

氏名	たから だ たか ゆき 寶 田 恭 之
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 59 年 3 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最終学歴	昭和 51 年 3 月 群馬大学大学院工学研究科化学工学専攻 修士課程修了
学位論文題目	石炭のガス化に対する触媒効果の研究
論文審査委員	東北大学教授 玉井 康勝 東北大学教授 天野 泉 東北大学教授 萩野 義定 東北大学教授 西山 諠行

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

石炭は埋蔵量が豊富なこと、および世界中広範囲に分布していることから将来のエネルギー源として重要視されている。固体である石炭を流体化して扱いやすい形態にする技術の一つにガス化技術が挙げられる。

石炭のガス化反応に触媒を用いて反応速度を増加させた場合、処理量は一定でも反応温度を下げることによって種々のメリットを生ずる。低温でガス化することにより、熱効率が上昇する。また、ガス化炉材料の選択も容易になる。さらに、平衡論的にはメタンリッチガスの製造に有利となり、加圧水蒸気との反応による一段メタン化反応も可能となる。また、反応速度に対する影響のほか、触媒の添加は、タール分の減少、石炭の粘結性の低下といった副次的効果もある。

石炭の接触ガス化は、気固反応を固体の触媒が促進するという特異な反応であり、触媒効果は多くの因子によって影響される。その因子としては、触媒の種類、触媒担持量、石炭-触媒間の接触度、炭種などが挙げられる。しかも、これらの因子は相互に関連するので一層複雑なものとなるが、これまでこれらの因子を系統的に研究した例はない。特に、石炭は無煙炭から褐炭まで非常に種類が多く、炭種によって化学的・物理的性質が異なるので、接触ガス化を理解するうえでも、また、最適な触媒種と炭種との組み合わせを選択するうえでも炭種の影響を検討することが極めて重要な点となる。

以上のような背景のもとに、本研究は

① 石炭の接触ガス化の全体像の把握

② 低温域における接触ガス化プロセスの可能性の追求

を目的とした。①については、種々の石炭—触媒—ガス化剤の組み合わせによる触媒効果の系統的な研究を行った。②については、種々の組み合わせのなかで特に反応性の高いYallourn炭—Ni触媒系に注目し、より実用的見地から流動層ガス化装置を用いて水蒸気ガス化を行った。

第2章 石炭の接触ガス化における触媒担持法

石炭の接触ガス化反応では、石炭と触媒の緊密な接触が非常に重要となる。石炭と触媒の接触度は触媒の添加方法によって大きく影響される。そこで本章では、石炭—触媒間の接触度を増大させること、およびそれによって触媒効果を増大させることを目的として、触媒担持法の検討を行った。

使用した石炭は1~2mmの粒径にそろえた新夕張炭(C; 86.9%, daf)であり、触媒はNi触媒である。触媒担持には次の方法を用いた。

- i) 含浸担持 石炭に触媒液を添加後、乾燥
- ii) 液安処理後含浸担持 石炭を液安で処理した後、含浸担持
- iii) 微粉碎担持 石炭を触媒液中で微粉碎(20 μ 以下)後、乾燥

なお、ガス化剤としては水蒸気を用い、熱天秤によって反応性を調べた。主な結果を以下に記す。

- 1) 石炭を液安処理すると、触媒担持性能が改善され、触媒の効果は大きくなる。しかし、処理条件を室温から超臨界状態まで変化させても、大きな差異は認められなかった。
- 2) 一方、石炭を微粉碎して触媒を担持すると、分散性の非常によい担持炭が得られた。還元された後のNi触媒の粒径が小さいので、反応性も他の担持法に比べて著しく大きなものであった。
- 3) これらの知見から、石炭の接触ガス化において、その触媒のもつ能力を十分にひき出すためには、石炭と触媒の接触度を可能な限り大きくすることが重要であることが明らかとなった。

第3章 新夕張炭のガス化に対するNi, Fe, Ba, K触媒の効果

第2章で、石炭を微粉碎して触媒担持を行うと、触媒効果が著しく大きくなり、触媒が本来もっている活性に近いものが測定できると考えられた。また、実験の再現性も極めて良かったので、この担持法は、触媒担持炭の反応プロファイル、種々の触媒の効果の比較などの接触ガス化の基礎研究に適しているものと考えた。

そこで本章では、この担持法を用いて触媒間の比較を行った。これまで、触媒活性の比較に関しては同じ系列内の比較はなされているが、系列の異なる触媒間の比較はほとんどなされていない。そこで、新夕張炭の水蒸気ガス化反応をテスト反応として、Ni, Fe, Ba, Kの4触媒の比較を行った。主な結果を以下に記す。

- 1) 触媒担持炭のプロファイル(反応の進行に伴う反応速度の変化)は、触媒の種類によって異なり、同じ速度式を用いて整理することは不可能であることを明らかにした。したがって、触

媒の特徴をよく把握したうえで行う必要がある。

- 2) 反応のプロファイルは、担持量 9 wt % の場合、反応の進行に伴い、Ni 担持炭の比速度は一定、Fe、Ba 担持炭は減少、K 担持炭の比速度は増加する、という傾向を示した。
- 3) 総合的な触媒効果の大きさは、たとえば 1 時間後の転化率で表わすのが妥当と考えた。これによると、担持量 9 wt % の場合の触媒効果の序列は、 $K > Ba > Ni > Fe$ となった。
- 4) その他、触媒効果の序列が、触媒担持量、反応の進行度、反応温度などによって如何に左右されるかについても検討を加えた。

第 4 章 石炭のガス化に対する触媒効果の炭種による相違

第 3 章では、新夕張炭に対する Ni、Fe、Ba、K 触媒の触媒効果の比較を行い序列を求めた。本章では、各触媒担持炭の反応のプロファイルおよび触媒効果の序列に対する炭種の影響を検討するため、炭化度の異なる 10 種類の石炭を用いてガス化を行った。さらに異なるガス化剤を用いたときに触媒効果の序列がどのように変るかについても検討するため、 H_2O だけでなく、 CO_2 、 H_2 ガス中での反応も行った。主な結果を以下に記す。

- 1) 各担持炭の反応のプロファイルは、主として触媒の種類とガス化剤の種類によって決まり、石炭の種類によるちがいは大きくなかった。但し、Yallourn 炭 (C; 66.1%)—Ni, Wandoan 炭 (C; 75.8%)—Ni の組み合わせは、初期の迅速ガス化領域とその後の緩慢なガス化領域を伴う特異的な二段反応を示し、他の石炭とプロファイルが著しく異なることがわかった。
- 2) 触媒効果の序列は若干の例外はあるものの、一般的には、 H_2O ガス化では $K > Ba > Ni > Fe$ 、 CO_2 ガス化では、 $K > Ba > Fe \geq Ni$ 、 H_2 ガス化では、 $Ni \geq Fe > K > Ba$ となり、酸化性ガスと還元性ガスで全く序列が異なることが明らかとなった。
- 3) 多くの石炭を用いて検討したことによって、上に述べたような一般的な傾向を明らかにすることができた。それだけでなく、これまで予想もされなかったような高い反応性をもつ系、すなわち Yallourn 炭—Ni 系の発見につながった。たとえば H_2O ガス化において 773 K という低温でも 30 分で約 80 % がガス化される。このような温度では他の触媒は活性を示さず、Ni 触媒の効果は著しく大きなものであった。

第 5 章 31 種の石炭の水蒸気ガス化反応性、とくに K、Ni 触媒を 添加した場合の反応性の増加について

前章では、10 種類の石炭を用いて Ni、Fe、Ba、K の 4 種の触媒の触媒効果の序列について検討し、炭種、ガス化剤、反応条件などによって序列が複雑に変化することを明らかにした。その中で、水蒸気ガスにおいて、ほとんどの石炭に対して最も大きな効果を与えるのは K 触媒であること、また、Yallourn 炭に対しては Ni 触媒が特に大きな効果を示すことを見出した。本章では、この 2 種の触媒の効果についてさらにつつこんだ議論を行った。つまり前章では単に触媒効果の大小についてのみ検討を行ったが、ここでは触媒添加による反応速度増加が炭種によっていかに影響をうけるかを明らかにすることを目的とした。そのため、炭種も特に注意して選んだ 31 種に拡大した。

主な結果を以下に記す。

- 1) 原炭の反応性は、石炭中の炭素含有量が80%付近を境にして大きく変わる。80%以上の石炭の反応性は低く、しかも炭種によって大きな違いはみられない。一方、80%以下の非粘結炭の反応性が大きく異った。この結論は、より少数の石炭を用いた実験から従来推定されていたものと異っており、石炭のような複雑な物質を扱うときは、サンプルの数を大きくすることが非常に重要であることを強く示唆するものである。
- 2) 原炭の反応性は、石炭中のCaおよびMg含有量と強い相関があることがわかった。なかでも低炭化度炭に多く含まれるイオン交換したCaの存在が重要であると考えられた。
- 3) 触媒効果を原炭の反応性との差として表現した場合、K触媒の効果は炭化度にほとんど依存しないことがわかった。
- 4) Ni触媒の効果は炭化度によって著しく変わり、前章で述べたYallourn炭だけでなく、炭素含有量70%以下の低炭化度炭に対して顕著な効果が認められた。

第6章 Ni触媒によるYallourn炭の低温水蒸気ガス化、流動層を用いた連続ガス化実験

前章までにおいて、触媒効果を系統的に検討した結果、Yallourn炭等の低炭化度炭においてNi触媒の活性が著しく高く、これまで報告されたことのない773~873K程度の低温でもかなりの速度でガス化が進行することがわかった。そこで本章では、より実用的見地から、流動層ガス化装置を用いてNi触媒を担持したYallourn炭の水蒸気ガス化を行い、転化率、ガス収率、ガス組成、タール生成などに対するNi触媒の影響について検討した。主な結果を以下に記す。

- 1) 873Kという低温でも、迅速なガス化により石炭の約80%をガス化することができた。
- 2) 無触媒の場合に比べて約10倍のガス収率が得られた。
- 3) 無触媒ガス化では多量に生成するタール類がNi触媒存在下では全く認められず、それらは全てガス成分に転化された。
- 4) 生成ガスの組成は、ガス相での平衡に支配されていることが明らかとなった。
- 5) 石炭転化率および生成ガス組成に対する圧力効果は大きくなかった。
- 6) タールの生成がないこと、ならびに、石炭粒子同志の凝結がないため、流動層ガス化装置の運転は非常に容易であった。
- 7) タールの生成がないこと、ならびに、 H_2S がNiと反応するため、生成ガスは非常にクリーンであった。
- 8) 残存チャーからのNi触媒の回収をアンモニア浸出法によって行ったところ、容易に98%の回収率を得ることができた。

以上のごとく、種々の特色を有する低温ガス化法の基礎を確立することができた。

第7章 総括

本章では、2章から6章までの結論の要約と今後の課題について述べ総括とした。

論文審査の要旨

石炭はエネルギー源あるいは有機資源としてきわめて重要であるが、固体物質のため取扱いにくくそのため流体化がはかられてきた。石炭のガス化および液化はその化学的方法で、ことにガス化剤として水蒸気を用いる完全ガス化法は20世紀の初頭にすでに技術的に開発され、現在ルルギ炉など工業的に稼動している。これに対して水蒸気ガス化に触媒を用いる方法は、ガス化の熱効率を上げるとともにガス化温度を無触媒時の900℃ないし2000℃を500℃ないし700℃に下げ、メタンの直接製造をも可能にする新ガス化方式であるが、未だ開発途上にある。本論文はこの接触ガス化における触媒の効果に関する研究をまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は石炭の接触ガス化における触媒担持法について研究した結果で、新夕張炭を例にとり、液体アンモニアによる前処理を行うと触媒の含浸率が増加すること、また触媒塩の水溶液中で石炭への附着分散性が極めて良くなることを明かにしている。

第3章は新夕張炭のガス化に対するFe, Ni, Ba, K触媒の効果を調べたもので、湿式粉碎担持法により触媒のガス化活性は再現性よく測定でき、ガス化速度は触媒量、変換率、温度により触媒特有の変化をし共通の速度式で表しえないこと、しかし変換率20%の時点の比速度をとれば触媒活性の特徴は示しうることを、総合的な活性序列は $K > Ba > Ni > Fe$ となることを述べている。

第4章では石炭ガス化に対する触媒効果の炭種による相違を検討している。無煙炭、瀝青炭、褐炭から10種を選びガス化剤を H_2O , CO_2 , H_2 に拡げ、触媒活性の判定に第3章で得られた知見を用い、活性序列は H_2O , CO_2 に対して $K, Ba > Ni, Fe$, H_2 に対して $Ni, Fe > K, Ba$ であるが、触媒による速度増加量の炭種による差は一般に小さいことを初めて確認している。これは触媒の作用機構の解明に大きな示唆を与える。なお、例外的にNiが褐炭のガス化に異常に大きい活性を示すことを見出している。

第5章は31種の石炭の水蒸気ガス化反応性をK, Ni触媒につき詳細に調べた結果で、工業的に最も重要な水蒸気ガス化について、炭種を極めて広範囲にとり灰分の影響も含めて触媒効果の概観を与えている。

第6章はNi触媒によるヤルーン褐炭の低温水蒸気ガス化を流動床ガス化装置を用い500℃～700℃, 1～20気圧の下で連続的に実験した結果である。生成ガスは H_2 , CO_2 が主でタールは全く認められず、高圧ではメタンが増加することを示した。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文は石炭変換利用技術として重要なガス化について、触媒を用いた場合の効果をも極めて広範な石炭に対して研究し、担持法、触媒の適正な選択について指針を与えるとともに、特に低温ガス化可能な褐炭、水蒸気、Ni触媒系について加圧流動床による検討を行ったもので、石炭化学およびエネルギー化学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。