

学位論文題名

石炭の加圧ガス化反応特性に関する研究

学位論文内容の要旨

石炭のガス化は、多種の石炭に適用でき、高いエネルギー効率で大量のガスを生産する技術として期待されており、工業規模のガス化炉では、加圧下で95%以上の炭素反応率を達成することが目標とされている。このような加圧ガス化炉と操作の設計のためには、加圧下でのガス化反応特性と、輸入炭に頼らざるを得ないわが国の事情として、これに対する石炭種の影響を把握することが不可欠である。しかしながら、これらに関するこれまでの知見の蓄積はきわめて少ない。そこで本研究は、多種の石炭から得たチャーを反応試料とし、これらの加圧ガス化反応特性を炭素反応率の広い範囲で測定し、これを支配する種々の物理的、化学的因子を検討して、ガス化炉の設計と操作に関する工学的指針を得ることを目的として行なわれたものである。

本論文は6章から構成される。

第1章では、本研究が行われた背景を概説し、本研究に関連した既往の研究をレビューして工学的問題点を提示し、本研究の目的と本論文の構成について述べている。

第2章は、加圧下におけるガス化反応実験のために設計、製作した高圧熟天秤と高圧ガス流通式反応装置の性能と、これらを用いて炭素含有率が大きく異なる13種類の石炭チャーと炭酸ガス、水素およびスチームとのガス化反応実験により炭素反応率の経時変化を反応終期まで追跡した結果を述べたものである。すなわち、まず、ガス化反応速度はチャーの種類およびガス種ばかりでなく、反応の進行とともに変化すること、反応速度の全圧依存性はチャー種や全圧範囲によって異なること、またスチームによるガス化反応については、生成ガス組成も石炭の

種類や全圧の影響を受けることを明らかにしている。ついで、チャー種と炭素反応率が異なったときの粒子表面状態の違いを走査電子顕微鏡により観察すると同時に、BET法により表面積を測定して、ガス化反応の進行に伴う粒子表面状態および表面積の変化もチャー種やガス種に依存すること、さらに表面積変化を考慮した表面積当りの反応速度も反応の進行によって変化し、チャー種によって異なることを明らかにしている。

第3章は、ガス化反応速度を支配する物理的、化学的因子としてチャー表面のガス化反応活性点およびチャー中の未反応炭素の構造を測定し、これらのパラメーターと反応速度との関係を反応の全過程において解析し、この関係に及ぼすチャー種の影響を定量的に考察した結果を述べたものである。すなわち、ガス化反応途中のチャー粒子を試料とし、炭酸ガスを吸着ガスに用いて昇温脱離実験を行ない、脱離する一酸化炭素ガス量から活性点数を推算して、活性点当りの反応速度はチャー種にはほとんど依存しないこと、ならびに反応後期において低下することをはじめて明らかにしている。さらに、チャー粒子を脱灰処理した未反応炭素についてX線回折スペクトルを測定した結果、どのガス種の場合も炭素構造は反応進行とともに変化し、上述の反応後期における反応性の低下が、反応中チャーのガス化反応と黒鉛化反応が競合し、反応後期では後者が優勢となることに起因することを明らかにしている。

第4章では、第3章までに得られた知見に基づいて、実際のガス化炉の複雑な数学モデルに簡単に取り込めるように単純化したガス化反応モデルを提示している。すなわち、ガス化反応において石炭チャーは易反応性と難反応性の二成分から成る反応種であり、前者は初期活性のままガス化するのに対し、後者は黒鉛化中間生成物を經由してガス化すると仮定したモデルにより、反応後期でのガス化反応速度の急激な低下を説明できることをはじめて明らかにしている。

第5章は、1ton/day連続加圧流動層ガス化装置を設計、製作し、これを用いて供給チャー重量に対する溢流粗粒子や飛出し微粒子の排出重量割合などの粒子特性および炭素転換率、冷ガス効率、水蒸気利用率などのガス化成績に及ぼす温度圧力、空気量、水蒸気量などの操作条件の影響を解析した結果を述べたものである。また、溢流粗粒子や飛出し微粒子のチャー種による表面構造、表面積および炭素構造の違いをも明らかにし、第4章までの基礎研究結果と比較している。すなわち、飛出し微粒子の割合はチャー種により異なり、ガス速度と圧力が大きくなるにしたがって増加すること、炭素転換率と冷ガス効率との関係はチャーの種類とガス化温度にはほとんど依存しないことを明らかにし、排出粒子の表面積変化は、各チャーのスチームによる回分ガス化の場合とほぼ一致し、チャー粒子の

滞留時間が長い場合には回分ガス化の場合と同様な黒鉛構造が発達することを見出している。さらに、チャーの炭素転換率の変化は炭素反応率が 0.8~0.9 以上になるときわめて遅くなるという既存のモデルにより説明できない観測結果を、前章で提示した反応モデルにより合理的に説明できることを明らかにしている。

第6章では、本研究の成果を総括し、石炭ガス化プロセスの開発研究に対する本研究成果の寄与と今後の課題についても言及している。

学位論文審査の要旨

主査 教授 竹澤 暢 恒
副査 教授 篠原 邦 夫
副査 教授 真田 雄 三
副査 教授 千葉 忠 俊

学位論文題名

石炭の加圧ガス化反応特性に関する研究

石炭のガス化は、多種の石炭に適用でき、高いエネルギー効率で大量のガスを生産する技術として期待されている。工業規模のガス化炉では加圧下での炭素反応率を95%以上にすることが目標となっているが、このようなガス化炉の操作と設計のためには、加圧下でのガス化反応特性と、それに対する石炭種の影響を把握することが不可欠である。しかしながら、これらに関する知見はきわめて少ないのが現状である。本論文は、炭酸ガス、水素およびスチームを用いて多種の石炭から得たチャーの加圧ガス化を反応終期まで広域にわたって追跡し、その特性とそれを支配する種々の物理的、化学的因子を詳細に検討し、ガス化炉の設計と操作に関する工学的指針をえたもので、その内容は6章から構成されている。

第1章では、本研究が行われた背景と本研究に関連した既往の研究を概説して、工学的問題点を提示し、本研究の目的と本論文の構成についてのべている。

第2章は、加圧下におけるガス化反応実験のために設計、製作した高圧熱天秤と高圧ガス流通式反応装置の性能と、これらを用いて炭素含有率が大きく異なる13種類の石炭チャーと炭酸ガス、水素およびスチームとのガス化反応実験により炭素反応率の経時変化を反応終期まで追跡した結果を述べたものである。すなわち、まず、ガス化反応速度はチャーの種類およびガス種ばかりでなく、反応の進行とに変化すること、反応速度の全圧依存性はチャーの種や圧力範囲によって異なること、またスチームによるガス化反応については、生成ガス組成も石炭の種類や全圧の影響を受けることを明らかにしている。ついで、チャー種と炭素反応率が異なった時の粒子表面状態の違いを走査電子顕微鏡により観察すると同時に、表面積を測定して、ガス化反応の進行に伴う粒子表面状態および表面積の変化もチャー種やガス種に依存すること、さらに表面積変化を考慮した表面積当たりの反応速度も反応の進行によって変化し、チャー種によって異なることを明らかにしている。

第3章は、ガス化反応速度を支配する物理的、化学的因子としてチャー表面のガス化反応活性点数およびチャー中の未反応炭素の構造を決定し、これらと反応速度との関係を反応の全過程において解析し、この関係に及ぼすチャー種の影響について考察したものである。すなわち、炭素反応率の異なるチャー粒子を試料とし、炭酸ガスを吸着ガスに用いて昇温脱離実験を行い、脱離する一酸化炭素ガス量から活性点数を推算して、活性点当たりの反応速度がチャー種にほとんど依存しないこと、ならびに反応終期において低下することをはじめて明らかにしている。さらに、チャー粒子のX線回折スペクトルより、どのガス種を用いた場合もチャーの炭素構造は反応進行と共に変化し、上述の反応終期における反応性の低下が、チャーの黒鉛化に起因することを明らかにしている。

第4章では、第3章までに得られた知見に基づいて、実際のガス化炉の複雑な数学モデルに簡単に取り込めるように単純化したガス化反応モデルを提示している。すなわち、申請者

は、石炭チャーは易反応性と難反応性を示す二つの成分からなり、前者は直接ガス化するのに対して、後者は、黒鉛化中間生成物を經由してガス化するとしたモデルを提出し、既存のモデルで説明できなかった反応終期でのガス化反応速度の急激な低下を合理的に説明できることをはじめて明らかにしている。

第5章は、1ton/day連続加圧流動層ガス化装置を設計、製作し、これを用いて供給チャー重量に対する溢流粗粒子や飛出し微粒子の排出重量割合などの粒子特性および炭素転換率、冷ガス効率、水蒸気利用率などのガス化成績に及ぼす温度、圧力、空気量、水蒸気量などの操作条件の影響を解析した結果を述べたものである。また、溢流粗粒子や飛出し微粒子のチャー種による表面構造、表面積および炭素構造の違いをも明らかにし、第4章までの基礎研究結果と比較している。すなわち、飛出し微粒子の割合はチャー種により異なり、ガス速度と圧力が大きくなるにしたがって増加すること、炭素転換率と冷ガス効率との関係はチャーの種類とガス化温度にほとんど依存しないことを明らかにし、排出粒子の表面積変化は、各チャーのスチームによる回分ガス化の場合とほぼ一致し、チャー粒子の滞留時間が長い場合には、回分ガス化の場合と同様な黒鉛構造が発達することを見出している。さらに、チャーの炭素転換率の変化は炭素反応率が0.8~0.9以上になるときわめた遅くなるという既存のモデルにより説明できない観測結果を、前章で提示した反応モデルにより精度よく説明できることを明らかにしている。

第6章では、本研究の成果を総括し、石炭ガス化プロセスの開発研究に対する本研究成果の寄与と今後の課題について言及している。

以上のように本論文は、チャーの加圧ガス化の特性とそれを支配する物理的および化学的因子を明らかにしたもので、ガス化反応装置の操作および設計に対して有益な新知見を与えており、石炭化学および反応工学上貢献するところ大なるものがある。よって、著者は、博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。