成ガスの燃焼熱は 2.3 Mcal / Nm³であった。比較例 1 と同様、触媒活性のない SiO_2 を流動媒体とした本例では、実施例 2 に比べてガス収率が非常に低くなった。なお、生成ガスの燃焼熱は実施例 2 と同程度であった。

産業上の利用可能性

[0059] 鉄鋼業や発電業などで使用する燃料ガスの生成や製鉄所における酸化鉄の還元に好適に利用可能である。

符号の説明

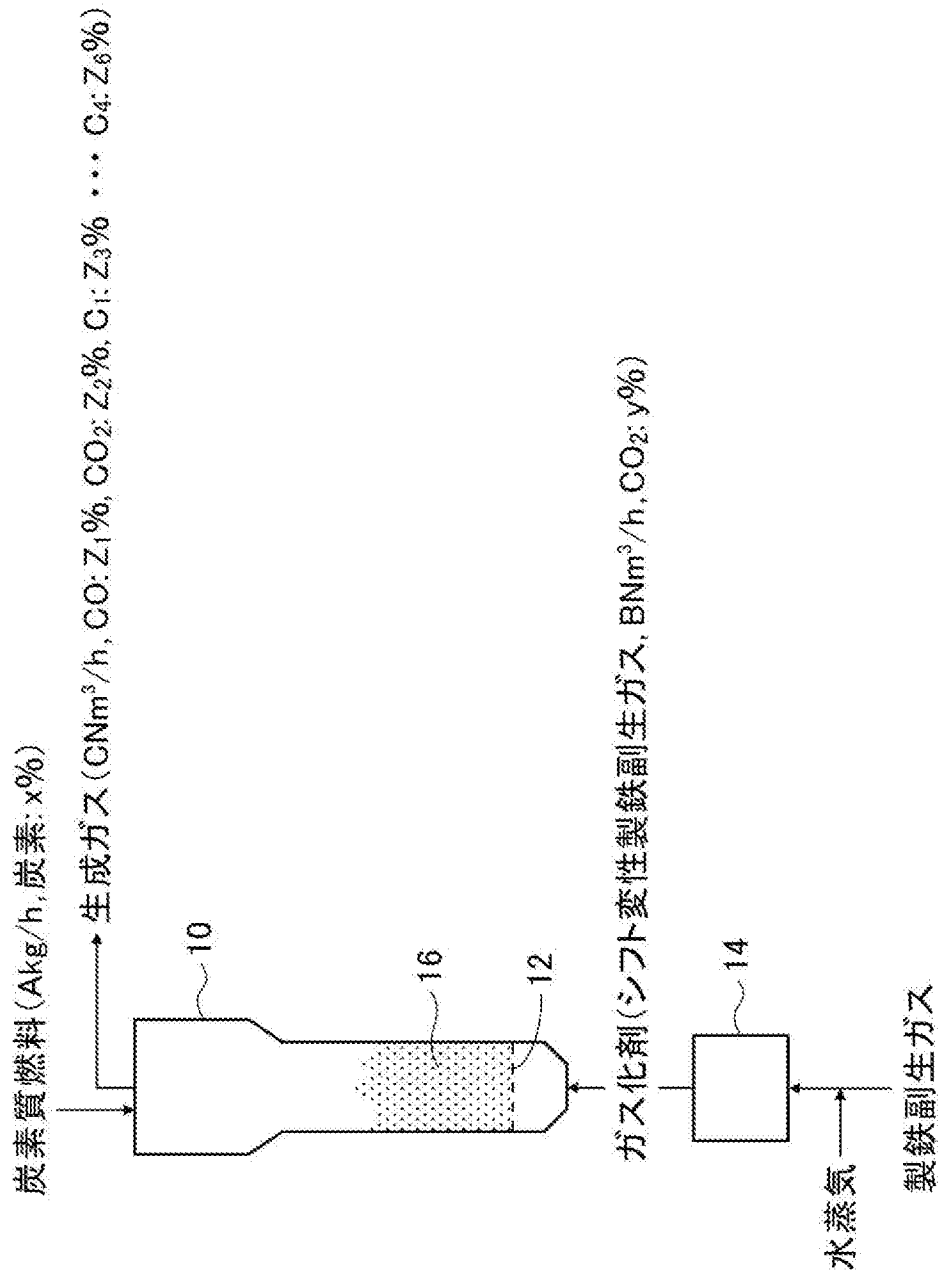
- [0060] 10 ガス化炉
 12 ガス分散板
 14 シフト変性器
 16 流動層

請求の範囲

- [請求項1] 炭素質燃料を流動層ガス化炉でガス化するにあたり、流動媒体として酸化アルミニウムを用い、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤を前記流動層ガス化炉に供給することを特徴とする炭素質燃料のガス化方法。
- [請求項2] 前記ガス化剤が、製鉄副生ガスに過剰の水蒸気を添加してシフト変性することで得たものである請求項1に記載の炭素質燃料のガス化方法。
- [請求項3] 前記製鉄副生ガスは、 CO 濃度が5 vol %以上で、 N_2 濃度が60 vol %以下である請求項2に記載の炭素質燃料のガス化方法。
- [請求項4] 前記酸化アルミニウムが、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\delta-Al_2O_3$ 、 $\theta-Al_2O_3$ および $\alpha-Al_2O_3$ から選ばれる1種以上である請求項1～3のいずれかに記載の炭素質燃料のガス化方法。
- [請求項5] 前記酸化アルミニウムが $\alpha-Al_2O_3$ である請求項1～3のいずれかに記載の炭素質燃料のガス化方法。
- [請求項6] 前記炭素質燃料が、泥炭、褐炭および亜瀝青炭から選ばれる1種以上である請求項1～5のいずれかに記載の炭素質燃料のガス化方法。
- [請求項7] 流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤とを供給することにより、前記炭素質燃料をガス化して、生成したガスを製鉄所のエネルギー源の少なくとも一部として用いる製鉄所の操業方法。
- [請求項8] 流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤とを供給することにより、前記炭素質燃料をガス化して、生成したガスを酸化鉄の還元材の少なくとも一部として用いる製鉄所の操業方法。
- [請求項9] 前記ガス化剤が、製鉄副生ガスに過剰の水蒸気を添加してシフト変性することで得たものである請求項7または8に記載の製鉄所の操業方法。

- [請求項10] 前記生成したガスが、 CO 、 H_2 および炭素数1～4の炭化水素を含む混合ガスである請求項7～9のいずれかに記載の製鉄所の操作方法。
- [請求項11] 流動媒体として酸化アルミニウムを用いる流動層ガス化炉に、炭素質燃料と、 H_2 、 CO_2 および H_2O を含むガス化剤とを供給することにより、前記炭素質燃料をガス化することを特徴とするガス化ガスの製造方法。
- [請求項12] 前記ガス化剤が、製鉄副生ガスに過剰の水蒸気を添加してシフト変性することで得たものである請求項11に記載のガス化ガスの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10J3/54(2006.01)i, C21B5/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10J3/54, C21B5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-131277 A (JFE Steel Corp.), 23 July 2015 (23.07.2015), paragraph [0091] (Family: none)	1-4, 7-12 5-6
X Y	JP 2015-131916 A (JFE Steel Corp.), 23 July 2015 (23.07.2015), paragraph [0078] (Family: none)	1-4, 7-12 5-6
X Y	JP 2014-37524 A (JFE Steel Corp.), 27 February 2014 (27.02.2014), paragraph [0061] (Family: none)	1-4, 7-12 5-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 November 2016 (01.11.16)

Date of mailing of the international search report
15 November 2016 (15.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-517169 A (Ebara Corp.), 10 June 2004 (10.06.2004), paragraph [0009] & US 2004/0045272 A1 paragraph [0010] & WO 2002/051966 A1	5
Y	JP 2000-140800 A (Ebara Corp.), 23 May 2000 (23.05.2000), paragraph [0013] & US 5922090 A column 5, lines 2 to 4 & EP 776962 A2 & CN 1155641 A	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C10J3/54(2006.01)i, C21B5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C10J3/54, C21B5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-131277 A（J F E スチール株式会社）2015.07.23, [0091] （ファミリーなし）	1-4, 7-12 5-6
X Y	JP 2015-131916 A（J F E スチール株式会社）2015.07.23, [0078] （ファミリーなし）	1-4, 7-12 5-6
X Y	JP 2014-37524 A（J F E スチール株式会社）2014.02.27, [0061] （ファミリーなし）	1-4, 7-12 5-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.11.2016

国際調査報告の発送日

15.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

森 健一

4 V

9263

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-517169 A (株式会社荏原製作所) 2004.06.10, [0009] & US 2004/0045272 A1, [0010] & WO 2002/051966 A1	5
Y	JP 2000-140800 A (株式会社荏原製作所) 2000.05.23, [0013] & US 5922090 A, 5 欄 2-4 行 & EP 776962 A2 & CN 1155641 A	6