

(1)

日本鋼管(株)技術研究所 福島 勤、○近藤国弘

1. 緒言

還元ガスの製造および、鉄鉱石のシャフト還元炉内の反応において、メタンの改質反応が最近注目されている。この反応と、副次的に生じる炭素析出と関係については、よく知られていない。そこで、メタンの改質反応の基礎実験を行ない、炭素析出との関係について検討した。

2. 実験方法

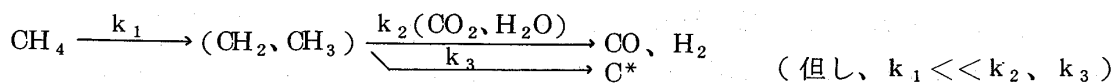
アルミナペブル、または金属化ペレットを充填した反応管に、表1に示す混合ガスを流入し、700～1350℃で反応させた。その際、反応管の軸方向の温度を測定して、均熱帯温度を改質反応温度とし、炭素析出の温度域を調べた。冷却後、炭素の付着した充填物を取り出し、炭素を定量した。

3. 結果と考察

図1に示すように、メタンの分解速度はメタンに関する1次式で整理され、ガス組成の影響は、微少である。このことは、メタンの熱分解反応が全反応速度を律速することを示唆している。また、図2に示すように、金属化ペレットを充填した時は、分解速度が非常に速く、アルミナペブル充填時に比べると、1000℃では約100倍の速さであり、金属化ペレットが触媒作用をもつことを示している。

炭素析出については、本実験のガス組成範囲(表1)では、アルミナペブルを充填した時には、2つ温度域①1100℃以上及び②1000℃～800℃で認められた。また、金属化ペレットを充填した時には、上記の温度域での析出は認められなかった。

以上のことから、メタンの改質反応の機構を次のモデルで考えることができる。



すなわち、メタンの熱分解反応が全体の反応速度を律速し、メタンの分解物(CH₂, CH₃)の1部が、CO₂, H₂Oと反応し、残りが分解・重合を繰り返し、炭素として析出すると考える。このモデルに基いた速度式から、炭素析出量m_c*は

$m_c^*(t) = \alpha m_{\text{CH}_4}(0) \{1 - \exp(-k_1 t)\}$ $\alpha = k_3 / (k_2 + k_3)$ と表わすことができ、 α はメタン分解物の炭素転化率と考えることができる。この α を実験的に求めると、図3に示すように1100℃以上では、0.05程度で、1000～800℃では、0.1～0.4程度である。また、金属化ペレット充填時に炭素析出がないのは、触媒作用により、メタン分解物とCO₂, H₂Oの反応速度が相対的に増大したためと考えられる。

表1. ガス組成範囲

組 成	百分率
N ₂	10
H ₂	60～35
CO	0～25
CO ₂	10～30
CH ₄	10

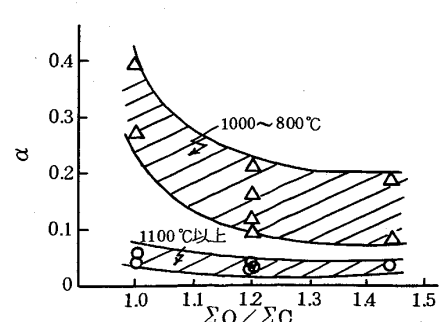
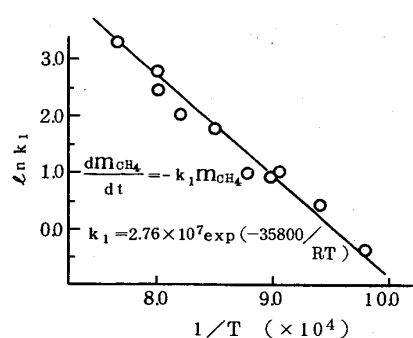
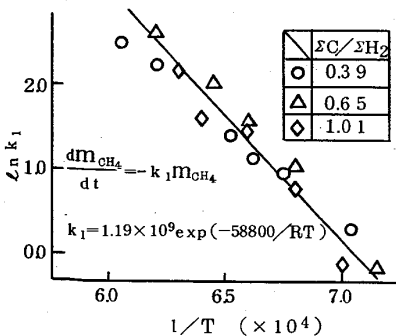


図1.メタン分解速度(アルミナペブル) 図2.メタン分解速度(金属化ペレット)

(アルミナペブル)