

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-172026

(P2017-172026A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C21B 5/00 (2006.01)	C21B 5/00 321	4G140
CO1B 3/00 (2006.01)	CO1B 3/00 Z	4H060
CO1B 3/36 (2006.01)	CO1B 3/36	4K012
F27D 17/00 (2006.01)	F27D 17/00 104G	4K056
C1OK 3/00 (2006.01)	C1OK 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2016-62351 (P2016-62351)
 (22) 出願日 平成28年3月25日 (2016.3.25)

(出願人による申告)平成25年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「環境調和型製鉄プロセス技術開発(STEP2)」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000006655
 新日鐵住金株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
 (71) 出願人 000001258
 JFEスチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (71) 出願人 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号
 (71) 出願人 714003416
 日新製鋼株式会社
 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号

最終頁に続く

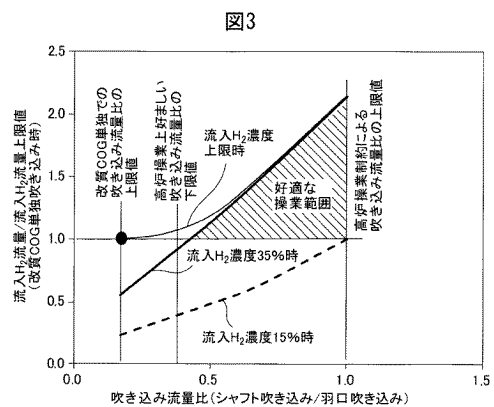
(54) 【発明の名称】 高炉シャフト部への水素含有還元ガス供給方法

(57) 【要約】

【課題】高濃度の水素を含有する多量の還元性ガスを高炉内のより深い位置まで供給することができるとともに、高炉での水素製錬によって削減されるCO量と高炉に供給する還元ガス製造時に発生するCO量を通算したCO発生量を削減できる高炉シャフト部への還元ガス供給方法を提供する。

【解決手段】予熱したコークス炉ガスに酸素含有ガスが供給される反応器内で1200~1800に昇温してコークス炉ガスを改質することによって水素ガスを富化した改質ガスを生成させた後、当該改質ガスに前記反応器内でCO含有ガスを混合し、水素濃度を15~35体積%(wet)に調整した還元ガスを、シャフト部への還元ガス吹き込み流量/羽口へのガス吹き込み流量比が0.42超1.0以下の条件で高炉シャフト部へ供給することを特徴とする。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高炉シャフト部に水素ガスを含む還元ガスを供給する方法であって、予熱したコークス炉ガスに酸素含有ガスが供給される反応器内で1200～1800 に昇温してコークス炉ガスを改質することによって水素ガスを富化した改質ガスを生成させた後、当該改質ガスに前記反応器内でCO含有ガスを混合し、水素濃度を15～35体積% (wet) に調整した還元ガスを、シャフト部への還元ガス吹き込み流量/羽口へのガス吹き込み流量比が0.42超1.0以下の条件で高炉シャフト部へ供給することを特徴とする、高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 2】

前記酸素含有ガスが酸素ガスであるとともに、前記反応器内で1200～1800 に昇温して改質する方法が前記予熱したコークス炉ガスの部分酸化であることを特徴とする、請求項1に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 3】

a) コークス炉ガスを昇圧する工程、
 b) コークス炉ガスの流量を調整する工程、
 c) コークス炉ガスを予熱する工程、
 d) 予熱したコークス炉ガスを、酸素ガスが供給される反応器内で1200～1800 に昇温し部分酸化により改質して水素ガスを富化した改質ガスを生成させた後、当該改質ガスに前記反応器内でCO含有ガスを混合し、前記改質ガスの水素濃度を15～35体積% (wet)、温度を800～1000 に調整して、高炉シャフト部へ供給する還元用水素ガスを製造する工程、
 を含む、請求項1、または、2のいずれかに記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 4】

前記CO含有ガス中のCO濃度が50体積%以上99体積%未満 (dry)、CO₂濃度が0体積% (dry) 以上1体積% (dry) 未満、H₂濃度が0体積% (dry) 以上35体積% (dry) 未満、かつ、N₂濃度が1体積% (dry) 以上20体積% (dry) 未満である、請求項3に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 5】

前記CO含有ガスが、高炉ガス、転炉ガスまたは合成ガスにCO₂の除去処理を施したガスである、請求項3に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 6】

前記水素を富化した改質ガスが炭化水素ガスを1%以上5%以下含む、請求項3に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 7】

前記酸素ガスの供給流量 (mol/s) が前記コークス炉ガス中の炭化水素に含まれる炭素原子の供給流量 (mol/s) の0.4倍以上0.5倍未満である、請求項3に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 8】

前記コークス炉ガスとして、発生する粗コークス炉ガス中の水分低減手段を備えたコークス炉から得られた粗コークス炉ガスを700 以上に保持される炭化炉で処理して、粗コークス炉ガス中の炭化水素を分解して得られた改質コークス炉ガスを用いる、請求項3に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 9】

前記コークス炉ガスを昇圧する工程と前記コークス炉ガスの流量を調整する工程を、この順番または逆の順番に、前記コークス炉ガスを予熱する工程の前で実施する、請求項3に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項 10】

a) コークス炉からのコークス炉ガスを炭化炉に通気させ、コークス炉ガス中の炭化水

10

20

30

40

50

素をコークと水素に分解することによって水素濃度を増大させる工程、

b) 前記炭化炉を通過したガス中のタールおよび少なくとも一部の水分を除去して第1の改質ガスを製造する工程、

c) 前記第1の改質ガスを昇圧する工程、

d) 昇圧した前記第1の改質ガスを予熱する工程、

e) 予熱された前記第1の改質ガスを部分酸化改質装置に供給する

とともに、当該部分酸化改質装置に燃焼ガスを供給して、前記第1の改質ガス中の炭化水素をさらに改質して水素濃度を増大させた第2の改質ガスを製造する工程、

f) 前記第2の改質ガスを高炉シャフト部へのガス供給口から高炉内に供給する工程、を含む、請求項1に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

10

【請求項11】

前記第1の改質ガスを少なくとも0.2MPaの圧力に昇圧する、請求項10に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項12】

前記第1の改質ガスを800以上1000以下に予熱する、請求項10に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項13】

前記部分酸化改質装置への燃焼ガスを、

(i) 酸素ガスと可燃性ガスを燃焼器に供給して生じさせた燃焼ガスとして供給するか

、

(ii) 酸素ガスと可燃性ガスを前記部分改質装置内に供給して当該部分酸化改質装置内で燃焼ガスを生じさせることにより供給するか、

(iii) 酸素ガスを前記部分酸化改質装置内に供給して前記第1の改質ガスの一部を燃焼させることにより供給する、

請求項10に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

20

【請求項14】

前記第1の改質ガスを予熱する前に、前記昇圧したガスを一時的にガスホルダに貯留し、このガスホルダからのガスをさらに昇圧する、請求項10に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【請求項15】

前記高炉シャフト部に水素ガスを含む還元ガスの成分において、炭化水素が2.5体積%以下、かつ、水蒸気が10体積%以下であることを特徴とする請求項1から14のいずれか1項に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製鉄所からのCO発生量を削減することを目的とした製鉄所の高炉シャフト部へ水素を含有する還元ガスを供給する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

地球温暖化対策として、工業生産に伴って発生するCO₂量を削減することが広く求められている。この一環として、高炉法を用いた製鉄において発生するCO₂を削減するために、水素ガスを製造してこれを高炉シャフト部に供給することによって鉄鉱石を水素により還元して銑鉄を製造し(即ち、高炉の水素製錬)、還元材および燃料として高炉で併用されるコークス等の炭材の使用量(カーボンインプット:銑鉄1tを生産する際に投入されるカーボン量)を削減する技術が非特許文献1、2に開示されている。ここで、水素ガスを高炉羽口からではなく、シャフト部から供給する理由は、高炉羽口からは既に供給可能な限界量の微粉炭が通常、吹きこまれており、これに追加して水素ガスを羽口から供給した場合、空間体積的にも熱的にも効率的な高炉操業が困難であるので、残存酸素が少なく、かつ、熱的に余裕のある高炉シャフト部から水素を供給することが有利だからとさ

40

50

れている。

【 0 0 0 3 】

高炉へのガスの供給に関連したこのほかの先行技術文献として、特許文献 1 ~ 4、非特許文献 3 を挙げることができる。

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 には、タールおよびメタンを含むガスを、触媒を用いて水蒸気改質して水素を製造する技術が記載されている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 2 には、高炉シャフト部に水素を含む還元性ガスを吹き込む場合に、高炉内への鉄鉱石とコークスの装入量比率を炉径方向に調整して高炉内での還元性と通気性を適正にする技術が記載されている。

10

【 0 0 0 6 】

特許文献 3 には、天然ガスまたは精製 COG (コークス炉ガス) を部分酸化したガスを高炉シャフト部から供給する技術が記載されている。

【 0 0 0 7 】

特許文献 4 には、高炉ガス等を空気で完全燃焼させた非還元性ガス、または、高炉ガス等を間接加熱した還元ガス、または、水素濃度 65% なる水素高濃度な還元ガスのいずれかを予熱ガスとして、高炉シャフト部に供給する技術が記載されている。

【 0 0 0 8 】

非特許文献 3 には、高炉模型を用いた実験において高炉シャフト部からガスを供給しても、高炉中心部まで供給したガスの到達しない結果が記載されている。

20

【 0 0 0 9 】

このほかに、特許文献 5 には、炭化炉と部分酸化を組み合わせた改質方法が記載されている。

特許文献 6 には、部分酸化した高温の改質ガスを CO 含有ガスと混合する技術が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2011 - 212552 号公報

30

【 特許文献 2 】 特開 2013 - 185181 号公報

【 特許文献 3 】 特公昭 37 - 8804 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2009 - 221547 号公報

【 特許文献 5 】 特願 2014 - 160743

【 特許文献 6 】 特願 2014 - 176531

【 非特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 非特許文献 1 】 CAMPS - ISI J , vol . 23 (2010) , pp . 1025

【 非特許文献 2 】 CAMPS - ISI J , vol . 25 (2012) , pp . 886

40

【 非特許文献 3 】 CAMPS - ISI J , vol . 23 (2010) , pp . 879

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

従来技術の第一の問題として、高炉シャフト部への水素ガスの供給に関する現状の技術では、特に、水素ガスによる高炉内での鉄鉱石還元率の分布不均一性の問題がある。

【 0 0 1 3 】

この問題を具体的に説明する。高炉内での主たる鉄鉱石還元反応は、主に CO ガスが酸化鉄 (鉄鉱石) を還元して金属鉄を生成するものであり、この反応は発熱反応である。また、鉄鉱石の加熱やカーボンによる鉄鉱石の直接還元 (吸熱反応) のために要する熱量

50

は、羽口から供給されるガス（羽口供給ガス＝空気等）の顕熱および、高炉内でコークスまたは石炭を羽口から吹き込まれるガス（酸素等）によって燃焼させる燃焼熱によって得られる。また、水素ガスによる酸化鉄の還元は、吸熱反応である。従って、羽口供給ガスなしに高炉シャフト部から水素ガスのみを供給して高炉内での鉄鉱石還元を全て行うことは熱的に不可能であり、水素ガスのシャフト部からの供給量は、羽口供給ガス量に対して十分に小さい値に制限される。このように少ない水素ガスを直接、高炉シャフト部から供給する場合、非特許文献3に記載のとおり、シャフトから吹き込まれたガスは、高炉内の炉壁近傍のみを通過し、鉄鉱石の水素還元は、この領域でしか生じない。炉壁近傍で水素ガス濃度が過剰になると、鉄鉱石の水素還元によってガス温度が急激に低下して還元に必要な温度を維持できなくなるので、炉壁近傍での水素ガス濃度を適正に保つために、供給可能な水素ガス供給量は、上記の上限よりもさらに小さい値しか許容されない。従って、水素ガス供給量の制約から高炉内での水素還元の比率を十分に高く設定できない問題が存在する。

10

【0014】

また、従来技術の第二の問題として、水素製造時に発生するCO₂の問題がある。高炉での水素製錬に必要な水素を含有した還元ガスを安価かつ大量に供給するためには、炭化水素を原料としてこれを製造する必要がある。従来の還元ガス（水素）製造方法では還元ガス中に残留するCO₂や熱供給のための燃料の燃焼に伴ってCO₂が多量に発生するため、高炉での水素製錬によって削減されるCO₂量と高炉に供給する還元ガス製造時に発生するCO₂量を通算するとかえってCO₂発生量が増大し、CO₂を削減する目的での水素製錬の成り立たない問題がある。この様な水素製錬での問題は、従来、認識されておらず、対策がなされてこなかった。

20

【0015】

さらに、従来技術の第三の問題として、還元ガス成分の問題がある。高炉シャフト部への還元ガスの供給に関して、従来技術では、単に水素を高濃度で含有していればよいと考えられてきたが、本発明者らの調査の結果、実際に高炉シャフトに供給して高炉内で水素製錬を円滑に継続し、かつ、高炉で発生するCO₂を削減するためには、還元ガスの組成に好ましい条件のあることがわかった。従来技術の多くでは、後述の好適でないガス種を多量に含む還元ガスを高炉シャフト部に供給することが提案されており、このような方法では操業が短時間で不可能になるか、または、高炉で発生するCO₂を削減することができない。

30

【0016】

本発明は、上記の実情に鑑み、高濃度の水素を含有する多量の還元性ガスを高炉内のより深い位置（高炉半径方向のより中心軸寄りの場所）まで供給することができるとともに、高炉での水素製錬によって削減されるCO₂量と高炉に供給する還元ガス製造時に発生するCO₂量を通算したCO₂発生量を削減できる、新しい高炉シャフト部への還元ガス供給方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0017】**

本発明による高炉シャフト部への還元ガス供給方法の要旨は、次のとおりである。

(1) 高炉シャフト部に水素ガスを含む還元ガスを供給する方法であって、予熱したコークス炉ガスに酸素含有ガスが供給される反応器内で1200～1800 に昇温してコークス炉ガスを改質することによって水素ガスを富化した改質ガスを生成させた後、当該改質ガスに前記反応器内でCO含有ガスを混合し、水素濃度を15～35体積% (w e t) に調整した還元ガスを、シャフト部への還元ガス吹き込み流量/羽口へのガス吹き込み流量比が0.42超1.0以下の条件で高炉シャフト部へ供給することを特徴とする、高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

40

ここで、CO含有ガスとはCOガスを含有するガスのことであり、また、酸素含有ガスとは酸素ガスを含有するガスのことである。

(2) 前記酸素含有ガスが酸素ガスであるとともに、前記反応器内で1200～1800

50

に昇温して改質する方法が前記予熱したコークス炉ガスの部分酸化であることを特徴とする、上記(1)に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

(3) 前記酸素含有ガスが炭化水素の燃焼によって生成した水蒸気であるとともに、前記反応器内で1200～1800に昇温して改質する方法が前記炭化水素の燃焼ガスを前記予熱したコークス炉ガスに混合することであることを特徴とする、上記(1)に記載の高炉シャフト部への還元ガス供給方法。

【0018】

より具体的な方法としては、例えば次のようなものがある。

(1) a) コークス炉ガスを昇圧する工程、
 b) コークス炉ガスの流量を調整する工程、
 c) コークス炉ガスを予熱する工程、
 d) 予熱したコークス炉ガスを、酸素ガスが供給される反応器内で1200～1800に昇温し部分酸化により改質して水素ガスを富化した改質ガスを生成させた後、当該改質ガスに前記反応器内でCO含有ガスを混合し、前記改質ガスの水素濃度を15～35体積% (wet)、温度を800～1000に調整して、高炉シャフト部へ供給する還元用水素ガスを製造する工程、

10

を含む上記(1)に記載の方法。

(2) 前記CO含有ガス中のCO濃度が50体積%以上99体積%未満(dry)、CO濃度が0体積% (dry)以上1体積% (dry)未満、H₂濃度が0体積% (dry)以上35体積% (dry)未満、かつ、N₂濃度が1体積% (dry)以上20体積% (dry)未満である、上記(1)に記載の方法。

20

(3) 前記CO含有ガスが、高炉ガス、転炉ガスまたは合成ガスにCO₂の除去処理を施したガスである、上記(1)または(2)に記載の方法。

(4) 前記水素を富化した改質ガスが炭化水素ガスを1%以上5%以下含む、上記(1)から(3)のいずれか1つに記載の方法。

(5) 前記酸素ガスの供給流量(mol/s)が前記コークス炉ガス中の炭化水素に含まれる炭素原子の供給流量(mol/s)の0.4倍以上0.5倍未満である、上記(1)から(4)のいずれか1つに記載の方法。

(6) 前記コークス炉ガスとして、発生する粗コークス炉ガス中の水分低減手段を備えたコークス炉から得られた粗コークス炉ガスを700以上に保持される炭化炉で処理して、粗コークス炉ガス中の炭化水素を分解して得られた改質コークス炉ガスを用いる、上記(1)から(5)のいずれか1つに記載の方法。

30

(7) 前記コークス炉ガスを昇圧する工程と前記コークス炉ガスの流量を調整する工程を、この順番または逆の順番に、前記コークス炉ガスを予熱する工程の前で実施する、上記(1)から(6)のいずれか1つに記載の方法。

(8) a) コークス炉からのコークス炉ガスを炭化炉に通気させ、コークス炉ガス中の炭化水素をコークと水素に分解することによって水素濃度を増大させる工程、

b) 前記炭化炉を通過したガス中のタールおよび少なくとも一部の水分を除去して第1の改質ガスを製造する工程、

c) 前記第1の改質ガスを昇圧する工程、

40

d) 昇圧した前記第1の改質ガスを予熱する工程、

e) 予熱された前記第1の改質ガスを部分酸化改質装置に供給するとともに、当該部分酸化改質装置に燃焼ガスを供給して、前記第1の改質ガス中の炭化水素をさらに改質して水素濃度を増大させた第2の改質ガスを製造する工程、

f) 前記第2の改質ガスを高炉シャフト部へのガス供給口から高炉内に供給する工程、を含む上記(1)に記載の方法。

(9) 前記第1の改質ガスを少なくとも0.2MPaの圧力に昇圧する、上記(8)に記載の方法。

(10) 前記第1の改質ガスを800以上に1000以下に予熱する、上記(8)または(9)に記載の方法。

50

〔 1 1 〕前記部分酸化改質装置への燃焼ガスを、
（ i ）酸素ガスと可燃性ガスを燃焼器に供給して生じさせた燃焼ガスとして供給するか、
（ i i ）酸素ガスと可燃性ガスを前記部分改質装置内に供給して当該部分酸化改質装置内で燃焼ガスを生じさせることにより供給するか、
（ i i i ）酸素ガスを前記部分酸化改質装置内に供給して前記第 1 の改質ガスの一部を燃焼させることにより供給する、
上記〔 8 〕から〔 1 0 〕のいずれか 1 つに記載の方法。

〔 1 2 〕前記第 1 の改質ガスを予熱する前に、前記昇圧したガスを一時的にガスホルダに貯留し、このガスホルダからのガスをさらに昇圧する、上記〔 8 〕から〔 1 1 〕のいずれか 1 つに記載の方法。

〔 1 3 〕前記高炉シャフト部に供給する水素ガスを含む還元ガスの成分において、炭化水素が 2 . 5 体積%以下、かつ、水蒸気が 1 0 体積%以下であることを特徴とする上記〔 1 〕から〔 1 2 〕のいずれかに記載の方法。

【 0 0 1 9 〕

次に本発明の特徴について述べる。

（本発明の特徴その 1 ）

非特許文献 1 に記載されるように、従来技術では高炉シャフト部に改質 C O G 等の水素を高濃度で含む還元ガスを供給しても供給された還元ガスは高炉内壁近傍のみを通過してしまう。このため、供給された還元ガスは、高炉内壁近傍の鉄鉱石しか還元することができない。この状態で還元ガスの供給量（水素ガスの供給流量）を増やしても、鉄鉱石の還元時の吸熱が増大する効果によって高炉内で還元反応に必要な温度を維持することができず、供給された水素ガスの増分は水素製錬のために用いられることなく高炉炉頂から徒に排出されてしまう問題がある。即ち、従来技術では許容される水素ガス供給流量の上限が小さい。

【 0 0 2 0 〕

そこで、本発明では高濃度の水素ガスを含む、C O G を部分酸化した高温の部分酸化ガスを高炉ガス等の水素ガスをほとんど含有しない高温ではない（例えば、3 0 0 以下）C O 含有ガスと混合して水素ガス濃度を適度に低減したうえで、羽口からの供給ガス流量に対するシャフト部供給ガス流量の比率（シャフト部への還元ガス吹き込み流量 / 羽口へのガス吹き込み流量比）を増大することによって、高炉内壁近傍での鉄鉱石還元による吸熱量を削減するとともに供給還元ガスの熱容量を増大させて高炉中心部により近い深部まで水素を到達させることができる。特に、シャフト部への還元ガス吹き込み流量 / 羽口へのガス吹き込み流量比 > 0 . 4 2、かつ、還元ガス中の水素ガス濃度を 1 5 ~ 3 5 体積%（w e t）に設定することにより、還元ガス中に含まれる水素ガスの高炉シャフト部への供給流量を従来技術よりも多くできることを本発明者は見出した。特に、特許文献 6 ではこのシャフト部への還元ガス吹き込み流量 / 羽口へのガス吹き込み流量比に、適正範囲が存在することは認識されておらず、臨界値 0 . 4 2 超 1 . 0 以下の範囲内の記載もなかった。この結果、本発明では高炉での鉄鉱石還元における水素製錬の比率を増大させることによって、高炉から排出される C O を削減することができる。ここで、羽口へのガス吹き込み流量の対象となるのは、従来技術において高炉羽口から供給されうるガスの供給流量の総量であり、空気、酸素、炭化水素、C O、高炉ガス、コークス炉ガス、並びに、これらを用いた燃焼ガス等が含まれる。これら流量の定義は、それぞれ標準状態に換算した流量（例えば、N m³/h）を用いる。

【 0 0 2 1 〕

（本発明の特徴その 2 ）

本発明者らの調査の結果、水素製錬用として高炉シャフト部に供給する還元ガスに求められる成分には以下の好ましい条件があることがわかった。

【 0 0 2 2 〕

第 1 の好ましい条件は、メタン等の炭化水素が 2 . 5 体積%以下であることである。これは、高炉シャフト部における温度では、このような炭化水素の一部は熱分解を発生して

固体カーボン（コーク）を生じるからである。炭化水素の供給濃度が過大な場合、コークが高炉装入物間の空間に堆積して流路を閉塞させて高炉操業の継続が困難になる問題が生じる場合がある。炭化水素が2.5体積%以下であるとその問題は殆ど生じなくなることから、好ましいものである。

この好ましい条件に関して、特許文献5および6では認識されていなかった。

【0023】

第2の好ましい条件は、CO₂をほとんど含まないことである。高炉シャフト部に供給されたCO₂の多くは、高炉内での反応に与ることなくそのまま高炉炉頂から排出され、高炉からのCO₂排出量を直接増大させるからである。

【0024】

第3の好ましい条件は、水蒸気の濃度が十分に少ないこと（例えば、10体積%以下）である。高炉シャフト部において水蒸気は高炉内でのCOを酸化してCO₂を発生しうる物質であるとともに、その大半は、高炉内で還元反応に寄与しないため、過度に高濃度で供給した場合、還元ガス中の還元物質濃度（H₂やCO）を低下させて高炉内での鉄鉱石の還元反応速度を低下させる恐れがあるからである。

【0025】

同様に還元ガス中の還元物質濃度を低下させない観点からは、窒素ガス等の高炉シャフト部ではほとんど反応しない物質の濃度も過度に高い（例えば、20%以上）ことを避けた方が好ましい。

【0026】

従来技術において、例えば、COGを直接、高炉シャフト部に供給することが提案されているが、COGには通常、30%程度のメタンガスが含有されているので、上記第1の好ましい条件から外れることから、このようなガスは、高炉シャフト部に供給する還元ガスとして好適な成分ではない。

【0027】

また、天然ガスやCOGを水蒸気改質したものを還元ガスとして用いる場合には、水蒸気の大量添加が避けられない（あるいは、通常のコーク炉では粗COG中に10%以上の多量の水蒸気をもともと含まれている）ため、改質ガス中には例えば20%以上といった多量のCO₂及び50%以上の水蒸気が含有されるので、このようなガスは、上記第2、第3の好ましい条件から外れることから、好適ではない。

【0028】

さらに、常温もしくは比較的低温（例えば300）に予熱したナフサや天然ガス等の炭化水素である原料に酸素を添加して部分酸化したガスを高炉シャフト部に供給する従来技術も、水蒸気を同時に添加して炭化水素の改質を促進することが一般的であるので、上記第3の好ましい条件から外れるため好適ではない。水蒸気を用いない場合でも、原料ガスを酸化するに十分な温度まで昇温するために大量の酸素ガス（例えばO₂/C = 0.7）を添加する必要がある。ところで、このような炭化水素の部分酸化反応では生成物として、炭化水素を含まずCOのみを酸化物として含むことが上記成分の好ましい条件の観点からみて理想的な操業条件であり、その具体的な条件は、O₂/C = 0.5である。上記の従来技術では過剰な酸素条件下（即ち、O₂/C > 0.5）での部分酸化反応となるので、部分酸化時に数%から10%以上のCO₂が発生するので、上記第2または3の好ましい条件から外れるため好適ではない。従来技術では部分酸化で生成するCO₂を削減するためには反応温度をより高く設定して平衡状態でCO₂が発生しえない温度領域での操業を目指す。しかし、そのためには、従来、O₂の供給量を増大することで昇温量を増大させる方法が採用されていたため、O₂供給量はさらに過剰となり、その結果、過剰な酸素の行き先がCO₂ではなくH₂OとなってH₂Oが大量に発生するので、上記第3の好ましい条件から外れるため、O₂は好適な成分でない。

【0029】

本発明では、COG中の炭化水素を削減するためにCOGの部分酸化を行う。その際、CO₂とH₂Oの生成を抑制するためにO₂/Cを従来技術よりも削減する。特に、上記の

10

20

30

40

50

理想的な O_2/C 比(0.5)よりも酸素の少ない条件で部分酸化を行うことによって CO_2 の発生を回避できる。このような部分酸化条件では、 O_2 添加量が比較的少ないので部分酸化反応熱による昇温量は従来技術よりも小さく、部分酸化後に到達できる温度は従来技術よりも低めとなり、 COG 中の炭化水素も完全には分解できない。

【0030】

しかし、本発明では O_2/C を0.4以上0.5未満とすること、 COG の予熱温度を従来技術よりも大幅に高い800~1000とすること、部分酸化時に水蒸気の添加を行わないこと、 COG を部分酸化した高温ガスを非高温の CO 含有ガスと混合すること、並びに、より好ましくは水分の低減手段を備えたコークス炉から COG として排出された高温の粗 COG を炭化炉にて分解・改質を行った改質 COG を用いること、
10
10

【0031】

部分酸化反応温度以上では、部分酸化における O_2/C 比を0.4以上0.5未満とすることで当初含有されていた COG 中の炭化水素を概ね80%以上分解することができる。このことは、従来知られていなかった。また、上記の改質 COG を用いることで当初 COG での炭化水素濃度は、分解・改質によって生成した H_2 や CO ガスによって希釈され、部分酸化の原料ガス中の炭化水素濃度を大幅に低減できる。さらに、部分酸化時に水蒸気の添加を行わないことによって、還元ガス中での過剰な H_2O の含有を回避できる。このようにして得られた COG を部分酸化した高温ガスを非高温の CO 含有ガスと混合することによって、部分酸化されたガス中に残留していた炭化水素濃度を大幅に低減することができる。部分酸化反応熱による昇温量が不足する点に関しては、部分酸化時の到達温度が部分酸化後に引き続き生じうる水蒸気改質反応(吸熱反応)中に改質反応温度が維持できる条件での下限温度となるように最低限の予熱を行う。本発明者の調査の結果、上記の O_2/C 条件においては、800~1000の予熱が適当であることを見出した。このことは、従来知られていなかった。本発明により、高炉シャフト部へ供給する還元ガスとして CO_2 、 H_2O を最小化するために O_2/C 比を化学量論的に酸素の不足する領域(即ち、 $O_2/C < 0.5$)とすることや、部分酸化後の改質反応を非平衡反応温度領域(即ち、改質反応中の平均温度が従来よりも低温)で行うことによって、初めて所要の成分を単一のプロセスで製造することができるようになった。これに対して、従来技術では、部分酸化による炭化水素の分解を完全に行うことが指向されており、当業者が本発明のような還元ガスの製造方法に想到することは困難であった。
20
30

【0032】

尚、 H_2O や CO_2 は、部分酸化後に除去することも原理的には可能であるが、そのためにはエネルギーの多量消費(即ち、 CO_2 の多量発生)の避けられない追加工程が必要であり、省 CO_2 性の観点から好適ではない。

【0033】

このようにして得られる COG を部分酸化したガスでは、部分酸化時の反応温度が比較的低いために原料 COG 中の炭化水素を完全に分解することは困難である。一方、炭化水素の分解率を向上させるために酸素供給量や予熱温度をより増大させることには省 CO_2 性上の問題がある。そこで、本発明では、高炉シャフト部に供給する還元ガスを、 COG を部分酸化したガスと炭化水素の含有率の少ない CO 含有ガスとを混合したガスによって構成することによって、還元ガス中の炭化水素濃度を上記の炭化水素濃度の好ましい範囲内とすることができる。この技術によって部分酸化したガス中の残留炭化水素を、最大5%まで許容できる。また、平衡組成上、部分酸化時の反応温度を著しく上昇させる必要のある1%未満の炭化水素濃度のガスを部分酸化によって製造する必要がないので、省 CO_2 性に優れる、比較的低温かつ比較的少ない O_2 供給条件で部分酸化反応を行うことができる。即ち、部分酸化したガス中の炭化水素を1%以上5%以下とすることができる。このことは、従来知られていなかった。
40

【0034】

(本発明の特徴その3)

本発明では上記の高炉シャフト部に供給する還元ガスとして好適な成分・温度・圧力条件の還元ガスを、高炉での水素製錬によって削減されるCO₂量と還元ガスの製造時に発生するCO₂量を通算したCO₂量を削減できる条件で製造可能である。

【0035】

従来技術においては、高炉での水素製錬によって削減されるCO₂量と還元ガスの製造時に発生するCO₂量を通算したCO₂発生量に関する考慮がなされておらず、どのようなプロセスを用いれば上記通算したCO₂発生量を削減可能かについて、全く知られていなかった。このため、高炉シャフト部に還元ガスを供給する従来の高炉での水素製錬技術は、全て上記通算したCO₂発生量を削減不可能なものであった。

10

【0036】

上記の通算したCO₂を評価する方法として、CO₂を用いることができる。CO₂は、CO₂体積流量とH₂体積流量の比率であり、高炉の水素製錬においては、CO₂体積流量は、水素製錬によって削減されるCO₂発生量(符号は負)であり、H₂体積流量は、供給される還元ガス中のH₂流量(符号は正)である。還元ガスの製造においては、CO₂体積流量は、還元ガス中に残留する水素の流量と還元ガス製造時に必要な熱エネルギーを天然ガス(天然ガスは、工業的な炭化水素燃料のうち、発熱量当たりのCO₂発生量が最も少ないとされる)の燃焼熱に換算した場合に燃焼ガス成分として生成するCO₂流量の合計(符号は正)であり、H₂体積流量は、供給される還元ガス中のH₂流量(符号は正)である。水素製錬での試験結果から高炉におけるCO₂は、約-0.16であることが知られている。尚、特に断りのない限り、本明細書における「体積流量」は、ガスの標準状態に換算したものである。

20

【0037】

本発明では、CO₂の発生源であるH₂OをCOGの改質時に極力除外するため、水分の低減手段を設けたコークス炉を用いて生成した粗COGを用い、この粗COG中の主にタールを水蒸気を添加しない炭化炉にて分解することによってCO₂とH₂O濃度の小さい改質COGを製造できる。併せて、粗COGを高温のまま熱分解するため、原料ガスの昇温熱が不要であり、かつ水蒸気改質反応でのように多量の反応熱も必要としないため、改質COGの製造時に発生するCO₂量は、水蒸気改質等の従来法に比べて数分の一以下と少ない。また、他のCO₂発生源である酸素ガスについて、部分酸化時の供給流量を最小限とすることで、部分酸化後のガス中のCO₂濃度を最小化できるので供給するO₂製造時に要するエネルギーも小さく、製造した還元ガスは高温のまま高炉に供給できるので再加熱のためのエネルギーも不要なので、部分酸化時にやや高温まで原料ガスを予熱することによるCO₂発生増を考慮しても、この改質COGを原料とした還元ガスの製造でのCO₂発生は従来法に比べて極めて小さい。例えば、本発明での代表的なCO₂は、0.1以下であり、高炉での水素製錬で削減されるCO₂量と通算したCO₂発生量を削減することができる。

30

【0038】

一方、例えば、天然ガスやCOGを水蒸気改質したガスを還元ガスとして用いる場合には、そもそも成分が好適ではないうえに、発生するCO₂が過大なため、還元ガスとして採用できない。本発明者が算出した代表的な例では、CO₂は、0.7程度と極めて大きく、還元ガス製造時に発生するCO₂は、高炉での水素製錬によるCO₂の削減効果(CO₂= -0.16)の絶対値を上回るため、このような還元ガスを用いても上記通算したCO₂発生量を削減することはできないからである。

40

【発明の効果】

【0039】

本発明によれば、高濃度の水素を含有する多量の還元性ガスを高炉内のより深い位置(高炉半径方向のより中心軸寄りの場所)まで供給できるとともに、高炉での水素製錬によって削減されるCO₂量と高炉に供給する還元ガス製造時に発生するCO₂量を通算したCO₂発生量を削減できる。

50

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】高炉シャフト部への吹き込み流量比と高炉シャフト部への流入H₂濃度上限値との関係を説明するグラフである。

【図2】高炉操業上好適な高炉シャフト部への吹き込み流量比の範囲を説明するグラフである。

【図3】高炉シャフト部への流入H₂濃度の制約条件を説明する図である。

【図4】本発明で使用する還元ガスを製造する第1の実施形態を説明する模式図である。

【図5】本発明で使用する還元ガスを製造する第2の実施形態を説明する模式図である。

【図6】本発明で使用する還元ガスを製造する第3の実施形態を説明する模式図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0041】

本発明では、水素濃度を15～35体積% (w e t) に調整した還元ガスを、シャフト部への還元ガス吹き込み流量 / 羽口へのガス吹き込み流量比 > 0.42 の条件で高炉シャフト部へ供給する。シャフト部へ供給する還元ガスとしては、コークス炉ガスから熱処理改質により製造した低CO濃度かつ高H₂濃度のガスを希釈して水素濃度を調整したガスを使用するのが好ましい。ここで、これら流量の定義は、それぞれ標準状態に換算した流量 (例えば、Nm³/h) を用いる。

【0042】

ここで、本発明者らが本発明を完成するに当たり行ったプロセスの概要について説明する。

20

高炉シャフト部への供給還元ガスとして好適な温度に調整された水素含有の還元性ガス (以下の説明において、単に「還元ガス」ともいう) を、高炉シャフト部 (高炉シャフトの周囲に複数の貫通口を設け、ここに還元ガスを供給するよう構成した部分) に供給するものとする。高炉シャフト部の構造・材質については、従来技術のものを適用できる。

【0043】

1) 還元ガス成分・温度算出方法

〔改質反応〕

本発明で使用する還元ガスを得るための、前提とする改質反応は、原料の炭化水素としてメタンを例にすると、次のとおりである。

30

水蒸気改質反応: CH_4 (炭化水素) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$ (式1)

熱分解改質反応: CH_4 (炭化水素) $\rightarrow \text{C}$ (固体カーボン) + 2H_2 (式2)

部分酸化改質反応: CH_4 (炭化水素) + $0.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ (式3)

【0044】

尚、コークス炉ガスを原料とする場合、式3の部分酸化反応は、一般に次の反応に式1の反応が連続する総括反応であるとされる。

水素ガスの燃焼: $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (式4)

【0045】

このほかに水素ガスが増減する主要な反応として以下がある。

水性シフト反応: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (式5)

40

【0046】

熱分解改質反応で生成する固体カーボンは、コークが主体であり、それは炭素のほかに若干の水素を含有しているため、熱分解改質反応の右辺では厳密には「C_nH_m (固体カーボン)」であるが、一般にn > mなので、説明の簡単のため、式2の表現としている。

【0047】

〔部分酸化改質反応時の改質ガス組成〕

部分酸化装置の出側でガスサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィー等を用いてその組成を求めることができる。ここで炭化水素 (例えば、メタン) 分解率を、部分酸化後のガスに含まれる炭化水素の体積流量 (標準状態に換算) の原料ガス中に含まれる炭化水素の体積流量 (標準状態に換算) に対する比率として定義する。例えば、メタン分解率70

50

%とは、原料ガス中に存在したメタンのうち30%が改質ガスに残留することを意味する。

【0048】

1000 を大きく超える条件での炭化水素の部分酸化改質反応または水蒸気改質反応（無触媒）で得られるガス成分は、反応器内でのガスの滞留時間を十分に設ければ、反応終了温度（実質的に反応器出側温度）での平衡組成に近いものになることが知られている。従って、平衡成分を算出することによって、1000 を大きく超える条件での部分酸化反応および水蒸気改質反応（無触媒）の改質性能を評価できる。また、部分酸化装置内に熱電対等の温度計を設けて最高到達温度も計測する。

【0049】

2) 還元ガスの高炉シャフト吹き込み効果の評価方法

試験高炉での高炉シャフトへの水素ガス吹き込み試験を実施し、その結果を再現するように高炉内ガス流れの数値シミュレーションを行った。このシミュレーションを用いて各種シャフト吹き込み条件における高炉内ガス流れを計算し、評価に用いた。

【0050】

〔シミュレーション方法〕

試験高炉の寸法・形状を模擬した数値シミュレーションを行った。これは、流体の運動方程式・エネルギー方程式を離散化して、直接解く手法である。この手法では、高炉羽口へのガス供給条件と高炉シャフト部へのガス供給条件を個別に設定可能である。試験高炉では、特許文献2に記載のとおり、シャフト部吹き込みガスは、炉壁近傍のみを上昇する現象が確認された。この流れ場を再現するように、各種パラメータを調整して数値シミュレーションの精度を確保した。

【0051】

シャフト部供給水素ガス流量/羽口供給ガス流量を様々な条件でシミュレートし、シャフト部供給水素ガスの高炉内への到達深度および、シャフト部供給水素ガスの高炉内濃度分布を求めた。

【0052】

3) 還元ガスの高炉内挙動

【0053】

試験高炉における H_2 含有ガス（改質COG等）のシャフト吹き込み流量の上限は、 H_2 還元による高炉内局所（壁面近傍）での還元（吸熱反応）に伴う局所温度低下量によって規定される。流入流量（シャフト吹き込み流量）上限以上の吹き込みを行った場合、局所での H_2 濃度が過大となり、ここで還元可能な温度を維持できなくなるため、 H_2 還元は停止し、カーボンインプット削減効果（銑鉄1tを生産する際に投入されるカーボン量の削減効果であり、これは地球温暖化対策のために重要な要素である）が向上しなくなる。また、この際、シャフト部に供給された H_2 の大半は、反応することなく高炉炉頂から無駄に排出されることになる。試験高炉での試験において、高炉内での水素還元の効果によってカーボンインプット削減効果の十分に認められた試験では局所での H_2 濃度は過大ではなかったと考えられるので、このような試験条件のうち高炉シャフト吹き込み流量の最大の条件における局所での H_2 濃度を局所でのシャフト部 H_2 濃度上限値と定義することができる。高炉内での測定が困難なため、 H_2 濃度上限値を実測することはできないので、流入流量の最大条件での試験を再現した上記の高炉内流れの数値シミュレーション結果から、シャフト部供給還元ガスを高炉シャフト部に供給する場合の、シャフト部から供給された還元ガス中 H_2 ガスの通過する領域である炉壁近傍の所定領域での平均 H_2 濃度を算出し、この平均 H_2 濃度値をシャフト部 H_2 濃度上限値とすることができる。壁面近傍での H_2 濃度を平均化する所定領域としては、例えば、高炉内径の95%より外側とすることができる。試験高炉での試験結果をもとに、上記のシミュレーションを行った結果、シャフト部 H_2 濃度上限値は、35%であることが見いだされた。流入ガス中の H_2 濃度（流入 H_2 濃度）は、原料ガスの違い等の理由によって様々に変化しうるが、高炉内での H_2 還元反応を良好に維持するための指標としては、上述のように、シャフト部 H_2 上限濃度が35

10

20

30

40

50

%以下となるように操業条件を設定すればよいことがわかった。即ち、高炉内において、シャフト部 H_2 濃度上限値以下であれば、水素還元時の吸熱反応は過大ではなく、水素還元が当該部位で良好に進行すると判断できる。

【 0 0 5 4 】

高炉シャフト部への供給水素ガス（還元ガス）流量をより増大させた場合の高炉内での還元ガス濃度も同様の数値シミュレーションによって求めることができる。この炉壁近傍領域での還元ガス濃度算出値を用いて、上記炉壁近傍領域（試験高炉での供給還元ガス流量相当の）での平均的な H_2 濃度がシャフト部 H_2 濃度上限値以下となるように還元ガス中の H_2 濃度を設定すれば、高炉内での水素還元は可能である（高炉のより深部では H_2 濃度は壁面近傍領域でのものよりも低下するので、水素還元時の吸熱反応の影響はより小さなものになるから）。このとき、還元ガス中 H_2 の高炉シャフト部への供給流量上限値は

、

$$[\text{還元ガス中の } H_2 \text{ 濃度上限値 (流入 } H_2 \text{ 濃度の上限値) }] \times [\text{還元ガス (流入ガス) 供給流量}]$$

によって求めることができる。

【 0 0 5 5 】

許容されるシャフト部 H_2 濃度が一定の場合でも、還元ガス流量によって、流入 H_2 濃度の上限値は変化する。

【 0 0 5 6 】

吹き込み流量比（＝ [流入（シャフト吹き込み）ガス流量] / [羽口吹き込みガス流量] ）に対する流入 H_2 濃度上限値（還元ガス中での H_2 濃度上限値）の関係を、図 1 を使って説明する。図中黒点は、試験高炉で改質 COG を単独にシャフト部に供給する試験において、最大のシャフト吹き込み流量条件（図中「改質 COG 単独での吹き込み流量比上限値」）で実施可能であった上限の流入 H_2 濃度を示した実験点である。図中の流入 H_2 濃度上限値の曲線は、この実験点を通過する。高炉内にシャフト部から吹き込まれた供給水素ガス（還元ガス）は、高炉壁面近傍領域において、羽口から吹き込まれたガスに由来する上昇流と速やかに混合して H_2 濃度は流入ガス中でのものに比べて低下する。一般に、シャフト部から吹き込む H_2 を含む還元ガス流量（流入ガス流量）を増大させればこの混合効果が低減して、壁面近傍領域での H_2 濃度は増大する。このため、許容されるシャフト部 H_2 濃度以下を壁面近傍で満足させるためには、流入ガス中の H_2 濃度をより低減する必要があり、流入 H_2 濃度上限値は低下する。このため、 H_2 濃度値のほぼ固定される、改質 COG や精製 COG の部分酸化等の改質ガスを単独にシャフト部に供給する場合には、流入ガス流量を試験高炉での条件以上に増大させることはできない。流入ガス流量をこれ以上に増大させるためには、改質ガスを希釈して流入ガス中の H_2 濃度を低下させなければならない。図 1 では、シャフト部吹き込み流量の増大（吹き込み流量比の増大）に伴って流入 H_2 濃度上限値が低下し、シャフト部 H_2 濃度上限値（35%）に漸近する。この流入 H_2 濃度上限値の漸近値（35%）を流入 H_2 濃度限界上限値と呼ぶことにする。吹き込み流量比の特に大きな場合には、高炉壁面近傍での還元ガスの羽口吹き込みガスによる希釈はほとんど生じないので、シャフト部 H_2 濃度上限値がそのまま流入 H_2 濃度上限値（流入 H_2 濃度限界上限値）になる。

尚、作業性の便宜等の事情があれば、流入ガス中の H_2 濃度は、上限値以下の濃度で供給されてもかまわない。

【 0 0 5 7 】

図 2 に示すように、吹き込み流量比を増加させることによってシャフトから供給される流入ガスの高炉内での通過断面積をより増大させる、即ち、高炉内のより深い場所に（高炉中心軸寄りに）還元ガスを到達させることができる。しかし、吹き込み流量比には高炉操業上の制約が存在する。シャフト部から還元ガスの吹き込みを行う場合、高炉内での水素還元反応の均一性の観点から、還元ガスの通過断面積（水平面）は高炉断面積（水平面）の少なくとも 50% 以上であることが好ましい（図 2 中の「高炉操業上好ましい吹き込み流量比の下限値」参照）。実際には、試験高炉でのようにこれ以下の吹き込み流量比でも

高炉操業できないことはないものの、水素還元領域が壁面近傍の局所に留まると、炉内の温度分布差が増大して操業の安定性の観点から好ましくないからである。流入ガスの通過断面積は、上記の数値シミュレーションの結果から求め、高炉装入物の上端において、流入ガス濃度が10%以上となる領域として定義した。一方、操業安定性の観点から、シャフト部からの流入ガス流量と羽口吹き込みガス流量との比（吹き込み流量比）は、1以下であることが必要である（図2中の「高炉操業制約による吹き込み流量比の上限値」参照）。これ以上の吹き込み流量比の場合、羽口から供給するガスに起因する供給熱量が不足して、高炉操業が不安定化するからである。従って、図2中の「高炉操業上好ましい吹き込み流量比の下限」と「高炉操業制約による吹き込み流量比の上限」の間の領域が、高炉操業上の好適な吹き込み流量比範囲である。尚、図2中での「改質COG単独での吹き込み流量比の上限値」は、従来技術（試験高炉に改質COGのシャフト吹き込みを行った試験結果であり、図1での実験点に対応するもの）での流入ガス流量の上限値を示し、高炉操業上、必ずしも好適な条件ではない。

10

【0058】

さらに、本発明の目的上、高炉シャフト部への供給H₂流量を増大させることが有利である。この観点から、流入H₂濃度にはさらなる制約条件が存在する。この制約条件を、図3を用いて説明する。吹き込み流量比（シャフト部からの流入ガス流量と羽口吹き込みガス流量との比）を増大させるにつれて、流入ガスとともにシャフト部から高炉内に供給可能なH₂流量（流入H₂流量上限値）は増大する（図3中の「流入H₂濃度上限時」の曲線参照）。但し、高濃度のH₂を含有する改質ガス（改質COGやCOGの部分酸化改質ガス等）単独での流入ガス条件から流入ガス流量を増やす際には、図1で示したように、「改質COG単独での吹き込み流量比上限値」の近傍で、許容される流入H₂濃度上限値が急激に低下して流入ガス流量増加による流入H₂流量上限の増大効果の大半を相殺するため、「改質COG単独での吹き込み流量比上限値」近傍では吹き込み流量比を増加させても流入H₂流量上限の増大は僅かな効果に留まる。また、「改質COG単独での吹き込み流量比上限値」近傍は、図2で示した「高炉操業上好ましい吹き込み流量比の下限値」未満であり、好適な操業条件範囲ではない。このように、「改質COG単独での吹き込み流量比上限値」近傍では、高いH₂濃度（流入H₂濃度限界上限値（35%）を遥かに超える値）での流入H₂濃度が可能ではあるものの、この領域での操業は好ましくない。一方、前述のように、流入H₂濃度限界上限値である35%以下の流入H₂濃度であれば、上記の「高炉操業上の好適な吹き込み流量比範囲」内で高炉操業に支障なく適用できる。流入H₂濃度限界上限値（35%）を流入H₂濃度とする場合（図中「流入H₂濃度35%時」）、図中「高炉操業上の好適な吹き込み流量比範囲」の大半の領域において流入H₂流量は、図中「流入H₂濃度上限時」の流入H₂流量に一致して最大の流入H₂流量となり、従来技術でのものよりも大きな流入H₂流量を実現できる。例えば、流入H₂濃度35%で吹き込み流量比1.0の場合、従来技術の2倍以上の流入H₂流量が可能である。吹き込み流量比が0.5を大きく下回るような領域では、流入H₂濃度35%での流入H₂流量は、従来技術でのものよりも小さな値になるものの、このように小さい吹き込み流量比条件での操業は高炉操業上好ましくないので、そもそも採用しえない。従って、流入H₂濃度の上限値として約35%が好ましい。

20

30

40

【0059】

35%未満の流入H₂濃度も採用可能であるものの、流入H₂流量を増大させるためには、流入H₂流量が従来以上となりうる流入H₂濃度条件である必要がある。図3から、流入H₂濃度が15%のとき、可能な吹き込み流量比の上限値（1.0）において従来技術での流入H₂流量上限値と同等の流入H₂流量を実現できる。このため、流入H₂濃度15%未満では、従来技術の上限値を超える流入H₂流量を実現できないので、適当でない。従って、流入H₂濃度の下限値として15%が好ましい。

【0060】

以上の流入H₂濃度制約条件に、従来技術での流入H₂流量上限値以上の流入H₂流量を満足するという本発明の目的を加味すると、より好ましい操業条件として、図3中に斜線

50

で表示した「好適な操業範囲」を設定することができる。この「好適な操業範囲」を満たす流入 H_2 濃度の上限値は、前述のように、流入 H_2 濃度上限値、または、この近似値である35%である。

【0061】

この「好適な操業範囲」は、シャフト部へ吹き込むことができる H_2 濃度を増大させることができる範囲に相当しており、この範囲を実現するには、シャフト吹き込み流量/羽口吹き込み流量比を、図3の流入 H_2 流量/流入 H_2 流量上限値 = 1.0の直線と流入 H_2 濃度35%の曲線との交点における値以上にすることが必要であることが分かる。この交点におけるシャフト吹き込み流量/羽口吹き込み流量比は、およそ0.42である。すなわち、 H_2 をより多量に、かつ、より高炉深部まで供給可能な本発明は、シャフト吹き込み流量/羽口吹き込み流量比のこの条件の下で実現可能である。

10

【0062】

また、「好適な操業範囲」を満たす流入 H_2 濃度の下限値は、次の式で表現できる。

[流入 H_2 濃度下限値] = [従来技術(COG単独でのシャフト吹き込み)での流入 H_2 流量上限値] / [流入ガス流量]

【0063】

尚、吹き込み流量比を増加させることには図2で示したような高炉内での H_2 還元反応の空間的均一性を向上させる効果も存在するので、このような反応均一性を重視する観点からは、「高炉操業上の好適な吹き込み流量比範囲」内であれば、従来技術での流入 H_2 流量上限値よりも若干低い流入 H_2 流量条件となる操業条件を採用してもよい。

20

【0064】

また、本発明では、コークス炉ガスから製造した低CO濃度かつ高 H_2 濃度のガスを高炉ガスで希釈して得られたガスを還元ガスとして用いるため、流入ガス中に水蒸気の含有されることが避けられない。還元ガス中の水蒸気は、 H_2 濃度を低減させて高炉のより深部まで還元ガスを到達させうる作用に関しては、本発明での希釈用の高炉ガスと同様の効果を有するので、流入 H_2 濃度は、水蒸気を含んだWET%で定義すべきである。

【0065】

還元ガスを供給するシャフト部には特に制約はなく、特に、鉄鉱石が600以上の領域に供給することが好ましい。また、供給箇所は1箇所に限らず、複数箇所から供給しても構わない。例えば、周方向において、略等間隔で2~8箇所の供給箇所を設けることや、高さ方向に数ヶ所の供給箇所を設けることなどである。

30

【0066】

次に、シャフト部へ供給する還元ガスについて説明する。先に説明したように、シャフト部へ供給する還元ガスは、水素濃度が15~35体積%(wet)である必要がある。還元ガスはまた、高炉の運転に支障をきたすことのないよう、800~1000の温度でシャフト部に供給すべきである。

【0067】

このような条件を満たす還元ガスとして、製鉄所において普通に発生するコークス炉ガスや高炉ガスを直接利用することはできない。そこで、本発明では、コークス炉ガスから製造した低CO濃度かつ高 H_2 濃度のガスを高炉ガスで希釈して水素濃度を調整したガスを使用する。

40

【0068】

例えば、本発明で使用する還元ガスは、コークス炉ガスを熱処理改質して水素ガスを富化した改質ガスに、(i)酸素含有ガス、(ii)COを含有するガス、を混合して調製することができる。また、上記酸素含有ガスには酸素ガスを含むとともに、CO含有ガスと混合する前に、水蒸気、可燃性ガス、または、燃焼ガスを添加してもよい。

【0069】

まず、コークス炉ガスを熱分解して水素ガスを富化した改質ガスにCO含有ガスと酸素を混合する実施形態を、図4を参照して説明する。この実施形態では、熱処理改質として部分酸化を利用する。

50

【 0 0 7 0 】

(原料コークス炉ガス(COG))

本発明では、コークス炉で発生したコークス炉ガス(COG)である粗COGを炭化炉で熱分解して水素増幅する等の成分調整を行った改質COGを原料COGとして用いることが、省CO₂性の観点から最も好ましい。あるいは、コークス炉で発生した粗COGを精製して得られ、製鉄所で燃料として一般的に使用される精製COGを原料COGとして用いてもよい。原料COGガスは、図4に示したCOG供給源1から供給することができる。COG供給源1としては、COGガスホルダ等を用いることができる。

【 0 0 7 1 】

コークス炉(図示せず)での石炭乾留時に発生する粗COGには、メタン・エタン等の脂肪族有機物ガス、ベンゼン・トルエン等の芳香族炭化水素軽質油ガス、芳香族重質炭化水素を主体とするタールガス等が含有されている。また、使用する石炭に付着または含有された水分がコークス炉内で蒸発することにより、COG中には一般に水蒸気が含まれる。

10

【 0 0 7 2 】

粗COGを炭化炉で処理して得た精製COGを使用する実施形態においては、炭化炉での水素生成反応で熱分解される主な物質としては、タールが適当である。これは、タールの主成分である芳香族炭化水素を熱分解した場合、水素を放出した残りの炭化水素が二次元的芳香族多環組織からなる巨大分子として容易に成長して直径が数 μm ~数mmの固体カーボン粒が得られ易いので、固体カーボンを炭化炉内に保持することが容易だからである。生成した固体カーボンを炭化炉内に一定時間保持することによって、固体カーボン中に残留していた水素も徐々に水素ガスとして離脱するので、熱分解は、一層促進される。一方、脂肪族有機物も熱分解しうるが、その際、生成する固体カーボンは、一般にダイヤモンド状結晶構造がランダムに配置したアモルファス状の組織となることが多く、直径がナノメートルからサブミクロンの超微粒子として固体カーボンが生成するため、生成固体カーボンを炭化炉内に保持することや炭化炉からまとめて分離・排出することが困難となりがちである。また、硫化水素ガスを高い濃度で含有することの避けられないCOGの場合、触媒を用いた水素生成反応では、タールの反応の方が脂肪族炭化水素の反応よりも反応速度が一般に高い点でも、タールを熱分解することが有利である。

20

【 0 0 7 3 】

(COGの昇圧)

本発明によりシャフト部へ還元ガスを供給する高炉10内は、通常、数千kPa~1MPaの圧力で操業されているので、高炉シャフト部11から高炉10内にガスを供給するためには、ガスホルダ1で常圧のCOGを少なくとも高炉シャフト部での内圧以上に昇圧する必要がある。この昇圧は、圧縮機2を用いて行うことができる。圧縮機2には、市販のものを適用することができ、例えば、多段軸流圧縮機や遠心式圧縮機を用いることができる。高炉シャフト部でのガス供給温度(約900)で作動する圧縮機は一般的ではないので、圧縮はCOGの常温部で行うことができる。

30

【 0 0 7 4 】

(COGの流量調整)

高炉10の運転状況に合わせて高炉シャフト部11への供給水素ガス流量を調整するため、原料COGの流量を調整する。COGの流量調整は、市販の流量計、流量調整弁、計測機等の制御装置を組み合わせることで適宜構成した流量調整装置3により行うことができる。高温での流量調整弁は一般的でないので、流量調整もCOGの常温部で行うことができる。図4の実施形態では、昇圧後に流量調整を行うことにしているが、この順序は、適宜変更してよい。

40

【 0 0 7 5 】

(COGの部分酸化改質反応)

原料COGに、部分酸化改質反応器5で酸素ガス等の酸素含有ガスを混合し、一部のCOGを燃焼(部分酸化)させて、COGを1200を超える温度に昇温することによ

50

て反応速度を高め、COG中のメタン等の炭化水素を触媒を用いることなく分解・改質して、水素ガスを製造する。後述のように、本発明では原料COG中の炭化水素の全てを分解する必要はないので、部分酸化後に生じる水蒸気改質反応による吸熱によってガス温度が低下し、すべての炭化水素が分解される前に水蒸気改質反応温度を下回ってもよい。部分酸化時に1200 を超える十分な高温まで昇温しておけば、その後の水蒸気改質反応によって、すべてではなくても大半の炭化水素を分解できるので問題ない。

【0076】

酸素含有ガスとしては、酸素ガスをを用いることが好ましく、更には、純酸素の形で供給することが、製造する水素ガス品質上好ましい。但し、酸素富化させた空気等の酸素含有ガスも、酸素ガスとして供給することができる。酸素ガスの供給流量(mol流量)は、COG中炭化水素(メタン等)に含まれるカーボン原子のmol流量の合計値の0.4以上、0.5未満(即ち、 $O_2/C = 0.4$ 以上0.5未満)であることが、ガス品質上好ましい。 O_2/C 比が0.4未満の場合、部分酸化時の水素富化が不十分なために高炉での水素製錬に必要な水素ガスを十分に製造することができず、炭化水素分解率が過小となって前記高炉シャフト部に供給される還元ガス成分の好ましい条件を満足しないからである。また、 O_2/C 比が0.5以上の場合には、本発明のように非平衡反応を前提とした部分酸化操業では、水素燃焼によって生じた水蒸気が多量に部分酸化後のガス中に残留するので好ましくない。尚、 O_2/C を定義する際のCは、原料ガスであるコークス炉ガス中の炭化水素のみを対象とする(以下の説明でも同様)。

【0077】

(COGの予熱)

本発明では部分酸化時に供給する O_2 流量を最小限とするために、原料COGを予熱する。そのための予熱装置4には、市販の各種熱交換器を用いることができる。予熱方法としては、原料COGに汚染を生じない、外熱方式が好ましい。原料COGの予熱後の温度は、800 以上1000 以下にすることが好ましい。予熱温度が800 未満の場合、部分酸化時の到達温度が炭化水素の改質中にガス温度が改質反応温度よりも低くなり、炭化水素の分解を十分行えない問題がある。1000 を超える温度での予熱は、反応性の観点からは問題ないものの、炭化水素を分解するためには不必要に高い温度まで部分酸化時に到達するので、過剰な予熱に要するエネルギーが無駄となるため省 CO_2 性の観点から好ましくない。また、1000 を超えるような高温まで予熱を行うためには、特殊な加熱装置を必要とするので、設備費の観点からも好ましくない。

【0078】

(部分酸化工程の操業条件)

化学量論的には、原料COGの部分酸化における O_2/C 比は、0.5のとき最適となりうる。これは、酸素ガス供給により式4で生成した H_2O の全てが式1の水蒸気改質反応によって消費されるとともに、水蒸気改質反応によって全ての炭化水素がCOと H_2 に分解されるからである。しかし、高炉シャフト部に供給する還元ガスの圧力条件においてこのような反応の生じるのは、平衡論的に1300 以上の温度を、部分酸化に続いて生じる水蒸気改質中に維持する必要がある。これよりも低い温度の場合、例えば数%のオーダの炭化水素と過剰な O_2 に由来する H_2O が部分酸化後のガス中に多量に残留する。この様な高温まで部分酸化のみによって到達するには多量の O_2 供給が必要である。原料ガスの予熱によって O_2 の供給量を削減することも可能であるが、従来、この予熱にはプラント内で発生する排熱が用いられたため、高々、500 程度までの予熱がなされるだけであった。これよりも高い温度まで予熱を行うと、熱効率的に不利になるからである。このため、従来の炭化水素の部分酸化では炭化水素の完全な分解を目指し、 O_2/C 比は、天然ガスやナフサ等の純粋な炭化水素を原料とする場合で0.6~0.7程度(炭化水素がメタンの場合、供給 O_2 体積流量は、原料体積流量の0.6~0.7倍)、炭化水素濃度が30%程度である精製COGを原料とする場合で0.8以上(炭化水素がメタンの場合、供給 O_2 体積流量は、原料体積流量の0.24倍以上)であった。このように高い O_2/C 比を用いると、水蒸気改質時に高温を維持できる場合にはCO₂の残留量が数%~10

数%のレベルで生じ、水蒸気改質時に十分な高温を維持できない場合には、10%以上の水蒸気の残留を生じるので、いずれも既述の高炉シャフト部に供給する還元ガスの成分に関する好ましい条件を満足できない。本発明では精製COGよりも炭化水素濃度のさらに小さい(20%程度以下)改質COGを原料として用いるので、原料ガス流量あたりに供給する酸素量は、これらのガス種を原料とする場合よりも少なく(炭化水素がメタンでO₂/C比が仮に0.8とした場合、供給O₂体積流量は、原料体積流量の0.16倍以下)、部分酸化による昇温量も大幅に小さいので水蒸気改質反応に必要な温度を維持する点でより不利である。

【0079】

本発明では、還元ガス中の炭化水素濃度が既述の好ましい範囲となるようにCO含有ガスと混合して残留炭化水素を希釈する。本発明では炭化水素の完全な分解を目指さないの
10
で、O₂/Cが0.5未満であってもかまわず、供給O₂をさらに減らすことができ(O₂/C比が0.4で炭化水素がメタンの場合、供給O₂体積流量は、原料体積流量の0.08倍以下)、還元ガス中のCO₂とH₂Oを既述の好ましい範囲にすることができる。さらに、本発明では、部分酸化後の水蒸気改質に必要な温度を一定時間確保するために、不足する昇温量を補う方法として800 ~ 1000 の予熱を併用する。部分酸化プロセスにおけるこのような高温の予熱は、部分酸化工程単独でみると従来技術よりも熱効率を悪化させる要因であるので、従来、このような高温の予熱は、経済性の観点から困難と考えられてきた。しかし、部分酸化後にCO含有ガスで希釈した還元ガスを直接、高炉シャフト部に供給できるので従来技術における部分酸化後に成分調整のために一旦、還元ガスを冷却した後に再加熱するための熱エネルギーの供給が本発明では不要等の効果を考慮すると
20
、本発明では総合的なエネルギー消費を削減することができるので、本発明ではこのような高温での予熱が可能である。この様に800 ~ 1000 の原料予熱と、原料として改質COGを用いること、および、O₂/Cを0.4以上0.5未満とする酸素供給を組み合わせた部分酸化を行うこと、並びに、部分酸化後のガスをCO含有ガスで希釈することの併用によって、本発明では高炉シャフト部に供給する還元ガスとして好適な還元ガスを省CO₂の条件で製造することができる。

【0080】

部分酸化改質反応器5内、または、部分酸化改質反応器5の上流に燃焼器等の着火手段(図示せず)を設けてもよい。部分酸化改質反応器の内壁が原料COGの発火点よりも十分に高い温度に保持されている場合には、原料COGや供給酸素ガスの供給温度によらず、部分酸化改質反応器内において、部分酸化反応は、安定に継続されうる。
30

【0081】

反応器5内での燃焼による昇温後のガス温度は、1200 以上、かつ、1800 以下の範囲にすることが好ましい。1200 未満のガス温度では化学反応速度が過小なため、この範囲の温度で改質を進めようとする
40
と反応器寸法が巨大になる問題を生じる。ガスの最高温度が1800 を超えると、ガスに接触する反応器内壁温度が高すぎて炉材寿命を著しく短縮する問題がある。部分酸化に引き続いて生じる水蒸気改質反応時の吸熱によって部分酸化炉の下流側でガス温度は低下し、上記の温度範囲以下となりうるが、部分酸化後のガスの到達温度が上記の範囲であれば、原料COG中の炭化水素の大半を分解できるので問題ない。

【0082】

反応器5の容積は、ガスの見掛け平均滞留時間([反応器容積]/([処理COG流量(標準状態)]+[外部からの供給酸素流量(標準状態)]))が5秒以上120秒以下となるものが好ましい。この範囲未満では、処理ガスの反応器滞留時間が過少であってメタンの改質反応が十分に進まない問題を生じる。またこの範囲を超えると、反応器滞留時間が過大であって、過剰な設備費を必要とする問題を生じる。

【0083】

所定の見掛け平均滞留時間を経過した後の部分酸化改質反応器内の下流側では、ガスは十分に改質が進んでいると考えられるので、これより下流側のガスは「改質ガス」と呼称
50

する。

【 0 0 8 4 】

(C O 含有ガスの供給)

次に、部分酸化改質反応器内にある改質ガスに C O 含有ガスを供給して改質ガスを希釈し、改質ガス中の、特に水素ガス濃度を好適な範囲まで低減する。このようなガスをより多量に高炉シャフト部に供給することによって、改質ガス中に含まれるより多量の水素ガスを高炉内でより深い位置 (高炉半径方向のより中心軸寄りの場所) まで供給することができる。

【 0 0 8 5 】

部分酸化改質反応器内にある改質ガスへの C O 含有ガスの供給には、高温の改質ガスと低温の C O 含有ガスの間で熱交換 (混合) させることによって、高炉シャフト部に供給する還元ガスとして好適な温度範囲にするという役割もある。また、これによって、部分酸化改質反応器への供給 C O 含有ガスの予熱量が不要になり、または大幅に削減できる。また、元々耐熱性を有する部分酸化改質反応器内で改質ガスの冷却が完了するので、これより下流の機器において、極端な耐熱性仕様 (例 : 1 2 0 0 以上) とする必要がなくなり、設備寿命を延長でき、装置も安価になる。

10

【 0 0 8 6 】

C O 含有ガスは、部分酸化改質反応器 5 内の上記の所定滞留時間を経過したガスの通気する部位に設けた供給口から、部分酸化改質反応器 5 内に供給される。この供給口は、部分酸化改質反応器 5 への酸素ガス供給部位よりも下流に設けなくてはならない。

20

【 0 0 8 7 】

C O 含有ガスの供給は、C O 含有ガス供給源 7 と、C O 含有ガス流量調整手段 8 と、部分酸化改質反応器 5 への C O 含有ガス供給口とがこの順に通気管によって接続されて構成される C O 含有ガス供給手段 9 により行われる。

【 0 0 8 8 】

(C O 含有ガス)

部分酸化改質反応器 5 で得られる還元ガスに供給する C O 含有ガスの必要条件は、次のとおりである。

- ・ C O G 希釈後のガスの還元性を確保するために、C O を主成分とすること。
- ・ 高炉の操業を阻害するタール等の炭化水素や水蒸気を含まないドライなガスであること。
- ・ 高炉シャフト部での温度確保の観点から、吸熱反応を生じうる H_2 や CO_2 を極力含有しないこと。
- ・ 無用のガスを高炉内に通過させることによるエネルギー損失を避けるため、 N_2 含有量が十分に少ないこと。

30

【 0 0 8 9 】

これらの条件を全て満たす既存の安価なガスは存在しないので、特定の原料をもとに所望のガスを製造する。原料としては、例えば、高炉ガス、転炉ガス、または合成ガス等を用いることができる。これらのガスにはいずれも CO_2 が含有されている。上述の還元ガス成分の第 2 の好ましい条件から、この CO_2 の濃度が少ないほど省 CO_2 性が高いので、C O 含有ガスを製造する際に CO_2 の除去手段を施す。 CO_2 の除去手段としては、例えば、市販の物理吸着法による C O 分離装置または CO_2 分離装置を用いることができる。 CO_2 の除去手段を施した C O 含有ガスは、高炉内で発生しうる CO_2 分解反応による吸熱の悪影響を顕在化させないために、1 体積 % (d r y) 以上の CO_2 を含有すべきでない。すなわち、部分酸化反応器に供給する C O 含有ガスの CO_2 濃度は、0 体積 % (d r y) 以上 1 体積 % (d r y) 未満が好ましい。合成ガス等の H_2 を含有するガスを原料とする場合において、上述の還元ガス中の好ましい H_2 濃度の上限値 3 5 % よりも一般に高い H_2 濃度である部分酸化後のガスと混合して 3 5 % 以下の還元ガスとするための C O 含有ガス中の H_2 濃度は、少なくとも 3 5 % 未満である必要がある。過剰な H_2 を含むガスを C O 含有ガスとして使用するためには、 H_2 除去手段を用いて H_2 濃度を減少させればよ

40

50

い。H₂除去手段としては、市販の膜分離装置等を用いることができる。N₂濃度も上述の還元ガス成分の好ましい条件の観点から少なくとも20体積%未満であることが好ましく、そのためには、CO含有ガスの製造時の空気（即ち、N₂源）の使用量および混入量を低減することで実現できる。但し、CO含有ガスの製造時の空気の使用量および混入量を1%未満といった極端な低濃度まで低下させるためには追加のエネルギーを多量に供給する必要があるので省CO₂性の観点から好ましくない。このため、N₂濃度は、1体積%以上であることが好ましい。

【0090】

（製造した水素含有還元ガスの高炉シャフト部への供給）

CO含有ガスの供給により高炉シャフト部への供給水素ガスとして好適な温度に調整された水素ガス含有還元ガスは、高炉シャフト部11（高炉シャフトの周囲に複数の貫通口を設け、ここに水素ガスを供給するよう構成した部分）に供給される。高炉シャフト部の構造・材質については、従来技術のものを適用できる。

10

【0091】

（COGの水分低減手段）

コークス炉に供給する石炭は、公知のDAPSやSCOPE21炉を用いて、事前に乾燥させておいてもよい。こうして乾燥した石炭を乾留すれば、発生するCOG中の水分を減少させることができる。あるいは、より小型のシステムの場合には、数カ月以上といった長期間、石炭を石炭庫で保管し、その間に水分を自然に蒸発させてもよい。図5に、発生するコークス炉ガス（COG）の水分低減手段11Aが付帯するコークス炉11を示す。例えば、石炭の水分を低減するためのDAPSやSCOPE21等を水分低減手段11Aとし、水分低減手段11Aで脱水された石炭は、ベルトコンベヤ等の石炭搬送手段11Bによってコークス炉11まで輸送することができる。

20

【0092】

場合によっては、石炭の水分を減少させることなくコークス炉に供給し、コークス炉で発生した高濃度の水蒸気を含むCOGを抽気して、高温用ゼオライト等の吸着剤を通過させることによってCOG中の水分を低減させてもよい。

【0093】

（炭化炉）

本発明においてコークス炉11（図5）からの粗コークス炉ガスを炭化炉で処理することで得られる改質コークス炉ガス（精製COG）を原料ガスとして使用する場合、炭化炉12（図5）は、コークス炉11から連続的に供給されるCOG中の炭化水素（主にタールガス）を熱分解により改質して、

30

水素ガスと固体カーボンに分離し、水素ガスを富化した改質ガスを下流に排出するための炉である。炉内温度を熱分解反応に好適な温度に保持し、かつ、熱分解を主体とする水素生成反応に要する反応熱を供給するために、炭化炉には、炉体外部から（あるいは、炉内に発熱体等を設けて炉内から）熱供給を行うための熱供給手段（図示せず）を設ける。この熱供給のためには、一般的な電気ヒータ加熱や直火加熱を用いることができる。炭化炉12は、生成した固体カーボンのそこでの燃焼を避けるため、酸化源となる酸素・空気・水蒸気等の炭化炉への流入を極力避ける構造とする。具体的には、部分酸化法におけるような、水素生成反応中のCOGへの酸素供給手段等を設けることをしない。水蒸気も、COGに元々含まれていたもの以外、COGへの添加を行わない。タールの熱分解反応に好適な反応温度は、熱分解触媒を用いる場合には、概ね650 から900 の範囲である。この温度範囲以下でCOGを炭化炉に通気させると、タールの凝縮が生じ、この凝縮液が固体カーボン微粒子間の空間を塞ぐため、容易に炭化炉の閉塞を生じる問題が存在する。また、炭化炉内の圧力は、コークス炉内圧よりも低いことが好ましい。例えば、コークス炉内圧は通常、10Pa（ゲージ圧）超であるので、炭化炉内圧力を10Pa（ゲージ圧）以下として、COGの通気を維持することができる。炭化炉内圧力の下限は特に存在しないが、炭化炉の耐圧性、炭化炉内のガス密度、必要な真空装置能力（これは場合により必要となることがある）等の観点から、-20000Pa（ゲージ圧）以上とすること

40

50

ができる。

【 0 0 9 4 】

(触 媒)

炭化炉 1 2 内には、熱分解触媒 (図示せず) を配置することができる。熱分解触媒には、例えば、ニッケル、マグネシウム、セリウム、アルミニウムを含む複合酸化物であって、アルミナを含まない複合酸化物からなる触媒であり、前記複合酸化物が、NiMgO、MgAl₂O₄、CeO₂の結晶相からなる触媒を用いることができる。

【 0 0 9 5 】

(ガス精製装置)

炭化炉 1 2 から排出された 1 次改質ガス中の、少なくともタール・軽油・ベンゼン等の高沸点炭化水素や水分等の凝縮性ガスは、ガス精製装置 1 3 で除去することができる。凝縮性ガスの除去は、スクラバ等によるガスの水冷装置や、蒸留塔を用いて行うことができる。必要に応じて、脱硫処理や脱アンモニア処理を追加してもよい。炭化炉 1 2 から的高温の 1 次改質ガスは、ガス精製装置 1 3 における処理によって、少なくともガス搬送装置 1 4 の耐熱温度より低い温度まで、通常は常温付近まで、冷却される。

10

【 0 0 9 6 】

(ガス搬送装置)

ガス搬送装置 1 4 は、1 次改質ガスを炭化炉 1 2 から吸引するとともに、昇圧して部分酸化改質装置 1 6 (後述) に送りこむための装置である。このために、ガス搬送装置 1 4 は、入側圧力を - 1 0 k P a 程度、出側圧力を少なくとも 0 . 2 M P a、一般には 0 . 2 ~ 1 M P a 程度に維持できる揚程が必要である。ガス搬送装置 1 4 には、市販の多段軸流コンプレッサ等を用いることができる。

20

【 0 0 9 7 】

(予熱装置)

ガス搬送装置 1 4 で昇圧した 1 次改質ガスは、その後、部分酸化によるさらなる改質のため改質装置 1 6 に送られる。この改質装置 1 6 では、酸素ガスを用いたガス燃焼を利用して通気ガスの昇温を行うものの、CO₂生成量の削減や純水素原単位の観点から、供給する酸素量を必要最低限に設定すべきである。しかし、常温の 1 次改質ガスをガス燃焼で昇温した場合、昇温後の通気ガス温度が水蒸気改質によるメタン分解を促進しうるほどには上昇しない場合が多い。このため、炭化炉 1 2 から 1 次改質ガスを予熱装置 1 5 で予熱したうえでガス燃焼による通気ガスの昇温を行うことによって、昇温後の通気ガス温度を好適な範囲とすることができる。1 次改質ガスの予熱温度は、3 0 0 ~ 8 0 0 程度が好ましい。

30

【 0 0 9 8 】

予熱装置 1 5 における 1 次改質ガスの予熱は、例えば、市販の熱交換器を用いて、あるいは別途設けた燃焼炉で生成させた燃焼ガスと熱交換させて、行うことができる。

【 0 0 9 9 】

次に、コークス炉ガスを熱分解して水素ガスを富化した改質ガスに、酸素含有ガスとして可燃性ガスと前記可燃性ガスに対して過剰な酸素を供給して燃焼させて得られる燃焼ガスを混合する実施形態を、図 5 を参照して説明する。この実施形態では、熱処理改質として先に説明した炭化炉での熱分解による改質 (1 次改質) と、部分酸化改質装置でのさらなる改質 (2 次改質) を利用する。以下に説明する装置、方法以外については、第 1 の実施形態と同様のものを用いることができる。

40

【 0 1 0 0 】

(部分酸化改質装置)

部分酸化改質装置 1 6 は、1 次改質ガスに燃焼ガスを混合して、1 次改質ガスを 1 0 0 0 を大幅に超える温度 (例 : 1 5 0 0) に昇温することによって反応速度を高め、1 次改質ガス中のメタン等の炭化水素を触媒を用いることなく分解して水素ガスやCOガスを生成する装置である。部分酸化改質装置 1 6 としては、これらの要件を満たす限り、どのようなものを用いてもよい。

50

【 0 1 0 1 】

改質装置 1 6 には燃焼器 1 8 が接続しており、燃焼器 1 8 には酸素ガスと可燃性ガスが供給され、これらを燃焼器内で混和、着火させて燃焼ガスを改質装置 1 6 内に排気する。燃焼器 1 8 としては、市販の軸流バーナ等を用いることができる。

【 0 1 0 2 】

酸素ガスは、純酸素の形で供給することが 2 次改質ガス品質上好ましいが、空気や、酸素富化させた空気等の酸素含有ガスも、酸素ガスとして供給することができる。

【 0 1 0 3 】

酸素ガスの供給流量 (m o l 流量) は、 1 次改質ガス中炭化水素および可燃性ガス中炭化水素に含まれるカーボン原子の m o l 流量の合計値の 0 . 4 倍以上 0 . 5 倍未満 (即ち、 $O_2 / C = 0 . 4$ 以上 $0 . 5$ 未満に相当) であることが、 2 次改質ガス品質上好ましい。

10

【 0 1 0 4 】

その一方、燃焼器 1 8 に供給する可燃性ガスの流量 (m o l 流量) は、酸素ガス供給流量 (m o l 流量) の 0 . 2 ~ 1 倍であることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

可燃性ガスには、天然ガス、液化石油ガス等を用いることができる。また、ナフサ、軽油、重油等の液体燃料も、ミスト化して燃焼器内に供給すれば、可燃性ガスと本質的な差はないので、これらを用いることも可能である。

【 0 1 0 6 】

これらの可燃性ガスのうち、メタンを主成分とする天然ガスを用いることが特に有利である。天然ガスは、発熱量当たりの価格が安価であること、発熱量当たりの $C O_2$ 発生量が比較的少ないこと、ガス中に ($C O G$ のように) 水素ガスを含まないため、燃焼時に水素を消費することがないこと等が利点である。

20

【 0 1 0 7 】

酸素ガスおよび可燃性ガスは、常温で燃焼器 1 8 に供給してもよいし、予熱して供給してもよい。可燃性ガスの発火温度以下で供給する場合には、燃焼器 1 8 に着火手段 (図示せず) を設ける必要がある。例えば、燃焼器 1 6 にパイロットバーナ (図示せず) を設けることで、可燃性ガスと酸素ガスの混合ガスを着火させることができる。

【 0 1 0 8 】

改質装置 1 6 内でのガス温度は、少なくとも 1 0 0 0 以上を維持しなければならない。最高温度は、 1 2 0 0 ~ 1 8 0 0 の範囲とすることが好ましい。この温度範囲未満では化学反応速度が過小なため、反応器としての改質装置 6 の寸法が巨大となる問題を生じること、この温度範囲を超えると、ガスに接触する改質装置内壁温度が高すぎて、内面構成材料の寿命を著しく短縮する問題があることが理由である。

30

【 0 1 0 9 】

部分酸化改質装置 1 6 内に温度計 (図示せず) を設けて、装置内でのガスの温度を測定し、この測定値に基づいて、装置内ガスの温度管理を行うことができる。温度計には、セラミック等の耐熱材料で被覆保護された R 型または B 型熱電対等を用いることができる。

【 0 1 1 0 】

反応器としての改質装置 1 6 の容積は、ガスの見掛け平均滞留時間 ([反応容器容積] / ([処理 1 次改質ガス流量 (標準状態)] + [外部からの供給燃焼ガス流量 (常圧、 1 0 0 換算)])) が 3 0 秒以上 1 0 0 秒以下となるものが好ましい。この範囲未満では、処理ガスの改質装置滞留時間が過少であって、反応が十分に進まない問題を生じる。またこの範囲を超えると、改質装置滞留時間が過大であって、過剰な設備費を必要とする問題を生じる。

40

【 0 1 1 1 】

(製造した還元ガス (2 次改質ガス) の高炉シャフト部への供給)

部分酸化改質装置 1 6 から得られた水素を含有する還元ガス (2 次改質ガス) は、高炉シャフト部 1 7 に供給される。場合により、高炉への導入前に、還元ガスの温度を調整し

50

てもよい。高炉へ還元ガスを供給する技術は広く知られているとおりであり、ここで詳しく説明するには及ばない。

【0112】

続いて、コークス炉ガスを熱分解して水素ガスを富化した改質ガスに、酸素含有ガスとして、燃焼していない可燃性ガスと酸素を混合する実施形態を、図6を参照して説明する。この実施形態では、部分酸化改質装置16へ、可燃性ガスを事前に燃焼させず直接供給する。従って、この実施形態では図5で説明した燃焼器18を使用しない。

【0113】

この実施形態の改質装置16では、独立した燃焼器を省略して、酸素ガスと可燃性ガスを近接させて直接、改質装置内に供給する。この場合、供給された酸素ガスと可燃性ガスが近接しているので、これらのガス供給口の近傍に燃焼領域を生じ、ここでは主に酸素ガスと可燃性ガスが燃焼するので、実質的にこの燃焼領域が燃焼器と同じ役割を果たす。場合により、酸素ガスと可燃性ガスを予め一緒にして改質装置内へ供給してもよい。

【0114】

また、図6に示した実施形態では、ガス精製装置13と予熱装置15の間にガスホルダ19を配置し、その前後に第1のガス搬送装置14'と第2のガス搬送装置14"を設けている。ガスホルダ19は、1次改質ガスを一時的に貯留することができ、1次改質ガスの生産と2次改質ガスの生産を完全には同期する必要がない点で、操作性が向上する。ガスホルダ19の容量は、コークス炉11や高炉17の操業条件などに基づいて、適宜決めることができる。ガスホルダ19の入側・出側にそれぞれガス搬送装置14'、14"を設けるので、1次改質ガス生産側と2次改質ガス生産側それぞれの操業条件の特性に応じて、それぞれ最適なガス搬送装置を選択できる。例えば、第1のガス搬送装置14'は、昇圧が不要なので、ルーツブロウ等の安価な装置を適用することができる。第2の搬送装置14"には、市販の多段軸流コンプレッサ等を用いることができる。言うまでもなく、ガスホルダ19とその前後のガス搬送装置14'、14"を用いる構成は、図5を参照して先に説明した実施形態に適用することも可能である。

【0115】

図6の実施形態におけるその他の装置や機器は、図5に示した実施形態におけるものと同様である。

【0116】

図5と図6を参照して説明した炭化炉での熱分解による改質(1次改質)と部分酸化改質装置でのさらなる改質(2次改質)を利用する実施形態において、1次改質ガスは可燃性ガスの1種であるので、1次改質ガスを可燃性ガスとして用いてもよい。この場合には、1次改質ガスを必ずしも別系統で燃焼器18(図5)または部分酸化改質装置16(図6)の燃焼領域に供給する必要はなく、改質装置内に酸素ガスのみを直接供給すればよい。改質装置16内の酸素供給口近傍の空間が燃焼領域となり、この燃焼領域が実質的に燃焼器と同じ役割を果たす。

【0117】

なお、1次改質ガス中にはメタンとともに多量の水素ガスが含有されており、水素ガスの燃焼速度はメタンガスに比べて一般に速いので、改質装置16内に酸素が供給されると、1次改質ガス中の水素を消費して水蒸気を生じる。改質装置16内でこのガスを高温保持すると、生成した水蒸気はメタンを水蒸気改質して水素を生成するので、十分な高温保持時間を改質装置16内で設定できれば、1次改質ガス中のメタンの分解に問題はない。しかし、この保持時間が不十分であれば、メタンの水蒸気改質が十分に進行する前に2次改質ガスは排気されるため、燃焼によって消費された水素ガスを回復することができないことになる。従って、改質装置16内に酸素を直接供給する場合には、反応容器としての改質装置6の寸法を十分に大きく設定する必要がある。

【0118】

1次改質ガス中に酸素ガスを直接供給する場合には、燃焼ガスとしての1次改質ガス量を1次改質ガス全体から切り分けることが困難なので、この場合の可燃性ガスの供給流量

は、燃焼器 18 を介して燃焼ガスとして改質装置に供給する場合の下限である酸素ガス供給流量 (mol 流量) の 0.2 倍未満であってもよい。

【実施例】

【0119】

以下の実施例により、本発明をさらに説明する。とは言え、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0120】

〔実施例 1〕

図 4 に例示した実施形態の装置を使って、高炉シャフト部供給水素ガスを製造する。但し、実際の高炉に還元ガスを直接吹き込むのではなく、高炉シャフト部吹き込み相当の箇所 10 にガス回収設備を設け、そこでの温度・圧力条件を高炉シャフト部での代表的な操業条件に設定するとともに、ガス回収設備に流入したガスをサンプリングして、その組成を分析した。具体的に言うと、原料 COG として精製 COG を充填したガスホルダを COG 供給源として用い、ガスホルダからの COG を常圧から 1 MPa に昇圧後、予熱して部分酸化改質反応器に供給し、 H_2 を含有する改質ガスを製造した。COG の部分酸化改質は、水蒸気を添加せずに、酸素ガスを供給して行う。部分酸化改質反応器内での改質反応に使われる領域 (改質に必要なとされる見掛け平均滞留時間の確保に当てられる領域) の下流側で、反応器内に CO 含有ガスを供給して改質ガスと混合して高炉シャフト部に供給する還元ガスとする。還元ガスの製造過程で混和するガス間での熱交換によって、反応により生成した高温の改質ガスを冷却する一方で、常温の CO 含有ガスを加熱 (予熱) することによって、還元ガス温度を高炉シャフト部での還元 20 に好適な値 (約 900) にする。常温の CO 含有ガスの混和では上記の好適な還元ガスの温度が得られなかった場合には、CO 含有ガスを予熱した後、改質ガスと混和した。原料 COG および CO 含有ガスの予熱には、ガス燃焼炉の付帯した熱交換器を用いた。

【0121】

部分酸化炉は、内径 0.6 m で長さが 2 m のものを用いた。原料ガスの部分酸化炉内の滞在時間は、原料ガスを標準状態での流量に換算した前提で 80 秒であった。

【0122】

原料用の精製 COG の主成分は、 H_2 : 55%、 CH_4 : 30%、CO: 7%、 CO_2 : 2% (減水処理していない石炭を使用するコークス炉からの粗 COG を処理して得た精製 COG の実績値) であった。還元ガス製造用の CO 含有ガスは、物理吸着装置によって脱 CO_2 処理した高炉ガス (BFG) であり、CO 含有ガスの主成分は、CO: 80%、 N_2 : 18% (実績値) であった。

【0123】

部分酸化改質反応器へは、次の 3 つの条件の CO 含有ガスを供給した。

- a. 改質ガス流量の 0.8 倍
- b. 改質ガス流量の 1 倍
- c. 改質ガス流量の 2 倍

【0124】

上記の精製 COG を部分酸化炉に供給して部分酸化を行い、表 1 に示す改質ガス組成が得られた。表 1 には、次の 3 つの部分酸化条件で得られた結果を示している。

- ・部分酸化その 1: $O_2/C = 0.48$ 、原料 COG 予熱温度 = 1000
- ・部分酸化その 2: $O_2/C = 0.48$ 、原料 COG 予熱温度 = 800
- ・部分酸化その 3 (比較例): $O_2/C = 0.7$ 、原料 COG 予熱温度 = 500

改質ガスの組成ではいずれも H_2 濃度が 35% を大きく超えているので、このままでは、高炉シャフト部に供給する還元ガスとして好適ではない。

【0125】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

		改質ガス (部分酸化その 1)	改質ガス (部分酸化その 2)	改質ガス (部分酸化その 3)
Mol 構成率	CH ₄	0.03	0.06	0.06
	C ₂ H ₄	0.00	0.01	0.01
	CO	0.26	0.20	0.19
	CO ₂	0.01	0.01	0.02
	H ₂	0.65	0.61	0.50
	H ₂ O	0.03	0.08	0.19
	N ₂	0.02	0.02	0.02

【 0 1 2 6 】

次に、表 1 の改質ガスを用いて、これに次の条件で CO 含有ガスを混和して還元ガスを製造した。

還元ガス (その 1) : 改質ガス (部分酸化その 1) をその 1.0 倍の流量の上記 CO 含有ガスで希釈

20

還元ガス (その 2) : 改質ガス (部分酸化その 2) をその 1.0 倍の流量の上記 CO 含有ガスで希釈

還元ガス (その 3) : 改質ガス (部分酸化その 2) をその 2.0 倍の流量の上記 CO 含有ガスで希釈

還元ガス (その 4) : 改質ガス (部分酸化その 3) をその 2.0 倍の流量の上記 CO 含有ガスで希釈

【 0 1 2 7 】

その結果得られた高炉シャフト部へ供給する還元ガスの組成を表 2 に示す。CO₂、H₂O の濃度は、いずれの例も高炉シャフト部に供給する還元ガスとして問題ないレベルであった。CH₄ および C₂H₄ の炭化水素濃度に関して、還元ガス (その 2) では、高炉シャフト部に供給する還元ガス成分としての好ましい条件の上限値を越えており、好適ではない。これに対して、同じ改質ガスをもとにより多くの CO 含有ガスと混合した (その 3) では炭化水素の濃度条件を満足した。これ以外の還元ガスでも炭化水素濃度の既述の好ましい条件を満足した。CO₂ は、還元ガス (その 4) では削減される CO₂ の絶対値と等しいため還元ガス製造と高炉での水素製錬を通算した CO₂ の削減効果は、得られない。還元ガス (その 1) から (その 3) では高炉での水素製錬で削減される CO₂ の絶対値よりも小さく、還元ガス製造時と高炉での水素製造を通算した CO₂ の発生量を削減することができる。但し、還元ガス (その 1)、(その 3) では高炉での CO₂ の絶対値に近い CO₂ であった。これは、原料 COG の予熱に要する熱量供給 (その 1 の場合) や還元ガス中の炭化水素濃度を許容値まで希釈するために多量の CO 含有ガスと混合するために CO 含有ガスの予熱に要する熱量供給 (その 3、その 4 の場合) によるものである。

30

40

【 0 1 2 8 】

【表 2】

表 2

		還元ガス (その 1)	還元ガス (その 2)	還元ガス (その 3)	還元ガス (その 4)
mol 構成率	CH ₄	0.01	0.03	0.02	0.02
	C ₂ H ₄	0.00	0.01	0.00	0.00
	CO	0.53	0.50	0.60	0.60
	CO ₂	0.00	0.005	0.00	0.007
	H ₂	0.33	0.30	0.20	0.16
	H ₂ O	0.02	0.04	0.03	0.06
	N ₂	0.10	0.11	0.14	0.14
ΔCO ₂ (mol/mol _{H₂})		0.12	0.08	0.14	0.16

【0129】

さらに、測定から次の結果が得られた。

- ・改質ガスの到達温度：1200 以上1800 以下の範囲内
- ・高炉シャフト部供給水素ガスの温度：800 以上900 以下の範囲
- ・高炉シャフト部供給水素ガスのH₂濃度範囲：16%～33%

20

【0130】

還元ガス(その1)、(その3)において、製造したガスは高炉シャフト部への供給水素ガスの所要温度、組成条件を満足している。

【0131】

発明を実施するための形態に記載したシミュレーション結果(例えば、図3の説明)から、このような還元ガスを使用すれば、高炉シャフト部への供給流量を高炉羽口への供給ガス流量の0.42倍を超えるようにすることで、高炉深部まで水素を供給することができ、高炉での水素製錬効果を高めることができる。

【0132】

〔実施例2〕

DAPSで水分を低減した石炭を原料とするコークス炉から抽気したCOGを炭化炉で改質し、精製して、COG供給源としてのガスホルダに回収した改質COGを、部分酸化改質反応の原料COGとして使用した。

【0133】

改質COGは、実機により、次のように製造した。DAPSで水分を10%から4%に低減した石炭を、ベルトコンベアでコークス炉上の貯炭槽に搬送し、貯炭槽からコークス炉内への搬送には市販の装入車を用いた。コークス炉のコークス上昇管に設けた分岐管から、約800 の減水粗COGを吸引して抽気した。抽気した減水粗COGを、その温度低下抑制のため周囲を保温した通気管により炭化炉に供給した。

30

40

【0134】

炭化炉は、通気断面(水平面)寸法が1200mm×900mm、通気方向高さが1200mmであった。炭化炉内の粒状体層は、炭化炉内に充填された触媒(直径15mmのNi-MgO系触媒)を、底部がすのこ状の保持器で保持することで形成され、高さが600mmであった。操業中、炭化炉は外部加熱によって800 の温度を維持した。

【0135】

炭化炉からの粗製改質COGを、スクラバを使用して精製し、ガス中のタールと水分の大半を除去して改質COGとした。スクラバ通過後の改質COGのガス温度は約50 であった。

【0136】

50

精製した改質COGをルーツブロワでガスホルダに移送した。ガスホルダへの通気管に分岐を設け、改質COGを抽気して、これを市販のガスクロマトグラフィ装置に供給してオンライン成分分析を行った。

【0137】

分析により得られた改質COG組成(表3参照)を基に、実施例1と同様の部分酸化改質を行った($O_2/C = 0.48$ 、改質COGの予熱温度800の条件)。部分酸化における炭化水素の分解率は、70%であり、非平衡反応であった。次に、この改質ガスにその1.0倍の流量のCO含有ガス(実施例1と同様の成分)を混合した。その結果、表3に示した組成の高炉シャフト部に供給する還元ガスが得られた。

【0138】

【表3】

10

表3

		改質COG (炭化炉で製造)	改質ガス (部分酸化その4)	還元ガスその4
mol構成率	CH ₄	0.22	0.05	0.02
	C ₂ H ₄	0.03	0.01	0.00
	CO	0.09	0.17	0.48
	CO ₂	0.02	0.00	0.00
	H ₂	0.61	0.68	0.35
	H ₂ O	0.00	0.07	0.04
	N ₂	0.03	0.02	0.10
ΔCO_2 (mol/mol _{H2})		-	-	0.09

【0139】

表3の結果から、本実施例で得られる還元ガスは、既述の高炉シャフト部に供給する還元ガス成分としての好ましい条件を全て満足するとともに、CO₂も高炉でのCO₂の絶対値の約半分と充分小さく、高炉の水素製錬で削減されるCO₂量と通算してCO₂を削減可能である。さらに、本実施例を部分酸化の原料ガスとして減水処理していない石炭を使用するコークス炉からの粗COGを処理して得た精製COG組成の実績値(実施例1参照)と比べて、本実施例で減水処理した石炭原料から得られた改質COGは、H₂濃度が増大していることが分かる。このことから、減水処理した石炭原料から得られた改質COGを使用して本発明を実施することによって、より多量のH₂を高炉に供給することが可能になることが示された。また、実施例1のいずれの還元ガスよりもCO₂が小さく(組成の好適でない還元ガス(その2)を除く)、省CO₂性の点でもより有利である。

30

【0140】

発明を実施するための形態に記載したシミュレーション結果(例えば、図3の説明)から、このような還元ガスを使用すれば、高炉シャフト部への供給流量を高炉羽口への供給ガス流量の0.42倍を超えるようにすることで、高炉深部まで水素を供給することができ、高炉での水素製錬効果を高めることができる。

40

【0141】

〔比較例1〕

部分酸化改質反応器内にCO含有ガスを供給することのない従来型の部分酸化改質反応器を用いて改質ガスを製造するとともに、CO含有ガスは別途独立に800まで熱交換器を用いた外部加熱により加熱した後、上記改質ガスと混合して高炉シャフト部に供給する際のCO₂を求めた。その方法としてCO含有ガスを独立に800まで昇温させるときの熱消費量の測定値からCO₂生成量を算出し、次に、これを実施例1の還元ガスそ

50

の3での CO_2 に合算して、総合的な CO_2 を算出した。その結果、 CO_2 は $0.19 \text{ mol CO}_2 / \text{mol H}_2$ であり、好適な例として示した実施例1での結果（表2の還元ガス（その1）および（その3））を大きく上回るとともに、高炉での CO_2 の絶対値（ $0.16 \text{ mol CO}_2 / \text{mol H}_2$ ）を超える値であるので、 CO_2 を削減することができない。これは、本比較例での CO 含有ガスの加熱効率が本発明に比べて低いことによるものである。

【0142】

以下、 COG を原料とした他の改質方法による高炉シャフト部供給水素ガス製造法との比較を行う。

【0143】

〔比較例2〕

<粗 COG の触媒水蒸気改質>

ここでは実機を2時間運転し、次のようにして粗 COG から高炉シャフト部供給水素ガスを製造した。コークス炉から抽気した粗 COG を触媒改質反応器で処理（水蒸気添加（ S/C （ H_2O 分子数/炭化水素中の C 原子数）=2）において、700 以上で処理（ Ni-MgO 系触媒使用）して水蒸気改質した後、スクラバで精製して改質 COG を製造し、ガスサンプリング後に改質 COG を昇圧（0.3 MPa）、昇温（800 ）して、高炉シャフト部に供給した。粗 COG 中の水分だけでは水蒸気改質に十分ではないので、触媒改質反応器には $S/C=2$ となるように800 の水蒸気を外部から添加した。

【0144】

結果として得られた高炉シャフト部供給水素ガスの成分組成と、水素製造時 CO_2 生成量 CO_2 の実績値を表4に示す。 CO_2 は、高炉シャフト部供給水素ガス成分中の CO 、触媒水蒸気改質反応における理論反応熱+改質 COG の昇温・昇圧に要するエネルギーを天然ガスの完全燃焼によって得る場合の燃焼排ガス中理論 CO_2 量から算出した。

【0145】

【表4】

表4

		粗 COG の触媒水蒸気改質 により製造した 高炉シャフト部供給水素ガス
mol構成率	CH_4	0.22
	C_2H_4	0.01
	CO	0.06
	CO_2	0.11
	H_2	0.58
	H_2O	—
	N_2	0.02
$\Delta \text{CO}_2 (\text{mol}/\text{mol H}_2)$		0.43

【0146】

表4の結果では、メタン濃度および CO_2 濃度が過大なため、高炉シャフト供給水素ガスとして不適である。また、改質段階のみで CO_2 が前記の許容値（ $0.16 \text{ mol CO}_2 / \text{mol H}_2$ ）を超え、過大であることがわかった。

【0147】

〔比較例3〕

<粗 COG の部分酸化改質>

特開2001-220584号公報に記載された粗 COG の部分酸化改質による高炉シ

ャフト部供給水素ガスの製造を検討する。

【0148】

特開2001-220584号公報では、コークス炉から抽気した粗COGを、純酸素添加による部分酸化（粗COG自体を可燃性ガスとして用いる）で改質後、スクラバで精製して改質COGを得ている。この改質COGを還元ガス（高炉シャフト部供給水素ガス）として高炉シャフト部に供給することを考える。特開2001-220584号公報の実施例に示された部分酸化による改質COGの成分組成と、そのCO₂生成量及び水素生成量から算出した水素製造時CO₂生成量CO₂を表5に示す。

【0149】

【表5】

10

表5

		粗COGの部分酸化改質 により製造した 高炉シャフト部供給水素ガス
mol構成率	CH ₄	0.02
	C ₂ H ₄	0.00
	CO	0.23
	CO ₂	0.08
	H ₂	0.65
	H ₂ O	—
	N ₂	0.01
ΔCO ₂ (mol/mol _{ΔH₂})		0.24以上

【0150】

ここでも、改質段階のみでCO₂が前記の許容値（0.16molCO₂/molH₂）を超え、過大であることがわかった。また、CO₂濃度も高炉シャフトに供給する還元ガスとしての上限濃度を大きく超えており、成分的にも好適でない。

30

【0151】

〔比較例4〕

<精製COGの触媒水蒸気改質>

精製COG（粗COG中のタール・BTX（ベンゼン等の芳香族化合物）・水分・硫化物・窒化物の大半を除去する精製処理を施して燃料ガスとしたもの。製鉄所内での燃料として広く用いられている）の触媒水蒸気改質を検討する。

【0152】

ガスホルダからの精製COGを昇温（800℃）し、触媒反応器で処理（水蒸気添加（S/C=2）、反応温度700℃以上、Ni-MgO系触媒使用）して改質COGを製造し、これを冷却し、昇圧（0.3MPa）後、間接加熱で昇温（800℃）して高炉シャフト部へ供給するものとし、改質COGの組成を小規模試験で求めた。このプロセス前提において、高温の改質COGを直接、高炉シャフト部に供給しない理由は、次のとおりである。このプロセスでは精製COG中に多量に含まれる残留H₂Sによって触媒が短時間（数時間～数十時間）で被毒して失活するため、触媒失活の都度、改質を中断して触媒再生操作を行う必要があり、連続した改質操作を行えない。このため、操業の安定性を担保するために供給水素ガスの連続的な供給を求められる高炉シャフト部にこのような回分式反応装置を直結することが困難だからである（ガスホルダ等の生産のバッファが必要）。

40

【0153】

水素製造時CO₂生成量CO₂を、上記成分中のCO₂、水蒸気改質反応における理論反応熱+改質COGの昇温・昇圧に要するエネルギーを天然ガスの完全燃焼によって得る場

50

合の燃焼排ガス中理論CO₂量から算出した。得られた結果を表6に示す。

【0154】

【表6】

表6

		還元ガス組成
mol構成率	CH ₄	0.01
	C ₂ H ₄	0.00
	CO	0.10
	CO ₂	0.21
	H ₂	0.66
	H ₂ O	-
	N ₂	0.02
ΔCO ₂ (mol/molH ₂)		0.70

【0155】

表6において、CO₂濃度が高炉シャフト部に供給する還元ガスの上限濃度を超えるため、好適ではない。また、CO₂が前記の許容値(0.16molCO₂/molH₂)を超えるため、この例で製造したガスは高炉シャフト部に供給する還元ガスとして好適でない。

20

【0156】

以上の結果から、代表的な従来法では省CO₂条件で効率的に高炉シャフト部供給水素ガスを製造することは困難であり、本発明の優位性は明らかである。

【0157】

以下の例では、水分低減手段を使わずコークス炉から得られた粗COGと、水分低減手段としてDAPSを用い石炭水分を低減させて操業するコークス炉から得られた減水粗COGを、原料ガスとして用いた。粗COGと減水粗COGの成分組成を表7に示す。

【0158】

【表7】

表7

		粗COG	減水粗COG
mol構成率	CH ₄	0.22	0.25
	C ₂ H ₄	0.04	0.04
	CO	0.05	0.06
	CO ₂	0.02	0.02
	H ₂	0.39	0.44
	H ₂ O	0.25	0.17
	N ₂	0.03	0.03

【0159】

〔比較例5〕

DAPSで減水処理された石炭を使用するコークス炉から抽気したCOGを、炭化炉で処理(温度700以上、Ni-MgO系触媒使用)して1次改質ガスを製造し、スクラバを通して精製して、次いで昇圧(0.3MPa)し、部分酸化することなく間接加熱により昇温(800)して、高炉シャフト部へ供給した。

【0160】

50

DAPSでの減水处理では、石炭水分を7%から4%に低減させた。減水处理した石炭をベルトコンベアでコークス炉上の貯炭槽に搬送後、市販の装入車を用いて貯炭槽からコークス炉内へ搬送した。コークス炉のコークス上昇管に設けた分岐管から、約800の減水粗COGを吸引して抽気した。抽気した減水粗COGを、その温度低下抑制のため周囲を保温した通気管により炭化炉に供給した。

【0161】

炭化炉は、通気断面（水平面）寸法が1200mm×900mm、通気方向高さが1200mmであった。炭化炉内の粒状体層（触媒層）は、炭化炉内に充填された触媒（直径15mm）を底部がすのこ状の保持器で保持して形成され、高さが600mmであった。操業中、炭化炉は外部加熱によって800の温度を維持し、2時間の運転で4kgのコークスを生成した。特に断らない限り、炭化炉の触媒層に堆積したコーク（固体カーボン）は運転中に触媒層から分離・回収はしなかった。触媒層に堆積したコーク（固体カーボン）を定期的に分離・回収する場合は、運転時間を24時間とした。

10

【0162】

精製装置としてはスクラバを使用し、減水粗COG中のタールと水分の大半を除去して、一次改質ガスを製造した。スクラバ通過後のガス温度は約50であった。スクラバからの出口側の通気管にサンプリング用の分岐を設け、1次改質ガスを抽気して、これを市販のガスクロマトグラフィ装置に供給してオンライン成分分析を行った。分析結果を表8に示す（「減水粗COGの熱分解組成」）。

【0163】

【表8】

20

表8

減水粗COGの熱分解		
mol構成率	CH ₄	0.18
	C ₂ H ₄	0.03
	CO	0.10
	CO ₂	0.02
	H ₂	0.66
	H ₂ O	0.00
	N ₂	0.02
ΔCO ₂ (mol/mol _{H₂)}		0.13

【0164】

水素製造時CO₂生成量を、1次改質ガス中のCO₂量、上記熱分解反応における理論反応熱+1次改質ガスの昇温・昇圧に要するエネルギーを天然ガスの完全燃焼によって得る場合の燃焼排ガス中理論CO₂量から算出した。算出結果を表8にCO₂値として示す。得られた値（0.13）は、前述の水素ガス1molを製造する際に許容される水素製造時生成CO₂量の許容値（0.16molCO₂/molH₂）（非特許文献2で水素ガス1molを製造する際に許容される水素製造時生成CO₂量）の範囲内であるが、メタンおよび水素濃度が過大であり、このままでは高炉シャフト部供給用還元ガスには適用できない。

40

【0165】

〔比較例6〕

水素製造時CO₂生成量が前記の許容値範囲内となる、比較例5の減水粗COGの熱分解による1次改質ガスを用いて、触媒水蒸気改質により2次改質ガスを製造した場合の2次改質ガス成分組成および1次・2次改質を総合した水素製造時CO₂生成量を、2次改質の反応温度における平衡条件を仮定して熱力学計算によって算出した。2次改質については、平衡計算により得られる100%のメタン分解時の各成分の生成量の値と、各成分の

50

生成量を約100%メタン分解時の値のそれぞれ70%とし、1次改質ガスでの30%のメタンが改質ガスに残留すると仮定して得た値とを使用した(改質においては約100%のメタン分解(平衡)が得られるとは限らないので、メタンが不完全に分解される例も検討したものである)。表9に、使用した100%メタン分解時の各成分の生成量と70%分解時の各成分の生成量を示す。

【0166】

【表9】

表9

		減水粗COG1次改質ガスの 平衡触媒水蒸気改質	減水粗COG1次改質ガスの 非平衡触媒水蒸気70%改質
mol構成率	CH ₄	0.00	0.04
	C ₂ H ₄	0.00	0.01
	CO	0.16	0.09
	CO ₂	0.03	0.02
	H ₂	0.68	0.65
	H ₂ O	0.12	0.19
	N ₂	0.01	0.02
ΔCO ₂ (mol/mol _{H₂})		0.19	0.19

【0167】

1000 を大きく超える条件での炭化水素の水蒸気改質反応または部分酸化反応(無触媒)で得られるガス成分は、反応器内でのガスの滞留時間を十分に設ければ、反応終了温度(実質的に反応器出側温度)での平衡組成に近いものになることが知られているので、平衡成分を算出することによって、1000 を大きく超える条件での水蒸気改質反応または部分酸化反応(無触媒)の改質性能を評価できる。

【0168】

触媒水蒸気改質による2次改質ガスは、1次改質ガスを昇温(800)し、触媒反応器で処理(水蒸気添加(S/C(H₂O分子数/炭化水素中C原子数))=2、反応温度700 以上、Ni-MgO系触媒使用)して製造し、こうして製造した2次改質ガスを一旦冷却し、昇圧(0.3MPa)後、間接加熱で昇温(800)して高炉シャフト部に供給するものとした。

【0169】

水素製造時CO₂生成量を、1次改質時に供給するエネルギーに起因するCO₂、上記成分中のCO₂、上記水蒸気改質反応における理論反応熱+2次改質ガスの昇温・昇圧に要するエネルギーを天然ガスの完全燃焼によって得る場合の燃焼排ガス中理論CO₂量から算出した。結果を表9に示す。

【0170】

100%メタン分解時の平衡組成、非平衡の70%改質組成とも、水素製造時CO₂生成量が前記の許容値(0.16molCO₂/molH₂)を超え、過大となった。よって、この場合の2次改質ガスは高炉シャフト部供給用還元ガスとして好適でない。さらに、2次改質ガス中の水分および水素が過大(許容値:水分10%、水素35%)であり、このままでは高炉シャフト部へ供給できない。

【0171】

〔比較例7〕

粗COG(水分低減手段を使わずコークス炉から得られたCOG、組成は表7参照)の触媒水蒸気改質を説明する。

【0172】

30

40

50

コークス炉（24時間の運転を実施）から抽気した粗COGを触媒反応器で処理（800℃水蒸気添加（S/C=2）、反応温度700℃以上、Ni-MgO系触媒使用）して2次改質ガスを製造し、スクラバを通して精製後、昇圧（0.3MPa）し、間接加熱で昇温（800℃）して高炉シャフト部へ供給するものとし、比較例6で説明したように2次改質ガスの100%メタン分解時の各成分の生成量と70%分解時の各成分の生成量を計算で求めた。また、水素製造時CO₂生成量を、上記成分中のCO₂、上記触媒水蒸気反応における理論反応熱+改質ガスの昇温・昇圧に要するエネルギーを天然ガスの完全燃焼によって得る場合の燃焼排ガス中理論CO₂量から算出した。得られた結果を表10に示す。

【0173】

【表10】

10

表10

		粗COGの 触媒水蒸気改質	粗COG 1次改質ガスの 平衡部分酸化	粗COG 1次改質ガスの 非平衡部分酸化70%改質
mol構成率	CH ₄	0.22	0.01	0.05
	C ₂ H ₄	0.01	0.00	0.00
	CO	0.06	0.26	0.19
	CO ₂	0.11	0.02	0.02
	H ₂	0.58	0.63	0.61
	H ₂ O	-	0.07	0.11
	N ₂	0.02	0.01	0.02
ΔCO ₂ (mol/mol _{H₂})		0.43	0.32	0.38

【0174】

100%メタン分解時の平衡組成、非平衡の70%改質組成とも、水素製造時CO₂生成量が前記の許容値（0.16molCO₂/molH₂）を超え、過大となった。よって、この例の2次改質ガスは高炉シャフト部供給用還元ガスとして好適でない。

30

【0175】

〔比較例8〕

減水粗COGの炭化炉での熱分解による1次改質ガスの製造と、触媒水蒸気改質による2次改質ガスの製造の例を説明する。

【0176】

1次改質ガスの製造は、比較例5の減水粗COGの熱分解による1次改質ガスを用いて行った。次いで、1次改質ガスを昇温（800℃）し、触媒反応器で処理（水蒸気添加（S/C=2、反応温度700℃以上、Ni-MgO系触媒使用））して2次改質ガスを製造し、これを一旦常温まで冷却後、昇圧（0.3MPa）、昇温（800℃）して、高炉シャフト部へ供給するものとした。比較例6で説明したように2次改質ガスの100%メタン分解時の各成分の生成量と70%分解時の各成分の生成量を計算で求めた。

40

【0177】

水素製造時CO₂生成量を、1次改質時に供給するエネルギーに起因するCO₂、上記成分中のCO₂、上記触媒水蒸気改質反応における理論反応熱+2次改質ガスの昇温・昇圧に要するエネルギーを天然ガスの完全燃焼によって得る場合の燃焼排ガス中理論CO₂量から算出した。得られた結果を表11に示す。

【0178】

【表 1 1】

表 1 1

		減水粗COG 1次改質ガスの 平衡水蒸気改質	減水粗COG 1次改質ガスの 非平衡水蒸気70%改質
mol構成率	CH ₄	0.00	0.04
	C ₂ H ₄	0.00	0.01
	CO	0.16	0.10
	CO ₂	0.03	0.02
	H ₂	0.66	0.60
	H ₂ O	0.13	0.21
	N ₂	0.01	0.02
ΔCO ₂ (mol/mol _{H₂)}		0.21	0.21

【0179】

100%メタン分解時の平衡組成、非平衡の70%改質組成とも、水素製造時CO₂生成量が前記の許容値(0.16molCO₂/molH₂)を超え、過大となった。よって、この例の2次改質ガスは高炉シャフト部供給用還元ガスとして好適でない。さらに、2次改質ガス中の水分、水素が過大であり、このままでは高炉シャフト部へ供給できない。

20

【符号の説明】

【0180】

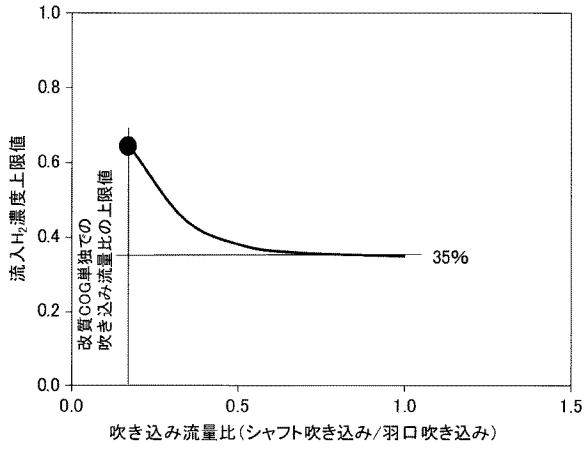
- 1 COG供給源
- 2 圧縮機
- 3 流量調整装置
- 4 予熱装置
- 5 部分酸化改質反応器
- 7 CO含有ガス供給源
- 10 高炉
- 11 コークス炉
- 11A 水分低減手段
- 11B 石炭搬送手段
- 12 炭化炉
- 13 ガス精製装置
- 14、14'、14" ガス搬送装置
- 15 予熱装置
- 16 部分酸化改質装置
- 17 高炉
- 18 燃焼器
- 19 ガスホルダ

30

40

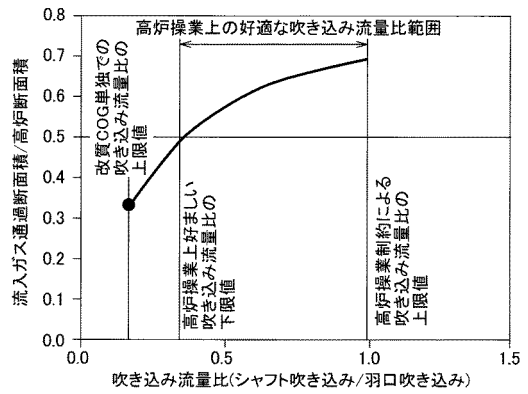
【 図 1 】

図1



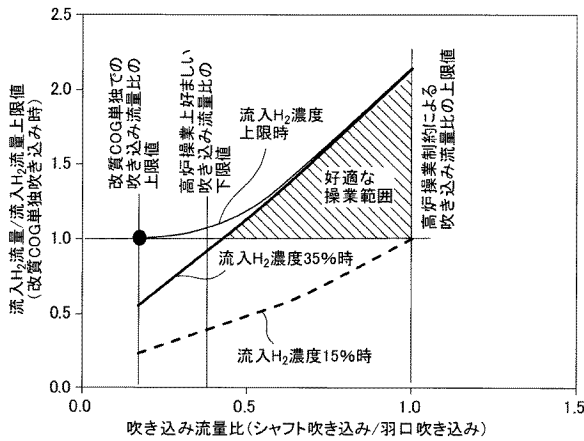
【 図 2 】

図2



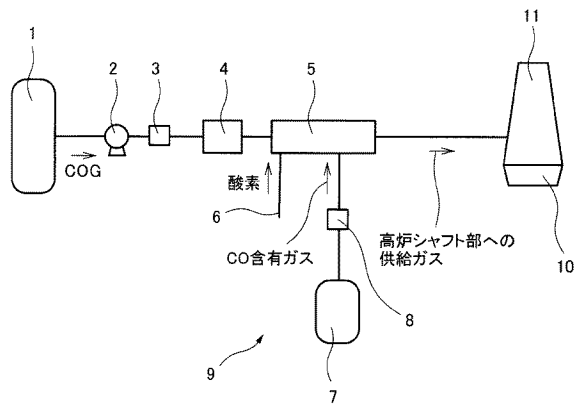
【 図 3 】

図3

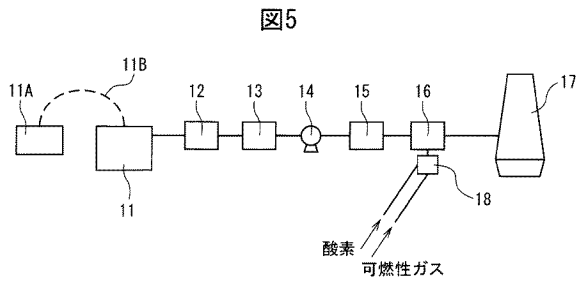


【 図 4 】

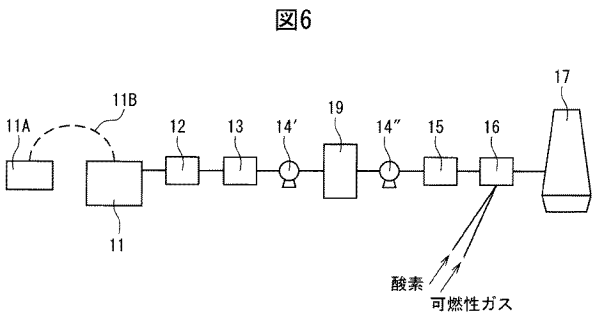
図4



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (71)出願人 306022513
新日鉄住金エンジニアリング株式会社
東京都品川区大崎一丁目5番1号
- (74)代理人 100099759
弁理士 青木 篤
- (74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100187702
弁理士 福地 律生
- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
- (72)発明者 伊藤 信明
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 堂野前 等
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 鈴木 公仁
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 中尾 憲治
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 礪原 豊司雄
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
- Fターム(参考) 4G140 AB01 EA07 EA09 EB01 EB03 EB16 EB31 EB42
4H060 AA01 BB02 BB11 DD03 DD23
4K012 BF02 BF03 BF04 BF05 BF08 BF09
4K056 AA16 CA13 DB03