

P124

石炭迅速熱分解タールの O₂/CO₂ 雰囲気下における分解反応機構 (九大先導研) ○ (学) 櫻井 靖紘・(学) 畠山 朋・(正) 則永 行庸*・(正) 林 潤一郎

【緒言】O₂に加えて CO₂をガス化剤とする CO₂回収型ガス化複合発電の研究が進められている¹。しかし、CO₂と炭化水素とりわけ石炭タールの主成分である芳香族化合物との反応の詳細な化学やそれらの速度論については未だ不明な点が多い。そこで本研究は、①ドロップチューブ・管型二段反応器(DT-TR)を用いた石炭迅速熱分解生成物の O₂/CO₂雰囲気における *in-situ* 気相改質特性の実験的調査、および②詳細な化学を考慮した反応シミュレーションを実施し、シミュレーションによる予測と実測値との比較を通じて、詳細化学反応速度モデルの妥当性を検証した。さらに、タールの代表化合物としてナフタレンの消費経路を解析し、揮発成分の気相酸化および CO₂改質反応機構について検討した。

【実験とシミュレーション】実験に用いた DT-TR は、下端をフィルターで閉じたドロップチューブ反応器と管型反応器を直列した反応器である。試料である大同炭は反応器上部より約 0.2 g/min で 15 分間連続供給した。試料は熱分解帯(700 °C)で迅速熱分解し、揮発成分とチャーを生成する。生成した揮発成分はフィルターでチャーと分離し、側面から供給した窒素と改質剤で構成される混合ガスとともに下流の改質帯(1300 °C)へと供給した。改質帯滞留時間は約 3.2 s であった。揮発成分中の炭素量に対する改質剤のモル比と種類を変え、揮発成分の気相改質反応を熱分解、部分酸化(O/C = 0.26)、CO₂ 雰囲気下(CO₂/C = 0.39)、O₂/CO₂ 雰囲気下(O/C = 0.26, CO₂/C = 0.26)で調査した。シミュレーションには 1 次元(プラグ流)モデルを用いた。入力情報は、改質帯入口におけるガス組成、線流速、圧力、反応機構等である。改質帯入口におけるガス組成は、揮発成分の二次気相熱分解の影響を極力抑え、滞留時間を短くした実験の結果から推定した。また、ナフタレン消費経路の解析には完全混合反応器を仮定した均一反応系の反応速度シミュレーターを用いた。シミュレーションの詳細は別報に譲る²。

【結果と考察】1300 °C における各条件の実測値とシミュレーション結果の比較図を図 1 に示す。シミュレーション結果は実測値と比べて水素収率を低く見積もった。水素収率を低く見積もる原因の一つとして、本反応機構には気相の均一反応のみが考慮されており、ススや熱分解炭素生成といった不均一反応を含んでいないことが考えられる。しかしながら、反応条件の違いによる収率の変化の傾向はよく再現できたことがわかる。ここで、1300 °C、26.5 bar を条件とした数値シミュレーションを実施し、実プロセスと同様の高温・高圧条件下で本実験における結果がどのような挙動を示すかどうかを予測した。シミュレーションの圧力条件が 1 bar の結果と 26.5 bar の結果の比較図を図 2 に示す。縦軸は各化合物の質量分率、横軸は気相改質ゾーンの位置を表し、

入口が 0 m で出口が 0.6 m である。いずれの化合物でも、質量分率の顕著な変化が認められたのは入口から 0.2 - 0.3 m までの範囲であり、それ以降における質量分率は比較的緩やかに変化することから、反応器下流の気相改質ゾーン前半でほぼ反応は完了することが示唆された。また、同圧力条件における部分酸化と O₂/CO₂改質結果の比較では両者に顕著な違いは認められなかったが、圧力の増加はどの改質条件においても CO、H₂、CH₄の生成速度の増加や Tar 収率(単環以上の芳香族化合物)の低減に寄与することが示唆された。次に、タールの代表化合物としてナフタレンに注目し、反応開始から 1 s 後までのナフタレンの消費経路を解析した。O₂/CO₂改質条件において圧力を 26.5 bar にした際のナフタレン消費経路を図 3 に示す。解析結果から最もナフタレンを消費した経路は、ナフタレンの水素が引き抜かれてラジカルとなる反応であり、ナフタレン総消費量の 48%に相当した。炭化水素や芳香族等のラジカル化に寄与する OH ラジカルは、部分酸化と O₂/CO₂改質のいずれにおいても CO₂ + H → CO + OH から生成したものが最も多く、CO₂が OH ラジカルの重要な供給源の一つであることが示唆された。

文献 1. Shirai *et al.*, 電力中央研究所報告, 研究報告 M07003(2007)

2. Norinaga *et al.*, Int. J. Chem. Kinet. 40:199(2008).

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

謝辞 本研究はNEDO受託研究「CO₂回収型高効率IGCC技術開発」として(財)電力中央研究所からの再委託を受け実施した。

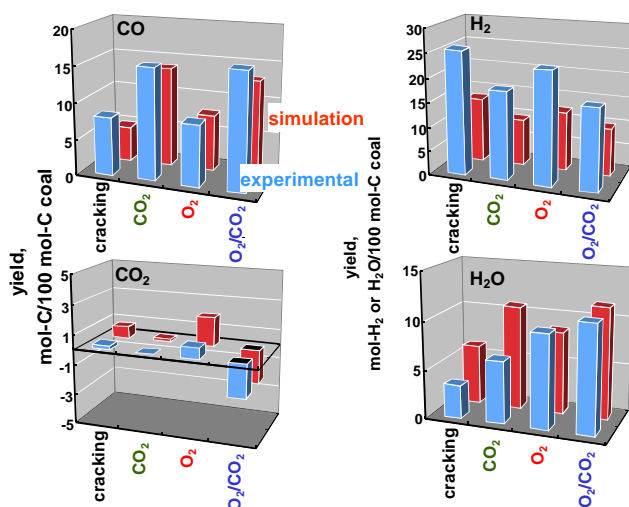


図 1. 各改質条件における生成物収率の実測値と計算値の比較 (1300 °C)

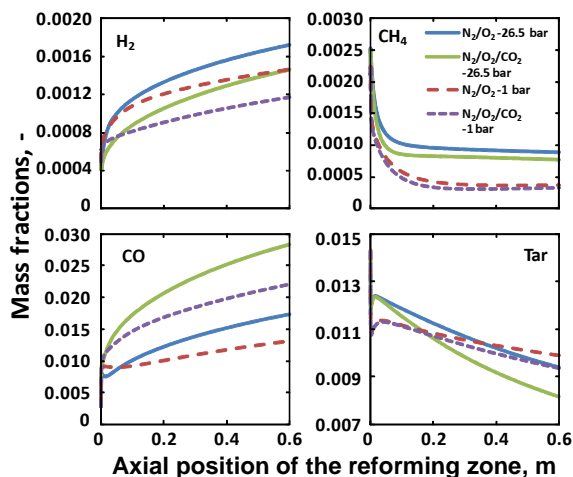


図 2. 各生成物の生成速度への圧力の影響(シミュレーション)

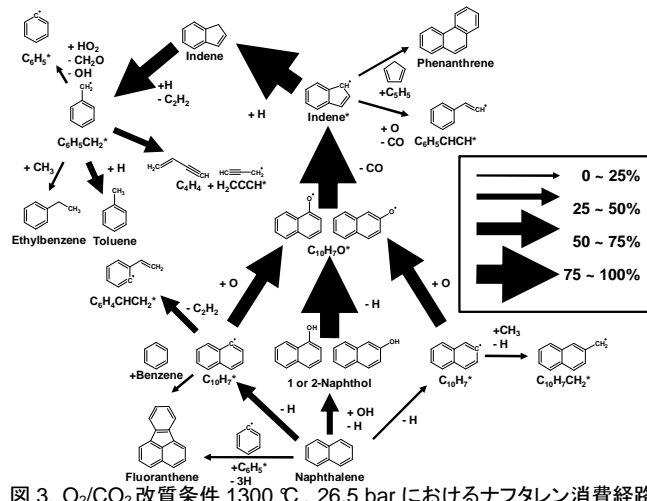


図 3. O₂/CO₂改質条件 1300 °C、26.5 bar におけるナフタレン消費経路