

P123

無触媒部分酸化による実コークス炉ガス改質反応の詳細化学反応シミュレーション

(九大先導研) ○(正)則永 行庸・(正)林 潤一郎
(日本コークス工業)松岡 正洋・(パブコック日立) 谷田部 広志

【緒言】 コークス製造において発生するコークス炉ガス (Coke Oven Gas, COG) の顕熱を損なわずに、直接改質してクリーンな改質 COG を得ることを目指し、無触媒部分酸化による COG 改質が検討されている¹。COG は、水素、メタン、一酸化炭素、タール等からなる混合気体である。高温 COG 直接改質において鍵となるのは、COG 中に 10~30 wt%含まれるタールの分解である。タール中には BTX などの単環芳香族の他に、ナフタレン、フェナントレン等の種々の多環芳香族化合物が含まれ、その分解・酸化反応は複雑である。改質反応機構の分子レベルでの理解は、このような混合物の改質反応システムの設計に役立つものと考えられる。我々は、安定種に加えてラジカル種等の中間体も含む素反応の集合としてとらえる詳細化学反応速度モデルを用いて COG 改質反応をシミュレーションし、模擬 COG 改質反応実験を精度良く予測できることを報告した²。本研究では、詳細化学反応速度モデルを用いた COG 改質反応の数値シミュレーションを実施し、稼働中のコークス炉に設置した実コークス炉ガス改質に関するパイロット試験結果(全 22 ラン)³を予測することを試みた。

【反応機構と数値シミュレーション】 反応機構は水素ラジカルからコロネンまでの 257 の化学種を含み、2216 (逆反応も含む)の反応⁴からなる。反応器内流体モデルには、流れ方向の温度プロファイルを考慮できるプラグ流モデルを用いた。モデルには、温度プロファイル、反応器サイズ(内径 0.6 m, 長さ 3.3 m)および入口境界条件(組成, 速度, 温度, 圧力)を入力した。COG 中に含まれるタール成分は、Kirton ら⁵の報告に基づいて約 30 種の多環芳香族化合物の混合物として近似した。実 COG の組成近似法および数値シミュレーションの詳細は既報^{2,6}に譲る。

【結果と考察】 Fig.1 は、シミュレーション結果の一例で、主要成分の濃度を反応器の位置の関数として示したものである。COG の無触媒改質の場合、まず COG の主要構成成分である水素の燃焼が起こる。ついで、あるいは同時に、メタンの部分酸化が起こり、CO 濃度が上昇する。添加した酸素がほぼ完全に枯渇するのは、0.1m 付近で、ここから水素、CO₂ 濃度が上昇する。これは、水性ガスシフト反応によるものである。その後の緩やかな水、メタン濃度の減少と水素、CO 濃度の上昇は炭化水素の水蒸気改質反応が支配であることを示唆する。Fig.2 は出口ガスの流速についてシミュレーションによる予測値と実コークス炉ガス改質試験における実測値を比較したものである。多少ばらつきはあるが、概ね一致することが分かる。Fig.3 は、主要なガスの反応器出口における組成を比較したものである。試験によっては、実測値と予測値にギャップはあるが大半の試験結果を良好に予測できることが分かる。

【結言】 2000 以上の素反応からなる詳細化学反応機構とプラグ流モデルをカップリングしたシミュレーションにより実コークス炉ガス改質反応の化学と速度論を概ね予測できる。

文献 1. 橋本, 小野崎, *日エネ誌*, 85, 364, (2006). 2. Norinaga and Hayashi *Energy Fuels*, 2010 in press. 3. 谷田部ら, 第 18 回日本エネルギー学会大会講演要旨集. 4. Richter et al., *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 2038. 5. Kirton et al., *Fuel* 1991, 1383. 6. Norinaga et al., *Int J Chem Kinet* 2008, 199.

Email: norinaga@cm.kyushu-u.ac.jp

謝辞 本研究は、NEDO の支援を受け、(株)パブコック日立・(株)日本コークス工業との共同研究として実施した。

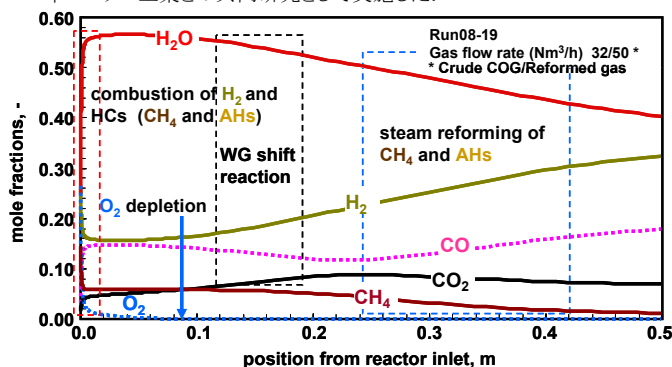


Fig.1 Computed mole fraction profiles of major compounds in the COG reforming.

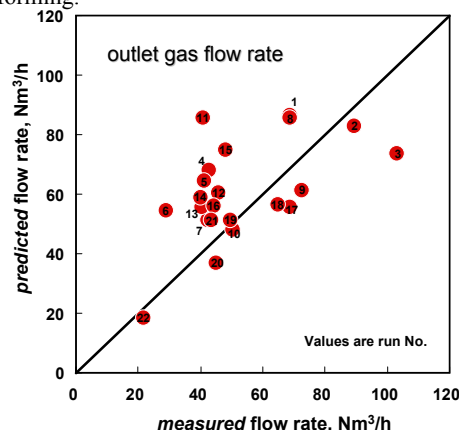


Fig.2 Comparisons between numerically predicted and experimentally determined flow rates of the reformed COG at reactor outlet.

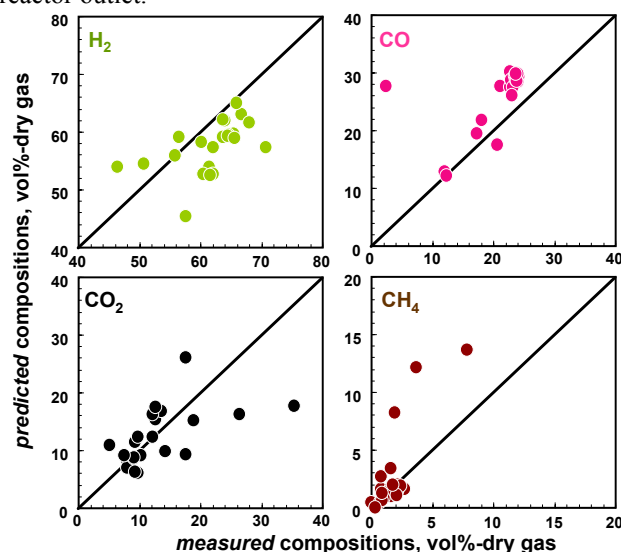


Fig.3 Comparisons between numerically predicted and experimentally determined compositions of the reformed COG at reactor outlet.