

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_2 , CO , H_2O , and H_2 . 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つ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_2 , CO , H_2 , H_2O 共存下、高温・高圧下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_2 , CO 以外に H_2 の使用を可能

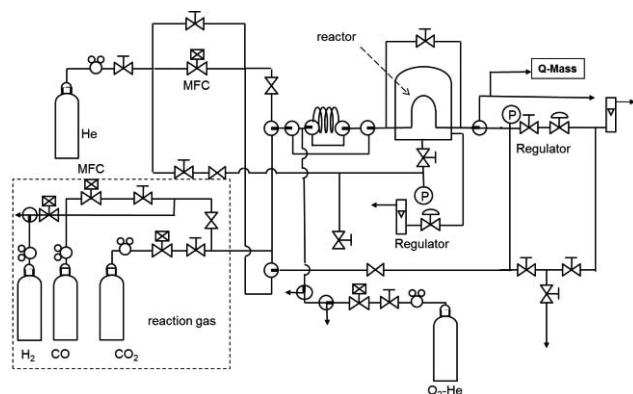


図1 mini-DHRガス化装置

にした。これは、今回、実際の系に近い CO_2 , H_2O , CO , H_2 共存下のガス化速度を測定するために、 CO_2 と同時に H_2 を反応管に供給し、反応管内でシフトの逆反応 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) を進行させるためである。今回は後述のような CO_2 , H_2O , CO , H_2 組成が調製できた。なお、 CO_2 , CO 共存系では CO_2 と CO の流量を直接調節した。反応ガス流量は $1000 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/min}$ 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

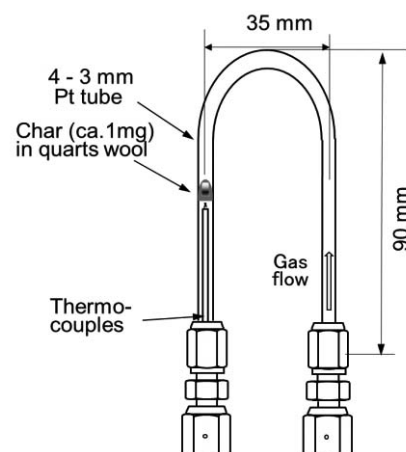


図2 mini-DHR

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℃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℃/minで1200℃まで昇温し30min保持した。このうち粒径が150~250μm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CO₂

分圧が

高いほ

ど大き

いこと、

反応ガ

ス中の

CO、

H₂は

ガス化

反応を

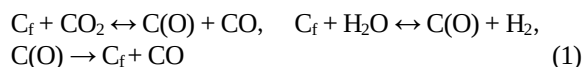
阻害す

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。

$$-r_c = \frac{k_a p_{\text{CO}_2} + k_d p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_b p_{\text{CO}_2} + k_c p_{\text{CO}} + k_e p_{\text{H}_2\text{O}} + k_f p_{\text{H}_2}} \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} \quad (2)$$

ここで、 k_i は各反応速度定数、 ϕ 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、 ϕ 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 ⁻¹]	
	This work	This work	Reference value [1]
k_a	$1.1 \times 10^{13} \text{ MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3.5×10^2	2.22×10^2
k_b	$8.7 \times 10^{-1} \text{ MPa}^{-1}$	-50	-23.0
k_c	$2.1 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$	-1.6×10^2	-48.1
k_d	$2.8 \times 10^{17} \text{ MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$	4.5×10^2	-
k_e	$3.0 \times 10^2 \text{ MPa}^{-1}$	52	-
k_f	$5.8 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$	-94	-

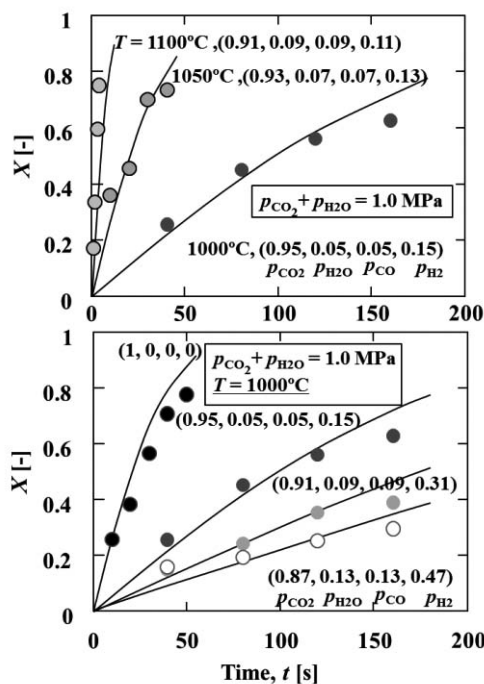


図4 実測値と計算値の比較

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

圧下のCO₂,H₂O,CO,H₂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)