

一酸化炭素リッチガス製造用木炭燃焼装置の開発

有水 伸一・吉見 考弘・萩原 孝一・大角 義浩
上村 芳三・黒岩 健二*・三原 久正・幡手 泰雄
(受理 平成8年6月5日)

Development of Charcoal Combustion Reactor for Producing Carbon Monoxide-Rich Gas

Shin'ichi ARIMIZU, Takahiro YOSHIMI, Kouichi HAGIWARA,
Yoshihiro OHZUNO, Yoshimitsu UEMURA, Kenji KUROIWA,
Hisamasa MIHARA and Yasuo HATATE

The purpose of this study is the development of charcoal partial oxidation reactor for producing carbon monoxide-rich gas.

At first, charcoal oxidation behaviors were studied at several levels of temperatures and reaction gas compositions by thermal gravitational analysis (TGA). It was found that the residence time of reaction gas was an important factor for producing carbon monoxide-rich gas. Secondly, a fixed bed reactor for producing carbon monoxide-rich gas was designed on the basis of the TGA experimental results. Production of carbon monoxide-rich gas was carried out by supplying oxygen to the fixed bed of charcoal at a temperature of about 1300 K. Four levels of flow rate 30, 50, 75 and 100 cc/s of oxygen supply were examined.

Consequently, carbon monoxide-rich gas containing 70% carbon monoxide was obtained at the condition of flow rate of oxygen supply 100 cc/s. It was also found that the reaction temperature had a predominant effect on the composition of carbon monoxide-rich gas.

緒 言

流動層ガス化装置や固定層燃焼装置などの反応装置と操作条件の設計には反応速度等の検討が必要である。例えば、本研究室では、噴流層を用いた石炭ガス化装置の開発を目的に装置や反応速度等の検討を行ってきた¹⁾。このように、ある目的をもった反応装置の設計には、その目的を満たすために必要な実験条件の検討が不可欠である。

本研究では、一酸化炭素高濃度生成ガスを得るための木炭燃焼装置の開発を目的としており、本報では、その検討結果を報告する。一酸化炭素高濃度ガスは、

魚介類、畜肉類等の生鮮動物性食品に接触処理することにより、その食品に良好な外観および味を付与することができる。また、ガス成分中、一酸化炭素濃度が高いほど生鮮動物性食品に対して、より良好な外観および味を与え得ることが知られている。

これらの背景のもと、木炭を原料として、一酸化炭素高濃度ガスを得る装置の開発のために、まず、熱天秤を用いて、原料木炭の反応速度を測定し、反応温度、反応ガス組成、滞留時間などが木炭反応速度に及ぼす影響を検討した。この結果を基に木炭ガス製造装置を製作し、一酸化炭素高濃度生成ガスを得るための実験条件の検討を行った。

* 株式会社 世紀

実験

1. 試料

木炭の種類には、黒炭、白炭、乾留炭などがあり、黒炭は 673 K 以下で炭化したもので炭素含有率は 89 % 前後、白炭は 973 K 以上で炭化したもので炭素含有率は 95 % 前後、乾留炭は乾留により得られ、炭素含有率は 80 % 前後である。

今回の実験では白炭を用いた。平均的な形状としては、直径 30 mm、長さ 50 mm の円筒状であり、本実験には、加工を加えない原形のままで用いた。熱天秤実験の際には、粉碎して平均粒径 $1015\mu\text{m}$ のものを用いた。

2. 熱天秤実験

2-1 熱天秤実験装置および実験方法

原料木炭の燃焼速度は、熱天秤（島津製作所製 DT-40）を用い、反応に伴う試料の重量変化に基づいて測定した。図1に熱天秤実験装置図を示す。燃焼温度の測定は、試料ホルダーの直下に設置した熱電対により行った。雰囲気ガス中の酸素濃度は、空気及び酸素の流量をそれぞれフローメーターを用いてニードルバルブで調節することにより、一定に保った。

実験操作としては、まず、電子天秤により精密秤量

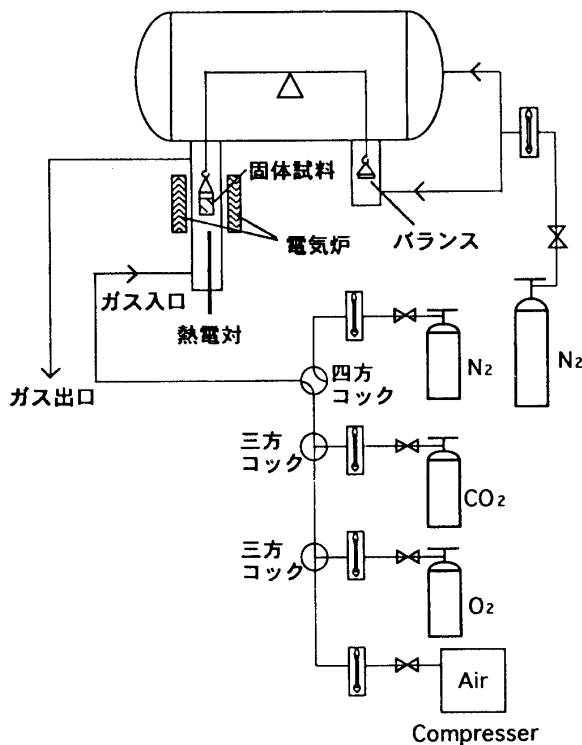


図1 熱天秤型反応装置

した試料（約 0.1 g）を熱天秤の試料ホルダー内に入れ、反応管及び天秤室内を窒素で置換した後、装置内温度を所定の反応温度まで上昇させた。反応温度に到達後、あらかじめ設定した流量の反応ガスを送入し、反応を開始した。

本研究では、二酸化炭素生成速度の温度依存性の検討のために、反応ガスとして、分圧を 21, 41, 81 kPa と調整した酸素を用いた。一酸化炭素生成速度の温度依存性の検討のためには、反応ガスとして二酸化炭素を用いた。

2-2 実験結果ならびに考察

図2に反応ガスとして分圧を調整し、3つの濃度レベルの酸素を用いた場合の反応速度をアレニウスプロットで示す。反応速度は、反応ガス中の酸素分圧の上昇に伴い速くなっている。また、酸素分圧 21 kPa の場合、温度依存性がほとんど認められない。これは、実験において、周囲の温度にもかかわらず反応面の温度は極めて高く（炭素の燃焼反応）、反応面への酸素の拡散速度が反応速度を決定しているためと考えられる。

図3には、反応ガスとして二酸化炭素のみを用いた場合の反応速度の温度依存性をアレニウスプロットで示す。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは、46 kJ/mol であった。また、図2に示した結果との比較により、二酸化炭素生成速度のほうが一酸化炭素生成速度より速いということがわかる。この結果から、一酸化炭素の製造においては生成した二酸化炭素が一酸化炭素に転化する時間、すなわち滞留時間が考慮す

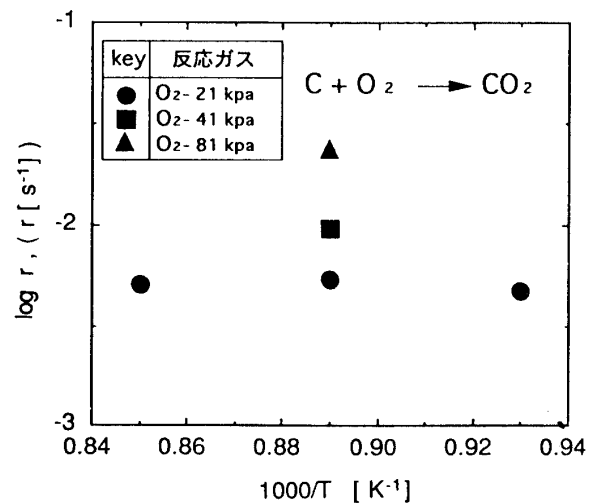


図2 反応速度の温度依存性 (Arrheniusプロット)

べき因子であると思われる。

3. 木炭ガス製造実験

3-1 木炭ガス製造装置及び実験操作

熱天秤実験の結果を基に製作した木炭ガス製造装置図を図4に示す。

装置本体は外径 166 mm, 内径 156 mmの円筒であり, 材質はステンレスであった。木炭固定層部には, 内壁に円筒状の耐熱レンガを敷き詰めてあり, 内径は 90 mmとなった。そして, 木炭固定層底部の分散板には,

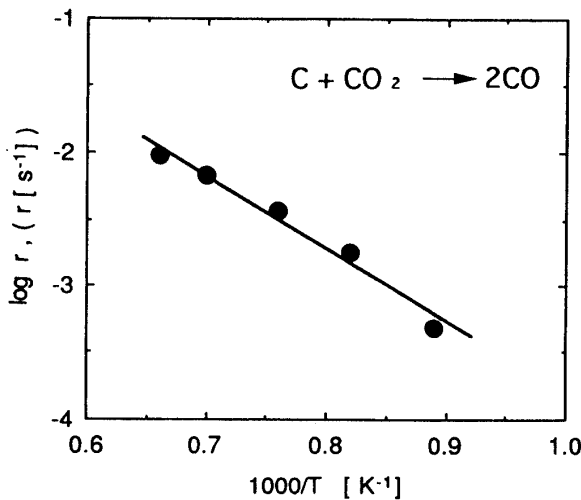


図3 反応速度の温度依存性 (Arrheniusプロット)

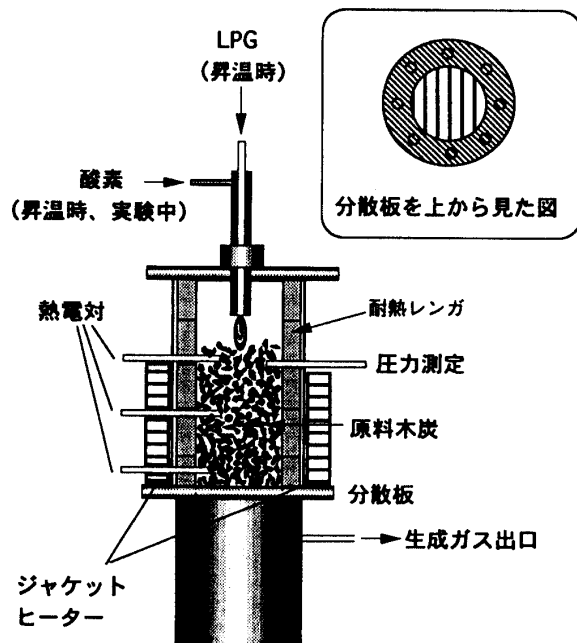


図4 木炭ガス製造装置図

図に示したように, セラミック棒を格子状に配置し, 圧力損失をできるだけ少なくした。また, 装置上部には, 同心2重円筒状のガス供給口を設置し, 昇温時には LPG と酸素の燃焼用バーナーとして, また, 木炭ガス製造時には, 酸素供給口として用いた。装置の昇温には, 内熱としてバーナーを用いた LPG と酸素の燃焼を用い, 外熱としてジャケットヒーターを用いた。

装置の温度測定は, 木炭固定層内に差し込んだ三カ所の熱電対を用いて行い, 発生ガスの流量測定には, 湿式ガスメーターを用いた。

実験操作としては, まず, 加工を加えない原型のままの原料木炭を装置に充填し, バーナーとジャケットヒーターを用いた昇温を開始した。そして, 木炭固定層の温度が 1300 K に達した時点で, LPG の供給を止め, 酸素のみを供給し, 木炭ガス製造を開始した。今回の実験では, 酸素供給量を 75, 50, 30, 100 cc/s の順で変えて行い, その影響を調べた。また, 木炭固定層部の温度測定, 装置内の圧力測定およびガス出口でのサンプリングは適時行い, 生成ガスはガスクロマトグラフにより分析した。

3-2 実験結果ならびに考察

まず, 今回の実験における酸素および炭素の物質収支を表1, 2に示す。酸素の物質収支において生成ガス中の酸素量は, 生成一酸化炭素中の酸素量と生成二酸化炭素中の酸素量の合計から算出した。どの実験条件においても供給酸素量と生成ガス中の酸素量は近い値を示しており, 正しい収支が取れていることを示し

表1 酸素物質収支

Run No.	供給酸素量 [mol/s]	生成ガス		生成ガス中の 酸素量合計 [mol/s]
		CO中の酸素量 [mol/s]	CO ₂ 中の酸素量 [mol/s]	
5	3.35×10^{-3}	3.81×10^{-3}	1.77×10^{-3}	3.68×10^{-3}
6	2.23×10^{-3}	1.76×10^{-3}	1.36×10^{-3}	2.24×10^{-3}
7	1.34×10^{-3}	7.85×10^{-4}	9.06×10^{-4}	1.30×10^{-3}
8	4.46×10^{-3}	5.12×10^{-3}	2.47×10^{-3}	5.03×10^{-3}

表2 炭素物質収支

充填木炭量	1604 g
生成ガスに含まれる炭素量から算出した木炭減少量	1389 g
実験後の重量測定による木炭減少量	1456 g

ている。また、実験後に測定した木炭減少量と生成ガス流量と組成から算出した木炭減少量は誤差の範囲内で一致しており、炭素についても正しい収支が得られた。

次に、図5にガス生成速度に及ぼす酸素供給速度の影響を示す。図中の実線は、下に示す(2)の反応により一酸素炭素のみが生成する場合の計算値であり、点線は下に示す(1)の反応により二酸化炭素のみが生成する場合の計算値を示している。本実験では、生成した二酸化炭素の一部が一酸化炭素に転化することなく反応器から流出したため、実測値が実線と点線の間になったと考えられる。また、酸素供給速度の増加につれて実測値は実線に近付いており、酸素供給速度の増加に伴う生成ガス中の一酸化炭素含有率の増加がわかる。

図6に各酸素供給速度における木炭消費量、表3に本実験の結果を示す。実験は酸素供給量を変えて行い、木炭固定層の温度は、酸素供給量の変化に伴い変化した。木炭固定層の温度は上中下の熱電対で測定を行ったが、図6に示すように固定層(木炭充填量)の高さが実験が進行するにつれて低くなり、反応領域も移動してしまうため表3に示す反応温度は各時間において反応領域に最も近いと思われる熱電対の測定結果の平均から求めた。実験の経過を次に示す。まず最初に酸素供給量 75 cc/s で実験を行った。この場合の生

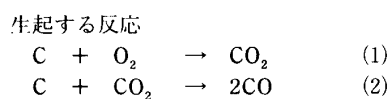
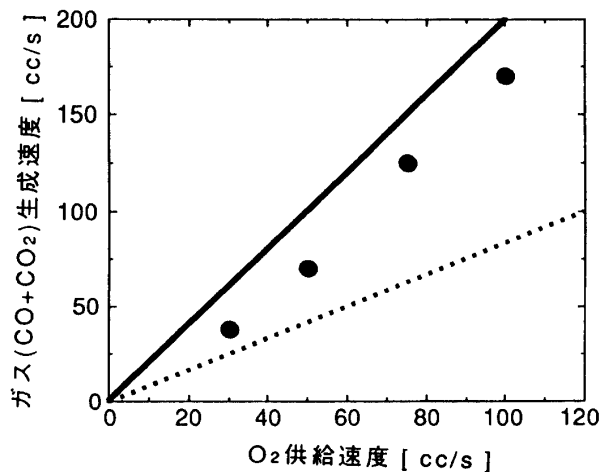


図5 ガス(CO+CO₂)生成速度に及ぼすO₂供給速度の影響

成ガス中の一酸化炭素は68%を占めた。そこで、熱天秤実験の結果を考慮し、さらに含有一酸化炭素量を上げるために酸素供給量を50, 30 cc/sと減らして滞留時間を大きくした。しかし、この影響により反応温度が低下し、それに伴い含有一酸化炭素量の減少がみられた。次に、酸素供給量を100 cc/sに増やしたところ、反応温度は上昇し、含有一酸化炭素量も増加して出口ガスの70%を占めた。このことから、一酸化炭素の生成反応に反応温度が顕著な影響を与えていることがわかる。また、生成ガスに含まれる酸素はごく微量であったので、どの条件においても二酸化炭素の生成反応は迅速に起こっているということがわかる。

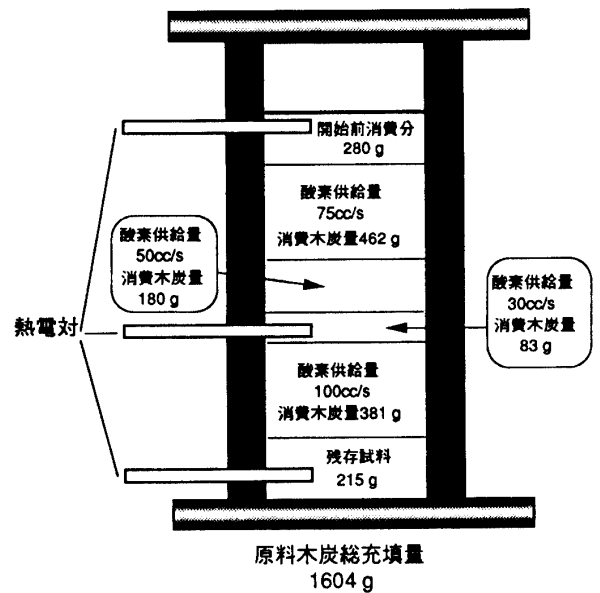


図6 充填木炭消費量

表3 実験結果

Run No.	反応温度 [K]	酸素供給量 [cc/s]	滞留時間 [s]	出口ガス組成		
				CO[%]	CO ₂ [%]	O ₂ [%]
5	1223	75	6.5	68	30	0.2
6	1073	50	8.0	55	43	0.08
7	1193	30	9.7	43	53	0.02
8	1273	100	1.7	70	30	0.4

結 言

原料に木炭を用い、高一酸化炭素濃度の生成ガスを得る装置の開発を行った。まず、熱天秤を用いて、原料木炭の反応速度を測定し、反応温度、反応ガス組成、滞留時間などが木炭反応速度に及ぼす影響を検討した。次に、この結果を基に、木炭ガス製造装置を製作し、一酸化炭素高濃度生成ガスを得るための実験条件の考察を行った。

その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 一酸化炭素の生成においては、反応ガスの滞留時間が一酸化炭素の生成速度に与える影響は大きく、考慮すべき因子である。
- 2) 二酸化炭素の生成反応は迅速に起こっており、一

酸化炭素の生成反応に対して、反応温度が大きな影響を与えている。

- 3) 今回製作した木炭ガス製造装置を使用すれば、1時間当たり、原料木炭 0.3 kg、酸素 0.36 m³-NTP を処理することにより、木炭ガス（組成 CO 70 %、CO₂ 30 %）を 0.61 m³-NTP 製造することが可能であることがわかった。

参考文献

- 1) 幡手泰雄，上村芳三，田中茂穂，徳増康弘，田中安彦，Desmond F. King，伊地知和也：循環蓄熱粒子を使用したドラフトチューブ付噴流層型石炭ガス化装置の開発，化学工学論文集，20(6)，758-765 (1994)。