

# コークス炉ガスの in-situ 接触部分酸化と水蒸気改質による迅速水素製造

研究代表者 北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター 准教授 則永 行庸

## 1. 緒言

製鉄用コークス製造では、1トンの石炭当たり 300~350Nm<sup>3</sup> のコークス炉ガス(Coke Oven Gas, COG)が発生する。現状では高温(~1073K)の COG を冷却し、タールの分離・回収等を経て COG を精製している。精製後の COG は、主にコークス炉およびコークス工場内で燃料として消費されている。コークス炉から発生する高温 COG の顕熱を損なうことなく、すなわち、高温の COG を冷却することなく直接改質プロセスに供給してクリーンな改質 COG を得ることができればコークス製造プロセスの省エネルギー化につながる。また、COG を単に燃料として利用するのではなく、改質により水素濃度を増す、あるいは、メタノール合成等の化学原料に適した水素/一酸化炭素比の合成ガスを得ることができれば、COG の付加価値を高めることができる。

COG の高温直接改質において鍵となるのは、COG に 10~30wt%含まれるタールと総称される凝縮性成分の分解である。タールの分解法として無触媒での部分酸化が提案されている。触媒を使わない理由としては、①コークス炉が 0.09MPa 程度の負圧で操業されるため、触媒充填層による圧損が生じるとガス排送機の負担がさらに増す、②COG に 4~7vol%含まれる硫化水素による触媒被毒、③すす、石炭粉などのダストによる触媒充填層閉塞等が挙げられる。しかし、現状の無触媒ガス化の場合、無触媒であるが故に 5~10 秒の改質時間を必要とする。従って、大量の COG の改質には大型設備が必要となり、建設・維持コストも大きくなる。本研究では、上記の問題点をふまえながらも、触媒を用いなければ COG 改質技術における技術革新は望めないとの観点に立ち、高温 COG の迅速接触改質反応システムを開発し、改質器の小型化、省コスト化を目指す。

上記目的の達成のために、本研究では、これまでの研究者の勘や絨毯爆撃的な触媒あるいは最適操作条件(流速、温度、ガス組成等)探索に基づいた反応システムの構築ではなく、COG 改質プロセスを素反応データベースを用いてモデリングし、分子レベルでの理解に基づいて反応システムを設計・最適化するというアプローチを採用する。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。タール中にはベンゼン、トルエン、キシレンなどの単環芳香族の他に、ナフタレン、フェナンスレン等の種々の多環芳香族化合物が含まれている。従って、その分解、酸化反応は極めて複雑であることが予想される。このような複雑な混合物の部分酸化および水蒸気改質のための触媒や反応システムを合理的に設計するためには、その反応機構を分子レベルで詳細に明らかにするのが理想的である。このモデリング法は反応速度定数等にフィッティングパラメーターを一切含まず、一般性が高いという長所がある。この手法を COG の高温下での部分酸化および水蒸気改質に初めて応用し、適切な操作条件や反応システム、触媒の設計に活用する。そこで、主として以下に示す課題に取り組む、次節以降に示す成果を得た。

- ・素反応データベースに基づいた COG 部分酸化および水蒸気改質反応に関する気相および触媒表面における詳細化学反応速度モデルの構築。
- ・実測値との比較による反応速度モデルの妥当性の検証と完全混合反応器を仮定した無触媒 COG 改質反応の数値シミュレーション。
- ・感度解析による重要素過程の同定と反応経路解析によるタール分解機構の解明。
- ・反応装置の製作およびアルミナフォーム担持白金触媒によるタール改質に関する予備的検討。

## 2. 素反応データベースに基づいた COG 部分酸化および水蒸気改質反応に関する詳細化学反応速度モデルの構築



本反応機構には一切アジャスタブルパラメーターを含んでいないことを考慮すると、まずまずの精度が得られているといえる。

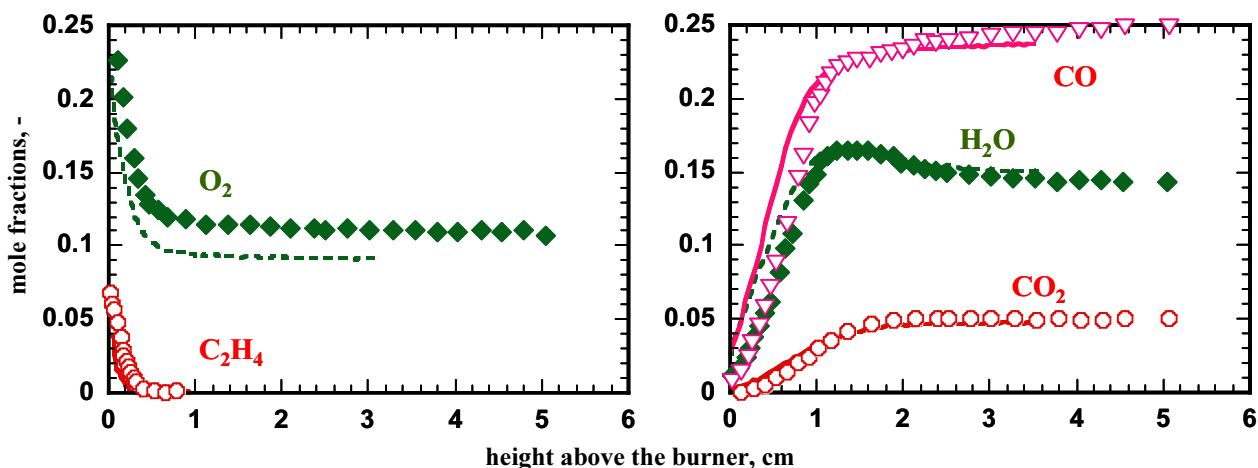


図2. エチレンの予混合火炎における各化合物濃度の実測値1(シンボル)と詳細化学反応速度モデルによる計算値(線).

図4は、COG タール中に含まれる代表的な芳香族化合物であるナフタレンの熱分解における水素の生成量の経時変化を 1023~1173K の温度範囲で測定した結果<sup>3</sup>と数値シミュレーション結果を比較したものである。滞留時間や反応温度の増加と共に水素の生成量は増加するが、この傾向はシミュレーションにより良好に予測できている。低温域での予測精度は比較的良好であるが、1123K の滞留時間 40 秒以前および 1173K の滞留時間 40 秒以降の予測精度は低く、反応機構の改善の余地がある。次いで、ナフタレンと水蒸気との反応における水素および二酸化炭素の生成量の実測値<sup>3</sup>とシミュレーション結果を比較したものが図5である。1123K においては、いずれの生成物も過小に予測されている。その他の温度域では、熱分解の場合と比較して水蒸気改質反応における水素生成量の予測精度は低いものの二酸化炭素の生成プロファイルは比較的良好に予測できている。実測値と数値シミュレーション結果との相違の原因として以下が挙げられる。

- ・ 実験における反応壁の影響。(シミュレーションでは完全混合反応器における気相均一反応のみを考慮しており、物質移動や反応管壁における固体表面での触媒効果は無視している。)
- ・ 炭素析出反応の影響。(芳香族化合物は高温下で容易に重合して炭素(コーク)やすすを生成することが知られているが、シミュレーションではこれらの不均一反応を考慮していない。)
- ・ 反応機構の不備。(本研究で取り組んでいる“素反応データベースに基づいた反応速度モデリング技

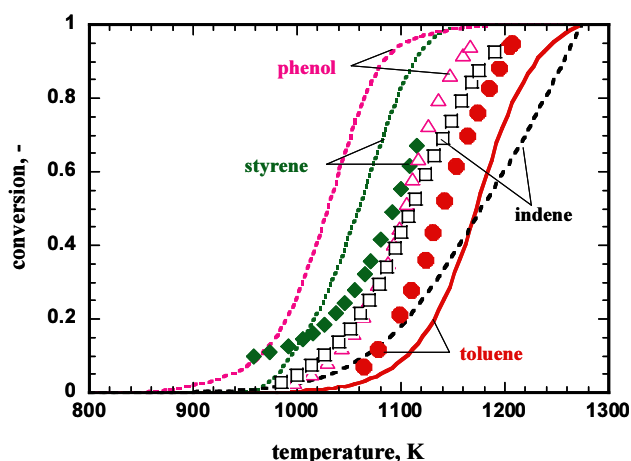


図3. フローリアクターによる芳香族化合物の熱分解実測値1(シンボル)と詳細化学反応速度モデルによる計算値(線). 熱分解実験は芳香族化合物濃度 500ppm, 圧力 0.125MPa, 滞留時間 5s, 希釈ガス Ar で実施された。

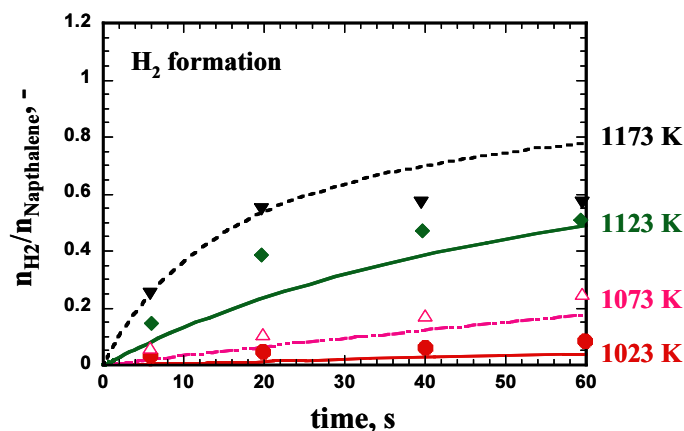


図4. フローリアクターによるナフタレンの熱分解実測値2(シンボル)と詳細化学反応速度モデルによる計算値(線). 熱分解実験はナフタレンモル分圧 0.028, 圧力 0.1MPa, 滞留時間 0-60s, 希釈ガス Ar で実施された。

術”は、元来燃焼科学分野で発達したものであり、高温、酸素存在下における燃焼反応のモデリングについては多くの研究例があり、素反応データベースも充実している。しかしながら、中低音における熱分解や水蒸気との反応については、研究例も少なく素反応データベースも十分であるとは言い切れない。)

上記の問題点を解決するとともに、計算と実測値の比較の対象をさらに広げ、より精度良く COG 改質反応をシミュレーションできるように反応機構を改善する必要がある。しかしながら、本シミュレーションには一切のアジャスタブルパラメーターが含まれていないことや素反応データベースに基づいた反応速度モデリング技術を多環芳香族化合物の熱分解や水蒸気改質反応に初めて応用した例であることを考えると、今回得られた予測精度は本モデリング法の COG 改質反応系への応用に対して十分希望の持てるものであると考えられる。

上述したような本反応機構の妥当性あるいは予測精度を認識した上で、この反応機構による完全混合反応器を仮定した COG 改質反応の数値シミュレーションを実施した。表 1 はシミュレーションに関する情報をまとめたものである。COG の組成は、「芳香族およびタール工業ハンドブック」のデータに基づいて決定し、モル分率として表している。COG には、この他にアンモニア、硫化水素、シアン化水素棟のヘテロ化合物が含まれているが、これらについては現在考慮していない。数値シミュレーションは、COG と酸素が 100:0, 95:5, 90:10, 85:15 の比で混合した場合の計 4 ケースについて実施した。なお水蒸気については、COG 中にモル分率で約 0.26 含まれる水分それ自身が改質剤として働くと考え、外部からの添加効果については今のところ検討していない。図 6 は系内の温度および主要な化学種のモル分率を反応時間に対して描いたものである。まず、温度であるが、酸素を添加した場合、瞬時に温度が上昇し。その後ほぼ一定となることから、これは、燃焼熱によるものであり、酸素の消費とメタンや C<sub>2</sub> 炭化水素の消費が対応していることから、主として反応性の高い小さな炭化水素の燃焼により、系内の温度が上昇していることがわかる。(酸素、メタ

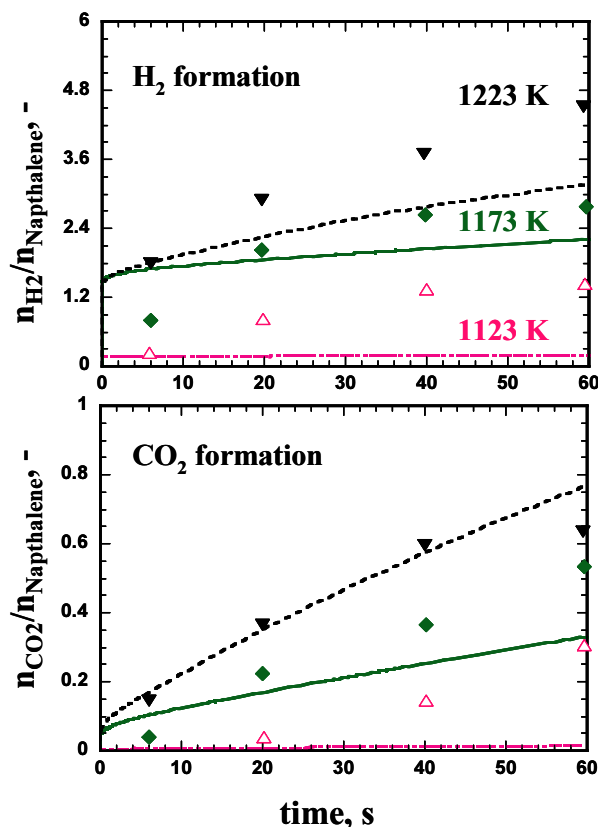


図5. フローリアクターによるナフタレンの水蒸気改質反応実測値 2(シンボル)と詳細化学反応速度モデルによる計算値(線). 水蒸気改質反応実験はナフタレン分圧 0.01, 水蒸気分圧 0.2, 圧力 0.1MPa, 滞留時間 0-60s, 希釈ガス Ar で実施された。

表 1 素反応数値シミュレーション入力条件

ソフトウェア HOMREA	
初期入力情報	
初期温度, °C	900
圧力, kPa	100
COGの初期組成	
化合物	モル分率, -
水素	0.3811
一酸化炭素	0.0494
二酸化炭素	0.0141
酸素	0.0021
水	0.2634
メタン	0.2117
エタン	0.0049
エチレン	0.0212
ベンゼン	0.0039
トルエン	0.0005
キシレン	0.0001
ナフタレン	0.0071
アセナフテン	0.0030
フェナントレン	0.0026
アントラセン	0.0015
フルオランテン	0.0009
ピレン	0.0005
窒素	0.0320

完全混合反応器を仮定し、等圧、断熱条件下で計算実施。反応時間 10s

ン, C<sub>2</sub>炭化水素の図の時間軸は他と異なる。)一方, ベンゼンなどの芳香族化合物は難分解性であり, ベンゼンの場合, O<sub>2</sub>=10 で系内の温度が 1500K 以上になるとようやく分解が顕著になる. ナフタレンは O<sub>2</sub>=5 でも, かなり分解が進行しているが, ピレンは O<sub>2</sub>=15 で 1600K 程度の高温にならないと分解せず, それ以下の温度では生成速度が優勢となる. インデンからコロネンまでの 34 種類の多環芳香族 (PAHs) のモル分率を合計したグラフを見ると PAHs を正味で分解するには少なくとも O<sub>2</sub>=10 以上の酸素添加が必要であり, 系内の温度を 1500K 以上にする必要がある. O<sub>2</sub>=15 におけるのと同等の分解率を得ようとすれば, 滞留時間も 10 秒以上にさらにのぼす必要がある. 水蒸気改質についてであるが, 水のモル分率の経時変化をみると, 酸素添加により系内の温度が上がることで初めて進行することがわかる. 水の消費と水素, 一酸化炭素の生成および芳香族化合物の消費が対応していることから, 燃焼による系内の温度上昇の後に芳香族化合物の水蒸気改質がゆっくり進行することがわかる. この水蒸気改質を触媒により如何に早めるかが, 改質装置のコンパクト化につながるものと考えられる.

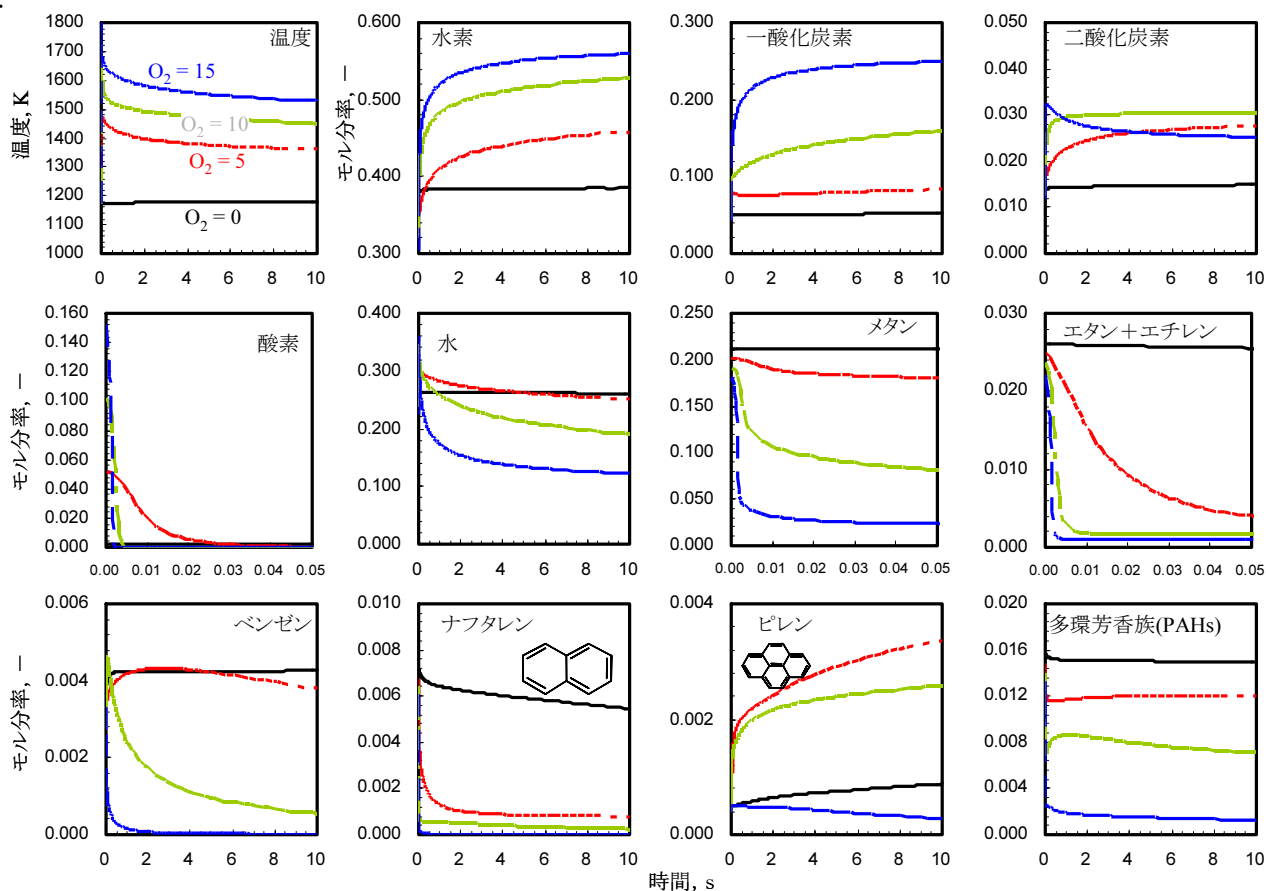


図6. COG改質反応に及ぼすCOG:酸素混合比の影響. 系内の温度および主要な化学種のモル分率を反応時間に対してプロット. 本研究で構築した反応機構による数値シミュレーション結果.

#### 4. 感度解析による重要素過程の同定と反応経路解析によるタール分解機構の解明

今回構築した反応機構に感度解析を施し, COG 改質において重要な素反応を抽出した. 酸素を 10% 添加, および反応時間 1 秒における各素反応速度定数の相対感度を算出した. ここで, 相対感度を右のように定義する. 感度解析の結果を図7に示す. 今回構築した反応機構は二千以上の素反応からなるが水素の生成量に着目した場合, 水素の生成量を左右する素反応というのは 20 程度に絞ることができる

$$\text{Relative sensitivity coefficient} \leftarrow E_{i,r}^{rel} = \frac{\text{Rate coefficient}}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_r}$$

Concentration of species *i*

とが明らかとなった。水素のモル分率上昇にもっとも感度の大きい反応は、メタンへの水素ラジカルの攻撃による脱水素反応であった。次いで水の水素ラジカルとの反応により水素と OH ラジカルが生成する反応である。このような感度の高い反応の反応速度を触媒により如何に大きくするかが水素生成速度や選択率を高めるために重要である。また、反応経路の追跡を実施してナフタレン分解経路を酸素 10% 添加, 反応時間 0.5 秒の条件で検討した。(図 8)

ナフタレンの分解は大きく分けて次の 3 つのステップを経ることが分かる。①OH や H ラジカルにの攻撃によるナフチルラジカルの生成。②ラジカルサイトへの酸素の攻撃そして酸素の付加。③CO として脱離することによる炭素数の減少(分解)。である。このような過程を繰り返して、炭素数が 10 であるナフタレンから、炭素が CO として脱離することで炭素数 9 のインデニルラジカル, 炭素数 8 のスチリルラジカルへと炭素数が減少していく。スチリルラジカルは、フェニルラジカルとアセチレンに分解し、フェニルラジカルに酸素が攻撃し、CO とシクロペンタジエニルラジカルに分解する。シクロペンタジエニルラジカルはさらにアセチレンとプロパギルラジカルに分解することで、最終的に脱芳香族化する。シクロペンタジエニルラジカルはインデニルラジカルと反応してフェナンスレンを生成する経路も存在する。このようにナフタレンの分解経路を分子レベルで検討すると、ナフタレンを低分子化する道のりは長く、炭素数が 5 であるシクロペンタジエニルラジカルまで分解できたとしても、これがインデニルラジカルと反応してさらに高分子量のフェナンスレンを生成することもあり、低分子化による分解

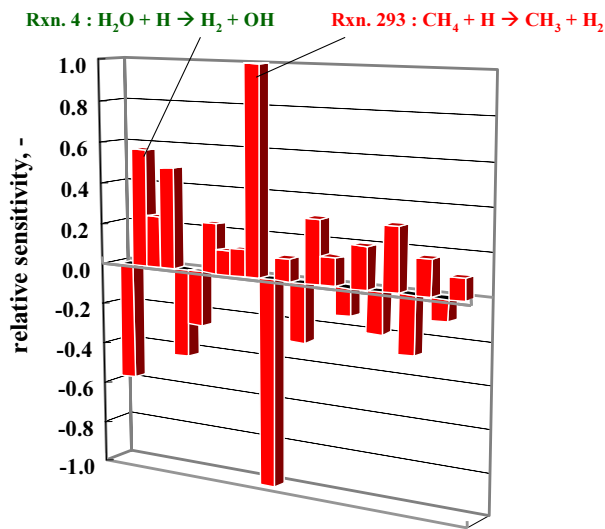


図 7. 感度解析の結果. 水素の生成に関して感度の高い反応. COG 90%, O<sub>2</sub> 10%, 1173K, t=1.0s

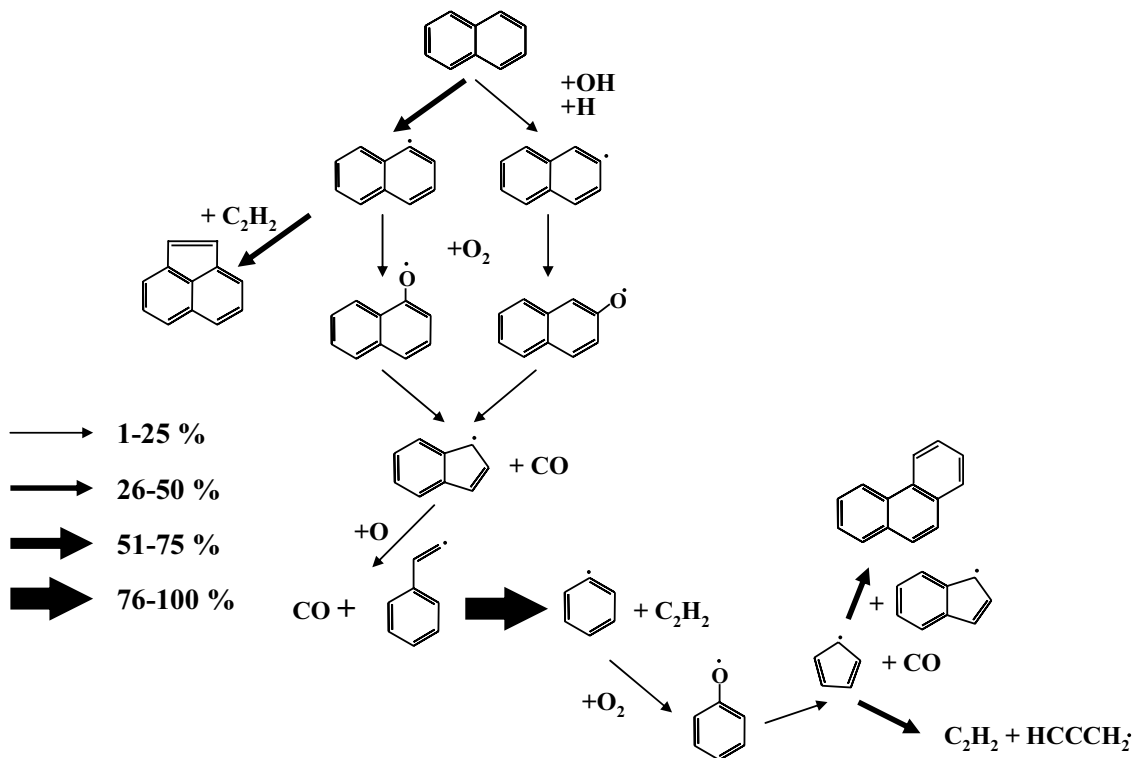


図 8. 本研究で構築した反応機構から導かれるナフタレンの分解反応経路. COG:酸素=90:10, 反応時間 1s の場合.

は容易ではないということが分かる。

また、ナフタレンの分解が進行するためには、酸素の付加がなくてはならないステップであることが明らかである。しかしながら、酸素は極めて反応性が高く、図 6 で示したように酸素が 10% 以上含まれるような状況では、反応開始後数ミリ秒でほぼ完全に水素や低級炭化水素の燃焼のために酸素は消費されてしまう。このような状況では、仮にナフタレンがラジカル化したとしてもその場に酸素が存在しないためナフタレンの分解(低分子化)は極めて困難であることが分かる。水素や低級炭化水素、タールなどの芳香族化合物などの種々の反応性の異なる化合物群の混合ガスである COG の改質において、タールを選択的に分解することが極めて困難であることがこのような検討により分子レベルで理解することができた。

COG の改質においてタールをいかにうまく改質してクリーンガスを得るかが、プロセス効率の向上やガス精製の負荷軽減の鍵となる。しかしながら、実際には、芳香族成分の重合・高分子化によってススが生成したり、改質剤である酸素や水蒸気が反応性の高い水素、一酸化炭素、メタンなどの低級炭化水素との反応に優先的に消費され、タールの分解が十分に進まないまま改質ガスのカロリーが低下したりするなどの問題を抱えることが大いに予想される。この問題を解決する一つの方法として、本研究の素反応モデリングによる解析結果が示唆する反応場設計の指針としては、芳香族成分がラジカル化したときに酸素が存在するような反応場を作ることである。酸素と COG との混合の仕方、タイミングを工夫することで、COG 改質における酸素のタール分解への選択性を高める可能性が考えられる。

## 5. 貴金属触媒上での炭化水素接触部分酸化反応機構の構築と流体モデルとのカップリングによる反応器内反応性流体シミュレーション

COG 改質反応に及ぼす触媒の効果を知らるために、図 9 に示す白金触媒上での炭化水素部分酸化反応に関する詳細化学反応モデル<sup>4</sup>を構築した。気固反応に関する詳細化学反応速度モデリング法の適用は、化学反応工学分野における最先端のトピックであり、世界的にも端緒についたばかりである。従って、触媒上での素反応機構や速度パラメータに関するデータベースは未だ十分ではない。しかしながら、COG に含まれる主要な成分である水素、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素そして改質剤である酸素と水蒸気を含む反応機構を共同研究者であるカールスルーエ大ドイチュマン教授と共に構築した。本反応機構は、白金上でのメタンの接触部分酸化反応実験結果<sup>4</sup>を概ね予測できることが確認されている。本反応機構は、白金上での水素の解離吸着や触媒表面に吸着した水素原子とメチルラジカルの反応によるメタンの生成、吸着種の気相への脱離といった素過程を詳細にモデル化している。本表面反応機構と図 1 の機構反応機構さらに反応器内流体モデル(プラグ流モデルと 2 次元層流モデル)を

```

*****
****   白金上でのメタン部分酸化表面反応機構   ****
****   北海道大学エネルギー変換マテリアル研究センター   ****
****   則永 行庸   ****
****   CH4-O2 SURFACE MECHANISM ON PT   ****
****   Reference:   ****
****   O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, J. Warnatz.   ****
****   Proc. Combust. Inst. 26 (1996) 1747-1754.   ****
****   ****
****   Kinetic data format:   ****
****   k = A * T**b * exp (-Ea/RT)   A   b   Ea   ****
****   (cm, mol, s)   -   kJ/mol   ****
****   STICK: A in next reaction is initial sticking coefficient   ****
****   $. : additional coverage dependence of Ea (3rd column)   ****
****   or changed reaction order (2nd column)   ****
*****
**** 1. ADSORPTION
*****
STICK
H2   +PT(s) +PT(s) >H(s) +H(s)   0.046E-00 0.0 0.0
$PT(s)
STICK
H   +PT(s) >H(s)   1.000E-00 0.0 0.0
O2  +PT(s) +PT(s) >O(s) +O(s)   1.800E+21 -0.5 0.0
STICK
O2  +PT(s) +PT(s) >O(s) +O(s)   2.300E-02 0.0 0.0
STICK
CH4 +PT(s) +PT(s) >CH3(s) +H(s)   1.000E-02 0.0 0.0
$PT(s)
STICK
O   +PT(s) >O(s)   1.000E-00 0.0 0.0
STICK
H2O +PT(s) >H2O(s)   0.750E+00 0.0 0.0
STICK
CO  +PT(s) >CO(s)   8.400E-01 0.0 0.0
$PT(s)
STICK
OH  +PT(s) >OH(s)   1.000E-00 0.0 0.0
*****
**** 2. DESORPTION
*****
H(s) +H(s) >PT(s) +PT(s) +H2   3.700E+21 0.0 67.4
$H(s)
O(s) +O(s) >PT(s) +PT(s) +O2   3.700E+21 0.0 213.0
$(s)
H2O(s) >H2O   +PT(s)   1.000E+13 0.0 40.3
OH(s) >OH   +PT(s)   1.000E+13 0.0 192.8
CO(s) >CO   +PT(s)   1.000E+13 0.0 125.5
CO2(s) >CO2   +PT(s)   1.000E+13 0.0 20.5
*****
**** 3. SURFACE REACTIONS
*****
O(s) +H(s) =OH(s) +PT(s)   3.700E+21 0.0 11.5
H(s) +OH(s) =H2O(s) +PT(s)   3.700E+21 0.0 17.4
OH(s) +OH(s) =H2O(s) +O(s)   3.700E+21 0.0 48.2
CO(s) +O(s) >CO2(s) +PT(s)   3.700E+21 0.0 105.0
C(s) +O(s) >CO(s) +PT(s)   3.700E+21 0.0 62.8
CO(s) +PT(s) >C(s) +O(s)   1.000E+18 0.0 184.0
CH3(s) +PT(s) >CH2(s) +H(s)   3.700E+21 0.0 20.0
CH2(s) +PT(s) >CH(s) +H(s)   3.700E+21 0.0 20.0
CH(s) +PT(s) >C(s) +H(s)   3.700E+21 0.0 20.0
****

```

図 9. 白金触媒上における表面化学反応機

カップリング(連成)して 反応性流体シミュレーションを実施した. 図 10 はプラグ流モデルを用いて, 各化学種モル分率を反応器長さの関数として表したものである. 0 は反応器入口を表す. 気相反応のみを考慮した場合 (gasphase). 酸素の消費や水素の生成は, 2.6m 以降も継続しているが, 白金触媒上での表面反応を考慮 (gasphase+surface)すると, メタンの消費や水素の生成は反応器入口付近ではほぼ完了していることが分かる. 触媒の使用により反応器長さを飛躍的に減じる可能性が示唆される. さらに, プラグ流モデルでは考慮できない反応器内半径方向の物質移動の影響を検討するために 2 次元層流モデルとのカップリングも試み, 操作圧力の影響を検討したものが図 11 である. いずれの化学種についても半径方向の濃度分布が認められ物質移動の影響は無視できないことが分かる. また, 圧力の増加は濃度分布を増大させる. また, 水素やCOのモル分率は 10bar のほうが低収率という観点から言うと圧力の増加は効果的ではないことが示唆された.

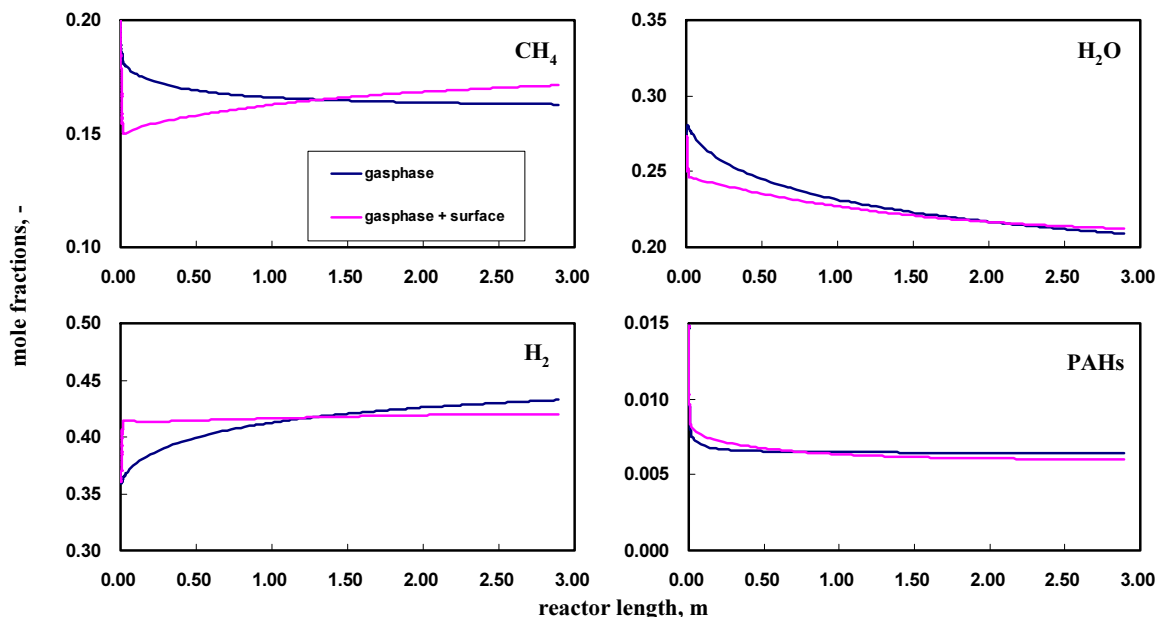


図 10. 詳細化学反応速度モデルとプラグ流モデルとのカップリングによる反応性流体シミュレーション. 入口境界条件:COG 組成(表 1 と同じ). 線流速 0.29m/s, 温度 1173K, COG:O<sub>2</sub>=95:5, 反応管内壁 Pt 触媒濃度 2.72E-9mol/cm<sup>2</sup>, 常圧, 断熱条件.

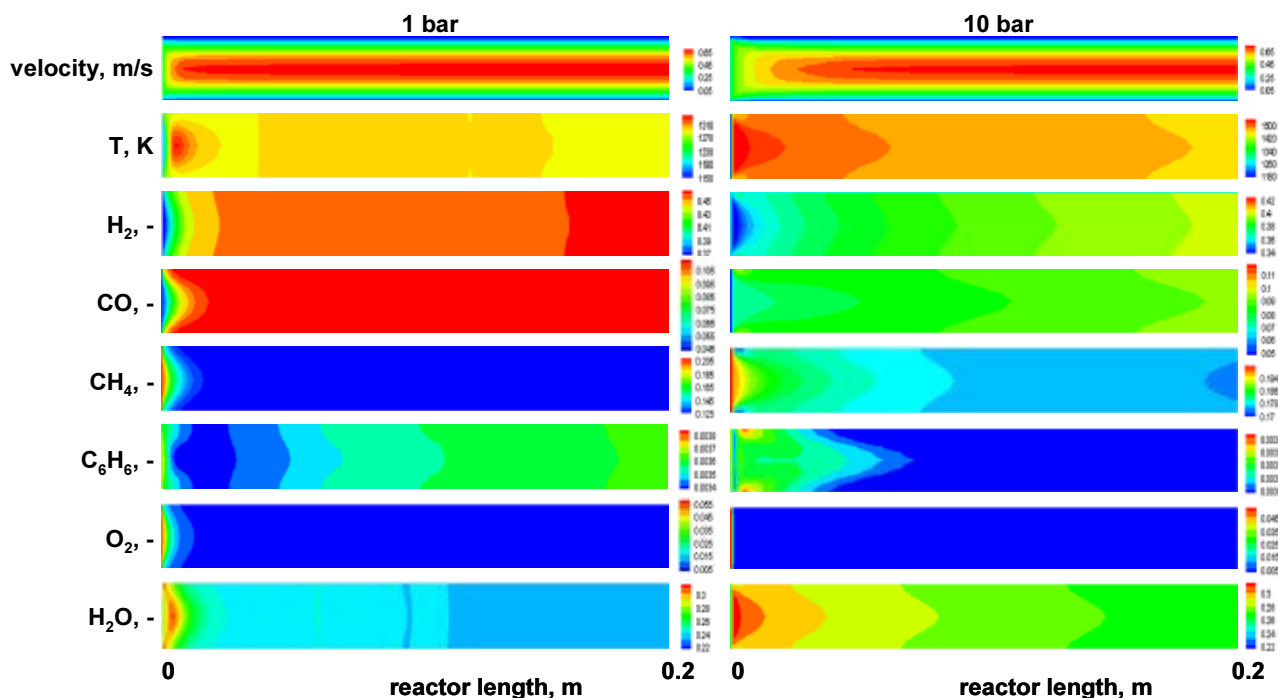


図 11. 詳細化学反応速度モデルと 2 次元層流モデルとのカップリングによる反応性流体シミュレーション. 入口境界条件:COG 組成(表 1 と同じ). 線流速 0.29m/s, 温度 1173K, COG:O<sub>2</sub>=95:5, 反応管内壁 Pt 触媒濃度 2.72E-9mol/cm<sup>2</sup>, 断熱条件.



## 6. 反応装置の製作およびアルミナフォーム担持白金触媒によるタール改質実験

COG 改質反応を実験室レベルで模擬するために作製した装置の外観写真を図 12 に示す。石炭粒子試料を反応器上部から供給し、窒素気流下熱分解ゾーンへと供給する。石英グリッドと石英ウールによりチャーと揮発分を分離し、揮発分を下流の接触改質ゾーンへと供給し、そこで外側から供給される酸素と反応する仕組みになっている。すなわち石炭の熱分解反応と熱分解生成物の改質反応を分離して追跡することができる。反応器を出たガスはコールドトラップを経てガスバックに全量捕集し、GC および GCMS により分離・定量する。

次いで、触媒担体とするセラミックフォームおよびモノリスの活性アルミナのウォッシュコートによる高比表面積化を試みた。最適なウォッシュコート法については、現在検討中であるが、硝酸アルミ水溶液に微粉碎した  $\gamma$ -アルミナ(水沢化学)を懸濁し、その懸濁液中にセラミックフォームおよびモノリスを浸漬、乾燥、焼成という手順によりコーティングしている。BET 法窒素吸着により、コーティング前後で比表面積は、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  から約  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  まで増加できることを確認した。 $\gamma$ -アルミナコーティングアルミナフォームを  $\text{H}_2\text{Cl}_3\text{Pt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液に浸漬後、乾燥、空気焼成、水素還元を経て 5wt%Pt を担持したアルミナフォーム触媒を調製し、反応実験に供した。

石炭は豪州産のブレアソール炭を用い、反応温度を  $800^\circ\text{C}$ 、接触時間を 100ms、石炭熱分解で生成する揮発成分に含まれる炭素 1 モルに対する酸素のモル数(=O/C)を 0, 1, 2 の条件で反応実験を行った。反応中の触媒温度の変化を図 13 に示す。酸素の添加により発熱していることが分かる。また、比較のために Pt を担持していない  $\gamma$ -アルミナコーティングアルミナフォームを用いた実験も行った。生成物分布をまとめたものが表 2 である。水素の生成量は Pt 担持によりほぼ 2 倍になっている。この水素生成量の増加は、CO の増加と  $\text{C}_1\text{-C}_5$  の炭化水素ガスの減少を伴っていることから、主として軽質炭化水素ガスの水蒸気改質反応に起因するものと考えられる。また、いずれの O/C においてもタール収率(difference で定義)は、Pt 添加による影響は認められず。水蒸気あるいは酸素は主として反応性の高い軽質ガスとの反応に消費され、タールの改質にはほとんど寄与していないことが分かる。今回の実験では、図 7 に示したように触媒層の上流に酸素との混合を促進するために、何も担持していないアルミナフォームをスタティックミキサーとして配置した。詳細化学反応速度モデルを用いた数値シミュレーションにより検討した結果に基づけば、触媒上で石炭揮発成分と酸素が接触する前に既に酸素は軽質ガスとの反応に消費し尽くされていることが考えられる。今後、石炭揮発成分とチャー

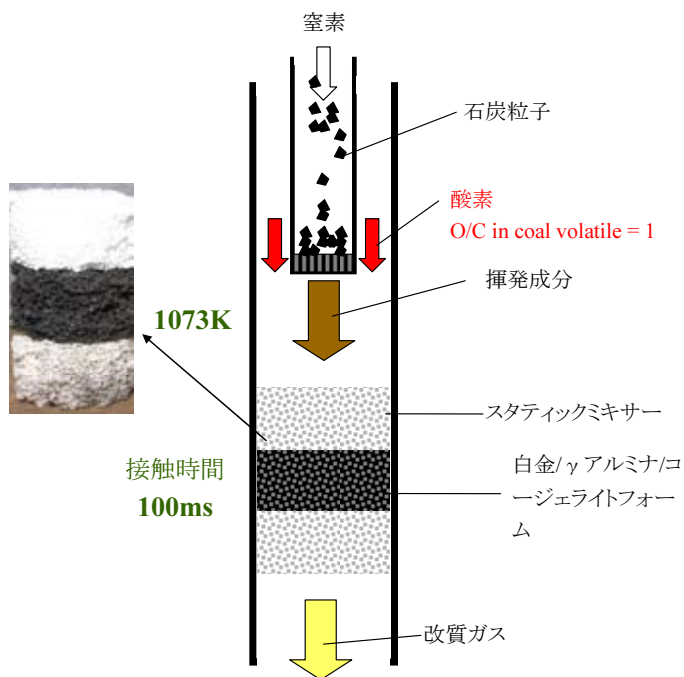


図 12. COG 改質反応装置。

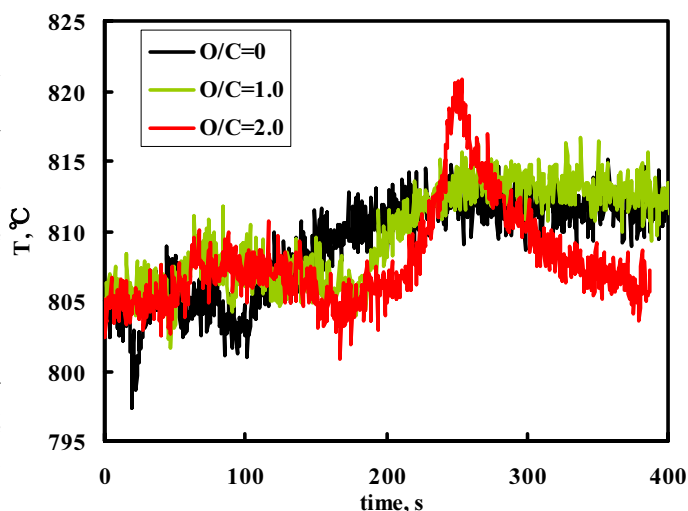


図 13. 模擬 COG(ブレアソール炭熱分解生成物)接触改質反応実験(常圧,  $800^\circ\text{C}$ , 接触時間 100ms)における触媒を担持したアルミナフォームの温度変化。

を分離するフィルターの直下流に触媒を配置し、触媒上でタールと酸素が接触するような反応場での実験や流速、温度、揮発成分気相濃度等の操作条件の影響等を詳細に検討し、改質剤である水蒸気や酸素が COG に含まれるタールとの反応にできるだけ有効に消費されるような反応場の創出を目指す。

表 2. 模擬 COG(ブレアソール炭熱分解生成物)接触改質反応実験(常圧, 800°C, 接触時間 100ms)における各生成物の収率.

	O/C, -	Yields, mol-C or H <sub>2</sub> /100mol-C in coal sample									
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	Char	difference
-alumina	0	5.69	2.63	0.96	2.50	0.00	0.00	0.00	0.04	79	14.6
	1	4.64	2.89	2.84	2.14	0.00	0.00	0.00	0.03	79	12.8
	2	2.40	3.11	4.83	1.57	0.00	0.00	0.00	0.03	79	11.2
Pt/ -alumina	0	13.67	6.98	0.76	1.84	0.00	0.00	0.00	0.02	79	11.1
	1	9.08	5.21	1.52	1.32	0.00	0.00	0.00	0.01	79	12.6
	2	5.64	4.57	5.88	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	79	9.4

## 7. 結言

COG の接触部分酸化による迅速改質プロセスの構築のために、COG 改質反応に関する反応機構を素反応データベースに基づいた詳細化学反応モデルにより構築し、数値シミュレーションを実施した。また、COG 接触部分酸化改質装置による実験を行いシミュレーション予測の妥当性を検証した。本研究の成果と今後の展望について以下にまとめる。

- COG に含まれる化合物すべてを網羅する 257 種類の化学種と 2216 の素反応からなる反応機構を構築した。COG の改質反応を記述するため 250 以上の化学種と 2000 以上の素反応を含む反応機構を構築した。
- ナフタレンの分解や酸素、水蒸気の消費反応経路を明らかにした。酸素は、反応ガスの温度上昇に寄与し、ナフタレンや PAH 等の COG 中のタールの水蒸気改質速度を高めるが、タールの改質には直接寄与しない。
- 感度解析により水素の生成に対して感度の高い反応を同定し、この反応を白金により触媒することで、水素生成速度を向上できることを気相および表面の詳細化学反応速度機構を反応器内流体モデル(プラグ流, 層流)とカップリングした流体シミュレーションにより予測した。
- 上記予測を石炭熱分解生成物の白金担持アルミナフォーム触媒上での接触改質実験により定性的に確認した。
- 感度解析および反応経路解析により COG 改質の律速段階および COG に含まれるタール分の分解機構を明らかにするとともに、これらの知見に基づいて、COG に含まれるタールの有効改質のための反応場設計に対する指針を明らかにした。

今後は、触媒表面反応機構の拡張や数値シミュレーションならびに実測値との比較を実施し、より精度の高い反応機構、流体モデルへと刷新するとともにシミュレーションから得られる反応設計指針に基づいた COG 迅速改質反応システムを構築する。

## 文献

1. Richter and Howard. *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.* 4 (11): 2038-2055, 2002
2. Bruinsma et al. *Fuel* 67 (3): 327-333, 1988
3. Garcia and Hüttinger *Fuel* 68 (10): 1300-1310, 1989
4. Deutschmann et al. *AICHE J.* 50: 1289-1299, 2004