

石炭接触ガス化プロセスに関する基礎研究

—触媒のスクリーニング及び流動層によるガス化—

幡手 泰雄・上村 芳三・泊 康弘・下西 昭吾
豊島 英明・伊地知 和也・田中 安彦・近藤 和生
(受理 平成元年5月31日)

A STUDY ON THE CATALYTIC GASIFICATION PROCESS OF COAL BY USING FLUIDIZED BEDS

Yasuo HATATE, Yoshimitsu UEMURA, Yasuhiro TOMARI, Shogo SHIMONISHI,
Hideaki TOYOSHIMA, Kazuya IJICHI, Yasuhiko TANAKA and Kazuo KONDO

Considering the future demand for hydrogen, advanced coal gasification technology is a promising alternative. In the present study, the screening of catalysts for coal char-steam gasification, and gasification tests using fluidized beds were carried out which successfully applied fluidized bed technology to catalytic coal gasification.

Catalyst screening was carried out by using a TG type apparatus on the following groups of catalysts: (I) chlorides, carbonates, hydroxides, nitrates, and sulfates of alkali metals, (II) chlorides, nitrates, and sulfates of alkaline earth metals, and (III) chlorides, nitrates, and sulfates of transition metals. Two kinds of coals, Mettiki (USA) and Womboo (Australia), were mainly used in the form of catalyst-supported char (1.0 meq-metal/g-char). The gasification temperature was 1098 K and the partial pressure of steam was 12.2 kPa. The result of the screening showed that K_2CO_3 -Mettiki char system was the most favorable one for hydrogen production. The effects of the catalyst loading and the partial pressure of steam on the gasification rate were investigated for the system.

Mettiki char with a catalyst (K_2CO_3 or Na_2CO_3) was gasified by steam in fluidized beds (10 cm and 15 cm of internal diameter) at 1098 K. The gasification experiments in fluidized beds showed that the quartz sand used as ballast acted as an inhibitor to the gasification. By using ceramic particles supporting Li_2CO_3 , the inhibition effect decreased.

緒言

石炭のガス化は、石炭有効利用技術の中でも特に重要なものであり、得られるガスとしては、一酸化炭素及び水素に富んだ合成用原料から、メタンに富んだ都市ガス代替燃料まで多岐にわたっており、現在の石油及び天然ガスの消費構造の中に容易に組み込めると考えられる。また、近い将来に予測される水素エネルギー時代における膨大な水素の需要を満たすための水素製造プロセスの一つとしても注目されている。⁹⁾ 石炭ガス化でより多くの水素を得るための条件は、低圧（大

気圧）下温度を比較的温かな700-800℃位とすることである。これは高活性、高選択性の触媒を使用した、石炭接触ガス化で実現され则认为られる。

本研究では、上述の特徴を有する石炭接触ガス化をベンチスケールの流動層反応装置で行うことにより、流動層による石炭接触ガス化プロセスの評価を確率することを目的とする。具体的には、①熱天秤ガス化による触媒のスクリーニング及び②内径10及び15cmの流動層によるガス化実験を行った。本研究の最終的な目的は流動層を利用した、触媒担持未処理炭のガス化プロセスの開発であるが、揮発分を含んだままの試料を使

うと固定炭素のガス化と並行して生じる揮発分の蒸発、熱分解、ガス化剤との反応をどのように取り扱うかという問題が生じてくる。そこで本研究においては、基礎研究として、まず、試料として石炭チャーを用いて実験を行った。

1. 熱天秤ガス化による触媒のスクリーニング

触媒として、以下に示す物質を用いた。

- (I) アルカリ金属の塩化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩及び硫酸塩
- (II) アルカリ土類金属の塩化物、硝酸塩及び硫酸塩
- (III) 遷移金属の塩化物、硝酸塩及び硫酸塩

1. 1 実験

1. 1. 1 試料の調製

熱天秤ガス化実験には、表1に示すような8種類の石炭を使用した。触媒のスクリーニングには、それらの中から、メツキ炭(Mettiki炭, 米国産低揮発分炭)及びワンボ炭(Wombo炭, オーストラリア産高揮発分炭)を選んで、使用した。スクリーニングに用いた2種の石炭のミネラル分析値を表2に示す。

乳鉢で破碎後、60-100meshにふるい分けして得た

平均粒径200 μ mの石炭をN₂気流中、1123Kで7分間熱処理してチャー化した。触媒物質を添加する方法としては①機械的混合法、②イオン交換法、③含浸法、が挙げられるが、本研究では含浸法を採用した。すなわち、まず、前述の(I)から(III)に属する触媒物質を水-メタノール等容積混合液に溶解させ含浸液を調製した。これに平均粒径200 μ mのチャーを3時間含浸させたのち、373Kでロータリーエバポレータにより蒸発乾固させ、さらに383Kで1昼夜乾燥させた。触媒物質の添加は、0.5から2.0meq-metal/g-charの範囲で行い、標準的な触媒物質添加量は1.0meq-metal/g-charとした。

1. 1. 2 実験装置及び操作

図1に示すような水蒸気-窒素混合ガス供給ラインを備えた常圧流通式微量熱天秤(島津製作所TGA-40/D T-40)型反応装置によりチャーの水蒸気ガス化実験を行った。供給ガスの水蒸気圧は、窒素ガス流量ならびに水フィーダーの供給速度をコントロールすることにより調節した。反応管から出たガスは、アイストラップにより水蒸気の大部分を除去され、ガスサンプラーを備えた3台のガスクロマトグラフから成

Table 1 Composition of coal

Coal	Ash [%]	V. M. [%]	Fixed C [%]	Fuel ratio	Elementary analysis [%]				
					S	C	H	O	N
Mettiki (USA)	7.4	20.0	72.6	3.63	1.15	83.3	4.5	2.3	1.5
Wollondilly-B (Australia)	10.8	26.0	63.2	2.43	0.37	77.4	4.3	5.3	1.5
Moura (Australia)	12.3	29.6	58.1	1.96	—	—	—	—	—
Wombo (Australia)	9.7	34.6	55.7	1.61	0.49	72.9	4.8	8.5	2.0
West Wallsend (Australia)	9.2	35.0	55.8	1.59	0.50	76.0	5.0	7.9	1.9
Yuhbari (Japan)	6.3	41.5	52.2	1.26	0.32	—	—	—	—
Miike (Japan)	11.5	43.3	45.2	1.04	3.2	—	—	—	—
Taiheiyo (Japan)	13.8	45.1	41.1	0.91	0.3	66.6	5.5	13.1	1.0

Table 2 Mineral composition

Coal	Mineral [%]							
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Mettiki	32.3	45.8	12.6	2.1	0.2	0.5	2.0	1.4
Wombo	25.5	65.9	4.2	0.9	0.2	0.7	0.5	1.2

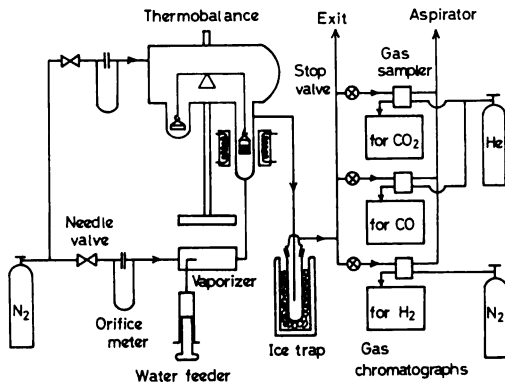


Fig. 1 Experimental apparatus (thermobalance type gasifier).

る分析部へ送られる。シリカゲル充填剤／ヘリウムキャリアにより二酸化炭素，MS-5A充填剤／ヘリウムキャリアにより一酸化炭素，MS-5A充填剤／窒素キャリアにより水素の定量を行った。メタンは，MS-5A充填剤／ヘリウムキャリアにより検出できる

ことを予め確認したが，今回の実験においては生成しなかった。

精秤した約200mgのチャーを150meshのプラチナネットで作ったバスケットに入れ，熱天秤の石英反応管中に吊した。系内を窒素ガスで充分置換した後，昇温を始め，ガス化温度（1098K）に到達すると同時に水蒸気を供給し，水蒸気ガス化を開始した。供給ガス総流量400cc-NTP/min，水蒸気分圧5.4から21.7kPaの範囲で実験を行った。標準的な水蒸気分圧は，12.2kPaとした。チャーのガス化速度（ dX/dt ）は，熱天秤により実測した試料の重量変化を図微分することにより算出した。生成ガスは，出口ガスラインに直結したガスクマトグラフにより分析し，二酸化炭素及び一酸化炭素に関しては，対窒素の相対感度の実測値より，水素に関しては，絶対検量線を用いることによりガスの組成を算出した。

1. 2 結果及び考察

Table 3 Effect of coal on gasification behavior

Coal	Catalyst (K ₂ CO ₃) Loading [meq-K/ g-char]	$(dX/dt)_{max}$ x10 ³ [min ⁻¹]	Gas composition		
			[mol %]		
			H ₂	CO	CO ₂
Mettiki (USA)	0	0.64	47.8	52.2	0
	2	34.8	62.4	10.2	0
Wollondilly-B (Australia)	0	1.47	100	0	0
	2	36.4	57.9	6.2	35.9
Moura (Australia)	0	2.15	100	0	0
	2	37.7	66.2	7.8	26.0
Womboo (Australia)	0	1.25	52.6	23.5	23.9
	2	35.9	61.9	9.8	28.3
West Wallsend (Australia)	0	3.53	83.8	0	16.2
	2	39.0	63.7	5.6	30.7
Yuhbari (Japan)	0	1.84	100	0	0
	2	78.3	60.6	6.4	33.2
Miike (Japan)	0	5.90	82.9	0	17.1
	2	73.9	62.1	9.8	28.1
Taiheiyo (Japan)	0	11.3	61.8	1.6	36.6
	2	69.8	60.7	15.6	23.7

Gasification conditions
 weight of char : 200mg (200 μ m)
 partial pressure of steam : 12.2kPa
 gasification temperature : 1098K

1. 2. 1 各種石炭チャーのガス化挙動

表3に、本研究で用いた8種類の石炭のガス化挙動を、無触媒及び炭酸カリウム 2 meq-K/g-char 添加の場合について示す。触媒添加によるガス化速度の増加割合は、メッテキ炭とワンボ炭の場合特に優れていることがわかる。以下の触媒のスクリーニングにおいては、メッテキ炭とワンボ炭を使用することにした。

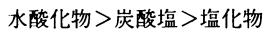
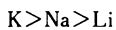
1. 2. 2 ガス化触媒のスクリーニング

メッテキ炭とワンボ炭、それぞれのチャーについてガス化速度及び生成ガス組成に及ぼす触媒物質の影響を検討した。最大ガス化速度及び生成ガス組成の一覧を表4及び5に示す。また、触媒物質担持量ならびに水蒸気分圧の影響を検討するため行った実験の結果を表6に示す。図2及び3には、ガス化速度の経時変化の典型例を示す。

1) メッテキ炭の場合

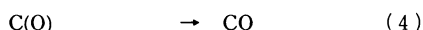
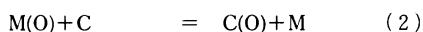
表4より、無触媒の場合にはガス化速度は $0.64 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ であり、また生成ガスとしては H_2 と CO がほぼ等量生成し、 CO_2 は生成しないことがわかる。以下、この無触媒の結果を順にして議論する。

(a) アルカリ金属系触媒 表4からわかるように、一部の例外を除いて以下の序列が成立している。



Lang⁶⁾は、対イオンが同じアルカリ金属塩について、 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ という序列を、また、同一のアルカリ金属に対し、水酸化物 > 炭酸塩 > 塩化物という結果を得ており、今回の結果とく一致している。今回の結果はカーボンブラックの水蒸気ガス化を行った Hashimoto ら⁴⁾の結果あるいは Liu ら⁷⁾の結果ともよく一致している。

アルカリ金属によるガス化メカニズムとして最も妥当と考えられているのは、Wigmans ら¹¹⁾による次式のようなものである。



(b) アルカリ土類金属系触媒 表4からわかるように、ガス化速度は、一部の例外を除いて $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$ の順となり、最大活性の $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ で無触媒時

の約18倍、 MgCl_2 の場合はほとんど活性を示さず、Hengel ら⁵⁾の結果 ($\text{Ca} > \text{Mg} = \text{無触媒}$) と同様であった。

(c) 遷移金属系触媒 表4より、遷移金属系触媒は、ガス化促進に対し、大きな効果を持たないことがわかる。最大活性の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ で無触媒の場合の約4倍のガス化速度を示し、 FeCl_3 、 RuCl_3 は、ほとんどガス化促進効果を示さなかった。

Castilla ら¹⁾は、 $\text{Cu} \gg \text{Cr} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} = \text{Ni} = \text{Zn}$ という結果を報告しているが、この場合、水蒸気を3%含んだ空気がガス化剤なので、我々の結果とはかなりの相違を示している。

2) ワンボ炭の場合

表5より、無触媒時のガス化速度は $1.25 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ であり、これはメッテキ炭の場合よりやや大きい。このことは高品位炭ほどガス化速度が小さいという Guo ら³⁾の結果に一致する。

触媒物質によるガス化促進の序列は、メッテキ炭の場合と概ね同じであるが、促進効果の大きさがかなり異なる。メッテキ炭の方において、より大きな促進効果を示した触媒は、 KOH 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 MgCl_2 及び NiCl_2 であり、 CaCl_2 及び FeCl_3 は、両者に対し、ほぼ同等の効果を示した。ワンボ炭の方において、メッテキ炭より大きな促進効果を示した物質は、見いだせなかった。

3) 触媒量の影響

今回の研究において主として適用した触媒担持量 ($1.0 \text{meq-metal/g-char}$) の2倍量の K_2CO_3 、 KCl 、 Na_2SO_4 、 CaCl_2 及び NiCl_2 を担持させたメッテキ炭チャーのガス化を行った (K_2CO_3 については、0.5及び0.75 meq-K/g-char の担持量で、 Na_2SO_4 については、4.0 meq-Na/g-char でも実験を行った) ところ、表6に示すような結果が得られた。

担持量の2倍 (1.0 から $2.0 \text{meq-metal/g-char}$) としたとき、ガス化速度は、 K_2CO_3 、 KCl 、 Na_2SO_4 、 CaCl_2 使用の場合、それぞれ、2、3、4、6倍、 NiCl_2 使用時は、ほとんど変わらなかった。一方、 K_2CO_3 を0.5及び0.75 meq-K/g-char 担持した場合のガス化促進効果は、極めて小さいことがわかる。Formella ら²⁾により、石炭中の Si 及び Al による下記のような失活モデル反応が示された。

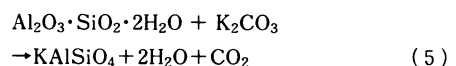


Table 4 Experimental results of TG gasification (Mettiki)

Catalyst		$(dX/dt)_{\max}$ [min ⁻¹]	Composition [mol%]		
			H ₂	CO	CO ₂
Alkali metal	No	0.64×10^{-3}	47.8	52.2	0
	LiCl	1.31	80.9	0	19.1
	Li ₂ CO ₃	3.80	64.4	23.1	12.5
	LiOH	1.13	72.4	0	27.6
	LiNO ₃	1.67	69.7	0	30.3
	Li ₂ SO ₄	2.49	68.7	11.0	20.3
	NaCl	3.35	57.8	11.0	31.2
	Na ₂ CO ₃	7.71	57.6	8.1	34.3
	NaOH	22.5	65.8	5.3	28.9
	NaNO ₃	4.66	65.2	6.9	27.9
	Na ₂ SO ₄	6.87	66.8	6.4	26.8
	KCl	2.69	32.9	22.6	44.5
	K ₂ CO ₃	14.8	59.4	8.3	32.3
	KOH	21.5	42.8	22.6	34.6
	KNO ₃	8.92	67.6	4.2	28.2
K ₂ SO ₄	21.1	69.2	4.3	26.5	
Alkaline earth metal	BaCl ₂	4.94	48.3	5.7	46.0
	Ba(NO ₃) ₂	11.7	64.7	2.2	33.1
	SrCl ₂	7.71	64.5	3.4	32.1
	Sr(NO ₃) ₂	8.10	62.4	7.5	30.1
	CaCl ₂	1.51	50.0	34.4	15.6
	Ca(NO ₃) ₂	2.21	66.7	2.6	30.7
	MgCl ₂	0.84	42.8	32.4	24.8
	Mg(NO ₃) ₂	2.00	52.4	11.6	36.0
MgSO ₄	2.01	69.5	18.7	11.8	
Transition metal	FeCl ₃	0.98	62.8	24.7	12.5
	Fe(NO ₃) ₃	2.04	74.5	8.0	17.5
	CoCl ₂	1.37	53.7	23.5	22.8
	Co(NO ₃) ₂	3.06	61.2	22.6	16.2
	CoSO ₄	2.72	65.4	21.9	12.7
	NiCl ₂	2.50	56.3	8.2	35.5
	Ni(NH ₃) ₆ CO ₃	2.49	59.4	29.3	11.3
	Ni(NO ₃) ₂	2.61	55.6	33.6	10.8
	NiSO ₄	2.23	71.7	17.2	11.0
	Ni(OAc) ₂	1.42	52.0	34.7	13.3
	RuCl ₃	1.11	49.7	50.3	0
	PdCl ₃	1.63	46.5	38.5	15.0
H ₂ PtCl ₆	1.40	48.7	28.5	22.8	
Gasification conditions					
weight of char : 200mg (200 μm)					
catalyst loading : 1.0meq-metal/g-char					
partial pressure of steam : 12.2kPa					
gasification temperature : 1098K					

Table 5 Experimental results of TG gasification (Womboo)

Catalyst	$(dX/dt)_{max}$ [min ⁻¹]	Composition [mol%]		
		H ₂	CO	CO ₂
No	1.25×10^{-3}	52.6	23.5	23.9
KOH	2.77	60.2	15.6	24.2
K ₂ CO ₃	2.70	53.4	12.7	33.9
Na ₂ CO ₃	4.14	61.1	10.6	28.3
CaCl ₂	2.75	60.1	12.7	27.2
MgCl ₂	0.82	68.2	12.2	16.6
FeCl ₃	2.22	63.2	13.2	23.6
NiCl ₂	2.13	55.3	21.8	22.9

Gasification conditions
weight of char : 200mg (200 μm)
catalyst loading : 1.0meq-metal/g-char
partial pressure of steam : 12.2kPa
gasification temperature : 1098K

Table 6 Effects of catalyst loading and partial pressure of steam (Mettiki)

Catalyst	loading [meq-metal/g-char]	P _{H₂O} [kPa]	$(dX/dt)_{max}$ [min ⁻¹]	Composition [mol%]			
				H ₂	CO	CO ₂	
No	—	12.2	0.64×10^{-3}	47.8	52.2	0	
K ₂ CO ₃	0.5		1.13	39.8	25.3	34.9	
	0.75		1.95	66.2	9.1	24.7	
	1.0		15.3	59.4	8.3	32.3	
	2.0		29.3	54.4	12.1	33.5	
KCl	1.0		2.77	32.9	22.6	44.5	
	2.0		7.72	39.0	22.9	38.1	
Na ₂ SO ₄	1.0		7.07	66.7	6.5	26.8	
	2.0		30.3	70.1	8.1	21.8	
	4.0		40.6	67.4	7.5	25.1	
CaCl ₂	1.0		1.56	50.0	34.4	15.6	
	2.0		9.23	63.6	1.8	34.7	
NiCl ₂	1.0		2.58	56.3	8.2	35.5	
	2.0		3.09	45.3	38.5	16.3	
K ₂ CO ₃	1.0		5.4	9.53	56.3	8.6	35.1
			12.2	15.3	59.4	8.3	32.3
			21.7	19.4	67.7	4.4	27.9

Gasification conditions
weight of char : 200mg (200 μm)
gasification temperature : 1098K

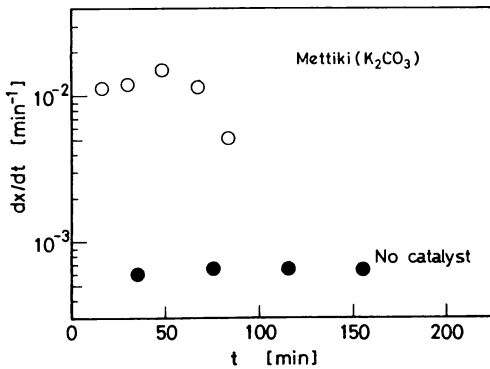


Fig. 2 Gasification rate of Mettiki char.

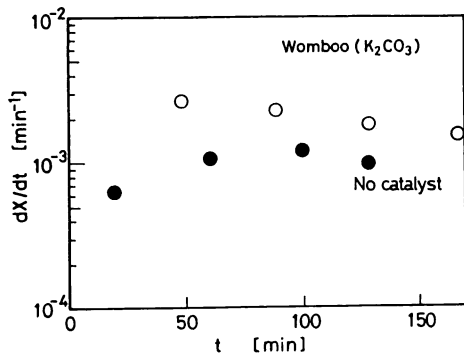


Fig. 3 Gasification rate of Womboo char.

メッテキ炭チャー 1 g の中には、0.29mmol の Al_2O_3 と 0.71mmol の SiO_2 が含まれている (表 1 及び 2 の成分値より算出) ので、約 0.6 meq (0.29×2) の K_2CO_3 が (5) 式のより失活すると考えられる。表 5 に示されているような、0.75meq-K/g-char までの領域で促進効果が極めて小さいという事実は、この Foemella ら²⁾ のスキームによく一致している。

生成ガス組成については、 K_2CO_3 、 KCl 及び CaCl_2 使用時は大差無いかあるいは多少 CO_2 が増加する傾向があったのに対し、 NiCl_2 の場合、 CO_2 リッチから CO リッチへと推移した。生成ガス組成に関するこのような結果は、Miura, Hashimoto ら⁸⁾ によっても報告されている。

4) ガス化速度式の決定

今回、スクリーニングを行った 37 種類の触媒中、ガス化の速度ならびに水素生成に対する選択性から炭酸カリウム/メッテキ炭チャー系が元も有望と判断される (表 4)。そこで、この系に関し、触媒担持量及び水蒸気分圧をパラメータとした速度式を導出するため

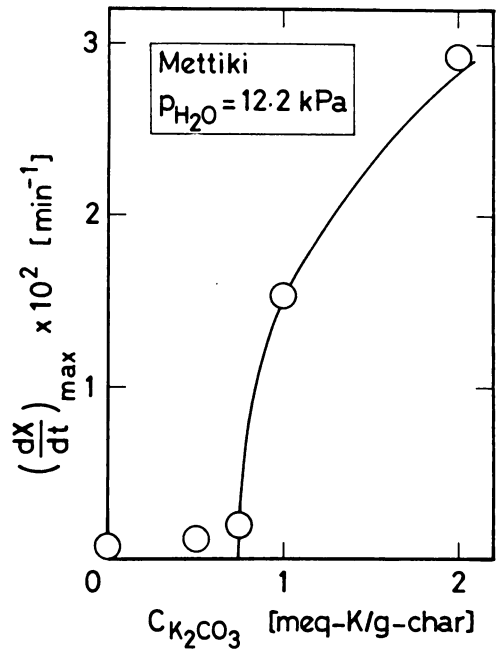


Fig. 4 Effect of catalyst loading on gasification rate.

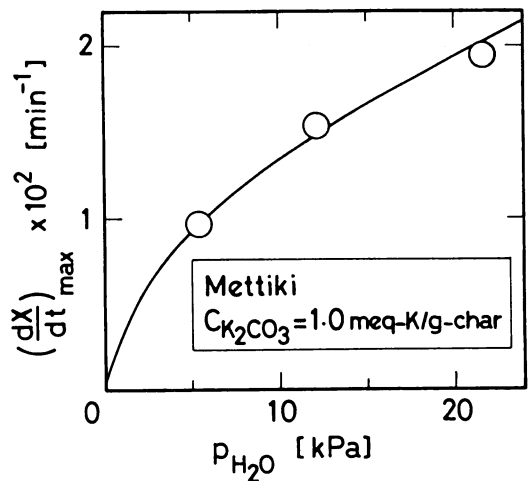


Fig. 5 Effect of steam partial pressure on gasification rate.

の実験を行い、図 4 及び 5 に示すような結果を得た。これらの結果より以下のような速度式を得た。図 4 及び 5 中の実験は、(6) 式によるものである。

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\max} = 6.7 \times 10^{-3} (C_{\text{K}_2\text{CO}_3} - 0.75)^{0.40} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0.54} \quad (6)$$

なお、上式の成立する範囲は、下記のとおりである。

ガス化温度：1098K

$C_{K_2CO_3}$: 0.75–2.0meq-K/g-char

P_{H_2O} : 5.4–21.7kPa

Takaradaら¹⁰⁾は、32種類の石炭について、水蒸気ガス化を行い、ガス化速度が(Na+Ca)含有量(天然に含まれるもののうちイオン交換性のもの)の0.3次及び水蒸気分圧の0.7次で表わせることを報告した。

(6)式の次数は、これに近い値である。

2. 流動層による接触ガス化実験

熱天秤法では、実際のガス化炉と比較して極めて小さい昇温速度しか得られず無触媒の場合よりもさらに注意深く昇温期間の触媒物質等の変質を考慮する必要がある。流動層内ガス化では、触媒担持石炭チャー粒子は瞬時にして層温度に達し、ガス化が行われるため、この点の評価が可能と考えられる。しかしながら、流動層反応装置としての複雑な装置特性がどのように石炭接触ガス化に影響を及ぼすかについての検討が充分でないという事情がある。そこで、まず有望な触媒系を選びそれを担持した石炭チャーの少量を流動層にすばやく投入し、ガス化速度を測定するという実験を内径10及び15cmの円筒形流動層を用いて行い、熱天秤法との比較検討を行った。

2.1 実験

2.1.1 使用触媒及び試料の調製

触媒としては、前述したように高活性及び水素に対する高選択性を基準として炭酸カリウムを選定したが、他に、高選択性を示した低価格の炭酸ナトリウムについても実験した。石炭のチャー化及び触媒物質の含浸法は前述と同様である。石炭としては、メッテキ炭を選び、使用した流動砂の流動特性に合わせて、主として平均粒径1mmのチャーとして使用した。

2.1.2 実験装置

流動化粒子として、表7に示すような石英砂及び耐熱セラミック粒子を使用した。表中の最小流動化速度は流動化ガスとして空気を用いた時の測定値である。図6に、実験装置を示す。流動層本体として内径10及び15cmの2種類のステンレス製円管を使用した。塔は数個のフランジ付円筒より成り、層高に合わせて塔

Table 7 Physical properties of ballast particles

	ρ_p [g/cm ³]	d_p [μ m]	U_{mf} [cm/s]	
			300K	1098K
quartz sand	2.51	189	3.3	2.0
ceramic	4.86	206	5.1	2.5

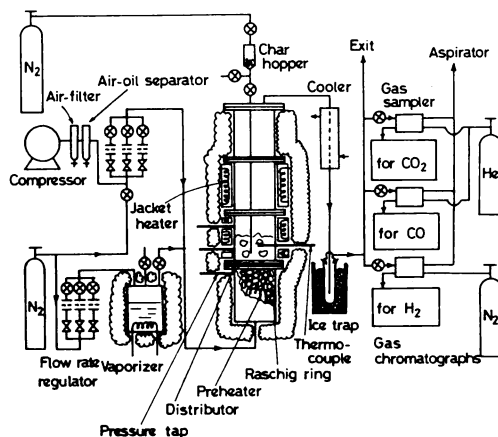


Fig. 6 Experimental apparatus (fluidized bed gasifier).

高を変えることができる。塔下部の蓄気室は予熱部を兼ねており、ガスはあらかじめここで予熱されて流動層に送り込まれる。塔の加熱は蓄気室のほか、塔側面から、外側をセラミック保温剤で断熱された円筒熱板によっても行われた。分散板として、厚さ5mmのステンレス多孔板(10cm流動層では、孔径1mm, 正方形配置81個, 15cm流動層では、孔径1mm, 正方形配置177個, おおの開孔比約0.8%)を使用した。

2.1.3 実験操作

流動化粒子を静止層高20cmになるまで仕込み、空気にて流動化しつつ層を加熱昇温した。設定温度(1098K)に達すると同時に、流動層内に送るガスを所定流速の水蒸気-窒素混合ガス(水蒸気分圧10.1kPa)に切り替えた。5–10分間の層内雰囲気置換の後、流動層反応装置上部の石炭チャーホッパーから、所定量のチャーを窒素圧により一気に層内に送り込み、石炭ガス化を開始した。生成ガスの分析は先の実験と同様にガスクマトグラフにより行った。チャーのガス化速度は、無灰炭基準のチャーを全量炭素とみなしてガス分析結果から計算した。この仮定の妥当性は、前述の熱重量分析の結果で確かめられている。

表 8 に流動層ガス化の実験条件を示す。流動層内の流動状態を気泡流、気泡流とスラグ流の間及びスラグ流の 3 つになるように、ガス空塔速度として、3.6, 5.6 及び 8-10cm/s の 3 種類を選定した。

Table 8 Experimental conditions

Static bed height	: 20cm
Bed diameter	: 10 and 15cm
U	: 3.6-9.6 cm/s
Feed gas	: 10mol% steam/N ₂
Temperature	: 1098K
Char loading	: 3.2-20.0g
Char diameter	: 0.30 and 1.0mm

2. 2 結果及び考察

本研究において行った流動層ガス化実験を表 9 に一覧表で示す。右はし欄に、実験結果を示した表及び図の番号を付記した。

2. 2. 1 流動化粒子として石英砂を用いた流動層石炭ガス化実験

1) 塔径10cm 流動層石炭ガス化実験

図 7 及び 8 に、触媒としてそれぞれ K₂CO₃ 及び Na₂CO₃ を使用した場合のガス化速度について流動層による結果と熱天秤法との比較を示す。図 7 の熱天秤法の結果における 80 分位からの急激なガス化速度の減

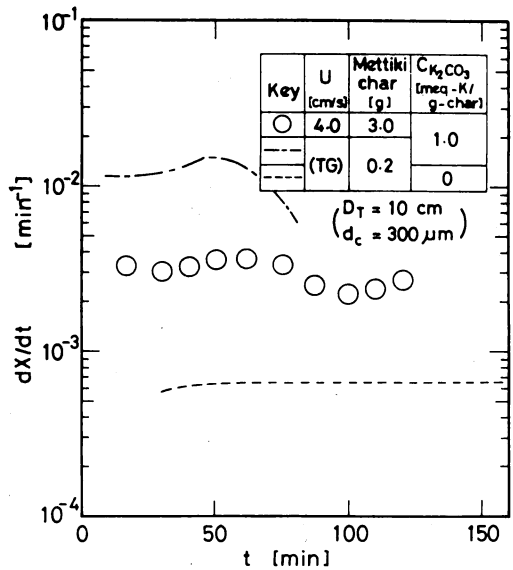


Fig. 7 Result of coal char gasification (D_T = 10cm, catalyst: K₂CO₃).

少は、ガス化がほとんど完結したことを示している。両図に参考のため、無触媒担持石炭チャーの熱天秤法による結果を示す。両図より、流動層ガス化速度は、熱天秤法ガス化速度よりも明らかに遅いことがわかる。しかも、図 8 から、流動化ガス空塔速度が増大するほどガス化速度が小さくなる傾向が現れ、U = 9.6cm/s の場合では無触媒の結果と余り変わらない

Table 9 Gasification by fluidized bed

Mettiki char				Fluidized bed			Results		
Average diameter [μm]	Charged amount [g]	Catalyst	Ccat [meq-metal /g-char]	U [cm/s]	D _T [cm]	Ballast particles	Table No.	Figure No.	
300	3.0	K ₂ CO ₃	1.0	4.0	10	quartz sand	—	7	
	5.0			5.6			10	8, 9	
	10.0			5.6			—	9	
	3.2			3.6			10	8	
	8.6			9.6			10	8	
1000	11.3	K ₂ CO ₃	1.0	5.6	15	quartz sand	11	10, 11	
	7.2			3.6			11	10	
	10.9			7.6			11	10	
	11.4			5.6			11	10	
	9.8			5.6			—	11	
	20.0	K ₂ CO ₃	1.0	8.0			ceramic	—	13
	18.0			8.0				—	13
	15.0			8.0				—	13
				1.9wt % Li ₂ CO ₃ /ceramic				—	13
				No				—	13

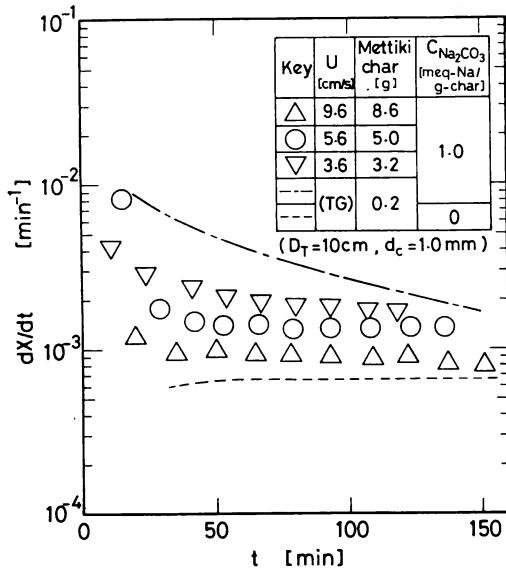


Fig. 8 Result of coal char gasification ($D_T = 10\text{cm}$, catalyst: Na_2CO_3).

ことが認められる。流動層による石炭ガス化生成ガスは、熱天秤法と同様に、水素、一酸化炭素及び炭酸ガスであり、メタンは検出されなかった。しかしながら、熱天秤法と流動層とで、生成ガス組成に関しては著しい違いが観察され、表10に示すような結果が得られた。流動層によるガス化では、熱天秤法に比較して水素収率が低下し、一酸化炭素収率が上昇した。図9に、ホッパーからの石炭チャーのチャージ量を変化させた場合のガス化速度の測定結果を示す。流動層におけるガス化速度はこの程度のチャージ量であれば、チャージ量に全く関係がないことがわかった。

2) 塔径15cm 流動層石炭ガス化実験

図10に、触媒として K_2CO_3 を使用した場合のガス化転化速度の経時変化を、 $U = 3.6\text{--}7.6\text{cm/s}$ の範囲で示す。 $U = 5.6\text{cm/s}$ における、無触媒担持石炭チャーの結果も、併せて示す。図中の破線は熱天秤法による結果である。表11に各空塔速度における生成ガスの平均組成を示す。図10及び表11に示したように、ガス化速度の低下や生成ガス組成の変化の傾向は、塔径10cmの場合と同様であった。

2. 2. 2 流動化粒子として耐熱セラミック粒子を用いた流動層石炭ガス化実験

前述のように、流動層によるガス化では、天秤法による固定層ガス化と比較して、1) ガス化速度の著し

Table 10 Composition of gas evolved(I)

U (cm/s)	Mettiki char (g)	C _{Na₂CO₃} (meq-Na/g-char)	Composition (mol%)		
			H ₂	CO	CO ₂
9.6	8.6	1.0	46.2	31.4	22.5
5.6	5.0		45.6	28.0	26.4
3.6	3.2		24.5	34.3	41.1
(TG)	0.2		57.6	8.1	34.3

($D_T = 10\text{cm}$, $d_c = 1.0\text{mm}$)

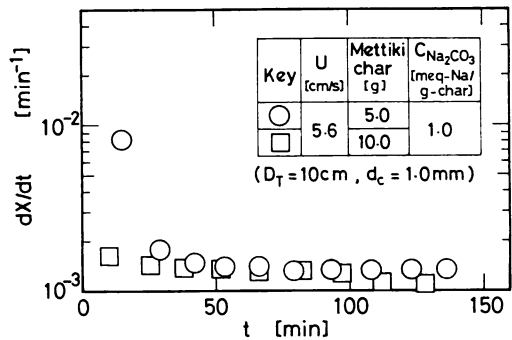


Fig. 9 Effect of char loading on gasification rate ($D_T = 10\text{cm}$, catalyst: Na_2CO_3).

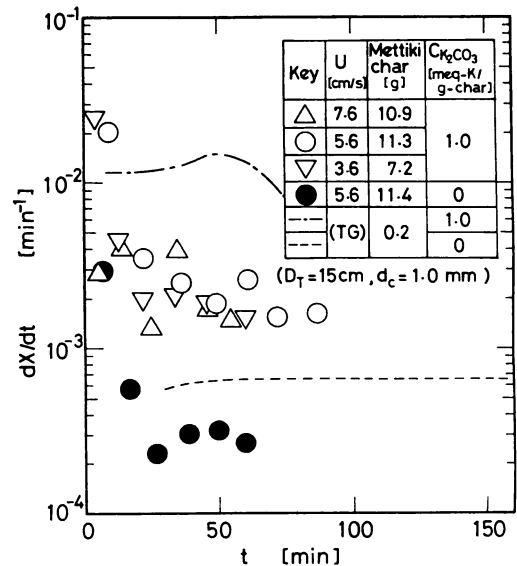


Fig. 10 Effect of U on gasification rate ($D_T = 15\text{cm}$, catalyst: K_2CO_3).

Table 11 Composition of gas evolved (II)

U [cm/s]	Mettiki char [g]	C _{K₂CO₃} [meq-K/ g-char]	Composition [mol%]		
			H ₂	CO	CO ₂
7.6	10.9	1.0	26.9	27.2	45.9
5.6	11.3		20.5	41.2	38.3
3.6	7.2		22.0	25.4	52.6
5.6	11.4	0	29.9	19.9	50.3
(TG)	0.2	1.0	59.4	8.3	32.3

(D_T = 15 cm, d_c = 1.0 mm)

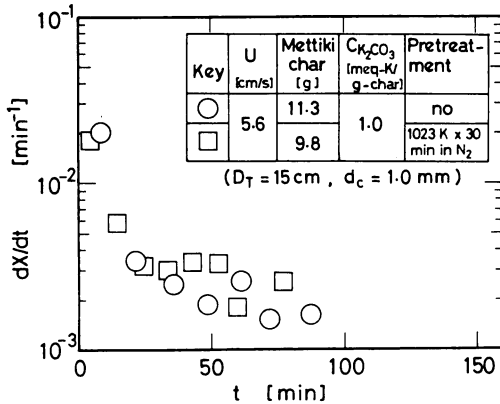


Fig. 11 Effect of thermal pretreatment of char on gasification rate (D_T = 15 cm, catalyst: K₂CO₃).

い減少, 2) 流動化ガス空塔速度の増大に伴うガス化速度の低下, 3) 水素収率の低下及び4) 一酸化炭素収率の著しい増加が認められた。

現在の石炭-触媒系の反応速度は, かなり遅い方であり, 流動層内で物質移動による制約を受けることは考えられないので, 本実験結果の原因として以下の事項を検討した。a) 急激な温度上昇: 触媒作用の発現までに, ある程度の時間が必要であれば, 昇温に時間をかけた天秤方に比べてガス化速度が低くなる可能性がある。この点を確かめるため, 触媒担持チャーを, さらに750°Cで30分間熱処理し, 流動層用試料とした。図11に, ガス化速度について, 熱処理した場合とそうでない場合の比較を示した。生成ガス組成についても両者にほとんど差がなく, 触媒活性発現時間は流動層ガス化と固定層ガス化との大きな差の原因ではないことがわかった。b) 流動化粒子に起因する触媒阻害作用物質の存在又は微粉の被覆による石炭チャーへの物質移動の阻害: 実験終了後の流動砂中の微粉とK₂CO₃担持石炭チャーを機械的に混合した後, 熱天

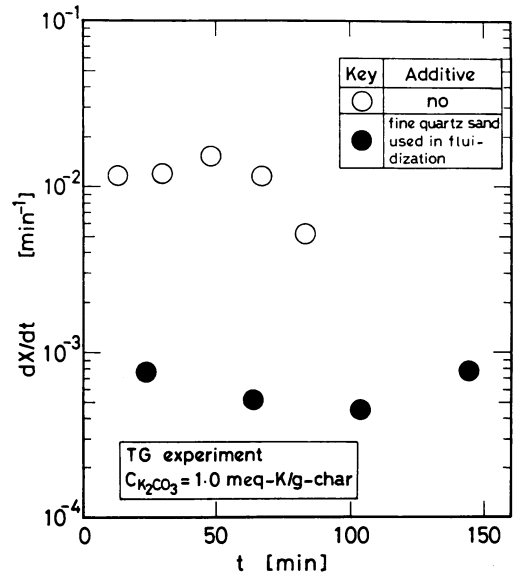


Fig. 12 Effect of fine quartz sand on gasification rate (TG experiment).

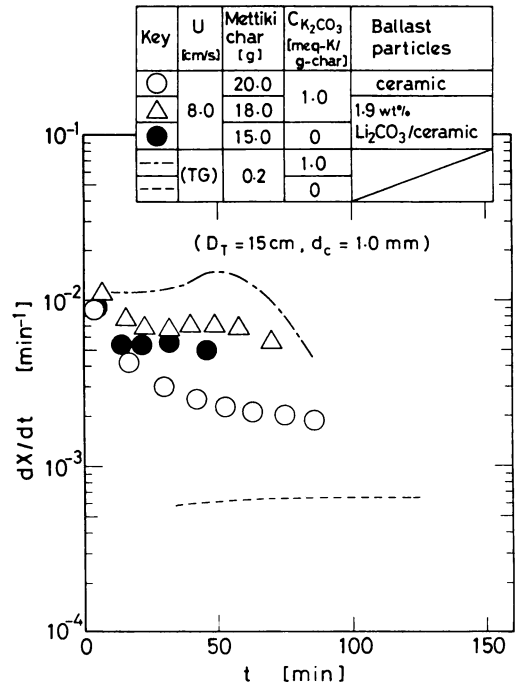


Fig. 13 Effect of ballast on gasification rate (D_T = 15 cm, catalyst: K₂CO₃).

秤法で水蒸気ガス化を行った。結果を流動砂微砂を含まない場合と共に図12に示す。図で明らかのように、ガス化速度に与える微粉の影響は強力であり、流動砂中の不純物によるガス化阻害か、微粉によるチャーの被覆が流動層でのガス化速度減少の主因であることがわかった。しかしながら、石英砂を添加したチャー試料の熱天秤ガス化による生成ガスは水素80%、炭酸ガス15%、一酸化炭素5%であり、流動層ガス化から得られたガスの特徴を全く示していない。本流動層装置は外熱式であり、赤熱ステンレス上で何らかの反応が生じた可能性がある。

流動化粒子によるガス化速度への悪影響を改善するため、耐熱セラミック粒子及び表面に炭酸リチウムをコーティングした耐熱セラミック粒子を用いて実験を行った。その結果、図13に示すように、表面に炭酸リチウムをコーティングした耐熱セラミック粒子を用いて行った実験においては、熱天秤ガス化に匹敵する速度が得られることが判明した。

結 言

石炭接触ガス化を流動層で行うための基礎研究を①触媒のスクリーニング及び②流動層による接触ガス化実験として実施し、以下の結論を得た。

1. 高活性でしかも水素収率が高い触媒として、炭酸カリウムを選定し、ガス化速度の実験式を得た。
2. 反応温度1098 Kで長時間安定運動可能な、塔径10cm及び15cm流動層装置を完成させ、接触ガス化実験を行い、石英砂流動層では、熱天秤法に比較してガス化速度が減少することを見出した。さらにこの原因が、使用した石英砂にあることを明らかにし、触媒担持セラミック粒子により、その改善が可能であることを示した。

Nomenclature

C_{cat} = catalyst loading [meq-metal/g-char]

D_T	= internal diameter of fluidized bed	[cm]
d_c	= diameter of coal char particles	[μ m]
d_p	= diameter of fluidizing particles	[μ m]
P_{H_2O}	= partial pressure of steam	[kPa]
t	= process time	[min]
U	= superficial gas velocity	[cm/s]
U_{mf}	= superficial gas velocity of minimum fluidization	[cm/s]
X	= conversion of carbon in char	[-]
ρ	= density of fluidizing particle	[g/cm ³]

Literature cited

- 1) Castilla, C. M., J. R. Utrilla, A. L. Peinado, I. F. Morales and F. J. L. Garzon: Fuel, 64, 1220 (1985).
- 2) Formella, K., P. Leonhardt, A. Sulimma, K.-H. van Heek and H. Juntgen: Fuel, 65, 1470 (1986).
- 3) Guo, C.-T. and L.-M. Zhang: Fuel, 65, 1364 (1986)
- 4) Hashimoto, K., K. Miura, J. J. Xu, A. Watanabe and H. Masukai: Fuel, 65, 489 (1986).
- 5) Hengel, T. D. and P. L. Walker, Jr: Fuel, 63, 1214 (1984).
- 6) Lang, R. J.: Fuel, 65, 1324 (1986).
- 7) Liu, Z.-L. and H.-H. Zhu: Fuel, 65, 1334 (1986)
- 8) Miura, K., M. Aimi, T. Naito and K. Hashimoto: Fuel, 65, 407 (1986).
- 9) Sears, R. E: US DOE Reports, 8 (1986).
- 10) Takarada, T., N. Ida, A. Hioki, S. Kanbara, M. Yamamoto and K. Kato: Nenryo Kyokai-shi, 67, 1061 (1988).
- 11) Wigmans, T., R. Elfring and J. A. Moulijn: Carbon, 21, 1(1983).