

昭和56年度

サンシャイン計画研究成果報告書  
高カロリーガス製造技術の基礎研究

昭和57年3月

公害資源研究所



010017630-4

## ま え が き

本研究は昭和49年度よりサンシャイン計画の一環として推進されているもので、石炭等を原料として高温高圧下におけるガス化によって高カロリーガスを製造するために、石炭のガス化に関する基礎資料を取得することを目的とするものである。

石炭の高カロリーガス化に関する技術開発は、公害資源研究所を含めた国立研究機関及び民間各社への委託によって実施されているが、民間各社ではガス化炉の開発を主目的としているのに対し、当研究所では過去における石炭性状の研究の蓄積を生かして、ガス化開発に共通する高温高圧下でのガス化特性、反応機構等を研究して、最適なガス化炉建設のための側面支持をするとともに、新しいプロセス開発の可能性についての検討を行っている。

当研究所における研究としては次の3項目について実施することとして進めている。

- 1) 操業上の問題点の基礎検討
- 2) プロセス開発の基礎検討
- 3) 反応機構の基礎研究

本報告書は昭和56年度の研究について、研究結果の検討を第1章から第5章までにまとめて述べている。

第1章の高カロリーガス製造プロセスの基礎研究では、2)に関連したもので小型移動床ガス化炉による最近の成果をまとめている。第2章の水添ガス化反応の基礎検討では、2)及び3)に関連したもので水添ガス化の反応機構について検討したもので、第3章の操業上の問題点の基礎検討では、1)に関連したもので本年度に設置した傾斜移動式酸化炉の研究状況及び急速加熱熱膨張計による加圧下の粘着特性について研究した結果をまとめている。第4章の反応機構の研究では、3)に関連したもので小型高圧装置による急速加熱における乾留機構について検討した結果である。第5章の関連研究では、石炭の水蒸気ガス化及び水添ガス化反応における平衡計算を石炭化度と総発熱量に着目して行い、ガス化における炭種、温度、圧力等の影響について解析したところ興味ある結果が得られたので代表的な例を選んでまとめたものである。

# 目 次

|       |                      |    |
|-------|----------------------|----|
| 第 1 章 | 高カロリーガス製造プロセス開発の基礎研究 | 1  |
| 1-1   | 今年度の課題               | 1  |
| 1-2   | ガス化炉の改良内容            | 2  |
| 1-3   | 改良後の実験成績             | 9  |
| 1-4   | 結 論                  | 13 |
| 第 2 章 | 水添ガス化反応機構の研究         | 15 |
| 2-1   | 緒 言                  | 15 |
| 2-2   | 実 験                  | 15 |
| 2-3   | 結 果                  | 15 |
| 2-4   | 考 察                  | 17 |
| 第 3 章 | 操業上の問題点の基礎検討         | 23 |
| 3-1   | 傾斜移動式空気酸化炉の設計, 製作    | 23 |
| 3-2   | 石炭の粘結性低下の基礎研究        | 26 |
| 3-3   | 今後の研究計画              | 44 |
| 第 4 章 | 反応機構の基礎研究 急速加熱乾留     | 51 |
| 4-1   | はじめに                 | 51 |
| 4-2   | 実 験                  | 52 |
| 4-3   | 結果および考察              | 55 |
| 4-4   | おわりに                 | 63 |
| 第 5 章 | 関連研究 ガス化生成ガスの平衡組成の推定 | 65 |
| 5-1   | はじめに                 | 65 |
| 5-2   | 計算方法                 | 65 |
| 5-3   | 計算結果と考察              | 67 |

# 第1章 高カロリーガス製造プロセス開発 の基礎研究

## 1-1 今年度の課題

加圧移動床ガス化炉を使用するプロセス開発の課題は小型移動床ガス化炉をある程度の長時間安定させる運転を行うことである。昨年度は短時間の連続運転を行うことは出来たが、炉内温度は未だ変化している過程で運転を止めており、炉温が安定してから更に或る時間の連続運転をしないと、移動床ガス化の特質をつかむことが出来ないからである。

炉が安定しないことの 原因となっている事柄は、水添ガス化をはげしく起させるのには、石炭および水素を、 $550^{\circ}\text{C}$ （反応の第1ピーク）以上に炉内電気ヒーターにより外熱して、昇温しなければならず、また一方  $750^{\circ}\text{C}$  以上で起るはげしい水添反応による発熱を押えなければ、炉内温度がこの炉の限界点である  $830^{\circ}\text{C}$  を簡単に飛び越えて、緊急停止することにある。つまり1つの炉をなるべく加熱することと、冷却することを同時にやらねばならない矛盾である。

第2にあげられることは、この装置の構造上の欠点である。それはガス化炉内筒の下端より石炭粒子・発生ガス・タールが炉内電気ヒーター部分に侵入して、漏電事故を引起すこと、圧力がより高圧になる程、熱損失が多いため、電気ヒーターの負荷が大きくなり、漏電事故を引起すこと、水素送入量を少くして、より高カロリーガスを取得しようとする、生成タールが炉の上方に逆流して石炭を粘着させること、高圧高温下で運転される炉内滞在石炭面を直接検出することが出来ないこと、などである。

以上の難点を克服するためには、ガス化炉に大きな改良を加えなければならないが、先づ、装置改良の方向を打診する目的で、次の骨子のガス化条件を選んで56年6月迄に数回の実験を行った。

（1）水素送入量をより多くして炉上部、特に石炭シュートパイプでの生成タール逆混合粘着トラブルを解消する。

（2）ガス化炉の内部電気ヒーター部分に石炭粒子が飛散侵入し、漏電事故が発生するのを防止するため、石炭の粒径を40 mesh 以上にする。

（3）石炭送入負荷を小さくして、更に炉内石炭層上面を下げて、石炭層の粘着固化を少くし、円滑な石炭移動床を形成させる。

（4）石炭層の最高温度を  $800^{\circ}\text{C}$  迄引上げる。このようなねらいをもって行った実験の一例として第23回実験成績を表1-1に示す。

この実験の給炭量は通常より少くしたが、石炭層の高さを低くしてあるので、石炭の炉内滞在時間は標準的である。石炭の反応率は57%に達しており、メタン発生量も石炭1kgあたり284ℓと通常のガス化成績であるが、副生タールをガス化温度をより高くして、水添ガス化してしまうところまで行かなかった。それは水素送入量を多くして炉の安定を図ったため、過剰水素によって炉内が冷却され、石炭層の温度は最高部分で  $760^{\circ}\text{C}$  迄しか上らず、そのまま運転を停止したた

めである。また運転時間が約1時間のみであったのに、実験終了後の点検では、炉内ヒーター線部分に石炭粒子およびタールが数多く侵入しているのが認められ、漏電事故は必至の状態にあった。また連続給炭時間が1時間以上になるとガス化炉系内差圧が次第に高くなり、約 $1\text{ kg/cm}^2$ に迄上昇してしまうので、危険で運転は不可能であった。

このような状況であったので、7月にガス化炉の改良に取りかかった。

表 1 - 1 第23回実験成績

|                              |                        |                           |
|------------------------------|------------------------|---------------------------|
| ガ ス 化 圧 力                    |                        | 30 $\text{kg/cm}^2$       |
| 石 炭                          |                        | 太 平 洋 炭                   |
| 平 均 給 炭 量                    |                        | 390.3 $\text{g/hr}$       |
| 水 素 送 入 量                    |                        | 1,1161.6 $\ell/\text{hr}$ |
| 石<br>炭<br>1kg<br>当<br>り<br>の | 反 応 残 渣 チ ャ ー 収 量      | 431 $\text{g/kg}$         |
|                              | 水 素 送 入 量              | 2,976.2 $\ell/\text{kg}$  |
|                              | 発 生 ガ ス 量              | 2,657.4 $\ell/\text{kg}$  |
|                              | (内訳) $\text{H}_2$      | 2,295.7 $\ell/\text{kg}$  |
|                              | $\text{CH}_4$          | 283.9                     |
|                              | $\text{C}_2\text{H}_6$ | 58.9                      |
|                              | $\text{C}_3\text{H}_8$ | 2.6                       |
|                              | $\text{CO}$            | 16.4                      |

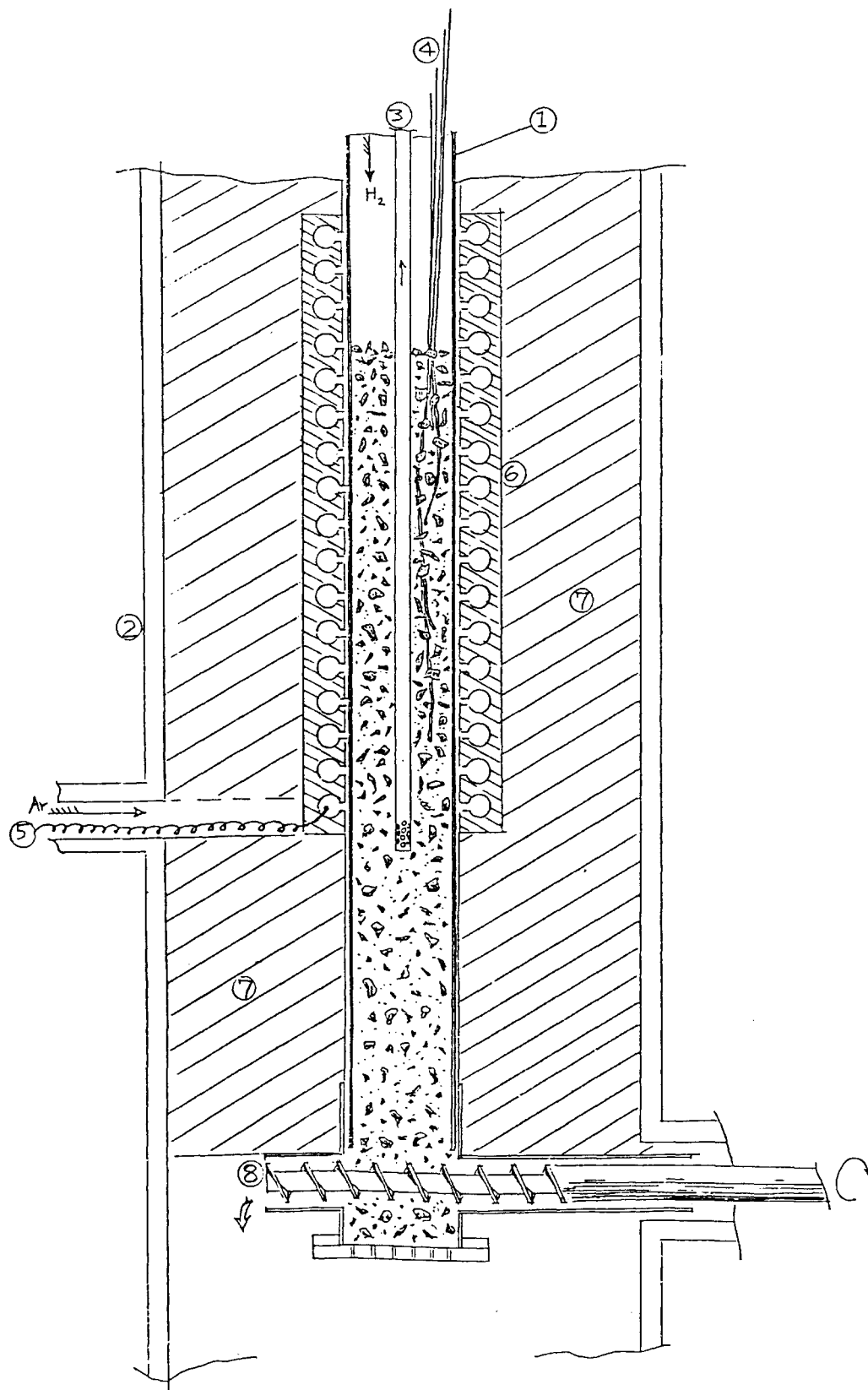
## 1 - 2 ガス化炉改良の内容

(1) 試料装入排出監視装置を購入して、加圧下で起るスクリーフイーダーの変動・閉塞障害に迷わされることなく、実際に炉内に入っている石炭を監視し、ガス化炉の安定運転を可能にすること。この装置はガス化炉の高压ホッパーを改良して、図1-1に示すような石炭レベル検知用の加圧下で動く皿を設置し、その上に差動トランスを据付けて、石炭レベルの降下量を電気信号に変えて遠隔送信し、新しく計装盤図1-2を製作して、高压ホッパー内の石炭レベルを指示記録させるものである。

(2) ガス化炉内筒を長くして石炭粒子・生成ガス・タールが、耐圧外筒との中間に取付けられている電気ヒーター線のところに侵入しないようにした。また、ガス化炉上部フランジと内筒とを一体の材料で製作し、従来送入水素が内筒上端より漏れて、炉内電気ヒーター線の部分に侵入して起きた故障を無くした。図1-3は内筒を長くして、その先端が排出用スクリーにまで達している状況を示したもので、内筒の長さは従来より約200mm長くなっている。

(3) ガス化炉内部石炭層の温度測定カップルは、従来外径 $13\phi$ 、孔径 $6\phi$ の耐熱金属管を保護管として使用し、その中に4本のシースカップルを挿入していた。しかし急激な水添ガス化発熱により、瞬間的に温度が $900^\circ\text{C}$ 付近に急上昇する際の応力腐蝕に耐えられないので、この耐圧保護管を撤去し、 $1.6\phi$ のシースカップルを直接石炭層に入れることにした。そしてそのための多点シースカップル密閉シールフランジを製作し、ガス化炉の上方に取付けた。

図1-3はシースカップル④が石炭層に入っている状況を示したものであり、さし当りはカップルは約10cmおきに4本を入れるが、将来は7cmおきに6本を入れて、石炭層内のはげしい温度勾配を検出できるようにした。図1-4はガス化炉上方のシースカップル④取付要領を示す。



ガス化炉石炭層の図

図 1 - 3

シースカップルは腐蝕が甚だしいので頻繁に交換出来るようにSwagelokを採用している。

(4) 石炭シュートパイプを改良して炉内で発生したタールが上方に逆流して、スクリーを出た石炭とからみ合い、シュートパイプを閉塞しないようにした。図1-5はシュートパイプを示したもので従来のパイプのサイズが32Aであったものを、20Aに迄小さくして、更に水素を従来は、ガス化炉に直接配管して、入れていたものを、石炭のスクリーフィーダー出口より入れ、石炭シュートパイプの中を、水素と石炭とが同時に比較的大きい速度で下降するようにした。またこのシュートパイプの分解組立を容易にするために、レンズリングフランジつぎ手を、2個所に設けた。そしてシュートパイプの下降角度を従来の30°より20°に小さくした。これらの改良に関連してシュートパイプを取付けるためのガス化炉上方の耐圧連結器を改良した。これはシュートパイプの他に、シースカップル、および生成ガス抜き管が取付けられ、三者を改良して、つなぎ合わせるための首の長い形の特許設計品である。

(5) 上記の夫々の改良にともない、炉内で発生したガスを外に排出す系路を、変えなくてはならなくなった。従来は炉内ヒーター線のすぐ下より、横側に生成ガスを排出していたが、内筒を下方に、排出スクリーのそばまで長くしたので、ガスは上方に抜かなくてはならなくなった。

図1-3の中央部分にある細い管が、生成ガス抜き用立上り管である。管のサイズは1/4Bで炉内ヒーター部下端付近の生成ガスを抜取るような構造であり、その部分は管に多数孔をあけ、その外側を100 mesh のステンレス金網で巻いて、細い石炭が生成ガスとともに飛散しないようにしてある。

生成ガス抜き立上り管の上方は、図1-4の③に示したようにガス化炉上端にあるフランジ①にねじ込み取付けてあり、生成ガスはフランジの中の孔をぬけて、外側に排出される。

#### (6) 熱生成ガス排出配管改良

前記のフランジ①の中のガス排出用の孔は6φであり、このフランジより水套式直管形ガス冷却器迄の配管は1/4Bサイズの管を使用していたが、実験を重ねた結果、タールが閉塞したので孔径を12φに、また生成ガス配管⑦のサイズを3/8Bに拡大した。

(7) 水套式直管形ガス冷却器は孔径25φ、長さ1100mmのサイズである。従来の実験結果より判断すると、この中でガスの温度は常温に迄下り、水は凝結してしまうが、タールは微粒ミストのままでガス中に存在し、分離せずにガスとともに輸送され、それが生成ガス配管を閉塞する原因となった。微粒ミストのままでガス中に浮遊している原因は熱ガスを比較的小さい流速でゆっくり冷却して行くからであり、熱ガスを直接水あるいは生成タールではげしく洗浄しながら冷却すれば、タールミストは粒大となり液状となっていくであろうと考え、この冷却管の中に図1-6に示すような金網のテープを巻いたものを挿入した。

熱ガスはこの金網の部分で冷却され、生成した水とタールミストが金網上で接触混合して特に重いタールが液状になる。

図1-7はこの冷却器を使用した実験終了後に取り出した挿入金網の写真で、重質油粒・ナフタレンが一面に付着しているのがわかる。

(8) ガス中のタールミストなどを分離して取得し易くするため、液状物分離管を改良した。分離管の内径は36φ、長さ700mmのものであるがその中に3/8Bのガス立下り管を設けて、2重管形とし、図1-8に示すように生成ガスは先づ中心の細い管を立下り、その先端は水の中に浸かっているので、ガスの半分は水をくぐって、重いタールを水中に分離し、またガスの半分は立下り管の側面の多孔スリット・金網を通り抜ける際に、重いタール・ナフタレンがガスより分離される。

この2重管形に改良するために、フランジより上の部分を新しく交換し、ガス出口の孔径は従来の6φであったため、この孔の中に重いタールが一面につまってガスを閉塞したので、改良の際、ガス出口孔を12φに拡大した。

(9) 液状物分離管で分離取得出来なかった比較的重いタールミストを液状として取得する目的で第1パイプコイル形ガス冷却器を新設した。

これは図1-9に見られるように、従来のパイプコイル形冷却器よりも、太いサイズのしかもより短い長さのパイプ(3/8Bサイズ)を約5巻したものである。冷却方法はパイプコイルを水槽に浸けている。

この冷却器で全タール量の約半分が液状となり、下方のタール受器に溜り残りの比較的軽いタールは、従来より使用している細いサイズのパイプコイル形ガス冷却器で約0℃迄冷却されて、分離取得される。

(10) ガス温度を750℃より830℃迄高くして実験を重ねる過程で、生成ガス中冷却系統の中に、ナフタレンが分離して配管などの閉塞現象が出てきたので、ナフタレンフィルターを新設した。

これはフィルターとして、ステンレスマクマホンを充填した構造のもので、従来よりあるパイプコイル形ガス冷却器の直前に据付けた。

以上述べたような広範囲の装置改良を行ったが、実験をくり返しては、その結果により再び改良を重ねたので最終的に改良作業には7ヶ月間要した。

### 1-3 実験成績

上記のガス化炉の改良作業終了後、炉の運転を再開した。

試料石炭は太平洋炭を引続き使用したが、その分析値を表1-2に示す。

石炭はジョークラッシャーで粉碎し、サイズ10mesh～40meshの間に篩分けして使用した。

炉の運転の順序として、先づ、圧力80kg/cm<sup>2</sup>に於けるアルゴン気密試験に合格ののち、一旦常圧に下げ、蓋を開き、炉の内筒部分の石炭層と同じレベル迄硅砂を充填し、また石炭ホッパー内に石炭を充填してから再び密閉し、水素を送入して運転圧まで圧力を上げ、安全を確認してから炉内電気ヒーターをかけて、炉内温度を600℃～800℃に昇温し、各部の温度が安定してから石炭を連続的に給炭・排出した。

炉内に給炭すると、石炭層の上面の温度は急激に低下し約450℃に迄下る。これは石炭粒子がガス化炉上方のシュートパイプよりガス化炉内筒に入り、約70cmの高さの部分で、水素とともに自由落下してから石炭層上面に積り、そこで電気ヒーター(高さ60cm)外熱により急速昇温され、低温

表 1 - 2 太平洋炭の分析値（無水ベース）

|         |       |                 |
|---------|-------|-----------------|
| 工業分析    | 灰 分   | 10.63 %         |
|         | 揮 発 分 | 50.45 %         |
|         | 固定炭素  | 38.92 %         |
| 元素分析    | C     | 65.958 %        |
|         | H     | 5.536 %         |
|         | N     | 0.964 %         |
|         | S     | 0.1 %           |
|         | O     | 16.812 %        |
| 総 発 熱 量 |       | 6 9 3 8 kcal/kg |

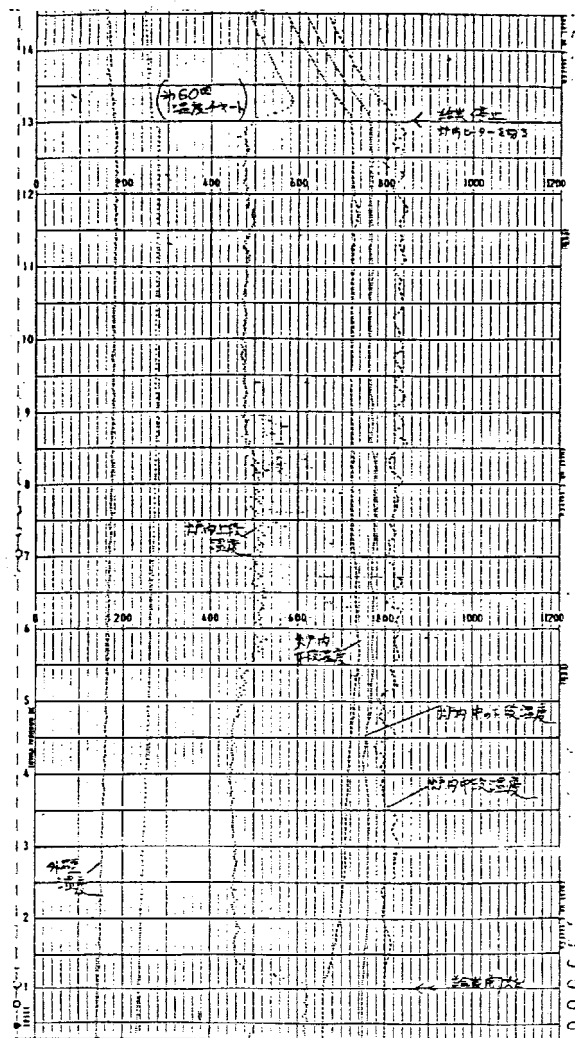


図 1 - 10 ガス化炉温度チャート

表1-3 実験成績

| 実験番号                         |                               |                     | 57 回         | 60 回         |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------|--------------|--------------|
| 年 月 日                        |                               |                     | 57年 1 月 29 日 | 57年 2 月 23 日 |
| 使用した石炭                       |                               |                     | 太平洋炭         | 太平洋炭         |
| 平均給炭量(無水)                    |                               | g/hr                | 528.9        | 631.0        |
| 水素送分量                        |                               | ℓ/hr                | 639.0        | 629.7        |
| ガス化圧力                        |                               | kg/cm <sup>2</sup>  | 20           | 20           |
| ガス化層温度                       | 最高部分                          | °C                  | 830          | 840          |
|                              | 最低部分                          | °C                  | 420          | 450          |
| 生成ガス量                        |                               | ℓ/hr                | 631.9        | 682.5        |
| 内<br>訳<br>発<br>生<br>量        | H <sub>2</sub>                | ℓ/hr                | 397.5        | 414.7        |
|                              | CH <sub>4</sub>               | ℓ/hr                | 176.8        | 139.8        |
|                              | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | ℓ/hr                | 15.2         | 15.1         |
|                              | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | ℓ/hr                | 0            | 0            |
|                              | CO                            | ℓ/hr                | 36.1         | 48.2         |
|                              | CO <sub>2</sub>               | ℓ/hr                | 6.3          | 10.7         |
| 生<br>成<br>ガ<br>ス<br>組<br>成   | H <sub>2</sub>                | %                   | 62.90        | 60.77        |
|                              | CH <sub>4</sub>               | %                   | 27.98        | 28.40        |
|                              | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | %                   | 2.41         | 2.21         |
|                              | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | %                   | 0            | 0            |
|                              | CO                            | %                   | 5.71         | 7.06         |
|                              | CO <sub>2</sub>               | %                   | 1.0          | 1.56         |
| 生成ガス総発熱量                     |                               | kcal/m <sup>3</sup> | 5150         | 5133         |
| 残渣チャー収量                      |                               | g/hr                | 239.0        | 306.6        |
| タール収量                        |                               | g/hr                | 10.9         | 19.2         |
| 水 収 量                        |                               | g/hr                | 57.0         | 63.1         |
| 石<br>炭<br>1kg<br>当<br>り<br>の | 残渣チャー収量                       | kg/kg               | 0.452        | 0.486        |
|                              | タール収量                         | kg/kg               | 0.020        | 0.030        |
|                              | 水 収 量                         | kg/kg               | 0.107        | 0.100        |
|                              | 水素送分量                         | m <sup>3</sup> /kg  | 1.21         | 0.99         |
|                              | 生成ガス量                         | m <sup>3</sup> /kg  | 1.20         | 1.08         |
|                              | メタン発生量                        | m <sup>3</sup> /kg  | 0.334        | 0.307        |
|                              | エタン発生量                        | m <sup>3</sup> /kg  | 0.029        | 0.024        |

乾溜を起すためである。

図1-10に温度チャートを示した。また炉内中段温度は準備運転期間の温度よりも上昇し、上下50℃巾に温度が振れ始める。

これは石炭が約550℃に達すると、水添ガス化反応のため急激に発熱するためである。過大な発熱には、炉内電気ヒーター電力を下げる制御方法で対処した。

熱電対のセット間隔は10cmであるので、石炭粒子は約10cmの石炭層を移動下降する間に約830℃迄急速に昇温され、乾溜と同時に大部分の水添ガス化反応が起きることになる。炉内中段カップルの位置より下方は次第に温度は下る傾向を示し、緩慢な水添ガス化反応とタールの水添分解が起きる層となっている。

表1-3に実験成績の例を示した。炉運転圧力は20kg/cm<sup>2</sup>を選び一定とした。この圧力は水添ガス化による高カロリーガス取得が可能であり、しかも激しい温度変化が起きず、安定した運転が容易であると考えたからである。水素送入手量は炉内低温乾溜帯のガス空塔速度が、1cm/secとなる値を選び一定とした。この理由はこのガス速度以下では、低温乾溜タールが、ガス化炉上方の石炭シュートパイプ迄逆流してトラブルを起し、また水素送入手量が多過ぎると、炉内電気ヒーターにより水素を急速に昇温出来ないからである。

石炭の連続給炭量を実験毎に変えているのは、装入する水素と石炭との比が変えることを目的としている。回分式の実験ではこの比(m<sup>3</sup>/kg)によって水添ガス化の反応率などが定まったが、この点を長時間連続実験で確認するためである。第57回の運転では水素-石炭比が1.20であり、第60回の運転では0.99となっている。

この結果石炭の反応率は第57回運転が54.8%で、第60回運転が51.4%となっている。水素送入手量を一定にしても、給炭量が増すと生成ガス量も増し、タールがチャー層の中で水添ガス化される時間が短くなるので、第60回運転の場合がタール収率が多く3%となっている。

残渣チャーのうち石炭に対して約0.5%が、粒子が粘着して1.7mm~3.0mmに粒径が大きくなっていたが、全体として粒径変化はなかった。残渣チャーの分析値を表1-4に示す。

表 1 - 4 残渣チャーの分析値

| 項目                 |       | 実験番号      | 57    | 60    |
|--------------------|-------|-----------|-------|-------|
| 工業分析<br>(無水ベース)    | 灰 分   | %         | 21.04 | 20.41 |
|                    | 揮 発 分 | %         | 5.41  | 3.21  |
|                    | 固定炭素  | %         | 73.55 | 76.38 |
| 元 素 分 析<br>(無水ベース) | H     | %         | 1.10  | 0.94  |
|                    | C     | %         | 72.58 | 71.96 |
|                    | N     | %         | 0.60  | 0.41  |
|                    | S     | %         | 0.10  | 0.10  |
|                    | O     | %         | 4.58  | 6.19  |
| 総 発 熱 量            |       | kcal / kg | 6410  | 6468  |

#### 1 - 4 結 論

石炭より高カロリーガス製造プロセスの基礎的開発を行うため、小型移動床ガス化炉を改良して発熱量約5100 kcal / m<sup>3</sup>の高カロリーガスを1日当り約20 m<sup>3</sup>の割で、安定して製造した。

取得ガスの主成分は水素・メタンであり、エタン・一酸化炭素が少量含まれ、エチレンなどの不飽和炭化水素は無い。

副生タールは石炭に対して約3%以下に取得され、タールは水と分離し易く、後処理が簡単であり、ガス液が約10% (原料水分こみ) 取得されるのが特徴的である。

カーボンの変換率はガス側へ約37%、残渣チャー側へ約53%、タール・ナフタレン・ベンゼン・フェノールなどへ約10%である。このようなバランスに於ては残渣チャーを利用して少量の石炭を加えれば、必要とする水素を製造確保する可能性が充分にあるので、目標とする移動床水添ガス化プロセスの初期開発実験は成功したものと判断した。

## 第2章 水添ガス化反応機構に関する解析

### 2-1 諸 言

加圧移動床水添ガス化炉の製作に先立って固定床回分式加圧ガス化炉に給炭機を仮設して、予備実験を実施した。この実験では、排出機を用いないので、時間と共に石炭は反応管内に載積してゆく形で半連続的なガス化が実施された。この予備実験は連続ガス化炉の給炭機の設計資料と最適運転条件を探索する目的で実験No.383～471にわたって実施され、そのうち20回にわたってデータ取得に成功した。これらの実験成果を整理し、今回の連続ガス化実験のデータと比較することは、意義深いものがあると判断しここに報告する。

### 2-2 実 験

太平洋炭特中魂を粉碎後、0.5～1.4mm $\phi$ に分級し試料とした。無水基準での試料の分析結果を表2-1に示す。なお、試料の水分は実験のたびごとに測定した。装置は既設の固定床回分式加圧ガス化装置に給炭機を装備したものである。実験は所定の温度に加熱した反応管内に石炭を連続的に供給し、反応管内に堆積させてゆく。一方水素は反応管上部から下降流で供給し、堆積されてゆく石炭と反応させたのち、反応管下部より取り出し、既設のガスクロマトグ

表2-1 試料の分析値（無水ベース）

|         |              |
|---------|--------------|
| 炭 素     | 63.3%        |
| 水 素     | 5.2%         |
| 窒 素     | 1.1%         |
| 硫 黄     | 0.1%         |
| 酸 素     | 16.5%        |
| 灰 分     | 13.8%        |
| 総 発 熱 量 | 6630 kcal/kg |

ラフその他で分析を行う。反応管内の試料層上面の位置は石炭層内に挿入された熱電対により測られる反応温度の変化から推定した。試料層面が所定の高さに達したら、試料と水素の供給を止め、反応管を放冷した。実験終了後に給炭器内に残留する試料・反応管内の未反応残渣・タールや水などの重量を求めた。未反応残渣やタールについては総発熱量と元素分析を実施した。

### 2-3 結 果

本実験では給炭が進むにつれ目皿上の試料層は層高を増してゆく。反応管内に挿入された熱電対の感温部を試料層面が通過する際の温度変化を図2-1に示す。0 kg/cm<sup>2</sup> Gでは試料層が通過する時に、温度は150°C低下し、32分後に外熱温度に回復した。10 kg/cm<sup>2</sup> Gでは始めの温度低下が90°Cに、回復までの所要時間が29分に、それぞれ減少した。20 kg/cm<sup>2</sup> G以上になると、反応管内の温度は一旦低下後ただちに上昇し、外熱温度以上になった。30 kg/cm<sup>2</sup> Gの例では、試料層面通過時に42°C低下し、その後約8分間で管内温度は外熱温度より46°C高くなり、この時点で熱温度を10°C上げると管内温度はさらに23°C上昇したのち外熱温度に向って低下した。50 kg/cm<sup>2</sup>

Gでは最初 23℃ 低下したのち約 7 分間で 134℃ に上昇してから外熱温度へと低下した。

図 2-1 で明かなように、反応管内の温度は試料層上部において 750℃ 付近の最高温度に達し、下部では外熱温度か、外熱温度に向って低下するような分布をもつ。著者らは、反応管に石炭を充填し、水素流通下で 2℃/min で加熱 750℃ に保持する時に、メタン生成反応が昇温過程で活発に起り、温度保持過程では急速に衰えることを見出した。このメタン生成反応の温度依存性と、図 2-1 の反応管内の温度分布とから、石炭は試料層上部の昇温段階にある間は活発にメタン生成反応を生じるが、時間が経過して試料層の温度が一定になったり、下降しはじめると、ほとんど反応しなくなる。と推定される。したがって、給炭器から最後に投入された石炭も実験時間内には反応温度付近まで昇温されるので、水素との反応をほぼ終了するものと推定される。このような推定に基づき、実験終了後にとり出した未反応残渣は、実用ガス化炉において連続的に排出される残渣と変らない、と解釈し、これをもとに反応率・総発熱量・元素分析値などを決定した。

実験結果の一覧を表 2-2 にまとめる。生成ガスの組成は給炭開始後約 30 分で一定となるが、給炭終了直前の値を表 2-2 に示した。各実験ごとの炭素収支をとると、生成ガス・タール・未反応残渣で、送入した石炭中の炭素の 92~94% に達した。酸素と水素についても生成ガス・タール・水・未反応残渣で送入原料の 79~101% を示した。本実験では分析できなかったナフサやフェノール類も生成していることが予想される。しかしこれらの炭化水素類が大量に生成するとは考えられず、炭素・水素・酸素の収支からみて、表 2-2 の生成ガス・タール・未反応残渣の収量は信頼できると判断した。

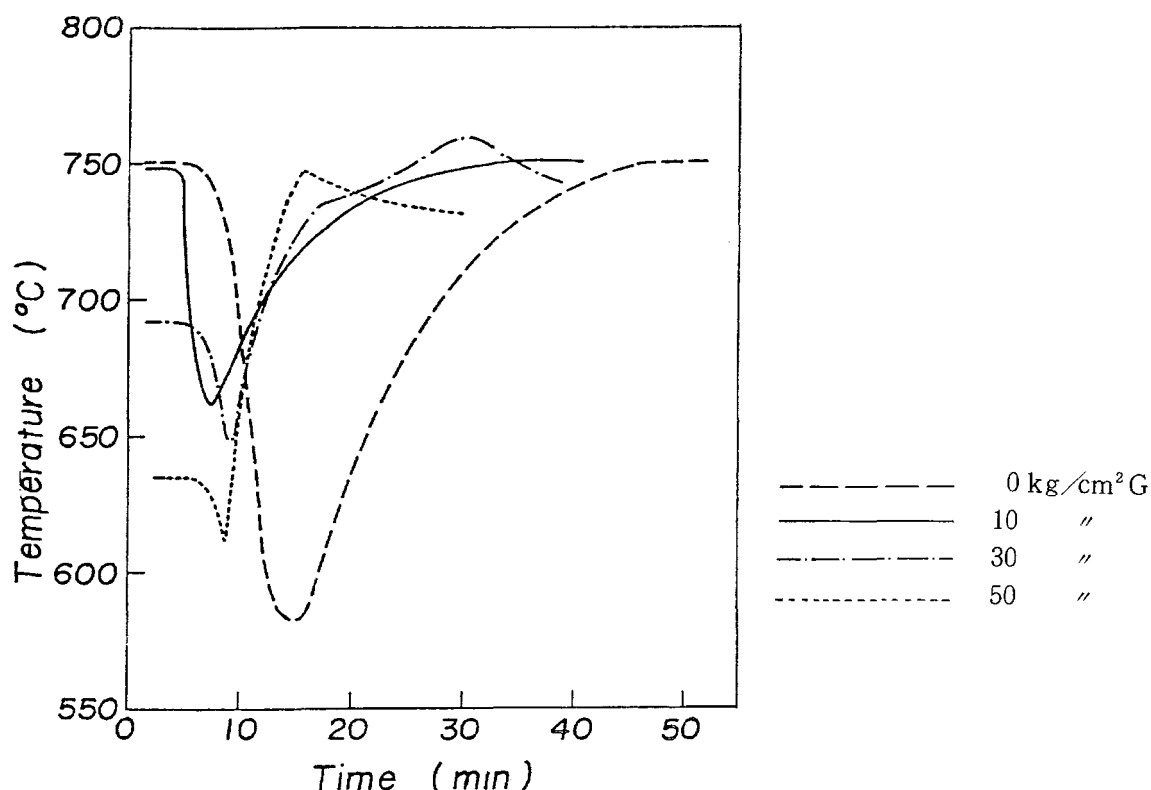


図 2-1 反応管内温度の経時変化

## 2-4 考 察

### 2-4-1 石炭供給量と反応率の関係

表 2-2 をもとに, 供給水素  $1 \text{ m}^3$  あたりの石炭供給量と石炭の反応率の関係をプロットすると図 2-2 を得る。石炭供給量の増加と共に反応率は低下し,  $4 \text{ kg/m}^3$  以上になると, No. 459 に示す窒素流通下に連続給炭した時 (以後, 熱分解時と略す) の反応率, 0.409 に近づく。表 2-2 で明らかに, 圧力や給炭速度や炉内のガス線速度など反応率に影響しそうな因子が各実験を通して整えられていないにもかかわらず, 反応率は石炭供給量によりほとんど決っている。これは本ガスの律速段階の究明と関連して興味ある事実といえる。

なお, 石炭供給量  $4.35 \cdot 6.06 \text{ kg/m}^3$  では反応率がそれぞれ  $0.387 \cdot 0.385$  と求められ, いずれも熱分解時の結果, 0.409 より小さい。これは反応管の外熱温度や水添ガス化に伴う反応熱の放出に原因があると思われるが, 本実験の範囲内ではその詳細を明らかにすることはできなかった。

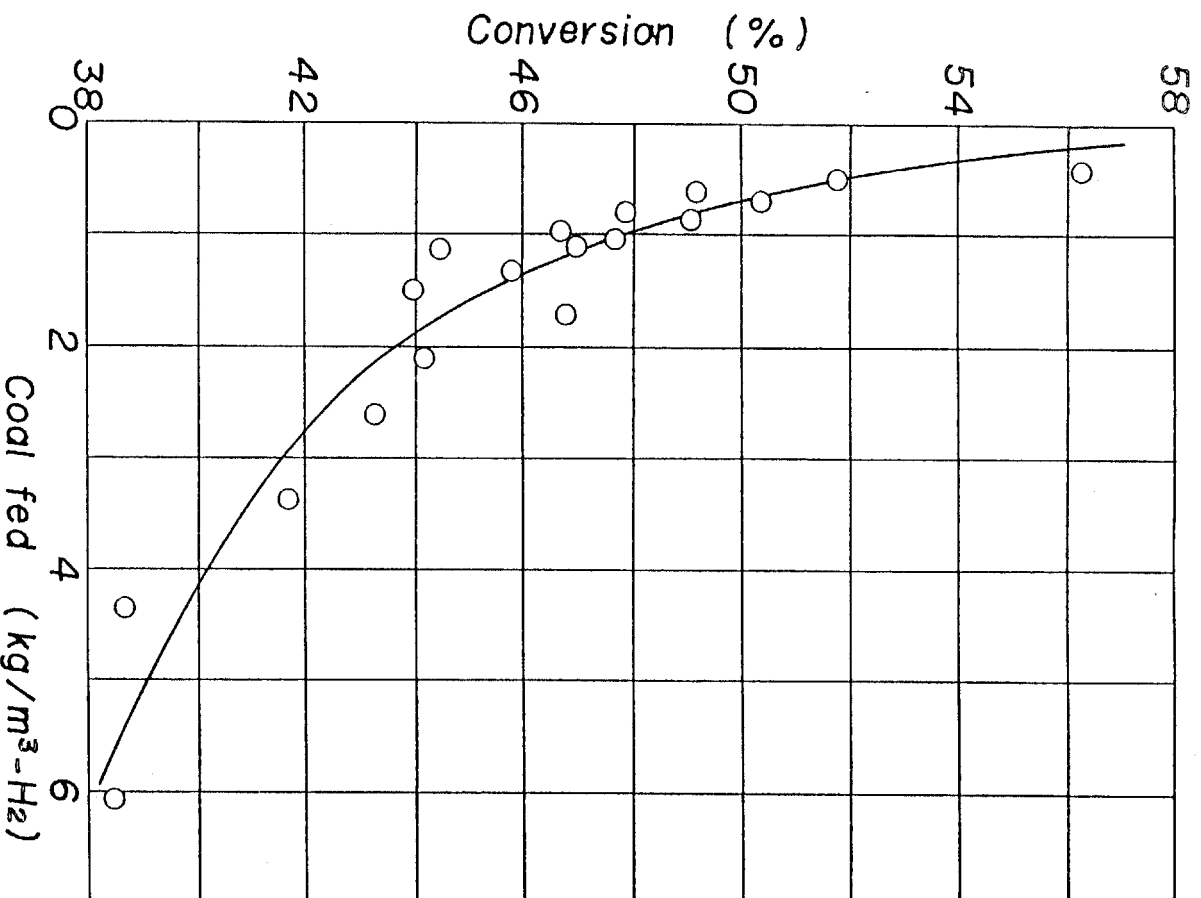


図 2-2 反応率と石炭供給量との関係

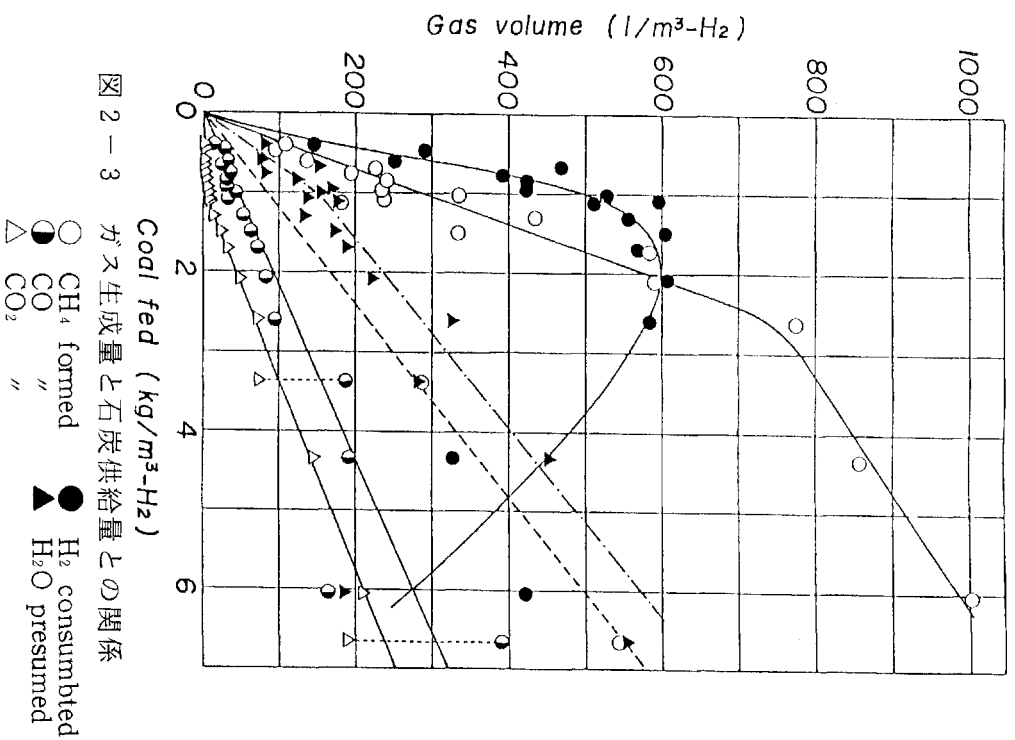


図 2-3 ガス生成量と石炭供給量との関係

## 2-4-2 石炭供給量と生成ガス量の関係

図 2-3 に供給水素 1 m³ あたりの石炭供給量と生成ガス量との関係を示す。参考までに気体の体積に換算した水の生成量と水素の消費量とを併記する。

メタンの生成量は石炭供給量に対して、0 kg/cm²G では、原点を通る直線で表わせる。直線の傾きから得られる単位石炭量あたりのメタン生成量は約 83 ℓ/kg で、熱分解時の 62.5 ℓ/kg より大きい。したがって水素雰囲気下では、常圧でもメタン生成が進むことがわかる。ただし、表 2-2 に見られるように 0 kg/cm²G では水素消費量が負であるので、雰囲気水素を消費する高压下とは異なる機構でメタンが生成するもの、と思われる。圧力が 10 kg/cm²G 以上になると、常圧の場合よりメタン生成量が増すが、その傾向は石炭供給量約 2.5 kg/m³ 付近で屈折する直線で近似できる。すなわち、2.5 kg/m³ 付近まではメタン生成量は傾き約 290 ℓ/kg の直線で近似できる。このメタン生成量の増加に応じて水素消費量も増すことから、この領域では、メタン生成反応に雰囲気水素が関与していると推定される。石炭供給量が約 2.5 kg/m³ を越すと直線の傾きは 0 kg/cm²G の結果と同じ 83 ℓ/kg に減少し、メタン生成機構が変化したことが推察される。このことは、2.5 kg/m³ 以上では水素消費量が低下することからも裏付けられる。すなわち、10 kg/cm²G 以上での雰囲気水素と石炭とのメタン生成反応は石炭供給量約 2.5 kg/m³ 付近で飽和状態に達し、それ以上に供給された石炭は、0 kg/cm²G と同様な機構によりメタンを生成する、と考えられる。

一方、石炭中の酸素はその化学構造などにより、水・一酸化炭素・炭酸ガスとして放出される。

一酸化炭素の生成量は大体石炭供給量に比例して増加し、両者の関係は熱分解時の  $45.7 \text{ l/kg}$  にほぼ一致する。これは、熱分解時に一酸化炭素として離脱する酸素が比較的水素の攻撃を受けにくいこと、また  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  の反応により一酸化炭素が消費される現象が起きにくいことを示すものであろう。

炭酸ガスの生成量は、石炭供給量  $1.1 \text{ kg/m}^3$  までは約  $7.7 \text{ l/kg}$  以下であるが、 $1.1 \text{ kg/m}^3$  以上になると直線的に増加し、その傾きは熱分解時の生成量  $39.9 \text{ l/kg}$  に大体一致する。この現象は、石炭供給量  $1.1 \text{ kg/m}^3$  以下では熱分解時に炭酸ガスとして離脱する酸素が水素と反応して消費されるが、 $1.1 \text{ kg/m}^3$  以上になるとこの反応が飽和し熱分解時と同様な機構により炭酸ガスを生成すると解釈される。

水の生成量測定は技術的な問題から誤差を生じやすく、実験条件と結果の間の明瞭な関係を直接見出すことはむずかしい。そこで、図 2-3 の水の生成量と石炭供給量の関係を、メタンや炭酸ガスなどの生成機構を参考に類推してみる。まず、 $0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  での水の生成量は傾き  $83.3 \text{ l/kg}$  の直線で近似できる。この値は表 2、の熱分解時の生成量  $38.2 \text{ l/kg}$  よりかなり大きく、水素雰囲気下ならば  $0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  でも水の生成量が増すことがわかる。 $10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  以上では、石炭供給量  $0 \sim 1.1 \text{ kg/m}^3$  の範囲内で炭酸ガスの生成量が熱分解時より  $32.2 \text{ l/kg}$  減少する。この減少分がすべて水に転換すると見るならば、その生成量は  $64.4 \text{ l/kg}$  となる。石炭供給量が  $1.1 \text{ kg/m}^3$  以上では炭酸ガスの生成は熱分解時の状態に戻ることから、新たな水の生成はないと見てよい。すなわち石炭供給量と水の生成量との関係は、前者が  $1.1 \text{ kg/m}^3$  までは水素雰囲気下での生成分  $83.3 \text{ l/kg}$  と炭酸ガスの減少分に応じた増加分  $64.4 \text{ l/kg}$  との和、 $147.7 \text{ l/kg}$  を傾きとする直線で  $1.1 \text{ kg/m}^3$  以上では水素雰囲気下での生成分を傾きとする  $83.3 \text{ l/kg}$  の直線で、各々表わせると仮定できる。図 2-3 にこの仮定に基づく直線を一点鎖線で示すが、実験結果をほぼ満足する、と解釈できる。

なお、 $10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  以上での結果とは異なり、 $0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  では一酸化炭素の生成量が大きく、炭酸ガスの生成量は少ない。この現象に関しては、本実験の範囲内では適切な説明を与えられなかった。

#### 2-4-3 生成ガスの組成

図 2-4 に生成ガス組成と石炭供給量との関係を示す。石炭供給量が約  $2.5 \text{ kg/m}^3$  まで増加する間口メタン濃度は上昇し、水素濃度は低下する。図 2-4 に示したようにこの領域では石炭-水素間の反応によるメタン生成と水素消費が盛んに行われる。このため前記の濃度変化を生じるのであろう。石炭供給量が  $2.5 \text{ kg/m}^3$  以上になると、メタンの濃度は  $45 \sim 54 \%$  に、水素は  $29 \sim 35 \%$  の範囲内におさまリ、急激な変化は止まる。図より、 $2.5 \text{ kg/m}^3$  以上でメタンの生成も水素消費も減少するが、この段階でメタンと水素の濃度がほぼ一定になることは、両者の間に平衡が成立していることを予想させる。しかし、本実験の範囲内ではこれ以上の詳しい論議はむずかしいと考える。

一酸化炭素の濃度は石炭供給量と共に増加する。これはその生成量が大体石炭供給量に比例して大きくなるためであろう。また炭酸ガスでは、石炭供給量  $1.1 \text{ kg/m}^3$  までは生成量が少なく濃度も

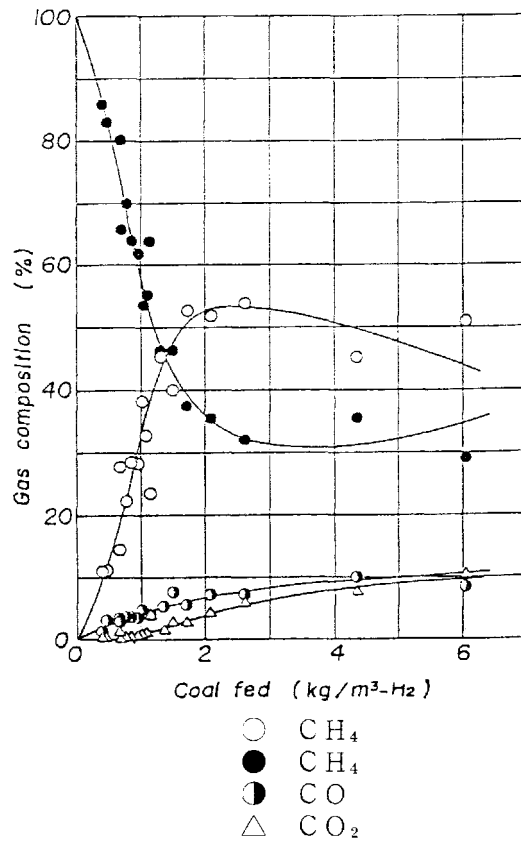


図 2-4 ガス組成と石炭供給量との関係

1%以下であるが、1.1 kg/m³以上では生成量が増加し、濃度も上昇する、と解釈される。

#### 2-4-4 炭化水素類の生成

表 2-2を見ると、プロピレンは10 kg/cm²G以上でエチレンは30 kg/cm²G以上で、検出されなくなる。

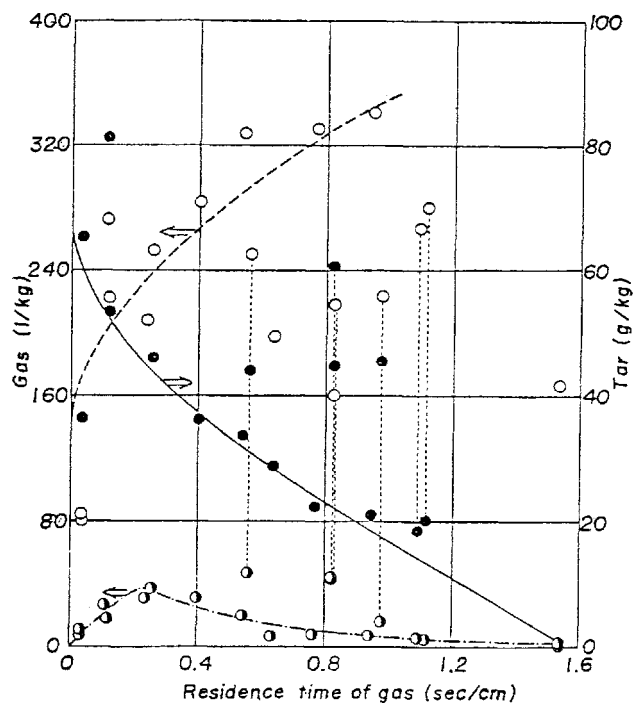


図 2-5 メタン、エタン、タールの生成量と炉内滞在時間の関係

- メタン—CH₄
- タール—Tar
- ◐ エタン—C₂H₆

これは反応圧力の上昇と共に不飽和炭化水素が水素化し長鎖のものから失われてゆくためであろう。

図 2-5 に炉内での 1 cm あたりの生成ガスの滞在時間 (炉内での生成ガス線速度の逆数) と、石炭 1 kg あたりのタール、エタン、メタンの生成量との関係を示す。エタンとタールの生成量は炉内滞在時間の経過と共に減少する。メタンの生成量はバツクが、炉内滞在時間に対して増加する傾向が認められる。特に図中で点線で結んだ 3 種の生成物間の関係は、タールやエタンの生成量が多い場合には、メタンの生成が少いことを示している。これらを総合的に解釈すると、炉内滞在時間の経過につれ炭素数 2 以上の炭化水素類が分解して、メタンを生成する過程が推定される。メタンの生成は図 2-3 に示したように単位水素量あたりの石炭供給量に関係する。しかし、その生成反応はいわゆる水添ガス化反応  $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$  だけによるのではなく、ここで論じたような炭化水素類の分解過程の寄与も大きい、と推定される。

生成ガスの炉内滞在時間が 0.2 sec/cm 以下ではエタンの生成量が少ない。これは、この領域での実験がいずれも  $10 kg/cm^2 G$  以下で実施されたので、エタンの十分な生成には圧力が低すぎたのであろう。

#### 2-4-5 タールと未反応残渣の性状

本実験で生成するタールは、いわゆる低温タールとは異なり、分液ロートにより水と容易に分離できた。タールの密度は試料量が少ないために測定できなかったが、生成ガスの炉内滞在時間が 0.2 sec/cm 以上ではタールが水の上に浮ぶことから、軽質化が進んでいるものと考えられる。図 2-6 にコーンプレート型粘度計により測定したタールの粘度と生成ガスの炉内滞在時間との関係を示す。タールの粘度は炉内滞在時間に共に低下し、3 CP 程度に達して一定となる。すなわち図 2-6 に示すようにタールは炉内滞在時間の経過につれて分解してゆくが、その際に性状も軽質化、低粘度化してゆくものと解釈される。

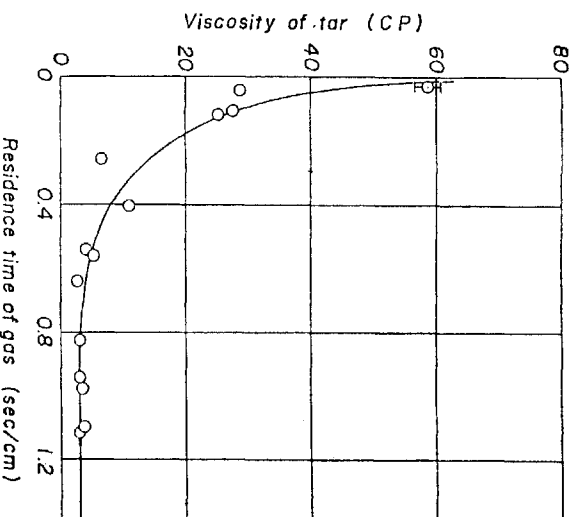


図 2-6 タールの粘度と炉内滞在時間との関係

一方、石炭－水素間の反応に伴い、未反応残渣の化学組成が変わり、その総発熱量が変化することが予想される。そこで無水基準の未反応残渣の総発熱量と実験条件との関係を調べたが、総発熱量の測定値がかなりバラツクために、両者の間に明瞭な関係を見出せなかった。しかし未反応残渣の総発熱量にその収率を乗じた値  $HR(1-x)$  は反応率に対してよい相関性を示した。ここで  $x$  は反応率、 $HR$  は未反応残渣の総発熱量をそれぞれ示す。図 2-7 のように両者は直線関係をなし、最小自乗法を適用すると次式を得る。

$$HR(1-x) = 6776 - 7697x$$

$$r = 0.933$$

この式から  $x = 0$  すなわちガス化前の試料の総発熱量として  $6776 \text{ kcal/kg}$  を得る。この値は表 1, の実測値  $6630 \text{ kcal/kg}$  とよく一致する。また  $HR = 0$ , すなわち完全ガス化時の反応率として  $0.880$  を得る。試料の灰分は  $13.8\%$  であるから、理論上の完全ガス化時の反応率は  $0.862$  となり、上記の推定値とよく一致する。

このような単純な関係はガス反応の解析やプロセス設計上利用価値が大きいと考えられるので、その成立する理由や、他の炭種やガス化剤についても成立するか否かの確認を現在検討中である。

なお、表 2-2 に示すように未反応残渣の約  $3 \text{ wt}\%$  が試料の最大粒径  $1.4 \text{ mm}$  以上に膨張しており、太平洋炭でも水添ガス化時には粘結現象に注意を要すると判定される。膨張した未反応残渣の崇密度は約  $0.2 \text{ kg/l}$  で未膨張物の値  $0.3 \sim 0.4 \text{ kg/l}$  より小さい。また膨張した残渣の総発熱量は未反応残渣の平均値より大きくガス化前の値  $6630 \text{ kcal/kg}$  を越す場合も認められる。この膨張した未反応残渣は試料中に混在していた総発熱量が高く、比較的粘結性に富む成分から生成したものと推定される。

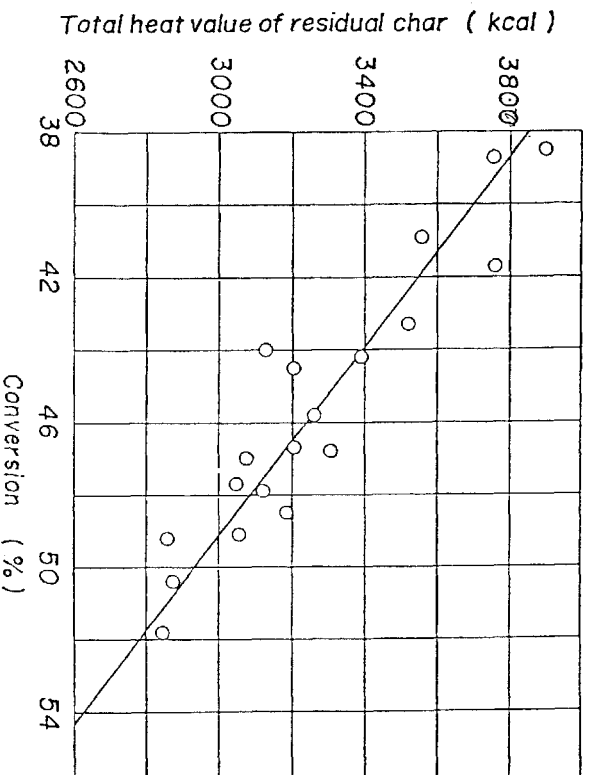


図 2-7 未反応残渣の全熱量と反応率との関係

### 第3章 操業上の問題点の基礎検討

#### 3-1 傾斜移動式空気酸化炉の設計、製作

##### 3-1-1 はじめに

昭和55年度から、石炭の流動床方式による空気酸化の研究を実施してきた。この実験には回分式の流動酸化炉が用いられた。回分式であると、完全混合槽を形成する流動床の特徴がよく活かされ、均質な酸化炭を容易に取得できる。3-2の粘結性の検討はこの方法で酸化した試料について実施された。しかし流動床方式は完全混合槽を形成するため、これを連続化した場合に酸化の程度に分布を生じる。

加圧移動床ガス化炉の運転経験から、石炭は均一に空気酸化されなければ、粘結性破壊の目的は十分に達成出来ない、と判断される。

一方、昭和53年から、当所では新しい石炭処理法として、傾斜した分散板上に粉碎した石炭を供給し、分散板より吹き上げるガスで石炭粒子を浮遊流下させる研究を自作のモデルにより実施し、水添ガス化の基礎研究の成果と組み合わせて特許（石炭類から高発熱量ガスを製造する方法）を出願した。この傾斜移動床方式によれば、石炭はピストンフローをなして処理されるので、均質な酸化を期待できる。

当所では活性炭原料の調整法として多段流動酸化による均一な空気酸化法を試験したことがある。今回、新たな試みとして、傾斜分散板を用いる空気酸化方式の可能性を試めすことにした。

##### 3-1-2 装置

一般に粉体層中に上昇流で気体を吹き込むと、粉体の最大息角が減少する。従って傾斜分散板上に供給された石炭粉は、分散板よりある線速度（ $F_{max}$ ）以上の空気を吹き込まれると、最大息角が分散板の傾斜角度以上となり分散板上を流下する。また、空気の線速度がある値（ $F_{min}$ ）以下になれば、石炭の安定息角が分散板の傾斜角以上になり、石炭粉は分散板上に静止する。そこで、 $F_{max}$ 以上と $F_{min}$ 以下の空気送入を繰返せば、石炭粉は分散板上を流下と静止を繰返しながら移送され、その間に、空気酸化を行わすことが可能となる。この方式によれば、石炭はピストンフロー状態に処理されるので、均質な酸化が可能である。また、石炭の炉内滞在時間を自由に選べるので、巾広い酸化条件で処理可能となる。

装置のフローを図3-1-1に示す。酸化用空気はブロワーより送り、流量を調整後、ポンベから送られる窒素と混合し、酸素濃度を調整する。希釈空気の一部は分岐し、電磁弁を操作させながら、一定間隔で大気に逃がし、脈動をなして供給する。空気流量はオリフィス流量計で測定する。次に予熱器において、所定の温度に昇温したのち、反応管に供給する。

反応管は50巾×700高さ×2500長さmmのSUS 304製で底から400mmの位置に分散板（日本製線KK製ファインメット）を溶接する。分散板の下には、温度微調用のシース電気ヒーター3本を置き、希釈空気の温度を制御した。

図3-1-1 装置の概略  
説明別紙

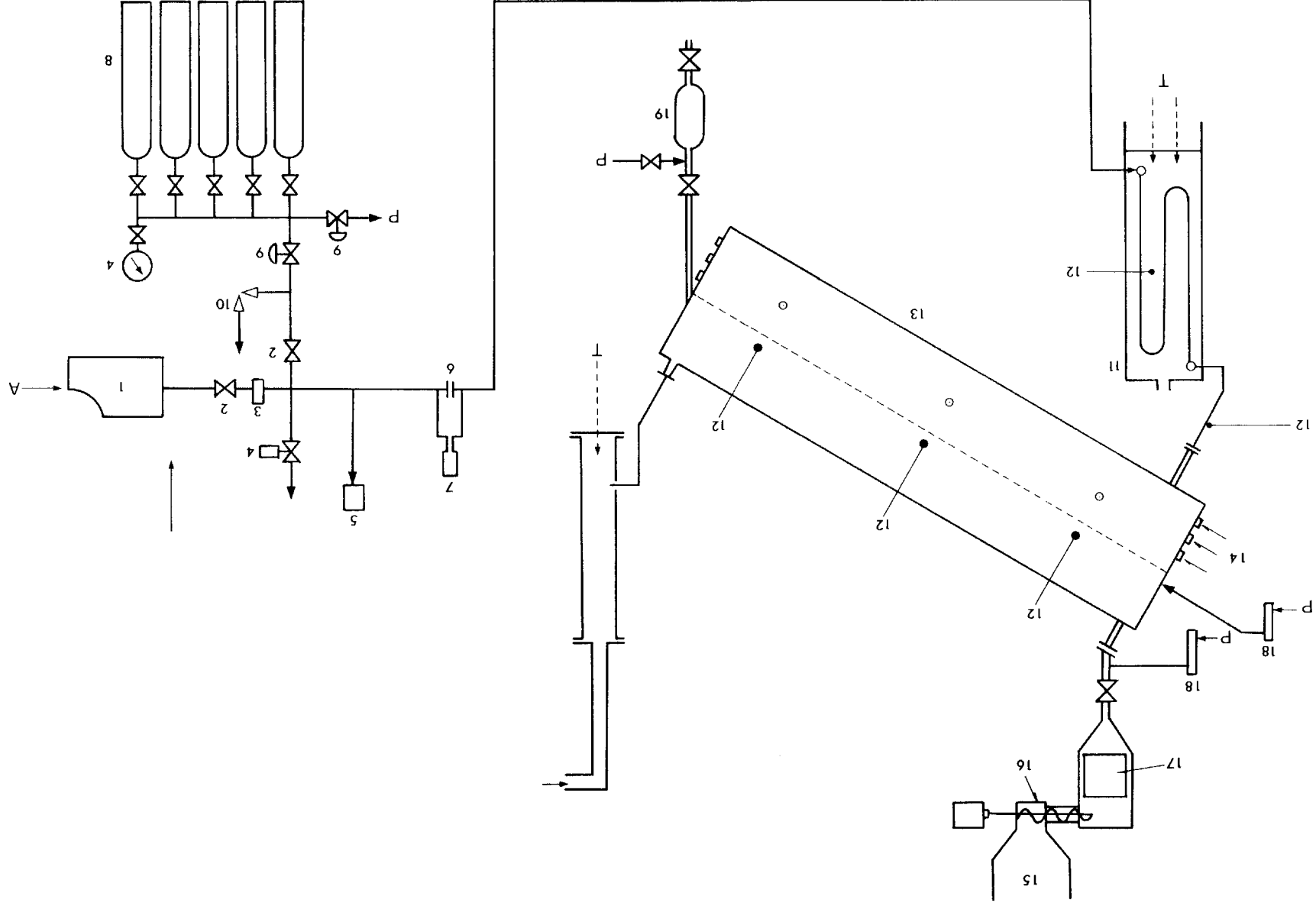


図3－1－1の説明

- 1 ブロー
- 2 流量制御弁
- 3 圧力計
- 4 電磁弁
- 5 酸素濃度計
- 6 オリフィス流量計
- 7 差圧計
- 8 窒素ポンプ
- 9 減圧弁
- 10 安全弁
- 11 予熱器
- 12 熱電対
- 13 反応管
- 14 シースヒーター
- 15 石炭受器
- 16 スクリューフィーダー
- 17 給炭面調節用ホッパー
- 18 ローターメーター
- 19 酸化炭用ホッパー
- 20 廃ガス焼却炉
- A 空気
- P パージ用窒素
- T 都市ガス

試料の石炭は受器からスクリーフィーダーで給炭面調節用ホッパーを通して、分散板上に供給する。石炭は、 $F_{max}$ 以上の空気送入のたびごとに切り出され、薄い層をなして分散板上に広がり、続く $F_{min}$ 以下の空気により所定の時間酸化される。酸化された石炭は取り出し口より抜き出される。取り出し口は二方向に分かれ、各々に受器を置くようにする。これにより、空気酸化+化学処理のような高度な石炭処理を行う際の比較試料を同時に採取できることになる。

酸化排ガスは焼却炉に送り、混入する微粉炭やタールを燃焼除去したのち、屋外に廃棄する。

### 3-1-3 予備実験と装置の製作

本年度は反応管をまず製作し、これを仮設架台に傾斜角度をつけて固定し石炭流下実験を行なった。石炭は粉碎後、24~32, 32~60, 60 under (各メッシュ)と分級し、試験に供した。その結果、粒径が小さいほど、流下の状況は好ましいが、60メッシュ underでは粉塵の生成がはげしく、32~60メッシュ程度が適当なことを確認した。傾斜角度は $15^\circ$ では $F_{max}$ 以上においても粉体の流れが不安定となることから、 $20^\circ$ 以上がよく、好ましくは $25^\circ$ 以上を要することがわかった。

流下する石炭量は、分散板からホッパー内の石炭層面までの高さに比例することを明らかにした。これにもとづき、装置の設置にあたって、給炭面調節用ホッパーを置き、一定給炭量を確保できるようにした。

$F_{max}$ 以上における空気の線速度と石炭32~60メッシュの流下量との関係を図3-1-2に示す。流下量は分散板の傾斜角度と空気の線速度によって異なる。なお、傾斜角度 $20^\circ$ では線速度6.5 cm/sec,  $25^\circ$ では3.5 cm/sec各以下においては、分散板上の試料の状態が不安定となる、ことが確かめられた。 $F_{min}$ の正確な決定は困難であるが、 $20^\circ$ では $F_{min} > 4$  cm/sec,  $25^\circ$ では $> 2$  cm/secと推定された。これらの正確な値については本実験に委ねることにした。

これらの予備実験の成果をもとに、反応管の傾斜角度 $25^\circ$ ,  $F_{max}$ を0~1 sec,  $F_{min}$ を0~60 sec, に制御できるような電磁弁の操作、分散板と給炭間の間隙、などを決定し、装置を設計、建設した。

### 3-1-4 今後の方針

設置した装置の諸特性を詳細に把握したのち、赤平炭特洗粉を試料に様々な条件下での酸化の程度を求め、加圧ブラストメーターや加圧ディラトメーターを用いて、粘結性破壊の程度を調べる予定である。

## 3-2 石炭の粘結性低下の基礎研究

### 3-2-1 はじめに

移動床、流動床ガス化法では、石炭の粘結現象はガス化炉内での石炭の団塊化を招き、粒子の移動の妨げ、ガス化剤の吹き抜け、クリンカー生成などの障害の原因となる。高温の噴流床方式においてさえ、微粉炭の輸送管やバーナー部分での粘結現象は、留意すべき問題である。

当所では、昭和54年度以来、空気酸化による粘結性の除去法を検討してきた。本年度はその成果として、流動床方式で空気酸化した石炭の加圧下での粘結特性を、加圧ブラストメーター、加圧デ

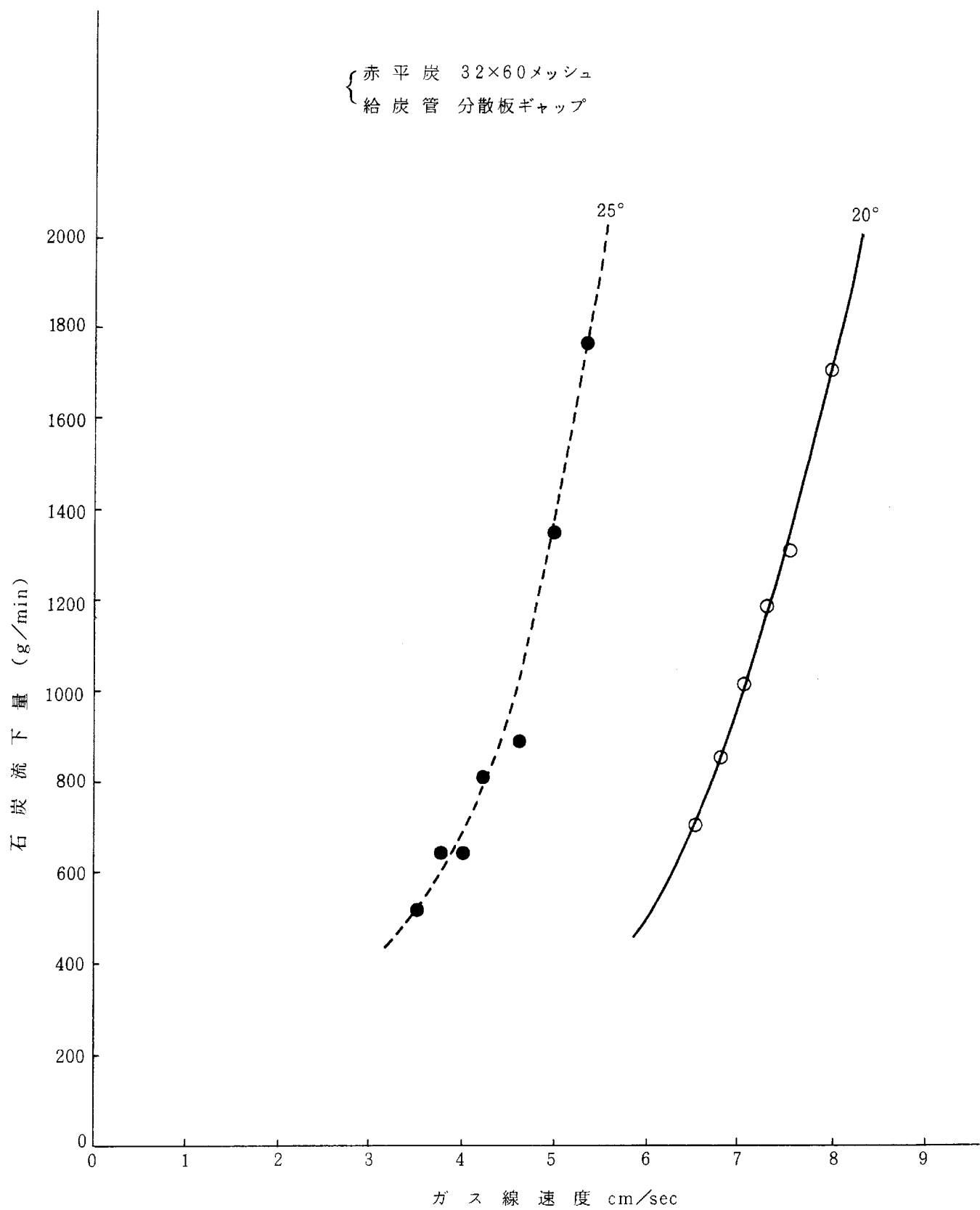


図3-1-2 分散板上の空気の線速度と石炭流下量との関係

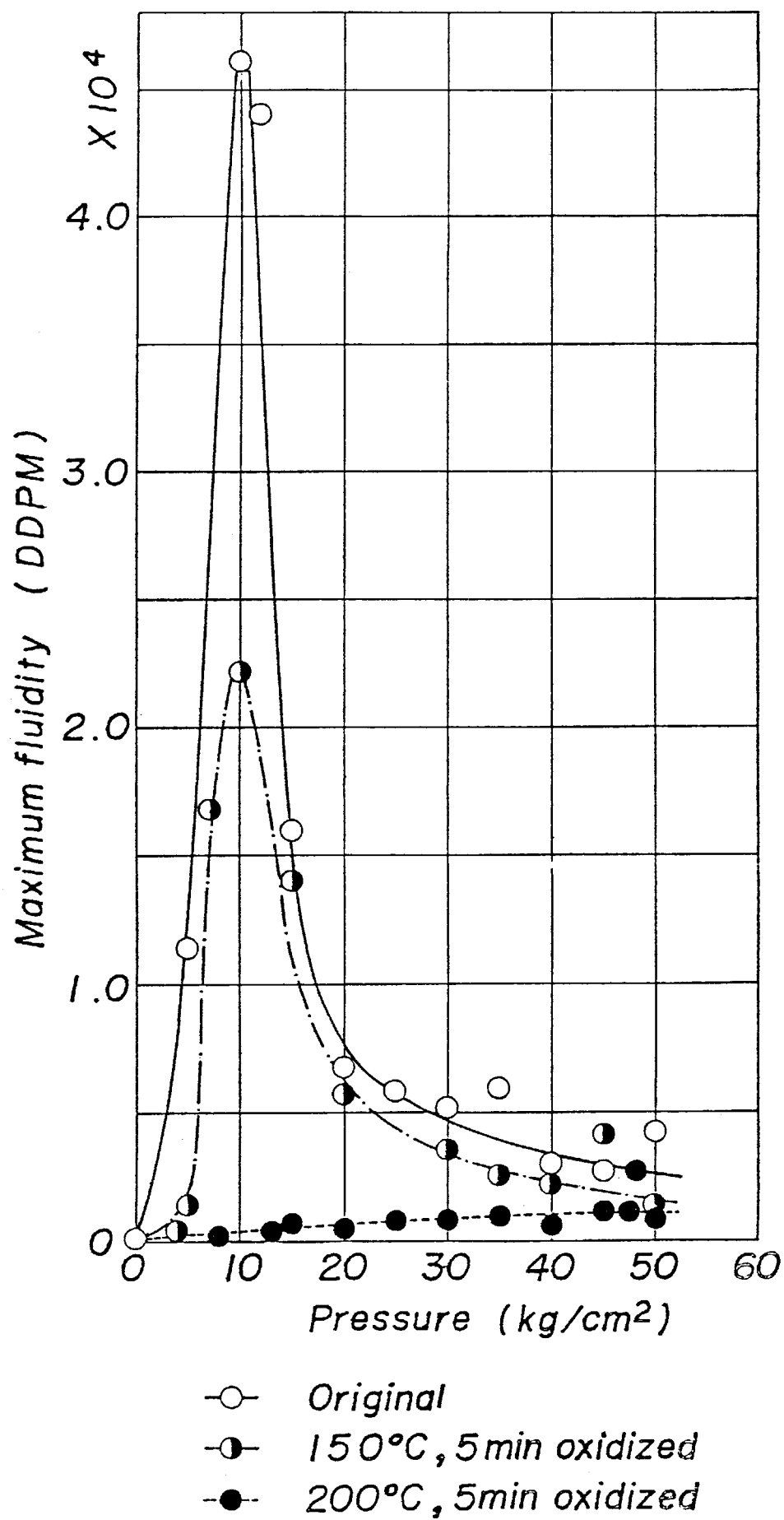


図3—2—1 最高流動度と圧力との関係

イラトメーターで測定した結果を報告する。なお、この研究で使用した装置とその操作方法については報告済みなものでしては省略させて頂く。また、加圧プラスチックに関する結果は一部報告済みであるが、参照のため再記する。

### 3-2-2 結果と考察

#### 3-2-2-1 加圧プラスチックによる検討

酸化温度の影響；図3-2-1に原炭と150℃および200℃各5分間酸化物とのアルゴン雰囲気下での最高流動度と圧力との関係を示す。原炭の最高流動度は常圧で1400、10kg/cm<sup>2</sup>では極大となつて46000、50kg/cm<sup>2</sup>では減少して4200各DPPMとなった。150℃で5分間酸化すると最高流動度は常圧では67、10kg/cm<sup>2</sup>の極大値は22000に、50kg/cm<sup>2</sup>では1400各DPPMにそれぞれ低下した。

酸化温度200℃では10kg/cm<sup>2</sup>の極大ピークが失われ、常圧での31DPPMから50kg/cm<sup>2</sup>の1000DPPMまで最高流動度は単調に増加した。既に報告したように1)赤平炭特中塊でもアルゴン雰囲気下では10kg/cm<sup>2</sup>で最高流動度が極大になる。また窒素や炭酸ガスのもとでは、最高流動度の極大値やそれを生じる圧力が変る。これらの現象は石炭溶融物の粘度が、溶融物中に溶解した雰囲気ガスの種類や量を因子に変えるためと考えられ、究極的には溶融している石炭を構成する分子の運動に対する溶存ガス分子の作用により変化するためと解される。図3-2-1の酸化温度上昇にともなう圧力依存性の変化は石炭構成分子の運動とそれに対するガス分子の作用が、酸化の進行により変つてゆくことを示す、と解される。また、200℃酸化物での極大ピークの消失は、赤平炭より石炭化度の低い幌内炭で認められる特性であり、1)酸素の作用を考察する上で興味深い。これらに関するしては石炭中の酸素の化学構造と関連づけて、今後検討するつもりである。

酸化時間の影響；酸化温度を200℃一定とし、酸化時間を5～120分間に変化させた時の、アルゴン雰囲気下での最高流動度の圧力依存性を図3-2-2に示す。また同じ試料について水素雰囲気下で測定した結果を図3-2-3に示す。既述のように、アルゴン雰囲気下では200℃、5分酸化物の最高流動度は圧力と共に増加する傾向をもつ。この傾向は、酸化時間が120分に至るまで、変らない。ただし、酸化時間が長くなると、各圧力での最高流動度は低下し、120分酸化物では常圧で1、50kg/cm<sup>2</sup>で6各DPPMとなった。加圧ガス化に際して非粘結性の太平洋炭では、ガスの種類や圧力によらず、4DPPMを示した事実1)を考慮すると、200℃、120分間の酸化により赤平炭でも加圧ガス化可能な状態に近づいたもの、と判定される。一方、水素雰囲気下でも、最高流動度は圧力に対して上昇し、酸化時間と共に低下する。図3-2-3を比較すると、酸化条件と圧力が同じならば、水素加圧下の方が最高流動度が高く、水添ガス化に際してはより厳しい酸化条件が必要となることがわかる。たとえば120分酸化物の水素50kg/cm<sup>2</sup>での最高流動度は16DPPMであり、アルゴン加圧下での結果や太平洋炭の値と比べてかなり高い。水素加圧下での流動度の増加は、空気酸化炭の水添反応機構と関連づけて、今後検討する必要がある。

特性温度と酸化条件；図3-2-4,5にアルゴン、水素雰囲気下での特性温度の圧力依存性と酸化条件によるその変化を示す。酸化温度(Sof. T)は原炭や低酸化度炭の場合には、アルゴンと水素の区別なく、圧力に対して低下する。酸化が進むと酸化温度は全般的に上昇するが、圧力に対す

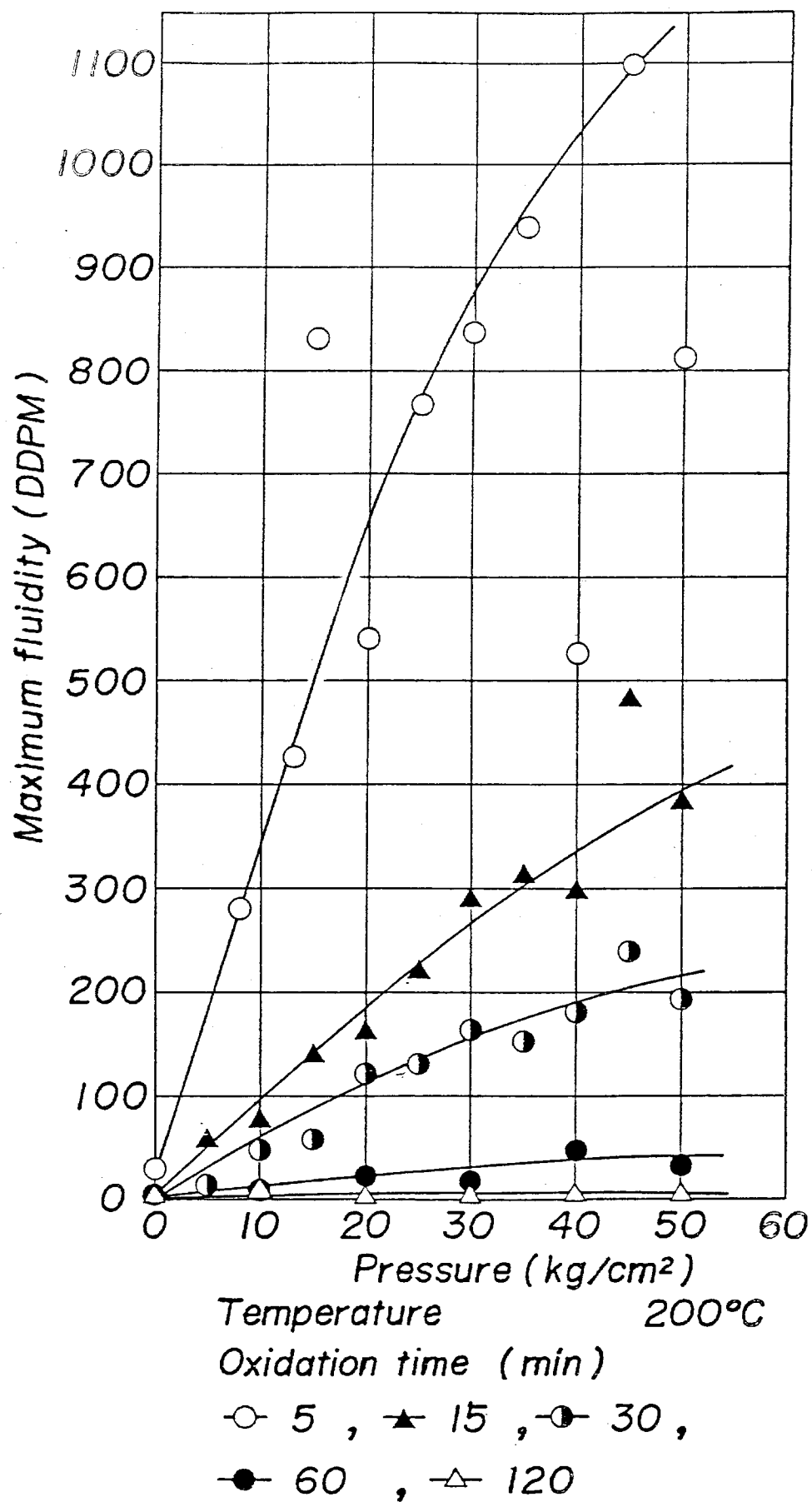


図 3-2-2 酸化炭の最高流動度と圧力との関係

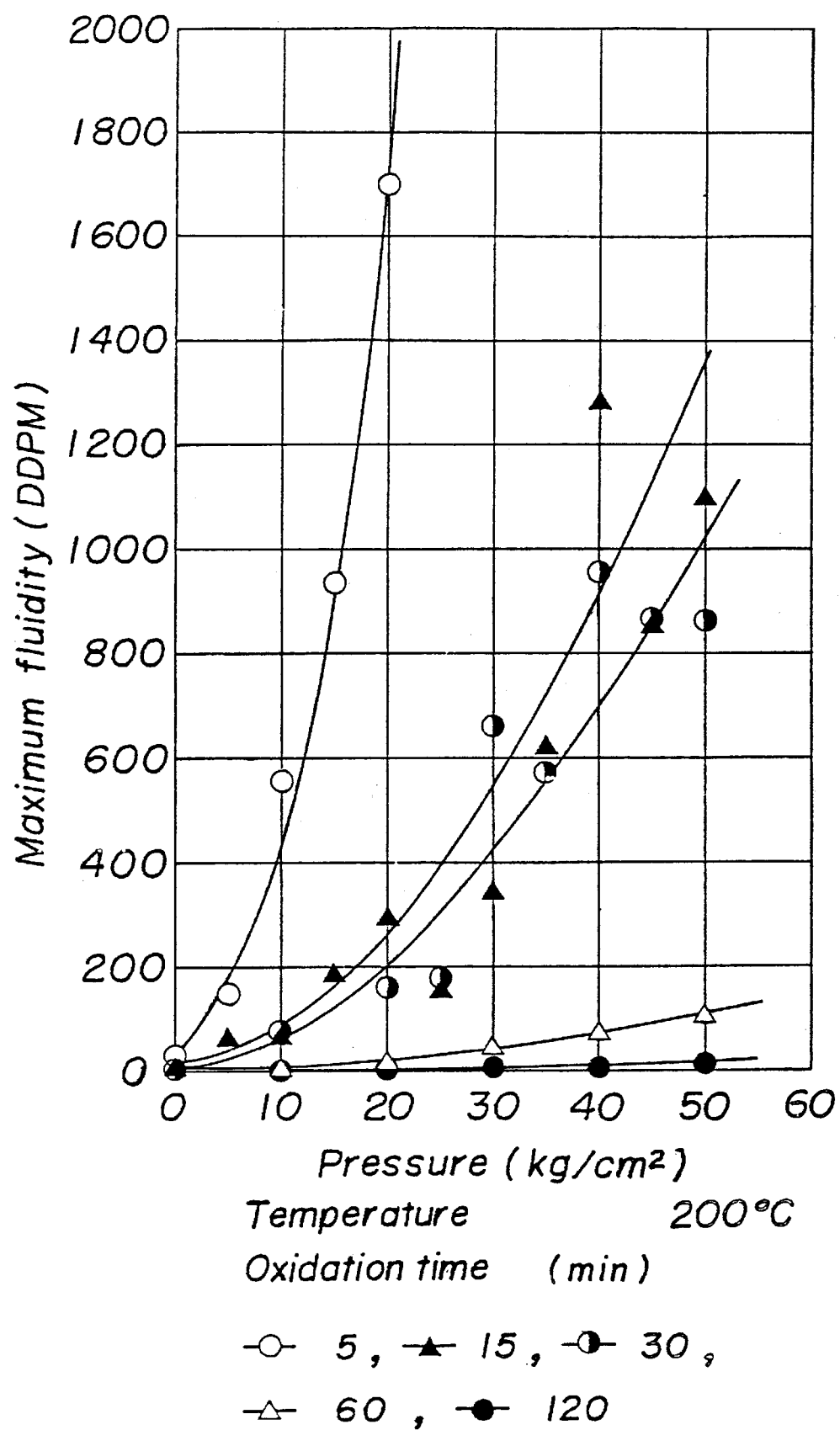


図 3-2-3 酸化炭の最高流動度と圧力との関係

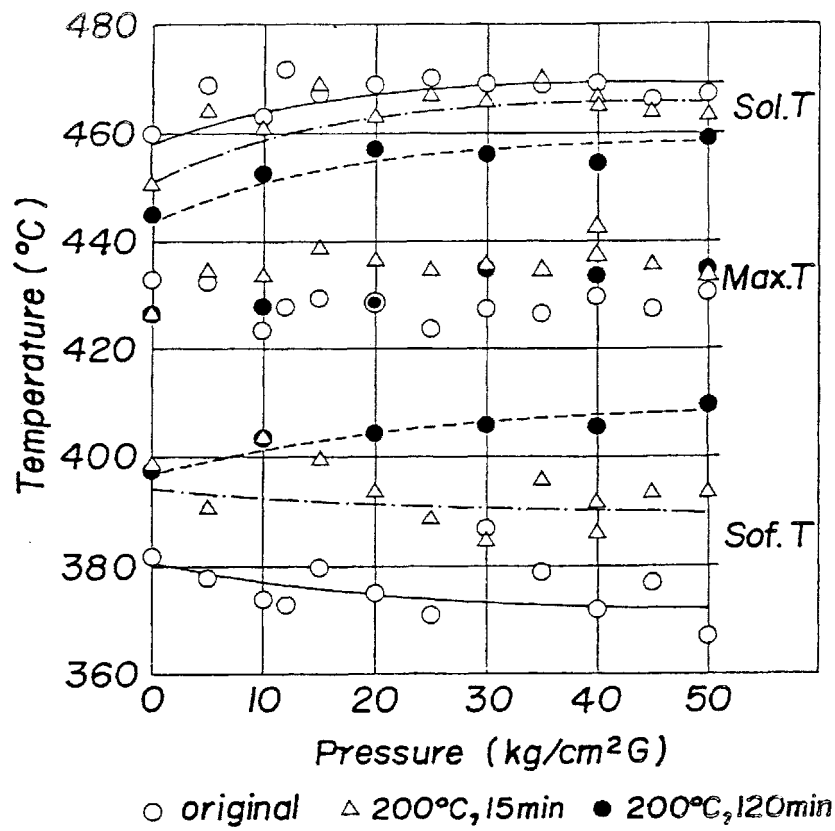


図 3-2-4 酸化炭の特性温度と圧力との関係

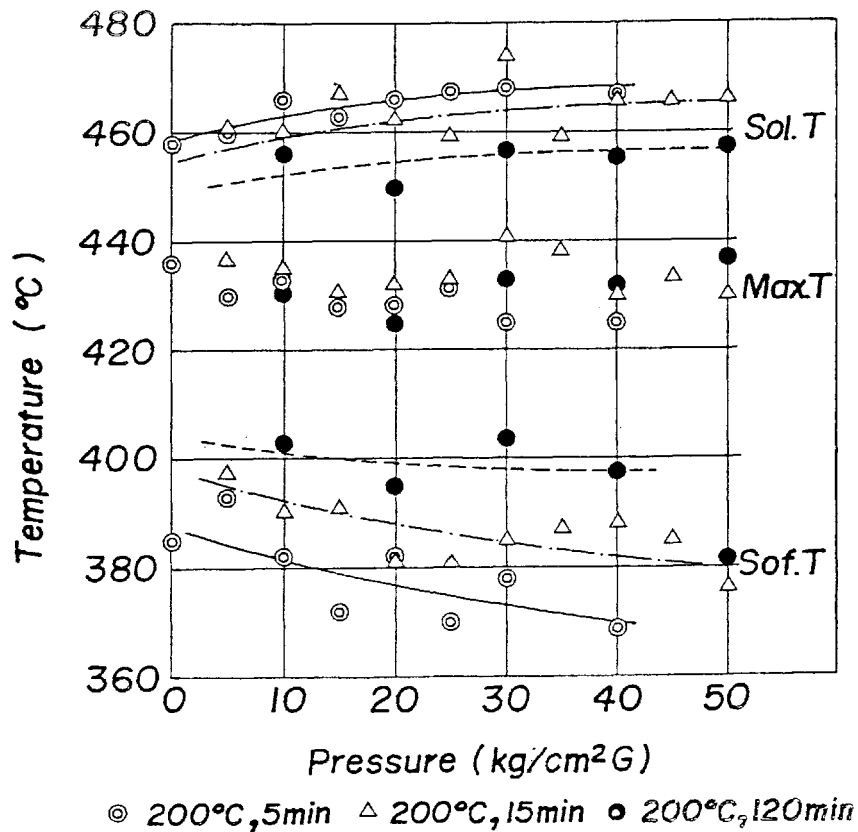


図 3-2-5 酸化炭と特性温度と圧力との関係

る低下の割合は小さくなり、200℃、120分酸化物をアルゴンで加圧した場合のように、逆に増加する例も生じた。最高流動温度 (Sol. T) は、圧力にはあまり影響されない。大体 430℃付近で一定で、酸化の影響も明瞭ではない。固化温度 (Sol. T) は圧力に対して少し増加する。また酸化が進むと、各圧力において固化温度の低下が認められる。各特性温度の圧力に対する変化は、赤平炭特中塊の場合 1) と同様な傾向にある。また、一般に酸化処理は軟化温度を上昇させ、固化温度を低下させるが、最高流動温度に対する影響は小さい。また図 3-2-4, 5 を比較すると、各特性温度の圧力変化に対し水添反応の効果はほとんど表れない。同じ傾向は赤平炭特中塊でも認められた。

1) 以上のような特性温度の変化は石炭の溶融、熱分解、重縮合反応などに関連しているはずであるが、酸化により石炭中に導入された酸素のどのような作用により圧力依存性の変化を生じるのかは、本実験の範囲内では明らかでない。

流動範囲と最高流動度；図 3-2-6, 7 に最高流動度の対数値と流動範囲との関係を示す。従来、最高流動の高い石炭では流動範囲が広いことが知られているが、本実験の結果では図 3-2-6, 7 のように両者の間に直線関係が成立し、最小自乗法を適用すれば図中の式を得る。直線関係は、最高流動度の対数値と流動範囲との比較が酸化条件や測定圧力の影響を受けないことを示す。また図 3-2-6, 7 の直線の傾きを比較すると、水素雰囲気下の方が小さい。すなわち最高流動度の変化に対して、流動範囲の変化がアルゴン加圧の場合に比べて小さいことを示し、水添反応の影響を特徴づける一現象と思われる。

周知の如くギースラープラストメトリーにおいては、流動度の対数値が最高流動温度で極大となる上に凸の曲線をなす。そこで最高流動温度が上記の曲線の中で占める相対的な位置を 
$$\frac{\text{最高流動温度} - \text{軟化温度}}{\text{固化温度} - \text{軟化温度}}$$

の式であらわし、最高流動度の対数値との相関を調べると、図 3-2-8 を得る。上式の値は最高流動度に関係なく大体一定であり、その平均値はアルゴン雰囲気下では 0.589、水素雰囲気下では 0.588 と計算された。これより最高流動点が出現する相対的な位置は、実験条件の範囲内では、試料の酸化、雰囲気ガスの圧力、水添反応、などの影響をほとんど受けない、と判定できる。

また、図 3-2-4, 5 の最高流動温度は、試料や測定条件の変化に対して大体一定である。

以上より、流動度の対数値が描く曲線と温度軸とによって囲まれる図形は、底辺（流動範囲）と高さ（最高流動度）の比を一定に保ち、最高流動温度を共通軸にして、変化するものと考えられる。また水素雰囲気下では、前述の底辺に対する高さの割合が、アルゴンの場合より大きな状態で変化する、と推定される。流動度の温度依存は、試料が溶融、熱分解、重縮合してゆく際の粘度の変化を反映しているはずであり、そこに図 3-2-6 ~ 8 のような特徴を見出せたことは、粘結現象全般を理解する上で、多くの示唆を与えるものと考えられ今後さらに検討を進めるつもりである。

酸化条件の推定；現状ではプラストメトリーの結果と実用ガス化炉内の石炭の挙動との対応が把握されていないので、石炭ガス化の適否を決める流動特性の限界値を確認していない。そこで研究の現段階では、石炭の酸化条件と流動特性の間の明確な相関を求め、実用ガス化炉での流動特性に

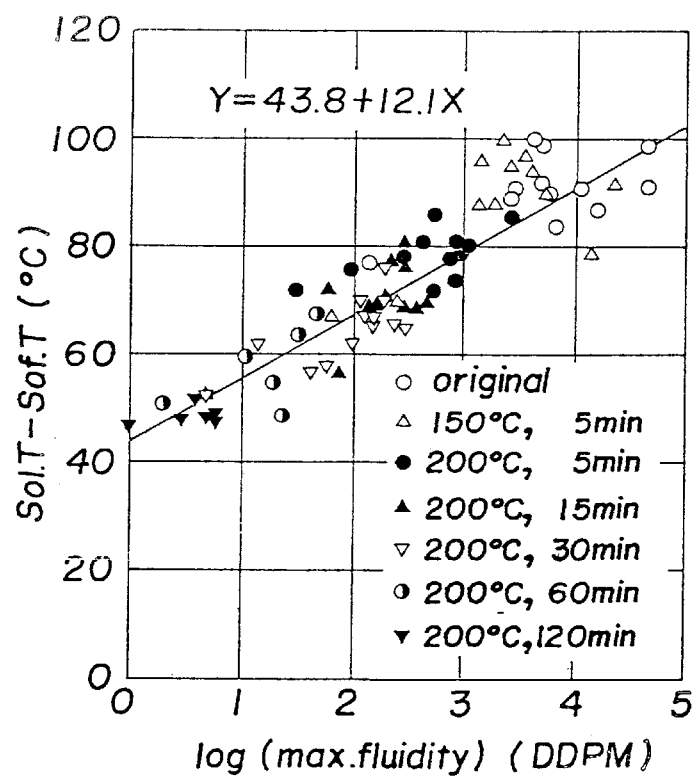


図 3-2-6 流動範囲と最高流動度との関係

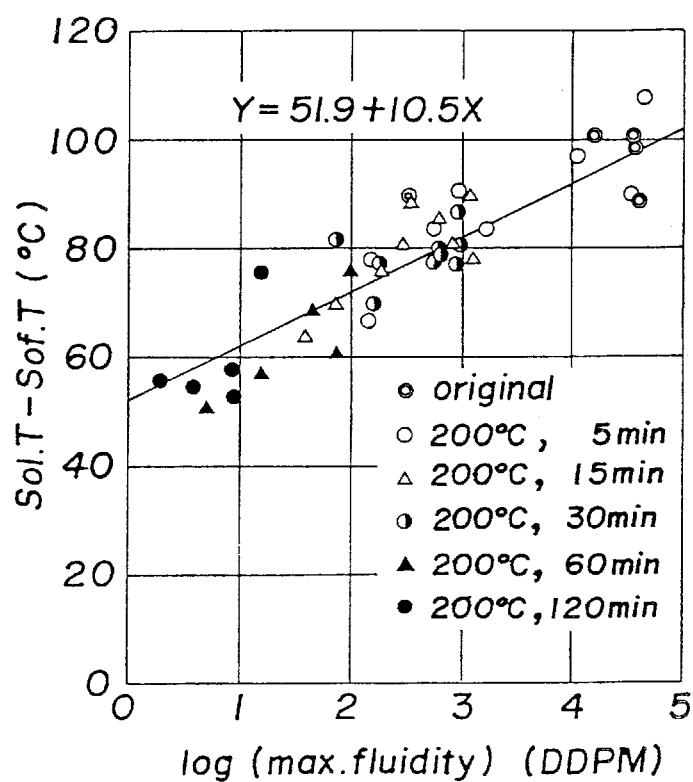


図 3-2-7 流動範囲と最高流動度との関係

関する許容値が判明した時に、少い試験で粘結性破壊の最適条件を推定できる手法を確立しておく必要がある、と考える。

図3-2-9, 10に最高流動度の対数値と200℃における酸化時間の対数値との関係を示す。アルゴン雰囲気下での結果(図3-2-9)は、この関係が常圧では一本の直線性をなすが、10kg/cm<sup>2</sup>以上では酸化時間30分付近で屈曲し、直線の傾きが急になることを示している。直線の屈曲は試料の酸化反応の機構とか速度の違いに由来すると思われる。しかし加圧下でのみ屈曲を見出せる点は面白い。またこの性質のために、高圧での粘結性を常圧での結果から推定できない事がわかる。水素加圧下での結果、図3-2-10でも酸化時間30分付近に屈曲点をもつ直線関係が成立するように解釈できる。

以上から酸化温度が一定ならば、酸化時間と最高流動度の面対数プロットから、必要な値まで流動度を低減する条件を推定できることがわかる。

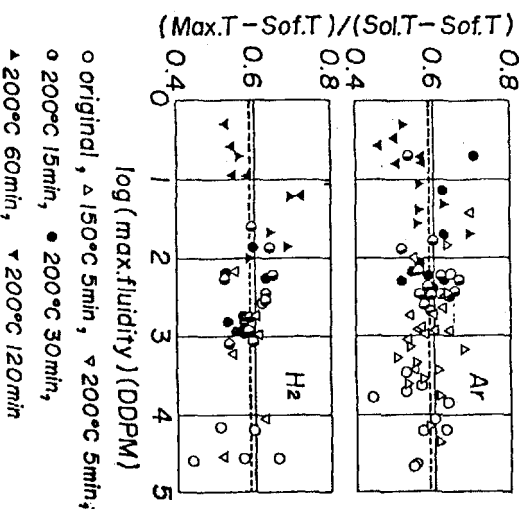


図3-2-8 原炭, 酸化炭の流動曲線の特徴

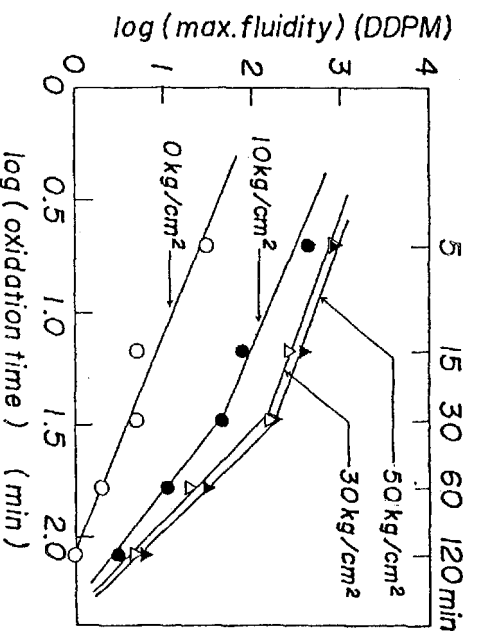


図3-2-9 最高流動度と酸化時間との関係

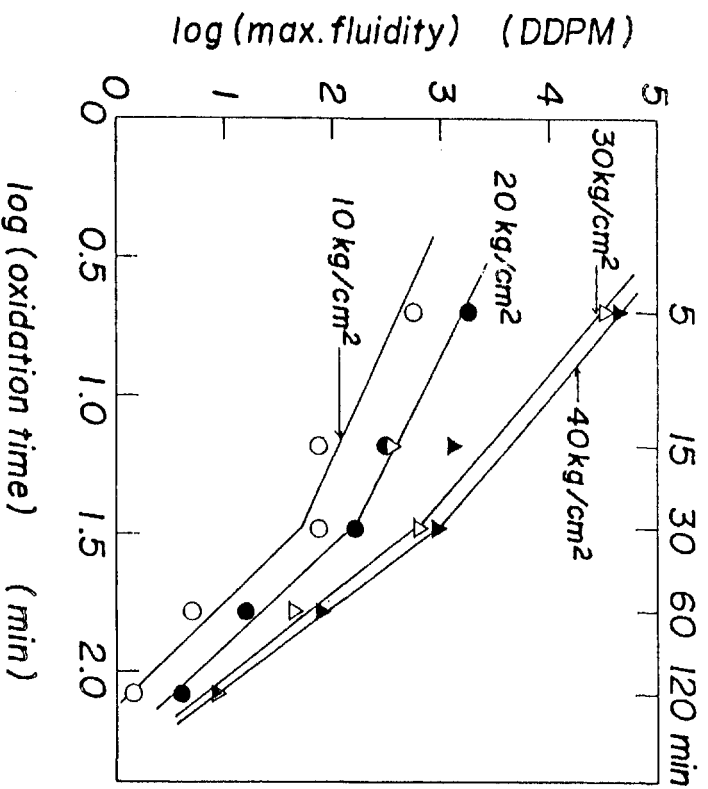


図 3—2—10 最高流動度と酸化時間との関係

### 3—2—2—2 加圧ダイヤモンドによる検討

各種石炭の膨張性 赤平炭, 幌内炭, 太平洋炭の Ar 雰囲気での膨張性と温度との関係を図 3—2—11, 12, 13に示す。0 kg / cm<sup>2</sup> では赤平炭は粘結炭に特有の軟化収縮→膨張→固化の変化を示す。全膨張率は 0 kg / cm<sup>2</sup> では 75%であるが, 10 kg / cm<sup>2</sup> 付近で 155 %の極大値に達し, 10 kg / cm<sup>2</sup> G 以上では減少してゆき, 100 kg / cm<sup>2</sup> G で 90%を示す。また軟化開始温度と最大収縮温度は圧力と共に低下するが, 固化温度は圧力に対して上昇する。同様の傾向は N<sub>2</sub>, He に対しても認められ, 雰囲気ガスの影響はない, と推定される。

幌内炭 (図 3—2—12) は, 0 kg / cm<sup>2</sup> G では収縮するだけである (収縮率 48%)。加圧下では収縮率が減り (10 kg / cm<sup>2</sup> G で 16%), 20 kg / cm<sup>2</sup> G 以上では膨張性が認められ, 100 kg / cm<sup>2</sup> G では全膨張率は 13%を示す。N<sub>2</sub>, He に対しても同様な傾向が見られ, 100 kg / cm<sup>2</sup> G での全膨張率は 18%である。軟化開始温度は加圧下では低温側に移行し, かつ収縮開始直後の変化が鋭くなる。最大収縮温度も低温側に移るが, 20 kg / cm<sup>2</sup> G 以上で見られる最大膨張温度は圧力の影響をあまり受けない。これらの変化は, 赤平炭での変化と同様に, 雰囲気ガスの種類の影響をほとんど受けないと判断される。

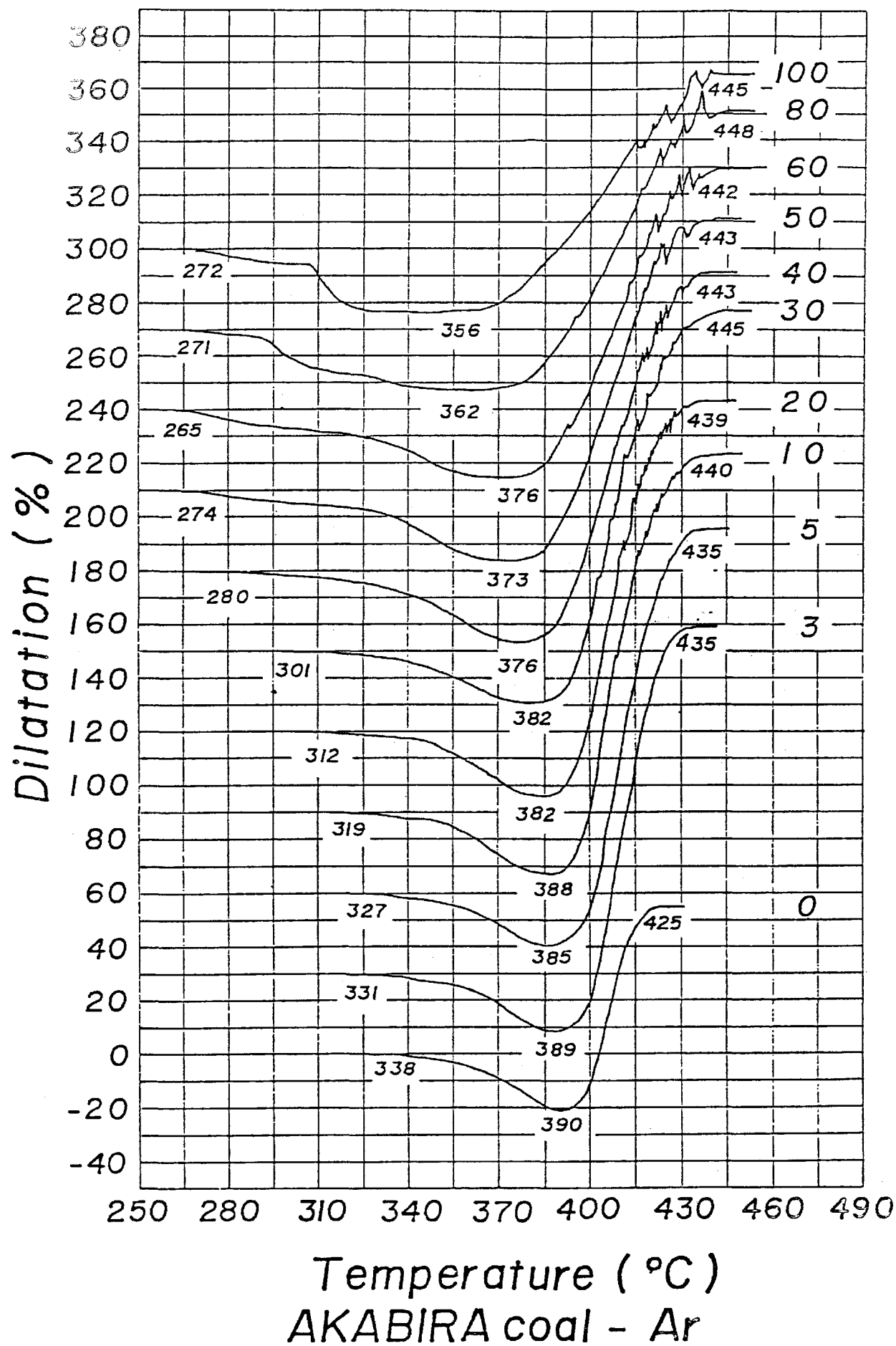


図3-2-11 赤平炭の膨張性に及ぼす圧力の影響

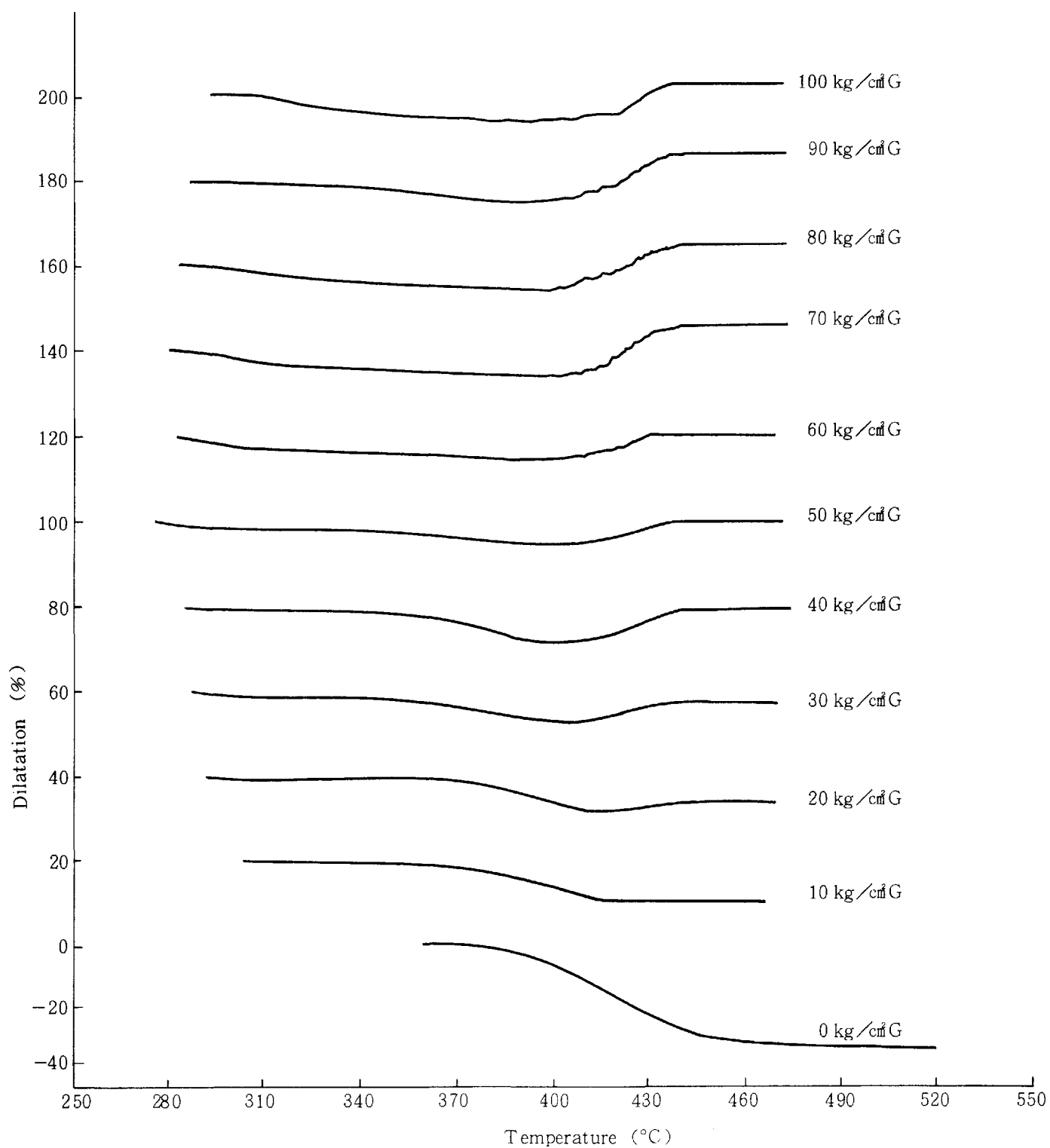
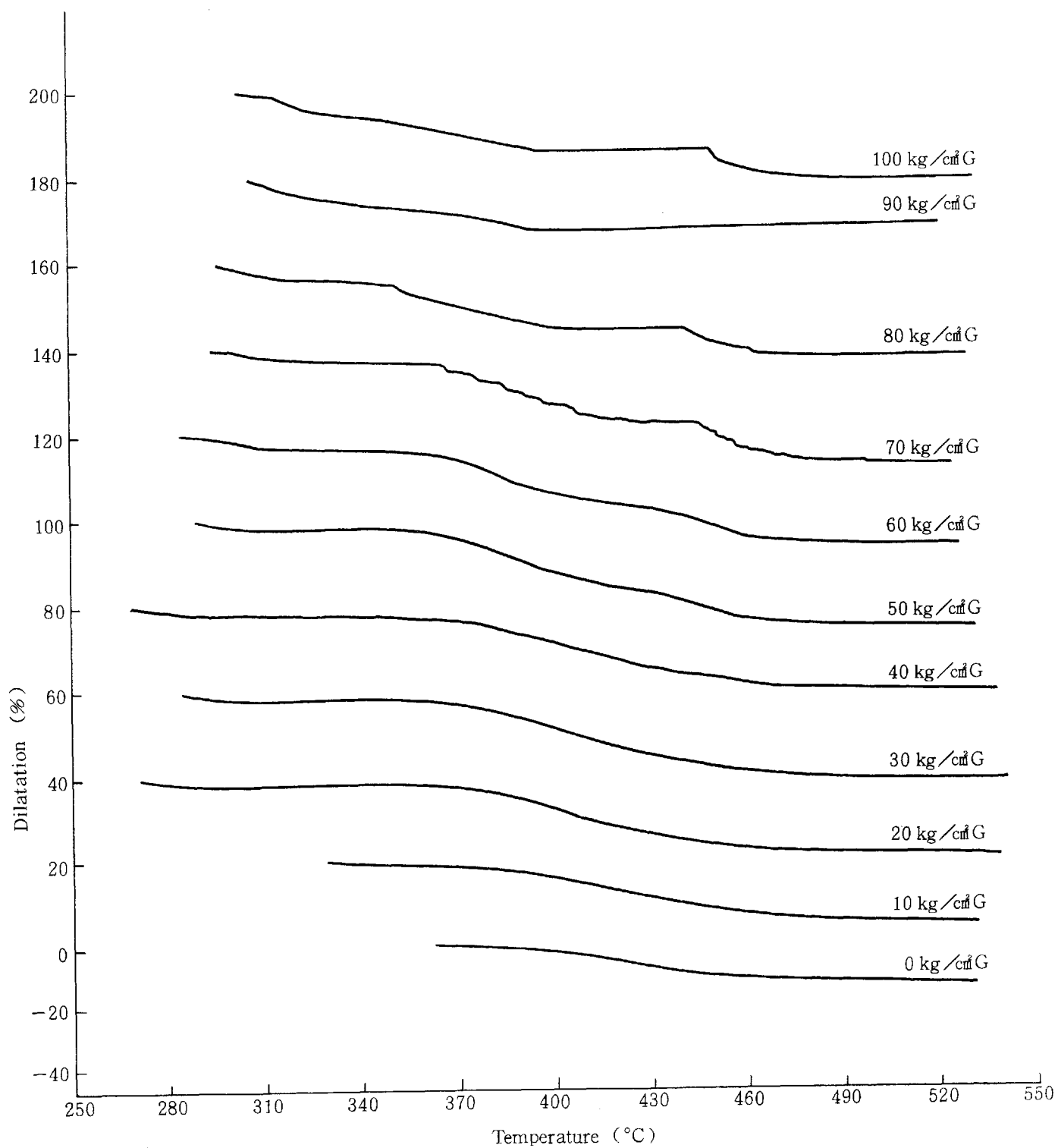


図 3 — 2 — 12 幌内炭の膨張性に及ぼす圧力の影響



太平洋炭 Ar 加圧

図 3-2-13 太平洋炭の膨張性に及ぼす圧力の影響

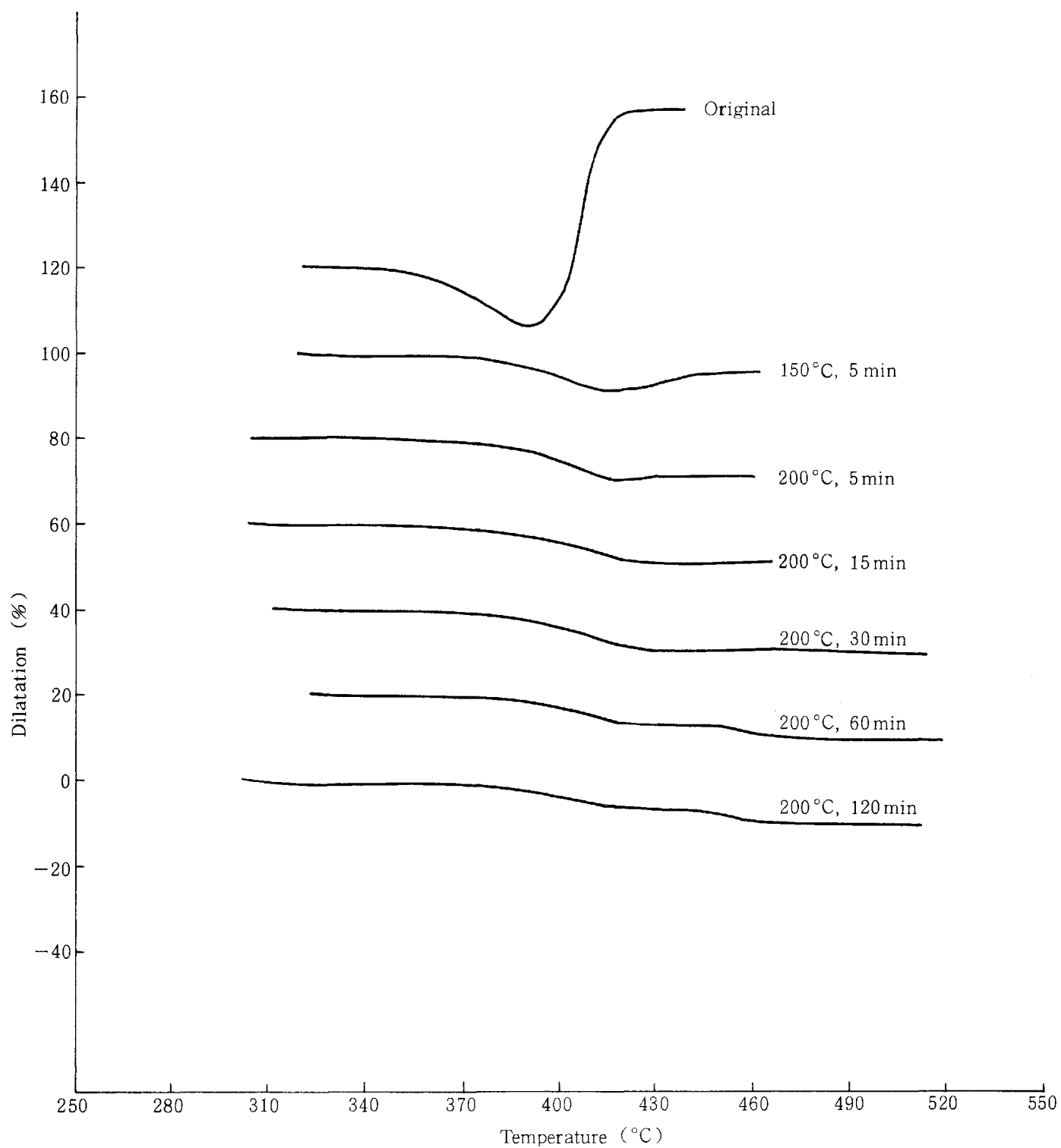


図 3—2—14 赤平炭の膨張性に与える酸化条件の影響

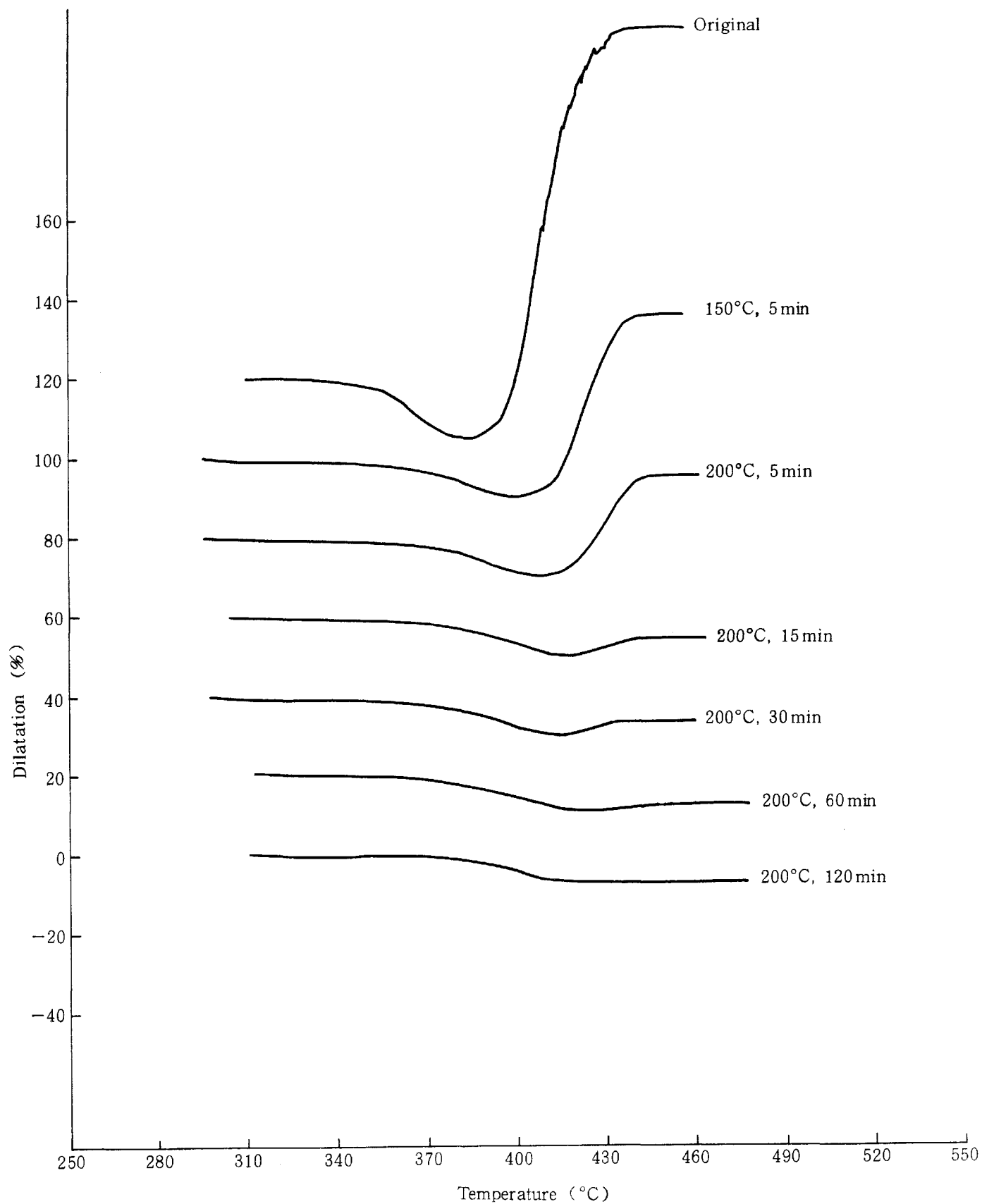
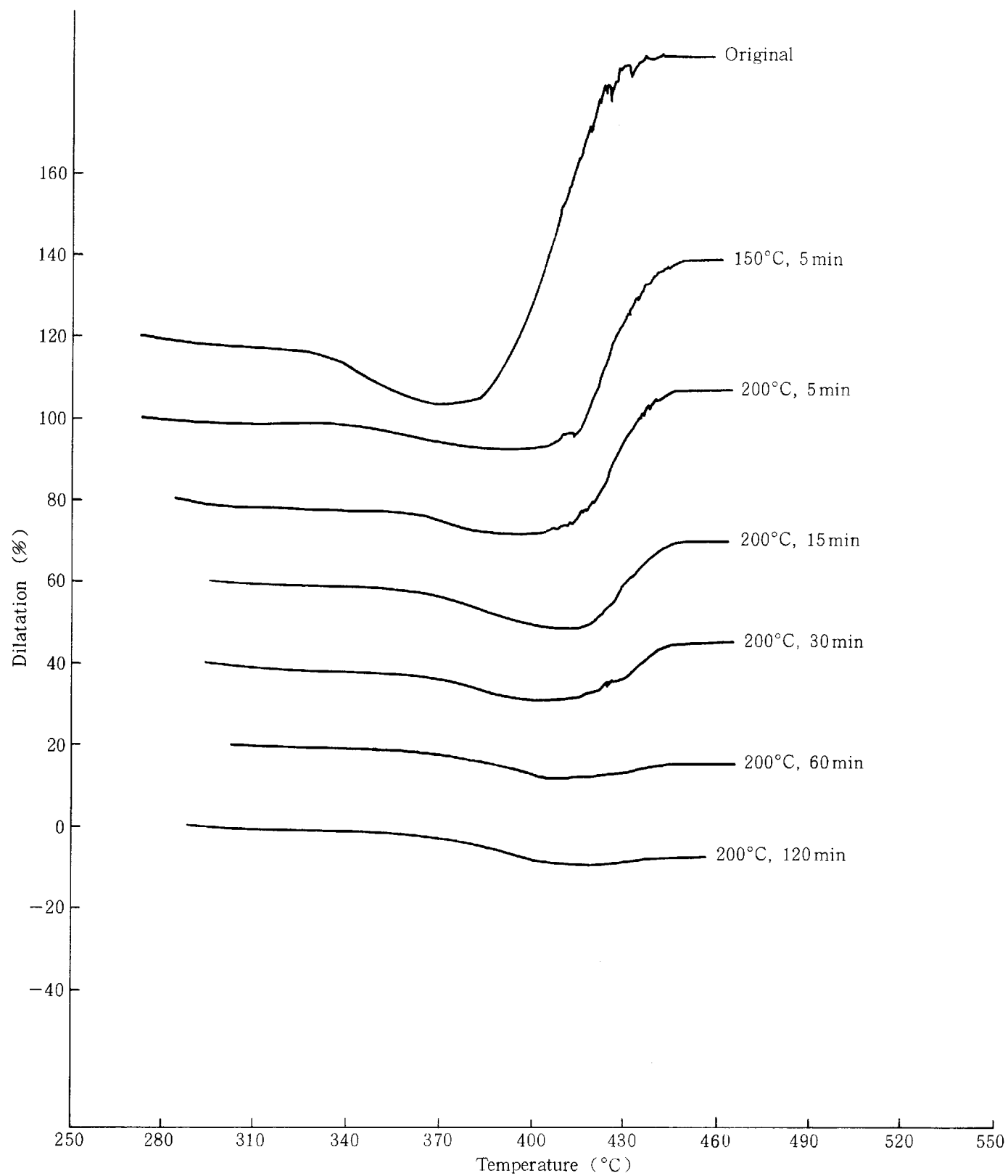


図 3-2-15 赤平炭の膨張性に与える酸化条件の影響



圧力 50 kg/cm<sup>2</sup>G

図 3-2-16 赤平炭の膨張性に与える酸化条件の影響

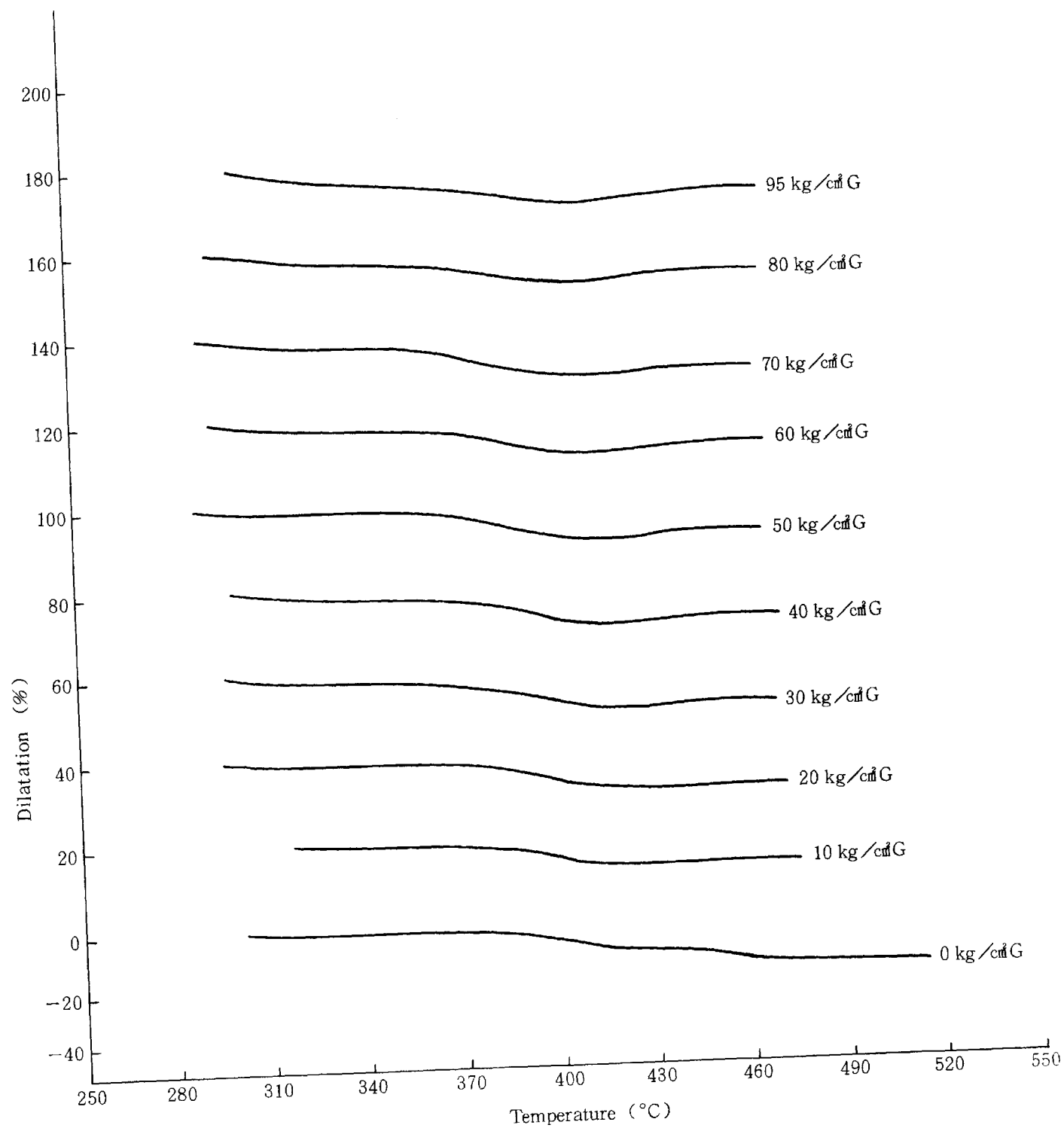


図3-2-17 酸化炭の膨張性に及ぼす圧力の影響

太平洋炭（図3-2-13）では、 $0\text{ kg/cm}^2\text{G}$ で約16%収縮する。加圧すると共に収縮性が大きくなるが、測定圧力範囲内では膨張性はあらわれない。雰囲気ガスを $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ と変えても、この傾向は変化しない。 $70\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 以上では、収縮が一部階段状に進行する。測定終了後の装置の分解検査の結果、膨張性を検出するピストンとディラト管の間にタール等が固着した形跡が認められ、これが原因となって上記の階段状の変化が生じた、と推定される。この階段生成は、雰囲気ガスに影響され、その程度はおおよそ $\text{He} < \text{Ar} < \text{N}_2$ の順である。高圧では何故タールが粘るのかは明らかでない。

以上のように、石炭の膨張性に見られる圧力効果は、粘結性の赤平炭、微粘結性の幌内炭、非粘結性の太平洋炭とそれぞれの特徴を有し、加圧下での石炭利用において炭種のタイプ付けに役立つものと思われる。

酸化炭の膨張性 赤平炭を空気酸化した試料の0、10、50各 $\text{kg/cm}^2\text{G}$ での変化を、それぞれ図3-2-14, 15, 16に示す。 $0\text{ kg/cm}^2\text{G}$ では空気酸化の影響は非常に顕著で、 $200^\circ\text{C}$ で15分酸化すると膨張性は失われ、それ以上酸化が進むと収縮率が大きくなる。 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ になると、空気酸化の影響は小さくなり、 $200^\circ\text{C}$ で60分酸化しても、膨張性が残る。 $50\text{ kg/cm}^2\text{G}$ では $200^\circ\text{C}$ 、120分酸化後も膨張性が認められる。これより、高圧下での石炭の粘結性を破壊するには、きびしい酸化条件が必要になることがわかる。 $200^\circ\text{C}$ 、120分酸化した赤平炭の膨張性の圧力依存を図3-2-17に示す。 $0 \sim 20\text{ kg/cm}^2\text{G}$ では圧力と共に収縮率が減少し、 $30\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 以上で膨張が始まる。この傾向は、図12の幌内炭の変化の特徴に一致する。これより、 $200^\circ\text{C}$  120分の空気酸化により、赤平炭の膨張特性を“幌内炭型”に変えられた、と解釈できる。しかし図3-2-13の“太平洋炭型”すなわち、圧力と共に収縮量が増す状態までは達していない。このように、加圧下での膨張性試験を行うことにより、石炭の空気酸化の深度をランク付け、あるいはタイプ付けできそうで、実用ガス化に適した処理条件を決める上で、貴重な基礎資料になる、と推測される。

図3-2-18に種々の酸化条件における圧力と全膨張率との関係をまとめる。既に報告したように、原炭の全膨張率は、 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 付近で155%の極大値に達し、以後 $100\text{ kg/cm}^2\text{G}$ まで圧力と共に低下する。全膨張率の極大点は、酸化条件 $150^\circ\text{C}$ 、5分では $25\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、80%に、 $200^\circ\text{C}$ 、5分では $36\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、54%、 $200^\circ\text{C}$ 、15分では $77\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、32%へと移行し、 $200^\circ\text{C}$ 30分以上の酸化では $100\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 以上に移行するか、消失すると推定される。酸化に伴う極大点の移行が生じる理由は現段階では明らかでない。

### 3-3 今後の研究計画

プラスチックで測られる流動性と、ディラトメーターで得られる膨張性から推定される石炭の粘結性の程度は、ある程度の定量性を持って一致することが知られている。この傾向から、両測定法は共に石炭粘結性の指標として実用に供されている。しかし、流動性は石炭溶融状態の粘度に関する量であり、膨張性は石炭中の気泡の発生に基づく体積変化に関する量である。このように両者は溶融状態で生じる異なった現象を基礎に求められた物性値であるので、両者を単純に比較し

でも余り意味がないように思われる。むしろ、流動度とガス化炉内での石炭の熔融状態、団塊化の程度との相関、あるいは石炭粒子の膨張の程度と炉内滞在量や流動化条件の変化の関係など、具体的な現象と結び付けて、解釈してゆけるように今後進むべきと考える。このような観点に立って、よりガス化炉内での石炭の状況により近い急速加熱膨張計の開発とその標準的な実験条件の設定、データの解釈等に現在かかっている。これらの成果についてもまた次第報告する予定である。

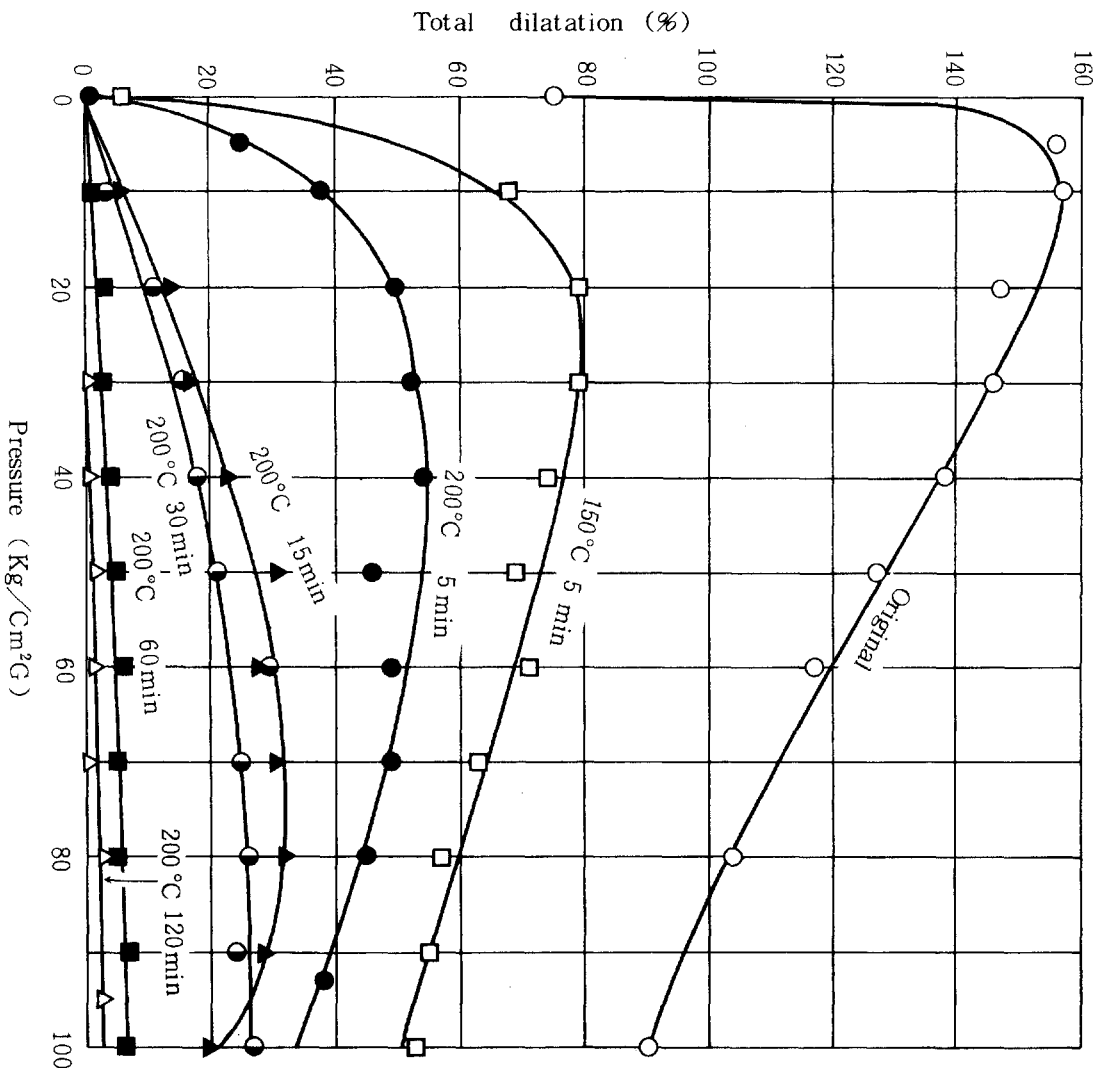


図 3—2—18 赤平炭の全膨張率と、圧力、酸化条件との関係

| 実 験 番 号                  |                         | 459              | 428             | 462             | 383               | 400            |
|--------------------------|-------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|
| 条 件                      | ガ ス 化 温 度 °C            | 757              | 750             | 750             | 755               | 755            |
|                          | ガ ス 化 圧 力 atm           | 0                | 0               | 0               | 10                | 10             |
| 供 給 分                    | 給 炭 量 kg/hr             | 0.7502           | 0.6924          | 0.7537          | 0.4249            | 0.2557         |
|                          | 水 分 g/hr                | 2.2              | 9.12            | 9.8             | 2.52              | 13.5           |
|                          | 灰 分 g/hr                | 103.6            | 95.6            | 104.1           | 58.6              | 35.3           |
|                          | 水素量 ℓ/hr (水素石炭比 m³/kg)  | 0 N₂ のみ 97.8     | 205.3 (0.297)   | 112.9 (0.150)   | 1058.9 (2.497)    | 546.3 (2.136)  |
| 生 成 物 質 収 支              | ガ ス m³/hr (g/kg)        | 0.2353 (0.3140)  | 0.3486 (0.5035) | 0.3409 (0.4524) | 1.052 (2.476)     | 0.4657 (1.821) |
|                          | タール g/hr (g/kg)         | 34.5 (46.1)      | 45.3 (65.4)     | 27.5 (36.5)     | 34.6 (81.4)       |                |
|                          | H₂O g/hr (g/kg)         | 23.0 (30.7)      | 46.5 (67.2)     | 50.3 (66.7)     | 69.6 (163.8)      |                |
|                          | チャー kg/hr (kg/kg)       | 442.1 (0.591)    | 0.4037 (0.583)  | 0.3883 (0.515)  | 0.1857 (0.437)    | 0.1233 (0.482) |
| 熱 収 支                    | ガ ス kcal/m³ (kcal/kg)   | 4999.9 (1570)    | 4829 (2431)     | 4803 (2173)     | 3934 (9740)       | 4048.6 (7373)  |
|                          | タール kcal/kg ( " )       |                  | 8190 (536)      |                 | 8500 (691.9)      |                |
|                          | チャー kcal/kg ( " )       | 6020 (3557)      | 6450 (3760)     | 6180 (3183)     |                   | 5900 (2844)    |
| 炉内ガス線速 cm/sec, H₂ (生成ガス) |                         | 8.99 (21.63)     | 18.75 (31.83)   | 10.31 (31.13)   | 9.72 (9.65)       | 5.01 (4.27)    |
| 水 素 消 費 量 ℓ/hr (ℓ/kg)    |                         | -107.0 (-142.63) | -11.0 (-15.9)   | -82.1 (-109.0)  | 154.8 (364.3)     | 159.1 (622.2)  |
| 生 成 ガ ス 内 訳              | H₂ ℓ/hr (ℓ/kg)          | 106.96 (142.58)  | 216.3 (312.4)   | 195.0 (258.8)   | 904.1 (2127.8)    | 387.2 (1514.3) |
|                          | CH₄ " ( " )             | 46.88 (62.49)    | 58.7 (84.8)     | 61.4 (81.5)     | 116.1 (273.2)     | 53.2 (208.1)   |
|                          | C₂H₆ " ( " )            | 4.02 (5.36)      | 7.6 (11.0)      | 5.22 (6.93)     | 11.6 (27.3)       | 8.1 (31.7)     |
|                          | C₃H₈ " ( " )            | 0.57 (0.76)      | 0.7 (1.0)       | 0.64 (0.85)     | 0.53 (1.2)        | 0 (0)          |
|                          | C₂H₄ " ( " )            | 8.90 (11.86)     | 7.2 (10.4)      | 8.43 (11.19)    | 1.58 (3.7)        | 0.7 (2.7)      |
|                          | C₃H₆ " ( " )            | 4.02 (5.36)      | 4.4 (6.4)       | 4.40 (5.84)     | 0 (0)             | 0 (0)          |
|                          | CO " ( " )              | 34.25 (45.65)    | 38.7 (55.9)     | 44.4 (58.92)    | 16.0 (37.7)       | 15.3 (59.8)    |
|                          | CO₂ " ( " )             | 29.94 (39.91)    | 14.8 (21.4)     | 21.4 (28.4)     | 1.84 (4.3)        | 1.2 (4.7)      |
| 生 成 ガ ス 組 成              | H₂ Vol % (cal %)        | 45.41 (27.70)    | 62.1 (39.2)     | 57.20 (36.32)   | 85.9 (66.6)       | 83.1 (62.6)    |
|                          | CH₄ " ( " )             | 19.90 (37.81)    | 16.9 (33.2)     | 18.00 (35.60)   | 11.0 (26.6)       | 11.4 (26.7)    |
|                          | C₂H₆ " ( " )            | 1.71 (5.69)      | 2.2 (7.6)       | 1.53 (5.30)     | 1.1 (4.7)         | 1.7 (7.0)      |
|                          | C₃H₈ " ( " )            | 0.24 (1.14)      | 0.2 (1.0)       | 0.19 (0.94)     | 0.1 (0.6)         | 0 (0)          |
|                          | C₂H₄ " ( " )            | 3.78 (11.38)     | 2.1 (6.5)       | 2.47 (7.74)     | 0.2 (0.8)         | 0.2 (0.7)      |
|                          | C₃H₆ " ( " )            | 1.71 (7.51)      | 1.3 (5.9)       | 1.29 (5.96)     | 0 (0)             | 0 (0)          |
|                          | CO " ( " )              | 14.54 (8.78)     | 11.1 (6.9)      | 13.03 (8.19)    | 1.5 (1.2)         | 3.3 (2.5)      |
|                          | CO₂ " ( " )             | 12.71 (0)        | 4.1 (0)         | 6.29 (0)        | 0.2 (0)           | 0.3 (0)        |
| タ ー ル 粘 度 C Pat 25 °C    |                         | 28.8             | 56.8 ~ 60.8     |                 | 27.2 ~ 28.3       |                |
| チ ャ ー 分 析 値              | φ < 1.41 mm Wt % (カサ密度) | 96.5 (0.527)     | 95.8 (0.437)    | 85.9 (0.457)    | (0.626) - (0.584) |                |
|                          | φ > 1.41 mm " ( " )     | 3.5 (—)          | 4.2 (0.293)     | 14.1 (—)        |                   |                |
|                          | C %                     | 71.28            | 71.40           | 71.32           | 66.7              | 65.41          |
|                          | H %                     | 0.89             | 1.05            | 1.13            | 0.77              | 0.89           |
|                          | N %                     | 0.97             | 1.23            | 1.02            | 0.48              | 0.52           |
|                          | 水分 "                    | (1.34)           | (0.33)          | (1.32)          | (5.59)            | (2.48)         |
|                          | 灰分 "                    | 22.71            | 25.04           | 25.52           | 30.26             | 30.01          |
| 生 成 物 炭 素 収 支            | etc "                   | 4.15             | 1.30            | 1.02            | 1.69              | 3.17           |
|                          | 石 炭 g/kg (%)            | 633 (100)        | 633 (100)       | 633 (100)       | 633 (100)         | 633 (100)      |
|                          | CH₄ " ( " )             | 33.5 (5.29)      | 45.4 (7.2)      | 43.7 (6.9)      | 146.4 (23.1)      | 111.5 (17.6)   |
|                          | C₂H₆ " ( " )            | 5.7 (0.90)       | 11.8 (1.9)      | 7.43 (1.17)     | 29.3 (4.6)        | 34.0 (5.4)     |
|                          | C₃H₈ " ( " )            | 1.2 (0.19)       | 1.6 (0.3)       | 1.37 (0.22)     | 0.6 (0.1)         | 0 (0)          |
|                          | etc C.H. " ( " )        | 21.3 (3.36)      | 21.4 (3.4)      | 21.38 (3.38)    | 4.0 (0.6)         | 2.9 (0.5)      |
|                          | CO " ( " )              | 24.5 (3.87)      | 29.9 (4.7)      | 31.56 (4.99)    | 20.2 (3.2)        | 32.0 (5.1)     |
|                          | CO₂ " ( " )             | 21.4 (3.38)      | 11.5 (1.8)      | 15.21 (2.40)    | 2.3 (0.4)         | 2.5 (0.4)      |
|                          | タール " ( " )             | 42.9 (6.78)      | 60.8 (9.6)      | 33.95 (5.36)    | 75.7 (12.0)       |                |
|                          | チャー " ( " )             | 421.3 (66.56)    | 416.3 (65.8)    | 367.4 (58.04)   | 291.5 (46.0)      | 315.3 (49.8)   |
|                          | etc " ( " )             | 61.2 (9.67)      | 34.3 (5.4)      | 111.0 (17.54)   | 63.0 (9.9)        |                |
| 反 応 率 (炭素反応率)            |                         | 40.9 (33.44)     | 41.7 (34.2)     | 48.5 (41.96)    | 56.3 (53.9)       | 51.8 (50.2)    |

| 条件                    | 実 験 番 号                               |                                       | 437             | 413            | 440            | 416             | 419             |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|                       | ガ ス 化 温 度 °C                          |                                       | 765             | 754            | 744            | 764             | 735             |
|                       | ガ ス 化 圧 力 atm                         |                                       | 10              | 20             | 20             | 30              | 40              |
| 供給分                   | 給 炭 量 kg/hr                           |                                       | 0.6049          | 0.7506         | 0.7920         | 0.810           | 0.8962          |
|                       | 水 分 g/hr                              |                                       | 5.5             | 7.6            | 13.7           | 15.6            | 20.6            |
|                       | 灰 分 g/hr                              |                                       | 83.5            | 103.6          | 109.3          | 118             | 123.7           |
|                       | 水素量ℓ/hr (水素石炭比m <sup>3</sup> /kg)     |                                       | 992.6 (1.641)   | 976.5 (1.301)  | 182.8 (0.230)  | 952.5 (1.176)   | 938.3 (1.047)   |
| 生物質収支                 | ガ ス m <sup>3</sup> /hr (g/kg)         |                                       | 0.9263 (1.5313) | 0.8492 (1.131) | 0.3459 (0.437) | 0.8081 (0.9977) | 0.794 (0.886)   |
|                       | タール g/hr (g/kg)                       |                                       | 32.31 (53.4)    | 34.5 (46.0)    | 22.8 (28.8)    | 29.4 (36.3)     | 39.5 (44.1)     |
|                       | H <sub>2</sub> O g/hr (g/kg)          |                                       | 61.5 (101.7)    | 67.6 (90.1)    | 66.4 (83.9)    | 95.3 (117.4)    | 128.2 (143.0)   |
| 熱収支                   | チャー kg/hr (kg/kg)                     |                                       | 0.307 (0.508)   | 0.3911 (0.521) | 0.4853 (0.613) | 0.4123 (0.509)  | 0.4779 (0.5333) |
|                       | ガ ス kcal/m <sup>3</sup> (kcal/kg)     |                                       | 4178 (6398)     | 4956 (5606)    | 5942 (2595)    | 5307 (5295)     | 5794 (5133)     |
|                       | タール kcal/kg ( " )                     |                                       | 8530 (456)      | 8220 (378)     |                | 8610 (312.5)    | 8550 (377.1)    |
| 熱収支                   | チャー kcal/kg ( " )                     |                                       | 5615 (2853)     | 5983 (3117)    | 6120 (3752)    | 6003 (3055)     | 6013 (3207)     |
|                       | 炉内ガス線速 cm/sec, H <sub>2</sub> (生成ガス)  |                                       | 9.18 (8.57)     | 4.47 (3.89)    | 0.83 (1.57)    | 2.93 (2.49)     | 2.11 (1.78)     |
|                       | 水 素 消 費 量 ℓ/hr (ℓ/kg)                 |                                       | 249.3 (412.1)   | 383.3 (510.7)  | 59.8 (75.5)    | 436.9 (539.4)   | 447.1 (498.9)   |
| 生成ガス内訳                | H <sub>2</sub> ℓ/hr (ℓ/kg)            |                                       | 743.3 (1288.8)  | 593.2 (790.3)  | 123.0 (155.3)  | 515.6 (636.5)   | 491.2 (548.1)   |
|                       | C H <sub>4</sub> " ( " )              |                                       | 134.8 (222.8)   | 189.8 (252.9)  | 156.5 (197.6)  | 230.3 (284.3)   | 224.9 (250.9)   |
|                       | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) |                                       | 10.8 (17.9)     | 27.8 (37.0)    | 4.8 (6.1)      | 25.8 (31.9)     | 42.7 (47.6)     |
|                       | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) |                                       | 0.92 (1.5)      | 0.47 (0.63)    | 0.11 (0.1)     | 0.9 (1.1)       | 1.13 (1.3)      |
|                       | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> " ( " ) |                                       | 1.38 (2.3)      | 1.7 (2.3)      | 0.42 (0.53)    | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) |                                       | 0 (0)           | 0 (0)          | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                       | C O " ( " )                           |                                       | 32.8 (54.2)     | 32.5 (43.3)    | 34.7 (43.8)    | 31.1 (38.4)     | 28.6 (31.9)     |
|                       | C O <sub>2</sub> " ( " )              |                                       | 2.3 (3.8)       | 3.8 (5.1)      | 26.4 (33.3)    | 4.4 (5.4)       | 5.5 (6.1)       |
| 生成ガス組成                | H <sub>2</sub> Vol % (cal %)          |                                       | 80.2 (58.5)     | 69.8 (43.0)    | 35.6 (18.3)    | 63.8 (36.7)     | 61.9 (32.6)     |
|                       | C H <sub>4</sub> " ( " )              |                                       | 14.6 (33.2)     | 22.3 (42.7)    | 45.3 (72.4)    | 28.5 (51.0)     | 28.3 (46.4)     |
|                       | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) |                                       | 1.2 (4.8)       | 3.2 (10.7)     | 1.4 (3.9)      | 3.2 (10.0)      | 5.4 (15.5)      |
|                       | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) |                                       | 0.1 (0.6)       | 0.1 (0.5)      | 0.03 (0.1)     | 0.1 (0.4)       | 0.1 (0.4)       |
|                       | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> " ( " ) |                                       | 0.2 (0.7)       | 0.2 (0.6)      | 0.1 (0.3)      | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                       | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) |                                       | 0 (0)           | 0 (0)          | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                       | C O " ( " )                           |                                       | 3.5 (2.5)       | 3.8 (2.3)      | 10.0 (5.1)     | 3.8 (2.2)       | 3.6 (1.9)       |
|                       | C O <sub>2</sub> " ( " )              |                                       | 0.2 (0)         | 0.4 (0)        | 7.6 (0)        | 0.5 (0)         | 0.7 (0)         |
| タ ー ル 粘 度 CP at 25 °C |                                       |                                       | 25.5            | 6.66           | 2.75           | 10.1            | 5.44            |
| チャール分析値               | φ<1.41mm Wt%(カサ密度)                    |                                       | 94.9 (0.360)    | 76.2 (0.358)   | 95.1 (0.389)   | 89.0 (0.337)    | 89.6 (0.35)     |
|                       | φ>1.41mm " ( " )                      |                                       | 5.1 (0.220)     | 23.8 ( — )     | 4.9 (0.200)    | 11.0 ( — )      | 10.4 (0.23)     |
|                       | 元素分析                                  | C %                                   | 67.47           | 66.51          | 67.80          | 64.35           | 66.98           |
|                       |                                       | H " ( " )                             | 1.06            | 1.21           | 1.41           | 1.17            | 1.55            |
|                       |                                       | N " ( " )                             | 1.02            | 0.41           | 0.36           | 1.18            | 1.34            |
|                       |                                       | 水分 " ( " )                            | (0.77)          | (0.86)         | (2.46)         | (0.49)          | (1.28)          |
|                       |                                       | 灰分 " ( " )                            | 29.85           | 29.56          | 28.45          | 31.52           | 29.87           |
|                       |                                       | etc " ( " )                           | 0.60            | 2.31           | 1.98           | 1.78            | 0.26            |
| 生成物炭素収支               | 石 炭 g/kg (%)                          |                                       | 633 (100)       | 633 (100)      | 633 (100)      | 633 (100)       | 633 (100)       |
|                       | ガス                                    | C H <sub>4</sub> " ( " )              | 119.4 (18.9)    | 135.5 (21.4)   | 105.9 (16.7)   | 152.3 (24.1)    | 134.4 (21.2)    |
|                       |                                       | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) | 19.2 (3.0)      | 39.6 (6.3)     | 6.5 (1.0)      | 34.2 (5.4)      | 51.0 (8.1)      |
|                       |                                       | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) | 2.4 (0.4)       | 1.0 (0.2)      | 0.2 (0)        | 1.8 (0.3)       | 2.1 (0.3)       |
|                       |                                       | etc C.H. " ( " )                      | 2.5 (0.4)       | 2.5 (0.4)      | 0.5 (0.1)      | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                       |                                       | C O " ( " )                           | 29.0 (4.6)      | 23.2 (3.7)     | 23.5 (3.7)     | 20.6 (3.2)      | 17.1 (2.7)      |
|                       |                                       | C O <sub>2</sub> " ( " )              | 2.0 (0.3)       | 2.7 (0.4)      | 17.8 (2.8)     | 2.9 (0.5)       | 3.3 (0.5)       |
|                       | タール " ( " )                           | 49.7 (7.8)                            | 42.8 (6.8)      | 26.8 (4.2)     | 33.8 (5.3)     | 41.0 (6.5)      |                 |
|                       | チャー " ( " )                           | 342.7 (54.1)                          | 346.5 (54.7)    | 415.6 (65.7)   | 327.5 (51.7)   | 357.2 (56.4)    |                 |
|                       | etc " ( " )                           | 66.1 (10.4)                           | 39.2 (6.2)      | 36.2 (5.7)     | 59.9 (9.5)     | 26.9 (4.2)      |                 |
| 反 応 率 (炭素反応率)         |                                       |                                       | 49.2 (45.9)     | 47.9 (45.3)    | 38.7 (34.3)    | 49.1 (48.3)     | 46.7 (43.6)     |

|                                      |                                       |                                       |                 |                |                 |                 |                 |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 実 験 番 号                              |                                       |                                       | 422             | 448            | 452             | 456             | 465             |
| 条 件                                  | ガ ス 化 温 度 °C                          |                                       | 774             | 748            | 752             | 748             | 773             |
|                                      | ガ ス 化 圧 力 atm                         |                                       | 40              | 40             | 40              | 40              | 40              |
| 供 給 分                                | 給 炭 量 kg/hr                           |                                       | 0.9247          | 0.8048         | 0.7091          | 0.738           | 0.7735          |
|                                      | 水 分 g/hr                              |                                       | 15.1            | 4.0            | 7.8             | 7.4             | 2.3             |
|                                      | 灰 分 g/hr                              |                                       | 127.6           | 111.1          | 96.8            | 100.8           | 105.7           |
|                                      | 水素量ℓ/hr(水素石炭比m <sup>3</sup> /kg)      |                                       | 907.8 (0.982)   | 308.4 (0.383)  | 410 (0.586)     | 349.4 (0.478)   | 586.9 (0.761)   |
| 生 成 分                                | 物 質 収 支                               | ガ ス m <sup>3</sup> /hr (g/kg)         | 0.7954 (0.851)  | 0.3991 (0.455) | 0.4637 (0.6539) | 0.3946 (0.5401) | 0.5614 (0.7280) |
|                                      |                                       | タール g/hr (g/kg)                       | 31.2 (33.7)     | 15.0 (18.6)    | 14.9 (21.0)     | 14.7 (20.1)     | 17.2 (22.3)     |
|                                      |                                       | H <sub>2</sub> O g/hr (g/kg)          | 112.5 (121.7)   | 80.8 (100.4)   | 62.9 (88.7)     | 61.9 (84.7)     | 62.7 (81.3)     |
|                                      |                                       | チャー kg/hr (kg/kg)                     | 0.4836 (0.5174) | 0.456 (0.567)  | 0.373 (0.532)   | 0.4074 (0.5576) | 0.4178 (0.5418) |
|                                      | 熱 収 支                                 | ガ ス kcal/m <sup>3</sup> (kcal/kg)     | 5812 (4946)     | 6504 (3225)    | 6479 (4236)     | 6392 (2522)     | 6089 (4634)     |
|                                      |                                       | タール kcal/kg ( " )                     | 8760 (295)      |                |                 |                 |                 |
|                                      |                                       | チャー kcal/kg ( " )                     | 5887 (3046)     | 6210 (3521)    | 6220 (3309)     | 6080 (3390)     | 6020 (3262)     |
| 炉内ガス線速 cm/sec, H <sub>2</sub> (生成ガス) |                                       |                                       | 2.12 (1.85)     | 0.70 (0.91)    | 0.936 (1.06)    | 0.795 (0.897)   | 1.367 (1.308)   |
| 水 素 消 費 量 ℓ/hr (ℓ/kg)                |                                       |                                       | 480.3 (519.4)   | 180.7 (224.5)  | 236.4 (333.4)   | 209.8 (287.2)   | 326.5 (423.4)   |
| 生 成 ガ ス 内 訳                          | H <sub>2</sub> ℓ/hr (ℓ/kg)            |                                       | 427.5 (462.3)   | 127.7 (158.7)  | 173.6 (244.8)   | 139.6 (191.1)   | 260.4 (337.7)   |
|                                      | CH <sub>4</sub> " ( " )               |                                       | 303.5 (328.2)   | 215.2 (267.4)  | 242.3 (341.7)   | 205.4 (281.1)   | 755.1 (330.8)   |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) |                                       | 19.0 (20.5)     | 4.41 (5.5)     | 4.9 (6.9)       | 3.5 (4.8)       | 6.5 (8.4)       |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) |                                       | 1.0 (1.1)       | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> " ( " ) |                                       | 0 (0)           | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) |                                       | 0 (0)           | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                                      | CO " ( " )                            |                                       | 37.4 (40.4)     | 29.1 (36.2)    | 30.1 (42.5)     | 29.0 (39.7)     | 30.6 (39.7)     |
|                                      | CO <sub>2</sub> " ( " )               |                                       | 7.0 (7.6)       | 22.7 (28.2)    | 12.8 (18.1)     | 17.1 (23.4)     | 8.8 (11.4)      |
| 生 成 ガ ス 組 成                          | H <sub>2</sub> Vol% ( " )             |                                       | 53.7 (28.2)     | 32.0 (15.0)    | 37.44 (17.62)   | 35.39 (16.89)   | 46.4 (23.2)     |
|                                      | CH <sub>4</sub> " ( " )               |                                       | 38.2 (62.4)     | 53.9 (78.8)    | 52.27 (76.64)   | 52.08 (77.40)   | 45.4 (70.9)     |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) |                                       | 2.4 (6.9)       | 1.1 (2.8)      | 1.05 (2.70)     | 0.86 (2.24)     | 1.2 (3.2)       |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) |                                       | 0.1 (0.4)       | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> " ( " ) |                                       | 0 (0)           | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) |                                       | 0 (0)           | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                                      | CO " ( " )                            |                                       | 4.7 (2.4)       | 7.3 (3.4)      | 5.64 (2.63)     | 7.34 (3.47)     | 5.45 (2.7)      |
|                                      | CO <sub>2</sub> " ( " )               |                                       | 0.9 (0)         | 5.7 (0)        | 2.75 (0)        | 4.33 (0)        | 1.57 (0)        |
| タ ー ル 粘 度 CP at 25 °C                |                                       |                                       | 4.21            | 3.78           | 3.12            | 3.08            |                 |
| チ ャ ー 分 析 値                          | φ<1.41mm Wt%(カサ密度)                    |                                       | 87.2 (0.33)     | 94.3 (0.364)   | 93.8 (0.338)    | 94.3 (0.346)    | 85.5 (0.334)    |
|                                      |                                       | φ>1.41mm " ( " )                      | 12.8 (0.23)     | 5.7 (—)        | 6.2 (0.227)     | 5.7 (—)         | 14.5 (—)        |
|                                      | 元 素 分 析                               | C %                                   | 63.50           | 78.92          |                 | 69.31           |                 |
|                                      |                                       | H " "                                 | 1.27            | 1.54           |                 | 1.27            |                 |
|                                      |                                       | N " "                                 | 1.16            |                |                 | 0.77            |                 |
|                                      |                                       | 水分 " "                                | (1.29)          |                |                 | (1.75)          |                 |
|                                      |                                       | 灰分 " "                                | 33.39           |                |                 | 27.83           |                 |
|                                      |                                       | etc " "                               | 0.68            |                |                 | 0.82            |                 |
| 生 成 物 炭 素 収 支                        | 石 炭 g/kg ( % )                        |                                       | 633 (100)       | 633 (100)      | 633 (100)       | 633 (100)       | 633 (100)       |
|                                      | ガ ス                                   | CH <sub>4</sub> " ( " )               | 175.8 (27.8)    | 143.3 (22.6)   | 183.1 (28.9)    | 150.6 (23.8)    | 177.2 (28.0)    |
|                                      |                                       | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) | 22.0 (3.5)      | 5.9 (0.9)      | 7.4 (1.2)       | 5.1 (0.8)       | 9.0 (1.4)       |
|                                      |                                       | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) | 1.8 (0.3)       | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                                      |                                       | etc C.H. " ( " )                      | 0 (0)           | 0 (0)          | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           |
|                                      |                                       | CO " ( " )                            | 21.6 (3.4)      | 19.4 (3.1)     | 22.8 (3.6)      | 21.3 (3.4)      | 21.3 (3.4)      |
|                                      |                                       | CO <sub>2</sub> " ( " )               | 4.1 (0.6)       | 15.1 (2.4)     | 9.7 (1.5)       | 12.5 (2.0)      | 6.1 (1.0)       |
|                                      | タール " ( " )                           | 31.3 (5.0)                            | 17.3 (2.6)      | 19.5 (3.1)     | 18.7 (3.0)      |                 |                 |
|                                      | チャー " ( " )                           | 328.5 (51.9)                          |                 |                | 386.5 (61.1)    |                 |                 |
| etc " ( " )                          | 47.9 (7.6)                            |                                       |                 | 38.3 (6.1)     |                 |                 |                 |
| 反 応 率 (炭素反応率)                        |                                       |                                       | 47.7 (48.1)     | 43.3           | 46.8            | 44.2 (38.9)     | 45.8            |

| 実 験 番 号                              |                                       | 468             | 471             | 425             | 431             | 434            |
|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 条件                                   | ガ ス 化 温 度 °C                          | 742             | 764             | 714             | 747             | 759            |
|                                      | ガ ス 化 圧 力 atm                         | 40              | 40              | 50              | 50              | 50             |
| 供給分                                  | 給 炭 量 kg/hr                           | 0.884           | 0.7069          | 1.02            | 1.053           | 1.468          |
|                                      | 水 分 g/hr                              | 4.4             | 1.4             | 12.9            | 9.6             | 13.4           |
|                                      | 灰 分 g/hr                              | 120.8           |                 | 140.8           | 145.3           | 202.6          |
|                                      | 水素量 ℓ/hr (水素石炭比 m³/kg)                | 144.9 (0.165)   | 1038.8 (1.47)   | 906.1 (0.888)   | 966.3 (0.918)   | 973.3 (0.667)  |
| 生成成分                                 | ガ ス m³/hr (g/kg)                      | 0.2878 (0.3272) | 0.8421 (1191.3) | 0.6926 (0.6790) | 0.7012 (0.6659) | 0.8195 (0.558) |
|                                      | タール g/hr (g/kg)                       | 0 (0)           | 32.1 (45.4)     | 62.0 (60.8)     | 47.2 (44.8)     | 66.8 (45.5)    |
|                                      | H <sub>2</sub> O g/hr (g/kg)          | 21.5 (24.4)     | 126.8 (179.4)   | 128.4 (125.9)   | 107.6 (102.2)   | 135.6 (92.4)   |
|                                      | チャー kg/hr (kg/kg)                     | 0.5411 (0.6152) | 0.3498 (0.4958) | 0.566 (0.555)   | 0.5578 (0.5297) | 0.8216 (0.560) |
|                                      | ガ ス kcal/m³ (kcal/kg)                 | 6169 (1775)     | 5308 (6323)     | 5548.7 (3768)   | 6036 (4019)     | 5977 (3337)    |
|                                      | タール kcal/kg ( " )                     |                 |                 | 8860 (539)      | 8570 (384)      |                |
|                                      | チャー kcal/kg ( " )                     | 6340 (3900)     | 5790 (2871)     | 5775 (3205)     | 5801 (3073)     | 5602 (3128)    |
| 炉内ガス線速 cm/sec, H <sub>2</sub> (生成ガス) |                                       | 0.328 (0.651)   | 2.399 (1.95)    | 1.594 (1.218)   | 1.756 (1.210)   | 1.790 (1.027)  |
| 水 素 消 費 量 ℓ/hr (ℓ/kg)                |                                       | 61.1 (69.5)     | 486.5 (688.2)   | 463.6 (454)     | 579.0 (549.9)   | 593.5 (404.3)  |
| 生成ガス内訳                               | H <sub>2</sub> ℓ/hr (ℓ/kg)            | 83.8 (95.3)     | 552.3 (781.3)   | 442.5 (433.8)   | 387.3 (367.8)   | 379.8 (258.8)  |
|                                      | CH <sub>4</sub> " ( " )               | 146.7 (166.8)   | 234.4 (331.6)   | 163.1 (159.9)   | 229.9 (218.3)   | 328.2 (223.6)  |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) | 3.28 (3.73)     | 24.9 (35.2)     | 45.6 (44.7)     | 45.4 (43.1)     | 23.7 (16.1)    |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) | 0 (0)           | 0.46 (0.65)     | 4.9 (4.8)       | 0.9 (0.9)       | 1.8 (1.2)      |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> " ( " ) | 0 (0)           | 3.88 (5.49)     | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)          |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)          |
|                                      | CO " ( " )                            | 23.90 (27.17)   | 25.1 (35.51)    | 27.6 (27.1)     | 29.7 (28.2)     | 62.1 (42.3)    |
|                                      | CO <sub>2</sub> " ( " )               | 30.20 (34.33)   | 1.14 (1.61)     | 8.9 (8.7)       | 8.0 (7.6)       | 23.9 (16.3)    |
| 生成ガス組成                               | H <sub>2</sub> Vol % (cal %)          | 29.11 (14.4)    | 65.58 (37.7)    | 63.9 (35.1)     | 55.2 (27.9)     | 46.4 (23.7)    |
|                                      | CH <sub>4</sub> " ( " )               | 50.96 (78.5)    | 27.83 (49.8)    | 23.5 (40.2)     | 32.8 (51.6)     | 40.1 (63.7)    |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) | 1.14 (3.1)      | 2.95 (9.2)      | 6.6 (19.8)      | 6.5 (17.9)      | 2.9 (8.1)      |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) | 0 (0)           | 0.05 (0.2)      | 0.7 (3.0)       | 0.1 (0.3)       | 0.2 (0.8)      |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> " ( " ) | 0 (0)           | 0.46 (1.3)      | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)          |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)          |
|                                      | CO " ( " )                            | 8.30 (4.1)      | 2.98 (1.7)      | 4.0 (2.2)       | 4.2 (2.1)       | 7.6 (3.8)      |
|                                      | CO <sub>2</sub> " ( " )               | 10.49 (0)       | 0.14 (0)        | 4.3 (0)         | 1.1 (0)         | 2.9 (0)        |
| タ ー ル 粘 度 CP at 25 °C                |                                       |                 |                 |                 | 3.18            | 3.55           |
| チャール分析値                              | φ < 1.41 mm Wt % (カサ密度)               | 87.3 (0.338)    | 75.5 (0.311)    | 93.0 (0.40)     | 90.7 (0.35)     | 87.8 (0.364)   |
|                                      | φ > 1.41 mm " ( " )                   | 12.7 (0.243)    | 24.5 (0.268)    | 7.0 (0.27)      | 9.3 (0.24)      | 12.2 (0.227)   |
|                                      | 元 素 C %                               |                 |                 | 65.98           | 67.31           | 65.02          |
|                                      | H " "                                 |                 |                 | 1.99            | 1.59            | 1.57           |
|                                      | N " "                                 |                 |                 | 1.44            | 0.99            | 1.15           |
|                                      | 水分 " "                                |                 |                 | (1.38)          | (0.69)          | (0.73)         |
|                                      | 灰分 " "                                |                 |                 | 28.16           | 28.03           | 31.72          |
| 生成物炭素収支                              | etc " "                               |                 |                 | 2.43            | 2.08            | 0.40           |
|                                      | 石 炭 g/kg (%)                          | 633 (100)       | 633 (100)       | 633 (100)       | 633 (100)       | 633 (100)      |
|                                      | ガ ス CH <sub>4</sub> " ( " )           | 89.4 (14.1)     | 177.6 (28.1)    | 85.7 (13.5)     | 116.9 (18.5)    | 119.8 (18.9)   |
|                                      | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> " ( " ) | 4.0 (0.6)       | 37.7 (6.0)      | 47.9 (7.6)      | 46.2 (7.3)      | 17.3 (2.8)     |
|                                      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> " ( " ) | 0 (0)           | 1.0 (1.7)       | 7.7 (1.2)       | 1.4 (0.2)       | 1.9 (0.3)      |
|                                      | etc C.H. " ( " )                      | 0 (0)           | 5.88 (0.9)      | 0 (0)           | 0 (0)           | 0 (0)          |
|                                      | CO " ( " )                            | 14.6 (2.3)      | 19.0 (3.0)      | 14.5 (2.3)      | 15.1 (2.4)      | 22.7 (13.6)    |
|                                      | CO <sub>2</sub> " ( " )               | 18.4 (2.9)      | 0.9 (0.1)       | 4.7 (0.7)       | 4.1 (0.6)       | 8.7 (1.4)      |
|                                      | タール " ( " )                           |                 | 42.2 (6.7)      | 56.5 (8.9)      | 41.7 (6.7)      | 42.3 (6.7)     |
|                                      | チャー " ( " )                           |                 |                 | 366.2 (57.8)    | 356.5 (56.3)    | 364.1 (57.5)   |
|                                      | etc " ( " )                           |                 |                 | 49.8 (7.9)      | 51.1 (8.1)      | 56.2 (8.9)     |
| 反 応 率 (炭素反応率)                        |                                       | 38.5            | 50.4            | 44.5 (42.2)     | 47.0 (43.7)     | 44.0 (42.5)    |

## 第4章 反応機構の基礎研究 急速加熱乾留

### 4-1 はじめに

石炭の乾留反応は、単に石炭を加熱するのみで容易に引き起こされ、しかもメタンに富むガスを生成するので、高カロリーガスの製造を目的とするガス化プロセスでは重要な反応である。

現在までの多くの研究によって、乾留反応の経過は、かなりの程度明らかにされている。すなわち、200℃以下の温度で水、一酸化炭素、二酸化炭素の生成が始まり、300℃付近からメタン等の気体炭化水素とともにタール等の液状物の生成が始まる。水素の生成開始は、やや高温になって始まり、約400℃以上である。これは太平洋炭クラスの若年炭の例であるが、石炭化度によってガスおよび液状物の放出温度域は多少異なる。

ガスの放出に関して一般的な特徴は、水素、一酸化炭素などの無機ガスは全て広い温度域で生成するのに対し、気体炭化水素は液体炭化水素とともに300～700℃の狭い範囲で生成することである。この温度域以上で熱処理したものをチャーと呼んでいるように、石炭は400～600℃の温度域で構造上の大きな変化を示す。

500℃付近で石炭が示す水素に対する活性は、今のところ、この構造変化に伴う不安定な炭素の生成によると考えられている。水添ガス化の場合、この活性炭素は、一方では水素との反応によって消費され、他方では、固体質内部での再結合により失活していく。

適当な反応条件を与えることによって、活性点の生成、消費および失活を制御することができるならば、水添ガス化の反応を効率的に進めることが可能となろう。活性点の挙動を制御しようとする研究は、現在のところ殆んど手をつけられていない。これは今後の重要な課題であろうが、現状では、加圧すること、あるいは触媒の使用によって、活性点の水素との反応選択性を増大させる研究が行なわれている。

加熱速度も、石炭の構造変化を支配する因子と考えられる。現在、種々の工夫を凝らした実験がなされており、水添反応に対する加熱速度の影響を明らかにする努力が続けられている。しかし、加熱速度が活性点の水素との反応選択性にどのような影響を与えるかについては未だ十分に解明されていない。これは、活性点というものが莫然とした概念であることや、加熱速度の変化が必然的に他の反応条件を変更してしまうなど、加圧下における高速反応を追跡する実験上の困難がつきまとうからであろう。

今後の基礎研究としては、したがって、活性点そのものの本質の究明が必要であり、そこから、先に述べたような活性点の生成、失活の制御法も見い出されるかも知れない。

一方、実用面では、オーバーオール現象として加熱速度の効果を把握しておくことが重要である。本研究では、このような側面から、乾留における加熱速度の影響を明らかにしようとしたものであるが、種々の制約により、加熱速度の遅い場合と、速い場合の両極端のみに実験を限定した。石炭の乾留では、加熱によって、固体、液体、気体の三種の生成物を作るが、気体および液体生成

物は高温域滞留時間内に更に反応が進行し、時間とともに組成が変化するであろう。本研究では、気体生成物に重点を置き、不活性ガス圧力、昇温速度、生成ガスの高温域滞留時間などの影響について検討した。

## 4-2 実験

### 4-2-1 実験装置および方法

試料の急速加熱、急速冷却を行なう方法として、本実験では予め加熱された反応管内へ試料を投入し、所定の時間経過後、反応部を加熱部から引き出し、強制冷却する流通式実験を採用した。実験は、32~60 Tyler mesh の太平洋炭約 5 mg d.a.f. を試料とし、温度 900℃ の一定条件で圧力およびアルゴン送入量をそれぞれ 1~50 atm, 0~2000 Ncc/min の範囲で変化させ、試料の重量変化および生成ガスを測定した。試料の工業分析値、元素分析値は昭和 54 年度成果報告書に記したのと同じである。

実験装置の概要を図 4-1 に示す。反応管は内径 3.35 mm, 外径 6.35 mm, 長さ 1330 mm の SUS 304-TP-SC 製で加熱部 480 mm の電気炉内を上下に移動でき、上部に試料投入用ボールバルブ、アルゴン送入管および圧力計導管を、下部には生成ガス導管と外径 1.6 mm のシース熱電対を設けた単純な構成である。Fig. 1 は反応管を上限まで引き上げたときの状態を示したものであるが、このとき熱電対の先端は電気炉のほぼ中央に位置しており、温度の測定とともに落下する試料のストッ

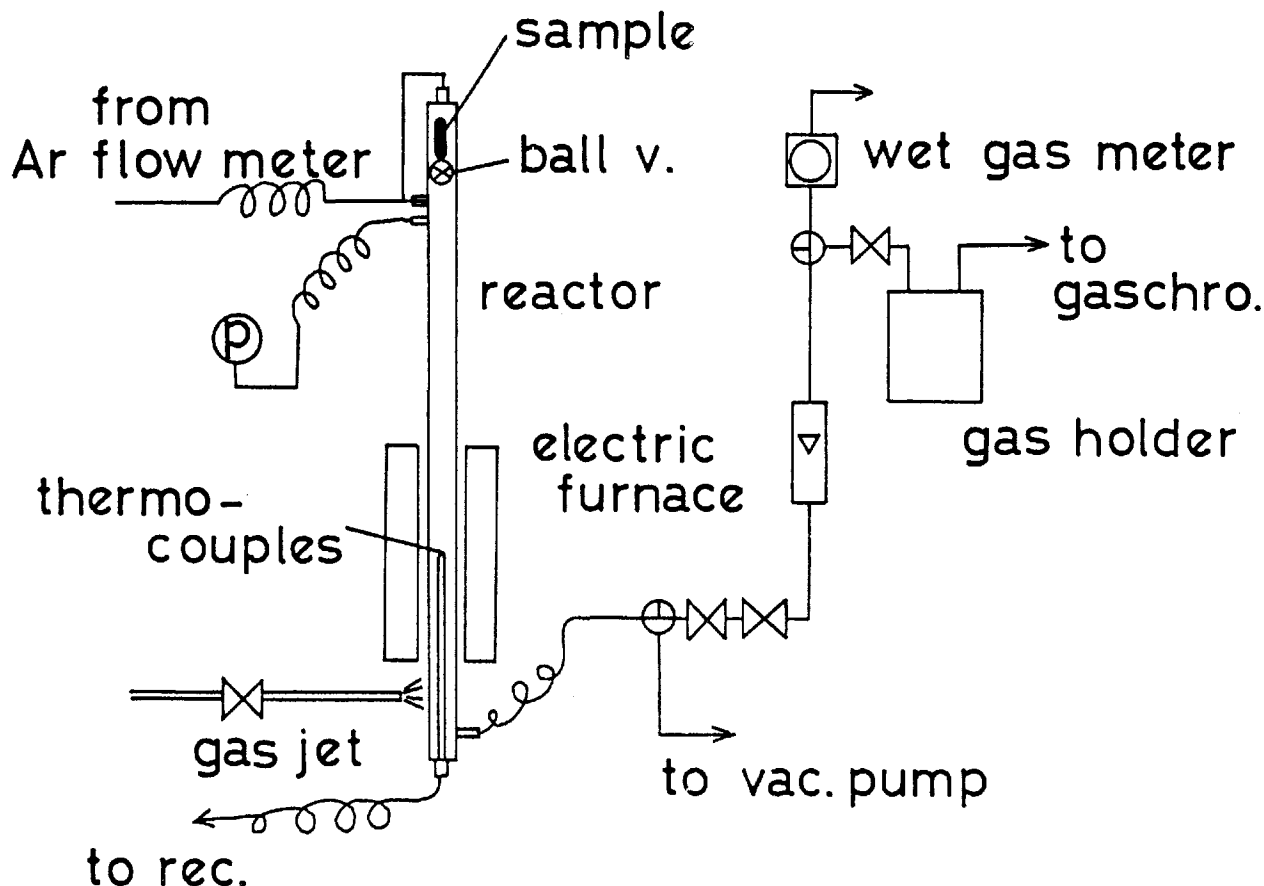


図 4-1 実験装置

バーの役目も兼ねる。この状態で試料ホルダーに充填した試料をボールバルブ上にセットし、 $10^{-2}$  mm Hg 程度の真空中に引いて試料中の空気を除去した。なお、試料ホルダーは、 $5 \times 10$  mm の SUS 200メッシュ金網（12～13 ㍔）を内径 1.2 mm の円筒型に成形し、試料がこぼれないように両端を圧着したものである。次いで、温度、圧力、アルゴン送入量を調節した後、試料を投入し所定の時間後、反応管を下限まで引き下げ、窒素ガスジェットにより冷却した。反応終了後も充分な量のアルゴンを流し、生成ガスの全量をガスホルダー（チドラーバッグ）に捕集し、その量を測定した。捕集したガスは、ガスクロにより水素、一酸化炭素、二酸化炭素および炭素数 4 までの気体炭化水素を定量した。試料および残渣の秤量には、マイクロ天秤メトラ M 5 S A 型を使用し、0.01 ㍔の精度で測定した。

#### 4-2-2 反応管内の温度分布

図 4-2 に圧力 50 atm, アルゴン送入量 2000 Ncc/min の場合の反応管内部の温度分布を示す。他に圧力およびアルゴン送入量の組み合わせを変え数組の測定を行なったが、アルゴン送入量 2000 Ncc/min 以下では、圧力、流量にかかわらず図 4-2 とほぼ同じ温度分布であった。

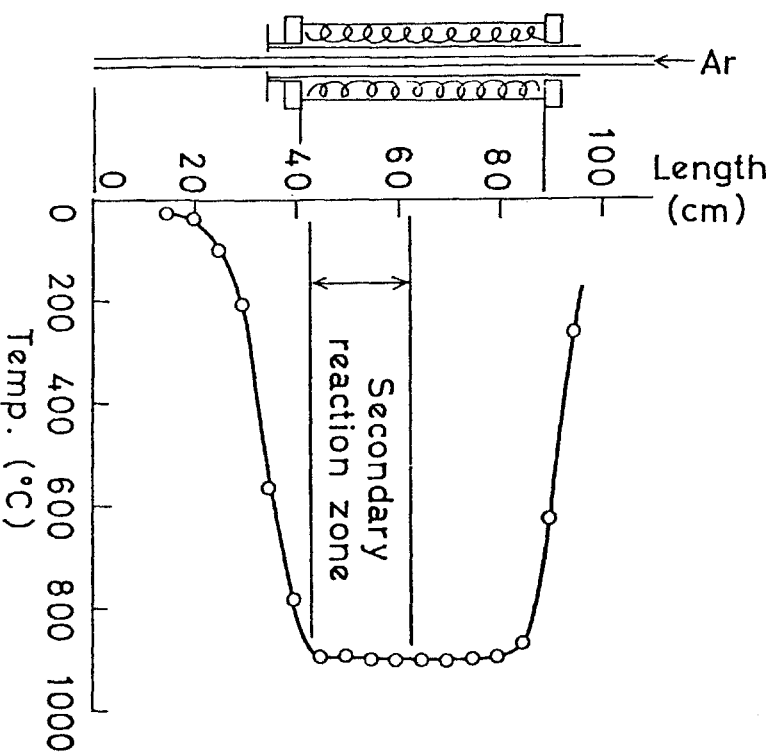


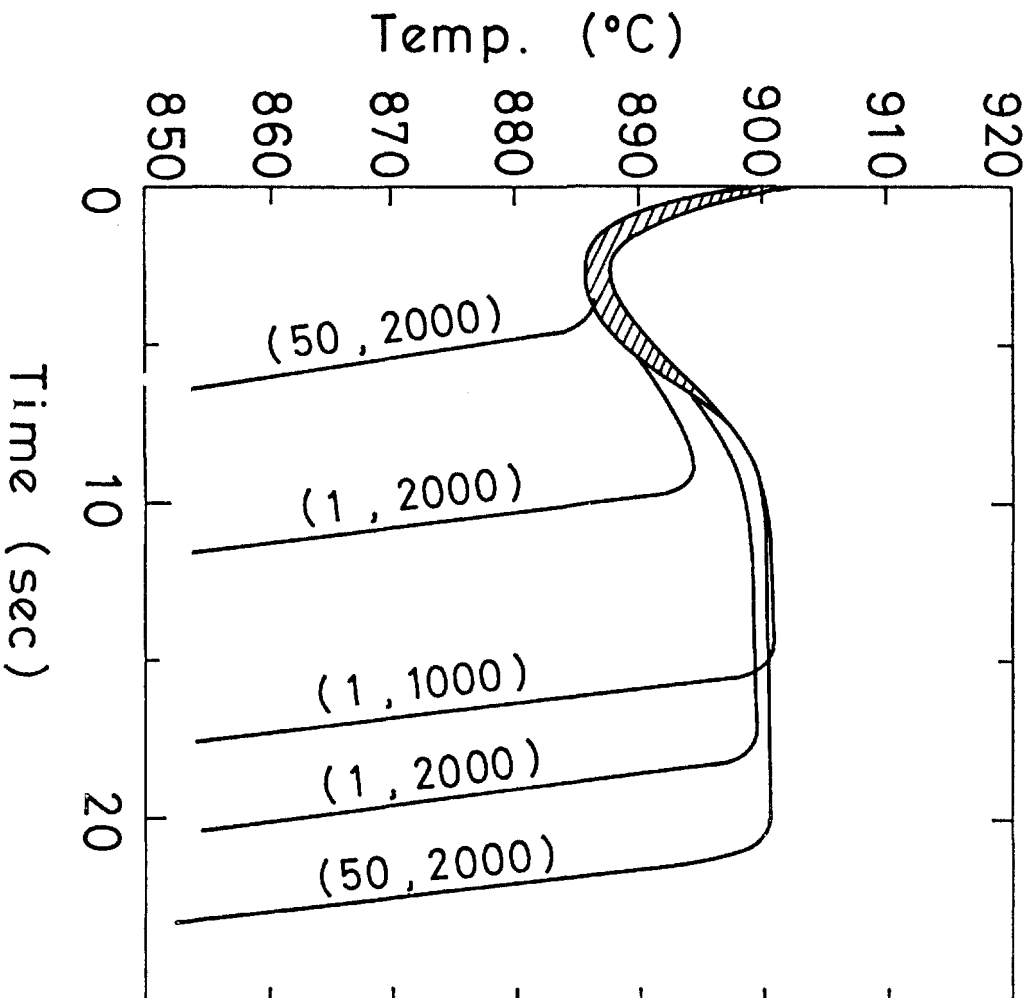
図 4-2 反応管内温度分布

図のように、加熱部の温度はほぼ一様であり、加熱部の外部では急激な温度降下を示している。したがって、生成物の二次反応ゾーンを図に示す区間とした。

#### 4-2-3 試料の温度測定

本実験では急速冷却を達成するため、また高温、加圧に対する安全のために、反応管は極めて細いものを用いている。そのため、熱電対素線を試料に埋め込むなどして、試料の正確な温度変化を測定することはできない。

しかし、本実験のような温度測定法からでも、或る程度の推定を得ることができるので、図4-3に種々の反応時間で実際に試料を投入したときの熱電対指示温度の変化を示した。試料が熱電対



(P, F) はそれぞれ圧力 (atm), 流量 (Ncc/min)

図4-3 熱電対の指示温度変化

上に落下した瞬間、指示温度は急激に下がるが、約10sec後には900°C近くまで回復する。このことから、真の試料温度も約10sec後にはほぼ900°Cに達していると推定される。また、冷却速度は図4-3の曲線群の勾配から20°C/sec程度であることがわかる。以下、本報告では試料が熱電対上に落下した時刻から冷却開始までの時間を便宜上、反応時間と呼ぶことにする。

### 4-3 結果および考察

#### 4-3-1 反応率, 生成ガス収量の経時変化

圧力 1 atm, アルゴン送分量 2000 Ncc/min で反応時間を変化させたときの結果を図 4-4 に示す。図のように, 反応率は反応時間約 10 sec までは増加するが, その後はほぼ一定値 50.3 % を示す。同様に, 水素, 一酸化炭素, メタンの収量も反応時間とともに増加し, それぞれの一定値に近づくが, その時間は生成ガスの種類により異なる。その他の生成ガス収量は, 本実験の範囲ではあまり変化せず一定である。

このような生成ガス収量の経時変化の違い, つまり反応の完結時間の違いは, 900℃ の定温条件下における分解反応速度の違いに由来するとも考えられるが, 本実験ではむしろ次の解釈の方が妥当と思われる。先に述べたように, 本加熱法では試料を 900℃ まで加熱するのに約 10 sec の時間を必要とするから, その間, 試料は昇温過程にあることになる。一定昇温速度の実験によれば, 550℃ 以下で既にエタン, エチレンおよびプロパンは生成を終え, 約 650℃ でメタンが, 約 800℃ で二酸化炭素が生成を終えるが, 一酸化炭素および水素は 800℃ 以上でも生成を持続する。このように, 3.3℃/min の昇温速度の場合のガス生成終了温度の高低と図 4-4 の収量が一定となるに要する時

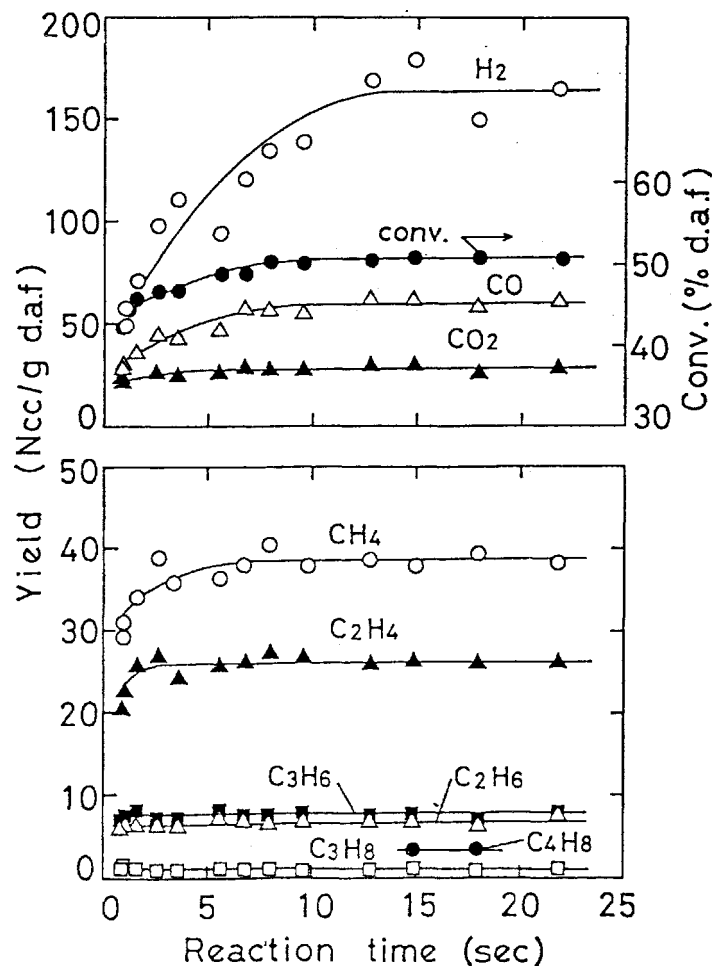


図 4-4 圧力 1 atm における反応率, ガス収量の経時変化 (900℃)

間の長短はよく対応している。このことから、図4-4に見られるような生成ガス収量の経時変化の違いは、ガスの種類によって生成温度域が異なることが主な原因であると言える。したがって、また、石炭の一次熱分解は昇温速度にあまり影響されないとも言えるように思われる。

#### 4-3-2 圧力および二次反応に対する昇温速度の影響

圧力 50 atm, アルゴン送分量 2000 Ncc/min の場合の結果を図4-5に示す。反応率およびガス収量の経時変化の傾向は、圧力 1 atm のときと同様であり、約 10 sec で全ての分解反応は完結する。反応完結時の反応率、ガス収量を図4-4および図4-5から求め、表4-1に示した。また、比較のために、3.3 °C/min の昇温速度の場合の結果も表4-1に併記した。3.3 °C/min の遅い加熱と 1 atm の急速加熱では、反応率は殆んど変わらない。先に、石炭の一次熱分解は昇温速度にあまり影響されないと推察されたが、上の比較からこの推察が妥当なものであることを確かめられた。しかし、一方、50 atm の急速加熱では、反応率はかなり低い。同様のことは Anthony らによっても報告されており、また本実験の精度からも加圧によって反応率が減少するのは確かであると言える。

写真4-1は、圧力 50 atm の残渣の走査型電子顕微鏡写真であるが、非粘結炭である太平洋炭が粘着しているのがよくわかる。圧力 1 atm の残渣は、写真のような粒子の粘着は全く認められなかった。したがって、圧力の増大が粘着の原因の一つであることは明らかである。写真の残渣を更に高倍率で観察したが、粒子が相互に溶融している様子は認められなかった。したがって、粘着の機構としては、タール質が粒子表面で炭化し、バインダーとして働いたものと考えられる。加圧することは、揮発分の膨張を抑制するとともに拡散速度をも減少させ、タール質の粒子間滞留時間を大にするから、粒子表面上でのタールの炭化の機会を増大させるであろう。50 atm に加圧したとき反応率が減少するのは、このようにタール質の粒子表面への炭化、付着が促進されることに

表4-1 各種反応条件における結果

| Experimental condition                | Conversion (% d.a.f.) | Yield of gaseous products (Ncc/g d.a.f.) |    |                 |                 |                               |                               |                               |                               |                               |
|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|----|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                                       |                       | H <sub>2</sub>                           | CO | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> |
| Slow heating at 3.3°C/min up to 900°C | 50.5                  | 123                                      | 46 | 30              | 41              | 6.3                           | 2.0                           | 2.2                           | 2.6                           | not measured                  |
| Rapid heating at 1 atm                | 50.3                  | 166                                      | 60 | 29              | 38              | 6.8                           | 27                            | 1.2                           | 7.9                           | 3.0                           |
| Rapid heating at 50 atm               | 46.3                  | 200                                      | 59 | 36              | 86              | 1.9                           | 28                            | trace                         | 0.8                           | trace                         |

以上で明らかなように、タール質の粒子内空間あるいは粒子間空間での炭化によって反応率が小となるためには、高い圧力と急速加熱の二つの条件を同時に満たすことが必要である。但し、これは流通式実験において言えることであり、非流通式の場合には必ずしも急速加熱の条件は必要でないことは容易に理解できる。事実、古くはSustmannらによって、比較的最近では武谷らおよび本間らによって、非流通式実験では昇温速度が遅い場合でも加圧下でチャー収率が増大すると報告されている。

以上は試料内部の二次反応に関する議論であるが、本実験では、揮発分は試料の外部へ出た後、900℃に維持されている二次反応ゾーン（図4-2）を通過する。このため揮発分は更に種々の反応<sup>\*</sup>を起こし、表4-1に示すように生成ガス分布に変化をもたらす。1 atmの急速加熱では、遅い昇温速度の場合に較べて、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素の収量が著しく増加する。これは高級炭化水素の分解によると考えられるが、それにしても表4-1でメタン収量が殆んど増加しないのはうなずけない。石炭からの液状炭化水素のように芳香族性が高いものの熱分解では、飽和炭化水素の生成は著しく少ないのかも知れない。この点やや不明であるが、ここでは

\* 二次反応を細かく分類すれば、飽和炭化水素の分解、不飽和炭化水素の水素化、不飽和炭化水素の重合・環化・芳香族化、芳香族の炭化、その他水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素と他の生成ガスおよびコークとの反応が挙げられる。

エチレン等の不飽和炭化水素の増加を高級炭化水素の二次分解によると考える。この分解は極めて速やかに進行することが次の二点からわかる。第一に、この実験条件では揮発分の二次反応ゾーン滞留時間は10 msec<sup>\*</sup>以下と見積られること、第二に既に見たように一部の揮発分は、粒子内あるいは粒子間空間滞留時間内にもコーキングを起すなど、短時間で反応が進行しているからである。これに対し、比較的遅い二次反応も起きていることを後で示す。

急速加熱で1 atmから50 atmに加圧すると、水素、二酸化炭素、メタンは増加し、一酸化炭素およびエチレンは変わらず、エタン、プロパン、プロピレンが減少する（表4-1）。両実験ではアルゴンの質量流量を同じにしているから、50 atmでは生成ガスの濃度および生成ガスの二次反応ゾーン滞留時間が大となり、二次的な反応が促進されているはずである。二次反応を個々に検討することは不可能であるが、包括的に見れば上の反応の進行を次のように考えることができる。水素、二酸化炭素の増加は主としてタール質の炭化過程における脱水素、脱酸素および $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ などによると考えられる。一酸化炭素は炭化過程の脱酸素および $\text{C}$ （炭化水素） $+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ によって生成するが、表4-1のように両実験で収量に殆んど変化がないのは、上記の反応による生成とシフト反応による消費がバランスしているからではないかと推察される。メタンの増加およびエタン等の気体炭化水素の減少はそのまま解釈し、炭素数2以上の炭化水素の分解によりメタンを増加させたと考えられる。

\* 生成ガスによる流量増加を無視しても、1 atm, 900℃, アルゴン送入口2000 Ncc/minのとき、1.32 ccの二次反応ゾーン滞留時間は9.2 msecとなる。

#### 4-3-3 アルゴン送入量の影響

圧力 1 atm, 反応時間 15 sec でアルゴン送入量を変えたときの結果を図 4-6 に示す。ここで反応時間を 15 sec としたのは、前述の経時変化の測定結果から石炭の一次熱分解反応が完結するのに 10 sec 以上の時間を要することがわかったからである。図のように、アルゴン送入量を増加させると、水素、一酸化炭素、メタンは減少し、エタン、プロパン、プロピレンは増加する。エチレン、二酸化炭素はほぼ一定、もしくはアルゴン送入量の増大とともにわずかに減少する。反応率もほぼ一定であり、注目すべき変化は認められない。

アルゴン送入量を減少させることは、生成ガスのアルゴンによる希釈率を小さくすること、つまり生成ガス濃度を高めることになり、同時に生成ガス滞留時間を大にする。その意味では、アルゴン送入量を小さくすることは、加圧することと類似の反応条件を与えることになる。したがって、図 4-6 に示したアルゴン送入量の影響は、先に表 4-1 について述べた諸反応の進行を考えることで矛盾なく説明できる。

図 4-6 によれば、アルゴン送入量によるガス収量の変化は比較的ゆるやかに推移しており、反応速度はあまり大きくないことがわかる。しかし、高級炭化水素からのエチレン、プロピレンの生成は短時間に起こることは既に述べた。したがって、揮発分の二次反応は甚速なものと、それに続く遅い反応に分けられる。同様に、富永らは炭化水素の熱分解反応を高速で起こる初期反応と、その後の遅い逐次反応に分類している。彼らに従えば、石炭の乾留反応を次のように表わすことがで

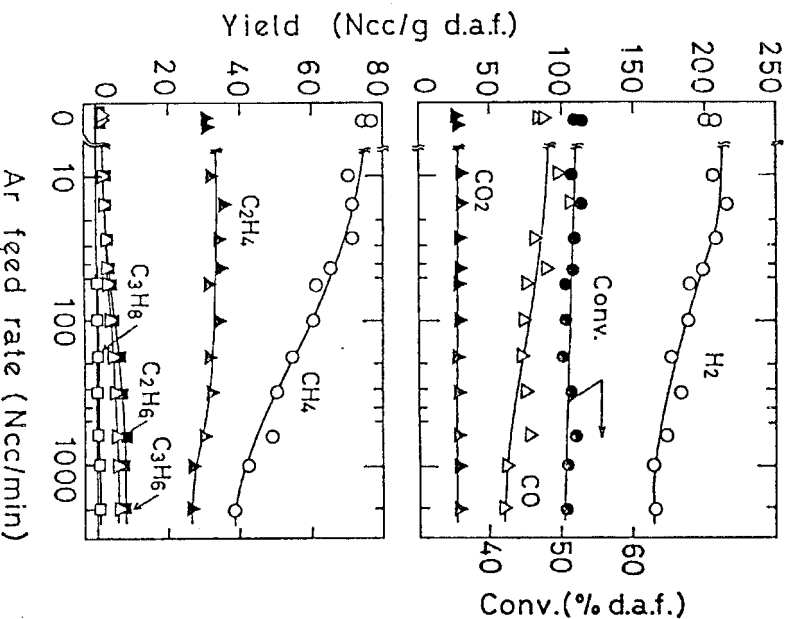


図 4-6 アルゴン送入量の影響 (1 atm, 900 °C)

きる。

石炭すなわち固体質の熱分解→揮発分の初期反応→逐次反応

(一次熱分解)

(二次反応)

本実験におけるガス生成物の測定は、上の分類によれば全て逐次反応段階の観測ということになる。気体炭化水素に含まれる炭素の総量を図4-7に示す。図のように、気体炭化水素として生成する炭素の量は、アルゴン送入力にかかわらず約80 mg/g d. a. f とほぼ一定値を示す。また50 atm, アルゴン送入力 2000 Ncc/min の場合についても計算すると、79 mg/g d. a. f となり、ほぼ同じ値である。このことは、逐次反応段階では、気体炭化水素の重合による液状炭化水素の生成や、逆に液状炭化水素の分解による気体炭化水素の生成が見掛け上全く起きていないことを示している。このため、気体炭化水素が関与する逐次反応を大幅に単純化して取り扱うことが可能となる。

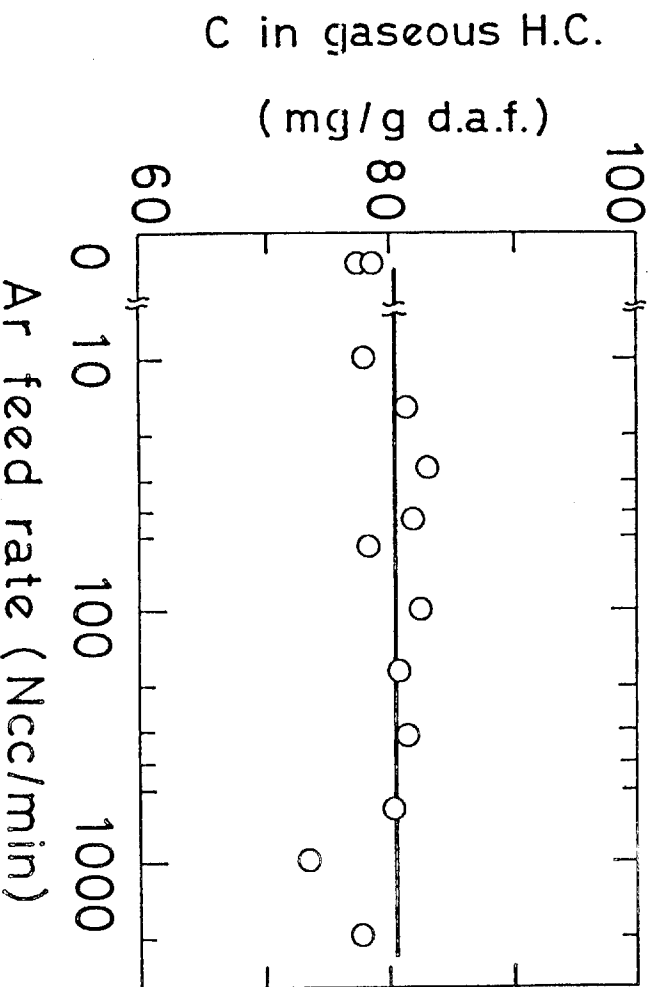


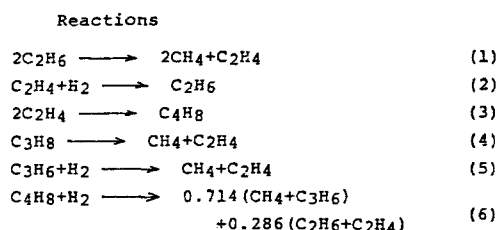
図4-7 気体炭化水素中の炭素量とアルゴン送入力の関係 (1 atm, 900 °C)

#### 4-3-4 気体炭化水素の逐次反応

炭化水素の熱分解は遊離基が関与する多くの反応が含まれるため、極めて複雑である。しかしながら、これを単純なモデルで表現しようとする試みも行なわれており、例えば、富永らは飽和炭化水素の熱分解モデルを、また平戸らはこれを軽油にまで拡張した結果を報告している。3・3節の末尾で述べたように、本実験の結果を気体炭化水素に限定すれば、少数の化学反応式で表現できると推察される。そこで、富永らあるいは平戸らの反応モデルを適用し、気体炭化水素の収量を定量的に表現することを試みた。

本実験は回分式であるため、生成ガスの初濃度について次のように推定した。まず、石炭の一次熱分解反応を二つの段階に分けた。対象とする炭化水素が生成する 350 ～ 600 °C の間を第一段階とし、主として水素、一酸化炭素を生成する 600 °C 以上の温度域を第二段階とした。試料の昇温速度は、周囲と試料の温度差に比例すると、図 4 - 3 からラフではあるが、試料温度と時間の関係が求まる。それによれば、第一段階の反応は試料投入後 0.7 sec から 1.7 sec の間に起こることが推定された。第二段階反応はしたがって 1.7 sec から 10 sec までの間となる。そこで、図 4 - 4 から各段階のガス生成量が求められる。第一段階のガス生成量から、初濃度すなわち各種炭化水素が生成し、初期反応を終えた時点での気体炭化水素濃度を求めることができる。また第二段階でのガス生成量を考慮することによって気体炭化水素の滞留時間を求めることができる。ここで、図 4 - 4 の条件（圧力 1 atm, アルゴン送分量 2000 Ncc / min）では、生成ガスのアルゴンによる希釈率が最も大であり、かつ生成ガス滞留時間が最も小であるから、逐次反応は全く進行していないものと仮定している。この初期条件の下で、最初、富永らあるいは平戸らが提案している反応式、速度定数をそのまま用いて計算したが、実測値との一致は満足できるものではなかった。初期条件として用いた値は粗い近似であるので、これを種々に変えて計算したが、あまり改善されなかった。そこで試行錯誤により化学反応式を取捨選択し実験値に合うように速度定数を決めた。これらを表 4 - 2 に、計算結果を図 4 - 8 の実線で示す。

表 4 - 2 反応式および速度式



| Reaction No | Rate equation                    | Rate const. |
|-------------|----------------------------------|-------------|
| (1)         | $r_1 = k_1 [C_2H_6]$             | $k_1 = 11$  |
| (2)         | $r_2 = k_2 [H_2] [C_2H_4]$       | $k_2 = 4.5$ |
| (3)         | $r_3 = k_3 [C_2H_4]$             | $k_3 = 1.1$ |
| (4)         | $r_4 = k_4 [C_3H_8]$             | $k_4 = 36$  |
| (5)         | $r_5 = k_5 [C_3H_6] [H_2]^{1/2}$ | $k_5 = 155$ |
| (6)         | $r_6 = k_6 [C_4H_8] [H_2]^{1/2}$ | $k_6 = 210$ |

where

$r_i$  ; (mol/sec/lit)

$[C_mH_n]$  ; (mol/lit)

$k_i$  ; (1/sec) or (lit/sec/mol) or (lit<sup>1/2</sup>/mol<sup>1/2</sup>/sec)

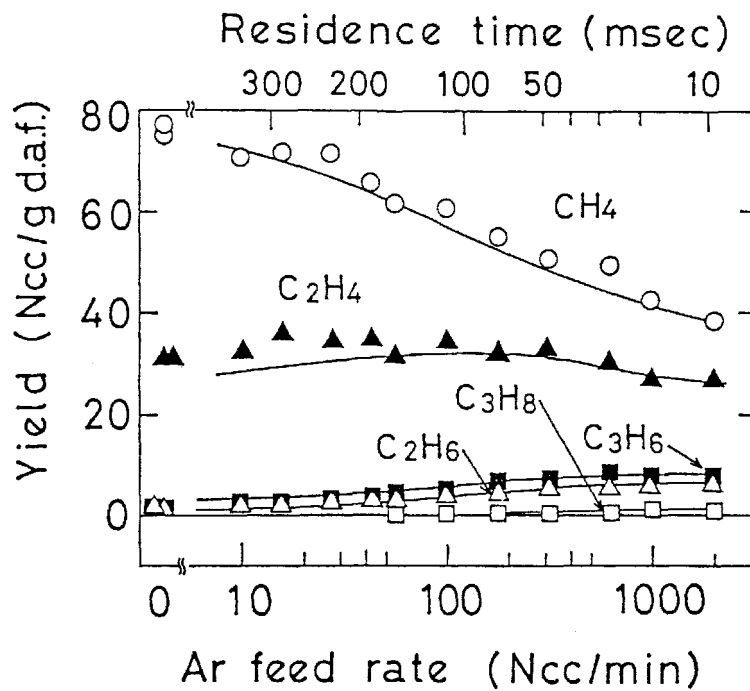


図4-8 モデル計算と測定値の比較 (1 atm, 900 °C)

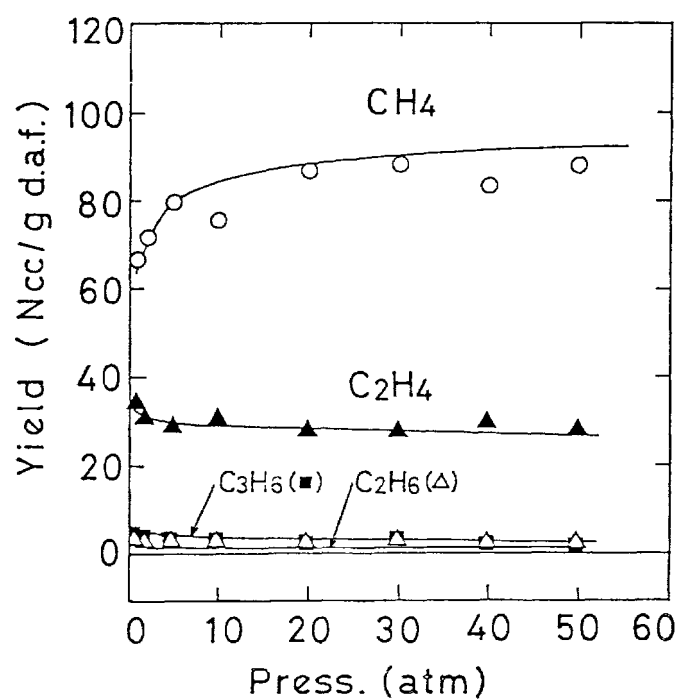


図4-9 モデル計算と測定値の比較 (900 °C)

なお、計算にはRunge-Kutta-Harver法を用いた。五種類の生成物について実験範囲全域に亘って精度よく一致させることは困難であった。特にアルゴン送入手量が低くなると、プラグ流れの仮定が成立しなくなるため、測定値と計算値のずれは大きくなる。

表4-2のモデルを確認するために圧力を変えて実験を行ない、計算値との比較を行なった。アルゴン送入手量は、圧力50 atmで2000 Ncc/min、その他では圧力に比例する量を送入した。結果を図4-9に示す。実線は計算値であるが、測定結果との一致はほぼ満足できる。

#### 4-4 おわりに

圧力およびアルゴン送入手量を種々に変え、温度900℃で太平洋炭の急速加熱乾留実験を行ない、反応率および各種気体生成物の収量を測定した。その結果以下のことが判明した。

(1) 石炭の乾留では、一次熱分解と二次反応に分けられるが、更に二次反応は、速やかに進行する初期反応とその後の遅い逐次反応に分けることができる。

(2) 一次熱分解反応は圧力および昇温速度にあまり影響を受けない。

(3) 高圧、急速加熱の条件下では、一部の揮発分—主としてタール質と思われる—は試料層内部でも二次反応を起こし、チャー収率を増大させるとともに試料の粘着現象を引き起こす。

(4) 3.3℃/minの一定昇温速度の場合に較べて急速加熱ではエチレン、プロピレン等の不飽和気体炭化水素の増加が顕著であるが、高温域滞留時間の増大や加圧によって逐次反応を進行させると、これらの不飽和炭化水素はメタンに転換していく。

(5) 逐次反応の段階では、気体炭化水素を構成する炭素の総量はほぼ一定と見做することができる。したがって、この段階の気体炭化水素収量の変化は、比較的少数の化学式で整理できる。

(6) これを基に、逐次反応段階における気体炭化水素の反応について簡単なモデルを得た。これには、いくつかの推定値を用いているが、圧力およびアルゴン送入手量のかかなりの範囲に亘って実験結果をよく表現することができた。

## 第5章 関連研究—ガス化生成ガスの平衡組成の指定—

### 5-1 はじめに

石炭のガス化反応は大別すれば2つの手法により研究される。1つはガス化の反応速度を実測し、これを解析して石炭—ガス化剤間の反応機構を論じたり、実用ガス化炉内の反応状態をシミュレーションする方法である。ガス化温度が1000℃以下の低温ガス化域では、反応律速となるため、この手法は大きな意義をもつ。いま1つの方法は、化学平衡に基づいて、生成ガスの組成を予測したり、ガス化条件の影響を推論するものである。ガス化反応が速度論では処理しきれないほど速くなる1100℃以上の領域では、この方法はガス化炉設計等において大きな役割を果たす。また、平衡組成は究極的な生成物組成として、反応の到達度を見る指標として、ガス化温度を問わず、重要である。

一般には、ガス化生成物の平衡組成は、平衡定数を用いて求められる。しかし、反応式や生成物の数が増すと、多元多次方程式を解くこの方法の適用は困難となる。このような系に対しては、平衡状態で各生成物の自由エネルギーの総和が最小となる原理を用いて平衡組成を推算する自由エネルギー最小化法なる計算法がある。この方法は、原料と生成物さえ決めれば、反応を限定せずに平衡組成を求められる大きな利点を持つ。そこで、自由エネルギー最小化法を用いて、太平洋炭をガス化した時の温度、圧力、熱損失等の影響を検討した結果を報告する。

### 5-2 計算法

計算は次の仮定のもとに自由エネルギー最小化法により行った。

- 1) 石炭はC, H, N, O, Sの5元素だけからなる。
- 2) ガス化生成物は、 $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $COS$ の20種のガスと未反応炭素（グラファイト）のみで、タール等の液状生成物はないものとする。
- 3) ガスは理想気体とする。

自由エネルギー最小化法の計算手順は次の通りである。まず、石炭1kgに対するガス化剤の量を定める。次に、（石炭+ガス化剤）から与えられる各元素の物質収支を満たし、生成物の自由エネルギーの総和を最小にする各生成物量の組み合わせを、Lagrangeの未定定数法により、生成物の全モル数がある収束基準を満たすまで繰り返し計算する。計算には筑波研究センターの大型計算機（RIPS）を使用した。

ところで、（酸素+水蒸気）をガス化剤とした場合、両者の組み合わせは無限にあるわけで、これを上記の手順に従って逐次計算していったら際限がないし、結果としてもあまり意味がない。そこで実用ガス化炉が成立する熱的条件を取り入れて、計算対象を限定することにした。

ガス化反応の熱収支を計算に加味するには、室温から反応温度までの石炭やその分解生成物の熱容量やガス化の反応熱などを知る必要がある。しかし、これらは未だ十分には求められていないので、次の仮定を立て計算した。

- 1) 石炭とガス化剤とは室温からガス化温度まで加熱される。
- 2) ガス化温度で反応が起こり、ガス化温度の生成ガスとグラファイトになる。
- 3) 生成ガスとグラファイトは室温まで冷却される。

これを図式化すれば、図5-1のようになり、Hessの法則に従えば

$$\Delta H_0 = \int_{298}^{T_g} \{ C_p(\text{石炭}) + C_p(\text{ガス化剤}) \} dT + \Delta H_{T_g} \\ + \int_{T_g}^{298} \{ C_p(\text{グラファイト}) + C_p(\text{生成ガス}) \} dT \quad \cdots (1)$$

となる。ガス化炉が外部との熱の出入りなしに成立するには、反応熱  $\Delta H_{T_g}$  により石炭とガス化剤とが、ガス化温度  $T_g$  まで加熱される必要がある。そうすると(1)式の第1項と第2項は相殺されることになる。すなわち第1項と第2項の和(X)により、ガス化炉が熱的に成立するか否かを判定できる。もし  $X=0$  ならば、ガス化炉はその温度で熱的に成立するはずである。また  $X>0$  ならば反応熱が不足し、 $X<0$  ならば逆に過剰となり、ともにガス化炉は熱的に成立しないことになる。ところで(1)式から

$$X = \Delta H_0 - \int_{T_g}^{298} \{ C_p(\text{グラファイト}) + C_p(\text{生成ガス}) \} dT \quad \cdots (2)$$

となる。(2)式の右辺は原料と生成物に関する信頼できる実測値だけからなるので、Xを求めるのに、計算上新たな仮定を入れる必要はない。図5-2に、この条件式を入れた計算の流れ図を示す。また、完全ガス化点、すなわち生成物中のグラファイトが減少してゼロとなる点を、(2)式と残存グラファイト量から判定するプログラムの一例を以下に示す。例は太平洋炭を酸素+水蒸気で、800～1200℃、1～128 kg/cm<sup>2</sup>においてガス化する時の完全ガス化点を求めるプログラムであるが、出力は除いてある。

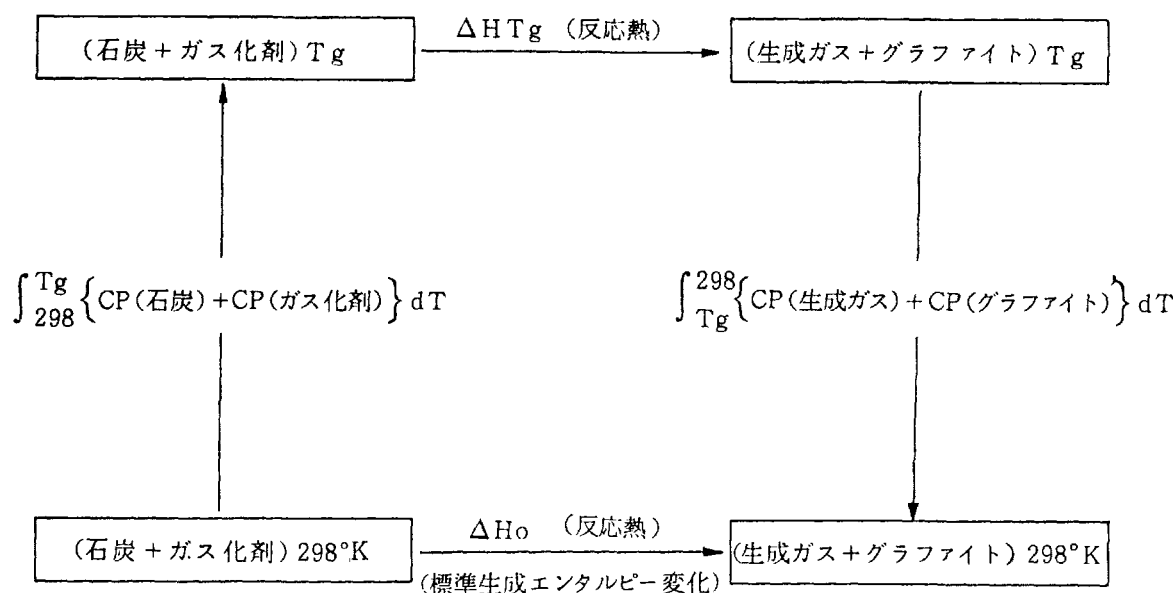


図5-1 ガス化反応の熱計算上の仮定

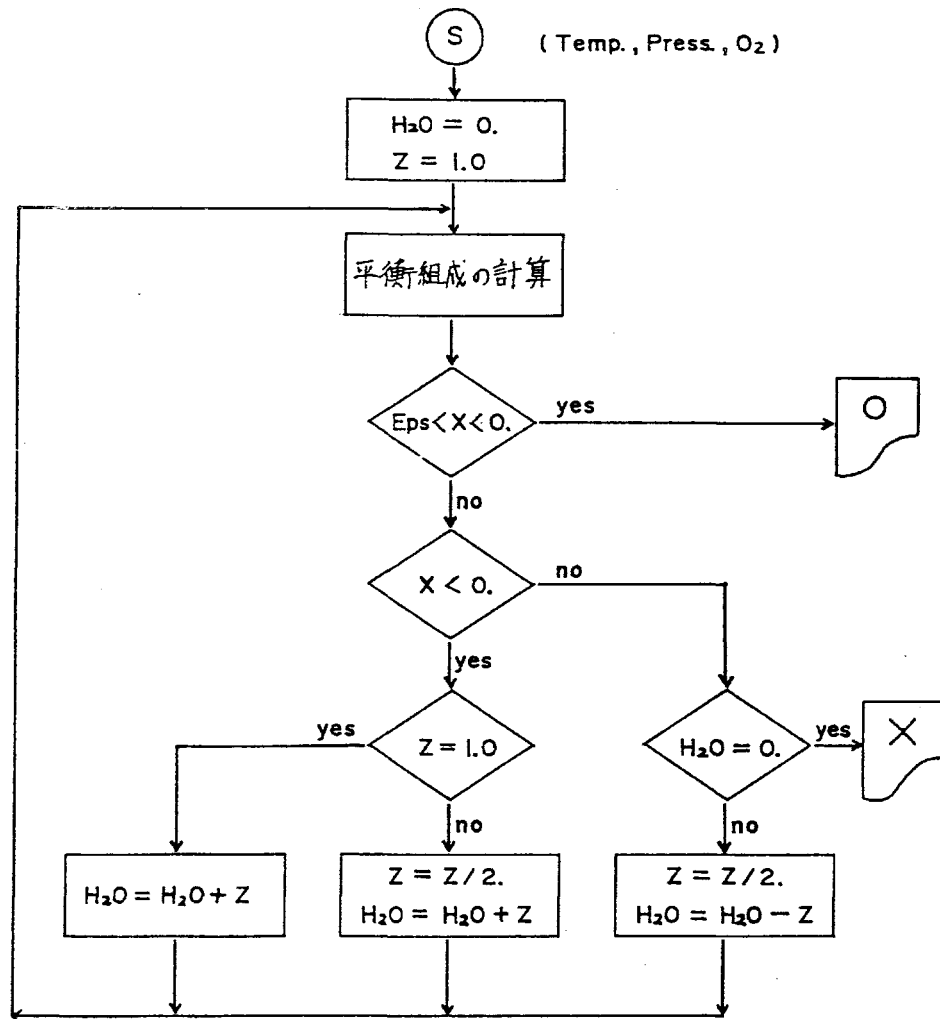


図 5 - 2 酸素+水蒸気ガス化のフローチャート

### 5 - 3 計算結果と考察

#### 5 - 3 - 1 温度, 圧力, 熱損失の影響

ガス化温度の影響 太平洋炭を常圧 ( $1 \text{ kg/cm}^2$ ) で酸素+水蒸気によりガス化した時のガス組成, 反応率, ガス生成量, ガス発熱量, 冷ガス効率, 水蒸気量などの酸素量に対する変化を図 3 に示す。図 5 - 3 で低酸素量域で線分を記入していないのは, 熱的にガス化炉が成立しないことを示す。各量とも完全ガス化点 (反応率 100%) を境にして著しい変化を示す。ガス組成やガス生成量は完全ガス化点以上の酸素送入に対して,  $\text{CO}$  では減少,  $\text{CO}_2$  は増加,  $\text{H}_2$  は一度増加したのち低下する傾向が認められる。完全ガス化点以上に送入された酸素は燃焼に消費される結果,  $\text{CO}_2$  等を生成しながら多量の反応熱を生じる。系の熱的平衡をとるには多量の水蒸気の添加が必要となるが, 送水蒸気の大部分は顕熱によって反応熱を持ち去るのに使用される。また系は水蒸気過剰となるためシフト反応 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) を併発し,  $\text{CO}$  の減少,  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}_2$  の増加を生じる。酸素

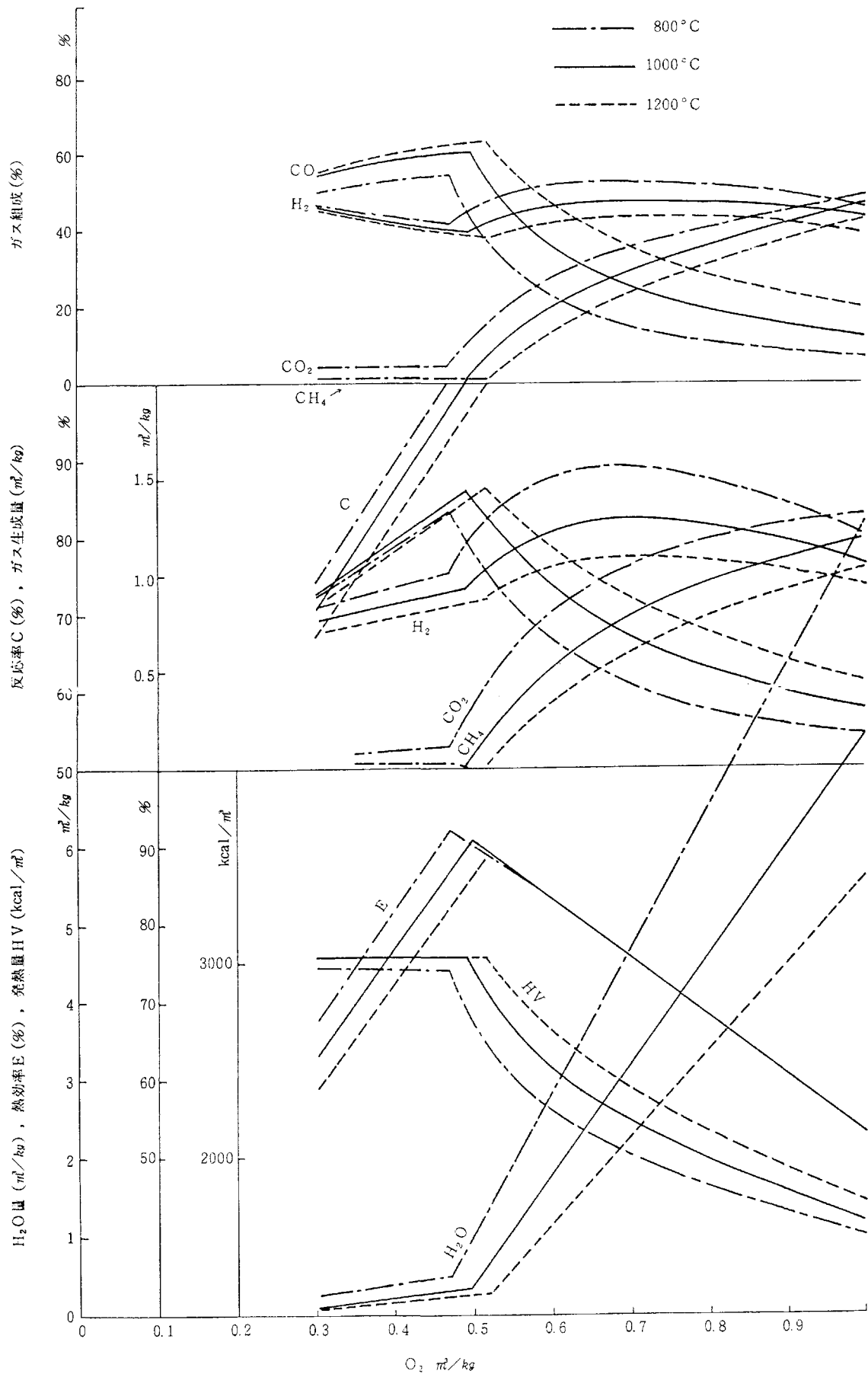


図 5-3 各ガス化特性値の温度による変化

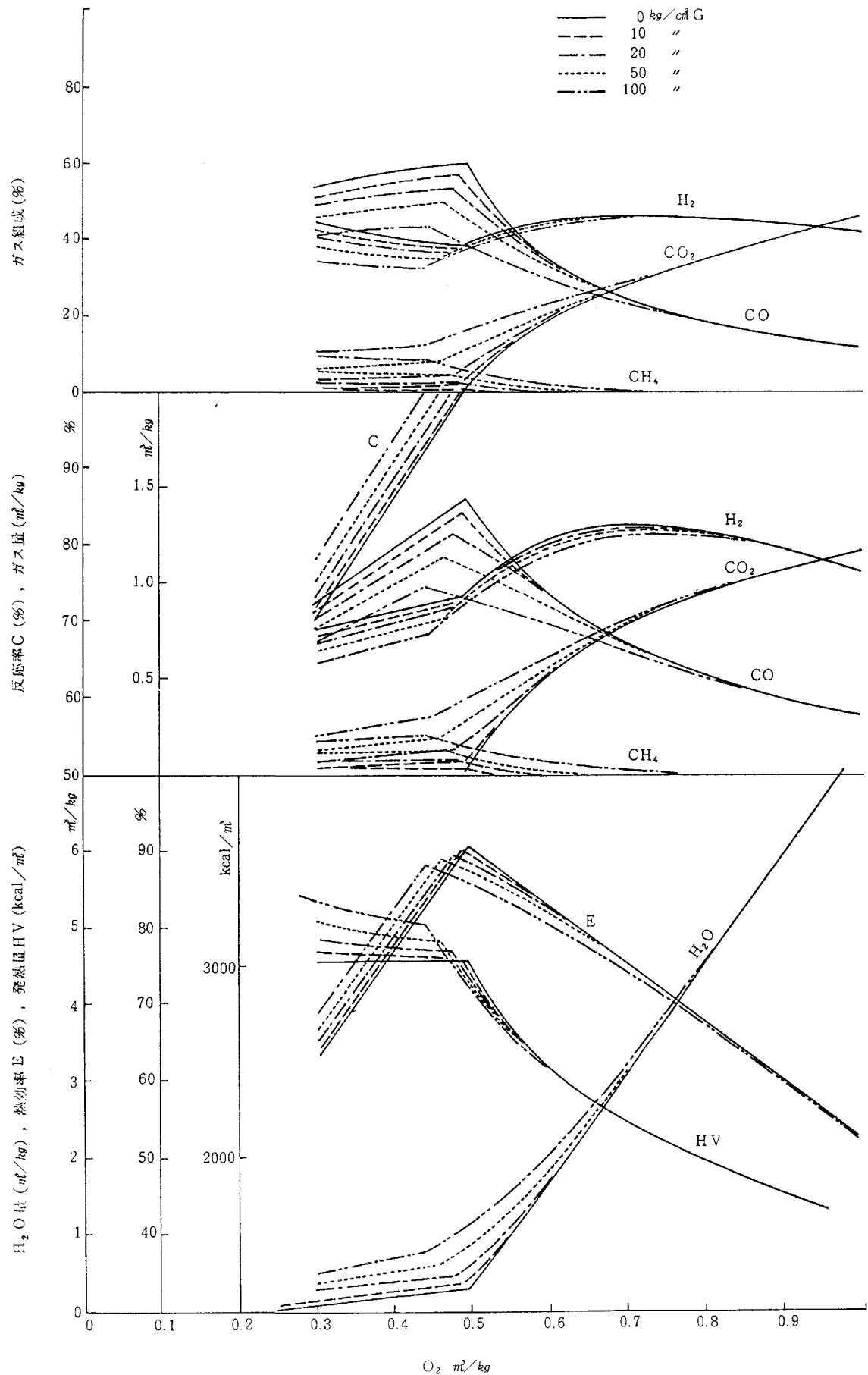


図 5-4 各ガス化特性値の圧力による変化

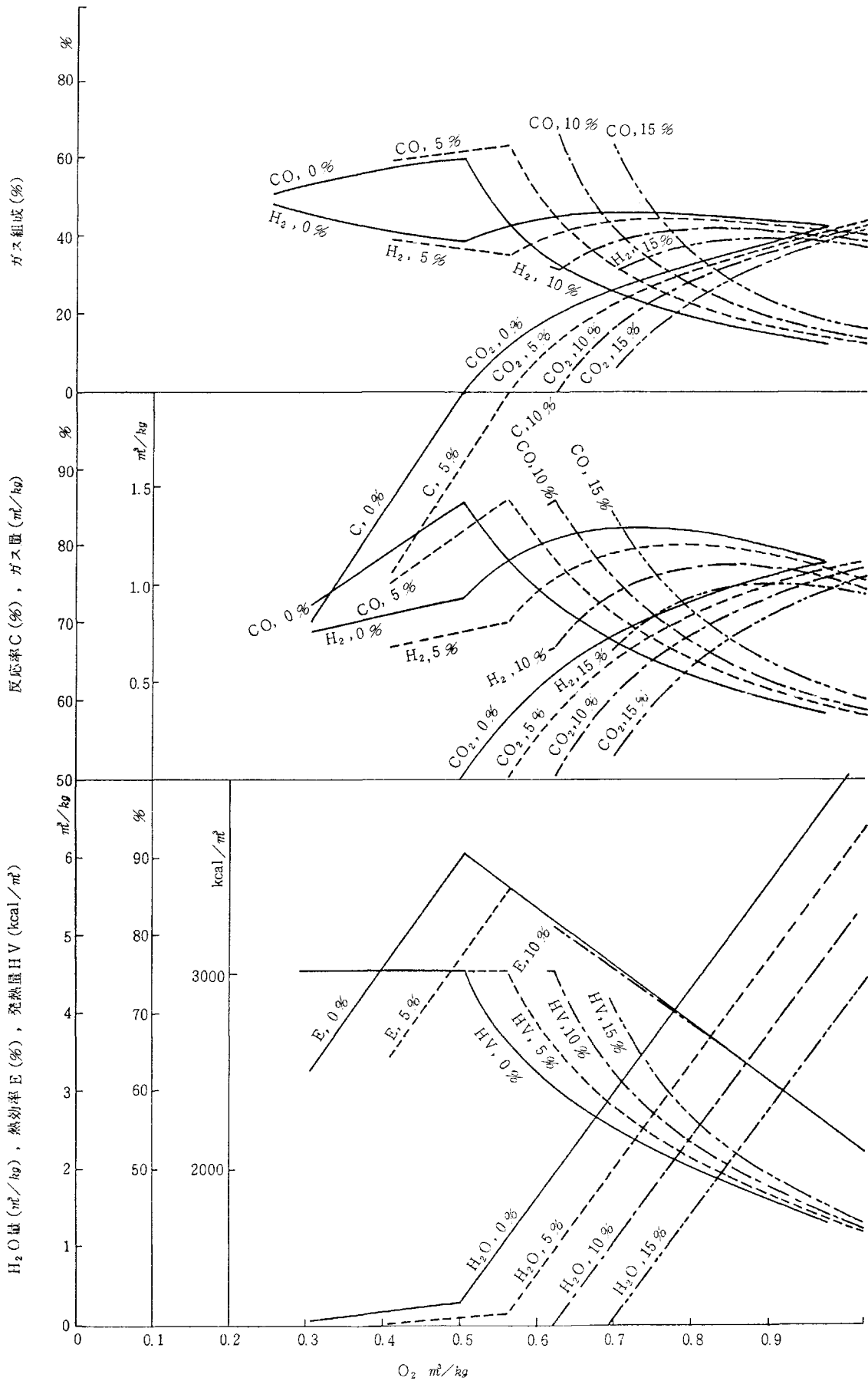


図 5-5 ガス化特性に与える熱損失の影響

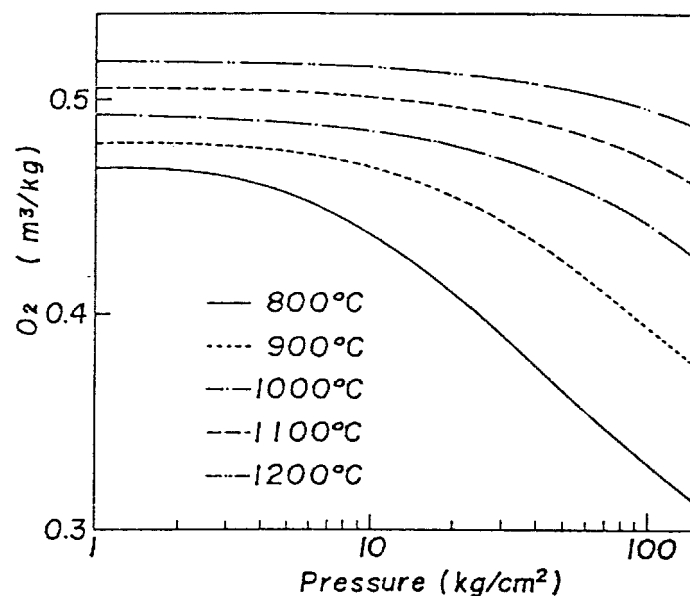


図 5 - 6 酸素供給量と温度・圧力の関係

#### 水蒸気量

完全ガス化点での水蒸気量の温度・圧力による変化を図 5 - 7 にまとめる。水蒸気量は圧力に対して増加する傾向が認められる。計算した圧力範囲全般において、温度が低いほど水蒸気量が増すことがわかる。一例を示すと次の通りである。

800 °C, 1 kg/cm<sup>2</sup>; 0.4567 m<sup>3</sup>/kg, 800 °C, 128 kg/cm<sup>2</sup>; 1.6756 m<sup>3</sup>/kg

1200 °C, 1 kg/cm<sup>2</sup>; 0.2081 m<sup>3</sup>/kg, 1200 °C, 128 kg/cm<sup>2</sup>; 0.3643 m<sup>3</sup>/kg

#### 生成ガス量

CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>各生成量と温度圧力との関係を図 5 - 8 ~ 5 - 11 に示す。CO 生成量は圧力が高いほど減少し、かつ温度が低いほど減少傾向が顕著である。CO の圧力に対する減少は、図 5 - 6 の酸素供給量の圧力に対する減少、図 5 - 7 の水蒸気量が圧力に対し増加するのでシフト

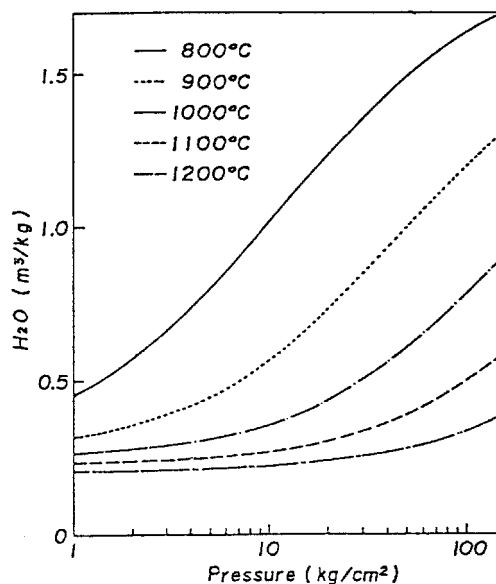


図 5 - 7 水蒸気供給量と温度・圧力の関係

が大過剰になれば、水蒸気量も増しシフト反応も進みやすくなるが、やがてシフト反応で生成する以上の $H_2$ が燃焼消費され、 $H_2$ 量には極大点を生じるものと思われる。一方、シフト反応と燃焼反応により $CO$ 量は減少し $CO_2$ 量は増加すると考えられる。ガス発熱量は完全ガス化以後は燃焼やシフト反応に伴う $CO_2$ の生成割合が増すため減少する。また冷ガス効率は完全ガス化点までは反応率と共に増加するが、完全ガス化後は生成ガスの燃焼のため低下する。ガス化温度の影響をみると、低温であるほど、完全ガス化に必要な酸素量が少なく、また冷ガス効率が高い。またガス生成量でみると、低温であるほど $H_2$ 、 $CO_2$ の生成量が多く、シフト反応がさかんに生じることがわかる。

#### 圧力の影響

太平洋炭を $1000^{\circ}C$ で圧力を変えてガス化した時の各特性値と酸素量との関係を図5-4に示す。完全ガス化に必要な酸素量は、圧力上昇に対して減少する傾向が見られる。ガス組成やガス生成量の上では、高圧になるほど $CO$ が減少し、 $CO_2$ が増加し、常圧ではほとんど生成しない $CH_4$ の生成が目立つ。ガス発熱量は圧力が高くなると増加する。これは $CH_4$ 生成と関係がある、と考えられる。水蒸気量は高圧になるほど多量に必要となり、酸素量の減少と対照的である。これは、高圧では石炭の酸化反応以外に、たとえば $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ のような発熱反応が活発に生じた結果と解される。こうした発熱反応の寄与のため、冷ガス効率は圧力が上がるほど低下した、と考えられる。

熱損失の影響 石炭ガス化時に発生する熱損失量を総合して、投入石炭の熱量に対する割合で処理すれば、各特性値におよぼす熱損失の影響を図5-5のようにまとめられる。熱損失が増加するほど、完全ガス化に要する酸素量が増加する。熱損失が15%になると、石炭の酸化だけでは熱的に不足し、生成ガスの一部燃焼によって、ガス化炉が熱的に成立することがわかる。このように熱損失を補う分だけ、系は発熱側に移行せざるを得ず、その結果、 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ などの吸熱反応は抑制され、 $H_2$ 生成量や冷ガス効率の低下が起きる。

#### 5-3-2 完全ガス化点での比較

図5-3～5-5で必要酸素量とガス化特性値との関係に及ぼす温度、圧力、熱損失の影響を検討した。こうした全体的な比較はそれなりの重要性がある。しかし、ガス化条件の影響を詳細に検討するには、特定の点でのガス化特性の変化を比較する必要がある。そこで、前記のプログラムに従って、太平洋炭を酸素+水蒸気でガス化した時の、完全ガス化点での特性値に及ぼす温度( $800 \sim 1200^{\circ}C$ )、圧力( $1 \sim 128 \text{ kg/cm}^2$ )の影響を検討した。以下に各特性値ごとの変化を記す。

#### 必要酸素量

完全ガス化に必要な酸素量の温度・圧力による変化を図5-6にまとめる。酸素量は圧力が高くなるほど減少する。この傾向は温度が低くなるほど著しい。また各圧力における酸素量は温度と共に増加する。こうした傾向の一例を示すと次の通りである。

$800^{\circ}C$ ,  $1 \text{ kg/cm}^2$ ;  $0.4682 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $800^{\circ}C$ ,  $128 \text{ kg/cm}^2$ ;  $0.3199 \text{ m}^3/\text{kg}$   
 $1200^{\circ}C$ ,  $1 \text{ kg/cm}^2$ ;  $0.5176 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $1200^{\circ}C$ ,  $128 \text{ kg/cm}^2$ ;  $0.4902 \text{ m}^3/\text{kg}$

反応が進みやすいこと、と関係するのであろう。H<sub>2</sub>の生成は圧力と共に低下し、その傾向は低温ほど著しい。またH<sub>2</sub>生成量の低下が顕著となる圧力が、温度が高いほど、高压側に移行する。図5-7に見られるように、低温・高压ほど水蒸気供給量が増すので、シフト反応や水性ガス化反応によりH<sub>2</sub>は多量に生成するはずである。それにもかかわらず、低温・高压なほどH<sub>2</sub>量が少いのは、図5-10に見られるように、CH<sub>4</sub>生成が、低温高压で進んだ結果と推定される。CO<sub>2</sub>は低温・高压なほど多量に生成する。酸素供給量は低温・高压なほど減少することから、CO<sub>2</sub>の生成は燃焼反応よりシフト反応によるものが多いと解釈される。

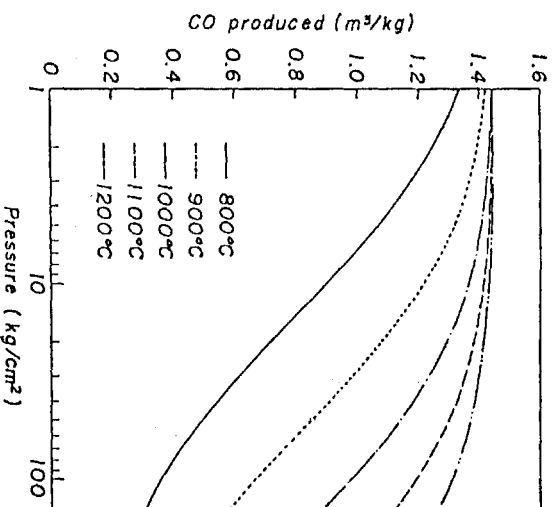


図5-8 CO生成量と温度・圧力との関係

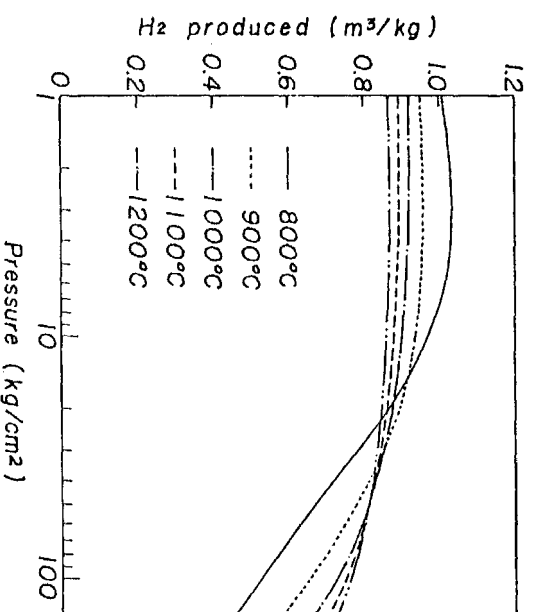


図5-9 H<sub>2</sub>生成量と温度・圧力との関係

### 生成ガス組成

800～1200℃でのガス組成の圧力変化を図5-12～5-16にそれぞれ示す。ガス組成に対する圧力の影響は低温ほど顕著である。ガス組成の圧力変化をまとめると、H<sub>2</sub>やCOは圧力と共に濃

度が低下し、 $\text{CO}_2$  や  $\text{CH}_4$  は逆に濃度が上昇する、といえる。たとえば、次の通りである。

|         |                          |                       |           |                        |                          |
|---------|--------------------------|-----------------------|-----------|------------------------|--------------------------|
| 800 °C  | 1 kg/cm <sup>2</sup> ;   | H <sub>2</sub> 40.98, | CO 53.82, | CO <sub>2</sub> 4.03,  | CH <sub>4</sub> 0.76 各%  |
| 800 °C  | 128 kg/cm <sup>2</sup> ; | H <sub>2</sub> 24.64, | CO 16.40, | CO <sub>2</sub> 33.64, | CH <sub>4</sub> 24.77 各% |
| 1200 °C | 1 kg/cm <sup>2</sup> ;   | H <sub>2</sub> 37.34, | CO 62.15, | CO <sub>2</sub> 0.03,  | CH <sub>4</sub> 0.04 各%  |
| 1200 °C | 128 kg/cm <sup>2</sup> ; | H <sub>2</sub> 33.70, | CO 58.29, | CO <sub>2</sub> 3.56,  | CH <sub>4</sub> 3.97 各%  |

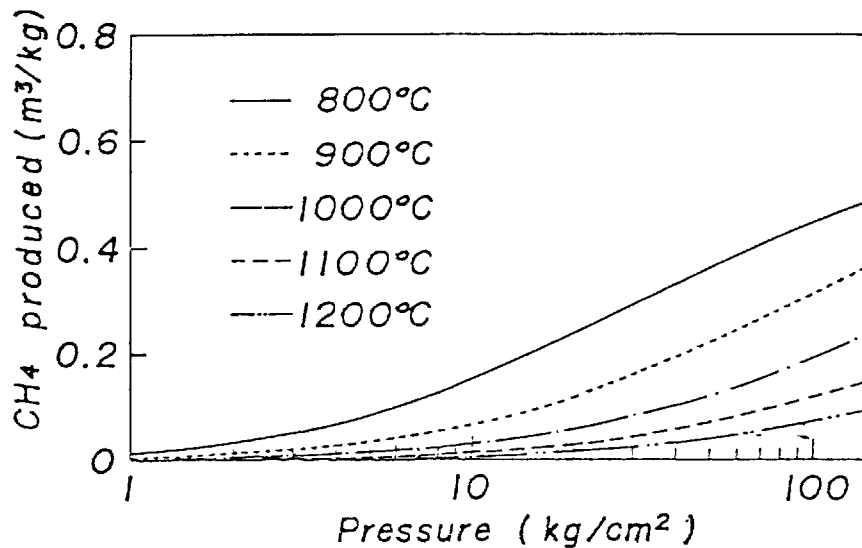


図 5 - 10  $\text{CH}_4$  生成量と温度・圧力との関係

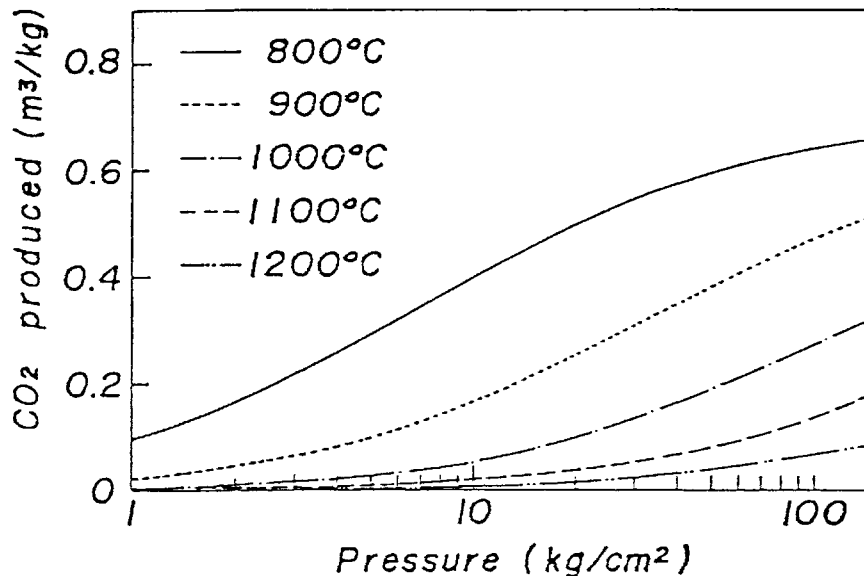


図 5 - 11  $\text{CO}_2$  生成量と温度・圧力との関係

#### 生成ガス発熱量

生成ガス発熱量の温度圧力依存性を図 5 - 17 にまとめる。発熱量は圧力に対して増加するが、800 °C, 900 °C では低圧領域に極小値を示す。発熱量の上昇は、 $\text{CH}_4$  生成量の増加によると理解される。800 °C, 900 °C に見られる極小値は  $\text{CO}_2$  生成による発熱量低下の効果が、 $\text{CH}_4$  生成の効果を上回った結果と解釈される。

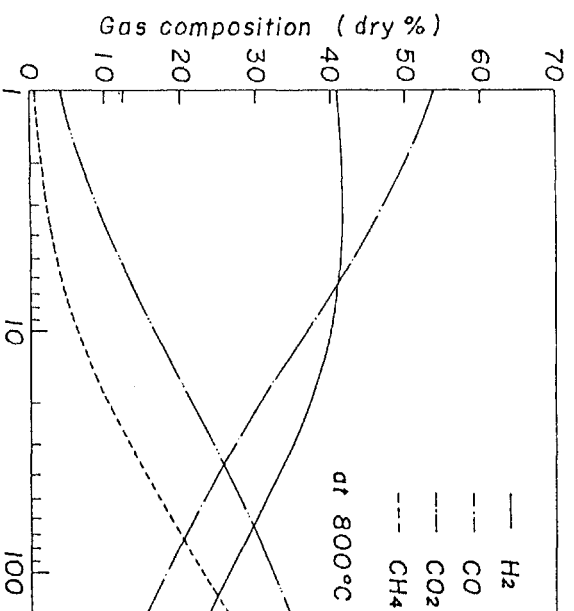


図 5-12 ガス組成と温度・圧力との関係

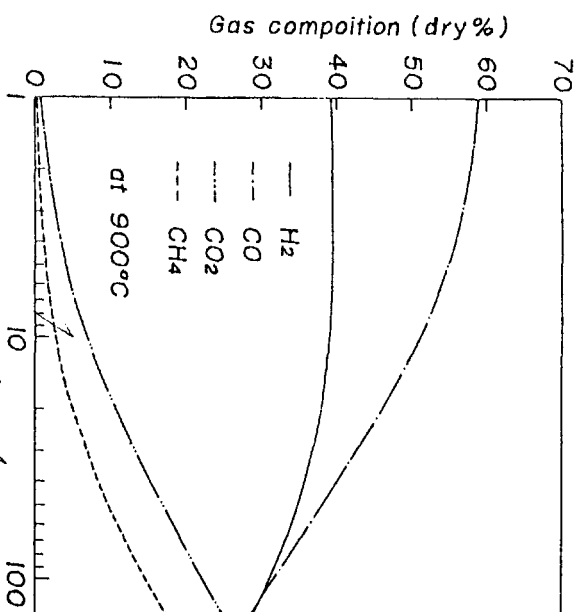


図 5-13 ガス組成と温度・圧力との関係

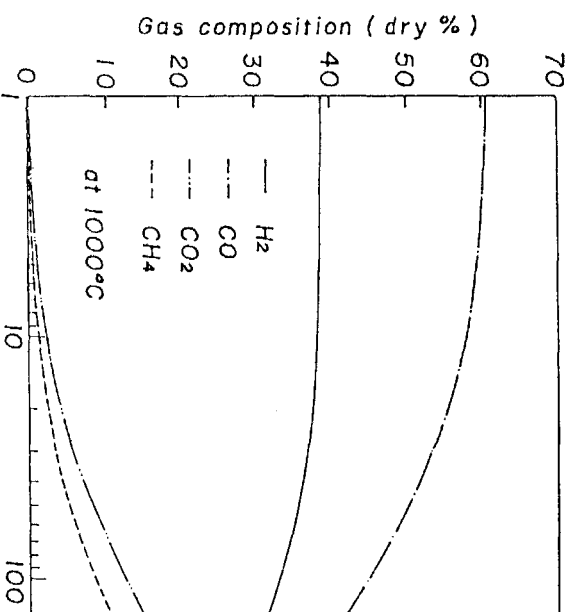


図 5-14 ガス組成と温度・圧力との関係

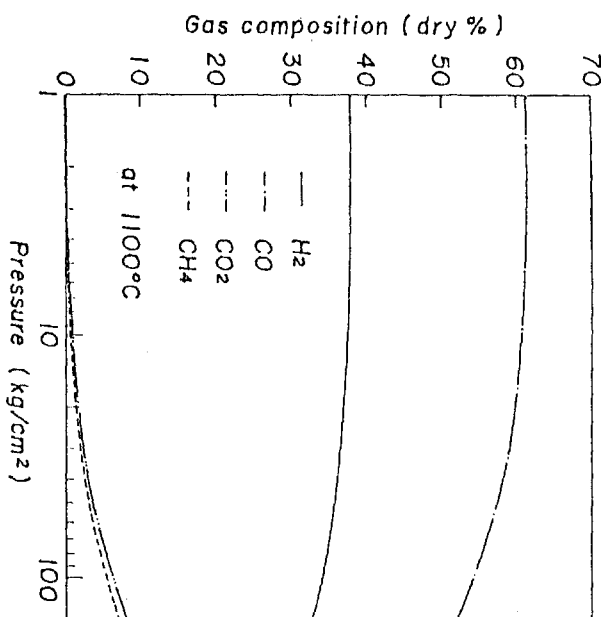


図5-15 ガス組成と温度・圧力との関係

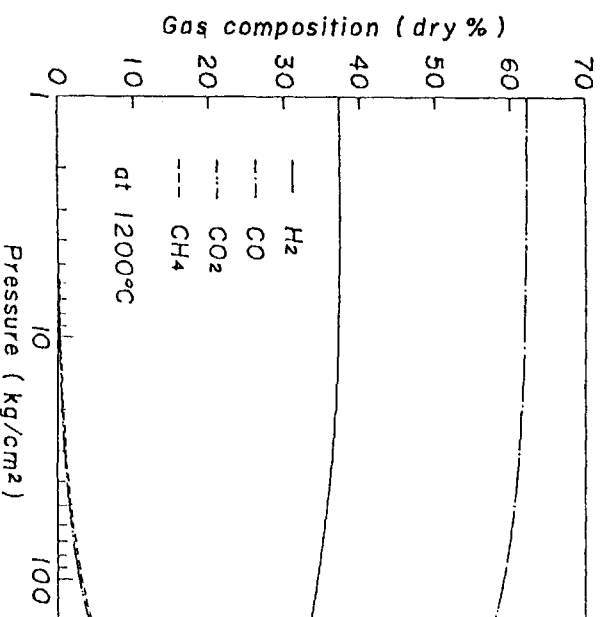


図5-16 ガス組成と温度・圧力との関係

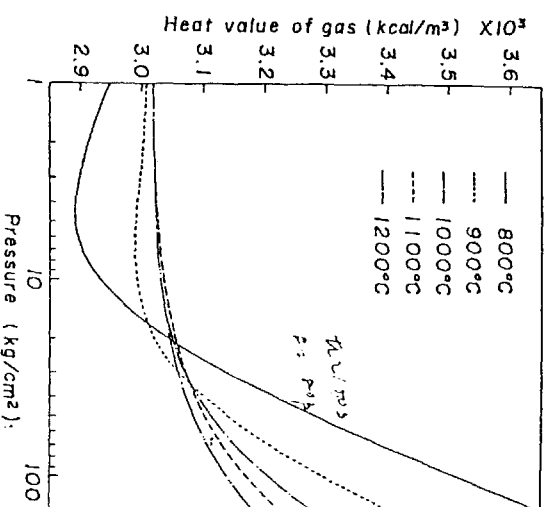


図5-17 生成ガス発熱量と温度・圧力との関係

### 冷ガス効率

今回の熱的バランスをとった平衡計算では熱損失としては、生成ガスのガス化温度での顕熱だけが算出される。従ってガス化温度が低いほど熱損失は小さくなるはずで、図5-18の1 kg/cm<sup>2</sup>での冷ガスの効率の順はこれを裏付ける結果といえる。圧力が高くなると、CH<sub>4</sub>生成などの発熱反応が平衡上進むことになり、このために多量の水蒸気が発熱分の除去のために供給されることになる。水蒸気が吸熱反応  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  で消費されれば、熱効率の低下は抑えられるはずである。しかし、低温・高圧ではこの反応は起きにくく、水蒸気は一部シフト反応に消費され、残りの多くは未反応のまま生成ガス中に移る。シフト反応は若干の吸熱反応であるが、熱効率への寄与は期待できない。結局、高圧下では生成ガスの顕熱による損失が増え、その傾向は水蒸気量が増す低温・高圧下で顕著になる、と推定される。こうした現象により図5-18の変化は生じたのであろう。

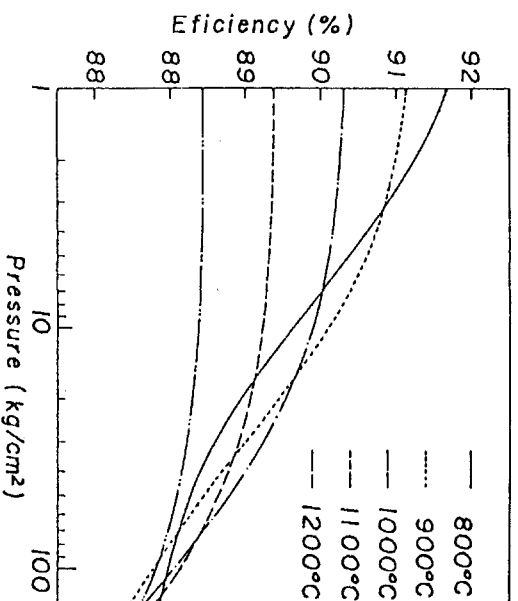


図5-18 冷ガス効率と温度・圧力との関係

### 硫黄化合物の生成

石炭中の硫黄の大部分はH<sub>2</sub>S, COSになり, SO<sub>2</sub>は、高温で大過剰の酸素でガス化する場合を除いて、ほとんど生成しない。完全ガス化点でのH<sub>2</sub>S, COSの生成と温度・圧力との関係を図5-19, 20に示す。H<sub>2</sub>Sは1000℃までは、圧力と共に生成量が増すが、1100℃以上ではわずかながら圧力に対して減少する。一方COSはこれと丁度逆の関係を示す。こうした硫黄化合物の生成過程については明らかではない。

### 窒素化合物の生成

石炭中の窒素の大部分は窒素ガスになるが一部はNH<sub>3</sub>とHCNに転換する。NH<sub>3</sub>は図5-21にみられるように、圧力の対数値に対して指数関数的に生成量が増す。また温度が低いほど生成量が多い。一方、図5-22に示すように、HCNの生成は温度に強く依存し、高温なほど多量に生成するが、圧力にはほとんど影響されない。なおNO<sub>x</sub>は今回計算した条件内では、全く生成しなかった。

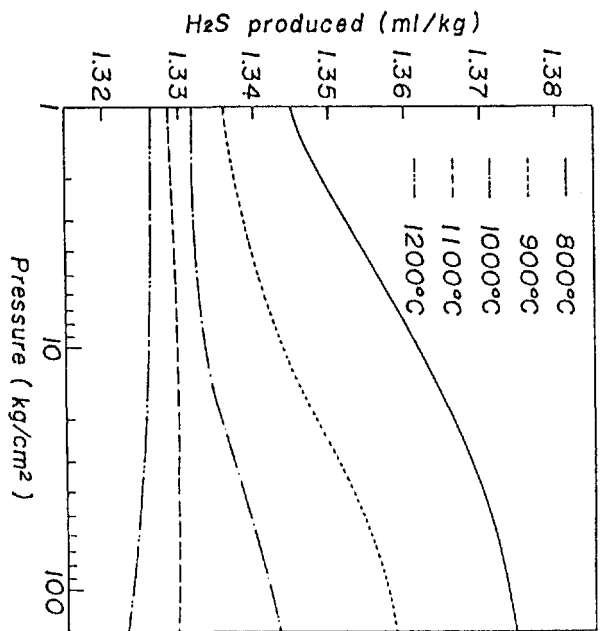


図 5 - 19  $\text{H}_2\text{S}$  生成量と温度・圧力との関係

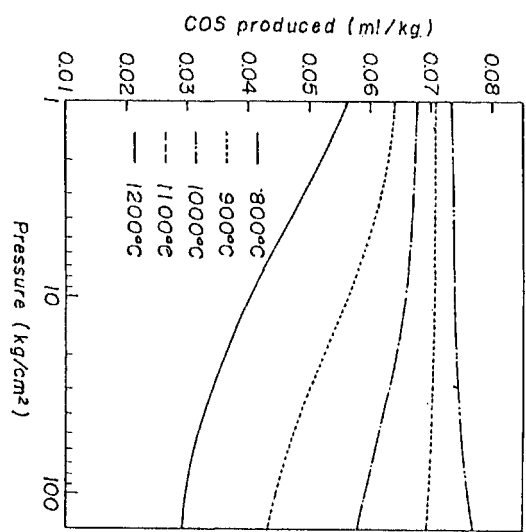


図 5 - 20 COS 生成量と温度・圧力との関係

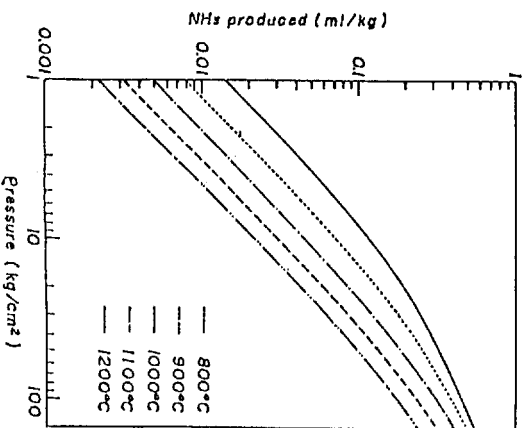


図 5 - 21  $\text{NH}_3$  生成量と温度・圧力との関係

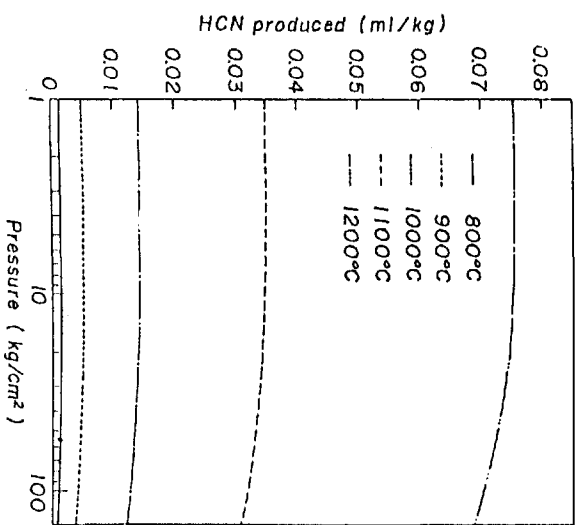


図 5 - 22 HCN 生成量と温度・圧力との関係

```

*   FREE ENERGY MINIMIZATION METHOD
    DIMENSION A(20,5),GIBBS(21),HF(21),FGAS(20),CGAS(20),FRTG(20),-
    Y(20),X(20),RR(5,5),PAI(5),P(7,7),GENSO(5),GPH2O(20),GCC(20),-
    SOLT(7),ALF(5),GIS(21,19),UHEN(7),XP(7,7),XB(7),VW(7),IP(7),-
    GP100(20),GBYG(21),GLBG(20),GCAL(20),-
    CAL(20),B(5),CCP(21,19),HCP(21),HGC(21),XYZ(10,23),NUMN(10)
    REAL N2
    CHARACTER SPEC(24)*5/'H2','O2','N2','H2O','CO','CO2','CH4',-
    'C2H2','C2H4','C2H6','C3H6','C3H8','NU','NU2','NU3','NH3',-
    'HCN','SO2','H2S','COS','C(S)','TOTAL','F(X)','X/Y',/ ,SAM*30
    DATA CAL/3050.,3*0.,3020.,0.,9530.,13900.,14900.,16610.,22000.,-
    22450.,8*0./
    DATA HF/3*0.,-57.7979,-26.42,-94.054,-17.895,54.19,12.54,-20.239,-
    4.88,-24.821,21.58,7.91,17.,-10.97,32.3,-70.947,-4.88,-33.08,0./
    DATA SAM/'TAIHEIYO COAL',/ ,O2,N2,H2,H2O/4*0./ ,HCOAL/7961./
    DATA GENSO/77.8,6.0,14.9,1.1,0.2/
    NERR=0
    IAIR=0
    AIR=0.
    IG=20
    M=5
    IC=1
    EMIN=1.0E-10
    EPSZ=1.0E-70
    ISW=1
    R=8.31441
    ZZ=0.2
    ZQ=ZZ-.01
    READ(10,*)((GIS(I,J),J=1,19),I=1,IG+1),((CCP(I,J),J=1,19),-
    I=1,IG+1),((A(I,J),J=1,5),I=1,20)
    DO 111 N=1,IG
    HF(N)=HF(N)*4.184*1000
111 CONTINUE
    RLOS=0.
    RLL=HCOAL*RLOS/100.
    DO 3000 NTSET=800,1200,100
    TEMP=FLOAT(NTSET)
    ISUB=0
    IPAP=1
    DO 3000 IPRE=1,8
    PRESS=2.** (IPRE-1)
    DO 95 K=1,7
    DO 95 N=1,7
95 P(N,K)=0.
    P(1,7)=1.
    P(M+IC+1,IC+1)=1.
    TOTLY=0.
    NTEM=TEMP/50.-5.
    DO 90 N=1,IG+1
    HCP(N)=CCP(N,NTEM)*1000.
90 GIBBS(N)=GIS(N,NTEM)*4.184
    DO 110 N=1,IG
    FRTG(N)=(GIBBS(N)+HF(N)/(TEMP+273.))/R
110 CGAS(N)=FRTG(N)+LOG(PRESS)
    CCOND=GIBBS(IG+1)/R
    O2=0.

```

```

H2O=0.
IPT=0
SIGN=1.
OSIGN=1.
KAISU=0
Z02=ZZ
ZH2O=0.1
HHH=0.
KZ02=0
100 H2O=HHH
KZH2O=0
101 IF(IAIR.NE.0) N2=O2*79./21.
IF(IAIR.NE.0) AIR=O2+N2
99 GCCM=0.
HGCM=0.
A1=H2O/22.4*18.0148
A2=H2/22.4*2.0158
A3=O2/22.4*31.998
A4=N2/22.4*28.0134
SQ=1./(A1+A2+A3+A4+1.)
CAH2=H2*3020.
COW=SQ*100
B(1)=GENSO(1)*SQ/12.011
B(2)=(GENSO(2)+(A2+A1*2.0158/18.0148)*100.)*SQ/1.0079
B(3)=(GENSO(3)+(A3+A1*15.999/18.0148)*100.)*SQ/15.999
B(4)=(GENSO(4)+A4*100.)*SQ/14.0067
B(5)=GENSO(5)*SQ/32.06
1901 NEXT=0
XC=EMIN
TOT1=TOTLY
DO 115 N=1,IG
115 Y(N)=.5
TOTLY=0.
TOT1=0.
DO 120 N=1,IG
120 TOTLY=TOTLY+Y(N)
500 CONTINUE
* CULCULATION OF THE EQUILIBRIUM COMPOSITION *****
DO 1000 LOP=1,10
ILO=LOP
IF(NEXT.EQ.0.AND.LOP.EQ.1) GO TO 1000
SB=0.
DO 130 N=1,IG
FGAS(N)=Y(N)*(CGAS(N)+LOG(Y(N)/TOTLY))
130 SB=SB+FGAS(N)
UHEN(6)=SB
DO 140 I=1,M
DO 140 N=1,M
140 RR(I,N)=0.
DO 150 N=1,M
ALF(N)=0.
DO 160 K=1,IG
160 ALF(N)=ALF(N)+A(K,N)*Y(K)
DO 150 K=1,M
DO 150 I=1,IG
RR(N,K)=RR(N,K)+A(I,N)*A(I,K)*Y(I)

```

```

150 CONTINUE
    DO 170 N=1,M
        SF=0.
        DO 180 K=1,IG
180     SF=SF+A(K,N)*FGAS(K)
        UHEN(N)=B(N)+SF
        DO 190 K=1,M
190     P(N,K+1)=RR(N,K)
        P(N,1)=ALF(N)
        P(M+1,N+1)=ALF(N)
170 CONTINUE
        UHEN(7)=CCOND
        DO 204 K=1,7
            XB(K)=UHEN(K)
        DO 204 N=1,7
204     XP(K,N)=P(K,N)
        CALL LAX(XP,7,7,UHEN,EPSZ,ISW,IS,VW,IP,ICON)
        IF(ICON.GE.20000) GO TO 2000
123 DO 205 N=1,7
205     SOLT(N)=UHEN(N)
        XC=SOLT(7)
209     XBY= SOLT(1)
222 DO 210 N=1,M
210     PAI(N)=SOLT(N+1)
        DO 220 N=1,IG
            AP=0.
            DO 230 K=1,M
230     AP=AP+PAI(K)*A(N,K)*Y(N)
            X(N)=AP-Y(N)*(CGAS(N)+LOG(Y(N)/TOTLY))+Y(N)*XBY
220 CONTINUE
            XXC=XC
            IF(XC.GT.0.) GO TO 245
            FMM=0.
            DO 243 N=1,IG
243     FMM=FMM+A(N,1)*X(N)
            DO 244 N=1,IG
244     X(N)=X(N)+XC*A(N,1)*X(N)/FMM
            XC=0.
245     XMAX=0.
            DO 250 N=1,IG
                IF(X(N).GT.0.) GO TO 250
                IF(X(N)-Y(N).GE.XMAX) GO TO 250
                XMAX=X(N)-Y(N)
                MAX=N
250 CONTINUE
                IF(XMAX.EQ.0) GO TO 300
                Z=-.99*(-Y(MAX)/(X(MAX)-Y(MAX)))
                DO 260 N=1,IG
260     X(N)=Y(N)+Z*(X(N)-Y(N))
                GO TO 245
300 TOTLY=0.
        DO 270 N=1,IG
            IF(X(N).LT.EMIN) X(N)=EMIN
            Y(N)=X(N)
270 TOTLY=TOTLY+X(N)
        FIG=0.

```

```

DO 280 N=1,IG
280 FIG=FIG+X(N)*(CGAS(N)+LOG(X(N)/TOTLY))
   FNX=(FIG+XC*CCDND)*(-1)
   IF (NEXT.LT.3000) GO TO 1000
DO 290 NXT=1,20
290 XYZ(LOP,NXT)=Y(NXT)
   XYZ(LOP,21)=XXC
   XYZ(LOP,22)=TOTLY
   XYZ(LOP,23)=FNX
   NUMN(LOP)=NEXT+LOP
1000 CONTINUE
* CONVERGENCE TO ( C=0 ) *****
   IF (NEXT.GE.3000) GO TO 1010
   NEXT=NEXT+10
1020 IF(ABS(TOT1-TOTLY).LT.5.0E-6) GO TO 1010
1030 TOT1=TOTLY
   GO TO 500
1010 KAISU=KAISU+1
DO 350 N=1,IG
   GLBG(N)=Y(N)*22.4/COW
   HGC(N)=Y(N)/COW*HCP(N)
   HGCM=HGCM+HGC(N)
   GCC(N)=GLBG(N)*CAL(N)
   GCCM=GCCM+GCC(N)
350 CONTINUE
   GBYG(IG+1)=XC*12.011/COW
   HGC(IG+1)=GBYG(IG+1)*HCP(IG+1)
   HGCM=HGCM+HGC(IG+1)
   HCMG=HCDAL+CAH2-GBYG(IG+1)*(94054./12.011)-GCCM
   AMARI=HCMG-HGCM-RLL
   IF(KAISU.GT.100) GO TO 2500
   IF(AMARI.GE.0.,AND,AMARI.LT.0.05,AND,XXC.GE.0.,AND,XXC.LT.5.0E-5)-
     GO TO 1800
   IF(AMARI.GT.0.) GO TO 360
   IF(KZ02.EQ.0) GO TO 370
   IF(XXC.GE.0.) GO TO 380
   IF(H20.LT.1.0E-5) GO TO 420
   SIGN=-1.
   KZH20=1
   IPT=4
   IF(ZH20.LT.0.5E-5) GO TO 355
354 ZH20=ZH20/2.
355 H20=H20+ZH20*SIGN
   GO TO 99
380 OSIGN=1.
   IPT=1
   IF(Z02.LT.0.5E-5) GO TO 400
385 Z02=Z02/2.
370 O2=O2+Z02*OSIGN
   GO TO 100
360 IF(XXC.GE.0.) GO TO 390
   IPT=2
   KZ02=1.
   OSIGN=-1.
   IF(Z02.GE.0.5E-5) GO TO 385
400 IF(ZH20.GT.0.5E-5) ZH20=ZH20/2

```

```

      HHH=HHH-ZH20/2.
      GO TO 370
390   HHH=H20
      SIGN=1.
      IPT=3
      IF(ZH20.LT.0.5E-5.AND.Z02.LT.0.5E-5) GO TO 1800
      IF(KZH20.NE.0) GO TO 354
      GO TO 355
420   NERR=1
1800  GCAM=0.
      GLBGM=0.
      DO 320 N=1,IG
      GP100(N)=(Y(N)/TOTLY)*100.
      GPH20(N)=(Y(N)/(TOTLY-Y(4)))*100.
      IF(N.EQ.4) GPH20(N)=0.
      GCAL(N)=GPH20(N)*CAL(N)/100.
      GCAM=GCAM+GCAL(N)
      GBYG(N)=(A(N,1)*12.011+A(N,2)*1.0079+A(N,3)*15.999+A(N,4)*14.0067-
      +A(N,5)*32.06)*Y(N)/COW
      IF(N.NE.4) GLBGM=GLBGM+GLBG(N)
320   CONTINUE
      CONVCG=GCCM/(HCOAL+CAH2)*100.
      IF(NERR.EQ.1) GO TO 3500
      IPAP=3-IPAP
3000  CONTINUE
2000  STOP
      END

```

昭和56年度成果報告書（非売品）

発行年月 昭和57年 3 月

本報告書の内容を許可なく転載又は複製  
することを禁ず