

# No.25 高温高圧下での石炭チャーのガス化速度測定のための直接通電 小型反応装置の開発

(京都大学) 牧野三則, 今井俊輔, 今井嵩浩, ○笹岡英司, 蘆田隆一, 三浦孝一

## Development of a Mini-Direct-Heating Reactor for the Measurement of Coal Char Gasification Rate under High -Pressure and Temperature.

Mitsunori MAKINO, Shunsuke IMAI, Takahiro IMAI, Eiji SASAOKA, Ryuichi ASHIDA, Kouichi MIURA (Kyoto University)

**SYNOPSIS:** A mini directly-heated reactor (mini-DHR) system was constructed and modified for accurate and handy gasification rate measurement under high temperature and high pressure in the presence of CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub>. The mini-HDR was made of Platinum tube of 3 mm I.D. and equipped with a VCR metal gasket connector to the reaction system; A quartz wool sample holder was used for the char (ca. 1 mg) packing in the reactor; A rapid heating combustion method using Q-Mass was used to determine the remaining carbon amount after the gasification of char. Systematic measurements of gasification rates were performed using the modified mini-DHR system and a gasification rate equation was established by combining the Langmuir-Hinshelwood model and the Random Pore model.

### 1. 緒言

高温・高圧下での石炭チャーのガス化度のデータ測定は重要であるが、実験室的な小規模の装置を使っての測定は容易でない。そこで、高温・高圧下でのチャーのガス化速度の簡易的な測定を目的に小規模な直接通電型反応器 (mini-DHR) システムの開発を目指して検討を進めている。本報告では、これまでに行った反応器・反応器システムの開発・改良と、現在のシステムによる、CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 共存下、高温・高圧下でのガス化速度の測定結果を紹介する。

### 2. 実験

これまでに、幾つかの改良を繰り返し行ってきたが現在使用の反応装置のフローを図1示す。今回用いた装置では、これまでのCO<sub>2</sub>,CO以外にH<sub>2</sub>の使用を可能

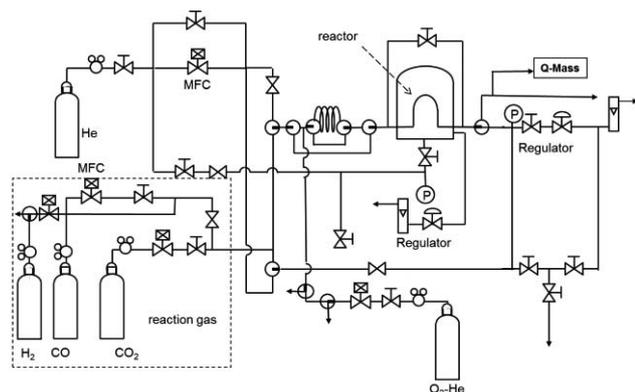


図1 mini-DHRガス化装置

にした。これは、今回、実際の系に近いCO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O,CO, H<sub>2</sub>共存下のガス化速度を測定するために、CO<sub>2</sub>と同時にH<sub>2</sub>を反応管に供給し、反応管内でシフトの逆反応 (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→CO+H<sub>2</sub>O) を進行させるためである。今回は後述のようなCO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O, CO,H<sub>2</sub>組成が調製できた。なお、CO<sub>2</sub>, CO共存系ではCO<sub>2</sub>とCOの流量を直接調節した。反応ガス流量は1000 cm<sup>3</sup> (STP)/ minとした。

加圧容器内に格納された反応器についても改良をすすめてきた。現在使用のものは図2に示すような、着脱可能なU字形の白金であり、これに数ボルト、70~150Aの電流を流して加熱する。なお、初期にSUSチューブ製を用いたが、使用回数が増加すると高温での酸化進行したことから、白金チューブ製とした。また、反応管の脱着を繰り返しても白金チュ

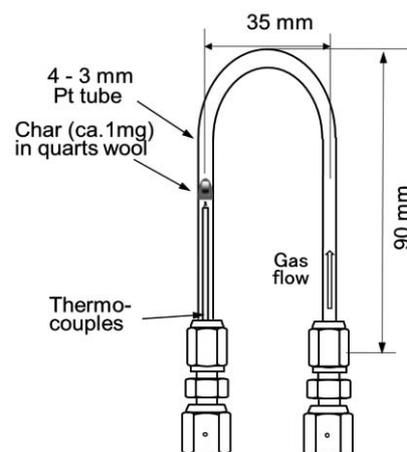


図2 mini-DHR

ープが変形しないように接続部分は VCR 方式にした。

チャーのガス化では、精秤した試料約 1mg をこれまでの白金製バスケットを用いる方法から石英ウールを用いる方法にかえて、熱電対直上にセットした。この石英ウールを用いる充填方法ではチャンネリングの恐れが少ない。所定の圧力で He を流しながら反応管を加熱した。実験温度に達した後、バルブを切り替え、反応ガスを所定時間流し、反応管内で試料と接触させた。反応終了後、試料の炭素減少量を測定し、反応率を求めた。チャー炭素の減少量は、ガス化実験後に残留する炭素を反応器内で、急速加熱燃焼法 (900°C まで急速昇温し、酸素・ヘリウム混合ガスで燃焼) で炭酸ガスに変換し、四重極タイプのマス (図 1) を用いて求めた。

ガス化用試料チャーはオーストラリア産褐炭 (LY) を窒素雰囲気下で昇温速度 10°C/min で 1200°C まで昇温し 30 min 保持した。このうち粒径が 150~250 μm のものをガス化実験に用いた。

### 3. 結果

前記チャーを用いてガス化試験を行った結果の一例

を図 3 に示す。ガス化反応速度は反応ガスの CO<sub>2</sub> 分圧が高いほど大きいこと、反応ガス中の CO、H<sub>2</sub> はガス化反応を阻害す

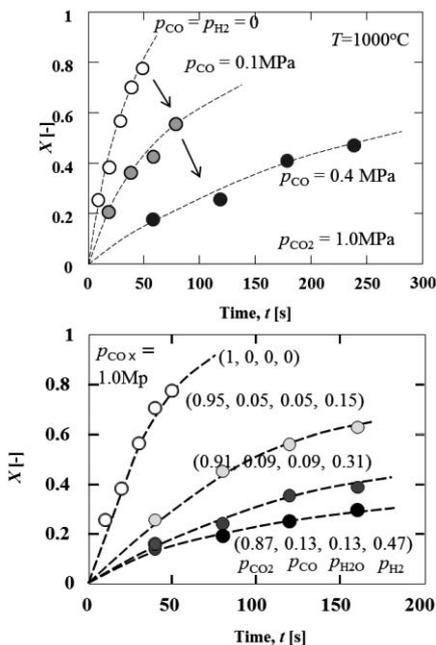
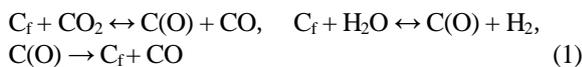


図3 CO<sub>2</sub>-CO, CO<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>系でのガス化

ることが確認された。これらの結果から Langmuir - Hinshelwood 型反応速度式 (L-H 型式) と Random Pore Model (RPM) を用いて解析を行った。ガス化反応の素反応として



を考慮して下記の式を用いた。

$$-r_c = \frac{k_a p_{CO_2} + k_d p_{H_2O}}{1 + k_b p_{CO_2} + k_c p_{CO} + k_e p_{H_2O} + k_f p_{H_2}} \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} \quad (2)$$

ここで、 $k_i$  は各反応速度定数、 $\psi$  はチャーに固有の構造パラメータである。 $k_i$  がアレニウスの式に従うとして求めた、活性化エネルギー  $E_i$ 、頻度因子  $A_i$  を表 1 に示す。また、 $\psi$  は 1.9 と求められた。さらに、このよ

表1  $A_i$  と  $E_i$  の値

	$A_i$		$E_i$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	
	This work	This work	This work	Reference value [1]
$k_a$	$1.1 \times 10^{13}$ MPa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$3.5 \times 10^2$	$2.22 \times 10^2$	
$k_b$	$8.7 \times 10^{-1}$ MPa <sup>-1</sup>	-50	-23.0	
$k_c$	$2.1 \times 10^{-5}$ MPa <sup>-1</sup>	$-1.6 \times 10^2$	-48.1	
$k_d$	$2.8 \times 10^{17}$ MPa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$4.5 \times 10^2$	-	
$k_e$	$3.0 \times 10^2$ MPa <sup>-1</sup>	52	-	
$k_f$	$5.8 \times 10^{-3}$ MPa <sup>-1</sup>	-94	-	

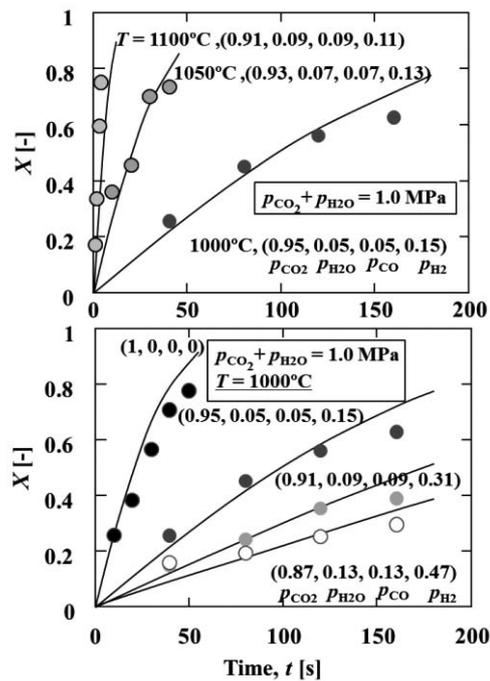


図4 実測値と計算値の比較

うにして求めた反応式から求まる反応率  $X$  と反応時間  $t$  の関係と実測値の比較を行った結果、図 4 に示すように、両者はほぼ一致し、Langmuir - Hinshelwood 型反応速度式 (活性点数の変化: Random Pore model) が適用できることが確認された。

### 4. 結言

これまでに直接通電型反応装置の開発・改良を進めてきた結果、今回用いた卓上型の mini-DHR 装置により、比較的簡便な操作で、妥当な精度を有する高温高压下の CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub> 共存下のチャーのガス化速度データが得られることが確認できた。今後も改良を進めていく予定であるが、装置がほぼ完成したことから、この装置によるガス化データの集積を進め、今回適用したモデルの妥当性も含め、高温高压化のチャーのガス化機構の解明を進めてゆきたい。

#### 【参考文献】

[1] Kajitani, S.; PhD thesis (Kyoto University, 2007)