

石炭ガス化におけるタールと灰分との不均一反応に関する研究

Study on heterogeneous reactions between tar and ash during coal gasification

循環制御研究室 05KH001 井古田 亘佑 (Kosuke IKODA)
指導教員 王 青躍 准教授

Abstract

In coal gasification, it is one of the problems to sub-generated tar. To solve this trouble, we focus attention on that major components of ash contain calcium oxide (CaO) that is known as catalyst can decompose tar, and thought whether the tar was able to be decreased by using the ash in gasification furnace. The purpose of this study is to demonstrate reactions between tar and ash during coal gasification, and to estimate effect of tar decrease by ash.

In this study, toluene, CaO, and Carbide from phenol resin was selected as the model tar, model ash, and model carbon, respectively. Experiments were carried out by passing toluene to CaO in flow fixed-bed reactor under increasing temperature (25-900 °C, 10 °C/min), and under constant temperature (700 °C and 900 °C) for 5 h. As a result, it is turn out that CaO is effective to decreasing toluene. The rate constant when toluene decompose with CaO is about 58 times as large as rate constant when toluene decompose without CaO at 700 °C, is about 30 times at 900 °C. Also, although model carbon didn't affect toluene conversion, when toluene decompose with CaO combined model carbon, benzene yield is decreased from it when toluene decompose with nothing.

Keywords: coal gasification, pyrolysis, tar, ash, toluene, calcium oxide, heterogeneous reaction

1. はじめに

石炭ガス化技術は、還元雰囲気下で石炭に熱エネルギーやガス化剤 (H₂O や CO₂) を添加することで石炭から燃料ガスを生成する技術であるが、燃料ガスだけでなくタール (=凝縮性炭化水素) も副生成してしまう可能性がある。タールは、ガス化炉後流においてラインの閉塞など様々な問題の要因となることから、石炭ガス化技術においては、ガス化炉で生成するタールを抑制することが重要な課題の一つとなっている。

この課題の対策として、我々は、タール低減触媒として振舞うことが報告されている CaO 及び MgO が石炭中の灰分 (=石炭中に含まれる無機物) の主要成分であることに着目し¹⁾、ガス化炉の主流となっている流動床や噴流床の中ではタールと灰分が接触する可能性があることから、ガス化炉中で灰分を利用してタールの低減ができるのではないかと考えた。また、このようなガス化炉中におけるタールと灰分との不均一反応に着目した研究は希少なのが現状であることから²⁾、タールと灰分との不均一反応を明らかにすることは、ガス化炉中におけるタールの挙動を理解する上での一助にもなる。

以上のことから、本研究では、ガス化炉中におけるタールと灰分との不均一反応に焦点

を当て、その反応を明らかにすると共に、灰分がタールの低減に与える影響を評価することを目的とした。そして、タールモデル化合物を灰分モデル化合物と反応させた模擬実験を行い、反応生成物を定量し、得られたデータから速度論的な解析を行った。なお、本研究では、灰分の主要成分の中でタール低減触媒として振舞う可能性のある CaO 及び MgO を灰分のモデル化合物として用いた調査を行ったが、本予稿では特に顕著な傾向が見られた CaO に関する結果のみについて報告する。

2. 実験

2.1. モデル化合物の選択

本研究では、何千種もの炭化水素の複合体であるタール、および複雑な組成を持つ灰分を以下のようにモデル化し、実験に用いた。

○タール

石炭由来タールの主要成分の一つとして報告されているトルエンを選択した。

○灰分

石炭中灰分の中でも比較的含有量の多い Ca の酸化物である CaO (Wako, Purity : 98 %) を選択した。本研究では、前処理として 950 °C で 3 h 煅焼した CaO (250 ~ 500 μm) を実験に用いた。

○ 炭素分

ガス化炉中の灰分は、石炭のガス化段階に応じて炭素分と混合した状態で存在する場合もある (Fig. 1)³⁾。本研究では、その場合も考慮するために、フェノール樹脂 PL-4804 (群栄化学工業) を熱硬化 (180 °C、2 h) させ、さらに Ar 雰囲気化で熱処理 (20 ~ 900 °C、10 °C/min、900 °C で 30 min 保持) することによって得たフェノール樹脂炭 (C wt.% > 94) の造粒物 (250 ~ 500 μm) を炭素分のモデル化合物として用いた。

○ 混合物 (CaO/炭素分)

円筒型のステンレスホルダー内にモデル灰分とモデル炭素分を入れ、そのホルダーを上下に振ることで得た物理混合物をチャーのモデル化合物とした。

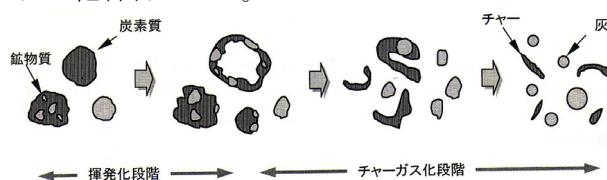


Fig. 1. Ash behavior during gasification of coal.³⁾

2.2. 実験方法

2.2.1. トルエンの昇温熱分解

Fig. 2 に示す実験系を用いて、灰分の条件を変化させたトルエンの昇温熱分解を行った。ステンレス反応器 (f) および石英管 (h) の内部を Ar ガスで十分に置換した後、ステンレス反応器へトルエン (49.3 ppm) を通気 (158 mL/min) した。ステンレス反応器に充填された灰分 and/or 炭素分 (j) を通過したトルエンの一部を反応器後段にてサンプリングし、GC-FID を用いて濃度の安定を確認した。トルエン濃度の安定後、Table 1 に示すような条件で実験を行なった。7 min 毎に反応器後段で反応ガスの一部をサンプリングし、GC-FID を用いてトルエン、ベンゼンおよびメタンを定量し、式(1)を用いてトルエン転化率を算出した。

トルエン転化率 (%)

$$= \left[1 - \frac{\text{未反応のトルエン量}}{\text{導入したトルエン量}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Table 1. Experimental conditions

Model ash or Model carbon	1.00 g
Mixture(Ash:Carbon = 1:1)	2.00 g
Toluene	49.3 ppm
Toluene flow rate	158 mL/min
Contact time (Ash)	0.371 s
Furnace temperature	25 ~ 900 °C (10 °C/min)
Gas analysis (GC-FID)	Toluene, benzene, methane

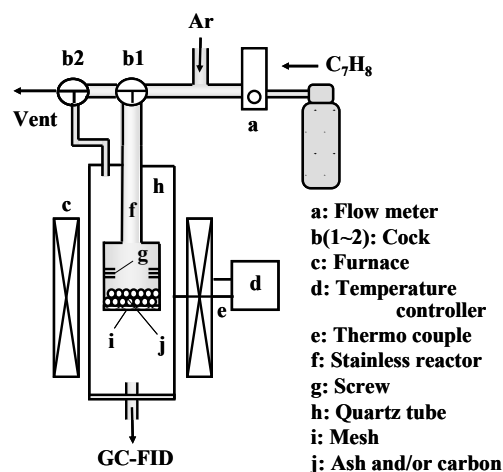


Fig. 2. Experimental setup.

2.2.2. トルエンの定温熱分解

Fig. 2 に示す実験系を用いて、灰分の条件を変化させたトルエンの定温熱分解 (700 °C、900 °C) を行った。ステンレス反応器および石英管の内部を Ar ガスで十分に置換し、管状電気炉 (c) を実験温度で一定に保った。その後、ステンレス反応器へトルエンを 5 h 通気し、実験を行った。実験条件は、温度以外 Table 1 と同様である。10 min 毎に反応器後段で反応ガスの一部をサンプリングし、GC-FID を用いてトルエン、ベンゼンおよびメタンを定量し、実験終了前 3 点のデータの平均値を用いて式(1)よりトルエン転化率を算出した。

3. 結果と考察

3.1. トルエンの昇温熱分解

3.1.1. CaO の影響

トルエン転化率を Fig. 3 に、ベンゼン生成率を Fig. 4 にそれぞれ示す。Fig. 3 より CaO がトルエンの転化を促進していることが見てとれる。これは、CaO において正の極性を持つ Ca がトルエン中ベンゼン環の π 電子雲の安定性を低下させたことに起因すると考えられる⁴⁾。ここで、(生成したベンゼン) / (転化したトルエン) (以下 **B/T**) を算出すると Table 2 のようになる。Table 2 より、ベンゼン以外の物質へ転化したトルエンが存在することが分かるが、トルエン、ベンゼン、メタン以外のピークがほとんど観測されなかったこと、及び白色の CaO 表面が実験後に黒色へ変色していたことを考慮すると、ベンゼンへ転化しなかったトルエンは大部分がコークスへ転化したと考えられる。よって、CaO によるトルエン転化の促進は、550 ~ 750 °C においてはトルエンの脱アルキル化 + コークス化、750 ~ 900 °C においてはトルエンのコークス化に由来すると推察された。

また、ガス化炉中には H₂O や CO₂ などのガス化剤が多量に存在しており、コークスはタールよりもガス化剤との反応性が極めて高く⁵⁾、ガス化剤と反応することで燃料ガスへと転換されることから、ガス化炉中で CaO 表面にトルエンをコークスとして蓄積することは、トルエンの低減と共に、トルエンを燃料ガスへ転換することにつながると考えられる。

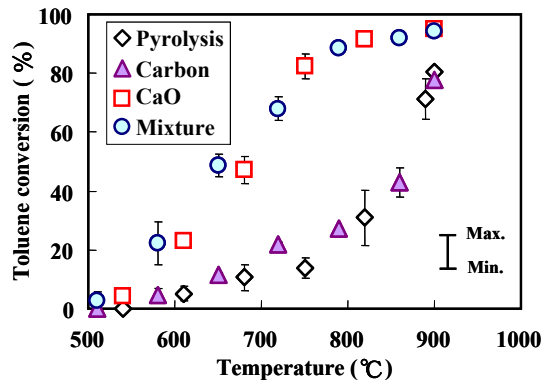


Fig. 3. Effect of CaO and/or carbon on pyrolysis of toluene.

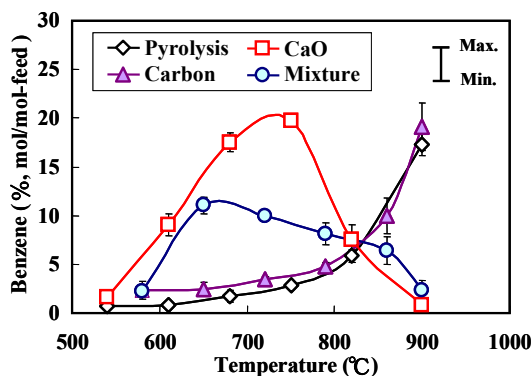


Fig. 4. Benzene yield from pyrolysis of toluene over CaO and/or carbon.

Table 2. Produced ratio of benzene converted from pyrolysis of toluene over CaO

Temperature [°C]	540	610	680	750	820	900
Benzene/toluene [% , mol/mol]	37.9	39.5	37.3	24.1	8.3	0.8

3.1.2. 炭素分の影響

Fig. 3, 4 より、トルエンの熱分解に対する炭素分の影響はほとんど見られなかった。

3.1.3. 混合物 (CaO/炭素分) の影響

CaO に炭素分を混合してもトルエン転化率は変化しないのに対して (Fig. 3)、ベンゼン生成率は 650 ~ 800 °C 付近で CaO よりも混合物の方が減少するという結果が得られた (Fig. 4)。この現象についてさらに調査するため、昇温熱分解では反応が定常状態に達していない可能性があることから、トルエンの定温熱分解 (700 °C、900 °C) を行った。

3.2. トルエンの定温熱分解

3.2.1. トルエン転化率・ベンゼン生成率

トルエン転化率とベンゼン生成率の結果を、CaO 及び混合物条件のみ Fig. 5 に示す。同一反応温度で CaO と混合物のトルエン転化率、ベンゼン生成率をそれぞれ比較すると、700 °C におけるベンゼン生成率のみ有意差が生じており、CaO > 混合物であった。そこで、CaO 量一定条件下で Carbon / CaO を変化させた実験を行ったところ、700 °C におけるベンゼン生成率のみ Carbon / CaO の増加に伴って減少するという結果が得られた。以上のことから、CaO に炭素分を混合することによるベンゼン生成率の低下効果は、温度、及び混合する炭素分の量に依存する現象であると言えることができる。

また、IEA Gasification Task 会議 (Brussels 1998)⁶⁾ では『ベンゼンよりも沸点の高い有機化合物をタールとしてみなすべきである』としており、この定義に従ってタール除去率を算出 (式(2)) すると、700 °C においては、CaO 条件下で 19.2 %、混合物条件下で 23.7 % となり、約 5 % もの差が生じてしまうことから、タール転化を評価する際には CaO 近傍の炭素分の影響を考慮する必要があることが示唆された。

タール除去率 (%)

$$= \left(\text{トルエン転化率} - \frac{\text{生成したベンゼン量}}{\text{導入したトルエン量}} \right) \times 100 \quad (2)$$

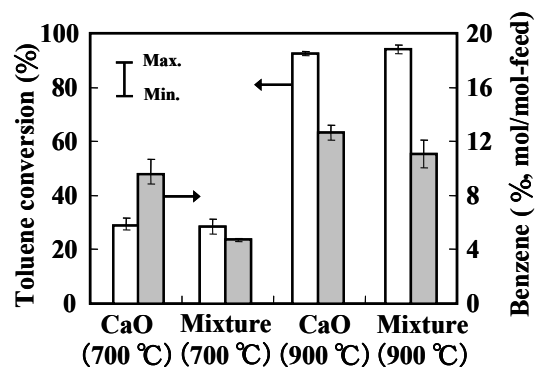


Fig. 5. Toluene conversion and benzene yield during pyrolysis of toluene and over CaO.

3.2.2. (生成したベンゼン) / (転化したトルエン)

B/T の結果を、熱分解及び CaO 条件のみ Fig. 6 に示す。700 °C において CaO を導入すると B/T が増加しているのは、CaO がトルエンの脱アルキル化に寄与したためであり、一方 900 °C において CaO を導入すると B/T が減少しているのは、CaO がベンゼンの転化に寄与したためであると推察された。また、熱分

解において温度増加に伴い B/T が増加しているのは、トルエンがより熱的に安定なベンゼンへ転化したためであり、一方 CaO において温度増加に伴い B/T が減少しているのは、温度増加に伴う CaO の触媒能向上によりベンゼンの転化が促進されたためであると考えられた。上述より、CaO によるトルエンの転化は、トルエンの脱アルキル化によりベンゼンを生成し、さらにそのベンゼンを転化するという 2 段階反応が一つの反応経路である可能性が示唆された。

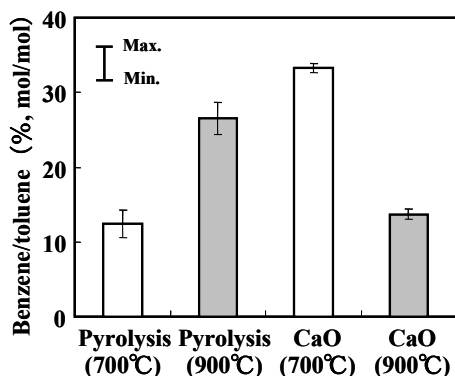


Fig. 6. Produced ratio of benzene converted from pyrolysis of toluene and over CaO.

3.2.3. 反応速度定数・活性化エネルギー

反応器中の Reynolds 数 (Re) を算出すると、700 °C : $Re = 1.66$ 、900 °C : $Re = 1.21$ であるので、反応器中の試料流れを栓流と仮定すると、反応器内のトルエン濃度は流れ方向に連続的に変化することから、触媒層において流れ方向に垂直な二つの断面に挟まれた微小体積についてトルエンの物質収支をとり、トルエン定温熱分解で求めたトルエン転化率を用いて反応速度定数を算出した (Table 3)。Table 3 より、CaO が存在すると、トルエン転化に関する速度定数が、700 °C においては約 58 倍、900 °C においては約 30 倍増加していることが分かり、トルエン転化に対して CaO が及ぼす影響の大きさが伺える。また、Table 3 の結果を用いて算出した活性化エネルギーを見てみると、CaO の導入によって活性化エネルギーが 125 kJ/mol から 93 kJ/mol へ低下していることが確認でき (Table 4)、このことから CaO によるトルエン転化の促進が見て取れる。

Table 3. Rate constants for toluene pyrolysis

Bed	700 °C		900 °C	
	Rate constant (/s)	Standard deviation	Rate constant (/s)	Standard deviation
Pyrolysis	0.04	0.002	0.49	0.11
CaO	2.03	0.29	14.5	1.34
Carbon	0.23	—	3.33	3.55
Mixture	1.01	0.23	9.17	1.98

Table 4. Activation energies for toluene pyrolysis

Bed	Activation E. (kJ/mol)	Coefficient of determination
Pyrolysis	125	0.993
CaO	93	0.990
Carbon	108	0.640
Mixture	105	0.980

4. まとめ

本研究では、ガス化炉内で灰分がタールの低減に与える影響を調査するため、灰分モデル化合物である CaO とタールモデル化合物であるトルエンを不均一反応させた実験を行った。その結果、CaO はトルエンの転化を促進し、その主要経路はコークス化であったことから、ガス化において CaO はトルエンの低減に効果的な灰分中の成分であることが示唆された。また、CaO 近傍に存在する炭素分は、トルエン転化率には影響を与えないが、ベンゼン生成率を減少させたことから、タール転化を評価する際には CaO 近傍に存在する炭素分の影響を考慮する必要があることが示唆された。今後は、トルエンよりも分子量が大きく、沸点の高いタールモデル化合物や、CaO 以外の灰分モデル化合物を用いた不均一反応のデータを取得し、将来的には、実際のタールや灰分を用いた不均一反応を行うことで、灰分がタールの低減に有効かどうか評価していく必要がある。

【参考文献】

- 1) Nelson Alarcón *et al.* New effects during steam gasification of naphthalene: the synergy between CaO and MgO during the catalytic reaction. *Applied Catalysis A: General*, **267**, 251-265 (2004).
- 2) P. Morf *et al.* Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chip. *Fuel*, **81**, 843-853 (2002).
- 3) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構「石炭利用基盤技術開発報告書」(2004)
- 4) D. L. Ellig *et al.* Pyrolysis of volatile aromatic hydrocarbons and n-heptane over calcium oxide and quartz. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1080-1087 (1985).
- 5) X. A. García *et al.* Steam gasification of tars using CaO catalyst. *Fuel processing technology*, **58**, 83-102 (1999).
- 6) IEA Thermal Gasification of Biomass Task, EC and USDOE Meeting on Tar Measurement Protocol. Brussels (1998).

【講演】

- 1) 井古田, 王, タールモデル化合物とチャーや灰分との不均一反応に関する基礎研究, 第 43 回 石炭科学会議, 高知, pp. 77-78 (2006).