

酸化反応率の進行は、反応管内の温度に依存する
by 林

46. 高圧水蒸気ガス化に及ぼす炭種の影響

(岐阜大院) ○松下直樹, 神原信志, 守富 寛

The effect of coal type on high-pressure steam gasification

○ Naoki MATSUSHITA, Shinji KAMBARA, Hiroshi MORITOMI (Gifu University, ERES)

SYNOPSIS

An advanced hydrogen production process "HyPr-RING" where high pressure steam gasifies organic materials with a calcium-based CO₂ sorbent have been developed as environmentally friendly technology. In this study, the effects of coal types and particle size on hydrogen yield for 5 coals under different steam partial pressure were studied. It is found that hydrogen yield increased with increasing volatile matter under any experimental conditions.

1. 緒言

クリーンかつ高効率なエネルギーシステムとして水素利用技術が有望視されている。化石資源から水素を製造する場合、低環境負荷で高効率に水素を製造することが求められている。

本研究では、石炭を炭酸吸収剤とともに高圧水蒸気ガス化を行ない水素を製造する HyPr-RING 法¹⁾における環境負荷 (CO₂ 排出量, 微量元素排出量) の評価や炭種の影響, 炭酸吸収剤種類の影響について検討している。HyPr-RING 法では炭化度の低い炭種が水素生成に有利であることが経験的にわかっているが、炭種の影響を定量的に把握するまでには至っていない。本報告では、高圧水蒸気ガス化に適切な炭種を選定する技術を確認することを目的に、チューブ型ポンプを用いて炭化度の異なる 5 炭種のガス化性能の比較を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 石炭試料

本実験に用いた 5 炭種の性状を Table 1 に示す。炭種の影響を検討するため、JCOAL 標準炭の中から燃料比が幅広い (0.99 - 2.10) 炭種を選定した。また、粒径の影響も検討するため、すべての炭種について 53 - 75 μm と 90 - 125 μm にふるい分けした試料を準備した。

2.2 実験方法および実験装置

107°C で 1 時間乾燥させた試料を、蒸留水とともにチューブ型反応器 (長さ 10.0 cm, 外径 1.27 cm, 内径 1.06 cm, SUS304 製。内容積 9.4 cm³) 内に入れ、窒素を置換・充填した後、マッフル炉で加熱し

反応を開始させる。加熱は 650°C まで昇温後、30 分間加熱した。反応管内の昇温プロファイルを Fig.1 に示す。H₂O/C (モル比) = 6.0 で一定のもと、蒸留水と石炭の量を変化させることにより、水蒸気分圧を変化させた。(3.0 MPa と 4.5 MPa)

Table 1 Coal properties

Coal		SS033	SS040	SS010	SS008	SS003
Moisture		18.8	5.4	4.7	3.2	7.4
Proximate analysis wt%,db	Ash	1.1	7.4	5.5	12.2	8.3
	VM	48.9	46.5	42.2	33.2	29.6
	FC	50.0	46.1	52.3	54.6	62.1
Fuel ratio		1.02	0.99	1.24	1.64	2.10
Ultimate analysis wt%,daf	C	73.21	78.47	79.55	83.45	82.32
	H	5.30	5.91	5.64	5.32	4.43
	N	1.02	1.30	1.75	1.88	1.90
	O	20.42	13.58	12.35	8.89	11.08
	S	0.05	0.74	0.71	0.45	0.27

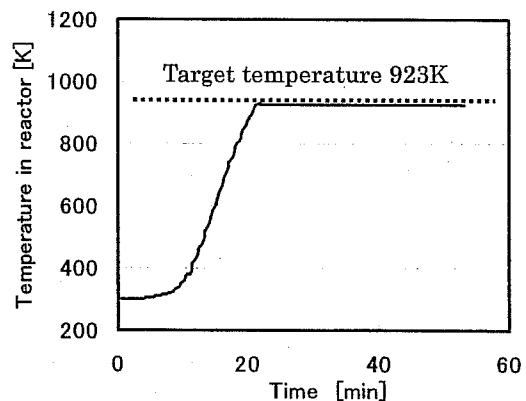


Fig.1 Temperature profile of a tube reactor

反応終了後、反応管をすばやく取り出し、水で急冷し反応を停止させた。生成ガスを水上置換で回収

新田 90%
高圧水蒸気ガス化
40-100%
19.1%
93-
新田: 反応の
影響ある?
林: CO
生成
H₂O
の回収

し、ガスクロマトグラフでガス組成(H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ 濃度)を測定した。本実験では、ガス化特性に及ぼす炭種の影響を比較するため、HyPr-RING法の特徴である炭酸吸収剤は混合していない。

3. 結果

3.1 生成ガス組成に及ぼす水蒸気分圧の影響

水蒸気分圧 3.0 MPa および 4.5 MPa の下での生成ガス濃度の変化を SS033 炭を例として Fig.2 に示す。水蒸気分圧が高いほど H₂ 濃度は減少し、CH₄ 濃度は増加した。この傾向は熱力学平衡計算結果とよく一致する。これは、生成した H₂ が炭素と反応した結果と考えられる。同様の傾向は B~E 炭全てにおいて見られた。尚、CO は測定下限以下であった。

ガス収率の観点からみると H₂ や CO₂ の収率は平衡組成より 50%以上も低く、ガス化反応が十分進行していないことが想像できる。今後、残渣物の回収・分析により物質収支を得て、炭素反応率を定量的に把握する。

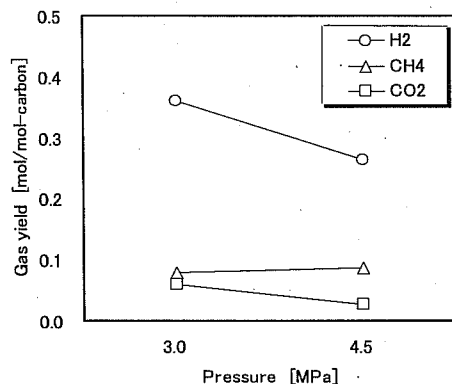
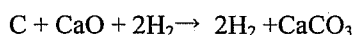


Fig.2 Product gas composition under different steam steam partial pressure

3.2 水素収率に及ぼす炭種の影響

Fig.3 は、5 炭種の水素収率を揮発分量に対してプロットしたものである。パラメータは、水蒸気分圧 (3.0 MPa と 4.5MPa) である。図より、石炭の揮発分量に比例して水素収率は増加することがわかった。また、水蒸気分圧の影響もすべての炭種について同様の傾向となった。これは、本実験条件では炭素の反応率が低く、ガス化反応が熱分解で生成したガスが支配的であると考えられる。今後、各炭種のチャーを用いて炭種の影響を明らかにする必要がある。

また、炭酸吸収剤を混合した場合には、



なる反応により水素収率が増加するという結果も過去に得られており²⁾、炭種がこの反応に及ぼす影響

も解明する予定である。

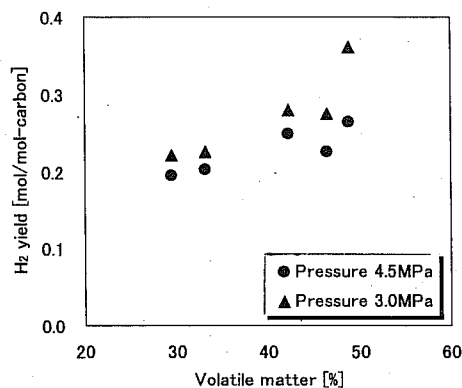


Fig.3 Hydrogen yield for 5 different coals under 3.0 and 4.5MPa

3.3 水素生成量に及ぼす粒径の影響

Fig.4 は、水素収率におよぼす粒径の影響を、水蒸気分圧 4.5 MPa の条件で比較したものである。小粒径 (53 - 75 μm) の方がわずかに水素収率は高くなっていることがわかる。これは小粒径では熱分解で生成するガス量が増加すること、残渣チャーの比表面積が大きくガス化反応に有利に働くことが考えられる。

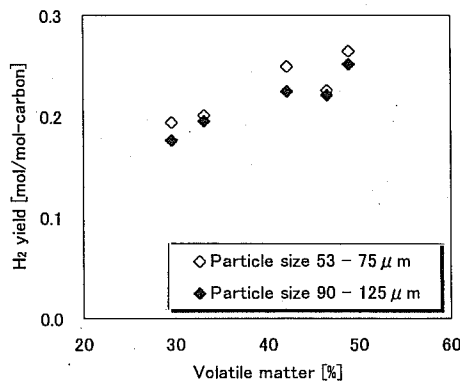


Fig.4 Effect of particle size on hydrogen yield.

4. 結言

炭化度の異なる 5 炭種を用いて、管型反応器により高压水蒸気ガス化反応に及ぼす水蒸気分圧、炭種、粒径の影響を調べた。本実験条件では、熱分解生成ガスがガス化反応に支配的と推定され、石炭の揮発分量が多いほど水素生成量が多い傾向を示すことがわかった。粒径の影響は、熱分解生成ガス量の観点からも小粒径の方が水素収率が高くなることがわかった。

参考文献 1) 林石英ら, 化学工学会第 64 年会研究発表講演要旨集. p.357 (1999) 2) K.Kumabe et al., Ind. Eng. Chem. Res., 44, 1950-1953 (2005)

*Tel&Fax:058-293-2581E-mail:kambara@cc.gifu-u.ac.jp