

学位論文題名

Study on kinetics and mechanism of *in-situ* steam gasification of char from rapid pyrolysis of coal

(石炭迅速熱分解により生成したチャーの *in-situ* 水蒸気ガス化速度論  
ならびに機構に関する研究)

学位論文内容の要旨

次世代の石炭ガス化燃料電池複合発電は、発電デバイスの一つである固体酸化物形燃料電池から排出される高温の加圧水蒸気を石炭ガス化炉に導入し、水蒸気の顕熱をガス化生成物である水素、一酸化炭素の化学エネルギーに熱化学再生するため、石炭を 900 °C 以下の低温でガス化できれば、60% を越える正味発電効率が得られると期待される。石炭の低温かつ迅速なガス化には、高濃度の媒体粒子が、石炭を水蒸気ガス化する反応器と固体残渣 (チャー) を燃焼あるいは部分燃焼する反応器の間を高速循環する二段反応器システムが最も有望である。水蒸気ガス化反応器では、石炭粒子の迅速熱分解と、これにより生成した揮発成分およびチャー粒子の水蒸気との反応が起こる。チャーの水蒸気ガス化は、最も遅速な反応プロセスであるため、その機構と速度論の解明は反応器設計に必須である。しかしながら、チャーの水蒸気ガス化に関する既往の研究では、石炭の遅速熱分解、炭化によって予め調製したチャー粒子を粒子周囲に強制的なガス流れがない固定層反応器においてガス化する方法が一般的であり、それ故に、実反応器におけるガス化を模擬できているとは言い難い。本研究では、独自に開発した反応器において、石炭の迅速熱分解とチャーの *in-situ* 水蒸気ガス化を模擬し、このうち後者の速度論と反応機構を明らかにした。本論文は得られた研究成果を纏めたものである。

本論文は、6章から構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景、既往の関連研究、本研究の目的および本論文の構成について述べている。

第2章では、ガス強制流通式ドロップチューブ/固定層反応器を新規に開発し、同反応器において、褐炭粒子の迅速昇温、熱分解により生じた揮発成分とチャー粒子の瞬時分離、熱分解により生じたチャー粒子の水蒸気との *in-situ* 接触、およびチャー粒子層における含水蒸気ガスの強制流通、の四条件をいずれも満足できたことを述べ、ついで、チャーの水蒸気ガス化特性に対する石炭粒子昇温速度、熱分解・ガス化温度および気相圧力の影響に関して得られた新知見を述べている。まず、チャー残存量に対するガス生成速度の比 (炭素基準) と定義した比速度は、いずれの条件においてもガス化の進行とともに小さくなり、やがてほぼ一定になることを明らかにした。このようなガス化特性は、チャー粒子周囲のガス対流がないかあるいは不十分であり、上述の条件を満足しない従来型の固定層反応器において得られる特性とは明らかに異なることを示した。つぎに、ガス化初期の比速度は、熱分解、

すなわちチャー生成条件の影響を著しく受ける一方、後期の比速度はこれらの条件に依存せず、さらに、ガス化が *in-situ* であるか否かの影響すらほとんど受けないことを初めて明らかにした。

第3章には、褐炭中に含まれるアルカリ、アルカリ土類金属種のチャーガス化特性に対する触媒的寄与を実験的に調べ、その結果を速度モデルにより解析した結果を述べている。予め金属種を除去した褐炭から生成したチャーの場合、比速度は、転化率に依存せずほぼ一定であり、このときの比速度は金属種を除去しない場合のガス化後期の比速度とよく一致すること、さらに、チャーに含まれる金属種は、ガス化時に迅速に揮発するという実験事実に基づき、ガス化の進行に伴う比速度の低下は、金属種による触媒作用の消失によるものと結論した。チャー転化率の経時変化は、金属種による接触ガス化（チャー残留量に関して0次反応）と、これらが関与しない無触媒ガス化（1次反応）の並列反応モデルによって定量的に記述できることを示している。ガス化開始時の総括触媒活性と活性低下の時定数は、触媒ガス化によるチャーの転化割合を決定する因子であり、また、これらは、チャーの生成条件と水蒸気圧の影響を著しく受けることも明らかにしている。

第4章では、ガス化生成物であると同時に、ガス化阻害剤でもある水素ガスのチャー *in-situ* ガス化特性に対する影響を系統的に調べた結果を述べている。ガス化によるチャー転化率の経時変化は、水素ガスが共存する場合であっても、第3章に述べた並列反応モデルによって定量的に記述できることを述べている。ただし、水素ガスによる無触媒ガス化の遅速化は顕著であり、これは水素ガスのチャー表面炭素への解離吸着、あるいは水素ラジカルの吸着によって定量的に説明される。いっぽう、金属種の働きによる接触ガス化は、水素分圧の増加によって遅速化するが、その程度は無触媒ガス化よりもおよそ1桁小さく、また、初期の触媒活性は水素ガスの存在によって低下するものの、同時に活性低下も遅速化するため、接触ガス化によって転化するチャーの割合は水素分圧が増加するとむしろ大きくなる場合があることを指摘している。

第3章に述べた並列反応モデルは、ガス強制流通式ドロップチューブ/固定層反応器におけるチャーの水蒸気ガス化特性を、無触媒ガス化、接触ガス化、触媒失活の3つの速度過程に対するチャー生成条件、温度、水蒸気分圧および水素ガス分圧の影響に基づいて定量的に記述するが、このモデルによって、実反応器を模擬した常圧気泡流動層反応器における褐炭の迅速熱分解および *in-situ* 水蒸気ガス化特性を記述できるか否かを検討した結果を述べたのが、第5章である。褐炭粒子定常供給時の流動層内のチャー蓄積特性は、層内の水蒸気および水素ガス分圧を考慮した並列反応モデルによって予測された特性とは明らかに異なった。これは、流動層に特有の気固流動特性によるのではなく、チャーのガス化がある転化率を越えて進行しないためであることを述べている。さらに、並列反応モデルにおける反応速度因子の最適化結果を踏まえ、水素ガスだけでなく、強力な水素ラジカル供与体であるタール等の蒸気が雰囲気中存在する場合、チャーの無触媒ガス化は事実上進行せず、換言すれば、チャーのガス化は触媒となる金属種の揮発と粒子内失活によって接触ガス化が停止したところで停止するとの結論に到達し、熱分解によって生成する揮発成分蒸気による強力なガス化阻害を初めて明らかにした。

第6章は、本論文研究の成果を総括したものである。

以上のように、本研究は、今後開発の進展が望まれる石炭の低温かつ迅速なガス化および反応器システムの設計に不可欠の基礎知見を明らかにしたものである。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 林 潤一郎

副 査 教 授 秋 山 友 宏

副 査 教 授 増 田 隆 夫

学 位 論 文 題 名

## Study on kinetics and mechanism of *in-situ* steam gasification of char from rapid pyrolysis of coal

(石炭迅速熱分解により生成したチャーの *in-situ* 水蒸気ガス化速度論  
ならびに機構に関する研究)

石炭ガス化燃料電池複合発電では、燃料電池から排出される高温の加圧水蒸気を石炭ガス化炉に導入し、水蒸気顕熱をガス化生成物の化学エネルギーに熱化学再生することが原理的に可能であり、この原理を利用して石炭を低温でかつ迅速にガス化できれば、発電効率は飛躍的に向上する。石炭の低温迅速ガス化には、媒体粒子が石炭の水蒸気ガス化反応器と固体残渣（チャー）の部分燃焼反応器の間を高濃度で高速循環する反応器システムが有望である。水蒸気ガス化反応器では、石炭粒子の迅速熱分解と、これにより生成した揮発成分およびチャー粒子の水蒸気との反応が起こる。チャー粒子の水蒸気ガス化は遅速な反応であり、その機構と速度論の解明は反応器設計に必須である。しかしながら、水蒸気ガス化に関する既往の研究では、実反応器を模擬できているとは言い難い反応系においてガス化特性が調べられてきた。著者は、独自に開発した反応器において石炭迅速熱分解とチャーの *in-situ* 水蒸気ガス化を模擬し、ガス化の速度論と反応機構を明らかにした。本論文は得られた研究成果を纏めたものである。

本論文は、6章から構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景、既往の関連研究、本研究の目的および本論文の構成について述べている。

第2章では、新規に開発したガス強制流通式ドロップチューブ／固定層反応器において、褐炭粒子の迅速熱分解、揮発成分とチャー粒子の瞬時分離、チャー粒子と水蒸気の *in-situ* 接触、チャー粒子層における含水蒸気ガスの強制流通、の四条件をすべて満足できたことを述べ、ついで、チャーの水蒸気ガス化特性に対する熱分解およびガス化条件の影響に関して得られた新知見を述べている。まず、チャー残存量に対するガス生成速度の比と定義した比速度はガス化の進行とともに小さくなり、やがて一定になることを明らかにした。このようなガス化特性は、上述の四条件を満足しない従来型の反応器において得られる特性とは明らかに異なることを示した。つぎに、ガス化初期の比速度はチャー生成条件の影響を著しく受ける一方、後期の比速

度はこれらの条件にほとんど依存しないことを初めて明らかにしている。

第3章には、褐炭に含まれるアルカリ、アルカリ土類金属種のチャーガス化に対する触媒的寄与を実験的に調べ、その結果を速度モデルにより解析した結果を述べている。金属種を予め除去した褐炭から生成したチャーの場合、比速度は転化率に依存せず一定であり、また、金属種を除去しない場合のガス化後期の比速度とよく一致することを示している。さらに、ガス化進行に伴う比速度低下は触媒として働く金属種の揮発とチャー粒子内失活によることを明らかにし、このことに基づいて、チャー転化率の経時変化は金属種による接触ガス化と無触媒ガス化の並列反応モデルによって定量的に記述できることを示し、さらに、モデル解析によって、ガス化開始時の総括触媒活性と活性低下の時定数は、チャーの生成条件と水蒸気圧の影響を著しく受けることを明らかにしている。

第4章では、チャー*in-situ* ガス化特性に対する共存水素ガスの影響を調べた結果を述べている。水素ガスによる無触媒ガス化の遅速化は顕著であり、これは水素ガスのチャー表面炭素への解離吸着あるいは水素ラジカルの吸着によって定量的に説明されている。いっぽう、金属種の働きによる接触ガス化は、気相水素分圧の増加によって遅速化するが、その程度は無触媒ガス化よりも明らかに小さく、また、初期触媒活性は水素ガスの存在によって低下するが、活性低下も遅速化するため、接触ガス化によって転化するチャーの割合は水素分圧が増加するとむしろ大きくなる場合があることを指摘している。

第5章では、実反応器を模擬した流動層反応器における褐炭の迅速熱分解および*in-situ* 水蒸気ガス化特性を、著者が構築した並列反応モデルによって記述できるか否かを検討した結果を述べている。褐炭連続供給時のチャー層内蓄積特性は、層内の水蒸気と水素ガス分圧を考慮した並列反応モデルによる予測とは明らかに異なり、これはチャーのガス化がある転化率を越えて進行しないためであることを示した。さらに、強力な水素ラジカル供与体であるタール等の蒸気が雰囲気中存在する場合、チャーの無触媒ガス化は事実上進行せず、チャーのガス化は触媒の失活によって接触ガス化が停止したところで停止すると結論している。

第6章は、本論文研究の成果を総括したものである。

これを要するに、著者は、今後開発の進展が望まれる石炭の低温かつ迅速なガス化および反応器システムの設計に不可欠の基礎知見を明らかにしたものであり、重質炭素系資源転換に関わる工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。