

# ガス化技術の概観

産業技術総合研究所 安田 肇

## 1. はじめに

プラスチックのリサイクルを目的として種々の技術が提案され、研究・開発が実施されている。ガス化技術は有力なプラスチックリサイクル技術の一つとしてその重要性に注目が集まりつつある。プラスチックのガス化技術動向は現今刻々変化しており、各々の技術について最新の研究成果が多く発表されている。本稿では先行技術として重要な意味を持つ石炭のガス化技術を眺めることによりプラスチックガス化技術の特徴、意義や課題を浮き彫りにすることを目的としたい。石炭ガス化技術について記す前に、ガス化と称される反応の種類について列挙し、整理しておく。石炭ガス化技術を眺めた後、最後にガス化によるプラスチック化学リサイクルの実用例としてドイツ SVZ 社のプラスチック等廃棄物ガス化プロセスの現況を紹介する。

## 2. 対象となる反応の種類

「ガス化」は炭素質あるいは炭化水素類・有機高分子化合物を主体とした固体(重質な液体も含む)原料が通常 1000~2000K 程度の温度で気体に転換されることである。反応器(ガス化炉)に入った原料は熱分解(通常、急速熱分解)により低分子化し、その一部または全てが気相に放出され、その後、熱分解物が二次的に反応し最終生成物が得られる。反応性の雰囲気の場合、反応に関与する気体を「ガス化剤」と称する。揮発性成分を持たない炭素質固体は熱分解を経ずにガス化剤と反応する。これら固体・液体・気体とガス化

剤の間に起きる反応を分類し、反応の名称と各々のガス化剤、反応式を表 1 に示した。反応式は炭素のみに単純化すると理解しやすいので、炭素のみの場合と炭化水素類一般の両方を掲げた。

単に「ガス化」と言えば I を指すことが多く、おおむね I → V の順に言葉を補う必要性が高くなる。特に V は「ガス化」とだけ表現されることはなく、「水素添加ガス化」「水添ガス化反応」の様に水素化反応であることを明示するのが常である。I では通常ガス化剤として空気中の酸素または空気分離した純酸素が用いられる。II は水性ガス化とも表現される。近年は熱の有効利用の観点から省エネルギー型のガス化を目指した研究対象として注目されている。III は Boudouard 反応とも称される。燃焼排ガス利用等の二酸化炭素ガス化プロセスの検討もされている。II と III は基礎研究としてガス化反応を詳細に調べる際の手段として利用される例が目立ち、また、I のガス化炉中で燃焼反応との組み合わせで起きる反応としても重要である。IV は二次的な反応も熱分解で終わる場合である。I ~ III では主気体生成物が一酸化炭素および水素であるのに対し、IV の生成物は主に多種多様な炭化水素類であり、反応条件により生成物の種類と分布は大きく異なる。条件を工夫することによりプラスチックからのモノマー収率を高める試みもなされている。熱分解ガス化も単に「ガス化」と表現されることが多いため、その反応や技術の中身を注視しないと誤解が生じる場合があり得る。

表 1 ガス化反応の分類

反応の種類	ガス化剤	反応式	
		炭素のみ	C, H, O からなる炭化水素類
I 部分酸化(部分燃焼)	O <sub>2</sub>	$C + 0.5O_2 \rightarrow CO$	$CH_mO_n + 0.5(1-n)O_2 \rightarrow CO + 0.5mH_2$
II 水蒸気ガス化	H <sub>2</sub> O	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$CH_mO_n + (1-n)H_2O \rightarrow CO + (1+m-n)H_2$
		$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	$CH_mO_n + (2-n)H_2O \rightarrow CO_2 + (2+m-n)H_2$
III 二酸化炭素ガス化	CO <sub>2</sub>	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$CH_mO_n + (1-0.5n)CO_2 \rightarrow 2CO + 0.5mH_2$
IV 熱分解(熱分解ガス化)	—	—	$CH_mO_n \rightarrow aCH_m'O_n' + bCH_m''O_n'' + \dots$
V 水素添加ガス化	H <sub>2</sub>	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	$CH_mO_n + 0.5(4-m-4n)H_2 \rightarrow (1-n)CH_4 + nCO$
			$CH_mO_n + 0.5(4-m+2n)H_2 \rightarrow CH_4 + nH_2O$

石炭ガス化については「ガス化」単独では多くの場合にⅠを指し、時にⅠ～Ⅲを指すが、近年特にプラスチック等廃棄物やバイオマスについてはⅣの熱分解ガス化を指す場合が多いので注意が必要となる。

### 3. 石炭のガス化技術

石炭のガス化技術は我が国を含め世界各国で精力的に開発され、長い間に多様な試みがなされてきた<sup>1,2)</sup>。ここで取り上げるのはガス化剤として主に酸素(空気)を用いる前項の分類Ⅰの部分酸化反応を主体とするプロセスである。多くの場合に水蒸気が炉内に導入され、少量ながらガス化剤として作用する場合もあるが、運転の都合上過熱防止・生成した無機成分の制御等を目的として入れられる場合が多い。前項の分類Ⅱの水蒸気ガス化反応が実質的に進行するとは限らないことに注意が必要である。

本稿では主に炉形式の観点から最近のガス化技術の傾向を簡単に記す。炉形式として主なものは、移動床(固定床)、流動床、噴流床(気流層)に分類できる。最近の傾向に関連する各炉形式の特徴を表2に列記する。相違を際立たせるため、特徴は代表的なものに絞った。

炉形式	原料サイズ (mm)	灰回収	温度	圧力
移動床	10~100	乾式	中~高	加圧・常圧
流動床	0.1~10	乾式	低~中	常圧・加圧
噴流床	0.01~0.1	熔融	高	加圧

近年の石炭ガス化はガス化複合サイクル発電(IGCC)等発電を目的にしたプロセス開発が主流であり、大量処理による高効率転換が要求される。大量処理の手段としてガス化炉をコンパクトにすることが有効である。また、ガスタービン発電をする場合には、タービン入口圧力に適合するためにもガス化炉に3MPa程度以上の高圧(加圧)が求められる。噴流床ガス化炉は圧力の上昇に反比例して炉の容積を小さくし、炉をコンパクトにできることから加圧ガス化炉として有力である。さらに、灰(無機成分)の排出方法としては熔融固化しスラグ状にすることが、減容化の観点・灰有効利用の観点から有利である。そのためには石炭灰融点(千数百K)以上の高温領域を炉内に設けることが必要で、噴流床ガス化炉はこの点からも適

合する。加えて近年我が国では石炭供給のほぼ全量を輸入に頼っており、選炭済みの高品質な粉炭である。噴流床炉は現在微粉炭火力発電に用いられている石炭と同等の微粉炭を原料に利用できるため導入しやすい。以上の様な状況から、特に我が国においては噴流床形式が最近の石炭ガス化技術開発の主流になっている。アンモニア製造用プロセス等発電以外の実用例もあり、内部循環流動床炉やシャフト炉といった噴流床以外の炉形式も少なくないが、発電を目的とした噴流床炉の開発が大きなトレンドである。

海外に目を転じると、発電に関する状況はおおむね我が国と同様で噴流床ガス化炉の開発が活発であり、例えばShell噴流床炉を用いたオランダのIGCCプラントは実証運転を終え商用運転に移行した。しかし、噴流床に限らず、特に産炭地を中心に移動床ガス化炉の開発が進められ、実用例も見られる。例えば、経済封鎖を背景にした特殊な事例ながら南アフリカのSASOL社では移動床炉(Lurgi炉)を用いて自国産の石炭を頼りに長年に渡り大規模な商用運転を継続してきた。また、移動床でありながら熔融スラグによる灰抜き出しを行うBritish GasとLurgiによるスラッキング移動床(BGLプロセス)等の開発も行われている。BGLは冷ガス効率は90%に達するとされ、現在実用化しているガス化炉は最高でも約80%程度であることからすると、開発に成功すれば飛躍的に高い効率を達成することになる。海外で移動床の開発が活発な理由として、大きなサイズの原料を産炭地で利用可能なことが挙げられる。

その他、石炭ガス化プロセス開発に重要な要素を列挙する。低温のガス化では液状生成物であるタールの量が増加し、閉塞等のトラブルを考慮する必要がある。これを回避するのに1300~1500K程度以上の温度を保つのが通常である。原料送入方法は特に噴流床の場合に大きな影響を及ぼし、乾式の気流搬送方式と湿式の水スラリーが主な方式である。水スラリーは水の蒸発潜熱によるエネルギーロスがマイナスになるが、供給安定性の利点から有力であり、乾湿両方式の優劣は一概に決められない。また、ガス化炉の実用に向けた開発に際し、運転の信頼性を確保することが重要である。理論やコンセプトの重要性は言うまでもないが、大規模なプロセス開発を要する石炭ガス化技術の特徴として、稼働性を確立することが不可欠である。多くの開発例がスケールアップを重ね十数年程度の開発期間を要している。

#### 4. SVZの現状

ドイツ SVZ (Sekundaerohstoff-Verwertungszentrum Schwarze Pumpe GmbH) 社が行っている各種廃棄物等のガス化による化学リサイクル<sup>3)</sup>の現状を記す。

社名を直訳すると「(有)シュバルツプンペ二次原料有効利用センター」で、可燃性廃棄物を引き取り化学原料等の有効利用可能な資源に転換し、売却する事業を行う会社である。同社の前身は1960年代に、施設の立地するシュバルツプンペ周辺の Cottbus 地域で産出する褐炭を用い旧東ドイツ全土に供給する都市ガス用の合成ガス製造を開始した。Lurgi (dry ash Lurgi) 移動床炉を24基保有し、褐炭ブリケットの部分燃焼ガス化(以下、単にガス化)を実施してきた。東西ドイツ統一後、都市ガス原料が天然ガスに置き換えられたことにより褐炭からの都市ガス製造を停止した。1990年代に入り、廃棄物ガス化に転用することとなり、プラスチック5%程度を褐炭ブリケット(95%)に混合するところから始まった。褐炭の使用量を減らす努力を続け、現在ではプラスチック等廃棄物85%、褐炭15%にまで達した。しかし、現状でも運転安定化のため褐炭の混合は欠かせない。必要量は原料廃棄物の種類により変動する。

原料は容器包装プラ、油分含有廃木材、下水汚泥、RDF、廃油等100種に上り、大抵の有機高分子系の廃棄物は受け入れ可能としている。ただし、塩化ビニル含有量や不燃成分等いくつかの制約条件を設けている。新規に受け入れる材料に対しては、まず10kg程度を引き取り、機械的性質や熱的性質等の特性試験の結果により可/不可を判定し、把握した物性を運転条件の設定に活用する。

一般に、産炭地における石炭ガス化プロセスは使用する石炭に最適化した開発をし、炭種適合範囲が狭い傾向がある。本ガス化プロセスも地域の褐炭を用いるために開発した設備でありながら廃棄物主体の原料を利用可能にした。その要因としては長期間の運転経験に加え、この褐炭が塩分に富むことによりその対策に関する知見が活かされたことが挙げられる。また、元来褐炭に不向きとされていた移動床炉ながら褐炭での運転を実現した Lurgi 炉のポテンシャルが発揮されたことも考えられる。

ガス化炉は固体原料用の主力である Lurgi 炉7基を保持(3基稼動中)する他、液体廃棄物および Lurgi 炉から排出するタール分をガス化する噴流床炉1基が稼動している。また、次世代型の BGL スラッキング移

動床ガス化炉の開発にも着手している。以上3種のガス化炉を組み合わせると称しているが、BGL 炉が順調に移動するには少し時間がかかる模様である。将来は Lurgi 炉から BGL 炉に移行することが期待されている。3種のガス化炉はすべて加圧(2.5MPa)炉である。

3種の炉から生成する水素と一酸化炭素を主体とするガスは合流してシフト反応器に入り、その80%程度がメタノール製造プラントで触媒によるメタノール合成に用いられる。合成ガスはシフト反応器によりメタノール合成に適するガス組成に調整される。メタノール合成反応も加圧下(4.5MPa)で行われ、原料ガスはガス化圧力の約2倍に昇圧される。生成ガスの一部は複合サイクル発電(75MW; GT: 44MW, ST: 31MW)に用いられる。エネルギー転換効率は、原料にもよるが平均するとメタノール換算で約45%(生成メタノールの保有エネルギー/原料の保有エネルギー)。原料処理量、製品収量等のデータを表3に示す。

表3 SVZ 運転データ

固体廃棄物受入量	450,000t/年
液体廃棄物受入量	50,000t/年
メタノール生産量	130,000t/年
各ガス化炉処理能力	
Lurgi 移動床炉	14-16t/時
BGL 移動床炉	35t/時
噴流床炉	20t/時

プラスチック廃棄物の受け入れには入札により決定される処理費(gate fee)を得ている。収入の約60%が処理費で、約40%がメタノール売却益。しかし、処理費は年々低下し(開始当初約400ユーロ/t→現在約200ユーロ/t)、メタノール売却価格は不安定で低落傾向にあり(開始当初約400ユーロ/t→平均で約150-200ユーロ/t; 昨年は75ユーロ/tにも)、経営状況は楽ではない。しかし、大きな初期投資が必要なガス化炉としては減価償却が済んでいることが競争力の源となり、現在商業的にプラスチックガス化を操業する設備として世界的に群を抜く規模である。

この世界最大規模のガス化によるプラスチック廃棄物の化学リサイクルが実現したのは、プラスチックリサイクルの機運が熟したタイミングに、使い道を失った運転実績のあるガス化設備が技術者集団を備えた状態で現れ、リサイクル製品であるメタノールの販路も確保されていたこと、といった多くの条件が重な

ったからであろう。

## 5. まとめ

近年の石炭ガス化技術開発では大量に高効率転換を図ることを前提とするため、高圧の大型噴流床炉を指向する。一方、プラスチックガス化の場合には、収集可能なプラスチック廃棄物量は商用石炭ガス化発電で用いられる量より1~2桁小さく、単独では大型の炉を運転できない。また、廃棄物ゆえに成分を安定させることが困難であり、滞在時間が秒単位と短い噴流床炉を高効率に安定運転することは難しい。ただ、プラスチックガス化の一方の目的が無害化・減容化であれば、灰分をスラグ化できる噴流床炉も有力である。

プラスチック廃棄物のガス化に際し、ガス化炉に投入するサイズが重要なポイントと考えられる。微粉砕することは困難であり、むしろその熔融性を利用してサイズを大きくすることは容易である。この点で、SVZの様な移動床や流動床を用いることは現実的な手段といえる。加えて移動床と流動床は噴流床に比べ小規模でも成立しやすいため、プラスチックガス化には適する。しかし、我が国では近年Lurgi炉の様な移動床の開発実績が乏しいため、一定の開発期間を要する。

我が国で実用化の端緒について EUP (Ebara Ube Process) は、内部循環流動床ガス化炉と噴流床ガス化炉の2つを直列に配置し、両炉が機能を相補いプラスチック廃棄物からアンモニア原料用の水素を製造するプロセスである。通常流動床ガス化で大きな技術課題となるタールは後段の高温噴流床ガス化炉で消失し、噴流床ガス化に導入できないサイズの原料も前段の低温流動床ガス化炉(熱分解+一部は部分酸化)により粉化し、噴流床ガス化に受け入れ可能となる。二つの異なった形式のガス化炉を組み合わせる開発は意欲的な試みであり、実用化を成し遂げた興味深いプロセスである。未反応成分について、サイズの大きなものは前段の流動床ガス化炉から非酸化状態で排出され、一部の微粒化した無機成分のみ後段の高温ガス化炉に達するため、灰熔融の負担を軽減できる。

タールの生成は揮発性の原料を使用する限り避けられない。かつての石炭化学工業ではそのまま化成品原料に有効利用可能であったが、現代では何らかの処理が必要になる。ガス化炉内でタールが消失する反応を完結させるには高温化が有効であるが、近年は触媒により低温でもタールの分解を促進する試みが盛んである。また、SVZでは液体廃棄物用に備えた噴流床

ガス化炉をタールのガス化に兼用し、EUPでは流動床ガス化で発生したタールを後段の噴流床炉でガス化するため、一段目の炉ではタールの生成を抑制する必要がない。流動床ガス化温度を低く設定できることは運転を容易にし、熱損失を小さくできる。

ガス化プロセスの実用化に向けた開発を進める場合には、出口側の目的意識をはっきりさせ、的を絞って技術を洗練させていくことが実用に耐えるプロセスに繋がる。化学リサイクルでは最終製品を明確にしておくことと開発の方向が絞られる。SVZの場合はメタノール、EUPの場合はアンモニア、と明確であり、いずれも製品を指向した開発がプロセス全体に及び、最適化が進んだと推測される。

ガス化技術は混合物に適する特長を有し、プラスチックリサイクルに対し有利である。原理的にはすべての有機物質を有用なガスに転換可能で、無機物質を無害化して排出することも可能である。石炭ガス化等の開発実績からも混合系に対処する知見の蓄積を活用できることも見逃せない。現時点では混合しても問題がない、にとどまるが、将来的には一歩進んでむしろ混合物を用いる方が有利なプロセスコンセプト、混合物を利用できるメリットを積極的に活かす様な開発の方向性を見いだせれば更に進歩するのではないだろうか。

いずれにしても、あり得べきガス化プロセスは一つに絞られる性質のものではなく、出口側の要請によりガス化炉および周辺を含めたプロセスコンセプトと規模や操作条件はその都度適切なものが決定される。例えば、生成ガスの主成分が水素と一酸化炭素であっても、目的によって最適な生成ガス組成は異なる。燃焼による熱回収が目的であればメタン等発熱量の高い副生成物が多いことが有利になったり、高温ガスをそのままガスタービンに送れる場合には可燃成分以外のガスの顕熱が利用でき、酸素ガス化より空気ガス化が効率上は有利になる等の事例が想定される。出口側の要請は生成ガスのみならず、灰分などの副成分の利用可能性・処分の難度・環境規制値によっても左右され、これらは立地等の状況により大きく異なる。入り口側の制約は多様なプラスチックや夾雑物を受け入れるために制約が少ないに越したことはないが、原料サイズについては十分考慮したプロセス設計が必要であろう。

以上、プラスチックのガス化技術動向そのものより、石炭ガス化技術に軸足を置き種々断片的な情報から

考察を行った。今後のプラスチックガス化に関する検討を行う際に一助となれば幸いである。

#### 参考資料

- 1) 石炭の高温ガス化とガス化発電技術, 7化<sup>工</sup>-
- 2) 石炭のガス化技術, 日本エネルギー学会誌, 2001, 80, 229

#### [特集記事2]

## 「廃プラスチックの高効率石油化学原料化技術開発」プロジェクトの紹介

石川島播磨重工業(株)

西野 順也, 伊東 正皓, 久保田 伸彦, 石野森 禎, 秋山 弘之

### 1. はじめに

本プロジェクトは、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の基盤技術研究促進事業 (民間基盤技術研究支援制度) として、平成 13 年度から 5 ヶ年計画で行われている。石川島播磨重工業(株)が代表者となり、室蘭工業大学、独立行政法人 産業技術総合研究所 北海道センターおよび神奈川県 産業技術総合研究所に、触媒開発および評価を再委託して共同で実施している。

この研究開発は、平成 12 年度に NEDO の技術動向調査「廃プラスチックの高効率・環境調和型ケミカルリサイクル技術動向調査」(NEDO-P-0003)を室蘭工業大学 菖蒲教授を委員長として行い、スタートした。その結果、触媒を使用して廃ポリオレフィン(PO)を石油化学原料の芳香族炭化水素と水素、あるいは低級オレフィンガスに選択的に分解するプロセスが実現可能なことがわかった。本技術が実用化されれば、廃プラスチックから高収率で石油化学原料を再生でき、二酸化炭素の排出削減、石油資源の節約・延命化に貢献でき、循環型経済社会システムの構築、さらには地球環境の保全に波及的効果を発揮することが期待される。

### 2. プロジェクトの背景および目的

プラスチック製品は現在日常生活に欠くことのできない材料となっており、日本で年間約 1000 万トンのプラスチック類が廃棄物として排出されている。資源の有効利用および廃棄物の減量化と埋立地の延命化を図る資源循環型の経済社会システムを実現することを目的に、平成 9 年 4 月より容器包装リサイクル法

が段階的に施行されてきた。しかし、廃プラスチックのリサイクルについては、未だ十分な状況にあるとは言えず、廃棄の状態や質に応じてさらに再利用する技術とシステムの整備が望まれている。特に、廃プラスチックの約 50%を占めるポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン(PO)を対象にしたリサイクル技術の開発は重要な課題である。

石油資源から作られるポリオレフィン(PO)は、PET やナイロンなどの縮合系プラスチックと異なり、特定の生成物に選択的に分解することができず、石油化学原料へのリサイクルは困難であった。しかし、近年触媒としてガリウムシリケートまたはホウ素シリケートを利用した接触分解により、ポリオレフィン(PO)を石油化学工業の基幹原料である芳香族炭化水素(主としてベンゼン、トルエン、キシレンで BTX と称するもの)と水素、あるいは低級オレフィンに効率的に転換できることが明らかになっており、ポリオレフィン(PO)を石油化学原料に転換し再利用する新たなケミカルリサイクルシステム構築の可能性が示唆されている(図 1)。本プロジェクトにおいては、産業廃棄物系の廃プラスチックのポリオレフィン(PO)を対象に、ガリウムシリケートおよびホウ素シリケートの新規触媒による接触分解プロセスを開発することで、燃料用途以外の石油化学原料への選択的転換を行い、循環型経済社会システムの構築に資する高効率ケミカルリサイクルプロセスの確立を目的としている。

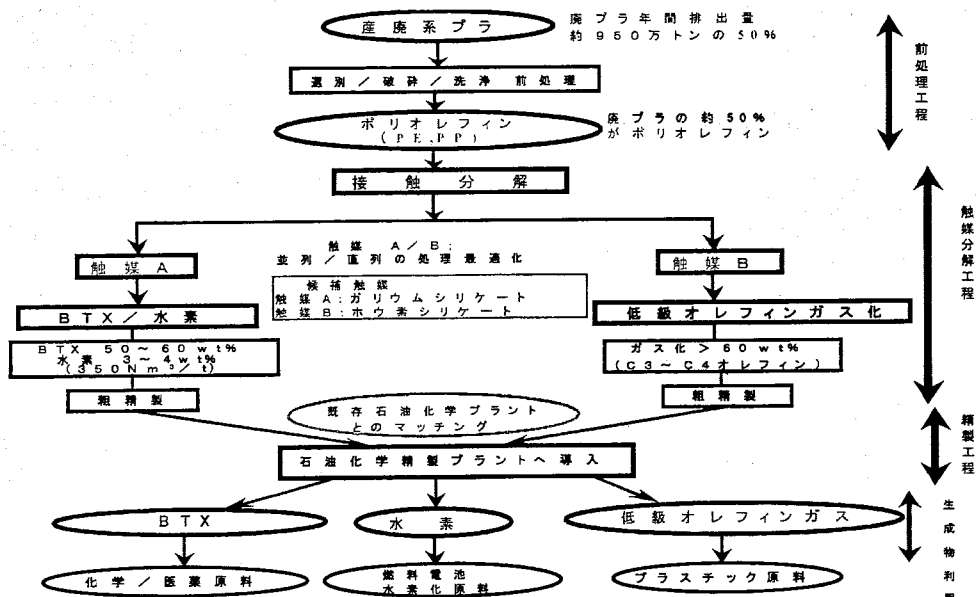


図 1 廃プラの石油化学原料化ケミカルリサイクル

### 3. 触媒の特性

表 1 に LDPE ペレットを実験室規模の小型装置を用い、525℃で接触分解した場合の生成物の割合を示した。比較のために同温度で触媒を使わないで熱分解したときの生成物の割合も示した。ガリウムシリケート触媒を用いると芳香族類の収率が全体の 68%、水素が約 60vol%となり、ホウ素シリケート触媒を用いると C3~C5 オレフィンの収率が全体の 83%を占めており、約 80%がワックスとなる熱分解の場合と比較して、触媒を用いることにより選択的に反応が進行する。

表 1 LDPE 分解生成物の収率 (525℃) wt%

	H-Ga-Si	H-B-Si	熱分解
H2	3.5	tr.	tr.
C1+C2	6.8	3.6	2.5
C3~C5	19.0	83.1	6.8
C6+脂肪族	0.1	11.4	11.4
芳香族	68.3	1.2	tr.
ワックス	0.0	0.6	79.3
コーク	0.4	0.1	tr.

### 4. プロジェクト目標

本プロジェクトの目標は、システム全体の検討および事業性評価を行い、処理量約 1 トン/日の実証プラントを設計・建設し、実プラント設計および事業化のためのデータを取得し、事業化の見通しを明らかにすることである。

プラスチック化学リサイクル研究会事務局  
〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07  
東北大学大学院工学研究科  
応用化学専攻 奥脇研究室内  
TEL 022-217-7210 or 7211  
FAX 022-217-5875

### 【編集後記】

不景気のため、二酸化炭素の排出量は減少していますが、環境技術に関する企業の関心も低下しているようです。地球環境を単なるブームに終わらせず、社会に定着させる努力が重要かと思えます。(T.K.)

燃料油化から、化学原料化へと発展しつつあり、資源循環型社会へ向け、少しずつ前進している。化学原料供給メーカーとの連携によりこれが加速できれば良いのだが…。本研究会の発展とともに。(Y.M.)

### 編集担当

産業技術総合研究所 エネルギー利用研究部門  
炭化水素循環・利用研究グループ 加茂 徹  
〒305-8569 つくば市小野川 16-1  
電話：0298-61-8427、ファックス：0298-61-8409  
e-mail：tohru-kamo@aist.go.jp

神奈川県産業技術総合研究所分子工学部 松本佳久  
〒243-0435 神奈川県海老名市下今泉 705-1  
電話：0462-36-1500 ファックス：0462-36-1525  
e-mail：matumoto@kanagawa-iri.go.jp