流動層を用いた石炭チャーのガス化速度の測定

小 島 紀 徳・古 澤 健 彦
国 井 大 蔵*

東京大学工学部 化学工学科†

流動層を用いて石炭あるいは石炭チャーのガス化反応速度を測定する方法を提案した。不活性粒子からなる流動層に少量の石炭チャーを投入し、発生するガスの濃度の経時変化からガス化反応速度を求めた。本法は従来の熱天秤法に比して実際の流動層ガス化装置内に近い粒子加熱速度で生成するチャーの反応速度が求められる点に特徴があると考えられる。

本論文は、まず流動層内の複雑な流動特性等について十分検討を行い、然る後に太平洋炭チャーの二酸化炭素ガス化反応に本法を適用し求めた初期ガス化反応速度について報告する。投入するチャー粒子量が十分少ない時は、気泡相と粒子濃厚相間の物質移動抵抗および生成物の阻害効果が無視でき、微分反応器として解析することができることがわかった。

次に本法により得られた結果を熱天秤により得られた結果と比較し、本法の妥当性について検討を行った。本法によると、熱天秤を用いて求めた速度に比べ2倍程度の初期反応速度が得られた。一方、熱天秤と同じ速度で加熱し生成したチャーについて、本法を適用して得た速度は熱天秤による速度とほぼ一致することから、本法の妥当性、および実際の装置に近い加熱速度で反応速度を求めることが必要であることがわかる。

次に、本法を用い初期反応速度の二酸化炭素濃度依存性および温度依存性を測定したところ、従来の結果と比べて妥当な結果が得られた。

緒 言

流動層石炭ガス化炉の設計には、層内の固気両相の流動と相互の接触状態を記述するモデルとともに、ガス化反応速度が必要である。

流動層ガス化炉では、石炭はガス化炉内に導入されると急速に加熱され、瞬時に層温度に至ると考えられる。一方、通常ガス化反応速度の測定には熱天秤が用いられることが多いが、この場合チャーの生成条件即ち加熱速度が極めて遅い。加熱速度が遅い場合生成チャーの気孔率が減少し、ガス化反応速度が小さくなることが宮津⁶⁾により報告されている。

流動層を用いると⁴⁾流動層ガス化炉とはほぼ等しい加熱速度下で生成するチャーのガス化速度が求められるが、流動層内のガス流動を含む複雑な装置特性の影響を受けた速度を測定するおそれがある。本研究では流動層ガス化装置内におけるガス化速度を求める目的で太平洋炭チャーの二酸化炭素によるガス化について気泡、粒子濃厚相間物質移動抵抗と粒子の飛び出しとの影響が無視できる条件を実験的に定め、然る後に二酸化炭素によるガス化反応速度を測定した。また、本法の妥当性を検討するため熱天秤による測定結果と比較したところ本法の妥当性が検証されたので報告する。

1. 実 験

1・1 試料

本実験では太平洋炭を 623~673 K で乾留した低温乾留チャーを用いた。工業および元素分析値を Table 1 に original char として示す。

流動層流動媒体は化学的に不活性な Microspherical (主成分はシリカ、アルミナ) 粒子を用いた。本粒子の調和平均径は 610 μm 、粒子密度は 0.9 g/cm³、形状係数は 1.0 であった。本実験に用いた二酸化炭素ガス、窒素の純度はいずれも 99.999% 以上であった。

1・2 実験装置および実験方法

ガス化実験に用いた流動層の詳細を Fig. 1 に示す。流動層はステンレス製であり、内径 37 mm、充填した粒子の静止層高は 12 cm である。流動化ガスは、0.5 mm ϕ の穴を 11 個有する厚み 1.2 mm の分散板を通し、層内に導いた。流動層は周囲に設置した電気炉により加熱した。層内温度は、層内に挿入した PR 熱電対を用いて制御し、クロメルアルメル熱電対を用いて測定した。

実験装置の概略を Fig. 2 のフローシートに示す。不活性ガスとしての窒素、反応ガスとしての二酸化炭素、燃焼用空気は、ストップバルブおよびマスフローコントロールバルブを通して供給した。

実験はすべて大気圧下で行った。流動層を所定の流速

† 〒113 文京区本郷 7-3-1

* 横浜国立大学工学部 化学工学科

Table 1 Proximate and ultimate analyses of samples (weight %)

	mois- ture	proximate*				ultimate**			
		V.M.	F.C.	Ash	C	H	N	O***	
original char	7.0	15.7	61.7	22.6	85.4	3.1	1.7	9.8	
char used for gasi- fication at 1173K†	6.9	4.5	73.5	22.0	95.7	0.6	1.0	2.7	

† 10 min pyrolysis at 1173K * dry ** d.a.f. *** difference

(最小流動化流動速 u_{mf} の 2~6 倍) の窒素ガスを流し、つづつ所定温度に設定した後 0.2~3 g のチャーを層上部より投入した。チャーは層温度迄急速に加熱され、水分および残留揮発分が分解を受け揮発飛散する。生成するタールをコールドトラップで捕集することを試みたが、微量のため定量は不可能であった。チャーを投入してから 10 分後に、所定の流速 (u_{mf} の 2~6 倍) に設定した二酸化炭素-窒素混合ガス (二酸化炭素: 5~50 体積%) を導入、反応を開始させた。チャー中の炭素は二酸化炭素によりガス化される。生成ガスをコールドトラップ、フィルターを通した後 3 cc のガラス製注射筒を用いて適時サンプリングし、分析を行った。

実験後層内に残留したチャーは、実験終了後、空気を用いて完全に燃焼させた。一部の実験では生成ガスをガスパックに捕集、分析し、残存炭素量の評価を行った。

サンプルガスは、二台のガスクロマトグラフを用い、モレキュラシーブ 5A カラムを用いて窒素、酸素、一酸化炭素の、ポラパック QS カラムを用いて二酸化炭素の分析を行った。

2. 反応速度の測定法の確立

2.1 反応速度の計算法

石炭チャーの二酸化炭素によるガス化反応を炭素のガス化で近似すれば、

チャーの初期ガス化反応速度は体積反応モデルで近似できる。すなわち

$$W_0 \frac{dX}{dt} = f_c \cdot M_c = k(1-X)W_0 \quad (2)$$

$$\frac{W}{W_0} = 1-X = \exp(-kt) \quad (3)$$

熱天秤を用いると、Eq. (3) で表される炭素の重量変化を直接測定しうが、流動層を用いたガス化速度の測定ではガス濃度の変化を測定する。一酸化炭素の生成速度を f_{co} とすれば、炭素の消失速度は次式で表される。

$$f_c = \frac{f_{co}}{2} \quad (4)$$

Fig. 1 Experimental apparatus, dimension is in mm; a: silicone rubber, b: thermocouple, c: reactor, d: gas outlet, e: fluidized bed, f: center of furnace, g: distributor, h: inner tube, i: gas inlet

Fig. 2 Flow sheet

Eq. (2) に Eq. (3) を代入すると

$$\frac{f_c \cdot M_c}{W_0} = \frac{f_{co} \cdot M_c}{2W_0} = k \exp(-kt) \quad (5)$$

従って

$$\ln \frac{dX}{dt} = \ln \frac{f_c \cdot M_c}{W_0} = \ln \frac{f_{co} \cdot M_c}{2W_0} = \ln k - kt \quad (6)$$

すなわち実験により一酸化炭素の生成速度の時間的变化から反応速度定数 k を求めることができる。Fig. 3 に一例を示す。

なお、流動層反応装置内のガスの滞留時間は層上部空間を含めて 10 秒程度であり、装置内に残留する一酸化炭素量およびその変化は無視した。

2.2 ガス化初期におけるチャーの組成と炭素量の測定

先に記したように実験では、投入したチャーを 10 分間再乾留し、水分と揮発分を除去した後反応速度の測定を行っている。従って層内でガス化されるチャーの組

Fig. 3 Examples of time variations of f_{CO}

Fig. 4 Effects of amounts of char, superficial velocity of gas and mean diameter of char on reaction rate constant

成、質量は投入量より減少しており、これらを知る必要がある。しかしながら高温下の不活性粒子層中に分散して流動しながら乾留をうけたチャーを分離して抜き出し、組成と質量とを測定することは困難である。そこで、別に乾留炉を用意し、本実験において採用した乾留・ガス化温度のうち最も低い温度である 1173 K において乾留し、生成したチャーの組成と質量を測定した。乾留炉内のチャーの昇温速度は、約 12 K/s と実測された。また乾留時間は、流動層内の乾留と同様 10 分間とした。この時の重量減少は、水分 7.0% をも含め、オリジナルチャーの 17.7% であった。分析値を乾留前のチャーの分析値とともに Table 1 に示す。ガス化により生成したガス中には、メタンは含まれず、水素の発生量も一酸化炭素の発生量に比べ、十分小さい(2% 以下)ことから、本実験条件下では揮発性のない炭素が Eq. (1) に従って、ガス化反応するという仮定は妥当と思われる。

ガス化開始時における層内炭素量 W_0 を次式より計算した。

$$W_0 = (\text{チャーの投入量}) (1 - \text{乾留時重量減少率} - \text{灰分}) \times (10 \text{ 分間乾留チャー中無灰} \cdot \text{乾基準炭素分率}) \quad (7)$$

Table 2 Experimentally determined conditions for rate measurement

Temperature	1173–1323 K
Concentration of CO ₂	5–50%
Superficial gas velocity	6 u_{mf}
Amount of char	0.4–0.5 g
Mean diameter of char	720 μm

ガス化開始時の層内炭素量は 1173 K を例にとると、チャー投入量の 58.6% であった。

一方、Fig. 3 にも示した CO 生成速度を時間積分し、ガス化された炭素量を計算し、ガス化実験を打ちきり、燃焼により求めた残存炭素量を加えた値は W_0 に一致しなければならない。1173 K の場合、両者は $\pm 15\%$ の範囲で一致した。

2.3 測定条件の設定

流動層を用いるガス化速度の測定は熱天秤法に比べると、実際のガス化炉の条件に近い粒子加熱速度が実現できる利点がある反面、気泡相濃厚相間の物質移動抵抗、反応の進行や摩耗による粒子の飛び出しの影響等を考慮する必要がある。一方通常の反応速度測定と同様、濃厚相内における粒子、流体間および粒子内の物質移動抵抗の影響も合わせて考慮する必要がある。ここではこれらの要因が測定結果に影響を及ぼすことなく、正味の反応速度が得られる条件を実験的に検討した。

1) 気泡-濃厚相間物質移動 流動層では流動化開始に必要なガス量以上のガスは、気泡を形成し、流動層内を吹き抜けるとされている^{3,5)}。したがってチャーの投入量が多くなると濃厚相内の炭素濃度が増加し、二酸化炭素の消費速度が増加するので気泡から濃厚相への二酸化炭素ガスの移動が律速となるおそれがある。一方、出口ガス組成と入口ガス組成の差が大きくなると微分反応管として、扱うことができない。Fig. 4 に空塔基準ガス流速 $u_0 = 6u_{mf}$ の下で平均粒径 720 μm (500~1000 μm) のチャーの投入量を変え、反応速度を測定した結果を示す。チャーの投入量がある程度以上に大きくなると反応速度は小さく測定されることがわかった。一方、チャー投入量を極めて小さくすると、反応層内の一酸化炭素生成量が小さくなり、分析上の誤差を生ずる。したがって以下の実験では投入チャー粒子量を 0.4~0.5g とした。

2) 粒子の飛び出し 流動層内のガス流速が増加すると粒子の飛び出し速度、摩耗等が増加し、ガス化後期の反応速度が減少する可能性がある。そこで平均粒径 720 μm の粒子に対して、ガス流速 u_0 を $2u_{mf}$ と $6u_{mf}$ に設定した二つの場合について反応速度を測定、比較した。結果を Fig. 4 に示す。結果に有意な差はみられないことがわかる。2.2 に示した炭素収支の結果を合せ

Fig. 5 Comparison of results from fluidized bed and T.G.A.; different heating rate of char

Fig. 6 Comparison of results from fluidized bed and T.G.A.; same heating rate of char (0.33 K/s)

考えると粒子の飛び出しの影響が無視できることがわかった。

3) 粒子流体間および粒子内物質移動抵抗の影響

平均粒径 545, 720, 920 μm の三つの粒径の粒子について反応速度を測定し、上記抵抗の影響を検討した。これを Fig. 4 に示す。粒径による有意な差はみられず、本実験条件下では単一粒子内外の物質移動抵抗は無視できる。

以上3項目の検討に基づき流動層ガス化として重要な1173~1323 Kの温度範囲では Table 2 に示す実験条件を設定することができた。この条件下では、充分な精度のガス分析が可能であった。

3. 本測定法の妥当性、有用性に関する検討

3・1 熱天秤による測定結果との比較

ガス化速度の測定には従来から熱天秤が広く採用されている³⁾。そこで本法により測定したガス化速度を熱天秤による測定結果と比較検討した。熱天秤には市販のガス流通式島津 TG 31 型を用いた。試料は石英でできた極めて粗いかごにグラスウールにはさまれた試料をのせることにより、試料とガスとの接触を改善してある。試料は Table 1 に示した original char (低温乾留チャー) であり、これを窒素気流中において 0.33 K/s で昇温し、ガス化温度に保つ。乾留による重量減少が工業分析で与えられた揮発分にほぼ一致し、重量変化がみられなくなったとき、窒素で希釈した二酸化炭素ガスを導入した。ガス化による重量変化を図微分し、Eq. (6) に従いプロットした。結果の一例を、同一ガス化温度、二酸化炭素濃度における流動層を用いた測定結果と比較して Fig. 5 に示す。熱天秤で得られた結果は、本法による測定結果に比べると直線部分の傾きが小さく、測定され

Fig. 7 Effect of CO_2 concentration on reaction rate constant

た反応速度は流動層を用いて求めた速度の 1/2 程度となった。この差異の原因として、チャーの装置内での昇温速度の差異を考えることができる。しかしながら、熱天秤では流動層と同じ加熱速度でチャーを昇温することは困難であった。そこで逆に流動層反応装置内でチャーを熱天秤と同じく低温昇温加熱した後ガス化速度を測定した。すなわち、正確に秤量したチャーを室温において流動層粒子とともに装置内に充填し、窒素気流中において 0.33 K/s で昇温した。ガス化温度において熱天秤実験と同一時間放置した後、窒素で希釈した二酸化炭素を導入した。得られた結果を、前述の熱天秤から得た結果とともに Fig. 6 に比較して示す。立ちあがり部分には相違はみられるものの、直線部の傾きはほぼ同一であり、反応速度の値に有意な差はみられない。

これらの結果から同じ昇温速度であれば流動層を用いても熱天秤で得られる反応速度を求めることができることがわかった。したがって、本測定法は妥当な測定法と言えよう。さらに、流動層を用いれば、実際の流動層ガス化に近い昇温速度が得られるので実用上すぐれた測定法であることを示している。

Fig. 8 Determination of k_1 and k_2

3・2 本測定法の有用性

前節の結果は、チャーの乾留時における昇温速度がガス化反応速度に影響することを示しており、本法は実際の流動層ガス化装置に近い昇温速度が実現できる点で実用上すぐれた測定法であることがわかった。

本研究では、石炭の低温乾留チャーを試料としたが、直接石炭を試料とすることも可能である。この場合、乾留時の昇温速度が更に大きく影響する可能性が示唆される。

以上のような特徴の他に、(1) 層を高温に保ちつつ続けて実験を迅速に行える。(2) 熱天秤に比し試料量を多くとれる、(3) 試料温度の正確な測定や制御が容易であるといういくつかの長所がある。

3・3 ガス化反応速度の測定例

二酸化炭素濃度に対する反応速度定数の依存性を温度をパラメータとして Fig. 7 に示す。各温度において二酸化炭素濃度が増加するに従い反応速度定数が増大する一方、濃度が十分大きい領域では一定の反応速度定数の値に近づく傾向がみられた。これらの結果をラングミュア型速度式^{1,3,4,7,8)}

$$k = k_2[\text{CO}_2]/(1 + k_1[\text{CO}_2]) \quad (8)$$

を用いて解析した。なお、本実験では、生成物一酸化炭素の影響を考慮していないが、流動化ガスに一酸化炭素を加えることにより解析可能である。また、既に述べたようにチャーの投入量の影響がみられない条件下で実験を行ったので、ガス化により発生する一酸化炭素は反応速度定数の値に影響しなかった。したがって Eq. (8) では CO の阻害の項を省略してある。Eq. (8) を変形する

Fig. 9 Arrhenius plots of k_1 and k_2

と、

$$k/[\text{CO}_2] = k_2 - k_1 \cdot k \quad (9)$$

各温度におけるデータを Eq. (9) を用いて整理した結果を、Fig. 8 に示す。縦軸の切片から k_2 、傾きから k_1 を得、この値を Fig. 9 に $1/T$ に対しプロットして次の結果を得た。

$$k_1 = 16.4 \exp(-1.87 \times 10^4/RT) \text{ [m}^3/\text{mol}] \quad (10)$$

$$k_2 = 61.4 \exp(-8.99 \times 10^4/RT) \text{ [m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})] \quad (11)$$

Eqs. (8), (10), (11) から計算した速度定数の値を Fig. 7 に実線で示す。

以上得られた結果は、従来報告されているデータと比較して妥当な結果と思われる^{1,3)}。

結 言

流動層を用いて石炭または石炭チャーのガス化反応速度を測定する方法を提案した。チャーのガス化反応速度はチャー生成時の昇温速度に強く依存することが知られている。本法によれば、流動層に投入された試料粒子は流動層ガス化装置内に投入された石炭と同じ速度で加熱されるので実際の流動層ガス化装置内におけるガス化反応速度に近い速度が測定できると考えられる。

太平洋炭低温乾留チャーの二酸化炭素によるガス化に本法を適用した。その結果、チャーの投入量を十分小さく選べば、ガス流速を最小流動化流速の 5 倍以下に保てば気泡-濃厚相間の物質移動抵抗や粒子の飛び出しの影響のない実験条件下で、ガス化反応速度を求められることがわかった。

本法を熱天秤と比較すると、本法によって得られた速度は熱天秤によって得られた速度より大きいことがわかった。この差異はチャー生成過程における昇温速度の差

により説明できることがわかった。

【謝 辞】 本研究に関する実験に御協力いただいた茅原裕一、中吉邦治、藤田晴哉、山下 敏の各氏に感謝いたします。岡山大学笠岡成光先生、阪田祐作先生には、熱天秤による測定法に関し多大な御教授をいただきました。ここに感謝の意を表します。また、本研究は、文部省科学研究費（エネルギー特別研究・石炭のガス化，57040006，58040009）の援助を受けて行われた。ここに記して感謝いたします。

Nomenclature

[CO]	= CO concentration at reaction temperature	[mol/m ³]
[CO ₂]	= CO ₂ concentration at reaction temperature	[mol/m ³]
f_c	= consumption rate of carbon	[mol/s]
f_{CO}	= production rate of CO	[mol/s]
k	= reaction rate constant	[s ⁻¹]
k_1	= constant based on Eq. (8)	[m ³ /mol]
k_2	= constant based on Eq. (8)	[m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
M_C	= atomic weight of carbon	[g/mol]
u_0	= superficial velocity of gas	[m/s]
u_{mf}	= u_0 at minimum fluidization	[m/s]
R	= gas constant	[mol·J ⁻¹ ·K ⁻¹]

t	= time	[s]
T	= temperature	[K]
W	= weight of carbon	[g]
X	= conversion of carbon	[—]
<Subscript>		
0	= initial	

Literature cited

- 1) Agarwal, A. K. and J. T. Sears: *I.E.C., P.D.D.*, **19**, 364 (1980)
- 2) Davidson, J. D. and D. Harrison: "Fluidized Particles", Cambridge Univ., Press, New York (1963)
- 3) Dutta, S. and C. Y. Wen: *I.E.C., P.D.D.*, **16**, 20 (1977)
- 4) Katta, S. and D. L. Keairns: *I.E.C., Fundam.*, **20**, 6 (1981)
- 5) Kunii, D. and O. Levenspiel: "Fluidization Engineering," John Wiley & Sons Inc., New York (1972)
- 6) Miyazu, T.: Preprints of The 4th Meeting on Coal Utilization Technology of Sekitan Gijutsu Kenkyujo, Tokyo, p. 102 (1982)
- 7) Von Fredersdorff, C. G.: *Inst. Gas Technol. Chicago Res. Bull.*, No. 19 (1955)
- 8) Walker, P. L., Jr., F. Rusinko, Jr. and L. G. Austin: *Adv. Catal.*, **11**, 133 (1959)

(1983 年 8 月 10 日受理; 燃料協会石炭科学会議 (東京, 1982 年 10 月) にて発表)

Measurement of Gasification Rate of Coal Char Using a Fluidized Bed

Toshinori Kojima, Takehiko Furusawa and Daizo Kunii

Dept. of Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo 113

Key Words: Energy, Coal Char, Gasification Rate, Measurement Method, Fluidized Bed, Thermogravimetric Analysis, Pyrolysis

A new method for measurement of the gasification rate of coal char by use of a fluidized bed is presented in which special care is taken to remove the effects of the complicated hydrodynamics of the fluidized bed and those of the elutriated loss of carbon. With an appropriate choice of the operation parameters, the bed could be assumed to be a differential reactor. The method was applied to the gasification of char by carbon dioxide. The rates obtained were compared with thermogravimetrically obtained rates. The differences in the results could be well explained by the differences in heating rate of char before gasification. The obtained dependences of the rate on carbon dioxide concentration and temperature were reasonable compared with previous works.