

1-2-2

直接通電小型ガス化反応装置を用いた 高温・高圧下での石炭のガス化速度の評価

(京都大)○三浦 孝一、今井 俊輔、笹岡 英司、蘆田 隆一

Measurement of CO₂ Gasification Rate of Coal Char under High Pressure and High Temperature Using a Mini Directly-Heated Reactor

○Kouichi MIURA, Syunsuke IMAI, Eiji SASAOKA, and Ryuichi ASHIDA
(Department of Chemical Engineering, Kyoto University)

SYNOPSIS: A mini directly-heated reactor (mini-DHR) was constructed to measure the gasification rate handily under high CO₂ pressure of ~ 2 MPa in the presence of other gases, such as CO and H₂, at $T = \sim 1200^{\circ}\text{C}$. The mini-DHR was made of U-shaped SUS or Pt tubing of 3 mm I.D. The reactor itself was used as a heating element. An electric current of 75 – 150 A and a few volts were introduced to the reactor to heat up the reactor up to 900 to 1200°C. About 1 mg of char was placed in a platinum mesh basket of 1.0 mm I.D. and 10 mm high. The basket with the char sample was placed just above a thermocouple in the reactor. The conversion of char, X , was estimated by weighing the remaining char. The X vs. t relationships obtained under various conditions were analyzed to formulate a gasification rate equation in the presence of both CO₂ and CO for a char prepared from an Australian brown coal.

1. 緒言

現在実施されている NEDO「革新的 CO₂回収型石炭ガス化技術開発」では、後段での CO₂の分離回収を容易にすると同時に CO₂によるガス化反応を促進する目的で、酸素吹きガス化炉に CO₂を循環する方法が提案されている。この方法においては、CO₂、CO が比較的豊富に存在する高温・高圧下(全圧 ~2.5 MPa、温度 ~1200°C)で CO₂による石炭チャーのガス化速度がどの程度促進されるかの評価が求められている。しかし、一般的にこのような条件下でのガス化速度の測定は容易ではない。本研究では、このような高温・高圧下での簡易的なガス化速度測定を目的に、直接通電小型ガス化反応装置 (mini-DHR) を試作し、高温・高圧下、かつ提案法のガス化炉内のガス組成を模擬した雰囲気、石炭チャーのガス化速度を測定し、提案法のガス化炉の設計に用いる褐炭由来のチャーのガス化反応速度式を決定した。

2. 実験

2.1 試料

試料として、表 1 に示すオーストラリア産褐炭 Loy Yang 炭 (LY) を使用した。ガス化反応実験に先立ち、石炭を窒素中、900°C まで 10 K/min で昇温し、30 min 保持してチャーを調製した。ガス化実験には、粒径 150 ~ 250 μm のチャーを使用した。

表 1 使用した石炭の元素分析値と工業分析値

	Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]				Atomic Ratio [-]		Ash [wt%, d.b.]
	C	H	N	O (diff.)	H/C	O/C	
Loy Yang	66.7	4.7	0.9	27.7	0.85	0.31	1.5

2.2 ガス化反応実験

試作した反応器の概略と写真を図 1 に示す。反応器は、着脱可能な U 字形のステンレス製あるいは白金製チューブであり、これに数ボルト、70 ~ 150 A の電流を流して加熱する。

精秤した試料約 1 mg を、白金網で作製した円筒形バスケット (内径 1.0 mm、長さ約 10 mm) に充填し、絶縁のため石英綿を間に挟んでタイプ R の熱電対直上にセットし、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、反応ガス (CO₂, CO₂ + CO, He バランス) を所定時間流し、チャーのガス化を行った。反応終了後試料を取り出し重量を測定した。この操作を繰り返して、チャーの反応率 $X (= 1 - W/W_0; W$: 未反応チャーの無水無灰重量、 W_0 : 初期のチャー無水無灰重量) と反応時間 t の関係を得た。

常圧 (反応ガス分圧が 0.1 MPa 以下) でのチャーのガス化は、熱天秤を用いて実施した。不活性ガス気流中で試料約 0.6 mg を所定温度 (900 ~ 1200°C) まで加熱し、温度を一定に保った後、反応ガス (CO₂, CO₂ + CO, N₂ バランス) に切り替えることでガス化を行い、試料重量の経時変化から反応率 X と反応時間 t の関係を得た。

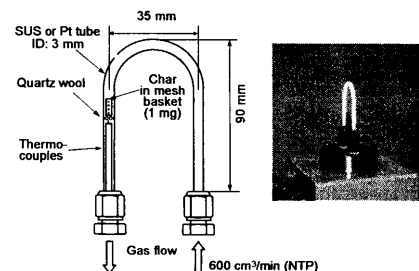
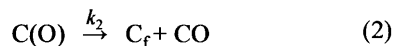
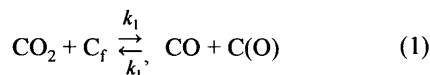


図 1 試作した直接通電型反応装置

3. 結果と考察

ガス化反応速度 $-r_c$ は、活性点のガス化反応速度を式(1)、(2)の反応機構から導かれるLangmuir-Hinshelwood型の式で、活性点数の X 依存性をRandom-Pore model¹⁾を用いて表現した式(3)で表せるとし、解析に用いた。ここで、 p_{CO_2} 、 p_{CO} はそれぞれ CO_2 分圧、 CO 分圧を表す。



$$-r_c = \frac{dX/dt}{1-X} = \frac{k_1 p_{CO_2} f_0}{1 + (k_1'/k_2) p_{CO} + (k_1/k_2) p_{CO_2}} \sqrt{1 - \psi \ln(1-X)} \quad (3)$$

まず、熱天秤を用いた常圧における CO_2 ガス化実験で得られた X 対 t の関係から、LYチャータの構造パラメータ ψ を0と置けることがわかった。

図2、3に、mini-DHRを用いて、様々な p_{CO_2} 、温度で測定した X 対 t の関係の一例を示す。 p_{CO_2} が大きく、温度が高くなるにつれて、よりガス化が速く進行する傾向が測定されている。これらの測定から求められる $X = 0.3$ における $-r_c$ を用いて、式(3)中の $k_1 f_0$ および k_1/k_2 を各温度について決定した。

次に、様々な p_{CO_2} 、 p_{CO} でガス化速度を系統的に測定した。図4に、その結果の一例を示す。図より、

p_{CO} が大きくなるにつれて、ガス化反応が阻害されていることがわかる。これらの測定から求められる $-r_c$

($X = 0.3$)の p_{CO_2} に対するプロットを図5に示す。これらのデータより、 p_{CO} まわりのパラメータ k_1'/k_2 を各温度について決定した。

以上の結果から、表2に示すように各パラメータを決定した。 $k_1 f_0$ の活性化エネルギーの値は表に示す文献値²⁾と非常に近い値であった。

求めたパラメータを用いて X 対 t の関係を計算し、実験データと比較した(図6)。両者は良好に一致しており、決定した反応速度式の妥当性を示している。

4. 結言

試作した直接通電型小型ガス化反応装置を用いて、高温($\sim 1200^\circ C$)、高圧(~ 2 MPa)、かつ実ガスを模擬したガス組成のもと褐炭チャータのガス化速度を簡便に精度よく測定することに成功し、解析によりガス化反応速度式を決定することができた。

【謝辞】

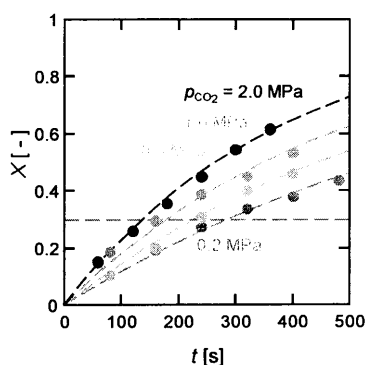
本研究はNEDO事業「革新的ゼロエミッション石炭ガス化発電プロジェクト」の一環として、(財)電力中央研究所の委託を受け実施された。ここに記し謝意を表する。

【参考文献】

- 1) Bhatia, S.K., Perlmutter, D.D., *AIChEJ*, **26**, 379–386 (1980)
- 2) Kajitani, S., Suzuki, N., Ashizawa, M., Hara, S., *Fuel*, **85**, 163–169 (2006)

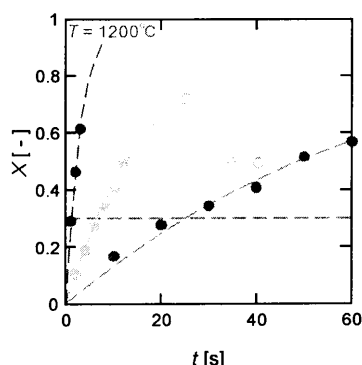
表2 決定した各速度パラメータの値

	A_i	E_i [kJ mol ⁻¹]	
		This work	Kajitani ²⁾
$k_1 f_0$	1.6×10^7 MPa ⁻¹ s ⁻¹	2.0×10^2	2.22×10^2
k_1'/k_2	0.16 MPa ⁻¹	-39	-23
k_1/k_2	6.2×10^{-4} MPa ⁻¹	-91	-48.1



(mini-DHR $T = 900^\circ C$, $p_1 = p_{CO_2} + p_{He} = 2.0$ MPa)

図2 CO_2 中のガス化実験で得られた X 対 t の関係①



(mini-DHR $p_{CO_2} = 1.0$ MPa, $p_{He} = 1.0$ MPa)

図3 CO_2 中のガス化実験で得られた X 対 t の関係②

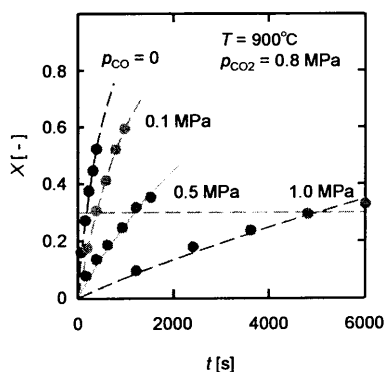


図4 CO_2/CO 中のガス化実験で得られた X 対 t の関係

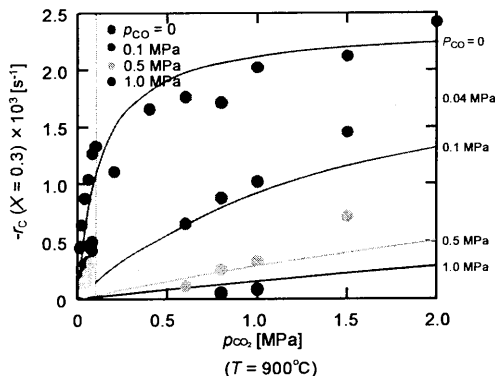


図5 CO_2/CO 中のガス化速度 $-r_c$

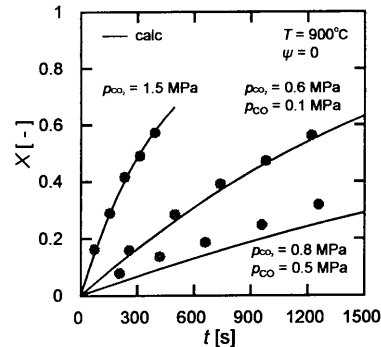


図6 実験で得られた X 対 t の関数と計算した X 対 t の関数の比較