

No.48 直接通電小型ガス化反応装置を用いた高温・高圧下での低品位炭およびその改質炭のガス化速度測定

(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 Low-Rank Coal and Upgraded Coal Chars under High Pressure and High Temperature Using a Mini Directly-Heated Reactor

○Kouichi MIURA, Shunsuke 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 of coal char handily under high temperature (~ 1200°C) and high pressure (~ 2 MPa) in the presence of CO₂, CO, H₂ and H₂O. 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 placed in a platinum mesh basket of 1.0 mm I.D. and 10 mm high was gasified under various conditions to obtain the char conversion, X , vs time relationships. Systematic measurements of gasification rates were performed in the mixture of CO₂ and CO, and a gasification rate equation was established for 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。本研究室では、直接通電小型ガス化反応装置 (mini-DHR) を試作し、高温・高圧下で、石炭チャーのガス化速度を精度よく簡便に測定できることを明らかにした¹⁾。本研究では、この装置を用いて、褐炭由来のチャーの高温・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におけるガス化速度を測定し、提案法のガス化炉の設計に用いるガス化反応速度式を決定することを目的とした。

2. 実験

2.1 試料

試料として、表 1 に示す豪州褐炭の Loy Yang 炭 (LY) と、LY 炭を著者らが提案した溶剤改質法²⁾によって処理して得た改質炭 (LY/UC) を用いた。本稿では LY 炭についての結果を主に示す。ガス化反応実験に先立ち、石炭を窒素中、900°C まで 10 K/min

表 1 使用した石炭試料の元素分析値

Sample	Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]				Ash [wt%, d.b.]
	C	H	N	O (diff.)	
LY	66.7	4.7	0.9	27.7	1.5
LY/UC	77.4	4.0	1.0	17.6	2.9

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。

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 $X (= 1 - W/W_0; W: \text{未反応チャーの無水無灰重量}, W_0: \text{初期のチャー無水無灰重量})$ と反応時間 t の関係を得た。

3. 結果と考察

ガス化反応速度 $-r_c = \frac{dX/dt}{1-X}$ 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

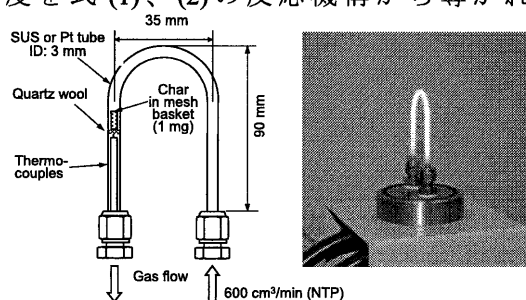
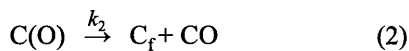
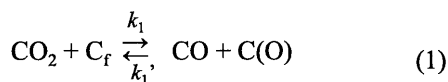


図 1 直接通電型反応装置

Langmuir-Hinshelwood 型の式で、活性点数の X 依存性を Random-Pore model³⁾を用いて表現した式 (3)、(4)で表せるとし、解析に用いた。



$$-r_c = \frac{dX/dt}{1-X} = -r_{\text{CO}} \sqrt{1-\psi \ln(1-X)} \quad (3)$$

$$-r_{\text{CO}} = \frac{k_1 f_0 p_{\text{CO}_2}}{1 + (k_1'/k_2) p_{\text{CO}} + (k_1/k_2) p_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

ここで、 k_1 、 k_1' 、 k_2 は式 (1)、(2) の反応速度定数を、 ψ は構造パラメータを、 f_0 は $X=0$ のときの活性点数を、 p_{CO_2} 、 p_{CO} はそれぞれ CO_2 分圧、 CO 分圧を表す。

温度、および p_{CO_2} 、 p_{CO} 一定のもと、式 (4) を積分すると式 (5) が得られる。

$$X = 1 - \exp \left[-(-r_{\text{CO}}) t \left\{ 1 + \frac{\psi}{4} (-r_{\text{CO}}) t \right\} \right] \quad (5)$$

構造パラメータ ψ 、および速度定数式 k_1 、 k_1' 、 k_2 を以下のような手順で決定した。

- ① 式 (5) を変形し得られる式 (6) に基づき、ある温度、 p_{CO_2} 、 p_{CO} における X と t の関係について、 $-\ln(1-X)/t$ 対 t のプロットの傾きと切片より $-r_{\text{CO}}$ と ψ を求めた。これを様々な温度、 CO_2 、 CO 分圧におけるデータについて行った。

$$-\frac{\ln(1-X)}{t} = (-r_{\text{CO}}) + \frac{\psi}{4} (-r_{\text{CO}})^2 t \quad (6)$$

- ② CO が存在しない条件では、式 (4) は式 (7) のように変形される。これより、 CO が存在しないときのある温度におけるデータについて、 $p_{\text{CO}_2}/(-r_{\text{CO}})$ 対 p_{CO_2} のプロットの傾きと切片より $k_1 f_0$ と k_1/k_2 を決定した。異なる温度で同様の解析を行い、 $k_1 f_0$ と k_1/k_2 の温度依存性を求めた。

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{-r_{\text{CO}}} = \frac{1}{k_1 f_0} + \frac{1}{k_1 f_0} \frac{k_1}{k_2} p_{\text{CO}_2} \quad (7)$$

- ③ 式 (4) を式 (8) のように変形し、 p_{CO_2} 、温度一定の条件におけるデータについて、 $1/(-r_{\text{CO}})$ 対 p_{CO} のプロットの傾きと切片より k_1'/k_2 を決定した。異なる温度で同様の解析を行い、 k_1'/k_2 の温度依存性を求めた。

$$\frac{1}{-r_{\text{CO}}} = \frac{1}{k_1 f_0} \frac{1}{p_{\text{CO}_2}} + \frac{1}{k_1 f_0} \frac{k_1}{k_2} + \frac{1}{k_1 f_0} \frac{1}{p_{\text{CO}_2}} \frac{k_1'}{k_2} p_{\text{CO}} \quad (8)$$

- ④ それぞれの反応速度定数がアレニウス型の式 (9) に従うとし、アレニウスプロットにより、 $k_1 f_0$ 、 k_1/k_2 、 k_1'/k_2 の見かけの頻度因子 $A_{\text{App},ij}$ 、活性化エネルギー $E_{\text{App},ij}$ を求めた。

$$k_i = A_i e^{-E_i/RT} \quad (9)$$

図 2 に LY 炭チャーについて決定した、 $k_1 f_0$ 、 k_1/k_2 、 k_1'/k_2 のアレニウスプロットを、表 2 に最終的に求められた見かけの頻度因子と活性化エネルギーの値を示す。表 2 には比較のため文献値⁴⁾を示した。

図 3 に LY 炭チャーについて実験で得られた X と t の関係と決定した速度パラメータ (表 2、 $\psi=2.3$) を用いて計算した X と t の関係を比較した。決定した速度式により、ガス化挙動を良好に再現できていることから、同式の妥当性が示された。

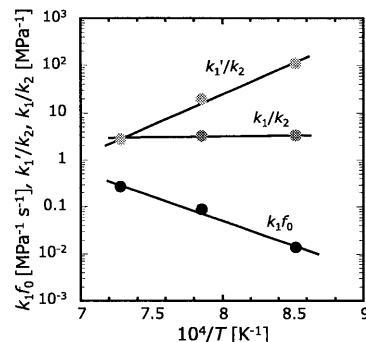


図 2 $k_1 f_0$ 、 k_1/k_2 、 k_1'/k_2 のアレニウスプロット

表 2 決定した速度パラメータ

	$A_{\text{app},ij}$	$E_{\text{app},ij}$ [kJ mol ⁻¹]	
	This work	This work	Kajitani ⁴⁾
$k_1 f_0$	$1.0 \times 10^7 \text{ MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2.0×10^2	2.22×10^2
k_1/k_2	1.0×10^9	2.4×10^2	25.1
k_1'/k_2	$8.7 \times 10^{-10} \text{ MPa}^{-1}$	-2.5×10^2	-48.1

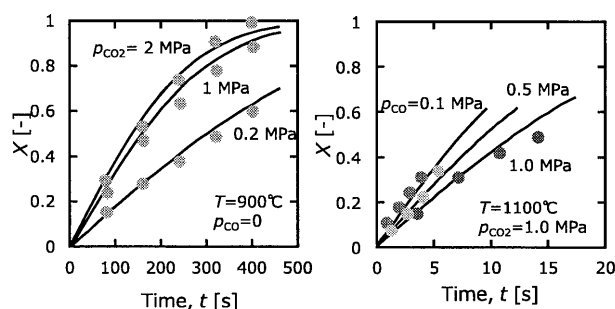


図 3 実験で得られた X と t の関係 (●) と決定した速度式により計算した X と t の関係 (実線) の比較

4. 結言

直接通電型小型ガス化反応装置を用いて、高温 (~1200°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) 牧野ら, 石炭学会議発表論文集, **46**, 80–81 (2009)
- 2) 蘆田ら, 日本エネルギー学会大会講演要旨集, **18**, 48–49 (2009)
- 3) Bhatia, S.K., Perlmutter, D.D., *AIChEJ*, **26**, 379–386 (1980)
- 4) Kajitani, S., Suzuki, N., Ashizawa, M., Hara, S., *Fuel*, **85**, 163–169 (2006)